

순산소 분위기에서 좌 연소 및 질소산화물 배기특성 비교

이천성 · 김성곤 · 이병화 · 장영준* · 전충환* · 송주헌*[†]

부산대학교 기계공학부 대학원, *부산대학교 기계공학부
(2010년 8월 2일 접수, 2011년 7월 28일 수정, 2011년 7월 28일 채택)

Comparative Study of Char Burn-Out and NO_x Emissions in O₂/N₂ and O₂/CO₂ environments

Chun-sung Lee, Seong-gon Kim, Byoung-hwa Lee, Young-june Chang*,
Chung-hwan Jeon*, and Ju-hun Song*[†]

Graduate School of Mechanical Engineering, Pusan National University,

*School of Mechanical Engineering, Pusan National University

(Received 2 August 2010, Revised 28 July 2011, Accepted 28 July 2011)

요 약

본 연구에서는 Drop Tube Furnace(DTF)를 이용한 O₂/N₂, O₂/CO₂ 조건에서 산소 농도(12, 21, 31%)에 따른 아역청탄 입자의 연소특성 및 질소산화물 배출특성에 관한 실험과 수치해석을 수행하였다. O₂/N₂, O₂/CO₂ 조건에서 산소 농도가 증가함에 따라 좌 연소율이 증가하였고 O₂/CO₂ 조건하에서 이산화탄소 경계층에서 석탄입자 표면으로의 산소 확산계수가 낮아지기 때문에 좌 연소율이 감소하였다. 산소 농도가 증가함에 따라 배출되는 NO의 농도는 증가하지만 완전 연소 조건인 31%의 산소 농도에서는 오히려 NO의 농도가 감소하였다. 반면, NO 배출 지수는 산소가 증가함에 따라 점차 감소하였다. O₂/CO₂ 조건에서 NO의 농도는 Thermal NO의 결여로 인해 O₂/N₂ 조건보다 작게 나타났다.

주요어 : 순산소 석탄 연소, 산소 농도, 연소율, 질소산화물, 좌 소모

Abstract— The char burn-out and NO_x emissions from sub-bituminous coal were investigated in drop tube furnace under O₂/N₂ and O₂/CO₂ environments with different O₂ concentrations of 12, 21 and 31%. Results show that the char burn-out rate is faster as O₂ concentration increases higher and char burn-out rate under O₂/CO₂ decreases due to the lower oxygen diffusion into coal surface through the CO₂ rich boundary layer. NO concentration increases with increasing O₂ concentration, but declines at O₂ concentration of 31%. Meanwhile, NO emission indexes decreases monotonically with increasing O₂ concentration, which indicates that more NO reduction occurs with higher O₂ concentration probably due to greater HCN formation. For all conditions of O₂ concentration, the NO concentration under O₂/N₂ maintains higher than those of O₂/CO₂ due to presence of thermal NO.

Key words : Oxy fuel combustion, O₂ concentration, NO reduction, char burnout

1. 서 론

온실가스들의 배출물 중에 가장 주요한 것은 CO₂ 이고, 이것은 기후변화를 일으키는 요인이 된다. CO₂ 생성의 가장 큰 원인 중 하나는 발전소에서 사용하는

[†]To whom corresponding should be addressed.
Pusan national University Gijeingwan 30 San Jangjeondong,
Geumjeong-Ku, Busan, 607-735, Korea
Tel: 051-510-7330; E-mail : jxs704@pusan.ac.kr

화석연료이다. 1997년도에 발효된 교토의정서에는 온실가스의 배출에 대한 규제가 더욱 강화되어서 2008-2012 기간에 CO₂ 배출량을 5%까지 줄이는 데에 여러 나라들이 동의하였다. 하지만 에너지의 매우 큰 요구를 감당하는 화석 연료 특히, 석탄의 사용이 증가함에 따라 CO₂ 배출은 더욱 증가하게 될 것이다. 현재 석탄을 이용한 화력발전으로부터 발생하는 배출가스에서 CO₂를 분리하는 것은 매우 어렵고 많은 비용을 필요로 한다. 이것에 대한 대안으로 제안된 것이 순산소 연소이다. 순산소 연소는 공기 중에 있는 N₂를 제거하고 O₂/N₂ 대신에 배출되는 가스(CO₂, H₂O)를 사용하여 연소를 수행하게 된다. 결과적으로 배출가스의 높은 CO₂ 농도는 효율적인 CO₂ 회수를 가능하게 한다. 순산소 연소의 다른 장점은 N₂가 제거되기 때문에 공기 연소에 비하여 질소산화물을 줄일 수 있는 가능성을 가지게 된다는 것이다. 순산소 연소의 경우 산화제가 N₂에서 CO₂로의 대체되어 지는데, 이는 좌의 온도, 점화, 좌 연소, 보일러 효율, 배기배출물의 특성에 영향을 미치게 된다. 따라서 본 연구에서는 N₂에서 CO₂로의 대체에 따른 좌 연소 및 질소산화물의 특성에 초점을 맞추어서 수치해석과 함께 연구를 수행하였다.

Li 등 [1]은 O₂/N₂와 O₂/CO₂ 분위기에 따라 좌의 연소특성이 변화되는 것을 DTF 장치를 사용해서 실험을 하였으며, CO₂의 분위기 때에 더 높은 열용량과 더 적은 확산성으로 인하여 반응율이 더욱 낮아지는 것을 확인하였다. Bejarano 등 [2]은 O₂/N₂와 O₂/CO₂ 분위기에 따라 연소 광학진단법을 사용해서 하나의 석탄 입자들의 발광(luminous) 온도를 시간에 따라 측정하였으며 근본적인 휘발분과 좌 연소의 특성을 파악하였다.

