

## Pilot급 연소로를 이용한 SOx 및 NOx 저감

김태형, 김영주, 이현동, 김종진  
한전 전력연구원 발전연구실

### SOx and NOx Reduction Using Pilot-scale Test Combustor

Tae-Hyung Kim, Hyun-Dong Lee, Young-Ju Kim and Jong-Jin Kim  
Power Generation Laboratory, Korea Electric Power Research Institute

#### 1. 서론

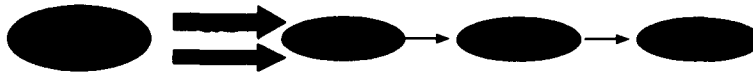
산업이 발전하고 생활수준이 향상됨에 따라 전력소비량은 증가하고 있으며, 이를 충족시키기 위하여 국내의 발전설비도 매년 지속적으로 증설되고 있다. 국내의 에너지원별 발전설비 중에서 화력이 차지하는 비중은 2002년 6월 현재 64.6%이고, 화력발전의 연료로 사용되는 화석연료는 다량의 대기오염물질 배출의 원인이 되고 있다<sup>[1]</sup>. 화석연료 연소시 발생하는 연소가스 중에 포함되는 대표적인 오염물질로는 황산화물(SOx)과 질소산화물(NOx)이 있으며, 이는 광화학스모그의 원인으로 인체에 해를 끼칠 뿐 아니라, 산성비의 원인이 되고 식물에도 심각한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다<sup>[2,3]</sup>. 이러한 이유로 SOx 및 NOx의 배출허용기준이 법적으로 규제중에 있으며, 석탄화력 발전소의 현행 SOx 배출농도 기준치는 270ppm, NOx 배출농도 기준치는 350ppm 이내로 되어 있다. 그러나 2005년 이후부터 SOx의 배출농도 기준치는 140ppm, NOx 배출농도 기준치는 250ppm으로 강화될 예정이며, 2007년 이후부터 NOx 배출농도 기준치는 150ppm으로 더욱 강화되어 시행될 것으로 고시되어 있어 이에 대한 대비가 절실히 요구되고 있다. 그러므로 현재 운영중인 발전용 보일러의 SOx 및 NOx 배출농도를 최소화한 강화되는 기준치 이하로 낮추어야 하며, 이에 적용할 최적의 SOx 및 NOx 배출농도 저감 기술 선정을 위해서는 기술적인 측면과 더불어 경제적인 측면이 동시에 만족되어야 한다. 국내의 특정 발전용 보일러에서는 아역청탄 만을 전소할 경우 SOx 및 NOx 배출농도가 강화되는 규제치 이내로 유지할 수 있으나 아역청탄의 고 휘발분 및 고 수분의 특성으로 미분기계통 화재 및 폭발위험과 급탄계통 Plugging 발생 등으로 전소가 곤란하기 때문에 역청탄을 혼소하고 있다. 이와 같이 역청탄 혼소 조건에서는 때에 따라 강화되는 규제치를 초과할 것으로 예상되어 SOx 및 NOx 저감 필요성이 제기되었다. 본 연구에서는 SOx 및 NOx 저감 기술 개발 필요성이 제기된 특정 발전용 보일러에 적용할 기술을 사전에 평가하기 위하여 Pilot급 연소로를 사용하여 SOx 및 NOx 동시 저감 연구를 수행하였다.

#### 2. 이론

##### 2.1 황산화물(SOx)

SOx는 연료중에 포함된 유황성분 함량에 따라 크게 지배를 받는 것으로 알려져 있으며, 간단하게 표현한 발생기구는 Fig. 1과 같다. 일반적으로 연소중에 발생하는 SOx는 연소온도에 따라 대략 950°K를 기준으로 그 이하에서는SO<sub>3</sub> 형태로 많이 발생하고 그 이상에서는

SO<sub>2</sub> 형태로 많이 발생하며, 1,300°K 이상이 되면 대부분 SO<sub>2</sub>형태로 발생되는 것으로 알려져 있다<sup>[4]</sup>.



- RS : HS, CS, CH<sub>3</sub>S 등
- 화염후단 : SO + H<sub>2</sub>O ↔ SO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>
- 화 열 면 : SO<sub>2</sub> + O + M → SO<sub>3</sub> + M

Fig. 1 SO<sub>x</sub> 발생기구

SO<sub>x</sub> 저감 원리는 저감 방법에 따라 여러 가지로 나눌 수 있으나, 여기에서는 석회석을 환원제로 사용하는 노내 탈황에 초점을 맞추어 언급하고자 한다. 노내 탈황은 알칼리성 반응제를 연소로 내에 분사하여 SO<sub>2</sub>를 제거하고 반응생성물은 전기집진기에서 제거하는 것으로 주요 반응식은 다음과 같으며, 탈황 메카니즘은 Fig. 2와 같다.

