

고온/고압 조건에서의 석탄 착 내부 및 외부 가스화 반응효과

김경민 · 김진호 · 리산디케빈요하네스 · 김량균* · 김규보** · 전충환†

부산대학교 기계공학부 · *포항산업과학연구원 PosCC 연구단

**부산대학교 화력발전에너지분석기술센터

Impact of Internal/External Diffusion on Gasification Reaction Rate Analysis of Coal Char in High Temperatures and Elevated pressures

Gyeong-Min Kim, Jin-Ho Kim, Kevin Yohanes Lisandy, Ryang-Gyoon Kim*, Gyu-Bo Kim** and Chung-Hwan Jeon†

School of Mechanical Engineering, Pusan Nat'l University

*Research Institute of Industrial Science & Technology, PosCC

**Pusan Clean Coal Center, Pusan National University

(Received 7 January 2016, Received in revised form 12 October 2016, Accepted 12 October 2016)

ABSTRACT

Reactivity of gasification defined by bouardard reaction is critical parameter in efficiency of the gasifier. In this study, char reactivity of the gasification was derived from the experiments using the intrinsic reaction kinetics model. Pressurized wire mesh heating reactor (PWMR) can produce high temperature and high pressure conditions up to 50 atm and 1750 K, respectively and PWMR was designed to evaluate the intrinsic reaction kinetics of CO₂ gasification. In this study, Kideco and KCH (sub-bituminous Indonesian coal) were pulverized and converted into char. Experiments used the PWMR were conducted and the conditions of the temperature and pressure were 1373~1673 K, 1~40 atm. To distinguish the pressure effect from high pressurized condition, internal and external effectiveness factors were considered. Finally, the intrinsic kinetics of the Kideco and KCH coal char were derived from n^{th} order reaction rate equations.

Key Words : PWMR, Gasification, Char reaction rate, Intrinsic kinetic

기 호 설 명

C : 상수[1/sec]	S_g : 비표면적[cm ² /g]
d_p : 입경[cm]	T_{ref} : 기준 온도[K]
d_{pore} : 기공직경[cm]	Greeks
k_{app} : Apparent 반응속도론[1/sec]	ϵ : 기공률
k_{int} : Intrinsic 반응속도론[g/cm ² ·sec·atm]	τ : 비틀림계수
M_{AB} : 이성분 물질량[g/mol]	

1. 서론

국내 CO₂ 배출량의 약 1/3 정도가 전력분야에서

발생하게 되는데[1,2], 이 중 대부분은 석탄 화력발전에서 배출되는 양이다. 환경을 생각할 때 반드시 줄여나가야 하는 양이므로 우리나라뿐만 아니라 세계 전력 산업계에서는 석탄 화력발전의 효율을 높이면서, 온실가스 배출을 줄일 수 있는 기술개발에 적극 나서고 있는 상황이다. 그 기술 중 가장 대표적으로 떠오른 분야가 석탄 가스화 복합발전(Integrated Gasification Combined Cycle, IGCC)이다. IGCC와 대체천연가스(SNG : Substitute Natural Gas) 발전 플랜

† Corresponding Author, chjeon@pusan.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/4.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

트[3]는 국내에서 프로젝트가 꾸준히 진행되어져 왔으며, 정부의 제 7차 전력수급 기본계획에 남해 석탄 가스화복합발전(IGCC) 사업이 최종 반영되는 등 석탄 가스화 기술에 대한 관심이 높아지고 있는 실정이다. 이는 복합발전, 합성석유 또는 각종 화학물질 생산 등에 활용할 수 있으며 정제된 합성가스를 바로 이용하여 가스터빈 및 증기터빈을 구동할 수 있는 고효율 석탄 이용 기술이다. 석탄 화력발전소에서 CO₂ 등의 온실가스 배출을 줄이고 발전효율 향상을 위해 초임계 석탄 화력발전소를 건설하고 있으며 탈황, 탈질설비를 설치하고 있는 상황을 고려하였을 때, IGCC 발전기술은 발전효율이 기존 미분탄 발전소보다 약 5% 정도 높으며 환경 오염물 배출 또한 크게 낮다.

