

KOH 첨가에 의한 석탄 및 유동사의 응집특성에 대한 실험적 연구

조천현¹, 길은지¹, 이은도^{1,2}, 이용운¹, 김성일¹, 양 원¹, 문지환³, 안석기³, 정성묵³, 정수화^{1,*}

¹한국생산기술연구원 탄소중립산업기술부
충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89
²과학기술연합대학원대학교, 청정공정 및 에너지시스템공학과
대전광역시 유성구 가정로 217
³한국남부발전 삼척빛드림본부 기술지원실 연소기술부
강원도 삼척시 원덕읍 삼척로 734

(2021년 12월 6일 접수; 2021년 12월 17일 수정본 접수; 2021년 12월 22일 채택)

Experimental Study on the Agglomeration Characteristics of Coal and Silica Sand by addition of KOH

Cheonhyeon Cho¹, Eunji Gil¹, Uendo Lee^{1,2}, Yongwoon Lee¹, Seongil Kim¹, Won Yang¹,
Jihwan Moon³, Seokgi Ahn³, Sungmook Jung³, Soohwa Jeong^{1,*}

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

²Green Process and Energy System Engineering, University of Science and Technology,
217, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34113, Korea

³Samcheok Thermal Power Plant, Korea Southern Power (KOSPO),
734 Samcheok-ro, Wondeok-eup, Samcheok-City Gangwon-do, 25961, Korea

(Received for review December 6, 2021; Revision received December 17, 2021; Accepted December 22, 2021)

요 약

본 연구에서는 석탄과 유동사 그리고 응집가속물질인 수산화칼륨(KOH)을 혼합한 시료를 이용하여 다양한 조건에서 응집 특성을 파악하였다. 응집실험은 전기로에서 수행하였으며 샘플시료는 두 가지 방법으로 제작하였다. 첫 번째 방법은 수산화칼륨 분말시료를 석탄과 유동사에 물리적으로 혼합하는 방법이며 두 번째 방법은 수산화칼륨을 수용액으로 만들어 석탄과 유동사에 혼합하여 만드는 방법으로 제작하였다. 물리적으로 혼합한 분말시료 실험조건인 경우 동일 반응시간인 2시간 조건에서 다양한 반응온도와 총 칼륨 함량에 따른 실험을 수행하였다. 실험 결과 반응온도 및 총 칼륨 함량이 증가할수록 응집물 발생량이 증가하는 결과를 나타내었다. 수산화칼륨 수용액을 이용한 실험 조건은 일반적인 유동층 보일러의 운전온도인 880 °C와 보일러 내 국부적인 고온 영역을 가정한 980 °C 조건에서 각각 수행하였다. 분말실험과 동일하게 반응시간 및 총 칼륨 함량 증가에 따라 생성되는 응집물 발생량을 파악하였다. 실험 결과 반응온도 880 °C 조건에서는 반응시간 증가에 따라 응집물 발생량 증가가 뚜렷하게 나타났다. 국부적인 고온 영역을 가정한 980 °C 조건에서는 상대적으로 짧은 시간 안에 많은 양의 응집물이 발생하는 결과를 보였다. 응집물의 굵기는 칼륨 함량이 증가할수록 점점 단단해지는 특성을 나타내었다. 총 칼륨 함량이 1.37 wt.% 이하일 경우 두 반응온도 모두에서 굵기가 약해 약한 충격에도 부서지는 결과를 보였다. 추가적으로 SEM-EDS 분석을 통해 유동사 응집물과 재 응집물의 표면특성을 관찰하였다. 분석 결과 유동사 응집물과 재 응집물 내 결합 위치에서 다량의 칼륨 성분이 검출되었다. 이 결과를 통해 알칼리성분이 많아질 경우 공용화합물 형태의 응집이 발생할 가능성이 높음을 파악하였다

주제어 : 응집, 혼소, 바이오매스, 첨가제, 유동층

Abstract : The agglomeration characteristics of coal and silica sand were investigated under various conditions using mixed samples consisting of coal, silica sand, and potassium hydroxide, which is an agglomeration accelerator. The samples were

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: pysoo80@kitech.re.kr; Tel: +82-41-589-8666; Fax: +82-41-589-8323

doi: 10.7464/kscet.2022.28.1.46 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.

prepared by either physically mixing or using aqueous solutions. The experiments using the physically mixed powder samples were performed with a two hour reaction time. The results showed that the number of aggregates generated increased as the reaction temperature and the total potassium content increased. The experiments using aqueous solutions were performed at 880 °C, which is the operating temperature of a fluidized bed boiler, and at 980 °C, which assumes a local hot spot. The amount of agglomeration generated as the reaction time increased and the total potassium content increased was identified. In the experiment performed at 880 °C, the amount of aggregate generated clearly increased with the reaction time, and in the experiment performed at 980 °C, assuming a local hot spot, a large amount of aggregate was generated in a relatively short time. The aggregates became harder as the potassium content increased. When the total potassium content was less than 1.37 wt.%, the aggregates were weak at both temperatures and collapsed even with a slight impact. Additionally, the surface characteristics of the silica sand and ash aggregates were observed by SEM-EDS analysis. The analysis revealed a large amount of potassium at the bonding sites. This result indicates that there is a high possibility of aggregation in the form of a eutectic compound when the alkali component is increased.

