

석탄점화온도의 직접적인 측정에 의한 착산화 반응을 도출에 대한 연구

권중서 · 김량균 · 송주현* · 장영준* · 전충환*[†]

부산대학교 기계공학부 대학원, *부산대학교 기계공학부
(2011년 7월 18일 접수, 2011년 11월 28일 수정, 2011년 11월 30일 채택)

A Study on Char Oxidation Kinetics by Direct Measurement of Coal Ignition Temperature

Jong-Seo Kwon, Ryang-Gyoon Kim, Ju-hun Song*,
Young-june Chang*, and Chung-hwan Jeon*[†]

Graduate School of Mechanical Engineering, Pusan National University,
*School of Mechanical Engineering, Pusan National University

(Received 18 July 2011, Revised 28 November 2011, Accepted 30 November 2011)

요 약

본 연구의 목적은 한국화력발전소에서 사용되는 석탄의 착 산화반응을 연구하는 것이다. 석탄착 산화반응은 입자의 점화온도에 근거한 Semenov의 열착화이론을 활용하여 도출하였다. 석탄착의 입자를 열전대를 통해 직접 가열 및 온도 측정을 할 수 있으며, 광각기 센서를 통해 석탄착점화시 발생하는 빛의 강도를 계측함으로써 점화시점을 결정 할 수 있는 실험장치를 제안 하였다. 아역청탄인 Wira와 역청탄인 Yakutugol의 석탄착 점화온도는 입자 직경의 변화에 따라 측정하였으며, 입자의 직경이 커질수록 석탄착 점화온도는 상승하였다. 입자 직경에 따른 석탄착 점화온도의 결과를 통해 활성화에너지 및 빈도인자를 도출하였다. 본 연구를 통해 도출한 석탄착 산화반응을 값은 기존의 연구 데이터와 비교한 결과 유사함도 확인할 수 있었다.

주요어 : 석탄착, 산화반응, 점화온도, Semenov의 열착화이론

Abstract— The experiment was designed to study the char oxidation kinetics of pulverized coals commonly utilized in Korean power plants. The kinetics has been estimated using the Semenov's thermal spontaneous ignition theory adapted to coal char particle ignition temperature. The ignition temperature of coal char particle is obtained by a direct measurement of the particle temperature with photo detector as well as by means of a solid thermocouple which is used as both a heating and a measuring element. The ignition temperatures for subbituminous coal, Wira, and bituminous coal, Yakutugol, have been measured for 4 sizes in the range of 0.52-1.09 mm. The ignition temperature of the particle increases with the increasing diameter. The results were used to calculate the activation energy and the pre-exponential factor. As a result, the kinetic parameters are in an agreement with ones reported from other investigations.

Key words : Coal char, Oxidation kinetics, Ignition temperature, Thermal spontaneous ignition theory

1. 서 론

[†]To whom corresponding should be addressed.
Department of Mechanical Engineering, Pusan national University
Gijeingwan 30 San Jangjeondong, Geumjeong-Ku,
Busan, 607-735, Korea
Tel : 051-510-3051; E-mail : chjeon@pusan.ac.kr

고유가 시대를 대비한 에너지 절약, 지구 온난화 방지를 위한 움직임이 활발한 가운데 화석연료인 석

탄이 다시 주목 받고 있다. 우리나라의 40% 이상의 전력에너지를 화력발전소에서 담당하고 있으며, 대부분은 석탄 연료를 사용하고 있기 때문에 석탄 연소기술에 대한 관심이 집중되고 있다. 화력발전소의 연소기술은 미분탄 연소, 유동층 연소 그리고 고정층 연소로 나눌 수 있는데 그 중에서 연소효율이 높고 고부하 운전이 용이한 장점이 있는 미분탄 연소를 우리나라의 화력발전소에서 가장 많이 활용하고 있다 [1].

