

碩士學位論文

연소조건에 따른
탈질설비에 따른
화력발전소 배가스 중의 NO_x 제어
사례분석

指導教授 李 起 浩



濟州大學校 産業大學院

建設環境工學科

梁 東 浩

2000

연소조건에 따른 탈질설비에 따른
화력발전소 매가스 중의 NO_x 제어
사례분석

指導教授 李 起 浩

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2000년 8월

濟州大學校 産業大學院



建設環境工學科

環境工學專攻

梁 東 浩

梁東浩의 工學碩士學位 論文을 認准함

2000년 8월

審査委員長 許 木 印

委 員 許 喆 九 印

委 員 李 起 浩 印

목 차

I. 서론	1
II. 이론적 배경	3
II.1. 질소산화물 생성 메카니즘	3
II.2. 질소산화물 저감방안	6
II.2.1. 연소조건 변경	14
II.2.2. 배가스 탈질 방법	14
III. 연구 내용 및 방법	20
III.1. 연소조건 변경에 따른 시험	20
III.1.1. 대상 발전설비의 사양	20
III.1.2. 시험내용 및 조건	20
III.2. 탈질설비의 성능에 관한 시험	23
III.2.1. 발전설비 개요	23
III.2.2. 시험조건 및 측정항목	24
IV. 결과 및 고찰	28
IV.1. 연소조건 변경에 따른 영향	28
IV.1.1. 발전출력에 따른 영향	28
IV.2. 연소 조건 변경에 따른 NO _x 저감 효과	28
IV.2.1. 연소 공기량 조정에 따른 영향	30
IV.2.2. 배가스 재순환량의 변화에 따른 영향	32
IV.2.3. 2차 공기 공급량 변화에 따른 영향	32
IV.3. 탈질설비의 탈질효과	35
IV.3.1. SNCR 설비의 탈질효과	35
IV.3.2. SCR에 의한 탈질효과	38
V. 결 론	41

참고문헌

List of Figures

- Fig. 2.1. Comparison of NO_x emission and combustion temperature.
- Fig. 2.2. NO_x levels for in-furnace technologies(bituminous coal).
- Fig. 2.3. Comparison of excess O₂ and NO_x emission.
- Fig. 2.4. View of combustion zone with stage combustion.
- Fig. 2.5. Schematic drawing of the conventional overfire air(OFA) injection system for the staged combustion.
- Fig. 2.6. Schematic drawing of the advanced overfire air(AOFA) injection system for the staged combustion.
- Fig. 2.7. NO_x concentric firing system fuel and air compartment arrangement for one corner of tangential-fired boiler.
- Fig. 2.8. Plane view of low NO_x concentric firing system fuel and air streams for tangential fired boiler.
- Fig. 2.9. Schematic drawing of reburning process.
- Fig. 2.10. Flow diagram of DeNO_x system of SCR with ammonia.
- Fig. 3.1. Flow diagram of thermal power plant of unit A.
- Fig. 3.2. Flow diagram of thermal power plant of unit B.
- Fig. 3.3. SNCR unit system of unit C.
- Fig. 3.4. SCR unit system of unit D.
- Fig. 4.1. Variation of NO concentration with power generation at unit A.
- Fig. 4.2. Variation of NO concentration with power generation at unit B.
- Fig. 4.3. Variation of NO formation with oxygen concentration in flue gas sampled at economizer outlet of unit A.
- Fig. 4.4. Variation of NO formation with oxygen concentration in flue gas sampled at economizer outlet of unit B.
- Fig. 4.5. Variation of NO concentration with gas recirculation fan opening at unit A.

- Fig. 4.6. Variation of NO concentration with gas recirculation fan opening at unit B.
- Fig. 4.7. Variation of NO concentration with over fire air port damper opening at unit A.
- Fig. 4.8. Variation of NO concentration and DeNO_x efficiency with selective noncatalytic reduction efficiency at unit C.
- Fig. 4.9. Variation of NO concentration and DeNO_x efficiency with ratio of urea solution injected into first stage and second stage at unit C.
- Fig. 4.10. Variation of DeNO_x efficiency with normalized stoichiometric ratio(NSR) at unit C.
- Fig. 4.11. NO_x concentration of SCR unit D.
- Fig. 4.12. DeNO_x efficiency of SCR unit D.
- Fig. 4.13. NH₃ Slip concentration at unit D.



List of Tables

Table 2.1. Comparison of DeNO_x cost by using SNCR and SCR

Table 3.1. Specification of typical power plants for modification of combustion conditions in this study

Table 3.2. Test condition for modified of operating condition of combustor

Table 3.3. Specification of power plants for the performance of DeNO_x system in this study

Table 3.4. Performance test condition of SNCR and SCR unit



A Case Study for NO_x Emission Control with the Modification of Combustion Conditions and DeNO_x Techniques at Thermal Power Plants

Dong-ho Yang

*DEPARTMENT OF CONSTRUCTION AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING
GRADUATE SCHOOL of INDUSTRY, CHEJU NATIONAL UNIVERSITY*

Supervised by Professor Ki-Ho Lee

Summary

The emission standard of NO_x for thermal power plants is tend to be more strict. In order to improve the combustion condition through the modification of operating condition and to evaluate the reasonableness of DeNO_x system, the combustion tests are carried out at some commercial thermal power plants.

Two power generation units, Unit A and Unit B, are selected for testing the effects of the modification of operating conditions, such as excess oxygen, rate of flux gas recirculation, and rate of secondary air to primary air supplies. In this study, the tests of combustion carried out with the NO_x emission of 120ppm at 4% of oxygen for a guide. At both Units, it can be shown that the concentration of NO_x is tend to increase with the power generation, and with the amount of excess oxygen in flue gas at the condition of higher power generation. The effect of flue gas recirculation on NO_x reduction is, more or less, reduced at Unit B with the low NO_x burner, compared with the Unit A without the low NO_x burner. The DeNO_x efficiency of 30~40% can be achieved through controlling the overfire air injection damper with opening rate of 40%. The test results according to the modification of operating conditions are far from satisfactory to meet with the target concentration of NO_x.

In the second phase of this study, tests are carried out to evaluate the

performance of SNCR(selective noncatalytic reduction) and SCR(selective catalytic reduction) units already operated at the commercial power plants. From the results for the SNCR unit, about 40~45% NO_x reduction can be achieved at Unit C and also the maximum efficiency can be achieved up to 64% with the well adjustment of the spraying amount and position of urea solution injection.

For the SCR unit, the higher DeNO_x efficiency of 85% can be achieved at Unit D with less than 5ppm of NH₃ Slip concentration.

From these results tested for the performance of DeNO_x units, if only 40~60% NO_x reduction is needed, SNCR might be preferred over SCR because of the operating simplicity and lower cost of SNCR.



I. 서론

연소과정에서 배출되는 질소산화물 중 NO와 NO₂를 통상 NO_x라 부른다. NO_x는 대기 중에서 일산화질소(NO)의 화학적 전환과정에서 산성비와 광화학스모그와 같은 대기오염문제를 유발하는 환경오염의 주범으로 알려져 있다(신규식 등 1986).

국제적으로 질소산화물의 배출규제는 점차적으로 강화추세에 있다. 유럽연합(EU)의 경우 300MW급 이상의 신규 발전소에 대한 NO_x 배출 허용치를 200mg/m³으로 규제하기 위한 입법을 추진하고 있으며, 미국 환경보호청(U.S. EPA)에서는 22개 주에 대해 NO_x 배출량을 평균 25% 정도 감소시킬 것을 요구하고 있으나 대부분의 주에서는 EPA가 일괄적으로 연간 배출량의 감소를 규정토록 요구하고 있다. 또한 2003년까지 22개 주의 발전소들이 오존 농도가 증가하는 계절에 NO_x 배출농도를 190mg/m³ 이하로 유지토록 하고 있다(John macphail et al, 1999). 국내에서도 정부는 삶의 질 향상을 위한 21세기 환경비전을 제시하고 깨끗한 환경을 위한 강력한 시책을 추진키로 하고 선진국 수준의 환경기준을 유지할 목표로 질소산화물의 배출농도 저감방안을 마련하고 있다. 서울시에서도 수도권에서의 오존주의보 발령횟수가 급증함에 따라 수도권 대기질 개선을 위해 질소산화물 배출허용기준치를 2000년부터는 120ppm으로 그리고 2004년부터는 2000년 기준의 40% 수준인 50ppm으로 규정하는 조례를 공포(조례 제3581호)하기에 이르렀다. 앞으로 서울시를 선두로 다른 지자체, 특히 전력 수요가 많은 대도시를 중심으로 이런 배출허용기준은 점차 강화되어 갈 것으로 전망된다. 이와 같이 배출허용기준치가 강화되면서 화력발전소에서는 그에 대응전략을 마련해야 할 시점에 이르렀다.

연소시설에서 배출되는 NO_x를 저감시키는 방법으로서는 우선 NO_x의 생성 자체를 줄이기 위해 운전 조건이나 연소 방식을 변경시키는 소극적인 방법과 연소 후 배출되는 가스 중에 포함된 NO_x를 처리하여 대기 중으로 방출시키는 적극적인 방법이 있다. 전자의 소극적인 방법의 경우 저감 효율을 달성하는 데는 한계가 있기 때문에 배출허용기준의 강화에 능동적으로 대처함에 있어 미흡한 경우가 많다. 후자의 적극적 대응 방법으로서는 여러 가지 탈질방법이 있는데 그 중

에서도 선택적 촉매 환원(SCR; selective catalytic reduction) 방식과 선택적 비촉매 환원(SNCR; selective non-catalytic reduction) 방식이 일반화되고 있다. 그렇지만 이 방식들 또한 경제성이나 환원제의 적정 반응조건 유지 달성의 어려움 등 심도있게 검토해야할 점이 있다. 따라서 우리나라에서 운영 중인 화력 발전 시설에서 발전설비 및 사용 연료의 다양성 등을 감안 할 때 일률적인 저감 대책을 적용하기는 어려울 것이므로, 우선 현재 시설에서 연소 조건 및 일부 시설 변경 등의 비교적 간단한 조치로서 배출허용기준을 만족할 수 있을 것으로 예상되는 화력발전소를 중심으로 배가스 재순환 장치의 개도(damper) 조정, 버너 틸트 각도 조정, 2단 연소공기 주입 비율 조정 등의 방법을 통해 연소 조건을 개선시켜 배출허용치를 준수하고자 하는 노력이 있어야 할 것이다. 그리고 이러한 연소 조건 변경만으로는 앞으로 더욱 엄격해질 배출허용기준치 준수가 어렵다고 판단되면 탈질설비 설치 등의 개선책을 계획하여야 할 것이다.

따라서 본 연구에서 앞으로 정부 및 지방자치단체에서 화력발전소에서의 질소산화물 배출을 점차로 엄격하게 요구하게 될 경우에 대비하여 연소 공기량, 연소가스 재순환 비율, 2차 연소 공기량 조정 등의 개선책 적용이 가능한 화력발전소를 선정하여 연소조건의 조정에 따른 질소산화물 배출허용기준의 달성 가능성을 판단함과 동시에 탈질설비 중 SNCR과 SCR 설비가 설치된 화력발전소에서 얻어진 탈질 성능 시험 결과를 해석하여 탈질설비 형식과 적정 효율 등을 검토함으로써 향후 탈질설비가 필요하거나 설치계획중인 화력발전소의 탈질설비에 관한 기초 자료를 제공하고자 한다.

II. 이론적 배경

II.1. 질소산화물 생성 메카니즘

연소과정에서 발생하는 질소산화물은 NO 및 NO₂로 통상 NO_x라 총칭하고 있다. 연소 중 발생하는 질소화합물은 반응에 이용된 질소성분(생성원)과 이 질소성분을 산화시키는 화학 반응에 따라 Thermal NO_x, Prompt NO_x 그리고 Fuel NO_x의 세 가지 질소화합물로 분류되며, 질소산화물의 종류에 따라 그 생성기구도 달라지게 된다. 대부분의 연소장치에서는 Thermal NO_x가 배출되는 NO_x의 대부분을 차지하지만 유기질소화합물을 다량 함유하고 있는 연료를 연소시킬 때는 Fuel NO_x가 중요한 NO_x의 생성원이 되기도 한다. Fig 2.1은 연소온도별 NO_x 발생특성을 보여주고 있다(황상연 등 1999). Fuel NO_x는 온도에 따라 변화 없이 일정하며, Thermal NO_x는 연소온도가 1,370℃ 이상에서 급격하게 증가하는 경향을 보이고, Prompt NO_x는 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이지만 무시할 수 있을 정도로 낮게 배출되고 있다. Fuel NO_x는 주로 연소영역이나 가스 반응영역에서 조금 벗어난 지점에서 생성되는데 반해 Thermal NO_x는 산소의 농도, 온도, 체류시간 등의 조건이 적당하기만 하면 고온의 영역 어디에서나 발생될 수 있다. 그렇지만 실제 연소장치에 있어서 Thermal NO_x는 연소로 후류의 고온 영역에서 많이 발생한다.

II.1.1 Thermal-NO_x

Thermal-NO_x 생성기구는 고온의 화염 및 N₂의 열적고정(thermal fixation)에 의해 생성되며 주 반응생성물은 NO(nitric oxide)이고, 연소온도가 1,370 ℃ 이상에서 급격히 증가한다. thermal-NO_x 생성기구는 다음과 같은 Zeldovich chain mechanism으로 설명되고 있다(Zeldovich, 1947).



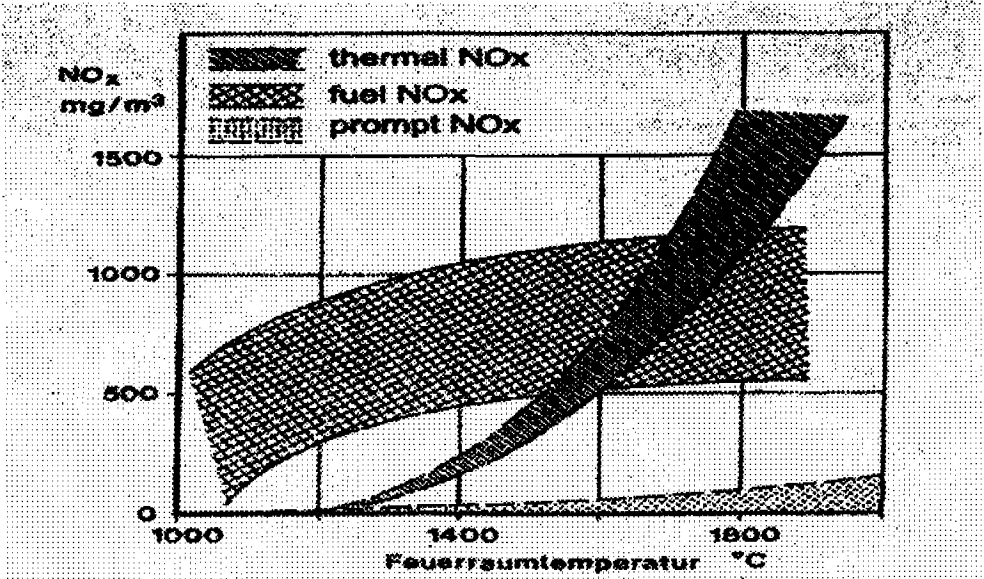


Fig. 2.1. Comparison of NOx emission and combustion temperature.



고온에서 안정한 O₂ 분자가 불안정한 “O” 원자로 분해되며, “O” 원자는 반응성이 매우 강하여 안정한 N₂ 분자를 공격하여 NO를 형성하고 동시에 질소원자를 생성하며 이것이 다시 공기 중의 산소와 반응하여 NO를 생성한다. 식 (2-3) 반응은 후연소영역(post-combustion zone)에서 일어난다. 이 생성기구는 연료-공기 혼합물이 이론 당량비 근처, 그리고 연료가 회박한 상태에서 연소할 때에 잘 적용된다. 반응 (2-4)는 연료에 대한 산소의 비율이 적어지는 경우(공기 회박 조건) 반응속도가 느려지게 되고 이 상태에서 OH가 존재하면 NO 생성에 기여한다고 알려져 있다(Lavoie, 1970). 그러므로 Thermal NOx는 연소온도가 높을 때, 연소영역에서 산소의 농도가 높을 때 그리고 고온영역에서 연소가스의 체류시간이 길 때 생성량이 증가함을 알 수 있다.

