

집중 연소방식 저 NOx Calciner

Brian P. Keefe · Robert E. Shenk*

<F.L.Smith>

1. 개요

이 논문은 시멘트 공장 Precaliner Kiln에서의 NOx 조절을 위한 전통적인 방법들이 미국의 엄격한 CO 배출 규제에 따라 어떤 도전을 받아왔는지를 현재의 NOx 감소이론과 함께 검토하면서 다단계의 산소와 연료의 주입없이 예열기의 환원단계 바로 아래에 모든 연료를 주입하여 고온 연소를 일으키는 In-line Calciner가, 가장 단순한 운전으로도, 최대의 NOx와 CO 배출감소 결과를 가져오고 있음을 확인해 본다.

2. 서 문

Calciner Kiln 시스템에서 NOx 배출은 Thermal NOx와 Fuel NOx로부터 이루어진다.

Thermal NOx는 1300°C 이상의 온도에서 Kiln 연소공기중 질소분자 산화의 결과로 만들어진다.

Fuel NOx는 1300°C 이하의 온도에서 Calciner 연료중 질소성분의 산화의 결과로 만들어진다. 현대적인 Low NOx Calciner의 설계에 있어서 ①높은 온도와 ②산소 부족이 Calciner에서의 Fuel NOx 생성을 억제하고 Rotary Kiln의 연소점에서 생성된 Thermal NOx를 파괴하는 방법이라는 것은 잘 알려져 있다.

'다단계 연소'는 연료의 점진적인 산화와 부분적인 연소공기의 부족환경으로 환원 작용을 일으키는 방법으로 잘 알려져 있다.

'다단계 연소'에는 다단계의 연료, 산소와 원료주입의 방법으로 연료의 불완전 연소와 함께

여러 개의 환원단계나 고온단계를 만드는데 이는 Preheater 하단에서 CO 배기가스를 증가시켜 환경적인 문제를 일으키게 되었다.

따라서 가장 좋은 Low NOx Calciner이 되기 위하여는 강한 환원과정과 함께 강한 산화과정도 필요하게 되었다.

3. NOx 조절기술

서문에서 언급된 것 같이, Thermal NOx는 Kiln의 연소지점에서 1300°C 이상에서 연소공기중의 질소와 산소의 반응으로 만들어진다.

Thermal NOx의 양은 연료의 종류, 연소점 온도와 산소함량과 관계가 있다. 다른 종류의 연료는 다른 연소점 온도를 만들고 더 높은 연소점 온도는 더 많은 Thermal NOx를 만들게 되므로 기름, 석탄과 페트코크는 천연가스에 비해 적은 Thermal NOx를 만든다.

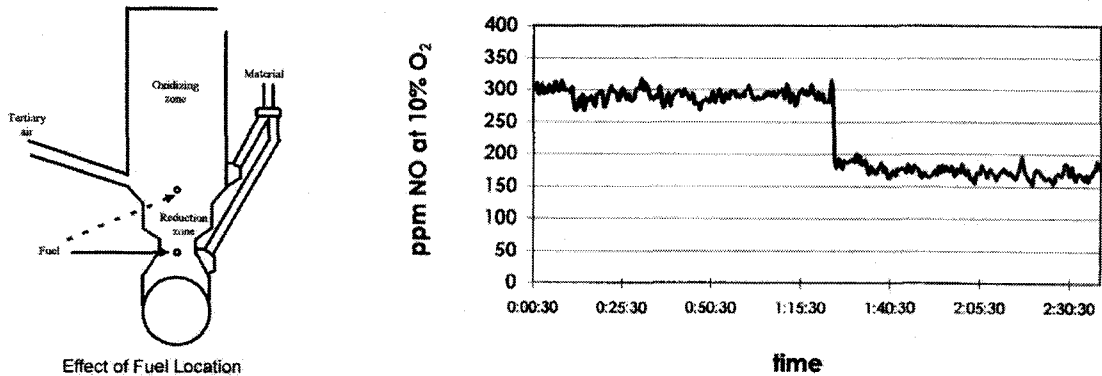
Thermal NOx의 생성반응은 연소점 온도가 증가할수록 활발해지므로 태우기 어려운 원료는 쉬운 원료에 비해 많은 Thermal NOx를 발생시킨다.

비슷한 현상은 Kiln에 부하 (tpd/m³)가 많을수록 발생하여 같은 Kiln 크기에서 생산량을 증가시킬수록 Kiln 입구의 NOx량은 증가하게 된다.

