

DAEM 분석 방법을 통한 국내 수입탄의 탈휘발화 반응특성 비교연구

김량균* · 송주현[†] · 이병화** · 장영준* · 전충환**

부산대학교 기계공학부 발전시스템 연구실
609-735 부산시 금정구 장전동 산 30
*부산대학교 기계공학부 에너지 및 첨단엔진연구실
609-735 부산시 금정구 장전동 산 30
**부산대학교 기계공학부 에너지변환연구실
609-735 부산시 금정구 장전동 산 30
(2009년 8월 31일 접수, 2009년 11월 27일 채택)

Application of a DAEM Method for a Comparison of Devolatilization Kinetics of Imported Coals

Ryang Gyoon Kim*, Ju Hun Song[†], Byoung Hwa Lee**, Young June Chang* and Chung Hwan Jeon**

Department of Mechanical Engineering, Pusan National University, PGSL, 30 Jangjun-dong, Kumjeong-ku, Busan 609-735, Korea

*Department of Mechanical Engineering, Pusan National University, Eaesl, 30 Jangjun-dong, Kumjeong-ku, Busan 609-735, Korea

**Department of Mechanical Engineering, Pusan National University, Ecsl, 30 Jangjun-dong, Kumjeong-ku, Busan 609-735, Korea

(Received 31 August 2009; accepted 27 November 2009)

요 약

본 연구 목적은 두가지 종류의 국내 수입탄에 대한 열분해 반응율을 구하고 이를 비교하는 것이다. 이를 위해 TGA를 통하여 열분해 실험을 수행하였으며, 반응상수 분석은 New DAEM 방법을 이용하였다. 서로 다른 가열속도에서 각각 얻어진 TGA 질량변화 곡선으로부터, 활성화 에너지의 분포함수를 구한 후 최고빈도를 나타내는 활성화 에너지를 평균 활성화 에너지로 결정하였다. 그 결과 석탄의 종류에 따라 상기 반응에 대한 반응속도상수가 확실한 차이를 보였다. 이 같은 New DAEM 분석기법을 통해 얻은 반응상수를 적용시킨 CPD 모델을 가지고 예측한 결과가 TGA 실험치와 비교할 때보다 더 잘 일치함도 확인할 수 있었다.

Abstract – The experiment was designed to compare pyrolysis kinetics of two different classes of imported coal. The pyrolysis behaviors of the coals were first observed with thermogravimetric analyzer(TGA). The kinetic analysis was further done based on a new distributed activation energy model(New DAEM). During the analysis, weight loss curves measured at three different heating rates were used to obtain the activation energy distribution function curve $f(E)$ of a given coal sample where a mean activation energy is determined by its peak. The results show a significant difference in the mean activation energy between two coals for the pyrolytic reaction. The prediction of a chemical percolation devolatilization(CPD) model where the kinetics obtained from the New DAEM method were incorporated is in much closer agreement with an experimental data of TGA particularly for the bituminous coal.

Key words: Devolatilization, Kinetics, New Distributed Activation Energy Model(New DAEM), Chemical Percolation Devolatilization(CPD) Model

1. 서 론

산업발전의 기초는 안정된 에너지를 지속적으로 공급하는 것이다. 우리나라는 화력발전, 원자력발전, 수력발전 등을 통하여 필요한 에너지를 충당하고 있으며, 특히 화력발전이 약 40% 이상의 전력에너지를 담당하고 있기 때문에 이중 석탄연소기술에 대한 관심이 집중되고 있다. 전세계적으로 화력발전소의 연소기술은 미분탄 연소,

유동층 연소 그리고 고정층 연소로 나눌 수 있다. 특히 미분탄 연소 방식은 비교적 연소효율이 높고, 고부하의 운전이 용이한 장점이 있기 때문에 현재 국내 화력발전소에서 가장 많이 활용되고 있는 기술이다. 그러나 인도 및 중국 등의 개발도상국의 경제 발전으로 석탄수요가 증가하여 석탄가격이 상승하고 있다. 이에 따라 우리나라는 경제적인 문제로 인하여 저질탄 및 다탄종을 수입하는 현실적인 문제를 가지고 있다. 석탄연소과정은 입자가열, 건조, 열분해(Pyrolysis) 그리고 최산화반응 등을 거치며, 이중 발열반응은 휘발분연소와 활(Char) 연소로 크게 두 부분으로 이루어진다. 휘발분연

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jxs704@pusan.ac.kr

소는 열분해과정에서 분출되는 탄화수소 등의 휘발물(Volatile product)과 산소가 반응하는 균일반응(Homogeneous reaction)이고 착연소는 열분해 과정 후 생성되는 화와 산소의 불균일반응(Heterogeneous reaction)이다. 석탄연소의 효율은 착연소에 의해 결정되지만 저급탄으로 갈수록 휘발성분이 많아지고 고정탄소가 적어지기 때문에 저급탄의 경우 휘발분연소가 연소효율에 큰 영향을 미친다. 따라서 저급탄의 사용이 급증하고 있는 현 시점에서 열분해과정 중에 발생하는 탈휘발화에 대한 연구가 중요해지고 있다.

