

열분석법에 의한 수입 코우크스탄의 건류 반응열과 반응 특성 연구

박영철[†] · 이성수*

경상대학교 화학공학과/공학연구원

660-701 경남 진주시 가좌동 900

*(재)포항산업과학연구원 광양연구소 제철공정연구팀

545-090 전남 광양시 금호동 699

(2002년 8월 16일 접수, 2003년 4월 14일 채택)

Thermal Analysis Study on Kinetics and Heats of Carbonization Reaction for the Imported Coking Coals

Young-Cheol Bak[†] and Sung-Su Lee*

Department of Chemical Engineering/Engineering Research Institute,
Gyeongsang National University, 900 Gajwa-dong, Jinju 660-701, Korea

*Iron & Steel making Process team, RIST at Kwangyang, 699 Kumho-dong, Kwangyang 545-090, Korea

(Received 16 August 2002; accepted 14 April 2003)

요 약

열중량분석(TGA)과 시차주사열량분석(DSC)을 이용한 석탄의 건류반응 실험을 하였고, 이들 반응의 kinetics와 반응열을 분석하였다. 사용한 석탄은 수입 역청탄으로 미국 Clintwood탄(CW), 호주 Goonyella탄(GY)과 중국 Tianchen탄(TH)이었다. 헬륨 가스 100 mL/min 분위기에서 가열속도 1-10 °C/min 범위의 조건에서 상온에서 950 °C까지 비등온 실험을 하였다. 건류반응 TGA 실험치 해석에는 미분법인 Kissinger, Freeman-Carroll, Chatterjee-Conrad법과 적분법을 적용하고, DSC 실험치 해석에는 Borchardt-Daniel법을 적용하였다. TGA 실험치 해석법으로는 Chatterjee-Conrad법이 가장 유효하였고, 건류반응 활성화에너지는 61.2-65.9 kJ/g-mol, 석탄량에 대한 반응차수는 0.92-1.29이었다. DSC의 반응열을 이용한 Borchardt-Daniel법의 경우 건류반응 활성화에너지가 39.5-56.0 kJ/g-mol, 반응차수는 0.98-1.05로 나타났다. 상온에서 1,000 °C까지 건류에 필요한 열량은 CW탄 828 J/g, GY탄 823 J/g, TH탄 1,077 J/g으로 나타났다.

Abstract – Carbonization reactions were studied experimentally in thermogravimetric analyzer (TGA) and differential scanning calorimeter (DSC), and the reaction kinetics obtained by several analysis methods were compared. The sample coals were U.S.A. Clintwood (CW), Australia Goonyella (GY), and China Tianchen (TH) bituminous coal. About 10-15 mg samples were nonisothermally heated from 30 °C to 950 °C in the flow of 100 mL/min He gas with various heating rates such as 1 °C/min, 3 °C/min, 5 °C/min, and 10 °C/min. TGA data were analyzed by using the differential methods of Kissinger, Freeman-Carroll, and Chatterjee-Conrad method, and integral method. DSC data were also analyzed by using the Borchardt-Daniel method. The Chatterjee-Conrad method was the most effective method for the analysis of TGA carbonization data in these experimental conditions. Activation energies of carbonization reaction were calculated as 61.2-65.9 kJ/g-mol, and the reaction orders were 0.92-1.29. For the DSC data, the activation energies of carbonization reaction by using the Borchardt-Daniel method were 39.5-56.0 kJ/g-mol, and the reaction orders were 0.98-1.05. The carbonization heat requirement from a room temperature to 1,000 °C were 828 J/g(CW coal), 823 J/g(GY coal), and 1,077 J/g(TH coal).

Key words: Bituminous Coal, Carbonization, TGA, DSC, Carbonization Heat, Kinetics

1. 서 론

석탄을 불활성분위기에서 가열하여 고체 성분과 액체, 기체 성분으로 분리하는 석탄 열분해반응은 생성물질의 사용 용도에 따라 여러 가지

조건에서 이루어진다. 즉 제철용 코우크스 제조 시는 많은 고체 성분을 얻기 위하여 고정층에서 1-3 °C/min 정도의 낮은 승온속도를 유지하며 건류반응(carbonization reaction)이 이루어지고, 많은 휘발 성분이 필요한 경우에는 분류층에서 가열속도 10⁶ °C/s 이상의 flash heating에 의하여 열분해반응(devolatilization reaction)이 이루어진다. 또한 목적하는 생성물에 따라서 최종 열분해 온도도 달라진다. 따라서 열분해 공정의 설계와 공정관리에서 적절한 가열속도와 최종열분해온도를 유지하는 것

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ycbak@nongae.gsnu.ac.kr

은 매우 중요하다. 그리고 이것은 석탄의 물리, 화학적 물성치에 매우 큰 영향을 받게된다.

석탄 열분해반응은 많은 중간 화합물이 생성되는 복합적인 반응이고 같은 열분해 생성물일지라도 반응 경로에 따라 여러 가지의 반응 기구가 예상된다. 따라서 이의 해석을 위하여 여러 가지 반응 모델이 제안되었다. 석탄열분해반응의 kinetics를 규명하기 위하여 열중량분석기(Thermogravimetric Analyzer: TGA)를 이용한 여러 연구 결과[1,2]가 있고, 이들 열분석 자료의 해석법에 따라서도 반응 kinetics는 달라지게 된다[3,4].

그러나 반응 kinetics 이외에 코우크스 제조 과정에서 필요한 반응열과 생성열에 대한 해석을 위해서는 여는 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter: DSC)를 이용하여야 한다[5]. DSC는 고분자 물성을 정성적으로 규명하기 위하여 많이 사용되고 있다. DSC를 이용한 석탄 열분해의 경우 반응 중에 시료 무게 변화가 일어나고 이것은 반응열 변화를 야기하고, 또한 타르의 응축 등에 의하여 정량적인 해석이 까다롭다. 따라서 Mahajan 등[6]은 5.6 MPa, Janikowski와 Stenberg[7]은 2.07 MPa의 가압DSC를 이용하여 실험을 하였다. 석탄 시료를 사용한 DSC 실험과 실험 후 잔여 코우크스를 사용한 DSC실험을 하여 보정하는 방법도 적용되었다[8-11]. 장치적으로도 종래의 DSC 분석기는 600 °C 이하까지 분석이 가능한 경우가 많았으나, 최근에는 1,200 °C까지 분석이 가능하도록 개선되므로써 DSC를 이용한 건류 최종온도 범위를 확대 할 수 있다.

