

《報文》 HWAHAK KONGHAK Vol. 18, No. 5, October 1980, pp.351-358  
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

## 석탄 연소의 수식 모형화의 고찰 (Ⅱ)

—Boudouard 반응의 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

(접수 1980. 4. 11)

## A Critical Analysis on the Mathematical Modeling of Coal Combustion (Ⅱ)

—Effects of the Boudouard Reaction—

Kwang-Seop Jung 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*

(Received April 11, 1980)

### 요 약

기본표면연소반응( $C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$ ) 및 기상에서의 재연소반응( $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$ )에 이어 Boudouard 반응에 의하여 이차표면연소가 진행되는 석탄입자의 등온연소과정을 수식모형화 하고 이의 해석을 통하여 Double Film의 존재와 의미 그리고 Boudouard 반응( $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ )이 연소과정에 미치는 영향을 여러각도에서 검토하였다.

## ABSTRACT

The isothermal burning of coal was studied through a mathematical model which includes the Boudouard reaction at the coal surface ( $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ ) in addition to the primary surface reaction ( $C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$ ) and the secondary homogeneous reaction ( $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$ ).

The existence and significance of double-film are discussed as well as the effects of the Boudouard reaction on various aspects of the combustion process.

## I. 서 론

석탄의 연소는 많은 연구자에 의해 수식모형화 되어오고 있다.

석탄의 연소는 주로 미반응 석탄표면에서의 기본표면연소반응( $C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$ ), 기체막 혹은 회분층에서의 재연소반응( $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$ ) 그리고 미반응 석탄표면에서의 Boudouard 반응( $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ )의 세 반응에 의해 진행되는 것으로 알려져 있으나 60년대까지 보고된 연구논문들은 평형, 또는 위의 어느 하나 또는 두 반응만을 고려하여 Nusselt의 Single Film Model<sup>8)</sup> 또는 Burke와 Schumann의 Double Film Model<sup>1)</sup>을 적용하여 연소특성을 해석하였다.<sup>2)</sup>

저자들의 본 보문의 제 1부에서 재연소반응이 연소과정에 미치는 영향을 검토한 바 있으며 더 나아가 2차표면 연소반응인 Boudouard 반응이 전체적인 연소과정에 미치는 영향을 여러각도에서 살펴보고자 한다.

## II. 수식 모형

Fig. 1에 보인 바와 같이 Shrinking Core Model<sup>7)</sup>에 따라 연소중인 평판형의 석탄 입자를 고려하자.

산소는 석탄의 bulk phase로 부터 미반응 석탄 표면으로, 기본표면연소반응에 의해 생성된 일산화탄소는 확산에 의해 회분층(무연탄의 경우) 또는 기체막(순수한 탄소의 경우)을 통해 이

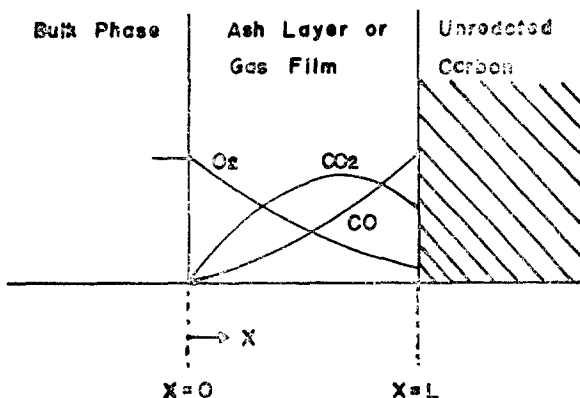


Fig. 1. The geometry of a flat burning coal

동하여 재연소반응을 일으키고, 여기서 생성된 이산화탄소는 미반응 석탄표면과 bulk phase를 향해 확산해 나아가며, 이 때 미반응석탄표면에 이르른 이산화탄소는 Boudouard 반응을 일으킨다.

연소되는 석탄의 표면을 고정시키고(가정상상태), 洪과 朴의 제안<sup>10)</sup>에 따라 기본표면연소반응은 산소에 관해 1차, 재연소반응은 산소에 관해 1차 그리고 일산화탄소에 관해 2차, Boudouard 반응은 이산화탄소에 관해 1차<sup>3,4,5,6,9)</sup>라 하면 산소, 일산화탄소와 이산화탄소의 회분층에서의 물질수지식과 경계조건은 다음과 같다.

