

## 탈휘발화 과정에서 혼탄의 반응률과 열적 거동에 관한 연구

류광일 · 김량균 · 이동방 · 오택림 · 전충환<sup>†</sup>

부산대학교 기계공학부 에너지변환시스템연구실/화력발전에너지 분석기술센터  
609-735 부산시 금정구 장전동 산 30  
(2012년 9월 20일 접수, 2012년 12월 3일 채택)

### Thermal Behavior and Kinetics of Coal Blends during Devolatilization

Kwang-Il Ryu, Ryang-Gyoon Kim, Dong-Fang Li, Ze-Lin Wu and Chung-Hwan Jeon<sup>†</sup>

Energy Conversion System Lab / Pusan Clean Coal Center, Department of Mechanical Engineering, Pusan National University,  
30 Jangjun-dong, Kumjeong-gu, Busan 609-735, Korea  
(Received 20 September 2012; accepted 3 December 2012)

#### 요 약

본 연구 목적은 탈휘발화 과정에서의 역청탄과 아역청탄의 혼탄 열중량 곡선을 예측 하는 것이다. TSL (Thermal Shock Large) TGA를 통하여 실험을 수행 하였으며, 반응속도상수 분석은 Coats-redfern 방법을 이용하였다. 도출된 반응속도상수를 기반으로 단일탄의 Sum Method에 대한 일차적 검증을 하였으며, 혼탄시의 TG curve를 WSM(Weight Sum Method)와 저자가 제시한 MWSM (Modified Weight Sum Method)를 사용하여 예측 및 비교하였다. WSM 및 MWSM를 통한 예측결과와 TG curve 실험결과와의 정량적인 비교를 위해 Linear least square method를 사용하였다. TG curve 상에서 서로 다른 기울기를 가지는 경우와 많은 휘발분의 방출로 인한 급격한 질량감소가 나타나는 구간의 경우 MWSM이 WSM 보다 실험결과에 더 정확한 결과를 예측함을 확인하였다. 탈휘발 과정에서 혼탄의 열적 거동은 단일탄의 특성에서부터 예측할 수 있음을 확인할 수 있었다.

**Abstract** – The objective of this research is to predict the TG curve of blends of bituminous coal and sub-bituminous coal during devolatilization. TSL (Thermal Shock Large) TGA was used for Experiments, and Coats-redfern method was used for reaction order calculation. Based on reaction order, sum method was verified to be suitable for a single coal, then, prediction and comparison of TG curve of coal blends was conducted using both of WSM (Weight Sum Method) and MWSM (Modified Weight Sum Method), where the latter was developed in this research. The presented experiment results and WSM & MWSM were showed to be reasonable using linear least square method. MWSM performed more accurately than WSM for the case that TG curve had different slopes and the case that sharp weight loss happened due to release of volatile matter. The results showed that it's possible to predict the thermal behavior of coal blends during devolatilization based on the thermal behavior of single coals

Key words: Coal Blend, WSM (Weight Sum Method), Devolatilization, Kinetics, TGA

#### 1. 서 론

최근의 에너지 동향을 살펴보면 석유 가격의 상승과 에너지 자원의 고갈 문제의 발생으로 석탄이 대두 되고 있다. 급속한 고유가를 겪으며 석탄의 가격이 지속적으로 상승하고 있다. 이에 따라 국내 화력발전소의 미분탄 보일러의 설계탄인 역청탄의 확보가 점점 어려워지고 있는 현실이다. 국내 발전사에서는 경제적 측면을 고려한 저열량탄인 아역청탄의 사용을 점점 증가시키는 추세이다. 아역청탄 및 갈탄과 같은 저열량탄은 전 세계 석탄 매장량의 절반 정도를 차지하고 있으며, 고수분 함량에 따른 단위 무게당 열량은 낮으나 부족한 열량에 반해 가격이 저렴하며 변동도 거의 없다는 장점을 가

지고 있다. 따라서 국내 발전사는 설계탄인 역청탄과 상대적으로 매장량이 풍부하고 가격이 저렴한 아역청탄의 혼탄 연소를 통해 발전 원가를 절감하고 석탄 수급의 안정성을 강화하고 있다[1].

석탄은 산지 및 탄광별로 성질이 다르므로 연소 시 발생하는 제반의 문제점도 다르게 나타난다. 이에 따라 석탄의 연소성, 환경성, 회부작성 등을 기반한 단일탄 연소 시 좋은 특성만을 고려하여 두 종류 이상 적절히 혼합연소하는 혼탄방법이 개발되어졌다[2]. 혼탄 연소기술이 개발된 근본적인 원인은 미분탄 보일러 연소에 있어서 경제적인 뿐만 아니라 설계탄과 같은 발전효율을 얻기 위함이기 때문에 석탄의 혼탄비율은 일차적으로 연소성을 기본으로 이루어진다. 석탄의 연소성은 발열량, 연료비 및 회분함량등에 따라 정의되며, 설계탄의 발열량을 기준으로 혼탄의 비율을 조절한다. 최종적으로 연소성은 미연분율에 의해 평가되어진다. Fig. 1은 DTF (Drop Tube

