

미분탄 연소 시스템에 바이오매스 혼소시 카올린 첨가제 적용에 따른 회 점착 저감 특성 예측 연구

박지선¹, 이재욱¹, 이용운¹, 이영재¹, 양 원¹, 채태영^{1*}, 김재관²

¹한국생산기술연구원 탄소중립산업기술연구부
충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89

²한전 전력연구원
대전광역시 유성구 문지로 105

(2023년 6월 30일 접수; 2023년 8월 8일 수정본 접수; 2023년 8월 17일 채택)

Analysis of Predicted Reduction Characteristics of Ash Deposition Using Kaolin as a Additive During Pulverized Biomass Combustion and Co-firing with Coal

Jiseon Park¹, Jaewook Lee¹, Yongwoon Lee¹, Youngjae Lee¹, Won Yang¹, Taeyoung Chae^{1*}, and Jaekwan Kim²

¹Carbon Neutral Technology R&D Department, Korea Institute of Industrial Technology,
89 Yangdaegiro-gil, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungchungnam-do 31056, Korea

²KEPCO Research Institute,
105 Munji-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34056, Korea

(Received for review June 30, 2023; Revision received August 8, 2023; Accepted August 17, 2023)

요약

국내의 석탄화력발전소에서 REC(Renewable energy certificate) 확보를 위해 혼소되고 있는 바이오매스는 기존의 목질계 바이오매스인 우드 펠릿에서부터 최근 들어 초본계 바이오매스로의 확대가 진행되고 있다. 초본계 바이오매스의 경우 목질계 바이오매스에 비해 K, Na 등의 알칼리계 금속 함량이 더 높아 회용점이 더 낮고, 이 때문에 보일러 튜브에의 회 점착을 늘려 보일러의 효율을 떨어뜨리는 원인이 되고 있다. 본 연구에서는 초본계 바이오매스 연소시 회 용점을 높여 회 점착을 감소시키기 위해 많이 사용되고 있는 첨가제인 카올린(kaolin)이 석탄-바이오매스 혼소시 미치는 영향을 열화학 평형 계산을 통해 분석하고자 하였다. 이전 연구에서 수행된 80 kW_{th} 급 미분탄 - 바이오매스 혼소 실험에서 카올린을 사용하는 경우 오히려 회 점착량이 늘어나는 원인을 해석을 통해 분석하였으며, 해석을 수행한 결과 석탄에 많이 포함되어 있는 Al₂O₃ 때문에, Al-Si 계열 첨가제인 카올린 투입시 aluminosilicate 화합물의 생성이 촉진되어 용융점이 낮은 mullite가 많이 형성, 카올린을 더 사용할수록 슬래그 생성이 증가하는 것을 확인하였다. 추가적으로 바이오매스 혼소율을 0~100%까지 10% 간격으로 증가시켜가면서 해석을 수행하였으며, 그 결과 비선형적인 액상 슬래그 생성 특성을 확인하였다. 결과적으로는 바이오매스 혼소율 50~60% 조건일 때 가장 적은 양의 액상 슬래그가 생성됨을 파악하였다. phase diagram을 분석한 결과, 고용용점 화합물(leucite, feldspar)이 해당 조건에서 가장 많이 생성되는 것을 확인하였다.

주제어 : 초본계 바이오매스, 슬래깅, 카올린, 열화학평형 계산

Abstract : Biomass has been used to secure renewable energy certificates (REC) in domestic and overseas coal-fired power plants. In recent years, biofuel has been diversified from traditional wood pellets to non-woody biomass. Non-woody biomass has a higher content of alkaline metals such as K and Na than wood-based biomass, resulting in a lower melting point and an increase in slagging on boiler tubes, which reduces boiler efficiency. This study analyzed the effect of kaolin, an additive commonly used to increase melting points, on biomass co-firing to coal through thermochemical equilibrium calculations. In a previous experiment on biomass co-firing to coal conducted at 80 kW_{th}, it was interpreted that the use of kaolin actually increased the

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hitae0@kitech.re.kr; Tel: +82-41-589-8577; Fax: +82-41-589-8323

doi: 10.7464/ksct.2023.29.3.193 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.

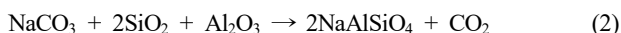
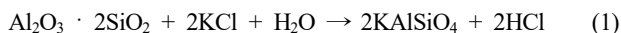
amount of fouling. In this study, analysis showed that when kaolin was added, aluminosilicate compounds were generated due to Al_2O_3 , which is abundant in coal, and mullite was formed. Thus, it was confirmed that the amount of slag increased when more kaolin was used. Further analysis was conducted by increasing the biomass co-firing rate from 0% to 100% at 10% intervals, and the results showed non-linear liquid slag generation. As a result, it was found that the least amount of liquid slag was generated when the biomass co-firing rate was between 50 and 60%. The phase diagram analysis showed that high melting point compounds such as leucite and feldspar were most abundantly generated under these conditions.

Keywords : Herbaceous biomass, Slagging, Kaoline, Thermo-chemical equilibrium calculation

1. 서 론

최근 기후위기에 따른 온실가스 감축 필요성이 급격하게 증가함에 따라, 석탄화력 발전소에서 배출하는 이산화탄소를 단기적으로 저감해야 할 필요성이 높아지고 있다. 탄소 중립 연료(carbon neutral fuel)인 바이오매스의 혼소는 석탄화력 발전에서 이산화탄소 저감을 위해 가장 널리 사용될 수 있는 방안 중 하나로, 이미 국내에서 열량 기준으로 약 3~5%, 유럽 등에서는 최대 20% 이상의 혼소율로 바이오매스 혼소가 수행되고 있다[1,2]. 이에 더하여, 기존의 석탄화력 발전소를 바이오매스 전소 발전소로 개조하여 운영하는 사례도 늘어나고 있다[3,4]. 이 경우, 연소 특성 및 보일러의 성능이 변화하여 배가스 내 오염물질 농도의 변화가 불가피하며[5,6], 바닥재 및 비산재의 성분 변화로 인해 이들의 재활용 가능 여부도 달라질 수 있다[7].