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

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

$$CO_2: \frac{d^2 Y_{CO_2}}{dZ^2} + 2Ra \cdot Da_s Y_{O_2} Y_{CO}^2 = 0 \quad (3)$$

$$\text{B.C. : at } Z = 0, Y_{O_2} = 1 \quad (4)$$

$$Y_{CO} = 0 \quad (5)$$

$$Y_{CO_2} = 0 \quad (6)$$

$$\text{at } Z = 1, -\frac{dY_{O_2}}{dZ} = Da_s Y_{O_2} \quad (7)$$

$$-\frac{dY_{CO}}{dZ} = -2Da_s Y_{O_2} - 2Da_b Y_{CO_2} \quad (8)$$

$$-\frac{dY_{CO_2}}{dZ} = Da_b Y_{CO_2} \quad (9)$$

이때 무차원변수는

$$Z = x/L;$$

$$Y_{O_2} = C_{O_2}/C_{O_2, \text{bulk}}$$

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

$$Y_{CO_2} = C_{CO_2}/C_{O_2, \text{bulk}}$$

로 정의되고 기본표면연소 반응과 Boudouard 반응의 속도정수를 각각  $k_s$ 와  $k_b$ , 그리고 재연소 반응의 속도정수를  $k_H$ , 회분층을 통하는 모든 기체의 유효확산계수를  $D$ 라 하면

무차원계수(Dimensionless Parameter)는

$$Da_s = k_s L/D \quad (10)$$

$$Da_b = k_b L/D \quad (11)$$

$$Ra = k_H C_{O_2, \text{bulk}} L/k_s \quad (12)$$

로 정의되는데  $Da_s$ 는 미반응 석탄표면에서의 기본표면연소반응속도와 회분층에서의 산소의 확산속도의 비로 표시된 Damköhler Number, 또 하나의 무차원계수  $Da_b$ 는 미반응 석탄표면에서의 Boudouard 반응속도와 회분층에서의 산소의 확산속도의 비로 표시된 Damköhler Number,

그리고  $Ra$ 는 회분층에서의 재연소반응속도와 기본표면연소반응의 속도의 비를 나타내는 무차원 계수이다.

$E_q$ . (1)~(9)의 해석적인 해는 존재하지 않으므로 본 연구에서는  $E_q$ . (1)~(3)을 결합하고 경계조건을 이용하여 산소농도에 관한 2차미분방정식을 유도한 후, 이를 4<sup>th</sup>-order Runge-Kutta 법에 의하여 적분하고 Regula-Falsi 해법에 의하여 경계조건을 맞추며 풀었다. 계산과정중  $Da_s \cdot Ra$  및  $Da_b$ 의 값이 큰 영역에서는 미분방정식이 매우 경색(stiff)해지고 따라서 미반응 석탄표면에서의 농도의 결정이 매우 어려웠으며, 또한 홍과朴<sup>10)</sup>이 경험한 해의 수학적 다중성이 나타났다. 이에 관한 상세한 내용은鄭<sup>11)</sup>의 논문에 보고되어 있다.

### III. 결과 및 검토

아래에서는 Boudouard 반응이 석탄의 연소과정에 미치는 영향을 여러가지 중요한 관점에서 검토하고자 한다.

#### 1. Double Film의 형성

Fig. 2는 두개의 Damköhler Number  $Da_s$  및  $Da_b$ , 그리고 Reaction Rate Ratio  $Ra$ 에 따른 미반응 석탄표면에서의 탄산가스의 흐름을 도시함으로써, 기체막(순수한 탄소입자의 경우) 혹은

