

고체 연료의 연소 특성 파악을 위한 열중량 분석기의 제작 활용

유 영준*, 김 제성**, 박 종진***, 최상민****

* : 한국과학기술원 기계공학과
 ** : 한국 전력 공사

요 약 문

고체연료의 연료특성을 완전히 파악하기는 어렵다. 하지만 기존의 알고있는 자료를 이용해서 고체연료의 연소특성을 예측할수있을 것이다. 그래서, 이미 어느정도 알려져있는 미분탄의 연소특성을 이용하여 폐기물의 연소특성을 예측하기위해서 새로운 열중량 분석장치를 개발하게 되었으며, 여기에서는 그 개발절차 및 기초실험 결과를 실었다. 기초실험 결과 미소질량일 경우와 약간의 차이가 발견 되었다. 그러나, 그 개형은 기존의 자료들과 큰 차이가 없는 것으로 보여진다.

1. 서 론

고체 연료의 연소 특성은 기체나 액체의 경우에 비하여 그 현상이 매우 복잡한 특성을 보이고 있다. 이와 같이 복잡한 연소 현상을 정량화 하기위한 시도로 ASTM이나 KS에서는 공업분석^[7], 원소 분석^[8], 회분 분석^[9], 발열량 측정^[10]등과 같은 규격을 정하여 표준으로 삼고 있다. 이들 표준 측정방법은 반복성이 우수하여 상업적으로 널리 쓰이고 있다. 그러나, 이런 기준의 특성 측정방법은 연소 과정에서 연료 특성에 대하여는 파악하기 곤란한 점이 있다. 그래서, 실제 연소토내에서의 가열율(10000℃/sec)^[6]은 아니지만, 일정 온도 상승율(100℃/min 정도)로 노를 가열하거나 또는 일정한 온도로 장시간 유지하면서 중량의 변화를 관찰하면서, 연소온도나 연소의 계산에 필요한 인자들의 값을 찾거나, 연소에 영향을 주는 인자를 찾는 장비인 열중량 분석기(TGA)를 이용한 사례가 늘고 있다. [1][3][4][5]

열중량 분석 장치는 화학이나 재료 분야에서 열 분해의 공정에서 탈황반응과 재생반응 거동을 관찰하여 반응 변수를 구해서 이들 반응들을 위한 최적 조건을 구하는 등에 사용되었는데, 최근에는 석탄이나 폐기물등의 연소 성능 평가와 연소 상태를 진단하는등 많은 분야에 응용되고 있다.

그래서, 석탄에 대한 기존의 자료로 폐기물의 연소에 적용을 시키기위하여 TGA장비를 이용하려하였다.

그런데, 기존의 상용화된 열중량 분석기는 mg단위의 시료를 가지고 실험을 행하는 것이기 때문에 많은 양(g단위)을 시료로 하기에는 부족하다. 그리고 그 가격이 고가 이므로 사용자가 일부 몇몇에 국한되는 문제가 있었다. 하여 보다 많은양을 시료로

할 수 있고 장비의 저가를 실현하기 위하여 실험실 차원의 열중량 분석기를 개발하게 되었다. 그래서 이 연구보고에서는 그 개발 과정과 기초실험 결과를 다루고자 한다.

2. 내 용

2-1 설계의 기준

[TABLE.1]에서는 설계시 고려해야 할 사항및 들뜸 구입시 조건으로 생각했던 것을 나열한것이다. 그러나, 제작과정에서 제작의 간편성 또는 재료의 구입의 용이함 때문에 기능이 약간 차이가 나지만 구하기 쉽고 제작하기 쉬운 다른 것으로 변경된 것도 있다.

[TABLE.1] TGA 장비 제작시 사용한 설계기준

구 분	부 품	사 양
온도 조절부	온도 계측 센서 온도 조절기 등온 가열로	K 형 열전대 PID 조절기 1 kW 전기로
정밀 재측부	저울 샘플 홀더 연결봉	0.001g 측정가능 샘플중량 1g 늑이 슬지 않음
제어부	저울 제어 온도 제어	RS232C RS232C
측정 대상	미분탄 및 폐기물	
기타	컴퓨터 불활성기체 공급	286AT 질소

