

TGA/DSC, DTF를 이용한 미분탄의 산소 연소 및 NO_x 배출 특성에 관한 실험적 연구

이대근* · 서동명** · 노동순* · 고창복*

An Experimental Study on the Characteristics of Oxygen Combustion of Pulverized Coal and the NO_x Formation using TGA/DSC and DTF

Dae Keun Lee* · Dong Myung Seo** · Dong-Soon Noh* · Chang-Bog Ko*

ABSTRACT

In a view of capturing CO₂ as a greenhouse gas, an experimental study was conducted on the combustion characteristics of pulverized coal in O₂/CO₂ environment using TGA/DSC and DTF facilities. The effects of gas composition and concentration on the processes of devolatilization and char burning experienced by coal particles in combustion furnace and on the concentration of products such as CO₂, CO and NO_x were observed using TGA/DSC and DTF respectively. As results, it were found that the rate of devolatilization is nearly independent on the O₂ concentration if it is over 20% but the char burning rate is a sensitive function of O₂ percent, and the two rates can be controlled by O₂ concentration in order to be similar with those of air combustion case. It was also found that high concentration CO₂ can be captured by oxy-coal combustion and high concentration of CO and low value of NO_x are exhausted in that case. Additionally, NO reducing reaction by CO with char as catalyst was observed and a meaningful results were obtained.

Key Words : Pulverized coal, Oxygen combustion, CO₂ capture, NO_x reduction

기 호 설 명

AR	Air ratio	OR	Oxygen ratio
DSC	Differential scanning calorimetry	TGA	Thermogravimetric analysis
DTF	Drop tube furnace		

1. 서론

2005년 2월 교토의정서가 발효된 이후 지구 온난화를 유발하는 온실가스 중 가장 큰 비중을 차지하는 이산화탄소의 배출 저감 및 회수가 당면 과제로 떠오르고 있으며, 특히 비용 대비 저감 및 회수 효율이 높은 기술에 대한 관심이 집중되

고 있다. 이산화탄소는 화석연료의 연소 반응에 의해 필연적으로 생성되며, 현재 전 세계적인 배출 총량 대비 35% 가량이 전력 생산 부문에서 발생하고 있다. 이산화탄소 배출량 세계 9위 국가인 우리나라의 경우에도 전력 부문 이산화탄소 배출량 추이는 여타의 부문에 비해 독보적인 증가세를 보이고 있으며, 특히 발전용 연료 소비량을 기준으로 했을 때 석탄 화력발전에 의한 이산화탄소 배출량은 국내 총 배출량의 18%에 달한다. 이처럼 막대한 양의 이산화탄소를 발생시키는 석탄 화력발전은 석유에 비해 저렴한 연료를 사용한다는 잇점과 함께 여타 배출 부문에 비해

* 한국에너지기술연구원

** 한양대학교 대학원

† 연락처자, dklee@kier.re.kr

국지적으로 집중되어 있다는 특징이 있으므로 비용 대비 회수 효과가 뛰어나다. 이러한 측면에서 산소연소기술을 화력발전에 적용하여 이산화탄소를 회수하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

산소연소는 통상적인 공기연소와 달리 산소를 산화제로서 사용하는 기술이다. 공기연소의 경우 연소에 참여하지 않는 질소가 그대로 배출되므로 배기가스 중의 CO_2 농도는 (연료의 종류에 따라 다르지만) 13~16% 정도로 낮다. 따라서 후처리 공정을 통해 CO_2 만을 95% 이상의 고농도로 회수 처리하는 것은 고가의 복잡한 공정을 필요로 한다. 반면에 산소연소는 공기 중의 질소가 선배제되었으므로 탄화수소계 연료의 연소에 의해 이산화탄소와 물이 주성분을 이루는 배기가스가 생성되고 간단한 응축과정을 통해 90% 이상의 CO_2 를 쉽게 회수할 수 있다.

