

황산화물 저감 기술

1. SOx

- 석유와 석탄과 같은 유황분을 포함하고 있는 화석연료가 연소될 때 발생
- SO₄, S₂O₇, SO₃, SO₂, S₂O₃, SO
- SO₂ : 대기상에 0.3~1.0ppm의 농도에서도 취각에 영향을 미치는 무색, 비폭발성, 비화염의 가스. 3ppm 이상의 농도에서 자극성이 강한 냄새를 가짐. 대기상에서 광화학이나 혹은 촉매반응에 의해 부분적으로 SO₃, H₂SO₄나 염의 형태로 전환함
- SO₃ : 수분과 만나서 황산을 형성함. 분진, 수분과 더불어 유황산화물은 대기오염에 가장 큰 영향을 미침.

1) 유황산화물의 시계(가시거리)와 각종 재질에 미치는 영향

- 대기상의 부유분진 입자들은 빛의 흡수와 산란에 의해 시계거리에 영향을 미침
- 유황산화물의 입자들은 도심지역 대기 중에 존재하는 부유분진의 5~20%를 차지함
- 에어로졸 : SO₂, 부유분진, 질소산화물, 탄화수소들이 광화학반응을 일으키므로 생성
- 금속염을 포함하는 경우 H₂S와 반응함
- 대기상이나 금속표면에서 먼저 황산을 형성하므로 금속의 부식을 가속함
- 도시지역에서의 부식률이 농촌지역에서보다 1.5~5배 높음
- 온도 특히 상대습도가 높은 경우 부식률이 큼
- 석회석, 대리석, 지붕슬레이트나 모르타르를 포함한 다양한 건축물질 등에 침투하여 수명을 단축함

2) 인체에의 영향

- 황산은 SO₂보다 인간에게 치명적임
- SO₂의 농도 변화에 따른 인체의 영향
 - i) 0.03ppm(연평균) : 상습적인 식물 피해
 - ii) 0.037~0.092ppm(연평균) : 호흡기계통과 폐질환이 발생할 수 있음
 - iii) 0.11~0.19ppm(24시간 평균) : 노인들의 병원출입이 잦고 부식률의 증가
 - iv) 0.19ppm(24시간 평균) : 사망률의 현저한 증가와 일사망률의 증가
 - v) 0.25ppm(24시간 평균) : 질병률의 현저한 증가, 일사망률의 증가가능성 있음
 - vi) 0.52ppm(24시간 평균) : 사망률의 증가
 - vii) 0.3ppm(8시간 평균) : 일부 나무가 손상되는 현상을 보여 줌

3) 산성비

- SO₂와 NO가 구름이나 빗방울 속으로 흡수되어 산으로 변하였기 때문임
- 산도의 60~70%는 황산에 기인하고, 30~40%는 질산에 기인함
- 산성비가 미치는 영향

- i) 천연수를 산성화시키므로 생태계에 끼치는 영향이 큼
- ii) 토양 내에서 영양 염류가 용출되므로 식물이나 산림이 해를 입음

2. SOx의 국내외 배출현황과 규제

1) 국내

- 1990년 8월 환경보전법을 개선 공포함
- 국내의 유황산화물 배출허용기준치

배출시설	94년 12월 31까지	95년 1월 1일 이후	99년 1월 1일 이후
1. 일반 보일러			
-액체연료사용 (저유황유 사용지역)	850(4) ppm 이하	540(4) ppm 이하	540(4) ppm 이하
-고체연료사용			
• 고체연료사용규제지역	500(6) ppm 이하	250(6) ppm 이하	250(6) ppm 이하
• 국내무연탄사용	1,200(6) ppm 이하	700(6) ppm 이하	500(6) ppm 이하
• 기타 고체연료사용	700(6) ppm 이하	500(6) ppm 이하	250(6) ppm 이하
2. 발전시설			
-액체연료사용			
• 설비용량 :			
500MW 미만	1,200(4) ppm	1,200(4) ppm	270(4) ppm 이하
500MW 이상	1,200(4) ppm	540(4) ppm 이하	270(4) ppm 이하
-고체연료사용			
• 국내무연탄 (부산, 강원 제외)	1,200(6) ppm	1,200(6) ppm	270(6) ppm 이하
• 기타 고체	700(6) ppm	500(6) ppm 이하	270(6) ppm 이하

