연소로 효율증진을 위한 on-line 세정 방법에 관한 연구

장현태¹, 한승동², 박태성³, 차왕석^{4*}

 1 한서대학교 화학공학과, 2 ㈜씨에스글로벌, 3 이산화탄소 저감 및 처리기술개발 사업단, 4 군산대학교 토목 \cdot 환경공학부

A Study of On-line Cleaning Method for Increasing Efficiency in a Combustor

Hyun Tae Jang¹, Seung Dong Han², Tae Sung Park³ and Wang Seong Cha^{4*}

¹Department of Chemical Engineering, Hanseo University

²C & S Global Inc.

³Carbon Dioxide Reduction & Sequestration Research Center ⁴School of Civil and Environmental Engineering., Kunsan Nat'l University

요 약 액상 중유 연료를 사용하는 고용량 증기 보일러에서 발생되어 연소기기 내부에 침적되는 슈트, 슬래그, 크랭커, 회분, 산화물의 on-line 세정을 위한 세정제 제조에 대한 연구를 수행하였다. 액상 중유 연료를 사용하는 보일러 및 가열로에 생성되는 슈트, 슬래그, 크랭커, 회분, 산화물을 제거하는 기존 기술은 보일러 및 가열로의 가동 중단 후 작업자들에 의한 기계적인 처리를 통하여 침적물을 제거하는 기술을 사용하고 있다. 기존 기술을 대치할 수 있고 보일러의 중단이 없는 상태에서 침적물을 세정할 수 있는 세정제의 최적 조성을 도출하였다. 질산암모늄과 질산마그네슘의 혼합물이 주 세정제로 도출되었으며, 각종 전이금속 화합물에 의한 영향을 영향을 연구하여, 세정에 의한 부식을 방지할 수 있으며, 연소효율의 증대를 얻을 수 있는 전이금속화합불 참가제를 도출하였다.

Abstract An Experimental study of cleaning solution has been performed on a high capacity steam boiler burning heavy fuel oil to on-line cleaning of deposit. The deposit is mixture of soot, slag, ash, metal oxide and clinker. The traditional technology of deposit cleaning was carried hand-crafted. The conventional technology of boiler cleaning method is mechanical removal by the worker while the boiler shut down operation. In this experiment, the deposit of mixture of soot, slag, ash, metal oxide and clinker has been removed by the cleaning agents without shut down of boiler burning. This study found out the optimum cleaning solution composition. The best results have been obtained when the mixture of ammonium nitrate and MgNO3 were used in cleaning solution. The various transition metal effect was investigated for optimum mixing condition. In this research, the metal compound additive of the clean solution compoition was obtained. The combustion efficiency was improved by on-line cleaning with derived clean solution compoition. On-line cleaning method prevents the fouling and corrosion in the boiler and heat exchanger.

Key Words: Soot, On-line Cleaning, Boiler, Transition Metal

1. 서론

최근 온실가스에 의한 기후 변화에 대응하기 위하여에너지의 효율적 사용에 대한 연구개발이 활발히 진행되고 있다[1,2]. 에너지 이용 효율성 증대는 화석연료를 사

용하는 공정의 이산화탄소 발생을 감소시키므로써 화석 연료 사용을 줄이고 공정운전 비용 절감을 이룰 수 있다. 본 연구에서는 정유 및 석유화학공정을 비롯한 다양한 공정에서 사용되는 가열로 및 보일러의 내부에 침적되는 슈트, 슬래그, 크랭커, 회분, 산화물 등을 제거하므로써

*교신저자 : 차왕석(wscha@kunsan.ac.kr)

접수일 09년 08월 10일 수정일 (1차 09년 11월 04일, 2차 10년 01월 20일)

