

석탄연소시 N-release특성과 2단연소에 의한 NOx 저감에 관한 연구

한 웅*, 박주식**, 김성완**, 최상일**

Studies on NOx reduction by two-staged combustion and characteristics of N-release in pulverized coal combustion

Woong Hahn, Chu-Sik Park, Sung-One and Snag-Il Choi

Key Words: NOx, reduction, two-staged, coal, combustion

Abstract

미분탄 연소시 발생하는 질소산화물(NOx)은 석탄의 형태 및 등급에 따라 다르게 나타난다. 석탄에 함유되어 있는 질소 성분은 준역청탄인 경우 최보다 휘발분에 많이 분포되어 있으며, 역청탄인 경우 최에 많이 분포되어 있음을 확인하였다. 석탄에 함유되어 있는 질소의 분포에 따라 연소과정에 의해 최대로 발생할 수 있는 질소산화물의 양과 질소산화물로 전환되는 정도를 예측할 수 있었다. NOx 방출은 석탄중에 함유되어 있는 질소성분의 양에 영향을 받으며, 고온 노출시 방출되는 휘발성분의 양의 증가 그리고 공기비를 감소함으로써 질소산화물의 저감율을 증가시킬 수 있었다. 특히 질소산화물의 환원은 연료가 풍부한 조건에서 연소초기 고온으로 연소하는 경우 효과적이었다. 또한 2단 연소에 의한 방법으로 1단에서는 저공기비로 유지하고 2단에서 추가적인 공기를 공급함으로써 최종 공기비는 1.2인 조건에서 효과적으로 NOx를 저감할 수 있었다.

1. 서론

연소시 발생하는 Nitrogen Oxide는 일반적으로 NOx라 칭하며 이들 화합물에는 대부분 NO, NO₂와 N₂O성분을 포함하고 있다. 특히, 미분탄 연소보일러에서 방출되는 NOx중 NO₂와 N₂O성분의 방출

은 매우 낮아 무시할만하다[1].

석탄이 연소되는 동안 발생하는 NO의 형태는 크게 세가지(thermal, prompt와 fuel-NO)로 구별된다. 일반적인 NO의 생성메카니즘은 Fig. 1과 같다. Fig. 1의 (C)경로에 의한 thermal-NO는 연소공기안에 존재하는 대기질소의 열고착화에 의해 대기질소가 고온영역에서 질소를 함유하는 전구체로 전환되어 형성되며 전체 NO의 10-20%정도를 차지한다[3]. 1500℃이하의 영역에서 NO의 방출량은 10%이하로 방출되어 크게 영향을 미치지 못한다. 그러나 1500℃이상에서는 NO

* 충남대학교 공업화학과

** 한국에너지기술연구소

의 방출이 지속적으로 증가하기 때문에 연소온도의 제어가 NO의 방출에 크게 영향을 미친다.

Fig. 1의 (D)경로에 의한 prompt-NO는 연소공기에 존재하는 N₂와 화염영역에서 생성되는 라디칼(C, CH, CH₂, C₂, C₂H 등)의 반응에 의해 생성된 물질과 산소와의 반응에 의해 생성이 된다[4]. 특히 Fenimore는 분자질소에 탄화수소의 공격에 의해 발생되어진다고 하였다. Prompt-NO는 탄화수소의 존재하에 초기 화염영역에서만 발견되며 thermal, fuel-NO의 량에 비해 무시할만한 양이다.

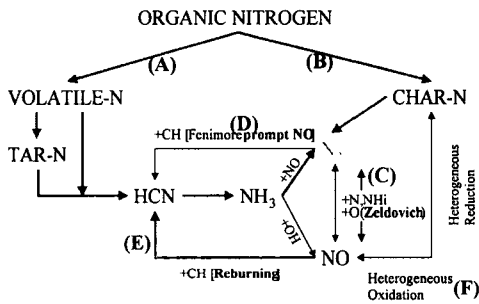


Fig. 1. Fate of fuel-N in coal combustion[2]

Fuel-NO는 석탄내에 함유되어있는 탄소 또는 다른원자에 결합된 질소종의 산화에 의해 생성이 된다[5]. Fuel-NO는 전체 NO_x의 70-100%를 차지하며 Fig. 1의 (A)경로로 휘발분과 함께 방출되는 volatile-NO는 fuel-NO의 50-70%이고 (B)경로로 좌의 연소에 의해 방출되는 char-NO는 fuel-NO의 20-30%정도이다.

석탄의 연소중 NO의 생성은 fuel-N의 형태와 휘발 생성물에 크게 영향을 받는다. Fuel-NO의 전구체는 Fuel-N으로부터 생성되는 HCN, NH₃이며 휘발분에 함유되어 있는 HCN, NH₃의 량은 구별이 명확하지 않은 실정이다[6]. 휘발과정에서 생성되는 HCN, NH₃의 상대적인 수율은

국부적인 화공양론비에 의존을 한다. 또한 Ar 분위기에서는 HCN의 량이 많았지만 O₂ 또는 O₂라디칼이 존재하는 경우에는 HCN보다 NH₃의 량이 더 많이 방출된다. 석탄내에 함유되어 있는 성분중 HCN의 량보다 NH₃의 량이 증가하면 NO_x 환원은 증가하고 HCN의 량이 증가하면 NO_x 환원은 감소하게 된다. 특히 저급탄인 경우에는 NH₃의 량이 HCN의 량보다 상대적으로 더 방출이 된다[7].

