<학술논문> DOI http://dx.doi.org/10.3795/KSME-B.2012.36.7.675 ISSN 1226-4881

DTF를 이용한 초청정 석탄 촤 산화 반응률 특성 연구

김상인* · 이병화** · 임 호* · 유다연* · 이시훈*** · 전충환*†
* 부산대학교 기계공학부, **부산대학교 화력발전에너지분석기술센터, *** 한국에너지기술연구원

Char Oxidation Characteristics of Ashless Coal in Drop Tube Furnace

Sang In Kim*, Byoung Hwa Lee**, Ho Lim*, Da Yeon Yu*, Si Hyun Lee*** and Chung Hwan Jeon*†
* School of Mechanical Engineering, Pusan Nat'l Univ.,
** Pusan National University, Pusan Clean Coal Center,
*** Korea Institute of Energy Research (KIER)

(Received August 16, 2011 ; Revised April 23, 2012 ; Accepted May 7, 2012)

Key Words: Ashless Coal Char(초청정 석탄 촤), Char Oxidation(촤 산화반응), Particle Temperature(입자 온도), Activation Energy(활성화 에너지)

초록: 본 연구는 낮은 회 성분의 함량과 높은 발열량의 특성을 지닌 초청정 석탄의 촤 반응율 특성을 알아보았다. 실험은 DTF(Drop Tube Furnace)를 통해서 다양한 온도조건 하에 산소의 분율을 바꾸어가며 수행하였다. 촤 반응률을 도출하기 위하여 FT-IR을 통해 배기가스(CO, CO_2)를 측정하였으며, 이색온도계를 통하여서 입자 온도를 측정하였다. 또한, Arrhenius 경험식을 토대로 초청정 석탄 촤의 활성화 에너지와 빈도인자를 도출하였다. 결과는 초청정 석탄 촤의 반응특성은 온도와 산소 분율이 높아질수록 뚜렷한 증가를 보였고, 초청정 석탄 촤의 활성화 에너지는 역청탄의 수치와 비슷한 값을 보임을 알 수 있었다.

Abstract: The char oxidation characteristics of ashless coal with a relatively low ash content and high heating value were experimentally investigated at several temperatures (from 900°C to 1300°C), in various oxygen concentrations (from 10% to 30%) under atmospheric pressure in a drop tube furnace. The char reaction rate was calculated from the exhaust gas concentrations (CO, CO_2) measured by FT-IR, and the particle temperature was measured by the two-color method. In addition, the activation energy and pre-exponential factor of ashless coal char were also calculated based on the Arrhenius equation. The results show that higher temperature and oxygen concentration result in a higher reaction rate of ashless coal, and the activation energy of ashless coal char is similar to that of bituminous coal.

- 기호설명 -

A : 빈도인자(Pre-exponential factor) $(g/cm^2 s)$ $(1/atm)^{0.5}$
A_p : 단일 입자 표면적 (cm^2)
A_s : 고정탄소 변화율($\Delta \dot{m}_c$)의 표면적 (cm^2)
d_p : 입자 직경 (cm)
D_e : 산소 확산율 (cm^2/s)
E : 활성화 에너지(Activation Energy) (cal/mol)
k_c : 촤 반응률 계수 $(g/cm^2 s)(1/atm)^{0.5}$
$m_{c,0}$: 초기 고정탄소 질량 (g)
$m_{c,t}$: 반응 후 고정탄소 질량 (g)
m_{co} : 반응 후 CO로 변환되는 고정탄소 질량 (g)
m_{co_2} : 반응 후 CO_2로 변환되는 고정탄소 질량 (g)
m_p : 단일 입자 질량 (g)
M_c : 탄소 몰 질량 $(12 g/mol)$
P : 전체 가스 압력 (atm)
$P_{o_2,s}$: 입자 표면에서의 산소 분압 (atm)
$P_{o_2,\infty}$: 주위 가스에서의 산소 분압 (atm)
q_a : 표면적당 단위시간 촤 반응률 $(g/cm^2 s)$
R_u : 이상기체 가스 상수 (1.9859 $cal/mol \cdot K$)
T_m : 평균온도 (K)
T_p : 입자온도 (K)