게재확정일 10년 03월 18일

보일러의 효율을 증진시킬 수 있는 방안을 연구하였다 [3,4]. 액상 화석연료를 사용하는 보일러의 경우 연료에 함유된 바나듐, 나트륨, 칼륨, 황 등에 의하여 슈트, 슬래 그, 회분, 코크 등이 침적되어 열교환기에 막을 형성하여 연소효율을 감소시키고 황에 의하여 형성되는 Na₂SO₄, K₂SO₄ 등은 매우 부식성이 높은 화합물로써 보일러 및 열교환기의 수명을 단축시킨다[5,6]. 특히 바나듐과 나트 륨에 의하여 형성되는 NaVO₃, Na₃O₃V₂O₅는 480℃의 낮 은 녹는점을 지니고 있으므로 보일러내에서 액상의 막을 형성하고 형성된 막에 슈트, 슬래그, 회분, 코크 등이 침 적되어 열교환기 효율을 저하시킨다[7]. 따라서 이러한 오염물질을 제거하는 기술로는 보일러 또는 가열로의 조 업을 중단하고 보일러 내부에 작업자가 기계적인 방법으 로 침적물을 제거하는 방법을 사용하였다. 이러한 방법의 사용은 많은 문제점을 안고 있다. 보일러, 가열로의 조업 을 중단하고 내부의 온도가 상온으로 강하할 때까지 방 치한 후 작업을 수행하며 이때 보일러 내부에 남아있는 연소가스에 포함된 유해가스의 배출을 완전히 이룬 후 작업을 수행한다. 또한 작업과정에서 보일러 내부에 침적 된 FeS가 작업자들이 사용하는 공구의 마찰열로 인하여 인화되어 폭발 및 화재사고가 발생하기도 한다. 따라서 침적물에 의하여 연소효율 감소가 발생한 상태에서 계속 조업하므로써 연료 사용량 증대가 발생한다. 실제 가열로 내부의 기계적 청소비용에 대비하여 침적물에 의한 부가 적 연료비용이 낮은 경우에는 조업을 수행하므로 전체적 인 연료비용이 상승된다.

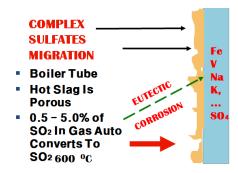
이러한 연료비 상승 문제점과 더불어 연소로 및 가열 로의 조업 중단에 대비한 예비기의 설치가 요구된다. 따라서 연속 조업이 이루어져야 하는 화학공정에서는 예비 기로 1기 이상의 가열로 또는 보일러를 설치하여야 하며, 이에 따른 추가비용이 요구된다.

본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 화학 세정제에 의하여 연소로 및 가열로의 중단 없이 on-line 으로 세정 작업을 수행 할 수 있는 세정제의 조성에 대하여 연구를 수행하였다. 가열로 및 보일러에 침적되어 연소효율을 감소시키는 슈트, 슬래그, 크랭커, 회분, 산화물등을 제거할 수 있는 화학세정제의 최적 조성에 대한 연구를 수행하였으며, 이때 세정효과와 더불어 대기오염을 최소화할 수 있는 조성에 대한 연구를 수행하였다.

1.1 침적물의 생성과정

그림 1에 침적물의 침적과정을 나타내었다. 연료에 포함된 황성분이 연소시 SO₂로 전환되고 이어서 SO₃ 형태가 되며 연소가스중의 물과 결합하여 황산이 되어 저온부위를 부식시키며, 보일러 내부 고온에서 Na₂SO₄,

K₂SO₄ 등을 형성하여 부식을 야기한다. 이와 더불어 연료에 포함된 바나듐이 NaVO₃, Na₃O₃V₂O₅의 액상으로 열교환기를 비롯한 보일러 내부에 침적되고 연소과정에서 발생되는 SOx, NOx가 산성분위기를 이루게 되므로 연소로 내부는 산성상태에 도달된다. 또한 연료에 포함된 전이금속과 중금속이 산성분위기에서 침적을 이루고 연소과정에서 발생되는 슈트, 슬래그, 회분 등과함께 침적되어 막을 형성하여 연소효율을 감소시키고, 부식을 야기한다. 특히, 바나듐에 의하여 생성되는 화합물이 연소로 내부에 액상형태로 도포되어 다른 침적물의 침적을 증대시키는 현상을 나타낸다. 대표적인 바나듐 화합물과 황화합물을 표 1에 나타내었다. 또한 열교환기에 침적된 물질을 분석한 결과 표 2의 결과를 얻었다. 조성은 연료에서 유입되는 S, V, Na, K, Ba와 부식으로 생성된 Fe, Ni가 주를 이루고 있다[8,9].