2-2 설계 및 제작

기존의 상용화된 열중량 분석기에서의 자료를 분석하면 대부분의 시료들은 1000℃가 되면 물질의 분해가 완료되었다. 이것을 가지고 온도 조절기, 온도계측센서, 전기모터를 주문, 제작하는 기초자료로 사용하였다. 그리고 저울은 기본적으로 0.001g까지 측정할수있는 것을 원칙으로 하였는데, 이는 1g단위로 시료를 채취할 것이기 때문에 오차의 범위를 0.05%내에 들게하기위한 것이었다. 그리고 컴퓨터와의 통신이 가능하도록 데이터의 수집의 정확성과 간편성을 기했으며, 이로 인해, 실험조건 설정후에 별도의 조작을 하지 않아도 될 수 있도록 하였다. 연결봉은 흔히 구할 수 있는 굵은 철사를 사용하였는데 고온의 분위기에 장시간 노출될 경우 산화를 일으켜 자주 교환하여야 하므로, 잦은 교환의 불편을 덜기 위해서는 스테인레스 강 연결봉을 사용하는 것이 바람직하다. 기타부속장치로는 질소가스분위기에 실험을 할 수 있도록 질소통이 있고, 질소가스분위기에 실험을 할 때에는 주입구를 통하여 적정량이 주입되도록 하였다. 전기모는 시료 1g - 3g정도를 담을 수 있고 용기가 들어가기에 충분한 크기로 결정하였다.

설계에서 가장 먼저 고려할 사항은 저울과 전기모의 위치 그리고 전기모의 형상이었다. 전기모의 형상은 구입이 간단한 원통형을 사용하였으며 저울의 위치는 마찰의 문제만 해결할 수 있으면 전기모의 아래에서 측정하는 것을 원칙으로 하였다. 그래서 마찰의 영향을 조사한 결과 그 영향이 없음을 확인하고 저울을 전기모 아래 두기로 하였다. 전기모는 외부와 단열을 위해서 세라믹 울을 사용하였다. 저울은 Satorius사의 BA310 Model을 선정하였으나 인터페이스문제로 인하여 LC6200 Model로 교체하였다. 이 모델은 60g까지는 0.001g까지 측정이 가능하지만 60g이 넘어서면 그 정밀도가 0.01g까지 측정할수있는 것으로 변화한다. 그래서 지지봉의 무게를 조절하여서 60g이 초과 하지 않도록 하여야 하였다. 그리고 전기모의 온도를 조절하기 위하여 K형의 열전대와 프로그래밍되는 PID 온도 조절기(한영전자 HY-P100)를 구입하였다. 예상된 온도가 나오는 지를 확인하기 위하여 일정온도상승을 10℃/min으로 가열하였으며 950℃까지 그 오차가 ± 3℃의 범위에 들어오는 것을 확인하였다. 이상의 부속장치들을 가지고 구성된 분석장치는 [FIG.1]과 같다.

2-3. 시험 운전

위의 분석장치를 가지고 실험한 결과 예측과는

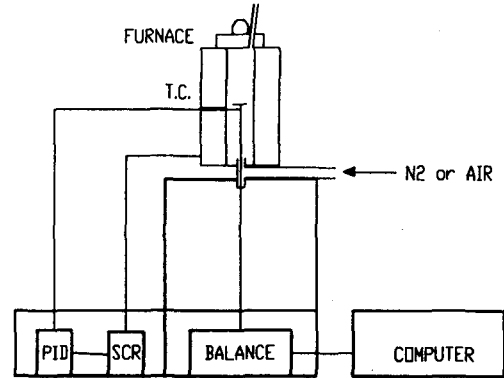


FIG.1 열중량 분석 시스템

상당히 어긋났다. 즉 대부분의 수입유연탄의 경우에 800℃ 이후에는 중량의 변화가 거의 일어나지 않으나 이 장치에서는 변화가 계속 관측되었다. 이는 도가니안의 미분탄들의 반응이 우리가 예측했던것과는 달랐기 때문이다. 하여 시료를 넓게 펼쳐서 실험을 다시 한 결과 예측할 수 있는 결과에 크게 어긋나지 않는 값을 얻을 수 있었다. 하지만 상용화된 TGA의 결과와는 약간의 차이를 보였다. 이는 시료의 탕이 상용화된 TGA의 탕보다 많았기 때문으로 생각된다.

3. 실험 방법

실험에 사용된 시료들은 우리나라 무연탄중에서 S탄을 사용하였으며, 국의탄으로써는 U탄, D탄, C탄, P탄, R4탄, R6탄을 사용하였으며, 폐기물으로써는 Polyethylene을 사용하여 실험하였다. 사용된 시료들은 +200Mesh, -400Mesh의 시료를 선택하였다. 실험은 질소 분위기에서와 대기 분위기에서 각각 실시 하였으며, 온도 상승을 10℃/min으로 가열하였다. 이렇게 가열하는 동안에 수분의 증발구간으로 생각되는 100℃에서 3분동안 유지 하였다. 그리고, 이미 사전 실험을 통하여 온도조절기가 ± 3℃의 오차만을 보이면서 토내의 온도를 상승시킨다는 것을 확인하였으므로 일정시간이 흐른후에 예상 온도가 될것으로 생각하고 온도의 데이터는 받지 않았다. 그리고, 질량 변화는 RS232C를 통하여 저울과 PC와의 통신을 통하여 일정한 시간간격을 두고 데이터를 받았다. 분위기가 대기중일 경우에는 등은 가열로의 하부에 있는 파이프에 아무런 조작을 하지 않고 대기중에 노출을 시켰으며, 질소 분위기에서 실험을 할 경우에는 하부의 파이프에 질소를 투입하고 상부의 배기구멍을 너무 크지 않을 정도로 막았다.

