

## 고체연료의 연소특성 연구(I) 연탄 연소의 수식 모델과 해석

朴 元 勳·洪 性 安\*

韓國科學技術研究所

(접수 1978. 12. 8)

## A Study on Combustion Characteristics of Solid Fuels(I) Mathematical Modeling and Analysis of Anthracite Briquette Burning

Won-Hoon Park and Seong-Ahn Hong

Korea Institute of Science and Technology, Secul 132, Korea

(Received December 8, 1978)

### 요 약

회분이 많은 국산 무연탄 연탄의 연소기구를 구명키 위하여 수식모델을 세우고 그 해석을 통하여 실제 시스템에 적용이 가능함을 제시하였다. shrinking core model을 쓰고, 이동경계면 표면에서는  $2C + O_2 \rightarrow 2CO$  반응만이, 회분층에서는  $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$  반응이 일어난다고 할 때 위의 두 반응을 각기 대변하는 두개의 reaction modulus로서 연탄의 연소기구를 완전히 나타낼 수 있다. 일산화탄소의 농도 예측을 제외하고는 회분층에서의 재연소반응을 무시하여도 즉 산소의 확산에 지배된다고 가정하여도 연소특성의 설명에는 큰 영향이 없음을 보였다.

### Abstract

A mathematical modeling of combustion mechanism of Korean high-ash anthracite briquette is developed and analysed to show its applicability to the actual system. The shrinking core model is chosen. With the assumption of  $2C + O_2 = 2CO$  reaction only at the moving boundary surface and  $2CO + O_2 = 2CO_2$  reaction in the ash layer, the whole mechanism can be described by two reaction moduli representing above reactions, respectively. The actual briquette burning characteristics are shown to be predicted without considering the oxidation reaction of carbon monoxide in the ash layer, in other words, with assuming oxygen diffusion control. For carbon monoxide concentration profile, ash layer reaction should be included.

\* Present Address: The Pennsylvania State University

## 1. 서 언

일반적으로 석탄의 연소는 3 단계로 일어난다. 첫째 가열에 의해 수분과 휘발분이 증발 또는 방출되고, 둘째 방출된 휘발분의 연소가 기상에서 진행되고, 셋째 남은 탄소분의 산화반응이 일어난다. 이중 탄소의 연소반응기구를 구명하려는 연구가 광범위하게 진행되어 오고 있으나 확실적인 결론은 얻지 못하고 있다.

국내 가정연료의 주종인 무연탄은 휘발분이 적고 회분이 많아 회분이 적은 외국산 석탄의 연소현상과는 큰 차이가 있지만 반응모델의 기본 개념은 그대로 적용된다.

석탄자체가 기공을 갖고 있어 산소의 확산속도가 연소에 큰 영향을 미치며, 회분층이 형성되지 않는 경우(예, 순수한 탄소의 연소) 미반응 석탄의 표면에는 반응물과 생성물의 농도차가 존재하는 막이 생성된다. 1924년 Nusselt의 단막모델<sup>1)</sup>(single film model)은 탄소표면에서의 산화반응으로 CO 및 CO<sub>2</sub>가 동시에 생성되고 연소속도는 O<sub>2</sub>의 막을 통한 확산에 지배된다고 하였다. 1931년 Burke와 Schuman의 이중막모델<sup>2)</sup>(double film model)에 의하면 탄소표면에서는 탄소와 CO<sub>2</sub>가 반응하여 CO만이 생성되고, 이 CO가 얇은 화염층에서 O<sub>2</sub>와 반응한다. 그러므로 O<sub>2</sub>는 탄소표면까지 확산되지 못하고 CO는 막 밖으로 나오지 않는다고 하였다.

그러나 회분이 많은 연탄의 연소는 기-고상 반응 모델로서 설명되어야 한다. 기-고상 비촉매 반응모델은 일찌기 shrinking core model이 정립되었고<sup>3,4,5)</sup> 최근에는 Ishida & Wen<sup>6)</sup>의 다공성 pellet model을 거쳐 고체의 조직구조의 영향도 설명할 수 있는 Sohn & Szekely<sup>7)</sup>의 grain model과 Park & Levenspiel<sup>8)</sup>의 crackling core model로 발전하였다.