본 연구는 국내 제철용 코우크스 제조용 수입 역청탄을 사용하여 DSC와 TGA를 이용한 건류반응 kinetics와 건류반응열을 실험적으로 구하고 해석하고자 한다.

2. 이 론

2-1. TGA 실험

석탄 건류반응은 여러 가지 방법으로 해석이 가능하지만 본 실험에서는 Wen 등[12]이 열전달내에서 석탄의 열분해반응을 해석하기 위하여 제안한 단일분해식 (1)을 근거로 하여, 실험 결과를 반응기의 설계 등에 간단히 적용할 수 있도록 하였다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)^n \quad (1)$$

분해속도상수의 온도 의존성은 식 (2)와 같은 Arrhenius식으로 표현된다.

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2)$$

따라서 식 (1)과 (2)에서 식 (3)이 얻어지며, 식 (3)과 열중량 곡선으로부터 구한 건류 반응속도치로부터 미분법과 적분법 등의 다양한 해석법[3, 4]을 적용하여 반응 특성치를 구할 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = A(1-X)^n \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3)$$

열분석기에서 얻은 실험치는 건류 휘발분 만을 기준으로 한 결과가

아니라 코우크스와 불연성 석탄재를 포함한 값을 기준으로 반응속도가 계산된 것이므로 순수한 휘발분을 기준으로 한 값으로 환산하여야 한다. 즉 전환율 X 는 다음과 같이 수정 계산된다.

$$X = \frac{W_o - W_{H_2O} - W}{W_o - W_{H_2O} - W_c - W_a} \quad (4)$$

여기서 W_o : 반응 초기의 시료량, W_{H_2O} : 석탄 내의 수분량,
 W_c : 석탄 내의 코우크스의 양, W_a : 석탄 내의 회의 양,
 W : 어느 일정 순간의 시료 무게
 건류반응 최후의 항량이 W_a 와 W_c 를 합한 양이 된다.

2-2. DSC 실험

DSC 실험치를 사용하여 반응 kinetics를 구하는 방법은 Borchardt-Daniels법, ASTM E-698법, 등온법 등이 있다[13]. ASTM법의 경우 여러 가열속도에서의 열흐름의 최대값에서의 온도를 기준으로 kinetics를 구한다. 이것은 DSC 곡선에서 가열속도가 커질수록 DSC 최대 피크 값이 커지고 피크 값을 나타내는 온도도 커지므로 이를 이용하여 kinetics를 구하는 방법이다.

Borchardt-Daniels법은 단일 가열속도 때의 실험치를 사용하여 kinetics를 구하는 방법이다. 이것은 DSC 열흐름은 반응 질량에 비례 한다는 가정에서 반응속도식 (3)을 반응열을 기준으로 한 식 (5)로 표시한 것이

$$\frac{1}{H_T} \frac{dH}{dt} = k \left[\frac{H_T - H}{H_T} \right]^n = A \exp(-E/RT) \left[\frac{H_T - H}{H_T} \right]^n \quad (5)$$

$$\ln\left(\frac{dH}{dt}\right) = \ln \frac{AH_T}{H_T^n} - \frac{E}{RT} + n \ln(H_T - H) \quad (6)$$

여기서 $\frac{dH}{dt}$: 열흐름(W/g)

H_T : 총발열량(J/g)

H : 시간 t 에서의 누적 반응열(J/g)

식 (6)은 2개의 독립변수를 갖는 함수 $z=a+bx+cy$ 식으로 표시하여 각 온도의 역수와 이때의 누적반응열과 열흐름 값을 적용하여 상수 값을 구할 수 있다.

3. 실험

3-1. 시료

석탄은 수입원료탄으로 지역적 특성을 고려하여 미국 Clintwood탄, 호주 Goonyella탄, 중국 Tianchen탄이 각각 선정되었다. 그 공업분석치와 원소분석치는 Table 1과 같다. 여기서 ASTM 분류에 의하면 Goonyella탄은 고정탄소(dmmf basis) 73.5%, 휘발분(dmmf basis) 26.5%로 중간 휘발성역청탄(medium volatile bituminous)으로 분류된다. Tianchen탄은 고정탄소(dmmf basis) 61.3%, 휘발분(dmmf basis) 38.7%, 발열량(mmf basis) 8,259 kcal/kg로 고휘발성역청탄 A(high volatile A bituminous)로 분류되고 Clintwood탄은 고정탄소(dmmf basis) 65%, 휘발분(dmmf basis) 35%, 발열량(mmf basis) 8,540 kcal/kg로 역시 고휘발성역청탄

Table 1. Chemical analysis of sample coals

Coal name	Abbrev.	Calorific value (kcal/kg)	Proximate analysis (%)					Ultimate analysis (dmmf basis, %)				
			H ₂ O	ash	V.M.	F.C.	V.M. _{dmmf}	C	H	O	N	S
Tianchen	TH	7,567	2.03	8.38	34.64	54.95	38.67	85.13	5.13	7.56	1.51	0.67
Clintwood	CW	7,904	1.32	7.44	31.93	59.31	35.0	86.64	5.07	5.90	1.56	0.84
Goonyella	GY	7,852	1.31	8.70	23.84	66.15	26.49	89.14	4.80	3.62	1.92	0.52

A(high volatile A bituminous)로 분류되었다.

3-2. 실험장치 및 실험방법

실험에 사용된 열중량분석기는 TA사의 TGA-2050이며 시차주사열량계로는 TA사의 SDT 2960이다. 분위기 기체는 고순도 He를 사용하였으며 가스 내의 미량 수분 제거를 위하여 무수 황산칼슘 trap을 설치하였고, 미량의 산소는 supelpure oxygen trap을 사용하여 제거하였다.

