

외부 및 내부 확산을 적용한 인도네시아 석탄좌의 연소 반응을 분석

황찬원 · 김량균 · 류광일 · 오택림 · 전충환[†]

부산대학교 기계공학부 에너지변환시스템연구실/화력발전에너지 분석기술센터
 609-735 부산시 금정구 장전동 산 30
 (2013년 9월 30일 접수, 2013년 11월 23일 수정본 접수, 2013년 11월 29일 채택)

Reaction Rate Analysis of Combustion for Indonesian Coal Char Applied by External/Internal Diffusion

Chan-Won Hwang, Ryang-Gyoon Kim, Kwang-Il Ryu, Ze-Lin Wu and Chung-Hwan Jeon[†]

Energy Conversion System Lab / Pusan Clean Coal Center, Department of Mechanical Engineering, Pusan National University,
 San 30 Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea

(Received 30 September 2013; Received in revised form 23 November 2013; accepted 29 November 2013)

요 약

본 연구의 목적은 국내 화력발전소에서 사용중인 인도네시아 석탄좌의 연소반응을 연구하는 것이다. 석탄좌의 반응율은 External, Internal effectiveness factor를 고려하여 입자 내부 및 외부확산을 정량적으로 정리하였으며, Random pore model을 사용하여 탄소변환율에 따른 입자내부비표면적의 변화를 반영하였다. 가열 및 측정이 가능한 WHR(Wire Heating Reactor)를 활용하여 반응시간을 측정함으로써 석탄좌의 반응율을 도출하였고 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 및 TGA(Thermo-Gravimetric Analysis) 장비를 활용하여 석탄좌의 물리적인 특성인 내부비표면적과 Random pore model의 구조변수(ψ)를 측정하였다. 석탄 좌에 따른 활성화에너지 및 빈도인자를 도출하기 위해 아역청탄인 BARAMULTI, ENERGYMAN, AGM탄을 사용하였다. 본 연구 결과에서 External, Internal effectiveness factors를 통해 확산에 따른 kinetics를 비교한 결과 외부 확산 보다 내부 확산의 영향이 지배적임을 확인하였다. 최종적으로 내부 및 외부 확산에 대한 영향을 고려한 3종의 석탄좌 Intrinsic kinetics의 활성화에너지는 110~118 kJ/mol의 값을 보였다.

Abstract – The experiment was designed to compare the char combustion kinetics of pulverized Indonesia coals commonly utilized in Korea power plants. The reaction rate of coal char has been formulated using the external and internal effectiveness factors to describe the diffusion effect quantitatively. The Random Pore Model (RPM) was used for applying internal specific surface area as a function of carbon conversion ratio. Reaction rate was obtained from reaction time using the Wire Heating Reactor (WHR) which can heat and measure the char particle temperature at the same time. BET and TGA were used to obtain physical properties such as internal specific surface area and structural parameter. Three kinds of Indonesia Sub-bituminous coals “BARAMULTI, ENERGYMAN, AGM” were used in order to derive the activation energy and pre-exponential factor. The results of this study showed that the effect of internal diffusion than that of external diffusion is the dominant as comparison of kinetics was reflected in external and internal effectiveness factors. For three kinds of coal char, finally, activation energy of intrinsic kinetics indicates 110~118 kJ/mol.

Key words: Coal Char, Reaction Rate, Kinetics, WHR, RPM

1. 서 론

최근 에너지자원의 고갈 문제가 대두되면서 세계적으로 한정된 자원을 더 많이 확보하기 위해 노력하고 있다. 2010년 기준, 국내 전력 생산에 사용되는 전체 에너지원 중에서 석탄 화력발전이 차지하는

비중은 45.1%로서 석탄연료를 사용한 발전은 국내 전력 생산에서 큰 비중을 차지해왔다[1,2]. 이는 석탄의 가격이 다른 연료에 비해 상대적으로 저렴하고, 화석연료 중에서 최대 매장량을 지니고 있다는 사실에 기인한다. 대부분의 연료를 해외에서 수입해야 하는 우리나라는 2000년대 초기에는 주로 중국과 호주를 중심으로 수입하였으나 최근 중국의 급격한 내부수요증가로 인해 연료자원의 수출이 제한되어 국내 발전소는 부족분을 대체하기 위해 인도네시아로부터의 석탄 수입량을 대폭 늘렸다. 화력 발전을 위한 보일러 기술은 크게 미분탄 보일러, 유동층 보일러 그리고 고정층 보일러로 나눌 수 있는데, 그 중에서 연소효율이 높고 고부하 운전이 용이한 장점이 있는 미분탄

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: chjeon@pusan.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

보일러를 국내 화력발전소에서는 많이 채택하여 운전하고 있다. 최근 석탄 가격이 점차 증가함에 따라 국내 발전사에서는 발전원이 절감을 위해 아열량탄과 같은 저열량탄의 사용을 증가시키는 추세이다[3]. 저열량탄은 전체 석탄 매장량의 절반 정도를 차지하며, 단위 무게당 열량은 낮으나 가격이 저렴하다는 장점을 가지고 있다[4]. 그러나 저열량탄을 활용한 혼탄 연소 기술은 보일러 후단에 발생하는 미연분(Unburned carbon) 증가 및 보일러 내부의 수열부에 열효율을 증가시키는데 어려움을 겪고있다. 따라서 환경문제 및 열효율을 높이기 위해 인도네시아로부터 수입되고 있는 다양한 저급탄종의 연소성에 관한 연구가 필요한 실정이다.

미분탄 석탄 연소 메커니즘은 탈휘발과정을 포함하여 휘발분연소의 균질 반응(Homogeneous reaction)과 석탄화 연소의 비균질 반응(Heterogeneous reaction)으로 설명할 수 있다. 특히 비균질 반응인 석탄화 연소는 균질반응인 휘발분 연소보다 연소시간이 길다는 특징이 있다. 전체연소과정의 95% 이상을 차지하는 석탄화 연소과정의 특성상 보일러 미연분을 제어하기 위해서는 석탄화 연소 반응에 대한 연구가 중요하다[5]. 또한 석탄 연소로부터 발생하는 에너지는 석탄화 산화 반응과정에서 대부분 얻어지므로 연소과정의 에너지 관점에서 볼 때 가장 중요한 과정이다[6,7]. 석탄화는 고정탄소와 회의 성분으로 구성되어 있다. 석탄화 반응율은 탈휘발화 후 생성된 화의 물리적인 구조와 온도에 따른 탄소와 산소의 반응에 의해 결정된다. 또한 회성분이 많은 석탄의 경우 Fe_2O_3 와 같은 미네랄 성분의 촉매반응이 석탄화 반응율에 영향을 준다[8]. 석탄회 성분비가 높은 석탄의 경우 석탄화 내부의 반응에 영향을 주지만 석탄회 성분이 미량인 석탄의 경우, 촉매인 미네랄 성분의 양이 작기 때문에 석탄화 반응율에 직접적인 영향은 감소된다[9]. 이에 따라 최근 석탄화의 반응율을 높이기 위해 다양한 성분을 활용한 촉매 연구가 활발히 진행되고 있다[10].

