

순산소 석탄연소 시스템에서의 탈황·집진 기초 특성

민태진 · 길상인[†] · 윤진한 · 노선아 · 한방우 · 이형근* · 김상수** · 이강수** · 서상일*** · 김영주***

한국기계연구원 그린환경기계연구본부
305-343 대전시 유성구 신성로 104
*한국에너지기술연구원 온실가스연구단
305-343 대전시 유성구 가정로 102
**한국과학기술원 기계공학과
305-701 대전광역시 유성구 과학로 335
***한전전력연구원 수화력발전연구소
305-380 대전광역시 유성구 문지로 65
(2009년 10월 29일 접수, 2009년 11월 20일 채택)

Research on Desulfurization and Dust Removal Characteristics in Oxy-PC Combustion system

Tai Jin Min, Sang In Keel[†], Jin Han Yun, Seon Ah Roh, Bang Woo Han, Hyung Keun Lee*, Sang Soo Kim**,
Kang Soo Lee**, Sang Il Seo*** and Young Ju Kim***

Div. of Environmental systems, Korea Institute of Machinery and Materials(KIMM), 104 Sinseong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

*Greenhouse gas research center, Korea Institute of Energy Research(KIER), 102 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

**Dept. Mech. Eng. Korea Advanced Institute of Science and Technology(KAIST), 335 Gwahak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea

***Power generation research lab., Korea Electric Power Research Institute(KEPRI), 65 Munji-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea

(Received 29 June 2009; accepted 20 November 2009)

요 약

CCS(CO₂ capture & storage) 기술의 하나인 순산소 석탄화력발전 시스템에서 시스템의 안정한 운전을 위하여 연소 가스 재순환이 적용되게 된다. 연소가스 재순환시 황산화물 및 분진의 농축이 발생되게 되며 일반적인 화력발전 시스템에서 탈황 및 집진과는 다른 형태의 운전조건을 나타내게 되므로 상용 석탄화력 발전소에 적용하기에 앞서 관련 연구가 필요하다. 본 연구에서는 이와 같은 순산소 석탄 연소 시스템에서 황산화물 및 분진의 효과적인 제거를 위하여 석회석을 이용한 로내탈황 및 고온 전기집진에 관한 기초적인 연구를 수행하였다. 석회석을 이용한 로내탈황에서 ash에 의한 탈황효과를 포함하여 60%의 탈황효율을 나타내었고 전기집진의 경우에는 CO₂ 비율이 높을수록 분진입자의 크기가 클수록 코로나 전류량의 감소로 인하여 집진효율이 저하하는 것으로 나타났다.

Abstract – CO₂ is regarded as one of the greenhouse gases(GHG), which is the main reason of climate change. In order to achieve lower CO₂ emissions, several efforts have been conducted worldwide. CO₂ capture & storage(CCS) technology development is needed for a coal-fired combustion power plant because of huge CO₂ emission. Oxy fuel combustion, one of the CCS technologies has been considered as a primary concern, nowadays. Oxy-fuel combustion needs flue gas recirculation(FGR) for stable operation and enrichment of CO₂ concentration in the flue gas. FGR adoption for oxy-fuel combustion requires development of effective desulfurization and dust removal technology. In this study, desulfurization characteristics of lime and dust removal technology have been researched in the laboratory scale coal combustor.

Key words: Oxy-PC Combustion, Desulfurization, Dust Removal, CO₂ Recovery, FGR

1. 서 론

최근 지구 온난화 현상으로 인하여 온실가스감축에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 그 중에서도 CO₂ 가스 회수 및 저장 기술

(CCS: carbon capture & storage) 개발에 관한 관심이 고조되고 있다. 석탄화력 발전시스템의 경우 여러 가지 CCS 기술 중에서도 순 산소를 이용하여 석탄을 연소하고 발생하는 고순도의 CO₂를 회수 저장하는 순산소 석탄연소발전전에 관한 연구개발이 활발하며 최근 독일 Vattenfall에서 발전소가 건설되는 등 이에 관한 관심이 높다. 순산소 화력발전 시스템의 경우 연소보일러 내 안정적인 운전조건 확보를 위하여 대개 연소가스재순환(FGR: flue gas recirculation)을

