

순환 유동층 보일러에서 석탄 연소 시 Borax Solution이 연소 배가스중 미세먼지 저감에 미치는 영향

박재혁*[‡] · 이동호*[‡] · 배달희* · 최유진* · 류환우** · 김지봉*** · 한근희*[†] · 선도원*[†]

*한국에너지기술연구원 온실가스연구실
34101 대전광역시 유성구 가정로 152
**상명이엔텍(주)
54588 전라북도 익산시 석암로9길 45-14
***삼양사(주)
22826 인천광역시 서구 백범로 726

(2019년 2월 22일 접수, 2019년 4월 29일 수정본 접수, 2019년 5월 17일 채택)

The Effect of Borax Solution on the Reduction of Fine Particles in Flue Gas at a Commercial Circulating Fluidized-bed Boiler Firing Bituminous Coal

Jae Hyeok Park*[‡], Dong-Ho Lee*[‡], Dal-Hee Bae*, Yu Jin Choi*, Hwan-Woo Ryu**, Ji-Bong Kim***, Keun Hee Han*[†] and Dowon Shun*[†]

*Greenhouse Gas Laboratory, Korea Institute of Energy Research, 152, Gajeong-Ro, Yuseong-Gu, Daejeon, 34101, Korea

**SangMyung ENTech, 45-14, Seogam-ro 9-gil, Iksan-si, Jeollabuk-do, 54588, Korea

***Samyang Corporation, 726, Baekbeom-ro, Seo-gu, Incheon, 22826, Korea

(Received 22 February 2019; Received in revised form 29 April 2019; accepted 17 May 2019)

요 약

본 연구에서는 9.2 MWe의 상용규모 순환유동층 보일러에서 화학첨가제 사용에 따른 미세입자 저감에 대한 영향을 확인하였다. 또한 화력 발전소에서 화석연료의 연소 중 발생하는 미세입자를 포집하기 위하여 간단하고 효과적인 포집설비를 개발하였다. 연소 배가스 중 PM 10이하의 입자를 감소시키기 위하여 화학첨가제를 사용하였으며, 사용한 화학첨가제는 borax solution을 사용하였다. 포집된 미세입자 중 PM 10이하의 입자 거동을 확인하기 위하여 입도분석기와 SEM 분석을 통해 확인하였다. Borax solution은 배가스중에 용융된 미네랄을 흡수하여 미세입자를 성장시키는 경향이 있는 것을 알 수 있었다. 결과적으로 borax solution을 사용함으로써 10 µm 이하의 미세입자가 감소되었음을 확인할 수 있었다.

Abstract – In this study, the effect of chemical additives on the reduction of fine particles was identified in 9.2 MW_e commercial scale circulating fluidized bed boiler firing bituminous coal. Furthermore, a simple and effective method of fine particle collection has been developed to collect the fine particles of the boiler during fossil fuel combustion. Chemical additives were used to reduce particles below 10 PM in the flue gas, and borax solution was used as a chemical additive. In order to identify the particle behavior of PM 10 or less among the collected fine particles, it was analyzed through particle size analyzer and SEM analysis. The Borax solution tends to absorb molten mineral in the flue gas and make fine particles grow. As a result, it was analyzed that particles smaller than 10 µm were reduced by using borax solution.

Key words: Circulating fluidized bed combustion, Borax Solution, Fine particles, Particle size distribution

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: heehan@kier.re.kr, dshun@kier.re.kr

[‡]These authors contributed equally to this work.

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. 서 론

최근 대기 중 미세먼지 농도는 아주 심각한 국민의 건강문제로 대두되고 있다. 우리나라의 경우 미세먼지의 출처는 대부분 편서풍을 타고 중국으로부터 유입되지만, 국내에서 보일러나 발전시설 등에서 석탄, 석유 등의 화석연료를 연소할 때 발생하는 황산화물, 질소산화물, 먼지 등이 배기가스와 함께 발생하는 양도 상당하다[1]. 모든 석탄 화력 발전소는 이들 오염물질을 제거하기 위하여 탈황설비, 탈질설비, 전기집진기 등의 고효율 방지 시설을 설치하여 운영중에 있으며, 실제 배출 농도는 법적기준의 20~50%로 관리하고 있다[2,3]. 하지만 국내의 경우 좁은 국토와 입지 여건상으로 발전설비가 밀집되어 있기 때문에 발전설비에 의한 미세먼지 배출은 특정지역의 환경에 책임이 있으며, 이를 해결해야 한다. 발전소에서 발생하는 미세먼지는 크게 고정발생원과 기타 요인에 의한 발생원으로 분류되며, 화석 연료의 연소에 의한 비산먼지가 고정 발생원이며, 연소시 대기와의 특정조건과 반응에 의한 황산염, 질산염 등이 2차 미세먼지로 범주된다[4,5]. 일반적으로 먼지는 입자크기에 따라 50 μm 이하인 총먼지(TSP, Total Suspended Particles)와 입자크기가 매우 작은 미세먼지(PM, Particulate Matter)로 구분하며, 미세먼지는 다시 10 μm 보다 작은 미세먼지(PM10)와 2.5 μm 보다 작은 초미세먼지(PM2.5)로 구분된다[6-8]. 특히 초미세입자의 경우 폐포를 통해 인체 내부에 침투하여 문제를 일으켜, 국민의 생활에 악영향으로 작용한다[9]. 따라서 많은 연구 기관은 발전소뿐만 아니라 다양한 산업시설에서 배출되는 초미세입자를 기계적, 화학적으로 여과시키기 위하여 많은 연구가 진행 중에 있다[10-12].

모든 화력발전소는 연소 중 발생하는 환경오염물질 중 질소산화물 감축을 위하여 질소산화물을 제거하기 위한 탈질설비를 운영하고 있다. 탈질설비는 촉매의 사용 유무에 따라 선택적 촉매환원법(SCR: Selective Catalytic Reduction)과 선택적 무촉매환원법(SNCR: Selective Non-Catalytic Reduction)을 적용하고 있다[13]. SCR이 SNCR보다 높은 효율을 보이고 있지만, 설치 및 유지 비용이 SNCR보다 높은 단점이 있다. 일반적으로 200 MW_e 이내의 설비에 SNCR을

