

## 석탄 연소시 SO<sub>x</sub> 배출 특성에 관한 연구

강연석 · 김성수 · 이현동\* · 김재관\* · 홍성창<sup>†</sup>

경기대학교 일반대학원 환경에너지시스템공학과, \*한국전력공사 전력연구원 수화력발전연구소  
(2011년 1월 24일 접수, 2011년 2월 24일 채택)

### A Study on SO<sub>x</sub> Emission Characteristics in Coal Combustion

Youn Suk Kang, Sung Su Kim, Hyun Dong Lee\*, Jae-Kwan Kim\*, and Sung Chang Hong<sup>†</sup>

Department of Environmental Energy Systems Engineering, Graduate School of Kyonggi University, Gyeonggi-do 442-760, Korea

\*Fossil Fuel Combustion Power Generation Laboratory, Daejeon 305-760, Korea

(Received January 24, 2011; Accepted February 24, 2011)

SM (India)탄과 Berau, C&A (Austria)탄을 이용하여 SO<sub>x</sub> 배출 특성을 조사하였다. 실험은 석탄 충전 후 노의 온도를 승온하며 발화점에서 연소되도록 하는 방법과 노의 온도를 일정온도로 유지한 후 석탄을 투입하는 두 가지 방법으로 수행하였다. 실험 결과 연소시 발생하는 SO<sub>x</sub>는 황 함량에 의해 의존됨을 확인하였다. Berau탄과 C&A탄의 경우 연소성의 증진 즉, 연소온도의 상승과 주입 공기량의 증가, 탄의 입자크기의 감소가 이루어질 경우, SO<sub>2</sub>의 발생이 증가하는 경향을 나타내었다. 반면, SM탄의 경우에는 반대로 발생하는 SO<sub>2</sub>의 농도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 회분 내의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 높은 함량이 탄 자체의 산화력을 증가시켜 SO<sub>2</sub>를 SO<sub>3</sub>로 산화시키는 것으로 나타났다. C&A탄의 경우 SO<sub>2</sub> 발생 peak가 두 번 발생하였다. 이는 표면에서 내부로의 열 전달속도에 기인하는 것으로 판단된다.

The characteristics of SO<sub>x</sub> emission were investigated using SM (India) coal and Berau, C&A (Austria) coal. Experiments were performed in two different ways. In the first type of experiment, the temperature in the furnace was increased and the samples were combusted at the ignition temperature after filling the furnace with coal. The second experimental method was to add the coal to after maintaining a constant temperature. The results demonstrated that SO<sub>x</sub> emission from coal combustion depended upon the sulfur content. In the case of Berau coal and C&A coal, an enhancement of combustibility which was accomplished by increasing the combustion temperature, an increase in airflow and decrease in particle size of coals tended to increase SO<sub>2</sub> generation. Conversely, in the case of SM coal, the concentration of SO<sub>2</sub> tended to decrease, because the high contents of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the ashes increased the oxidation power of coal itself, which oxidized SO<sub>2</sub> into SO<sub>3</sub>. In the case of C&A coal, the SO<sub>2</sub> peak was only observed twice. This was thought to be caused by the thermal transfer rate from the surface to the interior of the coal.

**Keywords:** coal, combustion, SO<sub>x</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sulfur, content

## 1. 서 론

석탄은 높은 발열량으로 인해 과거부터 현재까지 국내는 물론 전세계적으로 화력발전용으로 많이 사용되고 있다. 또한 최근에는 석유에너지의 고갈로 인해 석탄의 사용량이 다시 증가하고 있는 추세이다. 우리나라는 발열량이 높고 수분의 함량이 낮은 탄을 주로 사용하였으나, 고품위 석탄의 가격 상승으로 인해 최근에는 수분의 함량이 높은 고수분탄들의 사용이 늘고 있는 추세이다[1]. 이에 따라 다양한 특성을 가지는 탄의 기본 성질 및 특성을 조사하는 것이 중요하다.

석탄의 연소 과정에서 발생하는 대표적인 대기오염물질로는 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, HC, Fly Ash 등이 존재하며, 이 중 NO<sub>x</sub>과 SO<sub>x</sub>의 경우 산성비의 원인으로 건축물의 부식, 토양과 수질의 오염들을 야기하며 대기 중

의 수분, 탄화수소와 반응하여 광화학 스모그 발생 및 오존층 고갈을 유발시켜 인체에 가장 큰 피해를 끼친다[2-4].

