

15. 황산화물의 제어 (Flue Gas Desulfurization)

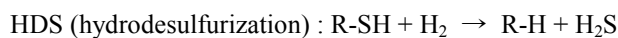
15.1 Introduction

15.2 제어전략에 관한개요(Overview of Control Strategy)

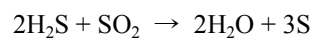
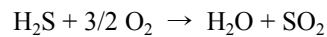
15.2.1 연료탈황 (Fuel Desulfurization)

1) 연료탈황설비

수소와의 촉매반응으로 유기 황을 황화수소로 전환한 다음 Claus 공정을 이용하여 회수



Claus Process : 촉매상에서 아래의 반응을 유도하여 S 생성



2) 석탄 청정화 (Coal Desulfurization)

물리적 정화법

화학적 탈황공정

가스화 및 액화 공정

15.2.2 SO₂ 제거기술

제련소의 배연가스 흡수법

구리, 아연, 납 및 니켈이 함유된 황화합물 광석의 제련은 광물을 굽는 과정을 거친다. 광석을 구울 때, 금속으로부터 황은 제거되고 농축된 SO₂가 배출된다. 이 SO₂를 물에 흡수하여 H₂SO₄를 만들어 부산물로서 판매할 수 있다.

농축된 SO₂의 농도(약 10배 혹은 10000ppm SO₂)에 적용

배연탈황법(FGD: Flue gas desulfuriation : SO₂ 세정)

SO₂가 희석된 경우(약 0.2% ghrdms 2000ppm SO₂)에 적용

배출가스로부터 제거된 황의 회수여부에 따라 ⇒ 재생법 / 폐기법

주 반응이 일어나는 상(phase)과 관련하여 ⇒ 습식법 / 건식법

15.2.3 폐기공정(Throwaway Process) -습식

(1) 석회법

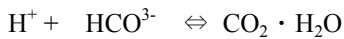
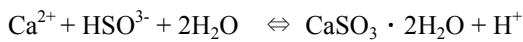
석회석 (CaCO₃)이나 생석회(CaO)의 Ca²⁺가 SO₂와 반응하여 CaSO₃가 되는 원리를 이용

석회석과 생석회 모두가 반응성이 좋은 물질이지만, SO₂에 대해서는 생석회의 반응성이 더 좋다. 그러나 생석회는 가격이 비싸기 때문에 석회석이 더 널리 이용된다.

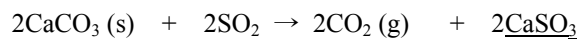
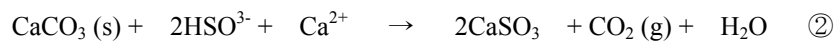
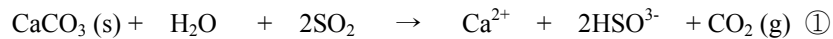
(가) 석회석법 (limestone scrubbing)

석회석(limestone, 탄산칼슘 CaCO₃)은 비활성 실리카 화합물의 혼합물로서 물에 대한 용해도가 매우 낮다. 따라서 아주 미세하게 분쇄하여 석회석/물 슬러리를 만들어 사용한다. 제거효율은 보통 약 90% 정도이다.

• 세부반응



• 총괄 반응



칼슘이온(Ca²⁺)가 생성되는 단계가 가장 중요한 반응단계이다.

Ca²⁺가 아황산수소이온(2HSO₃⁻)과 반응하여 용액에서 아황산을 제거하기 때문

석회석 반응에서 Ca²⁺가 생성되기 위한 최적 pH = 5.8~6.2

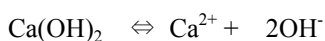
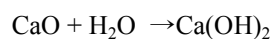
• 장/단점

장점 : 풍부하고 비용이 싸며 상업적 수용성이 크다.

단점 : 석회석과 배기가스 중의 재가 반응하여 연소로에 달라붙어 물때(scale)를 형성하게 되고, 이 scale로 인하여 장치의 막힘현상이 자주나타나며 부식성이 크다.

(나) 석회 세정법 (lime scrubbing) = 석회수법

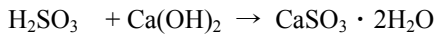
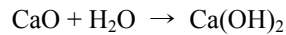
생석회(lime, CaO)를 물에 녹여 석회수(소석회, 수산화칼슘 Ca(OH)₂)를 만들고 이는 다시 Ca²⁺로 해리된 후 SO₂와 반응하여 CaSO₃가 된다.



칼슘이온의 생성반응이 중요하지만, 석회석과 달리 pH의 조정을 필요로 하지 않는다.

(최적pH: 약 8)

- 총괄반응



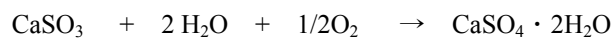
- 장/단점

장점 : 약품을 효율적으로 이용할 수 있고, 가동시 신속성이 있다.

단점 : 석회석에 비하여 비싸다.(그러나 제거효율은 95%정도로서 석회석 효율보다 높다.)

(다) 석고 생산 (< 강제산화법)

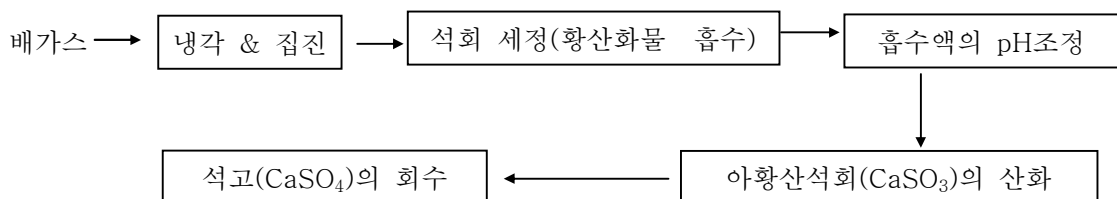
석회석법과 생석회법 모두에서 배출가스 중의 과잉산소는 슬러리에 약간 용해되어 CaSO_3 의 산화반응을 촉진시킴으로서 석고(슬러지)가 부산물로 얻어지게 된다. 이러한 원리를 이용하여 분리된 탱크 내에서 강제로 과잉의 공기와 접촉시킴으로서 석고슬러지의 생산을 강화할 수 있다. 석고는 쉽게 탈수되고 슬러지처리조에서 매우 안정하다. 그러나 강제산화 동력비용이 들고 물때와 막힘현상이 심각하다.



(라) 억제산화법

물때와 막힘현상을 억제하기 위해서 SO_2 의 산화를 억제하는 방법이다. 티오황산염을 산화 억제제로 사용한다.

⊙ 석회법의 일반적인 공정순서

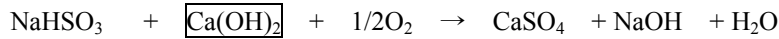
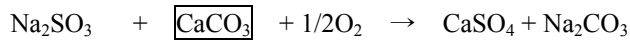


(2) 이중염기법(Dual alkali법)

두 가지 알칼리화합물(예: Na/Ca)을 사용하여 SO_2 를 제거하는 공정

하나를 수용성 알칼리로서 SO_2 흡수에 사용되고, 다른 하나는 처음 사용된 알칼리 약품의 재생을 위해 사용된다.

예>



- 장점
 - 물때문제와 막힘현상을 줄일 수 있으며 유지비용이 덜 든다.
 - 흡수효율이 높아 장치의 소형화가 가능하다
 - 고유황연료에 적합하다.
- 단점
 - 슬러지와 함께 배출되는 수용성 Na염에 대한 정교한 처리설비가 요구된다.
 - Na소비를 가속화시키는 HCl과 잔류비산재의 제거를 위해 석회의 전처리 세정장치가 필요하다.

15.2.3 폐기공정(Throwaway Process) -건식

(1) 석회분사 건조법

석회석이나 석회를 이용하는 습식처리법과 원리는 같으나 슬러리를 spray-dryer로 주입하면 SO₂는 슬러리에 흡수되며, 곧 가스의 높은 온도에 의하여 수분이 증발됨으로서 최종적으로 고체입자만 남게 된다. (제거효율이 습식법에 비하여 떨어진다. 75~90%)

장점: 습식에 비하여 유지보수비용, 자본비용, 동력비용이 적게 든다.

단점: 배연가스의 온도가 이슬점에 도달할 때, 여과재의 구멍을 막을 수 있다.

(2) Trona법

Trona는 Na₂CO₃(Sodium carbonate)를 Nahcolite는 NaHCO₃(Sodium bicarbonate)를 자연적으로 발생시킨다. 그러므로 이러한 광물들이 분말로서 뿌려짐으로서 SO₂의 흡수제 역할을 하게 된다.

장점 : 습식에 비하여 유지보수비용, 자본비용, 동력비용이 적게 든다.

단점 : 약품비용과 폐기물 처리비용이 많이 든다.

15.2.4 재생공정 (Regenerative Process)-습식

재생공정은 재사용이 가능한 황 생산물을 제공한다.

개념적으로(비로 경제성이 떨어지더라도) 황과 같은 자원을 회수하여 다시 사용하는것이 바람직한 일이다.

(1) Wellman -Load 법

배연탈황공정 중 가장 대표적인 재생공정

* 보조공정의 구성

<1> 배연가스 전처리

<2> Na₂SO₃ 수용액에 SO₂의 흡수

<3> 정수처리

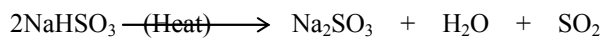
<4> Na₂SO₃의 재생

<5> 생성된 SO₂가스를 원소인 황이나 황산과 같은 생성물로 전환

(가) 배연가스 전처리

집진기로부터 유입되는 배연가스 중에서 SO₃, HCl, 잔류입자들을 제거한다, 배연가스를 냉각시키고 습기를 제공함

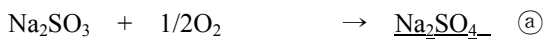
(나) SO₂ 흡수와 회수



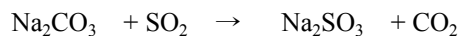
SO₂를 유리시켜 농축하고 환원하여 황원소로서 회수하든지 산화하여 황산으로 상품화 한다. 또 이때 생긴 Na₂SO₃는 결정으로 분리 회수한다.

