

수입 유연탄의 연소특성에 관한 연구

Study on the Combustion Kinetics of the Imported Bituminous Coal

오 창 섭*, 진 경 태*, 최 익 수*, 홍 성 선**
C. S. Oh G. T. Jin I. S. Choi S. S. Hong

ABSTRACT

The combustion kinetics of the imported bituminous coal was studied in the interme-diated heating rate. The activation energy and the frequency factor were obtained by experi-ment of the coal weight loss depending on the combustion time with I.R. furnace. The experi-ments were performed in the heating rates of 1.5, 10°C/sec or 20°C/sec at the 600-900°C maximum temperature. The values of the activation energy(E) which were calculated from the experimental data existed in the range from 3000cal/g-mol to 15000cal/g-mol, and those of the frequency factor($\ln k_0$) were in the range from 4.5cm/sec to 11.5cm/sec.

Nomenclature

S : Surface area
 N_A : Mole of substance A
 V_A : Volume of substance A
 K_s : Kinetics constant in particle surface
 P_{O_2} : Partial pressure of oxygen
 R : Gas constant
 C_{O_2} : O_2 concentration
 X_A : Conversion of substance A
 t : Time
 K_0 : Frequency factor
 E : Actvation energy
 T : Temperature (°K)
 R_0 : Initial particle radius
 r_c : Core radius

ρ_A : Density of substance A
 V_0 : Initial volume of a particle

1. 서 론

석탄 이용 방법은 고체 상태의 석탄으로는 사용이 곤란한 경우나 환경 오염이나 공해 요인을 사전에 제거하기 위하여 석탄액화나 석탄가스화 등 석탄을 전환하여 사용하는 간접 이용 방법과 석탄의 열효율이 높은 직접 연소 방법이 있다.¹⁾ 석탄의 직접 연소 이용 방법에는 미분탄 연소, 유동층 연소 등이 있고, 이중에서 미분탄 연소는 석탄 이용 화력발전소 등에 많이 이용되고 있다.²⁾ 석탄 이용 화력발전소 등에 이용되고 있는 미분탄 연소의 현상

* 정회원, 한국동력자원연구소

** 충북대학교, 화공과

을 규명하기 위하여 공기압 수송 시스템(Pneumatic transportation system), 석탄의 연소장치, 석탄의 특성, 조업조건 등의 복합적인 인자들의 현상이 분석되어야 한다.

석탄의 연소장치 설계나 석탄 연소의 최적 조업조건 등을 추정하기 위하여 석탄 연소에 관한 많은 연구가 진행되어 왔지만 석탄 자체의 특성인 휘발분, 회분 그리고 고정탄소 등의 분율과 성분에 따른 복잡성 때문에 일반적인 석탄의 연소특성을 규명하기란 쉬운 일이 아니다.^{3, 10)} 현재까지 주로 연구된 석탄의 연소특성은 석탄중에 포함된 휘발분을 제거한후의 char 상태에서 반응성을 연구하거나 온도에 따른 휘발분의 성분이나 양을 측정함으로써 휘발특성을 연구하여 char의 연소특성이나 휘발분의 휘발특성을 규명하는 것으로 국한시켜 왔다. 그러나 실제 발전소 등에서 석탄 연소는 휘발분이 휘발하면서 산소와 반응하면서 석탄 주위의 온도상승이 일어나고 산소의 석탄 입자로의 물질전달, 회분층에서의 확산 및 반응표면에서의 화학반응 등이 복잡하게 진행되기 때문에 char의 연소특성이나 휘발분의 휘발특성만으로는 예측할 수 없는 특성이 나타날 것으로 추측된다.^{4, 5, 10)} 따라서 본 연구는 석탄의 직접 연소에서 고려될 수 있는 석탄의 가열속도에 따른 연소반응을⁶⁾ 캐나다산 수입유연탄(B. C. Coal)을 중심으로 고찰하여 가열속도 변화에 따른 수입유연탄의 연소 반응속도 및 반응특성을 알아보고 이에 대한 활성화 에너지(Activation energy) 및 빈도인자(Frequency factor) 값을 도출하여 수입유연탄의 연소특성에 관한 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 이론적 고찰

