유동층 연소시 층응집 예측 및 방지

<u>김경희</u>, 임준혁¹, 김우현², 이제근^{*} 부경대학교 환경공학과, 부경대학교 화학공학과¹, 한국기계연구원² (leejk@pknu.ac.kr^{*})

Prediction and Prevention of Bed Agglomeration during Fluidized Bed Combustion

<u>Kyoung Hee Kim</u>, Jun Heok Lim¹, Woo Hyun Kim², Jea Keun Lee^{*} Depart. of Environ. Eng., Pukyong National Univ, Depart. of Chemical. Eng¹. Korea Institute of Machinery & Materials² (leejk@pknu.ac.kr^{*})

<u>서론</u>

유동층 연소법은 다양한 폐기물 소각에 적합한 기술로 평가되고 있다. 하지만 유동층 연 소 시 연료 회재 내 알칼리 성분의 함량이 높은 경우 층응집 현상이 일어난다. 층응집은 심각한 경우 급격한 소결현상으로 인해 비유동화와 조업중단 사태를 초래하는 결과를 가 져온다. 유동층 연소 시 운전상의 심각한 문제점을 해결하기 위해 층응집 생성을 예측하 고 방지할 수 있는 방안의 연구가 절실히 필요하다. 본 연구에서는 지금까지 층응집에 관해 발표된 자료와 열역학 평형모델을 이용하여 층응집 생성 예측을 위한 assessing criteria를 설정하고, 이를 통해 다양한 연료의 회재 특성에 따른 층응집 방지방안을 제시 해보고자 하였다(Zevenhoven-Onderwater et al. 2001; Tangsanthitkulchai et al., 2001).

<u>본론</u>

지금까지의 연구결과로 층응집은 ash 내에 함유되어 있는 Na와 K에 의해 일어나는 것으 로 알려져 있다. Mann et al. and Ohman 등은 Na와 K 성분이 층물질과 반응하여 저융 점 공융물(low melting eutectic)인 alkali silicate melt를 생성하고, 생성된 silicate melt는 유동층 연소로 조업조건에서 층응집 현상을 초래한다고 보고하였다. 이 과정에서 silicate melt의 생성 반응식은 다음과 같다.

$2SiO_2 + Na_2CO_3$	\rightarrow	$Na_2O \cdot 2SiO_2 + CO_2$	(Mp : 874℃)
$4SiO_2 + K_2CO_3$	\rightarrow	$K_2O \cdot 4SiO_2 + CO_2$	(Mp : 770℃)

그러나 지금까지의 연구결과는 주로 ash 내에 함유되어 있는 Na와 K 성분의 존재 유무 에 따른 층응집 발생에 대한 연구에 한정되어 정량적인 Na와 K의 영향에 대한 연구는 진행되지 못하였다. 한편 최근에 몇몇 연구자들이 열역학 평형 모델을 이용하여 회재 조 성을 통한 층응집 예측을 시도하였고 제한된 조건 하에서 예측이 가능하다는 결과를 보 고하였다.

층응집 대상 시료로는 문헌을 통하여 수집한 54종의 연료 및 폐기물을 선정하여 Table 1 에 정리하였다. 대상 시료는 층응집이 빈번히 일어나는 것으로 보고된 연료 및 폐기물 27종과 층응집이 거의 일어나지 않는 연료 27종으로 구분할 수 있다. 열역학 모델로는 HSC 4.3(Outokumpu Co.)을 이용하였다. 열역학 모델의 입력 data를 얻기 위해 우선 각 연료들의 공업분석, 원소분석과 회재분석 결과를 통하여 열수지(heat balance)를 계산하 였다. 열수지 결과에서 보조연료의 필요성 유무를 결정한 후 보조 연료가 필요한 경우 층 내 회재 성분이 발생하지 않는 경유를 가정하여 계산하였다. 열수지를 계산 한 후 동 일한 크기의 유동층 연소로가 정할 경우에 각 연료별로 주입량을 산정하였다. 이 때에 공탑속도(U₀)와 과잉 공기비(T)를 각각 1.5와 1.2로 가정하여 계산하였다.