(다) Na₂SO₃의 손실과 보충

흡수과정 중에 Na₂SO₃가 산화되거나 ㉠ 전처리 세정기를 통과하여 유입되는 일부SO₃(삼산화황)가 수용성 황산염 ㉡이 된다.

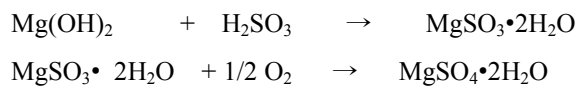
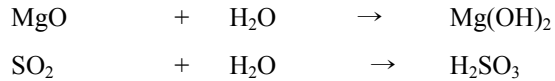


이때 생성된 Na₂SO₄는 SO₂ 흡수반응에 관여하지 않으므로 제거되어야 한다.그러므로 Na₂CO₃(soda ash)를 이용하여 Na₂SO₃를 보충하여준다.



(2) 산화마그네슘(MgO)법

MgO를 용해하여 Mg(OH)₂ 슬러리로 만든 다음 SO₂를 흡수하여 MgSO₃와 MgSO₄와 같은 고형물질을 생성하고 이 생성물은 원심분리하여 슬러리 상태에서 MgSO₃/MgSO₄ 수화물을 분리한 후 건조시킨다.

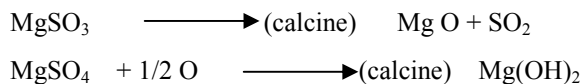


MgSO₃/MgSO₄를 코크스나 다른 환원제와 함께 높은 온도에서 소성(calcine)시킨다.

이 과정을 통해 MgSO₃/MgSO₄는 MgO로 재생되고 SO₂가 유리된다.

재생된 MgO는 세정장치로 다시 순환된다.

재생장치에서 회수된 황은 황산 제조에 이용될 수 있다.



장점>

- 웰만법에 비하여 고형폐기물이 거의 없다.
- 고형 흡수제를 저장할 수 있으므로 갑작스러운 변동에 대처 가능하다.

단점>

- 고온의 소결로가 필요하다.
- SO₂가 고농도로 회수되지 않기 때문에 황원소로서 회수하기가 어렵고 황산으로 회수하게 된다.

(3) 구연산법

15.2.4 재생공정(Regenerative Process)-건식

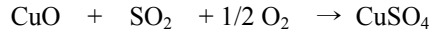
(1) 활성탄법

(2) 동산화물 흡착법

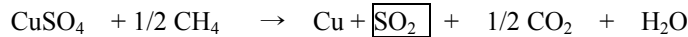
SO_x-NO_x 동시 제거 가능

alumina(Al₂O₃)를 지지체로 하여 산화구리(CuO)를 담지시키고 아황산가스와 접촉하여 반응함으로써 황산구리를 생성한 뒤 환원제를 사용하여 구리와 아황산가스를 회수하는 방법

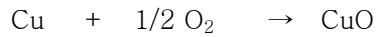
- SO_x의 전환



- 황산구리의 환원 = Cu 생성

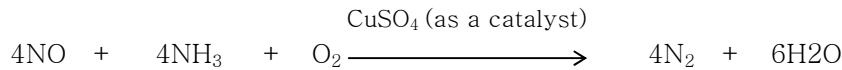


- 재생



⊙ NO_x 처리

SO_x를 포함하는 처리해야하는 배가스에 NH₃를 첨가하여주면 NO_x를 환원시킬 수 있다. 이때에는 CuSO₄가 촉매로서 작용하게 된다.



15.3 석회석 세정(lime Scrubbing)

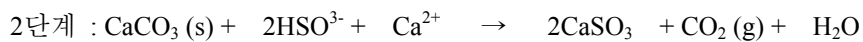
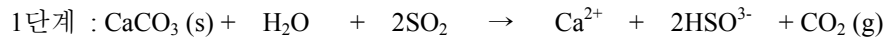
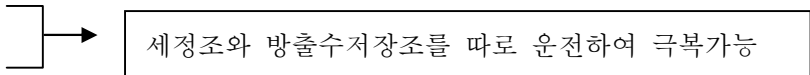
15.3.1 화학공정과 가동인자

화학공정의 목적

(1)SO₂ 제거 최대화

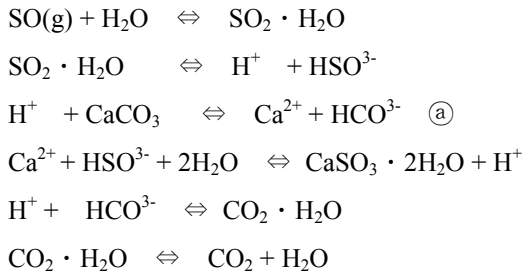
(2) scale의 방지

(3) 석회석의 최대활용



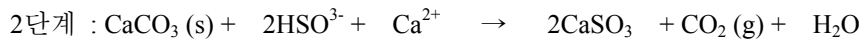
(가) 세정기

CaCO₃가 과잉으로 주입되면 CaSO₃는 세정기 내부에 물때 형태로 침전된다. 그런데, pH는 CaSO₃ 침전. (pH =6.0~6.6)의 지표이다 그러므로 1단계 반응이 일어나는 반응조에 pH를 낮추어주면 물때가 생기는 것을 막을 수 있다. 그러나 pH가 너무 낮으면 (pH 4 이하) SO₂ 흡수에 방해가 된다. 결국 세정기에서의 최적 pH는 5정도가 된다.

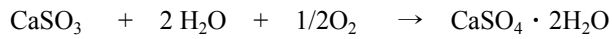


(나) 방출수 저장조

방출수 저장조(EHT)에서는 CaSO₃를 침전시키기 위해서 2단계 반응이 촉진되도록, 더욱 많은 CaCO₃가 첨가된다.



적당한 체류시간(EHT 용적) 슬러리 내부의 고농도 고형물질 필요
석고로 전환하여 회수하기 위해 EHT에 강제로 공기를 주입하여 줌



15.3.2 SO₂의 질량인자

(가) Henry 법칙

$$P_{\text{SO}_2(i)} = H_{\text{SO}_2} C_{\text{SO}_2(i)}$$

여기서,

$P_{\text{SO}_2(i)}$: 접촉면에서의 SO₂ 분압(atm)

H_{SO_2} : 헨리상수 (atm · ℓ /mol)

$C_{\text{SO}_2(i)}$: 접촉면에서의 수용성 SO₂의 농도 (mol/ℓ)

(나) 가스경막에서의 SO₂의 몰속(Flux)

$$N_A = N/A = k_g (P_{\text{so}_2} - P_{\text{so}_2(i)})$$

여기서,

N/A : SO₂의 몰속(Flux) = 단위시간당, 단위면적당 질량전달속도

k_g : 가스의 질량전달 계수 (mol/s·cm²·atm)

P_{so_2} : 전체가스에서의 SO₂의 분압(atm)

(다) 액경막에서의 SO₂의 몰속(Flux)

$$N_A = N/A = \phi k_i (C_{\text{so}_2} - C_{\text{so}_2(i)})$$

여기서,

ϕ : SO₂와 HSO₃ 또는 SO₃ 형태로 SO₂가 액막을 통해 확산되도록 화학반응을 담당

한 증진인자

k_i : 액상의 질량전달 계수 ($\text{mol/s-cm}^2\text{-mol/l}$) = (l/s-cm^2)

C_{SO_2} : 전체 액체 중의 SO_2 의 농도 (atm)

(라) 총괄전달계수에 의한 접촉면에서의 율속

$$N_A = K_g (P_{so_2} - H_{SO_2} C_{SO_2(i)})$$

K_g = 총괄 기상 물질 전달계수

(단위: $\text{kmol/m}^2 \text{ hr atm}$)

용해도가 가스경막의 저항이 지배적인 인자가 되므로 총괄 가스 전달계수로서 표현

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_g} + \frac{H_{SO_3}}{\phi k_l}$$

(마) 증진인자

다음 두개의 증진반응은 액막에서의 SO_2 를 HSO_3^- 로 전환시킨다.

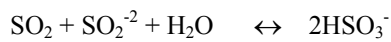
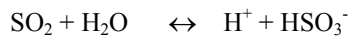


표 15.4 SO_2 세정기의 화학적 변수의 증진인자

15.3.3 물리적 인자(Physical Factor)

액/가스 (L/G) 비율이 매우 중요하다. 일반적으로 L/G비율이 커지면 흡수효율은 증가하지만, 큰 펌프에너지와 흡수탑 안에서의 압력손실도 증가하므로 유지비용이 많이 든다.

15.3.4 물질과 에너지 수지

예제 15.1

표 15.5에 제시된 공정에서 SO₂를 90% 제거 하고자 할 때 SO₂의 제거량과 배출량을 계산하십시오.

표 15.5

변수	값		
유속(acfm=ft ³ /min)	1,615,600		
유속(lb/hr)	5,337,650		
	성분	lb/hr	몰 백분율
	입자상물질	138	-
	CO ₂	942,500	11.76
	HCl	432	0.01
	N ₂	3,746,000	73.45
	O ₂	324,000	5.57
	SO ₂	31,080	0.27
	H ₂ O	293,500	8.94
SO ₂ 유입부하량	6.6 lb/10 ⁶ BTU		
분진부하량	0.03 lb/10 ⁶ BTU		
온도	290°F		

<풀이>

$$\text{흡수 SO}_2 = 31080 \text{ lb/hr} \times 0.9 = 27972 \text{ lb/hr}$$

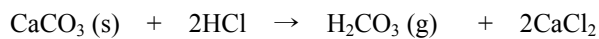
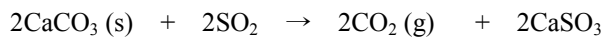
$$\text{배출 SO}_2 = 31080 \text{ lb/hr} \times 0.1 = 3108 \text{ lb/hr}$$

예제 15.2

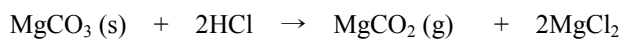
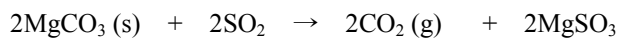
표 15.5조건에서 석회석의 공급량을 계산하십시오.