Keywords : Agglomeration, Co-firing, Biomass, Additives, Fluidized bed

1. 서론

최근 증가하는 지구 온난화 문제와 기후 문제로 인해 많은 나라에서 탄소 중립을 위한 로드맵을 발표하고 있으며, 우리나라 또한 탄소 중립을 위한 추진 계획을 발표하였다. 탄소 중립을 위해서는 기존 화석 연료 중 석탄을 사용하는 화력발전을 제한해야하기 때문에 발전소에서는 석탄을 대체할 수 있는 연료가 필요한 실정이다. 바이오매스는 온실가스를 줄이기 위해 연료 다변화가 필요한 이 시점에서 탄소 중립에 접근할 수 있는 잠재력 있는 대안 연료이며 세계 여러 지역에 풍부해 전력 생산을 위한 직접적인 저탄소 대안이다[1-6]. 또한, 유동층을 이용한 연소의 경우 다른 기술에 비해 연료 유연성이 높고, 연소 효율이 좋으며, 상대적으로 낮은 온도에서 운전되기 때문에 대기오염 배출물이 낮다는 많은 장점들이 보고되고 있다 [7-13]. 위와 같은 이유들로 유동층 연소는 가장 효율적인 기술 중 하나로 간주되고 있지만 석탄/바이오매스 혼소의 경우 바이오매스 회분에 포함되어 있는 알칼리 금속으로 인해 유동층 내 응집현상이 발생할 가능성이 증가한다는 위험성이 있다. 바이오매스에 의한 유동층 응집은 크게 두 가지 형태로 구분할 수 있다. 첫 번째 형태는 유동사 표면에 용융된 점착성 알칼리 규산염 용융물이 코팅되어 응집이 일어나는 형태로 코팅성 응집 (coating-induced agglomeration) [14,15] 이라고 부르며 750 °C 이상 온도에서 유동사와 연료의 회분 내 존재하는 칼륨과 같은 성분들이 반응하여 형성된다. 두 번째 형태는 대량으로 녹은 회분이 유동사와 반응하면서 점착제 역할을 하여 발생하게 되는 응집으로 용융성 응집(melt-induced agglomeration) [15,16] 이라고 하며 회분이 용융되는 온도인 900 °C 이상에서 주로 형성된다.

Akram et al. [17] 등은 설탕 산업의 부산물인 비나스(vinasse)가 유동층에서 연소되는 동안 발생하는 거동 및 응집특성을 파악하였다. 연구진들은 연료 내 높은 칼륨 함량을 인자로 하여 응집 지수(agglomeration index)와 전기로를 사용한 기초 실험을 수행하였고, 알칼리 농도, 유동층 온도 및 알칼리 유입속도 등이 응집을 제어하는 매개변수임을 파악하였다.

Ghiasi et al. [18] 등은 바이오매스 연소 시 발생하는 응집문제를 회분에 포함되어 있는 칼륨 또는 나트륨과 같은 알칼리

원소 때문에 발생하는 저융점 알칼리 화합물 때문으로 판단하였다. 이들은 KCl, K₂SO₄ 및 KCl과 K₂SO₄ 혼합물을 이용하여 기포 유동층에서 응집 거동을 파악하였고 카올린과 황산알루미늄 같은 첨가제가 높은 융점을 갖는 화합물을 형성하여 응집현상을 최소화 시키는 것을 파악하였다.

Montes et al. [19] 등은 고온에서 유동층의 응집특성을 파악하기 위해 기포 유동층 반응기에서 KOH를 이용하여 응집특성을 관찰하였다. 연구진들은 유동화 속도가 빠를수록 응집이 시작되는 용융재 함량이 증가되는 것을 확인하였다. 또한, 저융점 화합물이 많을수록 응집이 많이 발생하고 유동층의 거동특성이 100 μm 이하의 입자가 유동하는 현상으로 변한다고 보고하였다.

본 연구에서는 석탄/바이오매스 혼소 시 발생할 수 있는 응집특성을 파악하기 위해 샘플시료를 제작하여 전기로에서 반응 온도, 반응시간 그리고 총 칼륨에 대해 실험을 수행하였다. 응집물 발생량은 실험 후 표준체를 통해 파악하였으며 각 조건에 따른 응집특성 결과를 통해 실제 보일러에서 발생할 수 있는 응집현상을 예측하였다.

2. 실험방법

2.1. 샘플시료 제작방법

실험에 사용한 샘플의 구성은 총 3가지 성분을 혼합하여 제작하였으며 Figure 1에 나타내었다. 첫 번째 성분은 석탄으로 실제 발전소에서 사용하고 있는 석탄을 공급받아 사용하였고 연료 자체의 특성을 파악하기 위해 원소분석과 공업분석을 수행하였다. 자세한 결과는 Table 1에 나타내었다. 또한 실험변수 중 하나인 총 칼륨 함량을 계산하기 위해 연료인 석탄에 대해 유도 결합 플라즈마 발광 분석법(inductively couple plasma optical emission spectroscopy, ICP-OES)으로 연료 내 칼륨 함량을 파악하였다. 두 번째 구성성분은 이산화규소(SiO₂)로 유동사라고 하며, 유동층 보일러 또는 반응기 내 열전달 물질로 사용된다. 마지막 구성 성분은 KOH로 샘플 내에서 응집을 가속시키는 역할을 한다. 여기에서 각 구성성분의 의미는 다음과 같다. 석탄은 연료를 대표하며 이산화규소는 유동화 물질을 KOH는 바이오매스 혼소 시 발생하는 회분에 존재하는 알칼리 성분을

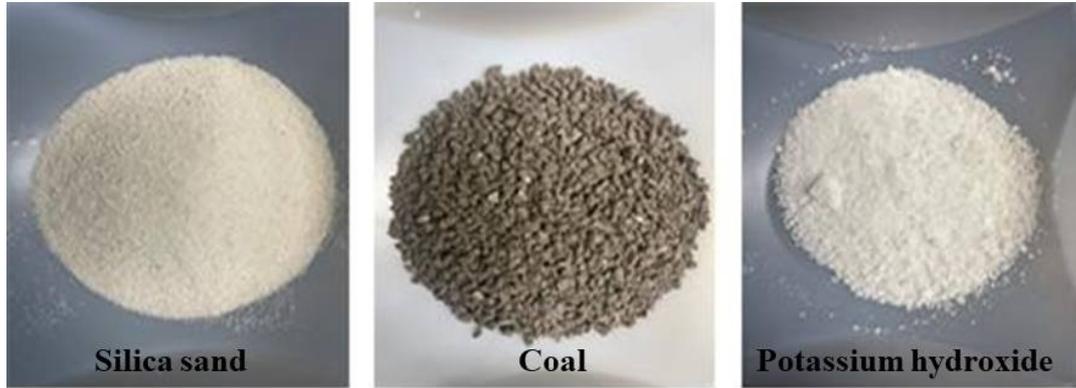


Figure 1. Components of test samples.