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sikeel@kimm.re.kr

[‡]이 논문은 KAIST 김상돈 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

하게 되는데 이 때 석탄에 함유된 황성분과, 석탄의 연소과정에서 분진배출로 인하여 FGR 적용 시에 황산화물과 분진의 농축에 따른 관련 기기의 손상을 쉽게 예상할 수 있다. 따라서 장시간 연속운전을 필요로 하는 화력발전 시스템에 순산소 연소시스템을 적용할 경우 로내탈황 및 분진의 고온 집진에 대한 연구를 필요로 하게 된다. 국내의 경우 로내탈황이 유동층 석탄 연소로에서 연구된 바 있으며 [1] 외국에서 일부 순산소 석탄연소 시스템의 환경제어기술에 관하여 연구가 진행된 바 있으나[2-5] 석회석의 성질 및 탄종에 많은 영향을 받게 되는 기술의 특성상 국내 석탄 화력발전 시설에 적용할 수 있는 연구가 필요하다. 본 연구에서는 국내 생산 석회석을 이용하여 순산소 석탄연소 화력발전시스템의 로내탈황 특성을 pilot 규모의 반응기에서 연구하고 고온 건식집진 특성에 관한 기초 연구를 수행하였다. 기존에 drop tube furnace를 이용하여 석회석 탈황실험을 수행하여[6] 고효율의 석회석을 선택하여 pilot plant 규모의 반응기에서 실제 적용하여 로내탈황을 실시하였고 전기집진기를 이용한 집진특성을 살펴보았다.

2. 실험

Table 1은 실험에 사용한 석탄의 분석결과이다. 실험에는 발열량이 약 6,900 kcal/kg인 상용 미분탄을 사용하였는데 석탄시료의 proximate analysis로부터[7] 휘발분이 14.97%이며 고정탄소가 66.08% 그리고 회분이 14.44%인 것으로 나타났으며 황의 함유량이 0.29%였다. 실험에 사용된 석회석의 평균입경은 19.96 μm 이며 CaO는 55%, ignition-loss가 43.56%이었다. 향후 저질탄의 활용을 고려하여, 본 실험에서는 이산화황(SO_2)을 추가적으로 공급함으로써 황 함유량이 많은 석탄의 연소에 대한 탈황특성을 살펴보았다.

Fig. 1은 석탄 화력발전용 보일러를 모사한 형태의 석탄 연소 실험로로 O_2/CO_2 혼합 분위기에서의 탈황특성을 살펴보기 위한 장치이다. 석탄은 분당 26 g(10,700 kcal/hr) 투입하였으며 석탄이 분사된 노즐의 상부에서는 탈황제로 사용되는 석회석이 이산화탄소를 이용해 분사된다. 반응로의 온도제어를 위하여 로벽에는 전기히터가 설치되어 로내 온도 970~1,020 $^{\circ}\text{C}$ 에서 안정적 운전이 가능하도록 하였으며, 1, 2차 연소실의 상부에는 관측창과 카메라를 설치하여 운전자가 내부의 화염상태를 감시할 수 있도록 되어 있다.

산화제는 mass flow controller(MFC)를 이용하여 산소와 이산화탄소를 약 1:3으로 혼합하여 미분탄의 분사시에 반응로에 주입하였으며 석탄 완전연소에 필요한 이론산소량보다 약 6% 많은 양의 산소를 공급하였다. 산화제의 공급량은 장치의 후단에서 측정된 연소 가스중의 산소농도를 이용하여 조정하였으며 실험에서는 산소의 농도가 2~6%의 구간을 유지하면서 일산화탄소(CO)가 과다 발생하지

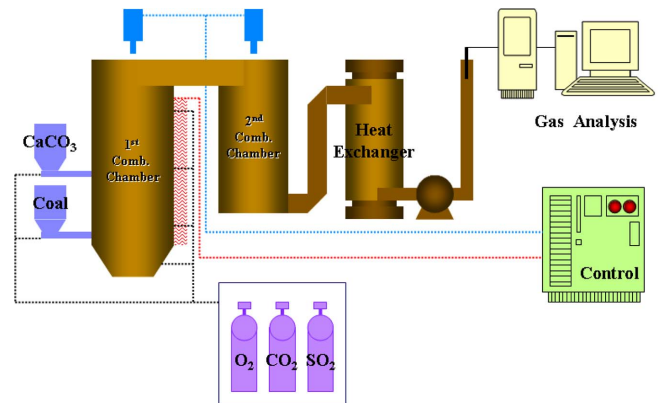


Fig. 1. Lab. scale desulfurization test furnace.