온도가 일정할 때는, 당량비가 감소할 수록(공기량이 많을수록) NO의 평균농도는 증가하며, 당량비가 일정할 때는 온도가 증가할수록 NO의 평균농도는 증가함을 알 수 있다. 그렇지만 실제 연소계에서는 온도와 당량비가 서로 독립적이지

않아 당량비로 볼 때 약간 연료 회박인 상태에서 NO의 최대농도는 얻어지는데, 이것은 연료와 공기 중 질소 분자가 서로 경쟁적으로 산소와 결합하기 때문이다. 즉 연료의 농도가 약간 높은 경우에 연소계의 온도가 최대로 되지만 연료에 의해 우선적으로 산소가 모두 소모되어 버리므로 비록 당량비가 낮아져서 산소 농도가 증가할지라도 온도 저하로 인한 영향 때문에 질소 과잉 효과를 증가하므로 NO 농도는 떨어지게 된다.

II.1.2 Prompt-NOx

고온의 연소가스 후류 영역에서 NOx 생성은 Zeldovich 기구와 잘 일치한다. 그러나 화염면 및 그 근방에서 NO 농도는 이론적으로 구한 NO농도 보다 높다. 이것은 Zeldovich 이외의 다른 생성기구에 의해 NO가 급격히 생성됨을 의미한다. Fenimore(1971)는 메탄-공기, 에틸렌-공기를 다공판 버너에서 연소시켜 얻어지는 flat flame의 화염면에서 상당량의 NO가 급속하게 생성되는 것을 발견하고 이를 "Prompt NO" 라고 했다. 주 반응영역에서 반응 초기에는 Zeldovich 생성기구 이외의 다른 생성기구에 의해 NO가 생성되는데, 이 현상을 탄화수소 연료의 연소시 발생하는 특유의 것이다. 이에 대해 Fenimore(1971)가 제안한 식은 다음과 같다.

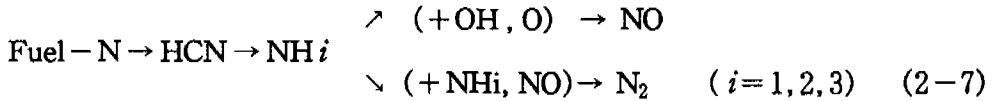


그러므로 Prompt NOx는 회박 연료의 화염에서는 Zeldovich 생성기구에 의하여 생성되고, 연료 과잉인 화염에서는 탄화수소기에 의한 Fenimore 생성기구에 의해 생성됨을 알 수 있다. 그러나 연소영역 근처에서 NO 생성율이 평형 상태보다 다소 클지라도 실험 연소에 있어서 이러한 영역은 화염 후류 영역에 비해 작은 영역이므로, thermal NOx나 fule NOx 보다 실제적인 면에서 크게 중요하지 않게 여겨진다.

II.1.3 Fuel NOx

Fuel NOx는 연료 중에 화학적으로 결합된 질소성분이 연소 중 산소와 반응하여 NOx로 전환된 것이다. Shaw와 Thomas(1968)는 기체 연료 중에 유기 질소화

합물을 혼합하여 연소 실험을 행한 결과 연소 공기 중 질소의 존재 유무에 관계 없이 많은 양의 NO가 생성됨을 관찰하고 그 생성원이 연료 중 질소성분임을 확인했다. 연료 중 질소의 결합형태는 각각의 질소가 탄소나 다른 원소와 유기적으로 결합된 형태로 되어 있어, 이중구조의 형태보다 쉽게 끊어져 Fuel NOx의 생성속도는 Thermal NOx 보다 빠르게 일어난다. 일반적으로 알려진 Fuel NOx의 발생경로는 다음과 같다.



연료 중 질소성분은 모두 중간생성물 HCN으로 변환되고 이것이 화염의 당량비에 따라 NO나 N₂로 발생되게 된다. 따라서 연소 초기에 공기를 적게 유지하는 것이 N₂로 변환될 확률이 높기 때문에 Fuel NOx의 저감에는 좋은 효과를 가진다. 연료 중에 함유되어 있는 질소화합물은 대부분 NO 형태로 매우 빨리 진행되며, 열분해 등을 거쳐 NOx 와 N₂로 전환되며 연소시 발생하는 NOx는 휘발분 중에 포함되어 있는 질소성분에서 생성된 Fuel NOx가 대부분을 차지한다. 특히, 높은 온도와 낮은 연료-공기 비의 조건에서 Fuel NOx가 많이 발생하며, 연소로에 공급된 석탄은 휘발분과 char로 분리되며, char 중에 포함된 질소화합물이 NOx로 전환되는 양은 휘발분 중에 포함된 질소산화물의 전환을 보다 작으므로 석탄 연소시 발생하는 Fuel-NOx 중의 50~80%가 휘발분 중의 질소화합물로부터 발생한다(NOx저감기술, 1997).

Fuel NOx의 생성은 온도조건 보다는 당량비적인 측면에서 더욱 민감하므로 배기가스 순환방식이나 물을 주입하는 방식 등의 방법만으로는 Fuel NOx 저감이 어렵기 때문에 대부분의 산업용 버너에서는 연료 및 공기를 단계적으로 연소하는 다단연소 방법과 병행하여 실행되고 있다.

II.2. 질소산화물 저감방안

고온으로 운전되는 연소시설에서 생성되는 NOx는 화염 온도, 산소 농도 등에 큰 영향을 받는다. 이러한 연소시설로부터 대기 중으로 배출되는 NOx를 억제하

는 방법으로는 연소 장치를 개조하거나 연소 조건 변경을 통하여 연소로 내에서 NOx 생성 자체를 줄이는 방법과 연소 후 배출되는 배가스 중에 포함된 NOx를 직접 처리한 후 대기 중을 배가스를 배출시키는 방법이 있다.

II.2.1. 연소조건 변경(Combustion Modification)

연소조건 개선방법으로는 연소조건변경에 의한 방법과 연소장치 개조에 의한 방법이 있다. 연소조건 변경방법은 시설의 개조가 필요로 하지 않고 경제적인 부담이 적은 이점이 있지만 저감효과는 그리 크지 않다. 반면 연소장치 개조방법은 연소조건 변경방법보다 경제성은 떨어지나 NOx 저감효과는 상대적으로 크다. 저 NOx 연소기술은 단순한 저 과잉 공기 연소, 배기가스 재순환량의 조절이 있으며 2단 연소, 저 NOx 버너 등은 보일러 개조공사를 수반하는 등 폭이 넓다. 이들의 저감기술은 대부분 고온영역에서 질소와 산소가 원자상태에서 결합하여 생성되는 Thermal NOx를 억제하는 방법이다.

연소에 있어 NOx 제어기술은 NOx 생성의 동력학(kinetics)을 이용하여 노내 연소화염을 적절하게 최적화시키는 것이 관건이며, 또한 연소시 NOx 생성을 억제하거나 인자를 N_2 , H_2O 등으로 분해시킴으로써 NOx 생성물의 배출을 저감하는 방법이다. 연소조건 개선을 통한 NOx 제어방식에는 저 NOx 버너, 낮은 과잉 공기, 단계적 연소, 배가스 재순환, 재연소 등이 있다. Fig 2.2 는 NOx 저감기술 발전단계를 나타내고 있다(John macphail et al, 1999). 저 NOx 버너방법에서 재 연소까지 지속적으로 NOx 저감효율이 향상됨을 볼 수 있다.

가. 낮은 과잉 공기(Low Excess Air; LEA)

완전연소에 필요한 과잉 공기를 최소한의 양으로 줄여 화염영역의 산소농도를 감소시킴으로써 Thermal NOx 및 Fuel NOx의 생성을 억제시키는 방법이다. 이 방법을 채택하면 가스, 석유, 석탄 등의 연소에 따른 연소 가스량도 줄어들게 된다. 석탄연소의 경우 비교적 과잉공기비가 높으므로 많은 양의 과잉공기를 감소시켜야 저감효과를 얻는다. 그러나 화염내의 산소농도가 지나치게 낮아지면 배기가스 중의 CO 및 미연 탄소분의 양이 증가하게 되고 이에 따라 보일러 효율이 감소하게 되므로 과잉 공기농도를 Switch point 이상으로 운전해야 한다. Fig. 2.3 은 과잉공기와 NOx 발생량 및 Swich Point를 보여주고 있다(황상연 등1999).

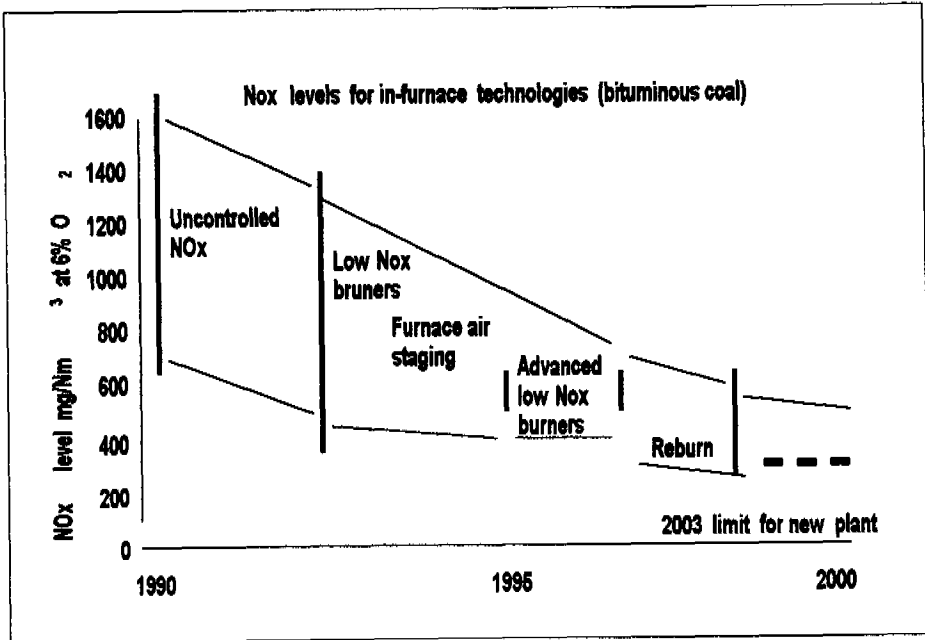


Fig. 2.2. Nox levels for in-furnace technologies(bituminous coal).

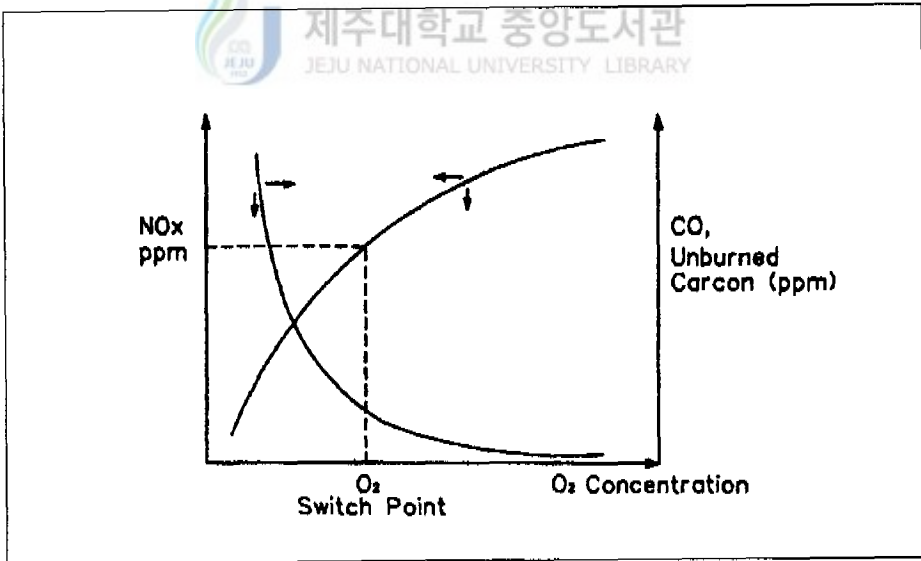


Fig. 2.3. Comparison of excess O₂ and NOx emission.

이 방법은 gas 연소에 가장 효과적이다. 연료별 O₂ Switch point는 석탄 연소 보일러는 약 3%, 액체 연료 보일러는 약 2%, 기체 연료 보일러는 약 0.5~1% 이다.

나. 2단 연소 방법(Overfire)

2단 연소법은 버너로 공급되는 연소용공기의 약 5~20%를 분기하여 최상단 버너열의 상부에 설치된 Air Port로 공기를 주입하는 방식이다.

Fig 2.4 는 2단 연소법에서의 연소영역을 나타내고 있다. 1975년도 이전에 준공된 미국의 화력발전소 대부분은 연소용 공기 전부를 버너영역으로 주입하는 방식을 채택하였으나 최근 신설되는 Tangential Fired, Wall-Fired 보일러에서는 NO_x 생성을 저감하기 위하여 2단 연소 방식을 많이 도입하고 있다. 이 NO_x 배출 저감방법은 첫째, 연소영역에서 화염온도를 낮춤으로써 부분적으로 연소를 지연 또는 확대시키는 방법과, 둘째로, 버너 연소영역의 공기량을 낮추어 연료 속에 있는 휘발성 질소 성분에 의한 Fuel NO_x 생성을 억제하는 방법이 있다(F. A. Bagwell et al, 1971).

2단 연소 분류에는 2가지 형태가 있는데 그 하나는 재래식 방식으로서 2차 공기를 주 버너 wind box를 통해 주입하는 형태이고, 또 하나는 개량된 방식으로 2차 공기를 주 버너 상단부에 별도로 설치된 공기 주입구를 통해 주입하는 방식이다. Fig. 2.5와 2.6에 나타냈다.

다. 저 NO_x 버너(Low-NO_x Burners; LNB)

저 NO_x 버너는 버너 자체에서 NO_x 저감이 이루어지도록 설계된 버너이다. 이는 연소 강도를 낮춤으로써 산소 농도의 저하 그리고 화염 온도의 강하로 NO_x 저감을 달성하게 되는데, 이미 설치된 장치에 대해서 비교적 용이하게 적용할 수 있는 장점이 있다. 대부분의 wall-fired 보일러(cell버너 포함)를 위해 개발된 저 NO_x 버너는 1차와 2차 화염영역에 공기와 연료의 혼합비를 조절할 수 있도록 고안된 것이다. 저 NO_x 버너는 1차 화염영역에서 연료와 공기의 신속한 혼합, 2차 화염영역에서는 연료-공기의 단계적 연소가 가능하다. 1차 영역에서 연료과잉 상태에서의 연소는 연료 중 질소성분에 의한 NO_x 생성을 억제한다. 그리고 2차 연소영역에서는 공기와 coal char가 종래의 버너보다 온도가 낮은 화염형

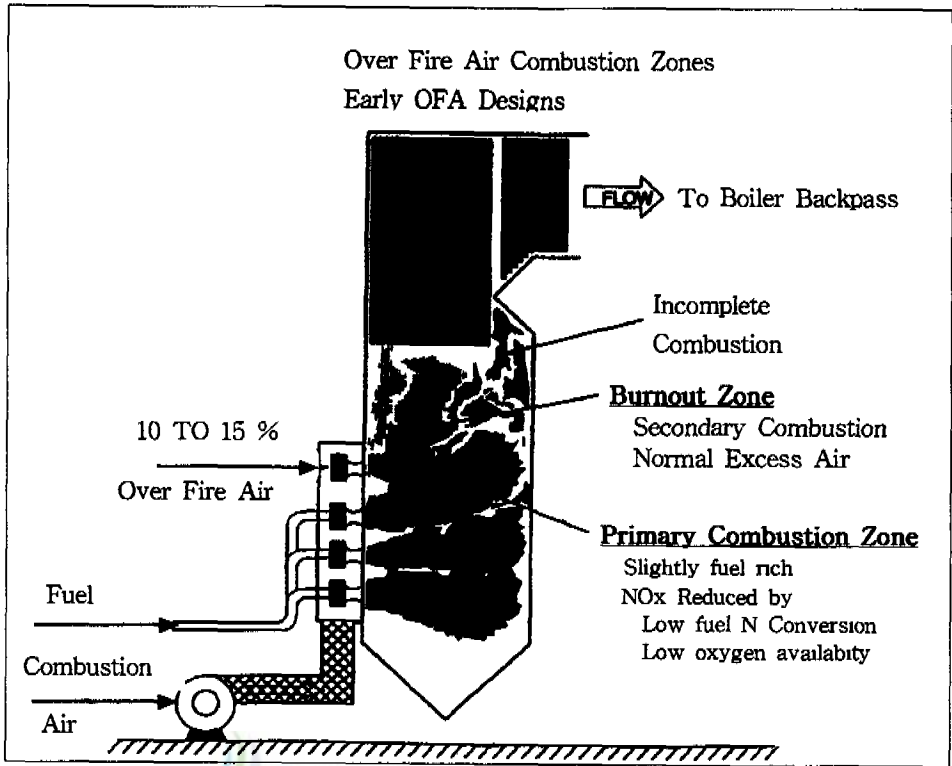


Fig. 2.4. View of combustion zone with stage combustion.

