

열중량 분석기를 이용한 목재펠릿 및 국내무연탄의 연소 특성 조사

김동원 · 이종민[†] · 김재성 · 선평기

한전전력연구원 녹색성장연구소
305-380 대전광역시 유성구 문지로 65
(2009년 9월 29일 접수, 2009년 11월 11일 채택)

Study on the Combustion Characteristics of Wood-pellet and Korean Anthracite Using TGA

Dong-Won Kim, Jong-Min Lee[†], Jae-Sung Kim and Pyeong-Ki Seon

Green Growth Laboratory, Korea Electric Power Research Institute, Kepco, 65 Munji-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received 29 September 2009; accepted 11 November 2009)

요 약

본 연구에서는 국내 상용 순환유동층 보일러에서 연료로 사용하고 있는 저급 국내무연탄과 혼소용 연료로 이용할 예정인 목재펠릿의 각각의 연소 특성을 조사하기 위해 열중량 분석기(TGA)를 이용하여 비등온 실험(5, 10, 20, 30 °C/min) 및 등온 조건으로 화 연소 실험을 수행하였다. 목재펠릿의 경우는 승온 속도에 따라 차이가 있으나, 국내무연탄에 비해 낮은 온도인 200~620 °C 사이에서 연소되었으며, 최대 반응속도를 나타내는 온도 또한 국내무연탄의 그것에 비해 매우 낮음을 알 수 있었다. 비등온 실험 결과를 Friedman 방법으로 해석한 결과, 무계감량이 가장 큰 2차 구간에서의 목재펠릿 및 국내무연탄의 활성화에너지는 44.12, 21.45 kcal/mol이었으며, 반응차수 및 빈도인자는 각각 5.153, 0.7453 및 4.01×10^{16} , $1.39 \times 10^6 (s^{-1})$ 임을 확인할 수 있었다. 또한 등온 조건으로 화 연소 실험 결과, 화학반응 율속단계에서의 목재펠릿 및 국내무연탄의 활성화에너지는 각각 27.5, 51.2 kcal/mol이었으며, 빈도인자는 각각 2.55×10^{12} , $1.49 \times 10^{10} (s^{-1})$ 임을 확인할 수 있었다. 국내무연탄에 비해 목재펠릿이 낮은 온도에서 연소 반응이 시작이 되고 반응차수 및 빈도인자가 높아 반응속도를 빠를 것으로 판단되어 혼소 시 연소 제어가 잘 이루어질 경우, 연소로 내의 연소 분위기가 향상될 것으로 예상된다.

Abstract – Combustion of the Korean Anthracite and wood-pellet was characterized in air atmosphere with variation of heating rate(5, 10, 20 and 30 °C/min) in TGA. The results of TGA have shown that the combustion of the wood-pellet occurred in the temperature range of 200~620 °C which is much lower than that of Korean anthracite. Activation energies of the wood-pellet and Korean anthracite, determined by using Friedman method were 44.12, 21.45 kcal/mol respectively. Also, their reaction orders(n) and pre-exponential factors(A) were 5.153, 0.7453 and 4.01×10^{16} , $1.39 \times 10^6 (s^{-1})$ respectively. In order to find out the combustion mechanism of the wood-pellet and Korean anthracite, twelve solid-state mechanisms defined by Coats Redfern Method were tested. The solid state combustion mechanisms of the wood-pellet and Korean anthracite were found to be sigmoidal curve A3 type and a deceleration curve F1 type respectively. Also, from iso-thermal combustion(300~900 °C) of their char, the combustion characteristics of their char was found. Activation energies of the their char were 27.5, 51.2 kcal/mol respectively. Also, pre-exponential factors(A) were 2.55×10^{12} , $1.49 \times 10^{10} (s^{-1})$ respectively. Due to the high combustion reactivity of wood-pellet compared with Korean anthracite, combustion atmosphere will be improved by co-combustion with Korean anthracite and wood-pellet.

Key words: TGA(Thermogravimetric Analysis), Wood-Pellet, Korean Anthracite, Activation Energy, Pre-Exponential Factor, Co-Combustion

1. 서 론

유동층 연소 기술은 비교적 광범위한 종류의 화석 연료, 바이오 매스 및 폐기물에너지를 사용할 수 있어 연료 제약성이 적을 뿐만

아니라, 노내 탈황 및 낮은 온도에서의 연소를 통해 추가적인 탈질 설비가 필요 없는 친환경 고효율 발전을 가능케 하여 에너지원의 소비를 줄일 수 있는 에너지 전환 기술이다[1-3]. 이는 석탄 등의 비교적 저가이면서도 지역적으로도 편재되어 있지 않은 연료를 고효율, 청정화시켜 이용할 수 있음을 의미할 뿐만 아니라, 저급 석탄을 포함한 Biomass, 폐플라스틱, 도시폐기물, 슬러지 및 석유 코크스 등을 연료로 사용할 수 있어 국내의 제한된 에너지 자원의 효율적

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jmlee@kepri.re.kr

‡이 논문은 KAIST 김상돈 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

이용을 가능케 할 효과적인 대안이다[4].

특히, 다양한 연료 사용에 있어 별도 가공이나 미분탄 화력 보일러의 미분화 공정의 필요 없이 사용할 수 있어 매우 매력적인 연소 기술로 평가되고 있다. 또한 폐기물 에너지원의 자원화에 따른 환경오염 물질의 연료 이용기술 개발과 더불어, 바이오매스 연소를 통한 CO₂ 저감 효과는 에너지원의 다변화를 통한 경제적, 효율적 기술 구현뿐만 아니라, 지구 온난화에 따른 온실가스 배출에 대한 대응 전략 개발이라는 친환경 기술의 전략적 접근으로 볼 수 있어 이에 대한 기술 개발이 절실히 요구되고 있다[5].

한편, 국내 순환유동층의 순수 발전보일러로서 최대 규모 설비인 동해화력(한국동서발전(주))은 1998년과 1999년에 각각 1호기와 2호기(200 MWe)를 상업 운전하여 현재까지 저급 무연탄을 보조연료 도움 없이 고효율, 친환경적으로 운영해온 국내의 신 발전 보일러의 대표적인 설비로 알려져 있다. 그러나 정책적으로 국내 무연탄만을 연료로 배정받아 운영해 오고 있으며, 이러한 연료 제약성은 순환유동층의 운영 고도화 및 고효율화와 더불어 연료 다변화를 통한 환경적, 경제적 발전설비 운영이라는 큰 기술적 장점을 약화시키는 역할을 해 오고 있는 것으로 판단된다[6].

이는 폐기물 에너지와 바이오매스의 기존 순환유동층 적용 시 나타날 수 있는 기술적, 경제적, 그리고 환경적 문제점에 대한 고찰 및 적용 기술의 개발이 미비한 이유이며, 이에 상용 순환유동층 보일러로의 폐기물 및 Biomass 에너지의 적용 기술 개발을 통해 보다 경제적이고 친환경적인 고효율 에너지 이용기술을 구축할 필요성이 크다 할 것이다. 이는 궁극적으로 국가 에너지원의 효율적, 경제적 이용과 더불어, 급증하는 환경 오염원의 효율적 이용 및 방지 측면에서 매우 중요한 것으로 판단된다.

이에 본 연구에서는 등온 국내무연탄과 혼소용으로 사용될 인도네시아산 목재펠릿의 연소 시 반응 특성을 비등온 실험 및 등온 조건으로 좌 연소 실험을 수행하여 열중량 분석법으로 해석하여 연소 반응 속도를 계산할 수 있는 활성화에너지, 반응 차수, 반응속도 상수의 빈도인자를 구하였다. 또한 고체상의 반응 특성을 고찰하여 목재펠릿의 반응 메커니즘을 판단함으로써 연료 투입량 및 전환율에 대한 데이터를 바탕으로 바이오매스 전용 보일러 및 혼소 보일러의 설계, 제작 및 운영에 관한 기초 자료로 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

2. 이론적 배경

일반적으로 고체 가연성 물질의 TGA에서의 연소 반응(건조, 탈휘발 및 화연소) 단계는 $A_{solid} \rightarrow B_{solid} + C_{moisture}$ (건조) $\rightarrow D_{solid} + E_{volatile}$ (탈휘발) $\rightarrow F_{ash} + G_{CO_2}$ (연소)로 나타낼 수 있다. 여기서 A_{solid} 은 초기 시료이고, A_{solid} 가 소멸되면서 발생한 결과물이 $C_{moisture}$, $E_{volatile}$, F_{ash} 및 G_{CO_2} 이다[7]. 이 때 열중량 분석기에서 전환율은 식 (1)로 나타낼 수 있다.

$$X = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_\infty} \quad (1)$$

여기서 X는 종합반응의 전환율을 나타내며, W_0 , W_t , W_∞ 는 초기 시료 무게, 반응 중 시료 무게, 반응 후 시료 무게를 나타낸다.

