

비등온법에 의한 비산재 최의 CO₂ 가스화 특성

강석환[†] · 류재홍 · 이진욱 · 윤용승 · 김규태* · 김용전*

고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터
443-749 경기도 수원시 영통구 원천동 산5
*SK이노베이션(주)
305-712 대전광역시 유성구 엑스포로 325
(2013년 3월 13일 접수, 2013년 6월 8일 채택)

Kinetic Studies of CO₂ Gasification by Non-isothermal Method on Fly Ash Char

Suk-Hwan Kang[†], Jae-Hong Ryu, Jin-Wook Lee, Yongseung Yun, Gyo Tae Kim* and Yongjeon Kim*

Plant Engineering Center, Institute for Advances Engineering (IAE),
San 5 Woncheon-dong, Yeongtong-gu, Suwon, Kyonggi-do 443-749, Korea
*SK Innovation Global Technology, 325 Expo-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-712, Korea
(Received 13 March 2013; accepted 8 June 2013)

요 약

저급탄의 가스화에서 얻은 비산재를 활용하기 위한 목적으로 비산재의 열분해와 비산재 최의 CO₂ 가스화반응에 대한 실험을 비등온의 승온 조건(10, 20, 30 °C/min)에서 TGA를 이용하여 수행하였다. 비산재의 열분해 속도는 1차의 열분해 모델(Kissinger법)에 의해 해석하였지만, 비산재에 포함된 휘발분의 함량이 낮아 모델의 신뢰도는 낮게 평가되었다. 비산재 최의 CO₂ 가스화반응에 대한 실험결과는 미반응핵 모델, 균일반응 모델 및 랜덤 기공 모델 등으로 해석하여 석탄 최의 CO₂ 가스화반응 결과와 비교하였다. 저탄소가 함유된 비산재 최(LG탄)는 200.8 kJ/mol의 활성화 에너지로 균일반응 모델의 의해 잘 묘사되었으며, 고탄소가 함유된 비산재 최(KPU탄)의 경우에는 198.3 kJ/mol의 활성화 에너지로 석탄 최의 CO₂ 가스화 특성과 유사하게 랜덤 기공 모델의 의해 잘 묘사되었다. 결과로서, 두 비산재 최의 CO₂ 가스화반응에 대한 활성화 에너지는 큰 차이를 나타내지는 않았지만, 고정탄소의 함량에 따라 적용할 수 있는 모델이 다르다는 것을 확인할 수 있었다.

Abstract – For the purpose of utilizing fly ash from gasification of low rank coal, we performed the series of experiments such as pyrolysis and char-CO₂ gasification on fly ash by using the thermogravimetric analyzer (TGA) at non-isothermal heating conditions (10, 20 and 30 °C/min). Pyrolysis rate has been analyzed by Kissinger method as a first order, the reliability of the model was lower because of the low content of volatile matter contained in the fly ash. The experimental results for the fly ash char-CO₂ gasification were analyzed by the shrinking core model, homogeneous model and random pore model and then were compared with them for the coal char-CO₂ gasification. The fly ash char (LG coal) with low-carbon has been successfully simulated by the homogeneous model as an activation energy of 200.8 kJ/mol. In particular, the fly ash char of KPU coal with high-carbon has been successfully described by the random pore model with the activation energy of 198.3 kJ/mol and was similar to the behavior for the CO₂ gasification of the coal char. As a result, the activation energy for the CO₂ gasification of two fly ash chars don't show a large difference, but we can confirm that the models for their CO₂ gasification depend on the amount of fixed carbon.

Key words: Fly Ash, CO₂ Gasification, Activation Energy, Homogeneous Model, Random Pore Model

1. 서 론

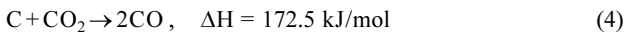
지구온난화에 의한 기후변화의 대응으로 화석연료 사용감축 또는 기술개발을 통한 경제적인 신에너지 확보가 효과적인 대안으로 대두되고 있음에도 불구하고, 향후 화석연료의 수요는 지속적으로 증가될 것으로 전망하고 있다[1]. 화석연료 중 천연가스나 셰일가스는

개질공정을 통하여 GTL(gas to liquid) 공정을 통하여 합성석유, 메탄올이나 DME와 같은 연료와 화학원료를 생산하는데 사용되며, 석탄은 가스화를 통해 합성석유(CTL, coal to liquid), 합성천연가스(SNG, synthetic natural gas), 암모니아, 최근에는 에틸렌 글리콜(MEG, mono ethylene glycol)을 생산하는 공정에 대해 중국에서 실증규모로 프로젝트를 수행하고 있다[2-4].