No	Fuel	Agglome-	Agglom.	Silicate melts	Poforonco
110	i uci	ration	temp(℃)	p(°C) (mole fraction)	Reference
1	RDF	Y	850-900	1.98E-05	This work
2	Pepper waste	Y	800	2.24E-06	Werther et al., 2000
3	Cotton husk	Y	800	1.63E-07	Werther et al., 2000
4	Olive flesh(1)	Y	930	1.02E-05	Natarajan et al., 1998
5	Lucerne	Y	670	4.22E-06	Zevenhoven et al., 2001
6	Wheat straw	Y	739	2.89E-06	Skrifvars et al., 1999
7	Bowmans coal	Y	950	2.12E-07	Vuthaluru et al., 2001
8	Reed canary grass(2)	Y	920-970	2.39E-06	Zevenhoven et al., 2001
9	Bark	Y	988	2.19E-06	Ohman et al., 2000
10	Bagasse	Y	>1020	9.00E-07	Natarajan et al., 1998
11	Cane trash(1)	Y	996	4.99E-07	Natarajan et al., 1998
12	Miscanthus	Y	900	2.27E-07	Zevenhoven et al., 2001
13	Olive flesh(2)	Y	930	1.03E-05	Skrifvars et al., 1999
14	Bagass sugar cane	Y	>1020	1.37E-05	Skrifvars et al., 1999
15	Straw pellet	Y	850-900	2.86E-06	Grubor et al., 1995
16	Mustard husk	Y	800	2.44E-07	Wertheret al., 2000
17	Groundnut husk	Y	800	8.17E-07	Wertheret al., 2000
18	Soya husk	Y	800	1.69E-05	Wertheret al., 2000
19	Rice husk	Y	1009	1.8E-06	Natarajanet al., 1998
20	Cane trash(2)	Y	890	1.69E-06	Skrifvars et al., 1999
21	Salix	Y	892	1.07E-06	Zevenhoven et al., 2001
22	MSW	Y	850-900	5.92E-06	This work
23	Coffee husk	Y	800	2.55E-06	Werther et al., 2000
24	Coconut shell	Y	800	1.09E-06	Werther et al., 2000
25	Other RDF	Y	990	1.15E-06	Skrifvars et al., 1999
26	Sunflower	Y	900	1.31E-07	Werther et al., 2000
27	Dye sludge	Y	950	1.73E-07	This work
28	Coal	N	NO	7.27E-09	Zevenhoven et al., 2000
29	Reed canary grass	N	NO	1.28E-09	Ohman et al., 2000
30	Sewage sludge	N	NO	2.42E-10	This work
31	Wood	N	NO	1.56E-10	Saenger et al., 2001
32	Allied coal	N	NO	1.27E-09	Jang et al., 1992
33	Amcoal coal	N	NO	2.36E-09	Jang et al., 1992
34	BHP-coal	N	NO	1.42E-09	Jang et al., 1992
35	Cahrbon-coal	N	NO	1.65E-10	Jang et al., 1992
36	Coalex-coal	N	NO	1.83E-09	Jang et al., 1992
37	Dongjin-coal	N	NO	1.02E-09	Jang et al., 1992
38	Douglas-coal	N	NO	1.01E-09	Jang et al., 1992
39	Drayton-coal	N	NO	3.67E-10	Jang et al., 1992
40	Fording-coal	N	NO	8.36E-10	Jang et al., 1992
41	Kideco-coal	N	NO	4.5E-10	Jang et al., 1992
42	LCR-coal	N	NO	2.23E-09	Jang et al., 1992
43	Lidell-coal	N	NO	1.79E-09	Jang et al., 1992
44	Macqurie-coal	N	NO	1.93E-09	Jang et al., 1992
45	MPCC-coal	N	NO	1.43E-09	Jang et al., 1992
46	Nova-coal	N	NO	0.00	Jang et al., 1992
47	Palmco-coal	N	NO	7.52E-10	Jang et al., 1992
48	SBW-coal	N	NO	4.43E-09	Jang et al., 1992
49	Transnata-coal	N	NO	5.98E-10	Jang et al., 1992
50	Warkworth-coal	N	NO	2.18E-09	Jang et al., 1992
51	Palm husk	N	NO	3.83E-09	Werther et al. 2000
52	Coffee husk (parch)	N	NO	3.54E-10	Werther et al. 2000
53	Peat	N	NO	3.05E-10	Zevenhoven et al. 2000
54	Forest residue	N	NO	1.11E-09	Zevenhoven et al., 2000

Table 1 Estimated mole fraction of silicate melts using a thermodynamic equilibrium model

연소로 내의 조업온도는 850℃, 압력은 1 기압에서 운전하는 것으로 가정하였다. 그리고 기 본 층물질로는 silica sand를 사 용하였다. 유동층 연소로 내 층물질과 각 연료들의 혼합비 율은 일정하게 유지하도록 하 였다. Coke 연소 시에 층물질 과 연료의 혼합비율은 100:1로 정하였고, 이 혼합비율을 기준 으로 각 연료들의 주입량을 계 산하였다.

54종의 연료에 silicate melt 생 성량을 예측하는 계산 과정에 서 층응집 현상이 발생하는 그 룹(Fig 1의 severe 영역)의 폐 기물 발생량은 층응집이 일어



Fig. 1 Mapping of estimated mole fraction of silicate melt with various fuels (No. of fuel refers to Table 1).

나는 온도에서의 silicate melt 생성량으로 산정하였다. 그리고 층응집 현상이 없는 그룹 (Fig 1의 slight 영역)의 경우에는 900℃에서 생성되는 silicate melt 양을 계산하였다. Fig. 1은 이 계산 결과를 종합하여 정리한 assessing criteria diagram이다. 열역학 평형 모델을 이용하여 계산한 silicate melt 의 생성량과 문헌 및 실험에 의한 층응집 발생 group이 정확하게 일치하는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 1에서 층응집이 일어난 group의 silicate melt 생성량은 층응집이 일어나지 않은 group에 비해 1 order 이상 많았다.