본 실험에서는 석탄중에 함유되어 있는 질소가 Ar분위기 및 O₂분위기에서 방출되는 성상을 살펴봄으로서 질소의 방출량에 따라 NO의 생성에 미치는 영향 및 공기의 다단 공급에 의한 질소산화물의 저감에 관해 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1. 실험장치

본 연구를 위한 실험장치는 급속가열이 가능한 Fig. 2의 DTF (Drop Tube Furnace, 10⁴~10⁵ K/sec, 이하 DTF라 함) 장치와 등속가열이 가능한 전기로(Muffle Furnace, 20K/min, 이하 MF라 함)를 이용하였다. DTF의 구성은 크게 일정하게 시료를 공급할 수 있는 시료 공급장치, 주연소로 그리고 가스분석 및 시료포집 장치로 나눌 수 있다. 특히 석탄연소시 외부로부터 가스 유입을 막기 위해 완전 밀폐 되도록 보완 제작하였으며, 주연소로에서 시료의 공급과 배출의 균형을 유지하기 위해 주연소로에 압력계를 설치하여 조절하였다.

실험에 사용된 시료는 휘발분이 많이 함유되어 있는 Alaska탄과 휘발분이 적게 함유되어 있는 Drayton탄을 선정하였으며, 정량공급을 위해 자체 제작한 micro coal feeder를 사용하였고 석탄의

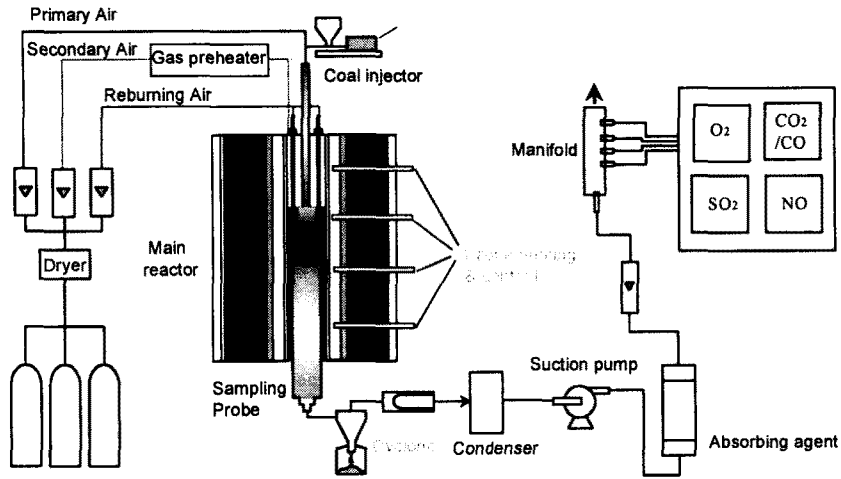


Fig. 2. Schematic diagram for Drop Tube Furnace

균일한 공급을 위해 진동장치를 사용하여 균일하게 공급하였으며, 공급된 시료는 운반가스와 함께 주입기를 통과하여 주연소로로 공급된다. 석탄 공급은 0.1-1.0g/min로 변화시키며 실험을 수행하였다. 이때 주입기는 미분탄의 가열을 막기 위해 3중관으로 제작되었고 냉각수에 의해 냉각되어지도록 하였다.

연소에 사용된 주 연소로는 가로, 세로, 높이 600×600×1400mm이며, 내부에는 내경 $\phi = 60\text{mm}$, 높이 1500mm인 플라이트 튜브를 사용하였다. 2단으로 공기를 균일하게 공급하기 위해 연소로 상부에 4개의 alumina tube를 설치하였으며 2단 공기가 공급되는 거리를 조절하기 위해 상하이동이 가능하도록 설치하였다. 균일한 연소온도를 유지하기 위해 4단계로 제어되도록 구성하였다. 시료의 포집은 냉각시스템으로 구성된 장치를 이용해 수직 상하 조절이 가능한 구조로 설계되었으며, 고체와 액체의 효과적인 분리를 위해 사이클론과 여과시스템을 사용하였다. 기상의 생성가스는 응축기를 통과시켜 수분을 제거한 후 실시간으로 분석이 가능하도록 구성하였으며, 분석항목은 O₂, CO, CO₂, SO₂, NO, NO_x이

다. 분석에 사용된 O₂ 분석기는 SUMMITT사 Electro chemical형의 모델 2200D, CO와 CO₂분석기는 SUMMITT사의 NDIR형의 모델 702D를 사용하였다. SO₂는 Thermo Environmental사의 Pulsed Fluorescent형의 모델 40B 그리고 NO_x 분석기는 Thermo Environmental사의 Chemical luminescent형의 모델 10을 사용하였다.

DTF내의 유동조건은 Fig. 2의 장치에서 보여진 바와 같이 연소를 위해 공급되는 공기는 MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 primary air와 secondary air로 분리되어 정량적으로 공급되며 각각의 유동 조건은 Table 1과 같다. Secondary air는 primary air가 주연소로로 공급되는 시점에 honeycomb을 설치하여 균일하게 공급하였다.

primary air와 석탄이 주연소로에 노출되는 시점에서의 유동은 순간적으로 와류가 형성되지만 secondary air의 공급점으로 부터 0-3cm내에 유동은 안정하게 되었다. 석탄입자의 체류시간은 4차 Lunge-Kuntta Method를 이용하여 계산되었다.

