

나무칩, 톱밥 바이오매스와 갈탄의 수증기 가스화반응 특성 연구

김경욱* · Vergel C. Bungay* · 송병호*[†] · 최영태** · 이정우***

*군산대학교 화학공학과
573-701 전북 군산시 대학로 558
**한국생산기술연구원 에너지시스템연구그룹
331-822 충남 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89
*** (주)신택
540-850 전남 순천시 해룡면 율촌 제1지방산단 9블럭
(2013년 4월 12일 접수, 2013년 5월 14일 채택)

A Kinetic Study of Steam Gasification of Woodchip, Sawdust and Lignite

Kyungwook Kim*, Vergel C. Bungay*, Byungho Song*[†], Youngtai Choi** and Jeungwoo Lee***

*Department of Chemical Engineering, Kunsan National University, 558 Daehang-no, Gunsan, Jeonbuk 573-701, Korea
**Energy System R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology,
89 Yangdaegiro-gil, Ipjang-myeon, Seobuk-gu, Cheonan, Chungnam 331-822, Korea
***SeenTec Co., Ltd., Block 9, 1st Ind. Complex Yulchon, Haeryong-myeon, Suncheon, Jeonnam 540-850, Korea
(Received 12 April 2013; accepted 14 May 2013)

요 약

바이오매스 및 저등급 석탄인 갈탄은 잠재력이 큰 에너지원으로 이들을 가스화하여 합성가스를 얻으면 발전을 하거나 수송용 연료를 생산할 수 있다. 본 연구에서는 상압의 열전칭 반응기(thermobalance)에서 woodchip, 톱밥, 갈탄의 수증기 가스화반응의 kinetics를 조사하였다. 가스화 온도 600~900 °C, 수증기 분압 20~90 kPa 범위에서 수증기 가스화 반응을 수행하였다. 세 가지의 기체-고체 화학반응모델들이 가스화반응의 거동을 묘사하는 능력을 비교하였다. 이들 중에서 탄소전환율의 변화를 가장 잘 나타내는 modified volumetric model을 사용하여 가스화반응의 kinetic 정보를 도출하였다. Arrhenius plot으로부터 얻어진 시료들의 활성화에너지는 문헌상의 범위 내에서 얻어졌으며 톱밥 > woodchip > 갈탄의 순으로 나타났다. 각 시료에 대하여 수증기 분압에 대한 반응차수를 결정하였으며, 가스화공정 설계의 기초 데이터로서 겉보기 반응속도식을 제시하였다.

Abstract – Biomass and low-grade coals are known to be better potential sources of energy compared to crude oil and natural gas since these materials are readily available and found to have large reserves, respectively. Gasification of these carbonaceous materials produced syngas for chemical synthesis and power generation. Woodchip, sawdust and lignite were gasified with steam in a thermobalance reactor under atmospheric pressure in order to evaluate their kinetic rate information. The effects of gasification temperature (600~900 °C) and partial pressure of steam (20~90 kPa) on the gasification rate were investigated. The three different types of gas-solid reaction models were applied to the experimental data to predict the behavior of the gasification reactions. The modified volumetric model predicted the conversion data well, thus the model was used to evaluate kinetic parameters in this study. The observed activation energy of biomass, sawdust and lignite gasification reactions were found to be in reasonable range and their rank was found to be sawdust > woodchip > lignite. The expression of apparent reaction rates for steam gasification of the three solids was proposed to provide basic information on the design of coal gasification processes.

Key words: Biomass, Woodchip, Sawdust, Lignite, Steam Gasification, Thermobalance, Kinetics

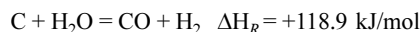
1. 서 론

바이오매스는 현재 전 세계적으로 공급되는 에너지의 14% 이상을 공급하고 있는 재생 가능한 원료이며, 물, 온도 같은 일정 조건을 갖

춘다면 지구상 어느 곳에서나 얻을 수 있다는 장점이 있다[1]. 한편 저등급 석탄은 저가이면서 지역적으로도 편재되어 있지 않은 연료 이면서, 매장량이 풍부하여 국내의 제한적인 에너지 자원의 효율적인 이용이 가능하다[2]. 이들을 고온에서 수증기 같은 산화성 기체와 반응시켜서 가스화시키면 저열량의 합성가스를 얻을 수 있으며 이 합성가스로부터 수소와 2차 변환을 통해 액체연료를 생산할 수 있다.

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

바이오매스/석탄의 가스화는 크게 두 가지 단계로 구분할 수 있다. 첫 번째로 연료가 가열되면 수분과 휘발분이 빠져나가고 화(char, 탄소와 재)가 남게 된다. 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[3]. 연료의 종류, 반응의 메카니즘과 조업변수에 따라 가스화 반응장치의 성능이 달라지기 때문에, 가스화 반응기를 설계, 개발하기 위해서는 바이오매스, 석탄 화-수증기 가스화 반응의 속도론적 해석이 필수적이다[4]. 열중량법(thermogravimetry)을 이용한 가스화반응의 연구는 현재까지 광범위하게 수행되어 오고 있다[2-4]. Kim 등[5]은 나프타 타르피치의 연소반응 및 수증기 가스화반응을 조사하였으며, Kim 등[2]은 TGA에서 나무껍질과 국내산 무연탄의 연소특성을 살펴보고 있다. 바이오매스/석탄은 그 종류가 워낙 다양하며 각 연료에 따른 화들은 꽤 다른 가스화 거동을 보일 수 있다[2,5].

