

열천칭을 이용한 국내 무연탄의 고유 연소반응에 관한 실험연구

박균영 · 박영철 · 손재익 · 박원훈 *

한국동력자원연구소

* 한국과학기술원

(1986년 11월 3일 접수, 1987년 5월 6일 채택)

An Experimental Study on Intrinsic Combustion Kinetics of Korean Anthracite by Thermogravimetric Analysis

Kyun Young Park, Young-Cheol Bak, Jae-Ek Son and Won-Hoon Park

Korea Institute of Energy and Resources

* Korea Advanced Institute of Science & Technology

(Received 3 November 1986; accepted 6 May 1987)

요 약

석탄고유의 연소반응 기초자료를 얻기 위하여서는 연소반응이 율속인 영역에서 미시적 연소실험을 하여야 한다. 국내산 무연탄 중 대천탄(저질탄)과 함태탄을 대표 시료로 하여 열천칭(Thermogravimetric Analyzer)으로 상압하, 온도 600-680°C에서 열분석한 결과, 대천탄은 활성화에너지 28.5 kcal/g-mol, 빈도인자 $8.3 \times 10^6 \text{ cm}^{2.1} / \text{g-mol}^{0.7} \text{ sec}$, 산소농도에 대한 반응차수 0.7을 가지며, 함태탄은 각각 27.0 kcal/g-mol, $3.8 \times 10^3 \text{ cm}^3 / \text{g-mol} \cdot \text{sec}$, 1.0으로 나타났다.

화학반응 율속조건을 만족시키기 위하여서는 시료의 크기를 탄종류에 따라 사전에 실험적으로 결정하는 것이 가장 중요하며, 석탄입자의 세공크기가 작을수록 시료의 크기도 작아야 한다. 연소반응 속도는 전환율에 따라 반응초기에는 증가하다가 최대값을 가진 후 서서히 감소하는 경향을 나타내는데, 이것은 반응유효 기공면적의 변화에 기인하는 것으로 판단된다.

Abstract—A microscale combustion experiment was performed under the chemical reaction control conditions in order to measure the intrinsic combustion kinetic data of coal. Daechon coal (low calorific value) and Hamtae coal (normal calorific value) are chosen as two representative Korean anthracites for thermogravimetric analysis.

Measured activation energy, frequency factor, and reaction order of oxygen concentration are 28.5 kcal/g-mol, $8.3 \times 10^6 \text{ cm}^{2.1} / \text{g-mol}^{0.7} \text{ sec}$, 0.7 for Daechon coal; 27.0 kcal/g-mol, $3.8 \times 10^3 \text{ cm}^3 / \text{g-mol} \cdot \text{sec}$, 1.0 for Hamtae coal, respectively, under atmospheric pressure, and between 600°C and 680°C.

It is found the most important to predetermine the sample mesh size of each coal, so that the chemical reaction control conditions are guaranteed. The reaction rates are observed to increase with time until they reach a maximum, then decrease slowly as reaction goes to completion. This phenomenon can be explained to be caused by the change of reaction surface area, i.e., by the change of pore structure as the reaction progresses.

1. 서 론

현재 유가가 하락상태에 있으나 이것은 단기적인 현

상이며, 우리나라에서는 석탄의 에너지원으로서의 중요성과 그에 따른 수요가 계속 증가되는 추세이다. 국내 석탄 연소기술은 가정용 난방 및 취사에 사용되는 연탄

연소, 발전소, 산업체 보일러에 사용되는 미분탄 연소와 스톡아식 연소기술 등이며, 1980년대 이후로는 유동층 연소기술의 개발 및 실용화가 활발히 진행되고 있다. 그러나, 이상과 같은 여러가지 연소기술의 개발연구에 공통적으로 필요한 국내 무연탄 연소에 대한 빈도인자(frequency factor), 활성화에너지 등의 기본적인 연소반응 자료는 별로 없는 실정이다.

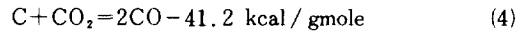
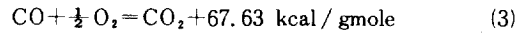
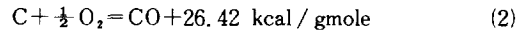
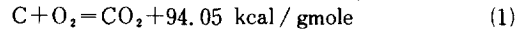
남궁과 류[1]는 국내 무연탄에 대해 70 mesh 이하 분탄을 지름 13mm, 높이 10-15mm 정도의 원주형으로 성형하여 연소실험을 수행하였으며, 여기에서 얻어진 연소반응 데이터를 Parker와 Hottel[2]의 연소반응 모델을 이용하여 해석함으로써 활성화에너지 및 빈도인자를 구하였다. 사용된 시료의 크기로 보아 시료내의 반응가스 농도 분포를 균일하게 유지하기 어려우며, 실험적으로 농도 분포를 측정하는 일이 용이하지 않다. 따라서, 남궁과 류는 연소반응이 회분층 내의 미연소 부분의 표면에서만 일어난다는 가정하에 연소반응 자료를 구하였다. 그러나, 실제로는 반응가스가 시료내에 존재하는 세공(pore)을 통하여 시료 내부로 침투하여 시료 내부에서도 연소반응이 일어난다. 시료의 크기를 줄이면 시료 표면과 시료 중심부사이의 반응가스 농도차이도 줄어들게 되며, 어느 크기 이하에서는 그 농도 차이가 무시할 정도가 되어 시료내의 반응가스 농도 분포가 거의 균일하게 된다. 이러한 조건하에서 연소실험을 수행함으로써 석탄의 고유 연소반응 데이터(intrinsic combustion kinetic data)를 구하고자 하는 실험이 외국 석탄에 대해서는 많은 연구가 이루어져 있다[3-5]. 그러나, 국내 무연탄에 대해서는 아직 이러한 미시적 연소반응 연구가 수행된 적이 없는 것으로 알고 있다.

본 연구에서는 국내의 무연탄에 대하여 상기와 같은 미시적 연소반응 실험을 통하여 빈도인자, 활성화에너지, 반응가스 농도에 대한 반응차수 등의 기초 연소반응 자료를 얻었다. 실험에 사용된 석탄은 충남 지역의 저질탄인 대천탄(2,500 kcal/kg)과 강원도 태백탄전의 함태탄(5,400 kcal/kg)이며 석탄의 대표적인 성분 분석은 Table 1에 나타나 있다.