석탄화 연소 메커니즘은 Fig. 1에서와 같이 Heterogeneous zone theory[9,11]로 설명되어 질 수 있다. Zone I은 저온영역으로 확산(Diffusion)의 영향 없이 화학반응(Chemical reaction)에 의해서만 지배를 받는 영역이다. Zone III는 Zone I과 반대로 고온영역으로 화학반응에 영향 없이 확산에 의해 반응이 지배를 받는 영역이다. Zone II는 Zone I과 III의 중간 온도 영역으로 화학반응과 확산을 동시에 영향을 받는다. Heterogeneous zone theory을 근거로 널리 사용되는 석탄화 연소모델에는 Intrinsic model, Kinetic/diffusion surface reaction rate model 그리고 Bulk diffusion model이 있다[12,13,14]. Intrinsic

model은 Smith의 모델을 토대로 발달되었다[15]. 석탄화 입자의 내부까지 충분히 확산되어 입자의 크기는 변하지 않고 석탄화 내부의 밀도가 줄어든다는 가정하에 연소과정을 설명한다. 이 모델은 저온 영역대에서 낮은반응율을 가지는 Zone I, 즉 화학반응이 지배하는 반응영역을 설명하기에 적합하다고 할 수 있다. Bulk diffusion model은 Zone III에서의 반응, 즉 고온영역대의 석탄화 반응에서 표면확산을 고려한 모델로서 석탄화 반응이 확산속도 보다 지나치게 빠르기 때문에 산소가 표면에 도달하면서 바로 반응이 이루어진다고 가정한다. 따라서, 화학반응은 고려되지 않고 주변산소농도와 석탄화의 표면산소농도의 차이로부터 발생하는 확산으로만 표현되었다. Kinetic/Diffusion model은 Baum and Street [16]와 Field [17]에 의해 발전된 모델로서 현재 상용 CFD Tool에서 많이 사용되는 모델이다. 석탄화 연소가 화학반응율과 확산율을 통해 결정됨으로 석탄화 입자의 크기와 밀도가 연소가 진행됨에 따라 동시에 불규칙하게 변한다고 가정한다. 이 모델은 이론적으로 Zone I~III 영역 모두에서 사용가능 하지만 화학반응이 지배하는 저온영역과 확산이 지배하는 고온영역의 사이인 Zone II 영역에 적용하는 것이 타당하다. 그러나 Kinetic/Diffusion model은 석탄화 입자의 내부비표면적 및 내부 확산을 고려하지 않고 외부비표면적과 외부의 확산만을 고려하였고 이는 실제 석탄화의 연소반응을 모사하는데에 한계가 있다. 따라서 내부 및 외부 비표면적 그리고 확산을 고려할 수 있을 뿐만 아니라 각 온도영역에서 확산의 영향을 정량적으로 평가할 수 있는 모델이 필요하다.

따라서 본 연구는 국내 화력발전소에 수입되는 대표적인 인도네시아 석탄 3종을(BARAMULTI, ENERGYMAN, AGM) 선정하여 석탄화 반응의 근간이 되는 내부비표면적 및 기공율에 따라 각 석탄을 비교하였고 최종적으로 각 석탄화에 대한 kinetics를 도출하였을 뿐만 아니라 각 온도에서 내부 및 외부 확산에 대해 정량적으로 평가하였다.

2. 석탄화 반응을 이론

석탄화의 반응율을 도출하기 위해서 n th order rate 반응식과 확산의 영향을 고려하기 위한 Effectiveness factor를 활용하였다. 식 (1)에서는 Apparent reaction rate(R_{app})을 Internal reaction rate과 External reaction rate으로 표현하였다[18,19]. Internal effectiveness factor(η_{in})를 고려하기 위해 Internal reaction rate과 External reaction rate을 다음과 같이 표현하였다.

$$\frac{dx}{dt} = R_{app} = \left(1 + \frac{6}{\eta_{in} d_p \rho_p S_{in}}\right) \eta_{in} R_{int} \quad (1)$$

여기서, R_{app} 는 Apparent reaction rate constant이고, d_p 는 석탄화 입자직경(Particle diameter)이고 ρ_p 는 겉보기밀도(Apparent density), S_{in} 는 내부비표면적(Internal specific surface area), R_{in} 은 내부반응율(Internal reaction rate)을 나타낸다. 식 (2)에서 R_{int} 은 고유반응율(Intinsic reaction rate)로서 n th order rate 반응식을 포함하여 표면에서의 O_2 확산을 고려하고 있으며 또한, 내부비표면적을 통해 석탄화 내부 pore의 반응면적을 반영하고 있다. 고유반응상수(Intrinsic kinetics, k_{int})는 아레니우스식을 따르고 있다.

$$R_{int} = S_{in} k_{int} P_{O_2,S}^n = S_{in} A_{int} \exp(-E_{int}/R_u T_p) P_{O_2,S}^n \quad (2)$$

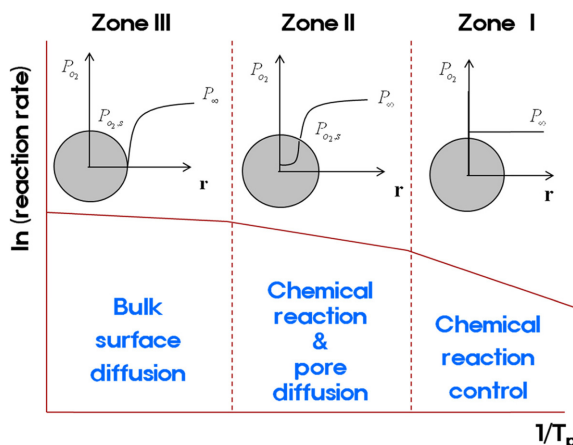


Fig. 1. The three zones of porous char reaction - the change of reaction rate with temperature.

여기서, $P_{O_2,S}$ 는 석탄좌 입자의 표면에서의 산소분압이고 A_{int} 는 고유빈도인자(Intrinsic pre-exponential factor), E_{int} 는 석탄좌 고유활성화에너지(Intrinsic activation energy), T_p 는 석탄좌 입자온도(Particle temperature)이다. R_u 는 Universal gas constant이고 n 은 Reaction order이며, First order로 가정하였다. 본 연구에서는 Effectiveness factor(η)의 효과를 두 부분으로 나누어 적용하였다. External effectiveness factor(η_{ex})는 외부에서 석탄좌 입자표면까지의 확산을 대기의 산소분압과 표면에서의 산소분압의 비로 고려하였고, Internal effectiveness factor(η_{in})는 Thiele modulus(ϕ)를 활용하여 산소가 입자내부에 충분히 공급될 경우의 반응율과 공급되지 않을 경우의 반응율 비를 정량적으로 표현하였다.

$$\eta_{ex} = \frac{P_{O_2,S}}{P_\infty} \quad (3)$$

$$\eta_{in} = \frac{3}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right) \quad (4)$$