본 연구에서는 고체연료가 국산 무연탄인 경우 실제 연탄의 연소특성을 구명하려는 노력<sup>9)</sup>의 계속으로 기하적으로 평행판상의 연탄을 가정하여 shrinking core model을 적용하였다.

## 2. 수식모델

### 2-1. 전제가정

평판으로 성형된 무연탄의 연소를 모사하기 위하여 실제 연탄의 연소시험 경험<sup>9)</sup>을 토대로 다음의 가정을 전제로 설정한다.

- (1) 회분층과 탄층의 경계는 뚜렷하여 sharp interface 이동경계면을 형성한다.
- (2) 이동경계면에서는 탄소와 O<sub>2</sub>가 반응하여 CO만이 생성되고, 이 CO가 회분층에서 확산해 들어오는 O<sub>2</sub>와 재연소반응을 일으킨다.
- (3) 탄과 산소의 반응은 산소농도의 1차반응이고 재연소반응은 O<sub>2</sub>에 1차, CO에 대하여는 2차반응이다.<sup>12)</sup>
- (4) 회분층과 기상의 경계면에서는 막이 형성되지 않는다.
- (5) 반응계의 온도는 균일하다.
- (6) 가정상상태(pseudosteady state)로 간주한다.

이상의 가정하에서는 반응계 각층의 농도분포 추이는 Fig. 1과 같다.

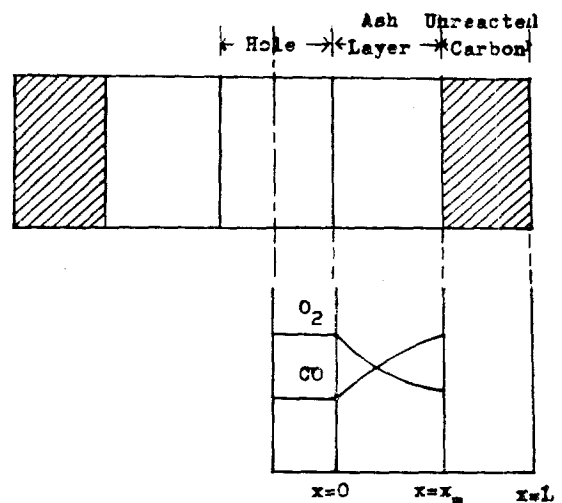


Fig. 1. Concentration Profile in Ash Layer.

## 2-2. 물질수지

반응경계면에서는

$$\rho \frac{dx}{dt} = 2k_1 C_A \Big|_{x=x_m} \quad \text{초기조건} \\ t=0 \text{에서 } x=0$$

회분층에서의  $O_2$  와  $CO$  에 대하여는

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} - \varepsilon k_2 C_A C_B^2 = 0$$

$$D_B \frac{d^2 C_B}{dx^2} - 2\varepsilon k_2 C_A C_B^2 = 0$$

경계조건으로는

$$x=0 \text{에서 } C_A = C_{AP}, \quad C_B = C_{BP}$$

$x=x_m$ 에서는

$$k_1 C_A = -D_A \frac{dC_A}{dx}$$

$$2k_1 C_A = D_B \frac{dC_B}{dx}$$

Table 1에 정의된 무차원변수로 고쳐 쓰면

Table 1. Dimensionless Variables.

$$s = \frac{x}{x_m}, \quad y_A = \frac{C_A}{C_{AP}}, \quad y_B = \frac{C_B}{C_{BP}}, \quad \gamma = \frac{D_A}{D_B}$$

$$m_1 = \frac{C_{BP}}{C_{AP}}, \quad m_2 = \frac{\rho}{C_{AP}}, \quad \tau = \frac{t}{x_m^2/D_A}$$

$$\eta_1 = \sqrt{\frac{k_1 x_m}{D_A}}, \quad \eta_2 = x_m C_{AP} \sqrt{\frac{k_2}{D_A}}$$