Thermal NOx의 생성반응은 산소함량의 증가와도 비례한다.

반면에, Fuel NOx는 연료에 있는 질소성분의 연소에 의해 Calciner 안에서 주로 발생한다.

연료의 질소성분은 다음 세가지중 하나의 반응을 한다.



<그림 1> 환원단계와 산화단계에서의 연료주입과 NOx의 관계

- 다른 질소원자와 결합하여 N₂ 생성
- 산소와 결합하여 NO_x 생성
- NO_x 분자와 반응하여 N₂와 O₂ 생성

Fuel NO_x의 양은 연료종류, Calciner의 종류와 온도의 여러 변수에 달려있다.

근대적인 소성시스템에서 NO_x 배출을 줄이는 여러 방법으로는 연소성 증가, 저 NO_x Kiln Burner, 저 NO_x Calciner와 SNCR (Selective Non-Catalytic Reduction)들이 있는데 이 논문에서는 저 NO_x Calciner의 단계별 연소를 중점적으로 다루고자 한다.

4. NO_x 감소이론

NO_x 감소와 연소공정에는 400여개의 화학반응이 관련되어 있으나 일단 다단계 연소의 목적인 환원조건에서의 연소를 중심으로 설명하고자 한다.

Calciner에서의 재연소는 석탄의 연소시 발생하는 가스 및 검댕, 숯 뿐만 아니라 원료와 숯의 촉매반응을 포함하는 일련의 화학반응에 의하여 이루어진다.

화학반응들은 아래와 같이 NO_x 감소공정의 원리를 단순화 해 볼수 있다.

- 반응 1 : $CO + NO \rightarrow CO_2, N_2$
- 반응 2 : $H_2 + NO \rightarrow NH_3 \text{ (or } N_2), H_2O$
- 반응 3 : $CH_i + NO \rightarrow HCN$
여기서 CH_i는 i=1,2,3인 탄화수소기

- 반응 4 : $NH_3 + NO \rightarrow N_2, H_2O$
- 반응 5 : $HCN + NO \rightarrow N_2, CO, CO_2, H_2O$

반응 1과 2는 원료가 촉매 역할을 하고 산소에 의해 방해된다. 따라서 3차 공기가 없는곳에 연료와 원료를 주입하므로써 Kiln의 연소점에서 발생하여 Calciner로 들어오는 Thermal NO_x는 파괴되며 이 효과는 <그림 1>에서 볼수 있다.

이때 물론 산소가 부족한 상태에서 연소함에 따라 CO가 발생하므로 연료주입구의 윗쪽으로 3차 공기를 주입한다.

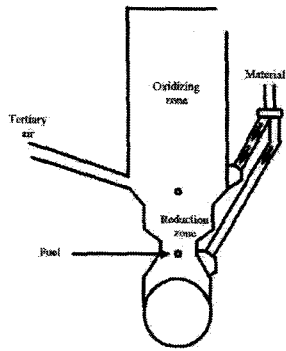
Thermal NO_x의 파괴와 Fuel NO_x의 억제 효과는 Kiln 배출가스에 미량의 산소만이 남아있는 Calciner 하단에서의 환원 분위기의 강도에 달려 있게 된다

반응 3에서는 Calciner 연료의 연소시 발생되는 탄화수소에 의해 NO_x를 줄이게 되는데 높은 온도가 필요하다.

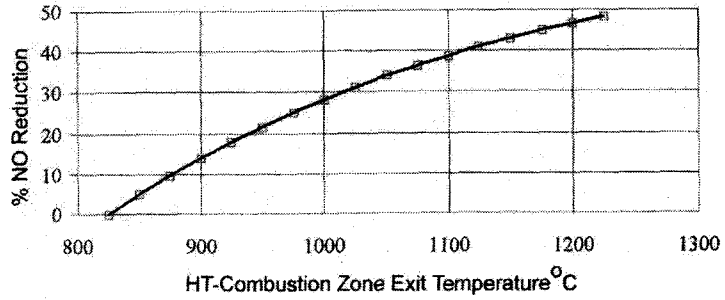
따라서 <그림 2>에서와 같이 환원단계에서 1050℃나 1100℃ 정도의 높은 온도를 유지하여 Thermal NO_x를 파괴하고 Fuel NO_x를 억제할 수 있게 된다.

