

산소공여입자에 의한 석탄의 직접연소 특성

류호정^{1†} · 이충원^{1,2} · 이동호¹ · 배달희¹ · 이승용¹ · 박영성²

¹한국에너지기술연구원, ²대전대학교 환경공학과

Direct Combustion Characteristics of Coal by Oxygen Carrier

HOJUNG RYU^{1†}, CHUNGWON LEE^{1,2}, DONGHO LEE¹, DALHEE BAE¹,
SUENGYONG LEE¹, YEONGSEONG PARK²

¹Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

²Department of Environmental Engineering, Daejeon Univ., Daejeon 300-716, Korea

Abstract >> Direct combustion characteristics of coal and oxygen carrier were measured in the thermogravimetric analyzer using four coals and two different oxygen carriers. The direct combustion efficiency decreased in order of Roto, Kideco, Sunhwa and Hyper coal for both oxygen carriers. Moreover, OCN703-1100 oxygen carrier showed better combustion efficiency than OCN706-1100 oxygen carrier for all four coals. The reduction characteristics of two oxygen carriers for CH₄, CO and H₂ gases were measured in the thermogravimetric analyzer to investigate why OCN703-1100 oxygen carrier showed better combustion efficiency than OCN706-1100 for all coals. The OCN703-1100 oxygen carrier represented higher reduction rate than OCN706-1100 for all reducing gases. Moreover, the total pore area and the porosity of OCN703-1100 were higher than those of OCN706-1100 oxygen carrier. The total volatile gas and volatile components of four coals were measured in a batch type fluidized bed reactor to investigate why the direct combustion efficiency decreased in order of Roto, Kideco, Sunhwa and Hyper coal for both oxygen carriers. The direct combustion efficiency was proportional to the total amount of (CH₄+CO+H₂) produced during devolatilization of coals.

Key words : Chemical-looping combustion(매체순환연소), Oxygen carrier(산소공여입자), Coal(석탄), Direct combustion(직접연소), Devolatilization(탈휘발)

Nomenclature

t : Time, min
t_n : time at time interval n, min
W: Weight of solid at time t, mg
W_n : Weight of solid at time interval n, mg
W₀ : Initial solid weight, mg

1. 서 론

매체순환연소(CLC, chemical looping combustion) 기술은 공정 내에서 별도의 분리설비 없이 CO₂를 원천적으로 분리할 수 있고 thermal NO_x의 발생이 없으며 발전효율이 높아 차세대 저공해-고효율 발전기술로 관심을 얻고 있다¹⁻³⁾.

Fig. 1은 매체순환연소기술의 기본 개념을 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 전체 시스템은 두

[†]Corresponding author : hjryu@kier.re.kr

[접수일 : 2014.1.24 수정일 : 2014.2.13 게재확정일 : 2014.2.28]

Copyright © 2014 KHNES

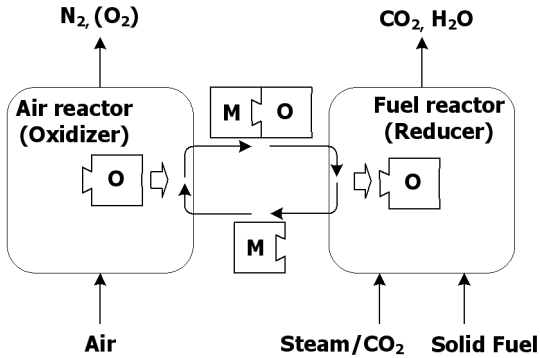


Fig. 1 Conceptual diagram of solid fuel chemical-looping combustion

개의 반응기로 구성되어 있으며 한 반응기에서는 산화반응이, 다른 반응기에서는 환원반응이 이루어지고 두 반응기 사이를 금속산화물(산소공여입자)이 순환하면서 산소를 전달하게 된다.

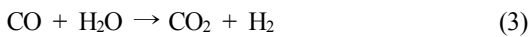
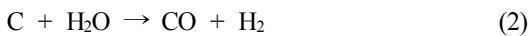
산화반응기에서는 식 (1)과 같이 금속입자(Me_xO_{y-1})가 공기 중의 산소와 반응하여 금속산화물(Me_xO_y)로 산화된 후 환원반응기로 순환되고 환원반응기에서는 고체연료가 유동화기체로 주입되는 H_2O 또는 CO_2 와 반응하여 식 (2)부터 (4)에 나타난 바와 같은 가스화반응이 일어나며, 이때 생성된 기체들과 금속산화물(Me_xO_y)이 반응하여 CO_2 와 H_2O 를 생성하고 금속산화물은 금속으로 환원되어 다시 산화반응기로 재순환되는 과정을 반복하게 된다^{4,7)}.

산화반응 :

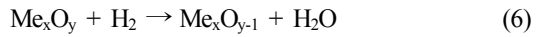
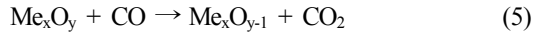


환원반응 :

주요 가스화 반응



산소공여입자와의 반응



이와 같은 별개의 환원-산화반응에 의하면 직접연소에 비해 여러 가지 장점을 얻을 수 있다.