석탄 연소는 많은 연구자들에 의해 건조, 열분해, 최산화 반응의 과정으로 정의되었다. 특히, 석탄의 발열량은 최산화 반응과정에서 대부분 얻어지므로 에너지 관점에서 볼 때 가장 중요한 과정이다 [1].

이에 따라 최산화 반응은 선행 연구자들에 의해 많은 연구가 이루어졌다. 대표적인 방법으로는 질량측정을 기반으로 한 회질량추적(Ash traced)방법, 가스 측정을 기반으로 한 배기가스(CO/CO₂)방법, 입자직경변화를 측정하는 방법 그리고 입자 온도측정을 기반으로 한 에너지 평형(Energy balance)방법이 있다 [2-10]. 그러나 회질량추정법은 입자의 산화과정에서 주위 가스온도로 가정하거나 석탄회는 반응에 참여하지 않는다는 가정하에 분석하는 방법으로 포집효율과 샘플에 영향을 받고, 배기가스방법은 좌에 남겨진 휘발물질의 가스를 보정해야 하는 단점이 있으며, 입자직경측정방법은 기본적으로 구(Spherical)로 가정을 하였다는 점과 일정한 온도에 일정한 밀도를 가지고 있다고 가정하는 단점이 있다. 이에 따라 많은 선행 연구자들은 위의 방법이 가진 단점을 최소화 할 뿐만 아니라 반응율의 근본적인 인자인 입자온도를 실험적으로 취득하여 에너지평형방법으로 석탄최 산화반응율을 도출하였다. 그러나 에너지평형방법으로 석탄최산화반응율을 연구함에 있어서 대부분의 연구는 이색 온도계(Two-color pyrometer)의 실험방법을 통해 간접적인 방법으로 입자온도를 취득하였다는 단점이 있다.

따라서, 본 연구는 화력발전소에서 사용되는 석탄최 산화반응과정에서 직접적으로 입자온도를 측정함으로써 반응율을 도출하였다. Semenov의 열착화이론을 적용하여 반응율을 도출하였으며, 석탄최의 입자온도를 직접 측정하는 방법과 석탄최의 점화온도를 결정하는 방법을 제안 하였다. 마지막으로 도출된 반응율의 데이터와 선행 연구자들의 데이터를 비교함으로써 그 일치성을 확인하였다.

2. 이론적 고찰

Semenov의 열착화이론은 석탄최 산화반응을 한 개의 총괄 반응으로 고려하여, 석탄최와 산소의 반응에 의한 발열 속도가 주위로의 열손실 속도 보다 같거나 크면 점화가 일어나는 것이다 [11-18].

$$Q_G(T_i) = Q_L(T_i) \tag{1}$$

$$k_o \exp(-E/RT) A \Delta H_c = hA(T_p - T_g) + \sigma \varepsilon A(T_p^4 - T_g^4) \tag{2}$$

식 (1)은 석탄최에 의한 발열과 주위로의 열손실을 에너지 평형 방정식으로 표현하였으며, 식 (2)에서 묘사된 것과 같이 석탄최의 발열은 반응율과 발열량의 조합이며 열손실은 대류와 복사열로 정의하였다.

$$\left(\frac{dQ_G}{dT} \right)_{T_i} = \left(\frac{dQ_L}{dT} \right)_{T_i} \tag{3}$$

$$\frac{Ek_o z_{O_2}^n \Delta H_c}{RT_i^2} \exp(-E/RT_i) = \frac{2\lambda}{d_p} + 4Q\varepsilon T_i^3 \tag{4}$$

식 (3)은 석탄최의 점화온도를 얻기 위해 발열속도에 따른 온도 변화와 열손실 속도에 따른 온도 변화를 온도에 관해 미분하여 식 (4)를 도출하였다. 화학반응과 확산을 동시에 영향을 받을 수 있도록 반응차수(n)는 0.53으로 가정하였으며, 산소농도(Z_{O₂})는 0.21로 하였다.

$$B_i = T_i^2 \left(\frac{2\lambda}{d_p} + 4Q\varepsilon T_i^3 \right) \tag{5}$$

$$\therefore E = - \frac{\ln \left[\frac{B_i}{B_{ir}} \right]}{\frac{1}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{ir}} \right)} \tag{6}$$

$$\therefore k_o = \frac{RB_i}{Ez_{O_2}^n \Delta H_c \exp(-E/RT_i)} \tag{7}$$

활성화 에너지는 선형회귀분석법을 통해 식 (6)이 얻어지며, 얻어진 활성화 에너지를 통해 빈도인자 식 (7)를 도출할 수 있다.

