

가압열중량분석기를 이용한 국내무연탄의 연소특성 해석

류호정[†] · 한근희 · 진경태 · 이계봉* · 최정후**

한국에너지기술연구원 유동층기술연구센터

*고등기술연구원 에너지/환경연구실

**진국대학교 화학공학과

Combustion Characteristics of Domestic Anthracite with High-Pressure TGA

Ho-Jung Ryu[†], Keun-Hee Han, Gyoung-Tae Jin, Kyae-Bong Lee*
and Jeong-Hoo Choi**

Fluidization Research Center, Korea Institute of Energy Research, Taejon 305-343, Korea

*Energy & Environmental Technology Lab., IAE, Suwon 442-749, Korea

**Department of Chemical Engineering, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea

요 약

가압열중량분석기를 이용하여 비등온법에 의해 상온부터 1000°C까지 온도를 상승시키면서 압력(1~16기압)과 승온속도(heating rate, 15, 20, 25°C/min)의 변화에 따른 국내무연탄의 연소반응특성을 측정 및 해석하였다. 주어진 승온속도에서 압력이 증가함에 따라 반응속도가 증가하였으며 이와 같은 경향은 압력 증가에 따른 활성화에너지의 감소 때문으로 사료되었다. 압력이 1기압에서 16기압으로 증가함에 따라 Freeman과 Carroll^[1] method에 의해 결정된 반응차수는 1.04에서 1.30차까지 선형적으로 증가하였으며 활성화에너지는 47.37 Kcal/mol에서 14.42 Kcal/mol로 감소하였다.

Abstract — Combustion characteristics of domestic anthracite coal were observed by high-pressure thermogravimetric analyzer with variation of pressure (1~16 atm) and heating rate (15, 20, 25°C/min) with non-isothermal method (temperature range : 25~1000°C). Measured combustion reaction rate increased with increasing pressure. This result could be explained by the fact that the activation energy of coal combustion decreased with increasing pressure. Reaction order of coal combustion determined by Freeman and Carroll^[1] method linearly increased from 1.04 to 1.30 and activation energy decreased from 47.37 to 14.42 Kcal/mol as pressure increased from 1 to 16 atm.

1. 서 론

1960년대 말부터 영국에서 연구가 시작된 가압유동층 연소기술은 1980년대에 파일럿 플랜트연구가 시작되면서 그 가능성이 인정되어오다가 1986년부터 출발한 미국의 Clean Coal Technology Demonstration Program (CCTDP)의 일환으로 미국의 Tidd의 가압유동층 발전소를 시작으로, 스페인의 Escatron, 스웨덴의 Värtan 및 일본의 Wakamatsu 등의 실증용 가압유동층 석탄연소 복합발전소가 운전되면서 세계에 널리 알려지게 되었으며, 현

재 많은 선진국에서 이의 개발 및 기술도입에 많은 관심을 갖게 되었다^[1].

이런 세계적인 추세에서 국내에서도 경제적이며, 환경친화적인 신발전 방식인 가압유동층 석탄연소 복합발전이 도입될 전망이며, 효과적인 기술도입이나 자체적인 기술개발이나 신기술 도출을 위하여 기술에 대한 이해와 문제점을 파악하여야 한다. 그러기 위한 최선의 방법으로는 지속적인 연구와 세계적인 추이분석 및 교류를 추진함과 동시에 가압유동층 석탄연소 복합발전과 관련된 요소기술을 포함한 요소기술의 자립화를 위한 연구계획

의 수립 및 연구수행이 뒤따라야 한다. 그러나 지금까지 가압유동층의 설계와 운전에 가장 기본적으로 필요한 국내 무연탄 연소에 대한 연소반응 자료는 제한적이며 특히 가압상태에서의 연소속도 변화에 대한 연구는 실험결과가 제한적이며 서로 다른 연구결과가 보고되어 있다.

국내 무연탄에 대한 반응속도론적 해석에 대한 기존의 연구를 살펴보면 Park 등¹²⁾에 의한 국내 대천 저열량 무연탄과 함태탄을 사용한 연소특성실험과 Park과 Son¹³⁾에 의한 태백탄전의 동원 무연탄에 대한 열분해 및 화-가스화 반응특성에 대한 실험, Choi 등¹⁴⁾에 의한 국내 대천 무연탄에 대한 유동층 연소특성 실험 등을 들 수 있으나 대부분의 경우 상압에서 이루어진 실험이며, 가압 조건에서 압력변화에 따른 반응특성 변화에 따른 반응속도 해석에 대한 연구는 제한적인 실정이다. 최근에 Saastamoinen 등¹⁵⁾은 가압에서 석탄의 연소와 열분해에 미치는 압력의 영향에 대한 기존 보고들을 비교한 바 있다. 일부 보고들은 압력이 석탄연소속도에 영향을 미치지 않는다고 보고한 반면 일부 보고들은 압력이 증가함에 따라 연소속도가 증가하는 것으로 보고하였다.

석탄 연소반응속도와 관련한 기존의 연구를 살펴보면 반응차수에 대해서 연구자들마다 다소 다른 결과를 제시하고 있다. Walker 등¹⁶⁾에 의하면 대부분의 경우 석탄 연소반응의 반응차수는 1.0이나 1.0에 가까운 값을 갖는 것으로 보고되어 있다. 그러나 Karsner와 Perlmutter¹⁷⁾는 산소농도 반응차수가 1.0 보다 상당히 작은 0.7~0.74의 값을 가진다고 발표했으며, Carpenter와 Giddings¹⁸⁾는 산소농도의 반응차수가 0.5이며 그 이유는 산소가 화학흡착되기 전에 분자상태에서 원자상태로 분해되기 때문이라고 하였다. Hsia¹⁹⁾도 미국 텍사스 갈탄의 연소실험에서 반응차수가 0.7에 가까운 값을 얻었다고 발표하였다. 국내 무연탄의 경우 Park 등¹²⁾에 의하면 무연탄 산지에 따라 반응차수가 다르게 나타났는데 대천탄의 경우 반응차수가 0.7, 함태탄의 경우 1.0으로 보고하였다. 한편 실제 유동층 석탄연소에서는 층내에 주입된 석탄이 순간적으로 온도가 상승되면서 휘발분의 휘발과 char의 연소가 함께 일어나는데 비해 기존의 보고들은 N₂ 분위기에서 휘발분을 휘발시켜 제조된 char에 대한 연소실험을 수행하여 반응속도식을 제시하였다.

