

석탄연소의 수식모형화의 고찰 (I)

—재연소반응의 영향—

鄭 廣 燮 · 朴 晉 用

서울대학교 化學工學科

朴 元 勳

韓國科學技術研究所

A Critical Analysis on the Modeling of Coal Combustion (I)

—Effects of the secondary homogeneous reaction—

Kwang Seop Jun and Jin Yong Park

*Department of Chemical Engineering,
Seoul National University, Seoul 151, Korea*

Won-Hoon Park

Korea Institute of Science and Technology, Seoul 132, Korea

Abstract

The isothermal burning of coal is analysed through a mathematical model which includes the surface reaction between carbon and oxygen ($C + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO$) on the core surface as well as the secondary homogeneous reaction between carbon monoxide and oxygen ($CO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2$) in diffusing layer.

The effects of the secondary homogeneous reaction on coal combustion processes are discussed from various points of view.

요 약

Shrinking core model에 의하여 반응하는 평면형 석탄의 연소에 있어서 표면반응($C + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO$)에 이어 기상에서 진행되는 재연소반응($CO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2$)의 의미와 그 효과를 수치해법에 의하여 분석 검토하였다.

재연소반응이 표면반응에 미치는 영향은 표면반응속도와 회분층을 통한 산소의 확산속도의 비로서 표시된 Damköhler number 그리고 재연소반응속도와 표면반응속도의 비로서 표시된 또 하나의 무차원변수에 의하여 지배된다. 또한 재연소반응이 기타의 여러 연소조건에 미치는 영향을 위에 언급한 무차원변수를 통하여 검토하였다.

I. 서 론

석탄의 연소는 그 실제적인 중요성 때문에 많은 연구자에 의하여 그 수식모형화가 시도되었으며, 최근까지의 연구결과는 Caram과 Amundson²⁾에 의하여 요약 정리되어 있다.

석탄의 연소는 주로 미반응 석탄표면에서의 표면연소반응($C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$), gas film에서 진행되는 재연소반응($CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$), 그리고 미반응 석탄표면에서의 Boudouard 반응($C + CO_2 \rightarrow 2CO$)의 세 반응에 의하여 진행되는 것으로 알려져 있으나 60년대까지 보고된 연구논문들은²⁾ 평형, 매우 빠른 또는 매우 느린 반응의 극단들을 가정하여 위의 반응을 하나 또는 둘로 단순화시키고 Nusselt⁸⁾의 Single Film Model 또는 Burke와 Schumann¹⁾의 Double Film Model을 적용하여 연소특성을 해석하였다.

최근에 Caram과 Amundson²⁾은 순수한 탄소 입자와 그 주위 gas film에서 진행되는 세 반응을 모두 고려하고 일반적 물질 및 열수지를 통하여 고정된 변수값을 중심으로 비등온연소과정을 해석하였으며 洪과朴¹⁰⁾은 국산무연탄과 그의 회분층에서 진행되는 표면연소반응과 재연소반응을 고려하여 온도에 따른 국산무연탄의 등온연소과정을 해석하였다.

본 논문은 실제로 광범위하게 변할 수 있는 석탄의 반응성을 고려하여 기본반응인 표면연소반응의 재연소반응 그리고 Boudouard 반응이 석탄의 전체적인 연소에 미치는 영향을 여러 각도에서 무차원변수를 통해 살펴보고자 한다. 이는 또한 과거의 극단적 현상을 중심으로 한 연소모형과 최근의 복합적인 계산을 위주로 한 모형간의 중간과정으로서 필요한 것으로 믿는다.

본 논문에서는 석탄의 등온연소에서 재연소반응의 영향을, 그리고 다음의 논문(Part II)은 Boudouard 반응의 영향을 각각 고려한다.

