

LPG 증기보일러의 배기 배출물에 미치는 요소-SCR 후처리 시스템의 영향에 관한 연구

배명환^{*1)} · 송병호²⁾

경상대학교 기계설계학과 · 경상대학교 대학원¹⁾

A Study on Effect of Urea-SCR Aftertreatment System upon Exhaust Emissions in a LPG Steam Boiler

Myung-whan Bae^{*1)} · Byung-Ho Song²⁾

¹⁾Department of Mechanical Engineering for Production, Gyeongsang National University, Gyeongnam 660-701, Korea

²⁾Graduate School, Gyeongsang National University, Gyeongnam 660-701, Korea

(Received 17 September 2013 / Revised 18 December 2013 / Accepted 20 February 2014)

Abstract : The aim of this study is to investigate the effect of SCR reactor on the exhaust emissions characteristics in order to develop a urea-SCR aftertreatment system for reducing NO_x emissions. The experiments are conducted by using a flue tube LPG steam boiler with the urea-SCR aftertreatment system. The urea-SCR aftertreatment system utilizes the ammonia converted from 17% aqueous urea solution injected in front of SCR catalyst as a reducing agent for reducing NO_x emissions. The equivalence ratio, urea injection amount, ammonia slip and NO_x conversion efficiency relative to boiler load are applied to discuss the experimental results. In this experiment, the average equivalence ratio is calculated by changing only the fuel consumption rate while the intake air amount is constantly fixed at 25,957.11 cm³/sec. The average equivalence ratios are 1.38, 1.11, 0.81 and 0.57 when boiler loads are 100, 80, 60 and 40%. The NO_x conversion efficiency is raised with increasing urea injection amount, and NH₃ slip is also boosted at the same time. Consequently, the NO_x conversion efficiency relative to boiler load should be examined in combination with urea injection amount and NH₃ slip. The results are calculated by 89, 85, 77 and 79% for the boiler loads of 100, 80, 60 and 40%. The appropriate amount of urea injection for the respective boiler load can be not discussed by only NO_x emissions, and should be determined by considering the NO_x conversion efficiency, NH₃ slip and reactive activation temperature simultaneously. In this study, the urea amounts of 230, 235, 233 and 231 mg/min are injected at the boiler loads of 100, 80, 60 and 40%, and the final NH₃ slips are measured by 8.48, 5.58, 11.97 and 11.34 ppm at the same conditions. THC emission is affected by the SCR reactor under other experimental conditions except 100% engine load, and CO emission at only 40% engine load. The rest of exhaust emissions are not affected by the SCR reactor under all experimental conditions.

Key Words : Urea-SCR aftertreatment system(요소-SCR 후처리 시스템), Exhaust emissions(배기 배출물), LPG steam boiler(LPG 증기보일러), Equivalence ratio(당량비), Urea injection amount(요소분사량), NH₃ slip(NH₃ 슬립), NO_x conversion efficiency(NO_x 환원효율)

1. 서론

보일러는 N₂ 성분을 많이 포함한 비교적 중질유

액체연료를 사용하는 경우가 많지만, LNG선에서는 BOG 처리를 위해 보일러를 사용하기도 한다. 최근에는 환경오염의 문제가 심각해 보일러에 가스연료를 사용하는 경우가 늘어가고 있다. 한편, 보일러는 연소실 면적이 큰 저부하 연소이기 때문

*A part of this paper was presented at the KSAE 2013 Annual Conference and Exhibition

*Corresponding author, E-mail: mwbae@gnu.ac.kr

에 공기과잉률을 낮게 억제한 연소가 가능하고, 버너의 다단화, 공기의 분할공급 등 다양한 방법으로 오염물질 억제대책을 실시할 수 있다. 금후의 과제로서는 도심지에서 사용하는 보일러 등의 연소장치에서 배출되는 배기의 저감대책을 단계적으로 추진하여 장점을 최대한으로 살려 나아가는 것이다.^{1,2)}

보일러 연소에서 미연탄화수소(THC)의 증가를 억제시키면서 저NO_x 배출물을 달성시키는 기술로서는 저과잉공기연소, 농담연소, 이단연소, 노내탈질, 배기 재순환, 저NO_x버너, 저NO_x 연소용 분무기(Atomizer), 물분사, SCR 등을 포함하여 다양한 연소과정 처리, 후처리 등의 방법이 있는데, 이 들 중, SCR(Selective Catalytic Reduction)은 환원제로서 요소, 암모니아 등을 사용하여 NO_x 배출물을 대폭적으로 저감시킬 수 있고, 연비악화를 수반하지 않기 때문에 가장 효과적인 방법 중의 하나로 알려져 왔다.³⁻⁹⁾

본 연구에서는 NO_x 배출물의 저감대책인 요소-SCR 후처리 시스템을 LPG 증기보일러에 적용하였을 경우, 보일러 부하에 따라 요소분사 전후의 배기 배출물 및 배기온도를 측정하고 보일러 부하에 따른 NO_x · THC · CO · O₂ · CO₂ · 매연 · SO₂ 배출물의 영향을 분석하여 요소-SCR 반응기 제어 시스템을 개발하기 위한 기초자료로서 활용하는 것을 목적으로 한다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 실험장치

본 연구의 실험에 사용된 보일러는 국내에서 생산되는 노통 연관식 증기 보일러로서 Fig. 1에 실험 장치의 구성도를 나타내고, Table 1은 실험 보일러의 주요 제원을 나타내고 있다. 가스전용버너는 보일러용량 81.40 kW급인데, 최대 및 최소 가스소비량은 112.79 및 45 kW이다.