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: chjeon@pusan.ac.kr

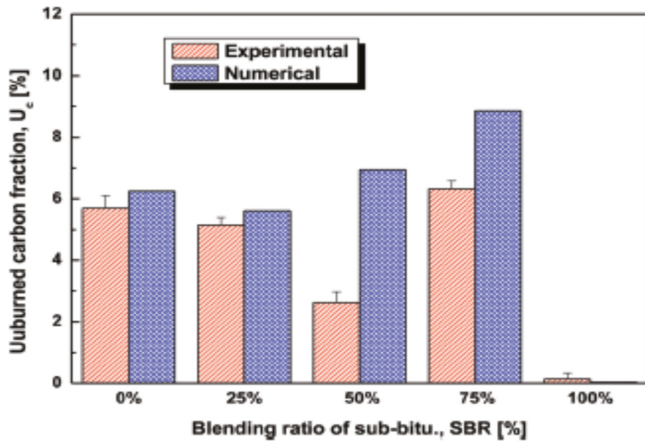


Fig. 1. Comparison of unburned carbon fractions obtained from experimental and numerical results at different SBRs [3].

Furnace)를 활용한 B.H. Lee의 역청탄과 아역청탄의 혼탄에 관한 연구이다[3]. Fig. 1의 결과에 의하면, 역청탄 100% (SBR 0%)의 경우 5.7%의 미연분이 발생되며 아역청탄 100% (SBR 100%)의 경우 2%의 미연분이 발생되었다. 즉, 아역청탄은 반응성이 좋아서 미연분이 발생되지 않는 결과이다. 그러나 혼탄시 아역청탄의 비율이 50%까지 증가할 경우 미연분이 감소하지만 75%에서는 급격히 증가하는 것으로 나타나고 있다. B.H. Lee는 특정 혼탄비율(75%)에서 연소성의 평가 기준인 미연분이 상승하는 원인으로 초기 아역청탄의 휘발분 연소로 인해 산소농도가 감소되어 후단에 석탄화와 반응할 수 있는 산소농도가 작기 때문이라는 연구결과를 보였다. 즉, 혼탄연소는 단일탄의 탈휘발율이 연소성 평가의 기준인 미연분에 큰 영향이 미침을 알 수 있으며, 이에 따라 혼탄연소를 연구함에 있어서 단일탄의 탈휘발율에 근거한 혼탄 연구가 필요함을 시사하고 있다.

석탄 탈휘발화에 관한 연구는 석탄화학구조론을 기반으로 한 Network 모델과 반응속도(kinetics)를 기반으로 모델로 크게 두 부류로 나누어진다. 화학구조론의 모델로는 Solomon의 FG-DVC (Functional Group-Depolymerization, Vaporization, Crosslinking)[4] 모델, Niksa의 Flashchain[5] 모델 그리고 Fletcher의 CPD (Chemical Percolation Devolatilization)[6] 모델 등이 있다. 반응속도론에 기반을 둔 모델로는 등온방법(Isothermal method)의 Badzioch의 Single step 모델[7], Kobayashi의 Two step 모델[8], Anthony의 DAEM (Distributed Activation Energy Model)과 비등온방법(non-isothermal method)의 Chatterjee-Conrad 방법[9,10], Freedman-Carroll 방법[11] 그리고 Coats-Redfern 방법[12]이 있다. 특히, 반응속도론에 기반을 둔 비등온방법은 시간과 온도의 변화에 따른 석탄 휘발분의 질량 변화율을 정량적으로 연구할 수 있으므로 많은 선행연구자들로부터 연구가 진행되었다.

고체 연료의 혼소 탈휘발율에 관한 연구는 폐기물 및 바이오매스에서 활발히 진행되어왔다. 이는 폐기물 및 바이오매스의 주성분이 휘발물이기 때문이다. 특히 폐기물 연료는 Cellulose, Hemicellulose, Lignin 그리고 Polyethylene이 주성분인 혼소 고체 연료이다. 위의 네 가지의 주성분의 탈휘발화 TG data를 기반으로 혼소 거동 예측에 제안된 WSM (Weighted Sum Method)로 혼소 고체 연료인 폐기물의 반응에 대한 연구가 활발히 진행되어왔다[13-19].

따라서 본 논문에서는 역청탄인 MACARTHUR탄과 아역청탄인

KPU탄의 단일탄 및 혼탄 탈휘발화율을 TGA를 통해 실험하였으며, (1) Non-isothermal method를 기반으로 제안된 Coats-Redfern 방법으로 단일탄의 반응속도상수를 도출하였다. (2) 도출된 단일탄 탈휘발 반응속도상수를 기반으로 Sum method를 활용하여 WSM의 일차적인 예측과 검증을 하였다. (3) 마지막으로 혼탄에 적합한 MWSM (Modified Weighted Sum Method)를 제안하였으며, TGA 실험결과와 WSM 및 MWSM 예측결과를 Linear least square method에 근거하여 비교함으로써 그 정확성을 확인하였다.