II. 수식 모형

Fig. 1에 보인 바와 같이 Shrinking core

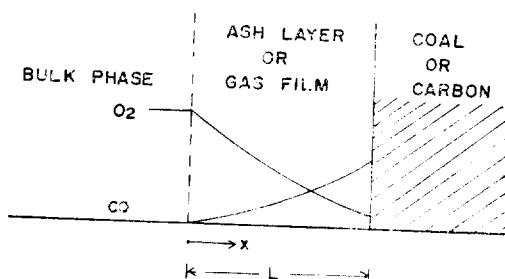


Fig. 1.

model^{6,10)}에 따라 연소중인 flat plate형의 석탄 입자를 고려하자.

산소는 bulk phase로부터 미반응 석탄의 연소표면으로, 표면연소반응에 의하여 생성된 일산화탄소는 bulk phase로 확산에 의하여 이동하며 ash layer(무연탄의 경우) 또는 gas Film(순수한 탄소의 경우)내에서 재연소반응을 일으킨다.

연소되는 석탄의 표면을 고정시키고^{6,10)} 표면연소반응을 O_2 에 관하여 1차^{3,4,5,7,9)}, 재연소반응을 O_2 에 관하여 1차⁵⁾ 그리고 CO 에 관하여 2차⁵⁾라 하면 O_2 와 CO 의 회분층에서의 물질수지식과 그 경계조건은 다음과 같다.

$$O_2 : \frac{d^2 Y_{O_2}}{dZ^2} - Ra Da_a Y_{O_2} Y_{CO} = 0 \quad (1)$$

$$CO : \frac{d^2 Y_{CO}}{dZ^2} - 2Ra Da_a Y_{O_2} Y_{CO} = 0 \quad (2)$$

$$B.C. : \text{at } Z=0., Y_{O_2}=1. \quad (3)$$

$$Y_{CO}=0. \quad (4)$$

$$\text{at } Z=1., -\frac{dY_{O_2}}{dZ} = Da_a Y_{O_2} \quad (5)$$

$$-\frac{dY_{CO}}{dZ} = -2Da_a Y_{O_2} \quad (6)$$

이때 무차원변수는

$$Z = \frac{x}{L}$$

$$Y_{O_2} = \frac{C_{O_2}}{C_{O_2,bulk}}; Y_{CO} = \frac{C_{CO}}{C_{O_2,bulk}}$$

로 정의되고 표면연소반응과 재연소반응의 속도정수를 각각 k_s 와 k_R , 그리고 ash layer에서의 모든 기체의 확산계수를 D 라할 때 매개변수는

$$Da_a = \frac{k_s L}{D} \quad (7)$$

$$R_a = \frac{k_H C_{O_2}^{bulk} L}{k_s} \quad (8)$$

로 정의되는데 Damköhler Number D_a 는 미반응 석탄표면에서의 표면연소반응속도와 회분층에서의 산소의 확산속도의 비를, 그리고 Reaction Rate Ratio R_a 는 회분층에서의 재연소반응속도와 미반응 석탄표면에서의 표면연소반응속도의 비를 나타낸다.

Eq. (1)~(6)의 해석적인 해는 일반적으로 존재하지 않으므로 본 연구에서는 Eq. (1)과 Eq. (2)를 결합하고 Eq. (3)~(6)의 경계조건을 이용하여 Y_{O_2} 에 관한 2차미분방정식을 유도하여 이를 4th order Runge-Kutta에 의한 적분과 Regula-Falsi해법으로 풀었다.

제산과정중 큰 값의 D_a , R_a 에 있어서는 미분방정식이 硬塞(stiff)해지고 따라서 많은 계산시간이 소요되었으며 또한 洪과 차¹⁰⁾이 경험한 바와 같은 수학적 해의 다중성이 나타났으나 오직 하나의 해만이 실질적인 의미를 가졌다. 이에 관한 상세한 내용은 鄭¹¹⁾에 보고되어 있다.

III. 결과 및 검토

아래에서는 재연소반응이 석탄의 연소과정에 미치는 영향을 네개의 중요한 관점에서 검토하고자 한다.