$$\frac{ds}{d\tau} = 2 \frac{\eta_1^2}{m_2} y_A \Big|_{s=1} \quad (1)$$

$$\tau=0 \text{에서 } s=0 \quad (2)$$

$$\frac{d^2 y_A}{ds^2} - \varepsilon \eta_2^2 y_A y_B^2 = 0 \quad (3)$$

$$\frac{d^2 y_B}{ds^2} - 2\gamma \varepsilon \eta_2^2 y_A y_B^2 = 0 \quad (4)$$

$$s=0 \text{에서 } y_A=1 \quad (5)$$

$$s=0 \text{에서 } y_B=1 \quad (6)$$

$$s=1 \text{에서 } y_A = -y_A'/\eta_1^2 \quad (7)$$

$$s=1 \text{에서 } y_A = y_B'/2\gamma \eta_1^2 \quad (8)$$

## 2-3. 계 산

식 (3)~(8)을 Runge-Kutta 법으로 수치해를 구하여 회분층에서의 농도분포를 얻고 식(1)~

(2)로 부터 이동경계면까지의 반응시간을 구할 수 있다.

계산에 사용된 상수 및 반응속도 정수, 확산 계수 등은 Table 2에 요약하였다. 기공율은 간 이방법으로 직접 측정된 값이고 기상에서의 농 도는 이상기체로 가정하여 계산하였다. 회분층 에서의 확산속도는 이론적인 간이방법을 택하였 다.<sup>9,10)</sup>

Table 2. Typical Input Data for Computation.

$$L=1\text{cm}, \quad P_{AP}=0.2\text{atm}, \quad P_{BP}=0.01\text{atm}$$

$$\rho=0.07\text{gmole/cm}^3, \quad \varepsilon=0.6$$

$$A_1=726\text{gmole/cm}^2\cdot\text{atm}\cdot\text{sec}$$

$$A_2=2.471 \times 10^5 \text{gmole/cm}^3\cdot\text{atm}^3\cdot\text{sec}$$

$$\Delta E_1 = -35,000 \text{cal/gmole}$$

$$\Delta E_2 = -42,000 \text{cal/gmole}$$

$$D_{Am}=0.185 \text{cm}^2/\text{sec}$$

$$\gamma=1$$

수식모델의 해가 존재하는 구간은 식(3)과 (4)를 결합하여 2번적분하여 경계조건을 대입하고  $s=1$ 에서  $y_B > 0$ 이라는 조건에서

$$y_A \Big|_{s=1} > \frac{1-m_1/\gamma}{1+2\eta_1^2} \quad (9)$$

로 정해진다. 온도에 따른 다수해(multiple solution)가 Fig. 2처럼 얻어지는데 제일 우측에 있는 근만이 식(9)를 만족한다.

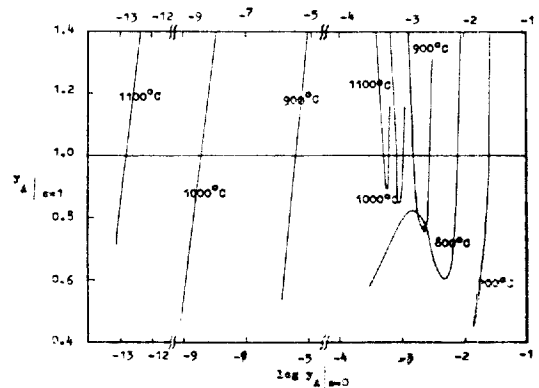


Fig. 2. Multiple Solutions of the System.

### 3. 결과 및 검토

#### 3-1. 두개의 reaction modulus

모델에 제시된 5개의 변수  $\gamma$ ,  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $\eta_1$  및  $\eta_2$  중  $\eta_1$ 과  $\eta_2$ 는 화학반응속도와 확산속도가 반응제에 미치는 영향을 저울질 할 수 있는 계수로서 기-고상 반응제에 적용된 Thiele modulus라고 할 수 있으며, 여기서는 reaction modulus로 지칭키로 한다.<sup>3)</sup>  $\eta_1$ 은 이동경계면에서의 반응  $2C+O_2 \rightarrow 2CO$ 에 해당하는 reaction modulus이고  $\eta_2$ 는 회분층에서의  $2CO+O_2 \rightarrow 2CO_2$  반응을 대변한다.

실제 반응계에서 위의 두 반응의 상대적 중요도와 그 영향을  $\gamma=1.0$ ,  $m_1=0.1$ 인 경우,  $m_2$ 를 임의의 상수로 하고 계산한 결과는 Fig. 3 및 Fig. 4와 같다.

