

저열량탄의 휘발분과 산소농도가 Tar와 Soot의 발생률에 미치는 영향

정태용*, 김진호*, 이병화**, 송주현***, 진충환****†

Effect of volatile matter and oxygen concentration on tar and soot yield depending on low calorific coal in Laminar Flow Reactor

Tae Yong Jeong*, Jin Ho Kim*, Byoung Hwa Lee**, Ju Hun Song*** and Chung-Hwan Jeon****†

ABSTRACT

This study was performed to analyze coal flames and measure tar and soot yields and structures of chars for two coals depending on the volatile content by the LFR(Laminar Flow Reactor) which can be applied to a variety of coal researches. The results show that volatile contents and oxygen concentration have significant influence on length and width of the soot cloud and it also indicate that the length and width of the cloud in condition of combustion decrease than those of pyrolysis atmosphere. Until the sampling height reach at 50 mm, the tar and soot yields of Berau (Sub-bituminous) coal contained relatively lots of volatile matters are less than those of Glencore A.P. (Bituminous) coal. On the other hand, tar and soot yields of Berau coal are higher than those of Glencore A.P. coal by reacted residual volatile matter. In addition, the images of samples obtained from the particle separation system of the sampling probe support for above results with the yields, and the pore development of char surface by devolatilization.

Key Words : LFR(Laminar Flow Reactor), devolatilization, tar-soot, soot cloud

석탄연료는 한국의 전력생산에 있어서 큰 비중을 차지해왔으며 2010년 국내 전력생산에 사용되는 전체 에너지원 중에서 석탄이 차지하는 비중은 43.6%에 달하고 있다^[1]. 현재, 미분탄을 연료로 운용중인 국내외의 화력 발전소들은 이산화탄소를 비롯한 공해물질의 배출저감, 발전효율의 향상 및 석탄연료의 가격상승에 따른 저열량탄(low calorific coal)의 사용 확대라는 이슈들로 인하여 새로운 도전에 직면하고 있다. 일반적으로 석탄연소시 탈휘발화 과정에서 발생하는 휘발분의 약 50%는 tar 성분으로 알려져 있으며, 이 tar 성분은 2차 탈휘발화 과정을 거치면서 탄소가 주성분인 soot를 발생시키는 원인으로 알려져 있다. 이 과정에 대한 반응 개략도를 Fig. 1에 나타내었다^[2]. 최근의 보고에 의하면 휘발분이 많은 저열량탄(주로, 아역청탄 계열)은 tar의 발생, 즉 soot의 발생가능성이 많으며, 결과적으로 회분 중에 다량의 미연분이

함유되어 있음을 보여준다^{[3],[4]}. 따라서 본 연구를 통해 석탄입자의 연소 과정을 잘 모사하는 층류 반응기(LFR, Laminar Flow Reactor)를 활용하여 열분해 및 연소 분위기에서 휘발분 함량이 다른 석탄연료의 화염을 확인하고 탈휘발 과정에서 생성되는 tar와 soot의 발생률을 확인하였으며 포집한 찌(Char) 입자의 형상을 분석하여 탈휘발 과정에서 생성되는 tar와 soot에 대한 발생률의 경향과 비교하고자 하였다.

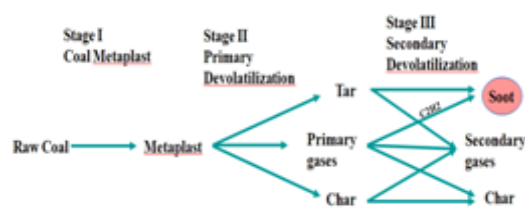


Fig. 1 The reaction schematic's coal devolatilization.

LFR 장치는 석탄입자 연소의 연소 환경을 온도와 온도상승률의 관점에서 잘 모사할 수 있는 실험 장치로써 Fig. 2에 개략도를 나타내었으며 다음과 같은 주요 구성품으로 이루어져 있다.