여기서, P_∞ 는 대기 중 산소분압, $P_{O_2,S}$ 는 표면산소분압을 의미하며, η_{ex} 는 External effectiveness factor, η_{in} 은 Internal effectiveness factor이다. ϕ 는 Thiele modulus로서 다음과 같이 나타낸다.

$$\phi = \frac{d_p}{6} \sqrt{\frac{(n+1)vS_{in}P_p k_{int} R_u T_p P_{O_2,S}^{n-1}}{2D_{eff,O_2} M_C}} \quad (5)$$

여기서, v 는 화학량론 계수(Stoichiometric coefficient)이며, 단위질량의 Carbon이 반응하는데 소비되는 산소의 몰수를 나타낸다. M_C 는 탄소의 물질량, D_{eff,O_2} 는 산소의 유효확산계수(Effective diffusivity coefficient)로서 석탄좌 입자의 Porosity, Diffusivity 그리고 Tortuosity로 이루어진 함수이며 식은 다음과 같다.

$$D_{eff,O_2} = \frac{\epsilon}{\tau} D \quad (6)$$

여기서 ϵ 는 기공율(Porosity), D 는 확산율(Diffusivity), τ 는 비틀림 계수(Tortuosity)이다. Tortuosity는 Diffusion을 방해하는 특정한 Pore 구조를 나타낸다. 확산율은 다음과 같이 나타내어진다[20].

$$D = \frac{1}{\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_k}} \quad (7)$$

여기서, D_k 는 Knudsen 확산율(Knudsen diffusivity)로서 Pore 내에서의 확산정도를 나타내고, D_{AB} 는 이성분 확산율(Binary diffusivity)로서 연소시 분위기 가스성분들에 따른 확산정도를 보여준다. 각각의 수식은 다음과 같다[16,21].

$$D_k = 4850 d_{pore} \sqrt{\frac{T_p}{M_A}} \quad (8)$$

$$D_{AB} = \frac{0.02628 T_p^{3/2}}{M_{AB}^{1/2} \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB} P_T} \quad (9)$$

여기서, M_A 는 물질량이고 d_{pore} 는 평균기공직경이다. M_{AB} 는 A와 B의 물질량의 합이고, σ_{AB} 는 두 분자의 충돌직경, Ω_{AB} 는 충돌적분(Collision integral), P_T 는 전체압력을 의미한다. 따라서, 최종적으로 석탄좌의 kinetics를 구하기 위한 반응율 수식은 식 (10)과 같이 정리된다.

$$R_{app} = \left(1 + \frac{6}{\eta_{in} d_p P_p S_{in}} \right) \eta_{in} S_{in} k_{int} (\eta_{ex} P_\infty)^n$$

or

$$R_{app} = \left(1 + \frac{6}{\eta_{in} d_p P_p S_{in}} \right) \eta_{in} S_{in} A_{int} \exp(-E_{int}/R_u T_p) (\eta_{ex} P_\infty)^n \quad (10)$$

식 (11)~(14)는 식 (10)에 정의된 반응율을 선형회귀분석법(Linear regression method)를 활용하여 kinetics parameter인 활성화에너지 및 빈도인자를 도출하기 위해 아레니우스식으로 나타내었다. 특히, 내부 및 외부 확산의 영향이 반응율에 미치는 영향을 살펴보기 위해 다음과 같이 4가지로 표현하였다.

$$\ln(k_{int}) = \ln(A_{int}) - E_{int}/R_u T_p \quad (11)$$

$$\ln(k_{ex-diffusion}) = \ln(A_{ex-diffusion}) - E_{ex-diffusion}/R_u T_p \quad (12)$$

$$\ln(k_{in-diffusion}) = \ln(A_{in-diffusion}) - E_{in-diffusion}/R_u T_p \quad (13)$$

$$\ln(k_{non-diffusion}) = \ln(A_{non-diffusion}) - E_{non-diffusion}/R_u T_p \quad (14)$$

여기서, 식 (11)은 내부 및 외부 확산 모두 고려한 반응율이고, 식(12)은 동일한 방법으로 외부 확산의 영향을 고려한 반응율, 식 (13)는 내부 확산의 영향을 고려한 반응율, 식 (14)는 내부 및 외부 확산이 고려되지 않은 반응율이다. 따라서 최종적으로 도출된 식 (11)~(14)를 사용하여 확산이 kinetics parameter에 미치는 영향을 비교 분석하였다.

3. 실험장치 및 방법

석탄좌 연소반응을 분석을 위해 본 연구에 사용된 탄으로는 인도네시아산 아역청탄인 BARAMULTI, ENERGYMAN, AGM이며 각 탄의 분석결과를 Table 1과 같다. 3종류의 탄 모두 화력발전소에서 사용되고 있는 발전용탄(Thermal coal)으로써 비슷한 성상을 가진다.

Fig. 2은 석탄좌 온도를 직접적으로 측정하기 위해 모사된 WHR(Wire Heating Reactor) 실험장치의 개략도이다[22]. 석탄좌의 입자를 열전대를 통해 직접가열 및 측정을 할 수 있다. 석탄좌 입자를 직접 가열하고 측정하기 위해 직경 150 μ m인 백금(Pt/PtRh 13%) 열전대를 사용하였다.

Fig. 3에서 보여지는 것과 같이 1 kHz의 주파수(Frequency)를 기준으로 백금 열전대를 제어하였으며, 1 ms를 한 주기로 하여 500 μ s 동

Table 1. Coal properties

Coal type		BARAMULTI	ENERGYMAN	AGM
Ultimate analysis (wt%)	C	75.72	69.60	72.11
	H	5.83	4.59	5.12
	O	16.76	24.54	21.34
	N	2.01	1.17	1.38
	S	0.14	0.14	0.05
Proximate analysis (wt%)	FC	41.44	41.03	39.50
	VM	40.51	40.32	39.70
	Ash	5.04	5.61	2.50
	Moi	13.01	13.04	18.30
Particle diameter		0.075 mm		
Apparent char density (g/cm ³)	1.65	1.38	1.22	
Porosity (ε)	0.20	0.21	0.23	
Pore structure parameter (ψ)	11.00	12.50	11.20	
Average BET specific	180.30	196.92	298.90	
Internal surface area (m ² /g)				
Average pore diameter (Å)	47.28	54.25	43.00	

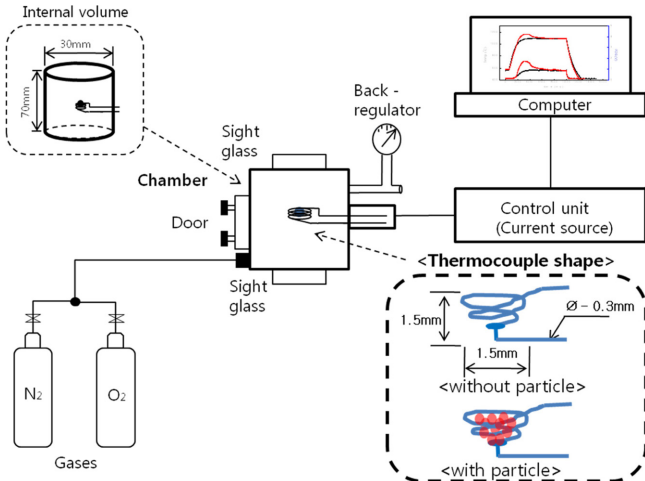


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus.