따라서 본 연구에서는 두 가지 바이오매스, woodchip(나무칩), 톱밥(sawdust)과 갈탄(lignite)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 화 시료의 질량감소를 고려하면 탄소 전환율은 식 (1)과 같이 정의할 수 있다.

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

여기서, W₀는 초기시료의 질량, W_{ash}는 미반응 시료를 완전 연소시켜 남은 회분의 질량이며, W는 현재 시료의 질량이다. 화의 수증기 가스화반응의 반응속도는 다음 식으로 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 k는 속도상수이며, n은 고체반응물에 대한 반응차수, m은 반응기체에 대한 반응차수이다. 식 (3)은 속도상수와 반응온도의 Arrhenius 관계를 보여준다.

비균일(heterogeneous) 기-고체 반응에 대해 Wen[6]은 화학반응이 율속단계일 때 shrinking core model을 적용하면 시간에 따른 전환율의 거동을 식 (4)로 제시하였다. Ishida와 Wen[7]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[8]은 volumetric

model을 기본으로 하되, 전환율에 따른 속도변화를 고려하여 modified volumetric reaction model을 제시하였으며, 전환율 거동은 식 (6)으로 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 화의 물리화학적 성질, 온도, 가스화제 등에 관련된 무차원 상수이다. 예를 들어 식 (6)을 테스트하기 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 비반응속도(specific reaction rate)로 정의한다.

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

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

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

비반응속도는 X에 따라서 변할 수 있기 때문에 화의 반응성을 나타내는 척도로서 화의 평균반응속도(average reaction rate)를 아래와 같이 정의하였다.

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

3. 실험

3-1. 연료의 분석치

톱밥, woodchip, 갈탄의 원소분석 및 공업 분석치를 Table 1에 나타냈다. 탄소의 함량이 많을수록 수증기 가스화반응에는 유리하다. 본 표로부터 알 수 있는 것은 톱밥의 탄소함량은 48%이지만 woodchip의 탄소함량은 61%로 저급탄인 갈탄의 62%와 유사하므로 가스화 반응에 필요한 탄소분을 어느 정도 공급할 것으로 기대된다. 공업 분석치를 살펴보면, 바이오매스는 보통 석탄에 비해 휘발분이 많고 고정탄소분이 적다. 석탄 중에 몽골산 갈탄은 수분과 휘발분이 약 55%로 비교적 많아서 바이오매스 쪽에 가까운 성질을 보일 것으로 예측된다. 이는 목질계 바이오매스가 퇴적되어 이탄(peat), 갈탄(lignite)으로 변화된다는 사실로 설명된다. 고정탄소를 보면 바이오매스는 아무래도 갈탄의 고정탄소함량 35.4%보다는 훨씬 적은 14~15%를 보인다.

3-2. 실험장치

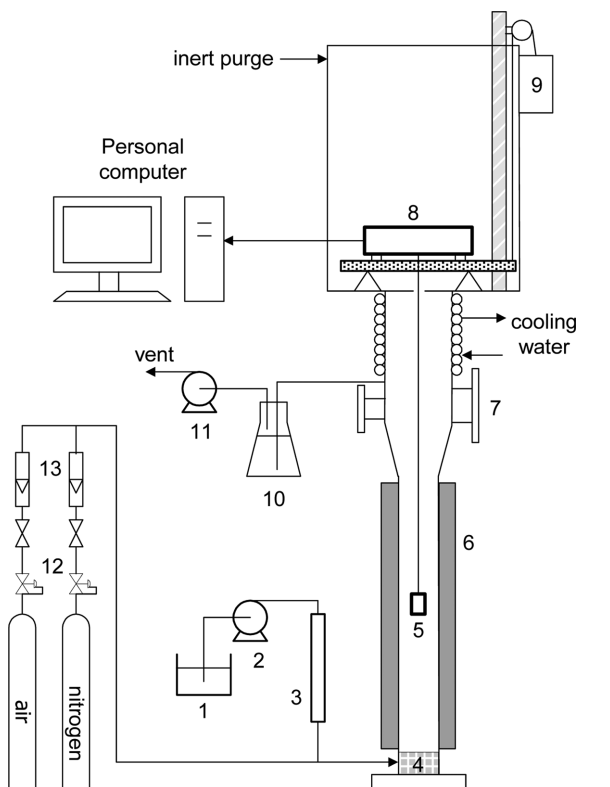
본 연구에 사용된 열천칭 반응기는 Fig. 1과 같으며 크게 반응기, 전자저울, steam 발생기로 구성되어 있다. 반응기는 내경 0.055 m,

Table 1. Ultimate and proximate analysis of sawdust, woodchip and coal

	Sawdust	Woodchip	Lignite
Ultimate analysis, (wt%, dry basis)			
C	47.99	60.91	62.0
H	5.93	4.58	4.1
N	0.15	0.86	0.9
S	0.00	0.00	0.3
O*	43.91	29.93	18.0
Ash	2.02	3.72	14.7
Proximate analysis, (wt%)			
Moisture	3.92	5.73	23.4
Volatile	78.76	76.36	30.1
Fixed Carbon	15.28	14.40	35.4
Ash	2.04	3.51	11.1
HHV**, kcal/kg	4,980	5,144	5,433