* 부산대학교 기계공학부

** 부산대학교 화력 발전 에너지 분석 기술센터

*** 부산대학교 기계공학부, 기계기술연구소

† 연락저자, chjeon@pusan.ac.kr

TEL : (051) 510-3051, FAX : (051) 582-9818

Table 1 Results of proximate and ultimate analysis of the selected coal

Proximate Analysis (wt% Air Dry)	Coal (Geographic Origin)	
	Glencore A.P.	Berau
Moi.	1.49	16.3
VM	24.2	38.5
FC	58.9	40.5
Ash	15.4	4.7
Ultimate Analysis (wt% Dry)	Coal (Geographic Origin)	
	Glencore A.P.	Berau
C	74.2	66.4
H	4.68	5.2
O	3.4	20.5
N	1.74	1.47
S	0.32	0.85
Ash	15.7	5.62

Table 2 Gas flow condition in each experimental condition

Gas	Experimental condition [Unit : slm]	
	Pyrolysis	Combustion
CO	4.7	4.1
H ₂	0.7	0.7
O ₂	2.6	3.3
N ₂ -oxy	8.5	12
N ₂ -fuel	10	6.5
N ₂ -carrier	0.035	0.035
N ₂ -quenching	27	27

헨켄 버너를 원형으로 설계, 제작되었으며, 석탄 입자들을 연속적으로 청색의 고온 층류평판화염 위에 띄워 탈 수 있도록 열원(승온율 $\approx 10^5$ K)을 제공하는 평판 화염 버너와 석탄입자 연소화염의 형상 및 평판화염이 안정적으로 버너 상부에 형성되었는지 확인할 수 있도록 하는 투명한 석영관 반응기와 석탄입자 연소실험에 있어서 가장 큰 난점 중의 하나인 마이크로 크기의 입자를 정량적으로 공급토록 조절하는 석탄입자 미소 정량 공급 장치, 그리고 석탄 입자가 반응하고 난 후 반응 생성물들을 분리, 포집할 수 있는 샘플링 프로브와 평판화염을 조성하기 위한 연료와 산화제 및 석탄입자 이송 가스를 공급하는 가스 공급 장치로 구성되어 있다. 실험은 석탄의 입자 크기가 45~75 μm (200 mesh)인 인도네시아산 저열량 약역청탄인 Berau 탄과 호주산 역청탄 Glencore A.P. 탄에 대하여 수행

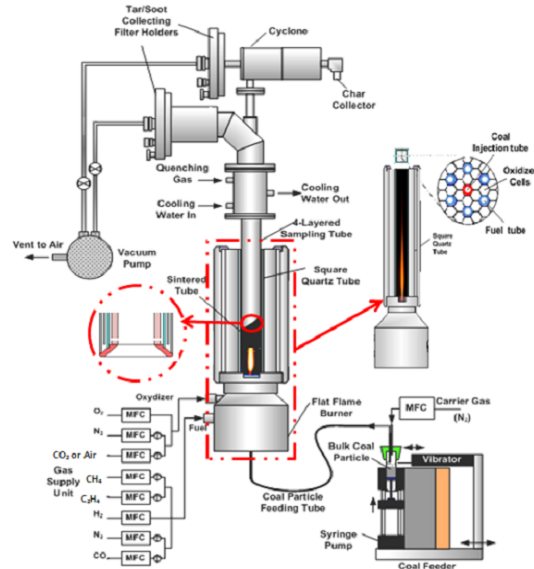


Fig. 2 Schematic of experiment apparatus LFR (Laminar Flow Reactor).