본 연구에서는 char가 아닌 석탄 입자 자체를 시료로 사용하여 휘발분의 휘발과 char의 연소를 총괄적으로 고려한 반응속도를 고찰하고자 하였으며 압력 변화에 따른 반응속도의 변화를 고찰하고자 하였다. 이를 위해 가압열중량분석기(HPTGA : high pressure thermogravimetric analyzer)를 이용하여 승온속도(heating rate)와 압력의 변화에 따른 국내 무연탄의 연소반응속도를 해석

및 고찰하였다.

열중량분석법에 의한 연소특성의 해석은 비록 정량적으로 연소로에 직접 적용되기는 어렵지만 정성적인 해석을 제시해 줄 수 있다. 특히 압력이 높은 가압유동층의 경우 실제 공정에서 석탄의 연소반응속도를 측정하기에는 많은 어려움이 따른다. 결과적으로 가압조건에서 열중량분석법에 의한 반응속도의 정성적인 해석은 압력 증가에 따른 반응속도 변화에 대한 해석에 걸잡이가 될 수 있다.

2. 이론적 배경

2-1. 무연탄 연소반응의 속도론적 해석

무연탄의 연소반응은 일종의 기-고반응으로서 여러 가지 속도식으로 표현될 수 있으나 본 연구에서는 간단한 n차 반응으로 고려하여 다음과 같은 반응속도식으로 표현하였다.

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n \quad (1)$$

여기서 x는 시간 t에서 무연탄 연소반응의 전환율, t는 시간, k는 반응속도상수, n은 반응차수를 의미한다.

반응속도상수의 온도의존성은 Arrhenius 식으로 아래와 같이 표현된다.

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

식(2)를 식(1)에 대입하면 아래와 같은 식(3)이 얻어지며 이 식을 반응속도식의 기본식으로 고려하고 열중량분석 결과를 이용하여 압력변화에 따른 무연탄 연소반응의 활성화에너지 변화를 고찰하였다.

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

TGA에서 연소반응 후에 남게되는 고체에는 미반응 불순물인 회분이 포함되어 있으며 무연탄에 포함된 수분은 실제 연소반응이 일어나기 전에 대부분 증발된다. 본 연구에서는 무연탄에 포함된 수분과 회분을 고려하여 임의 시간에서 무연탄 연소반응의 전환율을 다음의 식(4)와 같이 계산하였다.

$$x = \frac{W_0 - W_{H_2O} - W}{W_0 - W_{H_2O} - W_a} \quad (4)$$

식(3)에서 W₀, W_{H₂O}, W, W_a는 각각 반응전의 무연탄 무게, 무연탄에 포함된 수분의 무게, 임의 시간 t에서의 무게, 무연탄에 포함된 회분의 무게를 의미한다.

2-2. TGA를 이용한 반응속도 해석

TGA는 온도와 시간의 함수로써 질량을 연속적으로 측정하는 장치로 실험조건과 방법에 따라 여러 가지 분석 방법이 사용된다. TGA를 이용한 반응속도 분석방법은 크게 등온법(isothermal method)과 비등온법(nonisothermal method)으로 나눌 수 있으며 비등온법은 다시 미분법(differential method)과 적분법(integral method)으로 나뉜다. Table 1은 TGA 실험결과를 이용하여 반응속도를 해석하는 방법을 요약하여 나타내고 있다^{[11][12][14][19][21]}.

Table 1의 나타난 분석방법을 비교, 고찰하면 Kissinger^[12],

Chatterjee와 Conrad^[14], Horowitz와 Metzger^[16] method의 경우 반응속도식을 1차 반응으로 가정하여 속도식을 고찰하였으므로 다른 반응차수의 경우에는 적용할 수 없으며 분석방법을 적용하기 전에 반응차수에 대한 고찰이 필수적이다. 또한 Kissinger^[12], Horowitz와 Metzger^[16] method를 이용하여 반응속도식을 유도한 경우 전환율이 큰 쪽에서는 1차반응과의 편차가 큰 단점이 있다^[22].

Coats와 Redfern^[18] method의 경우 반응차수를 결정한 후 활성화에너지를 결정하므로 반응차수가 정확히 결정되지 않은 경우에는 활성화에너지 값의 정확도가 저하

Table 1. Summary of TGA analysis methods.

Methods	Author	Assumption	Experimental variables	Ordinate	Abscissa	Determined parameters
Differential method	Freeman and Carroll ^[11]			$\frac{\Delta \ln(dx/dt)}{\Delta \ln(1-x)}$	$\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \ln(1-x)}$	E, n
	Kissinger ^[12]	1st order reaction	heating rate	$\ln(\beta/T_m^2)$	$1/T_m$	E
	Chatterjee and Conrad ^[14] (Direct-Arrhenius plot method)	1st order reaction		$\ln\left(\frac{dx/dt}{1-x}\right)$	$1/T$	E, A
Nonisothermal method	Friedman ^[15]		heating rate	$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)$	$1/T$	E
	Horowitz and Metzger ^[16]	1st order reaction		$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-x}\right)\right]$	$\theta(=T-T_s)$	E
	Satava ^[17]	nonisothermal experiment proceeds in an infinitesimal time interval isothermally		for $n \neq 1$ $\ln\left[\int_0^x \frac{dx}{(1-x)^n}\right]$ for $n=1$ $\ln\left[-\ln\left(\frac{1}{1-x}\right)\right]$	$1/T$	E
	Coats and Redfern ^[18]			for $n \neq 1$ $\ln\left[\frac{1-(1-x)^{1-n}}{T^2(1-x)}\right]$ for $n=1$ $\ln\left[\frac{-\ln(1-x)}{T^2}\right]$	$1/T$	E
	Ozawa ^[19]	A, x, n and E are independent on T	heating rate	$\log\beta$	$1/T$	E
	Isothermal method	Maccallum-Tanner ^[21]		Temperature	$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)$	$1/T$
$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)$					$\ln(1-x)$	n
$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)_{x=0}$					$1/T$	E, A

T_s : T at 1-x=1/e (temperature at x=0.6321).