(1) 미반응 석탄표면에서의 표면연소반응 (가스화반응)

Fig. 2는 D_a 와 R_a 에 따른 미반응 석탄표면에서의 O_2 의 농도 Y_{O_2} 를, 따라서 표면연소반응(가스화반응)의 상대적인 속도를 보인다.

R_a 값의 변화에 따라 O_2 의 농도는 2개의 극한 경우의 범위내에서 변화함을 볼 수 있다. 즉 표면연소반응속도에 비하여 재연소반응의 속도가 매우 느린 경우($R_a \rightarrow 0$)에는

$$Y_{O_2} = \frac{1}{1 + D_a}$$

반면에 표면연소반응속도에 비해 재연소반응의 속도가 매우 빠를 경우($R_a \rightarrow \infty$)에는

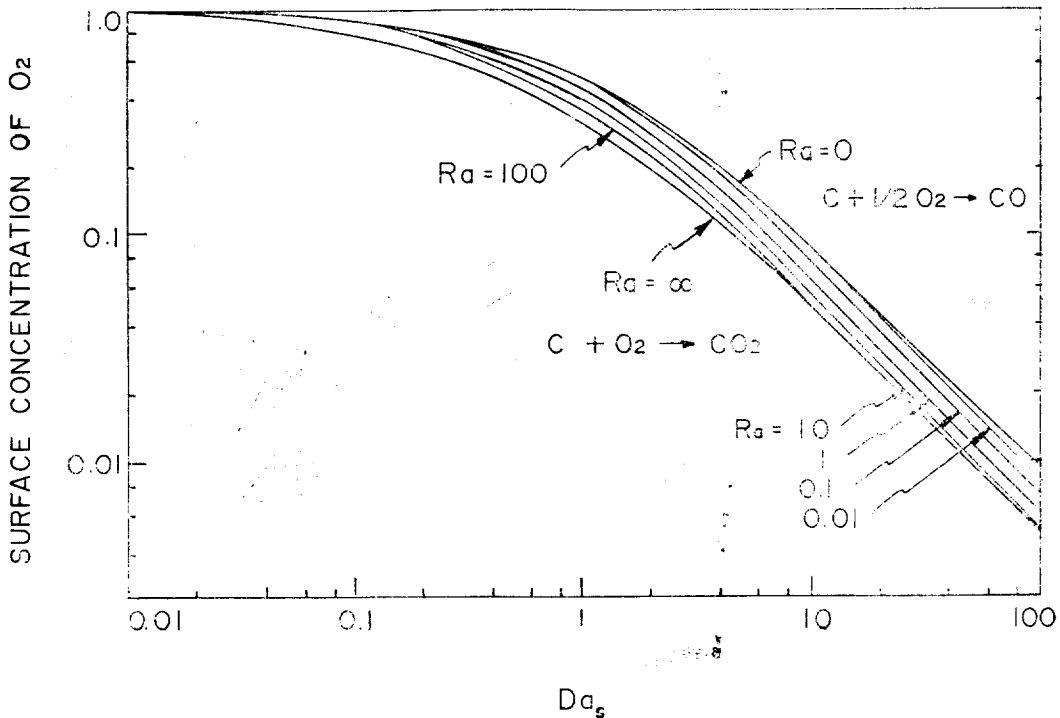


Fig. 2.

