

벼집, 톱밥 바이오매스와 석탄의 수증기 가스화반응 Kinetics 연구

송병호[†] · 주쉬에안

군산대학교 화학공학과
573-701 전북 군산시 대학로 558
(2011년 4월 20일 접수, 2011년 8월 6일 채택)

A Kinetic Study of Steam Gasification of Rice Straw, Saw Dust Biomass and Coal

Byungho Song[†] and Xueyan Zhu

Department of Chemical Engineering, Kunsan National University, 558 Daehangno, Gunsan-si, Jeonbuk 573-701, Korea
(Received 20 April 2011; accepted 6 August 2011)

요 약

벼집 톱밥과 같은 바이오매스는 석탄과 함께 사용할 수 있는 잠재력이 큰 에너지원으로 이들을 가스화공정에 적용하면 수송용 연료같은 bio-oil을 생산할 수 있다. 본 연구에서는 상압의 열천칭 반응기(thermobalance)에서 톱밥, 벼집, 갈탄, 역청탄, 무연탄의 수증기 가스화 반응특성을 수행하였으며, 가스화 온도 600~850 °C, 수증기 분압 30~90 kPa의 범위에서 조업변수들이 가스화반응속도에 미치는 영향을 조사하였다. 세 가지의 기체-고체 화학반응모델이 가스화반응의 거동을 예측하는 능력을 비교하였으며, modified volumetric reaction model을 사용하여 공정설계에 필수적인 kinetic 정보를 도출하였다. 두 가지 바이오매스와 세 가지 석탄 화의 가스화반응성을 비교하였다. Arrhenius plot으로부터 얻어진 바이오매스와 석탄의 활성화에너지는 모두 문헌상의 범위에 속하였다. 각 연료에 대하여 수증기분압에 대한 반응차수를 결정하였으며, 가스화공정 설계의 기초데이터로서 겉보기 반응속도식을 제시하였다.

Abstract – Biomass and coal are great potential energy sources for gasification process. These solids can be gasified to produce syngas and bio-oil which can be upgraded further to transportation fuel. Two biomass and three coals have been gasified with steam in a thermobalance reactor under atmospheric pressure in order to evaluate their kinetic rate information. The effects of gasification temperature (600~850 °C) and partial pressure of steam (30~90 kPa) on the gasification rate have been investigated. The three different types of gas-solids reaction models have been applied to the experimental data to compare their predictions of reaction behavior. The modified volumetric reaction model predicts the conversion data well, thus that model was used to evaluate kinetic parameters in this study. The gasification reactivity of five solids has been compared. The obtained activation energy of coal and biomass gasification were well in the reasonable range. The expression of apparent reaction rates for steam gasification of five solids have been proposed as basic information for the design of coal gasification processes.

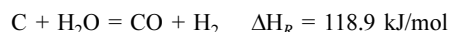
Key words: Biomass, Coal, Saw Dust, Rice Straw, Lignite, Steam Gasification, Thermobalance, Kinetics

1. 서 론

바이오매스는 신재생에너지로서 환경오염에 큰 영향을 미칠 수 있으며, 석탄은 세계적으로 매장량이 풍부하여 석유를 최우선적으로 대체하게 될 에너지원이다. 이 두가지 연료는 현재에도 보일러에 함께 사용되고 있으나, 특히 이들을 고온에서 수증기 같은 산화성 기체와 반응시키면 저열량의 가연성 기체연료를 얻을 수 있으므로, 가스화복합발전(IGCC: Integrated gasification combined cycle)에 사용하거나 보일러나 킬른에 보조 연료로 사용 혹은 남아프리카 공화국의 SASOL사처럼 Fisher-Tropsch 반응을 통하여 수송용 액

체연료를 생산할 수 있다.

바이오매스/석탄의 가스화는 크게 두 가지 단계로 구분할 수 있다. 첫 번째로 연료가 가열되면 수분과 휘발분이 빠져나가고 화(cha, 탄소와 재)가 남게된다. 이를 탈휘발화(devolatilization) 단계라고 한다. 화 내의 탄소가 환원성 분위기에서 수증기와 반응하면 CO와 H₂가 주성분인 합성가스(syngas)가 생성된다, 즉:



탄소 중 일부는 산화되어 CO, CO₂를 내면서 열을 방출하게 되고, 수증기-가스변환반응(water gas shift reaction)을 통해서 H₂O의 일부가 수소로 변환된다. 가스화 반응기를 설계, 개발하기 위하여는 석탄 화-수증기 가스화 반응의 속도론적 해석이 필수적이다. 열중량법(thermogravimetry)을 이용한 가스화반응의 연구는 현재까지

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bhsong@kunsan.ac.kr

[‡]이 논문은 전북대학교 김기주 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

광범위하게 수행되어 오고 있다. 바이오매스/석탄은 그 종류가 워낙 다양하며, 각 화들은 보통 다른 거동을 보인다. 즉, 가스화반응은 연료의 종류에 따라 크게 다를 수 있다. 따라서 본 연구에서는 두가지 바이오매스(톱밥, 볏짚)와 세 가지 석탄(갈탄, 역청탄, 무연탄)에 대하여 반응온도, 수증기분압에 따른 가스화반응의 거동을 조사하여 수증기 가스화반응 kinetic 정보를 도출하고자 한다.