Table 1. Information of feedstock (unit: wt.%).

Proximate analysis ^a	Fuel (Coal)
Moisture	12.6
Volatile matter	34.5
Fixed carbon ^b	44.5
Ash	8.4
Elemental analysis ^c	
Carbon (C)	74.7
Hydrogen (H)	5.1
Nitrogen (N)	2.3
Sulfur (S)	0.2
Oxygen ^b (O)	17.7
ICP-OES	
Potassium (K)	0.35

^aas received basis, ^bby difference, ^cash free basis

대표한다.

샘플시료는 두 가지 방법으로 제작하였다. 첫 번째 방법은 유동사와 분말화한 KOH를 물리적인 방법으로 혼합하는 방식이다. 이 방법은 매우 간단히 시료를 만들 수 있다는 장점이 있지만 유동사와 KOH의 혼합을 균일하게 만들기 어렵다는 단점이 있다. 두 번째 방법은 KOH 수용액을 만들어 유동사와 혼합하는 방법으로 전기로에서 110 °C 조건으로 14시간 이상 증발시키는 작업이 필요하다. 하지만 KOH가 증류수 내 고르게 용해되어 있어 유동사에 첨가제가 균일하게 분포되는 장점이 있다.

2.2. 실험장치 및 실험방법

실험장치의 구성은 Figure 2에 나타내었다. 주요 장비는 다음과 같다. 반응온도를 조절할 수 있는 전기로, 시료와 반응성이 없는 알루미나 도가니 그리고 반응 시 발생하는 가스를 밖으로 배출 시키는 흡 후드이다. 실험에 사용한 시료는 앞서 설명한 것과 같이 첨가제로 사용한 KOH 분말을 물리적인 혼합 방법으로 만든 시료와 KOH 수용액으로 처리한 시료이며 각 실험조건에 따라 진행하였다. 시료에서 연료인 석탄의 양은 10 g 으로 고정하였고 크기는 약 0.425 - 1 mm 이하를 사용

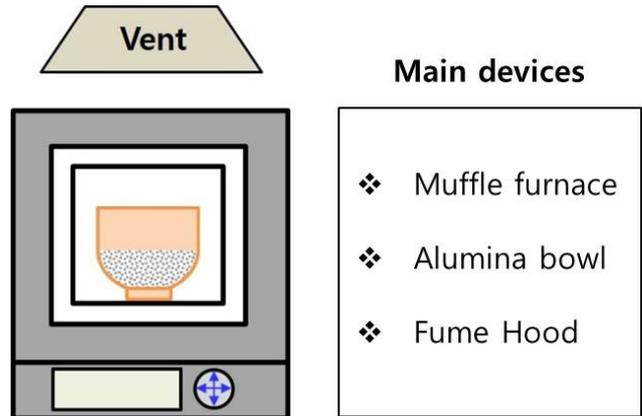


Figure 2. Apparatus of agglomeration test.

하였으며 유동사의 경우 양은 40 g 으로 고정하고 평균 크기는 0.15 - 0.42 mm 을 사용하였다. 여기서 반응 후 생성되는 응집물은 유동사에 뭉침 현상이 발생하거나 회분(또는 석탄)과 유동사가 뭉침 현상을 이루는 것으로 정의하였으며, 실험 후 1 mm 표준체를 이용해 분리하였을 때 그 크기가 1 mm 이상 되는 것들로 정의하였다.

실험조건은 Table 2에 나타내었다. 분말실험의 경우 두 가지 경우에 대해 실험을 수행하였다. 첫 번째 실험은 반응시간을 2 시간으로 고정한 다음 온도 변화에 따른 응집특성을 관찰하기 위해 온도를 변수로 진행한 실험이며 두 번째 실험은 응집가속 물질인 총 칼륨 함량에 따른 응집특성을 관찰한 실험이다. 수용액을 이용한 실험의 경우 반응온도 880과 980 °C에서 각각 진행하였다. 여기서 880 °C 조건의 경우 일반적인 유동층 보일러의

Table 2. Experimental conditions of agglomeration test.

	Powder conditions	Aqueous conditions
Temperature [°C]	820, 850, 880	880, 980
Test time [hr]	2	2, 4, 10
Total potassium [wt.%]	0.49, 0.69, 0.9	0.69, 1.37, 2.37, 2.69
Coal [mm]		0.425 - 1
Silica sand [mm]		0.15 - 0.42
Aggregates [mm]		Larger than 1

운전 온도조건이며 980 °C는 국부적인 고온 영역을 가정한 실험 조건이다. 각각의 온도 조건에서 반응시간에 따른 응집특성을 관찰하기 위해 시간을 변수로 하여 2-10 h 동안 실험을 진행하였고 분말 실험과 동일하게 총 칼륨 함량 변화에 따른 응집특성 또한 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말시료 및 수용액시료를 이용한 응집가속실험

KOH 분말을 물리적으로 혼합한 실험은 Table 2에 나타낸 조건과 같이 수행하였고 그 결과를 Figure 3와 4에 각각 나타내었다. Figure 3의 결과는 실험 후 발생한 응집물량을 전체 시료 무게로 나눈 값이다. 결과에서 동일 반응시간 조건일 때 총 칼륨 함량을 고정하면 반응온도가 증가할수록 응집물 발생량이 증가하는