대기오염물질 유발 물질 중 가장 큰 영향을 미치는 것으로 알려진 NO<sub>x</sub>의 경우 많은 연구 논문[5-8]이 발표되었으나, SO<sub>x</sub>의 경우 황 함량에 따른 기초 측정 연구 논문[9]과, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> 동시처리를 위한 첨가제에 관한 연구 등 제한적인 연구들만이 수행되어 왔다[10]. 때문에 탄 중별 SO<sub>x</sub>의 배출 특성에 관한 논문은 많은 연구가 진행되지 못한 상태이다.

현재까지 알려진 기본적인 SO<sub>x</sub> 저감 방법으로는 연소 전(前) 처리법인 석탄정제법과 연소 중(中) 처리법인 노내탈황법, 신연소기술 및 연소 후(後) 처리법인 배연탈황법이 있으며 이 중 배연탈황기술의 효과가 큰 것으로 알려져 있다[11]. 배연탈황기술을 적용하기 위해서는 다양한 탄의 특성에 따른 SO<sub>x</sub>배출 특성에 관한 연구가 이루어져야 한다.

연소과정에서 생성되는 SO<sub>x</sub>는 대부분이 SO<sub>2</sub>이다. 연료에 함유된

<sup>†</sup> 교신저자(e-mail: schong@kyonggi.ac.kr)

**Table 1. Proximate and Ultimate Analysis of Samples**

Designation	Calorific power (NAR)	Total moisture	Sulfur	Proximate analysis (wt%)				Ultimate analysis (wt%)					
				moisture	Fixed carbon	Volatile matter	Ash	C	H	O	N	S	Ash
SM	5304	26.34	0.16	12.60	40.16	42.70	4.54	52.03	5.21	26.50	0.92	0.15	5.19
Berau	6155	23.61	0.13	12.04	42.56	39.68	5.72	68.70	5.23	17.58	1.50	0.49	6.50
C&A	6417	7.52	0.16	4.01	49.42	31.31	15.26	72.77	4.29	4.90	1.63	0.51	15.9
Ash analysis (wt%)													
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Etc				
SM	40.26	10.31	22.47	12.01	7.00	0.54	0.54	0.14	0.00				
Berau	46.84	19.95	7.12	7.64	3.23	1.37	0.83	0.14	0.00				
C&A	61.43	21.91	6.36	2.81	0.89	1.36	0.00	0.00	0.00				

황은 거의 전량이 SO<sub>2</sub>로 전환된다. 잔존 산소가 있는 상태에서 냉각이 되면 SO<sub>2</sub>는 산화하여 SO<sub>3</sub>와 평형을 이룬다.



SO<sub>3</sub>는 노벽 및 연도와 매연물질에 흡착되기 쉽고, 연소가스 중의 수증기와 반응하여 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)을 생성한다.



황산수용액의 포화증기압은 매우 낮아서 노벽의 표면온도가 상당히 높아도 응축을 일으킨다. 이것이 부식의 원인이 되고 산성매연을 생성한다. SO<sub>3</sub>의 생성을 방지하기 위해서는 화염온도를 높여 산소분압을 낮추고, 화염대에서의 반응 (식 1)이 왼쪽으로 평형이 가도록 저산소연소를 해주어야 한다. 상기에서 서술한 바와 같이 석탄의 연소 시 다양한 조건들이 발생하는 SO<sub>x</sub>에 영향을 미칠 수 있다. 이와 같은 사실에 기인하여 SO<sub>x</sub>의 증감을 잘 이용하면 인체 및 설비에 유해한 SO<sub>x</sub> 발생 저감을 유도할 수 있다.

