

## 비등온법에 의한 석탄의 열분해 및 $\text{char-CO}_2$ 가스화 반응특성

박영철·손재익

한국동력자원연구소 폐자원연구실  
(1987년 2월 3일 접수, 1987년 8월 6일 채택)

## Nonisothermal Coal Pyrolysis and Char- $\text{CO}_2$ Gasification Reactivity

Young-Cheol Bak and Jae-Ek Son

Korea Institute of Energy and Resources, P.O. Box 5 Daedeok Science Town, Daejeon, Korea  
(Received 3 February 1987; accepted 6 August 1987)

### 요 약

동원 무연탄, 호주 역청탄, 파키스탄 갈탄을 시료로 하여 수평형 열중량분석기를 이용한 석탄 열분해 실험을 하였다.

비등온 열분해 반응에서 온도  $250^\circ\text{C}$ – $600^\circ\text{C}$  사이에서 전체반응의 80%가 완결되었고, 열분해 반응속도는 온도, 가열속도, 석탄종류에 영향을 받았다. 열분해 반응 활성화에너지는 호주 역청탄이  $28.28 \text{ kcal/g-mol}$ , 파키스탄 갈탄이  $11.18 \text{ kcal/g-mol}$  이었다.

비등온  $\text{char-CO}_2$  가스화 반응에서는 온도  $500^\circ\text{C}$ – $750^\circ\text{C}$  범위에서 화학반응 율속조건을 만족하였다. 동원 무연탄  $\text{char}$ , 호주 역청탄  $\text{char}$ 의 경우  $\text{CO}_2$  농도  $6.2 \times 10^{-5} \text{ g-mol/cm}^3$  ( $20^\circ\text{C}$ ,  $200 \text{ KPa}$ )에서 부터 파키스탄 갈탄  $\text{char}$ 는  $4 \times 10^{-5} \text{ g-mol/cm}^3$  ( $20^\circ\text{C}$ ,  $200 \text{ KPa}$ )에서 부터  $\text{CO}_2$  기체농도의 영향을 받지 않게 되었다.

비등온  $\text{char-CO}_2$  가스화 반응에서의 활성화에너지는 동원 무연탄  $\text{char}$   $29.4 \text{ kcal/g-mol}$ , 호주 역청탄  $16.39 \text{ kcal/g-mol}$ , 파키스탄 갈탄  $\text{char}$   $22.20 \text{ kcal/g-mol}$ 로 각각 구하여졌다.

**Abstract**—Thermal analysis were conducted to characterize the pyrolysis and char- $\text{CO}_2$  gasification by measuring the reactivities of different coal samples in a horizontal thermogravimetric analyzer. The tested coal samples were Dong-Won anthracite, Australia bituminous coal and Pakistan lignite.

Nearly 80% of nonisothermal pyrolysis reaction is completed between  $250^\circ\text{C}$  and  $600^\circ\text{C}$ . Reaction rate of pyrolysis is affected by reaction temperature, heating rate and coal properties. Measured activation energies of pyrolysis reaction are  $28.28 \text{ kcal/g-mol}$  for Australia bituminous coal and  $11.18 \text{ kcal/g-mol}$  for Pakistan lignite.

Chemical reaction control region of nonisothermal char- $\text{CO}_2$  gasification reaction is between  $500^\circ\text{C}$  and  $750^\circ\text{C}$ . The concentration of  $\text{CO}_2$  gas does not influence on the reaction in the concentration over  $6.2 \times 10^{-5} \text{ g-mol/cm}^3$  for Dong-Won anthracite char and Australia bituminous char, and over  $4 \times 10^{-5} \text{ g-mol/cm}^3$  for Pakistan lignite char.

Measured activation energies of char- $\text{CO}_2$  gasification reaction are  $29.4 \text{ kcal/g-mol}$  for Dong-Won anthracite char,  $16.39 \text{ kcal/g-mol}$  for Australia bituminous char and  $22.20 \text{ kcal/g-mol}$  for Pakistan lignite char.

### 1. 서 론

석유 대체 에너지원으로 석탄의 새로운 이용기술이

주목받고 있다. 현재 세계적으로 행하여지고 있는 석탄 활용 방안으로는 미분탄 연소, 사이클론 연소, 스토크 연소, 유동층 연소, 석탄 슬러리 연소 등의 직접적인

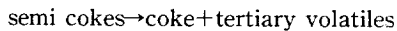
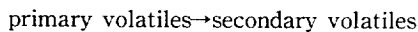
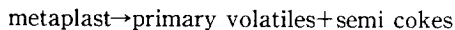
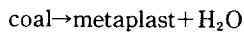
연소와 석탄 가스화, 석탄 액화 등의 석탄 유체화기술이 있다. 에너지 회수면에서 고려하면 직접연소법이 효율이 좋으나, 연소에 의해 열이나 수증기형태로 전환시키는 것은 에너지의 저장이 어렵고, 화학원료로 사용할 수 없다는 단점이 있다.

따라서 석탄 유체화기술은 경제적인 면의 향상을 위하여 계속적인 연구가 행하여지고 있다. 국내에서는 실험실적인 규모에서 석탄가스화 기술이 연구되고 있으나, 대부분 응용분야에 연구가 치우쳐, 반응기설계에 필요한 반응속도 등의 기초연구로는 조와 유[1] 이외에 몇 편이 있는 정도이다. 따라서 국내 대천 저열량무연탄과 함태탄을 사용한 연소 특성실험[2]에 이어 국내 최대의 민영탄광인 태백탄전의 동원 무연탄과 석탄탄종의 다양화정책에 대비하고자 파키스탄 갈탄과 호주 역청탄을 시료로하여 열침출을 사용한 비등온 열분해반응, 비등온  $\text{C}_2\text{H}_4$ - $\text{CO}_2$  가스화 반응의 기초실험을 하였다.

