

## 질소 해리도와 NO<sub>x</sub>의 방출 특성 비교를 위한 DTF 연소실험

박주식, 한웅, 김성완, 최상일, 박석호\*  
한국에너지기술연구소, 삼성중공업(주)\*

### Drop Tube Furnace Studies of Coal Combustion on the Fuel-N Release and NO<sub>x</sub> Emission

Chu-sik Park, Woong Han, Sung-one Kim, Sang-il Choi, Seok-ho Park\*  
Korea Institute of Energy Research, Samsung Heavy Industries\*

#### 1. 서론

연소 중에 발생하는 주요 공해물질 중의 하나가 질소산화물(NO<sub>x</sub>)이며 석탄의 연소에서는 타 연료를 사용하는 연소와 비교하여 많은 양의 질소산화물이 생성된다. 이러한 현상은 석탄에 결합되어있는 연료 중 질소(fuel-N)의 산화에 기인한 것이다. 석탄 연소 시 fuel-N에 의하여 생성되는 질소산화물은 전체 질소산화물의 75%이상, 때에 따라서는 95%까지 접하는 결과를 보여준다.

따라서 석탄연소에서 질소산화물의 효과적인 방출저감은 주로 thermal NO<sub>x</sub> 보다는 fuel-NO<sub>x</sub>의 제어에 있다 할 수 있다. Fuel NO<sub>x</sub>의 생성과정을 먼저 석탄으로부터 질소화합물의 해리, 질소화합물의 산화, 환원반응 등으로 구분하여 생각할 수 있다. 이때 fuel NO<sub>x</sub>의 생성에 영향을 미치는 주요 인자로는 연소온도, 가열속도, fuel-N의 해리도, 산소농도 분포 등이 있다.

본 연구에서는 저 NO<sub>x</sub> 미분탄 버너의 설계에 있어 고려되는 연소개념들의 검증을 위하여 DTF(drop tube furnace)를 이용한 연소실험이 수행되었다. DTF 연소실험의 주된 연구 내용으로는 알곤 가스 분위기에서 반응온도에 따른 질소의 해리도, 공기비 변화 및 체류시간의 변화에 따른 NO<sub>x</sub>의 방출 특성과 화(cha)의 반응성 등이 고찰되었다.

#### 2. 실험

질소 해리도(N-release) 실험의 주요 변수는 반응온도와 가열속도이었

다. 먼저 가열속도에 따른 영향을 고찰하기 위하여 저속 가열장치로는 간접가열 전기로(muffle furnace; 10°C/min)를 사용하였으며 급속 가열장치로는 DTF(10<sup>4</sup>K/sec)를 사용하였다. 촉의 질소성분 분석시 영향을 배제하기 위하여 불활성 분위기의 조성에는 알곤 가스가 사용되었다. 반응온도에 따른 영향을 고찰하기 위하여 각각의 장치에서 1100°C, 1300°C, 1500°C 각각의 반응온도에서 탈휘발화( devolatilization)실험이 수행되었다. 각 실험 조건에서 포집된 촉에 대해서 회분함량 분석 및 원소 분석이 수행되었다. 탈휘발화와 질소해리도의 산출을 위하여 회분추적법(ash tracer method)이 사용되었다. 석탄회분의 경우 고온에서 일부 성분이 휘발되에 무게 변화를 가져오기 때문에 회분함량을 추적자(tracer)로 사용하는 경우 오차를 유발시킨다. 따라서 이를 보정하기 위하여 사용되어지는 방법이 Si, Al 성분을 추적자로 사용하는 방법이다. 본 연구에서도 산출결과의 정확성을 기하기 위하여 현재 각 시료에 대한 회 성분분석이 수행되고 있다.

각 탈 휘발장치에서 얻어진 촉의 반응성(연소성)은 열중량분석기를 통하여 고찰되었으며 급속가열 촉와 저속가열 촉의 연소성은 등은 및, 비 등은법 각각에 의하여 비교되었다.

NO<sub>x</sub>의 생성특성 고찰을 위한 DTF연소실험에서는 공기비와 반응온도를 주된 변수로 설정하였으며 반응시간에 따른 NO<sub>x</sub>의 농도 변화를 관찰하였다. 공기비는 0.6~1.4까지 변화를 주었으며 반응온도에 따른 연소실험은 1100°C, 1300°C, 1500°C 각각의 설정된 온도에서 수행되었다. 체류시간 변화를 위하여 촉의 포집 위치를 5cm에서 50cm까지 변화를 주었다. 실험결과는 생성가스의 분석과 포집된 촉의 분석을 통하여 정리되었다.

### 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 탈휘발 실험에서 포집된 촉을 분석하여 회분 추적법으로 산출된 탈 휘발도를 나타낸 그림이다.

반응거리 5cm에서 30%이상의 무게감소 결과를 보여주고 있으며 이러한 무게감소는 반응거리가 증가함에 따라, 반응온도가 증가함에 따라 증가하고 있음을 보여준다. 또한 50%내외의 무게 감량 결과는 대상탄종의 휘발분 함량이 27.8%인 것과 비교할 때 배에 가까운 양으로서 급속가열에 기인한 결과로 판단된다.

