

## 등온법에 의한 석탄 찰 연소반응 및 찰-수증기 가스화반응특성

박영철 · 양현수\* · 손재익

한국동력자원연구소

\*충남대학교

(1990년 11월 26일 접수, 1991년 4월 1일 채택)

## Isothermal Coal Char Combustion and Char-Steam Gasification Reactivity

Young-Cheal Bak, Hyun-Soo Yang\* and Jae-Ek Son

*Korea Institute of Energy and Resources*

*\*Chungnam National University*

(Received 26 November 1990; accepted 1 April 1991)

### 요 약

동원 무연탄, 호주 Coalex(HD) 역청탄, 호주 Victoria 준역청탄 및 파키스탄 Lakla 갈탄을 열분해하여 얻은 찰의 연소반응 및 수증기 가스화반응속도론적 특성 실험을 등온 방식에 의하여 수행하였다. 기체 확산 영향이 제거된 입자 크기에서 찰-연소반응은 560-680°C의 등온 조건, 5-20% 사이의 산소 농도 변화 조건 및 열분해 조건 변화에 대하여 실험하였고, 찰-수증기 반응은 750-950°C의 등온 조건에서 반응속도가 구하여졌다. 찰-연소반응에서 산소 농도 차수는 0.56-0.98, 활성화에너지는 53-123 kJ/g-mol로 구하여졌고, 찰-수증기 반응의 활성화에너지는 113-165 kJ/g-mol의 값을 나타내었다. 전체적인 반응상수를 고려한 찰 연소 및 찰 수증기 반응속도 상관관계식을 제시하였다.

**Abstract**—Thermal analyses were conducted by isothermal technique in order to characterize the combustion and steam gasification reaction of coal chars that were carbonized from Dong-Won anthracite, Australian Coalex(HD) bituminous coal, Australian Victoria subbituminous coal, and Pakistan Lakla lignite. Char combustion reactions were carried out with respect to various factors: char particle size(0.08-0.5 mm), isothermal reaction temperature(560-680°C), oxygen concentration(5%-20%), and pyrolysis conditions. Char-steam gasification reactions were carried out at isothermal temperatures of 750-950°C. In combustion reaction, measured reaction orders of oxygen concentration and activation energy were 0.56-0.98 and 53-123 kJ/g-mol, respectively. In char-steam gasification reaction, measured activation energy were in the range between 113 kJ/g-mol and 165 kJ/g-mol. The kinetic equation of char combustion and char-steam reaction was correlated with various factor.

### 1. 서 론

석유 부존의 유한성과 지리적 편재로 인한 석유 공

급의 불안정성과 고가화에 대처하기 위하여 석탄 이용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으나, 생활 수준의 향상에 따라 무공해 연료에 대한 선호도 역시 증가하고

있다. 이러한 상반된 상황 아래서 석탄의 청정 연료화를 지향하는 석탄가스화는 점차 주목받는 기술이 되고 있다.

석탄의 가스화는 천연고분자로 존재하는 석탄의 화학결합을 절단하여 CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> 등의 저분자로 분해시키는 것이다. 이에겐 열분해반응, 수성가스반응, 발생로가스반응, 수소가스화반응, CO전환반응, 메탄화반응, 연소반응 등의 여러 단위 반응들이 가스화반응기 내에서 연속적이거나 동시에 일어나 석탄의 대부분이 가스화된다. 따라서 반응기 설계에는 단위 기본 반응의 반응속도를 규명하는 것이 필수적이다. 비록 이런 기초 반응에 대한 연구는 오랫동안 계속되고 있지만 단위 반응속도는 석탄의 종류와 산지에 따른 모양의 조직과 석탄 생성 과정에도 영향을 받으므로 기존에 제안된 반응속도식은 모든 석탄 종류에 일반적으로 적용하기는 어렵다.

그러므로 원료 석탄을 사용한 열분석법에 의한 적합한 모델의 선정이 필요한데, 본 실험에서는 석탄의 열분해반응 및 발생로가스반응[1]에 이어 석탄 가스화반응에서 열원 공급 반응으로 중요한 촉 연소반응과 석탄 가스화반응에서 가장 중요한 반응인 수성가스반응에 대하여 알아보려고 한다.

## 2. 기체-고체 반응식

석탄 촉-가스반응에는 많은 단위 반응이 존재하지만 CO전환반응과 메탄화반응을 제외하면 전체적으로 기체와 고체 사이의 반응이라는 공통점으로 해석할 수 있다. 기-고 반응의 해석을 위하여는 여러 가지 모델식이 제안되었다. 이를 크게 나누어 보면 미시적인 고체 반응물의 형상 인자를 고려하지 않은 거시적 등온반응모델과 거시적 반응모델에서 시료 내부의 온도 분포까지 고려한 거시적 비등온반응모델이 있고, 미시적인 고체 내부 형상까지를 포함한 미시적 반응모델이 있다.

먼저 거시적 등온모델을 살펴보면 Yagi와 Kunii[2]는 고체가 실질적으로 기체를 통과시킬 수 없을 정도로 치밀한 구조를 갖고 있는 경우나 화학반응속도가 대단히 빠른 경우, 또 기상 물질의 확산이 대단히 느릴 경우 반응은 미반응 고체와 회분 층 사이의 경계면을 따라 계속 일어난다는 미반응 수축핵 모델을 제안하였다.

Levenspiel[3]과 Ishida와 Wen[4]도 미반응 수축핵 모델을 확장하여 고체시료의 시료 크기가 변하지 않는 경우와 반응이 완료된 시료의 외각 부분은 점차 마멸되고 따라서 시료 크기가 점차 줄어드는 경우(shrinking sphere)로 나누어 반응을 해석하였다. Wen[5]에 의하여 제안된 균일반응모델은 반응은 고체 입자 내부 전

체에 걸쳐서 균일하게 일어나며, 반응이 진행될수록 고체 반응물의 농도는 균일하게 감소하는 형상을 나타낸다.

한편 미시적 반응모델의 경우 고체시료의 내부 구조도 반응식에 고려한 것이다. Petersen[6]은 세공을 길이 L이고 세공 직경 r인 원통형 막대 형상으로 생각하여 반응기체의 농도에 대하여 물질수지식을 세우고 이를 수치해석적인 방법으로 해석한 single pore model을 세웠으며, 이를 발전시켜 여러 개의 원통형 세공이 자유롭게 만들어져 상호 연결되어 있다고 가정하여 반응에 따라 세공 표면적의 변화를 수식화하여 물질수지식내에 포함시킨 random intersection pore model을 제안하였다. Szekely 등[7]과 Ishida와 Wen[8]도 위의 모델을 발전시킨 반응모델을 제안하였다.

Son과 Szekely[9]는 고체시료를 많은 작은 알갱이(grain)의 집합으로 보고, 기체 반응물이 이 알갱이 사이의 공간을 통하여 확산되면서 반응이 진행된다고 생각하고 각 알갱이는 미반응 수축핵 모델을 만족한다는 가정에서 grain model을 만들었다. Dutta 등[10]은 반응이 진행됨에 따라 반응속도가 변화되는 것을 시료 내부 표면적과 관련지어 모델식을 구성하였고 笠岡 등[11]은 다수의 석탄 촉의 가스화반응속도를 반응물의 변화와 관련지어 모델식을 보고하였다.

또한 반응에 따른 반응속도의 변화를 세공 표면적과 세공의 공극률의 변화로 해석하려는 시도가 진행되어 Simons와 Finson[12]은 세공 분포에 통계적인 함수를 도입하여 pore branching을 수식화하여 반응속도식을 해석하였다. 이러한 시도는 그 후에도 계속 진행되어, Bhatia와 Perlmutter[13]는 등온 화학반응 율속조건에서 전환율에 따라 최대 반응속도값이 존재하는 반응속도 이후의 반응속도가 감소되는 것은 세공 사이의 합체 현상에 의한 세공 표면적의 감소 현상으로 설명한 random pore model을 제안하였다.

