

다양한 등급의 17종 석탄의 CO<sub>2</sub> 가스화 반응특성 연구김수현<sup>†,†</sup>, 유지호<sup>†\*</sup>, 전동혁<sup>†</sup>, 이시훈<sup>†</sup>, 이영우<sup>†\*</sup><sup>†</sup>한국에너지기술연구원 청정연료연구단  
305-343 대전광역시 유성구 가정로 152<sup>†</sup>충남대학교 녹색에너지기술전문대학원  
305-764 대전광역시 유성구 대학로 99

(2013년 7월 31일 접수; 2013년 9월 4일 수정본 접수; 2013년 9월 4일 채택)

Characterization of CO<sub>2</sub> Gasification of 17 Coals With Regard to Coal RankSoohyun Kim<sup>†,†</sup>, Jiho Yoo<sup>†\*</sup>, Donghyuk Chun<sup>†</sup>, Sihyun Lee<sup>†</sup>, and Young Woo Rhee<sup>†\*</sup><sup>†</sup>Clean Fuel Department, Korea Institute of Energy Research  
152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea<sup>†</sup>Graduate school of Green Energy Technology, Chungnam National University  
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received for review July 31, 2013; Revision received September 4, 2013; Accepted September 4, 2013)

## 요 약

휘발분 21~57 wt%를 포함하는 17종의 다양한 등급의 석탄에 대하여 CO<sub>2</sub> 가스화 반응을 수행하였다. TGA를 이용하여 CO<sub>2</sub> 가스화 반응을 실시한 후 열분해 조건(N<sub>2</sub>)에서의 거동과 비교하였다. N<sub>2</sub> 분위기에서 온도 증가에 따른 무게 감량은 석탄 내 휘발분 함량에 비례하였고, CO<sub>2</sub> 가스화 반응성도 휘발분 증가에 따라 증가하였으나 열분해 대비 분산된 모습을 보였다. 석탄 내 산소 기능기들은 상대적으로 반응성이 크며, 이에 따라 O/C 비율의 증가는 CO<sub>2</sub> 가스화 반응성의 증가로 나타났다. 하지만 H/C 비율 및 가스화 반응의 촉매 역할을 담당할 수 있는 회분의 함량은 CO<sub>2</sub> 반응성과 유의할만한 상관관계를 나타내지 않았다. 이러한 반응 특징은 수증기 가스화 반응과 유사하였으며 고정층 반응기에서 얻어진 CO<sub>2</sub> 가스화 결과와 일치하였다.

**주제어** : CO<sub>2</sub> 가스화, 석탄 가스화, 석탄 등급, 열분해, 휘발분

**Abstract** : This paper presents results on CO<sub>2</sub> gasification of 17 raw coals containing a wide range of volatile matter (21-57 wt%). The gasification is performed using a TGA under CO<sub>2</sub> and also under N<sub>2</sub> atmosphere. An amount of weight loss with increasing temperature is proportional to that of volatile matter in a coal under N<sub>2</sub> atmosphere. Reactivity of CO<sub>2</sub> gasification also increases with a content of volatile matter. However, the correlation is a little scattered. Oxygenated functional groups in a coal are generally reactive and therefore, an increase in O/C ratio leads to enhanced reactivity. However, CO<sub>2</sub> reactivity is affected by neither H/C ratio nor a content of ashes that possibly activate the gasification reaction. These findings are also applicable to steam coal gasification and the reactivity series are confirmed in the test at a fixed bed reactor.

**Keywords** : CO<sub>2</sub> gasification, Coal gasification, Coal rank, Pyrolysis, Volatile matter

## 1. 서 론

최근 급격히 높아진 유가와 전력사용의 증가는 비교적 저렴하며 풍부한 매장량을 가진 석탄에 대한 수요를 증가시켰다[1]. 지난 십 년 동안 석탄은 세계 에너지 수요 증가분 중 약 50%를 담당하였고, 최근 국내 전력생산의 약 40%를 차지하고 있으며 상대적으로 생산 단가가 낮아 전력가격 안정화에 중요한 역할을 한다[2,3]. 전력 통계시스템에서 발표한 결과에 의하

면 2011년 1차 에너지소비 263.2 Mtoe 중 석탄은 약 30%를 차지하였으며 2010년 대비 5% 이상 사용량이 증가하였다[3].

최근 들어 석탄의 에너지원으로서의 중요성이 다시 부각되고 있는데, 이는 높은 공급 안정성과 경제성에 기인하며, 향후 100년 이상은 에너지원으로서 핵심 역할을 담당할 것이 예상된다. 그러나 석탄 사용은 지구온난화의 주범인 CO<sub>2</sub> 발생을 야기한다. 2010년 기준 세계 CO<sub>2</sub> 배출량은 약 330억 톤으로, 이 중 석탄사용에 의한 CO<sub>2</sub> 배출은 2010년 133억 톤으로 전체 배출량의 약 30%를 차지한다[4,5]. 현재 석탄을 사용하면서 CO<sub>2</sub>를 저감하기 위한 연구가 활발히 진행 중이며, 단기적으로는 초임계 화력 발전소(ultra super critical thermal power

\* To whom correspondence should be addressed.

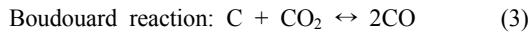
E-mail: jyoo@kier.re.kr, ywrhee@cnu.ac.kr

doi:10.7464/ksct.2013.19.3.333

plant, USC)와 석탄가스화복합화력발전(integrated gasification combined cycle, IGCC) 등의 발전 효율 향상을 통한 CO<sub>2</sub> 저감 과 장기적이며 궁극적으로는 CO<sub>2</sub> 포집 및 저감(CO<sub>2</sub> capture and storage, CCS)에 의한 방법이 개발되고 있다.

최근에는 석탄의 청정 이용 기술로서 가스화 공정에 많은 투자가 이루어지고 있으며, 이를 통해 생성된 합성가스는 정제 후 IGCC 발전에 이용하거나 화학원료 및 수소 등으로 전환되어 고급화된다[11-13].

석탄의 가스화는 동시 다발적인 아래의 반응 (1)-(3)에 의해 일어나며 H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 등의 생성물을 얻는다.