Fig. 3에서  $\eta_1$ 이 0.1 이하이면 반응계는 화학반응에 지배되고  $\eta_1$ 이 10 이상이면 산소의 확산속도에 지배됨을 알 수 있는데 이는 기-고상 반응의 일반적인 특징의 하나이다.

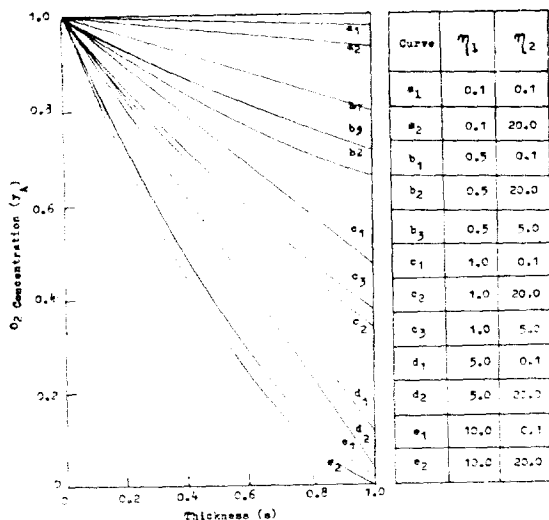


Fig. 3. Oxygen Concentration Profile in Ash Layer.

한편  $\eta_2$ 의 영향은  $\eta_1$ 보다는 훨씬 적으나  $\eta_2$ 가 작으면 산소의 농도곡선은 거의 직선이고  $\eta_2$ 가 커짐에 따라 비선형이 된다. 또한  $\eta_2$ 가 커져도

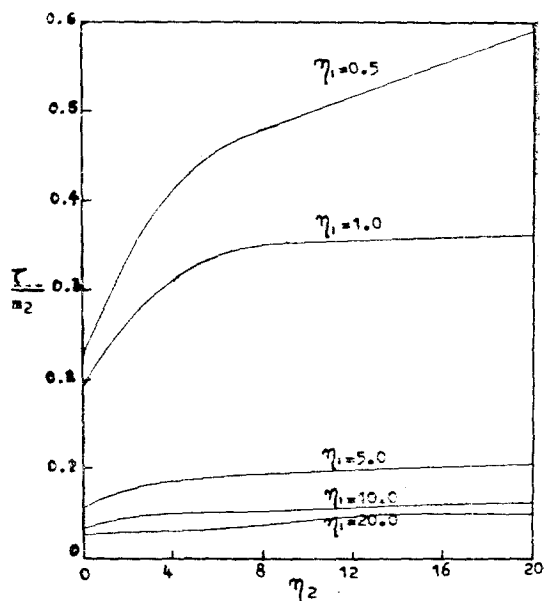


Fig. 4. Combustion Completion Time vs. Reaction Moduli.

이동경계면에서의 산소농도( $y_A$ ) 크기에는  $\eta_1$ 만큼 영향을 미치지 못한다. 이것은 Fig. 4에서 임의의 상수  $m_2$  값에 대한 반응완료시간이  $\eta_1$ 에 크게 지배되고,  $\eta_1$ 이 크면 반응시간이  $\eta_2$ 에 거의 영향을 받지 않는 것과 같은 결과이다.

#### 3-2. 온도의 영향

실제 연탄의 연소에는 온도에 따라 변하는 반응상수 및 기타 변수의 영향이 중요하다. Table 2에 계산에 사용된 대표적 자료를 요약하였으며 탄소와 산소의 반응정수에 관하여는 많은 연구가 되어 있음을 부연한다.<sup>11,12,13)</sup> 자료 결정의 한 예로 반응 정수  $k_1$ 은  $A_1 e^{(-AE_1/RT)} P_A \equiv k_1 C_A$ 에서 구하였다.

Fig. 5 및 Fig. 6은 무연탄이 완전연소 되었을 때 각 온도에 대한 회분층에서의  $O_2$  및  $CO$  농도를 도시한 것이다. Table 3은 이 경우 두개 reaction modulus의 이동경계면에서의 값을 요약한 것이다. 온도가 낮은 경우 농도곡선은 거의 선형이며 온도가 높아짐에 따라 비선형이 된다. Table 3에서 reaction modulus 두개가 모

두 증가하는 것으로 보아 온도가 높아지면 반응 속도가 확산 계수보다 더 크게 증가함을 알 수 있다.

