

바이오매스 전처리 기술에 따른 혼소 특성에 관한 실험적 연구

김종호¹ · 박경훈¹ · 김경민¹ · 박경원¹ · 정태용¹ · 이영주³ · 전충환^{1,2,†}

¹부산대학교 기계공학부, ²부산대학교 화력발전에너지분석기술센터, ³한국에너지기술연구원 청정연료 연구실

The Biomass Pre-treatment Effect on the Combustion Characteristics of Coal and Biomass Blends

JONG-HO KIM¹, KYEONG-HOON PARK¹, GYEONG-MIN KIM¹, KYEONG-WON PARK¹, TAE-YONG JEONG¹,
YOUNG-JOO LEE³, CHUNG-HWAN JEON^{1,2,†}

¹School of Mechanical Engineering, Pusan National University, 2 Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea

²Pusan Clean Coal Center, Pusan National University, 2 Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea

³Clean Fuel Department, High Efficiency and Clean Energy Research Division, Korea Institute of Energy Research (KIER), 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea

†Corresponding author :
chjeon@pusan.ac.kr

Received 14 November, 2017

Revised 25 January, 2018

Accepted 28 February, 2018

Abstract >> Fuel blend technique is one of the most effective way of using biomass to replace the coal. Many studies on combustion characteristics with coal and biomass blends have been conducted. In this study, char reactivity and emission characteristics of coal (Suek) and biomass (EFB) blends has been investigated by TGA and DTF to evaluate the applicability of the pre-treated (torrefaction, ash removal technology) EFB to pulverized coal boiler. In all blending cases, char reactivity improved as the blending ratio increases (10, 20, and 30%), especially torrefied EFB blended at 30%. Also, unburned carbon decreased as the blending ratio increases in all types of EFB. NOx emission showed the increase and decrease characteristics according to the content of fuel-N of raw EFB and torrefied EFB. But the amount of NOx emission at ashless EFB blends is greater than that of Suek despite of lower fuel-N. It indicated that co-firing effect of using the pretreatment biomass fuel is relatively better than those of the untreated biomass fuel about char reactivity and emission characteristics.

Key words : Ash removal technology(회분 제거 기술), Torrefaction(반탄화), NOx emission(산화질소 배출), Unburned carbon(미연탄소분), Char reactivity(착반응성)

1. 서론

석탄은 산업혁명 이후로 지금까지 화력발전소의

연료로 사용되고 있으며 원자력, 석유 및 가스 등의 다른 에너지원에 비해 비교적 경제적이기 때문에 아주 유용한 자원으로 평가받고 있다. 또한 국내 전

체 전력에너지 수요의 40%를 차지하고 있으며 앞으로 2040년까지 30% 정도의 사용량이 유지될 전망이다^{1,2)}. 하지만 석탄 화력발전은 석탄의 연소과정에서 질소산화물, 황산화물 및 분진 등의 오염물질과 온실가스인 이산화탄소를 배출하기 때문에 환경오염과 지구온난화 문제의 주요 원인 중 하나로 알려져 있다.

이로 인해 세계 각국이 참가하는 국제기후협약을 통해 오염물질을 규제해 왔으며 최근 파리에서 개최된 당사국총회(COP 21)에서 협약국들은 산업화 이전 시기 대비 지구 평균기온 상승폭을 2도보다 낮은 수준으로 유지하기 위한 목표를 세웠다. 이로 인해 다양한 국가들은 온실가스 감축에 대한 목표를 자체적으로 제출하였고 그중 대한민국은 2030년도까지 현재 온실가스 배출전망치 대비(BAU) 37%를 감축하기로 선언하였다³⁾. 이러한 목표를 달성하기 위해 전 세계적으로 신재생 에너지 자원의 활용에 대한 필요성이 대두되고 있으며 화석연료 이외의 대체 에너지 사용량을 증가시키려는 추세를 보이고 있다⁴⁾. 최근 연소용으로 재활용이 가능한 바이오매스 및 폐기물연료들에 대한 미분탄 보일러 적용 가능성이 고려되면서 주목을 받고 있다. 특히 바이오매스 연료는 높은 연소 효율성 및 열전달률과 NOx, SOx 배출량 감소와 더불어 CO₂ 중립성 등의 장점을 가지고 있기 때문에 에너지원으로서 좀 더 각광받고 있다^{5,6)}.

연료 혼소 기법은 바이오매스 및 폐기물 연료를 석탄과 혼합하여 사용하는 방법으로, 한정된 화석연료인 석탄을 효율적인 사용하기 위한 방안 중 하나이다. 미분탄 보일러를 바이오매스 전소 및 혼소용으로 리트로핏(retrofit)하여 사용할 경우 경제적인 부담이 크고 설비 구조 변경의 어려움이 있기 때문에 기존의 미분탄 보일러에 바이오매스 혼소를 직접 적용하는 것에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다⁷⁻⁹⁾.