[그림 1] 보일러 내부 침적물 형성과정

[표 1] 부식 및 침적을 일으키는 화합물[5]

Compound	Melting Point (°C)
Gamma sodium vanadyl vanadate 5Na ₂ O·V ₂ O ₄ ·11V ₂ O ₅	533
5Na ₂ O·V ₂ O ₄ ·11V ₂ O ₅	577
2Na ₂ ·V ₂ O ₅	620
$Na_2 \cdot V_2O_5$	630
Na ₂ O·V ₂ O ₄ ·5V ₂ O ₅ / Na ₂ O·3V ₂ O ₅	659/668
V ₂ O _{5 / Na₂O·6V₂O₅}	673/702
3Na ₂ O·V ₂ O ₅	850
V_2O_3	1,971
V_2O_4	1,971
K ₃ Fe(SO ₄) ₃	618
K ₃ Al(SO ₄) ₃	654
KFe(SO4) ₂	693
Na ₃ Fe(SO ₄) ₃	624
Na ₃ Al(SO ₄) ₃	646
NaFe(SO4) ₂	690

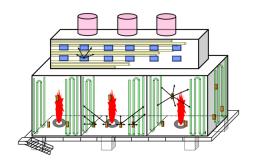
[m 2] 5m2/1 6727 x 0			
성 분	조성(wt.%)	성 분	조성(wt.%)
SO ₃	31	SiO ₂	4
BaO	9	CaO	3
NiO	9	K ₂ O	3
V_2O_5	6	Al ₂ O ₃	1
Fe ₂ O ₃	5	MgO	1
Na ₂ O	5		

[표 2] 열교화기 침적물의 조성

2. 실험장치 및 방법

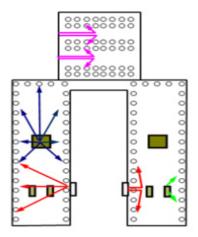
2.1 세정제 분사법

그림 2는 가열로의 대표적인 형상을 나타내었다. 그림에서 상부 전열관이 위치하여 연소열을 회수하며 하부에서 연료가 공급되어 화염이 형성되어 연소가 일어나는형태로 조업이 이루어진다. 따라서 상부의 전열영역에 설치된 열교환기 표면에 침적되는 슈트, 슬래그, 크랭커, 회분, 금속산화물 등에 의하여 연소효율은 가장 큰 영향을받게 된다[5].



[그림 2] 분사노즐 설치위치 및 분사 방향

이러한 상태에서 본 연구의 세정제의 분사방법은 세정 효과에 영향을 미치게 되므로 세정제의 분사 노즐의 설치와 분사방향은 그림 2, 3에 나타난 바와 같이 수행하였다. 그림 2에 입체적인 형상을 나타내었으며, 그림 3에 배면도를 나타내었다. 보일러에서 세정실험용 노즐의 설치위치는 보일러 및 가열로의 개조 없이 연소상태를 관찰하기 위하여 설치된 관찰구를 이용하여 노즐을 설치하여 방사하였다. 연소효율에 가장 큰 영향을 나타내는 열교환기에 사가이 없이 분사되도록 측면과 하부에서 분사가 이루어질 수 있도록 설치하여 분사하였다.



[그림 3] 세정제 분사노즐 설치위치 및 분사 방향(관찰구이용)

2.2 세정제 조성

본 연구에서 사용된 세정제는 주성분은 암모늄계를 이용하였으며, 보조성분으로써 바나듐과 반응 고화시킬 수있는 알카리 금속 및 슈트의 연소를 발생시킬 수 있는 전이금속계열 및 암모늄의 사용에 의하여 발생되는 질소화합물을 처리할 수 있는 우레아를 사용하였으며, 자세한성분과 조성은 결과 및 고찰에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 세정제 구성 화합물의 반응기구

표 3은 본 연구에서 사용된 on-line 세정제의 조성을 나타내었다. 본 세정제의 대부분의 성분은 물이며, 물을 사용하여 용액 상태로 제조하였다. 세정제 조성 중 물을 제외하고 가장 많은 양이 포함된 것은 질산암모늄으로써 질산암모늄은 연소가스 중에 포함된 황산화물과 황합합 물을 중화시키는 작용을 하여 노 내의 분위기를 산성에 서 중성으로 전환시킨다. 이때 질산암모늄에 의하여 많은 양의 질소산화물이 발생되므로 이를 중화시키니 위하여 우레아를 동시에 주입하게 된다. 세정제 조성 중 중요한 화합물은 질산마그네슘으로 바나듐과 결합하여 녹는점을 상승시켜 액상으로 노내의 기벽에 점착된 바나듐화합물 을 제거한다. 질산칼륨도 동일한 효과를 위하여 세정제에 혼합하여 사용된다[7,9]. 또한 세정제 혼합물 중 첨가되는 질산망간과 질산구리는 침적물 중 포함된 슈트, 코크 등 에 포함된 탄소 연소를 통한 제거 촉매로써 작용하게 되 며, 대부분은 황과 결합하여 배출되게 된다. 망간은 다양