<풀이>

CaCO₃



MgCO₃



① 흡수에 필요한 염기요구량

$$\text{SO}_2 : \frac{31080 \text{ lb}}{\text{hr}} \left| \begin{array}{c} 0.9 \\ 1 \text{ lbmol SO}_2 \\ 64 \text{ lb SO}_2 \end{array} \right| \frac{1 \text{ lbmol SO}_2}{1 \text{ lbmol SO}_2} = 437 \text{ lbmol/hr}$$

$$\text{HCl} : \frac{432 \text{ lb}}{\text{hr}} \left| \begin{array}{c} 1 \text{ lbmol HCl} \\ 36.5 \text{ lb HCl} \end{array} \right| \frac{1 \text{ lbmol SO}_2}{2 \text{ lbmol HCl}} = 5.92 \text{ lbmol/hr}$$

이론적 염기요구량 = $(437 + 5.92) \text{ lbmol/hr} = 443 \text{ lbmol/hr}$

실제 염기요구량 = 이론염기요구량 $\times 1.1 = (443 \times 1.1) \text{ lbmol/hr} = 487 \text{ lbmol/hr}$

\therefore 표15.6의 4번 항에서 흡수공정에 공급된 실제 염기는 이론량의 1.1배라고 했으므로

② 석회석 염기 중의 CaCO_3 와 MgCO_3 의 mol분율

$$\text{석회석 } 100 \text{ lb 중의 } \text{CaCO}_3 \text{ mol} = \frac{100 \text{ lb} \times 0.94}{100 \text{ lb CaCO}_3} \left| \frac{1 \text{ lb mol CaCO}_3}{100 \text{ lb CaCO}_3} \right| = 0.94 \text{ lb mol}$$

$$\text{석회석 } 100 \text{ lb 중의 } \text{MgCO}_3 \text{ mol} = \frac{100 \text{ lb} \times 0.015}{84.32 \text{ lb CaCO}_3} \left| \frac{1 \text{ lb mol CaCO}_3}{84.32 \text{ lb CaCO}_3} \right| = 0.0178 \text{ lb mol}$$

③ CaCO_3 와 MgCO_3 의 공급량

$$\begin{aligned} \text{CaCO}_3 \text{ 공급량 (lb/hr)} &= \frac{\text{총염기요구량 (lb mol)}}{\left(\frac{\text{CaCO}_3 \text{ mol}}{\text{(CaCO}_3 + \text{MgCO}_3) \text{ mol}} \right)} \left| \frac{\text{CaCO}_3 \text{ lb}}{\text{CaCO}_3 \text{ lb mol}} \right| \\ &= \frac{487 \text{ lbmol/hr}}{\left(\frac{0.94 \text{ lb mol}}{(0.94 + 0.0178) \text{ lb mol}} \right)} \left| \frac{100 \text{ lb CaCO}_3}{1 \text{ lb mol CaCO}_3} \right| = 47726 \text{ lb/hr} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{MgCO}_3 \text{ 공급량 (lb/hr)} &= \frac{\text{총염기요구량 (lb mol)}}{\left(\frac{\text{MgCO}_3 \text{ mol}}{\text{(CaCO}_3 + \text{MgCO}_3) \text{ mol}} \right)} \left| \frac{\text{MgCO}_3 \text{ lb}}{\text{MgCO}_3 \text{ lb mol}} \right| \\ &= \frac{487 \text{ lbmol/hr}}{\left(\frac{0.0178 \text{ lb mol}}{(0.94 + 0.0178) \text{ lb mol}} \right)} \left| \frac{84.32 \text{ lb MgCO}_3}{1 \text{ lb mol MgCO}_3} \right| = 759 \text{ lb/hr} \end{aligned}$$

④ 석회석 공급량

순수한 CaCO_3 와 MgCO_3 공급량 = 석회석 공급량 \times 순수 염기성분의 비율

그러므로, 석회석 공급량 = 순수한 CaCO₃와 MgCO₃ 공급량/ 순수 염기성분의 비율
 = (47726 lb/hr + 759 lb/hr) / 0.955 = 50770 lb/hr

예제 15.2 배연가스의 습윤화 과정에서 세정기 내에서 증발되는 물의 양을 산출하시오.
 또한 세정기에서 배출되는 정화된 배연가스의 조성, 온도 및 부피속도를 계산하시오.
 풀이>

세정기 안에서 증발되는 물의 양 = 배출가스로 이전된 물의 양
 = 세정탑 유출 수증기량 - 세정탑 유입수증기 양

- 입구가스의 습도

$$H_{\text{inlet (dry gas basis)}} = \text{유입수분}/(\text{전체 건조가스}) = \text{유입수분}/(\text{전체가스} - \text{수분량} - \text{입자상물질})$$

$$= 293500 / (5337650 - 293500 - 138) = 0.0582 \text{ lb water / lb dry gas}$$

입구가스의 습도를 공기기준으로 바꾸면

$$H_{\text{inlet (air basis)}} = H_{\text{inlet (dry gas basis)}} \times \frac{\text{dry gas 평균분자량}}{\text{air 평균 분자량}}$$

$$= 0.0582 \text{ lb water / lb dry gas} \times \frac{30.5 \text{ lb dry gas / lbmol}}{28.92 \text{ lb air / lbmol}} = 0.613 \text{ b water / lb air}$$

<참고>

- dry dry gas 평균분자량:

$$\{ [28 \text{ lb}(\text{N}_2) \times 73.45] + [32 \text{ lb}(\text{O}_2) \times 5.57] + [64 \text{ lb}(\text{SO}_2) \times 0.27] + [44 \text{ lb}(\text{CO}_2) \times 11.76 + 36.5 \text{ lb}(\text{HCl}) \times 0.001] \} / (100 - 8.94) = 30.49 \text{ lb / lb mol}$$

- 공기분자량 = (28 kg/mol × 0.77) + (32 kg/mol × 0.23) = 28.92 kg/mol

즉, 유입가스의 습도는 건조공기기준으로 볼 때 0.613b water / lb air로서 습도표의 A 점이다.

- 세정기 내의 가스 습도

세정기 내에서는 단열포화상태가 일어나게 되며, A점 조건은 B점 즉 0.104water/lb air가 된다.

- 출구건조배출가스의 조성

유입가스의 성분과 같으나, SO₂가 흡수된 양만큼 배출가스에는 감소할 것이며, SO₂ 흡수량과 HCl 흡수량 만큼이 CO₂로 전환되어 CO₂량이 증가 할 것이다.

$$\text{CO}_2 \text{ 증가량} = \text{SO}_2 \text{가 90\% 흡수 시 증가 CO}_2 \text{량} + \text{HCl 흡수 시 증가 CO}_2 \text{량}$$

$$\text{SO}_2 \text{가 90\% 흡수 시 증가 CO}_2 \text{량}$$

$$\frac{31080 \text{ lb/hr} \times 0.9 \quad | \quad 1 \text{ lbmol SO}_2 \quad | \quad 1 \text{ lbmol CO}_2 \quad | \quad 44 \text{ lb CO}_2}{\quad | \quad 64 \text{ lb SO}_2 \quad | \quad 1 \text{ lbmol SO}_2 \quad | \quad 1 \text{ lbmol CO}_2} = 21368 \text{ lb/hr CO}_2$$

HCl 흡수 시 증가 CO₂량

$$\frac{432 \text{ lb/hr} \quad | \quad 1 \text{ lbmol HCl} \quad | \quad 1 \text{ lbmol CO}_2 \quad | \quad 44 \text{ lb CO}_2}{\quad | \quad 36.5 \text{ lb HCl} \quad | \quad 2 \text{ lbmol HCl} \quad | \quad 1 \text{ lbmol CO}_2} = 260.38 \text{ lb/hr CO}_2$$

총 CO₂ 배출량 = 유입CO₂ + CO₂ 증가량 = (942500 + 21368 + 260.38) = 9.6413 × 10⁵

	입구(lb/hr)	출구(lb/hr)	몰유속(lbmol/hr) (=유속/분자량)	몰백분율
N ₂	3746000	3746000	133790	80.66
O ₂	324000	324000	10125	6.10
SO ₂	31080	3108	48.563	0.0293
HCl	432	0	0	0
CO ₂	942500	964130	21912	13.211
계		5037200	165880	

- 출구가스의 평균분자량

$$\{28 \text{ lb(N}_2) \times 80.66 + 32 \text{ lb(O}_2) \times 6.10 + 64 \text{ lb(SO}_2) \times 0.0293 + 44 \text{ lb(CO}_2) \times 13.211\} / 100 = 30.37$$

- 출구가스의 습도

$$H_{\text{outlet (flue gas basis)}} = H_{\text{inside (air basis)}} \times \frac{\text{air 평균분자량}}{\text{dry 평균분자량}}$$

$$= 0.104 \text{ water/lb air} \times \frac{28.97 \text{ lb air/lbmol}}{30.37 \text{ lb flue /lbmol}} = 0.099 \text{ lb water /lb flue gas}$$

- 출구가스의 수분량

출구가스 습도 × 출구가스 유속 = 0.099 lb water /lb flue gas × 5037200(lb/hr) = 4997200 lb water/hr
그러므로,

세정기 안에서 증발되는 물의 양 = 배출가스로 이전된 물의 양

= 세정탑 출구 수증기량 - 세정탑 입구 수증기 양

= (4997200 - 293500) lb water/hr = 206000 lb water/hr

부피로하면,

$$\frac{206000 \text{ lb}}{\text{hr}} \quad | \quad \frac{1 \text{ hr}}{60 \text{ min}} \quad | \quad \frac{0.454 \text{ kg}}{1 \text{ lb}} \quad | \quad \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ kg}} \quad | \quad \frac{264.2 \text{ gallon}}{1 \text{ m}^3} = 412 \text{ gallon/min}$$

예제 15.3 슬러지 생성속도를(100%고형물 기준)가 다음과 같을 때, 60% 고형물을 얻는다고 가정하고 슬러지안에 함유된 공짜 물의 소비량을 계산하시오. FGD 설비에 요구되는 총 보충수의 유량속도를 계산하시오.