미분탄 화력발전에서 산소연소기술의 적용을 통한 CO_2 회수 방안은 신재생 에너지의 광범위한 사용이 현실화되고 있지 못한 현 시점에서 단일 기술로서는 최대의 회수 효과를 볼 수 있는 방안이라 할 수 있다. 또한 연소 전/후 회수기술들에 비해 발전단가가 저렴하고 극복해야 할 기술적 장벽 또한 상대적으로 높지 않다[1]. 그러나 발전설비의 특성상 신규 설비 건설을 위해 필요한 초기 투자비용이 막대하고 고온에서 내열·내화화성을 가지면서 열전달계수가 높아야 하는 전열관의 재질 문제 때문에 기존의 공기연소식 보일러 설비를 산소연소식으로 개조하는 쪽에 초점이 맞춰져 있다. 이를 위해서는 산소연소시 형성되는 고온의 화염 온도를 공기연소식 설비에 맞게 떨어뜨리고 유사한 온도장 및 열전달 특성을 갖도록 할 필요성이 있으므로 로 내 온도장 제어의 목적으로 Fig. 1과 같은 배기가스 재순환 기술을 사용한다[2].

이처럼 개념적으로 간단한 배기가스 재순환식 미분탄 산소연소 발전시스템을 구성하기 위해서는 선결되어야 할 많은 기술적 과제들이 있다. 대표적으로 재순환 버너 설계 기술과 화염 안정화 기술, 재순환을 통한 보일러 내 온도 제어 기술, O_2/CO_2 분위기에서 석탄의 산화반응 매커니즘 및 완전연소 조건 규명, CO_2 와 H_2O 의 높은 emissivity에 따른 전열관 설계 기술, fuel NO_x 환원 저감 기술, SO_x 에 의한 부식 방지 기술, 고온의 화염으로 인한 slagging과 전열관의 fouling 대응 기술, 산소 제조와 CO_2 압축과 같은 부가적인 전력 소모에 따른 고효율화 등이 잘 알려진 기술적 이슈이다.

현재까지 산소 연소를 이용한 발전소가 건설되어 운영된 바는 없으나 십여 년 전부터 미국, 캐나다, 유럽, 일본, 호주를 비롯한 국의 선진국에서는 많은 연구가 진행되고 있으며, 유럽(Vattenfall)과 일본 및 호주(IHI & CS Energy consortium)에서는 각각 2008년 완공을 목표로 30MW급 신규 설비 건설 및 기존 설비 개조를 통한 기술 실증이 진행되고 있다. 특히 2006년에는 미국의 전력회사(SaskPower)와 가스회사(Jupiter Oxygen)를 중심으로 두 개의 신규사업이 발표되었으며[1] 이는 CO_2 회수를 위한 발전용 산소연소 기술의 타당성 및 경제성이 입증되었음을 보여주는 사례라 할 수 있다. 이에 반해 국내의 경우 미분탄의 산소연소에 관한 연구는 찾아보기 어려운 실정이다.

본 연구에서는 미분탄의 O_2/CO_2 분위기에서의 연소반응과 NO_x 배출의 기본적인 특징을 살펴보고자 하였다. 공기연소시 79%의 질소 분위기에서 미분탄이 산소와 반응하는 반면, O_2/CO_2 연소시에는 미분탄의 탈휘발 반응 및 휘발분과 char의 연소반응이 고농도의 CO_2 분위기 하에서 일어난다. 따라서 각 반응별 특징을 비교하기 위하

