

시멘트 산업에서 질소산화물 (NOx)의 저감기술

이 중 열(쌍용양회공업(주) 기술연구소 소장)

안 광 원(쌍용양회공업(주) 생산관리팀장)

김 원 석(쌍용양회공업(주) 기술연구소 연구원)

1. 서 론

시멘트 산업은 국가의 기반을 구축하는 산업이고 다량의 자원과 에너지를 소비하는 산업으로 환경적인 측면에서 분진, CO₂ 및 질소산화물(NOx, 이하 NOx) 발생 등 부정적인 측면이 많이 대두되어 왔던 것이 사실이다. 그러나 최근 들어 시멘트 업계의 원가절감에 대한 노력뿐만 아니라 산업부산물을 시멘트 원료나 연료로 자원화 하는 것에 대한 관심의 증가와 부정적 인식이 변화함에 따라 환경에 기여하는 측면이 더 부각되고 있다.

환경부는 2005년도까지 연차적으로 대기보전 특별대책지역 및 대기환경 규제지역을 포함한 전국 1~3종 대기배출사업장에 대하여 먼지, 황산화물 등 7개 오염물질을 24시간 상시 측정할 수 있는 굴뚝 원격 감시 (TMS: Tele-Metering System) 정책을 99년부터 추진하여 왔다. 2002년 3월말 현재 149개 사업장, 397개 굴뚝에 842개의 측정기가 부착되어 측정 자료를 전송 중이며, 전송된 자료는 배출허용기준 초과에 따른 행정처분, 배출부과금 부과 등의 행정자료로 활용되고 있다. 2000년 환경부에서 개정 고시한 "배출가스 자동측정 기기등의 부착대상 사업장·측정항목 및 부착시기"를 살펴보면, 시멘트 제조시설 중 소성시설은 먼지 및 NOx에 2003년 12월까지 TMS 설치 및 2004년 1월 1일부터 가동하도록 되어 있다.

시멘트 산업은 생산 공정 및 품질을 유지하고 향상시키기 위해 고온 단열화 소성이 필수적이기 때문에 불가결하게 NOx 가 발생하는 공정조건을 가지고 있다. 우리나라에는 쌍용양회, 동양시멘트, 한라시멘트, 아세아시멘트, 성신양회, 한일시멘트, 현대시멘트, 고려시멘트, 유니온시멘트의 9개 시멘트 제조회사가 있으며 총 49기의 시멘트 키른이 설치되어 있다. 시멘트 소성로에 대한 NOx 배출허용 기준은 99년 350ppm (6% O₂기준)에서 350ppm (13% O₂기준)으로 일부 완화되어 현재 적용되고 있으나 대부분의 업체가 이를 만족시키는데 어려움을 겪고 있다. 하지만 시멘트 업계에서는 NOx 발생 저감을 위해 저 NOx 버너 설치 등 적지 않은 투자를 하여 환경관리에 최선의 노력을 하고 있다. 현 시점에서는 앞에서 언급한 바와 같이 환경규제 강화 및 2004년 부터 TMS가 본격 가동되기 때문에 NOx를 저감시키기 위해서 인위적인 저감 설비(SCR, SNCR 등)를 설치해야 하는 등의 대책 마련이 시급한 실정이다. 저감설비 설치에는 막대한 투자비와 운영비가 추가적으로 발생되기 때문에 시멘트 원가 상승의 문제로 저감설비 설치도 어려운 상황이다. 따라서 본 고에서는 시멘트 공정에서 발생하는 NOx의 종류와 발생원인을 알아보고, 최근까지의 시멘트 공정에서의 NOx 저감 기술에 대해 살펴보고자 한다.

2. 시멘트 제조공정에서 NOx의 생성 메커니즘

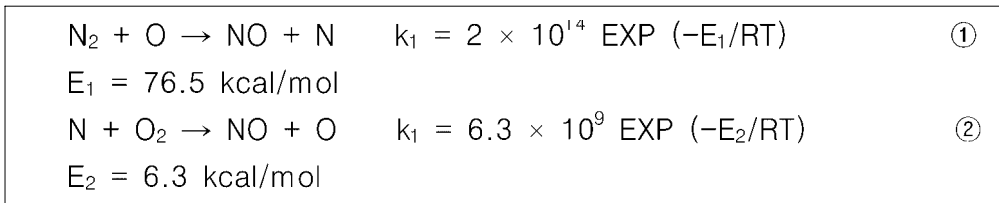
NOx로 표시되는 질소산화물은 일산화질소(NO), 이산화질소(NO₂) 외에 N₂O, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅, NO₃ 등이 있지만 일반적으로 NOx라 하면 NO와 NO₂ 만을 대상으로 하고 있다.<표-1>

<표-1> NOx 종류

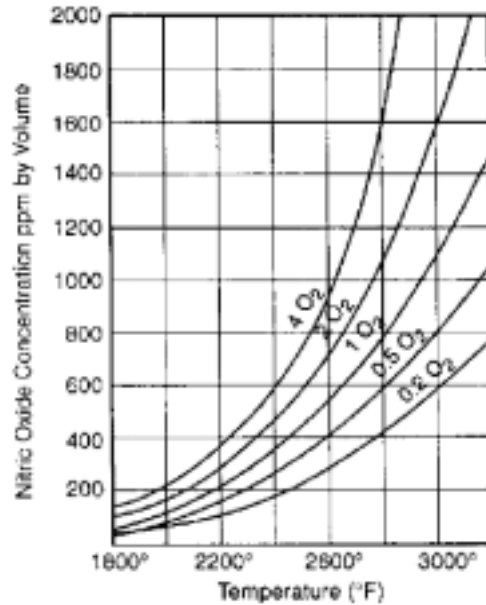
분자식	산화물 명	질 소 원자가	특 성
N ₂ O	nitrous oxide	1	무색의 가스, 물에 용해
NO N ₂ O ₂	nitric oxide dinitrogen dioxide	2	무색의 가스, 약간 물에 용해
N ₂ O ₃	dinitrogen trioxide	3	검정색 고체, 물에 용해, 물속에서 분해한다
NO ₂ N ₂ O ₄	nirtrogen dioxide dinitrogen trioxide	4	적갈색 가스, 물에 잘 용해, 물속에서 분해한다
N ₂ O ₅	dinitrogen pentoxide	5	흰색 고체, 물에 잘 용해, 물속에서 분해한다

가. 고온에서 생성되는 NOx (Thermal NOx)

Thermal NOx란 고온에서 연소 공기중에 포함되어 있는 질소가 산화되어 생성되는 NOx를 의미한다. Zeldovich 이론에 의한 Thermal NOx 생성반응 메커니즘 (Mechanism)은 아래 반응식과 같다.



