

열천칭과 유동층반응기에서 석탄과 Petroleum Coke의 수증기 가스화반응

지근호 · 송병호[†]

군산대학교 화학공학과
573-701 전북 군산시 대학로 558
(2012년 6월 29일 접수, 2012년 7월 30일 채택)

Steam Gasification of Coal and Petroleum Coke in a Thermobalance and a Fluidized Bed Reactor

Keunho Ji and Byungho Song[†]

Department of Chemical Engineering, Kunsan National University, 558 Daehangno, Gunsan-si, Jeonbuk 573-701, Korea
(Received 29 June 2012; accepted 30 July 2012)

요 약

석탄 및 pet coke (petroleum coke)는 그 이용이 제한적이지만 공급이 풍부한 에너지원이므로, 가스화공정에 적용하여 고급연료인 수소나 액체연료를 생산할 수 있다. 본 연구에서는 열천칭반응기와 실험실규모의 유동층반응기(내경 0.02 m, 높이 0.6 m)에서 갈탄, 무연탄, pet coke의 수증기 가스화 반응특성을 조사하였다. 가스화 온도 600~900 °C, 수증기 분압 0.15~0.95 atm 및 수증기/연료 비의 조업변수가 가스화반응속도 및 생성가스의 발열량에 미치는 영향을 조사하였다. 기체-고체 반응모델로서 modified volumetric reaction model을 적용하여 가스화반응의 거동을 묘사하고 kinetic 인자들을 도출하였다. 가스화 반응온도가 높을수록 생성가스 중의 수소농도와 가스의 발열량은 증가하였다. 생성가스 발열량은 무연탄 > 갈탄 > pet coke의 순으로 높게 나타났는데, 반응온도 900 °C, 수증기분압 95%의 조건에서 10.0 > 6.9 > 5.7 MJ/m³로 각각 얻어졌다. 본 연구를 통하여 갈탄과 pet coke에 대해 가스화공정의 잠재적인 연료로서의 가능성을 확인하였다.

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 steam gasification of lignite, anthracite, and pet coke has been carried out in both an atmospheric thermobalance reactor and a lab-scale fluidized bed reactor (0.02 m i.d. × 0.6 m height). The effects of gasification temperature (600–900 °C) and partial pressure of steam (0.15–0.95 atm) on the gasification rate and on the heating value of product gas have been investigated. The modified volumetric reaction model was applied to the experimental data to describe the behavior of carbon conversion, and to evaluate kinetic parameters of char gasification. The results shows that higher temperature bring more hydrogen in the product syngas, and thus increased gas heating value. The feed rate of steam is needed to be optimized because an excess steam input would lower the gasification temperature which results in a degradation of fuel quality. The rank of calorific value of the product gas was anthracite > lignite > pet coke. Their obtained calorific value at 900 °C with 95% steam feed were 10.0 > 6.9 > 5.7 MJ/m³. This study indicates that lignite and pet coke has a potential in fuel gas production.

Key words: Coal, Petroleum Coke, Steam Gasification, Kinetics, Thermobalance, Fluidized Bed

1. 서 론

탄소함유연료인 석탄, 석유, pet coke를 고온에서 수증기나 산소 같은 산화성 기체와 반응시키면 저열량의 가연성 기체연료를 얻을 수 있다. 생성가스는 보일러나 킬른(kiln)에 보조연료로 사용할 수 있으며 또는 가스터빈과 스팀터빈을 함께 구동시키면 높은 효율로 전기를 생산할 수 있다. 한편 생성가스는 Fisher-Tropsch 촉매반응을 거

쳐서 수송용 액체연료를 생산할 수 있다[1]. 석탄 중에 갈탄(lignite)과 아역청탄(sub-bituminous)은 세계적으로 고르게 매장되어 있지만 수분이 많고 자연발화 가능성이 높아 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. 한편 미국 인디애나폴리스 Wabash 발전소에서는 2,100 톤/일 규모의 E-gas 가스화공정이 pet coke로 상용 운전되어 262 MWe의 전력을 생산한 바 있다[4].