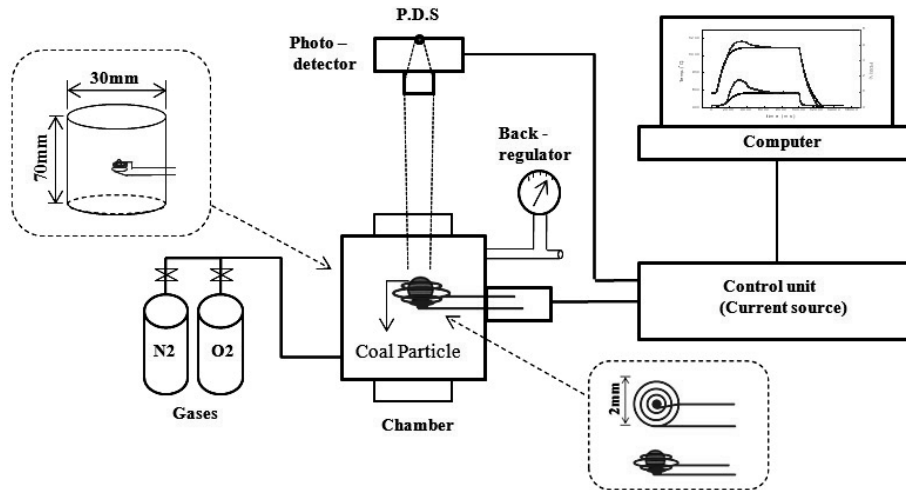


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

3. 실험 장치 및 방법

Fig. 1은 석탄좌 점화온도를 직접적으로 측정하기 위해 모사된 실험장치 개략도이다. 석탄좌(Coal char)의 입자를 열전대(Thermocouple)를 통해 직접가열 및 측정을 할 수 있을 뿐만 아니라 광각기 센서(Photodiode sensor)를 통해 석탄좌하 시 발생하는 빛의 강도를 측정하여 점화시점을 결정할 수 있게 하였다. 석탄좌 입자를 직접가열하고 온도를 측정하기 위해 직경 0.3 mm 인 R-type(Pt/PtRh 13%) 열전대를 사용하였다. 열전대를 외경 2 mm의 코일형구조로 제작함으로써, 입자 표면을 균일하게 가열 할 수 있도록 하였다. Fig. 2에서 보여 지는 것과 같이 1 kHz의 주파수(Frequency)를 기준으로 열전대를 제어하였으며, 1 ms을 한주기로 하여 500 us 동안에는 열전대의 미소전압을 통해 온도를 측정하고 500 us 동안에는 전류를 인가하여 가열을 하였다. 또한 duty 제어를 통해 승온속도(Heating rate)을 조절하였다.

승온속도는 103 K/s까지 제어가 가능하다. 석탄좌의 연소시 발생하는 빛의 강도는 석탄좌 입자에 포커스된 광각기센서를 통해 계측하여 전압으로 환산하였다. Fig. 3은 석탄좌가 없는 경우의 시간 변화에 따른 열전대의 온도와 이때 발생한 열에 의한 빛을 광각기 센서를 통해 얻어진 전압값, 그리고 열전대의 접합부에 0.8 mm의 Wira 석탄좌가 있는 경우의 시간 변화에 따른 열전대의 온도와 광각기센서를 통해 얻어진 빛(Luminous flux)을 전압으로 나타내었다. 연소시에는 석탄좌의 발열에 의해서 더 가열이 될 것이다. 따