연소 동역학 기본 모델은 식 (2)로 나타낼 수 있다. 일반적으로 시간에 따른 전환율 변화(dX/dt)는 열분해 반응 기작에 의존하는 X

의 함수인 f(X)와 속도상수(k)에 관계한다.

$$\frac{dX}{dt} = kf(X) \quad (2)$$

이때 속도상수 k의 온도의존성은 Arrhenius 표현으로 다음과 같이 표현된다.

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

여기서 A는 반응속도 상수의 빈도인자, E는 활성화에너지, R은 기체상수와 T는 절대온도이다. 식 (3)과 (2)를 결합하면 다음의 식 (4)를 얻을 수 있으며, 이 식을 기본으로 TGA 실험결과를 이용하여 반응속도 분석을 하게 된다.

$$\frac{dX}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(X) \quad (4)$$

본 연구에서는 식 (4)를 기반으로 하여 활성화에너지와 반응빈도인자 및 반응 차수 등을 구할 수 있는 Friedman method, Flynn-Wall-Ozawa method 그리고 Coats Redfern method를 도입하여 목재펠릿 및 국내무연탄 시료의 열중량 반응 분석을 수행하였으며, 각 분석 방법에 대한 상세한 내용은 다음에 나타내었다.

2-1. Friedman Method[8]

이 방법은 미분법으로 식 (4)를 기본으로 양변에 로그를 취하면 식 (5)를 얻을 수 있다.

$$\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = \ln[Af(X)] - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

위의 식으로부터 반응의 전환율에 따른 활성화에너지(E)는 정해진 연소 전환율에 따라 $\ln(dX/dt)$ 와 $1/T$ 값들의 직선변화 기울기를 통해 구할 수 있다.

2-2. Flynn-Wall-Ozawa Method

이 방법은 적분법이며, 식 (4)를 기본으로 하여 dX/dt 를 $\beta dX/dT$ 로 전환하여 변수를 분리하고 적분하여, Doyle approximation을 통해 식 (6)을 얻을 수 있다[9,10].

$$\log \beta = \log \frac{AE}{g(X)R} - 2.315 - \frac{0.4567E}{RT} \quad (6)$$

여기서 g(X)는 전환율에 대한 적분 함수이며, β 는 승온속도로 dT/dt 이다.

위의 식으로부터 반응의 전환율에 따른 활성화에너지(E)는 정해진 연소 전환율에 따라 $\log \beta$ 와 $1/T$ 값들의 직선변화 기울기를 통해 구할 수 있다.

2-3. Coats Redfern Method

이 방법은 역시 적분법이며, Flynn-Wall-Ozawa 방법에서 Doyle approximation을 $2RT/E \rightarrow 0$ 으로 가정하면 식 (7)을 구할 수 있다[11].

$$\ln \frac{g(X)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (7)$$

Table 1. Proximate and elementary analysis and Heating value of (a)wood-pellet, (b)Korean anthracite

(a)				
Initial moisture (%)	Volatile matter (%)	Ash (%)	Fixed Carbon (%)	Heating value (kcal/kg, D.B)
8.62	72.14	2.20	17.04	4,669
Carbon (%)	Hydrogen (%)	Oxygen (%)	Nitrogen (%)	Sulfur (%)
50.87	5.87	40.48	0.28	0.09
(b)				
Initial moisture (%)	Volatile matter (%)	Ash (%)	Fixed Carbon (%)	Heating value (kcal/kg, D.B)
3.76	3.92	27	65.32	4,230
Carbon (%)	Hydrogen (%)	Oxygen (%)	Nitrogen (%)	Sulfur (%)
68.79	0.82	2.41	0.43	0.24

여기서 $g(X)$ 는 전환율의 적분 함수이다[7]. $g(X)$ 는 반응, 입자크기, 반응 입자의 모양에 제어되는 메커니즘에 영향을 받는다. Table 2는 $g(X)$ 의 12가지의 다른 고체상 반응 메커니즘에 대한 표현을 나타내고 있다. 위의 식으로부터 반응의 전환정도에 따른 활성화에너지(E)와 반응속도 상수의 빈도인자(A)는 정해진 연소 전환율에 따라 $\ln[g(X)/T^2]$ 와 $1/T$ 값들의 직선변화 기울기를 통해 구할 수 있다.

3. 실험

3-1. 목재펠릿 및 국내무연탄 시료

인도네시아에서 생산된 목재펠릿과 국내무연탄(경동)을 ISO/ASTM 분석 절차에 따라 공업분석(고유수분, 휘발분, 회분, 고정탄소), 원소분석(탄소, 수소, 질소, 산소, 황)과 발열량 분석을 수행하였으며 이를 Table 1에 나타내었다. 목재펠릿은 평균직경 6 mm, 길이 20~30 mm의 원통형 시료이나 열중량 분석을 위해 250 μ m 이하로 분쇄한 후 기진 시료로 제조한 목재펠릿 시료를 샘플, 정량(약 15 mg)하여 사용하였으며 국내무연탄 역시 같은 조건으로 시료를 제조 및 추출하였다.

3-2. 분석장치 및 실험방법

본 실험에 사용된 TGA(SDT Q600) 장치는 반응기 내부 직경이 20 mm이고 저울의 정확도는 1 μ g이며 모든 조건에서 사용된 분위기 가스는 공기로서, 그 유량은 100 ml/min으로 연소반응 시 확산

저항 영역을 벗어날 수 있도록 충분히 공급하였다.

열중량 분석 시 승온 속도가 미치는 영향을 파악하기 위해 승온 속도의 변화(10, 20, 30 $^{\circ}$ C/min)를 주어 실험을 수행하였으며, 각 실험을 통해 온도에 따른 시료 무게 감량값 및 DTG(Derivative ThermoGravimetric) 값을 구하였다.

한편, 목재펠릿 시료는 Table 1에 나타낸 바와 같이 연소 가능한 성분 중 휘발분이 81% 이상인 고휘발 연료임에 비해 국내무연탄은 고정탄소가 94% 이상임을 고려할 때, 비등온 실험 결과만으로 두 연료의 특성 비교하는 것은 어려움이 있다고 하겠다. 따라서 질소 조건에서 탈휘발한 최를 이용하여 등온 조건에서 연소 실험을 병행함으로써 연소성을 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 목재펠릿 및 국내무연탄의 연소 반응 구간 및 특성

목재펠릿 및 국내무연탄의 승온 속도에 따른 온도별 무게감량을 Fig. 1에 나타내었다. 목재펠릿의 경우, Fig. 1(a)에서 보듯이 승온 속도에 따라 무게 감량 속도의 차이는 존재하지만, 35~200 $^{\circ}$ C 부근에서의 건조를 통한 약 8% 내외의 무게감량을, 200~350 $^{\circ}$ C 사이에서 열분해에 의한 약 60% 내외의 무게감량을, 그리고 350~600 $^{\circ}$ C 사이에서 32% 내외의 무게감량을 보여주고 있다. 이에 비해 국내무연탄의 경우, Fig. 1(b)와 같이 100~200 $^{\circ}$ C 부근에서의 건조를 통한 약 3% 내외의 무게감량을, 500~800 $^{\circ}$ C 사이에서 열분해 및 최

Table 2. Algebraic expression for $g(X)$ for mechanism of solid state processes[11]

