한국에너지공학회 (2002년도)
춘계 학술발표회 논문집 P91-96

Fly ash 경량골재 생성 중 미연탄소의 연소 현상 규명

주윤정, 오명숙
홍익대학교 공과대학 화학공학과

Unburnt Carbon Combustion in the Production of Light Weight Sintered Fly ash

Yunejung Joo, Myongsook Oh
Department of Chemical Engineering, Hong-Ik University

1. 서론

본 연구는 화력발전소에서 발생하는 fly ash의 재활용 분야중 하나인 fly ash 경량골재 생산과정에서 소성(sintering)온도를 결정하는 미연탄소의 연소 현상을 분석함으로서 공정에 적용 가능한 단일 입자 연소 모델 개발을 목적으로 한다. fly ash 경량골재는 미연탄소를 포함한 fly ash를 점결제를 이용하여 성형하고, 함유된 미연탄소를 연소시켜, 그 연소열을 이용하여 fly ash를 소성 시켜 형성된다.[1,2] 소성공정에서 온도는 소성된 경량골재의 압궤 강도, 비중, 흡수율 등의 성질에 영향을 미치게 된다. 낮은 연소온도에서는 소성 온도에 도달하지 않아 소성이 일어나지 않는 반면, 높은 연소열 발생시는 온도가 높아져 펠렛의 swelling 및 펠렛간의 연착을 초래하게 된다.[1,2] 따라서 소성공정에서 온도를 예측하고 조절하기 위해서는 미연탄소의 연소 현상을 이해하여야 한다. 탄소의 연소는 산소의 흡착과 CO 혹은 CO_2의 탈착에 의해 일어난다. 이 과정에서 O_2의 흡착속도, CO/CO_2의 탈착 속도, O_2, CO/CO_2 전달 속도에 영향을 미치는 인자들의 규명이 필요하다. 본 연구의 목적은 산소 분압과 유량, 펠렛의 크기, 기공도, 기공의 굴곡도, 기공 크기 분포, 탄소의 양과 분포 등이 연소반응에 미치는 영향을 모델링과 실험을 통해 규명하는 것이다. 본 논문에서는 위의 현상을 규명하기 위한 모델식을 성립하고 연소 현상을 확인하기 위한 실험을 하였다.

2. 이론

연소 반응에 의한 석탄회 펠렛의 온도 증가를 예측하기 위한 모델식을 위해 다음을 가정하였다.

- 석탄회로 만든 펠렛은 다공성 구를 형성한다.
- 펠렛의 미연탄소가 주위의 산소와 반응한다.
- 연소 반응에서 산소의 흡착과 이산화탄소의 탈착만을 고려한다.
- 산소는 기공을 통하여 펠렛의 내부로 확산된다.

펠렛 내부에 반지름이 r이고 두께가 Δr인 shell에 구형 좌표를 이용해 산소 농도에 관한 물질 수지식을 통하여 산소가 펠렛의 중앙을 향하여 확산하면서 펠렛의 미연탄소와 반응할 때 시간에 따른 산소 농도의 변화에 따른 모델식을 성립하였다. 산소의 농도에 관한 물질 전달식은 다음과 같다.

$$\frac{dC_{O_2}}{dt} = \frac{De}{\varepsilon r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dC_{O_2}}{dr}\right) - \frac{\rho_p Sa}{\varepsilon}R_S \tag{1}$$

C_{O_2} :산소의 농도 [mol/cm^3]

De : 다공성 고체의 효율적인 확산도 [cm^2/sec]

ε : 펠렛의 기공도 [-]

ρ_p : 펠렛의 밀도 [g/cm^3]

S : 1g 펠렛 중의 기공 표면적 [area/g펠렛]

a : 1g 펠렛에 포함되는 탄소의 함 [g탄소/g펠렛]

R_S : 연소반응속도 [mol/cm^{2}sec]

흡탈착에 의한 연소 반응 속도(R_S)를 구하기 위해 미연탄소에 산소의 흡착과 이산화탄소가 탈착하여 이루는 반응이 Langmuir isotherm의 이론 하에 이루어진다고 가정한다. 일반적인 반응속도식을 만들기 위하여 흡착상수 k_1과 k_2를 도입하여 흡착과 탈착에 관한 식은 다음과 같이 정리한다.[3]

$$(R_S)_1 = k_1 fs \cdot (1-\theta) \tag{2}$$

$$k_1 = A_1\sqrt{T_0/T}\exp(-E_1/RT) \tag{3}$$

$$(R_S)_2 = k_2 \cdot \theta \tag{4}$$

$$k_2 = A_2\exp(-E_2/RT) \tag{5}$$

Steady state의 가정에서 θ를 구하고 다음의 fs를 대입하면 다음과 같은 일반화된 연소 반응 속도식을 얻을 수 있다.

