

Drop Tube Furnace에서 석탄의 순산소 연소 특성

노선아*, 윤진한, 이정규, 길상인, 민태진, 김상복, 박인용, 한방우, 김진태

한국기계연구원 환경시스템 연구본부
34103 대전광역시 유성구 가정북로 156

(2021년 10월 21일 접수; 2021년 11월 19일 수정본 접수; 2021년 11월 23일 채택)

A Study on the Oxy-Combustion of the Coal in Drop Tube Furnace

Seon Ah Roh*, Jin Han Yun, Jung Kyu Lee, Sang In Keel, Tai Jin Min, Sang-Bok Kim,
In-Yong Park, Bangwoo Han, and Jin-Tae Kim

Environment System Research Division, Korea Institute of Machinery and Materials (KIMM)
156, Gajeongbuk-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34103, Republic of Korea

(Received for review October 21, 2021; Revision received November 19, 2021; Accepted November 23, 2021)

요 약

순산소 석탄 화력 발전 시스템은 CO₂ 가스 회수 및 저장 기술(CCS: carbon capture & storage)의 하나로 순산소와 재순환된 연소가스를 이용하여 석탄 연소를 수행하는 기술이다. 이는 이산화탄소와 질소가 혼합된 배출 가스를 생산하는 기존의 공기 연소 시스템과 달리 공기 중의 산소를 먼저 분리하여 생산된 순산소와 재순환된 연소 가스를 이용하여 석탄을 연소하면 이산화탄소와 질소를 분리하는 후처리 공정 없이 이산화탄소만으로 이루어진 배출 가스를 생성하여 이의 저장을 용이하게 하는 기술이다. 본 연구에서는 O₂/CO₂ 혼합 모의 가스를 이용하여 순산소 연소 시 발생하는 대기오염물질인 NO, SO₂의 생성 특성을 살펴보았다. 반응 온도를 900 °C ~ 1200 °C, 산소 분율을 30% ~ 50%로 변화시키면서 실험한 결과 생성 가스 내 NO 및 SO₂의 농도는 반응 온도와 산소 분율이 증가할수록 증가하는 현상을 나타내었으며 CO₂의 분율도 증가하는 현상을 나타내었다. 순산소 연소에서 30% O₂/CO₂를 이용한 연소와 air 조건인 21% O₂/N₂ 연소에서 NO 발생을 비교한 결과 양쪽 모두 반응 온도에 따라서 NO 발생이 증가하게 되며 순산소 연소 조건에서 air 연소에 비하여 약 40 ~ 80 ppm까지 NO 발생이 낮아지는 현상을 나타내었다.

주제어 : 순산소 연소, 석탄, NO, SO₂, 이산화탄소

Abstract : The oxy-combustion system is one of the carbon recovery and storage technologies (CCS: Carbon capture & storage) that performs coal combustion using pure oxygen and recirculated flue gas. This is a technology that facilitates storage of carbon dioxide by generating an exhaust gas consisting of only carbon dioxide without a process of separating carbon dioxide and nitrogen when coal is burned using pure oxygen and recirculated flue gas mixture instead of a conventional air combustion system that produces carbon dioxide and nitrogen mixed exhaust gas. In this study, the characteristics of generated NO and SO₂ as atmospheric pollutants during oxy-combustion were examined using O₂/CO₂ mixed simulation gas. The reaction temperature was varied from 900 °C to 1200 °C and oxygen partial pressure was varied from 30% to 50%. The results showed that NO and SO₂ concentrations in flue gas increased as the oxygen concentration and the reaction temperature in the furnace increased. The partial pressure of CO₂ in flue gas also increased as the oxygen concentration and the reaction temperature in the furnace increased. As a results of comparing NO production of 30% O₂/CO₂ oxy-combustion with air combustion, NO in flue gas increased with reaction temperature in both experiments and NO of oxy-combustion was 40 ~ 80 ppm lower than that of air combustion.