발전용 바이오 연료는 대부분 우드펠릿으로 대표되는 목질계 연료가 사용되어 왔으나, 최근 들어 다양한 바이오 연료로 확대되고 있는 추세이다[8]. 특히 초본계 바이오매스는 자원의 풍부함으로 인해 지속적으로 사용이 확대될 수 있는 잠재력을 가지고 있다. 그러나 해당 연료는 목질계 바이오매스에 비해 대체로 수분 및 회분 함량이 높으며, 발열량이 낮아 보일러 효율에 영향을 끼칠 수 있어 반탄화와 같은 전처리 기술을 필요로 하기도 한다[9]. 예를 들어 초본계 바이오매스인 Danish straw의 회분 함량은 전체 질량 대비 13.42%이고, 목질계 바이오매스인 Swedish wood의 회분 함량은 0.2%로 초본계 바이오매스와 비교했을 때 매우 적은 양이다[10]. 또한, 이 회분이 연소 중에 보일러 튜브에 점착되어(ash deposition) 고온의 연소 가스가 튜브에 복사열을 전달하는 것을 방해하고, 보일러 효율을 저하시키는 원인이 되고 있다. 이는 식 (1)-(2)에 나타낸 것과 같이 다른 화학종과 반응하여 회분의 용점을 낮추어 점착성을 증가시킬 수 있는 K, Na와 같은 알칼리계 금속 성분들의 함량이 초본계 바이오매스 회분 내에 높기 때문이다[11,12].



식 (1)과 (2)에서 나타낸 것과 같이, 알칼리계 금속 성분들이 높은 Cl 성분과 반응하여 생성되는 KCl은 점착성 증가뿐만 아니라, 이로 인한 튜브의 부식까지 가속화하여 반드시 제어해야 하는 물질 중 하나이다[10-14]. KCl의 제어를 통해 회 점착성을 낮추기 위한 방법으로서 첨가제(additive) 사용을 고려할 수 있으며, 카올린(kaolin)과 같은 알루미늄 실리케이트

(Aluminium silicate) 기반 계열, 황 기반 계열, 칼슘 기반 계열, 인(phosphorous) 기반 계열 등으로 분류된다[15]. 이 중 카올린은 석탄 회 성분과 유사하여 쉽게 구할 수 있다는 장점이 있어 첨가제로서 많은 연구가 수행되어 왔다. 예를 들어 팜 오일 생산과정의 부산물인 EFB(empty fruit bunch)를 연소하면 보일러 표면에 클링커(Clinker) 문제가 발생하여, 이는 첨가제 Kaolin을 통해 고융점의 화합물을 생성하여 해당 문제를 해결한 사례도 존재한다[16-21]. 대부분의 경우 바이오매스 전소에 적용되어 회 용점을 높여 회 점착을 억제하는 결과들을 보여주고 있으나[16-19], 최근 본 연구팀에서 발표한 연구에서는 미분탄에 바이오매스 30% 혼소를 수행하는 경우 카올린을 사용할 때 오히려 회 점착이 증가하는 실험 결과를 보여주었다[20]. 이는 연료의 종류에 따라 카올린 첨가제의 적용이 다른 결과를 만들어 낼 수 있다는 것을 보여주며, 그 원인을 규명한다면 과학적 결과에 근거한 첨가제의 사용 요건을 정립할 수 있는 중요한 근거가 될 수 있음도 함께 보여준다.

본 연구에서는 이를 위해 이전 실험 조건을 대입한 열화학적 평형 해석을 수행하였으며, 여기에서 확보한 해석의 타당성에 근거하여 바이오매스 혼소율별 회 점착 특성을 예측하고 이 때 생성이 예상되는 물질들에 대한 분석을 수행하였다. 이를 통해 카올린으로 대표되는 알루미늄 실리케이트 계열의 바이오매스 연소 적용 첨가제가 유효할 수 있는 조건을 도출하고자 하였다.

2. 접근 방법

2.1 해석 방법

기존 80 kW 급 연소 시스템에서의 실험 연구결과를 기반으로 하여[20], 해당 실험의 기본 조건이었던 초본계 바이오매스(밀짚 펠릿: straw pellet)의 열량기준 혼소율 30% 조건에서 카올린 투입시 열화학적 평형 계산을 수행하였다. 실제 연소실 내 상황이 평형 상태라고 볼 수는 없으나 실험 결과를 분석하고 상대적 경향성을 파악하는데 있어서 유용한 도구임을 감안하였다. 평형 계산은 상용 소프트웨어인 FACTSAGE 7.3을 통해 수행되었으며, 주요 화합물에 대한 열역학 데이터와 금속, 액체 및 고체 산화물 용액, 용융 및 수용액 등 여러 용액에 대한 평가를 진행할 수 있다. 물성 데이터베이스로는 FToxide가 사용되어 액상 온도 및 고형 물질들의 비율을 예측하였다. FToxide는 Al_2O_3 , CaO, Fe_2O_3 등을 포함한 순수 산화물 및 고체, 액체 산화물에 대한 데이터를 포함한다. 또한 slag에 대한 데이터베이스도 포함하고 있어 계산에 고려될 수 있다[22].

