

TGA에 의한 유·무연탄의 연소특성과 활성화에너지 비교

김성철·최병선·이현동·홍성선*

전력연구원, *충북대학교 화학공학과

Combustion Characteristics and Activation Energy From Thermogravimetric Analysis of Bituminous and Anthracite Coal

Sung Chul Kim, Byung Sun Choi, Hyun Dong Lee and Sung Sun Hong*

Korea Electric Power Research Institute

*Department of Chemical Engineering, Chungbuk National university

요 약

국내 석탄화력발전소에서 사용되고 있는 3종류의 유연탄 및 무연탄에 대해 입자 크기와 CaCO₃ 주입에 따른 TGA 분석을 수행하고 활성화에너지를 구하였다. 유연탄의 무게감량 시작온도는 360~380°C로 무연탄의 570~600°C보다 200°C 정도 낮았다. 유연탄의 활성화에너지는 입도 및 탄종에 따라 14~20 kcal/mole 범위이고 무연탄은 37~55 kcal/mole로서 무연탄이 유연탄보다 활성화에너지가 매우 높았다. 석탄의 입도크기가 작아질수록 활성화에너지는 감소하였고 무게감량율과 활성화에너지값은 상관관계가 있었다. 유·무연탄의 유황분대 CaCO₃ 비율을 1:1로 주입시 무연탄은 활성화에너지 변화가 작았으나 무연탄의 경우 1~23 kcal/mole 정도로 활성화에너지가 감소하였다.

Abstract— This study is to determined the activation energy from TGA experimental data for the bituminous and anthracite coals of three kinds which are being used in the domestic coal-fired power plants. TGA experimental data indicate that the weight loss temperature of bituminous coal is 200°C higher than that of anthracite coal. Activation energy of bituminous coal is in the range of 14~20 Kcal/mole compared with 37~55 Kcal/mole of anthracite coal. A reduction of particle size of coals results in the decrease of activation energy and activation energy has a good correlation with the weight loss percent of coal in the TGA experiment. Addition of CaCO₃ on anthracite coal caused to decrease the activation energy of 1~23 Kcal/mole while activation energy of bituminous coal do not change significantly.

1. 서 론

세계 일부 지역에 편중되어 있는 석유에 비하여 석탄은 300년 가량 사용할 수 있는 엄청난 량이 세계 전역에 걸쳐 매장되어 있어 에너지원으로써의 중요성은 계속 증가될 것으로 예상되고 있다. 국내 석탄화력발전소에서 사용되는 석탄은 외국에서 수입되는 유연탄과 국내에서 생산되는 무연탄이다. 석탄은 산지에 따라 물리 및 화학적 성질이 크게 다르기 때문에 발전을 위해 연소시 최적의 연소조건을 유지하는 것이 매우 중요하다. 이러한 연소조건 결정을 위한 가장 간단한 방법중 하나가

TGA 분석에 의한 석탄의 종류별 열분석 특성 비교이다. 또한 석탄은 소량의 유황분을 함유하고 있어 연소시 대기오염의 가장 엄격한 규제 대상인 SO₂ 가스를 대기중으로 배출되지 않도록 여러가지 제어 방법이 사용되고 있다. SO₂ 제어 방법중 추가적인 설비 없이 SO₂를 저감시킬 수 있는 방법이 석회석을 연소소에 직접 주입하는 방법이다.

TGA를 이용하여 열분석 결과를 속도론적으로 해석한 대표적인 방법으로는 Freeman과 Carroll법¹⁾, Doyle법²⁾, Horowitz & Metzger법³⁾, Coats 와 Redfern법⁴⁾ 등이 있으며, Van Krevelen⁵⁾ 등은 처음으로 열분석 자료로 부

터 석탄의 연소특성에 관한 연구를 수행한 바 있다. Cumming과 McLaughlin⁶⁾은 여러 가지 석탄에 대한 열분석 결과를 1차적으로 석탄 종류를 결정하는데 이용할 수 있다고 보고했으며, 석탄의 연소성을 결정짓는 방법을 제시하였다. 또한, Serageldin과 Pan⁷⁾은 석탄의 열중량 분석에서 얻은 결과로부터 활성화에너지를 산출하는 방법들을 비교 설명하였다.