Symbol		Solid-state processes
Sigmoidal		
A_2	$[-\ln(1-X)]^2$	Nucleation and growth(Avrami equation(1))
A_3	$[-\ln(1-X)]^3$	Nucleation and growth(Avrami equation(2))
A_4	$[-\ln(1-X)]^4$	Nucleation and growth(Avrami equation(3))
Deceleration curves		
R_1	X	Phase boundary controlled reaction(one-dimensional movement)
R_2	$2[-\ln(1-X)]^{1/2}$	Phase boundary controlled reaction(contracting area)
R_3	$3[-\ln(1-X)]^{1/3}$	Phase boundary controlled reaction(contracting volume)
D_1	X^2	One-dimensional diffusion
D_2	$(1-X)\ln(1-X) + X$	Two-dimensional diffusion(Valensi equation)
D_3	$[-\ln(1-X)]^{1/3}$	Three-dimensional diffusion(Jander equation)
D_4	$[1-(2/3)X]-n(1-X)^{2/3}$	Three-dimensional diffusion(Ginstling-Brounshtein equation)
F_1	$-\ln(1-X)$	Random nucleation with one nucleus on the individual particle
F_2	$1/(1-X)$	Random nucleation with two nuclei on the individual particle
F_3	$1/(1-X)^2$	Random nucleation with three nuclei on the individual particle

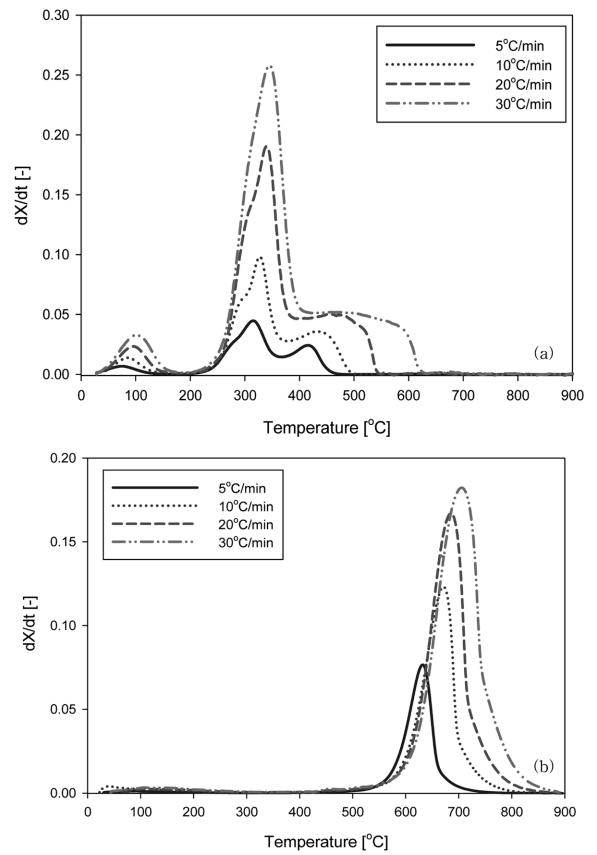
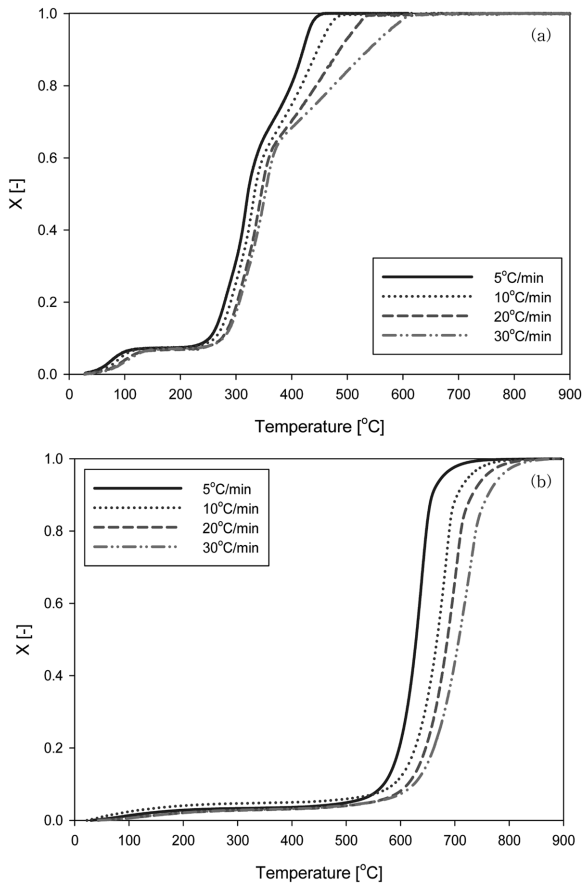


Fig. 1. The curve of conversion versus temperature at various heating rates (a)wood-pellet, (b)Korean anthracite.

Fig. 2. The curve of rate of conversion versus temperature at various heating rates (a)wood-pellet, (b)Korean anthracite.

연소에 의한 약 97% 내외의 무게감량을 나타내고 있다.

또한 각각의 무게 감량 변화 속도를 온도에 따라 Fig. 2에 나타내었으며, 승온 속도가 증가함에 따라 목재펠릿과 국내무연탄의 최대 열분해 속도가 나타나는 온도가 각각 310~330 °C, 620~700 °C로 증가함을 알 수 있다. 이는 승온 속도가 증가함에 따라 시료표면에 열이 가해지는 시간이 짧아지게 되어 시료의 내부까지 열분해에 필요한 열이 충분히 전달되지 않기 때문에 최대 반응 속도를 갖는 온도가 점차 고온으로 전이되는 것으로 이해될 수 있다[12,13]. 이는 목재펠릿의 탈휘발 반응 속도가 국내무연탄의 그것에 비해 매우 빠르게 이루어지는 것을 의미하며, 이의 전소(single combustion) 및 석탄과의 혼소(co-combustion) 시 초기 목재펠릿의 빠른 열분해 반응이 고려된 연료 투입 및 연소 제어가 이루어져야 함을 의미한다.

한편, DTG 분석 결과, 앞서 고찰한 Fig. 1에 나타난 바와 같이, 목재펠릿은 전체 연소 반응 메커니즘은 세 가지 영역, 국내무연탄은 두 가지 영역으로 나뉘어 무게 감량이 진행됨을 확인할 수 있으며, 이를 Fig. 3에 승온 속도 5 °C/min일 때 기준으로 도시하여 나타내었다. Fig. 3(a)에서 볼 수 있듯이 목재펠릿의 경우, 1차 구간은 약 35~220 °C에서 발생하였으며, 이는 대부분 수분 건조 단계에서의 무게 감량에 의한 것으로 이해할 수 있다. 가장 많은 무게 감량이 발생한 2차 구간은 약 220~370 °C에서 발생하였으며, 목재펠릿의 주성분인 hemi-cellulose, cellulose 및 lignin 일부의 탈휘발이 주로 발생한 영역으로 이해된다. 3차 구간은 약 370~470 °C에서 발생하였으며, 이는 남은 lignin과 최 연소로부터 기인한 것으로 판단된

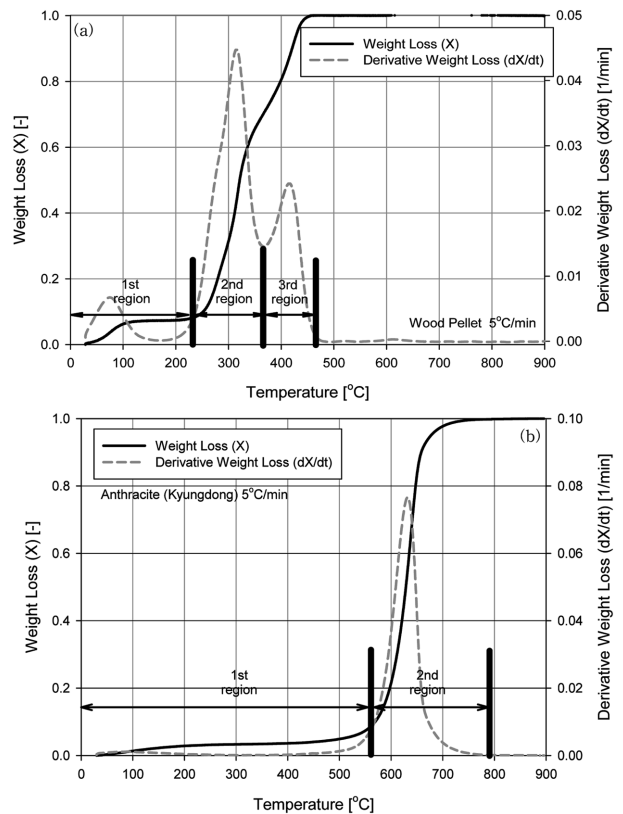


Fig. 3. TG and DTG graph at 5 °C/min heating rate (a)wood-pellet, (b)Korean anthracite.

