

순환유동층 적용을 위한 국내 폐플라스틱 고품연료의 등온 열분해 분석

박경일 · 김동원 · 이태희 · 이종민[†]

한전 전력연구원 발전연구소
305-760 대전 유성구 문지로 105
(2013년 7월 17일 접수, 2013년 8월 29일 수정본 접수, 2013년 9월 5일 채택)

Kinetic Analysis of Isothermal Pyrolysis of Korean Refuse Plastic Fuel for Application to Circulating Fluidized Bed Boiler

Kyoung-Il Park, Dong-Won Kim, Tae-Hee Lee and Jong-Min Lee[†]

Power Generation Laboratory, Korea Electric Power Corporation(KEPCO) Research Institute,
105 Munji-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-760, Korea

(Received 17 July 2013; Received in revised form 29 August 2013; accepted 5 September 2013)

요 약

본 연구에서는 국내 상용 순환유동층 보일러에서 아역청탄과 혼소용 연료로 사용예정인 폐플라스틱 고품연료(RPF)의 열분해 반응특성을 규명하기 위해 열전칭 반응기를 이용하여 등온(350, 375, 400, 425, 450, 500, 850 °C) 열분해 실험을 수행하였다. 등온 열분해 결과, 반응온도 구간 375~450 °C에서의 반응모델 변화는 관찰되지 않았으며, 12개 반응모델 중 1차 화학반응(F1)이 가장 적합한 반응모델로 판명되었다. 이때 Arrhenius 식을 사용하여 계산한 활성화에너지는 39.44 kcal/mol이었으며, Iso-conversional 방법을 적용할 경우 활성화에너지 평균값(0.5≤X≤0.9 구간)은 36.96 kcal/mol로 반응모델 결정 여부와 관계없이 유사한 값을 보였다. 한편 순환유동층보일러의 운전온도인 850 °C에서 RPF 입도(d) 변화에 따른 탈휘발 시간은 $t_{dev}=10.38d^{2.88}$ 으로 표현할 수 있었으며, 보일러 내부에서 RPF가 균일하게 연소되기 위해서는 연료 입도와 평균 분산 거리(x)가 $x\leq 1.58d^{1.44}$ 의 상관관계를 만족하여야 함을 확인할 수 있었다.

Abstract – In this study, isothermal (350, 375, 400, 425, 450, 500, 850 °C) experiments were carried out using a custom-made thermobalance to analyze the thermal decomposition properties of refuse plastic fuel (RPF), which is to be used as a cofiring fuel with a sub-bituminous coal at commercial circulating fluidized bed (CFB) boiler in Korea. In isothermal pyrolysis results, no change in the reaction model was observed in the temperature range of 375~450 °C and it was revealed that the first order chemical reaction (F1) is the most suitable among 12 reaction models. The activation energy shows similar results irrespective of application of reaction model in that the activation energy was 39.44 kcal/mol and 36.96 kcal/mol when using Arrhenius equation and iso-conversional method (0.5≤X≤0.9) respectively. Meanwhile, the devolatilization time (t_{dev}) according to particle size (d) of RPF could be expressed as $t_{dev}=10.38d^{2.88}$ at 850 °C, operation temperature of CFB and for even distribution and oxidation of RPF in CFB boiler, we found that the relationship of average dispersion distance (x) and particle size was $x\leq 1.58d^{1.44}$.

Key words: Refuse Plastic Fuel (RPF), Isothermal Pyrolysis, Damkohler Number (D_a), Thermobalance

1. 서 론

석탄화력발전은 현재 국내 총 전력설비의 약 30%를 차지하고 있는 중요한 전력 생산수단 중 하나이다[1]. 그러나, 화력 발전소에서 사용하는 석탄은 대부분 국외에서 수입되고 있으며, 석탄 가격의 상승으로 인한 발전원가의 상승과 더불어 중국 등의 개도국 석탄 소비 증가에 따른 석탄 수급의 어려움이 함께 존재함에 따라 이의 시급한 해결이 요구되고 있다. 또한 발전 산업에서의 CO₂ 배출 문제

는 신재생에너지 의무 할당제(RPS)에 기반을 둔 감축 정책이 2012년에 시행되어 폐기물 에너지 및 바이오매스와 같은 재생 연료 사용의 연료다변화 발전을 통한 실질적인 CO₂ 저감이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

순환유동층 연소 기술은 비교적 광범위한 종류의 화석 연료, 바이오매스 및 폐기물에너지를 사용할 수 있어 연료 제약성이 적을 뿐만 아니라, 노내 탈황 및 낮은 온도에서의 연소를 통해 추가적인 탈질설비가 필요 없는 친환경 고효율 발전을 가능케 하여 에너지원의 소비를 줄일 수 있는 에너지 전환 기술이다[2-4]. 특히, 다양한 연료 사용에 있어 별도 가공이나 미분탄 화력 보일러의 미분화 공정이 필요 없어 매우 매력적인 연소 기술로 평가되고 있다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jmllee@kepri.re.kr

한편, 한국남동발전(KOSEP)에서는 ‘11년 말 여수화력 2호기를 개조한 국내 최대 용량인 340 MW급 순환유동층 보일러의 상업운전을 시작하여 현재까지 저급 아역청탄을 보조연료 도움 없이 고효율, 친환경적으로 운영하고 있으며, 1호기 또한 순환유동층으로 전환하는 작업이 진행 중이다. 아직까지 2호기는 발전연료로 아역청탄을 사용하지만 실질적인 연료다변화 기술 구현을 위해 향후 폐플라스틱 고품연료(RPF, Refuse Plastic Fuel)를 혼소할 계획을 가지고 있다. 그러나 실제 사용하고자 하는 RPF의 단일 크기가 클 뿐만 아니라 연료의 불균일성으로 인해 그 반응(열분해 및 연소 등) 특성이 거의 알려진 바가 없어 이의 순환유동층 적용 기준에 큰 어려움을 겪고 있다.

이에 본 연구에서는 혼소용으로 사용 예정인 RPF(국내 생산)의 반응 특성을 확인하고자 대표성 있는 RPF 연료의 제조를 통해, 순환유동층 투입조건과 유사한 고속 승온(등온 투입)조건에서 열분해 실험을 수행하여 RPF의 반응 특성을 규명하고자 하였다.

2. 이론적 배경

2-1. 반응속도 3요소(Kinetic triplet)

고체 가연성 물질이 열분해 반응이 진행되어 무게감량이 진행되는 경우, 전환율(X)은 식 (1)로 표현할 수 있다.

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

여기서 W_0 , W_t , W_∞ 는 각각 초기 시료 무게, 반응 중 시료 무게, 반응 후 시료 무게를 나타낸다.

