

열분해 압력이 석탄 최의 연소반응성에 미치는 영향

박호영[†] · 김영주 · 김태형 · 서상일

한전 전력연구원 연소열공학그룹

(2004년 4월 13일 접수, 2004년 8월 31일 채택)

The Effect of Pyrolysis Pressure on Combustion Reactivity of Coal Char

Ho Young Park[†], Young Ju Kim, Tae Hyung Kim and Sang Il Seo

Combustion & Thermal Engineering Group, Korea Electric Power Research Institute, KEPCO

(Received 13 April 2004, Accepted 31 August 2004)

요 약

석탄의 열분해 압력이 최의 연소 반응성에 미치는 영향을 가압열중량 분석기를 사용하여 고찰하였다. 사용되어진 탄은 알라스카, 아다로, 데니스브스키탄으로서 압력을 상압, 8기압, 15기압으로 변화시키면서 휘발분 방출량을 측정하고 열분해 압별로 생성된 최의 반응성을 상압하 500°C에서 평가하였으며 생성된 최의 결정구조, 표면적 및 기공특성, 화학적 특성을 분석하였다. 열분해 압력이 증가함에 따라 휘발분 방출량은 감소하였고 고압에서 생성된 최의 반응성이 작았음을 알 수 있었다. 이는 반응표면적과 기공특성의 차이로 생각되어지며 열분해 압력에 따른 최의 화학적 특성과 결정구조는 큰 차이를 보이지 않았다. 상압, 8기압 15기압하에서 3개 최의 연소 반응속도를 측정하였으며 알라스카 최의 경우, 15기압에서 연소 반응성 지수 획득실험을 수행하여 56.8 kJ/mole의 활성화에너지, 222.34(1/min)의 빈도계수 값을 얻었다.

주요어: 열분해, 연소반응성, 반응표면적, 반응속도, 기공구조

Abstract — The combustion reactivity of char depending on the pyrolysis pressure was investigated with Pressurized Thermogravimetric Analyser. The amounts of volatiles released at pyrolysis pressure of 1, 8 and 15 atm were, first, measured with Alaska, Adaro and Denisovsky coals. Reactivities of chars produced at various pyrolysis pressure were evaluated at atmospheric pressure and 500°C, and analysed in terms of char crystal structure, surface area, pore characteristics and chemical composition of char. Finally, the combustion reactivities of three chars were examined at pressure of 1 atm, 8 atm and 15 atm. From this study, it was recognized that the amount of volatiles released decreases with increase in pyrolysis pressure, and reaction rate of char produced at higher pyrolysis pressure was lower than that at lower pyrolysis pressure. It might be resulted from the difference in char surface area and pore characteristics rather than char crystal structure and chemical characteristics. At 15 atm, kinetic parameters of Alaska char were obtained with the grain model, and these were 56.8 kJ/mole for activation energy and 222.34 (1/min) for frequency factor.

Key words: Pyrolysis, Combustion characteristics, Reactive surface, Reaction rate, Pore structure

[†]To whom correspondence should be addressed.
Combustion & Thermal Engineering Group, Korea Electric
Power Research Institute, KEPCO
Tel: 042-865-5483
E-mail: hypark@kepri.re.kr

1. 서 론

일반적으로 석탄의 연소는 휘발분의 방출, 뒤이은 휘발분의 연소, 잔류물인 최의 산화과정으로 나눌 수 있다. 최 산화에 비하여 무시할 정도로 짧은 탈휘발화 속도는 생성 최의 특성을 좌우하는 중요한 요소이다. 여기서 최의 특성이란 표면적, 기공특성과 입자의 크기 분포를 말한다. 탈휘발화 과정은 연소실내 가스상의 성분을 변화시키며 이러한 가스상의 반응으로부터 대기 오염물질과 보일러내 복사 열전달에 영향을 미친다.

석탄 연소발전 기술중의 하나인 PFBC(Pressurized Fluidized Bed Combustion)는 높은 환경성능과 복합발전의 채용으로 높은 효율을 보여주고 있다¹⁾. 최근 PFBC 플랜트는 세계 각국에서 상업용으로 다수 채용하고 있으며 보일러의 운전조건이 고압인 관계로 압력이 연소 특성에 미치는 영향은 결국 플랜트의 운전특성, 연소 효율과 밀접한 관계가 있다. 고압에서 석탄의 연소특성을 파악하기 위해서는 우선 고압하 열분해특성, 최의 연소 반응성해석이 필요하며 가압열중량분석기는 이러한 연구에 유용하게 쓰이는 장비이다. 열중량 분석을 통한 가압하 열분해특성에 대한 연구는 그리 많은 편이 아니다. Seebauer 등(1997)²⁾은 석탄의 열분해시 압력, 입자크기, 가열율의 영향에 대한 연구를 수행하였다. 압력은 1~40 기압, 가열율은 0.03~1 K/s, 입자크기는 100~2000 μm 의 범위에서 수행한 실험 결과 열분해 압력의 증가에 따라 총 휘발분 방출량이 감소하고 압력 증가에 따라 휘발분 중 타르의 비율은 감소하는 반면 가스상의 휘발분(특히, CH_4)이 증가함을 보였다. Sun 등(1997)³⁾은 1~13기압에서 두 종류의 중국산 석탄 (0.4~4.0 mm size)에 대하여 가압 열중량 분석기를 사용하여 열분해 실험을 수행하였다. 비교적 높은 온도(>873 K)에서 압력의 증가에 따라 휘발분 방출량이 감소하며 낮은 온도(<873 K)에서 총 휘발분 방출량은 압력에 무관함을 보여주었다. 본 연구에서는 1, 8, 15기압의 열분해 압력에 따른 3개 미분탄의 휘발분 량, 생성 최의 물리/화학적 특성, 그리고 열분해 압력별로 생성된 9개 최의 연소반응성과 15기압하에서 연소반응성을 평가하고자 한다.

2. 석탄의 열분해/연소반응성 실험

PTGA(Pressurized Thermogravimetric Analyser)는 고압에서의 연소반응성 평가를 위하여 세계 여러 연구 기관에서도 널리 사용되어지고 있는 장치이다. 본 실험 장치는 고압에서도 운전이 가능하여 고압 열분해 실험이나 PFBC의 연소조건인 15기압, 800~900°C에서의 반응성 평가에 유용하게 사용할 수 있는 장치이다.

