

## 제 3 장 석탄연소기술

### 1. 석탄일반

가. 생성과정(미생물의 작용, 압력에 의한 열)

수목의 퇴적	→ humic산	→ peat	→ lignite	→ subbituminous	→ B.	→ Anthracite
	C: 60	70	80			93%
	O: 32	25	15			3%

Cellulose & lignin의 coalification → vitrinite

나. 물리적 조성

- vitrain(vitro : glass) - 반짝이는 흑색 입방체
- clarain(clara : bright) - 흑색의 수평줄, 수정체 광택
- durain(dur : hard) - 희미한 흑회색, 무광택, 구형조직
- fusain(fusain : charcoal) - 숯과 같은 물질, 섬유소질의 분말형태

다. 화학적 조성

- : 대부분 C, H, O; 적은 량의 N, S
- : 회분, 황화철, 탄산마그네슘, Ca, 염화알칼리 및 53가지 이상의 미량원소

1) 공업분석(proximate analysis)

- 수분함량(moisture content) :  $1g \pm 0.5mg (< 250\mu m)$  at  $107 \pm 4^\circ C$ ,  
under vacuum or  $N_2$ , for 1hr → 질량감소
- 휘발분함량(volatile matter content) : at  $950 \pm 20^\circ C$ , for 7min., without  $O_2$
- 회분함량(ash content): at  $725 \pm 25^\circ C$ , 완전 연소 후 잔류량
- 고정탄소(fixed carbon):  $100 - (\%수분 + \%휘발분 + \%회분)$

2) 원소분석(ultimate analysis)

- C, H, N, S, O
- 완전연소 → C, H, S, N, ash → O는 100에서 함량%차
- 발열량(calorific value): 1~2g, 열량계 사용

◆ Dulong의 상관식 : daf 기준

$$Q = 145.4(\%C) + 620.28(\%H) - 77.5(\%O) + 40.5(\%S)$$

◆ Mott & Spooner식

- i)  $O < 11\%$  :  $Q = 144.5(\%C) + 610(\%H) - 62.5(\%O) + 40.5(\%S)$
- ii)  $O > 11\%$  :  $Q = 144.5(\%C) + 610(\%H) - (65.9 - 0.31)(\%O) + 40.5(\%S)$

· 금속성분(mineral matter)

- i) Parr method :  $1.08(\%ash) + 0.55(\%S)$
- ii) ASTM method :  $1.10(\%ash) + 0.1(\%S)$

[알아보기 4-2] ASTM이 구체적으로 무엇을 의미하는지 찾아보기 바랍니다.

라. 물리적 성질

- 1) 기공도(porosity) : sorptometer, mercury porosimeter  
: macropore, mesopore, micropore (50-80%)
- 2) 표면적(surface area) : isothermal adsorption  
→ BET(Brunauer-Emmett-Teller) method : 관계식  
3-point method :  $p/p_o$ 가 0.05와 0.35사이값  
lignite :  $100 \sim 200 m^2/g$   
subB. :  $50 \sim 100 m^2/g$   
B, A :  $100 m^2/g$ 이상
- 3) 밀도(density)  
→ bulk density : 입자간: 수송 및 저장시 유용  
→ apparent density : 액체(물, benzene, n-hexane)의 기공침투와 관련; pycnometer  
→ solid (true, absolute) density - 순(진)밀도
- 4) 비열:  $C_p = 0.242(1 + 0.008 VM) cal/g$

[알아보기 4-2] BET이론에 대해 공부해 보기 바랍니다.

마. 석탄가열시의 특성

- 수분, 가스( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_xH_y$ ,  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ), tar, char, cokes
- 생성량 및 조성 : 가열최종온도, 압력, 석탄의 양
- 미국 - coking, no-coking : 빨리 가열할 때
- 영국 - caking, non-caking : 천천히 가열할 때
- 자유팽윤(free swelling) :  $1g(-60mesh)$ ,  $820 \pm 2^\circ C$ , 2.5min.,  
밀폐된 도가니 → 체적변화비
- 석탄의 팽창(dilation) :  $1000^\circ C$  → 체적변화
- 가소성(plasticity) : 가열율, 가열의 최종온도, 가열시간

## 바. 기계적 성질

- 석탄의 채탄, 분쇄, 수송 및 반응기 주입 등에 영향을 미치는 인자
- 취약도(friability), 분쇄성(grindability), 탄성(elasticity), 강도(strength)
- hardgrove시험 (분쇄성)

## 2. 석탄의 연소

### 가. 화학적 반응

- 탄소반응 :  $C + 1/2O_2 \rightarrow CO$   
:  $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$   
:  $CO_2 + C \rightarrow 2CO$   
:  $C + O_2 \rightarrow CO_2$
- 기타 반응 :  $S + O_2 \rightarrow SO_2$   
:  $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$   
:  $H_2O + C \rightarrow CO + H_2$   
:  $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
- char의 연소속도 :  $R = K_s P_o$   
 $K_s = A \exp(-E/RT)$ ; Arrhenius  
→ A : frequency factor, E : activation energy
- diffusion : diffusion limitation(cf. hindered diffusion, configurational diffusion)
- controlling step : mass transfer, kinetic
- 실제의 연소율 : 탄소의 배열, 밀도, 반응온도 및 산소의 분압에 영향

[알아보기 4-3] mass transfer control과 kinetic control의 차이에 대해 알아보기 바랍니다.

