

國產無煙炭의 燃燒速度에 미치는 水分의 影響

慶北大學校 文理科大學 化學科

黃 正 饒 孫 武 龍*

(1966. 8. 1 受理)

The effects of moisture on the Combustion Rate of Korean anthracites

by

Jung-Euy Hwang and Moo-Yong Son*

Department of chemistry, Kyung Pook National University.

(Received Aug. 1, 1966)

Abstract

The quantity of combined water in Korean anthracites has been investigated at various temperatures below 200°C by the thermogravimetric method in the nitrogen atmosphere. The results were as follows: 150°C...0.3~0.5%, 175°C...0.1~0.2%, 200°C...0.06~0.1%. On the other hand, the combustion rate of briquettes depends upon the characteristic of it's kind. The rate was rapid in the state of proper moisture than dry and the effusion velocity of oxygen in dry briquettes was larger than the moistured, but the effusion velocity didn't relate to the combustion rate directly.

要 約

熱天秤을 利用하여 窒素氣流中에서 200°C 以下의 여러 溫度에 걸쳐 國產無煙炭內의 化合水分에 對하여 考察하였다. 無煙炭內의 化合水分 含量은 150°C 에서 0.3~0.5%, 175°C 에서 0.1~0.2%, 200°C 에서 0.06~0.1% 였다. 한편 成型孔炭의 燃燒速度는 無煙炭의 個個의 特性에 따라 다르며 孔炭內에 適量의 水分이 存在할 때는 乾燥된 狀態時보다 燃燒速度가 促進되었다. 또한 乾燥孔炭中의 酸素擴散速度는 含水時보다 크지만 擴散速度는 燃燒速度에 直接的인 關係가 없었다.

1. 結 論

石炭의 水分은 炭種 및 炭質에 따라 다르며 이는 石炭重量의 一部를 차지할 뿐만 아니라 加熱될 때는 蒸發潛熱을 빼앗으며, 乾溜 및 加工時에는 炭質에 미치는 影響이 大端히 크므로 이에 對한 研究가 일찍부터 行해졌다.

M. C. Stopes and R. V. Wheeler¹⁾ 등은 石炭內部の 構成物質의 飽和度와 水分과의 關係, 酸化의 難易와 水分과의 關係, 石炭中의 Humin 質과 吸濕性과의 關

係 등에 對해서 많은 研究를 하였으며 A. C. Porter and Ralston 및 E. T. Erickson²⁾ 등은 石炭內部の 化合水分의 存在狀態에 對해서 研究했다. 伊木³⁾ 氏는 U 字管을 使用하여 窒素氣流中에서 化合水分을 定量하여 Humin 質이 增加되면 吸濕性이 增加된다고 하였다. 石川⁴⁾ 氏는 石炭의 高壓成型時의 水分은 弱粘結性炭에서는 適性水分이 必要하지만 強粘結性炭에서는 水分의 影響이 크게 미치지 않는다고 했다. 舟阪渡⁵⁾ 및 그의 共同研究者들은 石炭의 內部表面積 및 毛管分布, 石炭質의 化學的 反應性 등을 研究하기 爲해서 水蒸氣吸着 및 色素의 吸着, Alkali 過망간酸을 利用하여 石炭化度を 研究하였다. Boyer⁶⁾ 은 熱天秤을 利用하여 石炭의 熱分解에 關한 報告에서 重量減少速度와 溫度와의 關係

* 株式會社 大成産業公司

* Tae Sung Industrial Co.

(DTG)로 부터 350~350°C間과 700°C에 減量速度曲線의 極大點이 나타나는데 對해서 前者는 炭素, 水素, 酸素를 含有하는 揮發分의 生成이라 하고 後者의 極大值는 主로 水素가 生成되는 反應이라 했다. Berkowitz⁷⁾는 重量減少에서 擴散速度가 分解速度에 影響을 미친다고 했으며 H. C. Hottel⁸⁾⁹⁾ 등은 灰分이 炭素物質의 燃燒速度에 미치는 影響에 對해서 考察했다. 本研究에서는 熱天秤¹⁰⁾¹¹⁾을 利用하여 國產無煙炭의 風化로 因한 各種水分의 存在狀態와 炭質에 미치는 影響, 또한 孔炭成型時의 添加水分이 炭質과 氣孔率 및 燃燒性에 미치는 影響 등을 綜合적으로 考察하여 國產無煙炭의 諸特性을 把握實用化에 應用토록 하였다.

