

석탄순환형 연료전지 모사시스템용 석탄전환율 측정 및 분석법개발에 관한 연구

이상초¹ · 김치환² · 황문경¹ · 김민성¹ · 김규보³ · 전충환⁴ · 송주현^{4†}

¹부산대학교 기계공학부, ²한국남부발전 화동화력, ³부산대학교 화력 발전 에너지 분석 기술센터, ⁴부산대학교 기계공학부

Measurement and Analysis of Coal Conversion Efficiency for a Coal Recirculating Fuel Cell Simulator

SANGCHO LEE¹, CHIHWAN KIM², MUNKYEONG HWANG¹, MINSEONG KIM¹,
KYUBO KIM³, CHUNGHWAN JEON⁴, JUHUN SONG^{4†}

¹Graduate Program, School of Mechanical Engineering, Pusan National University

²Hadong Thermal Power Plant, Korea Southern Power Co. (KOSPO)

³Pusan Clean Coal Center (PC3), Pusan National University

⁴School of Mechanical Engineering, Pusan National University, Republic of Korea

Abstract >> There is a new power generation system such as direct coal fuel cell (DCFC) with a solid oxide electrolyte operated at relatively high temperature. In the system, it is of great importance to feed coal continuously into anodic electrode surface for its better contact, otherwise it would reduce electrochemical conversion of coal. For that purpose, it is required to improve the electrochemical conversion efficiency by using either rigorous mixing condition such as fluidized bed condition or just by recirculating coal particle itself successively into the reaction zone of the system. In this preliminary study, we followed the second approach to investigate how significantly particle recycle would affect the coal conversion efficiency. As a first phase, coal conversion was analyzed and evaluated from the thermochemical reaction of carbon with air under particle recirculating condition. The coal conversion efficiency was obtained from raw data measured by two different techniques. Effects of temperature and fuel properties on the coal conversion are specifically examined from the thermochemical reaction.

Key words : Fuel cell(연료 전지), Coal recirculation(석탄 재순환), Coal conversion efficiency(석탄 전환율), Solid oxide electrolyte(고체 산화 전해질)

Nomenclature

A : area [m²]

D : reactor diameter [m]

L : length [m]

d_p : particle diameter (1.1mm)

r_p : particle radius [m]

MW_c : molecular weight of coal [g/mol]

Q_t : air flow rate [l/min]

V_f : minimum fluidization velocity [m/sec]

W_{si} : coal feeding rate at inlet [g/sec]

x : mole fraction of flue gas

x_c : carbon fraction in coal

ε : bed porosity (0.5)

[†]Corresponding author : jxs704@pusan.ac.kr

[접수일 : 2012.9.20 수정일 : 2012.10.19 게재확정일 : 2012.10.26]

Copyright © 2012 KHNES

- μ : viscosity of fluid ($1.79 \times 10^{-5} \text{N-sec/m}^2$)
 ρ_f : density of fluid (1.23kg/m^3)
 ρ_p : particle density (1400kg/m^3)
 η : coal conversion ratio
 η_a : ash fraction
 p : pressure [J/m^3]
 T : temperature [K]
 R_u : universal gas constant [J/mol-K]
 m : coal mass [g]
 D_e : molar diffusivity [m^2/sec]
 β : reaction stoichiometry coefficient
 Δt : residence time in the reactor [sec]
 Re : Reynolds number
 λ : excess air ratio

Subscripts

- t : state after reaction
 o : state before reaction
 i : reactor inlet
 out : reactor outlet
 ∞ : ambient condition
 p : particle
 f : fluid

1. 서 론

최근에 액상, 고상 등 다양한 상태의 전해질과 이에 따른 적절한 석탄 공급방식을 가지는 석탄 연료전지 개발에 대한 관심이 증가되는 추세이다^{1,2)}. 그중 기존 세라믹 계열의 고체전해질(SOFC)을 사용하는 석탄 연료전지의 경우, 석탄이 전해질표면과 전극사이에서 최적의 삼상계면을 유지하면서 반응하기 위해서는 고체 상태의 석탄을 표면의 원하는 위치에 일정 시간동안 체류하도록 하는 석탄 공급기술이 관건이다³⁾. 가장 쉬운 방법으로는 석탄을 고정층 형태로 공급하는 것으로 제한된 표면만이 반응한다는 것과 저온에서는 타르와 같은 휘발분 배출과 응집으로 인해 전기화학 성능이 저하될 가능성이 크다는 단점이 있다⁴⁾. 이를 해결하기 위해 고상의 석탄을 열분해나 가스화 시켜 일산화탄소(CO), 수소(H₂)와 같은 미

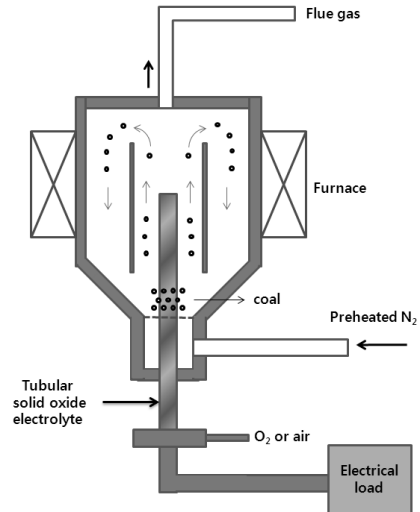


Fig. 1 Schematic of coal circulating fuel cell system with tubular solid oxide electrolyte and internal recycle route

연가스로 만든 후 높은 물질 전달율을 가지는 가스 상태로 표면으로 확산시켜 전기화학반응을 일어나게 하는 것도 생각해 볼 수 있을 것이다⁵⁾. 그러나 이 같은 전처리 장비를 연료전지 전단부에 배치시키기가 곤란할 경우 Fig. 1과 같은 원통형 고체전해질을 이용한 연료전지 도식에서 보듯이 전극표면 주위에 난류를 발생시켜 혼합을 증가시키거나, 석탄 내부 재순환을 통해 입자의 체류시간을 증가시킴으로써 전기화학반응 특성을 증가시킬 수도 있을 것이다.

