

순산소 순환유동층에서 로내 탈황 및 탈질법 적용에 따른 오염물질 거동특성

최경구, 나건수, 신지훈, 길상인, 이정규, 허필우, 윤진한*

한국기계연구원 환경기계연구실
34103 대전광역시 유성구 가정북로 156

(2018년 5월 23일 접수; 2018년 6월 15일 수정본 접수; 2018년 6월 15일 채택)

Pollutants Behavior in Oxy-CFBC by Application of In-Furnace deSO_x/deNO_x Method

Gyung-Goo Choi, Geon-Soo Na, Ji-Hoon Shin, Sang-In Keel,
Jung-Kyu Lee, Pil-Woo Heo, and Jin-Han Yun*

Department of Environmental Machinery, Koera Institute of Machinery & Materials
156 Gajeongbuk-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34103, Republic of Korea

(Received for review May 23, 2018; Revision received June 15, 2018; Accepted June 15, 2018)

요 약

순산소 연소기술은 화력발전소에 적용 가능한 유망한 온실가스 감축 기술로 평가되고 있다. 본 연구는 환경적 관점에서 순환 유동층을 활용한 순산소 연소조건에 로내 탈황 및 탈질법을 적용하여 NO 및 SO₂의 거동을 살펴보는 한편, SO₃, NH₃, 그리고 N₂O의 발생 경향도 관측하였다. 이를 위해, 연소로 내 석회석 및 요소수를 투입하였다. 로내 탈황법은 연소가스 내 SO₂ 농도를 ~403에서 ~41 ppm까지 저감하였다. 또한 SO₃ 형성의 주원료인 SO₂가 저감되면서 연소가스 내 SO₃ 농도도 ~3.9에서 ~1.4 ppm까지 감소되었다. 그러나 석회석 내 CaCO₃가 NO의 발생을 촉진하는 현상도 관측되었다. 연소가스 내 NO 농도는 로내 탈질법을 적용하여 ~26 - 34 ppm까지 저감되었다. 요소수 투입량 증가에 따라 연소가스 내 NH₃ 농도가 증가하여 최대 ~1.8 ppm으로 나타났으며, N₂O의 농도도 ~61에서 ~156 ppm까지 증가하였다. N₂O 발생량 증가 현상은 요소수의 열분해 과정에서 생성된 HNCO가 N₂O로 전환되어 나타난다. 본 연구의 결과를 통해 로내 연소가스 세정법을 적용할 경우 NO_x 및 SO_x의 저감뿐만 아니라, 다른 오염물질의 발생에 대한 주의가 필요할 것으로 보인다.

주제어 : 순산소 연소, 로내 탈황, SNCR, N₂O, NH₃ slip, SO₃

Abstract : Oxy-fuel combustion is considered as a promising greenhouse gas reduction technology in power plant. In this study, the behaviors of NO and SO₂ were investigated under the condition that in-furnace deNO_x and deSO_x methods are applied in oxy-fuel circulating fluidized bed combustion condition. In addition, the generation trends of SO₃, NH₃ and N₂O were observed. For the purpose, limestone and urea solution were directly injected into the circulating fluidized bed combustor. The in-furnace deSO_x method using limestone could reduce the SO₂ concentration in exhaust gas from ~403 to ~41 ppm. At the same experimental condition, the SO₃ concentration in exhaust gas was also reduced from ~3.9 to ~1.4 ppm. This trend is mainly due to the reduction of SO₂. The SO₂ is the main source of the formation of SO₃. The negative effect of CaCO₃ in limestone, however, was also appeared that it promotes the NO generation. The NO concentration in exhaust gas reduced to ~26 - 34 ppm by applying selective non-catalytic reduction method using urea solution. The NH₃ concentration in exhaust gas was appeared up to ~1.8 ppm during injection of urea solution. At the same time, the N₂O generation also increased with increase of urea solution injection. It seems that the HNCO generated from pyrolysis of urea converted into N₂O in combustion atmosphere. From the results in this study, the generation of other pollutants should be checked as the in-furnace deNO_x and deSO_x methods are applied.

Keywords : Oxy-fuel combustion, In-furnace desulfurization, Selective non-catalytic reduction (SNCR), N₂O generation, NH₃ slip, SO₃ generation

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jhyun@kimm.re.kr; Tel: +82-042-868-7528; Fax: +82-042-868-7284

doi: 10.7464/ksct.2018.24.3.212 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

높은 에너지 밀도의 우리 사회는 화석연료 기반의 에너지 생산에 의존하고 있다. 고도의 산업화로 인해 에너지 수요는 매년 증가하는 추세이며, 이 과정에서 온실가스 배출도 함께 증가하고 있다. 발전과정에서 발생하는 CO₂ 배출량은 전체 온실가스 배출량의 약 40%를 차지하여 지구온난화의 직접적인 원인이 되고 있다[1]. 우리나라는 원자력을 제외한 화석연료 기반의 에너지 생산량이 전체의 약 70%에 달하여 발전설비에 대한 이산화탄소 배출 저감기술의 도입이 시급한 실정이다[2]. 순산소 연소기술(oxy-fuel combustion)은 현재 화력 발전에서 각광받고 있는 CO₂ 포집을 위한 기술이다. 공기로 부터 N₂를 배제한 순수한 O₂와 재순환된 연소가스를 혼합하여 산화제로 사용하고, 연소가스의 대부분은 H₂O와 CO₂로 구성된다. H₂O는 손쉽게 응축 분리 가능하며 이로부터 CO₂의 포집이 용이한 환경을 제공할 수 있다.

순산소 연소기술은 연소 전 CO₂ 포집(pre-combustion capture) 그리고 연소 후 CO₂ 포집(post-combustion capture)과 같은 다른 CO₂ 포집 기술과는 달리 연소가스를 재순환하여 이용하기 때문에 공정 내 오염물질의 농축이 필연적으로 발생한다[3,4]. 농축된 오염물질은 CO₂ 포집 효율을 떨어뜨릴 뿐 아니라 공정 내 설비의 부식 및 효율 저하의 원인이 되어, 순산소 연소 기술에서의 연소가스 세정은 관련 분야의 도전적인 과제로 떠오르고 있다[5]. 연소 공정에 적용될 수 있는 오염물질 제거 방법은 크게 *in-situ* 세정법과 *ex-situ* 세정법으로 나눌 수 있다. 연소로 내 첨가제를 투입하여 오염물질을 저감하는 *in-situ* 세정법은 석회석을 활용한 로내 탈황법과 NH₃의 NO_x 저감 반응을 활용한 선택적 비촉매 환원법(selective non-catalytic reduction, SNCR)법이 대표적이다. 이들은 연소로 후단에 추가 설비를 필요로 하는 *ex-situ* 세정법에 비해 설치비용 및 운영비용을 절감할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 한편, 유동층을 활용한 연소 공정은 다양한 연료를 안정적으로 연소시킬 수 있으며, 낮은 연소온도로 인해 NO_x의 생성이 적다는 장점을 가지고 있다. 또한, 연소로 내 석회석 및 NH₃ 등 첨가제의 주입이 용이하여 *in-situ* 세정법의 적용에 우수한 성능을 나타내고 있다[6,7]. 따라서 순환유동층을 활용한 순산소 연소 기술(oxy-fuel circulating fluidized bed combustion, oxy-CFBC)은 *in-situ* 세정법의 적용을 통해 안정적으로 오염물질을 제거하여 연소가스로부터 CO₂를 분리 및 포집할 수 있다.