Gavalas[14]는 석탄내의 세공을 random size distribution을 이루는 무한히 긴 원통형 구조로 가정하고, 이들은 3차원적으로 서로 연결되어 있다는 random capillary model을 제안하였다. Adschiri 등[15]도 반응이 진행됨에 따라 세공 표면적 변화를 측정하여 이들을 partially sintered spheres model과 비교하여 새로운 모델을 제안하였다. Tseng과 Edgar[16]는 석탄의 세공 구조는 micropore와 macropore로 구성되어 있고, 반응이 진행됨에 따라 macropore는 일정하지만 micropore는 확장된다고 주장하고 bifurcated pore size model을 세웠다. 이와 같이 반응속도식을 고체시료의 세공 표면적 변화와 관련지어 해석하는 시도가 계속되고 있다.

본 실험에서는 경험식의 일종인 Dutta 등[10]의 모

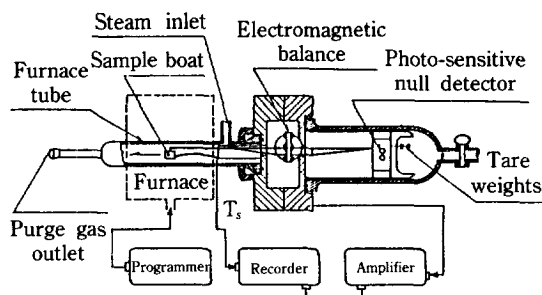


Fig. 1. Thermogravimetric analyzer used in these experiments.

델식을 기준으로 하여 박 등[17]과 Bhatia와 Perlmutter [13]가 제안한 모델을 기존 실험치에 적용하고자 한다. 실험에서 얻어진 실험치는 화와 불연성 석탄재를 합한 전체 시료 무게를 기준으로 얻어진 값으로 순수한 탄소만에 대하여는 다음과 같이 환산되어 진다.

$$X = \frac{W_o - W}{W_o - W_a} \quad (1)$$

$W_o$ : 반응 초기의 시료량

$W_a$ : 석탄내의 회분의 양

$W$ : 어느 일정 순간의 시료무게

$X$ : 전환율

여기서 가스화반응 최후의 항량이 석탄재의 무게  $W_a$ 가 된다.

### 3. 실험

#### 3-1. 실험장치

화 연소 실험에 사용된 열중량 천칭은 Du Pont TGA-951로써 자세한 내부 구조는 여러 논문[1, 18]에 기술되어 있다. 화-수증기 가스화반응에 사용된 수정 튜브는 detector와 balance 부위에 응축성이 있는 수증기가 침입하는 것을 막기 위하여 Fig. 1과 같이 옆가지 달린 것을 사용하고, 센서 뒤편에서는 질소 가스를 흘려 보낸다. 질소 가스는 가스내의 미량 산소나 수분을 제거하기 위하여 산소, 수분 제거 필터를 거쳐 반응기로 유입된다.

수증기 발생 장치는 내경 5 cm, 길이 30 cm의 SUS 304 파이프로 제작하였으며 내부에는 열 저장체로서 직경 5 mm의 세라믹 애자를 충전하였다. 파이프 외부는 band heater(100 V/600 W)를 사용하여 가열하며 세라믹울로 단열하였고 전압조정기를 사용하여 수증기 발생기의 온도를 조절하였다. 생성 수증기가 열중량 천칭내로 이동중 응축되는 것을 막기 위하여 1/4" pipe

외부는 line heater(220 V/300 W)로 가열하였고, 수정 튜브 부위는 외부에서 열풍기(100 V/1 kw)를 사용하여 가열하였다. 수증기 발생 장치로 유입되는 물은 정량 micro pump(ISMATEC J-7624-62)를 사용하여 조절하였다. 생성되는 수증기의 양이 정상 상태에 도달되는 충분한 시간이 경과될 때까지 반응기로 유입되는 밸브를 잠그고 대기중에 방출시켰다.

#### 3-2. 시료 및 실험방법

석탄 탄종에 따른 석탄 가스화반응특성을 비교하기 위하여 무연탄으로는 국내 최대의 민영탄광인 태백탄전의 동원 무연탄과 수입 유연탄으로는 호주 Coalex (HD)탄전의 역청탄과 Victoria 탄전의 준역청탄 및 파키스탄 Lakla 탄전의 갈탄이 사용되었다. 자세한 석탄의 화학 분석 결과는 박 등[19]의 논문에 기술되어 있으므로 생략하고자 한다.

화 연소반응 및 화-수증기반응에 사용될 석탄 화는 석탄을 질소 기체 분위기에서 여러 열분해 조건을 변화시켜 가며 제조되었는데, 자세한 열분해 조건 및 생성 화의 세공 구조 특성치는 박 등[19]의 논문에 상세히 기술되어 있다.

화 연소반응의 경우 먼저 등온실험을 하기 전에 화학반응 율속을 만족하는 온도조건을 잡기 위한 비등온 실험이 최종 온도 1000℃까지에서 행하여졌다. 여기서 얻은 실험조건인 520-720℃ 범위의 화학반응 율속 구간에서 여러 가지 실험이 이루어졌다.

시료 화 약 4 mg정도를 시료 접시에 올려 놓고 반응기 내의 공기를 제거하기 위하여 약 1 시간 동안 질소 가스를 흘린다. 시료가 완전히 안정화되고 분위기 기체 교체가 끝나면 반응기의 온도를 실험 온도까지 올리고 산소를 주입하기 시작하여 반응 기체의 농도를 맞춘다. 시료가 항량에 도달할 때까지 등온에서 실험을 계속한다.

화 입경의 반응속도에 대한 영향을 알아보기 위하여 반응온도 680℃, 산소 농도 20.3%(1.67×10<sup>-5</sup> g-mol/cm<sup>3</sup>)에서 화 입경을 30/40(0.51 mm), 40/60(0.34 mm), 80/100(0.16 mm), 120/140(0.12 mm), 140/170(0.10 mm), 170/200(0.08 mm) mesh 범위의 조건에서 변화시켰다.

산소 농도의 영향은 반응온도 640℃, 입경 120/140 mesh의 조건에서 계기 압력 1 kg/cm<sup>2</sup> 산소 가스와 계기 압력 1 kg/cm<sup>2</sup>의 질소 가스의 유량을 조절하여 실험을 한다. 각 기체의 유량은 산소 20.3%(1.67×10<sup>-5</sup> g-mol/cm<sup>3</sup>)의 경우 질소 63 cm<sup>3</sup>/min, 산소 16 cm<sup>3</sup>/min이며, 산소 15%(1.24×10<sup>-5</sup> g-mol/cm<sup>3</sup>)의 경우 질소 69 cm<sup>3</sup>/min과 산소 12 cm<sup>3</sup>/min이고, 산소 10%(8.24×10<sup>-6</sup> g-mol/cm<sup>3</sup>)의 경우 질소 72 cm<sup>3</sup>/min과 산소 8 cm<sup>3</sup>/min,

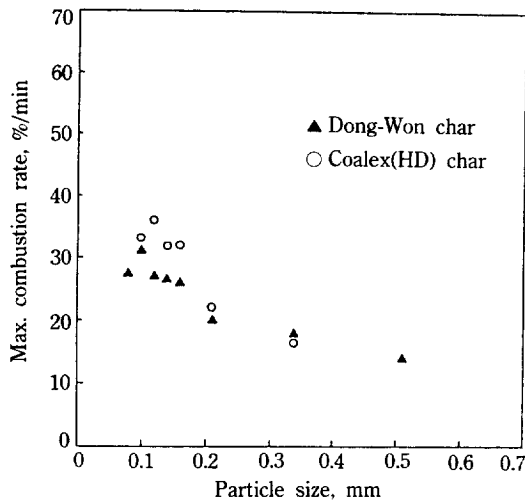


Fig. 2. Effects of particle size on the combustion reaction.

산소 5.1% ( $4.12 \times 10^{-6}$  g-mol/cm<sup>3</sup>)의 경우 질소 74 cm<sup>3</sup>/min와 산소 4 cm<sup>3</sup>/min로 혼합된다.

기체 농도는 온도 및 압력에 따라 변화하므로 여기서는 기체 혼합점의 조건인 온도 20°C, 계기압력 1 kg/cm<sup>2</sup>을 기준으로 나타내었다. 온도의 영향은 산소 농도 5%, 입경 120/140 mesh에서 등온 680, 640, 600, 560 (°C)의 실험 온도를 변화시킬 때 얻어진다.