2. 가스화반응의 Kinetics

2-1. Gas-Solids Reaction Models

가스화반응은 기-고체반응이며 고체연료의 구조적 변화가 진행되므로 이를 고려할 수 있는 여러 형태의 기-고체 반응모델들이 제시되었다. 기-고체 모델을 적용하면 가스화 반응속도를 정량적으로 계산할 수 있다. 가스화반응에 따른 좌 시료의 질량감소를 고려하면 탄소전환율은 식 (1)과 같이 정의할 수 있다.

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

여기서, W_0 는 초기시료의 질량, W_{ash} 는 미반응 시료를 완전 연소시켜 남은 회분의 질량이며, W 는 현재 시료의 질량이다. 좌의 수증기 가스화반응의 반응속도는 다음식으로 표현할 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)^n P_{H_2O}^m \quad (2)$$

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (3)$$

여기서 k 는 속도상수이며, n 은 고체반응물에 대한 반응차수, m 은 반응기체에 대한 반응차수이다. 식 (3)은 속도상수와 반응온도의 Arrhenius 관계를 보여준다.

비균일(heterogeneous) 기-고체 반응에 대해 Wen[1]은 화학반응이 율속단계일 때 shrinking core model을 적용하면 시간에 따른 전환율의 거동을 식 (4)로 제시하였다. Ishida와 Wen[2]은 고체입자 전체적으로 균일한 가스의 확산이 일어난다고 가정하여 반응을 단순화시킨 volumetric reaction model을 제시하였는데, 시간에 따른 전환율 거동은 식 (5)로 나타난다. 한편 Kasaoka 등[3]은 volumetric model을 기본으로 하되, 전환율에 따른 속도변화를 고려하여 modified volumetric reaction model을 제시하였으며, 전환율 거동은 식 (6)으

로 표현된다.

$$\Psi t = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \quad (4)$$

$$\Omega t = -\ln(1 - X) \quad (5)$$

$$\alpha t^\beta = -\ln(1 - X) \quad (6)$$

여기서 Ψ , Ω , α , β 는 좌의 물리화학적 성질, 온도, 가스화제 등에 관련된 무차원 상수이다. 예를 들어 식 (6)을 테스트 하기 위해 그 양변에 자연로그를 취하면 직선식을 얻게된다.

$$\beta \ln t = \ln[-\ln(1 - X)] - \ln \alpha \quad (7)$$

여기서 α 와 β 는 최소자승법을 이용하여 시간-전환율 데이터로부터 구할 수 있으며, 데이터가 직선으로 잘 표현이 될수록 잘 표현되는 식이라 하겠다. 시료 내에 남아 있는 고정탄소의 질량당 가스화 반응속도는 전환율에 따라 변하는데, 이를 specific reaction rate로 정의한다.

$$k(X) = \frac{1}{1 - X} \frac{dX}{dt} \quad (8)$$

식 (6)를 대입하면 modified volumetric model에서 얻어지는 specific rate는 다음과 같이 얻어진다.

$$k(X) = \alpha^{1/\beta} \cdot \beta [-\ln(1 - X)]^{(\beta-1)/\beta} \quad (9)$$

Specific rate는 X 에 따라서 일정하지 않기 때문에 좌의 반응성을 나타내는 척도로서 좌의 평균반응속도(average reaction rate)를 아래와 같이 정의하였다.

$$k = \int_0^1 k(X) dX \quad (10)$$

3. 실험

3-1. 연료의 분석치

두 가지 바이오매스, 볏짚과 톱밥, 그리고 세 가지 석탄, 갈탄, 역청탄, 무연탄의 원소분석 및 공업분석치를 Table 1에 나타냈다. 탄소의 함량이 많을수록 수증기 가스화반응에는 유리하다. 본 표로부터 알 수 있는 것은 바이오매스의 탄소함량이 30%를 넘으며 산소

Table 1. Ultimate and proximate analysis of biomass and coal

	Rice straw	Saw dust	Lignite	Bituminous	Anthracite
Ultimate analysis (daf*), wt%					
C	34.49	48.12	58.74	63.44	82.82
H	5.05	6.44	4.19	3.94	2.89
N	0.7	0.13	0.5	1.3	1.09
S	0.04	0.38	0.03	0.38	0.32
O**	30.55	44.93	36.54	30.94	12.88
Proximate analysis, wt%					
Mositure	6.08	7.88	11.56	2.29	1.17
Volatile	57.97	73.74	44.16	15.71	9.36
Fixed Carbon	8.02	10.11	36.22	49.69	60.8
Ash	27.52	8.27	8.06	32.31	28.67
HHV, kcal/kg	3,273[4]	5,144	5433	7865	8462