## 2. 이론적 고찰

### 2-1. Coats-Redfern (C-R) 기법

탈휘발 반응을 분석방법은 Coats-Redfern 기법을 사용하였다. 이 방법은 근사법을 사용하여 임의의 반응차수에 대하여 활성화 에너지를 구할 수 있다는 장점이 있다. Arrhenius 경험식에 의한 고체 물질의 열 분해에 대한 비 등온 동역학 방정식 일차식은 다음과 같다[12].

$$\frac{dm}{dt} = kf(m) \quad (1)$$

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

식 (1), (2)에서  $f(m)$ 는 반응 메커니즘의 기상모델이며,  $k$ 는 반응률,  $A$ 는 pre-exponential factor (1/min),  $E$ 는 activation energy (kJ/mol),  $R$ 은 기체상수,  $T$ 는 절대온도,  $t$ 는 시간이며  $m$ 는 식 (3)에 의한 관계로 계산되어진 질량 변환율이다.

$$m = \frac{(m_o - m_t)}{(m_o - m_f)} \quad (3)$$

식 (3)에서  $m_o$ 는 샘플의 초기 질량이며,  $m_t$ 는 시간  $t$ 에서의 질량,  $m_f$ 는 샘플의 탈휘발 마지막 질량이다.

탈휘발동양의 일정한 승온율  $\beta$ (K/min)은  $\beta = dT/dt$ 이고, 식 (1)은 다음과 같이 변환된다.

$$\frac{dm}{f(m)} = \left(\frac{k}{\beta}\right) dT \quad (4)$$

식 (4)를 적분하면, 식 (5)를 얻는다.

$$g(m) = \int_0^m \frac{dm}{f(m)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dT \quad (5)$$

여기서  $g(m)$ 은 변환의 적분 함수이다. 식 (5)를 P-function를 이용하여 적분하면 다음의 식을 얻는다.

$$\ln\left[\frac{g(m)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

본 논문에서는 식 (6)을 이용하여  $E$ 와  $A$ 의 값을 결정하였다.

### 2-2. Linear least square method

과학적, 공학적 실험에서 물리량의 측정은 부정확하다. 실제 실험 값과 모델에 의해 예측된 결과들의 유용성을 판단하기 위하여 Linear least square method를 활용하였다[15].

$$F = \sum_{i=1}^n [M_{exp} - M_{calc}]^2 \quad (7)$$

식 (7)에서  $M_{exp}$ 는 실험에서 측정된 mass loss 값이고  $M_{calc}$ 는 Coats-Redfern method, WSM (Weight Sum Method) 및 MWSM (Modified Weight Sum Method)로 계산되어진 값들이다.

**2-3. WSM (Weight Sum Method)**

MACARTHUR탄과 KPU탄의 혼탄 시, 시간에 따른 질량변화 곡선의 예측은 WSM 기법을 통하여 수행 하였다. 기본 식은 다음과 같다.

$$\frac{dm}{dt} = c_1 \left( \frac{dm}{dt} \right)_1 + c_2 \left( \frac{dm}{dt} \right)_2 \quad (8)$$

식 (8)에서  $dm/dt$ 는 혼탄의 시간에 따른 질량 변화 예측량이며,  $c_i$ 는 혼탄비율( $dm/dt$ )는 각 탄이 단탄일 때 가지는 시간에 따른 질량 변화량이다. 혼탄 비에 따라서  $c_i$ 를 변화하여 질량 변화 곡선을 예측하였다. 여러 선행 연구에서 이미 WSM는 사용 되어진 기법이다. 따라서 본 저자는 WSM를 통하여 혼탄 시의 질량변화를 예측함과 동시에 MWSM (Modified Weight Sum Method) 기법을 통하여 질량변화를 예측하였다. MWSM의 식은 다음과 같다.

$$\frac{dm}{dt} = c_{1A} y_A \left( \frac{dm}{dt} \right)_{1, ZoneA} + c_{2A} z_A \left( \frac{dm}{dt} \right)_{2, ZoneA} + c_{1B} y_B \left( \frac{dm}{dt} \right)_{1, ZoneB} + c_{2B} z_B \left( \frac{dm}{dt} \right)_{2, ZoneB} \quad (9)$$

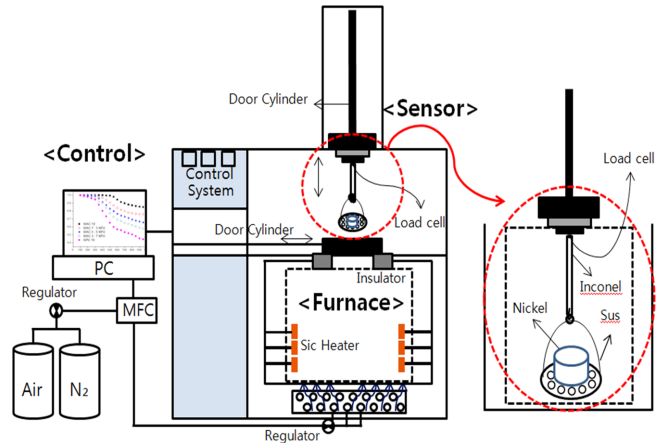
식 (9)에서는 기존의 WSM 식과 달리 반응에서 특정 온도를 기점으로 두 구간(Zone A, Zone B)으로 나누었다. Zone A에서 각탄에 대한 Mass loss 양을 백분위 값으로 나타낸 비율이 각각  $y_A$ 와  $z_A$ 이며, Zone B에서 각탄에 대한 Mass loss 양을 백분위 값으로 나타낸 비율은 각각  $y_B$ 와  $z_B$ 이다. 혼탄 반응에 대해 단탄들의 특성을 보다 명확하게 나타내어 줌으로 WSM로 예측할 수 있는 반응곡선을 보다 정밀하게 나타낼 수 있다는 장점이 있다.