국내에서는 인도네시아탄을 대상으로 TGA분석으로 연소특성을 평가한 연구⁸⁾ 및 char의 TGA 실험연구가 수행된 바 있다⁹⁾.

본 논문에서는 국내발전소에서 사용되고 있는 유연탄과 무연탄을 각각 3종류씩 선정하여 석탄의 종류별로 입도크기에 따른 TAG 분석결과를 구하고 이를 통해 활성화 에너지를 구하였으며, 또한 CaCO₃ 몰비에 따른 활성화 에너지 값을 계산하여 석탄연소시 배출되는 SO₂ 저감을 위해 CaCO₃ 첨가시 활성화 에너지값이 어떻게 변화하는지에 대하여 살펴보았다.

2. 실험방법

2-1. 실험탄 선정

본 연구에서는 현재 국내 석탄화력발전소에서 사용되고 있는 유연탄과 무연탄을 각각 3종류씩 선택하였다. 사용된 석탄의 공업분석 결과는 다음 Table 1에 제시되었다. Table 1에 제시된 바와 같이 유연탄은 휘발분 25~30%, 회분이 12~18% 범위이며, 무연탄은 휘발분 함유량이 4.6~5.2%, 회분이 30~40% 정도로서 저휘발분 및 고회분함량을 나타내고 있다. 한편, 유황분은 유연탄이 0.6~0.8%, 무연탄이 0.2~0.7%로서 무연탄보다 유연탄의 유황분이 다소 높은 탄을 선정하였다.

2-2. 실험방법

본 실험에서는 입자크기에 따른 활성화에너지 변화를 보기위해 시료탄을 100~120 mesh, 200~230 mesh, 325~400 mesh 사이의 3가지 다른 크기로 분쇄하였다. 분쇄된 시료는 약 90°C로 10시간 정도 건조하여 수분을 제거한 후 시료 40~60 mg을 취하여 공기량 40 ml/min, 승

온속도를 10°C/min로 1010°C까지 상승시켰으며 이때 무게변화는 온도의 함수로서 연속적으로 기록된다. 실험에서는 Cahn TGA 171 열중량 분석기를 이용하여 무게감량을 구한후 미분탄 및 CaCO₃(시약특급) 첨가시의 활성화 에너지 계산을 위해 반응을 1차로 가정하였으며, CaCO₃ 첨가 시험시는 일정량의 석탄에 CaCO₃ 필요량을 석탄의 유황분 mole ratio에 따라 계산한 후 시료탄과 균일하게 혼합하여 시험하였다. 한편 TGA 분석은 시료의 질량변화를 온도의 함수로서 분석한 것으로서 Arrhenius Plot하여 Serageldin이 제시한 방법에 의해 활성화 에너지를 계산하였다.

2-3. 활성화에너지 계산

석탄은 단일성분으로 구성된 물질이 아니고 석탄내에 함유하고 있는 여러 가지 성분들에 의해서 영향을 받고 온도상승에 따라 내부구조도 영향을 받는다. 따라서 석탄연소시의 반응속도 상수는 온도증가에 따라 일정하지 않고 연소반응의 복잡성 때문에 활성화에너지의 해석은 복잡하므로 Serageldin과 Pan⁷⁾이 제시한 다음 방법에 의하여 계산하였다.

반응 $aA(s) + bB(g) \rightarrow cC(g) + dD(g)$ 와 같은 석탄의 연소반응에서 반응속도식은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{dA}{dt} = k(1-a)^n \quad (1)$$

여기서, a는 시간 t에서 분해된 A의 분율, n은 반응차수, k는 반응속도 상수이다. 반응속도상수는 Arrhenius 이론에 의하여 다음과 같이 표시된다.

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (2)$$

여기서, A는 빈도인자(Frequency Factor), E는 활성화에너지, T는 온도이다.

