

# 스팀을 이용한 중국산 신화 석탄 촉 가스화 반응에 관한 연구

강민웅\* · 서동균\* · 김용택\* · 황정호\*\*†

## Gasification reactivity of Chinese Shinwha Coal Chars with Steam

Min-Woong Kang, Dong-Kyun Seo, Yong-Tak Kim and Jungho Hwang

### ABSTRACT

In this study, carbon conversion was measured using an electronic mass balance. In a lab scale furnace, each coal sample was pyrolyzed in a nitrogen environment and became coal char, which was then gasified with steam under isothermal conditions. The reactivity of coal char was investigated at various temperatures and steam concentrations. The VRM(volume reaction model), SCM(shrinking core model), and RPM(random pore model) were used to interpret experimental data. For each model the activation energy( $E_a$ ), pre-exponential factor ( $A$ ), and reaction order( $n$ ) of the coal char-steam reaction were determined by applying the Arrhenius equation into the data obtained with thermo-gravimetric analysis(TGA). According to this study, it was found that experimental data agreed better with the VRM and SCM for 1,000 and 1,100°C, and the RPM for 1,200 and 1,300°C. The reactivity of chars increased with the increase of gasification temperature. The structure parameter( $\psi$ ) of the surface area for the RPM was obtained.

**Key Words** : Coal, Steam, Gasificaton, TGA(Thermo-Gravimetry Ananalysis), VRM(Volume Reaction Model), SCM(Shrinking Core Model), RPM(Random Pore Model), Arrhenius equation

### 기 호 설 명

Alphabets		Greeks	
$C$	mole concentration	$\varepsilon_0$	solid porosity
$D$	diffusion constant	$\psi$	parameter related to the pore structure of the unreacted sample
$E_a$	activation energy	$\rho$	density
$f$	predicted data	$\tau$	characteristic time
$k$	reaction constant		
$l_0$	pore length		
$N$	number of data		
$p$	pressure		
$q$	number of fitted parameters		
$S_0$	pore surface area		
$T$	wall temperature		
$X$	carbon conversion		
$\dot{V}$	volumetric flow		
$y$	experimental data		
		Subscripts	
		$f$	fixed carbon
		$g$	gas
		max	maxium
		$p$	particle
		Superscripts	
		$n$	reaction order
		$\bar{\quad}$	average

## 1. 서론

안정적인 에너지 공급의 필요성과 CO<sub>2</sub> 등의 환경

문제로 인하여 화석연료를 효율적으로 사용해야 한다는 요구가 점차 증대되고 있다. 최근 환경과 에너지에 대한 관심이 높아짐에 따라, 이 분야의 기술 경향이 전통적 연소에서 가스화로 옮겨갈 것으로 예상된다. 또한, 향후 예상되고 있는 저탄소화 지향의 사회에서 가스화 기술은 폭넓게 적용될 것이다. 이

\* 연세대학교 기계공학과 대학원

\*\* 연세대학교 기계공학과

† 연락처자, hwangjh@yonsei.ac.kr

러한 흐름에 맞추어 최근 석탄 가스화 복합 발전(Integrated Coal Gasification Combined Cycle)에 대한 관심이 증대되고 있다. IGCC는 석탄을 좀 더 효율적이고 깨끗하게 사용할 수 있는 기술로서 오래전부터 연구 되어오다가 탈석유화로 대체 에너지 수급의 문제가 제기되자 이에 대한 연구가 세계적으로 진행되고 있다. 우리나라도 2006년부터 저탄소 녹색성장 기술로서 IGCC를 중장기적으로 투자를 하고 있다.

가스화 시스템에서 일어나는 반응들은 가스상 반응과 고체와의 다상 반응으로 나눌 수 있는데, 최근에 좌(char, C(s))와 스팀 가스화 반응은 다양한 모델을 사용하여 많은 연구가 진행되고 있다. Paviat 등은 목질(wood) char와 스팀 가스화 반응을 RPM(random pore model)으로 해석하였다[1]. Wu 등은 대기압에서 다양한 온도(900~1,200°C)의 석탄 char와 스팀 가스화 반응을 fixed-bed 반응기를 사용해 연구했다. 이 연구에서는 SCM(shrinking core model)과 VRM(volume reaction model)이 사용되었다[2]. Gobel 등은 Langmuir-Hinshelwood kinetics를 사용하여, fixed-bed 가스화기에서 스팀과 수소 혼합물의 가스화 반응에 대한 수학적인 모델을 연구하였다[3]. Zhang 등은 압력 0.02~0.1 Mpa, 온도 920~1,050°C에서 중국 무연탄(Chinese anthracite) char와 스팀의 가스화 반응에 관해 SCM을 사용해 연구했다[4].

