

다양한 온도에서 석탄/바이오매스의 혼합 Char-CO₂ 가스화 반응특성 연구

김정수 · 김상겸 · 조종훈 · 이시훈* · 이영우†

충남대학교 에너지과학기술대학원
34134 대전광역시 유성구 대학로 99
*한국에너지기술연구원
34130 대전광역시 유성구 가정로 152
(2014년 12월 23일 접수, 2015년 2월 25일 수정본 접수, 2015년 3월 27일 채택)

Kinetic Study of Coal/Biomass Blended Char-CO₂ Gasification Reaction at Various temperature

Jung Su Kim, Sang Kyum Kim, Jong Hoon Cho, Si Hoon Lee* and Young Woo Rhee†

Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, 99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea
*Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34130, Korea
(Received 23 December 2014; Received in revised form 25 February 2015; accepted 27 March 2015)

요 약

본 연구는 이온교환법을 통해 Ni촉매를 담지한 저등급 석탄(인도네시아 Eco탄)과 바이오매스(대한민국 상록수)의 혼합물로부터 제조된 Char(숯)를 700~900 °C 등온조건에서 온도가 반응속도에 미치는 영향에 대해 알아보았다. Char-CO₂ 가스화 반응은 700, 750, 800, 850, 900 °C의 온도에서 진행하였으며, 기-고체 반응의 가스화 거동특성을 알아보기 위하여 각각 다른 가정을 갖고 있는 shrinking core model(SCM), volumetric reaction model(VRM), random pore model(RPM), modified volumetric reaction model(MVRM)을 실험결과에 적용하여 비교하였다. Arrhenius equation를 이용하여 Ni-coal/biomass와 Non-catalyst coal/biomass의 활성화에너지를 구하였고 이를 비교하였다.

Abstract – In this study, we investigated the effects of the temperature on the coal/biomass char-CO₂ gasification reaction under isothermal conditions of 700~900 °C using the lignite(Indonesia Eco coal) with biomass (korea cypress). Ni catalysts were impregnated on the coal by the ion-exchange method. Four kinetic models which are shrinking core model (SCM), volumetric reaction model (VRM), random pore model (RPM) and modified volumetric reaction model (MVRM) for gas-solid reaction were applied to the experimental data against the measured kinetic data. The Activation energy of Ni-coal/biomass, non-catalyst coal/biomass Char-CO₂ gasification was calculated from the Arrhenius equation.

Key words: Coal, Biomass, Gasification, Activation Energy, Gas-Solid Reaction

1. 서 론

21세기 현대사회는 화석연료를 기반으로 하는 에너지 사회이다. 하지만, 화석연료를 에너지원으로 사용할 경우 야기되는 환경, 매장량, 가격 문제 등으로 인하여 신재생 에너지를 기반으로 하는 에너지 사회로 진화하기 위한 많은 노력을 진행하고 있는 중이다. 하지만, 현재까지는 신재생 에너지 기반 기술들의 기술력과 가격, 지리적 문제로 인하여 2035년까지는 화석연료 기반의 에너지 사회가 유지될 전망이다. 이러한 화석연료 중 석탄은 석유와 천연가스에 비해

가채년수(Reserves/Production)가 109년으로 월등히 길고, 전 세계적으로 고르게 분포되어 있어 모든 에너지 자원을 수입에 의존하는 국내의 경우에 가장 적합한 에너지 자원으로 분류되어 지고 있다[1].

석탄은 무연탄(anthracite), 역청탄(bituminous coal), 아역청탄(subbituminous coal), 갈탄(lignite), 이탄(peat)으로 구분할 수 있으며 국내의 화력발전소 및 기업에서 사용되는 대부분의 석탄은 역청탄에 속한다. 하지만, 인근 국가의 급격한 산업화로 인하여 고등급 석탄인 무연탄과 역청탄의 가격이 점차 증가되는 것과 동시에 고등급 석탄을 수입하는데 많은 문제 점이 발생하고 있어 이와 같은 문제점을 해결할 기술이 필요한 시점이다. 이러한 문제점 해결을 위하여 많은 연구자들은 저등급 석탄의 활용, 석탄발전소에서 사용 가능한 바이오매스 활용 등에 대한 많은 연구가 진행되고 있다[2]. 저등급 석탄은 전체 석탄매장량 40%를 차지하고 있는 풍부한 에너지 자원이다. 하지만, 고등급 석탄에 비해 높은 수분, 휘발분을 함유하고 있

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ywrhee@cnu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

기 때문에 이러한 단점들을 극복하기 위해 다양한 기술들이 연구되고 있다[3-5].

바이오매스는 전세계 에너지 최종소비의 약 14%를 공급할 만큼 중요하고 풍부한 에너지원이다[6]. 이러한 바이오매스는 화석연료보다 CO_2 , NO_x , SO_x 의 배출이 적으며 점점 매장량의 한계를 보이는 화석 연료와는 달리 물과 땅, 온도만 맞는다면 무한히 생산이 가능하다는 장점을 갖고 있기 때문에 매우 유망한 에너지원이다[7]. 그러나 많은 이점을 가지고 있지만 낮은 발열량과, 높은 수분함량, 낮은 에너지 밀도 등으로 인해 바이오매스만으로 연료로 사용하는 데는 한계가 있다[8,9].

위와 같이 저등급 석탄과 바이오매스 각각을 에너지원료로써 사용하기에는 극복해야될 문제점이 많다. 이러한 문제점을 극복하기 위한 방법 중 하나인 바이오매스-석탄 혼합가스화는 각 물질들의 단점을 극복 하고 시너지 효과를 얻기 위해 시도된 방법으로 바이오매스의 낮은 발열량을 극복, 합성가스 생산량 상승, 환경오염물질(NO_x , SO_x , CO_2)배출 감소, 반응성 증가 등의 시너지 효과를 얻을 수 있는 기술이다[10-13].

가스화는 필수적으로 높은 온도와 압력을 필요로 한다. 하지만 높은 온도는 가격 상승으로 경제성이 맞지 않기 때문에 이런 부담을 낮추기 위해 반응 온도를 낮출 필요가 있다. 촉매를 사용할 경우 반응성과 합성가스의 질 상승, 반응온도 감소 등의 많은 장점을 가진다[14]. 석탄가스화에 사용되는 촉매는 활성화에너지를 낮추어 반응온도를 낮추고, 반응의 선택성을 높여주어 특정한 가스화 생성물을 목적으로 가스화를 할 경우에 사용된다. 가스화 반응에 사용되는 촉매는 석탄 내에 존재하는 고유금속 성분과 인위적으로 첨가된 전이금속 산화물 또는 알칼리 금속 탄화물 등으로 알려져 있으며, 촉매 반응과 반응속도 상승효과에 관한 연구가 진행 중이다[15-19]. 여러 가지 촉매 중 Ni은 다른 금속 촉매보다 저렴하고, 반응성이 뛰어난 장점이 있다. 또한 Ni촉매를 첨가할 경우 혼합 가스화에서 발생하는 타르의 제거 효과를 가지고 있고 반응성을 향상시켜준다[20,21]. 이러한 촉매를 석탄에 첨가하는 방법은 여러 가지가 있는데 그 중 이온 교환법(ion-exchange)은 석탄에 Ni를 담지하는 효과적인 방법으로 알려져 있다. 그 이유는 저등급 석탄은 수산기(hydroxyl group), 카복실기(carboxyl group), 카보닐기(carbonyl group) 및 페놀기(phenol group) 등과 같은 산소를 포함한 기능기들이 다양하게 포함되어있는데, 이런 기능기들은 전이금속 이온과 이온교환이 용이하며 전이금속 이온을 나노 크기로 석탄에 고르게 분산할 수 있는 장점을 가지기 때문이다[22-24].