이 반응들의 부산물로 만들어진 NH₃ 와 HCN 은 반응 4와 5에서와 같이 산소가 부족한 상태에서 원료의 촉매작용과 함께 NO_x를 파괴하고 이 산화탄소(CO₂) 가스를 만든다. 한편, 이들 물질들은 산소가 있을 때에는 반대로 NO_x를 만든다.

마지막으로 숯이나 검댕에 있는 질소는 다음 반응 6 이나 7과 같이 산화하여 NO_x나 N₂를 만든다.



Effect of Meal Location



<그림 2> 환원단계의 온도와 NOx의 관계

반응 6 : $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}$

반응 7 : $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2, \text{O}_2$

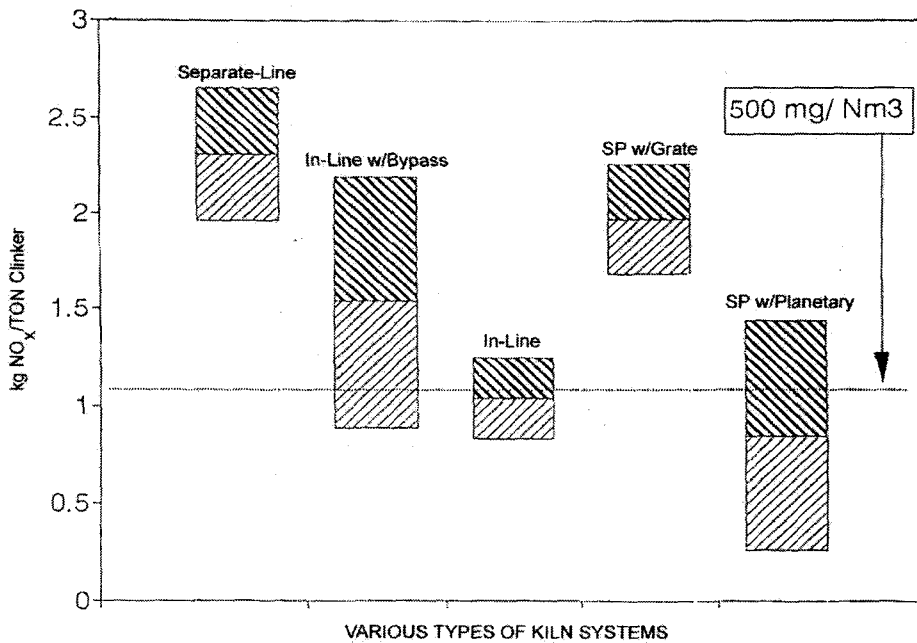
숯이나 검댕의 질소가 NO로 바뀌는 것은 연료의 종류와 연소조건에 따라 10%에서 80%까지 달라질 수 있다.

5. Calciner의 발전

정부의 NOx 배출 기준 강화와 함께 현재 대

부분의 새로운 소성시스템은 ILC(In-line Calciner)나 SLC(Seperate-line Calciner)의 저 NOx Calciner로 설치되고 있다.

ILC는 3초정도로 체류시간이 짧아 석탄, 기름, 가스등의 일반적 연료를 주로 사용하고 SLC는 높은 산소농도에 따라 연소능력이 높아 페트코크나 무연탄등의 태우기 어려운 연료를 사용하는 경우 이용된다. 그러나 NOx 감소이론에 따르면, ILC가 SLC보다 NOx의 배출이 적은데 이는 <그림 3>에서 잘 보여준다.



<그림 3> Calciner 종류에 따른 NOx 배출 비교

이러한 이유 때문에 ILC를 체류시간을 좀더 늘리면서까지 태우기 어려운 연료를 사용되기 위해서도 선택하고 있다.

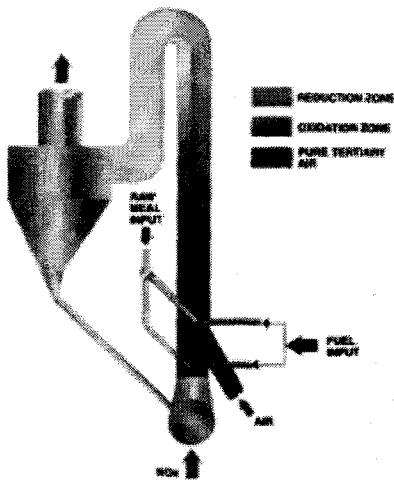
일반적으로 두가지 Calciner 모두가 연료와 주입방법의 조절로 CO나 NOx의 배출기준을 맞추고 있는데 이의 성공여부는 강력한 환원단계와 산화단계에 달려 있어 CO의 경우 100ppm이하의 수준을 맞추기 위해 Loop Duct 등으로 Calciner의 크기를 최소화하고 연료의 완전연소를 위한 산소혼합을 촉진시키는 방법등이 사용되고 있다.