되는 단점이 있다. 일반적으로 분석이 편리하고 활성화 에너지와 반응차수를 함께 결정할 수 있다는 장점 때문에 Freeman과 Carroll^[11] method와 등온법(isothermal method^[21])이 가장 널리 사용되고 있다. 본 연구에서는 비등온법에 의해 국내무연탄의 연소반응속도를 측정하였으며 Table 1에 나타낸 해석방법들을 사용하여 반응 차수와 활성화에너지를 결정하고 이를 비교하였다.

3. 실험

3-1. 실험장치

본 실험에서 상압조건에서의 열중량분석은 Fig. 1과 같은 열중량천칭(TGA 2950, TA Instrument)을 이용하여 측정하였다. TGA 2950은 수직형 반응기의 형태이며 사용 온도범위는 25~1000°C, heating rate 변화범위는 0.1~100°C/min이며 반응기체는 최대 100 ml/min까지 흘려보낼 수 있다. 무게측정 범위는 시료와 시료접시를 합한 무게 0.1 µg~100 mg 또는 1 µg~1000 mg까지이며 무게측정의 한계범위는 0.1 µg까지이다. TGA 2950에 의해 측정된 온도 및 시간 변화에 따른 질량변화는 TGA 2950 module interface를 거쳐서 PC에 저장된다.

가압조건에서의 열중량분석은 Fig. 2와 같은 고압열중량분석기(TG-151, Cahn)를 사용하였다. TG-151은 수직형 반응기의 형태로 사용 온도범위는 상압에서 1100°C까지, 1000 psi에서 1000°C까지 온도를 올릴 수 있으며 heating rate 변화범위는 0.1~25°C/min이다. TG-151에 주입되는 기체는 압력/유량 제어기(pressure/flow controller)에 의해 조절되고 무게측정 범위는 1 µg~100 g이며 무

계측정의 한계범위는 1 µg이다. TG-151에 의해 측정된 온도 및 시간 변화에 따른 질량변화는 TG console을 거쳐서 PC에 저장된다.

3-2. 시료

국내산 무연탄 시료는 한국전력(주) 동해화력발전처 순환유동층연소보일러에서 사용되는 무연탄으로 강원도 태백지역의 석탄으로 공업분석치가 고정탄소 60.1%, 휘발분 4.2%, 그리고 회분 30.9%, 수분 4.8%였다. 시료의 공업분석과 원소분석 및 발열량 분석 결과는 Table 2에 나타나있다. 무연탄의 입도는 20~80 µm의 범위를 가지며, 평균입경 52.7 µm이다. 무연탄입자의 평균기공은 직경 4 Å이며, 비표면적은 17 m²/g이다.

3-3. 실험방법

TGA 2950을 사용한 상압 실험에서는 먼저 상온에서 10 mg 내외의 입자를 시료접시에 올려놓고 반응기 내의 다른 기체성분들을 제거하기 위해 공기를 100 ml/min의 유속으로 1시간 정도 흘려보낸다. 시료의 안정화와 기체 교체가 끝나면 원하는 승온속도(heating rate)로 950°C까지 상승시키면서 시간, 온도와 그에 따른 시료의 무게변화를 측정하였다.

TG-151을 사용한 가압 실험에서는 100 mg 내외의 입자를 시료접시에 올려놓고 압력/유량 제어기(pressure/flow controller)를 이용하여 원하는 압력과 유량으로 조절한 뒤 원하는 승온속도로 950°C까지 온도를 상승시키면서 시간, 온도와 그에 따른 시료의 무게변화를 측정하였다. TG-151의 경우 balance purge gas로는 He(350 ml/min),

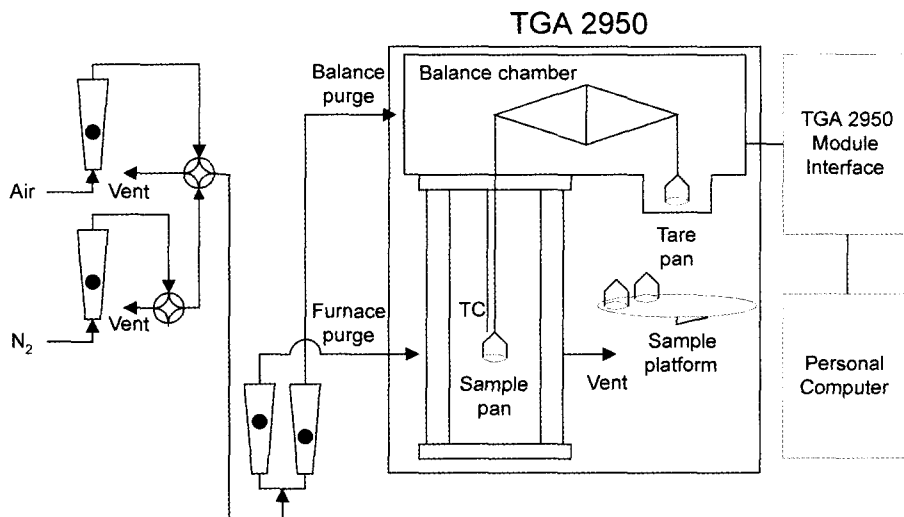


Fig. 1. Schematic diagram of ambient pressure thermogravimetric analyzer (TGA 2950).