2-1. 실험 장치

반응성실험을 위하여 사용한 가압열중량 분석기(PTGA)는 미국 Chan사의 TG 151로서 최고 100기압에서 최대 25°C/min의 가열속도와 1 μg 의 무게측정 정확도를 가지고 있으며 반응온도는 1100°C까지 승온 가능하다. 본체는 시료의 무게 변화를 검출하는 천칭부(Balance), 고온/고압의 분위기에서 시료의 반응이 일어나는 반응관(Reaction chamber), 고온/고압을 유지하는 고압용기로 구성되어 전기기능과 운영 소프트웨어로 구성된 계측/제어부, 그리고 기기의 압력조절과 공급가스의 흐름조절을 담당하는 압력/유량조절부로 이루어진다. Fig. 1은 PTGA 주요부위의 흐름도를 보여준다. 반응가스는 반응 튜브(reaction tube)를 로(furnace) 가스는 튜브와 로 사이를 흐른다. 이때, 천칭부위로 퍼지가스(He)가 흘러 천칭을 보호하며 Ceramic Bowl에서 반응한 반응가스와 만나 압력조절부로 향한다. 시스템 압력을 조절하는 배압조절기(Back pressure regulator)를 통과한 배기가스는 대기로 배출된다. 반응관내 샘플 홀더는 천칭부(Balance)와 연결되어 샘플 무게를 기록하며 반응온도와 압력도 PTGA 시스템 소프트웨어에서 기록되어진다.

2-2. 실험 대상탄의 공업/원소분석

고압 열분해 실험 및 연소 반응성 테스트를 위하여 사

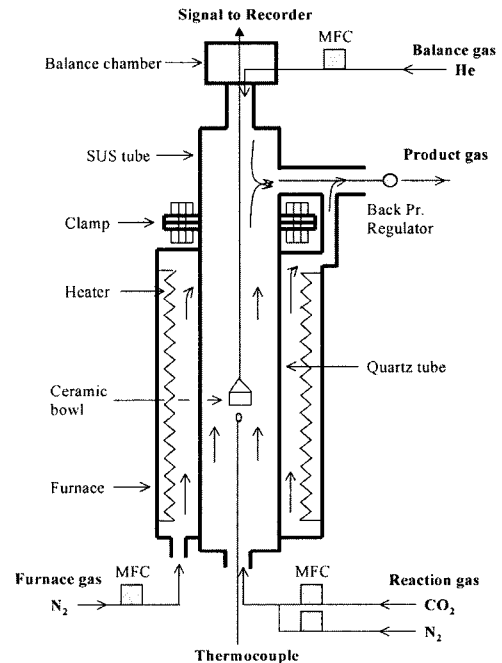


Fig. 1. Schematic diagram of PTGA.

Table 1. Ultimate/Proximate analysis of three coals.

Coal	Ultimate analysis (wt.%, daf)					Proximate analysis (wt.%, dry)				VM/FC
	C	H	O	N	S	M	VM	Ash	FC	
Alaska	73.47	5.65	19.86	0.87	0.16	4.87	45.82	4.10	45.21	1.01
Adaro	74.37	5.09	19.55	0.87	0.32	3.70	44.15	2.72	49.43	0.89
Denisovsky	85.06	5.26	8.04	1.26	0.38	1.80	25.72	12.65	59.83	0.43

용된 탄은 Alaska, Adaro, Denisovsky탄이다. 보울밀(Ball mill)에서 분쇄한 석탄은 체(seive)를 이용하여 직경 45~63 μm 범위의 입자크기로 분류하여 열분해 실험 및 연소반응성 실험에 사용하였다. 3개 탄의 공업/원소 분석치를 Table 1에 나타내었다.

2-3. 실험 방법 및 조건

약 10 mg의 시료를 천칭에 연결되어 있는 Ceramic Bowl(직경 10 mm, 높이 3 mm)에 넣는다. 반응성 실험에 앞서 PTGA는 반응가스(N₂), 로 가스(N₂) 및 퍼지가스(He)를 각각 300 ml/min로 공급하면서 시험압력까지 가압하고 배압조절기로 압력을 유지하면서 반응온도가 상승한다. 상압실험의 경우 압력조절시스템을 사용하지 않는다. 본 연구의 실험 목적상 실험 방법도 아래와 같이 달라지게 된다.

i) 고압 열분해 및 최의 반응성 평가 실험 : 열분해 실험은 N₂ 분위기(300 ml/min) 하에서 상압, 8기압, 15기압에서 20°C/min의 가열율로 1,000°C까지 승온한다. 반응온도는 Ceramic Bowl 바로 밑에 위치한 열전대에 의해 감지된다. 휘발분이 방출됨에 따른 무게 변화는 시스템의 소프트웨어에서 기록되어지며 부력테스트 결과를 고려하여 대기압하에서의 무게 변화치로 변환되어 휘발분 방출율 및 무게 변화율을 계산한다. 열분해 압력에 따른 최의 반응성 평가를 위하여 일차적으로 압력별(상압, 8기압, 15기압)로 열분해된 9개의 최를 상압에서 반응가스로 공기(300 ml/min)를 사용하여 등온(500°C) 반응속도를 측정하였다.

ii) 고압, 등온 연소반응성 평가 실험 : N₂ 흐름하에서 15기압까지 가압한 후 약 10분간의 안정화 시간을 갖고 20°C/min의 가열율로 반응 온도까지 승온한다. N₂ 흐름하에서 다시 20분간의 안정화 시간을 갖고 반응가스(air)의 유량을 실험조건에 맞게 MFC(Mass flow controller)로 조절한다. 최-공기 반응이 일어나는 동안 시스템 소프트웨어는 샘플의 무게, 반응온도 및 압력을 5초 간격으로 기록한다. 기록된 무게변화로부터 전환율과 반응속도를 구한다. PFBC 연소압력조건에서의 최의 연소 반응성을 평가하기 위하여 15기압에서 열분해된 최를 사용하여 15기압, 800°C에서 탄종별 등온 연소반응성 평가 실험을 수행하였다.

iii) 알라스카 최의 고압 연소반응성 지수 획득 실험 PFBC 연소 압력인 15기압하에서 최의 연소 반응성 지수를 획득하기 위하여 반응온도를 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000°C로 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. 실험방법은 ii)의 방법과 같으나 단지 반응온도를 변화시킨 경우이다.

3. 실험결과 및 고찰

압력별 석탄의 열분해 특성을 살펴보고 열분해 압력별로 생성된 최의 화학반응 영역에서의 연소반응성을 측정하여 열분해 압력이 석탄 최의 반응성에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다. PFBC 연소 압력인 15기압에서 생성된 최를 사용하여 동일 조건에서 탄종별 최의 연소 반응성 및 알라스카 최의 고압 연소 반응속도를 측정하여 반응성 지수획득을 위한 실험을 수행하였다.

