

열분해 속도에 따른 찌의 표면 및 반응특성변화

박남수 · 문상흙 · 이호인* · 이화영 · 이현구

서울대학교 공과대학 화학공학과, *공업화학과
(1992년 10월 7일 접수, 1992년 12월 31일 채택)

Variation in the Surface and the Gasification Properties of Coal Chars with Pyrolysis Rates

Nam Soo Park, Sang Heup Moon, Ho-In Lee*, Wha Young Lee and Hyun-Ku Rhee

Dept. of Chem. Eng., *Dept. of Chem. Tech., Seoul National University, Seoul, Korea
(Received 7 October 1992; accepted 31 December 1992)

요 약

인도네시아산 갈탄과 중국산 역청탄을 질소분위기에서 700°C 까지 1°C/min-150°C/min 범위 내의 각각 다른 승온속도로 가열하면서 열분해시킨 후에 얻어진 석탄찌에 대하여 수증기 가스화 반응특성을 비교하였다. 상압의 고정층 반응기에서 가스화 반응을 수행하였는데 반응온도는 800-1000°C, 수증기의 분압은 0.26-0.57기압의 범위에서 변화시켰다. 150°C/min의 가열속도하에서 고속 열분해된 찌(fast char)가 25°C/min 이하의 저속에서 열분해된 찌(slow char)보다 항상 빠른 가스화 반응속도를 보였으나 겉보기 활성화 에너지는 각각 114 KJ/mol과 113 KJ/mol로서 거의 차이가 없었다. 찌의 표면적을 질소, 이산화탄소의 흡착실험으로 측정한 결과 서로 상반된 결과가 얻어졌는데, 이는 시료들의 미세기공구조 차이 때문인 것으로 판단된다. 이산화탄소 흡착을 기준으로 한 표면적은 fast char가 slow char보다 더 컸다. Fast char는 미세기공들이 많이 형성된 것을 기체 확산실험을 통하여 확인하였는데 fast char가 높은 가스화 반응속도를 보이는 것은 주로 이같은 물리적 특성 때문인 것으로 해석된다.

Abstract—Indonesian lignite and Chinese bituminous coal were pyrolyzed under different heating rates between 1°C/min and 150°C/min, and the chars obtained thereby were steam-gasified in a fixed-bed micro-reactor at temperatures between 800 and 1000°C and under the steam partial pressures between 0.26 and 0.57 atmospheres. The chars obtained by fast pyrolysis at the heating rate of 150°C/min exhibited higher gasification rates than the chars pyrolyzed at the heating rates lower than 25°C/min, but the apparent activation energies of gasification of the two samples were almost same: 114 KJ/mol and 113 KJ/mol. The char surface areas estimated by gas adsorption exhibited opposite results depending on the adsorption gas, N₂ or CO₂. The surface areas estimated from CO₂ adsorption were higher for the fast-pyrolyzed chars than for the slowly-pyrolyzed ones. Formation of many micropores in the fast-pyrolyzed chars, evident from transient pressure change in the adsorption experiment, was responsible for the relatively high gasification rates.

1. 서 론

석탄의 가스화는 700°C 이상의 고온에서 이루어지기

때문에 반응기 내에 유입된 원료석탄은 공정조건에 따라서 순간적으로 열분해가 되거나 또는 서서히 열분해 과정을 거치게 되는데, 이같이 다양한 조건에서 열분해가

진행되어 얻어진 석탄 차(char)는 가스화 반응특성이 크게 변한다[1]. 석탄시료의 열분해 조건에 따라서 차의 특성이 변화하는 내용은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 즉, 차의 기공구조나 표면적과 같은 물리적인 특성의 변화와 차 표면의 친수성(hydrophilicity)이나 반응성(reactivity)과 같은 화학적인 특성의 변화로 나눌 수 있다[2, 3]. 이같은 변화가 차의 가스화 반응속도에 어느 정도의 영향을 미칠 것인가는 석탄시료의 종류와 열분해 조건에 따라서 달라진다[4]. 예를 들어 Mackay와 Roberts[1]가 저급갈탄(lignocellulose)을 시료로 하여 행한 연구에 의하면 차의 가스화 반응특성은 시료석탄을 500℃ 까지 가열할 때는 가열속도에 따라 변화하지만 열처리 온도를 900℃로 일정하게 유지할 때는 열처리 시간에 따라서 변화하는 것으로 나타났다. 또한 저속 열분해로 얻어진 차는 낮은 가스화 반응속도를 보였고, 차내부의 미세기공(micropore)부피는 열분해 조건에 무관한 것이 밝혀졌다. 한편, Dutta 등[5]과 Gavalas[6]는 열분해로 얻어진 석탄차의 표면적 중에서 기공크기가 30 Å 이상인 표면적만이 가스화 반응속도를 결정한다고 주장한 반면에, 다른 연구자들[7, 8]은 가스화 반응속도가 시료의 총 표면적에 비례하거나 또는 그같은 상관관계가 성립하지 않는다고 주장하였다.

이 연구에서는 이처럼 다양한 효과를 주는 석탄의 열분해 조건에 대하여 관찰하였다. 연구에 사용된 석탄시료들은 저자들이 앞 논문[9, 10]의 연구에서 사용한 것과 동일하다. 단지 앞 논문 연구에서는 각 석탄시료를 동일한 조건에서 열분해시킨 후에 반응특성을 관찰한 반면에 이 연구에서는 열분해 가열속도를 바꾸어가며 얻은 차의 가스화 반응 및 표면특성을 관찰하였다. 박영철 등[11]의 논문에서도 지적하였듯이 석탄의 최종 열분해 온도에 따른 가스화 반응특성의 변화에 관한 연구는 지금까지 국내외에서 비교적 많이 이루어져 왔지만[12, 13], 열분해 속도의 변화에 따른 연구는 많지가 않으며 더구나 열분해 속도의 영향을 가스화 반응특성과 연관지어 관찰한 예는 드물다. 이 연구에서 가장 큰 관심이 되었던 문제는 열분해 처리에 의하여 석탄 표면의 물리적인 특성만이 변화하는지 아니면 화학적인 특성까지도 변화하는지 하는 점과, 이같은 표면 특성의 변화가 차의 가스화 반응특성을 어느 범위까지 변화시키는 지 하는 점이었다. 아래에서는 수행된 실험의 내용과 결과에 대하여 설명하고 이같은 실험결과의 의미에 대하여 토의 하겠다.