$$fs = \frac{C_{O_2}}{C_{total}}, \qquad R_S = \frac{k_1 k_2 C_{O_2}}{k_1 C_{O_2} + k_2 C_{total}} \tag{6}$$

펠렛 내부의 온도 기울기를 구하기 위해 같은 shell에 열전도와 연소열의 발생속도를 포함한 에너지 수지를 통한 열전달식을 성립하였다. 열전도도(k)가 상수라고 가정하여 식(7)을 얻을 수 있다.

$$\rho_p C_p\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right) = k\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial T}{\partial r}\right) + \rho_p\frac{\triangle H}{12}\frac{da}{dt} \tag{7}$$

1g 펠렛 당 탄소의 연소에 의해 발생하는 연소열은 탄소의 연소 속도에 비례하게 된다. C_p는 석탄회의 비열이며 △H는 1 mol 탄소의 연소열이다. 1g 펠렛에서의 탄소 연소 속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$da/dt = S*a*R_S*12 \tag{8}$$

표 1. 단일 입자 모델에서의 경계조건

	초기 조건	$r=0$	$r=R$
O_2 물질 수지	$C_{O_2} = \frac{0.21}{RT}$ 혹은 0	$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} = 0$	$D\frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} = k_1(C_{O_2} - C_{O_2,b})$
에너지 수지	T_0	$\frac{\partial T}{\partial r} = 0$	$k\frac{\partial T}{\partial r} = h(T_{1,S} - T_{1,b})$
단소 물질 수지	a_0	-	-

위의 단일 입자 모델에서 경계조건은 표 1과 같다. 표면 (r=R)에서의 경계 조건은 film theory를 사용하였으며 b는 펠렛 외부의 평균 조건을 나타낸다.

석탄회 입자의 온도 분포를 계산하기 위하여 식(식(1)와 식(7))의 편미분 방정과 식(8)의 상미분 방정식을 풀어야 한다. 편미분 방정식을 풀기 위한 수치해석법으로 Finite Difference 방법(유한차분법)을 이용하였다. 본 논문에서는 비교적 간단한 수학적 개념의 유한 차분법 중 central difference 방법을 이용하였다. 물질 수지식(1), 에너지 수지식(7)을 전개하면 다음과 같다.

$$\frac{y_{i,j+1}-y_{i,j}}{\Delta t}=A\left(\frac{y_{i+1,j}-2y_{i,j}+y_{i-1,j}}{(\Delta r)^2}+\frac{y_{i+1,j}-y_{i-1,j}}{r_{i,j}\Delta r}\right)-B*R_{si,j}*y_{i+20,j} \quad (9)$$

$$\frac{y_{i+10,j+1}-y_{i+10,j}}{\Delta t}=\Gamma\left(\frac{y_{i+10+1,j}-2y_{i+10,j}+y_{i+10-1,j}}{(\Delta r)^2}+\frac{y_{i+10+1,j}-y_{i+10-1,j}}{r_{i,j}\Delta r}\right)$$
$$+E*12*S*y_{i+20,j}*R_{S_{i,j}} \quad (10)$$

경계조건을 구하기 위해서 전기로 연소 장치 안의 가스의 유동을 검토하면 펠렛(single sphere)에서 산소와 질소의 혼합가스에 의한 강제 대류에서의 열전달이므로 식(11)를 이용하여 N_{um}를 구할 수 있다.

$$N_{um}=\frac{h_m D}{k_f}=2.0+0.60\left(\frac{D v_\infty \rho_f}{\mu_f}\right)^{1/2}\left(\frac{\hat{C}_p \mu}{k}\right)_f^{1/3} \quad (11)$$

식(11)로 계산하면 Nu=8, hm=0.00047cal/sec.cm2.K 이다.