2. 이론적 고찰

석탄 연소반응에 대한 열역학 및 반응속도론적 고찰은 Walker 등[6], Laurendeau[7], Essenhigh[8] 등에 의해 이미 깊이 있게 다루어졌으며 여기서는 본 연구에서 시도된 연소실험과 실험결과와 분석에 관련된 내용만을 고찰한다.

석탄의 연소는 다음의 4가지 주요 반응에 의해 진행되는 것으로 알려져 있다.



(3)식은 직접적으로 석탄연소(탄소입자의 소멸)에는 참여하지 않지만, 일산화탄소와 이산화탄소의 생성비율을 조절하여 (2), (4)식에 의한 석탄연소에 간접적으로 영향을 미치게 된다. 또한 (3)식의 반응속도는 700°C 이하에서는 별로 빠르지 않은 것으로 알려져 있다[9, 10]. (4)식에 의한 석탄 연소반응은 온도가 800-900°C 이상이 되면서부터 무시할 수 없을 정도로 커지며 실제로 연탄 연소시 총괄적인 연소속도를 결정하는데 중요한 반응으로 지적되고 있다[11].

그러나, (4)식에 의한 반응속도는 본 실험에서 사용된 온도범위(600-680°C)에서는 무시할 정도로 적을 것으로 생각된다. Arthur[12]와 Rossberg[13]는 상기 연소반응에 의해 생성되는 일산화탄소와 이산화탄소의 비율을 예측하는 실험식을 제안하였다. 본 연구에서는 연소반응 생성물의 농도보다는 석탄 중에 포함된 탄소의 소모속도가 관심의 대상이며 자세한 내용은 Walker 등[6], Sherman과 Landry[14] 등에 의하여 연구 보고되어 있다.

석탄 연소속도를 예측하는데는 통상 Langmuir-Hinshelwood 형태의 반응속도식과 다음의 Arrhenius식 형태의 속도식이 사용되는데 본 연구에서는 후자의 방법을 택하였다[4].

$$\frac{dx}{dt} = S K_o' \exp(-E/RT) Co_2^n \quad (5)$$

여기서 x 는 전환율, t 는 시간, S 는 연소반응면적(시료의 표면적 뿐만 아니라 세공내의 유효 반응면적 포함), K_o' 는 빈도인자, E 는 활성화에너지, R 은 기체상수, T 는 반응온도(절대온도), Co_2 는 산소의 농도, n 은 산소농도의 반응차수이다. 어느 순간에서의 전환율 x 는 반응 중 그 시점에서의 시료 무게를 측정함으로써 다음과 같이 계산된다.

$$X = \frac{W_o - W_v - W}{W_o - W_v - W_a} \quad (6)$$

여기서 W_o 는 반응전의 시료의 무게, W_v 는 시료내에 포함된 휘발성 물질의 무게, W_a 는 시료내의 회분(ash)의 무게, W 는 어느 일정 순간에서의 시료의 무게를 나타낸다.

연소반응면적 S 는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 반응

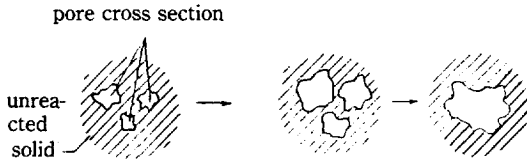


Fig. 1. Pore growth.

초기에는 연소반응이 진행됨에 따라 세공이 확장됨으로 증가하게 되지만 세공이 더 커져서 인접한 세공과 합쳐 되면 오히려 감소하게 된다. 연소반응면적의 변화를 수량적으로 예측하는 여러가지 모델들이 제안되어 있다 [15-19]. 그러나, 석탄내의 세공의 크기, 모양, 분포 형태 등이 대단히 복잡하고 다양하여 모델에 의한 반응 유효면적을 정확히 예측하기는 용이한 일이 아니다.

식 (5)로부터 K_0 및 E 값을 구하기 위해서는 산소의 농도를 일정하게 유지시켜 주어야 한다. 즉 시료의 표면이나 시료의 중심부사이에 산소농도 차이가 거의 없이 시료 전체에 걸쳐 균일한 산소농도 분포를 갖는 것이 중요하다. 시료내의 산소농도의 분포형태에 따라 석탄의 연소는 다음과 같은 3가지의 율속영역(reaction control region)으로 구분할 수 있다.

2-1. 화학반응 율속영역(Chemical reaction control region)

Fig. 2에서 보는 바와 같이 시료 주위의 경계면을 통한 반응가스(산소)의 전달속도와 시료내의 세공을 통한 반응가스의 확산속도가 시료와 반응가스의 반응속도에 비해 상대적으로 매우 크면 시료내의 반응가스 농도 분포가 거의 균일하게 되고 총괄적인 반응속도는 시료와 반응가스의 고유 반응속도(intrinsic reaction rate)에 의해 지배되며, 시료 주위의 경계면 및 시료내 세공을 통한 반응가스의 물질전달 저항은 총괄적인 반응속도에 별 영향을 미치지 못한다. 동일한 반응조건(시료 크기, 반응온도, 반응가스 농도)하에서도, 석탄의 종류에 따라 반응성의 차이가 있을 수 있으므로 율속 영역이 달라질 수 있다. 또한, 시료내의 반응가스 농도 분포가 균일하게 유지된다고 하더라도, 식 (5)에서 반응유효면적 S 가 반응에 의한 세공의 확장으로 인하여

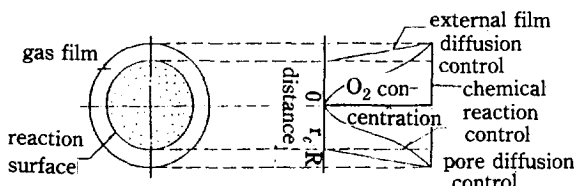


Fig. 2. Classification of reaction control region.

변하게 되므로, 반응속도도 반응이 진행됨에 따라 달라지게 되며 이러한 현상은 이미 실험적으로 증명되어 있다[4].