본 연구는 oxy-CFBC 조건에서 *in-situ* 세정법의 적용에 따른 NO_x 및 SO_x의 거동을 살펴보고자 진행되었다. 각각의 오염물질 제거를 위해 요소수를 활용한 SNCR법과 석회석을 활용한 로내 탈황법이 적용되었으며, 각각의 *in-situ* 세정법을 적용함에 따라 발생할 수 있는 NH₃ slip 및 N₂O의 발생 거동, 그리고 SO₃의 거동도 함께 조사하였다. 특히, N₂O는 지구온난화지수(global warming potential)가 298로 CO₂와 함께 화력발전 설비에서 지속적인 배출 감시가 필요한 항목이다. SO₃는 농축되어 연소 공정을 순환할 경우 설비의 심각한 부식을 초래할 수 있어 신속한 제거가 필요하다. 그러나 순산소 연소조건에서 이들 물질의 발생 거동에 대한 선행연구는 미흡한 실정이다.

2. N₂O 및 SO₃ 측정방법

NO_x와 SO_x의 경우, 적외선 분광법(infrared ray spectrometry)을 활용하여 비교적 간단하게 연소가스 내 농도를 측정할 수 있다. 그러나 N₂O와 SO₃는 연소가스 내 다른 물질에 의한 간섭 또는 수분에 대한 용해로 인해 그 측정이 까다로운 편이며 이와 관련된 선행연구들이 진행되어 왔다. 본 절에서는 이들 물질에 대한 다양한 측정 방법들에 대해 다루고자 한다.

2.1. N₂O 측정방법

1980년대 N₂O의 측정기술들에 대한 연구가 활발히 진행되었다[8]. 비교적 초기의 측정 기술로써, 자외선을 이용하여 N₂O를 NO₂로 전환한 후 전기화학적으로 NO_x를 측정하는 방법이 개발되었다[9]. 그러나 이 기술은 NO_x와 N₂O를 구분하여 측정할 수 없다는 한계로 인해, 연소가스의 분석에는 사용할 수 없었다. 이후, N₂O가 4.5 또는 7.8 μm의 적외선 파장을 흡수하는 성질을 이용한 적외선 분광법이 개발되었다[8]. 그러나 비슷한 영역대의 파장을 흡수하는 CO₂, CO, SO₂, 그리고 NO₂에 의한 간섭이 발생할 수 있다는 단점이 있다. 이러한 단점은 표준가스를 이용하여 각 기기에 대한 N₂O 농도에 따른 검량선을 작성하거나 시료로부터 간섭물질을 제거하는 방법으로 보완될 수 있다. 측정 물질이 전자를 흡수하는 성질을 이용하는 기체 크로마토그래피-전자포획검출기(gas chromatography-electron capture detector, GC-ECD) 또한 N₂O를 측정하는데 활용할 수 있다[10]. 운반기체(carrier gas)로써 주로 N₂ 또는 CH₄/Ar 혼합 가스가 사용되며, N₂O를 대기 기준 300 ppb까지 측정 가능하여 N₂O 측정에 가장 민감한 기기로 알려져 있다[11]. 이외에도 기체 크로마토그래피를 활용한 질량분석기(gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS)와 열전도도 검출기(gas chromatography-thermal conductivity detector, GC-TCD)가 N₂O 측정에 이용될 수 있다. 그러나 GC-MS는 N₂O와 몰 질량(mole mass)이 동일한 CO₂에 의한 간섭이 존재하고, GC-TCD는 N₂O에 대한 민감도가 낮아 농도 범위 500 ppm - 1 vol%에 적합하다[8]. 요약하여, 공정 운전 중 연속적으로 N₂O 측정을 하는 경우 적외선 분광법을 적용하고, 보다 정밀한 측정을 요하는 경우 GC-ECD를 적용하는 것이 바람직하다고 판단된다.

2.2. SO₃ 측정방법

SO₃는 연소 중 발생량이 적고, 반응성이 매우 높아 측정하기 어려운 물질로 분류된다. EPA method 8a로 알려진 controlled condensation method는 가장 널리 알려진 SO₃ 측정 기술 중 하나이다. 80 - 90 °C로 가열된 응축기(condensator)를 이용하여 H₂O와 반응 및 SO₂의 간섭을 억제한 후 연소가스로부터 에어로졸(aerosol) 형태의 SO₃를 채취한다[12]. 시료 채취 후 응축기는 증류수 또는 이소프로판올(C₃H₈O) 용액으로 세척하여 얻어진 세척액 내 SO₄²⁻ 이온 농도를 이온 크로마토그래피(ion chromatography, IC)로 측정하여 연소가스 내 SO₃의 양을 계산할 수 있다. 한편, 이소프로판올법(isopropanol method)은 SO₃가 이소프로판올 용액에 흡수되는 성질을 이용한다. 이 SO₃

측정법은 EPA method 8로 알려져 있으며 앞서 언급된 EPA method 8a와 마찬가지로 널리 사용되고 있다. 이소프로판올 용액을 함유한 임핀저(impinge)에 연소가스를 통과시켜 SO₃를 흡수한 후, 과염소산바륨(Ba(ClO₄)₂)을 활용한 적정법 또는 IC를 이용하여 흡수액 내 SO₃의 양을 정량한다. 그러나 이 방법은 이소프로판올 용액에 연소가스 중 SO₂가 일부 용해될 수 있다는 단점이 있다[13]. SO₃가 산로점(acid dew point) 이상의 온도에서 NaCl과 반응하여 황산수소나트륨(NaHSO₄) 또는 황산나트륨(Na₂SO₄)을 생성하는 반응을 이용하여 연소가스 내 SO₃를 측정하기도 한다. 생성된 염은 증류수에 용해시켜 적정법 또는 IC를 활용하여 연소가스 내 SO₃의 양을 계산할 수 있다. Salt method라 불리는 이 측정법은 Keiman의 연구에서 최초 보고되었다[14]. 앞서 언급된 연소가스 내 SO₃의 측정법 중, EPA method 8 그리고 8a방법이 가장 보편화되어 있다. 한편, Fleig et al.은 salt method 또한 연소가스 내 SO₃의 농도 측정에 유용한 것으로 보고한 바 있다[13].

