

## 저등급 석탄, Wood Chip, Petroleum Coke의 수증기 가스화반응 Kinetics 연구

공수진\* · 주쉬에안\* · 김양진\* · 송병호\*<sup>†</sup> · 양 원\*\* · 문웅식\*\*\* · 변윤섭\*\*\*

\*군산대학교 화학공학과

573-701 전북 군산시 미룡동 산 68

\*\*한국생산기술연구원

331-825 충청남도 천안시 서북구 입장면 홍천리 35-3

\*\*\*마이크로사이언스텍(주)

441-811 경기 수원시 권선구 고색동 958 수원첨단벤처밸리 1004호

(2009년 10월 18일 접수, 2009년 11월 3일 채택)

## A Kinetic Study of Steam Gasification of Low Rank Coal, Wood Chip and Petroleum Coke

Sujin Gong\*, Xueyan Zhu\*, Yangjin Kim\*, Byungho Song\*<sup>†</sup>, Won Yang\*\*, Woongsig Moon\*\*\* and Yoonseop Byoun\*\*\*

\*Department of Chemical Engineering, Kunsan National University, San 68, Miryong-dong, Gunsan, Jeonbuk 573-701, Korea

\*\*Korea Institute of Industrial Technology, 35-3 Hongcheon-ri, Ipjang-myeon, Cheonan-si, Chungnam 330-825, Korea

\*\*\*Micro Science Tech Co., Ltd., 1004 Venture Valley, 958 Gosaek-dong, Gwonseon-gu, Suwon-si, Gyeonggi 441-811, Korea

(Received 17 October 2009; accepted 3 November 2009)

### 요 약

발열량이 낮은 저등급 석탄이나 황함량이 많은 petroleum-coke는 그 이용이 제한적이지만 공급이 풍부하여 잠재력이 큰 에너지원이므로, 가스화공정에 적용하여 고급연료인 수소나 액체연료를 생산할 수 있다. 본 연구에서는 상압의 열칭 반응기(thermobalance)에서 wood chip, 저등급 석탄인 갈탄, 역청탄, 무연탄, pet-coke의 수증기 가스화 반응특성을 조사하였다. 가스화 온도 600~850 °C, 수증기 분압 30~90 kPa의 범위에서 조업변수들이 가스화반응속도에 미치는 영향을 조사하였다. 기체-고체 반응모델로서 modified volumetric reaction model을 적용하여 가스화반응의 거동을 묘사하고 가스화공정에 필수적인 kinetic 정보를 도출하였다. 저등급탄인 갈탄과 바이오매스인 wood chip은 휘발분 함량도 높고 비교적 높은 가스화반응속도를 보여 가스화반응공정에 적합한 연료이다. Arrhenius plot으로부터 활성화에너지는 wood chip, 갈탄, 역청탄, 무연탄, pet-coke에 대해 각각 260.3, 167.9, 134.6, 82.2, 168.9 kJ/mol로 구해졌다. 각 연료에 대하여 수증기 가스화반응의 반응차수를 결정하였으며, 가스화공정 설계의 기초데이터로서 겉보기 반응속도식을 제시하였다.

**Abstract** – Lignite of low rank coal and petroleum coke of high sulfur content can be high potential energy sources for coal gasification process because of their plentiful supply. The kinetic study of steam gasification has been performed in an atmospheric thermobalance with wood chip, lignite, bituminous, anthracite, pet-coke. The effects of gasification temperature(600~850 °C) and partial pressure of steam(30~90 kPa) on the gasification rate have been investigated. The modified volumetric reaction model was applied to the experimental data to describe the behavior of carbon conversion and to evaluate the needed kinetic parameters. Lignite and wood chip with high volatile content showed high average gasification rates comparing to other fuel and thus they might be proper fuel for gasification processes. The activation energies for wood chip, lignite, bituminous, anthracite, and pet-coke through Arrhenius plot were found to be 260.3, 167.9, 134.6, 82.2, 168.9 kJ/mol, respectively. The expression of apparent reaction rates for steam gasification of various chars have been proposed as basic information for the design of coal gasification processes.

Key words: Coal, Petroleum Coke, Wood Chip, Steam Gasification, Thermobalance, Kinetics

### 1. 서 론

석탄은 세계적으로 매장량이 풍부하여 석유를 최우선적으로 대체하게 될 에너지원이다. 석탄을 고온에서 수증기나 산소같은 산화성

기체와 반응시키면 저열량의 가연성 기체연료를 얻을 수 있는데, 이는 가스터빈을 구동시켜 높은효율로 전기를 생산할 수 있으며(IGCC: Integrated gasification combined cycle), 보일러나 킬른에 보조연료로 사용하거나 남아프리카 공화국 SASOL사처럼 Fisher-Tropsch 반응을 통하여 수소나 액체연료를 생산할 수 있다. 최근의 석탄관련 키워드는 IGCC, CTL(Coal to Liquid), 고도연소기술(Advanced combustion technology), 그리고 CCS(carbon capture & storage)이

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: bhsong@kunsan.ac.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 KAIST 김상돈 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

다[1].

현재 산업체에서 사용하는 석탄 중에 갈탄과 아역청탄이 저등급 석탄에 속하는데, 세계적으로 고르게 분포되어 있지만 높은 수분 함량과 자연발화 가능성으로 인해 활용이 많이 되고 있지 않다. 저등급탄을 활용하기 위해서는 Hyper coal 공정같은 회분제거기술[2]을 사용하거나, Exxon 촉매가스화 공정[3]처럼 촉매를 사용하여 공정의 효율을 높여야 한다. 석탄의 가스화는 크게 두 가지 단계로 구분할 수 있다. 첫 번째로 석탄이 가열되면 석탄내 휘발성분(가스, 타르)이 급속히 빠져나오게 되는데 이를 탈휘발화(devolatilization) 단계라고 한다. 수분과 휘발분이 빠져나가고 탄소와 재(ash)만 남겨진 석탄을 좌(char)라고 한다. 두번째 단계로 좌는 수증기 가스화 반응에 참여한다. 좌 내의 탄소가 환원성 분위기에서 수증기와 반응하면 CO와 H<sub>2</sub>가 주성분인 합성가스(syngas)가 생성된다.