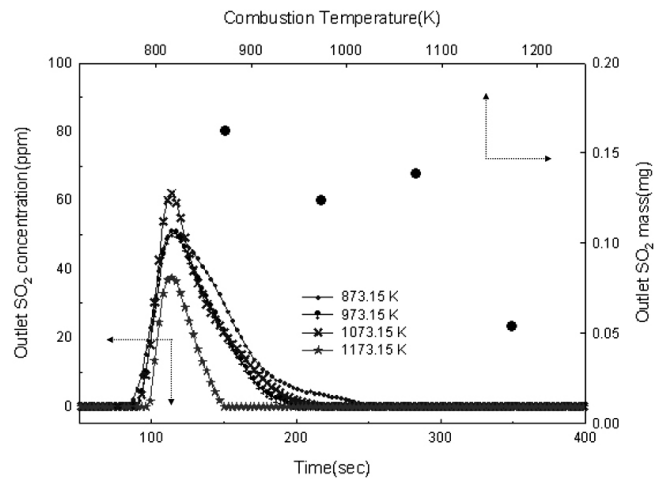
상기의 내용과 같이 석탄 연소 시 SO<sub>x</sub> 배출 특성에 관한 다양한 연구 및 분석이 이루어져야 한다고 판단된다.

따라서 본 연구에서는 서로 다른 특성을 가지는 SM (India)탄과 Berau, C&A (Austria)탄을 이용하여 다양한 연소온도 및 주입 산소량 변화, 입자크기에 따른 SO<sub>x</sub>의 발생 특성을 조사하고자 하였다.

## 2. 실험

본 연구에 사용된 석탄 시료의 원소분석 및 공업분석의 결과를 Table 1 나타내었다. 실험장치는 이전 논문[12,13]에서 상세히 기술하였으며, 연소방법으로는 B1, B2 두 가지 방법을 사용하였으며, B1 (Batch combustion method 1) 연소는 등속 가열이 가능한 노(furnace)에서 석탄이 충전된 상태로 10 K/min의 속도로 승온하며 연소되어 배출되는 연소가스를 측정하는 것이고, B2 (Batch combustion method 2)를 이용한 연소는 공연소로 상태에서 로를 원하는 연소온도까지 승온하여 그 온도를 유지한 상태에서 석탄 일정량을 주입하고 연소시켜 배출되는 연소가스를 측정하는 방법이다.

회분성분의 산화력을 평가하기 위하여 분석기(2920 Autochem, Micromeritics)를 이용하여 SO<sub>2</sub>-TPO (Temperature Programmed Oxidation)



**Figure 1. SO<sub>2</sub> emission upon coal combustion at various temperature using B2 methods (coal : 0.2 g of SM, flow : 21% O<sub>2</sub>/Ar 0.75 L/min).**

를 실시하였다. 200 mg의 샘플을 충전 한 후 우선 50 mL/min의 속도로 He를 주입하며 573.15 K까지 10 K/min으로 승온 한 후 30 min 간 유지하여 샘플의 수분을 제거한 후 샘플을 활성화시켰다. 상온(303.15 K)으로 하강한 후 1% SO<sub>2</sub>, 5% O<sub>2</sub>/He를 흘리며 10 K/min의 속도로 1173.15 K까지 승온하며 Quadruple Mass (200M, Pfeiffer Vacuum)로 SO<sub>2</sub>의 농도를 monitoring하였다.

배출되는 SO<sub>2</sub> 및 SO<sub>3</sub>의 농도를 측정하기 위하여 비분산적외선 분석기(ZKJ-2, Fuji electronics)와 Quadruple Mass를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 연소온도, 주입 공기량의 영향

연소온도 및 주입 공기량에 따른 SO<sub>2</sub> 발생 특성을 조사하였다. 연소 온도에 따른 SO<sub>x</sub>의 발생특성을 조사하기 위해 로의 온도를 원하는 온도(873.15~1173.15 K)로 유지한 후 B2의 방법으로 석탄을 투입하여 발생하는 SO<sub>2</sub>를 측정하였으며, 주입 공기량에 따른 SO<sub>x</sub> 발생 특성을 조사하기 위해서는 로의 온도를 873.15 K로 일정하게 유지한 후 원하는 유량(500~1500 mL/min)을 주입하면서 B2의 방법으로 석탄을 투입하여 발생하는 SO<sub>2</sub>를 측정하였다. Figure 1에서 보는 것처럼 SM탄의 연소시 SO<sub>2</sub>는 연소온도가 증가하면서 감소하는 경향을 나타내는 것을 확인 할 수 있다. 또한 Figure 2에 나타난 것처럼 주입 공기량이