않도록 운전을 유지하였다. 생성기체의 농도는 NDIR 방식의 analyzer (Fuji electric systems, model: ZRJ)를 이용하여 CO , O_2 및 SO_2 가 측정되었으며 본 실험에서는 가스 sampling 과정에서 가스응축으로 인한 오차를 최소화하기 위하여 포집관을 130 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여 생성기체가 analyzer로 공급되도록 하였다.

Fig. 2는 고농도 CO_2 조건에서 전기집진장치의 전기적 특성 및 미세입자 제거성능을 평가하기 위한 실험 개략도이다. 본 연구에서는 고순도 CO_2 (99.9%) 가스 및 공기 용기로부터 100% 공기, CO_2 80% - 공기 20% 조합의 시험가스를 덕트를 통하여 공급한 후, 전기로의 가열에 의해 시험가스의 온도를 조절하였다. 시험온도는 일반적인 화력발전소에 설치된 hot side 전기집진장치로 유입되는 배기가스온도를 각 온도조건에 따라 일정하게 유지하였다. 전기로 전단에는 자체 제작한 벤추리형식의 입자비산장치를 이용하여 fly ash를 비산시킨 후 덕트로 유입시켰으며, 전기집진장치 전/후단에서 입자를 샘플링한 후 DMA(Differential Mobility Analyzer, Model 3080, TSI, U.S.A)와 CPC(Condensation Particle Counter, Model 3022a, TSI, U.S.A)를 이용하여 입경별 수농도 분포를 계측한 후 입경별 집진효율을 산출하였다. 본 연구에 사용된 전기집진장치는 Pin to Plate 방식의 1단 전기집진장치로 집진판 간격 50 mm, 집진판 면적은 160 mm×260 mm이었으며, 집진판 중앙에 핀 형식 하전부를 장착하였다. 하전부 및 집진부에는 최대 30 kV/10 mA를 인가할 수 있는 고전압 발생장치를 연결하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 탈황제의 열중량 분석

순산소 석탄연소에서 로내 고온건식탈황에 사용할 수 있는 물질은 석회석, 생석회 등과 더불어 calcium magnesium acetate, calcium benzoate, calcium oxide, magnesium acetate와 같은 칼슘이나 마그네슘 계열이 있으나 실제로 석회석이 가장 경제성이 높다[3]. Fig. 3은 이산화탄소 분위기에서의 석회석 열중량분석 결과를 나타내고 있다. 석회석(CaCO_3)을 10 K/min의 속도로 승온하면서 질량감소를 얻은 그래프(a)와 20 K/min의 속도로 냉각하면서 질량 증가를 살펴본 그래프(b)이다. Fig. 3(a)에서 CaCO_3 는 900 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 질량 감소가 나타났으며 44%로 ignition-loss와 거의 일치하는 양의 중량감소가 일어나 CaCO_3 가 모두 CaO로 전환되었음을 알 수 있다. 고온 상태에서 온도를 낮추며 실험을 실시한 결과에서는 CaO가 800 $^{\circ}\text{C}$

Table 1. Coal analysis

Proximate analysis (wt.%)	Volatile matter	14.97
	Fixed carbon	66.08
	Ash	14.44
	Moisture	4.51
Ultimate analysis (wt.%, dry basis)	C	68.49
	H	4.38
	N	1.31
	S	0.29
	O	11.09
LHV	6,870 kcal/kg(28.76 MJ/kg)	