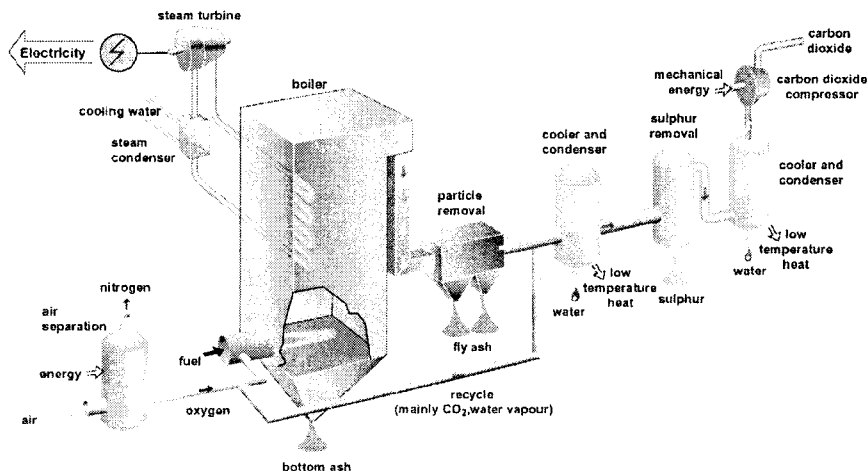


Fig. 1. Schematic of oxy-coal power plant (from Vattenfall [2])

Table 1. Ultimate and proximate analyses of the pulverized coal

Ultimate analysis(Dry basis)	Proximate analysis(Air dry basis)
Carbon(72.8%), Hydrogen(4.88%), Oxygen(8.79%), Nitrogen(1.8%), Sulfur(0.16%), Ash(11.57%)	Volatile(37.66%), Fixed carbon(48.16%), Moisture(2.95%), Ash(11.23%)

여 열중량분석(TGA)을 통한 온도에 따른 질량 변화율을 살펴보았으며, 연소반응 및 NO_x 배출 특성을 비교하기 위하여 DTF를 이용한 반응생성물 계측을 수행하였다. 특히 고농도의 CO₂ 분위기 하에서 char가 가스화하여 다량의 CO가 발생함을 확인하였고, char의 촉매작용에 의한 NO_x의 환원반응이라 여겨지는 현상을 관찰하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 시료 분석

실험에 사용된 미분탄은 러시아산 역청탄으로 수입된 원탄을 미분기로 분쇄한 것을 두산중공업으로부터 공급받아 사용하였다. 시료의 원소 및 공업분석 결과는 Table 1과 같으며, 화학양론의 결정을 위해서는 탄소, 수소, 황의 산화반응에 필요한 산소량에서 시료에 포함된 산소량을 뺀 값을 기준으로 하였다. 또한 시료의 입도분석에 의하면 평균 입도는 68.4 μ m이다.

Char에 의한 NO_x의 환원반응 실험을 위하여 사용된 char는 Takeda사의 Activated Carbon Molecular Sieve(3K-172)를 분쇄하여 106 μ m의 체로 걸러서 그 이하 크기의 입자만을 사용하였다.

2.2 Drop tube furnace

실험에 사용된 DTF를 개략적으로 나타내면 Fig. 2와 같다. 먼저 미분탄을 공급하기 위하여 자체 제작한 스크류 타입의 공급장치를 사용하였으며 일정 시간 동안 떨어지는 미분탄의 질량을 여러 차례 계측하여 정량공급이 이루어짐을 확인하였다. 내경 60mm, 길이 1300mm의 알루미늄관으로 이루어진 로의 외부는 단열재로 둘러싸여 있으며 그 내부에는 SIC heater가 장착되어 원하는 온도를 항상 유지할 수 있도록 하였다. 실험에 사용된 모든 가스의 유량조절은 MFC(Brooks사)를 사용하였고, 미분탄의 공급을 위해 사용된 CO₂는 injection probe를 통해 로 내에 공급되며, 실험에 필요한 적절한 조성의 가스는 배관 내에서 혼합한 후에 injection probe의 둘레를 통해 로 내에 공급된다. 이 때 혼합가스는 조건에 따라 적절한 온도로 예열시킨 후 공급될 수 있도록

하였다. 로의 하단에는 반응 시료와 생성물을 포집하기 위해 높낮이 조절이 가능한 sampling probe를 장착하였으며, 높이 조절을 통하여 반응거리(시간)가 조절될 수 있도록 하였다. 또한 injection과 sampling probe에는 냉각수를 순환시켜서 로 내부로부터의 열전달에 의한 미분탄의 예열 혹은 포집된 입자와 반응 생성물이 지속적으로 반응하는 것을 막을 수 있도록 하였다. Sampling probe에서 포집된 반응가스는 먼저 침전병과 사이클론, 필터를 통해 가스분석기(Horiba, PG-250)에 공급하여 화학종의 농도를 계측하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 TGA와 DSC 결과