*Dry and ash free base

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

함량이 역시 매우 높다는 것이다. 질소 및 황의 함량은 지극히 낮아 오염물질의 배출을 야기하지 않을 것으로 판단된다. 그러나 공업분 석치를 보면, 바이오매스는 석탄과는 달리 휘발분이 상당히 많고 고정탄소분이 적다. 본 연구에서 선택한 석탄은 세 가지 다른 등급(rank)의 탄으로 갈탄, 역청탄, 무연탄이다. 저등급탄인 갈탄은 수분과 휘발분이 많은 것을 알 수 있으며 발열량도 가장 낮다. 바이오매스 쪽에 가까운 성질을 보이는데, 이는 목질계 바이오매스가 퇴적되어 이탄(peat), 갈탄(lignite)으로 변화된다는 사실로 설명된다. 석탄은 탄소 함량이 58% 이상을 보이고 있으며, 특히 무연탄은 탄소 함량이 82%를 넘고 있어 수증기 가스화반응에 필요한 탄소분은 충분하다. 또한 연료 내 수소의 함량은 모두 7% 미만으로 적게 나타났다. 황 함량은 석탄의 경우 모두 0.38% 이하로 나타나 저유황 연료라고 하겠다. 질소 함량은 대부분 1% 내외로 나타났다.

3-2. 실험장치

본 연구에서 사용된 열천칭반응기(thermobalance)의 개략도를 Fig. 1에 보였다. 열천칭반응기는 크게 가스 주입부, 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-Cr선을 통하여 100 mesh 316 SUS 망으로 제작된 샘플 바스켓이

달려있으며 반응기 부분의 상부에 위치한 해치를 통하여 시료를 장착, 탈착할 수 있다. 시료의 질량변화는 전자저울의 수치신호를 PC로 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 열전테이프를 감아서 제작하였으며, 튜브 외벽의 온도를 130 °C로 유지하였다. 질소 및 공기는 유량계를 통과한 후 반응기 하부로 스텝과 함께 주입한다.

3-3. 실험방법

실제 가스화기로 투입된 연료는 연료주입부 부위에서 열분해가 급격하게 일어나고, 생성된 최는 가스화기내에서 연소 혹은 가스화 반응에 참여하게 된다. 이와 같은 상황을 순차적으로 연출하기 위하여 열천칭반응기 내에 시료를 장착하여 불활성분위기에서 열분해를 시켜 최를 제조한 이후 수증기를 주입하여 가스화 반응을 수행하였다. 우선 열천칭반응기 내에 일정량의 질소를 흘려 불활성분위기를 만든다. 반응기를 가열하여 원하는 반응온도에 도달하면 해치를 열고 샘플 바스켓에 1~4 g의 시료를 장착한다. 시료입자간의 물질전달과 열전달 저항을 피하기 위해 시료의 평균직경을 조절하였다. 석탄의 경우 건조한 후, 분쇄하여 0.5 mm 이하의 직경을 갖도록 하였다. 연료입자는 매우 작아서, 입자들 사이에서 나타나는 확산 저항은 본 연구 조건에서 무시할 수 있다. 전자저울을 하강시켜 샘플 바스켓을 반응기의 중앙부에 위치시킨다. 이 때 시료에 잔류하는 수분과 휘발분이 방출되면서 초기 무게 감량이 일어난다. 10 분~20분이 흐른 후 질량 변화가 더 일어나지 않으면, 최만 남아있는 상황이므로 수증기를 미리 정해진 분압으로 반응기 하부로 주입하여 최를 가스화시킨다. 최내의 탄소가 반응하면 시료의 질량이 감소되며 일정 시간 이후에는 시료 질량이 일정해진다. 이 때 수증기를 차단하고 공기를 유입시켜 미반응된 최를 완전히 연소시켜 남은 최의 질량을 측정한다. 시료의 질량변화는 3초 간격으로 컴퓨터에 받아 저장하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 온도와 수증기분압의 영향

반응 온도가 수증기 가스화 반응에 미치는 영향을 조사하기 위해 반응 온도 600, 700, 800, 850 °C를 사용하였고, 수증기의 분압에 대한 영향을 보기 위해 분압 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 atm을 사용하였다. 우선 여러 가지 시료들이 나타내는 가스화 반응성을 비교하기 위해 온도 800 °C에서 얻어진 전환율에 따른 specific reaction rate를 Fig. 2에 보였다. 원료물질은 가스화반응에 앞서 불활성분위기에서 수분과 휘발분을 제거하는 열처리 과정을 거쳤기 때문에 생성된 최는 원료물질과는 다른 물리적 성질을 띄게 된다. 특히 기공도, 비표면적, 기공구조, 그리고 물리화학적 성질인 조성, 원소분석치나 최분함량 등이 제법 달라질 수 있다[5]. 가스화의 거동은 보통 원료의 차이와 열처리로 인해 변화를 보인다고 고려되고 있다. 주어진 조건에서 이들은 상이한 가스화거동을 보일 것이다. 그림에서 벗짚은 내내 주어진 범위에서 반응성이 감소하고 있지만, 톱밥은 그 반대적 거동을 보인다. 한편 갈탄은 바이오매스에 비해 낮은 반응성을 나타냈다.