2-2. 세공확산 율속영역(pore diffusion control region)

시료내의 세공을 통한 반응가스의 확산속도가 시료와 반응가스의 고유 반응속도에 비해 상대적으로 느려지면, 시료내의 반응가스 농도에 구배가 생기게 되며, 총괄 반응속도는 시료와 반응가스의 고유 반응속도 뿐만 아니라 세공을 통한 반응가스의 확산속도의 영향을 받게 된다. 반응이 진행됨에 따라 세공이 확장함으로, 반응 시간이 지남에 따라 반응가스의 유효 확산계수가 증가하고 이에 따라 시료내 반응가스의 농도 분포도 변하게 된다. 이러한 반응조건하에서 연소실험을 할 경우 실험 데이터를 해석하기 위해서는 반응가스의 유효 확산계수를 알아야 하는데 유효 확산계수가 반응시간, 시료내의 위치에 따라 변하기 때문에 이를 정확히 측정 또는 예측하는 것은 용이한 일이 아니다. 반응가스 확산속도의 영향 때문에 세공확산 율속하에서의 연소시험 데이터로부터 식 (5)를 이용하여 활성화에너지를 구할 경우, 화학반응 율속하에서 구한 고유 활성화에너지보다 적은 값을 나타내게 된다.

2-3. 외부막 확산율속영역(external film diffusion control region)

반응온도의 상승 등으로 인하여 시료와 반응가스의 반응속도가 시료 표면을 둘러싼 경계면을 통한 반응가스의 이동속도보다 커지게 되면 반응가스는 경계면을 통과하여 시료의 표면에 도달하자마자 반응하여 없어지므로 시료 내부로 침투할 수 없고, 따라서 시료 표면에서의 반응가스 농도는 0이 되고 총괄 반응속도는 시료 표면을 둘러싼 경계면을 통한 반응가스의 이동속도에 의해 결정된다. 이러한 반응조건하에서는 식 (5)에서 구한 활성화에너지 값이 0에 가까운 값을 갖게된다.

이상에서 고찰한 바와 같이 석탄 고유의 연소반응 데이터(intrinsic combustion kinetic data)를 구하기 위해서는 화학반응 율속영역에서 연소실험을 수행하는 것이 바람직하다. 이러한 실험조건을 형성시키는 데는 석탄의 고유 반응성, 세공의 크기 분포, 실험에 사용되는 시료의 크기, 반응온도, 반응가스 유속 등이 주요인자가 되며, 이중에서 전자의 2개 인자는 주어진 석탄 자체의 고유의 성질이므로 조절이 불가능하고 나머지 시료의 크기, 반응온도, 반응가스 유속 등을 조절함으로

써 연소반응이 윤택이 되도록 해야 한다.

3. 실험

3-1. 실험조건의 결정

3-1-1. 시료의 크기

화학반응 윤택영역에서는 반응가스 농도 분포가 균일하므로 시료의 크기를 변화시켜도 (5)식으로 표시되는 반응속도는 이론적으로 차이가 없어야 한다. 이러한 반응조건을 만족시키는 시료 크기의 범위는 이미 언급된 바와 같이 시료 고유의 반응성, 시료내 세공의 크기 분포 등의 영향을 받는다. 예를 들면 세공의 크기가 작거나 고유 반응성이 큰 석탄은 동일한 반응온도, 압력, 반응가스 농도하에서 상대적으로 시료의 크기를 작게 해야 화학반응 윤택의 조건을 만족시킬 수 있다. 본 실험에 사용된 대천탄과 함태탄의 적정 시료 크기를 결정하기 위하여 각 탄에 대하여 시료의 크기를 변화시키면서 반응속도를 측정하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 대천탄의 경우 600°C에서 시료 크기 30-40 mesh와 40-60 mesh 사이에는 반응속도차이가 별로 없었으나 20-25 mesh의 시료는 약간 낮은 반응속도를 나타냈다. 따라서 대천탄의 경우 반응온도 600°C에서는 시료의 크기를 30-40 mesh보다 작게 해야 화학반응 윤택 조건을 만족시킬 수 있다.

어느 주어진 시료 크기에 대하여 화학반응 윤택 조건이 만족되었다고 하더라도 반응온도를 증가시키면 반응속도가 증가되므로 세공확산 윤택영역으로 전이될 수 있기 때문에 이것을 확인하기 위하여 본 실험에서 사용된 최고 반응온도인 680°C까지 증가시켰는데 30-40

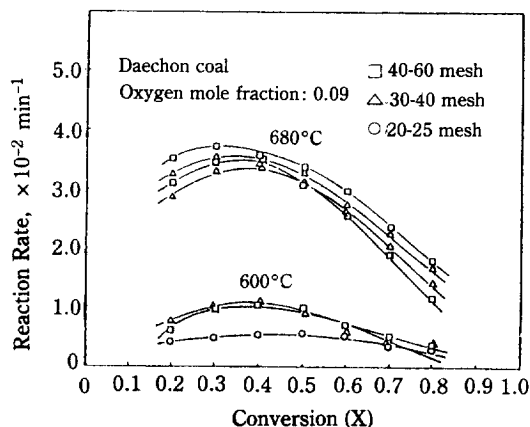


Fig. 3. The size effect of coal sample on the reaction rate.

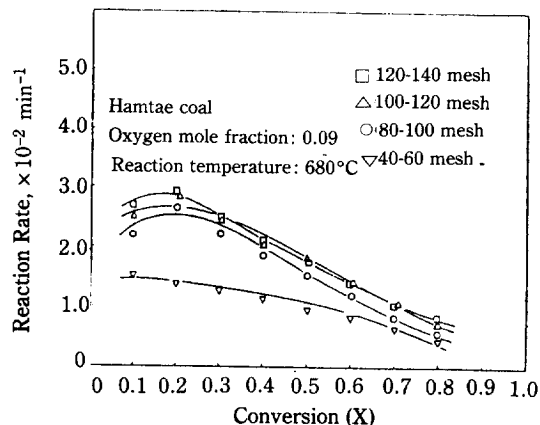


Fig. 4. The size effect of coal sample on the reaction rate.

mesh와 40-60 mesh 사이에 반응속도 차이가 별로 없었으므로 대천탄의 경우 본 실험에서는 40-60 mesh의 시료 크기를 사용하기로 결정하였다.