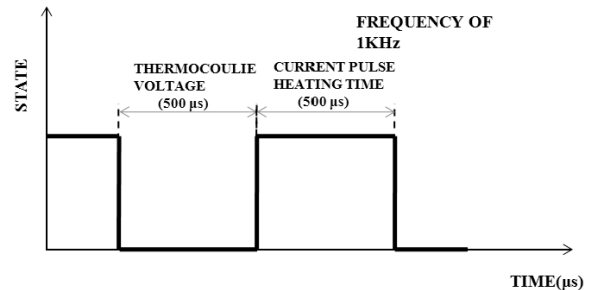


Fig. 2. Pulse oscillation during particle heating and reading.

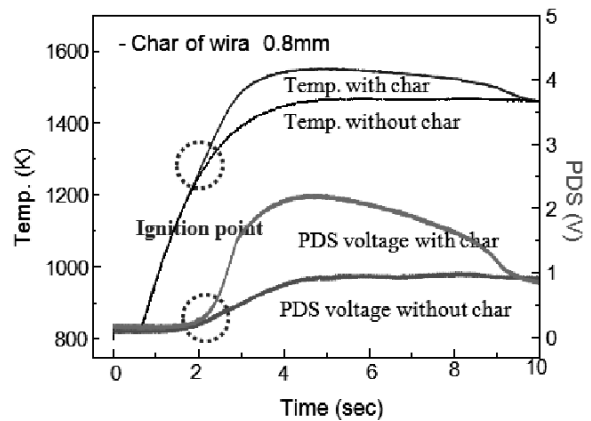


Fig. 3. Determination of ignition temperature.

라서 Fig. 3에서 표시한 것 같이 석탄좌가 있는 경우의 광각기센서 전압값 기울기가 석탄좌가 없는 열전대 자체의 광각기센서 전압값 기울기 보다 커지는 지점을 점화시점으로 정의하였다. 정확한 점화시점을 검증하기 위해서 검증된 광각기센서를 통하여 열전대는 동기화 되어 있기 때문에 광각기센서를 통해 정의된

Table 1. Boundary conditions.

Coal	Proximate (wt. %)				Ultimate (wt. %)						Density (g/cm ³)
	Moi.	VM	FC	Ash	C	H	O	N	S	Ash	
Wira	4.5	43.6	37.9	14.0	66.5	5.2	11.7	1.1	0.9	14.7	0.53
Yakutugol	1.1	19.4	59.1	20.5	70.2	3.5	4.8	0.8	0.04	20.7	0.65

점화시점에서 점화 온도를 얻을 수 있다.

또한 산화반응 전, 후의 표면형상 변화를 통한 연소 특성에 미치는 영향을 살펴보기 위해서, 직경이 0.92 mm 인 Yakutugol과 Wira 석탄의 표면을 SEM으로 촬영하여 나타내었다.

석탄(Raw coal)은 역청탄인 Yakutugol과 아역청탄인 Wira를 채택하였다(Table 1). 밀도(Apparent density)는 일반적인 고체 입자 측정방법으로, Syringe 1 ml의 부피에 0.52 mm의 석탄입자를 채운 후 전자저울(Electronic scale)을 통해 무게를 측정하는 방법으로 실험하였다. 각각 5번의 실험을 통해 평균 값으로 도출한 밀도는 Yakutugol 석탄이 0.65 g/cm³, Wira 석탄이 0.53 g/cm³이다. 석탄좌를 생성하기 위해 반응기(Chamber) 내에 질소분위기를 형성하여 1473 K로 1분 동안 가열하였다. 탈휘발과정에서 스웰링(Swelling)은 없다고 가정하였다. 석탄좌 점화실험을 위해 공기분위기에서 최종온도를 1473 K와 승온온도를 103 K/s로 설정하여 실험하였다.

