

## 이산화탄소 분위기에서 $K_2CO_3$ , $Na_2CO_3$ , $CaCO_3$ 및 Dolomite가 첨가된 저급탄의 가스화에 대한 반응특성연구

황순철, 김상겸, 박지윤<sup>†</sup>, 이도균<sup>†</sup>, 이시훈<sup>‡</sup>, 이영우\*

충남대학교 에너지과학기술대학원  
305-764 대전광역시 유성구 대학로 99  
<sup>†</sup>충남대학교 바이오응용화학과  
305-764 대전광역시 유성구 대학로 99  
<sup>‡</sup>한국에너지기술연구원 305-343  
대전광역시 유성구 가정로 152

(2013년 11월 11일 접수; 2013년 12월 30일 수정본 접수; 2014년 1월 10일 채택)

## Kinetic study on Low-rank Coal Including $K_2CO_3$ , $Na_2CO_3$ , $CaCO_3$ and Dolomite Gasification under $CO_2$ Atmosphere

Soon Choel Hwang, Sang Kyum Kim, Ji Yun Park<sup>†</sup>, Do Kyun Lee<sup>†</sup>, Si Hyun Lee<sup>‡</sup>, and Young Woo Rhee\*

Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University  
99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

<sup>†</sup>Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National University  
99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

<sup>‡</sup>Clean Coal Center, Korea Institute of Energy Research  
152, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Deajeon 305-343, Korea

(Received for review November 11, 2013; Revision received December 30, 2013; Accepted January 10, 2014)

### 요 약

열중량분석기를 이용하여 이산화탄소 분위기에서 알칼리계 염류가 에코(Eco)탄의 가스화 반응에 미치는 영향을 알아보았다. 750~900 °C에서 탄산칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼슘, 백운석(Dolomite) 7 wt%의 알칼리염을 첨가한 것과 원탄을 이용하여 실험을 진행하였다. 850 °C에서의 가스화 결과, 이산화탄소의 농도가 증가할수록 반응속도가 증가하는 경향을 관찰하였다. 그러나 70% 이상의 농도에서는 반응속도의 증가량이 크게 증가하지 않음을 관찰하였다. 가스화 반응속도는 7 wt% 탄산나트륨 > 7 wt% 탄산칼륨 > 원탄 > 7 wt% 백운석 > 7 wt% 탄산칼슘 순으로 나타났다. 700 °C, 800 °C, 850 °C 그리고 900 °C의 등은, 상압조건에서 가스화 실험 결과, 온도가 증가할수록 반응속도가 증가함을 관찰하였다. 차(char)-이산화탄소 가스화 반응의 기-고체 모델은 volumetric reaction model (VRM)이 탄소 전환율 거동을 가장 잘 묘사했다. 이를 이용하여 얻은 탄산나트륨의 활성화 에너지는 83 kJ/mol로 가장 낮게 얻어졌다.

**주제어** : 저등급석탄, 석탄 가스화, 첨가제, 이산화탄소

**Abstract** : We have investigated the effects of various additives on Eco coal gasification under  $CO_2$  atmosphere. The temperature ranges from 750~900 °C and the gasification experimental was carried out with Eco coal adding 7 wt%  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $CaCO_3$ , Dolomite, and non-additive under  $N_2$  and  $CO_2$  gas mixture. At 850 °C, we observed that the reaction rate increased when the concentration of  $CO_2$  increased. However, we also observed that the increment of reaction rate was small at more than 70% of the concentration of  $CO_2$ . The additives activity was ranked as 7 wt%  $Na_2CO_3$  > 7 wt%  $K_2CO_3$  > non-additive > 7 wt% Dolomite > 7 wt%  $CaCO_3$  at 850 °C. At the temperatures of 750 °C, 800 °C, 850 °C, and 900 °C, when the temperature increased, the gasification rate increased. The gasification was suitably described by the volumetric reaction model. Using volumetric reaction model, the activation energy of Eco coal including 7 wt%  $Na_2CO_3$  gasification was 83 kJ/mol, which was the lowest value among all the alkaline additives.

**Keywords** : Low-rank coal, Coal gasification, Additives,  $CO_2$

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ywrhee@cnu.ac.kr

doi: 10.7464/ksct.2014.20.1.064

pISSN 1598-9721 eISSN 2288-0690

http://cleantech.or.kr/ct/

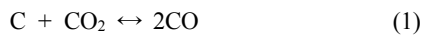
### 1. 서론

고유가 시대가 되면서 세계적으로 다시 관심의 대상이 되고 있는 것이 석탄이다. 석탄은 화석연료 중에서 가장 매장량이 풍부하고 지역적으로 편재되어 있지 않으므로 공급 안정성이 높고 경제성이 우수하다. 그러나 기존의 미분탄 발전방식을 이용한 석탄 연소는 높은 황산화물, 질산화물 그리고 이산화탄소 배출의 단점을 가지고 있다[1].

최근에는 화석연료를 사용함에 따라 수반되는 환경오염물질에 대해, 석탄가스화 및 변환을 통한 고청정 또는 고효율 활용과 동시에 온실가스를 줄이기 위한 이산화탄소 포집 및 저장의 역할이 강조되면서 이산화탄소 활용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중 회수한 이산화탄소를 석탄의 기류 수송이나 가스화기에 일부를 순환시켜 가스화 반응을 시키는 방안이 진행되고 있지만, 대부분이 실험실 규모이기 때문에 이에 대한 연구가 절실히 요구되어 진다[2-5]. 본 연구에서는 저급의 에코 탄을 이용하여 이산화탄소 분위기에서 가스화 반응 실험을 진행하였다.

석탄가스화는 크게 열분해(pyrolysis)와 차(char) 가스화 반응으로 구분할 수 있다. 열분해 과정은 수분의 증발과정과 저분자 물질이 저온에서(350~800 °C) 분해되어 탈휘발화(devolatilization)되는 과정을 의미한다. 열분해 과정의 주요 물질은 탄화수소계 및 메탄, 일산화탄소, 수소, 수증기, 시안화수소 등을 포함하는 비응축성 가스와 타르(tar)와 같은 응축성 가스/액체이다. 두 번째 과정인 차 가스화 반응은 고상과 기상의 이종간 반응(heterogeneous reaction)으로 내부 기공구조(pore structure)때문에 반응이 복잡하며 탈휘발화 과정에 반응속도가 매우 느리다. 따라서 차 가스화 반응속도가 전체 석탄가스화 반응을 지배하게 된다. 차 가스화 반응에서 반응가스의 종류에 따라 크게 차-수증기, 차-이산화탄소 등이 있다.

