

산소/이산화탄소 농도 변화에 따른 석탄과 폐기물 연료의 순산소 연소 특성

Oxy-combustion Characteristics of Coal and Waste Fuels with the Concentrations of Oxygen and Carbon Dioxide

강 신 욱 · 박 정 민 · 이 상 섭*

충북대학교 환경공학과

(2017년 8월 17일 접수, 2017년 8월 25일 수정, 2017년 9월 11일 채택)

Sin-Wook Kang, Jeong Min Park and Sang-Sup Lee*

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

(Received 17 August 2017, revised 25 August 2017, accepted 11 September 2017)

Abstract

This study was designed to understand characteristics of oxy-combustion of coal, dried sewage sludge and solid refuse fuel (SRF). Thermogravimetric analysis was conducted by burning the fuels with air, 21% oxygen (O₂)/79% carbon dioxide (CO₂) and 30% O₂/70% CO₂. Heating rates were varied as 5, 10, 25, 40 and 100°C/min. Complete coal combustion was found at the heating rates of 5, 10, 25 and 40°C/min, and different combustion behavior was found with the gas composition at the heating rates of 10, 25, 40 and 100°C/min. Coal combustion with 30% O₂/70% CO₂ showed the highest while coal combustion with 21% O₂/79% CO₂ showed the lowest combustion rate. On the other hand, the combustion of dried sewage sludge and SRF showed similar combustion behavior with respect to the combustion gas composition. This suggests that oxy-combustion of dried sewage sludge and SRF which contain a large amount of volatile matter may show similar combustion behavior to their air combustion.

Key words : Oxy-combustion, CO₂ control, Greenhouse gas control, Climate change

1. 서 론

온실가스의 대표적인 물질인 이산화탄소는 2014년 한 해 동안 지구 전체에서 32.4억톤이 배출된 것으로 보고되고 있다(IEA, 2016). 이 중 석탄 연소에 의한 이산화탄소 발생량은 전체의 약 30%로써 매우 큰 비중

을 차지한다. 석탄 화력발전소에서 이산화탄소를 원천 분리하는 연소 기법으로 순산소 연소가 있다. 순산소 연소는 공기로부터 질소(Nitrogen, N₂)가 분리된 순수한 산소(Oxygen, O₂)와 재순환되는 배기가스의 혼합가스로 연소가 이루어진다(Yuzbasi and Nevin, 2011). 이러한 과정을 통해 이산화탄소를 배기가스로부터 원천적으로 분리 및 회수가 가능하다. 또한 순산소 연소에서 고온 질소산화물(Nitrogen oxides, NO_x)의 생성 과정이 제거되어, NO_x 배출이 저감될 수 있음도 확인

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)43-261-2468, E-mail : slee@chungbuk.ac.kr

되었다(Liu and Okazaki, 2003; Hu *et al.*, 2001; Okazaki and Ando, 1997). 따라서 순산소 연소는 기존의 공기연소와 서로 다른 연소 특성을 나타낼 것으로 예상되므로, 기존의 석탄 화력 발전소에서 이산화탄소 저감을 위해 순산소 연소 기법을 적용하기 위해서는 그 연소 특성에 관한 연구가 필수적이다.

Croiset *et al.* (2000)은 미분탄의 공기 및 순산소 연소 조건에서 화염 온도와 버너에서 화염의 거리를 통해 연소 효율을 조사하였다. 그 결과 21%, 28%의 산소 농도에서의 효율은 공기연소보다 떨어졌지만, 35%의 산소농도일 때 공기연소에 비해 더 높은 효율성을 나타내었다. Li *et al.* (2009)은 열중량분석법을 통해 공기연소와 순산소 연소 특성을 비교하였다. 산소 농도가 21%로 동일하더라도, 배경가스가 이산화탄소일 경우는 배경가스가 질소인 공기의 경우보다 연소효율이 떨어지는 것으로 확인되었다. 그러나 이산화탄소 배경에서 산소의 농도가 30%, 40%, 80%로 증가할수록 질량 감소가 더욱 빨라지며, 연소 완료 시간도 단축되는 것으로 확인되었다. 이는 이산화탄소(Carbon dioxide, CO₂)가 질소보다 비열이 높아서, 동일한 산소농도일 때는, CO₂ 가스 주입 시에 연소효율이 감소하는 것으로 판단되었다.