순산소 분위기에서의 질소산화물에 관해서 Hu 등 [3]은 산화제의 높은 산소농도 조건에서 높은 휘발분을 가진 역청탄의 화염에서 재순환되는 NO와 NO₂의 감소를 연구하였다. 그들은 재순환되는 NO는 HCN + NO에 의해 NO 감소 현상이 일어난다고 보고 하였다. Sangras 등 [4]은 1.5 MW 연소기에서 순산소 연소는 공기 연소에 비해 NOx의 70%를 감소할 수 있다고 보고하고 있고, Scheffknecht 등 [5]은 다단계 연소가 없는 순산소 실험을 수행하였고 O₂ 분압에 따른 NOx 특성에 대하여 보고하였다. 그들은 또한 공기 연소에 비해 더 높은 CO를 버너 근처에서 측정하였고, 이것은 water-shift와 CO₂ shift 반응들을 촉진시킬 수 있다고 보고 하였다. Dhungel 등 [6]은 실험을 통해서 순산소

에서 NO 감소의 주된 경로는 공기 연소와 비슷하다고 보고하였다. 재순환되는 NO는 HCN 반응에 의해 N₂로 환원과정을 거쳐 감소하게 된다. 이것은 최적의 버너 이론공연비를 맞춰야 하는 이유라고 언급하였다.

위와 같이 많은 연구들이 pilot scale에서 이루어졌지만 Buhre 등 [7]에 의해 이루어진 최근 순산소에 의한 재검토에서는 순산소와 공기연소사이에서의 변화들에 대해 기초적인 연구가 더욱 필요하다고 보고하고 있으며, 수치해석적인 연구는 이런 현상에 대한 통찰을 얻는 데에 매우 유용하므로 더 많은 연구가 필요하다고 언급하고 있다.

따라서 본 연구에서는 Drop Tube Furnace를 사용하여 국내 화력발전소에서 주력 탄으로 사용 중인 Adaro 탄을 가지고 순산소 분위기에서 근본적인 연소 특성 및 질소산화물 특성을 파악하고자 하였으며, 공기 연소에 따른 특성과 비교를 수행하였고, 수치해석을 통해서 현상에 대한 분석 및 이해를 더욱 명확히 하였다.

2. 실험 및 수치해석

2-1. 실험적 부분

석탄연소의 많은 연구들이 반응로에서 이루어졌는데, DTF(Drop Tube Furnace)는 균일한 높은 온도, 압력, 다양한 온도영역에서 실험을 할 수 있다는 장점을 가지고 있기 때문에 이 장치를 통한 많은 석탄 연구들이 이루어져 왔다. 본 실험의 DTF는 실제 연소로에서 생성되는 조건을 잘 만들어주며, 연소가 진행됨에 따라 입자 온도를 상대적으로 일정하게 유지시킬 수 있고, 비교적 안정된 조건에서 좌의 특성을 잘 나타낼 수가 있다. Fig. 1은 본 실험에서 사용된 실험 장치의 개략도를 보여준다. 본 실험에서 사용된 DTF는 Pusan Clean Coal Center에서 설계되었다. 전체 장치는 Fig. 1과 같이 반응로와 주입시스템, 해석 시스템으로 구성되었다. 실험 장치들은 반응을 일으키기 위한 DTF와 좌 입자 주입을 위한 공급(Feeding)부분, 열중량 분석을 위한 TGA, 가스 측정을 위한 가스 분석기로 구성이 되어있다.

특히, DTF 자체는 세 부분으로 나누어져 있는데, 주입부, 반응부, 포집부로 구성된다. 반응로는 SiC 히터를 사용하였고, 1500°C까지 온도 상승이 가능하다. 반응영역은 하나의 영역으로 이루어져 있으며, 길이는 30 cm이고, 내부 직경은 7 cm이다. 공급 시스템은 진동기와 실린더, 시린지(syringe)펌프, 두 개의 튜브로 이

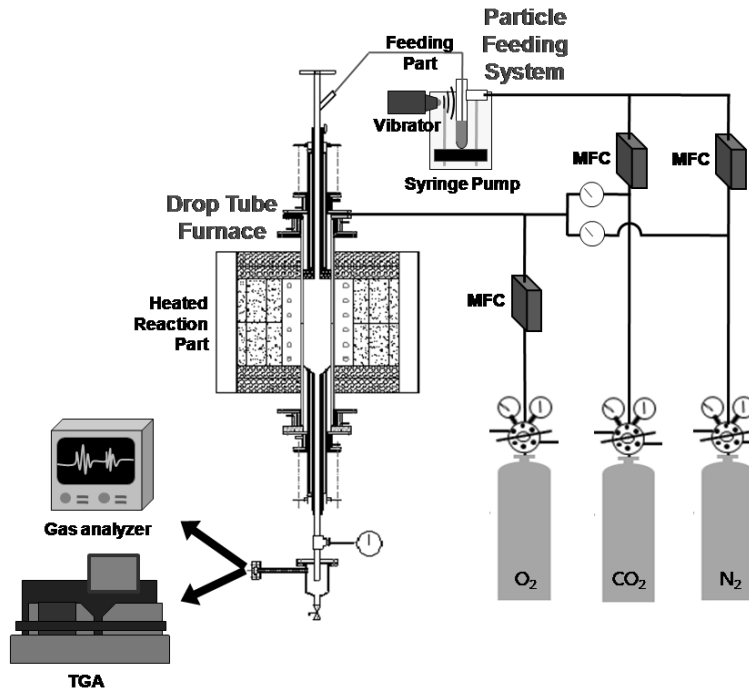


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1. The coal properties used in this study.