Table 1. Test Condition in DTF

Primary Air	Volume of air	0.5 liter/min
	Velocity of air	66.3 cm/sec
Secondary Air	Volume of air	2.0 liter/min
	Velocity of air	1.18 cm/sec
Alaska	Retention time(70cm)	2.62 sec
	Mean Particle size	29.9 μm
Drayton	Retention time(70cm)	2.64 sec
	Mean Particle size	30.3 μm

2.2. 실험

석탄의 연소와 N방출 및 NO저감에 관한 연구에 있어 주된 반응변수로는 반응 온도, 공기-석탄비율과 체류시간(반응거리)으로 연소온도의 영향을 확인하기 위해 1100, 1300, 1500℃에서 수행하였으며, 공기-석탄비(Air Ratio, 이하 AR이라 함)는 0.6, 0.8, 1.0, 1.2로 변화를 주었다. 그리고 반응거리는 석탄이 공급되는 시점으로부터 5-70cm까지 변화를 시켰다.

2단연소의 경우 반응온도는 1500℃에서 수행하였으며 1단에서는 공기비를 0.6으로 하고 2단에서 추가적인 공기를 공급해 최종 공기비는 1.2로 실험을 수행하였다.

또한 탄종에 따른 영향을 살펴보기 위해 대상석탄은 휘발분이 많이 함유되어 있는 준역청탄에 속하는 Alaska 석탄, 휘발분이 적게 함유되어 있는 역청탄에 속하는 Drayton 석탄을 선정하여 사용하였다. DTF에서 사용된 시료는 입자크기에 의한 영향을 배제하기 위하여

200-400mesh의 입자를 선별하여 사용하였다.

본 연구에서는 대상탄 및 연소후 포집된 촉의 분석은 PerkinElmer 2400 원소분석기를 사용하여 C, H, N, S, O성분을 분석하였다. 그리고 공업분석에 사용된 기기는 LECO automatic proximate analyser를 사용하였다. 석탄의 연소특성은 SETARAM TGDTA92를 사용하였다. Table 2에는 대상석탄의 원소,공업분석 결과를 나타내었다.

Table 2에 나타난 바와같이 석탄에 함유되어 있는 질소성분은 Alaska 1.165wt.%, Drayton 1.661wt.%이었다. Table 3은 DTF장치를 이용해 Ar 분위기에서 제조된 촉의 원소분석결과로 반응거리 30cm에서 포집된 시료이고 반응온도는 1100℃, 1300℃, 1500℃의 결과를 나타내었다. MF시료는 상온에서 1100℃, 1300℃, 1500℃의 온도로 승온한 다음 30분간 유지시켜 제조된 촉의 분석결과이다.

DTF에서 제조된 촉는 연소온도가 증가할수록 회분의 함량은 증가하지만 MF에서 제조된 촉의 경우 Alaska 탄은 회분의 함량이 증가하지만 Drayton 탄의 경우는 감소하는 결과를 나타내었다. 이는 촉 제조시 휘발분의 방출에 의한 무기물의 방출이 이루어져 회분의 함량이 감소하는 것이라 문헌에 나타나 있지만 이에 대한 확실한 정보는 제공되지 못하는 실정으로 이후 수행할 연구과제중의

Table 2. A Result of Analysis of Alaska and Drayton Coal.

Coal	Ultimate Analysis(wt.%)					Proximate Analysis(wt.%)			
	C	H	N	S	O	Volatile Matter	Moisture	Fixed Carbon	Ash
Alaska	63.19	5.671	1.165	0.601	11.143	49.39	10.05	31.49	8.18
Drayton	70.57	4.93	1.661	0.524	6.745	31.82	4.54	52.61	11.03

Table 3. A Result of Analysis of Alaska and Drayton Char

Sample		C	H	N	S	Ash	N-release	De-volatilization
Alaska coal		63.169	5.671	1.165	0.601	8.500		
Muffle	1100℃	73.423	0.312	0.225	0.210	18.481	0.930	0.694
furnace char	1300℃	71.932	0.128	0.098	0.167	21.339	0.969	0.693
	1500℃	73.452	0.082	0.086	0.047	22.477	0.973	0.688
DTF char (30cm)	1100℃	64.560	1.782	1.021	0.048	21.339	0.651	0.658
	1300℃	68.238	0.941	1.303	0.123	24.714	0.704	0.717
	1500℃	65.404	0.476	0.516	0.113	27.725	0.864	0.758
Drayton coal		68.945	4.712	1.679	0.501	10.295		
Muffle	1100℃	81.386	0.691	0.818	0.030	16.662	0.731	0.451
furnace char	1300℃	86.869	0.248	0.362	0.034	14.683	0.865	0.362
	1500℃	89.583	0.158	0.106	0.182	11.906	0.951	0.187
DTF char (30cm)	1100℃	70.405	2.390	1.598	0.362	17.757	0.448	0.468
	1300℃	74.780	1.127	1.623	0.253	18.519	0.462	0.495
	1500℃	70.445	0.597	0.833	0.230	21.423	0.762	0.579

하나이다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 연소특성 비교

3.1.1. 실험조건

연소특성을 살펴보기 위한 일반적인 방법으로 고온 열분석기인 TG-DTA를 이용해 분석을 하고 있다. 그러나 TG-DTA에서 시료의 연소특성을 직접 측정하는 경우 시료의 가열속도가 낮아 시료의 연소성을 정확하게 측정할 수 없다는 단점이 있다. 본 실험에서는 승온 속도에 따른 연소특성의 차이를 정확하게 측정하고자 승온속도가 낮은 MF, 승온속도가 높은 DTF에서 각각 시료를 제조한 후 TG-DTA를 이용해 연소특성을 측정하였다.