## 2. 이 론

### 2-1. 석탄의 열분해 반응

석탄의 열분해 시에는 연속적이거나 독립적인 여러가지 반응이 일어난다. Wen과 Lee[3]는 다음과 같은 과정으로 석탄 열분해를 설명하였다.



먼저 석탄을 가열하면  $105^\circ\text{C}$  이내에서 비결합수가 증발되어 나온다. 이 탈수현상은  $300^\circ\text{C}$  내외에서 완결되며, 이 반응이 끝난 후 고분자인 석탄분자의 depolymerization이 일어나 metaplast가 형성된다.

이 metaplast의 유동성은 Dryen과 Pankhurst[4]에 의해 석탄의 연성온도 이전에 생성된 chloroform 용해물질의 양에 따라 좌우된다고 밝혀졌다.

Metaplast는 tar와 nonaromatic side group 등으로 구성되는 일차 휘발분과 semi cokes로 분해된다.

일차 휘발분은 석탄 기공을 통과하거나, 반응기 내의 석탄입자층을 통과하면서 분해되거나 중합반응을 통하여 탄화수소 화합물이나 이차 분해 tar를 형성한다.

다음 semi cokes는 재차 분해되어 탄화수소나 수소 화합물인 삼차 휘발분을 생성한다.

따라서 열분해 반응은 가열속도, 반응온도, 압력 등에 따라 생성물의 변화가 있으며 이에 따라 여러 상관

식이 제시되었다[5-11].

이중 본 실험에서는 Wen 등[6]이 열침출내에서의 석탄과  $\text{C}_2\text{H}_4$ 의 열분해 반응을 해석하기 위하여 제안한 단일분해식 (1)을 근거로 하여, 실험결과를 반응기의 설계 등에 간단히 적용할 수 있도록 하였다.

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x) \quad (1)$$

실험치는 열분해 휘발분만을 기준으로 한 결과가 아니라  $\text{C}_2\text{H}_4$ 와 불연성 석탄재를 포함한 값을 기준으로 반응속도가 계산된 것이므로 순수한 휘발분을 기준으로 한 값으로 환산하여야 한다. 즉 전환율  $x$ 는 다음과 같이 수정 계산된다.

$$X = \frac{W_o - W_{H_2O} - W}{W_o - W_{H_2O} - W_c - W_a} \quad (2)$$

$W_o$  : 반응 초기의 시료량

$W_{H_2O}$  : 석탄내의 수분량

$W_c$  : 석탄내의  $\text{C}_2\text{H}_4$ 의 양

$W_a$  : 석탄내의 회분의 양

$W$  : 어느 일정 순간의 시료무게

여기서 열분해 최후의 항량이  $W_a$ 와  $W_c$ 를 합한 양이 된다.

### 2-2. 석탄의 가스화 반응

석탄의 가스화 반응에는 광의로 해석하면 산소와의 반응인 연소반응도 포함되지만 보통 연소반응은 제외한 것으로 한다. 이는 수증기 가스화 반응,  $\text{CO}_2$  가스화 반응,  $\text{H}_2$  가스화 반응, water-gas shift 반응 등으로 나눌 수 있다.



본 실험에서는 이 가운데  $\text{C}_2\text{H}_4$ - $\text{CO}_2$  가스화 반응을 중심으로 하고자 한다.

$\text{C}_2\text{H}_4$ - $\text{CO}_2$  반응에 관한 모델도  $\text{C}_2\text{H}_4$ -연소반응[2]의 경우처럼 여러 모델을 적용할 수 있다.

본 실험에서는  $\text{C}_2\text{H}_4$ - $\text{CO}_2$  고유의 반응을 구하기 위하여 석탄내부 기공표면적을 고려한 화학반응 속도모델인 Dutta와 Wen[12]이 제안한 다음식을 적용하였다.

$$\frac{dx}{dt} = a_v(x) \cdot k \cdot C_A^n (1-x) \quad (3)$$

- $x$  : 전환율  
 $\alpha_v(x)$  : 반응에 관여하는 입자기공 표면적  
 $k$  : 반응속도 상수  
 $C_A$  :  $\text{CO}_2$  농도

열분해반응의 경우와 마찬가지로 이 실험에서 얻은 실험치는 화와 불연성 석탄재를 합한 전체 시료무게를 기준으로 얻어진 값이므로 다음과 같이 환산한다.

$$X = \frac{W_o - W}{W_o - W_a} \quad (4)$$

여기서 가스화 반응 최후의 항량이 석탄회의 무게  $W_a$ 가 된다.

### 3. 실험

#### 3-1. 실험장치

본 실험에 사용된 열중량분석기는 Du Pont사 제품인 TGA-951 열중량분석기이다. 이것은 Fig. 1과 같은 수평형 반응기로서 수직형에 비하여 유체의 흐름에 의한 부력의 영향 등이 적으므로 반응 기체를 최대 1 l/min까지 흘려 보낼 수 있다. 반응기는 직경 23mm의 수정관이고 무게 측정의 한계범위는 2  $\mu\text{g}$ 까지이며 시료와 시료접시를 합한 무게 500mg까지 측정할 수 있다. 전체 반응기의 조절과 측정치의 저장은 Du Pont 9900 열분석기에 의하여 이루어진다. 이 분석기에 의해

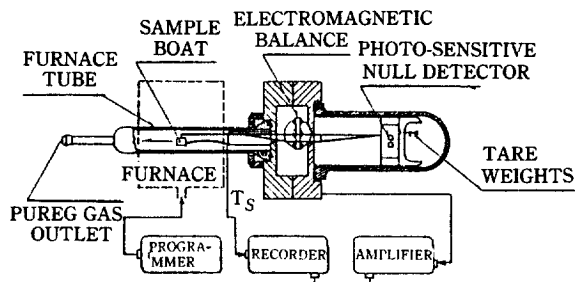


Fig. 1. Thermogravimetric analyzer used in these experiments.