Keywords : Oxy-combustion, Coal, NO, SO₂, CO₂

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sos@kimm.re.kr; Tel: +82-42-868-7930; Fax: +82-42-868-7284

doi: 10.7464/ksct.2021.27.4.367 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

최근 기후 위기 및 탄소 중립 실현을 위한 각국의 노력으로 국내 및 해외 발전의 가장 중요한 부분을 담당하는 석탄 화력 발전 시스템에 대한 탄소 감축 요구가 거세지고 있다[1,2]. 현실적으로 석탄 화력 발전 시스템을 단시간 내에 폐쇄할 수는 없는 실정이며 단계적인 온실 가스 감축 및 화력 발전 시스템의 전환 노력이 필요한 실정이다[3,4]. 기존의 석탄 화력 발전 시스템을 이용하면서 탄소를 감축할 수 있는 대표적인 기술로는 CO₂ 가스 회수 및 저장 기술(CCS: Carbon capture & storage)이 있으며 이 기술을 실현하기 위한 대표 기술로 순산소 석탄 연소 기술을 들 수 있다.

이는 이산화탄소와 질소가 혼합된 배출 가스를 생산하는 기존의 공기 연소 시스템 대신 순산소를 이용하여 석탄을 연소하면 이산화탄소와 질소를 분리하는 공정 없이 이산화탄소만으로 이루어진 배출 가스를 생성하여 이의 저장을 용이하게 하는 기술이다[5,6]. 순산소 연소는 공기 분리 장치(ASU)를 이용하여 순수한 산소를 생산하고 이 산소를 재순환연소가스(RFG: Recycled flue gas)와 혼합하는 형태로 운전하게 된다. 연료의 높은 화염 온도를 낮추어 연소 보일러내 안정적인 운전 조건 확보를 위하여 연소가스재순환(FGR: Flue gas recirculation)을 하게 되며 이는 로내 온도 제어 및 대기 오염 물질 제어를 위하여 필수적으로 재순환된 연소가스 내 이산화탄소를 이용하여 순산소와 혼합하여 로내 연소를 수행하게 되면 공기 연소와는 다른 특성을 나타내게 된다[7,8]. 이렇게 생성된 배출가스는 물과 기타 불순물을 제거한 후에 고순도 CO₂ (최대 95%)가 생성되어 분리 공정 없이 CCS가 가능하게 된다[9].

Gao et al. [2]에 따르면 순산소 연소 시 O₂/N₂ 조건과 비교하여 minimum ignition 온도가 증가한다고 하였으며 이와 같이 나타나는 이산화탄소의 영향은 석탄 연소시 발생하는 대표적인 대기오염 물질인 SO₂, NO의 생성에 영향을 미치고 N₂가 없어 thermal NO의 생성이 억제되게 된다. Hu et al. [5]에 따르면 NO 배출량은 air 연소에 비하여 순산소 조건에서 감소한다고 하였으며 O₂/N₂, O₂/CO₂, O₂/RFG 순으로 감소된다고 하였다. 따라서 본 연구에서는 국내 영동 저급탄의 순산소 연소 특성을 살펴보기 위하여 DTF (Drop tube furnace)를 이용하여 온도 및 산소 분율의 조업 변수를 변화시키며 SO₂, NO, CO의 농도 및 CO₂ 분율에 미치는 영향을 살펴보았다. O₂/CO₂ 혼합 가스를 이용하여 각 변수의 영향을 살펴보고 O₂/N₂ 조건과 비교하였다.

2. 실험방법

순산소 연소 조건하에서 석탄 연소 실험을 위하여 Drop Tube Furnace (DTF)를 main reactor로 실험 장치를 구성하였다. Figure 1은 실험장치의 개략도를 나타낸 것이다. 장치의 주요 부분은 석탄의 순산소 연소 반응이 일어나는 DTF (9 cmID × 120 cmH)와 가스 및 석탄 공급부, 가스분석부로 구성되어 있다. 순산소 연소 조건하의 연소가스 조성을 모사하기 위해 O₂, CO₂, N₂ 가스를 MFC (Mass flow Controller, Model; 5850E)로