바이오매스 원료 확보는 바이오매스를 활용한 에너지화 사업의 가장 중요한 요소 중의 하나이다. 바이오매스 활용의 경제성을 확보하기 위하여 산림부

산물, 바이오순환림(에너지작물)과 농업부산물 등이 사용될 수 있다. 그중 산림부산물은 연료로서의 품질이 낮고, 수집 및 운송비용이 높아서 에너지원으로 적극 활용되지 못하고 주로 방치되거나, 임내에서 소각되었으나, 경제적인 수집·운송 방안이 모색되고, 연료가공 및 에너지화 기술이 적용될 경우에는 산림지역 중심의 바이오매스 원료로서 적절할 수 있을 것으로 보인다. 인도네시아는 4.4억 톤의 농업부산물 발생 잠재량으로 아시아지역에서 가장 많은 농업부산물 발생 잠재량을 가지고 있다. 인도네시아의 농업부산물 중 가장 많이 발생하는 팜 부산물은 3.5억 톤으로 중국 전체 잠재량(3.1억 톤)보다 많은 양이 발생되고 있고, 벼 부산물이 46.7백만 톤으로 두 번째로 많이 발생하는 농업 부산물로 확인되고 있다¹⁰⁾. 특히, 대량 발생되고 있는 팜 부산물 중 대표적인 미활용 바이오매스인 empty fruit bunch (EFB)는 발생 당시 수분함량이 50-60% 정도로 매우 높다. 또한, 회분의 용융으로 인한 보일러 내의 슬래깅(slagging), 파울링(fouling), 클링커(clinker) 등의 문제를 일으켜 열전달을 방해하기도 하고 높은 알칼리 성분으로 수벽(water wall)에 부식을 일으키기도 한다¹¹⁾. 따라서 바이오매스 연료를 미분탄 보일러에 안정적으로 적용하기 위해서 적절한 전처리가 반드시 필요하다.

바이오매스 연료를 효율적으로 활용하는 방법은 다양하게 연구되어 왔으며 이 중 두 가지 기술이 대표적이다. 첫 번째 기술은 반탄화(Torrefaction)로서 바이오매스 연료 고품위화의 가장 대표적인 기술로 손꼽히고 있다. 이는 시료를 불활성 분위기에서 200-300°C의 온도로 30분에서 2시간 정도 반응시켜 바이오매스 연료의 발열량 및 분쇄성을 향상시키는 기술이다¹²⁾. 두 번째 기술은 바이오매스의 회분을 제거하는 기술로서 회분 추출 공정을 통해 1% 이내의 회분 함량을 가지는 바이오매스를 얻어낸다. 이는 바이오매스에 H₂O 및 촉매(아세트산 10%, 수산화나트륨 1%)를 투입하여 60°C에서 10분간 유지시킨 후 고액 분리를 통해 고체 잔존물을 얻어내는 공정으로 이루어져 있다. 기존에 많이 연구되어 왔던

석탄의 회분 제거 기술¹³⁾은 석탄의 유기성분을 추출하여 추출물을 사용하였으며 바이오매스 회분 제거 기술과는 차이를 보인다. 바이오매스 연료의 회분을 제거하는 기술은 국내에서 한국에너지기술연구원(KIER)이 실험실 스케일의 검증을 진행 중에 있다¹⁴⁾.

따라서 미분탄 보일러에 전처리된 바이오매스 연료의 혼소 적용성에 대한 연구가 많이 필요한 실정이다. 본 연구에서는 촉 반응성, NO_x 및 미연탄소분의 배출특성을 통해 전처리된 바이오매스의 미분탄 보일러 적용성에 대해 살펴보고자 한다.

2. 실험

2.1 기초 분석

본 연구에서는 석탄으로 Suek, 바이오매스로는 전처리 전의 raw EFB (R.EFB), 회분이 제거된 ash-less EFB (A.EFB), 탄화화된 torrefied EFB (T.EFB) 총 4종의 시료를 사용하였다. 시료의 기초 물성을 파악하기 위하여 공업분석기(TGA-701, LECO Co.)와 원소분석기(TruSpec, LECO Co.)를 이용하여 ASTM D5142에 근거한 공업분석과 원소분석을 진행하였으며 공업분석은 도착기준(as received basis, AR), 원소분석은 무수무회기준(dry ash free basis, DAF)으로 분석하였다. 그리고 시료의 발열량은 열

량계(AC600, LECO Co.)를 이용하여 고위발열량 기준으로 측정하였다. Table 1에는 시료의 공업분석, 원소분석 및 발열량분석 결과를 나타냈다.

2.2 촉 산화 반응성 분석

바이오매스 전처리 기술 및 혼소율에 따른 촉 산화 반응성을 분석하기 위해 4종의 시료에 대한 촉(char)를 제작하였다. 이는 TGA-701 장비를 이용하여 950°C 및 비활성 분위기에서 시료를 담은 크루시블의 무게변화율이 0.01%가 될 때까지 수분과 휘발분을 제거하는 과정을 거쳤다.

촉 산화 반응성 분석에 대한 본 실험은 DSC-TGA (Q 600, TA Inst.) 장비를 사용하였다. 이때, 시료는 실험당 15 mg을 투입하였고 100 mL/min 유량의 air를 산화제로 사용하였다. 최종적으로 상온부터 800°C 까지 가열로를 승온시키며 온도에 따른 촉의 무게감량 데이터를 얻었다. 실험은 4종의 촉 시료 전소와 Suek 촉에 각각 R.EFB, A.EFB 및 T.EFB 촉을 혼소율(10, 20, 30%)에 따라 혼소하여 총 13케이스로 이루어져 있다. 본 연구에서는 촉의 연소성을 평가하기 위해 Coats-Redfern method¹⁵⁾를 사용하였다. 이 방법은 비등온 방법 중에서 임의의 반응차수에 대하여 근사법을 활용하여 활성화 에너지를 구할 수 있다는 장점이 있다. 활성화 에너지 및 빈도인자를 도출하기 위해 도입되는 Arrhenius 경험식은 다음과 같다.