본 연구에서는 차-이산화탄소 가스화를 대상으로 실험을 수행하였다. 이산화탄소는 수증기나 산소에 비해 반응이 매우 느리기 때문에 공정을 제어하는데 있어서 유리하며 반응의 생산물도 한 가지이므로 실험실 규모로 연구 하는 곳에 많이 사용되는 산화제 가스이다. 전체 반응은 Boudouard 반응의 지배를 받는다.



가스화 반응은 대부분 고온에서 진행되고 있다. 고온에서 반응이 진행되기 때문에 에너지 효율측면에서 불리하다. 그러나 알칼리염(K, Na, Ca 등) 첨가제를 사용할 경우 가스화 반응 온도의 감소, 반응속도의 증가, 합성가스 질의 향상, 운전비용 절감 등을 취할 수 있다[6-9].

석탄가스화에 사용되는 첨가제는 가스화 반응에 필요한 활성화 에너지를 낮추어 줌으로써 조업온도를 하강시키고 반응의 선택성을 높여서 특정한 가스화 생성물을 만들고자 하는 목적으로 사용된다. 이런 특성은 탄소 표면에서 첨가제의 발림성과 침투성의 차이에 의해 나타나며, 탄소 표면에서 첨가제

의 염이 녹아 탄소 입자의 응집을 증가시키기 때문에 나타난다. 이러한 첨가제의 영향은 반응의 활성화 에너지를 감소시키는 결과를 만들어 낸다[10]. 가스화 반응에 주로 사용하는 첨가제는 석탄 내에 존재하는 고유금속 성분과 인위적으로 첨가된 전이금속 산화물 또는 알칼리 금속탄화물 등이 알려져 있다[11,12]. 첨가제가 포함된 석탄의 활성화는 시료의 차의 표면적, 기공구조, 차의 전처리 방법, 첨가제의 담지방법, 첨가제 내의 음이온의 종류 등 여러 가지 인자들에 의해 좌우될 수 있다.

그러나 첨가제가 포함된 석탄 가스화 반응에서 첨가제를 10 wt% 이상 사용하게 되면 탄소질 표면의 미세구멍을 막아 반응성을 떨어뜨린다는 보고도 있다[13]. 이러한 이유로 본 연구에서는 가스화 반응성을 떨어뜨리지 않기 위해 첨가제의 양을 시료에 대해 7 wt%를 첨가하여 연구를 진행하였다.

또한, 최근에는 가스화 반응성이 매우 우수하며 대체 혼합 첨가제로써 많은 관심을 받고 있는 철, 니켈 등의 전이금속들과 칼슘 등의 알칼리 토금속 및 칼륨, 나트륨 등의 알칼리 금속 등의 첨가제들에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다 [12-14].

본 연구에서는 이산화탄소 분위기에서 저급탄의 저온가스화 반응에 대해 알칼리계 염류 중 탄산칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼슘, 백운석(Dolomite)이 미치는 영향을 알아보았으며, 대표적인 가스화 모델을 선정하여 첨가제별로 활성화 에너지 비교함으로써 각 첨가제에 대한 반응특성 연구를 진행하였다.

### 2. 실험 방법

#### 2.1. 시료

본 실험에서는 인도네시아산인 저급의 에코 탄을 사용하였으며, 석탄의 원소 분석치와 공업 분석치를 Table 1에 나타내었다. 실험에 사용한 석탄은 곱게 갈아 체(sieve)를 이용하여 75 μm 이하 범위의 입자크기로 분류하였고 24시간 동안 진공오븐에 건조시켰다. 첨가제로는 탄산칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼슘, 백운석을 사용하였으며 7 wt%를 첨가하였다. 가스화 반응에서 사용된 질소와 이산화탄소는 순도 99.999%와 99.9%로 스페셜가스사에서 얻었다. 차-이산화탄소 가스화 반응에서 시료의 무게를 측정하기 위해 Scinco사의 TGA-N1000을 사용하여 실험을 수행하였다.

**Table 1.** Proximate and Ultimate Analysis and higher heating value of Eco coal

Proximate analysis, % mass as received				HHV maf (J/g)
Fixed carbon	Volatile matter	Water	Ash	
37.7	47.5	11.1	12.4	24,601
Ultimate analysis, % mass on moisture ash free coal				
C	H	O	N	S
67.3	5.0	0.9	22.5	0.1

## 2.2. 차(char)제조 및 이산화탄소 가스화 반응

열중량분석기에 공급되는 가스의 유량은 질량유량계(mass flow controller, MFC)를 이용하여 정량적으로 공급하였다. 제조된 시료 20 mg을 실험에 사용하였으며 질소분위기에서 850 °C까지 30 °C/min으로 승온시킨 후, 더 이상 질량의 변화가 없을 때까지 60분 동안 등온상태를 유지하여 차를 제조하였다.

등온조건에서 제조된 차는 이산화탄소 분위기에서 가스화 반응을 진행시키기 위해 전체 유량은 유지한 채 질소와 이산화탄소의 유량을 변화시키며 이산화탄소의 농도(10~90%)를 조절하였다. 가스화 반응 진행되는 시간에 따라 기록되는 무게변화를 관찰하였으며, 이로부터 탄소 전환율과 반응속도를 구하여 에코 탄의 차-이산화탄소 가스화 반응성을 분석하였다.

## 2.3. 반응속도의 정의

탄소 전환율  $X$ 는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$X = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_{ash}} \quad (2)$$

여기서  $W_0$ 는 차(char) 시료의 초기무게,  $W_{ash}$ 는 미반응 시료를 완전 연소시켜 남은 회분의 무게 그리고  $W$ 는 시간  $t$ 에서의 시료의 무게이다.