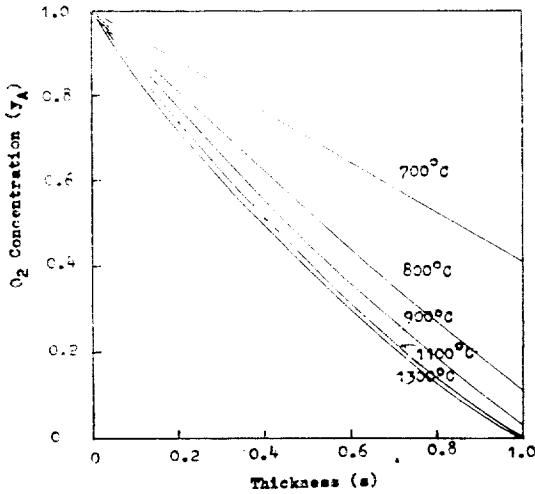


Fig. 5.  $O_2$  Concentration Profile in Ash Layer When Combustion Completed.

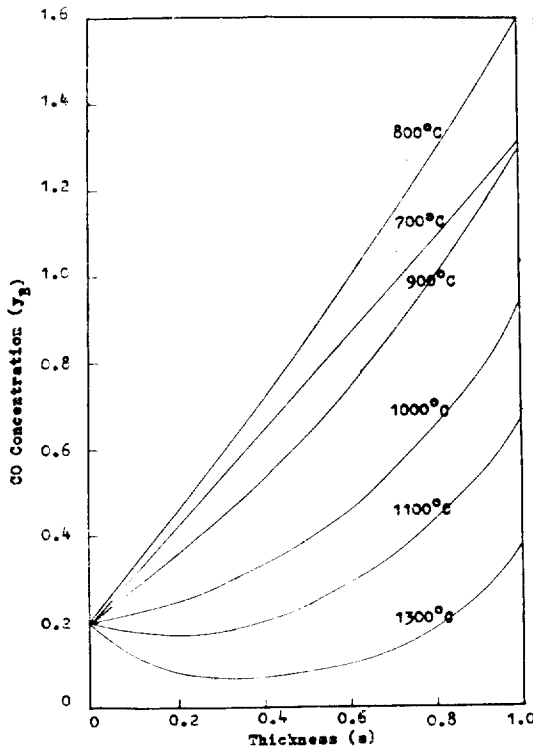


Fig. 6.  $CO$  Concentration Profile in Ash Layer When Combustion Completed.

Fig. 7 및 Fig. 8은 회분층과 미반응 탄과의 이동경계면에서  $O_2$  및  $CO$  농도를 보여준다. 특히  $O_2$  농도는 실제 무연탄의 표면 반응속도와 관계가 있는 것으로 중요한 의미를 갖는다. 실제  $O_2$  농도가 회분층에서의  $CO$ 의 재연소반응을 무시한( $\eta_2=0$ ) 경우의  $O_2$  농도와 거의 비슷하며 약간 작은 정도이다. 온도가 높아질수록 율속단계가 반응속도에서 확산속도로 바뀌어질 것으로 이동

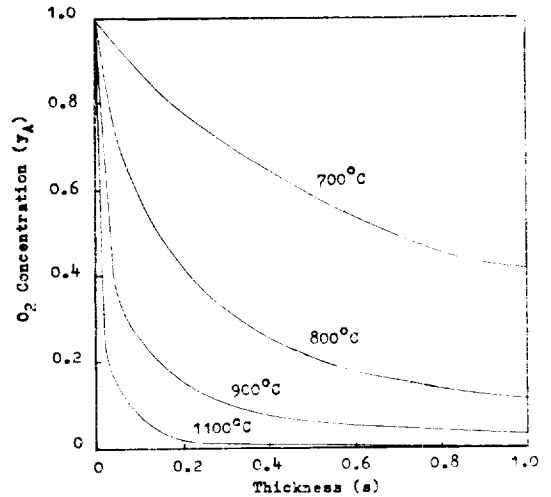


Fig. 7.  $O_2$  Concentration Profile at Moving Boundaries When Combustion Completed.