먼저 미분탄의 연소 특성을 살펴보기 위한 가장 기본적인 실험으로서 TGA와 DSC 계측을 수행하였다. 온도 패턴은 분당 10 $^{\circ}$ C의 온도 상승률과 100 $^{\circ}$ C에서 수분 증발을 위해 3분의 유지시간을 주도록 하였으며 일정 시간간격으로 시료의

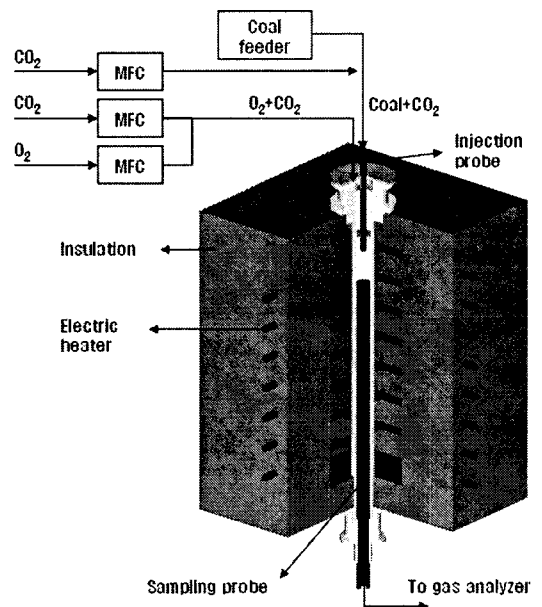


Fig. 2. Experimental setup of drop tube furnace

질량 변화율과 발열량을 측정하였다. 실험에는 TA Instrument, Inc의 SDT Q600을 사용하였으며 초기 시료의 질량은 5mg 내외가 되도록 조정하였다. 분위기 가스로는 O₂와 CO₂를 혼합하여 사용하였고 MFC를 이용하여 농도와 유량을 조절하였다. 또한 공기 연소와 비교하기 위하여 공기 분위기의 실험도 수행하였다.

실험 결과는 Fig. 3에 도시하였고 각각의 그림은 온도에 따른 시료의 질량 변화, 질량의 시간 변화율, 발열량을 나타낸다. 온도가 증가함에 따라 미분탄은 탈휘발과정과 char 연소과정을 겪으면서 질량이 감소하므로, 두 번째 그림은 탈휘발 반응율과 char 연소반응율을 나타내는 중요한 데이터이다. 먼저 첫 번째 그림에서 보면 분위기 가스 조성에 관계없이 300°C 근처에서 공통적으로 질량 감소가 시작되고 있음을 알 수 있으며, 100% CO₂의 경우에는 산화제가 없으므로 char 연소반응은 나타나지 않고 탈휘발과정만이 존재하여 질량 감소가 느리게 일어남을 볼 수 있다.

가스 조성에 따른 질량 감소율의 차이는 두 번째 그림에서 뚜렷하게 나타나는데 반응율이 가스 조성에 따라 현저하게 달라짐을 보여준다. 일반적인 석탄 연소에서 탈휘발과 char 연소의 개시온도는 뚜렷이 구분되는데 char의 산화반응에 필요한 온도가 탈휘발 온도보다 높기 때문이다. 분위기 가스가 O₂/CO₂일 때도 마찬가지인데, 발열량을 측정한 세 번째 그림에서 보면 두 과정으로 인한 최대 발열량 온도(탈휘발의 경우 휘발분의 연소로 인해 알짜 반응열은 발열이다)는 각각 300°C와 450°C 근처에서 나타난다. 이러한 온도를 두 번째 그림에 대입해서 탈휘발 및 char 연소반응율을 살펴보면 O₂ 농도가 20% 미만일 때는 두 반응율이 O₂ 농도에 크게 의존하지만, 그 이상인 경우 탈휘발반응은 농도에 거의 무관함을 알 수 있다. 반면 char 연소반응은 여전히 O₂ 농도에 크게 의존하는데 이는 O₂가 산화제로서 작용하기 때문에 나타나는 당연한 결과이다. 분위기 가스가 공기인 경우와 비교하면 O₂ 농도가 20~30%일 때 반응율이 유사하게 나타남을 그림에서 알 수 있다.