*by difference

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

**Fig. 1. The schematic diagram of thermobalance.**

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

높이 1.0 m인 316 스테인레스 스틸 2인치 파이프로 제작되어 있으며, 반응기 가열을 위하여 3 KW 전기가열기가 반응기 외벽에 설치되어 있다. 시료 바스켓이 반응기 내에 자리하였을 때 바스켓 아래 5 mm 위치에 K형 열전대가 설치되어있어 반응기 내부 온도를 조절할 수 있다. 시료의 질량 변화는 전자저울(Mettler Toledo)로부터 신호를 컴퓨터로 받아 기록하였다. 시료를 담은 바스켓은 전자저울

하부의 후크에 텅스텐 와이어로 연결되어 있으며 DC motor로 작동되는 원치 시스템을 통하여 저울을 상하 이동시킬 수 있다. 열전청 반응기의 중앙부에 위치한 해치를 통하여 시료 바스켓을 탈부착할 수 있다. 시료바스켓은 100 mesh 316 SUS 망으로 제작하였다. 수증기 발생기는 길이 1 m의 1/4 SUS 튜브에 열선테이프를 감아 제작하였으며 튜브 외벽의 온도를 200 °C로 유지하였다. 수증기 발생기로 유입되는 증류수의 유량은 Masterflex tube pump(Easy-load model 7518-00)로 조절하였다.

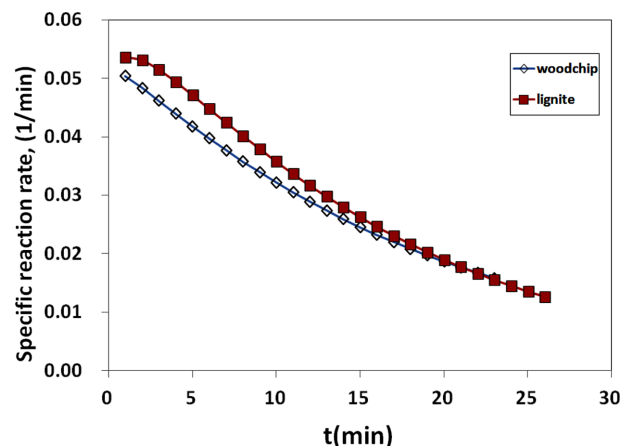
3-3. 실험방법

우선 열전청반응기 내부를 질소 가스로 퍼지하면서 불활성분위기를 만들고 PID 온도 조절기를 이용하여 원하는 반응 온도를 유지한다. 바이오매스 시료는 Micro Hammer-Cutter Mills을 이용하여 직경 100 mesh(0.15 mm) 이하의 크기로 준비하였고, 바스켓을 반응기 중앙부로 하강시키는 과정에 시료의 비산 현상을 줄이고자 바스켓에 뚜껑을 덮어서 실험을 진행하였다. 1 g의 시료가 장착된 바스켓을 열전청반응기의 반응기구역으로 하강시키면 수분 및 휘발분이 방출되면서 초기 질량 감소가 일어나고 그 온도에서 최가 생성되어 남게 된다. 이후에 시료의 질량 변화가 더 일어나지 않으면 열분해 반응은 종료된 것으로 판단하여 질소대신 반응가스인 수증기를 주입하여 최의 가스화를 시작한다. 가스화반응이 수행되면서 시료의 질량은 다시 감소하게 되는데 일정시간 이후 가스화반응이 완료되면서 질량이 일정해진다. 가스화 반응이 끝나면 수증기 대신 공기를 반응기에 주입시켜서 시료에 잔류하는 탄소분을 완전히 연소시킨 후 최종적으로 남은 회분의 질량을 측정한다. 시료의 질량 감소량은 저울로부터 1초 단위로 신호를 받아 컴퓨터에 저장하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 온도와 수증기분압의 영향

우선 woodchip, 갈탄, 톱밥의 가스화 반응성을 비교하기 위해 온도 800 °C, 수증기압 0.5 atm에서 시간에 따른 비반응속도를 Fig. 2에 비교하였다. 초기에는 그 차이가 두드러지지 않으나 이후에는 갈탄의 비반응속도가 약간 높게 나타났다. Gong 등[9]의 실험에서도 역시 갈탄이 woodchip 보다 반응성이 약간 높은 것으로 나타났다.

**Fig. 2. Specific reaction rate with time for the gasification of woodchip and lignite char ($T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{H_2O}=0.5\text{ atm}$).**