만약 기존의 연소보일러나 가스화기에 사용되는 순환유동층(CFB)을 큰 개조 없이 석탄 연료전지에 적용할 경우 1-4mm 정도의 입경을 가지는 석탄입자와 강모래나 석탄회 등의 베드층진물(bed material)을 공기로 부유시켜 입자들이 연료전지 전극에 부딪치면서 전기화학 반응을 하게 될 것이다. 반응후 고온 가스에 포함된 일정 크기 이상의 베드입자는 반응로의 외부에 설치된 사이클론(cyclone)에서 분리되어 보일러 노내로 재투입된다^{6,7)}. 순환유동층 형태의 석탄 연료전지는 다른 분류층, 고정층 연료전지에 비해 베드층진물질이 상당한 열용량을 보유하고 있고, 강한 난류 혼합 효과를 줄 수 있으므로, 낮은 등급의 연료를 포함하여 광범위한 연료의 사용을 가능하게 할 것이

다. 노 내부의 순환에 따른 긴 체류시간 또는 유동층 형성으로 인한 난류혼합으로 인해 석탄 전환효율이 높아 일산화탄소(CO), 고분자량 탄화수소(C_xH_y) 배출량 및 미연탄소(LOI)를 감소시킬 것으로 기대된다⁸⁾.

기존 순환유동층의 경우 연료전지시스템의 성능, 즉 전기화학 특성과 연관되어 있는 석탄전환율은 유동층의 내부 압력, 온도, 층높이, 그리고 과잉공기율에 따라 좌우된다고 알려져 있다. Han 등은 가압 순환유동층 연소로라 할지라도 유동층 내부온도가 상승함에 따라 석탄의 연소속도가 증가하기 때문에 석탄변환 효율이 증가하게 된다고 하였다⁹⁾. 또한 과잉 공기율이 적을 경우에는 온도가 증가함에 따라 CO 배출농도가 증가하다가 900°C 이상에서 다시 감소하는 추세를 보여주고 있는데 이는 저온에서 휘발분연소의 지연으로 인한 휘발분과 이로 인한 CO 발생과 연관된 것으로 보인다. Shun 등은 벤치규모 순환유동층 보일러에서의 국내 무연탄과 수입 유연탄과의 석탄연소 특성을 연구하여 연소로 온도증가에 따라서 일정 범위인 650°C에서 700°C에서는 연소효율이 올라가지만 그 이후에서는 거의 변화가 없었다는 결과를 도출하였다¹⁰⁾. 또한, 고정탄소의 반응성이 낮은 석탄의 경우 연소율이 낮고 연소회 량이 많아 전체 미연탄소량이 많이 남게 되어 연소효율이 낮아진다는 사실을 보여주었다. Kim 등은 유동층 안에 드래프트관을 삽입하여 반응구역을 애놀러스 구역과 연소반응이 일어나는 드래프트 구역으로 나누어 조업하는 내부 순환유동층 반응기를 통해 반응온도에 따른 생성가스 조성변화를 관찰하였다^{11,12)}.

앞서 기술한 바와 같이 유동층 석탄반응에 미치는 인자연구는 대부분 석탄이 가스와 유동층형태로 혼합된 후 표면에서 반응하고 이후 베드물질만이 재순환되는 방식에 치중되어 있는 반면, 석탄이 여전히 개별 입자상태로 부유되어 전극이나 전해질 표면에 부딪친 후 석탄이 다시 재순환되는 방식에 대한 연구는 부족한 실정이다. 실제로 유동층 형태의 경우 베드물질이 많아짐에 따라 오히려 연료인 석탄과의 표면 반응을 저해할 수 있고 고체전해질 표면과 전극의 마모를 유발하는 등 내구성으로 인한 성능저

하를 유발할 수 있으므로 후자 방식에 대한 관심도 증가하고 있다.

따라서 이 같은 두 가지 형태의 석탄 재순환 방식과 베드물질의 혼합이 연료전지시스템의 성능, 즉 전기화학 특성과 연관되어 있는 석탄전환율에 미치는 차이를 살펴볼 필요가 있을 것이다. 본 연구에서는 전기화학 특성을 살펴보기에 앞서 먼저 석탄과 공기만의 반응이 일어나는 열화학 반응조건 상태에서 자체 설계 제작된 가시화가 가능한 석탄 내부순환 연료전지 시스템을 사용하여 석탄 재순환이 석탄 전환율에 미치는 영향을 살펴보았다. 이때 석탄전환율은 두 가지 다른 방법을 통해 구한 후 이를 상호 비교하였고, 반응기 온도 및 석탄형상이 석탄전환율에 미치는 영향도 함께 살펴보았다.

2. 실험 장치

실험용으로 사용한 석탄은 한국 표준화력 발전소에 사용되는 아역청탄 계열의 인도네시아 Baramulti, Berau로서 두 종류의 탄을 사용하였다. 인도네시아 Baramulti 탄은 5,802kcal/kg의 발열량을 가지며, 고유수분 13.0%, 휘발분 40.5%, 고정탄소량 41.4%, 회(ash) 함유량 5.0%, 연료비 1.02의 특성을 가진다.