적용하여 운영 중에 있다. SNCR의 경우 850~1,100 °C의 고온에서 urea를 분사하여 NO_x를 제거하는 방식으로 알려져 있다[14]. SNCR공정의 urea를 대신할 수 있는 화학첨가제는 황산암모늄으로 알려져 있다[15]. 황산암모늄은 wood chip, wood pellet과 같은 목질계 바이오매스에 다량 함유된 알칼리 물질(K, Na)에 의해 발생하는 염화칼륨(KCl)을 제거하기 위한 용도로 주로 사용되고 있다[16]. 현재 발전소나 산업시설에서 사용 중인 화학첨가제(황산암모늄, Borax solution, 고령토 등)는 바이오매스, SRF (Solid recycled fuel)와 같은 알칼리 물질이 많은 연료에 공급하여 알칼리 성분에 의한 보일러 과열기 튜브의 고온부식현상을 해결하기 위한 방안으로 주로 사용되고 있다[17,18]. 하지만 이런 화학첨가제가 미세입자 거동에 미치는 영향에 대해서는 연구는 활발히 보고되고 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 탈질설비 및 탈황설비를 모두 갖춘 시설에서 추가로 화학첨가제를 사용하여 연소 시 공기와의 특정조건에서 2차 반응에 의한 황산염, 질산염 등의 미네랄 염의 미세입자와 초미세입자 감축이 가능한지의 여부를 파악하고자 하였다. 화학첨가제로 borax solution을 선정하여 사용하였다. 일반적인 borax의 반응은 석탄의 기공에 침투한 borax가 연소시 분해되어 산소를 방출하기 때문에 불완전 연소되는 유기물이 완전 연소가 되도록 유도하게 되고, ash가 용융되어 보일러 수관에서 fouling을 형성하게 되면 이를 다공화시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다[19]. Borax solution의 사용 유무와 borax solution의 투입 비율에 따라 미세입자의 거동을 조사하기 위하여 9.2 MW_e의 상용규모 순환유동층 보일러에서 보일러의 사이클론 후단과 대류전열부 사이에서 미세입자를 포집하고 전기집진기에 포집된 입자를 샘플링하여 입도분석과 입자표면을 분석하여 물리적 특성 변화를 확인하였다.

2. 실험방법

2-1. 보일러 운전조건

본 미세입자 포집 실험은 9.2 MW_e의 상용규모 순환유동층 보일러로 유연탄 전소 보일러이다. 연료의 최대 사용량은 9 ton/hr이며,

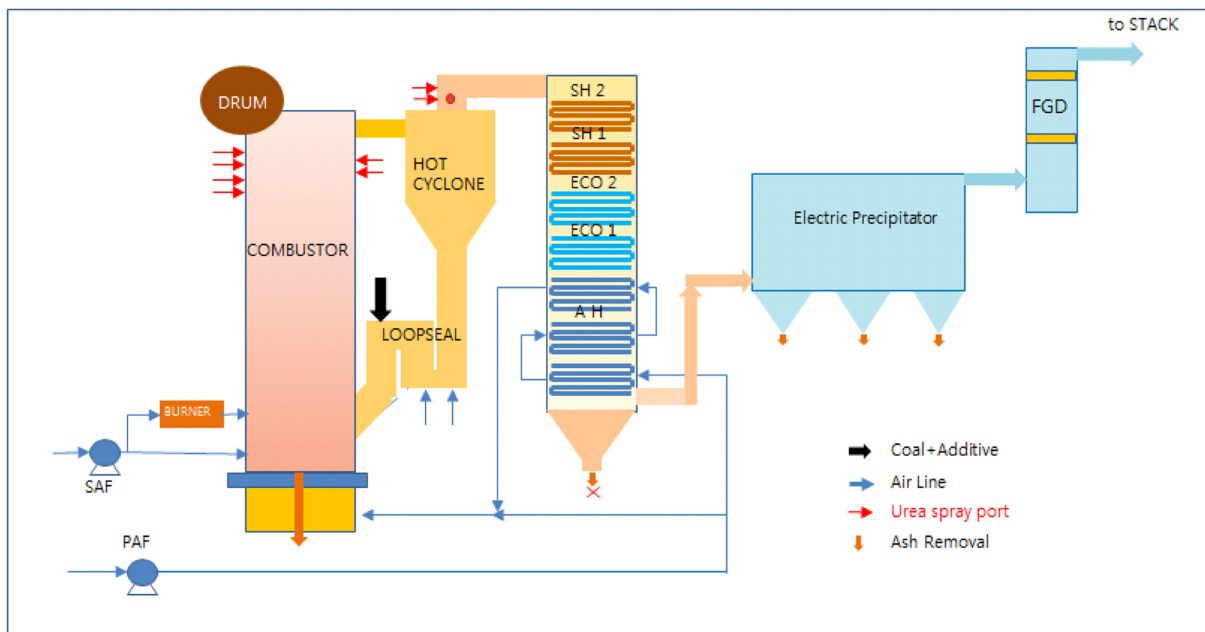


Fig. 1. Schematic diagram of the 9.2 MW_e CFBC boiler.

이 발전소에서 생산되는 스팀의 온도는 484 °C, 압력은 60 kg/cm²이다. 증기의 생산량은 60 ton/hr이다. Fig. 1에 상용규모 순환유동층 보일러에서 발생하는 미세입자의 발생량 저감을 위한 borax solution의 효과 검증을 위해 적용된 순환유동층 보일러의 공정 개요를 나타냈다. 본 설비의 구성은 전형적인 순환유동층 형태의 연소로, 비산회재의 순환을 위한 사이클론과 loop-seal, 대류전열부에 과열증기관, 절탄기, 공기에열기가 배치되어 있다. 연소가스중의 미세먼지를 제거하기 위한 전기 집진기와 SO₂를 제거하기 위한 FGD (Flue Gas De-sulfuration)가 설치되어 있다.

Table 1에 보일러의 운전 조건에 대하여 나타내었다. Borax solution을 사용하지 않았을 경우와 borax solution을 사용한 경우의 운전 조건은 유사함을 알 수 있다.

Table 2에 9.2 MW_e의 상용규모 순환유동층 보일러에서 사용되는 유연탄의 연료특성을 나타내었다. 유연탄은 중국의 선화지역에서 생산한 석탄이다. 공업분석 결과를 보면 유연탄에 포함된 수분은 6.88%, 휘발분이 31.57%, 고정탄소가 52.83%, 마지막으로 회분이 8.72%이다. 유연탄의 저위발열량은 6,120 kcal/kg, 고위발열량은 7,100 kcal/kg으로 유연탄 중에서도 고등급의 석탄이다.

Table 1. CFBC operation condition

Item	No additive	Borax solution 1200:1*	Borax solution 800:1
Load, %	85	87.5	87.5
Mixing Ratio of Fuel & Additive	None	1200:1	800:1
Bed Temp. °C	880	880	880
Freeboard Temp. °C	812	820	818
Cyclone Temp. °C	863	887	899
O ₂ , %	5.1	4.3	4.2
TMS Dust Conc. mg ³ m	2.6	1.9	1.9
NOx, ppm	67	55	42
SO ₂ , ppm	52	38	32

Fuel : Borax solution = 1200:1, 800:1*

Table 2. Physical properties of fuel

Item	Unit	Bituminous coal
Proximate Analysis (as received)		
Moisture	%	6.88
Ash	%	8.72
Volatile	%	31.57
Fixed Carbon	%	52.83
Ultimate Analysis (dry basis)		
Carbon	%	76.53
Hydrogen	%	4.30
Nitrogen	%	1.87
Sulfur	%	0.33
Ash	%	9.36
Oxygen	%	7.61
Heating Value		
Lower heating value	kcal/kg	6,120
Higher heating value	kcal/kg	7,100

Table 3. Borax solution compositions

Ingredients	Compositions, wt.%
Boron compound (Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O)	12.5
Peroxide	2.1
Magnesium compound	10.5
Propylene compound	5.0
H ₂ O	59.9
etc.	10