DTF의 경우 가열속도는 10⁴K/sec로 승온하였으며 분위기 가스로는 Ar을 사용하였다. 석탄의 공급은 분당 0.5g을 일정하게 공급하고 화 제조온도는 1100℃, 1300℃, 1500℃에서 수행하였다. MF의

경우 가열속도는 20K/min로 승온하였으며 분위기 가스로는 Ar을 사용하였다. 석탄은 일정용기에 넣고 화 제조온도는 1100℃, 1300℃, 1500℃에서 수행하였다.

3.1.2. 비등온 연소

Fig. 3은 DTF에서 제조된 화와 MF에서 제조된 화를 TG-DTA에서 비등온 연소에 의해 측정된 결과이다. 결과에서 보여진 바와같이 MF에서 제조된 화와 DTF에서 제조된 화의 연소특성은 커다란 차이를 보여주었다.

MF에서 제조된 화의 경우 A와 B를 비교해 볼 때 A와 B의 연소가 시작되는 온도는 약 600℃, 580℃이고 연소가 끝나는 온도는 720℃, 900℃이었다. 반면, DTF에서 제조된 화의 경우 A와 B의 연소가 시작되는 온도는 400℃, 500℃이고 연소가 끝나는 온도는 600℃, 700℃정도로 MF화의 연소에 비해 빠름을 보여주었다. DTF에서 제조된 화의 경우는 급격한 가열로 인해 석탄 내부에 일부의 휘발분이 존재하며, 미반응 휘발성분이 연

소를 촉진시켜 연소속도가 증가하는 결과를 나타내었다고 판단된다. 그러나 MF 촉는 느린 송온속도에 의해 촉 제조 후 석탄내에 휘발성분이 존재하지 않아 연소가 지연됨을 알 수 있었다.

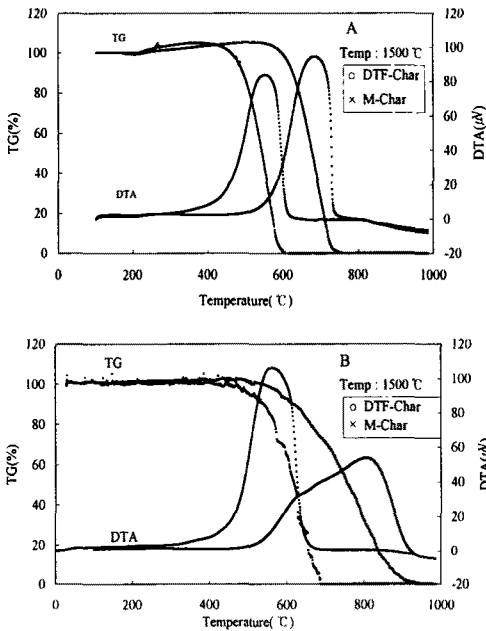


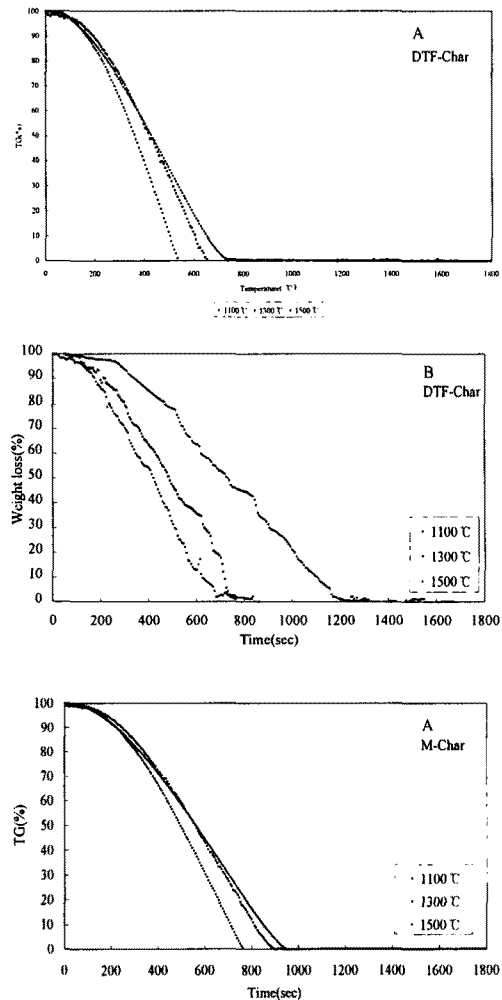
Fig. 3. TG-DTA for non-isothermal combustion of coal in 1500°C (A: Alaska Coal, B: Drayton Coal)

이러한 결과는 석탄에 함유되어 있는 초기 휘발분의 함량, 석탄의 형태 및 연소후 촉의 형상에 따라 나타나는 결과로서 여러 문헌에 나타난 바와 같이 저등급탄종은 휘발분이 많아 연소속도가 증가하고 고등급탄종은 휘발분이 적어 연소속도가 느려지는 결과와 일치하는 것을 알 수 있었다.