TGA실험은 석탄 시료 약 15 mg을 시료 접시에 올려놓고, 반응기 내의 기존 공기를 분위기 기체인 He와 교체하기 위하여 정제된 He 가스를 1시간 가량 흘려보냈다. 이때 He 기체는 balance sensor 부위에 10 mL/min, 반응관 부위에 90 mL/min 유속으로 유입되었다. 시료의 안정화와 분위기 기체 교체가 끝나면 미리 결정된 가온 속도에 따라 950 °C 까지 비등온으로 가온하였다. 예비 실험에서 결정된 입경의 영향이 없는 즉 기체확산 저항이 없는 120 mesh(0.117 mm)이하의 입경을 가지는 시료를 사용하여 가열속도 1 °C/min, 3 °C/min, 5 °C/min 그리고 10 °C/min로 승온속도를 변화시키면서 실험하였다. DSC실험은 입경 0.1 mm이하 석탄 시료 약 10 mg을 시료 접시에 올려놓고 시료 뚜껑을 덮고 reference 접시는 빈 접시로 두고, 반응기 내의 기존 공기를 분위기 기체인 He와 교체하기 위하여 정제된 He 가스를 100 mL/min 유속으로 1시간 가량 흘려보냈다. 시료의 안정화와 분위기 기체 교체가 끝나면 승온 속도 10 °C/min로 1,000 °C까지 비등온으로 가온하였다. 실험이 끝난 후 가열로를 열지 않고 He 가스를 계속 흘리면서 남은 코우크스가 있는 시료접시를 상온까지 냉각시켰다. 상온에서 다시 코우크스를 가열속도 10 °C/min로 1,000 °C까지 가열시키면서 열량 변화를 측정하였다. 실험이 끝난 뒤 가열로를 열고 상온까지 냉각 후, 코우크스를 제거하고 빈 시료접시와 시료 뚜껑을 사용하여 가열속도 10 °C/min로 1,000 °C까지 가열하여 기준선으로 잡았다.

4. 결과 및 고찰

4-1. TGA 실험

4-1-1. 가열속도에 따른 건류반응속도 변화

광의적으로 본 석탄 건류반응은 크게 두 부분으로 나눌 수 있다. 즉 250 °C까지의 수분 증발 현상과 300 °C에서부터의 석탄 내 휘발분의 열분해반응 현상을 볼 수 있는데, 본 실험에서는 휘발분의 열분해 현상만을 고려하고자 한다. Fig. 1에 350-550 °C 사이의 휘발분의 열분해가 일어나는 구간에서의 TH탄의 무게 변화를 나타내었다.

이들 무게 변화치를 시간으로 나누면 건류 반응속도가 구하여지는데, CW탄에 대한 가열속도에 따른 건류반응속도의 변화는 Fig. 2에 있다.

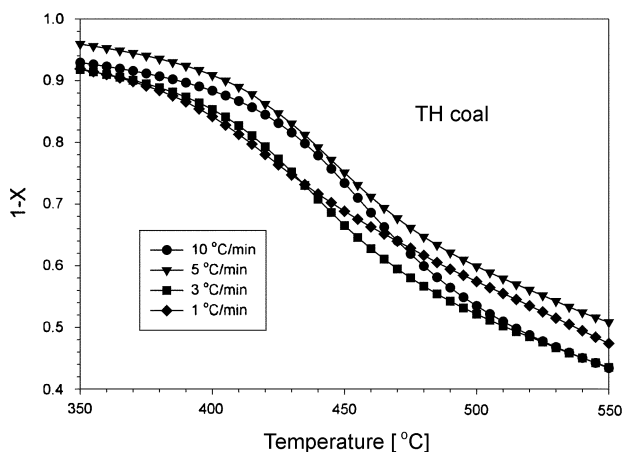


Fig. 1. Weight conversion of Tianchen coal in the TGA.

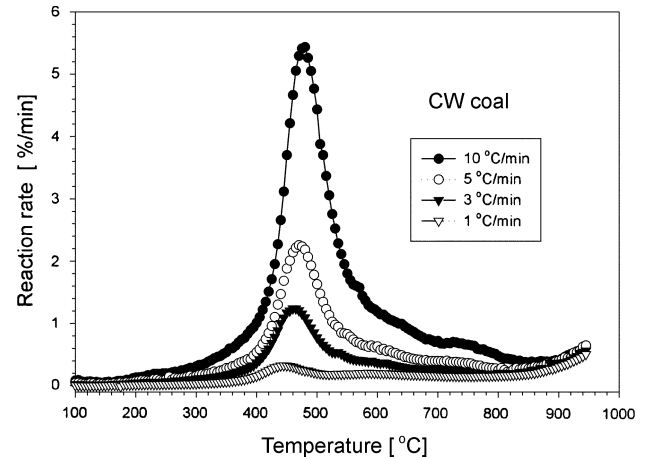


Fig. 2. The effect of heating rate on the conversion rate of carbonization reaction for Clintwood coal.

여기서 건류반응은 350-550 °C와 600-900 °C 사이에서 다른 속도 형태를 나타내는 것을 알 수 있다. GY탄과 TH탄의 경우에도 CW탄과 유사한 형태로 350-550 °C에서 석탄 내부의 휘발성 물질의 급속한 휘발이 일어나고 600-900 °C 사이에서 2차적인 분해 현상이 서서히 나타났다.

가열속도가 증가할수록 열분해속도는 증가하였다. 이와 같이 가열속도가 증가할수록 열분해 속도가 증가하는 것은 가열속도가 증가할수록 어떤 온도에서의 석탄 입자의 정체시간이 단축되므로 입자 내에서의 휘발분이 외부로 확산되는 동안에 탄소입자와의 2차 반응에 의한 침적반응이 감소되기 때문이다. 그러나 Anthony와 Howard[14]는 180-1,000 °C/s의 급속 열분해 범위의 실험에서, 가열속도에 의한 열분해 반응속도의 변화가 없는 것으로 결론지었다. 즉 2차 반응이 일어나는데 필요한 정체 시간보다 짧은 가열시간을 갖는 경우에는 가열속도의 영향이 없는 것으로 판명되었다.

4-1-2. 건류 반응치 해석

반응속도식 해석법은 등온법과 비등온법으로 나눌 수 있다. 등온법은 일정한 조업온도에서의 기초반응치를 구할 수 있어 석탄 연소반응, 가스화반응 등에 적용되지만, 많은 실험 횟수가 필요하고 건류반응의 경우 일정한 온도까지 가열하는 동안 시료 내에 반응이 일어나므로 비등온법이 일반적으로 적용된다. 비등온법도 반응속도를 사용하는 미분법과 전환율을 사용하는 적분법으로 분류할 수 있다[3, 4].