2.2 해석 조건

Table 1에는 본 연구에서 사용된 연료들의 성상을 나타내었으며, 해당 연료들은 이전 실험 연구에서 사용된 연료들의 성상과 같다[20]. 석탄의 경우 전형적인 아역청탄 계열로서 휘발분과 고정탄소가 비슷하게 함유되어 있다. 회 성분의 경우 SiO₂와 Al₂O₃ 성분이 가장 많이 함유되어 있어 첨가제인 카올린의 주 성분인 Al과 Si 성분이 석탄회에 이미 많이 포함되어 있음을 확인할 수 있다. 밀짚 펠릿(straw pellet)의 경우에는 전형적인 바이오매스의 연료특성에서 보여지는 것처럼 휘발분이 69.7%, 산소 함량이 33.7%로 매우 높으며, 회분 역시 6%로 석탄보다 더 높게 나타나고 있다. 이는 통상적인 목질계 바이오매스의 회분 함량보다 훨씬 높은 것으로 회 점착의 가능성이 매우 높음을 보여준다. 회분의 경우 SiO₂의 함량이 56.3%로 매우 높으나, 석탄과 달리 K₂O 성분도 28.3%로 매우 높아 회 점착 가능성이 역시 높게 나타날 수 있음을 보여준다. 실제 석탄과 밀짚 펠릿은 열량 기준 7:3으로 연소실에 투입되었으며, 이렇게 혼합된 연료의 성상도 Table 1에 함께 나타내었다.

Table 2에는 열화학 평형 계산을 위한 입력값을 정리하여 나타내었으며, 연료 입력은 표준 연료 분석 결과에서 파생된다. 연료 성분은 주어진 연료의 kg 당 특정 성분의 그램 단위의 양을 나타낸다. Table 1의 원소 분석 결과인 C, H, N, O, S 성분과 공업분석으로 측정된 ash 양을 계산, 나머지 무기물에 대한 계산을 진행하여 모든 원소의 합이 1 kg이 되도록 정리하는 방식으로 열화학평형 계산 프로그램의 입력값을 정의하였다. 바이오매스 혼소를 계산할 때는 각각의 석탄과 바이오매스 혼소의 비율을 계산한 뒤의 값을 입력하였으며, 그리고 연료의 4%

Table 1. Composition of fuels used in the experiment[20]

Case	Coal	Straw pellet (SP)	Mixed fuel (Coal:SP=7:3, heat base)
Ultimate analysis (wt%)			
C	65.5	45.4	59.5
H	4.3	5.0	4.5
O	13.3	33.7	19.4
N	1.4	0.6	1.12
S	1.3	0.1	0.9
Proximate analysis (wt%)			
Fixed carbon	42.7	15.1	34.4
Volatiles	43.1	69.7	51.1
Moisture	9.1	9.2	9.1
Ash	5.1	6	5.4
Ash component (wt%)			
SiO ₂	47.22	56.26	49.93
K ₂ O	1.88	28.34	9.81
P ₂ O ₅	2.18	2.18	2.18
MgO	0.63	2.38	1.16
CaO	0.92	8.64	3.23
Al ₂ O ₃	36.62	0.93	25.93
Na ₂ O	1.39	0.73	1.19
Fe ₂ O ₃	6.79	0.5	4.91
TiO ₂	2.36	0.03	1.66

Table 2. Input parameters for thermo-chemical equilibrium calculation

	Coal	Straw pellet(SP)	Mixed fuel (Coal:SP=7:3, heat base)
(Unit)	(g)	(g)	(g)
H ₂ O	91	100	93.7
C	655	390	575.5
H	43	45	43.6
N	14	7	11.9
S	13	0.2	9.16
Cl	0	16.5	4.95
Al	18.9	0.3	13.32
Ca	0.6	5.7	2.13
Fe	4.6	0.3	3.31
Mg	0.4	2.2	0.94
P	0.9	0.9	0.9
K	1.5	17	6.15
Si	21.63	65.66	34.839
Na	1	3.3	1.69
Ti	1.4	0	0.98
Mn	0.02	0.9	0.284
Zn	0.05	0.04	0.047
O	133	345	196.6
Combustion Air			
O ₂	1772	1772	1772
N ₂	6664	6664	6664

additive를 첨가한 연소 계산시에는 연료의 전체를 96%로 계산을 하고 연료와 additive를 합하여 100%가 되게 계산을 진행하였다.

첨가제인 카올린은 Al₂Si₂O₅(OH)₄의 성상을 가지고 있다. 혼합 연료 투입량 기준 0, 1, 4%로 투입율을 변화시켜가면서 실험 및 해석을 수행하였으며, 석탄회 자체의 첨가제로서의 기능이 가능한지 여부를 확인하기 위하여 추가적으로 밀짚 펠릿 혼소율을 0~100%까지 10% 간격으로 바꾸어가며 해석을 수행하였다. 온도 범위는 800~1400℃에서 진행을 하였고 대기압(1 기압)으로 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열평형 계산과 측정 결과 비교를 통한 검증

본 연구에서 사용된 열화학 평형 계산의 타당성 검증을 위해, 다양한 연료에 대하여 FactSage를 사용한 계산을 수행하고, 회용용 온도를 예측한 결과를 Figure 1에 나타내었다. 사용된 연료는 4종의 석탄(AL, IN, FL, MC)과 2종의 바이오매스(WP, TP)이며, 예측된 온도는 용융된 슬래그 비율이 75%가 되는 지점의 온도값으로 설정하였다. 이는 회용용점의 경우 hemispherical/fluid temperature (HT/FT) 측정값에 해당된다. 해당 측정값들은 ASTM standard D1857에 의해 얻어졌다. 계산값을 측정값과 비교한 결과, 대부분 온도값이 상당한 일치를 보였으며, 가장 큰 차이를 보이는 우드펠릿의 경우에도 ±5.4% 이내의 오차를 나타내었다. 평균적으로는 ±1.0% 이내의 오차