2. 실험

2-1. 시료차의 제조

이 연구에 사용된 석탄시료는 인도네시아산 갈탄과 중국산 역청탄으로서 이들의 물성은 앞의 논문[9]에 상술되었다. 즉, 공업분석결과에 의하면 인도네시아탄은 고정탄소분이 39.5%, 휘발분 39.1%, 수분이 19.4%이고 중국탄은 고정탄소가 57.6%, 휘발분이 27.2%, 수분이 7.0%이다. 석탄시료를 질소분위기에서 5℃/min의 승온속도로 900℃까지 가열한 후에 생긴 차의 성분은 인도네시아 탄의 경우에 탄소가 88.5%, 수소가 1.7%, 산소가 9.8%이고 중국탄의 경우에는 탄소가 89.1%, 수소 2.0%, 질소 0.7%, 산소 8.2%인 것으로 얻어졌다.

이 연구에서 석탄시료를 열분해하여 차를 얻은 방법은 크게 두 가지로 나누어진다. 첫째는 열분해 가열속도가 25℃/min 이하인 경우로서, 석탄시료를 담은 석영관을 가열로(furnace) 속에 놓고 질소를 흘리면서 가열로를 각각 1℃/min, 5℃/min, 25℃/min의 속도로 승온시켰다. 최종 온도인 700℃에 도달하면 이 온도에서 30분간 유지한 후, 가열로를 열고 강제 송풍하여 석영관의 온도를 급격히 떨어뜨렸다. 둘째 방법으로서 석탄시료를 급격히 가열하면서 열분해시키기 위하여 앞에서와는 다른 별도의 장치를 사용하였다. 즉, 석탄시료를 ceramic boat안에 담고 이것을 다시 가열로의 중심을 관통하는 수평의 mullite tube 내에 놓았다. Mullite tube 안으로는 질소가 흐르고, 끝 부분은 냉각수로 냉각되었기 때문에 석탄시료가 든 ceramic boat가 위치한 부분은 상온에 가까운 낮은 온도가 유지되지만 중심부는 700℃로 유지된 가열로의 내부에 위치시켜 고온으로 유지가 되도록 하였다. 석탄시료를 담은 ceramic boat는 초기에는 mullite tube의 끝 부분에 위치하여 낮은 온도가 유지되다가 갑자기 tube의 중심부로 밀어 넣어져서 급격하게 승온시켰다. Tube의 중심부에서 35분간 유지한 후, 저속 열분해의 경우와 마찬가지로 가열로를 열고 강제 송풍하여 온도를 떨어뜨렸다. 이 과정에서 석탄시료의 온도가 700℃까지 도달하는 데는 약 5분의 시간이 소요되었으므로 승온속도는 약 150℃/min라고 볼 수 있고, 또한 시료가 700℃에서 머무르는 시간은 약 30분으로서 저속 열분해의 경우와 비슷하다.

2-2. 가스화 반응 및 기체 흡착

수증기 가스화 반응장치 및 실험방법은 앞 논문[9]의 경우와 동일하다. 즉, 1g의 시료가 들어있는 고정층 반응기 내에 수증기와 질소를 흘리면서 고온에서 반응시켰을 때 생성되는 기체를 기체크로마토그래피로 정량분석하였다. 가스화 반응의 전환율(X_g)은 논문[9]에서 정의된 바와 같이 열분해 기체를 제외한 차 시료 중의 탄소함량에 비하여 가스화 반응으로 생성된 기체 중의 탄소함량이 얼마인지를 측정하여 결정하였다. 따라서 시료의