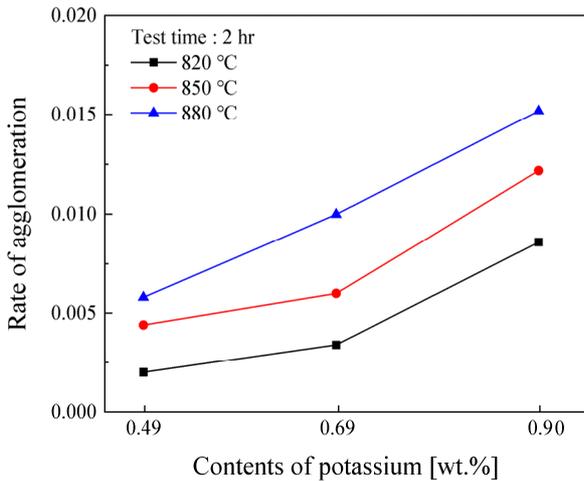


Figure 4. Rate of agglomeration for temperature and total potassium with powder samples.

결과를 보인다. 여기서 총 칼륨 함량은 바이오매스를 통해 발생되는 회분 내 응집현상을 발생시키는 알칼리성분을 대표하는 값으로 이 결과는 온도가 증가할수록 바이오매스 회분 내 알칼리성분들이 주변 유동사와 더 쉽게 응집되는 것을 의미한다. 유사하게 반응시간과 온도를 고정할 경우 총 칼륨 함량이 증가할수록 응집물량이 증가하는 것을 관찰할 수 있는데 이 결과는 바이오매스 회분의 양이 증가할수록 응집물 발생량이 증가한다는 것을 의미한다. Figure 4에는 각 온도별 그리고 총 칼륨 함량별 응집물의 변화를 나타내었다. 분말을 이용한 물리적 혼합의 경우 혼합이 적절히 되지 않았을 경우 국부적으로 칼륨 분말이 뭉쳐있는 영역을 만들고 충분히 혼합을 해도 그 분포에 대한 불확실성이 높다. 때문에 1차적으로 증류수에 KOH를 용해시킨 수용액을 유동사와 혼합하고 수분이 증발하는 온도인 100 °C 이상 조건에서 약 14 h 증발시켜 시료를 만들어 실험을 수행하였다. 이때 수용액을 통해 만들어진 1차 샘플(KOH + 유동사)에 대해 ICP-OES 분석을 수행하였고 Figure 5에 결과를 나타내었다. Figure 5에 총 칼륨 함량 증가에 따라 측정된 칼륨 함량이 선형적으로 증가하는 것을 확인 수 있고 이를 통해 총 칼륨 함량 증가에 따라 도포되는 칼륨의 함량 또한 선형적으로 증가함을 확인할 수 있다.

수용액을 이용한 실험의 경우 먼저 반응온도 880 °C 조건에서 반응시간 및 총 칼륨 함량에 따른 실험을 수행하였고 결과를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에서 반응온도와 총 칼륨 함량이 고정되었을 때 반응시간에 따라 응집물 발생량이 증가하는 것을 확인할 수 있으며 반응온도와 반응시간을 고정된 경우에는 분말시료 실험결과와 유사하게 총 칼륨 함량이 증가할수록 응집물 발생량이 증가하는 결과를 보였다.

반응온도 880 °C 및 총 칼륨 함량 1.37 wt.%에서 10 h 실험을 수행한 후 응집물을 샘플링 하였을 때 대부분의 응집물이 부서지는 현상을 보였는데 해당 결과는 바이오매스가 응집되는

	Temp. = 820 °C	Temp. = 850 °C	Temp. = 880 °C
Total potassium 0.49 wt. %	Aggregates : 0.1 g	Aggregates : 0.22 g	Aggregates : 0.29 g
Total potassium 0.69 wt. %	Aggregates : 0.17 g	Aggregates : 0.3 g	Aggregates : 0.5 g
Total potassium 0.9 wt. %	Aggregates : 0.43 g	Aggregates : 0.61 g	Aggregates : 0.76 g

Figure 4. Aggregates of powder sample test for each temperature.

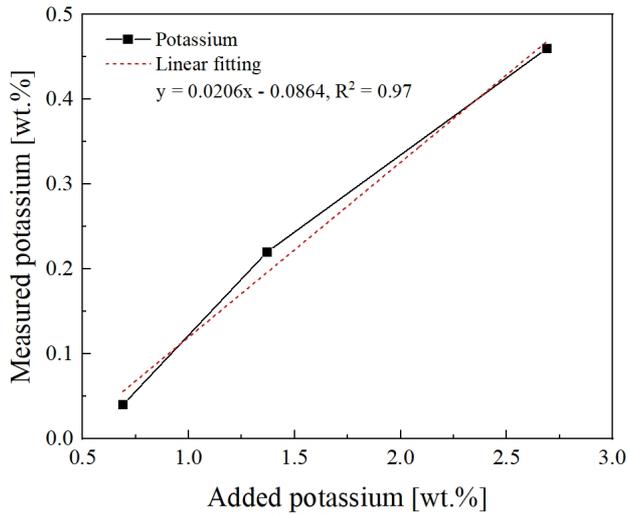


Figure 5. Measured potassium contents for aqueous samples.

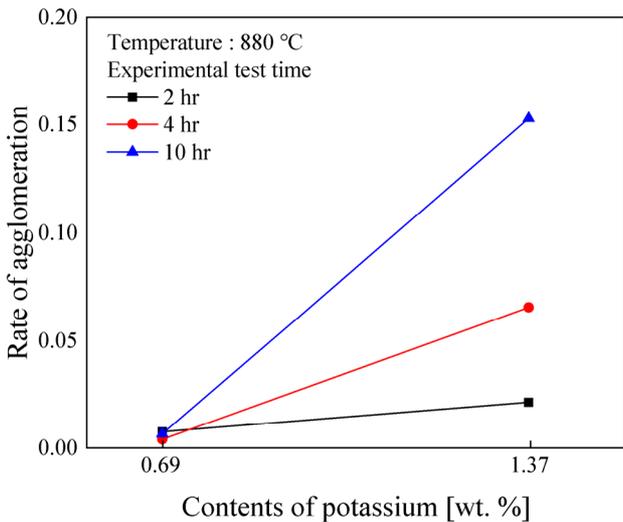


Figure 6. Rate of agglomeration for total potassium contents at 880 °C.