탄소 중 일부는 산화되어 CO, CO<sub>2</sub>를 내면서 열을 방출하게 되고, 수증기-가스변환반응(water gas shift reaction)을 통해서 H<sub>2</sub>O의 일부가 수소로 변환된다. 석탄으로부터 높은 열량을 갖는 기체연료나 화학연료를 생산하는 석탄가스화 반응을 설계, 개발하기 위하여는 석탄 좌-수증기 가스화 반응의 속도론적 해석이 필수적이다. 열중량법(thermogravimetry)을 이용한 가스화 반응의 연구는 현재까지 광범위하게 수행되어 오고 있다. 석탄은 그 종류가 워낙 다양하며, 각각의 좌들은 다른 거동을 보인다. 다시 말하자면, 좌는 그 석탄의 조성에 따라 성질이 결정되므로, 가스화반응은 석탄의 종류에 따라 크게 다를 수 있다. 따라서 본 연구에서는 세 가지 석탄(갈탄, 역청탄, 무연탄), petroleum-coke, wood chip에 대하여 반응온도, 수증기분압에 따른 가스화반응의 거동을 조사하여 수증기 가스화반응 kinetic 정보를 도출하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 연료의 분석치

본 연구에 사용된 다섯가지 연료 - 갈탄, 역청탄, 무연탄, pet-coke, wood chip에 대한 원소 분석 및 공업분석치를 Table 1에 나타냈다. 저등급탄인 갈탄은 수분과 휘발분이 많은 것을 알 수 있으며 발열량도 가장 낮다. 바이오매스 wood chip과 거의 같은 성질을 보이는

Table 1. Ultimate and proximate analysis of fuel samples

	Wood chip	Lignite	Bituminous	Anthracite	Pet-coke
Ultimate analysis (daf*)					
C	50.63	64.11	81.56	92.38	87.42
H	6.40	4.57	5.07	3.22	3.35
N	0.00	0.55	1.67	1.22	1.03
S	0.00	0.03	0.49	0.36	6.84
O**	42.97	30.74	11.21	2.82	1.36
Proximate analysis					
Mositure	19.20	11.56	2.29	1.17	1.36
Volatile	47.28	44.16	15.71	9.36	13.17
Fixed Carbon	10.87	36.22	49.69	60.80	81.00
Ash	22.65	8.06	32.31	28.67	4.47
HHV, kcal/kg	4,445	5,433	7,864	8,462	8,313

\*Dry and ash free base

\*\*by difference, HHV: higher heating value calculated by Dulong's formular

데, 이는 목질계바이오매스가 퇴적되어 이탄(peat), 갈탄(lignite)으로 변화된다는 사실로 설명된다. Wood chip을 제외한 모든 연료들은 탄소 함량이 60% 이상을 보이고 있으며, 특히 무연탄과 pet-coke는 탄소함량이 85%를 넘고 있어 수증기 가스화반응에 필요한 연료 탄소분은 충분하다고 간주할 수 있다. 또한 연료 내 수소의 함량은 모두 5% 미만으로 적게 나타났으며, 황 함량은 석탄의 경우 모두 0.5% 이하로 나타나 저유황석탄이라 말할 수 있다. 하지만 pet-coke는 황 함량이 6.35%로 매우 높은 수치를 보여주고 있다. 따라서 가스화공정 후단의 오염물질 제거공정에서 세가지 석탄은 부하가 적게 걸릴 것이지만, pet-coke는 연속공정에서 과부하가 걸릴 것이므로, 후단부 공정에 대하여 상세한 분석과 설계가 필요할 것이다. 질소 함량은 대부분 1% 내외로 연료들 간에 별 차이가 없다.

### 2-2. 실험장치

본 연구에서 사용된 열천칭반응기(thermobalance)의 개략도를 Fig. 1에 보였다. 열천칭반응기는 크게 가스주입부, 반응기, 전자저울, 측정부로 구성되어 있다. 반응기는 내경 0.055 m, 높이 1.0 m의 스테인레스 스틸 파이프로 제작되었으며, 그 외부에는 3 kW의 전기가열기가 장착되어 있다. 반응기 상부의 전자저울 하부에는 Ni-Cr 선을 통하여 100 mesh 316 SUS 망으로 제작된 샘플 바스켓이 달려있으며 반응기 부분의 상부에 위치한 해치를 통하여 시료를 장

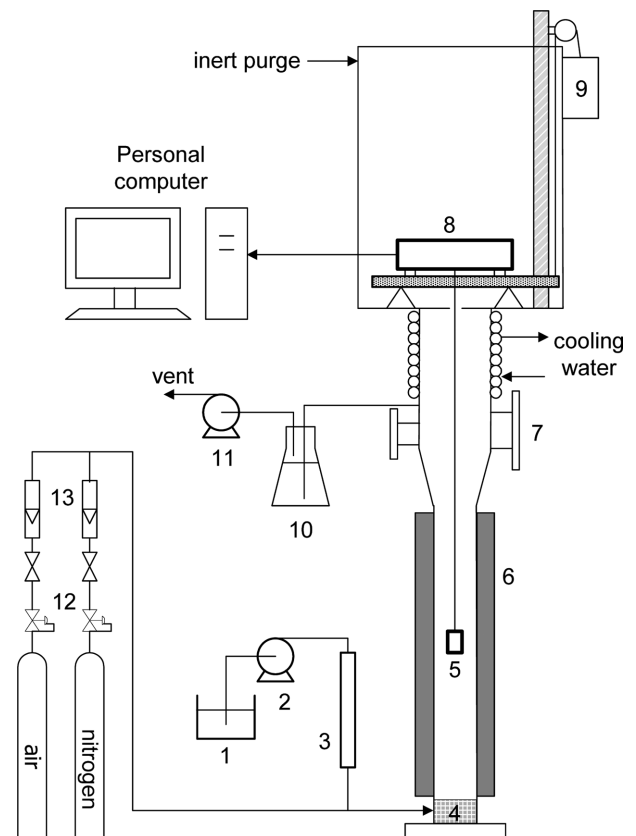


Fig. 1. The schematic diagram of thermobalance reactor.

