

무촉매 및 등온 반응조건에서 여러 가지 석탄 차의 수증기 가스화 반응특성

최영교 · 문상흠 · 이호인* · 이화영 · 이현구

서울대학교 공과대학 화학공학과, *공업화학과
(1991년 11월 1일 접수, 1992년 5월 22일 채택)

Kinetics of Non-Catalytic Steam Gasification of Various Coal Chars under Isothermal Condition

Young Kyo Choi, 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 1 November 1991; accepted 22 May 1992)

요 약

국산 무연탄, 중국산 역청탄 및 인도네시아산 갈탄으로부터 얻은 char들과 기준시료인 활성탄을 원료로 사용하여 수증기 가스화 반응을 시키고, 이들의 가스화 반응특성을 비교검토하였다. 가스화 반응은 상압하의 고정층 반응기 내에서 650-1000°C의 온도범위와 0.1-0.7 기압의 수증기 분압범위에서 행하였으며, 가스화 반응속도는 반응의 생성기체를 분석하여 구하였다. 석탄 char의 가스화 반응속도는 미반응 수축핵모델(unreacted shrinking core model)에 잘 일치하였으며, 반응속도는 char의 전환율이 5-15% 일 때 최대였고, 이 때 측정된 표면적도 최대값을 보였다. 탄화도가 낮은 탄종의 char가 저온에서 반응활성이 좋았고, 반응온도가 상승하면서 역청탄의 반응속도가 현저히 증가하였다. CO₂/CO, H₂/CO몰비와 CO생성의 활성화에너지는 탄화도가 증가할수록 감소하였다.

Abstract—Steam gasification of three different coal chars and activated carbon has been carried out in a fixed-bed reactor under the conditions of 650-1000°C and 0.1-0.7 atm of steam. Three sample coals are Korean Jangsung anthracite, Chinese Tatong bituminous and Indonesian lignite. The gasification rate, estimated from G.C. analysis of the product gases, increases initially in parallel with the surface area of the reacting char, reaching the maximum when the carbon conversion is about 5-15%. Mechanism of the char gasification is well represented by the unreacted shrinking-core model. Chars of the lower-rank coals exhibit relatively fast gasification rates at low temperatures, but the bituminous coal char shows a significant increase in the gasification rate at higher temperatures. The CO₂/CO and H₂/CO molar ratios among the products and the activation energy of CO formation decrease with increasing rank of the sample coals.

1. 서 론

공급이 불안정한 석유를 대체하여, 석탄을 에너지원

으로 활용하고자 하는 노력은 활발히 진행되어 Texaco, Exxon 등에서는 실용화된 석탄 가스화 공정들이 출현하고 있다. 특히, 수증기 석탄 가스화 방법은 심각한

Table 1. Chemical and physical analysis of coal samples

Analysis	Sample	Active carbon		Jangsung		Tatong		Indonesian	
		A ^a	B ^b	Raw coal ^c	Char ^d	Raw coal	Char	Raw coal	Char
	Coal rank	X		Anthracite		Bituminous		Lignite	
Proximate analysis (wt%)	Moisture	N/A ^e		1.1	N/A	7.0	N/A	19.4	N/A
	Volatile matter	11.0		1.0	0.6	27.2	7.9	39.1	0.4
	Fixed carbon	89.9		72.1	74.6	57.6	71.5	39.5	85.0
	Ash	0.1		25.8	24.8	8.2	20.6	2.0	14.6
Ultimate Analysis (Dry Ash Free, wt%)	Carbon	91.2	86.0	94.7	93.6	79.6	89.1	75.1	88.5
	Hydrogen	3.4	3.0	1.5	2.2	4.2	2.0	3.1	1.7
	Nitrogen	-	-	-	0.5	0.6	0.7	0.9	-
	Oxygen	5.4	11.0	3.8	3.7	14.6	8.2	20.9	9.8
Surface area N ₂ BET (m ² /g)		728	629	5.0	4.7	16.9	18.9	0.85	3.0

^a Sample before heating, ^b Sample after thermal treating (150-900°C, 5°C/min in N₂ 100 sccm), ^c Parent coal, ^d Coal char after the pyrolysis (RT-900°C, 5°C/min in N₂ 100 sccm), ^e Not appeared (Using dried sample, i.e., dry basis), ^f The samples were not analyzed for sulfur.

대기오염을 유발하는 직접 연소 방법이나 수소와 이산화탄소를 가스화 기체로 이용하는 방법들보다 환경이나 경제성면에서 유리하기 때문에 연구가 활발히 진행되어 왔다[1].

석탄-수증기 가스화의 가장 기본적인 반응은 $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ 이지만, 기상 혹은 탄소 활성점에서의 연속 혹은 병렬 반응[2]이 진행되어 CO₂, CH₄ 등의 다양한 C1 기체가 생성된다. 석탄은 탄소외에도 수소, 산소, 다양한 형태의 무기 물질, 소량의 N, S 화합물 등을 포함하고 있고, 탄화 조건에 따라 기공 등의 구조도 다르고, 동일한 시료 내에서도 불균일한 조성을 가지고 있어 반응특성 또한 다양하다[3]. 가스화 반응성은 주로 석탄 혹은 char 내의 탄소의 본질적 반응성, 무기 물질의 촉매 작용, 기공구조 등에 의해 영향을 받는다고 정설화되어 있지만[3, 4], 이들 요인들의 상대적인 중요성은 판별하기 어렵다. 탄종에 따른 물리 화학적인 성질의 차이는 반응성 뿐만 아니라, 반응 생성물도 다양하게 변화시킨다[2, 5]. 한편 동일 시료에 있어서도 가스화 속도가 반응이 진행됨에 따라 달라져서[6], 반응조건을 고려한 반응속도의 모델[7, 8]들이 제시되었다. 그러나, 이들 연구결과는 일반화하여 적용하기가 어렵기 때문에 국내외적으로 현재까지도 가스화 공정의 기초 반응기구와 반응속도식에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.

석탄의 가스화는 원탄의 열분해와 열분해된 석탄 char의 가스화를 포함하는 두 단계로 이루어지는데, 열분해는 승온속도와 열분해 최종온도에 의하여 그 특성이 결정되고 또한 열분해 속도가 char의 가스화 속도에 비하여 무척 빠르기 때문에 대개는 char의 가스화 반응이 가스화 공정전체의 율속 단계가 된다. 따라서 여러 가지

석탄으로부터 얻어진 char의 가스화 반응 특성에 대한 자료와 반응속도의 정량적 표현은 복잡한 반응계의 해석과 가스화 공정의 개발에 필수적이다.

본 연구에서는 반응성을 결정하는 주요 인자들의 상대적인 규명보다는, 우리나라의 입장에서 장차 그 활용도가 중요해질 것으로 예상되는 3종의 석탄, 즉, 국내에서 생산되는 무연탄인 장성탄, 그리고 수입유연탄 중에서 중국산 역청탄인 대동탄과 인도네시아산 갈탄에 대해 반응온도, 수증기 분압을 달리하면서 반응시켜 탄종과 반응조건에 따른 생성물의 조성과 반응속도의 변화를 관찰하였다. 원탄의 열분해에 의해 형성된 char의 반응특성을 비교하기 위하여 탄소로 이루어진 활성탄을 기준 시료로 사용하였으며, 반응속도식은 반응초기의 속도 증가 부분과 그 이후의 감소부분[9]으로 분리하여 좀더 실제의 현상에 근접한 식을 구하였다. 또한 반응 생성물의 조성분석에 의해 탄종에 따른 생성물 분포경향도 관찰하였다.