Fig. 2는 무게감량과 질소 해리도를 비교하여 나타낸 그림이다. 전반적인 질소 해리도의 변화 경향은 무게감소량에 비례하는 것을 알 수 있다. 그러나 질소해리도는 탈 휘발온도가 1100°C에서 1500°C로 증가함에 따라 무게 감소를 상회하는 결과를 보여준다.

Table 1은 저속가열 촉와 급속가열 촉의 무게감소와 질소해리도의 결

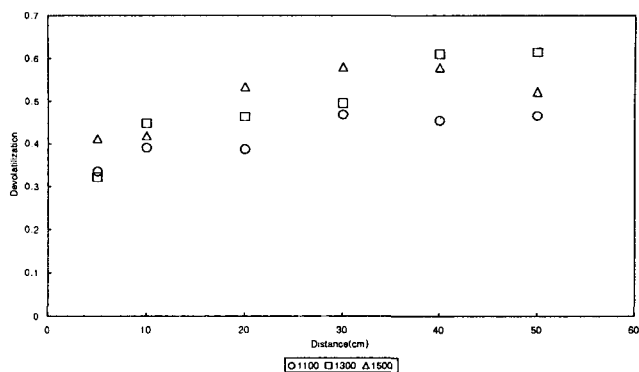


Fig. 1 Variation of mass loss with increasing temperature during devolatilization in DTF

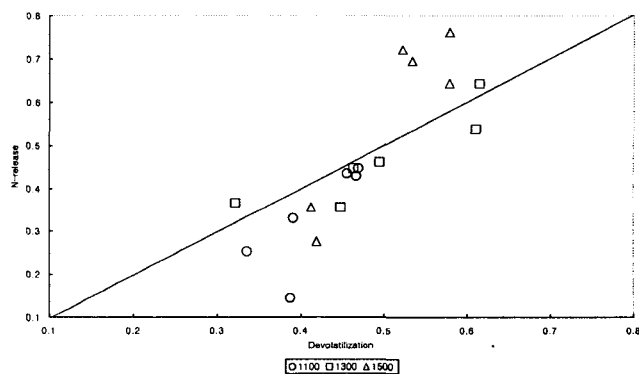


Fig. 2 Variation of N-release as a function of mass loss

Table 1 Comparison between N-release and mass loss

Sample	C	H	N	S	Ash	N-release	Devolatilization	
Drayton coal	68.95	4.71	1.679	0.501	10.29			
Muffle furnace char	78.33	0.63	0.374	0.809	13.70	0.83	0.28	
DTF char (30cm)	1100°C	70.41	2.39	1.598	0.362	17.76	0.45	0.47
	1300°C	74.78	1.13	1.623	0.253	18.52	0.46	0.50
	1500°C	70.45	0.60	0.833	0.230	21.42	0.76	0.58

과를 비교하여 나타낸 것이다. 저속가열 좌의 무게감소량은 시료탄의 휘발분 함량과 유사하고 급속가열 좌와 비교하여 상대적으로 적음을 알 수 있다. 반면 질소해리도는 1500℃ 저속가열 좌에서 0.83으로 산출되어 DTF 좌의 결과보다 높음을 보여준다. 따라서 질소 해리도는 가열속도보다는 탈휘발온도의 함수임을 알 수 있으며 무게감소는 반응온도 보다는 가열속도의 함수임을 알 수 있다.

Fig. 3은 DTF좌의 등온 열중량 분석결과를 나타낸 것이다. 좌의 연소성은 탈 휘발온도가 높을 수록 향상됨을 보여주고 있으며 저속가열 좌 보다는 급속가열 좌의 연소성이 상대적으로 우수하였다.

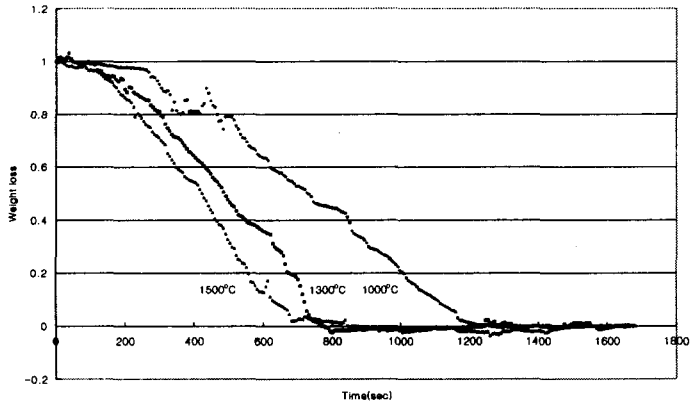


Fig. 3 Iso-thermal TG profile of DTF chars

Fig. 4, 5, 6은 1100℃, 1300℃, 1500℃의 연소실험에서 측정된 NO<sub>x</sub>농도의 결과를 보여주는 그림이다. 연소 실험은 공기비 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4 각각에 대하여 수행되었으나 공기비에 따른 변화를 확연하게 나타내기 위하여 공기비 0.6과 1.4의 결과만을 나타내었다.