1. Distilled water
2. Micro pump
3. Steam generator
4. Gas preheater
5. Sample basket
6. Electric heater
7. Hatch
8. Electrical balance
9. DC motor and winch assembly
10. Cold trap
11. Vacuum pump
12. Gas regulator
13. Flow meter

착, 탈착할 수 있다. 시료의 질량변화는 전자저울의 수치신호를 개인용컴퓨터로 받아 기록된다. PC 모니터에는 그 질량 값과 함께 질량 변화의 그래프가 보여진다. 반응기 온도는 샘플 바스켓 아래 5 mm 위치에 설치된 K-type 열전대로 측정된다. 미량펌프로 공급되는 물은 수증기 발생기를 통과하면서 수증기로 바뀐 후 반응기 하부로 주입된다. 수증기 발생기는 길이 1 m의 1/4 SUS 튜브 외부에 가늘고 유연한 열선테이프를 감아서 제작하였으며, 튜브 외벽의 온도를 130°C로 유지하였다. 질소 및 공기는 유량계를 통과한 후 반응기 하부로 스팀과 함께 주입한다.

### 2-3. 실험방법

실제 가스화기로 투입된 연료는 연료주입부 부위에서 열분해가 급격하게 일어나고, 생성된 최는 가스화기 내에서 연소 혹은 가스화 반응에 참여하게 된다. 그러므로 본 실험에서는 가스화반응기에서와 같은 환경을 모사하기 위하여 별도로 최를 제조하지 않았으며, 열천칭반응기 내에서 열분해를 시켜 최를 제조한 후 가스화 반응을 순차적으로 수행하였다. 우선 열천칭반응기 내에 일정량의 질소를 흘린다. 반응기를 가열하여 원하는 반응온도에 도달하면 해치를 열고 샘플 바스켓에 0.4~0.9 g의 석탄을 장착한다. 시료입자간의 물질 전달과 열전달 저항을 피하기 위해 시료의 평균직경을 조절하였다. 석탄 입자는 매우 작아서, 시료 사이에서 나타나는 이동저항은 본 연구 조건에서 무시할 수 있다[4]. 전자저울을 하강시켜 샘플 바스켓을 반응기의 중앙부에 위치시킨다. 이 때 시료에 잔류하는 수분과 휘발분이 방출되면서 초기 무게 감량이 일어난다. 10~20분이 흐른 후 질량 변화가 더 일어나지 않으면, 최만 남아있는 상황이므로 수증기를 미리 정해진 분압으로 반응기 하부로 주입하여 최를 가스화한다. 가스화반응이 진행되면서 최 내의 탄소가 반응하면 질량감소가 이루어지며 일정시간 이후에는 질량이 일정해진다. 이 때 수증기를 차단하고 공기를 유입시켜 미반응 최를 완전히 연소시켜 최분의 질량을 측정한다. 이를 통해 ash의 양을 알 수 있다. 시료의 무게감량은 3초 단위로 컴퓨터에 받아 저장하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. Gas-Solids Reaction Models

가스화 반응속도를 정량적으로 계산하고, 반응성을 비교분석하기 위해 문헌상에 제시된 기-고체 반응모델들을 사용하였다. 가스화반응에서 탄소전환율은 식 (1)과 같이 정의된다.

$$X = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_{ash}} \quad (1)$$

여기서,  $W_0$ 는 초기시료의 질량,  $W_{ash}$ 는 미반응 시료를 완전 연소시켜 남은 최분의 질량이며,  $W$ 는 현재 시료의 질량이다. 비균일(heterogeneous) 기-고체 반응에 대해 Wen[5]이 제시한 shrinking core model과 Ishida와 Wen[6]이 제시한 volumetric reaction model을 살펴본다. 반응 시간과 전환율의 관계를 화학반응이 율속단계일 때 shrinking core model을 적용하면 식 (2)로, volumetric reaction model을 사용하면 식 (3)으로 나타낼 수 있다. 한편 Kasaoka 등[7]은 volumetric model을 기본으로 하되, 전환율에 따른 속도변화를 고려하여 modified volumetric reaction model을 제시하였다. 전환율식은 식 (4)로 얻어진다.

본 연구에서는 예비실험을 통해 modified volumetric reaction model이 전환율곡선을 잘 표현하는 것으로 나타났기 때문에 반응속도를 정량적으로 계산하기 위해 식 (4)의 전환율식을 사용하였다.

$$\psi t = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{\beta}} \quad (2)$$

$$\Omega t = -\ln(1 - X) \quad (3)$$

$$\alpha t^{\beta} = -\ln(1 - X) \quad (4)$$

여기서  $\psi$ ,  $\Omega$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ 는 최의 물리화학적 성질, 온도, 가스화제 등에 관련된 무차원 상수이며, 시간-전환율 데이터로부터 구해질 수 있다. 식 (4)의 양변에 자연로그를 취하면,

$$\beta \ln t = \ln[-\ln(1 - X)] - \ln \alpha \quad (5)$$

여기서  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 최소자승법을 이용하여 전환율 데이터로부터 구할 수 있다. 시료 내에 남아 있는 고정탄소의 질량당 가스화 반응속도는 전환율에 따라 변하는데, 이를 specific reaction rate로 정의한다.

$$k_s(X) = \frac{1}{1 - X} \frac{dX}{dt} \quad (6)$$

식 (4)를 대입하면 modified volumetric model에서 얻어지는 specific rate는 다음과 같다.

$$k_s(X) = \alpha^{1/\beta} \cdot \beta [-\ln(1 - X)]^{(\beta-1)/\beta} \quad (7)$$

Specific rate는 X에 따라서 일정하지 않기 때문에 반응성을 비교하기 위해서 어떤 기준이 필요하게 되므로 최의 평균반응속도(average reaction rate)를 아래와 같이 정의하였다.

$$k = \int_0^1 k_s(X) dX \quad (8)$$

최의 수증기 가스화반응의 반응속도는 보통 다음식으로 표현할 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X)^n \quad (9)$$

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (10)$$

여기서  $k$ 는 속도상수이며,  $n$ 은 고체반응물에 대한 반응차수이다. 식 (10)과 같이 온도의 의존도를 나타내고 있는 속도상수는 Arrhenius plot으로부터 빈도인자(frequency factor)  $k_0$ 와 활성화에너지를 구하여 얻어진다. Arrhenius plot에 사용되는 각 조건에서의 반응속도상수  $k$ 는 식 (8)로 구해진다.

