제22회 KOSCO SYMPOSIUM 논문집 pp. 23~30

발열량 측정장치 개발에 관한 연구

이동제*· 손영목*· 강한샘**· 김형만**

An Experimental Study on the Developement of Bomb Calorimeter

Dong-Je Lee, Young-Mog Son, Han-Saem Kang, Hyung-Man Kim

Key Words : Calorific Value(발열량), Bomb Calorimeter(봄베열량계), Oxygen Bomb (산소봄베), Waste Incinerator(폐기물소각로), 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, benzoic acid, ethyl alcohol and methyl alcohol 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 100㎜ in length, and temperature of water in the bucket become increased by 2~5℃ 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 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 : a값의 보정 온도

t_c : c값의 보정 온도

r_1 : a값의 5분 전 온도상승비 (℃/min)

r_2 : a값의 5분 후 온도상승비 (℃/min)

e_1 : 표준 알칼리 용액의 양 (㎖)

e_2 : 시수중의 황의 % [13.7×S(%)×m]

* 인제대학교 대학원 기계공학과

** 인제대학교 기계자동차공학부

e_3 : firing에 소비된 fuse wire의 길이 (㎝) [2.3×wire 사용량]

W : calorimeter의 열용량 (cal/℃)

m : 시료의 무게 (g)

1. 서 론

현대의 산업경제는 대규모적 시설에 의해 상품을 대량으로 생산하고 소비하는 체제이다. 이러한 대량소비체제는 경제규모를 급속히 증가시키고 소득수준의 향상을 가져왔지만 한편으로는 그러한 생산 및 소비과정에서 자원을 소모하고 부산물로서 다양한 폐기물의 증대가 문제시 되고있다[1]. 국내의 가연성 폐기물 발생량은 연간 2,200백만 톤을 넘어섰고, 매립처리 위주에서 매립장에 대한 지역주민의 NIMBY현상으로 인해 대부분 소각에 의존하고 있다. 또한 좁은 국토의 여건상 소각에 의한 감량화, 안정화 처리가 필수적이어서 정부에서는 2001년 소각에 의한 처리비율을 20% 높일 계획으로 소각장 건설을 추진하고 있지만 최근들어 폐기물 소각시 발생되는 다이옥신이나, 매연 등의 배출에 대한 우려 때문에 소각로 건설에 어려움을 겪고 있다. 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 열화되어 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 측정해야 한다. 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 효율적이다. 그러나 현재 우리나라는 쓰레기의 분리수거를 하고 있으나 그 분리 정도가 낮아서 적정한 조건에서 폐기물 소각이 이루어지지 않고 있다. 따라서 각 지역마다 수거되는 폐기물의 발열량을 정확하게 아는 것이 폐기물 소각로의 운전에 필수적이다. 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. 현재 우리나라 폐기물의 처리현황은 사업장 일반 폐기물의 소각률은 5.6%, 생활 폐기물은 7.1% 정도로 선진 외국에 비하면 매우 낮은 편이다. 선진 각국 생활 폐기물의 소각 처리 비율을 보면 스위스가 79%로 가장 높고, 일본이 72%, 덴마크가 65%, 프랑스가 41% 등으로 높은 수준이다. 특히, 다수의 유럽국가들은 소각 등으로 중간 처리되지 않은 쓰레기는 매립할 수 없도록 정책방향을 설정하고 있다[3]. 일예로 소각로의 발열량을 비교할 때 99년을 기준으로 전국평균이 1,511㎉/kg인 반면 미국, 일본은 2,000㎉/kg를 상회하여 소각로의 효율성이 매우 낮음을 알 수 있다[4]-[5].

따라서 본 연구에서는 발열량 측정장치

의 이러한 문제점을 해결하기 위해 기존의 수입하여 사용되고 있는 발열량 측정장치를 분석하고, 역설계하여 발열량 측정장치를 제작하였다. 제작된 발열량 측정장치를 이용하여 Benzoic Acid, Methyl Alcohol, Ethyl Alcohol 등의 단일 성분 시료(99.9%)와 재생유로서 경유 및 등유를 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 ㎉/kg 또는 But/lb로 표시한다.