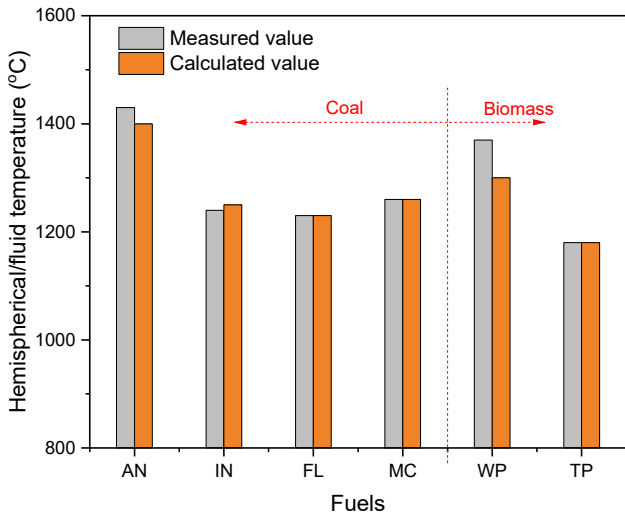


Figure 1. Comparison of calculated and measured hemispherical/fluid temperatures(HT/FT).

를 보여 본 화학평형 계산이 물리적으로 타당한 결과를 나타내는 것을 알 수 있다.

3.2 기존 실험 결과에 대한 분석

Figure 2에는 기존 연구로서 수행된 실험 결과를 요약하여 나타내었다. 실험시에는 석탄 100%, 석탄 70% + 밀짚 펠릿 30% 혼소 조건과 함께 첨가제로 카올린 외에도 황산암모늄(ammonium sulfate)이 사용되었다. 각각의 조건에 대해 회 점착 경향(desposit propensity)을 실험결과에 근거, 계산하여 나타내었으며 해당 지표는 기존 연구에 정리되어 있다[20]. 실험 결과를 요약하면, 밀짚 펠릿을 혼소한 경우 석탄 100% 조건에 비해 약 30% 정도 회분 점착 경향이 증가하였으며 이는 석탄보

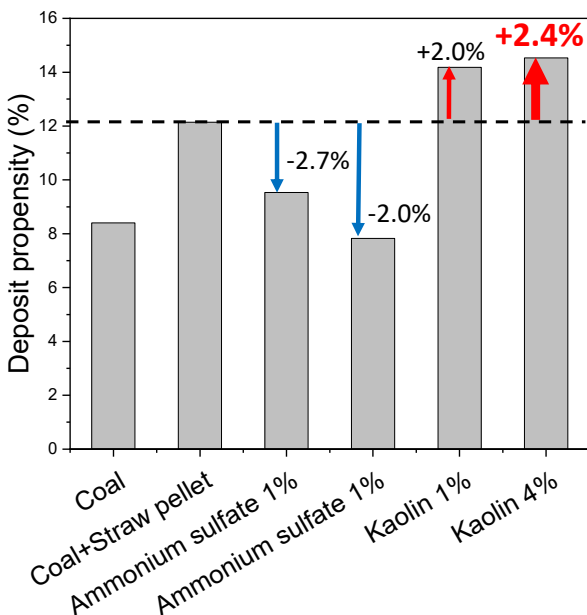


Figure 2. Deposition propensity for various fuels and additives: Data was based on the previous experimental study[14].

다 높은 회분 및 K 함량에 따른 결과로 보여진다. 황산암모늄을 첨가제로 사용하는 경우 회 점착 경향이 1 wt% 및 4 wt%에 대하여 각각 2.7 pt%, 4.0 pt% 감소하는 것으로 나타나 회 점착을 억제하는 데 중요한 역할을 하는 것을 보여주었다. 반면에, 카올린을 사용하는 경우 오히려 회 점착이 늘어나는 결과를 보여주었으며, 카올린의 사용량이 많은 경우에도 회 점착은 더 증가하는 결과를 보여준다. 이는 카올린이 첨가제로서 오히려 기능하지 못하고 있음을 보여주는 것으로, 열화학 평형 계산을 통해 그 원인을 규명하고자 하였다.

3.3 바이오매스 혼소시 첨가제량 변화에 따른 해석 결과

Figure 3에는 밀짚 펠릿 혼소시 액상 슬래그(liquid slag)의 분율 변화를 카올린이 없는 경우와 1, 4% 첨가했을 때에 대하여 온도별로 나타내었다. 동일 온도에서 액상 슬래그 비율이 높다는 것은 생성되는 화합물 내 용융물 생성이 높다는 것을 의미하며, 회 점착 가능성이 그만큼 높아진다는 것을 나타낸다. 그래프를 보면, 1000~1200°C의 저온 구간에서는 카올린의 투입량이 많아질수록 액상 슬래그의 분율이 높아지는 것을 알 수 있으며, 실제 실험 온도대인 1150°C에서의 결과를 봐도 카올린의 첨가가 회 점착에 부정적인 영향을 끼치고 있음을 확인할 수 있다. 이는 실험 결과에서 나타난 결과와 동일하며, 이를 통해 본 열화학 평형 계산 결과가 실제 상황을 잘 묘사하고 있음을 보여준다. 또한, 해당 영역대에서는 카올린이 회 점착을 억제하고 있지 못하고 오히려 증가시키고 있음도 잘 보여준다. 반면에 고온 영역대(1200°C) 이상의 구간에서는 카올린의 투입량이 많아질수록 액상 슬래그의 양이 줄어들고 있음을 확인할 수 있으며, 카올린이 회 점착 억제에 도움이 됨을 보여준다.