2-2. 첨가제

본 연구의 첨가제로 사용한 borax solution은 12.5 wt.%의 Na₂B₄O₇·10H₂O, oxygen supply agent와 solvent (peroxide, magnesium compound, propylene compound, water)로 구성되며, 상명이엔텍(주)에서 제조하였으며, Table 3에 borax solution의 기본물성을 나타내었다[20]. 일반적으로 borax는 금속 제련에서 용제로 사용되고 있으며, 용접 시 산화물 제거의 목적으로 일반적으로 사용되고 있다. Fig. 2에 borax solution의 주입위치를 나타내었다. Borax solution의 공

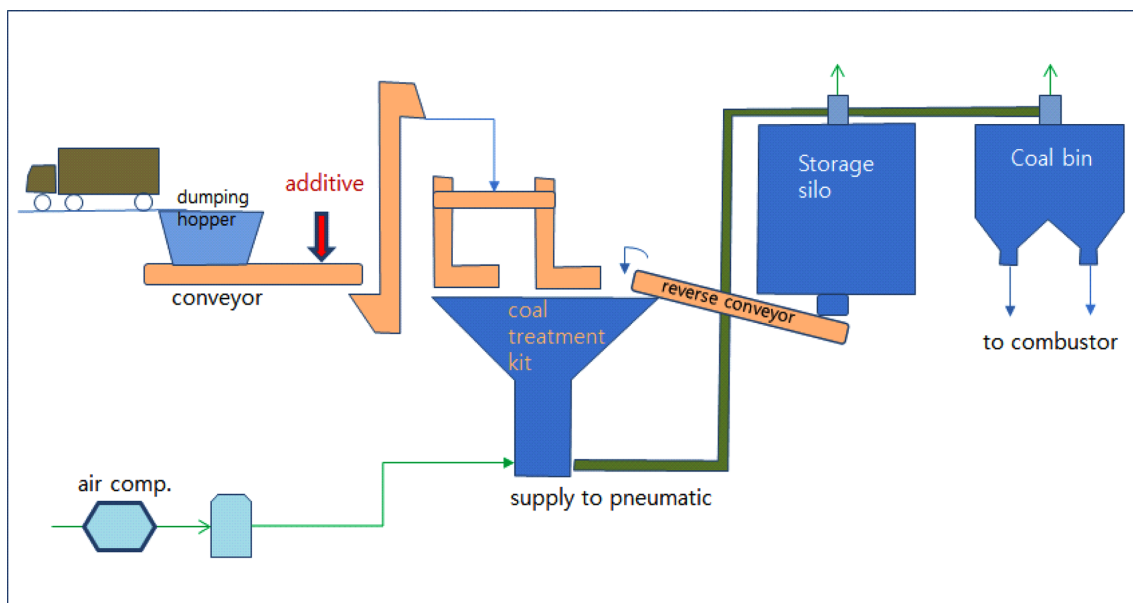


Fig. 2. Location of borax solution injection.

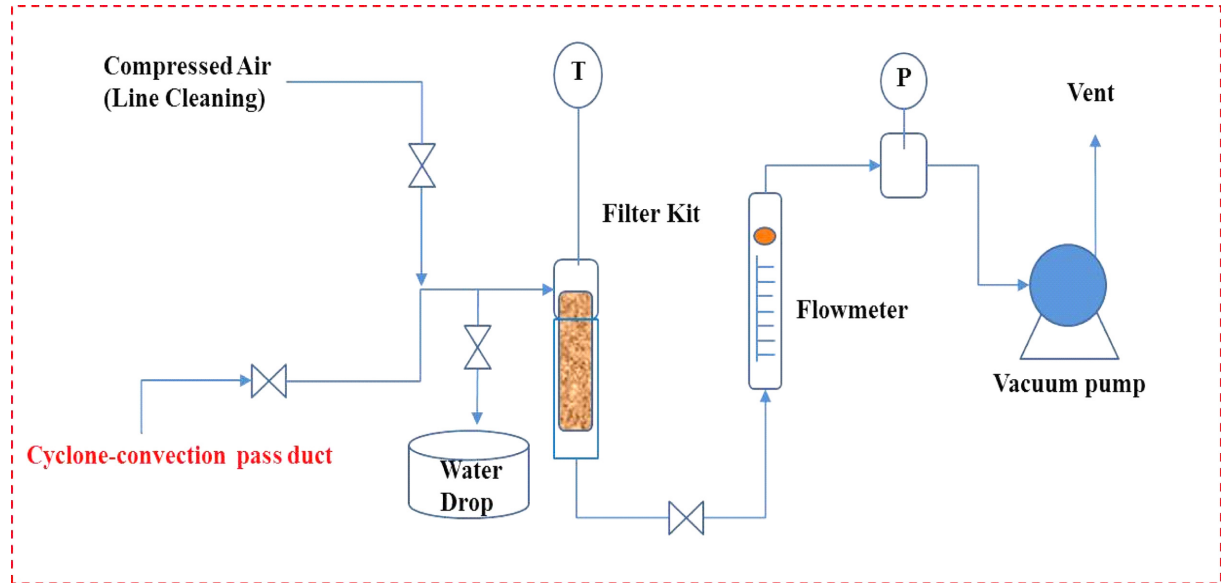


Fig. 3. Diagram of fine particle sampling apparatus.

급은 호퍼 하단에 위치한 conveyor와 연계하여 공급된다. 즉 석탄을 연소로에 공급하기 위하여 이송되는 conveyor가 작동하면, 이송되고 있는 석탄의 표면에 borax solution이 분사하는 방식으로 공급된다. 일반적으로 권장하고 있는 첨가제의 투입량은 2,000:1에서 800:1로 사용하고 있으며, 본 연구에서 공급비는 Table 1에 나타낸 바와 같이 상용화 설비임을 감안하여 연료 투입량 대비 1,200:1, 800:1의 조건하에서 수행되었다.

2-3. 미세입자 포집 및 분석방법

Borax solution의 미세입자 감축에 대한 효과 검증에 위하여 두 가지 미세입자에 대해 분석하고자 하였다. 하나의 방법은 전기집진기의 회재(ash)를 샘플링하여 입자크기를 분석하는 방법이고, 다른 하나는 사이클론 후단과 대류전열부 사이에서 fly ash를 포집하여 분석하는 방법이다.