석탄의 대체연료 및 보조연료로 사용되고 있는 폐기물 고행연료(Solid refuse fuel, SRF)와 하수슬러지 건조물에 대해서도 순산소 연소 특성을 파악할 필요가 있다(Kang *et al.*, 2012; Kim, 2003). Niu *et al.* (2016)은 하수슬러지 건조물에 대하여 순산소 연소특성을 조사하였다. 산소의 농도와 승온속도를 변화시키며 연구한 결과, 동일한 농도의 산소조건에서 순산소 연소는 공기연소에 비해 연소 효율이 떨어지는 것으로 나타났다. 그러나 SRF에 대한 순산소 연소특성에 대한 연구는 아직 수행되지 않은 것으로 보인다. 연소 속도 및 효율은 연료 황의 이산화황(Sulfur dioxide, SO₂) 전환율, 질소산화물 생성, 중금속 기화 및 산화도, 미연탄소 분 및 입자특성을 결정하는 중요한 척도가 된다. 일부 연구에서는 순산소 연소 조건에서 연소효율이 감소하면서, 연료에 함유된 황이 황산화물로 전환되는 비율이 12~18% 감소하였고, 비소, 셀레늄, 크로뮴 등 중금속의 기화도가 2~5% 감소한 결과를 나타내었다(Qiu *et al.*, 2007; Croiset and Thambimuthu, 2001). 질소산화물은 순산소 연소 조건에서 고온 질소산화물의 생성

과정이 제거되어, 공기 연소 조건과 비교하였을 때는 질소산화물의 생성량이 감소하였다. 그러나 순산소 연소 시 산소의 농도에 따라 질소산화물 배출량이 변화하는 것으로 보고되고 있다(Pei *et al.*, 2013). 또한 연소효율이 증가함에 따라 연료 질소의 질소산화물로의 전환도 증가하였다(Liu *et al.*, 2005). 따라서 대기오염물질의 생성과정을 이해하고, 적합한 제거기술을 결정하기 위해서는 연소 특성에 대한 조사가 선행되어야 한다.

본 연구에서는 이산화탄소 원천 분리 및 회수를 위하여 적용되는 순산소 연소의 특성을 공기 연소와 비교하여 이해하고자 하였다. 연료로는 석탄과 하수슬러지 건조물, SRF를 이용하였다. 석탄 연료는 국내 화력 발전소에서 사용되고 있는 역청탄을 이용하였고, 국내 하수처리장에서 발생된 하수슬러지의 건조물과 국내 생활폐기물로 가공한 SRF를 이용하였다. 연소에 사용되는 가스로는 공기 이외에 순산소 연소를 모사하기 위하여 21% O₂/79% CO₂와 30% O₂/70% CO₂를 각각 사용하였고, 그 결과를 서로 비교하였다. 승온 속도는 5, 10, 25, 40, 100°C/min로 변화시켰다. 이를 통해 승온 속도 변화에 따른 공기연소와 순산소 연소 특성을 비교하였으며, 연료 간의 순산소 연소 차이점을 연료 성상을 기초로 조사하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 실험 재료

본 연구에서 사용한 시료는 석탄, 건조슬러지, SRF이다. 시료의 성상 비교를 위하여 원소분석과 공업분석을 시행하였으며, 표 1은 그 결과를 보여주고 있다. 석탄은 30.4%의 휘발분과 50.6%의 고정탄소 함량을 가지며 재의 함량은 15.7%를 나타내었다. 반면에 건조슬러지는 46.4%의 휘발분과 석탄에 비해 매우 낮은 5.7%의 고정탄소 함량을 지니며, 44.7%의 높은 재 함량을 가지고 있다. SRF는 매우 높은 81.9%의 휘발분을 가지고, 세 가지 시료 중 가장 낮은 2.9%의 고정탄소 함량을 가지고 있다.