최 제조시의 열분해 조건 변화에 대한 영향을 알아보기 위하여 Victoria 석탄을 열분해 최종온도 및 열분해 가열속도를 변화시키면서 제조한 시료 A, B, C, D, E, F, G를 사용하여 반응온도 640°C, 산소농도 20.3% ( $1.67 \times 10^{-5}$  g-mol/cm<sup>3</sup>) 조건에서 연소반응을 하였다.

최-수증기반응에서도 등온 실험을 하기 전에 화학반응 율속을 만족하는 온도조건을 잡기 위한 비등온 실험을 1100°C까지 행한다. 여기서 얻은 실험조건인 750-950°C 범위의 화학반응 율속 구간에서 각각의 실험을 한다. 시료 입경은 예비 실험을 통하여 수증기 확산의 영향이 없는 입경인 60-100 mesh (0.20 mm)를 선택하여 실험하였다.

시료 최 약 4 mg 정도를 시료 접시에 올려 놓고, 반응기내의 공기를 제거하기 위하여 1시간 동안 질소 가스를 흘린다. 시료가 완전히 안정화되면 반응기의 온도를 실험 온도까지 올리기를 시작하여 실험 온도까지 완전히 도달하면 수증기를 0.15 g/min로 주입하여 시료가 항량에 도달할 때까지 등온 실험을 계속하였다. 등온 실험은 775, 800, 825, 850, 875, 900, 925 (°C)에서 행하여 졌다.

#### 4. 실험결과 및 고찰

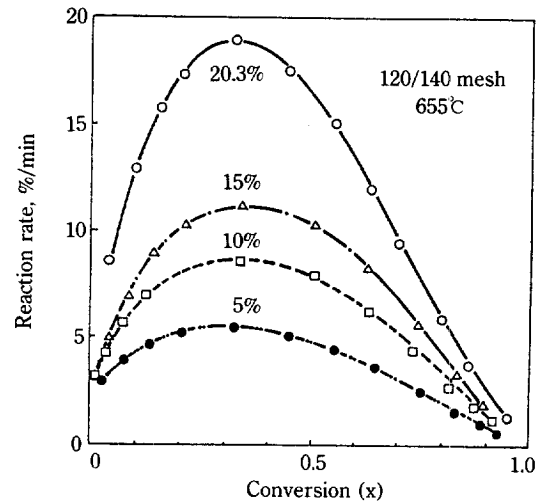


Fig. 3. Effects of oxygen concentration on the combustion reaction for Dong-Won char.

##### 4-1. 최 연소반응

###### 4-1-1. 각 변수에 따른 연소반응 변화

동일한 반응온도에서도 입경의 영향으로 화학반응 율속반응과 기체확산 율속반응으로 변화된다. Fig. 2에서와 같이 80/100 mesh (0.16 mm) 이하의 시료 크기에서는 입자의 크기가 반응에 큰 영향을 미치지 않는다. 즉 이 입경 이하에서 반응은 화학반응 율속의 연소반응이다. 따라서 반응 기체의 확산 속도는 반응에 영향을 미치지 않는다. 다만 최 내부의 세공의 표면적과 최의 농도만이 반응에 관여하게 된다. 같은 태백탄전의 무연탄 시료인 함태탄을 사용한 박 등[17]의 실험에서도 80/100 mesh가 화학반응 율속의 한계치였다.

산소 농도의 변화에 따른 연소반응속도 변화를 살펴 보면, Fig. 3같이 산소 농도가 증가함에 따라 연소 속도는 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 산소 농도에 대한 영향을 정량화하기 위하여 Fig. 4와 같이 각 전환율에서 산소 농도를 대수화하여 연소 속도 대수치와의 관계를 나타내 보면 기울기에서 산소 농도의 반응차수를 구할 수 있다. 각각의 시료에 대한 산소 농도 차수는 Table 1과 같이 동원 무연탄 최 0.79, Coalex(HD) 역청탄 최 0.98, Victoria 준역청탄 최 0.56, Lakla 갈탄 최 0.81로 나타났다. 이 값은 많은 연구자(Lewis 등[20], Armigilio와 Duval[21], Magne와 Duval[22], Smith와 Tyler[23], Tyler 등[24])들에 의하여 각종 유연탄을 사용한 실험에서 얻은 결론인 산소 농도에 대한 연소반응의 차수가 0-1 사이인 것과 일치한다. 또한 박 등[17]의 국내 무연탄 연소실험에서 구한 대천탄 최 0.7, 함태탄 최 1.0의 값과도 유사하였다. 산소 농도의 차수는 연소

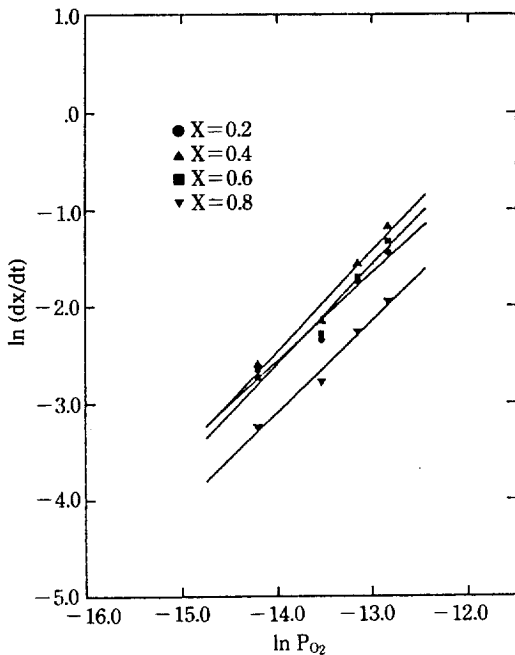


Fig. 4. Determination of reaction order with respect to  $O_2$  concentration for Coalex(HD) char.

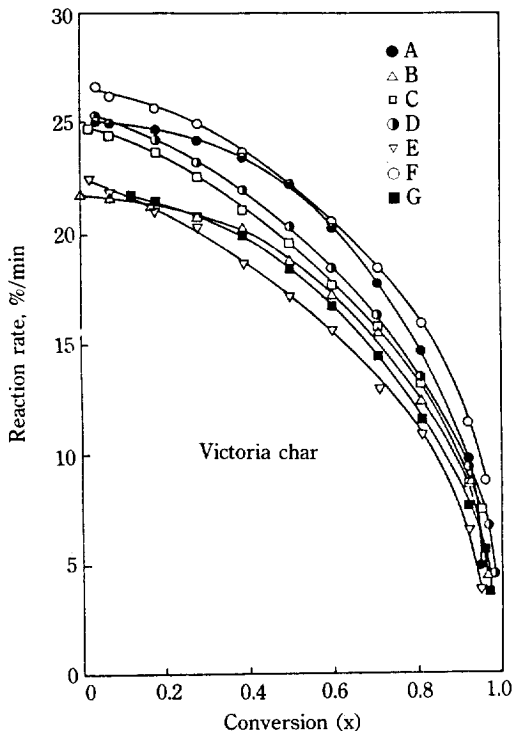


Fig. 5. Effects of pyrolysis conditions on the combustion reaction.

Table 1. Mean order of combustion reaction on  $O_2$  concentration for various char

Char type	Conversion	Order of reaction on $O_2$ concentration	Correlation coefficient	Mean order of reaction
Dong Won	0.2	0.79	0.965	0.79
	0.3	0.82	0.968	
	0.4	0.83	0.976	
	0.5	0.83	0.983	
	0.6	0.83	0.990	
	0.7	0.77	0.994	
	0.8	0.74	0.989	
	0.9	0.77	0.992	
Coalex(HD)	0.2	0.90	0.970	0.98
	0.3	0.99	0.977	
	0.4	1.04	0.983	
	0.5	1.02	0.987	
	0.6	1.03	0.984	
	0.7	1.01	0.988	
	0.8	0.95	0.980	
	0.9	0.90	0.992	
Victoria	0.1	0.56	0.965	0.56
	0.2	0.56	0.963	
	0.3	0.54	0.961	
	0.4	0.53	0.958	
	0.5	0.54	0.938	
	0.6	0.54	0.936	
	0.7	0.54	0.896	
	0.8	0.60	0.914	
	0.9	0.63	0.925	
Lakla	0.4	0.75	0.985	0.81
	0.5	0.79	0.983	
	0.6	0.81	0.979	
	0.7	0.84	0.981	
	0.8	0.85	0.967	

반응이 흡착, 표면반응, 탈착 등의 과정을 거쳐 이루어지기 때문에 석탄 고유의 성질, 연소반응의 조건에 따라 변할 것으로 생각되며 연소반응을 총괄적인 반응으로 생각할 경우 산소 농도의 반응 차수를 이론적으로 정확히 예측하기는 어려울 것으로 생각된다.