석탄 가스화 연구는 주로 수증기가 첨가된 반응(반응 (1), (2))에 초점을 두고 진행되었다[14-17]. 이때 가스 분자에서 유래된 산소 원자가 고체 탄소로 이동하여 반응이 일어나며, 또한 표면의 탄소 원자가 고체 물질로부터 손실되어 분해가 일어난다고 알려져 있다[18]. 하지만 수성가스전이반응(water-gas shift reaction)에 의해 생성된 CO<sub>2</sub>의 석탄과의 반응(반응 (3))은 상대적으로 덜 연구되었으며, 특히 석탄의 등급에 따른 영향은 수증기와 CO<sub>2</sub> 혼합물 조건에서 주로 연구되었고, 수증기

를 제외한 순수 CO<sub>2</sub> 반응은 제한적으로만 보고되었다[19,20]. Boudouard 반응에 의해 생성된 CO는 수증기에 의해 H<sub>2</sub> 생산에 기여할 수 있으며, 결국 전체 반응의 수율 및 H<sub>2</sub>와 CO생성물 비율 결정에 중요한 역할을 한다. 이에 본 연구에서는 Boudouard 반응의 석탄 등급에 따른 의존성을 6개국에서 생산된 17종의 다양한 종류의 석탄을 대상으로 알아보았다.

1900년대 초반에 CO<sub>2</sub>와 탄소의 반응에 의해 CO가 생성됨이 최초로 알려진 이후, 그 반응성은 반응 사이트의 수에 의존한다는 것이 보고되었다[21,22]. 탄소 함량이 80% 이하로 낮은 석탄의 수증기 가스화(steam gasification) 반응의 경우 탄소 함량은 반응성과 큰 상관관계가 없었으며, 산소 기능기 및 회분에 포함된 촉매 성분들의 함량이 더욱 큰 영향력을 갖는다고 보고되었다[23]. 하지만 탄소 함량이 80% 이상인 고등급 석탄의 경우 탄소 함량의 증가에 따라 반응성이 감소하는 경향이 분명하게 나타났다. 본 연구에서는 우선 다양한 등급의 석탄에 대해 TGA를 이용하여 CO<sub>2</sub> 가스화 및 N<sub>2</sub> 분위기에서 온도에 따른 무게 변화를 측정하였다. 얻어진 결과는 휘발분, 회분, 탄소 함량, 그리고 원소분석 결과를 고려하여 분석하였다. 또한 고정층 반응기에서 얻어진 가스화 결과와 비교하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료의 선정

실험용 시료인 17가지 석탄은 러시아, 호주, 인도네시아, 중국, 캐나다, 몽고 등 6개 국에서 얻은 것으로 21-57 wt%의 넓은 휘발분 분포를 갖는다. 각각의 석탄은 75 μm 이하의 입

**Table 1.** Proximate/ultimate analysis and calorific values of 17 coals

	Name	Code	Country	Proximate analysis (wt%)*				Ultimate analysis (wt%)**					HHV (kcal/kg)
				Moisture	Volatile matter	Fixed carbon	Ash	C	H	N	O	S	
1	Posco	PO	Australia	1.3	21.3	69.0	9.8	85.8	3.7	1.3	2.8	6.4	8,596
2	Denisobar	DE	Russia	3.0	28.3	57.4	14.3	91.5	4.1	1.2	2.9	0.3	6,688
3	Minmetal	MI	China	4.9	30.5	57.6	11.9	82.3	4.8	1.0	10.6	1.2	7,056
4	Mt. Arthur	MT	Australia	4.7	31.5	51.2	17.3	78.4	5.5	2.2	12.8	1.1	6,433
5	Drayton	DR	Australia	2.9	33.6	53.7	12.7	83.8	5.8	1.8	8.0	0.6	6,530
6	Kideco	KI	Indonesia	7.4	36.3	57.2	6.5	80.5	5.3	0.9	12.9	0.4	6,561
7	Suek	SU	Russia	6.0	37.8	44.3	17.9	73.5	5.7	1.7	18.3	0.8	6,032
8	Shenhua	SH	China	7.4	38.8	48.3	12.9	76.7	5.7	1.1	15.7	0.8	6,465
9	Coal Valley	CO	Canada	8.0	39.8	46.3	13.9	72.9	5.6	1.1	19.6	0.8	6,088
10	Datong	DA	China	5.1	38.9	50.8	10.2	83.9	4.0	0.9	10.4	0.8	5,865
11	Cyprus	CY	Australia	13.2	45.3	48.6	6.1	76.4	6.2	1.4	15.7	0.2	6,700
12	SK	SK	Indonesia	17.0	49.9	35.2	14.9	75.7	4.3	1.3	18.4	0.3	4,806
13	Mongol	MO	Mongolia	11.9	48.4	38.1	13.5	76.3	4.3	0.7	18.5	0.2	4,996
14	Wira	WI	Indonesia	4.9	47.8	39.5	12.8	74.6	6.6	1.5	16.1	1.3	6,766
15	Eco	EC	Indonesia	11.1	53.5	42.4	4.1	69.9	5.2	0.9	23.9	0.1	5,880
16	Samhwa	SA	Indonesia	6.7	56.3	41.6	2.2	71.9	5.2	1.0	21.8	0.0	4,554
17	Roto	RO	Indonesia	6.7	56.7	39.4	3.9	71.4	5.6	0.7	22.2	0.1	5,540

\*: dry \*\*: dry & ash-free

자크기로 분쇄하여 사용하였다. 시료들의 공업분석, 원소분석 및 발열량 결과를 Table 1에 나타내었다. 17종 석탄은 고정탄소 함량에 따라 4,500-8,600 kcal/kg의 발열량을 나타내며 회분은 2-18 wt% 함유한다(Table 1). 원소분석 결과는 등급이 낮을수록 석탄의 산소함유량이 증가함을 보여준다[24].

2.2. TGA를 이용한 열분해 및 가스화 실험

17종의 석탄에 대하여 각각 열분해(N<sub>2</sub>) 및 CO<sub>2</sub> 가스화 조건에서 승온에 따른 무게 변화 거동을 열중량 분석기(TGA, SDT 2960 simultaneous DTA-TGA, TA instruments)를 이용하여 알아보았다. 열분해는 100 cc/min 100% N<sub>2</sub> 가스를, CO<sub>2</sub> 가스화는 100 cc/min 100% CO<sub>2</sub>를 운반기체로 하여 진행하였다. 약 10 mg 시료를 넣은 후 실온에서 950 °C까지 10 °C/min 속도로 승온하였다.

2.3. 고정층 반응기에서의 CO<sub>2</sub> 가스화 실험

TGA 결과 및 휘발분 함량을 고려하여 4개 대표 석탄을 선정하고 이들을 대상으로 고정층 반응기에서 CO<sub>2</sub> 가스화 반응을 실시하였다. 반응 생성물인 H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO를 기체 크로마토그래피(GC, agilent 6890)를 이용하여 정량 분석하였다. 고정층 반응기의 공정도를 Figure 1에 나타내었다. 반응기는 석영관의 중간에 프리트(frit)를 장착하여 제작하였고, 0.1 g의 석탄시료를 프리트 위에 놓아 생성 가스만이 통과하도록 하였다.