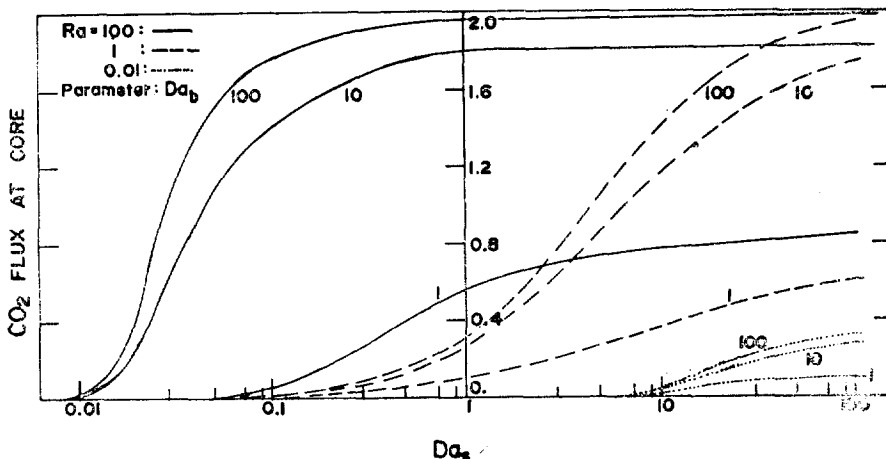


Fig. 2. The normalized flux of  $CO_2$  at the unreacted coal surface

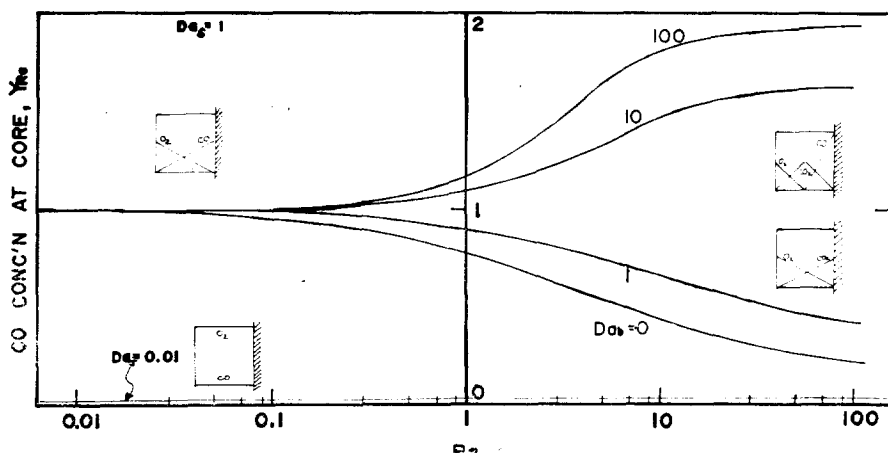


Fig. 3. The normalized concentration of CO at the unreacted coal surface

회분층(무연탄의 경우)에 존재하는 또 하나의 반응면의 형성과정을 보이게 된다.

Boudouard 반응의 속도가 매우 느릴 때에는 ( $Da_b < 0.01$ ) 미반응 석탄표면을 향한 탄산가스 흐름이 거의 없으나<sup>11)</sup> Boudouard 반응의 속도가 증가함에 따라 그 흐름은 증가하며,  $Ra$  값이 100 이고  $Da_b$  값이 100 인 경우에는 작은  $Da_s$  값에서 급격히 증가하여 상한값인 2에 다다름을 본다. 이는 개스화반응이 일어나고 있는 미반응 석탄표면이외에 또 하나의 반응면이 회분층(혹은 기체막)내에 형성되었음을 의미하는 것으로, 이 때 미반응 석탄표면에서의 연소반응에 의하여 생성된 일산화탄소와 bulk phase로부터 확산해 들어오는 산소는 회분층에 존재하는 또 하나의 반응면에서 반응한 후 다 소모되며, 따라서 산소와 일산화탄소의 확산은 더 이상 일어나지 않게 된다.

Fig. 3는 기본표면연소반응속도가 일정한 경우에 ( $Da_s = 1$ , 혹은 0.01)  $Ra$  및  $Da_b$ 에 따른 미반응 석탄표면에서의 일산화탄소의 농도를 도시함으로써 Double Film Model을 포함한 각 극단현상들이 형성될 수 있는 영역을 나타내게 된다.

$Ra < 0.1$  인 곳에서는  $Da_b$  값에 관계없이 일산화탄소의 농도가 일정한 값으로 수렴하며 이 영역에서는 기본표면 연소반응 속도가 재연소반

응의 속도에 비해 매우 빨라 회분층에서는 산소와 일산화탄소의 확산만이 일어나게 된다.

