

## 열무게분석에 의한 석탄연소속도에 미치는 첨가제효과의 평가방법

김현우, 리덕희, 박윤삼

경애하는 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《우리 나라에 저열탄이 많지만 아직 얼마 쓰지 못하고있습니다. 석탄연소첨가제를 리용하여 저열탄을 많이 쓰도록 하여야 합니다.》

석탄첨가제를 개발하는데서 첨가제의 효과를 정량적으로 정확히 평가하는것이 중요하다. 첨가제의 효과를 평가하는데서 현재 널리 리용되고있는 방법은 열무게(TG)자료의 운동학적해석방법이며 이를 위한 몇가지 모형들이 제기되어있다.[4, 5] 또한 시료의 정확한 온도를 고려하여 연구한 결과[1, 5]들도 발표되었다.

우리는 현재 널리 리용되고있는 액체형석탄첨가제와 회분이 40%인 석탄의 연소반응에 대한 열무게자료로부터 1차반응속도식을 리용하여 운동학적파라메터를 구하는 주요방법들을 비교연구하여 석탄첨가제의 효과를 정확히 평가하기 위한 방법을 확정하였다.

### 1. 열무게분석결과

열무게분석시료는 회분함량이 40%인 석탄에 첨가제를 넣지 않은 시료(비교)와 첨가제를 500mL/t 첨가한 시료(시험)를 리용하였으며 초기질량은 각각 13.11, 14.67mg으로 하였다. 장치로는 열무게분석기(《Shimadzu TGA-50H》)를 리용하였다.

400~900℃에서 측정 한 시료의 TG 및 DTG분석결과들은 그림 1과 같다.

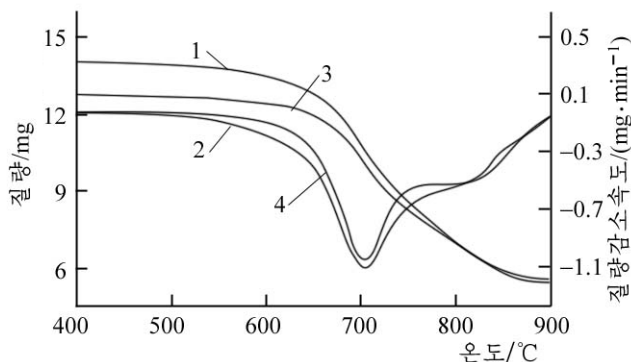


그림 1. 시험시료와 비교시료의 TG(1, 3)  
및 DTG(2, 4)분석결과

그림 1에서 보는바와 같이 시료는 500℃에서 연소되기 시작하여 온도가 높아짐에 따라 연소속도가 빨라지다가 700℃이상에서는 오히려 떠진다는것을 알수 있다.

이것은 700℃이상에서 연소반응과정이 확산률속단계로 넘어간다는것을 보여주며 따라서 운동학파라메터들은 500~700℃ 구간에서 결정되어야 한다.

## 2. 운동학파라미터의 계산모형과 시료온도의 계산

석탄연소과정은 복잡하므로 그 운동학적연구에서는 대부분 단순한 1차속도식이 많이 이용된다.[5, 6]

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k}{\beta}(1-\alpha) \quad (1)$$

여기서  $\alpha$ 는 변화률,  $\beta$ 는 승온속도이며  $k$ 는 결보기속도상수로서 보통 아레니우스식으로 결정한다.

$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \quad (2)$$

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (3)$$

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (4)$$

여기서  $m_i$ ,  $m$ ,  $m_f$ 는 각각 초기,  $t$ 시간, 마감시간에서 시료의 질량이며  $A$ ,  $E$ 는 잣음도인자와 활성화에너지를 나타낸다.

DTG자료에 기초하여 석탄연소반응의 운동학파라미터를 계산하는 미분속도식은 다음과 같다.[4, 5]

$$\ln\left(\frac{\beta}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\left(-\frac{\beta}{m-m_f} \frac{dm}{dT}\right) = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

이 방법은 TG자료의 미분값을 이용하므로 TG자료를 그대로 이용하는 방법들도 제기되었다.