2.2 실험 방법

열중량 분석은 미리 설정한 등온속도로 온도를 변화

Table 1. Results of ultimate analysis and proximate analysis.

| | C | H | N | S | Moisture | Volatile | Fixed C | Ash |
|--------------|------|-----|-----|------|----------|----------|---------|------|
| Coal | 71.1 | 4.2 | 1.9 | 0.44 | 3.3 | 30.4 | 50.6 | 15.7 |
| Dried sludge | 35.2 | 5.4 | 5.6 | 0.55 | 3.2 | 46.4 | 5.7 | 44.7 |
| SRF | 51.8 | 6.8 | 1.2 | 0.22 | 2.7 | 81.9 | 2.9 | 12.5 |

(unit: %)

시킴으로서 시료의 무게변화를 측정하는 방법으로 수행되었다. 석탄, 건조슬러지, SRF의 연소 특성을 분석하기 위하여 열중량분석(Thermogravimetric analysis, TGA) 기능과 시차열분석기(Differential thermal analysis, DTA) 기능을 결합한 열분석기의 한 종류인 simultaneous DSC/DTA/TGA system인 TA Instrument사의 SDT Q600 모델을 이용하였다. 시료는 각각 체에 걸러 입자의 크기 범위를 53~106 μm로 일정하게 하였고, 약 20 mg을 연소 실험에 사용하였다. 5 종류의 승온속도(5, 10, 25, 40, 100°C/min)로 최대 1000°C 까지 승온 시키면서 무게의 변화를 측정하였다. 주입가스는 공기, 21% O₂/79% CO₂, 30% O₂/70% CO₂를 사용하였다. 각 조건에서 열중량 측정 그래프(Thermogravimetric analysis graph, TG)와 시차 열분석 그래프(Differential thermal analysis graph, DTG)를 도출하여 연료의 공기 연소 및 순산소 연소특성을 분석하였다. 표 2는 열중량 분석의 조건들을 요약하여 보여주고 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1 석탄 연소 결과

그림 1은 각 승온조건에서 석탄의 공기 연소에 대한 TG 곡선 결과이다. TG 곡선은 온도에 따른 시료의 질량 감소 정도를 보여준다. 그림 1에서 보는 바와 같이, 가장 낮은 승온속도인 5°C/min에서는 약 550°C에 연소가 완료되었으며, 승온속도가 10, 25, 40°C/min으로 증가함에 따라, 더 높은 온도에서 연소가 완료되었다. 반면에, 가장 높은 승온속도인 100°C/min에서는 석탄 시료의 질량 감소가 완료되지 않는 모습을 확인할 수 있다. 그림 2~6에서는 각 승온속도에서 가스 조건이 변화함에 따른 TG 곡선을 보여주고 있다. 가장 낮은 승온속도인 5°C/min에서는 공기 연소 조건과 순산소 연소 조건에 상관없이 매우 유사한 질량 감소 특성을

Table 2. Experimental conditions.

| Item | Condition |
|-------------------------|--|
| Heating up rate(°C/min) | 5, 10, 25, 40, 100 |
| Purge gas | Air, 21% O ₂ /79% CO ₂ , 30% O ₂ /70% CO ₂ |
| Purge rate (mL/min) | 100 |
| Weight of sample (mg) | 20 ± 5 |

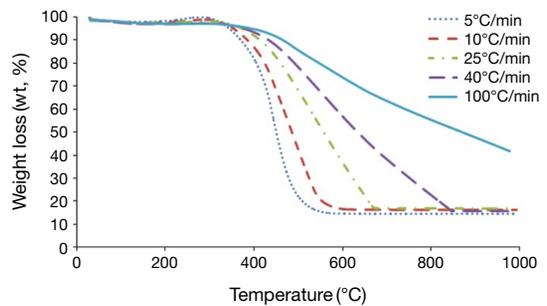


Fig. 1. TG curves for coal combustion with air at 5, 10, 25, 40, 100°C/min.