4. 실험결과 및 고찰

Fig. 4는 Yakutugol과 Wira 석탄좌의 직경변화에 따른 점화온도의 결과이며, Fig. 5는 직경변화에 따른 점화지연시간의 결과이다. Semenov의 열차화이론으로 발열속도가 주위로의 열손실 속도보다 같거나 크면 석탄좌의 점화가 일어난다. Fig. 4에서 Yakutugol과 Wira 석탄좌 입자의 직경이 커질수록 점화온도가 높게 나타남을 확인할 수 있다. 이는 석탄좌 입자의 직경이 커질수록 열손실 속도가 작아지는 대류의($hA(T_p - T_g)$) 영향보다 복사열($\sigma \epsilon A(T_p^4 - T_g^4)$)의 영향이 더 크기 때문이라고 사료된다. 즉, 수식에서 단면적($A = \pi d_p^2$)에 따라서 대류는(d_p)의 영향을 받지만 복사열은(d_p^2)의 영향을 받을 뿐만 아니라 대류의 온도차($T_p - T_g$)보다 복사열의 온도차($T_p^4 - T_g^4$)의 값이 더 크게 나타나므로 고온에서 열손실은 복사열이 더 지배적이다. 이에 따라 석탄좌 입자의 직경이 커질수록 열손실 속도가 빨라져서 더 높은 온도에서 점화가 일어나게 된

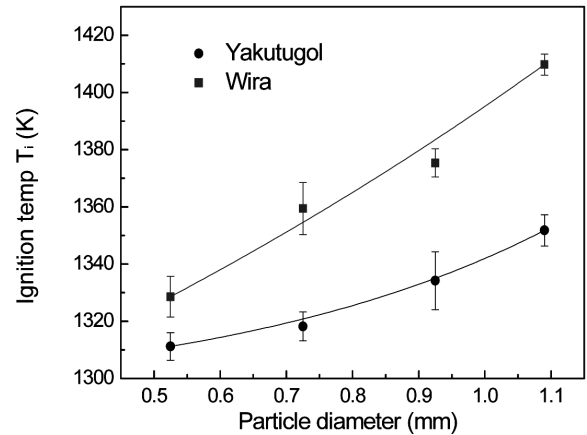


Fig. 4. Effect of particle size on char ignition temperature under air condition.

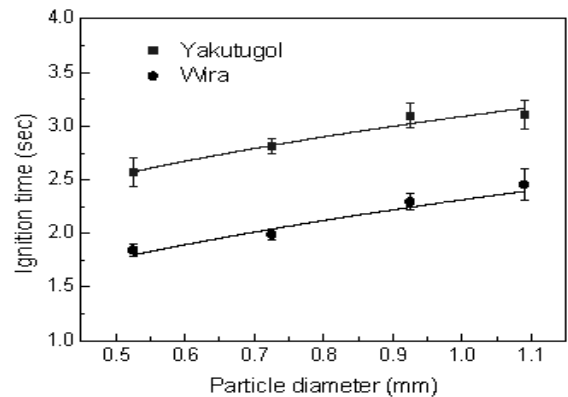


Fig. 5. Effect of particle size on char ignition time under air condition.

다. 또한 반응 측면으로 볼 때 석탄좌 입자의 직경이 커질수록 석탄좌 입자가 질량당 산소와 반응할 수 있는 면적이 작아지기 때문에, 점화지연이 일어나서 점화가 더 높은 온도에서 일어나는 것으로 사료된다.