배기 중의 NO_x 배출물을 저감시키기 위해 SCR 후처리 시스템을 배기관에 설치하였는데, 본 연구에서는 환원제로서 요소를 분사시켰다. SCR 반응기내의 촉매에 대해서는 저자들의 문헌을 참고하기

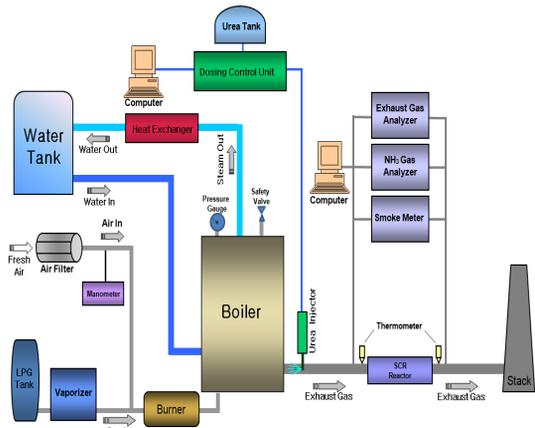


Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

Table 1 Specification of a flue tube steam boiler

Evaporation capacity (kg/h)	100
Heat quantity of burner (kW)	34.88 ~ 75.58
Working steam pressure (MPa)	0.343
Efficiency (%)	89
Fuel consumption rate (kg/h)	7.4
Area of heat-transfer surface (m ²)	2.51

바란다.^{9,10)}

LPG 연료소비율은 1분 동안 연소된 량을 디지털 고중량 정밀 전자저울(GP-61KS, Weighing capacity 61 kg, Readability 0.1 g)에 의해 10회 계측하여 평균값으로 계산하였고, 흡입공기량은 정도 ± 0.3%의 디지털 마노미터식 증류 유량계를 사용하여 측정하였다. 배기 배출물 중에서 CO, CO₂, THC 배출물은 NDIR 센서 배기 분석계를, SO₂, NO_x, O₂ 배출물은 전기화학식 센서 배기 분석계를, 매연은 광투과식 디젤 매연측정기를 사용하여 측정하였다.

보일러 부하에 따라 요소를 분사하는 요소분사 장치의 계통도는 Fig. 2에 보여주고 있는데, 사전에 적정 분사량을 실험으로 조사하여 컴퓨터 프로그램에 의해 자동으로 분사된 요소가 SCR 반응기 내에서 NO_x 배출물을 환원시켰다.¹¹⁾ 적정 요소분사량은 실험조건에 따라 1시간 간격을 두고 1분간의 분사량을 전자저울(Mettler Toledo, Maximum capacity 1.01 kg, Readability 0.001 g)로 10번 계량하여 단위시간

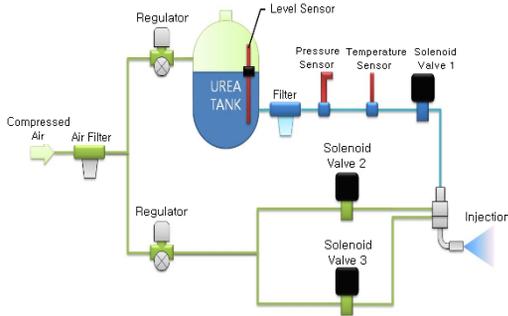


Fig. 2 Schematic diagram of urea dosing system

당 평균질량값으로 나타내었다.

요소의 분사방향은 NO_x 환원효율에 상당히 큰 영향을 미치고 있음을 사전실험에서 알 수 있었기 때문에, 보일러의 배기관에서 요소 분사방향은 Fig. 1과 같이 배기와의 혼합이 잘 이루어질 수 있도록 배기흐름과 반대방향으로 분사시켰다.

2.2 실험 조건 및 방법

보일러 부하에 따라 환원제로서 요소수를 SCR 반응기 내에 분사하였을 경우, 본 연구에서는 요소수를 분사하기 전후의 NO_x · THC · CO · O₂ · CO₂ · 매연 · SO₂ 배출물을 배기관으로부터 측정하였다. 또한, 촉매의 반응온도인 배기온도도 요소수를 분사하기 전후에 SCR 반응기의 전단과 후단에서 J형 열전대를 사용하여 측정하였다. SCR 반응기 내에는 150×150×50 mm 크기의 100 cpsi 제올라이트(Zeolite) 촉매를 한 면에 2개씩 4층으로 적층하여 사용했다. 요소분사 후에 반응되지 않고 배출되는 NH₃ 슬립량은 NH₃ 가스 분석기(Visual touch screen gas analyzer/monitor : Accuracy 0.01 ppm)에 의해 SCR 반응기 후단에서 측정하였다.

본 연구의 실험조건은 Table 2와 같고, 실험에서

Table 2 Experimental conditions for measuring item

Boiler load (%)	40, 60, 80, 100
Average LPG consumption rate (g/min)	43.2, 61.1, 84.4, 104.7
Urea injection rate (mg/min)	230 ~ 235 (231, 233, 235, 230)
Sucked air amount (cm ³ /sec)	25957.11

보일러 부하 100%는 LPG 탱크로부터 기화기를 거쳐 보일러 버너로 들어가는 LPG 연료의 밸브를 완전히 개방한 상태에서 연료소비율을 LPG 탱크로부터 정밀전자저울에 의해 측정한 값이다.

보일러 부하 80, 60 및 40%는 보일러 부하 100%의 LPG 연료소비율 측정한 값에 대한 80, 60 및 40%로 정의하였다. 그런데 보일러 부하 100%인 경우에는 측정한 값과 연료소비율이 동일한 값이지만, 보일러 부하 80, 60 및 40%에서는 밸브의 개도를 정확하게 맞출 수 없기 때문에, 정의한 값과 실제 연료소비율이 약간 다르다. 보일러 부하 80%에서는 실제 측정값의 연료소비율이 계산값보다 + 0.8% 정도 더 많았고, 보일러 부하 60%에서는 - 2.8% 정도 적었으며, 보일러 부하 40%에서는 + 3.2% 정도 더 많아 부하가 작아질수록 오차가 커짐을 알 수 있다.

본 실험에 적용한 보일러 부하 100, 80, 60 및 40%에서 분사된 요소수량은 230, 235, 233 및 231 mg/min이었다. 시중에서 판매되고 있는 요소수는 32.5%이지만, 본 연구에서는 노즐의 분사구가 막혀 분사하는데 어려움이 발생하여 증류수를 희석하여 17%까지 낮추어 실험에 적용하였다.