나. 연소방법 : fixed bed, fluidized bed, entrained bed

### 다. 연소장치

- 화격자(stoker: grate)
  - 다공판(perforated plate)위의 석탄고정층에서 pyrolysis와 drying
  - 일차공기(primary air) & 이차공기(secondary air)
  - 주요 설계변수: 석탄의 주입, 연소 및 회분제거
  - 진동에 의해 grate로부터 회분제거
- 비말동반층연소(Entrained bed combustion)
  - 입자크기 < 100  $\mu m$ , 선속도 > 20m/s
- 유동층(FBC)

- back-mixed
- 초기유동화속도
- slugging
- free board : TDH(transport disengaging height)
- 유동층연소로 개념도
- 설계항목 : 열전달, 회분제거, 연료주입
- 열전달을 조절이 용이, 층높이로 온도조절
- 연소온도 : 800~900°C -  $NO_x$ 배출이 적음
- 분류 : 조업상태 - BFBC(기포식), CFBC(순환식)
  - : 70년대 중반에서 80년대 중반까지 보급
  - : 조업압력 - AFBC(상압식), PFBC(가압식) cf. PCFBC

#### 라. 기존의 stoker나 PC에 대비한 FBC 연소특성

- i) 연료의 수용폭(fuel flexibility)이 큼 : 저열량연료, 고유황함유연료, 점착성연료, 고수분함유연료
  - 예) 석탄 - 무연탄 culm, 석유코크스, 갈탄
- ii) 연료의 미분쇄가 불필요 : BFBC(<30mm), CFBC(<6mm)
- iii) 로내탈황(석회석) : 배연탈황설비 불필요
- iv)  $NO_x$ 의 저감 : 연소온도 (850~950°C)
- v) 높은 전열효과 ( $h=100\sim500 W/m^2K$ )
  - cf. 기존 보일러 ( $h=10\sim50 W/m^2K$ )
- vi) 연소온도 < 회재용융점 ; slagging, fouling방지
- vii) 부하조절 및 예열단계의 자동화가 가능, 설비규모가 작은 편

#### 마. 가열율(열공급율)

- 가열율 = 점화율 × 연료의연소율
- 0.03~3,000MW : 발전용(>30MW), 산업용(<30MW)

#### 바. 연소현상

- 석탄 : 물리 및 화학적 성질의 다양성
- 가열시의 성질 : 탄중, 입자크기, 가열속도, 밀도, 반응온도 등에 의존
  - 가) volatile combustion
    - 연소율 : 열분해율, 공기와의 혼합율에 의존
    - (예) 석탄입자=50  $\mu m$ , MW=100일 때 연소시간=7msec
  - 나) char combustion
    - 물리적 모델 : (가정) - 확산경계층 : 다공성입자와 기체상 사이에 존재
    - 기공: 내부방향으로 점차 직경이 감소
    - 기공배열: 독립적이며 서로 전달될 수 있음

- 산소의 물질전달:  $R_T =$  탄소표면의 단위면적당 반응율

$$R_T = K_D(C_O - C_S)$$

$K_D$  : 물질전달에 대한 속도상수  $\propto D/\delta$      $D$  : 기체경계면에서의 확산계수

$\delta$  : 확산경계층 두께

$C_O$  : 기체흐름에서의 산소농도 (%)

$C_S$  : 입자표면에서의 산소농도 (%)

- 반응의 복잡성 : 실험과 모델개발이 필요

: 기공율, 기공내부로의 침투성

: 금속물질의 촉매역할, 반응중의 기공크기/분포

### 3. 가압유동층

#### 가. 유동화의 정의

유동층연소 : 고온의 불활성물질로 이루어진 공기 유동층에 연료를 주입하는 연소방식

- 특징 : 연소반응이 매우 빠르다

층내 탄소농도가 약 1%정도로 매우 낮게 유지된다

- 층물질의 조건 : 적절한 밀도와 입도분포를 갖는 고체

(석탄이 연료로 사용될 때 : 석탄 중의 회분이 층물질역할)

- 장점

i) 우수한 층내 고체혼합효과로 층내 전열을 빠르게 분산됨

ii) 연소열을 층물질과 기체흐름에 전달 → 전열면에 전달, 층물질이 국부적으로 가열되어 용융 현상을 방지

iii) 기존 연소로와 달리 연소하는 입자는 훨씬 낮은 온도로 유지

연소입자 : 층온도보다 약 200℃ 높음

층온도 : 회분의 softening 온도보다 약 200℃ 낮음)