### 3-2. 조업 조건의 영향

수증기 분압이 수증기 가스화 반응의 최 전환율에 미치는 영향을 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 수증기 가스화 반응에서 온도를 850 °C로 일정하게 준 다음 수증기분압을 0.3~0.9 atm으로 변화시켰다. 반응 초기에는 반응전환율 속도가 빠르다가 반응 후 반부로 갈수록 그 속도가 느려진다는 것을 알 수 있다. 또한 수증기 분압이 0.3~0.9 atm으로 증대됨에 따라 더 높은 전환율 곡선을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 하나의 예로 pet-coke 최의 경우, 시간 200 분에서의 전환율을 살펴보면, 분압이 0.3 atm일 때는 전환율이 50% 정도로 낮으나, 분압이 0.9 atm으로 증가됨에 따라 전환율은 100%에 도달한다. 즉, 수증기 분압이 반응속도에 큰 영향을 미친다는 것

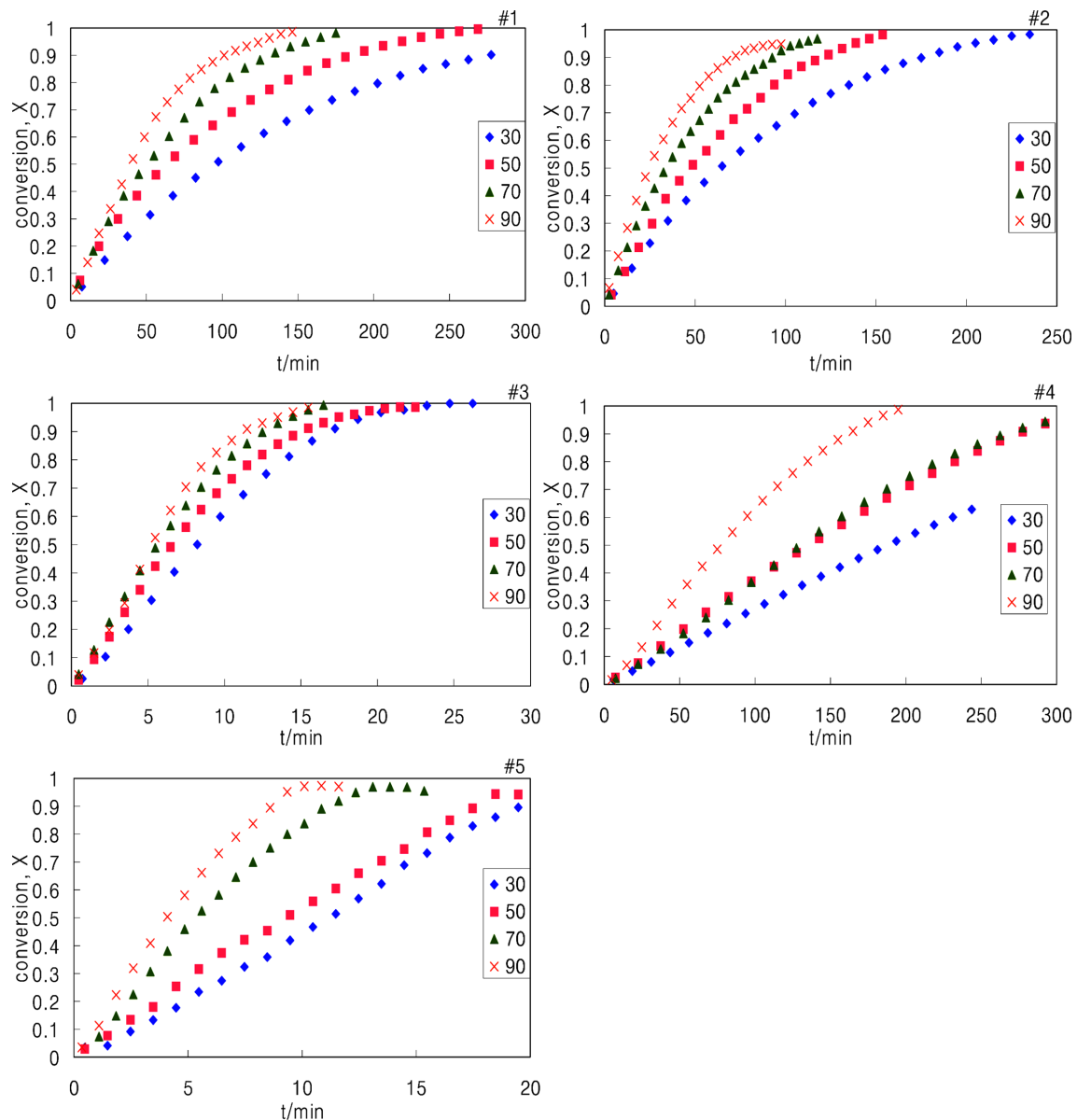


Fig. 2. Effect of partial pressure of steam on the gasification rate of chars from anthracite(#1), bituminous(#2), lignite(#3), pet-coke(#4) and woodchip(#5) ( $T=850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

을 알 수 있다. 반응에 걸리는 시간을 살펴보면, 수증기 분압이 0.3 atm일 때는 lignite, wood chip을 뺀 나머지 석탄의 경우는 250분 이상이 걸리지만 수증기분압이 0.9 atm인 조건에서는 200분 내로 반응이 완결된다. 결과적으로 높은 수증기 분압이 가스화 반응에 유리하다 할 수 있겠다. 그러나 lignite는 수증기의 분압의 변화에 따른 전환율곡선의 차이가 크게 두드러지지 않은 것으로 보아 수증기 분압의 영향이 비교적 적은 것으로 볼 수 있겠다.

