

無煙炭 燃燒反應機構 및 數式모델

張 潤 鎬·姜 雄 基*

고려대학교 이공대학 화학공학과

(접수 1979. 7. 24)

A Study on the Combustion Mechanism of Anthracite Coal and Mathematical Modeling

Yoon Ho Chang and Woong Ki Kang*

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced

Institute of Science Seoul, 131, Korea

(Received July 24, 1979)

要 約

石炭의 燃燒反應은 反應경계면이 移動하는 非觸媒 不均一 反應으로 本 研究에서는 가정용 燃料인 구공탄은 解析키 위한 基礎研究로서 環狀시린더型의 幾何學의 構造를 갖고 있는 1구멍炭 固體試料를 使用하여 國產無煙炭의 燃燒機構를 解析하였다. 數式모델은 反應경계면에서 平衡反應과 1次反應의 두가지 假定을 使用하여 Unreacted-Core Shrinking Model을 基礎로 한 物質收支 및 熱收支式을 세웠다. 實驗結果를 理論값과 比較하므로써 700°C 이상의 溫度에서는 平衡反應 假定이 타당하며, 600°C 이하의 溫度에서는 反應表面에서 1次反應으로 보는 것이 타당함을 알 수 있었다.

Abstract

In this study, the combustion mechanism of Korean anthracite coal has been studied. The combustion is a typical noncatalytic heterogeneous reaction of the unreacted-core shrinking nature. The geometry of the reacting substance employed was an annulus cylinder which could simulate, "Gugong-tan", multi-hole coal briquette, used for a residential fuel in Korea.

The theoretical solutions for the mass and heat balance equations derived from the unreacted-core shrinking model were obtained under two different assumptions, the reaction

*한국 열관리시험연구소

equilibrium and the first order reaction at the reacting surface.

The experimental results, obtained with pelletized 30~60 mesh anthracite were compared with the theoretical solutions. For the temperature higher than 700°C, the results agreed well with the equilibrium assumption, while the results were better fitted to the first order reaction for the temperature lower than 600°C.

1. 緒 論

石炭의 燃燒反應과 같은 非解媒 氣-固反應은 상당히 광범위한 分野로서 産業적으로 重要的 위치를 차지하여 왔는데 Yagi와 Kunii¹⁾에 의하여 Shrinking-Core 모델이 제시된 이래로 氣-固反應에 대한 많은 研究가 수행되었다.^{2,3,4,5)} 氣-固反應은 복잡한 幾何學的 構造를 이루며, 그 物理化學的 現象이 多樣하므로 이를 解析키 위한 새로운 理論모델들이^{6,7)} 많이 提示되었다.

특히 無煙炭을 成型시켜 만든 煙炭을 主燃料로 사용하고 있는 우리나라에서도 煙炭의 燃燒性이나 熱效率과 같은 問題에 대하여 많은 관심을 기울여 왔는데 國產無煙炭에 대한 研究로서는 韓^{8,9)} 등에 의하여 無煙炭의 가스화에 대한 研究가 隨行된 바 있으며 反應條件에 따른 일산화탄소의 生成率¹⁰⁾에 대한 研究가 행하여져 왔다. 最近에 朴¹¹⁾ 등은 평행판상형 炭에 대한 燃燒機構를 解析키 위한 數式모델을 提示하였다.

石炭의 燃燒反應에 대하여 많은 研究가 隨行되었으나^{12,13,14)} 그 反應機構가 매우 複雜하고, 物理化學的 現象 또한 多樣하기 때문에 確立적으로 結論지을 수 없으며 燃燒反應이 進行할 때 O_2 , CO_2 , CO 의 相互關係가 전체 反應을 支配하므로 本 研究에서는 反應表面에서 燃燒反應이 일어날 때 高溫에서 모든 氣體는 平衡을 유지하며 低溫에서는 氣體 反應物質에 대하여 1次反應으로 進行된다고 假定하여 理論 燃燒反應 機構를 세웠다.

本 研究에서는 家庭用 煉炭의 축소형인 環狀시린더型의 試料를 使用하였으며 Unreacted-Core Shrinking 모델을 基礎로 하여 이러한 幾何學的 構造를 갖는 反應系에 대한 數式모델을 세웠다.