탈휘발화과정에 대한 연구는 반응속도(Kinetics) 개념을 기반으로 제안된 단순모델에서부터 석탄화학구조(Chemical Structure)의 개념을 추가한 모델로 발전해왔다[1]. 반응속도이론의 단순모델로는 Badz ioch의 Single step 모델[2], Kobayashi의 Two step 모델[3], Anthony의 DAEM(Distributed Activation Energy Model), Miura의 New DAEM이[4] 있으며 화학구조이론의 모델로는 Solomon의 FG-DVC(Functional Group-Depolymerization, Vaporization, Crosslinking)[5] 모델, Niksa의 Flashchain[6] 모델 그리고 Fletcher의 CPD(Chemical Percolation Devolatilization)[7] 모델 등이 있다.

Single step 모델은 전체반응을 특정 하나의 온도영역에서 총괄반응으로 가정하여 반응속도상수를 얻는 것이다. Two step 모델은 단순한 Single step 모델을 보완하기 위해 두 반응영역(저온부와 고온부)의 반응속도상수를 얻어 더 넓은 반응영역에서 정확히 탈휘발량과 반응율을 예측케 해준다. 반면, DAEM은 세 개 이상의 가열속도(heating rate)의 실험을 통해 다양한 반응영역의 반응속도상수를 분포함수(Distribution function)로 정의하고 있다. 따라서 DAEM은 보다 넓은 범위의 온도영역에서 반응을 보여줄 뿐만 아니라 분포함수의 수학적 기법을 적용함으로써 반응속도에 기반을 둔 이론모델로는 가장 정확한 모델 중 하나로 사용되고 있다. 마지막으로 CPD 모델은 최근에 제안된 모델로 13-C Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy에 의해 분석된 화학 구조의 특성과 반응속도이론을 바탕으로, 열분해과정 중 온도와 체류시간에 따라 휘발성분의 변화를 잘 예측하기 때문에 신뢰성이 높게 평가되고 있을 뿐만 아니라 넓게 활용되고 있다[8,9]. 그러나 CPD 모델은 탄종에 따른 화학적 구조변화를 고려하였지만, 반응속도상수는 모든 탄종에 같은 값을 적용하는 단점을 가지고 있다. 이러한 CPD 모델을 개선하기 위해서는 탄종에 따른 CPD 모델 내 특정 세부반응에 대한 반응속도상수의 측정 및 이의 적용이 필요하다.

따라서 본 논문에서는 서로 다른 탄종, Roto Middle(아역청탄)과 Felix(역청탄)의 열분해과정 중 탈휘발율을 연구하기 위해 (1) New DAEM(Distributed Activation Energy Model) 방법을 사용하여 TGA-DSC 실험을 통해 반응속도상수를 얻었고, (2) New DAEM의 분포함수(Distribution function)를 적용한 두 석탄의 반응속도상수를 비교하였으며, (3) 마지막으로 이 반응속도상수를 CPD 모델에 적용한(개선된 CPD 모델) 예측결과와 이 반응속도상수를 적용하지 않은 기존 CPD 모델 결과를 비교함으로써, TGA 실험결과와의 근접성여부도 확인해 보았다.

2. 이론적 고찰

2-1. DAEM 기법

Anthony[4]와 Vand[10]에 의해 처음 DAEM이 제안된 후 여러 연구자들에 의해 석탄의 열분해 과정 동안의 반응속도 도출에 응용이

되었다[11-17]. 기존의 DAEM은 활성화 에너지(Activation energy)만 가우스분포함수(Gaussian distribution function)로 나타내고 빈도인자(Pre-exponential factor)는 상수로 일정하게 고정하였다. 그런데 Miura는[18-21] 서로 다른 가열속도(heating rate)의 실험을 통하여 활성화 에너지에 따라 빈도인자가 함께 변하는 New DAEM 기법을 제안하였다.

$$\frac{dm}{dt} = k(m^* - m) \quad (1)$$

식 (1)은 Wen 등[22]이 석탄의 열분해반응을 해석하기 위해 제안한 1차 반응율식이다. m 는 석탄이 함유하고 있는 전체 휘발물질량 시간에 따라 변화되는 휘발물질의 양이다. m^* 는 열분해 종료 후의 전체 휘발물질의 양이다.