석탄 가스화는 크게 두 가지 반응으로 나눌 수 있다. 첫 번째는 열분해 과정으로 수분과 기타 유기 물질이 저온(350~800 °C)에서 분해되고, 휘발분이 날아가는 것을 의미한다. 열분해 과정의 주요 물질은 탄화 수소계 및 CH_4 , CO , H_2 , HCN 등을 포함하는 비 응축성 가스와 타르 등을 포함하는 응축성 물질이다. 두 번째 과정인 C (Char) 가스화 반응은 고상과 기상 이종간 반응으로 석탄 자체의 원소량과 기공구조로 인하여 반응이 복잡하고, 휘발화 과정에 비해 반응속도가 매우 느리다. 따라서 이 과정이 가스화의 전체 반응을 결정짓

는다[25,26].

본 연구에서는 열중량분석기(Thermogravimetric Analyzer)를 이용하여 인도네시아 저등급 석탄인 Eco탄에 국내산 상록수의 일종인 Cypress의 톱밥을 혼합하여 CO_2 가스화 반응에서 온도가 미치는 영향에 대해 알아보았다. 온도에 따른 가스화반응 거동과 활성화 에너지를 도출하기 위해 기-고체 반응모델인 shrinking core model(SCM), volumetric reaction model(VRM), random pore model(RPM), modified volumetric reaction model(MVRM)을 적용하여 상관계수 값과 활성화에너지 값을 도출하였다.

2. 실험방법

2-1. 물질

본 연구에서는 인도네시아 갈탄(lignite)인 Eco석탄과 국내산 Cypress의 톱밥을 사용하였으며, 미국 재료시험협회(American Society for Testing and Materials, ASTM)에 따른 두 시료에 대한 원소 분석(ASTM D3176)과 공업 분석(ASTM D388-84)의 결과를 Table 1 과 2에 나타내었다. 석탄은 체(sieve)를 이용하여 200 mesh 이하의 입자 크기로 걸렸으며, 석탄의 공업분석 수치를 살펴보면 발열량이 5880 kcal/kg 으로 갈탄임을 확인할 수 있다. 바이오매스는 톱밥 형태로 1 mm 이하의 크기로 분류 되었으며 공업 분석의 결과 석탄보다 Ash는 적지만 발열량, 고정탄소는 적고 휘발분이 매우 높은 것으로 확인할 수 있었다. 가스화 반응을 향상시키기 위해 Ni을 이온 교환법을 이용하여 석탄에 16.5 wt%를 담지 하였다. 가스화에 사용된 질소와 이산화탄소는 순도 99.999%를 사용하였다. 실험 장치는 Scinco사의 TGA-N1000 사용하였으며 가스의 유량은 질량유량계(Mass Flow Controller, MFC)를 이용하여 전체 유량이 50 ml/min으로 동일하게 유지하였다. Fig. 1은 TGA의 개략도이다.

2-2. 이온 교환법(ion-exchange)을 이용한 Ni 담지

탄산니켈($\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 탄산암모늄($\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 29 wt% 암모니아 수용액을 혼합하여 (NH_3)- NiCO_3 수용액을 제조한다. 여기에 200 mesh의 크기로 제조한 석탄을 첨가한 후 24시간동안 교반을 시킨다. 이 후 석탄을 여과하고 니켈이 검출되지 않을 때까지 세척을 한 후 Ni-coal을 건조시켜 시료준비를 마친다. Fig. 2는 이온 교환법을 이용해 Ni을 담지한 과정을 보여준다.

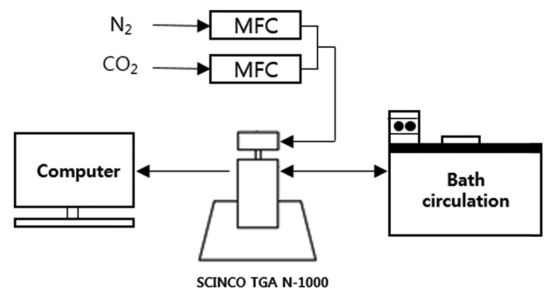


Fig. 1. Schematic diagram of experimental equipment.

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

Proximate analysis (wt%), as received				Ultimate analysis (wt%), moisture ash free coal					HHV maf (kcal/kg)
Fixed carbon	Volatile matter	Water	Ash	Carbon	Hydrogen	Oxygen	Nitrogen	Sulfur	
37.7	48.5	11.1	3.7	67.3	5	22.5	0.9	0.1	5,880

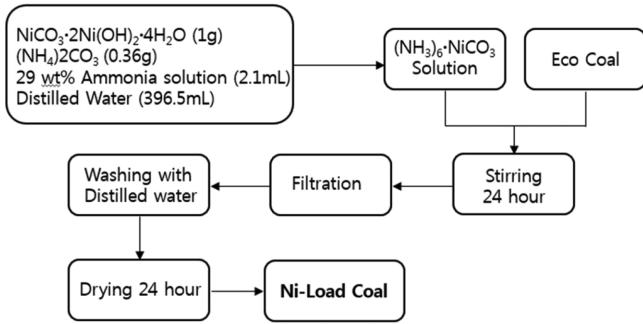


Fig. 2. Procedure of preparation for nickel-loaded coal using ion-exchange method.

2-3. 실험방법

이온 교환법을 통하여 Ni 촉매가 담지된 석탄과 톱밥 각각 10 mg을 용기에 넣어 충분히 혼합될때까지 흔들어서 혼합하여 20 mg의 시료를 제조하였으며, 이를 열중량분석기를 이용하여 실험을 수행하였다. 열중량분석기를 이용한 실험은 열분해 과정과 $\text{C}-\text{CO}_2$ 반응으로 나누어 진다. 열분해과정은 수분, 휘발분 등이 날아가고 순수한 탄소만 남는 과정으로 질소를 50 ml/min으로 충분히 흘려주어 질소 분위기로 만든 후 최종온도(700, 750, 800, 850, 900 °C)까지 30 °C/min으로 승온시킨 후 무게변화가 거의 일어나지 않아 C 상태로 판단되는 60분 후에 CO_2 를 공급하여 $\text{C}-\text{CO}_2$ 반응을 진행하였다.

3. 기초이론

가스화 반응에서 탄소 전환율 X 는 식 (1)과 같이 정의된다.

$$X = \frac{W_0 - w}{W_0 - W_{ash}} \quad (1)$$

여기서 W_0 는 C 의 초기 질량이고 w 는 시간 t 에서 시료의 질량을 나타내며, W_{ash} 는 시료를 완전 연소시키고 남은 회분의 무게이다. 탄소 전환율의 시간 변화율인 반응성(reactivity)에 대한 식은 다음과 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k(T, P_{\text{CO}_2})f(X) \quad (2)$$

k 는 가스화 반응상수(gasification reaction rate constant)이다. k 에는 온도(T)의 영향과 반응가스의 부분압력(P_{CO_2})의 영향을 포함되며, $f(X)$ 는 가스화가 진행되는 동안의 시료의 화학적, 물리적 특성의 변화를 나타낸다. 가스화가 진행되는 동안에 주입되는 반응가스의 농도가 일정하게 유지된다고 가정하면, k 는 온도에 의존한다. 이것을 Arrhenius equation을 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

이 식에서 k_0 는 빈도인자(min^{-1}), E_a 는 활성화에너지(J/mol), R 은 기체상수($\text{J/mol}\cdot\text{K}$), T 는 절대온도(K)이다. 많은 연구자들이 가스화 반응을 비교분석하기 위하여 다양한 기-고체 모델을 적용하였다. 본 연구에서는 Wen[27]이 제시한 shrinking core model(SCM)과 Ishida와 Wen[28]이 제시한 volumetric reaction model(VRM) 그리고 Kasoaka[29]

등에 의해 제안된 modified volumetric reaction model(MVRM), Bhatia와 Perlmutter[30]가 제시한 random pore model(RPM)이 반응성 평가 모델로 선정하였다.