Shell, GE, Conoco Philips 그리고 Mitsubishi 가스화기는 국내에서 건설되는 가스화기들의 주요 모델이며, 이들의 기반 연료는 석탄이다. 탈휘발화, 휘발 가스 연소 그리고 촉연소로 이루어지는 석탄반응 이후 가스화 반응을 통해 합성가스(syngas)를 생산해 낸다. 석탄 촉의 가스화반응에 있어서 Boudouard reaction ($C(s) + CO_2(g) \rightarrow 2CO(g)$)의 반응물은 가장 낮다고 알려져 있기 때문에[4], 석탄가스화 반응기의 효율은 Boudouard reaction에 의한 탄소전환률(carbon conversion rate)이 결정한다고 할 수 있다. 이 Boudouard reaction은 온도가 상승함에 따라 kinetic의 지배를 받는 영역에서 diffusion의 지배를 받는 영역으로 이동을 하게 된다. 이는 온도가 높아지면서 반응물이 상승하지만 석탄 촉 표면으로의 반응가스인 CO₂의 확산 속도가 충분하지 못하여 점차적으로 확산의 지배를 받게 되는 것이다. 이러한 이유에서 고온 상태에서 작동되는 가스화기는 확산의 영향이 충분히 고려된 분석이 필요하다. 이와 관련된 연구는 최근에도 끊임없이 이루어지고 있는 추세이며, 최근들어 바이오매스와 하수슬러지에 대한 분석도 활발하게 이루어지고 있다. Lingmei Z. et. al.[5]은 고압 상태에서의 갈탄과 biomass 촉에 대한 CO₂ 가스화 반응차수(reaction order) 도출에 대한 연구를 하였으며, G. Aranda et. al.[6]은 indian high-ash coal에 대하여 steam조건과 CO₂조건 하에서의 intrinsic kinetics를 가압TGA 조건에서 도출한 뒤 Fluidized-bed타입 gasifier로 실증 평가한 연구를 하였다. 또한 Peng D. et. al.[7]은 실험적으로 결정된 CO₂ 가스화반응에서의 석탄 촉 기공 발달에 대한 모델을 제시하였다. 이와 같이 석탄 가스화기에 관련된 연구의 핵심은 carbon conversion rate에 관련된 반응성 도출이라고 말할 수 있다.

따라서 현재 국내로 수입이 되고 있는 석탄인 인도네시아 아역청탄 Kideco 그리고 KCH 석탄을 선정하여 분류층 가스화기에 적용할 수 있는 온도, 압력

대를 선정하여 PWMR(Pressurized Wire Mesh heating Reactor)로 실험을 진행하였다. PWMR로 고온, 고압 조건에서 실험을 진행하였으며, Boudouard reaction의 반응률을 얻어내기 위해 Intrinsic 반응속도론은 n^{th} order반응식을 통하여 분석되었으며, 온도와 압력이 증가함에 따라 바뀌는 석탄 촉 입자 표면으로의 반응기체 확산의 정량적인 평가를 위해 석탄 촉의 external/internal effectiveness factor를 고려하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1. 실험 장비

PWMR(Pressurized Wire Mesh Heating Reactor)은 석탄가스화 반응률을 측정을 목적으로 PCCC(Pusan Clean Coal Center)에서 고안되어 제작된 장치이며 그 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. 1750 K까지의 고온 조건을 1440 K/s의 승온률로 모사할 수 있으며 고압 챔버를 이용하여 50 atm까지 가압이 가능하다. PWMR은 크게 가열부, 온도측정부 그리고 스테인리스 강제반응기로 총 세 부분으로 나뉜다. 가열부는 ODA technologies, OPE-18100S, 18V-105A모델 직류전원(DC)공급장치를 이용하여 백금(Pt)메쉬의 저항을 이용하여 전기적으로 직접 가열하는 부분이며, 온도측정부는 적외선 온도 측정장치와 R타입의 열전대를 이용한 부분이다. 그리고 스테인리스 강제반응부는 Quartz를 이용한 가시창으로 설치되어있는 적외선 온도 측정장치를 통해 백금메쉬위 평면의 온도분포를 측정할 수 있도록 고안되어 있다. 실험중 얻어지는 데이터는 Compact DAQ(National Instruments, cDAQ-9171) 장치로 수집된다. 석탄화 입자온도의 직접적인 측정은 R타입의 열전대로 이뤄지며, 메쉬의 온도는 Raytek, MR1S모델 적외선 온도계를 사용하여 측정된다. 기기 본체 상부는 S45C인 스테인리스 강(Stain-