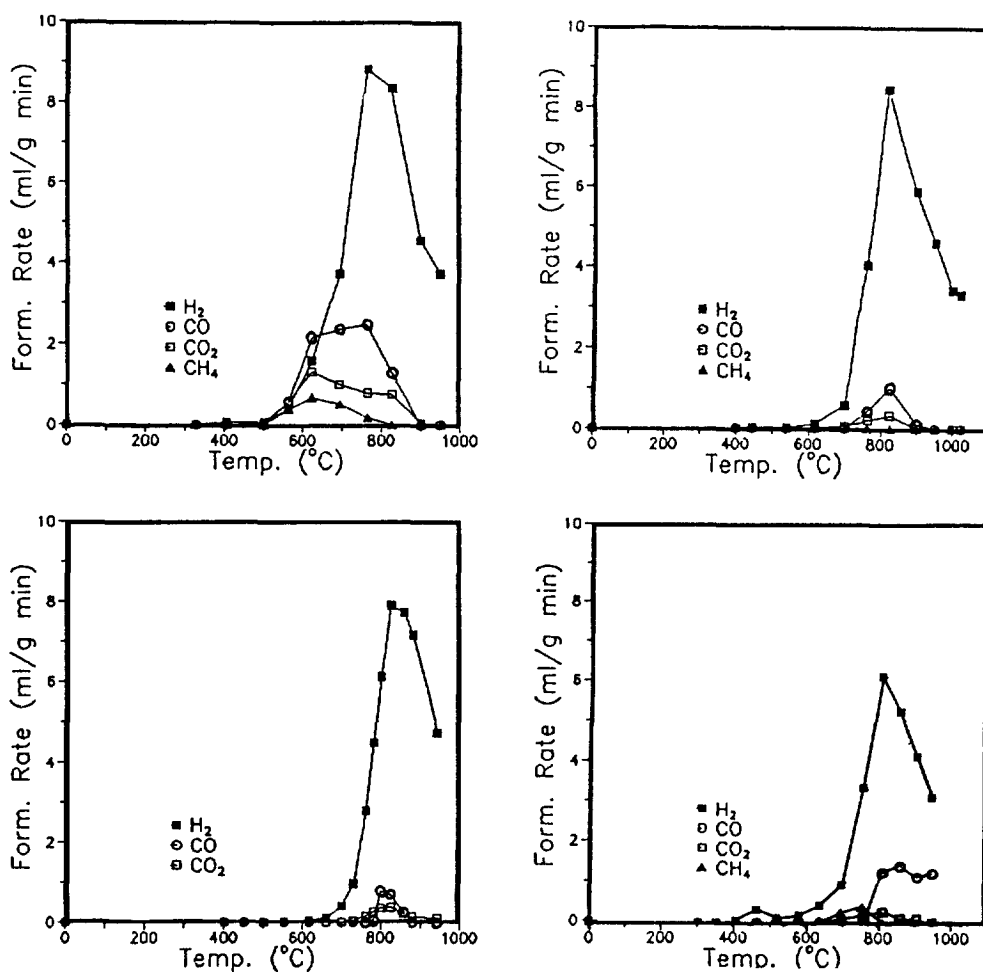


Fig. 1. Production of gases by additional pyrolysis of Indonesian lignite chars at the heating rate of 25°C/min up to 950°C. The initial charring conditions were (a) 25°C/min to 500°C, (b) 25°C/min to 700°C, (c) 5°C/min to 700°C, and (d) 150°C/min to 700°C.

가스화 반응속도는 dX/dt (단위 : 1/min)로부터 구할 수 있다. 시료들의 표면적은 질소와 이산화탄소의 흡착방법으로 측정하였는데, 질소 흡착에는 Quantachrome사의 Quantasorb을 사용하였고 이산화탄소의 흡착에는 실험실 내의 초자흡착장치를 사용하였다. 초자흡착장치의 진공도는 10^{-5} Torr까지 얻을 수 있었다. 한편, 시료의 기공분포는 Micrometrics사의 Auto Pore II 9220을 사용한 수은침투법으로 측정하거나, 또는 이산화탄소의 흡착시에 측정한 압력변화곡선을 해석하여 평균기공크기를 비교하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. 추가 열분해의 효과

앞에서 설명한 바와 같이 열분해 조건은 시료석탄을 700°C 까지 서로 다른 승온속도로 가열한 반면에, 이렇게 얻어진 찌를 수증기 가스화시킨 온도는 950°C 이상이 었다. 따라서, 1차로 열분해된 시료를 가스화 온도까지 승온하는 과정이나 또는 가스화 반응 도중에 찌가 추가로 열분해 반응을 일으킨다고 보아야 할 것이다. 1차 열분해시켜 얻은 찌가 950°C 까지 가열되는 동안 얼마나 추가로 열분해되는지를 알아보기 위하여 인도네시아산 갈탄으로부터 얻은 찌를 다시 질소분위기에서 25°C/min로 가열하면서 2차의 열분해 실험을 하였다. Fig. 1의 결과에서 보면 1차 열분해시의 승온속도가 25°C/min

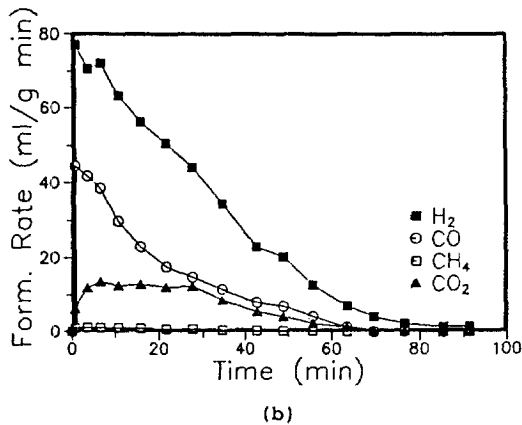
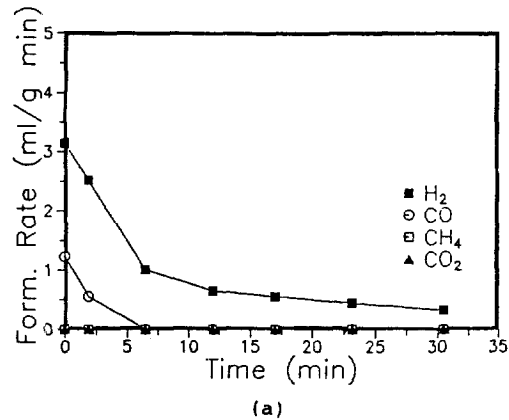


Fig. 2. Production of gases from Indonesian lignite char obtained by pyrolysis at the heating rate of 150°C/min up to 700°C. (a) The sample char was pyrolyzed in nitrogen stream at 950°C. (b) The sample char was steam-gasified at 950°C under the steam partial pressure of 0.5 atm.

이하인 경우(그림에서 a, b, c의 경우)에는 추가 열분해로 기체가 생성되는 온도가 1차 열분해의 최종온도와 대략 일치하는데 비하여, 1차 열분해가 급격히 일어난 경우(그림에서 d의 경우)에는 최종온도인 700°C 보다 낮은 온도에서도 약간의 기체가 발생함을 알 수 있다. 이것은 급격한 승온과정을 거친 차의 경우 석탄시료가 완전히 열분해되지 않았거나 또는 열분해의 전구체(precursor)가 시료 중에 일부 남아있음을 의미한다.