Table 1. Basic properties of samples

| Sample | | Suek | R.EFB | A.EFB | T.EFB |
|---------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|
| Proximate Analysis (AR) | Moist. | 30.59 | 10.12 | 5.11 | 0.86 |
| | V. M. | 30.27 | 64.63 | 81.29 | 48.54 |
| | F. C. | 28.98 | 16.84 | 12.76 | 30.04 |
| | Ash | 10.16 | 8.41 | 0.84 | 20.56 |
| Ultimate Analysis (DAF) | C | 51.81 | 52.74 | 50.5 | 57.11 |
| | H | 7.08 | 5.73 | 5.92 | 5.79 |
| | N | 1.27 | 1.43 | 0.06 | 0.80 |
| | S | 1.02 | 0.12 | 0.03 | 0.13 |
| | O | 38.81 | 39.98 | 42.65 | 36.17 |
| Calorific Value (kcal/kg) | | 5,812 | 4,210 | 4,470 | 4,780 |

$$\frac{dm}{dt} = kf(X) \tag{1}$$

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{2}$$

식 (1), (2)에서 f(X)는 반응 메커니즘의 가상모델이며, k는 반응률, A는 pre-exponential factor (1/s), E는 activation energy (kJ/mol), R은 기체상수, T는 온도, t는 시간이며 X는 식 (3)에 의한 관계로 계산된 질량 변환율이다.

$$X = \frac{(m_0 - m_t)}{(m_0 - m_f)} \tag{3}$$

식 (3)에서 m_0 는 샘플의 초기 질량이며, m_t 는 시간 t 에서의 질량, m_f 는 샘플의 최종 좌 산화 후 질량이다. 좌 산화 동안의 일정한 승온율 β (K/min)는 $\beta = dT/dt$ 이고, 식 (1)은 다음과 같이 변환된다.

$$\frac{dX}{f(X)} = \left(\frac{k}{\beta}\right)dT \quad (4)$$

식 (4)를 적분하면 좌변에는 $g(X)$ 가 존재하는 식 (5)로 변환된다.

$$g(X) = \int_0^X \frac{dX}{f(X)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)dT \quad (5)$$

여기서 $g(X)$ 은 변환의 적분 함수이다. 식 (5)를 P-function를 이용하여 적분하면 다음의 식을 얻는다.

$$\ln\left[\frac{g(X)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{RT}\right] \quad (6)$$

위 식 (6)을 이용하여 활성화 에너지 E 값과 빈도 인자 A 를 도출한다. 도출된 좌의 E 와 A 를 비교하여 연료에서 기인한 좌의 연소성에 대한 평가가 가능하다. 전환율은 0.25-0.85로 제한하여 나타냈고 이는 좌 산화 반응성의 선형 구간만을 고려하기 위함이다.

2.3 NOx 및 미연탄소분 배출특성 분석

NOx 및 미연탄소분 배출특성 분석을 위해서 drop tube furnace (DTF)를 사용하였다. DTF는 균 일한 온도를 유지하며 다양한 온도 영역에서 실험을 할 수 있다는 큰 장점을 가지고 있다. 또한 연소가 진행됨에 따라 입자 온도를 상대적으로 일정하게 유지시킬 수 있고, 비교적 안정된 조건에서 연료의 특성을 잘 나타낼 수 있다. Fig. 1을 통해 장치에 대한 개략도를 확인할 수 있다.

실험 장치들은 각각 높은 온도에서 반응을 일으키기 위한 반응부분(reactor)과 석탄 및 바이오매스 입자 주입을 위한 공급부분(feeding), 샘플분석을 위한 포집부분으로 구성되어 있고 전체 장치는 Fig. 1

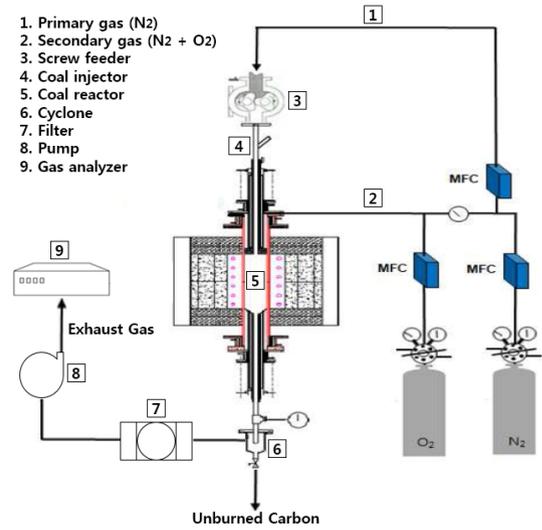


Fig. 1. Schematic diagram of drop tube furnace

Table 2. Experimental condition of drop tube furnace

| Experimental condition | |
|-------------------------|------------------------|
| Sample | Suek, REFB, AEFB, TEFB |
| Blending ratio (wt.%) | 0, 10, 20, 30, 100% |
| Temperature (°C) | 1,300°C |
| Feeding rate (g/min) | 0.3 |
| Particle size (µm) | 75-90 |
| Total flow rate (L/min) | 5 |
| Carrier gas (N2, L/min) | 1 |
| SR | 1.16 |

