

산업용보일러의 고효율 연소촉진제 및 중질유 분산제 개발에 의한 Dust, NOx 저감기술 개발

2004. 4. 23

- 연구 수행 기관 : 한국에너지기술연구원
- 연구 수행 책임자 :
- 참 여 기 업 : 테크노바이오

목 차

1. 연구개발의 필요성 및 목표
2. 중유 연소시 Dust 발생증가의 원인분석
3. 연료 첨가제에 의한 Dust, NOx의 저감과 열효율 향상 방안
4. 1차년도 실험내용 및 결과
 - 가. Dust 발생 원인물질(Asphaltene)의 분석 및 분산성 평가 실험
 - 나. 연소실험용 보일러 시스템 설치
 - 다. 연료첨가제(A)에 의한 Dust저감 효과 및 열효율 상승효과 실험
5. 향후 실험 대상의 연료 첨가제 범주 및 실험계획
 - 분산제, 연소촉진제, 산소공급제(Oxygenate)

○ 연구개발의 필요성 및 목표

- ▷ 총먼지 /PM10 /PM2.5 : 호흡기질환, 시정장애, 발암물질
- ▷ NOx는 오존발생의 원인물질로서 배출허용기준치가 점차 강화되고 있음
- ▷ 발생한 Dust의 후처리 기술(End of Pipe Technology)은 상당한 수준이나 연소설비 내에서의 발생 자체를 줄이기 위한 기술개발 실적은 거의 없는 상황임

- 유류 보일러의 먼지(Dust), NOx 배출허용기준

보일러 용량(배출가스량: m ³ /h)	2004. 12. 31까지	2005. 1. 1.이후	* 전국 보일러 대수
Dust			
6,000 ~ 30,000 (기존, 신규)	100(4)mg/Sm ³ 이하	80(4)mg/Sm ³ 이하	8,231대
6,000이하(신규)	150(4) "	100(4) "	31,187대
NOx			
100,000이상 기존	250(4)mg/Sm ³ 이하	250(4)mg/Sm ³ 이하	
신규		70(4)mg/Sm ³ 이하	
10,000 ~ 100,000미만 기존	250(4)mg/Sm ³ 이하	250(4)mg/Sm ³ 이하	
신규		200(4)mg/Sm ³ 이하	

*보일러 대수는 에너지관리공단 검사대상 전체보일러(유류,가스) 기준임

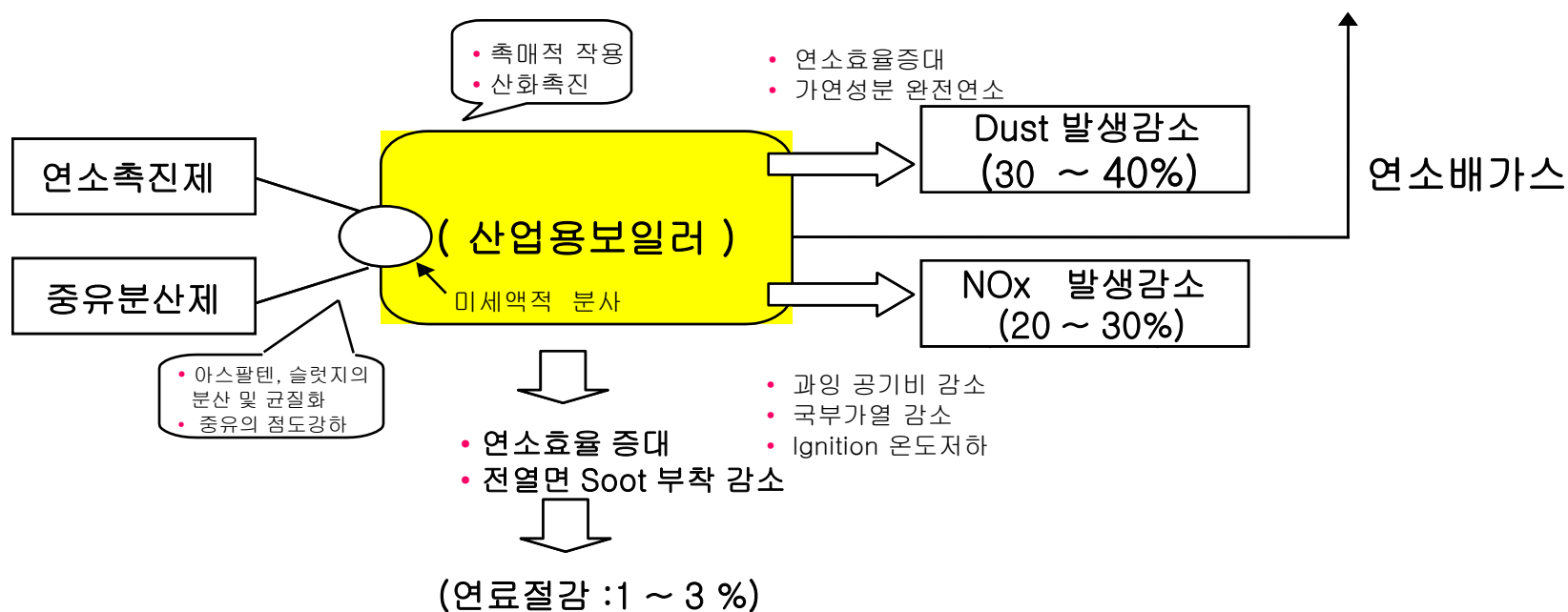
- 집진시설(Multi-cyclone, Bagfilter, EP) 추가설치의 부작용:

- 설치 및 운전유지비용, 설치장소의 협소, 바이패스 운전
- 보일러 연소효율, 열효율 감소의 원인이 되기도 함

- 연소로내 자체에서 Dust, NOx발생을 저감:

청정기술로서 처리비의 부담감소, 자발적 처리등 환경적 경제적 면에서 바람직함

- 연구 개발의 목표



○ 중유 연소시 Dust 발생 증가의 원인 분석

- 보일러(10Ton/Hr용량)에 경유, 중유 연소시의 Dust 발생 농도 비교

경유: 20~30mg/Sm³, 중유(S 1.0%): 100~150mg/Sm³

- 중유 보일러 배출먼지의 성상

채취점	성분					발열량 (Kcal/kg)
	고정탄소	휘발유	회분	수분	유황분	
Cyclone · Bottom	63.7	16.6	12.6	3.9	3.2	6,700
“ 후단	35.5	22.2	22.4	12.0	7.9	5,200

자료: 공해방지기술개론, 일본에너지기술협회(1994)

- 가연성 성분(휘발분, 고정탄소)이 완전연소 될 경우 먼지발생량을 절반이하로 감소 가능

- 중유 연소시 Dust 발생 기여 성분

(1) 중유중의 아스팔텐 성분: 연소 속도가 낮고 Coke를 형성하여 잔류탄소분을 증대
H/C원자비가 작을수록 연소성 저하

ex) CH_4 : 4, 벤젠: 1, 아스팔텐<1

(2) 아스팔텐의 응집현상(Flocculation)에 의한 왁스, 협잡물과의
슬러지를 형성 → 연소장애 → Dust 발생 증가

슬러지 성분은 버너 분사시 액적의 미립화, 균질화를 방해하고 연소성 불량의
원인이 됨

(3) Coke의 연소

연소속도가 낮고 Heterogeneous surface reaction에 의해 산소 결핍(Oxygen Poor)
분위기를 가져옴.(즉, 산소의 확산속도보다 연소반응에 의해 소진되는 속도가
빠르므로 산소결핍 현상유발)

○ 연료 첨가제(Fuel additive)에 의한 중유 연소시 Dust, NOx 저감과 열효율 향상

저감 방안	연료 첨가제 예	효과
1) 분산제에 의한 아스팔텐, 슬러지의 분산	음이온 계면활성제 비이온 계면활성제	- 중유의 점도, 계면장력 저하 - 버너 분사시 미립화, 균질화 - 과잉 공기비의 감소
2) 연소촉진제의 의한 아스팔텐 Cokes분의 연소 촉진	Cu, Fe, Ni, Mn 등의 유용성 유기금속화합물	- 산소와의 반응성 증대 - HO, HO ₂ 라디칼 발생에 의한 산화반응 촉진 - Ignition 온도를 낮춤
3) *Oxygenate(산소공급제)	알콜, 케톤류	- 연소장내 산소 공급에 의한 연소촉진
4) 연료첨가제 중의 저비점 물질의 증발에 의한 미세폭발현상		- 저비점 물질의 증발에 의한 Micro-explosion현상으로 연소 효율 증대

* Diesel의 경우 산소 1wt%증가시 PM 10% 감소 효과

○ 분산제, 연소촉진제에 의한 NOx저감과 열효율 상승효과

- NOx 저감 요인: ① 과잉 공기비 감소, ② 국부가열 방지, ③ Ignition온도저하

- 열효율 상승(연료 절감)효과

노내 Soot발생 및 전열면 Soot부착 감소

전열면에 Soot가 0.8mm 부착시 약2%의 연료 사용량 증가(Fig 참조)

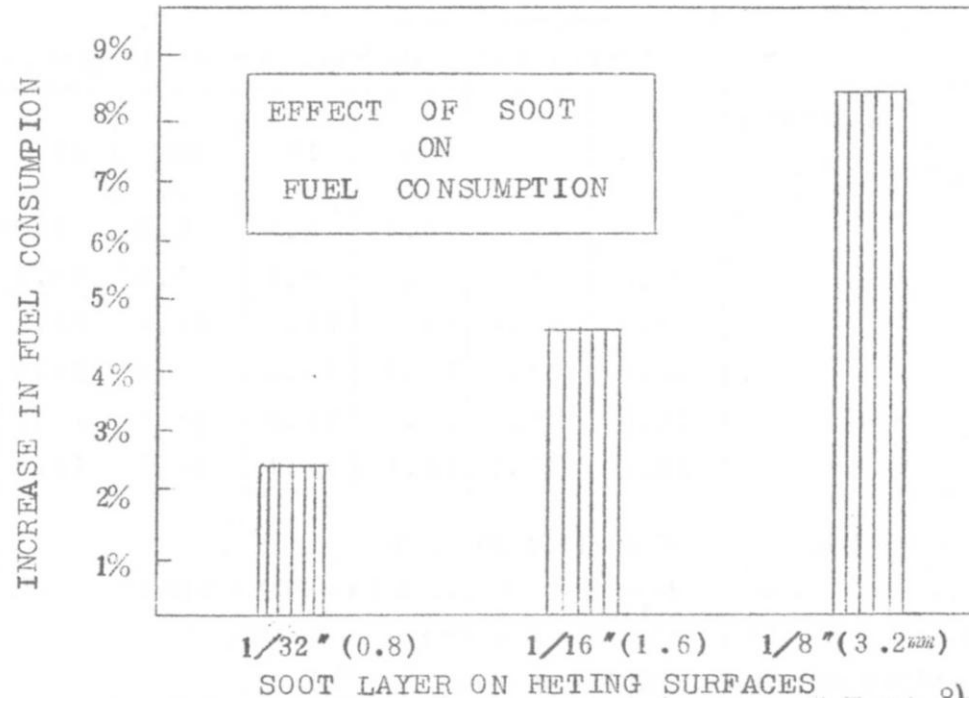


Fig 전열면에 Soot의 부착으로 인한 연료소비 증가율

외국의 연료 첨가제 연구, 적용 사례분석

일본, 竹仁染化

	사용전	사용후
연료 및 연소 상태 - 연료배관의 스트레나 청소주기 - 버너 오염현 - 연소 상태 - 전열면 Soot 부착	1주 분사노즐, 버너타일에 카본부착 화염이 다소 불안정 카본 및 Soot 부착	1~2개월 카본부착 주기가 2~3배 늦어짐 화염의 안정 및 완전연소 카본 및 Soot 부착감소
보일러효율	84%	86%
공해물 - NOx - Dust	250ppm 140mg/Nm ³	196ppm 110mg/Nm ³

