

FERPM을 적용한 저등급 고체연료의 기공발달 모델 특성 연구

박경원¹ · 김경민¹ · 전충환^{1,2,†}

¹부산대학교 기계공학부, ²부산대학교 화력발전에너지분석기술센터

Study of Pore Development Model in Low Rank Solid Fuel Using FERPM

KYUNG-WON PARK¹, GYEONG-MIN KIM¹, CHUNG-HWAN JEON^{1,2,†}

¹School of Mechanical Engineering, Pusan National University, 2 Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea

²Pusan Clean Coal Center, Pusan National University, 2 Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea

†Corresponding author :
chjeon@pusan.ac.kr

Received 30 November, 2018

Revised 5 March, 2019

Accepted 30 April, 2019

Abstract >> Due to the increasing demand of high rank coal, the use of low rank coal, which has economically advantage, is rising in various industries using carbonaceous solid fuels. In addition, the severe disaster of global warming caused by greenhouse gas emissions is becoming more serious. The Republic of Korea set a goal to reduce greenhouse gas emissions by supporting the use of biomass from the Paris International Climate Change Conference and the 8th Basic Plan for Electricity Supply and Demand. In line with these worldwide trends, this paper focuses on investigating the combustibility of high rank coal Carboone, low rank coal Adaro from Indonesia, Baganuur from Mongolia and, In biomass, wood pellet and herbaceous type Kenaf were simulated as kinetic reactivity model. The accuracy of the pore development model were compared with experimental result and analyzed using carbon conversion and tau with grain model, random pore model, and flexibility-enhanced random pore model. In row lank coal and biomass, FERPM is well-matched kinetic model than GM and RPM to using numerical simulations.

Key words : Low rank coal(저등급 석탄), Biomass(바이오매스), Pore development model(기공발달 모델), Carbon conversion(탄소 전환율), FERPM, Tau, Kinetic characteristic(반응 동특성)

1. 서 론

국내 에너지 산업분야에 사용되는 대표적인 고체 연료인 석탄은 전체 발전량 대비 30% 이상 전력 공급원을 맡고 있는 중요한 에너지 원료 중 하나일 뿐

만 아니라, 2040년까지 전체 전력 공급량 중 25% 이상을 맡게 될 에너지 자원이다. 이러한 석탄은 산업 현장에서 높은 연소성 및 에너지 효율을 높이기 위해 고정탄소가 많이 함유한 등급이 높은 석탄을 주로 사용하였다. 고등급 석탄의 사용량이 많아짐에 따

라, 석탄의 연소성에 관한 연구가 많이 진행되었고, 고체연료의 동특성은 물리적인 특성에 관한 접근법 중에서도 기공발달에 대한 반응 모델 연구가 많이 진행되어 산업 여러 분야에 적용되고 있는 실정이다. 하지만, 고등급 석탄의 가격 측면으로 인하여 경제적인 부담이 증가하는 추세이다. 이로 인하여, 상대적으로 저렴한 고정탄소의 함유량이 적은 저등급 석탄의 사용 필요성이 대두되고 있다. 이러한 저등급 석탄의 사용의 증가와 함께, 학문적인 연구 필요성도 같이 증가하게 되었다¹⁾. 하지만 고등급 석탄을 위주로 기공발달 모델에 관한 연구가 진행되어온 결과, 저등급 석탄의 경우 여러 산업분야에 활용할 수 있는 연구가 부족한 실정이다.

또한, 전 세계적인 지구온난화 문제로 화석연료의 배기 배출물에 대한 국제적인 관심이 집중되고 있다. 파리기후변화협약에 의거하여, 2030년까지 온실가스를 BAU 대비 25.7%, 해외대비 11.3%까지 감축하는 것이 목표이며, 신정부 에너지정책의 기본방향인 에너지 전환 로드맵은 신재생에너지를 전체 발전량의 20%까지 확대할 계획을 가지고 있다. 또한, 30년 이상 노후화된 석탄화력 발전소를 연료를 전환하여 바이오매스를 활용하는 화력발전소로 사용할 예정이다²⁾. 이러한 바이오매스는 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이며, 목질계, 초본계 등 다양한 종류가 존재하며, 재생능력, 수득률 등 고체연료로서 사용할 수 있는 많은 장점을 가진다^{3,4)}. 하지만 바이오매스의 경우, 섬유질의 형태로 미분 입자의 모양이 석탄의 구형과는 달리, 길쭉한 형태를 보일 뿐만 아니라, 낮은 고정탄소 및 높은 휘발분 함량을 가진다^{3,4)}. 이러한 바이오매스의 구조 및 성분의 차이는 바이오매스의 물리적인 기공발달에 영향을 끼쳐, 연소성 및 동특성의 차이를 가져온다. 따라서 여러 산업분야에서 저등급 연료를 활용하기 위하여, 기존 고등급 탄소 기반 고체연료로 디자인되어 왔던 반응 모델의 수정 및 보완이 필수적이다.