국내적으로도 관련 연구가 꾸준히 진행되어 왔다. 박영철 등은 동원 무연탄 좌 등을 대상으로 해서 750~950°C에서 스팀 가스화 연구를 수행하였다. 이 연구에서는 RPM을 사용하였다[5]. 이종민 등은 유동층 반응기에서 아역청탄을 대상으로 스팀 가스화 반응 실험을 하였다. 이 연구에서는 SCM 모델을, 700~850°C 조건에서 수행하였다[6]. 송병호 등은 역청탄 좌를 대상으로 해서 스팀 가스화 반응 특성 연구를 수행하였다. 이 연구에서는 VRM, modified VRM, SCM 모델을 650~850°C 조건에서 수행하였다[7].

본 연구에서는 우리나라 대표적 발전용 수입 탄종이면서, 휘발성 성분 기준, 표준 탄종으로 알려져 있는 중국 신화산 석탄을 대상으로 하였다. 석탄 열분해를 통해서 얻은 C(s), 즉 좌와 스팀간의 반응을 실험적으로 연구하고 반응계수를 도출하였다. 본 연구의 목표는 고온(1,000~1,300°C)에서 TGA(thermo-gravimetric analysis) 방식을 사용하여 석탄 좌와 스팀 가스화 반응을 살펴보고, VRM, SCM, RPM, 3가지 모델을 사용해서 비교하는 것이다.

## 2. 기초 이론

탄소 전환율 X는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$X = \frac{m_{p0} - m_p}{m_{p0} - m_{pf}} \quad (1)$$

여기서  $m_{p0}$ 는 좌의 초기 질량,  $m_p$ 는 시간 t에서의 질량, 그리고  $m_{pf}$ 는 잔류 재의 양이다. 탄소 전환율의 시간의 변화율, 즉 반응성(reactivity)에 대한 식은 다음과 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k(T; p_{steam})f(X) \quad (2)$$

k는 가스화 반응상수(gasification reaction rate constant)로서 온도(T)의 영향과 반응가스의 부분 압력( $p_{steam}$ )의 영향을 포함한다.  $f(X)$ 는 가스화 과정동안 샘플의 물리적, 화학적 특성의 변화를 나타낸다. 가스화 실험을 하는 동안 반응 가스 농도가 일정하다고 가정하면, k는 온도에 의존한다. 따라서 Arrhenius 식을 사용해 다음과 같이 나타낸다.

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (3)$$

여기서, A는 pre-exponential factor이고  $E_a$ 는 Activation energy이다.

본 연구에서는, 석탄의 가스화 반응을 묘사하기 위해 VRM(volume reaction model), SCM(shrinking core model), RPM(random pore model)을 사용하였다. 적용되는 모델에 따라  $f(X)$ 에 다른 식이 대입된다. VRM은 반응이 일어나는 동안 반응 표면적(reaction surface area)이 일정하게 감소하는 반응으로 가정한다. 이 때 반응식은 다음과 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k_{VRM}(1-X) \quad (4)$$

Szekely와 Evans[8]에 의해 제안된 SCM(혹은 grain model)은 기공이 없는 결정체(grain)들이 기공을 가진 입자(particle)를 이루고 이러한 결정체들의 표면에서 반응이 일어난다고 가정한다. 입자가 줄어들면서 구형인 결정체들의 표면 역시 단조롭게 줄어드는 것으로 가정한다. SCM은 식 (5)와 같이 표현된다.

$$\frac{dX}{dt} = k_{SCM}(1-X)^{2/3} \quad (5)$$

RPM은 반응이 일어나는 동안 변화하는 기공의 표면을 고려해 준 모델이다. RPM은 식 (6)과 같이 표현된다.

$$\frac{dX}{dt} = k_{RPM}(1-X)\sqrt{1-\psi\ln(1-X)} \quad (6)$$

여기서  $\psi$ 는 초기 샘플의 기공 구조와 관련된 변수로서, 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\psi = \frac{4\pi L_0(1-\varepsilon_0)}{S_0^2} \quad (7)$$

여기서  $S_0$ 는 기공 표면적(pore surface area),  $L_0$ 는 기공 길이(pore length) 그리고  $\varepsilon_0$ 는 고체 다공율(solid porosity)을 나타낸다. 또한  $\psi$ 는 실험을 통해서도 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\psi = \frac{2}{2\ln(1-X_{\max})+1} \quad (8)$$

여기서  $X_{\max}$ 는 탄소 전환율의 시간 변화가 가장 높을 때의 탄소 전환율의 값에 해당한다.

실험결과로부터 위의 모델을 구하기 위해 식 (4)~(6)를 적분하면 식 (9)~(11)과 같이 된다.

$$-\ln(1-X) = k_{VM}t \quad (9)$$

$$3\{1-(1-X)^{1/3}\} = k_{SCM}t \quad (10)$$

$$\frac{2}{\psi} \{ \sqrt{1-\psi \ln(1-X)} - 1 \} = k_{RPM}t \quad (11)$$

식 (9)~(11)의 좌측항을 y축에 t를 x축에 놓으면 기울기가 k값이다.