경로 중 코팅에 의해 약하게 응집된 것으로 판단된다. 이 결과가 의미하는 것은 880 °C 조건에서 장시간 운전할 경우 알칼리성분에 의해 응집물이 많이 발생할 가능성이 있지만 발생된 응집물의 굳기가 약해 유동화 되는 과정 중에 다시 부서질 수 있음을 의미한다.

유동층 보일러 및 반응기에서 연료가 연소되는 영역 또는 연료들이 집중되어 있는 영역에서는 국부적인 열점(hot spot)이 형성될 수 있다. 때문에 국부적인 고온을 가정한 980 °C 조건에서 총 칼륨 함량에 따른 응집특성과 응집물의 굳기를 파악하기 위해 880 °C 실험보다 비교적 더 높은 칼륨 함량에 대한 실험을 수행하였다. 반응시간은 동일하게 2, 4 그리고 10 h를 수행하였고 결과는 Figure 7에 나타내었다. Figure 7(a)에 나타나 있듯이 총 칼륨 함량 0.69 wt.%일 경우에는 상대적으로 고온임에도 불구하고 응집물이 거의 발생하지 않는 결과를 보였다. 하지만 10 h 실험 결과를 보면 총 칼륨 함량 1.37 wt.%에서는 응집물이 8.17 g 발생하여 증가하는 경향을 보였고, 2.37 wt.%

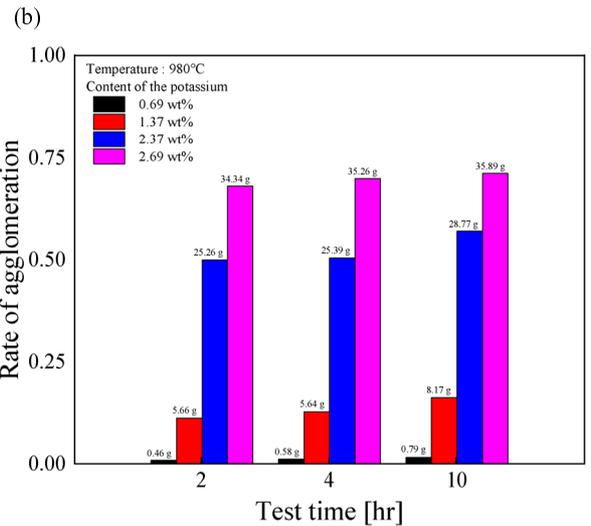
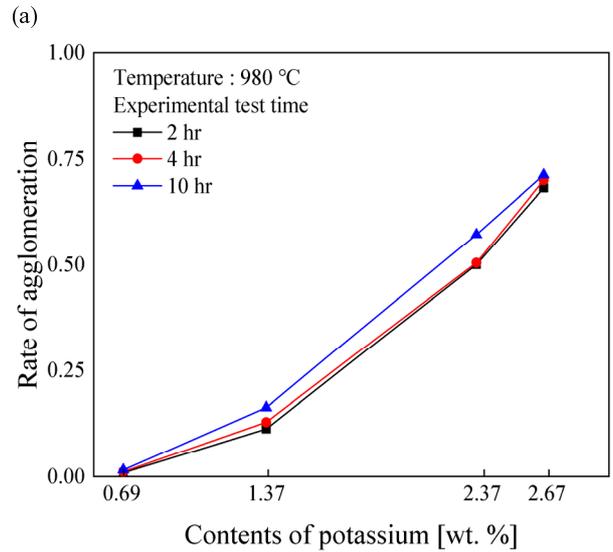


Figure 7. (a) Rate of agglomeration for total potassium contents at 980 °C, (b) Rate of agglomeration for reaction time at 980 °C.

에서는 28.77 g으로 응집물 발생이 크게 증가하였다. 마지막으로 2.67 wt.%에서는 가장 많은 35.89 g 응집물이 발생하였다. 이 결과는 분말시료 실험과 880 °C 수용액 실험의 총 칼륨 함량 증가에 따른 실험 결과와 동일한 경향성을 보인다. Figure 7(b)에 반응시간에 따른 응집물 발생량을 나타내었다. 각 농도 별로 반응시간에 따른 결과를 개별적으로 보면 반응시간이 증가할수록 응집물 발생량이 증가하는 경향을 보이고 전반적으로는 모든 반응시간에 따른 결과가 유사한 결과를 보인다. 이 결과를 통해 고온 영역에서는 응집의 발생이 상대적으로 짧은 시간 안에 일어날 수 있음을 확인할 수 있다.

고온에서 발생된 응집물의 굳기를 확인하기 위해 980 °C, 10 h 실험 후 발생한 응집물의 굳기를 간단하게 손으로 확인하였고 결과 중 일부를 Figure 8에 나타내었다. 응집물 굳기의 경우 총 칼륨 함량이 증가할수록 더 단단하게 응집되는 경향을 보였는데 순서대로 0.69 wt.% < 1.37 wt.% < 2.37 wt.% < 2.69 wt.% 이다. 여기에서 응집물의 굳기가 증가한 원인은 고온일 경우 짧은

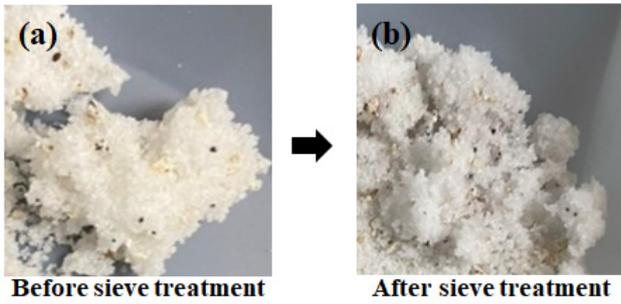


Figure 8. Aggregates for 2.37 wt.% of total potassium at 980 °C (10 hr).

