

가압하 석탄 창의 CO₂ 가스화 반응성 연구

박호영* · 안달홍 · 김시문 · 김종진

한전 전력연구원 연소열공학그룹

E-mail : hypark@kepri.re.kr

Reactivity of Coal Char Gasification with CO₂ at Elevated Pressure

Ho Young Park*, Dal Hong Ahn, Si Moon Kim and Jong Jin Kim

Combustion & Thermal Engineering Group, Korea Electric Power Research Institute, KEPRI

요 약

국내 발전용으로 수입되는 5개 석탄 창의 이산화탄소 가스화 반응성을 전압력 0.5~2.0 MPa, 반응온도 850~1000°C의 범위에서 가압열중량분석기를 사용하여 고찰하였다. 석탄 등급, 창의 초기 물성, 그리고 압력이 반응속도에 미치는 영향을 평가하였다. 낮은 등급의 석탄 창의 반응성이 높은 등급의 석탄 창의 반응성보다 좋았으며 이는 창의 기공구조와 반응 표면적의 향으로 설명되었다. 기공특성 데이터중 대/중간 기공이 반응성에 미치는 영향이 컸으며 이는 반응가스가 창의 표면적으로 확산하는 통로를 제공하기 때문인 것으로 보인다. CO₂ 분압 0.18~0.495 MPa의 범위에서 창의 반응속도는 분압에 비례하였으며 반응 차수는 약 0.4~0.7의 범위에 있었다. 반응속도에 대한 전압력의 영향은 작은 것으로 나타났으며 미반응핵 모델에 근거한 5개 창의 반응성 지수를 구하였다.

Abstract— Reactivity of Char-CO₂ gasification of five coals for power generation was investigated with PTGA in the temperature range 850~1000°C and the pressure range 0.5~2.0 MPa. The effect of coal rank, initial char characteristics and pressure on the reaction rate was evaluated for five chars. The reactivity of low rank coal char was better than that of high rank coal char, and this could be explained with the initial pore structure and surface area of char. Meso/macro-pores of char seems to markedly affect char reactivity by way of providing channels for diffusion of reactant gas into the reactive surface area. For the range of tested pressure, the reaction rate is proportional to CO₂ partial pressure and the reaction order ranges from 0.4 to 0.7 for five chars. The effect of total pressure on the reaction rate was small, and kinetic parameters, based on the unreacted core model, were obtained for five chars.

1. 서 론

석탄가스화 복합발전(IGCC : Integrated Gasification Combined Cycle)은 차세대 고효율 발전 방식으로 현재 전 세계적으로 실증시험 운전중에 있다. IGCC의 핵심인 가스화기 설계와 효율적인 운전을 위해서는 탄종과 운전조건이 가스화 반응에 미치는 영향을 파악해야 한다. 고온, 고압의 가스화기내 가스화 반응은 탄종 고유의 반응성과 운전조건에 따른 고체입자와 반응가스간의 확산의 영향을 고려하여야 한다. 가스화기 후단부에서 발생하는 좌-이산화탄소 반응은 주변응역에 비해 비교적

온도가 낮고 반응속도가 상대적으로 느려 가스화기의 설계, 혹은 운전조건을 결정하는 주요인자이다. 따라서 고압조건에서 창의 이산화탄소 가스화 반응성을 평가하는 것이 필요하다.

좌-이산화탄소 반응은 Ergun^[1]이 제시한 메카니즘이 널리 사용되고 있는데 이는 아래와 같다.



식 (1)은 좌 입자의 탄소 활성 사이트(C_r, active site)에

서 이산화탄소가 해리(dissociation)되어 CO와 산소원자에 의해 점유된 사이트인 C(O)를 생성하는 과정을 나타내며 식 (2)는 좌 입자 표면에서 C(O)가 해리되어 가스상의 CO로 전환되는 과정을 보여준다. 위의 메커니즘에 기초한 반응속도 (rate)는 다음과 같이 표시되어진다.

$$\text{rate} = \frac{k_1 P_{\text{CO}_2}}{1 + \frac{k'_1}{k_2} P_{\text{CO}} + \frac{k_1}{k_2} P_{\text{CO}_2}} \quad (3)$$

이러한 반응 속도는 좌 탄소의 반응에 따른 무게 변화로 나타나지며 좌의 탄소전환율의 함수로 종종 연구어진다. 대기압에서 좌-CO₂ 반응성 연구는 많이 보고되고 있으나 고압에서의 반응성 연구는 별로 없는 실정이다.^{[2],[7]} 본 연구에서는 가압열중량분석기(PTGA : Pressurized Thermogravimetric Analyser)를 이용하여 고압 조건(0.5~2.0 MPa)에서 원탄의 등급이 다른 5개 탄종에 대한 좌-CO₂ 반응성을 평가하고 탄종, 압력등이 반응속도에 미치는 영향을 평가하고 반응성 지수를 구하였다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 실험 장치

반응성실험을 위하여 사용한 가압열중량 분석기(PTGA)는 미국 Chan사의 TG 151로서 최고 100 기압에서 최대 25°C/min의 가열속도와 1 µg의 무게측정 정확도를 가지고 있으며 반응온도는 1100°C까지 승온 가능하다. 본체는 시료의 무게 변화를 검출하는 천칭부(Balance), 고온/고압의 분위기에서 시료의 반응이 일어나는 반응관(Reaction chamber), 고온/고압을 유지하는 고압용기로 구성되며 전기기능과 운영 소프트웨어로 구성된 계속제어부, 그리고 기기의 압력조절과 공급가스의 흐름조절을 담당하는 압력/유량조절부로 이루어진다. Fig. 1은 PTGA 주요부위의 흐름도를 보여준다. 반응가스는 반응 튜브(reaction tube)내로 흐르며 로(furnace) 가스는 튜브와 로 사이를 흐른다. 이때, 천칭부위로 퍼지가스(He)가 흘러 천칭을 보호하며 샘플 홀더(세라믹 바울)에서 반응한 반응가스와 만나 압력조절부로 향한다. 시스템 압력을 조