시료의 바로 위에 열전대(thermocouple)를 넣어 반응기 온도를 제어하였다. 반응 온도(800 °C)로의 승온은 30 °C/min로 하였고 CO<sub>2</sub> TGA 실험과 동일하게 100 cc/min의 유량으로 100% CO<sub>2</sub>를 운반기체로 하여 실험을 진행하였다. 반응 부산물인 타르와 수분은 반응기 하단의 기름여과기와 2 °C Chiller를 통과한 후 제거하여, 생성 가스만이 GC에 도달하도록 하였다. GC의 전단 컬럼으로 Porapak N을 장착 후 N<sub>2</sub> 비교가스로 H<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>를 검출하였고, 후단에는 Porapak Q와 Molsieve

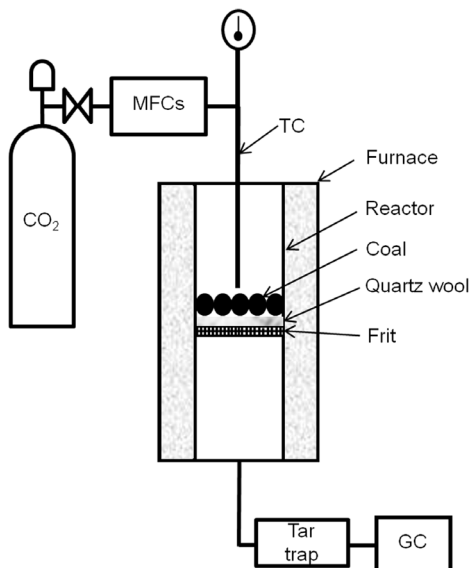


Figure 1. Schematic view of a fixed bed gasification reactor.

컬럼을 함께 사용하여 He 비교가스로 CO와 CO<sub>2</sub>를 검출하였다. 이때 열전도도 검출기(thermal conductivity detector, TCD)를 사용하였다. 오븐을 35 °C로 유지하며 12분 간격으로 측정하였고, 반응 시료가 200 °C에 이를 때 분석을 시작하였다.

2.4. 기타 분석

공업 분석(proximate analysis)은 미국 LECO사의 TGA-701 모델을 사용하여 ASTM D5142를 기준으로 실시하였다. 발열량 분석은 Parr 6400 CALORIMETER (PARR CO., USA)를 사용하여 진행하였다. C, H, N의 원소분석(ultimate analysis)은 truspec elemental analyzer (LECO CO., USA)를 이용하였고 S의 분석은 SC-432DR sulfur Analyzer (LECO CO., USA)로 KSE3708을 기준으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열분해 분위기(N<sub>2</sub>)에서의 TGA 실험

열분해 분위기(N<sub>2</sub>)에서 17종의 석탄에 대한 TGA 결과를 Figure 2(a)에 나타냈다. 석탄 간 서로 다른 수분 함량에 따

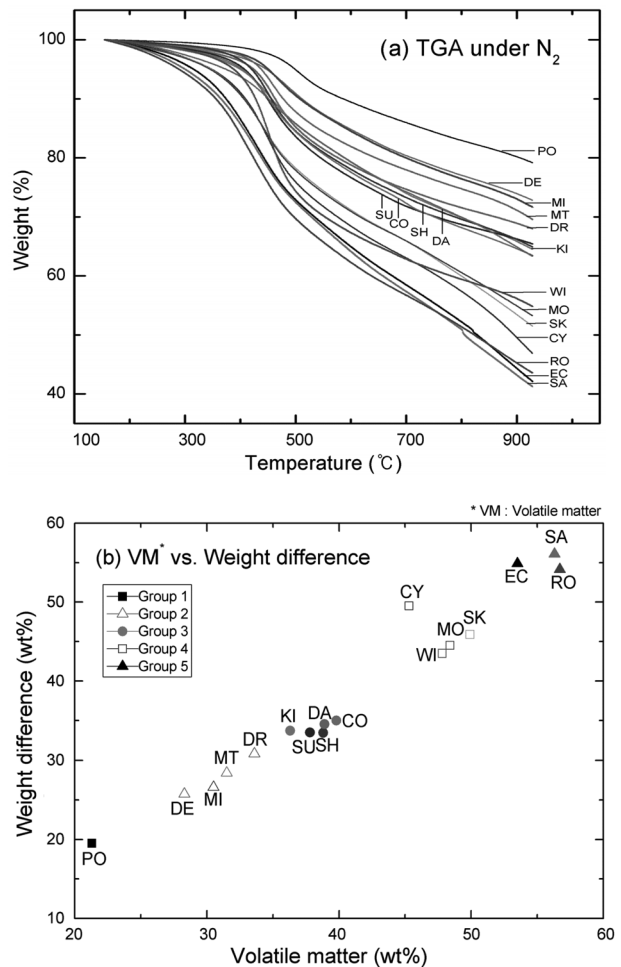


Figure 2. TGA result of N<sub>2</sub> atmosphere. (a) TGA result of 17 coals under N<sub>2</sub> atmosphere and (b) Volatile matter (wt%) versus weight difference (wt%) between 150 and 900 °C.

**Table 2.** Summary of TGA results under N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>: Weight remaining at 700, 800 and 900 °C

	Name	Code	VM (wt%)	wt% at 700 °C		wt% at 800 °C		wt% at 900 °C	
				N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
1	Posco	PO	21.3	86.14	85.38	83.14	83.00	80.49	80.76
2	Denisobar	DE	28.3	80.58	81.32	77.27	78.32	74.26	73.19
3	Minmetal	MI	30.5	80.16	79.65	76.66	76.29	73.39	71.65
4	Mt. Arthur	MT	31.5	78.17	77.01	74.99	74.52	71.59	71.59
5	Drayton	DR	33.6	74.84	74.75	71.74	71.91	69.17	68.22
6	Kideco	KI	36.3	74.32	74.33	70.18	69.10	66.30	56.42
7	Suek	SU	37.8	72.03	73.83	68.90	70.81	66.51	65.95
8	Shenhua	SH	38.8	73.52	73.81	69.85	69.98	66.56	60.86
9	Coal valley	CO	39.8	72.66	73.72	68.45	68.37	65.00	57.61
10	Datong	DA	38.9	74.47	74.55	70.28	68.71	65.46	54.56
11	Cyprus	CY	45.3	63.32	63.12	57.87	55.13	50.48	38.24
12	SK	SK	49.9	66.20	67.65	60.45	54.29	54.11	24.47
13	Mongol	MO	48.4	66.20	66.78	60.98	54.37	55.48	25.44
14	Wira	WI	47.8	63.05	62.92	59.62	59.93	56.51	55.31
15	Eco	EC	53.5	58.83	56.43	52.73	41.22	45.11	11.74
16	Samhwa	SA	56.3	57.68	56.32	51.46	42.34	43.89	9.32
17	Roto	RO	56.7	57.03	56.27	51.85	44.69	45.86	19.26