위의 두 반응식에서 반응 ①의 활성화 에너지가 매우 높은 것은 이 반응이 온도의 영향을 크게 받는다는 것을 의미한다. 위 반응에서 생성된 NO는 다시 산소와 반응하여 NO₂를 생성하게 된다. 시멘트 키른의 소성대 온도는 1,400℃ 이상이므로 시멘트 키른 안에서는 Thermal NOx가 주로 생성되는 반면에 하소로(煨燒爐) 부분의 온도는 최고 온도가 1,200℃ 를 넘지 않으므로 하소로 에서는 Thermal NOx 가 많이 생성되지 않는다. 일단 생성된 Thermal NOx는 온도가 낮아지면 반응 속도론적 제약으로 인해서 스스로 분해 되기는 매우 어렵기 때문에 NOx의 배출을 감소하기 위해서는 먼저 NOx의 생성을 최대한 억제하는 것이 중요하다.<그림-1>

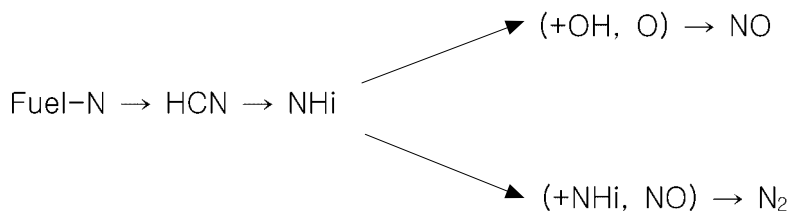


<그림-1> 연소시 배기가스 중 NO의 이론적 평형농도

나. 연료로부터 발생되는 NOx (Fuel NOx)

Fuel NOx는 연료에 포함된 질소화합물이 산화되어 생성되는 NOx를 의미한다. 연료 중 질소의 결합형태는 각각의 질소가 탄소나 다른 원소와 유기적으로 결합된 형태로 되어 있다. 이 결합의 형태는 이중구조의 형태보다 쉽게 끊어져 Fuel NOx의 생성속도는 Thermal NOx보다 더 빠르다.

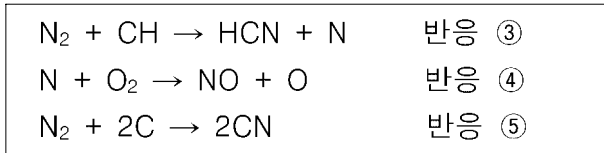
Fuel NOx의 발생 메카니즘은 그림2에 나타낸 바와 같이 연료의 N 성분이 모두 중간생성물 HCN으로 변환되고 이것이 다시 화염의 당량비에 따라 NO나 N₂로 발생한다. 따라서, 초기에 공기를 적게 유지하면 N₂로 변환될 확률이 높아지기 때문에 Fuel NOx의 저감에 좋은 효과를 가진다. Fuel NOx의 생성은 온도조건보다는 당량비 측면에서 더욱 민감하므로 배기가스 순환 방식이나 물을 주입하는 방식 등의 방법만으로는 Fuel NOx의 저감이 어렵기 때문에 대부분 산업용 버너에서는 연료 및 공기를 단계적으로 연소하는 다단계 연소방법과 병행하여 실행하고 있다.



<그림-2> Fuel NOx의 발생경로

다. 화염면 및 그 근방에서 발생하는 NOx (Prompt NOx)

고온의 화염후류 영역에서는 NOx의 생성에 대해 Zeldovich 기구에 따른 이론과 실험결과가 비교적 잘 일치하지만 화염면 및 그 근방에서는 Zeldovich 기구 이외의 경로에 의해 많은 양의 NO가 급격히 발생하는데 이를 prompt NOx라고 한다. Prompt NOx는 Fenimore의 반응 메카니즘에 의해 설명된다. Fenimore는 메탄-공기, 에틸렌-공기의 예혼합(豫混合) 평판화염에 대해 실험한 결과 화염대 근처에서 급속한 NO의 생성을 발견하고 이 NOx를 Prompt NOx라고 하였다.



반응 ③에 의해 생성된 질소원자는 반응 ④에 의해 NO를 생성하고, HCN이나 CN도 산소를 포함한 화합물과 반응하여 NO 생성한다. Prompt NOx는 탄화수소계 연료에서만 생성되고 온도, 연료의 종류, 당량비 등에 대한 의존성이 비교적 낮으며 연소가스의 체류시간에는 무관한 것으로 알려져 있다. Prompt NOx의 생성과 소멸과정은 아직까지 정확하게 알려진 것은 없다.

라. 원료로부터 발생하는 NOx (Feed NOx)

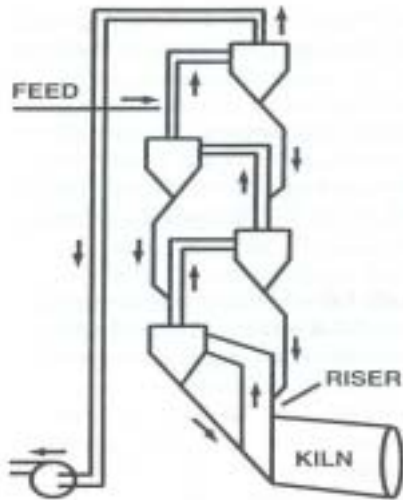
시멘트 제조 원료 중에 함유된 질소화합물에서 발생하는 Feed NOx는 주로 300~800℃에서 생성된다. 유기질소 화합물은 빠르게 가열하면 직접 질소로 분해 되기가 쉽고 천천히 가열하면 공기중의 산소와 반응하여 NOx로 변환되는 비율이 많아지게 된다. 원료 중 질소는 20ppm~1,000 ppm (질소로서) 포함되어 있으며, 원료 중 100ppm의 질소가 전부 바뀐다고 가정하면 0.453kg NOx/Ton-Clinker에 해당하므로 시멘트 키른에서 주요한 NOx원이 될 수 있다. 하지만 대부분의 경우에 있어서 Thermal NOx와 Fuel NOx 보다는 덜 중요하다.<표-2>