3-1. 고압 열분해특성

Fig. 2는 열분해 압력이 1, 8, 15기압일때 3개 석탄의 압력에 따른 휘발분 방출량을 보여준다. 압력이 증가함

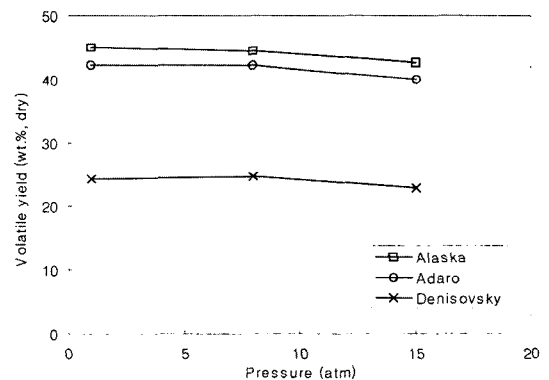


Fig. 2. Volatile yields of three coals under various pressure.

에 따라 휘발분 방출량이 작아짐을 알 수 있으며 8기압 하 휘발분 방출량은 1기압하의 방출량보다 줄어들기는 하였지만 그리 많은 양이 감소하지는 않고 있다. 반면, 감소비율이 15기압에서 약간 더 큼을 알 수 있다. 그러나 전체적으로 볼때, 본 연구에서 압력에 따른 휘발분 방출 감소율은 분류층 반응기(Lee 등, 1991)⁴⁾ 혹은 wire mesh reactor(Cai 등, 1998)⁵⁾에서의 가압하 휘발분 감소율(본 연구와 거의 동일한 크기의 미분탄을 사용하였음)과 비교하여 작은 것을 알 수 있다. Lee등(1991)⁴⁾의 실험은 평균 크기 64 μm 의 Illinois NO. 6 탄을 사용하여 가압 분류층 반응기에서 $10^3\sim 10^4$ K/s의 가열율로 압력 조건 0, 100, 309 psig에서 열분해 량을 측정하였다. 반응기내 입자의 체류시간이 0.4초일때 530 psig(≈ 21 atm)에서 방출된 휘발분은 공업분석 휘발분의 30%정도에 지나지 않았다. Cai 등(1998)⁵⁾은 입자의 가열율이 1,000 K/s 인 wire mesh 가압 반응기를 사용하여 106~150 μm 크기의 Linby 석탄과 Pittsburgh No. 8 석탄의 가압 열분해(최대 150 bar)를 수행하였다. 열분해 최종온도 700°C 인 경우 10 bar까지는 휘발분 방출량이 감소(약 5%)하다가 그 이상의 압력에서 휘발분 방출량이 다시 단조 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이들 결과는 본 실험장치인 PTGA에서의 고압 열분해시 휘발분 방출량의 감소폭보다 큰 것으로, 이들 장치의 가열율이 본 PTGA에서의 가열율보다 훨씬 높았다. 사용된 탄종과 입자크기를 고려하면 높은 가열율에서는 열분해 압력이 휘발분 방출량에 미치는 영향이 낮은 가열율에서의 영향보다 더 큰 것으로 생각되어지며 그에 대한 좀 더 자세한 연구가 필요하리라 생각되어진다.

한편, 휘발분 방출량에 대한 입자크기의 영향은 Suuberg 등(1979)⁶⁾이 수행한 1,000 K/s의 가열율에서 입자크기 74, 297~833, 833~991 μm 크기의 석탄 입자에 대한 압력별 열분해 량에 대한 실험결과로부터 알 수 있다. 입자 크기가 큰 경우 방출된 휘발분량이 작아짐을 볼 수 있었다. 또한 Arendt and Van Heek(1979)⁷⁾의 세가지 탄종에 대한 두개의 가열율(3 K/s, 210 K/s)에서 수행한 최대 9 MPa까지의 압력에 따른 열분해 실험은 휘발분 방출량이 압력 증가에 따라 감소하였음을 보여주었다. Solomon 등(1992)⁸⁾은 이러한 결과들을 다음과 같이 설명하였다. 입자의 크기가 큰 경우, 입자의 온도 상승이 작게 되며 휘발분의 대부분(대략 50% 이상)을 차지하는 타르의 입자내 체류시간이 길게 되어 타르의 방출이 억제되고 결국 총 휘발분 방출량이 감소된다는 것이다. 본 연구에서는 미세한 입자를 사용하였는데 입자내 열적 저항이 작아(즉, 입자내 온도분포가 동일하고 가스온도와 동일한 온도로 가정) 타르가 입자내에서 머무는 시간이 큰 입자에 비해 상대적으로 작고 타르의 방출 저항이 작

아서 열분해 압력이 증가하여도 휘발분 방출량의 차이가 크지 않은 것으로 보인다. 본 실험의 경우 압력이 증가할 때 Fig. 2에서와 같이 작은 입자의 경우 열분해 압력 증가에 따른 방출량이 감소하는 경향을 보이거나 차이가 그리 크지 않음을 볼 수 있다. Sun(1997)³⁾ 등은 비교적 큰 입자(1.25~1.6 mm)를 사용하여 900°C, 유연탄(Hanqiao)과 무연탄(Yanquan)에 대하여 가열율 20°C/min, 최종온도 900°C에서 1~13기압까지의 압력별 열분해 실험을 PTGA에서 수행하였다. 이 경우 휘발분 방출량은 유연탄이 1기압에서 29%, 13기압에서 25%로 감소되는 것을 보여주고 있다. 본 연구에서 사용한 Denisovsky 탄이 Hanqiao탄과 비슷한 성상을 보여주고 있는데 1기압에서 24.35%, 15기압에서 22.85%의 휘발분 감소량을 보여주고 있다.

입자 외부 질량전달 효과는 입자 외부 경계층을 통한 질량전달에 의하여 설명되어진다. 단일 입자의 경우 이는 입자 주위 경계층내에서 확산(새류 모델)을 사용하여 해석할 수 있으나 입자가 여러 층으로 이루어져 있는 경우(thick bed), 층을 통과하기 위한 전달(transport)이 중요하게 된다. 본 실험의 경우 10 mg의 시료량과 미세한 입자(45~63 μm)를 사용하였는데 이는 시료의 량을 10~30 mg까지 변화시켰을 때 전환율이나 반응속도에 차이를 보이지 않아 확산의 영향이 없는 것으로 나타났기 때문에 이 조건을 사용하였다. 또한, 압력에 따른 휘발분 방출량의 차이를 명확히 보기 위하여는 좀 더 넓은 범위의 열분해 압력조건이 필요한 것으로 생각된다.