일반적으로 시간에 따른 전환율 변화(dX/dt)는 열분해 반응 전환율의 함수 $f(X)$ 와 반응속도 상수 $k(T)$ 에 관계한다.

$$\frac{dX}{dt} = k(T)f(X) \quad (2)$$

이때, 반응속도 상수 k 의 온도의존성은 Arrhenius 식으로 표현할 수 있다.

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

여기서 A 는 반응속도 상수의 빈도인자, E 는 활성화 에너지, R 은 기체상수 그리고 T 는 절대온도이다.

반응모델 $f(X)$ 는 다양한 형태로 표현될 수 있는데, 이에 대한 내용은 A. K. Galwey와 M. E. Brown에 의해 잘 정리되어 있다[5]. 본 논문에서는 상기 문헌에 있는 반응모델 중 다른 논문[6,7]을 추가로 참고하여 일반적으로 자주 쓰이는 12가지 반응모델을 선정하였으며, 그 내용을 Table 1에 정리하였다.

상기에 표현된 여러 인자 중 특히, 빈도인자(A), 활성화에너지(E) 그리고 반응모델($f(X)$) 3가지는 반응속도 3요소(Kinetic triplet)로 불리며 각기 다른 열분해 반응 특징을 규정한다. 따라서 실험을 통해 각 반응에 적합한 반응속도 3요소를 찾는 것은 매우 중요하다고 할 수 있다. 이때 등온조건에서 활성화에너지(E)를 계산하는 방법은 반응모델을 결정하고 계산하는 방법(Model fitting 방법)과 반응모델을 결정하지 않고 계산하는 방법(Model free 방법, 보통 Iso-conversional 방법이라고 함)으로 나눌 수 있다.

Table 1. Reaction models used in this study to describe the solid state processes

Reaction model	Symbol	$f(X)$	$g(X)$
Power law	P4	$4X^{3/4}$	$X^{1/4}$
Power law	P3	$3X^{2/3}$	$X^{1/3}$
Power law	P2	$2X^{1/2}$	$X^{1/2}$
One-dimensional diffusion	D1	$1/2X^{-1}$	X^2
Mampel (first order)	F1	$1-X$	$-\ln(1-X)$
Avrami-Erofeev	A4	$4(1-X)[- \ln(1-X)]^{3/4}$	$[- \ln(1-X)]^{1/4}$
Avrami-Erofeev	A3	$3(1-X)[- \ln(1-X)]^{2/3}$	$[- \ln(1-X)]^{1/3}$
Avrami-Erofeev	A2	$2(1-X)[- \ln(1-X)]^{1/2}$	$[- \ln(1-X)]^{1/2}$
Three-dimensional diffusion	D3	$2(1-X)^{2/3}[1-(1-X)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-X)^{1/3}]^2$
Contacting Sphere	R3	$3(1-X)^{2/3}$	$1-(1-X)^{1/3}$
Contacting Cylinder	R2	$2(1-X)^{1/2}$	$1-(1-X)^{1/2}$
Second order	F2	$(1-X)^2$	$(1-X)^{-1}$

2-1-1. 반응모델을 먼저 결정하고 계산하는 경우

각 등온조건에서의 실험결과를 통해 최적 반응모델을 결정할 수 있는데, 식 (2)를 다시 정리하고 등온조건에서 양변을 적분하면 식 (4)로 표현할 수 있다.

$$\int \frac{dX}{f(X)} = g(X) = k(T) \int dt = k(T)t \quad (4)$$

여기서 $g(X)$ 는 전환율의 적분함수로 $g(X) = \int [dX/f(X)]$ 로 나타낼 수 있으며, Table 1에 각 반응모델에 대해 $f(X)$ 와 더불어 $g(X)$ 도 같이 정리되어 있다.

식 (4)으로부터 각 등온 열분해 반응에 대해 시간에 따른 $g(X)$ 를 도시하여 그 상관관계가 가장 높은 값을 나타내는 반응모델을 특정 온도에서의 반응 메카니즘으로 추정할 수 있으며, 또한 결정된 반응모델 $g(X)$ 와 t 값들의 직선변화 기울기를 통해 각 온도별 속도상수 k 도 얻을 수 있다.

식 (3)의 양변에 로그를 취하고 정리하면 식 (5)가 되며

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

위의 식으로부터 반응의 활성화에너지(E)는 $\ln k$ 와 $1/T$ 값들의 직선변화 기울기를 통해 구할 수 있으며 빈도인자(A)는 y 절편을 통해 얻을 수 있다.

2-1-2. 반응모델을 결정하지 않고 계산하는 경우

이 방법은 여러 물질이 복합적으로 구성되어 있어 반응모델을 결정하지 않고 열분해반응을 간접적으로 해석하는 경우에 적용할 수 있다.

식 (3)을 식 (4)에 대입하고 정리하면 식 (6)을 얻을 수 있다.

$$\int \frac{dX}{f(X)} = g(X) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \int dt = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)t \quad (6)$$

여기서 $g(X)$ 는 앞에서 언급했던 전환율의 적분함수이다.

식 (6)의 양변에 로그를 취하고 정리하면 식 (7)로 표현할 수 있다.

$$\ln t = \ln \left[\frac{g(X)}{A} \right] + \frac{E}{RT} \quad (7)$$

위의 식으로부터 반응의 활성화에너지(E)는 정해진 전환율에 따

라 $\ln t$ 와 $1/T$ 값들의 직선변화 기울기를 통해 구할 수 있다. 그러나, 이때 빈도인자(A)는 반응모델이 결정된 경우에만 y절편을 통해 얻을 수 있다.

2-2. Damkohler(D_a) 상수

일반적으로 순환유동층 보일러의 경우, 사용되는 연료의 크기가 미분탄 보일러보다 상대적으로 커서 연료가 연소로 내부로 투입되자마자 연소되는 것이 아니라 연소로 하부에서 이동하면서 연소하게 된다. 즉 연료가 층물질(보통 모래가 사용됨)과 충분히 혼합되고 연소로 내부로 퍼져나가 연소하게 되어 노하부 온도가 일정하게 유지되는 것이다. 이때, 유동층 내부에서 연료의 반응 시간과 연료가 층물질과 섞이고 퍼져나가는 시간의 관계를 Damkohler 상수(D_a) [8]로 나타낼 수 있으며, 이는 식 (8)과 같다.

$$D_a = \frac{\text{이동시간}}{\text{반응시간}} \quad (8)$$

만약 D_a 가 1보다 크다면 측면(횡방향) 혼합이 충분하지 않아 연료가 노내에서 균일하게 분포되지 못해 연료투입구 쪽이 산소 부족상태가 된다는 것을 의미하며, 반대로 $D_a \leq 1$ 의 경우 측면혼합이 잘되고 있어 연료가 노내에서 균일하게 연소되고 있음을 의미한다 [8-10].