본 연구에서는 보일러 연소실내에 흡입되는 흡입공기량과 연료소비량을 측정하여 평균 당량비를 구하여 Fig. 3에 나타내고 있다. 여기서 당량비는 흡입공기량과 연료소비량 중에서 어느 것 하나만을 변화시키거나 둘 모두를 변화시키면 변화되지

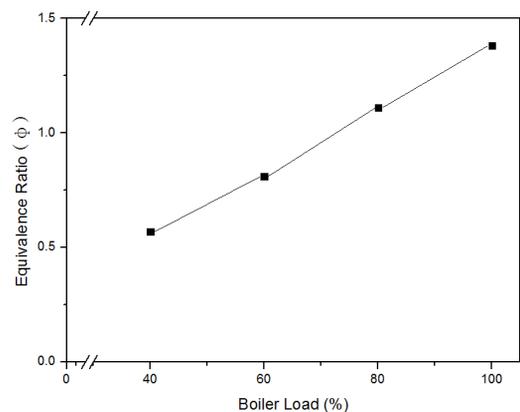


Fig. 3 Comparisons of average equivalence ratio calculated with the intake air amount and the fuel consumption rate at the respective boiler load

만, 본 연구에서는 흡입공기량을 고정시키고 연료 소비량만을 변화시켜 당량비를 계산했다. 그림에서 보일러 부하 40, 60, 80 및 100%일 경우에 0.57, 0.81, 1.11 및 1.38로 나타났는데, 각 보일러 부하에 있어서 측정된 배기 배출물 및 배기온도는 계산 평균 당량비에서의 현상과 거의 유사하게 나타나고 있다.

시동 및 부하 변동 시에는 1시간 이상 보일러를 충분히 가동시켜 안정된 연소상태에서 배기 배출물 및 배기온도를 측정하였으며, 요소분사의 경우에도 배기와 혼합되어 반응이 잘 이루어질 수 있도록 분사한 후 10분 정도 지난 후에 각 종 측정값이 거의 변화하지 않은 안정된 상태에서 계측하였다. 보일러의 연소상태를 점검하기 위하여 배기온도를 수시로 측정하면서 실험을 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 배기온도

Fig. 4는 요소수를 분사하기 전후에 SCR 반응기 전단과 후단에서 J형 열전대로 계측해 디지털 온도 계상에 나타난 온도를 각 부하별로 정리한 것이다. 그림에서 알 수 있는 것처럼 4개의 실험조건 중에 보일러 부하 80%의 배기온도가 가장 높게 나타났다. 그런데 뒤에서 고찰한 CO 배출물도 이 부하값에서 가장 낮게 나타난 것은 4개의 부하 조건 중 가장 연소효율이 높아 연소온도도 높게 나타나 NO_x 배출물이 가장 높게 나타났다.

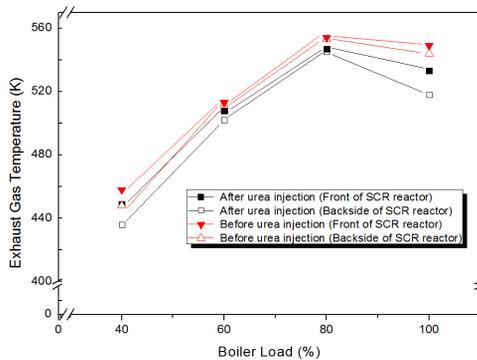


Fig. 4 Comparisons of exhaust gas temperature relative to boiler load after and before urea injection in front and at the back of SCR reactor

보일러 부하 80%에서 NO_x 배출물이 가장 높게 나타났기 때문에 NO_x 배출물을 저감시키는 SCR 반응기 후처리 시스템은 요소수 분사량이 보일러 부하 100%일 경우보다 많아짐을 뒤에서 고찰한 그림에서 알 수 있다.

3.2 질소산화물(NO_x) 배출물

Fig. 5에는 본 실험의 보일러 부하에 따른 NO_x 배출물과 당량비와의 관계를 나타낸 것인데, 여기서 당량비는 보일러 연소실 내에 흡입되는 공기량과 연료량에 의해 계산된 평균값이다. 이론적으로는 당량비 1을 중심으로 1보다 작거나 크면 NO_x 배출물이 감소한다. 그러나 실제로는 1보다 약간 큰 값을 중심으로 크거나 작으면 NO_x 배출물이 감소한다. 그림에서는 보일러 부하 80%일 경우의 당량비인 1.11을 정점으로 당량비가 크거나 작으면 NO_x 배출물이 감소하고 있다.

저자의 이론적인 계산^{12,13)}에서도 알 수 있는 것처럼 어느 당량비를 중심으로 당량비의 증가에 따라 열적 NO_x의 생성은 감소된다. 즉, 임계 당량비를 중심으로 그 보다 큰 경우에는 당량비의 증가에 따라 열적 NO_x의 생성이 감소되기 때문에, NO_x 배출물은 감소된다. 그러나 당량비의 증가는 연료량의 증가와 같기 때문에 소량이라는 하지만, 연료 NO_x의 생성은 증가한다.

본 연구의 보일러 실험장치는 용량이 소형이기 때문에 근본적으로 연소가스온도가 높지 않아 열적 NO_x의 생성은 많지 않았다. 한편, 본 실험에서

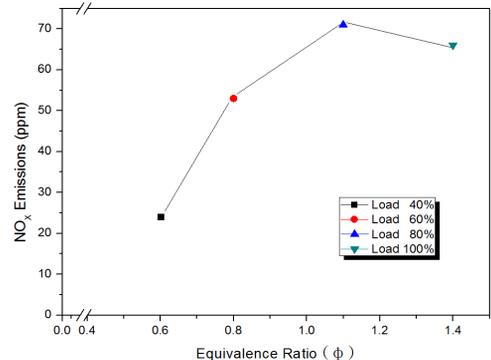


Fig. 5 Effect of equivalence ratio on NO_x emissions as a parameter of boiler load

는 당량비 1.38 이상의 증가에 따른 실험을 하지는 않았지만, 그림에서도 알 수 있는 것처럼 이보다 더 큰 당량비의 실험에서는 당량비의 증가에 따라 NO_x 배출물이 감소할 것으로 예측된다.

