

# 고체 연료 입자 연소에 대한 실험적 관찰 및 수치 모델링 연구

목진성\* · Sai Gu\* · 최상민\*\*†

## Experimental observation and numerical modelling on pulverized coal/biomass particles combustion in N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> environment

Chinsung Mock\*, Sai Gu\*, Sangmin Choi\*\*\*†

석탄 및 바이오매스의 연소 특성을 이해하기 위해 Thermogravimetric Analysis, Drop Tube Furnace 등과 같은 실험 방법이 소개 되었으며 이를 이용한 연료 입자의 탈휘 및 촉 반응 연구가 활발히 진행되고 있다[1][2][3]. 또한 탈휘 및 촉 연소 모델을 적용하여 연소 과정에서의 입자 및 반응 가스의 변화량을 계산할 수 있으나 현존 모델은 물리 화학적 현상을 복합적으로 고려하기 어렵기 때문에 조건을 단순화하여 계산한다. 그러므로 실험에 비해 미흡한 예측 결과를 보인다. 따라서 실험을 통한 연소 메커니즘을 비교 연구하고, 이에 부합하는 상세 모델에 대한 연구가 필요하다.

고체 연료의 연소 과정은 입자 가열을 시작으로 수분 증발, 탈휘, 점화, 휘발분 연소 그리고 촉 연소 과정을 거친다. Fig. 1는 시간 및 연소과정에 따라 연료의 질량 감소와 입자 온도 변화를 나타내고 있다. 반응 속도는 거시적으로 유체 및 벽면으로 부터의 열전달에 결정되며 이는 운전 온도 조건과 산소 농도에 영향을 받는다. 또한 거시적인 관점에서 입자의 크기와 조성을 비롯하여 구조적 성질에 따라 연소 특성이 달라질 수 있다. 초기 선행 연구는 실험 통해 얻은 데이터를 이용하여 경험적 수식을 도출하여 반응 속도를 구하는 연구가 주류를 이루었다. 지금까지 탈휘 및 연소 반응 모델을 시간에 따른 질량 감소율을 kinetic rate 이용하여 계산하는 방법을 따르고 있다. 혹은 입자 표면에서의 가스 확산으로 유도한 식을 적용하여 입자 표면에서의 연소율을 구한다. kinetic rate은 반응 속도 상수와 온도의 의존성을 설명한 아레니우스 식으로 계산하며 연료 입자마다 고유 상수를 지닌다. 그러나 운전 조건에 따라 이러한 상수는 달라질 수 있다. 일반 문헌에서는 상수 값에 대한 측정 조건이 명확하지 않고 온도에 따라 선형적이지 않기 때문에 만약 오차가 있는 반응 상수 값을 사용할 경우 예측과 다른 결과를 가져올 수 있어 유

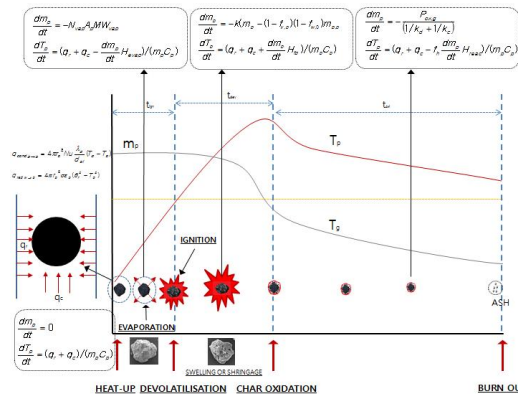


Fig. 1 Characteristic behaviour of single particle combustion.

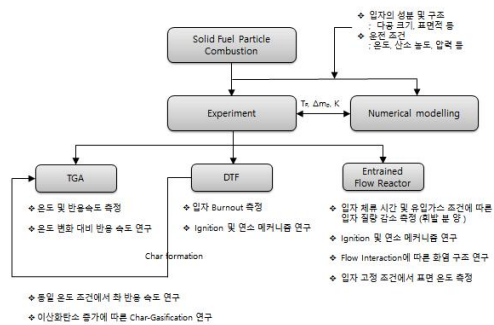


Fig. 2 Experiment and numerical modelling on single particle combustion.

의해야 한다. 그러므로 앞으로의 연구에서는 연소 메커니즘에 부합할 수 있도록 각 단계 별 상세 모델을 모사하여 kinetic rate을 정량적인 도출할 수 있는 연구가 필요하다. 따라서 실제 조건과 유사한 환경을 가진 실험에서 온도 변화에 따른 입자 온도와 질량 변화를 관측 및 계산해야 한다. 또한, 반응속도에 영향을 미치는 인자를 찾아내고 kinetic rate의 정량적인 계산 방법을 도출해야 한다.

