<학술논문> DOI http://dx.doi.org/10.3795/KSME-B.2013.37.4.405 ISSN 1226-4881

고회분탄의 촤 산화 반응 특성 연구

안기주* · 이병화** · 김상인* · 김만철*** · 김승모** · 전충환*†
*부산대학교 기계공학부, **화력발전에너지분석기술센터, ***한국남부발전(주)

Char Oxidation Characteristics of High Ash Coal in Drop Tube Furnace

Ke-Ju An*, Byoung-Hwa Lee*, Sang-In Kim*, Man-Cheol Kim**,
Seung-Mo Kim* and Chung-Hwan Jeon*†
* School of Mechanical Engineering, Pusan Nat'l Univ., **Pusan Clean Coal Center, *** Korea Southern Power Company (KOSPO)

(Received October 29, 2012 ; Revised January 10, 2013 ; Accepted January 14, 2013)

Key Words : High Ash Coal(고회분탄), Particle Temperature(입자 온도), Char Oxidation Rate(촤 산화반응율), Activation Energy(활성화 에너지)

초록: 4 가지 탄종(Gunvor, Glencore, Noble, ECM)의 촤 산화반응 특성을 900℃에서 1300℃까지의 노내온도와 대기압 조건에서 DTF(drop tube furnace)를 이용하여 실험하였다. 촤 반응률은 FT-IR 장비로 측정한 CO, CO_2 농도와 이색온도계로 측정한 입자온도를 통해 계산되었고 고회분탄의 활성화에너지(E)와 pre-exponential 상수(A)는 아레니우스 방정식을 기초로 계산되었다. 실험 결과는 석탄의 회분 함량이 늘어남에 따라, 입자온도와 면적반응성이 감소하였다. 이러한 결과는 회분의 큰 열용량, 회분의 기화잠열과 상대적으로 적은 고정탄소의 함량으로 인한 연소성 저하로 사료된다. 결과적으로 고회분탄은 높은 활성화 에너지(E)를 가진다.

Astract: The char oxidation characteristics of high ash coal were experimentally investigated at several temperatures (from 900 to 1300°C) for 4 types of coals (Gunvor, Glencore, Noble, and ECM) under atmospheric pressure in a drop tube furnace (DTF). The char reaction rate was calculated from the exhaust gas concentrations (CO and CO_2) using FT-IR, and the particle temperature was measured using the two-color method. In addition, the activation energy and pre-exponential factor for high ash coal char were calculated based on the Arrhenius equation. The results show that as the ash content increases, the particle temperature and area reactivity decreases. This is because in high ash coal, the large heat capacity of the ash, ash vaporization, and relatively low fixed carbon content of ash suppress combustibility during char oxidation. As a result, the higher ash content of coal leads to high activation energy.

- 기호설명 -

q_a : 탄소(촤) 산화 반응률 [$g/cm^2 \cdot \sec$]
ψ : CO_2 생성 농도 비
P : 전체 가스 압력 [atm]
$P_{O2,s}$: 표면 산소 분압 [atm]
$P_{O_2,\infty}$: 주위 가스에서의 산소 분압 [atm]
D_e : 산소 확산 계수 [$cm^2/\sec$]
d_p : 입자 직경 [cm]
R_u : 이상기체상수 [$atm \cdot cm^3/mol \cdot K$]
r_s : 입자 반지름 [cm]
M_c : 탄소 몰질량
k_c : 반응속도 상수 [$g/cm^2 \cdot atm^n \cdot \sec$]
Δm_c : 반응한 고정탄소 질량 [g]
T_m : 평균온도 [K]
T_g : 가스온도 [K]
T_p : 입자온도 [K]
Δt : 체류 시간 [sec]
A_c : pre-exponential 상수 [$(g/cm^2 \cdot \sec)(1/atm)^n$]
E_c : 반응 활성화 에너지 [kJ/mol]

† Corresponding Author, chjeon@pusan.ac.kr
© 2013 The Korean Society of Mechanical Engineers

$\dot{n}_{O_2}$: 산소 몰유량 [mol/sec]

$\dot{n}_{total}$: 전체 몰유량 [mol/sec]

1. 서 론

석탄은 현재 기술적, 환경적으로 많은 문제들을 가지고 있지만 세계 에너지 소비량이 급격히 증가하는 상황 속에서 보존량이 풍부하고 가격이 저렴하여 주요한 에너지원으로 인식되고 있다. 국내 총 전력수요의 32%를 화력발전에 의존하고 있으며 화력발전에 이용되는 연료의 80%는 석탄이다. 석탄을 연료로 이용하는 화력발전소는 전력판매단가가 2011 년 기준으로 원자력 발전소 다음으로 적은 kWh 당 67 원으로 가격 경쟁력과 전력공급의 안정성을 모두 가지고 있다. 최근까지 국내의 화력발전소에서는 고등급 석탄이 사용하여 왔지만 고등급 석탄의 원가 폭등으로 인한 저등급 석탄의 사용이 불가피한 상황이다. 아역청탄, 고수분탄, 고회분탄과 같은 저등급 석탄을 사용하여 안정적으로 전력을 확보하고 전력에너지의 원가절감이 필요한 시점이라 할 수 있다. 국내의 화력 발전에 이용되고 있는 석탄들은 전량 수입탄에 의존되고 있다. 이렇게 고회분탄의 수입이 늘어나고 있는 상황에서 한정적인 석탄 에너지 자원을 효율적으로 사용하기 위해서는 석탄의 회분에 따른 연소특성에 대한 이해가 절실하게 필요하다.