보이고 있다. 그러나 10°C/min의 승온속도부터 가스 조건에 따른 질량 감소의 차이가 발생하였고, 이 질량 감소의 차이는 승온속도가 상승함에 따라 증가하였다. 그리고 5°C/min의 승온속도를 제외한 모든 승온속도에서 공통적으로 30% O₂/70% CO₂ 가스를 주입하였을 때 연소가 가장 먼저 완료되었다. 반면에 21% O₂/79% CO₂ 가스는 공기와 동일한 산소 농도를 지녔음에도 불구하고, 연소가 가장 늦게 완료되었다. 이는 순산소 연소 조건에서 30% O₂/70% CO₂ 농도에서는 공기연소보다 연소속도가 빠르지만, 21% O₂/79% CO₂ 농도에서는 공기연소보다 연소속도가 느림을 보여주는 결과이다.

이상의 석탄 연소 결과에서는 10°C/min 승온조건부터 가스 조건에 따른 질량 감소의 차이가 나타나기 시작하였고, 40°C/min 승온조건에서는 가스 조건에 따른 질량 감소 차이가 가장 크게 나타나면서 1000°C 이전에 연소가 완료되었다. 따라서 연료 간의 연소특성을

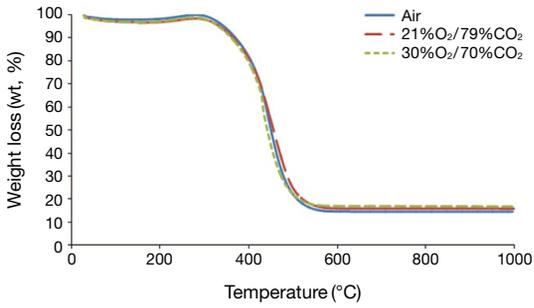


Fig. 2. TG curves for coal combustion at 5°C/min.

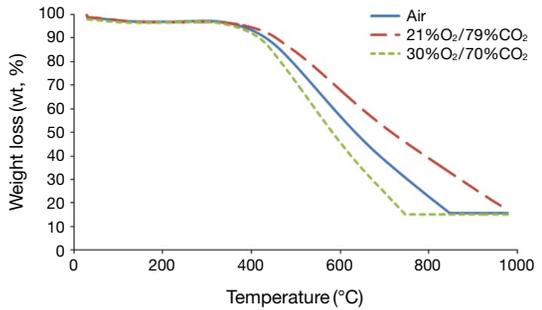


Fig. 5. TG curves for coal combustion at 40°C/min.

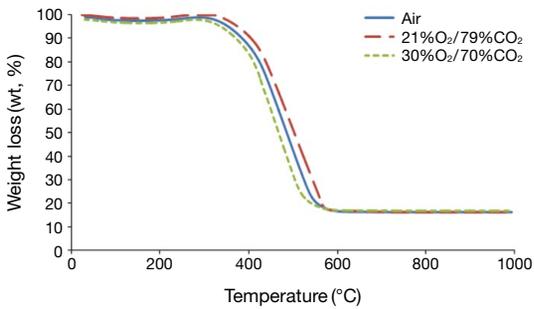


Fig. 3. TG curves for coal combustion at 10°C/min.

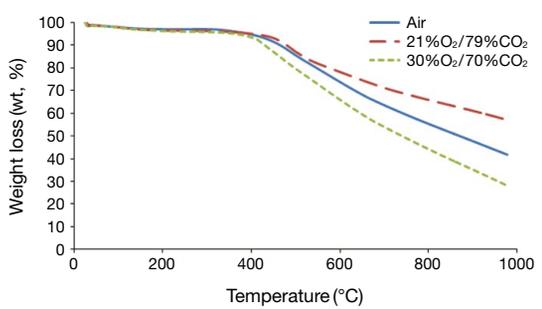


Fig. 6. TG curves for coal combustion at 100°C/min.