그런데 실제의 경우는 식 (2)에서 같이 반응상수 k는  $p_{steam}$ 의 영향을 받게 된다. 이를 고려하기 위해서 일정한 온도에서 반응가스의 농도를 다르게 실험하며 영향을 살펴보았다( $p_{steam} \sim steam$ 의 농도). 반응상수의 반응 차수(n)의 관계는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$k = k' p_{steam}^n \quad (12)$$

여기서,  $k'$ 은 온도에만 의존하는 반응상수이다. 이 때 스팀의 부분압력은 다음과 관계 식으로 나타낼 수 있다.

$$p_{steam} \sim \frac{V_{steam}}{V_{steam} + V_{N_2}} p_0 \quad (13)$$

여기서,  $V_{steam}$ 와  $V_{N_2}$ 는 각각 스팀과 질소의 유량이고,  $p_0$ 는 대기압이다. 이 때 VRM, SCM, RPM으로 얻은 k값과 반응가스의 부분압의 log-log plot의 관계를 통해 각각의 반응 차수 n을 얻을 수 있다[9].

### 3. 가스화 실험

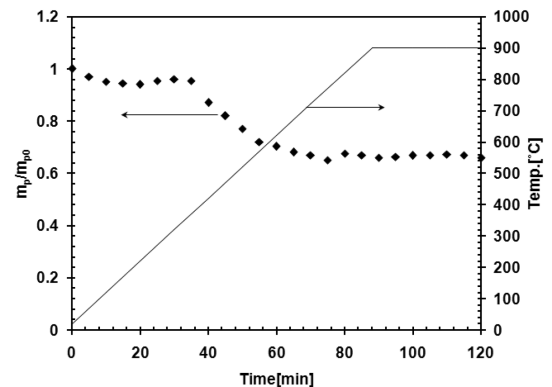
#### 3.1. 석탄 좌 준비

석탄은 한국서부발전에서 사용되고 있는 중국산 신화 석탄을 사용하였다. 석탄의 공업분석은 American Society for Testing Material(ASTM) D5142 방식을 사용하였고, 원소분석은 ASTM D5373(Truspec, LECO)에 기술된 방식으로 수행되었다. 저위발열량은 ASTM D5865(9300, Parr) 방법을 사용해서 측정되었다. 이와 같은 방식을 통해서 구한 석탄의 특성은 Table 1에 요약하였다.

석탄은 75  $\mu\text{m}$  미만으로 분쇄되어진 것을 사용하였고, 가스화 실험 전에 다음과 같은 열분해 실험을 통해 석탄 좌 샘플을 준비하였다. Zhang 등[4]이 사용했던 방법대로 질소분위기에서 석탄을 TGA에 넣은 후, 상온에서 10°C/min으로 900°C까지 가열한 후 900°C에서 30분을 유지한 후 상온으로 냉각시킨 후 석탄 좌를 꺼내 주었다(Fig. 1 참고). Fig. 1은 열분해 과정동안 석탄 질량의 변화를 나타낸 그래프이다. 처음 약 10분 동안 수분이 증발되었다. 온

**Table 1.** Characteristics of coal samples(SHINWHA, China)

Proximate Analysis (wt%, air-dried basis)	Fixed carbon	53.07
	Volatile	32.22
	Ash	8.82
	Moisture	5.89
Ultimate Analysis (wt%, dry basis)	Carbon	67.69
	Hydrogen	4.67
	Oxygen	17.07
	Nitrogen	1.06
	Sulfur	0.14
	Ash	9.37
Lower heating value (kcal/kg, as received)	5,983	



**Fig. 1.** Temporal variation of coal mass and temperature during pyrolysis.

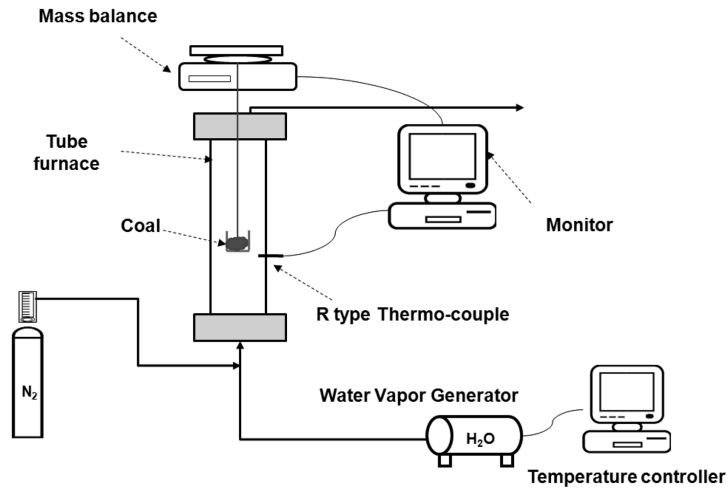


Fig. 2. Schematic of the experimental apparatus.

도가 점차 상승함에 따라 약 400~700°C에서 약 30 분 동안 급격한 질량 감소가 일어나는데, 이 단계를 탈휘발화(Devolatilization) 과정이라고 할 수 있다.