반응 온도가 수증기 가스화 반응에 미치는 영향을 조사하기 위해 네 가지 반응 온도 600, 700, 800, 850 °C에서 석탄, pet-coke, wood chip의 가스화 반응을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 그림에서 뚜렷이 알 수 있는 것은 온도가 높을수록 더 높은 가스화 속도와 더 높은 탄소 전환율이 얻어진다는 것이다. 물론 이는 수증기 가스화 반응이 흡열 반응이기 때문이다. 결국 상기 실험 결과들로부터 반응온도, 수증기 분압이 높을수록 더 높은 가스화 반응 속도를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

### 3-3. 연료의 종류

연료 종류가 가스화 반응의 전환율에 미치는 영향을 알아보았으며 그 결과를 Fig. 4, 5에 나타냈다. 네 가지 반응온도에서 얻어진 전환율 곡선을 Fig. 4에, 석탄들 사이에 반응속도 차이를 보다 명확하게 나타내기 위하여 전환율에 따른 specific rate의 거동을 Fig. 5에 보였다. Specific rate의 계산은 modified volumetric model에 근거하여 식 (7)로 계산된다. 전환율이 증가함에 따라 specific rate는 변화하는데, 그 변화는 시료의 종류나 조업조건에 따라 다양하게 나타날 수 있다. 반응이 비교적 높은 온도에서 이루어지면, 좌를 통한 반응 가스의 확산저항이 증가될 수도 있는데, 이 경우 반응속도는 감소하게 된다. 한편, 더 높은 온도는 고체 입자내 기공을 확장시키게 될 수 있다. 그래서 그 측정된 좌의 specific rate는 샘플 질량 0.3~0.9 g 범위 내에서 비교적 일정한 것으로 나타났다. Specific rate는 갈탄 > wood chip > 역청탄 > 무연탄 > pet-coke 순으로 높게 나타난다. 무연탄과 pet-coke는 그 차이가 미세하게 나타나고 있다. 반

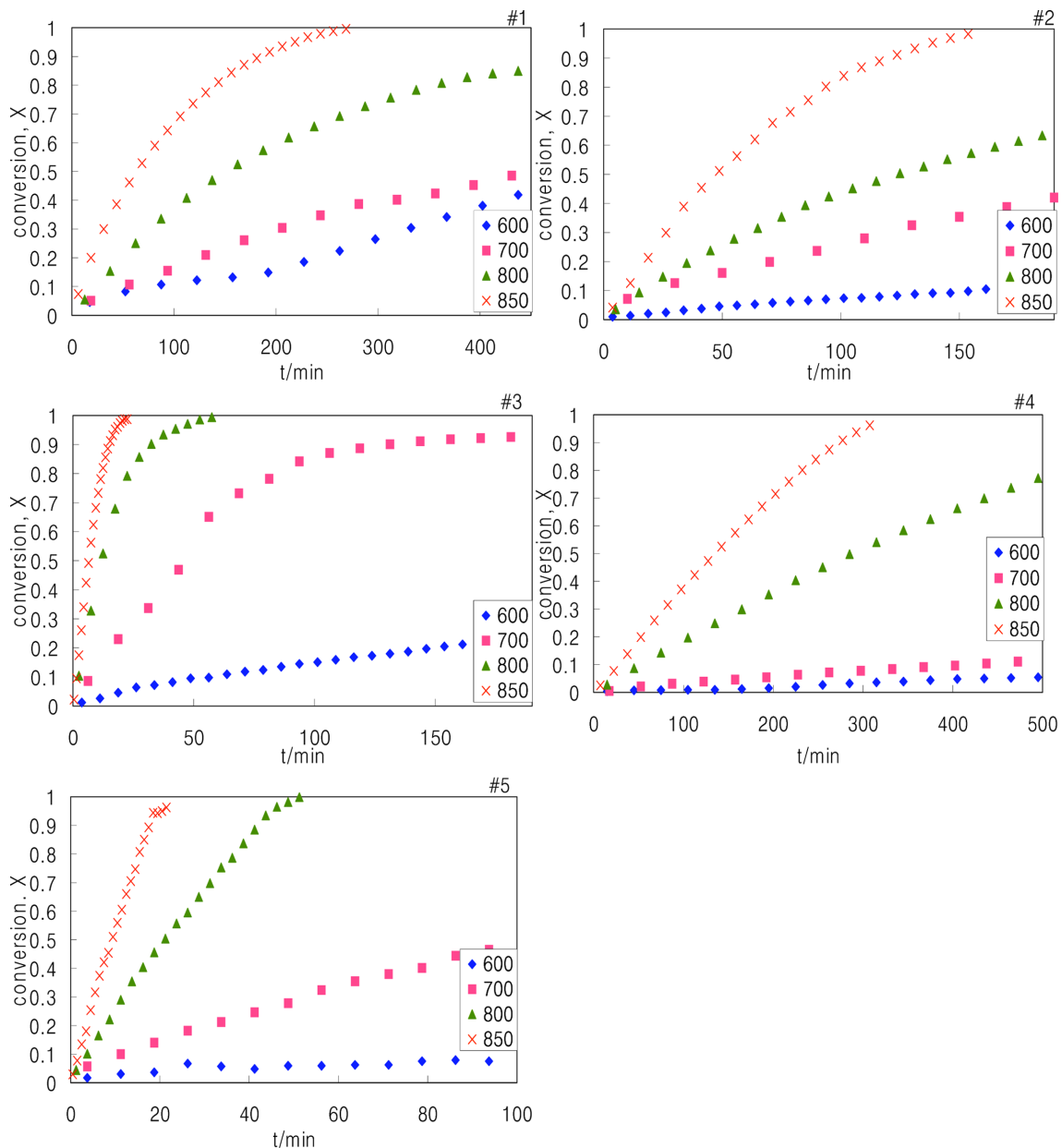


Fig. 3. Effect of temperature on the gasification rate of chars from anthracite(#1), bituminous(#2), lignite(#3), pet-coke(#4) and woodchip(#5) ( $P_{H_2O}=0.5$  atm).