† Corresponding Author, chjeon@pusan.ac.kr
© 2012 The Korean Society of Mechanical Engineers

Q_t : 배기가스 유량 (lpm)

그리스문자

γ : ψ에 기초한 중간 상수

ρ : 밀도 (kg/cm^3)

χ_{co} : 반응 후 CO의 분율

χ_{co_2} : 반응 후 CO_2의 분율

ψ : CO_2의 분율, $CO_2/(CO+CO_2)$

1. 서 론

촤의 산화과정은 석탄의 연소과정 중 가장 많은 시간을 차지하는 주반응 구간으로 석탄의 전체적인 연소효율에 큰 영향을 미치기 때문에 촤 산화과정에 관한 연구는 매우 중요하게 여겨지고 있다. 외국의 경우, 자국 석탄의 촤 산화과정에 대한 많은 연구가 이루어져 있으며 Smith를 비롯한 선행 연구자들은 오랜 시간에 걸친 광범위한 연구를 통해 촤 산화과정의 매커니즘을 정립하였다.(1) 또한 최근에는 세계적으로 환경문제가 대두되면서 촤 산화과정 중 생성되는 회 성분이 야기하는 환경오염을 해결하기 위한 방면으로도 많은 연구들이 이루어지고 있다.(2)

최근, 온실가스로 인한 환경오염과 에너지원의 고갈이 국제적인 이슈로 떠오르면서, 친환경적인 동시에 지속적으로 이용 가능한 에너지원의 확보를 위하여 각국에서 저마다 많은 연구를 하고 있다. 상당수의 전력을 화력발전으로 공급하고 있는 우리나라에서는 대부분의 발전용 연료를 해외에서 수입하고 있는데, 고등급 석탄의 지속적인 가격 상승으로 인해 각 발전소 에서는 기존에 사용해 오던 고등급 석탄의 사용량을 줄이는 동시에 수분과 휘발분의 함량이 높고 고정탄소량이 적은 저등급 석탄을 사용하는 방향으로 점차 나아가고 있다. 이러한 저등급 석탄은 고등급 석탄에 비해 매장량이 풍부하여 가격이 저렴하다는 장점을 가지고 있지만, 기존 석탄보다 적은 발열량을 가지고 있고 다루기가 어려워 저등급 석탄의 연소효율을 높이기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 그 중에 저등급 석탄의 연소효율을 높이고 회분으로 인한 환경오염을 줄일 수 있는 차세대 에너지원으로 초청정 석탄이 주목받고 있다. 초청정 석탄은 저등급 석탄에 용매를 반응시켜 석탄에 포함되어 있는 유기성분을 추출하고 회 성분을 제거하는 방법(3)을 사용하여, 회분 함유량 200ppm 이하, 발열량 7000kcal/kg 이상으로 만들어진 석탄이다. 지금까지 이 초청정 석탄에 대한 연구는 매우 부족하며 촤 반응율에 대한 연구는 아직 이루어지지 않은 상태이다.

따라서 본 연구에서는 DTF를 이용하여 초청정 석탄 촤에 대한 기초적인 연소특성을 파악하고 석탄 연소 과정 중 가장 주반응을 이루는 촤 산화에 대한 반응률을 배기분석 방법을 이용하여 도출하였다.

2. 이 론

촤 산화 반응률을 측정하는 방법으로 가장 대표적으로 고려되는 방법은 회 추적(Ash traced) 분석방법이다. 이 분석방법을 사용할 경우 연소 전후의 회분의 양이 같다는 사실을 이용하여 촤 반응률을 손쉽게 도출해 낼 수 있다. 그러나 초청정 석탄의 경우 차지하는 회분의 양이 극도로 적어 위의 방법을 적용하기에는 다소 무리가 있다고 판단된다. 따라서 효과적인 촤 산화 반응률의 측정을 위해 배기가스(Flue gas based) 분석방법을 사용하여 연구를 수행하였다. 배기가스(Flue gas based) 분석방법을 사용할 경우 전체 배기가스 유량과 CO, CO_2 농도만 고려하여 주면 촤 반응률 q_a를 구해 낼 수가 있다.(4)