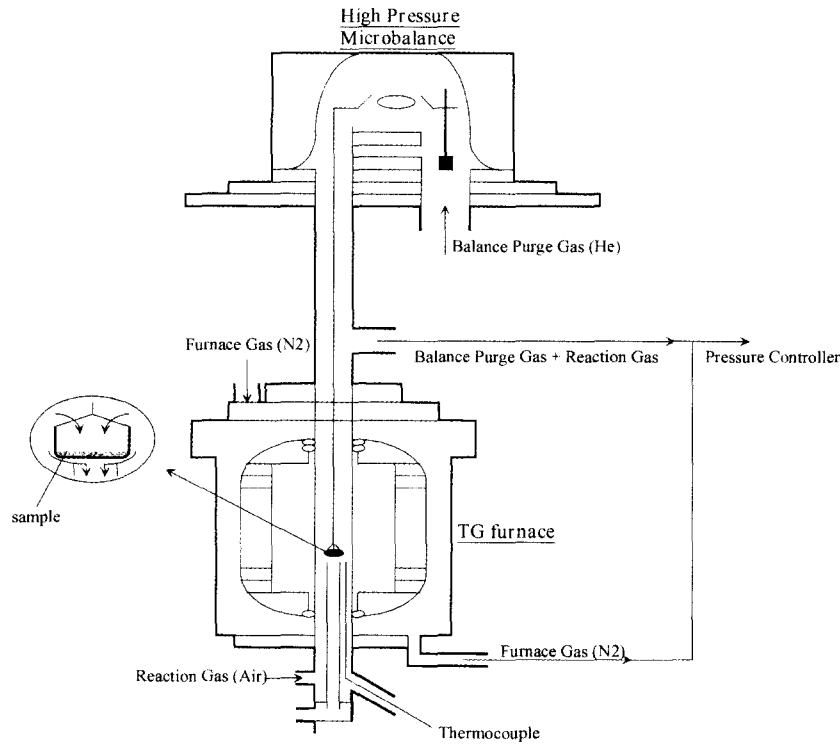


Fig. 2. Schematic diagram of high pressure thermogravimetric analyzer (TG-151).

Table 2. Properties of domestic anthracite coal.

Proximate analysis (%)* (Dry basis)	Moisture	4.8
	Volatile mater	4.2
	Ash	30.9
	Fixed carbon	60.1
Elemental analysis (%)** (Dry basis)	Carbon	58.3
	Hydrogen	1.6
	Nitrogen	0.5
	Sulfur***	0.3
	Oxygen (by diff.)	6.2
Calorific heating value (kcal/kg) [†]		4,530

*Proximate analyzer (MAC-400, LECO), **Elemental analyzer (CHN-1000, LECO), ***Sulfur analyzer (SC-432DR, LECO), [†]Calorific analyzer (AC-300, LECO).

furnace gas로는 N₂(300 ml/min)를 사용하였으며 반응기 체로는 공기(300 ml/min)를 주입하였다.

4. 결과 및 고찰

Fig. 3은 주어진 승온속도에서 압력(6, 10, 16기압)이 변화할 때 온도변화에 따른 전환율을 나타내고 있다. 그

림에 나타난 바와 같이 압력이 증가함에 따라 온도변화(시간변화)에 따른 전환율 변화의 기울기(반응속도)가 증가하였으며 반응이 빨리 종결되는 경향을 나타내었다.

Fig. 4(a)는 대표적으로 승온속도 25°C/min에서 압력 변화에 따른 DTG 곡선의 변화를 나타내고 있으며 Fig. 4(b)는 Fig. 4(a)에서 연소에 의한 무게감량속도가 최대 값을 나타내는 온도가 압력에 따라 어떻게 변하는지를 나타내고 있다. 그림에서 t, W₀, W는 각각 시간, 초기 시료무게, 시간 t에서의 시료무게를 의미한다. 그림에 나타난 바와 같이 압력이 증가함에 따라 초기반응속도가 증가하고 낮은 온도에서도 연소반응이 활발히 일어나는 것을 알 수 있다. 이와 같은 경향은 Jia와 Anthony^[23]의 보고와 관련하여 해석할 수 있다. Jia와 Anthony^[23]는 유동층연소로 비산재에 포함된 CaO를 이산화탄소와 반응시켜 CaCO₃로 안정화(pacification) 시키는 반응에서 압력이 증가함에 따라 활성화에너지가 감소하는 것으로 보고한 바 있다. 본 실험결과도 그들의 보고와 마찬가지로 압력이 증가함에 따라 연소에 필요한 활성화에너지가 감소하여 더 낮은 온도에서 반응이 시작되고 초기반응속도도 빨라지는 것으로 사료되었다. 또한 Saastamoinen 등^[24]은 미분탄의 가압연소실험에서 압력이 증가함에 따

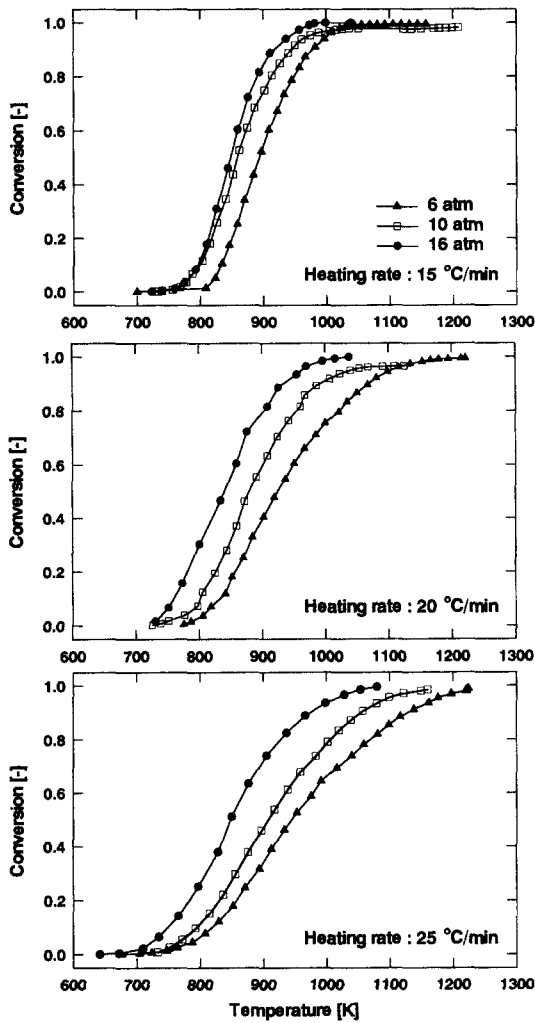


Fig. 3. Conversion versus temperature with variation of pressure and heating rate.