3.2 O₂/CO₂ 연소와 공기연소의 비교실험

TGA와 DSC 실험은 온도 변화에 따른 미분탄 시료의 반응율을 엄밀하게 측정할 수 있는 장점이 있는 반면 실제 연소로에서 미분탄 입자가 겪게 되는 급격한 온도변화를 모사하기 어려운 장치상의 한계가 있다. 본 절에서는 2.2절에서 기술한 DTF 장치를 사용하여 미분탄 입자가 급격한 온도변화를 겪을 때 분위기 가스조성의 변화에 따라 발생하는 반응 생성물을 측정하였다.

DTF에 공급되는 미분탄의 양은 0.5087g/min, 로의 온도는 1200°C로 고정하였으며, Table 1의 원소분석 결과를 토대로 화학양론식을 세워서 이론당량비에 해당하는 O₂ 유량을 결정하였다. 산소연소와 공기연소 각각의 경우에 산소비(OR)과 공기비(AR)는 이론 당량비를 기준으로 결정된다. 산소연소의 경우에 함께 공급되는 CO₂의 유량은 TGA 실험 결과와 국외 문헌을 참고하여 실제 연소로에서 공기연소와 유사한 온도장을 보이는 값인 O₂:CO₂=28:72가 되도록 결정하였다. 또한 DTF에 공급되는 O₂/CO₂ 혼합가스는 150°C로 예열한 후 공급되도록 하였다.

산소연소의 경우에 OR=1.2, 0.8, 공기연소의 경우에 AR=1.2일 때 sampling probe의 높이 조절을 통해 반응거리(혹은 로 내 체류시간)에 따른 CO₂, CO, NO_x의 농도를 측정하였고 그 결과는 Fig. 4와 같다. 여기서 반응거리의 원점은 injection probe 끝단에 해당한다. 먼저 반응거리가 길어짐에 따라 CO₂의 농도가 증가하고 있음을 첫 번째 그림에서 확인할 수 있다. 산소비 1.2