Fig. 3에 사이클론 후단과 대류전열부 사이에서 입자를 포집하는 방법의 모식도를 나타냈다[17]. 상용플랜트에서 미세입자를 포집하기 위한 노즐을 설치하는 것은 어려움이 따르기 때문에 질소산화물 억제제를 위한 요소수 공급 노즐 중 하나를 미세입자 포집용 노즐로 변경하여 설치하였다. 미세입자 포집 과정은 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 stainless-steel tube (diameter: 12.7 mm)를 사이클론과 대류전열부 사이의 덕트의 기존 요소수 분사 위치에 설치한 후에 덕트 내부로 약 150 mm 삽입하였다. 미세입자 포집은 진공펌프로 연소 가스를 흡입하게 되는데 이때 흡입압력은 약 -0.1 MPa이며, 이때 흡입되는 유량은 약 80 L/min이다. 압력계와 유량계를 통해 연소배가스의 흡입상태를 점검하고, filter kit에 부착된 온도계를 통해 유입되는 연소배가스 온도를 확인하여 연소가스의 흡입 상태를 확인할 수 있게 된다. 연소배가스가 계속적으로 흡입되게 되면 filter kit의 내부 온도는 약 270±20 °C를 유지하게 된다. 또 필터를 통과한 연소가스가 응축되어 thimble filter가 젖을 수 있기 때문에 응축수를 설치하여 응축수를 제거하였다. 연소 가스는 미세입자를 동반하여 흡입되게 되고 이 미세입자는 thimble filter (No. 86R, ADVANTEC)에 포집되게 된다. 본 연구에 사용한 미세입자 포집용 filter의 pore

size는 약 0.2 μm이며, 포집효율(0.3 μm DOP%)은 99%이다. 여기서 DOP%는 외경 25 mm × 전장 90 mm의 제품을 사용하고 JIS Z 8901(시험용분체 및 시험용입자)에 준해, 0.3 μm 프탈산디옥틸입자를 분산시킨 대기를 5 L/min의 통기유량으로 통과한 경우의 포집효율을 의미한다. 이 filter를 사용할 수 있는 최고 온도는 500 °C이다. 매 30분 간격으로 필터를 교체하여 미세입자를 포집하였으며, 30분 이상 진공펌프로 미세입자를 포집할 경우에 필터에 포집된 미세입자로 인하여 압력강하가 발생하여 진공펌프로 부하가 발생할 수 있고, 필터가 손상을 입을 수 있기 때문에 최적의 미세입자 포집 시간은 30분으로 결정하여 수행하였다. 예비시험을 통해 30분 동안 연속적으로 미세입자를 진공펌프로 흡입하여 포집한 결과 약 5.0~7.0 g의 미세입자가 포집됨을 확인하였다.

포집된 미세입자는 convection oven에서 105 °C에서 24시간 건조시켜 포집된 미세입자 내의 수분을 모두 제거한 후에 입도분석기(Microtac S3500, USA)에서 입도 분포를 측정하여 PM 10이하의 입자 거동을 관찰하였다. 본 입도분석기로 분석이 가능한 최소입도 사이즈는 0.75 μm이다. 입도분석은 같은 조건의 샘플을 5회 분석하여 평균값을 사용하였다. 또한 포집된 미세입자의 표면 변화를 관찰하기 위해 SEM(Scanning Electron Microscope, Nova NanoSEM 450, FEI)를 활용하였다. 미세입자의 포집은 연소조건이 정상상태에서 샘플링 하였으며, 각 첨가제에 대해 연속 운전 일수는 약 7일이다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 4(a)에 첨가제를 사용하지 않은 조건과 borax solution을 1200:1, 800:1로 투입하였을 경우 사이클론 후단과 대류전열부 사이에서 포집한 미세입자의 입도분포를 나타내었으며, Fig. 4(b)에 위와 같은 조건에서 포집한 입자의 입도분포 중 PM 10이하의 분포를 나타내었다. Fig. 4(c)에 전기집진기에 포집된 fly ash의 입도분포를 나타내었으며, Fig. 4(d)에 위와 같은 위치에서 포집된 입자의 입도분포 중 PM 10이하의 분포를 나타내었다. Fig. 4(a)와 (c)를 보면, borax solution을 사용함에 따라 각 위치에서 샘플링한 입자의 입도

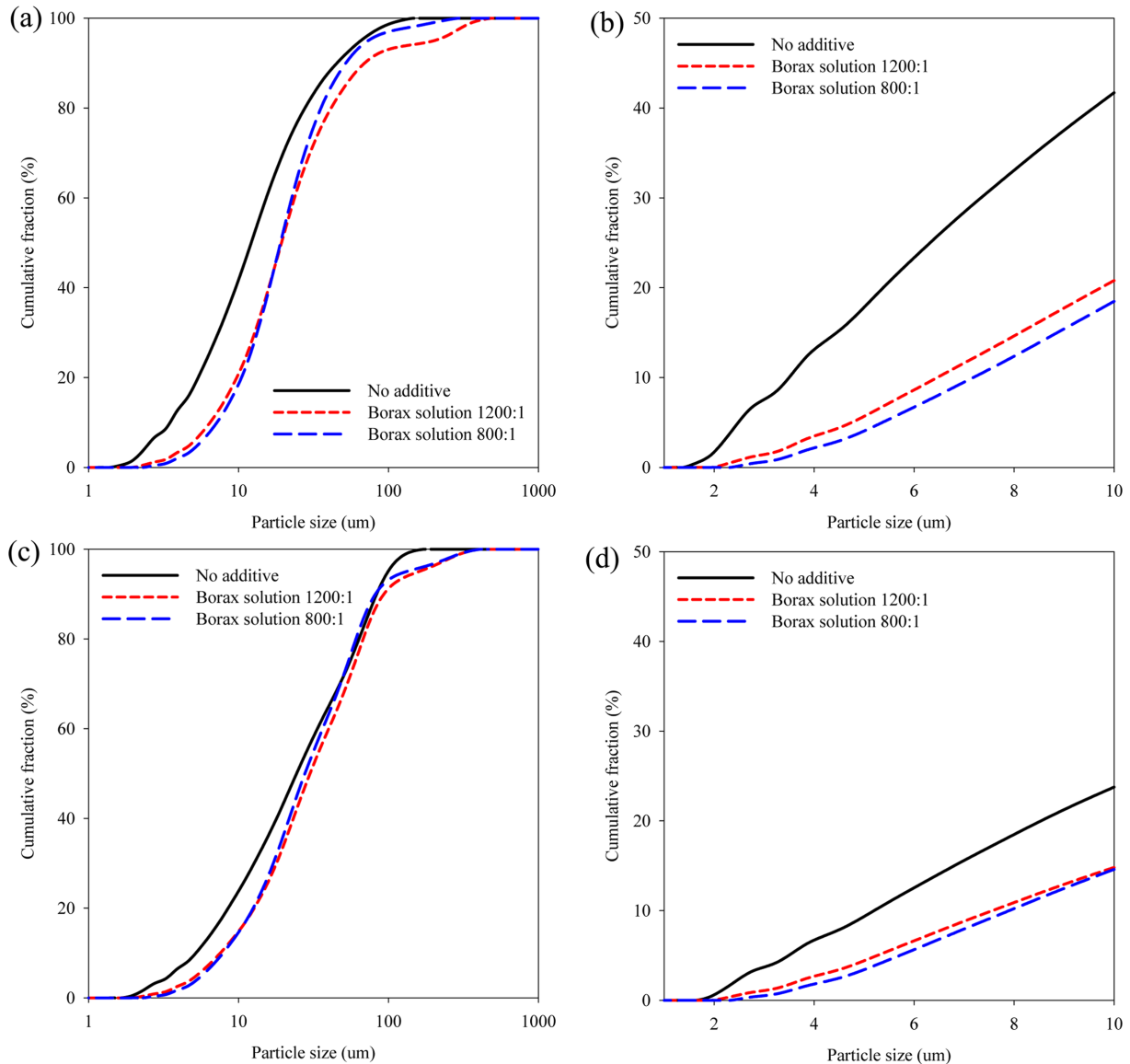


Fig. 4. Size distribution of the collected fine particles according to the use of chemicals : (a) between cyclone outlet and convection pass inlet under 1,000 μm , (b) between cyclone outlet and convection pass inlet under 10 μm , (c) in the electric precipitator under 1,000 μm , and (d) in the electric precipitator under 10 μm .

