

초청정 석탄의 탈휘발 반응률에 관한 실험적 연구

유다연* · 이병화* · 송주헌** · 이시훈*** · 전충환***†

* 부산대학교 대학원 기계공학부, **부산대학교 기계공학부, Pusan Clean Coal Center,
*** 한국에너지기술연구원

An Experimental Study on the Devolatilization Kinetics of Ashless coal in Fixed and Entrained Conditions

Da Yeon Yu*, Byoung Hwa Lee*, Ju Hun Song**, Si Hyun Lee*** and Chung Hwan Jeon***†

* School of Mechanical Engineering, Pusan Nat'l Univ.,

** School of Mechanical Engineering, Pusan Nat'l Univ., Pusan Clean Coal Center,

*** Korea Institute of Energy Research

(Received February 17, 2011 ; Revised August 9, 2011 ; Accepted August 12, 2011)

Key Words: Ashless Coal(초청정 석탄), Weight Loss(중량 손실), Devolatilization Kinetics(탈휘발 반응률),
Activation Energy(활성화 에너지)

초록: 본 연구는 낮은 회 성분 함량과 높은 발열량의 특성을 지닌 초청정 석탄의 탈휘발 반응율 특성을 연구하였다. 정적 상태에서의 탈휘발 반응율 특성을 얻기 위하여 TGA 장치를 10°C/min으로 950°C까지 승온시키며 Coats-Redfern 방법을 사용하여 결과를 도출하였고, 동적 상태에서는 DTF(Drop Tube Furnace) 반응로 온도를 각각 500°C, 700°C, 900°C, 1100°C, 1300°C로 변화시켜서 실험을 수행하였으며 single step 방법을 통해 탈휘발 반응율 특성을 얻었다. 본 연구를 통해 도출한 초청정 석탄의 탈휘발 반응율 특성은 기존에 사용되어온 Wira(아역청탄)과 Yakurugol(역청탄)의 탈휘발 특성과 비교하였으며, 정적·동적 상태에서 초청정 석탄의 활성화 에너지가 다른 탄종들에 비해 작게 나타났다.

Abstract: In order to investigate devolatilization characteristics for ashless coal with relatively low ash content and high heating value, an experiment was performed in different bed configurations of TGA and DTF(Drop Tube Furnace) at atmospheric pressure condition. The heating rate was 10°C/min up to 950°C in TGA, while the temperatures of DTF varied from 500 to 1300°C in step of 200°C. A weight loss and particle temperature were obtained to determine devolatilization kinetics. The kinetic parameters including an activation energy and pre-exponential factor for ashless coal were obtained using Coats-Redfern method in TGA and single step method in DTF. Furthermore, the devolatilization kinetics of the ashless coal were compared with the results of different kinds of conventional coal such as sub-bituminous and bituminous. The results show that the activation energy of devolatilization for ashless coal is lower than those of others in fixed and entrained conditions.

- 기호설명 -

A : pre-exponential 상수(1/s)
E : 활성화 에너지(kcal/mol)
k_c : 반응률 상수(1/s)
V : 반응 후 휘발분 질량(g)
V_∞ : 전체 휘발분 질량(g)

V/V_∞ : 휘발분 전환율
t : 시간(s)
T : 입자 온도(K)
T₀ : 초기 온도(K)
β : 가열속도 계수(1/s)
Z : 가열범위(cm)
d : 입자의 직경(cm)
k : 열전도 계수(kcal/cm·s·°C)
ρ : 입자의 밀도(g/cm³)
C_p : 입자의 비열(kcal/g·°C)

† Corresponding Author, chjeon@pusan.ac.kr
© 2011 The Korean Society of Mechanical Engineers

1. 서 론

전 세계적으로 에너지원의 고갈과 온실가스로 인한 환경오염이 국제적인 이슈로 떠오르면서 친환경적이면서 지속적으로 이용 가능한 에너지원을 확보하기 위해 각국에서 많은 연구를 하고 있다.