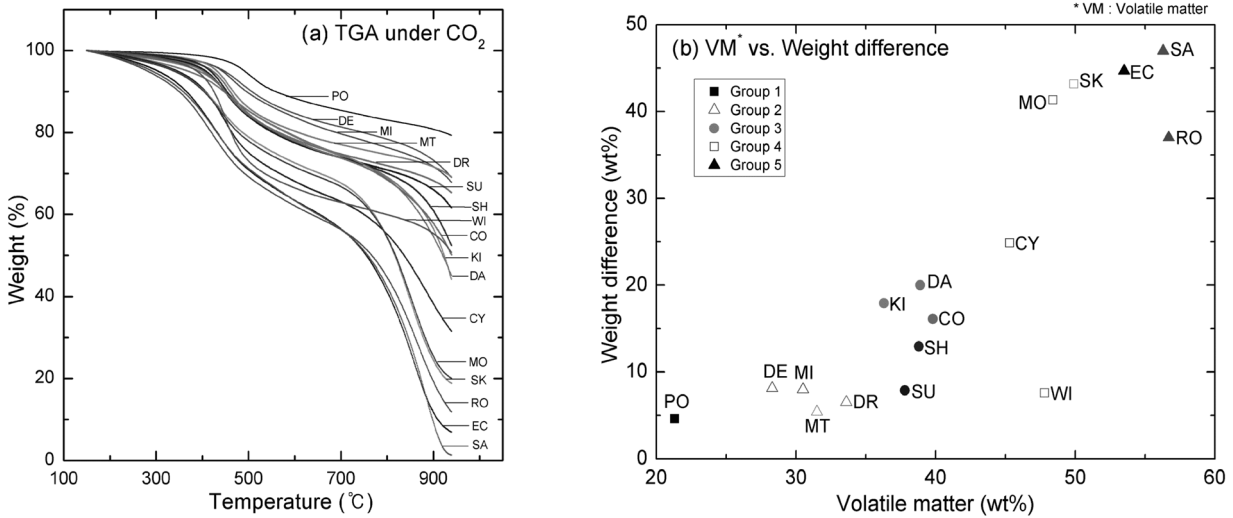
른 혼란을 막기 위해 150 °C에서 모든 수분이 증발되었다 가정하고, 이때 무게를 시작점으로 도시하였다. 탄종에 따라 무게 변화는 서로 다른 양상을 보였다. Table 1에 나타난 휘발분 함량을 기준으로 휘발분이 21.3 wt%인 Posco (PO)를 그룹1, 28.3~33.6 wt%인 Denisobar (DE), Minmetal (MI), Mt.Arthur (MT), Drayton (DR)을 그룹2, 36.3~39.8 wt%인 Kideco (KI), Suek (SU), Shenhua (SH), Coal valley (CO), Datong (DA)을 그룹3, 휘발분이 45.3~49.9 wt%인 Cyprus (CY), SK (SK), Mongol (MO), Wira (WI)를 그룹4, 그리고 휘발분이 53.5~56.7 wt%인 Eco (EC), Samhwa (SA), Roto (RO)를 그룹5으로 나눌 수 있다. 그룹1과 그룹2는 400 °C까지 적은 무게 감량을 나타내다 500 °C 이상에서 완만한 경사로 무게 감량을 보여줬다. 휘발분의 증가에 따라 무게 감량 시작 온도는 점차 낮아지며 그룹4에 이르면 150 °C부터 경사가 증가되어 300~500 °C영역에서는 급격한 무게감량이 일어났다. 열분해는 화학 결합이 열에너지에 의해 깨지면서 진행되는데 약한 결합은 저온에서, 강한 결합은 고온에서 분해된다. 그룹1, 그룹2와 같은 고등급 석탄은 탄소함량이 많으며 촘촘한 구조로 되어 있어 저온에서 비교적 안정하나, 탄소함량이 적고 산소 함량이 많은 그룹4, 그룹5와 같은 저등급 석탄은 다양한 기능기들과 성긴 구조로 되어 있어 낮은 온도에서 열분해가 진행된다[25,26].

Table 2는 공업분석 결과인 휘발분 함량과 17종 석탄의 700, 800, 900 °C에서 남은 석탄의 무게를 나타냈으며, 150~900 °C에서의 무게 변화를 Figure 2(b)에 휘발분 함량의 함수로 나타냈다. 휘발분이 가장 적게 포함된 PO (21.3 wt%)는 20% 정도의 낮은 무게 감량이 나타난 반면, 휘발분이 50 wt% 이상 포

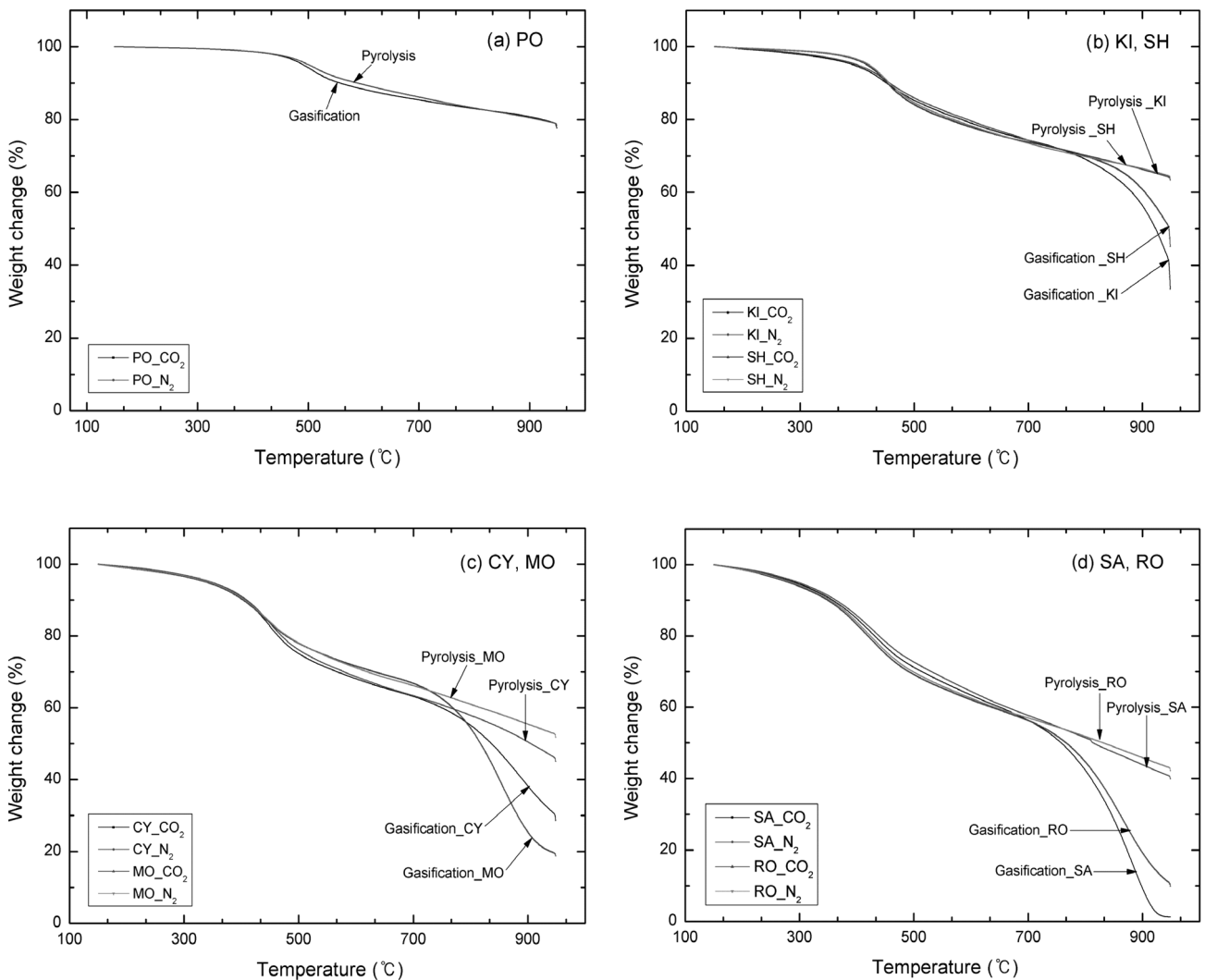
함된 EC, SA, RO는 55% 정도의 무게 감량을 나타냈다. 그림에서 볼 수 있듯이 휘발분 함량과 무게 변화는 선형의 비례관계를 나타냈다. 비교적 작은 분자들로 구성되는 휘발분은 함량이 높을수록 가스화 반응성 증가가 예상되므로 본 TGA 결과는 고정층 반응기에서의 가스화 실험탄 선정의 기본 자료로 이용하였다[24].