<표 2> NOx 생성 메카니즘

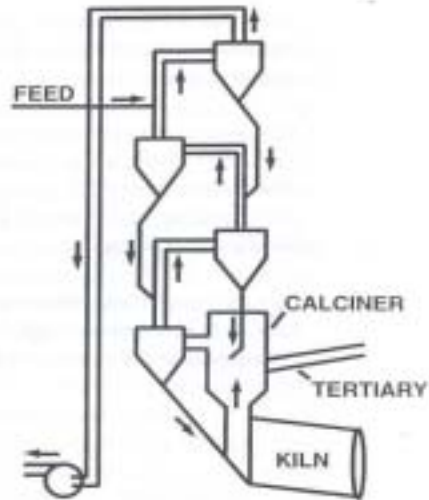
NOx	생성위치	생성 메커니즘/반응식
Thermal NOx	화염과 고온영역	Zeldovich : a) 과잉산소 $N_2 + O \rightarrow NO + N$ $N + O_2 \rightarrow NO + O$ b) 과잉연료 $N + OH \rightarrow NO + H$
Prompt NOx	화 염	Fenimore et al. : $CN + H_2 \rightarrow HCN + H$ $CN + H_2O \rightarrow HCN + OH$ $CN + N_2 \rightarrow HCN + N$
Fuel NOx	화 염	CN-화합물을 거쳐 생성

3. 시멘트 공정에서 NOx 발생에 영향을 미치는 인자

시멘트 제조공정에서 사용되는 키른의 형태는 습식키른, 건식키른, Preheater 키른(<그림-3>), Precaliner 키른(<그림-4>) 4가지 종류가 있다. 습식과 건식키른은 하나의 연료 연소대를 갖는 반면 Preheater, Precaliner 키른은 키른 소성대와 2차 연소대의 두개의 연소대를 갖는다. 두개의 연소대에 있어서 일반적인 온도가 다르기 때문에 NOx 생성에 미치는 인자 또한 다르다.



<그림-3> Preheater 키른



<그림-4> Precaliner 키른

가. 키른 소성대에서 NOx 형성에 미치는 인자

키른 소성대에서 Thermal NOx의 발생은 소성대의 온도, 가스 체류시간, 고온 연소대에서의 산소농도에 의존한다. 연소대의 온도는 연소되는 연료의 종류에 의해 영향을 받는다. 일반적으로 연소대 온도에 영향을 미치는 화염온도는 석탄버너 보다 가스버너가 더 세다. 가스보다 석탄의 질소함량이 높아 석탄버너에서 Fuel NOx 발생량은 많지만, 가스버너가 화염온도가 높기 때문에 Thermal NOx의 발생은 더 많아 결과적으로 가스버너에서의 NOx 발생량이 많다. 화염의 모양과 이론적인 화염의 온도는 Thermal NOx 형성의 중요한 인자로 길고 흐름이 느린 화염이 짧고 센 화염보다 더 적은 NO를 발생한다. 화염의 모양은 연료 뿐만 아니라 공기비에 의해 결정된다.

산소농도가 높으면 NOx의 생성이 촉진되기 때문에 과잉공기의 양과 산소의 농도에 따라 NOx 생성은 영향을 받게 된다. 과잉공기의 양이 많아지면 NOx의 생성량은 어느 정도 증가하지만 그 이상이 되면 2차공기의 공급량이 증가함에 따라 화염의 온도도 낮아지므로 큰 영향을 주지 않게 된다. 소성대에서의 산소농도는 전체 과잉공기의 뿐만 아니라 1차공기와 2차공기의 비에 의해 따라 달라지게 된다. 직접연소방식(Direct Firing System)은 다량의 공기가 연료와 함께 타게 된다. 이러한 연소방식은 높은 산소농도 또는 연료부족 상태의 연소로 NOx가 많이 발생하는 측면과 화염온도가 낮아 NOx가 적게 발생하는 측면의 서로가 모순된 효과가 있다. 반면 간접연소방식(Indirect Firing System)은 연소에 적은양의 공기가 사용되기 때문에

1차공기가 적게 사용되어 NOx 발생량이 직접연소 방식보다 더 적다. 2차 공기의 온도가 더 낮아질수록 2차 공기내의 더스트 함량이 커질수록 큰 소성대에서의 NOx 형성은 더 낮아진다. 수분이 많은 1차공기와 시멘트 킨 더스트 (CKD: Cement Kiln Dust)를 소성대에 불어 넣으면 NOx 생성을 감소할 수 있다.

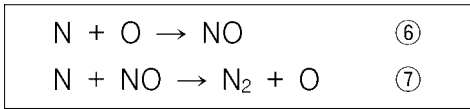
온도 안정성, 원료의 소성성, 알칼리와 황의 제어와 같은 공정조건도 NOx 형성에 영향을 미친다. 온도 안정성은 크링카의 질을 유지하고 안정적 화염조건과 에너지 효율을 달성하는데 중요하다. 크링카 형성반응은 2,600℃ 이상의 화염온도 및 산화분위기가 필요하다. 연소에 사용된 과잉공기는 NOx 배출에 상당량의 영향을 끼친다. 배기가스 중에서 4~5%의 산소농도는 NOx 배출량이 많아지게 됨을 의미하고, 0.5~1.5%의 산소농도는 NOx 배출량이 낮아지게 됨을 의미한다. 이렇기 때문에 킨에서 배출되는 NOx의 양은 생산되는 크링카의 품질을 유지하기 위해 필요한 과잉산소의 영향을 받게 된다.

연료의 발열량도 NOx 형성에 영향을 끼칠 수 있다. Petroleum coke와 같은 높은 발열량을 갖는 연료는 적은 연소공기를 필요로 하기 때문에 단위 생산 크링카당 NOx 발생량이 적다.

서로 다른 원료 성분은 생산되는 크링카의 적정 품질을 유지하기 위해 다른 소성조건이 요구된다. 이렇기 때문에 동일한 형태의 킨이라 하더라도 원료 성분의 차이에 따라 NOx 배출 수준이 차이가 나며 원료의 알칼리 함량도 NOx 생성에 영향을 미칠 수 있다.