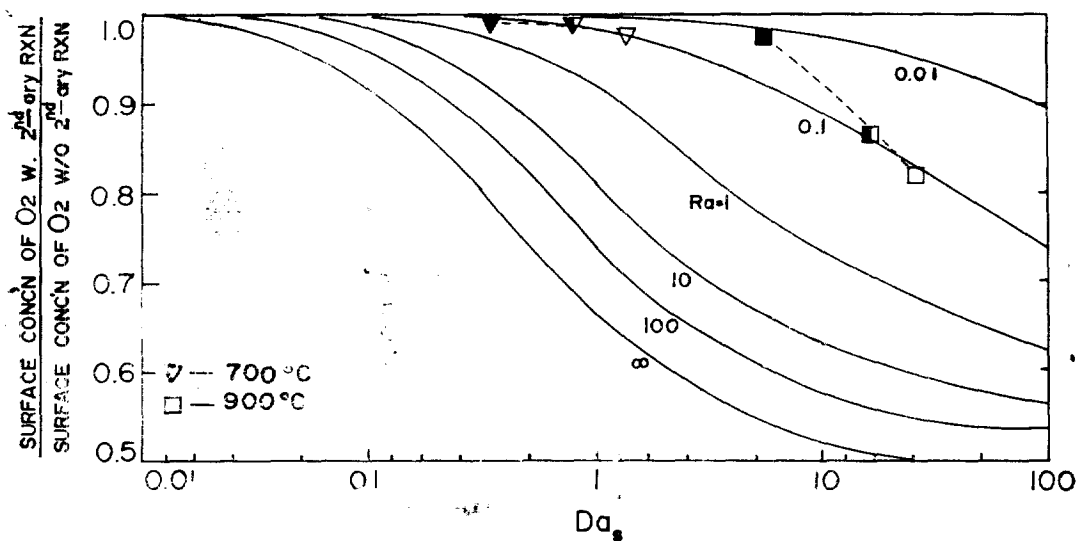


Fig. 3.

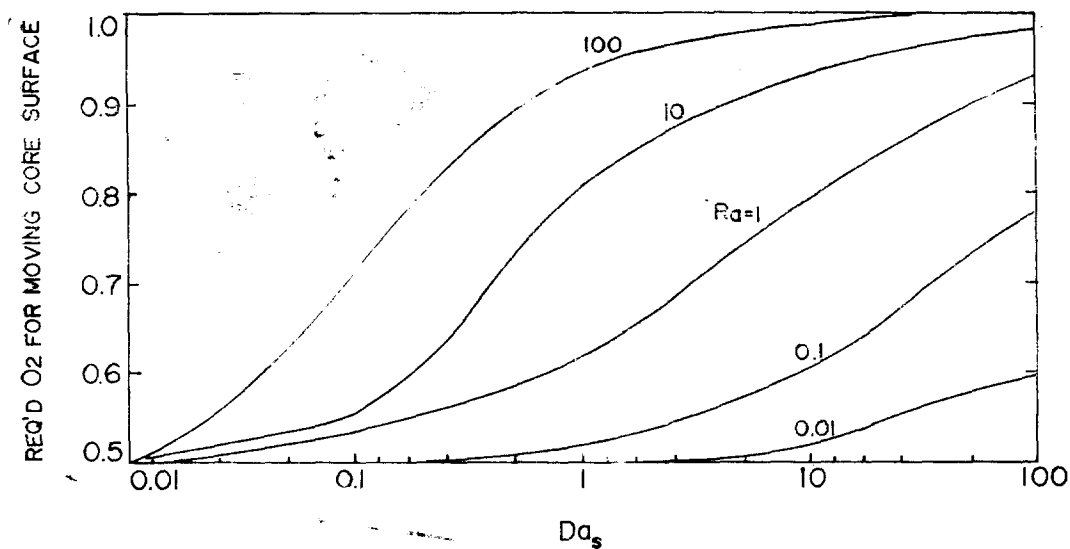


Fig. 4.

$$Y_{O_2} = \frac{1}{1+2Da_s}$$

의 점근곡선이 나타나는데 이 두 극단현상의 차이는 표면연소반응의 속도가 가스의 확산속도에 비해 작을 경우에는, 즉 $Da_s < 0.1$ 이면, 실질적으로 문제가 되지 않으나 Da_s 가 증가하여 가스의 확산저항이 증가함에 따라 심각해지고 실질적으

로 $Da_s > 10$ 이 되면 재연소반응의 속도가 매우 빠를때의 석탄의 가스화속도는 재연소반응의 속도가 매우 느릴때의 그것의 $\frac{1}{2}$ 에 다다르게 된다

Fig. 3는 재연소반응이 있을때와 재연소반응이 없을때의 Da_s 와 Ra 에 따른 산소농도의 비의 변화를 보인다.