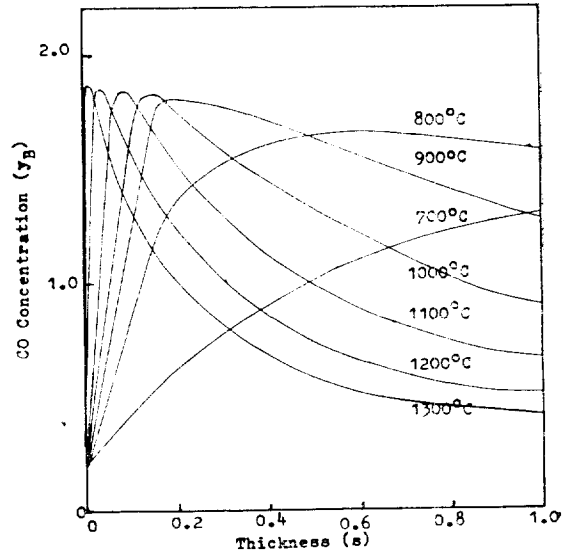


Fig. 8.  $CO$  Concentration Profile at Moving Boundaries When Combustion Completed.

경계면에서의  $O_2$  농도 크기는 이동경계면의 이동 거리에 따라 현저히 변함을 Fig. 7에서 알 수 있다.

Fig. 9은 Table 3의 자료로 계산한 경우 연소길이와 반응소요시간을 각 온도에 따라 도시한 것이다. 온도가 낮을수록 완전 반응이 길어지고, 최분층의 두께가 커질수록 많은 연소시간을 요구함을 알 수 있다.

### 3-3. 기타 변수의 영향

Fig. 10과 Fig. 11은 Table 2의 원래 자료에서 이동경계면에서의 표면반응정수  $k_1$ , 재연소반응정수  $k_2$  및 기상의  $O_2$  농도를 변화시켰을 때의 영향을 계산한 결과이다. Fig. 10에서 횡축의 반응거리는 연탄의 연소진행율을 대변하며 ( )안의 수자는 완전연소시간  $\bar{t}$ 이다. 표면반응정수를  $\frac{1}{10}$ 로 줄였을 때 산소의 농도분포가 바뀌며 또한 이동경계면에서의 산소농도가 커지고

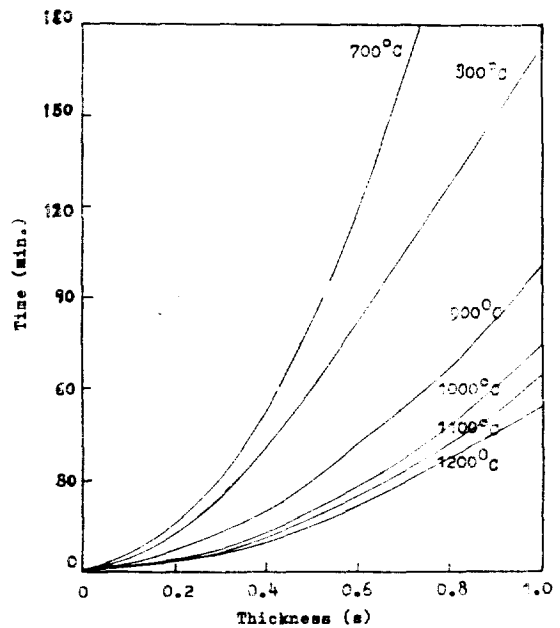


Fig. 9. Temperature Effects on Reaction Time.

Table 3. Reaction Moduli at Various Temperatures and Moving Boundaries.

Thickness(s)		0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
Reaction Moduli	Temp. (°C)					
700	$\eta_1$	0.525	0.743	0.909	1.05	1.174
	$\eta_2$	0.071	0.141	0.2125	0.283	0.354
800	$\eta_1$	1.191	1.685	2.063	2.384	2.663
	$\eta_2$	0.190	0.380	0.570	0.760	0.951
900	$\eta_1$	2.344	3.317	4.062	4.688	5.241
	$\eta_2$	0.430	0.861	1.291	1.722	2.153
1000	$\eta_1$	4.145	5.862	7.18	8.276	9.285
	$\eta_2$	0.856	1.713	2.569	3.714	4.282
1100	$\eta_1$	6.727	9.535	11.656	13.459	15.040
	$\eta_2$	1.538	3.077	4.619	6.151	7.692
1200	$\eta_1$	10.222	14.449	17.705	20.455	22.822
	$\eta_2$	2.550	5.099	7.649	10.198	12.748
1300	$\eta_1$	14.696	20.806	25.482	29.361	32.880
	$\eta_2$	3.956	7.916	11.867	15.811	19.790

완전반응시간도 3배 정도로 길어지고 있다. 그러나 기상의  $O_2$  농도 및 재연소반응정수의 영향이 별로 없음은 지금까지 언급한 바와 마찬가지다.