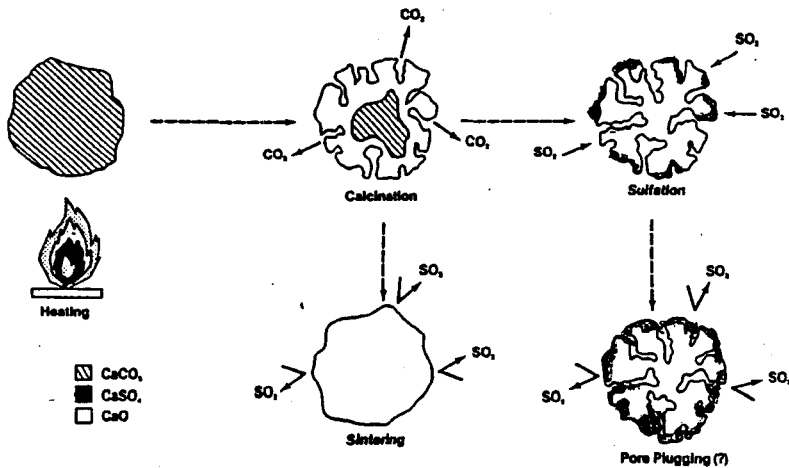
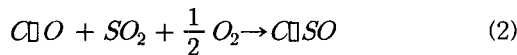


Fig. 2 CaCO<sub>3</sub>를 환원제로 사용한 노내탈황 메카니즘<sup>[5]</sup>

## 2.2 질소산화물(NO<sub>x</sub>)

연소과정에서 발생하는 질소산화물은 NO 및 NO<sub>2</sub>로 통상 NO<sub>x</sub>라 총칭하며, 그 생성기구에 따라 분류하면 연소공기중의 질소분자가 고온상태에서 산화되어 발생하는 Thermal NO<sub>x</sub>와 탄화수소계 연료에서 화염면 및 그 근방에서 급격한 연소로 생성되는 Prompt NO<sub>x</sub> 및 연료중에 포함된 질소성분이 연소시에 산화되어 발생하는 Fuel NO<sub>x</sub>로 나눌 수 있다.

NO<sub>x</sub> 생성에 영향을 주는 인자는 화염온도, 산소농도 및 연료중의 질소성분 등이며, 이를 저감하기 위한 방법과 기술에는 여러 가지가 개발되어 있으나, 여기에서는 본 연구와 관련

된 선택적 비촉매환원기술(SNCR, Selective Non-catalytic Reduction)에 한정하여 언급하고자 한다. SNCR 기술은 노내의 연소가스 온도가 대략 850~1,100℃ 영역으로 환원제를 주입시켜 NO<sub>x</sub>를 환원제와의 반응에 의하여 질소(N<sub>2</sub>)와 수증기(H<sub>2</sub>O)로 선택적인 환원을 시키는 기술이다. 사용되는 환원제로는 암모니아와 요소가 널리 쓰이고 있으며, 각각에 대한 총괄 반응식은 다음과 같다.

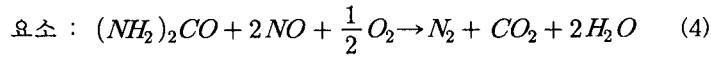
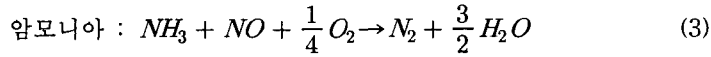


Fig. 3은 SNCR 시스템 구성도를 간단히 나타낸 것으로 환원제 저장탱크, 환원제 이송 및 주입장치, 제어장치 등으로 구성되며, SNCR 반응에 결정적인 영향을 주는 변수에는 환원제 주입량, 방출온도, 환원제의 체류시간, 환원제와 연소가스의 혼합 등이 있다. 그러므로 NO<sub>x</sub> 저감 효과를 높이기 위해서는 상기에 열거된 변수를 최적화하여야 한다.