성분	질량속도 (lb/hr)
CaCO ₃	4,430
CaSO ₃ · 1/2H ₂ O	35,837
CaSO ₄ · CaSO ₃ · 1/2H ₂ O	18,403
CaSO ₄ · 2H ₂ O	2,298
비활성물질	2,290
	63,946

<풀이>

1) 공짜 물의 소비량

60%고형슬러지를 X₁, 100%고형슬러지를 X₂라 할 때,

$$60\% \text{고형슬러지}(X_1) \quad \left[\begin{array}{l} \text{수분 } 40\% \\ \text{고형물 } 60\% = \text{고형물만의 중량}(X_2 \text{의 중량}) \end{array} \right.$$

$$X_2 = X_1 \times 60\% \Rightarrow X_1 = X_2 / 0.6$$

$$60\% \text{고형슬러지}(X_1) \text{함유 공짜 물의 양} = X_1 \times 40\% = X_2 / 0.6 \times 0.4 = 63946 / 0.6 \times 0.4 = 42630 \text{ lb/hr}$$

$$\text{부피로하면, } \frac{42630 \text{ lb}}{\text{hr}} \times \frac{1 \text{ hr}}{60 \text{ min}} \times \frac{0.454 \text{ kg}}{1 \text{ lb}} \times \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ kg}} \times \frac{264.2 \text{ gallon}}{1 \text{ m}^3} = 84.5 \text{ gallon/min}$$

2) 총보충수의 양

습윤화에 요구되는 수분 + 슬러지에 함유되는 수분

= 세정기 안에서 증발되는 물의 양 + 공짜 수분

$$= (206000 + 42630) \text{ lb/hr} = 248630 \text{ lb/hr}$$

부피로 바꾸면,

$$412 \text{ gallon/min} + 84.5 \text{ gallon/min} = 496.5 \text{ gallon/min, 약 } 497 \text{ gallon/min}$$

16. 질소산화물의 제어(Control of Nitrogen oxide)

16.1 Introduction

NO_x 발생메카니즘

1) thermal NO_x

- 연소장치에 산화제로 주입된 공기내의 질소와 산소가 열적으로 반응하여 NO_x를 생성시킴.
- Zeldovich's mechanism에 의하여 설명되며
- 반응온도에 매우 민감하다 (3000-3600°F= 1650~1980°C)

2) prompt NO_x

연료내의 hydrocarbon과 공기중의 질소가 반응하여 NO_x를 생성하는 것으로 부가적으로 HCN의 농도가 동시에 증가됨

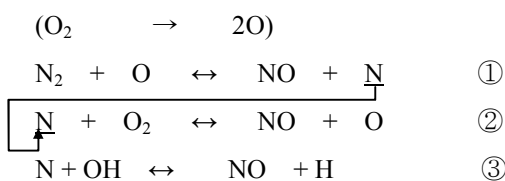
3) fuel NO_x

연료 내에 포함된 질소성분이 공기중의 산소와 반응하여 NO_x를 생성함.

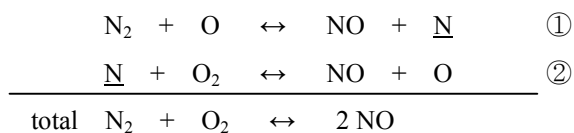
16.2 NO_x 생성화학 (Chemistry of NO_x Formation)

16.2.1 Thermal NO_x

1) Zeldovich's model mechanism



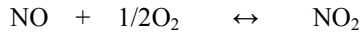
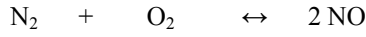
①과 ②는 연쇄반응(Chain reaction)으로서 Zeldovich's model 중 가장 중요하다.



C, H, O 사이의 연료연소 반응이 평형에 도달했다고 가정하고, O, H, OH, 농도가 평형식으로 설명된다고 가정함

2) 화학 평형

NOx 생성 열역학만을 고려할 때



$$K_{P_1} = \frac{(\bar{P}_{\text{NO}})^2}{\bar{P}_{\text{N}_2} \bar{P}_{\text{O}_2}} = \frac{(\bar{P}_{\text{NO}})^2 / P_T^2}{\frac{\bar{P}_{\text{N}_2} \bar{P}_{\text{O}_2}}{P_T^2}} = \frac{(\bar{P}_{\text{NO}})^2 / P_T^2}{\frac{\bar{P}_{\text{N}_2}}{P_T} \frac{\bar{P}_{\text{O}_2}}{P_T}} = \frac{(y_{\text{NO}})^2}{y_{\text{N}_2} y_{\text{O}_2}}$$

$$K_{P_2} = \frac{\bar{P}_{\text{NO}_2}}{(\bar{P}_{\text{NO}})(\bar{P}_{\text{O}_2})^{1/2}} = \frac{\frac{\bar{P}_{\text{NO}_2}}{P_T}}{\frac{(\bar{P}_{\text{NO}})(\bar{P}_{\text{O}_2})^{1/2}}{P_T}} = \frac{\frac{\bar{P}_{\text{NO}_2}}{P_T}}{\frac{\bar{P}_{\text{NO}}}{P_T} \bar{P}_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{\frac{\bar{P}_{\text{NO}_2}}{P_T}}{\frac{\bar{P}_{\text{NO}}}{P_T} \frac{\bar{P}_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_T} P_T^{1/2}}$$

$$= \frac{\frac{\bar{P}_{\text{NO}_2}}{P_T}}{\frac{\bar{P}_{\text{NO}}}{P_T} \left(\frac{\bar{P}_{\text{O}_2}}{P_T}\right)^{1/2} P_T^{1/2}} = \frac{y_{\text{NO}_2}}{(y_{\text{NO}})(y_{\text{O}_2})^{1/2} P_T^{1/2}} = P_T^{-1/2} \frac{y_{\text{NO}_2}}{(y_{\text{NO}})(y_{\text{O}_2})^{1/2}}$$

참고>

$$P_T V_T = n_T RT, P_i V_i = n_i RT$$

$$y_i = \frac{n_i}{n_T} = \frac{P_i / RT}{P_T / RT} = \frac{P_i}{P_T}$$

<예제 16.1>

반응식 $\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{NO}$ 만을 고려하여 조성이 76% N_2 , 4% O_2 , 8% CO_2 , 12% H_2O 인 배연 가스에 대해, 전압 1atm, 온도 1500K 일 때 NO의 평형농도를 계산하시오.

<풀이>

$$K_{P_1} = 1.1 \times 10^{-5} = \frac{(\bar{P}_{\text{NO}})^2}{\bar{P}_{\text{N}_2} \bar{P}_{\text{O}_2}} = \frac{(\bar{P}_{\text{NO}})^2}{(0.76)(0.04)}$$

$$(\bar{P}_{\text{NO}})^2 = (1.1 \times 10^{-5})(0.76)(0.04)$$

$$\bar{P}_{\text{NO}} = 5.78 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

$$\text{NO의 몰분율} = (P_{\text{NO}}/P_T) = (5.78 \times 10^{-4} \text{ atm} / 1\text{atm}) = 5.78 \times 10^{-4} = 578\text{ppm}$$

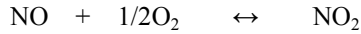
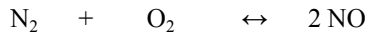
<Table 16.4>

화학평형으로 계산한 공기와 배가스(N₂ 76%, O₂ 3.3%)의 온도별 NO, NO₂ 농도변화

1) 온도가 증가 할수록 NO, NO_x 농도가 증가하고 있다.

고온 조건일수록 NO_x 생성이 활발해짐을 알 수 있다.

2) NO/NO₂의 비율을 볼 때, 고온 영역(출구온도)에서의 NO비율이 압도적으로 크다.



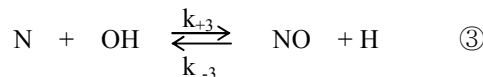
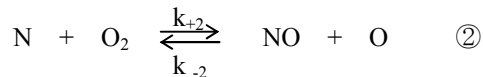
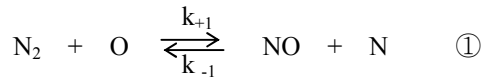
두 반응 중 NO가 생성되는 반응이 고온조건에 더 민감함을 알 수 있다.

* 공기에서의 NO_x 생성이 배연가스에서의 NO_x 생성보다 많은 이유?

공기 중의 산소농도가 더 높기 때문에 Zeldovich's model mechanism을 유발하는 전단계 반응 즉, 산소분자의 라디칼 반응(O₂ → 2O)이 더 활발하기 때문

3) 속도론(Kinetics)

실제 배가스에서의 NO/NO_x의 생성율과 생성농도를 측정해보면, 표 16.4에서처럼 화학평형으로 계산한 값보다 NO_x의 농도가 높게 측정되고 있다. 이러한 사실로 부터 실제 NO_x 생성화학에는 화학평형 외에도 보다 중요한 다른 요소 즉 kinetics 존재함을 의미한다.