Fig. 4, 5의 결과와 같이 Yakutugol 석탄좌 보다 Wira 석탄좌의 점화온도가 낮고 점화 지연이 짧음을 확인할 수 있다. 이에 따른 원인으로서는 공업분석을 통한 Table 1의 석탄특성에서 휘발분과 밀도의 차이를 통한 영향이다. 실험에 쓰인 석탄좌는 석탄 연소 중 탈휘발화 과정에서 휘발분이 분출되면서 다공성

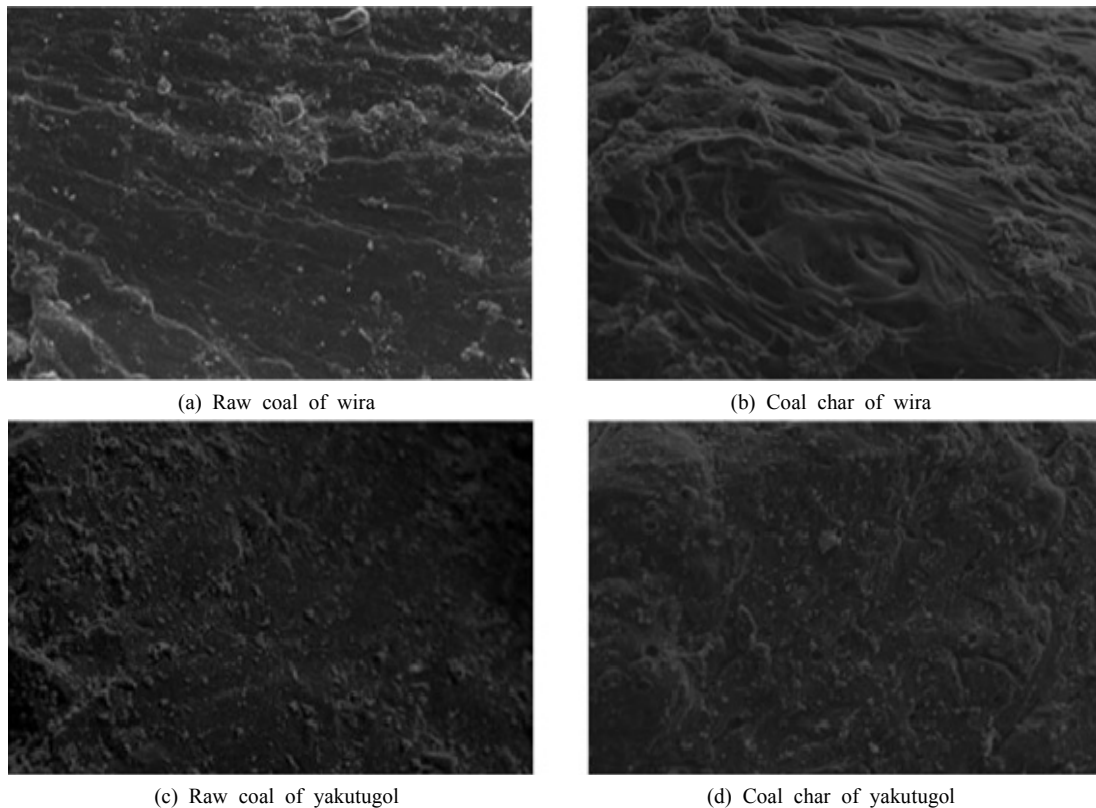


Fig. 6. Comparison by SEM photography of raw coal and coal char.

(Porosity)이 형성되게 된다. 석탄좌인 Fig. 4(b), (d) 보는 바와 같이 다공성의 구형과 장방형의 막대기모양 등 그 형태가 다양하게 나타나는 것을 알 수 있다. Yakutugol의 석탄좌 (d)보다 Wira의 석탄좌 (b)가 다공성의 형성이 매우 많을 것을 확인 할 수 있었다. Wira 석탄이 Yakutugol 석탄보다 휘발성분을 더 많이 함유하고 있기 때문에 탈휘발화 과정에서 휘발분이 더 많이 분출되므로써, Wira 석탄좌가 Yakutugol 석탄좌보다 많은 다공성을 형성하였다. 이에 따라 석탄좌 연소시에 산소와 반응할 수 있는 면적이 넓어졌기 때문에, 반응속도의 증가로 발열속도가 증가되면서 점화지연은 짧아지고 점화온도는 낮아진 것으로 사료된다.