한편, 함태탄의 경우는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 시료의 크기가 100-120 mesh 이하가 되어야 시료의 크기에 대한 영향이 없어지는 것을 알 수 있다. 이와같이 똑같은 반응온도, 반응가스 농도하에서 석탄에 따라 화학반응 윤택 조건을 만족시키는 시료의 크기가 상당히 달라질 수 있다. 대천탄과 함태탄의 세공의 크기 분포를 mercury porosimeter를 이용하여 측정한 결과는 Fig. 5와 같다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 함태탄의 세공은 대천탄의 세공에 비해 상대적으로 매우 작다. 따라서 함태탄의 경우 대천탄에 비해 세공을 통한 반응가스의 확산속도가 느릴 것으로 생각되며 이러한 원인으로 인하여 대천탄이 화학반응 윤택 조건을 만족시키는 시료의 크기에서 함태탄은 세공확산 윤택영역에 속

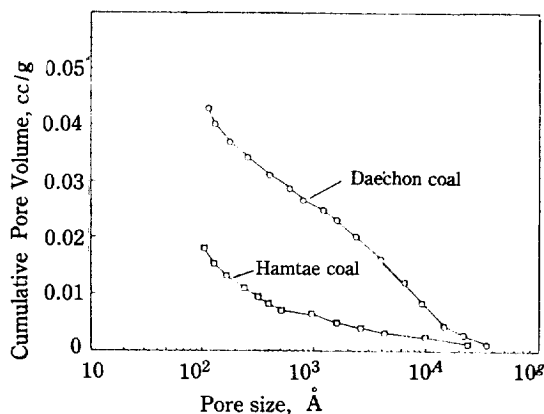


Fig. 5. Pore size distribution for Daechon and Hamtae coal.

하게 되는 것으로 판단된다. 이와같이 함태탄의 경우는 시료의 크기를 대천탄보다 더 작게 해야 하며 본 실험에서는 120-140 mesh로 하였다.

시료의 무게를 적게 할수록 반응가스의 물질전달 저항을 줄인다는 점에서 유리하나 본 실험에서 사용된 열처리의 감응도를 고려하여 3mg 정도로 하였다.

3-1-2. 반응온도 범위

활성화에너지를 구하기 위한 반응온도의 변화 폭은 크면 클수록 좋지만 온도가 너무 낮으면 반응속도가 너무 느려지고, 반응온도가 너무 높아지면 반응속도의 상승으로 인하여 반응가스가 시료 표면에서 대부분 반응해 버려 시료내에 균일한 반응가스 농도 분포를 형성시킬 수 없다. 20-25 mesh 크기의 대천탄에 대하여 비등온 연소실험을 한 결과로부터 반응속도와 온도와의 관계를 보면 Fig. 6과 같으며, 그림에서 보는 바와 같이 반응온도 700°C 이상에서는 가울기의 절대값(활성화에너지)이 감소하는 경향을 보이는데, 이것은 700°C 이상에서 반응이 세공확산 율속영역으로 전이하는 것을 보여준다. 본 실험에서는 600°C-680°C를 반응온도 범위로 하였다.

3-1-3. 반응가스 유속 및 농도범위

반응가스의 유속이 커지면 시료 표면을 둘러싼 경계

면을 통한 물질전달 속도가 빨라져서 좋으나, 유속이 증가할수록 반응가스의 흐름에 의해 시료 저울에 미치는 힘이 증가하여 시료의 무게 측정의 정밀도가 떨어진다. 반응가스 유속 500 cc/min와 300 cc/min 사이에 반응속도의 변화가 없었으며, 이것은 이 정도의 유속에서는 경계면을 통한 반응가스의 물질전달 저항이 무시할 정도임을 간접적으로 나타내고 있다.

본 실험에서는 반응가스(희석가스포함) 유량을 300 cc/min로 하였다.

식 (5)에서 반응가스 농도의 차수(n)를 결정하기 위해서는 산소의 농도를 변화시켜야 한다. 본 실험에서는 산소의 농도를 5%에서 21%까지 변화시켰다.

3-2. 실험방법

시료를 약 3mg 정도 시료저울에 넣고 질소가스를 통과시키면서 시료의 온도를 800°C까지 증가시켜 시료 내에 포함되어 있는 수분과 휘발성 물질을 제거한다. 800°C에서 무게 감량이 더 이상 없을 때까지 약 30분 정도 유지한 후, 질소가스를 통과시키면서 냉각시키고 냉각이 끝난 뒤 질소대신 미리 정해진 농도의 반응가스를 통과시키면서 일정한 온도하에서 시간에 따른 무게 감량 속도를 측정한다. 시료의 크기가 작기 때문에 시료내의 온도 구배는 무시할 정도이다[20]. 무게감량속도가 현저히 떨어지면 다시 말해서 반응이 거의 종결되

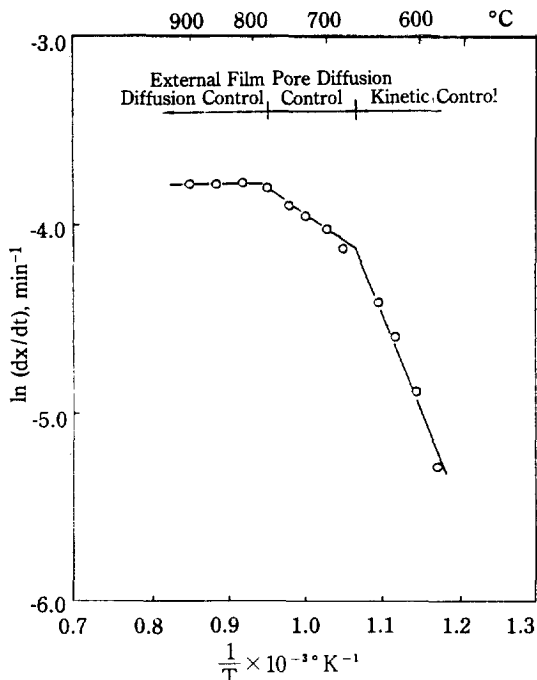


Fig. 6. Reaction rate vs. reciprocal of temperature for a non-isothermal reaction.