회 성분이 높은 탄은 대체적으로 휘발분이 낮아 연소성이 떨어지면서 미연분 발생도 증가하고 점화온도가 높아진다. 또한 회성분에 의해서 클링커와 슬래깅이 발생하여 보일러의 수명을 단축시키는 문제가 있다. 선행 연구자들의 검증된 고회분탄에 관한 연구에서는 점화와 연소 시점을 지연시키고 회분이 많을수록 점화 온도가 높아진다는 연구 결과가 있다.[1] 또한, R.Kurose[2]와 D.Timothy[3]는 회분의 높은 열용량과 회분 기화에 따른 기화 잠열이 연소성을 떨어뜨린다고 보고하였다. 그렇지만 현재 한국에서 사용되고 있는 고회분탄에 대한 연구는 아직 많이 이루어지지 않았다. 현재 한국에서는 회분함량 15% 이상의 석탄을 고회분탄이라 지정한다. 따라서, 본 연구에서는 국내에 수입되는 석탄 중에서 회분의 영향을 보기 위하여 회분의 함량에 따라 4 개 탄종을 선정하였다. 선정된 4 개 탄 종의 입자온도와 CO, CO_2 배기가스를 측정하여 촤 산화반응률을 도출하였고 이를 통해서 회분이 촤 산화 반응률에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 이론 해석

본 실험에서는 실험조건과 선행연구를 기초로 하여 실험을 수행하였다. 이 연구 결과에서 논의 될 촤 반응률을 근거로 하여 촤 산화 반응이 지배적으로 일어난다고 사료되어, 각 조건에서의 촤 산화 반응속도상수 및 활성화 에너지를 비교 분석해 보기 위하여 다음의 이론 해석방법을 사용하였다.

2.1 촤 산화모델 (Char oxidation model)

촤 산화모델은 촤 표면적에서 일어나는 촤 산화 반응의 속도에 관한 것이다. 내부 기공(pore)들의 상호 작용과 기공 내 산소 확산과 화학반응속도 해석의 어려움으로 내부에서 일어나는 연소반응은 고려하지 않았지만, 대부분의 촤 연소를 예측하는 모델로 널리 사용되고 있는 모델이다. 촤 산화모델은 정상 상태와 단막 연소(single film burning) 과정을 가정하며 질량 보전 방정식과 표면 반응속도론 방정식을 동시에 만족한다.[4]

기체 중의 산소가 촤 입자 주위의 경계층으로 확산될 때 탄소가 산화되는 반응을 아래의 식으로 표현할 수 있다. 이 식은 표면 반응에 의한 CO 와 CO_2 생성과 Stefan flow 내의 질량확산을 모두 고려하고 있다.

촤 표면에서 일어나는 탄소와 산소의 화학반응식은 식 (1)과 같다. Fick's Law 를 이용하여 산소의 몰유량은 식 (2)와 같다. 식 (1)에 식 (2)의 적분결과값을 대입하면 식 (3)이 도출된다. 식 (3)은 석탄의 탄소질량의 변화율로 구의 겉넓이를 나눠주면 식 (4)로 나타난다. 표면에서의 화학 종의 확산에 의해 유도된 식 (4) [5]는 실험으로 측정한 입자의 온도와 입자의 크기, CO_2 생성비, 탄소 산화률을 통해 원하는 표면산소분압($P_{O2,S}$)을 예측할 수 있다.

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

$$\dot{n}_{O_2} = x_{O_2}\cdot \dot{n}_{total} - 4\pi r^2 CD_e \cdot \frac{dx_{O_2}}{dr} \tag{2}$$

$$r_c = \frac{2M_e}{1+\psi}\dot{n}_{O_2} = \frac{2M_e}{1+\psi}\frac{4\pi CD_e r_s}{\gamma}\ln\left(\frac{1-\gamma\frac{P_{O_2,s}}{P}}{1-\gamma\frac{P_{O_2,\infty}}{P}}\right) \tag{3}$$

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

$$where, \gamma = \frac{\psi-1}{\psi+1} \tag{4}$$

2.2 촤 산화 반응률 및 반응속도 상수 결정법

표면에서 일어나는 반응으로부터 촤 반응률을 구하는 이 모델은 이질(heterogeneous) 탄소산화반응을 나타내기 위하여 산소 전달률 모델과 함께 일반적으로 사용된다. 이것은 이론적인 부족 때문에 비판을 받았음에도 불구하고, 이 식은 단순하고, 비교적 저압인 대기압에서 실제적인 사용에 적절하다고 증명이 되었기 때문에 일반적으로 사용하고 있다.[6,7] 이 방법은 가장 일반적으로 식 (5)과 같다.

$$q_a = k_c \cdot P_{O2,s}, \quad k_c = A_c \exp(-\frac{E_c}{R_u T_P}) \tag{5}$$

3. 실험 장치

3.1 실험 장치 구성

Fig. 1 은 이번 연구에 사용된 전체적인 실험장비의 구성을 보여준다. DTF(Drop Tube Furnace)가 크게 주입부, 반응부, 포집부로 구성되어 있다.

주입부는 연료와 반응 가스를 투입하는 부분이다. 반응 가스는 연료를 공급하는 운반 가스와 운반가스가 흐르는 튜브의 주위로 투입되는 주반응 가스가 있다. 시린지 펌프(syringe pump)로 이루어진 공급 시스템(feeder system)과 유량 조절기와 유량계를 통해서 연료의 양과 총 반응 가스의 양을 조절할 수 있게 하였다. 유량계는 이산화탄소용과 질소용으로 각각 준비하였고, 각 조건에 맞춰 반응 가스를 선택할 수 있도록 준비하였다.