승온속도(linear heating rate)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (\text{deg} / \text{min}) \quad (3)$$

Table 1. Properties of bituminous and anthracite coal.

items	coal name	bituminous coal			anthracite coal		
		Drayton	Ulan	Amcoal	Jangsung	Hanbo	Hwasoon
proximate analysis (wt%)	moisture	2.17	1.96	2.67	1.25	1.01	1.00
	volatile matter	31.26	29.83	25.75	4.79	5.18	4.59
	ash	17.58	11.68	13.79	38.21	39.57	30.15
	fixed carbon	48.99	56.53	57.79	55.75	54.24	64.26
sulfur (wt%)		0.83	0.66	0.62	0.73	0.41	0.22

(1), (2), (3)식을 정리해서 적분하면 다음과 같이 된다.

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{a} \int_0^T e^{-E/RT} dT \quad (4)$$

(4)식의 우변은 Exact Integral이 아니므로 $u=E/RT$ 로 치환하고 다음 관계를 이용하면

$$\int_0^\infty \theta^{-u} u^{1-b} du \equiv u^{-b} \theta^{-u} \sum_{n=0}^\infty \frac{(-1)^n (b)_n}{u^{n+1}}$$

(4)식은 다음과 같이 된다.

$$\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} = \frac{ART^2}{aE} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] e^{-E/RT} \quad (5)$$

log를 취하면 $n=1$ 이 아닐 경우 (6)식과 같이 된다.

$$\log_{10} \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^{2(1-n)}} \right] = \log_{10} \frac{AR}{\beta E} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{E}{2.3RT} \quad (6)$$

$n = 1$ 일 경우 (7)식과 같다.

$$\log_{10} \left[-\frac{\log_{10}(1-\alpha)}{T^2} \right] = \log_{10} \frac{AR}{\beta E} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{E}{2.3RT} \quad (7)$$

본 실험 범위내의 반응이 일어나는 온도범위내에서 $\log_{10} \frac{AR}{aE} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right]$ 는 거의 일정하며 1차 반응으로 가정시 (7)식을 $\log(-\log \frac{(1-\alpha)}{T^2})$ 와 $\frac{1}{T}$ 을 도시하면 기울기가 $-\frac{E}{2.3R}$ 이므로 활성화에너지를 구할 수 있다.

석탄은 여러 가지 성분들로 구성된 물질이므로 석탄의 열분석 결과는 매우 복잡한 형태를 나타낸다. 따라서 Serageldin⁷⁾이 제시한 방법에 의해 활성화에너지를 계산한다. 즉 열분석 결과에 대해 Arrhenius Plot를 하면 확실한 선형구간이 나타나는데 각 구간에서의 활성화에너지를 E라고 하면 총괄 활성화에너지는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$E = E_1M_1 + E_2M_2 + \dots + E_nM_n \quad (8)$$

여기서 M_n 은 각 구간의 온도범위에서 반응한 석탄시료의 중량분율이다.

3. 결과 및 고찰

국내의 석탄 화력발전소에서 사용되는 연료는 수입 유연탄과 국내에서 생산되는 무연탄이다. 국내에서 생산되고 있는 무연탄의 경우 최빈 함량이 높고 발열량이 낮아

발전용 연료로 사용할 때 벅커-C유와 혼합해서 사용하고 있다. 국내실정에서 볼 때 무연탄의 활용을 촉진하기 위해서는 유연탄과 혼합해서 연소하는 것이 바람직하나 유연탄과 무연탄의 연소특성이 서로 달라 이에대한 연구가 필요하다. 이와같은 측면에서 유연탄과 무연탄의 TGA분석 결과 및 활성화에너지 비교 자료는 유·무연탄의 연소를 위한 기본자료로 유용하게 사용될 수 있다.

3-1. 유연탄의 TGA 분석

석탄의 경우 고정탄소 함량이 착화온도, 연소속도, 활성화에너지등의 연소특성에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 유연탄의 TGA 분석 결과가 Fig. 1에 제시되어 있다. Fig. 1에서 보여주고 있는 바와 같이 유연탄의 무게감량이 일어나기 시작하는 착화온도는 360~380°C 범위이다. 유연탄 종류별 무게감량 시작온도는 휘발분의 함량이 높은 Drayton탄이 상대적으로 휘발분이 낮은탄 보다 무게감량 시작온도가 낮게 나타나는 경향을 보여준다. 휘발분 함량이 비슷한 ULAN과 DRAYTON이 휘발분 함량이 낮은 AMCOAL 보다 착화온도가 10~20°C 낮게 나타나고 있으며, 무게감량 완료는 유연탄이 750~830°C 무연탄은 900°C 이상에서 완료됨을 알 수 있다.