산화반응은 기체-고체 반응이며 연료와 공기가 섞이지 않고 비교적 낮은 온도에서 반응이 일어나기 때문에 저 NO_x 연소가 가능하다. 한편, 환원반응에 의한 기체 생성물은 CO_2 와 수증기(H_2O)뿐이므로 수증기를 응축하여 제거하면 고농도의 CO_2 를 공정 내에서 원천적으로 분리할 수 있다.

석탄을 연료로 이용하는 매체순환연소에 대한 연구는 스웨덴, 미국, 스페인, 중국 등에서 수행되어 오고 있으며 아직 초기단계(조업조건 선정, 공정개선, 산소공여입자 개발)에 머물러 있는 실정이며⁸⁻¹³⁾ 석탄에 포함된 회분과 황성분에 의한 반응성 저하, 고체연료의 연소 후 남는 회의 처리 문제 등 해결해야 할 애로사항이 남아있다. 또한 석탄을 연료로 사용하는 매체순환연소에 대한 기존 연구들은 대부분 가스화제로 스템을 사용하는 경우에 대해 연구되었으며, 석탄과 산소공여입자의 직접적인 접촉에 의한 연소반응에 대한 연구는 매우 제한적인 실정이다. 최근에 Ryu 등³⁾은 Roto 석탄과 Hyper 석탄을 연료로 사용하고, 두 가지 산소공여입자를 적용하여 열중량분석기에서 직접연소 실험을 통해 반응성이 우수한 석탄과 산소공여입자를 선정하였으나 각 석탄과 산소공여입자가 우수한 성능을 나타내는 이유를 명확하게 해석할 수는 없었다.

본 연구에서는 석탄과 산소공여입자의 직접연소 특성을 해석하기 위해 네 가지 석탄과 두 가지 산소공여입자를 이용하여 열중량분석기에서 직접연소 특성을 측정 및 비교하였으며, 가장 우수한 직접연소 특성을 나타내는 석탄과 산소공여입자를 선정하였다.

또한 두 가지 산소공여입자에 대해 열중량분석기에 서 가연성기체의 환원반응특성을 측정 및 비교하여 산소공여입자에 따라 직접연소 반응성이 차이를 나타내는 이유를 해석하였으며, 네 가지 석탄에 대해 탈휘발 동안에 배출되는 기체조성과 양을 측정 및 비교하여 석탄에 따라 직접연소반응성이 차이를 나타내는 이유도 함께 해석하였다.

2. 실험

2.1 석탄 및 산소공여입자

본 연구에서 사용한 산소공여입자는 기존 연구⁷⁾에서 최적 산소공여입자로 선정된 OCN703-1100 입자와 추가적으로 대량생산된 OCN706-1100 입자를 사용하여 반응성을 비교하였다. 산소공여입자의 이름은 OCNXXY-TTTT의 형태로 이루어져 있으며, OCN은 니켈계통의 산소공여입자(Oxygen Carrier Nickel based)를 의미하며, XX는 NiO의 무게함량, Y는 제조된 순서, TTTT는 소성온도를 의미한다. 위 두 가지 산소공여입자는 한전전력연구원에서 개발한 입자로서 분무건조법으로 제조되어 입자의 형상은 구형이며, OCN703-1100 입자와 OCN706-1100 입자의 벌크밀도는 각각 1450, 1651kg/m³을 나타내었다.

Table 1 Analytical results of solid fuels

	Roto	Sunhwa	Hyper	Kideco
Proximate analysis (as received, wt%)				
Moisture	13.92	7.44	0.79	15.05
Volatile	44.12	30.10	38.54	36.21
Ash	2.32	8.87	0.05	8.76
Fixed carbon	39.64	53.59	60.62	39.98
Ultimate analysis (dry basis, wt%)				
C	68.40	74.25	87.50	66.55
H	4.87	4.31	4.71	4.53
N	0.91	0.98	1.07	1.02
O	23.43	11.31	6.60	18.92
S	0.07	0.28	0.07	0.22

고체연료로 사용된 석탄은 현재 국내에 수입되어 이용되고 있는 Roto, Kideco, Sunhwa 탄을 사용하였고, 저회분 석탄의 매체순환연소 적용 가능성을 검토하기 위해 Roto coal을 추출하여 ash와 황 성분을 제거한 Hyper coal을 추가적으로 사용하였다. Table 1에는 네 가지 석탄에 대한 공업분석 및 원소분석 결과를 나타내었다.

2.2 실험장치

산소공여입자와 석탄의 반응에 의한 직접연소특성 해석과 산소공여입자와 환원반응성 기체와의 반응성 해석을 위해 TA instrument사의 SDT Q600 열중량분석기를 사용하였다. 열중량분석기는 수평형 반응기 형태이며 사용 온도범위는 25 ~ 1500°C, heating rate 변화범위는 0.1 ~ 100°C/min, 반응기체는 최대 1 L/min까지 주입할 수 있다. 시료 최대량은 200mg까지이며 천칭감도는 0.1µg이다. 열중량분석기에 주입되는 balance purge 및 furnace purge 기체는 각각 flow meter로 조절되었으며 열중량분석기에서 시간에 따라 측정된 온도와 무게 데이터는 SDT Q600 module interface를 거쳐 PC에 실시간 저장되었다.