### 3.2. TGA를 이용한 CO<sub>2</sub> 가스화 실험

17개 석탄의 온도에 따른 CO<sub>2</sub> 가스화 반응성을 TGA를 이용하여 열분해와 동일한 온도 조건에서 평가하였다(Figure 3(a)). 모든 석탄들은 약 700 °C 이하에서 N<sub>2</sub> 분위기의 TGA 거동과 매우 유사하며, 이는 무게 감량의 대부분이 열분해에 기인함을 보여준다. 하지만 700 °C 이후 급격한 무게 변화를 보여주며 이를 통해 활발한 가스화 반응이 진행됨을 알 수 있었다. 무게 감량을 기준으로 유사한 감량 곡선을 보인 석탄들을 그룹별로 열분해와 가스화 반응의 온도 의존성을 비교하면, Figure 4와 같이 나타난다. 휘발분이 21.3 wt%인 PO는 950 °C에서도 CO<sub>2</sub> 가스화 반응은 거의 일어나지 않았다(Figure 4(a)). 즉 열분해와 유사한 무게 변화를 보여준다. 그룹3인 KI와 SH는 휘발분을 36.3~39.8 wt% 포함하며 약 800 °C까지는 열분해와 유사한 거동을 보이다가 온도 증가에 의해 CO<sub>2</sub> 가스화 반응이 일어나(Figure 4(b)), 이후 급격한 무게 감량을 보인다. 휘발분을 약 45.3~49.9 wt% 포함하는 그룹4에 속하는 CY와 MO는 약 740 °C까지 열분해와 거의 동일한 거동을 보인 후, 더 높은 온도에서 CO<sub>2</sub>에 의해 역시 급격한 감량이 일어났다(Figure 4(c)). 마지막으로 휘발분이 53.5~56.7



**Figure 3.** TGA result of CO<sub>2</sub> atmosphere. (a) TGA result of 17 coals under CO<sub>2</sub> atmosphere and (b) Volatile matter (wt%) versus weight difference (wt%) between 700 and 900 °C.



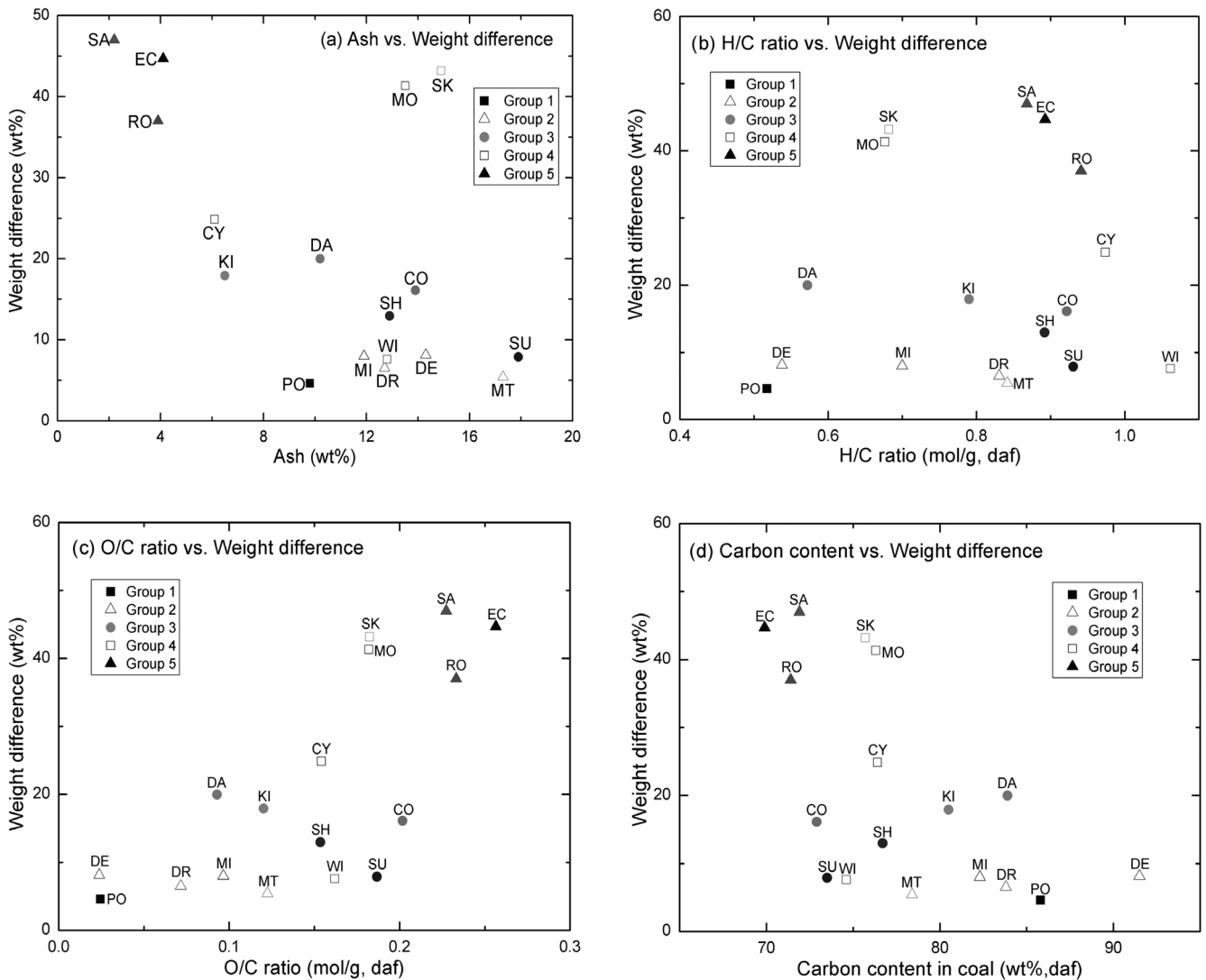
**Figure 4.** Comparison of TGA profile under N<sub>2</sub> (pyrolysis) and CO<sub>2</sub> (gasification). (a) Group 1: Posco (PO), (b) Group 3: Kideco (KI) and Shenhua (SH), (c) Group 4: Cyprus (CY) and Mongol (MO) and (d) Group 5: Samhwa (SA) and Roto (RO).

