Fly ash pellet의 미연탄소 연소 속도 규명

주윤정, 오명숙
홍익대학교 공과대학 화학공학과

Determination of Unburned Carbon Combustion Rate in Fly ash Pellets

Yunejung Joo, Myongsook Oh
Department of Chemical Engineering, Hong-Ik University

1. 서론

본 연구는 화력발전소에서 발생하는 fly ash의 재활용 분야중 하나인 fly ash 경량골재 생산과정에서 소성(sintering)온도를 결정하는 미연탄소의 연소 현상을 분석함으로서 공정에 적용 가능한 단일 입자 연소 모델 개발을 목적으로 한다. Fly ash 경량골재는 미연탄소를 포함한 fly ash를 점결제를 이용하여 성형하고, 함유된 미연탄소를 연소시켜, 그 연소열을 이용하여 fly ash를 소성시켜 형성된다.[1,2] 소성공정에서 온도는 소성된 경량골재의 성질에 영향을 미치게 된다. 낮은 연소온도에서는 소성 온도에 도달하지 않아 소성이 일어나지 않고 높은 연소열 발생시는 온도가 높아져 펠렛의 swelling 및 펠렛간의 융착을 초래하게 된다.[1,2] 소성공정에서 온도를 예측하고 조절하기 위해서는 미연탄소의 연소 현상을 이해하여야 한다. 탄소의 연소는 산소의 흡착과 CO 혹은 CO_2의 탈착에 의해 일어난다. 이 과정에서 O_2의 흡착속도, CO/CO_2의 탈착속도, O_2, CO/CO_2 전달 속도에 영향을 미치는 인자들의 규명이 필요하다. 본 연구의 목적은 산소 분압과 유량, 펠렛의 크기, 기공도, 기공의 굴곡도, 탄소의 양이 연소반응에 미치는 영향을 모델링과 실험을 통해 규명하는 것이다. 또한 석탄회 무기물 용융성과 소성에 관한 실험을 통해 경량 골재 물성을 최적화하는 연소 조건의 확립하고 모델링과 실험을 통한 단일 입자 내에서의 연소 현상과 매개변수를 규명하는 것이다.

2. 모델식 개발과 실험

펠렛 내부에 반지름이 r이고 두께가 $\triangle r$인 shell에 구형 좌표를 이용해 산소 농도에 관한 물질수지식을 통하여 산소가 펠렛의 중앙을 향하여 확산하면서 펠렛의 미연탄소와 반응할 때 시간에 따른 산소 농도의 변화에 따른 모델식을 성립하였다. 또한 펠렛 내부의 온도 기울기를 구하기 위해 같은 shell에 열전도와 연소열의 발생속도를 포함한 에너지 수지를 통한 열전달식을 성립하였다.[3] 탄소의 연소속도는 미연 탄소의 양과 산소의 분압에 비례하는 간단한 반응 속도식 Freundlich model[4]을 이용한 모델식(1)과 연소 현상 모사에 가장 보편적으로 사용되는 Langmuir에 의한 흡착, 탈착속도식[5]을 사용한 모델식(2)를 사용하였다.

$$\frac{da}{dt} = A\exp(-\frac{E}{RT})(Po_2^n)a \qquad (1)$$

$$R_s = \frac{k_1 k_2 C_{O_2}}{k_1 C_{O_2} + k_2 C_{total}} \quad , \qquad \frac{da}{dt} = S * a * R_S * 12 \tag{2}$$

펠렛 표면에서의 경계 조건[3]을 고려하여 펠렛 내부에서의 온도, 산소 농도, 미연 탄소의 양의 변화를 알아보았다. 수치 모사에 필요한 파라미터는 문헌과 계산에 의해 구하였다.

석탄회 입자의 온도 분포와 입자내의 산소의 농도를 모사하는 모델의 편미분 방정식을 풀기위한 수치해석법으로 유한차분법 중 central difference 방법을 이용하였다. 편미분 방정식을 상미분 방정식으로 바꾸어주고 해는 Runge-Kutta 방법으로 구하였다. 또한 연소 kinetic parameter를 구하기 위하여 Freundlich model의 연소 속도식을 사용한 모델에서 물질 전달과 열전달 저항이 없는 석탄회 분말의 연소 실험 측정 결과를 이용하여 빈도상수(A)와 활성화 에너지(E)를 구하였다.

석탄회의 연소특성을 규명하기 위한 실험을 위해 장치를 제작하였으며 입자외부와 내부온도를 측정할 수 있는 장치와 산소의 유량을 조절 장치, 승온 온도를 조절하는 장치를 그림1과 같이 설계, 제작하였다. 최대 10g 까지 측정 가능한 제작된 백금 crucible을 전자 저울에 연결한 열중량 분석기를 이용하였다. 또한 산소의 분압과 승온 속도를 조정하면서 수행된 실험을 통해 석탄회 분말과 펠렛의 기적인 연소 특성 자료를 얻었다.