탄소 전환율의 시간의 변화율, 즉 반응성(reactivity) 또는 반응속도에 대한 식은 다음과 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k(T, P_{CO_2})f(X) \quad (3)$$

$k$ 는 가스화 반응속도상수(gasification reaction rate constant)로서 온도( $T$ )의 영향과 반응가스의 부분 압력( $P_{CO_2}$ )의 영향을 포함한다.  $f(X)$ 는 가스화 과정동안 시료의 물리적, 화학적 특성의 변화를 나타낸다. 가스화 실험을 하는 동안 반응가스 농도가 일정하다가 가정하면,  $k$ 는 온도에 의존한다. Arrhenius 식을 사용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

여기서  $A$ 는 빈도인자(1/min),  $E_a$ 는 활성화 에너지(J/mol),  $R$ 은 가스 상수(8.314 J/mol·K),  $T$ 는 절대온도(K)이다.

## 2.4. 가스화 모델링

석탄가스화는 열분해 과정을 통해 수분과 휘발분이 제거된 차가 수증기, 수소, 이산화탄소와 같은 산화성 기체와 반응하여 일산화탄소와 수소가 주성분인 합성가스를 만들어내는 과정이다. 석탄가스화는 전체적으로 기상과 고상간의 반응이므로 반응의 전환정도를 정확하게 예측하기란 매우 어렵다. 따

라서 많은 연구자에 의해 여러 가지 다양한 기-고체 반응모델이 제시되었다[14].

본 연구에서는 가장 많이 사용되고 있는 shrinking core model (SCM), volumetric reaction model (VRM), modified volumetric reaction model (MVRM)을 기준으로 반응성을 설명하였다.

Wen[15]에 의한 SCM은 반응 초기에 반응가스가 차의 표면에서 반응을 시작하고 점차 반응가스가 안으로 들어가면서 입자 내부로 접근하여 반응한다고 가정한다. 이때 반응식은 아래와 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)^{2/3}, 3[1-(1-X)^{1/3}] = kt \quad (5)$$

Ishida and Wen[16]에 의한 VRM은 이종간(heterogeneous) 반응인 차-가스 반응을 동종간(homogeneous) 반응으로 단순화한 모델로 반응 가스는 차의 내부와 외부의 모든 가능한 곳에서 균질하게 반응한다고 가정한다. 이 때 반응식은 아래와 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X), -\ln(1-X) = kt \quad (6)$$

MVRM은 Kasoaka et al.[17]에 의해 제안되었다. 차의 가스화 반응속도를 분석하고, 정량적으로 반응성을 계산하기 위해 다음과 같은 식을 사용하였다.

$$\alpha t^\beta = -\ln(1-X) \quad (7)$$

상수값  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 최소자승법을 이용하여 전환율 실험 데이터로부터 구할 수 있다. 잔류시료 내에 남아 있는 고정탄소에 대한 가스화 반응속도는 전환율에 따라 변하며 다음과 같이 유도된다.

$$k_s(X) = \frac{1}{1-X} \frac{dX}{dt} = \alpha^{1/\beta} [-\ln(1-X)]^{\frac{\beta-1}{\beta}} \quad (8)$$

$k$ 는 가스화반응속도  $k_s(X)$ 를 모두 전환율 구간에서 적분하여 구할 수 있다.

$$k = \int_0^1 k_s(X) dx \quad (8)$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 알칼리염 첨가제의 영향

Figure 1~2는 850 °C에서 각각 7 wt%의 탄산칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼슘, 백운석을 첨가한 것과 아무것도 첨가하지 않은 원탄을 이용하여 열분해에 의해 제조된 차에 70%의 농도로 이산화탄소를 주입하여 석탄가스화의 반응성을 비교한 그

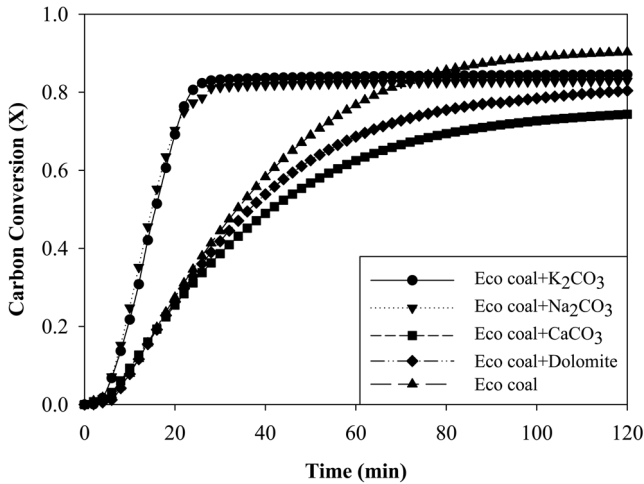


Figure 1. Carbon conversion using various alkaline additives at 850 °C.

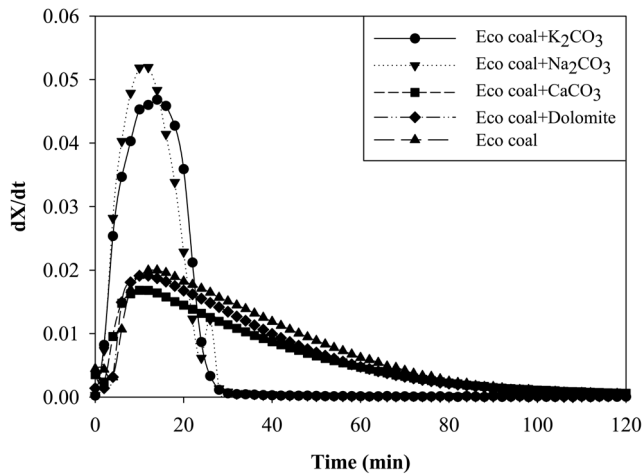


Figure 2. Reaction rate using various alkaline additives at 850 °C.

림이다. 탄소 전환율 80% (X = 0.8)에 도달하는 시간이 짧을 수록 좋은 활성을 보이는 것으로 고려하였다.

850 °C에서 가스화 반응에 대한 알칼리염의 활성은 7 wt% 탄산나트륨 > 7 wt% 탄산칼륨 > 원탄 > 7 wt% 백운석 > 7 wt% 탄산칼슘 순으로 보였다.