반면 인도네시아 Berau 탄은 Baramulti 탄에 비해 약 600kcal/kg 정도 낮은 5,233kcal/kg의 발열량을 가지며, 고유수분 15.0%, 휘발분 39.0%, 고정탄소량 40.3%, 회(ash) 함유량 5.7%, 연료비 1.03의 특성을 가진다. 발열량을 제외하고는 두 탄의 원소분석치와 성분은 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 두 실험탄은 메쉬 사이즈 16인 체를 사용하여 모두 입자크기를 1.1mm 이상으로 미분화하여 실험하였으며, 자세한 물성 데이터는 Table 1과 같다.

석탄 재순환 산화반응 실험에 사용하게 되는 Baramulti 탄과 Berau 탄에 대하여 온도변화에 따른 연소특성을 파악하기 위해 먼저 열중량 분석기(TGA)를 이용하여 다음과 같은 결과를 얻었다. Fig. 2에는 Baramulti 탄과 Berau 탄의 고정탄소를 TGA에 고정층 형태로 위치시킨 후 공기 분위기에서 온도를 10°C/min 비율로

Table 1 Key properties of coals used in this study

| Analysis | Baramulti | Berau |
|---------------------------------------|-----------|-------|
| Proximate analysis, wt% received | | |
| Moisture | 13.0 | 15.0 |
| Volatile | 40.5 | 39.0 |
| Fixed carbon | 41.4 | 40.3 |
| Ash | 5.0 | 5.7 |
| Ultimate analysis, wt% dry basis | | |
| C | 70.9 | 69.6 |
| H | 5.5 | 4.9 |
| O | 15.8 | 16.2 |
| N | 1.9 | 1.5 |
| S | 0.1 | 1.1 |
| Ash | 5.8 | 6.7 |
| Calorific value, kcal/kg(As received) | 5,802 | 5,233 |
| Particle diameter, mm | 1.1 | |

상승시키면서 단위시간당 무게 변화를 관찰한 후 단위시간당 반응율을 구하였다. Baramulti 탄과 Berau 탄 모두 최대의 연소반응을 나타내는 온도는 약 400°C에서 나타나며, 300~500°C 온도범위에서 반응속도는 오차범위 내에서 큰 차이가 없는 것으로 보아 아역 청탄 계열의 두 탄은 연소특성이 비슷함을 알 수 있다.

Fig. 3은 온도 및 연료성상에 따른 석탄변환 특성을 연구하기 위해 설계 제작된 석탄순환 유동형 반

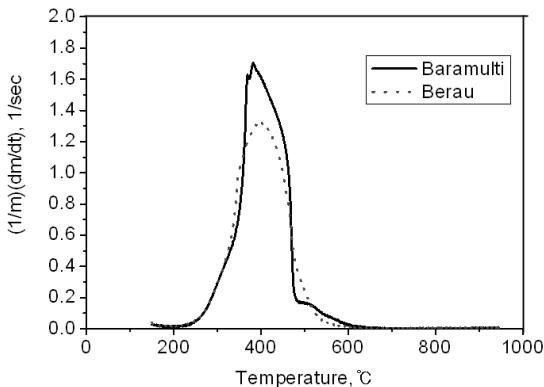
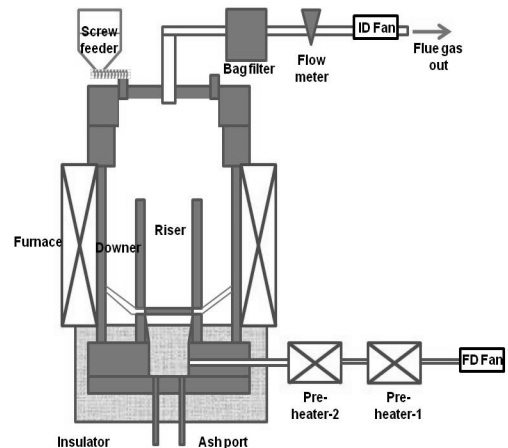


Fig. 2 Comparison of conversion for two subbituminous coals at fixed bed condition of TGA



(a) integrated system



(b) detailed schematic of reactor

Fig. 3 Photographs of coal circulating fuel cell simulator

응기를 보여주고 있다. 반응기는 크게 반응기의 유동 가스와 내부온도를 조절할 수 있는 유량 및 온도컨트롤부와 실제반응이 일어나는 반응기로 구분된다. 그림에 보듯이 석탄순환 유동형 반응기의 우측에는 반응기 내부의 유동화 가스 및 압력을 조절할 수 있도록 압입송풍기(FD fan)과 흡입송풍기(ID fan)을 설치하였으며, 컨트롤부에서 각각의 송풍량을 조절하여 내부 압력과 유량을 결정할 수 있도록 구성하였다. 압입송풍기의 유량은 최대 470m³/hr, 흡입송풍기의 유량은 최대 1,030m³/hr의 공기를 공급할 수 있다. 반응기 내에서 고온 가스온도를 형성하기 위해서 공기에열기를 1차, 2차로 구분하여 설치하였으며 1차

Table 2 Operating conditions

| Variables | | Values |
|----------------------------|-------|--------|
| Feeding rate | g/hr | 3 |
| Air flow rate | l/min | 217 |
| Superficial velocity | m/s | 1.839 |
| Minimum fluidized velocity | m/s | 0.271 |
| D _{nozzle} | m | 0.02 |
| D _{riser} | m | 0.05 |
| D _{downer} | m | 0.085 |
| L _{downer} | m | 0.45 |

공기에열기는 최대 500℃, 2차 공기에열기는 최대 800℃까지 가열할 수 있다. 이후 반응기 내부를 최대 1,000℃ 까지 가열할 수 있는 전기히터가 반응기 내부에 설치되어 있으며, 석탄화염과 석탄 순환여부를 확인할 수 있도록 가시화창을 설치하여 반응기 내부의 유동 상태 및 연소상태를 확인할 수 있도록 구성하였다.

