

<학술논문>

DOI:10.3795/KSME-B.2009.33.8.613

CPD 모델을 이용한 국내수입탄 성상에 따른 탈휘발 특성에 관한 실험 및 해석적 연구

김량균* · 이병화*

전충환† · 송주현** · 장영준** · Thomas H. Fletcher***

(2009년 5월 4일 접수, 2009년 6월 18일 수정, 2009년 6월 18일 심사완료)

An Experimental and Numerical Study on the Characteristics of Devolatilization Process for Coals Utilized in Korea Using CPD Model

Ryang Gyoon Kim, Byoung Hwa Lee,
Chung Hwan Jeon, Ju Hun Song, Young June Chang and Thomas H. Fletcher

Key Words : Devolatilization (탈휘발화), NOx (질소산화물), HCN (시안화수소), Laminar Flow Reactor (평판화염연소기), Chemical Percolation Devolatilization model (화학적 추출 탈휘발화 모델, CPD model).

Abstract

Coal is the energy resource which is important with the new remarking energy resource. Coal combustion produces more NOx per unit of energy than any other major combustion technology. Pollutant emission associated with coal combustion will have a huge impact on the environment. Coal conversion has three processes which are drying, coal devolatilization and char oxidation. Coal devolatilization process is important because it has been shown that HCN which is converted from volatile N contributes 60 to 80% of the total NOx produced. This paper addresses mass release behavior of char, tar, gas and HCN in an experiment of Laminar Flow Reactor with two coals such as Roto middle coal (Sub-bituminous) and Anglo coal (Bituminous). The experiment is compared with the data predicted by CPD model for mass release of HCN about Roto south, Indominco, Weris creek and China orch coals. The results show that HCN increases as a function of decreasing the ratio of fixed carbon(FC)/ volatile matter(VM of the coals contain.)

기호설명

M_{cl} : 방향족당 평균분자량
 M_{del} : 결사슬당 평균분자량
 $\sigma + 1$: 배위수(coordination number)
 P_0 : 결사슬률
 $Q_n(p)$: 방향족 밀도수

£ : 불안정한 격자(labile bridge)
£* : 중간 반응 격자

Subscripts

δ : 결사슬
g : 가벼운 가스(light gas)
b : 격자(bridge)
c : 화(char)

† 책임저자, 회원, 부산대학교 기계공학부 화력발전에너지분석기술센터

E-mail : chjeon@pusan.ac.kr

TEL : (051)510-3035 FAX : (051)582-9818

* 부산대학교 대학원 기계공학부

** 부산대학교 기계공학부 화력발전에너지분석기술센터

*** Brigham Young University, Chemical Engineering Department

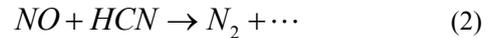
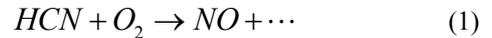
1. 서론

전세계적으로 석유 에너지자원의 저감으로 석탄을 새로운 대체 에너지자원으로 활용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 미분화된 석탄의 연

소 기술은 높은 연소효율과 우수한 부하 조절능력으로 인하여 대규모의 화력발전소 및 중, 소 규모의 열병합발전소에서 널리 사용되고 있다. 그러나 미분탄 연소시 발생하는 질소산화물(NOx)은 심각한 대기오염 물질이기 때문에 전 세계적으로 NOx 배출의 규제를 제정하고 점차 그 수치는 낮아지고 있는 실정이다. 대표적으로 저 NOx 버너 그리고 연소후처리 기술을 통하여 NOx 규제치를 만족시키면서 연소효율을 높일 수 있는 다양한 연소 기술이 소개되고 있다.⁽¹⁻⁴⁾ NOx 저감효율에 있어서 연소후처리가 우수한 것으로 판명되지만 설치 및 유지비용이 높기 때문에 대부분의 화력발전소에서는 저 NOx 버너 기술을 기반으로 운영을 하고 있다. 저 NOx 버너 중 대표적인 연소 기술인 단계적 연소법은 연소초기영역에서 산소의 농도를 줄여 연료과잉상태로 연소하며 후류영역에서 공기를 충분히 공급하여 완전연소를 하는 기술로 보일러 내의 당량비를 조절하여 NOx 저감하는 연소법이다.⁽⁵⁻⁷⁾ 그러나 중국 및 인도 등의 개발 도상국의 석탄 수요 급증으로 석탄가격이 상승하고 있으며 이에 따라 우리나라에서는 저질탄 및 다탄종을 수입하는 현실적인 문제가 있다. 저질탄 및 다탄종의 원인으로 화력발전소에서는 많은 연소 문제를 가지고 있으며 특히, 연소 효율 및 NOx 등의 환경 규제치를 만족시키기 위해 경험적으로 운영을 하고 있는 실정이다. 다음과 같은 문제를 해결하기 위해 Smoot 는 Table 1 에서와 같이 HCN 반응을 조절하여 NOx 를 저감하였다. 따라서 저 NOx 버너의 핵심 기술인 HCN 의 조절 기술을 발전소에 적용하기 위해 먼저 미시적 규모의 실험용 연소기를 통해 실험함으로써 거시적인 규모의 발전소에 적용할 수 있는 연구가 필요하다.