첨가제의 활성도는 여러 연구결과에서 서로 상이하게 나타나는데, 이는 사용한 석탄의 등급, 석탄내의 미네랄(mineral) 성분, 반응조건 등이 서로 다르기 때문이다. 따라서 어떤 조업 조건에서 우수한 특성을 보였던 알칼리 염류가 다른 조업 시에도 반드시 같은 경향을 보이는 것은 아니므로 첨가제의 선정 시에는 이러한 점을 고려해야 한다[18]. 일반적으로 가스화반응에서 단일 첨가제로 탄산칼륨이 반응성이 매우 우수하다고 알려져 있다.

탄산칼륨을 이용한 가스화 반응 메커니즘에 대해서는 여러 가설들이 제시되어 왔다. 탄산칼륨은 석탄의 탄소와 반응하여 표면에서 얇은 막(film) 형태의 산화물을 형성하고, 다시 기상의 수증기나 이산화탄소와 산화·환원 반응을 통해 가스화 반응을 진행시킨다. 따라서 탄산칼륨을 이용하여 석탄표면 위

에 막(film)형의 산화물을 형성하기가 가스화 반응성을 높일 수 있기 때문이다[19-20].

Adjorlolo and Rao[21]에 의해 coke-CO<sub>2</sub> 반응에서 탄산칼륨과 탄산나트륨을 무게비로 1 : 1로 혼합한 첨가제 5 wt%를 사용한 결과 활성도는 탄산칼륨 5 wt%가 가장 크고 탄산나트륨 5 wt%가 가장 작게 나타난다고 하였다[21]. 에코 탄의 차이산화탄소 가스화 반응에서는 7 wt%의 탄산나트륨이 7 wt% 탄산칼륨보다 가스화 반응에 있어서 반응성이 높은 경향을 보여 이전 연구와 다를 것을 확인하였다.

Figure 1~2에서 볼 수 있듯이 탄산칼슘과 백운석은 첨가제가 포함되어 있지 않은 원탄의 탄소 전환율보다 낮으며, 반응 속도 또한 낮음을 확인 할 수 있었다. 이를 통해 탄산칼슘과 백운석은 석탄가스화에 대한 첨가제의 영향이 거의 없는 것으로 판단된다.

Matsuoka[22]에 의해 차에 존재하는 칼슘과 마그네슘은 가스화로 인해 대부분의 탄소 물질들이 반응하더라도 미반응한 차에 남아있다. 특히 칼슘은 탈휘발화 과정에서 가장 먼저 미세한 재(ash) 입자들로 변하고 고유의 점토광물과 상호작용하여 알루미늄규산염을 형성한다고 언급하였다. 이로 인해 이산화탄소와 탄소가 반응하는데 저해제 역할 혹은 알칼리염의 효과를 발휘하지 못하는 것으로 사료된다.

본 연구를 통해 에코 탄의 차이산화탄소 가스화 반응에서 좋은 활성을 보이는 알칼리 염류는 탄산칼륨과 탄산나트륨인 것을 확인할 수 있었으며, 이외 다른 첨가제는 원탄과 큰 차이가 없는 것을 보였다.

### 3.2. 온도의 영향

에코 탄의 차이산화탄소 가스화 반응에 대한 온도의 영향을 알아보기 위하여 최적의 활성을 보였던 알칼리염인 탄산칼륨, 탄산나트륨을 첨가한 것과 아무것도 첨가하지 않은 차에 대해서 750, 800, 850, 900 °C에서 실험을 진행하였다. 이에 따른 탄소 전환율과 반응속도를 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3에서 볼 수 있듯이 알칼리염을 첨가한 이산화탄소 가스화반응에서 온도가 높아짐에 따라 각각 최대 탄소 전환율에 도달하는 시간이 빨랐다. Irfan et al.[22]에 의해 이산화탄소 분위기에서 석탄가스화 반응은 반응온도가 증가할수록 반응속도가 증가하므로 석탄가스화 반응에서 온도는 절대적인 영향인자라고 언급하였다.

750~900 °C에서 알칼리염을 첨가한 상태의 탄소 전환율을 비교해보면, 에코 탄의 가스화는 850 °C에서 가장 높은 탄소 전환율을 얻을 수 있었다. 반면 원탄의 가스화는 모든 온도에서 탄소 전환율 80% 이상을 도달하였다.

850 °C에서 탄산칼륨과 탄산나트륨을 첨가한 차의 가스화 반응속도와 900 °C에서의 반응속도를 비교해보면 850 °C에서의 반응속도가 900 °C에서의 반응속도보다 빨랐다. 반면에 원탄의 가스화는 온도가 900 °C일 때 가스화 반응속도가 급격히 증가함을 보였다.