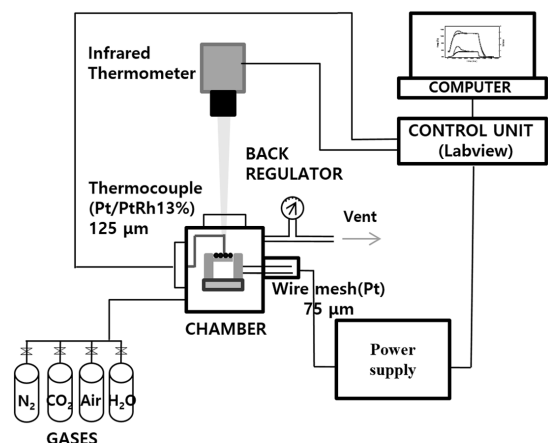


Fig. 1. Schematic diagram of the PWMR.

less steel)으로 제작되었고 지름 100 mm, 높이 70 mm 이며 직경 20 mm의 가시화창이 있다. 그리고 기기 본체 하부는 SUS304재질로 제작이 되었다.

2.2. 실험 조건

석탄 가스화 반응의 n^{th} order도출 및 반응성 도출을 위해 등온조건에서 압력을 1 atm부터 40 atm까지 변화시키고 등압조건에서 온도를 1373 K부터 1673 K까지 변화시키는 조건을 설정하였다. 앞서 언급한 바와 같이 실험에 사용된 가열부의 백금(Pt) 메쉬 가열은 직류 전원 공급장치를 이용하여 이루어진다. 각 압력조건에서 변화될 온도조건을 실험적으로 구하였으며, 구체적인 실험조건은 Table 1에 나타내었다. 가스화 반응에 사용된 반응 가스는 CO₂가 질량비로 20%이고, N₂로 밸런스를 맞추어(80%) 가스를 사용하였다. 그리고 가스화 반응을 도출 실험시 압력의 영향을 보기 위하여 설정된 압력은 1, 10, 20, 30 그리고 40 atm으로 설정하였다. 표에 나타내어진 전압(Voltage)값은 백금 메쉬의 고유 저항을 이용하여 목표 온도만큼의 온도로 메쉬를 가열하기 위해 인가된 필요한 전압을 나타낸 것이다. 1회 실험 시 샘플은 3~5 mg의 무게로 사용되었으며, 분압에 따라 낮은 압력에서는 각 온도조건에 대해 10~120초, 고압에서는 1~20초까지 반응로 내에서 유지되었다. 2.5에 소개될 Ash-tracer method로 백금 메쉬 위에 올려진 샘플의 무게를 부분 반응된 시료에 대해 완전 연소를 통하여 얻어진 회의 무게로 도출을 하였기 때문에, 1회 실험 시 샘플의 무게는 위와 같이 범위로 나타내었다.

2.3. 실험 방법

실험에 사용된 Kideco 및 KCH 석탄의 원탄을 분쇄하여 150~200 μm의 입도를 가지는 크기로 분류, LECO사의 TGA 701을 이용하여 좌를 제작하였다. 그리고 만들어진 좌는 다시 90~150 μm의 입도를 가도록 체(sieve)로 분류해내었다.

직류전원 공급 장치로 전류를 인가하였을 시 직접 가열되는 백금 메쉬의 표면 온도를 적외선 온도계를 이용하여 측정하였으며 입자의 온도는 열전대

Table 1. Experimental condition

Pressure (atm)		1	10	20	30	40
Gas		CO ₂ 20% + N ₂ 80% (mass%)				
Temp. (K)	1373	1.9 V	2.3 V	2.6 V	2.8 V	3.0 V
	1473	2.3 V	2.6 V	2.9 V	3.1 V	3.3 V
	1573	2.6 V	3.0 V	3.2 V	3.4 V	3.6 V
	1673	3.0 V	3.4 V	3.6 V	3.8 V	4.0 V

로 측정되었다. 가열 시 가열체로부터의 열손실에 대하여 각각의 기준온도 설정을 위해 예비실험을 통해 전류와 전압의 공급량을 정하였으며 입자 크기에 따른 열손실을 최소화하기 위하여 백금 메쉬 위에 샘플의 입자를 단층으로 배열하였다.