2. 實驗裝置 및 實驗方法

1. 試料 및 成型法¹²⁾

試料는 大邱驛頭荷貯炭場 및 大成煉炭貯炭場에서

採取하여 半量은 雨季時 雨水에 長時間 露出시킨 다음 兩者를 乾燥시켜 粒度를 60 mesh 以下로 하여 吸濕性과 化合水分을 測定하였고 그리고 孔炭成型時 添加되는 水分이 炭質에 미치는 影響을 調査키 爲해서 風化를 받지 않은 上記試料를 100°C에서 5時間 乾燥시킨 후 水分의 量을 2%의 增加시켜 調製密檢하여 30日間 放置한다음 濕分 및 化合水分의 存在狀態와 이를 成型시켰을 때 水分의 有無에 따른 氣孔率變化와 燃燒性을 各各 比較하였다. 成型方法은 2g의 試料를 精秤하여 徑 10 mm, 高 14~16 mm의 圓柱形으로 加壓成型시켰으며 이때 加壓方法은 40 kg/cm²의 壓縮度를 받도록 錘壓縮器를 使用하였고 加壓時間은 30秒¹³⁾로 하였다. 使用한 試料의 工業分析表는 Table 1과 같다.

2. 硫酸恒濕槽³⁾

30%—H₂SO₄ 硫酸恒濕槽(濕度 76%)內에 105±2°C에서 5時間 乾燥시킨 試料를 注入하여 一定時間 經過

Table 1. The proximate Analysis of Korean Anthracites.

Sample	Moist. %	Ash %	V. M. %	F. C. %	C. V. cal/g	S %
Munhyung	4.34	37.26	3.02	55.38	4800	0.17
Changsung	5.99	29.30	3.17	61.54	5470	0.35
Hyulam	4.12	26.60	3.12	66.14	5700	0.53
Okdong	4.92	30.52	4.26	60.30	5280	0.48

된 후 吸濕한 量을 試料의 重量變化로 부터 求했다.

3. 酸素擴散速度測定裝置

試料孔炭의 水分量을 달리하여 成型시켰을 때 各各의 狀態下에서 水分과 炭素粒子相互間의 凝結에 依한 氣孔率과 水分이 除去되었을 때의 氣孔率狀態를 比較코저 Eyring의 Diffusion apparatus를 Figure 1과 같

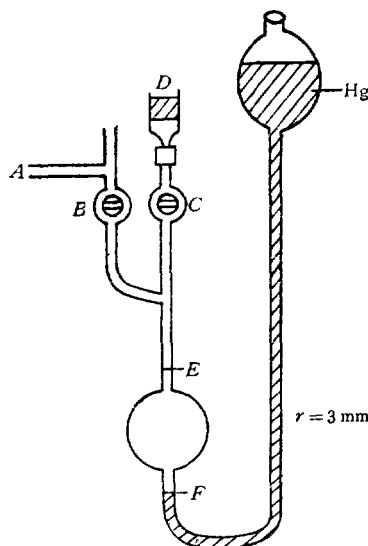


Figure 1. Diffusion apparatus

이 改良하여 Pyrex로 만들어 同一量의 酸素를 成型된 試料孔炭內에 擴散시켜주었을 때의 各各의 酸素擴散速度를 測定하였다(毛細管內徑 3 mm, 外徑 8 mm).

操作法은 코크 B를 全開하고 C를 密檢시킨 후 A로 壓縮酸素를 보내어 管內의 水銀柱가 F點에 이르도록 한 후 코크 B를 密檢한다. 다음 D에 成型된 試料孔炭을 連結시킨 후 코크 C를 全開하여 管內의 水銀柱가 F點에서 徐徐히 移動하여 E點까지 이르도록하고 이때 要한 時間을 Stop watch로 測定하였다.

4. 熱天秤¹⁰⁾¹¹⁾

熱天秤은 Direct Reading Balance 下部에 Furnace 및 Air bath를 設置使用하도록 Balance의 內部構造를 改造하였다.

5. 化合水分 및 燃燒速度測定

伊木氏는 U字管을 使用하여 化合水分만을 測定하였으나 本實驗에서는 熱天秤을 使用하여 化合水分과 燃燒速度를 測定하였다.