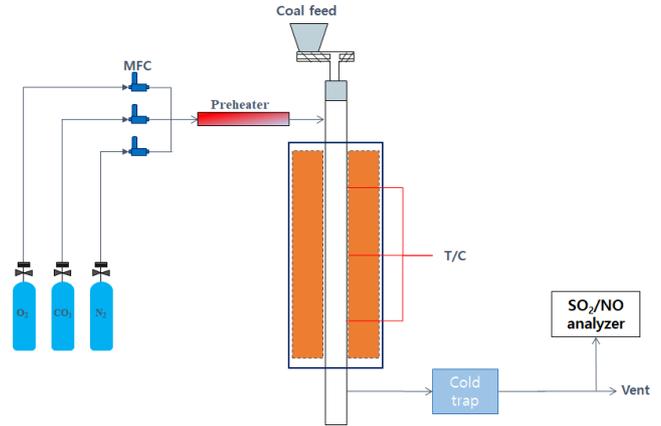


Figure 1. DTF combustion reactor.

공급하고 pre-heater를 거쳐 DTF의 상부로 공급하였다.

DTF는 1000 °C 이상의 연소실험을 위하여 inconel을 이용하여 제작되었으며 외부에 3개의 furnace에 의해서 가열되고 균일하게 설치된 3개의 thermocouple을 통하여 각 furnace의 온도가 제어된다. DTF에서 석탄의 연소 반응을 통해 생성되는 가스 일부를 채취하여 필터를 거쳐 수분과 분진을 제거한 후 ZE gas analyzer (Fuji electric Co. Ltd., Japan)를 이용하여 배가스 중 SO₂, NO, CO, CO₂ 가스 농도를 실시간으로 연속 측정하였다. 탄소 전환율을 구하기 위하여 일부 온도 범위에서 DTF 아래쪽에서 연소 후 석탄 sampling을 수행하여 원소 분석을 실시하였다.

연소 반응 온도는 furnace 설정값을 기준으로 900 °C ~ 1200 °C로 변화시켰으며 산소 분율은 30% ~ 50%로 변화시키면서 실험을 수행하고 NO 생성에 대한 가스 조성의 영향을 살펴보기 위하여 air 조건인 O₂/N₂, 21%의 실험을 수행하여 비교하였다. 반응 기체는 DTF 전체 관내 체류시간이 각 온도 조건별로 20 s가 되도록 상온 500 ~ 650 ml min⁻¹ 수준으로 전체 가스 유량을 조절하여 투입하고 석탄은 1 g min⁻¹ 투입하였다. Table 1은 실험에 사용한 석탄의 원소 및 공업 분석 결과이다. 실험에는 발열량이 약 4,770 kcal kg⁻¹인 영동 저급탄을 100 μm 수준으로 분쇄하여 사용하였으며 석탄 시료의 공업분석으로부터 휘발분이 14.7%이며 고정탄소가 55% 그리고 회분이 20.1%인 것으로 나타났으며 황의 함유량이 0.26%이었다.

DTF 반응기는 3개의 furnace를 이용하여 반응기의 온도를 조절하였는데 실험에 앞서 반응기의 중심부에서 세로 축방향

Table 1. Proximate and ultimate analysis of the coal

Proximate (wt.%)		Ultimate (wt.%)	
Moisture	10.2	C	64.36
Volatile	14.7	H	1.64
Ash	20.1	N	0.87
Fixed Carbon	55.0	S	0.26
		O	10.49
Calorific value (LHV, kcal kg ⁻¹)	4770	Cl	0.01

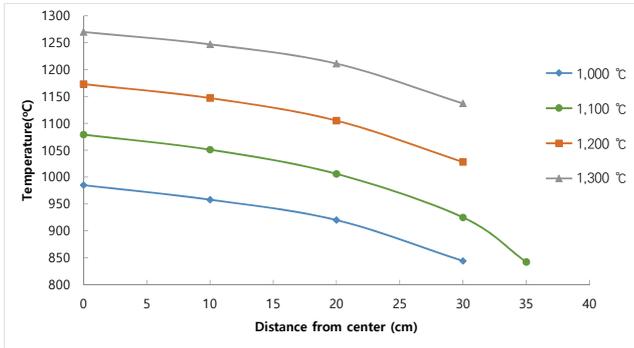


Figure 2. Temperature profile along the distance from the center of the reactor.