또한, 일반적으로 석탄의 밀도가 높으면 연소시에 필요한 열량도 높다는 것으로 알려져 있다. 이에 따라 Table 1에서 보는 것처럼 Wira 석탄의 밀도가 Yakutugol 석탄보다 낮기 때문에 점화시 필요한 열량이 적어서 점화지연 시간이 짧고 저온에서 점화가 일어나는 것이다. Fig. 7는 식 (6)에 근거하여 선형 회귀 분석법을 통해 얻은 결과이며, 그 기울기가 활

Table 2. Summary of kinetics parameters.

Coal	E (kJ/mol)	k_0 (g/cm ²)
Wira	52.5	0.12
Yakutugol	55.6	0.15
Tomezeck et. al ^[11]	65.3	0.81

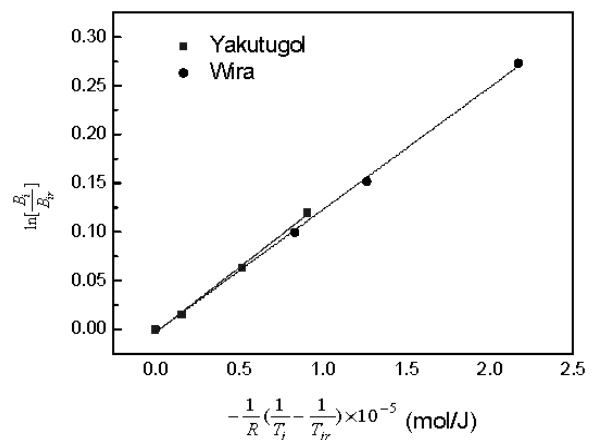


Fig. 7. Determination of the activation energy for char oxidation from the regression fitted against raw data.

성화 에너지이다.

Fig. 7를 통해 얻은 활성화 에너지를 식 (7)에 근거하여 빈도인자를 도출하였고, Wira 석탄좌의 활성화 에너지는 52.5(kJ/mol)이고, 빈도인자는 0.12(g/cm²s)이다. Yakutugol 석탄좌의 활성화에너지는 55.6(kJ/mol)이고, 빈도인자는 0.15(g/cm²s)이다. Table 2는 본 연구를 통해 도출한 Yakutugol과 Wira의 석탄좌 반응율과 무연탄의 석탄좌를 통해 반응율을 도출한 Tomezeck의 연구결과를 비교하였다.

본 연구를 통해 도출한 반응율은 기존의 연구자와 비교한 결과 유사성을 확인할 수 있으며, 특히 고급탄으로 갈수록 석탄좌의 활성화에너지와 빈도인자가 커짐을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 화력발전소에서 사용하는 역청탄인 Yakutugol과 아역청탄인 Wira의 석탄좌 산화반응율을 도출하였다. 석탄점화장치의 실험으로 석탄좌의 단일 입자를 열전대를 사용하여 직접가열 및 측정을 할 수 있을 뿐만 아니라 광가시센서를 통해 석탄 점화시 발생하는 자발광 빛의 강도를 계측함으로써 점화온도를 결정하였다. 석탄좌 직경의 변화에 따라 측정된 이 같은 점화온도를 Semenov의 열착화이론에 적용하여 최산화 반응율을 도출 하였다.

- 1) 석탄좌 직경이 커질수록, 열손실 측면에서는 복사의 영향으로 열손실이 커지고 반응열 측면에서는 질량당 산소와 반응할 수 있는 면적이 작아져서 반응속도와 발열속도가 느려지기 때문에 점화온도가 높아지고 점화지연이 길어졌다.
- 2) 역청탄인 Yakutugol이 탈휘발화과정 후 다공성의 정도가 작음으로 인해 산소와 반응할 수 있는 면적이 작아서 아역청탄인 Wira보다 점화지연이 길며 고온에서 점화가 일어난다.
- 3) 그 결과 산화 반응에 필요한 활성화에너지는 고급탄으로 갈수록 크다.