태로 연소되므로 Thermal NO_x의 생성을 억제한다.

1980년에 ABB Combustion Engineering社는 Low-NO_x concentric firing 기술을 개발했다. 이 기술은 연료공기의 양을 감소시키고, 보조 공기를 증가시키면서 windbox를 통하여 2차 공기량을 변화시킨다. 이것은 fireball 에서 떨어져 있는 보일러 노벽 쪽으로 보조 공기를 주입하기 위하여 회전 vane을 설치하여 보조 공기량 조절이 가능하게 할 수 있으며, 추가하여 기존의 석탄 노즐은 석탄의 devolatilization을 가속화시킬 수 있는 "flame attachment" 노즐 타입으로 대체하면 효과적이다. Pollution minimization(PM) 버너는 Mitsubishi Heavy Industries(MHI)社가 개발하여 ABB Combustion Engineering社에 기술을 제공한 연소조건 개선설비이다. PM 버너는 기존의 또는 개량된 OFA compartment를 가지고 있으며, 각 설비에서 fuel-rich 상태와 air-rich 상태로 석탄의 흐름을 분

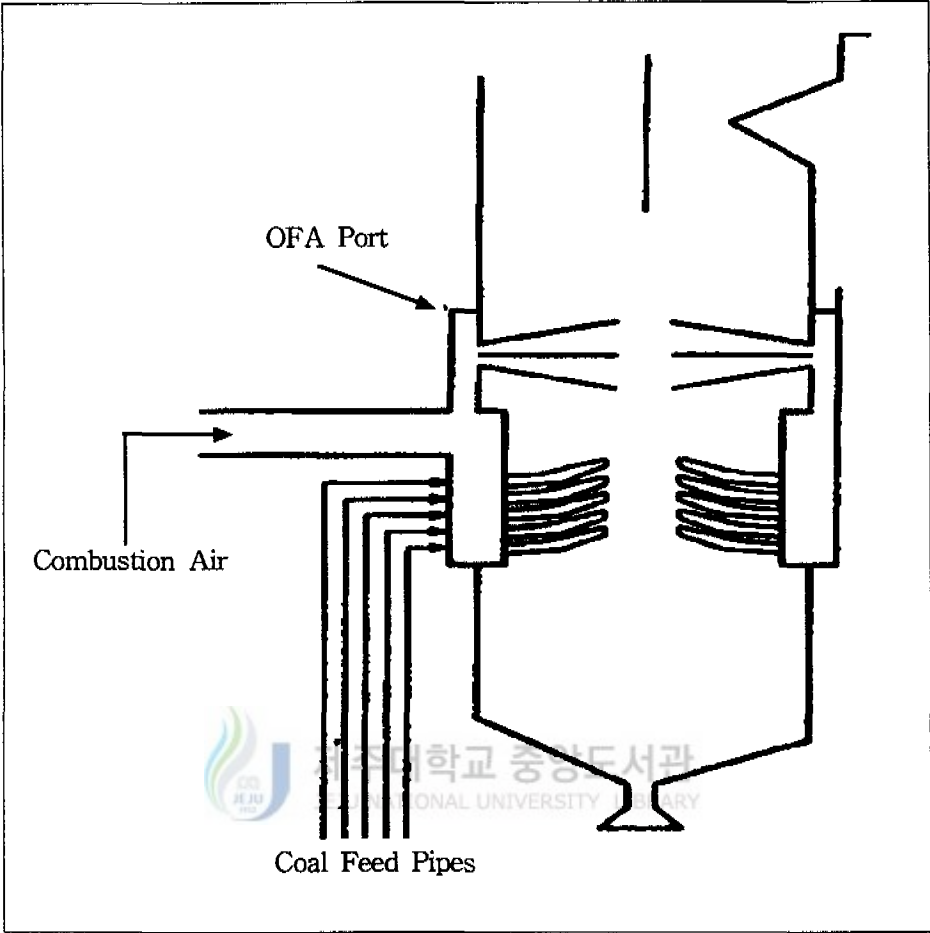


Fig. 2.5. Schematic drawing of the conventional overfire air(OFA) injection system for the staged combustion.

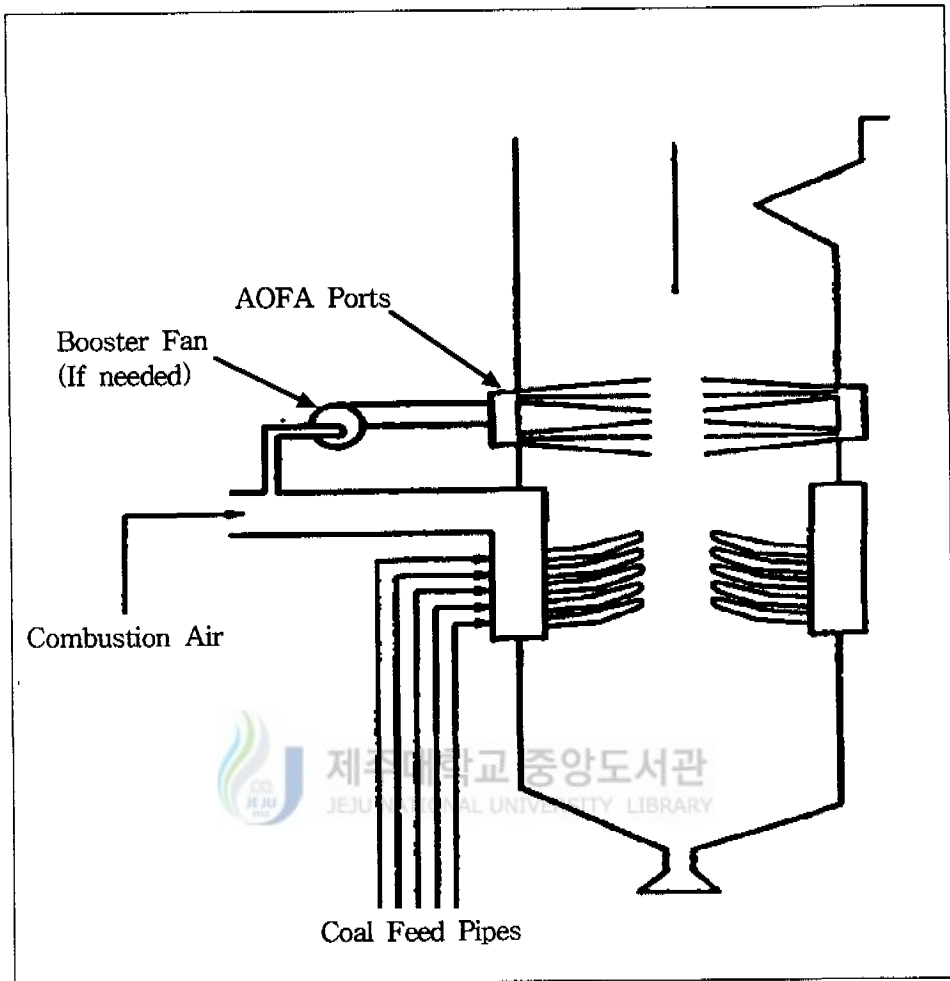


Fig. 2.6. Schematic drawing of the advanced overfire air(AOFA) injection system for the staged combustion.

리 공급하고 있다.

Fig. 2.7과 Fig. 2.8 는 Low NO_x Concentric Firing System 배치상태를 보여 주고 있다. PM 버너로의 개조는 windbox의 완전교체와 waterwall의 상당부분 개조 및 미분탄 관의 변화가 요구된다. PM 버너의 최초 적용은 1987년에 Kansas Power社의 Light's Lawrence unit 5 였다. Lawrence unit 5에서는 2단 연소장치 계통에 공기를 공급하지 않은 상태로 PM 버너를 사용하여 NO_x 배출량을 약 20% 까지 저감할 수 있었다.

라. 배가스 재순환(Flue Gas Recirculation ; FGR)

배가스 재순환은 기체 연료나 액체 연료를 사용하는 시설에서 NO_x 저감을 위하여 많이 사용되어 왔으며, 특히 기체 연료에 매우 효과적인 방법이다. 이 방법은 보일러 연소영역에서 상대적으로 온도가 낮은 배가스를 재순환시켜 NO_x를 저감시키는 방식으로, 보일러 출구 측의 배기가스를 보일러 연소영역에 재순환하여 windbox나 하부 hopper로 주입하게 된다. 이로서 화염의 최고 온도를 낮출 뿐 아니라 연소 영역의 산소 농도를 낮추는 이중 효과를 갖게 된다. 이 방법을 이용하면 산소 농도 희석 효과보다는 화염 온도 강하의 효과가 크기 때문에 Fuel NO_x 보다는 Thermal NO_x의 감소 효과가 더 크다. 그러므로 Thermal NO_x 저감을 최대로 얻기 위해서는 재순환되는 배가스를 가능한 고온의 연소 영역으로 분사 시켜야 한다. 그러므로 전체 NO_x 생성량 중 약 80%가 Fuel NO_x에 기인하는 석탄 연소 시설에서는 비효과적이다. 그렇지만 이 방식은 보일러를 신설하거나 개조할 경우에는 효과에 비해 소요비용이 크기 때문에 비경제적이며, 배기가스 재순환에 따른 mass volume의 증가로 송풍기의 용량이 부족할 경우로 내에서 back pressure가 발생할 우려가 있다.

재연소 방식은 주 버너영역 상부에 있는 버너를 이용하여 연료에너지의 10~20%를 2차 연소영역으로 주입하여 연소시키는 기술이다. 재연소용 연료로는 Natural gas, Oil, Pulverized coal 등 모든 연료의 사용이 가능하나 gas 사용이 가장 일반적이며 효과가 크다.

Fig 2.9 는 재연소 시설의 구조이다. 재연소용 연료는 연료 과잉상태가 되도록 주입하고, 연료 과잉상태는 주 연소영역에서 생성된 NO_x를 N₂로 전환시켜 NO_x를 저감한다. 재연소 영역을 통과하는 연료 과잉상태의 연소가스는 OFA에서 주

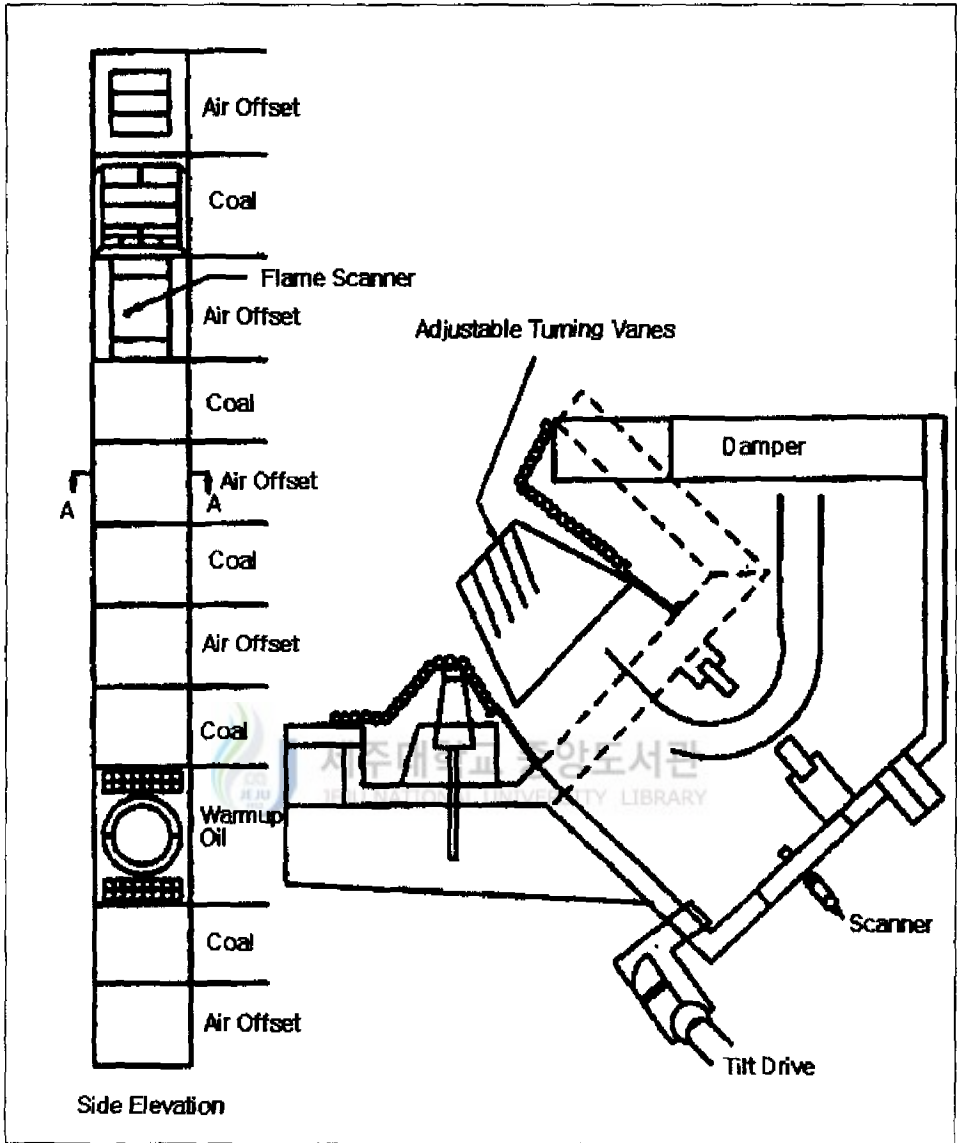


Fig. 2.7. NO_x concentric firing system fuel and air compartment arrangement for one corner of tangential-fired boiler.