이를 위하여  $E/RT \gg 1$ 일 때 다음과 같은 근사적분식을 이용한다.[2, 6]

$$\int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \approx \frac{RT^2}{E} e^{-E/RT} \quad (6)$$

$$\ln A_T = \ln\left(-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (7)$$

이 방법은 근사적이므로 계산량이 많다. 따라서 수값적분에 기초하여 운동학파라미터들을 결정하는것이 보다 정확하다.

$$-dm = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} (m - m_f) dT \quad (8)$$

$$m = m_i - \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} (m - m_f) dT \quad (9)$$

식 (9)로부터 시료질량의 오차가 최소로 되도록  $A$ ,  $E$ 를 구할수 있다.

이밖에도 빈모형법, DTG붕우리온도에 기초한 방법 등 여러가지 방법[2, 6]들이 제기되었지만 이 방법들에서는 보다 많은 측정자료가 필요하고 역시 근사적인 방법들이므로 주

목하지 않았다.

열무게분석에서는 일반적으로 가열로의 온도가 측정되므로 정확한 시료온도를 구하여 리용하면 더 정확한 운동학파라미터들을 구할수 있다. 보통 로와 기준체사이의 온도차가 측정되지 않는데 기준체가 알루미늄일 때 공기분위기와 20°C/min의 승온속도에서 이 온도차는 ~20°C정도이다.[5]

기준체와 시료사이의 온도차는 DTA분석자료로부터 평가할수 있는데 시료질량이 10mg 정도, 온도가 500~700°C일 때 다음식을 리용할수 있다.[1]

$$t_s = t - 20 + \frac{m}{10} \times 0.174 \times (-978.05 + 5.714 \cdot 4t - 0.011 \cdot 2t^2 + 7.47 \cdot 10^{-6} t^3) \quad (10)$$

여기서  $t_s$ ,  $t$ 는 각각 시료와 로의 온도(°C)이고  $m$ 은 시료질량, 0.174는 백금-로듐열전쌍에서 1μV에 해당하는 온도차(°C)이다.

### 3. 계산결과 및 해석

500~800°C에서 식 (5), (7), (9)를 리용하여 얻은  $\ln k \sim 1/T$ ,  $\ln A_r \sim 1/T$  그래프는 그림 2와 같다. 식 (9)에서는 측정값이 ~0.33°C 간격으로 얻어졌으므로 제형법으로, 파라메터  $A$ ,  $E$ 의 최량탐색은 simplex법으로 하였으며 이 온도구간에서 직선이 아니므로 여러 온도구간들로 분할하여 계산하였다. 그래프들이 겹치므로 식 (9)의 그래프는  $\ln k + 2$ 로 평행이동하여 표시하였다.

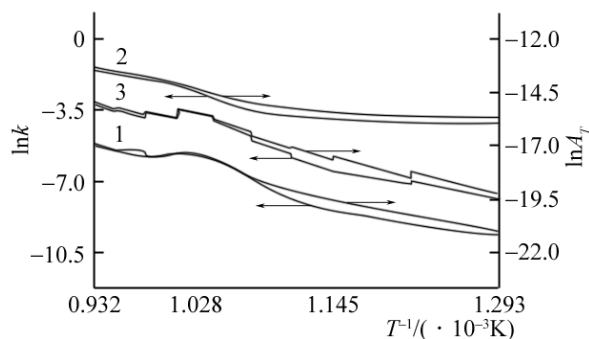


그림 2. 식 (5)(1), (7)(2), (9)(3)의 그래프 결과는 표 1과 같다.

표 1에서 보는바와 같이 활성화에네르기값이 10% 정도 차이난다. 이것은 시료온도가 로온도와 차이 나기 때문이다.

시료의 온도는 연소되기 전에는 로온도보다 20°C 정도 낮으며 연소되면서 반대로 기준체보다 20°C 정도 더 높아지므로 시료온도는 480~700°C 사이에서 변한다.