라 입자표면에서 산소의 확산(diffusion)이 총괄반응속도에 미치는 영향이 증가하며 압력이 증가함에 따라 단위 부피당 산소의 몰농도, 즉 단위부피당 산소의 몰수가 증가하므로 총괄반응속도가 증가하는 것으로 보고한 바 있다. 본 연구의 실험결과도 이와 같은 맥락에서 해석될 수 있었다.

Fig. 5(a)는 Freeman과 Carroll^[11] method에 의해 활성화에너지와 반응차수를 결정한 방법중 대표적으로 1기압, 승온속도 25°C/min의 경우를 나타내고 있다. 식(15)와 Table 1에 나타난 바와 같이 직선의 기울기(-E/R)로부터 활성화에너지를, 종축의 절편(n)으로부터 반응차수를 결정할 수 있다. Table 3과 Fig. 5(b)는 압력변화에

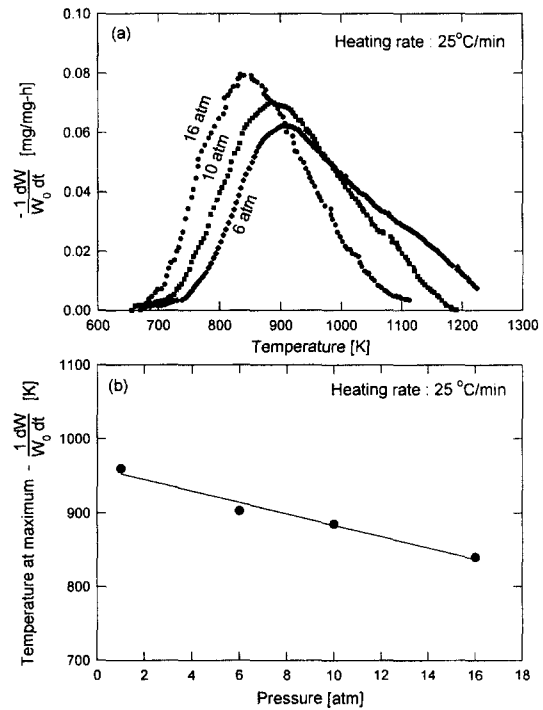


Fig. 4. Effect of pressure on coal combustion.

따른 활성화에너지와 반응차수의 변화를 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 활성화에너지는 압력이 증가함에 따라 감소하였으며 압력이 증가함에 따라 감소 경향이 둔화되었다. 한편 반응차수는 1기압에서는 1.04차로 1차반응에 가까웠으며 압력이 증가함에 따라 1.3차까지 직선적으로 증가하였다. Fig. 5(b)와 Table 3에 나타난 활성화에너지와 반응차수 값은 각각의 승온속도(15, 20, 25°C/min)에서 결정된 값들의 산술평균값을 나타내고 있다.

Fig. 6(a)는 대표적으로 6기압에서 각각의 승온속도에 대해 온도변화에 따른 연소반응속도(dx/dt)의 변화를 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 각각의 승온속도에서 반응속도가 최대값을 나타내는 온도(T_m)가 다르게 나타났으며 T_m 값은 승온속도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. Fig. 6(b)는 Kissinger^[12] method에 의해 활성화에너지를 결정하기 위해 압력을 매개변수로 하여 $\ln(\beta/T_m^2)$ 를 $1/T_m$ 에 대해 도시한 결과를 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 $\ln(\beta/T_m^2)$ 와 $1/T_m$ 의 그래프는 직선의 형태를 나타내었으며 직선의 기울기(-E/R)로부터 각 압력에서의 활성화에너지를 결정할 수 있다. Kissinger^[12] method에 의해 결정된 활성화에너지는 Fig. 6(c)와 Table 3에 나타내었다. 그림에 나타난 바

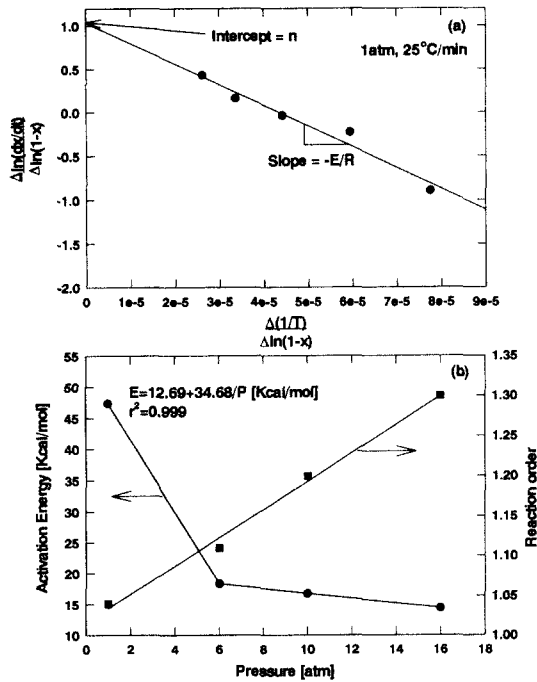


Fig. 5. Effect of pressure on activation energy and reaction order: (a) application of Freeman and Carroll^[11] method to the typical experimental data (b) activation energy and reaction order versus pressure.

와 같이 Kissinger^[12] method에 의해 결정된 활성화에너지는 압력이 증가함에 따라 선형적으로 감소하는 경향을 나타내었다.

본 연구에서는 승온속도 15, 20, 25°C/min의 3가지 경우에 대해서 실험하였는데, Fig. 6(b)에 나타난 바와 같이 $\ln(\beta/T_m^2)$ 와 $1/T_m$ 의 그래프를 이용하여 직선의 기울기를 결정하기 위해서는 다른 승온속도에서의 실험결과가 추가되는 것이 활성화에너지를 보다 정확하게 결정하는데 도움이 될 것으로 사료되었다. 일반적으로 최대반응속도가 나타나는 점의 온도간격이 너무 좁을 경우에는 Kissinger^[12] method에 의해 활성화에너지를 결정하는 방법은 오차가 발생할 소지가 크다.