4-1-2-1. 미분법

먼저 Kissinger[15]법은 가열속도의 증가에 따라 최대 반응속도를 가지는 온도가 증가하는 것을 이용하여 활성화 에너지를 구하는 방법이다. 식 (3)은 최대반응속도가 나타나는 온도(T_m)에서의 기울기가 0인 특성을 고려하여 가열속도(β)가 포함된 식 (7)과 같은 형태로 된다.

$$\ln \frac{\beta}{T_m^2} = \ln \frac{RA}{E} - \frac{E}{RT_m} \quad (7)$$

여러 석탄 시료에 대하여 $\ln(\beta/T_m^2)$ 대 $1/T_m$ 을 도시하면 Fig. 3과 같고, 기울기에서 활성화에너지를 구하면 Table 2와 같이 260.0-290.0 kJ/g-mol의 값을 얻었다.

Feeman-Carroll[16]법은 식 (3)의 양변을 대수로 취하고, 시간에 대하여 미분 편차 값을 구하여 정리하면 식 (8)과 같은 편차식을 구할 수 있다.

$$\frac{\Delta \ln \left(\frac{dX}{dt} \right)}{\Delta \ln (1-X)} = n - \frac{E}{R} \frac{1}{\Delta T} \quad (8)$$

따라서 기울기와 절편으로부터 활성화 에너지와 반응차수를 각각 구

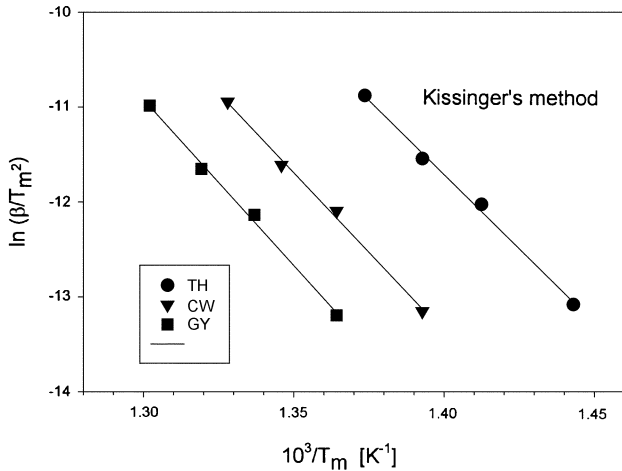


Fig. 3. Application of Kissinger's method for the TGA data of various coals.

Table 2. Kinetic values by Kissinger's method for various coals

Coal name	Activation energy (kJ/g-mol)	Frequency factor (min ⁻¹)	Correlation coefficient
TH	260.0	2.62×10 ¹⁸	0.998
GY	290.0	3.52×10 ¹⁹	0.998
CW	279.0	1.33×10 ¹⁹	0.998

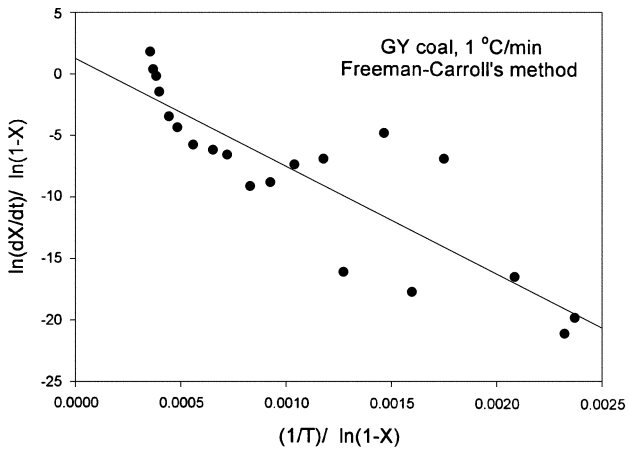


Fig. 4. Application of Freeman-Carroll's method for the TGA data of Goonyella coal.

Table 3. Kinetic values of Goonyella coal by Freeman-Carroll's method

Heating rate (°C/min)	Activation energy (kJ/g-mol)	Order of reaction	Correlation coefficient
1	72.9	1.25	0.866
3	72.3	0.99	0.899
5	89.5	1.26	0.915
10	97.0	1.06	0.928

할 수 있다. Fig. 4에 가열속도 1 °C/min일 때의 GY탄에 대한 결과를 나타내었고, Table 3에 각 가열속도에서의 반응속도 특성치를 나타내었다.

전체적으로 TH탄의 경우에는 활성화에너지가 70.4-87.7 kJ/g-mol(평균값 79.1 kJ/g-mol), 반응차수는 0.92-1.25로 나타났고, CW탄의 경우에는 활성화에너지가 53.3-67.4 kJ/g-mol(평균값 60.4 kJ/g-mol), 반응차수는 0.98-1.29로 나타나 GY탄에서의 활성화에너지 72.3-97.0 kJ/g-mol

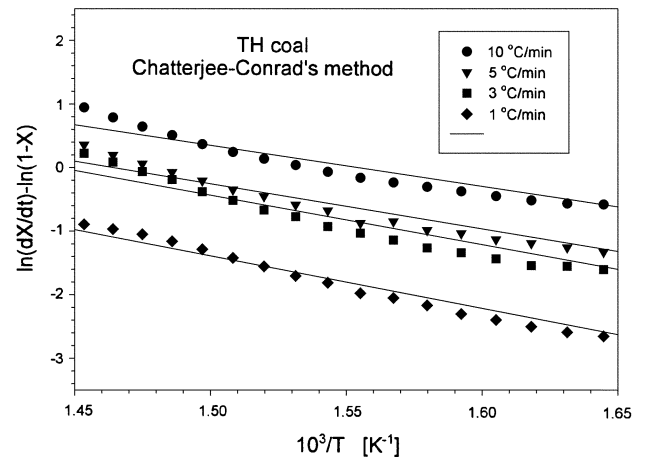


Fig. 5. Application of Chatterjee-Conrad's method for the TGA data of Tianchen coal.

Table 4. Kinetic values of tianchen coal by Chatterjee-Conrad's method

Heating rate (°C/min)	Activation energy (kJ/g-mol)	Frequency factor (min ⁻¹)	Correlation coefficient
1	68.7	5.97×10 ⁴	0.986
3	64.7	7.58×10 ⁴	0.969
5	59.1	3.30×10 ⁴	0.976
10	53.7	2.29×10 ⁴	0.973

(평균값 84.7 kJ/g-mol)보다는 다소 작은 값으로 나타났다.