식 (8)에서 분모의 반응시간은 탈휘발 시간과 촉(Char)의 연소 시간의 합으로 표현하여야 하지만 폐기물 연료와 같이 고휘발분 연료를 연소할 경우 탈휘발 시간만 고려하여도 무방하다. 따라서 식 (8)의 연료 입자의 탈휘발 시간(t_{dev}) [11]와 이동시간(t_{trans}) [12]은 아래 식 (9)와 식 (10)으로 표현할 수 있다.

$$t_{dev} = ad^n \quad (9)$$

$$t_{trans} = \frac{x^2}{2D_h} \quad (10)$$

여기서 a 와 n 은 실험상수이며, d 는 연료의 입도(cm), x 는 평균 분산 거리(m), D_h 는 분산 계수(m^2/s)이다. 공기유속이 작은 기포유동층에서의 연료 분산계수(D_h)에 관한 연구는 비교적 많이 연구가 되었으며, 대부분 분산 계수가 $10^{-3} m^2/s$ 수준 범위에 있음을 확인할 수 있었다[8]. 그러나 본 논문에서 대상으로 하는 공기유속이 비교적 큰 순환유동층의 경우에는 P. Schlichthaerle와 J. Werther [13]가 외부에서 순환하는 고체에 의한 대류까지 고려하여 제안한 분산계수 값 $0.12 m^2/s$ 외에는 거의 연구가 진행되지 않았다. 따라서 본 논문에서는 상기 분산 계수 값을 사용하였다.

상기 식 (9), (10), D_h 문헌값을 식 (8)에 대입하여 정리하면 Damkohler 상수(D_a)는 아래 식 (11)로 표현할 수 있다.

$$D_a = \frac{x^2/(2 \times 0.12)}{ad^n} = \frac{x^2}{0.24ad^n} \quad (11)$$

3. 실험방법

3-1. 연료 특성분석

국내 D업체에서 압출성형방식으로 생산된 페플라스틱 고품연료(RPF)를 ISO/ASTM 분석 절차에 따라 공업분석(고유수분, 휘발분, 회분, 고정탄소), 원소분석(탄소, 수소, 질소, 산소, 황), 발열량 분석

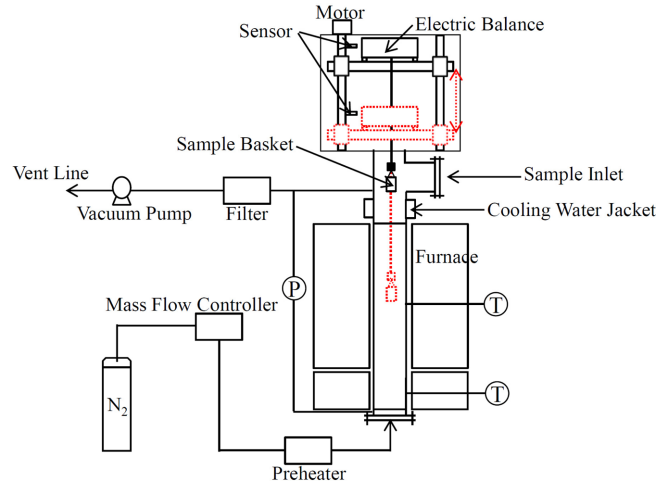


Fig. 1. Schematic diagram of thermobalance used in this study.

그리고 회분의 용점(IDT) 분석을 수행하였다.

3-2. 분석장치 및 실험방법

정밀한 등온 열분해 실험을 위해 열천칭(Thermobalance) 장치를 사용하였다. 열천칭 장치는 목표온도까지 상승하는 동안 발생할 수 있는 시료의 비등온 분해를 최소화시킬 수 있는 장점을 가지고 있다[6,7]. 열천칭 장치의 세부구조는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 크게 장치의 상부에는 무게 측정부(저울)를 두고 하부에는 주요 반응구역을 배치하여 반응기의 반응구역에 투입된 시료가 시간에 따라 감량되는 무게변화를 실시간으로 측정할 수 있도록 하였다. 이때, 일관된 실험을 위해 샘플 바스켓과 온도 측정부의 위치 그리고 바스켓이 반응구역에 도달하는 시간은 고정하여 진행하였다. 또한, 발생된 열분해 가스로 인한 반응 방해를 제거하기 위해 반응기를 진공 펌프에 연결하여 반응구역이 일정한 압력으로 유지될 수 있도록 구성하였다. 실험에 사용된 RPF 시료의 대표성을 확보하기 위해 시료의 양은 일반적인 열분해 실험보다 많은 $1.0 \times 10^{-3} kg$ 을 사용하였는데, 이때 시료에 따른 영향을 최소화하기 위해 시료의 크기와 형태를 최대한 동일하게 하여 열분해 실험을 진행하였으며 반응 가스로는 질소를(1 L/min) 사용하였다.

등온 실험전에 승온 실험($5^\circ C/min$)을 통해 주요 열분해 온도범위를 파악하였으며, 총 7개의 등온조건($350, 375, 400, 425, 450, 500, 850^\circ C$)에서 열분해 실험을 수행하였다. 등온실험 시 모든 시료는 초기에는 무게가 변하지 않고 일정하게 유지되다가 이후 본격적인 무게 감량 변화를 보였다. 일정하게 유지되는 시간은 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 본 논문의 모든 등온 실험결과에서는 상기시간을 제외하고 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

4-1. RPF 연료 특성 분석

연료의 공업 및 원소분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 이때 RPF 특성값을 상대 비교하기 위하여 여수화력 순환유동층보일러의 설계탄(인도네시아산 아역청탄) 분석결과도 같이 나타내었다.

Table 2의 결과를 살펴보면, RPF는 95% 이상이 휘발분 성분으로 구성되어 있고(아역청탄의 약 2.3배) 이것은 탄소와 수소로 이루어

Table 2. Fuel analysis results of Korean RPF and sub-bituminous coal

	Korean RPF	Sub-bituminous coal
Proximate, % (As air dry basis)		
Moisture	0.78	15.3
Volatile matter	95.50	40.5
Ash	1.12	2.5
Fixed Carbon	2.60	41.7
Ultimate, % (As dry basis)		
C	84.90	69.8
H	13.10	4.9
N	0.01	1.0
S	0.40	0.3
O	0.47	21.0
Ash	1.12	3.0
HHV(kcal/kg)	10,204	5,580
IDT(°C)*	1,230	1,150

*IDT: Initial Deformation Temperature of the ash

저 있음을 알 수 있으며, 휘발분이 높아 발열량도 아역청탄에 비해 약 1.8배 정도 높음을 알 수 있다. 특히 RPF의 고정탄소 양이 아역청탄에 비해 훨씬 적어 화(Char)의 연소거동은 상대적으로 작을 것으로 예측되며, 따라서 발생된 휘발분의 기체상에서의 연소가 전체 연소 거동을 지배할 것으로 보인다.