2. 실험

2.1 기공발달 모델

많은 연구자들에 의하여 다공성 고체의 단일 입자와 반응가스 사이의 좌 동특성에 관한 이중 반응 모델들이 오랫동안 연구되어 왔다^{5,23)}. 이러한 다공성 고체의 연소 반응성에서는 반응하는 동안 기공의 물리적인 변화가 고체연료 반응성의 큰 영향을 미치기 때문에 이중 반응의 화학적 동특성을 이용하여 만든 모델링이 물리적인 기공 변화를 고려한 접근법을 중심으로 연구되고 있다. 이러한 고체연료의 등온상태에서 반응속도는 반응물 항과 물리, 화학적인 특성변화 항의 곱을 이용하여 아래와 같이 표현될 수 있다.

$$X = \frac{(m_0 - m_t)}{(m_0 - m_f)} \quad (1)$$

$$\frac{dX}{dt} = k(P_g, T) F(X) \quad (2)$$

식 (1)은 Ash tracer method로 도출된 식으로서, X는 탄소 전환율이며 반응이 진행됨에 따라 0에서 1의 값을 가진다. m_0 는 반응이 일어나기 전 연료의 초기 질량이며, m_t 는 시간 t에서의 연료의 질량 그리고 m_f 는 좌 연소 실험이 끝난 후의 질량이다. 식 (2)는 Arrhenius 항을 가지는 인자의 곱으로 표현되며, $k(P_g, T)$ 는 반응률로서 반응가스의 압력과 온도에 영향을 받는다. 등온, 등압 조건에서는 Arrhenius 식으로 표현할 수 있으며 기공 모델의 경우, 초기반응 속도 항으로 정해진다. $F(X)$ 는 물리, 화학적인 특성변화를 나타내는 함수이며, 물리적인 기공발달 요소를 고려한 모델링으로는 grain model, random pore model 및 flexibility-enhanced random pore model 등이 있다^{5,23)}.

2.1.1 Grain model

Grain model (GM)은 고체연료가 연소하는 동안, 좌 표면에서 균일하게 grain을 생성한다는 가정으로 유도된 모델이며 탄소 전환율에 따라 반응하는 활성 영역이 선형적으로 감소한다는 이론을 근거로 두고 있다. $F(X)$ 의 지수항인 effective grain factor를 이용하여 물리적인 기공발달을 표현하였으며, 표현식은 식 (3)과 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k_{GM}(1-X)^{\frac{2}{3}} \quad (3)$$

2.1.2 Random pore model

Random pore model (RPM)은 gavalas가 제안한 모델로, 다공성 고체의 random capillary model을 기반으로 만들어진 방정식으로 유도되었다^{3,5-7)}. RPM은 고체연료가 반응하는 동안 좌 내부에서 무작위로 생성되는 미세 기공구조와 그로 인하여 발생하는 활성기공면적의 물리적 변화를 모두 고려한 모델로 일정한 온도에서의 좌 연소 반응속도를 탄소 전환율의 상태함수로 기술하고 있다. 최대 반응속도는 좌 연소가 진행됨에 따라 활성 기공면적의 증가로 인하여 전체 반응 과정에서 중간단계에 나타난다. RPM은 수많은 실험적 결과로 만든 기공모델과 비교하여 가장 적합한 모델이라고 증명 및 사용되어 왔고, 다양한 방법으로 모델을 개발시켜 왔다⁵⁻²¹⁾. ψ 는 structural parameter로 온도에 관하여 독립적인 항이라고 가정하고 있으며, 기공의 면적, 직경에 이론적인 계산은 매우 어려워 많은 연구자들은 실험적인 결과로 결정하였다. 본 논문에서는 실험으로 구한 탄소 전환율의 반응속도와 RPM으로 도출된 반응속도의 차이를 최소로 만드는 ψ 를 Microsoft Excel solver를 이용하여 수행하였다. 표현식은 식 (4)와 같이 정의되며, 섭씨 900도 이하의 저온반응 구간인 kinetic-controlled regime 구간에 유효하다.

$$\frac{dX}{dt} = k_{RPM}(1-X)[1 - \psi_{RPM} \ln(1-X)^{\frac{1}{2}}] \quad (4)$$

하지만 RPM은 고정탄소가 많은 연료의 특징인 기공의 비표면적이 작고, 구형의 고체연료가 반응하는 구조적인 기공발달을 기준으로 개발한 이론으로, 휘발분 성분이 많은 저등급 석탄 및 바이오매스의 경우, 연소시 반응후단에서 반응속도가 감소하지 않는 특징들이 나타난다^{24,25)}. 특히 바이오매스는 섬유질로 이루어져 있으며, 비구형 구조를 가지고 있기 때문에 구조적인 차이로 나타난 결과로 추측이 되며, RPM 모사에서 모델과 실험적 결과들이 반응이 진행될수록 많은 오차를 보일 수 있다.

2.1.3 Flexibility-enhanced random pore model

Flexibility-enhanced random pore model (FERPM)은 Kevin이 제안한 모델로 다공성 및 구형이 낮은 고체 연료가 반응할 경우 반응이 진행될수록 많은 오차를 생성하는 RPM을 조절변수를 넣어 향상시킨 모델이다²²⁾. RPM의 오차의 원인은 탄소 전환율이 0.4 이상 진행이 된 경우 기공발달에 의한 활성면적의 감소로 인하여 반응속도가 줄어든다는 가정에서 나오는 것이다. 하지만 선행 연구에서 연소시 다양한 저등급 석탄 및 바이오매스 좌의 반응 후단에서 높은 반응속도가 유지되는 결과들을 보여주었고, 좌의 활성영역이 비표면적만큼 연소성에 더욱 큰 영향을 준다고 말한다²²⁾. 이러한 요인들로 인하여 고정탄소의 함유량이 작거나, 비구형 탄소가 기반 고체연료를 모사할 때에는 조절변수를 추가한 FERPM이 오차를 줄여줄 수 있다. 추가된 a, b, c 변수들은 다양한 고체 연료에서 모델 예측의 정확성을 높이기 위하여 사용되었는데, RPM의 ψ 와 마찬가지로 실험값과 모델의 반응속도 차이를 최소로 만드는 값으로 구해졌으며, FERPM의 ψ 또한 동일하게 수행하였다. 이렇게 만들어진 방정식 모델은 다양한 등급의 고체연료 동특성을 높은 정확도로 예측할 수 있으며^{22,23)}, 표현식은 식 (5)와 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k_{FERPM} [(1 - X)^a - \psi_{FERPM} \ln(1 - X)^{\frac{1}{2}} \tanh(cX) + (1 - X)^b] \quad (5)$$