아무튼 이들 차 시료들에 있어서 기체가 본격적으로 발생하는 것은 1차 열분해의 최종온도보다 높은 온도에서부터이며 온도가 800°C 이상이 되면 오히려 기체발생량이 감소하는 현상을 보인다. 생성기체의 총량은 1차 열분해시의 승온속도가 같을 때에는 최종온도가 낮을수

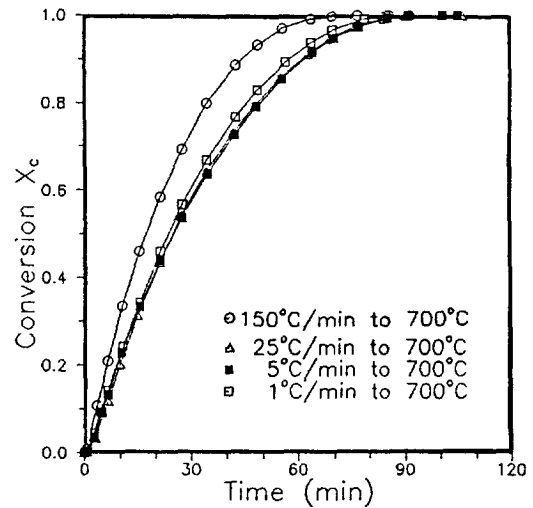


Fig. 3. The steam-gasification rates of Indonesian lignite chars at 1000°C under the steam partial pressure of 0.5 atm. Symbols in the figure designate the pyrolysis conditions for the sample chars.

록, 최종온도가 같을 때는 승온속도가 빠를수록 많아진다. Fig. 1(d)에 보인 수소의 최대발생속도는 b, c의 경우에 비하여 작지만, 각 발생기체의 곡선하부면적을 모두 더해서 계산한 기체총발생량은 d의 경우에 가장 많다. 그 까닭은 d의 경우에 기체가 비교적 낮은 온도부터 발생하기 시작한 탓과, 또한 CO의 발생속도가 900°C 이상에서도 상당한 크기로 유지된 탓이다. 또한 각 생성기체의 양은 수소가 가장 많고 CO, CO₂, CH₄의 순서로 감소하는데 이것은 다른 연구의 결과와도 일치한다[9].

열분해된 차 중에서 추가열분해로 인한 기체발생량이 가장 많은 고속열분해시료(위의 그림에서 d의 경우)를 950°C의 일정한 온도에서 열분해시켰을 때 생성되는 기체들의 양과 조성을 Fig. 2(a)에 나타내었다. 그리고 역시 같은 시료를 950°C에서 수증기 가스화시켰을 때 생성되는 기체들의 분포 및 양을 Fig. 2(b)에 나타내었다. 여기서 보면 950°C에서 열분해로 발생하는 기체들은 그 양이 시간에 따라 급속도로 감소하며 더구나 수증기 가스화에 의하여 발생하는 기체의 양과 비교할 때에는 거의 무시할 수 있는 정도이다. 따라서 석탄시료를 700°C까지만 1차 열분해시키고 여기서 얻은 차 시료를 950°C 이상에서 수증기 가스화시킬 때 시료의 추가열분해로 인한 영향은 무시할 만하다.

3-2. 수증기 가스화 반응특성

열분해 조건에 따른 차의 가스화 반응특성변화를 알

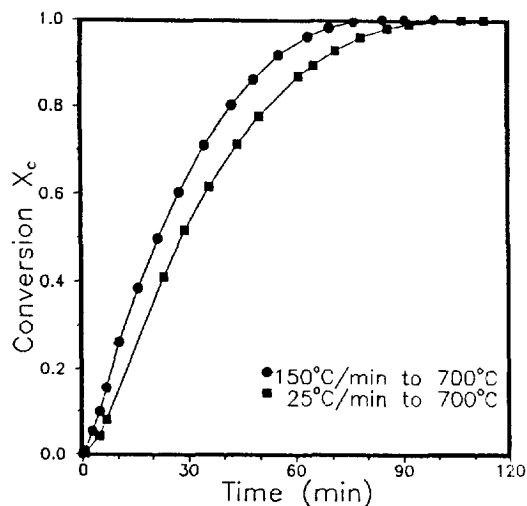


Fig. 4. The steam-gasification rates of Chinese bituminous-coal chars at 1000°C under the steam partial pressure of 0.5 atm. Symbols in the figure designate the pyrolysis conditions for the sample chars.

아보기 위하여 인도네시아산 갈탄을 열분해시킨 차들에 대하여 반응온도 1000°C, 수증기분압 0.5기압의 조건에서 수증기 가스화 반응실험을 수행하였다. Fig. 3에서 보면 승온속도를 각각 1°C/min, 5°C/min, 25°C/min으로 달리해서 얻은 차들(이하 slow char라고 부름)은 가스화 반응속도에 큰 차이를 보이지 않으나 150°C/min의 급속한 열분해로 얻은 차(이하 fast char라고 부름)와는 뚜렷한 차이를 보이고 있다. 따라서 승온속도가 25°C/min 이하인 경우에는 승온속도가 차의 반응성에 큰 영향을 미치지 못하는 반면에 급격한 열분해를 거친 차는 높은 가스화 반응성을 가짐을 알 수 있다. Fig. 3에 나타난 곡선의 초기기율기로부터 구한 가스화 반응속도는 1°C/min, 5°C/min, 25°C/min 승온의 경우에 각각 0.023 min⁻¹, 0.021 min⁻¹, 0.021 min⁻¹로서 서로 비슷하지만 급속 열분해된 차의 경우에는 0.032 min⁻¹로 늘어났다. Fig. 4는 중국산 대동탄에 대하여 위와 유사한 실험을 한 결과인데 이 경우에도 fast char는 slow char보다 높은 가스화 반응속도를 보이고 있다.

