

복합화력발전소 융합탈질설비에서 질소산화물 배출저감분석

안민호* · 김석우** · 이승배***†

NO_x Reduction Analysis from Hybrid De-NO_x Facility of Combined Cycle Power Plant

Minho An*, Seokwoo Kim**, Seungbae Lee***†

Key Words : LNG(액화천연가스), Nitrogen oxides(질소산화물), DeNO_x system(탈질설비), Hybrid DeNO_x facility(융합 탈질 설비), Combined cycle power plant(복합화력발전소), Fast SCR(Fast 선택적 촉매 환원)

ABSTRACT

Recently, the concern of the fine dust is increasing in our society and nitrogen oxides(NO_x) has been considered as precursor of fine dust. Because, as well as the coal-fired power plants, the combined cycle power plants using LNG fuel also emit nitrogen oxides, our society strongly demands to lower the emission of NO_x from the combined cycle power plants. In response of the public demand, Korean government set more stringent emission standard. Therefore, LNG power plants need to cope with it. The purpose of this paper is to study a reactive test that leads to Fast SCR by adjusting the mixing ratio of hydrocarbon reducing agent and NH₃ reducing agent respectively. By so, it is expected to minimize the negative impact on the power plant operation and the power generation efficiency and contribute to the environment-friendly operation of power plant. Possessing a DeNO_x system applicable to old combined cycle power plants and obtaining leading study results on the simultaneous removal of nitrogen oxides

1. 서 론

복합화력 발전방식은 1차 발전설비와 2차 발전설비를 조합해서 실행하는 발전방식을 말합니다. Fig. 1은 복합화력발전소의 개략도를 나타낸다.

실제 발전소에서 사용하는 1차로는 대용량화가 가능하고 운영이 용이한 가스터빈을, 2차로는 증기터빈을 사용해서 가스터빈과 증기터빈을 조합한 방식을 주로 채택해서 사용하고 있습니다. 가스터빈 내부에서 연료를 연소시켜 고온의 연소가스를 만들고, 이 연소가스로 가스터빈을 돌려 첫번째 전기를 생성한 후 배출되는 배기가스에 남아있는 열을 다시 이용해 배열회수 보일러(HRSG: Heat Recovery Steam Generator)에서 물을 가열하여 고온, 고압의 증기를 만들어서 증기터빈을 돌려 다시 두번째로 전기를 생산한다.

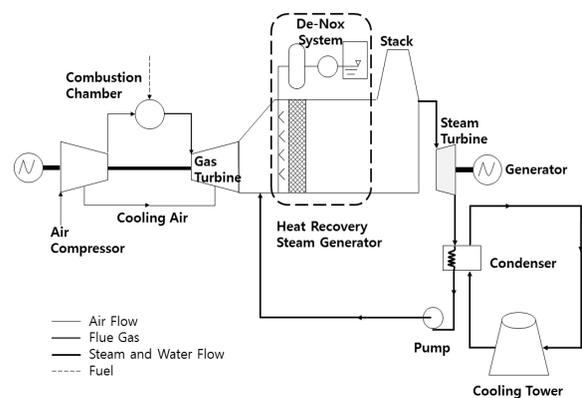


Fig. 1 Schematic Flow Diagram of Combined Cycle Power Plant

* 인하대학교 기계공학과/한국남부발전(주) (Department of Mechanical Engineering / Korea Southern Power Co.,)

** 인하대학교 건설기계공학과/미세먼지연구센터 (Department of Mechanical Engineering / Micro Dust Research Center)

*** 인하대학교 기계공학과/미세먼지연구센터 (Department of Mechanical Engineering / Micro Dust Research Center)

† 교신저자, E-mail : sbaelee@inha.ac.kr

따라서 복합화력 발전방식은 연료의 연소열을 가스터빈에서 1차로 이용하고 이를 다시 HRSG에서 2차로 재이용하는 방식으로 에너지의 이용 효율성이 석탄화력발전, 내연발전에 비해 높으며, 운전을 시작하면서부터 전기를 생산하는 데까지 걸리는 시간이 짧다는 장점이 가지고 있다. 청정연료인 LNG를 사용하는 복합화력발전소는 황산화물, 분진, 매연 등이 거의 발생하지 않으나 기동 초기 저부하 구간에서는 배출되는 질소산화물이 허용기준 이상으로 배출되어 향후 법적 규제(총량초과과징금, 배출 부과금)가 적용되며, 점차 기준이 강화됨에 따라 경제적 손실이 불가피하여 저부하 구간에서 질소산화물을 제거할 수 있는 고성능 탈질작용의 실행이 가능한 신기술의 적용이 필요한 상황이다.

