

## 시차주사열량분석에 의한 석탄 건류열량과 건류반응 Kinetics 해석

이 성수, 박 영철\*

(재)포항산업과학연구원 제철공정연구팀

경상대학교 화학공학과/공학연구원\*

### Analysis of Reaction Heat and Kinetics by DSC for Carbonization Reaction of Coals

Sung-Su Lee, Young-Cheol Bak\*

Research Institute of Industrial Science & Technology

\*Department of Chemical Engineering/Engineering Research Institute,  
Gyeongsang National University

#### 서론

석탄은 탄화수소로 구성되며 매우 복잡한 구조를 가진 화합물이다. 따라서 산지와 탄종에 따라 그 특성의 변화도 매우 크다. 석탄 중 고체 성분을 사용하기 위한 건류 공정의 경우 휘발 성분과 타르 생성을 억제하기 위하여 가열속도를  $1^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  사이로 매우 저속으로 유지하며 가열하게 된다. 석탄은 다양한 화합물로 구성되므로 각 온도 구간에서 석탄 화합물 사이의 반응과 이에 따라 생성되는 생성물의 휘발에 필요한 열량의 변화가 심하다. 건류 공정 중 필요한 소비열량을 적절히 공급하는 것은 경제적인 공정 유지를 위하여 필수적이다.

석탄의 건류시 소비열량은 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter: DSC)를 이용하여 분석할 수 있다[1]. DSC는 고분자 물성을 정성적으로 규명하기 위하여 많이 사용되고 있다. DSC를 이용한 석탄 열분석의 경우 반응 중에 시료 무게 변화가 일어나고 이것은 반응열 변화를 야기하고, 또한 타르의 응축 등에 의하여 정량적인 해석이 까다롭다. 따라서 Mahajan 등[2]은 5.6 MPa, Janikowski와 Stenberg[3]은 2.07MPa의 가압DSC를 이용하여 실험을 하였다. 석탄 시료를 사용한 DSC 실험과 실험 후 잔여 코우크스를 사용한 DSC실험을 하여 보정하는 방법도 적용되었다[4~7]. 장치적으로도 종래의 DSC 분석기는  $600^{\circ}\text{C}$  이하까지 분석이 가능한 경우가 많았으나, 최근에는  $1,200^{\circ}\text{C}$ 까지 분석이 가능하도록 개선되므로써 DSC를 이용한 건류 최종온도 범위를 확대할 수 있다.

본 연구는 국내 제철용 코크스 제조용 수입 역청탄과 국내 무연탄을 사용하여 DSC를 이용한 저속열분해 반응의 반응열량과 kinetics를 정량적으로 측정하고 해석하였다.

#### 실험

석탄 저속 열분해반응에 사용된 석탄은 수입원료탄으로 지역적 특성을 고려하여 중국 Tianchen탄(TH), 호주 Goonyella탄(GY), 미국 Clintwood탄(CW)이 각각 선정되었다. 국내 무연탄으로는 국내 최대의 탄전인 강원도의 도계 지역 무연탄(DG)을 사용하였다. 그 공업분석치와 원소분석치는 박과 이[8]의 기존 발표에 있다.

실험에 사용된 시차열분석기는 Dupont SDT 2960이다. 분위기 기체는 고순도 He를 사용하였으며 가스 내의 미량 수분 제거를 위하여 무수 황산칼슘 trap을 설치하였고, 미량의 산소는 Supelpure oxygen trap을 사용하여 제거하였다.

실험은 입경 0.1mm이하 석탄 시료 약 10mg을 시료 접시에 올려 놓고 시료 두께를 덮고 reference 접시는 빈 접시로 두고, 반응기 내의 기존 공기를 분위기 기체와 교체하기 위하여 정제된 He 가스를 100cc/min 유속으로 1시간 가량 흘려 보냈다. 시료의 안정화와 분위기 기체 교체가 끝나면 승온 속도  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로  $1,000^{\circ}\text{C}$ 까지 비등온으로 가온하였

다. 실험이 끝난 후 가열로를 열지 않고 He 가스를 계속 흘리면서 남은 코우크스가 있는 시료접시를 상온까지 냉각 시켰다. 상온에서 다시 코우크스를 가열속도 10°C/min로 1,000°C까지 가열시키면서 열량 변화를 측정하였다. 실험이 끝난 뒤 가열로를 열고 상온까지 냉각 후, 코우크스를 제거하고 빈 시료접시와 시료 두껍을 사용하여 가열속도 10°C/min로 1,000°C까지 가열하여 기준선으로 잡았다.