을 통해 나타냈다. 반응로는 1,500°C까지 온도 상승이 가능한 Super-Kantal 히터를 사용하였다. 반응영역은 하나의 영역으로 이루어져 있으며, 길이는 60 cm이고, 내부 직경은 7 cm이다. 공급 시스템은 스크류(screw) 형태로 이루어져 있다. 실제 발전소에서 사용되는 공급 장치인 스크류 형태 공급기를 보다 간소하게 제작하였고 투입 시료를 미세정량 단위로 조절하기 위해 상단부에 질소 운송가스를 주입하였다. 기존의 진동 시스템이 없기 때문에 장비의 유지/보수가 보다 우수하며, 스크류 회전수와 수송 가스를 조절하여 미세정량 단위로 연속적인 주입할 수 있게 하였다.

포집부는 반응물을 포집하는 부분이다. 추가적인 촉 반응물을 차단하기 위해 포집 프로브에 냉각수를 흘려 튜브내 온도를 하강시켰다. 그리고 하단부의 사이클론을 이용하여 가스와 입자를 분리할 수 있게 하였다.

실험 장치는 실제 미분탄보일러의 연소 환경을 모사하기 위해 1,300°C에서 75-90 μm의 샘플을 0.3 g/min로 정량 공급하여 이론공연비(stoichiometric ratio) 1.16으로 실험을 진행하였고 실험조건을 Table 2에 나타냈다. 사이클론을 이용해 분리된 가스를 gas analyzer (Green Line MK2, eurotron)로 포집하여 NOx 배출특성을 분석하였다. 또한 사이클론에서 연소 반응 후의 고체 입자를 포집하고 ash tracer method¹⁶⁾를 이용하여 미연탄소분을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 촉 산화 반응성 분석

3.1.1 단일 시료 촉 산화 반응성 분석

질소 분위기로부터 포집한 촉 시료의 탄소 전환율(X)을 Fig. 2에 나타냈다. 탄소 전환율 0.25에서의 반응 온도는 Suck 830 K, A.EFB 760 K, R.EFB 730 K 그리고 T.EFB 720 K의 순서로 확인된다. 이러한 결과는 석탄과 바이오매스 시료의 고유 물성에 따른 결과로 볼 수 있다.

Zhou 등¹⁷⁾은 석탄의 반응성 비교를 위해 반응성 지수(Rs)를 사용하였으며 이는 탄소 전환율 0.5까지 소요되는 시간에 반비례한다. 본 연구에서는 동일한 승온 속도인 경우 온도변화에 따른 탄소 전환율 그래프에서 기울기가 클수록 반응성이 큰 것을 의미한다. Fig. 2에서 Suck 탄보다 모든 EFB 시료의 기울기가 큰 것을 확인할 수 있다. 또한 Agbor 등¹⁸⁾은 바이오매스 연료가 석탄보다 상대적으로 높은 휘발분에 의해 균일한(homogeneous) 반응을 하게 되며 바이오매스 연료의 C-O 및 C-H 결합 구조가 석탄의 C=C 결합 구조에 비하여 분해되기 쉽다고 보고하고 있다. 따라서 바이오매스 전처리 기술에 상관

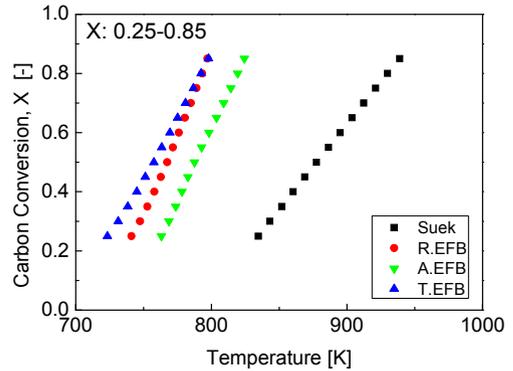


Fig. 2. Carbon conversion profile as increasing temperature with single fuel sample

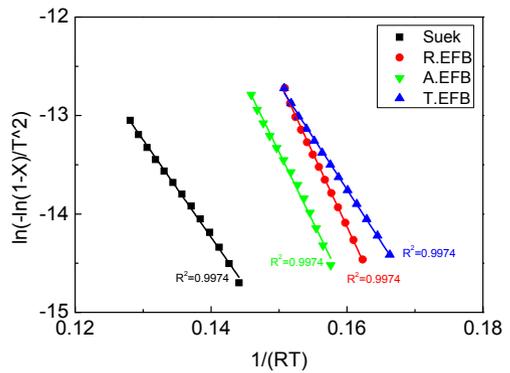


Fig. 3. Arrhenius plot with heating rate 20 K/min with single fuel sample

Table 3. Kinetic parameters (E, A) of single fuel samples

| Sample | E [kJ/mol] | A [1/s] | R ² |
|--------|------------|----------|----------------|
| Suck | 97.86 | 99.13E-4 | 0.9974 |
| R.EFB | 149.10 | 27.89E1 | 0.9948 |
| A.EFB | 141.87 | 45.37E3 | 0.9989 |
| T.EFB | 106.11 | 41.99E-2 | 0.9988 |

없이 모든 EFB 시료는 Suck보다 낮은 온도에서 촉 산화 반응이 발생하고 반응성이 큰 것을 확인할 수 있다.