석탄의 가스화는 크게 두 가지 단계로 구분할 수 있다. 첫 번째로 석탄이 가열되면 석탄 내 휘발성분이 급속히 빠져나오는 탈휘발화

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

*이 논문은 서울과학기술대학교 손재익 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

(devolatilization)를 겪는다. 수분과 휘발분이 빠져나가고 탄소와 회분(ash)만 남게된 것을 최(char)라고 한다. 생성된 최는 수증기 가스화반응 식 (1) 및 이산화탄소 가스화반응 식 (2)에 참여하며 CO와 H₂가 주성분인 합성가스(syngas)가 생성된다. 최 중 일부는 산화되어 CO, CO₂를 내면서 열을 방출하게 되고(식 (3)), 수증기-가스변환반응(water gas shift reaction)을 통해서 수소가 더 생성될 수 있다(식 (4)).



석탄으로부터 높은 열량을 갖는 기체연료나 화학연료를 생산하는 석탄가스화 반응을 설계, 개발하기 위하여 석탄 화-수증기 가스화 반응의 속도론적 해석이 필수적이다. 석탄은 그 종류와 조성이 다양하여 가스화반응의 거동은 석탄의 종류에 따라 크게 다를 수 있다. 따라서 본 연구에서는 갈탄, pet coke, 무연탄에 대하여 열천칭반응기에서 반응온도, 수증기분압에 따른 가스화반응의 거동을 조사하여 수증기 가스화반응 kinetic 정보를 도출하였다. 열천칭반응기는 일종의 TGA로써 비교적 많은 양의 샘플을 처리할 수 있어서 확산저항까지 고려된 겉보기 반응속도를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 그러나 질량변화로 얻어지는 반응속도 정보는 실제 반응기에서의 생성가스 농도변화 등의 거동을 잘 묘사할 수 있는지를 확인하는 것이 필요하다. 따라서 본 실험에서는 실험실규모의 유동층반응기에서 각 연료에 따른 반응 생성가스의 조성을 살펴보았다.

2. 실험

2-1. 연료

본 연구에 사용된 갈탄, pet coke, 무연탄에 대한 원소 분석 및 공업분석치를 Table 1에 나타냈다. 저등급탄인 갈탄은 수분과 휘발분이 많으며 발열량은 가장 낮다. 갈탄은 바이오매스와 성질이 비슷한데, 이는 목질계바이오매스가 퇴적되어 이탄(peat), 갈탄(lignite)로 변화된다는 사실에 기인된다. 원소분석에서 연료들은 탄소 함량이 60% 이상이며, 특히 무연탄과 pet coke는 휘발분은 적은 편이지만 원소분석치 내 탄소함량이 85%를 넘고 있어 수증기 가스화반응에

필요한 연료 탄소분은 많다. 또한 연료 내 수소의 함량은 모두 5% 미만으로 적게 나타났으며, 황 함량은 석탄의 경우 모두 0.5% 이하로 나타나 저유황석탄이지만, pet coke의 황 함량은 6.35%로 매우 높다. 따라서 pet coke를 사용할 때 가스화공정 후단의 오염물질 제거공정에 과부하가 걸릴 것이므로, 후단부 공정에 대한 특별한 주의가 필요하다. 질소 함량은 대부분 1% 내외로 연료들 간에 별 차이가 없다.

2-2. 실험장치 및 방법

열천칭반응기(thermobalance)의 장치는 논문[5]에 상세히 나타나 있다. 열천칭반응기는 가스주입부, 반응기, 전자저울 및 PC로 구성되어 있다. 반응기는 내경 0.055 m, 높이 1.0 m의 스테인레스 스틸 파이프로 제작되었으며, 그 외부에는 3 kW의 전기 가열기가 장착되어 있다. 전자저울의 하부에 샘플 바스켓이 Ni-Cr 선에 매달려있으며 샘플 시료의 질량변화가 전자저울에서 측정되어 PC에 기록된다. 미량펌프로 공급되는 물은 수증기 발생기를 통과하면서 수증기로 바뀐 후 반응기 하부로 주입된다. 질소 및 공기는 유량계를 통과한 후 반응기 하부로 스팀과 함께 주입한다.