이때 점선으로 표시된 부분은 무연탄의 연소

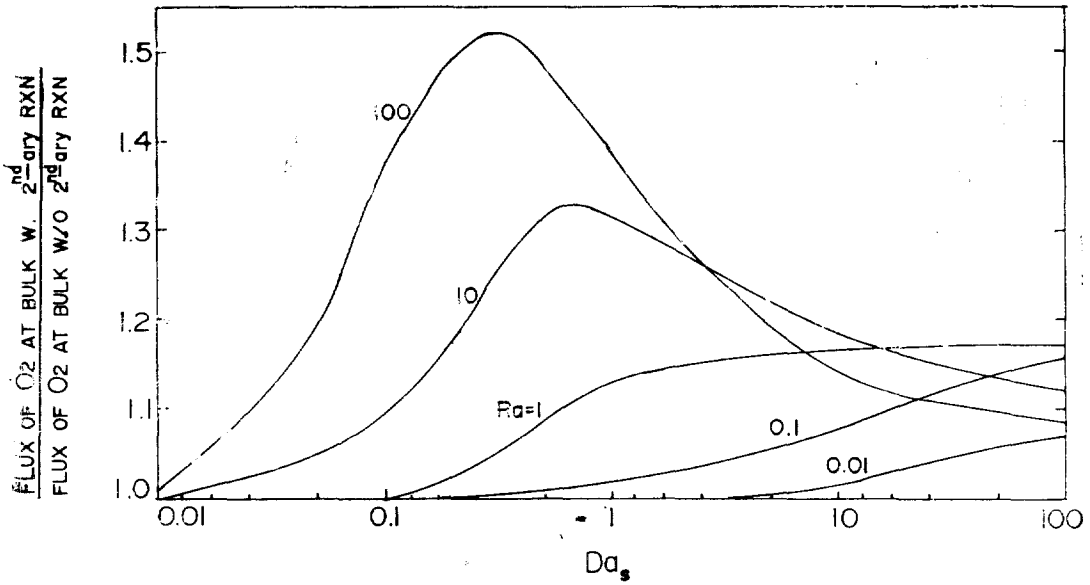


Fig. 5.

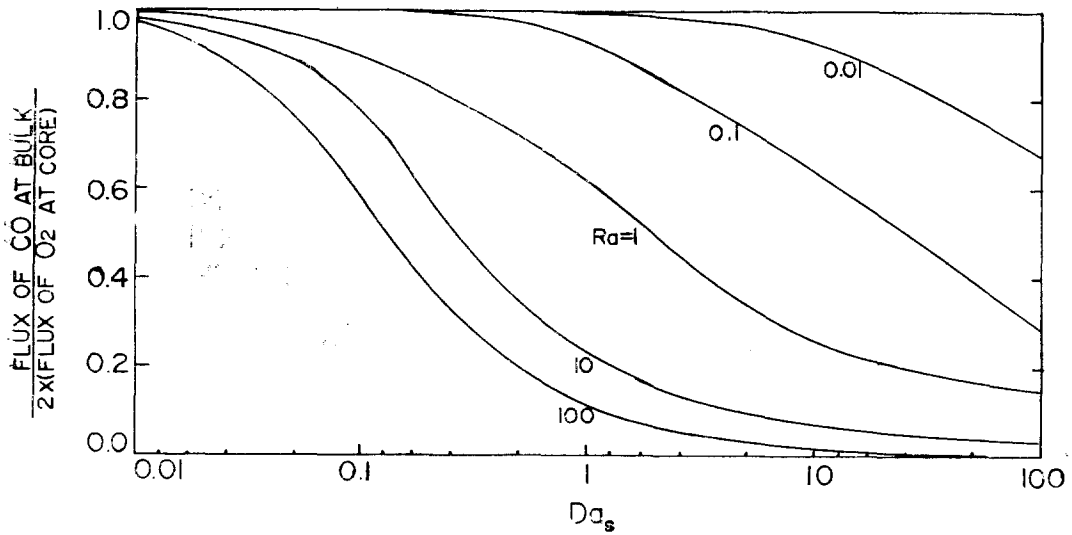


Fig. 6.