노로 둘러싸여 있는 반응기 내부를 보다 구체적으로 살펴보면 내부에 있는 상승부(draft)와 외부의 하강부(annulus)로 구성된 2개의 원형 석영관으로 이루어져 있으며, 상승부 하부의 노즐을 통해 유동가스의 속도를 가속시키고 상승부 상부에서 팽창에 의해 유동가스가 감속되고 이 속도가 최소 유동화 속도보다 작아지면 석탄입자가 분리되어 다시 하강부로 재투입되고 내부적으로 석탄이 내부 순환하게 되어 있는 구조로 되어 있다. 이때 $Re < 10$ 인 점성지배 영역에서, 석탄 입자베드와 벽사이를 흐르는 유동마찰에 의한 힘이 중력에서 부력을 뺀 차와 동일할 때 입자가 유동을 시작할 것이고, 이때의 유동속도를 최소 유동화 속도라고 부른다¹³⁾.

이 속도는 다음 식 (1)을 통하여 계산할 수 있고 주어진 석탄입자와 공기의 밀도차, 입자크기, 공극율과 공기 점성을 가지고 이론적으로 계산된 최소 유동화 속도는 0.271m/s로 Table 2에 나타나 있다.

$$V_f = \frac{(\rho_p - \rho_f)gd_p^2}{150\mu} \cdot \frac{\epsilon^3}{1 - \epsilon} \quad (1)$$

일반적인 Geldart 분류 즉 석탄입자와 공기가스와의 밀도차와 입자크기의 상관관계 도식에서 보면 입자의 공기와의 밀도차가 1000 이상으로 크고, 크기도 1mm 이상이기 때문에 일반적으로 유동화 되기 쉬운 기포유동층(bubbling bed)이 아닌 분출베드(spoutable bed)영역에서 석탄입자 순환이 일어남을 알 수 있다^{14,15)}.

석탄 연료는 상부에서 시간당 최대 6g을 연속적으로 공급할 수 있는 나선형 석탄 공급기(screw feeder)를 설치하여 연료를 공급할 수 있도록 하였으며, riser 상부로 부유된 연료는 반응기 내부에서 연소 반응을 일으켜 상승부 상부를 통해 외부의 하강부로 순환하게 되고 하부 노즐(직경 : 0.02m)을 통해 다시 유동화되어 재반응하게 된다. 그리고 반응 후 가벼워진 석탄입자는 필터에 포집되어 샘플링한 후 TGA를 이용하여 연소 후의 석탄조성을 통한 질량변화를 분석할 수 있도록 하였다. 그리고 흡입송풍기 후단부에 덕트를 설치하여 배출되는 가스성분을 분석하기 위해 배기가스 분석기의 프로브를 덕트 내에 삽입하여 설치하였다. 흡입된 배기가스를 가스분석기로 보낸 후, CO, CO₂, NO_x, SO_x 등을 측정하였다.

3. 실험 방법

Table 2에는 두 개 원형 튜브의 크기 및 형상, 석탄 및 공기 공급량 등의 운전 조건이 나타나 있다. 앞서 언급했듯이 석탄 연료와 공기가 적절한 비율로 공급되어 가운데 관에서 부유를 통한 연소를 거치고 바깥관을 통한 입자의 재순환이 연속적으로 일어나게 되어 있다. 이때 연료 주입량은 3g/hr, 공기유량은 217l/min이며 상승부 하단에 있는 노즐의 직경은 0.02m, 상승부의 직경 0.05m, 하강부의 직경 0.085m, 길이는 0.45m로 설정하였다. 이중 주어진 공기유량으로 계산된 가운데 상승부 튜브에서의 속도가 최소 유동화 속도보다 6.8배 큰 것으로 보아 정지해 있는 석탄입자 베드를 깨고 입자가 유동을 따라가는데 문제가 없을 것으로 보인다. 그리고 주어진 반응기 형상조건에서 본 실험은 개별입자의 연소 및 재순환에 목적을 두고 연료주입량을 소량으로 유지한 관계로 연료주입량 대비 공기유량

은 연소에 필요한 일반적인 과잉공기율보다 훨씬 큰 조건(과잉공기율, $\lambda = 2.8$)을 만들고 있음을 알 수 있다.

반응기 온도는 실제 유동층 보일러의 운전온도와 유사한 범위 내에서 700°C, 750°C, 800°C, 850°C로 50°C간격으로 조절하여 온도변화를 주었다.

필터에 포집된 석탄 입자는 TGA를 이용하여 초기 15mg의 샘플을 950°C까지 올린 후 100ml/min의 공기를 주입하여 수분, 휘발분, 최종분, ash 성분을 결정하였다. 다음에 언급되는 회질량 추적방법을 이용하여 석탄 전환율을 분석하였으며, 배기가스 분석을 통해서도 석탄 전환율을 도출하였다.