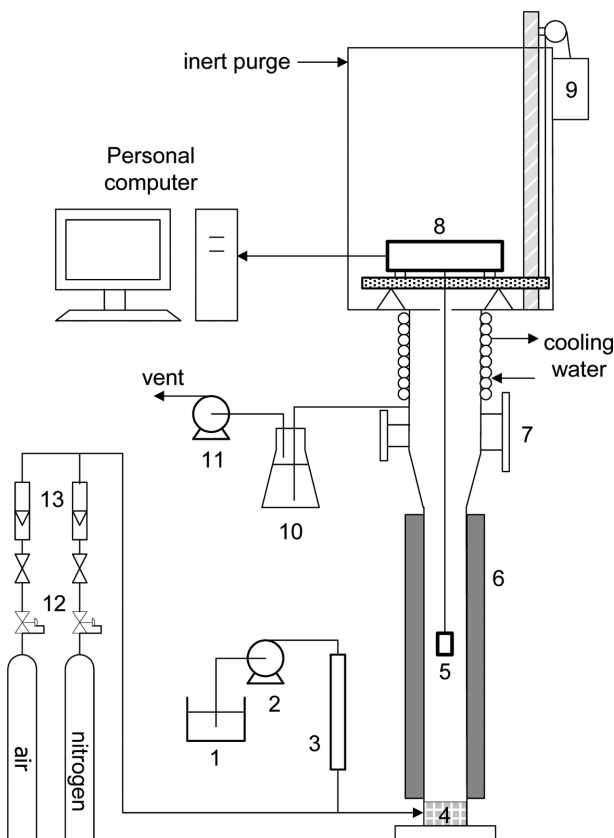


Fig. 1. The schematic diagram of thermobalance.

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

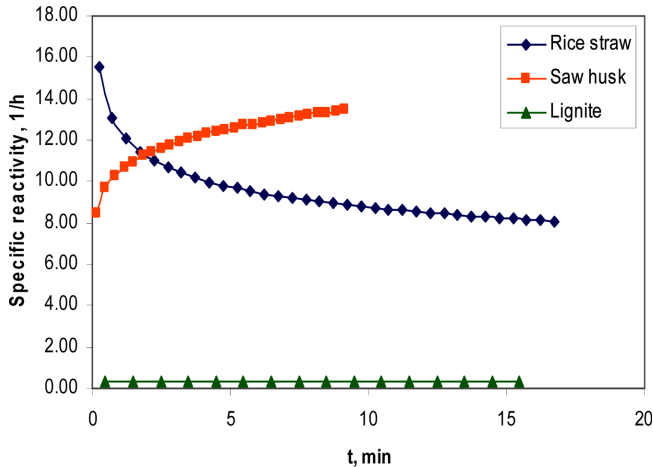


Fig. 2. Comparison of gasification activity of biomass and coal ($T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{H_2O}=0.5\text{ atm}$).

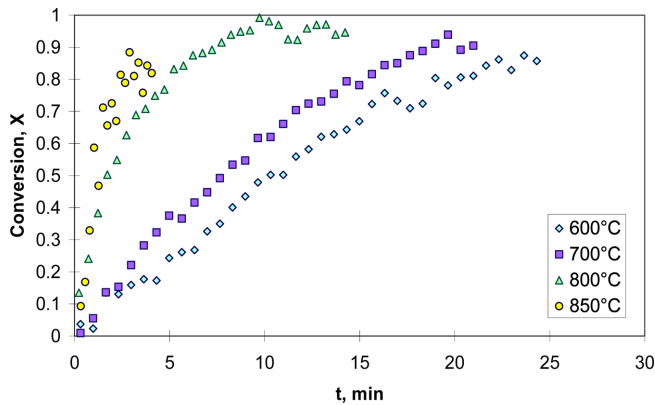


Fig. 3. The effect of reaction temperature on the gasification of rice straw at $P_{H_2O}=0.7\text{ atm}$.

수증기 가스화반응은 흡열 반응이기 때문에 반응온도가 높을수록 더 높은 가스화속도와 더 높은 탄소 전환율이 얻어질 것이 틀림없다. 즉, 반응온도는 매우 큰 영향을 미칠 것이다. 볏짚의 경우에 상이한 온도에서 얻어진 전환율 곡선을 Fig. 3에 비교하였다. 일반적으로 반응속도가 매우 빠른 상황에서는 가스화반응이 주로 확산 저항에 의해 좌우될 것이나, 높은 온도 환경에서는 화재 내 기공의 크기가 확장되어 이러한 확산저항이 줄어들 수 있다. 결국 그림에서처럼 반응온도가 높은 경우 더 빠른 시간 내에 높은 탄소 전환율로 접근하여 빠른 반응속도를 얻을 수 있다. 한편 고온에서의 데이터는 값들이 약간 흔들리고 있지만, 전반적으로 시간에 따라 초기에는 빠른 반응속도를 보이며 반응이 진행되어감에 따라 반응속도는 어느 정도 감소하는 경향을 보여준다.