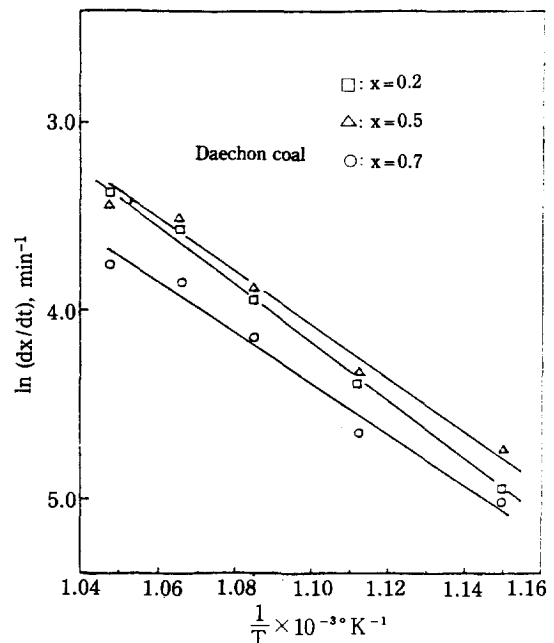


Fig. 7. Arrhenius plots for Daechon coal.

어 전환율이 1에 가까워지면, 반응온도를 950°C로 증가시켜 시료내에 남아있는 미연탄소분을 완전히 제거한다. 이렇게 함으로써 시료의 무게감량속도(반응속도)와 시료내에 포함된 휘발성물질, 고정탄소, 회분의 양을 동시에 측정할 수 있다. 무게감량속도와 휘발성물질, 고정탄소, 회분의 양으로 부터 식 (6)을 이용하여 다음과 같이 연소반응 속도를 결정한다.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{(W_o - W_v - W_a)} \frac{dw}{dt} \quad (7)$$

연소속도 측정에는 Dupont 사 제품인 TGA-951을 사용하였다. TGA-951은 sample pan과 시료의 무게를 합해서 최대 500mg까지의 무게를 측정할 수 있으며, 정확도는 1% 내에서 2 μ g까지 측정할 수 있으며, 최고사용 온도는 1200°C까지이다. 또한 수평형 반응기이므로 높은 반응가스 유속(최대 1000 cc/min)에서도 사용할 수 있는 장점이 있다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 활성화에너지

Fig. 7과 Fig. 8에 대천탄과 함태탄에 대하여 산소물분율 0.09, 전환율 0.2, 0.5, 0.7 일 때의 반응속도의 대수치와 반응온도의 역수의 관계를 나타냈다. Regression에 의하여 기울기로부터 활성화에너지를 구하면, 전환율에 관계없이 오차범위 $\pm 10\%$ 정도에서

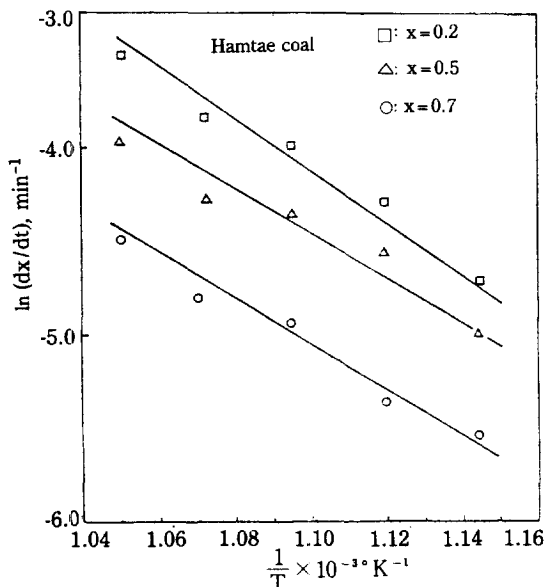


Fig. 8. Arrhenius plots for Hamtae coal.

Table 1. Chemical Properties of Daechon and Hamtae Coal.

		충남탄전 (대천탄)	태백탄전 (함태탄)
공업분석	수 분 (%)	5.35	3.45
	휘 발 분 (%)	2.5	4.64
	고정탄소 (%)	32.65	65.83
	회 분 (%)	59.50	26.08
회분분석	SiO ₂ (%)	63.52	49.84
	Al ₂ O ₃ (%)	21.98	32.79
	Fe ₂ O ₃ (%)	5.38	11.07
	CaO (%)	Trace	Trace
	MgO (%)	1.74	2.60
	K ₂ O (%)	5.90	3.19
	Na ₂ O (%)	0.30	0.22
발 열 량 (kcal/kg)		2510	5410

유사한 값을 가졌으며, 평균 활성화에너지 값은 대천탄의 경우 28.5 kcal/mole, 함태탄의 경우 27.0 kcal/mole이었다.

외국에서 발표된 흑연과 석탄에 대한 활성화에너지 값을 Table 2에 표시하였다. 석탄이 흑연에 비해 낮은 활성화에너지를 갖는 것은 석탄내에는 연소반응의 활성

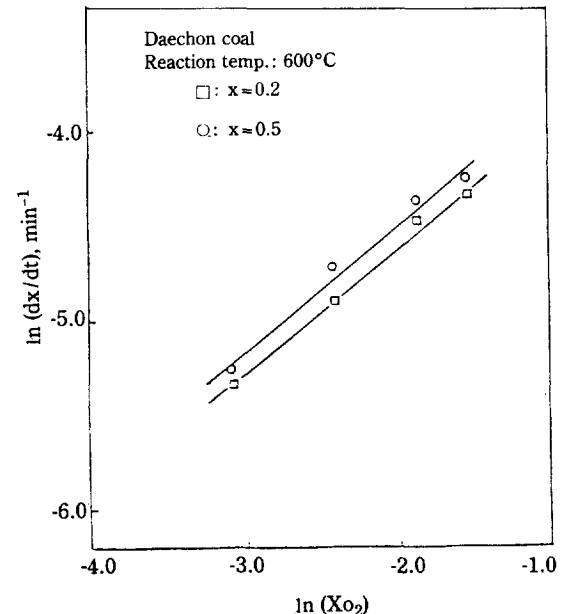


Fig. 9. The effect of oxygen concentration on the reaction rate for Daechon coal.