2. 실험

2-1. 시료의 제조

석탄가스화의 탄소원으로는 무기물질성분이 없는 활성탄(Fluka Co, #05120)과 국산 무연탄인 장성탄, 중국산 역청탄인 대동탄, 인도네시아산 갈탄을 사용하였다. ASTM에 따른 공업분석, CHN analyzer를 사용한 원소분석과 N₂를 흡착기체로 한 BET표면적 측정을 하여 Table 1에 시료의 기본적 물성을 실었다.

석탄의 가스화 반응은 주로 석탄의 char를 시료로 사용하여 행하였는데, 우선 원탄의 열분해 실험을 먼저

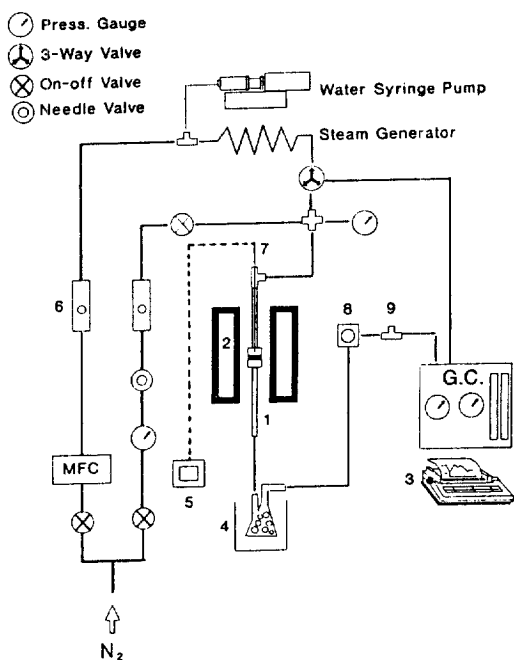


Fig. 1. Schematic diagram of gasification unit.

- | | |
|---------------------|------------------|
| 1. Reactor | 6. Flow meter |
| 2. Furnace | 7. Thermocouple |
| 3. Integrator | 8. Filter |
| 4. Cold trap | 9. Sampling port |
| 5. Temp. controller | |

행하여 char를 얻는 조건을 결정하였다[결과 및 토론 3-1 참조]. 본 실험에 이용된 char는 매회 100 g의 원탄(25 mesh 이하)을 분쇄로에 넣고, 100 sccm의 질소분위기하에서 5°C/min으로 900°C까지 승온하여 2시간 유지한 후 천천히 냉각하여 만들었다. Char는 100 mesh 이하의 크기로 분쇄하였으며, 130°C의 건조기에서 수분을 제거한 시료를 정량하여 실험에 사용하였다. Table 1에서는 이처럼 얻은 char의 원소분석과 표면적 측정의 결과도 수록하였다.

2-2. 반응장치 및 방법

석탄 char를 수증기와 반응시키기 위한 반응장치는 기화된 수증기의 주입부와 반응기 그리고 연속적으로 연결된 분석장치(GC)로 구성되어 있다(Fig. 1 참조). 운반기체 혹은 분위기 기체로 고순도(99.9%)의 질소를 사용하였는데, MnO, MS 5A filter를 통과하여 O₂와 H₂O를 제거하였다. 수증기는 syringe pump(SAGE 314B)에서 일정량으로 주입되는 3차 증류된 물을 tube의 외벽에 감긴 열선에 의해 기화시켜서 만들었다. 증류수의 급격한 기화에 의한 반응기 내의 압력변화를 줄이기 위

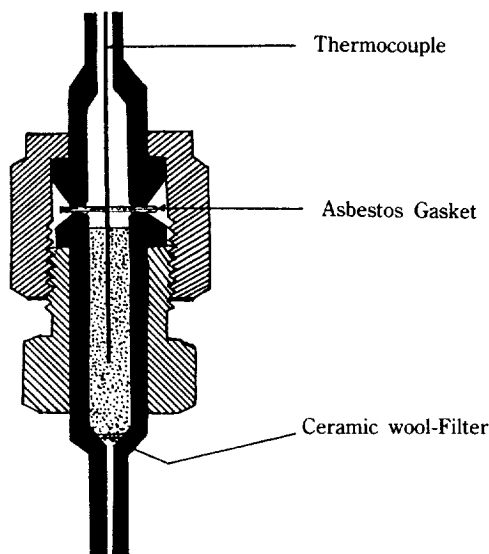


Fig. 2. Reactor assembly made of Cajon Union.

해 주입부의 tube는 나선형으로 7회정도 휘어 충분한 공간을 두었다. 수증기의 분압은 물의 주입량을 변화시키고 상압하에서 N₂와의 기상혼합비를 바꿈으로서 원하는 압력으로 조절하였다. 반응기는 Cajon사의 SS 316재질의 VCR 1/2"을 사용하여(Fig. 2 참조) 반응 후 반응기 벽에 남은 회분층을 제거하기가 용이하도록 만들었다. 반응기의 재질에 의한 촉매 작용을 보기 위해 석영(quartz)으로 만든 반응기에서 동일한 조건으로 반응시켜 비교하였는데, 전환율과 생성기체 조성의 차이가 별로 없는 것으로 보아 가스화 반응에 대한 반응기 내부면의 촉매효과는 없거나 아주 작은 것으로 판단된다.

측정온도와 실제 반응온도와와의 차이를 줄이기 위하여 열전대(C.A. 1/8")는 반응기 내부에 장치하여 시료면과 닿게 하였다. 반응기 후반에는 시료의 유출을 방지하기 위해 filter를 설치하였다. 미반응된 수증기를 응축시키기 위해, pyrex로 만든 원뿔형 응축기를 사용하였는데, 냉각효율을 증가시키고 dead volume을 줄이기 위해 응축기 내부에 작은 유리구슬을 넣었다. 수증기와 생성기체는 각각 반응기 도입부와 반응기 후반에 설치된 6-port sampling valve로 채취하여 GC(Yanaco G 1800)로 분석하였으며, Scotty II 분석가스(alltech associate)를 이용하여 구한 정량계수를 사용하여 정량하였다. 생성기체의 조성을 알면 일정 유량으로 흐르는 inert carrier(N₂)를 기준으로 하여 각 기체 성분의 생성속도를 측정할 수가 있다.

시료량은 활성탄 0.50 g, 석탄 char 1.00 g으로 하였

다. 건조된 시료를 정량하여 반응기에 넣고 질소분위기하에서 서서히 가열하여 200°C까지 승온시킨 후 30분정도 유지하여 시료 내의 수분과 공기를 제거하였다. 그 후 반응온도까지 10°C/min으로 일정하게 승온시킨 후 원하는 반응온도에 도달하면, 미리 정상상태의 농도로 만든 수증기와 질소의 혼합기류를 반응기로 유입시켜 반응을 시작하였다. 반응은 석탄이 완전히 전환될 때까지 계속되며, 생성물의 분석은 평균 5분정도마다 행하여 분석의 오차를 줄였다. 반응온도는 700-1000°C의 범위로 하였고, 수증기 분압은 0.1-0.7기압의 범위로 하였다.