펠렛 표면에서의 온도 경계조건을 이용해서 펠렛의 표면에서의 온도 $y_{20,j+1}$를 구하면 다음의 식(12)과 같다.

$$y_{20,j+1}=(h(T_o+m\cdot\Delta t\cdot time)+\frac{0.0000587}{\Delta r}\cdot y_{19})/(h+\frac{0.0000587}{\Delta r}) \quad (12)$$

반응속도식(6)은 식(13)과 같이 변환되고 탄소 물질 수지식(8)은 식(14)과 같이 변환된다.

$$R_{si,j}=\frac{k_1 k_2 y_{i,j}}{k_1 y_{i,j}+k_2/R y_{i+10,j}} \quad (13)$$

$$y_{i+20,j+1}=y_{i+20,j}+\Delta t[12*S*y_{i+20,j}*R_{S_{i,j}}] \quad (14)$$

3. 실험

본 실험에서는 석탄회 분말과 석탄회로 만들어진 펠렛을 사용하였다. 자원연구소에서 쓰인 석탄회의 성분은 SiO_2 46 ~47%, Al_2O_3 27~28%, Fe_2O_3 3~5%이다. 95% 석탄회와 습윤시 점결력 저하를 막기 위한 점결제로 벤토나이트 5%를 혼합하여 펠렛을 제조하였다. 다음 표 2은 펠렛의 샘플을 임의로 채취하여 측정한 물리적 수치의 평균값이다.

표 2. 펠렛의 물리적 수치

	지름 (cm)	무게 (gram)	부피 (cm^3)	밀도 (g/cm^3)
평균	0.8905	0.5374	0.4016	1.3759
표준편차	0.1551	0.2426	0.1987	0.1400

3.1. 실험장치

석탄회에 포함되어 있는 미연탄소의 연소 특성을 측정하기 위한 실험장치의 개략도는 그림 1과 같다. 고온에서 잘 견딜 수 있도록 백금도가니를 직경 3.0㎝, 높이 1.5㎝, 두께 0.6㎝로 제작하였다. 수직 전기로 안에서 수평을 유지할 수 있도록 구멍을 세 개 내어 백금와이어에 연결하였다. 열전대는 K타입을 사용하였고 주입하는 산소와 질소의 유량을 조절하여 연소 반응기 안에서의 산소 분압을 조절하였다. 저울은 미량의 탄소 변화량을 측정하기 위해 0.0001g까지로 측정 가능하고 수초 단위의 데이터 저장이 용이한 제품을 사용하였다.

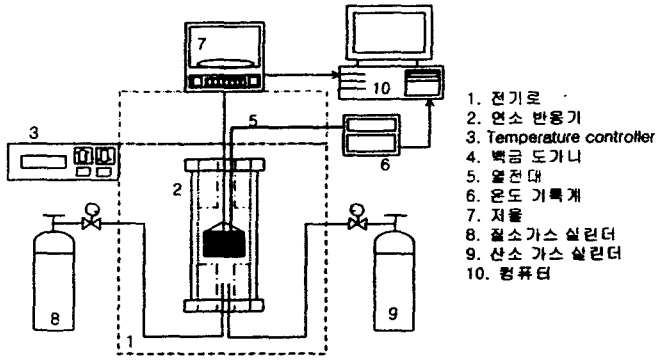


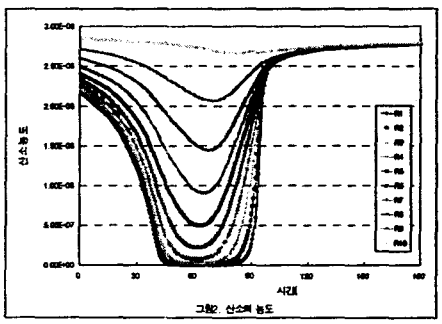
그림 1. Schematic of Experimental setup

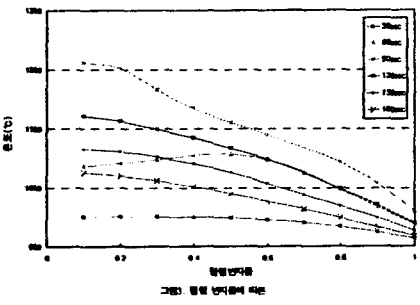
3.2. 실험방법

백금도가니에 석탄회 분말 또는 펠렛을 넣고 백금와이어에 연결하여 그림 1의 실험 장치와 같이 설치하였다. 산소 분율은 5, 10, 20%로, 전기로의 승온 속도는 5, 10, 20℃/min으로 변화시키면서 연소시의 시간에 따른 석탄회의 무게와 온도변화를 측정하였다. 승온 온도는 상온에서 시작하여 100℃에서 일정시간동안 수분을 건조시킨 후에 1100℃까지 일정한 승온 속도로 온도를 증가시키고 산소와 질소의 분압을 조정하면서 전기로에 주입하였다. 펠렛의 내부 온도를 측정하기 위해 열전대를 펠렛의 중심에 삽입하였는데 저울의 측정값에 영향을 주지 않기 위해서는 펠렛에 함유된 탄소의 양이 같다는 가정으로 온도를 측정하는 실험과 중량 감소를 측정하는 실험으로 분리하였다.