wt%인 SA와 RO는 700 °C 부근에서 CO<sub>2</sub> 가스화 반응이 급격하게 진행되었다(Figure 4(d)). 높은 휘발분을 포함하는 석탄이 일반적으로 더 낮은 온도에서 CO<sub>2</sub> 가스화 반응이 시작되었다. 즉 CO<sub>2</sub>에 의한 가스화 반응도 석탄 내의 휘발분 함량에 의해 반응성이 영향을 받을 수 있었다[27].

Table 2에 휘발분 함량에 따른 700 °C와 900 °C에서의 석탄별 남은 무게를 나타냈으며, Figure 3(b)는 CO<sub>2</sub> TGA를 통해 얻은 결과 중 700~900 °C에서 무게 변화를 휘발분 함량의 함수로 나타냈다. 이를 통해 저온 순수 열분해에 의한 영향을 제외한 CO<sub>2</sub> 가스화에 기인한 무게 감량을 평가하고자 하였다. 열분해와 유사하게 CO<sub>2</sub> 가스화 반응성도 석탄 내 휘발분 함량 증가에 따라 증가하는 경향을 보였다[27]. 휘발분을 50 wt% 이상 포함하는 SA, EC, RO 등의 무게 감량은 휘발분이 10 wt% 이내인 PO, DE, MI 등에 대비 5배 이상 많음을 보여준다. 전반적으로 휘발분의 증가에 따라 무게 감량은 증가하였

다. 하지만 대부분의 석탄과는 다르게 WI의 경우 47.8 wt%의 높은 휘발분을 함유하나 가스화 반응성은 고등급 석탄과 유사하였다. 이는 등급이 낮은 석탄이 항상 반응성이 높은 것은 아니며, 휘발분 함량과 더불어 화학 조성 역시 반응성을 결정하는 요인임을 보여준다[28]. 결과적으로 Figure 3(b)의 CO<sub>2</sub> 반응에 의한 무게 변화의 휘발분 함량 의존성은 열분해에 나타난 관계(Figure 2(b)) 대비 동일한 경향을 나타내지는 않음을 알 수 있다.

석탄 내 회분에 포함된 성분들, 특히 alkali 및 alkali earth 금속들은 가스화 반응의 촉매로서 작용한다[29]. 17종 석탄은 Table 1에 보이듯이 종류에 따라 2~18%의 회분을 포함한다. 회분의 가스화 반응에 미치는 영향을 확인하기 위해 회분 함량에 따른 반응 정도를 Figure 5(a)에 나타냈다. 이때 그림에서 휘발분 함량에 따른 그룹을 구분하여 표시함으로써 그룹 구성원 사이의 회분의 영향을 비교하였다. 대부분의 그룹에



**Figure 5.** Analysis of CO<sub>2</sub> TGA results. (a) Ash content versus weight difference (wt%) between 700 and 900 °C, (b) H/C ratio versus weight difference (wt%) between 700 and 900 °C, (c) O/C ratio versus weight difference (wt%) between 700 and 900 °C and (d) Carbon content versus weight difference (wt%) between 700 and 900 °C.

서 회분 함량 차이에 관하여 유의할 만한 경향은 나타나지 않았다. 하지만 그룹4에서는 WI를 제외한 CY, MO, SK에서 회분의 증가에 따른 반응성의 증가를 관찰할 수 있었다. Figure 4(c)에서 볼 수 있듯이 6.1 wt%의 회분을 포함하는 CY는 같은 그룹의 13.5 wt% 회분을 갖는 MO보다 상대적으로 낮은 반응성(T > 800 °C)을 보여준다. 이러한 차이는 회분에 포함된 금속 촉매 성분이 반응 활성화에 일정 역할을 하기 때문이라 짐작된다. 회분은 일반적으로 알루미늄과 실리카로 주로 구성되어 있으며 제한된 양의 촉매 활성 물질을 포함한다[30]. 실험된 석탄에서 회분 함량의 차이가 촉매 활성의 차이를 의미하지 않음을 알 수 있었으며, 추후 회분의 원소분석을 통해 보다 정확한 결과를 얻을 것이다.

Figure 5(b)는 H/C 비와 CO<sub>2</sub> 가스화 반응에 의한 무게 감량의 상관관계를 보여준다. 석탄 내에 함유된 수소 비율 증가는 석탄 구조 밀집성 저하와 방향족 구조의 중합도 감소에 기인할 수 있다[31]. 이는 반응성 증가에 효과적이며 그림에 보이듯이 H/C 비 증가는 일반적으로 반응성 증가로 나타났다. 하지만 같은 그룹 내 석탄 간의 비교에서는 H/C 비와 무관한 경향이 나타났다. O/C 비와 무게 감량의 상관관계 역시 전반적으로 그룹 간에는 비례 관계를 보이나, 그룹 내 구성원 간에는 유의할만한 차이를 보이지 않았다(Figure 5(c)). 하지만 O/C 비의 경우 H/C 비 대비 훨씬 뚜렷한 그룹 간 경향성을 보였다. O/C 비는 반응성이 큰 산소 기능기들의 존재를 나타내며, 이의 증가는 반응성의 증가로 이어졌다. 이러한 결과는 스팀 가스화에 나타난 반응성 경향과 유사하다[24].