	Contents	Adaro
Proximate analysis (%, as received)	Moisture	16.28
	V.M.	42.12
	F.C.	39.12
	Ash	2.48
Ultimate analysis (%, DAF)	C	71.3
	H	5.48
	O	19.18
	N	1.05
	S	0.03
	HHV (kcal/kg)	5141

루어져 있다. 진동기는 실린더에 있는 입자들을 진동시키고, 수송(carrier)가스가 두 개 튜브 중의 하나의 튜브를 따라 실린더 내에 들어가도록 흐른다. 수송가스는 진동하고 있는 입자를 안쪽 튜브를 통하여 반응로 안으로 이동시킨다. 실험에서 사용된 석탄 주입량은 0.03 g/min이고, 석탄 크기는 90-150 μm이고, 입자 체류시간은 1.5초이다. 석탄의 연소를 위하여 주입되는 주가스인 공기는 4 lpm으로 주입되었고, 주입 펌프에서 석탄을 수송하는 질소 가스는 1 lpm으로 사용되었다. 포집부는 반응물을 포집하는 부분이다. 추

Table 2. Experimental conditions of coal combustion.

Coal type	Adaro (Sub-bituminous)
Oxygen concentration in bulk gas (%)	12, 21, 31
Pressure (atm)	1
Feeding rate (g/min)	0.03
Residence time (seconds)	1.5
Gas Temperature (°C)	1300

가적인 좌 연소 반응을 차단하기 위해 포집 프루브에 냉각수를 흘려 튜브 내 온도를 하강시켰다. 하단부 싸이클론을 이용하여 가스와 입자를 분리할 수 있게 하였다. 싸이클론에서 포집된 회분은 TGA(모델명: TA Q600 SDT)를 사용하여 공업분석을 수행하였다. 또한 질소 산화물의 농도를 측정하기 위하여 가스 분석기(모델명: Eurotron greenline mk)를 사용하였다. 본 실험에서 사용된 석탄인 Adaro의 특성은 Table 1과 같고 이는 국내 화력발전소에서 주력탄으로 사용되는 탄으로서 아역청탄의 특성을 가지고 있다. 산소 부하의 영향을 보기 위하여 산소농도는 12, 21, 31%의 조건을 사용하였고, 주위 혼합가스의 영향을 보기 위하여 주위 분위기를 질소(N₂)와 이산화탄소(CO₂)를 사용하였다. 자세한 좌 연소 실험조건은 Table 2에 나와 있다.

2-2. 수치해석적 부분

석탄 반응에 따른 내부 연소 특성 및 배기가스 특성 분석을 위하여 수치해석적인 연구를 함께 수행하였다. 반응로의 격자는 시간의 효율성을 위하여 2-D로 구성을 하였으며, 19000개의 mesh로 구성되어 있다. Fig. 2는 본 수치해석에서 사용된 격자형상과 경계조건을 나타내었다. 유동은 석탄과 함께 아래로 흐르게 되어있으며 내부 온도는 반응 특성의 일관성을 위하여 일정하게 유지하였으며, 앞에서 언급한 모든 실험 조건들이 적용이 되었다.

본 수치해석에서 사용된 모델들은 Navier-Stokes 방정식을 기초로 하여 질량, 운동량, 화학종 그리고 에너지 보존방정식이 적용되었고 석탄은 유기물과 무기물로 이루어진 혼합물로 석탄의 수분증발, 탈휘발화(devolatilization), 가스화된 휘발물의 균질연소(homogeneous turbulent combustion) 그리고 최종적으로 남은 고체상의 좌 입자의 비균질연소(heterogeneous combustion)를 고려하여 해석이 수행되었다. 보일러의 연소해석에서 석탄입자는 다상 라그랑지안(Multi-phase Lagrangian) 처리방법을 적용하였다. 난류모델은 표준 k-ε모델이 적용되었고, 복사에 의한 열전달은 DOM (Discrete Ordinate Method) 방법을 적용하여 계산을 수행하였다. 사용한 난류 가스 반응모델과 석탄입자 반응모델들은 다음과 같다.

2-2-1. 난류반응 유동모델

2-2-1-1. 질량 보존방정식

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j) = S_m \quad (1)$$

2-2-1-2. 운동량 보존방정식

$$\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j u_i - \tau_{ij}) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + S_n \quad (i = 1, 2, 3 \quad j = 1, 2, 3) \quad (2)$$

식 (1)과 식 (2)은 일반적으로 압축성과 비압축성 유동에 관한 것이며, 유동이 난류일 때, 시간적 평균을 적용하여 해석을 수행한다. 가스 상태의 모든 성분들은 이상기체로 가정하고, 속도 구배에 의해 발생하는 Viscous stress tensor(τ_{ij})는 Newtonian 유체의 가정으로부터 주어진다. Source 항(S_n)은 부력(buoyancy)과 회전(rotation)으로 인하여 발생하는 외부 body forces 등을 고려하게 된다.