NO_x 배출물을 저감시키기 위해 SCR 반응기 내에 환원제로서 요소수를 분사하였는데, Fig. 6에는 보일러 부하에 따라 적정 요소량을 분사하기 전과 분사한 후의 SCR 반응기 후단에서 측정된 NO_x 배출물 값과 암모니아 슬립량을 나타내고 있다. 보일러 부하 80%에서는 연소효율이 가장 높기 때문에, 높은 연소온도로 인해 NO_x 배출물도 가장 많아 NO_x 배출물을 환원시키기 위한 적정 요소분사량도 가장 많음을 Fig. 7로부터 알 수 있다. 그러나 암모니아 슬립량은 가장 적게 나타났다.

보일러 부하 40%에서는 NO_x 배출물이 가장 적었지만, Fig. 7로부터 알 수 있는 것처럼 요소분사량이

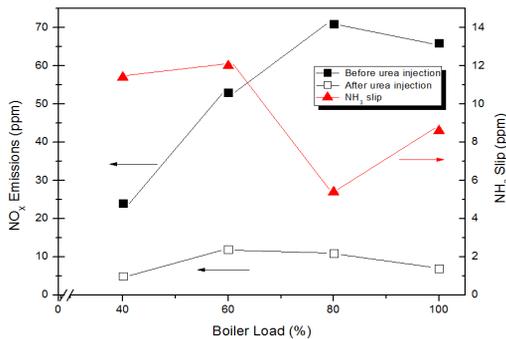


Fig. 6 Comparisons of NO_x emissions after and before urea injection, and NH₃ slip relative to boiler load

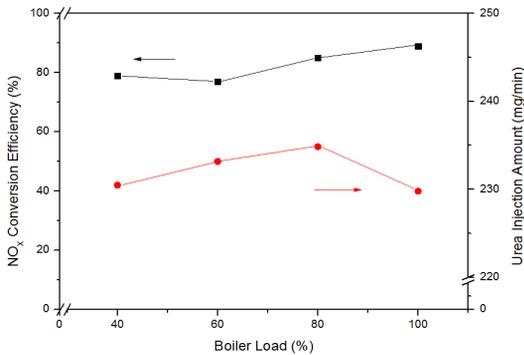


Fig. 7 Comparisons of NO_x conversion efficiency and urea injection amount relative to boiler load

부하 100%보다 많았고, Fig. 6처럼 암모니아 슬립량도 부하 100 및 80%인 경우보다 많았다. 이것은 Fig. 5에서 알 수 있는 것처럼 배기관내의 배출가스온도가 요소를 분사하기 전에 촉매전단과 촉매후단에서 185℃와 175℃이고, 요소를 분사한 후에 촉매전단과 촉매후단에서 176℃와 163℃로 적절한 반응 온도 230 ~ 360℃보다 너무 낮아 촉매반응 활성화가 아주 나빠졌기 때문이다.

Fig. 7에는 보일러 부하에 따른 NO_x 환원효율 및 적정 요소분사량¹¹⁾을 나타내고 있다. 보일러 부하에 따른 NO_x 환원효율은 요소분사량 및 NH₃ 슬립량을 조합해서 검토하여야 한다. 또한, 보일러 부하에 따른 적정 요소분사량도 단순히 NO_x 배출물만을 가지고 고찰할 수는 없고, NO_x 배출물, NO_x 환원효율, NH₃ 슬립량 및 반응온도를 동시에 고찰하여 검토하여야 한다.

본 연구에서는 NO_x 환원효율이 보일러 부하 100, 80, 60 및 40%일 경우에 89, 85, 77, 79%로서 상당히 높게 나타나고 있다. 부하 80%에서 NO_x 배출물이 가장 많아 요소를 가장 많이 분사하였는데, 배기관내의 반응온도가 가장 높아 NO_x 환원효율도 높게 나타났지만, Fig. 6에서 NH₃ 슬립량은 가장 적음을 알 수 있다.

본 실험의 보일러 부하 60%에서는 NO_x 배출물이 53 ppm이지만, 요소분사량이 233 mg/min으로 두 번째 많았고, NH₃ 슬립량이 가장 높게 나타났음에도 불구하고 NO_x 환원효율은 가장 낮은 77%이다. 따라서 요소 SCR 반응기의 활성화 효율이 가장 나쁘게 나타났다.

흡입연료량이 가장 많은 보일러 부하 100%에서는 NO_x 배출물이 두 번째로 많은 66 ppm인데, 요소분사량은 230 mg/min으로 가장 적었고, NH₃ 슬립량도 많지 않지만, NO_x 환원효율은 가장 높음을 알 수 있다.

보일러 부하 40%에서는 NO_x 배출물이 24 ppm으로 80%일 경우의 1/3수준이지만, 요소분사량도 부하 100%일 경우보다 높았고, NH₃ 슬립량도 상당히 높음을 알 수 있다. 이것은 앞에서 고찰한 것처럼 반응온도가 너무 낮아 촉매반응 활성화가 아주 나빠졌기 때문이다.

3.3 THC 배출물

Fig. 8에는 보일러 부하를 파라미터로 하여 요소수 분사 전후에 있어 SCR 반응기 후단에서 실시간으로 측정된 총탄화수소(THC) 배출물의 변화를 나타내고 있다. 또한, Fig. 9에는 보일러의 각 부하에 있어서 THC 배출물 값과 뒤에서 고찰하는 CO 배출물 값에 대해 요소분사 전후를 파라미터로 하여 나타내고 있다.

THC 배출물은 불완전연소에 의해 발생하는 배출물로서, 그림으로부터 부하가 증가할수록 THC 배출물이 상당히 많이 감소되어 보일러 부하 100%에서는 SCR 반응기에의 요소분사와 관계없이 THC 배출물이 분석기에 나타나지 않고 있다. 보일러 부하 80 및 60%에서는 요소를 분사했을 경우에 SCR 반응기 후단에서 THC 배출물이 약간 증가

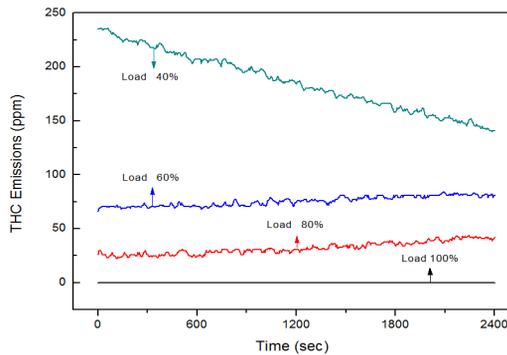


Fig. 8 Real time THC emissions characteristic at the boiler loads of 40, 60, 80 and 100%