먼저 공기비에 따른 영향을 살펴보면 공기비 1.4에서의 NO<sub>x</sub> 농도는 반응시간이 증가됨에 따라 증가하는 결과를 보여준다. 반면 공기비 0.6의 경우에는 injector 침단에서 높은 농도의 NO<sub>x</sub> 방출결과를 보여주고 이후 반응시간이 증가됨에 따라 감소되는 결과를 보여준다. 이러한 일반적인 경향은 연소온도 1300℃, 1500℃에서도 유사하게 나타나고 있다.

연소온도에 따른 NO<sub>x</sub> 농도의 변화에서 연소초기의 NO<sub>x</sub> 농도는 각 공기비에서 연소온도가 증가함에 따라 증가하는 결과를 보여준다. 그러나 연소종결단계에서는 공기비 0.6의 경우 연소온도가 증가함에 따라 NO<sub>x</sub> 농도는 감소하며 감소폭 또한 증가함을 보여준다. 연소초기의 높은 NO<sub>x</sub>농도는 낮은 공기비라 할지라도 연소초기에는 fuel-N의 산화에 필요한 산소가 풍

부하게 존재하고 있기 때문에 판단된다.

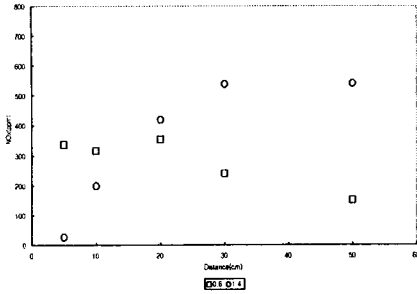


Fig. 4 Variation of NOx emission in DTF combustion (1100°C)

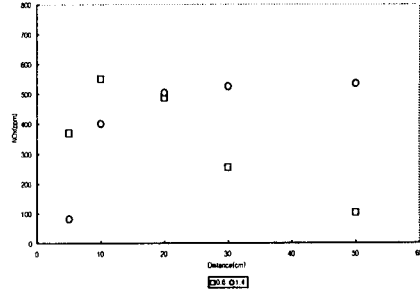


Fig. 5 Variation of NOx emission in DTF combustion (1300°C)

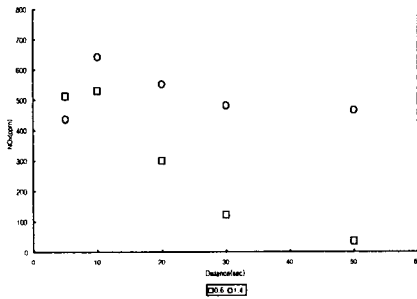


Fig. 6 Variation of NOx emission in DTF combustion (1500°C)

탈 휘발 실험의 결과에서 반응거리 20cm까지 질소해리도가 증가하며 이후 일정하게 유지됨을 알 수 있었다. 즉 질소의 해리는 초기에 급격하게 발생함을 알 수 있다. 연소실험의 경우에는 연소초기 질소 해리가 연소에 의하여 더욱 급격하게 이루어질 것으로 판단된다.

저 NOx 버너에서는 NOx의 감소를 위하여 다단 연소 개념이 사용되는데 이때 연소초기 낮은 공기비와 높은 온도를 형성하여 많은 양의 fuel-N의 해리를 유도하는 것이 중요함을 알 수 있다. 향후 다단 연소실험을 통하여 최대 연소효율과 최저 NOx 방출량의 결과를 얻을 수 있는 최적의 추가공기 공급 위치 선정에 대한 자료를 확보하고자 한다.

#### 4. 참고문헌

1. L. L. Baxter, R. E. Mitchell and R. H. Hurt, *Energy & Fuels*, 10, 188-196, 1996
2. W. X. Wang and K. M. Thomas, *Energy & Fuels*, 10, 409-416, 1996
3. A. C. Bose, K. M. Dannecken and J. O. L. Wendt, *Energy & Fuels*, 2, 301, 1988
4. T. Abbas, M. Costa, P. Costern, S. Godoy, F. C. Lockwood, J. J. O. C. Romo-Millares and J. Zhou, *Fuel*, 73, 1423, 1994

5. R. P. Vander Lans, P. Glarborg and K. Dam-Johansen, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **23**, 349, 1997
6. L. K. Chan, A. F. Sarofim and J. M. Beer, *Combustion and Flame*, **52**, 37(1983)
7. H. Yamashita and A. Tomita, *Energy and Fuels*, **7**, 85(1993)
8. W. A. Hahn and F. Shadman, *Combustion Sci. and Technology*, **10**, 89(1983)
9. J. A. Muholland and R. E. Hall, *J. of Eng. for Gas Turbines and power*, **109**, 207(1987)