

가스분석을 이용한 석탄 입자크기가 char-CO_2 가스화 반응성에 미치는 영향 연구

김용택* · 서동균** · 황정호***†

*연세대학교 대학원 청정공학협동과정

한국서부발전(주)

135-791 서울시 강남구 삼성동 167

**연세대학교 기계공학과

120-749 서울시 서대문구 신촌동 134

***연세대학교 기계공학과 및 청정공학협동과정

120-749 서울시 서대문구 신촌동 134

(2010년 10월 15일 접수, 2010년 12월 26일 채택)

The Effect of Coal Particle Size on Char- CO_2 Gasification Reactivity by Gas Analysis

Yong Tack Kim*, Dong Kyun Seo** and Jungho Hwang***†

*Korea Western Power Co., Ltd., 167 Samsung-dong, Kangnam-gu, Seoul 135-791, Korea

**Department of Mechanical Engineering, Yonsei University, 134 Shinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

***School of Mechanical Engineering and Clean Technology, Yonsei University, 134 Shinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

(Received 15 October 2010; accepted 26 December 2010)

요 약

최-가스화 반응은 반응온도, 반응가스 부분압력, 시스템 총 압력, 입자크기 등 운전조건뿐만 아니라 최의 화학적 조성 및 물리적 구조의 영향을 받는다. 본 연구에서는 두 종류의 역청탄 최를 이용하여 반응온도 1,000~1,400 °C에서 CO_2 가스화시 입자크기의 영향을 관찰하였다. 실험실 규모의 고정식 반응기를 이용하여 대기압 하에서 실험을 수행하였으며 반응가스인 CO_2 (40 vol%)가 반응기에 공급되면 최와 반응하여 CO를 생성하였다. 최의 탄소 전환율을 측정하기 위하여 비분산적외선 방식의 CO/CO_2 센서가 장착된 실시간 가스분석기를 이용하였다. 실험결과 동일한 온도에서 입자크기가 감소할수록 가스화 반응성은 증가하였으며 온도가 증가할수록 반응성에 미치는 입자크기의 영향은 더욱더 크게 증가하였다. 또한 반응성이 낮은 최에서 입자크기의 영향은 다소 적게 나타났다. 입자크기와 석탄 종류는 반응모델에도 영향을 주었다. Shrinking core model은 반응성이 낮은 석탄을 잘 묘사했으며 반대로 Volume reaction model은 반응성이 높은 석탄을 잘 묘사하였다.

Abstract – Char gasification is affected by operating conditions such as reaction temperature, reactants gas partial pressure, total system pressure and particle size in addition to chemical composition and physical structure of char. The aim of the present work was to characterize the effect of coal particle size on CO_2 gasification of chars prepared from two different types of bituminous coals at different reaction temperatures(1,000~1,400 °C). Lab scale experiments were carried out at atmospheric pressure in a fixed reactor where heat was supplied into a sample of char particles. When a flow of CO_2 (40 vol%) was delivered into the reactor, the char reacted with CO_2 and was transformed into CO. Carbon conversion of the char was measured using a real time gas analyzer having NDIR CO/CO_2 sensor. The results showed that the gasification reactivity increased as the particle size decreased for a given temperature. The sensitivity of the reactivity to particle size became higher as the temperature increases. The size effects became remarkably prominent at higher temperatures and became a little prominent for lower reactivity coal. The particle size and coal type also affected reaction models. The shrinking core model described better for lower reactivity coal, whereas the volume reaction model described better for higher reactivity coal.

Key words: Coal Gasification, Particle Size, Kinetic Model, CO_2 Gasification, Volume Reaction Model, Shrinking Core Model

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hwangjh@yonsei.ac.kr

1. 서 론

기후변화협약 발효와 환경 규제 강화에 따라 청정 화력 발전소인 석탄 가스화복합발전(IGCC, Integrated Gasification Combined Cycle) 기술수요가 전 세계적으로 증대하고 있다. 특히 석탄 가스화기 설계 및 운전 효율을 향상시키기 위해 오랫동안 석탄 가스화에 관한 연구가 광범위하게 수행되고 있다.

석탄 가스화는 크게 열분해(pyrolysis)와 화(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 CH₄, CO, H₂, H₂O, HCN 등을 포함하는 비응축성 기체와 타르와 같은 응축성 가스/액체이다. 두 번째 과정인 화 가스화 반응은 고상과 기상의 이종간 반응(heterogeneous reaction)으로 내부 기공구조(Pore structure) 때문에 반응이 복잡하며 탈휘발화 과정에 비해 반응속도가 매우 느리다. 따라서 화 가스화 반응속도가 전체 석탄 가스화 반응을 지배하게 된다. 화-O₂/H₂O/CO₂ 가스화 반응 중에서 본 논문에서는 화-CO₂ 가스화를 대상으로 하였다.

화 가스화 반응은 반응온도, 반응가스 부분압력, 시스템 전체압력, 입자크기 등 운전조건의 영향을 받으며 또한 화의 기공구조, 회분 함량 등 석탄 종류에 따라 큰 영향을 받는다.

화 가스화 반응에서 온도 의존성은 가장 폭넓게 연구되었으며 온도는 가스화 반응에 가장 큰 영향을 미치는 인자로 알려져 있다. 또한 연구자들은 전체 가스화 반응에서 저온영역에서는 석탄 고유의 화학반응이 지배적이며 고온영역에서는 반응가스가 화 입자 속으로의 확산이 지배적이라는 결과를 얻었다[1-5].

Kajitani 등은 반응가스 부분압력이 증가할수록 반응속도는 비례적으로 증가하며 높은 온도에서 부분압력의 영향이 증가한다는 결과를 얻었으며 전체압력 0.2~2.0 MPa 범위에서는 압력의 영향은 미미하다고 언급하였다[2]. Schmal 등은 전체압력이 낮은 영역에서는 압력이 증가할수록 반응속도가 크게 증가하지만 1 MPa 이상에서는 영향이 매우 작다고 하였다[6]. 반대로 Ahn 등은 전체압력 0.5~1.5 MPa 범위에서 압력이 증가할수록 반응속도는 감소한다는 결론에 도달했으며 이것은 압력이 증가할수록 반응가스인 CO₂가 화 입자 속으로 확산이 저하되어 크게 작용했기 때문이라고 하였다[1].

석탄 종류도 가스화 반응성에 큰 영향을 미치는 인자이며, Liu 등은 석탄 종류는 압력보다도 더 중요한 인자라고 하였다[4]. 일반적으로 석탄은 휘발분이 높을수록 반응성이 높아지는데 이것은 탈휘발화 과정에서 화 내부에 기공을 남기게 되고 각각의 기공구조는 반응성에 영향을 미치게 된다. Adschiri 등은 반응성은 화의 표면적과 비례한다고 언급하였으며[7], 하지만 대다수의 연구자들은 표면적보다는 활성부위(active site)가 증가할수록 반응성이 커진다고 하였다[3,8,9].

