

점결특성이 무회분탄과 약점결탄의 연소반응성에 미치는 영향

이순호* · 엄수현** · 김규보* · 전충환*

The effect of coking property on combustion reactivity of weak caking coals and ash-free coal

Soonho Lee*, Soohyun Eom**, Gyubo Kim*, Chunghwan Jeon**

Key Words : Swelling, Dilatation, Microdilatometer, Combustion, kinetic

요 약

발전소에서 설계 규격을 벗어나는 저등급 석탄을 사용하기 시작하면서, 보일러에서의 연소특성을 예측하기 어려운 다양한 성질의 석탄이 들어오게 되어 각종 연소 문제가 증가하고 있다. 이 중 약 점결 특성을 가지는 저등급 석탄의 사용은 대형 클링커로 인한 보일러 하부의 튜브 손상 사고, 재열증기온도 상승으로 인한 출력감발 등의 문제를 발생시켰다. 또한 현재 개발 중인 무회분 석탄 역시 점결 특성을 가지고 있는 것으로 알려져 있어 보일러 내부의 다양한 문제를 일으킬 것으로 예상되고 있다. 발전소에서는 강점결탄 수입 규제를 위해 CSN(Crucible Swelling Number)를 이용하여 제철용으로 사용되는 강점결 석탄의 도입을 규제해왔으나, 발전소 운영에 악 영향을 미치는 약 점결탄에 대한 규제 및 대응으로는 그 효과가 미미한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 석탄의 점결 특성 중 팽창 특성을 분석할 수 있는 Microdilatometer와 TGA를 이용한 연소반응성 분석을 통해 석탄의 점결 특성이 연소반응성에 미치는 영향을 분석하였다.

실험 장치

- Microdilatometer

약 점결 석탄의 팽창 특성을 분석하기 위해 기존의 TMA를 개량하여 Microdilatometer를 제작하고 분석을 진행하였다. Fig. 1은 석탄이 팽창특성을 측정하기 위한 Dilatometer의 개략도로, 전체적인 구성은 총 2부분으로 나눌 수 있다. 팽창 특성을 측정하는 측정부, 도가니에 담긴 석탄을 가열하는 가열부로 구성된다. 전체적인 구성 요소는 알루미늄 로드, 램, 도가니, LVDT(Linear variable differential transformer), 가열기, 열전

대로 구성되어 있다.

알루미늄 도가니에 미분된 석탄 시료를 압축하여 제작한 필렛을 넣고 시료위에 알루미늄 로드와 연결된 알루미늄 램을 올려둔다. 알루미늄 로드와 동일한 무게의 추를 연결하고 추와 로드 사이에 고정 도르래를 설치하였다. 온도가 올라가면서 알루미늄 램 및 로드가 상승하게 되고 반대편의 추는 내려가게 된다. 이 때 추가 이동한 변위를 LVDT를 이용하여 측정하여 이 변위를 통해 석탄의 팽창특성을 측정했다.[1-2]

- 석탄 연소반응성 측정

Kinetic에 사용될 Char를 만들기 위해 TGA-701을 사용하였다. 75~90 μ m의 크기로 분류한 약 5mg의 석탄을 질소 분위기에서 20 $^{\circ}$ C/min으로 1000 $^{\circ}$ C까지 가열하여 탈휘발을 시켰다. 장치는 25 $^{\circ}$ C까지 냉각시키고 이때 만들어진 Char를 시료로 선정하였다. 석탄 Char의 연소과정에서의 Kinetic을 측정하기 위해 TGA-DSC(SDT-Q600)를 사용하였다. 연소를 위해 공기분위기(100ml/min)에서 측정하였다. 승온 속도는 20 $^{\circ}$ C/min으로 하여 1000 $^{\circ}$ C까지 승온하였고 온도변화에 따른 질량감소량을 획득하였다.