3-2. 고압 열분해 최의 물리/화학적 특성

압력별 열분해된 최들의 물리/화학적 특성을 분석하기 위하여 N_2 표면적 및 기공크기 분석과 압력별 생성 최들의 원소분석, 그리고 X선 회절분석을 수행하였다. 최의 N_2 BET 표면적은 Micromeritics 회사의 ASAP 2405

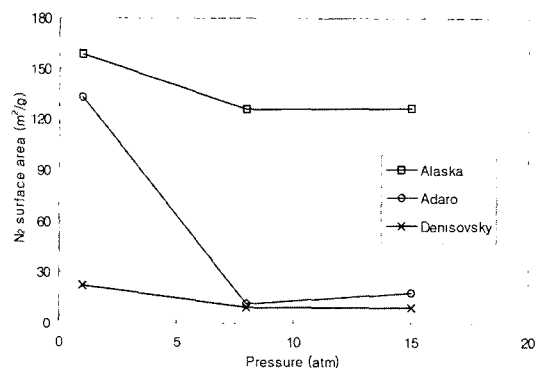


Fig. 3. N_2 surface areas of three chars depending on pressure.

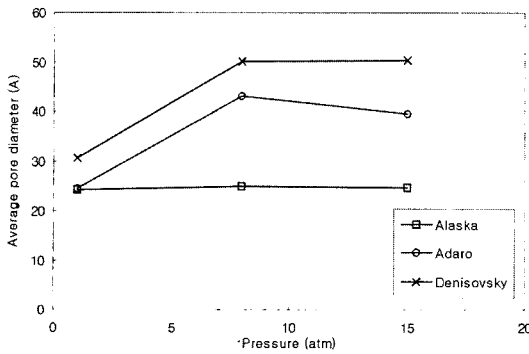


Fig. 4. Average pore diameters of three chars depending on pressure.

를 이용하여 77 K에서 BET equation 으로부터 구하였으며 질소의 유효단면적은 0.162 nm²을 사용하였다. Fig. 3과 Fig. 4는 열분해 압력에 따른 최의 표면적과 기공 크기를 나타내었다.

N₂ BET 표면적은 비교적 큰 기공(meso & macro pore)의 표면적을 나타내 주는 것으로 알려져 있다. 본 BET 표면적은 기공의 크기가 1.7~300 nm에 대하여 측정된 것으로 보통 2 nm 이하의 미세기공(micro pore)을 포함하지는 않고 있다. Hurt 등(1991)⁹⁾은 반응이 주로 미세기공 바깥쪽, 즉 대기공의 표면에서 일어난다고 제시하였는데 이는 반응의 활성 사이트(active site)가 대기공에 주로 집중되어있기 때문이라 하였다. 또한, 대기공은 반응가스가 최의 내부로 침투하는 경로 (pathway)를 제공함으로써 최의 반응성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있어 반응성 평가의 한 지표로 사용할 수 있다. 이러한 N₂ BET 표면적은 Fig. 3에서와 같이 열분해 압력이 1기압에서 8기압으로 증가함에 따라 감소하고 그 이후에는 거의 일정함을 알 수 있다. 중간기공의 평균 직경은 8기압에서 증가한 후 일정함을 보여주고 있는데 이는 기공의 크기가 커진 만큼 표면적이 감소하는 것을 알 수 있다(Fig. 4). N₂ BET 표면적이 다른 최에 비해 상대적으로 큰 알라스카 최의 경우 열분해 압력 증가에 따라 기공크기 및 표면적의 변화가 그리 크지 않음을 볼 수 있으나 아다로와 테니스보스키 최의 경우 기공크기가 증가하는 것을 볼 수 있다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 휘발분 방출량은 1기압과 비교하여 8기압에서 약간 감소(혹은 거의 동일 수준)하였으나 15기압에서 상대적으로 감소폭이 비교적 컸다. 이는 압력의 증가에 따라 휘발분 방출이 억제되고 탄 내부에 잔류 휘발분(residual volatile)의 양이 많아진 것을 의미한다. 휘발분은 입자의 온도가 증가함에 따라 입자 내부의 유동성(fluidity)이 증가하고 휘발분이 입자 표면에서 젯(jet)

의 형태로 분출하는 것으로 알려져 있어 열분해중에 있는 입자의 외부에서의 힘의 증가(가압의 경우)는 휘발분 방출을 억제하며 고온/고압에서의 체류시간이 긴 경우 입자의 유동성(fluidity)이 증가하는 것으로 보고되어지고 있다. 기공의 발달 기회가 줄어들며 입자의 탄소층(carbon layer)이 재정렬(re-align)되어 정형화된 탄소 구조를 갖게 된다(Solomon 등, 1992)⁸⁾. 15기압 열분해 최의 경우 잔류 휘발분량이 많아 압력증가로 입자내 재정렬 기회가 많아 기공 발달이 적었던 것으로 유추할 수 있다. 즉, 기공의 크기가 커진 만큼 표면적은 줄어들게 되고 기공의 발달(기공의 크기가 커진 것이 아니라 미세기공을 포함한 다양한 기공의 생성 정도)이 적어진 것이라 생각되어지나 좀 더 자세한 고찰이 필요하다.

미세기공의 발달정도는 He 원자의 접근성으로 평가하며 이는 진밀도(He 밀도기) 측정으로 알 수 있으며 또한 CO₂ 표면적 측정으로부터 평가 할 수 있다. 그러나 본 연구에서는 시료의 양이 작아 He 밀도를 측정할 수 없었으며 CO₂ 표면적도 국내 분석기관을 찾을 수 없어 측정하지 못하였으나 CO₂ 표면적 분석이나 기공분석기(Porosimeter)를 이용한 기공 분포를 측정하는 것이 바람직하며 이에 대한 좀 더 많은 연구가 필요하다.