응 초기에는 pet-coke가 좀 더 높은 specific rate를 나타내지만 반응이 진행됨에 따라 그 차이는 거의 없어진다.

### 3-4. 활성화에너지

다섯가지 최의 수증기 가스화반응에 있어서 반응온도에 따른 반응속도(평균반응속도; 식 (8))를 나타낸 Arrhenius plot을 Fig. 6에 보였다. 이는 수증기분압 0.5 atm에서 수행된 실험 데이터이다. 반응온도에 따른 반응속도 데이터를 가지고 1차 회귀를 수행하면 직선으로 표현할 수 있는데, 이 직선의 기울기로부터 주어진 최의 가스화반응에 대한 활성화에너지를 얻게 된다. 다양한 조건에서 수행된 최의 가스화반응에 대한 kinetic 인자들, 즉 평균반응속도, 활성화에너지, 빈도인자를 Table 2에 정리하였다. wood chip의 활성화에너지는 260.34 kJ/mol, 빈도인자는  $1.19 \times 10^{13} \text{h}^{-1}$ 으로 구해졌다. 갈탄의 활성화에너지는 167.87 kJ/mol, 빈도인자는  $6.04 \times 10^8$ 으로 구해

졌다. 역청탄의 활성화에너지는 134.57 kJ/mol, 빈도인자는  $1.68 \times 10^6$ 으로 구해졌다. 무연탄의 활성화에너지는 82.24 kJ/mol, 빈도인자는  $3.47 \times 10^3 \text{h}^{-1}$ 으로 구해졌다. Pet-coke의 활성화에너지는 168.97 kJ/mol, 빈도인자는  $2.74 \times 10^7$ 로 구해졌다. 한편, Jang[8]의 실험에서는 석탄 최의 활성화에너지가 99.3 kJ/mol로 얻어졌으며, Lee[9]는 페타이어를 750~900 °C, 수증기분압 25~61 kPa 조건에서 가스화한 경우 활성화에너지 51.1 kJ/mol을 보고하였다. Kayembe와 Pulsifer [10]는 석탄의 수증기가스화반응에서 활성화에너지가 60~310 kJ/mol 범위에 있다고 제시하였다. 이와 같은 문헌상의 활성화에너지 값들을 살펴볼 때, 본 연구에서 사용된 다섯가지 최들의 활성화에너지 값은 적절한 범위에 포함되고 있다고 할 수 있다.

### 3-5. 반응차수

다섯가지 최의 수증기 가스화반응에 있어 수증기분압에 따른 평

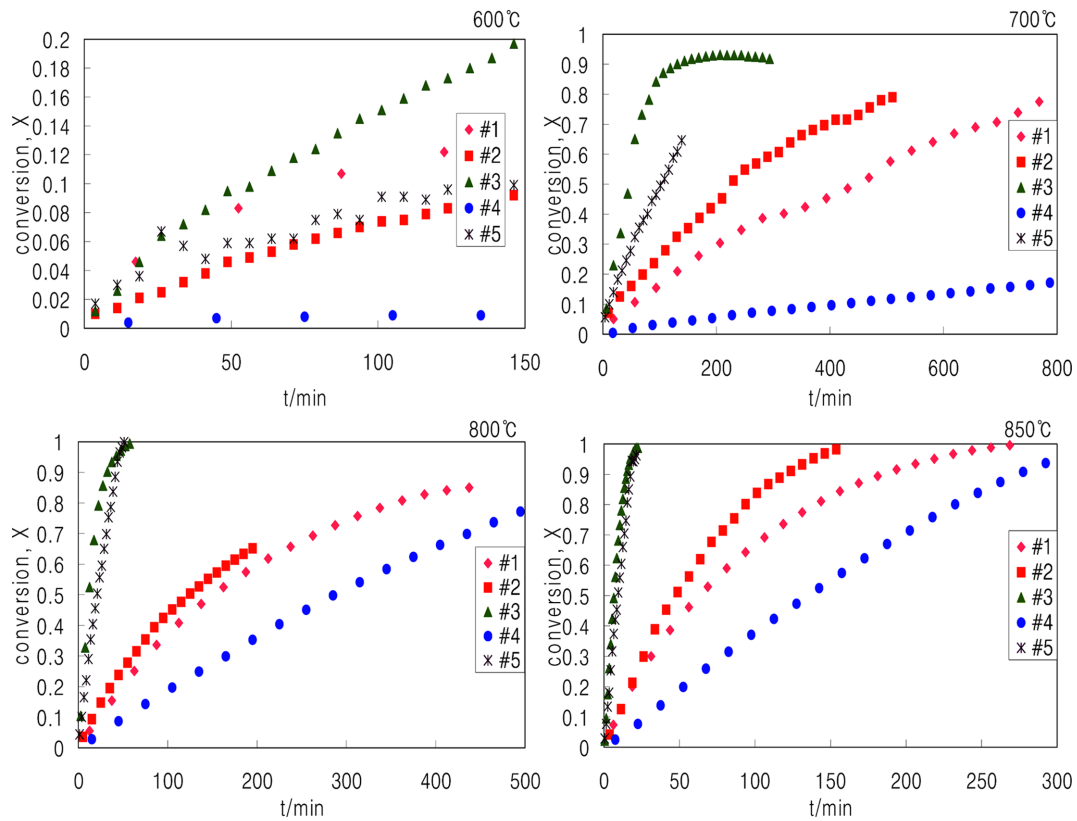


Fig. 4. Carbon conversion vs. time for the steam gasification of chars from anthracite(#1), bituminous(#2), lignite(#3), pet-coke(#4) and woodchip(#5) at various temperatures ( $P_{H_2O}=0.5$  atm).