Figure 4에는 밀짚 펠릿 혼소시 액상 슬래그와 함께 생성되는 다양한 화합물들의 분포를 온도대별로 나타내었다. 카올린 투입량을 증가시킨 경우, 1200°C 이하에서는 생성 slag 양이 증가하고, 해당 온도 이상에서는 slag 양이 감소하는 특성을 나타내고 있다. 이외에도 Leucite, feldspar, mullite, corundum

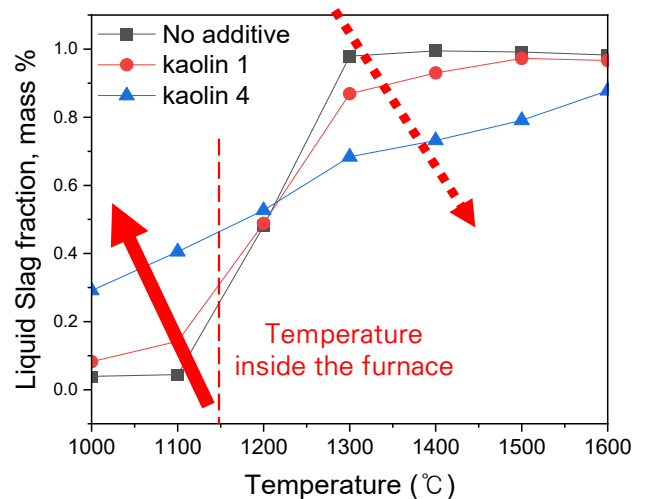
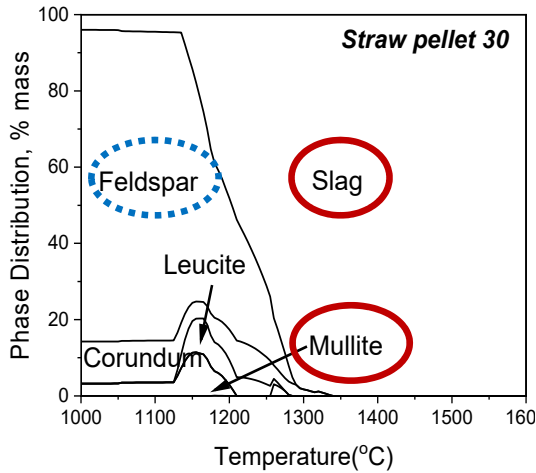
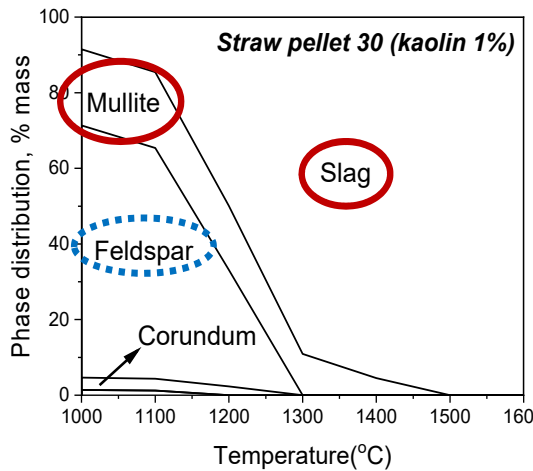


Figure 3. Liquid slag fraction for various temperatures and percentages of kaolin.

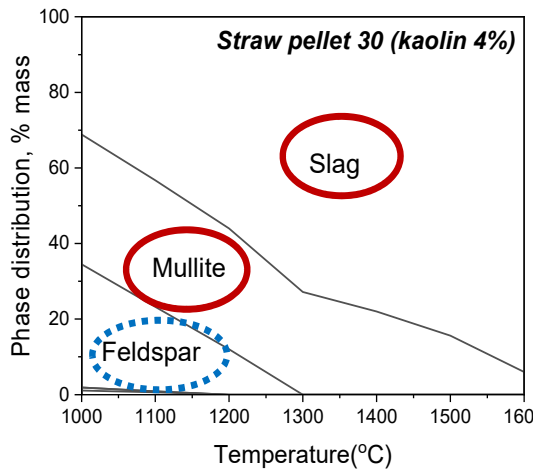
등의 여러 화합물들이 생성되고 있으며, 용융온도가 높은 K-aluminosilicate 계열인 Feldspar ($KAlSi_3O_8$)가 생성되었으나, 카올린 첨가 후 감소하는 특성을 보이고 있다. 반면에 카올린 첨가량이 많아질수록 Feldspar에 비해 용점이 낮은, aluminosilicate 계열의 mullite 생성물은 증가하는 경향이 나타나고 있다. 본 실험의 주 온도대가 1150~1200°C임을 고려할 때, 해당 온도대에서는 카올린을 첨가할수록 K-aluminosilicate 계열 화합물은 오히려 줄고, 용점이 낮은 aluminosilicate 계열 화합물의 비중이 늘어나면서 용점이 떨어져 오히려 슬래그가 증가하는 특성을 나타낸 것으로 분석할 수 있다. 이를 좀더 자세하게 분석해보면, 본 연구에서 사용된 연료에 석탄이 70% 함유되어 있고, Table 1에 나타난 것처럼 해당 연료 Al_2O_3 함량(36.6%)이 straw pellet에 비해(0.9%) 월등히 높기 때문에, Al-Si 계열 첨가제인 카올린으로 인해 aluminosilicate 화합물의 생성이 촉진되어 용융점이 낮은 mullite가 많이 형성되어 카올린을 더 사용할수록 슬래그 생성이 증가하는 것으로 보여진다. 또한 석탄의 경우 ash 내 K_2O 함량(1.9%)이 낮아(straw pellet의 경우 28.3%) 용융점이 높은 K-aluminosilicate 계열 화합물은 잘 생성되지 않았다. 이를 통해 첨가제인 카올린을 사용하여 K-aluminosilicate 계열 화합물을 생성시킴으로서 슬래그를 저감하려는 시도는 본 실험에서와 같은 특정한 성상에서는 오히려 역효과를 나타내는 것을 해석을 통해 확인할 수 있다.