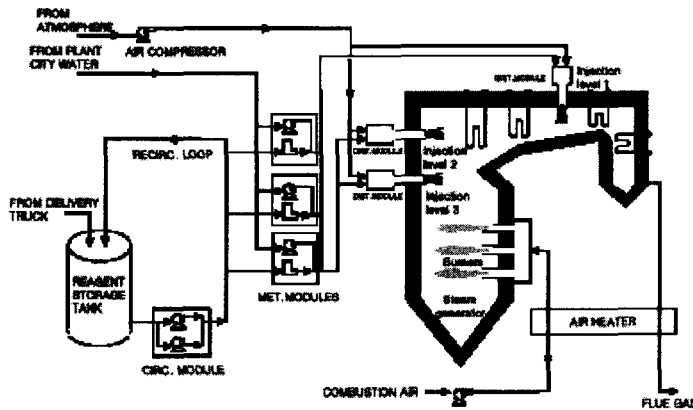


Fig. 3 SNCR 공정 구성도

### 3. 실험

#### 3.1 실험장치

본 실험을 위해 사용된 연소로는 발전용 보일러 시스템을 모사한 파일럿 연소설비로써 유연탄 또는 무연탄을 연료로 사용하는 상업용 대용량 석탄연소 발전소 보일러 시스템에서 발생할 수 있는 연소현상 및 공정들을 시뮬레이션을 할 수 있도록 설계되어 있으며, 석탄취급 및 분쇄계통과 연소로 본체 및 통풍계통, 냉각수 계통을 포함하는 연소공정 그리고 집진설비와 배연탈황설비를 포함하는 배기가스 후처리공정으로 구성되어 있다. 그리고 O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, Opacity Meter, SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> 측정을 위한 각종 계측제어 장치와 분산제어 시스템(DCS)으로 이루어져 있다. 파일럿 연소설비인 시험연소로(Test Combustor)는 발전용 보일러의 운전 및 연소조건 모사시험을 수행할 수 있도록 설계/제작된 200kg/hr(미분탄 연소용량) 규모의 실험설비이다. 본체(Combustor)는 Bottom ash hopper와 Fire box (Flame zone), Radiant section, Nose section, Convection section, Convective ash hopper section 으로 구성되어 있으며, 외형크기는 2,568 mm Depth× 2,812 mm Width 그리고 Bottom ash hopper에서 Roof까지 7,937mm이다. 정상적인 석탄 공급량을 기준으로 할 때 Volumetric heat release 는 93,442 kcal/m<sup>3</sup>·hr를 얻을 수 있다.

### 3.2 실험방법

본 실험을 위한 시료는 발전소에서 연료로 사용중인 Rotosouth탄(60%), Blairathol탄(20%) 및 Mim탄(20%)을 선정하였고, 3종의 석탄을 혼합한 후 분쇄하여 미분탄 형태로 연소하였고, 분석치는 Table 1과 같다.

Table 1 실험시료의 공업분석 및 원소분석 결과

Proximate Analysis (wt.%)				Ultimate Analysis (wt.%, daf)				
FC	VM	Moisture	Ash	C	H	O	N	S
45.96	35.49	11.08	7.47	79.53	4.66	14.31	1.23	0.27

연소로를 이용한 연소실험의 기본절차는 먼저 NG(Natural Gas) 버너를 이용하여 내화물의 기준온도(버너부 약 1m 상부 연소로 내측 벽면으로부터 10cm 깊이)가 900℃에 이를 때까지 연소로를 예열 한 후 미분탄 공급을 시작하고 30분간 NG와 미분탄을 함께 연소시킨다. 이후 NG를 소화한 후 미분탄 만으로 연소를 진행하며 실험목적과 실험조건에 따라 실험을 수행한다. 본 연구에서는 실험목적에 적합하도록 실험온도 1,000℃~1,300℃ 범위에서 SOx 환원제의 Ca/S 몰비를 : 2.0, 3.0 및 4.0, NOx 환원제의 당량비(NSR, Normalized Stoichiometric Ratio)를 2.0, 3.0 및 4.0으로 실험조건을 설정하여 Urea 수용액 단독 주입, CaCO<sub>3</sub> 수용액 단독 주입, Urea와 CaCO<sub>3</sub> 수용액 동시 주입, Ammonia와 CaCO<sub>3</sub> 수용액 동시 주입 실험을 수행하였으며, Ca/S 몰비와 당량비는 환원제 분사노즐의 특성을 고려하여 환원제 농도를 가감함으로써 실험조건에 적합하도록 하였다. 환원제 분사 위치 및 샘플링채취장치 위치는 Fig. 4에 표시된 바와 같고 실험온도는 환원제 분사지점에 설치된 B-Type 열전대의 온도를 기준으로 하였다.