3.1.3. 등온 연소

Fig. 4는 DTF와 MF에서 제조된 촉의 등온분석 결과이다. 결과에 나타난 바와

같이 DTF에서 제조된 촉는 MF에서 제조된 촉보다 연소속도가 큼을 알 수 있었다. 또한 Alaska 와 Drayton 탄은 고온영역에서는 큰차이가 나타나지 않았지만 저온영역에서는 큰 차이를 보여주었다. Alaska탄의 경우 DTF촉와 MF촉 모두 1100, 1300°C의 연소속도는 유사한 결과를 나타내었지만 1500°C인 경우에는 연소속도가 크게 증가하였음을 보여주었다. 그러나 MF촉의 경우 연소속도가 DTF촉에 비해 크게 느려지는 결과를 보여주었다. Drayton탄의 경우 DTF촉는 1300°C, 1500°C에서는 큰 차이가 없이



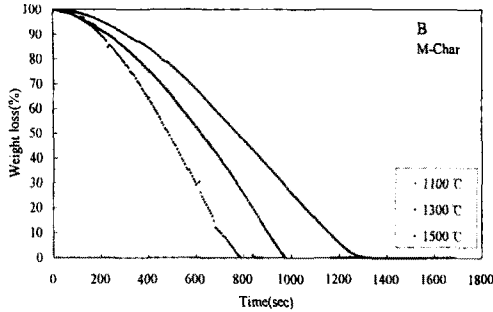


Fig. 4. TG-DTA for isothermal combustion of coal in 1100, 1300 and 1500 °C (A: Alaska Coal, B: Drayton Coal)

Alaska탄과 비슷한 결과를 보여주었지만 1100 °C에서는 연소속도가 크게 느려짐을 보여주었다. MF-좌는 DTF좌와 달리 1500 °C에서 1100 °C로 온도가 감소할수록 연소속도는 비슷하게 감소하는 결과를 보여주었다.

이와같이 석탄의 연소를 MF-좌의 결과에서 처럼 TG-DTA를 이용해 직접 측정하는 경우 정확하게 연소특성을 측정할 수 없다. 그러나 DTF에서 좌를 제조한 후 TG-DTA에서 연소를 측정하게 되면 석탄 연소기에서의 고온 연소분위기를 정확하게 고찰 할 수 있다고 판단된다.

3.2. Mass-loss와 N-release

Fig. 5의 결과는 석탄을 Ar분위기로 DTF장치에서 제조한 후 그 좌로부터 산출된 mass-loss결과이다. Mass-loss의 계산

$$D_V = \left[1 - \frac{A_o \times (100 - A')}{A' \times (100 - A_o)} \right] \quad (1)$$

D_V : Mass loss in coal devolatilization

A_o : 건조 석탄의 회분 함량(%)

A' : 건조 좌의 회분 함량(%)

방법은 회분추적법을 이용[8]하였으며, 그 계산식은 다음과 같다.

$$N_R = \frac{m}{m_o} \frac{x_j}{x_{oj}} \quad (2)$$

N_R : j 구간에서 N-release

m : 좌에 함유된 질소성분

m_o : 원탄에 함유된 질소성분

x_j : j 구간에서 좌의 질량비

x_{oj} : j 구간에서 원탄의 질량비

N-release는 Fig. 5에서 계산된 D_V 와 원소분석에 의해 산출된 결과로서 계산식 [9]은 다음과 같다.

Fig. 5는 mass-loss와 N-release를 비교한 결과를 나타낸 것이다. A의 경우 연소온도에 관계없이 mass-loss에 비해 N-release의 값이 높게 나타났다. 이러한 결과는 고온영역에 석탄이 노출되는 경우 휘발분의 방출과 동시에 함유되어 있는 질소성분도 함께 방출되어 나타난 결과이며 휘발분에 함유되어 있는 질소가 좌에 함유되어 있는 성분보다 많음을 나타내는 결과이었다. 반면, B의 경우 저온영역에서는 mass-loss에 비해 N-release의 값은 적게 나타났으며, 고온영역에서는 높게 나타났다. 이것은 휘발분에 함유되어 있는 질소성분보다 좌에 함유되어 있는 성분이 많음을 보여주는 결과이었다.

기존의 문헌에 나타난 바와 같이 준역청탄은 초기 질소의 방출이 높으며, 역청탄은 초기에 적은 결과를 보여주고 있다[10]. Fig. 1의 NO_x발생경로에서 나타난 것처럼 휘발된 질소종이 많은 경우 질소종은 N₂로 환원이 가능하지만 휘발된 질소종이 적은 경우에는 O 또는 OH 라디칼과 반응함으로서 NO_x로 전환되어 진다. 이와같이 초기에 휘발분이 많은 탄종은 NO_x발생량이 적으며 휘발분이 적은 탄은 NO_x 발생이 높게 나타난다.

Fig. 5의 결과에 의하면 Alaska는 준역청

탄에 속하며 초기 NOx가 적게 발생이 될 것이고 Drayton은 역청탄에 속하며 초기 NOx가 높게 발생된다고 예상할 수 있다.

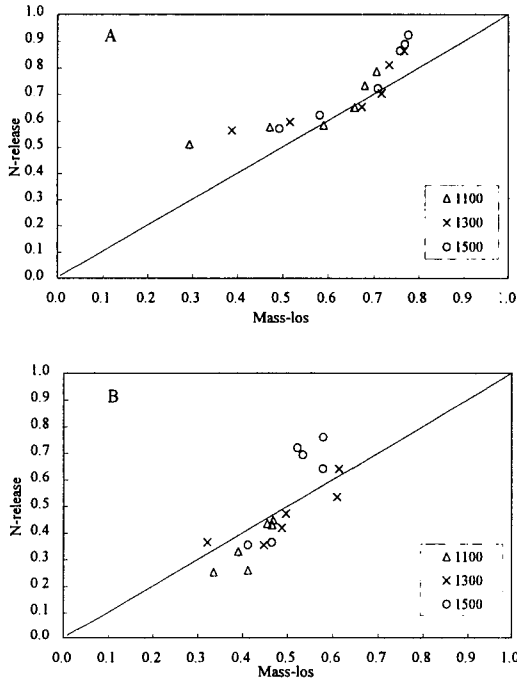


Fig. 5. Comparison of mass-loss and N-release
(A: Alaska Coal, B: Drayton Coal)

3.3. 연소효율과 N-release

석탄의 연소효율 측정은 mass-loss에서 사용된 회분추적법을 이용해 계산되어진다. 연소중 최초로 해리된 질소의 분율을 나타내는 N-release의 계산에 사용된 식은 Ar분위기에서 측정된 N-release 계산방법과 동일한 계산식을 사용하여 산출하였다.