\* Cranfield Univ, Energy and Power Division  
 \*\* KAIST, 기계공학과  
 † 연락처, [smchoi@kaist.ac.kr](mailto:smchoi@kaist.ac.kr)  
 TEL : (042)350-3030 FAX : (042)-350-3210

Fig. 2는 입자 연소에 대한 실험 및 수치모델링에 대한 대략적인 설명이다. TGA는 가열 속도 및 분위기 가스 조성에 따른 반응성을 연구하는데 사용된다. 또한 휘발 성분을 추출된 촉를 산화하여 입자 표면에서의 반응율과 반응 속도 상수를 계산 할 수 있다. 이외에도 isothermal 조건 부여하여 이산화탄소 증가에 따른 Char-CO<sub>2</sub> 가스화 연구가 가능하다. 반면 DTF는 고체 연료의 연소 거동을 연구 할 수 있는 장치로 입자 burn out을 측정할 수 있다. 또한 연소 지연 현상과 연소 전반의 메커니즘 연구가 가능 하지만 고온 하에서 탈휘 반응이 일어날 때에는 고온 어닐링과 불활성화가 진행되어 수소 분자량의 감소와 함께 촉 표면의 구조적 변형이 일어나게 되므로 반응율이 감소한다[4]. 따라서 상대적으로 높은 온도 조건의 DTF에는 촉 표면의 구조적 변형이 쉽고 이에 따른 ash 부착 현상이 생기기 때문에 고정탄소의 질량을 예측에는 한계가 있다. T.Wall[5]은 여러 분위기 가스 조성 및 고체 입자 특성에 변화 따른 CCD 카메라를 이용하여 점화 및 연소 특성적 거동을 DTF에서 가시화 하였다. 반응속도 계산을 하기 위해서는 가스층의 주변 온도뿐 아니라 가열된 연료 입자의 온도를 측정하여 Arrhenius 수식에 적용해야 한다. 하지만 DTF 실험에서는 입자의 온도를 측정하기 어렵기 때문에 주변 가스의 온도를 입자의 온도와 동일하다고 가정하고 모델링에 정보를 제공한다. 대부분의 DTF는 중력 방향으로 입자를 떨어트리는 조건이므로 입자와 혼합 가스 사이의 상호 작용하는 항력이 현저히 줄고 입자 표면에서의 확산율과 입자 온도가 실제 조건과 다르게 된다. Leventis[6]는 입자 주변에 소량의 유체를 유입시키는 조건과 흐름이 없는 환경과 비교 연구 하였으며 유체가 유입된 조건에서 주변 가스의 온도가 다소 낮게 측정 되었다. 결과적으로 연소 지연과 함께 연소 소모 시간이 증가 하였다고 발표 하였다. 그러나 연료 입자가 열을 얻기 시작하는 초기 시간 설정이 모호 하다는 한계가 있고 유입 가스와 입자 간의 상호 흐름 작용이 미약하여 실제 장치와 다소 차이가 있을 수 있다.

이를 해결하기 위해 Lee[7]는 운반 유동 반응기를 이용하여 하단에서 버너를 통과한 가스가 반응기 내부로 유입하여 부력 및 입자간의 항력 환경을 조성 하고 연소 과정을 가시화 하였다. 또한 입자 주변 화염과 연소 특성에 관한 연구를 진행하고 있다. 하지만 본 운반 유동 반응기는 입자의 온도를 측정할 수 없다는 한계가 있다. Yin[8]은 여러 형상을 가진 연료 입자들의 점화 지연 및 연소 속도를 평가 하였고 연소 거동을 가시화하기 위해 입자를 고정하고 Pyrometer를 이용하여 입자의 주변 가스 온도를 측정하였다.

동일 질량에서는 점화 시간이 유사하였으나 표면적이 증가한 입자에서 온도 상승률이 빠르기 때문에 소모 시간이 단축되었다고 보고하였다.