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (2)$$

식 (2)의 반응속도상수는 Arrhenius의 경험식으로 표현되며, 여기서 E 는 활성화 에너지, k_0 는 빈도인자, R 은 기체상수이다.

$$1 - m/m^* = \exp\left\{-\frac{k_0}{a} \int_0^T \exp(-E/RT) dT\right\} \quad (3)$$

식 (3)은 (1)을 온도에 관해 적분한 식이며, 특정온도의 활성화 에너지까지의 탈휘발율을 나타낸다. 여기서 a 는 단위시간 당 가열속도[K/min]이다.

$$1 - m/m^* = \int_0^T \exp\left\{-\frac{k_0}{a} \int_0^T \exp(-E/RT) dT\right\} f(E) dE \\ = \int_E f(E) dE \quad (4)$$

식 (4)는 (3)을 정규분포[18]에 대한 식으로 나타내었다.

$$f(E) = (\sigma\sqrt{2\pi})^{-1} \exp\{-(E-E_0)^2/2\sigma^2\} \quad (5)$$

식 (5)는 가우스분포함수이다. E_0 는 활성화 에너지(E)의 평균값(mean activation energy)이고, σ 는 분포편차(standard deviation)로 분포함수의 폭을 나타낸다.

$$1 - \Delta m/\Delta m^* = \exp\left\{-\frac{k_0 R T^2}{a E} \exp(-E/RT)\right\} \quad (6)$$

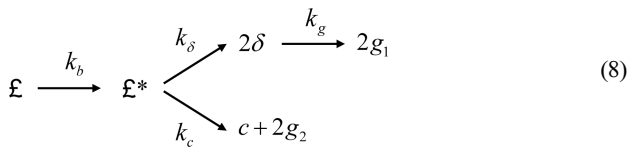
식 (6)은 (3)을 시간변화에 따라 탈휘발율을 반응 구간별로 정의하였으며(좌변), 변수 $x=E/RT$ 를 설정하여 Doyle[21]에 의해 제안된 "P-function"으로 정리한 식이다(우변).

$$\ln\left(\frac{a}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E}\right) - \ln\{-\ln(1 - \Delta m/\Delta m^*)\} - \frac{E}{RT} \quad (7)$$

식 (7)은 (6)을 Arrhenius 식 형태로 재정리한 식으로, $\Delta m/\Delta m^*$ 가 같은 조건에서 $\ln(a/T^2)$ 대 $1/T$ 을 도시하면 각 휘발물별 기울기를 통해 활성화 에너지(E) 값을 얻는다. 이때 빈도인자(k_0)는 y 절편값을 통하여 얻을 수 있다.

2-2. CPD 모델 및 세부반응 메커니즘

열분해과정은 석탄입자가 최가 되는 반응과 휘발물(탄화수소 계열 등)이 되는 반응 등으로 나누어진다[23].



도식 (8)은 석탄입자의 화학적 구조에서 불안정한 격자(£)가 중간 반응격자(£*)로 분리된 후 방향족에서 깨진 결사슬(δ)은 가스 1(g₁)가 되며 나머지 일부는 좌(c)와 가스 2(g₂)로 되는 반응을 나타낸다. 각 반응은 반응속도상수(k)에 의해 결정되며, 아래에 자세히 설명되어 있다.

$$d£/dt = -k_b£ \quad (9)$$

$$d£^*/dt = k_b£ - (k_\delta + k_c) £^* \quad (10)$$

$$d£^*/dt \approx 0 \text{ and thus } £^* \approx k_b£/(k_c + k_\delta) \quad (11)$$

$$dc/dt = k_c£^* \approx k_c k_b£/(k_c + k_\delta) = k_b£/(\rho + 1) \quad (12)$$

$$\begin{aligned} d\delta/dt &= 2k_\delta£^* - k_g\delta \approx 2k_\delta k_b£/(k_c + k_\delta) - k_g\delta \\ &= 2\rho k_b£/(\rho + 1) - k_g\delta \end{aligned} \quad (13)$$

$$dg_1/dt = k_g\delta \quad (14)$$

$$dg_2/dt = 2dc/dt \quad (15)$$

식 (9)~(15)는 시간에 따라 석탄입자의 구조가 깨지는 것을 반응속도상수로 나타내었다.

$$k_b = k_{o,b} \exp[-E_b/RT] \quad (16)$$

$$k_g = k_{o,g} \exp[-E_g/RT] \quad (17)$$

$$\rho = k_\delta/k_c = k_{o,\rho} \exp[-E_\rho/RT] \quad (18)$$

$$\int_0^\infty f(E)dE = 1 \quad (19)$$

식 (16)~(18)과 같이 반응속도상수를 Arrhenius 형태로 나타난 경험식이고 식 (19)는 분포함수식이다[15]. 식 (16)은 석탄의 화학적 구조에서 방향족(Aromatic clusters)과 방향족을 연결하는 격자(Bridge)가 깨지는 반응이며, 식 (17)은 방향족에서 깨진 결사슬(Side chain)이 가스가 되는 반응이다. 식 (18)은 깨진 방향족과 격자로부터 ρ값(Table 1참조)에 의해 좌가 되는 방향족(k_c)과 가스(k_g)가 되는 결사슬(k_δ)이 되는 비율을 나타낸다. Table 1에서와 같이 기존에 사용되는 CPD 모델은 석탄 종류와 상관없이 활성화 에너지, 빈도 인자 그리고 분포편차를 고정된 상수로 가정하였다[15,23,24].

