최종 결과보고서

시멘트 생산공장의 질소산화물(NOx) 저감방안 연구

2023. 10. 26

제출자 박 영 구

제 출 문

○ 과 제 명 : 시멘트 생산공장의 질소산화물(NOx) 저감방안 연구

○ 계약기간 : 2023년 07월 27일 ~ 2023년 10월 26일 (총3개월)

○ 계 약 일 : 2023년 07월 27일

○ 착 수 일 : 2023년 07월 27일

○ 완 료 일 : 2023년 10월 26일

본 보고서를 2023 삼척시 탄소중립 연구과제 공모사업의 최종 결과보고서로 제출합니다.

2023년 10월 26일

소 속 : 강원대학교 지구환경시스템공학과

직 위 : 교수

성 명 : 박 영 구 (인/서명)

삼척시탄소중립지원센터장 귀하

요 약 문

Ⅰ. 연구개요

시멘트 제조업은 에너지 집약 산업으로 소성공정에서 배출되는 대기오염물질이 대부분 시멘트 산업의 주요 환경오염물질 배출원이다. 시멘트 생산공정은 고온의 소성공정에서 다량의 질소산화물(NOx)이 발생된다. 또한 폐기물을 부연료로 사용하면서 발생되는 악취가 지역주민의 민원의 대상이다. 시멘트 소성로는 1,450℃ 이상의 높은 온도가 요구되며, 질소산화물은 고온의 소성과정에서 사용되는 공기 중 질소가 연소과정에서 산화되어 thermal NOx로 다량 발생되고 있다.

Ⅱ. 연구의 필요성 및 목적

지금까지 시멘트 제조업은 높은 열을 필요로 하는 산업으로 소각로 등 타 산업에 비해 대기배출허용기준이 다소 완화되어왔으나, 최근에 질소산화물에 대한 환경규제가 점차 강화되고 있다. 특히, 질소산화물의 기본배출부과금 적용, 오염물질 총량관리제도, 환경오염시설의 통합관리에 관한 법률 시행령 개정에 따라 시멘트 산업에서 질소산화물의 감축이 절실히 요구되고 있다. 현재 대부분의 소성로를 보유한 시멘트공장의 NOx의 제거는 SNCR(선택적비촉매환원법)으로 NOx를 제어하고 있지만, NOx의 제거효율이 20~40%로 수준으로 대기배출허용기준 270 ppm~81 ppm 농도는 불가능하여 배출부가금을 환경부에 지급하고 있는 실정이다.

Ⅲ. 연구의 내용 및 범위

본 연구에서는 NOx의 제거를 위해서 국내,외의 기술을 분석하고, 현재

시멘트공장에서 질소산화물(NOx) 제거에 가장 적합한 기술을 서술하였다.

Ⅳ. 연구결과

그 결과는 질소산화물(NOx) 제거에 가장 효과적인 방법은 선택적촉매환원법(SCR: Selective Catalytic Reduction)으로 판단된다. 또한, 현재 시멘트 소성로에서 가연성 폐기물을 부연료로 사용하고 있으며, 특히 합성수지류를 많이 사용하고 있어서 총탄화수소류(THC) 등의 악취물질인 알데하이드류가 발생되어 시멘트공장 주변지역에 배출되므로써 지역주민의 민원이 증가하고 있다. 따라서 시멘트공장 배가스 중 질소산화물 처리장치와 시멘트 소성로에서 발생되는 악취물질의 제어를 위해 저온 플라즈마를 이용한 악취물질 분해 장치를 동시에 설치하는 것이 바람직하다고 판단된다.

본문 목차

표 목 차 ····· vii

그 림 목 차 ····· viii

제1장. 서 론 ····· 1

1.1 연구배경 ····· 1

1.2 연구의 필요성 및 목적 ····· 4

1.2.1 필요성 ····· 4

1.2.2 목적 ····· 5

제2장. 이론적 고찰 ····· 6

2.1 시멘트 제조시설 ····· 6

2.1.1 시멘트 제조 원료 및 연료 ····· 6

2.1.2 시멘트 소성공정 NOx 발생 과정 ····· 9

2.2 시멘트 제조시설의 질소산화물(NOx) 특성 ····· 11

2.2.1 NOx의 발생 메카니즘 ····· 11

2.2.2 NOx의 발생 특성 ····· 13

제3장. 질소산화물(NOx)의 저감 방법 ····· 20

3.1 질소산화물(NOx) 저감기술 ····· 20

3.2 질소산화물 저감 SNCR법 ····· 22

3.3 질소산화물 저감 SCR법 ····· 30

3.4 질소산화물 저감 Hybrid SCR/SNCR 기술 ····· 35

3.5 질소산화물 저감 fast SCR 기술 ····· 36

3.6 예열실 개조를 통한 NOx 저감 기술 ····· 37

3.7 질소산화물 저감 저 NOx 버너 기술 ····· 39

3.8 질소산화물 저감 화염냉각 기술 ····· 40

3.9 질소산화물 저감 다단 연소법 ····· 41

3.10 시멘트 제조시설의 악취 저감기법 ····· 43
3.10.1 흡수(Absorption)법 ····· 45
3.10.2 흡착(Adsorption)법 ····· 46
3.10.3 연소 및 촉매산화 (Catalytic Oxidation) ····· 46
3.10.4 축열식 소각 (Regeneratiove Oxidizer: RTO) ····· 47
3.10.5 축열식 촉매산화 (Regenerative Catalytic Oxidiner : RCO) ····· 47
3.10.6 플라즈마를 이용한 악취물질 분해 ····· 48

제4장. 결론 및 제언 ····· 51
4.1 결론 ····· 51
4.2 제언 ····· 51

참고문헌 ····· 52

표 목 차

Table 1.1 Global cement industry production forecast(IEA) ····· 1
Table 1.2 Emission standards and levels ····· 2
Table 1.3 Trends in NOx emissions ····· 3
Table 2.1 Raw material use in cement manufacturing in korea ····· 7
Table 2.2 Korea's cement manufacturing fuel consumption ····· 8
Table 2.3 Emission pollutants from the cement calcination process 9
Table 2.4 Effects of nitrogen oxides on the human body ····· 15
Table 2.5 Important examples of photochemical reactions ····· 17
Table 2.6 Equilibrium concentration of NO ····· 19
Table 3.1 Nitrogen oxide reduction technology ····· 20
Table 3.2 Features of installation location of nitrogen oxide reduction device ····· 21
Table 3.3 보고된 SCR 파라미터, 배출량 및 비용 ····· 33
Table 3.4 물질별 악취의 특징 ····· 44
Table 3.5 악취물질이 인체에 미치는 영향 ····· 44
Table 3.6 흡착법의 원리 및 흡착제 종류 ····· 46
Table 3.7 Summary of plasma system characteristics ····· 50

그 림 목 차

Fig. 2.1 Resource recycling process. ····· 8
Fig. 2.2 Nitrogen oxide emissions from cement manufacturing. ···· 10
Fig. 2.3 Major processes of the cement plant. ····· 10
Fig. 2.4 Typical peak ozone isopleths generated from initial mixtures of VOC and NOx in atmosphere(Jong-Beom Lee, 2018). ····· 19
Fig. 3.1 선택적비촉매환원법 개요 ····· 22
Fig. 3.2 U-23+ 국가들에서 SNCR을 적용한 시멘트 설비의 특성. ·· 24
Fig. 3.3 EU-23+ 국가들에서 SNCR에 사용된 질소 운반체/NH_2-X 작용제. ····· 25
Fig. 3.4 Fives Pillard Deutschland GmbH, Optimization of number of Urea / Amonia injectors and their location. ····· 30
Fig. 3.5 SCR 설비의 예. ····· 32
Fig. 3.6 SCR 기술에 사용된 개별 촉매의 예. ····· 32
Fig. 3.7 SCR 기술에 사용된 모듈 위치의 예. ····· 32
Fig. 3.8 SCR 적용 실증실험 플랜트(출처: 한일현대시멘트). ····· 35
Fig. 3.9 NOx&CO 동시제거 기술의 개요. ····· 38
Fig. 3.10 예열실 개조를 통한 질소산화물(NOx) 저감 원리. ····· 38
Fig. 3.11 Kiln 내 산화 및 환원 구역. ····· 39
Fig. 3.12 EU-23+ 국가에서 시멘트 제조시 화염 냉각을 위해 사용한 주입 방법들. ····· 40
Fig. 3.13 EU-23+ 국가들에서 화염 냉각을 하는 설비의 특성. ····· 41
Fig. 3.14 악취물질과 약품과의 반응 예. ····· 45
Fig. 3.15 NOx와 악취물질 동시처리 시설. ····· 48
Fig. 3.16 Electrons emitted by energy. ····· 49

제1장. 서 론

1.1 연구배경

시멘트 제조공정은 고온으로 석회석을 소성하여 포틀랜드시멘트 제품을 생산하는 단일 공정으로 구성된다. 소성공정에서 클링커를 냉각, 분쇄하는 공정에서 혼합제의 배합 비율에 따라 제품의 특성이 달라질 수 있다.

시멘트 생산의 주요 시설공정은 파쇄, 분쇄, 저장, 혼합, 이송, 소성, 냉각, 계량, 선별, 포장시설로 구성되어 있다. 이들 시설 중 대기오염물질이 다량으로 배출되는 공정은 소성공정과 클링커 냉각공정이다.

2020년 기준 시멘트 제조업에 해당사는 사업장은 56개소이고, 통합관리에 관한 법률(이하 통합법)을 적용받는 수질 또는 대기 2종 이상(수질오염물질 배출량 700ton/day, 대기오염물질 발생량 20ton/year 이상)의 사업장 중 소성시설이 설치되어 있는 시설은 12개소이다.

2020년 기준, 한국의 시멘트 생산량은 세계 12위(4,750만 톤), 소비량은 4,720만 톤으로 세계 9위의 시멘트 소비 국가로 자리잡았다(Go-Eun Lee, 2022).

IEA는 세계 시멘트 생산량은 2020년 40억 5,000만 톤에서 2030년까지 연평균 0.5% 증가할 것으로 전망하고 있다(Go-Eun Lee, 2022). 인도, 동남아, 아프리카 등의 신흥국을 중심으로 2030년까지 세계 시멘트 생산량은 증가가 예상되고, 2030년 이후부터 시멘트 생산량은 점차 감소하여 2050년에는 2020년 생산량 수준인 40억 3,000만 톤 규모가 될것으로 전망된다(Go-Eun Lee, 2022).

Table 1.1은 IEA의 2050년까지 세계 시멘트 산업 생산량을 예측하였다.

Table 1.1 Global cement industry production forecast(IEA)

단위 : 백만 톤, %

구분	2019년	2020년	2030년	2040년	2050년	연평균 증감률	
						2020~2030	2020~2050
생산량	4,215	4,054	4,258	4,129	4,032	60	20

국내 시멘트 수요는 2015년 이후 주택건설 경기 호조로 증가해 2017년 정점(5,700만 톤)을 기록한 후 점진적으로 감소 추세이다(Cement association, 2022).

시멘트의 주원료는 석회석이다. 우리나라는 석회석이 풍부한 강원, 충북지역에 밀집하

여 시멘트공장이 위치하고 있다. 시멘트는 반제품인 클링커(clinker)를 생산하고, 석고 등을 혼합하여 시멘트로 판매되고 있다. 클링커 생산을 위해 높은 온도(1,450℃ 이상)의 소성공정이 필요하다. 이를 위해 많은 에너지와 비용이 소비되고, 다량의 질소산화물이 발생하게 된다.

시멘트 협회에 따르면, 국내 시멘트산업의 오염물질 배출수준은 먼지의 경우 고효율 여과집진기 설치 및 운영으로 배출허용기준 대비 30% 이내 수준이다. 질소산화물의 경우 SNCR과 공정개선 등을 통해 배출허용기준 대비 평균 65% 수준으로 관리되고 있다. 황산화물과 염화수소의 경우 주원료인 석회석에 흡착 및 제거되어 매우 낮은 수준으로 관리되고 있으나, 공정 불안정 및 가동 중단 후 재가동을 위한 소성로 온도 상승(heating-up) 시에는 단기적으로 증가될 수 있다.

Table 1.2는 오염물질과 배출허용기준 및 배출수준을 나타냈다.

Table 1.2 Emission standards and levels

구분	먼지	질소산화물	황산화물	염화수소
배출허용기준	15 ㎎/㎥	270 ppm	15 ppm	9 ppm
배출수준	5 ㎎/㎥ 내외	평균 165 ppm	3 ppm 미만	3 ppm 미만

*출처 : Cement association, 2022

시멘트 산업에서 질소산화물은 2021년 기준 국내 산업부문 질소산화물(NOx) 총배출량의 약 25.6%(4.9만 톤)를 차지하고 있다. 시멘트 소성로는 원료를 가열하여 클링커를 생산하는 시설로, 소성과정에서 공기에 포함된 79%의 질소(N_2)가 NOx로 전환된다. 시멘트 수요 감소와 함께 업계의 질소산화물 배출저감 노력에 따라 질소산화물 배출량은 점차 줄어들고 있지만 점차 강화되고 있는 규제에 맞추기 위해서는 저감 노력이 더 필요한 실정이다.

Table 1.3은 2017년~2021년까지 클링커 생산량에 따른 NOx의 배출량을 나타냈다.

Table 1.3 Trends in NOx emissions

구분	2017년	2018년	2019년	2020년	2021년
질소산화물 배출량(톤)	76,491	65,962	62,546	49,442	49,192
클링커 생산량(천톤)	48,657	45,351	45,932	41,894	43,430
배출 원단위 (kg/톤-cl‘)	1.57	1.45	1.36	1.18	1.13

*출처 : Cement association, 2022

시멘트 산업에서는 1990년대부터 폐기물 처리문제 해결을 위해 폐기물을 시멘트 부연료로서 재활용하기 시작했다. 1997년 폐타이어 처리가 사회적 문제로 대두됨에 따라 정부 주도로 시멘트 연료로 재활용을 추진하면서부터 가연성 폐기물을 시멘트 부연료로 재활용하기 시작했다(Cement association, 2022). 또한, 파리협정에 따라 2030년까지 온실가스 배출량을 2018년 대비 40% 감축을 위해, 시멘트 산업에서 폐기물(대체연료) 사용이 증가되고 있다. 이로 인해 소각 및 재활용 업계와의 갈등이 심화되고 있는 실정이다. 배출허용기준을 비교해보면, 시멘트 공장은 질소산화물의 배출허용기준치가 270 ppm인 반면, 소각장은 50 ppm이다. 이 때문에 시멘트 소성로에서 발생하는 질소산화물에 대한 관리가 필요하다는 여론이 지속적으로 제기되고 있다. 이에 환경오염시설의 통합관리에 관한 법률(환경오염시설법)이 개정되어, 시멘트 업종이 환경오염시설 허가 대상으로 지정되었다. 앞으로 질소산화물 배출허용기준치가 지속적으로 낮아질 것으로 예상된다.

1.2 연구의 필요성 및 목적

1.2.1 필요성

질소산화물(NOx)는 NO, NO_2, N_2O, N_2O_2, N_2O_3 가 있으며, 이중 가장 중요한 대기오염물질은 일산화질소(NO)와 이산화질소(NO_2)이다. 인위적 발생원으로는 연료를 사용하는 산업에서의 고온 연소나 자동차 연료의 연소과정에서 발생된다. 이 화석연료 연소과정에서 발생되는 질소산화물(NOx)는 thermal NOx, fuel NOx, prompt NOx로 구분되지만, 대부분 thermal NOx가 큰 비중을 차지하고 있다. 연소과정에서 발생되는 NOx는 약 95%가 NO이며, NO는 대기 중의 산소와 반응하게 되면, NO_2가 생성된다. NO_2는 광화학반응으로 오존(O_3)을 생성하며, 산성우 등 여러 환경문제를 유발하게 된다. 특히, 대기 중에서 암모니아(NH_3)와 결합하여 질산암모늄염(NH_4NO_3)이 생성되어 미세먼지의 원인물질이기도 한다.

현재 고정오염원 배가스 내의 NOx 저감기술로는 크게 연소 전 제어, 연소 시 제어, 연소 후 제어로 나뉜다. 연소 전 제어(pre-combustion control)는 화석연료를 태양열 등의 대체에너지로 전환하거나, 연료 중 질소를 제거하여 질소함량을 낮추거나, 질소함량이 낮은 연료를 사용하는 방법이 있다. 이 방법의 경우 연료 개선방법에 경제성 및 기술적인 문제가 있고, 고온 연소 공정에서 생성되는 Thermal NOx를 제거할 수 없기 때문에 환경규제치 강화에 능동적으로 대처하기가 어렵다[(Sang-Moon Lee, 2010). 연소 시 제어(combustion control)의 경우 기존 연소로의 가동조건을 변경함으로써 NOx 생성량을 감소시키는 방법이다. 하지만 이 방법의 경우에는 NOx의 배출량을 60% 이상 제거하기 어려우며, 운전효율에 악영향을 끼칠 우려가 있다. 마지막으로 연소 후 제어(post-combustion control) 방법으로 배연가스 처리법(flue gas teatment)은 습식법과 건식법으로 나뉘며, 습식법의 경우 낮은 NO의 용해도와 건식법에 비해 높은 시설 투자비용 및 운전비용 NO_3^-염 형성의 문제가 있다. 건식법의 경우 촉매분해법(catalytic decomposition), 흡착법(adsorption), 선택적무촉매환원법(Selective Noncatalytic Reduction : SNCR), 선택적촉매환원법(Selective Catalytic Reduction : SCR) 등이 있으며, 이 중 선택적 촉매환원법(SCR)이 투자비 및 운전비용 대비 가장 높은 NOx 제거율을 나타내고 있다.

시멘트 제조공장에서는 NOx 제거로 암모니아(NH_3)나 요소수(NH_2CONH_2) 등을 환원제로 사용하여 예열기(preheater)에서 NOx 제어를 선택적비촉매환원법(SNCR: Selective Noncatalytic Reduction) 기술을 사용하고 있는데, 이 SNCR는 질소산화물 제어효율이 20~40%로 매우 낮다. 강화되는 규제기준을 만족하기 위해서는 질소산화물 제어효율이 높은 SCR이 불가피할 전망이다.

1.2.2 목적

본 연구에서는 시멘트 사업장 주요 대기오염물질인 질소산화물과 악취의 현황을 파악하고, 저감 대안을 마련하고자 한다. 또한, NOx의 제거를 위해서 선택적촉매환원법(SCR: Selective Catalytic Reduction)을 기준으로 NOx의 제거효율을 높이기 위해서 고효율 SCR(Fast-SCR)에 대해서 연구하였다. 또한, 시멘트공장에서는 온실가스 배출 감축을 위해 2030년까지 대체연료 사용을 늘릴 계획이며, 이 대체 연료로 사용되는 합성수지류 등의 사용량이 증가할 것으로서 판단된다. 이 경우 시멘트공장 주변지역 주민들의 악취물질에 대한 민원이 많이 발생할 것으로 예상된다. 이에 따라 지역 주민들의 민원급증과, 건강우려로 소성로 배출구에서 발생되는 악취물질을 분석하고, 이 악취물질의 영향권을 파악하여 악취 저감방안을 강구코져하였다.

제2장. 이론적 고찰

2.1 시멘트 제조시설

2.1.1 시멘트 제조 원료 및 연료

시멘트 제조업은 원료를 건조, 예열, 소성 등의 과정으로 제품을 생산하며, 이 시멘트 생산 과정에서 많은 연료가 사용되고 있다.

시멘트 제조업의 주원료는 석회석이며, 주원료인 석회석에 석고, 규석 외에 다양한 폐기물도 투입되고 있다. 부원료로 연소 잔재물(ash), 오니류(유기, 무기), 고로 슬래그, 폐흡착재 및 폐유리가 제조공정으로 투입되고 있다.

Table 2.1은 2019~2021년 한국의 시멘트 제조업 원료 사용현황을 나타냈다.

시멘트 제조업에서 사용되는 주연료는 유연탄이며, 부연료로는 코크스, 이온정제유, 감압정제유, 고온정제유과 같은 정제연료유도 사용되고 있다.

시멘트 제조업은 폐기물 재활용(연료화)과 이산화탄소 절감을 목적으로 폐기물을 연료로 사용하고 있는데, 주로 폐합성수지류, 폐타이어, 폐합성고무류, 폐목재류 등을 연료로 사용하고 있다.

Table 2.2은 2019~2021년 한국의 시멘트 제조업 연료와 부연료 사용현황을 나타냈다.