이상과 같이 온도, 압력, 석탄 종류가 가스화 반응성에 미치는 영향은 많은 연구자들에 의해 폭넓게 연구되어 자료가 풍부하지만 석탄 입자크기에 관한 연구 자료는 미비하다. 또한 가스화 반응을 묘사하기 위해 여러 가지 반응모델을 개발하여 사용하고 있지만 대부분의 연구자들은 서로 다른 실험조건과 시료종류를 비교하지 않고 단순히 실험결과만을 비교하고 있다. 따라서 본 연구에서는 석탄 입자크기가 화-CO₂ 가스화 반응성과 반응모델에 미치는 영향을 연구하였다. 실험에 사용된 시료는 국내 미분탄 발전소에서 사용되는 석

탄 중에서 선행 연구를 통해 반응성 차이가 뚜렷한 2종을 선택하였다[10]. 입자크기도 분류층 가스화기 운전기준인 90 μm의 약 0.5~3 배 범위로 정하였다. 본 연구의 기초 데이터는 향후 가스화기 운전 시 참고자료로 유용하게 활용할 수 있을 것이다.

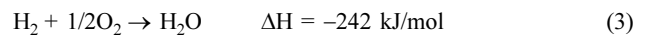
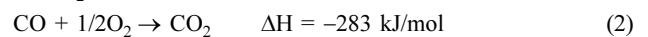
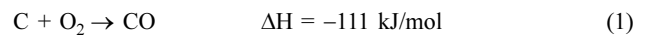
화-CO₂ 가스화 실험은 TGA(Thermogravimetric analyzer)[3,8,11,16], 유동층 반응기[6,7,12-14], DTF(Drop tube furnace)[1,2,5], 그리고 고정형 반응기[10,15] 등으로 연구되고 있으며, TGA는 확산영향이 적은 1,000 °C 미만에서 적당하다고 알려져 있다[1,2]. 또한 유동층은 복잡한 유동 때문에 화학반응과 확산영향을 구분하기 어려우며 DTF는 실증설비를 모사하기에는 적당하지만 반응시간에 따른 속도변화를 측정하기 어렵다[16]. 본 연구에서는 실증설비를 모사하기에는 부족하지만 가장 안정적으로 실험 자료를 얻을 수 있는 고정형 반응기와 시간변화에 따른 탄소 전환율을 측정하기 위해 가스 분석기를 사용하였다[15].

2. 기초 이론

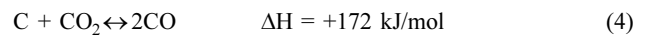
2-1. 가스화 반응

화-가스화 반응은 크게 연소반응, Boudouard 반응, 스팀가스화 반응, 메탄화 반응으로 구분할 수 있으며 주요 화학반응은 아래와 같다. 특히 본 연구의 대상인 화-CO₂ 가스화 반응은 Boudouard 평형반응이다.

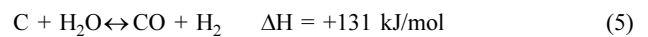
연소반응



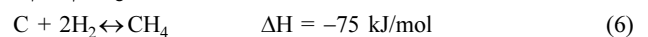
Boudouard 반응



스팀가스화 반응



메탄화 반응



반응 (4)와 (5)는 흡열반응으로 가스화 반응에서 가장 중요한 반응이다. 반응 (5)는 수증기 농도가 높을 때 주로 일어나는 반응이며, 반응 (6)은 높은 압력일 때 고려되는 반응이다. 본 연구에서는 다른 연구자들과 마찬가지로 화-CO₂ 가스화의 주요반응인 $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ 반응을 토대로 CO 생성량으로 가스화 반응속도를 계산하였다[3,4,12,15].

2-2. 반응모델

가스화 반응에서 화의 탄소 전환율 X는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0} \quad (7)$$

여기서 m_0 는 화의 초기 질량, m 은 시간 t 에서의 질량이다. 화의 질량은 모두 무수무회기준(dry ash free)이다. 탄소 전환율의 시간변화율, 즉 반응성(reactivity) 또는 반응속도에 대한 식은 다음과 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k(T, P_{CO_2})f(X) \quad (8)$$

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 일정하다고 가정하면, k 는 온도에 의존한다. Arrhenius 식을 사용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

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

기존 연구자들은 가스화 반응을 묘사하기 위해 여러 가지 반응모델을 개발하였으며, Molina 등은 석탄 종류, 화 반응성 평가목적, 실험조건 등에 따라 반응모델의 유용성이 달라지기 때문에 연구 목적에 따라 적절한 모델을 선정하는 것이 중요하다고 언급하였다[9]. 일반적으로 특정한 탄소 전환율에서 반응상수(kinetic parameters)를 도출하여 반응성을 비교하기 위해서는 VRM(Volume reaction model)과 SCM(Shrinking core model)이 선호된다[9]. VRM과 SCM은 반응과정 중 최대 기공구조 등 물리적 변화를 고려하지 않고 단순히 화학반응에만 초점을 두었으며 수학적으로 간단한 모델이다. 두 모델은 탄소 전환율에 따른 반응속도 변화를 정확히 묘사할 수 없지만 서로 다른 운전조건에서의 반응성 비교를 위한 모델로서는 충분히 유용하다. 따라서 본 연구에서는 두 모델을 기준으로 반응성을 비교하였다.

VRM은 이종간(heterogeneous) 반응인 가스-촉 반응을 동종간(homogeneous) 반응으로 단순화한 모델로 반응 가스는 최대 내부

와 외부의 모든 가능한 곳에서 반응한다고 가정한다. 반응이 진행될수록 최대 크기는 동일하며 밀도는 감소한다. 이 때 반응식은 아래와 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X), -\ln(1-X) = kt \quad (10)$$

SCM은 초기에는 반응가스가 최대 표면에서 반응을 시작하고 점차 안으로 들어가면서 Non-reacted core 표면에서 반응한다고 가정한다. 따라서 반응이 진행될수록 최대 크기는 감소한다. 이때 반응식은 아래와 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)^{2/3}, 3[1-(1-X)^{1/3}] = kt \quad (11)$$

3. 실험 내용

3-1. 시료 조제

석탄시료는 ASTM D 1313(Preparing Coal Samples for Analysis) 기준에 따라 조제 되었으며 각각의 성분은 Table 1과 같다. 시료는 국내 미분탄 발전소에서 연료로 사용 중이며 선행 연구를 통해 가스화 반응성과 회분 양(%)이 크게 차이가 나는 석탄 2종을 실험 시료로 선정하였다. JB coal은 인도네시아산으로 휘발분 38.5%로 고 휘발분탄에 속하며 회분은 7.2%로 낮은 부류에 속한다. 반면 MI coal은 호주산으로 휘발분 29.7%로 저휘발분에 속하며 회분은