Table 2. Activation energies of graphites and coals.

Sample Type	Temp. Range	Activation Energy Kcal/mole	Experimental method	References
Carbon and Graphite	500-600°C	44.0	Thermobalance (single particles)	Gregg and Tyson [21]
Graphite	600-1500°C	39.0 ($T < 700^\circ\text{C}$)	Ditto	Gulbransen et al. [22][23]
Graphite	700-800°C	47-53	Ditto	Rodriguez-Reinoso et al. [24]
Bituminous Coal	424-576°C	31.0	Ditto	Dutta and Wen [4]
Lignite Coal	400-550°C	30.5	Ditto	Tseng et al. [25]

도(activity)를 높여주는 Fe, K, Na 등의 금속물질이 포함되어 있기 때문인 것으로 생각된다. 대천탄, 함태탄의 경우 외국 석탄에 비해 약 10-15% 정도 낮은 활성화에너지를 갖는 것으로 나타났는데 이에 대한 정확한 원인은 현재로서는 알 수가 없다.

4-2. 산소농도의 반응차수

Fig. 9와 Fig. 10에 대천탄과 함태탄에 대하여 일정한 반응온도(600°C)하에서 측정된 반응속도의 대수치와 산소농도의 대수치의 관계를 나타냈다. 기울기로부터 산소농도의 반응차수를 구하면 함태탄에 대하여 각각 0.7, 1.0이다.

석탄의 연소반응에 있어서 산소농도의 반응차수는 반

응압력에 따라 0에서 1.0사이의 값을 가질 수 있다. Walker 등[6]에 의하면 대부분의 경우 석탄 연소반응의 산소농도 반응차수는 1.0이나 1.0에 가까운 값을 갖는 것으로 보고되어 있다. 그러나, Karsner와 Perlmuter[26]는 산소농도 반응차수가 1.0보다 상당히 작은 0.7-0.74의 값을 가진다고 발표했으며, Carpenter와 Giddings[27]는 산소농도의 반응차수가 0.5이며 그 이유는 산소가 화학흡착되기 전에 분자상태에서 원자상태로 분해되기 때문이라고 하였다. Hsia [28]도 미국 텍사스 갈탄의 연소실험에서 반응차수가 0.7에 가까운 값을 얻었다고 발표하였다. 산소농도의 반응차수는 연소반응이 흡착, 표면반응, 탈착 등의 과정을 거쳐 이루어지기 때문에 석탄 고유의 성질, 연소반응의 조건에 따라 변할 것으로 생각되며 Arrhenius 식 형태의 반응식으로 연소반응속도를 예측할 경우 산소농도의 반응차수를 이론적으로 정확히 예측하기는 어려운 것으로 생각된다. 본 실험에서 얻어진 산소농도의 반응차수(0.7-1.0)는 상기와 같이 외국 석탄의 경우와

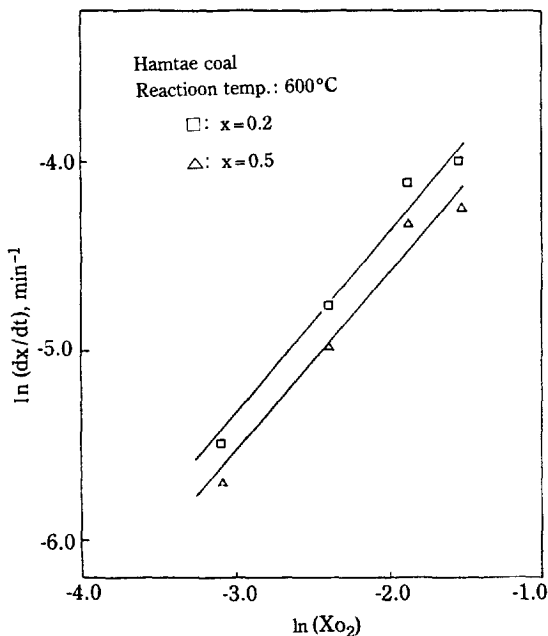


Fig. 10. The effect of oxygen concentration on the reaction rate for Hamtae coal.

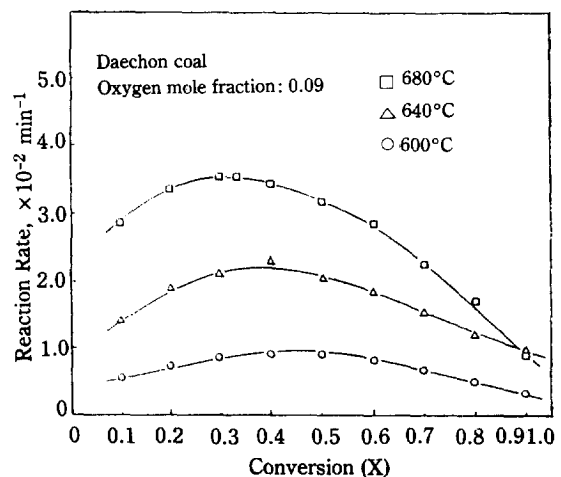


Fig. 11. The change of reaction rate with conversion for Daechon coal.

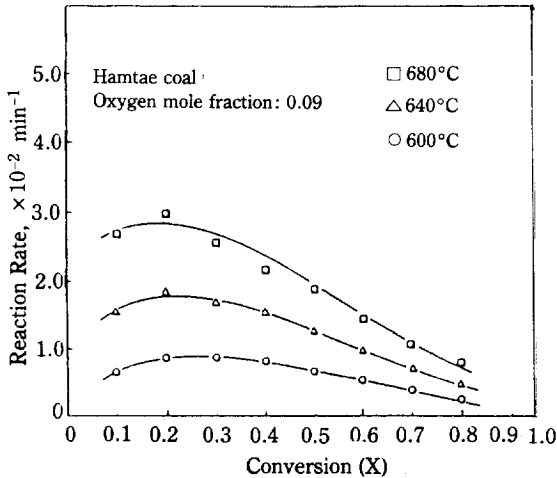


Fig. 12. The change of reaction rate with conversion for Hamtae coal.

비슷한 값을 갖는 것으로 나타났다.

