

발열량 측정장치 개발에 관한 연구

김형만* · 손영목** · 이동제**

An Experimental Study on the Development of Bomb Calorimeter

Hyung-Man Kim, Young-Mog Son and Dong-Je Lee

Key Words: Calorific Value(발열량), Bomb Calorimeter(бом베 열량계), Oxygen Bomb(산소 бом베), Waste Incinerator(폐기물 소각로), Fuse Wire(점화도선)

Abstract

Bomb calorimeter was developed for measuring the calorific value of combustible matter such as wastes. The calorimeter consist of bomb, stirred-water type bucket, thermometer and ignition circuit. Operation and performance of the calorimeter have been tested experimentally. In the present study, calorific values of light oil, lamp oil and bunker C oil is measured using the bomb calorimeter. Mass of the sample is fixed at 1g, and oxygen pressure in the bomb is used as an experimental parameter. Sample in the oxygen bomb is burned with electrically heated Ni-Cr wire of 100mm in length, and temperature of water in the bucket become increased by 5°C during about 30min. Calorific value of the sample is calculated with the temperature difference of water. Combustion tests, such as the record of temperature history and the inspection of remnants, are performed at 4, 6, 8 and 10 atm of the oxygen pressure. From the test results, oxygen pressure in the bomb must be over 10atm for complete combustion.

기호설명

- a : 점화시간 (min)
- b : 최대온도의 60%가 되는 점의 시간
- c : 온도 변화 속도가 일정하게 된 기간의 시작시의 time
- t_a : a 값의 보정 온도
- t_c : c 값의 보정 온도
- r_1 : a 값의 5분 전 온도상승비 (°C/min)
- r_2 : a 값의 5분 후 온도상승비 (°C/min)
- e_1 : 표준 알칼리 용액의 양 (ml)
- e_2 : 시수중의 황의 % [$13.7 \times S(\%) \times m$]
- e_3 : firing에 소비된 fuse wire의 길이 (cm)
[$2.3 \times \text{wire}$ 사용량]

W : calorimeter의 열용량 (cal/°C)

m : 시료의 무게 (g)

1. 서론

현대의 산업경제는 대규모적 시설에 의해 상품을 대량으로 생산하고 소비하는 체제이다. 이러한 대량소비체제는 경제규모를 급속히 증가시키고 소득수준의 향상을 가져왔지만 한편으로는 그러한 생산 및 소비과정에서 자원을 소모하였고 부산물로서 다양한 폐기물의 증대가 문제거리로 되었다^[1]. 국내의 가연성 폐기물 발생량은 연간 2,200백만 톤을 넘어섰고, 매립처리 위주에서 매립장에 대한 지역주민의 NIMBY 현상으로 인해 대부분 소각에 의존하고 있다. 또한 좁은 국토의 여건상 소각에 의한 감량화, 안정화 처리가 필수적이어서 정부에서는 2001년

* 인제대학교 기계자동차공학부

** 인제대학교 대학원 기계공학과

소각에 의한 처리비율을 20% 높일 계획으로 소각장 건설을 추진하고 있다. 그러나 폐기물 소각로의 사용에 있어 많은 어려움과 문제점이 발생하고 있다. 최근들어 폐기물 소각시 발생되는 다이옥신이나, 매연등의 배출에 대한 우려 때문에 소각로 건설에 어려움을 겪고 있으며, 이에 대처하기 위해 소각로의 변화를 요구하고 있는 추세이다. 이러한 이유로, 폐기물 소각로를 설계함에 있어 로내 온도를 예측하는 것이 반드시 필요하다. 로내 온도가 낮을 경우에는 연소가 불완전하여 다이옥신 등의 오염물질이 많이 발생하고, 반면에 로내 온도가 높을 경우에는 로내 내화재료가 열화 되어 수명이 단축되는 문제가 발생한다^[2]. 즉, 폐기물의 발열량에 따라 연소조건을 조절하여 소각로내 적정온도 850℃를 유지함이 필수적이다. 그러나 폐기물은 단일성분이 아니고 다양한 물질이 섞여 있으므로 표본을 채취하여 발열량을 측정한다. 따라서 폐기물의 발열량을 정확하게 측정하기 위해서는 표본 채취를 여러 번 하여 오차를 줄이고, 가능한 한 표본에 모든 성분을 포함시킬 수 있도록 측정량을 크게 하는 것이 효율적이지만, 현재 우리나라는 쓰레기의 분리수거를 하고 있으나 그 분리 정도가 낮아서 적절한 조건에서 폐기물 소각이 이루어지지 않고 있다. 따라서 각 지역마다 수거되는 폐기물의 발열량을 정확하게 아는 것이 폐기물 소각로의 운전에 필수적이다. 그러나 현재 국내에서 쓰이는 발열량 측정장치는 외국에서 수입되어 사용되고 있으며 측정 가능한 표본의 양이 1g 정도로 매우 작아 다양한 성분을 포함하는 폐기물의 발열량 값을 나타낼 수 없다. 특히 우리나라의 폐기물은 외국에 비하여 수분을 많이 함유하고 있어 발열량 측정장치의 국산화 개발 및 사용기능을 개선할 필요가 있다. 일례로 소각로의 발열량을 비교할 때 99년을 기준으로 전국평균이 1,511kcal/kg인 반면 미국, 일본은 2,000kcal/kg를 상회하여 소각로의 효율성이 매우 낮음을 알 수 있다^{[3][4]}.