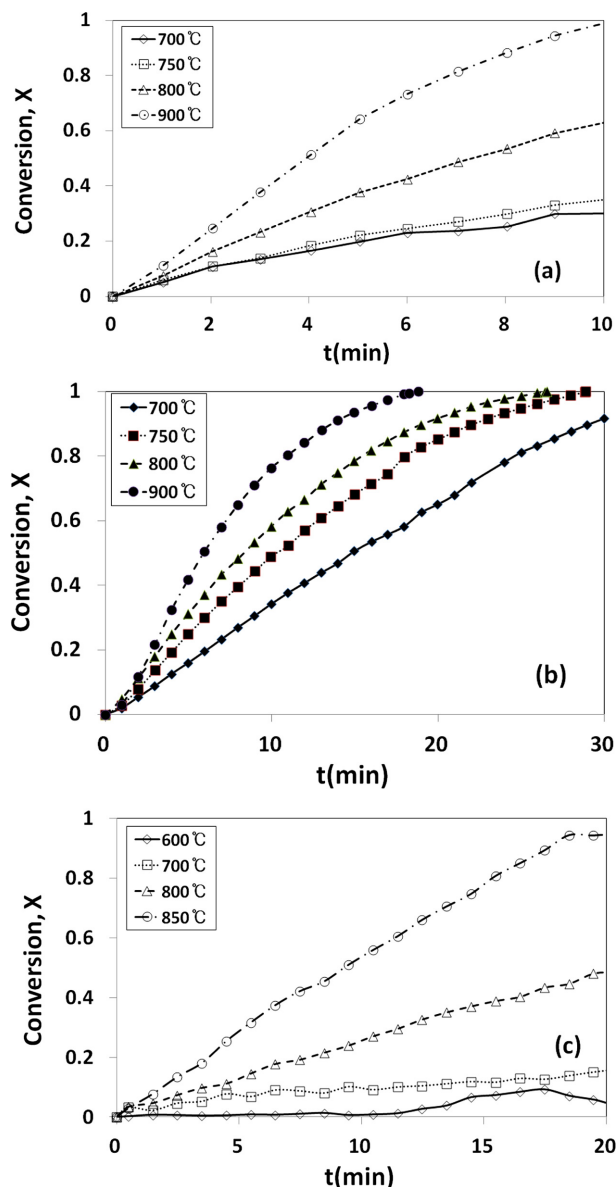


Fig. 3. Carbon conversion curve with various temperature for the steam gasification of (a) woodchip, (b) lignite, and (c) sawdust at $P_{H_2O}=0.5$ atm.

한편 바이오매스의 종류에 따라 상기 관계는 약간씩 달라질 수 있다. 석탄과 바이오매스는 그 구성성분들은 비슷하지만 물리적인 형상은 아무래도 다르다. 더구나 본 실험에서는 불활성분위기에서 원료를 가열하여 수분과 휘발분을 제거하고 화를 생성시킨 후 이 화를 가스화반응에 참여시키게 된다. 따라서 이 화는 원료와 다른 물리적 성질을 띄게 된다. 특히 기공도, 비표면적, 기공구조, 그리고 물리화학적 조성, 원소 분석치나 회분함량들이 달라질 수 있다. 가스화의 거동은 원료의 형태와 열처리 조건에 따라 변화할 수 있다. 따라서 바이오매스의 종류에 따라 가스화반응속도는 달라질 것이다.

수증기 가스화반응은 흡열 반응이기 때문에 반응온도가 높아지면 가스화 반응속도와 탄소 전환율이 높아지게 된다. 반응온도가 높으면 더 빠른 시간 내에 주어진 탄소 전환율이 얻어져서 빠른 반응속도를 나타낸다. 여러 온도에서 얻어진 woodchip과 석탄의 전환율 곡선을 Fig. 3에 비교하였다. 높은 온도인 900 °C의 전환율을 살펴

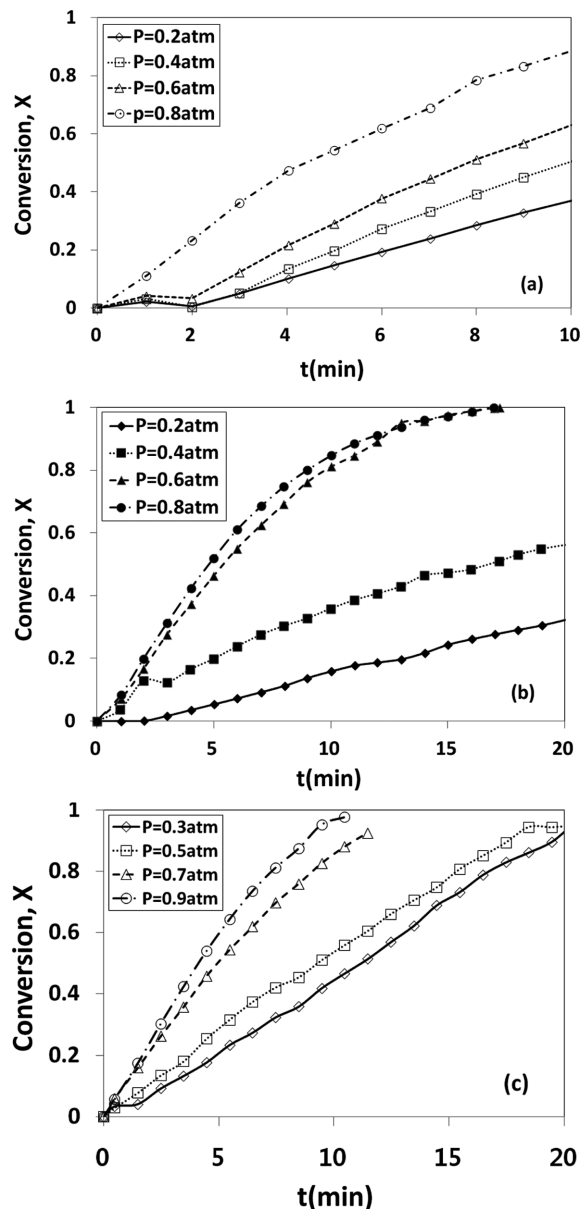


Fig. 4. The effect of steam pressure on the steam gasification of (a) woodchip at 800 °C, (b) lignite at 800 °C, and (c) sawdust at 850 °C.