시료 화의 열분해 조건의 변화에 따른 생성 화의 연소반응 특성을 살펴보기 위하여 박 등[19]과 동일한 열분해 조건에서 제조된 Victoria화 A, B, C, D, E, F, G의 연소반응 결과 Fig. 5와 같이 Victoria화의 경우 동원화, Coalex(HD)화, Lakla화는 다른 반응속도 변화를 나타내었다. 즉 Fig. 3과 같이 탄소 전환율에 따라서 최대 연소속도를 갖는 것이 아니고, 반응 개시점에서 최대의 연소속도를 가진 후 탄소 감소의 형태를 가졌다.

이것을 Bhatia와 Perlmutter[13]의 해석 방법으로

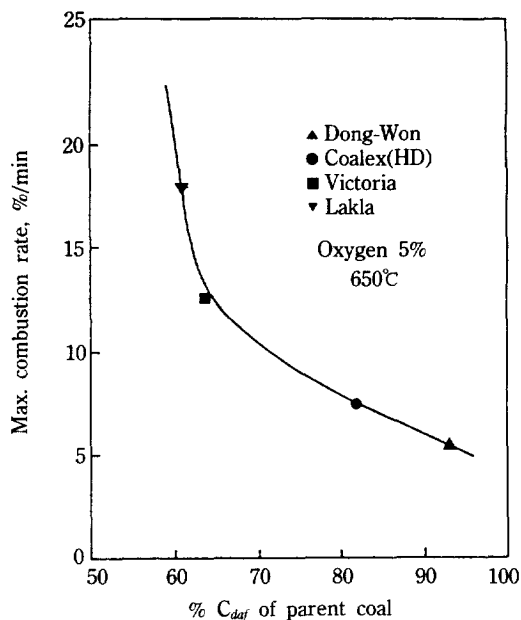


Fig. 6. Effects of coal rank on the combustion reaction.

설명하면 Victoria찰의 경우 반응 개시점에서 이미 최대 세공 표면적을 가질 만큼의 세공 활성화가 이루어졌고, 동원찰, Coalex(HD)찰, Lakla찰의 경우 연소반응이 진행됨에 따라 세공 활성화가 이루어져 최대 세공 표면적을 갖는 점을 가지기 때문에 반응이 진행됨에 따라 최대 연소반응속도를 가지게 된다. 열분해 조건에 따라서 박 등[19]의 연구 결과 세공 표면적은 열분해 최종온도가 낮을수록 열분해 가열속도가 빠를수록 크게 나타났으나, 실제 연소반응의 경우 이러한 경향성을 나타내지는 않았다.

탄종의 변화에 따라서도 Fig. 6과 같이 Lakla찰, Victoria찰, Coalex(HD)찰, 동원찰의 순으로 석탄의 등급이 증가할수록 연소반응속도는 감소하였다. 그러나 동원찰과 Coalex(HD)찰의 경우 큰 차이가 보이지 않았다. 일반적으로 연소속도의 차이는 시료 세공 표면적과 화농도의 변화로써 설명된다. 초기 찰 총 세공 표면적을 고정탄소를 기준으로 하여 환산한 동원찰( $52.60 \text{ m}^2/\text{g}$ ), Coalex찰( $178.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ), Victoria찰( $496.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ), Lakla찰( $281.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 값[19]과 비교하여 동원찰과 Lakla찰이 다소 높은 연소 속도를 갖는 것은 Lakla찰의 경우 반응이 진행됨에 따라 최대 연소속도를 가지므로 최대 세공 표면적은 초기 세공 표면적 보다 높은 표면적을 가지기 때문이며, 찰내의 미량 금속 화합물의 촉매 효과의 영향도 생각할 수 있다. 찰의 연소반응에 유효한 금속 촉매는 Fe, Co, Ni 화합물인데 Victoria찰 및 Lakla찰의 경우 높은 철 화합물 함유량을 보이며, 특히 Lakla찰은

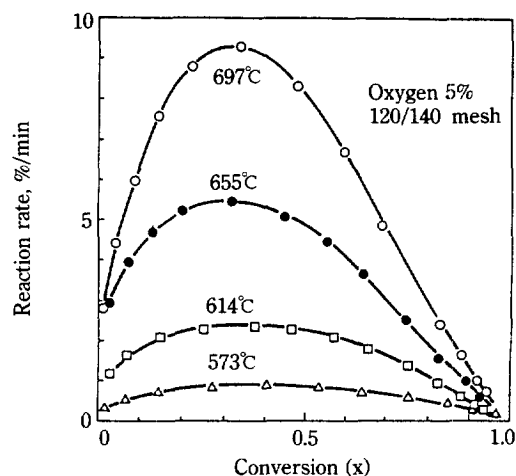


Fig. 7. Effects of reaction temperature on the combustion reaction for Dong-Won char.

전체 공업분석치중 회 함량이 25.9%로 Victoria찰에 비하여 단위시료당의 철 화합물의 절대량이 매우 높으므로 반응에 유효하게 작용하게 된다.

#### 4-1-2. 연소반응식 해석

반응온도에 따른 연소 반응속도 변화를 동원찰에 대하여 대표적으로 나타내어 보면 Fig. 7과 같다. 반응온도의 변화에 따른 실험결과도 Victoria찰의 경우 Fig. 5와 유사하게 단조 감소하는 경향을 나타내었다.

본 연소실험은 등온 실험을 하였는데, 발열 반응의 경우 시료의 온도가 변화할 염려가 있으나, Dutt 등[10]의 계산에 의하면 소량의 시료(약 4 mg)를 사용할 경우 이 온도 차이는 약  $3^\circ\text{C}$  정도이므로 무시하여도 좋은 것으로 판명되었다.

온도의 변화에 따른 연소속도 실험치를 Arrhenius plot에 적용하여 활성화에너지를 구하여 보면 Table 2와 같다.

전체적인 연소속도식을 완성하기 위하여는 빈도인자를 구하는 것이 필요하다. 앞에서 언급한 것처럼 기-고 반응의 경우 시료 세공 표면적의 영향이 매우 크므로 연소식을 해석하기 위하여는 각 전환율에서의 반응 유효 표면적을 정확히 측정하여야 한다. 그러나 이것은 막대한 시간과 노력이 필요하며, 세공 측정 방법에 따라서도 오차가 발생하며, 고온 순간 반응의 경우 전체 세공 표면적이 이용될 수 있는지도 정확하지 않다. 따라서 여기서는 최대 연소속도를 갖는 동원찰, Coalex(HD)찰, Lakla찰의 경우 초기 세공 표면적만을 사용하여 표면적 변화를 함수로 나타낸 Bhatia와 Perlmuter[13]가 제안한 아래의 random pore model을 적용하여 본다.