따라서 본 연구에서는 발열량 측정장치의 이러한 문제점을 해결하기 위해 기존의 발열량 측정장치를 분석하고 역설계하여 발열량 측정장치를 제작하였다. 제작된 발열량 측정장치를 이용하여 경유, 등유,

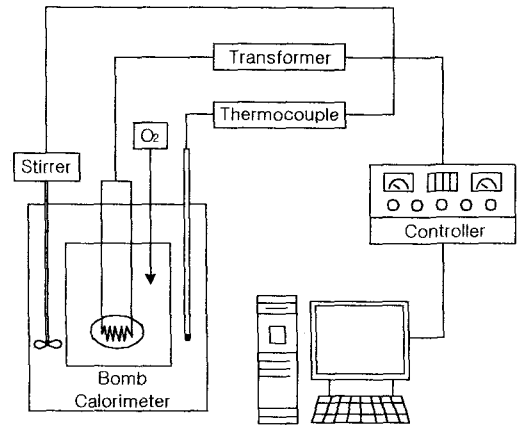


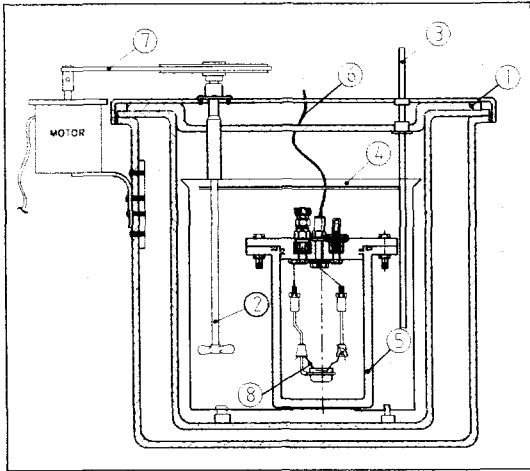
Fig 1. Schematic of the experimental apparatus.

벵커C유를 대상으로 발열량을 측정·분석하는 실험적 연구를 수행하여, 발열량 측정장치의 작동 및 성능을 평가하였다.

2. 실험장치 및 방법

발열량(Calorific Value)이란 연료(또한 폐기물)가 연소에 필요한 공기와 접하여 완전연소해서 연소생성물(수분, 재, 찌꺼기)이 최초의 온도까지 냉각되었을 경우, 외부에 방출한 열량을 말하며, 보통 kcal/kg 또는 Btu/lb로 표시한다^[5]. 따라서 발열량은 주로 열량계로 측정된다. 통상적인 볼메 열량계(bomb calorimeter)는 어떠한 연료와 순수한 유기물질의 연소열 측정에 사용되는 기구이다. 측정된 결과는 연소열과 관계되어 있으며 대부분의 실험절차는 연소열을 측정하는데 있어 상당히 정밀하다고 볼 수 있다.

본 연구에서 사용한 실험장치의 개략적인 구성은 Fig. 1과 같다. Fig 2.은 발열량 측정장치의 평면도이고, Fig 3.는 시료를 연소시키는데 사용되는 fuse wire가 전기회로에 연결된 상태를 보여주고 있다. 시료와 wire가 볼메의 내부에 적당히 놓여진 후 산소 실린더의 압력 조절기(regulator)를 사용하여 산소 기체를 충전한다. 볼메는 그림에서 보여지는 것처럼 물통(bucket)에 놓여지고, 이 물통은 일정한 양의 물을 담고 있다. 연소와



- | | |
|-----------------------|-----------------------|
| 1. Calorimeter Jacket | 2. Stirrer |
| 3. Thermocouple | 4. Calorimeter Bucket |
| 5. Oxygen Bomb | 6. Ignition Lead |
| 7. Driver Belt | 8. Ni-Cr Wire |

Fig 2. Schematic diagram of calorimeter.