(1) 濕分 및 化合水分測定

Figure 2 b. 와 같이 air bath內에 直徑 10 cm, 高 20 cm의 圓柱形 硝子管을 만들어 下部로부터는 精製된 窒素가스가 2l/hr의 流速으로 流入되도록하고 이 圓筒管內에 2個의 硝子皿을 硝子絲에 매어달아 熱天秤에 連結하였으며 이 硝子皿에 試料를 注入한 후 各溫度에

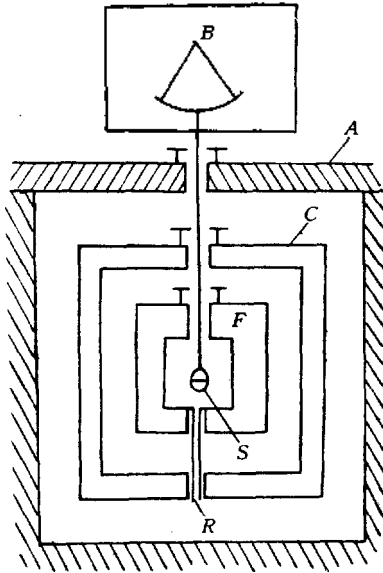


Figure 2a. B; balance C; condenser
F; furnace S; sample
X; O₂ absorbent Y; CO₂ absorbent

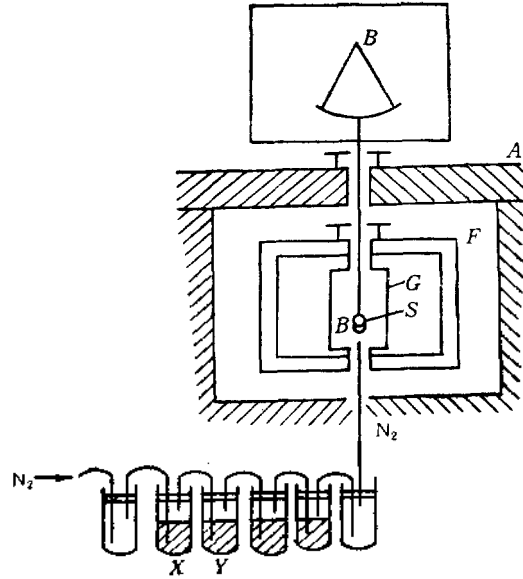


Figure 2b. R; regulator A; cement wall
Z; 98% H₂SO₄
G; glass tube

있어서의 水分減量을 測定하여 化合水分의 存在狀態와 脫水速度를 求하였다.

(2) 燃燒性測定

Figure 2a와 같이 Furnace를 Balance에 裝置하여 800°C에서 試料孔炭의 燃燒性을 測定했다. 石炭類는 燃燒時 溫度의 變化, 灰層의 有無 및 注入되는 空氣量의 變化에 따라 燃燒速度는 달라진다. 卽 燃燒速度는 純化學反應速度, 灰層內의 酸素擴散速度 및 灰層外의 表面境膜內의 酸素擴散速度에 支配됨으로 總括燃燒速度常數 \bar{K} 는 各各의 狀態下의 速度常數의 總和와 같다.

$$\bar{K} = \frac{1}{\frac{1}{K_c} + \frac{1}{K_d} + \frac{1}{3K_f}} \dots (1)$$

단, K_c, K_d, K_f 는 各過程의 速度常數

그러나 本式中 各過程의 速度常數를 正確하게 測定한다는 것은 大端히 어려운 일이라 生覺되어 著者들은 다음式으로 부터 求했다. 卽 H. C Hottel²⁾ 등이 Carbon Brush用의 炭素質의 球狀單-粒子的 燃燒實驗으로 부터 얻은 結果를 變形시켜 完全燃燒時間을 測定하여 速度常數를 求한 式을 利用하였다. 卽

$$v = -\frac{dN}{A_r d\theta_p} = K_c \Delta C \dots (2)$$

$$\text{단, } K_c = \frac{a}{\sqrt{T}} e^{-\frac{E}{RT}}$$

A_r ; 反應表面積

ΔC ; 化學平衡狀態下의 酸素有效濃度差

θ_p ; 燃燒時間

a ; constant

T ; absolute temperature

E ; activation energy

(2)式을 變形시키면

$$v = -\frac{f_c \rho_p}{M} \frac{dr}{d\theta_p} = -\frac{1}{\alpha} \frac{dr}{d\theta_p} = K_c \Delta C \dots (3)$$

f_c ; 炭素含有率

ρ_p ; 粒子密度(成型孔炭)

M ; 炭素原子量

r ; 粒子半徑(未燃燒部分)

여기서 試料孔炭이 燃燒되어 다음과 같은 條件을 만 족시킬때는

$$\left. \begin{aligned} \theta_p = 0 \text{ 이면 } R &= r \\ \theta_p = \theta_B \text{ 이면 } r &= 0 \end{aligned} \right\} \dots (4)$$