**Table 2. Mean activation energy of combustion reaction for various char**

Char type	Conversion	Activation energy (kJ/g-mol)	Correlation coefficient	Mean activation energy (kJ/g-mol)
Dong Won	0.2	132.72	0.995	121.68
	0.3	135.79	0.995	
	0.4	130.45	0.992	
	0.5	127.89	0.996	
	0.6	120.20	0.995	
	0.7	110.21	0.992	
	0.8	94.5	0.995	
	0.9	86.27	0.983	
Coalex(HD)	0.4	76.78	0.957	83.16
	0.5	81.40	0.966	
	0.6	84.63	0.975	
	0.7	84.80	0.974	
	0.8	85.01	0.982	
	0.9	86.27	0.983	
	0.1	67.24	0.995	
	0.2	59.60	0.999	
Victoria	0.3	52.42	0.99	52.5
	0.4	49.35	0.996	
	0.5	51.32	0.99	
	0.6	47.46	0.965	
	0.7	42.55	0.953	
	0.8	39.56	0.947	
	0.9	63.08	0.98	
	0.7	52.58	0.935	
Lakla	0.8	64.30	0.961	67.07
	0.9	84.29	0.983	

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_s Co_2^n S_0}{1 - \epsilon_0} (1-x) \sqrt{1 - \psi \ln(1-x)} \quad (2)$$

$k_s$  : 반응상수

$Co_2$  : 산소농도

$S_0$  : 초기 시료 세공표면적

$\epsilon_0$  : 초기 시료 porosity

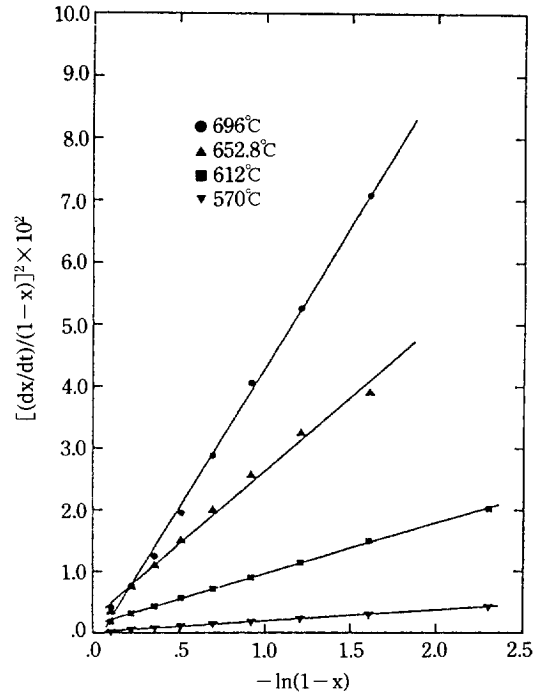
$\psi$  : 세공 구조 상수

이 식을 변화시켜 보면 식 (3)과 같이 표시된다.

$$\frac{dx/dt}{1-x} = I + \psi I \ln(1-X)^{-1} \quad (3)$$

$$I = \left[ \frac{k_s Co_2^n S_0}{1 - \epsilon_0} \right]^2$$

따라서 위의 식에서부터  $\psi$ 와  $I$ 를 구할 수 있고 초기 화 시료 내부 구조 측정치를 적용하면 빈도인자를 계



**Fig. 8. Correlation of reactivity data of Coalex(HD) char with random pore model.**

산할 수 있다. Fig. 8에 동원화에서 얻은 실험치를 나타낸 결과가 있다. 여기서 전환율이 증가할수록 실험치가 다소 직선에서 벗어나는 경향을 나타내는데 이것은 시료 내에 탄소 농도가 작은 경우에는 random pore model을 적용하기가 곤란하며, 아울러 Y축이 자승항이므로 편차값이 급속히 증가하기 때문으로 설명된다.

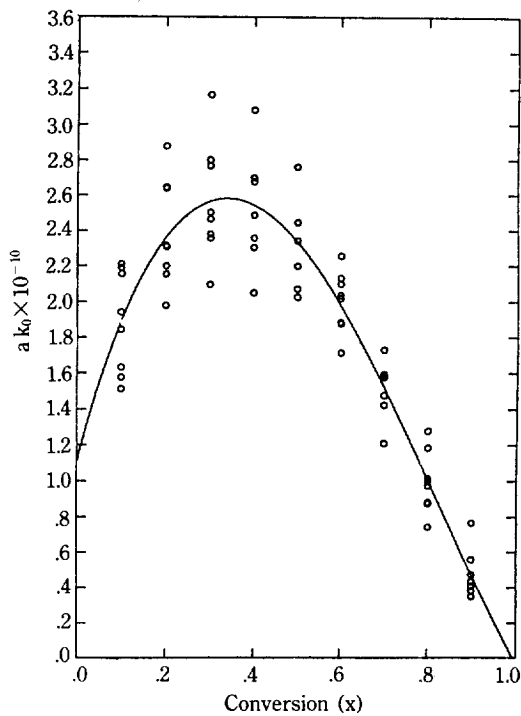
전체 계수를 Table 3에 나타내었는데 Coalex(HD)화와 Lakla화에서는 음수의 세공 구조상수( $\psi$ )가 나오는 경우가 있어 시료화의 종류에 따라서는 random pore model을 적용하기 어렵다는 것을 알 수 있다. 한편 동원화 연소반응 실험치를 박 등[17]이 제안한 아래 식에 적용하여 반응유효면적의 상대적인 값을 변수로 가지도록 변형한다.

$$dx/dt = a k_0 \exp(-E/RT) Co_2^n \quad (4)$$

여기서  $a$ 는 어느 순간의 반응유효면적의 반응초기(전환율=0)의 반응유효면적에 대한 비( $S/S_0$ )이고  $k_0$ 는 빈도인자  $A$ 와 초기 세공 표면적  $S_0$ 의 곱이다. 따라서  $a$ 는 반응이 시작되는 점에서 1의 값을 가지며, 반응이 진행됨에 따라 반응유효면적의 변화에 의하여 1보다 크거나 작은 값을 가지며  $k_0$ 는 주어진 시료 종류에 대하여 일정한 값을 가진다.

Table 3. Calculated parameter of random pore model

Char type	Temperature (°C)	$\psi I$	I	Correlation coefficient	$\psi$	Frequency factor
Dong Won	697	$2.79 \times 10^{-2}$	$5.27 \times 10^{-3}$	0.956	5.29	4115
	655	$7.96 \times 10^{-2}$	$2.76 \times 10^{-3}$	0.952	28.84	2880 $\frac{\text{cm}^{2.4}}{\text{g-mol}^{0.8} \cdot \text{min}}$
	614	$1.96 \times 10^{-2}$	$4.57 \times 10^{-4}$	0.97	42.89	1131
Coalex(HD)	696	$4.55 \times 10^{-2}$	$-2.44 \times 10^{-3}$	0.999	-18.65	53206 $\frac{\text{cm}^3}{\text{g-mol} \cdot \text{min}}$
	653	$2.40 \times 10^{-2}$	$2.35 \times 10^{-3}$	0.995	10.21	37988
	612	$8.29 \times 10^{-3}$	$1.31 \times 10^{-3}$	1.0	6.33	13060
	570	$1.77 \times 10^{-3}$	$1.72 \times 10^{-4}$	0.999	10.29	5227 $\frac{\text{cm}^{2.4}}{\text{g-mol}^{0.8} \cdot \text{min}}$
Lakla	696	$3.51 \times 10^{-1}$	$-9.26 \times 10^{-2}$	0.982	-3.79	
	655	$2.84 \times 10^{-1}$	$-6.49 \times 10^{-2}$	0.993	-4.38	
	616	$1.73 \times 10^{-1}$	$-2.13 \times 10^{-2}$	0.998	-8.12	
	573	$3.03 \times 10^{-2}$	$1.35 \times 10^{-2}$	0.989	2.24	

Fig. 9. The change of a  $k_0$  with conversion for Dong-Won char combustion.