Table 2.1 Raw material use in cement manufacturing in korea

원료명		2019 사용량 (톤/년)	2020 사용량 (톤/년)	2021 사용량 (톤/년)
석회석		65,407,000	60,330,000	62,868,000
석고		198,968	390,086	331,991
규석		879,786	1,336,962	613,503
점토질	경석	1,181,000	1,393,000	1,702,000
	납석			
	셰일			
	고령토			
철질류		376,779	530,093	608,245
폐석고 및 폐석회(51-12)		108,608	138,707	170,039
유기성오니류(51-01)		727,435	882,575	934,607
무기성오니류(51-02)		1,587,714	1,743,713	1,827,426
폐주물사 및 폐사(51-06)		606,047	610,038	707,919
광재류(51-04)		245,742	94,587	737,569
연소잔재물(51-13)		3,159,884	2,762,469	2,823,873
소각재(51-08)		16,232	17,988	29,810
폐내화물 및 폐도자기조각(51-07)		-	2,903	2,490
분진류(51-05)		25,515	38,752	48,909
폐토사류(51-21)		148,167	-	72,578
폐흡착제 및 폐흡수재(51-11)		9,076	11,078	2,692
폐유리류(51-30)		23,764	22,320	15,073
고로슬래그		1,569,412	1,383,525	1,361,944
제강슬래그		60,803	114,022	63,434
비철금속제련공정광재		236,073	211,925	239,200
폐촉매		9,229	-	-
탈황석고		962,792	1,029,406	1,234,146
기타석고		1,031,360	770,109	809,824
계				

*출처 : Won-Gi Kim, 2023

Table 2.2 Korea's cement manufacturing fuel consumption

연료명		2019	2020	2021
		사용량 (톤/년)	사용량 (톤/년)	사용량 (톤/년)
유연탄		3,702,000	3,252,000	3,437,000
코크스		858,000	675,000	439,000
정제연료유	이온정제유	3,004	2,126	5,017
	감압정제유			
	고온정제유			
재생연료유		587,821	545,687	612,333
폐섬유류		4	19,242	1,007
폐합성수지류		1,015,799	1,406,828	1,951,989
폐합성고무류		75,931	87,992	111,791
폐타이어		274,692	185,849	164,785
폐목재류		35,449	20,403	15,336

*출처 : Won-Gi Kim, 2023

시멘트 제조사는 온실가스 저감을 위하여 적극적으로 폐기물 자원을 재활용하고 있다. Fig. 2.1는 자원재활용 공정을 그림으로 나타낸 것이다.
폐합성수지, 폐타이어, 재생연료유, wood chip 등을 부연료로 사용하고 있다.

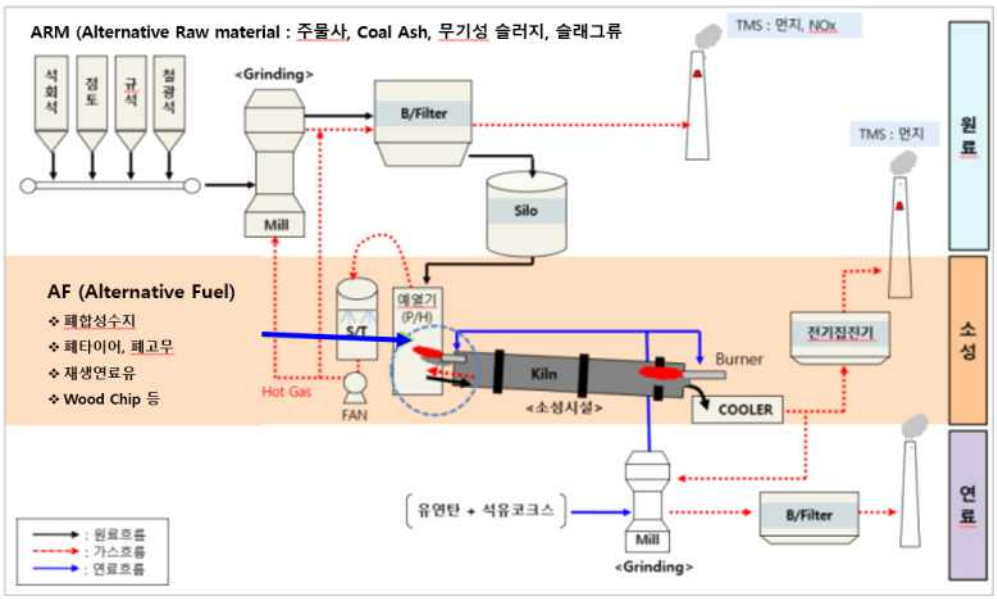


Fig. 2.1 Resource recycling process.

2.1.2 시멘트 소성공정 NOx 발생 과정

시멘트 제조업은 에너지 집약 산업으로 주요 환경문제는 소성공정 과정에서 배출되는 대기오염물질과 관련이 있으며, 시멘트 제조업의 주요 환경오염물질 배출은 소성공정에서 발생된다. Table 2.3는 시멘트 소성공정에서 배출되는 오염물질을 나타냈다.

Table 2.3 Emission pollutants from the cement calcination process

공정	배출오염물질
소성공정	먼지, SOx, NOx, HCl, NH_3, F, H_2S ,THC, Hg, As, Cd, Pb, Cr, HCN, C_6H_5OH, Ni, C_6H_6, CH_2O, Cu, Zn, CH_2Cl_2, 1,3-Butadian, C_2HCl_3, CO, C_3H_3N, 다환방향족탄화수소

*출처 : Won-Gi Kim, 2023

배출되는 대기오염물질 중 시멘트 제조업에서 다량으로 배출되는 오염물질은 질소산화물(NOx)이며, 소성공정에서 대부분 발생된다. 시멘트 소성로는 원료를 고온(1,450℃)으로 가열하여 클링커를 생산하는 공정으로 최대 약 2,000℃까지 온도가 상승한다. 특히, 소성과정에서 연소공기에 포함된 질소가 고농도의 질소산화물로 전환된다. 발생하는 질소산화물의 약 70% 정도가 고온에서 생성되는 NOx(Thermal NOx)이며, 그 밖에 연료로부터 발생하는 NOx(Fuel NOx), 화염면 및 그 근방에서 발생하는 NOx(Prompt NOx), 원료로부터 발생하는 NOx(feed NOx)도 있다.

Fig. 2.2는 2016부터 2020년까지의 시멘트 제조업의 질소산화물 배출량을 나타냈다.

질소산화물의 배출량을 살펴보면, 우리나라 제조업 전체 사업장의 질소산화물 배출총량은 2016년 27.1만 톤에서 2020년 14.5만 톤으로 46.2% 감소하였다. 시멘트 제조업의 질소산화물의 배출량은 2016년 7.5만 톤에서 2020년 4.9만 톤으로 34.5% 감소하였다. 시멘트 제조업의 질소산화물 배출량은 꾸준히 감소하고 있지만, 전체사업장 질소산화물 배출량의 33.79%를 차지하고 있었는데, 이는 질소산화물 배출농도와 더불어 배출량 역시 시멘트 제조업이 상위에 속해 있다는 것을 알 수 있다.



Fig. 2.2 Nitrogen oxide emissions from cement manufacturing.

시멘트 제조공정은 석회석을 분쇄하여 점토, 규석, 철광석 등의 원료와 함께 소성로(燒成爐, Kiln)에서 1,450~2,000℃로 가열하여 클링커를 만들고, 클링커를 분쇄하여 석고와 혼합하여 시멘트 제조한다. 조사 대상 시멘트 제조사의 소성로는 총 7기이나, 현재 5기만 가동하고 있다. 시멘트 생산량은 6,852천/년 톤으로 소성로에서 고온으로 가열하는 과정에서 주요 대기오염물질인 NOx가 다량으로 발생하며, 2015년 기준으로 소성로의 NOx 배출량은 10,211톤/년이다.

Fig. 2.3은 시멘트 제조업 주요 공정을 나타냈다.



Fig. 2.3 Major processes of the cement plant.

2.2 시멘트 제조시설의 질소산화물(NOx) 특성

2.2.1 NOx의 발생 메카니즘

NOx는 번개, 토양 중 박테리아 등에 의해 발생하는 자연적인 오염원과 화석연료로 인한 인위적 오염원이 있다. 자연적 오염원은 그 농도가 매우 낮으며, 대부분 인위적인 오염으로 인해 발생하게 된다. 고온 연소 공정에서 발생하는 질소산화물 중 90~95%가 NO이며, 발생한 NO는 대기 중 산소와 반응하여 신속히 NO_2로 전환된다. 연소로 인해 발생하는 NOx는 생성기작에 따라 Thermal NOx, Prompt NOx 및 Fuel NOx로 구분하고 있고, 시멘트 공정에서는 원료에 의해 발생하는 Feed NOx가 있다.

(1) Thermal NOx

공기 중 질소와 산소는 매우 안정된 물질이므로 서로 반응하지 않지만, 고온영역에서 일정시간이 지나면 N_2와 O_2가 활성화하여 NOx가 발생하게 되는데, 이를 thermal NOx (고온 NOX)라 한다(Jong-Beom Lee, 2018). thermal NOx는 높은 활성화에너지로 인해 반응온도에 따른 지배를 받게 되어 1,300℃ 이상에서 thermal NOx의 생성이 급격히 증가하게 된다. thermal NOx의 생성은 일반 연소로에서 1,300℃ 이상의 고온 영역이 많을수록, 연소영역에서 산소의 농도가 높을수록, 고온영역에서 연소가스의 체류시간이 길수록 많이 발생한다고 알려져 있으며, 특히 온도 의존성이 매우 크다(Sang-Moon Lee, 2010). 이러한 반응은 연구한 사람의 이름을 따서 Zeldovichmechanism을 아래와 같이 나타내었다.

$$N_2 + O^* \leftrightarrow NO + N^* \quad (2.1)$$

$$N^* + O_2 \leftrightarrow NO + O^* \quad (2.2)$$

$$N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO \quad (2.3)$$

$$N + OH \leftrightarrow NO + H \quad (2.4)$$

즉, 고온에서 O_2가 2O로 분리되어, 이 산소원자가 공기 중의 질소분자와 반응하여 NO를 생성하고, 동시에 질소 원자를 생성하며, 이것이 다시 공기 중의 산소와 반응하여 NO를 생성한다(Sang-Moon Lee, 2010). 위 식에서 처음 두 반응(2.1, 2.2)은 과잉공기 조건에서 일어나는 반응식이고, 마지막 반응(2.4)은 연료에 비해 산소가 희박할 때 일어나는

반응이다(Kong-Seong Yong, 2002). Thermal NOx의 경우 고온의 분위기에서 공기 중의 질소와 산소가 반응하여 생성되는 것으로 연료 중의 질소성분이 없는 경우 NOx 발생의 주요 원인이 될 수 있다(Kyung-Ho Kim, 2006).

(2) Prompt NOx

연료가 희박한 화염에서는 화염대 하류에서 서서히 NO가 생성되지만, 연료가 과농인 화염에서는 대부분의 NO가 화염대내에서 생성된다(Jong-Beom Lee, 2018). 이때 화염대 전반부에서 HCN의 생성이, 후반부에서는 HCN이 감소되면서 NO가 생성되고, 과농화염에서는 연소의 연쇄반응 중에 NO가 생성된다(Jong-Beom Lee, 2018). 이처럼 화염 내부에서 반응이 신속히 일어나는데 주로 낮은 화염온도, 낮은 연비에서 상대적으로 많이 생성되지만, 이와 같은 방법으로 생성되는 Prompt NOx와 Fuel NOx는 thermal NOx에 비해 생성량이 극히 적다(Jong-Beom Lee, 2018). 아래는 Prompt NOx의 생성기구이다.

$$N_2 + 2C \leftrightarrow 2CN \quad \text{----------} \quad (2.5)$$

$$N_2 + CH \leftrightarrow HCN + N \quad \text{----------} \quad (2.6)$$

Prompt NOx는 화염면 근처에서 반응초기에 Zeldovich 반응기구를 따르지 않고 Fenimore에 의해 제시된 또 다른 NO 생성기구에 의해서 생성된다(Kong-Seong Yong, 2002). 즉 화염면에서 생성된 탄화수소 라디칼(radical)과 질소가 반응하여 생성된 HCN, CN 등의 중간체이다(Kong-Seong Yong, 2002). 이는 연료 농후영역에서 생성률이 최대가 되며 이후 산화되어 NO로 전환된다. thermal NOx의 생성에 있어 온도의 영향이 지배적인 반면 Prompt NOx는 온도의 영향보다는 탄화수소 라디칼과 질소의 농도에 비례하여 생성된다(Kong-Seong Yong, 2002). 또한, 연소공기 중의 산소 농도에 의해 영향을 받지만 실제 연소장치에서 화염면 영역은 화염후류 영역에 비해 작은 영역이기 때문에 thermal NOx나 Fuel NOx에 비해 중요하지 않게 취급되고 있다(Kong-Seong Yong, 2002). 현재까지의 많은 연구결과 Prompt NOx는 탄화수소계 연료에서만 생성되고 온도, 연료의 종류, 당량비 등에 대한 의존성이 비교적 낮고 연소가스의 체류시간에는 무관한 것으로 판명되었다(Sang-Moon Lee, 2010).

(3) Fuel NOx

Fuel NOx는 연료 중에 탄화수소 화합물로 결합되어 있는 질소가 고온 분위기 하에서 산화되어 생성된 형태로, 연료 내에 함유되어 있는 질소성분이 연소영역으로 유입되기 전에 열분해를 통해서 NH_3, HCN, CN과 같은 저분자량의 질소화합물로 변하고, 이들 물질이 산소와 반응하여 NOx를 생성시키는 것으로 알려져 있다(Kong-Seong Yong, 2002).

화석연료 연소 시 발생량의 90% 이상이 Thermal NOx이다. Fuel NOx 생성속도는 연료 중 질소의 결합형태가 각각의 질소가 탄소나 다른 원소와 유기적으로 결합된 형태로 되어 있어 Thermal NOx보다 더 빠르다. 일반적으로 알려진 Fuel NOx의 생성경로는 반응식 (2.19)와 같다(Sang-Moon Lee, 2010).

$$\text{Fuel-N} \rightarrow \text{HCN} \rightarrow \text{NHi} \rightarrow \begin{matrix} (+OH,O)\rightarrow NO \\ (+NHi,NO)\rightarrow N_2 \end{matrix} \text{ ----------} \quad (2.6)$$

(i=1,2,3)

Fuel의 N 성분은 모두 중간생성물 HCN으로 변화되고, 이것이 다시 변화되어 화염의 당량비에 따라 NO나 N_2로 발생되게 된다. 따라서 초기에 공기를 적게 유지하면 N_2로 변환될 확률이 높아지기 때문에 Fuel NOx의 저감에 좋은 효과를 가진다(Sang-Moon Lee, 2010). Fuel NOx의 생성량은 연소 시 산소농도, 연료 중의 질소함량, 휘발성분의 함량, 온도에 따라서 영향을 받는다(Kong-Seong Yong, 2002). 화석연료 중 상대적으로 높은 질소함유량을 갖는 석탄은 연소로에서 배출되는 총 질소산화물 중에 Fuel NOx의 비중이 가장 큰 것으로 보고되고 있다(Kong-Seong Yong, 2002).

2.2.2 NOx의 발생 특성

(1) 질소산화물의 유해성

질소산화물에는 NO, NO_2, NO_3, $N2O_3$, N_2O_4, N_2O_5 등이 존재하는 것으로 알려져 있으나(Seong-Ho Hong, 2005), 이 중 환경오염에 큰 영향을 주는 질소산화물은 N_2O(nitrousoxide), NO (nitricoxide), NO_2(nitrogendioxide) 등이다. NO는 화석연료의 연소 시 발생하는 NOx의 약 95% 정도를 차지하며, 대부분 빠르게 NO_2로 산화되며, 인체 및 자연환경 파괴의 원인으로써 작용한다(Sang-Moon Lee, 2010). N_2O는 화석연료의 연소과정에서 발생하지는 않으나, 대부분 토양의 비료성분 영향으로 지구 온난화를 야기하는 물질로 알려져 있다. 성층권에서는 오존층 파괴 물질로 작용한다는 사실이 밝혀짐에 따라 환경오염물질로 분류되어 NOx에 포함시키는 경향이 있다(Sang-Moon Lee, 2010). 따라서 질소산화물이라고 할 때에는 NO와 NO_2 그리고 N_2O 뜻하며 통상 NOx라고 표기한다. 또한 시멘트 소성로에서 발생하는 질소산화물에는 Thermal NOx, Prompt NOx, Fuel NOx, Feed NOx가 있다.

NO는 무색·무취의 기체로서 대기 중에서 쉽게 황갈색의 NO_2로 전환된다(Kyung-Ho Kim, 2006). NO가 인체와 동식물에 미치는 직접적인 영향은 자세히 알려져 있지 않으나, NO_2로 변환되어 광화학적 분해반응으로 인한 오존 농도의 증가, 대기 중의 습기에 용해

되어 생성된 질산으로 인한 금속성 재료 부식, 식물의 낙엽 촉진 및 인체·동물의 폐수종 유발, 탄화수소와 반응하여 스모그(smog) 형성 등에 영향을 미친다(Kyung-Ho Kim, 2006). NO는 고온에서 비교적 안정된 상태로 존재하나, 상온에서 쉽게 NO_2로 산화되어 공해의 직접적인 원인이 된다(Kyung-Ho Kim, 2006). NO나 NO_2 외에 N_2O, N_2O_3, N_2O_5 등도 직접적인 공해 성분은 아니나 상온에서 쉽게 해로운 성분으로 분해된다(Kyung-Ho Kim, 2006). 질소산화물의 화학반응특성은 명확하게 정의하기가 어려운데 그 이유는 다음과 같다. 첫째, NO는 산소와 반응하여 즉시 N_2O_3 및 NO_2 등 보다 고차의 산화물로 변하며, 둘째는 NO에 비하여 이들 고차의 질소산화물들은 현저한 화학반응성을 갖는다(Sang-Moon Lee, 2010). 셋째로는 고차의 NOx는 금속이온이 반응에 촉매로서 관여하는 경우가 많아 반응기구를 복잡하게 만든다(Sang-Moon Lee, 2010). 넷째는 NO 자신이 이원화 반응을 일으키기 때문에 압력에 따라 반응성이 변화할 가능성이 크다는 점이다. 기체상에서 NO는 식(2.7)과 같이 산소와 반응하여 NO_2로 변화한다(Sang-Moon Lee, 2010). 반응은 NO에 대해 2차, 산소에 대해 1차로 진행된다. NO에 대해 2차 반응이기 때문에 산소 존재하에서도 NO 분압이 낮은 경우 어느 정도의 수명을 갖고 존재한다(Sang-Moon Lee, 2010). 생성된 NO_2는 식(2.8)와 같이 자체반응에 의해 부분적으로 N_2O_4로 변화한다. 산소의 농도가 희박한 경우 식(2.9)과 같이 N_2O_3 생성이 주반응이 된다(Sang-Moon Lee, 2010).

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \quad (2.7)$$

$$2NO_2 \leftrightarrow N_2O_4 \quad (2.8)$$

$$NO_2 + NO \leftrightarrow N_2O_3 \quad (2.9)$$

NOx에 의한 피해는 그 자체만의 독성 뿐만 아니라 광화학적 스모그의 발생에 의한 2차 오염물질을 생성하는 것이다. 연소공정에서 발생되는 NOx는 95%가 NO이며, NO는 광화학반응에 의하여 NO_2로 전환되고, NO는 오존과 같은 대기 중의 산화제에 의해 급속히 산화된다(Sang-Moon Lee, 2010). NO_2는 소위 산성비를 형성하는 질산의 전구물질이며, 오존 또는 광화학적으로 생성된 과산화 라디칼과 NO의 산화에 의해 형성된다(Sang-Moon Lee, 2010). 결국 산성화는 OH^{2-}와 OH^-라디칼을 포함한 물과 NO_2의 반응결과이다(남기복, 2016). 또한, NOx는 오존의 형성을 촉진함으로써 광화학적 대기오염을 촉진시킨다(남기복, 2016). 이러한 NOx자체 및 NOx로 인한 2차 오염물질은 인체에 치명적인 독성을 지닌 것으로 알려져 있다(Sang-Moon Lee, 2010). NOx가 인체에 미치는 영향에 대해서는 여러 가지가 고려되고 있으며, 그 중 대표적인 것이 폐기능 저하 및 혈액

독으로 서의 작용이다(Sang-Moon Lee, 2010). 건강한 사람이 15분간 NO를 흡입한 경우 15 ppm은 동맥 내의 산소분압이 저하되며(NO_2는 5 ppm), 기도저항의 증대는 20 ppm에서 확인되었다(NO_2는 1.8 ppm)(Sang-Moon Lee, 2010). 이렇게 흡입된 NOx는 혈액독으로 작용하는데 이는 혈액 중의 헤모글로빈과 반응하여 니트로소헤모글로빈 및 메타헤모글로빈 등의 이상 헤모글로빈을 형성한다(Sang-Moon Lee, 2010). 생체 외 실험에 의하면 NOx의 헤모글로빈과의 반응성은 산소의 30배나 된다고 한다. 질소산화물이 인체에 미치는 영향은 아래와 같다(Sang-Moon Lee, 2010).

Table 2.6은 질소산화물이 인체에 미치는 영향을 나타냈다.