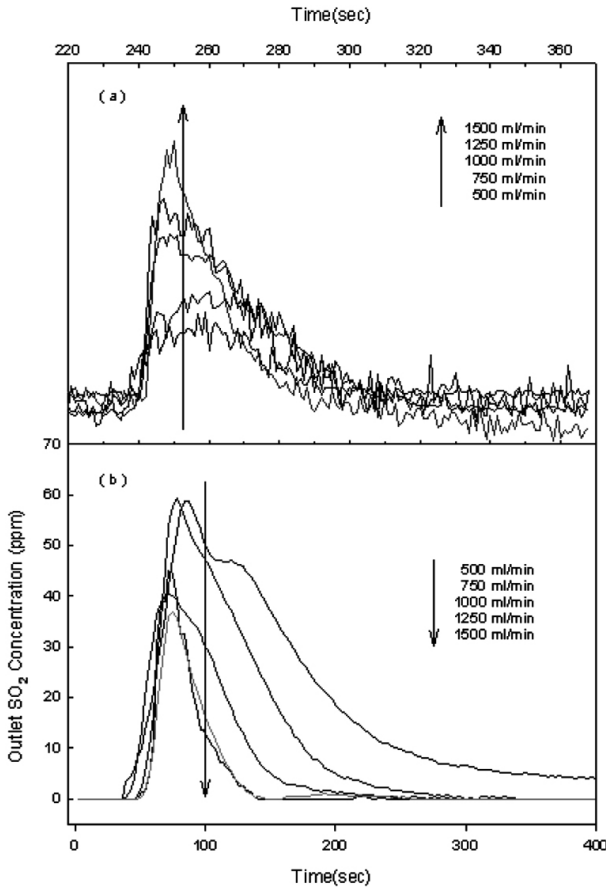


Figure 2. Concentration of SO<sub>2</sub> emission (a) and SO<sub>3</sub> (b) intensity upon coal combustion at various flow rates using B2 method (coal : 0.2 g of SM, flow : 21% O<sub>2</sub>/Ar 0.5~1.5 L/min, temp : 873.15 K).

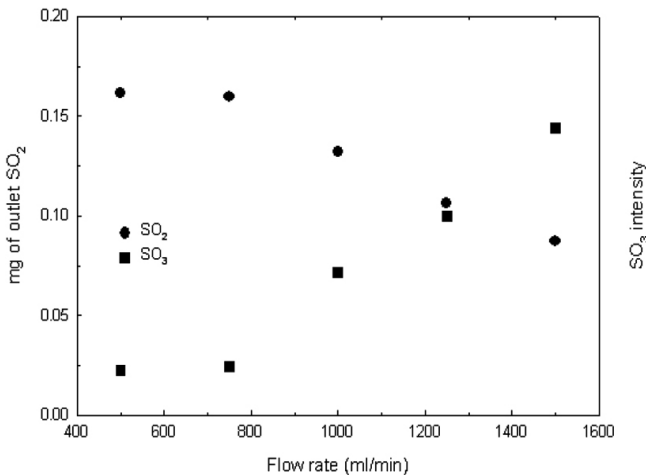


Figure 3. Concentration of SO<sub>2</sub> emission and SO<sub>3</sub> intensity upon coal combustion at various flow rates using B2 method (coal : 0.2 g of SM, flow : 21% O<sub>2</sub>/Ar 0.5~1.5 L/min, temp : 873.15 K).

증가할수록 SO<sub>2</sub>의 발생량이 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 발생 SO<sub>2</sub> 거동의 변화는 연소온도 증가 및 산소분압의 증가로 인한 연소성 증진에 기인한 것이라 판단된다.

상기의 SM탄의 연소온도 증가 및 주입 공기량의 증가에 따른 배출

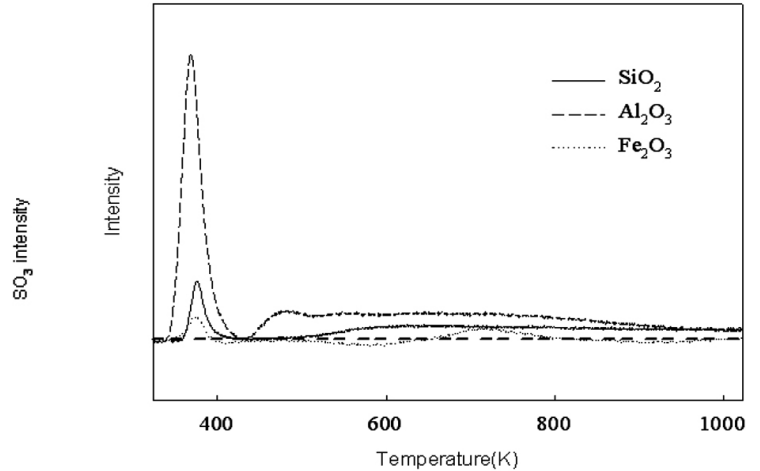


Figure 4. SO<sub>2</sub>-TPO (Temperature Programmed Oxidation) profiles over metal oxides (sample : 0.2 g, 50 mL/min).