### 3.2. 실험장치 및 실험과정

Fig. 2는 본 실험의 개략도 및 사진을 나타낸다. 주요 장치로는 가스화 반응기와 온도조절기, 전자저울, N<sub>2</sub> 캐리어 가스, 스팀발생기, 컴퓨터로 구성된다. 가스화 반응기는 Fixed-bed형의 튜브 전기로서, 내부 알루미나 튜브는 내경 50 mm, 길이 450 mm이다. 반응기 안에는 내부 온도 측정을 위한 1개의 R형 열전대(thermocouple)가 들어있다. 실험에 사용된 스팀발생기는 전기로 형태로써, 펌프를 통해 일정량의 유량으로 물이 공급되고, 노 안에서 가열되어 스팀으로 변환한다. 펌프의 회전수와 노의 온도(최대 600°C)를 조절하여 실험 조건에 해당하는 스팀을 얻을 수 있었다.

본 실험은 질소(99.99%)를 주입하여 산소 농도를 0.1% 이하로 떨어뜨린 등온상태의 가스화기에 석탄좌 1.0 g(오차범위: 0.001 g)을 넣고, 스팀을 주입하면서 가스화를 시킨다. 이때 전자저울을 통하여 석탄 좌의 질량 변화를 측정했다. 스팀과 질소의 총 유량을 3.0 lpm으로 주입하였고, 온도와 유량을 변수로 실험을 수행하였다. 일정한 스팀 물분율(50%)에서 반응기 온도를 1,000~1,300°C로 변화시키며 온도의 영향을 살펴보았다. 또한, 일정한 온도(1,300°C)에서 스팀 물분율을 40~70%로 변화시키며 스팀의 농도의 영향을 살펴보았다.

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4.1. 온도에 따른 영향

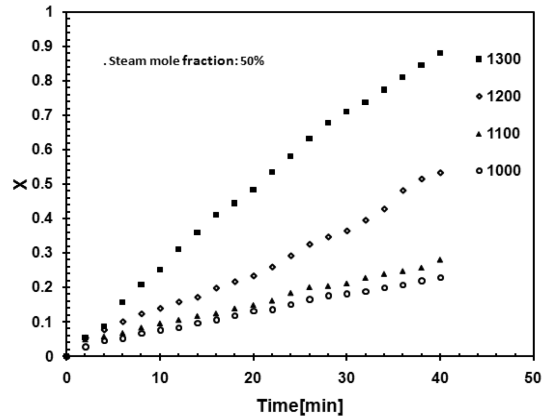


Fig. 3. Carbon conversions at various temperatures.

Fig. 3은 온도 변화(1,000~1,300°C)에 따른 석탄 좌의 탄소 전환율(carbon conversion, X)을 보여주고 있다. 스팀 물분율 50%, 석탄 좌 1.0 g에서 실험이 진행되었다. Fig. 3에서 결과 값은 2분 간격으로 보여주고 있다. 즉 시간이 2분에서의 결과 값은 4분 동안 얻은 데이터를 평균한 값이고 시간이 4분에서의 결과 값은 시간 2~6분까지의 데이터를 평균한 값이다.

Fig. 4는 1,000~1,300°C에서 좌 가스화를 통해 얻은 실험 결과로 VRM, SCM, RPM에 적용한 결과이다. 세로축은 탄소전환율에 관한 식으로 모델에 따라 각각  $-\ln(1-X)$ ,  $3[1-(1-X)^{1/3}]$ ,  $(2/\psi) [\sqrt{1-\psi \ln(1-X)} - 1]$ 으로 나타냈다. 이 때 각각의 온도에서 기울기 값(k)을 얻을 수 있었다. Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 1,000과 1,100°C인 경우에는 VRM, SCM 모델이, 1,200과 1,300°C인 경우에는 RPM 모델이 대체로 실제 가스화 반응을 매우 잘 예측하고 있다는 것을 알 수 있다.