전력의 40%이상을 화력발전으로 공급하고 있는 우리나라에서는 대부분의 발전용 연료를 해외에서 수입하고 있는데, 석탄의 가격 상승으로 인해 수분과 휘발분의 함량이 높고 고정탄소량이 적은 저열량탄을 사용할 수밖에 없는 실정이다.

이러한 저열량탄의 특성상 휘발성분이 많아지면서 고정탄소가 적어짐으로 탈휘발 과정이 연소 효율에 큰 영향을 미치기 때문에 열분해 과정 중 발생하는 탈휘발 반응률에 관한 연구가 중요해지고 있다.⁽¹⁾

또한 화력발전 후 남는 회 성분은 심각한 환경오염을 야기 시키기 때문에 최근 들어 회분의 문제점을 해결하기 위한 연구들이 많이 이루어지고 있다.⁽²⁾

회 성분을 제거하는 방법에는 극성이나 비극성 용매를 반응시켜 석탄에 포함되어 있는 유기성분을 추출하는 방법과 산이나 알칼리 용액을 이용하여 석탄이 가지고 있는 미네랄을 세정 및 침출하여 제거하는 방법이 있다.⁽³⁾

본 연구에서는 전자의 방법으로 저열량탄을 1-MN(1-methylnaphthalene)이나 NMP(N-methyl-2-pyrrolidinone) 용매를 이용해 회분 함유량을 200 ppm 이하로 만든 초정정 석탄을 가지고 탈휘발 특성을 정적·동적 상태에서 연구를 수행하였으며, Wira(아역청탄)와 Yakutugol(역청탄)의 탈휘발 특성과 비교하였다.

2. 이론적 고찰

정적(고정층) 상태에서의 탈휘발 반응률 측정을 위해 TGA 실험을 수행하였고, 동적(분류층) 상태의 탈휘발 반응률 측정은 DTF를 이용하여 실험을 수행하였다.

2.1 정적상태 반응률 분석방법

정적상태에서의 탈휘발 반응율 분석방법은 CR (Coats-Redfern) 방법을 사용하였다. 이 방법은 근

사법을 사용하여 임의의 반응차수에 대해 활성화 에너지를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 일반적으로 고체 물질의 열분해에 대한 비등온 동역학 방정식은 다음과 같이 표현된다.⁽⁴⁾

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (1)$$

여기서, α 는 전체 휘발물질 당 시간에 따라 변화하는 휘발물질의 양이며, β 는 가열속도 계수이다.

$$\begin{aligned} g(\alpha) &= \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \\ &= \frac{AE}{\beta R} P(u) \end{aligned} \quad (2)$$

식 (2)는 식 (1)을 적분한 식이며, 여기서 $u=E/RT$ 이다.

$$\ln(g(\alpha)) = \ln\left\{\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right\} - \left(\frac{E}{R}\right)\frac{1}{T} \quad (3)$$

그러므로 $g(\alpha)$ 를 알면 식 (3)의 직선식 기울기 ($-E/R$)로부터 E 를 결정할 수 있고, E 값의 절편에 대입해서 A 를 결정하게 된다. 그러나 CR적분법에서도 미분법과 같이 전환율 함수를 결정해야 하기 때문에 Power law 함수를 적용하여 최종식은 다음과 같이 정리한다.

$$\begin{aligned} &\ln\left\{\frac{-\ln(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right\} \\ &= \ln\left\{\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right\} - \left(\frac{E}{R}\right)\frac{1}{T} \end{aligned} \quad (4)$$

본 연구에서는 $n=1$ 로 가정하여 식 (4)를 통해 E 와 A 의 값을 결정하였다.