앞에서 구한  $n=0.79$ ,  $E=121.6 \text{ kJ/g-mol}$ 의 값을 (4)식에 대입하고 연소반응속도와 관련지어  $a k_0$ 를 구하여 전환율에 따라 표시하면 Fig. 9와 같이 된다. 반응초기( $x=0$ )에는  $a$ 의 값이 1이므로 그림의 Y축 절편에서  $k_0$  값이  $1.11 \times 10^{10} \text{ cm}^{2.4}/\text{g-mol}^{0.8}$ 을 갖는 것을 알 수 있다. 전체적인 연소반응속도식을 3차의 polynomial regression으로 표시하면 식 (5)와 같다.

$$dx/dt = 1.11 \times 10^{10} (6.28x^3 - 15.88x^2 + 8.56x$$

$$+ 1) \text{Co}_2^{0.79} \exp(-121.7/RT) \quad (5)$$

( $r=0.949$ )

또한 Coalex(HD)좌에서는 2차의 polynomial regression에 의하여 식 (6)으로 표시된다.

$$dx/dt = 1.75 \times 10^9 (-6.2x^2 + 5x + 1) \text{Co}_2^{0.98} \exp(-83.16/RT) \quad (6)$$

( $r=0.89$ )

그러나 Lakla좌의 경우는 Y축 절편값이 음수를 가지며 전체 식은 아래 식과 같이 표시된다.

$$dx/dt = -0.71 \times 10^7 (56.9x^2 - 59.4x + 1) \text{Co}_2^{0.81} \exp(-67.07/RT) \quad (7)$$

( $r=0.80$ )

R : 기체상수(kJ/g-mol)

T : 절대온도(°K)

$\text{Co}_2$  : 산소농도(g-mol/cm<sup>3</sup>)

$dx/dt$  : 반응속도(min<sup>-1</sup>)

앞에서 언급한 것과 같이 Victoria좌의 경우 다른 시료와는 다르게 연소반응속도는 전환율에 따라 단조 감소하는 현상을 나타내므로 탄소 농도에 대한 영향을 알아 보기 위하여 Fig. 10과 같이 자연대수 그래프를 그려 보았다. 여기에서 저온(573°C)의 경우 반응 초기에 약간의 오차를 나타내었으나 전체적으로 직선식을 만족하였으며, 반응온도에 따라서 약간의 편차를 가졌으나 645°C의 경우 0.46( $r=0.991$ ), 625°C의 경우 0.42( $r=0.998$ ), 612°C의 경우 0.49( $r=0.996$ ), 573°C의 경우 0.42( $r=0.921$ )의 값을 가졌다. 이 값은 Yagi와 Kunii[2]의 미반응 수축해모델중 화학반응 유효 경우의 0.66보다는 다소 낮은 값을 가지는 것을 알 수 있다. 이상의 각



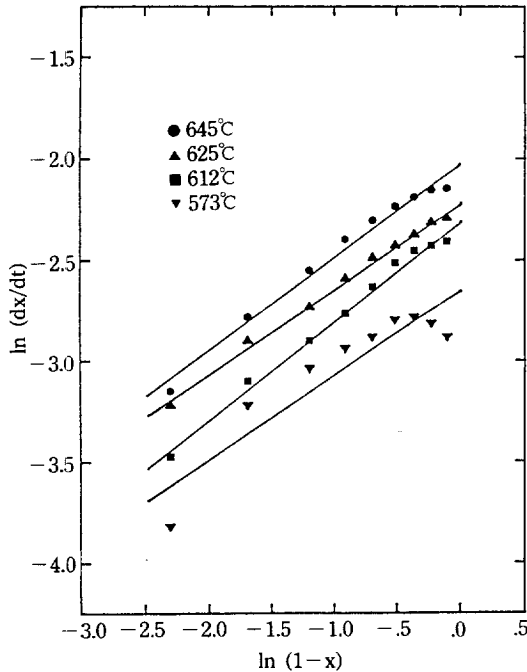


Fig. 10. Determination of reaction order with respect to carbon concentration for Victoria char.

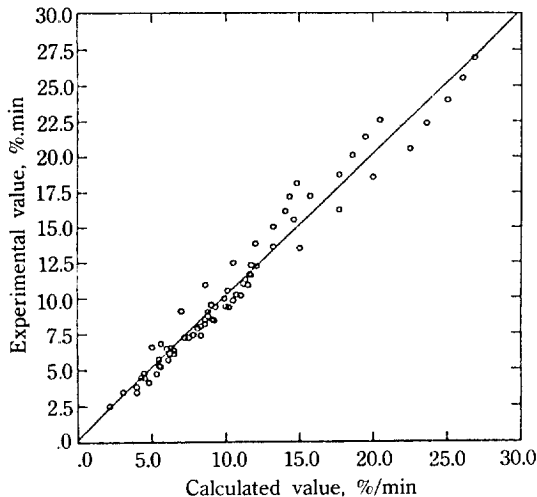


Fig. 11. Comparison of experimental combustion reactivity with calculated reactivity for Victoria char.

인자의 영향을 조합하여 전체 연소반응식을 아래와 같은 실험식으로 나타낼 수 있다.

$$dx/dt = A \exp(-E/RT)(1-x)^m \text{Co}_2^n \quad (8)$$

이 식에 Victoria화의 실험치를 적용하여 multiple re-

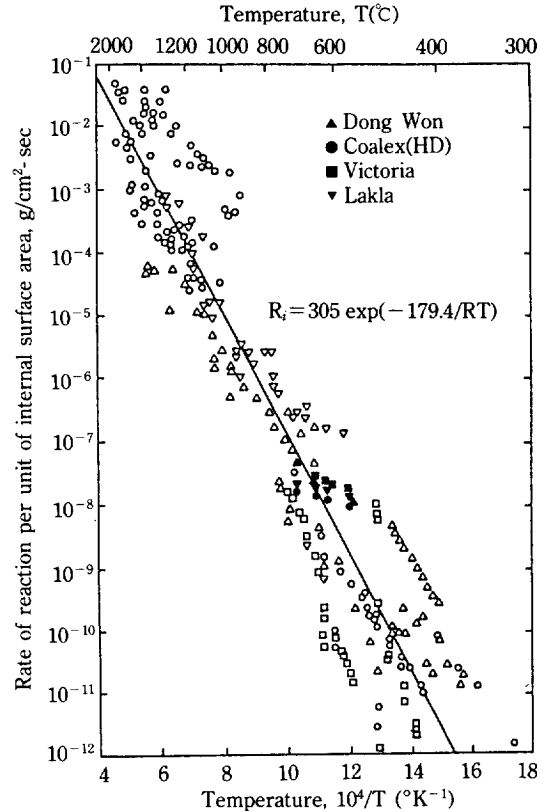


Fig. 12. Intrinsic reactivity of various carbons at oxygen pressure of 101 kPa.

gression에 의하여 상수값을 구하여 보면 식(9)와 같다.

$$dx/dt = 3.52 \times 10^5 \exp(-52.5/RT) (1-x)^{0.46} (\text{Co}_2)^{0.56} \quad (9)$$

( $r=0.983$ )

R : 기체상수(kJ/g-mol)

T : 절대온도(°K)

Co<sub>2</sub> : 산소농도(g-mol/cm<sup>3</sup>)

dx/dt : 반응속도(min<sup>-1</sup>)

A : 빈도지수 cm<sup>1.68</sup>/(g-mol<sup>0.56</sup> min)

Fig. 11에서 처럼 실험치와 계산치는 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 전체적으로 연소반응의 활성화에너지가 Table 2와 같이 121.68-52.5 kJ/g-mol로서 Smith[25]가 많은 문헌을 정리하며 구한 100-289 kJ/g-mol에 비하여 다소 낮은 값을 가졌다.

기체 확산의 영향이 있을 경우 활성화에너지는 화학 반응 율속 경우의 1/2의 값을 가지나, Smith[25]가 화학반응 율속만의 고유연소반응성을 나타낸 그래프에 본

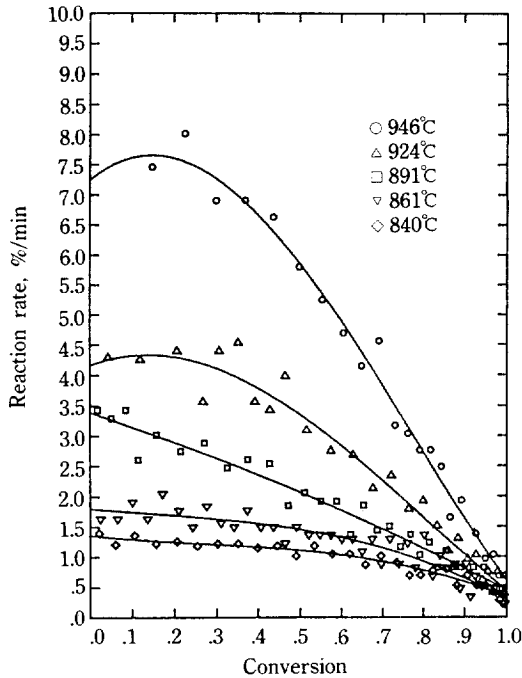


Fig. 13. Effects of reaction temperature on the char-steam reaction for Coalex(HD) char.