또한, 유동층보일러 연소 시 RPF가 보일러 내부로 충분히 이동하기 전에 탈휘발 될 경우, 연료투입구 근처에서 탈휘발 가스가 연소될 가능성이 높다. 만약 RPF가 연소로 내부에서 균일하게 탈휘발 되지 못한다면, 연료 투입구 쪽에서는 산소 부족현상이 그리고 반대쪽에는 산소 과잉현상이 발생할 수 있으므로 RPF 전소 또는 석탄과의 혼소 시 이를 고려한 연료 투입 및 적절한 연소제어가 이루어져야 함을 알 수 있다[8].

RPF 회 성분의 초기 용점은 아역청탄 회의 초기 용점(1,150 °C) 보다 약간 높게 나타났으며, 이를 통해 RPF 혼소에 따라 회 자체 특성에 의한 클링커 형성 등의 위험도가 증가하지는 않을 것으로 판단된다.

4-2. RPF의 열분해 반응 구간 및 특성

분당 5 °C의 승온속도에 따른 RPF 무게감량을 Fig. 2에 나타내었다. 상온에서 800 °C까지 탈휘발 실험 후 남은 시료의 양은 전체 무게 대비 5% 내외 정도였으며(Fig. 2(a)), 탈휘발 실험 중 수분과 휘발성분은 제거되므로 남은 양은 고정탄소 및 재와 관련 있다고 볼 수 있다. 공업분석결과 RPF 시료의 애쉬와 고정탄소를 합한 양은 3.72%였으므로, 열분해 결과와 유사한 경향을 보임을 알 수 있다.

Fig. 2(b)에서 알 수 있듯이, RPF의 전체 열분해 반응은 크게 3개의 영역으로 나뉘어 진행된다고 볼 수 있다. 1차 구간은 상온에서 200 °C 구간에서 발생하였으며, 이는 수분 증발에 의한 무게 감량으로 이해할 수 있다. 2차 구간은 약 200~310 °C 정도에서 발생하였으며, 이는 RPF에 일부 포함된 종이류 등이 열분해되어 발생한 영역으로 해석할 수 있다[14]. 3차 구간은 약 310 °C에서 500 °C 사이에서 발생하였으며, 이는 RPF의 주성분인 플라스틱류의 탈휘발에 기인한 것으로 판단된다. 일반적으로 Polyethylene (PE)과 Polypropylene (PP)는 상기의 3차 구간에 해당되는 400~500 °C 구간에서 완전 열분해가 발생하는데[6,7], RPF의 경우 순수한 플라스틱뿐만 아니라

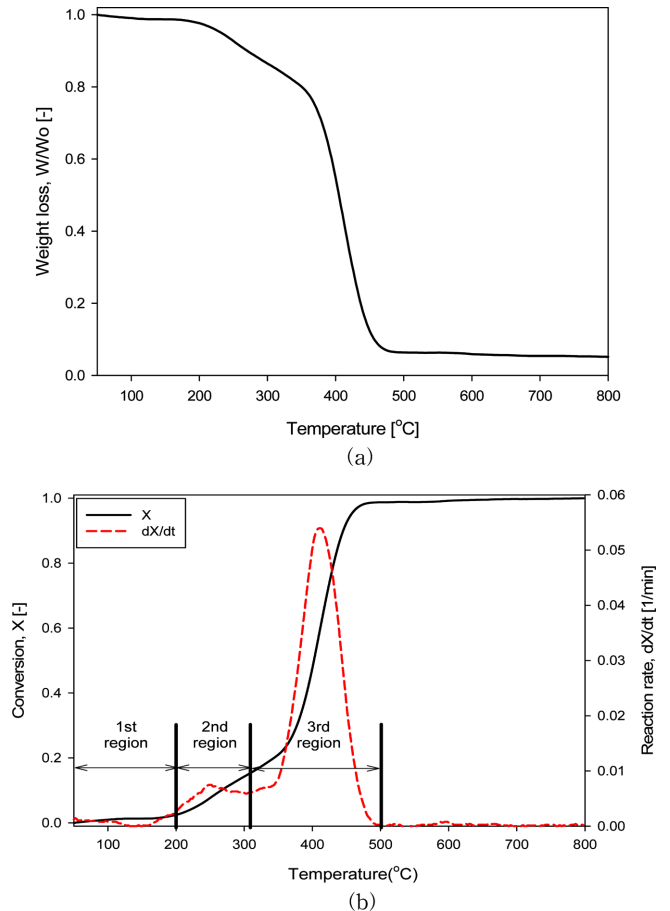
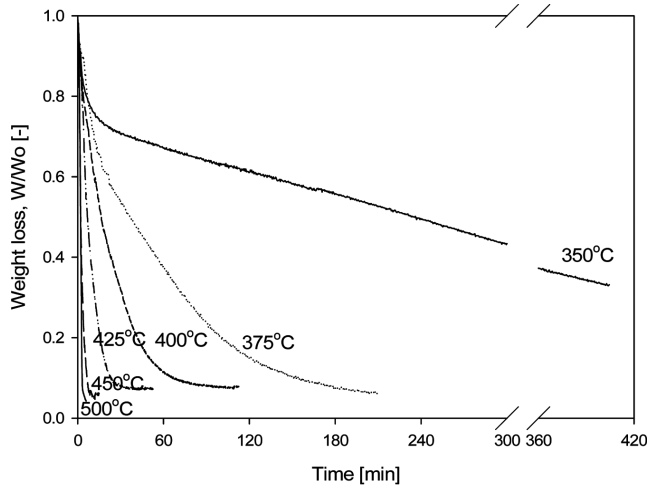


Fig. 2. The curve of weight loss (a) and conversion (b) according to temperature of RPF at the heating rate of 5 °C/min under nitrogen atmosphere.

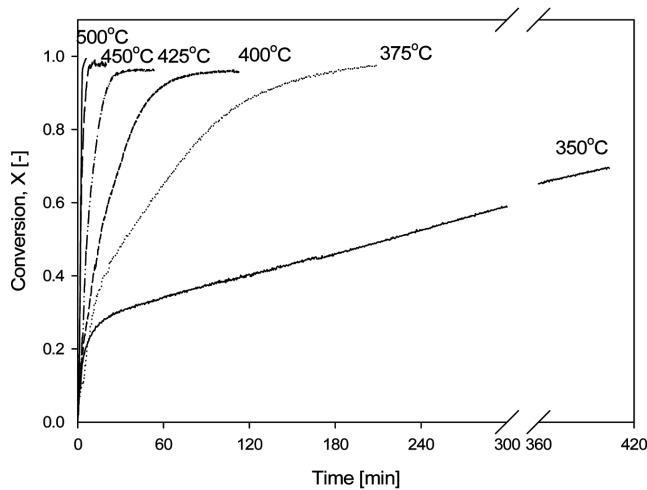
다른 여러 가지 폐기물이 포함되어 있기 때문에 완전 열분해가 이루어지지 않는 것으로 생각된다. Lee 등이[15] 수행한 역청탄 및 무연탄의 열분해 실험결과에 따르면, 5~20 °C/min의 승온조건에서 석탄의 최대 반응성이 나타나는 온도는 약 500~560 °C 내외인 것을 알 수 있다. 이것을 RPF가 최대 반응성을 보인 온도구간과 비교해 본다면, RPF의 열분해 최대 반응속도는 석탄에 비해 약 100 °C 낮은 온도에서 발생한다는 것을 알 수 있다. 이는 석탄에 비해 RPF가 연소로 내에서 체류하는 시간이 짧아질 수 있음을 의미하므로 앞서 설명한 바와 같이 상용보일러에서 RPF를 혼소할 경우 적절한 연소제어가 필요함을 다시 확인할 수 있었다.