발열량 측정 방법에는 열량계에 의한 방법, 원소분석에 의한 방법 및 공업분석에 의한 방법의 세 가지 방법이 있다. 열량계에 의한 방법은 Bomb 열량계(고체 및 액체연료의 발열량 측정에 사용), 윤켈스식 유수형 열량계, 시그마 열량계가 있다. 원소분석에 의한 방법은 가연 3원소 발열량, 고체·액체의 원소 분석 성분에서 고위 발열량을 구하는 계산, 기체연료의 발열량 계산식이 있다. 공업분석에 의한 방법은 폐기물의 3가지 성분[가연분(고정탄소+휘발분), 수분, 회분]의 조성비를 기준으로 하여 발열량을 추정하는 간이식으로써, 타방식에 비해 간편한 방법이기는 하지만, 연료가 폐기물과 같이 불균일한 물질인 경우와 수분을 50%이상 함유하고 있는 경우에는 상당한 오차가 발행하므로 반드시 단열 열량계에서 측정한 발열량과 비교 검토해야 하는 단점이 있다[6]. 따라서 발열량은 주로 열량계로 측정된다. 통상적인 봄베열량계(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.

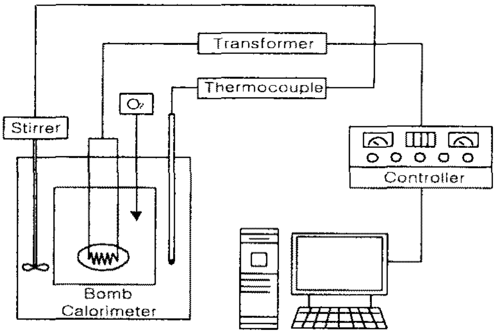
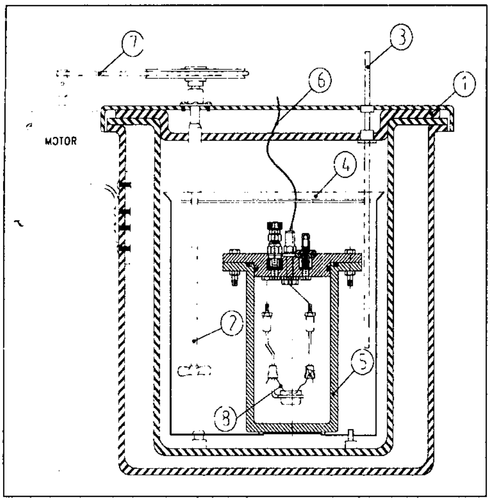


Fig. 1 Schematic of the experimental apparatus.

본 연구에서 사용한 실험장치의 개략적인 구성은 Fig 1.과 같다. Fig 2.은 발열량 측정장치의 평면도이고, Fig 3.는 시료를 연소시키는데 사용되는 fuse wire가 전기회로에 연결된 상태를 보여주고 있다. 시료와 wire가 봄베의 내부에 적당히 놓여진 후 산소 실린더의 압력 조절기(regulator)를 사용하여 산소 기체를 충전한다. 봄베는 그림에서 보여지는 것처럼 물통(bucket)에 놓여지고, 이 물통은 일정한 양의 물을 담고 있다. 연소와 동반하여 온도가 상승되는데 이것은 물에 담겨져 있는 온도계로부터 읽을 수 있다. 물통에 장착된 젓게는 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



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

Fig. 2 Schematic diagram of calorimeter.

동안 발생하는 봄베 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 ΔH로 전환하

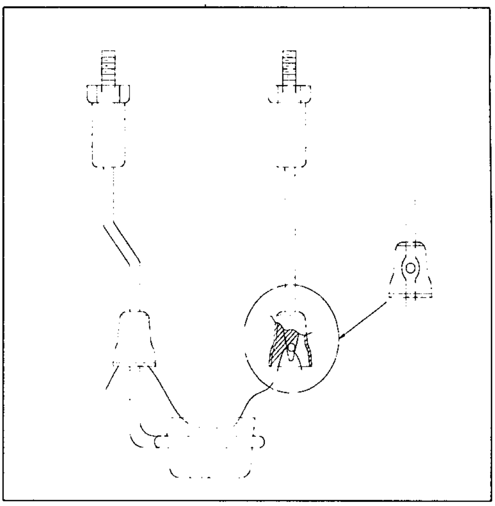


Fig. 3 Schematic diagram of ignition device.

기 위해 다음과 같은 표현이 사용된다.

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

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

$$C_6H_5COOH(s) + \frac{15}{2}O_2(g) = 7\,CO_2(g) + 3\,H_2O(l) \qquad (2)$$

여기서 Δn은 -½이다. 따라서, 25℃에서 반응이 진행될 경우 Benzoic acid 1몰의 연소에 대해서는 다음과 같다.

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

식 (3)을 사용하여 주어진 양의 Benzoic acid의 ΔU^0를 계산할 수 있으며 연소

에 의해 기인되는 온도상승과 결합하면 열량계의 열용량을 알 수 있다.