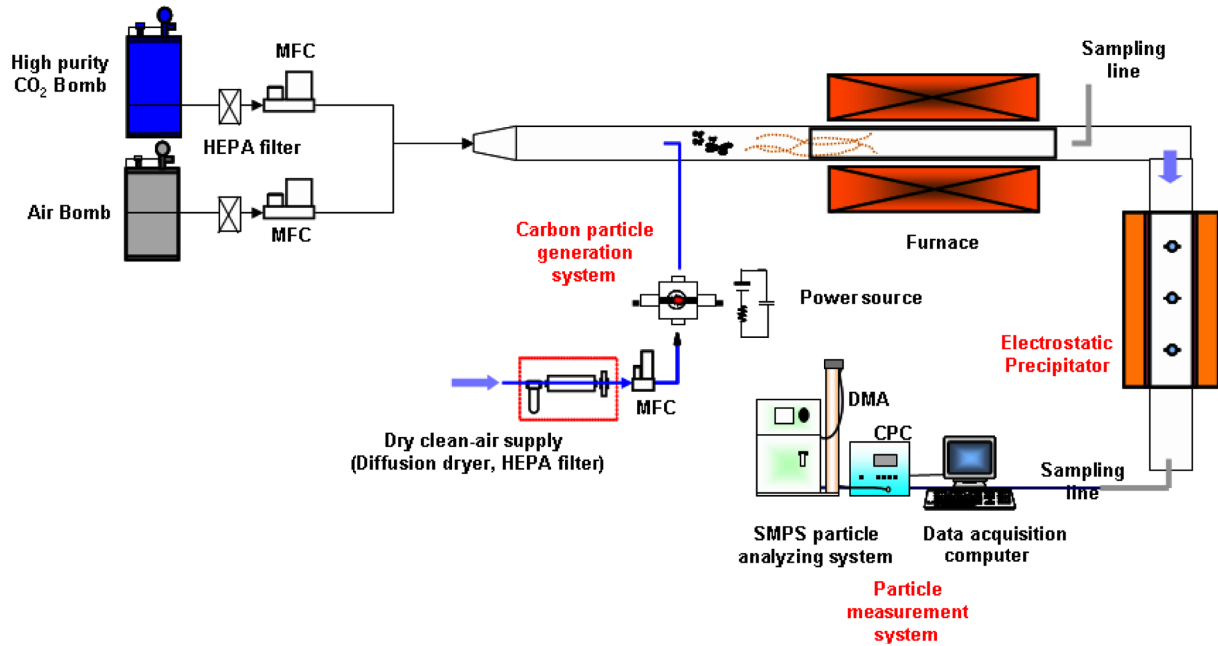
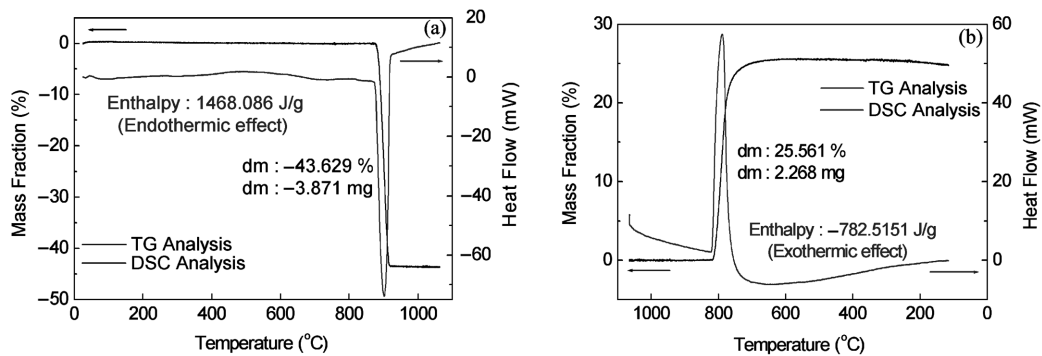


Fig. 2. Schematic diagram of electrostatic precipitator.

Fig. 3. Thermogravimetric analysis of limestone at CO_2 condition.

부근에서 약 25%의 질량이 증가하는 현상을 보여 온도 감소로 일부 CO_2 가 다시 CaO 와 반응하여 CaCO_3 를 형성하게 됨을 알 수 있다.

Fig. 4는 소성전 석회석 입자(a)와 $1,200^\circ\text{C}$ 의 고온장을 통과한 후 소성된 석회석 입자(b)를 나타낸 그림이다. 소성 후 석회석은 CO_2

성분의 방출로 macro pore 및 micro pore를 형성하고 일부 미분화 되는 현상을 나타내며 surface area가 0.84 에서 $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 증가하게 되었으며 공기 중 소성과 비슷한 현상을 나타내었다[8]. 로내 탈황(in-furnace deSOx) 과정에서도 탈황제가 위와 같은 pore의 형성과 미분화를 통하여 반응이 일어나게 될 것으로 예상할 수 있다.