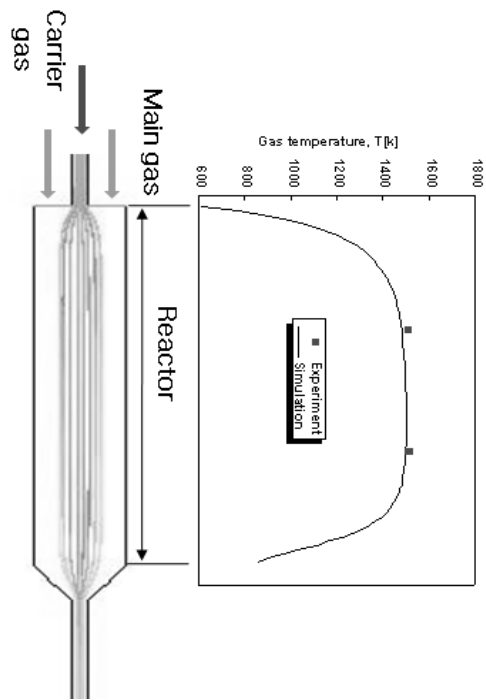


Fig. 2. Gas flow and temperature distribution along the length of DTF.

2-2-1-3. 화학종 보존방정식

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j Y_i - F_{i,j}) = S_i \quad (3)$$

식 (3)에서는 각 화학종에 대한 질량 및 운동은 보존이 되며, 각 화학종에 따른 확산 플럭스($F_{i,j}$)가 고려가 된다. Source 항(S_i)은 반응에 의해서 생성되는 화학종을 고려하게 된다.

2-2-1-4. 에너지 보존방정식

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho h u_j + F_{h,j}) = \frac{\partial p}{\partial t} + u_j \frac{\partial p}{\partial x_j} + \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + S_h \quad (4)$$

식 (4)에서 열 유속은 열적인 요소와 화학적 요소의 합을 나타내며, 온도 구배에 따른 전도, species 농도 구배에 의한 enthalpy 확산을 포함한다. 그리고 Source 항(S_h)은 화학반응 때문에 생기는 열을 나타내게 된다.

2-2-2. 석탄 탈휘발화 모델

탈휘발화는 점화, 화염 형성과 NOx를 예측하는 데에 매우 중요한 영향을 준다. 본 연구에서 사용된 탈휘발 모델은 Flecher [8]에 의해 제안된 chemical percolation

devolatilization(CPD) 모델이다. CPD 모델은 원석탄의 화학적 구조에 기초하여 석탄 탈휘발을 예측하고 있다. 이 모델은 infinite coal lattice에서 분열된 수많은 labile bond들에 기초하여 finite size의 light 가스와 tar precursor의 생성을 예측하기 위하여 percolation 이론을 적용하였다. 반응율의 kinetic 요소들이 적용되었고 탄종에 따른 화학적 구조 계수들이 ¹³C-NMR 측정으로부터 개발된 이론식에 기초하여 도출되었다 [9]. 이론식을 통해서 도출된 요소들은 1)초기 coal lattice에서 bridge의 분율, P_0 , 2)좌 bridges의 초기 분율, C_0 , 3)lattice coordination 수, $\sigma+1$, 4) cluster 물질량, $M_{w,1}$, 5) side chain 물질량, $M_{w,\delta}$ 이다. 도출된 각 요소들은 CPD 모델의 입력값으로 들어간다.

2-2-3. 석탄 좌 연소(char burnout) 모델

좌 연소 반응은 가장 늦은 반응율을 가지므로, 석탄의 연소과정에서 그 과정을 지배하는 매우 중요한 부분이다. 좌 연소 모델링은 좌의 구조, 좌와 반응물(예, O₂, H₂O, CO₂, H₂)간의 복잡한 반응 메커니즘, 좌의 분열 및 고유성분 같은 많은 요소들에 의해 지배를 받게 된다. 이 같은 불확실성 때문에 좌 연소 모델링은 실험결과에 많이 의존하게 되고, 좌와 산소사이의 표면 반응율이 매우 높은 경우, 좌 소비율은 경계조건으로부터의 산소 확산율에 의해 지배를 받는다. 본 연구에 적용된 좌 연소 모델은 first-order combined rate 모델로 다음의 수식과 같이 간략화 시켰다.

$$q = K_d (P_g - P_s) \tag{5}$$

K_d 는 확산계수이며, 표면에서 일어나는 반응율을 고려하여 first-order 반응율은 다음과 같이 나타내어진다.

$$q = K_c P_s^n, \quad n=1 \tag{6}$$

$$K_c = A_{char} \exp\left(-\frac{E_{char}}{R_u T_p}\right) \tag{7}$$

K_c 는 좌의 표면 면적에 기초한 화학반응계수이다. 따라서 좌 연소율은 산소 확산율과 화학 반응율에 의해 지배를 받는다. 여기에서 R_u 는 이상 기체 가스 상수(1.9859 cal/mol · K)이고, T_p 는 입자 온도(K)를 나타낸다. K_c 와 K_d 가 혼합된 모델이 사용되었으며, 전체 반응율은 다음과 같다 [10].

Table 3. Coal chemical structure parameters for devolatilization rate [9].

Adaro	Calculated ¹³ C-NMR			
	P_0	C_0	$M_{w,1}$	$M_{w,\delta}$
	0.428	0	457.95	39.68

Table 4. Kinetic constants for char oxidation [11].