특히, 석탄과 같은 화석연료를 사용함에 따라 수반되는 CO₂와 비산재에 대해, CO₂의 경우에는 촉매반응공정을 통하여 청정에너지

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: shkang@iae.re.kr

로의 전환이나 신기술을 적용하여 효율향상에 의한 CO₂ 저감에 대한 관심이 커지고 있으며, CO₂를 이용하여 미분탄을 포함한 분체의 기류수송이나 가스화기에 CO₂의 일부를 재순환시켜 가스화반응에 사용하는 방안에 대해 많은 관심을 가지고 있다[5,6]. 석탄의 CO₂ 가스화에 대한 반응기구는 간접적인 가스화 단계로 가역적 산소-전달 표면반응으로 묘사되는 “산소-교환과 확장” 메카니즘을 토대로 하는 모델이며, 이 산소-교환 메카니즘은 고온에서 산소와 탄소원자가 고체에서 CO(g)로 전환되는 간접적인 가스화 단계를 거친다[7]. 이때 C*는 석탄 표면의 탄소자리(carbon site)이다. 세부적인 기초반응 단계는 식 (1)~(3)이며, 총괄 반응식은 식 (4)와 같다.



반면에 비산재의 경우에는 자동차 부품, 건축 자재, 원예 용품 등의 다양한 분야에 활용되고 있지만, 비산재 내에 함유된 고정탄소를 이용하기 위한 연구는 매우 미흡한 실정이다[8,9].

본 연구에서는 비산재 내에 함유된 고정탄소를 활용하는 것과 동시에 회수한 CO₂를 가스화반응에 재순환하여 활용할 수 있는 기초 자료를 얻기 위해 열중량 분석기에서 비산재 촉(char)에 CO₂를 공급하여 비등온법으로 가스화특성을 고찰하였다. 비산재 촉의 CO₂ 가스화해석을 위해 수축 핵 모델(SCM, shrinking core model), 균일반응 모델(HM, homogeneous model), 랜덤 기공 모델(RPM, random pore model) 등을 적용하였으며, 최종적으로 본 연구에서는 해석 결과들을 실험값과 비교하여 두 비산재 촉에 적합한 모델을 제시하여 비산재의 CO₂ 가스화 모델링의 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실험

본 실험에서는 LG탄과 KPU탄을 가스화하여 얻은 비산재를 시료로 사용하였으며, 열분해 반응과 CO₂ 가스화를 위해 TA Instruments사의 TA Q5000을 사용하여 실험을 수행하였다. 열분해에서는 미량(10 mg)의 시료를 넣고 일정 온도와 질소분위기에서 900 °C까지 10, 20, 30 °C/min의 승온 속도로 변화시켜 각각의 열분해 반응에서 나타나는 시료의 미소 무게 변화를 연속적으로 측정하였다. CO₂ 가

스화반응에서는 질소분위기에서 휘발분을 제거한 촉를 이용하여 CO₂ 분위기에서 1300 °C까지 10, 20, 30 °C/min의 승온 속도로 변화시켜 시료의 무게감량을 측정하였다. 본 연구에서 사용한 시료의 공업분석과 원소분석 결과는 Table 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 비산재의 열분해

수분이 제거된 비산재를 질소분위기에서 비등온 열분해를 위해 가열속도를 변화시키는 조건에서 온도의 변화에 따른 시료의 무게 변화를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 가열속도가 증가함에 따라 휘발분의 분해가 시작되는 온도와 분해가 종결되는 온도가 높아짐을 알 수 있지만, 비산재에 포함된 휘발분의 함량이 낮아 가열속도에 따라 뚜렷하게 구별되지는 않았다. 이와 같은 현상은 가열속도의 증가에 따른 열적 전달 지연 현상에 의한 것이다 [10]. 비산재의 열분해 반응 속도식은 아레니우스 형태의 n차식으로 식 (5)과 같이 나타낼 수 있는데, 이를 1차 반응으로 가정하면 식 (5)과 같이 쉽게 표현할 수 있다.