분포도가 오른쪽으로 이동된 것을 알 수 있는데 이는 전체적으로 입자 사이즈가 증가되었다는 것을 의미한다. Fig. 4(b)와 (d)를 보면, borax solution을 투입한 후의 입도분포를 보면 PM 10이하의 입자가 감소되었음을 알 수 있다. 사이클론 후단과 대류전열부 전단에서 샘플링한 미세입자와 전기집진기에 포집된 fly ash 모두 borax solution에 의한 입자 조대 현상이 관찰되었다. 또한 첨가제를 사용

하지 않는 조건에서 2.5 μm 이하 입도가 분포되어 있음을 그래프에서 확인할 수 있으며, 연료첨가제를 투입할 경우, 2.5 μm 이하 입자가 줄어들었음을 확인할 수 있었다. Borax의 투입량이 연료투입량 대비 1,200:1에서 800:1로 증가함에 따라 PM 10 이하의 입자 감소의 경향을 보였으나 큰 차이는 없는 것으로 나타났다. Lee 등의 연구에서도 이와 같은 현상이 관찰되었으며, 연소가스 중 증기상태의

Table 4. Result of fine particle analysis

Condition	Distinction	Mean dia. (μm)	Minimum dia. (μm)	Ratio of under 2.5 μm (%)	Ratio of under 10 μm (%)
No additive	Fine P. ^a	19.42	1.499	5.28	42.07
	E. P. ash ^b	35.91	1.783	2.47	23.98
Borax solution 1200:1	Fine P.	39.66	2.121	0.83	21.07
	E. P. ash	48.01	2.121	0.63	14.97
Borax solution 800:1	Fine P.	27.23	2.522	0.19	18.76
	E. P. ash	44.06	2.522	0.16	14.77

^aFine P.: Fine Particle (between cyclone outlet and convection pass inlet). ^bE. P. ash: Electric Precipitator.

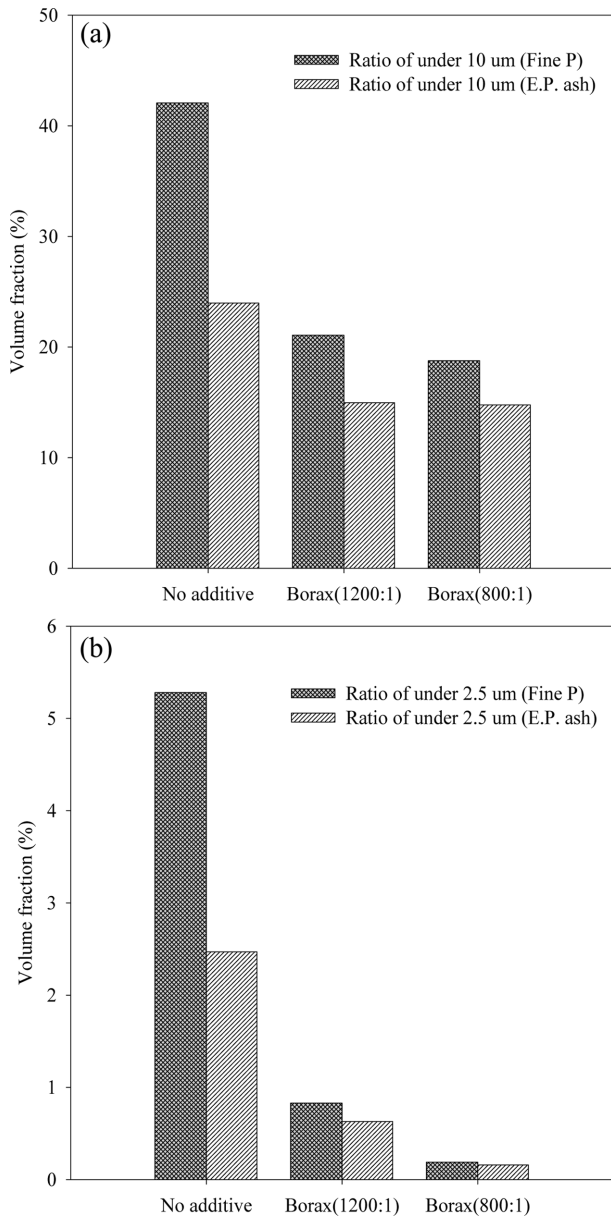


Fig. 5. Result of the collected fine particle analysis according to the use of chemicals: (a) under 10 μm, (b) under 2.5 μm.

미네랄이 borax particle과 만나 흡수된 입자를 형성하고 보다 안정적인 고체를 형성한다고 보고하였다[17].

Table 4와 Fig. 5에 사이클론 후단과 대류전열부 사이에서 포집한 미세입자(Fine P)와 전기 집진기(Electric precipitator)에서 포집한 fly ash(E. P. Ash)의 최소입자크기(Minimum diameter)와 초미세입자 비율(Ratio of under 2.5 μm), 미세입자 비율(Ratio of under 10 μm)의 분석 결과를 나타내었다. 최소입자크기는 첨가제를 사용

하지 않은 조건에서 사이클론 후단과 대류전열부 사이에서 포집된 입자 크기가 1.499 μm, 전기집진기에서 포집된 입자 크기가 1.783 μm이며, borax solution을 1,200:1, 800:1로 주입할 경우 최소입자크기가 각각 2.121 μm, 2.522 μm로 증가하였음을 알 수 있었다. 또한 Fig. 5의 (a)를 보면 10 μm 이하의 미세입자가 첨가제를 사용하지 않았을 경우 Fine P. 샘플과 E.P. ash 샘플이 각각 42.07%, 23.98%에서 borax solution을 800:1로 사용함에 따라 18.76%, 14.77%로 감소한 것을 알 수 있었다. Fig. 5의 (b)를 보면 2.5 μm 이하의 초미세입자가 첨가제를 사용하지 않았을 경우 Fine P. 샘플과 E.P. ash 샘플이 각각 5.28%, 2.47%에서 borax solution을 800:1로 사용할 경우 0.19%, 0.16%로 감소하였다. 따라서 borax solution을 사용함에 따라 초미세입자의 감소가 보일러 내에서 가능함을 알 수 있었다.