850 °C에서 탄산나트륨을 첨가한 가스화 반응속도는 탄산칼륨을 첨가한 것보다 빨랐다. 이것은 탄산칼륨은 800 °C이

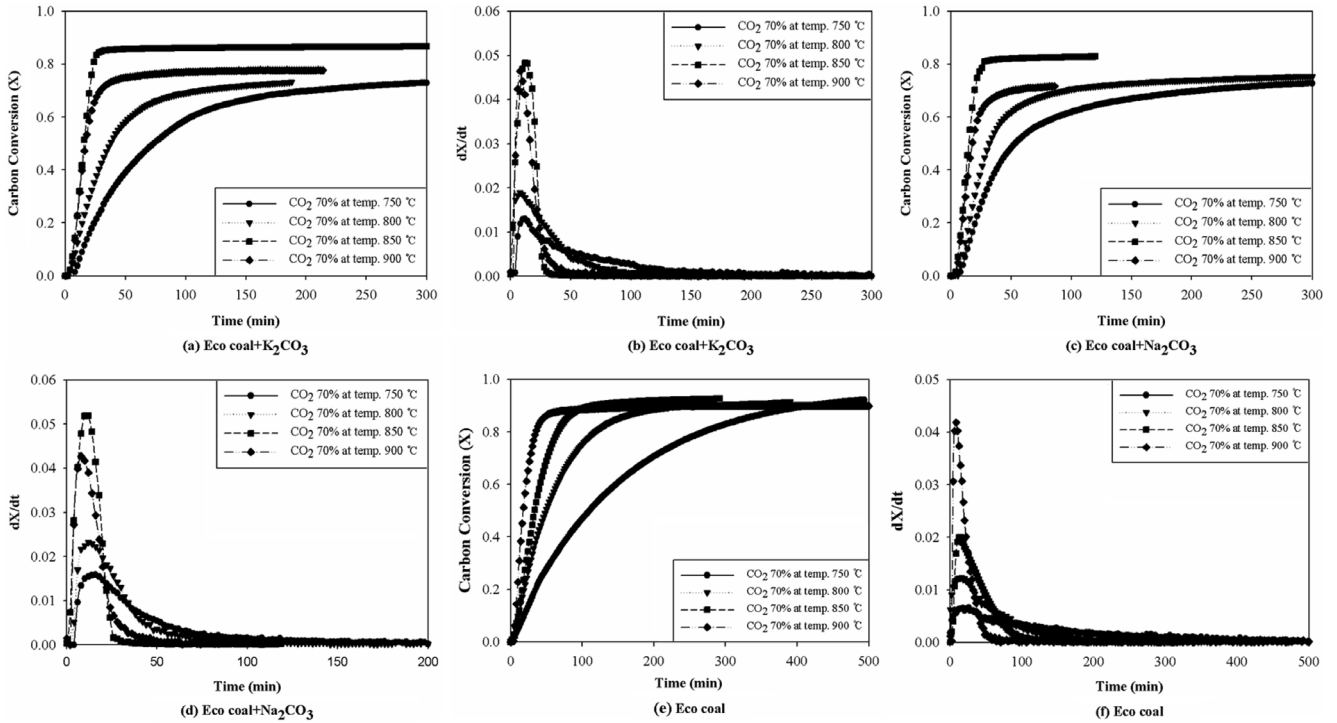


Figure 3. Effect of temperature for Eco coal gasification at 70% CO<sub>2</sub>.

상에서 탄소의 표면에서 탄산칼륨의 결합이 끊어져 증발된다는 Kopyscinski et al.[23]의 해석방법을 통해 설명할 수 있다. 본 연구에서는 850 °C가 에코 탄의 차-이산화탄소 가스화 반응에서 가장 최적의 온도임을 확인하였다.

### 3.3. 이산화탄소 농도의 영향

Figure 4는 850 °C에서 탄산칼륨과 탄산나트륨을 첨가한 것과 원탄의 가스화 반응에서 이산화탄소 농도(10, 30, 50, 70, 90%)에 대한 영향을 보여주는 자료이다.

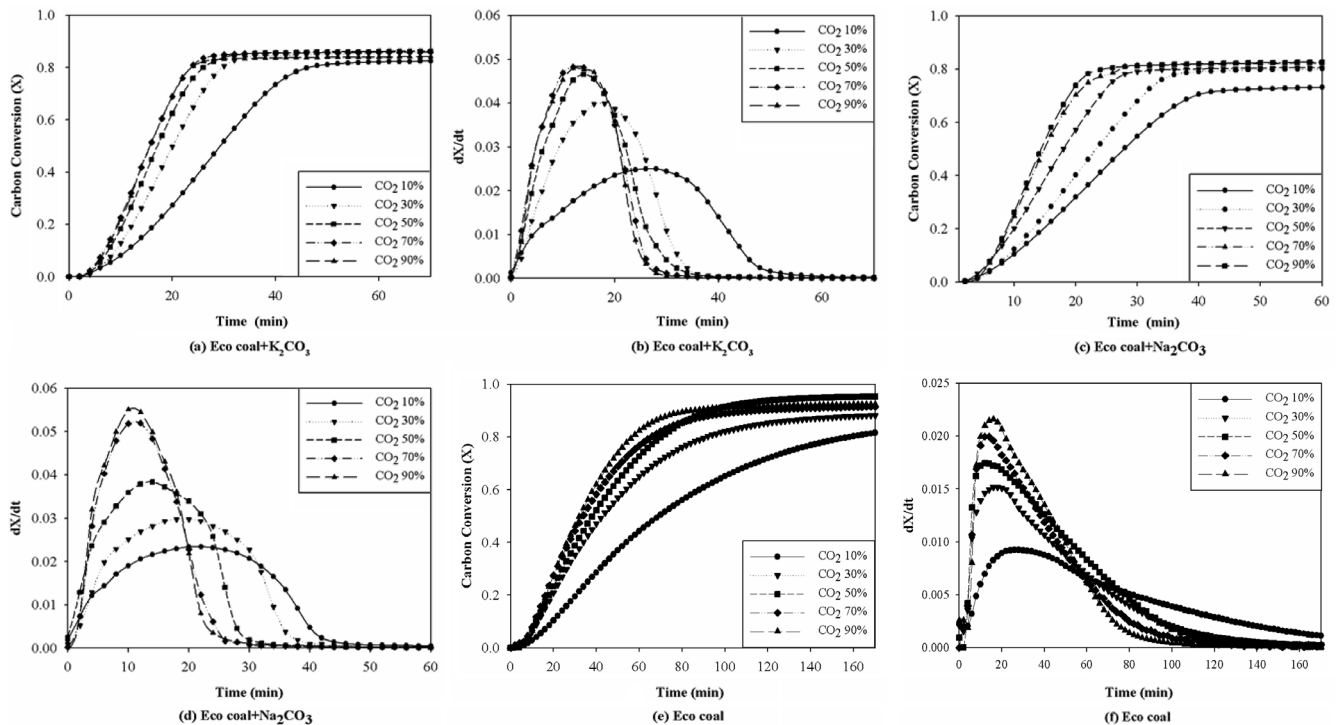


Figure 4. Effect of CO<sub>2</sub> concentration for Eco coal gasification at 850 °C.