TGA-951 열중량 분석기의 가열로는 0.5°C/min~100°C/min의 가열속도로 1200°C까지 노내온도를 변화시킬 수 있다. 또한 저장된 결과는 시간, 온도, 무게감량, 감량 속도 등으로 도시되게 된다.

실험에 사용된 기체는 각각의 유량계를 거쳐 반응기로 들어가며, 농도변화 실험의 경우 예비 혼합후 반응기로 들어간다. 특히 질소가스와  $\text{CO}_2$ 가스의 경우 가스내의 미량 산소나 수분에 의한 반응오차를 줄이기 위하여 유량계 유입 이전에 산소, 수분제거 필터인 Oxisorb(SUPELCO사 제)를 설치하였다.

#### 3-2. 시 료

석탄시료는 국내 무연탄으로서 태백탄전의 동원탄

Table 1. Chemical properties of sample coals.

			Dong Won anthracite	Australia bituminous	Pakistan lignite
Proximate analysis	Moisture	(%)	5.30	2.89	25.25
	Volatile	(%)	3.61	21.65	23.50
	Ash	(%)	25.97	12.04	25.92
	Fixed Carbon	(%)	65.12	63.42	25.33
Ultimate analysis (Moisture-free)	Carbon	(wt%)	67.6	71.84	39.84
	Hydrogen	(wt%)	1.04	4.08	3.28
	Nitrogen	(wt%)	0.22	1.48	0.77
	Sulfur	(wt%)	0.61	0.38	4.45
Ash analysis	$\text{SiO}_2$	(%)	49.3	65.64	21.52
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	(%)	33.6	32.12	18.67
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	(%)	6.74	0.7	29.73
	CaO	(%)	Trace	Trace	6.69
	MgO	(%)	1.59	0.26	4.50
	$\text{TiO}_2$	(%)	3.28	1.04	1.56
	$\text{K}_2\text{O}$	(%)	4.05	0.4	0.4
	$\text{Na}_2\text{O}$	(%)	0.31	0.08	2.93
Calorific value (Gross basis, kcal/kg)			5480	6950	3270

이며, 수입탄으로는 호주 COALEX (HD) 탄전의 역청탄과 파키스탄 Lakhra 탄전의 갈탄이다. 이들의 공업분석, 원소분석, 회분 화학분석치 및 발열량은 Table 1에 있다.

한편 화-CO<sub>2</sub> 가스화 실험에 사용될 화는 이들 석탄을 공업분석 장치인 MAC-400 (LECO사 제)을 이용하여 질소분위기 하에서 925°C까지 30°C/min로 가열, 더 이상 무게변화가 나타나지 않을 때까지 열분해 한 것을 시료로 하였다.

**Table 2. Total pore surface area and mean pore diameter of various sample coals and chars by mercury porosimeter.**

	Total pore surface area (m <sup>2</sup> /g)	Mean pore diameter-area basis (μm)
Dong Won anthracite coal (120/140 mesh)	5.4107	0.0135
Australia bituminous coal (120/140 mesh)	10.6852	0.0093
Pakistan lignite coal (120/140 mesh)	22.0608	0.0101
Dong Won anthracite Char (120/140 mesh)	14.2094	0.0097
Australia bituminous Char (120/140 mesh)	19.9499	0.0092
Pakistan lignite Char (120/140 mesh)	37.5762	0.00113

**Table 3. Total pore surface area and mean pore diameter of Pakistan lignite coal and char by mercury porosimeter.**

Particle size (mesh)	Pakistan lignite coal		Pakistan lignite char	
	Total pore surface area (m <sup>2</sup> /g)	Mean pore diameter - area basis (μm)	Total pore surface area (m <sup>2</sup> /g)	Mean pore diameter - area basis (μm)
30/40	26.4833	0.0114	31.6153	0.0014
40/60	31.0432	0.0113	25.1503	0.0178
60/80	26.6062	0.0111	30.1896	0.0152
80/100	25.2157	0.0112	25.0636	0.0166
100/120	20.1605	0.0119	26.5510	0.0163
120/140	22.0608	0.0101	37.5762	0.0113
140/170	23.0237	0.0115	29.6536	0.0120
170/200	19.3084	0.012	24.4318	0.0160

이들 시료의 mercury porosimeter를 사용한 기공 표면적과 기공크기는 Table 2에 있다. 한편 입경에 따른 기공표면적을 파키스탄 갈탄과 화를 사용하여 Table 3과 같이 측정하였는데 입경과의 연관성은 거의 보이지 않는다. 즉 석탄의 내부 구조가 거의 균등하다는 국내 무연탄에 대한 강[13]의 연구결과가 수입탄에도 적용성이 있는 것으로 생각된다. 또한 화의 기공표면적은 석탄의 기공의 2배 정도인데 Wen과 Lee[3]에 의하면 기공표면적 10~20 m<sup>2</sup>/g을 갖는 석탄을 열분해하여 기공표면적 200~400 m<sup>2</sup>/g을 갖는 화를 얻었다. 이 결과와 비교하면 본 실험에서 얻은 화의 표면적은 다소 적게 나타났는데 이것은 기공표면적 측정방법, 석탄종류, 화 제조시 가열속도 등의 변화때문으로 생각된다. 호주 역청탄은 화 제조시 용융 팽창성을 보이므로 인하여 휘발분의 함량은 동원 무연탄에 비하여 호주 역청탄이 많지만 화의 기공표면적 변화가 적게 나타났다.