압력별로 열분해된 최의 결정구조를 파악하기 위하여 다목적 X선 회절분석기(일본 Rigaku International Corp.사의 D/Max-2200)를 사용하였다. Fig. 5는 카본 입자의 결정 구조를 나타내주는 것으로 탄소층의 간격(Graphitic Interlayer Spacing)인 d₀₀₂, 탄소 결정의 높이 Lc, 결정의 지름 La는 X선 회절 분석 결과로부터 구해지며 분석된 XRD 형태를 Fig. 6에 보여준다. 탄소층사이의 간격(d₀₀₂)가 작을수록, 그리고 높이(Lc)가 클수록 최의 탄소 결정이 치밀화되어 흑연화(Graphitization)가 많이 진행된 것을 나타내며 이 경우 반응이 일어나기 어려운 것을 의미한다(Kajitani and Matsuda, 1998; Adschiri 등, 1991)¹⁰⁾¹¹⁾. 탄소 결정격자의 크기를 나타내는 La는 XRD 분석 결과의 두 번째 피크와 관련되어 있는데 이 피크가 클수록 결정의 지름이 크게 되고 이는 곧 활성 사이트

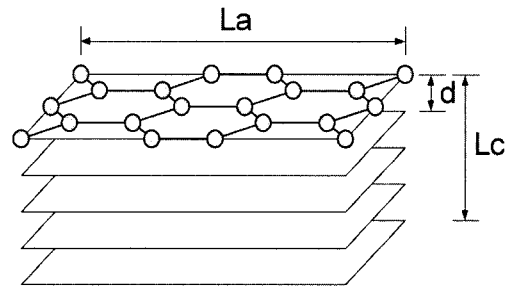


Fig. 5. Crystal structure of carbon.

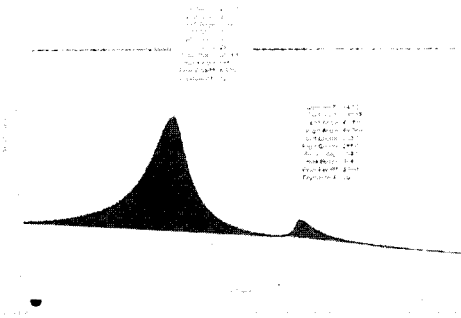


Fig. 6. X-ray diffraction pattern.

Table 2. Crystal structure of carbon for 9 chars.

Char samples		Lc (nm)	La (nm)	d ₀₀₂ (nm)
Alaska	1 atm	1.2	3.0	3.76
	8 atm	1.3	2.8	3.70
	15 atm	1.3	3.3	3.50
Adaro	1 atm	1.0	2.1	3.76
	8 atm	1.0	2.4	3.83
	15 atm	1.0	2.7	3.70
Denisovsky	1 atm	1.1	2.6	3.78
	8 atm	1.2	2.6	3.70
	15 atm	1.2	2.2	3.70

(active site)가 적은 것을 의미한다(Radovic 등, 1983)^[12]. 본 실험에서 열분해 압력별로 생성된 총 9개 촉의 XRD 분석결과를 Table 2에 나타내었다. 열분해 압력이 높아질수록 층 간격(d₀₀₂)과 높이(Lc)가 전반적으로 작아지고 탄소 결정의 지름을 나타내주는 La의 값도 전반적으로 커지는 경향을 보이긴 하지만 그 절대값의 차는 그리 크지 않아서 Table 2에서의 데이터만 가지고 9개 촉의 반

Table 3. Ultimate analysis of 9 chars.

Char		Ultimate analysis (wt.%, dry)				H/C
		C	H	N	others	
Alaska	1 atm	90.37	0.84	1.06	7.73	0.009295
	8 atm	90.87	1.05	0.88	7.20	0.011555
	15 atm	92.20	0.80	1.10	5.90	0.008677
Adaro	1 atm	91.60	0.89	1.28	6.23	0.009716
	8 atm	93.55	1.03	1.05	4.37	0.011010
	15 atm	92.20	0.80	1.10	5.90	0.008677
Denisovsky	1 atm	82.77	0.85	0.92	15.46	0.010269
	8 atm	82.97	0.90	0.75	15.38	0.010847
	15 atm	83.27	0.82	0.79	15.12	0.009847

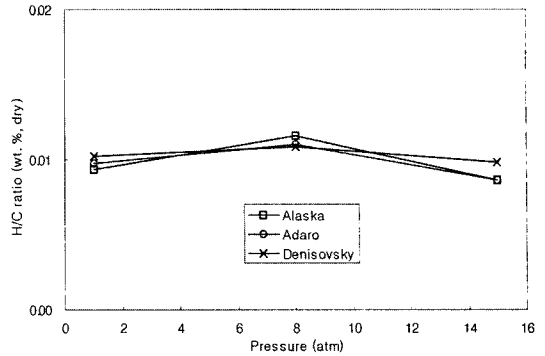


Fig. 7. H/C ratio of nine chars produced at various pressure.

응성 차이를 설명하기는 힘든 편이다. 열분해 온도에 따른 촉의 탄소결정구조를 측정된 Kajitani and Matsuda (1998)^[10]의 결과에 의하면 뚜렷한 결정구조의 차이를 보여주고 있으나 본 실험 결과에서 열분해 압력이 탄소의 결정구조에 큰 영향을 미치는 것으로는 보여지지 않는다.

압력별로 열분해된 9개 촉의 원소분석 결과를 Table 3에 나타내었으며 열분해된 촉의 H/C의 비를 Fig. 7에 나타내었다. 일반적으로 석탄 촉의 반응은 촉에 있는 탄소의 활성 사이트(active site)의 수에 관계된다고 알려져 있다. 이러한 활성 사이트(active site)는 주로 탄소 격자의 가장자리 사이트와 탄소 구조중 불완전한 부분(imperfections in the carbon structure)을 의미하는 것으로 촉의 반응성에 영향을 끼친다. 촉의 산소와의 반응은 다음 단계를 거치는 것으로 종종 설명되어진다; i) 산 화제(산소)의 확산을 통한 반응 사이트로의 질량전달, ii) 탄소 표면에선의 산소의 흡착(chemisorption), 흡착된 산소와 탄소의 반응으로 반응생성물 발생, 발생된 생성물(가스상)의 탄소 표면으로부터의 탈착, iii) 탄소표면으로부터 가스상 생성물의 질량 전달. 질량전달이 없는 경

우 고유 반응성(intrinsic reactivity)은 최의 활성 표면적(active surface area)과 회에 의한 촉매작용 등에 의해 결정되어진다. 한편, 최에 남아있는 H 성분은 400°C에서도 산소와 쉽게 반응하고 반응후 남은 탄소사이트는 다시 활성표면적을 형성하게 된다(Khan, 1987)^[13]. 일반적으로 활성표면적의 측정은 저온(약 200°C)에서의 산소 흡착법으로 알 수 있으며 이때의 활성표면적은 최의 탄소 격자구조내 수소 원자에 의하여 점유된 사이트를 포함하지 않는다. 그러나 본 연구에서 얻어진 H/C는 탄소 격자구조내의 수소만을 고려한 것이 아니라 잔류 휘발분의 H 성분도 포함한 것이다. 잔류 휘발분(residual volatile)으로 분류되는 수소 원자(즉, 탄소의 활성 사이트에 머무르고 있지 않은 수소원자)가 반응하더라도 최의 H/C는 비등온 반응성에 영향을 미칠 것이다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 3개 최는 모두 8기압에서 H/C가 최대값을 보이고 15기압에서 감소함을 보여준다. 그러나 9개 최의 H/C의 값은 큰 차이를 보이고 있지 않으며 동일한 열분해 최종온도(1000°C)임을 고려할 때 열분해 압력에 따른 최의 화학구조는 큰 차이가 없으리라 생각되어진다.