**3. 실험 장치 및 방법**

혼탄 시의 kinetics 분석 및 예측을 위한 본 연구에 사용된 탄으로는 역청탄(MACARTHUR)과 아역청탄(KPU)이며, 각 탄들의 분석결과는 Table 1과 같다.

MACARTHUR탄은 오스트레일리아에서 수입되는 역청탄으로 고유수분이 낮고 고정탄소의 함량이 높은 특징이 있고, KPU는 인도네시아에서 수입되는 아역청탄으로 고유수분 함량이 높고 휘발분의 양이 많은 특징이 있다.

Fig. 2은 본 논문의 실험을 위한 장치인 Thermal Shock Large TGA(TSLT)의 개략도이다. 본 장치는 화로부, 샘플 센서부 그리고 제어부로 크게 세 부분으로 설계되었다.



**Fig. 2. Thermal Shock Large TGA schematic.**

화로부는 Sic 발열체의 Heater로 복사열전달을 최대화시킬 수 있도록 설계되었으며, 반응가스의 균일한 유동을 위해 화로 하부에 알루미늄 구슬을 설치하였다. 비등온(Non-isothermal)방법 실험 시 화로 상단문을 열고 샘플 센서부를 화로에 삽입 후 승온을 시작한다. 최대 50 K/min의 승온율(Heating rate)을 가질 수 있으며, 승온율의 패턴을 자유롭게 변화시킬 수 있다. 등온(Isothermal)방법 실험 시 화로온도가 목표점에 도달 한 후 상단문을 열고 샘플 센서부를 화로에 삽입 함으로써 Thermal shock 상태에서 샘플의 반응을 실험할 수 있다. 최대 1,300 °C까지 비등온 및 등온방법으로 실험이 가능하다. 본 논문의 연구 범위에서는 비등온방법을 기반으로 실험을 수행하였다. 샘플센서부는 Load cell sensor(최대무게: 3,000 g, 오차허용: 0.3 g)를 활용하여 시간 변화에 따른 샘플무게 변화를 측정하였다. Load cell과 연결된 지지봉은 인코넬 재질을 사용하였고, Crucible은 니켈을 사용하였다. 지지봉과 Crucible을 이어주는 지지대는 스테인레스 재질을 사용하여 제작하였다. 제어부는 컴퓨터를 통해 화로부 상단문, 샘플 센서부 이송 및 데이터 로딩 그리고 MFC를 통한 반응가스 유량 조절할 수 있다. 본 논문의 실험조건은 동일한 Heating rate (20 K/min)일 때 MACARTHUR탄과 KPU탄의 단탄과 혼탄 비 70:30, 50:50, 30:70, 총 다섯 조건에서 실험을 수행하였고, 석탄의 초기 질량은 10 g으로 하였다. 탈휘발 조건을 위하여 화로내 가스는 질소를 사용하였으며, 유량은 3 L/min으로 설정하였다.

**4. 실험결과 및 고찰**

**4-1. 열중량 곡선에서의 온도 구간의 설정**

Fig. 3은 MACARTHUR탄과 KPU탄의 온도 변화에 따른 질량감소의 실험결과이다. 공업분석(Table 1)의 결과와 같이 휘발분 함량이 많은 KPU탄이 휘발분 함량이 작은 MACARTHUR탄 보다 질량감소가 크게 나타났다. KPU탄의 경우 두 구간에서 각기 다른 기울기를 가지는 결과를 보여주고 있다. 즉, 300 °C부터 600 °C까지

**Table 1. Coal properties**

Coal	Proximate (wt.%)					Ultimate (wt.%)				
	Moi.	VM	FC	Ash	C	H	O	N	S	Ash
MAC	1.7	15.2	62.4	20.7	70.6	3.62	4.05	1.51	0.23	17.2
KPU	13.2	40.8	40.0	6.0	69.3	5.09	18.02	0.8	0.06	6.74

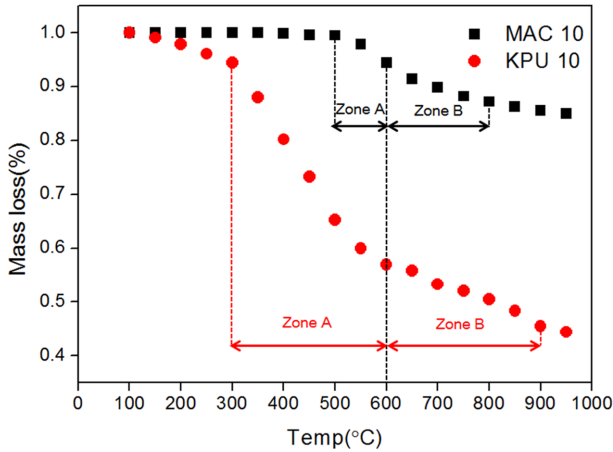


Fig. 3. TG curves for low experiments data and separate Zone A and Zone B.