스팀 가스화에서 탄소 함량과 반응성의 연관성은 탄소 함량이 80 wt% 이상인 경우에만 해당하고, 이보다 낮은 저등급 석탄의 경우 큰 연관성이 없다고 알려져 있다[24]. 본 CO<sub>2</sub> 가스화의 경우 저등급 석탄(그룹4와 그룹5)에서는 동일한 경향을 나타내지는 않지만 탄소 함량의 감소에 따라 반응성의 증가가 관찰되었다(Figure 5(d)). 반면 같은 그룹 내에서는 역시 임의적인 관계가 관찰되었다.

### 3.3. 고정층 CO<sub>2</sub> 가스화 실험

상기 TGA 결과를 바탕으로 등급별 분포를 고려하여 4종의 실험탄을 선정한 후 고정층 반응기에서 CO<sub>2</sub> 가스화 실험을 진행하였다. 휘발분 함량이 가장 적은 PO (21.3 wt%), 휘발분 함량이 36.3 wt%인 KI, 45.3 wt%인 CY, 그리고 56.3 wt%인 SA를 대상으로 상온에서 30 °C/min로 800 °C까지 승온 후 800 °C에서 CO<sub>2</sub> 가스화하였다. CO<sub>2</sub> 가스화는 일반적으로 온도가 높거나 높은 가열 속도, 상온보다는 진공 조건에서 반응성이 증가한다고 알려져 있으며, 본 실험에서는 CO<sub>2</sub> TGA 결과를 참고하여 900 °C에서 대부분 석탄의 반응속도(kinetics)는 모두 증가하여 상호간의 차이를 확인하기에 적절한 조건으로서 800 °C 및 2 bar에서 진행하였다[32-34].

CO<sub>2</sub> 가스화는 Boudouard 반응(앞의 반응 (3))으로 CO를 주로 생산하며 부가적으로 소량의 H<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>가 발생한다. Figure 6(a)에 위의 4개 석탄의 800 °C에서 시간 경과에 따른 CO 생산량을 나타냈다. SA와 CY는 반응 시작 후 48분에 최

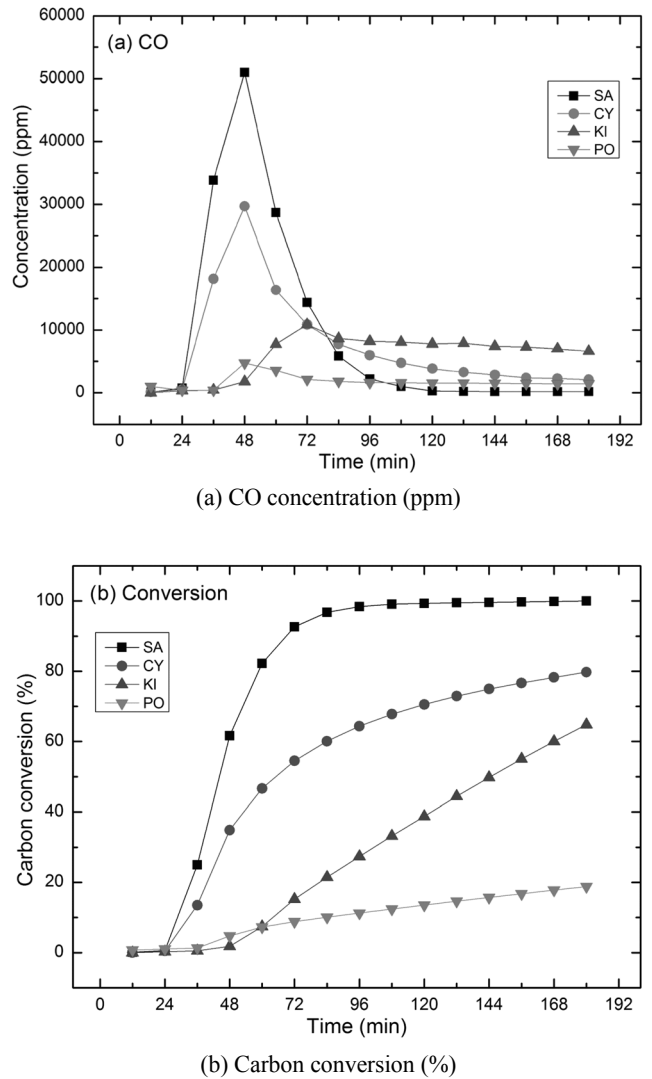


Figure 6. CO<sub>2</sub> gasification of Posco (PO), Kideco (KI), Cyprus (CY) and Samhwa (SA) at 800 °C in a fixed bed reactor.

대 생산량을 보이며 이후 감소하기 시작한다. SA는 가장 빠른 반응속도(kinetics)를 보이며 초기에 최대 50,000 ppm을 생산한다 120분 이내에 대부분의 반응이 완결되었다. CY도 SA와 유사한 거동을 보이나 반응 속도는 상대적으로 느리며, 시간 경과에 따라 CO 생산량이 서서히 감소하는 경향을 보였다. 한편 KI와 PO는 시간에 따른 CO 생산량의 변화는 크지 않으며 180분까지 비교적 일정한 양의 CO를 꾸준히 생산하였다. 실험탄들의 180분까지의 CO 생산량을 비교하면 SA > CY > KI > PO 순으로 TGA 결과와 일치하였다. 전체 가스 생산량에 대한 일정 시간에서의 생산량의 비율로 탄소전환율을 계산하여 Figure 6(b)에 나타났다. PO의 경우 전환율이 가장 낮으며 KI, CY, SA 순으로 증가하여 역시 CO<sub>2</sub> TGA 결과와 일치함을 확인하였다.

## 4. 결론

휘발분 21-57 wt%을 포함하는 17 종의 다양한 등급의 석탄

에 대한 CO<sub>2</sub> 가스화 비교를 통하여 휘발분, 회분, H/C 비, O/C 비, 및 탄소함량 등이 CO<sub>2</sub> 반응성에 미치는 영향을 알아 보았다. 열분해 분위기에서 무게 감량은 석탄 내 휘발분 함량과 선행의 밀접한 관계를 보인 반면, CO<sub>2</sub> 분위기에서는 상대적으로 분산된 모습을 보였다. 하지만 전반적으로 휘발분이 많이 포함된 석탄일수록 큰 CO<sub>2</sub> 가스화 반응성을 보였다. 휘발분 함량이 비슷한 같은 그룹 내의 석탄들에서 회분 함량에 따른 CO<sub>2</sub>의 반응성의 변화는 체계적으로 관찰되지 않았다. H/C와 O/C 비가 증가할수록 전체적인 반응성 또한 증가되는 경향을 확인할 수 있었다. O/C 비 증가는 반응성이 큰 산소 기능기의 함량 증가를 의미하며, 이에 따라 CO<sub>2</sub> 가스화 반응성과 비례관계를 보였다. 고정층 반응기에서 CO<sub>2</sub> 가스화 실험결과는 TGA를 통해 얻어진 CO<sub>2</sub> 반응성의 결과와 일치함을 확인하였다.