2-3. 입력별 열분해 최의 상압, 500°C 연소반응성 평가

열분해 입력별 최의 연소 반응성을 평가하기 위하여 입자층의 확산(diffusion)영향이 없는 화학반응영역에서의 반응성 평가 실험을 수행하였다. 본 실험에서 사용한 최 시료는 약 10 mg이고 크기가 45~63 μm로서 상압, 500°C 하에서 시료의 량을 10~30 mg까지 변화시켰을 때 전환율이나 반응속도에 차이를 보이고 있지 않아 최-공기 반응은 화학반응영역에서 반응이 일어나고 있음을 확인할 수 있었다(Khan, 1987 and Alvarez and Gonzalez, 1999)^{[13][14]}. 탄소전환율(x)와 반응속도(dx/dt, min⁻¹)는 최의 초기 무게를 기준으로 다음과 같이 구하였다.

$$x = \frac{(W_0 - W)}{(W_0 - W_{ash})} \tag{1}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dW}{dt} \frac{1}{(W_0 - W_{ash})} \tag{2}$$

여기서 W₀, W 그리고 W_{ash}는 최의 최초 무게, 반응중 최의 무게, 회분의 무게를 각각 나타낸다. 회분의 무게는 최의 공업분석치를 나타낸다.

상압하 PTGA 반응온도를 500°C까지 질소분위기하에서 20°C/min의 승온속도로 올린다. 약 10분간의 안정화 시간을 가진 후, 질소를 공기로 대체하여 무게 감량을 기록하여 이로부터 전환율 및 반응속도를 dry-ash-free 기준으로 평가하였다. 이때 시료는 약 10 mg, 반응가스 유

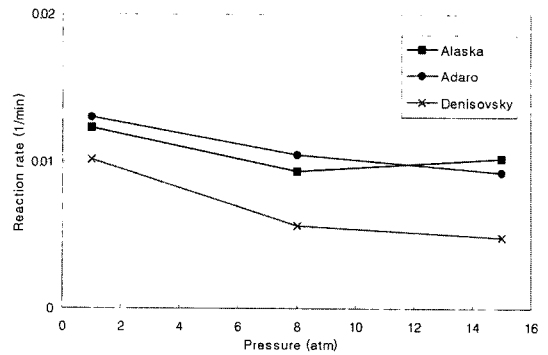


Fig. 8. Reaction rate of nine chars at 1 atm & 500°C.

량은 300 ml/min을 사용하였다. 이 조건은 반응온도가 500°C일 경우 반응가스의 시료에 대한 확산의 영향이 없는 화학 반응영역으로서, 이때의 반응속도는 화학반응영역에서의 반응성을 나타낸다. Fig. 8은 열분해 압력별로 생성된 9개 최의 상압, 500°C에서의 연소반응속도를 나타낸다. 알라스카 최의 반응속도는 약간 다른 경향을 나타내지만 전반적으로 높은 열분해압력에서 생성된 최의 반응속도가 작음을 보여준다. 본 연구에서 실험한 석탄 중에서 테니소브스키탄은 반응성이 가장 적은 것으로 나타났다. 최의 반응성은 석탄의 등급과 관계가 있는데 일반적으로 저급탄일수록 반응이 좋은 것으로 알려져 있다(Molina and Mondragon 1998; Miura et al., 1989)^{[15][16]}. 테니소브스키 최의 전환율에 따른 반응속도를 Fig. 9에 나타내었다. 전환율 약 30% 정도에서 반응속도가 최대치를 보여주고 있다.

열분해 압력이 높은 경우, 즉 7기압과 15기압에서 생성된 최의 화학반응영역에서의 반응성이 상압 열분해 최의 반응성보다 작게 나타나고 있다. 반응이 화학반응영역인 관계로 반응속도는 반응표면적에 관계가 된다. Table 2에 나타난 바와 같이 고압 열분해 최의 N₂ BET 표면적이 작게 나타나고 있어 이러한 결과를 가져오는 것이라 생각되어진다.

열분해 압력이 높은 경우에 얻어진 석탄 최의 겉보기 반응속도는 Fig. 9에서와 같이 열분해 압력이 낮은 조건에서 얻어진 최의 겉보기 반응속도보다 낮은 것을 알 수 있다. 본 반응조건이 화학반응영역에서 수행된 점을 고려하면 겉보기 반응속도는 반응 표면적에 비례하므로 고압에서 열분해된 최의 반응 표면적이 작으리라는 것을 알 수 있다. 앞 절에서 살펴본 바와 같이 열분해 압력별로 얻어진 최의 N₂ 표면적은 이를 반영하고 있었다. Lee 등(1992)^[17]은 고압 열분해된 Illinois NO. 6 최의 반응속도와 기공구조를 관찰하였는데 높은 열분해 압력에

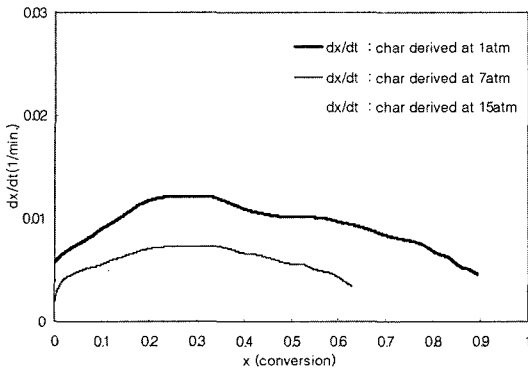


Fig. 9. Reaction rate of Denisovsky chars at 1 atm and 500°C.