Table 5와 Fig. 6에 borax solution을 연료 투입량 대비 1200:1과 800:1로 첨가한 후의 샘플과 화학첨가제를 사용하지 않은 샘플들 중에 10 μm 이하의 초미세입자와 2.5 μm 이하의 미세입자의 감소 분율을 확인한 결과를 나타내었다. 각각의 입도에 대한 배출 저감율 계산은 아래 식과 같이 수행하였다.

$$Re = \left(\frac{CR_{coal} - CR_{coal+add}}{CR_{coal}} \right) \times 100$$

Re.: 저감율

CR_{coal}: 첨가제미사용시 배출분율

CR_{coal+add}: 연료첨가제주입시 배출분율

Fig. 6의 (a)에 나타난 미세입자(10 μm)의 비율을 보면 42.07%, 23.98%에서 borax solution을 주입하면 18.76%, 14.77%로 낮아진 것으로 나타나, 각각 55.4%, 38.4%의 저감율을 보였다. Fig. 6의 (b)에 나타난 초미세입자(2.5 μm 이하)의 비율을 보면 borax solution을 사용하지 않았을 경우에 사이클론 후단과 대류전열부 전단 사이에서 포집된 샘플은 5.28%, 전기집진기에서 포집된 입자의 경우 2.47%로 높은 반면에 borax solution을 주입한 후 포집된 입자에 초미세입자는 각각 0.19%, 0.16%로 나타나, 약 96%정도의 초미세입자가 저감된 것으로 분석되었다. 이런 초미세입자의 감소가 가능한 이유는 연소 시 연료와 대기중의 특정조건에 의한 반응으로 2차 생성된 황산염, 질산염, 염화칼륨 등의 용융염이 borax solution 중 붕사와 반응하여 붕소화합물을 형성하여 연료 중 ash와 결합한 것으로 판단된다.

Fig. 7에 borax solution이 투입되지 않은 조건과 borax solution을 투입한 조건에서 석탄 회재에 함유된 여러 가지 원소 중 Na, K, S, Cl의 변화를 나타내었다. 석탄의 경우 위의 미네랄 염을 구성하는 원소의 함량이 bio-SRF, SRF에 비해 상대적으로 낮다. 그럼에도 borax solution의 사용에 따른 ash 중 미네랄 염이 감소하는 경향이 관찰되었다. Borax solution을 연료투입 대비 800:1로 사용함에 따라 Fine P. 샘플 중 Na는 0.51 wt.%에서 0.33 wt.%로 K는 1.65 wt.%에서 1.39 wt.%, S는 1.05 wt.%에서 0.67 wt.%로 감소하였다. 또한, E.P.

Table 5. Portion of fine particle (under 2.5 μm and 10 μm) after borax solution (1200:1 and 800:1) used

Condition	Distinction	Increasing ratio of Mean dia. (%)	Reduction ratio of 2.5 μm (%)	Reduction ratio of 10 μm (%)
Borax solution 1200:1	Fine. P ^a	104.2	84.3	49.9
	E.P. ash ^b	33.7	74.5	37.6
Borax solution 800:1	Fine. P.	40.2	96.4	55.4
	E.P. ash	22.7	93.5	38.4

^aFine P.: Fine Particle (between cyclone outlet and convection pass inlet). ^bE.P. ash: Electric Precipitator

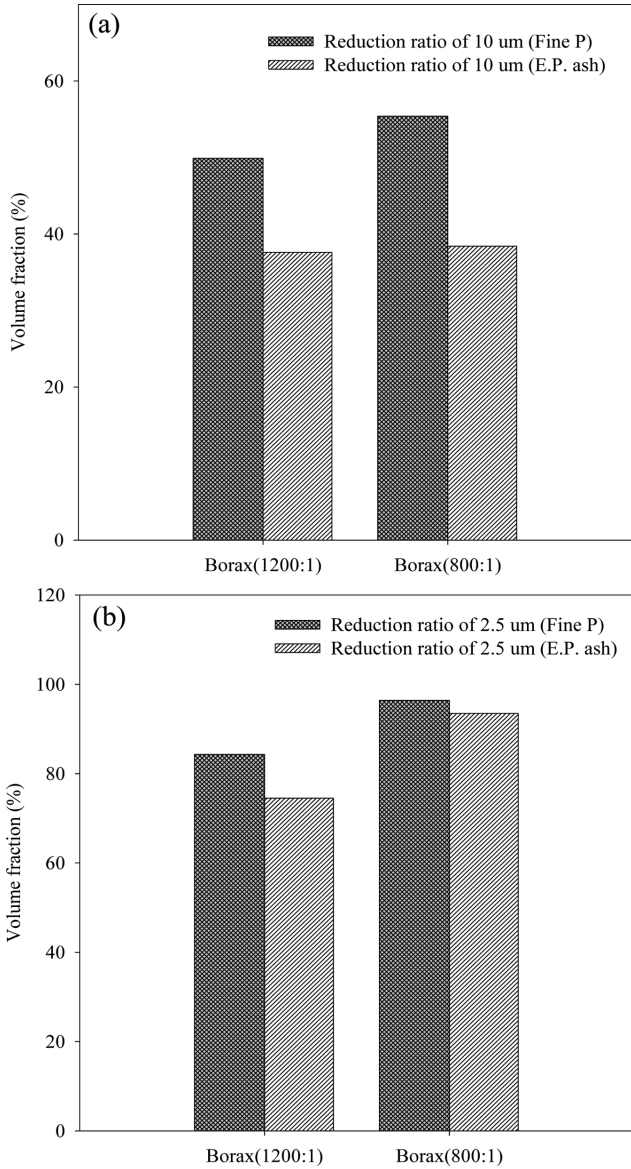


Fig. 6. Reduction ratio of the collected fine particles according to the use of chemicals: (a) under 10 μm, (b) under 2.5 μm.

ash 샘플 중 Na는 0.52 wt.%에서 0.44 wt.%, K는 1.72 wt.%에서 1.32 wt.%, S는 0.95 wt.%에서 0.61 wt.%, Cl은 0.14 wt.%에서 0.11 wt.%로 감소하였다. 석탄의 연료 특성상 용융염이 낮음에도 borax solution이 미네랄 염을 감소시키며, 초미세입자를 ash에 결합시키는 물리 화학적 반응이 진행되었다는 것을 확인할 수 있었다. Park 등과 Lee 등은 SRF를 사용하는 상업용 보일러에서 borax solution이 연료 중 NaCl, KCl과 반응하여 ash에 Na, K를 결합시키고 염소이온은 HCl로 배출된다고 보고하였으며, 이 과정에서 미세입자가 감소한다고 보고하였다[17,18]. Borax solution이 연소에 미치는 또 다른 긍정적 영향은 borax solution에 포함된 붓사는 800 °C 이상의 고온에서 라디칼 산소를 방출하여 연소를 촉진하기 때문에 thermal NO_x, SO_x 등의 발생이 저감되어 ash 중 미연분 등의 입자상 물질의 발생을 억제한다고 보고되어 있다[14]. Table 1에 나타낸 각 조건별 TMS(Tele-Monitoring System)결과 중 NO_x, SO_x의 농도를 보면 borax solution을 사용하기 전에 비하여 감소된 것을 알 수 있