석탄의 연소특성은 석탄의 구조, 회분 및 휘발분의 양과 그 성분의 특성, 그리고 가열온도 경로 등에 따라 변한다고 Elliot 등이(1981) 보고하였으며, 석탄의 연소과정은 수분 및 휘발분의 휘발, 휘발분의 착화 및 생성 char의 연소 순으로 이루어지고 석탄의 열분해는 100

℃ ~ 300 ℃, 300 ℃ ~ 500 ℃, 500 ℃ ~ 700 ℃ 그리고 700 ℃ 이상의 4 단계로 구분된다고 Sallcewize 등이 (1967)⁷⁾ 제안하였다. 그의 여러 연구자들에 의한 실험과 주장이 있으나,^{8, 9)} 결국 석탄의 연소특성은 그 복잡성과 다양성 때문에 일반적으로 설명하기는 어렵고, 석탄을 연소시킬 때 일어나는 시간에 따른 무게 감량을 함수로 하여 활성화 에너지 및 빈도인자를 구하여 그 특성을 파악할 수 있다.

석탄의 반응속도 단계는 산소의 석탄 입자로의 물질전달, 회분층에서의 확산, 반응표면에서의 화학반응 등이 있으며, 이중 물질전달 저항은 주입 유체의 유속이 큰 경우에는 물질전달저항이 감소함으로 무시할 수 있다. 또한 반응속도단계 중 입자의 확산저항은 Wang 등에 (1984)¹¹⁾ 의하면 연소온도가 1000 ℃ 이하인 범위에서 석탄입자 크기가 0.1 mm 이하에서는 확산저항을 무시할 수 있다고 보고하였다.

본 연구에서는 유입 공기 유속을 물질전달 저항이 무시될 수 있는 조건과 입자내에서의 확산저항을 무시할 수 있는 입자 크기로 실험함으로써 반응속도단계는 화학반응(Chemical reaction)만을 고려하는 미반응 수축핵 모델(Shrinking core model)을 도입하면 다음과 같이 전개할 수 있다.¹²⁾

화학반응 속도식은

$$-\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{\rho_A}{S} \frac{dV_A}{dt} = K_S Co_2 \dots (1)$$

이다. 기체가 이상기체라고 하면 산소의 농도는

$$Co_2 = \frac{n}{V_A} = \frac{Po_2}{RT} \dots \dots \dots (2)$$

따라서 (1)식의 반응속도 항은 다음과 같다.

$$K_S Co_2 = K_0 e^{-\frac{E}{RT}} \frac{Po_2}{RT} \dots \dots \dots (3)$$

반응이 진행함에 따라 석탄내의 표면적 변화는

$$dN_A = -\rho_A dV_A = -4\pi \rho_A r c^2 dr c \dots \dots \dots (4)$$

이고, 화학반응 속도식을 미반응 물질의 반경

으로 표시하면

$$-\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{4\pi r_c^2 \rho_A}{4\pi r_c^2} \frac{dr_c}{dt} = -\rho_A \frac{dr_c}{dt} \dots\dots\dots(5)$$

가 된다. 또 무게에 따른 전환율은

$$X_A = \frac{V_0 - V}{V_0} = \frac{\frac{4}{3}\pi R_0^3 - \frac{4}{3}\pi r_c^3}{\frac{4}{3}\pi R_0^3} = 1 - \left(\frac{r_c}{R_0}\right)^3 \dots\dots\dots(6)$$

$$r_c = R_0(1 - X_A)^{\frac{1}{3}} \dots\dots\dots(7)$$

로 나타낼 수 있으며, (1)식과 (5)식에서

$$K_S Co_2 = -\rho_A \frac{dr_c}{dt} = -\rho_A R_0 \frac{d(1 - X_A)^{\frac{1}{3}}}{dt} \dots\dots\dots(8)$$

이 되고, (8)식과 (3)식에서

$$-\rho_A R_0 \frac{d(1 - X_A)^{\frac{1}{3}}}{dt} = K_0 e^{-\frac{E}{RT}} \frac{Po_2}{RT} \dots\dots(9)$$

을 얻을 수 있다.