6. 다단계 연소의 방법들

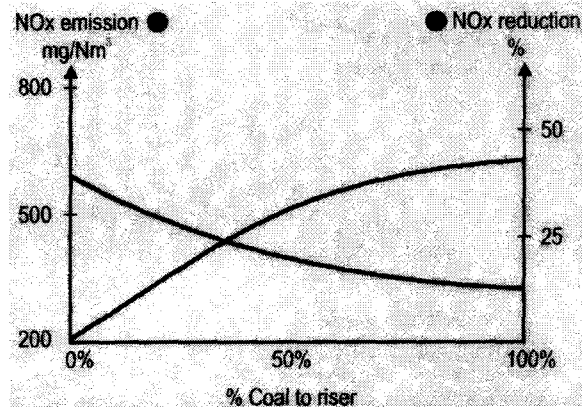
다단계 연소에는 아래에 세가지의 전통적인 방법들이 있는데 모두 환원 환경과 높은 온도를 만들기 위한 목적을 갖고 있으나 CO 배출의 영향을 고려하지 않을 수 없다.

<그림 4> (다단계 연소방법 1)는 점진연소(gradual combustion)라는 대표적 방식인데 NOx 감소가 체류시간의 증가와 함께 커진다는 가정하에 긴 체류시간을 통해 약한 환원과 산화과정을 만든다.

<그림 4>에서와 같이 Calciner연료의 주입이 분리되어 일부는 Kiln 입구로, 일부는 3차공기 덕트부분으로 나뉘어져 Kiln 배출가스에 있는 Thermal NOx를 부분적으로 파괴한다.



<그림 4> 다단계 연소방법 1



<그림 5> 환원단계와 산화단계의 연료주입과 NOx의 관계

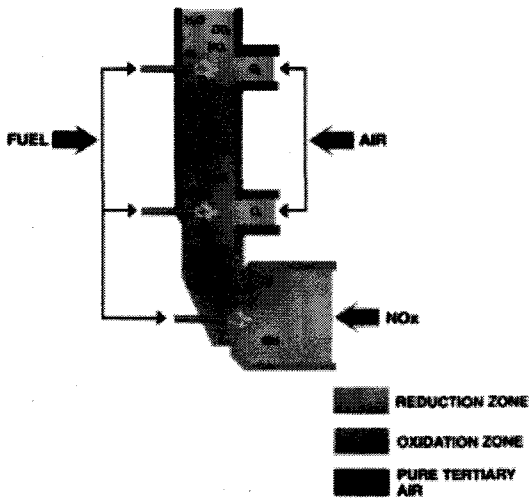
3차 공기는 Kiln 배출가스와 평행하게 흘러 연소가 덜된 연료와 3차 공기의 혼합을 최소화하고 환원단계의 체류시간을 증가시켜 Thermal NOx를 파괴시키는데 이 경우 Calciner 연료가 3차 공기와 만나는 부분에서 Fuel NOx가 발생하 는 문제가 있다.

이러한 이유로 이 경우 <그림 5>에서와 같이 Kiln 입구로의 Calciner 연료 주입을 극대화하는 것이 유리하다고 할 수 있는데 강한 환원 과정 이후의 약한 산화과정은 높은 온도에서 코팅의 문제점을 일으킬수 있다.

<그림 4>에서와 같이 연소는 Tube Calciner의 고리부분에서 완성되는데 이 지점에서 충분한 산소 혼합과 체류시간이 있지 않으면 하단 배출가스의 CO 농도를 100ppm 정도로 맞추기가 어려워 Kiln 가스와 3차 공기의 평행 흐름을 파괴하기 위한 별도의 Mixing Chamber가 고리의 위부분에 필요하게도 된다.

<그림 6> (다단계 연소방법 2)은 ILC에서의 다단계 연소 경우인데 긴 체류시간에서의 약한 환원 및 산화과정을 위하여 연료와 3차 공기가 Tube Calciner를 통하여 여러 단계로 주입된다.