다. 이에 비해 국내무연탄의 경우, 1차 구간은 약 35~560 °C에서 발생하였으며, 이는 대부분 수분 건조 및 탈휘발에 의한 무게 감량으로 보여지며, 대부분의 무게 감량이 발생한 2차 구간은 약 560~800 °C에서 발생하였으며, 국내무연탄의 주성분인 고정탄소(좌)의 연소가 발생한 영역으로 판단된다. 이에 본 연구에서는 수분 건조 반응에 대한 1차 구간은 전체 반응에서 차지하는 비율이 10% 내외이기 때문에 2차, 3차 구간인 탈휘발, 좌 연소 영역에 대해 자세히 분석하고자 한다.

4.2. 목재펠릿 및 국내무연탄의 연소 반응에서의 활성화에너지(E)

목재펠릿 및 국내무연탄의 연소 반응에서의 활성화에너지를 계산하기 위해 Friedman과 Flynn-Wall-Ozawa 방법을 이용하였다.

우선 Friedman 방법을 이용하여 Fig. 4와 같이 연소 전환율($X=0.1\sim0.95$)에 대해 각각 0.05씩 증가시킨 연소 전환율에 따라 $\ln(dX/dt)$ 와 $1/T$ 값들의 직선 변화 기울기를 통해 활성화에너지(E) 값을 구하여 Table 3에 그 값과 상관계수를 함께 표시하였다. 목재펠릿의 경우, 다양한 성분(hemi-cellulose, cellulose, lignin 등)을 함유하고 있기 때문에 여러 단계의 반응이 활성화에너지로 표현되어 그 값의 변화가 반응 전환율에 따라 변화함을 확인할 수 있었다. 각 반응 전환율(X)에서 활성화에너지 값은 2차 구간에서 40.68~47.77 kcal/mol, 3차 구간에서는 6.50~17.79 kcal/mol의 값을 나타내었으며, 국내무연탄의 경우, 2차 구간에서 활성화에너지 값은 11.83~35.92

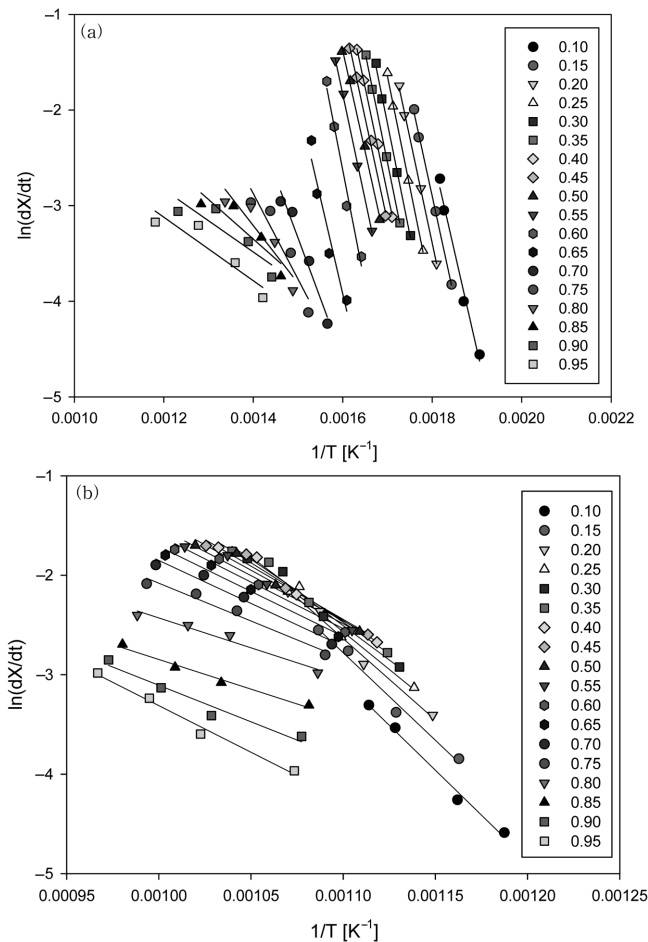


Fig. 4. Kinetic analysis by Friedman's method (a)wood-pellet, (b) Korean anthracite.

Table 3. Activation Energy and correlation on conversion level of (a) wood pellet(2nd region), (b)wood-pellet(3rd region), (c)Korean anthracite(2nd region) calculated by Friedman method

(a)					
X	E(kcal/mol)	R ²	X	E(kcal/mol)	R ²
0.1	40.6818	0.9869	0.4	44.0856	0.9982
0.15	42.8338	0.9984	0.45	43.1	0.9967
0.2	43.7756	0.9988	0.5	41.8601	0.9965
0.25	45.8759	0.9988	0.55	43.8094	0.9985
0.3	46.1441	0.9978	0.6	47.7655	0.9789
0.35	45.699	0.9995			-
(b)					
X	E(kcal/mol)	R ²	X	E(kcal/mol)	R ²
0.75	17.7944	0.9007	0.9	6.4957	0.7934
0.8	11.9755	0.8593	0.95	6.60081	0.8637
0.85	8.22221	0.8258			-
(c)					
X	E(kcal/mol)	R ²	X	E(kcal/mol)	R ²
0.1	35.91503	0.995389	0.55	19.24608	0.988281
0.15	34.98908	0.992875	0.6	18.61342	0.988433
0.2	32.52123	0.993831	0.65	17.99944	0.988737
0.25	30.00966	0.987725	0.7	17.16708	0.987725
0.3	27.41464	0.991211	0.75	15.11571	0.986103
0.35	25.14151	0.990252	0.8	11.92339	0.980918
0.4	23.09093	0.989343	0.85	11.83398	0.991615
0.45	21.26487	0.988079	0.9	18.61978	0.993126
0.5	20.26144	0.98737	0.95	22.49085	0.9998

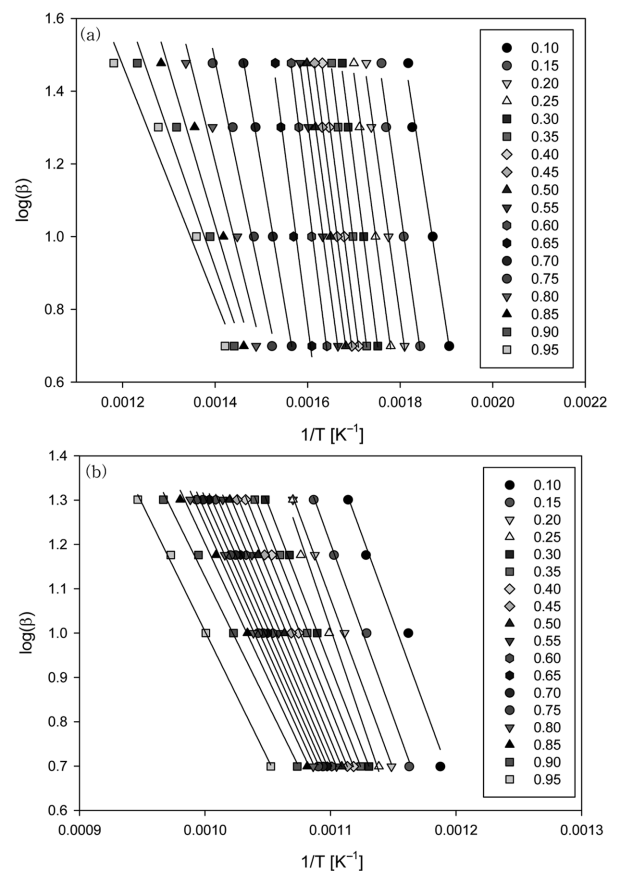


Fig. 5. Friedman calculation of the reaction order and the pre-exponential factor from experimental data (a)wood-pellet, (b) Korean anthracite.