SCM은 가스화 반응에서 반응 초기에 반응가스가 C 의 표면에서 반응을 시작하고, 점점 C 내부로 반응가스가 들어가면서 non-reacted core 표면에서 반응한다고 가정한다. 이에 대한 반응 속도식은 다음과 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)^{2/3}, 3[1-(1-X)^{1/3}] = kt \quad (4)$$

VRM은 C 가 반응할 때 어느 한곳에서부터 반응을 하는 것이 아닌 C 의 내부와 외부에서 모두 반응하고, 반응이 진행될수록 C 의 크기는 동일하며 밀도는 감소한다고 가정한다. 이 때의 반응식은 다음과 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X), -\ln(1-X) = kt \quad (5)$$

MVRM은 VRM을 기본으로 하여 작성된 것으로 C 의 가스화 반응 속도를 분석하여 정량적으로 반응성을 계산하는 방법이다. 이에 대한 식은 다음과 같다.

$$\alpha t^3 = -\ln(1-X), \beta \ln t = \ln[-\ln(1-X)] - \ln \alpha \quad (6)$$

RPM은 C 가 반응을 할 때 기공 표면의 변화를 고려해준 모델로 표면이 불규칙적으로 변화한다고 가정한다. 이에 대한 식은 다음과 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)\sqrt{[1-\psi \ln(1-X)]}, \frac{2}{\psi} \{\sqrt{1-\psi \ln(1-X)} - 1\} = kt, \quad (7)$$

4. 결과 및 고찰

4-1. 이온 교환법을 이용해 Ni를 담지한 저등급 석탄의 특성

Fig. 3는 이온 교환법을 이용해 Eco탄에 Ni를 담지한 SEM 사진이다. SEM 사진을 통해 석탄 전체에 나노 크기로 Ni가 고르게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있으며, 이렇게 제조된 Ni-Eco를 ICP (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer)를 이용해 담지된 Ni의 양을 측정하여 16.5%가 담지된 것을 확인했다. 이렇게 제조된 Ni-coal을 바이오매스와 5:5로 혼합하여 8.25 wt%로 조절하여 실험을 진행하였다. 또한 BET(Brunauer Emmett Teller)를 통한 surface

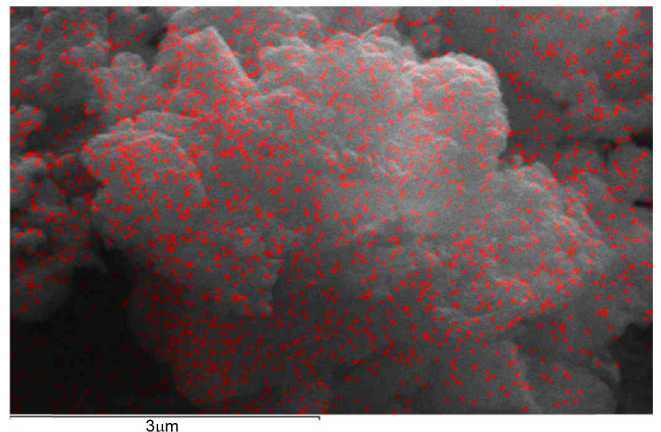


Fig. 3. SEM image of Ni-loaded.

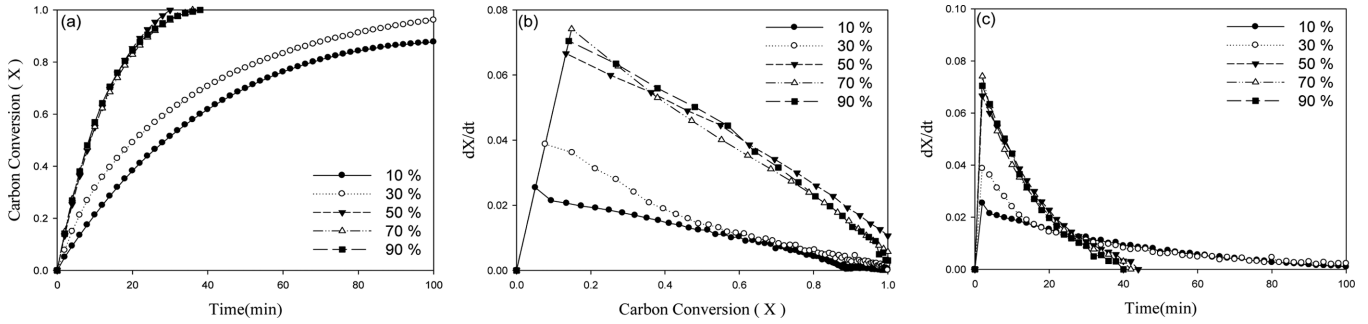


Fig. 4. Effect of CO_2 concentration on the Ni-coal/biomass Char- CO_2 gasification at $900\text{ }^\circ\text{C}$.

area는 니켈이 담지하지 않은 최는 $296\text{ m}^2/\text{g}$ 으로 측정되었고, Kim [31] 등의 연구를 통해 Ni을 담지한 최는 $345\text{ m}^2/\text{g}$ 으로 확인되어 Ni을 담지했을 경우 surface area가 증가된 것을 확인할 수 있다.

4.2. char-CO_2 가스화반응에서 CO_2 농도의 영향

본 연구에서는 char-CO_2 가스화 특성을 확인하기 위하여 CO_2 농도, 온도, 혼합 비율의 총 3가지 조건을 달리하여 TGA를 이용해 혼합물질 최의 반응속도와 탄소 전환율을 확인하였다. CO_2 의 농도가 char-CO_2 가스화 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 CO_2 10, 30, 50, 70, 90 vol%에서 실험을 진행하였으며, 반응온도 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 로 유지하였고, Ni-coal의 촉매의 함량은 16.5 wt%, 석탄과 바이오매스의 혼합비율은 5:5로 진행을 하여 Fig. 4(a)-(c)에 나타내었다. (a)탄소 전환율, (b)전환율에 따른 전환율 속도, (c)반응 속도를 보여주는 데이터이다. CO_2 의 농도가 증가할수록 반응속도는 빨라지는 것을 확인할 수 있으며, 70 vol%에서 가장 빠른 전환율 속도를 보여주었다. 반응속도는 초기 빠르게 반응이 일어난 후 갈수록 감소하는데 이는 반응 초기에 시료 내부로 반응물이 들어가면서 전체적인 반응 면적이 증가하다가 반응이 진행됨에 따라 탄소의 가스화로 인해서 반응 면적이 줄어들기 때문에 그 속도가 감소한다는 것으로 설명이 가능하다[32,33]. 일반적으로 CO_2 의 농도가 높아질수록 반응속도는 빨라지며 많은 연구자들의 연구 결과에 50~70 vol%에서 가장 좋은 속도를 보여준다는 것을 확인하였다[34,35].