2-3. 반응결과와 해석

반응 후 생성된 기체는 H_2 , CO , CO_2 , CH_4 이었는데, 이 기체의 분석을 통하여 반응특성을 해석하였다. 시료 내의 탄소의 전환율은 생성된 C1기체($CH_4 + CO_2 + CO$)의 총량으로부터 구할 수 있다. 즉, 시간에 따른 기체생성을 곡선(예 : Fig. 5)에서 아래 면적을 적분하면 그 시간까지 발생한 기체의 총량을 구할 수 있고, 탄소성분을 포함한 기체(CO , CO_2 , CH_4)들의 총량에서 탄소(C)만의 질량을 합하여 반응 전 시료 내에 존재하는 탄소의 양으로 나누면 전환율(X_c)이 된다. 이를 식으로 표시하면 다음과 같다.

$$X_c = \frac{\sum W_{ci}}{W_{co} - W_{-i}} \quad (1)$$

여기서

W_{co} : CHN분석에 의해 결정된 반응 시료 내에 존재하는 탄소의 양(g)

W_{-i} : 반응 온도까지 승온시에 열분해에 의한 손실량(g)

$\sum W_{ci}$: 발생한 기체 중에서 탄소 성분의 총량(g)

X_c : 탄소 전환율(-)

2-4. 외부물질전달의 영향

반응기체의 총유량을 변화시키면서 실험하여 외부물질전달 저항의 영향을 본 결과, 총유량이 변하더라도 반응속도가 거의 변하지 않으므로[인도네시아탄의 char를 900°C, $P_{H_2O} = 0.48$ 기압에서 반응시키는 경우에 총 유량(ml/min)=115, 71일 때 초기반응속도(min^{-1})=0.00741, 0.00733로서 거의 유사함] 본 실험의 조건에서는 외부물질전달의 영향이 반응속도에 거의 영향을 주지 않음을 알 수 있었다.

3. 결과 및 토론

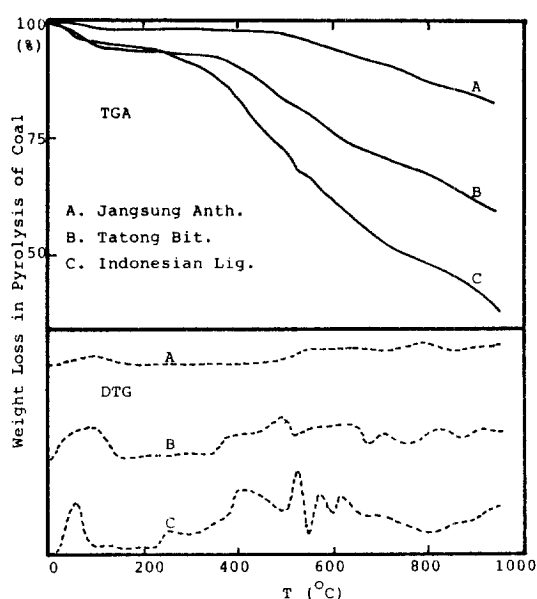


Fig. 3. Weight loss of sample coals during TGA and DTG (Heating Rate=10°C/min).

3-1. 석탄시료의 열분해 특성

실험에 사용된 원탄의 열분해 특성을 보기 위해, TGA (Thermal Gravimetric Analysis), DTG(Differential Thermal Gravimetry) 실험과 생성기체분석을 하였다. 질소분위기하에서 승온율 10°C/min로 일정하게 온도를 상승시키면서 원탄 1g의 중량감소를 관찰하여 Fig. 3에 백분율 기준으로 표시하였고, 이 때 발생하는 기체를 분석하여 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 3의 결과에서 보면 모든 석탄의 경우에 공통적으로 100-150°C의 범위에서 무게감소가 관찰되는데, 이는 주로 수분감량에 의한 것이다. 인도네시아탄의 경우 250°C에서 감량이 시작되어 400°C에서 600°C 전후까지 매우 큰 감량속도를 보인 이후 서서히 감량속도가 줄어들었다. 대동탄의 경우에는 이보다 높은 온도인 350°C에서 감량이 시작되어 500-700°C에서 최대의 속도를 보였다. 장성탄은 수분 증발 후 무게가 비교적 일정하다가 500°C에서 서서히 중량이 감소하였다. 이러한 감량곡선을 Fig. 4에 나타난 생성기체의 분석결과와 비교해 볼 때, 800°C 전까지는 메탄의 생성량이 비교적 많은 점으로 보아 낮은 온도에서는 수소 및 탄화수소의 휘발이 주로 일어남을 알 수 있다. 특히 탄화도가 낮은 석탄일수록 저온에서 휘발이 일어나며 총 휘발량이 크다.

한편, 800°C 이상에서는 다시 감량속도가 약간 증가함을 관찰할 수 있는데(Fig. 3 참조), 이 경우에는 메탄의 생성이 거의 없는 것으로 보아(Fig. 4), 휘발분에 의한 감

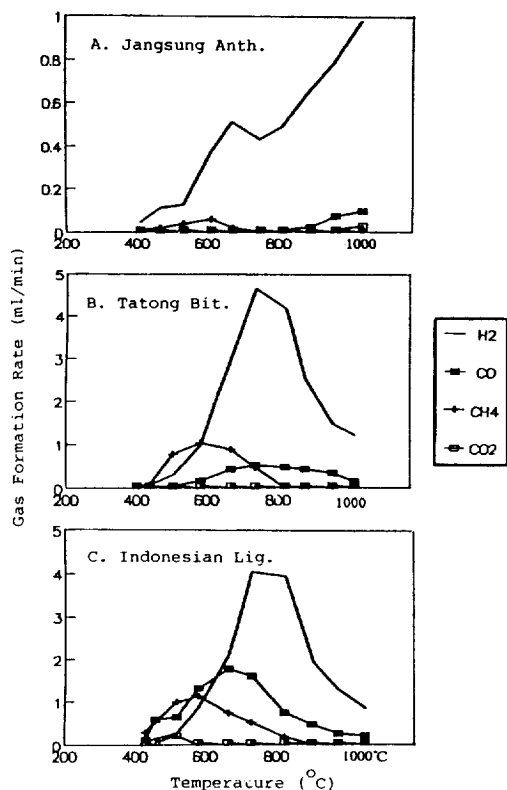


Fig. 4. C₁ gas production during pyrolysis of sample coals (Heating Rate=10°C/min).