보면 오히려 woodchip이 갈탄보다 더 빠른 반응을 보이고 있다. 두 연료사이의 전환율곡선이 크게 차이가 나지 않아서 비교하기 쉽지 않다. 따라서 이후에 Arrhenius plot에서 비교해보는 것으로 미룬다.

수증기 분압의 변화에 따른 woodchip의 가스화반응 탄소 전환율 거동을 조사하여 그 결과를 Fig. 4에 보였다. 온도 800 °C에서 가스화 반응을 수행하되 수증기 분압을 0.2~0.8 atm으로 변화시켰다. 반응 초기에는 탄소 전환율 변화 속도가 빠르다가 반응 후반부로 가면서 그 속도가 느려진다. 수증기 분압이 높아지면 같은 시간에서 더 높은 전환율을 얻을 수 있다. 반응시간 10분의 시점에서 전환율을 살펴보면, 분압이 0.2 atm일 때는 전환율이 0.3 정도로 낮으나, 분압이 0.8 atm으로 증가되면 전환율은 0.9 이상을 얻게된다. 수증기 분압은 반응속도에 큰 영향을 주며, 높은 수증기 분압이 가스화 반응에 유리하다. 이상의 결과는 높은 온도, 높은 수증기 분압이 가

산화반응에 유리하다는 것을 알려주고 있으며, 높은 전환율을 얻기 위해서 온도보다는 수증기의 분압이 좀 더 영향을 주고 있다고 할 수 있다. 한편 바이오매스의 가스화 실험에서는 수증기 분압이 높을 경우 질량변화의 신호에 편차가 발생하여 재 실험을 진행하기도 하였다. 수증기의 분압이 높아지면 수증기의 흐름이 비교적 크게 증가하여 반응기 내 상태가 불안정해질 수 있다. 따라서 수증기 분압의 변화 범위는 예비 실험 결과로부터 0.2~0.9 atm으로 결정하였다.

4.2. 기체-고체 반응모델의 비교

반응 kinetics의 정보를 도출하기 위하여 문헌상에 제시된 세 가지의 기체-고체 반응모델을 적용하여 보았다. 반응모델이 주어진 연료 화의 가스화반응을 얼마나 잘 묘사하는가는 모델에서 주어지는 시간에 따른 탄소전환율의 거동에 실험데이터를 적용해보면 판단할 수 있다. 비교를 위해 수증기분압 0.5 atm에서 woodchip의 가스화 반응 데이터를 선택하였다. 본 조건에서 각 모델에서 주어지는 반응시간과 전환율의 관계로 Shrinking core model의 식 (4), volumetric reaction model의 식 (5), modified volumetric reaction model의 식 (6)의 형태에 맞추어 수치축에 실험데이터 그려 넣은 결과를 Fig. 5, 6에 보였다. 이 관계식을 자체는 직선형을 나타내고 있으므로 탄소 전환율의 데이터가 직선에 가까울수록 즉 R^2 의 값이 1에 가까울수록 그 모델이 전환율 거동을 잘 나타낸다고 하겠다. 다시 말해 R^2 의 값이 1에 가까운 정도가 주어진 직선식이 데이터를 잘 표현하는 척도이다. 이 그림들에서 대부분의 모델들이 0.95 보다 큰 R^2 값을 나타내 실험 데이터를 잘 묘사한다는 것을 알 수 있다. 그러나 반응온도가 높아지면 예측정도가 약간 떨어지는 것으로 보인다. 여러 온도에서 R^2 의 값들을 살펴보면 modified volumetric model이 온도에 상관없이 가장 나은 예측 성능을 보이는 것으로 나타났다. 따라서 본 실험조건에서 바이오매스 및 갈탄의 가스화의 거동을 나타내는 데는 modified volumetric model이 가장 나은 성능을 보인다 하겠다.

4.3. 활성화에너지

수증기분압 0.5 atm의 조건에서 바이오매스와 석탄 화의 수증기 가스화반응을 수행하였으며 반응온도에 따른 평균반응속도(식 (10))를 Arrhenius plot으로 Fig. 7에 나타냈다. 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 알 수 있듯이 woodchip 보다 갈탄이 더 높은 반응성을 보이는 것을 알 수 있다. Arrhenius plot에 근거하여 얻어진 톱밥, woodchip, 갈탄의 가스화반응에 대한 kinetic 인자, 즉 활성화에너지와 빈도인자(frequency factor)를 Table 2에 정리하였다. 톱밥은 262.2 kJ/mol, woodchip은 168.0 kJ/mol, 갈탄은 62.8 kJ/mol의 활성화에너지가 얻어졌다. 톱밥은 문헌상의 다른 바이오매스에 비해 비교적 높은 활성화에너지를 보였다. Sun 등[10]은 woodchip의 수증기 가스화반응에서 171.2 kJ/mol의 값을 제시하였고, Lee 등[11]은 목질계 바이오매스를 CO_2 가스화 반응에서 152.6 kJ/mol의 활성화 에너지 값을 얻었으며 Sonobe와 Worasuwanarak[12]은 벚짚은 170 kJ/mol, 쌀