3. 실험 장치 및 방법

석탄입자 연소과정 중 하나인 열분해 과정을 연구하기 위해 직경 75~90 μm를 갖는 Roto Middle(아역청탄)과 Felix(역청탄) 두 석탄을 사용하였다(Table 2참조). TGA-DSC(TA instrument SDT-Q600)를 이용하여 ASTM의 석탄 분석법 절차에 의해 공업분석(Proximate

Table 1. Coal independent kinetic rate coefficients typically used in the CPD model[23]

Parameter	Value	Description
E _b	231.9[kJ/mol]	Bridge scission activation energy
k _{o,b}	2.6×10 ¹⁵ [1/s]	Bridge scission frequency factor
σ _b	7.5[kJ/mol]	Standard deviation for distributed E _b
E _g	288.8[kJ/mol]	Gas release activation energy
k _{o,g}	3×10 ¹⁵ [1/s]	Gas release frequency factor
σ _g	33.9[kJ/mol]	Standard deviation for distributed E _g
ρ	0.9	Composite rate Constant(=k _δ /k _c)

Table 2. Coal properties

Coal	Proximate (wt.%)				Ultimate (wt.%)				
	Moi.	VM	FC	Ash	C	H	S	N	O
Roto M	4.9	47.5	39.5	7.9	68.4	5.1	0.05	0.8	17.2
Felix	2.6	19.1	62.5	15.8	65.9	4.2	2.0	1.2	0.3

analysis)과 성분분석(Ultimate analysis)을 수행하였다. 석탄분류의 가장 중요한 부분은 휘발분(VM)과 고정탄소분(FC)의 상대비율이다. 일반적으로 고정탄소가 적고 휘발분이 많은 Roto Middle은 아역청탄으로 분류되고, 고정탄소가 많고 휘발분이 적은 Felix는 역청탄으로 분류된다.

TGA 실험 시 석탄입자의 질량은 5 mg으로 하였으며, 분위기 기체는 질소를 사용하였고 반응관의 유속은 100 mL/min으로 하였다. 석탄 내의 수분제거를 위해 380 K에서 1 hr 동안 등온을 유지한 후 열분해 과정 실험을 수행하였고, 가열속도는 20, 30, 40 K/min의 세 가지 조건으로 380부터 1,223 K까지 가열하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. New DAEM 적용 및 해석결과

Fig. 1는 두 종류 석탄의 열분해 과정을 연구하기 위해 가열속도 20, 30, 40 K/min의 조건에서 380~1,223 K 범위에서의 휘발분 질량

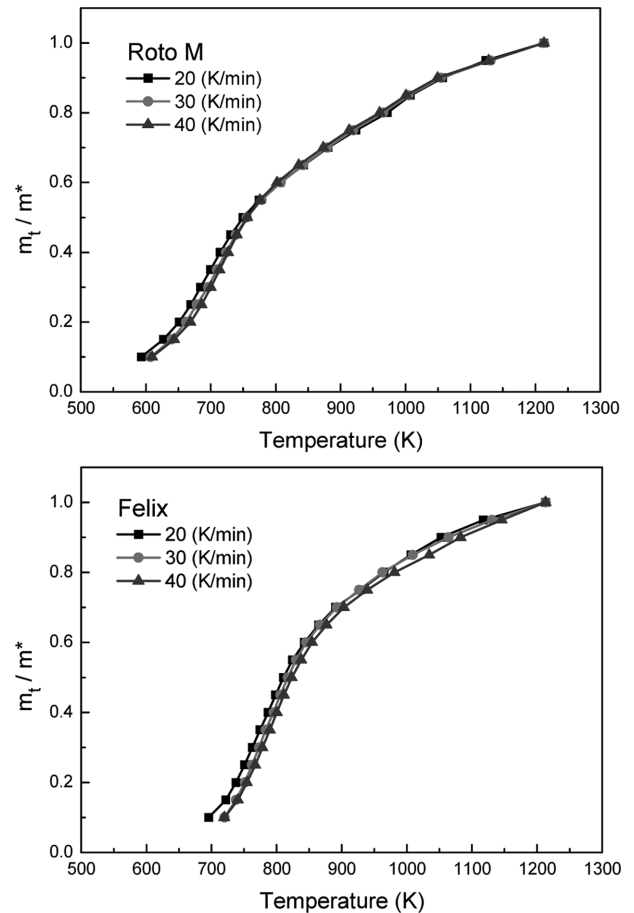


Fig. 1. The experimental data of weight loss curve in the TGA for two coals.

