

알래스카탄의 고압 열분해 및 촉 반응속도

박호영* · 안달홍 · 주용진 · 김시문 · 김종진

한전 전력연구원 연소열공학그룹

E-mail : hypark@kepri.re.kr

Devolatilisation and char reaction rate of Alaska coal under high pressure

Ho Young Park*, Dal Hong Ahn, Yong Jin Joo, Si Moon Kim and Jong Jin Kim

Combustion & Thermal Engineering Group,

Korea Electric Power Research Institute, KEPCO

1. 서론

석탄 연소발전 기술중의 하나인 PFBC(Pressurized Fluidized Bed Combustion)는 높은 환경성과 복합발전의 채용으로 높은 효율을 보여주고 있다¹⁾. 최근 PFBC 플랜트는 세계 각국에서 상업용으로 다수 채용하고 있으며 보일러의 운전조건이 고압인 관계로 압력이 연소특성에 미치는 영향은 결국 플랜트의 운전특성, 연소효율, 그리고 질소산화물의 생성 및 저감 특성과 밀접한 관계가 있다. 고압에서 석탄의 연소특성을 파악하기 위해서는 우선 고압하 열분해특성, 촉의 연소 반응성해석이 필요하며 가압열중량분석기는 이러한 연구에 유용하게 쓰이는 장비이다. 본 연구에서는 1, 8, 15기압의 열분해 압력에 따른 알래스카 촉탄의 휘발분량, 촉의 물리/화학적 특성, 그리고 열분해 압력별로 생성된 촉의 연소반응성과 고압하 연소반응성을 평가하고자 한다.

2. 열분해/연소성 평가실험

PTGA(Pressurized Thermogravimetric Analyser)는 고압에서의 연소반응성 평가를 위하여 세계 여러 연구기관에서도 널리 사용되어지고 있는 장치이다. 본 실험장치는 고압에서도 운전이 가능하여 고압 열분해 실험이나 PFBC의 운전조건(15기압, 800-900℃)에서의 반응성 평가에 유용하게 사용할 수 있는 장치이다. 반응성실험을 위하여 사용한 가압열중량 분석기 (PTGA)는 미국 Chan사의 TG 151로서 최고 100기압에서 최대 25℃/min의 가열속도와 1μg의 무게측정 정확도를 가지고 있으며 반응온도는 1100℃까지 승온 가능하다. 본체는 시료의 무게 변화를 검출하는 천칭부(Balance), 고온/고압의 분위기에서 시료의 반응이 일어나는 반응관 (Reaction chamber), 고온/고압을 유지하는 고압용기로 구성되며 전기기능과 운영 소프트웨어로 구성된 계측/제어부, 그리고 기기의 압력조절과 공급가스의 흐름조절을 담당하는 압력/유량조절부로 이루어진다. Fig. 1은 PTGA 주요부위의 흐름도를 보여준다.

(1) 알래스카탄의 공업/원소분석

고압 열분해 실험 및 연소 반응성 테스트를 위하여 사용된 탄은 Alaska로서 직경 45~63μm

범위의 입자크기로 분류하였다. 공업/원소분석치는 수분 4.87%, 휘발분 45.82%, 회 4.10%, 고정탄소 45.21% (dry, 무게기준), C : 73.47%, H : 5.65%, O : 19.86%, N : 0.87%, S : 0.16 % (daf, 무게 기준) 와 같다.

(2) 실험 방법

약 10 mg의 시료를 천칭에 연결되어 있는 Ceramic Bowl (직경 10mm, 높이 3mm)에 넣는다. 반응성 실험에 앞서 PTGA는 반응가스 (N₂), 로 가스 (N₂) 및 퍼지가스 (He)를 각각 300ml/min로 공급하면서 시험압력까지 가압하고 배압조절기로 압력을 유지하면서 반응온도까지 승온한다. 고압 열분해실험은 N₂ 분위기(300ml/min)하에서 상압, 8기압, 15기압에서 20°C/min의 가열율로 1000°C까지 승온한다. 휘발분이 방출됨에 따른 무게 변화는 시스템의 소프트웨어에서 기록되어지며 부력테스트 결과를 고려하여 대기압하에서의 무게 변화치로 변환되어 휘발분 방출율 및 무게 변화율을 계산한다. 압력별 열분해 최를 상압에서 반응가스로 공기(300ml/min)를 사용하여 등온 (500°C) 반응속도를 측정하였다. PFBC 운전 압력인 15기압하에서 최의 연소 반응성 지수를 획득하기 위하여 반응온도를 400 ~ 1000°C까지 변화시키며 탄소전환율 및 반응속도를 측정하였다. 이때 최는 15기압에서 열분해된 최를 사용하였으며 반응속도는 dry-ash free basis로 계산되어진다. 전환율 0.5에서의 반응속도를 사용하여 온도별 Arrhenius plot으로부터 빈도계수와 활성화 에너지를 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

(1) 고압 열분해특성

Fig. 2는 열분해 압력이 1, 8, 15기압일때 알라스카탄의 온도에 따른 총 휘발분 방출량을 보여주며 압력이 증가함에 따라 휘발분 방출량이 줄어들고 있으나 그 차이는 작은 편이다.