한 산화가를 가진 전이금속으로 노내에서 매우 다양한 반응기구를 나타낸다. 탄소의 산화반응에 촉매로 작용하 여 슈트 및 코크의 산화 제거를 이루며, 질소산화물의 환 원에 따른 질소산화물 감소의 효과를 부가적으로 나타낸 다[10-12]. 비산 유출되는 과정에서는 보일러내의 황산화 물과 반응하여 황화합물의 형태로 비산 유출되게 된다. 마지막으로 구리는 슈트에 대하여 가장 강력한 산화력을 지닌 전이금속으로써 슈트의 산화를 촉진시키는 작용을 수행하며 망간과 동일하게 대부분이 황화합물의 형태로 전화되어 배출되게 된다. 특히 구리의 경우 바나듐-구리-철의 화합물을 형성하고 이는 매우 강한 탄소에 대한 산 화촉매로 작용되므로 높은 활성화에너지를 지닌 슈트의 연소에 가장 효율적으로 나타난다[5,8]. 이와 같은 세정제 각 성분의 반응기구를 바탕으로 종합적으로 침적물에 작 용하는 반응기구를 살펴보면 다음과 같다. 노내에 기벽에 슈트, 바나듐화합물, 황화합물, 회분 등이 혼합되어 침적 된 침적물에 세정제가 주입된 후 표면에 존재하는 액상 의 바나듐화합물은 마그네슘과 반응하여 녹는점이 상승 하고 고상으로 전화되어 유출되고, 슈트는 질산구리, 질 산망간에 의하여 산화되어 제거되며, 질산암모늄에 의하 여 형성된 알카리 분위기에서 황합합물이 중화 제거된다. 즉, 세정제의 주입에 따라 침적물의 외벽의 조성과 반응 하는 성분에 의하여 제거되면 다른 세정제 성분에 의하 여 내부 침적물이 반응 제거되는 반응을 거쳐 최종적으 로 보일러 및 열교환기의 기벽이 노출될 때까지 반응이 일어나게 된다.

[표 3] 제조된 on-line 세정제 조성

성 분	조성 I(wt.%)	조성 II(wt.%)
증류수	55.86	57.47
질산암모늄	21.79	20.11
질산망간	2.79	2.30
질산구리	1.68	2.30
질산마그네슘	5.59	4.60
질산칼륨	1.12	2.30
우레아	11.17	10.92

3.2 세정제 주입에 따른 세정

그림 4는 가열로 내부의 전열관의 세정에 따른 변화를 나타낸 그림이다. 그림 4의 (가), (나)는 세정전에 전열관 표면이 슈트, 슬래그, 크랭커, 회분, 산화물 등으로 오염 된 상태를 나타낸다. 표면의 색이 약간 검은 색을 나타내 며, 매우 균일하게 침적물이 침적되어 있음을 알 수 있다. 또한 (나)의 경우 심하게 침적물이 침거된 형상을 나타낸 다. (다)는 세정 후 표면에 침적물이 제거되므로 인하여 열교환기 기벽이 나타난 표면을 나타내고 있으므로 철의 산화에 의하여 붉은 색을 나타내고 있다. Mg 화합물 등 세정제 성분과 반응에 의하여 생성 제거되는 바나듐 화합물은의 MgO·V₂O₅, 3MgSO₄·CaSO₄, CaVSO₇, Na₆Mg₃(VO₄)₄, Mg₃V₁₀O₂₈·18HSO, Ca₂V₂O₇, CaVO₃, Na₂O·V₂O₄·5V₂O₅, Na₂O·V₂O₄·11V₂O₅, Mg₃(VO₄)₂, Mg₃(VO₄)₂, 등 매우 다양한 화합물형태로 전환된다.