(Zone A) 급격한 질량감소를 보이며, 600 °C부터 900 °C까지(Zone B) 완만한 질량감소를 보이고 있다. Dr. Fletcher[6]에 의하면 탈휘발화 과정에서 타르와 가스들(H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 등)이 배출되며, 각각의 휘발성분들은 서로 다른 온도영역에서 배출된다[20]. 즉, 특정 석탄에 대해 휘발성분들(타르, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O)의 탈휘발화 반응속도상수(kinetics)는 서로 다르다[21]. 특히 선행연구자들에 의하면 가스들 보다 타르가 더 낮은 온도 영역대에서 탈휘발된다는 연구결과를 보이고 있다[20,22]. 선행연구자들의 연구결과를 근간으로 KPU의 탈휘발화 결과를 분석하면, Zone A에서는 타르에 의해 지배적으로 탈휘발화가 일어나고 Zone B에서는 가스들에 의해 지배적으로 탈휘발화가 일어나기 때문에 두 구간에서 각기 다른 기울기가 존재 할 수 있다. MACARTHUR탄의 경우도 KPU탄과 같이 두 구간에서 서로 다른 기울기 값을 가지는 경향을 보이지만, 구간의 온도 범위는 다르게 나타난다. 이는 MACARTHUR탄의 경우 KPU탄 보다 휘발분이 작을 뿐만 아니라 휘발분 중 타르의 함량이 작기 때문인 것으로 사료 된다. 따라서 본 저자는 KPU탄과 MACARTHUR탄을 600 °C를 기준으로 Zone A와 Zone B로 세분화 시켰다.

4.2. 반응속도상수 도출

Fig. 4는 식 (6)를 활용하여 MACARTHUR탄과 KPU탄의 반응속도상수를 도출하기 위한 그래프이다. 기울기를 통해 활성화 에너지(E)를 얻을 수 있으며, y절편을 통해 빈도인자(A)를 얻을 수 있다. 보기 쉽도록 두 탄 모두 y축(ln[g(m)/T<sup>2</sup>])값에 Zone A에는 +2, Zone B에는 -2를 더해 전체 온도 영역과 Zone A, Zone B를 각각 나타내었다. MACARTHUR탄과 KPU탄에 대해 탈휘발이 두드러지는 온도범위(MAC: 500 °C~800 °C, KPU: 300 °C~900 °C), Zone A(MAC: 500 °C~600 °C, KPU: 300 °C~600 °C) 그리고 Zone B(MAC: 600 °C~800 °C, KPU: 600 °C~900 °C)에서의 기울기 및 절편을 통해 반응속도상수를 도출하였으며, 그 결과는 Table 2와 같다.

Fig. 4 및 Table 2에 의해 MACARTHUR의 경우, Zone A에서의 E값이 Zone B에서의 E값보다 크게 나타났다. 탈휘발이 두드러지는 온도 영역에 대한 Zone A에서의 질량 감소율은 47%이고, Zone B에서는 53%로, 두 Zone에서 갖는 유사한 질량 감소율에도 불구하고, Zone A는 Zone B에 비해 적은 온도 범위에서 반응이 일어났기 때문에 E값이 크게 나온 것으로 사료 된다. 그리고 KPU의 경우도

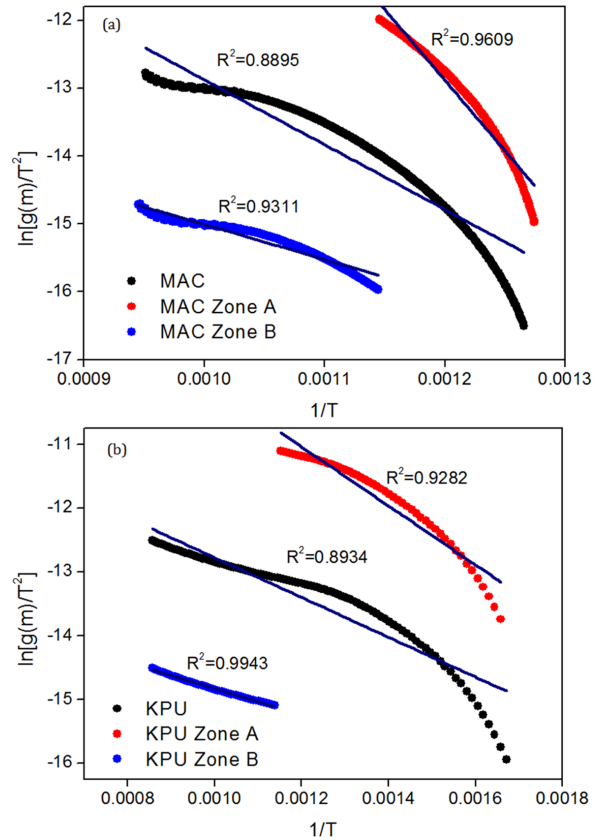


Fig. 4. Plot ln[g(m)/T<sup>2</sup>] against 1/T. (a) MACARTHUR, (b) KPU.

Table 2. Devoatilization kinetic results of MACARTHUR and KPU

Coal	T (°C)	E (kJ/mol)	A (1/min)
MAC	500~800	99.91	5.1×10 <sup>4</sup>
MAC Zone A	500~600	182.19	4.2×10 <sup>10</sup>
MAC Zone B	600~800	45.81	9.5×10
KPU	300~900	32.01	15.4
KPU Zone A	300~600	51.32	6.3×10 <sup>2</sup>
KPU Zone B	600~900	17.05	5.77

탈휘발이 두드러지는 온도 영역에 대한 Zone A에서의 E값이 Zone B에서의 E값 보다 크게 나타났다. 이는 비록 두 Zone이 동일한 온도범위(300 °C)를 갖지만 서로 다른 질량 감소를 보이기 때문으로 사료된다. 전체에 대한 Zone A에서의 질량 감소율은 77%인 반면에 Zone B에서의 질량 감소율은 23%인 것으로 이를 뒷받침 하고 있다. 따라서 상기의 결과를 바탕으로 유사한 질량 감소율을 갖는 두 구간에서는 온도의 범위가 적은 구간에서의 E값이 높으며, 비슷한 온도의 범위를 갖는 두 구간에는 질량감소율이 높은 구간의 E값이 높다는 것을 알 수 있다.