과정의 해석에서 洪과 朴¹⁰⁾이 사용한 자료의 범위를 나타내며, 까맣게 칠해진 것들은 연소가 일어나기 전의 상태를, 반만 칠해진 것들은 반쯤 타들어 갔을 때의 상태를, 그리고 회색 표시된 것들은 연소가 다 끝났을 때의 상태를 나타낸다.

재연소반응이 중요하지 않다고 본 그들의 결론이 부분적으로 타당함을 보인다.

(2) 가스화에 요구되는 산소의 양

Fig. 4는 Da_s 및 Ra 에 대하여 표면연소반응

에 의하여 탄소 1 mole 을 가스화하는데 요구되는 O_2 의 mole 수의 변화를 보인다.

요구되는 산소는 D_a 값의 증가에 따라 또 R_a 값의 증가에 따라 증가하며 R_a 값이 크면 클수록 CO_2 만의 생성을 의미하는 상한선에 급격히 다다름을 볼 수 있다.

(3) 총괄연소에 요구되는 산소의 양

Fig. 5 는 재연소반응이 있을때와 재연소반응이 없을때의 연소에 필요한 산소의 양의 비를 보인다.

이 값은 일정한 R_a 값에 대하여 낮은 D_a 에서는 1 에 머물고 D_a 가 증가함에 따라 증가하여 최대치에 이른 다음 다시 떨어짐을 볼 수 있는데 정점의 좌측은 CO 의 결핍으로 인한 재연소반응의 감소에 그리고 우측은 O_2 의 결핍으로 인한 표면연소반응속도의 감소에 기인하는 것이다. 또한 최대값은 이론적으로 최고 2 에 다다를 수 있으나 본 연구에서 취하고 있는 비교적 현실적인 R_a 값의 범위에서는 최고 1.5 정도를 기록하고 있어 재연소반응을 고려하지 않고 산소요구량을 예측한다면 실제 필요량에 비해 30 %정도 적게 추정하고 있음을 보이고 있다.

(4) 일산화탄소의 생성

석탄의 연소중 방출되는 CO 의 분율은 bulk phase에서 재연소반응을 유발하고 이는 연소기의 설계 및 운전에 중요한 인자이다.

Fig. 6 는 표면연소에 의해 방출되는 CO 와 CO_2 의 혼합기체중의 CO 분율의 변화를 보인다.

일반적으로 CO 의 분율은 D_a 및 R_a 의 증가에 따라 감소하며 적은 R_a 에서의 D_a 에 따른 감소속도는 매우 완만한 반면 큰 R_a 에서의 감소속도는 매우 급격하여 $D_a > 10$ 의 범위에서는 극히 적은 분율의 CO 가 방출됨을 볼 수 있다.

(5) 연소과정의 해석

특정 석탄입자의 연소과정은 시간에 따른 Damköhler Number D_a 및 Reaction Rate Ratio R_a 를 연속적으로 추적함으로써 위의 도표를 이용하여 파악할 수 있다.

특히 등온과정인 경우, 연소중 변화는 것은 회분층의 두께인 L 이며, 이때 Eq. (7)과 (8)에 의하여 $\frac{D_a}{R_a} = \text{const.}$ 를 만족시키는 D_a 와 R_a 값의 궤적은 하나의 연소과정을 나타내게 된다. Fig. 3 의 연소과정 곡선은 洪과 朴¹⁰⁾의 해석중 대표적인 연소과정의 예를 표시하고 있다.