Fig. 2는 유연탄인 Amcoal과 무연탄인 Hanbo의 입자크기별로 TGA 분석을 행한 결과이다. 입자크기가 작아질수록 열분해온도는 약간씩 감소하는 것을 알 수 있다. 유연탄의 탄종과 입자크기별로 활성화에너지를 구하기 위해 위에서 제시한 방법을 사용하여 그 결과를 Table 2에 요약하여 제시하였다. 유연탄의 활성화에너지는 15~19 Kcal/mole 범위였으며 고정탄소분의 함량이 낮은 DRAYTON이 16~19 Kcal/mole로 AMCOAL이나 ULAN 보다 높은값을 나타내었다. 입자크기별로 TGA 분석시의 무게감량과 활성화에너지는 입자크기가 작아질수록

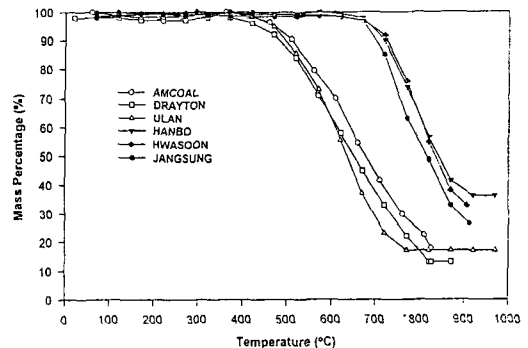


Fig. 1. Thermogravimetric Analysis of bituminous and Anthracite Coal of 100~200 mesh Particle size.

무게감량율과 활성화에너지가 약간 감소함을 보여주고 있다. 탄종별 활성화에너지는 고정탄소분의 함량이 낮은 DRAYTON이 AMCOAL이나 ULAN 보다 높은 값을 보여주었다.

유연탄의 활성화에너지는 TGA 분석시의 무게감량과 밀접한 관계를 가졌으며 무게감량이 클수록 활성화에너지가 증가함을 Table 2로부터 알 수 있었다.

3-2. 무연탄의 TGA 분석

무연탄과 유연탄의 큰 차이는 석탄의 생성과정에서 예측될 수 있는바와 같이 휘발분이 유연탄에 비하여 훨씬 적다는 것이다. Fig. 1에 제시된 유·무연탄의 TGA 분석결과는 무연탄의 무게감량 시작온도가 570~600°C로 유연탄의 360~380°C 보다 200°C 정도 높다는 것을 보여주고 있다. 무연탄중에서는 고정탄소분의 함량이 많은 화순탄이 한보나 장성탄에 비하여 높다. 무연탄의 활성화에너지는 37~55 Kcal/mole로 유연탄의 15~19 Kcal/mole 보다 높았으며 무게감량비는 회분 함량이 무연탄이 유연탄 보다 12~18 wt% 높기 때문에 작았다. Fig. 2와 3에 제시된 입도크기에 따른 무게감량율 및 활

성화에너지는 입도크기가 작아질수록 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 유·무연탄의 활성화에너지 비교로 부터 무연탄의 활성화에너지가 유연탄에 비하여 월등히 높은 것은 동일한 연소조건에서 무연탄의 연소가 유연탄에 비하여 어렵다는 것을 의미한다.

3-3. 석회석 첨가시의 영향

미분탄 연소시 발생하는 SO₂를 제거하기 위하여 연소로에 석회석을 주입하는 방법이 사용되고 있다. 본연구에서는 석탄의 유험분과 석회석을 1:1 몰비로 혼합한 시료를 사용하여 TGA 분석결과로 부터 석회석 주입시의 영향을 살펴 보았다. 석회석은 이론상 44%의 무게감량이 일어나야 하나 Fig. 5의 TGA 분석결과 무게감량은 43.5%로 98.9%가 전환되었으며 활성화에너지는 68.0 Kcal/mole 이었다. 석회석을 석탄의 유험분과 1:1로 혼합하여 측정된 TGA 분석 결과비교는 Fig. 3과 Fig. 4에 제시하였다. 석탄에 석회석을 주입할시 무게감량 시작온도는 석회석을 주입하지 않은 경우 보다 약간 낮은 경향을 보여주고 있다. 석회석 주입시의 무게감량율과 활성화에너지는 감소하는 경향을 나타냈다. 석회석을 주입하