최 등[9]은 석탄가스화의 반응속도를 미반응 수축핵 모델(unreacted shrinking-core model)로 묘사할 수 있다고 하였는데, 이같은 해석을 따라서 이 연구에서도 앞의 반응 실험결과들을 반응시간(t)과 전환율(X_c)의 1-(1-X_c)^{1/3} 값에 대하여 도시하였더니 좋은 선형성을 보였으며, 미 반응탄소량에 대한 반응차수(N)도 석탄 시료 및 열분해 속도에 관계없이 모두 2/3값을 보였다. 따라서 가스화 반응은 차시료들의 열분해 조건에 관계

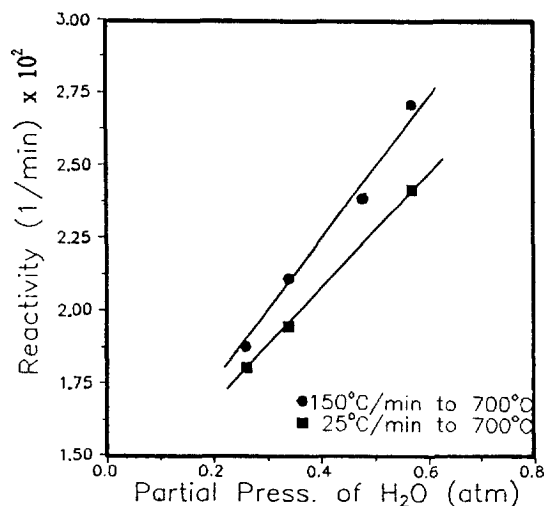


Fig. 5. Changes in the steam-gasification rates of Indonesian lignite chars at 1000°C with different steam pressures. Symbols in the figure designate the pyrolysis conditions for the sample chars.

없이 표면반응이 율속단계인 미반응 수축핵 모델로 묘사할 수 있으며, 이것은 앞에서의 연구결과(9)와도 일치하는 것이다. t에 대한 1-(1-X_c)^{1/3}값의 기울기로부터 구한 시료의 완전전환시간(τ)은 인도네시아 갈탄의 fast char, slow char, 중국산 역청탄의 fast char, slow char에 대하여 각각 81, 107, 97, 125분인데, 이 결과로부터도 fast char는 slow char보다 가스화 반응성이 높음을 알 수 있다.

열분해 조건에 따른 차 시료의 표면 친수성(hydrophilicity) 변화를 알아보기 위하여 인도네시아산 갈탄의 fast char와 slow char에 대하여 반응온도를 1000°C로 고정시키고 수증기의 분압을 0.26-0.57기압 범위에서 변화시키며 가스화 반응실험을 하였다. Fig. 5의 결과에서 보면 수증기 분압에 대한 의존도는 fast char의 경우에 slow char의 경우보다 다소 높으며, 따라서 열분해속도는 차 표면의 친수성에 영향을 미침을 알 수 있다. 그러나 이같은 친수성의 변화는 fast char가 slow char보다 가스화 반응속도가 높게 되는 주요원인은 아닌 것으로 보인다. 즉, Fig. 5에서 보면 실험의 범위 내에서 fast char는 수증기의 분압에 상관없이 항상 slow char보다 높은 반응속도를 보이고 있으므로 두 가지 차시료간의 반응속도 차이는 수증기분압 이외의 다른 원인에 기인한다고 보아야 할 것이다.

수증기분압을 0.5기압으로 고정시키고 반응온도를 달리하여 얻은 가스화 반응속도를 Arrhenius plot한 것이 Fig. 6에 표시되었는데, 이 결과는 열분해 속도가 다르

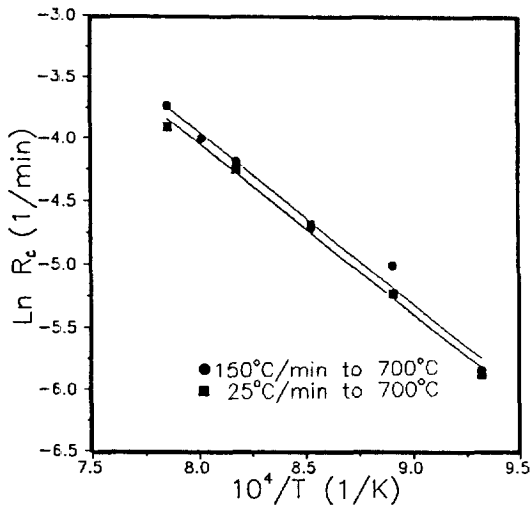


Fig. 6. Arrhenius plot of the steam-gasification rates of Indonesian lignite chars under the steam partial pressure of 0.5 atm. Symbols in the figure designate the pyrolysis conditions for the sample chars.

더라도 가스화 반응의 겉보기 활성화에너지(apparent activation energy)가 거의 변하지 않음을 말해준다. Fig. 6으로부터 구한 활성화에너지값은 fast char의 경우에 114 kJ/mol이고 slow char는 113 kJ/mol이었다. 따라서 이 연구의 범위에서 열분해속도는 가스화 반응의 활성화에너지가 바뀔만큼 차 시료의 화학적인 반응성(reactivity)에 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

이상의 반응결과를 요약하면 다음과 같다. 즉, 석탄시료의 종류와 열분해속도에 관계없이 가스화 반응속도는 표면반응이 율속인 미반응 수축해 모델로 모사할 수 있으며, fast char는 slow char보다 항상 높은 반응속도를 보인다. 이같은 반응속도의 차이는 차 시료의 표면친수성이 다른 탓도 있지만 그것이 주요원인은 아니며, 더구나 시료들의 화학적인 반응성 차이 때문은 아니다.