네 가지 석탄의 탈휘발 과정에서 발생하는 기체농도 측정을 위해 Fig. 2에 나타난 회분식 유동층 반응

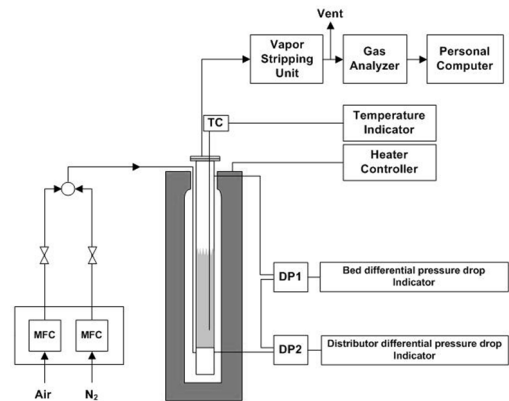


Fig. 2 Schematic of a batch type fluidized bed reactor

기를 사용하였다. 회분식 반응기는 주 반응기가 기포 유동층 형태이며 반응기체 주입을 위한 질량유량계(MFC)와 MFC controller 등의 기체주입장치, 반응기의 온도제어를 위한 전기히터 및 온도조절기, 반응기 내부온도를 측정하기 위한 열전대와 온도표시기, 유동층의 압력강하 측정을 위한 2개의 차압형 압력변환기와 압력표시기, 반응기로부터 배출된 기체에 포함된 수분을 응축 제거하기 위한 냉각장치, 배출된 기체의 농도를 분석하기 위한 기체분석기 등으로 구성되어 있다.

주 반응기인 기포유동층은 내경 0.052m, 두께 0.003m, 높이 0.7m의 스테인레스 스틸(SUS 310)로 제작하였다. 유동화기체는 가스미터로 보정된 질량유량계(MFC, 5850E & 5850i, Brooks Instrument)와 MFC controller(GMATE 2000, LOKAS automation Co.)를 통해 반응기 하부로부터 0.015m 높이에 설치된 Sparger (0.004m I.D.)로 주입하였다. 유동층 내부의 온도는 반응기 상부에서 열전대(K-type)를 삽입하여 Sparger로부터 높이 0.03m에서 측정하였다. 회분식 유동층 반응기의 배출기체에 포함된 수증기의 응축을 위해 유리제 냉각기를 응축기로 사용하였다. 반응기에서 배출되는 기체의 농도를 분석하기 위해 전용 기체분석기(Hartmann & Braun Co., Advanced Optima)를 사용하였으며 CH₄, CO, CO₂, NO, O₂, H₂의 농도를 측정 및 기록하였다. 회분식 반응기의 온도, 압력강하 및 기체분석기에서 분석되는 각 기체의 농도값은 실시간으로 PC에 저장되었다.

2.3 실험조건 및 방법

석탄과 산소공여입자의 직접연소 반응특성을 고려하기 위해 석탄과 산소공여입자를 고체상태에서 혼합하여 연소반응성을 측정하였다.

실험을 위해 먼저 석탄과 산소공여입자를 무게 기준 19:1 비율로 혼합(석탄 1mg+산소공여입자 19 mg)하였다. 이 무게비율은 석탄 1mg을 완전연소하기 위해

Table 2 Summary of total required oxygen mass and oxygen carrier mass for combustion of 1 mg of coal

Coals	Total required O mass [mg]	Required oxygen carrier for 1mg coal combustion [mg]
Roto	2.21	14.76
Sunhwa	2.33	15.51
Hyper	2.71	18.08
Kideco	2.14	14.25

Table 3 Summary of experimental conditions for direct combustion of coal by oxygen carrier

Solids	Coal(Roto, Sunhwa, Hyper, Kideco) + Oxygen carrier(OCN703-1100, OCN706-1100)
Mixing ratio	Coal(1mg) + oxygen carrier(19mg)=(1:19)
Temperature	Ambient → 900℃
Heating rate	5℃/min
Purge gas	N ₂ (100 ml/min)
Input gas	N ₂ (100 ml/min)

필요한 이론적 산소량을 기준으로 결정하였다. Table 2에는 본 연구에서 사용한 네 가지 석탄에 대해 각 석탄 1mg이 완전연소하기 위해 필요한 산소의 질량 및 그 만큼의 산소를 제공할 수 있는 산소공여입자의 질량을 요약하여 나타내었다. 표에 나타난 바와 같이 최소 14.25mg에서 최대 18.08mg의 산소공여입자가 필요하였으며 산소가 과량으로 주입되는 조건을 확보하기 위해 석탄 1mg당 19mg의 산소공여입자를 혼합하여 사용하였다. 이 혼합입자를 열중량분석기의 sample pan에 올려놓고 상온에서 N₂ 100ml/min을 2시간 동안 흘려주면서 장치 내에 존재하는 공기 또는 기타 반응성 기체를 N₂로 교환하였고, 이후 5℃/min으로 승온하여 900℃ 도달 후 등온조건을 3시간 유지시켰다. Table 3에는 직접연소 실험조건을 요약하여 나타내었다.