Table 2.4 Effects of nitrogen oxides on the human body

Concentration (ppm)	Exposure time	Symptom
0.08-1	7-8 year	increasing acute respiratory disease
0.11	1 hr	Increasing Bronchial asthma or hypersensitive airway
0.5-1.0	daily indefinite duration	Increasing infection rate in airway
1.0-1.5	daily indefinite duration	Trouble lung function
1.6-2.0	15min	Increasing airway decline
5	10min	Increasing airway decline
100-150	40min	Death

*출처 : Sang-Moon Lee, 2010

NO_2는 적갈색의 반응성이 큰 기체로, 대기 중에서 일산화질소의 산화에 의해 발생한다. 대기 중 휘발성유기화합물(VOCs)과 반응할 경우 오존(O_3)을 생성하는 전구물질(precursor)의 역할을 한다. NO_2에 인체가 노출되면, 눈, 코 등의 점막을 자극하고 기관지 및 폐에 장해를 초래한다. 식물에 대한 피해로는 식물세포를 파괴하여 잎에 갈색이나 흑갈색의 반점을 생기게 한다(Jong-Beom Lee, 2018).

NO_2의 광화학반응은 연소에 의해 생성된 NO가 대기 중에서 NO_2로 전환된다.

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \quad \text{---------- (2.10)}$$

태양광에 의해 광분해가 일어나는데, 단파장에서의 반응은 다음과 같다.

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O \quad \text{---------- (2.11)}$$

또한, 장파장에서의 반응은 다음과 진행되어 여기상태의 분자를 만든다.

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO_2^* \quad \text{---------- (2.12)}$$

광화학 대기오염에 영향을 주는 반응은 식(2.11)와 같이 단파장에서 일어나는 반응이다. 반응결과 생성된 산소원자(O)는 즉시 대기 중의 산소(O_2)와 결합하여 오존(O_3)을 생성한다. NO_2의 광화학 반응 다음으로 중요한 것은 아질산(NO_2)의 광분해이다.

$$NO + O_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_2 \quad \text{---------- (2.13)}$$
$$HNO_2 + h\nu \rightarrow OH + NO \quad \text{---------- (2.14)}$$

반응 (2.13)에서 생성된 산소원자는 즉시 대기 중의 O_2와 결합하여 O_3를 생성한다 (Jong-Beom Lee, 2018).

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \quad \text{---------- (2.15)}$$

여기서, M : N_2 또는 O_2 분자로서 O,의 과잉에너지를 흡수한다. 그러나 대기 중에 NO가 공존하면 위의 반응으로 생성된 O_3은 다음의 반응으로 파괴되며 NO_2와 O_2로 되돌아가기 때문에 O_3은 축적되지 않고, 대기 중의 O_3 농도는 증가하지 않는다. 이들 반응을 NOx 순환(NOx cycle)이라고 한다(Jong-Beom Lee, 2018).

대기 중에 탄화수소가 존재하면 위의 반응들은 매우 복잡해지며, 그 특징을 보면 다음과 같다.

첫째 광화학반응이 일어나면서 NO가 감소하고, 여기에 대응하여 NO_2가 증가하며, 둘째 NO에서 NO_2의 산화가 거의 완료되고, NO_2가 최고농도에 달하기 직전부터 O_3이 생성되기 시작한다(Jong-Beom Lee, 2018). 셋째 알데하이드는 오존생성에 앞서 반응초기부터 생성되며, 탄화수소의 감소에 대응하고, 넷째 이 외에 주요한 생성물로서 PAN (peroxyacetyInitrate), CO, CO_2, 질산에스테르(CH_3ONO_2), 케톤, 질산 등이 있다 (Jong-Beom Lee, 2018).

Table 2.5는 광화학반응의 중요한 예를 나타냈다.

Table 2.5 Important examples of photochemical reactions

$O_3 + NO_2 \rightarrow NP_3 + O_2$ $NO_3 + NO_2$ REL $\rightarrow HNO_3$ H_2O_2	질산생성
NO + NO_2 REL $\rightarrow$ $H_2O_2HNO_2$ H_2O_2	아질산생성
$HNO_2 + h\nu \rightarrow$ NO +OH	
CO + OH $\rightarrow$ CO_2 + HO_2 HO_2 + NO $\rightarrow$ NO_2 + OH	OH의 생성
HC + O $\rightarrow$ αRO• HC + O_3 $\rightarrow$ βRO$_2$• + ɣRCHO HC + OH $\rightarrow$ δRO$_2$• + εpsilonRCHO HC + RO_2 $\rightarrow$ ζRO$_2$• + ηRCHO	알데하이드와 과산화라디칼
RO_2 + NO $\rightarrow$ NO_2 + ØOH	NO의 NO_2로의 산화
RO_2 + NO_2 $\rightarrow$ PAN	peroxyacetylnitrate의 생성
HC = 탄화수소	α $\rightarrow$ Ø화학량론적 계수
RO_2• - 과산화라티칼	

대류권 오존은 국지적인 광화학스모그로 생성된 옥시던트(oxidants)의 지표물질이다. 오존은 온실가스로도 작용하고 동시에 광분해반응으로 생성된 OH기가 메탄, HCFC 등의 다른 온실가스의 대류권 수명을 제어한다는 의미에서 지구온난화에도 간접적으로 영향을 미치고 있다. 오염된 대기 중의 오존은 LA 스모그 사건에서 처음 확인되었다. 오존은 자동차 배출물인 질소산화물과 휘발성유기화합물(VOC) 등이 자외선에 의해 복잡한 광화학반응을 일으켜 PAN, 알데하이드, 아크롤레인(acrolein) 등의 광화학 옥시던트와 함께 생성되는 2차오염 물질(secondary pollutant)이다(Jong-Beom Lee, 2018). 도시나 전원지역의 대기 중 오존농도는 가끔 NO_2의 광분해에 의하여 생성될 때보다 더 높은 경우가 있다. 이는 O_3을 소모하지 않고 NO가 NO_2로 산화하기 때문이다. 따라서 오존의 생성율은 RO_2의 농도와 관계가 깊다. RO_2는 Table 2.7에서와 같이, 탄화수소, 산소원자, OH, HO_2에 의하여 생성된다. 오염된 대기 중에서 오존농도에 영향을 주는 것은 태양강도, NO_2/NO의 비, 반응성 탄화수소 농도, 기타 알데하이드와 CO 및 RO_2를 생성하는 오염물질 등이다(Jong-Beom Lee, 2018).

대류권에서의 광화학반응과 성층권에서 생성된 오존은 지표면에서의 침착과 광 화학적 소멸반응에 의하여 대기 중에서 제거된다. 광화학반응에 의한 오존의 소멸은 NO와의 반응식 (2.16)에 의한 파괴와 아래에 기술된 H_2O, OH 및 HO_2 등과의 반응이 관여한다(Jong-Beom Lee, 2018).

$$O_3 + H_2O + h\nu \rightarrow O_2 + 2OH \quad \text{----------} \quad (2.16)$$

$$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2 \quad \text{----------} \quad (2.17)$$

$$O_3 + HO_2 \rightarrow OH + 2O_2 \text{ ---------- (2.18)}$$

또한, 야간에는 NO_2와 반응하여 O_3이 소멸되며, 계속해서 일어나는 반응에 의해 HNO_3가 생성된다(Jong-Beom Lee, 2018).

대기 중 오존의 배경농도는 0.01~0.02 ppm으로 알려져 있다. 청정지역에서 오존농도는 일변화를 하지 않으므로, 이러한 지역의 지표부근에서는 오존의 광화학생성이 중요하지 않음을 시사한다. 그러나 도시와 같은 오염지역에서는, 오전 7시경 최저농도를 보이고, 정오를 지나면서 최고농도를 보이다가 오후 4시 이후에 점차 감소하는 일변화를 보여준다. 이와 같이 고농도 오존은 평균기온 32℃, 풍속 2.5 m/s 이하 및 자외선 강도 0.8 mW/cm^2 이상일 때 발생한다고 보고된 바 있다. 따라서 1시간 평균기준치인 0.1 ppm을 넘은 계절은 5~9월로 전체 발생빈도의 대부분을 차지한다. 그중 8월이 가장 빈도수가 높은데 이는 태양강도가 큰 영향을 주기 때문이다(Jong-Beom Lee, 2018).

우리나라 대도시의 오존농도는 1997년까지 증가하다가 그 이후 증감의 변화는 거의 없는 상태다. 오존의 변동추세는 1998년 이후 증가세가 둔화된 자동차 등록대수의 변화 경향과 유사한데, 이러한 경향의 상관성은 자동차에서 많이 배출되는 광화학스모그의 전구물질인 NO와 VOC에 기인하기 때문으로 판단된다. 전국 도시의 오존농도 평균값은 크게 변화가 없었으나, 연평균 분포의 중간값은 1991년 이후 꾸준히 증가하고 있음을 볼 수 있다. 오존의 생성량은 VOC나 NOx의 농도와 밀접한 관계가 있을 뿐 아니라, 특히 NOx와 VOC의 농도비에 따라 오존의 농도가 좌우된다(Jong-Beom Lee, 2018).

Fig. 2.4는 대기 중에서 NOx와 VOC부터 O_3 발생을 나타냈다.

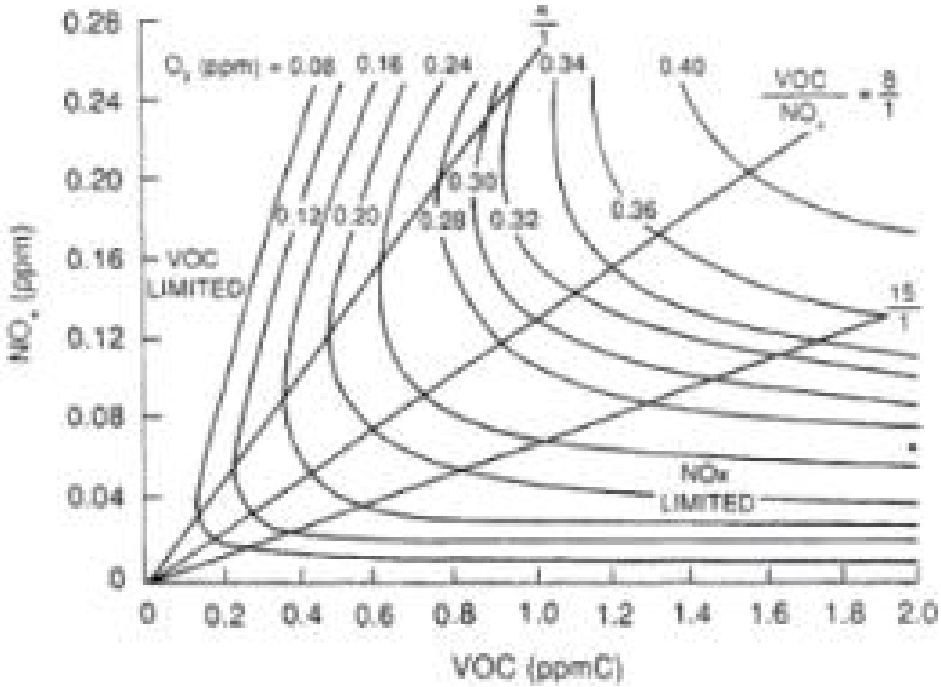


Fig. 2.4 Typical peak ozone isopleths generated from initial mixtures of VOC and NOx in atmosphere(Jong-Beom Lee, 2018).

공기 중의 질소산화물은 박테리아의 작용 및 번개와 같은 자연적 기작으로 생성되는 자연적 오염원(natural source)과 화석연료를 이용한 고온연소 공정 등에서 생성되는 인위적오염원(anthropogenic source)이 있다. 고온연소 공정에서는 NO가 90% 이상 발생하며, 발생한 NO는 대기 중에서 산화하여 신속히 NO_2로 전환된다.

NO의 평형농도는 온도가 상승하면 급격히 증가하는데 이로 인해 연소시 온도를 높이면 NOx의 발생량이 증가한다. 연소열에 의해 생성되는 고온 NOx(Thermal NOx)가 대부분이다.

Table 2.6은 온도에 따른 NO의 평형농도를 나타냈다.

Table 2.6 Equilibrium concentration of NO

온도(℃)	NO 농도(ppm)
20	0.031
427	0.3
527	2.0
1,538	37,000
2,200	25,000

*출처 : Jong-Beom Lee, 2018

제3장. 질소산화물(NOx)의 저감 방법

3.1 질소산화물(NOx) 저감기술

시멘트 제조공정에서 지금까지는 질소산화물을 저감할 수 있는 주처리 기술로는 선택적 촉매환원(SCR), 선택적무촉매환원(SNCR), 소성로 저 NOx 버너, 다단연소로 알려져 있다.

선택적촉매환원(SCR)은 NOx 제거효율이 80~90%로 저감기술 중 가장 높으며, 300~400℃의 온도 범위에서 NH_3와 촉매를 이용해 NO와 NO_2를 질소(N_2)와 수증기(H_2O)로 환원하여 질소산화물을 저감하는 기술이다. 아직까지 국내 시멘트 사업장에 SCR을 도입한 업체는 없다.

선택적무촉매환원(SNCR)은 환원제로 요소수를 주입하여 질소산화물을 질소로 환원하는 기술로 우리나라 소성로가 설치된 대부분의 시멘트 제조시설에서 적용하고 있다. preheater에서 NOx 제거효율은 약 40~60% 정도이다. 소성로 저 NOx 버너는 화염의 난류를 줄이고, 연료와 공기 혼합을 지연시켜 연료가 풍부한 상태로 연소가 진행되어 Thermal NOx 생성·억제하는 기술로 제거효율은 20~30%이다. 다단연소는 연소 공기를 제어하여 환원 분위기에서 연소를 진행하여 질소산화물을 질소로 환원하여 저감한다.

Table 3.1는 질소산화물 저감기술을 나타냈다.

Table 3.1 Nitrogen oxide reduction technology

기술명	기술적 내용	제거효율 (%)
선택적 촉매환원 (SCR)	300~400℃ 온도에서 NH_3와 촉매를 이용해 NO와 NO_2를 N_2로 환원하여 질소산화물 저감	80~90
선택적 무촉매환원 (SNCR)	환원제(요소수)를 주입하여 질소산화물을 질소로 환원하여 질소산화물 저감	40~60
소성로 저 NOx 버너	화염의 난류를 줄이고, 연료와 공기 혼합을 지연시켜 연료가 풍부한 상태로 연소가 진행되어 Thermal NOx 생성억제	20~30
다단연소	연소공기를 제어하여 환원분위기에서 연소를 진행하여 질소산화물을 질소로 환원하여 저감	-

*출처 : National Institute of Environmental Research, 2013

대부분 시멘트 사업장에서 선택적무촉매환원(SNCR)법을 적용하고 있어 질소산화물 추가적인 저감을 위해서는 질소산화물 제거효율이 80~90%로 가장 높은 선택적촉매환원(SCR) 기술 적용이 필요하지만, 시멘트 제조사에서는 설치위치, 비용문제 및 기술적 제약 등의 때문에 상용화되지 못하고 있다. SCR 설치 위치는 크게 두 가지의 형태로 나누어진다. 집진기 전단 설치(high dust SCR) 시 최적 촉매반응 온도에 설치하여 배출가스를 재가열할 필요가 없다. 하지만 고농도 먼지로 인한 촉매 막힘현상, 피독문제, 촉매 내구성 문제 및 폐열발전 설치로 인한 공간 협소, 폐열발전 가동이 불가능하다는 기술적 제약이 존재한다. 또한, 현재 국내 시멘트 제조사는 소성로의 설비가 밀집되어 있고, 폐열발전 운영으로 대부분 공장에서 설치공간 확보가 불가한 상황이다. 집진기 후단 설치(low dust SCR) 시 전단 설치에 비해 효율 및 촉매 교체시기가 증가한다는 장점이 있지만, 집진기 통과 후 배출가스의 온도가 180℃ 미만으로, 촉매반응 온도 250~300℃까지 승온하기 위한 추가 운전비용 발생 (업체 추산 1기당 80억원/년)과 승온 시 발생되는 오염물질 이산화탄소 등이 추가로 발생하는 기술적 제약이 존재한다.

Table 3.2는 질소산화물 저감장치 설치 위치 특징을 나타냈다.

Table 3.2 Features of installation location of nitrogen oxide reduction device

구분	집진기전단 설치 (High dust SCR)	집진기후단 설치 (Low dust SCR)
설치 위치		
장점	- SCR 반응온도에 설치	- 안정적 운전조건 확보 가능
단점	- 고농도 먼지로 인한 촉매 내구성 문제 - 폐열발전 설치로 인한 공간 협소 - 폐열발전 가동 불가	- 배출가스를 촉매반응 온도까지 가열하기 위한 운전비용(업체추산 1기당 80억원/년) 발생 - 가열에 따른 오염물질 추가(CO_2 등) 발생
설치비	- 160억원/기 이상	-120억원/기 이상
운영비	- 환원제, 전력비, 촉매교체비 : 28억원/기	-연료비, 환원제, 전력비, 촉매교체비 : 226억원/기
대응 기술	- 촉매의 먼지 내구성 강화	- 저온 촉매 개발

※ 설치비, 운영비 : 클링커 생산능력 4,700톤/일 소성시설 기준

현재 preheater에서 NOx 저감을 위해 사용하는 SNCR는 방지시설에서 과량의 요소수 사용으로 암모니아 슬립의 오염물질이 발생하기도 한다. SNCR에서 사용되는 환원제로는 암모니아, 요소, 암모늄 카바메이트, 피리딘, 암모늄아세테이트, cyanuric acid, 탄산암모늄 등 NHx 성분을 함유하는 환원제들을 사용하는데, 이 중 약품 가격, 안전성, 공급 안정성, 부산물 생성 여부 등을 고려하여 암모니아나 요소가 주요한 환원제로 사용되고 있다.

SNCR에서 NOx 제거에 영향을 주는 인자는 체류 시간과 NSR([NH_3]urea/[NOx])인데, 체류 시간은 1초 이상이 적당하며, 암모니아 슬립이 일어나지 않는 영역에서 운전하는 것이 중요하다. 여기서 암모니아 슬립이란 NOx 제거공정에서 소모되지 않고 대기 중으로 그대로 방출되는 현상을 말하는데, 미반응 암모니아가 발생되면 연소가스 중의 SO_3와 반응하여 Ammonium Bisulfate(NH_4HSO_4)와 Ammonium Sulfate($(NH_4)_2SO_4$)를 형성할 수 있다. 이는 미세먼지 원인물질로 분류된다.

3.2 질소산화물 저감 SNCR법

선택적비촉매환원법(SNCR: Selective Non-Catalytic Reduction)은 촉매를 사용하지 않고, 온도가 850~1,050℃인 연소로 또는 연소로 후단의 2차 연소실에 직접 환원제(요소수, 암모니아, 암모니아수 등)를 분사하여 배기가스 중의 NOx를 H_2O와 N_2로 환원시키는 방법이다. 연소온도를 높게 유지하여야 하므로 소각시설이나 대형 보일러 등에 많이 적용된다. 현재 시멘트공장 preheater에서 대부분의 시멘트 제조회사가 사용하고 있다. Fig. 3.1은 선택적비촉매환원법 개요을 나타냈다.

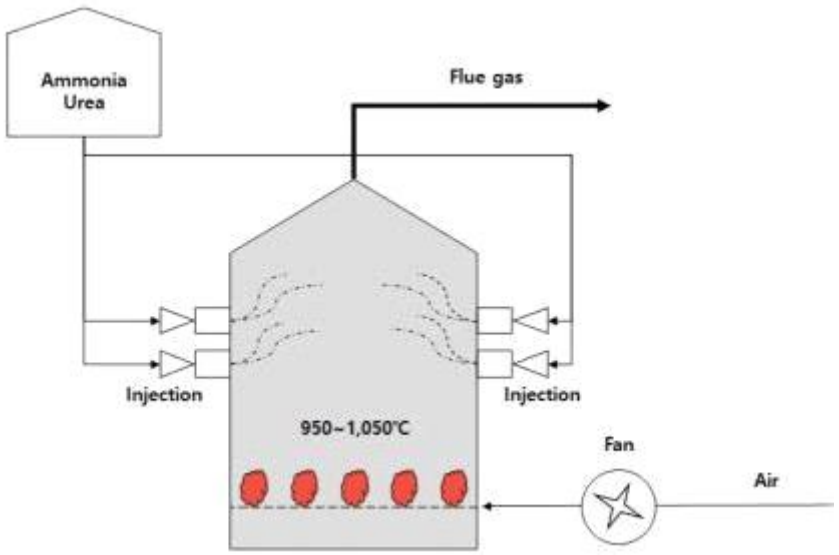


Fig. 3.1 선택적비촉매환원법 개요
[출처: 서준형, 시멘트산업에서의 질소산화물 저감기술 동향, 2020]

NO가 요소수, 암모니아에 의해 환원되기 위해서는 아래 반응식과 같이 반드시 산소가 공급되어야 한다.

$$4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O(NH_3 \text{ 사용 시})---------- (3.1)$$

$$4NO + 2(NH_2)2CO + O_2 \rightarrow 4N_2 + 4H_2O + 2CO_2(\text{요소 사용 시}) - (3.2)$$

SNCR 설비는 다음과 같은 두 개의 설비로 구성된다.