을 따라서 온도구배를 측정하고자 하였다. DTF 반응기 내부에 온도를 설정 온도에 맞추고 thermocouple을 중심부에서 10 cm 씩 세로 축방향으로 옮기면서 실제 furnace 설정 값과 비교하였다. Figure 2와 같이 DTF내 온도는 중심부에서 설정 온도에 따라 15 °C에서 30 °C가량 차이를 나타내게 되며 설정 온도가 올라갈수록 그 차이가 더 커지게 된다. 중심부에서 축방향으로 거리가 늘어남에 따라 반응 온도는 10 cm 당 20 °C~30 °C정도 감소하게 되어 DTF 전체적으로 동일한 온도에서 반응이 일어나기보다는 중심부에서 연소 반응이 가장 활발히 일어나고 양 쪽 입구 및 출구에서는 연소 반응이 중심부에 비하여 급격히 감소하여 석탄 연소는 주로 중심부에서 일어날 것으로 예측할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

Figure 3에 O₂/CO₂, 30%에서 연소 반응 온도가 900 °C ~ 1200 °C까지 변화할 때 NO, SO₂ 및 CO의 농도 변화를 나타내었다. 반응 온도가 증가할수록 생성 기체의 NO 농도가 증가하게 되는데 N₂를 투입하지 않는 순산소 연소의 특성상 생성된 NO 기체는 fuel 내에 함유된 N에 의해서만 발생되게 되며 반응 온도가 증가할수록 석탄의 연소가 활발해지며 석탄 내 N

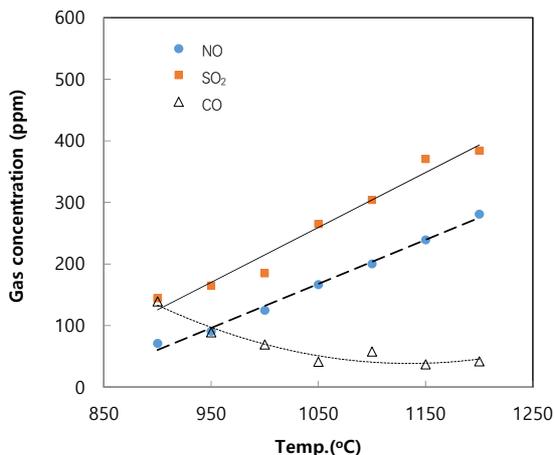


Figure 3. Effect of the combustion temperature on NO, SO₂ and CO concentration of the product gas.

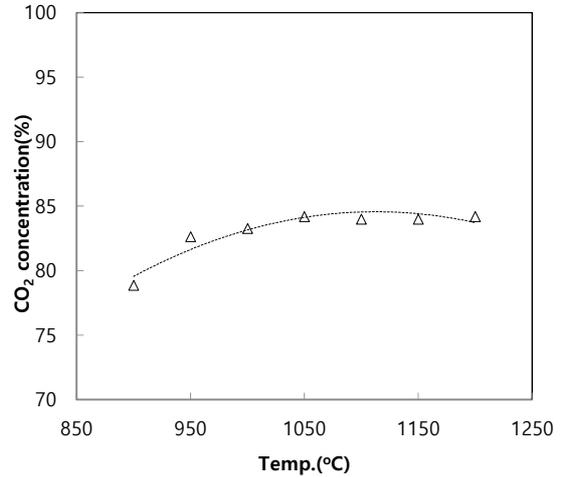


Figure 4. Effect of the combustion temperature on CO₂ concentration of the product gas.

연소로 인한 fuel 유래 NO의 양이 증가하게 되어 NO의 농도가 증가하게 된다. NO의 농도는 900 °C, 71 ppm에서 1200 °C, 281 ppm까지 반응 온도의 증가에 따라 지속적으로 증가함을 확인할 수 있다. 연소 후 sampling된 석탄에서도 900 °C에서 석탄 내 잔류하는 fuel-N의 비율이 900 °C, 0.66%에서 1200 °C 0.35%로 감소하여 fuel-N의 산화가 고온에서 더 많아져 생성 가스의 NO 농도가 증가하였음을 알 수 있다.