석탄과 산소공여입자의 직접연소 실험 후에는 산소공여입자 변화에 따른 석탄의 직접연소 반응성 차이를 해석하기 위해 열중량분석기를 이용하여 고체입자로 산소공여입자만을 사용하고, 반응기체로 석탄의 탈휘발 반응 동안 생성될 수 있는 가연성 가스

중 CH₄, CO, H₂ (5 vol. %, N₂ balance)를 사용하여 각 기체에 대한 산소공여입자의 환원반응성 차이를 측정 및 고찰하였다.

산소공여입자 10mg을 열중량분석기의 sample pan에 올려놓은 후 상온에서 N₂ 100ml/min을 흘려주면서 5°C/min으로 승온하여 900°C에 도달 후 등온 조건을 1시간 유지시켰다. 등온조건에서 기체를 질소에서 가연성 기체(CH₄, CO, H₂)로 교환하여 환원반응을 수행하였다. Table 4에는 실험조건을 요약하여 나타내었다.

석탄과 산소공여입자의 직접연소 실험에서 석탄 종류에 따라 직접연소효율의 차이가 발생하는 이유를 해석하기 위해 회분식 유동층 반응기에서 석탄의 탈휘발 실험을 수행하였다. 실험 전 먼저 반응기에 고체층 높이 0.4m에 해당하는 인조규사와 석탄 5g을 투입하고 유동화기체로 N₂ 2Nl/min을 흘려주면서 약 1시간동안 기포유동층 조건에서 반응기 내부의 기체를 N₂로 교환하였고, 석탄과 인조규사가 잘 혼

합되도록 하였다. 이후, 반응기의 온도를 900°C까지 승온시키면서 배출되는 기체의 농도를 기체분석기를 이용하여 실시간으로 측정하였다. 반응기 내부온도가 증가함에 따라 탈휘발에 의해 CO, CO₂, H₂, CH₄ 기체가 배출되었으며, 각 기체의 농도가 감소하여 0이 되는 경우를 탈휘발이 종료되는 것으로 간주하였다. Table 5에는 회분식 유동층 반응기에서의 석탄의 탈휘발 실험조건을 요약하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 네 종류의 석탄에 대해 두 종류의 산소공여입자를 사용하여 석탄과 산소공여입자의 직접연소특성 측정 및 고찰하였다.

Fig. 3에는 대표적으로 산소공여입자로 OCN703-1100을 사용하고 Roto 석탄을 연료로 사용하였을 때

Table 4 Summary of experimental conditions for reduction tests of oxygen carriers by different reduction gases

Solids	Oxygen carrier(OCN703-1100, OCN706-1100)
Weight	≅ 10mg
Temperature	900°C isothermal
Heating rate	5°C/min up to 900°C
Purge gas	N ₂ (100 ml/min)
Input gas	CH ₄ , CO, H ₂ (5%, N ₂ balance, 100ml/min)

Table 5 Summary of experimental conditions for coal devolatilization in a fluidized bed reactor

Solids	Coal(Roto, Sunhwa, Hyper, Kideco) + silica sand
Silica sand	1044g, 106 ~ 212µm
Coal	5g, 106 ~ 212µm
Static bed height	0.4m
Temperature	Ambient → 900°C
Heating rate	18.7°C/min
Purge gas	N ₂ (2Nl/min)
Input gas	N ₂ (2Nl/min)

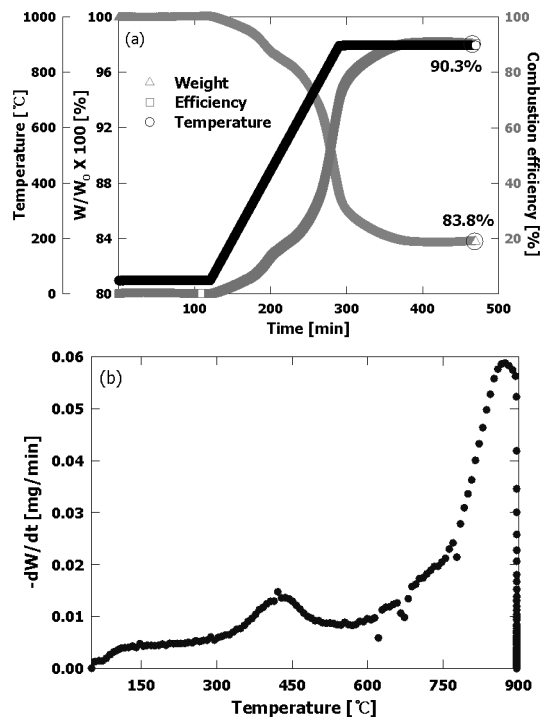


Fig. 3 Trends of (a) temperature, weight change percent, combustion efficiency and (b) derivative weight change with time during direct combustion (Roto coal + OCN703-1100)

직접연소 동안 시간 변화에 따른 온도, 무게감소율, 연소효율 변화를 나타내었으며 (b) 그림에는 온도변화에 따른 단위시간당 무게변화를 나타내었다. 그림에서 무게변화 백분율, 단위시간당 무게변화(-dW/dt) 및 직접연소에 의한 연소효율은 각각 다음의 식 (7), (8), (9)에 의해 계산하였다.