SO<sub>2</sub> 감소의 원인을 조사하기 위하여 Q-mass를 이용하여 생성된 SO<sub>3</sub>를 추적하였으며, Figures 2, 3에 나타내었다. 결과와 같이 주입 공기량이 증가할수록 SO<sub>3</sub>의 발생이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 결과는 연소성이 증가할 수 있는 조건 즉, 연소온도의 증가와 산소의 분압 증가에 기인하는 것이라 말할 수 있지만, SM탄의 경우 다른 탄에 비해 회분 분석 결과에서 다른 원인을 유추할 수 있는데, SM탄의 경우 회분 중 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 다른 석탄에 비해 함량이 높다는 것을 확인할 수 있으며, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 촉매 작용을 하여 탄 자체의 산화력을 증대시켜 SO<sub>2</sub>의 SO<sub>3</sub> 전환 반응이 진행된 결과라 판단된다[14]. 이를 확인하기 위하여 SO<sub>2</sub>-TPO 분석을 수행하였으며 이를 Figure 4에 나타내었다. 회분의 상당부분을 차지하는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>의 SO<sub>2</sub> 전환 실험을 수행하였다. 실험은 SO<sub>2</sub>와 산소를 상온부터 1073.15 K까지 주입하여 SO<sub>2</sub>의 전환 정도를 관찰하였다. 373.15 K 부근에서 형성되는 peak는 흡착한 SO<sub>2</sub>가 승온되며 탈착되는 peak이며, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 그 이후 573.15 K 부근의 peak과 873.15 K 부근의 peak에서 SO<sub>2</sub> Intensity가 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 SO<sub>2</sub>의 SO<sub>3</sub>로의 전환에 참여 한다는 것을 시사한다고 판단된다. 또한 상기 Figure 2에 나타난 결과에 의해 주입 공기량의 증가가 SO<sub>2</sub>의 SO<sub>3</sub>로의 전환에 영향을 미쳤음을 나타낸 결과라 할 수 있다.

### 3.2. 석탄 입경의 영향

석탄 입자 크기에 따른 연소 배출 SOx 배출 특성을 조사하였다. 일반적으로 화력자연소는 수십 mm의 괴탄을 사용하고, 유동층 연소가 1~3 mm의 분탄을 사용하며, 미분탄연소는 평균 100 μm 이하의 미분탄을 사용한다[15]. 따라서 본 연구에서는 SM탄을 사용하여 유동층 연소에 사용되는 석탄크기(1000~2000 μm, 10~18 mesh)와 미분탄크기(106 μm 이하, 100 μm 이하), 중간 크기(약 359 μm, 40~50 mesh)의 석탄입자에 대하여 B1 연소실험을 수행하였다. Figure 5에 나타난 결과와 같이 입자의 크기가 작아질수록 SO<sub>2</sub> 배출량이 낮아지는 것을 확인할 수 있으며, 이와 같은 결과는 석탄 입경의 감소로 비표면적의 증가가 이루어짐에 따라 산소와 탄과의 접촉면이 많아짐에 따른 연소성의 증진으로 인한 결과라 판단된다.