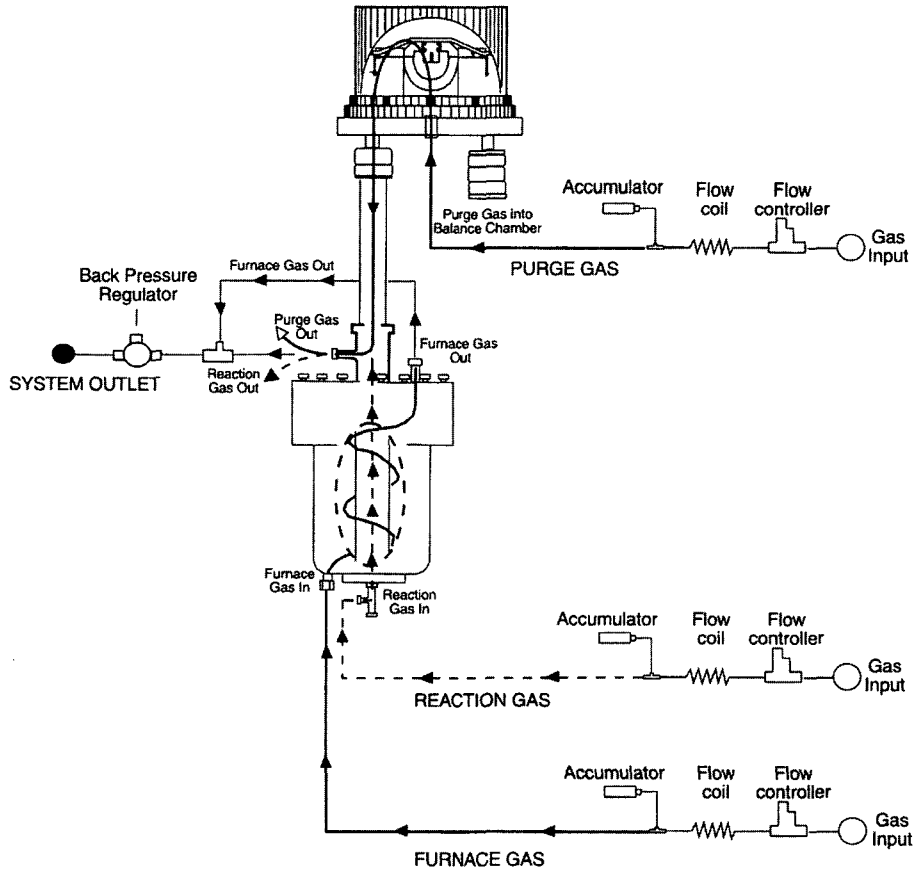


Fig. 1. Schematic Diagram of PTGA.

Table 1. Ultimate/Proximate analysis of five coals and chars.

Coal	Ultimate analysis (wt.%, daf)					Proximate analysis (wt.%, dry)			
	C	H	O	N	S	Mo.	VM	Ash	FC
Alaska	73.47	5.65	19.86	0.87	0.16	4.87	45.82	4.10	45.21
Cyprus	75.01	5.31	18.24	1.18	0.25	4.46	42.27	5.24	48.03
Drayton	78.22	5.37	14.08	1.75	0.59	1.71	29.90	24.69	43.70
Denisovsky	85.06	5.26	8.04	1.26	0.38	1.80	25.72	12.65	59.83
CNCIEC	89.07	5.00	4.08	0.99	0.86	2.74	25.32	11.31	60.65
Char									
Alaska	97.89	0.42	0.40	1.10	0.19	2.20	7.78	10.75	79.27
Cyprus	97.28	0.43	0.83	1.19	0.26	1.33	8.59	12.22	77.86
Drayton	86.96	0.97	10.71	1.17	0.19	1.49	13.78	35.59	49.14
Denisovsky	98.07	0.36	0.31	0.89	0.36	0.83	4.78	19.92	74.47
CNCIEC	98.04	0.73	0.09	0.96	0.18	0.46	6.86	14.89	77.85

질하는 배압조절기(Back pressure regulator)를 통과한 배기가스는 대기로 배출된다. 반응관내 샘플 홀더는 천칭부(Balance)와 연결되어 샘플 무게를 기록하며 반응온도와 압력도 PTGA 시스템 소프트웨어에서 기록되어진다.

2-2. 실험 방법

약 10 mg의 화 시료를 천칭에 연결되어 있는 세라믹 바울(직경 10 mm, 높이 3 mm)에 넣는다. 반응성 실험에 앞서 PTGA는 반응가스(N₂), 로 가스(N₂) 및 퍼지가스(He)를 각각 1000 m로 공급하면서 시험압력까지 가압한다. 배압조절기를 사용하여 실험압력에서 압력 조절이 양호한 상태임을 확인한 후, 20°C/min의 가열율로 반응온도까지 승온한다. 반응온도는 세라믹 바울 바로 밑에 위치한 열전대에 의해 감지된다. 약 20분간의 안정화 시간을 갖고 그 뒤에 시험 하고자하는 반응가스(CO₂)의 농도를 실험조건에 맞게 MFC(Mass flow controller)로 조절한다. 화-CO₂ 반응이 일어나는 동안 시스템 소프트웨어는 샘플의 무게, 반응온도 및 압력을 5 sec 간격으로 기록한다. 기록된 무게변화로부터 전환율과 반응속도를 구한다.

2-3. 화 제조 및 반응성 측정

2-3-1. 화의 제조

국내에 발전용 석탄으로 수입되고 있는 Sub-Bituminous, Bituminous coal인 Alaska, Cyprus, Drayton, CNCIEC, Denisovsky을 화-이산화탄소 가스화 실험용으로 선정하였다. 보울밀(Ball mill)에서 분쇄된 석탄은 체(seive)를 이용하여 직경 45~63 μm 범위의 입자크기로 분류하여 가압분류층반응기(PDTR)에서 상압의 질소분위기하에서 탈휘발화시켜 화를 제조하였다. 탈휘발화 조건은 반응관 벽과 가스온도가 1400°C, 입자의 가열속도는 약 10⁴ K/sec, 그리고 입자의 반응관내 체류시간은 600 ms이었다.

사이클론과 필터에서 채집된 화는 다시 체로 걸러 직경 45~63 μm의 입자크기로 분류하였다. Alaska 탄의 4개 석탄과 제조한 화의 공업/원소분석치를 Table 1에 나타내었다.