마지막으로 Chatterjee-Conrad[17]법은 반응이 1차라고 가정하여 $\ln[(dX/dt)/(1-X)]$ 에 $1/T$ 를 도시하여 반응 특성치를 구하는 것이다. TH탄에 대하여 각 가열속도에서의 실험치를 Fig. 5와 같이 나타내었고, 계산한 결과는 Table 4에 나타내었다. GY탄에 대하여 활성화에너지는 59.2-70.0 kJ/g-mol(평균값 64.6 kJ/g-mol), CW탄은 59.8-71.9 kJ/g-mol(평균값 65.9 kJ/g-mol)의 값을 가졌다.

4-1-2-2. 적분법

적분법의 경우는 건류속도식을 적분하여 얻어지는 시간과 전환율 사이의 식에서 반응특정상수가 얻어진다. 이 방법에도 여러 가지 해석방법이 있으나, 여기서는 Kasaoka 등[18]이 제안한 방법을 사용하였다.

건류반응을 1차식으로 간주하면 일정한 가열속도를 갖는 비등온 건류반응식은 식 (9)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = \beta \frac{dX}{dT} = k(1-X) \quad (9)$$

여기서 전환율은 식 (10)과 같이 3개의 상수를 갖는 지수함수 형태로 나타낼 수 있다고 가정한다.

$$X = 1 - \exp[-a(T-c)^b] \quad (10)$$

식 (10)은 $\ln[-\ln(1-X)] = \ln a + b \ln(T-c)$ 형태로 변형되므로 3개의 상수는 nonlinear regression에 의하여 구할 수 있다. GY석탄에 대한 1 °C/min의 경우 Fig. 6에서처럼 실험치와 잘 일치하는 것을 볼 수 있다.

식 (9), (10)에서 속도상수는 다음과 같이 표시된다.

$$k = \beta ab(T-c)^{b-1} \quad (11)$$

따라서 여기서 구한 속도상수를 Arrhenius 형태의 속도상수식 (2)에 적용하여 활성화에너지와 빈도인자를 구할 수 있다.

Table 5에 여러 석탄의 건류 실험치를 사용한 계산 결과를 나타내었다. 전체적으로 미분법에 의하여 구한 속도상수 값에 비하여 다소 작은

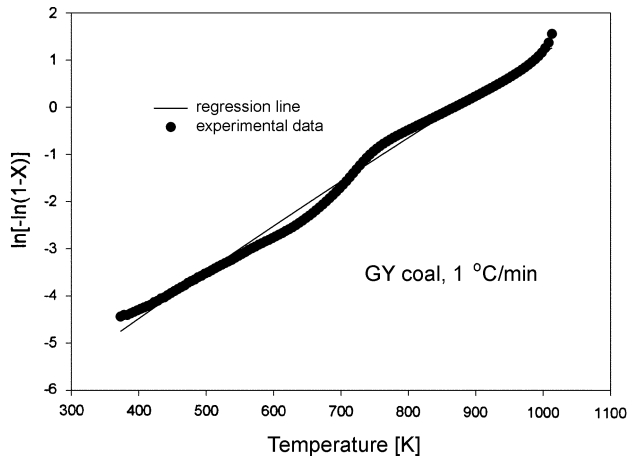


Fig. 6. Application of integral method for the TGA data of Goonyella coal.

값이 구하여지는 것을 알 수 있다. 이것은 앞 미분법의 경우 300-550 °C에서의 열분해 구간을 기준으로 kinetics 값이 얻어졌으나, 적분법의 경우 300-550 °C 구간뿐만 아니라 600-900 °C까지 구간의 kinetics 값도 포함하여 얻어진 값이므로 다소 작은 값이 구하여진 것이다.

4-2. DSC 실험

4-2-1. 건류반응 반응열

석탄을 사용한 DSC 실험에서 기준선을 잡는 방법은 여러 연구자에 의하여 제안되었다[8-11]. 그 중 Tromp 등[11]이 제안한 방법이 합리적이다. 이것은 석탄 시료를 사용하여 DSC 곡선을 얻은 후 다시 잔존한 코우크스를 사용하여 DSC 실험을 하여 이것을 TGA 자료와 함께 적용하여 기준선을 잡는 법이다.

이것을 식으로 나타내면 식 (12)와 같다.

$$V_c = V_b + (V_{coke} - V_b) \left(\frac{M_{coal}}{M_{coke}} \right) \quad (12)$$

V_c : corrected base line

V_b : base line

V_{coke} : DSC of coke

M_{coal} : instant coal weight

M_{coke} : instant coke weight

이것을 CW탄에 적용하면 Fig. 7과 같다. 여기서 최종적인 열흐름은

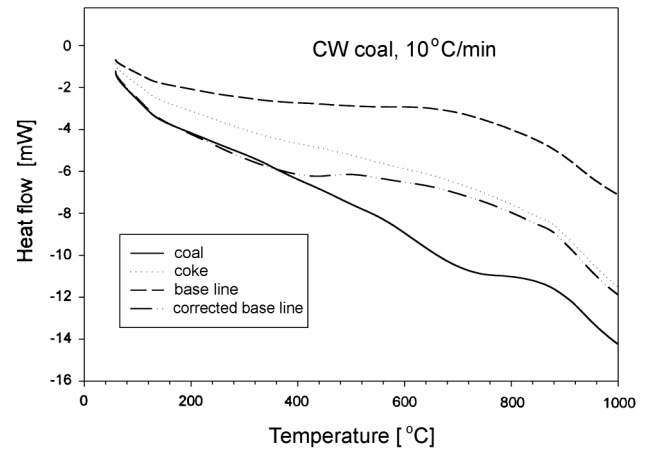


Fig. 7. DSC curve of coal, coke, and base line for Clintwood coal.

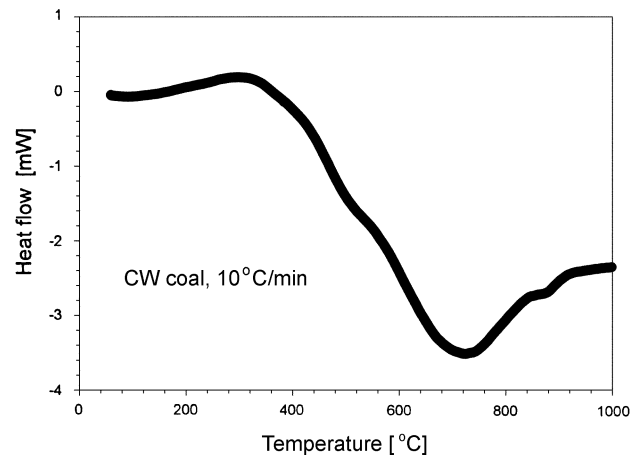


Fig. 8. Corrected heat flow for Clintwood coal.