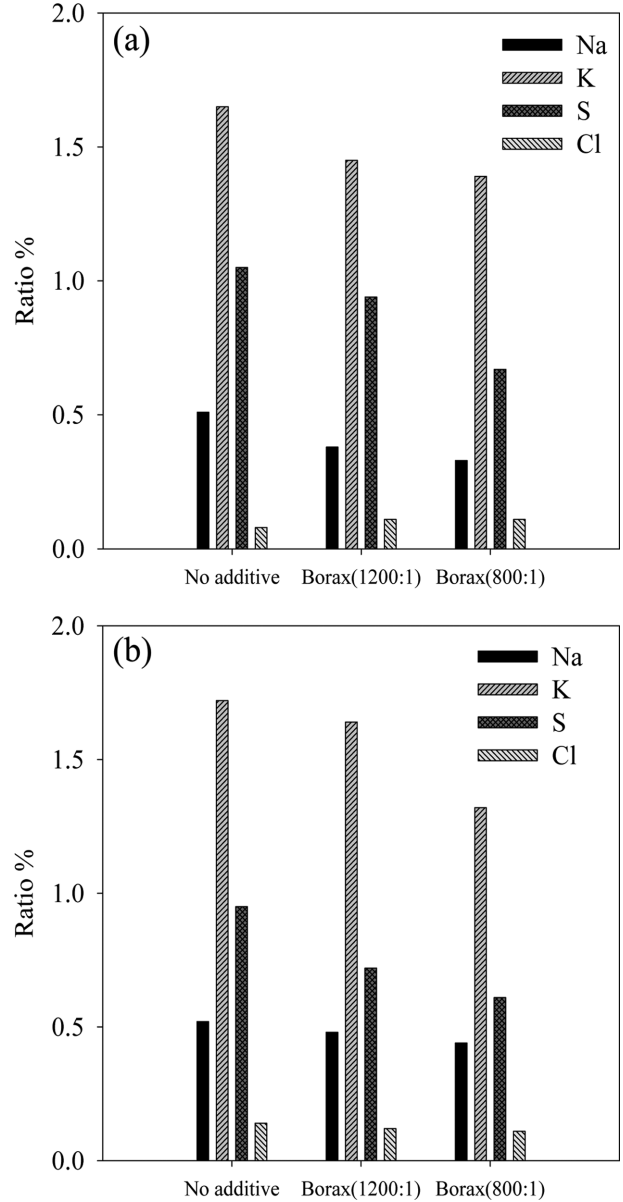


Fig. 7. Na, K, S and Cl contents of fine particles collected in (a) between cyclone outlet and convection pass inlet, and (b) the electric precipitator.

었다.

Fig. 8에 borax solution이 fly ash 표면 구조에 어떻게 영향을 미치는지 확인하기 위하여 대류전열부 전단에서 포집한 미세입자와 전기 집진기에서 포집된 fly ash의 SEM 사진을 나타내었으며, 5,000배율로 확대하여 입자 표면을 관찰하였다. Fig. 5(a)와 (b)는 화학첨가제를 사용하지 않은 조건에서 대류전열부 전단과 전기집진기에서 포집한 입자를 촬영한 결과이며, (c)와 (d)는 borax solution을 사용한 조건에서 위와 같은 위치에서 포집한 입자를 촬영한 결과이다. Borax solution을 사용하지 않은 샘플의 경우 SEM 사진의 축척과 비교하여 보면, 10 μm 이하 미세입자의 양이 상대적으로 많이 보이며, 미세입자가 서로 붙어있게 보였다. 또한 대류전열부 전단에서 포집한 미세입자(a)와 전기집진기(b)에서 포집한 미세입자의 형상이 유사하게 관찰되었다. 반면 borax solution을 사용한 샘플의 경우 상대적으로 미세입자가 감소된 것으로 보이며, 입자의 표면에

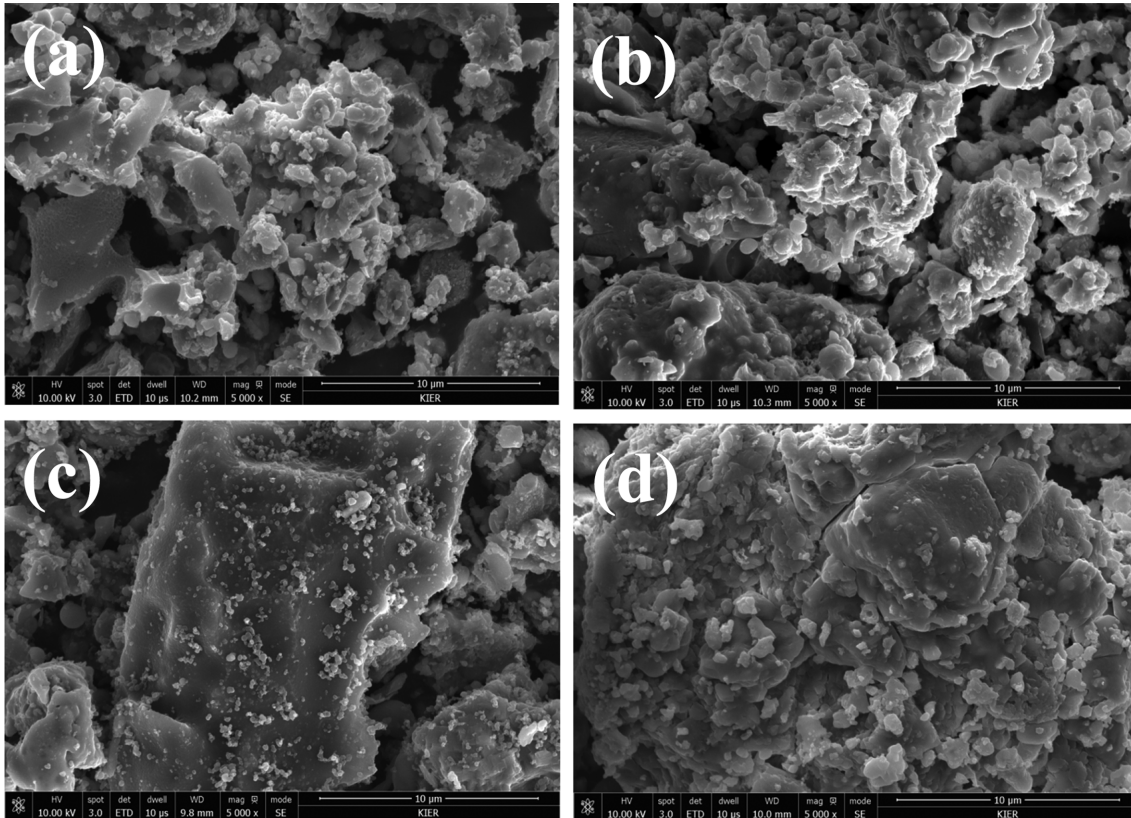


Fig. 8. SEM (scanning electron microscopy) images of fine particle sampled: (a) at convection pass inlet in the absence of chemical addition, (b) at electric precipitator in the absence of chemical addition, (c) at convection pass inlet after borax solution was injected, and (d) at electric precipitator after borax solution was injected.

초미세먼지가 엉켜 붙어 있고 입자 사이즈가 상대적으로 증가한 것을 확인할 수 있었다. 특히 대류전열부 전단(c)에서 샘플링한 미세입자의 경우 초미세입자가 ash 표면에 붙어 있는 것을 볼 수 있었다. 따라서 borax solution이 ash의 입자 상태의 변화에 영향을 주었다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 석탄의 기공에 침투한 borax solution이 고온에서 분해되는 과정에서 유리화 되며, ash와 결합한 후 산화물을 형성하게 되면 용융염과 ash가 결합된 입자는 팽창을 통해 성장하면서도 잘 부서지는 성질이 있기 때문이다[17,18]. 초미세입자가 ash에 결합되는 현상에 대한 정확한 메커니즘을 규명하기 위한 자료로는 부족한 결과이지만 화학첨가제를 사용하기 위한 기초 자료로는 활용이 가능할 것으로 판단된다.