화의 물리적 특성을 분석하기 위하여 N₂ 표면적, 기공도 및 진밀도를 측정하였다. 화의 N₂ BET 표면적은 Micromeritics 회사의 ASAP 2405를 이용하여 77 K에서 BET equation으로부터 구하였으며 질소의 유효단면적은 0.162 nm²을 사용하였다. 수은 기공측정기(Autopore III 9420, Micromeritics)는 겉보기 밀도와 기공 분포를 측정하기 위하여 사용되어졌는데 수은의 밀도와 접촉각은 0.485 N/m, 130°를 각각 사용하였다. 화의 진밀도는 상온에서 약 3~4 g의 화 샘플을 사용하여 측정하였고 역시 Micromeritics 회사의 Accupyc 1330으로부터 구하였다.

2-3-2. 반응성 측정

화-CO₂ 반응시 탄소전환율(x)와 반응속도(dx/dt, min⁻¹)는 화의 초기 무게를 기준으로 다음과 같이 구할 수 있다.

$$x = \frac{(W_0 - W)}{(W_0 - W_{ash})} \tag{1}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dW}{dt} \frac{1}{(W_0 - W_{ash})} \tag{2}$$

여기서 W₀, W 그리고 W_{ash}는 화의 최초 무게, 반응중 화의 무게, 회분의 무게를 각각 나타낸다. 회분의 무게는 화의 공업분석치를 사용하였다.

PTGA 천칭(Balance)에서 감지하는 화 샘플의 무게는 고압실험일 경우 부력효과를 고려하여야 한다. 즉, 가압하는 동안 화 샘플의 무게는 반응가스의 밀도가 증가하게 되어 화의 무게가 감소하며 가압상태에서 승온하는 경우 다시 반응가스의 밀도 감소로 인하여 그 무게가 증

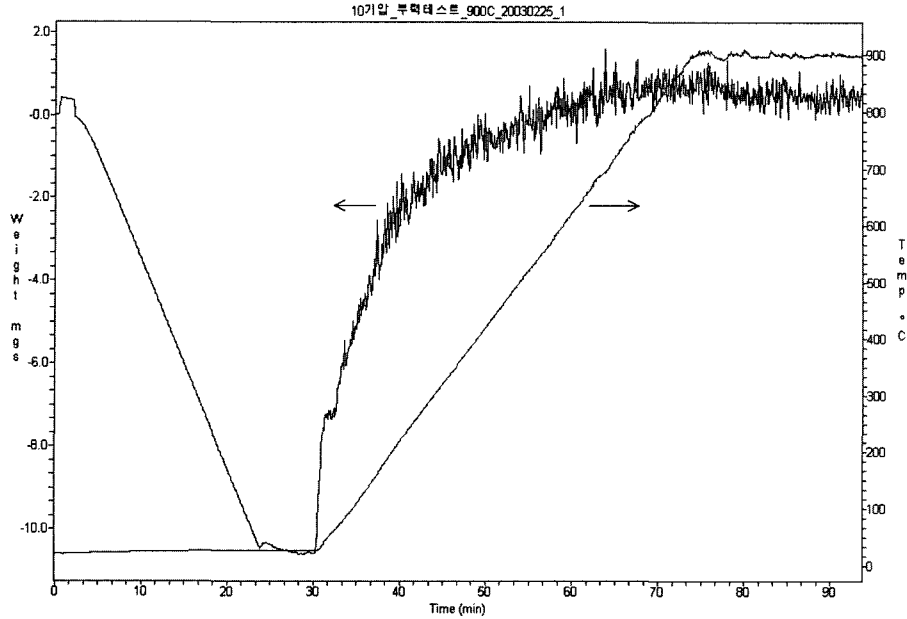


Fig. 2. Example of PTGA reading at 1.0 MPa and 900°C.

가하게 된다. Fig. 2는 1.0 MPa까지 승압하고 약 10분간의 안정화 기간을 둔 후 20°C/min의 가열율로 900°C까지 승온하는 경우 PTGA 시스템 소프트웨어에서 기록한 비활성 물질(모래)의 무게 측정치를 보여준다.

이와 같은 압력, 온도에 따른 부력효과는 비등은 반응성실험의 경우 필히 고려하여야 한다¹⁶⁾. 즉, Fig. 2와 같은 부력으로 인한 무게 변화를 미리 측정하고 후 이를 비등은 반응성 실험의 전환율 및 반응속도 계산시 반영하여야 한다. 그러나 본 실험은 일정 압력, 일정온도에서 수행되어지는 관계로 이러한 부력의 영향을 고려할 필요가 없다. 반면, 등온/등압 반응성실험의 경우 반응관내 반응가스의 유속을 일정하게 유지시켜야 한다. 왜냐하면 같은 압력이라도 반응관내 반응가스 유속이 다를 경우 샘플 홀더에 작용하는 공기역학적 항력이 다르기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 압력조건에 따라 반응가스의 양을 조절하여 반응관내 가스 유속을 일정하게 유지하였다. 또한 Fig. 2에서 보는 바와 같이 무게 측정값이 흔들리고 있는데 이는 고온, 고압시 미세한 온도 및 압력 변화에 따른 결과이다. Chan TG 151 시스템의 데이터를 평탄화(smoothing)하는 소프트웨어를 사용하여 전환율 및 반응 속도를 계산하였다.

본 실험에서는 좌 반응시 반응가스의 물질전달 영향이 있는지를 확인하기 위한 일련의 테스트를 수행하였다. 상압 좌-CO₂ 반응성 실험의 경우, 반응 온도 1000°C 이하, 반응가스 100 ml/min(CO₂ 20%), 알라스카 좌 샘플

플 15 mg 이하에서 초기 샘플 무게에 관계없이 반응속도가 일정함을 알 수 있었다. 가압의 경우(900°C, 1.0 MPa), 반응 가스 1300 ml/min(CO₂ 20%)의 조건에서 샘플 무게를 7~15 mg으로 변화시켜 반응속도를 관찰하였다. 샘플이 약 7~12 mg인 경우 반응속도가 거의 일정하였다. 즉, 이 조건에서 샘플에 대한 반응가스의 확산 영향이 없는 화학 반응영역임을 확인하여 본 고압 반응성 실험은 위의 조건을 기준으로 샘플을 약 10 mg 장착하고 압력 조건에 따라 가스량을 조절하였다.

가스화 반응조건은 가스화기내 운전조건을 고려하여 Table 2와 같이 설정하였다. 즉, 전압력은 0.5~2.0 MPa, CO₂ 분압은 0.18~0.495 MPa의 범위에서 변화시켰으며 반응온도는 850~1000°C 사이에서 변화시켰다.