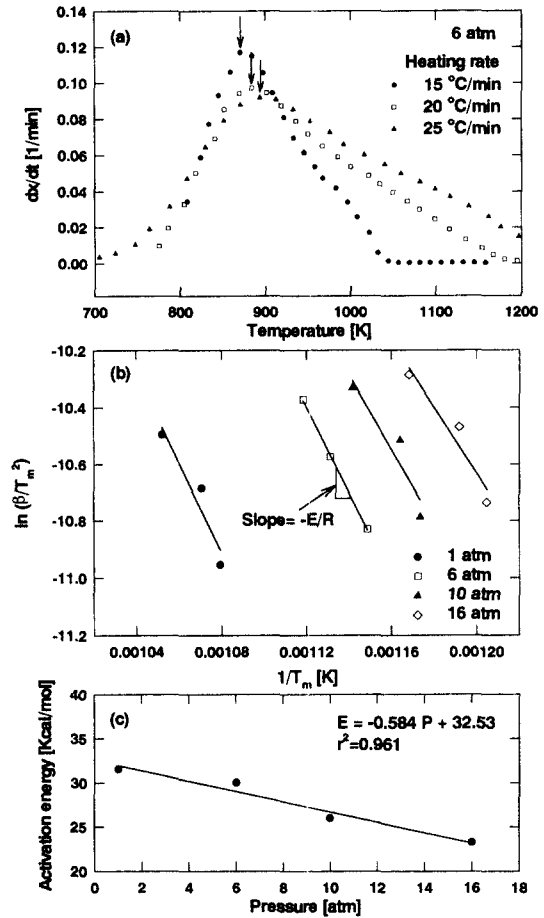


Fig. 6. Effect of pressure on activation energy. (a) determination of T_m (b) application of Kissinger^[12] method to the typical experimental data (c) activation energy versus pressure.

Fig. 7(a)는 반응치수를 1차로 고려했을 때 Chatterjee와 Conrad^[14] method에 의해 활성화에너지를 결정하기 위해 $\ln[(dx/dt)/(1-x)]$ 를 $1/T$ 에 대해 도시한 그래프 중 대표적으로 압력 10기압 승온속도 25°C/min의 경우를 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 그래프는 직선

Table 3. Summary of determined activation energy and reaction order with pressure.

Pressure [atm]	Freeman and Carroll ^[11] method		Activation energy [Kcal/gmol]				
	Activation energy [Kcal/mol]	Reaction order	Kissinger ^[12] method	Chatterjee and Conrad ^[14] method	Satava ^[17] method	Coats and Redfern ^[18] method	Ozawa ^[19] method
1	47.37	1.04	31.55	49.42	66.88	63.16	55.86
6	18.34	1.11	30.04	14.66	24.97	21.33	23.17
10	16.75	1.20	25.99	11.49	22.47	18.86	19.94
16	14.42	1.30	23.27	11.61	22.48	18.29	17.18

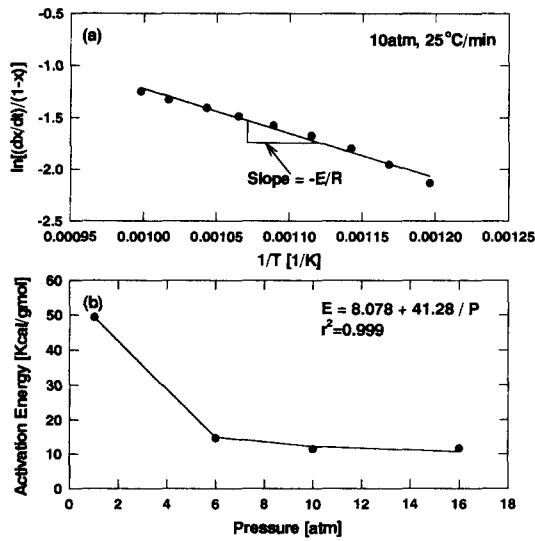


Fig. 7. Effect of pressure on activation energy. (a) application of Chatterjee and Conrad^[14] method to the typical experimental data (b) activation energy versus pressure.

의 형태를 나타내었으며 기울기(-E/R)로부터 각 압력에서의 활성화에너지를 결정할 수 있었다. 각 승온속도와 압력에서 결정된 활성화에너지는 Table 3과 Fig. 7(b)에 나타나 있다. 그림에 나타난 바와 같이 Chatterjee와

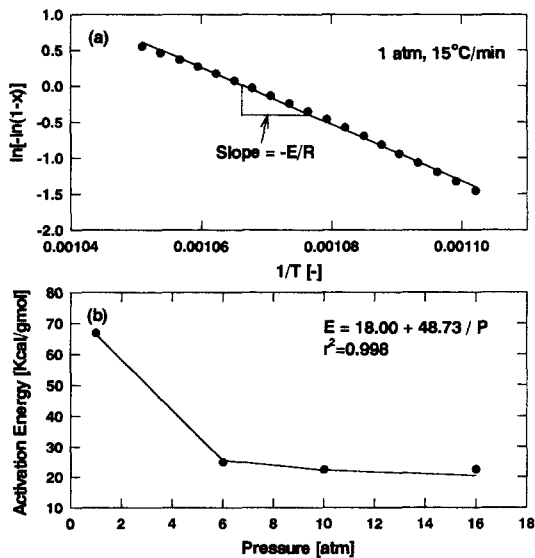


Fig. 8. Effect of pressure on activation energy. (a) application of Satava^[17] method to the typical experimental data (b) activation energy versus pressure

Conrad^[14] method에 의해 결정된 활성화에너지는 압력이 증가함에 따라 감소하였으며 압력이 더욱 증가하면 감소경향이 둔화되었다.