반응부는 연료와 반응 가스가 만나 화학반응이일어나는 곳이다. 온도 조절기를 통해 SiC heater 의 온도를 조절하여 반응부에 일정한 온도장을 형성하게 한다. DTF 는 최대 1500℃까지 온도를 상승시킬 수 있다. 반응부의 길이는 최대 200mm, 최소 50mm 로써 프로브 상하 이동을 통해 조절이 가능하다.

포집부는 반응물을 포집하는 부분이다. 추가적인 촤 산화 반응을 차단하기 위해 포집 프루브에 냉각수를 흘려 튜브 내 온도를 하강시켰고 하단부 사이클론을 이용하여 가스와 입자를 분리할 수 있게 하였다. 사이클론에서 포집된 회분은 TGA(모델명: TA Q600 SDT)를 사용하여 공업분석을 수행하였다. 첫 번째 단계에서는 수분, 두 번째 단계에서는 휘발분, 그리고 세 번째 단계에서는 고정탄소의 질량 감소분을 확인할 수 있었다. 첫 번째 단계에서는 질소 분위기에서 온도를 107℃까지 상승시키고, 두 번째 단계에서는 질소 분위기에서 온도를 950℃까지 상승시킨다. 마지막으로 공기 분위기에서 750℃로 유지시켜 질량 감소분을 확인

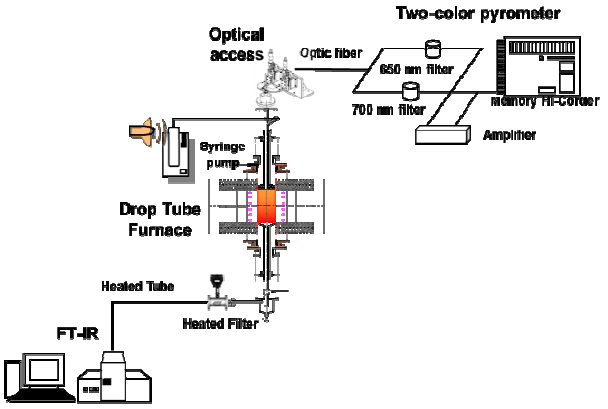


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

한다. Fig. 1 과 같이 주입부 상단에는 입자 온도 계측 이 가능하도록 이색온도계(two color pyrometer)가 설치되어 있다. 광학 장비는 DTF 반응부에서 입자가 연소할 때 나오는 방사 에너지를 측정하여 최종적으로 입자의 온도를 구할 수 있다. Two color pyrometer 에 사용된 band pass filter 는 가시 영역대의 파장대인 650nm 와 700nm 이다. 선행연구를 통해 이 파장 범위에서 gray body assumption 이 타당함을 확인하였다. [8] 또한 PMT(Photo-Multiplie Tube)와 Memory Hi-corder(800kHz/Sa), 고전압 증폭 기(~1kV), 전류 조절기(current controller)로 구성되어 있다. 촤 입자의 온도를 측정은 DTF 전용 two-color pyrometer 의 calibration 을 통해 수행하였다. Calibration 과정은 텅스텐 램프와 two color pyrometer(모델명: Metis MQ 11)와 DTF 전용 two color pyrometer 을 이용하였다. 전압에 따른 텅스텐 램프의 온도를 two color pyrometer 로 먼저 측정한 다음 DTF 전용 two color pyrometer 를 통과한 빛을 650nm 와 700nm 파장의 필터에 통과시킨 신호를 Memory Hi-corder 로 측정한다. 650nm 와 700nm 의 빛 강도 비에 따라 입자 온도를 구할 수 있다. 본 실험에서 650nm 와 700nm 의 파장대를 선택한 이유는 본 파장대가 가시영역에 속하는 파장대로 red color 의 영역대이며, 좁은 영역의 두 파장대를 선택한 이유는 coal 연소 시에는 탈휘발 과정의 가스연소로 인해 yellow color 빛을 발하지만 그에 비해 촤 연소의 경우에는 붉은색에 가까운 빛을 발하게 되어 파장대를 좁게 함으로써 정확한 분석 결과를 얻을 수 있기 때문이다. 필터를 통해 구한 빛의 강도 비를 Plank' law 에 대입하여 구한 수식을 이용하여 온도 계산의 오차 범위가 ±2% 정도 나타나는 것을 확인하였다.[9,10]

Table 1 Proximate analysis for coal

Ptoximate analysis (%)	Gunvor coal	Glencore coal	Noble coal	ECM coal
Moisture	9.9	9.32	2.5	2.5
Voltile	35.8	33.03	33.2	29.1
Ash	6.3	10.58	17	22.6
Fixed carbon	48	47.07	47.3	45.8

Table 2 Proximate analysis for coal char

Proximate analysis (%)	Gunvor char	Glencore char	Noble char	ECM char
Moisture	1.48	1.96	1.04	1.17
Volatile	5.81	2.52	2.36	2.46
Ash	11.5	19.06	23.1	28.54
F.carbon	81.1	74.45	73.5	67.81

본 실험에서 CO, CO_2 계측은 FT-IR 장비를 이용하여 측정하였다. 사전에 측정된 CO, CO_2 농도를 통해 Calibration Curve 를 구하였고, 각 가스 종에 따른 파장대의 분석에 관한 문헌을 참고하여 CO, CO_2 농도를 도출하였다.[11]