Table 2. Sample size

Sieve No. (-)	Size distribution (μm)	Mean diameter (μm)
No. 400 ~ No. 270	37 ~ 53	45
No. 200 ~ No. 140	74 ~ 105	90
No. 100 ~ No. 70	149 ~ 210	180
No. 60 ~ No. 50	250 ~ 297	274

Table 1. Coal and Ash Properties

Coals	JB coal					MI coal				
	Raw coal	char 45	char 90	char 180	char 274	Raw coal	char 45	char 90	char 180	char 274
Proximate Analysis(dry basis, %)										
Volatile matter	43.8	0.5	0.5	0.7	0.8	30.5	0.6	0.6	0.8	0.9
Fixed carbon	48.0	86.1	86.9	85.8	86.9	52.2	74.5	75.0	75.2	75.6
Ash	8.2	13.4	12.6	13.5	12.3	17.3	24.9	24.4	24.0	23.5
Ultimate Analysis(dry basis, %)										
C	70.6	83.6	84.5	83.5	84.7	69.1	72.7	73.0	73.5	73.7
H	4.9	0.1	0.1	0.1	0.1	4.5	0.1	0.1	0.1	0.1
O	14.6	1.8	1.7	1.8	1.9	6.6	0.8	0.9	0.9	1.0
N	1.4	1.1	1.1	1.1	1.0	2.0	1.5	1.6	1.5	1.6
S	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.1
Ash analysis(%, as oxides)										
SiO ₂	30.4					54.1				
Al ₂ O ₃	17.8					27.5				
Fe ₂ O ₃	11.8					4.3				
CaO	11.7					6.0				
MgO	3.6					0.5				
Na ₂ O	4.0					0.3				
K ₂ O	1.2					0.5				
BET surface area (m ² /g)		257	252	245	239		125	118	107	100
Messopore volume (cm ³ /g)		0.080	0.0731	0.0715	0.070		0.0490	0.0455	0.0432	0.042

*messopore : 1.7~300 nm

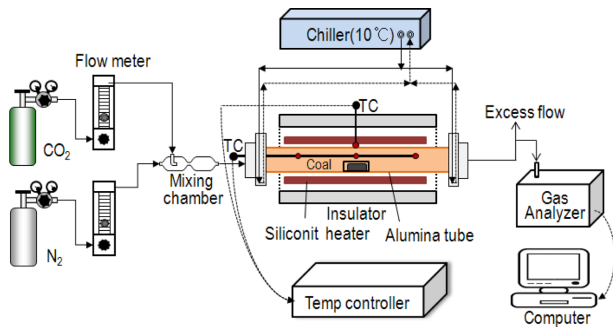


Fig. 1. Schematic of experimental setup.

16.8%로 높은 부류에 속한다. ASTM D 388 기준에 따라 석탄을 분류하면 실험시료 모두 역청탄에 속한다.

각각의 시료를 크기별로 분리하기 위해 Table 2와 같이 ASTM E 11(Standard Testing Sieves) 규격에 따라 No. 400에서 No. 50까지 총 8개의 표준체와 Sieve Shaker를 사용하였다. 입자 크기별 시료의 균질성을 확보하기 위해 원 석탄을 체가름하여 표준체 No. 4(4.76 mm)보다 큰 입자를 선별한 후 분쇄기로 분쇄하여 입자를 크기별로 분리하였다. 각각의 산술평균 입자크기는 45, 90, 180, 274 μm 이다.

3-2. 실험장치

Fig. 1은 본 실험의 개략도이며, 수평식 고정형 반응기를 사용하였다. 반응기는 Siliconit 전기로이며 내경 60 mm, 총 노 길이 700 mm, 발열구간 길이 400 mm의 알루미늄 튜브로 구성되어 있다. R형 열전대(Thermocouple) 4대를 설치하였으며 3대는 반응기 내부 수평 방향으로 삽입되어 중앙과 좌우 10 cm 간격으로 3곳의 가스온도를 측정하였고 나머지 1대는 반응기 외부 중앙 벽면온도를 측정하였다. 석탄시료(100 mg)는 반응기의 정중앙에 위치하게 하였고 CO와 CO₂의 계측을 위해 가스 분석기(GreenLine 9000, Eurotron)를 이용하였다. 가스분석기는 NDIR(비분산적외선) 방식의 센서가 장착되어 있으며 실시간(초)으로 ppm 단위의 농도를 측정하여 데이터를 컴퓨터로 전송하였다.

3-3. 실험방법

가스화 실험은 Fig. 2와 같이 1단계 열분해 단계(화 제조), 2단계 화 가스화 단계로 구분하여 순차적으로 실시하였다[11,15]. 열분해 단계는 질소 5 l/min을 공급하면서 비등온조건에서 실험을 수행하였으며, 승온속도 20 °C/min, 최종온도 950 °C에서 30분 유지하였다. 열분해(탈휘발화) 단계에서 최종온도 950 °C에 도달 직후 또는

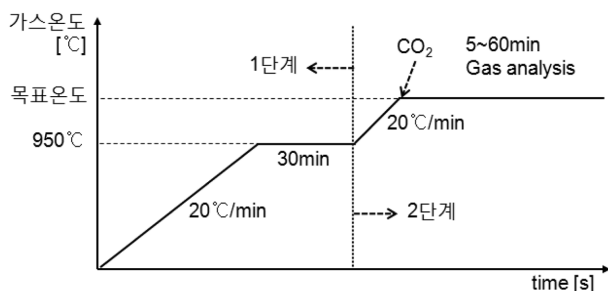


Fig. 2. Diagram of experimental procedure.

30분 이내에 CO, C_xH_y, H₂ 등 열분해 가스농도가 0ppm에 근접하여 완전한 화를 만들게 된다. 화의 화학적 조성은 Table 1과 같이 ash를 제외하면 97~98% 이상 탄소로 구성되어 있으며 소량의 O, N, H로 구성되어 있다. Kajitani와 Liu 등은 열분해 최종온도, 승온 속도, 열분해 시간이 화 가스화 반응에 큰 영향을 주므로 동일한 조건에서 화를 만들어야 한다고 언급하였다[2,12].