2.2 동적상태 반응률 분석방법

동적상태에서의 탈휘발 모델은 석탄의 열분해 과정에서 일어나는 탈휘발 반응 속도에 관한 것으로 Kobayashi의 Single step 방법을 사용하였다.⁽⁵⁾ 이때 탈휘발 속도는 남아있는 휘발성 물질의 반응율에 비례한다고 가정했다.

$$\frac{d(V/V_\infty)}{dt} = k_c \left(1 - \frac{V}{V_\infty}\right) \quad (5)$$

이 식에서 V 는 반응 후 휘발분 질량을 나타내고 V_∞ 는 전체 휘발분 질량이다.

$$k_c = A \exp(-E/RT) \quad (6)$$

식 (5)의 반응속도 상수는 식 (6)의 Arrhenius 경험식으로 표현되며, 여기서 E 는 활성화 에너지, A 는 pre-exponential 상수, R 은 기체상수이며, 선형화하여 기울기를 통해 E 를 구할 때 입자온도가 필요하다. 이때 입자 온도(T)는 탈휘발 과정 중 발광을 하지 않기 때문에 입자의 빛 강도를 측정하여 사용하는 이색온도계를 통해 측정할 수 없다. 그래서 본 연구에서 입자온도는 Badzioch⁽⁶⁾의 연구를 통해 얻어진 식을 통해 구하였다.

$$T = Z[1 - \exp(-\beta t)] + T_0 \quad (7)$$

여기서 Z 는 가열범위이고 T_0 는 초기 온도이며 $\beta(1/s)$ 는 가열속도 계수로 다음과 같이 정의된다.

$$\beta = 12k/\rho C_p d^2 \quad (8)$$

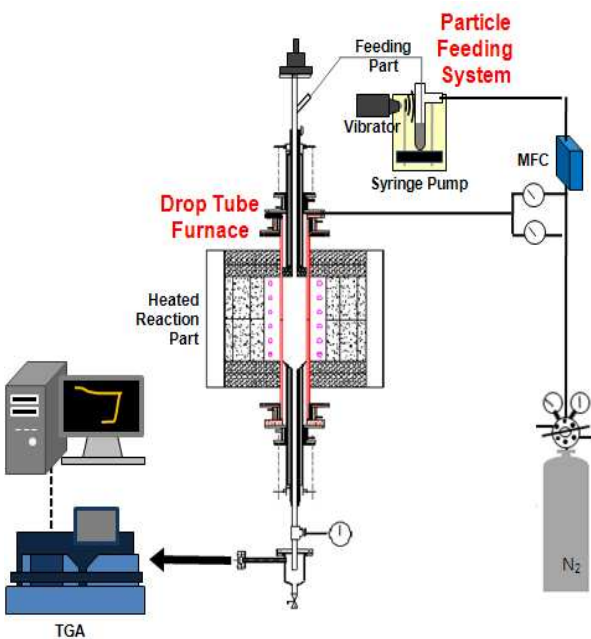


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

식 (8)에서 d 는 입자의 직경을 나타내고 $k(kcal/cm \cdot s \cdot ^\circ C)$ 는 가스의 열전도 계수, ρ 는 입자의 밀도, C_p 로 입자의 비열을 나타낸다.

3. 실험 장치

3.1 실험 장치 구성

본 연구에서는 정적상태와 동적상태에서 초청정 석탄의 탈휘발 특성을 알아보기 위해 TGA(모델명 : TA Q600 SDT)와 DTF(Drop Tube Furnace)를 사용했다.

Fig. 1은 동적상태 탈휘발 실험장치의 개략도로, 전체적인 구성은 크게 세 가지 부분으로 나눌 수 있다. 연료와 반응가스가 공급되는 주입부와 연소로인 반응부, 그리고 반응 후 남겨진 시료를 포집하는 포집부로 구성된다. 연소로인 DTF는 균일하고 다양한 온도와 일정한 압력 하에서 실험을 할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

주입부는 연료와 반응 가스를 투입하는 부분으로 이루어지는데, 반응 가스는 연료를 운반하는 운반가스와 운반가스가 흐르는 튜브의 주위로 투입되는 주반응가스가 있다. 연료의 양과 총 반응가스의 양을 조절할 수 있도록 시린지 펌프(Syringe pump)로 이루어진 것으로 Fig. 2는 공급 시스템의 연료 공급 시스템의 개략도이다.