량이 아니라 석탄모암에서 상대적으로 약한 결합이 깨어지면서 기화하여 생기는 감량에 의한 것으로 보인다. Fig. 4A에서 900°C 전후의 CO피크의 증가가 이를 뒷받침한다. 역청탄(Fig. 4B)에서는 감량은 계속되지만 메탄이 감되지 않고 수소발생율도 감소하는 것으로 보아 C1 이상의 비교적 안정된 분자량이 큰 물질로 분해되고 있음을 알 수 있다. 결론적으로 말해서, 열적으로 불안정한 휘발분을 제거하고 안정된 char의 특성을 얻기 위해서는 900°C까지의 온도상승이 요구되고 그 이상의 고온에서는 char의 탄소수율이 감소함을 알 수 있다. 따라서 수증기-가스화 반응에 사용될 시료를 얻기 위하여는 각 원탄을 900°C까지 5°C/min으로 저온상승시켜 char를 얻었다. 또한 탄화도가 낮은 탄종일수록 CO, CO₂의 발생량이 많은 것으로 보아, 탄화도가 낮은 탄종에 산소함량이 높음을 알 수 있다. 전체 C1기체의 수율도 장성탄, 대동탄, 인도네시아탄의 순으로 증가하였다.

Table 1에서 원탄과 열분해를 거친 char의 물성을 비교하면 표면적과 탄소함량에 있어서 탄종별로 다른 증감을 보이고 있다. 무연탄에서는 열분해 전보다 표면적이 약간

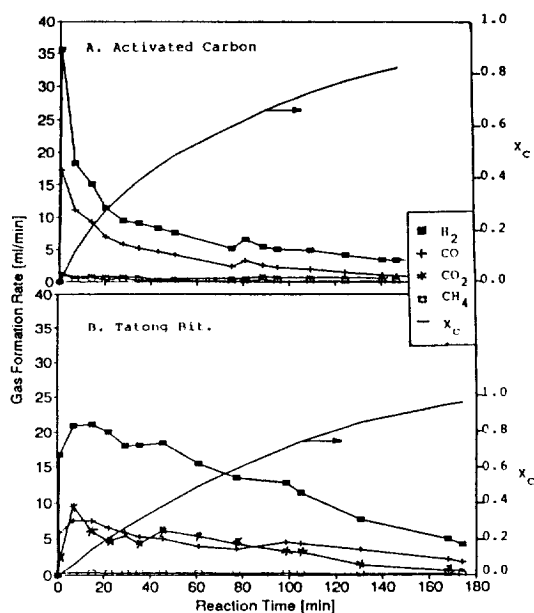


Fig. 5. Production of gases in steam-char gasification of different carbon species ($T=900^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}=0.5\text{ atm}$, X_c in the figure denote conversion).

감소하였고, 원소 분석에 의한 탄소(C)함량도 다소 감소하였다. 이에 반해 역청탄은 표면적이 약간 증가하였으며 갈탄은 탄소함량과 표면적이 현저하게 증가하였다. 무연탄의 경우, 고온에서 열분해시에 휘발물의 분해와 방출로 인해서 기공이 형성되는 것보다는 입자끼리의 엉김에 의해 절대 표면적이 감소하고 열분해에 의해 모암으로부터의 탄소성분이 함수성성분으로 분해되어 나오므로 탄소의 함량은 조금 감소하게 되는 것 같다. 반면에 역청탄과 갈탄의 경우에는 이러한 입자끼리의 점결보다는 입자 내에 다량으로 존재하는 휘발분의 발생에 의해 내부기공이 생성되며, 또한 휘발분이 제거되면서 비교적 안정한 탄소 원으로 구성된 모암만이 남게 되어, 표면적이 증가하는 것 같다. 갈탄이 역청탄에 비해 표면적의 증가 경향이 뚜렷한 것도 위의 설명을 보충하여 준다.

3-2. 가스화 반응속도

3-2-1. 활성탄과 석탄 char의 특성 비교

Fig. 5(A)는 시간에 따른 활성탄의 반응곡선으로서 반응시작 후 6분정도에 기체 생성물의 생성속도가 최고에 도달한 후 급격히 감소하였다. 한편, 대동탄 char의 경우 [Fig. 5(B)]에는 반응시작 후 14분정도에서 각 반응 생성물의 생성율이 최고에 도달한 후 서서히 감소하였다. 생성물 분포를 보면 활성탄은 주로 H₂와 CO를 생성하는데 비하여, 대동탄에서는 H₂와 CO외에도 CO₂가 상당량 생

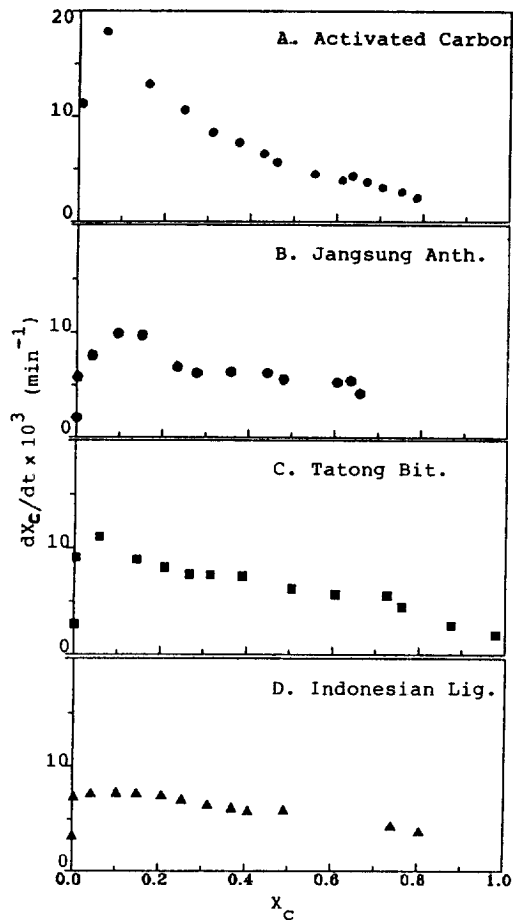


Fig. 6. Variation in the steam-char gasification rates with conversion ($T=900^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}=0.5\text{ atm}$).

성되고 있다.

활성탄과 대동탄의 초기 반응특성의 차이는 내부기공 구조의 영향으로 생각된다. 기공구조가 비교적 발달하고 표면적이 넓은 활성탄은 수증기와 반응할 수 있는 초기의 반응 표면적이 크므로 초기의 반응 활성이 크고, 상대적으로 미세한 기공들을 가지지 못한 석탄 char는 초기에는 천천히 전환된다. 이에 대하여는 다음의 3-2-2항에서 좀더 상세히 설명하겠다.

3-2-2. 탄소의 전환율에 따른 반응속도의 변화

Fig. 6에는 각 시료의 시간에 따른 전환율의 변화곡선 즉, 반응속도($\Delta X_c/\Delta t$)를 전환율에 따라 나타내었다. 반응속도는 초기에 급격히 증가한 후 단조감소하였는데, 반응속도의 최대점은 $0.05 \leq X_c \leq 0.15$ 근처일 때 나타났다. 이 결과는 전환율에 따른 반응속도의 최대치가 $X_c=0.1$ 일 때 나타난다는 Lee[10]와 Hippo 등[11]의 결과와 일치한다. 한편, 장성탄의 경우에는 다른 시료에 비해 반응전반에

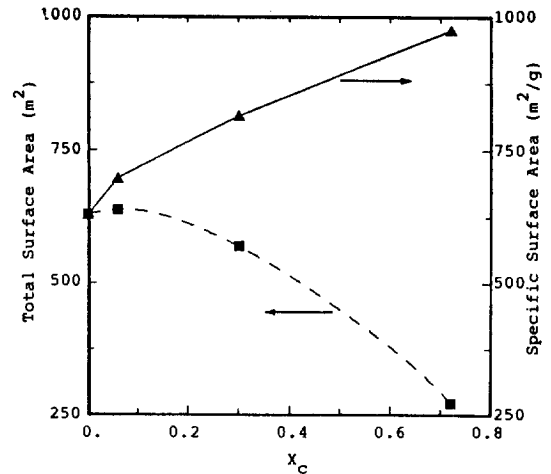


Fig. 7. Variation in the total and specific surface areas of activated carbon with conversion ($T=900^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}=0.5\text{ atm}$).