가스화 단계는 열분해가 완료된 화를 다시 950 °C에서 목표온도까지 20 °C/min으로 승온하고, 목표온도에 도달하면 등온조건에서 질소대신 가스화제로 질소와 이산화탄소를 균질하게 혼합하여 주입하였다. 혼합가스는 모두 99.999% 이상의 고순도로 각각 질소 3 l/min, 이산화탄소 2 l/min(농도 40 vol%), 총 5 l/min을 니들밸브와 유량계로 정밀하게 조절하였다. 가스화제 주입 후 약 5분에서 60분간 가스분석을 실시하였다. 초기 석탄 시료는 각각 100 mg을 사용하였으며 모두 대기압 하에서 이루어졌다.

실험온도 1,000~1,400 °C 범위에서 100 °C 단위별로 온도를 높이며 가스화 반응성 변화를 관찰하였다. 1,350 °C 이상 고온에서는 가스화제인 CO₂는 시료가 없는 상태에서도 분해되어 CO를 생성하므로 시료 없이 바탕실험을 통해 발생하는 CO를 실험 자료에서 빼주어 계산하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 탄소 전환율(X)

2.1에서 언급하였듯이 본 연구에서는 화-CO₂ 가스화의 주요반응인 $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ 반응을 토대로 전체 반응시간 동안 CO 생성량을 측정하여 가스화 반응속도를 계산하였다. 따라서 화의 탄소 전환율(X)은 아래와 같은 식으로 정의할 수 있다[15].

$$X(t_m) = \frac{\sum_{i=0}^n [\text{CO}]}{\int_0^\infty [\text{CO}] \cdot dt}, (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (12)$$

여기서 [CO]는 CO의 농도(ppm)을 나타내고, $X(t_m)$ 은 시간 t_m 일 때의 탄소 전환율이다. 화(탄소)는 이산화탄소와 반응하여 그 결과 CO만 생성된다. 따라서 분모 값은 화가 완전히 반응하여 CO 농도가 0 ppm이 될 때까지의 시간, 즉 반응 전체시간 동안 CO 생성량으로 화

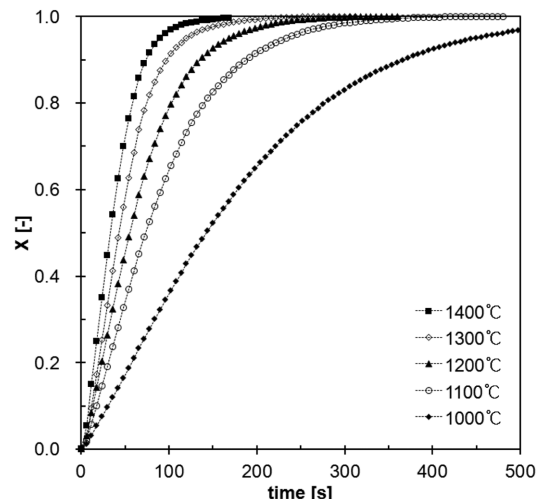


Fig. 3. X-time curve of JB coal(45 μm) at 1000~1400 °C.

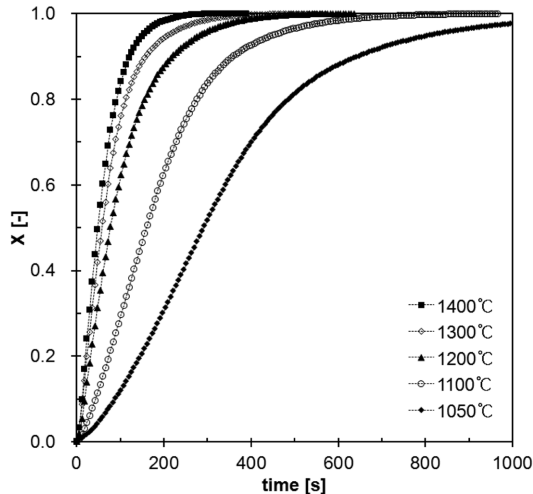


Fig. 4. X-time curve of MI coal(45 μm) at 1050~1400 $^{\circ}\text{C}$.

의 초기무게(m_0)와 같다. 분자 값은 특정시간까지 CO 생성량(최의 반응량)으로 식 (7)의 ' m_0 -m'과 동일하다.

Fig. 3과 4에서 각각 입자크기가 45 μm 인 JB coal과 MI coal의 온도별 탄소 전환율을 나타내었다. MI는 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 가스화 반응이 매우 느리게 진행되고 반응중점 부근에서 정확한 자료취득이 곤란하였다. 따라서 최저온도를 1,050 $^{\circ}\text{C}$ 로 설정하여 실험을 수행하였다. 두 그림에서 온도별 탄소 전환율 그래프가 크게 달라짐을 알 수 있다. 특히 온도 증가에 따라 탄소 전환율 그래프가 뚜렷이 구분되었으며 저온에서의 그래프는 기울기가 완만하게 증가하다가 감소하며 고온에서는 급격하게 증가하다가 감소하였다. 뿐만 아니라 온도가 증가할수록 전체 반응시간도 크게 빨라졌다. 두 그림을 비교해 보면 동일온도에서 JB 그래프의 기울기가 훨씬 급격하게 증가하며 반응시간도 약 2배 빠르다.

일반적으로 실험 조건, 석탄 종류에 관계없이 탄소 전환율(X) vs. 시간(t) 그래프는 비슷한 모양을 보여주며 약 $X=0.75$ 부근까지 직선에 가깝다[9].

4.2. 가스화 반응성

Fig. 5에서는 두 시료의 반응속도(dx/dt) vs. 탄소 전환율(X)의 그

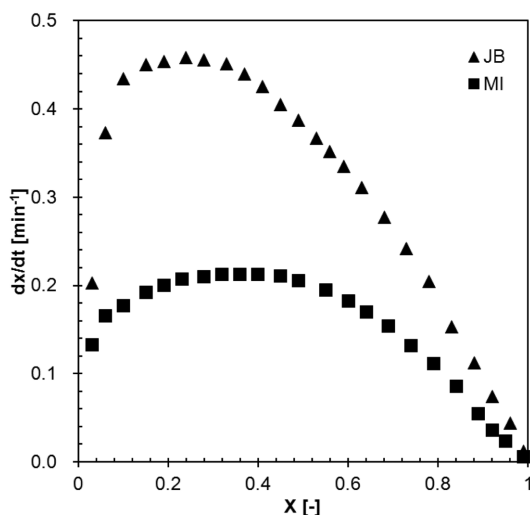


Fig. 5. Reaction rate-X curve of two coals at 1100 $^{\circ}\text{C}$, size=45 μm .

래프를 도시하였다. 입자크기가 가장 작고 온도가 낮을 때 고유반응성(intrinsic reactivity)에 가장 가까울 것으로 예상된다. 따라서 두 시료 모두 45 μm , 1,100 $^{\circ}\text{C}$ 의 자료를 사용하여 반응성을 비교하였다. 실험결과 전체 반응과정 동안 JB가 MI보다 반응속도가 높게 유지되었다. 두 시료의 반응속도 차이는 다음과 같은 원인에 기인한다.