석탄 연소는 Fig. 1 과 같이 건조, 탈휘발화 그리고 Char 산화 반응으로 정의 된다.⁽⁸⁾ 연소 중 NOx 의 배출 경로는 석탄 중에 함유되어 있는 질소가 산화되어 생성되는 Fuel NOx, 연소용 공기 중 질소가 산화되어 생성되는 Thermal NOx, 그리고 석탄 중 함유되어 있는 탄화수소기가 연소용 공기 중 질소와 반응하여 발생하는 Prompt NOx 로 요약할 수 있다. 대부분의 고온 연소환경에서는 Thermal NOx 가 대부분을 차지하지만, 유기질소 화합물을 다량으로 함유하고 있는 석탄의 경우 Fuel NOx 가 중요한 NOx 생성의 원인이 된다.⁽⁹⁾ Wendt 는 Fig. 2 에서 이론반응 공연비에 따라 Wall-fired 연소기에서 배출되는 Char NOx, Volatile NOx 그리고 Thermal NOx 의 농도를 보여주고 있

으며 특히 Volatile NOx 가 전체 NOx 배출에 70% 이상을 차지하는 것으로 보여지고 있다.^(10,11) 또한 Levy 에 의하면 Fuel N 의 NOx 전환은 당량비의 증가에 따라 감소하고 있지만 온도변화는 NOx 에 영향을 크게 주지 않는 연구결과를 보였다.⁽¹²⁾



Volatile N 은 Fig. 1 과 Table 1 에서와 같이 중간 생성물인 HCN 을 통해 NOx 로 전환이 된다.⁽¹³⁾ 특히, Smoot 는 Table 1 에서와 같이 연료과잉상태의 조건인 저 NOx 버너에서 De Soete 에 의해 고안된 반응식 식 (1)과 (2) 반응식을 제어하면서 NOx 에 대한 저감방안을 제시하였고, 현재 단계적 연소법에 응용되고 있다.⁽¹⁴⁾

결론적으로 석탄 연소과정 중 NOx 의 제어는 NOx 메커니즘에 큰 영향을 미치는 탈휘발화 과정 중 생성되는 HCN 의 정확한 양과 이후 반응경로를 알 때 가능하다.

본 연구를 통해 Anglo(아역청탄)과 Roto Middle(역청탄)의 탈휘발화 과정 중 HCN 을 측정하기 위해 (1) heating rate 이 실제 보일러의 연소조건과 비슷한 10⁵ K/sec 이며 탈휘발화 과정 중 char, tar 그리고 gas 의 질량분율에 대한 실험이 가능한 평판화염연소기(Laminar Flow Reactor)에 FTIR 과 원소분석기를 이용하여 Gas 중 HCN 을 측정하였다. (2) 평판화염연소기의 실험결과를 Fletcher 에 의해 제안된 CPD(Chemical Percolation Devolatilization) 모델과 비교·검증하였다. (3) 검증된 CPD 모델을 통해 탄중변화와 특히 Fuel ratio 에 따른 HCN 을 예측해보았다.

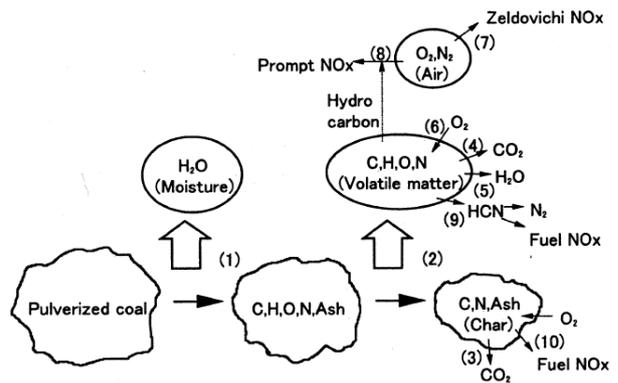


Fig. 1 Concept of pulverized coal combustion⁽⁸⁾

Table 1 Increase(+) and decrease(-) of NO concentrations(ppm) attributed to formation/ reduction by various mechanisms⁽¹³⁾

Mechanism	Process	Standard burners	Low-NO _x burners
$\text{HCN} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NO}$	Fuel-NO _x form	+2493	+2595
$\text{NO} \xrightarrow{\text{HCN}} \text{N}_2$	Fuel-NO _x reduction	-1607	-2297
$\text{NO} \xrightarrow{\text{char}} \text{N}_2$	Heterogeneous reduction	-5	-4
$\text{N}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NO}$	Thermal NO _x	+17	+14
Total		+898	+292

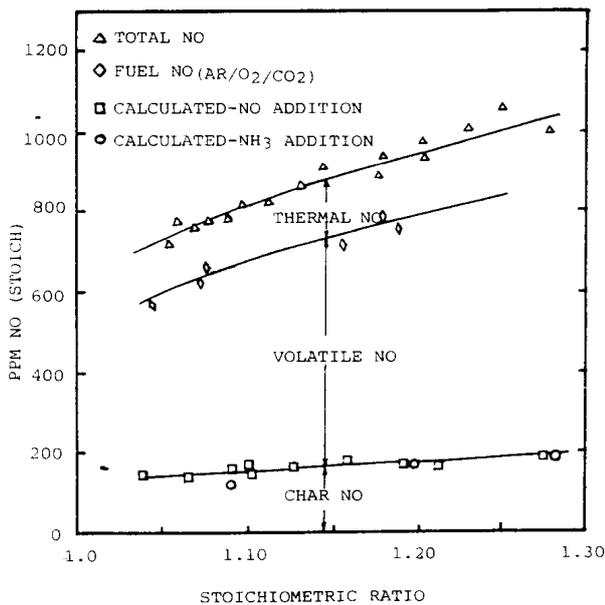


Fig. 2 NO_x release of pulverized coal in wall-fired burner⁽¹⁰⁾

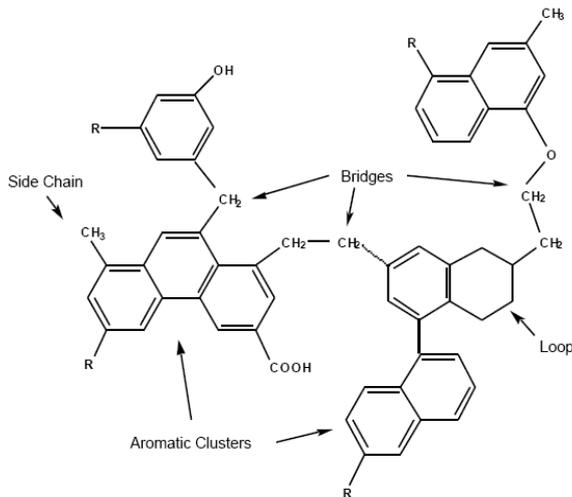


Fig. 3 Representative chemical structures identified in 13-C NMR analyses and used in the description of coal and coal chars in the CPD model⁽¹⁵⁾