3. 결과 및 토론

모델에 필요한 석탄회 펠렛의 기본 분석으로 펠렛의 크기, 미연탄소 함량, 밀도, 점도, BET surface area, pore diameter, 기공도 등의 물리적 수치를 측정하였다. 펠렛의 크기는 평균 0.8905cm이였고, 평균적으로 7%의 미연탄소를 포함하고 있었다. 밀도는 1.37g/cm^{3}이고 소성에 영향을 미치는 점도는 1522℃에서 4741poise, 그 이하의 온도에서의 점도는 급격히 증가한다. BET surface area는 3.59m^2/g이고 기공 직경의 평균값은 25.35Å이었다. 기공도는 0.37이었다.

석탄회의 소성열을 알아보기 위해 고온DSC (Differential Scanning Calorimetry)로 측정하였다. 1300℃까지 승온속도 10℃/min으로 증가시켰을 때 단위시간당의 열량을(dq/dt) 측정한 결과를 그림2에 나타내었다. 그래프에서 열량 감소(y축의 변화)는 실제 적은 범위에 해당하고 peak가 나타나지 않으므로 온도 변화에 따른 열량의 변화가 없는 것으로 보인다. 따라서 1300℃까지는 소성에 의한 영향이 없다고 할 수 있다.

소성에 영향을 미치는 용융점을 예측하기 위하여 다성분계의 열역학적 평형 계산을 수행하였다. 열역학적 평형계산을 위해 Factsage 평형프로그램에 실험에서와 같은 조건인 석탄회의 성분을 SiO_2는 36.06g, Al_2O_3는 26.82g, Fe_2O_3는 3.43g, C는 10.32g로 하였을 때 평형 계산을 하였다. 연소분위기를 조성하는 20/80의 O_2/N_2 gas로 계산하였다. Slag가 1213.37℃에서 나타났으며 온도에 따른 액상의 분율은 그림3에 나타내었다. 연소 실험에서는 평형 계산의 결과와 같은 온도에서 용융되지 않았으며 이는 연소 실험의 조건이 평형조건과 같지 않음을 나타낸다.

석탄회 펠렛의 연소 실험 결과는 그림4, 5에 나타내었다. 그림4는 승온 속도가 10℃/min에서 시간(x축)에 따른 미연탄소량(y축)의 감소를 산소 분압 (0.2, 0.1, 0.05)에서 나타내고 있다. 또한 그림의 점선은 보조 y축을 이용하여 조절온도를 나타냈다. 산소의 분압이 0.05에서 0.2로 증가 할수록 무게 감소곡선이 낮은 온도로 shift됨을 보여주어 반응속도가 Po_2의 함수로 증가하는 것을 알 수 있다. 열전대를 펠렛 중앙에 삽입하여 연소 반응이 진행되는 동안 측정된 연소 온도 변화를 그림5에 나타내었다. 시간(x축)에 따른 측정된 석탄회 펠렛 온도(y축)를 나타냈다. 연소 반응이 진행되면서 연소열에 의한 온도 증가가 측정되었다. 승온속도 20℃/min, 5℃/min으로 달리하여 실험하였을 때 각 승온 속도에서 산소의 분압이 증가 할수록 온도가 높아지는 것을 알 수 있다. 펠렛에서 승온속도에 따른 무게 감소는 승온속도가 감소할수록 무게 감소 곡선은 왼쪽으로 shift 한다. 또한

산소 분압이 증가할수록 무게 감소 곡선은 왼쪽으로 shift 한다. 석탄회 분말의 연소 실험결과도 같은 경향을 나타내었다.

연소 반응의 매개 변수들을 구하기 위해 Freundlich model의 반응 속도식을 사용하여 비선형 최소자승법을 이용한 Fortran program을 개발하였다. 기공을 통한 확산 등의 물질전달속도의 영향을 받지 않는 석탄회 분말의 승온 속도와 산소 분압의 변화에 따른 연소 실험 결과 데이터를 사용하여 빈도 상수와 활성화 에너지를 구하였다. 승온속도가 고정되고 산소의 분압의 변화시킬 때 연소 실험의 측정된 무게 변화에 대해 계산한 결과를 그림6에 나타내었다. 측정된 연소 온도(x축)에 무게감소(y축)를 산소의 분압(0.2, 0.1, 0.05)의 변화에 따라 나타내었다. 점선이 실험에서 측정된 결과이며 실선이 전산모사의 계산결과이다. Freundlich의 모델식은 3개의 변수를 가진 모델식이며 변수들의 각각의 값들은 다음과 같다. 연소 실험의 산소의 분압에 0.35승에 비례하며 빈도상수 A는 475.3 mol/cm^2sec이고, 활성화 에너지 E는 10320 kcal/mol이었다. 무게 감소가 급격하게 일어나는 구간에서는 정확하게 실험결과와 일치한다.