3. 실험방법

3.1. 시료조성

본 연구에 사용된 석탄은 아역청탄(sub-bituminous coal)으로, 영동화력발전소로부터 제공받았으며, 평균 입경 ~97.7 μm 크기로 분쇄하여 사용하였다. 국내 석회석 제조업체로부터 제공받은 석회석의 크기는 평균입경 12 μm로, 파우더(powder) 형태의 것을 사용하였다. Table 1은 본 연구에 사용된 석탄과

Table 1. Main properties of coal and limestone

Coal			
Proximate analysis ^{a)} , wt%		Ultimate analysis ^{a)} , wt%	
Moisture	1.3	Carbon	77.7
Volatile	10.0	Hydrogen	2.5
Fixed carbon	71.3	Nitrogen	0.7
Ash	17.4	Sulfur	0.5
		Oxygen ^{b)}	1.2
Higher heating value, kcal/kg	6,200	Lower heating value, kcal/kg	6,060
Limestone			
Compositions, wt%			
CaO	98.71	MgO	0.55
Al ₂ O ₃	0.36	Fe ₂ O ₃	0.28
K ₂ O	0.09	Others	0.01

^{a)}Dry basis, ^{b)}by difference

석회석의 특성을 나타내고 있다.

석탄의 분석은 환경부 고시 2014-135에 따라 실시하였다. 공업분석(proximate analysis)은 열 중량 분석기(TGA-701 Thermogravimeter, LECO. Co., USA)를 이용하였으며, 원소분석(ultimate analysis)은 원소분석기(TruSpec Elemental Analyzer, LECO. Co., USA)를 사용하였다. 석회석 내 금속성분 분석은 X선 형광분석기(XRF-Primus II, RIGAKU Co., Japan)를 활용하여 수행하였다.

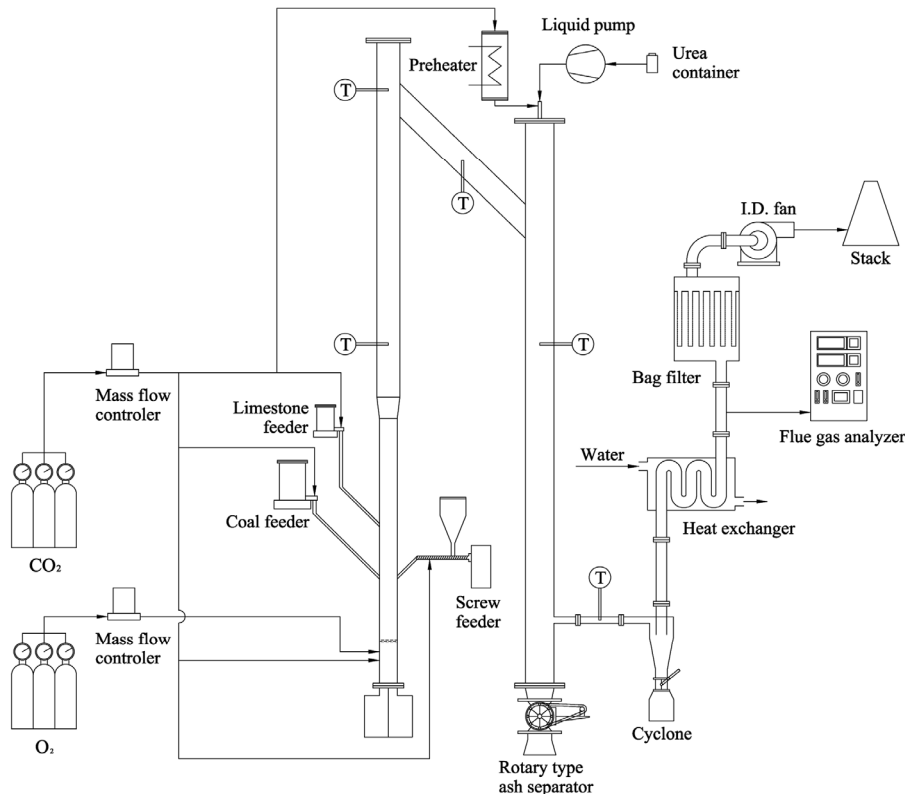


Figure 1. Diagram of the oxy-fuel circulating fluidized bed combustion process.

순환유동층 장치에 사용된 유동화 물질(*bed material*)은 규사(*quartz sand*)를 사용하였으며, 크기는 50-200 μm 였다. 각각의 순산소 연소실험에서 적용된 유동화 물질의 양은 600 g이었다.

3.2. 순산소 순환유동층 연소실험 장치

Figure 1은 본 연구에 활용된 oxy-CFBC 공정의 모식도를 나타내고 있다. 설비의 구성은 연료 및 첨가제 주입 시스템(*feeding system*), 스크루 피더(*screw feeder*), 순환유동층 연소로(*circulating fluidized bed combustor*), 사이클론(*clone*), 열교환기(*heat exchanger*), 연소가스 분석기(*IR analyzer*), 백 필터(*bag filter*) 그리고 유인 송풍기(*induced draft fan*)로 이루어져 있다. 전기로에 의해 가열되는 *fluidized bed riser*의 총 높이는 3032 mm이며, 분산판(*distributor*)으로부터 높이 1100 mm까지의 내경은 41.2 mm, 그 이상의 내경은 53.2 mm이다. *Fluidized bed riser* 후단에 위치한 반응기의 높이는 2643 mm이며 내경은 66 mm이다. 유동화 물질을 포집하기 위한 사이클론은 순환유동층 연소로 후단에 위치하고 있다. 실험 중, 매 15 min마다 로터리(*rotary*) 형식의 회분 분리기(*ash separator*)와 사이클론으로부터 얻은 고체 입자를 스크루 피더를 통해 *fluidized bed riser*에 일정량 주입하여 유동화 물질을 순환시켰으며, 이때 투입 속도는 $\sim 22 \text{ g min}^{-1}$ 이었다. *Fluidized bed riser* 내 *capture type*의 분산판은 하단으로부터 높이 200 mm에 위치하고 있다. 분산판으로부터 300 mm 상단에서 석탄의 투입과 유동화 물질의 순환이 이루어지며, 석회석은 석탄 투입구로부터 250 mm 상단에서 투입하였다. NO_x 제어를 위한 요소수(40% in H_2O)는 반응기 상부에서 하부 방향으로 주입하였다. 순환유동층 연소로의 온도는 4개의 열전대(*thermocouple, K-type*)로 측정하였으며, 이중 *fluidized bed riser* 중간지점 및 후단 반응기의 중간 지점에서 측정된 온도의 평균을 연소 온도로 판단하였다.