$$\text{Weight change percent} = \frac{W}{W_0} \times 100 \quad (7)$$

$$\text{Derivative weight change} = -\frac{dW}{dt} = \frac{W_n - W_{n-1}}{t_n - t_{n-1}} \quad (8)$$

$$\text{Combustion efficiency} = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_f} \times 100 \quad (9)$$

식에서 W_0 는 산소공여입자와 석탄 혼합물의 초기 무게를, W 는 시간에 따라 측정된 무게를, W_n 은 시각 n 에서 측정된 무게, t_n 은 시각 n 에서의 시간, W_f 는 석탄이 산소공여입자에 의해 완전히 연소되었을 경우의 이론적 최종무게를 의미한다. 이론적 최종무게의 계산에는 석탄에 포함된 수분의 증발, 탈휘발, 연소 및 산소공여입자에 포함된 산소 소모에 의한 무게감소를 모두 고려하였다.

Fig. 3(a)에 나타난 바와 같이 온도가 증가함에 따라 (석탄+산소공여입자)의 무게는 석탄에 포함된 수분의 증발, 석탄의 탈휘발, 연소, 산소공여입자에 포함된 산소의 소모 등에 의해 감소하였으며, 반응이 종료되면 거의 일정한 값을 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 Roto 석탄을 사용하였을 경우, 최종 무게는 초기무게의 83.8%를 나타내었으며, 최종 연소효율은 90.3%, 단위시간당 무게변화(연소속도)의 최대값은 873°C에서 0.0587mg/min을 나타내었다.

Table 6에는 두 가지 산소공여입자와 네 가지 석탄에 대해 측정된 연소효율을 비교하여 나타내었다. 표에 나타난 바와 같이 모든 석탄에 대해 OCN703-1100 입자가 OCN706-1100 입자에 비해 높은 연소

효율을 나타내었으며 두 가지 산소공여입자 모두에 대해 Roto 석탄을 사용하였을 경우가 가장 높은 연소효율을 나타내었고 Kideco, Sunhwa, Hyper 석탄 순으로 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같이 산소공여입자와 석탄 종류가 달라짐에 따라 연소효율의 차이가 발생하는 이유를 해석하기 위해 추가적인 실험을 수행하였다.

먼저, Table 6에 나타난 바와 같이 OCN703-1100 입자가 OCN706-1100 입자에 비해 네 종류의 석탄 모두에 대해 높은 연소효율을 나타내는 이유를 해석

Table 6 Summary of results for combustion efficiency [%]

Coal	Roto	Kideco	Sunhwa	Hyper
Oxygen carrier				
OCN703-1100	90.3	79.2	75.6	42.8
OCN706-1100	73.5	71.3	69.4	37.7

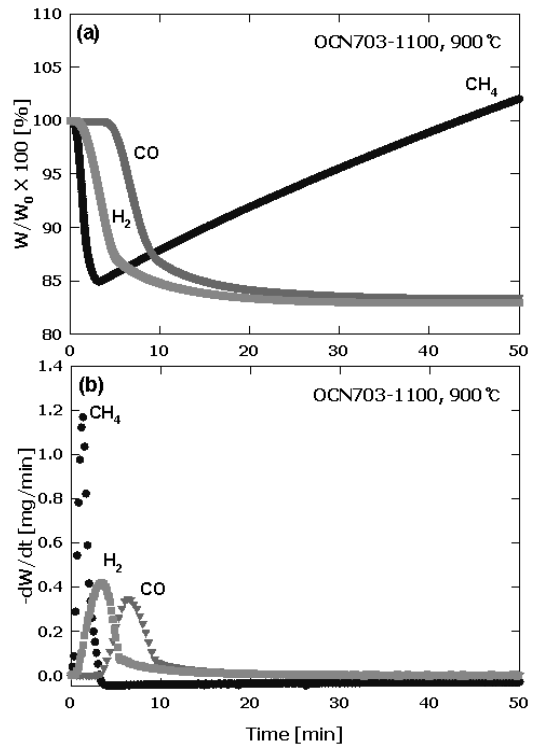


Fig. 4 Trends of (a) weight change percent and (b) derivative weight change with time during reduction by CH₄, CO and H₂ gases (OCN703-1100)

하기 위해 열중량분석기에서 두 종류의 산소공여입자에 대해 가연성 기체에 대한 환원특성, 즉 환원반응성 기체와 반응하여 산소를 전달하는 반응성을 고찰하였다. 석탄의 탈휘발 과정에서 발생할 수 있는 가연성 기체로는 H₂, CO, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈ 등의 여러 성분이 있을 수 있으나¹⁴⁾ 본 연구에서는 H₂, CO, CH₄를 우선적으로 고려하여 탈휘발에 의해 발생한 가연성 기체와 산소공여입자와의 반응성을 비교하고자 하였다.