나. 2차 연소대에서 NOx 생성

예열기(Preheater)와 하소로(Calcliner)의 2차 연소대의 온도범위는 820~1,100℃ 이다. 이 온도에서는 다음과 같은 반응이 진행된다



여기서 'N'은 연료에 함유된 질소를 나타낸다. 반응 ⑥은 2차 연소대에서 연료중의 질소와 산소에 의해 NO가 생성되는 것을 나타내며, 반응 ⑦은 연료중의 질소에 의해서 이미 생성된 NO가 환원되어진 것을 나타낸다. 즉, 연료에 함유된 질소의 일부는 킨 배기가스 중의 NO를 환원하여 NO를 없애고 일부는 산소와 반응하여 NO가 생성된다. 고체 연료중의 휘발분이 많으면 온도가 높아짐에 따라 반응 ⑦이 반응 ⑥보다 빨라지기 때문에 2차 연소대의 온도를 높이면 실질적인 NO의 생성이 낮아진다. 3차공기를 사용하여 하소를 하는 경우 일반적으로 40~50%의 연료만 킨에서 연소되므로 고온의 킨에서 배출되는 연소가스의 양이 이에 비례하여 감소하게 되어 NOx의 생성이 감소된다. 또한 하소로를 설치하면 열효율이 좋아지기 때문에 연료의 사용량이 감소하여 NOx의 총 생성량도 감소하게 된다.

다. 시멘트 제조공정의 에너지 효율

NOx의 형성은 직접적으로 연료의 연소와 관련이 있기 때문에, 단위 시멘트 생산량당 사용되는 연료의 양이 감소되면 단위 시멘트 생산량 당 NOx의 배출량이 감소될 수 있다. 시멘트 제조공정의 에너지 효율을 증가시키기 위해서는 과도한 크링카 소성을 피하고, 연소공기, 석탄

및 원료의 예열을 위해 폐열을 이용한다. 또한 뜨거운 가스와 고체간의 열전달을 증가하면 열 효율도 증가하는데 이를 위해 개발된 키른이 Preheater와 Precaliner 키른이다. 최근의 대부분 시멘트 공장이 이 키른을 이용하여 시멘트를 생산하고 있다.

4. NOx 저감 기술

시멘트 산업에서 적용 가능한 NOx 저감 기술은 크게 2가지 방법으로 나눌 수 있다. 하나는 연소조건을 제어하여 NOx의 생성을 감소하는 방법과 다른 하나는 연소과정에서 생성된 NOx를 제거하는 방법이다. 이와 관련하여 문헌에 나타난 NOx 저감기술의 종류와 내용, 장·단점등을 <표-3>에 나타내었다.

시멘트 공정에서 Thermal NOx의 생성은 화염온도 및 산소농도에 영향을 받는다. 따라서, Thermal NOx의 발생을 줄이기 위해서는 화염온도 및 산소농도가 변화할 수 있는 요인을 줄이는 것이 중요하다. Fuel NOx와 Feed NOx의 생성에 대해서는 Thermal NOx 만큼 잘 알려져 있지 않으나, 일반적으로 연료나 원료의 질소함량이 많을수록 많이 생성되는 것으로 알려져 있다. 따라서, Fuel NOx와 Feed NOx를 줄이기 위해서는 질소함량이 낮은 연료나 원료를 사용하는 것이 바람직하다. 키른의 형태도 NOx의 발생에 영향을 끼친다. 고체-기체간 열전달 효율이 높은 키른의 경우 에너지 효율이 높기 때문에 NOx 발생이 저감될 수 있다.

<표-3> NOx 제어 기술의 개요 및 장·단점

기술	개요	장점	단점	영향	적용가능처
희박연소	산소이용도 감소	변경이 쉽다	NOx 제거율이 낮다	높은 CO 화염길이 화염안정도	모든 연료
저 NOx 버너	내부 단계 연소	적은 운영비용	다소 비싼 설치비용	화염길이 팬 용량	모든 연료
배기가스재순환 (FGR)	<30% 이하의 배기가스를 공기와 재순환, 온도를 낮춤	낮은 질소함량의 연료의 경우 높은 NOx 제거율을 보임	다소 비싼 설치비용과 열전달과 시스템 압력에 따른 운전비용	팬 용량로(爐) 압력 버너압손	모든연료 질소함량이 낮은 연료
물/스팀주입	화염온도 감소	중간정도의 비용 FGR과 NOx 제거를 비슷	열손실 비용 팬 용량이 더 커야 함	화염안정도	질소함량이 낮은 모든연료
선택적촉매환원법 (SCR)	암모니아와 NOx의 반응을 촉진하기 위해 촉매 사용	높은 NOx 제거율	아주 높은 설치비용 높은 운전비용 압손증가	설치공간 필요 암모니아슬립 (Ammonia slip)	모든연료
비선택적촉매환원법 (SNCR) a. 요소 b. 암모니아	NOx와 반응시키기 위해 환원용액 주입	a. 낮은설치비용 중 간 정 도 의 NOx 제거율 비독성 물질 b. 낮은운영비용 중간정도 NOx 제거율	a. 온도의존성 낮은온도에서 NOx 제거율 하락 b. 다소 비싼 설치비용 (암모니아 저장조, 취급, 주입 시스템)	로(爐) 표면 온도 분포	모든연료

가. NOx의 생성을 감소하는 저감기술

(1) 연소지역의 온도와 과잉공기량 제어

(가) 연소구간 온도의 최저 유지

크링카링 반응을 완료하고 좋은 품질의 시멘트를 생산하기 위한 키른 연소지역의 고상온도는 약 1,430~1,540℃, 가스상 온도는 1,700℃ 이상이다. 이 연소구간의 온도를 가능한 한 최저로 유지하여 크링카를 소성하면 에너지 사용량 및 NOx 생성을 감소시킬 수 있다.

(나) 과잉공기량제어

크링카가 환원성 분위기가 되면 산화물의 형성이 저해를 받아 환원성 크링카가 생성되기 때문에 크링카의 적정 품질을 위해 산화 분위기를 유지하는 것이 필요하다. 키른 내부 소성대의 산소 수준은 1% 까지 낮추어도 운전이 가능하지만 안정적인 산화분위기를 유지하기 위해서 일반적으로 1~3%의 산소수준으로 운전하고 있다. 과잉공기의 양을 10%에서 5%로 줄여 산소수준을 2%에서 1%로 줄이면 NOx 생성이 약15% 감소하며, 과잉공기를 제어하면 최적의 연소 및 소성조건을 조성하고 추가적으로 NOx 배출도 줄일 수 있다.