$$\frac{dx}{dt} = A \exp(-E/RT)(1-x)^n \quad (5)$$

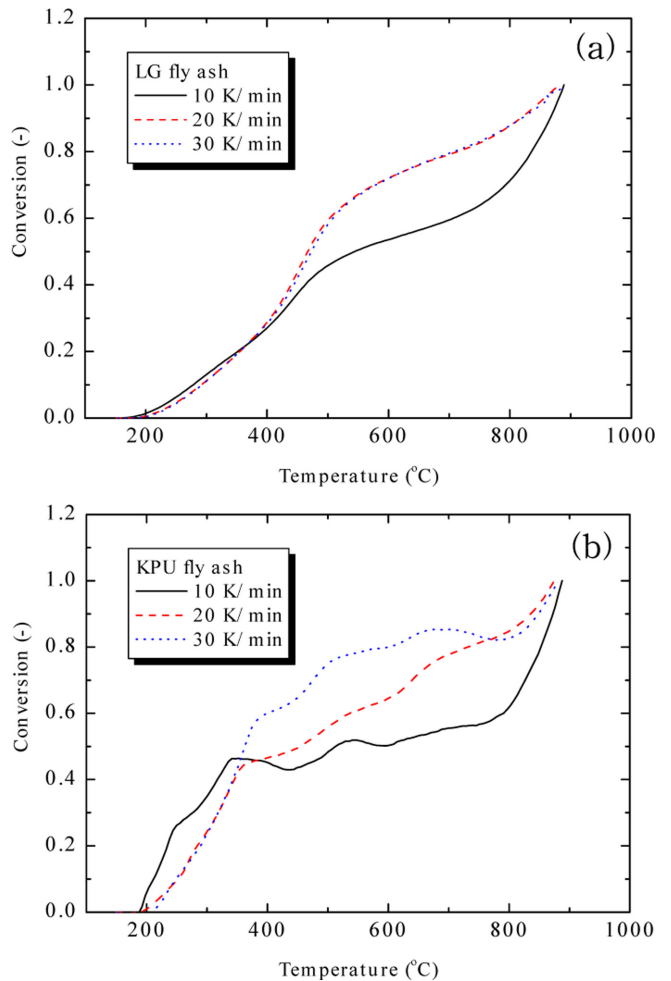


Fig. 1. Typical TGA curves with various heating rate for the pyrolysis of LG & KPU fly ash.

Table 1. Properties of two fly ash used in this study

Coal		LG fly ash	KPU fly ash
Proximate analysis (wt.%, air-dry/dry)	Moisture	4.2(0.0)	5.4(0.0)
	Volatile Matter	1.8(1.9)	3.0(3.2)
	Fixed Carbon	31.3(32.7)	51.0(53.9)
	Ash	62.7(65.4)	40.6(42.9)
Ultimate analysis (wt.%, dry)	C	32.5	55.4
	H	0.3	0.4
	O	0.3	0.0
	N	0.5	0.4
	S	1.0	0.9
	Ash	65.4	42.9
HHV (kcal/kg, dry)		2,755	4,623

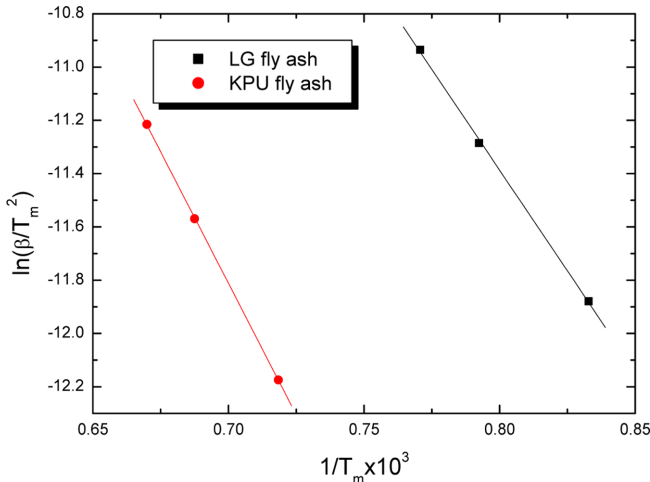


Fig. 2. Kinetic analysis for the pyrolysis of LG & KPU fly ash by using Kissinger's method.

열분해 반응에 가장 유용하게 사용하고 있는 Kissinger 방법에 의해 열분해 속도가 최대인 조건에서의 온도(T_m)와 반응의 활성화에너지와의 관계는 식 (6)와 같이 얻을 수 있다[11].

$$\frac{E\beta}{RT_m^2} = A \exp(-E/RT_m) \quad (6)$$

따라서, $\ln(\beta/T_m^2)$ 와 $1/T$ 의 관계를 Fig. 2에 나타내었으며, 이때 기울기로부터 활성화에너지를 구하였는데, 활성화에너지는 LG탄 비산재는 125.8 kJ/mol, KPU탄 비산재는 164.2 kJ/mol이었다. 이전의 아역청탄의 열분해와 CO₂ 가스화 특성 연구에 사용된 석탄에는 휘발분이 38.5%와 40.8%(dry basis)가 포함되어 있기 때문에 열분해 특성에 대한 해석결과를 예측하는데 쉽게 접근하였지만, 본 연구에서 사용한 시료의 휘발분은 1.9%와 3.2%(dry basis)를 포함하고 있어 Fig. 1에서 보는바와 같이 승온속도가 증가함에 따라 무게변화에 대한 곡선의 차이가 명확하게 나타나지 않았다. 즉, 본 연구에서 사용한 비산재들의 CO₂ 가스화 특성에 휘발분의 영향은 크지 않을 것으로 판단된다.