걸쳐 데이터의 편차율이 큰데 이는 시료 중에 회분이 가장 많고 또한 이들의 성상분포가 불균일하기 때문인 것으로 보인다.

이와 같이 반응속도가 초기에 증가하다가 전환율이 0.05-0.15에서 최대를 보인 후, 반응 후반으로 갈수록 감소하는 것은 총 반응 표면적의 변화에 기인한다. 즉, 반응의 초기에는 시료 내의 미세구조속으로 반응물인 수증기가 들어가면서 반응에 참여하는 반응 표면적이 증가하다가, 반응이 어느 정도 진행되면 탄소의 가스화로 인해 총 표면적은 감소하게 된다.

이를 확인하기 위하여 활성탄을 반응중간단계에서 급냉하여(약 $-300^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 미반응된 시료의 표면적을 측정하고 SEM촬영을 하였다. Fig. 7에서 보면 미반응 시료무게 당의 표면적을 나타내는데, 비표면적은 반응시작 후 급격한 증가를 보인 후 반응이 계속됨에 따라 완만히 증가한다. 한편, 반응하고 남은 탄소량을 비표면적과 곱하여 총 표면적을 구하면 총 표면적은 반응시간 후 약간 증가하였다가 감소함을 보여주고 있다. 이 전환점은 활성탄에 관한 Fig. 6(A)의 전환점과도 잘 일치하고 있다. Fig. 8은 반응 중간 단계에서의 SEM 관찰 사진으로서 반응전(A)에는 표면에 기공이 없이 큰 입자끼리 붙어 있다가, 반응 초기(B)에는 표면에 주름이 가면서 미세한 기공을 형성하고, 반응이 진행되면서(C, D) 주름과 기공이 더 발달함을 알 수 있다. 이와 같이 기공의 발달로 비표면적은 증가하나 가스화로 인한 탄소량의 감소로 총 표면적은 감소하게 된다.

시간에 따른 전환율 변화($\Delta X_c/\Delta t$), 즉, 반응속도를 구하여 $(1-X_c)$ 에 대하여 log-log plot을 하면 가스화 반응

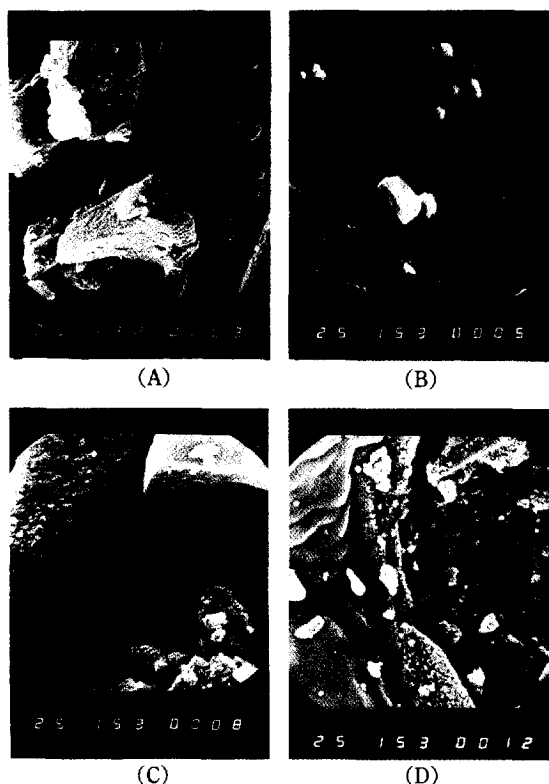


Fig. 8. SEM photographs of activated carbon before and during gasification ($T=900^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}=0.5\text{ atm}$).
(A) $X_c=0.0(\times 5000)$, (B) $X_c=0.07(\times 15000)$, (C) $X_c=0.3(\times 15000)$, (D) $X_c=0.73(\times 15000)$

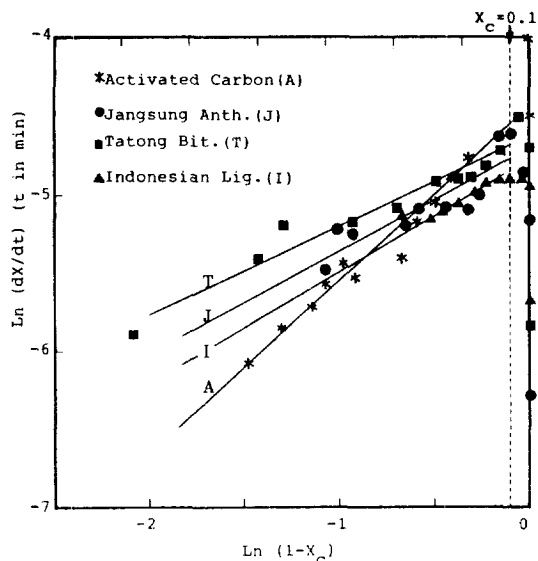


Fig. 9. Log-log plot of the gasification rates with respect to conversion ($T=900^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}=0.5\text{ atm}$).

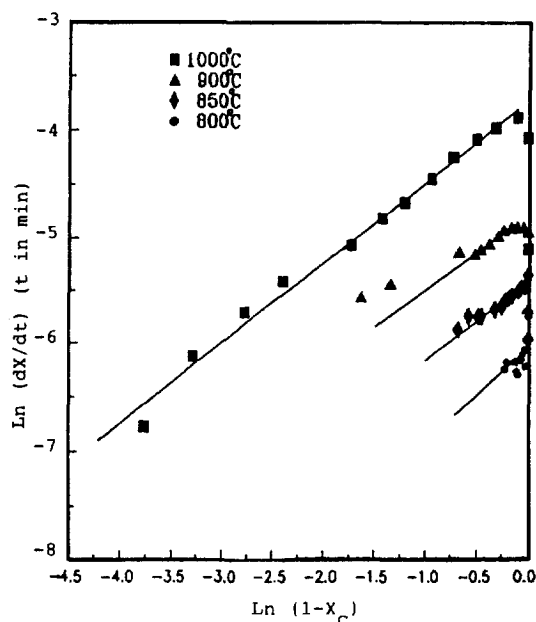


Fig. 10. Changes in the gasification rates with temperature (Sample=Indonesian lignite, $P_{\text{H}_2\text{O}}=0.5\text{ atm}$).