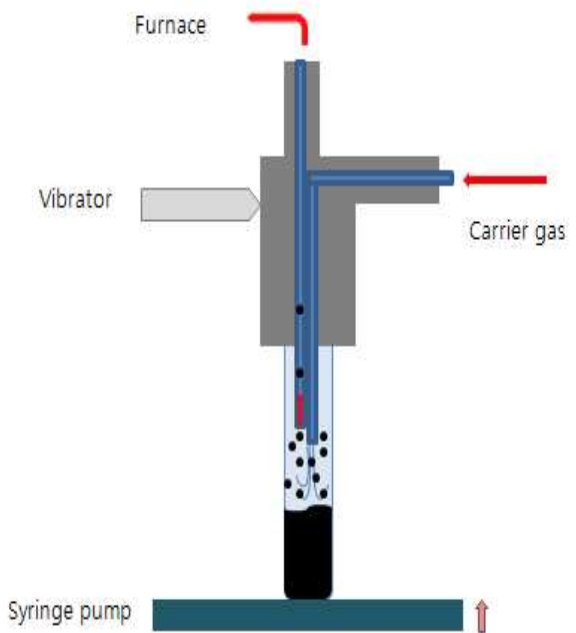


Fig. 2 Schematic diagram of a particle feeding system

Table 1 Proximate analysis of coals

Coals	Proximate analysis(wt %, dry)		
	Volatile matter	Fixed carbon	Ash
Wira	42.38	43.69	13.48
Yakutugol	18.99	67.25	13.76
Ashless	37.49	61.33	1.18

Table 2 Experimental conditions in the DTF

Experimental conditions	Devolatilization
Coals	Wira, Yakutugol, Ashless
Temperature(°C)	500, 700, 900, 1100, 1300
Coal feeding rate(g/min)	0.045
Reaction gas(lpm)	4(N_2)
Carrier gas(lpm)	1(N_2)
Pressure(atm)	atmosphere
Environment	N_2

반응부는 연료와 반응 가스가 만나 화학반응이 일어나는 곳으로 본 실험에서는 열분해과정을 통한 탈휘발 반응율을 구하기 위해 연료와 N_2 (질소)를 공급하였다. 이때 반응부는 SiC 히터를 이용하여 일정한 온도를 유지하게 되는데, DTF는 최대 1500°C까지 온도를 높일 수 있다. 포집부는 반응물을 포집하는 부분으로 더 이상 추가적인 반응을 차단하기 위해 포집 프로브에 냉각수를 흘려 튜브 내 온도를 하강시킨다. 정적 상태의 탈휘발 특성 실험 장치인 TGA는 DTF를 이용한 동적상태 탈휘발 실험에서 얻어진 반응물의 공업 분석에도 사용하였다.

3.2 실험 조건

초청정 석탄의 탈휘발 특성을 비교 분석하기 위해 Wira(아역청탄), Yakutugol(역청탄)을 준비하였고, 각 탄의 공업 분석 결과는 Table 1과 같다.

3.2.1 정적상태 실험 조건

본 실험에서 사용된 TGA는 탄종들의 탈휘발

특성을 얻기 위해 사용하였다. 실험 조건은 장치 내부에 질소만을 공급하고 10°C/min로 107°C까지 올린 후 30분간 등온을 유지하여 수분을 제거하고 다시 950°C까지 승온 후 7분간 등온을 유지시키면서 탈휘발 과정을 진행한다.

3.2.2 동적상태 실험 조건

탈휘발 과정을 위해 DTF내에 질소만을 반응가스로 공급하였다. 이때 연료 공급량은 0.045g/min으로 설정하였고, 반응로의 온도는 각각 500°C, 700°C, 900°C, 1100°C, 1300°C에서 탈휘발 반응율 측정 실험을 했다. 자세한 탈휘발 반응 실험조건은 Table 2에 나타냈다.