### 3-3. 실험방법

#### 3-3-1. 열분해 반응

먼저 석탄시료 약 15 mg을 시료접시에 올려놓고, 반응기 내의 기존공기를 분위기 기체인 질소와 교체하기 위하여, 질소기체를 50 cm<sup>3</sup>/min 유속으로 1시간가량 흘려보낸다. 이때 수분이 많은 갈탄의 경우 시료무게의 변화가 초기에는 일어나지만 곧 안정화된다.

시료의 안정화와 분위기 기체 교체가 끝나면 미리 결정한 가온속도에 따라 900°C까지 비등온으로 올려준다. 시료가 항량이 되면 반응이 완결된 것으로 간주한다. 가열속도의 영향을 알아보기 위하여 0.125/0.105 mm 입경의 석탄을 시료로 하여 20, 40, 60, 80°C/min로 가열속도를 변화시켜 가면서 실험한다.

입경의 영향을 보기 위하여는 50°C/min의 일정 가열

속도에서 입경을 0.42/0.25(0.34), 0.177/0.149(0.16), 0.125/0.105(0.12), 0.088/0.074(0.08) mm 범위에서 바꾸어 가며 실험한다.

### 3-3-2. 가스화 반응

일반적인 문헌에 따르면 화-CO<sub>2</sub> 가스화 반응에 있어서 화학반응 유효구간이 1000°C 이하이므로 본 실험도 1000°C 이하에서 비등온 실험을 하였다.

시료 좌 약 7mg 정도를 시료접시에 올려놓고 열분해반응의 경우처럼 반응기 내의 기체를 치환하기 위하여 상온에서 반응기체를 약 50 cm<sup>3</sup>/min의 유속으로 1 시간 동안 흘려 보낸다.

우선 비등온법에서의 변수인 가열속도의 영향을 알기 위하여 20, 40, 60, 80°C/min의 가열속도로 1000°C까지 온도를 올려, 시료가 항량이 된 때를 반응의 완결점으로 간주한다.

입경의 영향을 알기 위하여 50°C/min의 가열속도에서 CO<sub>2</sub> 50 cm<sup>3</sup>/min(8.2×10<sup>-5</sup> g-mol/cm<sup>3</sup>: 20°C, 200 KPa)를 흘리면서, 입경 0.42/0.25(0.34), 0.177/0.149(0.16), 0.125/0.105(0.12), 0.088/0.074(0.08) mm 범위에서 각각 실험한다.

반응기체의 농도의 영향을 알아보기 위하여 0.12 mm의 좌를 가열속도 50°C/min의 조건에서 계기압력 98 KPa의 CO<sub>2</sub>가스와 계기압력 98 KPa의 N<sub>2</sub>가스의 혼합양을 조절하면서 실험한다.

각 기체의 흐름은 CO<sub>2</sub> 50 cm<sup>3</sup>/min(CO<sub>2</sub> 8.2×10<sup>-5</sup> g-mol/cm<sup>3</sup>), CO<sub>2</sub> 42 cm<sup>3</sup>/min과 N<sub>2</sub> 14.5 cm<sup>3</sup>/min(CO<sub>2</sub> 6.2×10<sup>-5</sup> g-mol/cm<sup>3</sup>), CO<sub>2</sub> 29 cm<sup>3</sup>/min과 N<sub>2</sub> 28.5 cm<sup>3</sup>/min(CO<sub>2</sub> 4×10<sup>-5</sup> g-mol/cm<sup>3</sup>), CO<sub>2</sub> 15 cm<sup>3</sup>/min과 N<sub>2</sub> 42.5 cm<sup>3</sup>/min(CO<sub>2</sub> 2×10<sup>-5</sup> g-mol/cm<sup>3</sup>)로 변화시켰다.

본 실험은 비등온 실험이므로 온도에 따라 CO<sub>2</sub> 농도가 변화하므로 여기서는 기체혼합점의 조건인 온도 20°C, 절대압력 200 KPa를 기준으로 한 CO<sub>2</sub> 농도를 나타냈다.

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4-1. 열분해 반응

#### 4-1-1. 시료 입경의 영향

Fig. 2의 호주탄 열분해 반응실험 결과와 같이 광의적으로 본 열분해 반응은 크게 두 부분으로 나눌 수 있다. 즉 250°C까지의 수분 증발현상과 300°C에서부터의 석탄내의 휘발분의 열분해 현상을 볼 수 있다. 본 실험

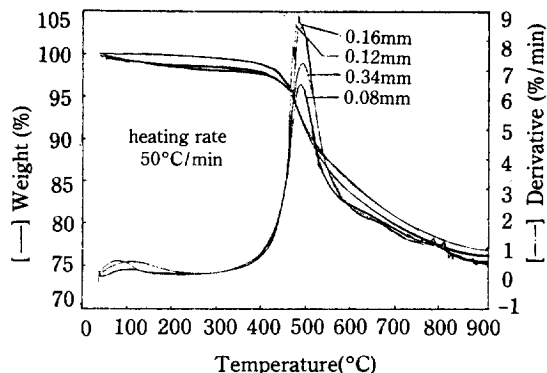


Fig. 2. Effects of particle size on the pyrolysis reaction for Australia bituminous coal.

에서는 휘발분의 열분해 현상만을 고려하고자 한다.