(3)式과 (4)式으로 부터

$$\theta_B = \frac{R}{\alpha \cdot \Delta C \cdot \bar{K}} = \frac{D_p}{2\alpha \Delta C \bar{K}} \dots (5)$$

$$\therefore \bar{K} = \frac{D_p}{2\alpha \Delta C \theta_B} \dots (6)$$

θ_B ; 完全燃燒時間

θ_p ; 燃燒時間

D_p ; 試料孔炭의 相當徑

$$D_p = \left(\frac{6}{\pi} V \right)^{\frac{1}{3}}$$

$V = \frac{\pi}{4} (R)^2 h$ h ; 試料孔炭의 高

R ; 試料孔炭의 直徑

Table 2. Experimental Data for absorbed moisture in 30%—H₂SO₄ Desiccator

min.	Munkyoung		Changsung		Hyulam		Okdong	
	wet	dry	wet	dry	wet	dry	wet	dry
5	0.0147 g	0.0128 g	0.0316 g	0.0291 g	0.0212 g	0.0181 g	0.0228 g	0.0223 g
10	0.0147	0.0122	0.0358	0.0305	0.0237	0.0205	0.0250	0.0240
24	0.0147	0.0130	0.0385	0.0345	0.0278	0.0225	0.0288	0.0263
48	0.0155	0.0138	0.0413	0.0357	0.0301	0.0262	0.0324	0.0290
72	0.0151	0.0134	0.0442	0.0369	0.0319	0.0282	0.0332	0.0294
216	0.0180	0.0127	0.0464	0.0384	0.0350	0.0326	0.0332	0.0327
230	0.0191	0.0140	0.0480	0.0401	0.0369	0.0336	0.0351	0.0338

wet; Sample exposed in rain

dry; sample dried

3. 實驗結果 및 考察

1. 吸濕水分 및 化合水分

炭化度別로 風化現象을 調査한 結果 共通的으로 吸濕 및 化合水分은 風化된 炭이 增加되었으며, 다음과 같은 結果를 얻었다. Table 2 및 Figure 3의 結果를 살펴보면, 石炭化도가 比較的 높은 黑鉛質閩慶炭의 吸濕

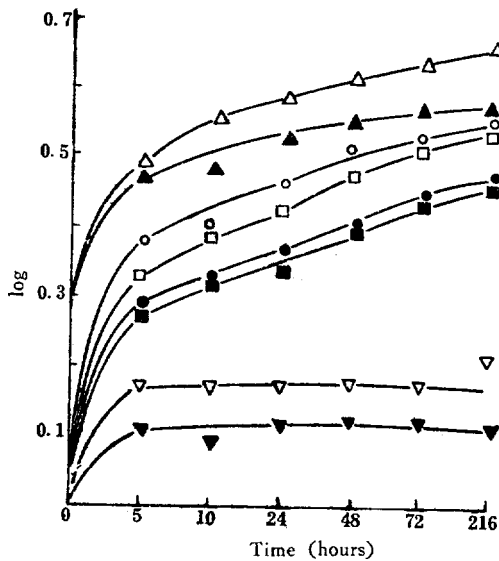


Figure 3. Effect of water content on the rate constant of combustion

Munkyoung: ▽ (wet) ▼ (dry)
 Changsung: △ (") ▲ (")
 Okdong : ○ (") ● (")
 Hyulam : □ (") ■ (")

量은 初期狀態時(5時間) 大部分이 吸濕되어 恒量에 이르렀으며 黑鉛質이 적은 長省炭은 216時間經過後에 恒量에 到達되었고 그 量은 閩慶炭의 約 2倍인 0.4~0.5%였다. 穴炭 및 玉洞炭도 거의 비슷한 傾向을 나타내

었으며 閩慶炭보다는 吸濕量이 많았다. 그리고 雨季時 長時間 大氣中에 露出酸化시킨 炭은 酸化되지 않은 것에 比해서 吸濕量이 增加되었다(Figure 3中 黑色表示分). Figure 4, 5는 窒素氣流中에서 溫度變化에 따라 各炭種들의 濕分 및 化合水分을 測定한 것으로서 黑鉛質인 閩慶炭이 가장 빨리 脫濕되었으며, 長省炭은 吸濕時와는 反對로 閩慶炭과 거의 비슷한 脫濕性을 나타내었다(Figure 4 參照).