Fig. 6은 반응온도 1500℃에서 공기비에 따른 연소효율과 N-release를 비교한 결과이다. A의 경우 AR<1.0인 조건에서는 연소효율보다 N-release가 적었고

AR>1.0의 조건에서는 연소효율과 N-release가 비례하는 결과를 나타내었다. B의 경우 공기비에 관계없이 전체적으로 연소효율보다 N-release가 높게 나타났다.

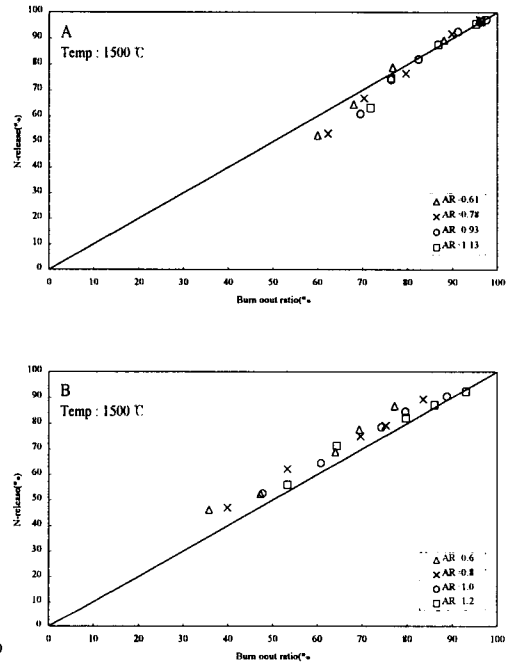


Fig.6. Comparison of burn out ratio and N-release
(A: Alaska Coal, B: Drayton Coal)

A의 경우 Fig. 6의 결과에 나타난 바와 같이 Ar분위기에서 황제조시 방출된 휘발분의 량보다 N-release가 높게 나타난 반면 연소과정에서는 이와 반대로 N-release가 낮게 나타났는데 그 이유는 연소시 공급되는 공기에 의해 좌의 부분 산화가 발생하기 때문에 나타난 결과라 사료된다. 이와 같이 Alaska 석탄은 휘발분에 함유되어 있는 질소성분이 좌에 함유되어 있는 질소성분보다 많음을 보여주는 결과이었다. B의 경우 Ar분위기에서 황제조시 방출된 휘발분의 량보다

N-release가 낮게 나타난 반면 연소과정에서는 이와 반대로 N-release가 높게 나타났다. 결과에 나타난 바와 같이 Drayton석탄은 Alaska석탄과 달리 휘발분에 존재하는 질소의 양보다 촉에 존재하는 질소의 양이 많음을 보여주는 결과이었다.

3.4. NOx 방출

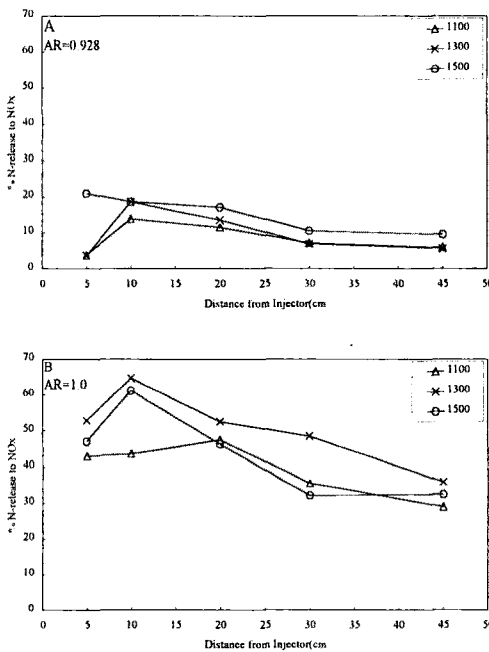


Fig. 7. Conversion ratio of N-release to NOx with distance and temperature (A: Alaska Coal, B: Drayton Coal)

석탄중에 함유되어 있는 N종은 연소과정중 여러 가지 형태(NH₃, HCN등등)로 방출이 되어진다. 연소가 진행됨에 따라 N종이 NO_x로의 전환과정은 석탄의 형태에 따라 다르게 나타나는데 그 결과는 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7은 공기비 A는 0.928, B는 1.0의 조건에서 연소시 발생되는 N-release로부터 전환된 NO_x와 배출가스로부터 측정

$$X_R = \frac{NO_{xj}}{N_R \times NO_{xt}} \times 100 \quad (3)$$

X_R : Ratio of N-Release to NO_x

NO_{xj} : j 구간에서 발생한 NO_x농도

N_R : Release of Nitrogen

NO_{xt} : 이론적으로 계산된 NO_x농도

된 NO_x로부터 계산된 결과이다. NO_x로 전환된 비율의 계산방법은 다음과 같다.