동반하여 온도가 상승되는데 이것은 물에 담겨져 있는 온도계로부터 읽을 수 있다. 물통에 장착된 컷게는 온도 분포에 영향을 준다. 물통은 주위로의 열손실을 예방하기 위해 가능한 대기와 차단되어야 한다. 그러기 위해 본 연구에서는 재킷(Jacket)주위의 공간에 물을 채워 시료가 연소하는 동안 발생하는 불베 주위의 열손실을 방지하고 상승하는 온도를 측정했다. 또 물로 이루어진 공간의 열손실을 방지하기 위해 단열된 재킷으로 만들었다.

다양한 형태의 열량계를 사용할 지라도 열량계의 열용량을 얻는 과정이 필요하다. 이것은 열용량을 알고 있는 물질을 연소시킴으로써 알 수 있다. 대개 고순도의 Benzoic acid가 사용되며 방출된 연소열은 Joule 단위로 계산된다. 이러한 결과를 이용하여 열량계의 열용량을 계산할 수 있으며, 이것은 시료의 연소열을 결정하는데 사용된다. 발열량 측정장치를 이용한 열용량의 결정에 있어서 정압(P =일정) 상태가 아닌 정용(V =일정) 상태에서 측정이 이루어진다. 그러므로, 계산되는 열용량은 엔탈피의 변화(ΔH)보다는 내부에너지 변화(ΔU)이다. 일정 압력에서의 열용량 ΔH 로

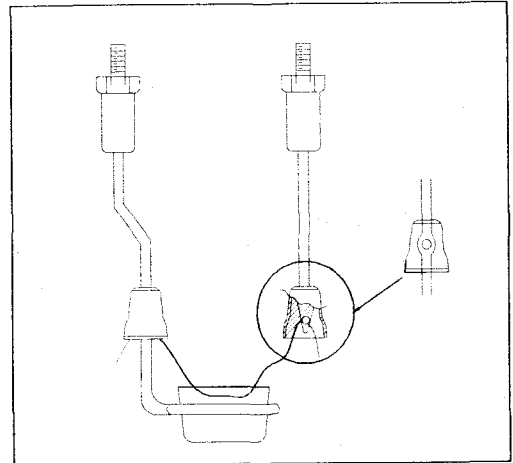
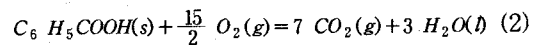


Fig 3. Schematic diagram of ignition device.

전환하기 위해 다음과 같은 표현이 사용된다.

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (1)$$

여기서 Δn 은 반응에서 생성되는 기체상 생성물의 몰수와 기체상 반응물의 몰수의 차이이다. 표준시료인 Benzoic acid의 연소에 대한 열화학식은 다음과 같다.



여기서 Δn 은 $-\frac{1}{2}$ 이다. 따라서, $25^\circ C$ 에서 반응이 진행될 경우 Benzoic acid 1몰의 연소에 대해서는 다음과 같다.

$$\Delta \bar{H}^0 = \Delta \bar{U}^0 - \frac{1}{2} \times 8.31 \times 298 J = \Delta U - 2480 J \quad (3)$$

식 (3)을 사용하여 주어진 양의 Benzoic acid의 ΔU^0 를 계산할 수 있으며 연소에 의해 기인되는 온도상승과 결합하면 열량계의 열용량을 알 수 있다. 본 연구에 사용된 시료는 경유, 등유, 병커C유이다. 약 1g의 시료를 Bomb에 넣고 Ni-Cr선에 의해 순수한 산소분위기 하에서 점화시킨다. 이때 각 시료별로 산소충전 압력을 4기압 \rightarrow 6기압 \rightarrow

8기압 → 10기압 순으로 높여가면서 압력변화에 따른 실험을 하였다. 점화된 시료의 연소에 의하여 발생된 열이 Bomb를 둘러싼 물로 가열하게 되고, 물의 온도상승을 연속적으로 측정하여 이 온도증가로부터 발열량을 계산한다. 이때 발열량 측정 계산식은 다음과 같다.

$$\text{발열량(kcal/kg)} = \frac{t \cdot W - (e_1 + e_2 + e_3)}{m} \quad (4)$$

여기서,

$$t = t_c - t_a - r_1(b-a) - r_2(c-b) \quad (5)$$

그러나 본 연구에서는 e_1 과 e_2 를 무시하고 발열량을 계산하였다.