한편 化合水分量은 150°C에서 閩慶炭이 0.3%였으며 기타 炭種은 0.3~0.5%의 化合水分을 含有하고 있었으며, 175°C에서 0.1~0.2%, 200°C에서 0.06~0.1%이고, 風化를 받은 炭은 化合水分이 多少增加되었다. 그리고 溫度가 上昇됨에 따라 점차로 放出되는 化

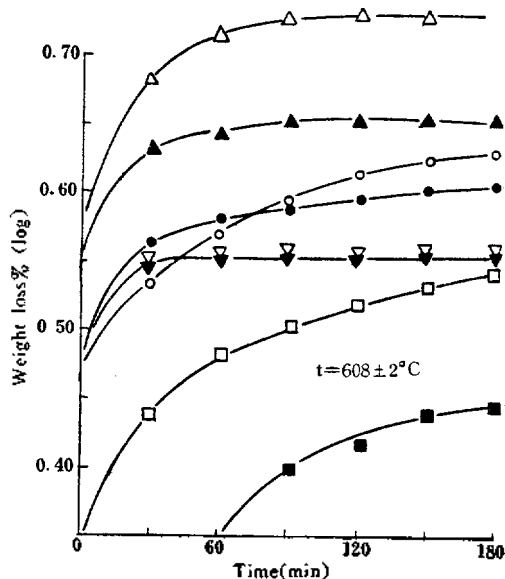


Figure 4. Relation between weight loss and time.

할 수 없었다.

이와같이 適量의 水分이 存在함으로써 擴散速度가 比例적으로 減少되지 않고 커졌다가 다시 적어지는 현상은 炭質의 性質에도 關係가 있겠으나 물의 表面張力의 영향이 크지 않나 생각된다. 따라서 無煙炭과 같이 弱粘結性炭으로 孔炭을 成型시킬 때는 水分調節이 大端히 重要한 것이라 생각된다.

(3) 燃燒性試驗

高溫度內에서의 炭種別에 따른 成型孔炭의 着火性, 燃燒性 및 完全燃燒時間 등을 測定하여 앞의 結果와 如何한 關係를 가지는가에 對해서 綜合적으로 考察하여 國產無煙炭의 諸特性을 把握 檢討하였다. 無煙炭으로 孔炭을 成型시켰을 때의 燃燒性은 共通적으로 乾燥時보다 含水狀態時가 더 좋았다. 卽 長省炭의 境遇는 舍

Table 3. Experimental Data for K (Changsung)

H ₂ O(%)	div.	D _p (cm)	ρ _p (g/cm ³)	f _c (%)	θ _B (min)	α	ΔC(g·mole/cm ²)	\bar{K} (cm/sec)
7.18	wet	1.366	1.491	72.84	68	11.042	2.48 × 10 ⁻⁶	6.113
	dry	1.366	1.385	72.57	64	11.939	"	6.007
9.06	wet	1.353	1.512	72.54	71	10.941	"	5.852
	dry	"	1.372	71.85	68	12.149	"	5.503
10.56	wet	1.339	1.565	71.89	72	10.666	"	5.876
	dry	"	1.402	71.75	70	11.929	"	5.338
12.00	wet	"	1.536	71.33	75	10.607	"	5.656
	dry	"	1.398	72.23	71	11.884	"	5.332
14.04	wet	1.310	1.693	72.71	75	10.258	"	5.721
	dry	"	1.459	72.65	74	11.314	"	5.257