(2) 공정변수의 조절

(가) 원료의 조성

원료의 조성에 따라 소성에 필요한 에너지 사용량이 달라지며, 에너지의 사용량은 NOx의 총 생성량에 1차적인 영향을 준다. 그러나 시멘트 공장에서 사용하는 원료의 배합조건은 쉽게 바꿀 수 있는 것이 아니기 때문에 어느 공장에서도 적용할 수 있는 방법은 아니다. 원료의 알칼리 함량도 영향을 준다. 시멘트의 알칼리 함량은 일정수준 이하로 관리되고 있다. 따라서, 시멘트 제품의 알칼리 함량을 낮추기 위해서는 키른의 온도를 높이고 체류시간을 길게 하여 알칼리를 휘발시켜야 한다. 따라서 원료중의 알칼리 함량이 높으면 연료의 소모량이 많아지고 NOx의 생성량도 많아진다. 키른에서 휘발되는 알칼리의 양이 많아지면 배기가스 중의 알칼리 농도가 높아지고 이를 제어하기 위해서 키른 배출가스의 일부를 Precalciner 또는 예열기로 보내지 않고 By-Pass 하여 냉각과정을 통해 알칼리를 응축하여야 하기 때문에 열효율이 낮아진다. 따라서, 알칼리 함량이 높은 원료는 연료 소모량이 많아지고 따라서 NOx의 총 생성량도 증가하게 된다.

(나) 연료

Fuel NOx의 생성을 막기 위해 질소함량이 낮은 연료를 사용하는 것이 바람직하다. 질소함량은 석탄보다 천연가스가 낮아 Fuel NOx 발생 측면에서는 천연가스가 유리하나, 전체적으로 볼 때 천연가스는 화염온도가 높아 Thermal NOx의 발생량이 더 많으므로 연료로 석탄을 사용하는 것이 NOx 발생량이 적다. 또한 Petroleum Coke와 같이 높고 균일한 발열량, 낮은 질소함량, 적은 휘발분, 낮은 화염온도에서 연소하는 연료를 사용하면 화염온도가 낮아지므로 NOx의 생성이 적어지게 된다.

(다) 열효율의 증진

시멘트 제조공정의 열효율을 높이면 손실되는 열량이 줄어들어 추가적인 열원이 필요하지 않기 때문에 NOx의 총 생성량을 낮출 수 있다. 열효율을 높이는 방법은 예열기에서 기체-고체간의 열전달 효율을 높이고, 외부의 찬 공기가 키른 시스템 내부로 빨려 들어오는 것을 최

대한 방지하고 클링러 쿨러에서 열회수율을 높이는 것이다. 또한, 집진기에서 포집한 분진을 키른에 재이용 하는 것도 열효율을 증진하는 한가지 방법중의 하나이다.

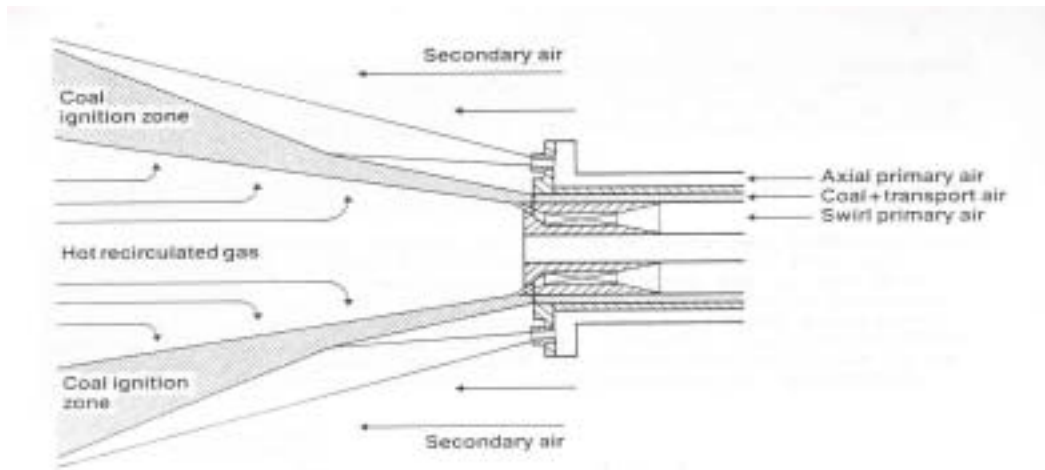
(3) 연소공기의 단계적 공급과 Low-NOx 버너

연소공기의 단계적 공급을 통해 연소상태가 다른 2개의 지역으로 나누어 연소가 진행되도록 할 수 있다. 첫번째 연소 지역에 1차 공기 (미분탄 운반공기)를 소량 공급하면 공기가 부족하고 연료가 과잉인 조건에서 연소가 진행된다. 이 지역은 크링카 반응이 완결될 수 있도록 고온이 유지되지만 연료가 과잉이고 산소가 부족한 상태이므로 Thermal NOx 의 생성은 억제되며, 산소가 부족하여 연료의 일부는 연소되지 못한다. 그 다음 지역에 온도가 낮은 2차 공기를 공급하면 연료가 부족한 상태 즉, 공기가 과잉인 상태에서 연소가 진행된다. 이 지역에는 온도가 낮은 2차 공기가 공급되기 때문에 이 지역의 온도는 첫째 지역에 비해 낮아지게 되고, 산소 농도가 높아져도 Thermal NOx 의 생성이 억제된다.(<표-4>)

<표 4> 연소공기의 단계적 공급을 통한 NOx 제어

구분	첫 번째 연소 지역	두 번째 연소 지역
공기	부족 (미분탄 운반공기 소량공급)	과잉 (온도 낮은 2차공기 공급)
연료	과잉	부족
Thermal NOx 억제 방법	산소부족에 의한 NOx 발생 억제	연소온도 하락에 따른 NOx 발생 억제