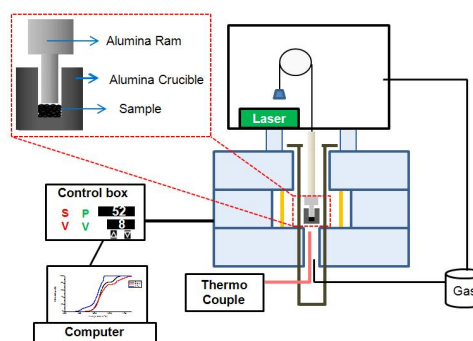


Fig.1 Schematic diagram of SMV CO₂ separation and recovery

* 부산대학교 기계공학부

** 한국서부발전

† 연락처, chjeon@pusan.ac.kr

TEL : (051)510-3051 FAX : (051)-582-9818

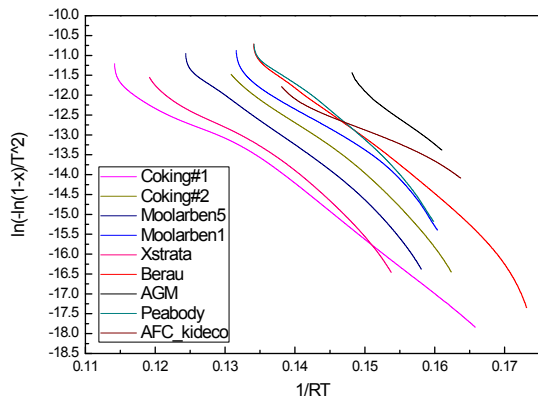


Fig.2 The kinetic analysis with temperature

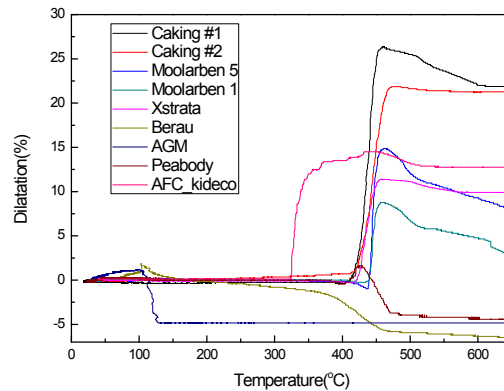


Fig. 3 The experimental results of dilatometer with coals

연구 결과

- 시료 분류

점결성에 따른 연소성 및 팽창 특성을 비교하기 위해 서로 다른 팽창특성을 갖는 9종류의 석탄을 선정하였다. 시료 선정을 위해 TGA를 이용하여 각 시료를 질소분위기에서 950°C까지 승온하여 그 팽창률을 측정 한 후 팽창 정도에 따라 분류하였다. 팽창률에 따라 강점결탄 3개(Coking#1, Coking#2, Moolarben5), 약점결탄 3개(Moolarben1, Xstrata, AFC_Kideco), 비점결탄3개(Berau, AGM, Peabody)로 선정하였다.

- TGA를 이용한 Char 반응성 분석

TGA 장치를 이용한 실험으로부터 구한 Char의 연소 데이터를 통해 식 (1)을 적분하여 A, E값을 도출 하였다. Fig.2는 식 (1)을 적분 한 값을 나타낸 그래프이다. 도출 된 A, E값을 사용하여 반응속도 상수 k를 식(2)에서 구하였다.[3-4]

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-x) \quad (1)$$

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

9종의 석탄 중 점결성이 없는 석탄인 Peabody, AGM, Berau 는 높은 반응성을 보였다. 이는 원활한 탈휘발 및 산소 침투로 인해 최의 연소 특성이 좋아진 것으로 보인다. 이에 비해 점결성이 높은 탄인 Caking#1, Caking#2, Moolarben 5는 매우 낮은 연소 특성을 보인다. 또한 약점결탄인 Xstrata, Moolarben 1은 비점결 탄인 Peabody,

AGM, Berau에 비해 낮은 연소성을 보이는 것을 확인 할 수 있었으며, 이러한 점결탄의 연소 특성이 낮은 이유는 점결 특성으로 인한 각 석탄 입자간의 소결 현상으로 산소 침투가 원활하게 이루어지지 못하고 반응 표면적 역시 낮아지기 때문이다. 무회분탄인 Kideco탄은 강점결과 같이 낮은 연소 특성을 보이는데 이는 300°C 이상의 온도에서 강한 소결현상을 보여 반응 면적 감소 및 산소 침투가 원활하지 못하기 때문으로 판단된다.

- Microdilatometer 분석 결과

Microdilatometer를 이용한 팽창특성 실험에서 나타난 석탄의 온도별 수축과 팽창 길이를 필렛 샘플의 초기 길이에 대해 백분율로 환산하여 나타내었다. Fig. 3은 전체 석탄시료들에 대해 온도에 따른 팽창변화율(%)을 나타낸 그래프이다.[5]

Table.1 Maximum dilatation and k

	Dilatation(%)	k
Caking#1	26.38	0.32
Caking#2	21.74	1.97
Moolarben5	14.86	3.14
Moolarben1	8.77	3.39
Xstrata	11.35	0.63
Berau	1.80	20.52
AGM	1.20	51.58
Peabody	0.23	23.92
AFC_Kideco	14.50	0.47