복합화력 발전소 가스터빈에서 발생하는 질소산화물은 연료의 질소성분이 연소과정에서 산소에 의해 산화되어 발생하는 질소산화물(Fuel NOx)이거나, 연소과정 중 화염면에서 발생하는 탄화수소의 라디칼과 질소가 반응하여 생성(Prompt NOx)되고, 고온의 연소반응에서 산화(Thermal NOx)되어 생성된다. 이러한 대기 환경 유해물질인 질소산화물(NOx)을 줄이는 방법은 크게 3가지⁽¹⁾로서 연소 전 제어(Pre-combustion control), 연소방법 제어(Combustion control), 연소 후 제어법(Post-combustion control)으로 구분할 수 있고, 본 연구에서는 연소 후 제어법 중에서 선택적 촉매 환원법⁽²⁾(SCR-Selective Catalytic Reduction)을 이용하고 있으며, Fig. 2 는 SCR 공정 및 컨트롤러의 구성을 나타낸다.

본 연구에서는 가스터빈 기동 초기 또는 가스터빈 저부하 운전 시 발생하는 질소산화물이 촉매층에 들어가기 전에 탄화수소계(HC) 환원제와 암모니아계(NH₃) 환원제를 배기가스 중에 분사하여 환원제와 혼합하고 NO₂와 NO 비율을 1:1로 제어하여 Fast SCR 반응을 통해 질소산화물이 저감되는 실험적 연구를 하고자 한다.

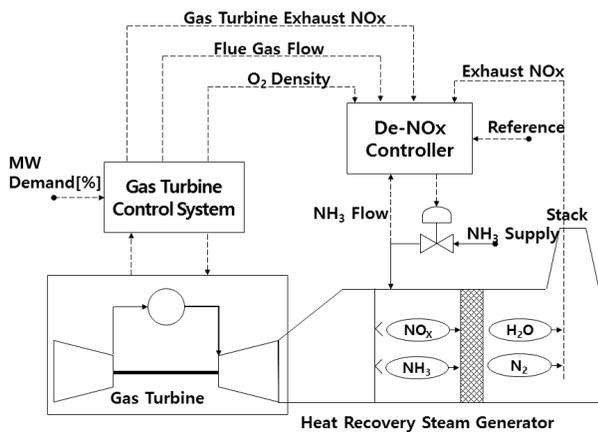


Fig. 2 General SCR Process and Controller Configuration

2. 융합 탈질설비 실험장치

2.1 장치 개요

실제 복합화력 발전설비의 배기가스 조건과 동일하게 구현한 실험장치의 구성은 Fig. 3과 같다. MFC(Mass Flow Controller)를 이용해 NO, NO₂, Air, N₂, CO의 농도를 조절하였으며, 공간속도(h⁻¹)를 조절하기 위해 온도 조절이 가능한 관형 반응장치에 유량 대비 촉매 부피로 계산된 혼합가스를 주입하여 반응온도별 촉매실험을 진행한다.

연구 촉매는 상업용으로 널리 사용되는 V₂O₅-WO₃/TiO₂계 촉매⁽³⁾(Corrugated, UMICORE)를 적용하였다.

환원제 주입을 통한 융합 탈질설비(Fast-SCR; HC+NH₃) 유도실험의 경우 반응기 구성에 환원제는 정량펌프(YL9200, 영린기기)를 이용하여 주입하고 반응기 후단의 토출부에서 배출되는 가스 중의 NO, NO₂, CO 농도는 Gas Analyzer(MK6000, RBR)를 통해 실시간으로 측정한다.

2.2 실험 방법

가스터빈 저부하 구간에서 발생하는 높은 NO₂ 비율을 조절하여 Fast-SCR 반응을 유도하기 위해 탄화수소계 환원제와 암모니아계 환원제를 이용한 적용성 검토를 진행하였다.