4-3. 빈도인자

Fig. 11과 Fig. 12에 전환율에 따른 반응속도의 변화를 나타냈다. 얼핏 생각하면 반응이 진행됨에 따라 석탄 시료내의 탄소의 양이 감소되므로 반응속도가 전환율에 따라 점차적으로 감소해야 할 것으로 생각되나, 그림에서 보는 바와 같이 반응초기에는 반응이 진행됨에 따라 반응속도가 오히려 증가하다가 전환율이 0.2-0.3일 경우 최대값을 가진 후 서서히 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 현상은 반응 초기에는 반응에 따라 반응유효면적이 증가하며 반응 후반기에는 반응유

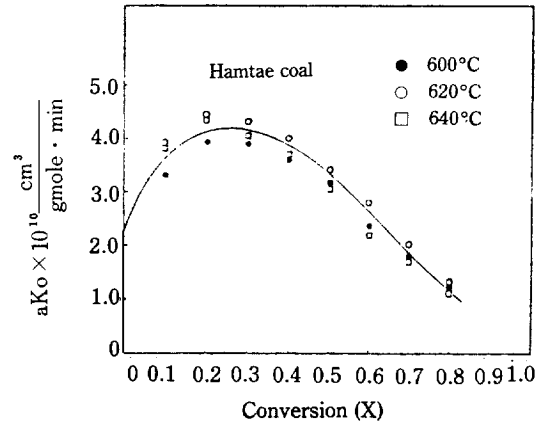


Fig. 14. The change of aK_o with conversion for Hamtae coal.

효면적이 감소하는 것을 말해준다. 이러한 반응유효면적의 반응에 따른 변화는 이미 개략적으로 설명되었다 (Fig. 1 참조).

이와같이 전환율에 따라 반응유효면적이 변화하기 때문에 식 (5)로부터 빈도인자를 구하기 위해서는 반응에 따른 반응유효면적을 정확히 측정해야 하나 이것은 막대한 시간과 노력이 필요하며 또한 그 측정의 정확성에 문제가 있다. 본 연구에서는 반응유효면적의 절대값이 아니고 기준치에 대한 상대적인 비를 조사하였다. 식 (5)를 반응유효면적의 상대적인 값을 변수로 가지도록 다음과 같이 변형한다.

$$\frac{dx}{dt} = a K_o \exp(-E/RT) C_{O_2}^n \quad (8)$$

여기서 a 는 어느 순간의 반응유효면적의 반응초기 (전환율=0)의 반응유효면적에 대한 비 (S/S_0)이고 K_o 는 $K_o S_0$ 이다. 따라서 a 는 반응이 시작되는 점에서 1의 값을 가지며, 반응이 진행됨에 따라 반응유효면적의 변화에 의하여 1보다 크거나 작은 값을 가지며, K_o 는 주어진 석탄에 대하여 일정한 값을 갖는다.

Fig. 13과 Fig. 14에 대천탄과 함태탄에 대하여 aK_o 와 전환율의 관계가 도시되어 있다. K_o 를 구하기 위해서는 반응이 시작되는 시점에서의 반응속도를 측정하여야 하나 실험적으로 용이한 일이 아니므로, Fig. 13과 Fig. 14에서 전환율이 0인 곳으로 외삽하여 K_o 의 값을 구하면, 대천탄의 경우 $38 \times 10^8 \frac{\text{cm}^3}{\text{g-mol} \cdot \text{sec}}$ 함

태탄의 경우 $3.8 \times 10^8 \frac{\text{cm}^3}{\text{g-mol}^{0.7} \cdot \text{sec}}$ 의 값을 얻게된다. 반응유효면적의 상대적인 비를 나타내는 a 의 값은 대

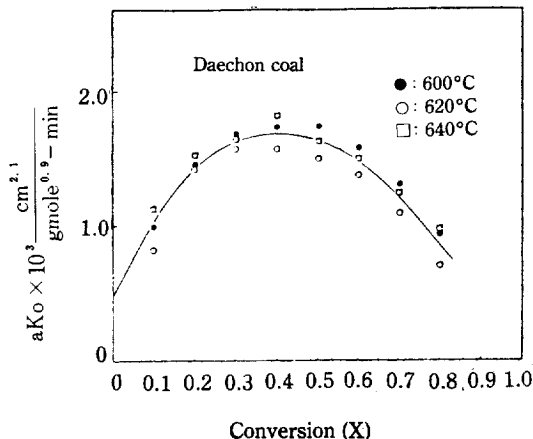


Fig. 13. The change of aK_o with conversion for Daechon coal.

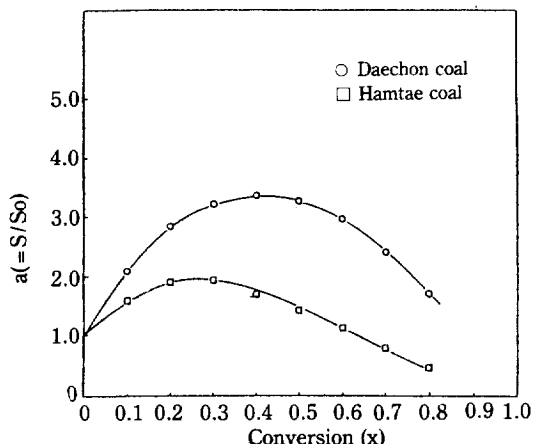


Fig. 15. The change of relative reaction surface area with conversion.

천탄의 경우 1-3.3, 함태탄의 경우 전환율이 0.25에서 최대값 2.0을 가지며, 그 이후 계속 감소하여 전환율이 0.8일 경우 0.5가 되었다(Fig. 15).

대천탄과 함태탄의 경우 a 의 변화폭은 물론 변화형태에도 차이가 있으며, 이것은 석탄 고유의 성질에 의해 결정되는 것으로 생각된다. 전환율이 0.8 이상일 경우 반응속도 측정의 정확도의 제한으로 a 의 변화를 더 이상 관찰할 수 없었다.