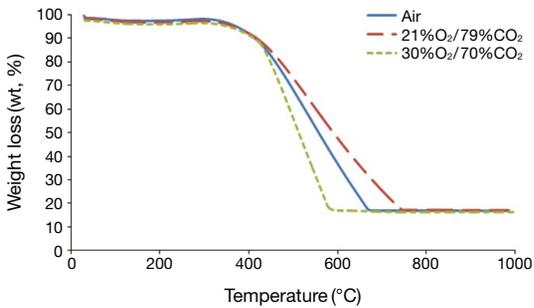


Fig. 4. TG curves for coal combustion at 25°C/min.

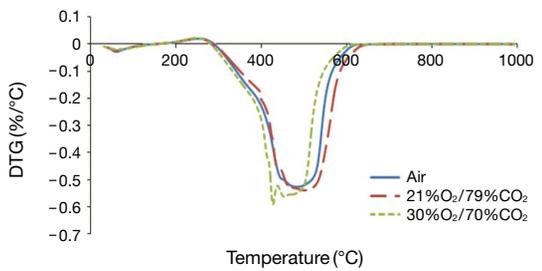


Fig. 7. DTG curves for coal combustion at 10°C/min.

효율적으로 비교하기 위하여, 건조슬러지와 SRF의 연소 결과는 10°C/min와 40°C/min 승온속도에 대해서만 검토하였다.

그림 7은 승온속도 10°C/min에서 가스 조건을 변화시키며 석탄을 연소하였을 때 DTG 곡선 결과이다. DTG 곡선에서 y축은 각 온도에서 1°C 증가함에 따른 시료 질량 감소율을 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 300°C 전후에서 질량감소가 시작되어, 약 600°C

이후에 연소가 완료되는 모습을 보여준다. 30% O₂/70% CO₂ 가스를 주입하였을 때, 최대 질량 감소율이 다른 가스 조건보다 빨리 나타났다. 승온속도 40°C/min에서의 DTG 결과인 그림 8에서는 30% O₂/70% CO₂ 조건에서 연소속도가 가장 먼저 빠르게 증가하다가 연소가 완료됨을 보여준다. 반면에 21% O₂/79% CO₂ 조건에서는 약 500°C 이후부터 비교적 일정한 질량 감소율을 보이며 연소하다가 가장 늦게 연소가 완료됨을 보여준다. 석탄 연소에 대한 TG 및 DTG 곡선

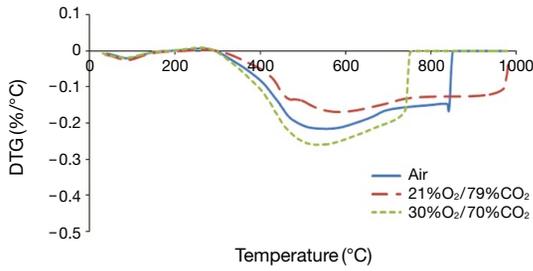


Fig. 8. DTG curves for coal combustion at 40°C/min.

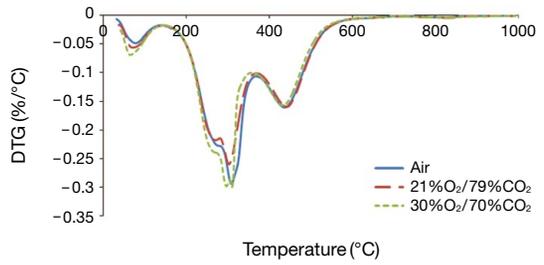


Fig. 10. DTG curves for dried sludge combustion at 10°C/min.

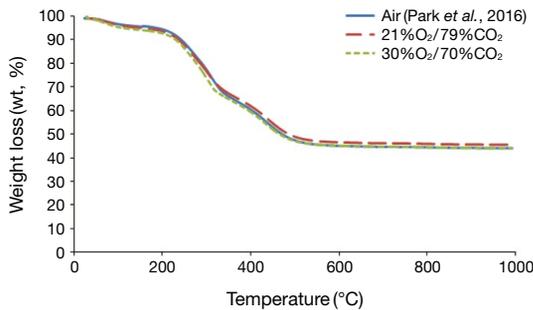


Fig. 9. TG curves for dried sludge combustion at 10°C/min.