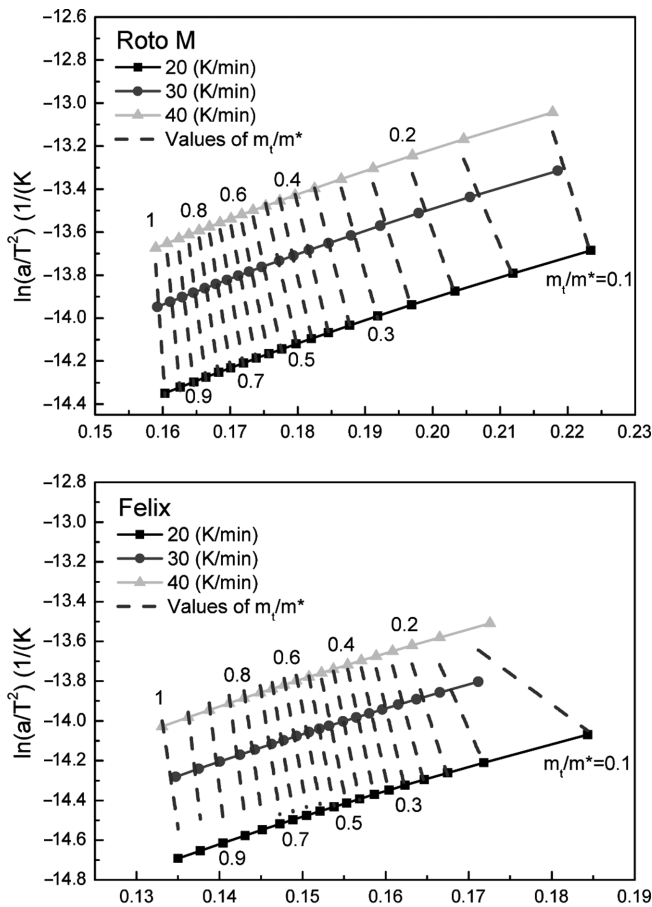


Fig. 2. Arrhenius plots of rate constant of two coals where the slopes of the dot lines represents each activation energy for the given m_t/m^* values (solid lines: at constant heating rates; dot lines: at same level of m_t/m^* value).

변화를 보여주는 TGA 실험결과이다. Roto Middle은 600 K부터 휘발되기 시작하여 800 K까지 약 200 K 동안 급격히 탈휘발된 후 완만한 반응을 보이고, Felix는 좀 더 고온인 700 K부터 휘발되기 시작하여 850 K까지 약 150 K 동안 급격히 휘발된 후 완만한 반응을 보인다. Roto Middle이 Felix보다 100 K 더 낮은 온도에서 탈휘발이 시작하여 50 K 더 길게 급격히 반응하는 이유는 저급탄으로 더 많은 휘발물질을 함유하고 있기 때문으로 사료된다.

Fig. 2는 식 (7)을 이용하여 활성화 에너지를 구하기 위한 그래프이다. 세 개의 실선은 각각의 가열속도(20, 30, 40 K/min)에 해당하는 결과를 나타내며, 점선은 세 개의 가열속도에서 같은 휘발율($m_t/m^*=0.1, 0.2, \dots, 1$)을 연결한 등곡선으로 이 기울기들을 통하여 각각 활성화 에너지를 구할 수 있다.

Fig. 3는 y절편을 이용하여 상기 계산된 활성화 에너지에 대응하는 빈도인자를 구하는 그래프이며, 그 빈도인자는 세 개의 가열속도를 통해 구한 세 개의 빈도인자의 평균으로 구해진다.

활성화 에너지의 증가와 함께 비례적으로 빈도인자가 증가하며, 특히 활성화 에너지 값이 같을 때 Roto Middle의 빈도인자 값이 더 크게 나타난다. 그 이유로는 Fig. 1에서와 같이 Roto Middle이 Felix보다 더 낮은 온도에서 급격하게 탈휘발화가 일어나기 때문에 같은 활성화 에너지에서 온도가 더 낮은 Roto Middle이 식 (7)을 근거하여 더 큰 빈도인자 값을 갖게 된다.

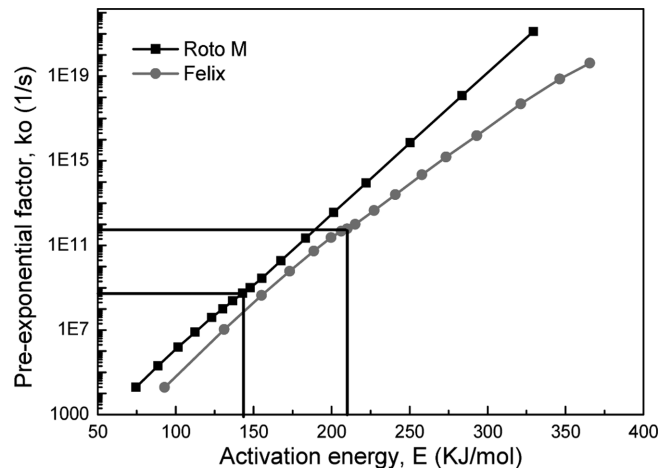


Fig. 3. The pre-exponential factor averaged with three different heating rates for two coals.

4-2. 반응속도상수 특성 비교

Fig. 4(a)는 Fig. 2에서 얻은 활성화 에너지에 대한 휘발율의 그래프이며, Fig. 4(b)는 식 (4)의 정의를 근거하여 활성화 에너지에 대한 휘발율의 미분값($f(E) = d(m_t/m^*)/dE$)으로 Fig. 4(a)에서의 접선 기울기를 통해 분포함수로 표현하였다.