첫째는 약품의 저장·공급 시설에는 냉각 및 증발을 위한 시설을 포함하는 부대시설을 갖추고 있어야한다. 둘째는 반응시설에서는 약품 주입과 질소산화물이 질소와 물로 전환되는 반응이 일어난다. 또한, 온도범위가 상당히 중요한데 온도범위를 넘어서면 암모니아가 산화되어 훨씬 더 많은 질소산화물이 생성되기도 한다.

온도범위 아래에서는 주입된 암모니아가 그대로 배출된다. 높은 질소산화물 저감효율을 달성하고, 암모니아(NH_3) 슬립을 낮추려면 환원제와 배출가스 속 질소산화물을 반드시 충분히 혼합해야 한다. 분배와 혼합 이외에 관련되는 변수는 액적의 크기이다. 액적의 크기가 작으면 너무 빨리 기화되어 너무 높은 온도에서 반응하고, 질소산화물 저감효율이 감소한다. 반면 액적의 크기가 매우 크면 너무 느리게 기화되어 그 결과 암모니아 슬립이 증가하게 된다. 환원제는 주입 전 일정량의 냉각수에 희석되어 이류체 노즐로 주입되며, 이때 고압공기 또는 증기가 함께 주입됨으로써 최적의 액적크기로 전환된다.

SNCR 시설에서 발생하는 대부분의 문제는 연소실 내부에서 약품이 균일하게 분포되지 않아 발생한다. 그러므로 분배 시스템을 최적화해야 한다. 암모니아와 배출가스를 최적으로 분배하기 위해서 특별한 분배 시스템이 사용된다.

질소산화물이 암모니아/요소와 반응하여 물과 질소로 전환되는 반응은 암모니아/질소산화물 비 뿐만 아니라 온도 및 필요한 온도 범위에서의 체류시간에 따라 크게 달라진다. 앞서 언급한 바와 같이 암모니아 및 가성 암모니아를 위한 온도범위는 850~1,050℃이나, 최적 온도는 870℃이다. 이에 비해, 요소를 사용할 때는 온도범위가 보다 넓으며(800~1,100℃), 최적 온도는 1,000℃이다.

필요한 온도범위 내에서의 체류시간은 0.2~0.5 초이나, 이러한 접촉시간 범위는 비교적 불안정 하다. 따라서 암모니아와 질소산화물의 비는 화학양론비를 적정하게 유지해야 한다. 질소산화물 제거효율을 높이려면 비율을 높이는 것이 좋다. 그러나 비율이 높아지면 암모니아 슬립도 역시 증가하며, 그로써 후단설비(예: 열교환기, 배출가스 덕트)의 오염도가 증가하게 된다. 이와 같은 상충되는 문제를 줄이기 위해서는 암모니아(NH_3)/질소산화물(NOx)의 비율을 1.5 및 2.5로 하는 것이 최적 조건이다.

2008년에 EU-27 및 EU-23+ 국가들(용어집 참조)에는 SNCR 설비가 100여개 운전되고 있었다. SNCR은 암모니아수(NH_3 최대 25%), 암모니아 전구체 화합물, 또는 요소 용액을 연소가스에 분사하여 NO~N2를 저감하는 것이다. 이 반응은 약 830~1,050℃의 온도 범위

에서 최적의 제거효율을 내며, 분사된 작용제가 NO와 반응하기에 충분한 체류 시간이 제공되어야 한다. 요소 또는 암모니아수의 온도 범위가 최적화되었는지를 확인하기 위해서는 실험실 실험뿐 아니라 실제규모 실험도 수행해야만 한다. 정확한 온도 범위는 대개 부유 예열형 소성로, 예비하소형 소성로, 그리고 Lepol 소성로에서 얻을 수 있다. 하지만 장형 회전 소성로를 운영하는 공장도 NOx 배출량 저감을 위해 SNCR을 갖추고 있다. Fig. 3.2는 SNCR이 적용된 시멘트 공장의 특성을 개략적으로 나타낸 것이다.

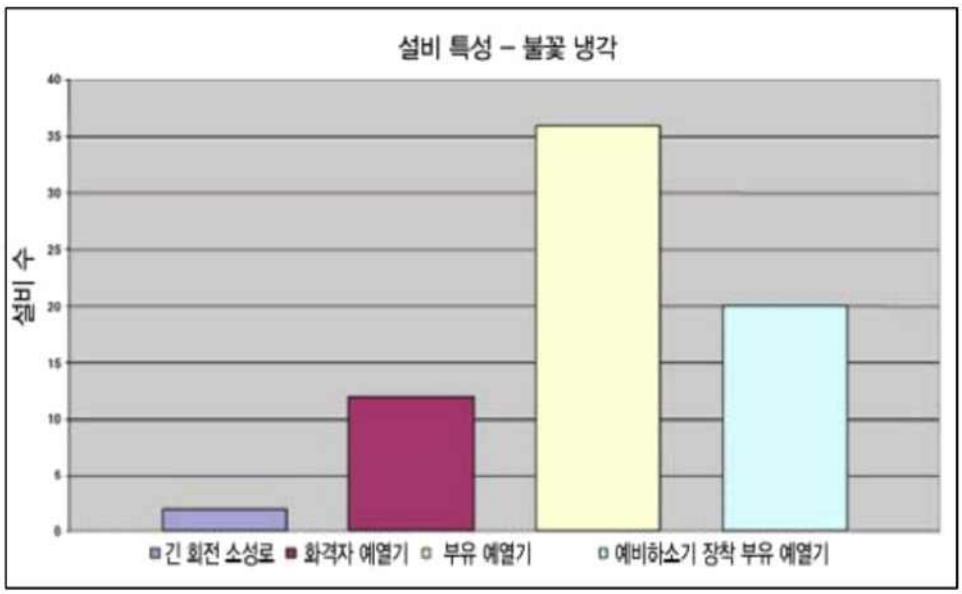


Fig. 3.2 U-23+ 국가들에서 SNCR을 적용한 시멘트 설비의 특성.
[출처 : CEMBUREAU, 2006]

Fig. 3.3에서 알 수 있듯 가장 흔한 NH_2-X작용제는 요소(최대 32%)이며, 그 다음으로 암모니아수(최대 27%)이다[85, CEMBUREAU, 2006]. 다른 생산 공정에서 나온 폐용액은 암모니아 운반체로도 활용될 수 있다[76, Germany, 2006]. 산업적 규모에서 사용할 수 있는 그 밖의 가능한 환원제로는 암모니아 가스, 암모늄 염수, 건조된 요소(요소 알갱이), 요소 용액, 석회질소, 시안아미드, 그리고 이와 유사한 물질들이 있다. 저장 및 운반 시설들은 각 작용제의 물리화학적 성질에 따라 설계되어야 하며, 이에는 별도의 안전 대책/기술이 필요할 수도 있다. 대부분의 응용에서 암모니아수는 예열형 소성로 및 예비하소형 소성로 계통에서 SNCR을 위한 최선의 환원제다[9, CEMBUREAU, 1997 November]. 최고의 NOx 저감 효율을 얻고 암모니아 슬립을 감소시키려면 암모니아 화학양론비 분포가 우수한 것이 중요하다. 주입된 환원제를 최적으로 활용하고, NOx 저감 효율을 높이기 위해서는 SNCR을 설계하고, 운전할 때 다음 사항을 고려해야 한다. 이런 고려사항들은 SNCR 시스템을 기술적으로나 경제적으로 최적합하게 운전할 수 있게 다음 사항을 고려해야만 한다.

1) 적합한 온도 범위(830~1,050℃)에서 환원제를 주입해 암모니아 슬립이나, 암모니아

연소를 피한다. 암모니아 연소는 2차 NOx의 잠재적 배출원이다.

2) 온도 범위가 변하면 분사 노즐의 위치를 조정한다. 이 문제를 해결하는 데는 다층 노즐이 적합할 것이다. 이러한 요구를 충족시키기 위해서는 분사의 온도 분포표를 작성해 지속적으로 모니터링 한다.

3) 다음을 변경시켜서 분사된 수용액의 분사각과 침투 깊이를 조절한다.

① 용액의 함수량, ② 분무 공기의 압력 수준 ③ 노즐의 위치 ④ 분사된 암모니아의 방향

4) 사용하지 않는 노즐은 열 관련 마모가 생기지 않도록 공기로 냉각시키는 것이 이상적이다. 가끔씩 사용하는 노즐은 공기 소비량이 과도하지 않도록 뽑아 놓는다.

5) 화학양론비 보다 과다 분사 또는 부족 분사가 되지 않도록 분사 면적이 정확한 양의 암모니아 용액으로 적절하게 덮일 수 있도록 한다. 이런 식으로 과도한 암모니아 슬립 또는 미처리된 NO가 SNCR을 거치지 않게 되는 것을 피할 수 있다.

6) 각 사이클론 스트링(즉, 더블 라이징덕트)의 NOx 농도를 측정하고 그에 따라 주입량을 조절한다.

7) 분사된 암모니아에 대한 NOx 저감의 물질 수지를 통해 화학양론비를 검사하여 암모니아가 과잉 분사되지 않도록 한다. 이런 식으로 하면 암모니아 슬립을 최소화할 수 있다. 또한 화학양론비가 1에 가까울수록 경제성은 더 좋아질 것이다.

Fig. 3.3은 EU-23+ 국가들의 몇몇 시멘트 설비에서 SNCR로 NOx를 저감하기 위해 사용된 여러 가지 질소 운반체/NH_2-X 환원제를 나타낸 것이다.

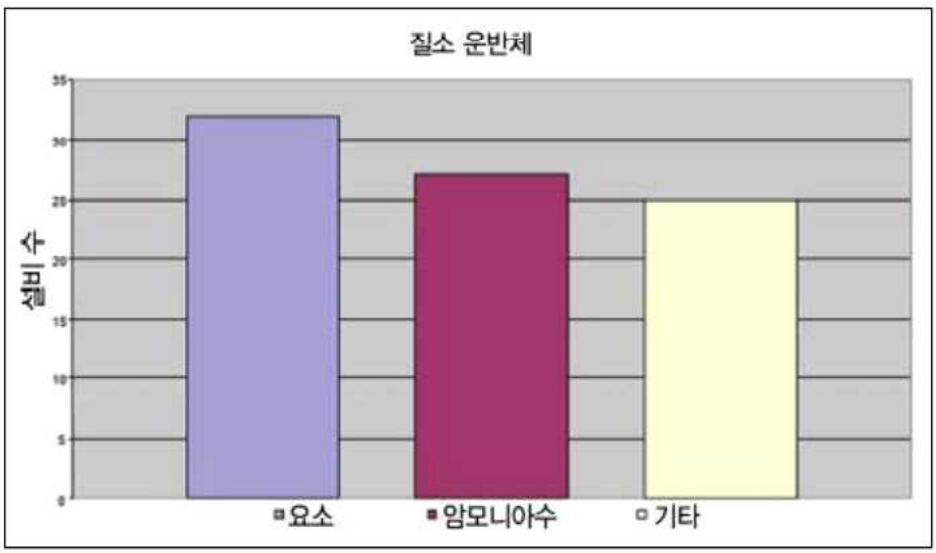


Fig. 3.3 EU-23+ 국가들에서 SNCR에 사용된 질소 운반체/NH_2-X 작용제.
[출처 : CEMBUREAU, 2006]

설비에 이미 다단 연소 계통이 장착되어 있다면 SNCR 기술의 적용과 관련하여 좀 더 많은 발전이 필요하다. 이런 기술들을 동시에 적용하려면 반응 단면의 온도, 체류 시간,

가스 분위기를 상호 적합하도록 조정할 필요가 있다. 이런 두 저감기술의 동시 적용에 관한 경험을 수집하기 위해 예비하소기를 갖춘 몇몇 소성로 설비에서 시운전을 하였다. 시운전 결과, 두 기술은 원칙적으로 결합할 수 있다는 것이 밝혀졌다. 환원제를 산화 구역뿐만 아니라 다단 하소기의 환원 구역에 분사해도 NOx 배출량 저감은 가능하다. 산화 구역으로 주입하는 것이 더 바람직하다. 왜냐하면 마치 환원 구역에 분사된 것처럼 산화 구역에서는 CO 배출량이 증가할 가능성이 더 낮기 때문이다. 하소기 기술은 다양하기 때문에 SNCR 설비의 설계와 제어는 각 기술에 맞게 최적화되어야 한다. 최하단 사이클론 단 바로 앞에 환원제를 주입하면, 적절한 온도 범위에서 반응하는 환원제의 체류 시간은 더 이상 충분하지 않게 되어, 충분한 NOx 저감을 얻을 수 없다. 이렇게 되면, 결과적으로 암모니아 슬립이 증가할 가능성이 있다. 반면 몇몇 시운전에서는 하소기 연료가 연소되는 영역에서 하소기의 혼합실 앞에 환원제를 주입하는 경우에는 CO 배출량이 증가할 수 있다는 것이 밝혀졌다.

고효율 SNCR 기술은 시멘트 설비에 적용되는 SNCR 기술을 좀 더 발전시킨 것이다. 노즐(랜스) 층 위의 조건이 통제된 상태에서 암모니아수(25% 암모니아 용액)를 예열기로 분사한다. 랜스의 배열은 라이징덕트의 온도 분포로 결정한다. 암모니아수 분사는 랜스 근처 예열기에서 측정된 온도 분포로 제어되는 공정이다. 암모니아 분포는 양호하기 때문에 NH_3 슬립과 암모니아수 소비량은 감소될 수 있다. 이 SNCR 기술은 1996/97년에 스웨덴의 2개 설비에, 그리고 독일의 최소 1개 설비에 설치되었다.

NH_3 슬립은 암모니아를 소성로 시스템 중 온도 범위가 830~1,050℃인 구역에 분사하는 것이 중요하다. 온도가 이 범위 밑으로 떨어지면 미전환된 암모니아가 방출되며(소위 NH_3 슬립), 온도가 현저히 더 높을 때는 암모니아가 NOx로 산화된다. NH_3 슬립은 NH_3:NO_2 몰비가 높을 때, 즉 몰비가 약 1.0~1.2일 때에도 발생할 수 있다. 다른 산업부문에서 NH_3 슬립은 간혹 암모니아염의 연무체를 형성하기도 한다. 이 암모니아염의 연무체는 필터를 통과해 배기가스 굴뚝 위에 흰 플륨으로 나타나게 된다. 연구를 통해 시멘트 설비에서는 농도가 현저히 낮은 연무체가 생성된다는 것이 입증되었다. 미사용 암모니아는 산화되어 대기 중에서 NOx와 물로 변환될 수도 있으며, NH_3 슬립은 또한 암모니아 농축 먼지가 될 수도 있다. 이런 먼지는 시멘트 분쇄기에서 재활용하지 못할 수도 있다. SNCR 설비를 설계할 때는 NH_3 슬립의 발생 가능성을 고려하여야 할 것이다. NOx 저감 효율을 단순히 마음대로 증가시킬 수는 없다. 주입량이 더 높아지면 NH_3 슬립이 생길 수 있기 때문이다.

SNCR 시스템을 올바르게 운전(적절한 제어 계통, 암모니아수의 최적화 분사)하면 암모니아 배출량이 통상적인 경우보다 더 높아 지지는 않는다.

환경적인 영향은 암모니아수 용액을 환원제로 사용하면 앞서 설명한 대로 암모니아 슬립이 생길 수 있고, 미전환된 암모니아가 배출된다. 아산화질소(N_2O)가 배출될 수도 있지만, 아산화질소는 큰 역할을 하지 않는다. 시험 결과 농도는 1~5 mg/Nm^3인 것으로 밝

혀졌기 때문이다. 이는 검출 한계와 거의 동일한 값이다. 또한, 하소기 연료가 연소되는 영역에서 하소기의 혼합실 앞에 환원제를 주입하는 경우에는 CO 배출량이 증가할 수 있다.

물을 증발시키기 위한 추가적인 열은 발열 DeNOx 반응(CO_2 배출량을 약간 증가시킨다)에서 방출된 열과 균형을 이룬다. 암모니아수의 운반과 저장은 환경에 대한 잠재적 위험 요인이므로 어느 정도 별도의 대책/기술을 취하여야 한다. 또한 암모니아의 생산과 관련된 영향, 그리고 용액의 희석과 관련된 물의 운반도 고려할 필요가 있다.

요소를 환원제로 사용하는 경우 주요 최종생성물은 암모니아와 이산화탄소이다. 요소가 분해될 때는 아산화질소(N_2O)의 배출량, 그리고 이소시안산(HNCO)과 아산화질소(NO)의 각종 농도가 보고되고 있다. 요소에서 나오는 N_2O 농도는 암모니아수에서 나오는 것보다 훨씬 더 높다. 요소에서 나오는 아산화질소는 온도에 따라 달라진다. 많은 연구 결과를 보면 고 NOx 저감과 최대 N_2O 발생은 동일한 온도 범위를 갖는다. 대부분의 이소시안산은 암모니아와 이산화탄소로 가수분해될 것이지만, SNCR 설비에서는 이소시안산 슬립이 발생하는 것으로 보고되고 있다. 또한, 한 연구에서는 요소를 분사하면 아산화질소(N_2O)와 이소시안산(HNCO) 외에도 시안이온(NCO)이 발생한다는 것을 보이고 있다. 이 생성물은 SNCR 조건 하에서 암모니아를 사용할 때는 형성되지 않는다. 아울러 요소를 사용하면 암모니아를 사용하는 경우보다 일산화탄소(CO)의 배출량이 더 높아진다는 것에 유의해야 한다.

2006년에 운전된 대부분의 SNCR 설비들은 최초 NOx 농도에 따라 다르겠지만, NOx 저감효율이 30 ~50%미만(NH_3:NO_2 몰비는 0.5~0.9이다), NOx 배출 농도가 350미만 ~ 800 mg/Nm^3(일일평균값)이 되도록 설계, 운전되었다. 질소산화물 저감효율이 더 높게 설계, 운전되는 설비들은 아래에서 설명한 바와 같이 효율이 더 높을 것이다(고효율 SNCR). 서로 다른 두 공급자가 인도한 SNCR 보유 설비 2개(둘 모두 80% 저감율이 보증된다)는 80~90%의 저감효율(최초 NOx 농도는 800~1,100 mg/Nm^3이다)을 보이는데, 이는 연평균값으로 측정했을 때 200 mg/Nm^3 미만의 NOx 배출량에 해당한다. 또한 2006년 스웨덴 설비에서는 190 mg/Nm^3(연평균값)의 NOx 배출량이 보고되었다.

공정 통합 대책/기술, 그리고 80~90%의 저감효율로 운전되는 고효율 SNCR 설비와 결합하면, 초기 농도가 2,000mg/Nm^3를 초과할 때에도 500mg/Nm^3미만의 농도(일일평균값)을 얻을 수 있다. [43, Wulf┐Schnabel/Lohse, 1998]

고효율 SNCR과 암모니아 슬립에 대해서는 고효율 SNCR 기술은 1996/97년에 스웨덴의 2개 설비에, 그리고 독일의 최소 1개 설비에 설치되었다. 이 스웨덴 설비(소성로 3개 포함)는 건식 공정 사이클론 예열형/예비하소형 소성로를 사용한다. 80%가 넘는 저감율은 1.0~1.2의 NH_3:NO 몰비를 적용했을 때 달성되었으며, 지금까지는 최대 20mg/Nm^3(NH_3의 일일평균값)까지 증가한 것으로 측정되었다. N_2O와 CO 배출량의 유의미한 증가는 측정되지 않았으며, 시멘트에서는 어떤 미량의 NH_3도 발견되지 않았다.

2001년 한 설비에서는 최초 몰비가 1.0~1.2(mol NH_3 대 존재하는 NOx의 몰)인 것으로 밝혀졌다. 평균 제거효율이 80%일 때 제거된 NOx에 대해서는 1.2~1.4로 계산되었다. 반면, 두 번째 설비에서 암모니아 비의 범위는 1.2~1.4 mol/mol(존재하는 NOx 대 분사된 NH_3) 또는 1.5~1.8(저감된 NOx 대 분사된 NH_3)였다. NOx 배출 농도는 200 mg/Nm^3(연평균값)으로 보고되었다. 이 200 mg/Nm^3의 NOx 배출 농도는 1998년 이후에 초기 NOx 농도800~1,000 mg/Nm^3, 저감효율 80%, 안정한 운전 공정을 갖춘 스웨덴 설비 2곳에서 얻은 것임에 유의해야 한다.