3.3. 실험 조건

모든 연소 실험은 oxy-CFBC 분위기에서 진행되었으며, 순도 99.9%의 CO_2 와 O_2 가스를 혼합하여 유동화 매체(*fluidizing medium*) 및 연소 산화제로 사용하였다. O_2 와 CO_2 가스의 유량은 각각 21 NL min^{-1} 그리고 43 NL min^{-1} 이었다. 석탄의 투입량은 $\sim 12.2 \text{ g min}^{-1}$ 이며, 석탄의 원활한 주입을 위해 유량 5 NL min^{-1} 의 CO_2 가스를 운반기체로 사용하였다. 마찬가지로 석회석의 투입과 유동화 물질의 순환을 위해 CO_2 가스를 각각 10 NL min^{-1} 그리고 5 NL min^{-1} 로 흘려주었다. *Fluidized bed riser* 후단 반응기의 상부에서 주입되는 요소수 투입은 유량 25 NL min^{-1} 의 CO_2 가스와 함께 진행되었다. 이때, CO_2 가스는 원활한 요소수의 열분해를 위해 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 예열하여 투입하였다.

Oxy-CFBC 조건에서 NO 및 SO_2 를 제어하기 위한 실험 조건은 Table 2에 나타내었다. 이들 실험을 통해 석회석 및 요소수를 활용한 로 내 탈황, 탈질법이 연소가스의 구성에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다.

Table 2. Experimental conditions

In furnace reduction of SO_2		In furnace reduction of NO	
Combustion temperature ($^\circ\text{C}$)	853 ± 8.68	Combustion temperature ($^\circ\text{C}$)	854 ± 7.10 , 869 ± 6.74
SO_2 absorbent	Limestone	NO removal agent	Urea solution (40%)
Ca/S ratio ^{a)}	0.0 - 2.9	NH_3/NO ratio ^{b)}	0.0 - 3.3

^{a)} The molar ratio of the additional calcium in limestone and the sulfur in the coal sample

^{b)} The molar ratio of the additional ammonia from urea solution and the nitrogen oxide in the exhaust gas

Table 2에서, 석회석을 활용한 로 내 탈황 실험은 보다 분명한 탈황 효과를 살펴보기 위해 연소로에 순도 99.999%의 SO_2 가스를 추가로 투입하여 연소가스 내 SO_2 농도를 증가시켰다. 이때 추가로 주입된 SO_2 가스의 유량은 $\sim 20 \text{ cc min}^{-1}$ 이었고, 연소가스 내 SO_2 농도는 ~ 253 에서 $\sim 403 \text{ ppm}$ 까지 증가하였다. Table 2의 Ca/S는 석탄 내 S 함량과 추가로 투입된 석회석 내 Ca 함량의 몰비(*molar ratio*)로 계산하였으며, NH_3/NO 는 투입된 요소수로부터 발생할 수 있는 NH_3 와 연소가스 내 NO의 몰비로 계산되었다. 실험 결과로부터 NO와 SO_2 의 저감 효율을 계산하였는데, 이때 다음과 같은 수식을 사용하였다.

$$\text{Reduction efficiency} = 100 \times \frac{[\text{component}]_0 - [\text{component}]_i}{[\text{component}]_0}$$

여기서, $[\text{component}]_0$ 와 $[\text{component}]_i$ 는 각각 NO 또는 SO_2 의 초기 및 저감 후 연소가스 내 농도를 의미한다.

추가로, 로 내 탈황 실험에서는 SO_2 저감에 따른 SO_3 의 연소가스 내 농도 변화를 분석하였으며, 두 번의 로 내 탈질 실험에서는 각각 요소수를 활용한 SNCR법 적용에 따른 NH_3 slip과 N_2O 발생을 조사하였다. 모든 조건에서의 실험은 최소 15 min 동안 안정한 상태에서 진행되었으며, 제시된 실험 결과는 안정화된 15 min 간의 평균값이다.

3.4. 연소가스 분석

연소가스의 조성을 살펴보기 위해 적외선 분광기를 장착한 ZRE gas analyzer (Fuji electric Co. Ltd., Japan)를 이용하여 연소가스를 분석하였다. 연소가스로부터 입자를 제거하기 위하여 시료채취 관로에 필터(*filter*)를 적용하였으며 분석기(*analyzer*)는 다음의 물질들을 건기준(*dry basis*)으로 측정할 수 있었다; O_2 (0 - 25 vol%), CO_2 (0 - 100 vol%), CO (0 - 2000 ppm), NO (0 - 2000 ppm), and SO_2 (0 - 2500 ppm).

연소가스 내 SO_3 농도의 측정은 EPA method 8을 적용하였다. 시료의 채취는 연소가스 분석기 후단에서 펌프(*pump*)를 이용하여 유량 3 L min^{-1} 로, 약 20 min 간 등속 흡입하여 진행하였다. 이소프로판올 용액에 흡수된 SO_3 의 양은 디지털 뷰렛(Digital Burette II, Brand)을 이용하여 적정분석 하였다.

NH_3 의 측정은 푸리에 변환 적외선 분광분석법(FITR; Fourier-Transform InfraRed)을 활용하였다. 분석기기는 GASMET 사

의 DX-4000을 이용하였으며 시료채취 위치는 SO₃ 채취 위치와 동일하였다.

N₂O의 분석은 GC-ECD (450-GC, Bruker)를 통해 진행하였다. SO₃ 및 NH₃의 분석과 동일한 시료 채취구로부터 흡인 펌프를 사용하여 테들러 백(Tedler gas bag)에 연소가스를 채취하였다. 측정에 사용된 GC-ECD는 Hayesep Q 칼럼(column; mesh 80 - 100, 3 m × 1/8" × 2 mm)이 장착되어 있었으며 운반기체로는 He를 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 로내 탈황법 적용에 따른 연소가스 조성의 변화

Figure 2는 석회석의 로 내 투입량에 따른 연소가스의 조성 변화를 나타내고 있다. 이때, 연소온도는 ~853 °C였으며, 연소가스 내 CO₂와 O₂의 농도는 각각 ~95 그리고 ~5 vol%였다.

Figure 2와 같이, 연소가스 내 SO₂의 농도는 석회석 투입량이 증가함에 따라 ~403에서 ~41 ppm까지 감소하였으며, 이때 SO₂의 저감 효율은 Ca/S 비 ~1.0, 그리고 ~2.0의 조건에서 각각 ~25, 그리고 ~60%로 계산되었다. 특히, 석회석의 투입량이 Ca/S 비 ~2.9의 조건으로 투입된 실험에서의 탈황 효율은 ~90%로 계산되었다. 따라서, oxy-CFBC 조건에서 연소가스 내 SO₂ 제어의 목적은 로 내 탈황법을 통해 충분히 달성할 수 있다고 판단된다.

한편, 공기 연소조건에서 석회석에 의한 탈황은 아래의 반응식과 같이 석회석 내 CaCO₃가 소성되어 CaO로 전환된 후 SO₂를 흡수하는 간접 황산화(indirect sulfation) 과정에 따라 진행된다.