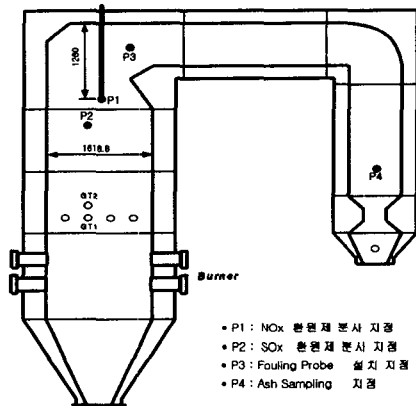


Fig. 4 환원제 주입 및 샘플채취장치 부착 위치

## 4. 실험결과

### 4.1 SOx 저감 특성

Ca/S 몰비와 반응온도는 SOx 저감의 중요한 영향인자로 알려져 있으며, Fig. 5는 석회석(CaCO<sub>3</sub>)을 SOx 환원제로 사용하여 SOx 저감효율과 Ca/S 몰비 및 주입온도의 영향인자를 실험한 결과이다. Ca/S 몰비가 2일때 실험온도에 범위에서 SOx 저감효율은 대략 25% 전후

로 나타나고 있으며 Ca/S 몰비가 4일 때는 실험온도 1,000℃ 및 1,100℃에서는 대략 50% 정도의 SOx 저감효율을 나타낸 반면에 주입온도 1,200℃ 조건에서는 30%를 약간 상회하는 SOx 저감효율을 나타냈다. 온도가 증가함에 따라 SOx 저감효율이 감소하는 경향은 실험된 온도 범위가 최적 반응온도 영역을 초과하였기 때문이며, 최적 반응온도보다 높은 온도에서 석회석이 주입되면 석회석 입자의 소결(Sintering) 현상이 나타나 표면적이 감소하게 되므로 궁극적으로 반응성이 감소하여 SOx 저감효율을 감소시키는 현상을 보인다.

Fig. 6은 SOx 환원제와 NOx 환원제를 동시에 주입할 경우 SOx 저감특성에 미치는 영향을 파악하기 위하여 실험한 결과이다. Fig. 6과 같이 SOx 환원제인 석회석만을 단독으로 주입하였을 경우와 NOx 환원제인 요소 또는 암모니아와 동시에 주입하였을 경우 SOx 저감효율을 비교한 결과 크게 차이가 없는 것으로 나타나 NOx 환원제로 인한 SOx 저감효율의 영향이 미미한 것으로 나타났다. 그러므로 SOx 저감효율 측면에서는 NOx 환원제를 함께 주입하여도 문제를 유발하지 않을 것으로 예견된다.

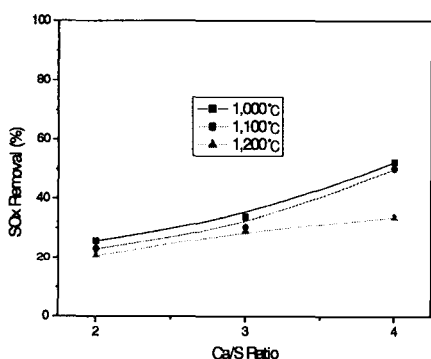


Fig. 5 Ca/S 몰비 변화에 따른 환원제 주입온도별 SOx 저감효율

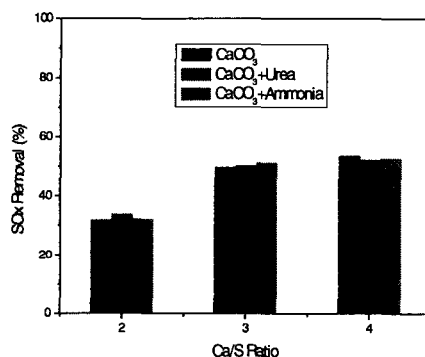


Fig. 6 Ca/S 몰비 변화에 따른 환원제 종류별 SOx 저감효율

#### 4.2 NOx 저감 특성

Fig. 7은 요소(Urea)를 환원제로 사용하여 실험한 결과이다. Fig. 7과 같이 환원제 주입온도 1,000℃ 1,200℃ 사이에서 온도가 증가함에 따라 NOx 저감효율이 감소됨을 보이고 있다. 이러한 현상은 여러 연구자들에 의해 이미 밝혀진 바와 같이 요소의 열분해에 의해 생성된 NH<sub>3</sub>와 HNCO의 반응경로가 온도에 크게 의존하기 때문이다. 환원제의 주입온도가 동일할 때 NSR이 증가함에 따라 NOx 저감효율이 증가하는 것으로 나타났으며, 이것은 NSR이 증가함에 따라 더 많은 양의 NH<sub>3</sub>와 HNCO가 존재하므로 반응 중간체인 NH<sub>2</sub>와 HCO 라디칼을 더 많이 생성하기 때문인 것으로 알려져 있다. 1,000℃ 조건에서는 그 이상 온도 조건보다 낮은 NSR 조건에서 NOx 저감효율이 최고점에 도달하는 현상을 보여 일반적으로 알려진 최적온도 이상이 되면 NOx 저감효율을 증가시키기 위해 더 많은 환원제가 필요하게 됨을 보였다.