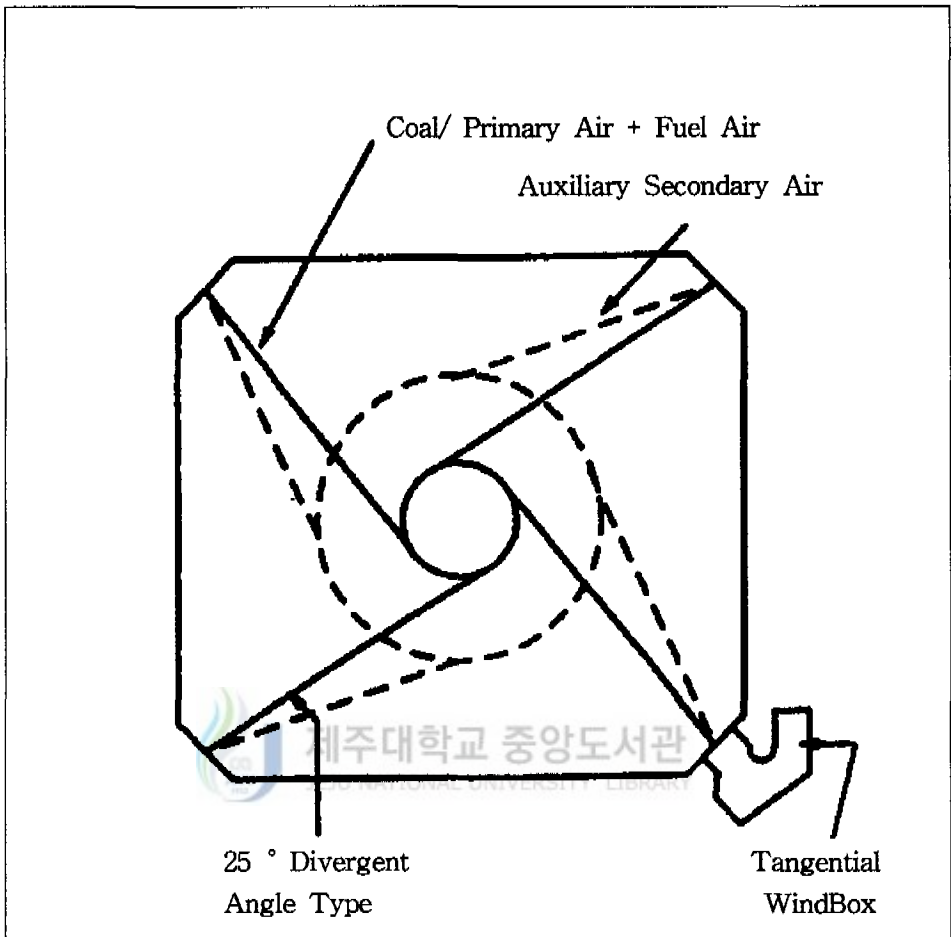


Fig. 2.8. Plane view of low NOx concentric firing system fuel and air streams for tangential fired boiler.

입되는 2차 연소용 공기에 의해 완전연소가 이루어진다.

현재 미국에서 관심을 가지는 재연소 연료로는 가스와 석탄이며, 또한 cyclone 보일러에 저 NOx 버너를 적용할 수 없기 때문에 cyclone 보일러에 재연소 방식을 적용하기 위해 많은 노력을 기울이고 있다. 재연소 방식은 통상적인 연소제어 기술로 간주하기에는 무리가 있으며 재연소 보일러 운전에서 제어 가능한

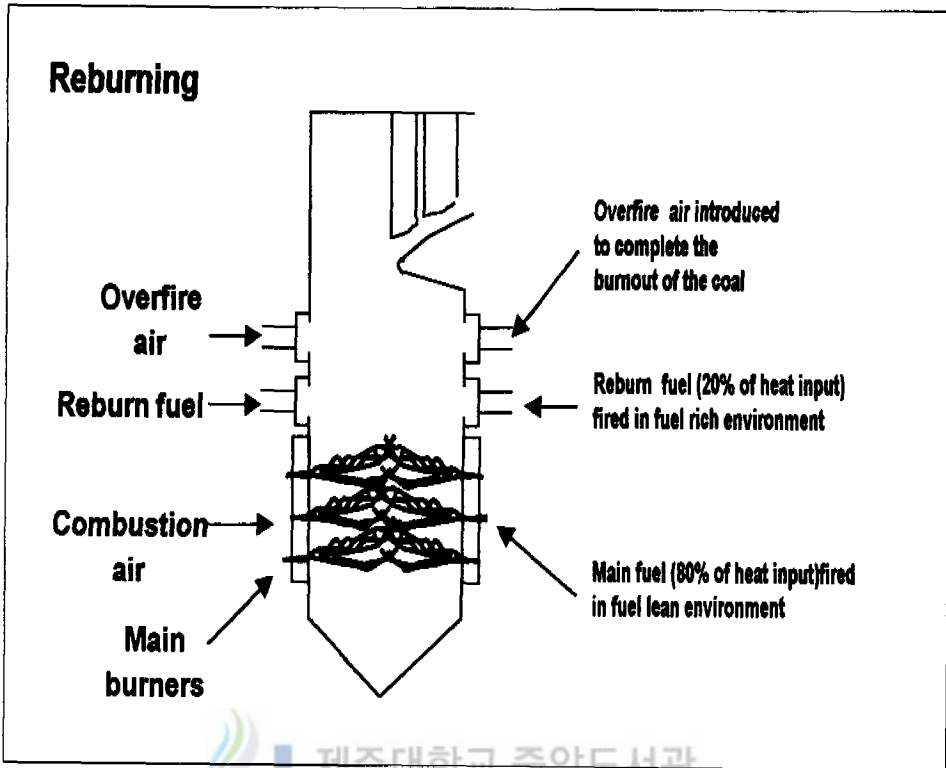


Fig. 2.9 Schematic drawing of reburning process.

NO_x 저감목표는 약 50~60%이다.

재 연소 방식의 채택 시 소요비용은 연간기준으로 환산해볼 때 저 NO_x 버너나 2단 연소 설비에 비해 몇 배 비싼 것으로 평가되고 있다.

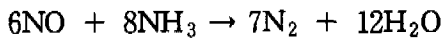
II.2.2. 배가스 탈질 방법

질소산화물을 저감시키기 위해 연소조건 변경 및 연소장치 변경 등의 소극적인 방법으로는 저감효율의 한계 등으로 인하여 예상되는 환경규제치 강화에 능동적으로 대처하기에는 미흡한 실정이다. 따라서 연소 후 배출되는 가스속에 포함된 질소산화물을 처리하여 대기 중으로 방출하는 적극적인 저감대책이 필요하

다. 이를 위해 도입된 것이 배가스 탈질법이다. 일반적으로 배가스의 탈질법은 NO_x를 수용액에 흡수시키느냐 아니냐에 따라 습식법과 건식법으로 크게 나눌 수 있다. 몇 가지를 제외하면 건식법은 주로 NO_x만을 제거하고 습식법은 NO_x와 SO_x를 함께 제거할 수 있는 공정이다. 여기서는 건식법인 선택적 촉매 환원법(SCR)과 선택적 비촉매 환원법(SNCR)의 공정에 대해서 살펴보기로 한다.

가. 선택적 촉매 환원법(Selective catalytic Reduction; SCR)

이 공정은 NO_x를 다른 화합물과 함께 반응시켜서 분자 질소로 환원시키는 촉매 환원방법의 하나이다. 연소 후 탈질 기술 중에서 가장 상용화되고 있는 기술이다. 이 공정에서는 Ammonia를 NO와 정량적으로 거의 같게 배출가스에 첨가하여 촉매와 접촉시키면서 질소와 물로 환원시키게 된다(Bosch, H. et al, 1998)



이 공정의 잇점은 매우 높은 NO_x 제거율(80%)을 얻을 수 있다는 것이다. 이 기술은 습식 공정과 달리 간단하고, 폐수 발생이 없으므로 운전과 유지가 용이하다. 그리고 탈질 기술의 대안으로 사용되는 SNCR에 비해 제어가 쉽고, 상대적으로는 안정된 효율을 기대할 수 있는 장점도 있다. 촉매 지지체로는 일반적으로 큰 표면적을 얻을 수 있는 Al₂O₃나 TiO₂가 널리 쓰인다. Al₂O₃는 배출가스 중에 SO_x가 존재하면 Al₂(SO₄)로 변환되어 촉매의 활성을 저하시킨다. 그래서 SO_x에 대한 저항성이 큰 촉매를 많이 개발해 온 결과 TiO₂를 선택하게 되었고 이후 더욱 발전하여 V-TiO₂가 가장 유효한 촉매로서 광범위하게 이용되고 있다(Vogt E. T. C. et al, 1988). 그러므로 이 공정에서 가장 중요한 단계는 SO_x와 분진에 대해 저항성이 큰 촉매를 개발하는 데 있으며 그 외 문제들을 검토하면 다음과 같다.

(가) SO_x-resistant catalyst

SO_x에 의한 저항성이 있는 촉매로 V₂O₅, Fe₂O₃, CuO가 사용되어 왔고, 큰 비표면적을 가진 TiO₂가 SO_x에 저항성이 있는 지지체로 사용되고 있다.

(나) 분진대책

분진에 의한 막힘 문제 등이 있어 최근에는 촉매층 모양의 개선에 대한 연구가 집중되고 있으며, 이러한 촉매층의 형태는 이동층 공법(moving bed process)과 고정층 공법(fixed bed process)이 있는데, 깨끗한 기체는 큰 space velocity에서 granule 촉매로도 높은 탈질 효과를 얻을 수 있지만, 분진에 의한 촉매층의 막힘을 방지하기 위해 오염된 기체에 대해서는 이동층 공법을 적용해야 한다.

(다) 반응온도와 탈질 공정

이 공정은 온도가 300℃ 이하인 SO_x가 함유된 배기가스에서는 ammonium sulphate가 촉매표면에 정착되기 때문에 온도가 300-400℃ 에서 반응이 이루어져야 한다. 고온의 배기가스가 나오는 시설에서는 높은 온도의 배기가스를 분진 제거와 탈SO_x에 앞서 바로 처리하는 것이 경제적으로 유리하고 에너지를 절약하게 되며 또한 ammonium sulphate의 형성시간도 해결할 수 있다.

(라) 촉매수명과 폐촉매 처리

촉매의 비용이 탈질 시설의 운전비용에서 큰 비중을 차지한다. 일반적으로 깨끗한 기체에 대해서는 촉매의 수명이 2년 이상이고 SO_x의 농도가 지나치게 높지 않은 배기가스에 대해서는 수명이 2년 정도이다. TiO₂에 담지된 촉매인 경우 titanium금속의 원료로서 titanium 광석과 함께 이용되거나, Fe 촉매인 경우 철광석과 같이 제련, 철로 재생되는 등 일반적으로 폐촉매는 처리되거나 재사용 된다.

(마) Ammonium sulphate에 대한 대책

탈질 후 공기 예열기에 ammonium sulphate가 침적되는 것을 막기 위해서 미반응 암모니아의 발생 억제, SO_x의 제거 그리고 공기 예열기의 개량 등이 필요하다. NH₃를 반응 첨가물로 사용하는 경우의 공정도를 Fig 2.10에 나타냈다.

이 SCR법은 제거율이 높다는 장점이 있는 반면 경제성에 취약하다는 단점이 있다. TVA(Tennessee Valley Authority)에서 촉매의 수명을 2년으로 보고 SCR에 대한 상세 투자비를 평가한 결과에서는 설치비의 가장 많은 부분을 차지하는 것은 설치를 위한 간접경비이지만 이보다 중요한 사실은 운전경비와 직접적으로 관계 있는 촉매의 가격인 것으로 나타났다. 신설되는 설비인 경우 촉매가 차지하

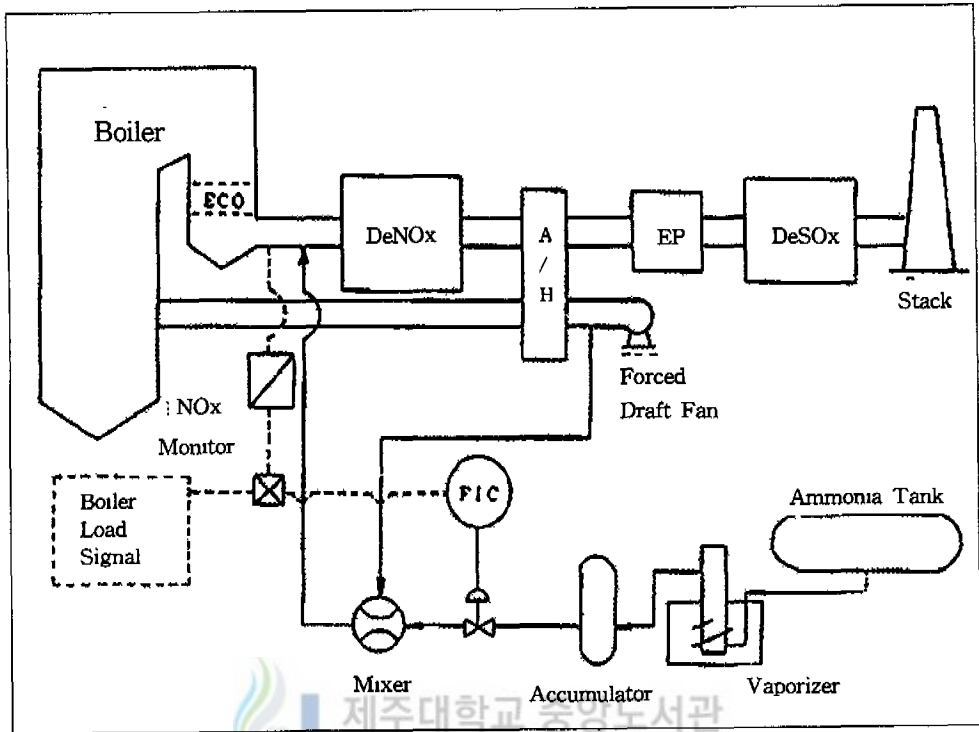


Fig 2.10. Flow diagram of DeNO_x system of SCR with ammonia.

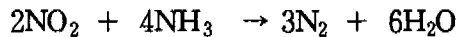
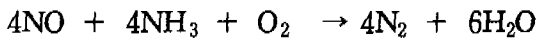
관계 있는 촉매의 가격인 것으로 나타났다. 신설되는 설비인 경우 촉매가 차지하는 비용은 총 투자비의 29% 정도를 차지하고 있으나 간접경비를 제외 할 경우 47% 정도를 점유하므로 운전비의 상승요인이 된다고 알려져 있다. 따라서 촉매를 이용한 SCR의 경우 촉매의 수명연장 및 활성증대가 요구된다.

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

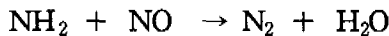
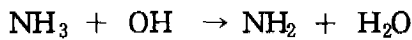
이 기술은 촉매를 사용하지 않고 암모니아 또는 Urea 등 환원제를 연소장치와 고온 영역에 직접 분사하여 NO를 N₂와 H₂O로 환원시키는 NO_x 저감 기술이다 (Dale Shore et al, 1994). 이 방법은 다음과 같은 특징을 갖고 있다.

- 촉매나 특별한 반응기가 필요치 않다.
- 고온 영역에서 반응이 일어나므로 예열(preheating)이 필요없다.
- 운전비용이 저렴하며 촉매층을 위한 별도의 공간이 필요없다.
- 반응온도 영역에서 배출가스의 체류시간이 0.1-0.4초 정도밖에 되지 않으므로 장치 내에서의 연소조건에 대한 치밀한 연구가 필요하다.
- 반응온도는 H₂와 NH₃를 이용하여 약 650℃까지 낮출 수 있다.
- 탈질 효율은 약 40~60% 정도이다.

SNCR의 반응 이론은 다음과 같다. 배가스 온도가 850~1,050℃가 되는 지점에서 NH₃는 기반용(radical reaction)에 의해 N₂ 및 H₂O로 분해된다(Lyon, 1976).



여기에서 NO₂ 변환은 위에 언급한 온도영역에서는 질소산화물 농도를 무시할 수 있을 정도이기 때문에 그다지 중요하지 않다. 한편 NH₂기의 형성은 NH₃가 O₂ 와 OH기가 반응하여 생성되는데 실제 반응은 다음과 같다.



위의 NH₂ 기 들은 질소화합물 분자들과 재 반응하게 된다.