본 실험에서는 석탄 연소특성을 나타내는 석탄전환율을 다음과 같은 두 가지 방법을 사용하여 도출하였다. 순환 유동층 반응기는 반응된 석탄입자를 포집할 때에 반응로의 외부 원형관, 내부 원형관, 굴곡부, 유동데드부, 포집부분에서 생기는 입자의 손실이나 입자의 부착현상으로 인하여 포집된 석탄의 양을 실제 산화 반응 후의 양이라고 생각할 수 없다. 그래서 이 방법에서는 반응 전의 소량을 열중량 분석기로 분석하고, 반응후의 좌의 소량을 열중량 분석기로 분석한 다음, 각각의 공업분석 결과로 각각의 회성분이 변하지 않는다는 것을 이용하여 연소 반응한 석탄의 질량을 예측할 수가 있다. 달리 표현하면 반응 전 후의 회의 질량은 일정하다는 가정을 통하여 반응 후의 회의 질량에 비례하여 반응전의 초기 질량을 예측하는 방법이며 이를 회 질량 추적 방법이라 부른다. 이것을 통해 석탄의 질량변화를 구하여 석탄 전환율을 구할 수 있다. 석탄전환율(η)은 아래 식 (2)에서 보듯이 반응전과 후의 질량을 알아야 구할 수 있는데, 반응후의 질량은 알려져 있는 반면 반응전의 질량을 구하기가 어렵다. 이를 위해 반응후의 질량에 반응후의 회성분 비율을 반응전의 회성분 비율로 나누어 곱하여 반응전의 질량(m_o)을 구할 수 있다¹⁶⁾.

$$\eta = \frac{m_o - m_t}{m_o} = 1 - \frac{m_t}{m_o} \quad (2)$$

where $m_o = \frac{\eta_{a,t}}{\eta_{a,o}} m_t$

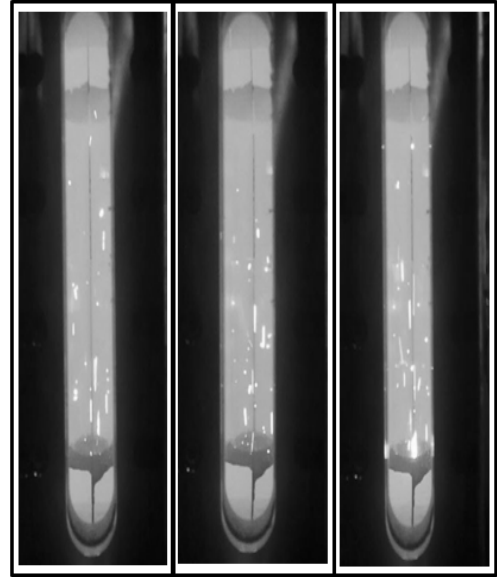


Fig. 4 Combustion visualization of Baramulti coal in the coal circulating reactor

배기가스에 기초한 방법으로도 석탄 전환율을 구할 수 있는데, 일반적으로 CO는 특히 고온일 때 좌 연소의 주된 물질로써 받아들여짐에도 불구하고 많은 실험적인 연구에서 CO₂가 또한 배출되는 것으로 알려져 있다¹⁷⁾. 따라서 석탄이 산소와 반응하여 CO, CO₂로 생성물이 되었을 때 반응 후 CO, CO₂의 농도를 이용하여 탄소평형을 통하여서 반응한 석탄의 질량변화를 예측할 수가 있다. 따라서 전체 공급가스 유량, 석탄공급량, 그리고 CO, CO₂ 농도만 고려하여 주면 식 (3)을 이용하여 석탄전환율을 구할 수가 있다.

$$\eta = \frac{MW_c}{x_c W_{st}} \cdot (x_{co} + x_{co_2}) \cdot \frac{p}{R_u T} \cdot Q_t \quad (3)$$

4. 실험 결과 및 고찰

4.1 석탄회염 가시화

Fig. 4는 석탄순환 반응기 내부에서 Baramulti 탄이 유동화 되어 연소반응을 일으키는 모습을 사진으

로 촬영한 것을 나타내었다. 개별 석탄입자가 노즐로부터 분출된 후 가운데 관(draft)을 통해 주위고온에 의한 가열 후 휘발분이 점화되고 연소에 의해 노란 적염으로 둘러싸인 석탄입자가 가속되다가 annulus 부분에서 감속되어 입자가 다시 밑으로 떨어지면서 draft 관으로 재공급되게 되는 것을 알 수 있다. 이같은 방식으로 석탄입자가 여러 번 순환하게 되면서 휘발분 연소 후 남은 좌성분이 계속적으로 연소하게 되고 이를 통해 석탄이 연소가스로 변화되면서 석탄 회와 일부 미연탄소가 남게 된다.

이 그림에서는 없지만 두 탄간의 휘발분 연소 및 좌연소 영역에서의 큰 차이는 관찰하지 못했으며, 이는 정적베드 TGA 조건에서 측정된 두 탄간의 열화학 반응속도의 차이가 없는 것과 일치하는 것으로 판단된다. 그리고 앞서 기술했듯이 실제로 기포층 형태가 아닌 석탄입자가 분출베드 형태로 분출된 후 재순환하는 조건임을 알 수 있다. 물론 강모래와 같은 베드물질을 석탄과 혼합하여 유동화에 필요한 적절한 유량을 줄 경우 기포층 또는 유동층 형태의 반응환경과 강모래만의 재순환 영역을 만들 수도 있을 것이다. 그리고 내부 드래프트관내의 가스온도를 측정한 결과 설정된 가스온도에 비해 연소 후 가스온도가 10°C 이상 상승하지 않았는데 이는 가스공급량에 비해 석탄공급량이 작아 전체 발열량이 크지 않기 때문으로 사료된다. 이로 인해 반응기 하류를 따라서 온도가 비교적 균일하게 분포하는 것도 확인할 수 있었다.