촤의 표면에서 일어나는 전체 반응은 식 (1)과 같이 일어나며, CO와 CO_2 생성이 둘 다 고려되었다.(5) 특히 ψ의 값에 따라 CO와 CO_2 의 생성비율이 달라짐을 볼 수 있다. 또한 Fick's law를 이용해 입자 주위의 산소 질량 확산을 고려하여 도출한 촤 반응률을 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.(6)

$$C+(\frac{1+\psi}{2})O_2 \rightarrow (1-\psi)CO+\psi CO_2 \qquad (1)$$

$$q_a=(\frac{2}{1+\psi})(\frac{P}{R_u T_m})(\frac{M_c D_e}{\gamma})(\frac{2}{d_p})\ln(\frac{1-\gamma\frac{P_{O_2 s}}{P}}{1-\gamma\frac{P_{O_2 \infty}}{P}}) \qquad (2)$$

일반적으로 석탄의 연소과정, 특히 고온에서의 촤의 연소과정 중 발생하는 주된 배기가스는 CO라고 널리 알려져 있다. 하지만 최근 많은 실험적 연구를 통해 CO 뿐만이 아니라 CO_2 또한 상당량

배출되고 있다는 것을 보여주고 있다.[5,7] 이것은 CO_2 의 생성열이 CO 생성열의 3.6배에 해당하는 큰 생성열을 가지고 있기 때문에 매우 중요한 요소이다. 따라서 고정탄소가 산소와 반응하여 CO, CO_2 를 생성하였을 때, 반응 후 CO 와 CO_2 의 농도를 이용하여 탄소평형을 통하여서 반응한 고정탄소의 변화율을 예측할 수 있다.

$$\begin{aligned}\Delta \dot{m}_c &= \dot{m}_{c,0} - \dot{m}_{c,t} \\ &= \dot{m}_{co} + \dot{m}_{co_2} \\ &= \rho_{co} Q_t + \rho_{co_2} Q_t \\ &= [\frac{\chi_{co} P}{R_u T_m} MW_{co} + \frac{\chi_{co_2} P}{R_u T_m} MW_{co_2}] Q_t\end{aligned} \quad (3)$$

또한, 식 (4)를 이용하여 고정탄소의 전체 표면적 A_s를 도출하였다 (A_s=24.7cm^2).

$$A_s = \frac{A_p}{m_p} m_{c,0} \quad (4)$$

측정한 고정탄소 변화율 $\Delta \dot{m}_c$을 표면적 A_s로 나누면 q_a를 직접적으로 구할 수 있다.

$$q_a = \frac{\Delta \dot{m}_c}{A_s} \quad (5)$$

$$q_a = k_c P_{O_2,s}^{0.5} \quad (6)$$

$$\text{where } k_c = A exp(-\frac{E}{R_u T_p}) \quad (7)$$

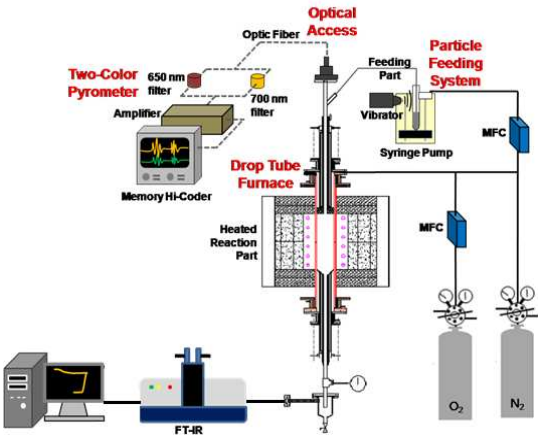


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

식 (2)와 식 (5)를 통하여 얻어진 입자 표면에서의 산소 분압 $P_{O_2,s}$를 이용하여 입자 표면에서 일어나는 탄소산화반응을 아래의 식으로 표현할 수 있다.[8] 이때 식 (6)의 반응속도 상수는 식 (7)의 Arrhenius 경험식으로 표현되며, 여기서 E는 활성화 에너지, A는 빈도인자, R_u는 기체상수이다. 이때 반응 중 CO, CO_2 확산에 대한 표면 산소 확산의 영향 정도를 표현하는 n차 계수는 보통 저온에서는 0.5~1, 고온에서는 0~0.5의 값을 사용하며 본 논문에서는 가장 일반적인 확산을 고려하여 0.5를 사용하였다. 또한 선형화한 기울기를 통해 E를 구할 때 입자온도(T_p)를 필요로 한다. 입자온도는 이색온도계를 사용하여 촤 산화과정 중 발산하는 입자의 빛 강도를 측정함으로써 구할 수 있다.