첫째, JB는 MI보다 활성부위(active site) 농도가 높을 것으로 기대된다. JB는 휘발분이 38.5%로 29.7%인 MI보다 높으며 일반적으로 석탄은 휘발분이 높을수록 탈휘발화 과정에서 최 내부에 기공을 많이 남기게 되고 기공속의 활성부위가 증가하여 반응성을 증가시킨다고 알려져 있다[8,9]. 이것은 Table 1과 같이 JB의 표면적(BET surface area)과 중간기공(mesopore volume)이 높다는 사실과 일치한다.

둘째, 회분중 알칼리 성분에 의한 촉매효과(catalytic effect) 영향이다. Zhang 등은 회분의 촉매효과를 정량화하기 위해 Alkali index를 제안하였으며 식은 아래와 같다[8,14].

$$\text{Alkali index} = \text{ash}(\text{wt}\%) \times \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} \quad (13)$$

선행 연구에서도 최-CO₂ 가스화 반응의 촉매효과를 파악할 수 있었으며[10], JB는 회분 중 알칼리 성분이 많아 촉매작용이 컸을 것으로 추정된다. 두 시료의 Alkali index는 각각 4.6, 1.9로 JB가 훨씬 크다.

셋째, JB는 회분 양이 적어 반응가스가 최 내부로의 확산 시 저항이 작았을 것으로 추정된다. JB는 회분이 7.2%, MI는 16.8%이다.

두 시료 모두에서 반응속도 피크 지점을 확인할 수 있으며 각각 약 $X=0.24$, 0.36일 때이다. 반응성이 높은 JB coal의 반응속도 피크 지점이 빨라짐을 알 수 있다.

4.3. 입자크기의 영향

Fig. 6에서는 SCM을 이용하여 두 시료의 반응속도상수($k=dx/dt|_{x=0}$)를 구하여 1,000~1,400 $^{\circ}\text{C}$ 구간에서 온도별로 값을 각각 비교하였다.

앞서 Fig. 5에서 JB는 MI보다 반응성이 높은 시료임을 확인할 수 있었으며 Fig. 6에서도 전체 입자크기 영역과 전체 온도구간에서 JB가 반응성이 높다는 것을 알 수 있다. Fig. 6에서 각각의 시료는 크기에 관계없이 온도 증가에 따라 반응성이 비례적으로 증가함을 알 수 있으며 연구자들은 온도는 가스화 반응성에 가장 큰 영향을 미치는 인자라고 언급하였다[1,4].

또한 Fig. 6에서 입자크기가 증가할수록 반응성은 감소하였다. Gmez-Barea 등은 입자크기가 증가할수록 최 내부에 CO 농도가 증가하여 반응가스인 CO₂가 최 내부로 확산 시 반응 억제제로 작용한다고 언급하였다[16]. 뿐만 아니라 온도증가에 따라 입자크기가 작을수록 반응성은 더욱 크게 증가하였으며 이것은 고온일수록 입자크기가 반응성에 더 큰 영향을 주었기 때문이다[5,16]. JB는 1,100 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서 입자크기의 영향이 거의 없었고 1,200 $^{\circ}\text{C}$ 에서부터 입자크기의 영향을 확인할 수 있다. 1,100 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서 오히려 90 μm 의 반응성이 가장 높음을 알 수 있는데 이는 각 입자크기별 고유반응성이 약간 달랐기 때문으로 추정된다. 반면에 MI는 1,050 $^{\circ}\text{C}$ 에서부터 입자크기의 영향을 뚜렷이 확인할 수 있으며 MI는 JB보다 온도증가에 따라 입자크기의 영향이 다소 큼을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 반응성이 낮은 석탄은 높은 석탄에 비해 넓은 온도구간에서

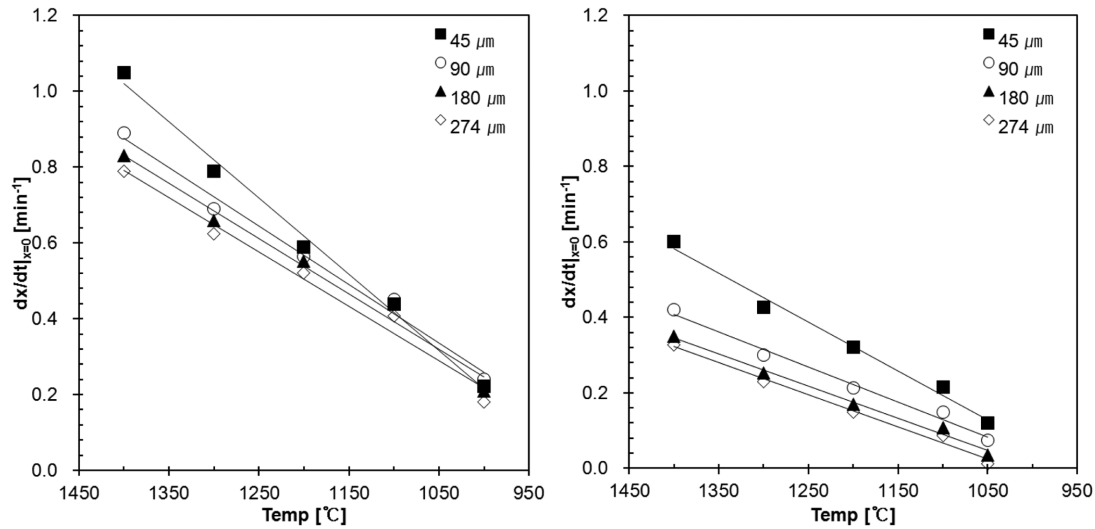


Fig. 6. Comparison of the rate constant(k) variation with temperature: (a) JB, (b) MI.