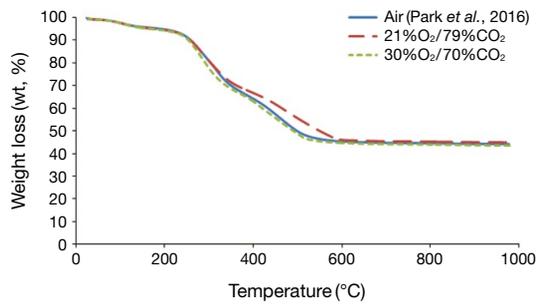


Fig. 11. TG curves for dried sludge combustion at 40°C/min.

결과들에서 보는 바와 같이, 공기 연소는 대략적으로 21% O₂/79% CO₂ 농도의 연소속도와 30% O₂/70% CO₂ 농도의 연소속도 평균에 해당하는 연소속도를 나타내었다.

3.2 건조슬러지 연소 결과

석탄 연소와 마찬가지로 건조슬러지와 SRF도 승온속도를 5, 10, 25, 40, 100°C/min로 변화시키며 실험하였으나, 가스 조건에 따라 질량감소를 조사하기에는 10°C/min, 40°C/min의 승온속도 결과로 충분한 것으로 판단되어 이에 대한 결과만 본 논문에서 나타내었다. 또한, 결과 비교를 위하여 건조슬러지와 SRF의 공기연소 TG 결과는 저자의 이전 논문에 보고된 결과를 이용하였다(Park et al., 2016).

그림 9, 10은 승온속도 10°C/min에서 건조슬러지 연소에 대한 TG 및 DTG 결과이다. 건조슬러지는 석탄과 달리 10°C/min 승온속도에서는 가스 조건에 따른 질량 감소차이가 거의 없음을 확인할 수 있다. 그림 11, 12의 승온속도 40°C/min 결과에서는 가스 조건에 따른

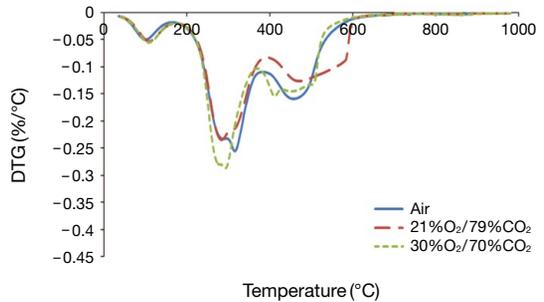


Fig. 12. DTG curves for dried sludge combustion at 40°C/min.

연소 속도 차이를 조금 확인할 수 있다. 21% O₂/79% CO₂ 가스 조건에서는 연소가 가장 늦게 완료되었고, 30% O₂/70% CO₂ 가스 조건에서는 질량 감소율의 최고점과 최저점이 다른 가스 조건보다 먼저 나타났다. 그러나 석탄 연소와 비교하였을 때, 가스 조건에 따른 연소 속도 및 특성 차이는 매우 적다고 볼 수 있다.

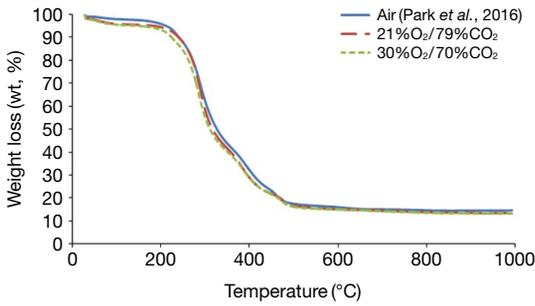


Fig. 13. TG curves for SRF combustion at 10°C/min.

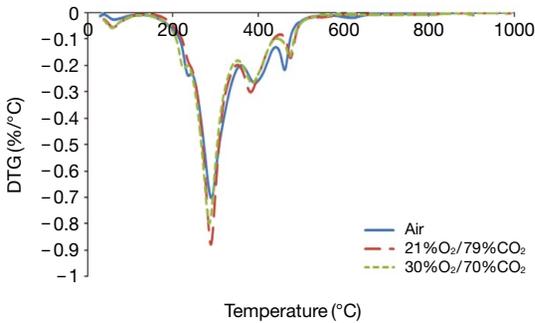


Fig. 14. DTG curves for SRF combustion at 10°C/min.