Jenkins 등 [3]은 갈탄에서부터 무연탄까지 탄화도를 달리하는 여러 종류의 석탄을 사용하여 500°C에서 최대 반응속도를 0.16 hr⁻¹ ~ 2.9 hr⁻¹로 구하였다. 본 실험에서의 온도범위는 이보다 높으나, 본 실험에서 얻어진 활성화에너지와 반응차수를 이용하여 온도 500°C에서 계산하면 대천탄의 경우 0.16 hr⁻¹, 함태탄의 경우 0.12 hr⁻¹로 외국산 무연탄과 비슷한 반응속도를 가지며 역청탄, 반역청탄, 갈탄에 비해서는 예상했던 바와 같이 월등히 낮은 반응속도를 나타냈다.

5. 결 론

1. 반응온도 범위 600-680°C에서 화학반응 유속 조건을 만족시키는 시료의 크기는 대천탄의 경우 40-60 mesh, 함태탄의 경우 120-140 mesh 이하이다. 함태탄의 경우 시료 크기가 훨씬 작아야 하는 이유는 함태탄의 경우 대천탄에 비해 세공의 크기가 상대적으로 매우 작기 때문이다.

2. 대천탄과 함태탄의 고유 연소반응 데이터는 다음과 같다.

	활성화에너지 kcal / mole	산소농도 반응차수	frequency factor
대천탄 (2500 kcal/kg)	28.5	0.7	8.3×10^6 $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-0.7} \text{ sec}$
함태탄 (4500 kcal/kg)	27.0	1.0	3.8×10^4 cm^2 $\text{g} \cdot \text{mol sec}$

3. 대천탄과 함태탄 공히 연소반응 속도는 반응 초기에는 반응이 진행됨에 따라 증가하다가 전환율이 0.2-0.3일 때 최대값을 가진 후 서서히 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 현상은 반응에 따른 반응유효면적의 변화에서 기인하는 것으로 판단되며, 반응유효면적의 상대적인 증가치를 나타내는 a 의 값은 대천탄의 경우 1-3.3, 함태탄의 경우 0.5-2.0의 변화 폭을 가지며 변화형태는 대천탄과 함태탄이 서로 상이하게 나타났다.

감 사

본 연구를 위한 실험에 적극적으로 협조하여 주신 한국인삼연초연구회 박영수 박사께 감사드립니다.

NOMENCLATURE

- a : The ratio of available reaction surface area at any stage of conversion to the initial available surface area (S/S_0)
- Co_2 : Oxygen concentration, g-mol/cm³
- E : Activation energy, cal/g-mol
- Ko : Frequency factor, $\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{g} \cdot \text{mol}}\right)^n \left(\frac{1}{\text{sec}}\right)$
- n : Reaction order of oxygen concentration
- R : Gas constant, cal/g-mol.°K
- S : Instantaneous reaction surface area, cm²/cm³
- S_0 : Initial reaction surface area, cm²/cm³
- T : reaction temperature, °K
- t : Time, sec.
- x : Conversion
- W : Instantaneous weight of the sample
- W_0 : Initial weight of the sample
- W_a : Weight of ash in the sample
- W_v : Weight of volatiles in the sample

REFERENCES

1. Namkoong, S. and Yoo, C.K.: *KICHE*, **3**, 166

- (1965).
2. Parker, A.L. and Hottel, H.C.: *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 1334 (1936).
3. Jenkins, R.G., Nandi, S.P. and Walker, P.L. Jr.: *Fuel*, **52**, 288 (1973).
4. Duta, S. and Wen, C.Y.: *Ind. Eng. Chem. Process Es. Dev.*, **16**, 31 (1977).
5. Tseng, H.P. and Edgar, T.F.: *Fuel*, **63**, 385 (1984).
6. Walker, P.L. Jr., Rusinko, F. Jr. and Austin, L.G.: *Advances in Catalysis*, **11**, 133 (1959).
7. Laurendeau, N.M.: *Prog. Energy Combust. Sci.*, **14**, 221 (1978).
8. Essenhigh, E.H.: "Chemistry for Coal Utilization", 2nd supplementary volume, John Wiley Inc., N.Y., 1182 (1981).
9. Shin, B.S. and Shin, S.K.: *J. Korean Chemical Society*, **19**, 186 (1975).
10. Tseng, H.P.: Ph.D. Thesis, University of Texas at Austin, Austin, Texas, (1982).
11. Jung, K.S., Park, J.Y. and Park, W.H.: *HWAHAK KONGHAK*, **18**, 351 (1980).
12. Arthur, J.R.: *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 164 (1951).
13. Rossberg, M.: *Electrochem.*, **60**, 952 (1956).
14. Sherman, R.A. and Landry, B.A.: "Combustion Processes in Chemistry of Coal Utilization" Lowry, H.H. ed., Wiley, N.Y., (1963).
15. Petersen, E.E.: *AICHE J.*, **3**, 443 (1957).
16. Szekeley, J. and Evans, J.W.: *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 1091 (1970).
17. Hashimoto, K. and Silveston, P.L.: *AICHE J.*, **19**, 259 (1973).
18. Bhatia, S.K. and Perlmutter, D.D.: *AICHE J.*, **27**, 247 (1981).
19. Tseng, H.P. and Edgar, T.F.: "The Change of the Physical Properties of Coal Char during Reaction", AICHE Annual Meeting, Los Angeles, CA, November, (1982).
20. Liu, R.T.: Ph.D. Thesis, State University of New York at Stony Brook, Stony Brook, New York, (1980).
21. Gregy, S.J. and Tyson, P.F.S.: *Carbon (Oxford)*, **3**, 39 (1965).
22. Gulbransen, E.A., Andrew, K.F. and Brassart, F.A.: *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 476 (1963).
23. Gulbransen, E.A., Andrew, K.F. and Brassart, F.A.: *Carbon (Oxford)*, **1**, 413 (1964).
24. Rodriguez-Reinoso, F., Thrower, P.A. and Walker, P.L. Jr.: *Carbon (Oxford)*, **12**, 63 (1974).
25. Tseng, H.P., Wellborn, T.A. and Edgar, T.F.: Proceedings of the 7th Underground Coal Conversion Symposium, Fallen Leaf Lake, California, September 8-11 (1981).
26. Karsner, G.G. and Perlmutter, D.D.: *Fuel*, **61**, 29 (1982).
27. Carpenter, D.L. and Giddings, D.G.: *Fuel*, **45**, 311 (1966).
28. Hsia, J.M.: M.S. Thesis, University of Texas at Austin, Austin, Texas, (1977).