

Coal, Pet-coke, Wood chip의 가스화 반응특성: pyrolysis + CO₂ 가스화 반응의 TGA 분석

전수지, 주 쉬에안, 김양진, 송병호*, 류태우¹
 군산대학교, ¹한국생산기술연구원
 (bhsong@kunsan.ac.kr*)

**Gasification reactivity characteristic of Coal, Pet-coke, Wood chip : pyrolysis + CO₂
 gasification TGA analysis**

Su-Ji Jun, Xueyan Zhu, Yang-jin Kim, Byung-ho song*, Tae-Woo Rue¹
 Kunsan university, ¹Korea Institute of Industrial Technology
 (bhsong@kunsan.ac.kr*)

서론

석탄은 전 세계에 걸쳐 가장 매장량이 풍부한 화석연료로, 현재의 사용량을 기준으로 앞으로도 수 백 년 정도 까지 채굴이 가능하다고 알려져 있다. 더욱 악화되어가는 고유가 시대에 석탄연료는 수소에너지를 얻는데 더욱 중요한 연료로 주목받고 있다.

석탄은 매우 불균일한 물질들로 구성되어 있기 때문에 탄 종에 따라 그리고 반응조건에 따라 그 반응특성의 편차가 매우 크다. 그래서 아직까지도 석탄의 기본 성상치를 바탕으로 이론적으로 석탄의 반응특성을 예측하는 것은 거의 불가능하다. 따라서 석탄의 반응특성 데이터를 구하는 가장 일반적이고 현실적인 방법은 실제 반응조건과 비슷한 실험 장치를 이용하여 실험적으로 측정하는 것이다.

본 연구에서는 네 가지의 탄 종을 가지고 maximum temperature에 도달하기까지의 HR(heating rate)에 따라, 그리고 같은

HR(heating rate)일 때 maximum temperature에 따라 석탄 가스화의 변화를 고찰해 보았다.

실험

1. 세 가지 석탄과 Pet-coke, Wood-chip

Table 1은 이번 실험에서 사용할 sample의 원소 분석치를 나타낸 것인데, 여기에서 볼 수 있듯이 Wood chip을 제외한 나머지 Anthracite, Lignite, Felix coal, Pet-coke는 탄소 함유량이 55%를 넘는 높은 함유량을 보이고 있다. 환경에 악영향을 끼치는 황의 함유량은 Pet-coke를 제외하고는 0.5%이하로 실험에 의한 폐기물의 악영향은 매우 약하다고 볼 수 있다.

Table 1. Ultimate and proximate analysis of 5 samples.

	Lignite	Felix coal	Anthracite	Pet-coke	Wood chip
Ultimate analysis					
C	58.74	63.44	82.82	81.19	45.96
H	4.19	3.94	2.89	3.11	5.81
N	0.50	1.30	1.09	0.96	0.00
S	0.03	0.38	0.32	6.35	0.00
O*	28.16	2.53	1.26	39.01	8.72
Proximate analysis					
moisture	11.56	2.29	1.17	1.36	19.20
volatile	44.16	15.71	9.36	13.17	47.28
fixed carbon	36.22	49.69	60.80	81.00	10.87
ash	8.06	32.31	28.67	4.47	22.65
	45.00	79.00	89.70	88.60	/
HHV**, kcal/kg	4616.73	5159.43	7140.07	7413.26	3638.15

* by difference

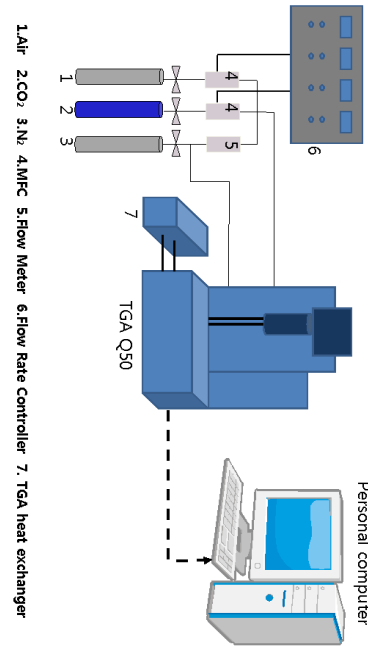
**Calculated by Dulong's formular

2. 실험장치

열-무게분석(TGA)은 미리 정해진 온도 개요에 의해 sample을 가열하고, 그 사이에 sample 질량을 측정할 수 있었다.