두 석탄 모두 탈휘발이 두드러지는 온도범위에서 도출된 R<sup>2</sup>값이 Zone A와 Zone B로 세분화 시켜서 도출된 각각의 R<sup>2</sup>값 보다 작게 나왔다. 이는 탈휘발이 두드러지는 온도범위에서 도출된 반응속도상수 값이 Zone A와 Zone B에서 각기 도출된 반응속도 상수 값보다 오차가 크다는 것을 의미한다. 이는 Fig. 3의 TG curve 결과에서처럼 두 석탄의 질량감소 곡선이 두 개의 기울기를 보이기 때문에 이러한 경향을 보이는 것으로 판단된다.

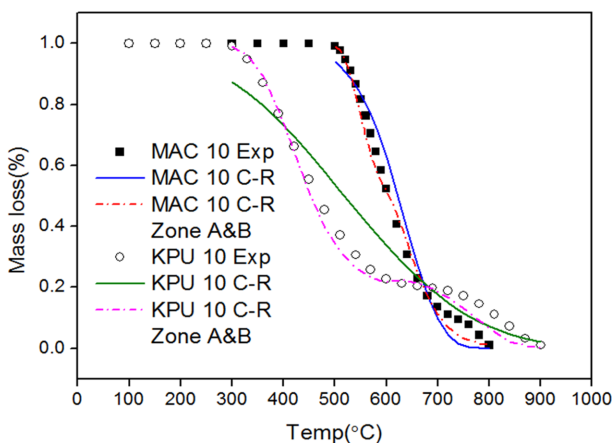
**Table 3. Minimizing the sum of the squares function (F) of linear least squares method that calculated by Coats-Redfern, WSM and MWSM model**

Coal	Coats-Redfern	Coats-Redfern Sum (Zone A + Zone B)
MAC 10	0.080557	0.030738
KPU 10	0.147907	0.023191
Blending	W S M	M W S M
MAC 7 KPU 3	0.004027	0.001661
MAC 5 KPU 5	0.001692	0.001639
MAC 3 KPU 7	0.004199	0.001532

**4.3. 단탄에 대한 Coats-Redfern method를 통한 Sum Method의 검증**

Zone A와 Zone B를 나누는 기준 온도인 600 °C에 대한 합리성에 대해 뒷받침 하기 위하여, 탈휘발이 두드러지는 온도범위에서 도출된 반응속도상수 값을 기반으로 Coats-Redfern method를 통해 예측한 결과와(Coats-Redfern method in Table 3), 600 °C를 기준으로 Zone A와 Zone B인 두 구간으로 나누어 도출된 반응속도상수를 기반으로 예측한 결과(Coats-Redfern Sum Method in Table 3)를 실험결과와 비교하여 Fig. 5에 나타내었다. 온도의 범위는 MACARTHUR 탄 은 500 °C~800 °C, KPU탄은 300 °C~900 °C으로 각각 탈휘발이 두드러지는 온도영역 대를 나타내었다. Fig. 5의 결과와 같이 탈휘발이 두드러지는 온도범위에서 도출된 반응속도상수를 활용하는 Coats-Redfern method는 MACARTHUR탄과 KPU탄의 전체 온도 범위에서 질량감소를 예측하기에는 부족했다. 특히, 두 구간의 기울기가 명확한 KPU의 경우 TGA 실험값과 큰 오차가 있음을 확인할 수 있었다. 오차에 대한 정량적인 값을 식 (7)의 Linear least square method의 Minimizing the sum of the squares function (F)를 통해 Table 3에 정리하였다. Table 3의 결과와 같이 KPU의 오차값이 0.147로 가장 크게 나타났다. 그러나 KPU탄을 Zone A, Zone B로 나누어 더하여 예측한 Coats-Redfern Sum의 결과는 Coats-Redfern method 보다 TGA 실험결과와 근사성이 있음을 확인할 수 있다.

Coats-Redfern Sum은 Zone A와 Zone B가 분리되는 600 °C를 기준으로 Zone A와 B에서 각각 도출된 예측 값의 합으로 예측한다. Table 3의 Minimizing the sum of the squares function의 오차값도 0.02로 Coats-Redfern method 보다 1/6로 감소가 되었다. Fig. 5 및

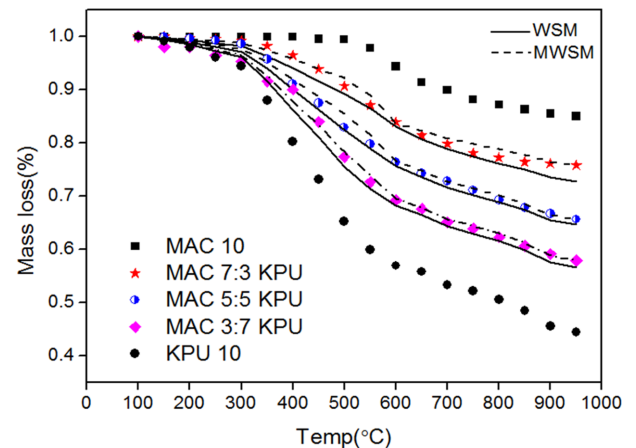


**Fig. 5. Comparison with Coats-Redfern and Coats-Redfern Sum (Zone A+Zone B).**

Table 3를 통해 MACARTHUR탄 또한 KPU탄과 유사한 연구결과를 보여주고 있다. 따라서 본 연구 결과는 단일탄 탈휘발화 반응을 연구시 Zone을 A와 B로 나누어 더하는 Coats-Redfern Sum의 타당함을 입증함과 동시에 Zone A와 Zone B을 나누는 600 °C에 대한 합리성을 뒷받침한다.