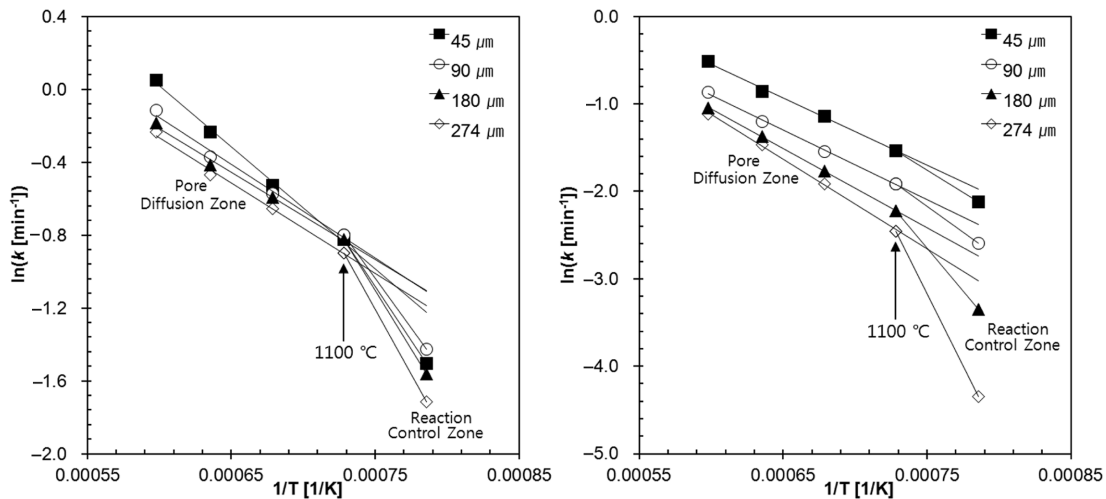


Fig. 7. Comparison of Arrhenius plot of the reaction rate(k): (a) JB, (b) MI.

입자크기의 영향이 다소 크다는 사실을 발견하였다. 이것은 Table 1과 같이 반응성이 낮은 석탄은(low volatile matter) 높은 석탄에(high volatile matter) 비해 상대적으로 화의 표면적이 작고 기공 내부 표면적 대비 외부표면적의 비중이 크기 때문에 입자크기를 변화시키면 표면적 변화에 영향을 미치는 정도가 크기 때문이다.

두 시료 모두 온도가 증가할수록 입자크기의 영향이 더욱더 컸으며 특히 가장 작은 크기인 45 μm은 온도증가에 따라 반응성이 크게 증가하였다. 이것은 온도가 증가할수록 석탄 고유의 화학반응 대비 확산이 지배적이며 크기가 작아질수록 반응가스인 CO₂가 화 입자 속으로의 확산저항이 크게 감소한다는 많은 연구의 근거가 될 수 있을 것이다[1,2,4,5].

Fig. 7에서는 SCM을 바탕으로 1,000~1,400 °C 구간에서 반응속도상수(k)를 아레니우스 식에 의해 ln k vs. 1/T로 도식화하였다. 두 시료 모두 약 1,100 °C 부근 또는 약간 낮은 온도에서 두 개의 온도 구역으로 구분됨을 알 수 있다. 즉, 1,100 °C 이하에서는 화학반응이 지배적인 저온영역이며 1,100 °C 이상에서는 확산이 지배적인 고온영역이다. Kajitani 등과 Ochoa 등은 각각 1,200 °C와 1,060 °C에서 구분된다고 언급하였다[2,3]. 이것은 실험조건과 시료종류에

따라 다소 차이가 날 수 있을 것이다.

또한 Fig. 7에서 MI의 경우 입자크기에 따라 구분정도가 뚜렷이 차이가 난다. 즉, 크기가 커질수록 온도영역이 뚜렷이 구분되지만 크기가 작을수록 덜 뚜렷이 구분된다. 따라서 MI는 입자크기가 작을수록 저온영역과 고온영역의 활성화 에너지 차이가 적지만 크기가 커질수록 활성화 에너지 차이가 커짐을 알 수 있다. JB의 경우도 45 μm을 제외하면 동일한 결과를 확인할 수 있다.

화의 가스화 반응모델 중 SCM과 VRM은 반응경과에 따라 화 내부의 기공구조 변화를 고려하지 않고 간단히 화학반응에만 초점을 둔 모델이다. 이중 SCM은 화 표면에서부터 내부로 단계적으로 반응이 진행되며 내부의 Ash 저항을 고려하였다. 반면 VRM은 반응가스가 화 내부로 빠르게 침투하여 Ash 저항 없이 화 내·외부 전체에 걸쳐 균질하게 반응이 일어난다고 가정하였다. 일반적으로 SCM이 VRM에 비해 실제 반응을 좀 더 잘 묘사한다고 알려져 있지만 연구결과에 다소 차이가 있다[1,8,11]. 연구자들은 각각 다른 종류의 시료, 다른 실험조건, 다른 입자크기에서 실험을 수행하였으며 서로의 실험조건을 비교하지 않고 단순히 반응모델을 비교하였다. 하지만 시료종류, 실험조건, 입자크기 등은 반응모델에 영향을 미칠

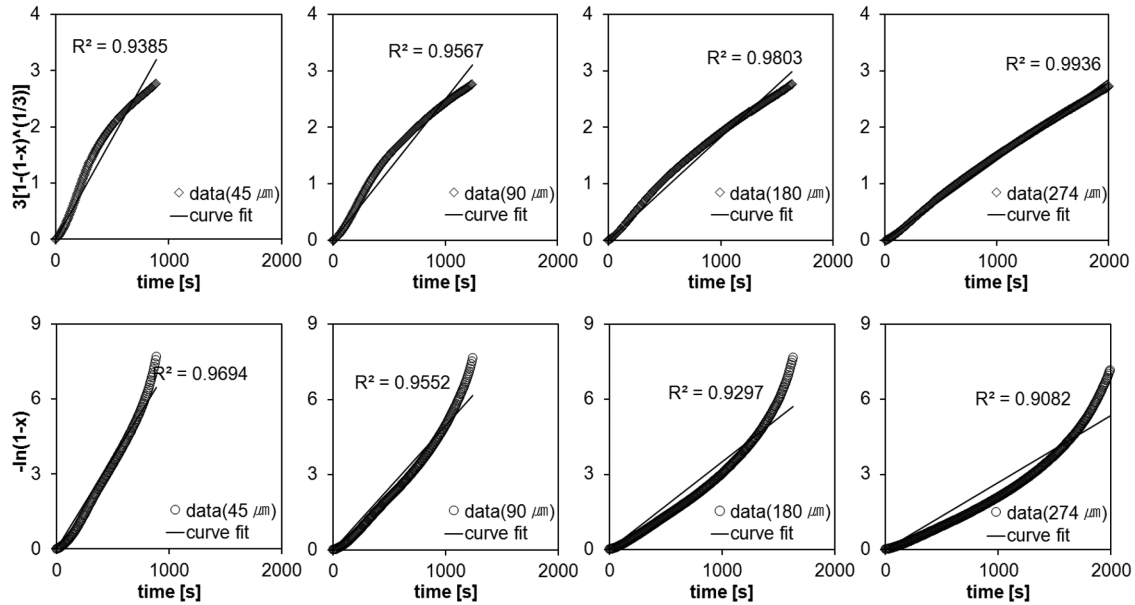


Fig. 8. Evaluation of reaction models for MI at 1100 °C: (a) SCM, (b) VRM.

것으로 예상되며 본 연구에서는 시료종류와 입자크기가 반응모델에 미치는 영향을 파악하였다.