4.3. 혼합비율에 따른 반응특성

혼합비율이 char-CO_2 가스화 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 석탄과 바이오매스의 혼합비율을(coal:biomass)1:9, 3:7, 5:5, 7:3, 9:1의 혼합비율에서 실험을 진행하여 Fig. 5에 나타내었다. 반응온도 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 로 유지하였고, Ni-coal의 촉매 함량은 16.5 wt%, CO_2 70 vol%

로 진행을 하였다. 석탄의 함량이 높아질수록 반응 속도가 빨라지는 것을 확인할 수 있었다. 석탄의 함량 90%와 10%를 비교해 보면 90%일때의 탄소 전환율이 10%보다 약 4배 이상 빠른 것을 확인할 수 있으며 석탄의 함량이 높을수록 반응이 급격하게 진행됨을 확인할 수 있었다. 석탄의 함량이 높아질수록 반응속도가 빨라지는 것은 다음과 같은 이유라고 판단할 수 있다. 첫 번째, Ni-coal의 촉매 함량은 16.5 wt%이지만 바이오매스와 혼합할 경우 촉매의 양은 줄어든다. 그래서 석탄이 많아지면 촉매의 함량이 많아지게 때문에 반응속도가 빨라지게 되는 것이다. 두 번째, 본 실험에 사용된 석탄의 입자는 200 mesh 이하이고, 바이오매스는 1 mm 이하이다. 최 반응의 속도는 경우에 따라 화학 반응과 기공확산에 의해 결정될 수 있다. 바이오매스의 비율이 높아질수록 반응 속도가 느려지게 되는데 이것은 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 화학 반응이 아닌 기공확산에 의해 반응 속도가 결정된다고 가정되어 입자의 크기가 커질수록 반응속도가 느려지게 된다고 판단할 수 있다. 이 결과는 입자의 크기가 작아질수록 반응이 일어날 때 입자 속으로 확산되는 저항이 크게 감소한다는 많은 연구결과가 이를 뒷받침할 수 있다[36,37]. Kim[38]등은 역청탄의 최를 이용하여 반응온도 $1,000\sim 1,400\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 가스화 실험을 진행하였을 때 입자의 크기가 커질수록 반응성은 감소하고 보고하였다. Gmez-Barea[39]는 입자 크기가 증가할수록 반응 시 입자 내부의 CO_2 농도가 증가하여 반응 속도는 느려진다고 보고하였다.

4.4. 온도변화에 따른 반응특성

온도가 반응특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 CO_2 70%, Ni-coal의 촉매 함량은 16.5 wt%, 혼합비율 5:5일 때 온도를 700, 750, 800, 850, $900\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 char-CO_2 가스화 반응특성을 Fig. 6에 나타내었다. (a)-(c)는 Ni이 담지된 석탄과 바이오매스의 혼합물 최이고, (d)-(f)는 Ni이 담지되지 않은 석탄과 바이오매스의 혼합물 최에 대

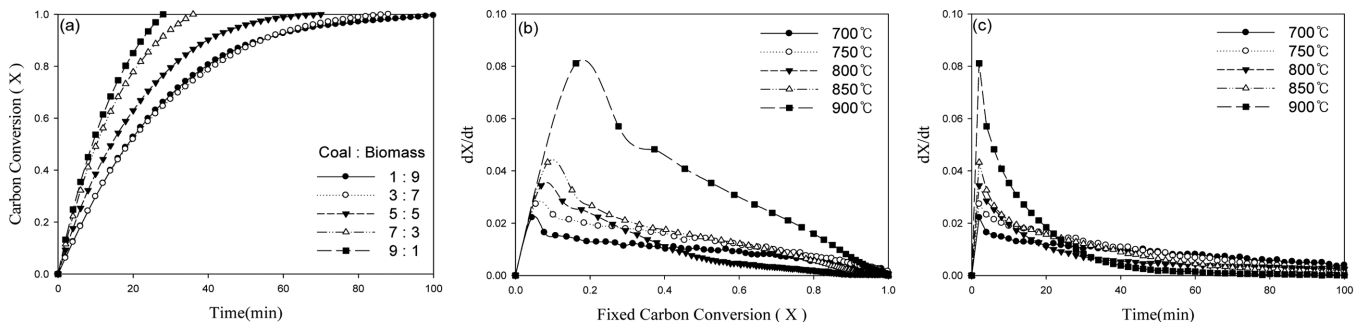


Fig. 5. Effect of blend ratio on the Ni-coal/biomass Char- CO_2 gasification at $900\text{ }^\circ\text{C}$.