서 생성된 최의 N_2 표면적, CO_2 표면적이 열분해 압력이 낮은 최보다 작았음을 보여주었다. 또한, 열분해 압력별로 생성된 최를 TGA에서 반응성 테스트를 하였는데 전환율 50%까지 걸린 시간($\tau_{0.5}$)을 측정 한 결과 고압 열분해 최의 $\tau_{0.5}$ 가 더 길었음을 보여주고 있다. 이에 대한 이유는 열분해 압력이 증가한 경우 방출되지 못하고 잔류되어있는 휘발분이 증가하고 석탄의 유동성이 증가하여 탄소층(carbon layer)의 정형화가 증대된 결과라고 설명하였다. 본 실험에서도 열분해 압력이 높은 상태에서 얻어진 최의 반응성이 작았음을 확인할 수 있었다. 그러나 열분해 압력에 따라 생성된 최의 탄소 결정구조 분석 결과는 큰 차이를 보이고 있지 않아서 최의 특성 분석을 좀 더 자세히 할 필요가 있다.

3-4. 15기압 열분해 최의 15기압, 800°C 연소반응성 평가

PFBC의 연소조건이 고압(10~15기압)이고 비교적 높은 온도(800~850°C)에서 반응이 일어나고 있음을 고려할 때 이 조건에서의 최 연소반응성 평가가 필요하다. 본 연구에서는 PFBC의 연소 압력/온도조건하 탄종별 최의 반응성 평가를 위하여 15기압, 800°C에서 등온 연소 반응속도를 평가하였다. 약 10 mg의 시료를 사용하였으며 반응가스(공기)를 300 ml/min 공급하여 무게변화로 부터 전환율과 반응속도를 계산하였다. 질소를 사용하여 15기압까지 승압한 후, 약 10분간의 안정화 시간을 갖고 공기를 반응관대로 공급하였다.

Fig. 10과 11은 3개 최의 전환율과 반응속도를 각각 보여준다. 상압하 연소반응속도와는 달리 반응속도가 매우 빠르게 전환율에 따른 반응속도의 형상이 상압에서의 형상과는 매우 다른 것을 알 수 있다(Fig. 9 참조). 상압하 반응속도는 화학반응영역에서의 반응속도로서 최

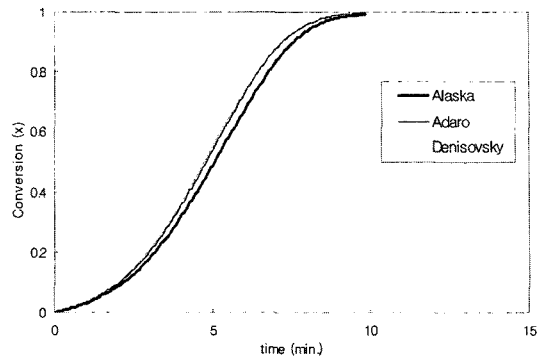


Fig. 10. Conversion of three chars at 15 atm and 800°C.

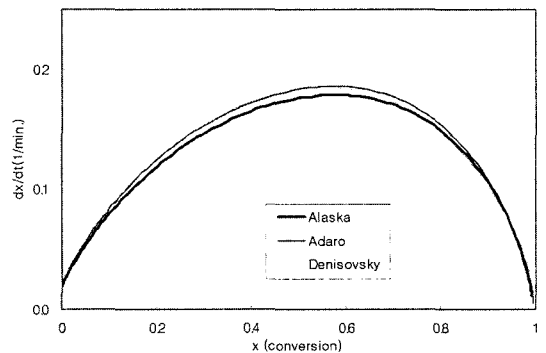


Fig. 11. Reaction rate of three chars at 15 atm and 800°C.

의 반응표면적과 관련되어 있으나 15기압, 800°C에서는 반응가스의 입자 내부 혹은 입자 표면에서의 확산 영향이 나타나게 된다. 기공으로의 반응가스(산소)의 확산 영향을 받고 있어 전환율에 따른 기공구조로의 반응가스의 접근성에 따라 Fig. 9와는 다른 반응속도(전환율 대비) 형상을 가지게 된다. 연소시간의 경우 상압, 500°C에서는 최소 100분 이상이 소요되나 15기압, 800°C의 경우 약 10분 정도의 시간이 걸린다. 최대반응속도의 경우 상압하에서는 알라스카, 아다로, 테니스보스키최가 각각 0.0134, 0.0096, 0.0043(1/min)인 반면 15기압의 경우 0.178, 0.185, 0.184(1/min)임을 보여주고 있다.

가압하 최 연소시 압력의 영향에 대한 효과는 분압의 영향과 전압의 영향의 두가지로 나누어 생각할 수 있다. 또한 최의 반응영역이 어딘가에 따라서 반응속도의 압력 의존성, 즉 반응지수의 값이 틀리며 반응영역에 따라 살펴보는 것이 편리하다. 화학반응 영역일 경우 최의 연소반응속도는 산소의 분압에 비례하며(즉, 1차반응), 전압이 1~5기압으로 증가할 경우(동일한 분압하에서) 반

응속도가 감소한다. 그 이상의 전압증가시 반응속도는 일정한 것으로 알려져 있다. 반면에 확산의 영향이 있는 경우, 분압이 증가함에 따라 반응속도가 증가한다. 이 때 반응지수는 1차라고 할 수는 없다. 분압을 일정히 하고 전압을 1-5기압까지 증가시킬 경우 반응속도는 약간 증가한 후 그 이상의 전압증가시 다시 약간 감소하는 것으로 알려져 있다.

3.5. 알래스카 최의 15기압하 온도별 등온반응성 실험
 최의 반응성지수는 압력의 영향이 포함된 아레니우스 식으로 표현되어진다. 본 연구에서는 석탄 최의 반응 모델로서 많이 사용되는 그레인 모델(Grain model)에 기초한 반응성지수를 구하고자 한다. 이를 위하여 15기압하에서 열분해된 알래스카최의 온도별 반응속도를 15기압하에서 구한 후 이를 아레니우스 플롯하면 빈도계수(frequency factor)와 활성화 에너지(activation energy)를 구할 수 있다. 그레인 모델에서 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_g 는 전환율 0.5에서의 반응속도 값으로부터 구할 수 있으며 반응성지수(A_0 , E)는 온도별 실험결과로부터 아레니우스 플롯하여 미지수 A_0 , E 를 구한다. 본 실험은 15기압 하에서 반응온도를 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000°C에서 반응속도를 측정하였으며 온도별 전환율과 반응속도를 Fig. 12와 13에 나타내었다. 반응 온도의 증가에 따라 반응속도가 급격히 증가함을 알 수 있으며 900°C 이상에서는 반응속도 변화가 그리 크지 않음을 알 수 있어 벌크 확산(Bulk diffusion) 영역임을 알

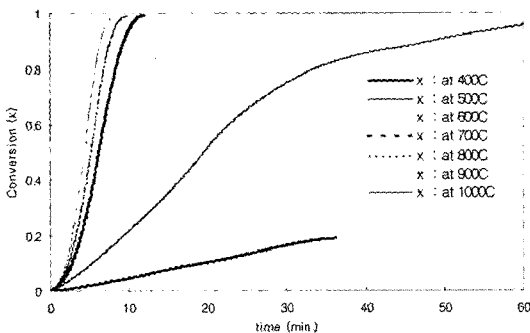


Fig. 12. Conversion of Alaska char under 15 atm at various reaction temperature.