석탄 시료의 DSC 곡선에서 얻은 열흐름에서, 수정된 기준선(V_c)의 열흐름으로 보정한 것이 석탄의 건류 반응에서의 열흐름이 된다.

Fig. 8에 CW탄에 대한 보정된 열흐름을 나타내었는데, 350 °C까지는 열흐름이 미미하다가 350 °C부터 흡열반응이 급속히 진행되는 것을 볼 수 있고, 700 °C에서 최고 흡열반응이 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 Fig. 2의 무게 감량 곡선에서는 500 °C에서 최고 건류 반응속도를 나타내는 것과 비교된다. TH탄과 GY탄의 경우에도 400 °C에서부터 흡열반응이 일어나서 700 °C에서 최고 흡열반응을 나타내었다. 최대질량변

Table 5. Rate constant of the carbonization reaction obtained by nonisothermal integral method

Coal name	Heating rate (°C/min)	Activation energy (kJ/g-mol)	Frequency factor (min ⁻¹)	$x=1-\exp[-a(T-c)^b]$		
				a	b	c(K)
TH	1	31.2	0.678	1.37×10^{-45}	13.82	-879.0
	3	22.8	0.325	2.39×10^{-16}	5.25	-25.9
	5	25.5	0.664	8.60×10^{-20}	6.29	-99.5
	10	23.2	1.114	1.60×10^{-16}	5.30	-15.2
GY	1	35.5	1.781	1.34×10^{-153}	41.71	-3,756.0
	3	27.5	0.727	2.58×10^{-26}	8.27	-313.4
	5	27.4	1.199	1.85×10^{-22}	7.15	-163.1
	10	30.0	4.459	4.43×10^{-34}	10.57	-521.5
CW	1	30.7	0.435	1.26×10^{-20}	6.70	-17.9
	3	23.0	0.252	1.51×10^{-13}	4.37	123.6
	5	23.2	0.440	6.27×10^{-14}	4.49	110.4
	10	24.3	1.182	1.14×10^{-15}	5.06	52.6

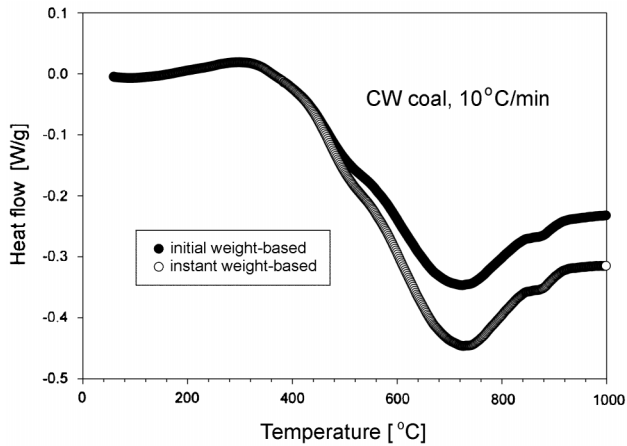


Fig. 9. Corrected heat flow based to unit weight for Clintwood coal.

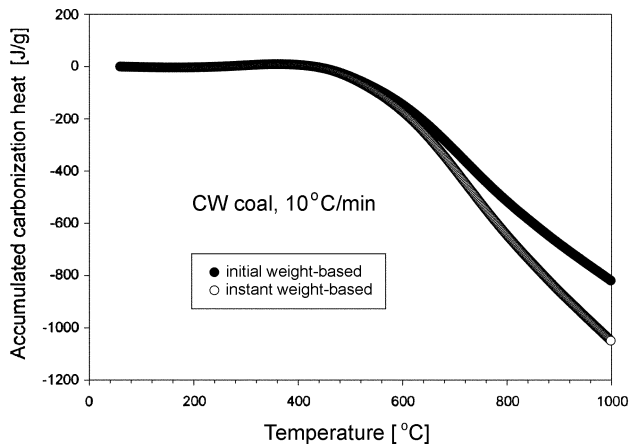


Fig. 10. Accumulated carbonization heat for Clintwood coal.

화속도가 나타나는 온도와 최대열량변화속도가 나타나는 온도가 차이가 나는 것은 질량 변화의 경우 응답이 빠르지만 온도 변화의 경우 온도 전달 저항이 있기 때문으로 설명된다.

전체적으로 일정한 온도에서의 시료 무게 기준의 순간 열흐름은 초기 시료량 기준으로 나타내는 경우와 건류반응 온도에서의 잔존 시료량을 기준으로 한 경우로 구분된다. Fig. 9에 CW탄에 대한 결과를 나타내었는데 여기에서와 같이 휘발분이 많이 함유된 원료탄의 경우 이 두 값 사이에 차이가 모두 크게 나타났다.

순간 열흐름을 반응 시간에 대하여 적분한 열량이 상온에서부터 각 온도까지 건류에 필요한 열량이 된다. CW탄에 대하여 Fig. 10에 나타내었다. 여기서 CW탄의 경우 상온에서 1,000 °C까지 건류에 필요한 열량은 828 J/g이었다. GY탄에 대한 값은 823 J/g, TH탄에 대한 열량은 1,077 J/g로 시료 모두 흡열반응이었고 이를 정리하면 Table 6과 같다.