본 논문에서는 수분건조에 의한 1차 구간과 종이류의 열분해에 기인하는 2차 구간이 전체 반응에서 차지하는 전환율이 10% 정도로 상대적으로 작기 때문에 이들을 제외하고, 약 90% 정도의 전환율을 보인 3차 구간을 열분해 반응 구간으로 정하고 각각의 등온조건에서 자세히 분석하였다.

Fig. 3은 각각의 등온조건에서 시간의 변화에 따른 무게감량 변화곡선을 보여준다. 350 °C에서는 6시간 후에도 약 60% 정도밖에 탈휘발이 진행되지 않았으나, 375 °C 이상에서는 상기시간 내에 95% 이상의 열분해가 진행됨을 확인하였다. 그러나 실험시간 동안 탈휘발이 완전히 종료되지 않고 지속적으로 조금씩 무게가 줄어드는 현상을 보였는데, 이는 반응온도가 낮아 시료에 포함된 휘발성분을 활성화 시키는데 필요한 충분한 열을 공급하지 못했기 때문인 것으로



(a)



(b)

Fig. 3. The curve of weight loss (a) and conversion (b) according to reaction time of RPF for each isothermal condition under nitrogen atmosphere.

생각된다.

전환율(X)이 0에서 0.95까지 도달할 때 까지 걸리는 시간을 계산

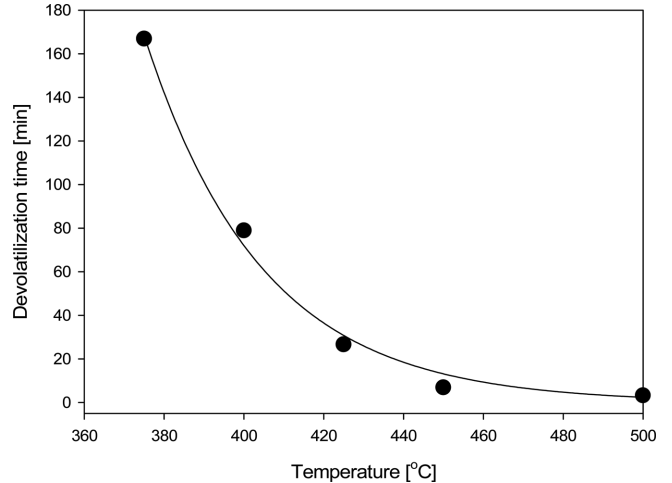


Fig. 4. The devolatilization time for each isothermal condition.

하여 Fig. 4에 도시하였다. 그림에서 알 수 있듯이, 탈휘발 시간은 375 °C에서는 160분 이상 소요되었으나 450 °C에서는 15분 정도로 450 °C까지는 급격히 감소하다가 그 이후부터는 완만히 감소하는 경향을 보였다. 이는 열분해 주요 온도 구간이 310~500 °C임을 보여준 Fig. 2의 승온 실험결과와도 일치함을 알 수 있다.

4-3. 열분해 메커니즘 결정

각 온도별 반응모델을 추정하기 위해 식 (5)에 따라 전환율(X)을 0에서 0.95까지 변화시키면서 시간에 따른 반응모델(g(X))과의 상관관계를 구한 결과를 Table 3에 정리하였다. 12개 반응모델 중 증가곡선인 Power law (Pn) 모델이나 Sigmoid 곡선인 Avrami-Eroffev (An) 모델은 상대적으로 낮은 상관관계를 보였다. Table 1에 있는 반응모델 12개 중 F1 (First order), D3 (3-dimensional diffusion), R3 (Contacting sphere) 3개 모델이 375~450 °C 반응구간에서 상대적으로 높은 상관관계를 보였다. 이중 D3 반응모델은 반응온도가 높아짐에 따라 상관계수가 0.98에서 0.96으로 점차 감소하는 경향을 보였으며, R3 반응은 상기 온도구간 모두 0.98의 상관계수를 그리고 F1 반응은 0.99 이상의 상관계수 분포를 보였다. 상기 3가지 반응에 대해 보다 자세히 살펴보기 위하여 425 °C에서 각 모델을 적

Table 3. Comparison of R-squared values for reaction models described in Table 1 through linearization procedure for five isothermal experimental data in the conversion range of $0 < X < 0.95$

Symbol of Reaction Model	Temperature (°C)				
	375	400	425	450	500
P4	0.7119	0.7018	0.7073	0.7436	0.9550
P3	0.7403	0.7346	0.7364	0.7739	0.9724
P2	0.7882	0.7871	0.7842	0.8167	0.9844
D1	0.9668	0.9653	0.9662	0.9686	0.8399
F1	0.9966	0.9982	0.9983	0.9944	0.8158
A4	0.9245	0.9007	0.8962	0.9049	0.9838
A3	0.9457	0.9271	0.9240	0.9322	0.9818
A2	0.9748	0.9633	0.9631	0.9677	0.9554
D3	0.9833	0.9860	0.9796	0.9690	0.6821
R3	0.9887	0.9833	0.9849	0.9860	0.8858
R2	0.9726	0.9663	0.9668	0.9705	0.9120
F2	0.8519	0.9061	0.8727	0.8236	0.5300

*350 °C results were not here due to absence of data in the range of $0.7 < X < 0.95$.

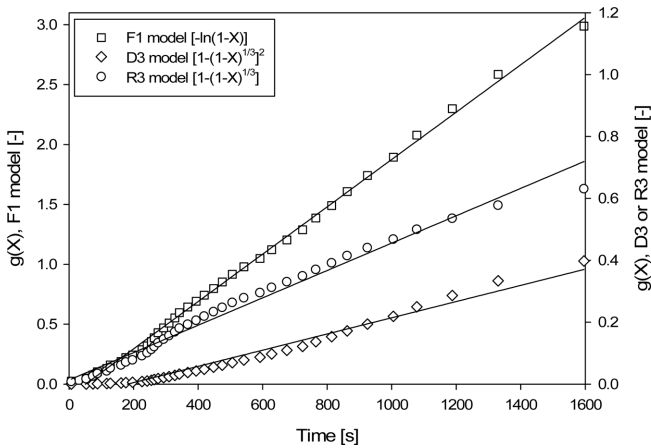


Fig. 5. The comparison graph of the three models of F1, D3 and R3 at 425 °C.