2. CPD model 에 대한 이론적 고찰

2.1 석탄의 화학적 구조

Chemical Percolation Devolatilization(CPD) 모델은 13-C NMR spectroscopy 에 의해 분석된 화학 구조의 특성을 바탕으로 탈휘발화 과정 중 온도와 체류시간에 따라 휘발성분의 변화를 보여준다. Fig. 3 는 13-C NMR spectroscopy 에 의해 분석된 석탄의 화학 구조 특성이다.⁽¹⁵⁾ 단일석탄입자의 열분해 과정 중 화학구조의 격자구조가 깨지면서 상대적으로 많이 결합된 Aromatic clusters 가 Char 가 되고 적게 결합된 것이 Tar/Soot 가 되며 Side chain 은 Gas 가 된다. 13-C NMR spectroscopy 의 실험을 통해 얻어지는 M_{cl} , M_{del} , $\sigma+1$, P_0 데이터가 CPD model 에 입력 값이 된다. M_{cl} 는 Aromatic clusters 의 물질량, M_{del} 는 Side chain 의 물질량, $\sigma+1$ 는 Aromatic clusters 에 붙은 Bridge 의 수 그리고 P_0 는 Aromatic clusters 와 Aromatic clusters 를 연결하는 Bridge 의 수를 나타낸다. 그러나 13-C NMR spectroscopy 실험이 비싸고 시간이 오래 걸리는 단점을 보완하기 위해 Fletcher 는 무연탄부터 갈탄까지 30 종류의 석탄을 분석한 13-C NMR spectroscopy 의 데이터(M_{cl} , M_{del} , $\sigma+1$, P_0)와 석탄의 원소분석(C, H, O, N, S) 그리고 공업분석의 Volatile matter 을 통계학적으로 비교하였다. 따라서 C, H, O, N, S 그리고 Volatile matter 성분을 입력 값으로 하여 13-C NMR spectroscopy 의 데이터(M_{cl} , M_{del} , $\sigma+1$, P_0) 값을 예측할 수 있는 Calculated 13-C NMR 을 제시하였다.⁽¹⁶⁾ 본 연구자는 Calculated 13-C NMR 데이터를 통해 CPD 모델을 분석하였다.

2.2 Percolation 이론

Percolation 이론은 13-C NMR spectroscopy 에서 석탄입자의 화학적 구조를 분석하여 얻은 $\sigma+1$ 와 P_0 값을 Infinite cluster 구조를 Char 로 분류하고 Finite cluster 구조를 Tar/Soot 로 분류하는 이론이다. 즉, 열분해 과정 동안 석탄입자를 Char 와 Tar/Soot 로 구분하는 이론이다.

$$K(p) = \sum_{n=1}^{\infty} Q_n(p) = [1 - (\frac{\sigma+1}{2})p^*] [\frac{p^*}{p}]^{(\sigma+1)/(\sigma-1)} \quad (3)$$

식 (3)의 $\sigma+1$ 와 P_0 값으로 이루어진 K(p)

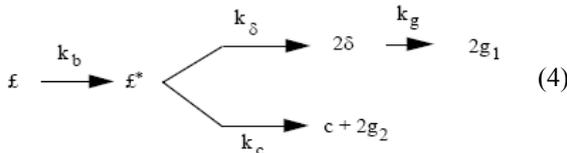
Table 2 Coal independent kinetic coefficients used in the CPD model⁽¹⁸⁾

parameter	Value	Description
E_b	55.4[kcal/mol]	Bridge scission activation energy
A_b	2.6×10^{15} [s ⁻¹]	Bridge scission frequency factor
σ_b	1.8[kcal/mol]	Standard deviation for distributed E_b
E_g	69[kcal/mol]	Gas release activation energy
A_g	3×10^{15} [s ⁻¹]	Gas release frequency factor
σ_g	8.1[kcal/mol]	Standard deviation for distributed E_g
ρ	0.9	Composite rate constant k_δ / k_c

값은 석탄입자 중에서 Char 와 구분된 Finite cluster 구조인 Tar 의 산출을 나타낸다.⁽¹⁷⁾

2.3 화학적 반응 메카니즘

열분해 과정 동안 석탄입자가 Char 로 변형되는 과정 중 Char 의 화학 구조에 붙어있는 Side chain 이 Gas 가 되는 반응을 나타낸다.⁽¹⁸⁾ 즉, Char 에서 분리되는 Gas 의 반응을 나타낸다.



식 (4)는 석탄입자가 Char 와 Gas 로 분리될 때 반응 상수(k)에 따라 결정됨을 나타낸다.

$$d\text{f} / dt = -k_b \text{f} \quad (5)$$

$$d\text{f}^* / dt = k_b \text{f} - (k_\delta + k_c) \text{f}^* \quad (6)$$

식 (5), (6)은 시간에 따라 석탄입자의 구조가 깨지는 것을 반응상수(k)로 나타내었다.

$$k_b = A_b \exp [-E_b / RT] \quad (7)$$

$$\rho = \frac{k_\delta}{k_c} \quad (8)$$

$$k_g = A_g \exp [-E_g / RT] \quad (9)$$

식 (7, 8, 9)와 같이 반응상수(k)를 Arrhenius 식으로 나타내었다.⁽¹⁷⁾ 식 (7)은 석탄의 화학적 구조에서 Aromatic clusters 와 Aromatic clusters 를 연결하는 Bridge 가 깨지는 반응이며 식 (8)의 ρ 값은 Char 가 되는 Aromatic clusters 구조와 Aromatic clusters 구조로부터 Side chain 이 깨지는 비율을 나타낸다. 식 (9)는 깨진 Side chain 이 Gas 가 되는 반응을 나타낸다. Table 2 에서와 같이 CPD model 은 석탄의 종류와 상관없이 Activation Energy 와 frequency factor 를 상수로