(a) Straw pellet 30% without kaolin addition



(b) Straw pellet 30% with 1% kaolin addition



(c) Straw pellet 30% with 4% kaolin addition

Figure 4. Simulation results of phase distributions for various kaolin additions.

silicate 계열의 mullite 생성물은 증가하는 경향이 나타나고 있다. 본 실험의 주 온도대가 1150~1200°C임을 고려할 때, 해당 온도대에서는 카올린을 첨가할수록 K-aluminosilicate 계열 화합물은 오히려 줄고, 용점이 낮은 aluminosilicate 계열 화합물의 비중이 늘어나면서 용점이 떨어져 오히려 슬래그가 증가하는 특성을 나타낸 것으로 분석할 수 있다. 이를 좀더 자세하게 분석해보면, 본 연구에서 사용된 연료에 석탄이 70% 함유되어 있고, Table 1에 나타난 것처럼 해당 연료 Al_2O_3 함량(36.6%)이 straw pellet에 비해(0.9%) 월등히 높기 때문에, Al-Si 계열 첨가제인 카올린으로 인해 aluminosilicate 화합물의 생성이 촉진되어 용융점이 낮은 mullite가 많이 형성되어 카올린을 더 사용할수록 슬래그 생성이 증가하는 것으로 보여진다. 또한 석탄의 경우 ash 내 K_2O 함량(1.9%)이 낮아(straw pellet의 경우 28.3%) 용융점이 높은 K-aluminosilicate 계열 화합물은 잘 생성되지 않았다. 이를 통해 첨가제인 카올린을 사용하여 K-aluminosilicate 계열 화합물을 생성시킴으로서 슬래그를 저감하려는 시도는 본 실험에서와 같은 특정한 성상에서는 오히려 역효과를 나타내는 것을 해석을 통해 확인할 수 있다.

3.4 바이오매스 혼소 비율 변화에 따른 해석 결과

바이오매스 연소시에 슬래그 저감을 위해 사용되는 대표적인 첨가제인 카올린이 석탄 연소의 혼소 연료로 사용되는 경우 오히려 역효과를 내고 있음을 확인하였다. 이는 바이오매스의 혼소 비율이 높아져 전소까지 가는 경우, 혹은 대부분의 국내 발전소에서처럼 낮은 비율로 바이오매스 혼소가 이루어지는 경우 각각에 대해 카올린의 효과를 평가해야 할 필요가 있음을 의미한다. 이에 따라, 본 연구에서는 바이오매스 혼소 비율을 0~100%까지 10% 단위로 바꾸어가면서 슬래그 생성 특성을 해석하였다. Figure 5에는 바이오매스 혼소 비율을 바꾸어 가면서 생성되는 액상 슬래그의 비중을 1000~1600°C 온도 범위에서 표시하여 경향성을 나타내었다. 1000~1100°C 온도 범위에

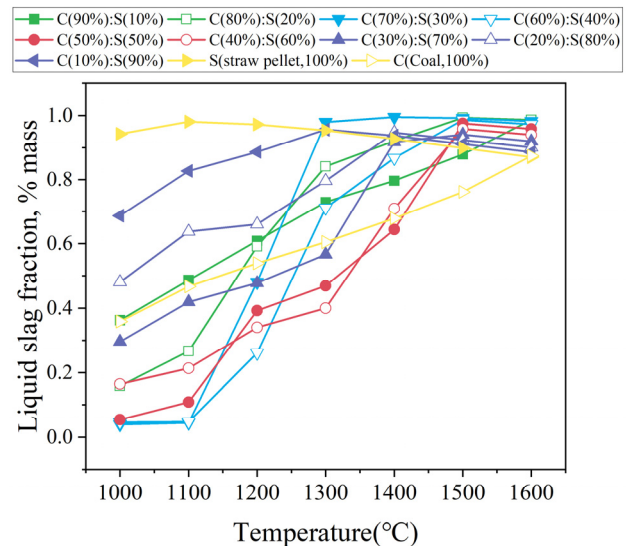


Figure 5. Simulation results of liquid slag fraction for various co-firing ratios of the straw pellet.

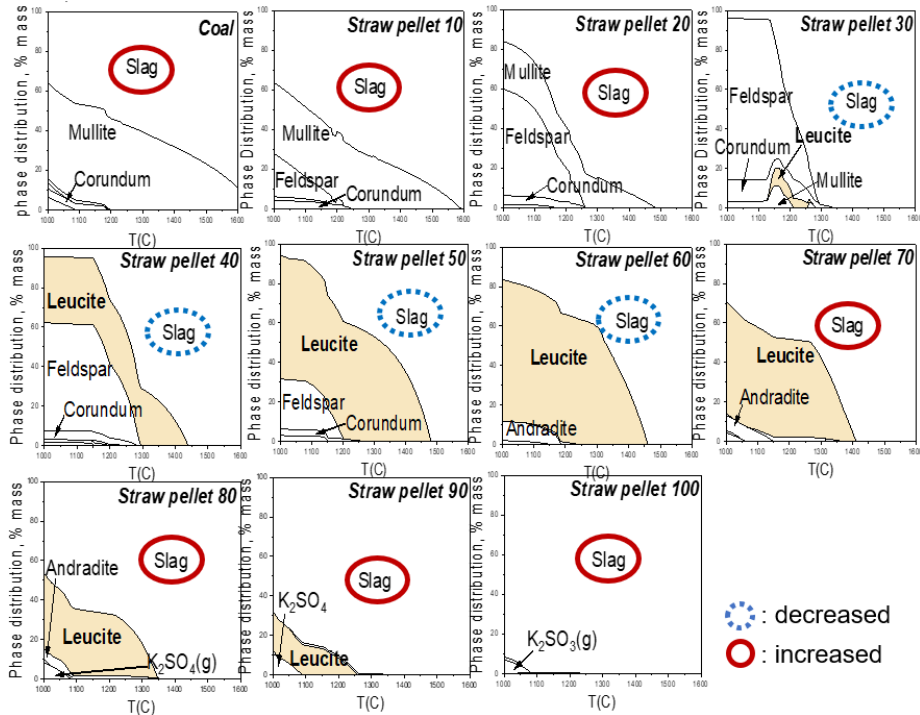


Figure 6. Phase distributions for various co-firing ratios of the straw pellet.