용한 결과를 Fig. 5에 도시하였다. 그림에서 알 수 있듯이, F1 모델은 전체구간에서 일관된 직선성을 보인 반면, R3와 D3 모델은 F1 모델과 비교했을 때 직선에서 다소 멀어지는 경향성을 보였다. 상기 결과를 종합적으로 판단하여 전체 12개 모델 중 0.99 이상의 가장 높은 상관성을 보인 일차 화학반응 모델을 450 °C 이하 구간에서의 반응모델로 최종 선정하였다. 그러나 열분해 반응 온도가 500 °C 일 경우에는 F1 일차반응 모델의 상관계수 값이 0.8 부근으로 떨어져 다소 본 모델에서 벗어남을 알 수 있다(Fig. 6 작은 그림 참조). 이는 375~450 °C의 온도에서는 입자내부의 균일한 온도구배로부터 열분해 일차반응이 일어나다가 온도가 500 °C로 증가함에 따라 반응속도 증가로 인한 급격한 열분해 반응이 발생하여 일차반응모델이 아닌 Power law 또는 Avrami-Eroffev 모델을 따르는 것으로 이해할 수 있다. Kim 등[6,7]은 PE와 PP에 대해 등온 열분해 실험을 수행한 바 있다. PE의 경우 445 °C부터 460 °C까지 5 간격의 등온 열분해 실험결과, R2 Contracting cylinder 모델이 가장 적합한 것으로 나타났다. PP의 경우 405~465 °C까지 5 °C 간격으로 각각의 등온 조건에서 열분해를 관찰하였다. 실험결과, 405~420 °C까지의 저온

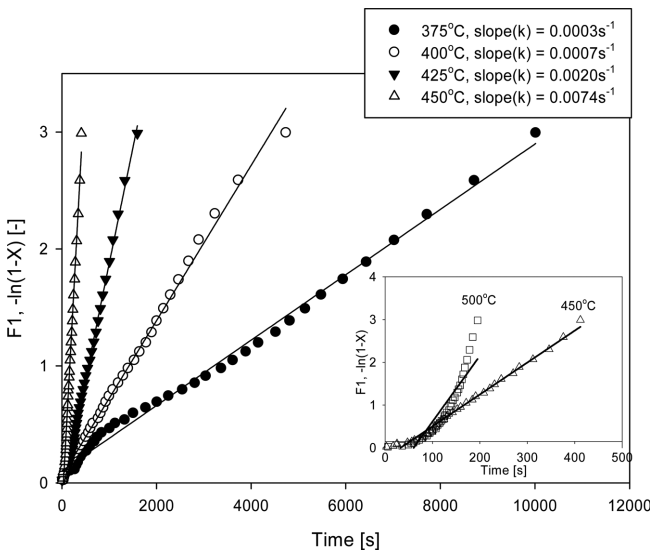


Fig. 6. The reaction rate constant per each temperature in the range of 375~450 °C.

영역에서는 Contracting Sphere, R3 모델, 450~465 °C의 고온영역에서는 Avrami-Eroffev, A2 모델을 최적모델로 제시한 바 있다. Ptacek 등[16]도 Kaolinite에 대해 370 °C에서 500 °C까지 등온 열분해 실험을 수행하였으며, 370~410 °C까지 저온영역에서는 2차 화학반응(F2)이 그리고 415~500 °C의 고온영역에서는 3차 화학반응(F3)이 가장 높은 상관관계를 보임을 제시하였다.

본 등온실험 결과에서는 반응온도 구간 375~450 °C에서의 반응 모델 변화는 관찰되지 않았으며, 1차 화학반응이 가장 적합한 반응 모델임을 보여주었다. 다만, 온도가 더 상승함에 따라 폭발적 분해 반응으로 인한 반응속도의 상승이 고찰되었다.

4-4. 활성화에너지(E) 및 반응속도 상수의 빈도인자(A) 계산

앞에서 결정된 일차 화학반응모델 F1과 값들의 직선변화 기울기를 통해 375~450 °C까지 각 온도별 속도상수(k)를 얻을 수 있으며 그 결과를 Fig. 6에 도시하였다. 반응속도 상수는 375 °C에서는 0.0003 s⁻¹ 이었으나 450 °C에서는 0.0074 s⁻¹로 약 25배 증가함을 보여주었다.

RPF 열분해 반응의 활성화에너지를 구하기 위해 lnk와 1/T 값의 변화를 Fig. 7에 도시하였으며, 상기 온도구간에서 0.98 이상의 높은 상관관계를 보여주었다. Arrhenius 식 (5)에 나타난 바와 같이, 그 직선변화 기울기와 y절편을 통해 E와 lnA(A:s⁻¹)를 계산할 수 있었으며 그 값은 각각 39.44 kcal/mol과 22.47이었다.

반응모델을 결정하고 계산한 활성화에너지 값에 대한 검증을 위하여 Iso-conversional 방법을 사용하여 다시 살펴보았다. 앞서 설명한 바와 같이 식 (7)에 의해 활성화에너지(E)는 반응모델에 상관없이 정해진 전환율에 따라 lnτ와 1/T 값들의 직선변화 기울기를 통해 구할 수 있다. Fig. 8에 전환율에 따라 lnτ와 1/T의 관계 그래프를 도시하였으며, Table 4에 그 기울기와 y절편을 통해 계산된 활성화에너지와 빈도인자 값을 정리하였다. 전환율이 0.2~0.4까지는 0.98 미만의 비교적 높지 않은 상관성을 보였으나 0.5 이상에서는 0.98 이상의 높은 상관성을 보였다. 일반적으로, 전환율에 따라 활성화에너지가 변화하는 것은 그 반응이 단일 반응이 아님을 의미하며 특히, 본 논문의 결과와 같이 전환율에 따라 활성화에너지가 증가하는 경우는 여러 평행반응이 동시에 발생하는 것으로 유추 할 수 있다[17].