Table 3 Coal characteristic of coals

Coal	Proximate (wt. %)				Ultimate (wt. %)				
	Moi.	VM	FC	Ash	C	H	S	N	O
Anglo	1.4	27.8	44.9	25.7	65.9	4.2	2.0	1.2	0.3
Roto M	4.9	47.5	39.5	7.9	68.4	5.1	0.05	0.8	17.2

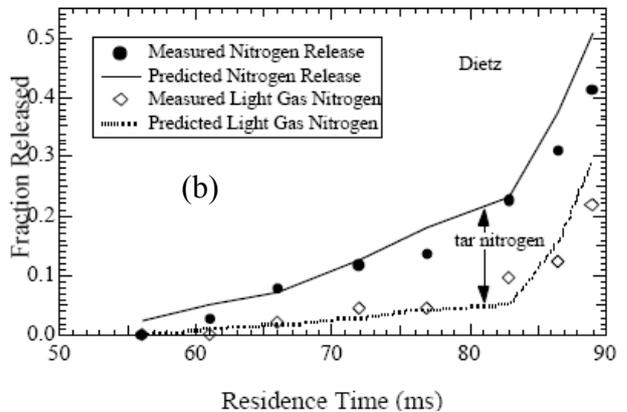
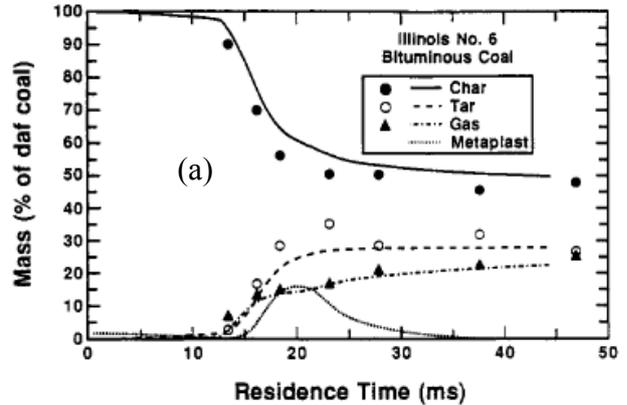


Fig. 4 (a) Comparison of predicted by CPD model and measured Char, Tar and Light gas for Illinois No.6 bituminous coal⁽¹⁵⁾; (b) Comparison of predicted by CPD model and measured Total volatile N and Light gas N(HCN) for Dietz coal⁽¹⁶⁾

가정하였다.⁽¹⁷⁻¹⁹⁾

2.4 CPD model 의 검증 및 한국 수입탄에 적용

CPD model 은 미국의 30 종류의 석탄에 DTF(Drop Tube Furnace)와 LFR(Laminar Flow Reactor)의 실험을 통하여 이미 검증 하였다. 한 예로 Fig. 4 에서와 같이 Illinois No.6 bituminous 석탄을 대상으로 탈휘발화 과정 중 산출물인 Char, Tar and Gas(a)와 Dietz 석탄을 대상으로 Fuel N 이 NOx 에 영향을 미치는 Volatile N 중 Gas N(HCN)(b)을 측정하여 실험값과 비교했으며 신뢰할 수 있는 결과를 얻었다.^(20,21)

따라서 미국석탄에 대해 탄종별로 검증된 CPD 모델을 한국 수입탄에 적용하기 위해 대표적인 아역청탄인 Roto middle 과 역청탄인 Anglo 을 채택하여 LFR 로 다음의 실험을 하여 이를 검증하였다.

3. 실험 장치 및 방법

3.1 샘플석탄 및 실험 조건

단일 석탄입자의 연소과정 중 탈휘발화 과정을 연구하기 위해 Roto middle(아역청탄)과 Anglo(역청탄) 두 석탄을 사용하였다(Table 3). 직경 75 μ m로 미분화하였으며 107 °C에서 1hr 동안 건조하였다.

짧은 시간(수 ~ 수십 ms) 동안 일어나는 탈휘발화 과정 후 석탄은 Char, Tar 그리고 Gas로 방출이 된다. 화학적 반응을 기초로 제안된 Single step model, Two step model 그리고 DAEM(Distributed Activation Energy Model) 등은 탈휘발화 과정 중 평형상태에 도달하기 전, 체류시간에 대한 Mass release의 반응 기율기를 통해 kinetics를 도출하고 도출된 kinetics을 통해서 Mass release 경향을 예측하는 개념이다. 따라서 화학적 반응에 기초한 모델들은 평형상태에 도달하기 전의 기율기가 중요하다. 그러나 CPD 모델은 석탄의 화학적 구조 특성 변화에 따른 Mass release 경향 차이도 예측하기 때문에, 반응 기율기와 함께 평형상태의 결과 또한 중요하다. 일반적으로 미분탄 화력 보일러의 평균 온도는 1500 ~ 1700K 정도이며 그에 따른 탈휘발화 과정 중 평형 상태까지의 도달시간은 20ms 이하이면 충분하다고 알려져 있다. LFR에서 실험을 하는 과정에서 이 같은 체류시간을 유지하기 위해서는 Suction probe 끝과 평판화염과의 거리가 1 inch로 짧아져야만 한다. 그런데 평판화염과 Suction probe 사이의 거리가 이 길이 이하가 되었을 때 Suction probe의 Cooling과 복사 열전달에 의한 안정된 온도를 유지하는데 실험적 어려움이 존재한다.

이에 따라 보일러의 평균 온도 보다 낮은 1300K 과이 온도에서 평형 상태에 도달할 수 있는 충분한 시간(27ms)을 확보하기 위해 평판 화염과 Suction probe 사이 거리(2inch의 실험조건)를 결정하였다. 그 결과 탈휘발화 반응의 최종 평형 상태 결과만을 실험적으로 측정하고, 이를 각 탄종에 대해 적용할 수 있으며 평형에 도달하기 전 각 시간별 생성물 변화를 예측할 수 있는 CPD 모델 결과와 상호 비교를 수행하였다. 그러나 이 같은 온도, 체류시간이 아닌 다른 조건에서 실험이 추가적으로 수행되어야 하며, 현재 이를 위해 반응기 및 Suction probe의 개조가 진행 중에 있다.