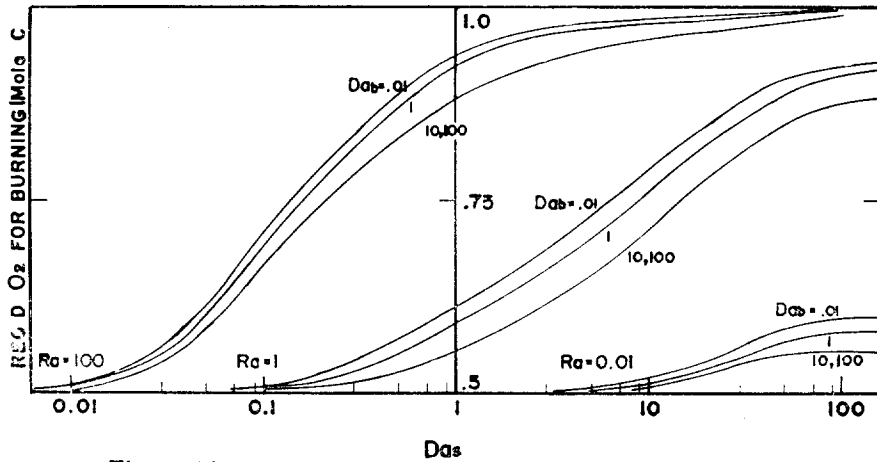
$Ra > 0.1$  인 경우에  $Da_b$  값이 10 및 100 일 때에는 Boudouard 반응의 영향을 받아  $Ra$  값의 증가에 따라 그 값이 증가하여 상한값인 2에 이르름을 본다. 이 영역에서는 Double Film Model에 의해 연소가 진행된다. 반면  $Da_b$  값이 1 일 때에는 재연소반응의 영향을 받아 일산화탄소의 농도가  $Ra$ 의 증가에 따라 감소하며, 이 영역에서는 재연소반응의 속도가 기본표면연소반응속도에 비해 매우 빨라 회분층에서는 주로 산소와 이산화탄소의 확산이 일어나게 된다. 그리고  $Da_s$  값이 0.01 일 때에는 일산화탄소의 결핍으로 반응이 거의 일어나지 않아 회분층에서는 산소의 확산만이 일어나게 된다.

## 2. 개스화 및 총괄연소에 요구되는 산소의 양

Fig. 4는 탄소 1 mole을 개스화하는데 요구되는 산소의 mole 수의 세 무차원계수에 따른 변화를 나타내고 있다.

석탄의 개스화에 요구되는 산소의 양은 Boudouard 반응의 속도가 증가함에 따라 감소하나, 전반적으로 볼 때 그 값은 Boudouard 반응보다는 오히려 재연소반응에 크게 영향을 받고 있음을 볼 수 있다.

Fig. 5는 총괄연소에 요구되는 산소의 양의


 Fig. 4. Moles of total  $O_2$  requirement for burning 1 mole carbon

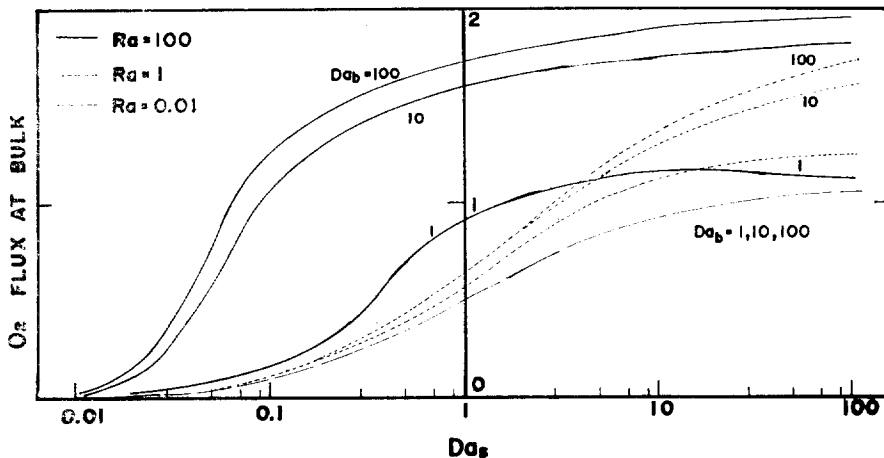
$Da_s$  및  $Da_b$ , 그리고  $Ra$ 에 따른 변화를 나타내고 있다.