수증기 분압이 수증기 가스화반응의 탄소 전환율 거동에 미치는 영향을 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 온도 850 °C 조건의 볏짚의 가스화 반응에서 수증기 분압을 0.3~0.9 atm으로 변화시켰다. 반응 초기에는 탄소전환율 변화 속도가 빠르다가 반응 후반부로 가면서 그 속도가 느려진다. 또한 수증기분압이 0.3~0.9 atm으로 증대됨에 따라 더 높은 전환율 곡선을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 시간 5분이 지나는 시점에서 전환율을 살펴보면, 분압이 0.3 atm일 때는 전환율이 0.7 정도로 낮으나, 분압이 0.9 atm으로 증가되면 전환율은 0.9 이상으로 얻어진다. 즉, 수증기 분압이 반응속도

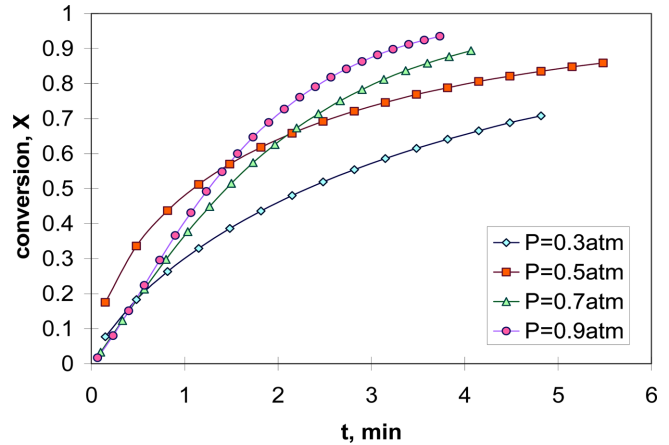


Fig. 4. The effect of steam pressure on the gasification of rice straw at $850\text{ }^{\circ}\text{C}$.

에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 결과적으로 높은 수증기 분압이 가스화 반응에 유리하다 하겠다.

이상의 결과는 높은 온도, 높은 수증기 분압이 가스화반응에 유리하다는 것을 알려주고 있으며, 높은 전환율을 얻는데에는 온도보다는 반응가스의 분압이 좀 더 영향을 주고 있다고 할 수 있다. 한편 바이오매스의 실험에서는 특히 수증기의 분압이 높을 경우 질량 변화의 측정에 편차가 야기되곤 하였다. 즉, 수증기의 흐름이 증대되면 그 수증기 발생기 자체의 안정성이 조금 불안정해질 수 있어서, 수증기 분압의 변화 범위는 0.9 atm 이하에서 이루어졌다.

4-2. 기체-고체 반응모델의 비교

반응 kinetics의 정보를 도출하기 위하여 문헌상에 제시된 세 가지의 기체-고체 반응모델을 적용하여 보았다. 모델이 주어진 연료 화의 가스화반응을 얼마나 잘 묘사하는가는 모델에서 주어지는 시간에 따른 탄소전환율의 거동을 실험 데이터와 비교해봄으로써 판단할 수 있다. 비교를 위해 수증기분압 0.5 atm에서 갈탄의 가스화 반응 데이터를 선택하였다. 본 조건에서의 반응시간과 전환율의 관계를 volumetric reaction model에서 주어지는 식 (5)의 표현대로 그림을 그려서 Fig. 5에 보였다. Shrinking core model에 따른 식 (4)의 그림은 Fig. 6에 나타냈으며, modified volumetric model의 식 (6)에 따른 그림은 Fig. 7에 보였다. 이 식들 자체는 직선형을 나타내고 있으므로, 탄소전환율의 데이터가 직선에 잘 서는 정도- R^2 의

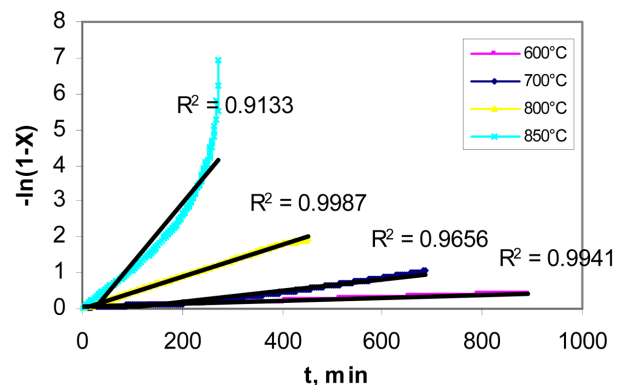


Fig. 5. Conversion data based on the volume-reaction model, Equation(5).

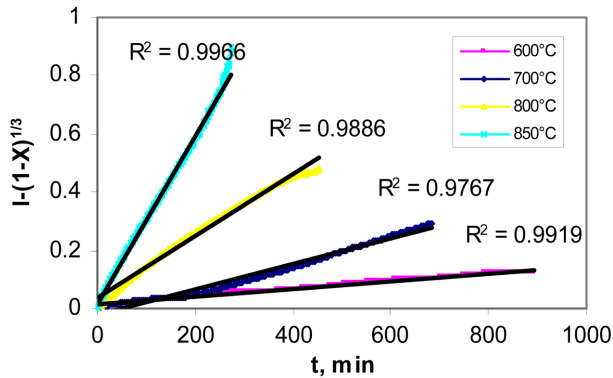


Fig. 6. Conversion data based on the shrinking core model, Equation (4).