그리고 數式모델을 Computer Simulation 하여 反應表面의 移動 Profile, 固體內의 溫度 및 氣體分布에 대하여 조사하였으며, 本 研究에서 세운 燃燒反應 機構의 妥當性을 利用하였다.

2. 數式 모델

環狀시린더型 燃燒反應系에서의 反應機構는 反應表面에서 高溫인 경우 平衡을 유지한다고 보았으며, 低溫인 경우 O_2 에 대하여 1次反應으로 進行된다고 假定하였다. 이때 CO 의 再燃燒反應은 O_2 에 1次, CO 에 2次 反應으로 進行하며, 試料의 內孔에서만 存在한다고 假定하였다. 그 이유는 CO 의 再燃燒 反應은 물론 試料內孔과 灰分層內에서 存在하나 燃燒實驗時 內孔壁에 얇은 灰膜층이 形成되는 現象을 통하여 CO 와 O_2 의 再燃燒 反應은 특히 이 灰膜층내에서 가장 활발하게 進行된다고 볼 수 있기 때문이다.

數式모델을 세우기 위한 假定은 다음과 같다.

1. 反應境界面은 뚜렷하며 均一하게 移動한다.
2. 氣體擴散은 Equimolar Counter Diffusion이며 灰分層內에서 半径方向에만 存在한다
3. 試料內孔에서의 氣體濃度 分布는 軸方向에만 存在하며, 氣體膜에 의한 저항은 무시한다.
4. 灰分層內에 熱傳達는 半径方向에만 存在하며 試料內孔에서의 溫度分布는 軸方向에만 存在한다.

環狀시린더型의 燃燒過程을 살펴 보면 初期에는 모든 軸方向에 대하여 未燃燒炭이 存在하나 시간이 지남에 따라서 Fig. 1에서와 같이 反應表面이 移動해 간다. 따라서 제일 낮은 反應表

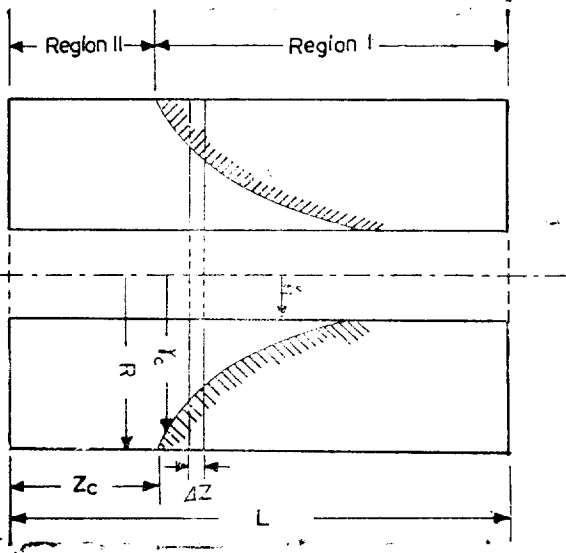


Fig. 1. Schematic Representation of the Combustion Profile of Annulus Cylinder Shape Solid Sample

面을 z_L 이라고 하고 z_L 이 윗쪽으로 이동하는 시간을 t_I 라 할 때, $t > t_I$ 일때의 固體反應系를 다음과 같이 나눌 수 있다.

1. Region I $z_L < z$

모든 軸方向에 대하여 未反應炭이 存在한다.

2. Region II $0 < z < z_L$

灰分層만이 存在한다.