4. 실험 결과 및 평가

이미 상용화된 열중량 분석기와의 비교를 위해서 R4탄과 R6탄의 결과를 사용하였다. [FIG.2]와 [FIG.3]에서는 R4탄의 결과를 비교해 보았고, [FIG.4]와 [FIG.5]에서는 R6탄의 결과를 비교해 보았다. 비교 결과 약간의 차이를 보이는 것은 시료의 양이 상용화된 열중량 분석기를 가지고 측정할 때는 mg단위 이었는데, 이 실험에서는 1.000g을 실험에 사용하였기 때문이다. 잔여 중량%가 새로 제작된 열중량 분석기에서 더 많은 것은 비교적 많은 양의 미분탄을 실험에 사용하였기때문에 나타난 현상이다. 그러나, 연소 개시온도및 연소 종결온도 등은 상용 열중량 분석기보다 약간씩 빠른 것은 아직은 원인 파악하지 못하였다. 하지만, 일반적인 경향은 상용 열중량 분석기 보다 약간씩 느리게 나타났다.

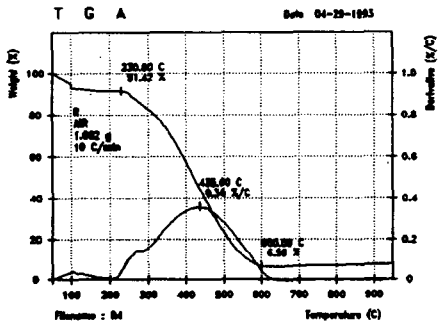


FIG.2 R4탄의 실험결과

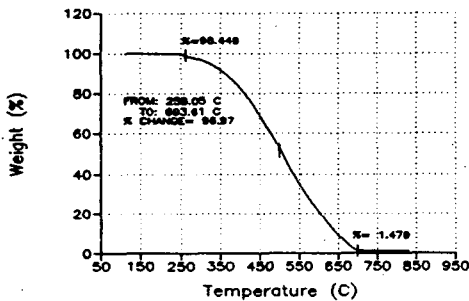


FIG.3 상용 열중량 분석기의 R4탄 실험 결과

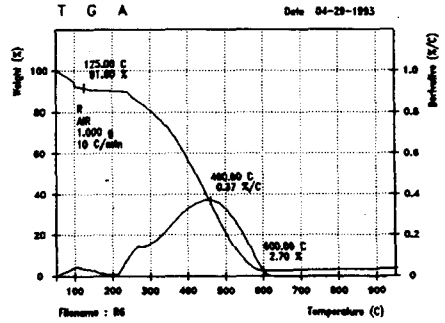


FIG.4 R6탄의 실험 결과

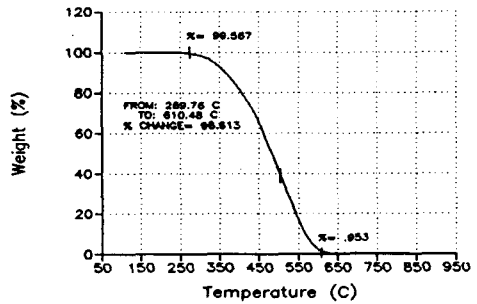


FIG.5 상용 열중량 분석기의 R6탄 실험 결과

[FIG.6]과 [FIG.7]은 제작된 열중량 분석기로 실험한 결과를 한곳에 모아놓은 것이다. [FIG.6]에서는 TG 선도들을 골라서 모아 놓은 것인데, S탄의 연소개시온도가 가장 높고 U탄의 연소 개시온도가 가장 낮은 것을 확인할수 있다. 이는 U탄은 휘발분이 31.04%, C탄은 23.11%, D탄은 30.06%, P탄은 21.8%, S탄은 4.92%이므로, U탄은 휘발분이 많으므로 방출이 용이하고, S탄은 휘발분이 많지 않으므로 방출이 어렵다는 것을 예측할수있다.