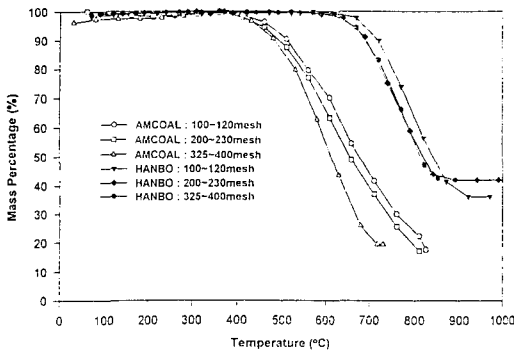


Fig. 2. Effects of Particle size on Thermogravimetric Analysis.

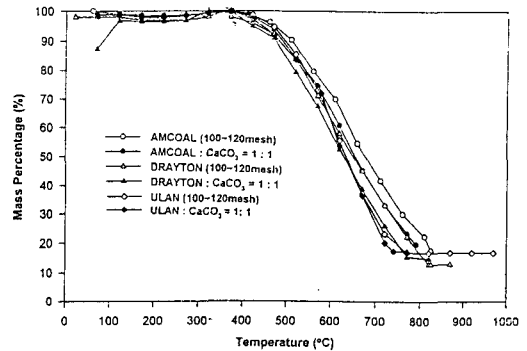


Fig. 3. Effects of CaCO₃ Addition on Thermogravimetric Analysis.

Table 2. Thermogravimetric analysis and activation energy of bituminous coal

coal name	particle size (mesh)	weight loss(%)		activation energy (Kcal/mole)	
		bituminous coal	coal/CaCO ₃ (1 : 1)	bituminous coal	coal/CaCO ₃ (1 : 1)
AMCOAL	100 ~ 120	82.9	81.4	17.2	15.3
	200 ~ 230	82.7	81.2	16.5	15.6
	325 ~ 400	80.4	80.9	16.1	17.8
DRAYTON	100 ~ 120	86.4	86.1	18.8	15.4
	200 ~ 230	80.2	81.1	17.2	15.6
	325 ~ 400	80.1	80.9	16.3	16.3
ULAN	100 ~ 120	87.6	85.5	17.0	16.1
	200 ~ 230	86.8	84.4	15.7	16.1
	325 ~ 400	84.0	84.0	15.0	16.9

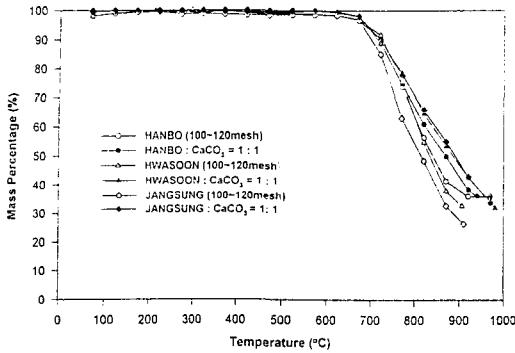


Fig. 4. Effects of CaCO₃ Addition on Thermogravimetric Analysis of Anthracite Coal.

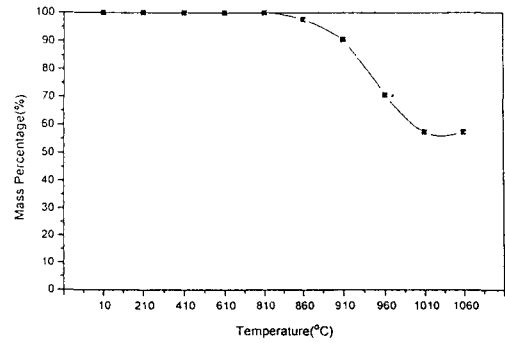


Fig. 5. Thermogravimetric analysis of CaCO₃.