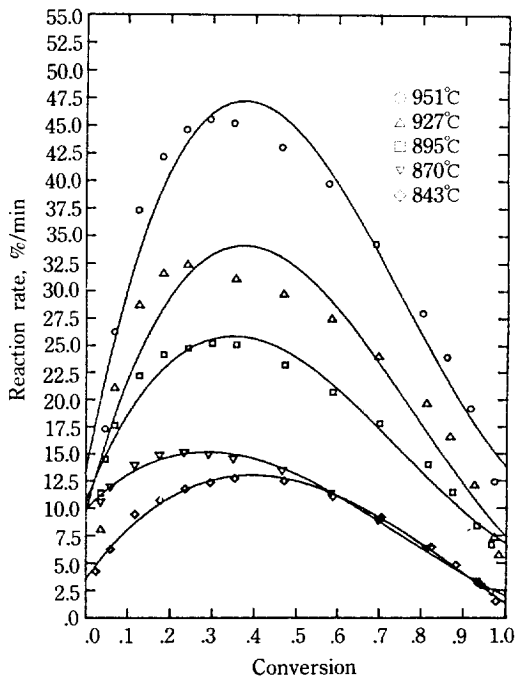


Fig. 14. Effects of reaction temperature on the char-steam reaction for Victoria char.

Table 4. Mean activation energy of char-steam reaction for various chars

Char type	Conversion	Activation energy (kJ/g-mol)	Correlation coefficient	Mean activation energy (kJ/g-mol)
Coalex(HD)	0.2	185.7	0.993	164.1
	0.3	186.4	0.983	
	0.4	175.4	0.987	
	0.5	169.6	0.987	
	0.6	156.4	0.981	
	0.7	143.0	0.978	
	0.8	132.0	0.981	
	0.9	121.0	0.960	
Victoria	0.2	139.2	0.983	170.7
	0.3	153.1	0.985	
	0.4	161.6	0.984	
	0.5	169.9	0.983	
	0.6	173.1	0.981	
	0.7	181.1	0.975	
	0.8	191.2	0.970	
	0.9	196.5	0.967	
Lakla	0.3	113.4	0.968	113.2
	0.4	117.4	0.977	
	0.5	119.8	0.969	
	0.6	121.0	0.960	
	0.7	116.5	0.953	
	0.8	111.0	0.960	
	0.9	93.4	0.964	

실험에서 구한 실험치를 Fig. 12와 같이 함께 표시할 수 있어 화학반응 율속의 구간내에서 얻은 실험치란 것을 알 수 있다. 여기서 Smith[25]는 실험치를 통일하기 위하여 시료 세공 표면적을 계산의 기준으로 삼고 100% O<sub>2</sub> 조건에서 모든 실험치를 환산하였으므로 Fig. 12에 나타난 본 실험의 실험치도 세공 초기 표면적을 기준으로 하여 각 조건에서의 최대 연소반응속도 실험치를 100% O<sub>2</sub> 조건으로 환산하여 도시하였다. Fig. 12의 실험식인  $Ri = 305 \exp(-179.4/RT)$ 도 비록 광범위한 조건에서의 연소속도를 잘 나타내지만, 등온상태에서 시료의 전환율에 따른 연소반응속도를 나타낼 수 없어 반응기내에서의 시간의 경과에 따른 연소속도를 표현하는데는 미흡하다. 따라서 위와 같이 활성화에너지가 낮게 나오는 것은 앞에서 언급한 것과 같은 촉매 효과 등의 영향이 가미되어 활성화에너지를 낮추는 것으로 유추할 수 있다.

#### 4-2. 좌수증기 반응

##### 4-2-1. 반응온도의 영향과 활성화에너지

좌수증기 반응성에 대한 반응온도의 영향을 살펴보

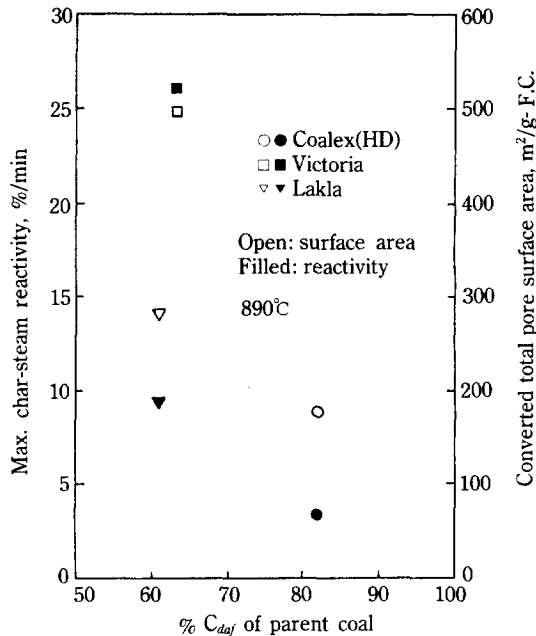


Fig. 15. Effects of coal rank on the char-steam reaction.

면 Coalex(HD)화의 경우 Fig. 13과 같이 나타났고, Victoria화의 경우 Fig. 14와 같은 결과를 얻었다. Lakla화의 경우도 Coalex(HD)화와 유사한 단조 감소 형태를 나타내었다.

각 전환율에서의 반응속도값을 Arrhenius 식 형태로 regression하여 활성화에너지를 구하여 보면 Table 4와 같다. 기존의 논문에서 발표된 화수증기반응에 대한 활성화에너지값은 60-260 kJ/g-mol로서 본 실험치가 이 범위내에 드는 것을 알 수 있다. 여기서 Lakla화의 경우 활성화에너지가 아주 낮은 것은 시료내에 존재하는 다량의 Na와 K성분의 촉매 역할에 의한 것으로 생각된다. 그러나 최대 화수증기 반응속도를 석탄의 등급에 대하여 도시하면 Fig. 15와 같이 Victoria화의 경우가 가장 큰 것으로 나타났다.

앞의 연소반응의 경우와 마찬가지로 가스화반응속도도 시료의 세공 표면적에 큰 영향을 받는데 총 세공 표면적을 고정탄소만을 기준으로 환산하여 표시해 보면 Victoria화의 총 세공 표면적이 가장 크게 나타났다. 또한 Coalex(HD)화와 Lakla화의 경우 단조 감소 형태의 속도 변화를 나타내지만 Victoria화의 경우 반응이 진행됨에 따라 반응속도가 증가하다가 감소하여 최대 속도 값을 가지므로 Fig. 15에서의 초기 총 세공 표면적보다 Victoria화의 경우 최대 세공 표면적이 더 클 것으로 예상되므로 Victoria화가 가장 큰 반응성을 나타내었다.

Table 5. Mean order of char-steam reaction on carbon concentration for various chars

Char type	Temperature (°C)	Order of reaction on carbon concentration	Correlation coefficient	Mean order of reaction
Coalex(HD)	946	0.78	0.999	0.58
	924	0.72	0.999	
	891	0.60	0.994	
	861	0.48	0.996	
	840	0.37	0.999	
Lakla	880	0.76	0.999	0.70
	844	0.73	0.999	
	820	0.70	0.955	
	805	0.67	0.992	
	773	0.65	0.994	

#### 4-2-2. 수증기 가스화반응식 해석

반응이 진행됨에 따라 반응속도가 단조 감소하는 Coalex(HD)화와 Lakla화의 경우 탄소 농도에 대한 화수증기 반응속도 차수를 구하여 보면 Table 5와 같다. 이 값은 Yagi와 Kunii[2]가 제안한, 반응이 진행되면서 줄어드는 core의 표면적이 반응 전체 속도를 지배하는 미반응 수축핵 모델식  $dx/dt = k(1-x)^{2/3} C_{H_2O}^n$ 의 탄소 농도 의존 차수 0.667과 유사하였다.

한편 수증기 농도에 대한 영향( $C_{H_2O}$ )은 본 실험에서는 정량펌프 조정 최소 한도가 0.15 g/min인데, 900°C 온도에서 수증기 분압과 농도를 환산하여 보면 75 kPa,  $7.69 \times 10^{-6}$  g-mol/cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O이었다. 수증기 농도의 변화에 따른 반응속도의 영향을 기존 연구 결과에서 살펴보면 거의 0-1차 범위인 것으로 밝혀져 있어, 본 화수증기 가스화반응속도식에서는 수증기 농도의 영향을 0.5차로 두고 전체 반응속도식을 해석하고자 한다.