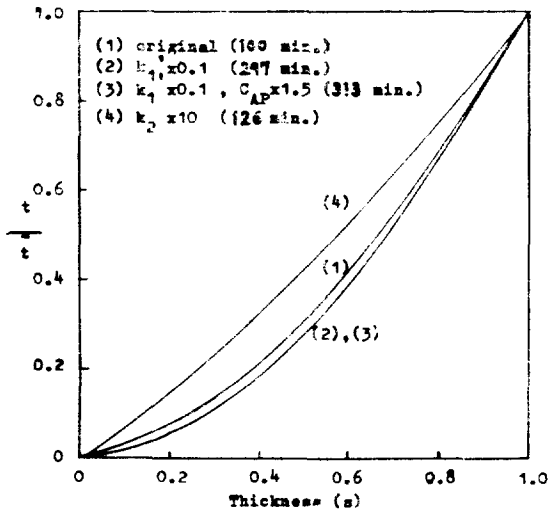


Fig. 10. Effects of Variables on Reaction Time (900°C).

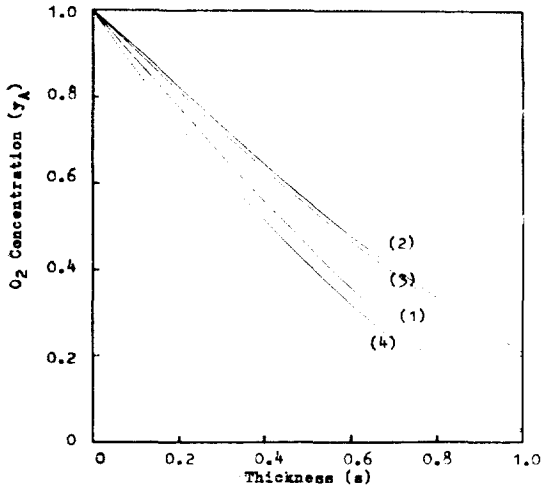


Fig. 11. Effects of Variables on  $O_2$  Concentration Profile in Ash Layer (900°C).

#### 4. 결 론

회분이 많은 무연탄의 연소기구를 구명키 위한 기초연구의 일환으로 수식모델과 그 해석을 통해 얻은 결론을 요약한다.

(1) 연탄 연소시 일어나는 반응을 이동경계면에서의  $2C + O_2 \rightarrow 2CO$  반응과 회분층에서의  $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ 의 재연소반응 두가지로 한정된 경우 위의 두 반응을 각기 대변하는 2개의 reaction modulus  $\eta_1$ 과  $\eta_2$ 로 연소기구를 완전히 설명할 수 있다.

(2) 연탄의 연소특성은 이동경계면에서의 reaction modulus  $\eta_1$ 에 주로 영향을 받으며,  $\eta_1$ 이 10 이상이면 회분층에서의 reaction modulus  $\eta_2$ 의 영향은 거의 없이 산소의 확산속도에 지배된다.

(3) 실제 연탄의 연소에 수식모델을 적용할 경우 완전연소시간 및 산소농도 예측만을 위해서는  $\eta_2=0$ 로 보아도 큰 차이는 없으나 일산화탄소 농도 예측을 위해서는 반드시  $\eta_2$ 가 고려되어야 한다.