본 연구에 사용된 시료는 경유, 등유, Benzoic Acid, Methyl Alcohol, Ethyl Alcohol이다. 약 1g의 시료를 Bomb에 넣고 Ni-Cr선에 의해 순수한 산소분위기 하에서 점화시킨다. 이때 각 시료별로 산소충전 압력을 6기압 → 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.

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_1과 e_2를 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[7,8]. 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 Calorimete, PARR 1341, U.S.A, Fluka Chemicals Company*)과 비교해 볼 때 최대 6%의 오차를 가질 뿐 수입품과 큰 차이가 없음을 알 수 있다. Fig 5.는 각 시료별로 시험 데이터를 도시한 것이다. 각 케이스 별로 압력의 영향을 살펴볼 때 4기압과 6기압의 경우에

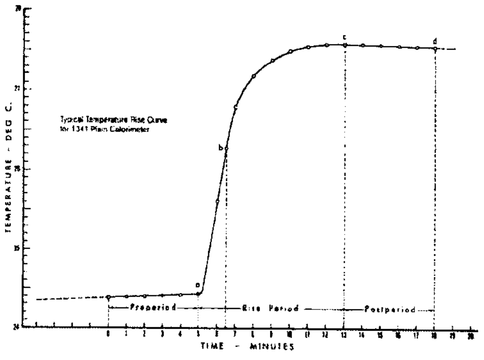


Fig. 4 Typical graph of temperature versus time.

는 불완전 연소로 인해 최고온도 도달후에도 잔류시료가 있음을 육안으로 관찰할 수 있었고, 이러한 불완전 연소가 일어날 경우 실패한 실험으로 간주하여 측정치에서 제외시켰다. 따라서 본 연구에서는 시료가 완전연소 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. 그리고 Ni-Cr Wire는 거의 연소되어 20㎜정도 남음을 볼 수 있었다. 등유는 점화 후

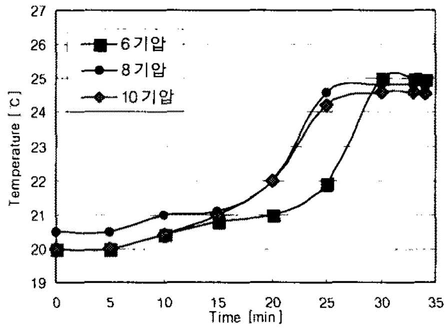
Table 1 Test results of calorific values obtained in the experiment.

	1차	2차	3차	평균
경 유	9,289	9,292	9,187	9,256 ㎉/ℓ
등 유	8,836	8,740	8,658	8,745 ㎉/ℓ
Benzoic Acid	5,543	5,526	5,797	5,622 ㎉/kg
Methyl Alcohol	4,449	5,341	5,118	4,969 ㎉/kg
Ethyl Alcohol	6,905	6,680	6,902	6,829 ㎉/kg

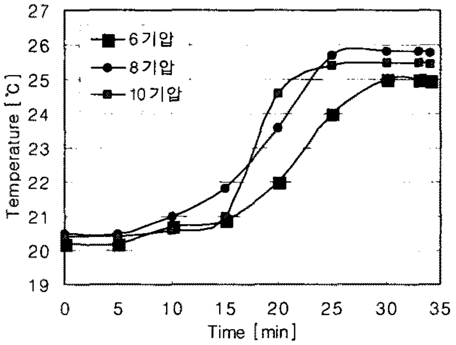
Table 2. Calorific values of sample fuels[7,9,0]

연 료	발열량
경 유	9,200 ㎉/ℓ
등 유	8,700 ㎉/ℓ
Benzoic Acid	5,774 ㎉/kg
Methyl Alcohol	4,800 ㎉/kg
Ethyl Alcohol	6,400 ㎉/kg

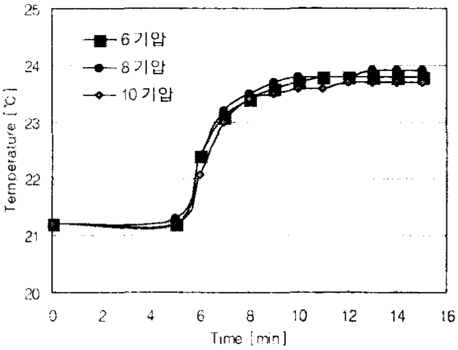
5~20분 사이에 온도상승이 컸으며, 25분에 최고점에 도달했다가 서서히 낮아졌고, Ni-Cr Wire는 18㎜정도 남음을 볼 수 있었다. 그리고 단일시료(99.9%)인 Benzoic Acid, Methyl Alcohol, Ethyl Alcohol은 점화 후 급격한 온도상승으로 최고점까지 도달시간이 3분 이내에 이루어졌고, 15분 이내에 실험을 완료하였다. 잔류 Ni-Cr Wire는 20~28㎜정도가 남았다.