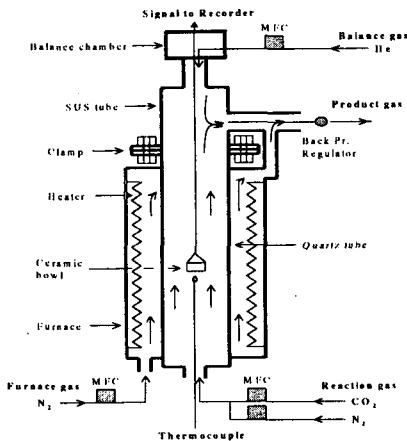


Fig. 1 Schematic diagram of PTGA

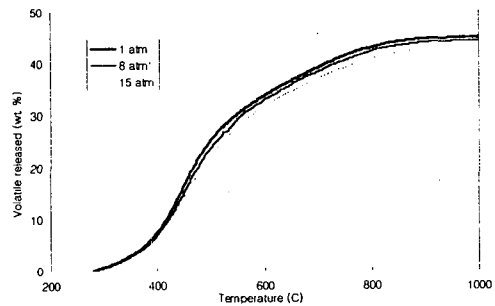


Fig. 2 Volatile yield of Alaska coal under various pressures

8기압하 휘발분 방출량은 1기압하의 방출량보다 줄어들기는 하였지만 그리 많은 양이 감소

하지는 않고 있다. 반면, 감소비율이 15기압에서 약간 더 큼을 알 수 있다. 본 시험에서는 열분해 압력별로 생성된 촉의 물리/화학적 특성을 비교하기 위하여 200mg의 시료량을 사용하기도 하였는데 이러한 경우에는 입자 층내 질량전달 제한으로 인하여 휘발분 방출에 영향이 있으리라 예측되어진다.

(2) 고압 열분해 촉의 물리/화학적 특성

압력별 열분해된 촉들의 물리/화학적 특성을 분석하기 위하여 N₂ 표면적 및 기공크기 분석과 압력별 생성 촉들의 원소분석, 그리고 X선 회절분석을 수행하였다. 촉의 N₂ BET 표면적은 Micromeritics 회사의 ASAP 2405를 이용하여 77K에서 BET equation 으로부터 구하였으며 질소의 유효단면적은 0.162nm² 을 사용하였다. N₂ BET 표면적은 비교적 큰 기공(meso & macro pore)의 표면적을 나타내 주고 있다. 본 BET 표면적은 기공의 크기가 1.7~300nm에 대하여 측정된 것으로 보통 2nm 이하의 미세기공(micro pore)을 포함하지는 않고 있다. 열분해 압력이 1, 8, 15기압일때 표면적은 각각 158.1, 125.9, 126.8 (m²/g)이며 기공 직경은 24.2, 24.9, 24.7 Å 이었다. N₂ BET 표면적이 열분해 압력 증가에 따라 기공크기 및 표면적의 변화가 그리 크지 않음을 볼 수 있다.

압력별로 열분해된 촉의 결정구조를 파악하기 위하여 다목적 X-선 회절분석기(일본 Rigaku International Corp.사의 D/Max-2200)를 사용하였다. Fig 3은 카본 입자의 결정 구조를 나타내주는 것으로 탄소층의 간격(Graphitic Interlayer Spacing)인 d₀₀₂, 탄소 결정의 높이 Lc, 결정의 지름 La는 X-선 회절 분석 결과로부터 구해지며 알라스카촉의 XRD 형태를 Fig. 4에 보여준다.