Rate parameters	Numeric values
Activation energy (J/kmol)	$E_{char} = 6.2 \times 10^7$
Pre-exponential factor (s/m)	$A_{char} = 0.002$

$$q = \frac{P_g}{\frac{1}{K_d} + \frac{1}{K_c}} = \left(\frac{K_c K_d}{K_c + K_d}\right) P_g \tag{8}$$

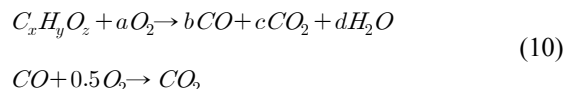
결론적으로, 전체 표면에 대한 좌 연소율이 다음과 같이 결정된다. 여기에서 d_p 는 입자직경(cm)을 나타낸다.

$$\frac{dm_{char}}{dt} = -q\pi d_p^2 \tag{9}$$

Table 3과 4는 본 연구에서 사용된 탈 휘발 과정 및 좌 연소 과정의 반응상수들을 보여준다.

2-2-4. 탈휘발 가스 난류연소 모델

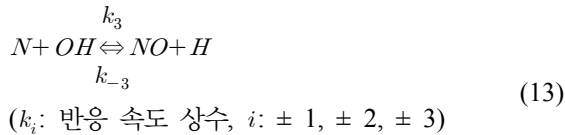
가스 상의 연소는 휘발물질과 CO의 연소를 모사하기 위하여 적용이 되었다. 본 연구에서 사용된 모델은 Magnussen-Hjertager [12]가 개발한 모델로서 휘발분과 CO의 난류 연소반응을 나타내었다. 본 모델은 연소반응이 난류 혼합에 의해 혼합도 뿐만 아니라 화학 반응에 따른 영향을 동시에 고려하였다. 이때, 휘발분의 연소반응은 다음과 같이 일반화된 연료의 2단 연소반응으로 나타내었다.



2-2-5. 질소 산화물 생성 모델

2-2-5-1. 열적 질소 산화물(Thermal NOx)

Thermal NOx의 생성은 온도에 지배적이며, 아래의 확장 Zeldovich 메커니즘과 같다 [13].



2-2-5-2. 연료 질소 산화물(Fuel NOx) 모델

Fuel NO생성은 smoot [14]가 제안한 것과 같이 전체 N에서 volatile N과 char N으로 나누어서 고려를 하였으며, volatile N은 초기에 HCN으로 변환이 된다고 가정하고 이것은 De Soete [15]에 의해 제안된 반응율에 따라 N₂와 NO로 변환을 하게 된다. Char N은 좌 연소에 비례하여 산화가 되고 휘발된 후 좌에 남아 있는 N들은 NO로 바로 산화하게 된다. 휘발분과 좌 사이의 fuel N의 분할(partitioning)은 CPD submodel을 사용하여 얻어지게 된다.

3. 결과 및 검토

3-1. 좌 연소 특성

Fig. 3은 DTF 내부에서 산소부하와 산화제의 종류에 따른 좌 연소 특성을 보여준다. Table 5는 DTF의 반응부에서의 실험과 수치해석 사이의 좌 연소량의 비

교를 보여준다. 실험은 DTF를 통해서 얻어진 좌 샘플을 TGA를 통하여 ASTM 조건에 따라 분석을 수행하였고, 미연탄소의 량은 회분추적법(ash-tracer method)을 사용해 도출하였다. 수치해석을 통해 얻어진 좌연소량은 실험을 통해 얻어진 값과 비슷한 경향을 보이고 있다. 본 연구에서 도출된 좌 연소 수치해석의 결과는 석탄의 수분증발, 탈휘발화(devolatilization), 가스화된 휘발물의 균질연소(homogeneous turbulent combustion) 그리고 최종적으로 남은 고체상의 좌 입자의 비균질 연소(heterogeneous combustion)를 고려하여 해석이 수행하였으며 좌 연소량은 좌 연소 중에 소모된 좌의 양을 통해 나타내었다. Fig. 3에서 보듯이 산소 부하가 커짐에 따라서 탈휘발이 초기에 급격하게 일어난 후 연소하는 좌 입자의 산화는 더욱 빨라지는 것을 볼 수 있다. 따라서 산소 부하가 더 커짐에 따라 좌의 반응시간은 더욱 짧아지게 된다. Murphy와 Shaddix 등 [16]은 Laminar entrained flow reactor를 통하여 위와 같은 현상을 연소하는 입자들의 백열광(incandescence)로부터 관찰하였다. 산소 부하가 커져감에 따라 반응을 통한 석탄의 좌 소모량은 더욱 커져가게 된다. 이것은

Table 5. Comparison of char burn-out between experimental and numerical methods.

	O ₂ /N ₂ [%, wt]		O ₂ /CO ₂ [%, wt]	
	Exp.	Num.	Exp.	Num.
12 %	79.6	76.3	72.7	67.5
21 %	91.2	99.1	83.3	96.6
31 %	99.5	99.9	97.4	99.9

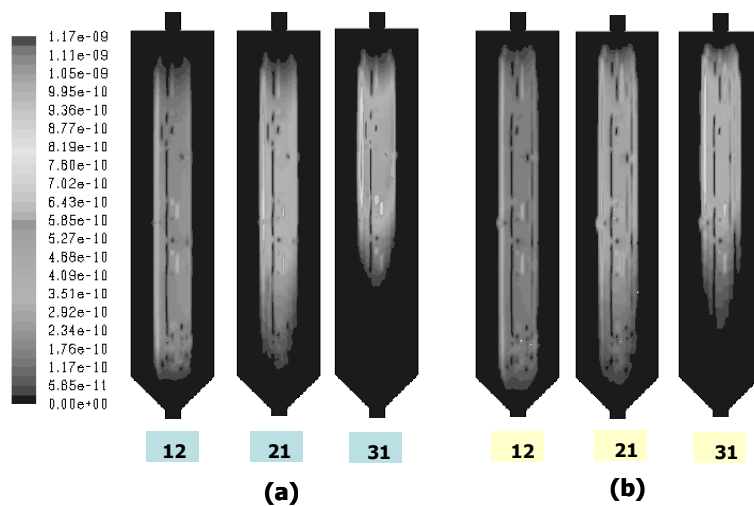


Fig. 3. Char burn-out rate (kg/s) as a function of O₂ concentrations in (a) O₂/N₂ and (b) O₂/CO₂ conditions.

global reaction rate을 나타내는 nth-order Arrhenius model을 통해서도 확인할 수 있다 [17].