3-2. 비산재 최의 CO₂ 가스화

비산재 최는 수분과 휘발분이 제거된 상태이며, 남아있는 고정탄소는 O₂, H₂O, CO₂ 등과 같은 산화제와 반응하여 CO와 H₂를 발생한다. 일부는 수성가스전환반응(CO+H₂OCO₂+H₂)으로 CO₂를 생성시킨다. 비산재의 가스화에 대한 연구는 전무한 실정이며, 석탄가스화에 대해서는 초기에 산화제인 H₂O와 CO₂가 가스화속도(dx/dt)와 H₂의 생산성에 미치는 영향이외에 국내·외의 많은 연구자들이 이에 대한 속도론적 접근을 고찰하여 보고하였다. 석탄가스화 반응에 대한 다양한 속도식 모델들이 보고되었는데, 이들 중 많은 연구자들이 수축 핵 모델(Shrinking core model)과 균일반응 모델(Homogeneous

Table 2. Activation energy of fly ash using Kissinger's method for pyrolysis

	LG fly ash	KPU fly ash
E (kJ/mol)	125.8	164.2
Correlation coefficient	0.999	0.999

model)을 사용하여 석탄 및 산화제의 종류에 따라 속도식을 도출하였다[12,13]. 최근에는 석탄의 최 가스화에 대하여 랜덤 기공 모델(Random pore model)을 이용하여 속도론적 해석에 대한 연구가 보고되었다[14-17]. 본 연구에서는 비등온법을 이용하여 비산재 최의 CO₂ 가스화반응에 대해 상기의 세 가지 모델에 적용하여 서로 비교하였다.

3-2-1. 수축 핵 모델(Shrinking core model)

수축 핵 모델에서 비산재 최의 가스화반응은 입자의 외부표면에서 시작하여 점차 내부로 이동되어 최 입자의 직경이 감소하고, 최 입자의 표면 근처에서 일어나는 화학반응이 율속 단계가 된다. 이때 식 (5)에서 반응차수는 2/3로 표현되며, 식 (7)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dx}{dt} = A e^{-E/RT} (1-x)^{2/3} \quad (7)$$

본 연구에서와 같이 비등온의 실험에서는 식 (8)를 도입하여 식 (9)와 같이 나타낼 수 있다.

$$T = \beta t + T_0 \quad (8)$$

$$x \cong 1 - \left[1 - \frac{RT^2}{3\beta E} A e^{-E/RT} \right]^{3/2} \quad (9)$$

상기의 식 (9)를 선형화하기 위해 아래와 같이 표현할 수 있으며, 좌변과 1/T의 plot으로부터 빈도인자와 활성화 에너지를 구할 수 있다.

$$\ln \left[\frac{3(1-(1-x)^{1/3})}{T^2} \right] = \ln \left(\frac{AR}{\beta E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (10)$$

Fig. 3에는 수축 핵 모델을 적용한 비산재 최들의 CO₂ 가스화반응의 결과를 도시하였는데, 기울기는 -E/R이며 y축 절편은 $\ln(AR/\beta E)$ 이다. Table 3에서 볼 수 있듯이 LG와 KUP 비산재 최들의 CO₂ 가스화반응에서 활성화 에너지는 193.4와 91.7 kJ/mol이었으며, 빈도인자는 3.24×10^4 과 0.38 1/s으로 큰 차이를 보였다.

3-2-2. 균일반응 모델(Homogeneous model)

균일반응 모델은 화학반응을 율속 단계로 가정하는 모델이며, 비

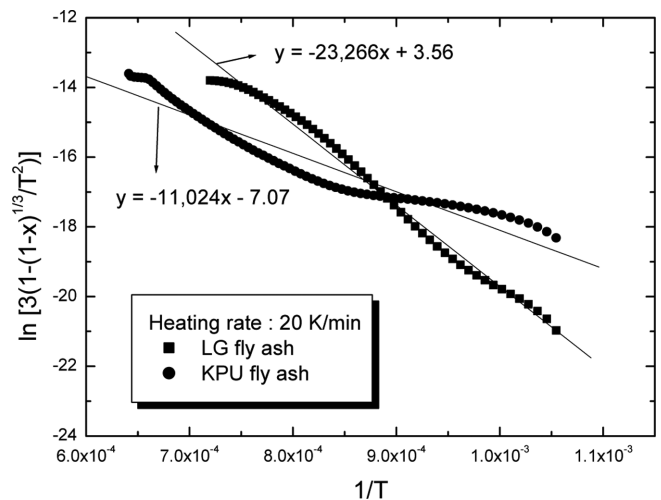


Fig. 3. Kinetic analysis of two fly ash char-CO₂ gasification by the shrinking core model (SCM).

Table 3. Kinetic parameters of fly ash char CO₂ gasification by the shrinking core model, homogeneous model and random pore model

Model	Activation energy/Frequency factor	LG fly ash	KPU fly ash
Shrinking core model	E (kJ/mol)	193.4	91.7
	A (1/s)	3.28E+04	0.38
	Correlation coefficient	0.9899	0.9236
Homogeneous model	E (kJ/mol)	200.8	162.7
	A (1/s)	8.11E+04	4.33E+02
	Correlation coefficient	0.9845	0.9543
Random pore model	E (kJ/mol)	190.7	198.3
	A (1/s)	8.61E+06	2.47E+06
	Parameter of pore structure, (-)	0.483	0.479