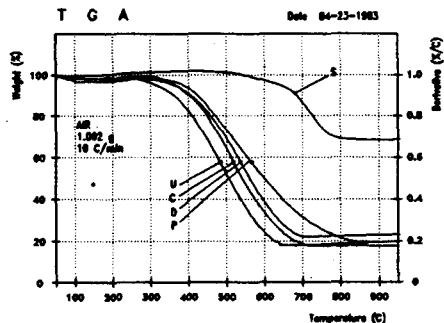


FIG.6 TGA결과로 부터 얻은 TG 선도

[FIG.7]에서는 실험결과로 얻은값들중에 DT선도만을 모아 보여주고 있다. 이 그림에서는 미분치들의 절대값과 정점이 나타나는 위치에 따라서 어떤 연소 현상을 보일지 예측을 할수 있게 한다. 즉 정점이 낮게 나타나면, 연소가 낮게 이루어 지는 것이고, 그 정점의 절대 값이 크면, 연소가 급격하게 일어난다는 것을 예측할수 있다. [FIG.7]에서는 U탄, C탄, P탄, D탄, S탄의 순으로 그 정점이 나타났으며, 정점의 절대값은 C탄, U탄, D탄, P탄, S탄의 순으로 나타났다.

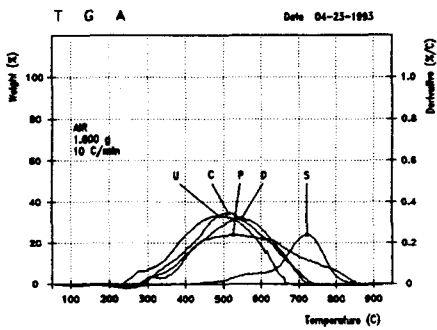


FIG.7 TGA결과로부터 얻은 DT선도

[FIG.8]은 Polyethylene을 실험한 결과를 나타내고 있다. 연소는 300°C - 550°C에서 일어났으며, DT 선도의 정점은 405°C에서 나타났다. 그리고, 그 절대값은 0.79(%/C)로써 탄종에 비교한다면 상당히 큰값을 나타내고 있으므로, 연소가 시작되면 급격하게 타버린다는 것을 알수있다.

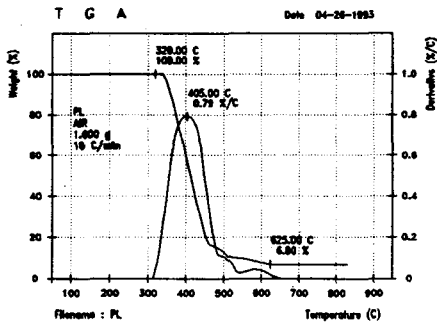


FIG.8 Polyethylene의 열중량 분석 실험

5. 결론

이상의 과정에서 제작중인 열중량 분석장치로 실험

한 결과를 다루었다. 초보적인 수준이긴 하지만, 석탄의 열중량 분석 결과로 폐기물의 연소 현상도 예측할수있었다. 이제까지의 측정은 주로 대기분위기에서 행하여 졌다. 그래서 연소가 일어나는 현상을 볼수 있었는데, 질소분위기에서는 연소환경이 구현되지 않으므로 연소가 일어나지 않고 순수하게 휘발분의 방출만이 관찰될 것으로 예상된다.

열중량 분석장치는 앞으로 계속 수정 보완 될 것이며, 실험결과에서 나온 문제점들을 하나씩 해결해 나갈것이다.

앞으로의 계획은 실험을 통한 장비의 개선 뿐만 아니라, 사용자가 사용하기 편리하도록 장치를 수정 할 것이다.

6. 참고 문헌

- [1] 강 순국, "열중량 반응기와 유동층연소토에서의 SOx-석회석 탈황반응 특성", 한국과학기술원 박사 학위논문, 1992
- [2] 김 석완, "Polyethylene 과 Polystyrene 혼합폐기물의 증은 열분해를 통한 방향족 화합물의 최대회수", 한국과학기술원 석사학위논문, 1990
- [3] 유 경선, "열중량 반응기에서 (CuO/γ-AL₂O₃) - SO₂ 탈황 반응 특성", 한국과학기술원 석사학위 논문, 1992
- [4] 최 광식, "바이오메스의 열분해와 수증기가스화에 따른 열중량 분석", 한국과학기술원 석사학위 논문, 1986
- [5] Nishizaki, H., Comparative Study of Various Methods for Thermogravimetric Analysis of Polystyrene Degradation", J. of Applied Science Polymer Science, Vol.25, pp.2869-2877, 1982
- [6] 한국전력공사, "화염형성조건 예측을 위한 석탄 초기 연소 과정 연구", 1991
- [7] ASME D3172, KS E3705
- [8] ASME D3176, KS E3712
- [9] ASME D2795, KS E3716
- [10] ASME D3286, KS E3707