독일에서는 SNCR(환원제 암모니아수 25%)을 생산용량이 클링커 톤당 일일 약 3,000톤인 4단 사이클론 예열형 소성로에 설치하였다. 초기 NOx 농도는 500~1,200 mg/Nm^3(일일 기준)인 것으로 보고되었다. 수년간의 오랜 경험으로 미루어 볼 때 상당한 암모니아 슬립 없이도 500 mg NO_2 /Nm^3(일일평균값) 이하의 배출 농도는 꾸준히 달성할 수 있을 것으로 보인다.

2007년 장기 시험(6개월 성능시험)으로 얻은 최근 결과를 보면 0.7~0.8과 1.4~1.5의 NH_3:NO 몰비를 적용하면 350 mg/Nm^3와 200 mg/Nm^3(일일평균값)의 NOx 배출 농도를 얻는 것으로 나타났다. 이 성능시험 중에 NH_3 배출량은 연속적으로 측정되었다. 하지만 NH_3 측정에서는 특히 분쇄기 비가동 운전(최대 50~200 mg/Nm^3) 중에는 200 mg/Nm^3를 유지함으로써 상당한 암모니아 슬립이 발생하였다. 전체적으로, 350 mg/Nm^3의 배출 농도(3개월 평균값 21 mg/Nm^3)에 비해 200 mg/Nm^3의 배출 농도(NH_3: 3개월 평균값 11 mg/Nm^3)를 얻을 때는 암모니아 슬립이 2배로 높아졌다.

이 경우 분쇄기 비가동 운전비는 약 10~20%였다. 성능시험 중에는 혼분과 전기집진기(ESP) 먼지에서의 암모니아 농축은 관찰되지 않을 수 있다. 이 시험은 암모니아 배출량을 신중하게 고려해야 한다는 것을 보여주었다. 상기 공정으로 인해 발생하는 암모니아 슬립은 환원제의 화학양론비적 추가에 대한 한계값을 정한다. [160, Germany, 2007], [173, Germany, 2007]

2004년에 아일랜드에서 단기 SNCR 시험을 수행하여 진행한 연구에서는 소성로의 예열기 뒤 Raw가스의 NH_3 농도는 4~26 mg/Nm^3(10% O_2)으로 낮은 것으로 밝혀졌다. 이것은 최적화된 분사 구성으로 인해 환원 반응이 매우 효율적이었고, 미반응 암모니아의 양이 적었기 때문이었다. 이 농도는 2개의 분사 구성(표준 조건은 NOx 저감율이 50%일 때 NH_3:NO 몰비 1이다)을 시험하여 측정한 것이다. NH_3 슬립은 환원제의 화학양론비적 추가에 대한 한계값을 정한다[123, Ireland, 2005].

SNCR과 고효율 SNCR은 원칙적으로 회전 소성로 소성로에 적용할 수 있다. 분사 구역은 소성로 공정 유형에 따라 달라진다. 장형 습식 및 건식 공정 소성로에서는 소요 온도와 체류 시간을 정확히 얻기가 매우 어렵다. 장형 건식 소성로를 갖춘 설비 1개와 장형 습식 소성로를 갖춘 설비 1개(덴마크)만이 SNCR 저감기술을 성공적으로 적용해 40~50%의 효율을 얻었다. 암모니아 관련 저장 위험은 암모니아수 용액을 25% 농도로 저장하면

감소된다.

한 소성로에 대한 투자 비용은 약 120만 유로(SNCR 설비에 65만 유로, 암모니아수 저장에 55만 유로)였고, 운영비는 클링커 톤당 약 0.55 유로였다. 초기 NOx 배출량이 최대 2,000 mg/Nm^{3}고 NOx 저감효율이 최대 85%인 3,000 톤/일 예열형 소성로의 경우, 암모니아수를 환원제로 사용하는 SNCR에 대한 투자 비용은 50~120만 유로이다. 이 비용은 암모니아수 저장에 관한 현지 규정의 영향을 많이 받는다. 이 소성로의 운영비는 클링커 톤당 0.3~0.5 유로이며, 이 비용은 주로 분사된 암모니아 비용으로 결정된다. [9, CEMBUREAU, 1997 November], [85, CEMBUREAU, 2006]

SNCR은 1996/97년에 스웨덴의 2개 설비에 설치되었다. 소성로 1개에 대한 투자 비용은 약 120만 유로(SNCR 설비에 65만 유로, 암모니아수 저장에 55만 유로)였고, 운영비는 클링커 톤당 약 0.55 유로였다. 총 비용(투자비+운영비)은 클링커 톤당 0.6 유로 미만이었다. 다른 1개 소성로에 대한 투자 비용은 약 55만 유로였고, 운영비는 클링커 톤당 0.3 유로였다. 이런 설비들이 고성능 SNCR 설비에 투자한 이유는 NOx 배출량에 관한 스웨덴 정책 때문이었다. 이 정책에 따르면, 총 비용(투자비+운영비)이 저감된 NOx(예: NO_2) kg당 4.5 유로(SEK 40) 미만인 배출량 저감 투자는 허용될 수 있다. 독일 시멘트 산업에서 SNCR 기술을 적용한 26개 시멘트 설비를 대상으로 2004년에 수행한 조사에서는 평균 투자 비용이 50~75만 유로인 것으로 밝혀졌다. 하지만 프랑스에서는 최대 1백만 유로의 비용을 보고하였다. 환원제 저장 비용은 투자 비용의 약 50%에 달했다. 암모니아 용액과 중간 이상의 NOx 저감효율을 사용하였을 때 총 비용은 클링커 톤당 0.5~0.7 유로였다. 클링커 용량이 일일 1,500 톤일 때 회전 소성로에 대한 자세한 비용을 계산한 결과, 명시적 비용으로 NOx 저감효율에 따라 클링커 톤당 0.4~1.2 유로였다. 3,500 t/d 소성로와 850 mg/Nm^{3}에서 250 mg/Nm^{3}로의 NOx 저감에 대해 추가로 계산한 결과는 투자 비용이 88만 유로, 운영비가 클링커 톤당 0.40 유로였다.

전산유체역학(CFD) simulation을 이용한 환원제 최적 주입위치를 설정한다. NOx 분해제거 공정인 SNCR은 반응온도와 난류 혼합이 중요한 인자이다. 환원제(요소수) 분사 시 연소가스, 첨가제 혼합 및 노즐위치, 분사속도, 각도 산출 등에 NOx 저감 영향을 미치기 때문에 정확한 데이터 산출을 위해 CFD(Computational fluid dynamics)를 실시하여 부적절한 혼합 등으로 인한 처리효율 저하, 미반응환원제 유출을 예방할 수 있다. 환경편익성 달성을 위한 환원제(요소수)투입량 최적화는 소성로가 설치된 대부분의 시멘트 산업에서 적용 중이다.

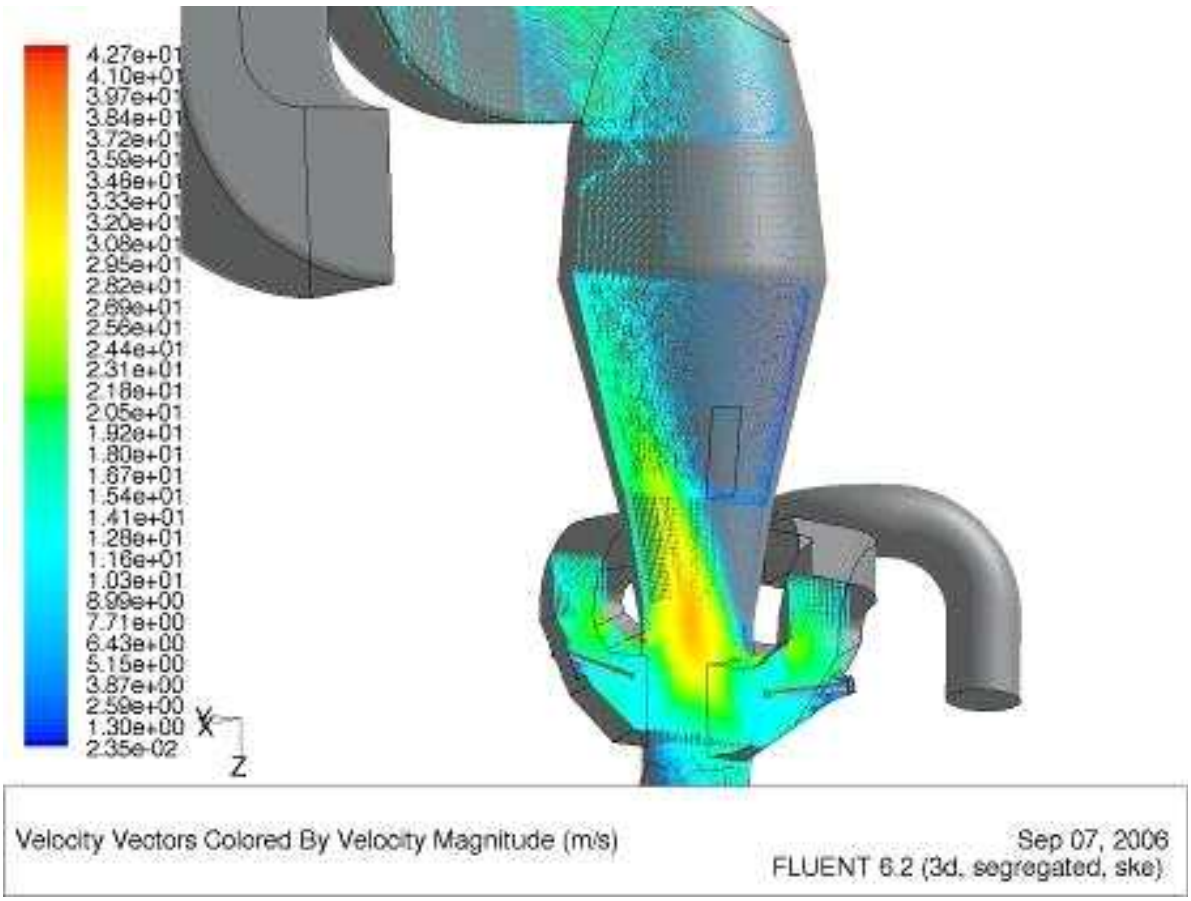


Fig. 3.4 Fives Pillard Deutschland GmbH, Optimization of number of Urea / Amonia injectors and their location.

3.3 질소산화물 저감 SCR법

선택적촉매환원법(SCR, Selective Catalytic Reduction)은 촉매 하에서 암모니아(NH_3), 일산화탄소(CO), 탄화수소(HC) 등의 환원제를 사용하여 질소산화물(NOx)을 질소(N2)로 전환시키는 기술이다. 현재까지 SCR법은 신뢰성와 정화효율이 높아 대표적인 질소산화물 처리기술로 설치되고 있으며 관련 반응식은 다음과 같다.

$$6NO_2 + 8NH_3 \leftrightarrow 7N_2 + 12H_2O \quad \text{---------- (3.3)}$$

$$6NO_2 + 4NH_3 \leftrightarrow 5N_2 + 6H_2O \quad \text{---------- (3.4)}$$

$$NO + NO_2 + 2NH_3 \leftrightarrow 2N_2 + 3H_2O \quad \text{---------- (3.5)}$$

$$4NO + O_2 + 4NH_3 \leftrightarrow 4N_2 + 6H_2O \quad \text{---------- (3.6)}$$

$$NO + 2NH_3 + O_2 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O \quad \text{---------- (3.7)}$$

$$3N_2O + 2NH_3 \rightarrow 4N_2 + 3H_2O \quad \text{---------- (3.8)}$$

SCR 시스템의 운전 온도 범위는 200~350℃인 것으로 알려져 있으나, 실질적으로 220

~400℃에서 주로 운전된다. 배출가스 내 SO_2 농도는 촉매독으로 작용할 수도 있기 때문에 SCR로 배출가스가 유입되기 전에 황산화물 제거시스템이 위치하도록 하는 것이 일반적이다.

촉매는 일반적으로 산화티타늄(TiO_2)이 사용되고, 추가적인 활성물질로 오산화바나듐(V_2O_5)과 삼산화텅스텐(WO_3)이 사용된다.

시멘트 산업에서는 기본적으로 두 가지 시스템을 고려하고 있다. 즉, 여과집진장치와 굴뚝 간 low dust 구성과 예열기와 전기집진장치 간 high dust 구성이다. low dust 배기가스 시스템에는 제진 후 배기가스의 재가열이 필요한데, 이는 추가적인 에너지 비용과 압력 손실을 야기할 수 있다. 기술적인 면이나 경제적인 면에서 볼 때 high dust 시스템이 더 나은 것으로 보인다. 이런 시스템들에는 재가열이 필요하지 않다. 왜냐하면 예열기 출구의 배기가스 온도가 SCR 운전에 적절한 온도 범위에 있기 때문이다.

SCR high dust 시스템은 85~95%에 이르는 큰 폭의 NOx 배출량 저감을 달성할 수 있으며, 2008년까지는 시멘트 산업에서 high dust 시스템만 시험되었다.

2008년 EU-27에서는 SCR 기술의 규모 확대와 관련된 기술적 및 경제적 불확실성을 없애기 위해 총 2회의 완전한 생산 가동을 수행하여 경험을 축적하였다. 주요 불확실성은 가스 내에 최대 100 g/Nm^3에 달하는 hihg dust 농도, 먼지 제거 대책/기술, 촉매의 유형과 수명, 총 투자비 및 운영비와 관련되어 있다. 경험을 통해서도 적절한 설계와 촉매의 화학 조성이 매우 중요하다는 것을 알 수 있다.

높은 저감 잠재력, 성공적인 예비 시험, 2개의 완전한 SCR 설비, 그리고 SCR이 다른 부문의 설비에 비해 최신 기술이라는 점을 감안하면 SCR은 시멘트 산업에 흥미로운 기술이다. 유럽에는 시멘트 산업에 100~200 mg/Nm^3의 성능 수준을 보장하는 완전한 SCR을 공급하는 공급자가 적어도 2곳 있다. 하지만 SCR 자본적 지출은 SNCR에 비해 여전히 더 높다. [12, Netherlands, 1997]

NOx 배출량의 저감. 촉매는 탄화수소도 제거하기 때문에, 이 기술이 적절하게 설계된다면 SCR은 대체로 VOC와 PCDD/F의 배출량도 감소시킬 것이다.

SCR 반응기의 내부 제진 시스템과 추가적인 압력 손실 때문에 전기에너지 요구량이 증가할 수도 있다. low dust 배기가스 시스템에는 제진 후 배기가스의 재가열이 필요한데, 이는 추가적인 에너지 비용과 압력 손실을 야기할 수 있다. 촉매는 재활용하거나 처분해야만 한다.

1990년대 초 독일, 이탈리아, 스웨덴에서 수행한 시범 설비 시험에서는 유망한 결과가 나왔다. NOx 배출농도는 촉매 활성도 손실 없이 약 100~200 mg/Nm^3이었다. 1996년부터 2000년까지 오스트리아 시멘트 설비에서는 작은 비율(배기가스의 3%)과 high dust 구성으로 예비 시험을 3회 실시하였다. 이 중 하나는 NOx 저감 효율이 뛰어났지만 지속되지는 않았다. 우려되는 한 가지는 촉매의 가동률이었다. 두 번의 예비 시험은 성공적이지 않았다. 중금속과 알칼리 금속 화합물로 인해 몇 주 후에 촉매의 활성이 저하되었기 때문

이었다. 한 설비에서는 5,000 시간의 동작 기간 후 촉매가 상당히 마모되었다[18, Göller, 2001], [92, Austria, 2006].

2000년 독일에서는 정부 지원을 받아 high dust SCR 시스템을 사용해 처음으로 완전한 SCR 시연 설비를 건설하여 2001년부터 2006년까지 운전하였다. 하지만 2008년 이 설비는 촉매 유형이 개선되기를 기다리고 있다. 이 시스템은 SNCR에 비해 NH_3 소비량이 낮아서 암모니아 운전비용이 더 적게 든다. 4단 예열기의 최상단 배기가스의 온도는 320~350℃로 SCR에 적합하다. 따라서 재가열할 필요가 없기 때문에 에너지 비용이 감소된다(섬유 필터와 굴뚝 사이에 있는 경우에는 재가열이 필요하다). NOx 저감 효율은 대개 59~67%이다. 하지만 Raw가스 농도가 3,000 mg/Nm^{3}로 특별한 운전조건에서는 NOx 저감 효율이 80%를 넘는 것으로 관찰되었다. 통상 운전시 SCR은 NOx 배출량을 최초 Raw가스 농도 1,000~1,600 mg/Nm^{3}에서 약 400~550 mg/Nm^{3}로 감소시킨다. 몰비가 0.8~0.9이면 NH_3 소비량은 SNCR을 적용하는 것보다 훨씬 더 낮다. 원료에서 나오는 NH_3는 반응기에서 환원제 역할도 하기 때문에 잔류 NH_3의 배출농도가 낮다는 점에 주목해야 한다. 이 독일 설비의 SCR은 대개 NOx 배출 농도가 300 mg/Nm^3 이므로 NH_3 배출량은 1 mg/Nm^{3}미만이 된다. 이 결과는 특히 3개 촉매 층만으로 얻은 경우에는 이 기술의 잠재력을 나타낼 수 있으며, 잔류 NH_3의 배출 농도는 여전히 약 1 mg/Nm^{3}이었다.

이탈리아는 NOx 저감을 위해 SCR 설비 1개를 운전하고 있다. 2006년 이후에는 NOx 저감을 위해 소성로 용량이 1,720 t/d(허용 용량 2,400 t/d)인 소성로 라인에서 완전한 high dust SCR 시스템을 운전하고 있다. 7층(레벨)의 촉매가 예상되는 모듈이 담겨 있는 챔버의 치수는 Fig. 3.5~3.7과 같이 폭 4 m, 길이 6 m, 높이 27 m이다.



Fig. 3.5

SCR 설비의 예.
[출처 : Italy, 2007]



Fig. 3.6

SCR 기술에 사용된 개별 촉매의 예.
[출처 : Italy, 2007]



Fig. 3.7

SCR 기술에 사용된 모듈 위치의 예.
[출처: Italy, 2007]

설치된 촉매의 체적은 각 레벨당 21 m^{3}로 3개 레벨의 총 체적은 63 m^{3}이다. 아울러 추

가적인 2개 레벨의 미설치된 예비 용량 42 m^3가 있는데 이는 2,400 t/d의 허용 용량을 맞추기 위한 것이다. 촉매는 5~6 bar에서 압축 공기에 의해 자동 세정되며, 압축기 라인에서의 전력 소비량은 클링커 톤당 2.5 kWh이다. 7,000시간 운전한 후 촉매의 환원 비활성화는 발견되지 않았다.

농도 25%의 암모니아 용액이 환원제로 사용된다. 그 유량은 소성로 조건과 사용된 연료 유형에 따라 시간당 30~300 리터 정도이다. 반면 가스 유량은 110,000 m^3/h이다. 암모니아 용액은 온도 범위가 320~350℃인 가장 위쪽 사이클론 밑 가스 스트림으로 분사된다. 운전 시작 후 처음 10개월 동안 암모니아 용액의 평균 소비량은 클링커 톤당 0.7~1 kg으로 NOx 배출량 저감은 450 mg/Nm^3(10% O_2) 미만이었다. 하지만 이 이탈리아 설비의 보고서와 시험 결과는, SCR 기술은 굴뚝에서의 NOx 배출량을 200 mg/Nm^3미만(실제 % O_2에서)으로 감소시킬 수 있음을 보여준다. NOx 저감 효율은 초기 NOx 농도와 NH_3 분사율에 따라 43~95%로 다양하다. 10% O_2로 바꾸게 되면 NOx 농도는 더 낮아질 것이다. SCR 기술을 적용하기 전 배기가스 내 암모니아를 50~150 mg/Nm^3(원료에서 유래된 것)에서 측정하였다. 이 암모니아 양은 그 이후 SCR 공정에 사용되었는데, 결과적으로 NH_3 배출량은 1 mg/Nm^3미만이었고 몰비(분사된 NH_3:NOx)는 1 미만이었다. 이 NOx 저감 기술을 적용한 독일 시멘트 설비와 이탈리아 시멘트 설비로부터 얻은 SCR 기술의 파라미터, 배출량 및 비용을 Table 3.3에 나타내었다.