SO₂ 농도의 경우에도 석탄의 연소율 증가로 석탄 내의 S 성분이 산화되면서 SO₂를 생성하게 되고 반응 온도가 증가할수록 연소율이 증가하게 되므로 반응 온도에 따라 늘어나는 경향을 나타내었다. SO₂ 농도는 900 °C, 144 ppm에서 1200 °C, 384 ppm까지 반응 온도에 따라 급격하게 증가하게 된다[2,3].

반면 CO의 경우는 반응 온도에 따라 900 °C의 139 ppm에서 1200 °C의 42 ppm으로 완만히 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 연소시 온도가 증가할수록 석탄 연소가 활성화되면서 불완전 연소가 억제되어 CO 농도가 감소하였기 때문으로 예상된다.

Figure 4에는 CO₂의 분율에 대한 반응 온도의 영향을 나타내었다. CO₂의 분율은 연소 온도가 올라감에 따라 900 °C, 78.8%에서 1200 °C의 84.2%까지 점진적으로 증가함을 알 수 있다. 이는 기존의 70%의 분율이 투입된 CO₂ 모의 가스에 비하여 10-15% 수준이 증가한 것으로 연소로 인한 CO₂ 분율 증가를 알 수 있으며 반응 온도에 따라 석탄 연소율 및 완전 연소의 증가로 인하여 CO₂의 분율이 증가함을 알 수 있다. CO₂ 분율 증가량은 다음과 같은 식으로 계산되었다.

$$\begin{aligned} & (\text{CO}_2 \text{ increase, \%}) \\ & = (\text{CO}_2 \text{ fraction in flue gas, \%}) - (\text{CO}_2 \text{ fraction in inlet gas, \%}) \end{aligned} \quad (1)$$

Sampling된 연소 후 석탄 시료를 분석해보면 carbon 함량이 900 °C, 52.3%를 나타내었는데 투입 석탄 64.36%와 비교하면 탄소 전환율이 18.7%를 나타내었고 1200 °C 시료에서는 30.7%

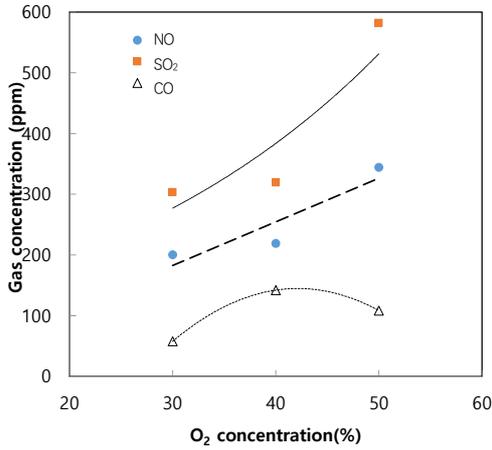


Figure 5. Effect of O₂ concentration on NO, SO₂ and CO concentration of the product gas.

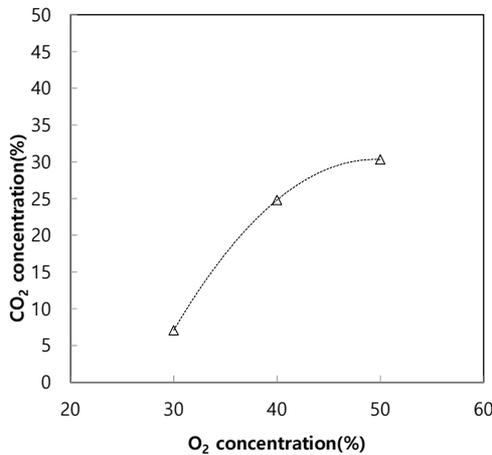


Figure 6. Effect of O₂ concentration on CO₂ concentration increase of the product gas.

의 carbon 함량으로 52.2%의 탄소 전환율을 나타내어 carbon의 연소가 더 활발히 일어나고 전환율이 높아져서 생성가스 내 CO₂의 분율이 증가하였음을 알 수 있다.