3.3 SRF 연소 결과

각 조건에서 SRF에 대한 연소 실험을 수행하였으며, 그림 13, 14는 승온속도 10°C/min에서의 TG 및 DTG 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 SRF는 건조슬러지의 연소 결과와 유사하게 가스 조건에 따른 질량 감소차이가 거의 없음을 TG 결과에서 확인된다. 또한, DTG 결과에서도 세 가지 가스 조건에 대한 그래프가 거의 일치하여, 가스 조건에 상관없이 매우 유사한 연소특성을 보여준다. 그림 15, 16은 승온속도 40°C/min에서의 결과인데, 30% O₂/70% CO₂ 가스 조건에서 조금 빠른 질량 감소를 보여주고 있으나, 대체로 가스 조건에 상관없이 유사한 연소특성을 보이고 있다. 이는 SRF가 건조슬러지보다도 가스 조건의 영향이 적은 것을 보여주는 결과이다.

이상의 결과를 종합해 볼 때, 고정탄소 함량이 높은 석탄은 가스 조건에 따라서 서로 다른 연소 특성을 나타내지만, 휘발분 함량이 높은 건조슬러지와 SRF는 가스 조건의 영향이 매우 미미한 것으로 나타났다. 특히

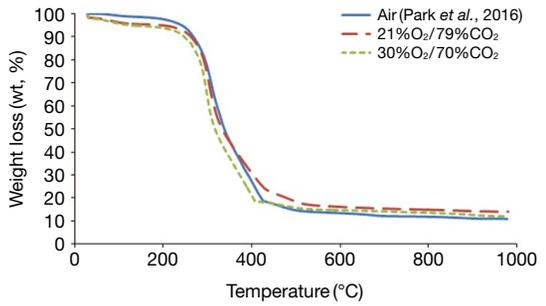


Fig. 15. TG curves for SRF combustion at 40°C/min.

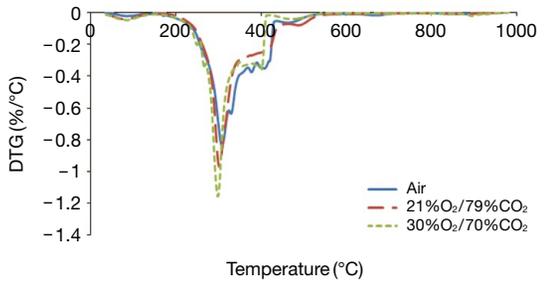


Fig. 16. DTG curves for SRF combustion at 40°C/min.

휘발분 함량이 81.9%로 높고, 고정탄소 함량이 2.9%로 낮은 SRF는 연소 가스 조건의 영향이 거의 없는 것으로 나타났다.

4. 결 론

순산소 연소 조건을 모사하는 21% O₂/79% CO₂, 30% O₂/70% CO₂ 조성의 가스 주입 조건과 공기 연소 조건에서 석탄, 건조슬러지, SRF의 연소특성을 비교하여 분석하였다. 승온속도는 5, 10, 25, 40, 100°C/min의 조건에서 진행되었다. 석탄은 건조슬러지와 SRF에 비하여 높은 고정탄소 함량을 가지는 반면에, 건조슬러지와 SRF는 석탄보다 높은 휘발분 함량을 가진다. 특히 SRF의 휘발분 함량은 건조슬러지보다도 약 2배 높은 81.9%이다. 석탄은 5°C/min을 제외한 모든 승온속도 조건에서 30% O₂/70% CO₂, 공기, 21% O₂/79% CO₂ 가스 조건 순서대로 연소가 빠르게 완료되었다. 건조슬러지의 경우는 40°C/min에서 가스 조건에 따라 연