시간 안에 응집물이 발생하기 때문에 총 칼륨 함량이 높을수록 더 많은 양의 응집가속물질인 알칼리성분과 유동사가 장시간 반응하기 때문에 판단할 수 있다. 하지만 총 칼륨 함량이 1.37 wt.%일 경우에는 880 °C에서 형성된 응집물 보다 겉으로는 단단해 보였지만 동일하게 샘플링 하는 과정 중에 일부 응집물이 형태를 잃고 부스러지는 결과를 보였다. 반면 총 칼륨 함량 2.37 wt.%에서는 Figure 8을 통해 알 수 있듯이 응집물이 단단하게 뭉쳐 있어 샘플링 과정 중에 형태를 유지한 상태로 쪼개지는 결과를 보였다. 해당 결과는 국부적인 고온일 경우에도 약 1.37 wt.%까지는 유동사가 유동하는 과정 중에 대부분의 응집물들이 다시 부서질 수 있음을 의미하며 총 칼륨 함량이 2.37 wt.% 이상이 된다면 응집물이 단단하게 형성되어 보일러 또는 반응기의 운전 효율을 감소시킬 수 있다는 것을 의미한다.

Figure 9에 총 칼륨 함량 0.69 및 1.37 wt.% 조건에서 반응온도 및 반응시간에 따른 응집물 발생량 비교결과를 나타내었다. Figure 9에 나타나 있듯이 두 온도 범위 모두 총 칼륨 함량 0.69 wt.%에서는 반응온도 및 시간에 따른 응집물 발생량이 거의 없음을 확인할 수 있다. 하지만 1.37 wt.%의 경우 반응온도 및 시간에 따른 차이가 분명하게 보인다. 즉, 880 °C에서는 반응시간에 따라 응집물량이 증가하는 것을 확인할 수 있는 반면 980 °C의 경우 반응시간 증가에 따른 응집물 발생량의 변화는 미미하게 나타난다. 이 결과는 반응온도가 유동층 반응기의 운전온도 조건(880 °C)에서 응집물의 발생이 상대적으로 늦게 나타날 수 있지만 국부적으로 고온 영역이 발생했을 때는 짧은 시간동안에 빠르게 발생할 수 있다는 것을 의미한다. 또한 880 °C 운전

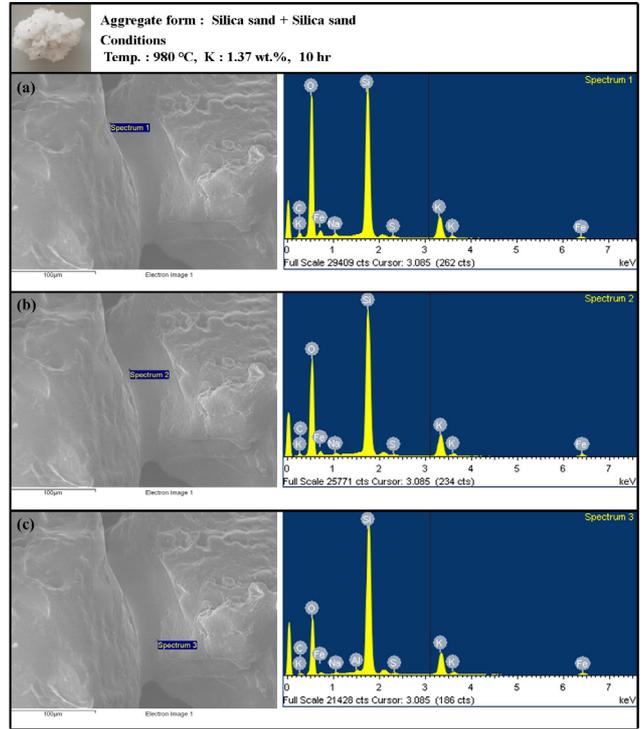


Figure 10. SEM-EDS analysis for silica sand aggregates.

온도 조건에서도 장시간 운전한다면 국부적인 고온조건과 동일하게 응집물 발생량이 크게 증가할 수 있음을 파악할 수 있다. 하지만 굳기 측면에서 880 °C조건의 응집물은 매우 쉽게 부서질 가능성이 높다고 판단된다.

3.2. 응집물 성분 분석

응집물 형성에 칼륨 성분이 어떻게 관여하는지 파악하기 위해 980 °C 및 총 칼륨 함량 1.37 wt.% 그리고 운전시간 10 h 실험결과에서 발생한 두 응집물에 대해 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)과 에너지 분산형 분광분석(energy dispersive x-ray spectroscopy, EDS)을 수행하였다. 첫 번째 응집물은 유동사 간에 응집된 시료이고 두 번째 시료는 연료인 석탄이 반응하고 발생한 회분과 유동사가 응집된 시료이다. 각각의 측정 결과는 Figure 10과 11에 나타내었다. 대표 성분인 칼륨(K), 탄소(C), 규소(Si)의 함량은 Table 3에 나타내었다. Figure