Fig. 3에는 Fig. 2의 데이터를 식 (6)을 이용하여 선형회귀분석을 통해 활성화 에너지 및 빈도인자를 구하기 위한 그래프로 나타냈다. 본 그래프 추세선의 기울기 및 y절편을 이용하여 E, A값을 도출하였

Table 4. BET surface area and pore volume of samples

| Sample | BET surface area (m ² /g) | Pore volume (m ³ /g) |
|--------|--------------------------------------|---------------------------------|
| Suek | 4.14 | 1.90E-2 |
| R.EFB | 0.80 | 2.47E-3 |

고 이를 Table 3에 나타냈다. 각 시료의 활성화 에너지를 확인한 결과 Suek은 97.86 kJ/mol로 가장 작고 R.EFB는 149.10 kJ/mol로 가장 높았으며 A.EFB와 T.EFB의 활성화 에너지는 각각 141.87, 106.11 kJ/mol이다.

Suek 탄은 바이오매스 연료와는 달리 다공성 물질로서 바이오매스보다 고온영역에서 반응을 시작하며 내부 기공을 반응 표면에 포함시켜 고려할 때에 석탄은 상대적으로 바이오매스보다 미세한 기공을 많이 포함하는 것으로 보고되고 있다¹⁹⁾. 그리고 Table 4를 통해 Surface area analyzer (TriStar II 3020, Micromeritics Inst.)를 이용한 분석 결과를 나타내었으며 석탄인 Suek이 전처리 전의 바이오매스인 R.EFB보다 표면적은 5배, 기공 부피는 8배 큰 것을 확인할 수 있다. 큰 반응표면적과 기공 부피로 인해 기본적으로 석탄의 활성화 에너지가 바이오매스보다 더 낮은 것으로 판단된다²⁰⁾. 그리고 T.EFB는 반탄화 공정을 거치면서 수분, light gases (acetic acid, formic acid, levulinic acid, furfural) 및 헤미셀룰로즈(hemicellulose)가 분해되어 일부 제거되고 셀룰로즈(cellulose)와 리그닌(lignin)의 구조가 파괴되며 이로 인한 C-C 결합 감소로 반응성이 증가한다²¹⁾. A.EFB는 산(acid)을 첨가한 공정을 거치면서 헤미셀룰로즈 및 셀룰로즈 섬유 표면에서 미네랄 성분의 분해로 인해 기공 및 반응성이 증가한다²²⁾. 두 공정을 통해 두 가지 전처리 과정을 거친 EFB는 모두 반응성 증가로 인한 활성화 에너지가 감소한다.

3.1.2 바이오매스 전처리 및 혼소율에 따른 좌 산화 반응 분석

Fig. 4(a)는 Suek 단탄, R.EFB 혼소 및 A.EFB 혼소에 대한 데이터를, Fig. 4(b)는 Suek 단탄, R.EFB 혼소 및 T.EFB 혼소에 대한 데이터를 Fig. 3과 같이

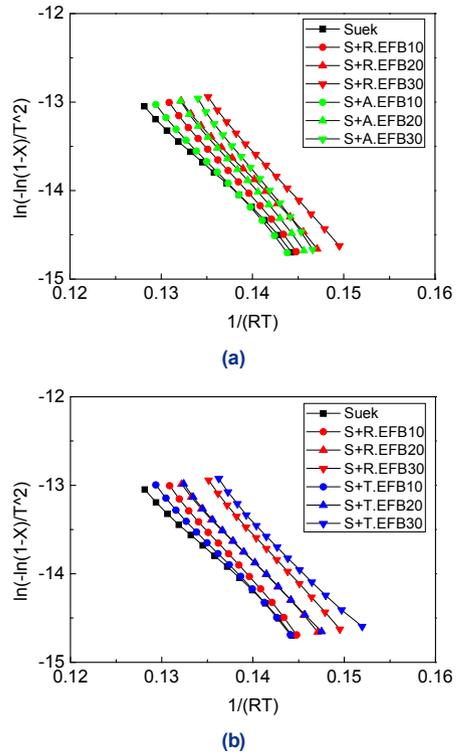


Fig. 4. Arrhenius plots as the biomass blending ratio increases (a) Suek, S+R.EFB, S+A.EFB (b) Suek, S+R.EFB, S+T.EFB