Fig. 8(a)는 반응차수를 1차로 고려하고 Satava^[17] method에 의해 활성화에너지를 결정하기 위해 $\ln[-\ln(1-x)]$ 를 $1/T$ 에 대해 도시한 그래프중 대표적으로 압력 1기압, 승온속도 15°C/min의 경우를 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 그래프는 직선의 형태를 나타내었으며 기울기(-E/R)로부터 활성화에너지를 계산하였다. 각 승온속도와 압력에서 결정된 활성화에너지는 Table 3과 Fig. 8(b)에 나타나 있다. 그림에 나타난 바와 같이 Satava^[17] method에 의해 결정된 활성화에너지는 압력이 증가함에 따라 감소하였으며 압력이 더욱 증가하면 감소경향이 둔화되었다.

Fig. 9(a)는 반응차수를 1차로 고려하고 Coats와 Redfern^[18] method에 의해 활성화에너지를 결정하기 위해 $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$ 을 $1/T$ 에 대해 도시한 그래프 중 대표적으로 압력 16기압, 승온속도 25°C/min의 경우를 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 그래프는 직선의 형태를 나타내었으며 직선의 기울기(-E/R)로부터 활성화에너지를 계산하였다. 각 승온속도와 압력에서 결정된 활성화에너지는 Table 3과 Fig. 9(b)에 나타나 있다. 그림에 나타난 바와 같이 Coats와 Redfern^[18] method에 의해 결정된 활성화에너지는 압력이 증가함에 따라 감소하였으며 압력

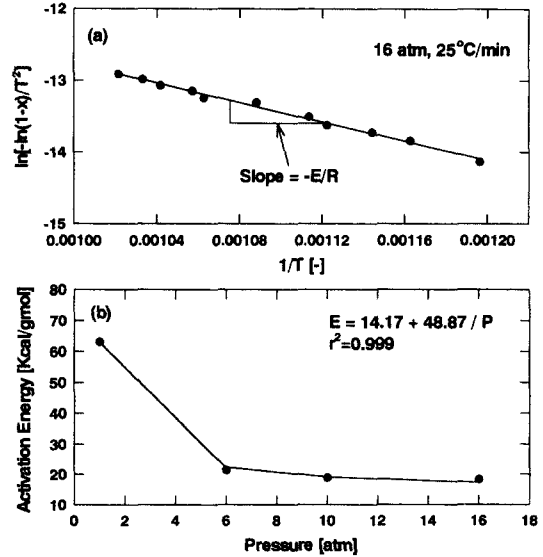


Fig. 9. Effect of pressure on activation energy. (a) application of Coats and Redfern^[18] method to the typical experimental data (b) activation energy versus pressure.

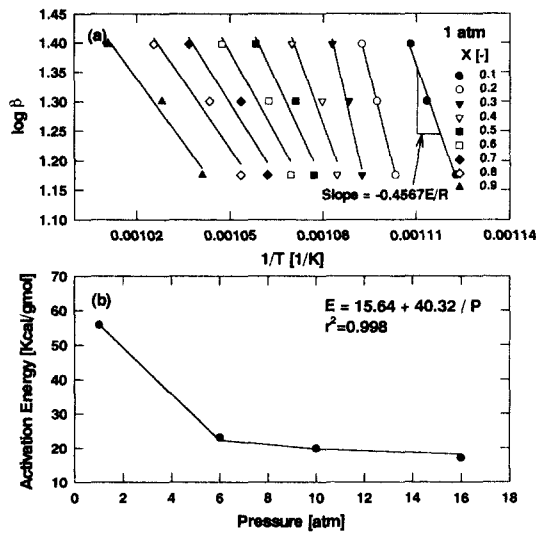


Fig. 10. Effect of pressure on activation energy. (a) application of Ozawa^[19] method to the typical experimental data, (b) activation energy versus pressure.

이 더욱 증가하면 감소경향이 둔화되었다.

Fig. 10(a)는 Ozawa^[19] method에 의해 활성화에너지를 결정하기 위해 전환율(x)을 매개변수로 하여 logβ를 1/T에 대해 도기한 그래프중 대표적으로 압력 1기압의 경우를 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 전환율 0.1부터 0.9까지 각각의 전환율에 대한 그래프는 직선의 형태로 고려할 수 있었으며 직선의 기울기(-0.4567E/R)로부터 활성화에너지를 계산하였다. 각 압력에서 결정된 활성화에너지는 Table 3과 Fig. 9(b)에 나타나 있다. Table 3에 표시된 활성화에너지는 각 전환율에서 결정된 활성화에너지의 산술평균값을 나타낸다. 그림에 나타난 바와 같이 Ozawa^[19] method에 의해 결정된 활성화에너지는 압력이 증가함에 따라 감소하였으며 압력이 더욱 증가하면 감소경향이 둔화되었다.

Table 3은 각각의 분석방법에 의해 계산된 활성화에너지를 비교하여 나타내고 있다. 표에 나타난 바와 같이 적분법에 속하는 Satava^[17], Coats와 Redfern^[18], Ozawa^[19] method에 의해 계산된 활성화에너지 값은 유사한 값을 나타냈으며 Kissinger^[12] method에 의해 계산된 활성화에너지는 압력에 선형적으로 반비례하였으나 다른 방법에 의해 계산된 활성화에너지는 낮은 압력범위에서는 압력이 증가함에 따라 활성화에너지가 급격히 감소하는 반면 높은 압력범위에서는 압력증가에 따른 활성화에너지의 감소경향이 둔화되었다. Kissinger^[12] method의 경우 최대 반응속도를 나타내는 점의 온도범위가 좁은 경우 오차가 발생할 수 있다는 것을 고려하면 Freeman과 Carroll^[11],

Chatterjee와 Conrad^[14], Satava^[17], Coats와 Redfern^[18], Ozawa^[19] method에 의해 계산된 활성화에너지가 압력 변화에 따른 활성화에너지의 변화를 나타내기에 적합한 것으로 사료되었다. 한편 다른 방법들에 의해 결정된 활성화에너지는 국내무연탄의 연소반응을 1차반응으로 고려하여 결정된 반면 Freeman과 Carroll^[11] method는 비등온법에 의한 TGA 실험자료를 이용하여 반응차수와 활성화에너지를 함께 결정할 수 있다. Freeman과 Carroll^[11] method 이외의 다른 방법들의 경우, 반응차수의 고려가 정확하지 않은 경우에는 결정된 활성화에너지가 정확한 값이 아니며, 반응차수에 의한 오차를 포함하게 된다. 결과적으로 앞서 기술한 여러 분석방법들 중에서 Freeman과 Carroll^[11] method에 의해 결정된 활성화에너지와 반응차수가 가장 신뢰성이 높은 것으로 사료된다.