2.1 灰分層內의 物質收支

$$\varepsilon \frac{\partial C_{si}}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(C_0 D_{ei} r \frac{\partial X_{si}}{\partial r} \right) \quad (1)$$

理想氣體일때 C_0 는 $1/T$ 에 비례하고, D_{ei} 가 T 에 비례한다고 할 경우에 $C_0 D_{ei}$ 는 溫度에 無關한 項이 된다. 이때 Pseudo-Steady state¹⁵⁾를 適用하면 式(1)은

$$\frac{C_0 D_{ei}}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dX_{si}}{dr} \right) = 0 \quad (2)$$

2.1-1 Equilibrium인 경우

B.C. 1 $r=r_c$ 에서 $X_{si}=X_{ci}$

B.C. 2 $r=r_i$ 에서 $X_{si}=X_{pi}$

境界條件을 式(2)에 對入하여 풀면

$$X_{si} = X_{pi} \frac{\ln \frac{r}{r_c}}{\ln \frac{r_i}{r_c}} - X_{ci} \frac{\ln \frac{r}{r_i}}{\ln \frac{r_i}{r_c}} \quad (3)$$

反應境界面에서의 CO 와 CO₂ 의 量論比는

$$N_{CO}/N_{CO_2} = F_0(T_c) \quad (4)$$

反應表面에서의 炭素와 酸素의 量論關係는

$$\frac{dN_c}{dt} = \frac{1 + F_0(T_c)}{1 + \frac{1}{2} \cdot F_0(T_c)} \frac{dN_A}{dt} \quad (5)$$

Fig. 1에서 보여 주고 있는 바와 같이 미소 구간 Δz 에서

$$-\frac{dN_A}{dt} = 2\pi \Delta z \cdot r_i \cdot C_0 \cdot D_{eA} \frac{dX_{sA}}{dr} \Big|_{r=r_i} \quad (6)$$

$$\frac{dN_c}{dt} = 2\pi r_c \Delta z \cdot \rho_c \frac{dr_c}{dt} \quad (7)$$

式(5), (6), (7)에서 $0 \rightarrow t$, $r_i \rightarrow r_c$ 까지 積分하면

$$\eta = \frac{e_c}{4 \cdot D_{eA} \cdot C_0 \cdot \phi} \left(2r_c^2 \ln \frac{r_c}{r_i} - r_c^2 + r_i^2 \right) \quad (8)$$

2.1-2 1次 反應인 경우

B.C. 1 $r=r_i$ 에서 $X_{sA}=X_{pA}$

B.C. 2 $r=r_c$ 에서 $-D_{eA}C_0 \frac{dX_{sA}}{dr} = ak_s C_0 X_{cA}$

境界條件을 式(2)에 對入하여 풀면

$$X_{cA} = \frac{X_{pA}}{1 + \frac{ak_s}{D_{eA}} r_c \ln \frac{r_c}{r_i}} \quad (9)$$

위와 같은 方法으로 풀면

$$\eta = \frac{e_c}{4 \cdot D_{eA} \phi C_0} \left(2r_c^2 \ln \frac{r_c}{r_i} - r_c^2 + r_i^2 \right) + \frac{e_c}{ak_s \phi C_0} (r_c - r_i) \quad (10)$$

2.2 試料內孔에서의 物質收支

$$U_g \frac{dX_{pA}}{dz} = 2 \cdot \frac{D_{eA}}{r_i} \cdot \frac{dX_{sA}}{dr} - \frac{1}{2k} X_{pA} X_{pP}^2 \quad (11)$$

$$U_s \frac{dX_{pF}}{dz} = 2 \frac{D_{sF}}{r_i} \frac{dX_{sF}}{dr} - k_3 X_{pA} X_{pF}^2 \quad (12)$$

$$U_s \frac{dX_{pB}}{dz} = 2 \frac{D_{sB}}{r_i} \frac{dX_{sB}}{dr} + k_3 X_{pA} X_{pF}^2 \quad (13)$$

B.C. 1 $z=z_c$ 에서 $X_{pA}=X_{cA}$, $X_{pB}=X_{pF}=0$

2.3 灰分層內에서의 熱收支

固體의 熱容量이 反應熱에 比하여 아주 작다고 하면 가정상상태¹⁵⁾를 適用할 수 있으므로 式(2)와 같이 다음과 같은 熱收支式을 세울 수 있다.