앞서 1,100 °C 부근 또는 그 이하에서 화학반응이 지배적인 온도 영역과 확산이 지배적인 온도영역으로 구분됨을 알 수 있었다. 따라서 화학반응이 지배적인 온도영역인 1,100 °C 실험 자료가 SCM과 VRM을 좀 더 정확하게 평가할 수 있을 것이다.

먼저 Fig. 8에서 MI에 대하여 입자크기별로 반응모델을 비교하였다. 실험결과 SCM이 좀 더 우세하게 가스화 반응을 묘사했으며 특히 입자크기가 커질수록 SCM의 적합성은 비례적으로 높아졌다. 반대로 입자크기가 작아질수록 VRM의 적합성이 높아졌다. 이것은 MI는 Ash 양이 많아 입자크기가 커질수록 반응이 좌 표면에서부터 내부로 순차적으로 진행하기 때문이다. Ye 등은 가스화 반응이 SCM을 따를 경우 반응이 좌 표면에서부터 내부로 순차적으로 진

행되고 Ash의 저장을 받기 때문에 입자크기의 영향을 받게 되며, VRM을 따를 경우 입자크기에 독립적이라고 언급하였다[14]. Fig. 6에서 MI는 1,100 °C에서 입자크기에 따라 반응성 차이가 뚜렷함을 확인할 수 있었다. MI의 경우 SCM이 더 적합하다는 사실은 입자크기 영향이 크다는 결과가 이를 뒷받침한다. 또한 입자크기에 따라 반응모델 적합성이 크게 달라진다는 사실도 입자크기가 반응성에 큰 영향을 준다는 결과를 뒷받침할 수 있을 것이다.

동일한 방법으로 Fig. 9에서 JB에 대하여 입자크기 별로 반응모델을 비교하였다. 실험결과 45, 90, 180 μm은 크기에 관계없이 $R^2=0.95\sim0.96$ 수준으로 두 모델 모두 매우 비슷한 적합성을 보였다. 하지만 MI와는 다르게 274 μm은 SCM보다는 VRM이 훨씬 더 적합하다는 결과를 얻었다. 이것은 Fig. 6에서 JB는 1,100 °C에서 274 μm을 제외하고 나머지 입자크기는 반응성이 매우 비슷하여 입

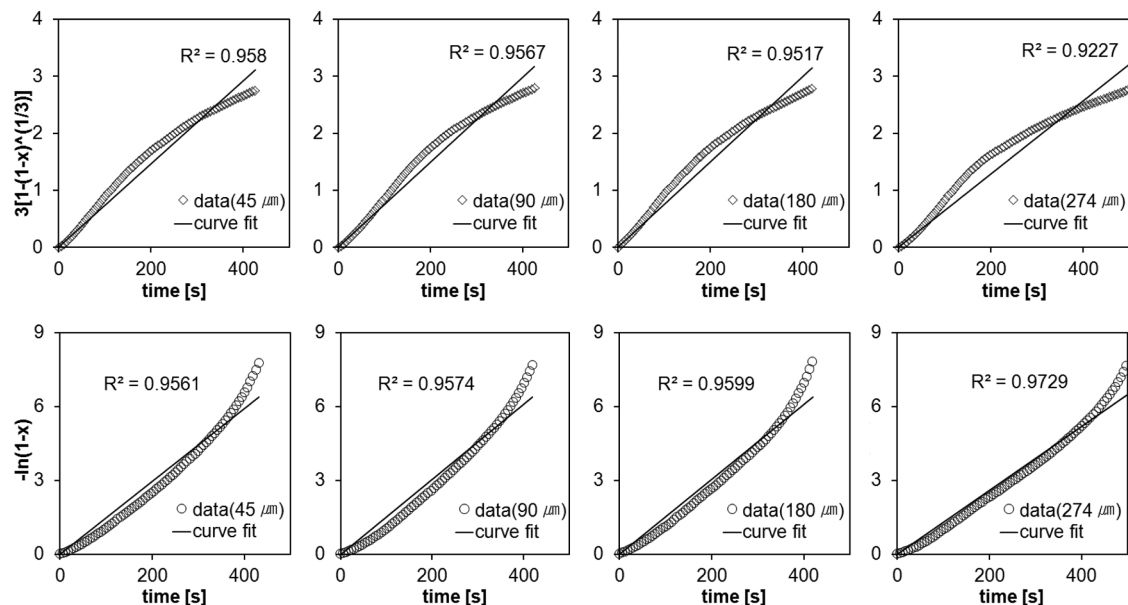


Fig. 9. Evaluation of reaction models for JB at 1100 °C: (a) SCM, (b) VRM.

자크기의 영향이 매우 작다는 사실과 일치한다. 또한 Fig. 9에서 JB는 전체 입자크기를 보았을 때 VRM에 더 근접한 결과를 얻을 수 있는데 이것은 1,100 °C에서 입자크기의 영향이 매우 작다는 결과가 이를 뒷받침한다.

JB는 반응성이 높고 Ash 양도 7.2%로 적으며, 반면에 MI는 반응성이 낮고 Ash 양도 16.8%로 많다. 이것은 JB는 VRM의 적합성이 높고 MI는 SCM의 적합성이 높다는 결과를 설명할 수 있을 것이다. 즉 입자크기뿐만 아니라 반응성이 반응모델에 영향을 준다는 사실을 알 수 있다. Souza-Santos 등은 상대적으로 입자크기가 크고 Ash가 많은 경우 SCM이 좀 더 적합하며, 입자크기가 작고 균열이 있을 경우(small and cracked particles) VRM이 더 적합하다고 하였다[17].

두 시료 모두에서 입자크기에 따라 반응모델 적합성이 크게 달라질 수 있다는 것을 알 수 있었으며 274 μm 이 반응모델 적합성을 파악하는데 정확한 자료를 제공하였다.

5. 결 론

본 연구에서는 석탄 입자크기가 화-CO₂ 가스화 반응에 미치는 영향을 연구하기 위해 입자크기를 4개로 분류하여 실험을 수행하였다. 뿐만 아니라 세부적으로 석탄 종류의 영향도 파악하기 위해 국내 미분탄 보일러에서 사용되는 두 종류의 시료를 선정하였다. 따라서 좀 더 포괄적으로 입자크기가 가스화 반응에 미치는 영향을 파악할 수 있었으며 실험결과를 정리하면 아래와 같다.

(1) 석탄 입자크기가 증가할수록 가스화 반응성은 감소하며 입자크기가 반응성에 많은 영향을 주었다. 이것은 입자크기가 증가할수록 반응가스가 입자 기공 속으로 확산 시 저항이 크게 작용했기 때문이다.