Table 2. Experimental conditions for Char-CO₂ gasification

At total pressure of 1.0 MPa and reaction temperature of 900°C				
CO ₂ partial pressure (MPa)	0.18	0.256	0.417	0.495
At partial pressure of 0.287 MPa and reaction temperature of 900°C				
Total pressure (MPa)	0.5	1	1.5	2.0
At total pressure of 1.0 MPa and CO ₂ partial pressure of 0.256 MPa				
Reaction temperature (°C)	850	900	950	1000

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 좌의 물리적 특성

일반적으로 좌의 기공분포와 표면적은 좌의 반응속도에 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다¹⁰⁾. 본 연구에서도 수은 기공측정기, N₂ 표면적 측정기 및 진밀도 측정기의 분석결과로부터 5개 좌의 초기 기공구조와 반응 표면적을 추정하였다. Table 3은 5개 좌의 물리적 특성을 나타낸다.

Table 3의 겉보기 밀도(Apparent density)는 좌의 질량을 겉보기 체적을 나눈 값으로 정의되어지며, 진밀도(True density or Helium density)는 좌의 질량을 열린 기공(open pore)을 제외한 좌의 고체부분 체적으로 나눈 값으로 정의되어진다. 반면 기공측정시 어떤 압력에서 수은이 시료의 g당 관입된 수은의 양으로부터 기공의 직경 d를 구할 수 있으며 이때 시료의 무게를 직경 d 이하의 기공 체적과 시료의 고체부분을 포함한 체적으로 나눈 밀도를 수은 밀도(Mercury density)로 정의된다. 본 연구에서 겉보기 밀도, ρ_a(g/ml)는 수은 관입 압력(intrusion pressure)이 413 kPa에서 입자간 간극과 좌 입자 외부에 존재하는 직경이 3.7 μm 이상인 기공을 수은의 침투 체적에서 제외한다는 가정하에서 얻어졌다¹⁰⁾¹¹⁾. 수은 관입 압력이 49850 psi에서 기공측정기(Autopore III 9420)의 관입 커브(Intrusion curve)로부터 기공직경이 4.6 nm 이하의 기공과 좌의 고체부분을 고려한 밀도, 즉, 좌의 수은 밀도, ρ_{Hg}(g/ml)를 구하였다.

좌의 기공도(Open Porosity), P(%)는 좌의 겉보기 체적당 기공의 체적으로 정의되어지는데 이는 겉보기 밀도와 진밀도(ρ_{He})로부터 얻어진다. 또한 총 기공체적(V_T), 미세기공 체적(V_{mi}) 및 대기공 체적(V_{ma})은 상기 세가지 밀도로부터 얻을 수 있다. 이를 수식으로 표현하면 다음과 같다.

$$P = \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_{He}}\right) \quad (3)$$

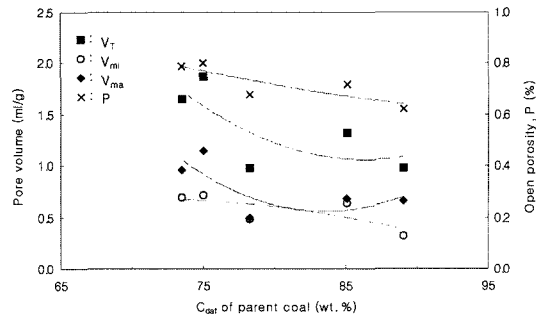


Fig. 3. Variation of open porosity and pore volume

$$V_T = \left(\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_{He}}\right) \quad (4)$$

$$V_{mi} = \left(\frac{1}{\rho_{Hg}} - \frac{1}{\rho_{He}}\right) \quad (5)$$

$$V_{ma} = V_T - V_{mi} \quad (6)$$

Table 3의 기공도와 기공 체적 데이터를 비교하면 알래스카 좌와 사이프러스 좌가 나머지 좌보다 기공이 상대적으로 더 많음을 알 수 있다. 또한 Fig. 3에서 보는 바와 같이 석탄의 등급이 증가함에 따라 기공도 및 기공 체적이 처음 약간 증가후에 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이는 저품위 석탄이 휘발분을 더 많이 함유하고 있어, 동일한 탈휘발화조건에서 휘발분 방출량이 많기 때문인 것으로 보인다. Table 3에 나타난 기공도는 다른 연구자¹⁰⁾¹²⁾¹³⁾들이 측정한 값보다 훨씬 더 큰것을 알 수 있는데 이는 그들의 탈휘발화 가열율 및 최종온도가 본 연구의 값보다 작기 때문으로 생각된다. 일반적으로 탈휘발화 최종온도, 가열율이 높을수록 휘발분 방출이 많은 것으로 알려져 있어 본 실험의 좌 기공도가 다른 연구자들이 측정한 값보다 더 큰 것으로 생각된다. 또한 5개 좌는 모두 대기공(meso-macro pore, d>40 nm) 체적이 미세기공(micropore, d<2 nm) 체적보다 더 큰 값을 보여주며, 미세 기공체적의 경우 알래스카 좌와 사이프

Table 3. Physical characteristics of five chars

Char samples	parent coal		Helium density	Apparent density	Mercury density	Open porosity	Pore volume (ml/g)			Surface area (m ² /g)	
	C _{dar} (wt. %)	VM/FC	ρ _{He} (g/ml)	ρ _a (g/ml)	ρ _{Hg} (g/ml)	P (%)	Total	Macro & Mesopore	Micro pore	N ₂ BET	CO ₂ ^(a)
Alaska	73.47	1.01	2.22	0.48	0.87	0.79	1.65	0.96	0.69	188	320
Cyprus	75.01	0.88	2.14	0.43	0.84	0.8	1.87	1.15	0.72	179	291
Drayton	78.22	0.68	2.16	0.69	1.06	0.68	0.98	0.5	0.48	25	248
Denisovsky	85.06	0.43	2.0	0.55	0.88	0.73	1.32	0.68	0.64	38	192
CNCIEC	89.07	0.42	1.68	0.64	1.09	0.62	0.98	0.66	0.32	23	190

^(a)These were calculated from correlation, S₀=218.4 (VM/FC)+98.4 [14].

러스 최의 미세기공 체적이 다른 최보다 더 큼을 보여준다.