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(K_e r \frac{dT_s}{dr} \right) = \sigma \quad (14)$$

2.3-1 Equilibrium인 경우

B.C. 1 $r=r_i$ 에서 $T_s=T_p$

B.C. 2 $r=r_c$ 에서

$$K_e \frac{dT_s}{dr} = \phi C_0 D_{eA} (-\Delta H_m) \frac{dX_{sA}}{dr}$$

境界條件을 式(14)에 對入하면

$$T_s = T_p + (X_{pA} - X_{cA}) (-\Delta H_m) \frac{D_{eA} \cdot C_0 \phi}{K_e} \frac{\ln \frac{r}{r_i}}{\ln \frac{r_c}{r_i}} \quad (15)$$

2.3-2 1次 反應인 경우

B.C. 1 $r=r_i$ 에서 $T_s=T_p$

B.C. 2 $r=r_c$ 에서

$$K_e \frac{dT_s}{dr} = a k_s C_0 X_{cA} (-\Delta H_m)$$

境界條件을 式(14)에 對入하면

$$T_s = T_p + \frac{a k_s C_0 X_{cA} (-\Delta H_m)}{k_e} \cdot r_c \ln \frac{r}{r_i} \quad (16)$$

2.4 試料 內孔에서의 熱收支

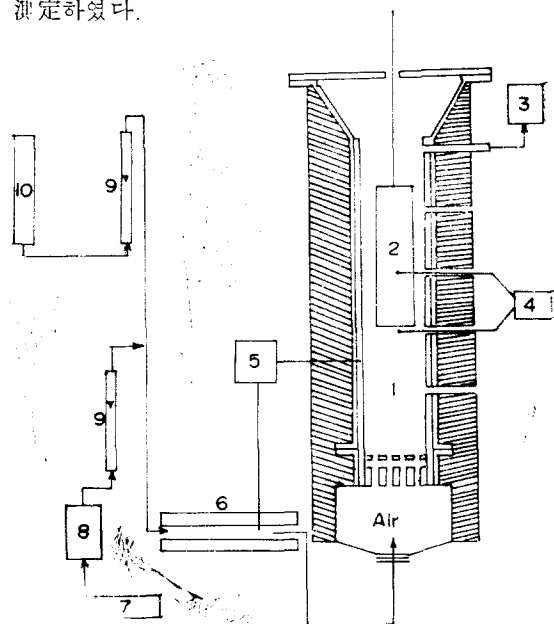
$$U_{ge} C_{pg} \frac{dT_p}{dz} = \frac{2}{r_i} k_e \frac{dT_s}{dr} + k_i X_{pA} X_{pF}^2 (-\Delta H_2) \quad (17)$$

B.C. 1 $z=z_c$ 에서 $T_p=T_0$

3. 實驗裝置 및 實驗方法

實驗裝置는 Fig. 2와 같이 內徑이 8 cm, 높이가 40 cm인 燃燒爐를 設置하였으며, 爐內部の 溫度는 니크롬선을 使用하여 加熱하였다. 이때 爐內部の 溫度를 均一하게 해 주기 위해 溫度制御器(Fisher Scientific)을 부착시켰으며, Pt-Rh(13%) Pt 熱電帶를 使用하여 溫度를 測定하였다.

燃燒反應時 試料內孔에서의 氣體組成은 가스 크로마토-그래프를 使用하여 測定하였다. 이때 充填物質로는 Activated Charcoal(60 mesh)와 Molecular Sieve 5 A(60 mesh)를 使用하였다. 固體試料(30~60 mesh, Anthracite)는 106.16 kg/cm²의 壓力을 加하여 成型시켰으며, 外部表面으로부터의 燃燒反應의 防止하기 위하여 stainless 판으로 試料外部를 둘러싸 완전히 封하였다. 移動 profile은 燃燒反應後 그 斷面을 切斷하여 測定하였다.



1 : Furnace
2 : Coal Sample
3 : Gas Chromatography
4 : Temperature Recorder
5 : Temperature Controller
6 : Preheater
7 : Air Compressor
8 : Gas Storage Tank
9 : Rotameter
10 : Nitrogen Gas Tank
Fig. 2. Schematic Diagram for Coal Combustion

4. 實驗結果 및 考察

4.1 溫度分布

固體反應表面에서의 溫度는 試料內部($r=1.5$ cm)에 軸方向으로 1.5 cm 간격으로 3點 熱傳帶를 挿入시켜 測定하였다. Fig. 3은 理論값과 實驗값을 plot 한 것이다. Fig. 3에서 反應表面의 溫度는 燃燒反應時 均一하게 유지됨을 볼 수 있는데, 이것은 反應系가 氣體擴散에 依하여 支配될 때 나타나는 特性으로 생각되는 現象으로 Ishida¹⁹⁾ 등에 依하여 觀察된 結果와 一致함을 알 수 있다.