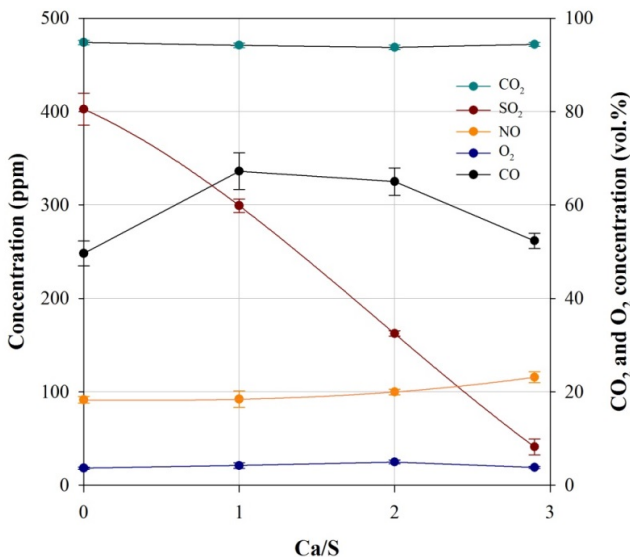
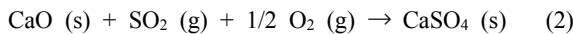
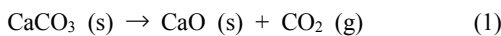
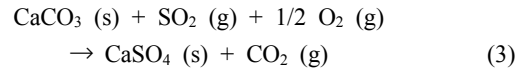


Figure 2. Variation of exhaust gas composition according to limestone injection.

그러나 순산소 연소조건에서는 연소로 내 높은 CO₂ 분압으로 인해 CaCO₃의 소성 과정이 느리게 진행되며, 그 자체로 SO₂와 반응하는 직접 황산화(direct sulfation) 과정이 주요 경로가 된다.



직접 황산화 과정은 간접 황산화 과정에 비해 반응속도가 상대적으로 느리다고 알려져 있다[15]. 때문에 순산소 연소조건에서의 로 내 탈황은 공기 연소조건보다 탈황 효율이 낮을 것으로 예측된다. 하지만 직접 황산화 과정을 통해서도 충분한 탈황 효율을 기대할 수 있는 여지가 있다. Wang et al.은 직접 황산화 과정에서 SO₂가 석회석 입자 표면의 공극으로 침투하는 확산속도가 CaCO₃와 SO₂ 간의 반응속도보다 빠르기 때문에 입자 표면 대부분의 CaCO₃가 SO₂를 흡수할 수 있다고 보고하였다. 반면, 간접 황산화 과정은 그 진행속도가 SO₂의 확산속도보다 빨라 반응 생성물인 CaSO₄가 공극 입구를 막게 되어 내부의 CaO는 반응하지 못한 채 연소로 밖으로 배출된다[16]. 이러한 연구 결과는 석회석의 비표면적 및 Ca 함량 등의 특성에 따라 순산소 연소조건에서도 원하는 로 내 탈황 효율을 달성할 수 있음을 입증한다.

Figure 2는 석회석 투입에 따른 연소가스 내 NO 농도 변화 또한 나타내고 있다. 흥미롭게도, 석회석 투입량이 증가함에 따라 연소가스 내 NO 농도는 ~91에서 ~116 ppm까지 증가하는 경향을 나타내었다. 순산소 연소조건에서 생성되는 NO_x는 공기 연소와는 달리 공정 내 N₂가 투입되지 않기 때문에 주로 연료 내 질소로부터 발생하는 fuel-NO_x이다. 이와 관련하여 Li et al.은 CaCO₃가 연료 내 질소가 산화되어 NO로 전환되는 과정 중 일부를 촉진한다고 보고하였다[17]. 따라서 SO₂ 제어를 위해 석회석을 활용할 경우, NO의 추가 생성에 대한

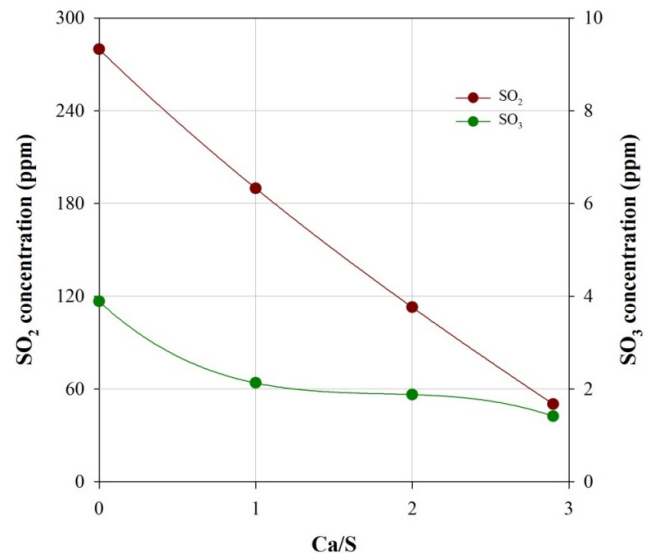


Figure 3. Concentration variations of SO₂ and SO₃ in exhaust gas with limestone injection.

고려가 필요할 것으로 여겨진다.

Figure 3은 oxy-CFBC 조건에서 로내 탈황이 진행되는 동안 연소가스 내 SO₂와 SO₃의 농도 변화를 나타내고 있다.

석회석의 투입량이 증가함에 따라 연소가스 내 SO₃의 농도는 ~3.9에서 ~1.4 ppm까지 감소하였으며, 이러한 SO₃ 발생 경향은 선행연구의 결과들과 비슷한 수준이다[18]. 따라서 본 연구에 적용된 SO₃ 측정법 EPA method 8a는 SO₃ 측정에 적절한 것으로 판단된다.

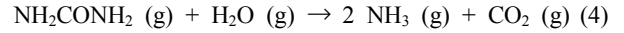
한편, 연소 환경에서 SO₃는 연료의 산화를 통해 먼저 발생된 SO₂가 oxygen rich 영역에서 O 또는 OH 라디칼과 반응하여 생성된다[19]. 따라서 SO₃ 발생은 연료 내 황 함량, 1차 및 2차 연소 산화제의 투입비, 연소가스의 재순환율 및 재순환 방법 등 연소 공정 운전조건에 영향을 받는다. 또한 SO₃ 생성의 주원료물질인 SO₂의 발생을 억제한다면 SO₃의 생성 또한 저감할 수 있다. 이러한 경향은 Figure 3에서 확인할 수 있으며, 석회석을 Ca/S 비 ~2.9의 조건으로 투입할 경우, SO₃의 저감 효율은 64%로 계산되었다. 결과로부터, 로내 탈황법은 oxy-CFBC 조건에서 연소가스 내 SO₂뿐만 아니라, SO₃도 동시에 저감시킬 수 있는 것으로 판단된다.

4.2. SNCR법 적용에 따른 연소가스 조성의 변화

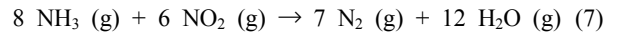
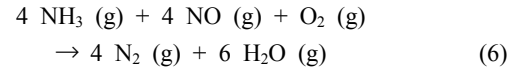
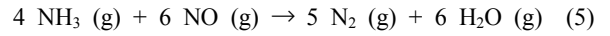
Oxy-CFBC 조건에서 로내 탈질을 위한 SNCR법 적용에 따른 연소가스 조성 변화를 Figure 4에 나타내었다. 이때, 연소온도는 ~854 °C였으며 연소가스 내 O₂와 CO₂의 농도는 각각 ~3 그리고 ~97 vol%였다.