층물질의 종류변화에 Fig. 2에 따른 silicate melt의 생성량 차이를 온도에 따 라 도시하였다. 층물질이 silica sand가 아닌 경우에는 silicate melt의 생성이 현 저히 감소되어 Fig. 1의 slight 영역에 해 당된다. 따라서 층물질의 변경만으로도 응집현상을 쉽게 제어할 수 있다.

Fig. 3과 Fig. 4에는 무기첨가제로 Fe₂O₃ 와 P₂O₅를 주입하였을 경우에 silicate melt의 생성량 변화를 나타내었다. Fig. 3 에서 보는 바와 같이 straw pellet 연소 시 Fe₂O₃/(Na₂O+K₂O) molar ratio가 1일 때까지 molar ratio 증가에 따라 silicate melt 생성은 급격히 감소하는 경향을 나 Fig. 타내었다. 특히 K₂O·4Si₂O는 molar ratio formation 가 1일 때 거의 소멸되었고 대부분이 fluidized bed incineration of RDF. KFeO2와 K2O·Fe2O3 화합물로 전환되는



2 Characteristics of silicate melts on changing bed materials in

것을 알 수 있다. 하지만 sodium silicate melt의 경우에는 molar ratio가 1일 때까지는 감 소경향을 보이지만 1 이상에서는 더 이상의 감소 경향은 나타나지 않아 potassium 성분 이 iron 성분과의 반응이 molar ratio 1일 때 모두 일어난다는 것을 알 수 있다. 하지만 sodium silicate melt의 경우에는 molar ratio가 1 이상에서는 silicate melt 감소를 이끄는 반응이 일어나지 않는 것으로 판단된다. Phosphorus 성분은 회재 내 알칼리 성분과 반응 하여 alkali phosphate를 생성하는데 이 화합물들은 유동층 연소온도에서 쉽게 휘발되는

특징을 가지기 때문에 층응집 방지측면에서 첨가제로 사용할 경우 매우 효과적으로 층응 집을 방지할 수 있다(Lee et al., 2001). Fig. 4에서 molar ratio가 1.0 이후에 total silicate melt가 거의 생성되지 않는 것을 알 수 있다. 또한 sodium silicate melt와 potassium silicate melt의 감소 경향은 거의 유사하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과를 통해 phosphorus 성분은 알칼리 성분과의 반응이 알칼리 성분과 silicon 성분간의 반응보다 우 선으로 일어난다고 추정된다. 따라서 (K₂O+Na₂O)의 함량이 높은 연료 연소 시 층응집 방 지 방안으로 P₂O₅ 성분을 첨가제로 사용하면 보다 효과적으로 silicate melt 생성량을 줄일 수 있어 층응집 방지효과를 기대할 수 있을 것으로 판단된다.



Fig. 3 Mole fraction of silicate melts with $Fe_2O_3/(K_2O+Na_2O)$ molar ratio during straw pellet combustion.



Fig. 4 Mole fraction of silicate melts with $P_2O_5/(K_2O+Na_2O)$ molar ratio during straw pellet combustion.

<u>결론</u>

유동층 연소에서 연료 내 alkali 성분(Na, K)과 층물질의 반응에 의한 층응집 현상을 열 역학적으로 해석하여 문헌 및 실험 data와 비교한 결과 층응집에 대한 assessing criteria 를 정할 수 있었다. 이 층응집 예측 criteria는 간단한 silicate melt 생성량만으로 판정할 수 있으므로 상용 유동층 연소로 또는 소각로에 쉽게 적용할 수 있을 것으로 판단된다. 층응집 방지방안별 효과를 살펴본 결과 층물질 변경에 의한 층응집 방지 효과가 매우 높 음을 알 수 있었고, 무기 첨가제로 Fe₂O₃와 P₂O₅를 주입하였을 경우 효과적으로 층응집 을 방지할 수 있었다.

<u> 참고문헌</u>

B. J. Skrifvars, M. Ohman, A. Nordin, and M. Hupa, Energy & Fuels, 13, pp.359–363. 1999.
C. Tangsathitkulchai, and Tangsathitkulchai, M. *Fuel Process. Technol.*, 72, 163–183, 2001.

H. B. Vuthaluru and D. K. Zhang, (2001), Fuel Processing Technology, 70, pp.41-51, 2001.

J. Werther, M. Saenger, E. U. Hartge, T. Ogada, and Z. Siagi, Progress in Energy and Combustion Science, **26**, pp.1–27, 2000.

M. Ohman and N. Anders, Energy & Fuels, 14, pp.169-178, 2000.

M. Zevenhoven-Onderwater, R. Backman, B. J. Skrifvars, and M. Hupa, Fuel, **80**, pp. 1489-1502, 2001.