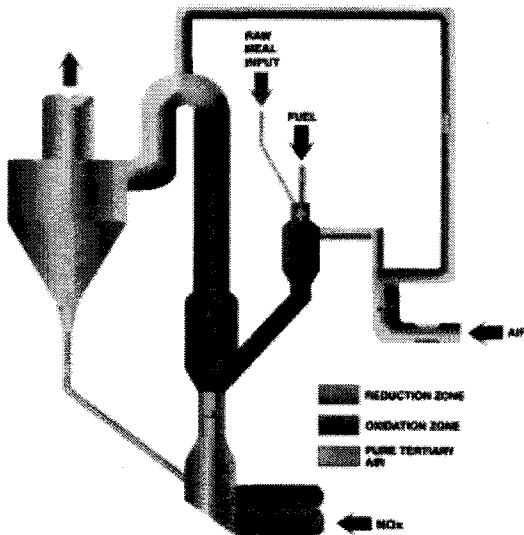
NOx 감소는 연소 단계가 많아지면 증가된다는 가정하에서 연료를 Kiln 입구부터 여러 단계로 주입하여 Thermal NOx를 파괴하는데 이 시스템의 한가지 문제점은 세계의 연료주입과 두개의 3차 공기 유입구를 연속적으로 공기조절판과 연료분리기를 이용하여 조절해야 하는 운전의 복잡성에 있다.



<그림 6> 다단계 연소방법 2

한편 연속적인 약한 환원 및 산화과정에서는 실제로 NOx의 감소와 발생이 동시에 일어나는 문제점도 있다.

<그림 7> (다단계 연소방법 3)은 SLC에서의 전통적인 다단계 연소방식을 보여준다. 연료는 Kiln 배출가스와 만나지 않는 별도의 작은 Calciner에 주입하여 이 별도의 Calciner는 Kiln의 Thermal NOx를 위한 환원과정을 만들어 주어야 하며 이를 위해 일부의 3차 공기는 Bypass Duct에 의해서 고리 닥트 쪽으로 보내져 Fuel



<그림 7> 다단계 연소방법 3

NOx는 억제되고 Thermal NOx는 파괴된다.

이 방법의 중요한 단점은 Calciner 연료가 3차 공기 흐름에 직접 투입됨에 따라 Fuel NOx가 어느정도 발생한다는 것으로 그림3에서 확인할 수 있다. 이를 최소화하기 위하여 일부의 3차 공기가 고리 닥트로 보내지는데 이를 위해서는 환원과정과 산화과정을 조절하는 2개의 Damper가 필요하여 한 Damper는 Kiln이나 Calciner 쪽으로의 분할을 조절하고 다른 Damper는 고리 닥트로 가는 3차 공기의 양을 조절해야 하는 운전의 복잡성이 있다.

이 경우 부족한 3차 공기의 주입후 긴 체류시간으로 CO가 발생하는 점이 염려된다.

한편 <그림 2>에서 본 바와 같은 환원과정에서 적절히 온도를 조절할 수 없다는 단점이 있어 이의 해결을 위해 Calciner와 고리 닥트간에 원료를 분리 투입하는 방법을 사용하기도 하며 결국 전체 시스템운동을 위하여 두개의 3차 공기 닥트와 두 개의 원료 분할을 조절해야 하는 어려움이 있게 된다.

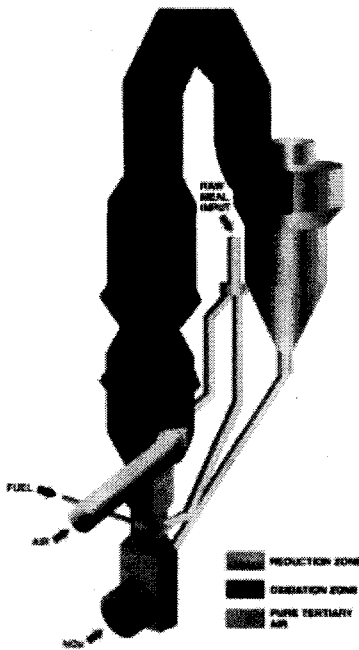
7. 집중 연소방식의 개념

종래의 다단계 연소방식이 미국 공장에서의 NOx와 CO에 관한 엄격한 규제기준에 도전을 받게 되자 새로이 연구된 개념이 다단계가 아닌 집중 연소방식의 저 NOx Calciner이다.