소 속도에 차이가 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 SRF의 연소에서는 세 가지 가스 조건에서 모두 유사한 특성을 보였다. 고정탄소 함량이 많은 석탄은 30% O₂/70% CO₂ 가스와 연소하였을 때 공기연소보다 빠른 연소 속도를 보였고, 21% O₂/79% CO₂ 가스와 연소하였을 때는 공기연소보다 느린 연소 속도를 보였다. 이는 석탄의 순산소 연소는 연소 시 산소 농도에 따라 공기연소와 서로 다른 연소특성을 보일 수 있음을 의미한다. 반면에 건조슬러지와 SRF와 같이 휘발분 함량이 높은 연료의 경우는 순산소 연소와 공기연소의 특성은 서로 유사할 것으로 예상된다. 건조슬러지의 경우는 석탄의 보조연료로도 사용되므로, 건조슬러지 혼합연료의 순산소 연소 특성에 추가연구도 요구된다.

감사의 글

이 논문은 2015년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(과제번호: 2015R1D1A1A01060942)이며, 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원(No. 20153010102030)을 받았다.

References

- Croiset, E., K. Thambimuthu, and A. Palmer (2000) Coal Combustion in O₂/CO₂ Mixtures Compared with Air, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 78(2), 402-407.
- Hu, Y.Q., N. Kobayashi, and M. Hasatani (2001) The reduction of recycled-NOx in coal combustion with O₂/recycled flue gas under low recycling ratio, *Fuel*, 80, 1851-1855.
- IEA (2016) CO₂ emissions from fuel combustion. International Energy Agency.
- Kang, S.W., S.H. Shim, S.H. Jeong, J.H. Jung, and S.S. Lee (2012) Mercury Emission Characteristics from Co-Combustion of Coal and Sludge, *Journal of Korea Society for Atmospheric Environment*, 28(2), 182-189. (in Korean with English abstract)
- Kim, W.-H. (2003) Fluidized Bed Incineration Technology for Refuse Derived Fuel from Municipal Solid Wastes, Report on the Development of Energy and Resource Technology.
- Kimura, N., K. Omata, T. Kiga, S. Takano, and S. Shikisima (1995) The Characteristics of pulverized coal combustion in O₂/CO₂ Mixtures for CO₂ recovery, *Energy Conversion and Management*, 36(6), 805-808.
- Li, Q.Z., C.S. Zhao, X.P. Chen, W.F. Wu, and Y.J. Li (2009) Comparison of pulverized coal combustion in air and in O₂/CO₂ mixtures by thermo-gravimetric analysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1), 521-528.
- Liu, H., R. Zailani, and B.M. Gibbs (2005) Pulverized coal combustion in air and in O₂/CO₂ mixtures with NOx recycle, *Fuel*, 2109-2115.
- Liu, K. and H. Okazaki (2003) Simultaneous easy CO₂ recovery and drastic reduction of SOx and NOx in O₂/CO₂ coal combustion with heat recirculation, *Fuel*, 82, 1427-1436.
- Niu, S.B., M.Q. Chen, Y. Li, and F. Xue (2016) Evaluation on the oxy-fuel combustion behavior of dried sewage sludge, *Fuel*, 178, 129-138.
- Okazaki, K. and T. Ando (1997) NOx reduction mechanism in coal combustion with recycled CO₂, *Energy*, 22(2-3), 207-215.
- Park, J.M., S.I. Keel, J.H. Yun, J.H. Yun, D.S. Oh, and S.S. Lee (2016) Combustion Characteristics of Coal and Waste Fuels by Thermogravimetric Analysis, *Journal of Korea Society of Waste Management*, 33(5), 461-466. (in Korean with English abstract)
- Pei, X., B. He, L. Yan, C. Wang, W. Song, and J. Song (2013) Process simulation of oxy-fuel combustion for a 300 MW pulverized coal-fired power plant using Aspen Plus, *Energy Conversion and Management*, 76, 581-587.
- Qiu, J., H. Liu, C. Wen, H. Wu, and H. Zeng (2007) PM, Mercury and trace metals emissions in oxy-coal combustion, *American chemical Society*, 52(1), 192-193.
- Yuzbasi, N.S. and S. Nevin (2011) Air and oxy-fuel combustion characteristics of biomass/lignite blends in TGA-FTIR, *Fuel Processing Technology*, 92(5), 1101-1108.