2.1.4 반응시간 파라미터

기공모델의 반응속도를 시간차원의 개념을 사용해서 확인하기 위하여 τ 를 도입하였다^{26,27}. τ 는 등급에 따른 연료들이 고정탄소 함유량 차이에 따라 반응시간의 차이를 고려한 값으로 전체 반응이 절반이 진행되는 시점을 기준으로 한다. 이는 탄소 전환율이 0.5가 진행된 시점인 전체 연소 반응이 절반이 진행된 시점을 1로 기준으로 각 모델의 반응속도를 시간에 따라 비교할 수 있다. τ 는 시간에 따른 기공모델들의 모사도를 보기 위하여 진행한 것으로, 전체 반응시간은 고정탄소가 많이 함유된 고등급 연료가 가장 길며, 저등급 연료로 갈수록, 상대적으로 작은 고정탄소의 함유량으로 인하여 반응시간 또한 줄어들어 각 등급별 시간에 따른 기공모델의 경향성을 비교하려면 τ 를 활용하여야 한다. τ 의 표현식은 식 (6)과 같다.

$$\tau = \frac{t}{t_{0.5}} \quad (6)$$

2.2 실험샘플 및 장치

본 연구에서는 저등급 석탄과 바이오매스의 기공 발달 특성 모델을 연구하기 위하여 석탄의 경우, 저등급 석탄 및 바이오매스를 선정하였으며 이와 비교할 고등급 석탄으로 Carboone를 선정하였다. 저등급 석탄으로는 인도네시아 Adaro, 몽골 Baganuur를 선정하였고 바이오매스의 경우, 목본계 바이오매스 Wood pellet (WP), 초본계 바이오매스 Kenaf를 이용하였다. 기공발달 모델 모사를 위하여 열중량 분석기 TGA (TGA/DSC Q600; TA Instrument, NC, USA)를 이용하여 진행하였고, 공업분석장치, 원소분석장치를 이용하여 기초분석을 진행하였다. 시료의 공업분

석은 TGA (TGA701; LECO Co., MI, USA)를 이용하여 진행하였고, ASTM D5142을 기준으로 진행하였다. 샘플의 원소분석은 상용 원소분석기(Leco-TruSpec micro CHNS; LECO CO.)를 이용하여 진행하였다.

2.3 실험 조건

기초물성 분석을 위하여, 석탄은 상용 미분탄 보일러에 사용되는 입자 사이즈인 75-90 μm 를 사용하였고, 바이오매스는 바이오매스 전소 보일러의 사용되는 사이즈인 400-600 μm 크기의 입자 사이즈로 실험을 진행하였다. 공업분석의 경우, 인수식을 기준으로 분석하였으며, 원소분석의 경우, 무수무회기준을 기준으로 분석하였다. 원소분석의 O의 경우, 무수무회기준의 C, H, N, S의 결과를 이용하여 계산하여 얻은 값이다. 기초물성에 대한 데이터는 고정탄소를 기준으로 나열하였으며, Table 1에 나타내었다.

고체연료들의 반응성을 알아보기 위해서는 먼저 각 샘플 15 mg을 질소 분위기에서 300 mL/min의 유량으로 950°C까지 20°C/min로 승온 후, 10분간 온도를 유지함으로써 최를 만든다. 과정이 끝나면, 650°C로 온도가 내려간 뒤, 설정온도에 도달하면 공기를 100 mL/min을 주입하여 반응을 시켰다. 반응은 등온 구간을 20분을 설정한 뒤, 모든 연소과정이 종료되면

Table 1. Basic properties of low rank coal and biomass

Content (wt%)		Carboone	Adaro	Baganuur	WP	Kenaf
Proximate analysis (A.R.)	Moist.	1.76	19.45	20.78	5.61	7.33
	V.M.	10.77	40.53	29.43	75.89	69.92
	F.C.	74.13	36.93	34.52	18.23	18.00
	Ash	13.34	3.09	15.27	0.27	4.75
Ultimate analysis (D.A.F.)	C	88.82	75.57	64.74	47.29	49.97
	H	4.25	5.05	4.95	6.39	5.84
	N	2.23	1.08	1.03	0.00	1.77
	O	4.30	18.24	28.76	46.30	42.34
	S	0.39	0.06	0.52	0.02	0.08

Oxygen by difference; as-received basis (A.R.) and dry ash-free basis (D.A.F.).

실험을 마무리하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 고등급 석탄 분석 결과 비교

고등급 석탄 Carboone의 기공모델 모사그래프를 Fig. 1에 나타내었다. 각 그래프의 실험값 및 기공모델을 탄소전환율(a) 및 Tau (b)로 나타내었다. (a)를 보면, 고등급 석탄의 경우, 초기 반응속도가 탄소전환율이 0.4까지 증가 후, 감소하는 결과를 보이는데, 이러한 결과는 RPM에서 가정한 것과 일치하며, 잘 맞는 경향성을 보인다. FERPM의 경우 고등급 석탄에도 잘 맞는 경향성을 보이며, 초기의 반응속도의

증가하는 구간과 후단의 반응속도가 감소하는 구간 경향성을 잘 묘사하고 있다. GM의 경우, 초기반응에서부터 일정한 기울기로 반응속도가 감소하는 실험 결과를 보여주며 이는, 입자내 grain들의 선형적인 감소로 인한 반응속도의 감소가 일어난다는 가정을 보여주는 것이다.