2.4. 석탄 물성치

일반적인 석탄 물성치 분석으로 이용되는 공업분석, 원소분석, 고위 발열량 그리고 BET장치를 이용한 비표면적분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 인도네시아 석탄인 kideco coal 그리고 KCH coal을 사용하였고 열 중량 분석을 통하여 얻어진 수분(Moi, Moisture), 휘발분(V.M., Volatile Matter), 고정탄소분(F.C., Fixed Carbon) 그리고 회분(Ash)으로 나뉜 공업분석 결과 두 석탄 모두 아역청탄(Sub-bituminous coal)으로 분류되는 범주 내에 속해 있는 저등급 석탄이다. KCH석탄의 경우 kideco석탄과 비교하여 수분량이 많고 산소의 함량이 매우 높은 것을 알 수 있으며, 이 때문에 발열량이 비교적 낮은 것을 알 수 있다.

BET(Brunauer-Emmett-Teller) 이론을 이용한 석탄 비표면적 분석결과 kideco 석탄의 경우 비교적 높은 비표면적 값이 높게 도출된 것을 알 수 있으며, 석탄 내부 미세 기공구조의 발달이 잘 되어있음을 예측할 수 있는 지표가 될 수 있다.

2.5. 석탄좌 반응물 이론

좌 내부의 고정탄소는 실험조건 내에서 Boudouard reaction으로 인한 반응이 일어나게 된다. 그리고 반응식은 다음과 같다.

Table 2. Coal and char properties

Coal name		Kideco	KCH
Proximate Analysis (As rec'd basis, wt. %, raw coal)	Moi.	19.5	30.66
	V.M.	42.19	32.73
	F.C.	30.95	30.90
	Ash	7.36	5.71
Ultimate Analysis (daf basis, wt. %, raw coal)	C	77.54	53.71
	H	6.87	4.78
	N	0.66	0.59
	S	0.25	0.72
	O	14.64	40.20
HHV (Higher Heating Value, kcal/kg)		6463	5981
BET (d _p = 90-150 μm, char)	S _g (m ² /g)	193.54	113.42



이 반응으로 부분적으로 일어난 촉 입자의 반응에 대한 탄소전환률(χ)은 다음과 같이 Ash-tracer method로 도출된다[8].

$$\chi = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_{ash}} \quad (2)$$

반응하기 전, 촉의 초기질량 m_0 와, Boudouard reaction이 일어난 촉 질량 m_t 를 구하여 전기로에서 연소 시켜 회분량을 측정하였다.

Apparent reaction rate(R_{app})는 PWMR을 사용하여 Table 1에서 나타내었던 조건에서 반복실험을 통하여 도출되었으며, 다음과 같이 정의된다.

$$R_{app} = \frac{dx}{dt} \quad (3)$$

n^{th} order rate반응식으로 석탄 촉의 CO_2 가스화 반응시 Intrinsic reaction rate, $R_{int}(g/cm^2 \cdot s)$ 을 도출하였다. Arrhenius form을 이용한 R_{int} 의 전체 반응식은 다음과 같다.

$$R_{int} = A_{int} \exp(-E_{int}/R_u T_p) P_{CO_2, \infty}^n \quad (4)$$

A_{int} 은 intrinsic pre-exponential factor(고유빈도함수), E_{int} 은 intrinsic activation energy(고유활성화에너지값), R_u 는 가스 상수, T_p 는 입자온도, $P_{CO_2, \infty}$ 는 장치 내부 분위기 CO_2 분압을 나타내며 그리고 n 은 reaction order 이다. n^{th} order 반응식은 E_{int} 과 A_{int} 두 개의 반응속도론으로 표현되어 수학적으로 간편하다는 이점이 있다.

Apparent reaction rate는 다음과 같이 계산되어진다[9].

$$R_{app} = \eta_{in} \eta_{ex} S_g R_{int} \quad (5)$$

CO_2 가스화 반응은 촉 기공에서의 확산의 지배를 받게 되므로, internal/external effectiveness factor를 고려하였다. Internal effectiveness factor는[10] 입자의 온도와 크기에 따라 정의되며, 내부 미세 기공 구조에서 확산이 잘 이루어진다는 가정아래 내부 비 표면적값에 대한 실제 반응률과 이론반응률의 비로 결정된다. 이 인자는 reaction과 diffusion의 관계를 나타내는 인자인 Thiele modulus(Φ)를 사용하여 다음과 같이 표현된다.