탄산칼륨을 첨가한 가스화 반응은 이산화탄소의 농도가 70%까지 증가할수록 최대 탄소 전환율에 도달하는 시간이 짧아지고, 반응속도는 빨라지고 있다. 하지만 90%에서의 반응속도는 70%와 비슷한 경향을 보였다. 반면 탄산나트륨을 첨가한 가스화 반응은 이산화탄소의 농도가 증가함에 따라 탄소 전환율이 증가하였으며, 최대 탄소 전환율에 도달하는 시간과 반응속도가 빨라졌다. 원탄의 가스화 반응은 이산화탄소의 농도가 증가함에 따라 반응속도가 빨라짐을 확인하였다. 하지만 이산화탄소의 농도가 증가함에 따라 반응속도의 증가량이 감소함을 확인할 수 있었다.

Dutta et al.[24]과 Ergun[25]은 차-이산화탄소 반응 메커니즘을 사용하여 이산화탄소가 낮은 분압을 가지는 경우 1차 반응으로, 이산화탄소가 높은 분압의 경우 0차 반응이 되는 것을 설명하였다. 따라서 본 연구에서 시행한 실험을 위와 같은 참고문헌을 통해 비교해본 결과 70%의 이산화탄소 농도 이상에서는 0차 반응이 진행됨을 설명할 수 있다.

### 3.4. 차(char) 반응모델 적용

알칼리염을 첨가한 것과 원탄의 차에 대해 750, 800, 900, 950 °C에서의 실험 자료를 가지고 여러 가지 반응모델을 적용하여 어떤 반응모델이 탄소 전환율 거동을 잘 설명하는지 비교하였다.

Figure 5~7은 탄소 전환율이 50% (X=0.5)일 때 각각 850 °C에서 가스화 반응의 결과를 shrinking core model (SCM), volumetric reaction model (VRM), modified volumetric reaction model (MVRM)에 각각 적용하여 도시한 그래프이다. 세 모델에 대한 직진성을 비교하기 위해서 R<sup>2</sup> 값을 Table 2에 나타내었다. 각각의 모델에 대한 그래프의 기울기가 직선에 가까울수록 R<sup>2</sup> 값이 1에 근접하며 탄소 전환율 거동을 잘 나타내었다고 할 수 있다.

Figure 5~7과 Table 2에서 볼 수 있듯이 그래프의 직진성을

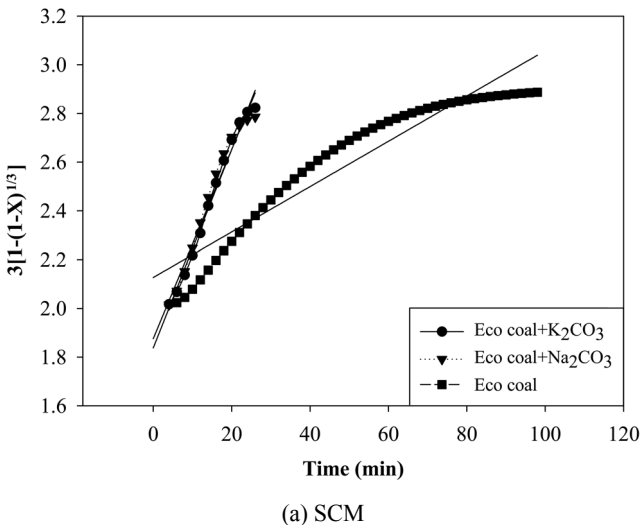


Figure 5. Kinetic analysis of Eco coal gasification by shrinking core model (SCM).

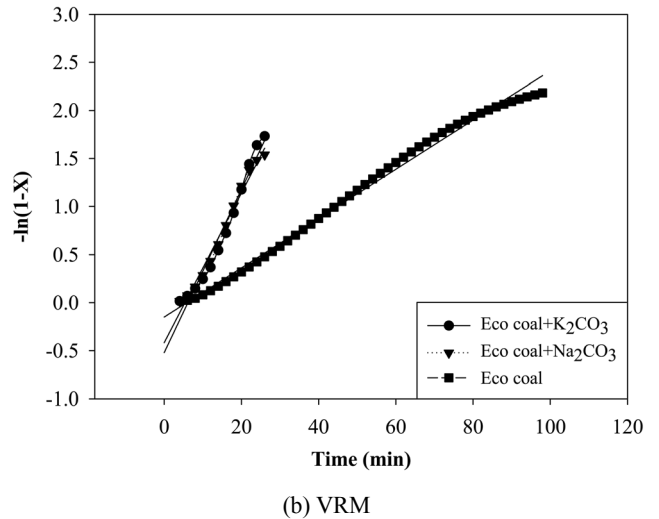


Figure 6. Kinetic analysis of Eco coal gasification by volumetric reaction model (VRM).

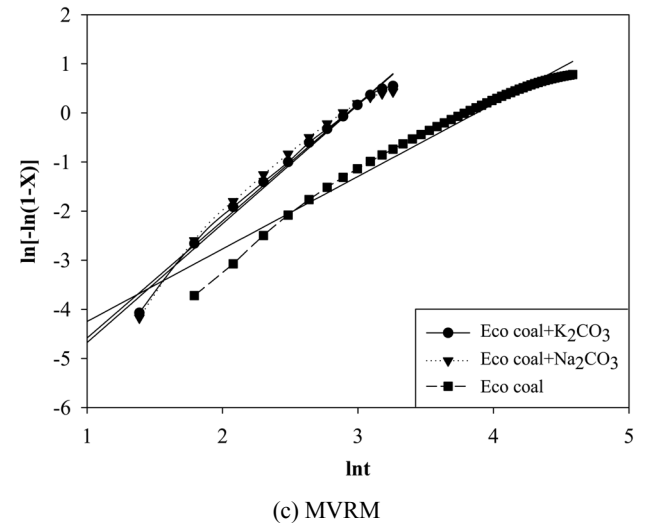


Figure 7. Kinetic analysis of Eco coal gasification by modified volumetric reaction model (MVRM).

Table 2. Correlation coefficient (R<sup>2</sup>) of shrinking core model (SCM), volumetric reaction model (VRM), and modified volumetric reaction model (MVRM)

Sample	R <sup>2</sup>		
	SCM	VRM	MVRM
Eco coal + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.9872	0.9696	0.9890
Eco coal + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.9715	0.9848	0.9704
Eco coal	0.9027	0.9927	0.9733

비교해보면 VRM을 적용한 Figure 6의 그래프가 가장 직선의 그래프를 보이고 있으며, 세 개의 모델 중 R<sup>2</sup> 값이 1에 가까우므로 VRM이 실험데이터를 가장 잘 표현하였다고 할 수 있다.