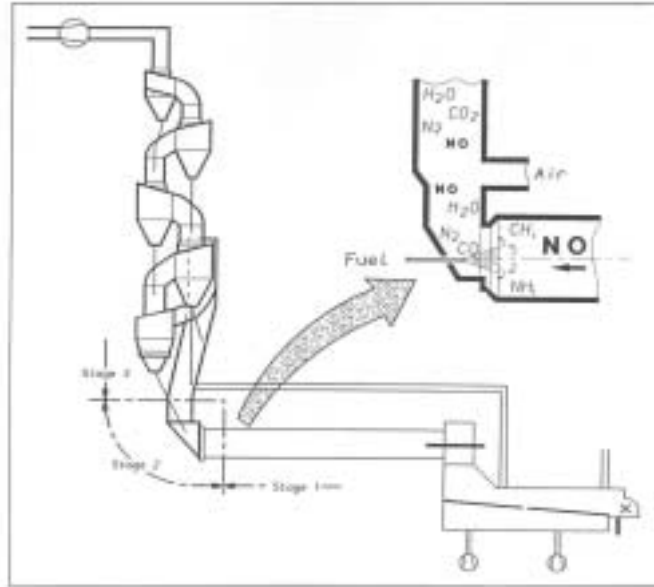
최근에는 Low-NOx 버너가 다양하게 소개되고 있다. 이 버너의 개념은 그림 5 에 보이는 바와 같이 연료를 버너의 외측으로 강력하게 분사하여 중심축에 음압을 형성하고 이곳에 연소된 가스가 순환되도록 한 것이다. 이렇게 되면 분사된 대부분의 연료는 2차 공기와 혼합되기 전에 산소가 부족한 상태에서 연소가 일어나게 된다. 이와 같은 효과로 인해 NOx 발생이 감소한다. 이 버너를 설치할 경우 다른 일반적인 버너에 비해 키른 소성대에서 발생하는 NOx를 20~30%까지 감소시킬 수 있다.(<그림-5>)



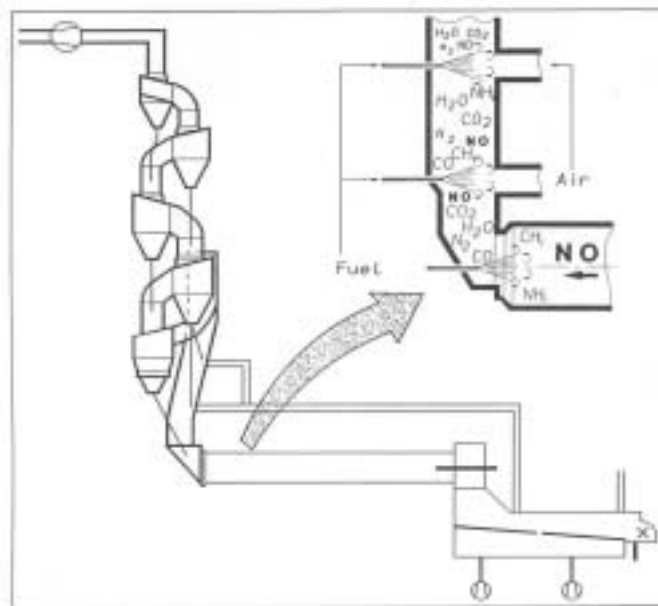
<그림-5> Low NOx 버너의 모식도

(4) 연료의 단계적 연소

3단계 연소법은 하소로가 없는 시멘트 소성공정에서 많이 사용되는 적합한 방법이다. <그림-6>에 Dopol Kiln에서 다단계 연소법에 대해 나타내었다. 소성대와 전이대에 걸쳐있는 1단계 연소구간에서는 좋은 품질의 크링카를 생산을 위해 산소분위기에서 연소가 일어난다. 이 구간에서 부득이하게 생성된 NOx는 2단계 연소구간에서 공급된 연료에서 생성된 중간물질들과 반응하여 분해되며, 이 구간에서는 환원성 분위기에서 연소가 진행된다. 따라서, 이 구간에서의 연소과정에서는 NOx생성이 억제된다. 배기덕트 하단에 위치한 3단계 연소구간에서는 과잉공기가 공급되어 2단계에서 불완전하게 연소된 연료를 완전연소 시킨다. 이 방법의 핵심은 2단계 연소구간에서 환원성 분위기를 형성하는 것이며, 이 연소구간에서 환원성 분위기가 형성되지 않으면 NOx 배출량은 감소하지 않는다. 이러한 방법을 발전시켜 하소로가 설치된 키른에서도 <그림-7>과 같이 NOx 발생을 저감할 수 있다. 하소로가 설치된 키른의 경우 연료의 40~50%가 원료가 키른에 투입되기 전 원료의 예열과 하소에 사용하게 된다. 석회석의 하소는 키른의 온도보다 매우 낮은 870~980℃에서 진행되어 Thermal NOx의 생성을 상당량 줄여준다. 하소로에서 생성되는 NOx는 주로 Fuel NOx이며, 이는 연료중의 질소함량의 영향을 받는다. 현재 대부분의 키른이 전체 공정에서 에너지 효율을 증가를 위해 배기가스와 원료의 접촉을 효율적으로 하기 위한 목적으로 Preheater/Precalciner 시스템이 주를 이루고 있다.



<그림-6> 키른 입구에 연료를 분사하는 3단계 연소법의 개요 (Dopoi Plant)



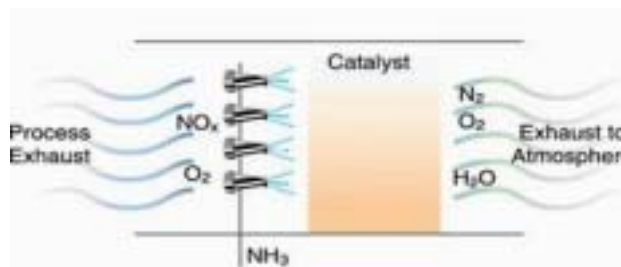
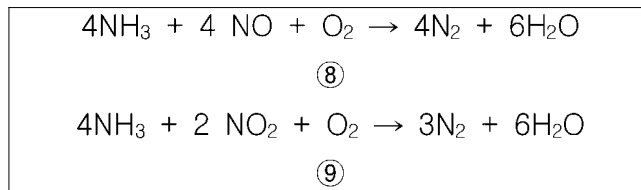
<그림-7> 하소로가 설치된 키른의 다단계 연소법 개요 (Prepol AS Plant)

나. 생성된 NOx를 제거하는 방법

연소에 의해 생성된 NOx는 환원성 약품을 통해 질소로 환원된다. 이러한 환원성 약품에는 CO, H₂와 암모니아 요소 등 NHx를 생성할 수 있는 환원제가 있다. CO, H₂는 배기가스 중의 산소도 같이 환원시키므로 환원제양이 많이 소모되나 NHx를 생성할 수 있는 환원제는 NOx만 선택적으로 환원시킬 수 있다. 이러한 선택적 환원법에는 촉매를 사용하는 선택적 촉매 환원법(SCR:Selective Catalytic Reduction)과 촉매를 사용하지 않는 선택적 비촉매 환원법(SNCR:Selective Non-catalytic Reduction)이 있다.