휘발분의 열분해에서 입경의 영향을 보면 위의 그림에서처럼 거의 영향이 없게 나타났다. 같은 실험조건에서의 파키스탄 갈탄의 경우에도 같은 결과를 얻었다.

석탄입자에서 발생하는 휘발분은 비반응성 휘발분과 반응성 휘발분으로 나눌 수 있는데, 비반응성 휘발분은 열분해시 모두 시료입자에서부터 휘발되나, 반응성 휘발분은 2차 반응에 의하여 시료입자에 침착하게 된다. 이 침적반응은 온도와 정체시간에 영향을 받으므로 시료입경이 커질수록 침적반응도 증가하여 열분해 반응속도가 감소하게 된다. 그러나 본 실험에서는 사용 입자 범위가 다소 좁은 0.42~0.074 mm에서 실험하였으므로 침적반응정도가 거의 유사하게 나타나, 입경의 영향이 거의 없는 것으로 생각된다.

Anthony 등[14]도 1mm-0.07mm 범위의 미국 역청탄을 사용한 실험에서 5% 정도의 반응 감소현상을 얻었다.

탄종에 따라 열분해 개시온도는 다소 차이가 있지만, 약 600°C 근처에서 반응이 80% 가량 완결되는 것을 볼 수 있다.

#### 4-1-2. 가열속도의 영향

Fig. 3에서와 같이 가열속도가 증가할수록 열분해 속도는 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 경향은 호주탄의 경우에도 유사한 형태를 나타내었다.

이것은 가열속도가 증가할수록 어떤 온도에서의 석탄 입자의 정체시간이 단축되므로 입자내에서의 휘발분이 외부로 확산되는 동안에 탄소입자와의 2차 반응에 의한 침적반응이 감소되기 때문이다.

그러나 Anthony와 Howard[14]는 180-1000°C/sec의 급속열분해 범위의 실험에서, 가열속도에 따른

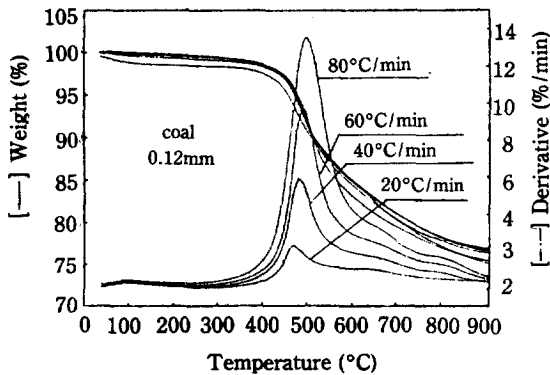


Fig. 3. Effects of heating rate on the pyrolysis reaction for Pakistan lignite coal.

열분해 반응속도의 변화는 나타나지 않았다. 즉 2차 반응이 일어나는데 필요한 정체시간보다 짧은 가열시간을 갖는 경우에는 가열속도의 영향이 없는 것으로 판명되었다.

#### 4-1-3. 활성화에너지

비등온 열분해 반응의 실험치를 차용하여 반응특성치를 구하는데에는, 박 등[15]에 의하면 여러가지 해석방법이 있다. 이들 여러가지 해석법을 실험치 분석에 적용하여 보면, Kissinger법에서는 여러 가열속도에서의 최대 반응속도치와 그때의 온도를 한 직선상에 그려서 활성화에너지를 구한다. 그러나 Fig. 3에서처럼 최대반응속도가 나타나는 점의 온도간격이 너무 좁으므로 오차가 발생할 소지가 크다. 또 Freeman-Carroll법을 적용하면 편차값을 사용하므로 편차구간에 따른 영향이 크게 나타났다. 그리고 Friedman 법의 경우는 일정한 전환율( $x$ )에서 가열속도의 변화에 따른 반응속도 변화값에서 활성화에너지 값을 구하나, Fig. 3에서처럼 각 가열속도에 따른 온도변화 폭이 너무 좁으므로 큰 오차가 발생하였다.

따라서 석탄열분해 반응을 총괄적인 1차식으로 간주한 Wen 등[6]의 식 (1)을 적용하면, 열분해속도 실험치는 Chatterjee-Conrad법에 적용시킬 수 있다. 이것은 반응식 (1)의 양변에 대수를 취하여  $[\ln(dx/dt) - \ln(1-x)]$ 를  $1/T$ 로 도식한 직선의 기울기로부터 활성화에너지를 구하는 것이다.

Table 4에 각 석탄의 평균 활성화에너지의 값을 나타내었는데, 각 가열속도에서 활성화에너지의 변화는 크지않았다. 열분해 반응속도는 역청탄과 갈탄의 경우 별로 차이가 없으나 활성화에너지는 역청탄의 경우가 갈탄의 경우보다 높게 나타났다. 이것은 갈탄이 역청탄보다 탄화가 덜 진행된 상태이므로 분자결합력이 낮은 휘발분이 많은 것으로 추정된다.

## 4. 2. 화-CO<sub>2</sub> 가스화 반응

### 4-2-1. 가열속도의 영향

Fig. 4, Fig. 5에 가열속도에 따른 가스화 반응속도의 변화를 나타내었다.

전체 가스화 반응은 1000°C까지 비등온으로 실험되었으나, 각 그림에 나타나는 최고온도 이상에서는 화학반응속을 벗어나서 등속구간으로 들어가므로 이 부분은 제외하였다. 호주탄 최대 동원탄 화의 경우와 유사한 형태를 나타내었다. 여기서 각 온도에서의 가스화 반응속도는 가열속도에 따라 다르게 나타나 가열속도는 가스화 반응속도에 영향을 미친다고 결론지을 수도 있으나, 전체적으로 x축 상으로 이동시키면 비슷한 형태가 된다. 따라서 이것을 가열속도의 영향보다는 가열속도가 증가할수록 노내 측정온도와 실제 시료온도의 차이 때문으로 인한 온도편차때문으로 설명할 수도 있다. 그런데 Fig. 1에서의 시료점지와 측정열전대 사이의 간격은 1mm이내이며, Fig. 5의 파키스탄 갈탄 화의 경우 이러한 현상이 나타나지 않는 것도 의문이다.