3.2 평판화염연소기(LFR)

Fig. 5와 같이 평판화염연소기는 단일석탄입자공급기, 버너, 가스샘플링, Suction probe 그리고 가스분석기 크게 네 부분으로 나누어 진다.⁽²²⁾

단일석탄입자공급기는 스텝모터와 주사기타입을 사용하여 Coal feed rate를 1g/h로 하였으며 Carrier nitrogen을 사용하여 단일석탄입자를 버너의 Center line tube를 통해 평판화염으로 공급하였다.

버너는 한 면이 51mm의 정사각형 평판연소기로 이루어져있으며 한 개의 Center line tube, 750개의 Capillary tubes 그리고 Honeycomb으로 설계되었다. 연료는 Capillary tubes를 통해 CO(9 L/min), N₂(5.5 L/min) 그리고 H₂(0.45 L/min)을 주입하며 산화제는 Honeycomb을 통해 O₂(2.29 L/min)와 N₂(13 L/min)를 주입하였다. 버너의 상하 이동을 통해 Suction probe와의 거리를 조절하여 단일석탄입자의 Residence

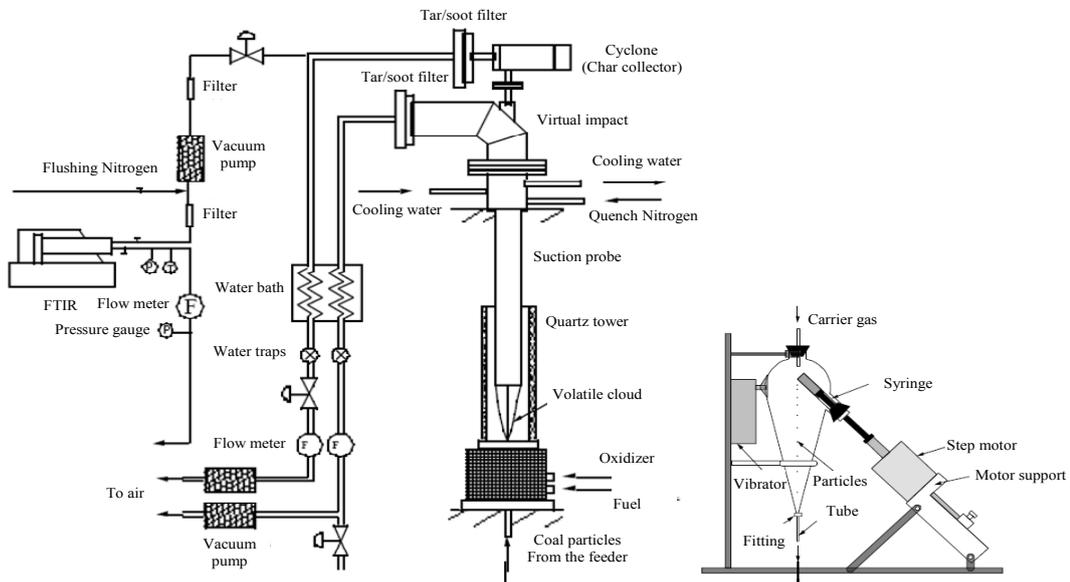


Fig. 5 Schematic of the Laminar Flow Reactor with the gas analysis⁽²³⁾

Residence time 27ms 조건에서 실험하였다. Quartz tower 를 통하여 외부 환경으로부터 화염을 안정화시켰다.

Suction probe 을 통하여 Gas, Tar/Soot 와 Char 을 수집할 수 있으며 Collection probe, Virtual impact, Tar/Soot filter 그리고 Char collector 로 설계되었다. Collection probe 는 물과 질소를 통하여 탈휘발화된 후 Suction probe 에 들어오는 단일석탄입자를 즉시 냉각하여 그 상태를 보존한다. Virtual impactor 는 Aerodynamic separator 의 원리를 바탕으로 상대적으로 직경이 작고 밀도가 낮은 Tar/Soot 로부터 직경이 크고 밀도가 높은 Char 를 분리할 수 있다. Char collector 는 Cyclone 구조로 설계되었으며 Virtual impactor 로부터 분리된 Char 를 Cyclone 에 통과시킴으로써 Char 를 수집할 수 있다. Tar/Soot filter 는 직경이 90mm 이고 1um 의 Pour size 를 가지는 Polycarbonate filter 를 사용하여 가스분석기로 가는 Tar/Soot 를 채집한다.⁽²³⁾

3.3 평판화염의 온도제어

평판화염연소기에서 석탄 탈휘발화 과정을 모사하기 위해 당량비가 1 보다 큰 연료과잉 조건에서 단일석탄입자를 열분해 해야 한다. 본 실험에서는 당량비가 1.36 인 조건에서 실험하였다. 연료는 CO, H₂, N₂ 가스를 사용하였으며 산화제는 O₂, N₂ 가스를 사용하여 온도 초기 1300K 평판화염을 형성하였다. 중심 연료인 CO 는 연료과잉 조건에서 낮은 온도를 제어하기가 CH₄ 보다 용이하고 탈휘발화 과정에서 발생하는 Gas 를 FTIR 분석기로 측정할 때 문제가 되는 수분 생성물이 적기 때문에 본 연구에서 사용되었다. H₂ 는 화염형성 시 적은 양의 O₂ 를 필요로 하기 때문에 평판화염의 길이를 조절하는데 용이하다. N₂ 의 주입량을 조절하여 화염의 온도를 제어하였다.⁽²⁴⁾

3.4 석탄 반응물과 생성물의 분석

본 실험에서 사용된 석탄 반응물과 탈휘발화 과정 후의 Char 와 Tar/Soot 의 성분분석은 Dry Ash Free 조건에서 Leco TruSpec Micro CHNS 를 사용하였다. 공업분석은 48000 furnace 를 사용하여 ASTM (American Society for Testing Material) 방법을 통하

여 분석하였다.