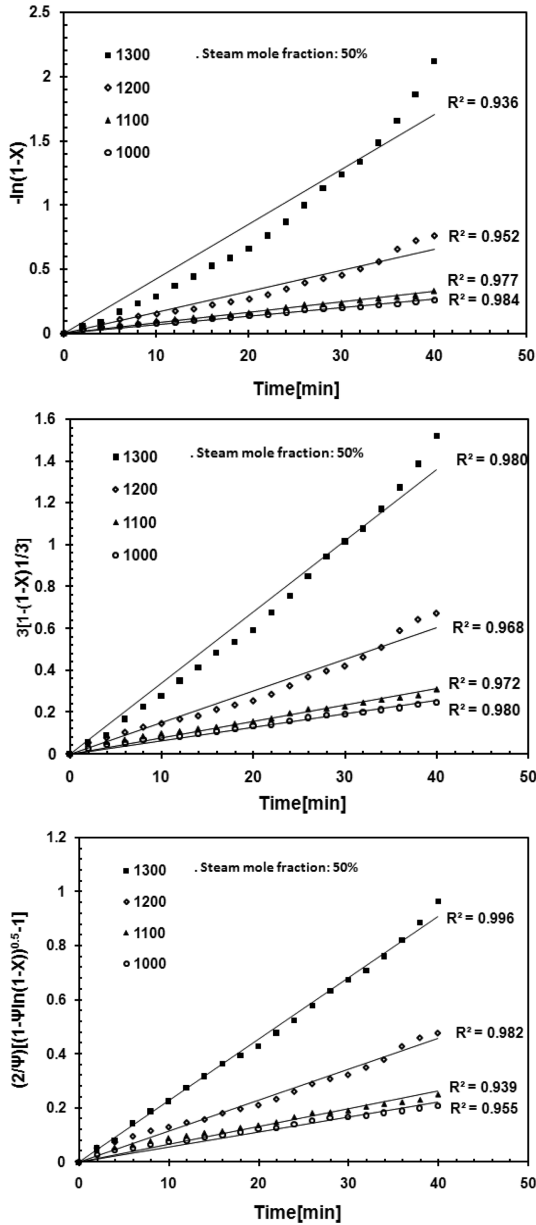


Fig. 4. Effect of temperature(VRM, SCM, RPM).

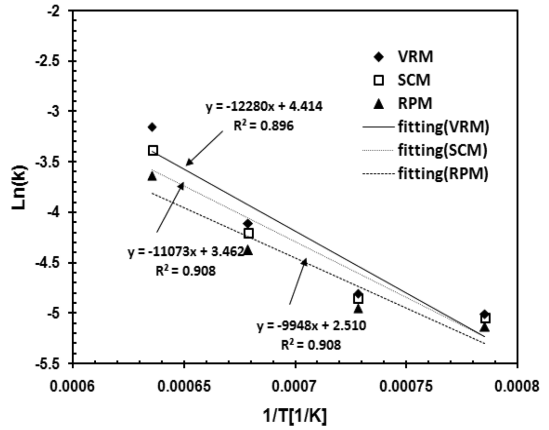


Fig. 5. Arrhenius plot(lnk vs. 1/T).

Fig. 5의 Arrhenius plot(lnk vs. 1/T)을 이용해서  $E_a$ 와  $A$ 값을 얻을 수 있었다. 이에 대한 값을 Table 2에 정리하였다. 본 실험 구간에서 VRM으로 구한  $E_a$ 는 102.2 kJ/mol,  $A$ 는  $8.26E+1 \text{ min}^{-1}$ 이고 SCM으로 구한  $E_a$ 는 92.0 kJ/mol,  $A$ 는  $3.18E+1 \text{ min}^{-1}$ 이었다. RPM으로 구한  $E_a$ 는 82.8 kJ/mol,  $A$ 는  $1.23E+1 \text{ min}^{-1}$ 이었다.

Table 2에서는 또한 본 연구 결과를 다른 연구자의 결과와 비교하였다. Wu 등[2]은 SCM을 사용해서  $E$ 는 124.17 kJ/mol,  $A$ 는  $9.27E+2 \text{ min}^{-1}$ 을 얻었다. Peng 등[10]  $E$ 를 56~85 kJ/mol을, Jensen 등[11]은  $E$ 는 82.84 kJ/mol을 얻었다.

RPM을 적용하기 위해서  $\psi$ 값을 구해야 하는데, 앞의 식 (8)을 사용하여 구할 수 있다. 식 (8)에서  $X_{max}$ 를 구하기 위해서 Fig. 6과 같이 실험값을 통해서  $dX/dt$  vs.  $X$  선도를 각각의 온도에 대해서 얻었다. 3차 다항식으로 curve-fitting한 후에 각각의 온도마다  $X_{max}$ 를 얻었다. Fig. 7은 각 온도에서 구한  $X_{max}$ 를 적용할 때, 실험값과 이론식 사이의 결정계수(Regression: coefficient of determination)를 나타낸다. 여기서 결정계수를 아래 식으로 나타낼 수 있다.

Table 2. Comparison of  $E_a$  and  $A$  with other studies

Coal char	Reference no.	$E_a$ (kJ/mol)	$A$ (1/min)	Temp. range(°C)
신화 (VRM)	This study	102.2	$8.26E+1/\text{min}$	1,000~1,300
신화 (SCM)	This study	92.0	$3.18E+1/\text{min}$	1,000~1,300
신화 (RPM)	This study	82.8	$1.23E+1/\text{min}$	1,000~1,300
Yanzhou(China) (SCM)	[2]	124.17	$9.27E+2/\text{min}$	900~1,200
Mexico coal-PSO309 (RPM)	[10]	56.82	$3.44E+2/\text{min}$	1,000~1,400
Mexico coal-PSO240 (RPM)	[10]	60.63	$6.11E+2/\text{min}$	1,000~1,400
Kentucky No. 9 (SCM)	[11]	82.84	$4.57/\text{min}$	1,040~1,430

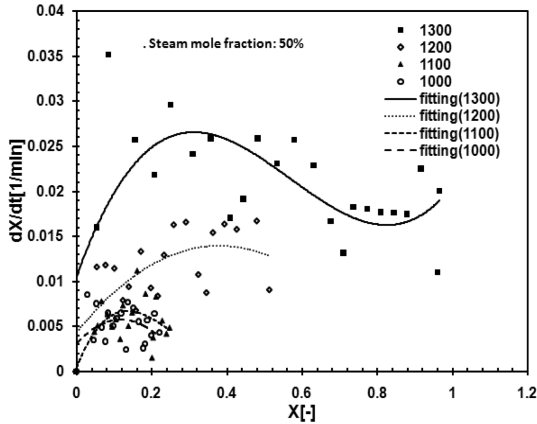


Fig. 6. Arrhenius plot(dX/dt vs. X).