Table 3. Thermogravimetric analysis and activation energy of anthracite coal.

coal name	particle size (Mesh)	weight loss(%)		activation energy (Kcal/mole)	
		anthracite coal	coal/CaCO ₃ (1 : 1)	anthracite coal	coal/CaCO ₃ (1 : 1)
HANBO	100 ~ 120	65.6	65.6	43.0	29.8
	200 ~ 230	58.4	57.4	38.8	34.1
	325 ~ 400	57.4	57.1	37.3	36.1
HWASOON	100 ~ 120	67.7	66.3	54.5	31.0
	200 ~ 230	65.1	65.4	54.5	31.2
	325 ~ 400	65.0	64.9	50.5	34.7
JANGSUNG	100 ~ 120	73.2	69.4	52.9	33.1
	200 ~ 230	58.3	57.9	52.4	36.2
	325 ~ 400	57.6	57.6	49.2	38.9

지 않은 석탄의 경우 활성화에너지는 입도크기가 작아질 수록 감소하였으나 석회석을 혼합한 경우 오히려 증가하는 경향을 보여주었다. Table 2와 Table 3에서 알 수 있듯이 석회석 혼합시의 활성화에너지 감소는 무연탄의 경우가 유연탄 보다 월등히 높았다. 특히 국내의 화순과 장성탄의 경우 석회석을 혼합할시 활성화에너지 감소 폭이 다른 탄종에 비하여 10~23 kcal/mole 만큼 컸으며 석회석을 석탄에 혼합할시 활성화에너지 감소는 석탄 연소로 SO₂ 저감을 위해서 석회석을 직접 주입할때 석탄의 연소조건에 긍정적인 영향을 줄 수 있을 것이라 판단을 할 수 있으며 이에대한 추가연구가 요구된다.

4. 결 론

국내 석탄화력발전소에서 사용되고 있는 각각 3종류의 유연탄 및 무연탄에 대해 입자 크기와 CaCO₃ 주입에 따른 TGA 분석을 수행하여 Scrageldin과 Pan⁷⁾이 제시한 방법에 의해 구한 활성화에너지와 관련하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1) TGA 분석 결과 유연탄의 무게감량 시작온도는

360~380°C 무연탄은 570~600°C로 무연탄이 200°C 정도 높았으며 유연탄은 휘발분이 낮은 AMCOAL탄이 가장 높았고 무연탄은 장성탄이 낮았다.

2) 유연탄의 활성화에너지는 입도 및 탄종에 따라 14~20 kcal/mole 범위이고 무연탄은 37~55 kcal/mole서 무연탄이 유연탄보다 매우 높은 활성화에너지를 나타내었다.

3) 석탄의 입도크기가 감소할수록 무게감량비와 활성화에너지는 약간씩 감소하였고 무게 감량율이 증가할수록 활성화에너지값도 증가하는 상관관계를 보였다.

4) 무연탄의 유허분에 CaCO₃를 1:1비로 주입시 CaCO₃ 무첨가시 보다 활성화 에너지는 1~23 kcal/mole 정도 감소하였으나, 무게 감량변화가 없어 이에 대한 연구가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

5) 유연탄에 CaCO₃ 주입시는 활성화에너지가 약간 감소하였으나 무연탄의 경우 유연탄보다 최대 20 kcal/mole까지 감소하였다.

참고문헌

1. E.S. Freeman and B. Carroll: *J. Phys. Chem.*, **62**,

- 394 (1958).
2. D.C. Doyle: *J. Apply. Polym., Sci.*, **5**, 285 (1961).
3. H.H. Horowitz and G. Metzger: *Anal. Chem.*, **35**, 1465 (1963).
4. A.W. Coats and J.P. Redfern: *Nature*, **201**, 68 (1964).
5. W. Van Krevelen, *et al.*: *Fuel*, **30**, 253 (1951).
6. J.W. Cumming and J. McLaughlin: *Thermochim Acta*, **57**, 253 (1982).
7. M.A. Serageldin and W.P. Pan: *Thermochim Acta*, **71**, 1 (1983).
8. 최상일의 5: "인도네시아 파시르탄의 미분탄 연소특성 연구", 한국 에너지 기술연구소, (1993).
9. 장길홍외 2: "미분탄의 TGA, DTF 연소특성 연구", 화학공학의 이론과 응용, Vol 1, (1995).