- 연료 : 고체, 액체, 기체, 슬러리 연료 사용 가능

※ 높은 연소효율 : 연료를 빠르고 균일하게 혼합이 중요

특히 기름을 연소할 때 : 층입자의 응집(agglomeration), 연료의 탄화(carbonization)를 방지하기 위해 연료 분배가 중요

- 층물질의 무게 : 연료의 완전연소와 층내 전열면적의 설치 등이 고려됨

- freeboard : 층 상부의 기체공간, 굵은 입자가 층으로 돌아올 여유 or 연소반응

(열추출을 위해서 전열면이 설치될 수 있음)

· 특성

- 1) 회분과 수분이 많은 저급 및 저열량의 연료를 포함, 연소에 효과적임
- 2) 고체혼합효과와 기체 및 고체의 로내 체류가 길어서 높은 연소효율(98%이상)
- 3) 비교적 낮은 750-950°C의 연소온도로 Clinker 발생이 거의 없음
- 4)  $SO_2$ 와 석회석의 효과적인 반응과 낮은 연소온도로  $NO_x$  발생을 억제
- 5) 전열면과 입자의 격렬한 거동으로 우수한 전열속도를 보임
- 6) 단계적인 연소로 인하여 부하조절능력이 있음
- 7) 기존의 상용 유동층 보일러들은 장기조업에 높은 조업율을 보임

· 분류 : 조업압력에 따라 상압식(대기압), 가압식(<15atm)

: 유동화속도에 따라 기포식(≤약 1.5m/s), 순환식(5~10m/s)

· PFBC : 가압기포유동층, 가압순환유동층, 가압유동층(2세대)

※가압유동층 : 스팀으로 스팀터빈 구동, 고온고압의 가스로 가스터빈 구동

장점 : 장치의 소형화, Workshop 제작가능, 설치비와 운전비 최소화

질소산화물의 배출이 적음(∵연소온도가 낮음), 동시탈황 가능

높은 층높이, 단위면적당 발생열량이 높음(경제성 있음)

#### 나. 가압기포유동층연소(Pressurized Bubbling Fluidized Bed Combustion)

- i) 상압유동층에 비해 층높이가 문제되지 않음(체류시간을 증대할 수 있음)
- ii) 공기 밀도 증가 → 최소 유동화 속도 감소 → 비말동반되는 석탄입자 양 감소
- iii) 공기 부피 감소 → 연소영역의 부피 감소
- iv) 기체-고체 접촉시간 증가(∵낮은 공탐속도 높은 층높이) → 연소효율 증대
- v) 압력 증가 → 산소 분압 상승 → 확산계수 감소 → 물질전달에는 영향없음
- vi) 반응속도 증가
- vii) 체류시간 증가 → 미연 탄소분 생성 감소, 흡착제에 의한 탈황율 증가

#### 다. 가압순환유동층연소(Pressurized Circulating Fluidized Bed Combustion)

- i) 작은 입자는 연소가스와 함께 비말동반 → 사이클론에서 포집 → 재주입
- ii) 기체-고체 접촉시간 증가 → 로내 탈황율 및 연소효율이 기포 유동층보다 높음
- iii) 열량 : 약 40MW/  $m^2$

(상압기포 유동층 :  $0.7 \sim 2.1 \text{ MW}/m^2$ , 상압순환유동층 :  $2.8 \sim 3.3 \text{ MW}/m^2$ )

- iv) 연료 수용폭이 넓음, 운전이 간편함, 유지관리가 용이함, 대형화 능력이 우수함
- v)  $Ca/S$  몰비 : 1.5~1.7영역에서도 90%이상의 탈황능력이 있는 것으로 보고됨
- vi) 단계연소가 가능 : 기포 유동층에 비하여  $NO_x$ 저감능력 우수함

#### 라. 제2세대 가압유동층연소 (Advanced Pressurized Fluidized Bed Combustion)

- i) 연소온도가 미분탄보일러보다 낮음(단, 가스터빈의 효율에 한계가 있음)
- ii) 카보나이저에서 연료가스를 제조(천연가스 대응 Topping combustor에 공급)  
1,500~1,600. F에서 운전 → 90%이상의 탈황이 가능  
※천연가스를 함께 연소(1,150~1,290℃ 유지 : 1.5세대)
- iii) 가스터빈의 입구온도는 1,150℃ → 발전효율 48~49%까지 가능
- iv) 배가스는 Heat Recovery Steam Generator에서 열을 회수 → 증기를 생산
- v) char 순환 유동층 연소기 : Fluidized Bed Heat Exchanger를 이용 → 증기생산
- vi) 증기터빈을 구동함으로써 발전효율을 증대시킴

**[알아보기 4-4]** 한국화학공학회에서 발간한 '화학공업과 기술' 제13권 제1호(1995년)에 게재된 '복합발전용 가압유동층 연소기술'을 읽어보고 최근에 이 분야를 update한 자료가 있는지 알아보기 바랍니다.