3.2 실험 조건

3.2.1 촤 생성 조건

촤는 석탄을 열분해(Pyrolysis)하여 만들어 진다. 본 연구에서는 회분의 함량에 따라 4 가지의 탄종을 선정하였다. 선정된 탄들의 기준은 4 개의 탄들에 포함된 회분의 양이 약 5%씩 점차적으로 상승되게 하였으며, 이때에 동일한 연소성을 가지게 하기 위하여 비슷한 연료비를 가질 수 있도록 탄을 선정하였다. 이렇게 본 실험을 위하여 선정된 탄은 Gunvor, Glencore, Noble, ECM 탄이다. 국내에서는 일반적으로 회분이 15% 이상되는 탄을 고회분탄이라 부르기 때문에 Noble 과 ECM 탄은 고회분탄에 포함된다. 탄 크기는 Bowl Mill 에서 분쇄된 탄을 채취 후 75-90μm 의 입자를 사용하여 실험하 였다. Table 1 은 Gunvor, Glencore, Noble, ECM 원탄의 공업분석 결과와 열분해 촤는 DTF (Drop tube furnace) 내부의 분위기를 질소로만 충진한 후 전기로로 가열된 상태에서 석탄을 가열하여 만들어진 촤의 공업분석은 Table 2 와 같다. 석탄 열분해의 실험 조건들은 Table 3.3 와 같다. 노 내의 온도는 1300℃로 유지시켜 열분해 과정을 거치게 되면 휘발분이 방출되고 촤가 생성된다. Table 3 에서 Main gas(4 lpm)와 Carrier gas(1 lpm)은 Nitrogen 이다. Carrier gas 는 건조된 75-90μm 의 석탄 입자를 노 내로 밀어 넣어주는 역할을 한다.

Table 3 Char preparation conditions

Main gas (lpm)	4 (Nitrogen)
Carrier gas (lpm)	1 (Nitrogen)
Pressure (atm)	1
Setting Temperature (℃)	1300

Table 4 Char oxidation conditions

Oxygen concentration (%)	6, 10, 16, 21
Carrier gas (lpm)	1 (Nitrogen)
Pressure (atm)	1
Residence time (sec)	1
Setting Temperature (℃)	900,1000,1100,1200,1300
Char feeding rate(g/min)	0.13

3.2.2 촤 산화 조건

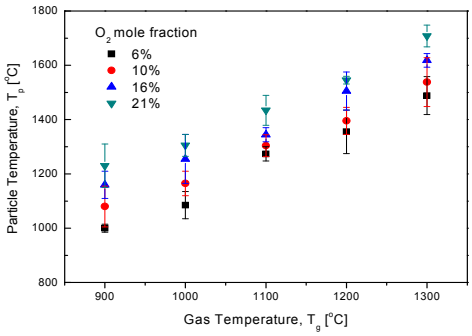
열분해를 통해 생성된 촤를 연료로 해서 촤 산화반응 실험을 진행하였다. 열분해와 달리 촤 산화반응 실험은 산화 반응을 일으킬 수 있도록 질소와 산소를 혼합시킨 주반응 가스를 DTF 내에 주입하였다. 촤가 연소하는 반응 시간은 노 내의 반응 구간(30cm)를 고려하여 1 초로 설정하였다. 노 내 각각의 온도는 900,1000,1100,1200,1300℃와 산소 분율을 6, 10, 16, 21%로 높여가며 촤 산화 반응율을 측정하였다. 촤 산화반응 실험 조건은 Table 4 와 같다. 촤 산화반응 실험에서 노 내에 주입 되는 가스는 총 주입가스 5lpm 기준에서 산소 분율 에 따라 산소를 Main gas 에 혼합하여 주입한다.

3.2.3 공업 분석 절차

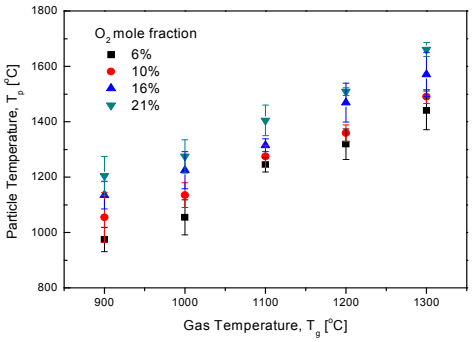
본 연구에서는 TGA(모델명: TA Q600 SDT)를 사용하여 석탄의 공업분석을 수행하였다. 공업분석을 통하여 각 석탄의 수분, 휘발분, 고정탄소와 회분의 함량을 알 수 있다. 첫 번째 단계에서는 질소 분위기에서 온도를 107℃까지 상승시키고, 두 번째 단계에서는 질소 분위기에서 온도를 950℃까지 상승시키고, 마지막으로 공기 분위기에서 750℃까지 저감시켜 각각의 질량 감소를 확인한다.

4. 실험 결과

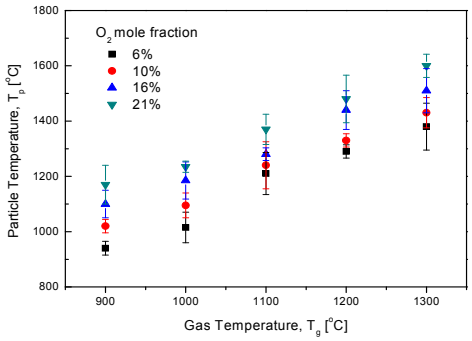
대기압 조건에서 석탄 촤 반응 특성을 회분에 따라 비교하기 위해 DTF 장치를 이용하여 실험을 수행하였다. 또한 연소 반응 시의 입자 온도는 Two-color pyrometer 를 이용하여 측정하였으며, CO, CO_2 의 농도는 FT-IR 장비를 통해 도출하여 배기가스 분석법을 이용하여 촤 산화 반응율을 도출하였다.