자료 : 연소공학 Guide, 연소사(일본)

< 1차년도 실험내용 및 결과>

○ 시료 중질유(S 0.3wt%, 1.0 wt%)의 분석치

	항목	C	H	N	S	O	Ash	수분
S 0.3wt%	wt%	86.7	11.8	0.31	0.27	0.1	0.01	0.05
S 1.0wt%	wt%	86.3	12.0	0.38	0.97	0.3	0.02	

항목	발열량 (Kcal/kg)	비중 (15/4℃)	점도 (50℃ SFS)
S 0.3wt%	10,677	0.919	59
S 1.0wt%	10,484	0.940	90

○ 시료 중유의 Dust발생 원인물질(Asphaltene)분석

- 분석방법

장 치: Thin Layer Chromtograph(TLC-FID)

분석치: Saturated HC, Aromatics, Resin, Asphaltene

- 분석결과

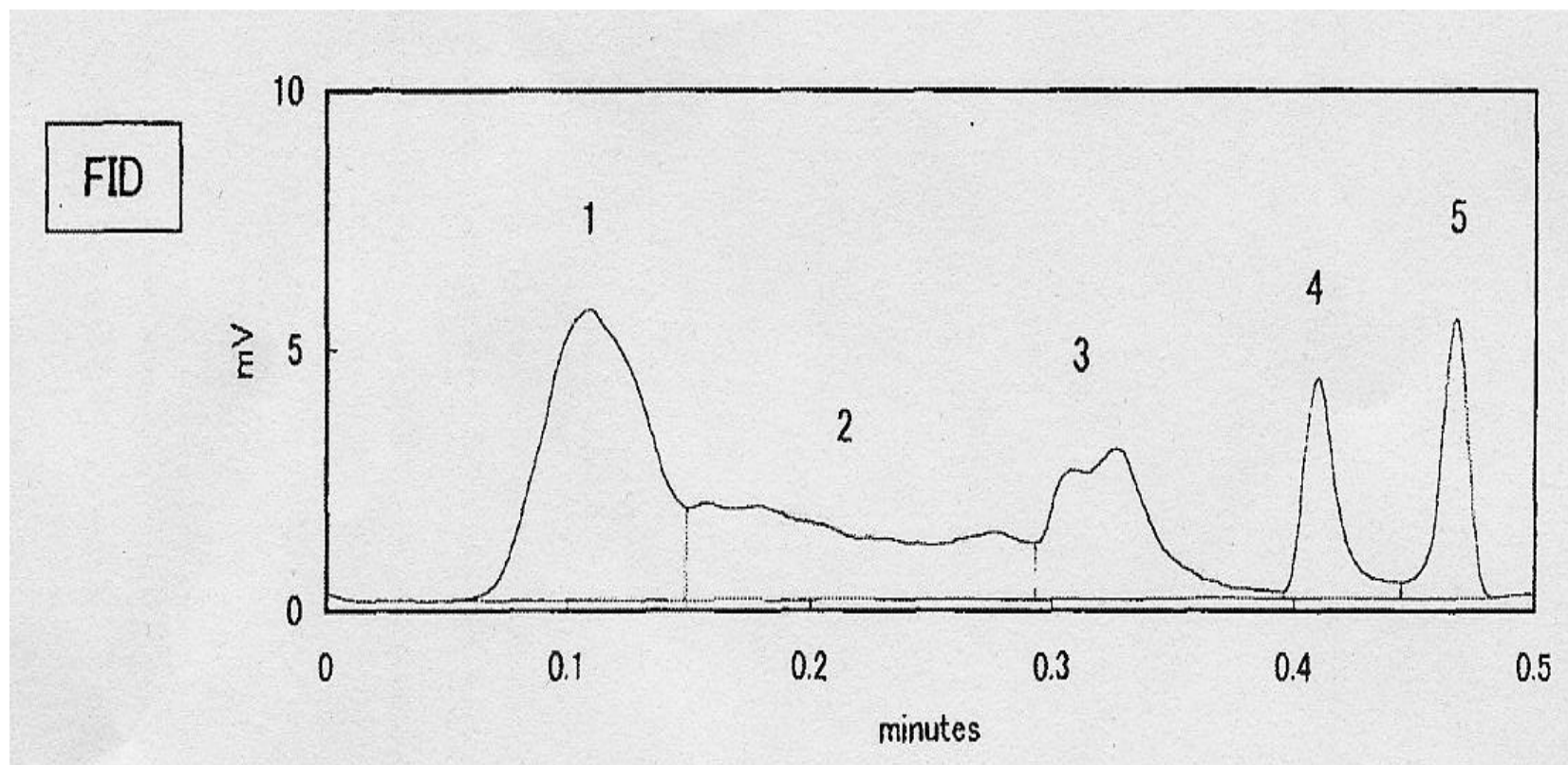
(Area%)

시료 중유	Saturated HC	Aromatics	Resin	Asphaltene
S 0.3%중유	47,297	39,115	6,723	6,856
S 1.0%중유	37,522	43,362	9,514	9,592

- 중유의 Asphaltene 및 잔류 분순물 함량

항목	유황분 0.3%	유황분 1.0%	유황분 4.0%
Asphaltene(wt.%)	2.41	3.68	7.46
잔류불순물 (wt.%)	0.12	0.16	0.10

Fig 시료 중유의 조성 분석(S 0.3%중유)



- | | | |
|--------------------|----------------|-------------------|
| 1 : Saturated H.C, | 2 : Aromatic, | 3 : Polyaromatic, |
| 4 : Resin, | 5 : Asphaltene | |

○ 분산제에 의한 중유 중의 Asphaltene, 슬러지의 분산성 실험

– 사용 첨가제: 연료 첨가제(A)

•첨가량 : 중유량의 1/1000 Vol.