#### 사 용 기 호

- $A_1$  표면반응속도  $k_1$ 의 진동계수,  $\text{gmole/cm}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{sec}$
- $A_2$  CO 재연소반응속도  $k_2$ 의 진동계수  $\text{gmole/cm}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{sec}$
- $C_A$   $O_2$  몰농도,  $\text{gmole/cm}^3$
- $C_B$  CO 몰농도,  $\text{gmole/cm}^3$
- $C_{AP}$  기상에서의  $O_2$  몰농도  $\text{gmole/cm}^3$
- $C_{BP}$  기상에서의 CO 몰농도  $\text{gmole/cm}^3$
- $D_A$   $O_2$ 의 유효확산계수  $\text{cm}^2/\text{sec}$
- $D_B$  CO의 유효확산계수  $\text{cm}^2/\text{sec}$
- $D_{Am}$   $O_2$ -CO계의 분자확산계수( $0^\circ\text{C}$ )  $\text{cm}^2/\text{sec}$
- $\Delta E_1$   $k_1$ 의 활성화에너지,  $\text{cal/gmole} = \text{cm}^3 \text{atm/gmole}$
- $\Delta E_2$   $k_2$ 의 활성화에너지,  $\text{cal/gmole}$
- $k_1$  표면반응속도정수  $\text{cm/sec}$
- $k_2$  CO의 재연소반응 속도정수  $\text{cm}^6/\text{sec} \cdot \text{gmole}^2$
- $L$  연탄 두께,  $\text{cm}$
- $m_1$  무차원 물비  $\left( = \frac{C_{BP}}{C_{AP}} \right)$
- $m_2$  무차원 물비  $\left( = \frac{\rho}{C_{AP}} \right)$
- $P_{AP}$  기상에서의  $O_2$  분압,  $\text{atm}$

- $P_{BP}$  기상에서의 CO 분압, atm  
 $s$  무차원 거리 ( $=x/x_m$ )  
 $t$  반응시간, sec  
 $\bar{t}$  완전반응시간, sec  
 $x$  거리, cm  
 $x_m$  이동경계면까지의 거리, cm  
 $y_A$  무차원  $O_2$  농도 ( $=C_A/C_{AP}$ )  
 $y_B$  무차원 CO 농도 ( $=C_B/C_{AP}$ )  
 $y_A'$  무차원  $O_2$  농도의 도함수 ( $=\frac{dy_A}{ds}$ )  
 $y_B'$  무차원 CO 농도의 도함수 ( $=\frac{dy_B}{ds}$ )  
 $\gamma$  확산계수의 비 ( $=D_A/D_B$ ), 무차원  
 $\epsilon$  회분층의 기공율, 무차원  
 $\rho$  무연탄층 탄소의 몰 밀도, gmole/cm<sup>3</sup>  
 $\eta_1$  표면반응의 reaction modulus, 무차원  
 $\eta_2$  CO 재연소반응의 reaction modulus, 무차원  
 $\tau$  무차원 시간 ( $=\frac{t}{x_m^2/D_A}$ )

## 참 고 문 헌

1. W.Z. Nusselt, *Ver. Deut. Ing.* **68**(1924), 124.
2. S.P. Burke and T.E.W. Schuman, *Proc. 3rd Int. Conf. Bituminous Coal*, **2**(1931), 485.
3. J. Szekeley, J.W. Evans and H. Y. Sohn, "Gas-Solid Reactions," Academic Press (1976).
4. H.Y. Sohn, *HWAHAK KONGHAK* **14** (1976), 3, 65.
5. J.Y. Park, *HWAHAK KONGHAK* **15** (1977), 3.
6. M. Ishida and C.Y. Wen, *AIChE J.* **14** (1968), 311.
7. H.Y. Sohn and J. Szekeley, *Chem. Engng. Sci.*, **27**(1972), 763.
8. J.Y. Park and O. Levenspiel, *Chem. Engng. Sci.*, **30**(1975), 1207.
9. 朴源熺, 朴元勳, 洪性安, 1977年 國內外韓國科學技術者 綜合學術大會論文集, p. 171.
10. E.E. Petersen, "Chemical Reaction Analysis," Prentice-Hall(1965).
11. M.W. Thring and R.H. Essenbigh, "Chemistry of Coal Utilization" Suppl. Vol., H.W. Lowry Ed. Wiley(1963), 754.
12. O.A. Hougen and K.M. Watson, "Chemical Process Principles" Part 3, Wiley (1953), 1069.
13. P.L. Walker Jr., F. Rusinko Jr., and L.G. Austin, "Advances in Catalysis" Vol. XI (1959), 133.

## 감 사

기-고상 반응이론 정립의 세계적 근간인 손흥용(Utah 대), 박진용(서울공대) 양 교수의 지도와 이현구(서울공대) 교수의 조언에 감사한다.