Figure 5에는 연소 반응 온도를 1100 °C로 고정시키고 O₂ 분율을 30%에서 50%로 변화시키면서 NO, SO₂ 및 CO 농도에 대한 O₂ 분율의 영향을 살펴보았다. 반응 온도의 영향과 마찬가지로 O₂ 분율이 증가함에 따라 석탄의 연소 반응이 활성화되어 석탄 내 N 및 S의 산화가 증가하게 되어 생성 기체의 NO 및 SO₂의 농도는 증가하는 경향을 나타내게 된다[3,4]. 이는 순산소 석탄 연소에 따라 산소 분율에 따른 NO의 생성이 증가한다는 Hu et al. [5]의 보고와 일치하는 결과로 O₂ 분율이 증가할수록 석탄 입자의 온도가 상승하여 coal-N이 NO로 산화되는 비율이 증가하게 된다고 보고되었다. NO의 농도는 30%, 200 ppm에서 50%, 344 ppm으로 증가하게 되며 SO₂의 농도는 30%, 304 ppm에서 50%, 582 ppm으로 급격하게 증가하게 된다. CO 농도의 경우 O₂/CO₂, 40%에서 최고치인 142 ppm을 나타내게 되며 이는 산소 분율이 30%일 때에 비하여 40%에서 석탄의 연소량이 증가하면서 함께 불완전 연소가 일부 늘어나 CO의 농도도 증가한 것으로 예상되며 산소 분율이 50%일 때

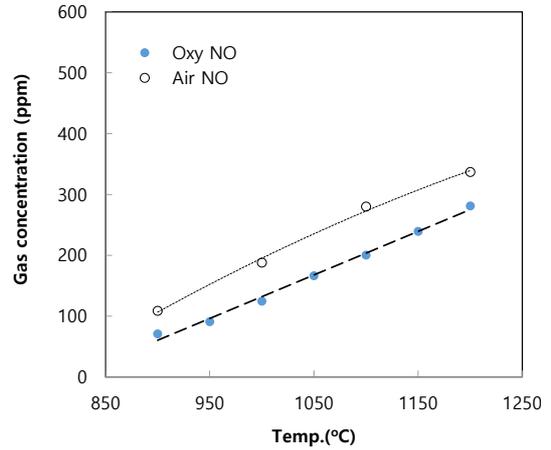


Figure 7. Effect of the combustion temperature on NO concentration of the product gas.

완전 연소가 증가하면서 CO의 농도가 일부 감소한 것으로 예상된다.

Figure 6에는 Figure 5와 같이 산소 분율이 30%에서 50%까지 증가할 때 투입된 CO₂ 기준 분율 대비 CO₂ 분율의 증가량을 나타내고 있다. 산소 분율 30%에서는 CO₂의 분율이 기준 반응 기체 분율인 70% 대비 7%가량 증가하였으나 산소 분율 50%에서는 기존의 투입 분율 50% CO₂ 대비 생성기체의 CO₂의 분율은 30%가량 증가하여 석탄의 연소가 급격히 증가되고 완전 연소도 증가한 것을 알 수 있다. 따라서 산소 분율이 높아질수록 석탄의 연소율이 증가하게 되며 함께 fuel-N 및 fuel-S의 산화 반응에 따라 NO 및 SO₂의 농도도 증가하는 것을 알 수 있다.

Figure 7에는 산소 분율 30%일 때 순산소 연소 반응 온도에 따른 NO 농도의 변화를 공기 조건(O₂/N₂, 21%)과 비교하여 나타내었다. 공기 조건의 NO의 경우 900 °C, 109 ppm에서 1200 °C, 337 ppm으로 순산소 연소와 마찬가지로 반응 온도에 따라 증가하는 현상을 나타내었으며 전체적으로 반응 온도에 관계 없이 순산소 연소(O₂/CO₂, 30%)에서 발생하는 NO에 비하여 40~80 ppm 수준으로 높은 값을 나타냄을 알 수 있다. O₂/CO₂ 분위기에서 석탄 연소시 생성된 CO 화합물이 NO 환원 반응에 기여하는 것으로 알려져 있어 순산소 조건에서 석탄의 연소를 위한 산소 분율이 30%로 공기 조건의 21%보다 높음에도 불구하고 발생 NO가 낮은 값을 나타낸다[10-12].