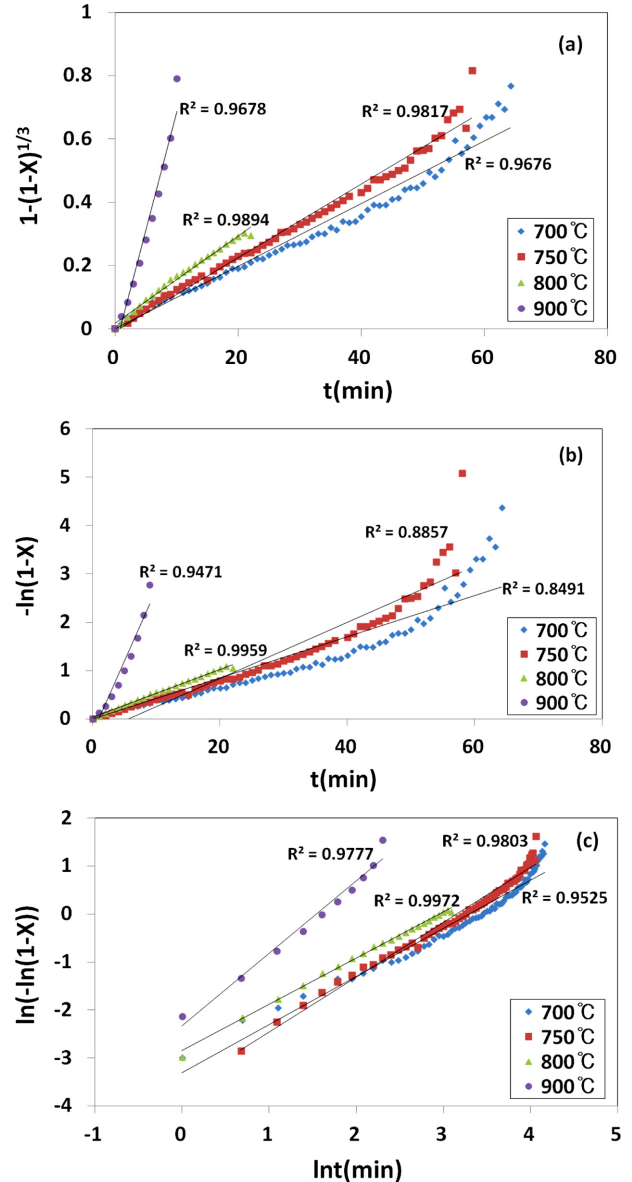


Fig. 5. Conversion data for steam gasification of woodchip based on (a) the shrinking core model of Equation (4), (b) the volumetric reaction model of Equation (5), and (c) the modified volumetric reaction model of Equation (6).

겨는 174 kJ/mol의 값을 얻었다. 또한 Gong 등[10]은 woodchip의 가스화반응에서 비교적 높은 260.3 kJ/mol을 제시하였다. 한편 석탄은 바이오매스에 비해 낮은 활성화에너지를 보이고 있다. Kamyembe와 Pulsifer[13]는 석탄의 수증기 가스화 반응에서 활성화 에너지가 60~310 kJ/mol 범위에 있다고 제시하였고, Jang[14]의 가스화반응 실험에서는 석탄 화의 활성화 에너지가 99.3 kJ/mol로 얻어졌으며, Ryu 등[1]은 목질계 바이오매스 가스화의 비교 군으로 일반적인 석탄을 사용하였는데 63.8 kJ/mol의 값을 얻었다. 문헌상의 값들과 비교할 때 본 실험에서 사용한 각 연료의 활성화 에너지는 받아들일만한 범위에 있으며, 따라서 가스화공정의 연료로 원활하게 사용할 수 있을 것이라 판단된다. 활성화 에너지 값으로 보았을 때 woodchip보다는 갈탄의 가스화가 잘 이루어진다고 할 수 있다. 평균반응속도 역시 갈탄이 조금 빠르게 나타났다.