3. 실험 결과 및 토의

실험이 진행되는 과정에 시료의 연소에 의한 온도증가가 나타나며, 이 값은 정확한 보정을 해야한다. 일반적인 실험 데이터를 도시하면 Fig 4. 와 같다^{[6]-[7]}. 연소를 시작하기 전에 재킷 내부의 물은 외부보다 낮아 안정된 온도증가가 이루어져야 한다. 또한 온도가 최대점에 도달한 후 실온보다 높은 상태에서 일정하게 감소되는 것을 관측해야 한다. 실온은 연소시작 온도와 최대온도의 중간쯤일 것이다. 실온을 나타낸 선과 온도 곡선이 교차하는 점에서 실온을 나타낸 선에 수직인 선을 그리고, 연소를 시작하기 전과 최대 온도에 다다른 후 일정하게 변화하는 점들을 통과하는 점으로 이루어진 연장선이 이 수직선과 교차하도록 그린다. 계산으로 얻어진 총 열량으로부터 열용량을 얻기 위해 연소로 인해 증가된 온도를 계산하여 나눈다. 본 연구에서 시험한 결과치를 Table 1.에 나타내었다. 이 값들은 각각의 시료별로 3회에 걸쳐 시험한 것을 평균하여 구한 값들이다. Table 2.에 나타낸 값(Oxygen Bomb Calorimeter, PARR 1341, USA)과 비교해 볼 때 약 0.4% 이하의 오차를 가질 뿐 수입품과 큰 차이가

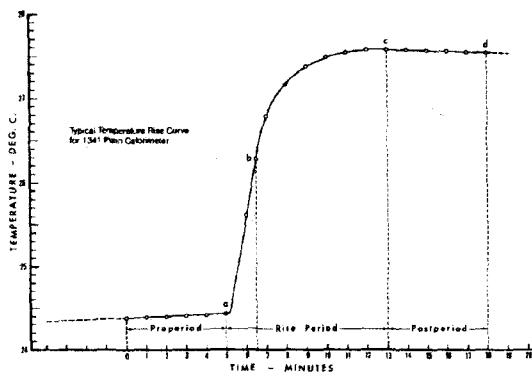


Fig 4. Typical graph of temperature versus time.

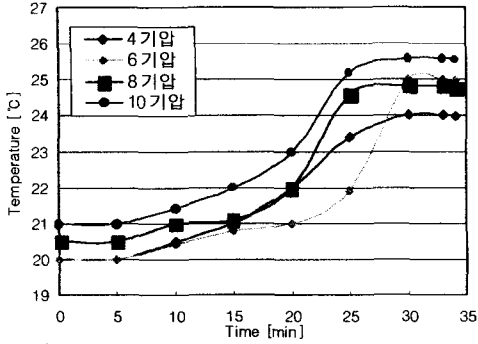
없음을 알 수 있다. Fig 5.는 각 시료별로 시험 데이터를 도시한 것이다. 각 케이스 별로 압력의 영향을 살펴볼 때 4기압과 6기압의 경우에는 불완전 연소로 인해 최고온도 도달 후에도 잔류시료가 있음을 육안으로 관찰할 수 있었고, 8기압에서는 잔류시료는 없었으나 충분한 온도증가를 얻지 못했다. 따라서 본 연구에서는 시료가 완전 연소 되려면 최소 10 기압이상이어야 함을 알 수 있었다. 다음은 10 기압에서의 실험결과로써, 경유는 점화 후 20~25분 사이에 온도상승이 컸고, 30분에 최고점에 도달했다가 서서히 낮아짐을 볼 수 있었다.

Table 1. Test results of calorific values obtained in the experiment.