NO와 N의 생성속도

$$\gamma_{NO} = k_{+1}[N_2][O] - k_{-1}[NO][N] + k_{+2}[N][O_2] - k_{-2}[NO][O] + k_{+3}[N][OH] - k_{-3}[NO][H]$$

$$\gamma_N = k_{+1}[N_2][O] - k_{-1}[NO][N] - k_{+2}[N][O_2] + k_{-2}[NO][O] - k_{+3}[N][OH] + k_{-3}[NO][H]$$

Zeldovich's model mechanism 중에서 ①,② 반응은 매우 연계반응으로서 N의 반응성이 매우 크기 때문에 생성(①)되는 만큼 매우 빨리 소멸(②)되어지기 때문에 N의 농도는 반응시간의 대부분 동안 거의 일정한 농도를 유지하는 “준 정상상태(quasi steady state)”를 이룬다.

즉, $\gamma_N = d[N]/dt \approx 0$, 일정농도 = [N]_{ss}

$$0 = k_{+1}[N_2][O] - k_{-1}[NO][N]_{ss} - k_{+2}[N]_{ss}[O_2] + k_{-2}[NO][O] - k_{+3}[N]_{ss}[OH] + k_{-3}[NO][H]$$

$$[N]_{ss} \{ k_{-1}[NO] + k_{+2}[O_2] + k_{+3}[OH] \} = k_{+1}[N_2][O] + k_{-2}[NO][O] + k_{-3}[NO][H]$$

$$[N]_{ss} = \frac{k_{+1}[N_2][O] + k_{-2}[NO][O] + k_{-3}[NO][H]}{k_{-1}[NO] + k_{+2}[O_2] + k_{+3}[OH]}$$

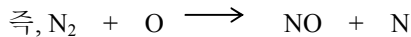
NO 생성속도(γ_{NO}) 역시 $[N] = [N]_{ss}$ 로서 다시 표현된다.

$$\begin{aligned}\gamma_{NO} &= k_{+1}[N_2][O] - k_{-1}[NO][N] + k_{+2}[N][O_2] - k_{-2}[NO][O] + k_{+3}[N][OH] - k_{-3}[NO][H] \\ &= k_{+1}[N_2][O] - k_{-2}[NO][O] - k_{-3}[NO][H] + \{(-k_{-1}[NO] + k_{+2}[O_2] + k_{+3}[OH]) \times [N]_{ss}\}\end{aligned}$$

그런데, NO의 생성초기에는 NO의 농도가 매우 작다.

$$\begin{aligned}\gamma_{NO, initial} &= k_{+1}[N_2][O] - k_{-2}[NO][O] - k_{-3}[NO][H] + \{(-k_{-1}[NO] + k_{+2}[O_2] + k_{+3}[OH]) \times [N]_{ss}\} \\ &= k_{+1}[N_2][O] + \{(k_{+2}[O_2] + k_{+3}[OH]) \times [N]_{ss}\} \\ &= k_{+1}[N_2][O] + \{(k_{+2}[O_2] + k_{+3}[OH]) \times [N]_{ss}\} \\ &= k_{+1}[N_2][O] + (k_{+2}[O_2] + k_{+3}[OH]) \times \frac{k_{+1}[N_2][O] + k_{-2}[NO][O] + k_{-3}[NO][H]}{k_{-1}[NO] + (k_{+2}[O_2] + k_{+3}[OH])} \\ &= k_{+1}[N_2][O] + k_{+1}[N_2][O] \\ &= 2k_{+1}[N_2][O]\end{aligned}$$

$$\gamma_{NO, initial} = 2k_{+1}[N_2][O]$$



반응에 많이 의존됨을 알 수 있다.

-이 ①반응이 일어나기 위한 활성화에너지(표 16.5)가 매우 크기때문에 반응온도 높을수록 반응이 유리하다. 그러므로 반응온도가 높을수록 NO 생성이 활발해짐을 설명할 수 있다.

-NO의 초기 생성속도는 N_2 와 O의 농도와 k_{+1} 에 비례하고 있다.

<예제 16.2>

1870°C 온도의 탄화수소 화염에서 질소가스와 산소원자의 몰분율이 각각 0.75와 9.5×10^{-4} 로 주어졌을 때, (a) NO의 초기 생성속도($m^3/mol \cdot s$)를 구하고, (b) 만약 이 속도가 0.03초동안 일정하게 유지될 때, 화염지역을 벗어나는 가스 중의 NO농도를 ppm 단위로 계산하라.

<풀이>

(a) NO의 초기 생성속도 속도 : $\gamma_{NO, initial} = 2k_{+1}[N_2][O]$

- 속도상수 k_{+1} (표 16.5)

$$k_{+1} = 1.8 \times 10^8 e^{-38370/T} = 1.8 \times 10^4 \exp\{-38370/(1870 + 273)K\} = 3.0152 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{s}$$

- 전체의 몰농도

$$PV = nRT,$$

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = \frac{1 \text{ atm}}{0.082 \text{ L} \cdot \text{atm}} \cdot \frac{\text{K} \cdot \text{mol}}{(1870 + 273) \text{ K}} \cdot \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} = 5.6907 \text{ mol/m}^3$$

각 성분의 몰농도 = 전체 몰농도 × 몰분율

$$[N_2] = 5.6907 \text{ mol/m}^3 \times 0.75 = 4.268 \text{ mol/m}^3$$

$$[O] = 5.6907 \text{ mol/m}^3 \times (9.5 \times 10^{-4}) = 5.4062 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$$

그러므로, NO의 초기생성속도 속도

$$\begin{aligned} \gamma_{NO, \text{initial}} &= 2k_{+1}[N_2][O] \\ &= 2 \times (3.0152 \text{ m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}) \times (4.268 \text{ mol/m}^3) \times (5.4062 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3) = 0.1391 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{sec} \end{aligned}$$

(b) 0.03초 동안 발생하는 NO농도

NO 생성속도가 $0.1391 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{sec}$ 이므로 1초에 0.1391 mol/m^3 의 NO가 생성된다는 뜻이다.

그러므로 0.03초 동안 유지된다면,

$$[NO] = 0.1391 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{sec} \times 0.03 \text{ sec} = 4.17 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$$

ppm으로 환산하면,

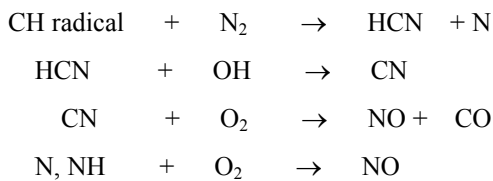
$$\frac{4.17 \times 10^{-3} \text{ mol}}{\text{m}^3} \left| \frac{1 \text{ m}^3}{5.6907 \text{ mol}} \right| \frac{10^6}{1} = 7.3353 \times 10^2 = 734 \text{ ppm}$$

16.2.2 Prompt NOx

실험결과 화염지역의 NO농도가 Zeldovich 모델로 계산한 값보다 크다는 것을 알게 됨
 ⇒ Fenimore는 화염지역의 초평형반응(super-equilibrium) 즉 prompt NOx 생성 제안

1) Prompt NOx (Fenimore NOx) 메카니즘

탄화수소 불꽃이 만드는 화염지역에서 연료 연소반응의 중간생성물로 발생하는 탄화수소 라디칼 등이 N_2 와 결합하면서 HCN, CN 등의 물질로 전환된 후 산화되어 NO를 생성하는 메카니즘 (이 NOx 생성 메카니즘은 아직 정량적으로 완전히 밝혀지지 못했다.)



여러 실험결과를 토대로 볼 때, 아주 짧은 시간동안(약0.5초) 화염지역 안에서만 존재하고 있음을 알수 있었다. 매우 빠른 반응속도때문에 이 메카니즘으로 생성되는 NOx를 “prompt NOx” 라고 불리워진다. 일단 가스들이 뜨거운 화염지역에서 벗어나면 급속히 냉각되어 반응속도는 크게 감소되어 처음의 NO, NO₂ 농도로 돌아감

2) Thermal NOx 생성조건 (그림 16.2)

(a) 고온 일수록 NO 농도 높고, 생성속도도 빠르다.

(b) Φ (연료등가비)가 1보다 약간 작은 정도에서 즉 공기가 약간 과잉 일 때, NO 생성이 가장 많고, 체류시간도 길어질수록 NO 농도가 증가하고 있다.

<참고> 공연비와 등가비

(가) 공연비 (Air-Fuel Ratio, A/F)

공급되는 공기와 연료의 질량비를 공연비(Air-Fuel Ratio, A/F)라고 하는데, 이때 공기량이 이론공기량 일 때의 공연비를 이론공연비라고 하며, 실제공급된 공기량일 경우에는 실제공연비라고 한다.

$$\text{이론 공연비(AFR)} = \frac{\text{이론공기량}}{\text{공급연료량}}$$

$$\begin{aligned} \text{실제 공연비(AFR)}_{\text{actual}} &= \frac{\text{실제공기량}}{\text{공급연료량}} = \frac{\text{이론공기량} \times \text{공기비}}{\text{공급연료량}} \\ &= \text{이론 공연비} \times \text{공기비} \end{aligned}$$

$$(A/F)_{\text{actual}} = (A_o/F) \times m$$

이론공연비보다 실제공연비가 클 경우에는 연료에 비하여 공기가 이론공기량보다 과잉으로 공급되고 있음을 뜻하고 그 반대의 경우에는 산소가 부족하게 공급되고 있음을 뜻하게 된다.

(나) 등가비(equivalence ratio)

이론공연비와 실제공연비를 비교함으로써 연료에 공급되고 있는 공기량의 상태를 쉽게 알 수 있기때문에, 일정량의 연료에 대한 실제공연비와 이론공연비의 비교를 등가비(equivalence ratio)로서 표현하고 공기공급상태와 이에 따른 연소상태 지표로 사용할 수 있다. 실제공연비에 대한 이론공연비로서 표현할 때 “연료등가비(Fuel equivalence ratio)”라 하며, 이론공연비를 분모로 하는 경우는 “공기등가비(air equivalence ratio)”라고 하는데, 보통 연료등가비가 더 많이 쓰이고 있다.