$Ra$  값이 0.01 일 때에는  $Da_b$ 에 관계없이  $Da_s$  값의 증가에 따라 그 값이 증가하여,  $Ra$  값이 증가함에 따라 Boudouard 반응의 영향을 받고 있음을 본다. 특히  $Ra$  값이 100 이고  $Da_b$  값이 1 일 때에는 작은  $Da_s$  값에서는 0에 머물다가  $Da_s$  값의 증가에 따라 증가하여 완만한 정점을 이룬 후 다시 감소함을 볼 수 있는데, 이는 정점의 좌측에서는 매우 느린 기본표면연소반응속도로 인한 일산화탄소의 결핍에, 그리고 우측에서는 매우 빠른 재연소반응으로 인한 일산화탄소의 소모에 기인한다. 그러나  $Da_b$  값이 10 및 100

으로, 증가함에 따라 이러한 현상은 없어지고, 개스의 산화에 요구되는 산소의 양이 급격하게 증가하게 된다.

Fig. 6는 재연소반응의 속도가 일정한 경우에 ( $Ra = 100$ ) Boudouard 반응이 있을 때와 없을 때의 총괄연소에 요구되는 산소량의 비의  $Da_s$  및  $Da_b$ 에 따른 변화를, 즉 이차표면연소로 인해 더 요구되는 산소량을 보인다.

$Da_s < 0.01$ 인 곳에서는 그 비의 값이 1에 머물다가  $Da_s$  값이 0.1 근처에 이르르면,  $Da_b$  값이 10 혹은 100인 경우에 Boudouard 반응으로 인한 산소의 추가요구량이 8~10배 정도로 급격히 증가한다. 이는 재연소반응과 Boudouard 반


 Fig. 5. Real  $O_2$  requirement for the overall combustion of coal

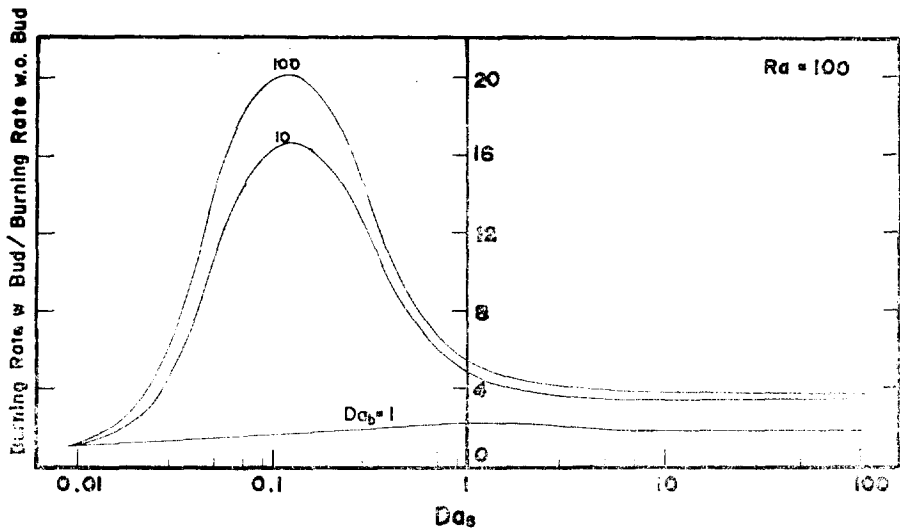


Fig. 6. The ratio of the real  $O_2$  requirement to that if there were not the Boudouard reaction.

응의 속도가 기본표면 연소반응의 속도에 비해 매우 빨라 일산화탄소의 생성속도가 상응적으로 증가하여 이의 산화에 필요한 산소량이 급격히 증가하기 때문이다. 그러나  $Da_s$  값이 증가함에 따라 극단현상이 이루어지게 되어 2로 수렴하며 결국 2배의 산소가 더 요구됨을 보인다.

### 3. 석탄의 깨스화속도

Fig. 7 은 미반응 석탄표면에서의 연소속도중 Boudouard 반응에 의한 연소속도의 비율의 세 무차원계수에 따른 변화를 보인다. 그 비율의 값

이 0 이면 석탄의 깨스화는 기본표면연소 반응에 의해 주도되며, 1 이 되면 Boudouard 반응에 의해 깨스화가 진행됨을 의미한다.