Fig. 4(a)에서 Roto Middle이 Felix보다 더 작은 활성화 에너지에서 휘발이 일어나는 것을 보여주고 있다. 그 이유는 활성화 에너지

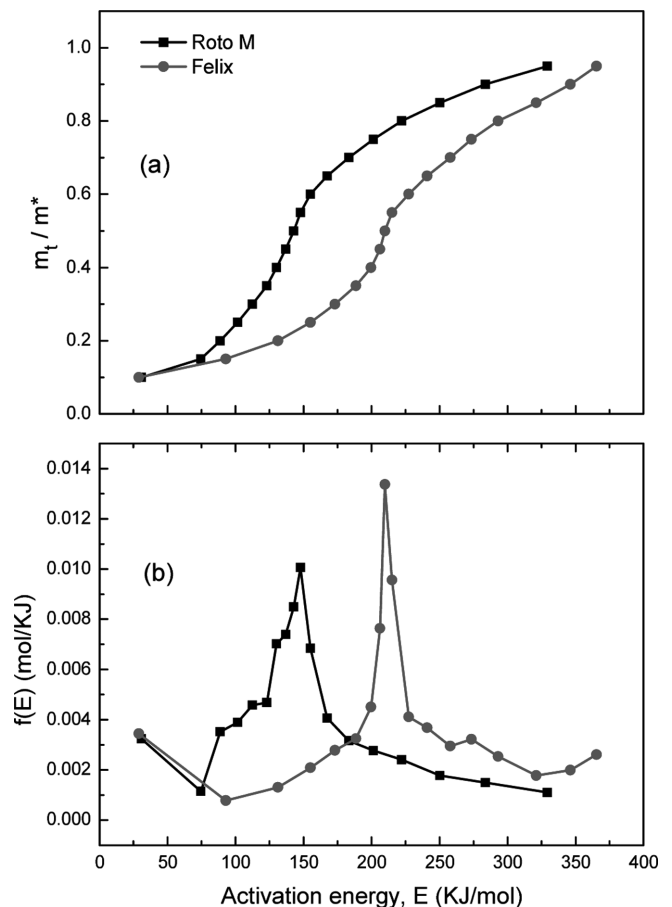


Fig. 4. The relationships of m_t/m^* with activation energy of E (a), and activation energy distribution of $f(E)$ (b) for two coals.

Table 3. The rate constants taken from DAEM, which are to be implemented in the next CPD calculation

Coal	E(KJ/mol)	k_0 (1/s)	$f(E)$ (mol/KJ)	σ (KJ/mol)
Roto M	147.86	9.9E8	0.01	39.6
Felix	209.93	6.1E11	0.013	29.6

는 식 (7)에 근거하여 온도의 함수로 이루어지는데, 공업분석에서 더 많은 휘발분을 함유한 Roto Middle이 Fig. 1에서와 같이 더 작은 온도에서 급격히 탈휘발이 일어나기 때문이다.

Fig. 4(b)에서 Felix가 Roto Middle보다 분포함수 그래프의 폭이 좁고 $f(E)$ 의 최대값이 더 크다. 그 이유는 Felix가 Roto Middle의 급격한 탈휘발 반응 온도범위(200 K)보다 더 작은 온도범위(150 K) 동안 반응이 급격하게 일어나기 때문에 $f(E)$ 의 값이 0.013 mol/KJ으로 Roto Middle(0.01 mol/KJ)보다 반응 가능성이 크며, 이에 따라 식 (5)에 근거한 분포편차(σ)가 29.6 KJ/mol로 Roto Middle(39.6 KJ/mol)보다 10 KJ/mol 더 작은 그래프 폭을 나타낸다.

반응성이 가장 큰 분포함수의 최대값을 활성화 에너지로 선택을 하며, 그 활성화 에너지를 통해서 빈도인자를 얻었으며, 그 최종 결과를 Table 3에 정리하였다.

4.3. CPD 모델로의 적용

Fig. 5는 전자의 New DAEM 해석을 통해 얻은 활성화 에너지, 빈도인자 그리고 분포편차 등 반응속도 결과(Table 3 참조)를 적용한 CPD 모델을 가지고 예측한 결과와 TGA-DSC의 실험결과를 비교하기 위해 온도에 대한 휘발량으로 나타난 그래프이다. 이 같은 비교는 두 개 석탄과 세가지 다른 heating rate에 대해 수행하였으나, 본 그림에서는 Felix coal과 heating rate이 20 K/min인 조건만 보여주고 있다. CPD 모델에서 열분해 과정 중 탈휘발율을 결정하는 주 반응경로는 초기에 격자가 깨지는 식 (16)이며, 이에 따라 New DAEM의 열분해 반응속도상수 실험결과를 식 (16)에 적용하였다. 또한 열분해 반응속도상수를 바꾸지 않은 기존의 CPD 모델을 가지고 예측한 결과도 함께 비교하였으며, 실험값과 큰 차이가 있음을 보여 주고 있다. 반면, New DAEM 실험으로 결정된 반응속도를 고려한 CPD 모델계산의 경우보다 더 신뢰할 수 있는 결과를 보여주

고 있다. 이는 기존의 CPD 모델의 경우 탄종에 상관없이 열분해 반응속도상수를 고려하였지만, 개선된 CPD 모델의 경우 탄종에 따른 특정 열분해 반응에 대한 속도상수를 고려한 결과로 사료된다.