$$\eta_{in} = \frac{1}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right) \quad (6)$$

$$\phi = \frac{d_p}{2} \sqrt{\frac{(n+1)\nu S_g \rho_p k_{int} R_u T_p P_{CO_2, \infty}^{n-1}}{2D_{eff, CO_2}}} \quad (7)$$

여기서 d_p 는 촉 입자의 직경, ν 는 화학량론 계수(Stoichiometric coefficient)이며 단위질량의 탄소가 반응할 때 소비되는 이산화탄소의 몰수를 나타내며 그 양은 0.0833moles이다. ρ_p 는 겉보기 밀도이며 $D_{eff, i}$ 는 반응가스의 유효확산계수(effectiveness diffusivity coefficient)로서 석탄촉 입자로의 확산에 관여하며 다음과 같이 나타낸다.

$$D_{eff, i} = \frac{\varepsilon}{\tau} D \quad (8)$$

여기서 ε 은 기공도, D 는 확산율, τ 는 비틀림계수[11]이다.

$$D = \frac{1}{\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_k}} \quad (9)$$

D_k 는 누센(Knudsen) 확산율로서 기공 내부에서의 확산도를 나타내고 D_{AB} 는 이성분 확산율을 나타낸다.

$$D_k = 4580 d_{pore} \sqrt{\frac{T_p}{M_A}} \quad (10)$$

$$D_{AB} = \frac{0.02628 T^{3/2}}{M_{AB}^{1/2} \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB} P} \quad (11)$$

여기서, M_A 는 물질량, d_{pore} 는 석탄 촉 기공의 직경을 의미한다. σ_{AB} 는 두 분자의 충돌직경이고, Ω_{AB} 는 충돌적분값이다. 그리고 P 는 전체압력을 의미한다.

촉 주변에서 reaction이 활발히 일어나는 영역과 맞닿아있는 경계층 내로의 가스 이동을 고려하기 위해 external effectiveness factor(η_{ex})는 입자 표면과 맞닿아있는 반응기체의 분압과, 분위기상의 반응기체의 분압의 비로 표현할 수 있다.

$$\eta_{ex} = \frac{P_{CO_2, s}}{P_{CO_2, \infty}} \quad (12)$$

따라서 최종적으로 얻은 반응률을 표현하기 위한 식은 아래와 같이 정리될 수 있다[12].

$$R_{app} = \eta_{in} \eta_{ex} S_g A_{int} \exp(-E_{int}/R_u T_p) P_{CO_2, \infty}^n \quad (13)$$

3. 실험 결과

Fig. 2는 위 식 (13)의 선형회귀분석을 통한 변형식을 이용하여 분석한 반응성 도출 결과이다. 실험 조건은 1기압의 압력에서 온도를 1373~1673 K까지 변화시키면서 얻은 그래프이다. Reaction order인 n 은 0.4로 가정하였다[13,15]. 온도가 증가함에 따른 diffusion을 고려한 내부 및 외부의 effectiveness factor를 고려한 k_{int} 와 확산의 영향을 받는 k_{app} 의 분석값이다. Kideco와 KCH 두 석탄의 촉은 모두 저온영역에서는 k_{int} 와 k_{app} 값의 차이가 크게 나지 않지만, 고온영역으로 갈수록 뚜렷한 차이를 보이게 된다. 고온 영역으로 갈수록 석탄 반응에 있어서 석탄과 반응가스 사이의 diffusion 영향은 커진다는 것을 보여주는 결과이며, Fig. 3에서 온도에 대한 내부 및 외부의 effectiveness factor는 이를 뒷받침해주고 있다. 그리고 분석된 두 석탄의 촉에 대한 Kinetics 값을 Table 3에 정리하였다.

Fig. 3에서의 실험 조건은 1기압의 압력에서 온도

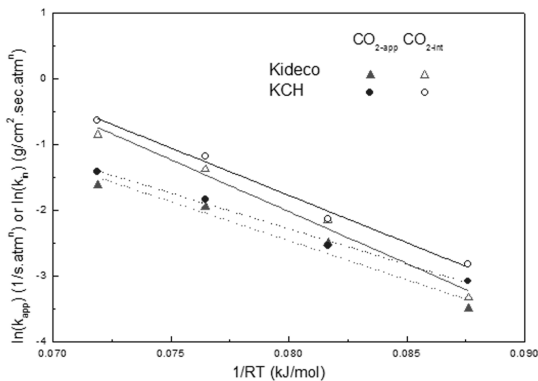


Fig. 2. Analyzed Intrinsic kinetic and Apparent kinetic using linear fitting method.