Table 4. Activation Energy and correlation on conversion level of (a) wood pellet(2nd region), (b)wood-pellet(3rd region), (c)Korean anthracite(2nd region) calculated by Flynn-Wall-Ozawa method

(a)					
X	E(kcal/mol)	R ²	X	E(kcal/mol)	R ²
0.1	35.95265	0.9844	0.4	42.64632	0.9984
0.15	38.8098	0.9886	0.45	41.63737	0.9994
0.2	39.24706	0.9912	0.5	40.23599	0.9999
0.25	41.39765	0.9948	0.55	41.31237	0.9998
0.3	42.98873	0.996	0.6	44.01246	0.9981
0.35	43.9472	0.9981			-
(b)					
X	E(kcal/mol)	R ²	X	E(kcal/mol)	R ²
0.75	26.52538	0.9831	0.9	16.01913	0.9561
0.8	22.26119	0.9673	0.95	13.99515	0.9587
0.85	18.7649	0.9549			-
(c)					
X	E(kcal/mol)	R ²	X	E(kcal/mol)	R ²
0.1	44.85651	0.998098	0.55	38.15066	0.988281
0.15	44.71294	0.997898	0.6	37.52589	0.98818
0.2	43.6557	0.994987	0.65	36.94027	0.988281
0.25	47.01015	0.976678	0.7	36.39599	0.988383
0.3	41.67436	0.991564	0.75	35.94917	0.988888
0.35	40.8303	0.990454	0.8	35.59066	0.989646
0.4	40.09589	0.989646	0.83	35.07771	0.990858
0.45	39.36279	0.988989	0.85	34.47208	0.991867
0.5	38.77021	0.988433	0.88	33.2382	0.993227

kcal/mol의 값을 나타내었다.

또한 Flynn-Wall-Ozawa 방법을 이용하여 Fig. 5와 같이 연소 전환율(X=0.1~0.95)에 대해 각각 0.05씩 증가시킨 연소 전환율에 따라 logβ와 1/T 값들의 직선변화 기울기를 통해 활성화에너지(E) 값을 구하였다. 구해진 활성화에너지(E)는 Table 4에 그 값과 상관계수를 함께 표시하였다. 목재펠릿의 경우, 각 반응 전환율(X)에서 활성화에너지 값은 2차 구간에서 35.95~44.01 kcal/mol, 3차 구간에서는 14.00~26.53 kcal/mol의 값을 나타내었으며, 국내무연탄의 경우, 2차 구간(X=0.1~0.95)에서 활성화에너지 값은 33.24~47.01 kcal/mol의 값을 나타내었다. 여기서 목재펠릿의 2차 구간의 활성화에너지가 상대적으로 높게 나타났지만, 휘발분의 반응이 아닌 char 반응 구간인 국내무연탄의 2차 구간과 목재펠릿의 3차 구간의 활성화에너지를 비교해 보면 목재펠릿의 활성화에너지가 낮음을 알 수 있다.

두 방법에서 계산한 활성화에너지의 평균값의 차이가 목재펠릿의 경우, 2차 구간 및 3차 구간에서 각각 3.01, 9.29 kcal/mol 정도의 차이가 존재하였으나, Fig. 6(a), (b)와 같이 유사한 경향을 나타내었으며, 국내무연탄의 경우 Fig. 6(c)와 같이 두 방법에서 계산한 활성화에너지의 평균값의 차이가 17.03 kcal/mol로 나타났다. 각 방법에 대한 구간별 평균값은 Table 5에 대해 나타내었다. 본 연구에서는 Friedman 방법의 결과인 활성화에너지 값을 이용하여 반응차수(n), 반응속도 상수의 빈도인자(A)를 계산하고, 이 결과를 바탕으로 목재펠릿 및 국내무연탄의 고체상 연소 반응 메커니즘을 결정할 때 기준값으로 사용하였다[7].

4.3. 반응 차수(n) 및 반응속도 상수의 빈도인자(A) 계산

식 (4)에서 f(X)를 가장 간단하면서 많이 사용되고 있는 모델을

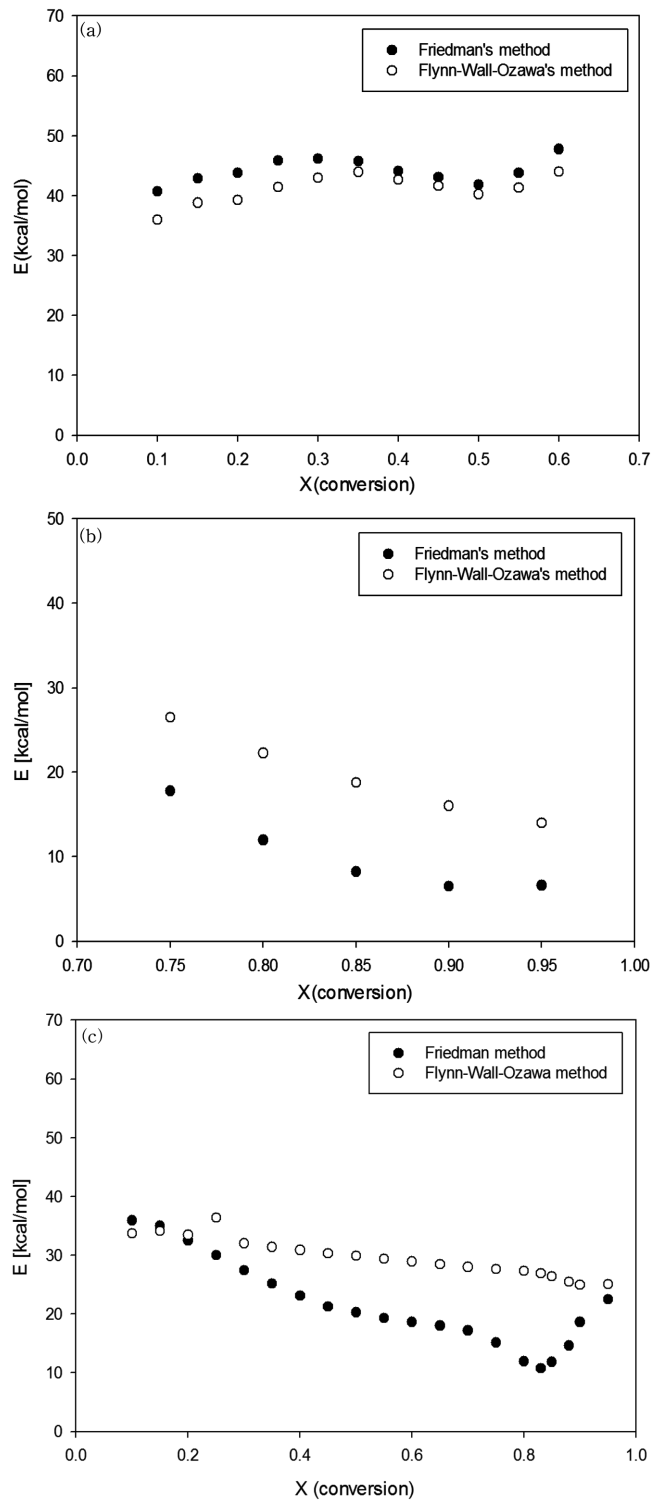


Fig. 6. Kinetic analysis by Flynn-Wall-Ozawa's method (a) wood-pellet (2nd region), (b) wood-pellet (3rd region), (c) Korean anthracite.

사용하면 다음과 같다.

$$f(X) = (1 - X)^n \tag{8}$$

식 (8)을 (5)에 적용하여 앞서 계산한 활성화에너지 평균값을 반응 차수(n) 및 반응속도 상수의 빈도인자(A)를 계산하는데 이용하였다. Friedman 방법을 이용하여 Fig. 7(a), (b)와 같이 승은 속도에

Table 5. Averaged activation Energy of wood-pellet and Korean anthracite

		Activation Energy [kcal/mol]	
		2nd Region	3rd Region
wood-pellet	Friedman method	44.12	10.22
	Ozawa method	41.11	19.51
Korean Anthracite	Friedman method	21.45	
	Ozawa method	38.47	

Table 6. Reaction order(n) and pre-exponential factor of (a) wood-pellet, (b) Korean anthracite with respect to heating rate

(a)			
Condition	Region (X range)	n (reaction order)	A (pre-exponential factor)
5 °C/min	0.1~0.6	5.153	4.01×10 ¹⁶
	0.75~0.95	0.5226	1.07×10 ⁶
10 °C/min	0.1~0.6	5.1516	4.04×10 ¹⁶
	0.75~0.95	0.8123	1.91×10 ⁶
20 °C/min	0.1~0.6	4.9674	3.84×10 ¹⁵
	0.75~0.95	1.0475	2.40×10 ⁵
30 °C/min	0.1~0.6	5.1161	4.32×10 ¹⁵
	0.75~0.95	1.3974	2.53×10 ⁵
(b)			
Condition	Region (X range)	n (reaction order)	A (pre-exponential factor)
5 °C/min	0.1~0.95	0.7453	1.39×10 ⁶
10 °C/min	0.1~0.95	0.8661	1.38×10 ⁶
15 °C/min	0.1~0.95	1.006	3.31×10 ⁶
20 °C/min	0.1~0.95	0.7453	4.16×10 ⁶