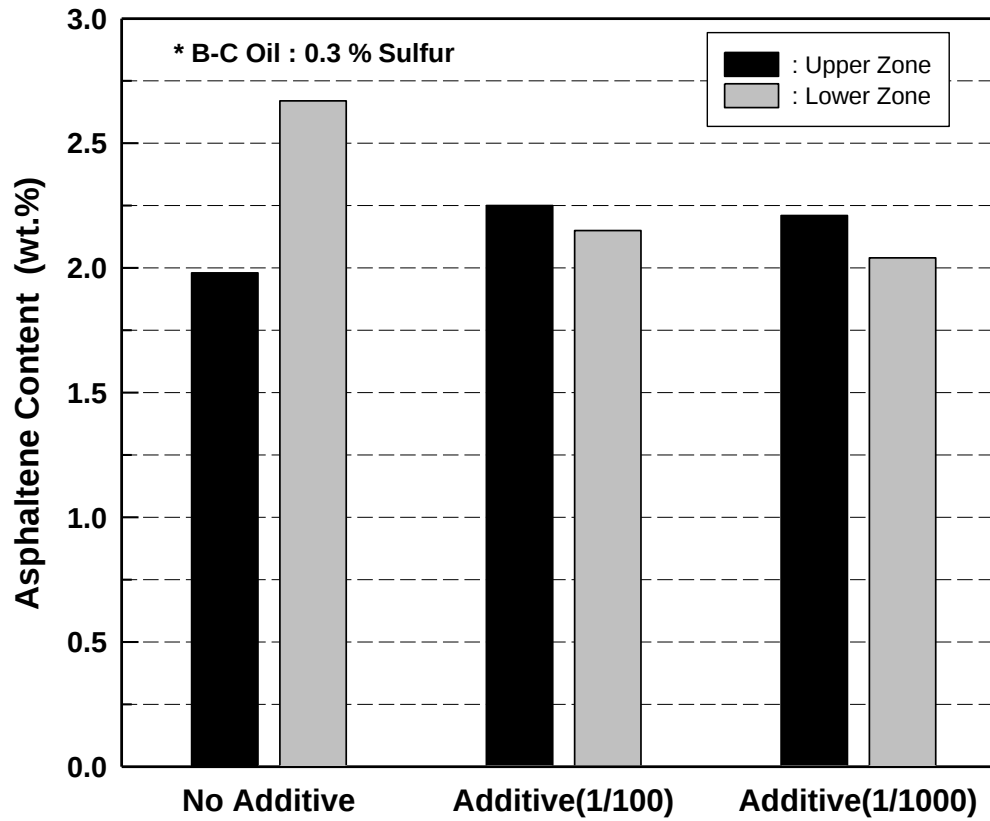
– 분산성 측정방법 : 시료중유, 중유+ Additive를 50ml실험관에 각각 넣고
일정온도(25℃)에서 12,000rpm의 속도로 20분간 원심분리
→ 상부, 하부의 Asphaltene함량 비교

(Asphaltene 함량은 ASTM D3279 - 97의 측정법 적용)

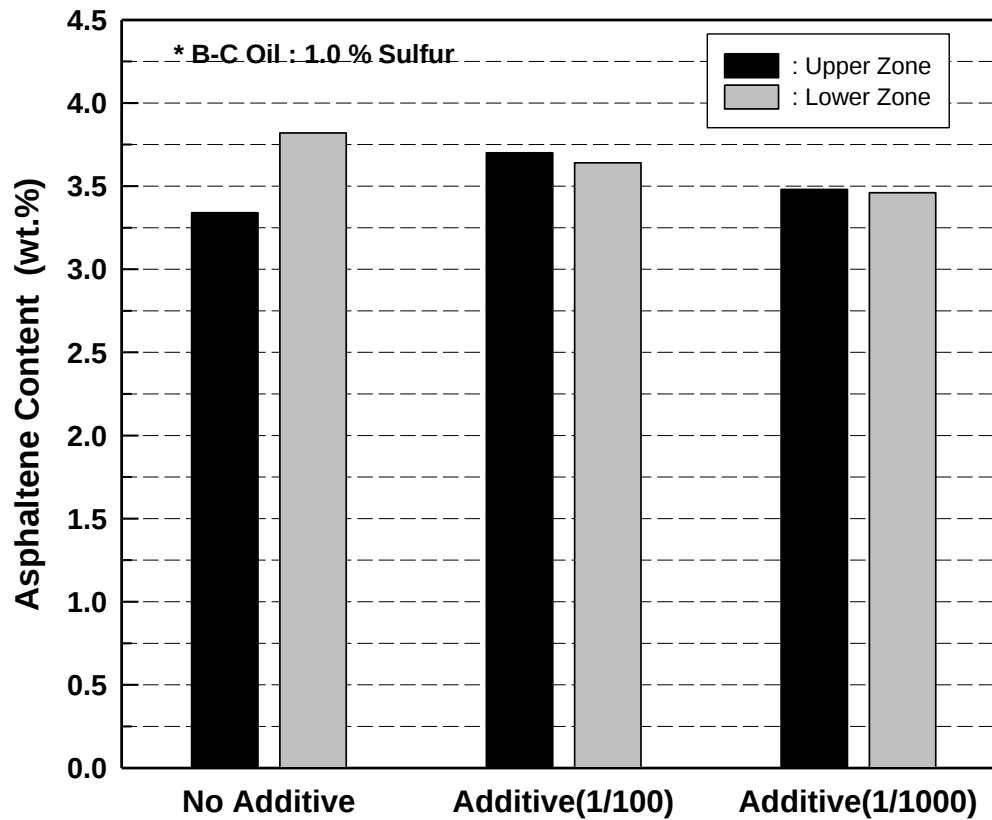
– 측정 결과

유황분 0.3wt%, 1.0wt%, 4.0wt%의 시료 중유에 연료첨가제(A)를 투입시
상부, 하부 Asphaltene 농도가 균질- 분산성 향상을 나타냄