4. 결과 및 토론

계산된 펠렛 외부의 산소 분율 변화에 따른 확산에 의한 펠렛 내부의 산소농도의 변화와 펠렛 반지름에 따른 온도변화를 그림2, 3에 나타내었다. 펠렛 내부로 갈수록 산소의 확산이 잘 일어나지 않았고 연소의 진행에 따른 온도의 변화를 볼 수 있다.





또한 내부의 미연 탄소량의 변화와 온도 변화를 실험 결과와의 비교를 위해 그림4, 5에 나

타내었다.

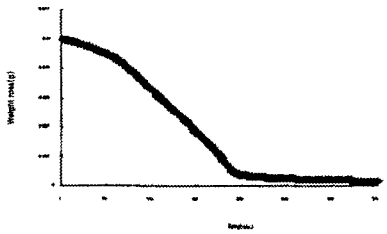


그림6. 펠렛에서의 미연탄소량의 변화

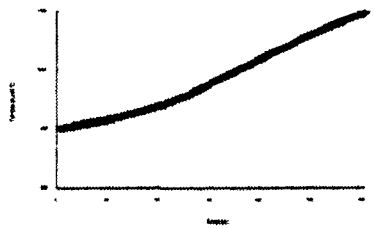


그림5 펠렛 내부의 온도변화

수치 모사에 필요한 파라미터를 문헌과 계산에 의해 구하였다. 기공이 긴 원통형이라고 가정할 때 산소의 확산도 D는 0.175cm^2/sec 이지만 비틀려서 임의의 방향으로 되어있는 기공이라면 펠렛의 확산도는 0.0233cm^2/sec을 얻을 수 있다.[4] 펠렛을 구성하는 석탄회의 입도 분포는 평균적으로 20~30μm에 이른다.[2] 석탄회 입자의 반경을 10μm으로 보면, 석탄회의 비중 측정값은 1.36이므로 펠렛 1g당 부피는 0.735cm^{3}이 된다. 펠렛을 면심 입방구조로 보면 충전율은 0.74이므로 펠렛 1g의 반응면적은 다음과 같다.

$$S = (0.735/V)*A*0.74 = 1632.37\ cm^2 \quad (9)$$

CRC handbook에 의하면 석탄회의 구성 요소 중 SiO_2는 50%, Al_2O_3는 30%를 차지하는 주요성분으로 열용량은 $1.716*10^{-4}$ kcal/gK 와 $1.852*10^{-4}$ kcal/gK 이다. 따라서 본 논문에서는 석탄회의 열용량으로 0.00025 kcal/gK을 사용하였다. 600K에서 열전도도는 SiO_2는 0.2556cal/gK, Al_2O_3는 0.2627cal/gK 이다. 따라서 석탄회의 열전도도는 0.000621 cal/seccmK이다.

석탄회 분말과 펠렛의 연소 실험 결과는 그림 6~11에 나타내었다. 승온 속도가 감소할수록, 산소분압이 높을수록 반응열이 높았으며 중량 감소율도 증가했다. 아래의 실험 결과는 계산 결과와 같은 결과를 나타내었다.

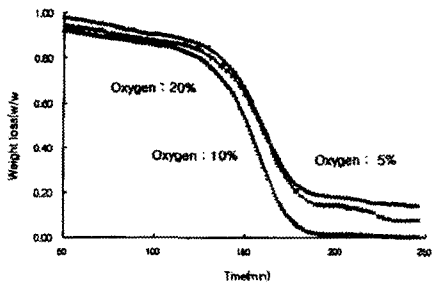


그림6. 펠렛의 무게변화 (승온속도 5℃/min)