또한, O₂/N₂ 분위기에서 좌 산화는 O₂/CO₂의 산화보다 더욱 빨리 일어나는 것을 볼 수 있다. 이는 석탄의 연소특성은 고온영역에서 혼합 성분 내에서 좌 표면까지 산소의 확산지배계수에 의해 영향을 받기 때문이다. Terry와 Wall도 이런 현상에 대하여 언급하였다 [18]. 즉, 고온산화 영역에서의 연소 반응 속도는 이산화탄소보다 질소와 혼합되어 있는 산소의 확산계수가 높아 좌의 표면까지 산소가 더욱 빠르게 확산되어 연소하게 된다. N₂ 혹은 CO₂ 분위기에서의 산소의 확산계수는 식 (14)와 같이 가스의 확산볼륨에 의해 계산될 수 있다 [21]. 즉, 혼합가스 상태의 경우 분위기가 N₂와 CO₂의 특성이 다르기 때문에 두 가스 상에 산소의 확산계수가 달라 연소속도 및 특성의 차이가 난다고 예측할 수 있다.

$$D_{O_2, mix} = \frac{10^{-3} T^{1.75} [(M_{O_2} + M_{mix}) / M_{O_2} M_{mix}]^{1/2}}{P [(\sum \nu)_{O_2}^{1/3} + (\sum \nu)_{mix}^{1/3}]^2} \quad (14)$$

여기서, $\sum \nu$ 는 확산볼륨이며, O₂는 16.6, N₂는 17.9

이며, CO₂는 26.9이다. 이론적으로 N₂ 혹은 CO₂ 분위기에서의 확산계수를 적용하게 되면 N₂ 분위기보다 CO₂ 분위기에서 1.3배 낮아짐을 확인할 수 있다. 이것은 Murphy와 Shaddix 등 [16]의 결과와 일치한다. 그들에 따르면 O₂/CO₂ 분위기에서 연소할 때 CO₂ 분위기에서 O₂의 확산속도가 느려 석탄 입자의 표면온도가 40°C 정도 낮아지고 연소속도도 N₂ 분위기에서 보다 10% 정도 낮아진다고 보고하였고, 이는 반응하는 석탄 입자 주위 경계층을 통한 O₂의 확산 제한이 크기 때문이라고 언급하였다. 본 연구에서도 수치해석적인 방법을 통하여서 확산계수의 차이를 독립적으로 고려를 해주었을 때, Fig. 3과 같이 이산화탄소 분위기의 경우 고온에서의 산소의 확산제한으로 인해 산소의 좌 표면까지의 확산계수가 낮아지게 되어 연소속도가 느려짐을 확인할 수 있다.

3-2. NO 배기가스 배출

Fig. 4는 O₂/N₂와 O₂/CO₂ 분위기에 1300°C의 온도에서 산소농도에 따른 질소산화물의 특성을 보여준다. 본 연구에서 도출된 질소 산화물 수치해석의 결과는 앞서 해석되었던 연소 결과를 바탕으로 Post-processing

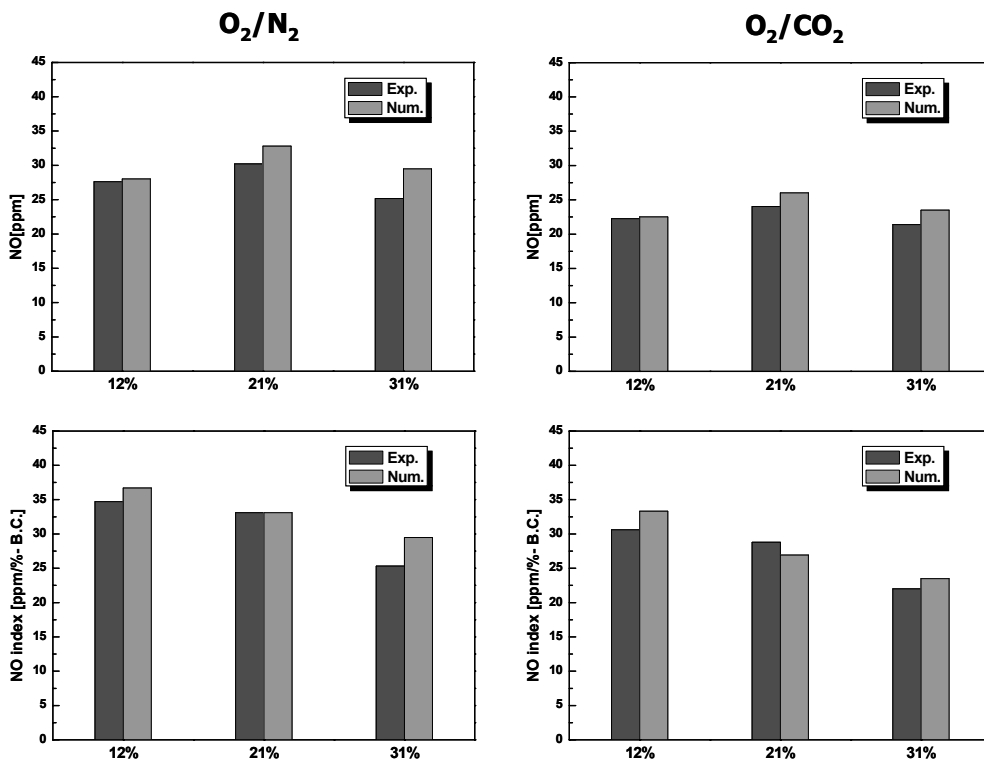


Fig. 4. NO concentrations as a function of O₂ concentrations under two different conditions : O₂/N₂ and O₂/CO₂.