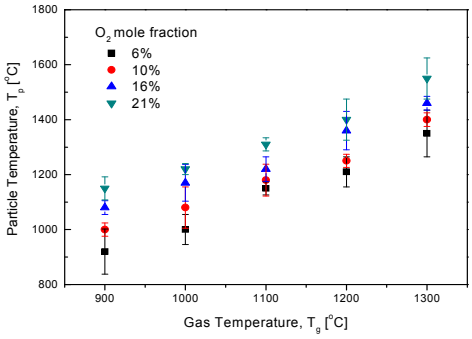
(a) Gunvor



(b) Glencore



(c) Noble



(d) ECM

Fig. 3 Average particle temperatures of (a) Gunvor, (b) Glencore, (c) Noble, (d) ECM char particles in different gas temperatures

4.1 입자 온도(Particle Temperature)

입자온도는 Fig. 3 와 같이 (a) Gunvor 탄에서 (d) ECM 탄으로 회분이 많아질수록 입자온도가 전체적으로 낮아지는 경향을 볼 수 있다.

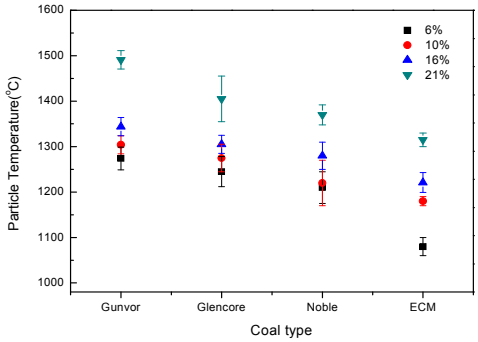


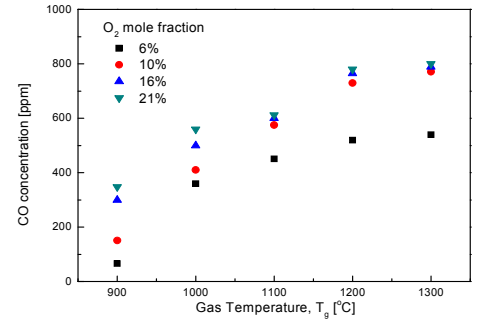
Fig. 4 Average particle temperatures of Gunvor, Glencore, Noble, ECM char particles in 1100℃ gas temperature

입자온도 저감에 대한 연구 결과는 석탄을 구성하는 성분인 회분의 양이 늘어남에 따라 상대적인 고정탄소의 감소로 인한 연소성 저하와 회분의 기화에 따른 잠열의 효과로 사료된다. 이 같은 결과는 선행 연구자들의 결과와도 일치하는데, Timothy 와 M.Saito[12,13]는 회분의 기화 반응은 약 1400℃

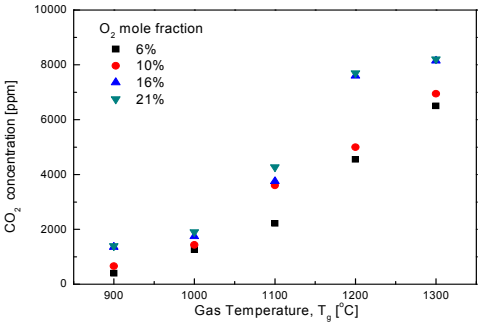
에서 시작된다고 하였으며, 회분의 기화가 입자온도를 낮추는 경향을 보고하였다. 또한 Jiancai[14]는 입자온도에 영향을 미치는 연소 조건들 중에 회분의 기화가 미치는 영향이 가장 크다고 보고하였다. 본 실험에서도 Gunvor 탄에서 ECM 탄으로 회분이 증가할수록 입자온도가 감소하는 경향을 확인할 수 있다. 회분이 약 5%에 해당되는 Gunvor 탄은 가스온도 1300℃, 산소분율 21% 조건에서 입자온도가 약 1700℃이며 회분이 약 20%인 ECM 탄은 같은 조건에서 입자온도가 약 1550℃로 약 150℃ 낮아지는 것을 확인 할 수 있다. 따라서, 입자온도는 가스온도와 산소 분율이 높아짐에 따라 높았다. 또한, 입자온도는 각 탄 종의 고정탄소의 함량과 회분의 기화의 영향도 받는다. Fig. 4 에서는 탄 종에 따라 평균 노 내 온도 1100 도에서 입자온도를 비교한 그래프이다. 탄의 회분이 증가함에 따라 입자온도가 낮아지는 경향을 보였으며, 산소분율이 6%에서 21%로 높아짐에 따라 입자온도는 증가하는 경향을 보였다. 노 내 온도 1100 도에서 회분이 약 20%인 ECM 탄은 산소분율 6%에서 최소 입자온도인 약 1150 도를 나타내었다.