3-3. 차 시료의 물리적인 특성변화

다른 문헌들[1, 11, 14]에 의하면 석탄시료를 400°C 이상의 고온으로 가열하며 열분해시킬 때에 미세기공들이 생성되며, 특히 빠른 속도의 열분해를 거쳐 만들어진 차가 느린 열분해를 거쳐 만들어진 차에 비하여 표면적이 더 큰 것으로 알려졌다. 이같은 경향이 본 연구의 경우에도 나타나는지를 확인하고 반응실험결과를 해석하기 위하여 두 가지 석탄시료의 slow char와 fast char들에 대한 표면적 및 기공분포를 측정하였다. 각 시료의 표면적을 액체질소온도(77 K)에서 질소흡착시키거나 또는 이산화탄소를 dry ice온도(195 K)에서 충

Table 1. Surface areas of various coal chars measured with N₂ and CO₂ at different temperatures (unit : m²/g)

Chars	Surf. area	N ₂ (77 K)	CO ₂ (195 K)
Indonesian lignite	Slow char (25°C/min)	110	349
	Fast char (150°C/min)	11	420
Chinese bituminous	Slow char (25°C/min)	35	238
	Fast char (150°C/min)	14	286

분한 시간에 걸쳐서(평형압력에 도달할 때까지 1시간 이상을 기다림) 흡착시킨 결과가 Table 1에 수록되었다. 표면적 계산에 있어서 앞의 두 방법, N₂(77 K)와 CO₂(195 K), 의 실험결과는 BET식을 사용하여 해석하였다[15]. 여기서 보면 질소흡착 표면적은 이산화탄소의 흡착결과보다 작으며, 또한 slow char가 fast char보다 더 큰 표면적을 가진 것으로 나타났다. 그러나 이산화탄소의 흡착결과에서는 이와는 반대로 fast char가 slow char보다 항상 큰 표면적을 가진다.

질소흡착 표면적이 이산화탄소흡착 표면적보다 작게 측정되는 현상은 이미 다른 연구들[11, 16-18]에서도 많이 관찰되었다. 이것은 질소의 흡착온도(77 K)가 매우 낮으므로 질소분자가 시료의 미세 기공구조안으로 확산해 들어가는 속도가 매우 느려지고 이에 따라 흡착실험에서는 평형흡착량보다 훨씬 적은 흡착량이 측정되기 때문이다. 반면에 비교적 높은 온도(195 K 이상)에서 흡착이 진행되는 이산화탄소의 경우에는 세공구조 속으로의 확산속도가 빨라서 시료를 담은 용기 내에 흡착기체를 주입한 후에 1시간 이상을 기다리면 평형흡착량을 구할 수 있다. 따라서 석탄의 표면적을 측정하는 방법으로서 Marsh와 Siemieniewska[17]는 dry ice 온도 대신에 273 K나 298 K에서 이산화탄소를 흡착시키고 흡착등온식으로 BET식 보다는 Dubinin-Polanyi식을 사용하는 것이 가장 좋다고 주장하였다. 한편, 최근의 문헌[19]에서는 이산화탄소에 의하여 석탄시료가 팽윤(swelling)되는 문제 때문에 이 방법도 상당한 오차를 준다는 견해도 있다. 이산화탄소에 의한 석탄의 팽윤은 무연탄보다는 역청탄이나 갈탄의 경우에 특히 심한 점으로 보아 이 연구에서와 같이 열분해를 거친 차 시료의 경우에는 팽윤효과가 비교적 작을 것으로 판단된다. 아무튼 액체질소온도에서 측정한 질소흡착량보다는 비교적 높은 온도에서 측정한 이산화탄소의 흡착량이 차시료의 실제 표면적을 비교적 잘 나타내는 것으로 보아야 하는데, 이 연구에서의 결과에 의하면 석탄시료에 관계

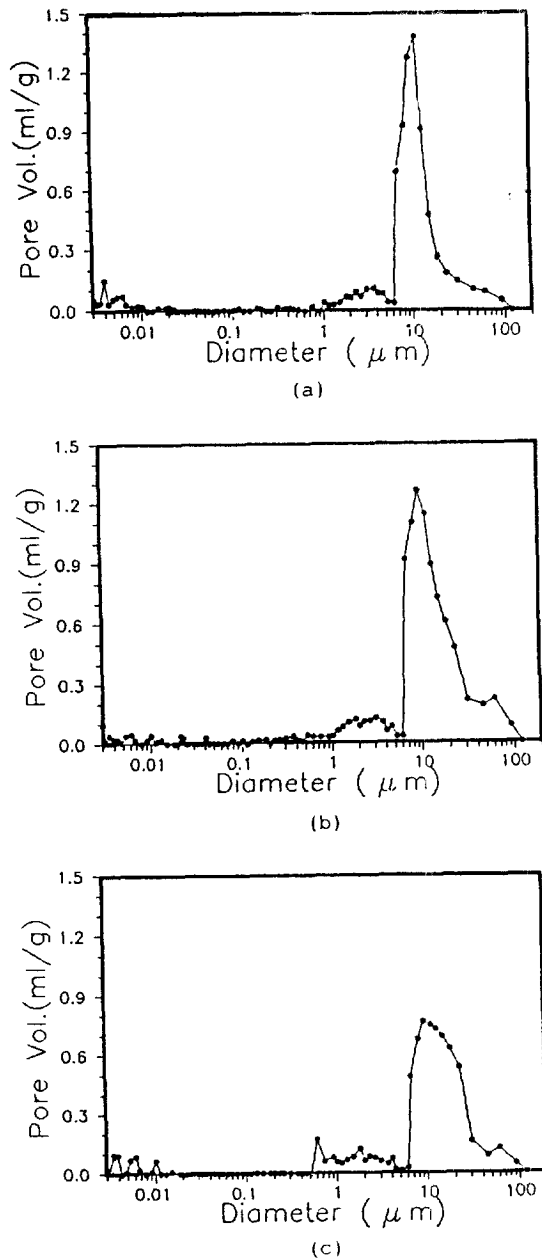


Fig. 7. Pore size distribution in Indonesian lignite and its chars.

(a) Raw coal, (b) Char obtained by pyrolysis at 150°C/min, (c) Char obtained by pyrolysis at 25°C/min.

없이 fast char는 slow char보다 높은 표면적을 가지는 것으로 나타났으며 이것은 앞에서의 반응결과와도 일치하는 경향이다.