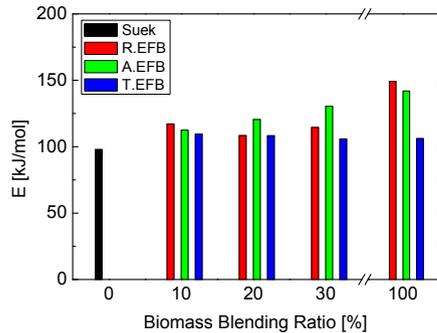


Fig. 5. Activation energy from Coats-Redfern method

도식화하였다. 모든 EFB에 대해 혼소율이 높아질수록 그래프는 점진적으로 오른쪽으로 이동하고 이는 반응이 저온에서부터 시작되며 반응성이 증가됨을 나타낸다. 또한, A.EFB와 T.EFB를 혼소할 경우 10% 혼소율에서 모두 R.EFB를 혼소하였을 때보다 반응성이 낮으며 20% 혼소율에서는 모두 R.EFB를

혼소할 경우와 비슷한 반응성을 가지는 것을 확인할 수 있다. 하지만 30% 혼소율에서는 T.EFB는 R.EFB보다 반응성이 증가하고 A.EFB는 이와 반대로 R.EFB보다 반응성이 낮아진다. T.EFB의 경우 3.1.1에서 언급한 대로 반응성이 증가되었으므로 혼소율이 증가함에 따라 R.EFB를 혼소할 때보다 점진적으로 반응성이 증가하는 반면, A.EFB를 혼소할 경우 R.EFB에 존재하는 회분이 대부분 제거됨으로써(8.41% → 0.84%) 회분 내에 있는 알칼리 성분들에 의해 Suck 좌 시료와의 촉매 시너지 반응이 감소하게 된다²²⁾. 이로 인해 R.EFB를 혼소할 때보다 반응성이 감소하는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 5는 모든 실험 케이스에 대한 활성화 에너지를 도출한 그래프이다. R.EFB를 혼소할 경우 혼소율에 따른 뚜렷한 경향은 보이지 않지만 A.EFB의 경우 혼소율이 증가함에 따라 활성화 에너지가 증가하고 T.EFB의 경우 혼소율이 증가함에 따라 활성화

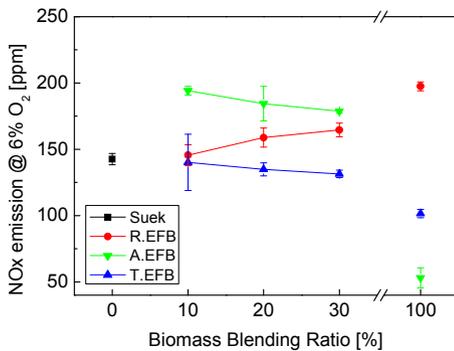


Fig. 6. NOx emission as the biomass blending ratio

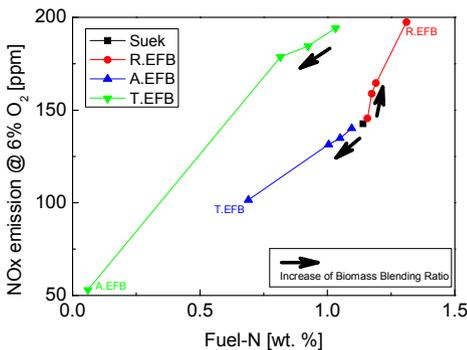


Fig. 7. NOx emission according to the fuel-N contents

화 에너지가 감소하는 것을 통해 위에 언급한 사항을 재차 확인할 수 있다. 결국 단일 시료의 반응성 분석 결과를 토대로 A.EFB보다 반응성이 더 높은 T.EFB를 혼소할 경우 혼소율이 증가함에 따라 점점 반응성이 증가하며 30%의 혼소율에서는 전처리 기술에 따라서 큰 차이를 보일 수 있다는 것을 알 수 있다.

3.2 배기배출물 특성 분석

3.2.1 NOx 배출특성 분석

DTF 장비를 이용해 NOx 배출특성 분석 실험에 대한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 단탄의 경우 Suck은 143 ppm, R.EFB는 197 ppm, T.EFB는 102 ppm 그리고 A.EFB는 53 ppm의 NOx가 배출되는 것으로 확인되었다. 이는 각 연료의 원소분석으로부터 알 수 있는 fuel-N의 함량에 기인한 것으로 Fig. 7을 통해 단일 시료 및 혼탄 시료의 fuel-N 증가에 따라 NOx 배출 농도가 증가하는 경향을 보인다²³⁾.

또한, 혼소율에 따른 NOx 배출은 R.EFB와 T.EFB의 경우 혼소율이 증가함에 따라서 Suck 단탄의 NOx 배출 농도값에서 각 EFB 단일 시료의 배출 농도값에 가까워지는 경향을 확인할 수 있다. 하지만 A.EFB를 혼소할 경우 A.EFB 단일 시료가 비교적 낮은 농도의 NOx를 배출함에도 불구하고 혼소율 10%일 때 NOx 배출이 급격하게 증가하였다가 혼소율이 증가함에 따라서 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 80% 가량의 높은 A.EFB의 휘발분 함량에 기인한 것으로, 초기 착화에 의한 반응기 내부 온도 증가로 thermal NOx에 의한 영향인 것으로 판단된다.