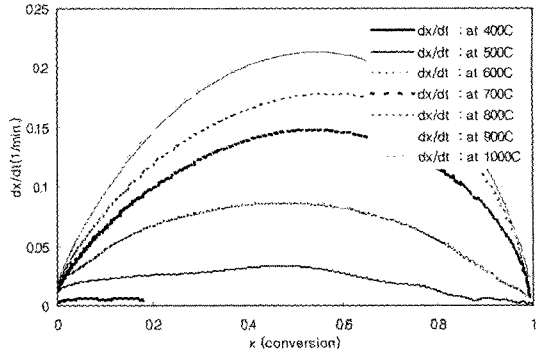


Fig. 13. Reaction rates of Alaska char under 15 atm at various reaction temperature.

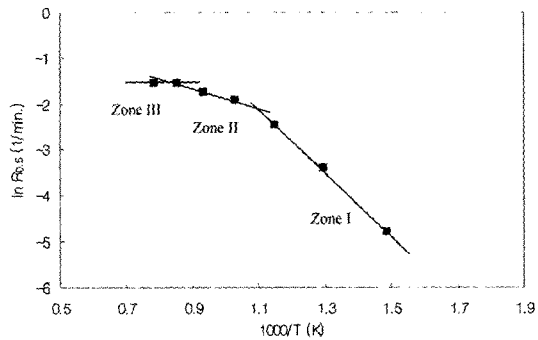


Fig. 14. Arrhenius plot of Alaska char under 15 atm.

수 있다.

그레인 모델에 근거한 온도별 반응속도($x=0.5$)의 아레니우스 플롯을 Fig. 14에 나타내었다. 각 반응 영역별 기울기는 활성화에너지를 나타내며 y축 좌표는 빈도계수를 나타낸다. 알래스카 최의 반응성지수는 Fig. 14로부터 얻어진 활성화 에너지와 빈도계수는 화학반응영역 (Chemically controlled region, Zone I)에서 56.8 kJ/mole, 222.34(1/min), 기공 확산영역(Pore diffusion and chemically controlled region, Zone II)에서 18.35 kJ/mole, 1.41(1/min)로 나타났다. 벌크 확산영역(Bulk diffusion controlled region, Zone III)의 경우 입자외부 경계층에서의 확산에 의하여 반응속도가 영향을 받는다.

4. 결 론

고온, 고압에서의 석탄의 반응성을 측정할 수 있는 가압열중량분석기를 사용하여 3개 탄종의 고압 열분해 및 최의 반응성 실험 결과로부터 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 열분해 압력이 증가함에 따라 휘발분 생성량이 감

소하였으나 그 감소량이 비교적 적었다.

- 열분해 압력에 따른 촉의 결정구조, 화학적 특성은 큰 차이를 보이지 않았으나 열분해 압력에 따른 반응표면적, 평균 기공의 크기는 차이가 비교적 컸으며 이는 열분해 압력이 증가할수록 휘발분의 방출을 억제하기 때문인 것으로 보인다.

- 3개 탄종중 촉의 데니소브스키 촉의 화학반응영역에서의 반응성은 다른 촉에 비해 상대적으로 낮게 나타났다. 이는 반응표면적의 차이 때문으로 보인다. PFBC 연소 온도/압력인 800°C/15기압에서는 산화제의 입자 주위에서의 확산이 반응속도에 주로 영향을 끼치고 있어 3개 촉의 겉보기 반응속도는 큰 차이를 보이지 않았다.

- 15기압하에서 그레이모델에 근거한 알라스카 촉의 고유 반응성 지수인 활성화에너지는 56.8 kJ/mole, 빈도 계수는 222.34 min⁻¹를 얻었다.

참고문헌

- Holt, N. EPRI Report 1001057.
- Seebauer, V.; Petek, J.; Staudinger, G. Fuel, 1997, 76, 1277.
- Sun, C.L.; Xiong, Y.Q.; Liu, Q.X.; Zhang, M.Y. Fuel, 1997, 76, 639.
- Lee, C.W.; Jenkins, R.G.; Schobert, H.H. Energy and Fuels, 1991, 5, 548.
- Cai, H.Y.; Guell, A.J.; Chatzakis, I.N.; Lim, J.Y.; Dugwell, D.R.; Kandiyoti, R. Fuel, 1996, 75, 15.
- Suuberg, E.M.; Peters, W.A.; Howard, J.B. 17th symposium (int.) on combustion, p117, the combustion Institute, 1979.
- Arendt, P.; Van Heek, K.H. Fuel, 1981, 60, 231.
- Solomon, P.R.; Serio, M.A.; Suuberg, E.M. Progress in Energy and Combustion Science, 1992, 18, 133.
- Hurt, R.H.; Sarofim, A.F.; Longwell, J.P. Fuel, 1991, 70, 1079.
- Kajitani, S.; Matsuda, H. 8th Australian Coal Science Conference, 1998, 195.
- Adschiri, T.; Nozaki, T.; Furusawa, T.; Zi-bin, Z. AIChE, 1991, 37, 897.
- Radovic, L.R.; Walker, P.L.; Jenkin, R.G. Fuel, 1983, 62, 849.
- Khan, M.R. Fuel, 1987, 66, 1626.
- Alvarez, E.; Gonzalez, J.F. Fuel, 1999, 78, 335.
- Molina, A.; Mondragon, F. Fuel, 1998, 77, 1831.
- Miura, K.; Hashimoto, K.; Siveston, P. Fuel, 1989, 68, 1461.
- Lee, C.W.; Jenkins, R.G.; Schobert, H.H. Energy and Fuels, 1992, 6, 40.