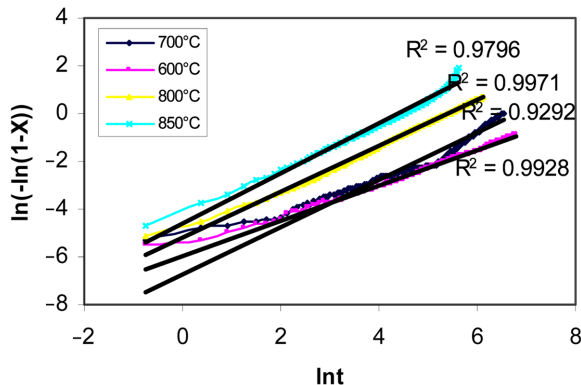


Fig. 7. Conversion data based on the modified volumetric reaction model, Equation (6).

값이 그 모델이 전환율 거동을 잘 나타내는 정도가 된다. R^2 의 값이 1에 가까운 정도가 주어진 직선식이 데이터를 잘 표현하는 척도이다. Fig. 7에서 식 (6)에 의거해 그려진 그래프는 원점을 지나지는 않는다. 이 그림들에서 대부분의 모델들이 0.95보다 큰 R^2 값을 나타내 실험 데이터를 잘 묘사한다는 것을 알 수 있다. 그러나 반응온도가 높아지면 예측정도가 약간 떨어지는 것으로 보인다. 각각의 온도에서 R^2 의 값들을 살펴보면 modified volumetric model이 온도에 상관없이 가장 나은 예측 성능을 보인다. 따라서 본 실험조건에서 바이오매스 가스화의 거동을 나타내는 데는 modified volumetric model이 가장 나은 성능을 보인다 하겠다.

4.3. 활성화에너지

수증기분압 0.5 atm 조건에서 바이오매스와 석탄 최악의 수증기 가스화반응을 수행하였으며 반응온도에 따른 평균반응속도(식 (10))를 Arrhenius plot으로 Fig. 6에 보였다. 상기하였듯이 평균반응속도는 가스화거동을 가장 잘 표현하는 것으로 나타난 modified volumetric model의 식 (6)를 사용하여 계산하였다. 온도에 따른 반응속도의 거동을 1차 회귀를 통해 직선식으로 표현할 수 있는데, 이 직선의 기울기로부터 주어진 반응에 대한 활성화에너지를 계산할 수 있다. 실험 데이터들은 비교적 잘 직선으로 표현되고 있다. 그림에서 두 가지 바이오매스는 석탄 중에 높은 반응속도를 갖는 갈탄보다 훨씬 높은 반응성을 보이는 것을 알 수 있다.

Arrhenius plot에 근거하여 다섯 가지 최악의 가스화반응에 대한 kinetic 인자들, 즉 평균반응속도(반응성)와 활성화에너지를 Table 2

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

T (°C)	k (h ⁻¹)				E (kJ/mol)
	600	700	800	850	
Rice straw	5.49	7.78	10.31	24.55	41.9
Saw dust	3.72	5.57	14.07	33.84	68.3
Anthracite	0.05	0.09	0.26	0.77	82.2
Bituminous	0.01	0.15	0.3	1.13	134.6
Lignite coal	0.05	0.82	3.42	9.33	167.9

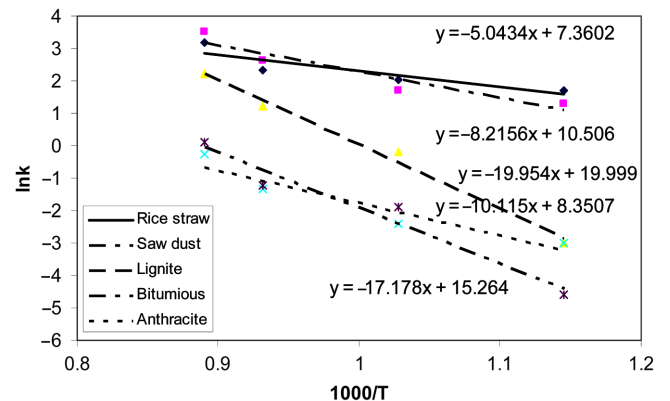


Fig. 8. Arrhenius plot for the steam gasification of two biomass and three coals with $P_{H_2O}=0.5$ atm.