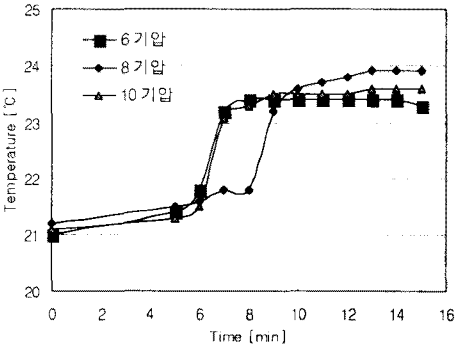
(a) 경 유



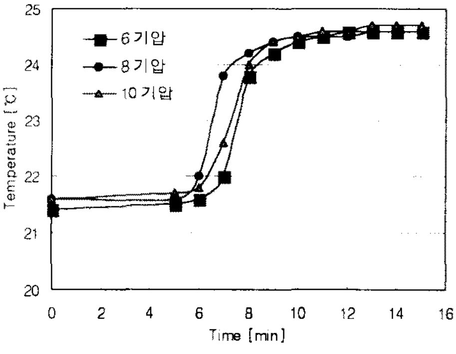
(b) 등 유



(c) Benzoic Acid



(d) Methly Alcohol



(e) Ethly Alcohol

Fig 5. History of water temperature in the bucket.

4. 결론

본 연구에서는 발열량 측정장치의 개발 타당성을 검토하기 위해 측정기기를 제작하여 경유, 등유, Benzoic Acid, Methyl Alcohol, Ethyl Alcohol의 발열량을 측정하는 실험적 연구를 수행하였다. 봄베의 산소 압력이 시료의 연소특성에 미치는 영향을 조사해 본 결과, 압력변화에 따른 온도변화는 단일시료(99.9%)에서 뿐만 아니라 재생유의 경우에서도 거의 변화가 없었고, 시료가 완전연소 되려면 최소 10 기압이상이어야 함을 알 수 있었다. 봄베의 산소 압력을 10기압으로 고정하여 시료의 발열량을 측정한 결과, 경유, 등유, Benzoic Acid, Methyl Alcohol, Ethyl Alcohol의 발열량은 각각 9,256㎉/ℓ, 8,745㎉/ℓ, 5,622㎉/kg, 4,969㎉/kg, 6,829㎉/kg으로서, 각 시료의 고유 발열량과 비교해 볼 때 최대 6% 이하의 오차를 가질 뿐 기존에 수입되어 사용되고 있는 발열량 측정장치와 큰 차이를 보이지 않았음을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서 시험한 범위에서는 개발된 발열량 측정장치가 높은 정확도를 보였다. 앞으로 폐기물과 폐유를 대상으로 한 발열량을 측정시험과 원소분석법에 의한 발열량 측정시험과의 비교시험을 수행할 계획으로 있다.

후기

본 논문은 기초과학지원연구소(한국기초과학지원연구원) 부산분소에서 시험분석한 결과를 기초로 하여 작성하였다. 이에 감사 드립니다.

참고문헌

[1] 윤성윤 · 박소영, 1997, "Bomb 열량계를 이용한 생활 쓰레기의 발열량 분석," 경남개발연구원.

[2] 옥치상 著, 1996, "폐기물 관리 및 처리기술," 대학서림.

[3] 김석준, 2000, "폐기물 소각 기술의 현황과 전망," 기계저널 Vol. 40, No.7

[4] 崔義郜, 1993, "廢棄物 處理와 資源化," 淸文閣.

[5] 金亨晩 編著, 2000, "환경 연소," 진영문화사.

[6] 배성근, 1994, "폐기물의 열적 특성 측정장치 개발에 관한 연구(Ⅰ)," 한국기계연구원, pp. 26-27.

[7] Parr Instrument Company, "Manual of Operating Instructions for the 1341 Oxygen Bomb Calorimeter, No. 204M and 205M," download at *www.parrinst.com.*

[8] Xu-Wo · He JUn, 2000, "Mini-bomb combustion calorimeter," Thermochemica Acta 352-353.

[9] Fluka Chemicals Company, "Laboratory chemicals and Analytial Regents,"

[10] 자동차공해분야, "알코올연료와 휘발유의 특성비교," download at *www.hscity.net*