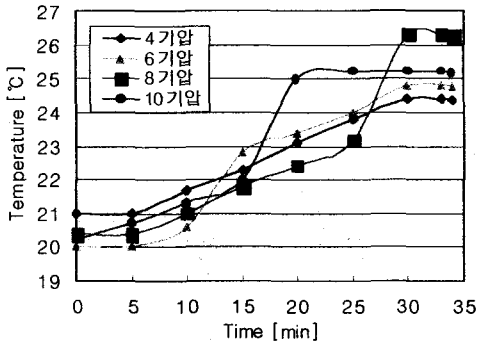
| | 1차 | 2차 | 3차 | 평균(kcal/ℓ) |
|------|-------|-------|-------|------------|
| 경유 | 9,289 | 9,292 | 9,187 | 9,256 |
| 등유 | 8,836 | 8,740 | 8,658 | 8,745 |
| 병커C유 | 8,902 | 8,976 | 9,151 | 9,010 |

Table 2. Calorific values of sample fuels^[6].

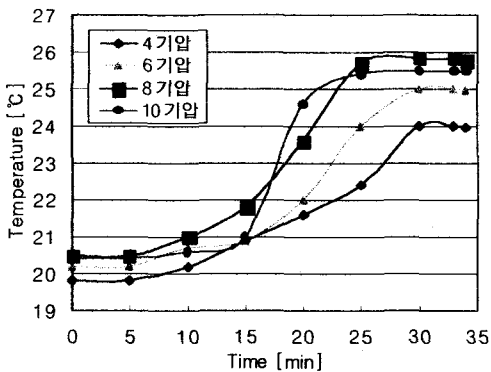
| 연료 | 발열량 |
|------|--------------|
| 경유 | 9,200 kcal/ℓ |
| 등유 | 8,700 kcal/ℓ |
| 병커C유 | 9,000 kcal/ℓ |



(a) 경유



(b) 등유



(c) 병커 c유

그리고 Ni-Cr Wire는 거의 연소되어 20mm정도 남음을 볼 수 있었다. 등유는 점화 후 15~20분 사이에 온도상승이 컸으며, 25분에 최고점에 도달했다가 서서히 낮아졌고, Ni-Cr Wire는 18mm정도 남음을 볼 수 있었다. 그리고 병커C유는 점화 후 15~20분 사이에 온도상승이 빨랐으며, 25분에 최고점에 도달했다가 서서히 낮아짐을 볼 수 있었다. Ni-Cr Wire는 15mm정도만 남고 거의 연소되었다.

4. 결론

본 연구에서는 발열량 측정장치의 개발 타당성을 검토하기 위해 측정기기를 제작하여 경유, 등유, 병커C유의 발열량을 측정하는 실험적 연구를 수행하였다. 붐베의 산소 압력이 시료의 연소특성에 미치는 영향을 조사해 본 결과, 시료가 완전연소 되려면 최소 10 기압이상이어야 함을 알 수 있었다. 붐베의 산소 압력을 10기압으로 고정하여 시료의 발열량을 측정한 결과, 경유, 등유, 병커C유의 발열량은 각각 9,256kcal/l, 8,745kcal/l, 9,010kcal/l로서, 각 시료의 고유 발열량과 비교해 볼 때 1% 이하의 오차를 가질 뿐 기준에 수입되어 사용되고 있는 발열량 측정장치와 큰 차이를 보이지 않았음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 시험한 범위에서는 개발된 발열량 측정장치가 높은 정확도를 보였고, 앞으로 단일 연료, 고체 연료, 폐기물을 대상으로 하여 시험을 수행할 계획으로 있다.

후기

본 논문은 2000년도 중소기업청 산·학·연 공동 기술개발 지역컨소시엄의 지원에 의해 수행된 연구입니다. 본 연구를 수행함에 있어 많은 도움을 준 경남 중소기업청, 인제대학교 산학기술연구원에 감사 드립니다.

Fig 5. History of water temperature in the bucket

참고문헌

- [1] 윤성운·박소영, 1997, “Bomb 열량계를 이용한 생활 쓰레기의 발열량 분석,” 경남개발연구원.
- [2] 옥치상 著, 1996, “폐기물 관리 및 처리기술,” 대학서림.
- [3] 崔義邵, 1993, “廢棄物 處理와 資源化,” 淸文閣.
- [4] 金亨晚 編著, 2000, “환경 연소,” 진영문화사.
- [5] 배성근, 1994, “폐기물의 열적 특성 측정장치 개발에 관한 연구(I),” 한국기계연구원, pp. 26~27.
- [6] Parr Instrument Company, “Manual of Operating Instructions for the 1341 Oxygen Bomb Calorimeter, No. 204M and 205M,” download at www.parrinst.com.
- [7] An Xu-Wo·He Jun, 2000, “Mini-bomb combustion calorimeter”, *Thermochemical Acta* 352~353.