4. 실험 장치

4.1 정적상태의 탈휘발 특성

TGA 장치를 이용한 실험을 통해 구한 정적상태에서의 전환율, V/V_∞ 를 식 (4)에 대입하여 Fig. 3과 같이 세 가지 탄종의 탈휘발 반응율을 550~1152K 범위에서 그래프로 나타내었다. 전체적으로 초청정 석탄의 탈휘발 반응율이 높게 나타나고 Wira, Yakutugol순으로 반응율 낮아짐을 알 수 있다. 온도에 따른 반응율의 변화는 기울기에 따라 크게 두 영역으로 나누어지며 Fig. 4와 Fig. 5와 같이 나누어 표현하였다. 따라서 전체 탈휘발 과정은 고온과 저온으로 구성된 두 개 영역으로 나누어지는데, 이 온도를 T_{cut} 이라 정의하고 그 기준은 초청정 석탄, Wira, Yakutugol이 각각 699K, 737K, 814K, 이상일 때와 이하일 때를 고온 영역과 저온 영역으로 나누어 나타냈다.⁽⁷⁾

Fig. 4와 Fig. 5에서 세 종류 석탄 모두의 기울기를 비교해 보면 모든 탄종들이 고온 영역에서 보다 저온 영역에서 기울기 값이 큰 것을 알 수 있고, 기울기를 통해 구해진 활성화 에너지를 비교하여 볼 때 전체적으로 저온 영역에서 활성화 에너지가 높아 탈휘발 반응성이 낮고 고온영역으로 갈수록 활성화 에너지가 낮아 반응성이 높아진다는 것을 알 수 있다. 또한 초청정 석탄이 다른 석탄들보다 낮은 온도에서 탈휘발 반응을 시작하였고, Yakutugol의 경우에는 반응이 느리게 일어나는 것을 확인할 수 있다. 이것은 초청정 석탄의 탈휘발 반응율은 아역청탄과 비슷한 특성을 보이며, 이것은 초청정 석탄에 가벼운 구

Table 3 Kinetic parameters obtained from fixed and entrained conditions

Coals	Fixed condition					Entrained condition	
	$T_{cut}(K)$	Low temperature		High temperature		A(1/s)	E(kcal/mol)
		A(1/s)	E(kcal/mol)	A(1/s)	E(kcal/mol)		
Wira	737	0.010	13.11	1.2E-05	3.15	3074.63	14.36
Yakutugol	814	0.017	15.67	2.87E-05	5.31	6225.44	18.16
Ashless	699	0.006	11.63	1.52E-05	3.10	155.22	9.72

성분(light component)을 많이 포함하고 있기 때문이다.⁽⁸⁾

Table 3은 고온영역과 저온영역에서의 직선기울기와 y축과의 교점으로 구한 E와 A값을 정리한 것으로 활성화 에너지 E는 초청정 석탄이 Yakutugol과 Wira와 비교해 봤을 때 두 온도 영역 모두에서 가장 낮게 나타났고, Wira, Yakutugol 순으로 높아졌다.

즉, 초청정 석탄이 탈휘발 반응을 가장 쉽게 일으키며 Yakutugol의 경우, 휘발 성분을 방출시킬 때 가장 많은 에너지가 필요하다는 것을 알 수 있다. 이러한 탈휘발 속도는 방출된 휘발분의 량과 함께 초기 화염 안정성과 화염속도에 큰 영향을 미치는 인자이다.⁽⁷⁾

4.2 동적상태의 탈휘발 특성

Fig. 6은 세 종류의 탄종에 대해서 DTF를 통해 500, 700, 900, 1100, 1300℃의 각 온도에서 휘발분 전환율 V/V_{∞} 를 보여준다. 이때 가장 많은 휘발분을 가진 Wira는 모든 온도 영역에서 전환율이 가장 높게 나타나고, 초청정 석탄은 저온에서는 전환율이 높게 나타나지만 온도에 따른 전환율의 변화가 가장 낮은 것을 확인할 수 있다.