공기 등가비(air equivalence ratio, λ)

$$\text{공기 등가비}(\lambda) = \frac{\text{실제공연비}}{\text{이론공연비}} = \frac{(A/F)}{(A_o/F)}$$

연료 등가비(Fuel equivalence ratio, ϕ)

$$\text{연료 등가비}(\phi) = \frac{\text{이론공연비}}{\text{실제공연비}} = \frac{(A_o/F)}{(A/F)}$$

등가비와 연소상태의 관계를 보면, 연료등가비(ϕ)의 경우 다음과 같이 요약된다.

$\phi > 1$: 공기부족상태, 불완전연소

$\phi = 1$: 이론공기량이 공급되는 상태

$\phi < 1$: 공기과잉상태, 완전연소

그러나, 공기등가비(λ)를 지표로 할 때는 연료등가비(ϕ)와는 반대로 λ 가 1보다 클 때 완전연소조건이 된다. 그러므로 어느 등가비를 기준으로 하는지 주의할 필요가 있다.

16.2.3 Fuel NOx

-일반적으로 연료내의 질소성분은 총NOx 농도의 50%정도를 차지한다.

- 연료내 질소성분의 NO 전환율은 연소조건에 따라서 10-60% 정도로 다양하게 조절할 수 있다. (* 이 부분이 황성분의 SO₂ 전환과 다른점.)

- Thermal NOx 만큼 온도변화에 민감하지 않다.

⇒ 연소조건에 따라 thermal NOx, Fuel NOx 모두 제어할 수 있음을 알 수 있다.

- Fuel NOx의 A/F비에 대한 의존성

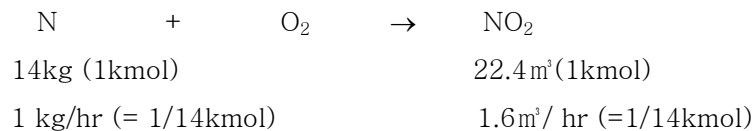
연료등가비(ϕ)가 1 이하일 때, 즉 과잉공기 조건에서 생성농도가 높다. <그림 16-4>

<확인문제1> 질소 함유량1% 석탄을 매시 250kg/hr로 연소하는 보일러가 있다. 석탄 중 질소의 40%가 Fuel NOx로 변할 때 발생하는 Fuel NOx의 양(m³/hr)은 얼마인가?

(단, NOx를 NO라 가정한다)

<해설>

$$\begin{aligned} \text{Fuel NO로 전환되는 질소} &= \text{석탄 중 질소량} \times 40\% \\ &= \{\text{석탄 양} \times 1\% \} \times 40\% \\ &= 250\text{kg/hr} \times 0.01 \times 0.4 = 1 \text{ kg/hr} \end{aligned}$$



답 : Fuel NOx의 양= 1.6m³/ hr

<예제 16-3>

어떤 유동상(fluidized-bed) 연소장치에서 공기/연료비(=실제 공연비)가 화학양론비(=이론공연비)의 2배라는 것을 이용하여, 1600K에서 질소 2%(무게)를 함유한 석탄 1000kg/hr을 연소시키고 있다. 그림 16.4를 이용하여 (고온NOx 생성무시), 질소산화물의 질량배출속도 M_{NOx} 을 평가하라. 모든 NOx는 NO 형태로 배출된다고 가정하고

- (1) NO로서 배출속도(kg/hr)를 표현하라
- (2) NO₂로서 배출속도(kg/hr)를 표현하라

<풀이>

(1) NO로서 배출속도(kg/hr)

석탄 중에 함유된 N중량 = 1000kg/hr × 0.02

NO로의 전환율 = 그림 16.4에서 ϕ 가 1/2일때의 NO로의 전환율을 읽으면, 약 35%이다.

$$\text{연료 등가비}(\phi) = \frac{\text{이론공연비}}{\text{실제공연비}} = \frac{\text{화학양론비}}{\text{화학양론비} \times 2} = \frac{1}{2}$$

1000kg coal	2 kg N	35 kg N(전환)	1kmol N	1kmol NO	30kg NO	=15kgNO/hr
hr	100 kg coal	100 kg N	14kg N	1kmol N	1kmol NO	

(2) NO₂로서 배출속도(kg/hr)

1000kg coal	2 kg N	35 kg N(전환)	1kmol N	1kmol NO ₂	46kg NO ₂	=23kgNO ₂ /hr
hr	100 kg coal	100 kg N	14kg N	1kmol N	1kmol NO ₂	

16.3 NOx Control : Stationary Source

NO_x 생성에 미치는 인자는 연료중의 질소함유량, 연소온도, 과잉공기량 등이 통상 거론된다. 연료중의 질소함유량은 fuel NO_x 와 관련되고 연소온도는 thermal NO_x 와 연관되며 과잉공기율은 두 종류의 NO_x 발생에 모두 영향을 준다. 따라서 공기가 존재하는 한 모든 종류의 연소 시에 NO_x 배출은 가능하다.

16.3.1. 연료탈질 또는 연료교체

(1) 연료 중 질소의 함량

석탄을 연료로 사용하는 경우 NO_x 발생의 60~80 %가 연료에 포함된 질소화합물의 연소에 의한 것으로 알려져 있으며 그 함유량은 아래의 표(a) 과 같다.

Table (a) 연료종류에 따른 질소함량

연료의 종류	질소 함량
peat	0.7 - 3.4 wt%
Brown coal	1.4 - 2.5 wt%
Bituminous coal	0.6 - 2.8 wt%
Anthracite coal	0.2 - 1.5 wt%
Petroleum	0.0 - 0.9 wt%

(2) 연료탈질

최근에는 미생물을 이용한 석탄의 탈황, 탈질이 연구되고 있으나 아직은 연구단계에 불과하다. 석유의 경우 탈질화 반응은 수소를 이용한 HDN (Hydrodenitrification)이 가장 보편적인 방법으로 알려져 있으며, 원유정제 공정 중 진처리 공정을 통하여 접촉개질(catalytic reforming), 접촉분해 (catalytic cracking) 및 수소화 분해공정 (Hydro cracking) 수행하여 얻어진다.

(3) 대체 연료 사용

질소화합물이 많은 석탄을 대신하여 석유나 가스를 이용하는 연료교체의 방법이 질소산화물 저감법으로 사용될 수 있다. 이 방법은 원천적인 오염원의 제거로 질소산화물 저감에는 효과적일 수 있으나 연료교체에 의한 비용의 증가와 연소로 형태를 석유나 가스를 사용할 수 있도록 개조해야 한다는 단점이 있다.

<예제 16.4> 한 화력발전소에서 배연가스 중 NO_x 농도가 1000ppm 이었다. 무연탄의 열량은 12000Btu/lb 였고 배연가스는 석탄 1lb당 20lb의 속도로 생성되며, 연료가스의 분자량은 28이 었다. NO_x 배출에 대하여 NSPS를 만족시키는데 요구되는 NO_x 저감율을 %로 계산하라. 단, 모든 NO_x는 NO₂로서 표현한다.

풀이>

NSPS 0.6 lb NO_x/10⁶ Btu열유입 (as NO₂)

$$\text{NO}_x \text{ 허용농도 (ppm)} = \frac{\text{NO}_2 \text{ mol수}}{\text{gas mol수}} \times 10^6 =$$

$$= 0.6 \text{ lbNO}_2 \quad \left| \frac{12000 \text{ Btu}}{1 \text{ lb coal}} \right| \quad \left| \frac{20 \text{ lb gas}}{1 \text{ lb coal}} \right| \quad \left| \frac{1 \text{ lbmol NO}_2}{28 \text{ lb gas}} \right| \times 10^6 = 219 \text{ ppm}$$

10⁶ Btu

11b coal

20 lb gas

1 lbmol gas

46 lb NO₂

$$\text{NO 저감율(\%)} = \frac{\text{NO 배출농도} - \text{NO허용농도}}{\text{NO 배출농도}} \times 100 = \frac{(1000-219)\text{ppm}}{1000\text{ppm}} \times 100 = 78.1\%$$

16.3.2. 연소방식의 변환

1) 연소조건과 NO_x 생성

Thermal NO_x 생성은 화염온도가 고온이며 과잉공기조건에서, prompt NO_x는 긴 체류시간과 과잉공기조건에서 더 많이 발생한다. 그러므로 NO_x를 줄이기 위해서는

1. 화염지역의 최고온도를 감소시킨다.
2. 화염지역에서의 체류시간을 줄인다.
3. 화염지역에서의 산소 농도를 줄인다.

2) NO_x 제어 공정의 변경과 연소로 설계 시의 전략

1. 최고온도 감소방안

- 연료비가 풍부한 1차 화염지역을 이용
- 화염냉각속도 증가
- 희석으로 단열화염온도 감소

2. 화염지역 고온부분에서의 체류시간 감소

- 화염지역의 형태 변경
- 1의 방안 이용

3. 1차 화염지역내의 산소함량 감소

- 총괄 과잉공기속도 감소
- 연료와 공기와의 혼합제어
- 연료비율이 높은 2차 화염지역으로 이용

가장 적용도가 높은 방법으로는 과잉공기율 축소 (excess air reduction), 다단 연소 (staged combustion), 및 공기 예열온도 저감 (combustion air treatment reduction) 등이 있으며, 비용이 적게 드는 장점이 있으나, 이 방법으로 줄일 수 있는 것은 thermal NO_x 에 한정되며 저감효율에 한계 (NO_x 배출량의 40-70 %) 가 있어 배연처리 기술이 필요하게 된다.