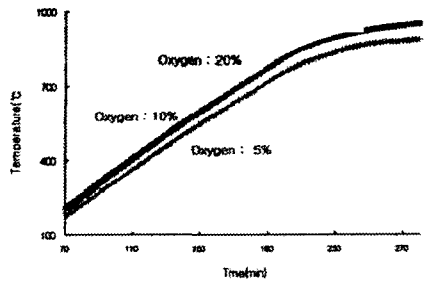


그림7. 펠렛의 온도변화 (승온속도 5℃/min)

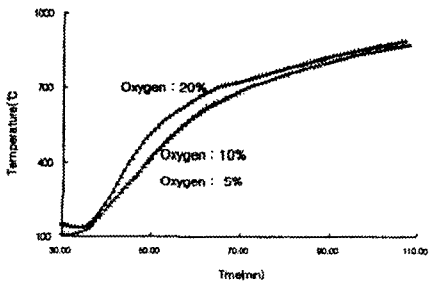


그림8. 펠렛의 무게변화 (승온속도 20℃/min)

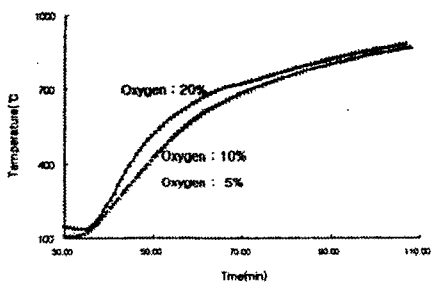


그림9. 펠렛의 온도변화 (승온속도 20℃/min)

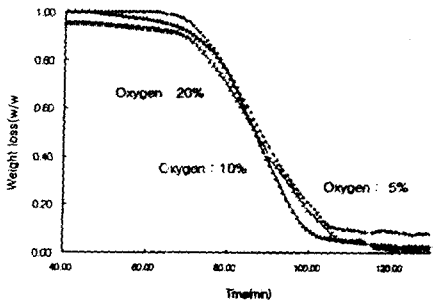


그림10. 펠렛의 무게변화 (승온속도 10℃/min)

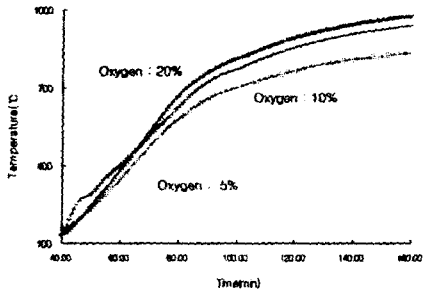


그림11. 펠렛의 온도변화 (승온속도 10℃/min)

연소 반응의 매개 변수들은 석탄회의 분말 연소 실험에서 얻은 데이터를 비선형 최소 자승법으로 구하기 위해 Levenberg-Marquardt Method를 이용하여 Fortran program을 개발하였다.

5. 결론

실험의 결과에서 승온 속도가 감소할수록, 산소분압이 높을수록 반응열이 높았으며 중량 감소율도 증가했다. 승온 속도가 낮다는 것은 반응 시간이 충분하여 반응이 더 활발하게 되는 조건이 되었다. 석탄회의 연소 실험의 결과는 반응속도, 활성화 에너지, 빈도 상수 등의 kinetic parameter를 도출하여 연소 모델식에 반영될 것이다.

펠렛 외부의 산소 분율 변화에 따른 펠렛 내부의 산소의 농도는 펠렛의 중심으로 갈수록 낮았다. 산소의 확산이 펠렛의 중심으로 잘 일어나지 않아 중심의 미연탄소량이 모두 연소하지 못하는 현상으로 나타났다. 내부의 온도 변화에서도 겉 표면은 연소가 되어 온도가 낮고 펠렛의 중심이 온도가 높게 나타났다.

MS power station IMSL을 활용하여 프로그램 코드를 작성하고 측정변수를 변화한 실험을 통하여 구한 매개변수를 이용하여 공정과 가까운 환경을 모사 할 것이다.

6. 참고문헌

1. 남철우, 홍성웅, 최영훈, 유연태, "자열소성법에 의한 석탄회 경량골재 제조", 한국자원연구소 활용연구부

2. 손웅권, "선회식 연소 시스템을 이용한 석탄재의 미연탄소분 저감기술 개발에 관한 최종보고서"한국에너지기술연구소(1998)

3. Jack b. Howard, "Combustion of carbon with oxygen"

4. Charles N. Satterfield, "Mass trasfer in heterogeneous catalysis"

5. Tu, C. M., Davis, H. and Hottel, H. C., *Ind. Eng. Chem. 26*, 749 (1934)