Table 3에 주어진 5개 최의 N₂ 표면적은 측정기로부터 얻어진 값이며 CO₂ 표면적(S₀)은 원탄의 휘발분(VM)과 고정탄소(FC)의 비와 CO₂ 표면적과의 상관 관계로부터 구하였다. CO₂ 반응표면적은 Liu 등^[4]이 제시한 다음 관계식을 사용하여 구하였다.

$$S_0 = 218.4 \times (VM/FC) + 98.4 \quad [m^2/g] \quad (7)$$

최의 N₂ 표면적은 상대적으로 큰 기공의 표면적을 나타내주며, CO₂ 표면적은 미세기공의 표면적을 포함한 총 반응 표면적을 나타낸다. 알래스카 최와 사이프러스 최의 CO₂ 표면적은 N₂ 표면적의 약 1.7배이며 나머지 세 최의 경우 약 5~10배임을 보여주고 있다. 따라서 알래스카 최와 사이프러스 최의 표면적은 상당부분 대기공으로부터 기인하며 나머지 최는 미세기공이 총 표면적의 대부분을 차지하고 있음을 알 수 있다.

최의 반응속도는 최의 전환율(x)에 따라 변하는데 이는 반응 중 기공구조의 변화로부터 기인한다. 보통 전환율 20~60%에서 기공의 발달로 인하여 반응속도와 반응 표면적은 최대값을 갖는다^[9]. 반응 표면적은 대기공보다는 주로 미세기공에 의한 기여분이 많은 것으로 알려져 있다^{[15][16]}. 반면에 Hurt 등(1991)은 반응이 주로 미세기공 바깥쪽, 즉 대기공의 표면에서 일어난다고 제시하였는데 이는 반응의 활성 사이트(active site)가 대기공에 주로 집중되어있기 때문이라 하였다. 또한, 대기공은 반응가스가 최의 내부로 침투하는 경로(pathway)를 제공함으로써 최의 반응성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다^{[12][18]}. Table 3의 5개 최중 알래스카 최와 사이프러스 최는 대기공이 많으며 표면적 중 대기공이 차지하는 비중이 크고 총 반응표면적이 다른 최에 비하여 큼을 알 수 있다. 따라서 이 두 최의 반응성이 다른 최에 비해 우수하리라는 것을 예측할 수 있다.

N₂와 CO₂ 반응 표면적을 원탄의 C wt. %(daf)로 비

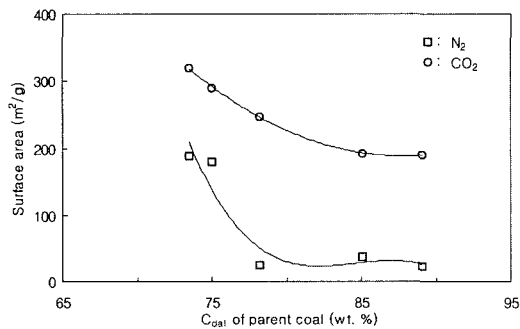


Fig. 4. Surface area and carbon content of parent coal.

교한 것을 Fig. 4에 나타내었다. 원탄의 탄소 함량(daf)이 78% 이상인 경우 N₂ 표면적은 거의 비슷한 값을 보여주고 있다. 반면 CO₂ 표면적은 탄소함량이 증가함에 따라 연속적으로 감소함을 보여준다.

3-2. 석탄 등급의 영향

Fig. 5와 Fig. 6은 반응온도 900°C, CO₂ 분압 0.256 MPa 그리고 전압이 1.0 MPa에서 5개 최의 탄소전환율과 반응속도를 시간과 탄소전환율의 함수로 각각 나타낸 것이다. 알래스카 최와 사이프러스 최의 전환율이 다른 나머지 3개 최의 전환율보다 상대적으로 큼을 알 수 있으며 각 곡선의 기울기는 반응속도를 나타낸다. Fig. 6의 반응속도 커브 형상은 본 연구와 비슷한 온도, 압력조건에서 최-CO₂ 가스화실험을 수행한 Liu 등^[5]의 실험결과와 흡사하다. 초기 반응시 반응속도가 증가하고 약 10%의 전환율에서 최대값을 보이며 이후 천천히 감소한다. 일반적으로 초기 반응시 기존의 기공이 발달하여 표면적이 증가하고, 이후 기공은 서로 합쳐져서 더욱 커지게 되어 표면적이 감소한다. 최의 반응속도는 반응표면적이 그러하듯 보통 전환율 20~60%에서 최대값을 갖

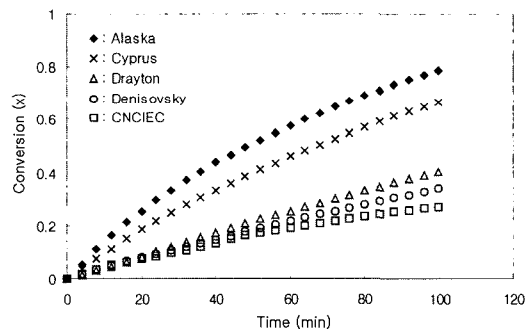


Fig. 5. Measured conversion as a function of t for five chars.

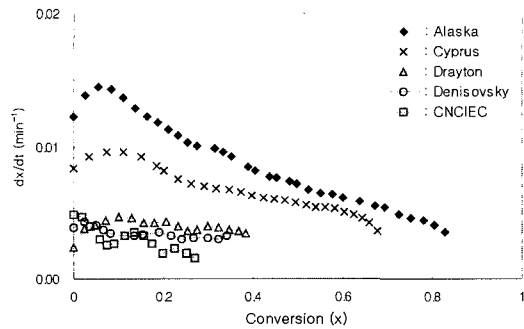


Fig. 6. Measured reaction rate as a function of x for five chars.

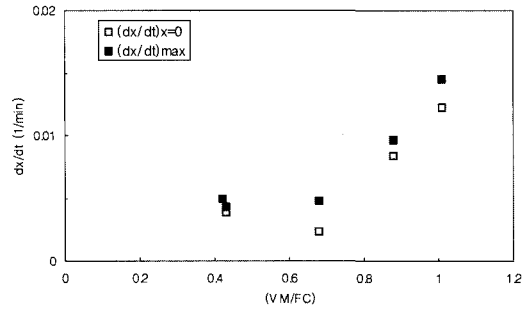


Fig. 7. dx/dt as a function of (VM/FC) of parent coal.

는다⁹⁾. 전환율이 약 10%일때 반응속도가 최대점을 갖는다는 본 연구의 결과는 아마도 좌 제조시 높은 온도와 기열용의 탈휘발화 조건으로 인하여 기공이 이미 충분히 발달하여 좌의 초기 반응시 기공의 발달이 더 이상 잘 일어나지 않았을 가능성이 있다.