4.2 석탄전환율 비교

Fig. 5에서는 Baramulti 탄과 Berau 탄에 대하여 석탄순환 유동형 반응기에서 온도변화에 따른 석탄 전환율 변화를 나타내었다. 상기 회추적 방법으로 유도된 탄소 전환율은 두 종류의 석탄 모두 온도 증가에 따라 완만하게 증가하였지만 750°C 이상의 실험조건에서는 거의 변화가 없었다. 석탄 전환율 계산에 필요한 연소반응후 회성분 비율($\eta_{a,t}$) 측정치는 두 탄에 대해 Table 3에 나타나 있으며, 온도에 따라 회성

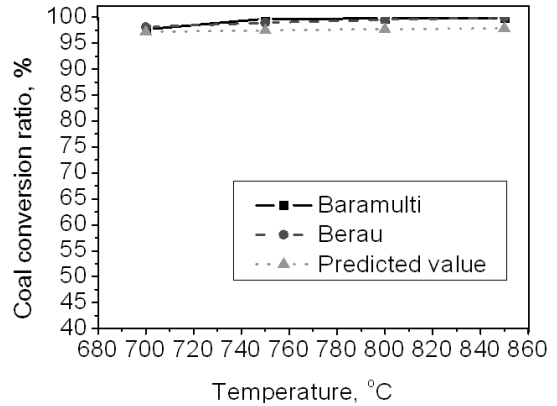


Fig. 5 The dependence of carbon conversion ratio on temperature

분이 농후하게 되는 경향을 보이고 있다. 총 5회의 반응후 회성분 비율측정이 이루어 졌으며 95% 신뢰 수준에서 이의 실험편차는 ±5% 이하인 것으로 분석되었다. 그리고 반응전 회성분 비율($\eta_{a,o}$)은 Table 1에서 보듯이 Baramulti와 Berau 탄이 각각 5, 5.7%이며, 열중량분석기에 사용한 반응후 샘플질량은 8~12mg 정도였다.

본 실험조건에 사용된 석탄의 연소반응이 반응속도(kinetics) 지배영역이 아니라 대류나 확산(diffusion) 지배영역에 의해 반응한다고 가정하는 경우 석탄전환율을 다음과 같은 식 (4)로 표현될 수 있다¹⁸⁻²⁰. 이때 반응시간(Δt)은 석탄을 연속공급 할 때 시간에 따른 CO 농도 변화를 보여주는 그래프에서 구할 수 있다. 다음 Fig. 6에서 보듯이 온도가 750°C에서 반응하는 경우 석탄의 반응시간은 약 600 sec 정도라고 볼 수 있다.

Table 3 Ash fractions of coal samples after combustion measured in the TGA apparatus

| Temperature (°C) | Baramulti (%) | Berau (%) |
|------------------|---------------|-----------|
| 700 | 75.5 | 84.3 |
| 750 | 93.8 | 86.8 |
| 800 | 94.9 | 90.8 |
| 850 | 96.1 | 97.2 |

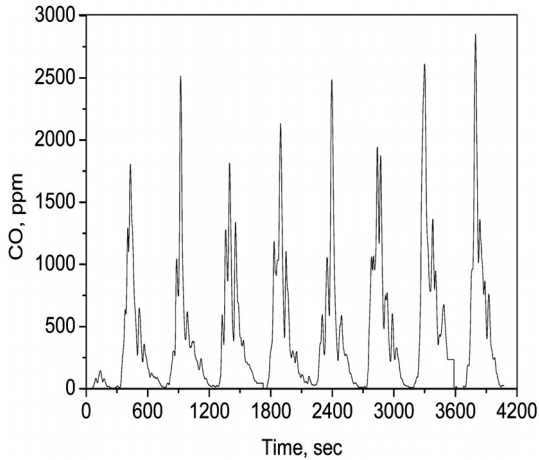


Fig. 6 Temporal variation of CO concentration at 750°C under periodic coal feeding condition

$$\eta = 1 - \frac{W_{s,out}}{W_{s,i}} = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi r_p D_c \frac{MW_c p_{O_2,\infty}}{\beta} \Delta t}{m_c}\right) \quad (4)$$

where

$$D_c = \left(\frac{T}{393}\right)^{1.5} \cdot 1.6 \times 10^{-5} \text{ [m}^2\text{/sec]}$$

상기 이론식 (4)에서 석탄크기와 순환 연소조건을 적용하여 계산된 이론 예측값이 그림에 나타나 있으며 2개탄 실험결과와 비교될 때 석탄전환율이 온도에 따라 거의 변하지 않음을 볼 수 있다. 온도에 대한 의존성이 약한 경향을 띠는 이유는 본 실험에 사용된 석탄입자의 크기가 1.1mm 이상으로 미분탄 분류층 보일러에 사용되는 미분탄 입자크기에 비해 비교적 큰 입자이기 때문에 반응이 확산에 의해 지배되는 경향을 보인 것으로 설명할 수 있다. 이 같은 온도에 따른 석탄전환율의 변화는 다른 논문에서 나타난 결과와도 일치함을 알 수 있다^{8,9)}.