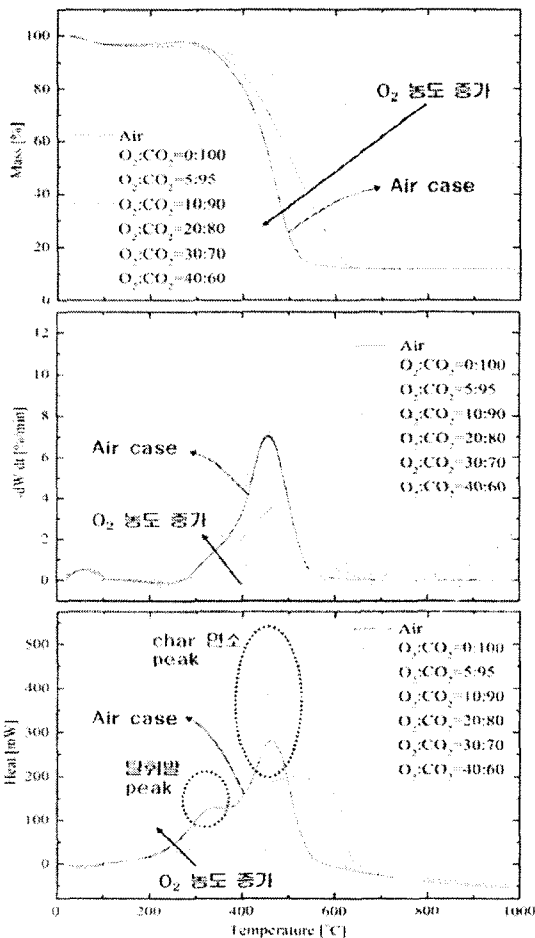


Fig. 3. TGA and DSC results of coal oxidation in O₂/CO₂ compared with air case

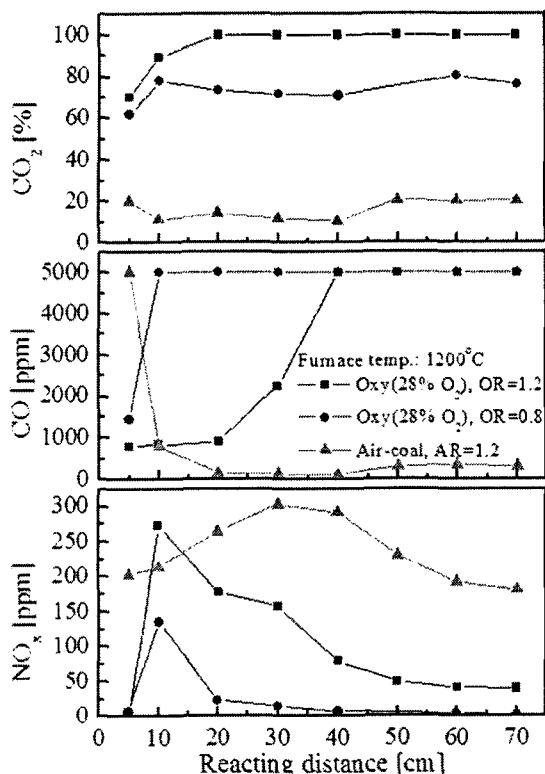


Fig. 4. Product concentration of oxy-coal combustion compared with air case in DTF

의 경우 100%에 가까운 CO_2 농도를 보이고 있으나 산소비가 0.8로 작아지면 불완전 연소로 인하여 80% 정도의 농도를 나타내고 있다. $OR=1.2$ 와 $AR=1.2$ 의 경우 공급되는 가스 중의 O_2 의 총량은 동일하나 배출되는 CO_2 농도에 있어서 큰 차이를 보인다. 이는 산소연소의 경우에 72%의 CO_2 가 미리 공급되고 있기 때문이다. 결과적으로 산소연소를 사용하면 적절한 조건에서 90% 이상의 고농도 CO_2 를 쉽게 회수할 수 있음을 첫 번째 그림은 보여주고 있다.

Fig. 4의 두 번째와 세 번째 그림은 CO와 NO_x 의 농도를 계측한 결과로서 공기연소와 대별되는 산소연소의 특징이 여기서 나타난다. 공기연소의 경우 지속적인 산화반응으로 인해 CO의 농도가 점차적으로 감소하나 산소연소의 경우 급격하게 증가하는 경향을 볼 수 있으며, 특히 $OR=0.8$ 로 작아지면 injection probe 근처에서 급격하게 증가하여 계측범위(5000ppm)를 초과한다. 이는 산소 부족에 따른 불완전연소에 전적으로 의존하는 결과라 보기 어려운 면이 있는데 산소 과잉($OR=1.2$)이 되어도 CO의 급격한 증가는 비록 후단에서지만 나타나고 있기 때문이다. 이처럼 공기연소에서 나타나지 않는 CO 농도 증가의 원인에 관해서는 뒤에서 살펴보고자 한다.

NO_x 발생량에 있어서는 공기/산소연소에서 공통적으로 점차적인 감소 경향을 보이지만 그 절대량에 있어서 큰 차이를 나타내고 있다. 이는 공기연소시 나타나는 thermal NO_x 생성이 산소연소에서는 발생하지 않기 때문이다. 또한 $OR=0.8$ 의 경우 산소부족에 따른 로 내 환원 분위기 조성으로 인해 초기 생성된 fuel NO_x 가 환원저감되어 $OR=1.2$ 의 경우에 비해 더욱 낮은 농도로 배출되고 있다.