3) 가동조건의 변경 (Combustion adjustment)

- 저과잉공기 연소(Low excess air firing : LEA)
- 비양론적인 연소법 (off-stoichiometric combustion)
- 배연가스 재순환법 (Flue gas recirculation : FGR)

- 가스 재연소법 (gas reburning)
- 연소속도 감축법 또는 공기 예열 감축법
- 물 주입법(water injection)

(가) 저과잉 연소 (LEA)

완전연소에 필요한 과잉공기의 양을 최소한으로 줄여 화염영역에서의 산소농도를 감소시킴으로써 thermal NO_x 및 Prompt NO_x의 생성을 억제하는 방법으로서 가장 쉽게 적용할 수 있는 NO_x 저감법이다. 공기량 감소에 따라 배가스의 양도 줄어들게 되므로 보일러 효율의 상승과 배가스 시설규모의 저감 등의 효과도 기대할 수도 있다.

연소공정 시 과잉공기가 요구되는 이유는 실제적으로 공기와 연료의 불완전한 혼합이나 연기 생성 등의 문제와 고품질의 연료가 요구되는 경제적인 이유 때문이다. 그러한 면에서 오랫동안 15~30%의 과잉공기는 한계점으로 인식되어 왔다. 그러나 최근에는 기가체가 발달함에 따라 로 내부의 상황을 자동연속으로 감시할 수 있기 때문에 상황에 따라 적절한 제어가 가능함으로서 과잉공기비 역시 15~30%라는 한계점 이하로 감소시킬 수 있게 되었다.

(나) 비양론적 연소법 = 다단 연소법, 단계연소법(staged combustion)

단계연소는 공기를 둘 또는 그 이상의 단계 나누어 공급, 연소시키는 방법으로서 1차 화염 지역은 연료비율이 높게 하고 다음 화염지역에서는 연료비율이 낮게 한다. 먼저, 공기를 적게 (비양론적으로) 투입함으로써 일단 thermal NO_x의 생성에 관여하는 산소와 질소가 억제 되도록 하며, 로의 분위기를 환원상태로 이끌어 줌으로써 NH₃, CO, CH₄ 등의 열분해 가스가 생성되면서 NO_x와 접촉하여 환원되어지도록 유도함으로써 Fuel NO_x 까지도 저감하게 된다. 다음으로는 소각로 상부에서 공기량이 부족한 화염지역을 거친 배연가스에 대하여 2차공기를 공급함으로써 배연가스중의 미연분이 완전 연소 될 수 있도록 한다. 이 방법으로 NO_x가 30% 이상 감축 될 수 있다.

(다) 배출가스 재순환기술(flue gas recirculation, FGR)

이 기술은 간단히 배연가스의 일부를 소각로로 다시 돌려보내는 방법이다. 연소 후 배출되는 배연가스는 산소 농도가 희박하고 온도도 연소영역에 비해서는 매우 낮기 때문에 배출가스를 연소실로 재순환 할 경우 소각로 내의 공기온도와 산소농도가 동시에 감소하게 된다. (산소농도 희석효과 보다는 화염온도 저하의 효과가 크므로 fuel NO_x 보다는 thermal NO_x의 저감효과가 더 크다.) 그러나 이 방법은 배가스에 의해 스토키의 부품 등이 부식될 수 있기 때문에 운영과 유지보수면에서 어려움이 따른다.

(라) 가스 재연소법(gas reburnin or after burning : fuel staging)

연료를 단계적으로 공급하는 단계적 연소법으로서 MACT (Mitsubishi Advanced Combustion Technology)가 대표적이다. 이 방법은 연소용 공기를 단계적으로 공급하여 연료과잉 영역에

서 NO_x 저감을 이루는 종래의 단계적 연소법과는 달리, 석탄 등 탄화수소계 연료에 NO_x 가 환원성이 있다는 점에 착안하여, 탄화수소와의 반응에 의한 NO_x 환원을 유도하기 위하여 첨가제로서 연료중 일부를 주 연소영역의 상부에 분사시키는 방법.

연소영역 중앙부분에 연료를 공급함으로써 연료비가 충분한 환원성 환경을 가진 재 연소구역을 조성한다. 1차 연소 구역에서 NO_x 를 함유한 연소가스가 이 재 연소 구역으로 유입되면, 재 연소되는 연료는 완전한 불꽃을 형성하지는 않지만 그 구역전체에 있어서 일정하게 연소된다. 연료비가 풍부한 조건에서 중간 생성물로서 생성된 탄화수소 반응기는 NO 와 반응하며 화학적으로 NO_x 를 질소 분자까지 환원시킨다. 연소가 종결되면, 잔류하는 탄화수소류 및 CO 를 산화하기 위하여 신선한 공기가 주입된다.

(마) 공기에열감축법 (reduced air preheat)

소각로 내로 유입되는 공기를 예열하지 않거나 예열온도를 낮춤으로서 화염지역의 고온수준을 낮추어 줌으로서 화염지역의 최고온도를 낮추고자 하는 thermal NO_x 저감 법이다. 그러나 이 방법을 채택할 경우 폐열회수량이 감소하게 되므로 보일러 열효율이 감소한다. (총 에너지 수지면에서 불리)

(바) 물주입법 (증기 주입법) (Water/steam addition)

화염에 물 또는 수증기를 분사함으로써, 화염온도를 낮추어 NO_x 를 억제하는 것으로, 물 또는 수증기의 잠열을 이용하고 또한 로내가스의 열용량이 증대되므로 발열량이 동일할 경우 화염온도는 저하되는 원리를 이용한 것이다. 따라서 Thermal NO_x 가 주로 생성되는 가스 연소설비에는 유리하나, 부식문제, 효율의 저하, 연소소음이 커지는 등의 문제점이 발생한다.

(사) 저농도 NO_x 장치(Low NO_x Burner, LNB)

연료 및 공기의 혼합 특성을 조절하여 연소강도를 낮추고, 연료의 착화 및 연소를 완만히 행하도록, 연소초기 영역의 산소농도와 화염온도를 낮추어 Thermal NO_x 및 Fuel NO_x 의 생성을 억제시키도록 버너를 개조하여 연소온도를 낮게하는 방법으로서, 연료분사 방법과 연소용 공기공급 방법에 따라 혼합촉진형 (Mixing promoted), 분할화염형 (Divided flame), 자기재순환형 (Self-recirculation) 및 단계적 연소형 (Staged-combustion)등 네가지로 분류한다.

혼합촉진형과 분할화염형은 화염을 급냉하거나 방열을 촉진하기 위하여 화염표면적을 증가시켜서 Thermal NO_x 를 주로 저감시킨다. 또한, 자기재순환형과 단계적 연소형은 연소초기 영역을 연료과잉 상태로 유지시켜 thermal NO_x 와 fuel NO_x 를 동시에 저감한다. 따라서 연료중의 질소 성분이 거의 없거나 적은 연료인, 가스나 경질유 연소버너의 경우는 혼합촉진형이나 분할화염과 같이 Thermal NO_x 저감에 역점을 둔 저 NO_x 버너가 적합하며, 연료중 질

소 성분이 많은 중질유나 석탄연소용 버너는 자기 재순환형 또는 단계적 연소형 같이 혼합 특성을 변화시키는 저 NO_x 버너가 적합하다.

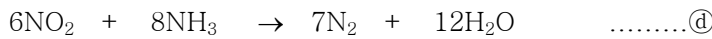
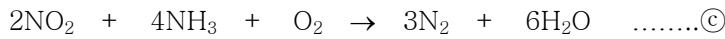
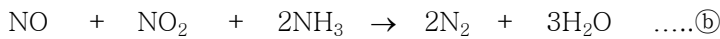
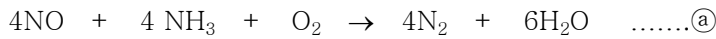
16.3.3. 배연가스 처리 기술 (Flue Gas Treatment Technoque)

배연가스처리법(FGT)은 연소방식의 제어보다 더 큰 제어효율을 요구하는 경우에 유용하다. 또한 연소방식을 사용할 수 없는 경우의 NO_x 배출제어에 이용된다. 건식법과 습식법이 있으며, 건식법으로는 촉매환원, 무촉매환원, 흡착법 등이 있다.

1) 선택적 촉매 환원법(Selective Catalytic Reduction, SCR)

촉매의 존재 하에 암모니아 등의 환원제 가스를 주입하여 상대적으로 낮은 반응온도조건(400℃ 이하)에서 NO_x를 물과 N₂로 환원시키는 기술이다.

(가) 주요반응



⇒ ①, ②, ③ 반응이 주로 일어나며 특히 ① 반응이 SCR의 주 반응으로 판단됨.

(나) 운전온도

300℃ 미만이면 촉매의 활성이 저하되고, 450℃이상이면 환원제로서 주입되는 암모니아가 산화 분해될 수 있기 때문에 최적의 온도조건은 300~350℃이며, 보통의 운전조건은 300~400℃ 정도 이다.

(다) 촉매의 종류

현재 가장 많이 사용되고 있는 것은 산화티타늄(TiO₂) 촉매와 제올라이트계 촉매, 산화철계 촉매, 활성탄 촉매 등이다. 일본의 경우 대부분 V₂O₅/TiO₂ 계통의 촉매를 사용하고 있다.

촉매 종류	산화티타늄계통	제올라이트 계통	산화철 계통	활성탄계통
운전온도(℃)	270~400	300~430	380~430	100~150

적절한 반응온도 미만이면 촉매의 활성이 저하되고, 이상이면 환원제로서 주입되는 암모니아가 산화 분해되어질 수 있기 때문에 최적의 온도조건을 맞추어 운전하도록 한다.

(라) 암모니아 누출 (ammonia slip) 현상

NH₃는 NO의 환원제로 사용되기 때문에 NH₃의 양이 증가할 수록 NO_x 제거효율이 증가한다. 그러나 암모니아 사용량이 과다할 경우에는, 미 반응된 암모니아가 배출가스에 포함되어 배출되는데 이러한 현상을 암모니아 누출(ammonia slip)이라고 한다.