본 실험에서는 열천칭에 건조 시료를 넣고 직접 열분해를 시켜 최가 생성된 후 가스화 반응을 연이어 수행하였다. 우선 열천칭반응기 내에 일정량의 질소를 흘린다. 반응기가 원하는 반응온도에 도달하면 샘플 바스켓에 0.4~0.9 g의 시료를 장착한다. 시료 입자간의 물질 전달과 열전달 저항을 피하기 위해 시료의 평균직경을 조절하였다. 전자저울을 하강시켜 시료 바스켓을 반응기의 중앙부로 이동한다. 이 때 시료에 잔류하는 수분과 휘발분이 방출되면서 건조 및 열분해로 인한 초기 질량 감소가 일어난다. 10~20분이 흐른 후 질량이 일정해지면 최만 남아있는 상황이므로 수증기를 미리 정해진 분압으로 주입하여 최를 가스화한다. 가스화반응이 진행되면 최의 탄소가 반응하여 질량감소가 이루어지며 일정시간 이후에는 질량이 일정해진다. 이 때 수증기를 차단하고 공기를 유입시켜 미반응 최를 완전히 연소시켜 회분의 질량을 측정한다.

실험실 규모의 유동층반응기의 개략도를 Fig. 1에 보였다. 주반응

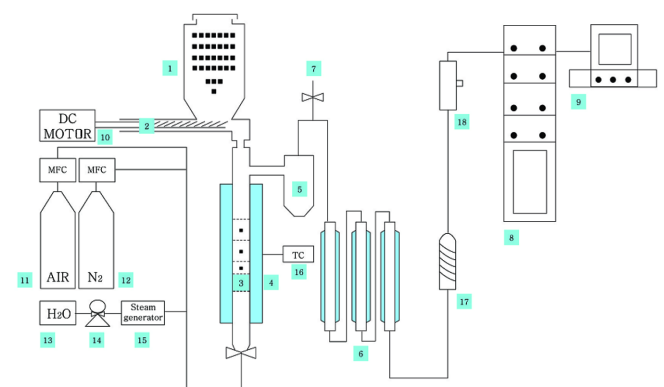


Fig. 1. Schematic diagram of a miniature fluidized bed reactor.

- | | |
|------------------------|----------------------------|
| 1. fuel hopper | 10. DC motor |
| 2. screw feeder | 11. air source |
| 3. quartz main reactor | 12. nitrogen source |
| 4. furnace | 13. water |
| 5. cyclone | 14. water pump |
| 6. condenser | 15. steam generator |
| 7. gas samples | 16. thermocouple |
| 8. gas analyzer | 17. thimble filter session |
| 9. computer | 18. sample collector |

Table 1. Ultimate and proximate analysis of fuel samples

	Lignite	Pet coke	Anthracite
Ultimate analysis (daf*)			
C	64.11	87.42	92.38
H	4.57	3.35	3.22
N	0.55	1.03	1.22
S	0.03	6.84	0.36
O**	30.74	1.36	2.82
Proximate analysis			
Mositure	11.56	1.36	1.17
Volatile	44.16	13.17	9.36
Fixed Carbon	36.22	81.00	60.80
Ash	8.06	4.47	28.67
HHV†, kcal/kg	5,433	8,313	8,462

*dry and ash free base

**by difference

†higher heating value calculated by Dulong's formular

Table 2. Experimental variables and their ranges

Variable	Range
Average diameter of bed material, sand, mm	0.3
Density of sand, kg/m ³	2600
Diameter of coal, mm	0.5-3.0
Feed rate, kg/h	lignite (0.15), pet coke (0.22) anthracite (0.17)
Reaction temperature, °C	600-850 at thermobalance 750-900 at fluidized bed
Partial pressure of steam, kPa	30-90 at thermobalance 15-95 at fluidized bed