(가) 세정전 전체 형상

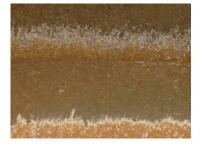


(나) 세정전 확대 형상





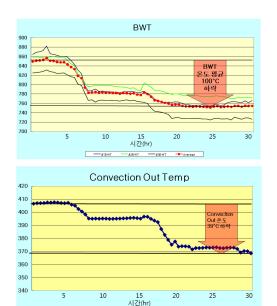
(다) 세정후 표면 형상

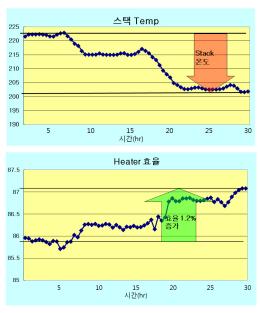


(라) 세정후 표면 확대 형상[그림 4] 세정제 분사 전후 전열관 표면

중화제인 질산암모늄, 우레아와 슈트의 산화촉매인 전

이금속, 바나듐 고화제인 마그네슘화합물의 혼합물인 세 정제에 의하여 표면에 침적된 액상 바나듐화합물, 슈트, 슬래그, 크랭커, 황산화물 등의 제거 과정을 관측하기 위 하여 보일러의 각 부분 온도변화를 측정하여 그림 5에 나 타내었다. 침적물의 두께가 1/64 inch인 경우 5% 정도의 효율의 감소를 나타내며, 3/8 inch에서 약 50%의 효율의 감소가 나타난다. 따라서 세정 효과에 의한 열전달의 상 승을 가열로내 온도, 대류부 온도, 배출구 온도를 측정하 여 나타내었다. 가열로내의 온도는 세정제의 주입 후 5시 간 이후 온도의 감소효과가 나타나기 시작하였으며, 가열 로내의 온도가 급격히 감소함을 알 수 있었다. 즉, 가열로 내에 설치된 열교환기 표면의 침적물이 제거되어 열교환 효율이 상승되고 가열로 내의 온도가 급격히 감소함을 알 수 있었다. 또한 대류영역에서는 가열로내의 온도 감 소와 다른 형태의 온도의 감소가 일어남을 알 수 있었다. 이는 가열로 온도가 감소되어 대류영역 유입가스 온도 감소와 대류영역에서도 세정이 일어나므로 열전달율이 상승하여 온도 감소로 나타는 것으로 사료된다. 이러한 현상을 대류영영 온도 감소가 두 번에 걸쳐 나타나며, 세 정조업 후 5시간 후 일어나는 감소는 유입가스 온도의 감 소효과에 의한 것으로 사료되며, 두 번째 일어나는 큰 폭 으로 감소는 대류영역의 세정이 진행된 것으로 해석된다. 이러한 경향은 스텍 온도의 두 번째 감소폭이 크게 나타 나는 것으로 설명된다. 따라서 세정제의 주입 후 20시간 이내에 대류영역까지의 세정이 이루어짐을 알 수 있었다. 또한 알카리 금속과 전이금속이 표면에 존재하므로써 세 정 후 새로운 침적물 침적속도를 감소시킬 수 있었다.





[그림 5] 세정에 따른 가열로 온도변화 곡선

본 세정법에 의한 에너지 절감 효과를 표 4에 나타내었다. 따라서 본 기술을 기존의 가열로와 보일러의 적용시 녹색기술의 실현을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

 $1B(^{\circ}C) | 2B(^{\circ}C) | 3B(^{\circ}C) | Con.Out(^{\circ}C) |$ Stack 효율(%) SOR온도 770 350 197 735 725 87.5 Cleaning직전 870 858 826 407 222 85.9 Cleaning 후 201 87.1 761 771 726 368 Cleaning 효고 -109 -87 -100 1.2 -21 SOR대비 109% 71% 99% 68% 84% 75% 회복율

[표 4] 세정에 따른 가열로 효율 증대

4. 결론

가열로의 on-line 세정제는 주 성분은 질산암모늄을 사용하므로써 노내의 산성분위기를 중화시킬 수 있었다. 마그네슘화합물을 보조제로 첨가하여 가열로 내부 표면에 액상으로 존재하는 바나듐과 반응하여 생성된 바나듐화합물의 녹는점을 상승시켜 고상화 제거시킬 수 있었다. 또한 슈트를 연소시킬 수 있는 전이금속계열 촉매 성분과 우레아의 혼합 사용에 의하여 가열로 내부에 침적된 침적물의 제거 및 질소산화물의 발생을 억제할 수 있었다. 따라서 본 연구 조성의 세정제를 사용하여 연소과정중 on-line으로 가열로의 세정을 이룰 수 있음을 알 수 있었으며, 세정제 주입 후 20시간 이내에 완전한 세정을 이

룰 수 있었다.