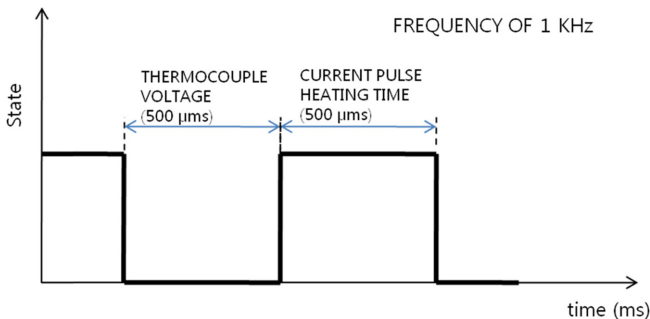


Fig. 3. Pulse oscillations during particle heating and measurement.

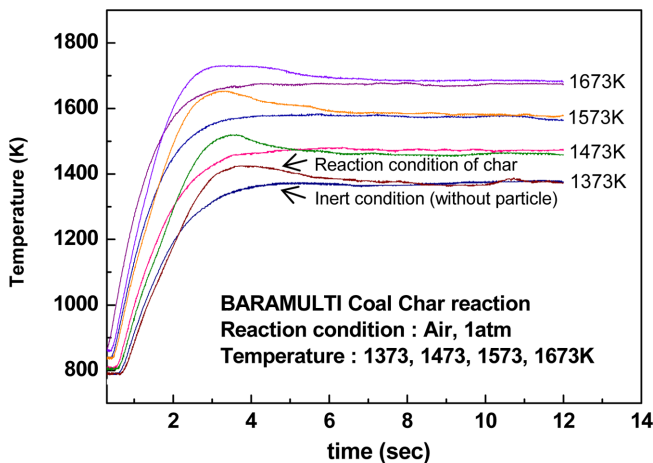


Fig. 4. Temperature history for reacting and inert condition as a function of time using WHR; Reacting condition is the char combustion process at specific condition, Inert condition is the reference temperature without char particle for combustion experiment.

안에는 열전대의 전압차로 온도를 측정하고 500 μ s 동안에는 전류를 인가함으로써 가열을 하였다. 또한 Duty 제어를 통해 승온율(Heating rate)을 조절하였고 승온율은 10³K/s까지 제어가 가능하다.

Fig. 4는 BARAMULTI 석탄에 대해 시간의 변화에 따라 열전대의 온도를 보여주며, 열전대의 가열/측정부에 75 μ m의 석탄화가 있는 경우와 없는 경우를 비교하였다. 석탄화의 점화 시 열이 발생하기 시작하기 때문에 그림에서와 같이 석탄화가 있는 경우의 기울기가 석

탄화가 없는 기울기보다 순간적으로 상승하게 된다. 이에 따라 석탄화의 점화온도는 온도값이 순간적으로 상승하는 시점으로 정의하였다. WHR 실험은 1373, 1473, 1573, 1673 K로 실험하였으며 온도별로 10번씩 반복하여 Data를 수집하였다.

실험을 위한 좌를 생성하기 위하여 Electric furnace를 사용하여 1223 K에서 질소분위기로 열충격(Thermal Shock)을 주어 20분간 상태를 유지하여 석탄화를 생성하였고 샘플의 직경은 75 μ m로 준비하였다.

Pore structure parameter(ψ)을 얻기위해 TGA(Thermo-Gravimetric Analysis, SDT-Q600) 장비를 사용하였다. 승온율은 10 K/min으로 질소분위기로 상온에서 1173 K까지 승온한 후 Air 분위기에서 30 min 간 등온(isothermal)상태 유지하면서 무게감소를 확인하였고 회분추적법(Ash tracer method)을 사용하여 탄소변환율(Carbon conversion ratio, x)을 도출하였다. 석탄 좌의 초기내부비표면적(Initial specific surface area, S_0)과 평균기공직경을 얻기 위해 BET(Brunauer-Emmett-Teller, ASAP2020) 장비를 사용하였으며, 분석용 가스로는 N₂, He 가스를 사용하였고 77 K에서 분석을 진행하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 석탄화 물리적 특성

Fig. 5는 3가지 탄의 TGA 실험결과로서, 탄소변환율에 대한 Apparent rate(dx/dt)를 나타내었다. 점으로 표시된 부분은 실험을 통해 도출된 결과이고 선으로 표시된 부분은 이론적으로 예측되어지는 값을 나타내었다. 3가지 석탄 모두에서 탄소변환율이 0.3 부근이 될 때 까지 Apparent rate 이 증가하다가, 그 후 점차적으로 감소하는 경향을 보이는 것을 확인하였다.

$$R_{app} = k_p(1-x)\sqrt{1-\psi\ln(1-x)} \quad (15)$$

탄소변환율에 따른 Apparent rate를 예측하기 위해 식 (15)과 같이 Random pore model($\sqrt{1-\psi\ln(1-x)}$)을 활용하였다. Apparent rate의 ($R_{app}=dx/dt$) 상수 $k_p(dx/dt|_x=0)$ 는 $dx/dt|_x=0$ 일 때의 값이다. 구조

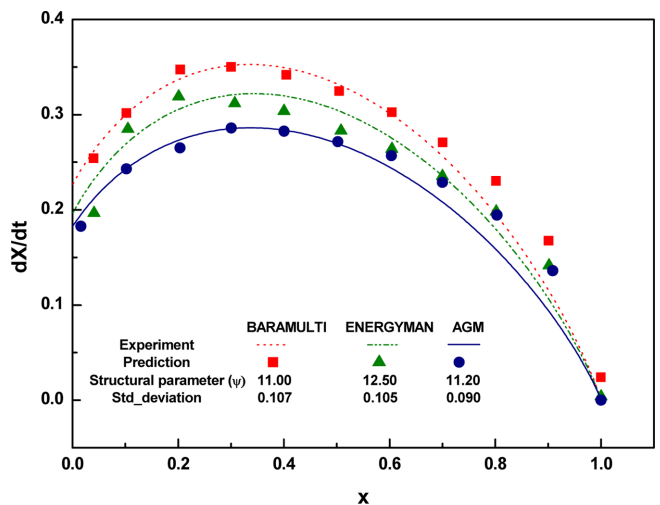


Fig. 5. Apparent rate (dx/dt) of the char reaction and reaction rate predicted by RPM as a function of char conversion ratio for three kinds of Indonesian coal chars using TGA with Air at 1173 K and 1 atm.