최대 반응속도(dx/dt)_{max}와 초기 반응속도(dx/dt)_{x=0}를 원탄의(VM/FC)의 함수로 Fig. 7에 나타내었다. 알라스카 좌와 사이프러스 좌의 반응속도는 다른 좌에 비해 약 2~3배 높음을 알 수 있다. 일반적으로 좌의 반응성은 원탄의 등급이 증가함에 따라 감소한다고 알려져 있는데¹⁰⁾, 본 연구에서도 같은 결론을 얻을 수 있었다. 반응속도를 석탄의 등급을 나타내주는 탄소함량(C wt. %, daf)의 함수로 나타낸 경우도 Fig. 7과 동일한 경향을 보여주고 있다. Miura 등(1989)에 의하면 68종의 석탄 좌에 대한 가스화 반응성을 정리하였는데 낮은 등급 석탄(C wt. % <80)들의 좌 반응성이 상당히 산재(scattered) 되었으나 고품위 탄보다는 높은 값의 반응속도를 보여주고 있다. 본 연구에서는 단지 5개 탄종만을 실험하였지만 석탄 등급에 따른 반응성 차이를 보여주고 있다. 앞에서 살펴보았듯이 좌의 기공구조와 표면적은 석탄

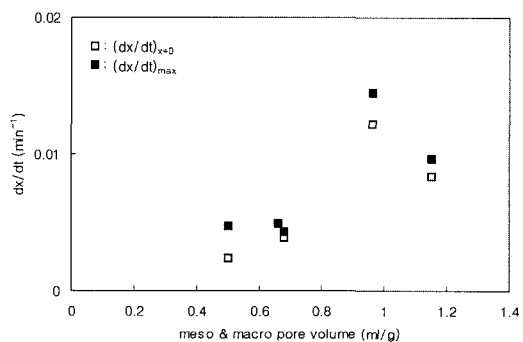


Fig. 8. Relationship between open porosity and reaction rate.

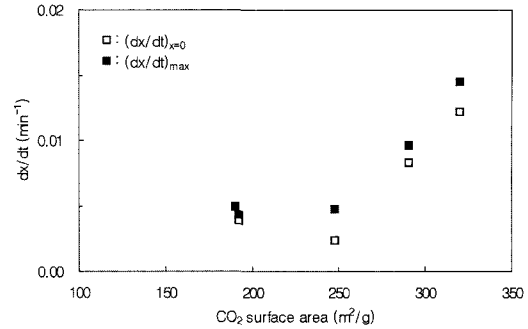


Fig. 9. Relationship between CO₂ surface area and reaction rate.

의 등급과 밀접한 관련이 있다. Fig. 8와 Fig. 9에 5개 좌의 반응속도를 대기공체적과 CO₂ 표면적의 함수로 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 대기공체적, 표면적이 증가함에 따라 반응속도가 증가함을 보여준다. 앞에서 언급하였듯이 CO₂ 표면적은 미세기공의 표면적을 포함한 총 반응 표면적을 나타내며 미세기공이 이 표면적의 대부분을 차지하는 것으로 알려져 있다. 알라스카 좌와 사이프러스 좌의 미세기공이 다른 좌 보다 더 크기 때문에 높은 반응속도를 보여주리라 생각된다. 또한 이 두 좌의 대기공 체적도 다른 좌 보다 큰 값을 가지고 있음을 볼 수 있다. 3-1절에서 살펴본 바와 같이 대/중간 기공은 반응가스가 좌 표면적으로 확산하는 통로를 제공한다. 반응속도를 다른 기공 데이터, 즉 미세기공 체적, 총기공체적 및 기공도로 나타내었을 때의 선형성은 대기공체적에 대한 선형성보다 좋지않은 결과를 보이고 있다. 이는 반응속도가 미세기공보다는 대기공에 의한 영향이 더 많은 것으로 생각할 수 있다. 전체적으로 볼 때 좌의 초기 입자구조는 좌의 반응성을 어느 정도 나타내주는 지표가 되리라 생각된다.

3-3. 좌 반응 모델

본 연구에서는 미반응핵모델(Unreacted core model)을 사용하여 실험 결과를 고찰하였다. 미반응핵모델의 경우 반응은 단지 입자의 외부 표면에서 발생하며 반응이 진행됨에 따라 입자의 직경이 줄어들어 입자 밀도는 일정한 것으로 생각한다. 반응속도와 전환율은 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dx}{dt} = k_g(1-x)^{2/3} \tag{8}$$

$$x = 1 - \left(1 - \frac{k_g t}{3}\right)^3 \tag{9}$$

$$k_g = A_0 P_A^n \cdot \exp(-E/RT) \tag{10}$$

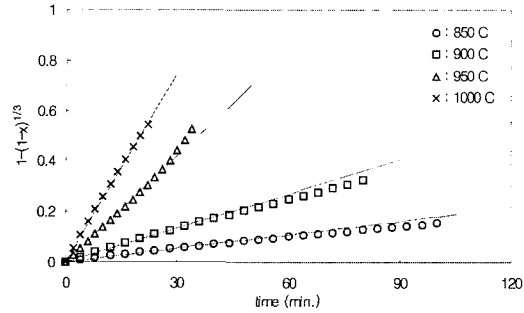


Fig. 10. Relationship of $1-(1-x)^{1/3}$ with t for Alaska char.

여기서 A 는 빈도계수[1/s], E 는 활성화에너지[kJ/mol], R 은 가스상수($\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$), P_A 는 CO_2 분압(MPa), 그리고 n 은 반응차수를 나타낸다. 식 (9)으로부터 $-\ln(1-x)$ 와 시간 t 의 관계로부터 반응속도상수 k_g 를 구할 수 있다. 이때 k_g 는 식 (10)과 같은 아레니우스 식으로 표현된다.

Fig. 10는 CO_2 분압 0.256 MPa, 전압 1.0 MPa에서 알라스카 최의 $[1-(1-x)^{1/3}]$ 를 시간(t)의 함수로 나타낸 것으로 직선의 기울기는 미반응핵모델의 속도상수(k_g)이다. 직선의 선형성(linearity)이 양호하며 다른 최의 경우도 마찬가지로 결과를 보여주고 있어 미반응핵모델이 본 연구의 5개 최의 가스화 반응을 잘 묘사하고 있음을 알 수 있다. 이는 고압에서 갈탄 최- CO_2 및 H_2O 가스화 실험을 수행한 다른 연구자^[21]의 결과와도 일치한다. 5개 최에 대하여 얻어진 미반응핵모델의 반응속도 상수(k_g)를 Fig. 11에 나타내었다. 알라스카 최의 속도상수 값은 테니소보스키 최에 비해 약 4~5배 정도 높은 값을 갖고 있다. 이 그림에서도 석탄의 등급이 증가 할수록 속도상수 값이 감소하는 것을 알 수 있다.