Hefta 등[9]은 미국 갈탄을 사용한 600 °C까지의 열분해 DSC 실험에서 70-110 J/g의 발열반응이 일어나는 것을 밝혔다. Mahajan 등[6]은 갈탄에서 무연탄까지의 여러 가지 등급의 석탄을 사용한 580 °C까지의 PDSC(1.6 MPa) 실험에서 탄소 함량 75%(d.a.f. 기준)까지의 갈탄과 준역청탄의 경우 발열반응이 일어나지만 그 이상의 역청탄과 무연탄의 경우 흡열반응을 나타내었다. 발열반응의 경우 최대 140 J/g이었고, 흡열반응의 경우 최대 280 J/g이었다. Lopez-Peinado 등[10]은 갈탄에서부터 무연탄까지의 17종류의 석탄을 사용한 780 °C까지의 DSC 실험에서 전체적으로 건류 반응열은 흡열반응이었고, 200-500 °C 구간에서 낮은 등급 석탄의 경우에 일부 발열반응이 나타났다. 전체적으로 흡열량은

Table 6. Accumulated carbonization heat from 30 °C to 1,000 °C

Coal name	Accumulated carbonization heat (J/g)	
	Initial weight-based	Instant weight-based
CW	828	1,062
GY	823	987
TH	1,077	1,424

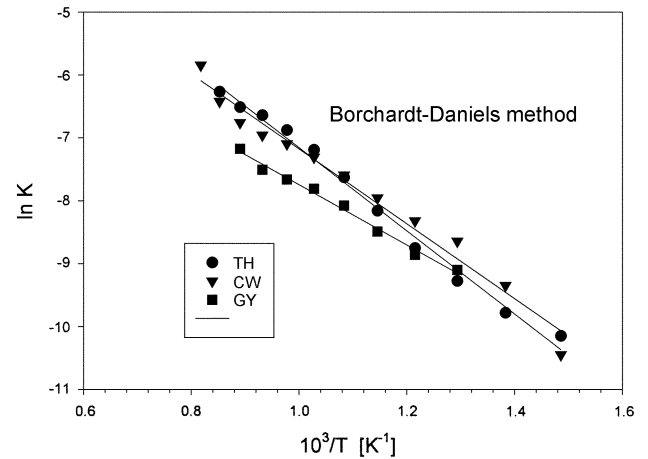


Fig. 11. Arrhenius plot for the DSC data of various coals.

Table 7. Kinetic values of sample coals by Borchardt-Daniels's method

Coal name	Activation energy (kJ/g-mol)	Order of reaction	Correlation coefficient
TH	56.0	1.05	0.980
GY	39.5	0.98	0.975
CW	50.4	1.03	0.967

450-550 J/g(d.a.f., 초기시료량 기준)을 나타내었다. Yun과 Suuberg[8]는 미국 역청탄을 사용한 500 °C까지의 실험에서 9.7-11.3 J/g의 흡열반응을 나타내었다.

따라서 본 실험 결과를 보면 기존 문헌치에 비하여 다소 높은 수치를 갖는 것을 알 수 있다. 이것은 본 실험의 경우 최종 건류온도가 1,000 °C로 높은 것이 그 이유로 생각된다.

4-2-2. Kinetics 해석

앞의 식 (5)에서 반응차수를 1차로 가정할 경우, $dH/dt=k(H_T-H)$ 형태로 되어 총발열량과 시간 t 에서의 누적 발열량 실험치와 순간 열흐름 사이의 관계에서 속도상수 k 가 얻어진다. 이를 각 석탄 시료에 대하여 적용하여 나타내면 Fig. 11과 같다. 여기서 같은 고휘발성 역청탄 A 계열인 TH, CW탄의 경우 기울기가 유사하게 나타났다. 식 (6)을 사용하여 활성화에너지와 반응차수를 구해보면 Table 7과 같이 나타났다.

4-3. 석탄 건류 반응치 비교

TGA 자료를 사용한 Kissinger법에서는 여러 가열속도에서의 최대 반응속도치와 그 때의 온도를 한 직선상에 그려서 활성화에너지를 구한다. 그러나 Fig. 2에서처럼 최대 반응속도가 나타나는 점의 온도 간격이 너무 좁으므로 오차가 발생할 소지가 컸다.

Table 2의 결과에서도 활성화에너지는 260.0-290.0 kJ/g-mol의 값으로 나타나 다른 해석법에 비하여 한 차수 높은 값이 나타났다.

또 Fig. 4에서처럼 Freeman-Carroll법을 적용하면 반응차수를 함께 구할 수 있는 장점을 가지고 있으나 편차 값을 사용하므로 편차 구간에 따른 영향이 크게 나타났다. 따라서 전체적으로 correlation coefficient 값도 0.767-0.928로 다소 낮게 나타났다. Chatterjee-Conrad법의 경우 반

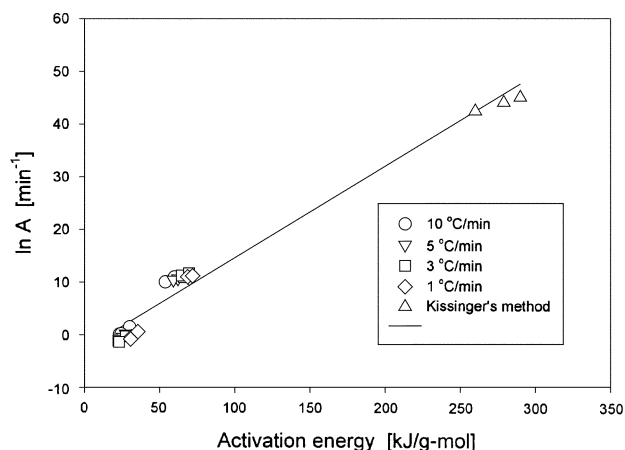


Fig. 12. Compensation effect for various coals.

응이 1차인 경우로 가정하여 실험치의 해석법이 성립되며 반응이 1차에서 벗어나면 오차가 크게 된다. Freeman-Carroll법에서 석탄 건류 반응의 반응차수가 0.92-1.29값을 나타내고, Wen 등[12]의 경우도 1차로 나타났으므로 건류반응속도 실험치에 Chatterjee-Conrad법을 적용시킬 수 있다. 활성화에너지는 61.2-65.9 kJ/g-mol로 얻어져 건류반응 해석법으로 가장 유효하였다. 적분법의 경우 300-900 °C 구간에서 얻어진 값이므로 활성화에너지는 25.3-30.1 kJ/g-mol로 다소 낮은 값이 구하여졌다. 승온속도에 따라서도 kinetics 값들이 차이가 나타났으나 일정한 경향성을 보이지 않아 뚜렷한 이유를 설명할 수 없고 계속적인 고려 사항이다.