比較의 低溫에서는 一次反應의 數式모델이, 高溫에서는 Equilibrium 假定的 數式 모델이 實驗結果와 一致함을 알 수 있다. 이것은 高溫으로 갈수록 燃燒反應이 빠르게 進行됨으로 해서 反應表面에서 各 氣體가 平衡을 유지한다는 假定이 타당함을 알 수 있으며, 比較의 低溫에서는 反應이 느리게 進行됨으로 反應表面에서 O_2 에 대하여 1次로 進行된다는 假定이 妥當함을 보여주는 結果이다.

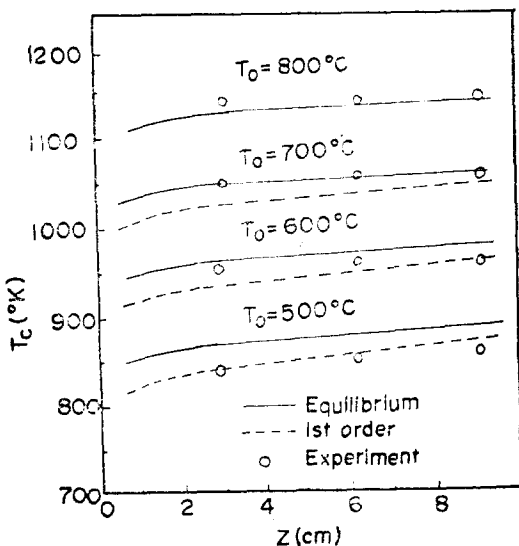


Fig. 3. Temperature of Reaction Surface, $r_c=1.5$ cm, Gas Velocity 0.46 cm/sec

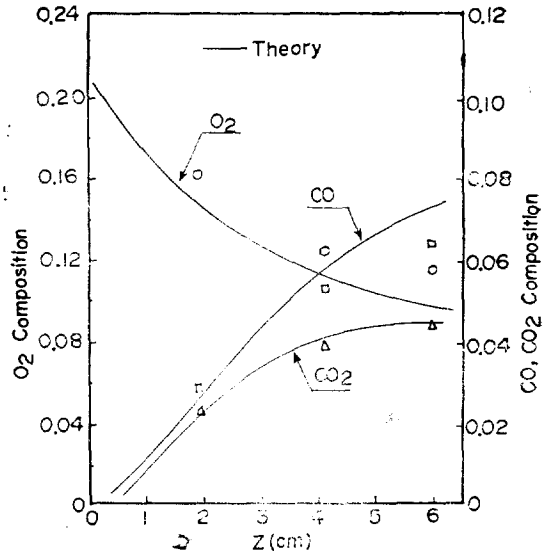


Fig. 4. Gas Composition at Combustion Time 12.5 hr. in Hole, Gas Temperature 500°C, Gas Velocity 0.46 cm/sec

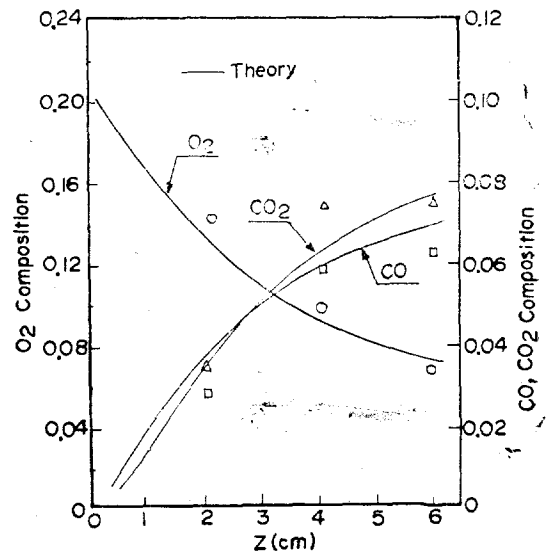


Fig. 5. Gas Composition at Combustion Time 12.5 hr. in the Hole, Gas Temperature 600°C, Gas Velocity 0.46 cm/sec