wet; moisture content in briquette

dry; dry briquette

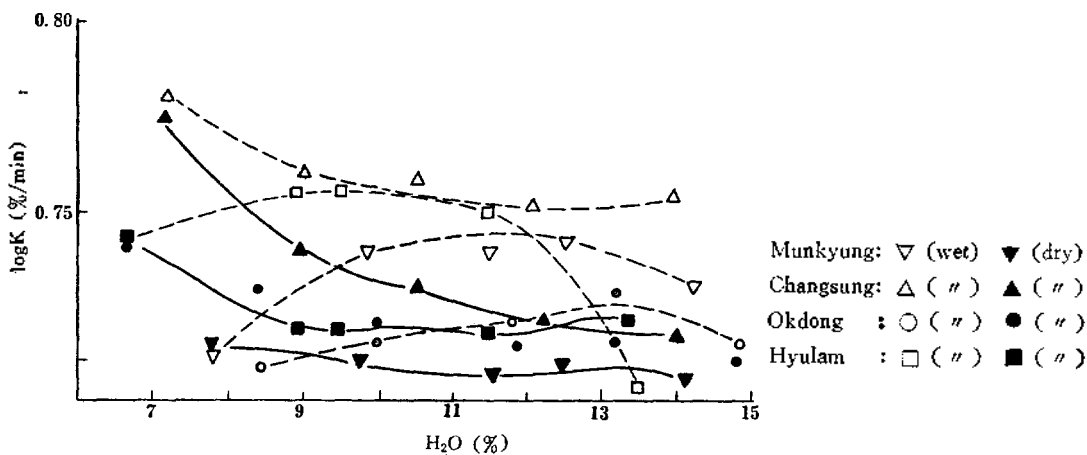


Figure 7. K vs moisture

水含量이 增加됨에 따라 燃燒速度는 低下되지만 他種과 比較해 볼때 大端히 優秀한 反應性을 나타내었으며 總括燃燒速度常數 計算實例은 Table 3.과 같다.

穴炭은 水分含量 10% 内外에서 가장 좋은 燃燒性을 나타내었고 그 以上일때는 低下되었다. 黑鉛質團

炭은 穴炭의 境遇와 같이 水分 9~12%에 優秀하지만 일단 乾燥되면 極히 不良한 結果를 나타내었다 (Figure 7 參照).

한편 Figure 8에서 燃燒時間과 水分 및 燃燒速度와의 相互關係를 보면 玉洞炭이 水分의 影響을 가장 많이

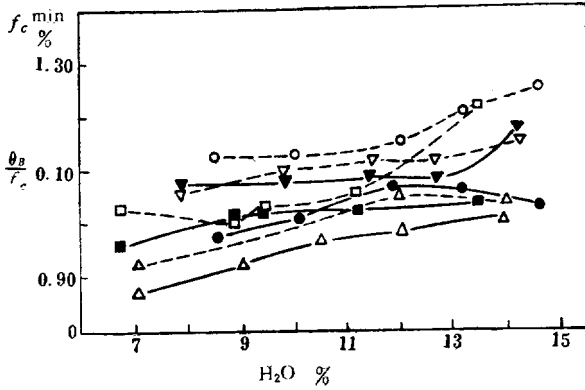


Figure 8. Effect of moisture on θ_B/f_c .

받았으며, 含水狀態時의 燃燒性은 閩慶炭의 含水狀態時보다 不良했으며 乾燥後 燃燒性은 閩慶炭보다도 컸었다.

閩慶炭의 含水狀態時는 水分量에 關係없이 거의 一定한 燃燒時間과 燃燒性을 나타내었지만 乾燥後는 玉洞炭과는 反對로 燃燒性이 不良해져서 燃燒時間은 길었다(Figure 8 參照).

따라서 成型孔炭率과 燃燒性은 直接的인 關係가 없다는 事實을 알았다.

4. 結 論

1. 無煙炭은 風化되면 吸濕 및 化合水分이 增加되며 0.3~0.5%의 化合水分을 含有하고 있다.
2. 燃燒性은 無煙炭의 特性에 따라 다르며 適量의 水

分을 含有하면 오히려 增加된다.

3. 成型孔炭의 酸素擴散速度는 8~10%의 水分을 含有할 때 가장 크다.

引用文獻

1. M. C Stopes and R. V Wheeler: *The Spont. Comb. of Coal. Monograph on the const. of coal; Demstedt and Bunz. Z. : Angew. Chem.*, **21**, 1825 (1908)
2. A. C. Porter and Ralston: *Bureau of Mines. Tech. paper 113*, E. T Erickson: *Trans. Inst. Min Met. Eng.*, 282 (1925)
3. 伊木貞雄: *工業化學雜誌* **31**, 1167 (1928) **32**, 1158 (1929)
4. 石川馨: *ibid* **52**, 217, 263 (1949)
5. 舟阪渡: *ibid* **55**, 348, (1959)
6. A. F Boyer: *Assoc. Tech. Ind. ganz France. Congress* (1953)
7. W. Den Hertog and N. Berkowitz: *Fuel*, **39**, 125 (1960)
8. Parker, A. L and H. C Hottel: *I. E. C.*, **28**, 1334 (1936) **26**, 889 (1934)
9. Shik Nam Koong and Choong Ki Yoo: *J. KICKE* **3**, 166 (1965)
10. P. L Walter: *Anal. Chem.*, **32**, 852 (1960)
11. Yagi Sand Kunii D.,: *5th International Symposium on Combustion* p. 231-244 (1955) *Chemical Eng. Soc.*, **56**, 133 (1953) **16**, 364-391 (1961).