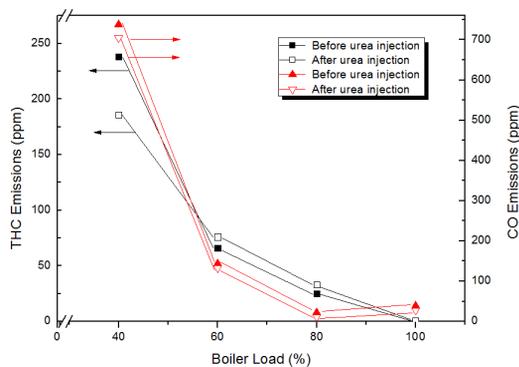


Fig. 9 Comparisons of THC and CO emissions after and before urea injection at the back of SCR reactor as a parameter of boiler load

됨을 보여 주고 있다. 그러나 보일러 부하 40%에서는 동일한 방법으로 했을 때 상당히 많이 감소되고 있음을 알 수 있다.

VOCs(Volatile Organic Compounds, 휘발성 유기화합물)란 일산화탄소, 이산화탄소, 탄산, 금속성 탄산염 및 탄산암모늄을 제외한 탄소화합물을 말하는 것으로, 미국 EPA에 의하면 VOCs를 CO₂와 H₂O로 전환시키는 기술 중에서 촉매에 의한 산화반응이 가장 유용한 공정으로 평가받고 있다고 했다.

본 연구에서는 활성물질로 코팅된 제올라이트 촉매를 8개 사용하고 있는데, 제올라이트는 흡착제의 역할을 하기 때문에, 연소효율이 낮아 THC가 많이 배출되는 40%의 저부하에서는 THC 배출물이 요소분사 후에 상당히 많이 감소되고 있음을 알 수 있다. 그러나 부하 80 및 60%에서는 요소를 분사한 후에 약간 증가되었는데, 이것은 반응온도의 영향에 의해 흡착효율이 떨어져 오히려 약간 증가되는 경향을 보여주고 있다.

산화반응촉매는 일반적으로 귀금속 계열이며 주로 Pt 등이 많이 사용되고 있으며, 디젤산화 촉매장치(Diesel Oxidation Catalyst)는 Pt, Pd, Rh가 가장 많이 사용되는데, 본 실험에서 활성물질로 코팅된 제올라이트 촉매는 Pt 등에 비해 활성금속의 산화활성도가 떨어지지만, 일정 수준 이상의 산화활성도를 가지고 있기 때문에 THC가 CO₂와 H₂O로 산화된다.

3.4 CO 배출물

Fig. 10에는 요소를 분사하기 전후에 SCR 반응기

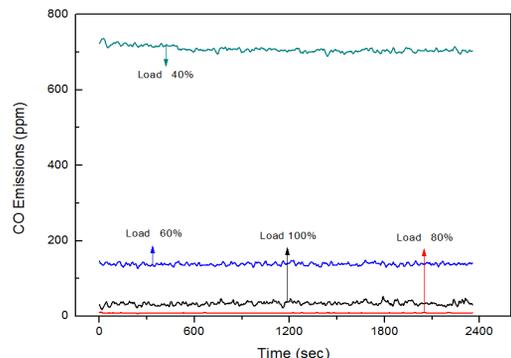


Fig. 10 Real time CO emissions characteristic at the boiler loads of 40, 60, 80 and 100%

후단에서 실시간으로 계측한 CO 배출물의 변화를 보일러 부하를 파라미터로 하여 나타내고 있다. 보일러의 각 부하에 있어서 최종 CO 배출물을 요소분사 전후를 파라미터로 하여 Fig. 9에 나타내고 있다.

CO 배출물은 산소부족 혹은 혼합불량에 의해 발생되는데, Figs. 9 및 10으로부터 부하가 증가할수록 THC 배출물과 마찬가지로 CO 배출물이 상당히 많이 감소되고 있는데, 이것은 본 연구의 범위에서 부하가 증가할수록 이론당량비에 가깝기 때문에 연소효율이 좋아지기 때문이라고 사료된다. 이론당량비보다 약간 높은 보일러 부하 80%의 당량비에서는 연소효율이 가장 좋기 때문에 CO 배출물이 거의 나타나지 않고 있음을 알 수 있다.

CO는 과량의 산소에 의해 높은 온도에서 쉽게 산화될 수 있지만, Cu, Pb, Ti, V 등의 약알카리성 산화물, Hg, Pt 등의 귀금속 산화물, Cr, Mn 등의 약산성 산화물의 혼합산화물 촉매에 의해 낮은 온도에서도 산화된다. 따라서 본 실험에서 사용한 활성물질로 코팅된 제올라이트 촉매도 산화 활성도를 가지고 있기 때문에 CO가 CO₂로 산화될 수 있어 CO 배출물이 약간 감소되었다고 예측된다. 본 연구에서는 4개 실험조건의 부하에서 요소를 분사한 경우가 분사하지 않았을 때보다 SCR 반응기 후단에서의 CO 배출물이 약간 감소되었는데, 연소온도가 가장 낮은 부하 40%의 CO 배출물 감소률이 약간 높게 나타났다.

3.5 O₂ 배출물

Fig. 11에는 보일러 부하를 파라미터로 하여 요소를 분사하기 전후에 SCR 반응기 후단에서 배출되는 산소(O₂) 배출물의 변화를 실시간으로 계측해 나타내고 있다. O₂ 농도는 연소의 양부를 판단하는 중요한 요소이고, 확산화염과 같은 연소에서 과잉공기가 많지 않을 경우에는 연료와의 혼합정도를 판단할 수 있는 인자가 될 수 있는 배출물이다.