4.2 CO, CO_2 농도 측정

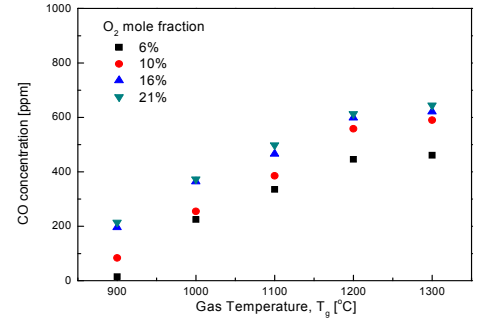
Fig. 5 의 가스 농도는 각 각의 산소농도와 가스온도에서 측정되었으며 회분이 가장 적은 Gunvor



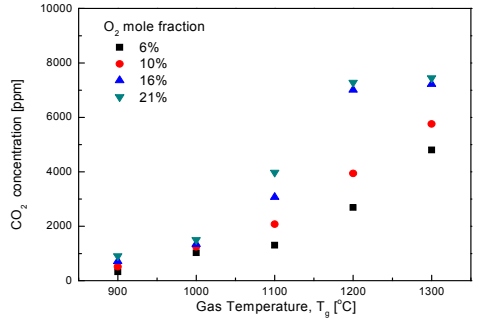
(a) Gunvor CO



(b) Gunvor CO_2



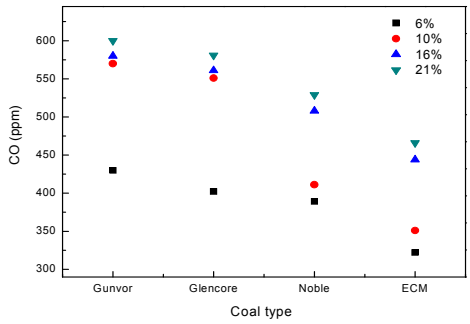
(c) ECM CO



(d) ECM CO_2

Fig. 5 Gas production of (a) Gunvor CO, (b) Gunvor CO_2, (c) ECM CO, (d) ECM CO_2 curves during combustion of char particle

탄(5%)과 가장 많은 ECM 탄(20%)을 비교하여 평균값으로 나타내었다. CO, CO_2 가 촤 표면에서 불균일 화학반응이 일어나 온도가 증가함에 따라



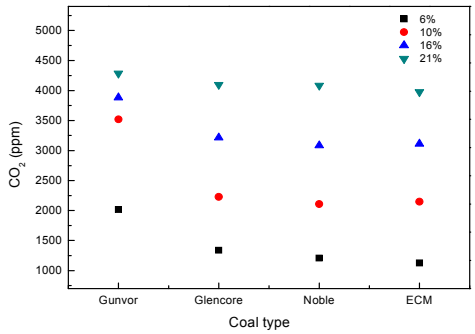


Fig. 6 Gas production of CO and CO_2 curves during combustion of all char particles in 1100℃ gas temperature

CO, CO_2 의 비율이 Gunvor 탄과 ECM 탄에서 모두 증가하는 것을 볼 수 있다. 석탄이 노 내에서 연소됨에 따라 온도가 증가하면서 CO 가 CO_2 로 전환되는 가스 상의 산화반응이 있지만,[15] 1200℃ 이상의 고온에서도 4 가지의 산소 분율에서 촤가 계속적으로 산화되어 CO 와 CO_2 가 줄어들 지 않고 배출되는 것을 볼 수 있다. 이는 4 가지 탄종들이 모두 높은 발열량의 역청탄이기에 연소 과정이 완전히 끝나지 않은 것으로 사료된다. 고회분탄인 ECM 탄은 상대적으로 Gunvor 탄에 비해 고정탄소가 같은 질량 기준에서 차지하는 비율이 많다. 이러한 이유로 회분이 많은 ECM 탄의 경우 촤가 연소될 때에 Gunvor 탄에 비해 상대적으로 적은 양의 고정탄소에 의해 적은 CO, CO_2 배출가스가 배출되었다.

석탄이 연소로 내에서 연소할 때에 고정탄소가 산소와 반응하여 CO, CO_2 로 생성물이 나오게 된다. 반응 후 배출되는 CO 와 CO_2 가스 농도와 탄소평형을 통해 반응한 고정탄소의 변화율을 예측할 수 있다. 일반적으로 CO 는 고온일 때, 촤 연소의 주된 배출 물질로 받아들여지지만, 많은 실험적 연구에서 CO_2 또한 배출되고 있다는 것이 보고되었다.[16,17] Fig. 6 에서는 평균 노내온도 1100 도에서 탄 종에 따른 CO, CO_2 배출량을 나타낸 그래프이

Table 5 A variations of kinetic parameters for nth-order Arrehenius rate equations

Char	A $(g/cm^2s)(atm)^{-n}$	E $(kcal/mol)$
Gunvor	8.508	16.100
Glencore	25.431	24.016
Noble	32.072	24.948
ECM	32.622	27.106

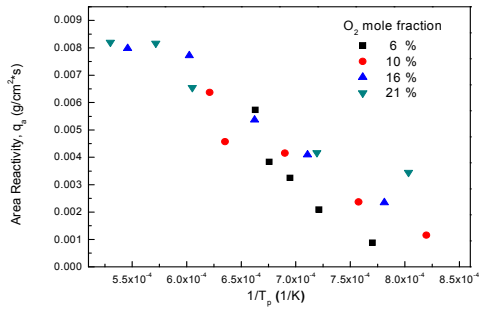
다. CO 와 CO_2 는 탄 종의 회분이 많아짐에 따라 배출량이 줄었으며, 산소분율이 6%에서 21%로 증가함에 따라 촤의 탄소 C 와 산화제 O_2 의 반응이 활발하게 일어나 배출량이 증가하는 경향을 볼 수 있다.