3. 실험장치 및 조건

3.1 실험 장치

본 연구에서는 초청정 석탄의 촤 산화반응률 특성을 알아보기 위하여 DTF(Drop Tube Furnace)를 사용하였다. DTF는 균일한 온도를 유지하며 다양한 온도 영역에서 실험을 할 수 있다는 큰 장점을 가지고 있다. Fig. 1은 본 실험에서 사용된 실험 장치의 개략도를 보여준다. 실험 장치들은 반응을 일으키기 위한 DTF와 미분탄 입자 주입을 위한 공급(Feeding)부분, 온도를 측정하기 위한 이색 온도계(Two-color pyrometer)와 가스 측정을 위한 FT-IR로 구성이 되어있다.

특히 반응로 DTF의 전체적인 구성은 크게 주입부와 반응부, 그리고 포집부의 세 부분으로 나눌 수 있다.

주입부는 연료와 반응 가스를 투입하는부분으로 이루어져있으며, 반응 가스는 수송가스와 주 반응 가스로 나뉜다. 반응로에 직접 주입되는 주

Table 1 Proximate analysis of ashless coal and char

wt% (DAF)	Volatile matter	Fixed carbon	Ash
Ashless coal	37.49	61.33	1.18
Ashless char	4.66	94.61	0.73

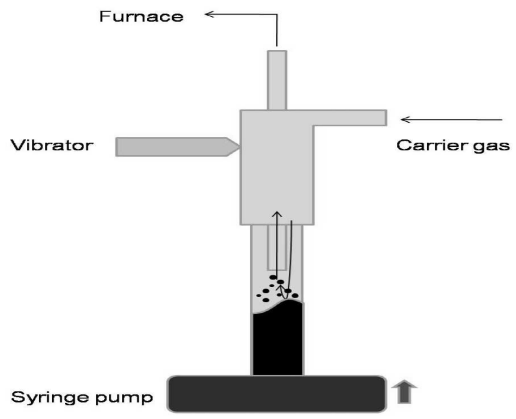


Fig. 2 Schematic diagram of a particle feeding system

Table 2 Experimental conditions in DTF

Setting temp. (°C)	900, 1000, 1100, 1200, 1300
Oxygen concentration (%)	10, 12, 16, 20, 30
Carrier gas N_2 (l/min)	1
Residence time (sec)	0.76
Pressure (atm)	1
Char feeding rate (g/min)	0.045

반응 가스의 유량은 산소의 경우 MFC 컨트롤러, 질소의 경우 장비에 장착된 볼 유량계를 통해 제어된다. 수송 가스는 연료공급을 위해 실린더 내로 흐른다.

연료 공급 시스템은 진동기와 실린더, 시린지 펌프(Syringe pump)로 이루어져있다.

Fig. 2는 연료 공급 시스템의 개략도이다. 진동기를 통해 진동하고 있는 입자를 수송 가스가 안쪽 튜브를 통하여 반응로 안으로 이동시킨다. 또한, 시린지 펌프를 이용하여 실린더를 일정한 속도로 상승시킴으로써 실린더 내의 시료와 튜브의 간격을 유지시켜 안정적인 공급률로 시료를 공급한다.

반응부는 연료와 반응 가스가 만나 화학반응이 일어나는 곳이다. SiC heater를 사용하여 일정한 온도를 유지하게 되며, 최대 1500°C까지 온도 상승이 가능하다.

포집부는 연소 후의 시료를 포집하는 부분으로 냉각수가 흐르면서 입자가 더 이상의 추가적인 반응을 일으키지 않도록 차단한다. 또한 배기가스는 FT-IR을 통해 분석이 이루어진다. 적외선을 가스에 투과시키면 특성적인 적외선 스펙트럼을 나타내게 된다.