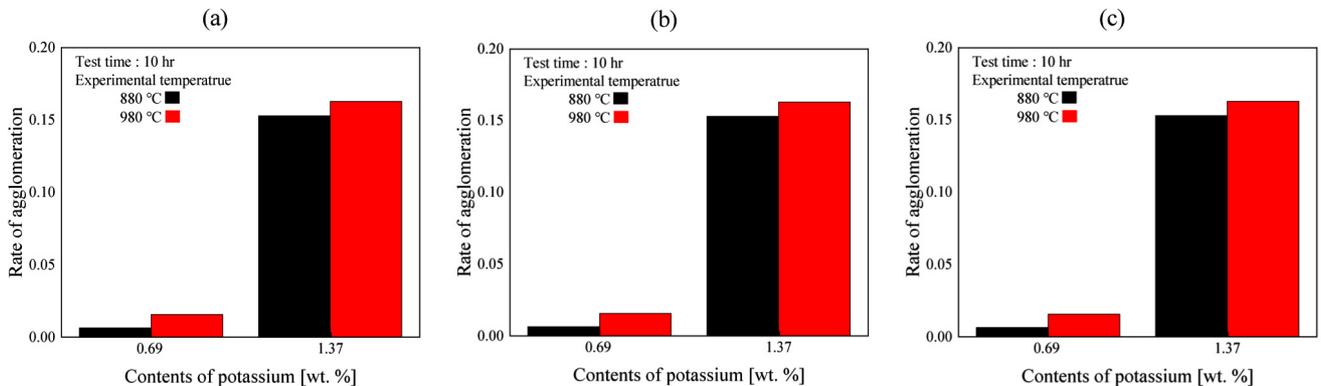


Figure 9. Rate of agglomeration for test time and total potassium contents.

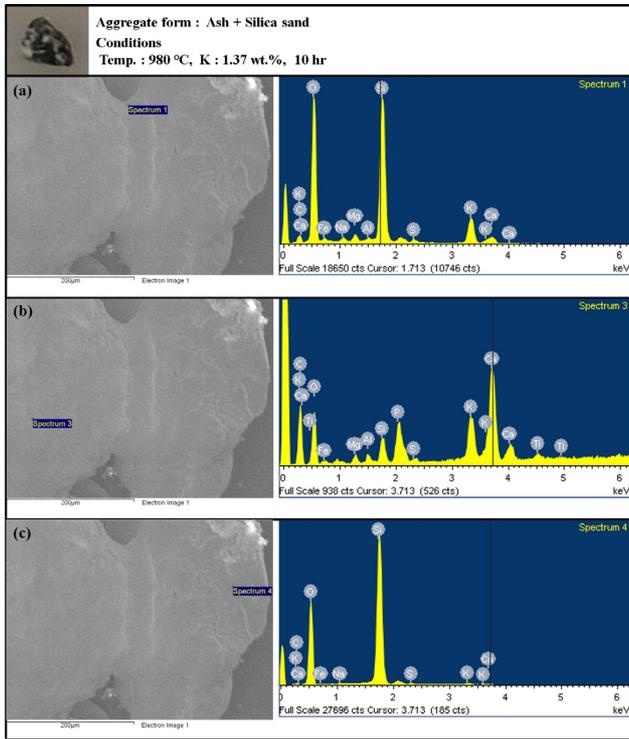


Figure 11. SEM-EDS analysis for ash aggregates.

Table 3. Analysis of aggregates by EDS (unit: wt.%).

		Potassium (K)	Carbon (C)	Silicon (Si)
Sand aggregates	(a)	6.8	5.1	24.4
	(b)	8.4	3.3	29.1
	(c)	10.2	5.3	34.9
Ash aggregates	(a)	6.9	7.6	20.7
	(b)	3.8	18.8	1.5
	(c)	1.0	7.2	36.2

10의 SEM 결과에 나타나 있듯이 유동사간에 공융화합물이 형성되어 응집이 된 것을 확인할 수 있으며 결합된 위치에서 세균데 영역으로 나누어 EDS 분석을 수행하였을 때 모든 위치에서 칼륨이 발견되었고 그 함량은 아래 방향으로 갈수록 높게 나타났다. Figure 11의 SEM 결과에서도 두 물질 간에 공융화합물을 형성하여 응집된 것을 확인할 수 있었다. 하지만 유동사 간에 응집된 것과는 달리 서로 다른 성분이 응집되었기 때문에 EDS 측정 위치를 두 물질이 결합된 위치 그리고 시료의 왼쪽과 오른쪽으로 나누어 측정하였다. 그 결과 두 물질이 결합된 위치에서는 칼륨이 높게 나타났고 왼쪽에서는 탄소가 오른쪽에서는 규소가 각각 다량으로 측정되었다. 이 결과로부터 공융화합물을 형성하는 결합 위치에서는 칼륨이 영향을 미치며 응집물의 왼쪽은 석탄에서 발생한 회분, 오른쪽은 유동사라는 것을 확인할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 석탄/바이오매스 혼소 시 발생할 수 있는 응

집특성을 파악하기 위해 샘플시료를 만들어 응집물 발생량 및 특성을 확인하였다. 샘플시료는 분말형태의 시료와 수용액을 이용한 시료를 각각 만들었으며 실험변수로 반응온도와 반응 시간 그리고 총 칼륨 함량에 대해 실험을 수행하였다. 응집물 발생량은 동일 반응시간 조건에서 반응온도와 총 칼륨 함량이 증가할수록 증가하는 특성을 보였고, 보일러 운전온도 조건인 880 °C와 국부적인 고온 조건인 980 °C에서도 반응시간 및 총 칼륨함량이 증가할수록 응집물 발생량이 증가하였다. 이는 실제 보일러에서 반응온도 및 시간이 증가하거나 회재가 증가할수록 응집물 발생량이 증가할 수 있음을 의미한다. 발생된 응집물의 굳기는 총 칼륨 함량 1.37 wt.%까지는 쉽게 부서졌고 이 결과는 유동화 되는 동안 응집물이 부서질 가능성이 높다는 것을 의미한다. 하지만 2.37 wt.%부터는 응집물이 형태를 유지하였고 이에 따라 유동화가 불안정해져 보일러 효율이 감소할 것으로 판단된다. 응집물 발생량은 보일러 운전온도 조건에서 반응시간에 따라 천천히 발생하였지만 국부적인 고온 조건에서는 매우 짧은 시간 안에 발생량이 증가하였고 이를 통해 실제 보일러에서 연소가 일어나는 영역 또는 연료가 많은 영역에서 국부적 고온 조건을 형성함에 따라 응집물량이 급격히 증가할 수 있음을 파악하였다. 형성된 응집물은 공융화합물 형태를 보였으며 결합 위치에서 칼륨 성분이 다량으로 검출되었고 이에 따라 석탄/바이오매스 혼소 시 바이오매스 증가에 따라 알칼리 성분이 많아질 경우 공융화합물 형태의 응집이 발생할 가능성이 높아짐을 파악하였다.