Yakutugol의 경우에는 500℃에서 거의 탈휘발 반응이 일어나지 않지만 700~900℃에서 전환율이 급격히 증가하여 900℃ 이상에서는 초청정 석탄보다 더 높은 전환율을 보이고 있다.

동적상태에서 초청정 석탄의 탈휘발 반응은 낮은 온도에서는 정적상태의 반응과 마찬가지로 높은 반응률로 인해 아역청탄과 같이 탈휘발 반응이 잘 일어나지만 고온으로 갈수록 휘발분이 적

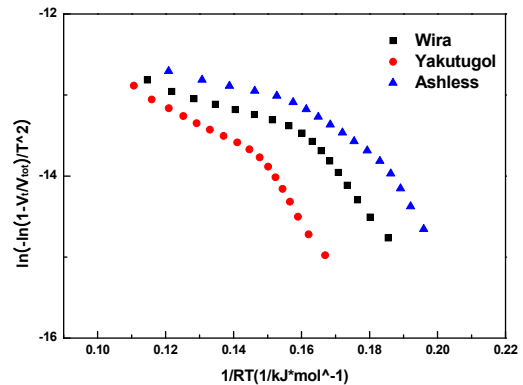


Fig. 3 Arrhenius plot of coals for TGA experiment

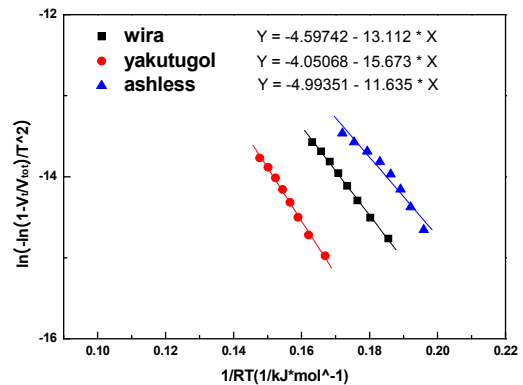


Fig. 4 Arrhenius plot for low temperature of coals in the TGA

은 역청탄에 비해 전환율이 낮아지는 것을 알 수 있다.

Fig. 7에서는 서로 다른 탄종들에 대해서 식 (7)을 통해 도출한 입자온도 범위에서 휘발분의

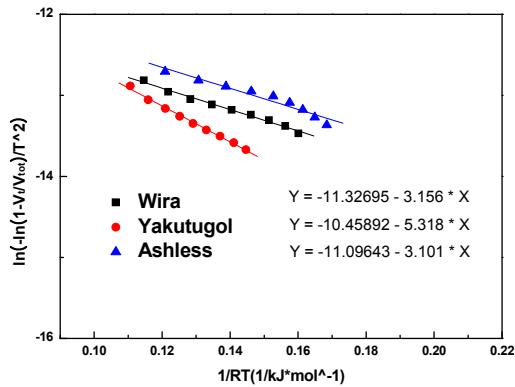


Fig. 5 Arrhenius plot for high temperature of coals in the TGA

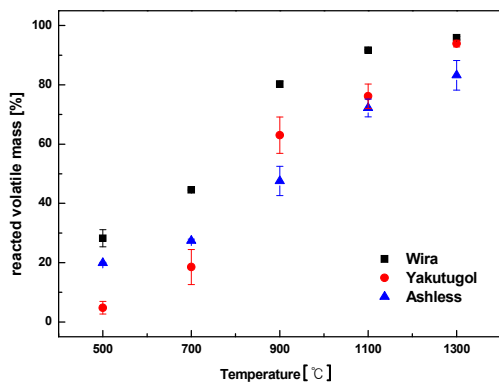


Fig. 6 Variation of reacted volatile with temperature for several coals in the DTF