반응시간을 확인하기 위하여 Fig. 1(b)를 보면, 반응속도의 종료는 Tau의 값이 4의 시점에서 나타나며, 이는 다른 저등급 석탄 및 바이오매스에 비하여 큰 값을 가진다. 이러한 결과가 나타나는 이유는 높은 고정탄소의 함유량으로 인한 긴 반응시간을 나타내는 것이며, 고정탄소 함유량이 줄어들수록, 반응이 종료되는 시점의 Tau의 값이 감소함을 알 수 있다.

3.2 저등급 석탄 분석 결과 비교

저등급 석탄 Adaro와 Baganuur의 기공모델 모사 그래프를 Figs. 2, 3에 나타내었고, 각 그래프의 실험값 및 기공모델을 탄소 전환율(a) 및 Tau (b)로 나타내었다. 탄소 전환율에 따른 반응속도를 확인하기 위하여 Fig. 2(a)와 Fig. 3(a)를 보면, 저등급 석탄의 경우, 많은 수분 및 휘발분을 함유하고 있으며, 이러한 저등급 연료의 경우, 고등급 석탄과는 달리 높은 반응속도가 반응후단까지 지속되는 선형 연구와 유사한 결과값을 보여주고 있으며^{24,25)}, 고등급 석탄에서는 반응 초반에 높은 연소속도의 지속이 상대적으로 짧은 것과는 가장 큰 차이점이다. 이러한 실험값과 가장 큰 유사성을 보이는 모델은 FERPM으로, 초기 반응속도 증가 후, 후단 연소 반응까지 높은 연소속도를 묘사시켜준다. 이에 반하여, RPM은 탄소 전환율이 0.4까지 반응이 증가하다가, 이후 반응구간에서 연소속도가 감소함으로서, 실험값과 많은 오차를 발생시킨다. 이는 RPM의 경우, 반응후단에서 무작위로 생성된 기공들의 활성면적의 감소로 반응속도가 감소된다는 가정으로 발생한 차이이다. 이러한 가정의 차이는 RPM이 고등급 석탄의 경우 잘 묘사하나, 저등급 석탄 및 바이오매스의 경우에는 실험과의 오차를 발생할 가능성이 있다. GM의 경우, 연소의 전

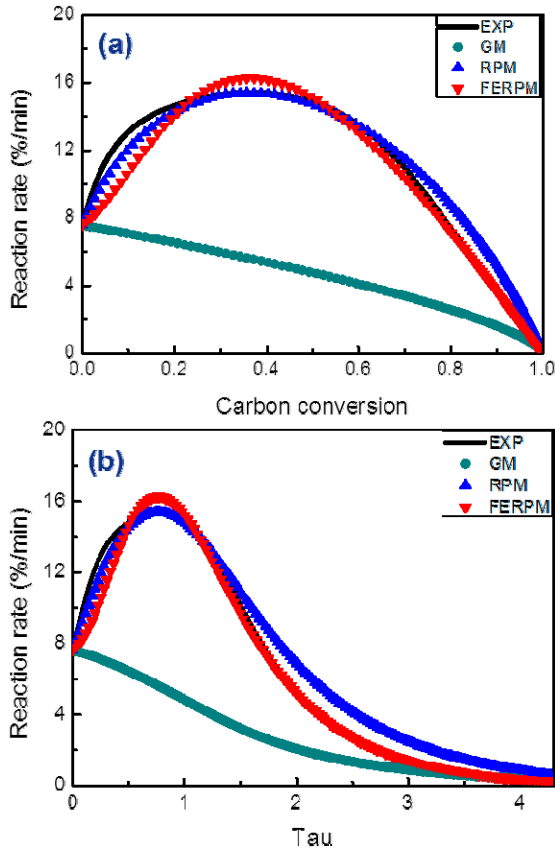


Fig. 1. Pore development models comparison between (a) reaction rate over Carbon conversion (b) reaction rate over Tau of Carboone

반적인 구간에서 많은 오차를 발생하는데, 이는 실제 연소 조건을 모사하기에는 많은 어려움이 보인다. Fig. 3을 보면 Baganuur의 경우, Adaro보다 높은 회 함량으로 인한 낮은 반응속도를 보여주고 있으며 이를 기공모델들이 잘 모사함을 알 수 있다.

Tau 항을 보기 위하여 Fig. 2(b), Fig. 3(b)를 확인해보면, 탄소 전환율이 0.5가 진행된 시점을 1을 기준으로, Tau의 값이 2에 도달하였을 때, 전체 실험 및 모델의 반응이 끝남을 알 수 있다. 이를 통하여 반응이 절반이 진행된 시간의 2배가 된 시점에서 전체 반응이 종료됨을 알 수 있으며, 고등급 석탄인 Carboone의 Tau의 값과 비교해보면, Carboone의 경우 Tau의 값이 4이며, Adaro의 경우 2인 값을 가지므로, 반응시간은 고정탄소 함유량이 상대적으로 높은 Carboone이 Adaro에 비하여 2배가 더 길다는 것을

추측할 수 있다. Tau의 반응성 경향은 탄소 전환율의 경향과 높은 유사성을 가지며, 이는 탄소 전환율로서 반응이 진행되는 경향성과 시간차원의 파라미터인 Tau의 연소 반응성 경향이 유사함을 알 수 있다.

저등급 석탄의 반응속도를 고등급 석탄과 비교하여 보면 상대적으로 반응속도가 더 높고 반응시간은 더 짧음을 알 수 있는데, 이는 고등급 연료에 비하여 저등급 연료로 갈수록 상대적으로 높은 반응속도로 짧은 반응시간에 연소 반응이 진행됨을 알 수 있다.