일반적으로 SCM이 VRM에 비해 실제 반응을 좀 더 잘 묘사한다고 알려져 있지만 연구결과에 다소 차이가 있다. 연구자들

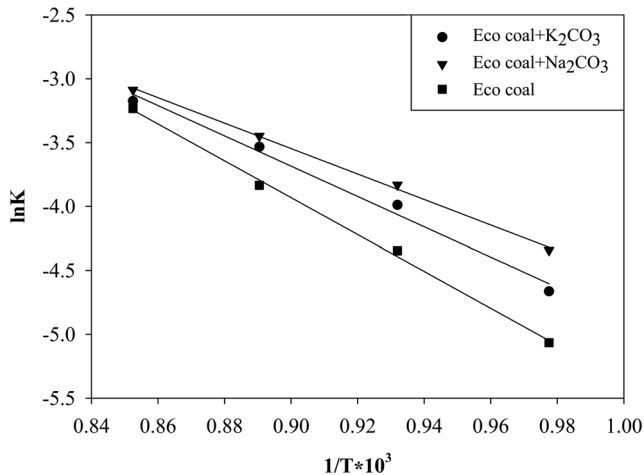


Figure 8. Arrhenius plot of the Eco coal gasification by volumetric reaction model (VRM).

Table 3. The Kinetic parameters of the Eco coal gasification by volumetric reaction model (VRM)

Samples	k (min <sup>-1</sup> )				E <sub>a</sub> (kJ)	A (min <sup>-1</sup> )
	1,023 K	1,073 K	1,123 K	1,173 K		
Eco coal + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.0094	0.0185	0.0292	0.0418	99±7	1.08×10 <sup>3</sup>
Eco coal + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.0130	0.0217	0.0318	0.0456	83±2	2.26×10 <sup>2</sup>
Eco coal	0.0063	0.0129	0.0216	0.0394	120±4	8.51×10 <sup>3</sup>

이 사용하는 시료, 실험조건, 입자크기, 온도 등은 반응모델에 영향을 미칠 것이라 예상된다. 본 연구에서도 세 개의 반응 모델을 적용하여 그래프를 비교해 본 결과 차이가 있음을 확인하였다.

본 연구에서는 세 모델 중 VRM을 이용하여 알칼리계 염류의 종류별로 활성화 에너지를 비교하였다.

### 3.5. 활성화 에너지

차-이산화탄소의 가스화 반응속도는 보통 식 (4)로 표현할 수 있다. 여기서 온도의 의존도를 나타내고 있는 속도상수는 Arrhenius plot으로부터 빈도인자(frequency factor) A와 활성화 에너지를 구하여 얻어진다.

Figure 8에서 볼 수 있듯이 본 연구에서는 VRM을 이용하여 750, 800, 900, 950 °C 온도구간에서 알칼리염을 첨가한 것과 원탄의 차에 대해 반응속도 데이터를 가지고 아레니우스 식에 의해 ln(k) vs. 1/T로 도식화하였으며 이때 직선의 기울기가 활성화 에너지에 해당한다.

에코 탄의 이산화탄소 가스화 반응에 대한 kinetic parameters, 즉 평균반응속도, 활성화 에너지, 빈도인자를 Table 3에 정리하였다.

차-이산화탄소 가스화 반응에 대한 활성화 에너지를 이전 연구의 문헌 값과 비교한 결과, 석탄의 조성과 등급, 실험 조건, 적용 모델에 영향을 받는 것으로 나타났다. Li and Cheng[13]의 보고에 따르면 850~960 °C에서 탄산칼륨을 담지한 차는

91.9 kJ/mol을 보였고, 첨가제를 담지하지 않은 차는 122 kJ/mol으로 알칼리염을 첨가한 차의 활성화 에너지가 감소하는 경향을 보였다.

7 wt% 탄산칼륨을 첨가한 차의 활성화 에너지는 99 kJ/mol, 원탄의 활성화 에너지는 120 kJ/mol을 보였다. 저급탄에 알칼리염을 첨가한 것과 첨가하지 않은 것의 활성화 에너지를 비교해보면 알칼리염을 첨가한 가스화 반응의 활성화 에너지는 감소하는 경향을 보였다. 또한 7 wt% 탄산나트륨을 첨가한 차의 활성화 에너지는 83 kJ/mol로 탄산칼륨을 첨가한 차와 같이 활성화 에너지가 감소하는 경향을 보였고, 탄산칼륨보다 낮은 활성화 에너지를 보였다.

## 4. 결론

열중량분석기를 이용하여 750, 800, 850, 900 °C의 등온조건에서 에코 탄의 이산화탄소 가스화 반응에 대한 알칼리 염류계의 첨가제가 미치는 영향을 알아보는 실험을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

저급탄의 가스화에서 반응성을 높이기 위해 첨가한 알칼리염은 원탄 상태에서의 가스화보다 반응완료 시간이 짧아졌으며 가스화의 반응온도를 낮출 수 있었다.

알칼리염의 활성을 비교해본 결과 7 wt% 탄산나트륨 > 7 wt% 탄산칼륨 > 원탄 > 7 wt% 백운석 > 7 wt% 탄산칼슘의 순으로 나타났다.

차-이산화탄소 가스화 반응에서 온도가 증가할수록 반응속도가 증가하는 경향을 보였으며, 850 °C에서 높은 탄소 전환율을 얻을 수 있었다.

차-이산화탄소 가스화 반응에서 이산화탄소의 농도가 증가할수록 반응속도는 증가하는 경향을 보였다. 이 중 이산화탄소의 농도가 70%에서 급격히 증가하는 경향을 보였다. 하지만 이산화탄소의 농도가 90%에서는 반응속도가 크게 증가하지 않은 것으로 보아 이산화탄소 가스화 반응에서의 최적의 이산화탄소 농도는 70%임을 확인 하였다.