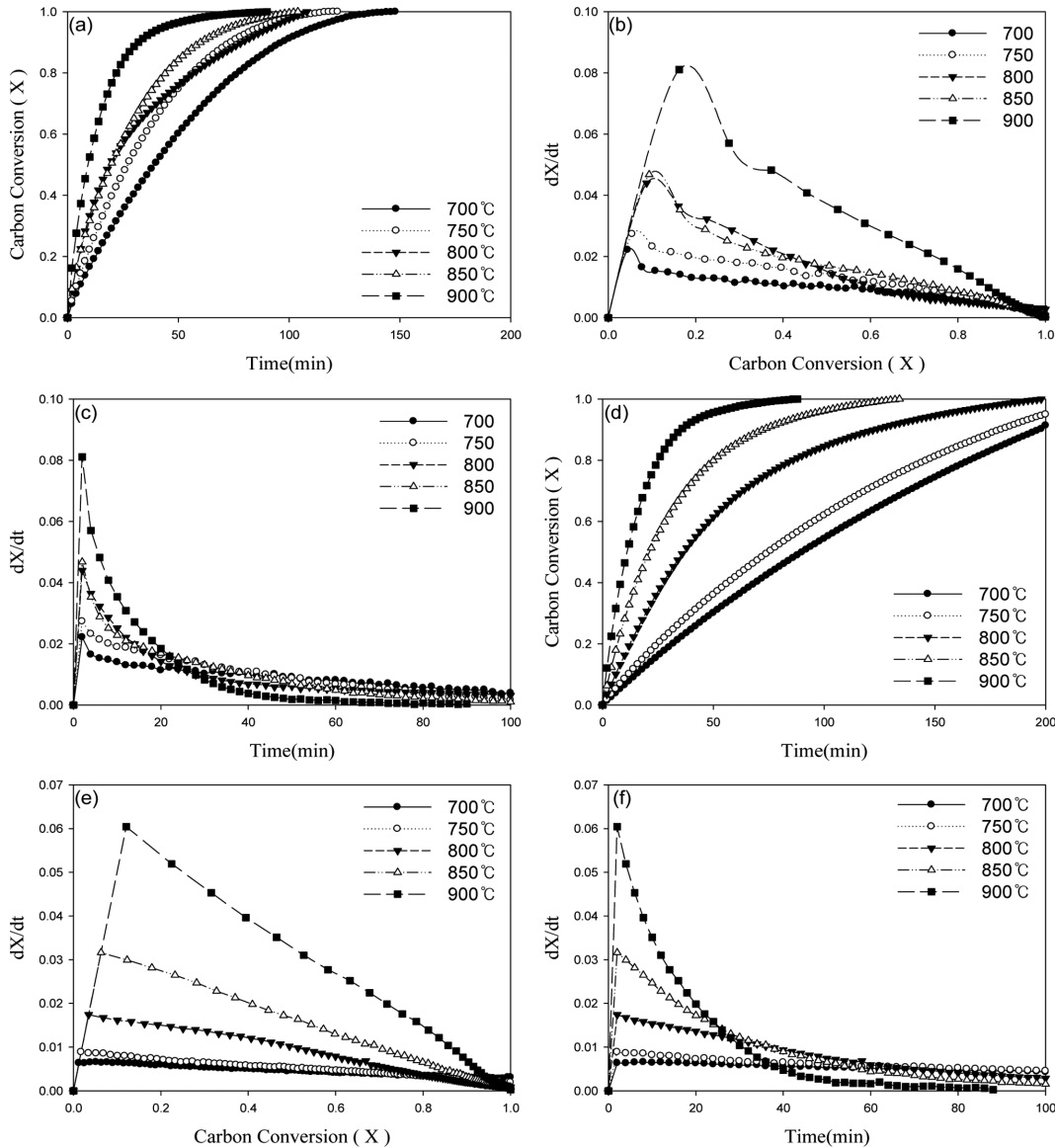


Fig. 6. Effect of temperatures on the Ni-coal/biomass, non-catalyst coal/biomass char-CO₂ gasification at 700-900 °C.

Table 2. Proximate and ultimate Analysis and higher heating value of Cypress

Proximate analysis (wt%), as received				Ultimate analysis (wt%), dry basis				HHV maf (kcal/kg)
Fixed carbon	Volatile matter	Water	Ash	Carbon	Hydrogen	Oxygen	Nitrogen	Sulfur
15.8	73.2	10	1.1	45	5.7	39	0.1	0
								3,898

한 결과이다. 온도가 증가할수록 전환율이 100%에 도달되는 시간은 감소되며, 900 °C에서 가장 빠른 탄소전환율을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 반응시간이 200분 일 때, 니켈이 첨가된 경우는 150분 이내에 모든 탄소 전환율이 100%에 도달했지만, 촉매가 촉매가 첨가되지 않은 경우는 일부 반응이 완료되지 않았다. 900 °C의 경우 모든 촉의 탄소 전환율이 다른 온도의 전환율보다 높았다. 촉매의 여부에 따른 결과를 보면 Ni가 촉매로서의 역할을 수행한 것으로 판단되며, 이런 경향성은 다른 촉매를 사용하여 가스화 실험을 수행한 것의 결과와 유사하다[40,41]. Chowdhury[42] 등은 835 °C에서 탄소 분말에 다양한 촉매를 첨가하여 가스화 실험을 수행하였고, K₂CO₃와 Ni가 가스화 속도를 크게 증가시킨다는 것을 보고하였다. Chan[43]

등은 바이오매스에 니켈을 담지하였을 때 니켈은 타르 제거효과와 반응 속도, 가스화 효율향상의 효과를 가진다고 보고하였다.

4-5. 반응모델 비교

온도에 따른 화-CO₂ 가스화의 탄소 전환율을 네 가지 기-고체 모델에 적용하여 비교하였다. 데이터를 모델에 적용하기에 앞서 Fig. 6의 전환율을 그대로 모델에 적용할 경우 전환율의 100%에 도달할수록 전환율 속도가 느려지는 것 때문에 오차가 발생할 수 있다. 그래서 오차를 줄이기 위해 전환율이 거의 완료된 지점인 98%까지의 전환율 데이터를 각각의 온도에 따라 네 가지 반응모델에 적용하여[44] Fig. 7,8에 나타내었으며, 그에 따른 상관계수 R²를 Table 3에 나타

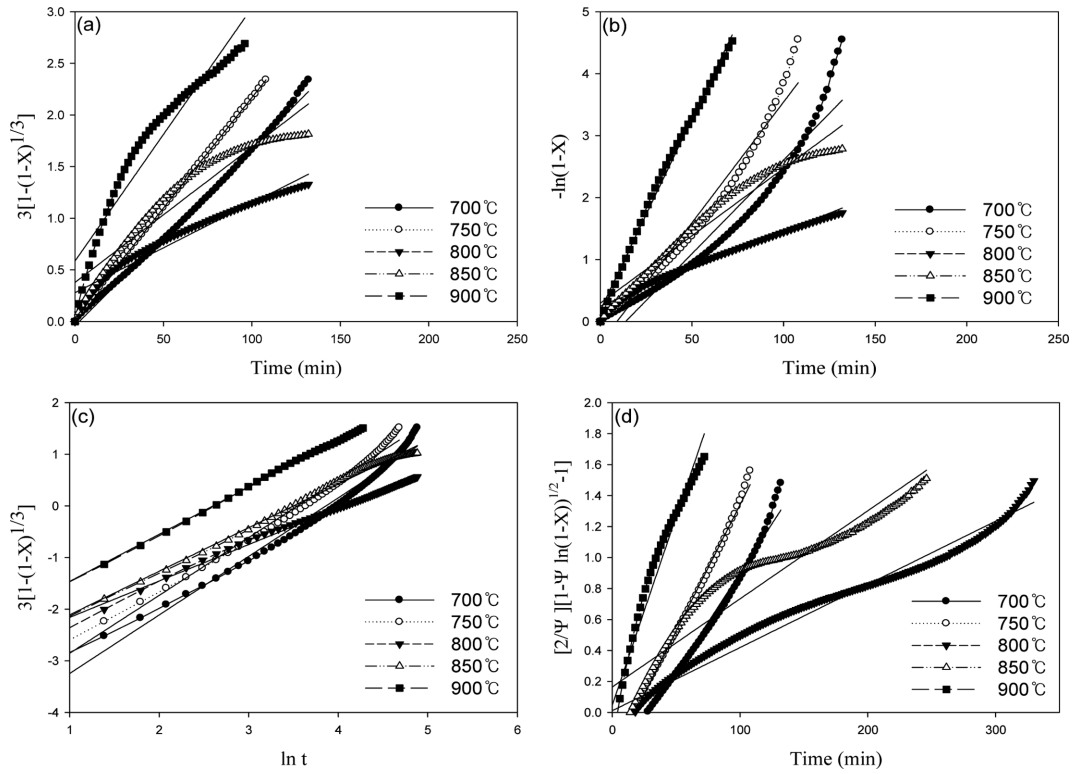


Fig. 7. Conversion data of Ni-coal/biomass char-CO₂ based on the kinetic model of (a) SCM, (b) VRM, (c) MVRM and (d) RPM at 700, 750, 800, 850 and 900 °C.