3.3 바이오매스 분석 결과 비교

WP, Kenaf의 기공발달 모델을 Figs. 4, 5에 나타내었고, 각 모델은 저등급 석탄과 동일하게 탄소 전환율(a) 및 Tau (b)에 따라 모사하였다. 전체적인 반응

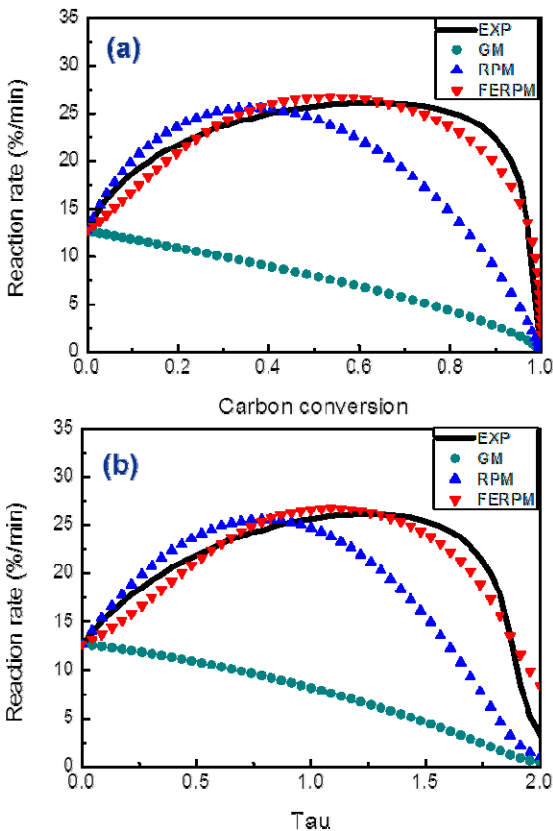


Fig. 2. Pore development models comparison between (a) reaction rate over Carbon conversion (b) reaction rate over Tau of adaro

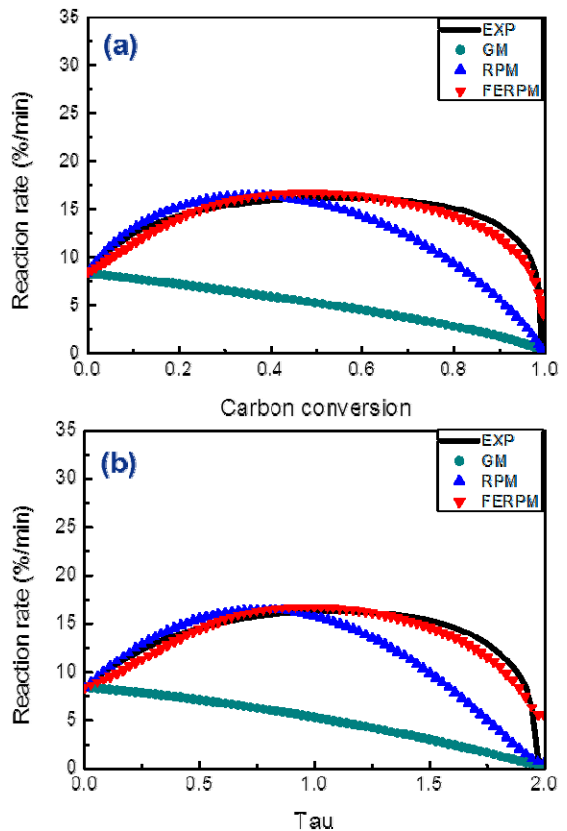


Fig. 3. Pore development models comparison between (a) reaction rate over Carbon conversion (b) reaction rate over Tau of baganuur

성을 확인하기 위하여 Figs. 4(a), 5(a)를 보면, 선행 연구들의 경향성과 유사하게 탄소 전환율이 커질수록, 바이오매스의 반응후단에서의 반응속도의 증가를 알 수 있다^{24,25}). GM의 경우, 저등급 석탄과 마찬가지로, 선형적으로 반응속도가 감소하는 경향성을 보이며, 실험 결과를 모사하기에는 어려움이 보인다. RPM의 경우도 마찬가지로 저등급 석탄과 유사하게 반응속도가 탄소 전환율이 0.4 이상인 반응구간에서 감소된다는 가정으로 인한 오차를 보인다. FERPM의 경우, 탄소 전환율이 0.4 이후에도 기공발달에 의한 반응속도가 높게 지속된다는 가정으로 바이오매스의 연소 경향성을 잘 모사함을 알 수 있는데, 초기 반응속도 및 후단 반응속도의 지속까지 잘 나타냄으로서, WP, Kenaf 및 이를 포함한 바이오매스의 기공 발달로 인한 반응성을 모사하는데 있어 가장 신뢰성

이 높은 모델임을 알 수 있다.

Tau 항을 확인하기 위하여 Figs. 4(b), 5(b)를 보면, 저등급 석탄과 마찬가지로, 경향성은 탄소 전환율에 대하여 반응속도를 구한 그래프와 비슷함을 보이며, Tau의 값이 2인 구간에서 전체 반응이 종료됨을 알 수 있다. 특히 WP의 경우, Tau의 값이 1.8에서 종료됨으로서, 저등급 석탄이 2에서 반응이 종료되는 것과 비교하여 종료되는 Tau의 값이 약 0.2가 작다는 것은 상대적으로 낮은 고정탄소의 함량으로 인한 짧은 연소시간을 알 수 있다.