에 정리하였다. 볏짚의 활성화에너지는 41.9 kJ/mol, 빈도인자는 1.57×10^3 s⁻¹로, 톱밥의 활성화에너지는 68.3 kJ/mol, 빈도인자는 3.65×10^4 s⁻¹로 얻어졌다. 석탄의 경우, 갈탄은 167.9 kJ/mol, 역청탄은 134.6 kJ/mol, 무연탄은 82.2 kJ/mol의 활성화에너지를 보였다. Sun 등[6]은 wood chip의 수증기 가스화반응에서 비교적 높은 활성화에너지인 171.2 kJ/mol를 보고하였다. Lee[7]는 페타이어를 750~900 °C, 수증기분압 25~61 kPa 조건에서 가스화한 경우 활성화에너지 51.1 kJ/mol을 보고하였다. Kayembe와 Pulsifer[8]는 석탄의 수증기가스화반응에서 활성화에너지가 60~310 kJ/mol 범위에 있다고 제시하였다. 한편, Jang[9]의 가스화실험에서는 석탄 최악의 활성화에너지가 99.3 kJ/mol로 얻어졌으며, 이와 같은 문헌상의 활성화에너지 값들을 살펴볼 때, 본 연구에서 사용된 다섯 가지 최악의 활성화에너지 값은 적절한 범위에 포함되고 있다고 하겠다. 즉, 문헌상의 값들과 비교할 때 바이오매스의 활성화에너지는 받아들일 만한 범위에 있으며 따라서 가스화공정의 연료로 원활하게 사용할 수 있을 것이다. 활성화에너지값으로 보았을 때, 여러 바이오매스 중에 볏짚이 비교적 가스화가 잘 이루어진다고 볼 수 있다. 세 가지 석탄들의 활성화에너지는 제법 클뿐더러, 평균반응속도 역시 바이오매스에 비해 낮게 나타나고 있어서, 결국 바이오매스에 비해 석탄은 낮은 반응성을 보인다고 할 수 있다.

4.4. 반응차수

다섯 가지 최악의 수증기 가스화반응에서 수증기분압이 평균반응속도에 미치는 영향을 Fig. 9에 보였다. 그림에서 보듯이 평균반응속도는 수증기분압에 비례하여 증가하였다. 자연대수값을 축으로 하여 얻어진 그래프를 이용하여 데이터로부터 각 최악의 가스화반응에 대한 반응차수를 구하였다. 수증기 분압 0.3~0.9 atm 범위의 실험으로부터 얻어진 볏짚과 톱밥에 대한 반응차수는 0.98과 0.57이

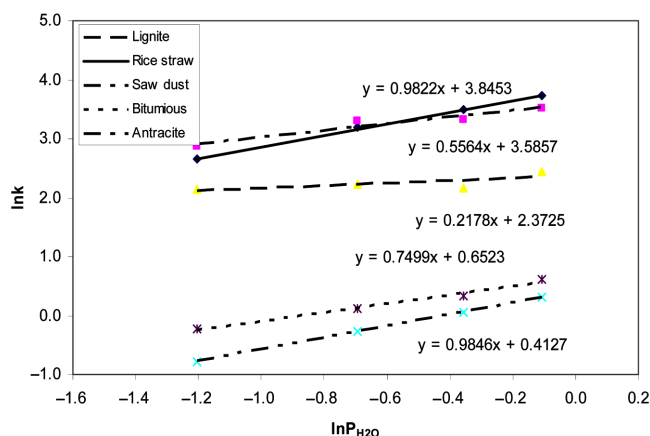


Fig. 9. The effect of partial pressure of steam on the reactivity for steam-gasification of rice straw, saw dust, anthracite, bituminous and lignite at T=850 °C.

었으며, 갈탄, 역청탄, 무연탄에 대한 반응차수는 0.22, 0.75, 0.98로 얻어졌다. 이로부터 특히 바이오매스의 가스화반응에서는 수증기 분압이 비교적 더 큰 역할을 한다고 할 수 있다.

한편 석탄은 그 등급이 올라갈수록 반응차수도 함께 증가하였다. 석탄 좌의 수증기 가스화반응에서 수증기분압에 대한 반응차수는 상압까지는 1차로 알려져 있으며, 압력이 더 증가함에 따라 반응차수는 0차로 접근한다[10]. 또한 온도 1,000 °C에서 0.87로 보고되었다[9]. Kasaoka 등[3]은 석탄 좌의 수증기반응에서 0.43~0.67의 반응차수를 찾았다. 페타이어의 수증기가스화반응에서 반응차수 0.78이 보고되었다[7]. 한편 타이어의 CO₂가스화는 0.68의 반응차수를 보인바 있다[11]. 따라서 본 실험에서 결정된 바이오매스 가스화반응의 반응차수는 크게 높지는 않으며 다른 연료의 경우와 비교할 때 적절한 것으로 보인다. 각각의 연료 좌에 대한 수증기 가스화반응의 겉보기 반응속도는 다음 식으로 표현할 수 있다:

$$\frac{dX}{dt} = (1.57 \times 10^3) \exp\left(-\frac{41900}{RT}\right) (P_{H_2O})^{0.98} (1-X) \text{ for Rice straw} \quad (11)$$

$$\frac{dX}{dt} = (3.65 \times 10^4) \exp\left(-\frac{68300}{RT}\right) (P_{H_2O})^{0.57} (1-X) \text{ for Saw dust} \quad (12)$$

$$\frac{dX}{dt} = (1.64 \times 10^8) \exp\left(-\frac{167870}{RT}\right) (P_{H_2O})^{0.22} (1-X) \text{ for Lignite} \quad (13)$$

$$\frac{dX}{dt} = (1.68 \times 10^6) \exp\left(-\frac{134570}{RT}\right) (P_{H_2O})^{0.75} (1-X) \text{ for Bituminous} \quad (14)$$

$$\frac{dX}{dt} = (3.47 \times 10^3) \exp\left(-\frac{82240}{RT}\right) (P_{H_2O})^{0.98} (1-X) \text{ for Anthracite} \quad (15)$$