Figure 4와 같이, 연소가스 내 NO의 농도는 요소수 투입량이 증가함에 따라 ~82로부터 ~23 ppm까지 감소하였으며, 연소가스 내 NO의 저감 효율은 NH₃/NO 비 ~2.2의 요소수 투입 조건에서 ~57%로 계산되었다. 한편, 요소수를 활용한 로내 NO 저감(SNCR법)은 다음과 같이 요소수가 350 °C 이상에서

열분해되어 발생된 NH₃를 활용한다.



발생된 NH₃는 연소로 내에서 다음의 반응식들에 의해 NO를 N₂로 환원시킬 수 있다.



연소로에 투입된 모든 NH₃는 반응 (5)-(7)을 따르는 것이 이상적이지만, NH₃는 연소로 내 산화 조건에서 N₂ 또는 NO로 전환되기도 한다. NH₃가 NO를 환원시키는 경로와 N₂ 또는 NO로 전환되는 경로는 경쟁적으로 발생하기 때문에 SNCR법에서는 연소에 의해 발생하는 NO 대비 과량의 NH₃를 투입한다[20]. 본 연구에서 나타난 결과로부터 효과적인 연소가스 내 NO 저감을 위해서는 NH₃/NO 비 ~2.2 이상의 요소수 투입이 필요한 것으로 판단된다.

NH₃를 활용하여 연소가스 내 NO를 저감하는 경우, 투입된 NH₃가 NO와의 반응 또는 그 자체의 산화 경로를 거치지 않고 곧바로 배출되는 NH₃ slip 현상도 고려해야 한다. NH₃는 특유의 자극성 냄새가 나는 기체로써 피부 자극성, 신경독성, 소화 독성을 일으키는 유해한 물질이기 때문에 연소 공정으로부터 배출 관리에 특히 유의해야 한다[21]. Figure 5는 Figure 4와 동일한 실험 조건에서 요소수 투입량 변화에 따른 연소가스 내 NO 및 NH₃ 농도 변화를 나타내고 있다.

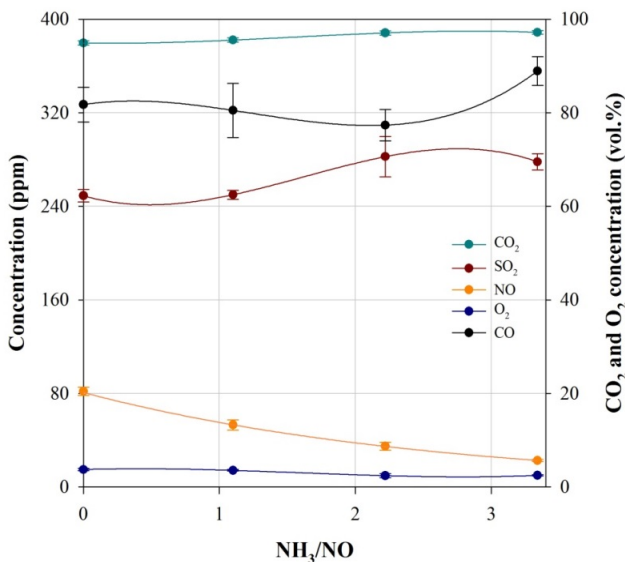


Figure 4. Variation of exhaust gas composition according to injection of urea solution at the combustion temperature of ~854 °C.

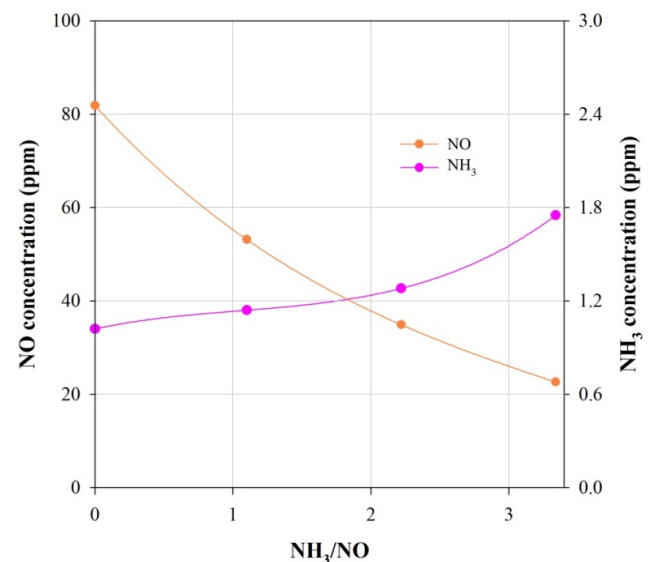


Figure 5. Concentration variations of NO and NH₃ in exhaust gas with injection of urea solution.

Figure 5와 같이 연소가스 내 NH₃의 농도는 연소로 내 요소수 투입량이 증가함에 따라 ~1에서 ~1.8 ppm까지 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 과량의 요소수가 투입되면서 미반응된 NH₃가 연소로 밖으로 배출되는 것으로 보인다. 그러나 연소가스 내 최대 ~1.8 ppm의 NH₃ 농도는 환경 또는 인체에 미치는 영향이 미미할 것으로 판단된다.

한편, Hossain et al. [22]은 소형 연소 반응기에 요소수를 활용한 SNCR법 적용 실험을 진행한 바 있다. 이 연구에서 배출가스 내 NH₃의 농도는 ~3 - 20 ppm으로 나타났으며, 연소온도 구간 ~728 - 1000 °C에서 온도가 증가함에 따라 NH₃ slip은 감소하였다. 또한 NH₃ slip은 요소수 투입량을 NH₃/NO 비 ~0 - 4 조건으로 증가시키에 따라 함께 증가하였다. 이 연구와 비교하여 본 연구에서의 NH₃ slip은 비교적 적은 편으로 보이며, 이는 요소수 투입을 400 °C로 예열한 CO₂ 운반기체와 함께 진행하였기 때문으로 사료된다. 앞서 언급하였듯이, 요소수는 350 °C 이상의 조건에서 열분해되어 NH₃로 전환되고, 기화 후 주입된 NH₃는 연소로 내에서 활발하게 반응할 수 있다. 반면, Hossain et al.은 연구에서는 노즐을 활용하여 액상 요소수를 연소 반응기에 직접 주입하였다.

Oxy-CFBC 조건에 SNCR법 적용에 따라 N₂O의 발생 거동을 살펴보기 위한 실험도 진행되었다. Figure 6은 연소온도 ~860 °C에서 SNCR법 적용에 따른 연소가스 조성을 나타내고 있다.