본 연구에서는 흡입공기량을 일정하게 고정하고 흡입연료량을 변화시켜 보일러 부하를 결정했다. 따라서 보일러 부하가 증가할수록 연료분사량이 많아지고 흡입산소량은 상대적으로 부족하여 보일러부하 40, 60, 80 및 100%의 순으로 O₂ 배출물이

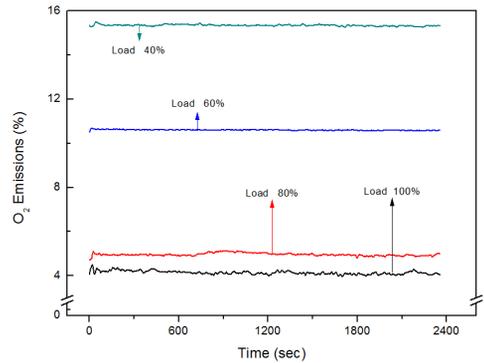


Fig. 11 Real time O₂ emissions characteristic at the boiler loads of 40, 60, 80 and 100%

감소되었다. 한편, O₂ 배출물은 요소의 분사와 관계가 없이 일정하게 배출되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 12에서 보일러 부하 80%와 100%의 O₂ 배출물 값의 차이가 40%와 60%, 60%와 80%일 경우보다도 크지 않는 것은 80%에서 CO 배출물이 오히려 100%일 경우보다 더 작게 나타났고, CO₂ 배출물은 거의 동일하게 나타나고 있는 것으로부터 연소효율이 좋아졌기 때문이다. 한편, 보일러 부하 40%에서는 배출산소농도가 아주 높게 나타났고, CO 및 THC 배출물도 높게 나타났기 때문에 연소효율이 아주 낮아 정상적인 연소보다는 불완전연소가 많이 이루어졌다고 판단된다.

3.6 CO₂ 배출물

이산화탄소(CO₂) 배출물은 지구온난화에 많은

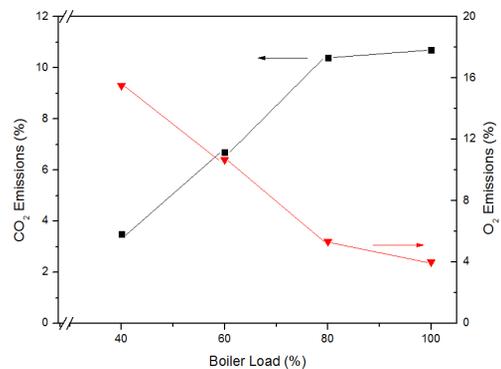


Fig. 12 Comparisons of O₂ and CO₂ emissions measured at the back of SCR reactor relative to boiler load

영향을 주는 물질이지만, 완전연소의 생성물이기 때문에 연비의 척도가 되는 값이다. Fig. 13에는 요소를 분사하기 전후에 SCR 반응기 후단에서 보일러 부하를 파라미터로 하여 실시간으로 측정한 CO₂ 배출물의 변화를 나타내고 있다.

그림으로부터 O₂ 배출물의 변화와 마찬가지로 요소분사와는 관계가 없이 일정하게 배출되고 있음을 알 수 있다. 한편, CO₂ 배출물은 배출산소농도와는 일반적으로 반대의 경향을 나타내어 연료분사량이 많을수록 증가하고 있다. 따라서 연료분사량이 많은 고부하일수록 CO₂가 많이 배출되고 있는데, 본 연구에서는 보일러 부하 100%와 80%의 경우에 CO₂ 배출물이 거의 같게 나타나고 있다. 이것은 부하 100%에서 흡입산소량에 비하여 연료분사량이 과다하여 탄소의 화합물인 CO₂ 배출물도 많이 발생되어야지만, 상대적으로 부족한 흡입산소량으로 인해 완전연소의 생성물인 CO₂ 배출물이 부하 80%와 거의 비슷하게 나타났고, 불완전연소 생성물인 CO 배출물은 부하 80%보다 더 많이 발생되었기 때문이다.

부하 80%에서는 연소효율이 높아 Fig. 9에서 알 수 있는 것처럼 CO 배출물이 부하 100%에 비해 적게 나타났고, 완전연소 생성물인 CO₂ 배출물이 많이 나타났음을 알 수 있다. 한편, 부하 100%에서는 80%보다도 연료과잉이기 때문에 연료중의 탄소성분이 많아 CO₂ 및 CO 배출물이 부하 80%보다 많음을 알 수 있다.

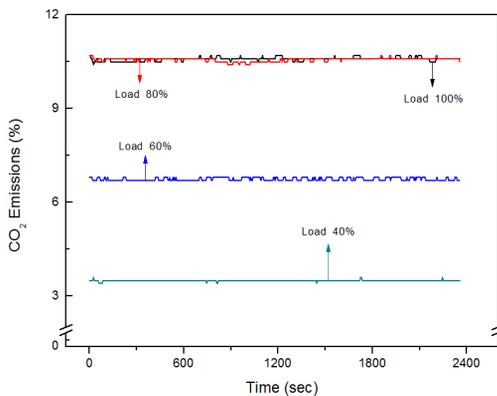


Fig. 13 Real time CO₂ emissions characteristic at the boiler loads of 40, 60, 80 and 100%

3.7 매연 배출물

매연 생성은 CO 생성과 마찬가지로 불완전 연소에 의해 많이 발생되는데, 연소가스온도, 연소시간, 공기량(당량비) 등에 의존된다.¹³⁾ 즉, 연소가스온도가 낮거나, 연소가스 배출속도가 빠르거나, 공기(산소)량이 부족하면 매연 생성량이 증가된다. 그러나 어떤 조건이든지 적절한 값이 존재하는데, 특히 연소가스온도와와의 관계는 종(bell)모양의 적정 생성온도가 존재한다.^{14,15)}

본 연구에서는 사용연료가 프로판 주성분인 LPG이고, 대체적으로 흡입공기량도 부족하지 않을 뿐만 아니라, 보일러 연소의 특성상 연소가스 배출속도도 빠르지 않기 때문에 Fig. 14에서 볼 수 있는 것처럼 보일러 부하의 조건에 관계가 없이 매연은 0.1% 정도로 아주 적은 값만이 배출되었다.