2) 미국과 일본의 배출규제치 기준

- 미국
 - i) 1990년 1월 6개 수정안 제시
 - ii) SO₂ 배출을 천만 톤 감소시키는 것
 - iii) 1995년까지는 대규모 설비에 대한 규제
 - iv) 2001년까지는 중소규모 설비에 대한 것
 - v) 1995년까지 2.5lb/MBtu, 2000년까지 1.2lb/MBtu
- 일본
 - i) 일반기준 : 신설 또는 기존의 공장이나 사업장을 구별하지 않고 전국에 일률적으로 적용
 - ii) 특별배출기준 : 이미 오염된 지역에 신설되는 오염물질 발생시설
 - iii) 특별가중기준 : 지방자치단체가 조례로 정함(더욱 엄격함)

3. 일반적인 제거방법

- 연소 전 탈황, 연소 후에 배출되는 황산화물을 제거하는 배가스 탈황방법
- 연소시 배출되는 황산화물을 저감시키는 방법
 - i) 천연가스, 저유황 오일, 저유황 석탄으로의 연료전환
 - ii) 탈황된 석유와 석탄 사용
 - iii) 연소 중 탈황법

iv) 배가스 탈황방법

1) 저유황 연료

- 외국으로부터 대부분 도입됨

2) 석탄과 원유 중의 탈황공정

- 유기황, 무기황
- 유화철(FeS_2)의 형태로 존재하는 무기황은 세정과 같은 물리적인 방법으로 제거
- 유기황은 유화분이 석탄화합물에 화학적으로 결합되어 있어 제거비용이 비싸고 복잡한 화학적 처리방법에 의해 제거

3) 연소 중 탈황

- 석회석이나 생석회와 석탄과 같은 연료와 함께 연소로에 주입되어 높은 온도에서 반응하여 SO_2 를 제거함 → 반응생성물은 집진장치에서 분진과 함께 처리함
- CaO 는 SO_2 와 반응하여 황산칼슘이나 석고 생성함
- 흡수제를 연소 중에 주입하여 유황분을 제거하는 방법은 유동층을 사용함
 CaO 와 SO_2 가 반응하여 CaSO_4 를 형성할 때 부피가 3.3배 증가함

4) 배가스 탈황공정

- SO_2 제거방법 : 비재생과 재생공정, 습식과 건식공정
- 비재생공정
 - i) SO_2 제거과정 중에서 발생한 반응물을 폐기물의 형태로 처리하는 방법
 - ii) 전체적인 공정이 간단함
 - iii) 시설투자비가 적게 듦
 - iv) 폐기물 저장 및 매립을 위한 추가의 부지가 필요
 - v) 반응물을 계속적으로 투입해야 함
- 재생공정
 - i) 반응 후 생성된 반응물이 재생과정을 통해 반응흡수제가 재생되어 재사용함
 - ii) 상품가치가 높은 황이나 황산을 회수할 수 있음
 - iii) 공정이 복잡하여 시설 투자비가 많이 듦
 - iv) 황이나 황산 회수공정에서는 많은 에너지를 필요함
 - v) 환원가스(H_2S , CO , H_2) 확보도 장애요소
- 건식과 습식 분류기준 : 단순히 반응제가 액상이나 건조형태로 SO_2 와 반응여부
- 습식공정은 대부분 90% 이상의 탈황률
- SO_x - NO_x 동시제거공정
 - cf. SO_2 제거를 위한 습식 석회석공정과 NO_x 제거를 위한 SCR공정을 합친 것보다 투자비나 운전비가 적어야 하고 생성되는 부산물이나 폐기물들이 처분장에서 처리시 유해성이 없어야 함
- 신기술의 출현 전망
 - i) 습식공정 : Pure air사의 신습식 석회석 석고공정, 개선형 CT-121공정
 - ii) 건식공정 : 복합건식 SO_x/NO_x 공정, NO_xSO 공정, WSA-SNOX공정, 전자빔공정