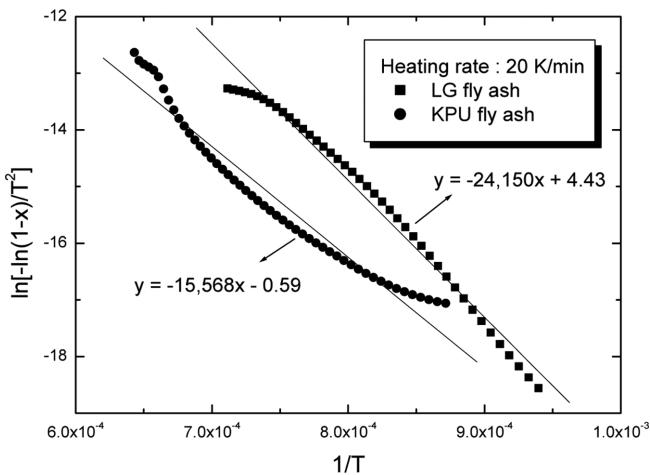


Fig. 4. Kinetic analysis of two fly ash char-CO₂ gasification by the homogeneous model (HM).

산재 최의 입자가 전체적으로 균일하게 가스화 반응에 진행되는 것으로 가정한 모델이다. 식 (5)에서 반응차수 n은 1이며, 식 (12)과 같이 시간과 전환율을 도시하여 Fig. 4와 같이 속도상수와 활성화 에너지를 쉽게 얻을 수 있다.

$$x \cong 1 - \exp\left[-\frac{RT^2}{\beta E} A e^{-E/RT}\right] \quad (11)$$

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-x)}{T^2}\right] = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (12)$$

활성화에너지와 빈도인자는 Table 3에 나타내었는데, LG 비산재 최의 경우 수축 핵 모델에서 얻은 값과 유사하게 나타났다. 하지만 KPU 비산재 최의 경우에는 활성화에너지는 두 배 정도의 차이가 보였으며, 빈도인자의 경우에는 약 1,000배 이상의 차이를 보여 비산재 최의 CO₂ 가스화에 대하여 수축 핵 모델에 근접한 것으로 확인되었다.

3-2-3. 랜덤 기공 모델(Random pore model)

랜덤 기공 모델은 최 입자가 가스화하는 동안 물리적 구조 변화를 고려하는 모델로서, 미반응 시료의 기공에 대한 물리적 특성을 고려하여 Miura와 Silveston[14]은 속도식을 다음과 같이 표현하였다.

$$\frac{dx}{dt} = A \exp(-E/RT)(1-x)[1-\psi \ln(1-x)]^{1/2} \quad (13)$$

여기서, ψ는 기공 표면적(S), 기공 길이(L), 실제 밀도(ρ) 등과 같은 기공의 구조특성에 대한 변수로서 식 (14)과 같이 표현된다.

$$\psi = \frac{4\pi L_0}{\rho_c S_0^2} \quad (14)$$

식 (13)를 F(x)와 G(x) 함수를 도입하여 다시 정리하면 다음과 같다.

$$F(x) = \ln\left(\frac{dx/dt}{1-x}\right) = \ln G(x) - \frac{E}{RT} \quad (15)$$

$$G(x) = A[1-\psi \ln(1-x)]^{1/2} \quad (16)$$

식 (16)의 양변에 제곱을 취하면 다음의 식 (17)과 같이 표현된다.

$$G(x)^2 = A^2 - A^2 \psi \ln(1-x) \quad (17)$$

여기서, 랜덤 기공 모델을 전환율에 대해 정리하면 식 (18)과 같이 나타낼 수 있다.

$$x \cong 1 - \exp\left[-\frac{RT^2}{\beta E} A e^{-E/RT} \left(1 + \frac{\psi}{4} \left(\frac{RT^2}{\beta E}\right) A e^{-E/RT}\right)\right] \quad (18)$$

Fig. 5에는 전환율이 0.3, 0.5, 0.7인 경우에 대하여 각각의 승운 조건에서 얻은 값으로부터 F(x)와 1/T에 대해 도시하였으며, 이때 기울기는 -E/RT, 절편은 lnG(x)이다. Fig. 5로부터 활성화 에너지를 얻

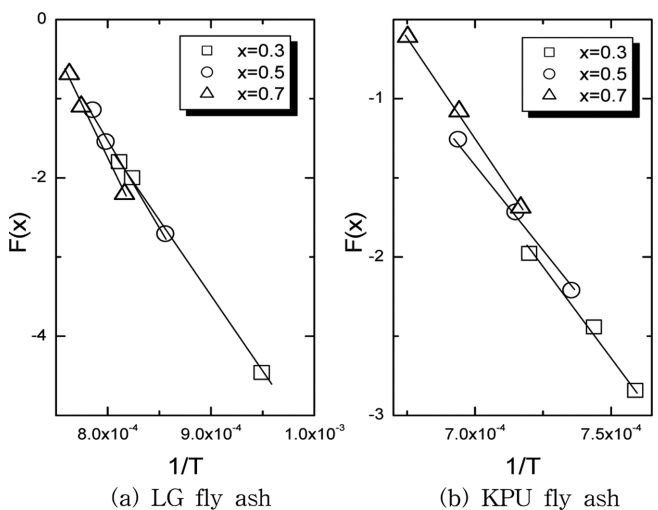


Fig. 5. The Arrhenius's plots of F(x) vs. 1/T for two fly ash char-CO₂ gasification by the random pore model (RPM).