4.3 촤 산화 반응성 (Char oxidation reactivity)

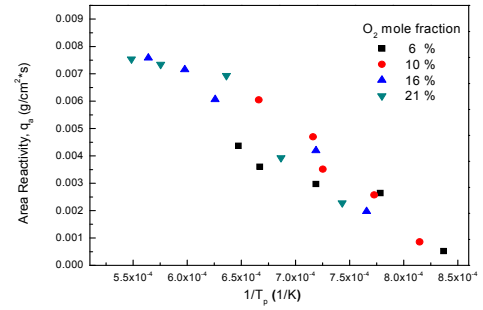
Fig. 7 의 면적 반응성(Area reactivity)의 물리적 의미는 반응하기 전 촤의 표면적에 대한 체류 시간 동안 반응한 탄소의 질량 변화율을 나타내는 것이다.[18] Fig. 7 에서는 회분이 가장 적은 Gunvor 탄(5%)과 가장 많은 ECM 탄(20%)을 비교하여 면적 반응성을 나타내었다. 실험 결과는 입자 온도와 산소분율이 높아짐에 따라 반응성이 높아지는 것을 볼 수 있다. 촤가 노 내에서 연소될 때, 입자 온도와 산소분율이 높아지면 더욱 연소성이 높게 나타나게 된다. 또한 Gunvor 탄과 ECM 탄을 비교해 봤을 때, 회분이 많은 ECM 탄은 회분의 기화로 인한 회분층이 형성되어 산소와의 접촉을 방해하게 된다.[19] 이러한 결과로 Gunvor 탄에 비해 ECM 탄은 면적 반응성 값이 전체적으로 낮은 것을 확인할 수 있다. 또한, Gunvor 탄의 입자온도 약 1500℃ 기준에서 가스온도 1300℃, 산소분율 6%의 면적 반응성이 가스온도 1100℃, 산소분율 16% 면적 반응성보다 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이것은 가스온도가 산소 분율보다 면적 반응성에 미치는 영향력이 크다는 것을 의미 한다. 이번 실험에서의 촤 산화 반응성은 배기가스에 기초한 방법을 통하여 구하였다. 이 방법은 입자의 표면적과 체류시간을 고려할 필요 없이 전체 배기 가스의 유량과 CO, CO_2 농도만을 고려하여 촤 산 화 반응성을 구할 수 있다.

4.4 촤 산화 반응속도상수(Char Oxidation rate coefficient)

반응속도상수(reaction rate coefficient), k_c 는 촤 산화 모델과 n-th 차수 속도방정식 (nth-order rate equation)을 통해 구할 수 있다. 면적 반응성에 총괄 촤 산화 모델을 통해 구한 표면 산소 분율을

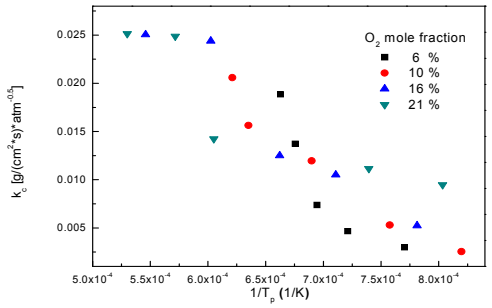


(a) Gunvor

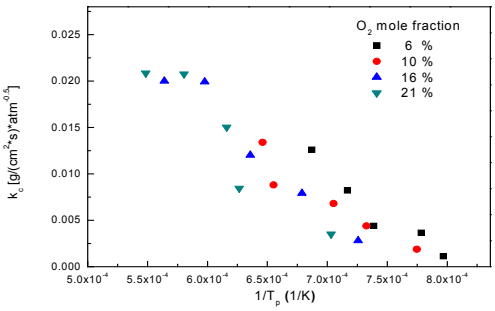


(b) ECM

Fig. 7 Measured area reactivity as function of particle temperature for (a) Gunvor and (b) ECM



(a) Gunvor



(b) ECM

Fig. 8 Measured oxidation rate coefficient for (a)Gunvor and (b)ECM

나눠서 촤산화 반응 속도상수를 구한다. 반응 차수(n)는 고온 영역에서 질량 확산이 반응성을 지배하는 값인 0.5 를 선택하여 계산하였다. Fig . 8 은 Gunvor 탄과 ECM 탄 k_c 에 대해 Arrehenious plot 을

적용한 그래프이다. 회분에 따른 Gunvor, Glencore, Noble 및 ECM 탄의 반응속도상수(A)와 활성화 에너지(E) 값을 Table 5 에 표시하였다. Fig. 8 에서 Gunvor 탄과 ECM 탄의 경우 1600℃ 이상의 고온과 산소분율 16, 21% 영역에서 반응속도 상수(k_c)가 정체되는 것을 확인하였다. 이는 온도에 지배되는 고유 반응 영역(Kinetic controlled regime)을 벗어나 탄소 입자 주위의 CO, CO_2 막이 형성되어 CO, CO_2 가스확산에 의해 지배되는 확산 지배 영역(Diffusion controlled regime)으로 전환되었음을 의미한다.[14]

앞선 설명에서 석탄의 회분이 증가함에 따라 상대 적인 고정탄소 비율의 감소, 회분 기화와 회분의 높은 열용량에 따른 입자온도 저감에 따라 반응속도가 줄어든다. 결과적으로 Table 5 에서는 활성화 에너지가 Gunvor 탄 16.1(kcal/mol)에서 ECM 탄 27.1(kcal/mol)까지 회분이 증가함에 따라 증가하여 연소성이 저하되는 것을 확인할 수 있다.