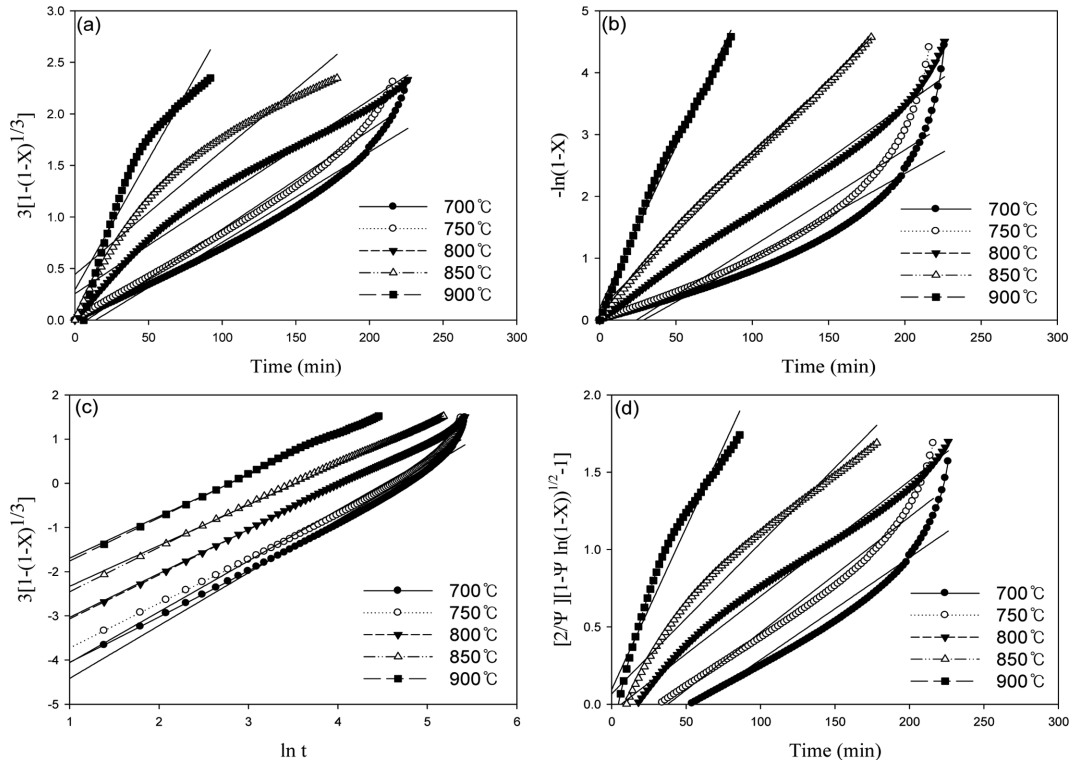


Fig. 8. Conversion data of non-coal/biomass char-CO₂ based on the kinetic model of (a) SCM, (b) VRM, (c) MVRM and (d) RPM at 700, 750, 800, 850 and 900 °C.

내었다. 상관계수의 값이 1에 가까울수록 반응모델이 실험결과를 잘 예측한다고 판단할 수 있다. Table 3에서 온도별 상관계수 값을 보면 Ni이 첨가된 경우 SCM과 RPM은 700, 750 °C에서는 800, 850,

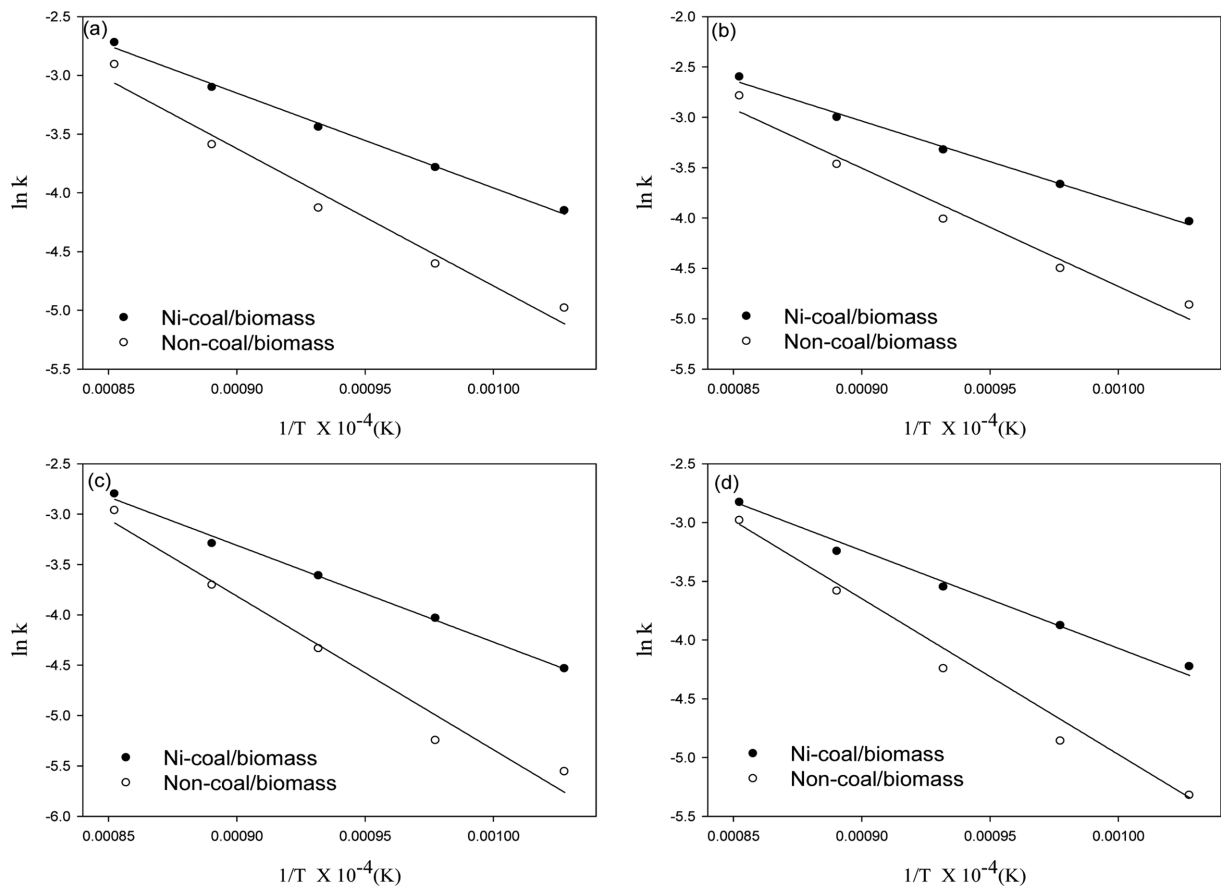
900 °C 일 때 보다 높은 값을 나타내었으며, VRM은 이와 반대되는 경향을 확인할 수 있고, MVRM은 모든 온도에서 대체적으로 좋은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 상관계수값의 평균을 보면

Table 3. Comparison of correlation coefficient of four models

Temp.	Ni-coal/biomass				Non-catalyst coal/biomass			
	SCM	VRM	MVRM	RPM	SCM	VRM	MVRM	RPM
700 °C	0.9967	0.9391	0.9782	0.9908	0.9681	0.8719	0.9779	0.9517
750 °C	0.9999	0.9640	0.9883	0.9971	0.9851	0.9086	0.9814	0.9646
800 °C	0.9547	0.9723	0.9893	0.9638	0.9794	0.9892	0.9982	0.9845
850 °C	0.9146	0.9546	0.9826	0.8902	0.9428	0.9976	0.9986	0.9760
900 °C	0.9221	0.9957	0.9991	0.9583	0.9251	0.9926	0.9973	0.9598

Table 4. Comparison of activation energies using four kinetic models

Char	Ea (kJ/mol)				A (min ⁻¹)			
	SCM	VRM	MVRM	RPM	SCM	VRM	MVRM	RPM
Ni-coal/biomass	67	67	79	69	61	68	207	70
Non-catalyst coal/biomass	97	98	126	110	990	1175	7780	3989

**Fig. 9. Arrhenius plot for coal/biomass char-CO₂ gasification of (a) SCM, (b) VRM, (c) MVRM and (d) RPM at 700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C and 900 °C.**

MVRM(0.9991) > VRM(0.9651) > RPM(0.9583) > SCM(0.9576) 순으로 MVRM이 본 연구에 사용된 혼합물-최 가스화 반응 거동특성을 잘 묘사하였다고 판단되었다. 일반적으로 MVRM은 다른 모델에 비해 반응거동 특성을 잘 묘사한다는 연구 결과가 있다[45-47]. 이는 식 (6)을 통해 확인할 수 있다. MVRM모델에는 두 개의 상수가 포함되어 있어 데이터를 보정해주기 때문이다.