변수(Structural parameter) ψ 는 TGA 실험을 통해 얻어지는 탄소변환율(x)에 대한 Apparent rate의 실험결과 값(Fig. 5)과 $k_p(dx/dt_k=0)$ 를 통해 표준편차 0.1 이하에 수렴하도록 Non-linear fitting을 하여 도출된다. 구조변수 값이 작을 경우, 반응초기($x=0$) 탄소변환율이 증가함에 따라 Apparent rate은 증가 없이 초기 k_p 값에서부터 선형적으로 감소하는 경향을 보인다. 하지만, 구조변수 값이 클 경우, Fig. 5와 같이 탄소변환율이 증가함에 따라 Apparent rate은 초기 k_p 의 값보다 증가했다가 감소하는 모습을 보였다. 각 석탄에 대해 도출된 구조변수 값은 BARAMULTI의 경우 11.00, ENERGYMAN은 12.50 그리고 AGM은 11.20이다(Table 1, Fig. 5). 표준편차오차(Standard deviation error) 값은 0.1 이하로서 식 (15)의 수식이 실험값을 유사하게 예측하고 있다는 것을 정량적으로 검증하였다. 이와 같이 구조변수가 10 이상의 값을 보일 때, 탄소변환율 0.3~0.4 부근에서 Apparent rate이 급격하게 증가했다가 감소하는 경향을 보이는 것을 확인하였다. 따라서 도출된 구조변수와 탄소변환율의 관계로서 반응이 진행됨에 따른 반응율의 경향을 알 수 있다.

$$S_{in} = S_o(1-x)\sqrt{1-\psi \ln(1-x)} \quad (16)$$

구조변수를 통해 탄소변환율에 대한 내부비표면적(S_{in}) 변화를 예측하기 위해 식 (16)을 사용하였다. BET를 통해 실험적으로 석탄좌의 초기내부비표면적 (S_o)을 도출하였고 식 (15)과 Fig. 5의 실험결과로부터 도출된 구조변수를 통해 탄소변환율에 따른 S_{in} 의 예측값을 Fig. 6에 나타내었다. 각각의 석탄좌에 10 이상의 구조변수 값이 적용되었기 때문에 Fig. 6의 결과와 같이 탄소변환율이 0.3~0.4 정도까지 내부비표면적이 증가했다가 그 후 감소하는 경향을 보이고 있다. 즉, Random pore model이 적용된 내부비표면적 변화에서 구조변수가 10 이상의 값을 가진다는 의미는 탄소변환율 0.3~0.4 부근까지 반응이 지속되는 동안에는 내부비표면적이 증가하며 이후 반응이 진행되면서 감소한다는 의미이다.

Fig. 5와 Fig. 6을 비교해보면 탄소변환율에 따라 Apparent rate과 내부비표면적이 변화하는 경향은 비슷하게 나타나지만, 탄소변환율 0.3~0.4에서 Peak 값을 석탄의 특성에 따라 반전되는 경향을 나타내었다. 즉, Fig. 5의 경우 Apparent rate이 높은 값 순으로 BARAMULTI,

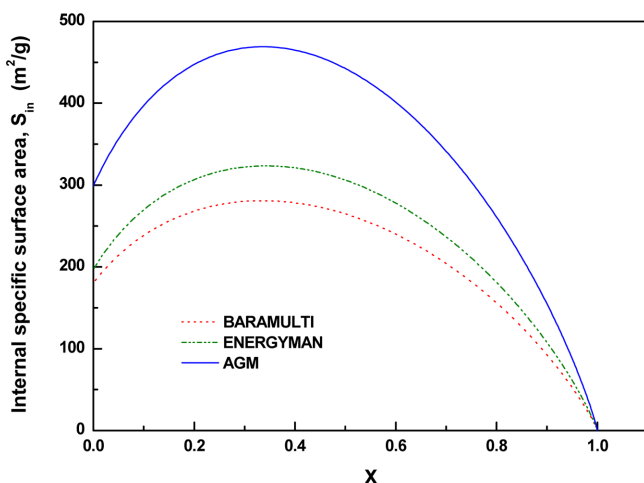


Fig. 6. Internal specific surface area variation of three kinds of Indonesian coal chars applied by RPM as a function of carbon conversion ratio.

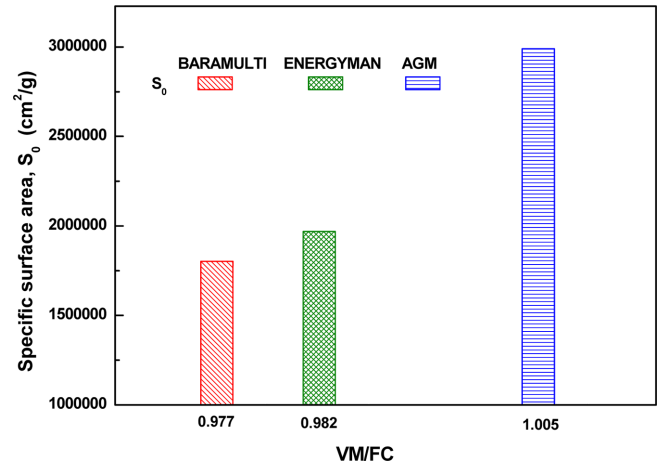


Fig. 7. Comparison of internal specific surface area of three kinds of Indonesian coal chars determined by fuel ratio.

ENERGYMAN 그리고 AGM이지만, Fig. 6의 경우 내부비표면적이 높은 순으로 AGM, ENERGYMAN 그리고 BARAMULTI이다. 이러한 이유는 본 연구에서 사용된 3가지 석탄의 비교적 유사한 범위를 가지는 구조변수의 영향보다 BET를 통해 도출된 석탄좌 고유의 초기내부비표면적이 반응이 진행됨에 따라 변하는 내부비표면적에 큰 영향을 미치는 것으로 사료된다.

Fig. 7에서는 연료비(Fuel ratio)에 따른 석탄좌의 초기내부비표면적(S_o)을 나타내었다. 연료비가 높아짐에 따라서 즉, 고정탄소(Fixed carbon)보다 휘발분(Volatile matter) 양이 많아짐에 따라 내부비표면적이 넓어지는 경향을 보인다. 이것은 석탄 입자 내부의 휘발분이 차지하고 있던 공간이 탈휘발과정 이후 빈공간이 되면서 기공(Pore)가 발달하여 좌 내부의 표면적이 넓어지기 때문이다. Fig. 8에서는 연료비에 따른 기공율(Porosity)을 나타내었다. 앞서 Fig. 7에서 설명하였던 것처럼 연료비의 증가에 대한 내부비표면적이 증가하는 결과와 동일하게 기공율도 연료비가 높은 AGM 탄이 가장 높은 값을 보였다. 이 결과는 Fig. 6에서 논의했던 경향과도 일치하는 것으로 보인다.