DSC 실험치를 사용하여 반응 kinetics를 구하는 방법은 Borchardt-Daniels법, ASTM E-698 법, 등온법 등이 있다[9]. ASTM법의 경우 여러 가열속도에서의 열흐름의 최대값에서의 온도를 기준으로 kinetics를 구한다. 이것은 DSC 곡선에서 가열속도가 커질수록 DSC 최대 피크 값이 커지고 피크 값을 나타내는 온도도 커지므로 이를 이용하여 kinetics를 구하는 방법이다. Borchardt-Daniels 법은 단일 가열속도 때의 실험치를 사용하여 kinetics를 구하는 방법이다. 이것은 DSC 열흐름은 반응 질량에 비례 한다는 가정에서 반응속도식을 반응열을 기준으로 한 식(1)로 표시한 것이다.

$$\frac{1}{H_T} \frac{dH}{dt} = k \left( \frac{H_T - H}{H_T} \right)^n = A \exp(-E/RT) \left( \frac{H_T - H}{H_T} \right)^n \quad (1)$$

$$\ln \left( \frac{dH}{dt} \right) = \ln \frac{AH_T}{H_T^n} - \frac{E}{R} \frac{1}{T} + n \ln(H_T - H) \quad (2)$$

여기서  $dH/dt$  : 열흐름 ( W/g )  
 $H_T$  : 총발열량 ( J/g )  
 $H$  : 시간 t에서의 누적 반응열 ( J/g )

식(2)는 2개의 독립변수를 갖는 함수  $z = a + bx + cy$  식으로 표시하여 각 온도의 역수와 이때의 누적반응열과 열흐름 값을 적용하여 상수 값을 구할 수 있다.

### 실험 결과

석탄을 사용한 DSC 실험에서 기준선을 잡는 방법은 여러 연구자에 의하여 제안되었다 [4~7]. 그중 Tromp 등[7]이 제안한 방법이 합리적이다. 이것은 석탄 시료를 사용하여 DSC 곡선을 얻은 후 다시 잔존한 코우크스를 사용하여 DSC 실험을 하여 이것을 TGA 자료와 함께 적용하여 기준선을 잡는 법이다.

이것을 식으로 나타내면 식(3)과 같다.

$$V_c = V_b + (V_{coke} - V_b) \left( \frac{M_{coal}}{M_{coke}} \right) \quad (3)$$

$V_c$  : corrected base line       $V_b$  : base line  
 $V_{coke}$  : DSC of coke       $M_{coal}$  : instant coal weight  
 $M_{coke}$  : instant coke weight

이것을 CW탄에 적용하면 Fig. 1과 같다. 여기서 최종적인 열흐름은 석탄 시료의 DSC 곡선에서 얻은 열흐름에서, 수정된 기준선( $V_c$ )의 열흐름으로 보정한 것이 석탄의 건류 반응에서의 열흐름이 된다. 또한 일정한 온도에서의 시료 무게 기준의 순간 열흐름은 초기 시료량 기준으로 나타내는 경우와 건류반응 온도에서의 잔존 시료량을 기준으로 한 경우로 구분된다. Fig. 2에 CW탄에 대한 결과를 나타내었다. 350°C까지는 열흐름이 미미하다가 350°C부터 흡열반응이 급속히 진행되는 것을 볼 수 있고, 700°C에서 최고 흡열반응이 나타나는 것을 볼 수 있다. 휘발분이 많이 함유된 CW탄, TH탄, GY탄의 경우 초기 시료량 기준의 경우와 잔존 시료량 기준 값 사이에 차이가 크나, 휘발분의 함량이 낮은 DG탄의 경우 두 값이 유사하게 나타났다.

순간 열흐름을 반응 시간에 대하여 적분한 열량이 상온에서부터 각 온도까지 건류에 필요한 열량이 된다. CW탄의 경우 상온에서 1,000°C까지 건류에 필요한 열량은 828J/g이었다. GY탄에 대한 값은 823J/g, TH탄에 대한 열량은 1,077J/g, 국내 무연탄의 경우 휘발분의 양이 매우 적기 때문에 필요 열량도 166J/g이었다. 시료 모두 흡열반응이었다. Hefta 등[5]은 미국 갈탄을 사용한 600°C까지의 열분해 DSC 실험에서 70~110J/g의 발열반응이 일어나는 것을 밝혔다. Mahajan 등[2]은 갈탄에서 무연탄까지의 여러 가지 등급의 석탄을 사용한 580°C까지의 PDSC(1.6 MPa) 실험에서 탄소 함량 75%(d.a.f. 기준)까지의 갈탄과 준역청탄의 경우 발열반응이 일어나지만 그 이상의 역청탄과 무연탄의 경우 흡열반응을 나타내었다. 발열반응의 경우 최대 140J/g이었고, 흡열반응의 경우 최대 280J/g이었다. Lopez-Peinado 등[6]은 갈탄에서부터 무연탄까지의 17종류의 석탄을 사용한 780°C까지의 DSC 실험에서 전체적으로 건류 반응열은 흡열반응이었고, 200~500°C 구간에서 낮은 등급의 석탄의 경우에 일부 발열반응이 나타났다. 전체적으로 흡열량은 450~550J/g(d.a.f., 초기시료량 기준)을 나타내었다. Yun과 Suuberg[4]는 미국 역청탄을 사용한 500°C까지의 실험에서 9.7~11.3J/g의 흡열반응을 나타내었다. 따라서 본 실험 결과를 보면 기존 문헌치에 비하여 다소 높은 수치를 갖는 것을 알 수 있다. 이것은 본 실험의 경우 최종 건류온도가 1,000°C로 높은 것이 그 이유로 생각된다. 반응속도식 (1)에서 반응차수를 1차로 가정할 경우,  $\frac{dH}{dt} = k(H_T - H)$  형태로 되어 총발열량과 시간 t에서의 누적 발열량 실험치와 순간 열흐름 사이의 관계에서 속도상수 k가 얻어진다. 이를 각 석탄 시료에 대하여 적용하여 나타내면 Fig. 3과 같다. 여기서 같은 유연탄 계열인 TH, CW, GY탄의 경우 기울기가 유사하나 DG탄의 경우 다른 형태로 나타났다. Borchardt-Daniels 법을 사용하여 활성화에너지를 구하여보면 TH탄 56kJ/g-mol, GY탄 39.5kJ/g-mol, CW탄 50.4kJ/g-mol, DG탄 77.6kJ/g-mol이었고, 반응차수는 TH탄 1.05, GY탄 0.98, CW탄 1.03, DG탄 0.44로 나타났다.