복합화력발전 배출가스 중 저 부하에서 높은 농도의 NO₂가 발생하며 이를 저감하고자 현재 여러 발전소에서 탄화수소계 환원제를 주입하여 NO₂를 NO로 전환하여 황연저감현상⁽⁴⁾에 대처하고 있다. 그러나, NO₂를 11 ppm 이하로 감소시키지만 본 방법은 전환 후에 총 NOx의 발생량에는 변화가 없어서 실질적인 질소산화물에서 전체적인 발생량이 저감되지 않는 문제점이 있다.

따라서 이러한 문제점 해결을 위해서는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 보일러 내부에 선택적 촉매 환원법을 이용한 탈질설비가 설치되어야 한다.

일반적으로 SCR 반응을 (2), (3), (4)처럼 3가지의 반응으로 나눌 때 NO와 NO₂의 비율이 5:5로 되면 기존의 식 (2)의

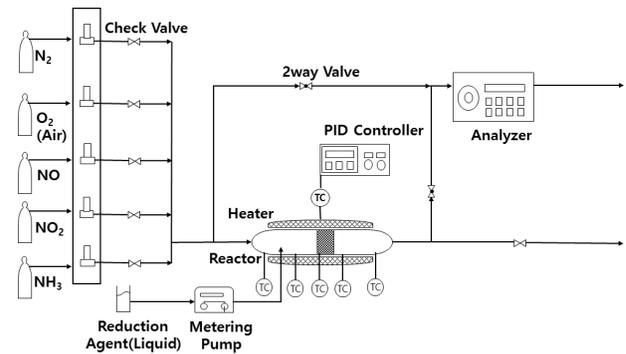
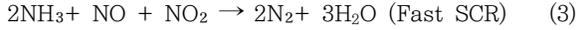
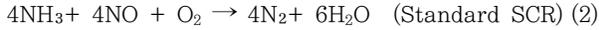


Fig. 3 Schematic Diagram of Lab. Test System

Standard SCR에서 촉매반응이 보다 더 빠르게 전환 및 성능이 증진되어 식 (3)의 화학반응처럼 Fast SCR⁽⁵⁾의 효과가 나타난다.



가스터빈은 GE사 7FA 모델이다. 운전조건은 각 Mode별로 구분되어 있다. Mode 1, 2에서는 가스터빈 속도가 3600rpm 까지, Mode 3은 출력 1~40MW, Mode 4는 40~90MW, Mode 8은 90MW~Base Load 조건이다.

Table 1은 현재 설치되어 있는 가스터빈 GE 7FA의 운전 조건과 연구실에서 실험조건을 비교해서 나타낸다. 운전조건은 가스터빈 출력의 기동 초기 저부하 조건인 Mode 3에서 30MW 출력을 나타낸다. 이때 가스터빈 30MW 출력에서 배출되는 NO, NO₂ 배출농도 기준이 실험조건이다. 실험조건에서 NO 및 NO₂의 비율을 조절하여 NO₂/NO_x 비율이 0~0.8로 조절된 상태에서의 촉매 성능을 확인하고 탄화수소계 환원제를 주입하였을 때 NO₂/NO_x 비율 조절 가능 여부를 확인한다.

탄화수소계 환원제의 주입 당량비(표준양론비, Normalized Stoichiometric Ratio; NSR)는 탄화수소계 환원제 농도 (mol)/NO₂농도(mol)이다.

실제 운전조건에서는 NO₂로 인한 황연발생 저감을 위해 탄화수소계 환원제를 당량비 2까지 주입하고 있다. 또한, 가스터빈 30MW일 때 배출가스량은 실험실에서 구현할 수 없으므로 실험조건 1.2N m³/h의 유량 조건에서 질소산화물 조건은 실제 가스터빈 30MW 출력에서 배출되는 NO, NO₂ 농도의 합 총 50ppm으로 설정하고, 조건에 따라 주입비율을 조절한다.

NO₂ 전환성능은 Gas Analyzer를 통해 NO와 NO₂ 각각 농도를 확인하고 아래의 식을 통해 NO₂ 전환율을 계산하여 확인하였으며, SCR 성능실험방법과 같이 주입 전/후 NO₂ 농도를 비교하여 식 (5)와 같이 전환율⁽⁶⁾을 계산하였다.