SNCR이 높은 온도에서 운전되어야 하는 이유는 1,050℃ 이상에서 자기 산화(self-oxidation)가 현저하게 증가하고 800℃ 이하에서는 NH₂의 기형성(radical formation)이 상당한 정도로 감소하므로 NH₃ slip이 급격하게 늘어나고 연소가스의 조성에 따라 연소가스의 냉각으로 인해 암모니아 염(ammonia salts)을 생성시켜 fly ash에 고착된 후 배출되거나 후류 부분의 설비에 부착될 수 있는 우려 때문이다.

SNCR은 촉매를 사용하지 않으므로 경제성이 SCR 보다 우수하나 환원제와 배

가스 간의 환원반응을 유지하기 위한 높은 반응온도(800~1,050℃) 유지가 어려운 실정이며 이에 따른 제거율의 감소가 문제점으로 지적되고 있다. 그러나 지속적인 기술개발에 의하여 선택적 비촉매 환원법의 경제성이 향상되었는데 근래에 개발된 Exxon Thermal DeNO_x 공정은 원래의 DeNO_x 공정에 비하여 톤당 NO_x 제거비용을 49~58% 정도 절감시킨 경우도 있다. 이에 대한 결과로 500MW급 보일러에서의 NO_x 제거비용을 선택적 촉매 환원법과 함께 비교하여 Table 2.1에 나타냈다. 표에서 보면 새로이 개발된 선택적 비촉매 NO_x 제거공정에 의한 NO_x 제거비가 선택적 촉매 환원법에 비하여 약 4배 정도 저렴한 것으로 계산되어 지고 있다.

Table 2.1. Comparison of DeNO_x cost by using SNCR and SCR

DeNO _x Unit	NO _x = 300 ppm			NO _x = 600 ppm		
	\$/kw ¹	\$/kwh ²	\$/ton NO _x	\$/kw ¹	\$/kwh ²	\$/ton NO _x
Conventional SNCR (70% DeNO _x efficiency)	23.6	3.07	1,940	34.3	5.26	1,660
New SNCR (80% DeNO _x efficiency)	13.0	2.03	1,140	15.5	2.94	820
SCR (90% DeNO _x efficiency)	·	9.86	4,860	·	12.53	3,080

1) Gross investment cost.

2) Annual operating cost.

Ⅲ. 연구 내용 및 방법

Ⅲ.1. 연소조건 변경에 따른 시험

Ⅲ.1.1 대상 발전설비의 사양

변경시험의 대상이 된 두 발전설비의 개요를 Table 3.1에 나타냈다(기본 운전 지침서, 1994). 발전설비 A와 B는 저유황연료를 사용하는 화력발전소였으나 현재는 LNG 연료 사용 및 열 병합 발전설비를 위해 개조된 화력발전소로서 현재 지역난방설비에 열 공급을 담당하고 있다. 이 두 발전설비의 용량은 각각 137MW, 250MW이고 보일러 형식은 각각 자연순환식과 강제순환식이다. 발전설비 A에는 2차 연소용 공기를 공급할 수 있는 2차 공기 주입설비가 있어 2단 연소가 가능하며, 배가스의 재순환 설비가 있다. 그리고 연소 구역에서 수평 대칭적으로 마주 보고 화염을 전개시키는 형식의 버너를 장착하고 있다. 발전설비 B는 2차 연소용 공기주입 설비는 없으며, 버너의 형식도 로 내의 접선 방향으로 분사할 수 있는 Tangential Burner와 화염의 위치를 상하로 변경시킬 수 있는 Burner Tilt 설비를 갖추고 있다. 그리고 배가스의 재순환 설비가 장착되어 있다. Fig 3.1과 3.2는 두 발전설비의 흐름도를 나타내고 있다. 연소용 공기는 공기예열기(Air pre heater)에서 boiler에서 나온 고온의 배가스에 의해 적절한 온도로 예열된다. 예열된 공기는 적절한 공기량으로 조정되어 wind box를 통해 공급된다. 연소가스는 노 상부를 통해 굴뚝으로 배출되는데, 이 과정에서 가스중의 일부는 배가스 재순환 설비를 통해 연소용 공기로 재순환될 수 있다. 그리고 상부에는 로내 온도의 과열을 막아서 발전 터빈으로 공급되어 최종 증기의 온도를 일정하게 유지하기 위한 spray water 공급기가 설치되어 있다.

Ⅲ.1.2 시험내용 및 조건

연소조건 변경 시험의 세부적인 시험 내용을 Table 3.2에 정리하였다. 연소조건 변경을 통해 NO_x 배출농도를 낮추기 위한 시점으로서는 배가스 중 과잉 산소량(연소 공기량) 변화, 배가스 재순환 설비의 개도변경, 2차 공기 주입구의 개

Table 3.1. Specification of typical power plants for modification of combustion conditions in this study

Item		Plant A	Plant B
Load(MW)		137	250
Boiler type		Natural circulation	Forced circulation
Fuel		LNG	LNG
Firing type		Horizontal Opposite	Tangential Firing
Steam temperature(°C)		541	571
Furnance outlet temp.(°C)		1,083	1,247
Mean thermal load(Kcal/hr)		177,200	188,247
DeNOx system	flue gas recirculation	○	○
	Tangential Fire	-	○
	Second stage combustion	○	-

Table 3.2. Test condition for modified of operating condition of combustor

Test item	Test condition	Measured items
Excess O ₂ %	0.92 → 1.13 %	
	(0.42 → 1.70 %)	
Damper position for gas recirculation fan	60 → 100 %	NO
	(40 → 100 %)	CO
Damper position for 2nd air injection port	0, 10, 20, 30, 40 %	O ₂
Generator load	100 → 130 MW	
	(200 → 250 MW)	

() : condition for unit B only.

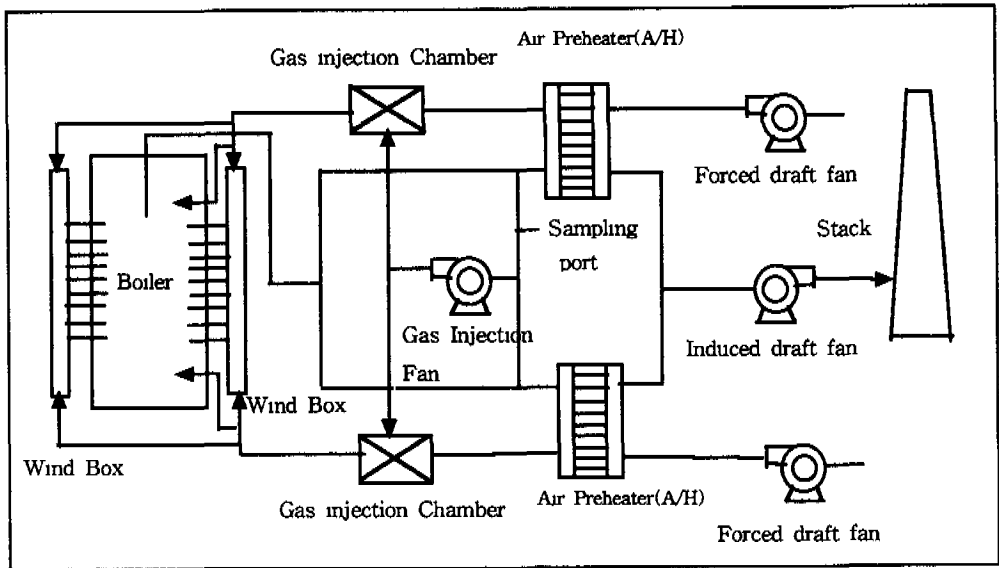


Fig. 3.1. Flow diagram of thermal power plant of unit A.

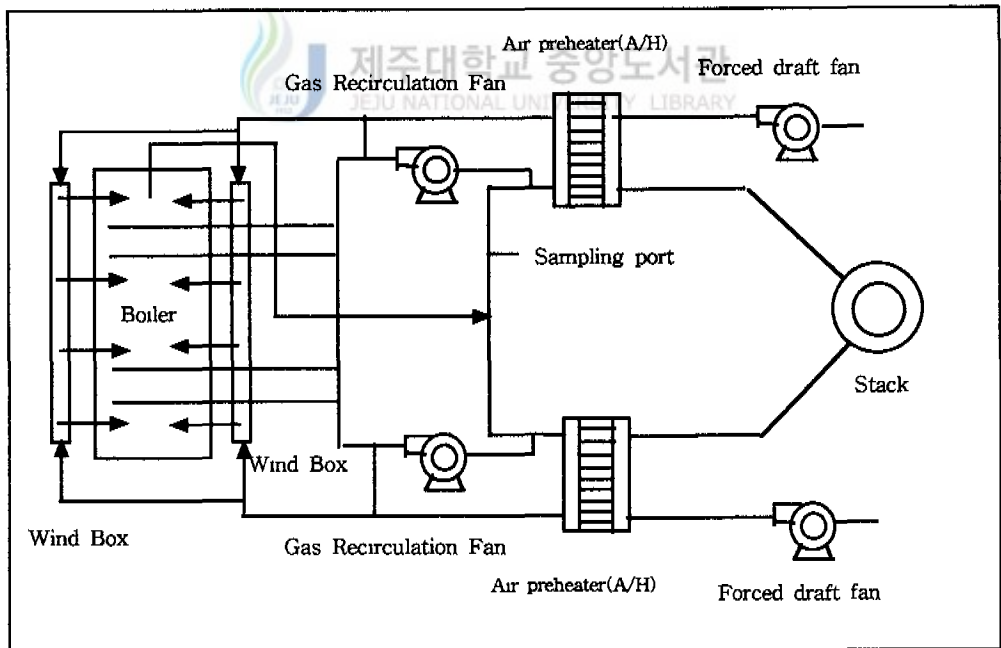


Fig. 3.2. Flow diagram of thermal power plant of unit B.

도조정 및 발전출력 등을 변화시키면서 배기가스중 질소산화물 농도를 공기 예열 장치(air pre-heater)의 전단부 측정했다. 가스측정은 연소가스측정분석기(IMR3000P)로써 측정하였다.

III.2. 탈질설비의 성능에 관한 시험

III.2.1 발전설비 개요

탈질설비인 SNCR을 설치한 시험대상 화력발전소(발전설비 C)의 설비개요는 Table 3.3 에 정리했다(대기환경기술세미나자료집, 1999).

발전설비 C는 알라스카탄과 호주, 캐나다, 중국 등에서 생산되는 역청탄을 50 : 50 정도 무게비율로 혼합하여 연소하고 있다. 보일러 형식은 자연순환식이며 질소산화물 저감설비로는 SNCR 시스템 외에 배기가스 재순환 설비도 설치되어 있다.

Fig 3.3은 발전설비 C의 SNCR 계통도를 나타냈으며 공정은 다음과 같다. 탱크로리로 운송된 Urea 입자는 Urea 저장조(170m³)에 저장되고 파쇄기에서 분쇄되고 분쇄된 입자는 하부의 용해조(10m³)에 용해를 정량 공급한다. 용해조에서 용해는 50% 용액으로 용해되어, 저장탱크(140m³)에 저장된다. 용액용액은 주입펌프에 의해 가압되어 계량모듈(Metering Module)로 이송되며 회석수 펌프로서 공급한 회석수와 함께 분배모듈(Distribution Module)에서 압력, 유량이 조정되어 보일러벽에 설치된 분사기를 통해 주입된다.

분사영역은 로내 온도분포에 따른 NO_x 제거효율을 높이기 위해 분사영역(zone) 을 1, 2, 3단으로 구성하고 있다. 분사영역 1단과 2단은 보일러 내 삽입 길이가 짧은 벽면 주입기(Wall Injector)가 채택되고, 분사영역 3단은 보일러 속으로 확장될 수 있는 MNL(Multi Nozzle Lance)로 구성되어 있다. 모든 공정은 컴퓨터에 의해 자동제어 되며, 용액 용액 분사량은 수증기 발생량에 따라 결정되는데 NO_x 농도, 보일러 부하, 연료 및 연소형태 등의 변화에 따라 자동으로 결정되어 운전된다.

발전설비 D는 중유 화력발전소로서 엔진형식은 7개의 실린더가 139 rpm으로 저속 운전되는 형식으로서 엔진의 고효율을 위한 Turbo Charger가 엔진에 각 1

대씩 설치되어 있다. 공기 압축력은 2.96kg/cm², 회전수는 14,340 rpm, 냉각방식은 수냉식이다(촉매반응탑 설계사양서, 1999).

Fig 3.4는 발전설비 D에 설치된 SCR 호름도이다(Urea handling system, 1999). 여기에 설치된 SCR 촉매 반응탑은 수직 원통형 구조이며 Top Support로 설계되어 있다. 엔진 배기가스는 촉매 반응탑 상부로 유입되어 처리된 후 하부로 배출되며 과급기, 폐열보일러 및 전기집진기 등을 통과 한 후 최종 굴뚝으로 배출된다. 보일러 출구와 촉매 반응탑 입구 사이의 Duct에는 환원제인 40% 요소용액이 120° 방향으로 설치된 3개의 노즐을 통해 분사된다. 분사된 환원제는 연소 가스와 혼합, 분해되어 촉매 반응탑으로 유입된다. 배기가스 중에 포함된 질소산화물(NOx)은 산화티타늄, 산화바나듐 및 산화텅스텐의 재질로 된 Plate Type 구조의 촉매에서 환원제와 반응하여 무해한 질소(N₂)와 수분(H₂O)으로 분해되어 배출된다.

III.2.2 시험조건 및 측정항목

SNCR과 SCR 탈질설비가 설치된 발전설비 C와 발전설비 D에서 실제 성능시험결과를 확인하기 위해 탈질설비 입출구에서 측정했다. Table 3.4 은 탈질설비 성능시험 조건, 측정위치 및 측정항목 및 조건을 나타냈다. NOx 측정계측기는 Test 350을 사용했으며 계측기의 측정방식은 정전위 전해분석법의 원리로 되어 있다. 그리고 NH₃ Slip분석방법은 Indo-Phenol 법으로 HP8452 분광광도계를 사용하여 분석했다.

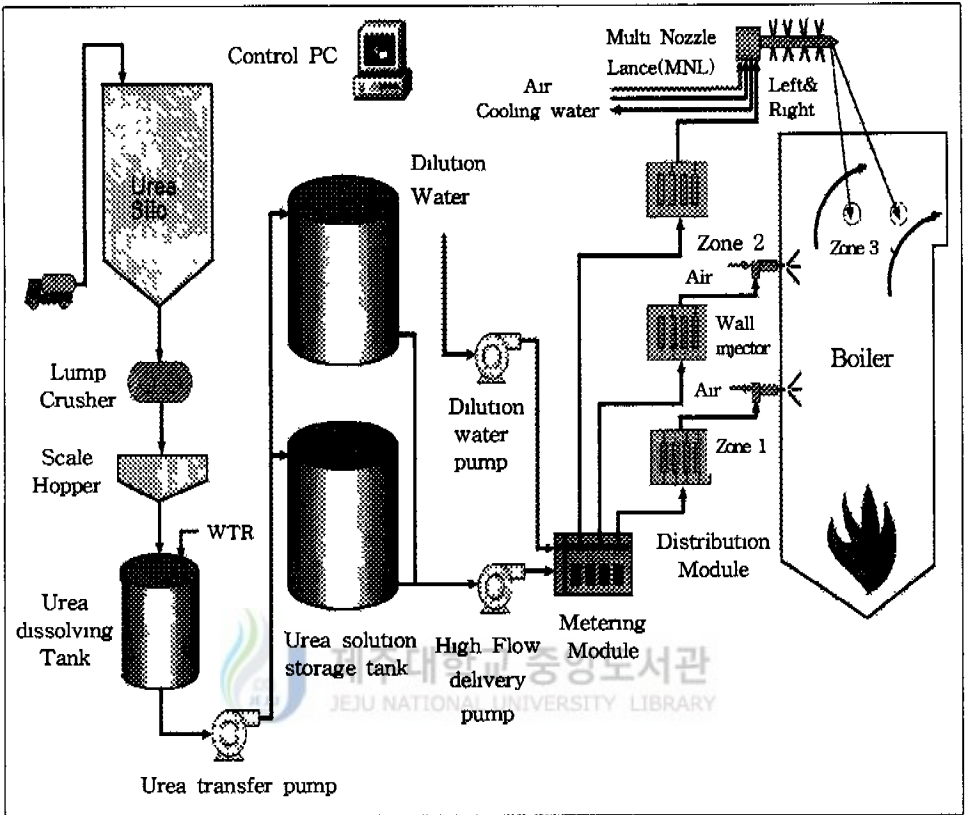


Fig. 3.3. SNCR unit system of unit C.