3.2 실험 조건

3.2.1 촤 준비

실험에 사용된 초청정 석탄 촤는 DTF의 온도를 1300°C로 유지하고 상압 하에 주 반응 가스와 수송가스 모두를 질소로 주입하여 이루어졌으며 준비된 촤의 입자크기는 90~150μm이다. 초청정 석탄 및 석탄 촤의 공업분석 결과를 Table 1에 나타내었다.

3.2.2 DTF 실험 조건

촤 산화반응의 실험을 위해 반응가스인 산소의 분율을 각각 10%, 12%, 16%, 20%, 30%로 바꾸어 가며 실험을 진행하였다. 이때 연료 공급량은 0.045g/min으로 설정하였으며, DTF의 온도는 각각 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C의 조건 하에 초청정 석탄 촤의 산화반응 실험을 수행하였다. 입자 온도는 본 연구실에서 보정이 된 이색온도계를 사용하여 측정하였다.[9] 사용된 이색 온도계는 650nm, 700nm의 밴드패스 필터(band-pass filter)를 사용하였고, 이것들은 10mm FHWM을 가지고 있다. 이색온도계는 PMT(Photo-multiple tube)와 Memory

Hi-corder (800kHz/Sa), 고전압증폭기 (High-Voltage amplifier) (~lkV), 전압조절기(Current controller)로 구성되어있다. 모든 실험은 상압 하에서 진행되었으며 각각 과정의 자세한 실험 조건을 Table 2에 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

4.1 입자 온도

Fig. 3은 산소 농도와 가스 온도에 따른 입자 온도를 보여준다. 입자온도는 이색온도계를 사용하여 측정하였다. 그 결과, 가스온도와 산소 분율이 증가함에 따라 입자 온도가 증가하는 경향을 확인하였다. 이 같은 결과는 Kang 등의 실험에서도 동일한 현상이 일어남을 확인할 수 있었다.[10]

이것은 가스 온도와 산소 분율이 증가함에 따라 연소가 매우 활발하게 일어난다는 것을 보여준다.

4.2 배기가스 분석

Fig. 4는 가스 온도에 따른 배출가스인 CO와 CO_2의 농도를 보여준다. 온도나 산소 분율이 높아질수록 보다 활발한 연소반응이 일어나기 때문에 반응 후 생성되는 배기가스 CO, CO_2의 농도 또한 증가함을 확인할 수 있었다. 이러한 배기가스의 농도의 증가는 온도 및 산소 분율의 조건에 따라 급격한 차이를 보였는데, 900℃의 저온조건에서의 경우 산소 분율이 증가하여도 배기가스 농도의 증가량은 적었으나 1300℃와 같은 고온으로 올라갈수록 그 증가폭이 급격히 상승함을 보였다. 이것은 저온에서는 반응이 잘 일어나지 않고, 온도가 증가함에 따라 반응은 급격하게 증가함을 보여준다. 또 한, 측정된 CO, CO_2 농도를 통해 배기가스 분석방법을 이용하여 반응된 촤의 양을 구할 수 있었으며 이에 체류시간을 고려하여 촤의 연소 반응률을 도출할 수 있었다. Fig. 5는 도출된 연소 반응률을 보여준다.

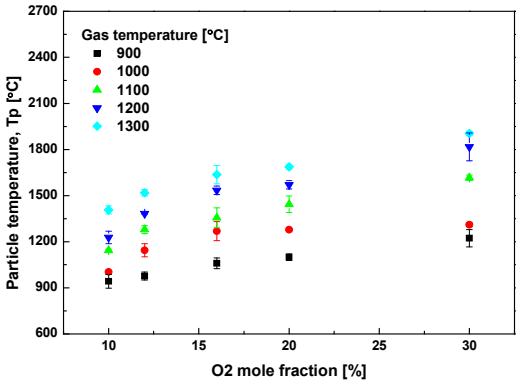
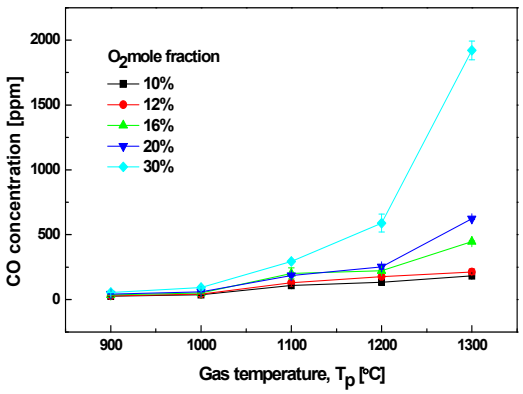
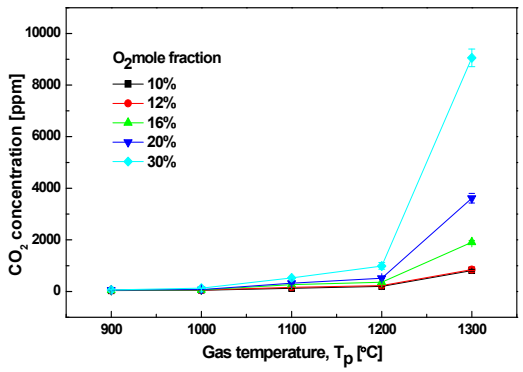