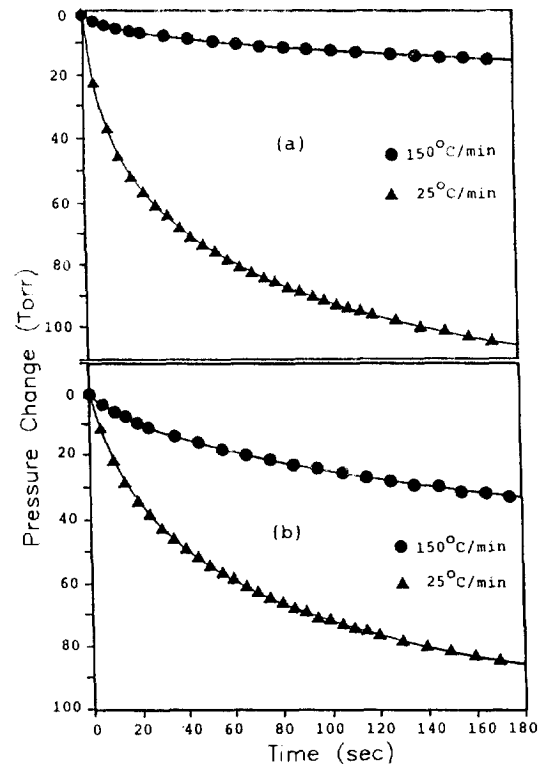


Fig. 8. Transient behavior of CO₂ adsorption on coal chars at 195 K.

(a) Chinese coal chars, (b) Indonesian coal chars. Symbols in the figures designate the pyrolysis conditions for the sample chars.

열분해 조건에 따른 차의 기공구조변화를 mercury porosimeter로 측정된 결과가 Fig. 7에 표시되었다. 여기서는 대략 10 nm 이상의 macropore만을 관찰할 수 있는데, fast char의 경우에는 원료석탄의 기공구조(예를 들어 1-10 μm 부분)가 비교적 잘 보존된 반면에 slow char에서는 상당히 함몰되었음을 뚜렷이 알 수 있다. 이같은 경향은 이 논문에서는 보이지 않았지만 중국탄에 대한 porosimeter 측정결과에서도 마찬가지로 관찰되었다. 앞의 Table 1에서 보인 자료의 표면적은 1 μm 이상 크기의 macropore를 보다는 10 nm 이하 크기의 micropore들에 의하여 대부분이 결정되므로 Fig. 7의 결과는 차 시료의 가스화 반응결과와는 무관하다고 볼 수도 있으나, 문헌[6]에서는 macropore와 micropore의 표면적 간에 서로 비례관계가 성립한다고 주장한 예도 있어서 fast char는 slow char보다 micropore들도 더욱 발달하였다고 보아야 할 것이다.

실제로 이같은 micropore 구조의 변화를 확인하기

Table 2. Relative diffusivities of gases in the coal chars estimated from transient behavior of CO₂ adsorption at 195 K

Chars	Diffusivity	$M^\infty \sqrt{D^*}$
Indonesian lignite	Slow char (25°C/min)**	1(reference)
	Fast char (150°C/min)**	0.086
Chinese bituminous	Slow char (25°C/min)**	1(reference)
	Fast char (150°C/min)**	0.32

*For derivation, refer to eq. (2) in the text.

**Heating rate during coal pyrolysis.

위하여 195 K에서 시료별로 이산화탄소의 초기 흡착속도를 비교한 결과가 Fig. 8에 표시되었다. Fig. 8에서 보면 slow char는 비교적 빨리 흡착이 진행되는 반면에 fast char는 상당시간이 지난후에도 계속해서 흡착이 이루어지고 있는 점으로 보아 실험조건에서 흡착기체가 상당한 확산저항을 받음을 알 수 있다. 이 결과를 세공구조 내에서의 확산식에 의하여 해석하면 Table 2에 수록된 바와 같이 흡착기체의 상대적인 확산계수크기를 비교할 수 있다. 즉, 다공성인 구형입자의 내부로 기체가 확산해 들어가는 양은 시간에 따라 다음과 같이 표시된다[20].

$$\frac{M(t)}{M^\infty} = 6 \left(\frac{Dt}{L^2} \right)^{1/2} \left[\pi^{-1/2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \text{ierfc} \frac{nL}{\sqrt{Dt}} \right] \quad (1)$$

여기서 $M(t)$ 는 시간 t 가 경과한 후의 확산량, M^∞ 는 시간이 충분히 오래 경과한 후의 확산량이고, D 는 확산계수, L 은 특성길이(characteristic length)로서 입자의 평균반경에 해당된다. 위의 식에서 괄호안의 두 번째 항은 크기가 작으므로 무시할 수가 있으며, 그러면 (1) 식은 아래와 같이 단순화된다.

$$\frac{M(t)}{M^\infty} = 6 \left(\frac{Dt}{\pi L^2} \right)^{1/2} \quad (2)$$

흡착실험에서 관찰한 시간에 따른 기체압력, $P(t)_2$ 의 변화로부터 $M(t)$ 를 구할 수 있으므로, $M(t)$ 를 \sqrt{t} 에 대하여 도식화하면 그 기울기로부터 $M^\infty \sqrt{D}$ 의 상대적인 값을 얻을 수 있다. 정확히 말해서 M^∞ 값은 시료에 따라서 다르기 때문에 $M^\infty \sqrt{D}$ 값의 상대적인 크기로부터 확산계수, D , 의 값을 비교할 수는 없지만, 이 연구에서는 fast char가 slow char보다 흡착 표면적이 클 때도 불구하고 $M^\infty \sqrt{D}$ 값이 오히려 작게 나타난 점으로 보아 fast char는 slow char보다 흡착계수가 매우 작음을 알 수 있다.