### 3.3. 탄종의 영향

서로 다른 특성을 가지는 SM (India)탄과 Berau (Austria)탄, C&A

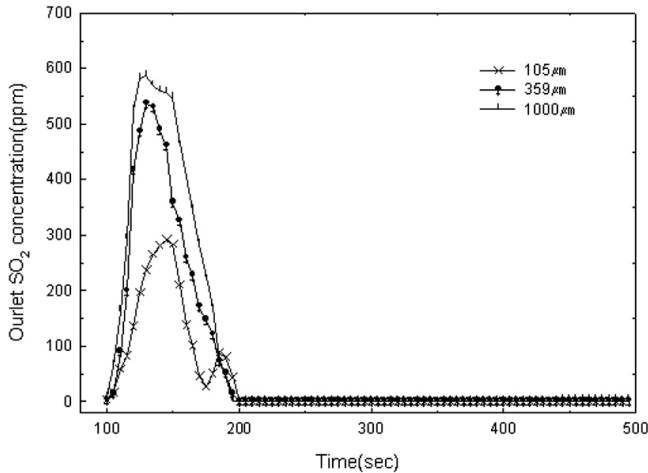


Figure 5. Concentration of SO<sub>2</sub> emission upon coal combustion at various coal sizes using B2 methods (coal : 0.2 g of SM, flow : 21% O<sub>2</sub>/Ar 0.75 L/min, temp : 873.15 K).

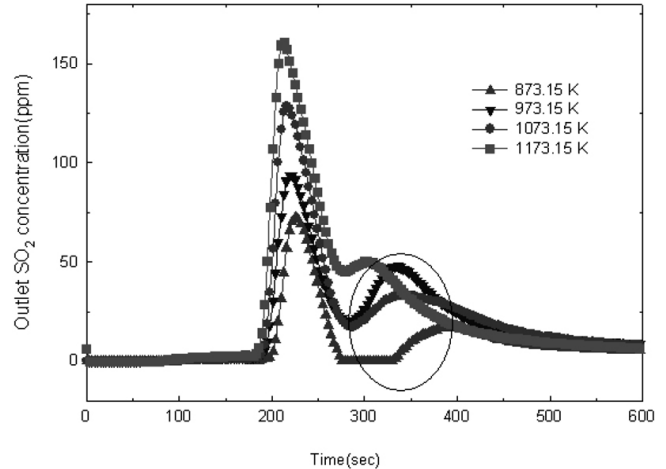


Figure 7. Concentration of SO<sub>2</sub> emission upon coal combustion at various temperature using B2 methods (coal : 0.2 g of C&A, flow : 21% O<sub>2</sub>/Ar 1.1 L/min).

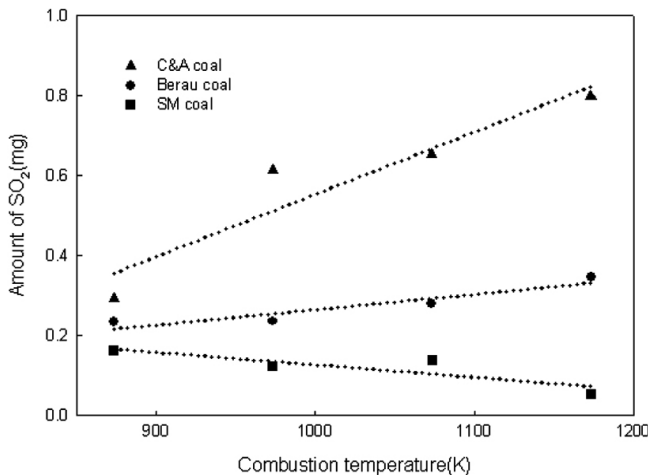


Figure 6. SO<sub>2</sub> emission upon coal combustion at various temperatures using B2 methods (coal : various, flow : 21% O<sub>2</sub>/Ar 1.1 L/min).

(Austria)탄을 이용하여 탄종에 따른 SO<sub>x</sub> 배출 특성을 조사하였다. Figure 6에 따르면 석탄에 함유된 sulfur의 함량 순으로 SO<sub>2</sub>가 발생되는 것을 확인할 수 있으나, 다른 탄에 비해 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 높았던 SM탄만이 온도가 증가할수록, 즉 연소성이 증가할수록 산화력이 높아져 발생 SO<sub>2</sub>가 감소하는 경향을 나타내었다. Berau탄의 경우에는 별다른 특이사항이 발견되지 않아 SO<sub>2</sub> 발생 그래프는 생략하였으나, Figure 7에 나타난 C&A탄의 경우에는 SO<sub>2</sub> 발생 peak이 2개가 존재하는 것을 알 수 있다. 또한 연소온도가 증가할수록 2번째 peak의 거리가 감소하는 특징을 확인할 수 있는데, 이는 C&A탄 자체의 회분 함량이 높은 것에서 그 이유를 추론 할 수 있으며 첫 번째 peak의 경우는 탄 표면에 존재하는 황 성분이 산화하며 나타나는 peak라 판단되며, 두 번째 peak의 경우는 탄 내부의 황 성분이 산화되어 배출되는 peak라 판단된다. 또한 연소온도의 증가에 따라 두 개의 peak의 거리가 감소하는 것은 열이 표면에서 bulk 내로 전달되는 속도에 기인하는 결과라 판단된다.