과정을 통하여서 계산을 수행하였다. CPD submodel을 통해 얻어진 Volatile-N과 Char-N의 분율을 질소 산화물 모델에 넣고 계산을 수행하여 결과를 도출하였다. 질소산화물의 특성을 나타내기 위하여 산소 농도에 따라 달라지는 좌양을 고려하여 정규화된(normalize) 값인 NO 지수(index) [ppm/%-B.C.]를 사용하였다. 즉, NO 지수는 미연탄량을 완전연소로 가정하고 석탄 입자에서 배출되는 NO의 농도를 뜻한다. NO 농도의 경우 21%에서 가장 높은 값을 보이고 있다. 이는 산소 농도가 12%에서 21%로 가면서 좌의 연소성을 더욱 향상시키고 이로 말미암아 더 많은 산소가 fuel-N과 만나서 NO를 생성시키기 때문이다. 이것은 많은 선행 연구자들의 결과와 일치한다 [20]. Jianuo 등 [20]은 산소농도가 8%, 10%, 12%로 변화함에 따라 NO 농도가 증가하는 것을 보여주었다. 하지만 본 연구에서는 좌 소모량이 약 99% 이상이 되는 31%의 산소 농도 조건에서, 즉 석탄입자들이 완전 연소되는 시점에서는 오히려 NO 농도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 모든 실험 조건에서 석탄 입자들이 완전 연소되었다고 가정하는 NO 지수 그래프를 보게 되면 산소농도가 증가하면서 NO 농도는 점차 감소하는 것을 보게 된다. 이 같은 경향은 Hu 등 [21]의 결과에서도 나타나고 있다. 이러한 현상은 위의 연소특성에서 언급했듯이 산소농도가 높아지면서 연소는 급격하게 일어나게 된다. 따라서 연소 초기에 석탄 입자는 매우 빠르게 반응하게 되게 된다. 이때에 휘발분은 더 많이 방출되게 되고, 따라서 휘발분으로부터 방출되는 volatile-N도 증가하게 된다 [22]. 이 같은 volatile-N의 증가는 HCN과 NH₃의 형성을 증가시키고 [23], 이것으로 말미암아 NO에서 N₂로의 환원반응이 더욱 많아지게 되어 오히려 NO량이 감소하게 된다. 따라서, 전체적으로 볼 때, NO 농도는 산소농도가 커져감에 따라 감소하게 된다. 본 연구에서 HCN과 NH₃의 측정은 이루어지지 않았지만 이것에 대한 설명은 Fig. 5와 같이 수치 해석적 방법을 통해서 확인할 수 있다. 그림에서 보는 것과 같이 산소농도가 증가함에 따라 O₂/N₂와 O₂/CO₂ 조건에서 동일하게 HCN이 증가하는 것을 확인할 수 있으며 HCN의 농도는 O₂/N₂조건이 O₂/CO₂ 조건보다 약간 높은 것을 확인할 수 있다.

Fig 4에서 O₂/N₂와 O₂/CO₂에서의 NO 농도와 NO 지수의 차이는 O₂/CO₂에서의 NO 농도가 O₂/N₂에서의 NO농도보다 항상 작은 것을 볼 수 있다. 이 같은 결과는 Hu 등의 결과를 통해서도 확인할 수 있는데

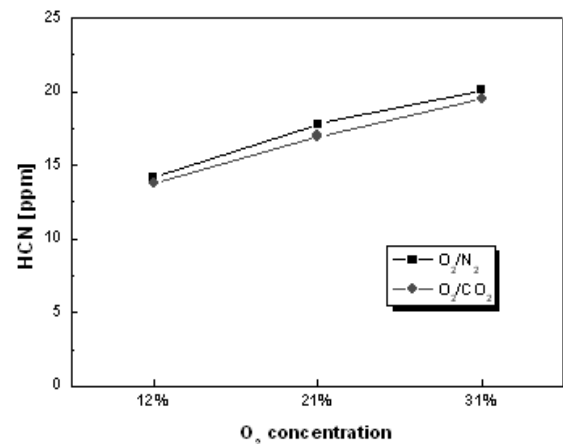


Fig. 5. HCN concentrations as a function of O₂ concentrations in O₂/N₂ and O₂/CO₂.

[21], 그들은 주입가스에서 같은 O₂농도를 가지고 있을 때, CO₂ 분위기에서의 NO 농도는 항상 N₂ 분위기에서보다 항상 낮은 것을 확인하였다. 그들은 이것을 N₂로부터 생성되는 thermal NO라고 설명하였고, 이때에 fuel-N에서 NO로의 전환이 더 촉진되기 때문이라고 언급하였다. 따라서 본 연구에서 O₂/N₂에서의 NO가 O₂/CO₂의 조건보다 항상 높은 이유는 공기 중에 존재하는 N₂로 인하여 생기는 thermal NO의 영향이라고 여겨진다.