Fig. 7에 나타난 바와 같이 A, B모두 반응초기 조건에서 값이 일정하게 나타나지 않았는데 짧은 반응거리에서 완전한 연소가 이루어지지 않아 나타난 결과라 사료된다. 반응거리 10cm인 경우 N-release에서 NO_x로 전환된 값이 A는 20%, B는 60%이었으며 45cm에서 A는 10%, B는 35%정도로 감소되었다. 위의 결과 A는 20%내외, B는 60%로 NO_x의 발생량에 차이가 큰 이유는 석탄의 종류에 따라 연소초기 발생하는 NO_x의 양에 기인하기 때문이다. 석탄의 종류에 따른 NO_x 발생량의 차이는 Fig. 8에 나타나 있으며 그 결과와 일치함을 보여주었다.

Fig. 8은 석탄의 등급에 따라 21개 석탄을 대상으로 미분탄 연료의 연소결과를 나타낸 것으로 5%의 과잉 O₂ 그리고 가열속도는 21kW(석탄공급량 2.27kg/hr)의 조건에서 예 혼합버너에 의해 얻어졌으며, 석탄에 함유되어 있는 질소와 NO 방출을 비교한 결과이다. Chen등의 결과 [11]에서 나타난 바와 같이 석탄내에 질소성분이 증가함에 따라 NO방출은 증가하는 경향을 보여주고 있다. 저급탄은 질소성분이 적고 고회발분 역청탄보다 NO를 적게 생성한다.

본 연구에 사용된 석탄의 배출농도는 완전 연소되는 조건인 AR=1.2, 1500°C 그리고 반응거리 70cm에서 측정된 NO농도 값으로서 표시된 것으로서 Alaska탄은 준역청탄, Drayton탄은 역청탄의 경향

을 나타내었다. 일반적으로 NOx의 생성은 석탄내에 함유되어 있는 질소성분의 증가에 따라 증가를 한다. 저등급 석탄은 석탄에 함유되어 있는 질소성분이 낮고 휘발분이 높은 역청탄 보다 적게 NOx를 생성한다. 석탄 등급에 따른 특성은 석탄에 함유되어 있는 질소의 산화에 영향을 끼친다

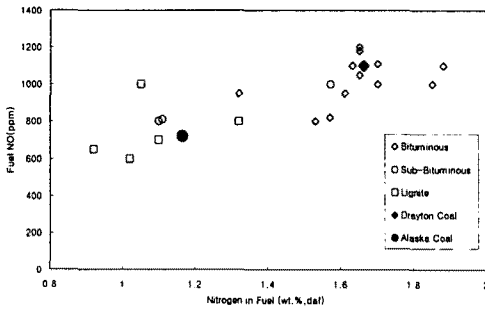


Fig. 8. Fuel NO as a function of nitrogen content

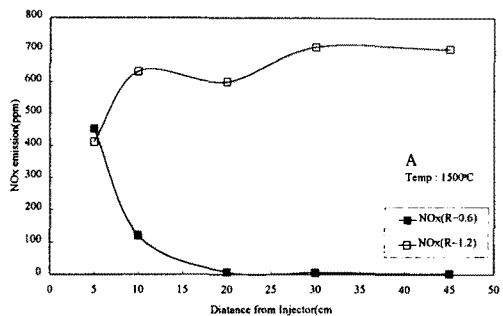
3.5. 2단 연소

Fig. 9는 반응온도 1500℃, 공기비가 0.6과 1.2인 조건에서 반응거리에 따른 NOx발생 및 2단 연소에 의한 NOx발생 농도를 나타내었다. 결과에 나타난 바와 같이 공기비 1.2.에서 발생하는 NOx값은 평균적으로 A의 경우 700ppm, B의 경우 900ppm이었다.

A의 경우 AR=0.6인 조건에서의 NOx 발생은 연소초기 조건인 10cm까지 급격하게 감소를 하고 20cm 이후부터는 발생되지 않음을 알 수 있었다. AR=1.2의 조건에서는 초기에 급격히 증가를 하고 10cm이후 NOx 농도는 일정하게 유지되었다. 2단연소를 위해 1단의 조건에서 공기비를 0.6으로 유지를 하여 NOx 농도가 200ppm이하의 값을 나타내는 반응거리 10, 20cm에서 2단으로 추가적인 공기를 공급하였다. 반응거리 10cm에서 발생

한 NOx농도는 100ppm정도를 나타내었으며 2단 공기를 공급한 결과 200ppm으로 100ppm정도 증가를 한 다음 유지됨을 알 수 있었다. 20cm에서의 농도는 20ppm이었으며 2단 공기를 공급한 결과 초기 급격하게 300ppm으로 증가를 하다가 140ppm으로 감소하는 결과를 나타내었다.

B의 경우 AR=0.6인 조건에서 NOx 발생은 연소초기 조건인 10cm까지 급격하게 증가를 하다가 10cm 이후부터 감소를 하였다. AR=1.2의 조건에서는 초기에 급격히 증가를 하고 10cm이후 일정하게 유지되었다. 2단 연소를 위해 1단의 조건에서 공기비를 0.6으로 유지를 하여 NOx 농도가 400ppm이하의 값을 나타내는 반응거리 20, 25, 30cm에서 2단으로 추가적인 공기를 공급하였다. 반응거리 20cm에서 발생한 NOx 농도는 450ppm정도를 나타내었으며 2단 공기를 공급한 결과 600ppm으로 150ppm정도 증가를 한 다음 400ppm으로 감소하였다. 25cm에서의 농도는 400ppm이었으며 2단 공기를 공급한 결과 450ppm으로 증가를 하다가 300ppm으로 감소하였다. 30cm에서의 농도는 220ppm이었으며 2단 공기를 공급한 결과 300ppm으로 증가를 하는 결과를 나타내었다.