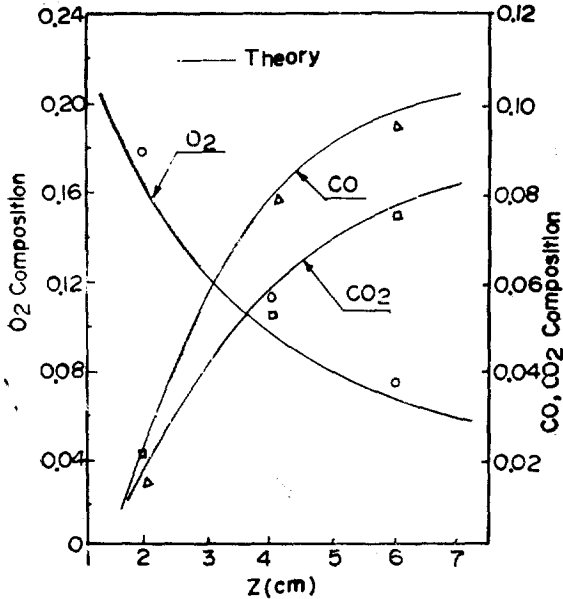


Fig. 6. Gas Composition at Combustion Time 12.5 hr. in the Hole, Inlet Gas Temperature 700°C Gas Velocity 0.46 cm/sec

4.2 氣體組成

試料內孔에서의 氣體組成은 軸方向으로 2 cm 간격으로 채집하여 gas-Chromatograph로 分析하였다. Fig. 4, 5, 6 은 試料內孔의 높이에 따른 O₂, CO 및 CO₂의 組成을 plot 한 것으로 高溫으로 갈수록 燃燒反應이 빠르게 進行하며 再燃燒反應도 활발해 지므로 O₂의 組成이 급격히 減小하는 現象을 보이고 있다. CO와 CO₂의 組成比는 高溫에서 크게 증가하는데 이것은 低溫에서는 主反應 生成物이 CO₂이며, 高溫에서는 主反應 生成物이 CO라는 많은 研究結果¹⁷⁾들과 一致함을 알 수 있다.

高溫에서 CO₂의 生成率이 크게 增加하지 못한 이유는 溫度가 높을수록 主生成物이 CO이고, 注入되는 空氣量이 完全燃燒하기에 充分치 못하기 때문인 것으로 생각된다.

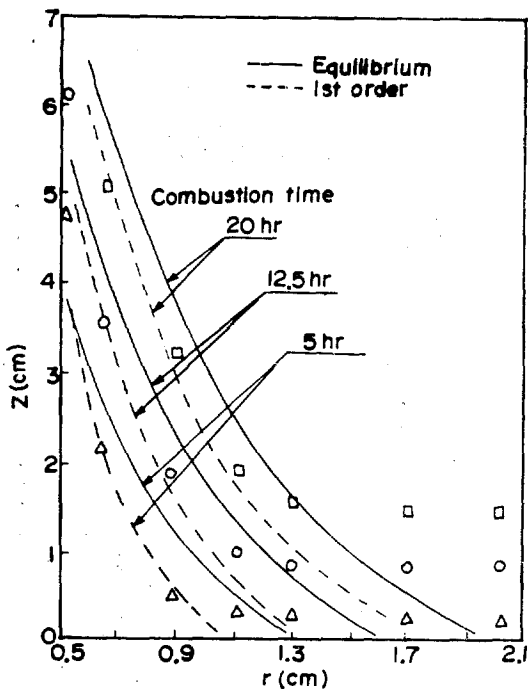


Fig. 7. Reaction Surface Front Profile at Inlet Gas Temperature 500°C, Gas Velocity 0.46 cm/sec