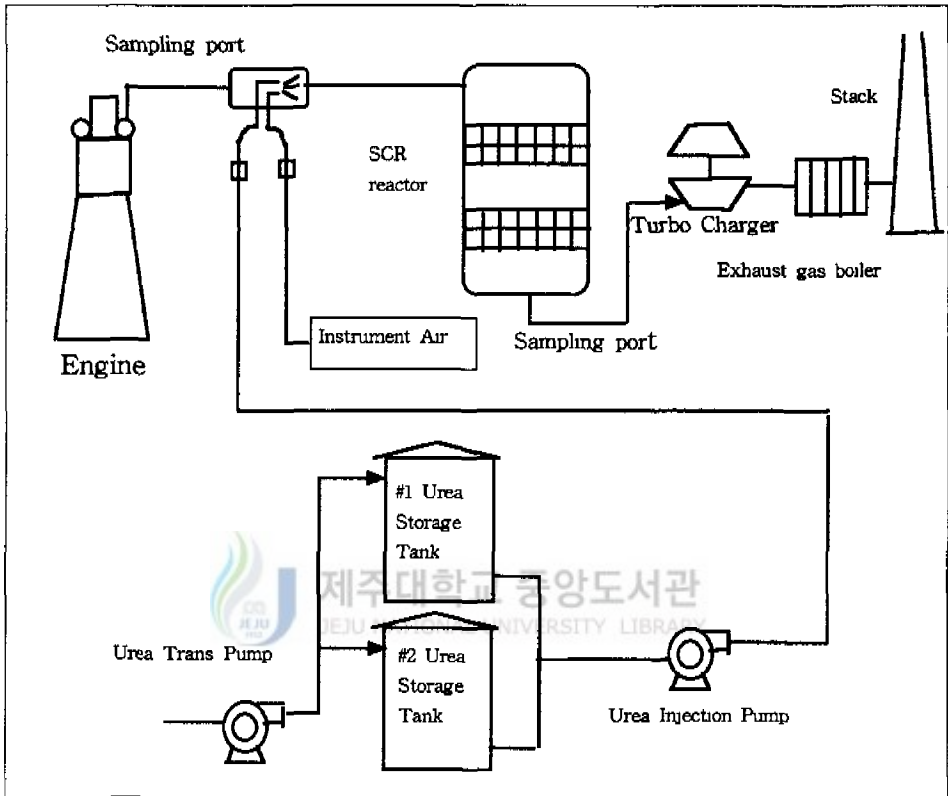


Fig. 3.4. SCR unit system of unit D.

Table 3.3. Specification of power plants for the performance of DeNOx system in this study

Unit	Item	Specification
Unit C	Load	250 MW
	Boiler type	Natural circulation
	Fuel	Bituminous Coal
	Firing type	Horizontal Opposite
	Steam temperature	541 °C
	Furnace outlet temperature	1,060 °C
	Mean thermal load	431,315 Kcal/hr
	DeNOx system	SNCR
Unit D	Engine stroke	1,650 mm
	No. of cylinder	7 EA
	rpm	130 rpm
	Fuel	Bunker-C
	DeNOx system	SCR

Table 3.4. Performance test condition of SNCR and SCR unit

Unit	Load(MW)	Fuel	Measured items
Unit C	250	High calorific coal	NO NH ₃
	130	Low calorific coal	O ₂
Unit D	10	Bunker C- Oil	NO NH ₃
	9	(less than 0.5% of sulfur)	O ₂

IV. 결과 및 고찰

IV.1. 연소조건 변경에 따른 영향

발전설비에 대한 질소산화물 배출허용기준을 120ppm(표준산소농도 4%)으로 설정하고 이의 달성 여부를 판단하기 위해서 현재 운전되는 발전 설비에서 연소 조건을 변경하면서 직접 실험한 결과를 보면 다음과 같다.

IV.1.1. 발전출력에 따른 영향

발전설비 A에서 현재 운전 조건을 유지하면서 발전출력을 130MW 수준까지 변화시키면서 배가스 중 질소산화물 농도 변화를 측정한 결과를 Fig. 4.1에 나타냈다. 발전출력을 103MW에서 130MW로 변화시킴에 따라 NO배출농도는 100ppm 에서 150ppm 정도로 증가되는 경향임을 알 수 있었다. 통상적으로 발전 출력을 증가시키기 위해서는 연료 공급량이 증가되고, 그에 따라서 로내 열방출량이 증가되므로 인해 로내 온도가 상승하게 된다. 그 결과로 thermal NOx의 생성이 촉진되기 때문으로 알려져 있다.

발전설비 B에 대해서도 운전 조건을 유지시키면서 발전출력을 200MW에서 250MW까지 변화시킬 때 배가스 중 질소산화물 농도 변화를 Fig. 4.2에 나타냈다. 그림에서 보듯이 발전출력을 200MW에서 250MW로 증가시킴에 따라서 NO 배출농도는 전반적으로 증가되는 경향임을 보였다.

이상의 결과로 판단해 보면 서울시가 규정한 배출허용기준(120ppm, 표준산소농도 4%)이 적용된다고 했을 때, 발전 설비 A와 B는 현재의 운전 조건으로서는 이 기준을 상시적으로 만족하기 어려울 것으로 판단된다. 따라서 앞으로 예상되는 보다 엄격한 배출허용기준들에 대한 적절한 대응방안 마련이 필요하다고 판단된다.

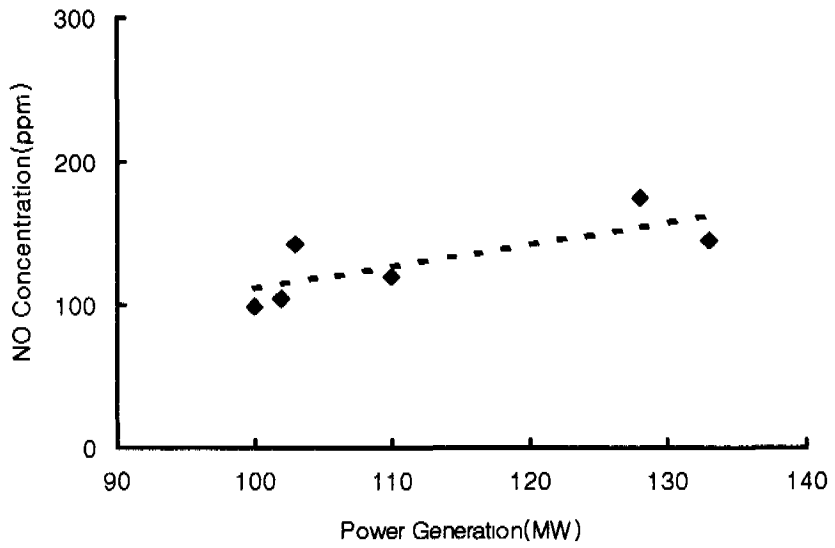


Fig. 4.1. Variation of NO concentration with power generation at unit A.

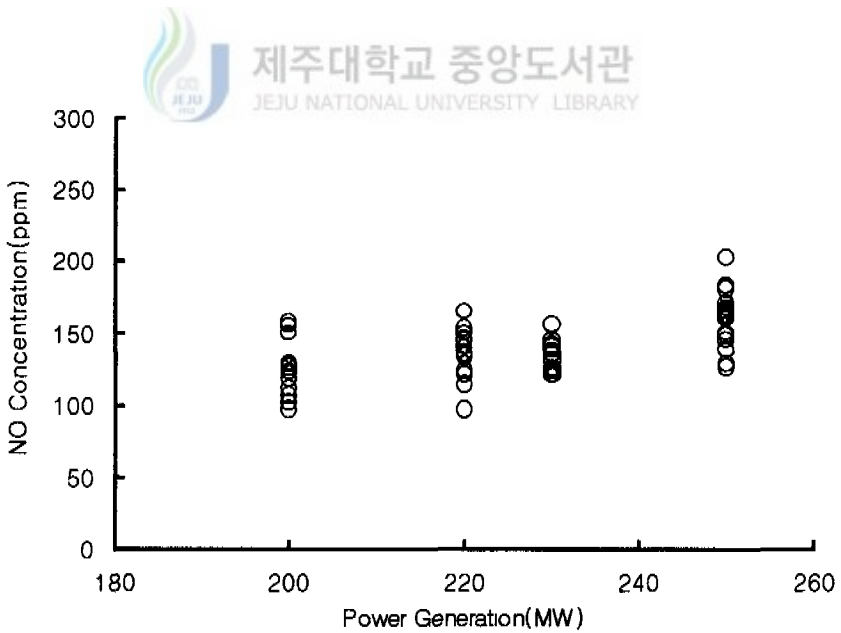


Fig. 4.2. Variation of NO concentration with power generation at unit B.

IV.2. 연소 조건 변경에 따른 NO_x저감 효과

IV.2.1. 연소 공기량 조절에 따른 영향

연소시설에서 NO_x 생성에의 중요한 인자는 로내의 산소 농도와 온도를 들 수 있다. Fig. 4.3은 발전설비 A에서 발전출력 103MW와 128MW으로 운전할 경우 보일러 배출가스 중 과잉 산소량의 변화에 따른 질소산화물 배출농도 변화를 나타냈다. 103MW에서는 산소농도가 0.6% 에서 1.1% 까지 증가할 때 배가스 중의 NO농도는 대략 60ppm 에서 164ppm 정도까지 상승하였다. 그리고 발전출력이 128MW인 경우에는 배가스 중의 과잉 산소량을 0.2% 에서 0.4% 로 증가시킬 때 배가스 중의 NO농도는 대체로 77ppm 에서 270ppm 정도까지 크게 상승하고 그 상승폭도 103MW의 경우보다 크게 나타났다. 이런 결과를 보이는 데는 연소 과정에서 연료량 및 산소 농도뿐만 아니라 로내 온도도 질소산화물의 생성에 중요한 역할을 하기 때문이다.

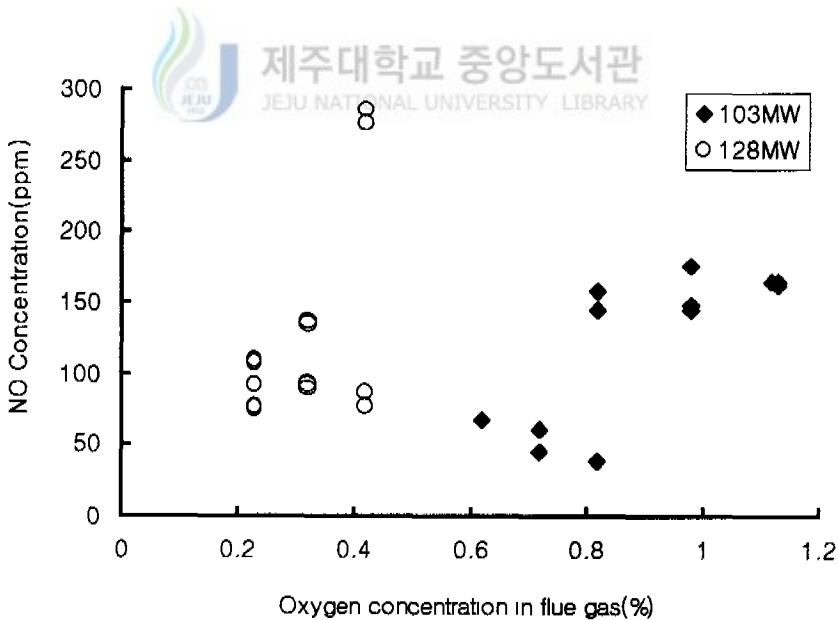


Fig. 4.3. Variation of NO formation with oxygen concentration in flue gas sampled at economizer outlet of unit A.

Fig. 4.4는 발전설비 B에서 발전출력별로 운전한 경우 배출가스 중 과잉 산소량의 변동에 따른 NO 배출농도 변화를 나타낸 것인데, Fig. 4.3에 나타낸 발전설비 A의 경우와는 다른 양상을 보임을 알 수 있다. 즉 보일러의 배가스 중의 과잉 산소량 변화에 따른 NO 농도 변동이 발전설비 A에 비해 뚜렷한 증감 경향이 보이지 않고 배가스 중 과잉 산소량의 변화에 상관없이 NO 농도는 100ppm에서 200ppm 정도의 범위를 보임을 알 수 있다. 그렇지만 발전출력이 높으면 발전출력이 낮을 때에 비해 NO_x의 배출농도가 증가되는 경향을 볼 수 있다.

이런 결과를 보이는 이유는 두 발전설비의 특성상의 차이로 인한 것으로 생각된다. 발전설비 A인 경우 버너의 구조가 연소구역에서 수평 대칭적으로 마주보면서 화염을 전개시키는 형식인데 비해 발전설비 B는 화염을 선회류 형태로 전개시킬 수 있는 저NO_x burner 설비를 갖추고 있기 때문으로 생각된다. 따라서 연소로의 운전 변수 중에서 연소 공기량 변화에 따른 배가스 중 질소산화물 저감 효과는 발전설비 A가 발전설비 B보다 뚜렷함을 알 수 있다.

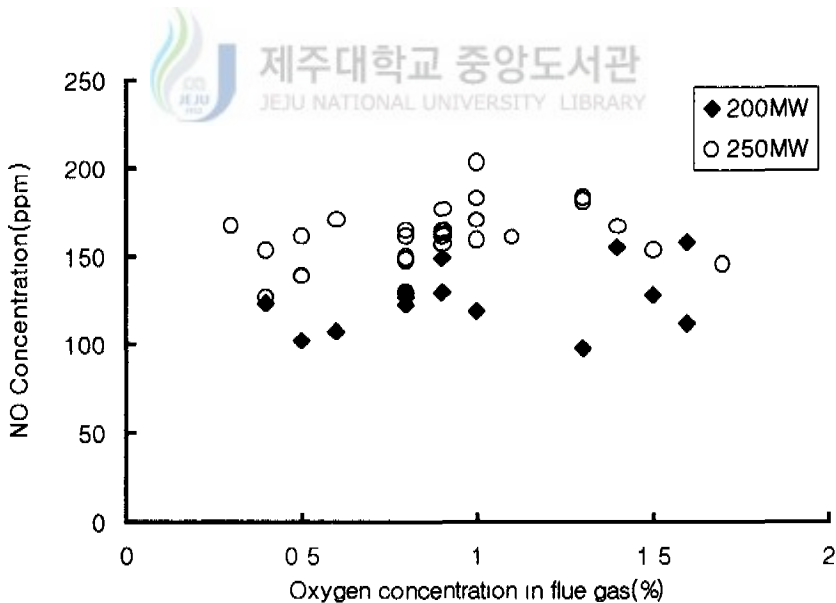


Fig. 4.4. Variation of NO formation with oxygen concentration in flue gas sampled at economizer outlet of unit B.

IV.2.2. 배가스 재순환량의 변화에 따른 영향

배가스를 재순환시키므로써 질소산화물 생성을 제어하는 원리는 로를 통과하는 총 가스의 열 용량 증가에 따른 온도 저하 효과 및 불활성 가스의 증가로 인한 로내 산소의 희석 효과를 고려한 것이다.