4-2. 석탄좌 반응을

Fig. 9는 3가지 인도네시아 수입탄에 대하여 1373, 1473, 1573,

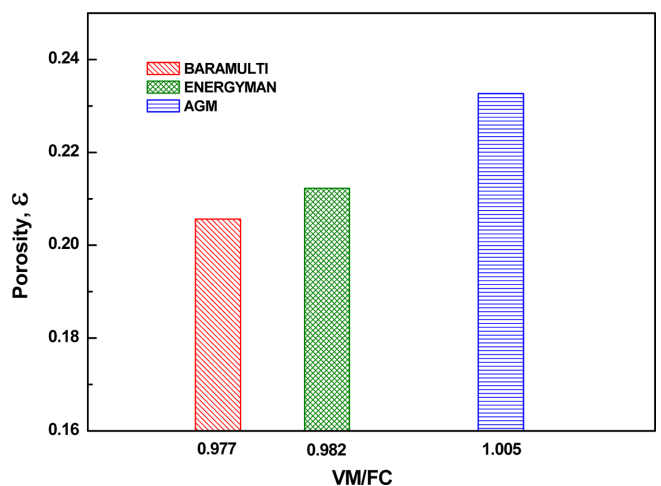


Fig. 8. Comparison of porosity of three kinds of Indonesian coal chars determined by fuel ratio.

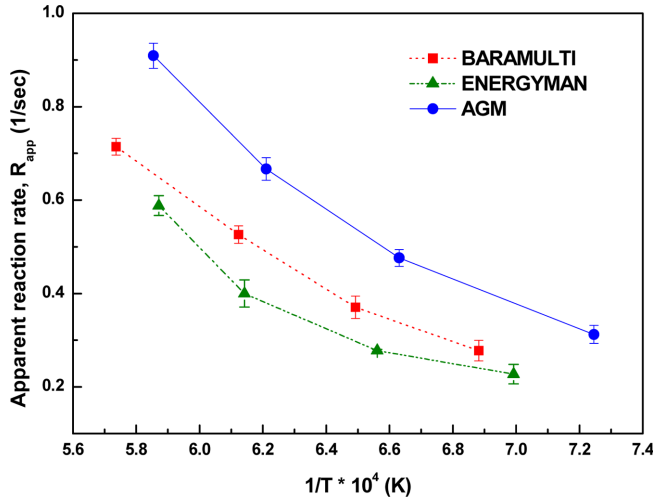


Fig. 9. Comparison of the apparent reaction rate of three kinds of Indonesian coal chars using WHR with Air at 1atm.

1673 K에서 도출된 Apparent reaction rate의 결과이다. Apparent reaction rate은 WHR 장비를 통해 탄소변환율이 “1”인 완전연소 상태를 기준으로 도출하였다. 저온에서 고온으로 높아질수록 비선형적으로 반응율이 높아지는 것을 확인하였고, AGM, BARAMULTI 그리고 ENERGYMAN 순으로 높은 반응율을 보이고 있다. 탄중에 대한 반응율은 탈휘발화 과정 후 생성된 석탄화의 물리/화학적 특성에 (내부표면적, 기공율, 겉보기밀도) 영향을 받는다. AGM(298.90 m²/g)은 BARAMULTI(180.30 m²/g)와 ENERGYMAN(196.92 m²/g)의 내부표면적 값 보다 약 100 m²/g 이상 크기 때문에 가장 높은 반응율을 보이는 것으로 사료된다. 그러나 ENERGYMAN의 내부표면적이 BARAMULTI의 내부표면적 보다 16.62 m²/g 크지만 반응율은 더 작은 결과를 보이고 있다. 이는 단순히 석탄화의 초기 내부표면적의 결과만으로 석탄화 반응율을 정확히 예측할 수 없다는 것을 의미한다. 즉, 석탄화 반응율은 식 (10)에서와 같이 내부표면적, 겉보기 밀도, 기공율 그리고 특정 온도에서의 반응식과 같이 인자들의 상호연관성을 통해 영향을 받기 때문에 특정 단일 인자만으로 해석하기 어렵다는 것을 의미한다. 탄중에 대한 반응율은 탈휘발화 과정 후 생성된 석탄화의 물리/화학적 특성에(내부표면적, 기공율, 겉보기밀도) 영향을 받는다. AGM(298.90 m²/g)은 BARAMULTI(180.30 m²/g)와 ENERGYMAN (196.92 m²/g)의 내부표면적 값 보다 약 100 m²/g 이상 크기 때문에 가장 높은 반응율을 보이는 것으로 사료된다. 그러나 ENERGYMAN의 내부표면적이 BARAMULTI의 내부표면적 보다 16.62 m²/g 크지만 반응율은 더 작은 결과를 보이고 있다. 이는 단순히 석탄화의 초기 내부표면적의 결과만으로 석탄화 반응율을 정확히 예측할 수 없다는 것을 의미한다. 즉, 석탄화 반응율은 식 (10)에서와 같이 내부표면적, 겉보기 밀도, 기공율 그리고 특정 온도에서의 반응식과 같이 인자들의 상호연관성을 통해 영향을 받기 때문에 특정 단일 인자만으로 해석하기 어렵다는 것을 의미한다.

Fig. 10은 1373, 1473, 1573, 1673 K에 대해 식 (3), (4)를 통해 얻은 Internal(η_{in}), External(η_{ex}) effectiveness factors의 결과이다. 저온에서 고온으로 증가할수록 Internal, External effectiveness factors 모두 감소하는 경향을 보이고 있다. External effectiveness factor가 감소한다는 의미는 식 (3)에서 설명한 것과 같이 반응물이 높아짐에 따라 석탄화 표면에 충분한 산소가 공급되지 못함을 의미한다. 또한 식

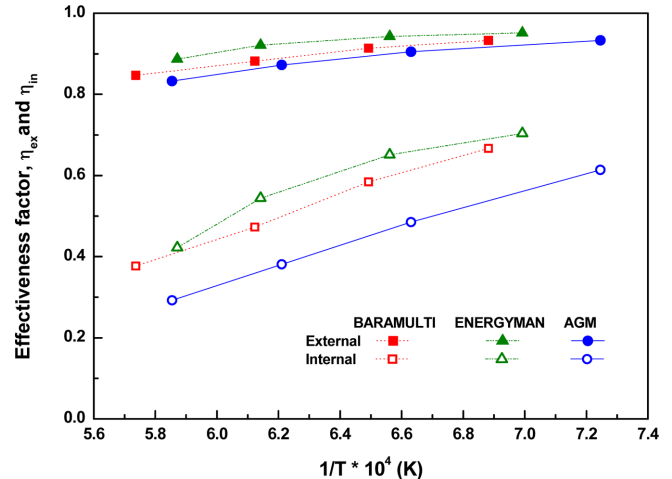


Fig. 10. The variation of external and internal effectiveness factors as the temperature changes.