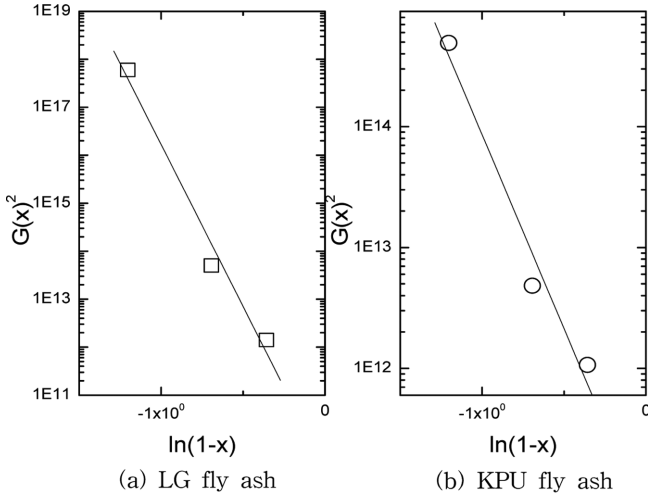


Fig. 6. The relationship between $G(x)^2$ and $\ln(1-x)$ for two fly ash char- CO_2 gasification by the random pore model (RPM).

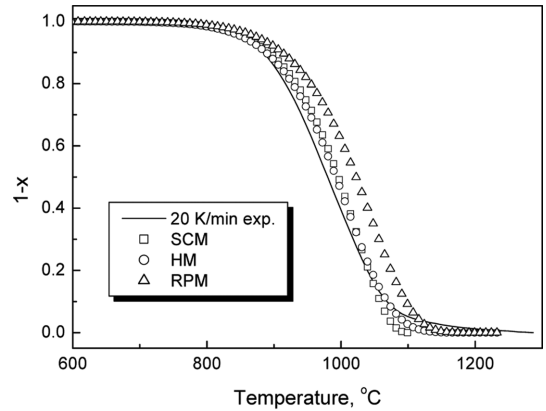
을 수 있으며, Fig. 6과 같이 $G(x)^2$ 와 $\ln(1-x)$ 의 plot으로부터 빈도인자와 기공의 구조특성에 대한 변수인 ψ 를 얻을 수 있다. 이의 결과로부터 활성화 에너지와 빈도인자를 Table 3에 나타내었다. 랜덤 기공 모델에서 얻은 활성화 에너지는 다른 모델에서의 값보다 매우 낮은 결과를 보였다.

3-2-4. 모델들의 실험값과 비교

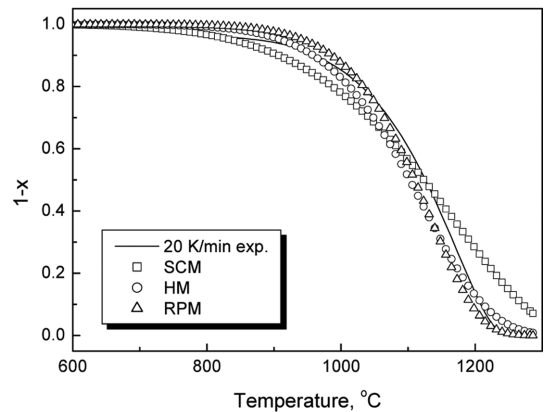
상기의 비산재 최의 CO₂ 가스화반응을 수축 핵 모델(SCM), 균일반응 모델(HM), 랜덤 기공 모델(RPM)들에 적용하여 Table 3과 같이 활성화 에너지와 빈도인자와 같은 속도식의 변수들을 얻을 수 있었다. LG탄의 비산재 최의 경우, 세 모델에 대하여 활성화 에너지는 190.7~200.8 kJ/mol의 범위로서 근사한 값을 보였다. 반면 KPU탄 비산재 최의 경우, 균일반응 모델에서는 162.7 kJ/mol, 랜덤 기공 모델에서는 198.3 kJ/mol로 크게 차이가 없었지만 수축 핵 모델을 적용하였을 때에는 91.7 kJ/mol로 매우 낮은 값을 보였다. 활성화 에너지, 빈도인자 및 비산재 최의 기공특성에 대한 변수들을 적용하여 식 (5), (7), (14)들로 각각의 모델 값을 얻을 수 있다.

Fig. 7에는 전환율(1-x)에 대하여 실험값과 모델 값들을 도시하였으며 이의 오차 %를 Table 4에 정리하여 나타내었다. LG탄 비산재 최는 균일반응 모델에서 오차 값이 2.54%로 비교적 잘 묘사되었지만, 랜덤 기공 모델에서는 7.87%로 비교적 큰 오차 값을 얻었다. 이 비산재의 경우에는 고정탄소의 함량이 매우 낮아 입자의 크기가 작아지면서 가스화반응이 일어나는 수축 핵 모델이나 가스화 반응에서 물리적 구조 변화에 영향을 받는 랜덤 기공 모델에는 적합하지 않는 것으로 판단된다. 즉, 균일반응 모델과 같이 반응차수는 1.0으로 단순한 가스화 반응이 일어난다고 볼 수 있다.