서의 특성을 살펴보면, 바이오매스 혼소율이 높아지면서 오히려 액상 슬래그 비중이 낮아지는 현상이 약 40% 바이오매스 혼소시까지 보여지고 있으며, 이후 혼소율이 더 높아지면 액상 슬래그 비중이 높아지는 현상을 보이고 있다. 그러다 1100~1400°C 온도 범위에서는 특히 혼소율 30~40% 범위에서 급격하게 액상 슬래그의 비중이 온도에 따라 증가하는 경향을 보이고 있다. 혼소율이 80% 이상인 경우에는 기본적으로 높은 액상 슬래그 비중이 보여지고 있으며, 온도의 영향을 크게 받지 않는 특성을 보인다. 전체적으로는 혼소 비율에 따라 비선형적인 액상 슬래그 생성량이 나타나고 있는 것을 확인할 수 있으며, 이는 연료 성분에 따라 다양한 형태의 화학반응이 액상 슬래그 생성에 영향을 끼치고 있음을 보여준다.

위와 같은 현상이 일어나는 원인을 알아보기 위해 각 케이스들에 대한 phase distribution을 분석해보았다. Figure 6에는 바이오매스(straw pellet)의 혼소 비율에 따른 phase diagram을 1000~1600°C 온도 범위에서 정리하여 나타내었다. 가장 중요하게 나타나는 특징은, 액상 슬래그 생성이 저해되는 가장 중요한 화합물이 고용융점 화합물인 leucite ($K_2Al_2Si_4O_{12}$)와 feldspar라는 것이며, 앞에서 기술한 바와 같이 k-aluminosilicate 화합물의 생성이 슬래그의 억제에 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있다.

이 중에서도 leucite의 생성 경향을 보면 바이오매스 혼소율 20%대까지는 나타나지 않다가 30% 혼소율에서부터 30% 혼소율에서부터 나타나기 시작하여 50~60%까지는 계속 증가한 뒤, 이후 다시 혼소율이 높아지면서 leucite 생성이 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이는 저혼소율일 때 연료 내 K 성분이 적어 leucite가 생성되지 않다가 혼소율이 높아지면서 석탄 내 Al 성

분과 결합하여 leucite의 높은 생성을 보인 뒤, 60% 이상 혼소율에서는 석탄 내 Al 성분이 적어지면서 생성이 낮아지는 특성을 보이는 것으로 나타난다.

Feldspar의 경우에는 저혼소율에서 생성이 높아지면서 혼소율 40%까지 생성량이 증가하는 특성을 보인 뒤, 그 이상의 혼소율에서는 감소하는 특성을 보이면서 액상 슬래그의 양은 그만큼 증가하는 현상을 보인다.

따라서 고용융점 화합물 생성에 대한 누적량을 비교해보면, 바이오매스 50~60% 혼소 구간에서 leucite가 가장 많이 생성되었고 feldspar는 혼소 40~50% 구간에서 가장 많이 생성되었으므로 혼소율 50~60% 구간 때 가장 적은 양의 액상 슬래그가 생길 수 있다는 것을 확인하였다. 특히 두 화합물의 영향으로 1400~1500°C에서의 액상슬래그 감소가 확연하게 보여졌다.

4. 결 론

초본계 바이오매스인 straw pellet을 석탄과 혼소하는 경우 카울린 첨가제 적용에 따른 바이오매스 혼소시 카울린 첨가제 적용에 따른 ash deposition 저감 특성을 화학평형 계산을 통하여 분석하였고, 실험 결과와의 비교를 통한 검증 및 경향성 파악을 수행하였다. 일반적으로 Al-Si 계열 화합물인 카울린 첨가제는 K 성분이 높은 바이오매스에 대하여 고온 조건에서 용융점이 높은 K-Aluminosilicate 계열 화합물의 생성을 촉진하여 ash deposition을 저감하는 역할을 하게 되나, 이미 높은 Al 성분을 가지고 있는 석탄이 주 연료가 되는 경우에는 해당 바이오매스의 혼소시 카울린을 사용해도 액상 슬래그가 오히려 증가하는 특성을 나타낸다. 이는 화학평형 계산에서도 동일하게

나타났으며, 이를 분석한 결과 저용융점의 aluminosilicate의 생성 증가로 실험시 연소 온도 조건에서 액상 슬래그의 비중이 증가하는 특성을 보임을 밝혔다. 이를 확장하여 다양한 바이오매스 혼소율(0~100%)에서 평형 계산을 통해 바이오매스의 연소시 석탄 연료 함유량의 영향을 파악하였으며, 바이오매스 혼소율 50~60% 조건일 때 가장 적은 량의 액상 슬래그가 생성됨을 파악하였다. phase diagram을 분석한 결과, 고용융점 화합물(leucite, feldspar)이 해당 연료 조성에서 가장 많이 생성되는 것을 알 수 있었으며, 이러한 분석 기법을 통해 연료 내 ash 성분 분에 따라 적절한 양 및 종류의 첨가제가 주의깊게 선정되어야 함을 확인할 수 있었다.