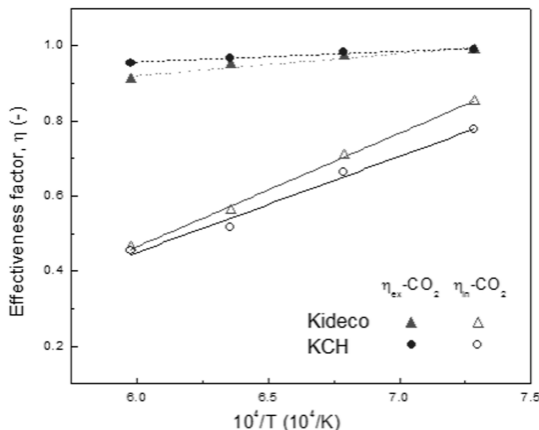


Fig. 3. Analyzed Internal/External effectiveness factor with increasing temperature.

Table 3. Reaction rate constants derived for Kideco char and KCH char

	Kideco char		KCH char	
	Apparent	Intrinsic	Apparent	Intrinsic
E (kJ/mol)	118.9	158.1	108.9	144.2
A (g/cm ² ·S)	8.10×10 ⁻²	2.28×10 ⁻⁵	6.43×10 ⁻²	9.76×10 ⁻⁵
R ²	0.992	0.998	0.999	0.994

를 1373~1673 K까지 변화시키면서 얻은 그래프이다. 온도 상승에 따른 석탄 촉의 external effectiveness factor의 차이는 미미하나, internal effectiveness factor의 차이는 확연히 차이가 드러난다. 이는 석탄 촉 반응에서 고온영역보다 저온영역에서 촉 내부 미세 기공구조로의 반응가스 확산이 용이하여 internal effectiveness factor가 큰 것을 수치적으로 보여주는 결과이다. 비표면적이 더 큰, 즉 미세 기공구조가 더 발달되어 있는 Kideco 석탄의 촉이 KCH 석탄 촉보다 저온 반응영역에서 internal effectiveness factor가 높은 것을 알 수 있다. 고온 반응영역에서 촉의 가스화 반응은 표면에서 빠르게 일어나기 때문에, 촉 내부로 도달하는 반응가스 양은 적어지게 된다. 고로 석탄 촉 미세 기공 구조 내부로의 확산이 반응에 기여하는 역할이 커짐에 따라 고온 영역에서는 전반적인 반응은 확산의 지배가 일어나게 된다. 결론적으로 고온 영역에서 internal effectiveness factor에서 큰 차이가 나지 않는 것은 온도 상승한 만큼 반응이 일어날 조건은 좋아졌다고 할 수 있지만, 촉 내부의 반응이 확연히 일어나지 않는다는 것을 의미하며, 반응 기체인 CO₂가 석탄 촉 미세기공구조 내부로의 확산이 충분히 일어나지 못한다는 것을 의미한다.

Fig. 4에서 압력의 증가에 따른 internal effectiveness

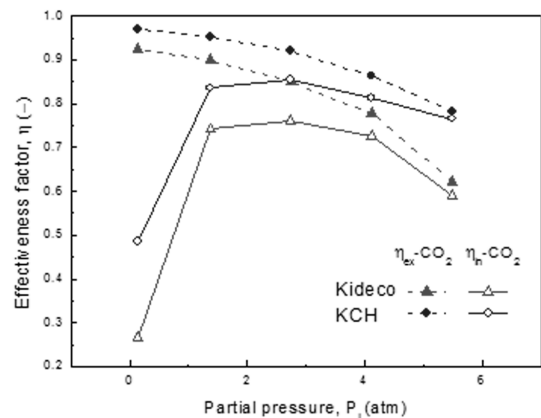


Fig. 4. Analyzed Internal/External effectiveness factor with elevating pressure.