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

SCR법은 화석연료를 사용하는 보일러, 가스터빈, 내연기관 등에 광범위하게 적용되어 효과적으로 사용되는 NOx 제거방법이다. 일본에서 화석연료를 사용하는 보일러의 NOx를 90% 이상 제거하기 위해 널리 사용되고 있으며, 미국에서는 가스터빈과 내부연소엔진에 사용되고 있다. 이 방법의 원리는 공기 또는 스팀으로 희석한 암모니아 가스를 배기가스로 분사한 후 이를 촉매층으로 공급하여 NOx를 환원시키는 것으로 환원반응은 다음과 같이 진행된다. 이 반응은 NOx의 대부분이 NO이기 때문에 ⑧반응이 주된 반응이 된다.(<그림-8>)



<그림 8> SCR의 개념도

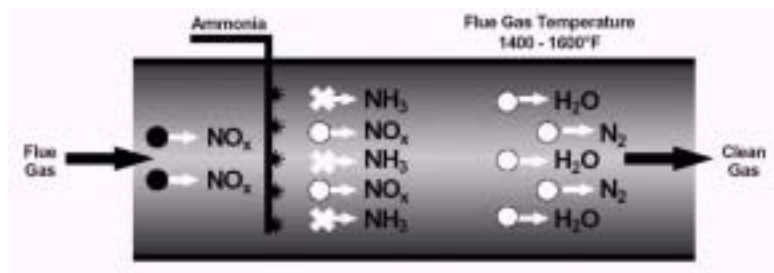
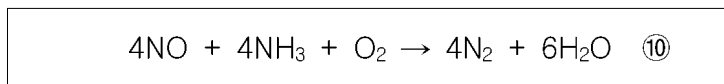
SCR에 사용되는 촉매는 SOx에 대한 내구성을 지닌 TiO₂와 V₂O₅를 주성분으로 하는 촉매가 사용되며, 배기가스중의 고온에서 사용할 수 있는 제올라이트계의 촉매도 개발되어 있다. 촉매는 일반적으로 허니콤(Honeycomb) 형태의 알루미나 지지체에 코팅 또는 담지되어 사용된다. 일반적으로 촉매는 배기가스중에 포함되어 있는 분진에 의해 막히거나 활성도가 감소되기 때문에 시멘트 공장에 적용시 배기가스중에 포함되어 있는 알칼리, Lime, SO₂를 고려해야 한다. 막힘현상(Fouling) 때문에 SCR은 집진기 후단에 설치해야 하며, 분진의 축적을 막기 위해 Soot Blower를 사용해야 하는경우도 있다. 암모니아와 NOx의 비는 몰비로 1.05~1.1 : 1로 공급하며, 이때 NOx 제거율은 80~90% 정도가 된다. 일반적으로 전기집진기를 지난 배기가스의 온도는 100~160℃ 이고, 촉매반응의 적정온도는 300~400℃ 이므로 SCR을 적용하기 위해서는 배기가스를 다시 가열해야 하기 때문에 적지않은 시설투자가 추가되어야 한다.(<그림-9>)



<그림-9> SCR에 사용되는 촉매형상

나. 선택적 비촉매 환원법(SNCR : Selective Non-catalytic Reduction)

SNCR은 촉매를 사용하지 않고 고온의 배기가스에 직접 환원제를 분사하여 NOx를 분해하는 방법으로 주된 반응식은 식 ⑩과 같다.



<그림 10> SNCR 개념도

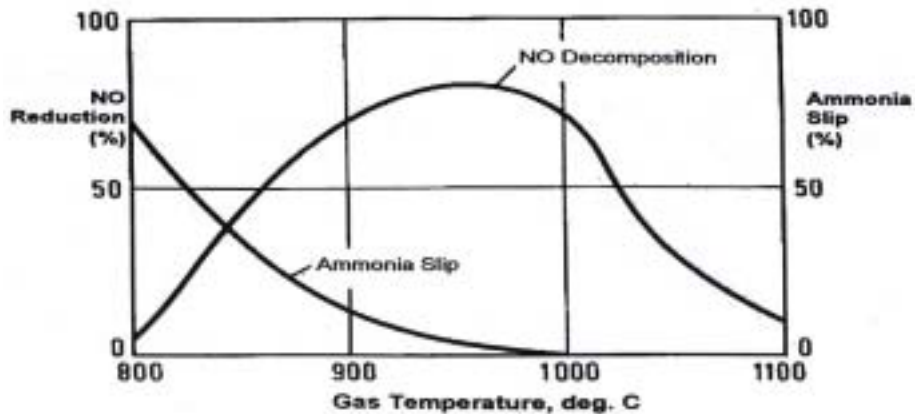
SNCR은 초기 설치비가 다른 NOx 저감기술에 비해 저렴하면서도 효율이 40~80%로 비교적 우수하고 기존시설에 적용하기 간단하며 키른입구에 환원제 분사장치만 부착하면 되기 때문에 별도의 설치공간 확보가 불필요하다는 장점을 가지고 있다.

SNCR은 반응온도가 중요한데 반응온도가 낮으면 반응속도가 느려서 NOx의 제거효율이 낮아지고, 온도가 너무 높으면 환원제가 NOx로 산화($4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$) 되어 NOx의 생성이 오히려 증가하게 된다. 따라서 SNCR에서는 최적효율을 나타내는 온도구간인 온도창 (temperature window)이 존재하는데 일반적으로 870~1,090℃로 알려져 있다.