$Da_b$  값이 일정할 때,  $Da_s$  및  $Ra$  의 증가에 따라 그 비율의 값이 증가하여 점차 Boudouard 반응에 의해 깨스화가 진행됨을 알 수 있다. 특히  $Da_b$  값이 100 이고  $Ra$  값이 100 인 경우에는 작은  $Da_s$  값에서 그 값이 급격히 증가하며, 큰  $Da_s$  값에서도 Boudouard 반응에 의해 깨스화가 진행됨을 보인다. 즉 이 영역에서는 Double Film Model 에 의해 깨스화가 이루어지고 있음을 의

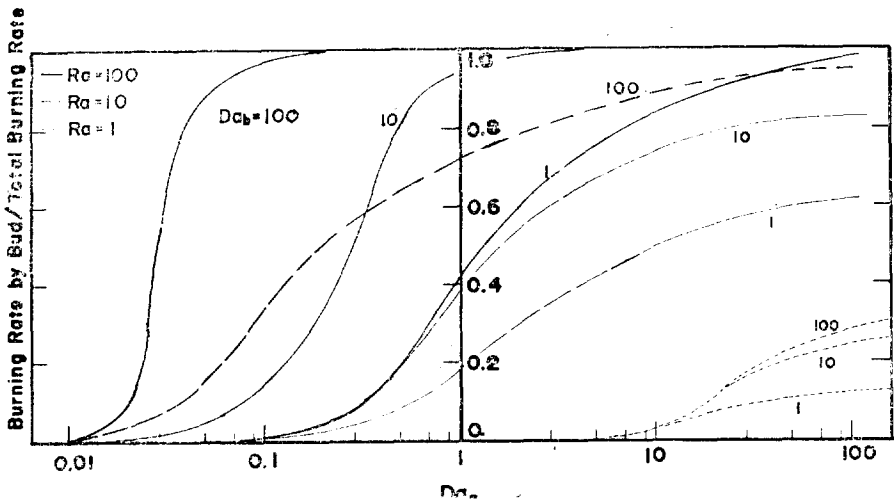


Fig. 7. The fraction of coal combustion only by the Boudouard reaction

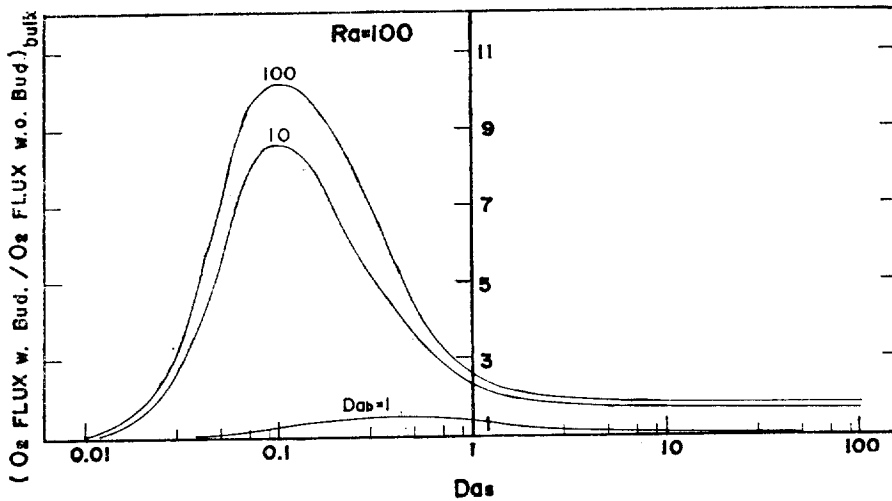


Fig. 8. The ratio of the total burning rate to that if there were not the Boudouard reaction

미한다.

Fig. 8은 재연소반응의 속도가 일정할 때 ( $Ra = 100$ ), Boudouard 반응이 있을 때와 없을 때의 개스화속도의 비의  $Da_s$  및  $Da_b$ 에 따른 변화를 보인다.