4-6. 활성화 에너지

Ni를 담지한 석탄과 바이오매스의 혼합물과 Ni를 담지하지 않은

석탄과 바이오매스의 혼합물의 최-CO₂ 가스화에서 온도에 따른 활성화 에너지를 구했으며, Arrhenius plot을 이용하여 Fig. 9에 나타내었다. SCM, VRM, RPM은 각각의 식 (4), (5), (7)을 이용하여 활성화 에너지를 구했으며, MVRM은 식 (8)을 이용하여 구하였다.

$$K = k(X)_{X=0.5} = \alpha^{(1/\beta)} \beta [\ln 2]^{(\beta-1)/\beta} \quad (8)$$

Jeong[48] 등은 석탄과 바이오매스의 혼합 최의 활성화 에너지를 100~136 kJ/mol라고 보고하였고, kayembe[49] 등은 일반적으로 석탄의 활성화 에너지를 60~310 kJ/mol으로 보고하였다. Li[50] 등은

일반적으로 많이 사용되는 촉매인 Na₂CO₃와 K₂CO₃의 활성화 에너지는 52~122 kJ/mol이라고 보고하였다. 본 연구에 사용된 Ni-coal/biomass의 활성화에너지는 67~79 kJ/mol, non-catalyst coal/biomass의 96~126 kJ/mol이다. 이 결과는 다른 연구자들이 얻은 활성화 에너지보다 약 1.5배의 우수한 활성화 에너지를 갖는 것을 확인하였다. 이는 이온 교환법을 통해 Ni를 담지한 저등급탄과 바이오매스 혼합 물질의 화 가스화가 일반적인 다른 고체연료들과의 경쟁력에서 밀리지 않는다는 것이라 판단된다.

5. 결 론

인도네시아 저등급 석탄과 국내산 바이오매스를 혼합하여 화-CO₂ 가스화 실험을 수행하였다. 온도, 혼합비율, CO₂농도, 촉매가 가스화에 미치는 영향에 대하여 열중량분석기를 이용하여 수행하였고 SCM, VRM, MVRM 및 RPM을 통해 가스화 거동을 가장 잘 예측할 모델을 선정하였다.

(1) 반응온도는 가스화에서 가장 큰 영향을 미치는 인자로 온도가 증가할수록 반응속도는 증가하였으며, 촉매가 담지된 시료가 담지되지 않은 시료보다 더 빠른 탄소전환율을 보였다.

(2) 이산화탄소의 농도는 저농도에서 고농도로 증가할수록 가스화 반응속도는 빨라지며 70%에서 가장 빠른 반응속도를 보였다.

(3) 석탄과 바이오매스의 혼합비율에서 석탄의 비율이 높아질수록 반응속도가 빨라지는 경향성을 보였다.

(4) 기-고체 반응모델을 비교해본 결과 MVRM이 Ni이 첨가된 시료와 담지되지 않은 시료 모두에서 가장 좋은 선행을 보였다.

결과적으로 Eco/Biomass 혼합 가스화는 석탄과 바이오매스의 단일 가스화보다 더 높은 가스화 반응특성을 보여주었고, CO₂ 70 vol%, 온도 900 °C에서 가장 좋은 반응특성을 보여주는 것을 확인할 수 있었다.

감 사

이 연구는 2014 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었음.

Nomenclatures

- X : carbon conversion
- W : weight of char [mg]
- W₀ : initial weight of char [mg]
- W_{ash} : weight of ash component at complete burn-off [mg]
- k : gasification reaction rate constant [min⁻¹]
- A : pre-exponential factor [min⁻¹]
- E_a : activation energy [kJ/mol]
- R : gas constant [kJ/mol·K]
- T : temperature [K]
- t : time [min]
- α : parameters defined in Eq. (6)
- β : parameters defined in Eq. (6)

References

1. British Petroleum., “BP Statistical Review of World Energy 2013”.
2. Gong, S. J., Zhu, X., Kim, Y. J., Song, B. H., Yang, W., Moon, W. S. and Byoun, Y. S., “A Kinetic Study of Steam Gasification of Low Rank Coal, Wood Chip and Petroleum Coke,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(1), 80-87(2010).
3. Lee, S. H., and Kim, S. D., “Technology for the Preparation of Ash-free Coal from Low Rank Coal(LRC),” *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(1), 443-450(2008).
4. Park, D. K., Kim, S. D., Lee, S. H. and Lee, J. G., “Co-pyrolysis Characteristics of Sawdust and Coal Blend in TGA and a Fixed Bed Reactor,” *Bioresour Technol.*, **101**(15), 6151-6156(2010).
5. Umar, D. F., Usui, H. and Komoda, Y., “Effect of Dispersing and Stabilizing Additives on Rheological Characteristics of the Upgraded Brown Coal Water Mixture,” *Fuel*, **90**(4), 611-615(2009).
6. Hall, D. O., “Biomass Energy,” *Energy*, **19**(8), 711-737(1991).
7. Pan, Y. G., Velo, E., Roca, X., Manyà, J. J. and Puigjaner, L., “Fluidized-bed Co-gasification of Residual Biomass/poor Coal Blends for Fuel Gas Production,” *Fuel*, **70**(11), 1317-1326(2000).
8. Wu, C., Huang, H., Zheng, S. and Yin, X., “An economic Analysis of Biomass Gasification and Power Generation in China,” *Biore-sour Technol.*, **83**(1), 65-70(2002).
9. Taba, L. E., Irfan, M. F., Wan, A. M., Wan, D. and Chakrabarti, M. H., “The Effect of Temperature on Various Parameters in Coal, Biomass and CO-gasification: A Review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews.*, **16**(8), 5584-5596(2012).
10. Miccio, F., Ruoppolo, G., Kalisz, S., Andersen, L., Morgan, T. J., and Baxter, D., “Combined Gasification of Coal and Biomass in Internal Circulating Fluidized bed, Fuel Processing Technology,” *Fuel*, **95**(22), 45-54(2012).
11. Kim, D. W., Lee, J. M., Kim, J. S. and Seon, P. K., “Study on the Combustion Characteristics of Wood-pellet and Korean Anthra-cite Using TGA,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(1), 58-67(2010).
12. Williams, A., Kashania, M. and Jones, M., “Combustion of Pul-verised Coal and Biomass,” *Prog Energy Combust Sci.*, **27**(6), 587-610(2001).
13. Lee, S. H., Hyun, J. S., Rhim, Y. J., Park, Y. Y. and Kim, S. C., “Coal/Biomass Co-firing in Utility Boilers,” *Energy Eng.*, **4**(5), 197-200(2003).
14. Corella, J., Toledo, J. and Molina, G., “Steam Gasification of Coal at Low-Medium (600-800 °C) Temperature with Simultaneous CO₂ Capture Influidized Bed at Atmospheric Pressure,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**(18), 6137-6146(2006).
15. Park, Ji. Y., Lee, D. K., Hwang, S. C., Kim, S. K., Lee, S. H., Yoon, S. K., Yoo, J. H. Lee, S. H. and Rhee, Y. W., “Comparative Modeling of Low Temperature Char-CO₂ Gasification Reaction of Drayton Coal by Carbon Dioxide Concentration,” *Clean Tech-nology.*, **19**(3), 306-312(2013).
16. Walker, P. L., Jr., Shelef, M. and Anderson, R. A., “In Chemistry and Physics of Carbon,” **4**(13), 287-383(1968).
17. McKee, D. W., “Gasification of Graphite in Carbon Dioxide and Water Vapor-the Catalytic Effects of Alkali Metal Salts,” *Carbon*, **20**(1), 59-66(1982).
18. Ochoa, J., Cassanello, M. C., Bonelli, P. R. and Cukierman, A. L., “CO₂ Gasification of Argentinean Coal Chars: A Kinetic Character-