강점결탄 및 약점결탄의 경우 420~460℃에서 온도가 증가함에 따라 급격하게 팽창하는 것을 확인 할 수 있다. 강점결탄인 Caking#1탄이 26.38%로 가장 많이 팽창률을 보였고 비점결탄인 AGM, Peobody, Berau탄이 2%이하의 낮은 팽창률을 보였다. 100℃ 이후에서 팽창값이 마이너스가 되는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 제작된 펠렛이 탈휘발 후 그 구조의 형태를 유지하지 못하고 붕괴됨으로써 나타난 측정값으로 볼 수 있다. 약점결 탄인 Moolarben1, Xstrata, Kideco는 약 10~15%사이의 팽창률을 보이는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 점결탄의 팽창현상은 시료가 고형상태에서 열가소성 상태가 되면서 액상으로 상이 변화하고 이에 따라 부피가 팽창하는 것으로 보인다. 점결탄의 표면이 열가소성 상태에서 내부의 휘발분이 빠져나가면서 팽창현상을 일으키는 것으로 추정 할 수 있다. 팽창 이후 수축되는 구간이 나타나는 것을 확인 할 수 있는데 이는 탄이 유동상태가 된 뒤 다시 고형화됨에 따라 수축이 발생한 것으로 보인다. 무회분탄인 Kideco의 경우 약점결탄과 같은 팽창성을 보이며, 약 300℃ 이상의 온도에서 팽창이 일어나는 것을 확인 할 수 있었다.

무회분탄의 경우 저열량탄을 고열량 탄으로 만들면서 회분을 제거한 탄으로 휘발분이 저온에서 방출되는 저열량탄의 특성으로 인해 다른 점결탄에 비해 팽창온도가 낮은 것을 확인 할 수 있다. 이러한 점결특성은 석탄의 단일입자 연소를 방해하여 연소반응성에 영향을 미쳐 낮은 연소성을 보이며, 이를 k값과 팽창률의 값을 통해 나타내었다(Table.1).

결 론

석탄의 점결특성중 팽창 특성이 연소반응성에 미치는 영향을 측정하였다.

- 점결특성을 보이는 6가지 탄과 비점결탄이 3가지 탄으로 시료를 선정하여 실험을 진행하였다.
- TGA를 통하여 석탄 Char 반응성을 측정하였으며, E, A, k 값을 도출하여 연소 특성을 분석하였다.
- Microdilometer를 이용하여 석탄의 팽창특성을 측정하였으며, 점결탄의 경우 10%이상의 높은 팽창률을 보였다.
- 점결특성을 보이는 탄의 경우 높은 팽창성 및 k값이 4이하로 낮은 반응성을 보였으며 비점결탄의 경우 20이상의 팽창성을 보이고 k값이 20이상으로 높은 반응성을 보였다.
- Kideco탄의 경우 저열량탄인 원탄의 특성과 무회분탄으로 제작된 고열량탄의 2가지 탄

특성을 확인 할 수 있었다. 300℃에서 팽창특성을 보이며, 이는 휘발분이 저온에서 빠져나오는 저열량탄인 Kideco 원탄의 특성을 가지고 있기 때문이다. 이에 비해 연소특성은 고열량탄의 특성을 보여 반응성이 낮은 것을 확인 할 수 있다.

-기호 설명-

- A : 빈도인자(sec⁻¹)
- E : 활성화 에너지(kJ/mol)
- R : 이상기체 상수(kJ/mol·K)
- k : 반응속도 상수(sec⁻¹)
- x : 반응한 고정탄소 질량률

본 연구는 2013년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No. 20131010101810)

참고 문헌

- [1] Kaiho, M et al., "Plastic behaviour of coal under rapid-heating high-temperature conditions", Fuel, Vol. 58, pp. 159-201, 1979.
- [2] Lee W. J et al., "Fluidity and Dilatation Properties of Coals using in Cokemaking", Energy Conversion Research Team, RIST
- [3] Zhou L et al., "Thermogravimetric characteristics and kinetic of plastic and biomass blends co-pyrolysis", Fuel Processing Technology 87, pp. 963-969, 2006
- [4] Serageldin M. A. et al., "Coal: Kinetic analysis of thermogravimetric data", Thermochimica Acta, 71, 1983
- [5] Maloney D. J et al., "Low-temperature air oxidation of caking coals: 2. Effect on swelling and softening properties, fuel, Vol. 61, 1982