본 연구에서는 배가스 재순환율을 직접적으로 측정하지 못하고 배가스 재순환 장치의 댐퍼 개도를 조절하는 방식으로 재순환량을 평가했다. Fig. 4.5는 발전설비 A에 설치된 배가스 재순환 설비의 댐퍼 개도를 50%에서 100%로 증가시킨 경우 배가스 중 NO 농도 변화를 나타냈다. 그림에서 보면, 댐퍼 개도를 증가시키면 NO 농도는 감소하는 경향임을 보인다. 목표하는 배출허용기준을 적용하게 될 경우에 댐퍼를 100%로 유지하게 되면 대체적으로 달성은 가능할 것으로 예상되지만 spray water를 적절하게 공급하여 로내 온도를 더 낮게 유지하는 등의 면밀한 운전조작이 요구된다. 일반적으로 배가스를 재순환 시키는 경우 연소를 위한 필요 공기량은 변함없이 공급되기 때문에 산소 농도는 희석이 되더라도 전체 산소의 양은 거의 변함이 없다. 따라서 산소 농도 희석에 의한 질소산화물 저감 효과는 그다지 크지 않은 것으로 알려져 있다. Fig. 4.6은 발전설비 B에 설치된 배가스 재순환 설비의 댐퍼 개도를 40%에서 100%로 증가시켰을 때 NO 배출농도를 나타낸 것이다. 그림에서 보면, Fig. 4.5에서와 같이 댐퍼 개도를 증가시키면 NO 농도는 감소하는 경향을 보이지만, 연소조건별 차이를 고려하면 뚜렷한 감소효과를 찾기 어렵다고 판단된다. 따라서 발전설비 B에서는 댐퍼 개도를 100%로 유지하여도 목표하는 배출기준을 달성하기는 어렵다고 판단된다.

IV.2.3. 2차 공기 공급량 변화에 따른 영향

발전설비 A에서는 단계적 연소설비인 2차 공기 주입구가 설치되어 연소 공기를 1차와 2차 공기로 나누어 공급할 수가 있다. 그렇지만 본 연구에서는 1차 및 2차 공기의 공급량 비율을 직접 측정할 수는 없기 때문에 댐퍼 개도율을 조절하므로써 1차 공기와 2차 공기의 공급 비율을 제어하였다.

Fig. 4.7은 발전설비 A에서 2차 공기 주입구 댐퍼 개도를 0%에서 40%까지 조

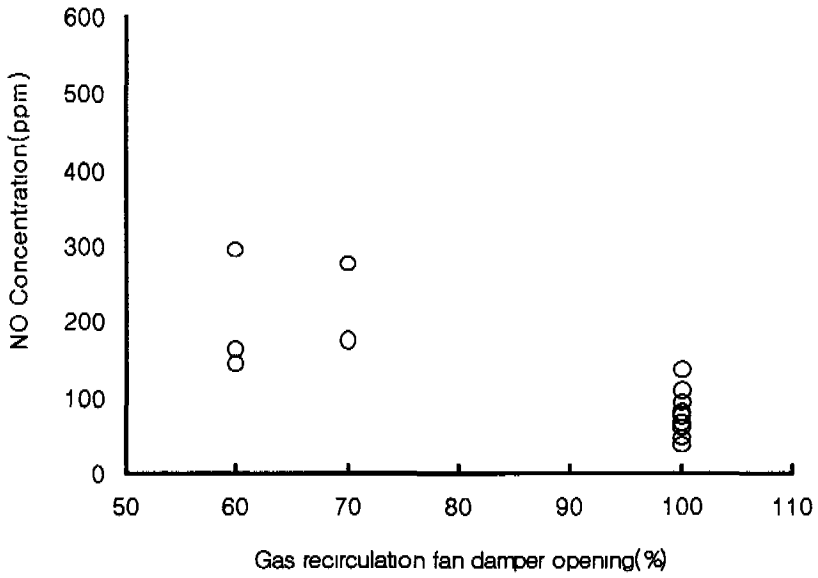


Fig. 4.5. Variation of NO concentration with gas recirculation fan opening at unit A.

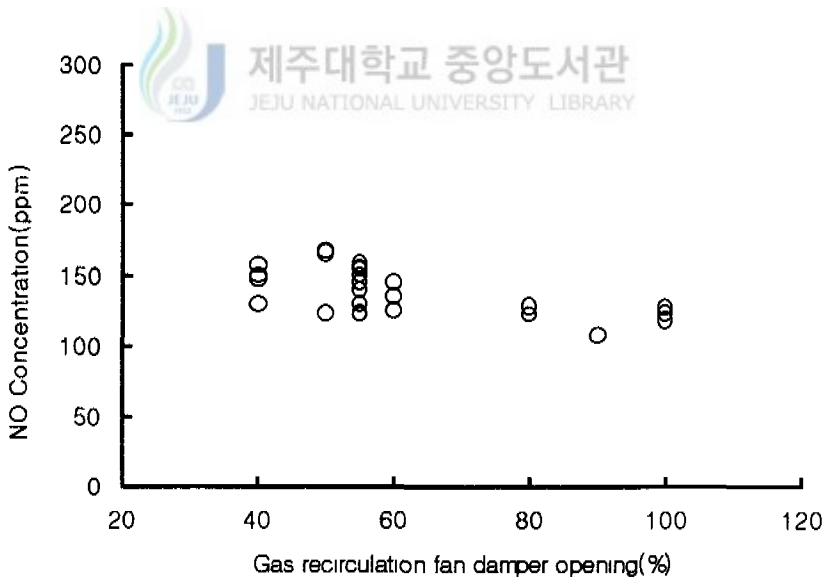


Fig. 4.6. Variation of NO concentration with gas recirculation fan opening at unit B.

절하면서 운전할 경우 NO 배출농도의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 2차 공기 주입구 댐퍼 개도를 0%에서 40%까지 조절하여 2차 공기 공급량을 증가시키며 따라 NO 배출농도가 전반적으로 감소함을 알 수 있다. 발전출력이 작은 경우 2차 공기 주입구 댐퍼 개도율에 무관하게 CO가 거의 배출되지 않는 완전 연소 상태를 보였으나 발전출력이 증가하여 연료 주입량도 증가함에 따라 저발전출력과는 달리 전반적으로 CO 발생량도 증가하고 2차 공기 주입구 댐퍼 개도율 증가에 따라 CO 배출농도도 증가함을 볼 수 있다. 2차 공기 주입구 댐퍼 개도를 0%에서 10%로 증가시킬 경우 NOx 저감율이 10~15% 정도이고 댐퍼 개도를 40%로 확대할 경우 30~43%의 저감효과를 나타냈다.

이상의 연소 조건 변경을 통한 질소산화물 저감 효과를 파악한 결과로 볼 때, 발전설비 A에 대해서는 보다 세심한 운전 조작을 행하면 목표로 하는 배출허용기준을 달성할 수는 있을 것으로 판단되지만 발전설비 B인 경우에는 현재로서는 발전출력 수요의 문제만 해결할 수 있다면 발전출력을 가능한 낮게 운전하는 방안 이외에 단순히 연소 조건의 변경을 통한 운전 조작만으로는 목표 배출허용기준을 달성하기 어렵다고 판단된다.

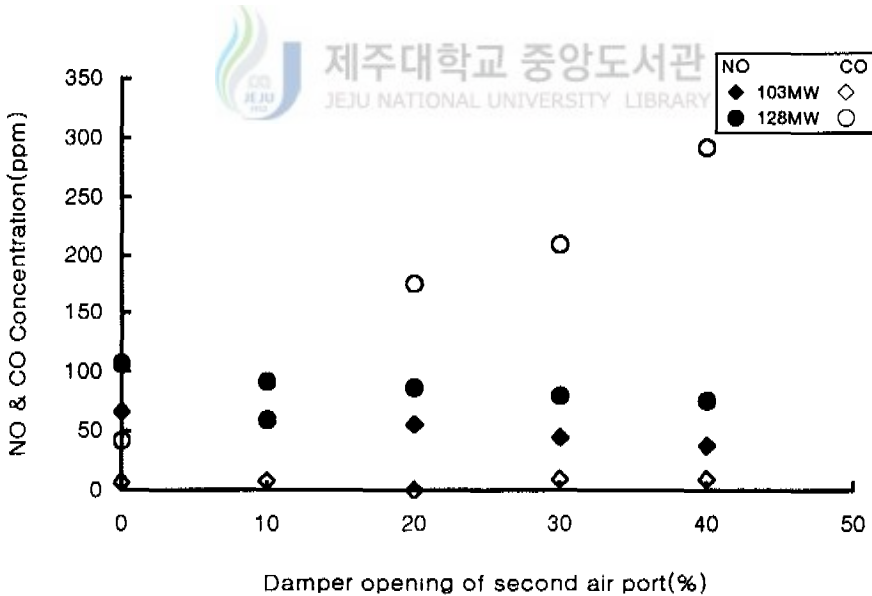


Fig. 4.7. Variation of NO concentration with over fire air port damper opening at unit A.

IV.3. 탈질설비의 탈질효과

IV.3.1 SNCR 설비의 탈질효과

질소산화물의 배출허용기준 300 ppm(표준산소농도 6%)을 목표로 하여 탈질설비 SNCR 시스템이 설치된 발전설비 C에 대한 탈질 성능을 검토하였다.

가. SNCR 시스템 설치에 따른 탈질 효과

SNCR 시스템이 설치된 발전설비 C를 대상으로 요소 용액 분사 전후의 보일러 출구에서 측정된 NO 배출농도와 탈질효율을 Fig. 4.8에 나타냈다. 발전출력을 130MW로 했을 경우 배가스 중 NO 농도가 551ppm에서 요소 용액을 분사 하므로써 297ppm으로 떨어져 SNCR의 탈질효율은 평균 46%를 보였다. 그리고 발전출력 250MW에서는 462ppm에서 271ppm으로 떨어져 평균 41.3%의 탈질효율을 나타냈다. 본 결과에서 저출력인 경우가 고출력인 경우보다 NO 배출농도가 높은 것은 발전설비 C가 원래 건설시 중유연소 설비였으나 후에 버너 부분만 석탄연소 설비로 개조함에 따라 고체 연료인 석탄의 연소에 필요한 로내 연소 공간이 협소하여 일정 온도의 steam 발생을 유지하기 위해서는 화염 구역을 로의 하부가 아닌 중간부에 형성시키게 되고 또한 미분탄을 로내로 운반하는데 필요한 공기량인 1차 공기량이 연료 중 연소 성분의 당량비를 고려할 때 고출력일 경우보다는 과잉으로 공급되기 때문이다. 그리고 사용되는 연료인 석탄도 5종의 탄종을 필요에 따라서 혼합하여 사용하기 때문에 저출력과 고출력에 따른 탄종별 혼합비가 NO 배출농도에 영향을 주기 때문으로 생각된다.

나. 요소용액 분사 위치에 따른 탈질효과

발전설비 C에는 요소용액을 분사하는 영역이 위치별로 3단의 분사영역으로 구분되어 있다(Fig. 3.3. 참조). 따라서 필요한 요소 용액량을 분사영역별로 일정 비율로 나누어 공급할 경우 탈질 효율의 변화를 파악하고자 했다. Fig. 4.9에는 발전출력이 135MW인 상태에서 분사영역 1단과 2단으로 일정 비율씩 요소를 분사했을 때 보일러 출구 측에서 NO 농도 변화 및 탈질 효율의 변화를 나타냈다. 그림에서 보면 분사영역 1단과 분사영역 2단으로의 공급 비율이 6 : 4 일 경우 탈

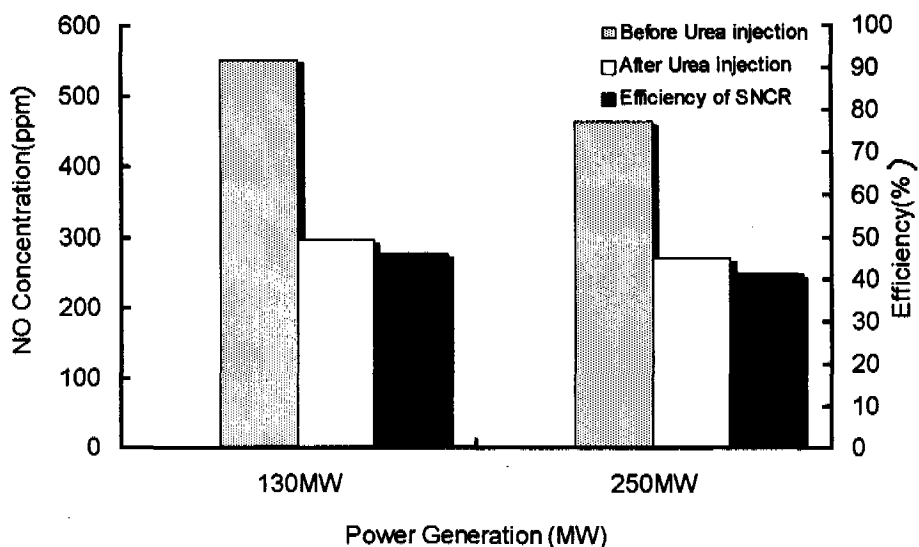


Fig. 4.8. Variation of NO concentration and DeNO_x efficiency with selective noncatalytic reduction efficiency at unit C.

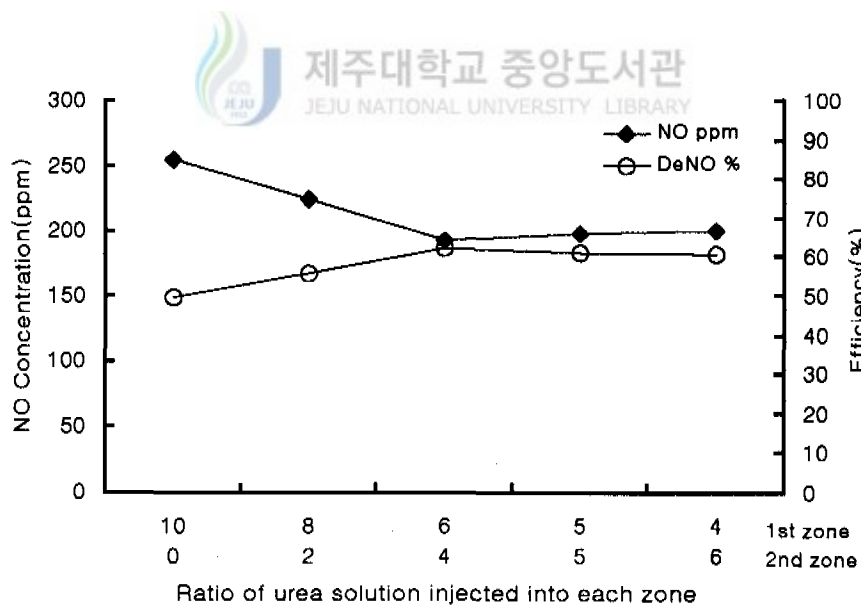


Fig. 4.9. Variation of NO concentration and DeNO_x efficiency with ratio of urea solution injected into first stage and second stage at unit C.

다. 요소용액 분사량에 따른 탈질효율

앞에서 탈질효율이 가장 높은 조건(6 : 4)에서 요소분사량에 따른 탈질효율을 Fig. 4.10에 나타냈다. 여기서 요소분사량은 SNCR에서 환원제 이용율이 연소 조건에 따라 25~45%로 낮다고 알려져 있으므로 저감되는 NO_x 양에 비례한 화학당량비로서 환원제 주입량을 계산하지 않고 발생된 NO_x 양에 대한 화학당량비로서 분사량을 결정하였다. 그림에서 보듯이 요소용액 분사량이 많아지면 탈질효율은 증가됨을 알 수 있다. 그러나 SNCR 최대의 단점인 NH₃ Slip을 피하기 위해서 요소용액 분사량을 무한정 늘릴 수는 없으므로 통상 1.2 범위 이하로 운전토록 하고 있다. 본 결과에서는 NH₃ Slip을 모든 조건에서 10 ppm 이하로 유지되었다.