4. 결 론

국내 화력발전소에서 사용되어지는 아역청탄 Adaro를 가지고 순산소 조건(O₂/CO₂)과 일반 조건(O₂/N₂)에서 산소 농도에 따른 좌 산화 및 질소 산화물의 특성에 대하여 DTF에서 실험 및 수치해석적인 연구를 수행하였다.

- (1) 산소 농도가 증가함에 따라 반응을 통한 석탄의 좌 소모량은 더욱 증가하였다. 또한 CO₂ 분위기에서는 산소의 확산제한으로 인하여 N₂ 분위기에서 보다 좌 연소속도가 느려져 좌 소모량은 감소하였다.
- (2) 산소 농도가 증가함에 따라 질소산화물은 증가를 하지만 완전연소가 된 이후에는 질소산화물의 농도가 줄어들었다. 반면, NO 지수는 산소 농도가 증가함에 따라 점차 감소하였다.

- (3) 실험한 세가지 O₂농도 조건의 경우 CO₂의 분위에서 NO농도는 N₂ 분위기에서 보다 작았다. 이것은 공기 중에 존재하는 N₂로 인하여 생기는 Thermal NO의 영향이라 사료된다.

사 사

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

- Q. Li, C. Zhao, X. Chen, W. Wu, B. Lin, "Properties of char particles obtained under O₂/N₂ and O₂/CO₂ combustion environments," *Chemical engineering and processing*, 2010, 80, 1851-1855.
- P.A. Bejarano, Y.A. Levendis, "Single-coal-particle combustion in O₂/N₂ and O₂/CO₂ environments," *Combustion and flame*, 2008, 153, 270-287.
- Y.Q. Hu, N. Kobayashi, M. Hasatani, "The reduction of recycled-NO_x in coal combustion with O₂/recycled flue gas under low recycling ratio," *Fuel*, 2001, 80, 1851-1855.
- R. Sangras, et al, "Oxycombustion process in pulverized coal-fired boiler: a promising technology for CO₂ capture," *The 29th International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems*, Clearwater, FL. April, 2004.
- G. Scheffknecht, J. Maier, B. Dhungel, P. Monckert "Investigation of Oxy-Coal combustion in Semi-technical Test Facilities," *Third International Conference on Clean Coal Technologies for our Future*, Cagliari, Sardinia, Italy, May, 2007.
- B. Dhungel, J. Maier, G. Scheffknecht, "Emission Behaviour during Oxy-Coal Combustion," *AIChE 2007 Annual Meeting*, Salt Lake City, UT, November, 2007.
- Buhre, B.J.P., L.K. Elliott, C.D. Sheng, R.P. Gupta, T.F. Wall, "Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation," *Progress in Energy and Combustion Science*, 2005, 31, 283-307.
- Solomon PR, Fletcher TH. *Twenty-fifth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1994, 463.
- Genetti, D. B., *An Advanced Model of Coal Devolatilization Based on Chemical Structure*, M.S. Thesis, Department of Chemical Engineering, Brigham Young University, Provo, UT, 1999.
- Field M.A., Gill D.W., Morgan B.B., Hawksley P.G.W., "Combustion of Pulverized Coal," *The British Coal Utilization Research Association*, Leatherhead, England. 1967.
- Goetz, G. J., Nsakala, N. Y., Patel, K. L., Lao, T.C., "Combustion and Gasification Kinetics of Chars from Four Commercially Significant Coals of Varying Rank," *Second Annual Conference on Coal Gasification*, EPRI, Palo Alto, CA. 1982.
- B. F. Magnussen and B. H. Hjertager., *In 16th Symp. (Int'l.) on Combustion*. The Combustion Institute, 1976.
- Bowman C.T., *14th Symp. (Int.) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1973, 270.
- Smoot, L. D., Editor and co-author, *Fundamentals of Coal Combustion for Clean and Efficient Use*, Elsevier, The Netherlands, (1993) (book).
- De Soete, G.G., "Overall reaction rates of NO and N₂ formation from fuel nitrogen," *15th Symp. (Int.) on Combustion*, The Combustion Institute, 1975, 1093-1102.
- J.J. Murphy, C.R. Shaddix, "Combustion kinetics of coal chars in oxygen-enriched environment," *Combustion and flame*, 2006, 144, 710-729.
- R.H. Hurt, R.E. Mitchell, *Proceedings of the Combustion institute*, 1992, 24, 1233-1241.
- F.W. Terry, "Combustion processes for carbon capture," *Proceedings of the Combustion institute*, 2007, 31, 31-47.
- R.H. Perry, D.W. Green, J.O. Maloney, *Perry's chemical engineering's handbook*.
- J. Zhu, Q. Lu, T. Niu, G. Song, Y. Na, "NO emission on pulverized coal combustion in high temperature air form circulating fluidized bed - An experimental study," *Fuel Processing Technology*, 2009, 90, 664-670.
- Y. Hu, S. Naito, N. Kobayashi, M. Hasatani, "CO₂, NO_x and SO₂ emissions from the combustion of coal with high oxygen concentration gases," *Fuel*, 2000, 79, 1925-1932.
- J.H. Pohl, A.F. Sarofim, "Devolatilization and oxidation of coal nitrogen," *Sixteenth Symposium (international) on Combustion*, 1976, 491-501.
- P.F. Nelson, A.N. Buckley, M.D. Kelly, *International 13th Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, Pennsylvania, 1970, 391-401.