<그림 8> (집중연소방식)은 각각 하나의 연료 주입구와 3차 공기 주입구로 가장 강한 환원과정과 가장 강한 산화과정을 만들어 주는 새로운 저 NOx Calciner를 보여준다.

100%의 Calciner 연료가 산소농도가 가장 적은 Kiln Riser쪽에 투입되는 단순한 구조에 의하여 Thermal NOx와 Fuel NOx를 최소화시키는 가장 강한 환원과정을 만들어 주며 이때 환원과정에서의 적절한 온도유지를 위해 원료가 예열기 하부 2단에서 투입된다. <그림 1>과 반응 3에서와 같이 더 높은 온도에서 더 낮은 NOx 배출이 가능해지고 산소 부족상태에서 원료는 촉매작용을 하여 NOx를 파괴해 준다.

단일 연료주입과 3차 공기주입에 의한 이 방



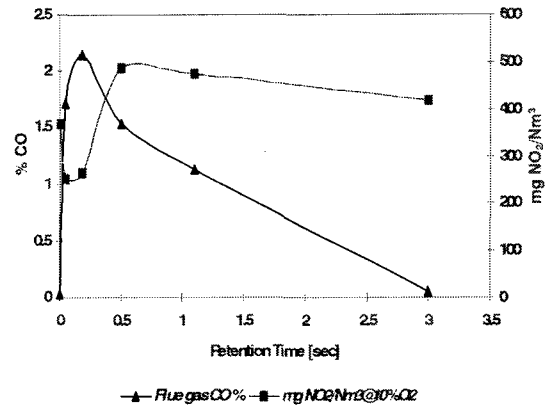
<그림 8> 집중 연소방식

식의 장점은 환원과정에서 950~1050℃의 온도 아래 단지 0.2초의 짧은 체류시간으로 최대의 NOx와 CO 절감을 이룰 수 있다는 점에 있다. 이는 직사각형의 환원지역과 원통형의 산화지역 사이의 매우 강한 가스 이동에서 일어난다.

원통형 Calciner는 Kiln 입구와 원추형 Calciner 입구사이의 다 타지않은 연료입자의 회전을 촉진하고 이 사각형 환원지역에서 원통형 산화지역으로의 이동은 종전 Tube Calciner의 얇고 여러 층을 이루는 가스흐름에 비하여 더욱 많은 산소와의 혼합을 촉진하여 CO도 감소시켜 준다.

산소와의 혼합은 <그림 8>에서와 같이 추가적으로 (1) Calciner 원통부분의 통로와 (2) Calciner에서 고리다트로 이동시, 그리고 (3) 고리다트에서 Cyclone으로 이동시에도 활발히 이루어진다.

이러한 단순한 구조의 저 NOx Calciner에서 모든 연료는, 열분해가 가장 많고 산소농도가 가장 낮으며 온도가 가장 높고 Thermal NOx가 가장 많을 때, 주입되어 NOx 감소를 위한 가장 강한 환원과정과 CO 감소를 위한 가장 강한 산화과정을 만들어 주게 된다.



<그림 9> 체류시간과 NOx 감소의 관계

<그림 9>는 단지 0.1초의 체류시간에 최대의 NOx 감소가 이루어지는 것을 보여준다.

NOx의 감소에 관한 이론은 가장 강한 환원과정의 가장 낮은 NOx 배출을 낳는다는 것을 설명해 주며 이는 실제로 미국 공장들에서의 가스 배출결과에서 입증되고 있다.

8. 결 론

다단계 연소는 시멘트 공장의 NOx 배출을 줄이는 잘 알려진 방법들이나 NOx와 CO의 배출기준이 모두 엄격해짐에 따라 이러한 연료와 3차 공기의 단계별 주입방법은 한계점을 지니게 되었으며 새로운 집중연소방식의 저 NOx Calciner는 Calciner에서 연료나 공기를 다단계로 주입하지 않고 환원단계 아래로 연료를 모두 주입하는 단순한 운전으로 높은 온도를 유지하면서 실제로 가장 낮은 NOx의 배출 결과를 보여주었다.

이와 같이 가장 적은 NOx와 CO의 배출은 본 글의 NOx 감소이론에서도 설명된 바와 같이 강한 환원과정과 별도의 강한 산화과정을 갖는 집중 연소 방식의 Calciner 시스템에서 가능하다고 결론을 내릴 수 있다.