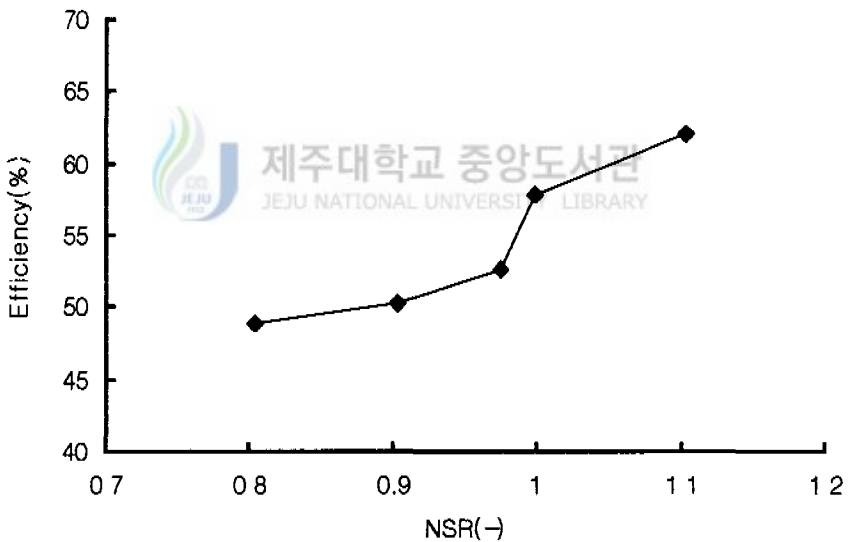


Fig. 4.10. Variation of DeNO_x efficiency with normalized stoichiometric ratio(NSR) at unit C.

IV.3.2 SCR에 의한 탈질효과

탈질설비 중의 하나인 SCR 시스템의 설치에 따른 탈질 성능을 살펴보고자 했다. 발전설비 D는 중유를 사용하는 내연기관에 의한 발전설비로서 엔진 출구부에 SCR 시스템이 설치되었으며, 이 발전설비에 적용되는 배출허용농도 기준은 950ppm(표준산소농도 13%)을 목표로 하고 있다(대기환경보전법 제 8조 배출허용기준). Fig. 4.11과 Fig. 4.12는 엔진 배출구와 SCR 출구에서 측정된 NO_x 배출농도와 SCR의 탈질효율을 나타냈다. Fig. 4.11에서 보면 발전설비 D에서는 질소산화물 배출 농도가 아주 높은데, 이는

이 설비에서는 내연기관(엔진)을 이용하여 중유를 태워서 발전하는 설비이기 때문이다. 즉, 내연기관(엔진) 특성이 실린더의 압축력을 이용하여 착화되어 폭발시키는 연소 방식이기 때문에 연소실 내의 온도가 보일러 설비에 의한 발전설비보다 높기 때문이다. 그리고 Fig. 4.12에서 SCR 시스템의 설치에 따른 탈질 효율을 보면 출력 10MW에서 84.9%로 나타났고, 출력 9MW에서는 82.8%로 아주 높게 나타났다. 발전설비 D에서 미 반응 암모니아 농도를 측정한 결과를 Fig. 4.13에 나타냈다. 10MW 출력에서 3.4ppm이었고 9MW 출력에서 4.5ppm으로 아주 낮게 유지됨을 알 수 있다.

이상 탈질설비인 SNCR과 SCR 시스템의 성능을 시험해 볼 때 질소산화물을 40~60% 정도로만 요구할 경우에는 운전의 편리성이나 경제성을 고려할 때 SNCR이 SCR 보다는 유리할 것으로 판단되며, 보다 높은 탈질 효율이 필요하게 되면 SCR 설비를 검토함이 바람직할 것이다.

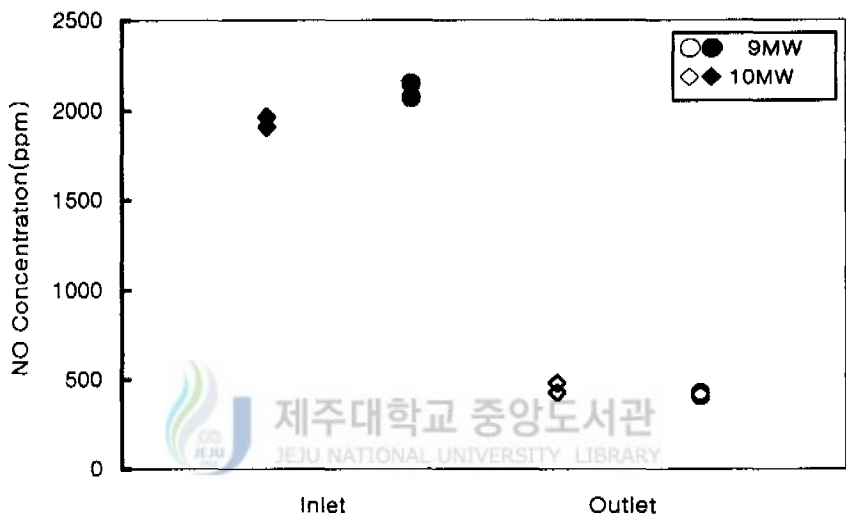


Fig. 4.11. NO_x concentration of SCR unit D.

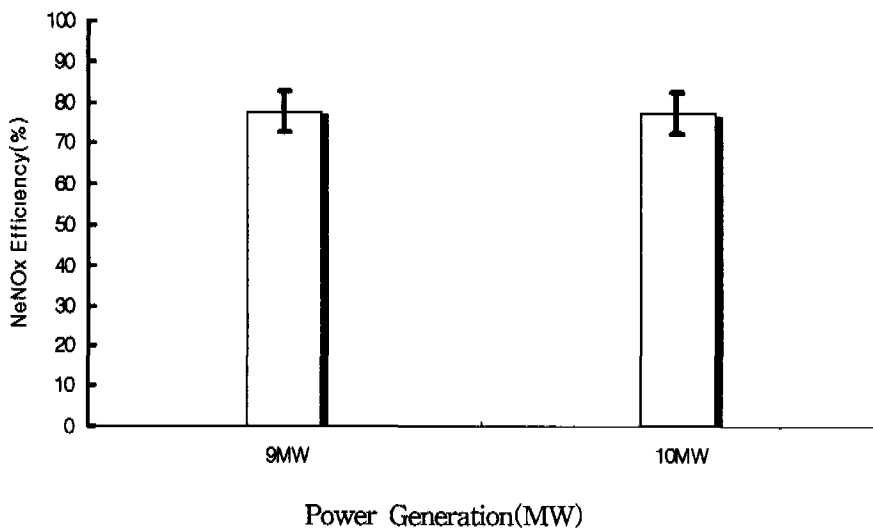


Fig. 4.12. DeNO_x efficiency of SCR unit D.

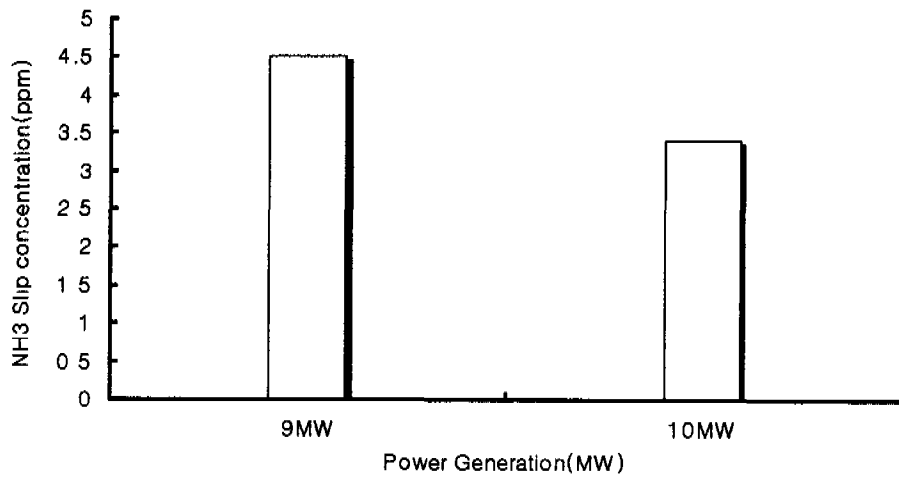


Fig. 4.13. NH₃ Slip concentration at unit D.

V. 결 론

화력발전소에서 배출되는 질소산화물의 배출허용기준이 점차 강화되는 추세이므로 이에 대비한 화력발전소의 질소산화물 저감 방안을 모색하기 위해 정상 운영 중인 일부 화력발전소를 대상으로 연소 조건 개선 방안을 도출함과 동시에 탈질설비에 따른 적정성을 검토하고자 했다.

이를 위해 본 연구에서는 우선 현재 운영 중인 두 발전설비를 시험 대상으로 선정하여 연소 조건(연소 공기량, 배가스 재순환량 및 2차 연소 공기량)을 변경시키면서 질소산화물 배출농도 120ppm(표준산소농도 4% 기준)의 달성 여부를 검토하는 시험을 행하였다. 두 발전설비에서 발전출력을 높이면 NOx 배출농도가 전반적으로 증가되는 경향을 보였으며, 출력이 높으면서 연소 가스 중 과잉 산소량이 증가할수록 NOx 배출농도는 증가하였다. 그리고 저 NOx 버너설비가 있는 발전설비가 그렇지 못한 설비에 비해서 배가스 재순환에 따른 NOx 저감효과는 다소 떨어짐을 알 수 있었다. 또한 2단 연소에 필요한 2차 공기 주입량 변화에 따른 NOx 저감효과는 2차 공기 주입량에 따라 크게 나타나며 2차 공기 주입 챔퍼 개도를 40% 까지 개방하였을 때 30~40% 정도의 저감효과를 볼 수 있었다. 이처럼 연소조건 변경에 따른 NOx 저감효과를 종합해 보면, 최대 발전출력이 130MW인 발전설비 A인 경우에는 보다 세심한 발전설비 운전 조작을 행하면 목표하는 배출농도를 겨우 달성 할 수는 있을 것으로 생각되지만, 최대 발전출력이 250MW인 발전설비 B인 경우 이미 저 NOx 버너가 구비된 보일러임에도 불구하고 단순히 연소 조건의 변경을 통한 운전 조작만으로는 목표 배출농도를 달성하기 어려운 것으로 나타났다.

다음으로 본 연구에서는 각기 다른 형태의 탈질설비가 설치되어 운영 중인 두 발전설비에 대해서 탈질 형태별 성능 검토 시험을 행하였다. 상시 운전 중 선택적 비촉매 환원설비의 탈질 성능을 검토한 결과로는 대략 40~45%의 탈질 효율을 보였으며, Urea 용액의 보일러 내 분사 영역 및 분사 영역별 분사량의 비율에 따라 탈질 효율이 최대 64% 까지 달성되며 환원제의 분사량이 증가함에 따라 탈질 효율은 증가하는 경향을 확인 할 수 있었다. 또 다른 탈질설비인 선택적 촉매 환원설비의 경우 NH₃ Slip 농도가 5ppm 이하이면서도 약 85% 정도의 높은 탈질 효율을 나타냈다.

따라서 대표적인 탈질설비인 선택적 비촉매 환원설비와 선택적 촉매 환원설비에 대한 성능 시험 결과로 판단할 때 질소산화물의 처리 효율을 40~60% 정도만 요구할 경우에는 운전의 편리성(간편성) 및 경제성(설치 투자비 등)을 고려할 때 선택적 비촉매 환원설비가 선택적 촉매 환원설비보다 유리할 것으로 판단되며, 이 보다 더 높은 탈질 효율이 필요하게 되면 선택적 촉매 환원설비를 검토함이 바람직할 것이다.



참 고 문 헌

대기환경기술전문자그룹세미나 자료집, 1999, 한국전력공사, 87-122.

신규식, 최병선, 김재평, 김성철, 1986, 1987, 질소산화물 저감대책 연구, 한국전력공사 기술연구원.

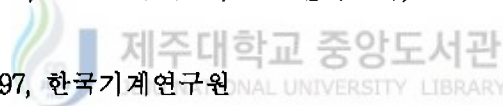
윤중환, 송우석, 1998, 배연탈질 기술, 한국전력공사, 13-108.

촉매반응탑설계사양서, 1999, 현대중공업주식회사.

환경기술업무자료편람, 1999, 한국전력공사.

황상연, 이규운, 1999, 탈질교육 습득, 한국전력공사, 13-19.

NOx 저감기술, 1997, 한국기계연구원



Urea handling system, 1999, 현대중공업주식회사.

Bosch H. and Janssen F., 1998, Catalysis Today, 2(4), 369.

Dale Shore, Tom Emmel, Larry Muzio Greg Quartucy, 1994, Radian Corporation and Fossil Energy Research Corporation, SNCR Feasibility and Economic Evaluation Guidelines for Fossil-Fired Utility Boilers.

F.A. Bagwell, K.E. Rosenthal, D.P. Reixeira, B.P. Breen, N. Bayare de Volvo, S. Kerho, 1971, Utility boiler operating modes for reduced nitric oxide emissions, Journal of the Air Pollution Control Association, 702-708.

Fenimore, C.P., 1971, Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames, 13th. Symp.(Int.) Combust., 373.

John macphail and Les king., 1999, New laws prompt focus on low NOx options, Modern power system, November, 29-23.

Lavoie, G.A., J.B. Heywood and J.C. Keck, 1970, Experimental and Theoretical Study of Nitric Oxide Formation in Internal Combustion Engines, Combust. Sci. Tech., 1, 313.

Lyon, R. K., 1976, The $\text{NH}_3\text{-NO-O}_2$ Reaction, Int. J. Chem. Kinetics, 8, 315-318.

NOx Control Training Combustion staging, 1997, Radian International LLC, 5-24.

Shaw, J.T. and A.C. Thomas, 1968, Oxides of Nitrogen in Relation to the Combustion of coal, 7th. Inter. Conf. on Coal Sci., Prague, Czechoslovakia.

Vogt, E. T .C., Boot, Van Diller, A. J., Geus, J. W., Janssen, F. J. J. G. and van den Kerkhof, F. M. G., J. catal., 114, 313.

Zeldovich, Y.B., P.V. Sadovnikov and D.A. Frank Kamenetskii, 1947, Oxidation of Nitrogen in Combustion", Academy of Sciences, U.S.S.R., Moscow-Leningrad.

감사의 글

논문작성을 위해 참여해 주신 모든 분들께 감사드립니다. 학과 일에도 바쁘신 가운데 아낌없는 조언과 사랑으로 논문을 지도해주신 이기호 교수님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 논문을 심사하여주신 허목·허철구 교수님, 지난 학기 동안 가르침을 주시고 졸업할 수 있도록 용기와 격려를 아끼지 않았던 오윤근·이용두·감상규·조은일 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 논문수정 및 자료정리에 적극적으로 참여해준 이정미 후배님, 함께 논문작성 하면서 도움을 주신 강태진·양순미님께도 감사를 드립니다. 자료수집에 협조해주신 박한철·김출배·어수현·김동하 과장님 그리고 장우창·송우석·이규운님께도 감사를 드립니다. 배움의 길을 허락해 준 회사와, 함께 근무하면서 많은 격려와 관심을 가지고 시간을 허락해 주신 하태진 부장님 그리고 동료 직원들께도 감사를 드립니다.

직장에서의 보고서 형태의 일반문서만 접하다가 논문을 쓰려니 많은 부족함을 느꼈으며, 논문 쓴다면서 마음고생 하면서 아직은 부족함이 많은 자신을 깨달았습니다. 그러나 어렵듯이 논문이 무엇인지 조금은 알 것 같습니다. 논문작업 때문에 서울에서 제주까지 다니면서 어려움이 있었지만, 불가마 숙소, 신발사건, 탑동에서의 고민,…… 이제는 아름다운 추억으로 남을 것입니다.

“언제 졸업이나” 하시며 자식만을 생각하고 계시는 시골에 계신 어머니 아버지 그리고 장인·장모님 정말 고맙습니다. 어려운 상황 때마다 현명한 판단에 용기와 힘을 실어준 사랑하는 아내, 숙제하느라 고생이 많은 성우·우희에게 조그만 선물이 되었으면 합니다.

지금까지 옆에서 지켜주었던 모든 분들께 감사드립니다.

2000. 6. 30.