IV. 결 론

본 논문은 미반응 석탄표면에서의 표면연소반응과 회분층에서의 재연소반응을 고려하여 석탄의 등온연소를 수식모형화하고 재연소반응이 전반적인 연소과정에 미치는 영향을 검토하여 다음의 결론을 얻었다.

(1) 석탄의 연소특성은 표면연소반응속도와 기체의 확산속도의 비로 표시된 Damköhler Number D_a 와 재연소반응속도와 표면연소반응속도의 비로 표시된 Reaction Rate Ratio R_a 에 의하여 지배된다.

(2) 미반응 석탄표면에서의 석탄가스화의속도는 $D_a < 0.1$ 인 범위에서는 실질적으로 재연소반응의 영향을 받지 않는 반면 $D_a > 10$ 인 범위에서는 심각한 영향을 받으며, 이는 R_a 값에 의존하게 된다.

(3) 석탄의 가스화에 요구되는 산소의 양, 방출되는 일산화탄소의 생성등의 연소 특성을 수차원변수로 된 일반적 도표를 작성하였으므로 특정한 석탄입자의 연소과정은 이 도표상의 궤적으로 나타낼 수 있다.

사용 기호

C_{CO}	CO 의 몰농도 g-mole/cm ³
C_{O_2}	O_2 의 몰농도 g-mole/cm ³
$C_{O_2, bulk}$	bulk phase에서의 O_2 의 몰농도 g-mole/cm ³
D_a	Eq. (7)에 의하여 정의된 무차원 parameter
k_H	재연소반응의 속도정수 cm ⁶ /sec·g-mole ²
k_s	표면연소반응의 속도정수 cm/sec
L	회분층의 두께

- R_a Eq. (8)에 의하여 정의된 무차원 parameter
 x 거리 cm
 Y_{CO} 무차원 CO 농도, $C_{CO}/C_{O_2, bulk}$
 Y_{O_2} 무차원 O_2 농도, $C_{O_2}/C_{O_2, bulk}$
 Z 무차원거리, x/L

References

1. S.P. Burke and T.E.W. Schumann, *Proc. 3rd Int. Conf. Bituminous Coal*, **2**, 485 (1931).
2. H.S. Caram and Amundson, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **16**, 171(1977).
3. M.A. Field, D.W. Gill, B.B. Morgan and P.G.W. Hawksley, "Combustion of Pulverized Coal." BCURA Leather head, Cherry Sons Ltd., Banbury, England (1967).
4. D. Gray, J.G. Cogoli and R.H. Essenhigh, *Adv. Chem. Ser.*, **131**, 72(1973).
5. J.B. Howard, G.C. Williams and D.H. Fine, "Fourteenth Symposium(International) on Combustion." The Combustion Institute, Pittsburgh, Pa., 975(1973).
6. O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering." John Wiley & Sons, Inc., N.Y.

(1962).

7. M.F.R. Mulcahy and I.W. Smith, *Rev. Pure Appl. Chem.*, **19**, 81(1969).
8. W.Z. Nusselt, *Ver. Deut. Ing.*, **68**, 124 (1924).
9. P.L. Walker, F. Rusinko and L.G. Austin, *Adv. Catal.*, **11**, 134(1959).
10. 朴元勲, 洪性安, 化學工學, **16**, 389(1978).
11. 鄭廣燮, 碩士論文, 서울大學校, 1980.

Figure Captions

1. The geometry of a flat plate burning coal
2. The normalized concentration of oxygen at the unreacted coal surface
3. The ratio of the real O_2 concentration at the unreacted coal surface to that if there were not the secondary homogeneous reaction. The broken curves represent typical combustion process of Park and Hong.
4. Moles of total O_2 required for burning 1 mole of C at the unreacted coal surface
5. The ratio of the real O_2 requirement to that if there were not the secondary homogeneous reaction
6. The fraction of CO in the combustion gas