## 감사

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업(B3-2423-01)의 지원을 받아 수행되었습니다.

## 참고문헌

- Longwell, J. P., Rubin, E. S., and Wilson, J., "Coal: Energy for the future," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **21**, 269-360, (1995).
- 2012 World Energy Outlook, IEA (2012).
- "전력통계정보시스템," <https://epsis.kpx.or.kr> (2013).
- 2011 World Energy Outlook, IEA (2011).
- Burnham, A., Han, J. W., Clark, C. E., Wang, M., Dunn, J. B., and Palou-Rivera, I., "Life-Cycle Greenhouse Gas Emission of Shale Gas, Natural Gas, Coal, and Petroleum," *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 619-627 (2012).
- Springer, "Cleaner Combustion and Sustainable World," Germany, 2013, pp. 11-18.
- Skorek-O. A., Kotowicz, J., and Janusz-S, K., "Comparison of the Energy Intensity of the Selected CO<sub>2</sub>-Capture Methods Applied in the Ultra-supercritical Coal Power Plants" *Energy Fuels*, **26**, 6509-6517 (2012).
- Li, J., and Liang, X., "CO<sub>2</sub> capture modeling for pulverised coal-fired power plants: A case study of an existing 1 GW ultra-supercritical power plant in Shandong, China," *Sep. Purif. Technol.*, **94**, 138-145 (2012).
- Shoko, E., McLellan, B., Dicks, A.L., and Diniz, J.C., "Hydrogen from coal: Production and utilization technologies," *Int. J. Coal Geol.*, **65**, 213-222 (2006).
- Ordorica-Garcia, G., Douglas, P., Croiset, E., and Zheng, L., "Techno economic evaluation of IGCC power plants for CO<sub>2</sub> avoidance," *Energy Conv. Manag.*, **47**, 2250-2259 (2006).
- Collot, A., "Matching gasification technologies to coal properties," *Int. J. Coal Geol.*, **65**, 191-212 (2006).
- Ball, M., and Wietschel, M., "The future of hydrogen-opportunities and challenges," *Int. J. Hydrog. Energy*, **34**, 615-627 (2009).
- Majoumerd, M., De, S., Assadi, M., and Breuhaus, P., "An EU initiative for future generation of IGCC power plants using hydrogen-rich syngas : Simulation results for the baseline configuration," *Appl. Energy*, **99**, 280-290 (2012).
- Higman, C., and Burgt, M., "Gasification" 2<sup>nd</sup> ed., Gulf Professional Publishing, Amsterdam, 2008, pp 1-87.
- Shinya, Y., Jun, M., Yukitoshi, H., Osamu Y., and Yutaka, T., "Coal/CO<sub>2</sub> Gasification System Using Molten Carbonate Salt for Solar/Fossil Energy Hybridization," *Energy Fuels*, **13**, 961-964 (1999).
- Moulijn, J. A., and Kapteun, F., "Toward a unified theory of reactions of carbon with oxygen-containing molecules," *Carbon*, **33**, 1155-1165 (1995).
- Ratnasamy, C., and Wagner, J. P., "Water Gas Shift Catalysis," Taylor & Francis Group, UK, 2009, pp. 325-341.
- Li, L., Zhao, N., Wei, W., and Sun, Y., "A review of research progress on CO<sub>2</sub> capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences," *Fuel*, **108**, 112-130 (2013).
- Ye, D. P., Agnew, J. B., and Zhang, D. K., "Gasification of a South Australian low rank coal with carbon dioxide and steam: kinetics and reactivity studies," *Fuel*, **77**, 1209-1219 (1998).
- Beamish, B. B., Shaw, K. J., Rodgers, K. A., and Newman, J., "Thermo-gravimetric determination of the carbon dioxide reactivity of char from some New Zealand coals and its association with the inorganic geochemistry of the parent coal," *Fuel Process. Technol.*, **53**, 243-253 (1998).
- Taylor, H. S., and Neville, H. A., "Catalysis in the interaction of carbon with steam and with carbon dioxide," *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 2055-2071 (1921).
- Roberts, D. G., and Harris, D. J., "Char gasification in mixtures of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O : Competition and inhibition," *Fuel*, **86**, 2672-2678 (2007).
- Takayuki, T., Yasukatsu T., and Akira, T., "Reactivities of 34 coals under steam gasification," *Fuel*, **64**, 1438-1442 (1985).
- Yoshiyuki, N., "Catalytic gasification of coals-Features and possibilities," *Fuel*, **29**, 31-42 (1991).
- Kim, J. H., and Son, E. K., "Study on air pollution reduction technologies of clean gas fuel(2)," KIER-982217, 1998.
- Duan, L., Zhao, C., Zhou, Wu., Qu, C., and Chen, X., "Investigation on Coal Pyrolysis in CO<sub>2</sub> Atmosphere," *Energy Fuels*, **23**, 3826-3830 (2009).
- Samaras, P., Diamadopoulou, E., and Sakellariopoulos, G. P., "The effect of mineral matter and pyrolysis conditions on the gasification of Greek lignite by carbon dioxide," *Fuel*, **75**, 1108-1114 (1996).
- Walker, P. L., "Structure of coals and their conversion to gaseous fuels," *Fuel*, **60**, 801-802 (1981).
- Li, C., "Some recent advances in the understanding of the



- pyrolysis and gasification behavior of Victorian brown coal,” *Fuel*, **86**, 1664-1683 (2007).
30. Lothar K., and Horst P., “Reaction of catalysts with mineral matter during coal gasification,” *Fuel*, **62**, 205-208 (1983).
  31. Fidel C., and Jonathan P. M., “Constitution of Illinois No. 6 Argonne Premium Coal: A review,” *Energy Fuels*, **25**, 845-853 (2011).
  32. Wu, S., Gu, J., Zhang, X., Wu, Y., and Gao, J., “Variation of Carbon Crystalline Structures and CO<sub>2</sub> Gasification Reactivity of Shenfu Coal Chars at Elevated Temperatures,” *Energy Fuels*, **22**, 199-206 (2008).
  33. Plante, P., Roy, C., and Chomet, E., “CO<sub>2</sub> gasification of wood charcoals derived from vacuum and atmospheric pyrolysis,” *Can. J. Chem. Eng.*, **66**, 307-312 (1988).
  34. Peralta, D., Paterson, N., Dugwell, D., and Kandiyoti, R., “Pyrolysis and CO<sub>2</sub> Gasification on Chinese Coals in a High-Pressure Wire-Mesh Reactor under Conditions Relevant to Entrained-Flow Gasification,” *Energy Fuels*, **19**, 532-537 (2005).