연소가스 내 CO₂와 O₂의 농도는 각각 ~95 그리고 ~5 vol%로 측정되었으며, 요소수를 투입하지 않은 상태에서 연소가스 내 SO₂와 NO의 농도는 각각 ~202 그리고 ~130 ppm으로 나타났다. Figure 4의 실험보다 SO₂의 발생량이 다소 감소하였고, NO의 발생량은 증가하였는데, 이는 실험 오차에 기인한 과잉 산소량(excess oxygen)의 변화 때문으로 여겨진다. Oxy-CFBC 조건에서 과잉 산소량 증가 시, SO₂ 및 CO의 발생량은 감소

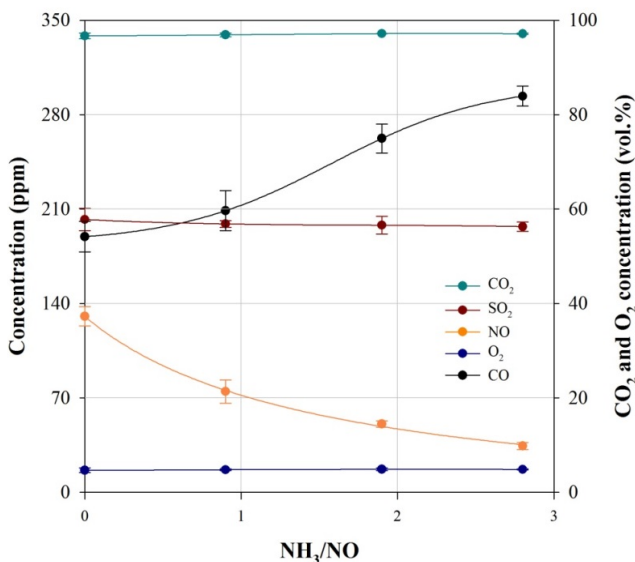


Figure 6. Variation of exhaust gas composition according to injection of urea solution at the combustion temperature of ~869 °C.

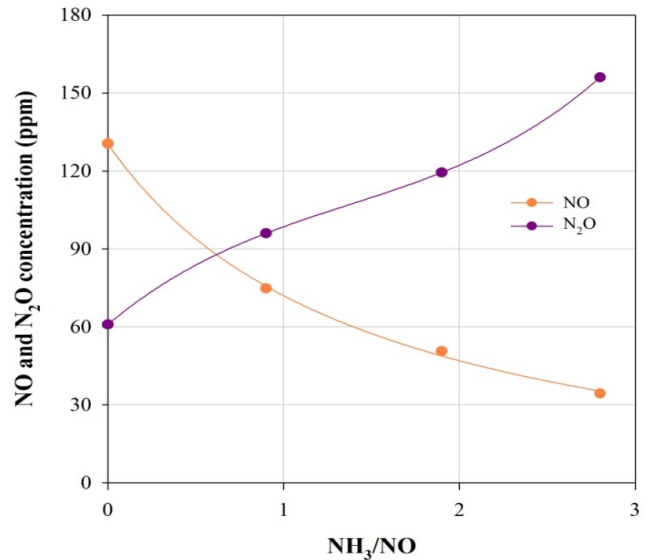
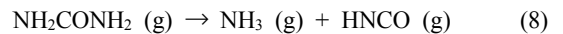


Figure 7. Concentration variations of NO and N₂O in exhaust gas with injection of urea solution.

하고 NO의 발생량이 증가하는 현상은 Tan et al. [23]의 연구를 통해 보고된 바 있다. 한편 Figure 6의 결과로부터 계산된 NO 저감효율은 NH₃/NO 비 ~1.9의 조건에서 ~61%로 Figure 4에서 계산된 NO 저감효율과 비슷하였다.

Figure 7은 Figure 6과 동일한 실험 조건에서 요소수 투입량 변화에 따른 연소가스 내 NO와 N₂O의 농도 변화를 나타내고 있다.

요소수 투입량이 증가함에 따라 연소가스 내 NO 농도는 ~130에서 ~34 ppm까지 감소한 반면, N₂O의 농도는 ~61에서 ~156 ppm까지 증가하는 경향이 나타났다. 순산소 연소조건에서 N₂O 형성은 연료에 포함된 질소가 산화되는 과정에서 발생하게 된다. 연료에 포함된 질소는 연소과정에서 NH₃ 또는 HCN의 형태로 먼저 방출되며, 이 중 HCN이 HNCO를 거쳐 N₂O로 전환될 수 있다[8]. 한편, 요소수의 열분해를 통해 2 mole의 NH₃가 발생하는 과정 중, HNCO가 중간체로 생성된다. 일련의 과정은 다음의 반응식들과 같다[24].



반응식 (8), (9)의 전체 반응은 반응식 (4)와 같다. 본 연구의 요소수 주입이 증가함에 따라 N₂O의 발생량이 증가하는 현상은 요소수가 열분해되는 과정에서 HNCO가 생성되고, 이들이 연소 환경에서 N₂O로 최종 전환되기 때문으로 판단된다. 즉, 요소수의 열분해로 인해 생성된 HNCO가 NH₃ 또는 N₂O로 전환되는 과정은 연소 환경에서 경쟁적 관계로 여겨진다. 이러한 사실에 근거하여 oxy-CFBC 조건에 요소수를 활용한 SNCR법을 적용할 경우, 이로 인해 생성되는 N₂O의 관리가 중요할 것으로 여겨진다.

N_2O 는 열적으로 불안정한 물질이므로 보다 높은 연소온도에서 배출을 저감 시킬 수 있는 것으로 알려져 있다[8]. 또한 N_2O 는 H, O, 그리고 OH 라디칼과 반응하여 N_2 또는 NO로 전환될 수 있다. 따라서 primary oxygen/secondary oxygen 비의 조정 또는 연소로 후단에 미량의 연료를 주입하여 fuel-rich 환경을 조성하는 afterburning법에 의해 저감이 가능하다. 이와 관련된 연구는 차후 진행될 예정이다.