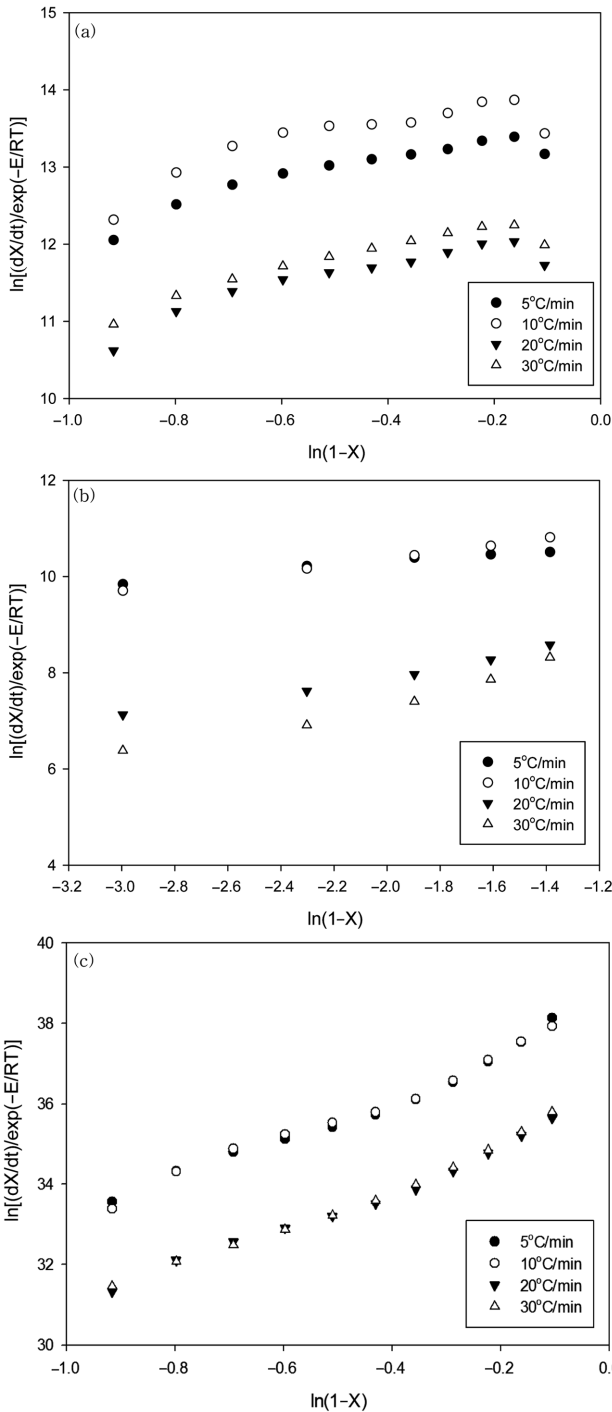


Fig. 7. Activation energies based on the conversion level for thermal decomposition by Friedman's and Flynn-Wall-Ozawa method (a)wood-pellet(2nd region), (b)wood-pellet(3rd region), (c) Korean anthracite.

따라 2차 구간(X=0.1~0.6) 및 3차 구간(X=0.75~0.95)에 대해 각각 0.05씩 증가시킨 연소 전환율에 따라 ln[(dX/dt)/exp(-E/RT)]와 ln(1-X) 값들의 직선 변화 기울기와 절편으로부터 반응차수 및 빈도인자를 구하여 Table 6(a)에 나타내었다. 또한 국내무연탄에 대해서도 같은 방법으로 Fig. 7(c)와 같이 2차 구간(X=0.1~0.95)에서 반응차수 및 빈도인자를 구하여 그 결과를 Table 6(b)에 나타내었다.

Friedman 방법을 이용하여 계산한 활성화에너지, 반응차수 및 빈도인자 값을 이용하여 목재펠릿과 국내무연탄의 비등온 조건에서의 연소 반응식을 구하면 Table 7과 같다. 대부분의 반응이 발생하는 목재펠릿의 탈휘발 구간인 2차구간과 국내무연탄의 대부분 반응이 일어나는 최 연소구간인 2차구간에 대해 모든 승온 조건결과를 비교하면 반응차수는 큰 차이가 없지만 반응 인자는 목재펠릿이 훨씬 큰 값을 가짐을 알 수 있다. 이는 목재펠릿의 탈휘발에 의한 반응 속도가 국내무연탄의 최 연소 속도에 비해 매우 빠른 것을 의미하며, 국내무연탄 연소 조건으로 설계 제작된 동해화력 순환유동층 보일러의 1차, 2차 공기량 조절이 필요한 것을 의미한다고 하겠다.

4-4. 목재펠릿 및 국내무연탄의 연소 반응 메카니즘 결정

목재펠릿 및 국내무연탄의 고체상 연소 반응 메카니즘을 구하기 위해 Coats-Redfern 방법을 이용하여 그 특성을 분석하였다. 승온 속도에 따라 활성화에너지 및 상관관계의 변화가 다소 있지만, 반응 메카니즘의 표현이 가장 잘 나타날 수 있는 가장 느린 승온속도 (5 °C/min)에 대해서 활성화에너지와 그 상관계수를 구하였다.

Table 7. Reaction rate equation of wood-pellet and Korean anthracite combustion

reaction rate equation of combustion	
wood-pellet	2nd Region $\frac{dX}{dt} = 4.01 \times 10^{16} \exp\left(-\frac{21,192}{T}\right)(1-X)^{5.153}$
	3rd Region $\frac{dX}{dt} = 1.07 \times 10^{16} \exp\left(-\frac{9,819}{T}\right)(1-X)^{0.5226}$
Korean Anthracite	2nd Region $\frac{dX}{dt} = 1.39 \times 10^6 \exp\left(-\frac{12,823}{T}\right)(1-X)^{0.7453}$

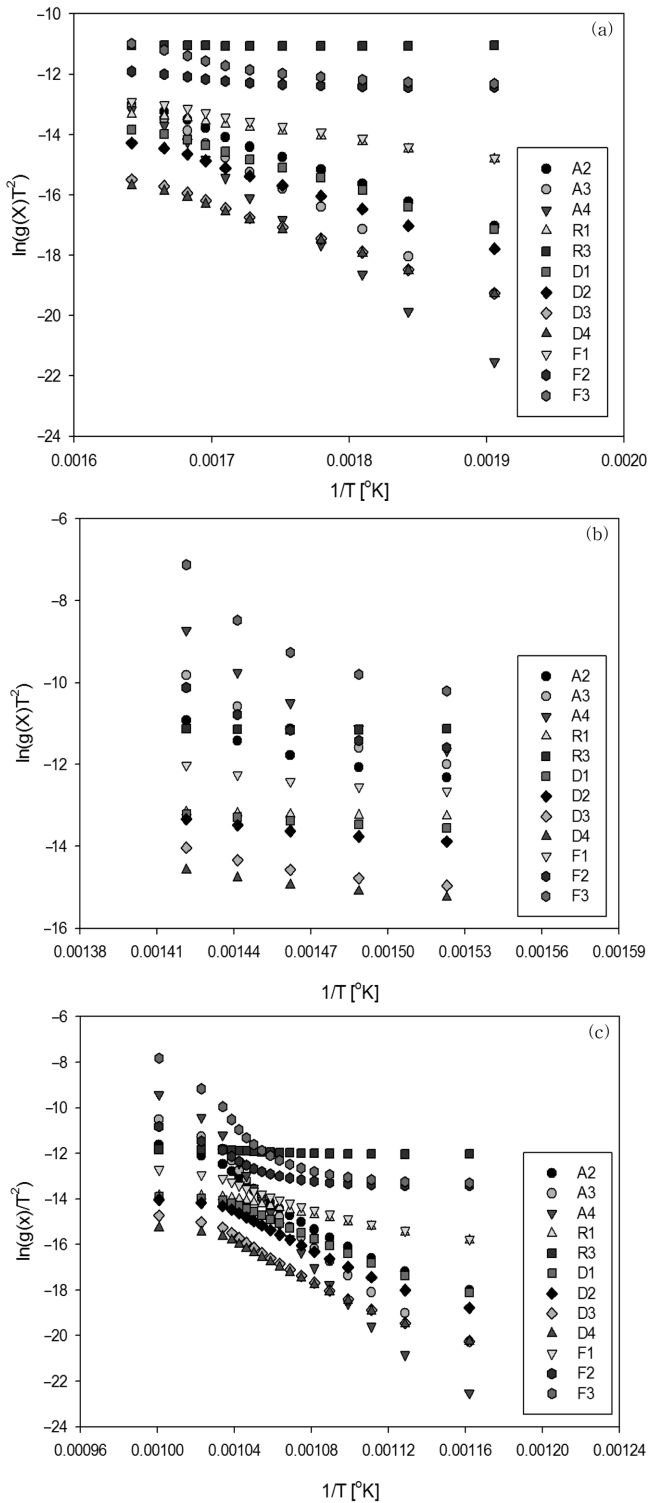


Fig. 8. Curves indicating the solid-state mechanism by using Coats Redfern Method (a) wood-pellet, (b) Korean anthracite.