속도의 미반응 탄소의 양에 대한 반응차수를 구할 수 있다. Fig. 9는 900°C 에서의 반응속도를 이와 같이 plot한 것으로서 반응속도는 반응초기에 급격히 증가한 후 천천히 감소함을 알 수 있다. 반응초기의 속도증가부분을 제외하고 $X_c=0.1$ 이후의 속도를 취하여 미반응 탄소의 양에 대한 의존차수(n)를 구하였다. 즉, 활성탄과 대동탄의 경우에는 $X_c=0.1-0.8$, 장성탄의 경우에는 $X_c=0.1-0.6$, 인도네시아탄의 경우에는 $X_c=0.1-0.4$ 인 범위에서 각각 데이터를 취하여 n 값을 구했는데, $n(\text{활성탄})=1.11$, $n(\text{장성탄})=0.66$, $n(\text{대동탄})=0.57$, $n(\text{인도네시아탄})=0.72$ 의 값이 각각 얻어진다. 즉, 활성탄의 경우에는 1, 석탄 char의 경우 2/3에 근사함을 알 수 있다. 반응후반의 기율기 편차율이 큰 까닭은 회분층의 상대적인 증가에 의한 확산 저항의 변화 혹은 시료 중에 포함된 무기물에 의한 촉매 작용 때문으로 생각된다.

온도를 바꾸었을 때의 반응속도의 변화를 Fig. 10에 나타내었는데, 반응온도가 올라갈수록 초기반응속도($X_c=0.1$ 이하)는 증가하였지만, 미반응 탄소의 양에 대한 의존성은 변하지 않음을 알 수 있다.

3-2-3. 미반응 수축핵 모델

고체-기체간의 반응특성을 설명하는 반응모델 중에서 체적모델(volumetric reaction model[7])은 미반응 고체의 양에 대한 반응차수가 1이고, 한편 미반응 수축핵 모델(unreacted shrinking-core model[3])은 화학반응이 율속인 경우에 반응차수가 2/3이다. 앞에서 보인 Fig. 9의 결

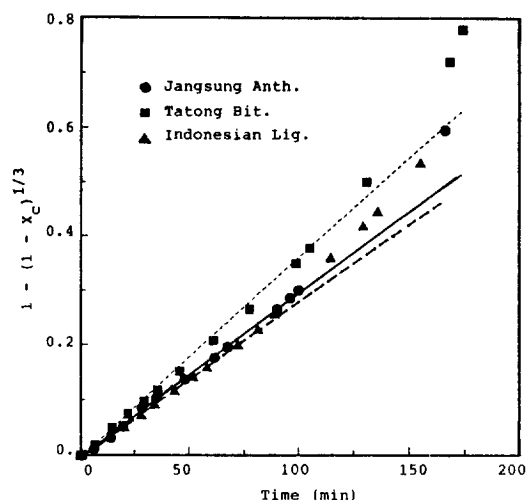


Fig. 11. Evaluation of the unreacted shrinking-core model for steam-gasification of coal chars ($T=900^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}=0.5 \text{ atm}$).

과에 의하면 활성탄의 가스화 반응은 내부기공이 발달하여 수증기가 입자의 전영역에 균일하게 접촉하여 반응하는 체적모델로 볼 수가 있으며, 반면에 석탄 char들은 반응표면적이 점진적으로 감소하는 미반응 수축핵 모델로 근사시킬 수 있다.

석탄 char의 시간에 따른 반응특성이 미반응 수축핵 모델에서 화학반응이 율속인 경우와 일치하는 지를 알아보기 위해 Fig. 11에 보인 것과 같이 Y축의 값, $[1 - (1 - X_c)^{1/3}]$ 을 가스화 시간에 대하여 도시하였더니, 실험데이터들이 이론적인 직선과 비교적 잘 일치하였다. 여기서 직선의 기울기(τ)는 완전 전환시간을 나타내는데, 900°C , $P_{\text{H}_2\text{O}}=0.48 \text{ atm}$ 의 반응조건에서 장성탄, 대동탄, 인도네시아탄의 τ 값이 각각 334, 272, 305분이었다. 따라서, 대동탄, 인도네시아탄, 장성탄의 순서로 char의 반응속도가 감소함을 알 수 있다. 이것은 Fig. 9에 나타난 탄종별 반응속도의 순서와도 일치한다. 일반적으로 석탄의 반응성은 탄화도가 증가함에 따라 감소하는 것으로 알려졌으나 여기에 관찰된 결과는 반드시 이같은 경향과 일치하지 않는다. 그 이유로서는 여러 가지가 있겠으나 Table 1의 표면적 결과로 미루어 볼 때 대동탄은 표면적 차이로 인하여 반응성이 크다고 볼 수 있다. 그러나 장성탄과 인도네시아탄의 경우에는 표면적외에도 시료의 다른 특성이 가스화 반응성에 영향을 주는 것으로 보인다.

3-2-4. 반응속도식의 해석

앞서도 설명한 바와 같이 가스화 반응속도는 전환율에 따라 변화하였으며, 특히, Fig. 10에서처럼 온도를 올리거나 수증기 분압을 증가시키면 초기의 반응속도($X_c=0.1$

이하)는 증가하지만, 최대 반응속도를 보인 이후의 반응속도변화는 반응조건에 관계없이 비슷한 경향으로 감소하였다. 반응속도가 급격히 증가하는 초기의 반응속도를 반응온도와 수증기 분압의 함수로 표시하고, 그 이후의 반응속도변화는 미반응 탄소량의 함수로 표시하여 전체의 반응속도식을 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$R_c = \frac{dX_c}{dt} = R_i(1 - X_c)^N \quad (2)$$

$$R_i = A \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^n \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (3)$$

식 (2)와 (3)을 합하면 식 (4)와 같으며, 이 식을 시간에 따라 적분하면 주어진 시간에서의 전환율을 나타내는 식 (5)가 얻어진다.

$$R_c = \frac{dX_c}{dt} = A \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^n \cdot \exp(-E_a/RT) \cdot (1 - X_c)^N \quad (4)$$

$$\frac{1 - (1 - X_c)^{N+1}}{A \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^n \cdot \exp(-E_a/RT) \cdot (N+1)} = t \quad (5)$$

R_c : 가스화 반응속도(min^{-1})

R_i : 초기 반응속도(min^{-1})

N : 미반응 탄소량에 대한 반응차수

n : 수증기 분압에 대한 반응차수

E_a : 반응 활성화 에너지(kcal/mol)

A : 빈도인자(Pre-exponential factor)

실험결과로부터 R_c 는 시간에 따른 전환율 곡선에서 $X_c=0.1$ 까지의 시간에 대한 평균기울기로부터 결정할 수 있다. 이 때 결정된 R_c 는 그 반응에 있어서 최대의 반응속도를 나타내는데, 동일한 반응조건에서 $\pm 10\%$ 미만의 차이를 보이므로 각 반응조건에서의 신뢰할 만한 반응속도로 볼 수 있다.