Fig. 3 Average Particle Temperature as function of O_2 mole fraction



(a)



(b)

Fig. 4 Flue gas concentration as function of gas temperature; (a) CO (b) CO_2

Monson 등에 의하면 기존 역청탄의 연소는 kinetic region에서의 반응과 diffusion region에서의 반응으로 나누어진다. kinetic region은 저온 영역에서 일정 온도 영역까지 온도가 상승함에 따라 전체적인 반응률 또한 상승하게 되는 고유 반응에 의해 지배되는 영역이다. 또한 diffusion region은 확산에 의해 지배되는 영역으로, 고온 영역에서 입자 표면으로부터 확산되는 CO 및 CO_2에 의해 O_2가 더 이상 활발히 침투하지 못하게 되어 온도의 증가에 따른 반응률 증가 폭이 급격히 줄어들게 된다고 보고하고 있다. 즉, 기존 역청탄의 경우 반응 연소로 내에서 고온에 노출되는 시간이 길어지면 전체적인 반응률이 감소할 뿐만 아니라, 온도가 증가함에 따른 반응률의 증가 현상도 볼 수가 없었다.[11] 하지만 본 연구에서의 초청정 석탄의 경우, 이러한 diffusion region은 보이지 않고 1300°C 이상의 고온 조건까지 kinetic region의 특성만 보이는 것을 확인할 수 있었다.

Table 3 Char oxidation kinetic parameters

	A $(g/cm^2 s)(atm)^{-0.5}$	E (KJ/mol)
Ashless	5.19	80.10
Roto Middle	0.0137	33.23
Roto Middle (T_p>1538K)	0.02	14.6
Illinois #6	22.4	94.18

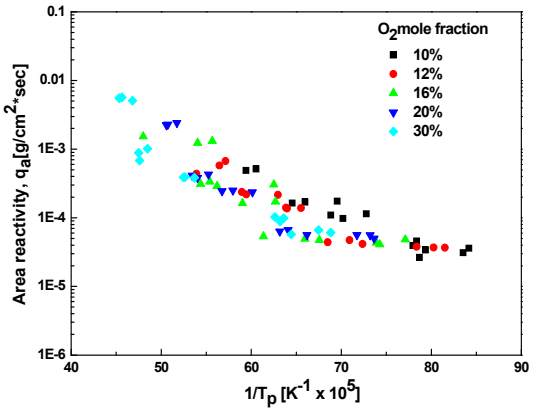


Fig. 5 Area reactivity by Flue gas based method

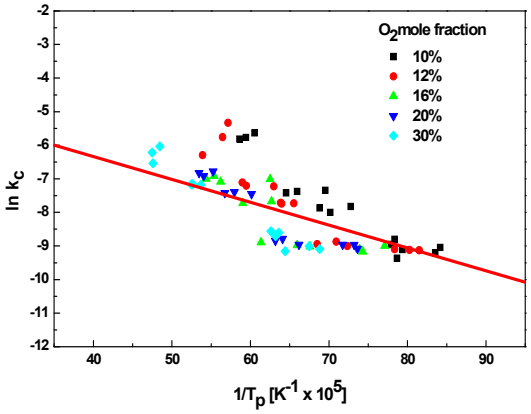


Fig. 6 Reaction rate coefficient (k_C)