Pickard [9]는 TGA에서 가열 속도를 높일 경우 탈휘 반응에는 변동이 없지만 촉 산화 반응성은 낮아지며 이산화탄소 분위기 가스에서는 입자 표면 산소 확산율이 낮아지므로 촉의 연소속도를 저하 된다[10]. 또한, 순산소 연소 조건에서는 Boudouard 반응으로 입자의 온도는 낮아지게 되어 촉 전환율에 영향을 주게 된다[11]. Rathnam[12]은 온도가 1030K를 초과하고 산소의 농도가 5% 이하인 경우 Char-CO<sub>2</sub> 가스화가 지배적으로 일어나고 촉 반응성이 높아진다고 보고하였다. 이산화탄소 포집에 이용하는 순산소 연소 환경 조건에서는 Char-CO<sub>2</sub> gasification 반응이 쉽게 발생 하므로 일반 공기 조건과 다른 물리 화학적 특성을 가진다. Table. 1에서는 분위기 가스 환경 및 산소 농도 변화에 영향을 받는 선행 실험 연구를 정리하였다.

Farrow[13]는 탈휘 반응에서 온도를 (1100, 1300°C) 달리하여 촉 구조 변화를 SEM으로 관찰하였다. 두 조건 모두 다공 구조가 늘어나면서 부피가 팽창하였으나 1300°C 조건 일 때 Char-CO<sub>2</sub> 가스화 반응이 증가하여 좀 더 많은 다공이 발생하였다고 보고 하였다. 분위기 가스 (N<sub>2</sub>, or CO<sub>2</sub>) 변화에 따라 휘발 성분의 양을 DTF 와 Entrained Flow Reactor 실험으로 측정하였다. Borrego는 두 분위기 가스 조건에서 휘발성분 양의 차이가 없음을 검증하였으며 반면, Al-Makhadmeh[15]는 CO<sub>2</sub> 분위기 가스 환경 일 때 Char-CO<sub>2</sub> 가스화가 증가하여 석탄 질량 감소 폭이 증가한다고 보고하였다. Borrego과 Brix[14][16] 입자의 체류시간이 상대적으로 짧고 유입되는 냉 가스의 양이 많기 때문에 영향이 적게 나타났다. 따라서 휘발성분의 양을 조사하기 위해서는 입자의 체류 기간, 온도뿐 아니라 유입 가스의 혼합 비율을 고려하여 분석해야 하며 결과적으로 휘발분의 양을 증가시키기 위해서는 입자의 적절한 체류 시간과 온도를 유지해야 한다.

**Table 1.** Experimental approaches regarding volatile yield

Author	Approach	Material	Size (µm)	Carrier gas (L/h)	Gas flow rate (L/h)	Residence time (s)
Borrego [14]	DTF	coal	36~75	300	600	0.3
Al-makhadmeh [15]	Entrained Flow Reactor		-	400	9200	1
Brix [16]	Entrained Flow Reactor		90~106	18%	82%	0.15~0.3
Molina [17]	Entrained Flow Reactor		100	1.8	3900	

액화 혹은 천연가스의 조성 차가 크지 않지만 고체 연료는 생성 환경 조건과 연대에 따라 수분, 휘발분, 촉 및 회분의 함유율 차이가 매우 크다. 또한 불순물의 함유와 입자 구조의 따라 실험적 예측이 쉽지 않기 때문에 수치적 방법을 이용한 고체 연료 입자의 연소 특성이 요구되고 있다 [18] 많은 선진 연구자들은 실험적 데이터를 근거로 탈휘 및 연소 모델을 정립하였고 Badzioch[19], Kobayash[20]는 아레니우스 수식기반으로 계산하는 single & two kinetic rate 모델은 정립하였다. 하지만 석탄의 종류에 따라 반응 속도 상수 등 인자 값이 달라 실험과 비교하여 오차 범위가 커질 수 있다. 따라서 적합한 kinetic rate 모델을 사용하기 위해서는 실험적 선행 연구 데이터가 반드시 필요하다. 그러므로 석탄의 분석 데이터가 부족한 경우 kinetic rate 모델은 적용될 수 없다는 한계를 가진다. 또한, CFD 모델링 해석은 연료의 화학 조성분과 반응 상수 등의 불확실성이 존재하므로 실험과 불일치할 수 있다. 더욱이, 온도 및 산소 농도에 따라 적용되는 모델이 다르기 때문에 모델 적용 할 때에는 주의해야 한다. 촉 연소 모델에서는 실험 데이터와 비교하여 근사한 반응 계수 값을 적용해야 한다는 단점이 있다[21]. 수치해석에서는 고체 연료의 복잡한 메커니즘을 최소화하기 위해 모델의 가정과 단순화를 요구하기 때문에 실험과의 비교 연구가 필수적이고 반응 속도 모델에 대한 명확한 이해가 선행되어야 한다. 연소 모델에 사용하는 모델은 Table. 2와 같다.