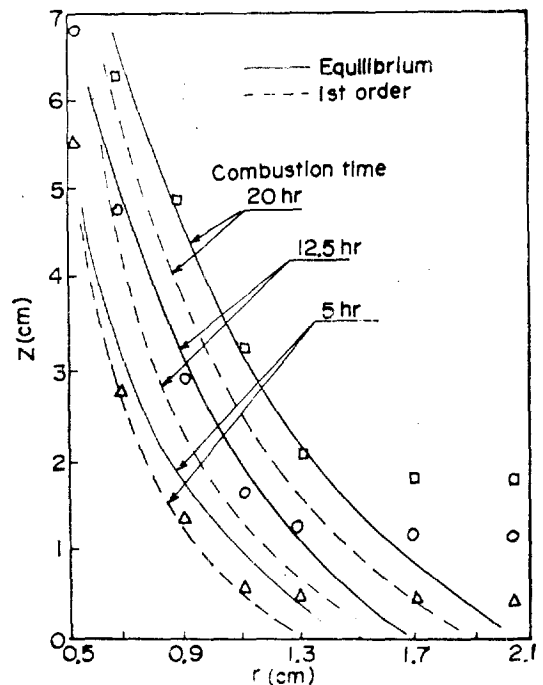


Fig. 8. Reaction Surface Front Profile at Inlet Gas Temperature 600°C, Gas Velocity 0.46 cm/sec

4.3 Reaction front profile

氣-固 反應系에서 反應表面의 移動現象은 燃燒反應速度와 關係가 있으며, 理論數式 모델의 妥當性을 糾明하거나 全體 燃燒反應系를 解析하는데 溫度 및 組成에 대한 資料와 아울러 重要한 意味를 갖고 있다.

Fig. 7, 8, 9는 溫度와 反應時間에 따른 反應表面의 移動 profil을 plot한 것이다. 그림에서 보는 바와같이 반경방향으로 갈수록 實驗값과 理論치가 많은 오차를 보이는데 이것은 數式모델에서 灰分層內에서의 軸方向에 대한 氣體擴散效果를 無示했기 때문에 나타난 結果로서 反應時間이 길어짐에 따라서 灰分層이 增加하므로 이 軸方向에 對한 擴散效果가 減小함을 알 수 있다.

一般的으로 低溫에서는 1次反應 假定의 數式 모델이 實驗치와 잘 一致되며, 高溫으로 갈수록

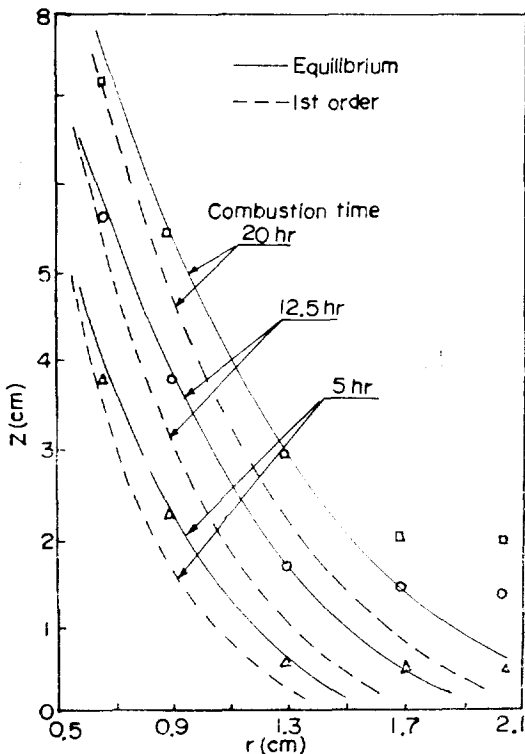


Fig. 9. Reaction Surface Front Profile at Inlet Gas Temperature 700°C, Gas Velocity 0.46 cm/sec

Equilibrium 假定의 數式모델이 實驗값과 잘 符合함을 알 수 있다. 이것을 통하여 環狀시린더型和 같은 無煙炭 燃燒反應를 解析하는데 本 研究에서 세운 數式모델이 有用함을 알 수 있다.