참고문헌

- [1] 산업정보DB, 산업자원부, 2008.
- [2] http://en.wikipedia.org/wiki/Kyoto Protocol.
- [3] Linak, W. P., and Wendt, J.O.L., "Trace metal transformation mechanisms during coal combustion", Fuel Process. Technol., V39(2), p 173-198, 1994.
- [4] Lin, W. Y., and Biwas, P., "Metallic particle formation and growth dynamics during incineration", *Combust. Sci. Technol.*, V101, p 29-43, 1994.
- [5] Barroso, J., and Barreras, F. and Ballester, J., "Behavior of high-capacity steam boiler using heavy fuel oil Part I. High-temperature corrosion", Fuel Processing Technology, V86, p 89-105, 2004.
- [6] Stanmore, B.R., and Brilhac, J.F., and Gilot, P., "The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models", *carbon*, V39, p 2247-2268, 2001.
- [7] Allouis, C., and Beretta F., and D'Alessio A., "Structure of inorganic and carbonaceous particles emitted from heavy oil combustion", *chemosphere*, V51, p 1091-1096, 2003.
- [8] Barreras, F., and Barroso, J., "Behavior of a high-capacity steam boiler using heavy fuel oil Part Π: cold-end corrosion", Fuel Processing Technology, V86, p 107-121, 2004.
- [9] Otsuka, N., "Effects of fuel impurities on the fireside corrosion of boilers tubes in advanced power generating systems-a thermodynamics calculation of deposits chemistry" *Corros.Sci.*, V44, p 265-283, 2002.
- [10] Yamashita, T. and Vannice, A., "Tempera ture-Programmed Desorption of NO Adsorbed on Mn₂O₃ and Mn₃O₄," *App. Cat. B: Environ.*, 13(2), p141-155, 1997.
- [11] Singoredjo, L., Korver, R., Kapreijn, F., and Moulijn, J. A., "Alumina Supported Manganese Oxides for the Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia," *App. Cat. B: Environ.*, 1(4), 297-316, 1992.
- [12] Chmielarz, L., Kutrowski, P., Dziembaj, R., Cool P. and Vansant, E. F., "Selective Catalytic Reduction of NO with Ammonia over Porous Clay Heterostructures Modified with Copper and Iron Species," Catalysis Today, 119(1-4), 181-186, 2007.

장 현 태(Hyun-Tae Jang)

[정회원]



- 1986년 2월 : 고려대학교 화학 공학과(공학사)
- 1991년 8월 : 고려대학교 화학 공학과(공학석사)
- 1996년 2월 : 고려대학교 화학 공학과(공학박사)
- 1997년 3월 ~ 현재 : 한서대학
 교 화학공학과 교수

<관심분야> 흡착, 유동층반응

한 승 동(Seung-Dong Han)

[정회원]



- 1990년 2월 : 고려대학교 화학 공학과(공학사)
- 1990년 2월 ~ 1994년 7월 S-Oil 공정 엔지니어
- 1994년 9월 ~ 2007년 12월 : 날코코리아 영업 엔지니어, 소장
- 2008년 1월 ~ 현재 : (주)씨에스 글로벌 CEO

<관심분야> 유기합성, 미생물공정화, 촉매

박 태 성(Tae Sung Park)

[정회원]



- 1991년 8월 : 고려대학교 화학 공학과(공학사)
- 1994년 2월 : 고려대학교 화학 공학과(공학석사)
- 1998년 8월 : 고려대학교 화학 공학과(공학박사)
- 2006년 1월 ~ 현재 : 이산화탄 소저감및처리기술개발사업단 사 무국장

<관심분야> CO2흡수, 유동층반응

차 왕 석(Wang-Seog Cha)

[정회원]



- 1981년 8월 : 고려대학교 화학공 학과(공학사)
- 1985년 2월 : 고려대학교 화학공 학과(공학석사)
- 1993년 8월 : 고려대학교 화학공 학과(공학박사)
- 1994년 3월 ~ 현재 : 군산대학 교 토목환경공학부 교수

<관심분야> 폐기물 가스화 및 열분해