3.2.2 미연탄소분 배출특성 분석

Suck 단탄 및 모든 EFB 혼소시 미연탄소분 배출 분석 결과를 Fig. 8에 나타냈다. Suck의 미연탄소분은 9.3%로 가장 높게 나타났고 각 EFB의 미연탄소분은 모두 1% 미만으로 낮게 측정되었다. 각 EFB의 미연탄소분을 비교하면 T.EFB>R.EFB>A.EFB

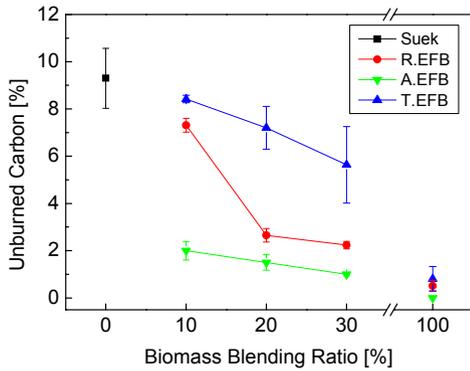


Fig. 8. UBC trend as the biomass blending ratio

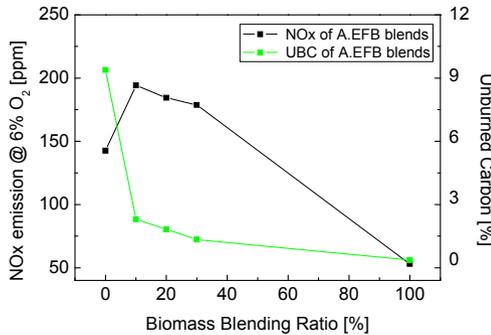


Fig. 9. NOx and UBC of A.EFB as the biomass blending ratio

순이며 Sathyanathan과 Mohammad²⁴⁾의 선행연구에 따르면 미연탄소분의 예측식을 통해 연료의 연료비(FC/VM) 인자가 미연탄소분에 비례하는 것을 알 수 있으며 본 실험의 미연탄소분 결과는 이 경향에 따라 결과가 도출되었다. 그리고 모든 EFB 혼소 실험에서 혼소율이 증가함에 따라 미연탄소분이 감소하는 경향은 각 EFB 단일 시료의 미연탄소분 대소와 유사한 것으로 확인할 수 있다.

이때 주목할 점은 3.2.1에서 언급되었던 A.EFB를 혼소할 경우 NOx 배출이 급증하였던 것에 관한 고찰이다. 선행연구에서 석탄 혼소의 경우 NOx 배출이 일반적으로 미연탄소분과 반비례하는 경향이 있다고 알려져 있으나²⁵⁾ 바이오매스 혼소의 경우에는 혼소율이 증가함에 따라 NOx 및 미연탄소분의 배출량이 모두 감소하는 것으로 보고되고 있다^{18,20)}.

Fig. 9의 A.EFB 10% 혼소 결과는 A.EFB의 상대

적으로 높은 산소함량에 의해 NOx 배출이 증가한 것으로 사료되나 이후 혼소율이 증가함에 따라 선행연구와 유사한 배출 특성을 보여준다.

4. 결론

본 연구는 바이오매스 전처리 기술에 따른 혼소 특성을 파악하기 위해 TGA와 DTF 실험 장치를 이용하여 좌 연소성 및 배기 배출 특성에 대해 분석한 내용이다. Suek 탄에 전처리되지 않은 R.EFB와 전처리 기술을 적용한 A.EFB 및 T.EFB 총 3종의 EFB를 혼소하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 각 EFB 단일 시료의 반응성은 T.EFB>R.EFB>A.EFB 순이다. 그리고 모든 혼소 실험에서 혼소율이 증가함에 따라 반응성이 증가한다. 특히, 30% 혼소율에서 T.EFB를 혼소할 경우 R.EFB 혼소 실험보다 반응성이 증가한 반면 A.EFB를 혼소할 때에는 R.EFB 혼소 실험보다 감소하였다. 전처리 과정에서 T.EFB는 시료의 구조 변화로 인해 반응성이 증가하였고 A.EFB는 촉매 역할을 하는 알칼리 성분의 제거로 인해 반응성이 감소한 것으로 이를 설명하였다.

2) NOx 배출 특성은 연료의 fuel-N 함량에 따라 그 증감의 경향을 나타냈으나 A.EFB를 혼소할 경우 Suek 단탄에 비해서 더 낮은 fuel-N을 가지고 있음에도 불구하고 10% 혼소율에서 NOx 배출 농도가 증가하였다가 혼소율 증가에 따라 NOx 배출이 감소하였다.

3) 미연탄소분 배출 특성은 바이오매스 전처리 유무에 관계없이 연료비(FC/VM)에 비례하여 혼소율이 증가함에 따라 감소하는 경향이 나타났으며 이는 바이오매스 연료의 혼소 특성에 기인한 것으로 확인되었다.

4) 바이오매스 연료의 전처리에 따른 혼소 실험 결과로부터 반탄화 및 회분제거 기법을 적용한 바이오매스 연료의 반응성 및 배출특성이 전처리되지 않은 바이오매스 연료의 혼소 특성보다 상대적으로 우수함을 확인하였다.

후 기

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업(B7-2436)을 재원으로 수행한 연구과제의 결과이다.