위 (9)식을 실험치와 비교하여 활성화 에너지 및 빈도인자를 구하며 이때 (9)식의 적분이 용이하지 않으므로 미분형태의 위 식을 직접 computer regression에 의해서 gradient와 실험치를 비교하여 각각의 값을 구하였다.

3. 실험장치와 실험방법

본 실험에 사용한 실험장치는 (그림 1)에서 보인 바와 같다.

가열로(Furnace)는 타원형 반사로의 한 축점에 4개의 할로젠 램프가 설치된 I. R. Furnace(Model No. E 4-10)를 사용하였으며 가열속도(Heating rate)를 최대 30°C/sec 까지 조절할 수 있는 반응기는 I. R. Source가 투과할 수 있는 직경 5cm의 파이렉스 관을 사

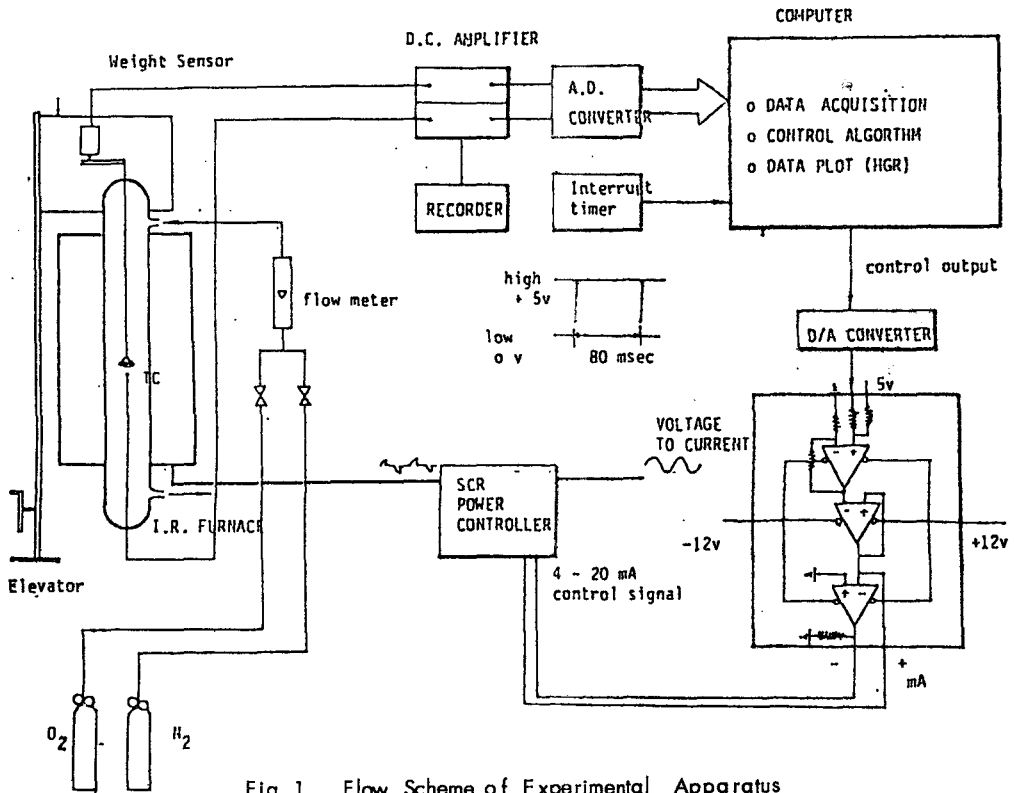


Fig. 1 Flow Scheme of Experimental Apparatus

용하여 그 중심축에 석탄 시료를 놓을 수 있는 시료판(Sample dish)과 열전대(Thermocouple)를 설치하였다. 석탄의 무게 감량을 측정하기 위하여 Gould Balance (Model UC-30)를 사용하여 그 출력을 X-Y Recorder에 기록하였고, 온도 조절은 소형 컴퓨터를 이용하여 PID (proportional integral derivative) Control system을 구성하여 SCR (silicon controlled regulator)을 이용 Power로 제어하였다.