(4)에서 설명한 것과 같이 Internal effectiveness factor가 감소한다는 의미는 석탄화 내부에 충분한 산소가 공급되지 않음에 따라 최대로 반응할 수 있는 것보다 석탄 화 내부의 산소 농도가 감소함으로써 반응율이 감소된다는 것을 의미한다. External effectiveness factor 경우, 온도 증가에 따라 0.98에서 0.82까지 감소하며, AGM, BARAMULTI 그리고 ENERGYMAN 순으로 값이 작은 결과를 보이고 있다. Internal effectiveness factor 경우, 온도 증가에 따라 0.7에서 0.3까지 감소하며, External effectiveness factor와 동일하게 AGM, BARAMULTI 그리고 ENERGYMAN 순으로 값이 작은 결과를 보이고 있다. 석탄에 따라 차이를 보이는 이유는 앞서 서술한 화와 같이 석탄화의 물리적인 특성이 AGM, BARAMULTI 그리고 ENERGYMAN 순으로 내부비표면적 및 기공율이 높음으로 반응성이 증가했기 때문이다. 특히 Internal effectiveness factor가 External effectiveness factor보다 온도의 변화함에 따라 큰 폭으로 감소하는 결과를 보이고 있다. 이는 실험을 한 온도 범위에서는 석탄화 표면반응 보다 석탄화 내부의 반응이 산소전달에 영향을 크게 받음을 의미한다. 서론에서 서술한 Heterogeneous zone theory에 근거하여 External effectiveness factor의 0.98~0.82 그리고 Internal effectiveness factor의 0.7~0.3의 결과

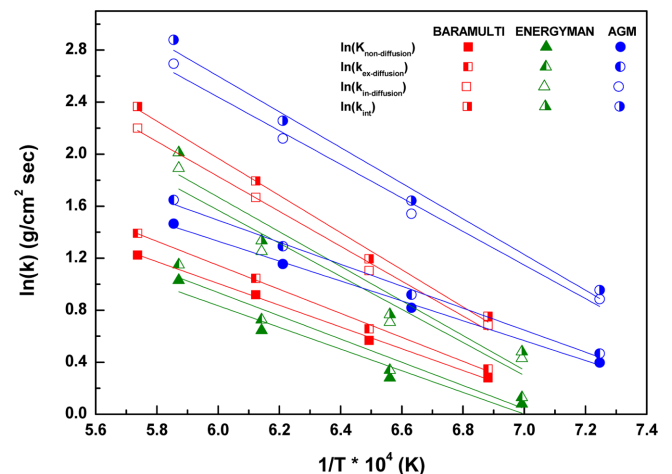


Fig. 10. The variation of external and internal effectiveness factors as the temperature changes.

Table 2. Kinetics parameter of three kinds of Indonesian coal char

Kinetics parameter		BARAMULTI	ENERGYMAN	AGM
$k_{non-diffusion}$	$E_{non-diffusion}$ (kJ/mol)	69.57	69.27	63.58
	$A_{non-diffusion}$ (g/cm ² s)	2.34×10^{-4}	1.79×10^{-4}	1.33×10^{-4}
	R^2	0.99	0.99	0.99
$k_{ex-diffusion}$	$E_{ex-diffusion}$ (kJ/mol)	76.73	74.24	70.25
	$A_{ex-diffusion}$ (g/cm ² s)	4.51×10^{-4}	2.84×10^{-4}	2.52×10^{-4}
	R^2	0.99	0.99	0.99
$k_{in-diffusion}$	$E_{in-diffusion}$ (kJ/mol)	111.58	105.68	107.37
	$A_{in-diffusion}$ (g/cm ² s)	110.50×10^{-4}	51.66×10^{-4}	94.79×10^{-4}
	R^2	0.99	0.99	0.98
K_{int}	E_{int} (kJ/mol)	118.74	110.65	114.04
	A_{int} (g/cm ² s)	213.12×10^{-4}	81.81×10^{-4}	180.11×10^{-4}
	R^2	0.99	0.99	0.98

값을 분석하면 1373~1673 K 조건에서 인도네시아 석탄좌의 연소 메커니즘은 ZoneII인 Kinetics/diffusion zone의 메커니즘을 따르는 것을 의미한다.

Fig. 11은 식 (11)~(14)을 활용하여 활성화에너지(E)와 빈도인자(A)를 도출하기 위한 그래프이다. 기울기를 통해 활성화에너지를 얻었고, y절편을 통해 빈도인자를 도출하였다. 그래프를 통해서 도출된 kinetics는 Table 2에 정리하였다. 활성화에너지는 E_{int} [Intrinsic kinetics, Internal/External effectiveness factors가 고려됨], $E_{in-diffusion}$ [Internal effectiveness factor가 고려됨], $E_{ex-diffusion}$ [External effectiveness factor가 고려됨] 그리고 $E_{non-diffusion}$ [Apparent kinetics, Internal/External effectiveness factors가 고려되지 않음] 순으로 활성화에너지 값이 큰 것을 확인하였다. 특히 $E_{in-diffusion}$ 가 $E_{ex-diffusion}$ 보다 큰 이유는 Fig. 10의 결과에서 서술한 것과 같이 Internal effectiveness factor의 값이 External effectiveness factor 값보다 작기 때문이다. 특히 $E_{non-diffusion}$ 은 탄종에 따라 활성화에너지가 틀리게 나타났다. 이는 석탄좌의 물리적인 구조의 특성과 온도에 따른 확산을 모두 포함하고 있기 때문이다. 반면, E_{int} 는 3종류의 석탄좌 모두 120 kJ/mol의 유사한 값을 보이고 있다. 이는 석탄의 내부 및 외부비표면적 그리고 온도에 따라 영향을 미치는 산소전달율의 영향을 고려했기 때문에 고유활성화에너지 (Intrinsic activation energy)가 유사하게 나온 것으로 사료된다.

5. 결 론

본 연구에서는 국내 화력발전소에서 수입하는 대표적인 인도네시아산 아역청탄 BARAMULTI, ENERGYMAN, AGM에 대해 석탄좌 반응을 도출하였고 다음과 같은 특징을 확인하였다.

(1) 석탄좌 반응율의 물리적 특성 영향은 입자의 기공율, 내부비표면적 그리고 구조변수(ψ)로 정리하였다. 석탄좌가 생성되면서 기공율(Porosity)이 높은 탄일수록 내부기공 발달이 잘 되어 내부비표면적도 높아졌다. Random pore model을 통해 도출된 ψ 는 탄소변환율에 따른 반응율 및 내부비표면적의 변화를 나타내는 지표이며, 세 석탄 모두 11~13 정도의 값을 보였다. S_{in} 과 ψ 가 반응율에 미치는 영향을 분석한 결과 두 값 모두 반응율에 비례하여 영향력을 가지지만, ψ 값이 미치는 영향보다 석탄좌의 초기내부비표면적 영향이 더 큰 것으로 나타났다.

(2) WHR을 통해 실험한 온도 1373~1673 K에서의 결과에서는 η_{ex} 와 η_{in} 모두 저온에서 고온으로 올라갈수록 낮아지는 것을 확인하였다.

이는 고온이 될수록 석탄좌 반응율이 확산에 의한 영향을 받는다는 의미이다. η_{ex} 는 0.98에서 0.82 정도로 낮아지고 η_{in} 은 0.7에서 0.3까지 낮아졌는데, 이 결과를 통해 외부에서 석탄좌 표면까지의 확산보다 석탄좌 내부로의 확산이 온도에 영향을 크게 받는 것을 알 수 있다.