Freeman과 Carroll^[11] method에 의해 결정된 반응차수와 활성화에너지를 고려하면 압력이 증가함에 따라 반응차수가 증가하고, 반응에 필요한 활성화에너지를 감소시켜 반응속도가 증가하는 것으로 사료되었다. 한편 압력 증가에 따른 활성화에너지의 감소경향은 압력이 증가함에 따라 둔화되는 것으로 사료되었다.

본 연구에서 상압에서 측정된 반응차수 및 활성화에너지는 Smith와 Tyler^[25]의 보고에 나타난 반응차수 1.0, 활성화에너지 39.9 Kcal/mol 값과 유사한 값을 나타내었다. 한편 가압에서의 실험결과에 대해서는 가압조건에서 무연탄 연소반응의 반응속도 해석에 대한 기존 실험결과가 제한되어 있어 구체적인 비교가 어려웠다.

5. 결 론

가압 TGA를 이용하여 비등온법에 의해 국내무연탄의 연소반응특성을 측정 및 해석하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 압력이 증가함에 따라 초기반응속도가 증가하고 낮은 온도에서도 연소반응이 활발하게 일어났다. 이와 같은 경향은 압력증가에 따른 활성화에너지의 감소 때문으로 사료되었다.
- (2) 압력이 1기압에서 16기압으로 증가함에 따라 Freeman과 Carroll^[11] method에 의해 결정된 반응차수는 1.04에서 1.30차까지 선형적으로 증가하였으며 활성화에너지는 47.37 Kcal/mol에서 14.42 Kcal/mol로 감소하였다.
- (3) 본 실험의 결과를 종합적으로 재고하면 압력이 증가함에 따라 반응차수가 선형적으로 증가하고 활성화에너지가 감소하므로 국내 무연탄의 연소속도는 증가하며 압력증가에 의한 연소속도 증가경향은 압력이 증가함에 따라 둔화될 것으로 사료되었다.

사용기호

A : preexponential factor [min^{-1}]
 E : apparent activation energy [Kcal/mol]
 k : reaction rate constant [min^{-1}]
 n : apparent order of reaction [-]
 R : gas constant, 1.987 [cal/mol-K]
 T : temperature [K]
 t : time [min]
 T₀ : initial temperature [K]
 T_m : temperature at dx/dt show maximum value [K]
 T_s : temperature at 1-x=1/e [K]
 W : instantaneous weight of sample at time t [mg]
 W₀ : initial weight of sample [mg]
 W_a : weight of ash in the sample [mg]
 W_{H₂O} : weight of H₂O in the sample [mg]
 x : conversion [-]

그리스 문자

β : heating rate [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$]
 θ : T-T_s [K]

참고문헌

- Jin, G.T., Shun, D., Yi, C.K., Park, J.H., Ryu, H.J., Han, K.H., Bae, D.H., Jo, S.H. and Lee, S.Y.: "Development of Bench Scale Pressurized Fluidized Bed Combustion Technology", Research report, 1998-C-CC01-P-01, 3 (2001).
- Park, K.Y., Park, Y.C., Son J.E. and Park, W.H.: HWAHAK KONGHAK, 25(4), 345 (1987).
- Park, Y.C. and Son, J.E.: HWAHAK KONGHAK, 25(6), 546 (1987).
- Choi, J.H., Son, J.E. and Kim, S.D.: HWAHAK KONGHAK, 26(5), 494 (1988).
- Saastamoinen, J.J., Aho, M.J. and Hamalainen, J.P.: Energy & Fuels, 10(1), 121 (1996).
- Walker, P.L. Jr., Rusinko, F. Jr. and Austin, L.G.: Advances in Catalysis, 11, 133 (1959).
- Karsner, G.G. and Perlmutter, D.D.: Fuel, 61, 29 (1982).
- Carpenter, D.L. and Giddings, D.G.: Fuel, 45, 311 (1966).
- Hsia, J.M.: M. S. Thesis, University of Texas at Austin, Austin, Texas (1977).
- 한국화학공학회: "에너지공학", 교보문고 (1996).
- Freeman, H.E. and Carroll, B.: J. Phys. Chem., 62, 394 (1958).
- Kissinger, H.E.: Anal. Chem., 21, 1702 (1957).
- Murray, P. and White, J.: Trans. Brit. Ceram. Soc., 54, 204 (1955).
- Chatterjee, P.K. and Conrad, C.M.: J. Poly. Sci., part-1, 6, 3217 (1968).
- Friedman, H.L.: J. Poly. Sci., part-C, 6, 183 (1963).
- Horowitz, H.H. and Metzger, G.: Anal. Chem., 35, 1465 (1963).
- Satava, V.: Thermochim. Acta., 2, 428 (1971).
- Coats, A.W. and Redfern, J.P.: Nature, 201, 68 (1964).
- Ozawa, T.: Bull. Chem. Soc. Jpn., 38, 1881 (1965).
- Doyle, C.D.: J. Appl. Poly. Sci., 5, 285 (1961).
- Maccallum, J.R. and Tanner, J.: Europ. Poly. J., 6, 913 (1970).
- Park, S.W., Lee, J.K. and Seul, S.D.: HWAHAK KONGHAK, 23(2), 125 (1985).
- Jia, L. and Anthony, E.J.: Fuel, 79, 1109 (2000).
- Saastamoinen, J.J., Aho, M.J. and Hamalainen, J.P.: Energy & Fuels, 10, 121 (1996).
- Smith, I.W. and Tyler, R.: Fuel, 51, 312 (1972).