탈휘발화 후 Gas 의 HCN 을 정량적으로 측정하기 위해 10m multi-reflection gas cell 이 장착되었으며 500 – 4000cm⁻¹의 스펙트럼 범위를 갖는 Bomem MB-155 FTIR 을 사용하였다. HCN 은 50PPM 으로 calibration 되었으며 3250 – 3400cm⁻¹의 스펙트럼 범위에서 분석하였다.

$$Char, wt.\% = \frac{char, wt}{coal, wt} \quad (10)$$

$$Tar / Soot, wt.\% = \frac{Tar / Soot, wt}{coal, wt} \quad (11)$$

$$MR \text{ wt.}\% = \frac{m_{coal} - m_{char}}{m_{coal} - m_{ash}} = \frac{\frac{m_{ash}}{m_{coal}} \cdot \frac{m_{coal}}{m_{ash}}}{\frac{m_{char}}{m_{coal}} \cdot \frac{m_{ash}}{m_{coal}}} = \frac{1 - x_{ash, coal}}{1 - x_{ash, char}} \quad (12)$$

$$Gas, wt.\% = MR, wt.\% - Tar / Soot, wt.\% \quad (13)$$

Ash tracer 방법을 통하여 생성물의 Char, Tar/Soot 그리고 Gas 의 산출물을 분석하였다⁽²³⁾[식 (10, 11, 12, 13)].

4. 결과 및 고찰

4.1 석탄 특성 분석 및 NMR 데이터 분석

Table 4 는 공업분석, 성분분석 그리고 Calculated 13C NMR 에 대한 결과이다. VM, C, H, S, N 그리고 O 의 분석 값을 통해 Calculated 13-C NMR 데이터를 얻을 수 있다. 특히, Fixed carbon / Volatile matter 의 비율이 증가할수록 대부분 Gas 가 되는 Side chain(M_{del})의 값이 증가하는 경향을 보인다. 이러한 경향은 석탄의 화학적 구조의 관점에서 볼 때 열분해 과정 시 분해되는 VM 의 성분에서 M_{del} 의 값이 많다는 것을 의미한다.

Table 4 Coal characteristic of five coals

Coal	Proximate (wt. %)				Ultimate (wt. %)					Calculated 13 NMR			
	Moi.	VM	FC	Ash	C	H	S	N	O	M_{cl}	M_{del}	$\sigma + 1$	P_0
Anglo	1.44	27.88	44.92	25.74	65.95	4.25	2.07	1.28	0.30	368.7	22.3	4.61	0.488
Roto middle	4.92	47.56	39.54	7.95	68.41	5.18	0.05	0.83	17.22	379.2	42.0	4.87	0.505
China orch	3.72	27.46	60.12	8.70	78.50	4.73	0.75	0.79	6.19	299.5	26.0	4.58	0.594
Weris creek	3.74	31.17	53.66	11.48	79.90	4.89	0.26	1.74	1.34	307.2	22.0	4.06	0.547
Indominco	6.65	42.94	45.48	4.93	73.04	5.21	0.81	1.34	14.32	370.5	39.3	5.01	0.500
Roto south	16.61	44.06	36.28	3.05	71.00	5.21	0.04	0.89	19.20	353.5	42.0	4.87	0.542

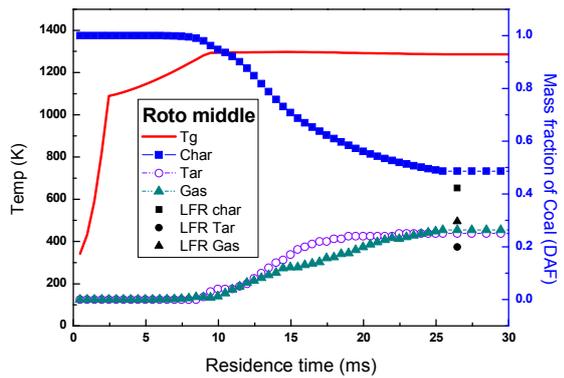
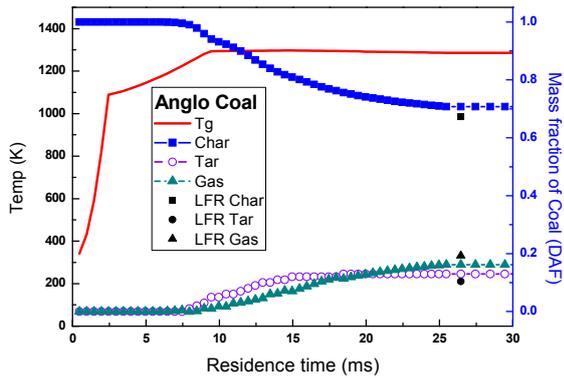


Fig. 6 Comparison of predicted Char, Tar and Gas (by CPD model) and measured Char, Tar and Gas

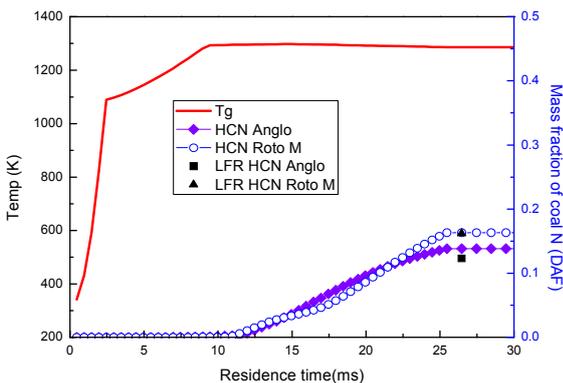


Fig. 7 Comparison of predicted HCN (by CPD model) and measured HCN

4.2 탄종에 대한 CPD 모델의 실험검증 및 분석
탄종에 따른 탈휘발화 과정 중 Fig. 6은 Char, Tar 그리고 Gas로 세분화된 질량분율 결과이며 Fig. 7은 석탄 N 중 HCN의 질량분율의 결과이다. 두 가지 종류의 석탄을 가지고 당량비 1.36, 체류시간 27ms 그리고 1300K의 온도조건에서 LFR을 가지고 실험한 결과도 함께 기호로 나타내고 있다. CPD 모델을 한국 수입탄에 대해 실험한 LFR 데이터와 비교한 결과 Fig. 6과 Fig. 7 모두 신뢰할 수 있는 경향성을 보이고 있다. 따라서 CPD 모델을 한국 수입탄에 충분히 적용할 수 있다.