$$\text{결정계수 (Regression)} = 1 - \frac{\sum_i (f_i - \bar{f}_i)^2}{\sum_i (y_i - \bar{y}_i)^2} \quad (14)$$

여기서,  $y_i$ 와  $\bar{y}_i$ 는 각각 실험값과 실험값의 평균값을 나타내고,  $f_i$ 와  $\bar{f}_i$ 는 선형 예측 값을 나타낸다. Fig. 7에서 알 수 있듯이,  $X_{max}$ 가 3.07 이하에서는 결정계수가 0.97 이상으로 수렴함을 보이고 있다. 1,200 °C와 1,300 °C인 경우에는 각각 결정계수가 0.955, 0.965 정도로 떨어졌다. Fig. 4에서는  $\psi$ 값은 산술평균값인 4.97을 사용하였다. 4.3절에서는 BET 분석값과 모델값 사이의 최소 표준편차를 통해서  $\psi$ 값을 구했는데, 그 때의  $\psi$ 는 5.90였다.

#### 4.2. 스팀 농도에 따른 영향

Fig. 8은 스팀 물분을 변화(40~70%)에 따른 석탄의 탄소 전환율을 보여주고 있다. 이 때 반응기 온도는 1,300 °C이고 석탄 좌는 1.0 g을 사용하였다. 스

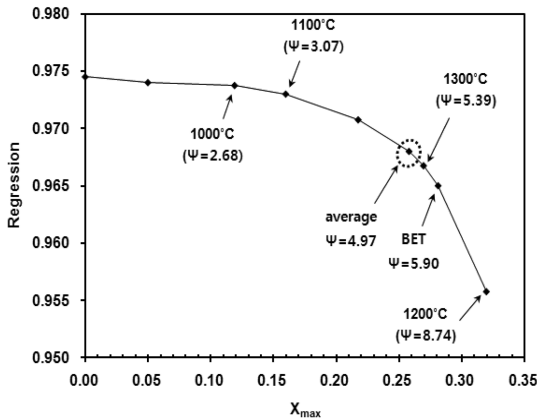


Fig. 7. Regressions at operating temperatures in RPM.

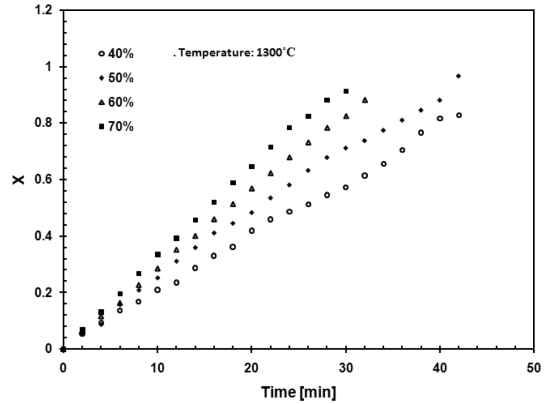


Fig. 8. Carvon conversion vs. steam concentration at 1,300 °C.

팀의 양이 증가할 때, 탄소전환율이 증가함을 알 수 있었다. 문헌[11]에 따르면, 그 이유는  $C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$ 의 반응 때문임을 알 수 있다[11]. Fig. 9는 VRM, SCM, RPM을 사용하여 구한 k vs. psteam을 식 (15)을 통해서 log-log 선도로 나타내었다.

$$\ln k = \ln k' + n \ln p_{steam} \quad (15)$$

그래프의 기울기를 통해 얻은 반응차수 n은 각각 0.909(VRM), 1.013(SCM), 0.978(RPM)이었다. Table 3에서는 본 연구의 반응차수와 다른 연구의 반응차수 결과를 비교해 보았다. Zhang 등[4]은 SCM을 사용해 0.4~0.7을, Feroso 등[9]은 RPM을 사용해 반응차수 0.63~0.72를, Takarada 등[13]은 SCM을 사용해 0.32~1.1을 얻었다. 반응차수는 일반적으로 높은 가스 농도에서는 0을, 낮은 가스 농도에서는 1로 가깝다고 알려져 있다[13]. 그러나 석탄의 종류, 전체 압력에 따라 다르게 나타난다.

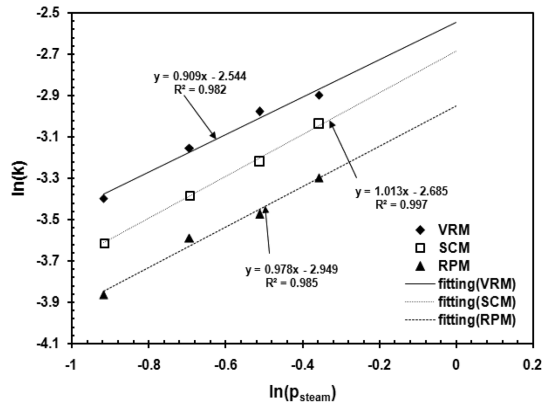


Fig. 9. Effect of steam partial pressure at 1,300 °C (VRM, SCM, RPM).