한편, KPU탄 비산재 최의 경우에는 랜덤 기공 모델에 대하여 가장 낮은 3.18%의 오차 값을 보여 잘 묘사되었음을 Fig. 7에서 확인할 수 있었다. 수축 핵 모델에 대하여는 4.36%로써 Fig. 7(b)에서 보는 바와 같이 (1-x)가 0.5이상의 전환율에서 실험값 보다 낮았으며, 0.5 이하에서는 오히려 높아 0.2부터는 실험값과의 차이가 매우 크게 나타났다. 이상과 같이 수축 핵 모델, 균일반응 모델, 랜덤 기공 모델 등을 비산재 최의 CO₂ 가스화에 적용한 결과 시간이 지남에 따라 최 입자가 축소되는 수축 핵 모델의 경우에는 크지는 않지



(a) LG fly ash



(b) KPU fly ash

Fig. 7. Comparison of experimental and fitted values with various models for fly ash char- CO_2 gasification.

Table 4. Deviation between the experimental and calculated conversion (1-x) in Fig. 7

Model	Dev, 1-x (%)		
	Shrinking core model	Homogeneous model	Random pore model
LG fly ash	3.87	2.54	7.87
KPU fly ash	4.36	4.03	3.18

만 타 모델에 비해 실험값과 오차가 크게 나타났다.

Table 5에는 비산재 최의 CO₂ 가스화반응에 대한 본 연구의 결과와 문헌에 보고된 석탄-최의 CO₂ 가스화반응에 대한 결과들을 비교하여 나타내었다. 여기서, 비산재 최의 CO₂ 가스화반응은 LG탄 비산재의 경우에는 균일반응 모델이며, KPU탄 비산재의 경우에는 랜덤 기공 모델을 적용한 결과들이다. 비산재 최의 CO₂ 가스화반응에서의 활성화 에너지는 문헌의 석탄 최에 대한 것보다 비교하여 전반적으로 높은 값을 얻어 반응성이 낮은 것으로 확인되었으며, 이는 CO₂ 가스화반응에 참여하는 고정탄소의 함량이 낮기 때문인 것으로 판단된다.

본 연구에서 사용한 비산재 최는 석탄을 가스화하고 얻은 시료이므로 기존의 석탄 최에 비해 고정탄소의 함량이 낮다. 하지만, KPU탄 비산재는 55.4%(42.9%의 회재 포함)의 비교적 높은 고정탄소가 함유되어 있어 석탄 최의 산소에 의한 가스화[14]와 바이오매스와

Table 5. Kinetic data for CO₂ gasification of coal char & fly ash char

Authors	Coal or fly ash	Activation energy E (kJ/mol)	Frequency factor A (1/min)	Reaction order n(-)	Model
Kang et al.[13]	ABK (sub-bituminous) coal	172.6	4.47E+04	2/3	Shrinking core
	Lignite	183.0	2.10E+05		
Ochoa et al.[18]	Sub-bituminous coal High volatile bituminous coal	35.5		0.57	Random capillary Random pore
		37.3		0.56	
		37.3		0.56	
		39.4		0.58	
Sun et al. [19]	Bituminous coal	239.0	-	2/3	Shrinking core
Zhang et al. [20]	Chinese anthracite	151.5	9.17E+03	2/3	Shrinking core
		165.1	2.67E+04		
		198.0	8.78E+05		
		146.4	4.51E+03		
		152.2	7.76E+03		
This work	LG fly ash	200.8	8.11E+04	1.0	Homogeneous Random pore
	KPU fly ash	198.3	2.47E+06	-	

혼합된 석탄 최의 스팀가스화[16]의 결과와 유사하게 랜덤 기공 모델에 잘 묘사되었음을 확인할 수 있었다. 높은 고정탄소를 함유하였을 경우 기공의 구조적 특성에 영향을 받아 랜덤 기공 모델에 적합한 것으로 판단된다.

반면에, LG탄 비산재는 32.5%(65.4%의 회재 포함)의 낮은 고정탄소를 함유하고 있어 기공의 구조적 특성보다는 균일반응 모델과 같이 최 입자가 전체적으로 가스화 반응에 참여하는 단계로 진행되는 것으로 Table 4와 Fig. 7에서 확인할 수 있었다.

4. 결 론

비산재의 휘발분에 대한 열분해와 비산재 최의 CO₂ 가스화반응에 대한 속도론적 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 비산재들의 열분해에서 활성화 에너지는 Kissinger 법으로 쉽게 얻을 수 있었는데, 비산재들에 함유된 휘발분이 매우 낮기 때문에 승온속도에 따른 열분해곡선이 명확하게 구별되지 않았다.