$Da_b$  값이 10 혹은 100인 경우에  $Da_s$  값이 0.1 근처에서 Boudouard 반응으로 인해 개스화속도가 16~20 배 정도로 급격히 증가하여 정점을 이룬 후 다시 급격히 떨어짐을 볼 수 있다. 이는 정점의 좌측에서는 매우 느린 기본표면연소반응 속도로 인한 개스화속도의 감소에, 우측에서는 미반응 석탄표면에서의 반응물의 결핍으로 인한 연소속도의 감소에 기인한다.

#### IV. 결 론

본 논문은 기본표면연소반응, 재연소반응 및 Boudouard 반응을 고려하여 석탄의 등온연소를 수식모형화하고 Boudouard 반응으로 인해 일어나는 연소과정상의 특징을 여러각도에서 검토하여 다음의 결론을 얻었다.

- (1) Boudouard 반응이 고려됨으로써 가능한 Double Film의 형성과정 및 그 유효영역을 본 반응계에서 정의된 세개의 무차원계수를 통해 고찰하였고 또한 본 보문의 제 1부에서 고려

된 극단 현상에 대해서도 살펴보았다.

- (2) 세 무차원계수의 값이 커짐에 따라 bulk phase로부터 확산해 들어온 산소는 미반응 석탄표면의 연소반응 보다는 주로 일산화탄소의 산화반응에 쓰인다.
- (3) 재연소반의 속도가 매우 빠른 경우에는  $Da_s$  값이 0.1 근처에서 Boudouard 반응으로 인한 산소의 요구량 및 미반응 석탄표면의 연소속도가 현저하게 증가한다.
- (4) 석탄의 개스화는 기본표면연소반응과 Boudouard 반응에 의해 진행된다, 세 무차원계수의 값이 증가함에 따라 주로 Boudouard 반응에 의해 미반응 석탄표면의 연소가 진행된다. 즉 Double Film이 최분층내에 형성되었음을 의미한다.

#### 사용 기호

$C_{\infty}$  일산화탄소의 mole 농도, gmole/cm<sup>3</sup>

$C_{\infty,2}$  이산화탄소의 mole 농도, gmole/cm<sup>3</sup>

$C_{\infty,3}$  산소의 mole 농도, gmole/cm<sup>3</sup>

$C_{\infty,bulk}$  bulk phase에서의 산소의 mole 농도, gmole/cm<sup>3</sup>

$Da_b$  Eq. (11)에 의하여 정의된 무차원계수

$Da_s$  Eq. (10)에 의하여 정의된 무차원계수

$k_B$  Boudouard 반응의 속도정수

$k_H$  재연소반응의 속도정수

$k_s$  기본표면연소반응의 속도정수

$L$  회분층(혹은 기체막)의 두께

$Ra$  Eq. (12)에 의하여 정의된 무차원계수

$x$  거리에 관한 변수

$Y_{CO}$  무차원 일산화탄소농도,  $C_{CO}/C_{O_2, bulk}$

$Y_{CO_2}$  무차원 이산화탄소농도,  $C_{CO_2}/C_{O_2, bulk}$

$Y_{O_2}$  무차원 산소농도,  $C_{O_2}/C_{O_2, bulk}$

$Z$  무차원거리,  $x/L$

### 참고 문헌

1. Burke S.P., Schumann T.E.W., *Proc. 3rd Int. Conf. Bituminous Coal*, **2**, 485 (1931)
2. Caram H.S., Amundson N.R., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **16**, 171 (1977).
3. Dutta S., Wen C.Y., Belt J., *Prepr., Div.*

*Fuel Chem., Am. Chem. Soc.*, **20** (3), 103 (1975).

4. Ergun S., Menster M., *Chem. Phys. Carbon*, **1**, 204 (1965).
5. Frank-Kamenetzki, "Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics", Plenum Press, New York (1969).
6. Hedden K., Lowe A., *Carbon*, **5**, 339 (1967).
7. O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering", John Wiley & Sons, Inc, N.Y. (1962).
8. Nusselt W.Z., *Ver. Deut. Ing.*, **68**, 124 (1924).
9. Walker P.L., Rusinko F., Austin L.G., *Adv. Catal.*, **11**, 134 (1959).
10. 朴元勳 · 洪性安, HWAHAK KONGHAK, **16**, 339 (1978).
11. 鄭廣燮, 碩士論文, 서울대학교 (1980).