3.4 기공모델 파라미터 및 상관계수

RPM 및 FERPM의 structural parameter와 a, b, c 값을 Table 2에 나타내었고, 샘플별 $t_{0.5}$ 값을 Table 3에

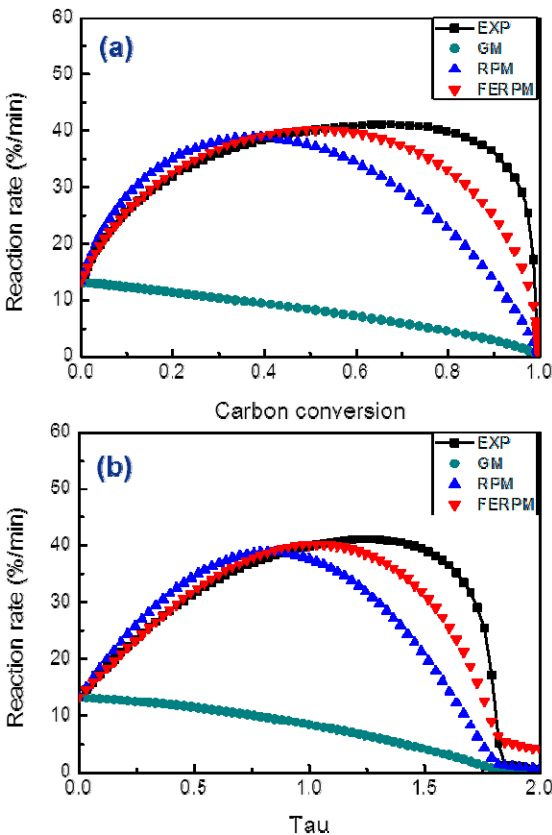


Fig. 4. Pore development models comparison between (a) reaction rate over Carbon conversion (b) reaction rate over Tau of WP

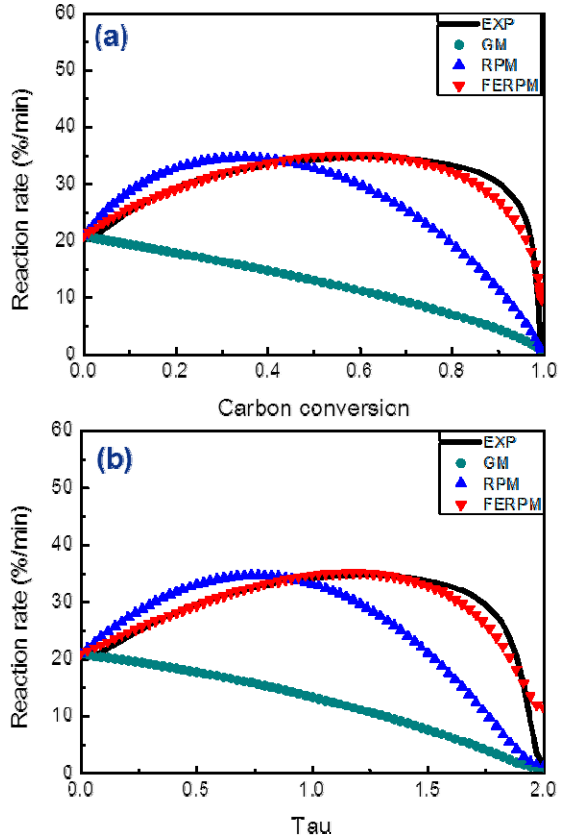


Fig. 5. Pore development models comparison between (a) reaction rate over Carbon conversion (b) reaction rate over Tau of Kenaf

나타내었다. Fig. 6에 각 연료별 실험값의 탄소전환율에 따른 반응속도와 모델모사에 따라 도출된 반응속도 결과의 상관계수를 나타내었다. $t_{0.5}$ 의 경우, 고정탄소의 함유량이 가장 많은 고등급 석탄에 동일한 연료내 모델에서 가장 큰 값을 가지며, 저등급 연료로 갈수록 줄어들음을 알 수 있다. Baganuur의 경우, Adaro에 비하여 $t_{0.5}$ 의 값이 상대적으로 큰 값을 가지며, 이는 높은 회함량으로 인한 연소성 저해로 탄소 전환율이 0.5인 반응시간이 길다는 것을 알 수 있다.

실험 결과와 기공모델의 경향성의 경우별 상관계수는 GM이 가장 작은 값을 가지고, RPM은 고등급 석탄에 대해서는 높은 상관계수를 가지나, 저등급 석탄 및 바이오매스로 갈수록 상관계수의 값이 줄어들

을 알 수 있다. 이에 반하여 FERPM은 고등급 석탄부터 저등급 석탄 및 바이오매스까지 높은 상관계수 값을 가지는데 이는 고등급 석탄에서 저등급 석탄 및 바이오매스까지 기공발달을 모사하는데 있어서 FERPM이 가장 적절한 기공모델임을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구는 저등급 석탄 및 바이오매스의 기공발달에 따른 연소 반응을 예측하기 위하여 열중량 장치를 이용하여 반응속도를 탄소 전환율에 따른 기공모델 모사에 대하여 분석한 연구이다. 저등급 석탄 및 바이오매스와 반응성 비교를 하기 위하여 비교군으로 고등급 석탄인 Carboone을 선정하였고, 저등급 석탄의 경우 인도네시아 Adaro 및 몽골 Baganuur를 사용하였고, 바이오매스의 경우 목질계 WP, 초본계 Kenaf를 사용하여 실험을 진행하였다. 기공모델은 탄소 전환율 및 Tau를 이용하여 GM, RPM, FERPM을 사용하여 모델의 상관도를 확인하였고 결론은 다음과 같다.