**Table 3.** Comparison of reaction order with other studies

Coal char	Reference no.	n	steam(%)	Temperature range(°C)
신화(VRM)	This study	0.909	40~70	1,300
신화(SCM)	This study	1.013	40~70	1,300
신화(RPM)	This study	0.978	40~70	1,300
China coal(SCM)	[4]	0.4~0.7	20~100	1,000
Bituminous coal(RPM)	[9]	0.63~0.72	10~40	1,300
Coal	[13]	0.32~1.1	-	700~1,000

**Table 4.** 시간에 따른 X와 SSA

Time(min)	X	SSA[m <sup>2</sup> /g]
0	0	28.48
10	0.25	45.52
20	0.48	70.07
30	0.71	74.27
40	0.88	82.79

### 4.3. BET 분석

가스화가 진행되는 동안 석탄 촉의 구조를 살펴 보기 위해 BET분석을 하였다. 이를 위해 1,000°C, 스팀 농도 50% 조건에서 가스화 시작 후 0, 10, 20, 30, 40분에서 샘플을 채취하여 분석했다. Table 4는 시간에 따른 SSA(specific surface area, g/m<sup>2</sup>)와 탄소 전환율을 나타내었다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 탄소 전환율이 증가함에 따라 SSA도 증가하였다. SSA는 또한 다음 식으로도 구할 수 있다.

$$SSA = \frac{S}{(1-X)\rho_0} \quad (16)$$

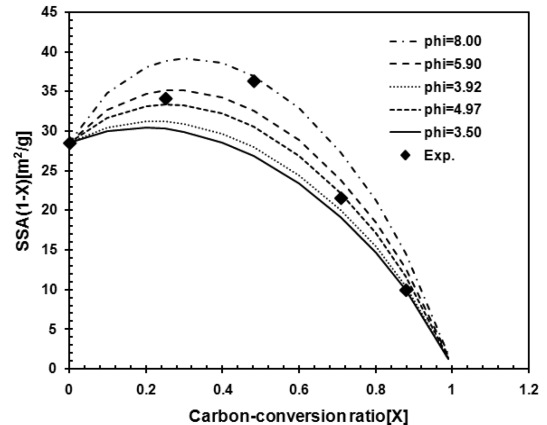
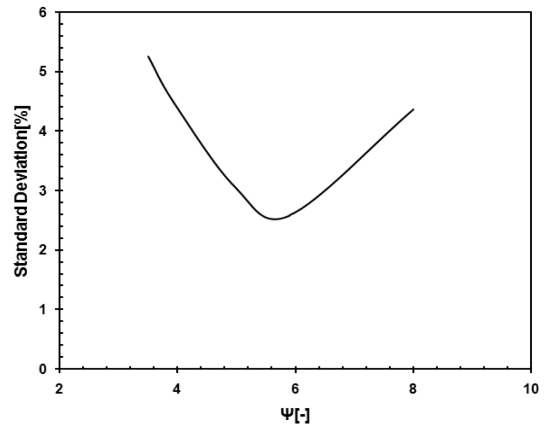
여기서  $\rho_0$ 는 촉의 밀도이고,  $S$ 는 촉 입자의 부피당 표면적(m<sup>2</sup>/particle volume)이다.

Bhatia와 permutter[14]가 제안한 아래 식 (17)은 반응이 진행함에 따른 표면적( $S$ )의 변화를 나타낸 것으로서, RPM 모델의 반응성을 설명하는데 사용된다.

$$S = S_0(1-X)\sqrt{1-\psi \ln(1-X)} \quad (17)$$

여기서  $S_0$ 는 초기  $S$ 값에 해당한다.

Fig. 10은 탄소전환율에 따라서 BET 분석을 통해서 구한  $SSA(I-X)$ 와 식 (16)을 통해서 구한  $SSA(I-X)$ 를 비교한 것이다. 분석값  $SSA(I-X)$ 은  $\psi$ 가 3.50~8.00 사이에 걸쳐 있다. Fig. 10에서 알 수 있듯이 RPM 모델이 반응에 따른 입자의 비표면적을 잘 묘사하고 있음을 보이고 있다. 이것은 곧, 초기에 비표면적이 증가함에 따라, 입자 기공의 증가로 인하여 석탄 입자의 비표면적이 감소했음을 의미한다. Fig. 11

**Fig. 10.** Variation of char SSA in steam gasification.**Fig. 11.** Standard deviation(SD) at various structure parameters in RPM.