5. 결 론

열전달반응기에서 바이오매스와 석탄의 수증기 가스화반응을 수행하였으며, 반응온도와 수증기분압의 조업변수가 가스화반응속도에 미치는 영향을 조사하였다. 가스화반응은 흡열반응이어서 반응온도가 높을수록, 수증기 분압이 높을수록 반응속도는 더 증가하였

다. 세 가지 기-고체 화학반응모델을 테스트한 결과 modified volumetric reaction model은 가스화반응의 전환율을 가장 잘 묘사하였으며, 따라서 이 모델을 적용하여 반응정보를 도출하였다. 바이오매스와 저등급탄인 갈탄은 탄소함량이 많고 휘발분이 적은 역청탄과 무연탄에 비해 월등히 높은 가스화반응속도를 보여주었다. 갈탄과 바이오매스는 휘발분 함량도 높기 때문에 가스 생산을 목적으로 하는 가스화공정에 적합한 연료라 할 수 있다. 반응의 활성화에너지는 볏짚, 톱밥, 갈탄, 역청탄, 무연탄에 대하여 각각 41.9, 68.3, 167.9, 134.6, 82.2 kJ/mol로 구해졌다. 온도 850°C 조건에서 반응차수는 위와 같은 연료 순서로 0.98, 0.57, 0.22, 0.75, 0.98로 나타나 석탄의 경우에는 등급(rank)이 높아질수록 반응차수가 증가하였다. 각 연료의 수증기 가스화반응에 대한 겉보기 반응속도식을 제시하였으며, 이는 가스화 공정을 설계하는데 기초 데이터로 사용할 수 있다.

감 사

본 연구는 지식경제부에서 지원하는 양자국제공동기술개발 사업 및 지식경제부 에너지자원기술개발사업의 일환(2009T100100675)으로 수행되었습니다.

사용기호

E	: activation energy[kJ/mol]
k	: average reaction rate defined by Eq. (10)[1/hr]
k ₀	: frequency factor[1/hr]
k _s (X)	: specific rate based on the remaining carbon in the solid[1/hr]
n	: reaction order with respect to solid
P _{H₂O}	: partial pressure of water[atm]
R	: gas constant[8.314 J/mol K]
t	: reaction time[hr]
W	: sample mass at certain time[kg]
W ₀	: initial mass of char on dry base[kg]
W _{ash}	: mass of ash[kg]
X	: carbon conversion

그리스 문자

α	: parameters defined in Eq. (6)
β	: parameters defined in Eq. (6)
Ψ	: dimensionless parameters defined in Eq. (4)
Ω	: dimensionless parameters defined in Eq. (5)

참고문헌

- Wen, C. Y., "Non-Catalytic Heterogeneous Solid-Fluid Reaction Models," *Ind. Eng. Chem.*, 60, 34-54(1968).
- Ishida, M. and Wen, C. Y., "Comparison of Kinetic and Diffusional Models for Solid-Gas Reactions," *AIChE J.*, 14, 311-317 (1968).
- 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).

4. Jenkins, B. M., Bakker, R. R., Williams, R. B., Bakker-Dhalwal, R., Summers, M. D., Lee, H., Bernheim, L. G., Huisman, W., Yan, L. L., Andrade-Sanchez, P. and Yore, M., "Commercial Feasibility of Utilizing Rice Straw in Power Generation," *Proceedings Bioenergy 2000*, Buffalo, New York(2000).
5. Hakiri-Acma, H., Yaman, S. and Kucukbayrak, S., "Gasification of Biomass Chars in Steam-Nitrogen Mixture," *Energy Conversion and Management*, **47**, 1004-1013(2006).
6. Sun, H., Song, B. H., Jang, Y. W., Kim, S. D., Li, H. and Chang, J., "The Charactersitics of Steam Gasification of Biomass and Waste Filter Carbon," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**(2), 341-346(2007).
7. Lee, J. S., "Gasification Characteristics of Waste Tire in a Fluidized Bed Reactor," *Ph.D. Dissertation*, KAIST, Korea(1996).
8. Kayembe, N. and Pulsifer, A. H., "Kinetics and Catalysis of the Reaction of Coal Char and Steam," *Fuel*, **55**, 211-216(1976).
9. Jang, Y. W., "Steam Gasification of Bituminous Coal in a Bench-Scale Internally Circulating Fluidized Bed," *MS Thesis*, Kunsan National University, Korea(2002).
10. Chin, G., Kimura, S., Tone, S. and Otake, T., "Gasification of Coal Char with Steam. Part 1. Analysis of Reaction Rate," *Int. Chem. Eng.*, **23**, 105-112(1983).
11. Lee, J. S. and Kim, S. D., "Gasification Kinetics of Waste Tire-Char with CO₂ in a Thermobalance Reactor," *Energy*, **21**(5), 343-352(1996).