우선 목재펠릿에 대해, 식 (7)에 따라 Table 2에 나열되어 있는 모든 $g(X)$ 함수에 대해 Fig. 8(a), (b)와 같이 2차 구간($X=0.1\sim 0.6$) 및 3차 구간($X=0.75\sim 0.95$)까지 0.05씩 증가시킨 연소 전환율에 따라 $\ln[g(X)/T^2]$ 와 $1/T$ 값들의 직선 변화 기울기를 통해 활성화에너지 및 빈도 인자를 구하여 Table 8(a)에 정리하여 나타내었다. Table 8(a)에서 보듯이 2차 구간에 대해서는 상관계수가 상대적으로 가장

Table 8. Activation energies of (a)wood-pellet and (b)Korean anthracite obtained from the Coats-Redfern method for several solid-state processes at 5 °C/min

(a)				
Method $g(X)$	X range	R ²	E (Activation Energy)	A (pre-exponential factor)
A ₂	0.1 ~ 0.6	0.9968	31.40	6.99E+10
	0.75 ~ 0.95	0.9374	26.64	4.68E+08
A₃	0.1 ~ 0.6	0.997	48.22	7.07E+16
	0.75 ~ 0.95	0.941	41.31	4.64E+13
A ₄	0.1 ~ 0.6	0.997	65.04	7.15E+22
	0.75 ~ 0.95	0.9427	55.97	4.61E+18
R ₁	0.1 ~ 0.6	0.9958	11.72	4.50E+03
	0.75 ~ 0.95	0.9636	1.94	1.24E+00
R ₃	0.1 ~ 0.6	0.0304	0.034	2.64E+00
	0.75 ~ 0.95	0.0013	0.024	2.40E+00
D ₁	0.1 ~ 0.6	0.9966	25.684	2.97E+08
	0.75 ~ 0.95	0.9861	6.58	3.21E+01
D₂	0.1 ~ 0.6	0.9975	27.438	7.96E+08
	0.75 ~ 0.95	0.9753	10.648	5.14E+07
D ₃	0.1 ~ 0.6	0.9976	29.39	1.14E+09
	0.75 ~ 0.95	0.9545	17.86	4.20E+04
D ₄	0.1 ~ 0.6	0.9977	28.08	3.29E+08
	0.75 ~ 0.95	0.9678	12.92	7.40E+02
F ₁	0.1 ~ 0.6	0.9965	14.57	6.91E+04
	0.75 ~ 0.95	0.9242	11.97	4.71E+03
F ₂	0.1 ~ 0.6	0.791	3.94	2.50E+01
	0.75 ~ 0.95	0.867	27.13	1.34E+09
F ₃	0.1 ~ 0.6	0.8592	10.13	9.18E+03
	0.75 ~ 0.95	0.8775	56.95	3.76E+19
(b)				
Method $g(X)$	X range	R ²	E (Activation Energy)	A (pre-exponential factor)
A ₂		0.9870	89.46	4.04E+14
A ₃		0.9873	136.04	2.05E+25
A ₄		0.9875	182.61	1.04E+36
R ₁		0.9818	28.70	2.55E+00
R ₃		0.9122	3.35	2.55E+04
D ₁	0.1 ~ 0.95	0.9840	61.09	4.11E+07
D ₂		0.9873	68.58	1.47E+09
D ₃		0.9890	78.51	9.14E+10
D ₄		0.9883	71.82	2.06E+09
F₁		0.9860	42.89	7.98E+05
F ₂		0.8478	31.57	7.06E+01
F ₃		0.8604	66.82	3.17E+10

낮은 R₃, F₂, F₃를, 3차 구간에서도 이와 마찬가지로의 기준으로 A₂, A₃, R₃, F₁, F₂, F₃를 반응 메커니즘 해석에서 제외하였다[14]. 앞서 설명한 바와 같이 활성화에너지 및 반응속도 상수값을 기준으로, 2차 구간에서는 사이클 곡선(Sigmoidal curves) 형태를 가지며 핵화 및 성장 모델 Avrami equation(2)을 따르는 A₃, 3차 구간에서는 감속곡선(Deceleration curves) 형태를 가지며 2차원 확산 모델인 Valenci equation를 따르는 D₂가 가장 적합한 것으로 판단된다. 앞서 Friedman 방법으로 계산한 활성화에너지 값 및 반응속도 및 빈도 인자 값이 가장 유사한 것으로 보이기 때문이다. 국내무연탄에 대해서도 계산한 결과를 Fig. 8(c) 및 Table 8(b)에 나타내었으며, 앞서 설명한 방

범으로 확인한 결과, 감속곡선(Deceleration curves) 형태를 가지며 화학 반응 1차 모델(F₁)이 가장 유사한 반응 메카니즘으로 판단되었다.

앞선 결과에서 보듯이 두 연료는 고체상 연소반응 메카니즘이 다름을 확인할 수 있었다. 국내무연탄은 고정탄소(좌)의 연소에 의한 1차 화학 반응이 주로 이루어지는 것에 비해 목재펠릿은 탈휘발에 의한 핵화, 성장 모델 및 2차원 확산이 주로 이루어지는 것으로 보인다.

4.5. 목재펠릿 및 국내무연탄의 좌 연소 특성

목재펠릿과 국내무연탄의 좌에 대해 TGA에서 등온조건의 연소 전환율로부터 얻은 data를 Arrhenius plot을 통해 연소반응성 지수를 구하여 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 두 연료 모두 반응 온도가 상승함에 따라 화학반응 율속단계(chemical reaction control regime), 기공확산 율속단계(pore diffusion control regime), 기체막 율속단계(gas film control regime)를 거침을 확인할 수 있었다. 하지만 각 단계별 반응 온도는 연료에 따라 다름을 나타내었다. 화학반응 율속단계에서는 목재펠릿의 좌는 400 °C 이하에서, 국내무연탄의 좌는 600 °C 이하에서 반응이 이루어짐을 볼 수 있다. 또한 반응 기체(산소)와 연료의 혼합이 주 반응 속도를 결정하는 단계

Table 9. Reaction rate equation of wood-pellet and Korean anthracite char combustion

	reaction rate equation of char combustion
wood-pellet	$\frac{dX}{dt} = 2.55 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{13824}{T}\right)(1-X)^{2/3}$ (for chemical reaction control regime)
Korean Anthracite	$\frac{dX}{dt} = 1.492 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{25767}{T}\right)(1-X)^{2/3}$ (for chemical reaction control regime)

인 기체막 율속단계에서는 목재펠릿의 경우 500 °C 이상, 국내무연탄의 경우 700 °C 이상에서 이루어짐을 확인하였다. 이 중 열중량 분석기의 형태, 연소용 공기량 변화 및 기타 환경변화에 대해 가장 독립적인 반응인 화학반응 율속단계(chemical reaction control regime)에서의 활성화에너지 및 빈도 상수를 이용하여 좌 연소 반응식을 구해 Table 9에 나타내었다. 활성화에너지의 경우, 목재펠릿은 27.47 kcal/mol, 국내무연탄은 51.2 kcal/mol로 목재펠릿의 활성화에너지가 낮은 것으로 나타났다. 또한, 빈도 상수는 2.55×10^{12} , 1.49×10^{10} 으로 목재펠릿이 더 높음을 알 수 있다. 이는 목재펠릿의 좌가 연소반응성이 더 높아 상대적으로 연소하기 좋은 연료임을 나타내는 것이다. 따라서 국내무연탄에 비해 목재펠릿의 좌가 낮은 온도에서 반응이 시작이 되고 반응성 및 반응속도도 빨라 혼소시 연소로 내의 연소분위기가 향상될 것으로 판단된다.