4. 결론

순산소 연소 반응에서 생성 기체의 NO 및 SO₂의 농도는 연소 반응 온도 및 투입 산소 분율이 증가함에 따라 증가하게 된다. 반응 온도가 증가할수록 fuel인 석탄 내 N 및 S의 산화와 완전 연소를 촉진하여 NO, SO₂ 농도 및 CO₂ 분율이 증가하게 되며 CO의 농도는 감소하게 된다. 산소의 분율이 높아지면 연소 반응이 활성화되어 NO, SO₂ 및 CO₂ 발생량이 증가하게 된다. 공기 연소의 경우에도 O₂/N₂, 21%의 연소 조건에서 온도 증가에 따라 NO 농도는 증가하게 되며 순산소 연소에서 CO의

생성으로 인한 NO 환원 반응으로 공기 연소에 비하여 30% 산소를 주입한 순산소 연소에서 40~80 ppm 정도 낮은 NO 농도를 나타내게 된다.

감사

This research was supported by KIMM Institutional program (NK231A and NK231F).

References

1. Sher, F., Pans, M. A., Sun, C., Snape, C., and Liu, H., "Oxy-fuel Combustion Study of Biomass Fuels in a 20 kWth Fluidized Bed Combustor," *Fuel*, **215**, 778-786 (2018).
2. Gao, S., Zhang, Z., Zhu, M., Cheng, F., and Zhang, D., "An Experimental Study of the Ignition and Combustion Characteristics of Single Coal Gangue Particles Under Oxy-fuel Conditions," *Fuel*, **306**, 121741 (2021).
3. Rokni, E., Panahi, A., Ren, X., and Leventis, Y. A., "Curtailling the Generation of Sulfur Dioxide and Nitrogen Oxide Emissions by Blending and Oxy-combustion of Coals," *Fuel*, **181**, 772-784 (2016).
4. Chen, L., and Bhattacharya, S., "Sulfur Emission from Victorian Brown Coal Under Pyrolysis, Oxy-fuel Combustion and Gasification Conditions," *Environ. Sci. Technol.* **47**(3), 1729-1734 (2013).
5. Hu, X., Li, X., Luo, G., and Yao, H., "Homogeneous and Heterogeneous Contributions of CO₂ and Recycled NO to NO Emission Difference Between Air and Oxy-coal Combustion," *Fuel*, **163**, 1-7 (2016).
6. Duan, L., Zhou, W., Li, H., Chen, X., and Zhao, C., "Sulfur Fate During Bituminous Coal Combustion in an Oxy-fired Circulating Fluidized bed Combustor," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(9), 1952-1955 (2011).
7. Stanger, R., and Wall, T., "Sulphur Impacts During Pulverised Coal Combustion in Oxy-Fuel Technology for Carbon Capture and Storage," *Prog. Energy Combust. Sci.* **37**(1), 69-88 (2011).
8. Min, T. J., Keel, S. I., Yun, J. H., Roh, S. A., Han, B. W., Lee, H. K., Seo, S. I., and Kim, Y. J., "Research on Desulfurization and Dust Removal Characteristics in Oxy-PC Combustion system," *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(1), 116-120 (2010).
9. Cho, Y. W., Ahn, J. H., and Kim, T. S., "Analysis of Efficiency Enhancement of the Integrated Gasification Combined Cycle with Oxy-Combustion Carbon Capture by Changing the Oxygen Supply System," *Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society*, **30**(4), 347-355 (2019).
10. Liu, H., Zailani, R., and Gibbs, B. M., "Comparisons of Pulverized Coal Combustion in air and in Mixtures of O₂/CO₂," *Fuel*, **84**(7-8), 833-840 (2005).
11. Kazanc, F., Khatami, R., Manoel Crnkovic, P., and Leventis, Y. A., "Emissions of NO_x and SO₂ from Coals of Various Ranks, Bagasse, and Coal-bagasse Blends Burning in O₂/N₂ and O₂/CO₂ Environments," *Energy and Fuels*, **25**(7), 2850-2861 (2011).
12. Zhu, T., Hu, Y., Tang, C., Wang, L., Liu, X., Deng, L., and Che, D., "Experimental Study on NO_x Formation and Burnout Characteristics of Pulverized Coal in Oxygen Enriched and Deep-staging Combustion," *Fuel*, **272**, 117639 (2020).