Heating rate이 30, 40 K/min 조건과 Roto middle을 사용한 실험 및 예측결과에서도 Fig 5와 같이 특정 석탄의 반응속도상수를 CPD 모델에 적용할 때보다 더 실험값에 근사되는 경향을 보였다. 굳이 차이점을 발견하고자 한다면, heating rate이 작아질수록 보다 더 완만한 기울기를 가지는 탈휘발율 변화를 보이는데, 이는 더 넓은 온도 범위에서 반응이 이루어짐을 나타낸다. 그리고 역청탄에서 아역청탄인 Roto middle로 탄종이 변경될 경우 저급탄이기 때문에 Fig. 1의 두 탄종의 실험값 비교에서 이미 보았듯이 낮은 온도에서 탈휘발이 시작되어 더 넓은 온도 범위 동안 반응이 이루어지는 경향을 보였고 이를 특정 반응속도상수를 이용한 CPD 모델이 더 잘 예측함을 확인할 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 열분해과정 중 탈휘발율을 연구하기 위해 New DAEM 기법을 바탕으로 TGA-DSC로 실험하여 얻은 반응속도상수를 통해 Roto Middle과 Felix 석탄을 비교하였으며, 그 반응속도상수를 CPD 모델에 적용함으로써 보다 향상된 실험값과의 일치성을 확인하였다.

- (1) 열분해 반응의 활성화 에너지는 Roto Middle이 Felix보다 더 작은 결과를 얻었다. 이는 저급탄인 Roto Middle이 휘발분의 많은 함유로 인해 초기에 급격히 탈휘발되기 때문이다.
- (2) 빈도인자는 Roto Middle이 Felix보다 더 크게 나타났다. 이는 같은 활성화 에너지에 대한 온도가 Roto Middle이 더 작기 때문이다.
- (3) 분포편차는 Roto Middle이 Felix보다 더 넓게 분포되었다. 이는 더 넓은 온도 범위 동안 탈휘발이 이루어지기 때문이다.
- (4) New DAEM 방법을 통해 얻은 활성화 에너지, 빈도인자 그리고 분포편차가 적용된 개선된 CPD 모델이 온도변화에 따른 실제 탈휘발율 예측 측면에 있어 기존의 CPD 모델보다 더 나은 결과를 보인다.

감 사

이 논문은 2008년도 부산대학교 교내학술연구비(신임교수연구정착금)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

사용기호

- m : 휘발분 질량[g]
 m_t : 시간 변화에 따른 휘발분[g]
 m^* : 공업분석의 휘발분[g]
 k : 반응속도상수[1/s]
 k_0 : 빈도인자[1/s]
 E : 활성화 에너지[KJ/mol]
 E_0 : 평균 활성화 에너지[KJ/mol]
 R : 기체상수[KJ/mol K]
 T : 온도[K]

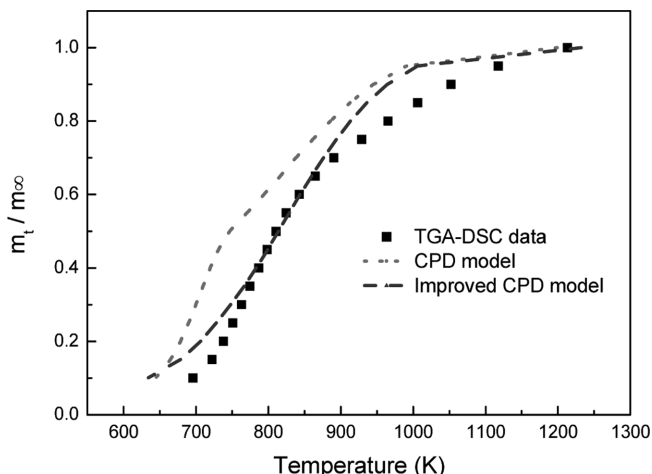


Fig. 5. Comparison of an experimental weight loss curve with predicted ones from both CPD model and improved CPD model for the Felix coal at the heating rate of 20 K/min.