후 기

본 연구는 2010년도 지식경제부의 지원으로 한국 에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다.

참고문헌

1. Ryang Gyoon Kim, Ju Hun Song, Byoung Hwa Lee, Young June Chang, Chung Hwan Jeon. 2009, "Comparison of Devolatilization Kinetics of Pulverized Coals Utilized in Korea using a DAEM Method," *Koan Chem. Eng. Res.*, Vol. 48, No. 1, pp. 110-115.
2. Byoung-hwa, Lee Ju-hun Song, Ki-tae Kang, Young-june Chang, Chung-hwan Jeon. 2009, "Determination of char oxidation rates with different analytical methods," *KSME(B)*, Vol. 33, No. 11, pp. 876~885.
3. Mitchell, R.E., 1988, 22th International Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, pp. 69-78.
4. Essenghigh, R.H., 1988, 22th International Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, pp. 89-96.
5. Essenhigh, R.H., 1991, *Energy and fuels*, Vol. 5, pp. 41-46.
6. Arthur, J.R., 1951, *Tran. Farad. Soc.*, Vol. 47, pp. 164-178.
7. Waters, B.J., Squires, R.G., Laurendeau, N.M., and Mitchell, R.E., 1988, *Combustion and Flame*, Vol. 74, pp. 91-106.
8. Mitchell, R.E., Kee, R.J., Glarborg, P., and Coltrin, M.E., 1990, in *Twenty-Third Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittusburgh, pp. 1169-1176.
9. Veglio F., Trifoni M., Pagnaelli F., Toro L., 2001, "Shrinking Core Model with Variable Activation Energy: a Kinetic Model of Magnetiferous Ore Leaching with Sulphuric Acid and Lactose," *Hydrometallurgy*, Vol. 60, pp. 167~179.
10. Agnieszka Szubert, Michal L., Zygmunt S. 2006, "Application of Shrinking Core Model to Bioleaching of Black Shale Particles," *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, Vol. 40, pp. 211~225.
11. Jerzy Tomeczek., Juliusz., 1990, "A Method of Direct Measurement of Solid Fuel Particle Ignition Temperature," *The Combustion Institute*, pp. 1163~1167.
12. Ashley S. Hull., and Pradeep K. Agarwal, 1998, "Estimation of kinetic rate parameters for coal combustion from measurements of the ignition temperature Ashley," *Elsevier Science Ltd*, Vol. 77, No. 9/10, pp. 1051-1058.
13. H. J. Mohlen and F. Sowa, 1995, "Factors influencing the ignition of coal particles Studies with a pressurized heated-grid apparatus," *Fuel*, Vol. 74, No. 11, pp. 1551-1554.
14. A. B. Fuertes, E. Hampartsoumian and A. Williams, 1993, "Direct measurement of ignition temperatures of pulverzed coal particles," *Fuel*, Vol. 72, No. 9, pp. 1287-1291.
15. T. F. WALL and V. S. GURURAJAN, 1986, "Combustion Kinetics and the Heterogeneous Ignition of Pulverized

- Coal,” COMBUSTION AND FLAME, Vol. 66, pp. 151-157.
16. Henryk Karcz, Wlodzimierz Kordylewski and Wieslaw Rybak, 1980, “Evaluation of kinetic parameters ignition,” Fuel, Vol. 59, pp. 799-802.
17. Hassan Katalambula, Jun-ichiro Hayashi, and Tadatoshi Chiba, 1997, “Dependence of Single Coal Particle Ignition Mechanism on the Surrounding Volatile Matter Cloud,” Energy & Fuels, Vol. 11, No. 5, pp. 1033-1039.
18. Hassan Katalambula, Jun-ichiro Hayashi and Tadatoshi Chiba, 1996, “Mechanism of Single Coal Particle Ignition Under Microrgravity Condition,” Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 30, No. 1, pp. 146-153.