4.3 초청정 석탄 촤의 반응률 인자

Fig. 6은 초청정 석탄 촤의 산화반응속도를 Arrhenius plot을 통해 나타낸 것이다. 이것을 통해 도출된 빈도인자 A와 활성화에너지 E의 결과는 Table 3에 나타내었다. 선행연구와의 비교분석을 위해 아역청탄인 Roto-middle 석탄 촤와 역청탄인 Illinois #6 석탄 촤의 결과를 함께 표기하였다.[10] 그 결과 초청정 석탄 촤의 활성화 에너지가 역청탄의 수치와 비슷해졌음을 알 수 있으며, 이는 초청정 석탄 촤의 연소특성이 역청탄 촤의 성질을 가지고 있다는 것을 보여준다.

따라서 저열량탄을 이용하여 만든 초청정 석탄은 연소 시 역청탄과 같은 특성을 보일 것이라 사료된다.

5. 결 론

본 연구에서는 DTF를 사용하여 초청정 석탄 촤의 산화 반응률에 대한 특성을 연구하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 초청정 석탄 촤의 반응률을 구하기 위하여 입자 온도 및 촤 소모량을 배기가스 분석방법을 이용하여 측정하였으며 입자 온도 및 촤 소모량은 온도와 산소 분율이 높아질수록 향상되었다.

(2) 본 연구에서의 초청정 석탄은 1300°C 이상의 고온조건에서도 기존 역청탄 연소에서 관찰되었던 고온 영역에서의 반응성 감소 현상을 확인할 수 없었다.

(3) Arrhenius plot을 통하여서 초청정 석탄 촤의 반응률 인자를 도출하였다 (E : 80.1 KJ/mol, A : 5.19 $g/cm^2s \cdot atm^{0.5}$). 이 같은 결과는 선행연구와 비교하여 보았을 때 역청탄과 비슷한 특성을 가지고 있다는 것을 확인하였다.

참고문헌

(1) Smith, I.W., 1982, "The Combustion Rates of Coal Char," *19th International symposium on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 1045~1065.

(2) Steel, K.M., Besida, J., O'Donnell, T.A. and Wood, D.G., 2001, "Production of Ultra Clean Coal: Part I-Dissolution Behaviour of Mineral Matter in Black Coal Toward Hydrochloric and Hydrofluoric Acids," *Fuel Processing Technol*, pp. 171~192.

(3) Lee, S.H., Kim, S.D., Jeong, S.K., Rhim Y.J., Kim, D.G. and Woo, K.J., 2008, "Ultrasonic Effect on the Extraction of Ash-free Coal from Low Rank Coal," *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 46, No. 3, pp. 555~560.

(4) Lee, B.H., Song, J.H., Kang, G.T., Chang, Y.J. and Jeon, C.H., 2009, "Determine of Char Oxidation Rates with Diffrent Analytical Methods," *Trans of the KSME(B)*, Vol. 33, No. 11, pp. 876-885.

(5) Waters, B.J., Squires, R.G., Laurendeau, N.M. and Mitchell, R.E., 1988, *Combustion and Flame*, Vol. 74, pp. 91~106.

(6) Mitchell, R.E., Kee, R.J., Glarborg, P. and Coltrin, M.E., 1988, *22th International Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, Pittusburgh, pp. 69~78.

(7) Mitchell, R.E., Kee, R.J., Glarborg, P. and Coltrin, M.E., 1990, *23th international Symposium on*

Combustion, The Combustion Institute, Pittusburgh, pp. 1169~1176.

(8) Essenghigh, R.H., 1991, *Energy and fuels*, Vol. 5, pp. 41~46.

(9) Monson, C.R., Germane, G.J., Blackham A.U. and Smoot, L.D, 1995, "Char Oxidation at Elevated Pressures," *Compustion and Flame*, Vol. 100, pp. 669~683.

(10) Kang, G.T., Lee, C.S., Song, J.H., Chang, Y.J. and Jeon, C.H., 2009, "An Experiment Study for Char Oxidation Kinetics on a Sub-bituminous Coal," *KSME*, Vol. 9, No. 20, pp. 239~246

(11) Monson, C.R., 1992. "Char Oxidation at Elevated Pressure," *Department of Mechanical Engineering*, BYU.