σ : 분포표준편차[KJ/mol]
 a : 가열속도[K/min]
 f : 불안정한 격자
 f^* : 중간 반응 격자
 f : 가우스 분포 함수

아래첨자

δ : 결사슬
 g : 가스
 b : 격자(bridge)
 c : 화
 t : 시간[min]

참고문헌

1. Smith, K. L., Smoot, L. D., Fletcher, T. H. and Pugmire, R. J., "The Structure and Reaction Processes of Coal," *Plenum*, New York, NY(1994).
2. Badzioch, S. and Hawksley, P. G. W., "Kinetics of Thermal Decomposition of Pulverized Coal Particles," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **9**, 521-530(1970).
3. Kobayashi, H., "Kinetics of Rapid Devolatilization of Pulverized Coal," Dept. of Mechanical Engineering, *Mass. Inst. Technol.*, Sc. D.(1976).
4. Anthony, D. B. and Howard, J. B., "Coal Devolatilization and Hydrogasification," *AIChE J.*, **22**, 625-656(1976).
5. Solomon, P. R., Serio, M. A., Hamblen, D. G., Yu, Z.-Z. and Charpenay, S., "Advances in the FG-DVC Model of Coal Devolatilization," *Div. Fuel Chem.*, **35**, 479-488(1990).
6. Niksa, S. and Kerstein, A. R., "FLASHCHAIN Theory for Coal Devolatilization Kinetics. 1. Formulation," *Energy Fuels*, **5**, 647-665(1991).
7. Fletcher, T. H., Kerstein, A. R., Pugmire, R. J., Solum, M. S. and Grant, D. M., "A Chemical Percolation Model for Devolatilization: 3. Chemical Structure as a function of Coal Type," *Energy Fuels*, **6**, 414(1992).
8. Genetti, D., Fletcher, T. H. and Pugmire, R. J., "Development and Application of a Correlation of $^{13}\text{-C}$ NMR Chemical Structural Analyses Coal Based on Elemental Composition and Volatile Matter Content," *Energy Fuels*, **13**, 60-68(1987).
9. Grant, D. M., Pugmire, R. J., Fletcher, T. H. and Kerstein, A. R., "Chemical Model of Coal Devolatilization Using Percolation Lattice Statistics," *Energy Fuels*, **3**, 175-186(1989).
10. Vand, V., "A Theory of the Irreversible Electrical Resistance Changes of Metallic Films Evaporated in Vacuum," *Proc. Phys. Soc.*, **55**, 222(1943).
11. Pitt, G. J., "The Kinetics of the Evolution of Volatile Products from Coal," *Fuel*, **41**, 267-274(1962).
12. Suuberg, E. M., Peter, W. A. and Howard, J. B., "Product Compositions and Formation Kinetics in Rapid Pyrolysis of Pulverized Coal; Implication for Combustion," *17th Int. Symp. Combustion*, *The Combustion Institute*, 117-130(1978).
13. Reynolds, J. G. and Burnham, A. K., "Pyrolysis Kinetics and Maturation of Coals from the San Juan Basin," *Energy Fuels*, **7**, 610-619(1993).
14. Solomon, P. R., Hamblen, D. G., Carangelo, R. M., Serio, M. A. and Desphande, G. V., "General Model of Coal Devolatilization," *Energy Fuels*, **2**, 405-422(1988).
15. Fletcher, T. H., Kerstein, A. R., Pugmire, R. J., Solum, M. S. and Grant, D. M., "Chemical Percolation Model for Devolatilization: 2. Temperature and Heating Rate Effects on Product Yields," *Energy Fuels*, **4**, 54-60(1990).
16. Niksa, S. and Kerstein, A. R., "Flashchain Theory for Coal Devolatilization Kinetics; 3. Modeling the Behavior of Various Coals," *Energy Fuels*, **5**, 673-683(1991).
17. Hashimoto, K., Miura, K. and Watanabe, T., "Kinetics of Thermal Regeneration Reaction of Activated Carbons used in Waste Water Treatment," *AIChE J.*, **28**, 737-746(1982).
18. Miura, K., "A New and Simple Method to Estimate $f(E)$ and $ko(E)$ in the Distributed Activation Energy Model from Three Sets of Experimental Data," *Energy Fuels*, **9**, 302-307(1995).
19. Taisuke, M., Akio, T. and Miura, K., "Analysis of Pyrolysis Reactions of Various Coals including Argonne Premium Coals using a New Distributed Activation Energy Model," *Energy Fuels*, **11**, 972-977(1997).
20. Miura, K. and Taisuke, M., "A Simple Method for Estimating $f(E)$ and $ko(E)$ in the Distributed Activation Energy Model," *Energy Fuels*, **12**, 864-869(1998).
21. Doyle, C. D., "Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data," *Journal of Applied Polymer Science*, **15**, 285-292(1961).
22. Wen, C. Y., Bailie, R. C., Lin, C. Y. and O'Brien, W. S., "Coal Gasification," *Adv. In Chemistry Series 131, Ame. Chem. Socie.*, 9(1974).
23. Fletcher, T. H., Kerstein, A. R., Pugmire, R. J., Solum, M. S. and Grant, D. M., "Chemical Percolation Model for Devolatilization: 2. Temperature and Heating Rate Effects on Product Yields," *Energy Fuels*, **4**, 54-60(1990).
24. Serio, M. A., Hamblen, D. G., Markham, J. R. and Solomon, P. R., "Kinetics of Volatile Product Evolution in Coal Pyrolysis: Experiment and Theory," *Energy Fuels*, **1**, 138-152(1987).