차-이산화탄소 가스화 반응에 대하여 문헌의 몇 가지의 기고체 반응 모델을 적용하여 전환율 곡선을 예측한 결과 volumetric reaction model (VRM)이 가장 잘 맞았다. 이를 적용하여 활성화 에너지를 구한 결과 탄산칼륨은 99 kJ/mol, 탄산나트륨은 83 kJ/mol을 보였고, 원탄의 차는 120 kJ/mol을 보였다. 이를 통해 에코 탄의 차-이산화탄소 가스화 반응에서 가장 좋은 활성을 보이는 알칼리염은 탄산나트륨임을 확인하였다.

## 감사

본 연구는 한국에너지기술연구원 주요사업의 일환으로 수행되었습니다(B3-2423-01).

## References

- Kim, S. C., Kim, U., and Ju, H., "Status and Principle of Coal Integrated Gasification Combined Cycle," *Soc. Air-Cond.*

- Refrig.*, **7**, 883-886 (2011).
2. Ochoa, J., Cassanello, M., Bonelli, P., and Cukierman, A., "CO<sub>2</sub> Gasification of Argentinean Coal Chars: a Kinetic Characterization," *Fuel Process Technol.*, **74**(3), 161-176 (2001).
  3. Sun, Z. Q., Wu, J. H., and Zhang, D., "CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O Gasification Kinetics of a Coal Char in the Presence of Methane," *Energ. Fuel*, **22**(4), 2160-2165 (2008).
  4. 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 Fuel*, **20**(3), 1250-1258 (2006).
  5. Ye, D., Agnew, J. B., and Zhang, D., "Gasification of a South Australian Low-rank Coal with Carbon Dioxide and Steam: Kinetics and Reactivity Studies," *Fuel*, **77**(11), 1209-1219 (1998).
  6. Guzman, G. L., and Wolf, E. E., "Kinetics of the Potassium Carbonate-catalyzed Steam Gasification of Carbon and Coal," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **21**(1), 25-29 (1982).
  7. Lee, W. J., and Kim, S. D., "Catalytic Activity of Alkali and Transition Metal Salt Mixtures for Steam-char Gasification," *Fuel*, **74**(9), 1387-1393 (1995).
  8. Mochida, I., and Sakanishi, K., "Catalysts for Coal Conversions of the Next Generation," *Fuel*, **79**(3), 221-228 (2000).
  9. Song, B., Kang, S., and Kim, S., "Catalytic Activity of K-Fe, Na-Fe, Na-Fe-Ca Mixtures on Char-Steam Gasification," *Korean J. Chem. Eng.*, **30**(6), 749-759 (1992).
  10. Brooks, J. D., Taylor, G., and Walker Jr, P. L., "Chemistry and Physics of Carbon, Marcel Dekker," *New York*, **4**, 243 (1968).
  11. McKee, D. W., Spiro, C. L., Kosky, P. G., and Lamby, E. J., "Catalysis of Coal Char Gasification by Alkali Metal Salts," *Fuel*, **62**(2), 217-220 (1983).
  12. Sams, D. A., Talverdian, T., and Shadman, F., "Kinetics of Catalyst Loss during Potassium-catalysed CO<sub>2</sub> Gasification of Carbon," *Fuel*, **64**(9), 1208-1214 (1985).
  13. Li, S., and Cheng, Y., "Catalytic Gasification of Gas-coal Char in CO<sub>2</sub>," *Fuel*, **74**(3), 456-458 (1995).
  14. Aranda, A., Murillo, R., García, T., Callén, M., and Mastral, A., "Steam Activation of Tyre Pyrolytic Carbon Black: Kinetic Study in a Thermobalance," *Chem. Eng. J.*, **126**(2), 79-85 (2007).
  15. Wen, C., "Noncatalytic Heterogeneous Solid-fluid Reaction Models," *Ind. Eng. Chem.*, **60**(9), 34-54 (1968).
  16. Ishida, M., and Wen, C., "Comparison of Kinetic and Diffusional Models for Solid-gas Reactions," *AIChE J.*, **14**(2), 311-317 (1968).
  17. Kasaoka, S., Sakata, Y., and Tong, C., "Kinetic Evaluation of the Reactivity of Various Coal Chars for Gasification with Carbon Dioxide in Comparison with Steam," *Int. Chem. Eng.; (United States)*, **25**(1), (1985).
  18. Howard, J., and Elliott, M., "Chemistry of Coal Utilization," 2nd Suppl. Vol, (1981).
  19. Wen, W. Y., "Mechanisms of Alkali Metal Catalysis in the Gasification of Coal, Char, or Graphite," *Catal. Rev.*, **22**(1), 1-28 (1980).
  20. Wood, B. J., Fleming, R. H., and Wise, H., "Reactive Intermediate in the Alkali-carbonate-catalysed Gasification of Coal Char," *Fuel*, **63**(11), 1600-1603 (1984).
  21. Adjorlolo, A. A., and Rao, Y. K., "Effect of Potassium and Sodium Carbonate Catalysts on the Rate of Gasification of Metallurgical Coke," *Carbon*, **22**(2), 173-176 (1984).
  22. Kopyscinski, J., Rahman, M., Gupta, R., Mims, C. A., and Hill, J. M., "K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Catalyzed CO<sub>2</sub> Gasification of Ash-free Coal. Interactions of the Catalyst with Carbon in N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> Atmosphere," *Fuel*, **117**, 1181-1189 (2013).
  23. Matsuoka, K., Yamashita, T., Kuramoto, K., Suzuki, Y., Takaya, A., and Tomita, A., "Transformation of Alkali and Alkaline Earth Metals in Low Rank Coal during Gasification," *Fuel*, **87**(6), 885-893 (2008).
  24. Irfan, M. F., Usman, M. R., and Kusakabe, K., "Coal Gasification in CO<sub>2</sub> Atmosphere and Its Kinetics Since 1948: A Brief Review," *Energy*, **36**(1), 12-40 (2011).
  25. Dutta, S., Wen, C., and Belt, R., "Reactivity of Coal and Char. 1. In Carbon Dioxide Atmosphere," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **16**(1), 20-30 (1977).
  26. Ergun, S., "Kinetics of the Reaction of Carbon with Carbon Dioxide," *J. Phys. Chem.*, **60**(4), 480-485 (1956).