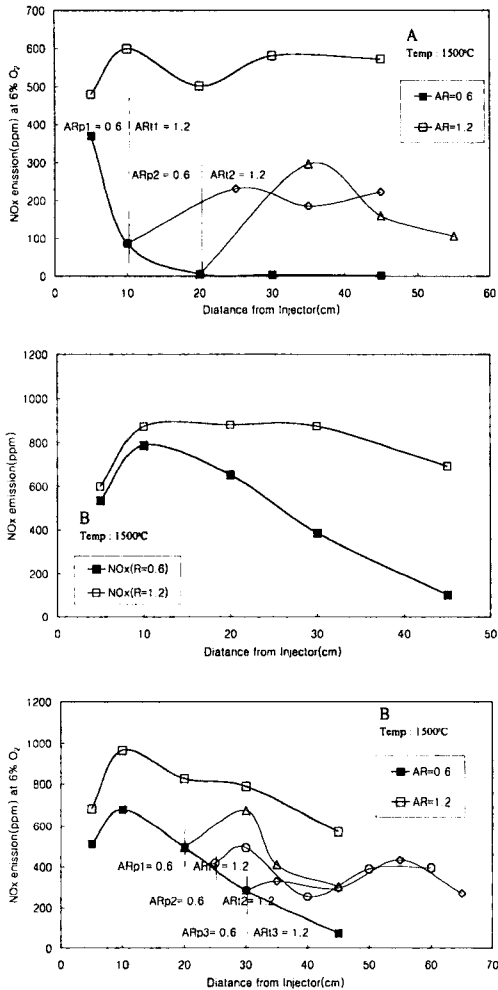


Fig. 9. NOx concentration for two-staged combustion

(A: Alaska coal, B: Drayton coal)

4. 결론

DTF를 이용한 석탄의 연소특성, N-release 그리고 2단 연소에 관한 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 석탄의 연소특성은 승온속도가 104K로 고온연소장과 유사한 조건이 가능한 DTF에서 시료를 제조 후 TG-DTA

로 분석하는 경우 정확하게 측정할 수 있다.

2. 석탄에 함유되어 있는 휘발분의량은 측정방법에 따라 다르게 나타나는데, 승온속도가 낮은 장치(20K/min)에서 분석하게 되면 Alaska 탄은 49.4%, Drayton 탄은 31.8%로 낮았으며 승온속도가 높은 장치(10⁴K/min)의 경우 1500°C에서 Alaska 탄은 76%, Drayton 탄은 55%로 높게 나타났다. 또한 Ar 분위기에서 촉를 제조시 Alaska탄은 mass-loss에 비해 N-release의 값이 높았으며, Drayton 탄은 저온에서 mass-loss에 비해 N-release의 값이 낮다가 고온에서는 높게 나타났다.

3. 연소과정에서 Alaska 탄은 연소효율에 비해 N-release의 값이 낮거나 같았으며 Drayton 탄은 연소효율에 비해 N-release의 값이 높게 나타났는데 이는 연소공기에 의한 촉의 부분 산화에 의해 발생한 결과이다. 이와같이 Alaska 탄은 휘발분에 함유되어 있는 질소성분이 촉에 함유되어 있는 질소성분보다 적고 Drayton 탄은 휘발분에 함유된 질소성분보다 촉에 함유된 질소성분이 많음을 나타내는 결과이었다.

4. 석탄중에 함유되어 있는 fuel-N의 20%(Alaska), 50-60%(Drayton)가 NOx로 방출됨을 알 수 있었으며, 연소초기 발생가능한 NOx 농도를 보여주는 결과이다. 또한 2단 연소에 의해 측정된 결과 1단의 공기비를 0.6으로 하고 2단에 추가적인 공기를 공급해 최종 공기비를 1.2로 하면 A의 경우 200ppm, B의 경우 400ppm이하로 저감이 가능하였다. 이러한 결과는 실제 석탄화력발전소의 버너에 적용하면 NOx농도를 효과적으로 저감이 가능하다는 결론을 얻었다.

참고문헌

1. R. P. Vander Lans, P. Glarborg, and K. Dam-Johansen, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 349, 23(1997)
2. J. P. Smart and D. J. Morgan, *Fuel*, 73, 1437(1994)
3. R. R. Raine, C. R. Stone and J. Gould, *Combustion and Flame*, 241, 102, 1995
4. C. P. Fenimore and G. W. Jones, *J. Phys. Chem.*, 61, 654(1957)
5. S. Niksa, *Energy & Fuels*, 9, 467(1995)
6. S. L. Chen, M. P. Heap, D. W. Pershing and G. B. Martin, 19th Symposium on combustion, The Combustion Institute, 1271(1982)
7. J. E. Johnsson, *Fuel*, 73, 1398(1994)
8. 최상일, "2단 동축형 Cyclone 연소기를 이용한 저공해 미분탄 연소특성 연구", *The Korean Society of Combustion*, 4, 67(1999)
9. S. L. Chen, M. P. Heap, D. W. Persing and G. B. Martin, *Fuel*, 61, 1218(1982)
10. S. Kambara, T. Takarada, Y. Yamamoto and K. Kato, *Energy & Fuels*, 7, 1013(1993)
11. L. L. Baxter, R. E. Mitchell, T. H. Fletcher and R. H. Hurt, *Energy & Fuels*, 10, 188(1996)