되었으며 두 탄에 대한 물성치들이 Table 1에 나타나있다. 석탄 연소 및 열분해 실험에 앞서 일정량의 석탄입자 공급을 위하여 일정시간 동안 공급되는 석탄 입자의 무게를 제어 일정한 양으로 공급이 되는지 확인하였다. 시린지 펌프에 의한 플린저 상승률에 따른 석탄입자의 공급율을 확인한 후 선정된 석탄입자 공급율의 오차 $\pm 10\%$ 이하의 결과를 선택하였으며 이 결과들 중 가장 변동폭이 적었던 20분을 기준으로 실험을 수행하였다. 반응기 내부의 온도는 R-type 열전대를 사용하였고 빠른 응답 속도를 얻기 위하여 직경이 0.45 mm인 비드를 형성하였다. 실험을 수행하기 위하여 공급되어진 전체 가스 유량을 Table 2에 나타내었다. 반응기 내부에 산소가 희박한 열분해 조건의 당량비는 $\Phi=1.02$ 이며 연소 조건의 당량비는 $\Phi=0.73$ 이었다. 연소 조건에서 화염을 형성한 후, 반응기 내부에 남아있는 전체 가스에 대한 산소의 몰분율은 3.50%이다.

석탄의 화염 형상은 탄의 특성과 반응속도를 살펴볼 수 있는 하나의 척도로 자주 사용된다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 탄중에 관계없이 열분해 분위기에서의 화염은 샘플링 프로브의 입구에 도달할 때까지 석탄 입자가 지나가는 중심부분의 궤적(wake)이 명확하게 나타나고 있으나 연소 분위기에서의 화염 궤적은 뚜렷하게 나타나지 못하고 있다. 탈휘발과 최의 반응을 구분한 위치는 각각 (a) 6.2 cm, (b) 5.1 cm, (c) 6.9 cm, (d) 5.8 cm 이며 연소 분위기에서 석탄입자의 탈휘발 과정이 열분해보다 빠른 시간에 종료

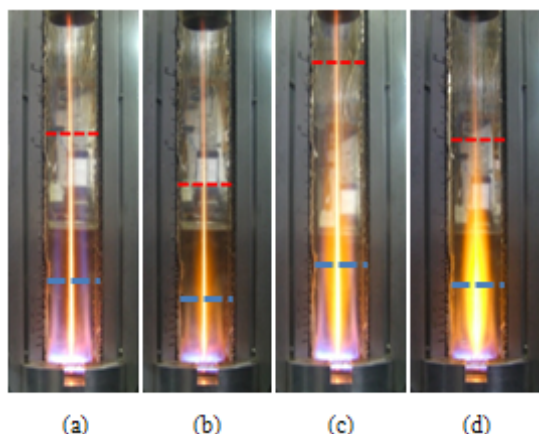


Fig. 3 The flame characteristics in condition of pyrolysis and combustion : (a) Glencore A.P. Pyrolysis, (b) Glencore A.P. O₂ 3.5 mol%, (c) Berau Pyrolysis, (d) Berau O₂ 3.5 mol%, all height $z = 250$ mm, coal size = $45 \sim 75 \mu\text{m}$. 되어 좌 연소를 시작하고 있음을 보여준다.

또한, 연소 분위기에서 soot cloud의 길이가 줄어드는 것이 확인되며 이는 탈휘발 과정에서 생성된 중간 생성물인 tar와 light gas가 산소와 반응하여 soot의 발생을 저하시켜 soot cloud의 길이가 줄어든 것으로 보여진다^[5]. 또한, 휘발분 함량이 적은 Glencore A.P. 탄은 soot cloud가 명확하게 드러나지 않지만 휘발분 함량이 많은 저열량탄인 Berau는 화염 중심의 반경반향으로 soot cloud가 뚜렷이 존재하고 있는 것을 알 수 있다. soot cloud의 끝부분에 위치하고 있는 점선은 휘발분 함량에 따른 soot cloud의 길이변화를 확인하기 위한 것으로 각각 버너의 평판화염면으로부터 (a) 16.3 cm, (b) 12.7 cm, (c) 19.8 cm, (d) 15.2 cm 에 위치하고 있다. 휘발분 함량이 적은 Glencore A.P. 탄의 soot cloud의 길이가 짧아짐으로 보아 휘발분 함량이 soot cloud의 길이에 영향을 주는 인자임을 알 수 있다.