세공구조 내의 기체 확산은 Knudsen 확산이므로 이 경우의 확산계수값은 세공의 크기가 작아지면 선형적으로 감소하게 된다. 즉, Table 2의 결과는 fast char의 경우에 기공크기가 매우 작은 micropore들이 slow char의 경우보다 많이 존재함을 입증하는 것이다. 이 결과는 다른 연구들 중에서 박영철 등[11]의 결과와는 일치하지만 열분해 조건에 따라 micropore의 크기가 변하지 않음을 관찰한 Mackay와 Roberts[1]의 결과와는 일치하지 않는다.

한 가지 특기할 점은 석탄시료에서 micropore의 기공분포에 대하여 Medek[21]과 박영철 등[11]이 해석한 방법과 이 연구의 해석방법과의 차이이다. 즉, 박영철 등[11]은 Medek[21]의 이론적 해석에 근거하여 석탄 및 찰 시료의 평균기공크기와 micropore의 기공분포를 구하였는데, 이 해석 방법은 흡착기체와 시료표면간의 흡착에너지식, 단순한 기공분포, 원통형 기공모양 등과 같은 몇 가지 가정에 기초를 두어 흡착 실험결과를 해석한 것이다. 그러나 실제 시료 내 기공모양은 단순한 원통형이 아닐 뿐만 아니라 기공분포곡선도 복잡한 형태를 보이는 예가 많아서 Medek[21]의 해석은 한계를 갖는다고 보아야 한다. 따라서 이 연구의 경우처럼 시료의 기공 내로 기체가 확산되는 속도를 측정함으로써 기공의 모양이 불규칙적이고 또한 기공분포가 복잡한 경우에 대하여 시료의 상대적인 기공크기를 구하는 방법이 훨씬 더 실용적이다. 이같은 방법은 촉매담체(예: zeolite)의 평균기공크기를 구하는데에 이미 많이 사용되고 있다[22].

찰 시료의 물리적인 특성에 대한 이 연구의 실험결과를 요약하면 다음과 같다. Fast char가 slow char보다 높은 표면적을 갖는 사실을 이산화탄소의 흡착량으로부터 확인하였으며 이같은 표면적의 차이는 특히 fast char의 경우에 미세기공(micropore)들이 많기 때문인 것을 195 K에서 이산화탄소의 흡착속도 관찰을 통하여 입증하였다.

4. 결 론

이 연구에서는 석탄시료를 승온속도를 달리하며 열분해시켰을 때에 얻어진 찰의 수증기 가스화 반응특성이 변화하는 것을 관찰하고, 그같은 변화가 생기는 원인을 밝히기 위하여 필요한 실험을 수행하였다. 승온속도가 25°C/min 이하로서 비교적 저속 열분해가 이루어진 경우 승온속도에 따른 수증기 가스화 반응속도의 차이가 없지만 승온속도가 150°C/min인 고속열분해의 경우 시료 무게당의 반응속도가 증가하였다. 이 연구에서 특히 관심이 되었던 문제는 열분해 속도가 찰의 화학적 특성을

변화시키는지 아니면 단순히 물리적인 특성만을 변화시키는지 하는 점이었는데, 실험결과에 의하면 고속 열분해된 찻의 반응속도가 증가하는 원인이 주로 시료의 표면적 증가 때문인 것으로 밝혀졌다. 열분해 속도에 따라 찻 시료의 친수성이 약간 변화하며, 시료 내의 micropore 표면적과 평균기공크기가 크게 변화하는 것으로 나타났다. 따라서, 이 연구의 실험범위에서 석탄의 열분해 속도는 주로 찻 시료의 물리적인 특성만을 변화시킨다고 결론지을 수 있다.

감 사

이 연구는 동력자원부에서 주관하는 대체에너지 기술개발사업의 연구결과입니다. 그동안의 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Mackay, D. M. and Roberts, P. V.: *Carbon*, **20**, 105 (1982).
2. Haga, T., Nishiyama, Y., Agrawal, P. K. and Agnew, J. B.: *Energy & Fuels*, **5**, 312(1991).
3. Sunberg, E. H., Lee, D. and Larsen, J. W.: *Fuel*, **64**, 1668(1985).
4. Wigmans, T.: *Carbon*, **27**, 13(1989).
5. Dutta, S., Wen, C. Y. and Bett, R. J.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **16**, 1(1977).
6. Gavalas, G. R.: *AIChE J.*, **26**, 577(1980).
7. Simons, G. A. and Finson, M. L.: *Combust. Sci. Technol.*, **19**, 217(1979).
8. Smith, I. W.: *Fuel*, **57**, 409(1978).
9. 최영교, 문상흡, 이호인, 이화영, 이현구: *화학공학*, **30**, 292(1992).
10. 최영교, 문상흡, 이호인, 이화영, 이현구: *화학공학*, **30**, 415(1992).
11. 박영철, 양현수, 손재익: *화학공학*, **28**, 691(1990).
12. Jenkins, R. G., Nandi, S. P. and Walker, P. L., Jr.: *Fuel*, **52**, 288(1973).
13. Singla, P. K., Miura, S., Hudgins, R. R. and Silveston, P. L.: *Fuel*, **62**, 645(1983).
14. Toda, Y.: *Fuel*, **52**, 99(1973).
15. Richardson, J. T.: p. 146 in "Principles of Catalyst Development", Plenum Press, N. Y.(1989).
16. Paul, R. A., Bartholomew, J. W., Philip, C. K., Robert, G. S. and Normand, M. L.: *Fuel*, **64**, 613(1985).
17. Marsh, H. and Siemieniowska, T.: *Fuel*, **44**, 355 (1965).
18. Walker, P. L., Jr. and Kini, K. A.: *Fuel*, **44**, 453(1965).
19. Mahajan, O. P.: *Carbon*, **29**, 735(1991).
20. Crank, J.: "The Mathematics of Diffusion", Oxford University press, Oxford(1956).
21. Medek, J.: *Fuel*, **56**, 131(1977).
22. Chon, H.: p. 91 in "Catalytic Science and Technology, Vol. 1", by Yoshida, S., Takezawa, N. and Ono, T., Kodansha, Tokyo(1991).