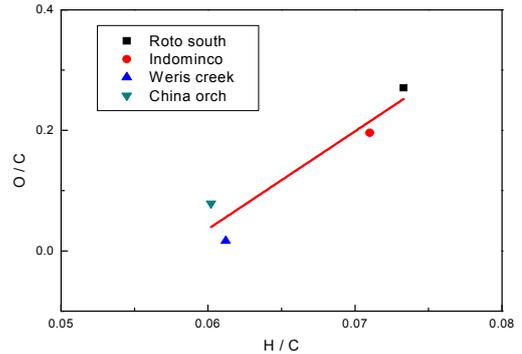


Fig. 8 Coal rank as a function of H/C and O/C

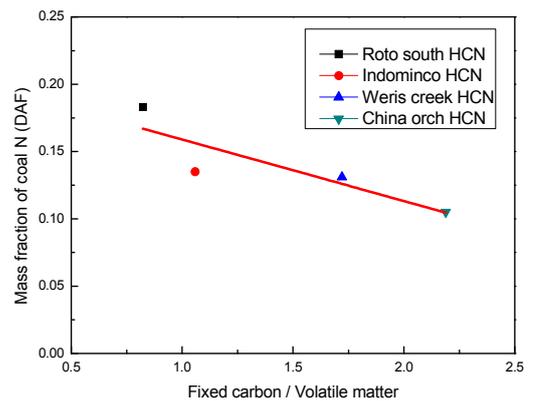


Fig. 9 Mass release of HCN predicted by CPD model

Fig. 6의 CPD 모델의 결과를 보면 Anglo와 Roto middle 두 석탄이 모두 1300K 주위 온도와 체류시간이 7.5ms에서 석탄으로부터 질량 방출이 시작되어 일어나고 있다. 또한 초기에는 Tar의 방출이 Gas보다 더 많이 되다가 20ms 주변에서 Gas의 방출이 Tar보다 더 많아지는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향이 나타나는 이유는 초기에는 Tar의 방출이 지배적으로 일어나지만 일정한 체류시간 이후에는 석탄으로부터 Tar의 방출은 없는 반면 Gas의 지속적으로 방출이 이루어지기 때문이다. 특히, Gas가 지속적으로 방출되는 이유는 초기에 생성된 Char의 Aromatic clusters에서 Gas가 되는 Side chain의 격자가 깨지기 때문이다.

Anglo 석탄은 Char의 질량분율이 휘발물인 Tar와 Gas의 합보다 더 크게 나타난다. 이에 비해 Roto middle은 Char의 질량분율이 Tar와 Gas의 합과 비슷한 양을 나타낸다. 이러한 차이가 나는 이유는 Table 4에서 보여지는 것과 같이 공업분석에서의 FC/VM의 비율이 Roto middle이 더 작기 때문이다. Fig. 7에서도 Fig. 6과 같이 Roto middle이 Anglo보다 더 높은 질량분율을 나타낸다. 이러한 결과의 이유는 FC/VM의 비율이 Roto middle이 더 작으므로 Gas의 방출이 Roto middle이 더 많기 때문이다. 또한

Fig. 6 과 비교한 결과 Tar 와 Gas 의 방출 체류시간인 7.5ms 의 5ms 후에 HCN 이 방출되는 것으로 보아 Tar 와 Gas 의 방출이 HCN 방출에 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

4.3 한국 수입탄의 탄종에 따른 HCN 분석

CPD 모델을 통해 탄종별로 HCN 을 예측하기 위해 Fig. 8 에서 보듯이 China orch, Weris creek, Indominco 그리고 Roto south 를 채택하였다. H/C 와 O/C 의 비율이 클수록 저질탄으로 아역청탄을 나타낸다. Fig. 9 은 CPD 모델을 통하여 공업분석 FC / VM 의 비율에 따라 분류된 네 석탄의 HCN 의 질량분율을 결과를 나타낸다. FC / VM 의 비율이 낮을수록 HCN 의 질량분율이 커지는 것을 예측할 수 있다. 이러한 결과의 이유는 앞에서 언급한 결과와 같이 공업분석 중 VM 이 많기 때문이며 이는 결국 Gas 가 되는 Side chain(M_{del})의 값이 많다는 것을 의미한다.

검증된 CPD 모델은 석탄의 공업분석과 성분분석만으로 탈휘발 과정 중에 일정한 온도와 체류시간에 대해 Char, Tar 그리고 Gas 로 분류할 수 있을 뿐만 아니라, Coal 중 HCN 의 질량분율을 알 수 있기 때문에 De soete 반응식[식 (1, 2)]과 같이 결합하면 석탄성분과 공연비 변화에 따른 Fuel NOx 특성을 미리 예측할 수 있을 것이다.

5. 결 론

본 연구에서는 석탄 연소 시 배출되는 Fuel NOx 에 가장 큰 영향을 미치는 HCN 의 질량분율을 연구하기 위해 단일 탄종에 대한 LFR 실험과 이를 CPD 모델 계산과 비교하여 검증하였다. 탄종에 따른 HCN 의 질량분율을 CPD 모델을 통하여 예측해 보았다.

(1) 역청탄인 Anglo 와 아역청탄인 Roto middle 을 LFR 실험 데이터와 CPD 모델의 계산을 비교한 결과 신뢰 할 수 있는 결과를 얻을 수 있었다.