3.3 고농도의 CO 배출에 대한 고찰과 NO의 환원저감 실험

앞서 3.1절에서 기술한 TGA의 결과를 유심히 살펴보면 100% CO_2 분위기일 때 매우 독특한 경향을 볼 수 있는데, Fig. 3의 첫 번째 그림에서 보면 탈휘발과정으로 인해 서서히 감소하던 미분탄의 질량이 900°C 근처에서 급격하게 감소하기 시작함을 볼 수 있다. 이는 두 번째 그림의 질량 변화율에서 확연하게 나타나는데, 그 원인을 살펴보기 위하여 분위기 가스로서 N_2 와 CO_2 를 각각 100% 농도로 흘려주면서 시료의 온도를 1200°C까지 변화시켜 보았고 그 결과를 Fig. 5에 도시하였다. 100% N_2 의 경우 탈휘발과정 이후 1000°C에 도달할 때까지 급격한 질량 변화가 나타나지 않지만, 100% CO_2 의 경우 950°C에서 급격하게 감소하여 초기 질량의 15% 가량만 남게 된다. 400°C 근처에서 급격한 탈휘발과정 직후 점차적으로 그 과정이 지속되다가 800°C에 이르면 70% 가량만 남게 된다. Table 1의 공업분석 결과에 따르면 수분과 휘발분을 제외한 고정탄소와 회분의 양이 59.39%이므로 800°C에 이르렀을 때 잔존하는 휘발분은 극히 미량이라 할 수 있다. 따라서 950°C 이상에서 나타나는 급격한 질량감소는 고정탄소와 분위기 가스인 CO_2 의 반응에

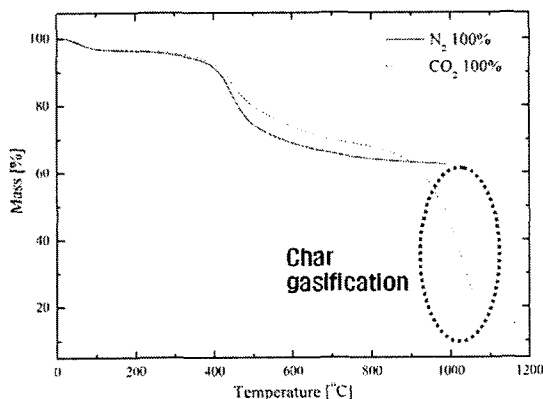


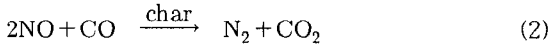
Fig. 5. Coal volatilization and char gasification in 100% CO_2 environment compared with 100% N_2 case

기인한 것으로 유추할 수 있으며



최종적으로 남게되는 15% 가량의 시료는 회분에 해당함을 Table 1과의 비교에서 알 수 있다. 식 (1)의 반응은 탄소(혹은 char)의 산화반응에 비해 매우 느리므로[3] 일반적인 공기연소의 경우 별다른 영향을 주지 않을 것으로 생각되나, 산소연소의 경우에 CO₂의 농도가 Fig. 4에서 본 바와 같이 매우 높고 또한 실제 연소기에 있어서 fuel NO_x의 초기 환원저감을 위한 산소부족(환원) 분위기에서 연소시키므로 위 반응이 두드러지게 나타날 여지가 있다. 또한 Fig. 4에서 살펴본 산소연소시 급격한 CO 농도의 증가도 동일한 맥락에서 이해될 수 있으리라 생각된다.

이처럼 산소연소시 나타나는 상대적으로 고농도인 CO 발생은 추가적인 산소의 공급을 통해 CO₂로 산화시켜야 하지만 fuel NO_x의 저감을 위한 긍정적인 방향으로 활용될 수 있으리라 판단하여 추가적인 실험을 수행하였다. 문헌[4-6]에 따르면 NO와 CO의 반응은 고온에서도 일어나지만 char가 촉매로서 참여하면 NO의 환원반응이 가능함이 알려져 있다.