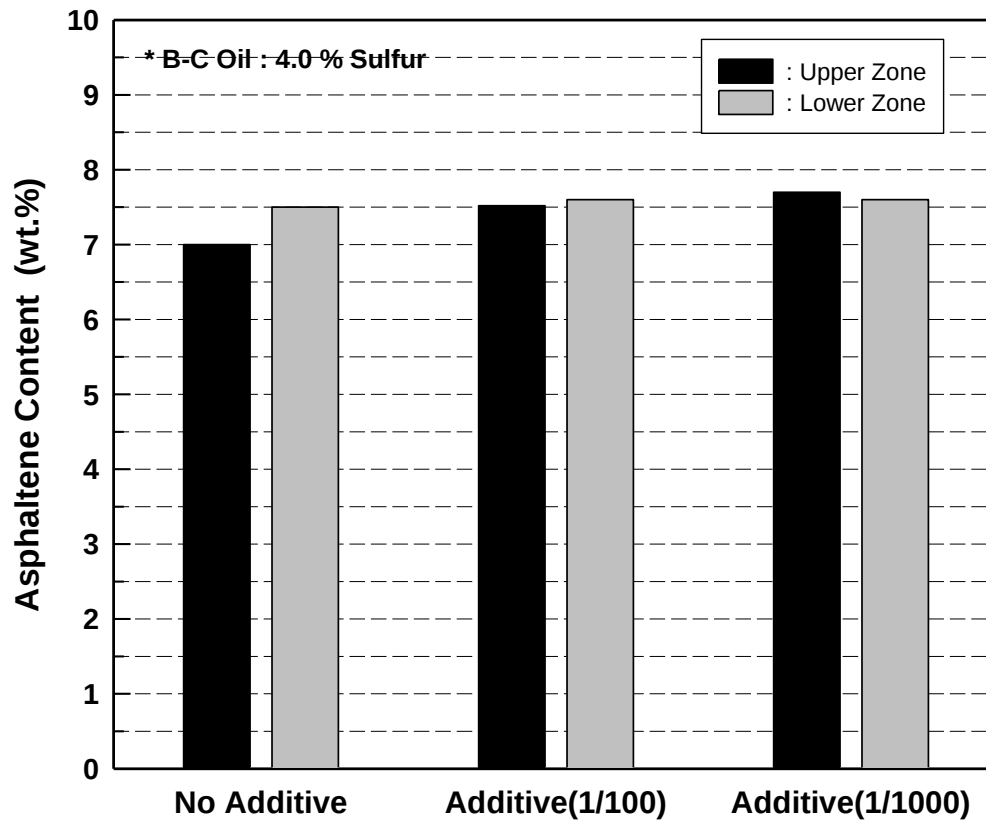
- 분산성 실험결과



연료첨가제 투입에 따른 분산성 변화 1



연료첨가제 투입에 따른 분산성 변화 2

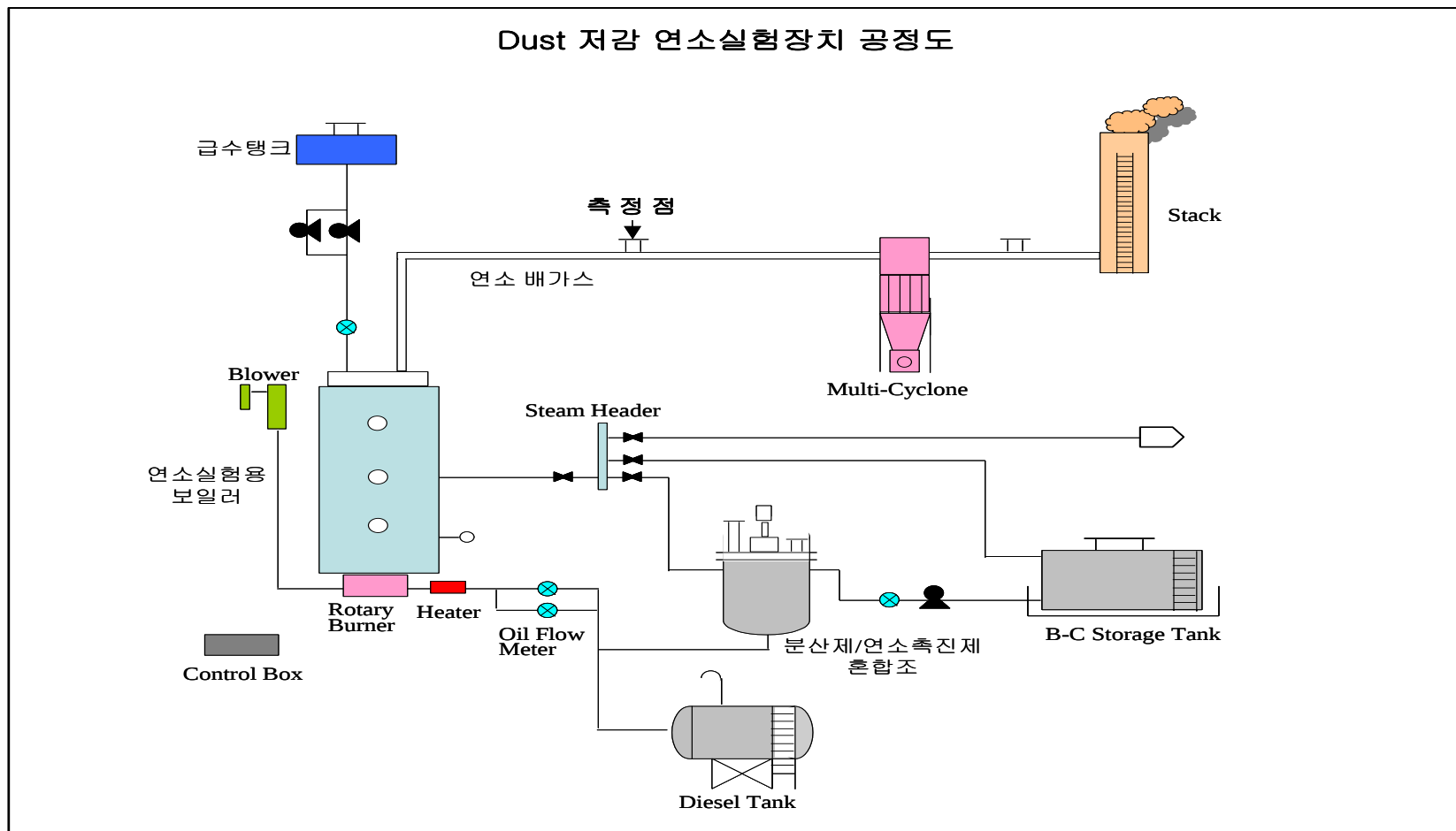


연료첨가제 투입에 따른 분산성 변화 3