5. 결 론

본 연구는 DTF 를 사용하여 발전소에서 사용되는 회분에 따른 Gunvor, Glencore, Noble, ECM 네가지 촤의 연소 특성을 알아보았다. 이에 대한 결론은 아래와 같다.

(1) 같은 연소조건에서 석탄의 회분이 증가함에 따라 입자온도가 낮아졌다. 이는 상대적인 고정탄소의 감소에 따른 연소성 저하와 회분 기화에 따른 기화 잠열의 결과이다.

(2) 면적 반응성은 온도와 산소분율이 증가하면 반응성 또한 함께 증가하는 일반적인 연소 특성을 보였으며, 같은 입자온도 기준에서 노 내 온도가 산소분율에 비해 면적 반응성에 미치는 영향력이 크다는 것을 알 수 있었다. 또한 석탄의 회분량이 늘어남에 따라 면적 반응성은 저하되었다.

(3) 석탄의 회분 함량이 증가할수록 활성화 에너지(E)가 증가하였다. 이는 고회분탄일수록 연소성이 낮아진다는 것을 의미한다. 회분은 높은 열용량을 가지고 있으며, 촤가 연소될 때에 촤 주위에 회분층이 형성되어 산소와의 접촉을 방해하여 연소성이 저하된다.

후 기

이 연구는 2 단계 BK21 사업과 Pusan Clean Coal Center 의 지원으로 이루어진 연구 결과입니다. 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

(1) Hirofumi, T., Hiromi, S., Hiromitsu M., and Priven, R., 2011, “Emission Characteristics NOx and Unburned Carbon in Fly Ash on High-Ash Coal Combustion,” *Fuel*, Vol. 90, No. 2, pp. 850-853

(2) Kurose, R. and Ikeda, M., Maiko, H., 2000, “Combustion Chracteristics of High Ash Coal in A Pulverized Coal Combustion,” *Fuel,* Vol.80, No.2, pp.1447~1455.

(3) Timothy, L. D., Sarofim, A.F., and Beer, M., 1982, “Characteristics of Single Particle Coal Combustion,” *Ninteenth Symposium on Combustion*, Vol.23, No.2, pp.1123-1130.

(4) Charles, R. M., Geoffrey, J. G., Smoot, L. D., 1995, “Char Oxidation at Elevated Pressures,” *Combustion and Flame*, Vol.100, No.3, pp. 669~683.

(5) Monson, C. R., 1995, “ Char Oxidation At Elevated Pressuers,” *Combustion and Flame*, Vol.100, No.3,pp. 669~683.

(6) Essenhigh, R. H., 1988, *22th International Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, pp. 89~96.

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

(8) Mitchell, R.E. and Mclean, 1982,”On The Temperature and Reaction Rate of Burning Pulverized Fuel,”*Fuel*, Vol.19, No.1, pp. 1113~1122.

(9) Tognotti, L., Longwell , J. P. and Sarofim, A. F., 1990, “The Products of The High Temperature Oxidation of A Single Char Particle in An Electrodynamic Balance,”*23th International Symposium on Combustion*, Vol.23, No.1, pp. 1207~1213.

(10) Dictor, R. A., 1979, “Determination of Complete Temperature Profiles of Singly Burning Pulverized Fuel Particles,” *The Combustion Institute*, Vol.12, No.3, pp. 81~94.

(11) Spinti, J., 1998, “An Experimental Study of The Fate of Char Nitrogen in Pulverized Coal Flames,”*Fuel and Energy Abstracts*, Vol.39, No.5, pp. 377.

(12) Satio, M., Sadakata, M., Sato, M., Soutome, T. and Murata, H., 1991, “Combustion Rates of Pulverized Coal Particles in High-Temperature/High-Oxygen Concentration Atmosphere,” *Combustion and Flame* Vol.87, No.1, pp. 12~21.

(13) Timothy, L. D., Sarofim, A. F. and Beer, M., 1982, “Characteristics of Single Particle Coal Combustion,” *Ninteenth Symposium on Combustion*, Vol.21, No.8, pp.1123~1130.

(14) Jiancai, S., Minghou, X., Jinua, Q., Yu, Q., Yun, Y., Xiaowei, L. and Xiangpeng G., 2004, "Numerical Simulation of Ash Vaporization During Pulverized Coal Combustion in The Laboratory-Scale Single-Burner Furnace," *Energy&Fuels*, Vol.19, No.3, pp. 1536~1541.

(15) Lee, B. H., Song, J. H., Kang, K. T., Chang, Y. J., and Jeon, C. H., 2009,"Determination of Char Oxidation Rates with Different Analytical Methods," *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. B,* Vol.33, No.11, pp. 876~885.

(16) Waters, B. J., Squires, R. G., Laurendeau, N. M. and Mitchell, R. E, 1988, *Combustion and Flame*, Vol. 74, No.4, pp.91~106.

(17) Mitchell, R. E., Kee, R. J., Glarborg, P., and Coltrin, M. E., 1990, *Twenty-Third Symposium(International) on Combustion*, The Combustion Institute, Vol.3, No.21, pp.1169~1176.

(18) Stephen, R. T., 1999, "An Introduction to Combustion and Gasification," New York, pp. 15~22.

(19) Kurose, R., Ikeda, M., Maiko, H., 2000, "Combustion Chracteristics of High Ash Coal in A Pulverized Coal Combustion," *Fuel,* Vol.80, No.4, pp. 1447~1455.