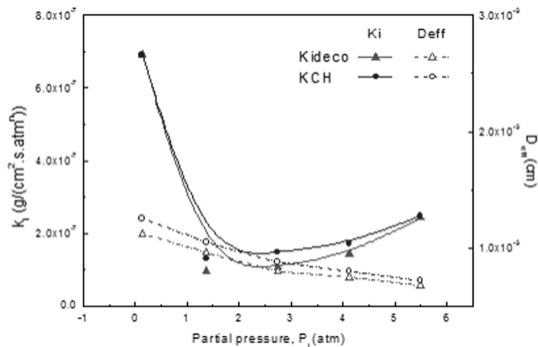


Fig. 5. Analyzed k_{int} and D_{eff} value with increasing partial pressure.

factor의 거동은 특정한 압력까지는 증가했다가 감소하는 경향을 보여준다. 이 결과는 온도를 1573 K의 온도에서 고정시킨 뒤 압력을 1~40 atm까지 변화시키면서 얻은 그래프이다. 이는 앞서 Fig. 2에서 설명했던 석탄과 반응가스 사이의 diffusion의 영향을 온도측면에서 보았던 것과는 달리 가압조건에서의 영향을 실험적으로 도출한 것이며 상대적으로 기공이 높은 kideco석탄 좌는 내부기공을 고려하지 않은 기공이 있는 상태의 구형 입자 표면적만을 고려했을 때 KCH석탄 좌보다 표면적 값이 낮은 이유로 external effectiveness factor의 값은 대체적으로 낮게 도출되었다. 그리고 압력이 증가할수록 external effectiveness factor는 감소하는 추세를 보여주고 있다. internal effectiveness factor에서도 kideco석탄 좌 보다 KCH 석탄 좌의 값이 높은 이유는, Fig. 5에서 D_{eff} 값의 경향으로 볼 수 있다. 반응가스 분자의 평균 자유 운동 거리보다 석탄 좌 기공의 지름이 더 작을 때 고려되는 Knudsen확산율 D_k 값으로 지배되는 D_{eff} 값을 고려했을 때, 실제 석탄 기공 내부로 주입되는 반응가스의 확산율은 kideco석탄 및 KCH석탄 좌에 대하여 유사한 값을 보인다. 이를 고려했을 때, 가압 시 석탄 좌 내부 기공구조에서의 반응은 석탄 좌가 본래 가진 반응성에 대해 지배를 받을 수 있으며 D_{eff} 값은 반응가스가 20 atm까지 승압되었을 때 최고값을 가지게 된다. 석탄 좌의 반응과 반응에 필요한 가스의 확산이 이상적인 비율로 반응되고 있는 지점이며, 30~40 atm까지 압력이 올라갔을 경우, 물리적으로 압력이 증가함에 따라 이상화탄소의 확산은 감소되는 것을 의미한다. Fig. 5 또한 온도를 1573 K에서 고정시킨 뒤 압력을 변화시키면서 얻은 그래프이며, 여기서 k_{int} (intrinsic kinetics)은 압력이 증가함에 따라 감소했다가 증가하는 결과와 수식적으로 연관 지을 수 있다. 결과적으로 PWMR내 가스의 압력이 20 atm 정도일 때 석탄 좌로의 CO_2 의 공급이 충분하여 확산의 지배가 약해진 것으로 분석된다[14]. Fig. 5에서 유효확산

계수 D_{eff} 는 압력의 증가에 따른 감소추세를 보이고 있다. 이는 물리적으로 기체가 가압이 되는 환경에서 기체 분자끼리의 충돌빈도의 증가로 인한 기체 분자 자유운동거리 감소에 따른 영향이다. 이는 식 (11)에서 이성분 확산율 D_{AB} 와 압력에 따른 관계로도 알 수 있다. 그리고 Kideco탄의 좌보다 KCH탄의 좌가 D_{eff} 가 더 높은 이유는 비표면적은 더 Kideco탄의 좌가 더 크지만, 내부 미세기공의 직경이 KCH탄의 좌가 더 클 가능성을 암시하고 있으며, 식 (10)에서 수식적으로 확인할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 인도네시아 석탄인 Kideco탄 그리고 KCH탄의 좌를 이용하여 CO_2 가스화 반응물을 PWMR을 사용하여 n_{th} order 반응식을 적용한 intrinsic kinetics로 표현하였다. 그리고 고온 및 고압조건에서의 확산에 대한 영향을 분석하였다.

1) Kideco 석탄 좌의 intrinsic 활성화 에너지 및 빈도인자는 118.9 kJ/mol, $8.10 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$ 이고, KCH 석탄 좌의 intrinsic 활성화 에너지 및 빈도인자는 144.2 kJ/mol, $9.76 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$ 이다.