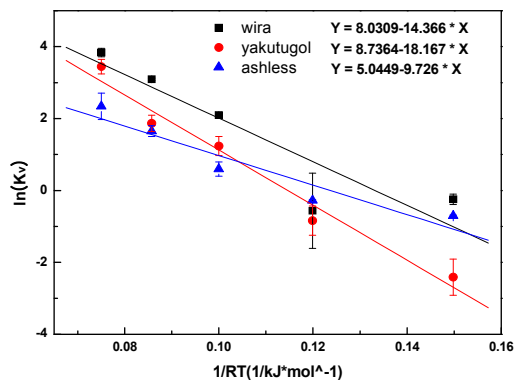


Fig. 7 Arrhenius plot of several coals in the DTF

반응 속도를 Arrhenius plot을 통해 나타내었고 A 와 E의 결과는 Table 3에 정리하였다. 이때 초청

정 석탄은 Wira나 Yakutugol에 비해서 활성화 에너지가 작으며 Yakutugol의 활성화 에너지가 가장 크다.

5. 결론

본 연구에서는 TGA와 DTF를 사용하여 초청정 석탄의 정적·동적 상태에서 열분해 시 탈휘발 반응율에 대한 특성을 연구하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 정적 상태에서의 초청정 석탄의 탈휘발 특성은 전체 온도 영역에서 가장 높은 반응율을 나타내었고, 다른 탄종들에 비해 낮은 온도에서 탈휘발 반응이 시작되었다. 또한, 두 온도 영역으로 나누어 활성화 에너지를 비교했을 때 저온영역의 활성화 에너지가 높게 나타났다.

(2) 동적 상태에서의 초청정 석탄의 탈휘발 특성은 낮은 온도에서는 아역청탄과 같이 높은 반응성으로 인해 탈휘발 전환율이 높지만 고온으로 갈수록 전환율이 낮아지는 것을 확인하였다.

(3) 정적, 동적 상태에서 모두 초청정 석탄의 활성화 에너지가 가장 낮게 나타났고, 이는 탈휘발 반응에 필요한 에너지가 가장 적다는 것을 의미한다.

후 기

본 논문은 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술연구원의 지원으로 연구를 수행하였으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- (1) Kim R. K., Song J. H., Chang Y. J. and Jeon C. H., 2009, "An Experimental Study on Devolatilization Kinetics of Pulverized Coals Utilized in Korean Power Plant using a DAEM Method," *Journal of KSME*, Vol. 48, No. 1, pp. 2471~2474.
- (2) Steel, K.M., Besida, J., O'Donnell, T.A. and Wood, D.G., 2001, "Production of Ultra Clean Coal: Part I-Dissolution Behaviour of Mineral Matter in Black Coal Toward Hydrochloric and Hydrofluoric Acids," *Fuel Processing Technol.*, Vol. 70, No. 3, pp. 171~192.
- (3) Lee, S.H., Kim, S.D., Jeong, S.K., Rhim, Y.J.,

- Kim, D.H. and Woo, K.J., 2008, "Ultrasonic Effect on the Extraction of Ash-free Coal from Low Rank Coal," *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 46, No. 3, pp. 555~560.
- (4) Coats, A.W. and Redfern, J.P., 1965, "Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data," *Journal of Polymer Science*, Vol. 3, No. 11, pp. 917~920.
- (5) Hasashi, K., 1976, "Devolatilization of Pulverized Coal at High Temperatures," *Massachusetts Institute of Technology. Department of Chemical Engineering*, pp. 239~260.
- (6) Badzioch, S. and Hawksley, P. G. W., 1970, "Kinetics of Thermal Decomposition of Pulverized Coal Particles," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, Vol. 9, No. 4, pp. 521~530.
- (7) Park, H.Y. and Kim, Y.J., 2009, "The Distribution of Activation Energy and Frequency Factor for Coal Pyrolysis and Char-air Reaction," *Journal of Energy Engineering*, Vol. 18, No. 1, pp. 9~16.
- (8) Lee, S.H., 2009, "Development of Ashless Coal Preparation and Utilization Technology," *KIER-A92414*.