따라서 열무게분석자료에 의한 운동학파라메터계산에서 정확한 시료온도를 리용하는 것이 중요하다.

그림 2에서 보는바와 같이 식 (5)와 (9)의 결과가 거의 일치하고 근사적분에 기초한 식 (7)의 결과와는 차이가 있는데 특히 낮은 온도에서 차이가 크다.

따라서 계산과 정확성의 측면에서 운동학파라메터를 구하는 가장 적합한 방법은 식 (5)에 기초한 방법이라고 할수 있다.

식 (10)으로부터 500~700°C에서 로 및 시료온도에 따라 운동학파라메터를 계산한

표 1. 로 및 시료온도에 따르는 운동학파라메터들

구분	$\ln k \sim 1/T_s$		$\ln k \sim 1/T$	
	$A$	$E^\ddagger / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$A$	$E^\ddagger / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
비교시료	8.63	112.1	9.12	124.3
시험시료	7.51	102.0	8.02	114.1

온도구간을 선형성이 보장되는 2개 구간(500~630, 630~700℃)으로 나누어 운동학파라미터값을 계산하였다.(표 2)

표 2에서 보는바와 같이 500~630℃에서는 열무게감소가 10%이하(그림 1)이고 활성화에너지도 작다. 우리 나라 무연탄의 휘발분함량은 2~7.5%정도[3]이므로 이 온도구간에서는 주로 휘발분의 균

일연소가 일어난다고 볼수 있다. 630~700℃에서는 열무게감소가 40%정도(그림 1)이고 활성화에너지는 순 탄소의 연소반응에 대한 값[7]과 같으므로 이 구간에서는 주로 탄소의 연소반응이 일어난다고 볼수 있다.

또한  $A$ 와  $E^{\#}$ 는 두 구간에서 다르게 나타난다. 즉 첨가제에 의하여 500~630℃에서는  $A$ 가 25%정도 크고 630~700℃에서는  $E^{\#}$ 가 15%정도 작으며 속도상수가 커졌다. 이것은 이 파라미터들이 결보기량이며 두 인자들이 상관관계에 있는것과 관련된다.

## 맺 는 말

운동학파라미터결정에서 근사적계산방법은 오차가 크지만 미분속도식에 기초한 방법에서는 정확도가 크고 계산이 간단하다.

운동학파라미터들을 시료의 온도에 기초하여 계산할 때 정확히 결정할수 있다.

석탄연소속도에 미치는 첨가제의 효과는 뚜렷하게 나타나며 이것을 결보기활성화에너지만으로는 평가할수 없다. 또한 액체형석탄첨가제의 효과는 주로 초기연소단계에서 나타났다.

## 참 고 문 헌

- [1] 김현우 등; 계량 및 규격화, 3, 7, 주체104(2015).
- [2] 리덕희 등; 화학과 화학공학, 4, 35, 주체101(2012).
- [3] 박정현; 석탄의 특성과 리용, 공업출판사, 190~250, 1974.
- [4] T. Hatakeyama et al.; Handbook of Thermal Analysis, John Wiley & Sons, 47~50, 2010.
- [5] M. A. Serageldin et al.; Thermochimica Acta, 71, 1, 1983.
- [6] J. Liu et al.; J. Therm. Anal. & Calori., 58, 447, 1999.
- [7] H. H. Robert et al.; Combustion and Flame, 125, 1138, 2001.

주체104(2015)년 7월 5일 원고접수

## **Evaluation Method of Additive Effect on the Coal Burning Rate by Thermogravimetric Analysis**

*Kim Hyon U, Ri Tok Hui and Pak Yun Sam*

We selected and compared 3 kinetic methods based on thermogravimetric analysis in order to quantitatively evaluate the additive effect on the coal burning rate.

As a result, the method based on differential rate equation using differential thermogravimetric analysis data was most suitable in side of accuracy and calculation. In addition, as the result that was analyzed the effect of liquid coal burning additive on coal combustion by this method, its effect was outstanding and especially larger in initial step of burning.

Key words: coal burning additive, thermogravimetric analysis, differential rate equation