**4-4. MWSM(Modified Weight Sum Method)**

Fig. 6에 MACARTHUR탄, KPU탄 및 혼탄 실험결과를 나타내었다. MACARTHUR탄과 KPU탄이 TG curve 상에서 두개의 기울기를 갖는 곡선을 보이기 때문에 혼탄의 기울기는 네 개 혹은 그 이상의 기울기를 갖는 곡선을 얻을 것이라 예상했다. 하지만 결과에서와 같이 혼탄은 원탄들의 성향을 따라 서로 다른 두 개의 기울기를 갖는 TG curve를 보였다[14]. 이 결과는 탈휘발화 과정에서의 혼탄의 거동은 단일탄 특성의 영향을 지배적으로 받는다고 볼 수 있으며 특히, 휘발분의 양이 반응에 지배적이라는 것을 알 수 있다[13, 16]. 이러한 실험 결과와 선행 연구자들의 연구결과를 근간으로 탈휘발화 과정에서 배출되는 휘발분 성분으로 인해 발생하는 TG curve 상의 다른 기울기를 가지는 단탄의 특성을 보다 더 명확하게 나타낼 수 있도록 기존의 WSM을 수정한 것이 MWSM이다. WSM와 본 연구자가 제안한 MWSM (Modified Weight Sum Method)의 결과를 Fig. 6에 각각 실선과 점선으로 나타내었다. WSM와 MWSM의 가장 큰 차이점은 Zone A과 B를 나누는 온도인 600 °C를 기점으로 질량감소량의 비율을 백분위로 환산(식 (9)의  $y_{1,2}, z_{1,2}$ ) 하여 다시 곱해준 다음 각각을 합한다는 점이다. WSM의 경우에는 원탄들의 데이터에 비율을 바로 곱하여 더해주는 방식이기 때문에 전체적인 질량감소 곡선에 안정감이 있다. 반면, WSM의 경우에는 Zone A와 B로 나눈 두 구간의 탈휘발로 인한 질량감소의 특성이 잘 나타나기 때문에 질량감소 곡선의 기울기가 큰 부분, 즉 탈휘발이 급격히 이루어지는 경우의 예측에 있어서 WSM 보다 우수함을 보였다. Linear least square method를 통해 계산된 WSM과 Modified W.S.M의 값들을 Table 3에 나타내었다. WSM과 MWSM의 오차를 비교해보면, 혼탄 비가 5:5 일 때는 비슷한 오차를 보였지만, 7:3일 경우와 3:7일 경우에는 MWSM의 오차가 더 작게 나옴을 알 수 있다. 특히 3:7의 경우에는 가장 정확한 예측 값을 얻을 수 있었는데, 이는 휘발분 함량이 높은 KPU의 특성과 MWSM 식이 갖는 특성



**Fig. 6. Comparison with Experiment low data and predict data that calculated WSM & MWSM.**

의 결합 때문이다[14]. 탈휘발 과정을 거치는 동안 혼탄들은 각 단탄들의 질량감소와 혼탄 비의 영향을 절대적으로 받는다고 할 수 있다. 또한 TG curve에서 기울기가 두 개 혹은 그 이상 나타나는 경우에는 구간을 두 구간 혹은 그 이상의 구간으로 나누어 MWSM를 쓰는 것이 보다 좋은 예측 결과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 혼탄의 탈휘발 과정에서의 TG curve 곡선을 예측하는 연구를 하였다. TSL-TGA에서 실험을 수행하여 얻은 결과들을 Coats-redfern method를 통하여 단일탄의 반응속도상수를 도출하였으며, 도출된 반응속도상수를 기반으로 단일탄에 대해 Sum Method를 검증하였다. 혼탄의 TG curve 실험결과와 WSM 및 MWSM를 통해 계산된 TG curve의 예측 결과를 비교하였고 Linear least square method를 통해 정확성을 판단하였다.

(1) 탈휘발 과정에서의 TG curve는 600 °C를 기준으로 질량감소가 틀린 Zone A와 Zone B 두 구간으로 세분화 된다.

(2) Coats-redfern 기법으로 활성화 에너지를 도출함에 있어서, 그 오차값은 단일구간이 Zone A, B 두 구간으로 나눈 결과 보다 크게 나타났다. 이는 단일구간이 갖는 넓은 온도 범위와 그 온도범위에서 일정치 않은 질량감소를 보이기 때문이다. 또한 Coats-redfern 기법으로 도출한 반응속도 상수를 기반으로 한 TG curve 예측결과 또한 Zone A, B로 나눈 구간에서 더 정확한 예측결과를 보였다.