Table 3.3 보고된 SCR 파라미터, 배출량 및 비용

기술	소성로계통 적용여부	저감 효율 (%)	보고된배출량		보고된비용	
			mg/Nm^3 (일일평균값)	클링커톤당 NOxkg	투자(클링커 톤당유로)	운전(클링커 톤당유로)
SCR	아마도 모두	43 ~ 97	300 ~ 500[1]	0.15 ~ 1.0	2.5[2] 3.2 ~ 4.5[3] [4]	1.75 ~ 2[3]

[출처 : CEMBUREAU, 2006]

1) 시연 설비의 시범 시험 및 장기 운전으로 얻은 결과
2) 설비(일일 클링커 1,500톤의 소성로 용량, 1,200 mg/Nm^3의 초기 배출량, 200, 500, 800 mg/Nm^3 (일일평균값)의 최종 농도)에 대하여 UBA Germany에서 추정한 비용
3) 독일시멘트산업협회(VDZ)에서 계산한 비용. 여기에는 설비(일일 클링커 1,500톤의 소성로 용량, 1,200 mg/Nm^3의 초기 배출량, 200, 500, 800 mg/Nm^3의 최종 농도)의 운전비 외에도 감가상각이 포함되었다.
4) 이탈리아 시멘트 설비의 SCR 시스템의 값이 가장 높다. 여기서 촉매 원소에 드는 90만 유로가 포함되어 있다(현장에 있는 3층 모듈과 비축된 것 2개)

SCR은 예열기에서만 시험되었고, 반건식(Lepol) 소성로 계통에서만 예비 시험되었지만, 원칙적으로는 온도 범위에 따라 다른 소성로 계통에도 적용할 수 있다.

high dust 레벨은 내구성과 촉매의 동작에 대한 요구도가 높기 때문에 촉매의 설계와 화학 조성은 매우 중요하다. 다른 산업에서 low dust 운전을 위해 설계된 촉매들은 시멘트 설비에서의 high dust 운전에 적합하지 않을 수도 있다. SCR 반응기의 high dust 운

전에서는 막힘과 활성도 손실을 피하기 위해 촉매의 높은 기계적 내구성, 통상적인 low dust 운전보다 더 넓은 피치, 통합 제진 시스템이 필요하다. 촉매의 화학 조성이 적합한지는 시멘트 소성로의 high dust 배출가스로 시험하여 평가해야만 한다. 또한 SCR 기술을 적용하기 위해서는 모듈이 담겨 있는 챔버의 치수와 사용된 층의 양을 감안해 충분한 공간을 확보해야만 한다.

아직까지는 시멘트 산업에 적합한 표준 촉매는 없다. 사용되고 있는 다양한 종류의 촉매가 현재 시험 중이다. SCR 기술을 적용하여 얻은 결과에 의하면 비용 수준은 설비 규모와 NOx 저감 효율에 따라 톤당 1.25~2.00 유로인 것으로 밝혀졌다. SCR 기술은 SNCR 기술과 대조적으로 투자 비용에 의해 좌우된다. 그 투자 비용은 SNCR 시스템보다 4~9배 더 높다. 촉매를 사용하게 되면 운영비가 늘어난다. 게다가 압력 손실과 촉매 정제 공기로 인해 필수적으로 에너지가 소비된다. SCR의 단위당 비용은 톤당 약 1.75 유로로 감소되었다.

스웨덴 Slite에 소재한 Cementa AB의 건식 공정 부유 예열형/예비하소형 소성로의 용량은 일일 5,800 톤 클링커이다. 1992년 이 설비는 SNCR의 다운스트림에 high dust SCR을 약 1년간 시범 운전하여, SNCR의 다운스트림에 설치된 완전한 SCR에 얼마의 비용이 소요되는지를 조사하였다. 그 결과 SCR로 들어가는 초기 NOx 농도는 200 mg/Nm^{3}이었다. 예상 투자 비용은 약 112만 유로, 운영비는 클링커 톤 당 1.3 유로였다. 따라서 총비용은 클링커 톤당 3.2 유로였다. 추가로 저감된 NOx의 킬로그램 당 비용은 SCR의 경우 5.5~7.5 유로였다. 회사에 따르면 이 비용은 너무 높아서 합당하지 않았다.

용량이 일일 3,000 톤 클링커인 예열형 소성로에 대한 투자 비용은 350~450만 유로로 추정되었는데, 이 투자 비용은 공급자가 제시한 것으로 설비 변경은 포함되지 않았다.

오스트리아, 독일, 네덜란드, 스웨덴에서는 타당성 조사를 실시하였다. 시멘트 산업에서 SCR 기술에 소요되는 예상 비용은 중대 변수인 생산 비용과 촉매 수명에 따라 크게 달라진다. NOx 저감 효율을 높이거나, NOx와 기타 오염물질(예: 원료에서 나온 암모니아)를 동시에 저감하는 데는 SCR를 구현하는 것이 적합할 수 있다.

3.4 질소산화물 저감 Hybrid SCR/SNCR 기술

SCR 공정은 300 ~ 400℃의 저온에서 80% 이상의 효율을 얻을 수 있으나, 촉매 설치의 부담이 존재한다. SNCR 공정은 850~1,100℃에서 환원제(요소수)반응에 의해 약 30~60% NOx 제거가 가능하다. Hybrid SCR/SNCR 공정은 미반응 환원제 배출을 막을 수 있고, SCR 촉매 부피를 줄여 시설비 및 운영비 저감과 NOx 저감이 가능한 기술이다.

Fig. 3.8은 SCR 적용 실증실험 플랜트가 설치된 한일현대시멘트이다.



Fig. 3.8 SCR 적용 실증실험 플랜트(출처: 한일현대시멘트).

Lab Scale에서 최적 반응온도는 900~950℃ 전후이며, 당량비(Normalized Stoichiometric Ratio: NSR) 2.0 이상에서 90% 이상의 NOx 제거효율을 보인다. 시멘트 산업에 적용 가능하며, SNCR 후단에 설치하여 NOx 추가 저감을 유도한다.

기준 풍량 320,000 Nm^3/h 기준 SNCR과 High dust SCR을 조합할 경우에는 설치 초기년도에는 설치비는 85억 원, 연간 유지보수비 및 연간 약품비는 각각 9.3억 원이 소요되어 103.6억원이 소요되며, 이후 연간 18.6억 원의 유지보수비와 약품비가 소요 될 것으로 예상되며, SNCR과 Low dust SCR을 조합할 경우에는 설치 초기년도에는 설치비는 105억 원, 연간 유지보수비는 14.3억 원, 가스 승온을 위한 연간 연료비는 82.9억 원, 연간 약품비는 9.3억 원이 소요되어 211.5억 원이 소요되며, 이후 연간 18.6억 원의 유지보수비와 연료비, 약품비가 106.5억 원이 소요될 것으로 예상된다. 특히, NH_3, CO, N_2O 등의 배출이 적어 환경측면에서 우수하다.

3.5 질소산화물 저감 fast SCR 기술

연소 과정에서 발생된 배기가스의 NOx를 줄이는 방법은 배연탈질설비를 설치하는 것으로 대부분의 국내 발전소에서는 선택적촉매환원법(SCR)을 채택하고 있다(Seung-Jae Lee, 2022). 일반적인 SCR의 경우 암모니아계 환원제를 배기가스 열로 기화시킨 후 주입하며, SCR 탈질촉매 온도가 300~400℃ 이상의 조건에서 반응이 이뤄진다(Seung-Jae Lee, 2022). NOx 저감을 위해 SCR 적용 시 GT 저부하 구간에서 더 낮은 온도에서 탈질반응이 일어날 수 있도록 저온 촉매를 적용하거나, 환원제를 액상으로 직분사하는 방법이 있다. 고효율의 저온 탈질촉매의 경우 아직 상용화되어 적용된 사례는 없으나, 현재 다양한 연구개발이 이루어지고 있어 향후 상용화가 가능할 것으로 생각된다(Seung-Jae Lee, 2022). 환원제를 직분사하는 방법은 배기가스 열로 환원제를 기화시키는 시간이 절약되므로 가동초기에 바로 환원제를 주입하여 NOx를 저감할 수 있다(Seung-Jae Lee, 2022). 그러나 탈질 효율이 낮아 미반응 암모니아가 발생하므로 설비부식 및 암모니아 배출 등의 또 다른 문제점을 초래하게 되므로 고효율의 저온 탈질촉매 기술과 함께 적용되어야 할 것이다(Seung-Jae Lee, 2022). 질소산화물 저감 효율을 좌우하는 핵심 요소는 선택적촉매환원에 장착되는 배연탈질촉매의 성능이다. 상용 촉매는 바나듐(V_2O_3), 텅스텐(WO_3) 활성금속이 이산화티타늄(TiO_2)에 분산된 촉매(V_2O_3-WO_3/TiO_2)가 주로 사용된다. 이 상용 촉매는 300~400℃의 온도영역에서 90% 이상의 최적 탈질 효율을 보이고 있다. 하지만, 대부분의 산업공정에서 선택적촉매환원 설비는 유지 및 안정성을 고려해 배기가스에 포함된 먼지(dust) 및 황산화물(SO_2)을 제거하는 장치의 후단에 위치한다. 이러한 전처리 설비들을 거치며, 급격히 낮아진 배기가스는 200℃ 이하의 온도로 선택적촉매환원 설비로 유입돼 최적의 탈질 효율을 보이는 온도영역에는 미달한다. 따라서, 상용 선택적촉매환원 설비에서 질소산화물 저감 촉매의 최적 효율을 보이기 위해서는 배기가스의 온도를 300~400℃로 재가열하는 별도의 공정이 필수적이다. 이로 인해 운영비 상승과 최적의 온도를 맞추기 위한 연료 연소로 많은 질소산화물이 추가 배출된다. 이러한 비효율적인 에너지 소모를 낮추기 위해 낮은 온도 영역에서 우수한 활성을 보이며, 황산화물에 대한 내피독성을 갖는 탈질촉매 개발이 필요하다. fast SCR 시스템은 NOx 저감을 위해 기존 탈질촉매를 사용하되, 저온에서도 NOx 제거효율을 극대화한 기술이다(Seung-Jae Lee, 2022). NOx 중 NO와 NO_2의 구성 비율을 1:1로 조정하여 비교적 저온에서도 NOx 제거효율이 향상되는 환경을 만든다. 이후 NH_3 storage tank에 저장된 탈질 환원제인 암모니아를 액상 직분사 및 기화하여 주입함으로써 저온 촉매 효과와 환원제의 액상 직분사에 따른 미반응 암모니아 발생도 최소화한다(Seung-Jae Lee, 2022). fast SCR 기술에 대해 자세히 알아보면, 가동초기 GT 저부하 구간의 NOx 발생량은 설비 특성에 따라 차이는 있으나, 보통 NO와 NO_2의 비율이 2대 8 정도이다. 관련 연구논문(Min-Ho An, 2021)에 따르면 NO와 NO_2의 비율이 5대 5, NOx 중 NO_2의 비중이 0.5 이하일 때 비교적 저온인 250℃

에서도 탈질 효율이 70% 수준까지 향상됨을 알 수 있다.

그러나 최근 질소산화물을 줄이기 위한 연소장치 개선기술 발전으로 질소산화물 배출 개소의 배기가스 온도가 낮아지고 있어 기존의 선택적촉매환원기술을 대처할 수 있는 기술변화가 요구되고 있다(환경부 보도자료). 이에 대응할 수 있는 기술로써 저온 영역(150~300℃) NOx 중의 NO 및 NO_2의 비율을 거의 같게 조절하여 기존의 SCR 반응(standard SCR reaction)보다 촉매반응을 빠르게 하기 우해 fast SCR 기술을 사용하고 있다.

낮은 온도조건 하에서 SCR 촉매의 활성이 우수한 fst SCR 반응을 위해 SCR 촉매 전단에서 산화촉매를 설치하여 NO/NO_2 비율을 조절하는 fast SCR 반응의 중요성이 높아지고 있다.

3.6 예열실 개조를 통한 NOx 저감 기술

Kiln에서 발생된 Thermal, Fuel NOx를 제거하기 위해 폐기물의 불완전 연소로 발생하는 일산화탄소(CO)를 NOx와 반응한다. CO와 NOx는 반비례 관계로 CO와 NOx 동시 저감이 어렵다. 환원구역에서 발생되는 CO는 NOx와 반응하여 N_2로 환원시키고, 발생되는 CO는 3차 공기유입으로 CO_2 가스로 완전 연소시키는 기술이다. NOx 반응 이후 잔존 CO를 Oxidation zone에서 완전 연소시키기 위해 3차 공기 유입이 필요하며, 예열실 개조를 통해 CO 산화를 위한 체류시간을 확보해야 할 필요가 있다. 예열실 개조를 위한 추가 공간 확보가 필요하고, 불완전 연소를 유도하기 위한 폐합성수지 등으로 연료비 절감이 가능하다. 또한, 폐기물 연소로 인한 2차 오염물질 발생 여부를 검토해야 한다.

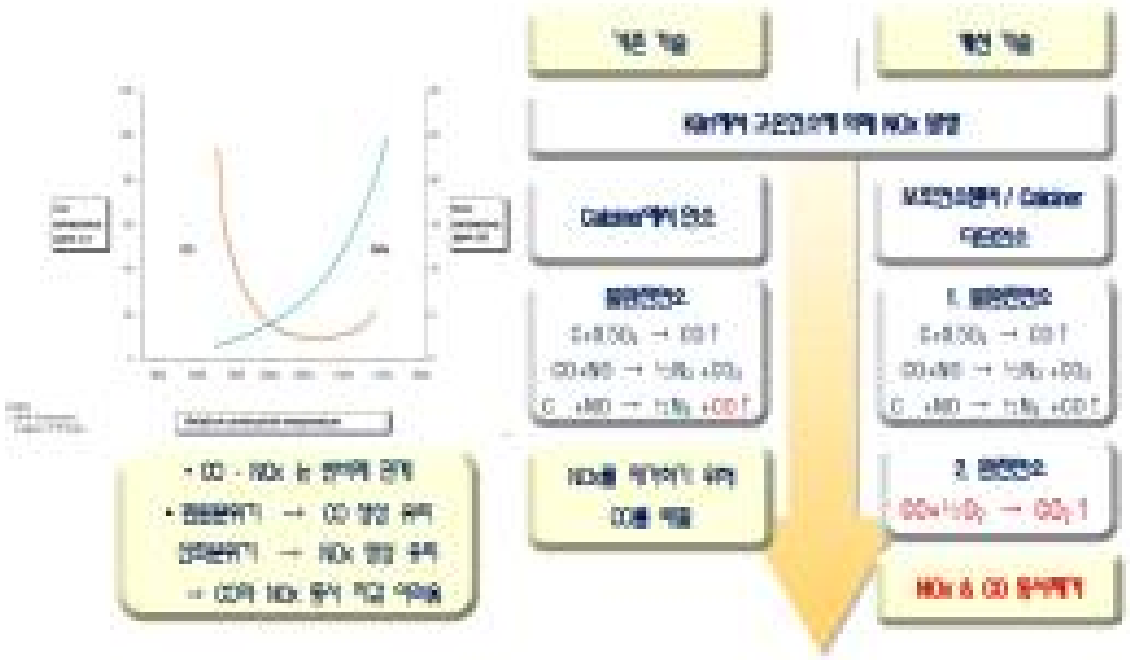


Fig. 3.9 NOx&CO 동시제거 기술의 개요.

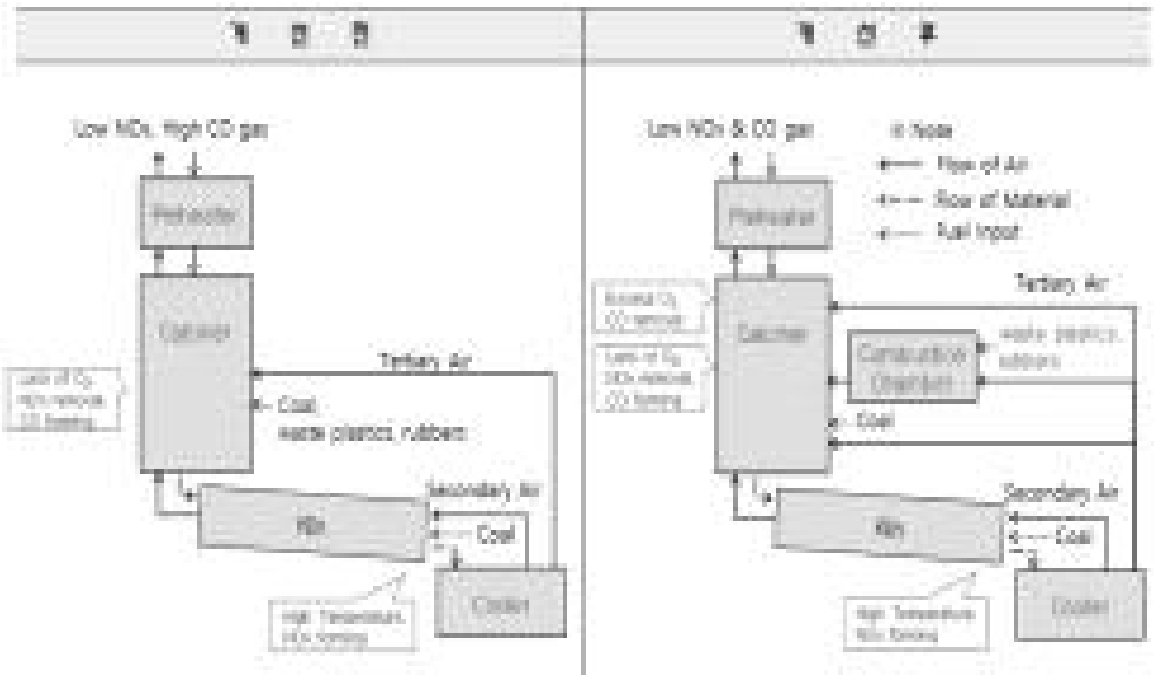


Fig. 3.10 예열실 개조를 통한 질소산화물(NOx) 저감 원리.

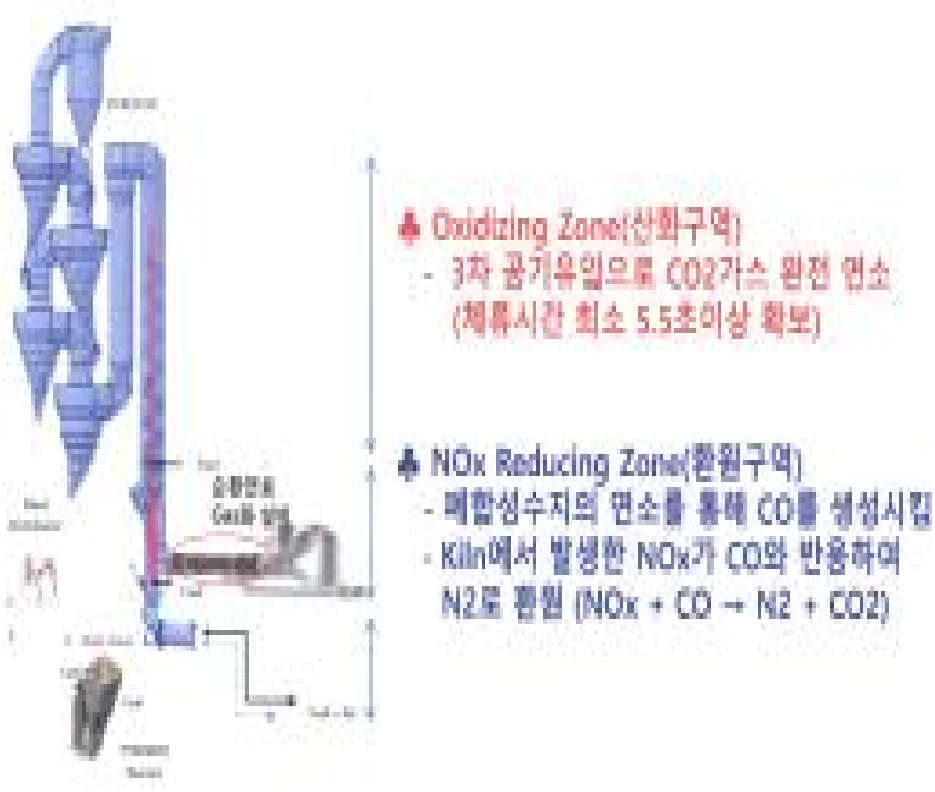


Fig. 3.11 Kiln 내 산화 및 환원 구역.

3.7 질소산화물 저감 저 NOx 버너 기술

NOx 버너(LNB, Low NOx Burner)는 연료와 공기의 혼합을 조절함으로써 질소산화물의 생성을 억제하는 방식으로 분활화염형식, 혼합촉진형식, 자기재순환형식, 단계적 연소형식 등으로 나눌 수 있다.

환경편익 및 경제성은 저 NOx 버너의 설계는 세부적으로는 다양하지만, 본질적으로 연료와 공기를 동심관(Concentric Tube)을 통해 소성로로 주입하는 것이다. 1차 공기 비율은 화학양론적 연소에 요구되는 것의 6~10%로 감소된다(전통적인 버너에서는 일반적으로 10~15%이다).

축방향 공기는 바깥쪽 채널에서 높은 운동량으로 주입된다. 석탄은 중심관이나 중앙 채널을 통해 불어 넣을 수 있다. 세 번째 채널은 연소관의 출구 혹은 그 뒤에 있는 날개(Vanes)에 의해 유도된 선회를 위해 사용된다. 이 버너 설계의 순 효과는 산소가 부족한 분위기에서 연료 내 휘발성 화합물을 조기에 연소시키는 것이며, 이는 질소산화물 형성을 감소시키는 경향이 있다.