5. 結 論

Anthracite를 環狀시린더型으로 成型시켜 燃燒實驗을 함으로 다음의 結論을 얻었다.

1. 反應表面이 뚜렷하므로 無煙炭 燃燒反應系는 Unreacted-Core Shrinking 모델에 잘 符合된다.
2. 燃燒反應時 灰分層內 반경方向의 氣體擴散效果가 支配의이나 反應時間이 짧은 경우 軸方向의 擴散效果를 考慮해야 한다.
3. 700°C 以上の 高溫에서는 反應表面에서 Equilibrium를 유지한다는 假定하에 反應系를 解析하는 것이 妥當하며, 630°C 以下の 低溫에서는 氣體濃도에 1次反應으로 反應系를 解析하는 것이 좋다.

Nomenclature

- C_{ci} : molar concentration of i -component (mol/cm³)
 C_{pc} : heat capacity of ash-layer (cal/mol °C)
 C_{pg} : heat capacity of gas (cal/mol °C)
 C_{pi} : molar concentration of i -component at the hole (mol/cm³)
 C_{si} : molar concentration of i -component at the ash layer (mol/cm³)
 C_0 : molar concentration of total component (mol/cm³)
 D_{ei} : effective diffusivity of i -component (cm²/sec)
 ΔH_2 : heat of reaction (cal/g-mol) in Eq. (17)
 ΔH_m : heat of reaction for several species (cal/g-mol)
 K_e : thermal conductivity at ash layer (cal/°C

sec cm)

 N_i : mol of i -component(mol) r_c : radius of reacting core surface(cm) r_i : radius of inside-hole(cm) t : combustion time(sec) T_c : temperature of reaction surface($^{\circ}$ K) T_p : temperature of inside-hole($^{\circ}$ K) T_s : temperature of ash-layer($^{\circ}$ K) U_g : gas velocity(cm/sec) X_{ci} : molar fraction of i -component at reaction surface X_{pi} : molar fraction of i -component at inside-hole X_{si} : molar fraction of i -component at ash-layer Z : axial-length(cm) A : oxygene B : carbon dioxide F : carbon monoxide e_g : density of gas(mol/cm³) e_s : density of solid(mol/cm³) ϵ : voidage η : $\int X_{pA} dt$ ϕ : $\frac{1+F_0(T)}{1+0.5 F_0(T)}$

p. 231.

2. H.Y. Son, and J. Szekeley, *Chem. Eng. Sci.*, 28, (1973), p. 1169.3. J.W. Evans, and S. Song, *Ind. Eng. Chem.*, 13, (1974), p. 175.4. C.Y. Wen, and N.T. Wu, *A.I.Ch.E.J.*, 22, (1976), p. 1012.5. A. Rehmat, and S.C. Saxena, *Ind. Eng. Chem., Process Des. & Dev.*, 16, (1977), p. 502.6. J. Szekeley, and W. Ewans, *Chem. Eng. Sci.* 2, (1971), p. 169.7. M. Ishida, and C.Y. Wen, *A.I.Ch.E.J.*, 14, (1968), p. 311.

8. 韓泰熙, 李載聖, 申城植, 大韓化學會誌, 6, (1962), p. 47.

9. 韓泰熙, 大韓化學會誌, 7, (1963), p. 288.

10. 申柄湜, 辛世建, 大韓化學會誌, 19, (1975), p. 3.

11. 朴元勲, 洪性安, 화학공학, 16, (1979), p. 389.

12. J.R. Arthur, D.H. Bangham, and H.G. Crone, *Ind. Eng. Chem.*, 43, (1951), p. 525.

13. E. Wicke, 5th Symposium on Combustion, Reinhold N.Y., (1955)

14. M.W. Thring, *Fuel*, 31, (1952) p. 355.15. C.Y. Wen, *Ind. Eng. Chem.*, 60, (1968), p. 34.16. M. Ishida, and T. Shirai, *J. of Chem. Eng. Japan*, 4, (1971), p. 175.17. Mott, and Hills, *Fuel*, 23, (1944), p. 154-

Reference

1. S. Yagi, and D. Kunii, Fifth Symposium (International) on Combustion, N.Y., (1955)