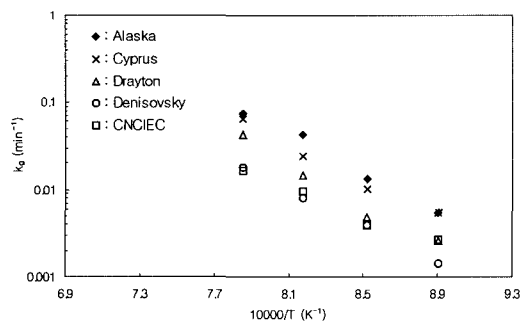


Fig 11. Apparent rate constants for five chars at various temperature.

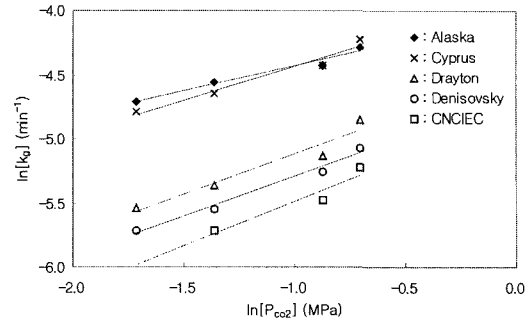


Fig. 12. Apparent rate constants, k_g , versus partial pressure for five char.

3-4. 압력의 영향

본 연구에서 가스화 반응성은 반응가스 분압에 의존함을 알 수 있었다. 반응온도 900°C, 전압 1.0 MPa로 고정하고 CO_2 분압을 0.18, 0.256, 0.417, 0.495 MPa로 변화시켰을 때의 CO_2 가스화 반응속도 상수(k_g)를 Fig. 12에 나타내었다. 5개 최의 속도상수는 이산화탄소 분압에 비례하여 증가함을 보여주고 있으며 반응차수는 0.4~ 0.7의 범위 내에 있었다. Dutta 등^[20]은 고압에서 최-이산화탄소의 반응차수에 대하여 정리하였는데 CO_2 분압이 대기압 이하일 경우 반응차수는 1차로 접근하며 고압(약 15 기압)에서 0차로 접근함을 제시하였다. 본 연구의 이산화탄소 분압에 대한 반응차수는 이들이 제시한 값의 중간정도에 위치하는 것으로 생각된다. 휘발분이 많은 알라스카 최의 반응 차수는 0.397이었으며 휘발분이 적은 CNCIEC 최는 0.697의 차수를 얻었다. 갈탄 최에 대한 Shufen과 Ruizhang^[4]의 고압 CO_2 가스화 실험에서 반응 차수가 0.34임을 제시하였다. 이와 같이 낮은 등급의 석탄 최는 높은 등급의 석탄 최보다 가스화제 분압의 영향을 덜 받는 것으로 보인다. 앞 절에서 살펴보았듯이 낮은 등급의 석탄 최는 기공이 더 많으며 이러한 기공구조로 인하여 반응가스의 침투가 더 잘 이루어져 반응가스 분압이 반응속도에 미치는 영향이 작을 것이라고 생각할 수 있다. 보다 자세한 연구가 필요하지만 본 연구의 5개 최에 대하여 반응차수가 석탄 등급과 관련이 있음을 제시할 수 있다.

반응온도 900°C, CO_2 분압을 0.287 MPa로 고정하고 시스템 전압을 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 MPa로 변화시켰을 때 3개 최의 CO_2 가스화반응 속도상수를 Fig. 13에 나타내었다. 3개 최의 반응속도는 모두 반응가스 전압의 영향이 없는 것으로 나타났다. 이 결과는 Goyal 등^[2]의 결과와도 일치한다. 고압 TGA에서 최의 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ 가스화 반응시 전압 14~28 기압 사이에서 속도상수는 거의 변하지 않는 것을 보고하였으며 이때 반응은 화학반응 영역(Chemically controlled reaction regime)에서 이루어졌

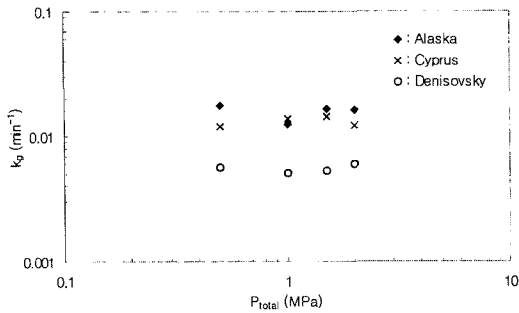


Fig. 13. Effect of total pressure on reaction rate constant, k_g , for three chars.

다. 반면에, 반응온도 1300°C, 전압 0.5~1.5 MPa에서 수행한 Ahn 등⁶⁾의 최-CO₂ 반응성 실험결과는 전압이 증가함에 따라 속도상수가 감소함을 보여주고 있다. 이 결과는 화학반응과 확산 반응이 함께 일어나는 영역 II (Regime II)에서 PDTF를 사용하여 얻은 결과이다. 이와 같이 전압의 영향에 대한 연구는 별로 없으나, 본 연구와 다른 연구자의 결과를 종합할 때 반응이 화학반응 영역에서 일어날 때 최의 반응은 전압의 영향을 받지 않으나 확산영역일 경우 반응가스의 최 입자 표면 혹은 내부기공으로의 확산시의 저항에 의하여 전압의 영향이 나타나리라 생각되어진다.

3.5. 활성화에너지(E) 및 빈도계수(A)

속도상수의 온도의존성 파라미터(A, E)는 아레니우스 플롯으로부터 구할 수 있다. CO₂ 분압 0.256 MPa, 온도 범위 850~1000°C에서 미반응핵모델의 속도상수 $\ln(k_g)$ 와 $10000/T$ 의 직선 피팅으로부터 A와 E 값을 구한다. 미반응핵모델에 근거한 5개 최의 반응성 지수를 Table 4에 나타내었다. 5개 최의 활성화에너지는 140~310 kJ/mol, 빈도계수는 $5.17 \times 10^4 \sim 1.05 \times 10^8$ 의 범위에 있음을 알 수 있다. 이 값들은 화학반응 율속(Regime I)에서의 속도상수를 보여주는 것으로 상압에서의 데이터와는 달리 고압에서의 데이터는 지금까지 그리 많지 않았다. Dutta 등¹²⁾은 상압에서 수행된 6종류의 석탄 최의 활성화 에

Table 4. Kinetic parameters for CO₂ gasification with five chars.