Fig. 4에는 대표적으로 산소공여입자로 OCN703-1100 입자를 사용하고, 세 가지 가연성 기체(CH₄, CO, H₂)를 환원반응기체로 사용하였을 때 900℃ 등온조건에서 시간변화에 따른 무게변화 백분율과 단위시간당 무게변화의 변화를 나타내었다.

두 종류의 산소공여입자 모두에 대해 환원반응기체로 CH₄를 사용하였을 경우 무게가 감소한 후에 다시 증가하는데 이는 반응초기에는 산소공여입자에 포함된 산소가 CH₄의 연소에 사용되어 무게가 감소하다가, 산소공여입자에 포함된 산소가 거의 소모되면 메탄 분해 반응(CH₄→C+2H₂)에 의해 산소공여입자에 탄소가 침적되기 때문이다⁴⁾. 한편, 환원반응기체로 CO와 H₂를 사용할 경우 탄소침적은 발생하지 않으며 산소공여입자의 무게가 감소한 후 일정해지는 경향을 나타내었다.

Table 7에는 두 가지 산소공여입자에 대해 세 가지 가연성 기체를 환원반응 기체로 사용하였을 때 최대 환원반응속도(maximum-dW/dt)를 비교하여 나타내었다. 표에 나타난 바와 같이 모든 가연성 기체에 대해 OCN703-1100 입자가 OCN706-1100 입자에 비해 높은 환원반응속도를 나타내었다. 결과적으로 Table 6에 나타난 바와 같이 모든 석탄에 대해 OCN703-1100 입자의 연소효율이 높게 나타난 이유는 탈휘발 과정에서 발생하는 가연성 기체에 대해 OCN703-1100 입자의 반응성이 우수하기 때문인 것으로 사료되었다.

Table 7 Comparison of maximum reduction rate [mg/min]

Reduction gas	Oxygen carrier	
	OCN703-1100	OCN706-1100
CH ₄	1.1682	1.0516
CO	0.3468	0.2084
H ₂	0.4180	0.3815

Table 8 Summary of mercury porosity meter analysis

Reduction gas	Oxygen carrier	
	OCN703-1100	OCN706-1100
Total pore area [m ² /g]	17.526	12.514
Porosity [%]	26.1	23.3

앞서 설명한 CH₄, CO, H₂ 기체에 대한 OCN703-1100 입자와 OCN706-1100 입자의 환원반응성 차이 해석과 함께 두 가지 산소공여입자의 반응성 차이에 미칠 수 있는 영향을 추가적으로 해석하기 위해 mercury porosity meter를 사용하여 두 가지 산소공여입자에 대한 총 기공면적(total pore area) 및 기공도(porosity)를 측정 및 비교하였다. Table 8에는 두 가지 산소공여입자에 대한 측정결과를 요약하여 나타내었다. 총 기공면적 및 기공도 모두 OCN703-1100 입자가 OCN706-1100 입자에 비해 높게 나타났으며, 앞서 설명한 CH₄, CO, H₂ 기체에 대해 환원반응성이 높게 나타난 이유를 추가적으로 설명할 수 있었다.

다음으로, Table 6에 나타난 바와 같이 두 종류의 산소공여입자 모두에 대해 석탄연소효율이 Roto, Kideco, Sunhwa, Hyper 석탄 순으로 감소하는 경향을 나타내는 이유를 해석하기 위해 회분식 유동층 반응기를 사용하여 각 석탄의 탈휘발 과정에서 배출되는 기체량과 농도를 분석하였다.

Fig. 5에는 대표적으로 Sunhwa 석탄을 사용하였을 때 회분식 반응기에서 탈휘발 과정동안의 온도변화 및 배출기체의 농도변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 온도가 증가함에 따라 H₂, CO, CO₂, CH₄ 기체가 발생하였으며 탈휘발이 종료됨에 따라

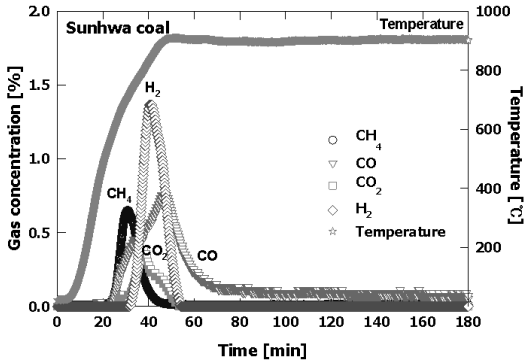


Fig. 5 Trends of temperature and output gas concentration with time during devolatilization of Sunhwa coal

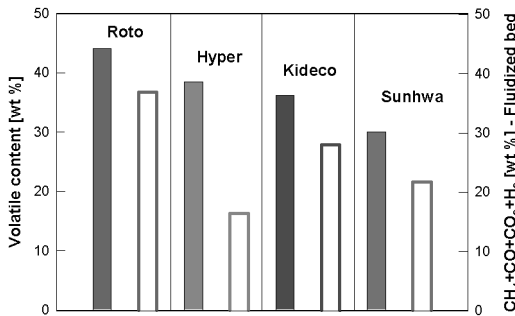


Fig. 6 Comparison of volatile content by proximate analysis (filled bar) and $(CH_4+CO+CO_2+H_2)$ content (hollow bar) during devolatilization in the fluidized bed reactor