2) 온도가 상승함에 따라 석탄 좌의 CO_2 가스화 반응은 확산의 영향을 받게 되며, 석탄 좌 외부의 영향보다는 내부의 영향이 크다. 이는 Kideco char 및 KCH char 모두 동일한 경향을 보인다.

3) 압력이 상승함에 따라 석탄 좌 외부의 CO_2 가스화 반응은 지속적으로 증가하는 경향의 확산의 지배를 받는다. 하지만 석탄 좌 내부의 경우 반응기 내부 가스압력이 1 atm에서 20 atm까지 증가함에 따라 확산의 지배는 감소하는 추세를 보이나, 20 atm에서 40 atm까지의 가압과정에서는 다시 확산의 지배가 증가하는 경향을 보인다. 이는 Kideco char 및 KCH char 모두 동일한 경향을 보인다.

후기

본 연구는 산업통상자원부의 재원으로 한국 에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20131010101810).

References

- [1] M.W. Kang, D.K. Seo, Y.T. Kim and J.H. Hwang, Gasification reactivity of Chinese Shinwha Coal Chars with Steam, *J. Korean Soc. Combust.*, 15 (1) (2010) 22-29.
- [2] E.C. Jeon, J.W. Sa and S.H. Lee, Development of

- Emission Factors for Greenhouse Gas(CO₂) from Bituminous coal Fired Power Plants, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 22 (1) (2006) 108-116.
- [3] G.W. Lee and Y.S. Shin, 2012, Technical Review of Coal Gasifiers for Production of Synthetic Natural Gas, *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. B*, 36 (8) (2012) 865-871.
- [4] Y.L. Kevin, R.G. Kim, C.W. Hwang and C.H. Jeon, 2014, Reaction Rate Analysis of CO₂ Gasification for Indonesian Coal Char at High Temperature and Elevated Pressure, *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. B*, 38 (9) (2014) 781-787.
- [5] L. Zhou, G. Zhang, M. Schurz, K. Steffen and B. Meyer, Kinetic study on CO₂ gasification of brown coal and biomass chars : reaction order, *Fuel*, 173 (2016) 311-319.
- [6] G. Aranda, A.J. Grootjes, C.M. van der Meijden, A. van der Drift, D.F. Gupta, R.R. Sonde, S. Poojari and C.B. Mitra, Conversion of high-ash coal under steam and CO₂ gasification conditions, *Fuel Process. Technol.*, 141 (2016) 16-30.
- [7] P. Dai, J.S. Dennis and S.A. Scott, Using an experimentally-determined model of the evolution of pore structure for the gasification of chars by CO₂, *Fuel*, 171 (2016) 29-43.
- [8] S. Niksa, G. Liu and R.H. Hurt, Coal conversion submodels for design applications at elevated pressures. Part 1. devolatilization and char oxidation, *Prog. Energ. Combust.*, 29 (5) (2003) 425-477.
- [9] J.H. Song, C.H. Jeon, and A.L. Boehman, Impacts of oxygen diffusion on the combustion rate of in-bed soot particles, *Energ. Fuel.*, 24 (4) (2004) 2418-2428.
- [10] G. Liu, A.G. Tate, G.W. Bryant and T. Wall, Mathematical modeling of coal char reactivity with CO₂ at high pressures and temperatures, *Fuel*, 79 (6) (2000) 627-633.
- [11] N.M. Laurendeau, Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion, *Prog. Energ. Combust.*, 4 (4) (1978) 211-270.
- [12] R.G. Kim, C.W. Hwang and C.H. Jeon Kinetics of coal char gasification with CO₂: Impact of internal/external diffusion at high temperature and elevated pressure, *Appl. Energ.*, 129 (2014) 299-307.
- [13] R.F.D. Monaghan and A.F. Ghoniem, A dynamic reduced order model for simulating entrained flow gasifiers. Part II: Model validation and sensitivity analysis, *Fuel*, 94 (2012) 280-297.
- [14] S. Kajitani, N. Suzuki, M. Ashizawa and S. Hara, CO₂ gasification rate analysis of coal char in entrained flow coal gasifier, *Fuel*, 85 (2) (2006) 163-169.
- [15] S. Kajitani, N. Suzuki, M. Ashizawa and S. Hara, Gasification rate analysis of coal char with a pressurized drop tube furnace, *Fuel*, 81 (2002) 539-546.