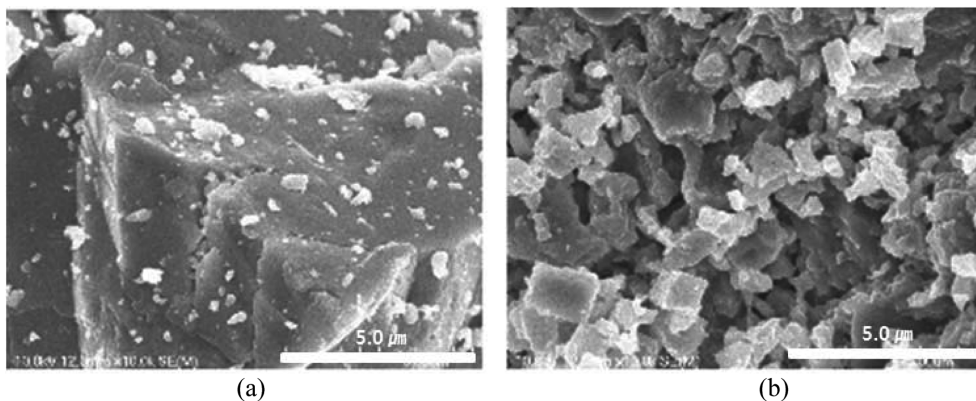


Fig. 4. SEM images of limestone(left: original, right: calcinated).

Table 2. Ash analysis

Element[mg/kg]	Fly ash	Bottom ash
Al	19015.83	5284.75
Ca	38041.54	18706.56
Fe	12299.70	5057.92
Mg	1652.82	734.56
S	28481.70	20448.84
Si	87932.74	25559.85

3-2. 로내탈황 기초특성

순산소 연소 분위기(CO_2 분위기)에서의 로내탈황 특성을 확인하기 위하여 석탄연소 시험로에서 탈황실험을 실시하였다. 탈황제를 투입하기 전에 생성 황산화물의 농도는 1,410 ppm 전후로 나타났으며 이는 석탄의 황성분 및 공급된 이산화황의 유량으로부터 계산된 이론값인 1,790 ppm보다 약 20% 가량 낮은 값을 나타내었다. 이는 석탄의 불완전 연소 및 ash 내 Ca 및 Mg와 같은 sulfur 흡착 물질의 영향에 기인된 것으로 예상할 수 있는데[9], Table 2의 석탄 ash의 ICP 분석 결과와 같이 Ca가 Si 다음으로 석탄 ash 내에 가장 많이 함유된 무기물로 나타나 sulfur가 ash에 의해 포집되는 영향이 큰 것으로 예상할 수 있다. Fig. 5(a)와 같이 석회석 분사가 없는 석탄 연소상태에서 SO_2 의 농도는 이론치보다는 약 500 ppm 정도 낮게 나타나며 탈황제 분사($\text{Ca/S}=2.0$) 후 SO_2 의 농도는 분사전에 비하여 반 이하로 비교적 균일하게 감소하였다. $\text{Ca/S}=2.09$ 조건에서 최종 연소 배가스 중 SO_2 의 농도는 530 ppm으로 60% 이상의 높은 로내탈황효율을 나타내었으며 기존의 소규모 기초 장치[4,5]에서 보고된 최대 70~80%보다는 다소 낮은 값을 나타내었다. 일반적으로 공기

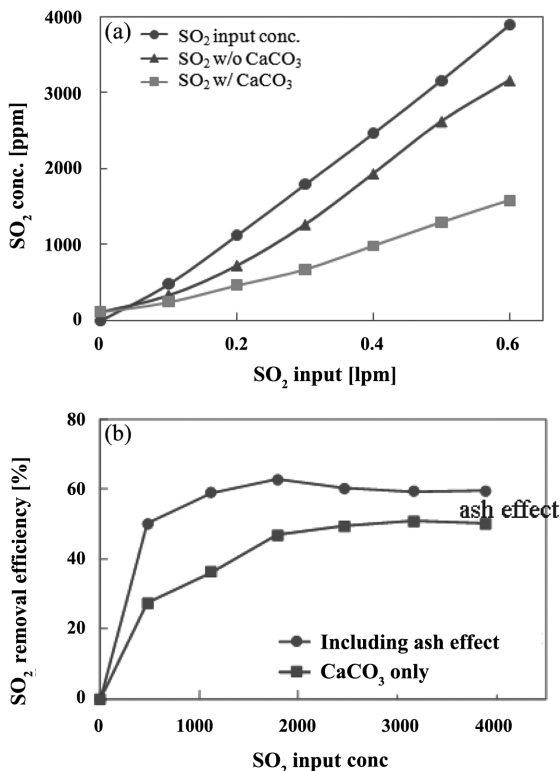


Fig. 5. SO_2 concentration at w/ and w/o CaCO_3 conditions(a) and SO_2 removal ratio in ash and CaCO_3 effect(b).