각 기체성분의 농도가 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 6에는 네 가지 석탄에 대한 공업분석 결과에서 얻어진 휘발분의 무게백분율과 회분식 유동층 반응기를 이용한 탈휘발 실험에서 배출된 H_2 , CO , CO_2 , CH_4 의 농도를 적분하여 계산된 측정 가능한 휘발분의 무게백분율을 비교하여 나타내었다. 회분식 유동층 반응기를 이용한 탈휘발 실험의 경우, 2N/min의 질소를 주입하였으므로 질소를 tie component로 고려하여 물질수지를 해석할 수 있으며, 이를 바탕으로 시간당 배출되는 각 기체성분의 유량(N/s)을 계산할 수 있었다. 본 실험에서 기체농도는 1초당 1회씩 측정하였으며 전체 탈휘발 실험시간동안 측정된 기체농도를 기준으로 적분하여 각 기체의 배출량을 계산할 수 있었다. 이를 바탕으로 배출기체의 총

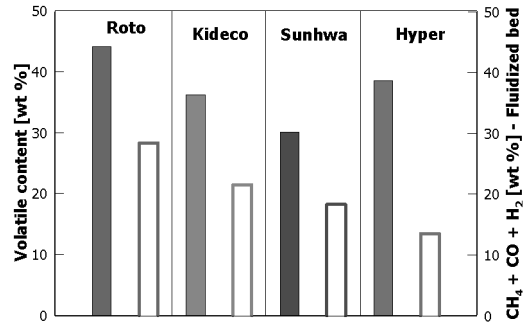


Fig. 7 Comparison of volatile content by proximate analysis (filled bar) and (CH_4+CO+H_2) content (hollow bar) during devolatilization in the fluidized bed reactor

무게를 계산하였고 초기에 투입된 석탄의 무게와 비교하여 회분식 유동층 반응기에서 탈휘발 실험동안 배출된 $(CH_4+CO+CO_2+H_2)$ 의 무게백분율을 계산하여 그림에 도시하였다. 예를 들어 Roto 석탄의 경우, Table 1에 나타난 공업분석에 의한 휘발분의 함량은 44.12% 였으나 회분식 유동층을 이용한 탈휘발 실험에서 측정된 $(CH_4+CO+CO_2+H_2)$ 의 무게백분율은 36.88 %로 다소 작은 값을 나타내었다. 이와 같은 차이가 발생하는 이유는 본 연구에서 사용한 기체분석기에서 측정할 수 있는 기체성분의 한계에 의해 CH_4 , CO , CO_2 , H_2 이외에, 탄소원자를 2개 이상 포함하는 탄화수소에 대해서는 기체분석을 할 수 없기 때문이다. 결과적으로 공업분석에 의한 휘발분 함량과 회분식 유동층 탈휘발 실험에 의한 $(CH_4+CO+CO_2+H_2)$ 함량의 차이는 고차 탄화수소 때문이다. 한편, Hyper 석탄의 경우 다른 석탄에 비해 공업분석에 의한 휘발분 함량과 회분식 유동층 탈휘발 실험에 의한 $(CH_4+CO+CO_2+H_2)$ 함량의 차이가 크게 나타났으며, 이로 미루어 Hyper 석탄의 경우 탈휘발 과정에서 고차 탄화수소가 다른 석탄에 비해 많이 배출되는 것을 짐작할 수 있었다.

Fig. 7에는 네 가지 석탄에 대한 공업분석 결과에서 얻어진 휘발분의 무게백분율과 회분식 유동층 반응기를 이용한 탈휘발 실험에서 배출된 가연성 기체 (H_2 , CO , CH_4)의 무게백분율을 비교하여 나타내었

다. 그림에 나타난 바와 같이 회분식 유동층 반응기에서 탈휘발 과정동안 배출된 가연성 기체의 무게백분율은 Roto, Kideco, Sunhwa, Hyper 석탄 순으로 감소하였으며 Table 6에 나타난 석탄연소효율의 순서와 동일하였다. 결과적으로 석탄연소효율에는 휘발분의 연소가 중요한 영향을 미치며, 탈휘발 과정에서 CH_4 , CO , H_2 가 많이 배출되는 석탄이 고차 탄화수소가 많이 배출되는 석탄에 비해 연소효율이 높게 나타남을 알 수 있었다. 최근에 Gayán 등¹⁵⁾은 연속식 매체순환연소기에서 CO , H_2 를 연료로 사용할 경우에 비해 C_2H_6 , C_3H_8 과 같은 고차 탄화수소를 연료로 사용할 경우 연소효율이 감소하는 결과를 보고하였으며, 이와 같은 결과는 본 연구의 해석을 뒷받침할 수 있다.