(2) 탈휘발화 과정 중 최종 발생하는 HCN 의 양은 방출되는 Volatile matter 의 양과 비례적으로 증가함을 확인 할 수 있었다.

(3) 석탄구조에서 Side chain(M_{del})의 값이 클수록 FC / VM 의 비율이 작아지며, HCN 의 질량분율의 값이 증가함을 확인하였다.

후 기

본 논문은 지식경제부의 지원으로 수행한 에너지자원인력양성사업의 연구결과입니다.

참고문헌

- (1) Zhong BJ, Shi WW, Fu WB., 2002, "Effects of Fuel Characteristics on the NO Reduction During the Reburning with Coals," *Fuel Process Technol*, Vol. 79, pp. 93~106.
- (2) Smoot LD, Hill SC, Xu H., 1998, "NOx Control Through Coal Reburning," *Prog Energy Combust Sci* Vol.24, pp. 385~408.
- (3) Benson SA, Laumb JD, Crocker CR, Pavlish JH., 2005, "SCR Catalyst Performance in Flue Gases Derived from Subbituminous and Lignite Coals," *Fuel Process Technol*, Vol. 86, pp. 577~613.
- (4) Li S, Xu TM, Zhou QL, Tan HZ, Hui SE, Hu HL., 2007, "Optimization of Coal Reburning in a 1MW Tangentially Fired Furnace," *Fuel* Vol. 86, pp. 1169~75.
- (5) EPA., 1996, "Alternative Control Technologies Document," *US Environmental Protection Agency*, EPA-453/R-94-023, pp. 20~2.
- (6) Oland CB., 2002, "Guide to Low-Emission Boiler and Combustion Equipment Selection," *Oak Ridge National Laboratory*, ORNL/TM, p. 19.
- (7) EPA., 1992, "Summary of NOx Control Technologies and Their Availability and Extent of Application," *US Environmental Protection Agency*, EPA-450/3-92-004, pp. 8~12.
- (8) R. Kurose, H. Tsuji, H. Makino, 2001, "Effects of Moisture in Coal on Pulverized Coal Combustion Characteristics," *Fuel*, Vol. 80, pp. 1457~1465.
- (9) R. D. Boardman, L. Douglas Smoot, A. U. Blackham, W. C. Hecker, K. A. Solen, 1990, "Development and Evaluation of a Combined Thermal and Fuel Nitric Oxide Predictive Model," *Brigham Young University*, Ph. D. Dissertation.
- (10) Wendt, J.O.L., 1980, "Fundamental Coal Combustion Mechanisms and Pollutant Formation in Furnaces," *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 6, pp. 201~222.
- (11) L. Douglas Smoot, Philip J. Smith, 1985, "Coal Combustion and Gasification," Plenum, New York, NY.
- (12) Levy. J.M., Phol J. H., Sarofim, A. F, Song Y. H., 1978, "Combustion Research on the Fate of Fuel Nitrogen Under Conditions of Pulverized Coal Combustion," EPA report no. PB 286 208, *US Environmental Research Agency*, Washington, D. C.
- (13) S. C. Hill, L. Douglas Smoot, 2000, "Modeling of Nitrogen Oxides Formation and Destruction in Combustion Systems," *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 26, pp. 417~458.
- (14) DeSoete GG, 1975, Fifteenth Symposium (international) on Combustion, *The Combustion Institute*, Pittsburgh, PA, pp.1093.
- (15) Fletcher, T. H., A. R. Kerstein, R. J. Pugmire, M. S. Solum, and D. M. Grant, 1992, "Chemical Percolation Model for Devolatilization: 3. Chemical

- Structure as a Function of Coal Type," *Energy and Fuels*, Vol. 6, pp. 414~431.
- (16) Dominic Genetti, T. H. Fletchere, and R. J. Pugmire, 1987, "Development and Application of a Correlation of 13-C NMR chemical Structural Analyses Coal Based on Elemental Composition and Volatile Matter Content," *Energy and Fuels*, Vol. 13, pp. 60~68.
- (17) Grant, D. M., R. J. Pugmire, T. H. Fletcher, and A. R. Kerstein, 1989, "Chemical Model of Coal Devolatilization Using Percolation Lattice Statistics," *Energy and Fuels*, Vol. 3, pp. 175~186.
- (18) Fletcher, T. H., A. R. Kerstein, R. J. Pugmire, M. S. Solum, and D. M. Grant, 1990, "Chemical Percolation Model for Devolatilization: 2. Temperature and Heating Rate Effects on Product Yields," *Energy and Fuels*, Vol. 4, pp. 54~60.
- (19) Michael A. Serio, David G. Hamblen, James R. Markham, and Peter R. Solomon, 1987, "Kinetics of Volatile Product Evolution in Coal Pyrolysis: Experiment and Theory," *Energy and Fuels*, Vol. 1, pp. 138 ~ 152.
- (20) Chen, J. C., 1991, "Effect of Secondary Reactions on Product Distribution and Nitrogen Evolution from Rapid Coal Pyrolysis," *Stanford University*, HTGL Report No. T-280.
- (21) Steven T. Perry, Thomas H. Fletcher, 1999, "A Global Free-Radical Mechanism for Nitrogen Release During Coal Devolatilization Based on Chemical Structure," *Brigham Yong University*, Ph. D. Dissertation.
- (22) Jinliang Ma, Thomas H. Fletcher, 1996, "Soot Formation During Coal Pyrolysis," *Brigham Yong University*, Ph. D. Dissertation.
- (23) Haifeng Zhang, Thomas H. Fletcher, 2001, "Nitrogen Evolution and Soot Formatin during Secondary Coal Pyrolysis," *Brigham Yong University*, Ph. D. Dissertation.
- (24) Haifeng Zhang, Thomas H. Fletcher, 2001, "Nitrogen Transformations during Secondary Coal Pyrolysis," *Energy and Fuels*, Vol. 15, pp. 1512~1522.