Char	Reaction order (n)	E (kJ mol ⁻¹)	A (min ⁻¹ MPa ⁻¹)
Alaska	0.397	215	9.37E+07
Cyprus	0.61	194	1.22E+07
Drayton	0.488	223	1.05E+08
CNCIEC	0.697	149	5.17E+04
Denisovsky	0.622	199	6.31E+06

너지가 247.64 kJ/mol인 것을 보고하였다. Kwon 등¹²⁾은 미반응핵모델에 근거하여 여러종류의 석탄 최의 활성화 에너지가 79.07에서 155.64 kJ/mol의 범위에 있음을 보고하였다. Kasaoka 등¹²⁾은 수정관(Quartz tube) 반응실험장치에서 수행한 23종의 석탄 최-CO₂ 가스화반응에서 활성화 에너지가 196~310 kJ/mol의 범위에 있음을 보고하였다. 고압, 저온 영역에서의 데이터로는 Shufen and Ruizheng⁴⁾이 1.96 MPa에서 PTGA로 수행한 갈탄 최-CO₂ 가스화 실험으로부터 149.1 kJ/mol의 활성화에너지를 얻었으며 Ahn 등⁶⁾은 PDTF에서 1.5 MPa의 압력에서 인도네시아 Roto 최의 반응성 실험결과 144 kJ/mol의 활성화에너지를 얻었다. 본 연구에서 얻어진 5개 최의 활성화 에너지는 이들 연구자들이 얻은 값과 대략 합치하는 결과를 보여주고 있다.

5. 결 론

비교적 운용이 간단한 PTGA를 사용하여 0.5~2.0 MPa의 전압력, 그리고 850~1000°C의 반응온도에서 5개 탄종의 CO₂ 가스화 반응성 실험을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 본 연구에서 운용중인 PTGA 시스템은 고압에서 화학반응 율속인 반응영역에서 반응지수를 구하는데 적절한 장비로서 고압/고온에서 고체 연료의 반응특성실험에 유용하게 쓰여 질 수 있음을 보여주었다.

(2) 석탄 등급이 낮아짐에 따라 최의 CO₂ 가스화 반응속도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 저품위 석탄의 경우 휘발분을 더 많이 함유하고 있어 동일한 탈휘발화조건에서 휘발분 방출량이 많았으며, 이로 인한 최의 초기 기공도 및 기공체적이 증가하고 최의 초기 반응표면적도 고품위 탄에 비하여 큰 값을 갖기 때문인 것으로 설명할 수 있었다.

(3) 본 연구에서 수행한 압력범위에서 최-CO₂ 가스화 반응속도 상수는 가스화제의 분압에 비례하며 반응차수는 석탄의 등급과 관련이 있음을 알 수 있었다. 또한, 가스화 반응이 화학반응 율속인 경우 전압력은 반응속도에 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

(4) 본 연구에서 실험한 5개 최의 활성화 에너지는 140~310 kJ/mol, 빈도계수는 $5.17 \times 10^4 \sim 1.05 \times 10^8$ 의 범위에 있었다.

참고문헌

1. Ergun, S.J.: Phys. Chem., 60, 480 (1956).
2. Goyal, A., Zabransky, R.Z. and Rehmat, A.: Ind. Eng. Res., 28, 1767 (1989).

3. Kuhl, H., Kashani-Motlagh, M., Mulhen, H.J. and Van Heek, K.H.: *Fuel*, 71, 879 (1992).
4. Shufen, L. and Ruizheng, S.: *Fuel*, 73, 413 (1994).
5. Liu, G.S., Benyon, P., Benfell, K.E., Bryant, G.W., Tate, A.G., Boyd, R.K., Harris, D.J. and Wall, T.F.: *Fuel*, 79, 617 (2000).
6. Ahn, D.H., Gibbs, B.M., Ko, K.H. and Kim, J.J.: *Fuel*, 80, 1651 (2001).
7. Kajitani, S., Hara, S. and Matsuda, H.: *Fuel*, 81, 539 (2002).
8. Brown, H.A., Penski, E.C. and Callahan, J.J.: *Thermochimica Acta*, 3, 271 (1972).
9. Molina, A. and Mondragon, F.: *Fuel*, 77, 1831 (1998).
10. Ng, S.H., Fung, D.P.C. and Kim, S.D.: *Fuel*, 67, 700 (1988).
11. White, W.E., Bartholomew, C.H., Hecker, W.C. and Smith, D.M.: *Adsorption Sci. Technol.*, 7, 180 (1991).
12. Fernandez-Morales, I., Lopez-Garzon, F.J., Lopez-Peinado, A., Moreno-Castilla, C. and Rivera-Utrilla, J.: *Fuel*, 64, 666 (1985).
13. Sahu, R., Levendis, Y.A., Flagan, R.C. and Galvalas, G.R.: *Fuel*, 67, 275 (1988).
14. Liu, G.S., Benyon, Tate, A.G., Bryant, G.W. and Wall, T.F.: *Fuel*, 79, 1145 (2000).
15. Galvalas, G.: *AiChe Journal*, 26, 577 (1980).
16. Bhatia, S.K. and Perlmutter, D.D.: *AIChE Journal*, 26, 379 (1980).
17. Hurt, R.H., Sarofim, A.F. and Longwell, J.P.: *Fuel*, 70, 1079 (1991).
18. Jenkins, R.G., Nandi, S.P. and Walker Jr, P.L.: *Fuel*, 52, 288 (1973).
19. Miura, K., Hashimoto, K. and Silveston, P.L.: *Fuel*, 68, 1461 (1989).
20. Dutta, S., Wen, C.Y. and Belt, J.R.: *Ind Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 16, 20 (1977).
21. Kwon, T.W., Kim, S.D. and Fung, D.: *Fuel*, 67, 530 (1988).
22. Kasaoka, S., Skata, Y. and Tong, C.: *Ind. Chem. Engng*, 25, 160 (1985).