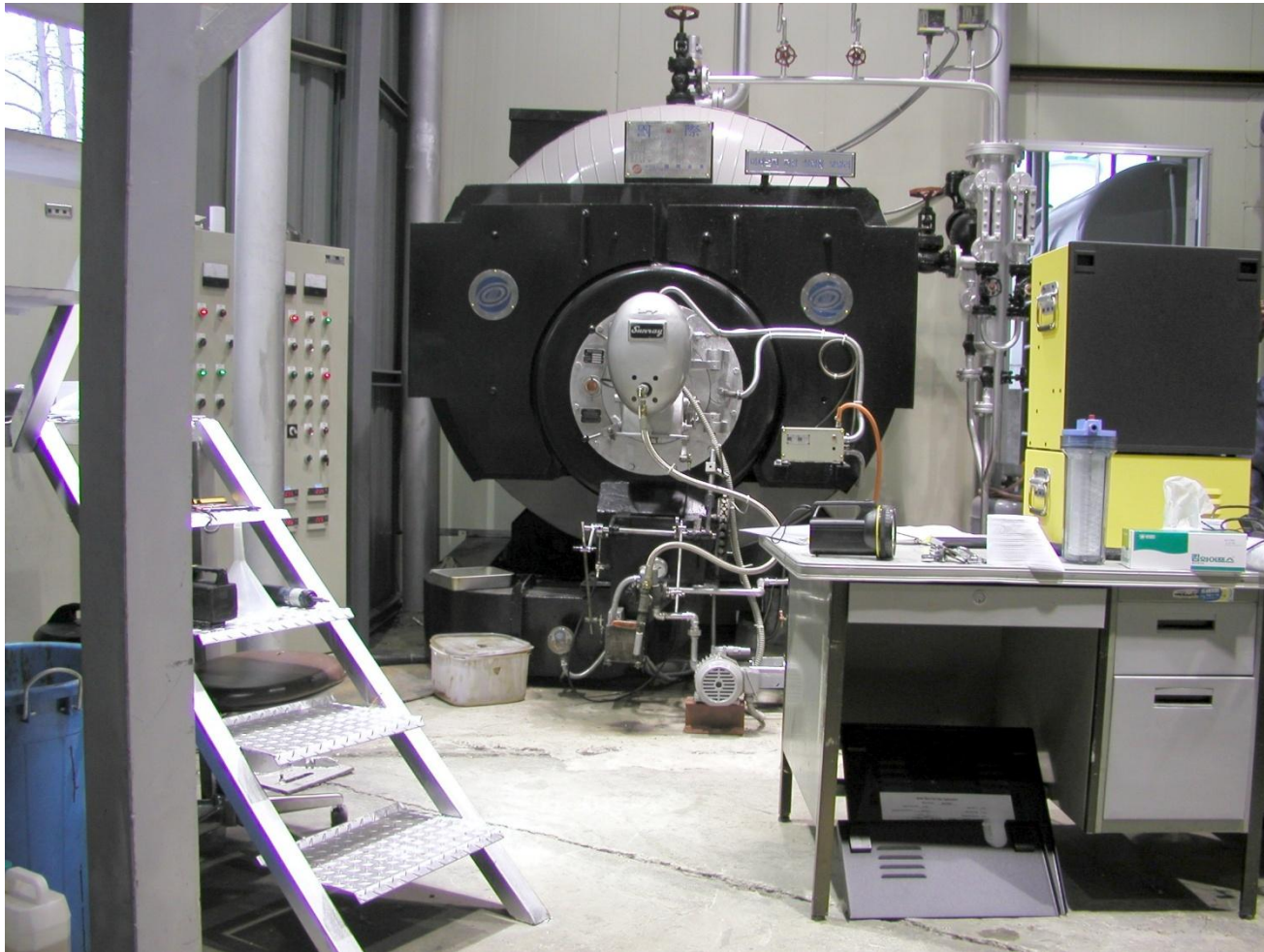
○ 연료 첨가제(A)에 의한 Dust 저감 효과 실험

– 연소 실험용 보일러 시스템의 설치

용량: 증기발생량 1.5Ton/Hr (중유 Max. 약 120Kg/Hr 연소)



중유 연소 실험보일러(전면)