온도에 따른 석탄전환율의 변화가 약해지는 이유는 기 언급한 산소확산 지배의 영향 외에도 두가지 영향을 추가적으로 더 고려해야 할 것이다. 첫 번째로 입자재순환에 의한 체류시간 증가로 인해 석탄전환율이 증가하고 이경우 온도에 따른 석탄전환율의 의존성을 약화시킬 수 있다. 그리고 석탄외부표면 및 내부기공표면으로의 산소확산 뿐만 아니라 상대적으로 두꺼운 회분층 형성으로 인한 산소확산의 억제

Table 4 Time averaged CO and CO₂ concentrations from flue gas measurement for two coals

| Temperature (°C) | Baramulti (ppm) | | Berau (ppm) | |
|------------------|-----------------|-----------------|-------------|-----------------|
| | CO | CO ₂ | CO | CO ₂ |
| 700 | 367.6 | 469 | 357.8 | 380 |
| 750 | 436.1 | 615 | 479.6 | 735 |
| 800 | 549.3 | 1100 | 271.5 | 1350 |
| 850 | 432.0 | 1170 | 261.5 | 1441 |

발생할 경우 온도에 대한 의존성을 약화시킬수도 있다고 사료된다. 따라서 확산지배 연소영역의 영향을 상기 두 영향에 비해 가장 유력한 영향임을 확인하기 위해서는 석탄크기에 대한 석탄전환율 변화를 추가적으로 살펴볼 필요가 있을 것이다. 그리고 앞서 언급했듯이 두 탄사이의 석탄전환율이 큰 차이가 없으며, 이는 화염가시화와 TGA 정적실험에서 관찰한 결과와도 일치한다.

4.3 온도별 반응영역 이해

Table 4는 온도에 따른 가스분석기를 통해 측정된 CO와 CO₂ 값을 보여주고 있다. 이 값들은 시간에 대해 적분 평균한 것으로 식 (3)의 물분율에 사용되어 석탄전환율이 계산되었다.

Fig. 7은 반응기 온도에 따른 회추적 방법에 의해

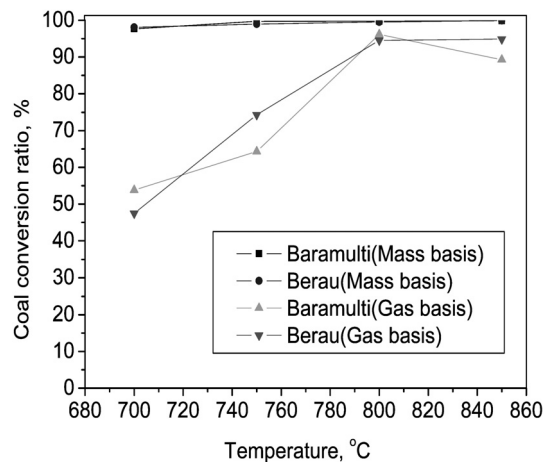


Fig. 7 Comparison of coal conversion ratio from two different methods

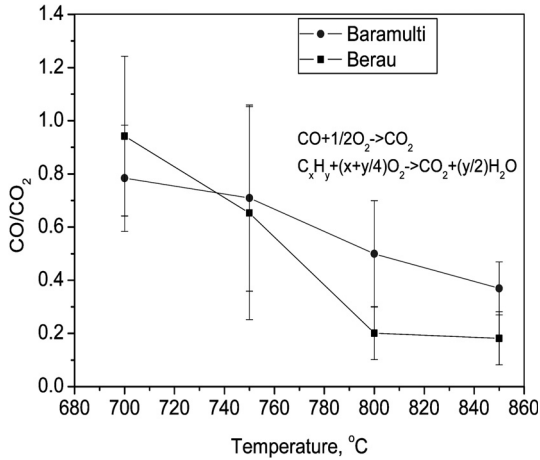


Fig. 8 Variation of CO/CO₂ ratio with temperature

측정한 석탄전환율과 두 가지 연소가스(CO, CO₂)에 의해 측정된 석탄전환율의 차이를 보여주고 있다. 회추적 방법에 의한 전환율은 고체 질량변화를 가지고 측정하므로 질량변화를 유발할 수 있는 휘발분 배출 및 후속연소, 촉의 연소 등 모든 과정을 포함한 고체 석탄의 전체 전환율을 나타내는 반면, CO 및 CO₂로 측정된 것은 연소반응에 의한 전환율을 나타낸다고 볼 수 있다. 따라서 이의 차이가 클수록 연소되지 않고 나가는 휘발분의 배출이 큼을 나타내며, 물론 탄화수소내의 탄소가 상기 배기가스에 기초한 방법에 반영될 경우 이 차이는 줄어들 것이다. 그림에서 보듯이 저온에서 나타나는 연소효율의 차이는 CO가 아닌 탄화수소 계열의 C_xH_y와 같은 고분자량을 가지는 타르(tar)와 같은 휘발분이 배출되거나, 휘발분이 연소되지 못한 채로 나온 것으로 예측된다. 따라서 750°C 이하의 저온조건에서는 석탄이 어떤 입자크기가 될 때 까지 연속적으로 재순환됨에도 불구하고 휘발분이 제대로 연소되지 못하는 것으로 판단된다.

현재 배기가스 분석법은 석탄내 탄소성분만 산소와 연소반응하고 석탄내의 수소 및 수분이 증발이나 반응에 참여하지 않고 비활성(inert)상태로 있다고 가정하고 전체 석탄 질량유량 중에 탄소성분 비율(x_c)만을 고려해 주고 석탄전환율(η)을 계산하였다. 만약 석탄내 수소영향을 추가적으로 고려하면 석탄전환율

은 증가되어 회분기반 석탄전환율과의 차이가 줄어들 것으로 예측된다. 따라서 현재 저온에서의 두 방법의 차이는 휘발분의 차이뿐만 아니라 석탄내 수소를 고려하지 않은 영향도 포함될 수 있을 것이다. 그러나 실험에 사용한 두 석탄의 경우 수소성분이 5% 이하로 적어 수소영향에 의한 차이가 크지 않을 것으로 예상되나 향후 이에 대한 추가확인이 필요한 실정이다.