Table 1 Comparisons of the Actual Current State Condition and Experimental Conditions

Unit	30MW by Gas Turbine Output	Experimental Condition
Flow (Nm ³ /h)	1,050,000	1.2
Temperature (°C)	200~600	200~600
NSR	0~2	0~1
NO (ppm)	10	NO ₂ /NO _x ratio = 0~1
NO ₂ (ppm)	40	

$$\text{NO}_2 \text{ 전환율} = \frac{C_{i,\text{NO}_2} - C_{o,\text{NO}_2}}{C_{i,\text{NO}_2}} \quad (5)$$

여기서, C_{i,NO₂} : 반응 전 이산화질소농도
C_{o,NO₂} : 반응 후 이산화질소농도

2.3 융합 탈질 성능 실험 결과

위 Table 1의 가스터빈 30MW에서 배출되는 NO_x를 탄화수소계 환원제 미주입 시 NO₂/NO_x 비율변화가 0.8인 실제 운전조건을 실험에 적용하였다.

Fig. 4는 탄화수소계 환원제 주입비율별 NO₂/NO_x 비율변화를 나타낸다. 탄화수소계 환원제 주입을 통한 NO₂의 NO 전환성능을 확인하고자 하였으며 탄화수소계 환원제 주입비율에 따른 NO₂ 전환성능을 확인하였고, 실험결과 사용되는 탄화수소계 환원제와 NO₂가 비율변화에 따라 전환 정도가 비례하게 증가하였으며, 비율을 약 0.3~0.5로 조절 시 NO_x 전체 분율 중 NO₂의 비율이 50%로 조절됨을 확인하였다.

Fig. 5는 NO₂/NO_x 주입비율별에 따른 전환율을 나타낸다. NO_x와 NO₂의 비율을 0, 0.5, 0.7, 0.9로 조절하여 암모니아계 환원제 분사 시 Fast SCR 성능을 확인한 결과를 표시하였다.

실험결과 NO_x:NO₂의 비율을 조절함으로써 SCR 반응의 성능이 높아짐을 확인하였으며 특히 저온구간인 200°C 부근

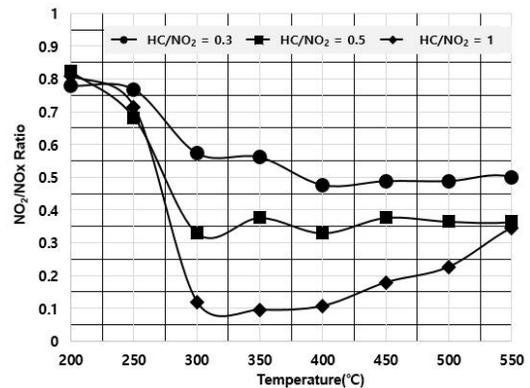


Fig. 4 Variation of NO₂/NO_x Ratio by Hydrocarbon Reducing Against Injection Ratio

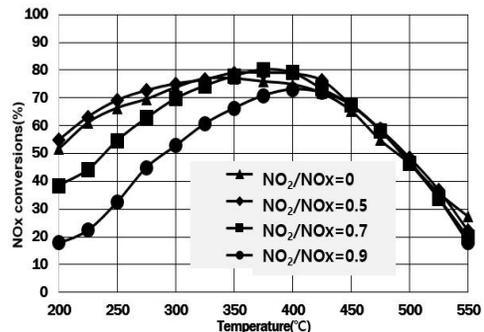


Fig. 5 Variation of NO_x Conversion Ratio by NO₂/NO_x Injection Ratio

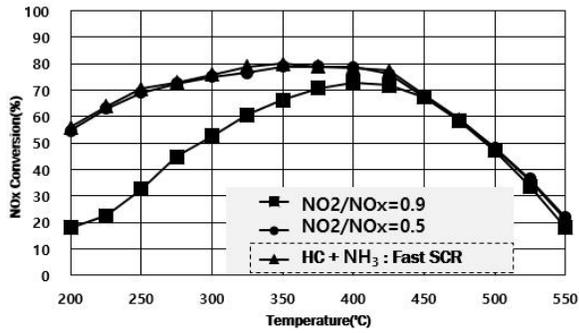


Fig. 6 NO_x Conversion Ratio by Fast-SCR Reaction Method

에서 성능향상이 두드러져 약 30% 탈질 성능이 높아졌다. 400°C 이하 온도에서 NO_x 전환율은 NO₂/NO_x 비가 0.5 이하일 때 가장 높으며, NO₂/NO_x의 비가 0(Standard SCR)과 0.5(Fast SCR)의 NO_x 전환율은 거의 유사한 수준을 보였다.