5. 결 론

본 연구에서는 국내 상용 순환유동층 보일러에서 연료로 사용하고 있는 저급 국내무연탄과 혼소용 연료로 이용할 예정인 목재펠릿의 각각의 연소 특성을 조사하기 위해 열중량 분석기(TGA)를 이용하여 실험을 수행하였다.

비등온 실험 결과를 Friedman 방법으로 해석한 결과, 가장 무게감량이 큰 2차 구간에서의 목재펠릿 및 국내무연탄의 활성화에너지는 44.12, 21.45 kcal/mol이었으며, 반응차수 및 빈도인자는 각각 5.1516, 0.8661 및 4.04×10^{16} , 1.38×10^6 (s⁻¹)임을 확인할 수 있었다.

고체상 연소반응 메카니즘은 목재펠릿의 경우, 2차 구간에서는 탈휘발에 의한 핵화, 성장 모델 및 3차 구간에서는 2차원 확산이 주로 이루어지는 것으로 보이며, 이에 비해 국내무연탄은 고정탄소(좌)의 연소에 의한 1차 화학 반응이 주로 이루어지는 것으로 판단되었다.

좌 연소 반응의 경우, 화학반응 율속단계(chemical reaction control regime)에서의 활성화에너지는 목재펠릿의 경우, 27.47 kcal/mol, 국내무연탄은 51.2 kcal/mol로 목재펠릿의 활성화에너지가 낮은 것으로 나타났다. 또한, 빈도 상수는 2.55×10^{12} , 1.49×10^{10} 으로 목재펠릿이 더 높음을 알 수 있다. 이는 목재펠릿의 좌가 연소반응성이 더 높아 상대적으로 연소하기 좋은 연료임을 나타내는 것이다. 따라서 국내무연탄에 비해 목재펠릿의 좌가 낮은 온도에서 반응이 시작이 되고 반응성 및 반응속도가 빨라 혼소시 연소로 내의 연소분위기가 향상될 것으로 예상된다. 이러한 결과를 기반으로 향후 목재펠릿과 국내무연탄의 혼소 시 발생하는 연소반응성의 변화에 대한 심도 있는 고찰이 필요할 것으로 판단된다.

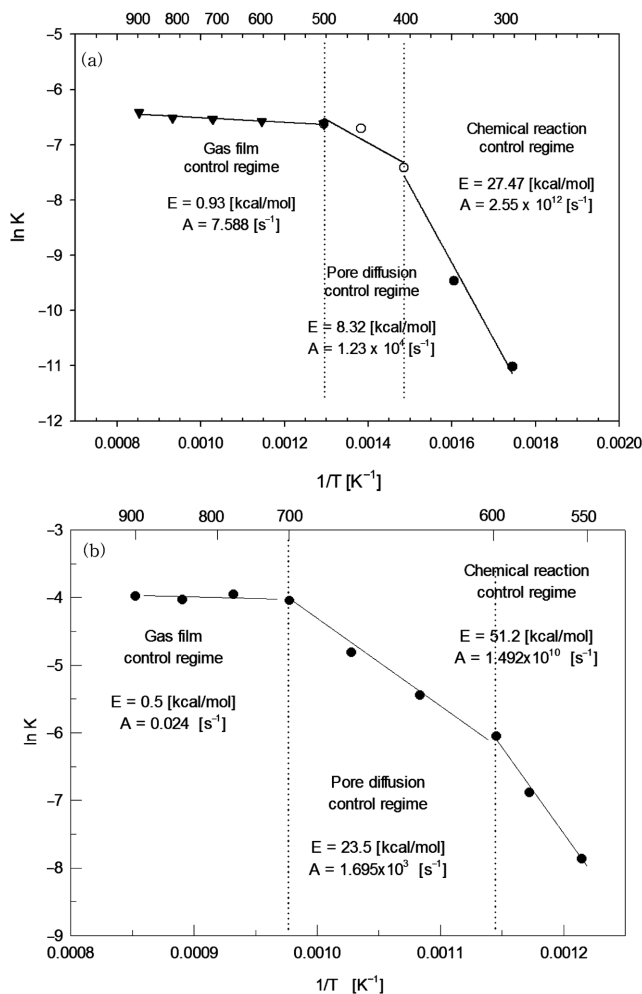


Fig. 9. Arrhenius Plot for Combustion Reaction (a) wood-pellet, (b) Korean anthracite.

감 사

본 연구는 환경부 Eco-STAR 프로젝트 및 한국동서발전(주)의 연구지원으로 수행된 결과로 이에 감사드립니다.

사용기호

A	: pre-exponential factor[min^{-1}]
B_{solid}	: starting material
C_{solid}	: solid product during the disappearance of B_{solid}
D_{gas}	: gas product during the disappearance of B_{solid}
E	: activation energy[kcal/mol]
f(X)	: function of X, depending on the particular decomposition mechanism
g(X)	: integral function of conversion
n	: decomposition orders
R	: gas constant[1.987×10^{-3} kcal/mol·K]
R^2	: square of regression coefficient
t	: reaction time[min]
T	: absolute temperature[K]
W_0	: initial weight of the sample[mg]
W_t	: weight of the sample at time t[mg]
W_{∞}	: weight of the sample at equilibrium[mg]
X	: degree of decomposition
β	: heating rate[$^{\circ}\text{C}/\text{min}$]

참고문헌

1. Miller, B. G. and Tillman, D. A., "Combustion Engineering Issues for Solid Fuel System," Elsevier(2008).
2. Hodgkinson, N., Thurlow, G. G., Thurlow, "Combustion of Low-grade Material in Fluidized Bed," AIChE symposium series **73** (161), 109-114(1977).
3. Kim, D. W., Lee, J. M., Kim, J. S. and Kim, J. J., "Co-combustion of Korean Anthracite with Bituminous Coal in a Circulating Fluidized Bed Combustor," *Korean J. Chem. Eng.* **24**(3), 461-465 (2007).
4. Choi, Y. S., "Coal/RDF Co-combustion in the Circulation Fluidized Bed Coal Boiler," *J. Korea. Soc. Waste Manage.*, **24**(7), 598-603(2007).
5. Kim, D. W., Lee, J. M. and Kim, J. S., "Economic Feasibility of Conversion of the Pulverized Coal Firing Boiler using Korean Anthracite into a Circulating Fluidized Bed Boiler," 20th International conference on FBC, 262-270(2009).
6. Lee, J. M., Kim, D. W., Kim, J. S., Kim, J. J. and Kim, H. S., "Co-combustion of Korean Anthracite with Bituminous Coal in a Circulating Fluidized Bed Combustor," *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**(5), 489-497(2006).
7. Sun, J. T., Huang, Y. D., Gong, G. F. and Cao, H. L., "Thermal Degradation Kinetics of Poly(methylphenylsiloxane) Containing Methacryloyl Groups," *Polym. Degrad. Stabil.*, **91**, 339-346(2006).
8. Friedman, H. L., "Kinetics of Thermal Degradation of Char-forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic," *Journal of Polymer Science* **6**(1), 183-195(1964).
9. Ozawa, T., "A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**(11), 1881-1886(1965).
10. Flynn, J. H. and Wall, L. A., "General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers," *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A, Phys. Chem.*, **70A**(6), 487-523 (1966).
11. Coats, A. W. and Redern, J. P., "Kinetics Parameters from the Thermogravimetric Data," *Nature(Lond)*, **201**, 68-69(1964).
12. Shin, I. S., Kim, U. Y., Sung, M. S., Kang, Y., Yoon, B. T. and Choi, M. J., "Investigation on Pyrolysis Characteristics of Waste Polystyrene Plastics(Yakult Bottles) Using TGA," *J. Korea Soc. Waste Manage.*, **25**(1), 36-42(2008).
13. Lee, J. M., Kim, D. W. and Kim, J. S., "Reactivity Study of Combustion for Coals and Chars in Relation to Volatile Content," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(2), 489-495(2008).
14. Yorulmaz, S. Y. and Atimtay, A. T., "Investigation of Combustion Kinetics of Treated and Untreated Waste Wood Samples with Thermogravimetric Analysis," *Fuel Process. Technol.*, **90**, 939-946(2009).