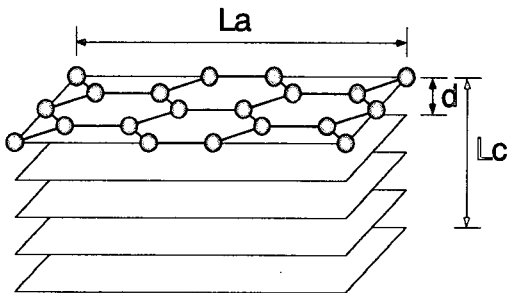


Fig. 3 Crystal structure of carbon

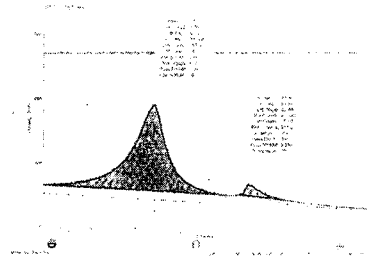


Fig. 4 X-ray diffraction pattern

탄소층사이의 간격(d₀₀₂)가 작을수록, 그리고 높이(Lc)가 클수록 촉의 탄소 결정이 치밀화되어 흑연화(Graphitization)가 많이 진행된 것을 나타내며 이 경우 반응이 일어나기 어려운 것을 의미한다(Kajitani and Matsuda,1998; Adschiri 등, 1991)^{12,31}. 탄소 결정격자의 크기를 나타내는 La는 XRD 분석 결과의 두 번째 피크와 관련되어 있는데 이 피크가 클수록 결정의 지름이 크게 되고 이는 곧 활성 사이트(active site)가 적은 것을 의미한다(Radovic 등, 1983)¹⁴. 열분해 압력이 1, 8, 15 기압일때 d₀₀₂는 3.76, 3.70, 3.50이었으며 Lc는 1.2, 1.2, 1.3 이었다. 열분해 압력이 증가하면 높아질수록 층 간격(d₀₀₂)과 높이(Lc)가 약간씩 작아지긴 하지만 그 절대값의 차는 그리 크지 않아서 본 실험 결과에서 열분해 압력이 탄소의 결정구조에 큰 영향을 미치

는 것으로는 보여지지 않는다. 압력별로 열분해된 촉의 원소분석을 수행하였는데 촉의 H/C의 값은 큰 차이를 보이고 있지 않으며 동일한 열분해 온도(1000℃) 임을 고려할 때 열분해 압력에 따른 촉의 화학구조는 큰 차이가 없으리라 생각되어진다.

(2) 압력별 열분해 촉의 상압, 500℃ 연소반응성 평가

열분해 압력별 촉의 연소 반응성을 평가하기 위하여 입자층의 확산(diffusion)영향이 없는 화학반응영역에서의 반응성 평가 실험을 수행하였다. 탄소전환율 (x)와 반응속도 (dx/dt, min⁻¹)는 촉의 초기 무게를 기준으로 다음과 같이 구하였다.

$$\alpha = \frac{(W_0 - W)}{(W_0 - W_{ash})} \quad (1)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dW}{dt} \frac{1}{(W_0 - W_{ash})} \quad (2)$$

여기서 W₀, W 그리고 W_{ash}는 촉의 최초 무게, 반응중 촉의 무게, 회분의 무게를 각각 나타낸다. 회분의 무게는 촉의 공업분석치를 나타낸다. 열분해 압력이 1, 8, 15기압에서 생성된 촉의 전환율 x=0.5에서 측정된 반응속도(1/min)는 각각 0.012, 0.009, 0.010 (1/min)이었다. 열분해 압력이 높은 경우, 즉 7기압과 15기압에서 생성된 촉의 화학반응영역에서의 반응성이 상압 열분해 촉의 반응성보다 작게 나타나고 있다. 반응이 화학반응영역인 관계로 반응속도는 반응표면적에 관계가 된다. 앞서 살펴보았듯이 바와 같이 고압 열분해 촉의 N₂ BET 표면적이 작게 나타나고 있어 이러한 결과를 가져오는 것이라 생각되어진다.

(3) 알래스카 촉의 15기압하 온도별 등온반응성 실험

촉의 반응성지수는 압력의 영향이 포함된 아레니우스 식으로 표현되어진다. 본 연구에서는 미반응핵 모델에 기초한 반응성지수를 구하고자 한다. 이를 위하여 15기압에서 얻어진 알래스카촉의 온도별 반응속도를 15기압에서 구한 후 이를 아레니우스 플롯하면 빈도계수 (frequency factor)와 활성화 에너지(activation energy)를 구할 수 있다. 미반응핵모델의 경우 반응속도와 속도상수는 아래 식으로 나타나진다.

$$\frac{dx}{dt} = k_g (1-x)^{2/3} \quad (3)$$

$$k_g = A_0 P_A^n \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

속도상수 k_g는 전환율 0.5에서의 반응속도 값으로부터 구할수 있으며 반응성지수(A₀, E)는 온도별 실험결과로부터 아레니우스 플롯하여 미지수 A₀, E를 구한다. 본 실험은 15기압하에서 반응온도를 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000℃에서 반응속도를 측정하였으며 온도별 전환율과 반응속도를 Fig. 5와 6에 나타내었다. 반응온도의 증가에 따라 반응속도가 급격히 증가함을 알 수 있으며 900℃ 이상에서는 반응속도 변화가 그리 크지 않음을 알 수 있어 zone III 영역 (Bulk diffusion)영역임을 알 수 있다.