- ization," *Fuel Process. Technol.*, **74**(3), 161-176(2001).
19. 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**(11), 1209-1219(1998).
 20. Xiao, X., Cao, J., Meng, X., Le, L. L., Ogawa, Y. and Sato, K., "Synthesis Gas Production from Catalytic Gasification of Waste Biomass Using Nickel-loaded Brown Coal Char," *Fuel*, **130**, 135-140(2013).
 21. Li, L., Morishita, K., Mogi, H., Yamasaki, K. and Takarada, T., "Low-temperature Gasification of a Woody Biomass Under a Nickel-loaded Brown Coal Char," *Fuel*, **91**(8), 889-894(2010).
 22. Roberts, D. G. and Harris, D. J., "Char Gasification in Mixtures of CO₂ and H₂O : Competition and Inhibition," *Fuel*, **86**, 2672-2678 (2007).
 23. Tomitam, A., Yoshida, K., Nishiyama, Y. and Tamai, Y., "Formation of Pyrolytic Carbon from Benzene over Nickel and Some Properties of the Carbon Formed," *Carbon*, **10**, 601-606(1972).
 24. Tomitam A., Ohtsuka, Y. and Tamai, Y., "Low Temperature Gasification of Brown Coals Catalyzed by Nickel," *Fuel*, **62**, 105-154(1983).
 25. Kim, D. H., Choi, S. M., Christopher, R. and Shaddix, M. G., "Effect of CO₂ Gasification Reaction on Char Particle Combustion in Oxy-fuel Conditions," *Fuel*, **120**(15), 130-140(2014).
 26. Lee, D. K., Kim, S. K., Hwang, S. C., Lee, S. H. and Rhee, Y. W., "Kinetic Study on Char-CO₂ Catalytic Gasification of an Indonesian Lignite," *Korean Chem. Eng.*, **52**(4), 544-552(2014).
 27. Wen, C. Y., "Noncatalytic Heterogeneous Solid-fluid Reaction Models," *Ind. & Eng. Chem.*, **60**(9), 34-54(1968).
 28. Shida, M. and Wen, C. Y., "Comparison of Kinetic and Diffusional Models for Solid-gas Reactions," *AIChE J.*, **14**(2), 311-317(1968).
 29. Asaoka, 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.*, **25**(1), (1985).
 30. Bhatia, S. K. and Perlmutter, D. D., "A Random Pore Model for Fluid-solid Reaction: I Isothermal, Kinetic Control," *AIChE J.*, **23**(3), 379-386(1980).
 31. Kim, S. H. and Rhee, Y. W., "Reforming of Toluene Using Nickel-loaded Coal," 2014.
 32. Choi, Y. K., Moon, S. H., Lee, H. I., Lee, W. Y. and Rhee, H. K., "Kinetics of Non-catalytic Steam Gasification of Various Coal Chars under Isothermal Condition," *Korean Chem. Eng. Res.*, **30**(3), 292-302(1992).
 33. Bak, Y. C., Yang, H. S. and Son, J. E., "Isothermal Coal Char Combustion and Char-steam Gasification Reactivity," *J. Korean Inst. Chem. Eng.*, **29**(3), 323-335(1991).
 34. Lee, I. C., "Reactivity of Coal-steam Gasification at High Temperature," *Korean J. of Chem. Eng.*, **4**(2), 194-200(1987).
 35. Hippo, E. J., Jenkins, R. G. and Walker, P. L., "Enhancement of Lignite Char Reactivity to Steam by Cation Addition," *Fuel*, **58**(5), 338-344(1979).
 36. Liu, G. S., Tate, A. G., Bryant, G. W. and Wall, T. F., "Mathematical Modeling of Coal Char Reactivity with CO₂ at High Pressures and Temperature," *Fuel*, **79**(10), 1145-1154(2000).
 37. Kajitani, S., Suzuki, N., Ashizawa, M. and Hara, S., "CO₂ Gasification Rate Analysis of Coal Char in Entrained Flow Coal Gasification," *Fuel*, **85**(2), 163-169(2006).
 38. Kim, Y. T., Seo, D. K. and Hwang, J., "The Effect of Coal Particle Size on Char-CO₂ Gasification Reactivity by Gas Analysis," *Korean Chem. Eng.*, **49**(3), 372-380(2011).
 39. Gómez, A., Ollero, P. and Fernández, C., "Diffusional Effects in CO₂ Gasification Experiments with Single Biomass Char Particles," *Energy Fuels*, **20**(5), 2202-2210(2006).
 40. Li, S. and Cheng, Y., "Catalytic Gasification of Gas-coal Char in CO₂," *Fuel*, **74**(3), 456-458(1995).
 41. Song, B. H., Jang, Y. W. and Byoun, Y. S., "Steam Gasification of a Bituminous Char Catalyzed by A Salt Mixture of Potassium Sulfate and Nickel Nitrate," *Korean Chem. Eng.*, **41**(3), 349-356 (2003).
 42. Miura, K., Aimi, M., Naito, T. and Hashimoto, K., "Steam Gasification of Carbon: Effect of Several Metals on the Rate of Gasification and Rates of CO and CO₂ Formation," *Fuel*, **65**(3), 407-411(1986).
 43. Chan, F. L. and Tanksale, A., "Review of Recent Developments in Ni-based Catalysts for Biomass Gasification," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **38**, 428-438(2014).
 44. Kim, Y. T., Seo, D. K. and Hwang, J. H., "Characteristics of Various Ranks of Coal Gasification with CO₂ by Gas Analysis," *Korean Society of Combustion*, **15**(2), 41-49(2010).
 45. 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**(3), 1201-1210(2006).
 46. Tangsathikulchai, C., Junpirom, S. and Katesa, J., "Comparison of Kinetic Models for CO₂ Gasification of Coconut-Shell Chars: Carbonization Temperature Effects on Char Reactivity and Porous Properties of Produced Activated Carbons," *Ind Crops Prod.*, **17**(1), 13-28(2012).
 47. Song, B. H. and Kim, S. D., "Catalytic Activity of Alkali and Iron Salt Mixtures for Steam-char Gasification," *Korean Chem. Eng. Res.*, **72**(6), 797-803(1993).
 48. Jeong, H. J., Park, S. S. and Hwang, J. H., "Co-Gasification of Coal-Biomass Blended Char with CO₂ at Temperatures of 900-1100 °C," *Fuel*, **116**(15), 465-470(2014).
 49. Kayembe, N. and Pulsifer, A. H., "Kinetics and Catalysis of the Reaction of Coal Char and Steam," *Fuel*, **55**(3), 211-216(1976).
 50. Li, S. and Cheng, Y., "Catalytic Gasification of Gas-Coal Char in CO₂," *Fuel*, **74**(3), 456-458(1995).