여기서 PID control algorithm은 적분항을 누계로 표현하고 미분항을 finite difference로 바꾸어 표현하면 M_n 단계의 식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$M_n = K_c [e_n + \frac{T}{T_i} \sum_{k=0}^n e_k + \frac{Td}{T}(e_n - e_{n-1})] + M_R \dots\dots\dots (10)$$

또한,

$$M_{n-1} = K_c [e_{n-1} + \frac{T}{T_i} \sum_{k=0}^{n-1} e_k + \frac{Td}{T}(e_{n-1} - e_{n-2})] + M_R \dots\dots\dots (11)$$

이고 따라서,

$$\Delta M = K_c [(e_n - e_{n-1}) + \frac{T}{T_i} e_n + \frac{Td}{T}(e_n - 2e_{n-1} + e_{n-2})] \dots\dots (12)$$

가 된다.

실험에 사용한 시료탄은 200-230 mesh (평균 입경 0.07 mm)의 석탄 10 mg 정도를 시료판에 놓고 실험하였다. Wang et al. (1984)의 보고에 의하면 1000 °C 이하에서 석탄 입자의 직경이 약 0.1 mm 이하인 경우에는 확산저항을 무시할 수 있다고 발표하였다. 석탄의 공업분석 결과는 수분이 2.45 wt%, 회분 12.76 wt%, 휘발분 26.55 wt% 및 발열량이 6700 Kcal/kg 인 캐나다 산 수입 유연탄이며, 실험에 투입한 공기의 유량은 2.1/min 이상인 경우 공기 유속의 증가에 따른 반응속도의 증가가 거의 없었으며, 결론적으로 이 이상의 유속에서는 물질전달 저항을 무시할 수 있다고 생각할 수 있어 실험에 사용한 유속은 3.51/

min로 반응기 상부에서 하부로 유입시켰으며 가열속도는 1, 5, 10 및 20 °C/sec 로 최대 온도는 600, 700, 800 및 900 °C로 하여 실험을 수행하였다.

4. 실험결과 및 고찰

가열속도가 5 °C/sec 및 20 °C/sec인 경우 최종 온도에 따른 무게 감량 곡선은 (그림 2)와 (그림 3)에 보인 바와 같다. 결과에서 나타난 바와 같이 300 °C 근처까지는 수분 증발에 의한 무게 감량이 일어나고 그 이상의 온도에서 석탄 내의 휘발분이 휘발하면서 석탄 주의에서 연소가 진행되어 계속적인 온도 상승에 따라 연소가 진행됨을 알 수 있다. 최종 온도가 증가함에 따라 연소시간은 감소함을 보여주었는데 이는 반응속도 상수가 온도의 증가에 따라 지수적으로 증가하기 때문이다.