(3) Apparent kinetics와 확산이 고려된 Intrinsic kinetics를 비교하였을 때, 3가지 석탄 모두 External, Internal effectiveness factors를 통해 확산이 고려된 Intrinsic kinetics가 가장 높은 반응성을 보이고 있다. 이는 고온으로 갈수록 드러나는 확산의 영향을 External, Internal effectiveness factors가 보정해주고 있기 때문이다. 특히, kinetics를 도출함에 있어서 외부에서 석탄좌 외부표면으로의 확산보다는 석탄좌 내부에서의 확산이 반응율에 미치는 영향이 훨씬 큰 것을 확인하였고 최종적으로 확산이 고려된 인도네시아 3종의 석탄좌 Intrinsic kinetics의 활성화에너지는 110~118 kJ/mol를 나타내었다.

Nomenclatures

A	: Pre-exponential factor [g/cm ² sec]
D	: Diffusivity [cm ² /sec]
D_{AB}	: Binary diffusivity [cm ² /sec]
D_{eff,O_2}	: O ₂ effective diffusivity coefficient [cm ² /sec]
D_k	: Knudsen diffusivity [cm ² /sec]
d_p	: Particle diameter [cm]
d_{pore}	: Mean pore diameter [cm]
E	: Activation energy[KJ/mol]
k	: Kinetics [g/cm ² sec atm]
M_A	: Molecular weight of one molecule [g/mol]
M_{AB}	: Molecular weight of two molecule [g/mol]
M_C	: Molecular weight of carbon [g/mol]
n	: Reaction order
$P_{O_2,S}$: Particle surface O ₂ partial pressure [atm]
P_T	: Total pressure [atm]
P_∞	: Atmosphere O ₂ partial pressure [atm]
R	: Reaction rate constant [1/sec]
R_u	: Universal gas constant [KJ/mol]
S	: Internal specific surface area [cm ² /g]
S_0	: Initial internal specific surface area [cm ² /g]
T_p	: Particle temperature [K]

x	: Carbon conversion ratio
ε	: Porosity
ϕ	: Thiele modulus
η	: Effectiveness factor
ν	: Stoichiometric coefficient
ψ	: Structural parameter
σ_{AB}	: Molecular radius[Å]
τ	: Tortuosity
ρ_p	: Particle apparent density
Ω_{AB}	: Collision integral

Subscript

app	: Apparent reaction
ex	: External of char
ex-diffusion	: External diffusion of char
in-diffusion	: Internal diffusion of char
int	: Intrinsic reaction of char
in	: Internal of char
non-diffusion	: Non-diffusion effect

References

- Kim, Y. G., Kim, J. D., Kim, G. B., Song, J. H. and Jeon, C. H., "An Experimental Investigation of the Effect of Particle Size on the Combustion Characteristics of Pulverized Sub-bituminous Coal with Low Calorific Value by Using an LFR System," *KSME(B)*, **34**(3), 259-267(2010).
- Kim, R. G., Song, J. H., Lee, B. H., Chang, Y. J. and Jeon, C. H., "Application of a DAEM Method for a Comparison of Devolatilization Kinetics of Imported Coals," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **48**(1), 110-115(2010).
- Ryu, K. I., Kim, R. G., Li, D. F., Wu, Z. L. and Jeon, C. H., "Thermal Behavior and Kinetics of Coal Blends during Devolatilization," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **51**(1), 121-126(2013).
- Lee, B. H., Song, J. H., Lee, C. S., Chang, Y. J. and Jeon, C. H., "Effect of Coal Properties on Combustion Characteristics in a Pulverized Coal Fired Furnace," *KSME(B)*, **33**(10), 737-747(2009).
- Lee, B. H., Song, J. H., Kang, K. T., Chang, Y. J. and Jeon, C. H., "Determination of Char Oxidation Rates with Different Analytical Methods," *KSME(B)*, **33**(11), 876-885(2009).
- Tomeczek, J., "Coal Combustion," Malabar, FL, Krieger Publishing Company(1994).
- Kwon, J. S., Kim, R. G., Song, J. H., Chang, Y. J. and Jeon, C. H., "A Study on Char Oxidation Kinetics by Direct Measurement of Coal Ignition Temperature," *J. Energy Eng.*, **20**(4), 346-352(2011).
- Xuzhong, G., Zhancheng, G. and Zhi, W., "Reactivity of Pulverized Coals during Combustion Catalyzed by CeO_2 and Fe_2O_3 ," *Combust. Flame*, **157**, 351-356(2010).
- Normand, M. L., "Heterogeneous Kinetics of Coal Char Gasification and Combustion," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **4**(4), 221-270(1978).
- Rodjeen, S., Mekasut, L., Kuchontara, P. and Piumsomboon, P., "Parametric Studies on Catalytic Pyrolysis of Coal-biomass Mixture in a Circulating Fluidized Bed," *Korean J. Chem. Eng.*, **23**(2), 216-223(2006).
- Kalyan, A. and Ishwar, K. P., "Combustion Science and Engineering," CRC Press/Taylor&Francis(1959).
- Mittchell, R. E., "On the Products of the Heterogeneous Oxidation Reaction at the Surfaces of Burning Coal Char Particles," Twenty-Second Symposium(International) on Combustion Combust. Inst., 69-78(1988).
- Williams, A., Pourkashanian, M. and Jones, J. M., "The Combustion of Coal and Some Other Solid Fuels," *Combustion Institute*, **28**, 2141-2162(2000).
- Williams, A., Backreedy, R., Habib, R., Jones, J. M. and Pourkashanian, M., "Modelling Coal Combustion: The Current Position," *Fuel*, **81**, 605-618(2002).
- Smith, I. W., "The Combustion Rates of Coal Chars: A Review," 19th Symposium(International) on Combustion Combust. Inst., 1045-1065(1982).
- Baum, M. M. and Street, P. J., "Predicting the Combustion Behavior of Coal Particles," *Combust. Sci. Tech.*, **3**(5), 231-243(1971).
- Field, M. A., "Rate of Combustion Of Size-Graded Fractions of Char from a Low Rank Coal between 1200 K-2000 K," *Combust. Flame*, **13**, 237-252(1969).
- Mitchell R. E., "An Intrinsic Kinetics-based, Particle-population Balance Model for Char Oxidation during Pulverized Coal Combustion," *Combustion Institute*, **28**, 2261-2270(2000).
- Monaghan, R. F. D. and Ghoniem, A. F., "A Dynamic Reduced Order Model for Simulating Entrained Flow Gasifiers Part I: Model Development and Description," *Fuel*, **91**, 61-80(2012).
- Liu, G. S., Tate, A. G., Bryant, G. W. and Wall, T. F., "Mathematical Modeling of Coal Char Reactivity with CO_2 at High Pressures and Temperatures," *Fuel*, **79**, 1145-1154(2000).
- Stephen, R. T., "An Introduction to Combustion," McGraw-Hill Book Co.(2000).
- Tomeczek, J. and Wojcik, J., "A Method of Direct Measurement of Solid Fuel Particle Ignition Temperature," *Twenty-third Symposium(International) on Combustion Combust. Inst.*, 1163-1167(1990).