**Table. 2** Summery of char reaction models

Approach	Model	Condit ion	Rate equation
Apparent Rate Approach [21]	Global Rate (Pp=Ps=Pg)	Low Temp	$R_c = K_c(P_{ox,s})^n$
	Apparent/Diffusion rate (Ps<Pg)	High Temp	$R_c = \frac{P_{ox,g}}{\left(\frac{1}{K_d} + \frac{1}{K_c}\right)}$
	Diffusion Rate (Ps=0)	Very High Temp	$R_c = K_d(P_{ox,g})$
Intrinsic Rate Approach	Intrinsic Rate [22]		$R_c = \eta\phi\rho_p A_p k_f \left(P_{ox,g} - \frac{R_c}{K_d}\right)^m$
	Random pore model[25]		$\frac{dx}{dt} = k_{ppm}(1-x)\sqrt{1-\psi/n(1-x)}$

Global apparent[22]는 촉 내부의 구조 파악의 어렵기 때문에 외부 표면적만으로 촉의 질량 감소율을 계산하며 반면 Intrinsic kinetics [23]는 촉 표면뿐 아니라 촉 연소에 영향을 미치는 내부 다공 표면적 고려하여 global apparent model의 단점을 보완 하였다. 그러나 Intrinsic kinetics 모델은 입자 내부에서 촉 연소를 반영하였지만 고체 입자 내부 구조에 대한 정보 부족으로 많은 연구에서는 global apparent model을 사용하고 있다. Global apparent 과 Intrinsic 모델 모두 반응 지수 대한 불확실성이 때문에 임의에 값에 따라 반응율이 크게 차이가 날 수 있다[24].

고체 연료는 연소특성은 입자 구조의 조성 과 구조뿐 아니라 온도, 분위기 가스 조성 및 압력 조건에 따라 점화, 화염의 구조, Burnout 및 Swelling등이 달라 질 수 있다. 또한 연소 특징은 단순한 조건에 의해 결정되지 않고 복잡한 물리 화학적 반응에 의해 결정되기 때문에 실험으로 고체 연료의 연소 특성 현상을 고찰하고 이를 통한 정량적인 변화 예측 연구가 필요하다. 이를 토대로 상세한 모델을 수립하고 실험과 근사한 결과를 모사할 수 있는 인자 및 sub-model 연구가 활발히 진행되어야 한다. 또한 수치해석의 정확성을 높이기 위해 kinetic rate의 정량적인 도출 연구가 필요하다.

## 후 기

본 연구는 한국과학기술원 가치제조 기계사업단(BK21)의 지원을 받았습니다.

## 참고 문헌

[1] Violeta Artos, Alan W. Scaroni, T.g.a. and drop-tube reactor studies of the combustion of coal blends, Fuel, Volume 72, Issue 7, July 1993, Pages 927-933.  
 [2] S. Biswas, N. Choudhury, P. Sarkar, A. Mukherjee, S.G. Sahu, P. Boral, A. Choudhury, Studies on the combustion behaviour of blends of Indian coals by TGA and Drop Tube Furnace, Fuel Processing Technology, Volume 87, Issue 3, February 2006, Pages 191-199  
 [3] Peralta, D., Paterson, N.P., Dugwell, D.R., Kandyoti. Development of a reactivity test for coal-blend combustion. The laboratory-scale suspension-firing reactor(2002) Energy and Fuels, 16 (2), pp. 404-411.  
 [4] Osvalda Senneca, Piero Salatino, A semi-detailed kinetic model of char combustion with consideration of thermal annealing, Proceedings of the Combustion Institute, Volume 33, Issue 2, 2011, Pages 1763-1770.