5. 결론

본 연구는 oxy-CFBC 환경에서 로내 탈질 및 탈황법 적용에 따른 연소가스 조성 변화를 살펴보기 위해 진행되었다. 순환유동층 연소로 내 석회석 및 요소수의 주입량 변화에 따른 연소가스 내 NO 및 SO_2 의 농도 변화를 관찰하였고, SO_3 , NH_3 , 그리고 N_2O 의 발생 경향도 파악하였다. 석회석을 활용한 로내 탈황 실험에서, SO_2 의 저감 효율은 Ca/S 비 ~2.0에서 ~60%로 우수하였으며, SO_3 생성의 주원료가 되는 SO_2 의 발생이 억제되어 SO_3 의 형성도 감소하였다. 그러나 석회석 내 $CaCO_3$ 가 NO의 생성을 촉진하는 부정적 효과도 함께 나타났다. 한편 oxy-CFBC 조건에 SNCR법을 적용하여 NH_3/NO 비 ~2.1에서 NO 저감 효율 ~60%를 달성할 수 있었다. 이 과정에서 요소수의 주입이 연소가스 내 SO_2 의 농도에 미치는 영향은 발견되지 않았다. NH_3 slip 현상은 요소수 주입량이 증가함에 따라 함께 증가하는 경향이 나타났지만, 연소가스 내 NH_3 의 농도가 최대 ~1.8 ppm으로 선행연구 결과와 비교하여 적었다. 이는 400 °C로 예열된 운반기체를 요소수 투입에 사용함으로써 요소수의 열분해로 발생된 NH_3 가 기체 상태로 연소로에 투입되어 활발하게 반응하였기 때문으로 판단된다. 그러나 요소수의 열분해 과정에서 중간체로 생성된 HNCO가 N_2O 형성의 주원료가 되어 요소수 주입량이 증가할수록 N_2O 의 발생량도 함께 증가하는 현상이 관측되었다. 차후 보다 친환경적인 oxy-CFBC 환경을 달성하기 위하여 로내 탈황 및 탈질법이 적용됨에 따라 발생하는 부정적인 영향을 해결하기 위한 연구가 진행될 예정이다.

감사

본 연구는 산업통상자원부-한국에너지기술평가원 청정화력핵심기술개발사업(20161110100090)의 지원에 의해 수행되었습니다.

References

1. IEA Energy Data Centre, "CO₂ Emissions from Fuel Combustion Highlights," IEA Publications, Paris, France (2015).
2. Nierop, S., Vree, B., and Kielichowska, I., "International Comparison of Fossil Power Efficiency and CO₂ Intensity," Ecofys Consultancy, Project No. ESMNL17100 (2016).
3. IEA Greenhouse Gas R&D Programme, "Oxy Combustion Processes for CO₂ Capture from Power Plants," Report No. 2005/09 (2005).
4. IEA Greenhouse Gas R&D Programme, "Potential for Improvement in Gasification Combined Cycle Power Generation with Capture of CO₂," Report No. PH4/33 (2004).
5. Yan, J., Anhedden, M., Lindgren, G., and Stroberg, L., "Conceptual Development of Flue Gas Cleaning for CO₂ Capture from Coal-Fired Oxyfuel Combustion Power Plant," Eighth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Trondheim, Norway (2006).
6. Tan, L., Li, S., Li, W., Shou, E., and Lu, Q., "Effects of Oxygen Staging and Excess Oxygen on O₂/CO₂ Combustion with a High Oxygen Concentration in A Circulating Fluidized Bed," *Energy & Fuels*, **28**(3), 2069-2075 (2014)
7. Zhou, J. X., Shao, Z., Si, F. Q., and Xu, Z. G., "Dynamic Tests and Results in an Oxy-Fuel Circulating Fluidized Bed Combustor with Warm Flue Gas Recycle," *Energy & Fuels*, **28**(12), 7616-7620 (2014).
8. Hayhurst, A. N., and Lawrence, A. D., "Emissions of Nitrous Oxide from Combustion Sources," *Prog. Energ. Combust.*, **18**(6), 529-552 (1992).
9. Hill, R. D., Rahmim, I., and Rinker, R. G., "Experimental Study of the Production of Nitric Oxide, Nitrous Oxide, and Ozone in a Simulated Atmospheric Corona," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**(7), 1264-1269 (1988).
10. Ford, J. S., "EPA Recommended Operating Procedure No. 45: Analysis of Nitrous Oxide from Combustion Sources," EPA-600/8/90/053, (1990).
11. Weiss, R. F., "EPA workshop on N₂O Emission from Combustion," p. 31 (1986).
12. EPA, National Council for Air and Stream Improvement (NCASI) Southern Regional Center "EPA method 8A: Determination of Sulfuric Acid Vapor or Mist and Sulfur Dioxide Emissions from Kraft Recovery Furnaces."
13. EPA Emission Measurement Center (EMC) of the Office of Air Quality Planning and Standards (OAQPS), "Method 8: Determination of Sulfuric Acid and Sulfur Dioxide Emissions from Stationary Sources."
13. Fleig, D., Vainio, E., Andersson, K., Brink, A., Johnsson, F., and Hupa, M., "Evaluation of SO₃ Measurement Techniques in Air and Oxy-Fuel Combustion," *Energy & Fuels*, **26**(9), 5537-5549 (2012).
14. Vainio, E., Fleig, D., Brink, A., Andersson, K., Johnsson, F., and Hupa, M., "Experimental Evaluation and Field Application of a Salt Method for SO₃ Measurement in Flue Gases," *Energy & Fuels*, **27**(5), 2767-2775 (2013).
15. García-Labiano, F., Rufas, A., Luis, F., de las Obras-Loscertales, M., Gayán, P., Abad, A., and Adánez, J., "Calcium-Based Sorbents Behaviour during Sulphation at Oxy-Fuel Fluidised Bed Combustion Conditions," *Fuel*, **90**(10), 3100-3108 (2011).
16. Wang, L., Li, S., and Eddings, E. G., "Fundamental Study of Indirect vs Direct Sulfation Under Fluidized Bed Con-

- ditions,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**(14), 3548-3555 (2015).
17. Li, T., Zhuo, Y., Chen, C., and Xu, X., “Effect of CaO on $\text{NH}_3 + \text{NO} + \text{O}_2$ Reaction System in the Absence and Presence of High Concentration CO_2 ,” *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, **5**(2), 287-293 (2010).
 18. Stanger, R., and Wall, T., “Sulphur Impacts during Pulverised Coal Combustion in Oxy-Fuel Technology for Carbon Capture and Storage,” *Prog. Energ. Combust.*, **37**(1), 69-88 (2011).
 19. Fleig, D., Andersson, K., and Johnsson, F., “Influence of Operating Conditions on SO_3 Formation during Air and Oxy-Fuel Combustion,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**(28), 9483-9491 (2012).
 20. Ljungdahl, B., and Larfeldt, J., “Optimised NH_3 Injection in CFB boilers,” *Powder Technol.*, **120**(1-2), 55-62 (2001).
 21. <http://nifds.go.kr/toxinfo/Index>.
 22. Hossain, K. A., Jaafar, M. N. M., Mustafa, A., Appalanidu, K. B., and Ani, F. N., “Application of Selective Non-Catalytic Reduction of NO_x in Small-Scale Combustion Systems,” *Atmos. Environ.*, **38**(39), 6823-6828 (2004).
 23. Tan, L., Li, S., Li, W., Shou, E., and Lu, Q., “Effects of Oxygen Staging and Excess Oxygen on O_2/CO_2 Combustion with a High Oxygen Concentration in a Circulating Fluidized Bed,” *Energy & Fuels*, **28**(3), 2069-2075 (2014).
 24. Yim, S. D., Kim, S. J., Baik, J. H., Nam, I. S., Mok, Y. S., Lee, J. H., Cho, B. K., and Oh, S. H., “Decomposition of Urea into NH_3 for the SCR Process,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**(16), 4856-4863 (2004).