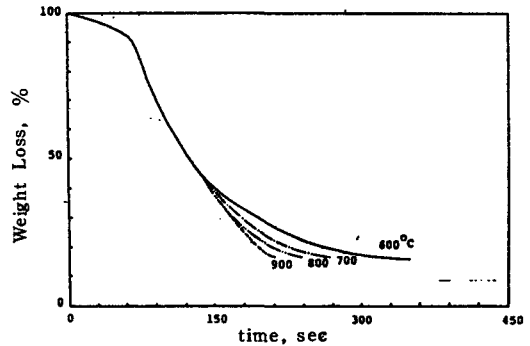


Fig. 2 Weight Loss of the Coal in 5°C/sec Heating Rate

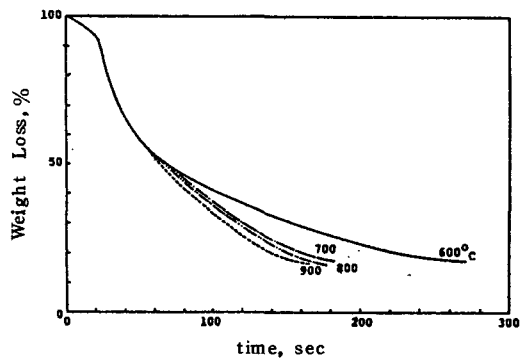


Fig. 3 Weight Loss of the Coal in 20°C/sec Heating Rate

가열속도가 1°C/sec 및 10°C/sec인 경우도 앞의 결과와 같이 시간에 따른 무게 감량 곡선을 구하였으며, 이들 실험에서 얻은 무게 감량 곡선과 이론식으로부터 활성화 에너지 및 빈도인자 값을 구하였다.

실험결과로부터 구한 수입유연탄의 가열속도에 따른 활성화 에너지 값은 최종온도에 따라 3000cal/g-mol에서 15,000cal/g-mol이었으며, 최대온도 600, 700, 800 및 900°C에 따른 가열속도와 활성화 에너지의 관계는 (그림 4)에서 보인 바와 같다. 결과에서 활성화 에너지 값은 가열속도의 증가에 따라 감소하였다. 또한 각 가열속도와 최종온도에 따른 빈도인자 값($\ln k_0$)은 4.5 cm/sec에서 11.5 cm/sec였으며 가열속도와 빈도인자 값의 관계는 (그림 5)와 같다. (그림 5)에서와 같이 빈도인자 값은 가열속도가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있다. 이 현상은 가열속도에 따라 휘발분 등에 의한 석탄의 구조적 변화와 석탄의 연소 분위기가 다르며 가열속도가 클수록 휘발분의 연소와 char의 연소가 거의 동시에 일어나기 때문으로 추측된다.

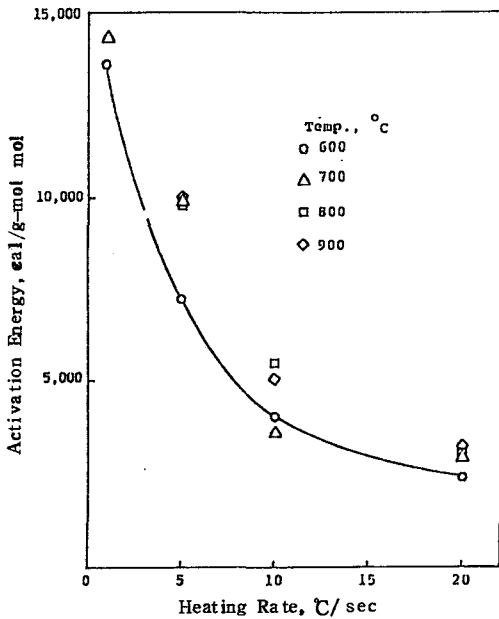


Fig. 4 Activation Energy vs. Heating Rate at Unsteady State Combustion

석탄의 구조적 변화는 온도에 따른 반응성의 증가를 감소시킴으로 활성화 에너지는 점차 감소하는 경향으로 나타난 것으로 판단된다.

석탄의 연소시 반응속도 상수는 활성화 에너지 값이 작을 수록 빈도인자 값이 클수록 커지며, 이러한 상관관계를 고려하여 실험결과로부터 구한 활성화에너지 값과 빈도인자 값과의 관계를 도시하면(그림 6)과 같다. 그림에서 빈도인자 값이 커지면 활성화 에너지 값도 커지고 빈도인자의 값이 작아지면 활성화 에너지 값도 작아지는 상호 보완 작용이 있음을 알 수 있다. 결국 석탄의 연소는 빈도인자의 값이 크거나 활성화 에너지값이 작다는 사실만으로 연소성이 좋다고 할 수 없는 상호 보완 작용이 이루어지고 있음을 보여준다.¹⁴⁾