- 1) Carboone의 경우, 다른 저등급 석탄 및 바이오매스에 비하여 상대적으로 높은 고정탄소의 함유량이 긴 연소시간을 만들며, 이는 Tau의 값이 4에서 반응이 종료됨으로서 알 수 있다. GM의 경우 실험 결과를 모사하는데 있어서 많은 오차를 보이고 있으며, RPM 및 FERPM의 경우 높은 상관계수를 가지며 초기 높은 반응속도 및 후단 반응속도 감소의 경향성을 잘 모사한다.
- 2) Baganuur의 경우 Adaro에 비하여 상대적으로 높은 회함량으로 인한 반응성 저해로 낮은 반응속도의 값을 보이나, 전반적인 연소 경향성을 동일하게 나타낸다. GM의 경우 선형적인 반응속도의 감소로 저등급 석탄을 모사하기에 어려움이 있으며, RPM의 경우 반응 후단의 높은 반응속도 모사가 오차를 보이기 시작하는 반면, FERPM의 경우 저등급 석탄의 초기 반응속도 증대 및 반응 후단의 지속되는 연소 경향

Table 2. Structural parameter and a, b, c of pore development models

	RPM. ψ	FERPM. ψ	a	b	c
Carboone	20.2	18.3	1.24	0.95	3.58
Adaro	20.1	4.1	0.45	0.37	3.40
Baganuur	18.8	2.6	0.43	0.33	3.98
WP	45.1	31.9	0.66	12.52	15.31
Kenaf	20.5	10.7	0.49	15.82	16.68

Table 3. $t_{0.5}$ values of experimental samples

	Carboone	Adaro	Baganuur	WP	Kenaf
$t_{0.5}$ (min)	3.6	2.3	3.4	1.65	1.8

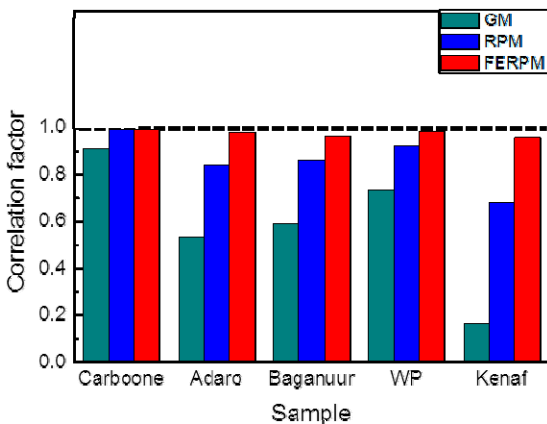


Fig. 6. Correlation factor in pore development model of sample

성을 잘 모사한다.

- 3) WP, Kenaf의 경우, 실험 샘플 중 가장 낮은 고정탄소의 함유량으로 인하여 가장 짧은 연소시간을 가지며 이는 τ 의 값이 2 이하에서 반응이 종료됨으로서 확인할 수 있다. RPM의 경우, 반응후단에 높은 반응속도의 경향성을 차이를 보이며, FERPM의 경우 고등급 석탄에서부터 바이오매스까지 높은 상관도를 가지며, 이는 다양한 등급의 고체연료의 기공발달에 의한 연소반응을 잘 모사하는 모델로 활용될 가능성이 높다.