- [5] Terry Wall, Yinghui Liu, Chris Spero, Liza Elliott, Sameer Khare, Renu Rathnam, Farida Zeenathal, Behdad Moghtaderi, Bart Buhre, Changdong Sheng, Raj Gupta, Toshihiko Yamada, Keiji Makino, Jianglong Yu, An overview on oxyfuel coal combustion—State of the art research and technology development, Chemical Engineering Research and Design, Volume 87, Issue 8, August 2009, Pages 1003–1016.
- [6] Reza Khatani, Chris Stivers, Yiannis A. Leventis, Ignition characteristics of single coal particles from three different ranks in O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmospheres, Combustion and Flame, Volume 159, Issue 12, December 2012, Pages 3554–3568.
- [7] HOOKYUNG LEE, SANGMIN CHOI, Experimental observation on sequential combustion processes of a single coal particle entrained into high-temperature gas environment, 한국연소학회, 2014년도 한국연소학회 제48회 춘계학술대회 KOSCO SYMPOSIUM, 2014.5, page(s): 83–84.
- [8] Experimental Study on Effects of Particle Shape and Operating Conditions on Combustion Characteristics of Single Biomass Particles, M. Momeni, C. Yin, S. K. Kær, T. B. Hansen, P. A. Jensen, and P. Glarborg, Energy & Fuels 2013 27 (1), 507–514.
- [9] S. Pickard, S.S. Daood, M. Pourkashanian, W. Nimmo, Reactivity during bench-scale combustion of biomass fuels for carbon capture and storage applications, Fuel, Volume 134, 15 October 2014, Pages 171–179.
- [10] Maja B. Toftegaard, Jacob Brix, Peter A. Jensen, Peter Glarborg, Anker D. Jensen, Oxy-fuel combustion of solid fuels, Progress in Energy and Combustion Science, Volume 36, Issue 5, October 2010, Pages 581–625.
- [11] D. Toporov, P. Bocian, P. Heil, A. Kellermann, H. Stadler, S. Tschunko, M. Förster, R. Kneer, Detailed investigation of a pulverized fuel swirl flame in CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> atmosphere, Combustion and Flame, Volume 155, Issue 4, December 2008, Pages 605–618.
- [12] Renu Kumar Rathnam, Liza K. Elliott, Terry F. Wall, Yinghui Liu, Behdad Moghtaderi, Differences in reactivity of pulverised coal in air (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) and oxy-fuel (O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) conditions, Fuel Processing Technology, Volume 90, Issue 6, June 2009, Pages 797–802.
- [13] T.S.Farrow, A Fundamental study of biomass oxy-fuel combustion and co-combustion, 2013, PhD Thesis, The University of Nottingham
- [14] A.G. Borrego, E. Osório, M.D. Casal, A.C.F. Vilela, Coal char combustion under a CO<sub>2</sub>-rich atmosphere: Implications for pulverized coal injection in a blast furnace, Fuel Processing Technology, Volume 89, Issue 11, November 2008, Pages 1017–1024.
- [15] Al-Makhadmeh L, Maier J, Scheffknecht G. Coal pyrolysis and char combustion under oxy-fuel condition. The 34th International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems. Clearwater, FL 2009.
- [16] Jacob Brix, Peter Arendt Jensen, Anker Degn Jensen, Coal devolatilization and char conversion under suspension fired conditions in O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmospheres, Fuel, Volume 89, Issue 11, November 2010, Pages 3373–3380.
- [17] Alejandro Molina, Christopher R. Shaddix, Ignition and devolatilization of pulverized bituminous coal particles during oxygen/carbon dioxide coal combustion, Proceedings of the Combustion Institute, Volume 31, Issue 2, January 2007, Pages 1905–1912
- [18] Normand M. Laurendeau, Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion, Progress in Energy and Combustion Science, Volume 4, Issue 4, 1978, Pages 221–270.
- [19] Badzioch, S., Hawksley, P.G.W. Kinetics of thermal decomposition of pulverized coal particles (1970) Industrial and Engineering Chemistry: Process Design and Development, 9 (4), pp. 521–530.
- [20] H. Kobayashi, J.B. Howard, A.F. Sarofim, Coal devolatilization at high temperatures, Symposium (International) on Combustion, Volume 16, Issue 1, 1977, Pages 411–425.
- [21] 김대희(Daehee Kim), 최상민(Sangmin Choi), 순산소 미분탄 연소 CFD 연구에 사용되는 좌 반응속도 모델의 적절한 사용에 대한 연구 한국연소학회, 2012년도 한국연소학회 제45회 추계학술대회 KOSCO SYMPOSIUM 논문집, 2012.11, page(s): 67–70.
- [22] M. M. Baum, P. J. Street, Predicting the Combustion Behaviour of Coal Particles, Combustion Science and Technology Vol. 3, Iss. 5, 1971.
- [23] I.W. Smith, The combustion rates of coal chars: A review, Symposium (International) on Combustion, Volume 19, Issue 1, 1982, Pages 1045–1065.
- [24] P. Edge, M. Gharebaghi, R. Irons, R. Porter, R.T.J. Porter, M. Pourkashanian, D. Smith, P. Stephenson, A. Williams, Combustion modelling opportunities and challenges for oxy-coal carbon capture technology, Chemical Engineering Research and Design, Volume 89, Issue 9, September 2011, Pages 1470–1493.
- [25] S.K.Bhatia, D.D.Perlmutter. A random pore model for fluid-solid reactions: 1. Isothermal, kinetic control, American Institute of Chemical Engineering Journal, Volume 26, Issue 3, 1980, Pages 379–386.