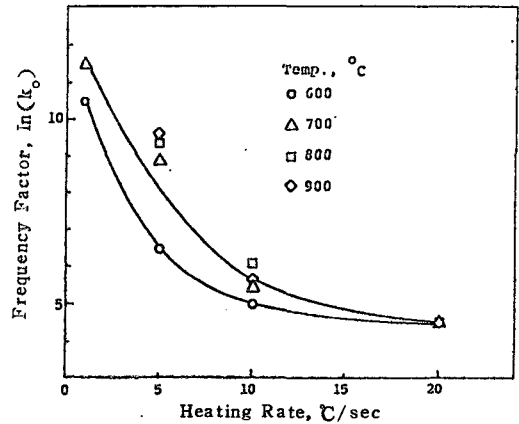


Fig. 5 Frequency Factor vs. Heating Rate at Unsteady State Combustion

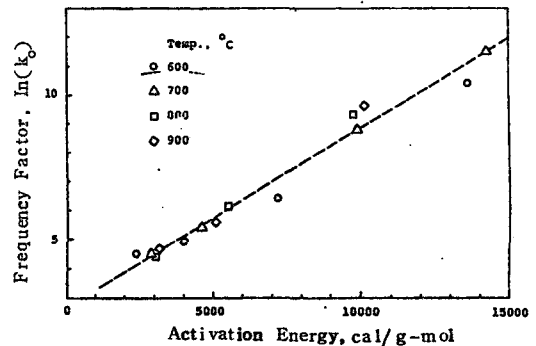


Fig. 6 Frequency Factor vs. Activation Energy at Unsteady State Combustion

5. 결 론

가열속도를 1, 5, 10 및 20°C/sec로 변화시키면서 최종온도 600, 700, 800 및 900°C에 따른 수입유연탄의 연소반응 실험결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 활성화 에너지값은 가열속도가 증가함에 따라 감소하였으며, 3000에서 15,000cal/g-mol이었다.

2) 빈도입자의 값($\ln k_0$)도 가열속도가 증가함에 따라 감소하였으며, $\ln k_0$ 의 값은 4.5에서 11.5 cm/sec이었다.

3) 활성화 에너지값과 빈도입자의 값($\ln k_0$)의 상관관계는 거의 선형적으로 활성화 에너지값이 증가하면 $\ln k_0$ 의 값도 증가하고 활성화 에너지값이 감소하면 $\ln k_0$ 의 값도 감소하는 상호보완 작용이 이루어지고 있었다.

참 고 문 헌

1. 연료협회편집, Annual Fuel Review-1984, Nenryo Kyokai-shi, 64(7), 1985.
2. R.A. Meyers, Coal Handbook, Marcel Bebbber Inc., 1981.
3. M.A. Field, Combustion of Pulverized Coal, The British Coal Utilization Research Association, Leatherhead, Surrey, England, 1967.
4. M.A Elliott, Chemistry of Coal Utilization, John Wiley and Sons Inc., 1981.
5. J. Szekely, W.E. James and H.Y. Sohn, Gas Solid Reaction, Academic Press.
7. R.M. Felder and F.D. Gilman, Analysis of Volatile Products from the Slow Pyrolysis of Coal, North Calolina State Univ., 1984.
9. J.W. Cumming and J. McLaughlin, Thermochimica Acta, 57, 253, 1982.
10. C.Y. Wen and E.S. Lee, Coal Conversion Technology, Addisonwesley Pub. Co., 1979.
11. T.S. Wang, Y.F. Zhang, Z.G. Pan, A.F. Ren and Y. Zhang, Inst. of Engrg. Thermophysics, Beijing, China, 1984.
12. O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, John Willey and Sons, Inc., 1972.
13. C.L. Smith, Digital Computer Process Control, Intext Educational Publisher, 1972.
14. P.P. Festel, K.H. van Heek and H. Juntgen, Compensation Effect in the Steam Gasification of Coal, 14, 363, 1979.