References

- G. M. Kim, J. H. Kim, K. Y. Lisandy, G. B. Kim, and C. H. Jeon, "Reaction Rate Analysis of Combustion for Indonesian Ash-free Coal Char at High Temperature", *Journal of Energy Engineering*, Vol. 24, 2015, pp. 232-239, doi: <http://dx.doi.org/10.5855/ENERGY.2015.24.4.232>.
- Korean Administration, "8th Basic Plan for Long Term Electricity Demand and Supply", Industry and Energy, 2017. Retrieved from http://www.motie.go.kr/motie/neo/presse/press2/bbs/bbsView.do?bbs_cd_n=81&bbs_seq_n=160040.
- B. M. Jenkins, L. L. Baxter, T. R. Miles Jr, and T. R. Miles, "Combustion properties of biomass", *Fuel processing Technology*, Vol. 54, No. 1-3, 1998, pp. 17-46, doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(97\)00059-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(97)00059-3).
- A. Demirbas, "Combustion characteristics of different biomass fuels", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 30, No. 2, 2004, pp. 219-230, doi: <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2003.10.004>.
- G. R. Gavalas, "Random Capillary Model with Application to Char Gasification at Chemically Controlled Rates", *American Institute of Chemical Engineering*, Vol. 26, No. 4, 1980, pp. 577-584, doi: <https://doi.org/10.1002/aic.690260408>.
- S. K. Bhatia and D. D. Perlmutter, "A Random Pore Model for Fluid-Solid Reactions: I. Isothermal, Kinetic Control", *American Institute of Chemical Engineering*, Vol. 26, No. 3, 1980, pp. 379-385, doi: <https://doi.org/10.1002/aic.690260308>.
- S. K. Bhatia and D. D. Perlmutter, "A Random Pore Model for Fluid-Solid Reactions: II. Diffusion and Transport Effects", *American Institute of Chemical Engineering*, Vol. 27, No. 2, 1981, pp. 247-254, doi: <https://doi.org/10.1002/aic.690270211>.
- K. Miura and P. L. Silverston, "Analysis of Gas-Solid Reactions by Use of a Temperature-Programmed Reaction Technique", *Energy Fuels*, Vol. 3, No. 2, 1989, pp. 243-249, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ef00014a020>.
- K. Sangtong-Ngam and M. H. Narasingha, "Kinetic study of Thai-lignite Char Gasification Using the Random Pore Model", *Int. J. Sc. Tech*, Vol. 13, 2008, pp. 16-26. Retrieved from <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download;jsessionid=A87CFF93905080CE4521AD090B040F04?doi=10.1.1.566.5752&rep=rep1&type=pdf>.
- J. Feroso, M. V. Gil, C. Pevida, J. J. Pis, and F. Rubiera, "Kinetic models comparison for non-isothermal steam gasification of coal-biomass blend chars", *Chemical Engineering Science*, Vol. 161, No. 1-2, 2010, pp. 276-284, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.04.055>.
- M. Sahimi, G. R. Gavalas, and T. T. Tsotsis, "Statistical and Continuum Models of Fluid-Solid Reactions in Porous Media", *Chemical Engineering Science*, Vol. 45, No. 6, 1990, pp. 1443-1502, doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(90\)80001-U](https://doi.org/10.1016/0009-2509(90)80001-U).
- K. Al-Qayim, W. Nimmo, K. Hughes, and M. Pourkashanian, "Kinetic parameters of the intrinsic reactivity of woody biomass and coal chars via thermogravimetric analysis", *Fuel*, Vol. 210, 2017, pp. 811-825, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.010>.
- M. V. Gil, J. Rianza, L. Álvarez, C. Pevida, J. J. Pis, and F. Rubiera, "Kinetic models for the oxy-fuel combustion of coal and coal/biomass blend chars obtained in N₂ and CO₂ atmospheres", *Energy*, Vol. 48, No. 1, 2012, pp. 510-518, doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.10.033>.
- M. V. Gil, J. Rianza, L. Álvarez, C. Pevida, J. J. Pis, and F. Rubiera, "Oxy-fuel combustions and morphology of coal chars obtained in N₂ and CO₂ atmospheres in an entrained flow reactor", *Applied Energy*, Vol. 91, No. 1, 2012, pp. 67-74, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.09.017>.
- V. Leroy, D. Cancellieri, E. Leoni, and J. L. Rossi, "Kinetic study of forest fuels by TGA : Model-free kinetic approach for the prediction of phenomena", *Thermochimica Acta*, Vol. 497, No. 1-2, 2010, pp. 1-6, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.001>.
- G. Grasa, R. Murillo, M. Alonso, and J. C. Abanades, "Application of the Random Pore Model to the Carbonation Cyclic Reaction", *American Institute of Chemical Engineers*, Vol. 55, No. 5, 2009, pp. 1246-1255, doi: <https://doi.org/10.1002/aic.11746>.
- R. C. Everson, H. W. J. P. Neomagus, and R. Kaitano, "The random pore model with intraparticle diffusion for the description of combustion of char particles derived from mineral and inertinite rich coal", *Fuel*, Vol. 90, No. 7, 2011, pp. 2347-2352, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.03.012>.
- H. Fei, S. Hu, J. Xiang, L. Sun, P. Fu, and G. Chen, "Study on

- coal chars combustion under O_2/CO_2 atmosphere with fractal random pore model”, *Fuel*, Vol. 90, No. 2, 2011, pp. 441-448, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.09.027>.
19. H. Fei, L. Sun, S. Hu, J. Xiang, Y. Song, B. Wang, and G. Chen, “The combustion reactivity of coal chars in oxyfuel atmosphere: Comparison of different random pore models”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 91, No. 1, 2011, pp. 251-256, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.02.014>.
 20. G. Wang, J. Zhang, J. Shao, Z. Liu, H. Wang, X. Li, P. Zhang, W. Geng, and G. Zhang, “Experimental and modeling studies on CO_2 gasification of biomass chars”, *Energy*, Vol. 114, 2016, pp. 143-154, doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.08.002>.
 21. J. S. Gupta and S. K. Bhatia, “A modified discrete random pore model allowing for different initial surface reactivity”, *Carbon*, Vol. 38, No. 1, 2000, pp. 47-58, doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00095-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00095-0).
 22. K. Y. Lisandy, G. M. Kim, J. H. Kim, G. B. Kim, and C. H. Jeon, “Enhanced Accuracy of the Reaction Rate Prediction Model for Carbonaceous Solid Fuel Combustion”, *Energy Fuels*, Vol. 31, No. 5, 2017, pp. 5135-5144, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00159>.
 23. G. M. Kim, J. P. Kim, K. Y. Lisandy, and C. H. Jeon, “Experimental Model Development of Oxygen-Enriched Combustion Kinetics on Porous Coal Char and Non-Porous Graphite”, *Energies*, Vol. 10, No. 9, 2017, p. 1436, doi: <https://doi.org/10.3390/en10091436>.
 24. S. Gil, P. Mocek, and W. Bialik, “Changes in total active centres on particle surfaces during coal pyrolysis, gasification and combustion”, *Chemical and Process Engineering*, Vol. 32, No. 2, 2011, pp. 155-169, doi: <https://doi.org/10.2478/v10176-011-0012-8>.
 25. S. Dasappa, P. J. Paul, H. S. Mukunda, and U. Shrinivasa, “The gasification of wood-char spheres in CO_2-N_2 mixtures: analysis and experiments”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 49, No. 2, 1994, pp. 223-232, doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)80040-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)80040-5).
 26. H. Liu, C. Luo, M. Kaneko, S. Kato, and T. Kojima, “Unification of Gasification Kinetics of Char in CO_2 at Elevated Temperatures with a Modified Random Pore Model”, *Energy Fuels*, Vol. 17, No. 4, pp. 961-970, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ef020231m>.
 27. K. Raghunathan and R. Y. K. Yang, “Unification of Coal Gasification Data and Its Applications”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 28, No. 5, 1989, pp. 518-523, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ie00089a003>.