측정된 석탄회 펠렛의 물성과 문헌에서의 연소반응 속도상수[4,6,7]을 이용한 모델식의 수치모사 결과를 그림7, 8, 9에 나타내었다. 그림7은 펠렛 내부로 확산된 산소와의 반응에 의해 미연탄소가 연소되면서 발생한 반응열에 의한 온도의 증가를 보여준다. r=0 이 펠렛의 내부 중심이며 r=1.0 이 펠렛의 외부 표면을 나타낸다. 시간이 증가함에 따라 펠렛 외부부터 온도가 증가함을 알 수 있다. 연소 반응이 완결되면서 펠렛 내부와 외부의 온도가 1212℃로 일정해지는 것을 볼 수 있다. 그림8은 산소 농도의 변화를 펠렛 반경을 10개로 나눈 위치에서 시간의 함수로 나타내었다. 반응 초기에는 모든 영역에서 반응이 고르게 진행된다. 시간이 지남에 따라 연소 반응이 펠렛의 외부에서 내부로 진행되고 산소가 연소 반응에 소비되면서 산소 농도가 감소하게 된다. 연소가 완결된 시점에서는 모든 r에서 같은 산소 농도를 갖는다. 그림9는 시간에 따른 미연탄소의 감소를 나타내었다. 반응 초기에는 미연탄소가 펠렛의 외부와 내부에서 같은 속도로 감소한다. 연소가 진행되면서 펠렛의 바깥쪽에서 미연탄소가 먼저 감소하는 것을 볼 수 있다. 펠렛의 내부는 천천히 탄소가 감소하게 된다.

4. 결론

연소현상을 모사하는 모델식을 성립하였고, 펠렛의 물성 data와 문헌에서의 연소 속도상수를 이용하여 모델을 검증하였다. 또한 석탄회 분말과 펠렛을 이용한 연소 실험을 통해 모델에 변수 규명에 필요한 data를 구축하였다. 실험의 결과에서 승온 속도가 느릴수록, 산소분압이 높을수록 반응열에 의한 온도 상승폭이 높았으며 중량 감소율도 증가함을 확인하였다. 승온 속도가 느린 것은 반응 시간이 충분하여 주어진 온도에서 반응이 더 활발하게 되는 조건이 되었고 산소의 분압이 큰 것은 연소가 활발히 되는 조건이 되었다. 실험 결과로부터 규명된 파라미터들을 공정의 연소 현상 수치모사에 반영 할 것이다. 단일 입자에서의 확산 모델을 단순화하여 석탄회 경량 골재 생성 공정에 쉽게 적용할 수 있는 공정의 모델도 제안 할 것이다.

5. 참고문헌

1. 남철우, 홍성웅, 최영훈, 유연태, “자열소성법에 의한 석탄회 경량골재 제조”, 한국자원연구소 활용연구부

2. 손응권, “선회식 연소 시스템을 이용한 석탄재의 미연탄소분 저감기술 개발에 관한 최종보고서”한국에너지기술연구소 (1998)

3. 주윤정, 오명숙, “Fly ash 경량골재 생성 중 미연탄소의 연소현상 규명에 관한 중간

보고서" 한국과학재단(2002)
4. Marcel Dekker, Inc. New York, "Unit Operation Handbook", 147 (1993)
5. Jack b. Howard, "Combustion of carbon with oxygen"
6. CRC handbook of Chemistry and Physics (1960)
7. Tu, C. M., Davis, H. and Hottel, H. C., *Ind. Eng. Chem. 26*, 749 (1934)