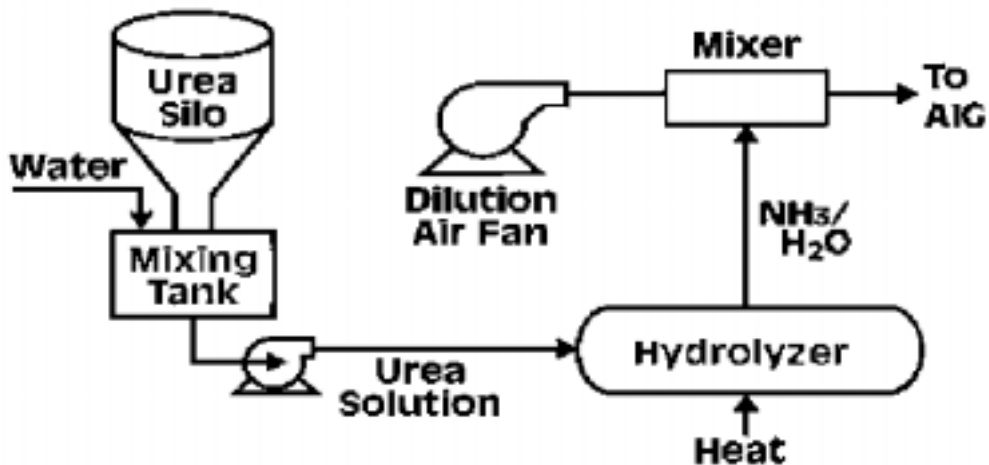
SNCR에서 사용되는 환원제로는 암모니아, 요소, 암모늄 카바메이트, 피리딘, 암모늄아세테이트, cyanuric acid, 탄산암모늄 등 NHx 성분을 함유하고 있는 여러 환원제가 있으나 약품가격, 안전성, 공급 안정성, 부산물 생성 측면에서 암모니아나 요소가 대부분의 SNCR 공정에 사용되고 있다.(<그림-10>) 암모니아의 경우에는 독성물질이므로 취급에 많은 어려움이 있고, 누출시 지하수 오염가능성이 있으므로 2중벽의 저장조에 저장하거나 보호지반위에 만들어야 하며, 누출사고 발생시 사고현장에 대한 접근 곤란으로 신속대처가 어렵기 때문에 대형사고 확대 우려가 있다.

요소 (Urea)는 암모니아 보다 NOx의 제거효율이 낮으며, 복잡한 요소 분해반응을 거치므로

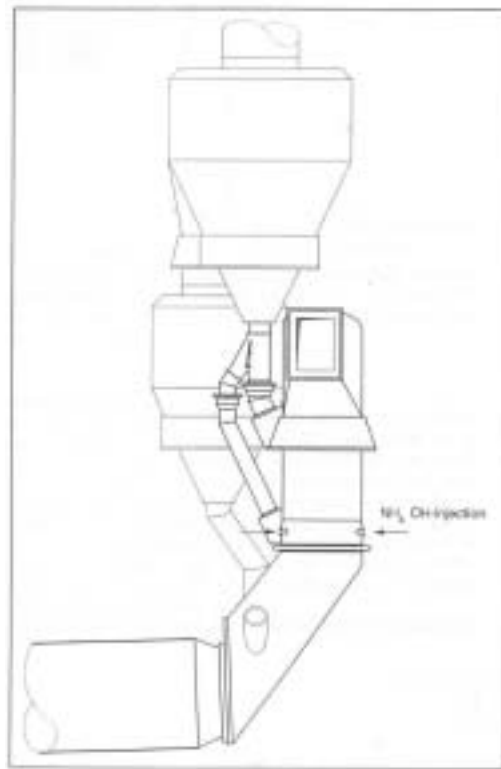
NOx제거효율이 공정조건의 영향을 많이 받으나 무색, 무취, 무독성 물질이므로 취급이 쉽고, 사고의 위험이 없으며, 경제성은 암모니아와 비교시 약품가격, 운송방법, 요소를 용액상태로 공급받을 수 있는지 여부등에 따라 다소 차이가 있긴 하지만 암모니아와 요소는 거의 유사한 수준이다. 고체요소는 싸이로(silo)에 저장하며, 요소를 사용하기 위해서는 부수적으로 용해조, 용해액 저장조가 필요하다. SNCR에서 NOx제거율에 영향을 주는 인자는 체류시간과 NSR ($[NH_2]_{urea}/[NO_x]$)인데 일반적으로 체류시간은 1초 이상이 적당하며, NSR은 암모니아 슬립이 일어나지 않는 영역에서 운전하는 것이 중요하다. 미반응 암모니아(암모니아 슬립)가 발생하면 연소가스중의 SO₃와 반응하여 Ammonium Bisulfate (NH₄HSO₄)와 Ammonium Sulfate ((NH₄)₂SO₄)를 형성하여 후단설비의 부식문제가 발생할 가능성이 있으며, 굴뚝에서 백연현상과 공장 주변에 암모니아 냄새가 퍼질 수 있다. 암모니아 주입위치는 DOPOL 키른의 경우 반응온도와 산소농도를 고려하여 중단부 정도(Bottom Gas Duct)를 정하며, LEPOL 키른의 경우 온도창 측면에서 Hot Gas Chamber가 가장 좋은 위치로 알려져 있다. SP키른에서는 키른의 출구가 SNCR 환원제 주입부분으로 대부분 사용되고 있다. Preheater /Precalciner 형태의 시멘트 키른에서는 로타리 키른의 끝부분, Riser Duct 내부, 사이클론 예열기 아랫부분이 SNCR의 온도창을 만족하는 위치가 된다.<그림-11, 12, 13>



<그림-11> SNCR에서의 온도창



<그림-12> 요소를 사용하는 경우 암모니아 기화 공정



<그림-13> DOPOP 키른에 SNCR 적용시 암모니아 분사위치

5. 맺는말

NOx 제어 방법은 크게 발생을 억제하는 방법과 발생된 NOx를 제거하는 방법 두가지로 나눌 수 있다. 발생을 억제하는 방법으로는 연조조건 변경, 연료원 변경, 연소분위기 변경 및 저 NOx 버너사용을 통해 제어할 수 있으며, 발생된 NOx는 선택적 촉매/비촉매 환원법을 통해 제어할 수 있다. 2004년부터 시작되는 TMS를 통해 NOx 배출량이 실시간으로 측정되면 NOx제어를 위한 시멘트 업계의 적극적인 노력이 필요하다. 업계에서는 단기적으로 시멘트 품질에 영향을 끼치지 않는 범위에서 연소조건 연소분위기 변경등을 통한 NOx의 배출을 감소해야 하며, 장기적으로는 SCR이나 SNCR과 같은 NOx 제어 설비를 도입해야 할 것으로 생각된다. 설비도입에 있어서는 다양한 종류의 NOx 제어 설비를 검토하고 각 사업장에 적합한 설비를 선정하고 설치하는 것이 바람직 할 것이다.