용량이 일일 3,000 ton 클링커인 소성로용 저 NOx 버너에 대한 투자 비용은 약 15~45만 유로이다. 하지만 버너를 저 NOx 버너로 대체한다면, 투자 비용은 60만 유로까지 높아질 수 있으며, 미분탄 저장과 계량을 변경하는데 추가 인력이 소요된다.

기존 연소 계통이 직접 연소를 사용한다면, 1차 공기 흐름이 낮게 연소될 수 있도록 간접 연소 계통으로 변경되어야 할 것이다. 이는 용량이 일일 3,000 ton 클링커인 소성로의 경우 투자 비용이 약 60~80만 유로가 더 든다는 것을 의미한다.

운영데이터 및 적용사례는 성공적으로 설치한 경우에는 질소산화물이 최대 35% 저감되며, 배출농도는 일 평균 약 500~1,000 mg/Sm^3인 것으로 보고되었다.

적용 가능성에 있어서 저 NOx 버너는 주 소성로 및 예비 하소기에 있는 모든 회전 소성로에 적용할 수 있다. 하지만 저 NOx 버너를 적용한다고 해서 항상 질소산화물 배출량이 저감되는 것은 아니다. 버너의 설치는 최적화되어야 한다. 최초 버너가 1차 공기의 낮은 백분율로 구동된다면 저 NOx 버너는 한계 효과를 보일 것이다.

3.8 질소산화물 저감 화염냉각 기술

Fig. 3.12에서 나타낸 바와 같이 유체 1가지(액체) 또는 유체 2가지(액체와 압축공기 또는 고체)를 주입하거나 함수량이 높은 액체 또는 고체 폐기물을 사용하는 등 여러 가지 주입 방법을 이용해 물을 연료에 첨가하거나 화염에 직접 가하게 되면 온도가 낮아지고 수산기의 농도가 증가한다. 이는 소성대의 질소산화물 저감에 긍정적인 영향을 미칠 수 있다.

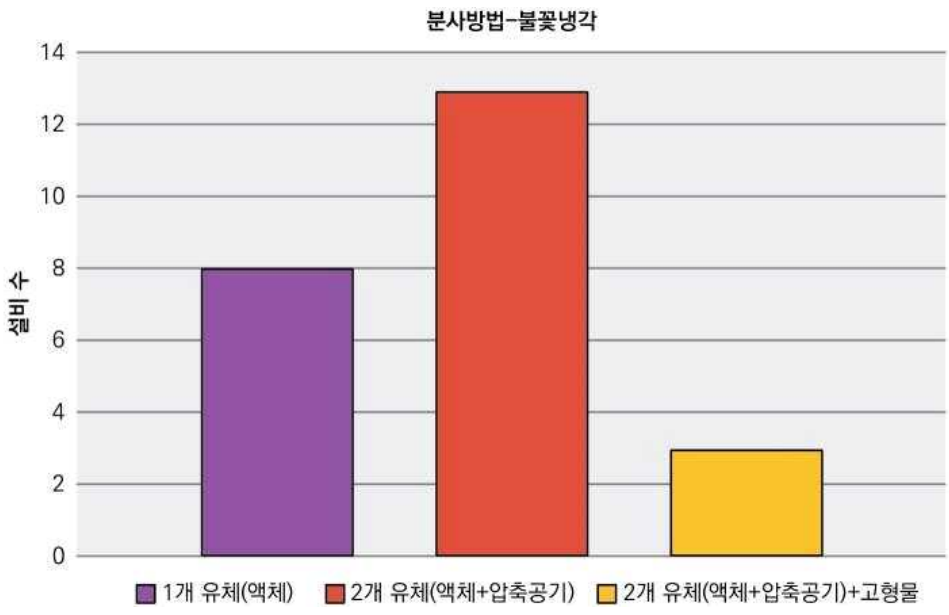


Fig. 3.12 EU-23+ 국가에서 시멘트 제조시 화염 냉각을 위해 사용한 주입 방법들.
[출처 : 국립환경과학원, 2010]

환경편익 및 경제성에서는 소성구간에서 질소산화물의 배출량이 저감된다.

용량이 3,000 톤/일인 소성로에 대한 투자 비용은 최대 20만 유로로 추정되며, 운영비

는 클링커 톤당 0.25 유로로 추정된다. 또한 질소산화물 배출량 저감 효율이 최대 35%인 경우 투자 비용은 최대 20만 유로이고, 운영비는 클링커 톤당 최대 0.5 유로로 보고되었다.

운영데이터 및 적용사례는 질소산화물 저감율은 10~35%인 것으로 보고되었다. 배출량 범위는 연평균 500~1,000 mg/Sm^3인 것으로 보고되었다.

매체통합적 환경영향은 물을 증발시키기 위해선 추가적인 열을 필요로 하기 때문에 소성로의 총 이산화탄소 배출량의 약 0.1~1.5%를 더 배출하게 된다.

소성로 연소공정의 에너지 효율은 감소한다. 물 분사는 클링커 생산량 감소와 같이 소성로에 운전 문제를 야기할 수 있고 클링커 품질에 영향을 미칠 수도 있다.

적용 가능성은 화염 냉각은 시멘트 제조에 사용되는 모든 유형의 소성로에 적용할 수 있다. 유럽에서는 Fig. 3.13과 같이 약 40 개의 부유 예열형 소성로가 화염냉각을 갖추고 있다.

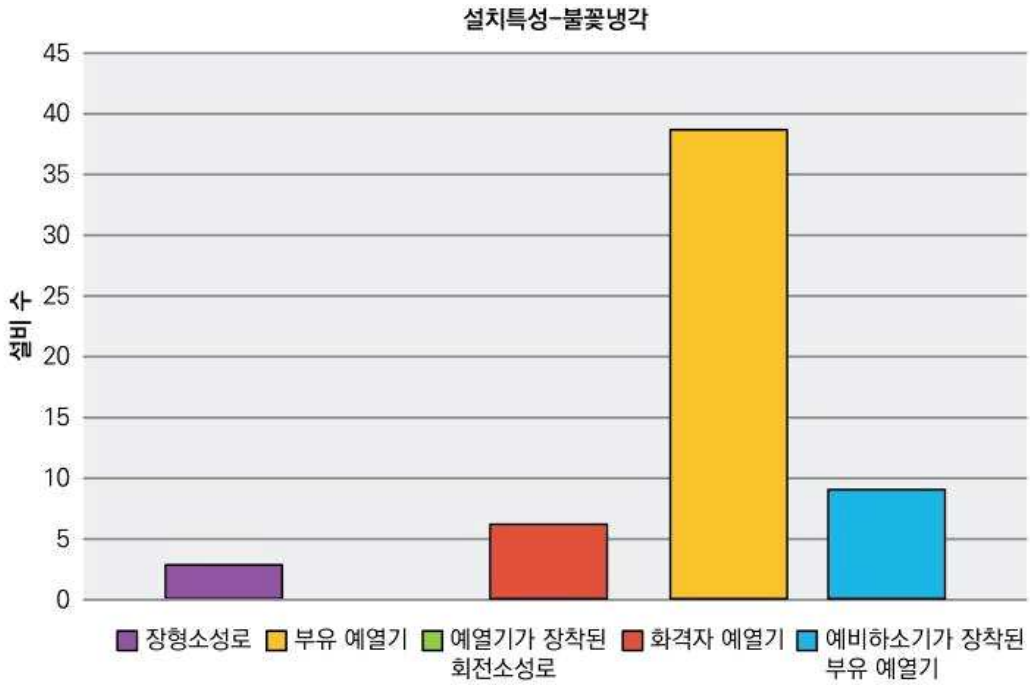


Fig. 3.13 EU-23+ 국가들에서 화염 냉각을 하는 설비의 특성.
[출처 : 국립환경과학원, 2010]

3.9 질소산화물 저감 다단 연소법

환경편익 및 경제성에서 다단 연소는 특히 예비 하소기가 설계된 시멘트 소성로에 적용된다. 1차 연소는 클링커 소성 공정의 최적 조건 하에서 회전 소성로에서 이루어진다. 2차 연소 단은 소성로 입구에 있는 버너이다. 이 버너는 환원 조건을 만들어(Produces a

Reducing Atmosphere) 소결 구역에서 발생된 질소산화물의 일부를 분해한다.

이 구역의 고온은 특히 질소산화물을 질소 원소로 재변환하는 반응에 적합하다. 3차 연소 단에서는 하소 연료가 3차 공기와 함께 하소기로 공급되며, 거기에서도 역시 환원 분위기가 형성된다. 이 시스템은 연료에서의 질소산화물 발생을 감소시키며, 소성로에서 밖으로 배출되는 질소산화물을 저감한다. 4차 연소 및 최종 연소 단에서는 나머지 3차 공기가 잔여 연소의 '상부 공기'로 시스템에 공급된다. 하소기들은 연료 투입 위치, 그리고 연료, 조합원료, 3차 공기가 분배되는 방식, 기하 구조가 본질적으로 다르다. 다단 연소 기술은 일반적으로 예비 하소기를 갖춘 소성로에만 사용할 수 있다. 예비 하소기가 없는 사이클론 예열기(SP) 계통에서는 상당한 설비 변경이 필요하다. 이렇게 해도 생산 용량이 증가될 수 없다면, 제조자는 소위 '소형' 3차 공기 덕트와 하소기가 포함된 해결방안을 제시한다. 이런 경우 소성로에서부터 필요한 총 열의 약 10~25% 정도만이 하소기를 통과하지만, 이 정도는 질소산화물을 분해하기 위한 환원 구역을 생성하기에 충분한 비율이다. 반면 소성로 입구에서 10%가 연소되는 소성로로부터 얻은 경험에 비추어 보면 이 비율은 충분한 환원 구역을 생성하기에 항상 충분한 것은 아님을 알 수 있다.

괴상 폐기물 연료(Lump Waste Fuel)(예 : 타이어) 연소는 다단 연소기술의 변형이다. 괴상 연료(Lump Fuel)가 연소될 때 환원 구역이 생성되기 때문이다. 예비 하소형 소성로에서 괴상 연료는 소성로 입구에, 예비 하소기에 넣을 수 있다. 괴상 연료 연소는 질소산화물 저감에 긍정적인 영향(최대 20~30% 저감)을 미치는 것으로 알려졌다. 하지만 괴상 연료 연소로 통제된 환원 조건을 만드는 것이 매우 어렵다.

예비 하소형 소성로에 다단 연소를 설치하는데 투자 비용은 기존 하소기 설계에 따라 100~200 만 유로 정도이다. 화격자 냉각기(Grate Cooler)가 있는 일일 3,000 ton 예열형 소성로용 예비 하소기와 3차 덕트를 예비 하소형 소성로로 변환하는데 드는 투자 비용은 약 100~400 만 유로이다.

위성 냉각기(Satellite Cooler)가 있는 일일 3,000 톤 예열형 소성로를 화격자 냉각기가 있는 예비 하소형 소성로로 변환하는데 드는 투자 비용은 약 1,500~2,000 만 유로이다.

운영데이터 및 적용사례는 스페인의 경험으로 알 수 있듯, 최적화가 잘 된 일부 현대식 설비들은 다단 연소로, 그리고 고 반응성 연료와 같은 적합한 연료 조성을 사용하면, 일일 평균 배출 농도가 450 mg NOx/Sm3 미만이 된다. 반면 저 반응성 연료를 사용하면 일일 평균 800~1,000 mg/Sm3을 얻을 수 있다. 2차 연료를 사용할 때도 이와 비슷한 질소산화물 저감이 보고되었다.

2002년 프랑스에서 예비 하소기가 100% 황화된 페트코크(Petcoke)를 연료로 사용해 다단 연소로를 시험운전 하였을 때 최초 질소산화물 농도가 1,000 mg/Sm^3에서 약 200 mg/Sm^3이 저감되었다. 이 결과는 소성을 위해 최적화된 조합원료를 사용하고. 짧은 시험기간 동안에 얻은 것이었다. 하지만 이러한 운전조건들은 소성로와 하소기에서의 코팅 증가와 같은 운영상의 문제를 야기하는 경우가 많다. 일산화탄소 배출량의 증가는 체류시간

이 비교적 짧게 설계되었거나, 연소가 적절하게 최적화되어 있지 않은 극히 소수의 설비에서만 관찰된다.

여러 가지 다단 연소 계통의 공급자는 경우에 따라 질소산화물의 저감율이 최대 50%에 이른 경우도 있었다고 밝혔다. 하지만, 일산화탄소 배출량을 제한하는 동시에 이러한 질소산화물 저감효율 값을 유지하는 것은 어렵다.

매체통합적 환경영향은 일산화탄소 및 이산화탄소 배출량은 예비 하소기에서의 불완전 연소가 일어나면 증가할 수 있으며, 고효율을 얻고자할 때는 일산화탄소 및 막힘 관련 문제들이 보고되었다. 적용 가능성은 다단 연소 기술은 일반적으로 예비 하소기를 갖춘 소성로에만 사용할 수 있다. 예비 하소기가 없는 사이클론 예열기 계통에서는 상당한 설비 변경이 필요하다. 예비 하소형 소성로는 시멘트 소성로에서와 예비 하소형 소성로에서 산화/환원 농도를 독립적으로 설명할 수 있다. 연료 중 일부를 주입하면 질소산화물 배출량이 감소될 수 있다. 연료를 반건식(Lepol) 소성로의 화격자(Grate)로 넣으면, 질소산화물이 상당량 저감될 수 있지만 다른 배출량이 증가할 수도 있다. 예비 하소기가 없는 사이클론 예열형 소성로는 질소산화물 배출량을 저감할 수 있지만, 국부적인 환원 구역 때문에 이산화황(SO_2)과 휘발성유기화합물(VOCs)의 배출량은 늘어날 수 있다. 이와 같은 배출량들은 연속적으로 모니터링 하여야할 것이다.

3.10 시멘트 제조시설의 악취 저감기법

악취물질은 그 종류가 다양하고, 악취물질간의 복합적인 작용이나 개인의 후각 차이 등으로 느끼는 정도나 피해 정도가 다르게 나타나기 때문에 대기오염 중에서 가장 까다롭고 해결하기 어려운 공해문제 중의 하나로 취급하고 있다. 또한, 생활환경과 사람의 심리적 판단에 따라 악취를 느끼는 양상이 크게 다르므로 악취물질의 농도만으로 악취오염 상태를 나타내는 것은 어려움이 있다.

악취에 의한 피해는 주로 심리적 또는 생리적 영향 때문으로 경제발전과 더불어 생활수준이 향상됨에 따라 악취에 대한 관심도가 점차 높아지고 있다.

악취 물질은 저기압이나 기온역전 등 대기확산이 불량한 기상조건에서는 발생원 주위뿐만 아니라 원거리까지 영향을 미치는데 특히 풍향, 풍속 등 기상조건이 피해의 정도를 좌우하는 주요 원인으로 작용한다.

처리시설이나 공정 등 다양한 발생원이 있기 때문에 물질별로 단정 지을 수 없으나 일반적으로 알려진 특성을 정리하여 Table 3.4에 나타냈다.

Table 3.4 물질별 악취의 특징

화합물	냄새의특성	원인물질명
황화합물	양파, 양배추 썩는 냄새	메틸메르캅탄(CH_3SH), 황화메틸[$(CH_3)_2S$], 이황화메틸(CH_3SSCH_3) 등
	계란 썩는 냄새	황화수소(H_2S) 등
질소화합물	분뇨 냄새	암모니아(NH_3), 에틸아민($CH_3CH_2NH_2$) 등
	생선 썩는 냄새	메틸아민(CH_3NH_2), 트리메틸아민[$(CH_3)_3N$] 등
알데히드류	자극적이며, 새콤하고 타는 듯한 냄새	아세트알데히드(CH_3CHO), 프로피온알데히드(CH_3CH_2CHO), 노말부틸알데히드[$CH_3(CH_2)_2CHO$], 이소부틸알데히드[$(CH_3)_2CHCHO$], 노말발레르알데히드[$CH_3(CH_2)_3CHO$], 이소발레르알데히드[$(CH_3)_2CHCH_2CHO$] 등
탄화수소류	자극적인 신나 냄새	아세트산에틸($CH_3CO_2C_2H_5$), 메틸이소부틸케톤[$CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$] 등
	가솔린 냄새	톨루엔($C_3H_5CH_3$), 스티렌($C_6H_5H=CH_2$), 자일렌[$C_3H_4(CH_3)_2$] 등
지방산류	자극적인 신 냄새	프로피온산(CH_3CH_2COOH) 등
	땀 냄새	노말부티르산[$CH_3(CH_2)_2COOH$] 등
	젖은 구두에서 나는 냄새	노말발레르산[$CH_3(CH_2)_3COOH$], 이소발레르산[$(CH_3)_2CHCH_2COOH$] 등
할로겐원소	자극적인 냄새 자극성 냄새	염소, 불소 등

Table 3.5은 악취물질이 인체에 미치는 영향을 나타냈다.

Table 3.5 악취물질이 인체에 미치는 영향

화합물	냄새	농도(ppm)	중독시증상
암모니아	자극성 냄새	1~5	코, 눈의 자극
메틸 메르캅탄	양파 냄새	0.002~0.01	최면, 중추신경마비
황화수소	계란 썩는 냄새	0.02~0.2	충혈, 호흡장애, 두통
황화메틸	양배추 썩는 냄새	0.01~0.2	마취성
이황화메틸	양배추 썩는 냄새	0.009~0.1	-
트리메틸아민	생선 썩는 냄새	0.005~0.07	폐 자극, 눈 자극, 간 장애
아세트알데히드	자극성 냄새	0.05~0.5	-
스티렌	자극성 냄새	0.4~2	마취작용

탄화수소가 배출되어 생긴 악취는 열적 후연소(thermal after-burning)를 하거나, 활성탄 필터를 이용하거나, 소성로의 고온 구역으로 원료를 공급하면 피할 수 있다. 황 화합물로 인해 악취가 발생한다면 연료나 원료를 교체하는 것이 하나의 해결책이 될 수 있다.

악취는 또한 원료나 연료로 사용된 폐기물을 저장할 때도 발생할 수 있다. 폐기물 재료의 저장 장소를 덮어 두거나 폐기물 저장 시스템을 사용할 수 있다.

대기오염방지공학에서의 가스상오염물질을 배출하는 발생원은 종류도 다양하며, 각 공정별로 배출오염물의 종류, 농도, 혼합물의 종류 등을 파악하여 적합한 방지장치를 선택하게 된다. 가스상오염물질의 제어를 위해 일반적으로 사용되는 기술로는 연소, 촉매산화, 흡수, 흡착, 연소장치, 광촉매 또는 플라즈마 등의 방법이 있다.

3.10.1 흡수(Absorption)법

흡수공정은 물질 이동의 공정을 이용하는 것으로 처리 대상가스를 흡수액을 통과시키면서 대상기체를 흡수액 속으로 이동시키고 정화된 가스를 배출하는 것으로 이것을 세정 (scrubbing)이라 부르기도 한다. 흡수는 3단계로 나누어 생각할 수 있다. 첫째 단계에서 배출가스 중에 포함된 기체가 난류확산을 통하여 기체-흡수액의 경계면으로 이동하고, 경계면에서 기체가 농도구배에 의해 흡수액 계면으로 이동하고 흡수액으로 이동한 기체 가 흡수액 전체로 퍼져서 흡수가 완료된다. 흡수공정에 이용되는 장치로는 충진탑(packed tower), 분무탑, 젯트 스크러버, 벤츄리 스크러버 등이 있다. 세정액으로는 물 이외에 수산 화나트륨(NaOH) 등을 사용할 수 있기 때문에, 흡수공정에는 단순한 물리적 평형 뿐만 아 니라, 중화반응 등의 화학적 평형도 포함된다.

Fig. 3.14는 악취물질과 약품과의 반응 예를 나타냈다.

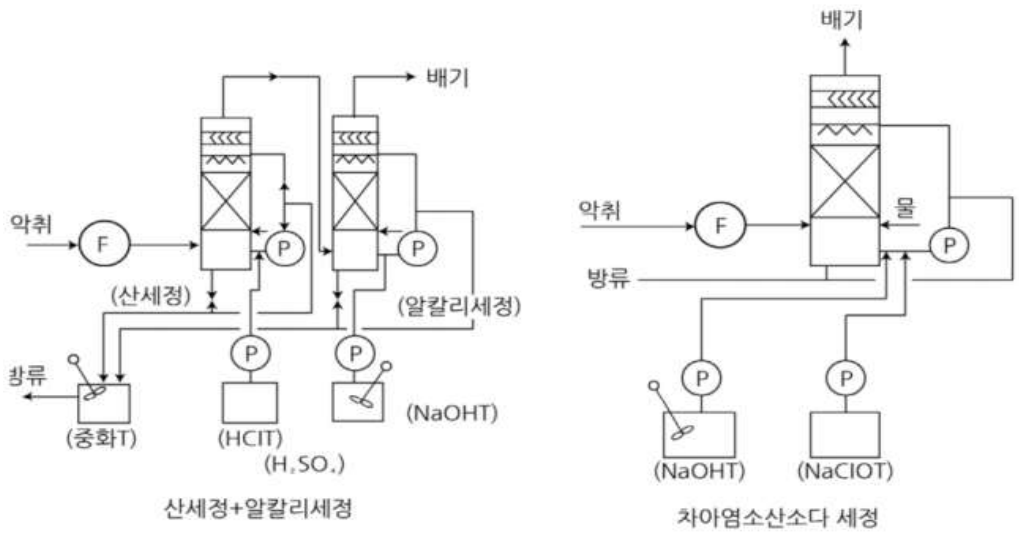


Fig. 3.14 악취물질과 약품과의 반응 예.