Fig. 4로부터 저열량탄과 역청탄에 대한 열분해 및 연소 분위기에서의 tar와 soot의 발생률은 포집높이가 50 mm에 이르기까지 점진적으로 증가하다가 이후부터는 감소하는 경향을 보인다. 탈휘발의 종료과정과 좌의 반응이 혼재되어 있는 구간인 포집높이 50 mm 이후의 발생률 결과는 탄종에 상관없이 비슷한 경향을 보여주고 있다. 열분해에서의 발생률 값은 연소 분위기보다 높은 발생률을 나타내고 있으며 이는 산소와 tar 성분의 반응 그리고 soot의 oxidation에 기인한 결과이다^{[6],[7]}. tar와 soot의 발생률은 Fig. 3에서 확인했던 화염형상과 같이 50 mm 이후의 높이부터 감소하고 있다. 이는 저열량탄

인 Berau 탄의 tar와 soot 발생률이 Glencore A.P. 탄의 발생률을

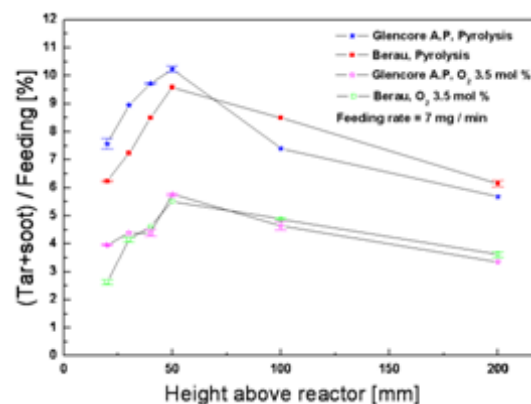


Fig. 4 Normalized tar and soot yields for the two coals.

역전하는 현상으로 나타난다. 탈휘발 과정은 종료되어가지만 석탄 입자 내부의 잔존 휘발 물질들과 tar의 반응은 계속해서 진행되고 있으며 탄종에 따른 휘발분 함량의 차이가 tar와 soot 발생률의 정량적인 차이로 나타나는 구간의 현상임을 확인할 수 있다.

Fig. 5은 샘플링 프로브로부터 포집한 좌 시료의 SEM 이미지와 tar와 soot 필터로부터 얻은 필터 이미지이다. 각각의 이미지는 버너로부터 샘플링 프로브의 입구가 50 mm, 100 mm, 200 mm인 위치에서 확인한 것이다. 이와 같은 입자와 필터 이미지는 앞에서 논의한 결과들을 지지하여 준다. 화염사진에서 예측했던 탈휘발의 종료 지점은 50 mm에서의 기공 발달 정도로 보아 열분해 분위기보다 연소 분위기에서 더 빠르다는 것을 확인할 수 있다. 탈휘발이 종료되어 가는 포집높이 50 mm에서의 결과는 저열량탄인 Berau 탄이 Glencore A.P. 탄보다 기공이 발달했음에도 불구하고 tar와 soot의 발생률이 적음을 확인할 수 있다. 또한, 100~200 mm 높이에서 tar와 soot의 발생률 값은 열분해 및 연소 분위기에서 비슷한 경향으로 나타난다. 이는 50 mm 이후부터 석탄입자의 휘발분 함량에 의한 기공의 증대와 함께 좌 입자 내부에 있는 잔존 휘발 물질들과 화염 속에 남아있는 tar 및 light gas가 계속해서 soot를 생성시키고 있기 때문이다.