암모니아는 그 자체로서 강력한 악취물질이기 때문에 법으로 규제하고 있으며, 만약 배출가

스 중에 아황산가스가 포함 되어 있을 경우에는 250℃ 이하에서 누출된 암모니아가 SO₃와 반응하여 황화수소암모늄(NH₄HSO₄)이 생성함으로써 열교환기에 침착하여 부식을 유발하고, 압력강하를 증가시킨다.

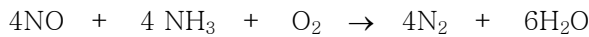
- 대책
 - NH₃/NO의 몰비율을 1보다 작아지도록 해서 이 현상을 방지할 수 있다.
 - 암모니아 분해촉매를 사용
 - 열교환기의 엘레멘트를 에나멜로 피복하여 부식방지
 - 퇴적된 황화수소암모늄(NH₄HSO₄)을 물로 세척하여 제거하여준다.

(마) SCR 의 장/단점

- 장점
 - 질소산화물의 고효율제거가 가능하다.
 - 약품의 소비량은 줄일 수 있다.
 - 운전온도가 낮으므로 에너지 사용량이 적다.
 - 반응 후 잔여물이 없기 때문에 부차적인 처리비용이 들지 않는다.
- 단점
 - 배기가스 중에 SO_x와 중금속 함유 분진 등이 많이 포함되어 있는 경우에는 촉매의 활성이 떨어지고 분진부착으로 인한 막힘 현상이 자주 발생할 수 있다.
 - 촉매가 고가이다.
 - 설비투자비가 높다.
 - NO_x 발생량이 수시로 변할 경우 촉매의 수명확인과 결정이 어렵다.

예제 16.8> 한 화력 발전소가 배연가스 중에 80ppm의 NO_x 농도를 유지하며 가동되고 있다. 배연가스의 유속은 1 기압, 300℃에서 2×10⁶acfm이다. SCR의 설비가 75% NO_x 제거를 위해 설계된다면, 필요한 암모니아의 양론적 양을 kg/day 단위로 계산하시오.

<풀이>



NO : NH₃ = 1mol : 1mol

① NO의 lbmol/min = 가스 유량(ft³/min)× NO 농도 × NO 몰밀도(lb/ ft³)

• NO 몰밀도(lb/ ft³)

$$\frac{\text{MW}}{\text{V}} = \frac{\text{P} \times \text{MW}}{\text{RT}} = \frac{1\text{atm} \times 30 \text{ kg/kmol}}{0.082\text{m}^3 \cdot \text{atm}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273+ 300\text{K})} \left| \frac{1\text{lb}}{0.4535\text{kg}} \right| \left| \frac{\text{m}^3}{35.31\text{ft}^3} \right| = 3.99 \times 10^{-2} \text{lb/ft}^3$$

• NO lbmol/min = $\frac{2 \times 10^6 \text{ ft}^3}{\text{min}} \left| \frac{800 \times 10^{-6}}{1\text{ft}^3} \right| \left| \frac{3.99 \times 10^{-2} \text{ lb}}{30\text{lb}} \right| \left| \frac{1\text{lbmol}}{30\text{lb}} \right| = 2.1266 \text{ lbmol/min}$

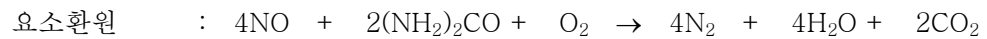
② NO를 75% 제거 할 때 NH₃ 요구량

2.1266 lbmol NO	1lbmol NH ₃	0.75	17lb NH ₃	1kg	60min	24hr	=17707 kg/day
min	1 lbmol NO		1lbmol	2.205 lb	1hr	1day	

(2) 선택적 비촉매환원법 (Selective Non-Catalytic Reduction, SNCR)

촉매를 사용하지 않고 고온(850~1000°C)의 배출가스에 암모니아, 암모니아수, 요소수용액 등의 환원제를 분사하여 NO_x를 물과 질소로 환원시키는 기술이다.

⊙ 주요반응



(가) 반응온도의 영향

선택적 비촉매 환원법으로 NO_x를 제어할 때, NO_x의 환원반응이 잘 일어날 수 있도록 에너지를 공급하여 주어야 제거효율이 높아진다. 만약 이 환원반응을 일으키기에 충분한 정도의 열에너지가 공급되지 않는다면(온도가 낮다면) NO_x가 암모니아나 요소 같은 환원제와의 반응이 불충분하여 미 반응된 환원제가 배출가스 중에 그대로 유출되는 현상이 발생한다. 그러나 적절한 온도구간 이상으로 열에너지가 과잉 공급될 경우에는 환원제로서 투입되었던 암모니아나 요소가 고온산화 되어 환원제로서의 작용을 못하게 됨으로써 질산화물의 제거효율이 저하될 뿐만 아니라, 환원제 자신이 산화 형태인 질산화물로서 배출되므로 질산의 배출량이 더 많아지게 된다. 이와 같이 질소산화물의 제거 효율이 가장 높아지게 되는 적절한 반응온도 구간을 온도창이라 한다.

SNCR 반응에서 반응온도에 따른 NO_x 제거 효율

(나) 반응시간의 영향

NO₂이 환원반응이 일어나는데 필요한 반응시간은 반응온도에 의해 영향을 받지만, 일반적으로 0.2초내외로 알려져 있다. 반응시간이 길어지면 온도창이 넓어져 보다 저온에서도 NO_x 제거가 진행되는 것으로 보고되고 있다.

(다) 환원제 주입량의 영향

환원제 주입량은 NO_x 제거효율에 큰 영향을 미친다. 보통 제거하고자 하는 NO의 양에 대한 환원제 주입량은 NSR(normalized stoichiometric ratio)로서 표시하는데 다음과 같이 정의한다.

$$NSR = \frac{\text{환원제의 몰수}}{\text{제거하고자 하는 NO 몰수}} \times \frac{\text{NO의 양론계수}}{\text{환원제의 양론계수}}$$

앞의 NO에 대한 반응식에서 반응식에서 보듯이 암모니아를 환원제로 사용할 경우 암모니아와 NO의 양론비가 1:1이고, 요소를 환원제로 사용할 경우 요소: NO = 1:2 이다.

이론적으로는 NSR이 1이면 NO_x가 제거되지만, 실제로는 1 이상이어야 한다. 그러나 NSR이 증가할 수록 암모니아 누출현상이 발생하고 부반응에 의한 CO나 N₂O 등의 2차 오염물질의 농도가 증가하는 단점이 있다.

(라) SNCR의 장/단점

⊙ 장점

SCR과 달리 별도의 반응기나 고가의 촉매를 사용하지 않기 때문에 공정이 단순하고 기존공정에 적용하기 용이하여 투자비가 저렴한 경향이 있다.

공정이 단순하고 쉽다.

- 건설비와 유지비가 저렴하다.
- 기존 공정에 적용 가능(별도의 반응기 설비 불필요)
- 더러운 가스 중의 NO_x제거에 적용할 수 있다.

⊙ 단점

반응온도가 900~1000℃에 이르고 제거효율도 SCR에 비하여 낮은 편이다.

- 선택적 촉매환원법에 비하여 제거율이 낮다. (50~60%)
- 반응온도가 고온이므로 고온의 배연가스가 배출됨
- NH₃의 불완전한 혼합으로 인하여 제거효율 50~80%로 낮음

- 백연현상이 발생할 수 있음
- 까다로운 온도제어가 필요함

2) 습식흡수법

NO를 흡수액에 흡수시켜 제거하는 기술. 습식법은 배출가스의 조건(유량, 온도, 농도 등)변화에도 비교적 안정한 효율을 유지할 수 있고 먼지의 영향도 적은 장점이 있는 반면, 폐수 처리시설이 요구되고 또한 고가의 흡수제가 다량으로 소모되어지기 때문에 건식법에 비하여 덜 선호되고 있다.

(가) 산화흡수법

습식흡수법으로 NO_x를 제거하고자 할 때, 어려움을 주는 가장 큰 요인은 NO의 용해도가 낮다는 사실이다. 그러나 NO가 NO_x로 산화되면 용해도는 증가하며 쉽게 세정되어질 수 있다. 그러므로 배연가스 중의 NO를 화학적 개선을 통해 NO_x로 전환하는 후 흡수하면 제거 효율을 높일 수 있다.

기상에 존재하는 NO를 기상 산화제인 오존(O₃)을 이용하여 NO₂로 산화한 후 가성소다(수산화나트륨 = NaOH)세정액과 같은 알칼리 수용액에 흡수하여 제거시키는 방법이 대표적이다.

최근에는 산화제로서 사용하는 연구가 이루어지고 있으며 경쟁력을 보이고 있다.

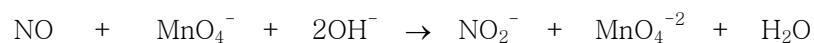
액체인 H₂O₂가 뜨거운 배연관에 분사되고, H₂O₂는 OH반응기로 쪼개져서 NO에서 NO₂ 및 HNO₃로 산화되는 반응기 연쇄반응이 시작된다

(나) 흡수산화법,

수용성 과망간산칼륨(KMnO₄)/NaOH, Na₂SO₃/FeSO₄ 용액에 NO를 흡수시켜 NO_x로 산화한 후 질산염으로서 제거하는 방법

◎ KMnO₄/NaOH 용액 내의 NO 흡수 반응식

- 높은 pH에서



- 낮은 pH 또는 중성에서



고형의 MnO₂가 형성됨으로서 가스의 전달속도를 감소시키는 요인이 된다.

◎ Na₂SO₃/FeSO₄ 용액 내의 NO 흡수 반응식