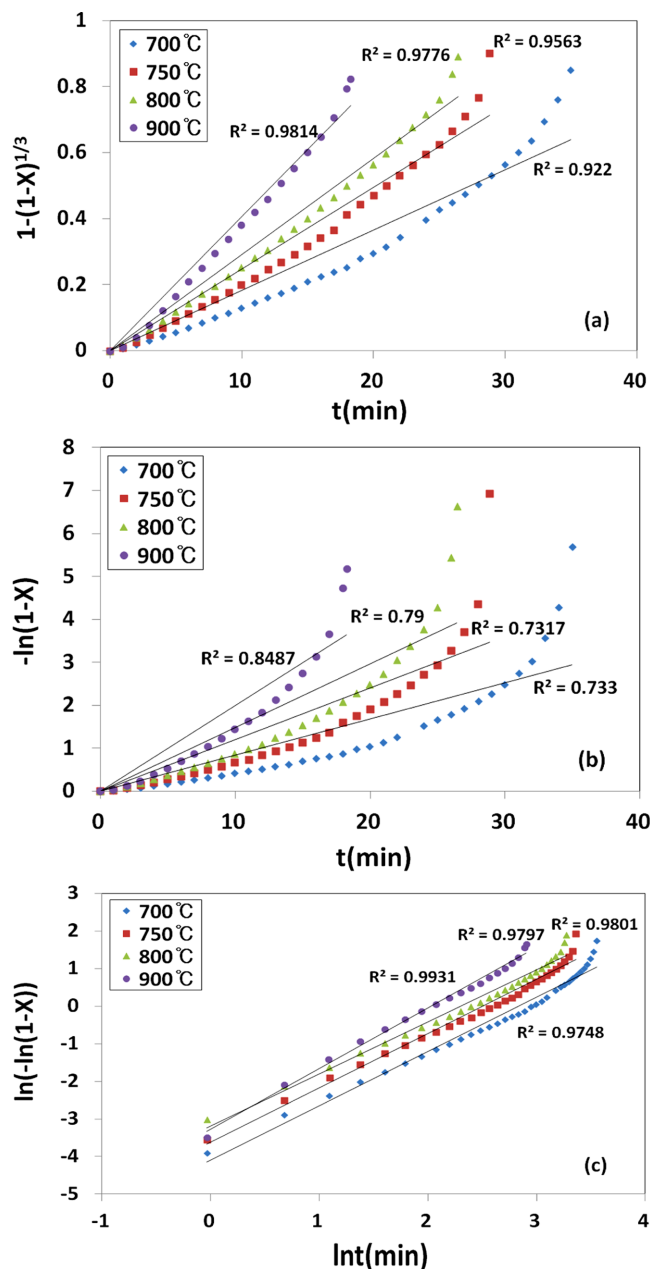


Fig. 6. Conversion data for steam gasification of lignite based on (a) the shrinking core model of Equation (4), (b) the volume-reaction model of Equation (5), and (c) the modified volumetric reaction model of Equation (6).

4.4. 반응차수

갈탄과 woodchip, 톱밥의 수증기 가스화반응에서 수증기분압이 평균반응속도에 미치는 영향을 Fig. 8에 보였다. 그림에서 보듯이 평균반응속도는 수증기분압에 비례하여 증가하였다. 자연대수값을

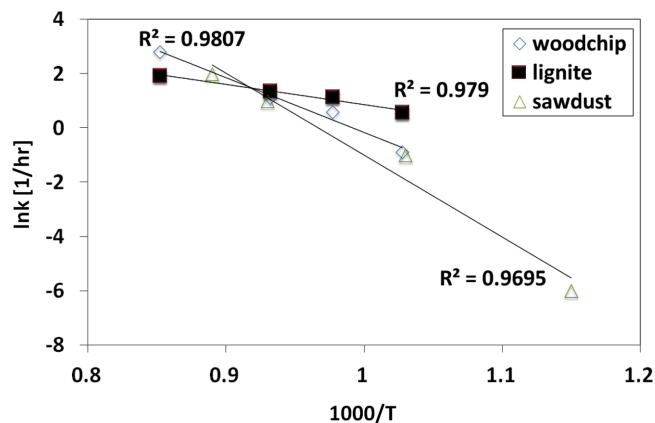


Fig. 7. Arrhenius plot for the steam gasification of sawdust, woodchip and lignite with $H_2O=0.5$ atm.

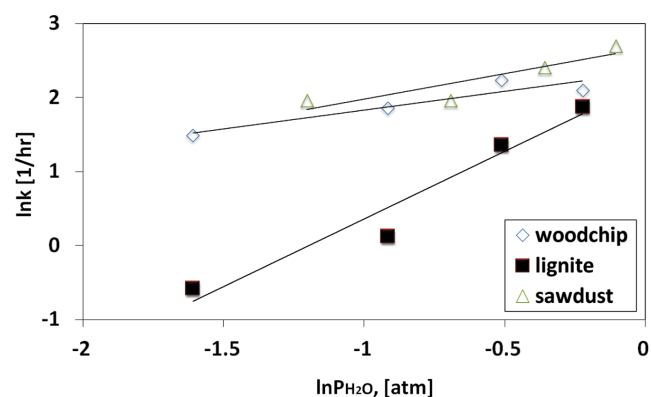


Fig. 8. The effect of partial pressure of steam on the average reaction rate of steam gasification of woodchip ($T=800$ °C), lignite ($T=800$ °C), and sawdust ($T=850$ °C).

축으로 하여 얻어진 그래프를 이용하여 실험데이터로부터 각 좌의 가스화반응에 대한 반응차수를 구하였다. 수증기 분압 0.2~0.9 atm 범위의 반응실험으로부터 얻어진 톱밥의 반응차수는 0.68, woodchip의 반응차수는 0.51, 갈탄은 1.82로 나타났다. Gong 등[9]은 woodchip의 수증기 가스화반응에서 반응차수 0.29를, Song과 Zhu[3]는 벚짚과 톱밥의 가스화를 통해 톱밥의 반응차수를 0.57로 보고하였다. 석탄 좌의 수증기 가스화반응에서 수증기분압에 대한 반응차수는 상압까지는 1차로 알려져 있으며, 압력이 더 증가함에 따라 반응차수는 0차로 접근한다[15]. 또한 반응온도 1,000 °C에서 반응차수가 0.87로 보고된 바 있다[15]. Kasaoka 등[8]의 석탄 좌의 수증기반응에서 0.43~0.67의 반응차수가 제시되었으며, 페타이어의 수증기 가스화반응에서 반응차수 0.78이 보고되었다[17]. 본 실험에 사용된 각 연료 좌에 대한 수증기 가스화반응의 겉보기 반응속도는 다음 식으로 표현할 수 있다.