3.8 SO₂ 배출물

Fig. 14에는 보일러의 각 부하에 있어서 SCR 반응기 내에 적정 요소량을 분사한 후에 SO₂ 배출물을 측정하여 나타내고 있다. 그림에서 보일러 부하가 낮아질수록 SO₂가 많이 배출되고 있는데, SO₂ 배출물은 저온에서 촉매의 불활성화에 영향을 미치기 때문에 NO_x 환원효율에는 좋지 않다.¹⁶⁻¹⁹⁾

촉매작용에 의한 SO₃ 생성기구는 Harlow 등, Wickert 등에 의해 제안된 것으로 비산재, 연소장치·열교환기 등의 표면에 있는 V₂O₅, Fe₂O₃, Cr₂O₃ 등에 의해 저온(400 ~ 700℃)에서도 빠른 속도

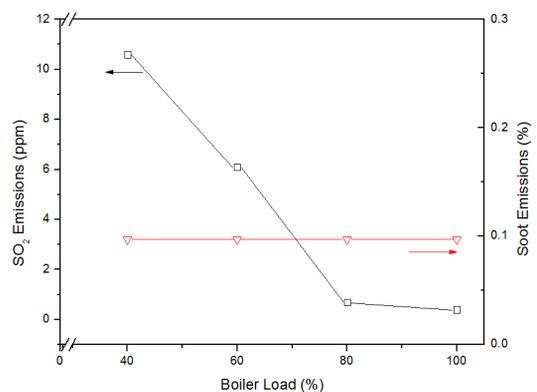


Fig. 14 Comparisons of soot and SO₂ emissions measured at the back of SCR reactor relative to boiler load

와 높은 전화율로 SO₂가 SO₃로 산화한다.¹⁶⁾

촉매작용에 의한 SO₃ 생성과정의 연구는 많은 연구자에 의해 수행되어 많은 종류의 SO₂ 산화촉매가 발견되고 있다. 각종 금속산화물에 의한 SO₃로의 전화율을 측정된 결과, 백금이 가장 효과적이지만, V₂O₅, Fe₂O₃ 등 일반적으로 보일러 노내에서 존재하는 산화물류도 강한 산화작용이 있는 것으로 확인되고 있다. 또한 나트륨(Na)을 첨가함에 따라 V₂O₅의 활성도를 크게 증가시킬 수 있다. 한편, 비산재 입자는 배기 중에서 생성된 H₂SO₄ 혹은 SO₃을 흡수하고, 금속표면에서의 응축에 의한 부식을 방지하는 것으로 알려져 있다.¹⁶⁾

연료 중에 황이 존재하는 경우에는 연소장치 내의 연소에 의해 황이 산화되어 SO₂가 되고, 또한 SO₂가 촉매에 의해 산화되어 SO₃로 된다. SO₂의 산화반응은



로 표시되어 V₂O₅-TiO₂계의 촉매에 있어서 NO_x 탈질반응과 동시에 일어나고, 탈질반응에 비해서 아주 느린 것으로 알려져 있다. 이 SO₂로부터 SO₃로의 전환율은 수 % 정도이지만, 산화된 SO₃는 NH₃, H₂O와의 반응에 의해 황산수소암모늄(NH₄HSO₄)으로 되면 촉매표면에 부착하여 활성흡착점을 막기 때문에 탈질반응이 저해된다.

황을 함유한 연료를 사용한 보일러에 있어서 SCR에 의해 NO_x 배출물을 환원시키는 경우에 미반응의 NH₃와 배기 중의 SO₃, H₂O 반응에 의해서 생성되는 화합물이 촉매 상에 부착하여 촉매의 활성을 저하시키는 것이 문제가 된다. 이러한 촉매열화의 유무 및 진행속도는 온도에 의해서도 변화된다. 가스 중에 SO₃, NH₃, H₂O가 공존하고 있는 경우에 생성되는 화합물은 황산암모늄((NH₄)₂SO₄), 황산수소암모늄(NH₄HSO₄) 등이 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 NO_x 배출물의 저감대책으로서 가장 효과적인 방법으로 알려진 요소-SCR 후처리

시스템을 LPG 증기보일러에 적용하였을 경우, 보일러 부하에 따라 요소분사 전후의 NO_x, THC, CO, O₂, CO₂, 매연 및 SO₂ 배출물을 측정하여 비교하였고, 당량비, 배기온도 및 SCR 반응기내의 촉매 반응여부가 배기 배출물에 미치는 영향을 고찰하여 다음과 같은 주요한 결과를 얻었다.

1) 배기온도는 당량비와 일정한 관계가 있는데, 보일러 부하 실험조건 4개 중에 80%는 당량비가 1.11로서 배기온도가 가장 높게 나타났고, CO 배출물도 가장 낮게 나타났기 때문에 4개 조건 중 가장 연소효율이 높아 연소온도도 높게 나타나 NO_x 배출물이 가장 높게 나타났다.

2) 보일러 부하에 따른 적정 요소분사량은 단순히 NO_x 배출물만을 가지고 고찰할 수는 없고, NO_x 환원효율, 요소분사량, NH₃ 슬립량 및 촉매반응온도를 조합해서 검토하여야 한다. 본 연구에서는 보일러 부하 100, 80, 60 및 40%일 경우에 적정 요소분사량을 230, 235, 233 및 231 mg/min으로 정하여 분사하였을 때, 최종 NH₃ 슬립량은 8.48, 5.58, 11.97 및 11.34 ppm로 나타났다.

3) 보일러 부하에 따른 NO_x 환원효율은 요소분사량 및 NH₃ 슬립량을 동시에 검토하여야 하는데, 보일러 부하 100, 80, 60 및 40%일 경우에 89, 85, 77, 79%로 나타났다.

4) THC 배출물은 보일러 부하가 증가할수록 상당히 많이 감소되어 부하 100%에서는 SCR 반응기로부터의 요소분사와 관계없이 나타나지 않았다. 연소효율이 낮은 40% 저부하에서는 THC 배출물이 가장 많이 나타났지만, 제올라이트의 흡착제 역할에 의해 SCR 반응기 후단에서 상당히 많이 감소되었고, 보일러 부하 80 및 60%에서는 반응온도의 영향에 의해 흡착효율이 떨어져 SCR 반응기 후단에서 THC 배출물이 약간 증가되었다.

5) CO 배출물은 THC 배출물과 마찬가지로 부하가 증가할수록 이론당량비에 가까워 연소효율이 좋아졌기 때문에 상당히 많이 감소되었다. CO 배출물은 모든 부하에 걸쳐서 실험에 사용한 제올라이트 촉매의 산화활성도에 의해 SCR 반응기 후단에서 약간 감소되었다.