DSC 실험의 경우 반응열과 kinetics를 함께 구할 수 있다는 장점을 가지고 있으나, 반응열 계산에서 기준선을 설정하는데 다소의 오차를 유발할 수 있다는 단점도 있다. 300-900 °C 구간에서 얻어진 DSC 자료를 Borchardt-Daniel법에 적용하면, 건류반응 활성화에너지 값은 39.5-56.0 kJ/g-mol로 TGA 실험치의 적분법에 비하여 다소 큰 값으로 나타났다. Kissinger법과 유사한 ASTM E-698법의 경우 석탄 건류 DSC 실험치에서는 TGA 실험치에서와는 달리 1-10 °C/min 가열속도 변화에 따라서 반응열 최대치 값이 뚜렷하게 구별되지 않아서 적용이 어려웠다.

Bak 등[2]은 갈탄에서 역청탄까지의 여러 석탄 시료에 대한 열분해 실험 결과 20.0-129.2 kJ/g-mol 범위의 활성화에너지 값을 구하였다.

Fig. 12에 여러 가지 종류의 시료에 대한 린드인자(A)와 활성화에너지를 비교하는 compensation effect를 도시하였다. 이 그림에서처럼 건류반응 시 여러 시료에 있어서 활성화에너지의 변화에 대하여 ln A 값이 선형으로 변화됨을 알 수 있다.

5. 결 론

수입 원료 역청탄 3종에 대한 건류반응을 TGA와 DSC에서 수행하고 건류반응치를 해석하였다. TGA 실험에서는 450-550 °C 구간에서 최대 건류반응속도가 나타났으나, DSC 실험에서는 650-700 °C 구간에서 최대 건류반응열 변화가 나타났다. TGA 실험에서 실험치 해석법에 따라서도 건류반응 특성치가 달라졌다. Chatterjee-Conrad법이 석탄 건류반응 해석법으로 가장 양호하였으며, 활성화에너지는 TH탄 61.2 kJ/g-mol, GY탄 64.6 kJ/g-mol, CW탄 65.9 kJ/g-mol로 구하여졌다. 석탄량에 대한 반응차수는 TH탄 0.92-1.25, GY탄 0.99-1.26, CW탄 0.98-1.29로 나타났다. 고온 DSC 실험에서 잔존 코우크스를 이용한 기준치 보정법을 적용하여 건류반응열과 반응 kinetics를 함께 구할 수 있었다. 상온에서 1,000 °C까지 석탄 건류에 필요한 열량은 TH탄 1,077 J/g, GY탄 823 J/g, CW탄 828 J/g로 나타났다. DSC의 반응열을 이용한 Borchardt-Daniel법

의 경우 건류반응 활성화에너지가 TH탄 56.0 kJ/g-mol, GY탄 39.5 kJ/g-mol, CW탄 50.4 kJ/g-mol로 나타났다. 반응차수는 0.98-1.05의 값을 가졌다.

참고문헌

1. Bak, Y. C. and Son, J. E., "Nonisothermal Coal Pyrolysis and Char-CO₂ Gasification Reactivity," *HWAHAK KONGHAK*, **25**(6), 546-554(1987).
2. Bak, Y. C., Yang, H. S. and Son, J. E., "Coal Pyrolysis and Isothermal Char-CO₂ Gasification Reactivity," *Energy R&D*, **13**(1), 85-103 (1991).
3. Lee, G. L. and Bak, Y. C., "Calcination and Sulfation Reactivity of Oyster Shell for Dry, High-Temperature Desulfurization," *HWAHAK KONGHAK*, **38**(4), 541-549(2000).
4. Bak, Y. C., Yang, H. S. and Son, J. E., "Isothermal Coal Char Combustion and Char-Steam Gasification Reactivity," *HWAHAK KONGHAK*, **29**(3), 323-335(1991).
5. Elving, P. J. and Kolthoff, I. M., *Thermal Methods of Analysis*, 2nd ed., John Wiley & Sons, N.Y.(1974).
6. Mahajan, O. P., Tomita, A. and Walker, P. L. Jr., "Differential Scanning Calorimetry Studies on Coal. 1. Pyrolysis in an Inert Atmosphere," *Fuel*, **55**, 63-69(1976).
7. Janikowski, S. and Stenberg, V. I., "Thermal Analysis of Coals Using Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetry," *Fuel*, **68**, 95-99(1989).
8. Yun, Y. and Suuberg, E. M., "New Application of Differential Scanning Calorimetry and Solvent Swelling for Studies of Coal Structure: Prepyrolysis Structural Relaxation," *Fuel*, **72**, 1245-1254(1993).
9. Hefta, R. S., Schobert, H. H. and Kube, W. R., "Calorimetric Pyrolysis of a North Dakota Lignite," *Fuel*, **65**, 1196-1202(1986).
10. Lopez-Peinado, A. J., Tromp, P. J. J. and Moulijn, J. A., "Quantitative Heat Effects Associated with Pyrolysis of Coals, Ranging from Anthracite to Lignite," *Fuel*, **68**, 999-1004(1989).
11. Tromp, P. J. J., Kapteijn, F. and Moulijn, J. A., "Characterization of Coal Pyrolysis by Means of Differential Scanning Calorimetry. 1. Quantitative Heat Effects in an Inert Atmosphere," *Fuel Processing Technology*, **15**, 45-57(1987).
12. Wen, C. Y., Bailie, R. C., Lin, C. Y. and O'Brien, W. S., "Coal Gasification," *Adv. in Chemistry Series 131*, Ame. Chem. Socie., Washington, 9(1974).
13. TA Instruments, *A Review of DSC Kinetics Methods*, TA-073, in *Thermal Analysis Technical Literature*(1994).
14. Anthony, D. B. and Howard, J. B., "Coal Devolatilization and Hydrogasification," *AIChE J.*, **22**, 625-656(1976).
15. Kissinger, H. E., "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis," *Anal. Chem.*, **21**, 1702-1706(1987).
16. Freeman, E. S. and Carroll, B., "The application of Thermoanalytical Techniques to Reaction Kinetics. The Thermogravimetric Evaluation of the Kinetics of the Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate," *J. Phys. Chem.*, **62**, 394-397(1958).
17. Chatterjee, P. K. and Conrad, C. M., "Thermogravimetric Analysis of Cellulose," *J. Polym. Sci., Part A-1*, **6**, 3217-3233(1968).
18. Kasaoka, S., Sakata, Y. and Tong, C., "Kinetic Evaluation of the Reactivity of Various Coal Char for Gasification with Carbon Dioxide in Comparison with Steam," *Int. Chem. Eng.*, **25**, 160-169(1985).