비등온 반응에 의한 반응속도 연구는 별로 많지 않

Table 4. Mean activation energy of pyrolysis reaction for various coals.

Coal type	Heating rate (°C/min)	Activation energy (kcal/g-mol)	Correlation coefficient	Mean activation energy (kcal/g-mol)
Australia bituminous	80	27.78	0.997	28.28
	60	29.57	0.979	
	40	30.88	0.999	
	20	24.88	0.990	
Pakistan lignite	80	12.04	0.996	11.18
	60	11.20	0.987	
	40	11.23	0.989	
	20	10.26	0.992	

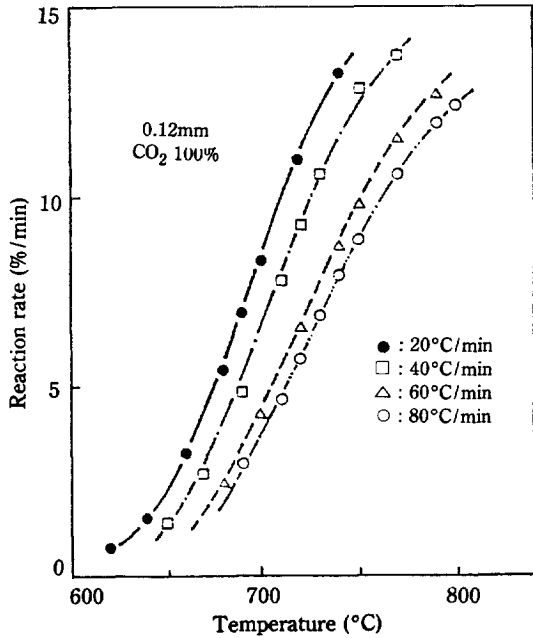


Fig. 4. Effects of heating rate on the gasification reaction for Dong Won anthracite.

나 Kasaoka 등[16]의 경우는 직경 16.5mm의 알루미늄 튜브형 반응기에서 평균입경 1.0mm의 시료 150 mg~200 mg을 사용하여 400 cm<sup>3</sup>/min의 유량에서 0.57, 1, 2°K/min의 승온범위의 실험이 이루어져, 가열속도의 영향이 없는 것으로 결론지었다.

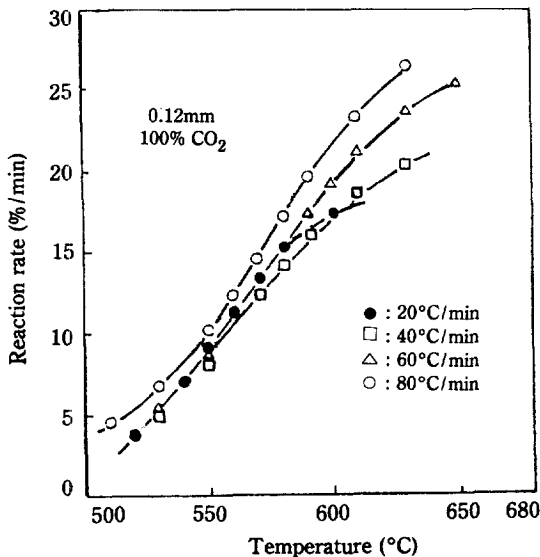


Fig. 5. Effects of heating rate on the gasification reaction for Pakistan lignite.

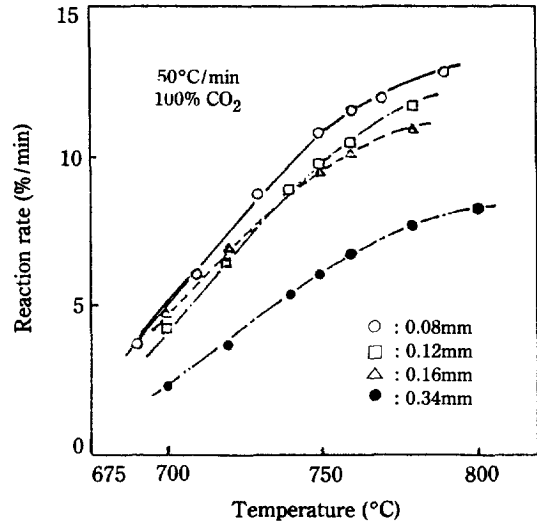


Fig. 6. Effects of particle size on the gasification reaction for Dong Won anthracite.

본 실험조건과 비교하면 가열속도에 의한 온도 편차 발생은 무시할 수 있겠으나, 유속이 클에 따른 온도 편차와 시료의 양이 커짐에 따른 흡열효과는 본 실험보다 클 것으로 예상된다.

따라서 가스화 반응에서의 가열속도의 영향 유무는 계속 고려해 볼만하다.

#### 4-2-2. 입경의 영향

Fig. 6에 가스화 반응속도에 대한 입경의 영향으로서 동원탄을 사용한 실험결과를 대표적으로 나타내었다. 동원 무연탄 화와 호주 역청탄 화의 경우 0.16mm, 파키스탄 갈탄 화에서는 0.12mm 이하의 입자크기에서는 입경의 영향이 없이 반응기체의 농도가 전 시료내에 걸쳐 일정한 화학반응 율속구간을 만족하였다. 시료의 기공표면적이 증가할수록 화학반응 율속을 만족하는 입경한계치가 크게 나타나는 것[2]에 비하면 파키스탄 갈탄 화의 경우 다소 의외이지만, 전체적으로 화-연소 반응의 입자크기 한계치 0.16mm[17]와 유사하게 나타났다.