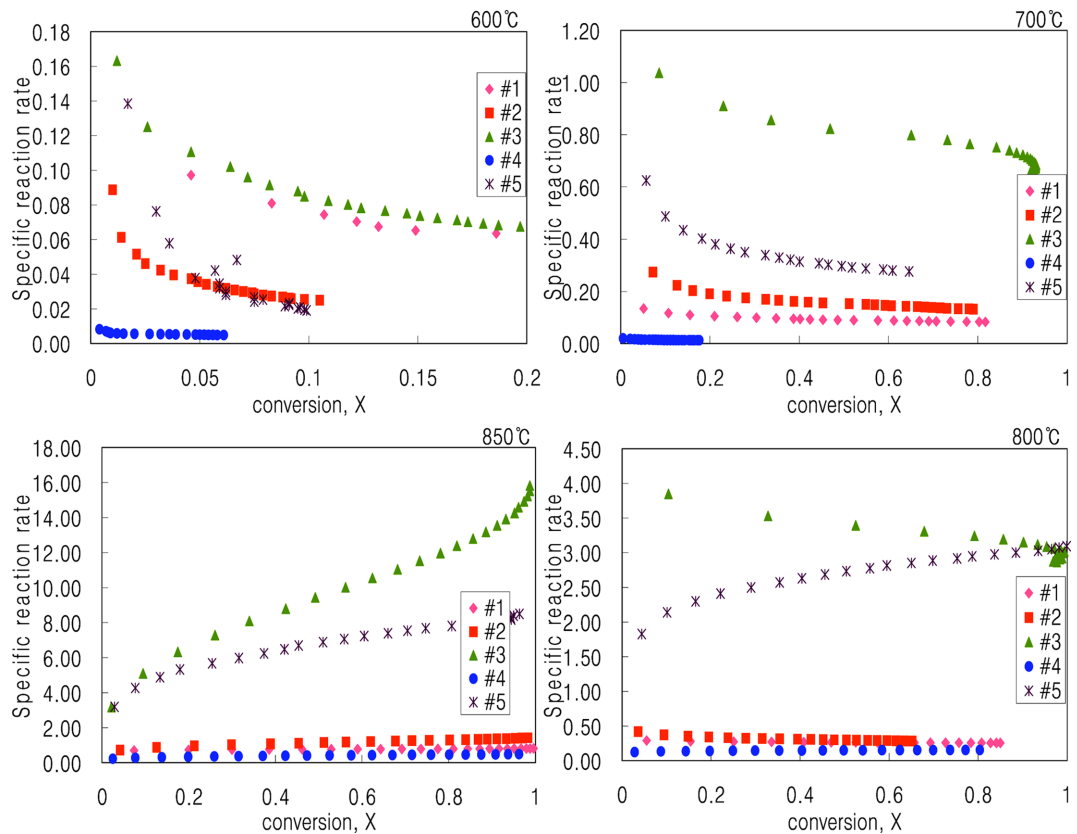


Fig. 5. Specific reaction rate versus carbon conversion for the gasification of chars from anthracite(#1), bituminous(#2), lignite(#3), pet-coke(#4) and woodchip(#5) at different temperatures ( $P_{H_2O}= 0.5$  atm).

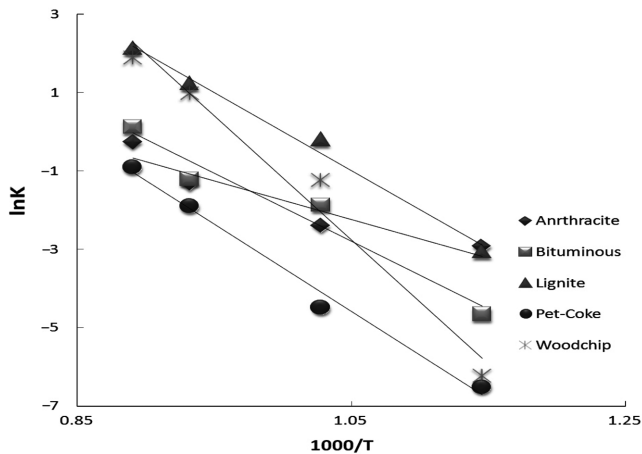


Fig. 6. Arrhenius plot for the steam gasification of chars from three coals, pet-coke, and woodchip.

Table 2. Kinetic parameters for the steam gasification of various chars ( $P_{H_2O}=0.5$  atm).

T (°C)	k(1/h)				E (kJ/mol)	$k_0$ (1/h)
	600 °C	700 °C	800 °C	850 °C		
Woodchip	0.002	0.31	2.32	6.58	260.34	$1.19 \times 10^{13}$
Lignite	0.05	0.82	3.42	9.33	167.87	$6.04 \times 10^8$
Bituminous	0.01	0.15	0.30	1.13	134.57	$1.68 \times 10^6$
Anthracite	0.05	0.09	0.26	0.77	82.24	$3.47 \times 10^3$
Pet-coke	0.002	0.02	0.15	0.45	168.97	$2.74 \times 10^7$

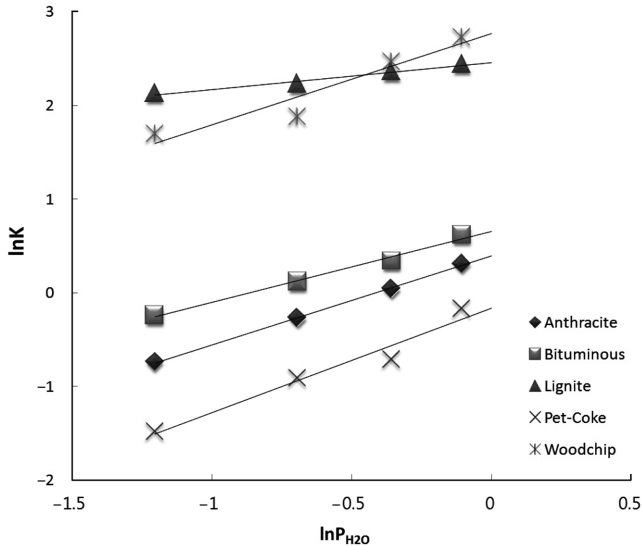


Fig. 7. The effect of partial pressure of steam on the average reaction rate for the steam gasification of chars from three coals, pet-coke and woodchip ( $T=850$  °C).