(2) 비산재 최의 CO₂ 가스화반응에 세 모델들에 적용하였는데, LG탄 비산재 최는 낮은 고정탄소의 함량으로 인하여 반응차수가 1.0인 균일반응 모델에 잘 묘사되었으며, 반면에 KPU탄 비산재 최는 비교적 높은 고정탄소가 함유되어 있어 석탄 최의 가스화에 많이 적용되고 있는 랜덤 기공 모델에 잘 묘사되었다.

(3) 비산재 최의 CO₂ 가스화반응에 대한 결과, 석탄 최에 대한 것과 비교하여 전반적으로 높은 값을 얻어 반응성이 낮은 것으로 확인되었으며, 이는 CO₂ 가스화반응에 참여하는 고정탄소의 함량이 낮기 때문인 것으로 판단되었다.

감 사

본 연구는 2011년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 2011T100200037).

References

- IEA, World energy outlook, International Energy Agency, (2007).
- Wood, D. A., Nwaoha, C. and Towler, B. F., "Gas-to-liquids (GTL):

- A Review of An Industry Offering Several Routes for Monetizing Natural Gas," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **9**, 196(2012).
- Kopyscinski, J., Schildhauer, T. J. and Biollaz, S. M. A., "Production of Synthetic Natural Gas (SNG) from Coal and Dry Biomass-A Technology Review from 1950 to 2009," *Fuel*, **89**, 1763(2010).
- ASIACHEM™ - The Coal Chemical Consultancy, 2010.
- Garcia, G. O., Douglas, P., Croiset, E. and Zheng, L., "Techno-economic Evaluation of IGCC Power Plants for CO₂ Avoidance," *Energy Conv. Manag.*, **47**, 2250(2006).
- Gnanapragasam, N., Reddy, B. and Rosen, M., "Reducing CO₂ Emissions for an IGCC Power Generation System: Effect of Variations in Gasifier and System Operating Conditions," *Energy Conv. Manag.*, **50**, 1915(2009).
- Trommer, D. and Steinfeld, A., "Kinetic Modeling for the Combined Pyrolysis and Steam Gasification of Petroleum Coke and Experimental Determination of the Rate Constants by Dynamic Thermogravimetry in the 500-1520 K Range," *Energy Fuels*, **20**, 1250(2006).
- Blissett, R. S. and Rowson, N. A., "A Review of the Multi-component Utilisation of Coal Fly Ash," *Fuel*, **97**, 1(2012).
- Ahmaruzzaman, M., "A Review on the Utilization of Fly Ash," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **36**, 327(2010).
- Kim, S. J., Lee, C. G., Song, P. S., Yun, J. S., Kang, Y., Kim, J. S. and Choi, M. J., "Characteristics of Pyrolysis and Combustion Kinetics of Waste Polystyrene," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 634(2003).
- Kissinger, H. E., "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis," *Anal. Chem.*, **29**, 1702(1957).
- Molina, A. and Mondragón, F., "Reactivity of Coal Gasification With Steam and CO₂," *Fuel*, **77**, 1831(1998).
- Kang, S. H., Ryu, J. H., Park, S. N., Byun, Y. S., Seo, S. J., Yun, Y. S., Lee, J. W., Kim, Y. J., Kim, J. H. and Park, S. R., "Kinetic Studies of Pyrolysis and Char-CO₂ Gasification on Low Rank Coals," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **49**, 114(2011).
- Miura, K. and Silveston, L. P., "Analysis of Gas-solid Reaction by use of a Temperature-programmed Reaction Technique," *Energy Fuels*, **3**, 243(1989).
- Sangtong-Ngam, K. and Narasingha, H., "Kinetic study of Thai-lignite Char Gasification Using the Random Pore Model," *Thammasat Int. J. Sc. Tech.*, **13**, 16(2008).

16. Feroso, J., Gil, M. V., Pevida, C., Pis, J. J. and Rubiera, F., "Kinetic Models Comparison for Non-isothermal Steam Gasification of Coal-biomass Blend Chars," *Chem. Eng. J.*, **161**, 276 (2010).
17. Liu, H., Luo, C. H. and Kaneko, M., "Unification of Gasification Kinetics of Char in CO₂ at Elevated Temperatures with a Modified Random Pore Model," *Energy Fuels*, **17**, 961(2003).
18. Ochoa, J., Cassanello, M. C., Bonelli, P. R. and Cukierman, A. L., "CO Gasification of Argentinean Coal Chars: a Kinetic Characterization," *Fuel Process. Technol.*, **74**, 161(2001).
19. Sun, Z. Q., Wu, J. H. and Zhang, D., "CO₂ and H₂O Gasification Kinetics of a Coal Char in the Presence of Methane," *Energy Fuels*, **22**, 2160(2008).
20. Zhang, L., Huang, J., Fang, Y. and Wang, Y., "Gasification Reactivity and Kinetics of Typical Chinese Anthracite Chars with Steam and CO₂," *Energy Fuels*, **20**, (2006).