#### 4-2-3. CO<sub>2</sub> 기체 농도의 영향

Fig. 7에 가스화 반응속도에 대한 CO<sub>2</sub>기체 농도의 영향으로서 호주탄을 사용한 실험결과를 대표적으로 나타내었다. 동원 무연탄 화, 호주 역청탄 화의 경우 CO<sub>2</sub> 75% ( $6.2 \times 10^{-5}$  g-mol/cm<sup>3</sup>)에서부터, 파키스탄 갈탄 화의 경우 CO<sub>2</sub> 50% ( $4 \times 10^{-5}$  g-mol/cm<sup>3</sup>)에서부터 CO<sub>2</sub>기체 농도의 영향을 받지않게 된다.

Dutta와 Wen[12]에 의하여 많은 연구결과가 종합

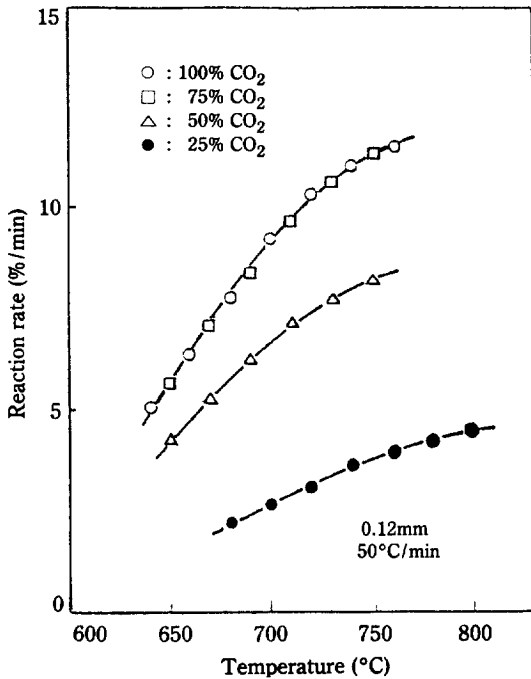


Fig. 7. Effects of CO<sub>2</sub> concentration on the gasification reaction for Australia bituminous.

되어 CO<sub>2</sub>기체 농도가 낮은 경우 1차로, 높은 경우는 0차로 나타났다. 본 실험은 CO<sub>2</sub> 농도  $2 \times 10^{-5}$  g-mol/cm<sup>3</sup> ~  $8.2 \times 10^{-5}$  g-mol/cm<sup>3</sup> (20°C, 200 KPa) 범위에서 실행되어 차수변화가 나타났다.

또한 Ergun[18]은 화와 CO<sub>2</sub>반응 mechanism을 사용하여 CO<sub>2</sub>가 낮은 분압을 가지는 경우 1차 반응으로, CO<sub>2</sub>가 높은 분압의 경우 0차 반응이 되는 것을 설명하였다.

#### 4-2-4. 활성화에너지

입경과 CO<sub>2</sub> 농도의 영향이 없는 조건에서 [식 (3)에서  $n=0$ ] 화-CO<sub>2</sub> 비등온가스화 반응 실험을 하고, 각 실험치를 열분해 반응의 경우처럼 Chatterjee-Conrad 법에 적용시켜 활성화에너지를 구하였다.

Fig. 8에서처럼 파키스탄 갈탄 화의 반응속도가 가장 빠르게 나타났고 호주 역청탄 화, 동원 무연탄 화 순으로 반응속도가 늦게 나타났다. 그러나 동원 무연탄 화와 호주 역청탄 화의 경우 큰 차이는 보이지 않았다. 이것은 Table 2에서와 같이 파키스탄 갈탄 화의 기공표면적이 가장 크며, 동원탄 화와 호주탄 화의 표면적은 유사하기 때문인 것으로 생각된다.

여기서 활성화에너지는 동원 무연탄 화 29.4 kcal/g-mol ( $r=0.976$ ), 호주 역청탄 화 16.39 kcal/g-mol

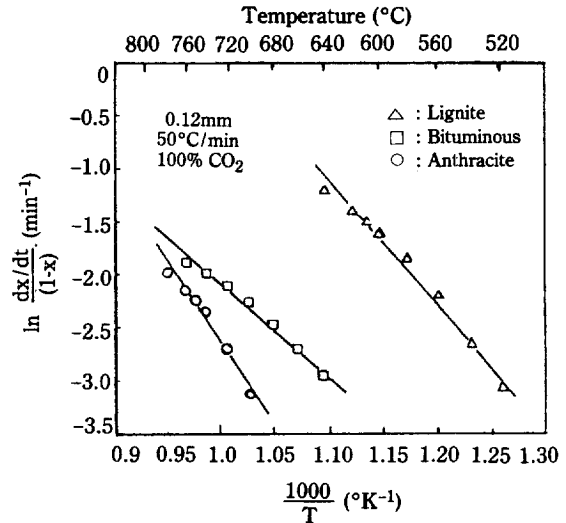


Fig. 8. Arrhenius plots for the gasification of various coals.