은  $\psi$ 의 변화에 따른 표준편차를 나타낸다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이  $\psi$ 가 5.90일 때 분석값과의 표준편차가 가장 낮았다. 여기서 적용한 표준편차의 식은 아래와 같다.

$$\text{표준편차} = \sqrt{\frac{\sum (y_{BET} - y_{cal})^2}{N-q}} \quad (18)$$

여기서  $y_{cal}$ 은 식 (17)을 적용해서 구한  $S$ 값이고,  $y_{BET}$

는 식 (16)을 통해서 얻은  $S$ 값이다. 그리고  $N$ 은 총 데이터 수이고  $q$ 는 보정계수의 수이다.

## 5. 결론

본 연구에서는 세 가지 반응모델(VRM, SCM, RPM) 및 BET 분석 결과를 석탄 좌의 스팀 가스화에 적용하여 실험 결과와 비교하였다. 이를 통해서 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1) VRM, SCM, 그리고 RPM 모델을 적용하여 반응상수를 얻을 수 있었다. VRM으로 구한  $E_a$ 는 102.2 kJ/mol,  $A$ 는  $8.26E+1 \text{ min}^{-1}$ 이고, SCM으로 구한  $E_a$ 는 92.0 kJ/mol,  $A$ 는  $3.18E+1 \text{ min}^{-1}$ 이었으며, RPM으로 구한  $E_a$ 는 82.8 kJ/mol,  $A$ 는  $1.23E+1 \text{ min}^{-1}$ 이었다.

2) 스팀 농도를 변경하면서 반응 차수( $n$ )를 구할 수 있었다(VRM: 0.909, SCM: 1.013, RPM: 0.978).

3) 1,000과 1,100°C인 경우에는 VRM, SCM 모델이, 1,200과 1,300°C인 경우에는 RPM 모델이 실제 가스화 반응을 매우 잘 예측하였다.

4) RPM 모델을 적용하기 위해 BET 분석을 수행하였고,  $\psi$ 가 5.90일 때 가장 작은 표준 편차를 보였다.

5) 탄소 전환율이 증가함에 따라,  $SSA(1-X)$ 이 증가하다가 감소한 것을 통해서 볼 때, 이것은 초기에 비표면적이 증가함에 따라 입자 기공의 증가로 인하여 반응성이 증가하다가 어느 시점을 지나면, 세부 기공들의 융합 등으로 인하여 석탄 입자의 비표면적이 감소했음을 나타낸다.

## 후 기

본 연구는 지식경제부, 신재생에너지 센터(2006-N-C012-P-01-0000) 및 두산중공업 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- [1] Paviet, F. Bals, O. Antoni G. "The effects of diffusional resistance on wood char gasification", Process safety and environmental protection, Vol. 86, 2008, pp. 131-140
- [2] Wu, S. Gu, J. Li, L. Wu, Y. Gao, J. "The reactivity and kinetics of Yanzhou coal chars from elevated pyrolysis temperatures during gasification in steam at 900~1200°C", Trans IChemE, Vol. 84(B6), 2006, pp. 420-428
- [3] Gøbel, B. Henriksen, U. Jensen, T. K. Qvale, B. Houbak, N. "The development of a computer model for a fixed bed gasifier and its use for optimization and control", Bioresource Technology, Vol. 98, 2007, pp. 2043-2057
- [4] Zhang, L. Huang, J. Fang, Y. Wang Y. "Gasification reactivity and kinetics of typical Chinese anthracite chars with steam and CO<sub>2</sub>", Energy & Fuels, Vol. 20, 2006, pp. 1201-1210
- [5] 박영철, 양현수, 손재익, "등온법에 의한 석탄 좌 연소반응 및 좌-수증기 가스화 반응 특성", 화학공학, Vol. 29, 1991, pp. 323-335
- [6] 이종민, 김용전, 이운재, 김상돈, "유동층 반응기에서의 석탄 가스화 반응 특성", 화학공학, Vol. 35, 1997, pp. 121-128
- [7] 송병호, 장용원, 변운섭, "알칼리염과 니켈염의 혼합물을 촉매로 한 역청탄 좌의 수증기 가스화 반응특성", 화학공학, Vol. 41, 2003, pp. 349-356
- [8] Szekeley, J and Evans, J. W. Chem. Eng. Sci., Vol. 26. 1970, pp. 1091
- [9] Feroso, J. Arias, C. Pevida, M. G. Plaza, F. Rubiera and Pis, J. J., "Kinetic models comparison for steam gasification of different nature fuel chars", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 91, 2008, pp. 779-786
- [10] Peng, F. F. Lee, I. C. Yang, R. "Reactivities of in situ and ex situ coal chars during gasification in steam at 1,000~1,400°C", Fuel Processing Technology, Vol. 41, 1995, pp. 233-251
- [11] Jensen, G.A. "The kinetics of gasification of carbon contained in coal minerals at atmospheric-pressure", Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. Vol. 14, 1975, pp. 308-314
- [12] Levenspiel O. "Chemical reaction engineering. 3rd ed.", John Wiley & Sons. Inc. 1997, pp. 570-579
- [13] Takarada, T. "Estimation of gasification rate of coal chars in steam-nitrogen atmosphere", Nenryokyokaishi, 1988
- [14] Bhatia, S. K. and Perlmutter, D. D. "A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control", AIChE J., Vol. 26, 1980, pp. 379-286