사 사

본 연구는 한전 전력연구원의 “석탄화력 시스템 유연운전을 위한 연소 및 배가스 처리설비 최적화 기술 개발(R20GA10)”과제의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- Xu, Y., Yang, K., Zhou, J., and Zhao, G., “Coal-Biomass Co-Firing Power Generation Technology: Current Status, Challenges, and Policy Implications,” *Sustainability*, **12**, 3692 (2020).
- Yang, W., “Status and Perspective of Biomass Co-firing to Pulverized Coal Power Plants,” *KEPCO J. Electr. Power Energy*, **2**(4), 525-529 (2016).
- Yi, Q., Zhao, Y., Huang, Y., Wei, G., Hao, Y., Feng, J., Mohamed, U., Pourkashanian, M., Nimmo, W., and Li, W., “Life Cycle Energy-Economic-CO₂ Emissions Evaluation of Biomass/Coal, with and without CO₂ Capture and Storage, in a Pulverized Fuel Combustion Power Plant in the United Kingdom,” *Appl. Energy*, **225**, 258-272 (2018).
- Yang, C., Kwon, H., Bang, B., Jeong, S., and Lee U., “Role of Biomass as Low-Carbon Energy Source in the Era of Net Zero Emissions,” *Fuel*, **328**, 125206 (2022).
- Kim, J. H., Yang, S. Y., Kim, G. B., and Jeon, C. H., “The Co-Combustion Characteristics of Coal and Wood Pellet in a 25W Lab-Scale Circulating Fluidized Bed Reactor,” *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. - B*, **39**(8), 683-691 (2015).
- Park, J., Yu, S. H., Kim, H., Ryu, C., Kim, J., Lee, J., and Heo, J., “Characteristics of Flame Front Propagation in a Fixed Bed of Marine Plastic SRF Cofired with Wood Pellets,” *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **39**(2), 117-126 (2022).
- Kang, K. M. and Hyung, W.-G., “Characteristics of Alkali-Activated Slag Mortar Based on Circulating Fluidized Bed Combustion Bottom Ash Substitution Rate,” *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **38**(3), 225-230 (2021).
- Sarker, T. R., Nanda, S., and Meda, V., “Densification of Waste Biomass for Manufacturing Solid Biofuel Pellets: A Review,” *Environ. Chem. Lett.*, **21**, 231-264 (2023).
- Lee, D. H., Kang, T. J., Kim, H. S., Lee, J. H., Lee, Y. J., Lee, S. C., and Kang, S. H., “Review of Torrefaction Technology for Utilization of Unused Herbaceous Biomass,” *J. Environ. Thermal Eng.*, **17**(2), 55-71 (2022).
- Wei, X., Schnell, U., and Hein, K. R., “Behaviour of Gaseous Chlorine and Alkali Metals during Biomass Thermal Utilisation,” *Fuel*, **84**, 841-848 (2005).
- Chen, X.-D., Kong, L.-X., Bai, J., Bai, Z.-Q., and Li, W., “Study on Fusibility of Coal Ash Rich in Sodium and Sulfur by Synthetic Ash under Different Atmospheres,” *Fuel*, **202**, 175-183 (2017).
- Wang, G., Jensen, P. A., Wu, H., Frandsen, F. J., Sander, B., and Glarborg, P., “Potassium Capture by Kaolin, Part 2: K₂CO₃, KCl, and K₂SO₄,” *Energy & Fuels*, **32**(3), 3566-3578 (2017).
- Dai, B.-Q., Low, F., De Girolamo, A., Wu, X., and Zhang, L., “Characteristics of Ash Deposits in a Pulverized Lignite Coal-Fired Boiler and the Mass Flow of Major Ash-Forming Inorganic Elements,” *Energy Fuel*, **27**, 6198-6211 (2013).
- Alam, T., Hoadley, A., Dai, B., and Zhang, L., “Impact of Potassium on Bio-Ash Slagging and Resultant Slag Flowing Characteristics under Mild Reducing Environment,” *Fuel Process Technol.*, **243**, 107672 (2023).
- Wang, L., Hustad, J. E., Skreiberg, Ø., Skjevraak, G., and Grønli, M., “A Critical Review on Additives to Reduce Ash-Related Operation Problems in Biomass Combustion Applications,” *Energy Procedia*, **20**, 20-29 (2012).
- Abioye, K. J., Harun, N. Y., and Saeed, A. A. H., “A Brief Review of Solving Biomass Ash Deposition with Aluminum-Silicate Based Additives and Future Perspective of Kaolin,” *Chem. Eng. Trans.*, **98**, 27-32 (2023).
- Niu, Y., Wang, Z., Zhu, Y., Zhang, X., Tan, H., and Hui, S., “Experimental Evaluation of Additives and K₂O-SiO₂-Al₂O₃ Diagrams on High-Temperature Silicate Melt-Induced Slagging during Biomass Combustion,” *Fuel*, **179**, 52-59 (2016).
- Batir, O., Selcuk, N., and Kulah, G., “Effect of Kaolin Addition on Alkali Capture Capability during Combustion of Olive Residue,” *Combust. Sci. Technol.*, **191**(1), 43-53 (2019).
- Fournel, S., Palacios, J. H., Godbout, S., and Heitz, M., “Effect of Additives and Fuel Blending on Emissions and Ash-Related Problems from Small-Scale Combustion of Reed Canary Grass,” *Agriculture*, **5**, 561-576 (2015).
- Lim, H., Park, Y., Lee, Y., Lee, Y., Chae, T., Lee, J., Yang, W., and Kim, J., “Impact of Ammonium Sulfate and Kaolin on Ash Deposition during Co-Firing of Straw Pellets and Pulverized Coal,” *Korean J. Chem. Eng.*, **39**, 2089-2098 (2022).
- Park, C., Kim, H. J., Song, M. J., and Sea, C. O., “A Study on the Inhibition of Clinker Formation by Additives in the Combustion Process for Empty Fruit Bunches,” *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **39**(2), 127-138 (2022).
- Bale, C. W., Belisle, E., Chartrand, P., Decterov, S. A., Eriksson, G., Gheribi, A. E., Hack, K., Jung, I.-H., Kang, Y.-B., Melancon, J., Pelton, A. D., Petersen, S., Robelin, C., Sangster, J., Spencer, P., and Van Ende, M.-A., “FactSage Thermochemical Software and Databases, 2010-2016,” *Calphad*, **55**(1), 1-19 (2016).