실험에는 DTF 설비를 사용하였으며 분위기 가스로는 두 가지의 표준가스 NO 5100ppm(CO₂ balance), CO 1.05%(CO₂ balance)와 CO₂ 가스를 적절히 혼합하여 사용하였고 미분탄 공급기에서는 char가 0.2826g/min 속도로 공급되도록 하였다. 이 때 높이에 따른 NO의 농도를 계측하였고 그 결과는 Fig. 6과 같다. 먼저 char의 공급이 없는 경우를 그림에서 살펴보면 로의 온도가 100~1400℃에 달하여도 뚜렷한 변화가 나타나지 않음을 볼 수 있다. 반면에 char의 공급을 시작하면 NO의 농도가 급격하게 감소함을 볼 수 있는데, 로 내 온도가 증가함에 따라 NO의 감소율도 증가한다. 1400℃의 경우 초기 5cm 높이에서 NO는 1180ppm에 달하지만 70cm 높이에서는 단지 20ppm만이 배출되고 있다.

4. 결론

본 연구에서는 미분탄의 O₂/CO₂ 분위기에서의 연소반응을 공기연소의 경우와 비교하기 위하여 기초적인 실험을 수행하였다. TGA/DSC를 통해 분위기 조성이 탈휘발과 char 연소반응에 미치는 영향을 살펴보고, DTF를 이용하여 반응생성물의 농도변화 특성을 관찰하였다. 특히 산소연소시 나타나는 고농도의 CO 발생을 NO_x의 환원저감 측면에서도 살펴보았다. 일반적으로 NO_x의 환원저감은 탄화수소계 라디칼에 기인한 것으

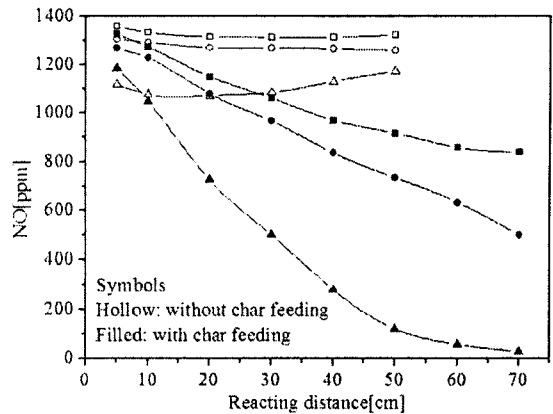


Fig. 6. Chemical reduction of NO by CO with char as catalyst; square(1000℃), circle(1200℃) and triangle(1400℃)

로 알려져 있으므로 향후 이와의 비교연구를 수행할 예정이며, 이러한 기초적인 연구를 통해 얻어진 결과는 실제 연소기(100kW급 수평형 배기 가스 재순환식 미분탄 산소연소 버너) 설계에 활용될 예정이다.

후 기

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업단의 연구비 지원(AD2-101)으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] IEA GHG Report, "Near Zero Emission Technology for CO₂ Capture From Power Plant" (2006)
- [2] Lars Strömberg, "Vattenfall's Activities", IEA GHG Workshop on Oxyfuel, Cottbus, Germany, Nov. 2005
- [3] Stanley Singer, *Pulverized Coal Combustion: Recent Developments*, 1984, Noyes Pub., New Jersey, USA
- [4] I. Aarna and E. M. Suuberg, "The role of carbon monoxide in the NO-carbon reaction", *Energy & Fuels*, 1999, 13, pp. 1145-1153
- [5] Takehiko Furosawa, et al, "Nitric oxide reduction by char and carbon monoxide", *Fuel*, 1985, 64, pp. 1306-1309
- [6] M. Shelef and K. Otto, "Simultaneous catalytic reaction of O₂ and NO with CO and solid carbon", *Journal of Colloid and Interface Science*, 1969, 31, pp. 73-78