실험적인 절차는 다음과 같이 요약될 수 있다. 35mg (오차 ±1mg)으로 sample을 정했으며, micro balance에서부터 연결되어 내려오는 Tare Tube에 sample을 담은 platinum sample pan을 건다. 실시간으로 온도를 측정하는 Thermocouple 은 sample pan 가장자리 위 약 2mm정도의 위치에 오게 한다. 첫 단계로 볼 수 있는 열분해 실험은 질소(purity 99.99%) 분위기하에서 열분해가 실행되었다. 기체 유입량은 열분해 과정에서 Balance chamber 쪽으로 40ml/min의 질소와 sample 쪽으로 60ml/min의 질소를 공급하고, CO2 가스화 과정에서 Balance chamber 쪽으로 40ml/min의 질소와 sample 쪽으로 60ml/min의 CO2가 공급된다. (분압은

30psi로 모두 일정하다.) Sample의 질량 변화 및 온도 변화, 실험 시간, gas flow rate 등은 컴퓨터에 연결된 프로그램으로 실시간으로 기록되었다.



<그림 1> TGA Q50 모식도

3. calculation

열분해 단계의 conversion(x)은 식(1)과 같이 정의된다

$$X = \frac{W_o - W_{ty}}{W_o - W_{g0}} \quad (1)$$

여기서, W0는 처음 sample의 질량이고, W_{ty}는 열분해 단계 동안 시간 t에 sample 질량이고, W_{g0}는 열분해 끝에 질량인 CO2 가스화(gasfication) 단계의 처음 sample의 질량을 말한다.

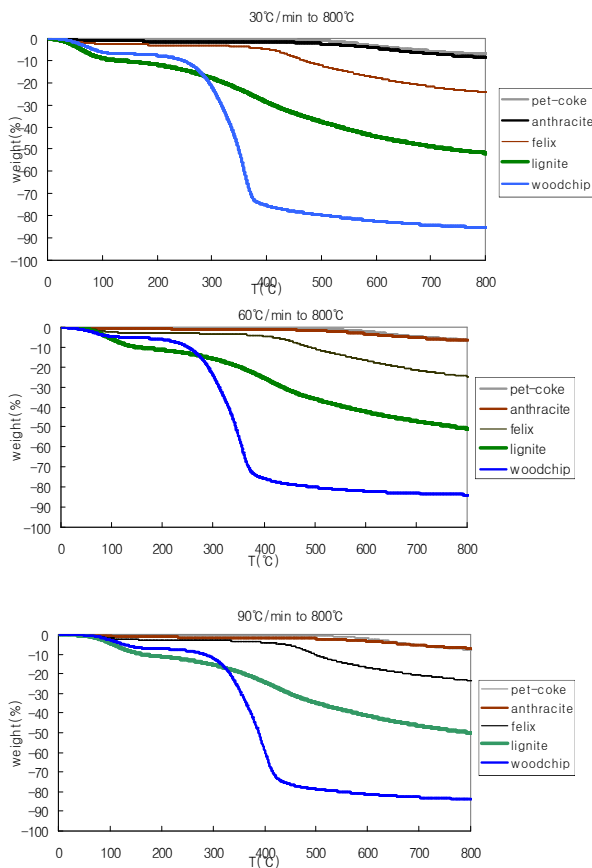
열분해단계에서와 같이 CO2 가스화 단계에서의 conversion(x)은 식(2)와 같이 정의된다.

$$X_g = \frac{W_{g0} - W_{tg}}{W_{g0} - W_{ash}} \quad (2)$$

여기서, W_{tg} 는 가스화(gasfication) 시간 t 에 대한 질량이고, W_{ash} 는 sample에 있는 ash의 질량이다. (4)와 같이 표현될 수 있다.