Fig. 6은 Fast-SCR 구현 방법별 NO_x 전환율을 나타낸다. 위의 실험결과를 바탕으로 탄화수소계 환원제 주입하여 NO₂/NO_x 비율을 0.5로 조절한 후 암모니아계 환원제를 주입하여 Fast-SCR 구현이 가능한지 확인하였다. 실험결과 Fig. 6과 같이 NO₂/NO_x 비율을 0.5로 조절한 성능과 거의 유사하게 나왔다.

3. 실증 실험

3.1 실험 방법

실험 방법은 기화기 노즐에 동일한 유량을 조절하여 펌프로 주입하는 방식으로 9 wt.% 암모니아수 주입량에 따른 탈질 성능변화를 확인하여 최적 주입량을 산정하고자 하였다.

탈질 성능 측정 시 MK 6000 Multi-gas analyzer를 이용하여 암모니아수 주입 전후 NO_x 농도 차를 전환율로 계산하였으며, NH₃ Slip을 측정하여 기록하였다.

천연가스(LNG)을 사용하는 가스터빈의 Base Load 출력 166MW일 때 배기 가스량은 1,587,340 Nm³/h이 발생함을 확인하였으며, LNG 가스의 배기가스의 구성비율은 Table 2

Table 2 Emission Components by Gas Turbine

Gas Turbine Output		Base Load
Gas Flow Rate (Nm ³ /h)		1,587,340
Temperature Inlet (°C)		588
Flue Gas Analysis	NO _x (ppm, 15% O ₂ dry)	15
	O ₂ (Vol%)	12.88
	H ₂ O (Vol%)	7.89
	CO ₂ (Vol%)	3.71
	N ₂ (Vol%)	74.63
	Ar (Vol%)	0.89
	SO _x (Vol%)	0.0

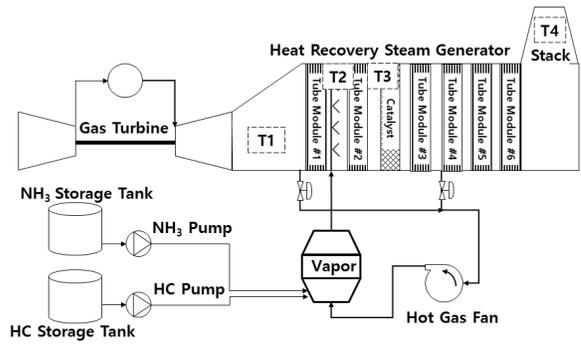


Fig. 7 Location of Data Collection For Demonstration Test

에 나타난다.

Fig. 7은 실증 실험에서의 실제 Data 측정 위치를 나타낸다. T1은 G/T 후단온도, T2는 Grid층 온도, T3는 촉매층 온도, T4는 O₂, NO, NO₂, NO_x 농도를 측정하였다.

3.2 사용 연료

가스터빈 GE 7FA에서 사용한 연료는 한국가스공사의 액화천연가스(LNG)를 공급받고 있으며, 그 화학조성은 Table 3과 같다.

3.3 실증 실험 결과

본 실증 실험에서는 탄화수소계 환원제와 암모니아계 환원제의 비율을 조절하는 융합탈질설비를 이용하여 가스터빈 저부하 구간에서 발생하는 고농도 질소산화물에 대한 저감효과를 검증하였다.

Table 4는 저부하 가스터빈의 출력별 융합탈질설비에서 현장 실증 실험결과를 나타낸다. Table 4에서 조건 ①은 가스터빈 배출가스 배출상태, ②는 탄화수소계 환원제를 주입하여 NO₂/NO_x 비율을 0.5로 조절한 상태, ③은 탄화수소계 환원제를 주입하여 NO₂/NO_x 비율을 0.5로 유지한 상태에서 암모니아 환원제를 주입한 Fast-SCR 반응상태, ④는 암모니아 환원제를 주입한 탈질 성능 상태, ⑤는 탄화수소계 환원제를 주입하여 황연저감하는 상태이다.

Table 5는 저부하 가스터빈의 출력별 융합탈질설비에서 실증 실험결과를 나타낸다. Table 4에서와 같이 융합탈질설비 실증실험결과는 질소산화물 배출허용기준 34ppm 이하로 유지 가능한 결과가 나왔다. 또한, 융합탈질설비가 탈질설비 단독 운전보다 탈질성능이 최대 약 22% 이상 향상되는 것을 검증하였다.