그림 1. 연소 실험장치

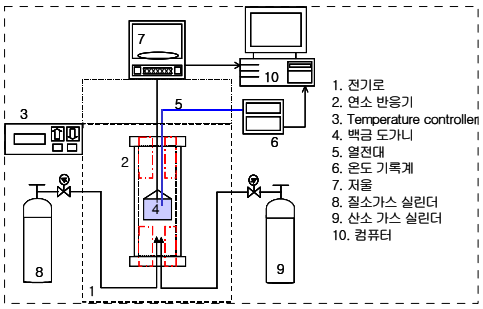

그림2. DSC 곡선

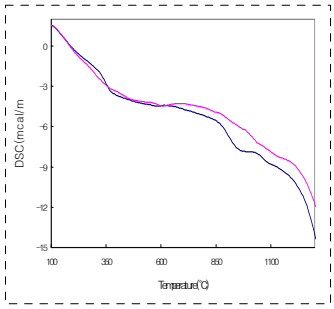

그림3. 슬래그의 형성

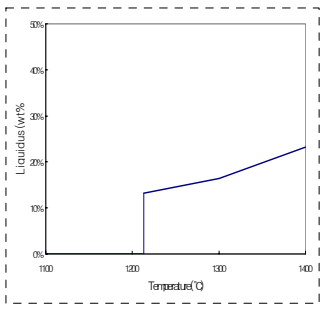

그림4. 펠렛의 무게변화

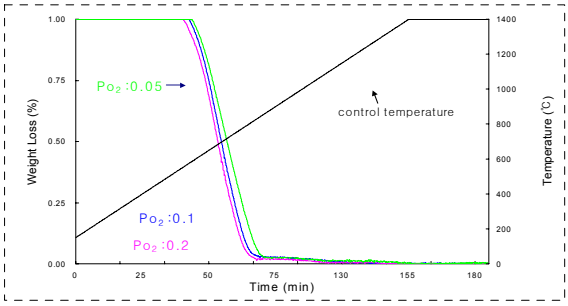

그림5. 펠렛의 온도변화

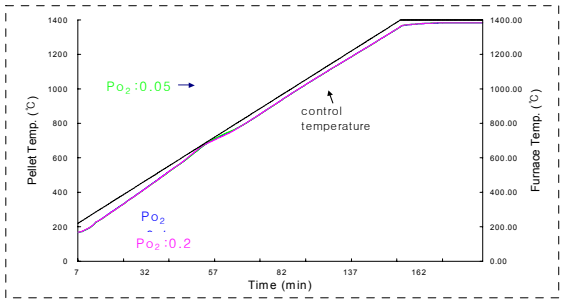

그림6. Freundlich model을 이용한 parameter fitting

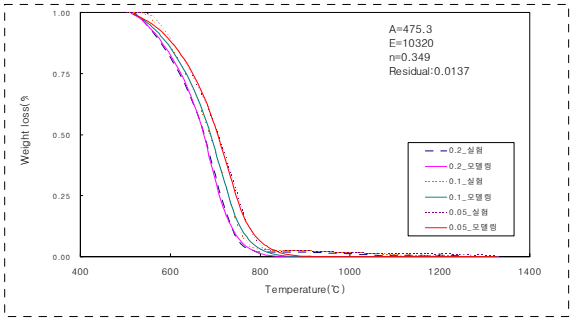

그림7. 펠렛 내부의 온도변화

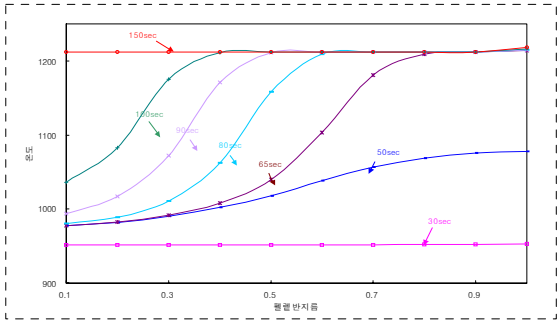

그림8. 펠렛 내부의 산소 농도의 변화

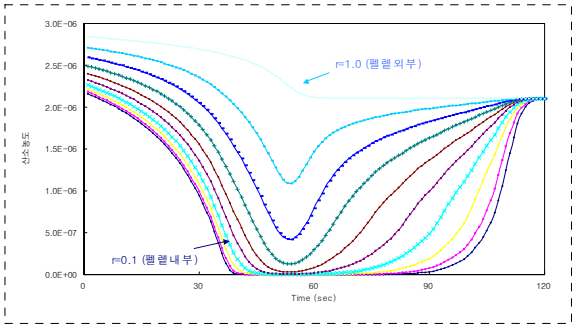
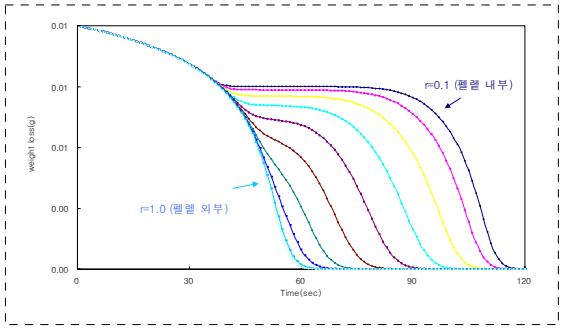
그림9. 펠렛 내부의 미연탄소량의 변화