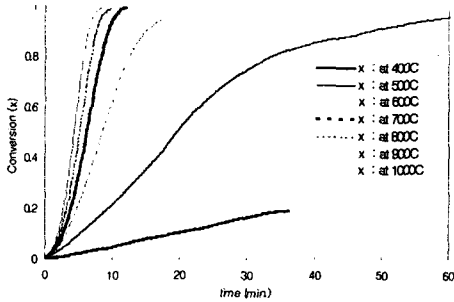


Fig. 5 Conversion of Alaska char under 15 atm

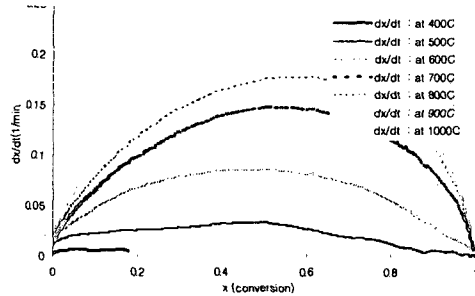


Fig. 6 Reaction rates of Alaska char under 15 atm

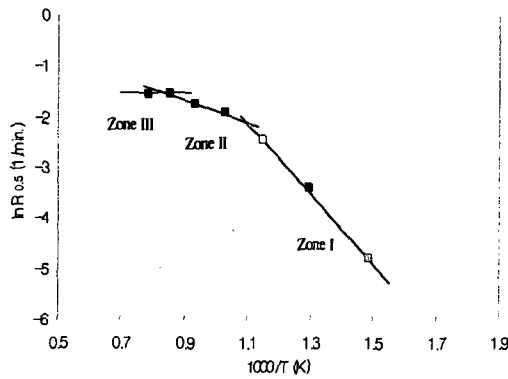


Fig. 7 Arrhenius plot of Alaska char under 15 atm

미반응핵모델에 근거한 온도별 반응속도($x=0.5$)의 아레니우스 플롯을 Fig. 7에 나타내었다. 각 반응 영역별 기울기는 활성화에너지를 나타내며 y축 좌표는 빈도계수를 나타낸다. 알라스카 석의 반응성지수는 Fig. 7로부터 얻어진 활성화에너지와 빈도계수는 Zone I에서 56.8kJ/mole, 222.34(1/min), Zone II에서 18.35 kJ/mole, 1.41(1/min)로 나타났다. 압력의 영향을 나타내주는 반응차수는 화학반응영역에서 1차이며 확산반응영역 (Zone II)의 경우 반응차수가 0에서 1의 값으로 널리 알려져 있다. Zone III의 경우 입자외부 경계층에서의 확산에 의하여 반응속도가 영향을 받는다.

4. 결론

고온, 고압에서의 석탄의 반응성을 측정할 수 있는 가압열중량분석기(PTGA)를 사용하여 알라스카 탄의 고압 열분해 및 석의 반응성 실험 결과로부터 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 열분해 압력이 증가함에 따라 휘발분 생성량이 감소하였으나 그 감소량이 비교적 적었다.
- 열분해 압력에 따른 촉의 결정구조, 화학적 특성은 큰 차이를 보이지 않았으나 반응 표면적, 기공특성은 열분해 압력의 영향을 많이 받는 것으로 나타났다.
- 15기압하에서 미반응핵모델에 근거한 알라스카 촉의 고유 반응성 지수인 활성화에너지는 56.8kJ/mole, 빈도계수는 222.34 min⁻¹를 얻었다.

참고문헌

1. N. Holt: EPRI Report 1001057
2. Kajitani, S. and Matsuda, H. : 8th Australian Coal Science Conference, 195 (1998)
3. Adschiri, T., Nozaki, T., Furusawa, T. and Zi-bin, Z. : AIChE, 37, 897 (1991)
4. Radovic, L.R., Walker, P.L. and Jenkin, R.G. : Fuel, 62, 849 (1983)
Khan, M. R., Fuel, 66, 1626 (1987)