Fig. 8에서는 Baramulti 탄과 Berau 탄에 대하여 석탄순환 유동형 반응기에서 온도변화에 따른 CO/CO₂의 비율을 나타내었다. 저온 영역인 700°C, 750°C 부근에서는 반응속도가 낮아서 휘발분의 연소가 활발하게 일어나지 않기 때문에 CO 또는 C_xH_y의 발생이 활발하여 CO₂의 발생이 잘 일어나지 않음을 알 수 있다. 반면 고온영역인 800°C, 850°C에서는 CO가 1/2 몰의 O₂와 반응하여 CO₂로 활발하게 반응한 것을 알 수 있다. 이와 동시에 배출된 휘발분인 C_xH_y 또한 O₂와 반응하여 CO₂와 H₂O를 생성시키면서 CO₂의 비율이 증가하고 CO/CO₂의 비율은 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이같은 700°C에서 850°C사이에서 온도 증가에 따른 CO/CO₂ 비율의 경향은 다른 논문의 결과와도 일치함을 확인할 수 있다³⁾.

5. 결 론

- 1) 열화학반응만이 일어나는 석탄순환 연료전지 모사시스템에서 주어진 온도범위(700-850°C)에서 실험한 2개 아역청탄의 경우 석탄전환율은 정적 조건과 입자순환 조건 모두에서 큰 차이가 없음을 알 수 있다.
- 2) 두탄 모두 저온영역인 700°C 부근에서는 휘발분 연소가 억제되고, 고온이 될수록 휘발분과 미연가스의 연소가 활발히 일어남을 알 수 있다.
- 3) 고체석탄의 전환효율은 온도가 증가함에 비교적 완만히 증가하여 온도의존성이 약해지는데 이는 전환이 표면반응보다는 대류나 확산에 의해 일어날 뿐만 아니라 입자 재순환의 영향 때문으로 판단된다.

- 4) 상기 결과로부터 비교적 휘발분이 많은 저열량탄을 사용할 경우 NO_x 와 SO_x 감소를 위해 저온 운전을 하게 되는데 이때 휘발분 배출과 미연탄소분이 증가할 가능성이 있을 것으로 예측된다.

후 기

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MEST) (No. 2010-0019543).

참 고 문 헌

1. N.J. Cherepy, R. Krueger, K.J. Fiet, A.J. Jankowski, J.F. Cooper, "Direct conversion of carbon fuels in a molten carbonate fuel cell", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 152, 2005, pp. 80-87.
2. S. Li, A.C. Lee, R.E. Mitchell, T.M. Gur, "Conversion of solid carbonaceous fuels in a fluidized bed fuel cell", *Electrochemical Solid State Letter*, Vol. 11, B20, 2008.
3. S. Li, A.C. Lee, R.E. Mitchell, T.M. Gur, "Direct carbon conversion in a helium fluidized bed fuel cell", *Solid State Ionics*, Vol. 179, p. 1549, 2008.
4. J.P. Kim, H. Lim, C.H. Jeon, Y.J. Chang, K.N. Koh, S.M. Choi, J.H. Song, "Performance evaluation of tubular fuel cells fueled by pulverized graphite", *Journal of Power Source*, Vol. 195, 2010, pp. 7568-7573.
5. A.C. Lee and R.E. Mitchell, Turgut M. Gur, "Modeling of CO_2 gasification of carbon for integration with solid oxide fuel cells", *AIChE Journal*, Vol. 55, 2009, pp. 983-992.
6. J. Rosenlund, "CFB boiler introduction", *foster Wheeler Energia*, 2010.
7. H.J. Ryu, J.S. Hyun, Y.J. Kim, Y.S. Park, M.H. Park, "Chemical looping combustion characteristics of coal and char in a batch type fluidized bed reactor", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 22, 2011, pp. 884-894.
8. Basu, "Combustion of coal in circulating fluidized bed boiler: a review", *Chemical Engineering Science*, Vol. 54, 1999, pp. 5547-5557.
9. K.H. Han, D.J. Oh, J.G. Ryu And G.T. Jin, "A study on combustion & flue gas characteristics of coal at pressurized fluidized bed combustor", *KSME*, Vol. 24, 2000, pp. 677-686.
10. D.W. Shun, D.H. Bae, K.H. Han, S.H. Cho and S.Y. Lee, "Combustion of coal in a bench scale circulating fluidized bed unit", *Korean Chemical Engineering*, Vol. 40, 2002, pp. 345-350.
11. J. M. Lee, Y. J. Kim, and S. D. Kim, "Modeling of coal gasification in an internally circulating fluidized bed reactor", *Korean Chemical Engineering*, Vol. 38, 2000, pp. 259-268.
12. S. D. Kim and B. H. Song, "The principles and applications of fluidized bed reactor with a draft tube", *Energy Engg. J.*, Vol. 2, 1993, pp. 1-15.
13. S. Ergun, "Fluid flow through packed columns", *Chem. Eng., Prog.*, Vol. 48, 1952, pp. 89-94.
14. G.G. Chase, *Solids Notes 5*, The University of Akron, available online, 2005.
15. D. Geldart, *Powder Tech.*, Vol. 7, p. 285, 1973.
16. B.H. Lee, J.H. Song, K.T. Kang, Y.J. Chang, C.H. Jeon, "Determination of char oxidation rates with different analytical methods", *KSME*, Vol. 33, 2009, pp. 876-885.
17. C.R. Monson, G.J. Gemane, A.U. Blackham and D. Smoot, "Char oxidation at elevated pressures", *Combustion and Flame*, Vol. 100, pp. 669-683.
18. S.R. Turns, "An introduction to combustion", 2nd edition, 1998.
19. C.N. Satterfield, "Mass transfer in heterogeneous catalysis", Chap.1 and 3, 1970.
20. A.M. Kanury, "Introduction to combustion phenomena", Chap.6, 1975.