연소의 경우에는 로내탈황은 소성된 석회석(CaO)이 SO_2 와의 반응으로 CaSO_4 를 형성하여 표면기공이 막혀 석회석 내부의 CaO 가 SO_2 와 반응하지 못하여 반응효율이 낮아지는 현상이 나타나는데, 그에 비해 순산소 석탄연소 반응시 CO_2 분위기에서 반응이 수행될 경우 석회석의 소성반응이 천천히 진행되면서 계속적으로 pore를 형성하여 석회석의 내부에서도 탈황반응이 일어나게 되는 것으로 알려져 있다[4].

3-3. 건식집진특성

기존의 전기집진기는 공기연소분위기에 적합하도록 개발, 제작되었다. 이러한 전기집진 기술을 이산화탄소 분위기의 석탄연소가스에 적용할 경우 예측되는 현상을 확인하기 위하여 기초 장치를 제작하여 집진실험을 실시하였다.

운전조건으로 25, 100, 200 $^{\circ}\text{C}$ 등 세 개의 온도조건과 각 온도조건에 대하여 100% air와 80% CO_2 +20% air의 두 가지 조건을 설정하여 전압/전류 곡선을 조사하였다. Fig. 6은 전압을 인가시켜 흐르는 전류 값을 측정된 결과이다. 각 조건별로 인가전압을 높여가며 측정된 전류를 측정하다가 스파크가 발생된 시점까지의 결과를 도시하였다. 그 결과, 온도가 상승할수록 낮은 인가전압/전류에서 스파크가 발생하였으며, 동일 전압에서 코로나 전류가 상승하였다. 그리고 CO_2 를 주입함에 따라 스파크가 발생하는 인가전압이 낮아지고 있음을 확인하였고 100% air 조건과 비교하여도 스파크가 발생

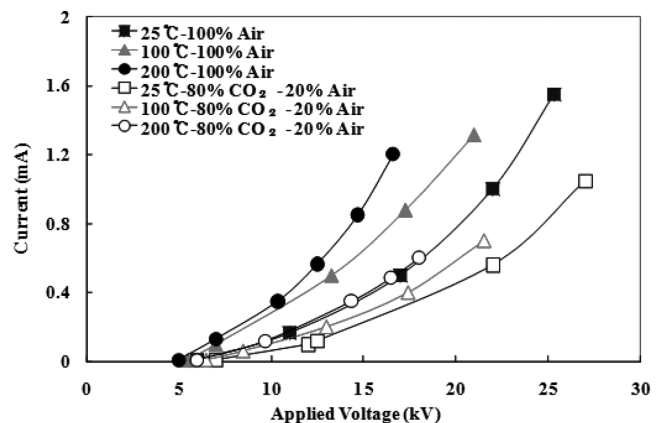


Fig. 6. Applied voltage versus current curves at different gas temperature and gas composition.

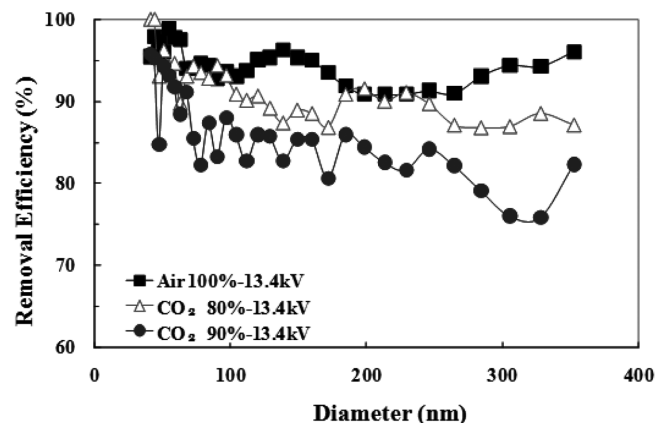


Fig. 7. Removal efficiency as a function of particle diameter at different gas composition.

하는 전압/전류가 낮아졌다.