결과 및 고찰

1. 열분해에 미치는 HR의 영향

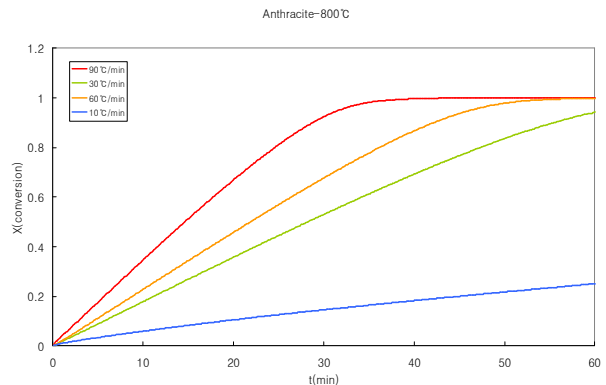


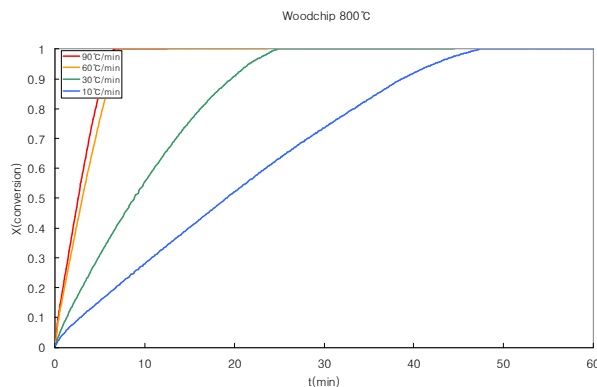
<그림 2> Effect of HR on the weight of five chars. (temperature=800°C)

<그림 2>는 maximum temperature는 800°C로 일정하게 두고 HR를 10~90°C

/min으로 변화를 준 TG%-T graph이다. 우리는 <그림 2>를 비교해보면서 일반적인 열분해 반응의 특징들을 알 수 있다. 우선 가장 위에 있는 30°C/min to 800°C의 기울기보다 90°C/min to 800°C의 기울기가 더 급하다는 걸 알 수 있다. 이것은 HR가 커질수록 질량 감소 비율이 더 빠르게 진행된다는 걸 의미한다. 그리고 volatile 및 carbon 함량이 각각 다른 sample이기 때문에 기울기가 모두 다르게 나타난다. 질소 분위기하에서 열분해 과정이 진행되면, 샘플 안에 포함된 moisture와 volatile이 연소되어 가스화 반응이 일어나 질량이 감소하는 모습을 보이는 것이다. 따라서 moisture나 volatile이 많이 포함된 샘플일수록 열분해 반응에서 질량 감소율은 크게 나타난다. Wood chip이 moisture와 volatile을 가장 많이 포함하는 물질이기 때문에 가장 빠르게 감소되고, 석탄종류 중에서는 Lignite, Felix, Anthracite 순으로 많이 포함하고 있다. (Table 1.에 moisture, volatile, fixed carbon 등의 비율이 제시되어 있다.)

2. Char의 CO₂ 가스화반응에 HR와 maximum temperature이 미치는 영향





<그림 3> Effect of HR on the gasification rate of two chars. (temperature=800°C)

<그림 3>을 보고 HR를 10~90°C/min 으로 바꿔주었을 때 샘플의 CO₂가스화 반응에 어떠한 변화가 일어나는지 알 수 있다. (대표적으로 anthracite와 woodchip graph의 모습이다).

모든 샘플의 공통적인 추세는 HR가 높아 질수록 conversion이 빠르게 증가한다는 것이다. 처음에는 탄소전환이 빠르게 증가함과 함께 가스화 비율이 감소한다. 준비된 HR에 의존하는 각각의 char는 일정한 conversion에 도달한 후에 더 먼 conversion에 도달하는 속도가 낮은 속력으로 감소하게 된다.

결론

본 연구에서는 TGA를 이용하여 각 sample의 열분해 반응 및 CO₂ 가스화 반응에 승온 속도와 maximum temperature의 영향에 대해 관찰하였다. 승온 속도는 10-90°C/min까지 변화를 주었으며, maximum temperature는 600-900°C까

지 가열하였다. 질소 분위기 하에서 열분해가 이루어졌으며, 온도에 따라 변화하는 무게감량곡선의 특징을 파악할 수 있었다.

휘발분 함량이 다른 3개의 석탄은 volatile의 함량이 많은 석탄일수록 같은 조건에서 질량 감소율의 변화가 크게 나타났으며, 승온 속도가 높을수록, maximum temperature가 클수록 질량 감소율이 크게 변화하는 것을 알 수 있었다.

이는 높은 승온 속도가 sample의 활성 표면을 더 많이 제공해주기 때문이라고 설명할 수 있다. 또한 CO₂ gasfication에서 승온 속도가 증가할수록 char의 형성은 빠르게 진행되었다.

참고문헌

1. 주 쉬에안, “석탄과 슬러지-오일-석탄 혼합물의 CO₂ 가스화반응에서 열분해과정의 가열속도가 가스화반응속도에 미치는 영향”, 군산대학교 대학원 석사논문, 23, 25-26