반응속도식[식 (3)]의 상수값들을 구하기 위해, 등온반응에서 수증기 분압을 변화시키고, 등압 반응에서 온도를 변화시키며 실험하였다. 즉, 초기반응속도(R_i)를 구하여 수증기 분압에 대한 의존차수(n), 그리고 반응의 활성화 에너지(E_a)를 구하였으며, 그 결과들은 Table 2에 정리하였다. Table 2에서 보면, 반응의 활성화 에너지는 인도네시아탄(29 kcal/mol), 대동탄(24 kcal/mol), 장성탄(18 kcal/mol)의 순서로 감소하였는데, 이는 탄화도가 증가하는 순서와 같다. 수증기 분압에 대한 반응차수는 장성탄(2.2), 인도네시아탄(1.2), 활성탄(0.8), 대동탄(0.7)순으로 감소하였다. 기존의 실험결과와 비교하면 활성화 에너지는 활성탄을 사용하여 Ar분위기에서 가스화 반응실험을 한 Chin[12] 등의 35 kcal/mol 보다 낮게 관찰되었다. 한편, 빈도인자(pre-exponential factor)의 값을 수증기 분압에 대한 반응차수(n) 값이 시료에 따라서 다른 경우와

Table 2. Parameter values of gasification rate[Eq. (4)]

Parameter	Reaction order ^a with respect to $1-X_c$, N [-]	Reaction order with respect to P_{H_2O} , n [-]	Activation energy E^* [kcal/mol]	Pre-exp factor ^a	
Sample				A ¹	A ²
Jangsung	0.6	2.2	18	104	43
Tatong	0.5	0.7	24	488	608
Indonesian	0.7	1.2	29	7252	6261
Activated carbon	1.1	0.8	23	570	660

^aMean value of each condition, ¹Dimension changes depending on n, ²Values assuming that n=1

Table 3. Gas composition of activated carbon-steam gasification

Gasification condition	Gas for-mat'n rate	H ₂ ¹ Vol%	CO ¹ Vol%	CO ₂ ¹ Vol%	CH ₄ ¹ Vol%
700°C P _{H₂O}	2.1	70.5	23.7	4.6	1.2
800	3.4	61.3	31.2	5.5	2.0
900 0.5 atm	19.2	58.4	35.5	4.1	2.0
T 0.1	5.0	61.6	32.7	4.7	1.0
900°C 0.5	19.2	58.4	35.5	4.1	2.0
0.65	37.9	55.8	38.4	4.4	1.4

¹X_c=0.2-0.4

n=1로 고정시킨 경우에 대하여 각각 구하여 Table 2에 표시하였는데, 두 가지 경우에 거의 같은 경향을 보임을 알 수 있다.

3-3. 생성기체의 분포

3-3-1. 활성탄의 가스화

활성탄의 가스화 반응실험을 먼저 행하여 회분의 영향이 없을 때의 생성물조성을 보았다. Table 3에는 탄소 전환율(X_c)이 0.2에서 0.4일 때의 총 기체 생성속도와 기체 조성물비의 평균한 값을 나타내었다. 반응의 주 생성물은 H₂, CO이었으며, 10% 미만의 CO₂와 소량의 CH₄이 생성되었다.

반응온도를 증가시키면 전체 기체 생성율은 증가하였고, 그 중 CO의 선택도가 증가하였지만 CO₂의 조성비는 감소하고 수소의 조성비가 감소했음을 볼 수 있다. 또한 수증기 분압이 증가함에 따라 전체 기체 생성율도 증가하였고, CO의 조성비도 조금 증가하였으며, 수소의 조성비는 약간 감소하였다. 수증기의 분압이 증가하면 2차 기상반응인 shift반응을 거쳐 CO₂가 생성될 확률이 증가하는데, CO의 조성비가 조금씩 증가하고, CO₂의 조성비는 변화가 없거나 감소하는 것으로 보아 CO₂가 기상에서의 shift반응에 의하기 보다는 탄소 표면 혹은 기상과의 경계면에서의 반응에 의하여 생성되는 것으로 볼 수 있다. 한편, Fujikawa 등[2]과 Kayembe와 Pulsifier[13]는 CO₂가 생성되는 반응으로서 CO + H₂O → CO₂ + H₂로 진행되는 shift반응 외에도 표면탄소의 활성점이 직접 두 분자의 물

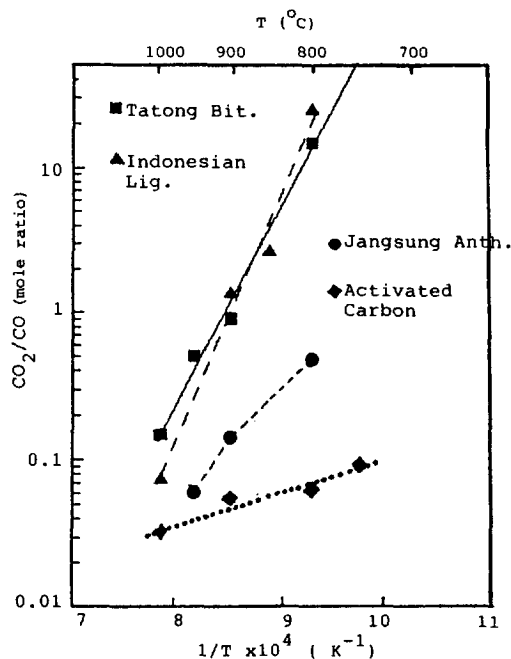
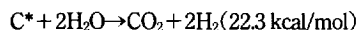


Fig. 12. Changes in the CO₂/CO product mole ratio with temperature.

과 반응하여 CO₂를 생성하는 아래의 반응경로도 존재한다고 주장하였다.



따라서, 이들의 주장이 적용된다면 고온에서 CO와 CO₂가 동시에 증가하는 현상도 가능하다. 그러나, Table 3의 결과에서 800°C, 0.5기압의 경우에 CO₂의 조성이 5.5%로 크게 나타난 것은 측정오차 탓으로 보인다.

3-3-2. 석탄 Char의 반응

석탄 char를 수증기 가스화하여 생성기체를 분석한 결과, 활성탄에서와 같이 H₂, CO, CO₂가 주로 생성되었고, CH₄는 1 vol% 미만으로 생성되었다.

생성기체의 조성은 화학평형에 의해 결정되는 것인데, 석탄은 탄화수소와 금속성분의 화합 혹은 혼합물이어서 반응의 진행에 따라 평형은 변화하므로 이들에 대한 정

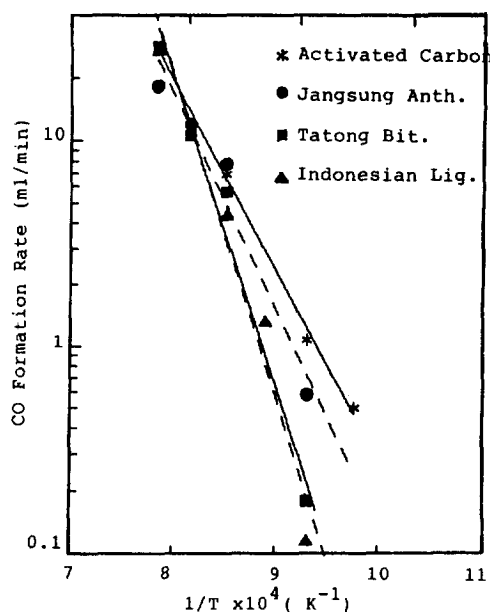


Fig. 13. Arrhenius plot of the CO production rate versus temperature.