Fig. 7은 고온조건에서의 탄소입자를 이용한 단위 에너지당 입경 별 집진효율을 도시한 결과 그래프이다. 전기집진기로 유입되는 공기 유속 및 온도는 1 m/s 및 200 °C 이상 고온으로 유지하였다. Fig. 7의 결과와 같이 모든 조건에서 입경이 증가할수록 집진효율이 전체적으로 감소하는 추세를 보였으며 100% air의 조건에 비해 CO₂ 주입 조건에서 집진효율이 감소하였으며 CO₂ 비율이 높을수록 입자크기와는 상관없이 코로나 전류량의 감소로 인하여 집진효율이 저하하는 것으로 나타났다.

미세입자의 경우 약 300 nm 크기의 미세입자의 경우보다 활발한 브라운 운동이 가능한 결과 입자하전이 용이해져서 집진효율이 향상되는 것으로 알려져 있다. 또한 CO₂의 이온화 전위(Ionization potential)가 상대적으로 O₂의 이온화 전위에 비해 높고, N₂에 비해 높은 유전상수 값을 갖기 때문에 CO₂ 농도가 높을수록 동일 전압에서 코로나 전류가 감소하였다. 순산소석탄연소는 O₂/CO₂ 분위기의 배가스가 배출되는데 위의 집진실험 결과는 공기연소와의 비교로는 집진효율이 저하할 것이라는 예측이 가능하다.

4. 결 론

석회석을 이용한 열중량 분석실험 및 시료분석으로부터 석회석의 micro pore 및 macro pore 형성을 확인하였으며 순산소 석탄연소 실험에서 Ca/S=2.0일 때 60% 정도의 탈황율이 확인되었다. 이는 일부 ash에 의한 탈황과 석회석에 의한 탈황이 복합적으로 작용한 것으로 사료된다. 실제 순산소 석탄연소 화력발전설비의 경우 고온 로 내건식탈황은 탈황제의 효율적인 분사와 반응, 석탄재의 효율적인 작용에 의해 공기연소에 비하여 훨씬 높은 제거율 달성이 가능할 것으로 판단된다. 이산화탄소분위기에서의 집진은 이산화탄소의 농도가 증가할수록 분진의 입경이 증가할수록 집진효율이 감소하였으며 동일전압에서 코로나전류의 감소로 인하여 집진효율 저하가 발생되는 것으로 나타났다.

감 사

이 논문은 지식경제부의 에너지자원 기술개발 사업의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Han, K. H., Song, Y. S., Ryu, J. I., Son, J. E. and Jin, G. T., "The Characteristics of SO₂ Emission with Korean Anthracite in a Pressurized Fluidized Bed Combustor," *HWAHAK KONGHAK*, **41**(1), 86-92(2003).
2. Nimmo, W., Patsias, A. A., Gibbs, B. M. and Williams, P. T., "Simultaneous Reduction of NO_x and SO₂ Emissions from Coal Combustion by Calcium Magnesium Acetate," *Fuel*, **83**(2), 149-155(2004).
3. Nimmo, W., Patsias, A. A., Gibbs, B. M. and Williams, P. T., "Calcium Magnesium Acetate and Urea Advanced Reburning for NO Control with Simultaneous SO₂ Reduction," *Fuel*, **8**(9), 1143-1150(2004).
4. Liu, H., Katagiri, S. and Okazaki, K., "Drastic SO_x Removal and Influences of Various Factors in O₂/CO₂ Pulverized Coal Combustion System," *Energy Fuels*, **15**(2), 403-412(2001).
5. Liu, H. and Okazaki, K., "Simultaneous Easy CO₂ Recovery and Drastic Reduction of SO₂ and NO_x in O₂/CO₂ Coal Combustion with Heat Recirculation," *Fuel*, **82**(11), 1427-1436(2003).
6. An, Y. M., Jo, H. D., Choi W. K., Park Y. S. Keel S. I. and Lee H. K., "Study on the In-Furnace Desulfurization for Oxy-Fuel Combustion Flue Gases Using Drop Tube Furnace," *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**(4), 512-517(2009).
7. Kim, S. D., Technology of coal energy conversion, Minumsa(1986).
8. Laursen, K., Duo, W., Grace, J. R. and Lim, J., "Sulfation and Reactivation Characteristics of Nine Limestones," *Fuel*, **79**(2), 153-163(2000).
9. Grubor, B., Manovic, V. and Oka, S., "An Experimental and Modeling Study of the Contribution of Coal Ash to SO₂ Capture in Fluidized Bed Combustion," *Chem. Eng. J.*, **96**, 157-169(2003).