균반응속도를 조사하였으며 Fig. 7에 정리하였다. 평균반응속도는 수증기분압에 비례하여 증가하는 것으로 나타났다. Log-log plot을 이용하여 데이터로부터 네 종류의 가스화반응에 대한 반응차수를 구하였으며 그 값은 wood chip, 갈탄, 역청탄, 무연탄, pet-coke에 대하여 각각 0.29, 0.29, 0.76, 0.95, 1.12로 나타나 석탄의 등급이 높아질수록 반응차수가 증가하는 것으로 나타났다. 다섯가지 화에 대한 수증기 가스화반응의 겉보기 반응속도는 다음식으로 표현할 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = (1.19 \times 10^{13}) \exp\left(-\frac{260340}{RT}\right) (P_{H_2O})^{0.29} (1-X) \quad \text{for Woodchip} \quad (9)$$

$$\frac{dX}{dt} = (6.04 \times 10^8) \exp\left(-\frac{167870}{RT}\right) (P_{H_2O})^{0.29} (1-X) \quad \text{for Lignite} \quad (10)$$

$$\frac{dX}{dt} = (1.68 \times 10^6) \exp\left(-\frac{134570}{RT}\right) (P_{H_2O})^{0.76} (1-X) \quad \text{for Bituminous} \quad (11)$$

$$\frac{dX}{dt} = (3.47 \times 10^3) \exp\left(-\frac{82240}{RT}\right) (P_{H_2O})^{0.95} (1-X) \quad \text{for Anthracite} \quad (12)$$

$$\frac{dX}{dt} = (2.77 \times 10^7) \exp\left(-\frac{168970}{RT}\right) (P_{H_2O})^{1.12} (1-X) \quad \text{for Pet-coke} \quad (13)$$

#### 4. 결 론

상압의 열천칭반응기에서 wood chip, 갈탄, 역청탄, 무연탄, pet-coke의 화에 대해 수증기 가스화반응을 수행하였다. 반응온도와 수증기분압의 공정변수가 가스화반응속도에 미치는 영향을 측정하였으며, modified volumetric reaction model을 적용하여 가스화반응의 전환율 거동을 예측하고 kinetic 정보를 도출하였다. 본 실험범위에서 흡열반응인 수증기 가스화반응은 온도가 높을수록, 수증기 분압이 높을수록 반응속도를 더 증대시킬 수 있다. 저등급탄인 갈탄과 바이오매스인 wood chip은 다른 연료에 비해 높은 가스화반응속도를 나타냈으며, 탄소함량이 많고 휘발분이 적은 무연탄과 pet-coke는 낮은 반응속도를 나타냈다. 갈탄과 바이오매스는 휘발분 함량도 높기 때문에 가스화공정에 적합한 연료라 할 수 있다. Arrhenius plot으로부터 활성화에너지는 wood chip, 갈탄, 역청탄, 무연탄, pet-coke에 대해 각각 260.3, 167.9, 134.6, 82.2, 168.9 kJ/mol로 구해졌다. 반응차수는 위와 같은 연료 순서로 0.29, 0.29, 0.76, 0.95, 1.12로 나타나 석탄의 등급이 높아질수록 반응차수가 증가함을 알 수 있었다. 각 연료의 수증기 가스화반응에 대한 겉보기 반응속도식을 제시하였으며, 이는 상용의 가스화기 및 가스화 공정을 설계하는데 기초 데이터로 사용할 수 있다.

#### 감 사

본 논문은 KAIST 김상돈 교수님의 정년기념 논문으로 준비되었습니다. 본 연구는 중소기업청 기술혁신개발사업, 산업자원부 신재생에너지기술개발사업(2006-N-CO12-P-03-3-050), 지식경제부의 출연금으로 수행한 특성화대학원사업의 지원으로 이루어진 연구결과입니다.

#### 사용기호

- E : apparent activation energy[kJ/mol]
- k : average rate for full conversion levels, reactivity[1/hr]
- $k_0$  : frequency factor[1/hr]
- $k_s(X)$  : specific rate[1/hr]
- n : reaction order with respect to solid

t : reaction time[hr]  
 W : weight of char[kg]  
 $W_0$  : initial weight of char on dry base[kg]  
 $W_{ash}$  : weight of ash component at complete burn-off[kg]  
 X : fractional conversion of solid

#### 그리스문자

$\alpha$  : parameters defined in eq.(4)  
 $\beta$  : parameters defined in eq.(4)  
 $\Psi$  : dimensionless parameters defined in Eq.(2)  
 $\Omega$  : dimensionless parameters defined in Eq.(3)

#### 참고문헌

1. Smouse, S., "Asia Pacific Partnership on Clean Development and Climate Action Plan," APP CFE Task Force Meeting, July, Beijing(2007).
2. Lee, S. and Kim, S., "Technology for the Preparation of Ash-free Coal from Low Rank Coal(LRC)," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**, 443-450(2008).
3. McKee, D., "Mechanism of the Alkali Metal Catalysed Gasification of Carbon," *Fuel*, **62**, 170(1983).
4. Peng, F. F., "Kinetics of Coal Char Gasification in Steam At 1000-1400 °C and 0.1-1.5 MPa," Ph.D. Dissertation, West Virginia University(1989).
5. Wen, C. Y., "Noncatalytic Heterogeneous Solid Fluid Reaction Models," *Ind. Eng. Chem.*, **60**, 34(1968).
6. Ishida, M. and Wen, C. Y., "Comparison of Kinetic and Diffusional Model for Solid-Gas Reaction," *AIChE J.*, **14**, 175(1978).
7. Kasaoka, S., Sakata, Y. and Tong, C., "Kinetic Evaluation of the Reactivity of various Coal Chars for Gasification with Carbon Dioxide in Comparison with Steam," *Int. Chem. Eng.*, **25**(1), 160-175(1985).
8. Jang, Y. W., "Steam Gasification of Bituminous Coal in a Bench-Scale Internally Circulating Fluidized Bed," MS Thesis, Kunsan National University, Korea(2002).
9. Lee, J. S., "Gasification Characteristics of Waste Tire in a Fluidized Bed Reactor," Ph.D. Dissertation, KAIST, Korea(1996).
10. Kayembe, N. and Pulsifer, A. H., "Kinetics and Catalysis of the Reaction of Coal Char and Steam," *Fuel*, **55**, 211-216(1976).