( $r=0.979$ ), 파키스탄 갈탄 화 22.20 kcal/g-mol ( $r=0.983$ )으로 계산되었다. 이 값은 Dutta와 Wen [12]이 C-CO<sub>2</sub>반응을 종합한 결과인 48-86 kcal/g-mol에 비하여서는 적게 나타났다. 이것은 본 실험의 활성화에너지 값은 저온(800°C 이하)에서의 실험치에서 구한 값으로서, 일반적으로 저온에서는 고온에서보다 촉매의 영향이 더 크게 나타나 활성화에너지는 '고온보다 낮게 나타나는 것으로 판명되고 있다[19].

전체적인 식 (3)을 완성하기 위하여는 반응이 진행됨에 따른 기공표면적의 변화를 전환율의 함수로 구하여야 하는데, 비등온법에서는 온도도 함께 변화하므로 불가능하였다.

## 5. 결 론

1. 비등온 열분해 반응에서 0.42 mm ~ 0.074 mm 범위의 입경에서는 반응속도의 변화가 크게 없었다. 탄종에 따라서 파키스탄갈탄에서는 약 250°C에서부터 열분해 반응이 시작되고 호주 역청탄은 약 350°C에서부터 열분해 반응이 시작되지만 600°C에서 전체 반응의 80% 정도가 완결되었다. 열분해 반응속도는 가열속도 20~80°C/min 사이에서 가열속도와 함께 증가하였으나, 파키스탄 갈탄과 호주 역청탄 사이의 탄종변화에 따른 열분해 반응속도 변화는 나타나지 않았다. 활성화에너지는 호주 역청탄이 28.28 kcal/g-mol로서 파키스탄 갈탄의 11.18 kcal/g-mol 보다는 크게 나타



났다.

2. 비등온 화- $\text{CO}_2$  가스화 반응은 탄종에 따라 차이가 있지만 약  $550^\circ\text{C}$ 에서 시작되었다. 동원 무연탄 화와 호주 역청탄 화의 경우 0.16mm 이하에서, 파키스탄 갈탄에서는 0.12mm 이하에서 입경에 대한 영향을 받지 않는 화학반응 유효구간을 만족하였다.

동원 무연탄 화, 호주탄 화의 경우  $\text{CO}_2$  농도  $6.2 \times 10^{-5} \text{ g-mol/cm}^3$  ( $20^\circ\text{C}$ , 200 KPa) 이상에서, 파키스탄 갈탄 화의 경우  $\text{CO}_2$  농도  $4 \times 10^{-5} \text{ g-mol/cm}^3$  ( $20^\circ\text{C}$ , 200 KPa) 이상에서부터  $\text{CO}_2$  기체 농도의 영향을 받지 않았다(0차 반응). 화- $\text{CO}_2$  가스화 반응속도는 동원탄 화, 호주탄 화, 파키스탄 갈탄 화의 순으로 빨라지지만 파키스탄 갈탄 화의 경우가 온도의 영향을 가장 크게 받았다. 그러나 활성화에너지는 동원 무연탄 화 29.4 kcal/g-mol, 파키스탄 갈탄 화 22.20 kcal/g-mol, 호주 역청탄 화 16.39 kcal/g-mol로 각각 구하여졌다.

## REFERENCES

1. Cho, D.M. and Yoo, C.K.: *HWAHAK KONGHAK*, **4**, 193 (1966).
2. Park, K.Y., Bak, Y.C., Son, J.E. and Park, W.H.: "An experimental study on combustion kinetics of Korean anthracites using thermogravimetric analysis", Korea MOST Report, KIER, KE-85(B)-4 (1985).
3. Wen, C.Y. and Lee, E.S.: "Coal Conversion Technology", Addison-Wesley Publishing Co., London, P. 57 (1979).
4. Dryden, I.G.C. and Pankhurst, K.S.: *Fuel*, **34**, 363 (1955).
5. Gregory, D.R. and Littlejohn, R.F.: *BCURA Mon. Bull.*, **29**(6), 173 (1965).
6. Wen, C.Y., Bailie, R.C., Lin, C.Y. and O' Brien, W.S.: *Coal Gasification Advances in Chemistry Series 131*, American Chemical Society, Washington, D.C. P. 9 (1974).
7. Jüntgen, H. and van Heek, K.H.: *Fuel*, **47**, 103 (1968).
8. Howard, J.B. and Essenhight, R.H.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **6**, 74 (1967).
9. Badzioch, S. and Hawksley, P.B.W.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **9**, 52 (1970).
10. Anthony, D.B. and Howard, J.B.: *AIChE J.* **22**(4), 625 (1976).
11. Solomon, P.R.: "The Evolution of Pollutants During the Rapid Devolatilization of Coal", Rep. NSF/RA-770422, NTIS PB278496/AS (1977).
12. Dutta, S. and Wen, C.Y.: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **16**, 20 (1977).
13. Kang, Y.C.: "The fuel behaviors of low grade powdered anthracite coal", Korea, Chung-Ang Univ. Thesis Collection (C.A.U.T.C), Vol. 24 (1980).
14. Anthony, D.B., Howard, J.B., Hottel, H.C. and Meissner, H.P.: *Fuel*, **55**, 121 (1976).
15. Park, S.W., Lee, J.K. and Seul, S.D.: *HWAHAK KONGHAK*, **23**(2), 125 (1985).
16. Kasaoka, S., Sakata, Y., Shimada, M. and Matsutomi, T.: *J. of Chem. Eng., Japan*, **18**, 426 (1985).
17. Bak, Y.C. and Son, J.E.: "A Study on the reactivity of the domestic anthracite and imported coals", KIER, KE-86(B)-13 (1986).
18. Ergun, S.: *J. Phy. Chem.*, **60**, 480 (1956).
19. Adschiri, T.: "A Study on the reaction rate of the coal gasification", Ph. D. Thesis, Tokyo Univ., Tokyo, Japan (1986).