Table 3 Specifications of LNG (mol. %)

C ₃ H ₈	I-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	I-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆
1.402	0.287	0.348	0.020	0.008	0.274	92.641	5.021

Table 4 Demonstration Test Results for Load Gas Turbine Output

Output (MW)	Condition	Catalyst Layer Temperature(°C)	NH ₃ (ℓ/h)	HC (ℓ/h)	O ₂ (%)	NO (ppm)	NO ₂ (ppm)	NOx (ppm)
40	①	306	0	0	16.2	18.7	49.5	68.2
	②		0	8	16.2	33.4	34.8	68.2
	③		500	8	16.2	12.0	12.8	24.8
	④		500	0	16.2	7.0	33.2	40.2
	⑤		0	250	16.2	61.2	7.0	68.2
50	①	318	0	0	15.3	17.3	59.1	76.4
	②		0	9	15.3	37.4	39.0	76.4
	③		500	9	15.3	13.2	14.6	27.8
	④		500	0	15.3	6.0	35.2	41.2
	⑤		0	250	15.3	67.7	8.7	76.4
60	①	325	0	0	14.7	18.6	66.8	85.4
	②		0	9	14.7	42.2	43.2	85.4
	③		500	9	14.7	14.9	16.4	31.3
	④		500	0	14.7	4.0	44.2	48.2
	⑤		0	250	14.7	76.4	9.0	85.4

Table 5 Hybrid De-NO_x Facility Results by Load Gas Turbine Output

Output(MW)	Catalyst Layer Temperature(°C)	Raw Data	SCR Facility			Hybrid De-NO _x Facility			Efficiency Difference(%)
		NOx(ppm)	NOx(ppm)	NO ₂ (ppm)	Efficiency(%)	NOx(ppm)	NO ₂ (ppm)	Efficiency(%)	
40	306	68.2	39.2	33.2	42.5	24.8	12.8	63.6	21.1
50	318	76.4	44.2	37.7	42.1	27.8	14.6	63.6	21.5
60	325	85.4	50.1	44.2	41.3	31.3	16.4	63.3	22.0

4. 결 론

실제 복합화력 발전설비의 배기가스 조건을 동일하게 구현한 융합탈질 실증설비에서 복합화력발전 가스터빈의 기동 초기 저부하 구간에서 배출되는 질소산화물 배출농도에 대한 분석을 행하였다.

그 결과 탄화수소계 환원제와 암모니아계 환원제의 혼합 사용으로 가스터빈의 기동 초기 저부하에서 Fast SCR의 탈질성능을 최대 22% 이상 향상시킨 결과가 나왔다.

따라서 융합탈질장치를 이용해 복합화력발전 가스터빈의 기동 초기 저부하 구간에서 배출되는 질소산화물 배출허용초과의 문제 해결과 함께 융합탈질 기술 적용이 가능한 실증시험의 검증 결과를 확인할 수 있었다.

후 기

본 논문은 2021년 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국 산업기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(P0012769, 2021년 산업혁신인재성장지원사업).

References

- (1) Jaime Benitez, 1993, "Process Engineering and Design for Air Pollution Control," Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, pp. 257.
- (2) Wijaya, Santo, Shimizu, Masashi, Nakamoto, ADCONIP 2014, "A LQR Scheme for SCR Process in Combined-Cycle Thermal Power Plants.," RoomD 2D1-4.
- (3) Heo, I. J., Lee, Y. M., Nam, I. S., Choung, J. W., Lee, J. H., and Kim, H. J., 2011, "Effect of Hydrocarbon Slip on NO Removal Activity of CuZSM₅, FeZSM₅ and V₂O₅/TiO₂ Catalysts by NH₃," Microporous Mesoporous Materials, Vol. 141, pp. 8-15.
- (4) Yang, J., D. Chun, Hakjoo Kim, Ho-Tae Lee and Heon Jung., 2011, "Catalytic Process for Decolorizing Yellow Plume." Korean Journal of Chemical Engineering 28, 2011, pp. 418-423.
- (5) Salazar, M. Hoffmann, S. Singer, V. Becker, R. Grunert, W., 2016, "Hybrid Catalysts For the Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO by NH₃. ON the role of fast SCR in the reaction network," Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 199, pp. 433-438.
- (6) Zeldovich, Y. B., 1946, "The Oxidation of Nitrogen in Combustion Explosions," Acta Physicochimica USSR, Vol. 21, pp. 577.