Fig. 8은 NOx 환원제의 종류가 다를 경우와 SOx 환원제를 동시에 주입할 경우 NOx 저감특성에 미치는 영향을 파악하기 위하여 실험한 결과이다. 일반적으로 NOx 환원제로 널리 쓰이고 있는 요소와 암모니아를 선정하여 실험한 결과 실험온도 범위에서 온도가 동일할 경우 요소가 암모니아보다 NOx 저감효율이 약간 높게 나타났다. 이러한 현상은 최적 반응온도보다 높은 영역에서 실험이 수행되었기 때문이며, 최적 반응온도 영역이 암모니아 환원제보다 요소 환원제가 높기 때문에 나타나는 현상이다. NOx 환원제인 요소를 단독으로 주입

하였을 때와 SOx 및 NOx 환원제를 동시에 주입하였을 때의 NOx 저감효율을 비교한 경우 환원제 주입온도에 따라 NOx 저감효율이 다른 경향을 보인다. 즉 1,000℃ 조건에서는 요소를 단독으로 주입하였을 때의 NOx 저감효율이 SOx 및 NOx 환원제를 동시에 주입한 때보다 낮았던 반면에 환원제 주입온도 1,200℃ 조건에서는 NOx 환원제를 단독으로 주입한 경우의 NOx 저감효율이 높게 나타났다.

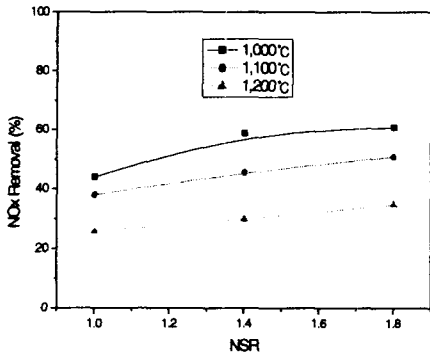


Fig. 7 NSR 변화에 따른 환원제 주입온도별 NOx 저감효율

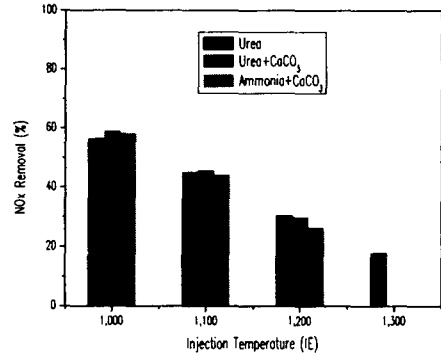


그림 8 NSR 변화에 따른 환원제 종류별 NOx 저감효율

## 5. 결론

국내의 특정 발전보일러에 적용할 SOx 및 NOx 동시 저감 기술을 사전에 평가할 목적으로 Pilot급 연소로를 사용하여 실험한 결과 SOx 저감효율은 21%~52%, NOx 저감효율은 26%~61% 범위 이었다. 환원제 주입온도를 1,000℃ 이상으로 하였을 때 환원제 주입온도가 증가할수록 탈황 및 탈질효율 모두 감소하는 현상을 보였으며, 탈황효율은 Ca/S 몰비가 높을수록 증가하였고, 탈질효율은 NSR이 증가할수록 우수하였다. SOx 및 NOx 환원제를 단독으로 또는 동시에 주입한 경우 SOx 저감효율에는 큰 변화가 없었으며, NOx 저감효율은 환원제 주입온도에 따라 다르게 나타나는 경향성을 보였다.

## 참고문헌

1. 한전 경영정보처 “전력통계”, 2003
2. U.S. EPA “NOx - How Nitrogen Oxides Affect the Way We Live and Breathe”, 1998. 9
3. U.S. EPA “SO<sub>2</sub> - How Sulfur Dioxide Affects the Way We Live & Breathe”, 2000. 11
4. John Wiley & Sons, Inc. “Fossil Fuel Combustion - A Source Book”, 1991
5. Lobbe Technologies Ltd. “Integrated Sulphur Removal for Thermal Power Plants”,