(2) 입자크기에 따른 반응성 차이는 온도가 증가할수록 더욱 크게 났으며 높은 온도에서 입자크기의 영향이 더 크다는 것을 알 수 있다. 즉, 온도 증가에 따라 입자크기가 작을수록 반응성이 더 크게 증가함을 보여 주었다. 이것은 온도가 증가할수록 화학반응 대비 확산의 영향이 증가하고 입자크기는 확산의 주요 인자이기 때문이다.

(3) 반응성이 낮은 MI는 반응성이 높은 JB보다 전체 온도구간에서 입자크기의 영향이 다소 크게 나타났다. 이것은 반응성이 낮은 석탄은 상대적으로 화 표면적이 작고 기공내부 표면적 대비 외부표면적의 비중이 크기 때문에 입자크기를 변화시키면 표면적 변화에 영향을 끼치는 정도가 크기 때문이다.

(4) 두 시료 모두 온도 증가에 따라 다른 입자크기 대비 45~95 μm 구간에서 반응성이 크게 증가하였는데 이는 실제 가스화기 설계 또는 운전 시 참고자료가 될 수 있을 것이다.

(5) 실험시료 모두 입자크기에 관계없이 온도구간 1,050~1,100 °C에서 화학반응이 지배적인 저온영역과 확산이 지배적인 고온영역으로 구분되었으며 입자크기가 클수록 온도영역이 뚜렷이 구분되었다. 즉, 입자크기가 커질수록 저온영역과 고온영역에서 활성화 에너지 차이가 커짐을 알 수 있었다.

(6) 반응모델 적용 시 화 종류, 운전조건, 입자크기 등을 고려하여야 하며 실험결과 시료(화) 종류, 입자크기에 따라 반응모델 적합성에 차이를 보였다. 두 시료 모두 274 μm 에서 반응모델을 평가하기

위한 정확한 자료를 얻을 수 있었으며 반응성이 높고 Ash가 적은 JB는 VRM에 적합하였으며 반응성이 낮고 Ash가 많은 MI는 SCM에 적합하였다.

(7) MI는 입자크기에 따라 반응모델 적합성 차이가 컸으며 이것은 입자크기가 반응성에 영향을 미친다는 결과를 뒷받침하며, 반면에 JB는 입자크기에 따라 반응모델 적합성이 비슷하였는데 이것은 입자크기에 따른 반응성 차이가 적다는 결과를 뒷받침한다.

감 사

본 연구는 2010년도 지식경제부 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행하였으며, 이에 감사드립니다.

사용기호

A	: frequency factor[min^{-1}]
E_a	: activation energy[J/mol]
k	: gasification rate constant[min^{-1}]
m	: weight of char on a dry, ash-free basis[mg]
m_0	: initial weight of char on a dry, ash-free basis[mg]
P_{CO_2}	: partial pressure of CO ₂ [Pa]
T	: temperature[K]
t	: time[s]
R	: universal gas constant[8.314 J/molK]
R^2	: correlation coefficient[—]
X	: carbon conversion[—]

참고문헌

1. Ahn, D. H., Gibbs, B. M., Ko, K. H. and Kim, J. J., "Gasification Kinetics of an Indonesian Sub-bituminous Coal-char with CO₂ at Elevated Pressure," *Fuel*, **80**, 1651-1658(2001).
2. Kajitani, S., Hara, S. and Matsuda, H., "Gasification Rate Analysis of Coal Char with a Pressurized Drop Tube Furnace," *Fuel*, **81**, 539-546(2002).
3. Ochoa, J., Cassanello, M. C., Bonelli, P. R. and Cukierman, A. L., "CO₂ Gasification of Argentinean Coal Chars: a Kinetic Characterization," *Fuel Processing Technology*, **74**, 161-176(2001).
4. Liu, G., Tate, A. G., Bryant, G. W. and Wall, T. F., "Mathematical Modeling of Coal Char Reactivity with CO₂ at High Pressures and Temperatures," *Fuel*, **79**, 1145-1154(2000).
5. Kajitani, S., Suzuki, N., Ashizawa, M. and Hara, S., "CO₂ Gasification Rate Analysis of Coal Char in Entrained Flow Coal Gasifier," *Fuel*, **85**, 163-169(2006).
6. Schmal, M., Monteiro, J. L. F. and Toscani, H., "Gasification of High Ash Content Coals with Steam in a Semibatch Fluidized Bed Reactor," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **22**(4), 563-570(1983).
7. Adschiri, T., Shiraha, T., Kojima, T. and Furusawa, T., "Prediction of CO₂ Gasification Rate of Char in Fluidized Bed Gasifier," *Fuel*, **65**, 1688-1693(1986).
8. 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).
9. Molina, A. and Mondragon, F., "Reactivity of Coal Gasification with Steam and CO₂," *Fuel*, **77**(15), 1831-1839(1998).
10. Kim, T. Y., Seo, D. K. and Hwang, J. H., "Characteristics of Various Ranks of Coal Gasification with CO₂ by Gas Analysis," *KOSCO*, **15**(2), 41-49(2010).
11. Yasyerli, N., Dogu, T., Dogu, T. and Ar, I., "Deactivation Model for Textural Effects on Kinetics of Gas-solid Noncatalytic Reactions Char Gasification with CO₂," *Chem. Eng. Sci.*, **51**(11), 2523-2528(1996).
12. Liu, H., Kaneko, M., Luo, C., Kato, S. and Kojima, T., "Effect of Pyrolysis Time on the Gasification Reactivity of Char with CO₂ at Elevated Temperatures," *Fuel*, **83**, 1055-1061(2004).
13. Liu, H., Luo, C., Toyota, M., Kato, S., Uemiyu, S., Kojima, T. and Tominaga, H., "Mineral Reaction and Morphology Change During Gasification of Coal in CO₂ at Elevated Temperatures," *Fuel*, **82**, 523-530(2003).
14. Ye, D. P., Agnew, J. B. and Zhang, D. K., "Gasification of a South Australian low-rank Coal," *Fuel*, **77**(11), 1209-1219(1998).
15. Seo, D. K., Lee, S. K., Kang, M. W., Hwang, J. H. and Yu, T. U., "Gasification Reactivity of Biomass Chars with CO₂," *Biomass and Bioenergy*, doi:10.1016/j.biombioe. 2010.08.008(2010).
16. Gmez-Barea, A., Ollero, P. and Fernandez-Baco, C., "Diffusional Effects in CO₂ Gasification Experiments with Single Biomass Char Particles. 1. Experimental Investigation," *Energy and Fuels*, **26**, 2202-2210(2006).
17. Souza-Santos, M. L., "Comprehensive Modelling and Simulation of Fluidized Bed Boilers and Gasifiers," *Fuel*, **68**, 1507-1521 (1989).