6) 보일러 부하가 증가할수록 연료분사량이 많

아지고 흡입산소량은 상대적으로 부족하여 부하 40, 60, 80 및 100% 순으로 O₂ 배출물이 감소되었지만, 요소분사 및 SCR 촉매의 영향은 나타나지 않았다.

7) CO₂ 배출물은 배출산소농도와는 반대의 경향을 나타내어 연료분사량이 많은 고부하일수록 많이 나타났는데, 요소분사 및 SCR 촉매의 영향은 나타나지 않았다.

8) 매연 배출물은 연료, 흡입공기량 및 연소가스 배출속도의 특성상 보일러 부하의 조건에 관계없이 0.1% 정도였고, 요소분사 및 SCR 촉매의 영향은 나타나지 않았다.

9) SO₂는 보일러 부하가 낮아질수록 많이 배출되었고, SO₂ 배출물은 요소분사 및 SCR 촉매의 영향은 나타나지 않았다.

후 기

본 연구는 지식경제부 부품·소재기술개발사업 (LNG선 보일러의 질소산화물 배출물 저감용 SCR 후처리 시스템 개발; 2008. 06. 01 ~ 2011. 05. 31), 2단계 BK21 사업 및 공학연구원의 지원을 받아 수행되었기에 도움을 주신 관계자 여러분께 감사드립니다.

References

- 1) T. Kamimoto, "Automotive and Air Environment of the 12st Century," Kuramae Journal, No. 941, pp.17-22, 1999.
- 2) T. Yuki and R. Nakamura, "Main Boiler Combustion Equipment for LNG Carrier," Journal of the Japan Institute of Marine Engineering, Vol.40, No.3, pp.11-15, 2005.
- 3) Technosystem Co., Ltd., The Generation and Suppression Technologies of Combustion Products, pp.335-337, 1997.
- 4) M. W. Bae and J. H. Ha, "A Study on the Effect of Recirculated Exhaust Gas with Scrubber EGR System upon Exhaust Emissions in Diesel Engines," Transactions of the KSME, Vol.24, No.9, pp.1247-1254, 2000.
- 5) M. Khair, J. Lemaire and S. Fischer, "Integration of Exhaust Gas Recirculation, Selective Catalytic Reduction, Diesel Particulate Filters, and Fuel-Borne Catalyst for NO_x/PM Reduction," SAE 2000-01-1933, pp.1-7, 2000.
- 6) S. Kimura, O. Aoki, Y. Kitahara and E. Aiyoshizawa, "Ultra-Clean Combustion Technology Combining a Low-Temperature and Premixed Combustion Concept for Meeting Future Emission Standards," SAE 2001-01-0200, pp.1-7, 2001.
- 7) M. W. Bae, T. Y. Ha, H. G. Kim, J. Y. Park and H. J. Ha, "Characteristics of Performance and Exhaust Emissions in Diesel Engines with a Combined Plasma EGR System," KSAE Spring Conference Proceedings, pp.366-373, 2003.
- 8) Y. W. Han, M. W. Bae, J. H. Choi and J. H. Kim, "Development of a Combined Urea-SCR Catalytic Filter System for Simultaneous Reduction of Soot and NO_x Emissions in Diesel Engines," KSAE Fall Conference Proceedings, pp.1-7, 2008.
- 9) M. W. Bae, W. C. Kang and B. H. Song, "Reduction Characteristics of Nitrogen Oxides Emissions in LPG Steam Boiler with a Urea-SCR Reactor," KSAE Annual Conference Proceedings, pp.224-228, 2011.
- 10) M. W. Bae, Development of SCR After-treatment System for Reducing Nitrogen Oxides Emissions(NO_x) in LNG Ship's Boilers (Development of Urea-SCR After-treatment System for Reducing Nitrogen Oxides(NO_x) Emissions in a LPG Steam Boiler with BSU Class), Final Report of Materials and Components Technology Development Project (Ministry of Knowledge Economy), pp.152-291, 2011.
- 11) M. W. Bae, W. C. Kang, B. H. Song and J. O. Bae, "Reduction Characteristics of NO_x Emissions by Optimal Urea Injection Rate in a LPG Steam Boiler with Urea-SCR Reactor," International Conference on Systems and Informatics, pp.642-646, 2012.
- 12) T. Kamimoto and M. W. Bae, "High Combustion Temperature for the Reduction of Particulate in Diesel Engines," SAE 880423, pp.1-10, 1988.

- 13) M. W. Bae, "A Study on the Effects of Recirculated Exhaust Gas upon NO_x and Soot Emissions in Diesel Engines with Scrubber EGR System," SAE 1999-01-3266, pp.78-87, 1999.
- 14) M. W. Bae, "A Study on the Soot Formation in Premixed Combustion at High Pressures," The Doctoral Dissertation of Tokyo Institute of Technology, pp.1-168, 1989.
- 15) T. Kamimoto, M. W. Bae and H. Kobayashi, "A Study on Soot Formation in Premixed Constant Volume Propane Combustion," Combustion and Flame, Vol.75, Issues 3-4, pp.221-228, 1989.
- 16) M. W. Bae, Influence of Sulphur Contents among Heavy Oil on Boiler Equipment, Report of Technological Know-how Guidance, pp.1-31, 2004.
- 17) C. Giovanni, G. James, E. P. Joseph, M. Clifford, C. Yisun and K. L. Christine, "Laboratory Testing of Urea-SCR Formulations to Meet Tier 2 Bin 5 Emissions," SAE 2007-01-1575, pp.1-14, 2007.
- 18) H. P. Ha, P. R. Maddigapu, A. K. Pullur, K. J. Lee and S. H. Jung, "SO₂ Resistant Antimony Promoted V₂O₅/TiO₂ Catalyst for NH₃-SCR of NO_x at Low Temperatures," Applied Catalysis B: Environmental 78, pp.301-308, 2008.
- 19) C. Yisun, M. Clifford, C. Giovanni and K. L. Christine, "The Effect of SO₂ and SO₃ Poisoning on Cu/Zeolite SCR Catalysts," SAE 2009-01-0898, pp.1-7, 2009.