4. 결 론

유연탄을 주 연료로 하는 상용규모급 9.2 MW_e 순환유동층 보일러에서 연소 후 발생하는 fly ash 중 미세입자를 저감하기 위하여 borax solution을 투입하여 보일러 사이클론 후단에서 대류전열부 전단에서 포집한 미세입자와 전기 집진기에서 포집한 미세입자를 입도 분석하여 미세입자 저감의 효과를 확인하였다. 또한 미세입자 포집을 위한 장치를 고안하여 보일러 가동 중 미세입자를 실시간으로 샘플링할 수 있었다. 포집된 샘플의 결과를 요약하면 다음과 같다. Borax solution을 사용함에 따라 개발된 미세입자 포집 장치로 포집한 미세입자의 입도 분포가 오른쪽으로 이동함에 따라 입자 사이즈가 증가하였으며, 2.5 μm 이하의 초미세입자는 최대 96% 감소

하였고 10 μm 이하의 미세입자는 최대 55.4% 감소하였음을 알 수 있었다. 이런 입자가 증가되는 현상을 설명하기 위하여 SEM 분석을 진행한 결과, borax solution을 사용한 샘플의 경우 입자의 표면에 초미세먼지가 엉켜 붙어 있는 것을 확인하였다. Borax solution의 사용으로 연소 중 발생하는 초미세입자를 감소시켜 fly ash의 입경 증가를 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 미래창조과학부 재원으로 국가과학기술연구회의 “초청정·고효율 연료다변화형 미래에너지 생산기술 개발” 과제로 수행되었음(No.CRC-15-07-KIER).

References

1. Yoon, Y. S., Kim, J. H., Deepak, P., Son, S. U., Park, G. K., Park, K. I. and Seo, Y. C., “Emission Characteristics of PM and PM2.5 from Bituminous Coal Combustion Power Plants,” *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, **26**(2), 151-160 (2010).
2. Seong, K. and Lee, C., “Operation and Improvement Cases of FGD Non-leakage Type Gas-Gas Heater(GGH) for Coal Fired Power Plants,” *J. Korean Soc. Combust.*, **22**(4), 35-42(2017).
3. Caneghem, J. V., Greef, J. D., Chantal., B. and Carlo, V., “Nox Reduction in Waste Incinerators by Selective Catalytic Reduction

- (SCR) Instead of Selective Non Catalytic Reduction (SNCR) Compared from a Life Cycle Perspective: a Case Study," *Journal of Cleaner Production*, **112**(5), 4452-4460(2016).
4. Lorenz, F., Jochen, S. and Bernd, E., "Release of Sulfur and Chlorine Gas Species During Coal Combustion and Pyrolysis in an Entrained Flow Reactor," *Fuel*, **201**, 105-110(2017).
 5. Ren, X., Rui, S., Chi, H., Meng, X., Li, Y. and Levendis, Y. A., "Hydrogen Chloride Emissions from Combustion of Raw and Torrefied Biomass," *Fuel*, **200**, 37-46(2017).
 6. Park, H.-S., Lee, D.-A., Yang, J.-G., Jang, S.-G., Kim, H.-B. and Kim, D.-S., "Emission Characteristics of PM10 and PM 2.5 in Thermal Power Plants Using Different Fuel Types," *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, **34**(4), 534-541(2018).
 7. Ministry of Environment (MOE), "It Looks if You Know Right Away. Fine Dust, What the Hell?," Administrative publication registration number 11-1480000-001435-01, 5-6(2016).
 8. Jang, K. W., Kim, H. C., Lee, Y. M., Song, D. J., Jung, N., Kim, S. K., Hong, J. H., Lee, S. J. and Han, J. S., "Estimating PM Emission Factor from Coal-Fired Power Plants in Korea," *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, **27**(5), 485-493 (2011).
 9. Han, S., "Study on Electrospun Activated Carbon Mats for the Filtration of Particulate Matter and Volatile Organic Compound in the Air," *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(3), 356-360(2018).
 10. Han, S. and Rutledge, G. C., "Thermoregulated Gas Transport Through Electrospun Nanofiber Membranes," *Chem. Eng. Sci.*, **123**(17), 557-563(2015).
 11. Ju, Y. and Oh, G. "Behavior of Toluene Adsorption on Activated Carbon Nanofibers Prepared by Electrospinning of a Polyacrylonitrile-cellulose Acetate Blending Solution," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(10), 2731-2737(2017).
 12. Kim, B. C., Yamamoto, T., Byun, Y. S. and Kim, Y. H., "Measurement of Adsorption Characteristics of Alumina and Activated Carbon Using a Quartz Crystal Resonator with i-butane," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(1), 328-333(2010).
 13. Gohlke, O., Weber, T., Seguin, P., Laborel, Y., "A New Process for NO_x Reduction in Combustion Systems for the Generation of Energy from Waste," *Waste Management*, **30**(7), 1348-1354(2010).
 14. Verma, S. K., Sinha, S. L. and Chandraker, D. K., "A Review on Pollutants from Coal Based Power Sector," *Pollutants from Energy Sources*, 37-51(2018).
 15. Lee, C.-Y., Kim, S.-H. and Chung, J.-D., "A Study on the Characteristics of Pollution Load in Biomass Power Plant with Ammonium Sulfate Injection," *Journal of KSWM*, **35**(7), 640-646(2018).
 16. Lee, C.-Y., Kim, S.-H. and Chung, J.-D., "A Study on the Characteristics of Pollutants in CFBC Boiler with Ammonium Sulfate Injection," *Journal of KSWM*, **35**(8), 754-761(2018).
 17. Lee, D.-H., Park, J. H., Hwang, Y., Bae, D.-H., Han, K.-H., Kim, J. R., Shim, T.-E. and Shun, D., "Fine Particle Alteration Monitoring in Flue Gas at the Convection Pass Inlet of a Commercial Circulating Fluidized Bed Combustion Boiler During Solid Recovered Fuel Combustion," *Powder Technology*, **343**, 747-753 (2019).
 18. Park, J. H., Lee, D.-H., Han, K.-H., Shin, J.-S., Bae, D.-H., Shim, T.-E., Lee, J.-H. and Shun, D., "Effect of Chemical Additives on Hard Deposit Formation and Ash Composition in a Commercial Circulating Fluidized Bed Boiler Firing Korean Solid Recycled Fuel," *Fuel*, **236**, 792-802(2019).
 19. Athika, W., Vanchai, S., Jay, G. S. and Prinya, C., "Setting Time, Compressive Strength and Sulfuric Acid Resistance of a High Calcium Fly Ash Geopolymer Containing Borax," *Engineering and Applied Science Research*, **45**(2), 89-94(2018).
 20. Oh, M. H., "Composition of Additive for Fuel," Korea Patent, 0761065(2007).