3.10.2 흡착(Adsorption)법

흡착은 유체 (기체 또는 액체)가 고체상 물질의 표면에 부착되는 기작이다. 흡착제 (adsorbent)가 갖추어야 할 요건은 비표면적과 흡착물질에 대한 친화력으로, 이들이 클수록 흡착효과는 증가한다. 흡착공정은 크게 물리적 흡착 (physisorption)과 화학적 흡착 (chemisorption)으로 분류할 수 있다. 물리적 흡착은 주로 van der Waals력에 의한 것이다. 화학적 흡착은 화학적 결합에 의한 것으로 그 결합력은 물리적 흡착보다 더 크고 비가 역적이다. 그리고 물리적 흡착 및 화학적 흡착 모두 발열공정 (exothermic procss)이다. 물리적 흡착은 탈착이 가능하며 가온 등을 통해 흡착제를 재생시킬 수 있다. 반대로, 화학 적 흡착은 피흡착물과의 실제적인 화학반응을 통해 화학결합이 수반되므로 피흡착물 (adsorbate)이 화학적으로 흡착될 때 재생물질을 회수할 수 없다. 완전히 포화된 흡착제는 탈착 재생공정 (regeneration)을 거쳐 다시 사용하게 되는데, 주로 고온의 수증기를 이용하여 탈착이 이루어진다. 현장에서는 흡착탑을 병렬로 연결해 포화된 흡착층을 재생하는 동안 또 다른 재생 흡착층을 운전하는 방식을 사용한다.

흡착공정을 설명하는 많은 수식들이 제안되는데 그중 Freundlich식, BET식, Langmuir식 등이 많이 사용된다. 흡착제는 활성도가 중요하며, 사용에 앞서 물리적 및 화학적 성질이 먼저 고려되어야 한다. 나무, 숯, 코코넛, 갈탄 등이 활성탄의 원료로 사용되며, 알루미나, 실리카겔 등도 사용된다.

Table 3.6는 흡착법의 원리와 흡착제의 종류를 나타냈다.

Table 3.6 흡착법의 원리 및 흡착제 종류

구분	원리	흡착제종류
물리적 흡착 (Physical Adsorption)	반데르발스 힘을 이용한 약한 결합력으로 용질이나 용매의 화학적 변화 없이 결합되는 것으로 가역반응으로 흡착제의 재생이 가능하다.	활성탄, 실리카겔, 제올라이트
화학적 흡착 (Chemisorption)	흡착제의 표면에 화학물질을 첨착하여 용매와의 화학적 결합으로 강한 결합력을 갖기 때문에 비가역적이고 재생이 어렵다.	첨착(산성, 알칼리성) 활성탄, 이온교환수지

3.10.3 연소 및 촉매산화 (Catalytic Oxidation)

연소공정은 탄화수소의 제어에 효과적이며, 산화에 의해 최종 CO와 HO를 생성한다. 연소 제어의 장점은 높은 효율을 들 수 있다. 연소의 3대 필수조건인 3T (온도, 시간, 난류혼 합)만 잘 갖춘다면 유기물을 거의 완전하게 산화시킬 수 있다. 단점으로는 연료사용

으로 인한 높은 비용과 연소 후 또 다른 오염물을 배출시킬 수 있다는 점이다. 탄화수소의 가장 일반적인 연소 반응식은 다음과 같다.

$$C_mH_n + (m + n/4)O_2 \rightarrow mCO_2 + (n/2)H_2O \quad \text{----------} \quad (3.9)$$

촉매를 사용하면 반응물의 활성에너지 (activation energy)를 감소시켜 열소각과 비교하여 낮은 온도에서도 반응을 진행시킬 수 있다. 촉매로는 백금(Pt), 팔라듐 (Pd)) 등의 귀 금속이 활성이 크기 때문에 널리 사용되고 있다. 하지만 이러한 촉매는 황화합물 (1 ppm 이상)과 할로겐화합물에 의해 활성을 잃기 때문에 사용상 주의가 필요하다.

3.10.4 축열식 소각 (Regeneratiove Oxidizer: RTO)

축열식 소각의 과정은 다음과 같다. 즉 연소실을 통해서 배출되는 고온의 연소가스가 한 축열재 층을 통과하면서 가지고 있던 열을 축열재 층에 빼앗기게 되어 저온가스로서 소각 로 굴뚝을 통해 배출된다. 이때 다음 과정에서 소각로로 유입되는 유해가스는 이미 예열된 축열재 층을 통과하면서 연소실 온도보다 약간 낮은 온도까지 예열된 후 연소실을 통과하 면서 버너에 의해 최종 연소온도까지 가열된다. 이 연소공기는 다른 축열재 층을 통해 방 출되며 이와 같은 과정이 교대로 진행되면서 유해가스나 악취는 제거된다. 이 방법을 주로 저농도의 VOC를 함유하는 다량의 배출가스의 처리에 경제성을 가지고 있다.

3.10.5 축열식 촉매산화 (Regenerative Catalytic Oxidiner : RCO)

축열식 소각공정과 유사하나 Pt, Cu, Cf, V, Ni, Co 계열 등의 촉매를 이용하여 폐가스의 활성에너지를 낮추어, 600~900°F 범위의 낮은 온도에서 처리하는 방법이다. 축열식 소각 에 비해 10~30%의 경제성을 가지고 있으며, 95~99%의 처리효율을 얻을 수 있다. 하지만 이 소각방식은 폐가스의 특성에 상당히 민감하고 폐가스 내에 납, 주석, 아연, 황 등의 물질 이 존재하면, 촉매의 활성을 떨어뜨려 처리효율이 감소될 수 있다.

Fig. 3.15는 NOx와 악취물질을 동시처리 시설를 나타냈다.

SNCR 또는 SCR 시스템과 축열연소장치(RTO) 시스템 통합 적용 기술이며, 질소산화물외 휘발성유기화합물(VOCs), 탄화수소(THC) 및 악취물질 처리 및 질소산화물 제거율 약 40% 이상, 총유기탄소 약 95% 이상 제거 가능하다.

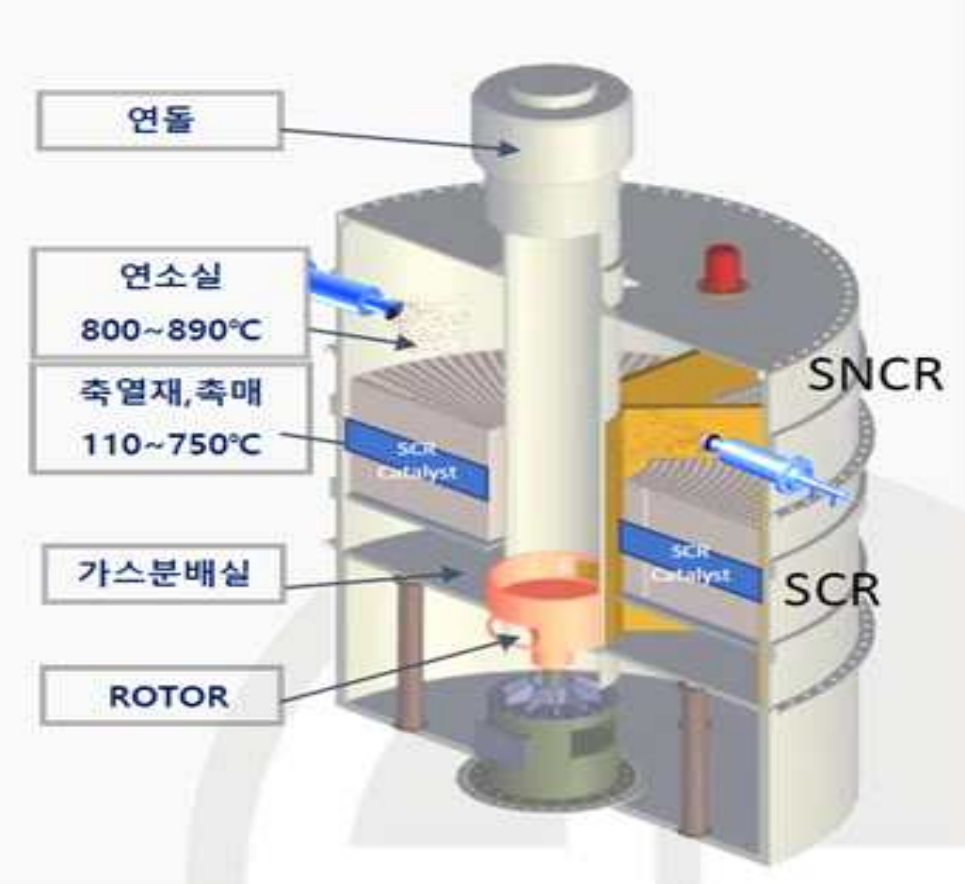


Fig. 3.15 NOx와 악취물질 동시처리 시설.

3.10.6 플라즈마를 이용한 악취물질 분해

저온 플라즈마(Non-Thermal Plasma): 코로나방전, 연면방전, 글라이딩 아크방전, 유전체 장벽 방전 등을 이용하여 전자 온도만 높은 저온 플라즈마를 발생시킨다. 저온 플라즈마는 형광등이나 오존 발생기 등에서 응용되고 있다. 저온 플라즈마에 의해 발생된 O3, O2, OH 라디칼에 의해 악취물질을 산화시키다. 플라즈마 내부는 매우 높은 반응성을 가지며 불안정한 상태이다. 이러한 불안정한 상태에 놓여있는 플라즈마의 특성을 이용하여 악취물질을 화학적으로 처리한다.

기체는 대기 상태에서는 절연체로 다룰 수 있으나, 특정 조건에서 도체적 성질을 갖게 된다. 기체가 전도성을 갖는 것은 기체 중에 전자나 이온과 같은 하전입자가 존재하기 때문이며, 플라즈마 상태가 된 물질 중 대부분은 기존 물질과는 다른 성질을 보인다. 불활성 기체 중 Ar(아르곤)의 경우 플라즈마 상태가 되어도 화학적으로는 다른 물질과 크게 결합하는 특성은 보이지 않지만, 산소의 경우 플라즈마 상태가 되었을 때 다른 물질과 화학적으로 결합할 수 있는 성질이 우수하다. 이러한 특성을 이용하여 여러 공정에 사용되고 있다.

플라즈마 장비는 플라즈마 핵융합 개시 시스템이 가장 고온으로 사용되고, 다음으로 플

라즈마 절단기, 용접기, 용사 코팅 순이다. 그 온도 범위는 1000~2000℃정도이다.

대기압 플라즈마(AP-3000, Advanced Engineering Technology Provider, Korea)장비는 저온 플라즈마의 범주에 속하며, 대기압에서 압축공기를 고전압을 이용하여 플라즈마 상태로 만들어 준다. 플라즈마는 노즐을 통하여 빔 형태로 분사되어 처리 대상에 화학적인 변화를 일으킨다. 플라즈마 빔은 불꽃처럼 보이지만, 실제 불꽃과는 다르며, 이온과 전자, 들뜬상태의 분자 등이 혼합되어 존재하며 에너지를 받은 가스분자 또는 원자는 최외각 전자를 잃게 되고 방출된 전자는 빛에 가까운 속도로 계 안을 이동하며 다른 가스분자 또는 원자들과 충돌하게 된다. 이러한 반복적인 현상들이 순간적인 시간으로 연속되며 특히 들뜬상태의 분자와 원자는 바닥 상태로 돌아가고 가지고 있던 에너지를 빛의 형태로 방출하게 되어 플라즈마는 고유의 색상을 나타내게 된다.

Fig. 3.16은 에너지를 받아 방출되는 전자를 보여준다.

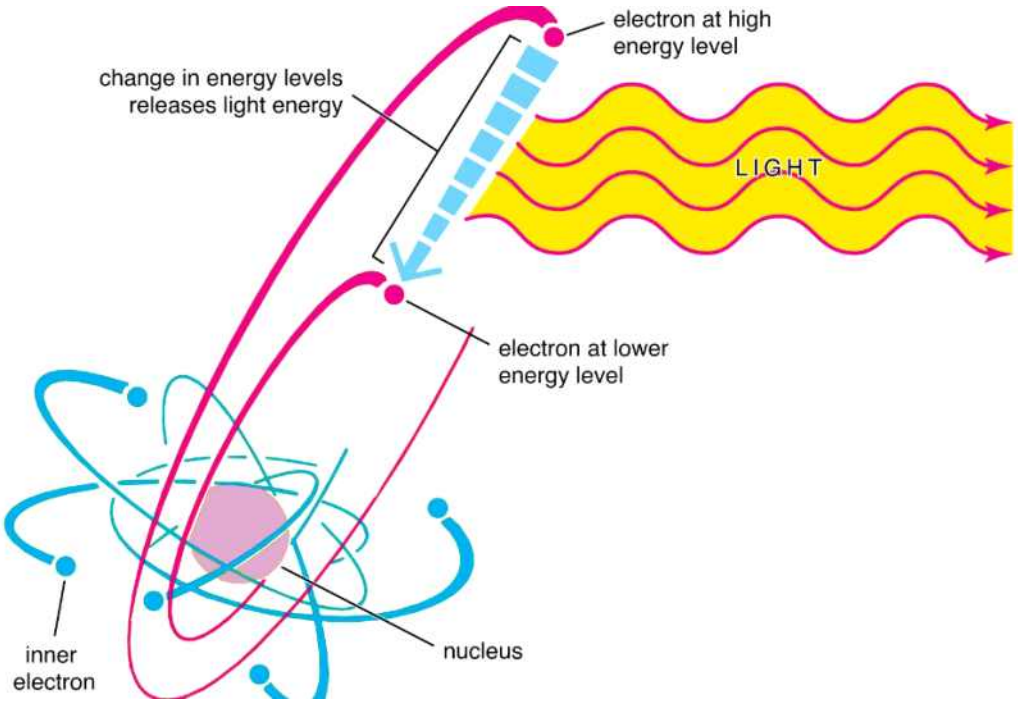


Fig. 3.16 Electrons emitted by energy.

이를 기반으로 실험에 사용된 대기압 플라즈마의 방전극에 일정 전압을 가하면, 글로우 방전이 일어나며, 이때 전자와 O_2가 충돌하여 O 라디칼이 생성되고, 생성된 O 라디칼과 O_2와 반응하여 O_3을 생성하게 된다. 생성된 O_3가 악취를 산화(Oxidation)시켜 무취의 다른 물질로 변환하여 악취물질을 분해한다.

Table 3.7 Summary of plasma system characteristics

	Air Plasma	Flame Plasma	Vacuum Plasma	Remote Plasma
플라즈마 발생원리	고전압 방전을 이용하여 연속으로 흐르는 운영가스 입자와 전자를 충돌시켜 플라즈마 생성	LNG, LPG 등의 연소가스를 공기와 혼합하여 완전연소에 가깝게 만들어 화염 플라즈마 생성	진공 상태에서 운용가스를 흘리고 13.56Mhz 또는 2.45 Ghz의 전파를 이용하여 플라즈마 생성	AR : 13.56Mhz N_2 : 30~40Khz 별도의 반응가스 산소 투입
복잡한 형상처리	하	중	아주 좋음	불가능
운영 비용	최하	하	상	최상

제4장. 결론 및 제언

4.1 결론

시멘트 제조업은 에너지 집약 산업으로 소성공정 후 배출되는 대기오염물질이 시멘트 제조업의 주요 환경오염물질 배출원이다. 특히, 배출되는 대기오염물질 중 시멘트 제조업에서 다량으로 배출되는 오염물질은 질소산화물(NOx)이며, 소성공정에서 대부분 발생된다. 또한, 소성공정에서 발생되는 악취가 지역주민의 민원의 대상이며, 시멘트 소성로에서 발생되는 악취물질 주원인은 CH_3CHO였다. 악취 제거방법은 전자 온도만 높은 저온 플라즈마를 발생시켜 발생된 O_3, O_2, OH 라디칼에 의해 악취물질을 산화시키는 방법이 효과적인 방법으로 판단된다.

4.2 제언

본 연구는 시멘트공장 소성로에서 다량으로 발생되는 질소산화물(NOx)는 대기오염방지장치 중의 한 가지인 질소산화물 제거 장치인 SCR(선택적촉매환원)법이 시멘트 소성로에서 발생되는 질소산화물을 제거용으로 가장 적합한 기술로 판단된다. 또한, 시멘트공장 주변지역에서 발생되는 악취민원에 대처하기 위해서 기 연구된 조사대상을 기준으로 악취물질을 플라즈마로 가장 적합한 악취 분해장치로 판단된다. 이를 통해서 시멘트공장에서 발생되는 질소산화물과 악취물질을 동시에 제어할 수 있는 방법을 모색하였으나, 이것은 단지 실험실에서 실시한 관계로 현장 적용에는 무리한 부분이 있을 것으로 판단된다. 그러나 본 연구를 통해서 도출된 결과로부터 실제 시멘트제조사에 적용할 수 있는 상용화 기술로 연구의 내용을 확장하기 위해서는 추후 방지장치 설치를 위한 경제성 및 운영 방식 등을 고려한 연구가 추가로 진행될 필요가 있다. 특히, 시멘트 제조사에서의 SCR 촉매에 적합한 온도범위와 이 온도에서 악취물질을 제어할 수 있는 방법 등의 추가 연구가 필요하다고 판단된다.

본 연구를 통해 시멘트 제조사 소성로에서 발생된 NOx와 악취물질을 제어하는 방법은 선택적촉매환원법(SCR:Selective Catalytic Reduction)을 사용하고, 이 시설에 악취분해장치인 플라즈마를 설치하여 NOx와 악취물질을 동시에 제어하는 방법을 제시하고자 한다.

참고문헌

[1] Won-Gi Kim(2023), A Study on the Establishment of Best Available Technique Standards for Cement Manufacturingl, National Institute of Environmental Research

[2] Sang-Moon Lee(2010), A Study on the reaction characteristics and mechanism of the SCR over W/TiO_2 catalyst at high temperature, Kyonggi University graduate school master's thesis

[3] Jong-Beom Lee, Shin-Do Kim, Sung-Ok Baek, Dong-Sul Kim, Geum-Chan Choi(2018), Atmospheric environment, Korean Society of Atmospheric Environment

[4] Junhyung Seo (2020), Trends in nitrogen oxide reduction technology in the cement industry

[5] CEMBUREAU, 2006

[6] Kim, J.-H., & Park, Y.-K. (2013). Study on Computational Fluid Dynamics(CFD) Simulation for De-NOx in the incinerator at Taebaekcity. Journal of Oil & Applied Science, 30(2), 320 - 332. https://doi.org/10.12925/JKOCS.2013.30.2.320]

[7] JunHyung Seo, YoungJin Kim, KyeHong Cho, JinSang Cho, KyungHo Han and DoYoung Yoon. (2020). Trend of Nitrogen Oxide Reduction Technologies in Cement Industry. Journal of the Korean Institute of Resources Recycling, 29(6), 114-124. doi:10.7844/kirr.2020.29.6.114

[8] [Hyun Joo-su. (2009). In the hybrid SNCR/SCR denitrification process, NOx reduction and NH_3 slip characteristics by SNCR through nozzle. Korean Chemical Engineering Research (HWAHAK KONGHAK), 47(1), 111-118]

[9] Yoo Kyung-seon, Technology Trends of Hybrid SNCR/SCR

[10] Geumgang CNT(2022), Technical proposal for integrated treatment of environmental pollution exhaust gases in the cement process

[11] Asia Cement, firing facility equipment improvement data

[12] SsangyongC&E, Nitrogen Oxide(NOx) reduction principle through preheating room renovation]

[13] Park Young Koo, Kang Pil Koo and 30 others. (2023), Best Available Techniques Reference Document of Cement Manufacturing Industry

〔주　　의〕

1. 이 보고서는 삼척시탄소중립지원센터에서 시행한 ‘2023 삼척시 탄소중립 연구과제 공모사업’으로 수행된 최종보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 삼척시탄소중립지원센터에서 시행한 ‘2023 삼척시 탄소중립 연구과제 공모사업’의 연구결과임을 밝혀야 합니다.