량적 해석은 매우 어렵다. 그래서 어느 정도 일정한 조성 값을 가지고 있는 범위, 즉, 탄소의 전환율이 0.2-0.4일 때의 평균 CO_2/CO 물비를 온도에 따라 도시하였다. Fig. 12에서 보면 유연탄과 갈탄의 경우에는 CO_2/CO 물비가 클 뿐만 아니라 온도증가에 따라 급격히 감소하는 반면에, 활성탄이나 무연탄의 경우에는 CO_2/CO 물비가 작고 온도증가에 따른 감소율도 비교적 완만하다. 탄화도가 다른 시료들간의 이같은 특성에 따라 반응온도가 1250°C인 경우에는 탄종에 관계없이 CO_2/CO 물비가 거의 같아질 것을 예측할 수 있다.

탄화도가 높은 탄종에서 CO가 많이 생성되는 원인을 알아 보기 위하여 여러 온도에서의 CO의 발생속도를 Arrhenius plot을 한 결과가 Fig. 13에 표시되었다. 이 때의 CO생성율은 전환율이 어느 정도 일정한 값을 가지는 $X_r = 0.2-0.4$ 의 값을 평균한 것이다. 이 결과에서 보면, CO생성의 활성화 에너지는 활성탄이 42 kcal/mol로 제일 작고, 장성탄(47 kcal/mol), 대동탄(68 kcal/mol), 인도네시아탄(71 kcal/mol)의 순서로 증가하였다. 즉, 탄화도가 높은 장성탄이 대동탄에 비해 CO를 생성하는데 더 낮은 활성화에너지를 필요로 하므로 CO생성이 비교적 잘 진행된다고 볼 수 있다. 참고로 Chin[12] 등이 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ 기압일 때 얻은 활성화 에너지는 활성탄이 22 kcal/mol로 제일 낮았고, Miura[14] 등의 실험에서는 석탄 char(Wallarah coal)의 값이 65 kcal/mol 정도로서 이 연구의 결과와 대략 일치하는 경향이다.

탄종에 따른 생성 기체 조성의 차이가 발생할 수 있는 요인으로는 char 구성원소의 화학적 조성, 기상 반응 영역을 제공하는 미세 기공 구조 등이 가능한데, C와 H로만 이루어지고 기공이 발달된 활성탄에서 CO_2 가 상대적으로 적게 생성되는 것으로 보아 char 내의 화학적 조성에 기인한 것으로 생각된다. Char 내에는 상당량의 금속염과 산소화합물이 존재하고 있는데, 이 중 회분이 CO_2 생성의 선택도를 증가시킬 가능성도 있으나, 기존의 실험결과를 살펴보면[15], 회분의 원소 중 가장 주요한 촉매활성을 가졌다고 알려진 K와 Na염을 증가시킬수록 오히려 CO의 선택성이 증가되는 것으로 보아, 회분의 촉매작용 때문은 아닌 것으로 판단된다.

따라서, 이는 탄화 상태에 따라 모양에 여러 가지 형태로 존재하는 격자산소의 영향이라고 볼 수 있다. Table 1에서 제시한 바와 같이 탄화도가 낮은 탄종에는 산소함량이 많은데 이들 산소화합물이 미시적 반응기구 내에서 중요한 역할을 한다고 볼 수 있다. 즉, 이 산소화합물은 생성된 CO를 더욱 산화시켜 CO_2 로 전화시키는 작용을 하는 것으로 생각된다. Fung과 Kim[16]은 석탄 char의 반응성이 원탄의 산소함량과 지수함수적인 비례관계를 갖는다고 보고하였는데, 이런 실험결과가 산소함량이 높은 시료에서 CO_2 생성이 많이 되는 것을 직접적으로 증명하지는 못하지만 함유 산소가 중요한 역할을 한다는 것을 말해준다.

4. 결 론

국산 무연탄인 장성탄, 중국산 역청탄인 대동탄 및 인도네시아산 갈탄으로부터 얻은 char들과 촉매효과를 무시할 수 있는 순수한 활성탄을 시료로 사용하여 고정상 반응기에서 수증기 가스화 반응을 수행하여 반응특성과 속도론적 고찰을 하였다. 초기 반응속도를 구하여 온도와 수증기 분압에 대한 의존성을 구하고 탄소농도에 대한 반응차수를 구하여 반응속도식을 결정하였다. 반응특성과 생성기체 분석을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 반응에 이용될 char를 제조하기 위해 열분해를 한 결과 활성탄과 무연탄은 탄소 함량과 표면적이 감소하였고, 역청탄과 갈탄은 탄소함량과 표면적이 증가하였는데, 이 경향은 탄화도가 낮은 탄종에서 현저하였다.

(2) 석탄 char의 반응속도는 미반응 수축핵 모델로 묘사할 수 있었고, 활성탄은 체적모델에 근사하였다. 가스화 반응속도는 char의 전환율이 0.1전후에서 최대를 나타내었다. 이 전환율에서 전체 표면적도 최대를 보이는 것으로 보아 표면적 변화가 반응속도 변화에 밀접한 관계를 가짐을 알 수 있었다.

(3) 탄화도가 낮은 석탄의 char가 저온에서 반응활성이

좋았고, 고온으로 상승하면서 역청탄의 반응속도가 증가하였다. 탄화도가 낮은 탄종의 char가 CO₂/CO, H₂/CO 물비가 높았으며, CO생성의 활성화 에너지는 탄화도가 증가할수록 감소하였다.

감 사

이 연구는 동력자원부에서 주관하는 대체에너지 기술 개발 사업의 연구결과입니다. 그 동안의 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Wen, W. Y.: *Catalysis Reviews-Sci. and Eng.*, **22**, 1(1980).
2. Fujikawa, K., Hayashi, A., Tanaka, H., Kanazuka, T., Kanno, T. and Kodera, T.: *Applied Catalysis*, **50**, 199 (1989).
3. Miura, K., Hashimoto, K. and Silveston, P. L.: *Fuel*, **68**, 1461(1989).
4. Kasaoka, S., Sakata, Y. and Tong, C.: *Int. Chem. Eng.*, **25**, 160(1985).
5. Hashimoto, K., Miura, K. and Xu, J. J.: *Fuel*, **65**, 489 (1986).
6. Sha, X. Z., Kyotani, T. and Tomita, A.: *Fuel*, **69**, 1564 (1990).
7. Wen, W. Y.: *Ind. Eng. Chem.*, **60**, 34(1968).
8. Gavalas, G. R.: *AIChE J.*, **26**, 577(1980).
9. Adschir, T. and Furusawa, T.: *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 1313(1987).
10. Lee, I. C.: *Korean J. of Chem. Eng.*, **4**(2), 194(1987).
11. Hippo, E. J., Jenkins, R. G. and Walker, P. L.: *Fuel*, **58**, 338(1979).
12. Chin, G., Kimura, S., Tone, S. and Otake, T.: *Int. Chem. Eng.*, **224**, 346(1984).
13. Kayembe, N. and Pulsifier, A. H.: *Fuel*, **55**, 211(1976).
14. Miura, K., Aimi, M., Nouto, T. and Hashimoto, K.: *Fuel*, **65**, 407(1986).
15. Yuh, S. J. and Wolf, E. E.: *Fuel*, **62**, 252(1983).
16. Fung, D. P. C. and Kim, S. D.: *Fuel*, **63**, 1197(1984).