References

1. Korean Administration, 7th Basic Plan for Long Term Electricity Demand and Supply, June 2015.
2. N. H. Kang, "Korea Energy Handbook", Korea Energy Agency, Korea, 2017, pp. 11-29.
3. J. O. Jung, Y. Kwon, J. Y. Moon, J. Y. Lee, and J. H. Song "Comparative Analysis on Climate Support : Key Findings and Implications", Beomsin Press, Korea, 2015, pp. 16-17.
4. D. Tillman, "Co-firing benefits for coal and biomass", Biomass Bioenergy, Vol. 9, 2000, pp. 363-364.
5. T. Nussbaumer, "Combustion and co-combustion of biomass: fundamentals, technologies, and primary measures for emission reduction", Energy Fuels, Vol. 17, 2003, pp. 1510-1521.
6. V. Despina and S. Stelios, "Combustion behaviour of biomass fuels and their blends with lignite", Thermo. Chim. Acta., Vol. 526, 2011, pp. 192-199.
7. K. Narayanan and E. Natarajan, "Experimental studies on co-firing of coal and biomass blends in India", Renewable Energy, Vol. 32, 2007, pp. 48-58.
8. A. Williams, M. Pourikashanian, and J. M. Jones, "Combustion of pulverized coal and biomass", Prog. Energy Combust. Sci., Vol. 27, 2001, pp. 587-610.
9. E. Lester, M. Gong, and A. Thompson, "A method for source apportionment in biomass/coal blends using thermogravimetric analysis", Journal of Analysis and Applied Pyrolysis, Vol. 80, 2007, pp. 111-117.
10. B. J. Ahn, G. S. Han, D. H. Choi, S. T. Cho, and S. M. Lee, "Assessment of The Biomass Potential Recovered from Oil Palm Plantation and Crude Palm Oil Production in Indonesia", Journal of the Korean Wood Science and Technology, Vol. 42, No. 3, 2014, pp. 231-243.
11. W. Dongyin, W. Yuhao, W. Yang, L. Sen, and W. Xiaolin, "Release of alkali metals during co-firing biomass and coal", Renewable Energy, Vol. 96, 2016, pp. 91-97.
12. B. I. Na, B. J. Ahn, S. T. Cho, and J. W. Lee, "Optimal Condition of Torrefaction for the High-density Solid Fuel of Larch (*Larix kaempferi*)", Korean Journal of Chemical Engineering, Vol. 51, No. 6, 2013, pp. 739-740.
13. C. Li, T. Takanohashi, T. Yoshida, I. Saito, H. Aoki, and K. Mashimo, "Effect of acid treatment on thermal extraction yield in ashless coal production", Fuel, Vol. 83, 2004, pp. 727-732.
14. S. D. Kim et al., "Noticing KIER technologies for technology transfers and commercializations", KIER, 2016, pp. 140-152, 920.
15. A. W. Coats and J. P. Redfern, "Kinetic Parameter from Thermogravimetric Data", J. Polym. Sci., Vol. 3, 1965, pp. 917-920.
16. B. H. Lee, E. G. Eddings, and C. H. Jeon, "Effect of coal blending methods with different excess oxygen on unburned carbon and NO_x emissions in an entrained flow reactor", Energy & Fuels, Vol. 26, No. 11, 2012, pp. 6803-6814.
17. Z. J. Zhou, Q. J. Hu, X. Liu, G. S. Yu, and F. C. Wang, "Effect of Iron Species and Calcium Hydroxide on High-Sulfur Petroleum Coke CO₂ Gasification", Energy & Fuels, Vol. 26, 2012, pp. 1489-1495.
18. E. Agbor, X. Zhang and A. Kumar, "A review of biomass co-firing in North America", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 40, 2014, pp. 930-943.
19. G. Wang, J. Zhang, J. Shao, Z. Liu, G. Zhang, T. Xu, J. Guo, H. Wang, R. Xu, and H. Lin, "Thermal behavior and kinetic analysis of co-combustion of waste biomass/low rank coal blends", Energy Conversion and Management, Vol. 124, 2016, pp. 414-426.
20. J. Shankar Tumuluru, S. Sokhansanj, J. R. Hess, C. T. Wright, and R. D. Boardman, "A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications", Industrial Biotechnology, Vol. 7, No. 5, 2011, pp. 384-402.
21. M. Asadieraghi and W. Daud, "Characterization of lignocellulosic biomass thermal degradation and physicochemical structure: Effects of demineralization by diverse acid solutions", Energy Conversion and Management, Vol. 82, 2014, pp. 71-82.
22. T. S. Farrow, C. Sun, and C. E. Snape, "Impact of biomass char on coal char burn-out under air and oxy-fuel conditions", Fuel, Vol. 114, 2013, pp. 128-134.
23. X. Ren, R. Sun, X. Meng, N. Vorobiev, M. Schiemann, and Y. A. Levendis, "Carbon, sulfur and nitrogen oxide emissions from combustion of pulverized raw and torrefied biomass", Fuel, Vol. 188, 2017, pp. 310-323.
24. V. T. Sathyanathan and K.P. Mohammad, "Prediction of unburnt carbon in tangentially fired boiler using Indian coals", Fuel, Vol. 83, 2004, pp. 2217-2227.
25. C. Moon, Y. Sung, S. Eom, and G. Choi, "NO_x emissions and burnout characteristics of bituminous coal, lignite, and their blends in a pulverized coal-fired furnace", Experimental Ther. and Flu. Sci., Vol. 62, 2015, pp. 99-108.