중유 첨가제 혼합용 혼합조



미세먼지(Dust) 배출 농도 측정 부위

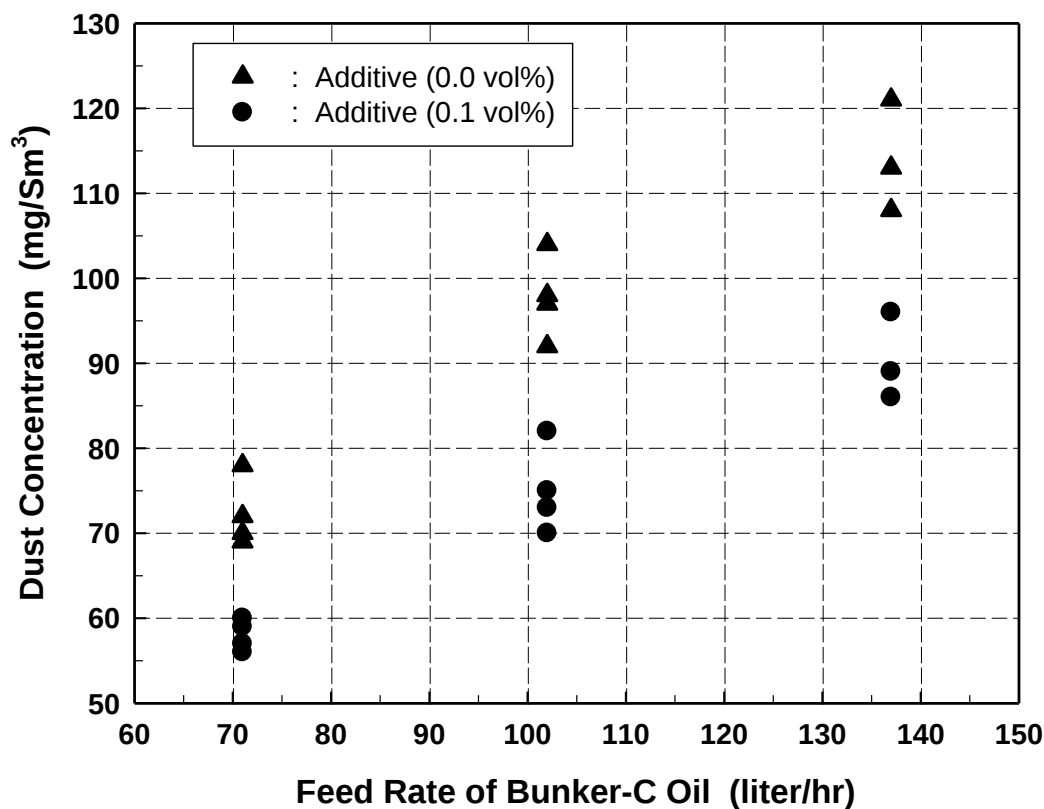


○ 연료 첨가제(A)에 의한 Dust 배출농도 감소 효과

중유 연소시 Dust 배출농도: 70~120mg/Sm³

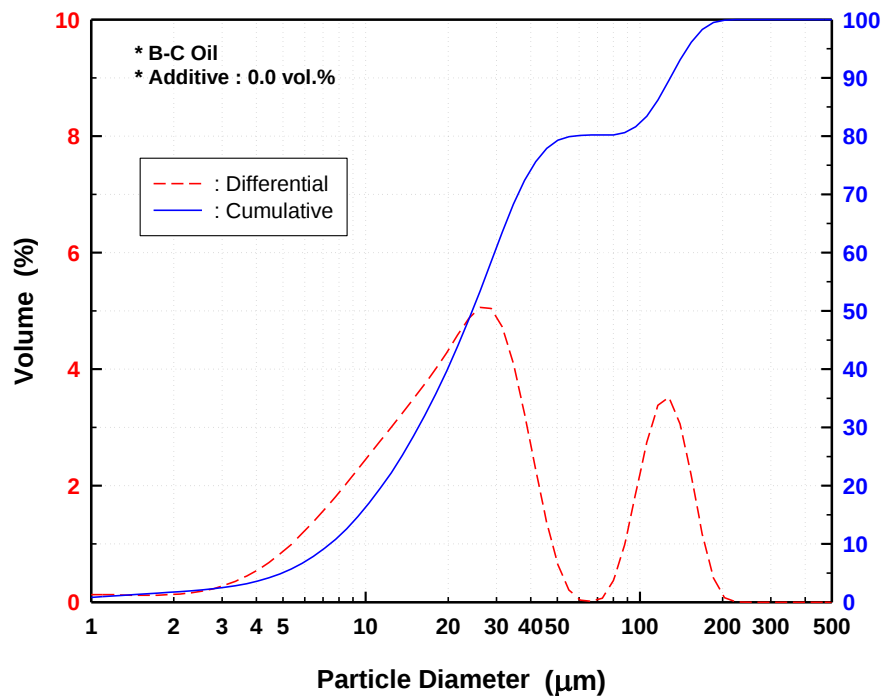
중유 + 첨가제 Dust 배출농도: 55~95mg/Sm³

Dust 저감율 : 20~25%



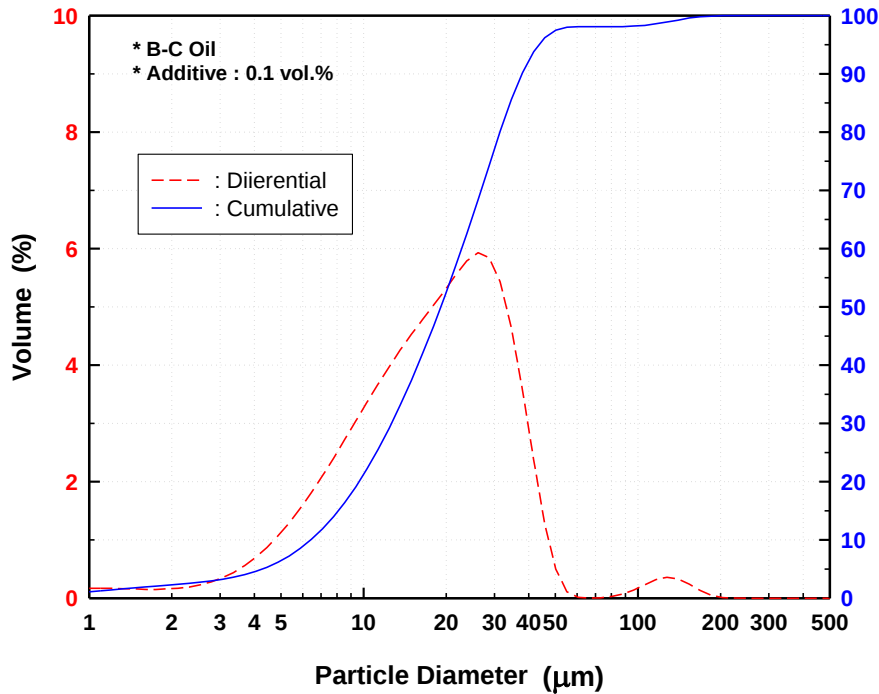
보일러 부하에 따른 Dust 발생농도 (중유/ 중유+Additive 비교 실험)

○ Dust의 입경분포 1 (중유)



- 첨가제 투입량: 0.0 Vol%
- O₂ 농 도 : 4.0%
- Mean Diameter: 41.10 μm ,
Medium Diameter: 23.38 μm
S.D.(Standard Deviation): 44.56 μm
C.V.(Coefficient of Vailation) : 108%

○ Dust의 입경분포 2 (중유 + Additive)



- 첨가제 투입량: 0.1 Vol%
- O_2 농도 : 4.0%
- Mean Diameter: $21.42\mu\text{m}$,
Medium Diameter: $18.27\mu\text{m}$
S.D.(Standard Deviation): $18.80\mu\text{m}$
C.V.(Coefficient of Variation) : 87.7%

○ Dust 분석 결과

	공업분석(wt%)				원소 분석(wt%)					발열량 (Kcal/ kg)
	수분	휘발분	회분	고정 탄소	탄소	수소	질소	유황분	산소	
Dust 1 (No 첨가제)	13.36	16.28	5.97	64.39	89.30	1.25	1.94	1.10	1.54	7,370
Dust 2 (첨가제)	20.10	12.03	2.40	65.47	88.35	1.27	1.93	1.43	4.62	6,340

- 첨가제 Dust의 경우 연소성 증대효과 (휘발성, 발열량 감소)

○ 보일러 열효율 실험결과

	중유(S 0.3wt%)	중유+첨가제(A)	비고
열효율	84.1%	86.4%	보일러부하율: 90%

- 열효율 상승 효과에 대한 메카니즘은 향후 장기간의 실험을 통하여 규명 예정임

- 연료첨가제(A)의 현장보일러 적용실험 결과

회사명	H (주) - 충북 청원군		
항 목	내 용		비 고