감 사

본 논문은 환경부의 재원으로 한국환경산업기술원의 “감염 우려 의료폐기물 처리 기술개발사업(No.2021003350008)”의 지원을 받아 수행되었으며 일부 남부발전에서 지원하는 “CFB 보일러 연료 유연성 확보를 위한 혼탄/바이오매스 운영 기술 개발(과제번호 : IJ200024)”사업의 일환으로 진행되어 이에 감사드립니다.

References

1. Fan, X., Yang, L., and Jiang, J., “Experimental study on industrial-scale CFB biomass gasification,” *Renew. Energy*, **158**, 32-36 (2020).
2. Zabetta, E. C., Barisic, V., Peltola, K., Sarkki, J., and Jantti, T., “Advanced technology to co-fire large shares of agricultural residues with biomass in utility CFBs,” *Fuel Process. Technol.*, **105**, 2-10 (2013).
3. Hanning, M., Corcoran, A., Lind, F., and Rydén, M., “Biomass ash interactions with a manganese ore used as oxygen-carrying bed material in a 12 MWth CFB boiler,” *Biomass Bioenerg.*, **119**, 179-190 (2018).
4. Opydo, M., Dudek, A., and Kobyłecki, R. “Characteristics of solids accumulation on steel samples during co-combustion of biomass and coal in a CFB boiler,” *Biomass Bioenerg.*,

- 120, 291-300 (2019).
5. Bernhardt, D., and Beckmann, M., "Simplified process model for CFB combustion of different biomass as part of an assistance system for emission reduction," *Fuel*, **250**, 168-175 (2019).
 6. Johnson, E., "Goodbye to carbon neutral: Getting biomass footprints right." *Environ. Impact Assess. Rev.*, **29**, 165-168 (2009).
 7. Shimizu, T., Han, J., Choi, S., Kim, L., and Kim, H., "Fluidized-bed combustion characteristics of cedar pellets by using an alternative bed material," *Energy Fuels*, **20**, 2737-2742 (2006).
 8. Bartels, M., Lin, W., Nijenhuis, J., Kapteijn, F., and Van Ommen, J. R., "Agglomeration in fluidized beds at high temperatures: Mechanisms, detection and prevention," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **34**, 633-666 (2008).
 9. Ryu, C., Yang, Y. B., Khor, A., Yates, N. E., Sharifi, V. N., and Swithenbank, J., "Effect of fuel properties on biomass combustion: Part I. Experiments-fuel type, equivalence ratio and particle size," *Fuel*, **85**, 1039-1046 (2006).
 10. Grimm, A., Ohman, M., Lindberg, T., Fredriksson, A., and Boström, D., "Bed agglomeration characteristics in fluidized-bed combustion of biomass fuels using olivine as bed material," *Energy Fuels*, **26**, 4550-4559 (2012).
 11. Saikaew, T., Supudommak, P., Mekasut, L., Piumsomboon, P., and Kuchonthara, P., "Emission of NOx and N2O from co-combustion of coal and biomasses in CFB combustor," *Int. J. Greenh. Gas Control*, **10**, 26-32 (2012).
 12. Xiaorui, L., Xudong, Y., Guilin, X., and Yiming, Y., "NO emission characteristic during fluidized combustion of biomass with limestone addition," *Fuel*, **291**, 120264 (2021).
 13. Yan, J., Zheng, X., Lu, X., Liu, Z., and Fan, X., "Enhanced combustion behavior and NOx reduction performance in a CFB combustor by combining flue gas recirculation with air-staging: Effect of injection position," *J. Energy Inst.*, **96**, 294-309 (2021).
 14. Öhman, M., Nordin, A., Skrifvars, B. J., Backman, R., and Hupa, M., "Bed agglomeration characteristics during fluidized bed combustion of biomass fuels," *Energy Fuels*, **14**, 169-178 (2000).
 15. Morris, J. D., Daood, S. S., Chilton, S., and Nimmo, W., "Mechanisms and mitigation of agglomeration during fluidized bed combustion of biomass: A review," *Fuel*, **230**, 452-473 (2018).
 16. Chirone, R., Miccio, F., and Scala, F., "Mechanism and prediction of bed agglomeration during fluidized bed combustion of a biomass fuel: Effect of the reactor scale," *Chem. Eng. J.*, **123**, 71-80 (2006).
 17. Akram, M., Tan, C. K., Garwood, R., and Thai, S. M., "Vinasse - A potential biofuel - Cofiring with coal in a fluidised bed combustor," *Fuel*, **158**, 1006-1015 (2015).
 18. Ghiasi, E., Montes, A., Ferdosian, F., Tran, H., and Xu, C. C., "Bed material agglomeration behavior in a bubbling fluidized bed (BFB) at high temperatures using KCl and K2SO4 as simulated molten ash," *Int. J. Chem. React. Eng.*, **16**, 1-13 (2018).
 19. Montes, A., Ghiasi, E., Tran, H., and Xu, C. C., "Study of bed materials agglomeration in a heated bubbling fluidized bed (BFB) using silica sand as the bed material and KOH to simulate molten ash," *Powder Technol.*, **291**, 178-185 (2016).