### 참고문헌

1. Elving, P. J. and Kolthoff, I. M.: "Thermal Methods of Analysis", John Wiley & Sons, N. Y., 2nd ed. (1974).
2. Mahajan, O. P., Tomita, A. and Walker, P. L. Jr.: *Fuel*, **55**, 63 (1976).
3. Janikowski, S. and Stenberg, V. I.: *Fuel*, **68**, 95 (1989).
4. Yun, Y. and Suuberg, E. M.: *Fuel*, **72**, 1245 (1993).
5. Hefta, R. S., Schobert, H. H. and Kube, W. R.: *Fuel*, **65**, 1196 (1986).
6. Lopez-Peinado, A. J., Tromp, P. J. J. and Moulijn, J. A.: *Fuel*, **68**, 999(1989).
7. Tromp, P. J. J., Kapteijn, F. and Moulijn, J. A.: *Fuel Processing Technology*, **15**, 45 (1987).
8. 박영철, 이성수: 화학공학의 이론과 응용, 7(2), 4543(2001).
9. TA instruments: "A review of DSC kinetics methods", TA-073, in "Thermal analysis technical literature", (1994).

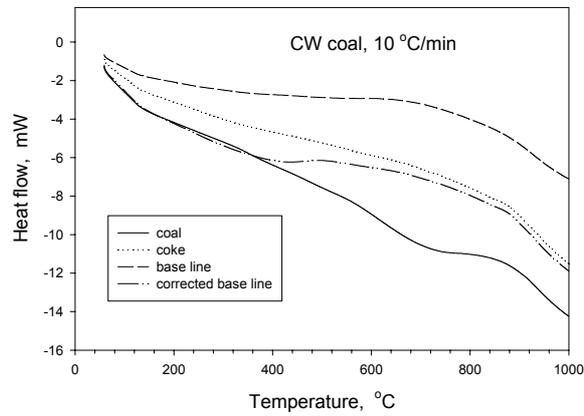


Fig. 1. DSC curve of coal, coke, and base line for Clintwood coal.

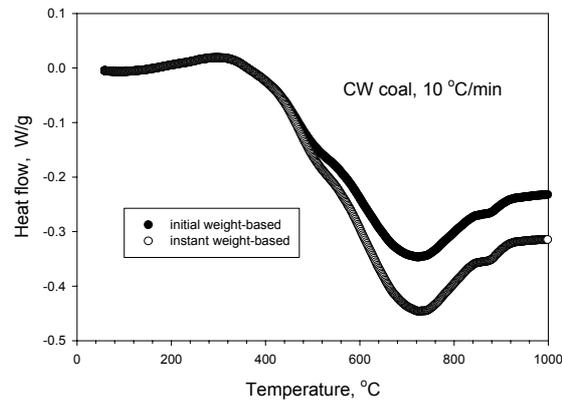


Fig. 2. Corrected heat flow based to unit weight for Clintwood coal.

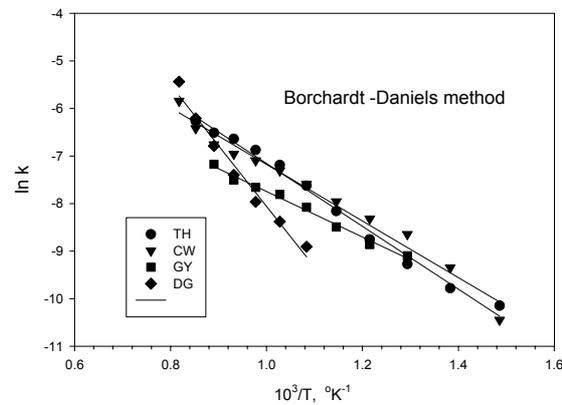


Fig. 3. Arrhenius plot for the DSC data of various coals.