전환율이 0.2부터 0.9까지 구간에서의 활성화에너지 평균값은

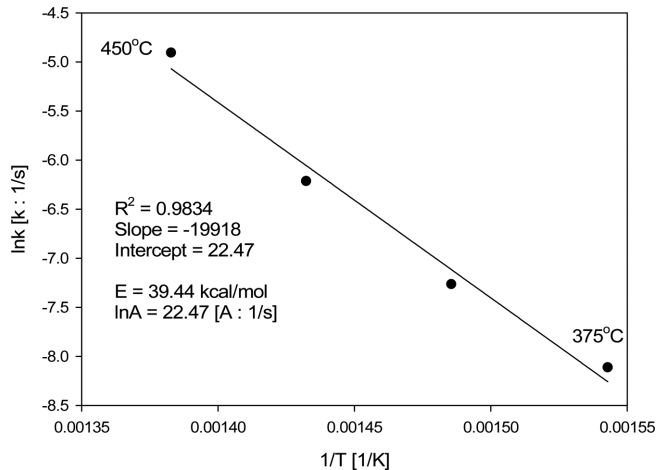


Fig. 7. The Arrhenius plot for F1 controlled thermal decomposition of RPF.

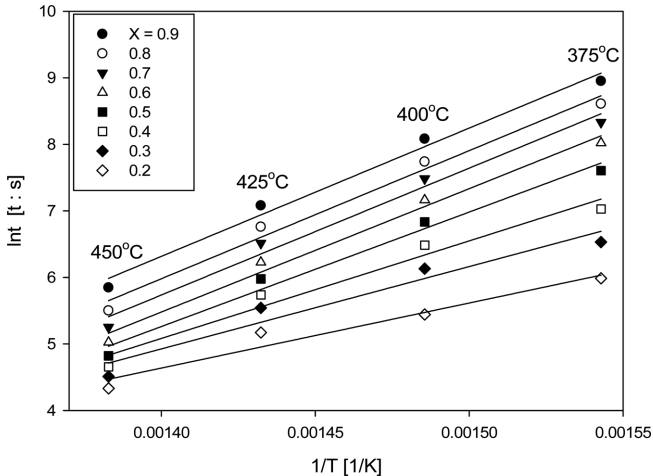


Fig. 8. The relationship graph of ln t and 1/T at different conversion rate.

Table 4. Kinetic parameters (E, A) of RPF pyrolysis derived from iso-conversional method as a function of conversion to four isothermal reactions of 375, 400, 425, and 450 °C

X	E(kcal/mol)	lnA (A.s ⁻¹)*	R ²
0.2	19.36	7.55	0.9514
0.3	24.50	11.37	0.9415
0.4	29.02	14.77	0.9660
0.5	34.06	18.45	0.9837
0.6	36.71	20.39	0.9875
0.7	37.75	21.14	0.9846
0.8	38.10	21.44	0.9863
0.9	38.16	21.50	0.9876
Average	32.21	17.08	

*A value was calculated as a result of applying F1 model.

32.21 kcal/mol이었으며, F1 모델을 적용할 경우 빈도인자 lnA(A.s⁻¹) 평균값은 17.08을 보여주었다. 반응모델을 결정하고 구한 활성화에너지 값과 반응모델에 상관없이 구한 활성화에너지 값은 다소의 차이를 보여주었다. 그러나 Table 4에서 0.98 이상의 높은 상관관계를 보인 0.5≤X≤0.9 경우에 대해 고려할 경우 활성화에너지 평균값은 36.96 kcal/mol로 반응모델을 결정하고 활성화에너지를 구한 경우의 39.44 kcal/mol와 큰 차이가 나지 않아(약 6%) 폐기물 연료의 불균일성을 고려할 경우 본 실험을 통해 구한 반응속도 3요소가 RPF 열분해반응을 설명하는데 충분한 것으로 판단할 수 있다.

따라서 Model fitting 방법을 이용하여 계산된 활성화에너지, 빈도인자 그리고 반응 메커니즘을 이용하면 RPF의 열분해 반응식으로 표현할 수 있다.

4.5. 순환유동층보일러 적용을 위한 최적 입도 계산

앞부분(2. 이론적 배경)에서 설명한 식 (9)의 양변에 로그를 취하면 ln(t_{dev})=lna+nln d가 되며, 따라서 RPF 입도와 탈휘발 시간을 그래프로 도시하면 기울기와 y절편 값으로부터 실험상수 a와 n을 구할 수 있다. 이를 위해 RPF 무게를 1.0×10⁻³ kg부터 2.0×10⁻³ kg까지 0.5×10⁻³ kg 단위로 증가시키면서 순환유동층의 운전온도인 850 °C의 등온조건에서 각각 탈휘발 시간을 측정하였다. 이 때 연료의 입도(d)는 연료를 구형대로 가정하여 무게로부터 계산한 값을 사용하였

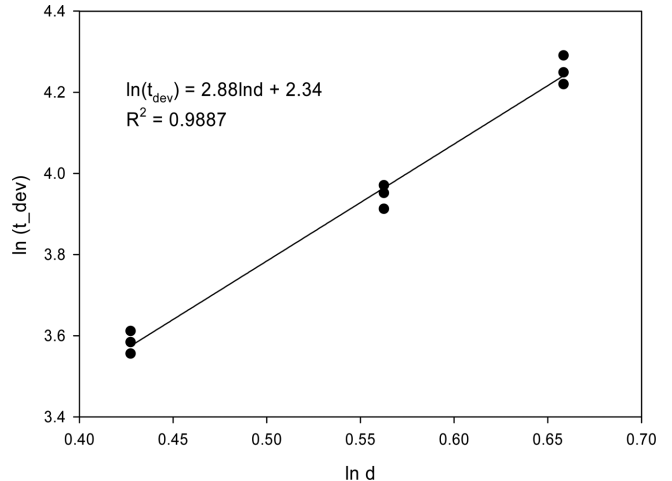


Fig. 9. The relationship between devolatilization time and particle size at 850 °C.

으며, 연료의 불균일성을 고려하여 각 동일조건에서 3번의 실험을 수행하였다. Fig. 9에서 알 수 있듯이 약 0.99의 강한 상관관계를 보였으며 이를 통해 입도에 따른 탈휘발 시간의 상관관계 식을 결정할 수 있었다.

$$t_{dev} = 10.38d^{2.88} \tag{12}$$

상기 식 (12)를 식 (11)에 대입하면

$$D_a = \frac{x^2}{2.49d^{2.88}} \tag{13}$$

이 되며, 앞서 설명하였듯이 연료가 노내에서 균일하게 연소하기 위해서는 D_a≤1의 조건을 만족하여야 하므로 평균 분산 거리(x)와 연료 입도(d)는 아래 관계를 따라야 한다.

$$x \leq 1.58d^{1.44} \tag{14}$$

즉 RPF의 입도가 0.01 m인 경우 균일한 연소를 위해서는 순환유동층 연소로의 폭이 약 1.6 m 이하가 되어야 함을 알 수 있다.