본 연구는 층류 반응기(LFR)를 활용하여 저열량 아역청탄인 Berau 탄과 역청탄인 Glencore A.P.탄의 열분해와 연소 분위기에서의 화염형상을 분석하고 휘발분 함량이 다른 두 석탄의 tar와 soot의 발생률을 구하였으며 이를 좌 입자의

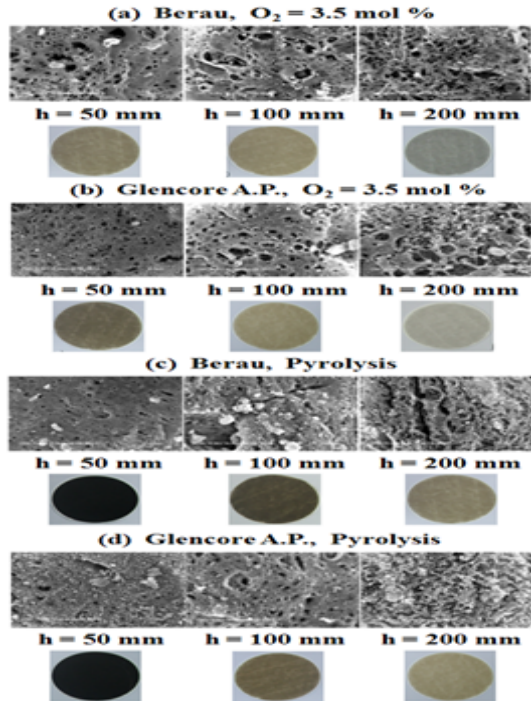


Fig. 5 The images of SEM on chars and filter of tar and soot collected in the two coals as a function of height above reactor and gas atmosphere.

표면 형상 변화와 함께 비교하였다. 이를 통해 얻은 결과들은 다음과 같다.

(1) 휘발분 함량이 많은 저열량탄의 soot cloud의 폭과 길이가 증가하였으며 촉와 soot의 산화 반응에 의해 열분해보다 연소분위기에서 화염과 soot cloud의 길이가 짧아짐을 통해 tar와 soot의 경향을 예측할 수 있었다.

(2) 반응 초기에는 휘발분 함량이 많은 저열량탄의 soot-oxidation 반응에 의해 tar와 soot 발생률이 적었으나 반응 시간이 증가함에 따라 잔존 휘발분 함량과 화염속의 잔여 tar로부터 발생률의 역전 현상을 확인하였다.

(3) 기공의 발달정도로부터 휘발분 함량과 기공의 발달 차이에 의해 나타나는 100 mm 이후 나타난 tar와 soot의 발생률 역전 현상을 설명할 수 있었다.

후 기

본 논문은 2011년도 2단계 두뇌한국(BK)21 사업과 지식경제부 에너지자원인력양성사업 대학 전력연구센터의 지원으로 연구를 수행하였으며 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1] Korea Electric Power Cooperation, "Statistics of Electric Power in Korea," Vol 80, 2010, pp. 20-21.
- [2] P. R. Solomon, M. A. Serio and E. M. Suuberg, "Coal Pyrolysis : Experiments, Kinetic Rates and Mechanisms," Progress in Energy and Combustion Science, Vol 18, 1992, pp. 587-597.
- [3] T. H. Fletcher, J. Ma, J. R. Rigby, A. L. Brown and B. W. Webb, "Soot in Coal Combustion Systems," Progress in Energy and Combustion Science, Vol 23, 1997, pp. 283-301.
- [4] E. Therssen, L. Gourichon and L. Delfosse, "Devolatilization of Coal Particles in a Flat Flame - Experimental and Modeling Study", Combustion and Flame, Vol 103, 1995, pp. 115-128.
- [5] A. L. Brown, "Modeling Soot in Pulverized Coal Flames," Master of Science, Department of chemical engineering, Brigham Young University, 1997.
- [6] C. Park and J. P. Appleton, "Shock-Tube Measurements of Soot Oxidation Rates," Combustion and Flames, Vol 20, 1973, pp. 369-379.
- [7] S. W. Radcliffe and J. P. Appleton, "Soot Oxidation Rates in Gas Turbine Engines," Combustion Science and Technology, Vol 4, 1971, pp. 171-175.