이상의 계산 결과를 조합하여 단조 감소하는 Coalex(HD)화와 Lakla화의 화수증기 반응속도식을 식(8)과 같은 형태로 정리하여 multiple regression에 의하여 상수 값을 구하여 보면 식 (10), (11)과 같다.

Coalex(HD):

$$\frac{dx}{dt} = 2.63 \times 10^8 \exp\left(-\frac{164}{RT}\right) (1-x)^{0.58} (C_{H_2O})^{0.5} \quad (r=0.983) \quad (10)$$

Lakla:

$$\frac{dx}{dt} = 3.93 \times 10^6 \exp\left(-\frac{113.2}{RT}\right) (1-x)^{0.7} (C_{H_2O})^{0.5} \quad (r=0.979) \quad (11)$$

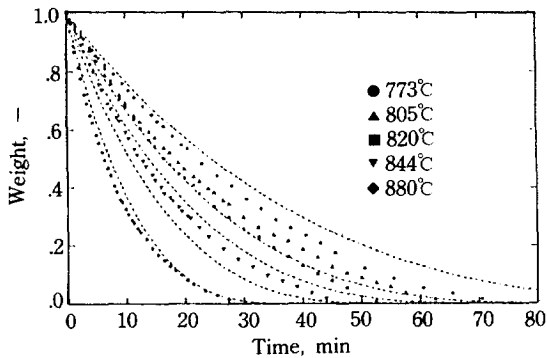


Fig. 16. Comparison of model and experimental data for Lakla char-steam reaction.

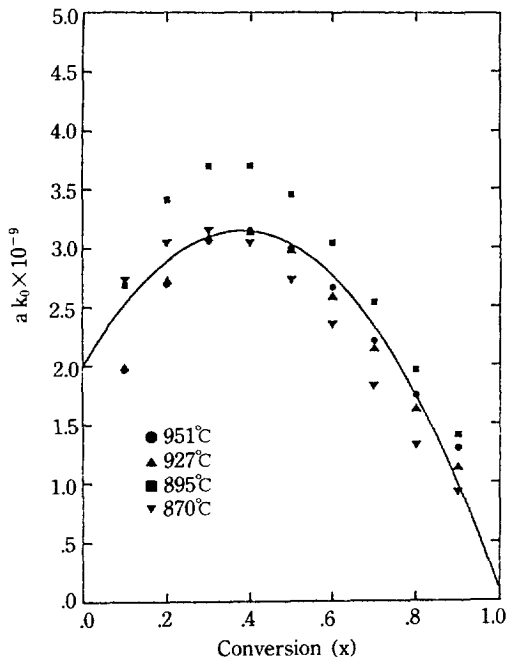


Fig. 17. The change of a  $k_0$  with conversion for Victoria char-steam reaction.

R : 기체상수(kJ/g-mol)

T : 절대온도(°K)

$C_{H_2O}$  : 수증기농도(g-mol/cm<sup>3</sup>)

$dx/dt$  : 반응속도(min<sup>-1</sup>)

A : 빈도지수 [cm<sup>1.5</sup>/(g-mol<sup>0.5</sup> min)]

Lakla의 경우 식 (11)을 시간에 따른 전환율로 적분하여 보면 식 (12)와 같다.

$$t = \frac{1 - (1-x)^{0.3}}{1.18 \times 10^6 (C_{H_2O})^{0.5} \exp(-113.2/RT)} \quad (12)$$

이 식과 실험치를 비교하여 Fig. 16에 나타내었는데, 미소한 편차 발생은 시간-전환율 실험치를 반응속도-전환율로 변화시키는 과정에서의 오차로 추정된다.

Victoria의 경우 최대 반응속도값을 가지므로 연소 반응의 경우와 마찬가지로 식 (4)를 적용하여 Fig. 17과 같은 결과를 얻었다. 여기서  $a k_0$ 를 전환율에 대하여 2차의 polynomial regression으로 표시하면 식 (13)과 같은 형태를 갖게 된다.

$$\begin{aligned} dx/dt &= 1.98 \times 10^9 (-4.01x^2 + 3.06x \\ &\quad + 1) \exp(-170.7/RT) (C_{H_2O})^{0.5} \\ &= -1.98 \times 10^9 (4x+1)(x-1) \\ &\quad \exp(-170.7/RT) (C_{H_2O})^{0.5} \quad (13) \\ (r &= 0.96) \end{aligned}$$

따라서 위의 식을 적분하여 시간의 변화에 따른 전환율을 살펴보면 아래의 식과 같이 된다.

$$t = \frac{\ln\{(4x+1)/(1-x)\}}{9.9 \times 10^9 (C_{H_2O})^{0.5} \exp(-170.7/RT)} \quad (14)$$

## 5. 결 론

(1) 최 연소반응에서 산소 농도 차수는 0.56-0.98범위의 값이었고, 활성화에너지는 53-123 kJ/g-mol의 값을 나타내었다. 석탄 등급이 낮을수록 반응성은 증가하였으나, 열분해 조건의 변화에 따른 최-연소반응의 변화는 상관성을 갖지 않았다. 반응속도 상수는 탄소 전환율의 함수로 나타낼 수 있었고 전체 반응 특성치를 조합하여 실험식을 구하였다.

(2) 최-수증기 반응에서 활성화에너지는 113-165 kJ/g-mol의 값을 나타내었다. 최-수증기 반응에서 Victoria 준 역청탄 최의 반응성이 가장 높았고, 이것은 시료 세공 표면적과 밀접한 연관이 있었다.

Coalex(HD) 역청탄 최와 Lakla갈탄 최의 경우 탄소 전환율에 대한 차수가 0.6-0.7 사이의 값을 나타내었고, 이를 고려한 최-수증기 반응속도식을 구하였다.

## REFERENCES

1. 박영철, 손재익 : 화학공학, **25**, 546(1987).
2. Yagi, S. and Kunii, D.: 5th Symposium on Combustion, Reinhold, N. Y., 231(1955).
3. Levenspiel, O.: "Chemical Reaction Engineering", John Wiley & Sons, p. 257-378(1972).
4. Ishida, M. and Wen, C. Y.: *AIChE J.*, **14**, 311(1968).

5. Wen, C. Y.: *Ind. Eng. Chem.*, **60**, 34(1968).
6. Petersen, E. E.: *AIChE J.*, **3**, 443(1957).
7. Szekely, J., Evans, J. W. and Sohn, H. Y.: "Gas-Solid Reactions", Academic Press(1976).
8. Ishida, M. and Wen, C. Y.: *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 1031(1971).
9. Sohn, H. Y. and Szekely, J.: *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 763(1972).
10. Dutta, S., Wen, C. Y. and Belt, R. J.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **16**, 20(1977).
11. 笠岡, 阪田, 柏野, 益岡: 化學工學論文集, **8**, 51(1982).
12. Simons, G. A. and Finson, M. L.: *Combustion Science and Technology*, **19**, 217(1979).
13. Bhatia, S. K. and Perlmutter, D. D.: *AIChE J.*, **26**, 379(1980).
14. Gavalas, G. R.: *AIChE J.*, **26**, 577(1980).
15. Adschiri, T., Kojima, T. and Furusawa, T.: *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 1319(1987).
16. Tseng, H. P. and Edgar, T. F.: *Fuel*, **68**, 114(1989).
17. 박균영, 박영철, 손재익, 박원훈: 화학공학, **25**, 345 (1987).
18. 박영철, 양현수, 손재익: 에너지 R&D, **10**, 36(1988).
19. 박영철, 양현수, 손재익: 화학공학, **28**, 691(1990).
20. Lewis, J. B., Connor, P. and Murodch, R.: *Carbon*, **2**, 311(1964).
21. Armiglio, H. and Duval, X.: *J. of Chem. Phys.*, **64**, 916(1967).
22. Magne, P. and Duval, X.: *Bull. Soc. Chim.*, **5**, 1585 (1971).
23. Smith, I. W. and Tyler, R. J.: *Combust. Sci. Technol.*, **9**, 87(1974).
24. Tyler, R. J., Wouterlood, H. J. and Mulcahy, M. F. R.: *Carbon*, **14**, 271(1976).
25. Smith, I. W.: *Fuel*, **57**, 40(1978).