4. 결 론

고체연료 매체순환연소기술에 적용하기 위한 최적의 산소공여입자와 석탄을 선정하고 석탄과 산소공여입자의 직접연소특성을 해석하기 위해 석탄과 산소공여입자를 이용하여 열중량분석기에서 직접연소특성을 측정 및 비교하였으며, 열중량분석기와 회분식 유동층 반응기를 이용하여 산소공여입자와 석탄의 변화에 따라 직접연소 반응성이 차이를 나타내는 이유를 해석하였다. 본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 열중량분석기를 이용한 산소공여입자에 의한 석탄의 직접연소 실험결과 두 종류의 산소공여입자 모두에 대해 Roto, Kideco, Sunhwa, Hyper 순으로 연소효율이 감소하는 경향을 나타내었으며, 모든 석탄에 대해서 OCN703-1100 입자가 OCN706-1100 입자에 비해 높은 석탄연소효율을 나타내었다.
- 2) 산소공여입자의 기체별 환원반응특성을 고찰한

결과 환원반응성 기체인 CH_4 , CO , H_2 모두에 대해 OCN703-1100 입자가 OCN706-1100 입자에 비해 높은 환원반응속도를 나타내었다.

- 3) 회분식 유동층 반응기를 사용하여 석탄의 탈휘발 과정에서 배출되는 기체량과 농도를 분석한 결과 석탄의 직접연소효율에는 휘발분의 연소가 중요한 영향을 미치며, 탈휘발 과정에서 CH_4 , CO , H_2 가 많이 배출되는 석탄이 연소효율이 높게 나타남을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업으로 수행한 결과입니다 (B4-2431-04). 본 연구에 사용된 산소공여입자를 제조해주신 한전전력연구원 류청걸 박사님 연구그룹에도 감사드립니다.

References

1. H. J. Ryu, S. S. Park, D. H. Lee, W. K. Choi and Y. W. Rhee, "Method for Improvement of Reduction Reactivity at High Temperature in a Chemical-looping Combustor", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 50, No. 5, 2012, pp. 843-849.
2. S. S. Park, D. H. Lee, W. K. Choi, H. J. Ryu and Y. W. Rhee, "Syngas Combustion Characteristics of Oxygen Carrier Particle in a Pressurized Fluidized Bed Reactor", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 23, No. 1, 2012, pp. 83-92.
3. H. J. Ryu, Y. J. Kim, Y. S. Park and M. H. Park, "Reaction Characteristics of Coal and Oxygen Carrier Particle in a Thermogravimetric Analyzer", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 22, No. 2, 2011, pp. 213-222.
4. H. J. Ryu, K. S. Kim, Y. S. Park, and M. H. Park, "Reduction Characteristics of Oxygen Carrier Particle for Chemical-looping Combustor with

- Different Fuels”, Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 20, No. 1, 2009, pp. 45-54.
5. H. J. Ryu, and G. T. Jin, “Reactivity and Attrition Resistance of Three Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustor”, Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 15, No. 3, 2004, pp. 208-219.
 6. H. J. Ryu, K. S. Kim, Y. S. Park, and M. H. Park, “Natural Gas Combustion Characteristics of Mass Produced Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustor in a Batch Type Fluidized Bed Reactor”, Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 20, No. 2, 2009, pp. 151-160.
 7. H. J. Ryu, S. Y. Lee, H. K. Kim, and M. H. Park, “Effect of CO₂ concentration on Reduction Reactivity of Oxygen Carriers for Chemical-looping Combustor”, Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 20, No. 3, 2009, pp. 245-255.
 8. A. Lyngfelt, “Oxygen Carriers For Chemical-Looping Combustion-Operational Experience”, 1st International Conference on Chemical Looping, March 17-19, IFP-Lyon, France, Available on CD, 2010.
 9. L. S. Fan, “Chemical Looping Processes”, 1st International Conference on Chemical Looping, March 17-19, IFP-Lyon, France, Available on CD, 2010.
 10. J. Adanez, “Oxygen Carrier Materials for Chemical-looping Processes-Fundamentals”, 1st International Conference on Chemical Looping, March 17-19, IFP-Lyon, France, Available on CD, 2010.
 11. H. J. Ryu, Y. J. Kim, Y. S. Park, and M. H. Park, “Reaction Characteristics of Coal and Oxygen Carrier Particle in a Thermogravimetric Analyzer”, Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 22, No. 2, 2011, pp. 213-222.
 12. N. Berguerand, N., Lyngfelt, A., Markström, P. and Linderholm, C., “Chemical Looping Combustion of Solid Fuels in a 10 kWth Pilot”, 1st International Conference on Chemical Looping, March 17-19, IFP-Lyon, France, Available on CD(2010).
 13. L. Shen, J. Wu, Z. Gao, and J. Xiao, “Reactivity Deterioration of NiO/Al₂O₃ Oxygen Carrier for Chemical Looping Combustion of Coal in a 10 kWth Reactor”, Combustion and Flame, Vol. 156, 2009, pp. 1377-1385.
 14. K. T. Kim, K. H. Kim and G. S. Lee, “Gas Evolution Behavior in Slow Pyrolysis of Coal”, HWAHAK KONGHAK, Vol. 26, No. 2, 1988, pp. 164-170.
 15. P. Gayán, A. Cabello, F. García-Labiano, A. Abad, L. F. de Diego and J. Adánez, “Performance of a low Ni content oxygen carrier for fuel gas combustion in a continuous CLC unit using a CaO/Al₂O₃ system as support”, International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol. 14, 2013, pp. 209-219.