(3) WSM와 MWSM를 통해 계산된 TG curve는 Linear least square method의 평가기준에 근거하여 실험결과를 정확히 예측했다. 특히 MWSM로 계산한 결과는 급격한 휘발분 방출을 보이는 부분의 예측과 TG curve 상에서 서로 다른 기울기를 가지는 경우에 있어 WSM보다 정확한 예측결과를 얻었다. Linear least square method를 통한 오차 값에서도 MWSM은 WSM 보다 적은 오차를 나타냈다.

(4) WSM와 MWSM의 결과로 탈휘발 과정에서 혼탄 시의 열적 거동은 단일탄의 연료특성에서부터 예측할 수 있다.

## 감 사

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었습니다.

## 참고문헌

- Makino, H., Ikeda, M., Morinaga, H. and Higashiyama, G., "Characteristic of Blended Combustion of Sub-bituminous Coal," 火力原子力發電(2003).
- Korea Electric Power Corporation, "Combustion Management Practices," Korea Power Learning Institute(2005).
- Lee, B. H., Kim, S. G., Song, J. H., Chang, Y. J. and Jeon, C. H., "Influence of Coal Blending Methods on Unburned Carbon and NO Emissions in a Drop-Tube Furnace," *Energy Fuels*, **25**, 5055-5062 (2011).
- Solomon, P. R., Serio, M. A., Hamblen, D. G., Yu, Z-Z. and Charpenay, S., "Advances in the FG-DVC Model of Coal Devolatilization," *Div. Fuel Chem.*, **35**, 479-488(1990).
- Niksa, S. and Kerstein, A. R., "FLASHCHAIN Theory for Coal Devolatilization Kinetics. 1. Formulation," *Energy Fuels*, **5**, 47-665(1991).
- Fletcher, T. H., Kerstein, A. R., Pugmire, R. J., Solum, M. S., and Grant, D. M., "A Chemical Percolation Model for Devolatilization: 3. Chemical Structure as a function of Coal Type," *Energy Fuels*, **6**, 414(1992).
- Badzioch, S. and Hawksley, P. G. W., "Kinetics of Thermal Decomposition of Pulverized Coal Particles," *Ind. Enl. Chem. Process Des. Develop*, **9**, 521-530(1970).
- Kobayashi, H., "Kinetics of Rapid Devolatilization of Pulverized Coal," *Dept. of Mechanical Engineering, Mass. Inst. Technol., Sc. D.*, (1976).
- Proony K. C. and Carl M. C., "Thermogravimetry Analysis of Cellulose," *Polymer Chemistry*, **6**, 3217-233(1968).
- Kim, R. G., Song, J. H., Lee, B. H., Chang, Y. J. and Jeon, C. H., "Application of a DAEM Method for a Comparison of Devolatilization Kinetics of Imported Coals," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **48**, 110-115(2010).
- Freeman, E. S. and Carrol, J., "The Application of Thermo-analytical Techniques to Reaction Kinetics," *J. Phy Chem.*, **62**, 394-397(1958).
- Coats, A. W. and Redfern, J. P., "Kinetic Parameter from Thermogravimetric Data," *J. Polym. Sci.*, **3**, 917-920(1965).
- Akinwale, O. A., Marion, C., Edson, L. M., Johannes, H. K. and Johann, F. G., "Model Fitting Kinetic Analysis and Characterisation of the Devolatilization of Coal Blends with Corn and Sugarcane Residues," *Thermochim. Acta*, **530**, 95-106(2012).
- Gil, M. V., Casal, D., Pevida, C., Pis, J. J. and Rubiera, F., "Thermal Behaviour and Kinetics of Coal/biomass Blends During Combustion," *Bioresour. Technol.*, **101**, 5601-5608(2010).
- Valerio, C., Luigi, P. and Leonardo, T., "Devolatilization and Pyrolysis of Refuse Derived Fuels: Characterization and Kinetic Modelling by a Thermo Gravi Metric and Calorimetric Approach," *Fuel*, **74**(6), 903-912(1995).
- Vuthalura, H. B., "Investigations Into Pyrolytic Behaviour of Coal/biomass Blends Using Thermo Gravimetric Analysis," *Bioresour. Technol.*, **92**, 187-195(2004).
- Heikkinen, J. M., Hordijk, J. C., De Jong, W. and Spliethoff, H., "Thermogravimetry as a Tool to Classify Waste Components to be Used for Energy Generation," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **71**, 883-900(2004).
- Enrico, B., Federica, L., Luigi, P. and Leonardo, T., "Devolatilization Rate of Biomasses and Coal-biomass Blend: An Experimental Investigation," *Fuel*, **81**, 1041-1050(2002).
- Promptness, C., Mekasut, L., Piumsomboon, P. and Kuchontara, P., "Co-combustion of Coal and Biomass in a Circulating Fluidized Bed Combustor," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**(6), 989-995(2007).
- Williams, A., Pourkashanian, M. and Jones, J. M., "The Combustion of Coal and Some Other Solid Fuels," *Combustion Institute*, **28**, 2141-2162(2000).
- Stephen, R. T., "An Introduction to Combustion : Concept and Application," (1999).
- Kim, R. G., Lee, B. H., Song, J. H., Chang, Y. J., Jeon, C. H., and Fletcher, T. H., "Comparison of Devolatilization of Pulverized Coals Utilized in Korean Power Plant using a DAEM Method," *KISTI*, **33**, 613-621(2009).