### 4. 결 론

세 가지 탄 중에 대해서 연소온도, 주입 공기량, 석탄 크기에 따라 발생하는 SO<sub>x</sub>의 배출 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) SM탄 연소시 연소온도 및 주입 공기량이 증가할수록 SO<sub>2</sub> 발생은 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 석탄 내 고함량의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의하여 연소온도, 주입 공기량의 증가 시 산화분위기 증대 및 해리 촉진에 의한 SO<sub>2</sub>의 SO<sub>3</sub>로의 전환 때문인 것으로 판단된다.
- 2) SM탄 입경이 감소할수록 연소성 증가로 인하여 SO<sub>2</sub>가 감소하는 경향을 나타내었다. 연소온도 및 주입공기량의 증가에서의 결과와 마찬가지로 연소성의 증가로 인한 것이라 판단된다.
- 3) 탄종별 실험 결과에서는 SO<sub>x</sub>의 발생량은 기본적으로 탄 자체의 황 함량 순으로 발생량이 높은 것(C&A > Berau > SM)을 확인할 수 있었다, SM탄을 제외한 나머지 탄들의 경우 연소온도가 증가할수록 즉, 연소성이 증진 될 경우 SO<sub>2</sub>의 발생량이 증가하는 경향을 나타내었다.
- 4) C&A탄의 경우 두 개의 SO<sub>2</sub> 배출 peak를 관찰할 수 있었으며, 이는 표면에 존재하는 황이 먼저 산화 한 후, 내부에 존재하는 황의 산화에 따른 것으로 판단된다. 또한 연소온도가 증가할수록 두 개의 peak이 근접해서 나타나는 결과는 표면의 열이 내부에 전달되는 열 전달속도에 기인하는 것이라 판단된다.
- 5) 위와 같은 결과를 살펴보았을 때 탄 종에 따라 연소온도 및 주입 공기량, 탄의 크기, 함유물질 성분 및 함량 등에 의해 SO<sub>x</sub>의 발생 및 거동이 달라 질 수 있음을 확인할 수 있었다.

### 감 사

본 논문은 지식경제부의 전력산업연구개발사업으로 수행된 과제의 결과물로서 지원기관에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. W. I. Jang, *Environmental and Resource Economics Review*, 19,

- 341 (2010).
2. H. Bosch and F. Janssen, *Catal. Today*, **2**, 369 (1988).
3. J. N. Armor, *Catal. Today*, **26**, 99 (1995).
4. P. Zelenka, W. Cartellieri, and P. Herzog, *Appl. Catal., B*, **10**, 3 (1996).
5. Y. B. Zel'dovich, *Acta Phys. Chim., URSS*, **21**, 577 (1946).
6. C. P. Fenimore and G. W. Jones, *J. Phys. Chem.*, **61**, 654 (1957).
7. W. Fan, Z. Lin, J. Kuang, and Y. Li, *Fuel Process. Technol.*, **91**, 625 (2010).
8. K. S. Jung, T. C. Keener, and S. J. Khang, *Fuel Process. Technol.*, **74**, 49 (2001).
9. J. S. Yeo, Master Dissertation, Gyeongsang National University, Gyeongsangnam-do, Korea (2002).
10. A. M. Stromberg and H. T. Karlsson, *Presented at SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> Seminar*, **4**, 204 (1987).
11. H. B. Kwon, *Env. Res. Inst. Kyungnam Univ.*, **20**, 189 (1997).
12. S. S. Kim, H. J. Choi, H. D. Lee, J. K. Kim, and S. C. Hong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**, 675 (2009).
13. S. S. Kim, Y. S. Kang, H. D. Lee, J. K. Kim, and S. C. Hong, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **61**, 254 (2011).
14. S. V. Manoj, C. D. Mishra, M. Sharma, A. Rani, R. Jain, S. P. Bansal, and K. S. Gupta, *Atmos. Environ.*, **34**, 4479 (2000).
15. K. Y. Kim, S. Y. No, and Y. J. Kim, *Latest Combustion Engineering*, Donghwa technology publishing, Seoul (2003).