보일러	형식 사용연료 정격증발량	스팀분사(Z)형 중유(유황분: 1wt%) 30,000 Kg/hr	수관식 공급회사: SK MCR
연료첨가제	첨가제 종류 첨가비율 사용개시일	연료첨가제(A) 1,000: 1 2004년. 1월. 일	실험일: 2004. 3. 12
보일러 성능변화	분진농도 (Multi-cyclone후단)	첨가전 30mg/Sm ³ 첨가후 15mg/Sm ³	평균 현장부하율 일때
	집진 장치에 포집된 분진무게	첨가전 30Kg/day 첨가후 10Kg/day	"
	Nox농도	첨가전 220ppm 첨가후 190ppm	"
	O ₂ 농도	첨가전 4.5% 첨가후 3.5%	"
	보일러 열효율	첨가전 88 첨가후 89~90	"
	기타의견	첨가전 연소실 Soot가 다량 정착 첨가후 연소실 전열면 오염 감소	

○ 1차년도 결론(결과 요약)

- 1) 중질유의 Dust 발생에 기여하는 성분의 분석, 평가
 - 시료 중유별 Asphaltene의 함량분석과 첨가제(A)에 의한 Asphaltene의 분산 효과 계측
- 2) Asphaltene, 슬러지의 분산 및 연소촉진을 위한 대상 첨가제의 범주 설정
- 3) 연소 실험용 보일러 시스템 및 Dust계측장치의 설치
 - 증기발생용량 1.5Ton/Hr 보일러 시스템
- 4) 연료첨가제(A)에 의한 Dust발생 저감율은 약 25% 달성
- 5) 열효율 상승효과 : 약 2% 상승
 - 향후 장기간의 연소 실험을 통한 전열면에 Soot 부착성, 열효율 상승 메카니즘 규명이 필요.
- 6) 향후 분산제, 연소 촉진제 개발 실험과 중유 연소 보일러에 적용실험을 통하여 Dust 발생 30~40%, NOx 20%의 저감과 연료 절감 1~3%의 목표 달성은 가능할 것으로 평가됨.

○ 향후 수행계획(2차년도)

1) 적정분산제의 선택 실험 지속

- 중질유 종류별 Asphaltene, 슬러지의 분산성 평가 지속
- 가격 및 성능을 고려한 적정분산제의 선택 실험

2) 적정 연소촉진제, 산소공급제(Oxygenate)의 선택 실험

- 1차년도에 설치한 중유 연소 보일러 시설에서의 연소실험
(산업체 현장 보일러의 경우 적용 실험은 가능하나 연소촉진제 개발을 위한 표준화 실험은 불가)
- 연소성 향상 및 Dust 감소 실험을 통한 적정 연소촉진제 및 산소공급제 선택

3) 분산제, 연소촉진제, 산소공급제 사용시 NOx 발생특성 및 저감실험

4) 보일러 열효율 상승효과 분석 실험

- 전열면 Soot 부착현상
- 과잉 공기비, 배가스 온도의 변화
- 열효율 상승효과