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

T(°C)	k(1/hr)						E(kJ/mol) Activation energy	A(1/h) Frequency factor
	600	700	750	800	850	900		
sawdust	0.0002	0.30	n.a.	2.67	6.58	n.a.	262.96	1.53×10^{13}
Woodchip	n.a.	0.41	1.82	3.02	n.a.	16.38	168.03	140.55×10^6
Lignite	n.a.	1.75	3.10	3.90	n.a.	6.88	62.77	1.23×10^3

*n.a.: not available

$$\frac{dX}{dt} = (1.53 \times 10^{13}) \exp\left(-\frac{262000.22}{RT}\right) (P_{H_2O})^{0.68} (1-X)$$

for sawdust (11)

$$\frac{dX}{dt} = (140.55 \times 10^6) \exp\left(-\frac{168025.9}{RT}\right) (P_{H_2O})^{0.51} (1-X)$$

for woodchip (12)

$$\frac{dX}{dt} = (1.23 \times 10^3) \exp\left(-\frac{62770.7}{RT}\right) (P_{H_2O})^{1.82} (1-X)$$

for lignite (13)

5. 결 론

Woodchip과 저등급탄인 갈탄은 휘발분 함량이 높아서 가스화공정에 사용할 수 있다. 상압의 열전칭반응기에서 바이오매스와 석탄의 화에 대하여 수증기 가스화반응을 수행하여 반응온도와 수증기 분압이 가스화 반응속도에 미치는 영향을 조사하였다. 본 실험범위에서 가스화반응은 흡열반응이라서 반응온도가 높을수록, 수증기 분압이 높을수록 반응속도를 더 증대시킬 수 있다. 세 가지 기-고체 화학반응모델을 테스트하였으며 그 중 modified volumetric reaction model이 반응 전환율 거동을 가장 잘 묘사하였다. 따라서 이 모델을 적용하여 반응 kinetic 정보를 도출하였다. Arrhenius plot으로부터 반응의 활성화에너지는 Sawdust > woodchip > lignite의 순서로 나타났다. 반응온도 800 °C의 조건에서 반응차수는 sawdust 0.68, woodchip 0.51, lignite 1.82로 구해졌다. 각 연료에 대해 가스화반응의 겉보기 반응속도식을 제시하였으며, 이는 상용의 가스화 공정을 설계하는데 기초 데이터로 사용할 수 있다.

감 사

본 연구는 지식경제부에서 지원하는 양자국제공동기술개발 사업의 지원으로 수행되었습니다.

Nomenclatures

E	: activation energy [kJ/mol]
k	: average reaction rate defined by Equation (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 [-]

Greek Letters

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)

References

1. Ryu, J. S., Kim, K. S. and Park, S. J., "A Study on Combustion Characteristics of Wood Biomass for Cogeneration Plant," *Appl. Chem. Eng.*, **22**(3), 296-300(2011).
2. Kim, D. W., Lee, J. M., Kim, J. S. and Seon, P. K., "Study on the Combustion Characteristics of Wood-pellet and Korean Anthracite using TGA," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **48**(1), 58-67(2010).
3. Song, B. H. and Zhu, X., "A Kinetic Study of Steam Gasification of Rice Straw, Saw Dust Biomass and Coal," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **50**(1), 76-82(2012).
4. Bak, Y. C., Yang, H. S. and Son, J. E., "Isothermal Coal Char Combustion and Char-Steam Gasification Reactivity," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **29**(3), 323-335(1991).
5. Kim, U. Y., Son, S. M., Kang, S. H., Kang, Y., Kim, S. D. and Jung, H., "Characteristics of Steam Gasification and Combustion of Naphtha Tar Pitch," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **45**(6), 604-610(2007).
6. Wen, C. Y., "Non-Catalytic Heterogeneous Solid-Fluid Reaction Models," *Ind. Eng. Chem.*, **60**, 34-54(1968).
7. Ishida, M. and Wen, C. Y., "Comparison of Kinetic and Diffusional Models for Solid-gas Reactions," *AIChE J.*, **14**, 311-317(1968).
8. 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).
9. Gong, S. J., Zhu, X., Kim, Y. J., Song, B. H., Yang, W., Moon, W. S. and Byoun, Y. S., "A Kinetic Study of Steam Gasification of Low Rank Coal, Wood Chip and Petroleum Coke," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **48**(1), 80-87(2010).
10. Sun, H., Song, B. H., Jang, Y. W., Kim, S. D., Li, H. and Chang, J., "The Characteristics of Steam Gasification of Biomass and Waste Filter Carbon," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**(2), 341-346(2007).
11. Lee, S. K., Seo, D. H. and Hwang, J. H., "Reactivity and Kinetics of Biomass Char Gasification with CO₂," *Proc of 37th KOSCO Symposium*, 258-264(2008).
12. Sonobe, T. and Worasuwanarak, N., "Kinetic Analyses of Biomass Pyrolysis using the Distributed Activation Energy Model," *Fuel*, **87**, 414-421(2008).
13. Kayembe, N. and Pulsifer, A. H., "Kinetics and Catalysis of the Reaction of Coal Char and Steam," *Fuel*, **55**, 211-216(1976).
14. Jang, Y. W., "Steam Gasification of Bituminous Coal in a Bench-scale Internally Circulating Fluidized Bed," *MS Thesis*, Kunsan National University, Korea(2002).
15. 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).
16. Lee, J. S., "Gasification Characteristics of Waste Tire in a Fluidized Bed Reactor," *Ph.D. Dissertation*, KAIST, Korea(1996).