일반적으로 순환유동층보일러의 연소로는 직육면체 구조(너비(Width)×깊이(Depth)×높이(Height))로 되어 있으며, 너비방향으로 연료투입구가 배치되어 있다. 연소로의 깊이는 연소용 공기(특히 2차 공기)가 적절하게 공급되게 하기 위해 일반적으로 약 10 m로 제한을 두며, 보일러 용량이 증가하여도 너비는 증가하지만 깊이는 증가하지 않는다[4]. 따라서 만약 연소로의 깊이가 8 m인 경우(즉 x=8), 연소로 깊이방향으로 연료가 균일하게 분포 및 연소되기 위해서 RPF 입도는 최소 0.03 m 이상이 되어야 함을 알 수 있으며, 또한 입도가 0.03 m인 RPF의 경우 식 (12)에 의해 탈휘발이 완료될 때까지 약 240초 이상의 시간이 필요하다는 것도 확인할 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 상용 순환유동층 보일러에서 혼소 연료로 적용할 폐플라스틱 고형연료(RPF)의 열분해 반응특성을 분석하기 위해 열

천칭 반응기를 이용하여 등온실험(350, 375, 400, 425, 450, 500, 850 °C)을 수행하였으며 그 결과는 아래와 같다.

(1) RPF 회 성분의 초기 용점(1,230 °C)은 아역청탄 회의 초기 용점(1,150 °C)보다 약간 높게 나타나, 혼소 시 회 자체 특성에 의한 클링커 형성의 위험도는 증가하지 않을 것으로 판단되었다.

(2) 등온 열분해 실험 결과, 반응온도 375~450 °C 구간에서의 반응모델 변화는 관찰되지 않았으며, 12개 반응모델 중 1차 화학반응(F1)이 가장 적합한 반응모델임을 보여주었다.

(3) F1 반응모델을 사용하여 활성화에너지를 계산할 경우 그 값은 39.44 kcal/mol이었으며 반응모델과 상관없는 Iso-conversional 방법을 적용할 경우 전환율이 0.5~0.9인 구간에서의 활성화에너지 평균값은 36.96 kcal/mol이었다. 폐기물 연료의 불균일성을 고려할 경우, 본 실험을 통해 구한 반응속도 3요소 RPF 열분해반응을 설명하는데 충분한 것으로 판단할 수 있다.

(4) 순환유동층보일러의 운전온도인 850 °C에서 RPF의 입도(d) 변화에 따른 탈휘발 시간은 $t_{dev} = 10.38d^{2.88}$ 으로 표현할 수 있었으며, 보일러 내부에서 RPF가 균일하게 연소되기 위해서는 평균 분산 거리(x)와 연료 입도 사이의 관계가 $x \leq 1.58d^{1.44}$ 을 따라야 함을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국남동발전(주)의 연구지원으로 수행된 결과로 이에 감사드립니다.

Nomenclatures

a	: experimental constant [s/cm ⁿ]
A	: pre-exponential factor [s ⁻¹]
d	: fuel particle size [cm]
D _h	: dispersion coefficient [m ² /s]
E	: activation energy [kcal/mol]
f(X)	: function of X, depending on the particular decomposition mechanism
g(X)	: integral function of conversion $g(X) = \int dX/f(X)$
k	: reaction rate constant [s ⁻¹]
n	: experimental constant [-]
R	: gas constant [1.987×10^{-3} kcal/mol·K]
R ²	: square of regression coefficient
t	: reaction time [s]
t _{dev}	: devolatilization time [s]
t _{trans}	: transport time [s]
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	: average dispersion distance [m]
X	: degree of decomposition [-]

References

1. <https://epsis.kpx.or.kr>, in: <http://www.kpx.or.kr>.
2. Miller, B. G. and Miller, S. F., Fluidized-Bed Firing Systems, in: Miller, B. G. and Tillman, D. A. (Eds.), *Combustion Engineering Issues for Solid Fuel Systems*, Elsevier, 275-340(2008).
3. Koornneef, J., Junginger, M. and Faaij, A., "Development of Fluidized Bed Combustion : An Overview of Trends, Performance and Cost," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **33**, 19-55(2007).
4. Wu, Z., "Developments in Fluidised Bed Combustion Technology," CCC/110, IEA Clean Coal Centre, London(2006).
5. Galwey, A. K. and Brown, M. E., "Kinetic Background to Thermal Analysis and Calorimetry, in: Brown, M. E. (Ed.), *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Elsevier, 147-224(1998).
6. Kim, S., Kavitha, D., Yu, T. U., Jung, J., Song, J., Lee, S. and Kong, S., "Using Isothermal Kinetic Results to Estimate Kinetic Triplet of Pyrolysis Reaction of Polypropylene," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **81**, 100-105(2008).
7. Kim, S. and Kim, Y., "Using Isothermal Kinetic Results to Estimate Kinetic Triplet of the Pyrolysis of High Density Polyethylene," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **73**, 117-121(2005).
8. Leckner, B. and Werther, J., "Scale-up of Circulating Fluidized Bed Combustion," *Energy Fuels*, **14**, 1286-1292(2000).
9. Olsson, J., Pallares, D. and Johnsson, F., "Lateral Fuel Dispersion in a Large-scale Bubbling Fluidized Bed," *Chem. Eng. Sci.*, **74**, 148-159(2012).
10. Leckner, B., Szentannai, P. and Winter, F., "Scale-up of Fluidized-bed Combustion-A Review," *Fuel*, **90**, 2951-2964(2011).
11. Pillai, K. K., "The Influence of Coal Type on Devolatilization and Combustion in Fluidized Beds," *J. Inst. Energy*, **54**, 142-150(1981).
12. Gardiner, C. W., *Handbook of stochastic methods*, 2nd ed., Springer, Berlin(1997)
13. Schlichthaerle, P. and Werther, J., "Solids Mixing in the Bottom Zone of a Circulating Fluidized Bed," *Powder Technol.*, **120**, 21-33(2001).
14. Cozzani, V., Petarca, L. and Tognotti, L., "Devolatilization and Pyrolysis of Refuse Derived Fuels : Characterization and Kinetic Modelling by a Thermogravimetric and Calorimetric Approach," *Fuel*, **74**(6), 903-912(1995).
15. Lee, J., Kim, D. and Kim, J., "Reactivity Study of Combustion for Coals and Their Chars in Relation to Volatile Content," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(2) 506-512(2009).
16. Ptacek, P., Kubatova, D., Havlica, J., Brandstet, J., Soukal, F. and Opravil, T., "Isothermal Kinetic Analysis of the Thermal Decomposition of Kaolinite : The Thermogravimetric Study," *Thermochim. Acta*, **501**, 24-29(2010).
17. Vyazovkin, S. V. and Lesnikovich, A. I., "An Approach to the Solution of the Inverse Kinetic Problem in the Case of Complex Processes : Part 1. Methods Employing a Series of Thermoanalytical Curves," *Thermochim. Acta*, **165**, 273-280(1990).