기, 온도조절부, 가스 주입부, 연료주입부, 가스샘플링부, 데이터처리부로 이루어져있다. 유동층반응기는 직경 0.02 m, 높이 0.6 m인 석영관(quartz tube)으로 제작되었으며 기체분산을 위해 관내에 friz filter를 설치하였다. 충물질로 모래를, 유동화기체로는 수증기와 질소를 사용하였다. 실험변수와 그 범위는 Table 2에 나열하였다. 상압에서 모래의 최소유동화속도는 0.034 m/s로 측정되었다. 보통 최소 유동화속도의 두 배를 주입하면 유동화가 잘 유지되는 것으로 관찰되었다. 수증기는 마이크로펌프와 스팀발생기를 통하여 정해진 양으로 반응기 하부에 주입하였다. 반응기 상부의 연료주입부에는 연료 주입을 원활하게 하기 위하여 퍼지 가스를 30 cc/min 유량으로 주입하였다.

실험의 초기에 모래를 석영관의 직경만큼 높이로 채운다. 층 온도가 정해진 온도에 도달하면 screw feeder를 작동시켜 층 내에 연료를 주입한다. 약 40분이 지나면 시스템이 정상상태에 도달하는 것으로 나타났다. 정상상태를 30분 가량 유지하여 조업하면서 생성가스를 채취하여 분석하였다. 유동층에서 배출가스와 함께 비발동반되는 화와 회재 등의 미세입자는 사이크론에서 분리된다. 사이크론을 통과한 생성가스 중의 일부는 냉각 trap과 먼필터, cellulose 필터를 거치면서 건조 세척된 후, on-line 가스분석기로 보내져서 그 조성이 결정된다. 얻어진 조성과 다음 식으로 생성가스의 발열량을 계산하였다:

$$\text{LHV} = [30\text{CO} + 25.7\text{H}_2 + 85.4\text{CH}_4 + 151.3\text{C}_n\text{H}_m] \times 4.2 \quad [\text{kJ/m}^3] \quad (5)$$

여기서 C_nH_m 은 0으로 가정하였고, CO, H₂, CH₄는 생성가스의 조성이다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 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 탄소전환율은 식 (6)과 같이 정의할 수 있다.

$$X = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_{ash}} \quad (6)$$

여기서, W₀는 초기시료의 질량, W_{ash}는 미반응 시료를 완전 연소시켜 남은 회분의 질량이며, W는 현재 시료의 질량이다. 화의 수증기

가스화반응의 반응속도는 다음식으로 표현할 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)^n P_{\text{H}_2\text{O}}^m \quad (7)$$

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (8)$$

여기서 k는 속도상수이며, n은 고체반응물에 대한 반응차수, m은 반응기체에 대한 반응차수이다. 식 (8)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 (9)로 제시하였다. Ishida와 Wen[7]은 고체입자 전체적으로 균일한 가스의 확산이 일어난다고 가정하여 반응을 단순화시킨 volumetric reaction model을 제시하였는데, 시간에 따른 전환율 거동은 식 (10)으로 나타난다. 한편 Kasaoka 등[8]은 volumetric model을 기본으로 하되, 전환율에 따른 속도변화를 고려하여 modified volumetric reaction model을 제시하였으며, 전환율 거동은 식 (11)로 표현된다.

$$\psi t = 1 - (1-X)^{\frac{1}{3}} \quad (9)$$

$$\Omega t = -\ln(1-X) \quad (10)$$

$$\alpha t^\beta = -\ln(1-X) \quad (11)$$

여기서 ψ , Ω , α , β 는 화의 물리화학적 성질, 온도, 가스화제 등에 관련된 무차원 상수이다. 예를 들어 식 (11)을 테스트하기 위해 그 양변에 자연로그를 취하면 직선식을 얻게된다.

$$\beta \ln t = \ln[-\ln(1-X)] - \ln \alpha \quad (12)$$

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 질량 당 가스화 반응속도는 전환율에 따라 변하는데, 이를 specific reaction rate로 정의한다.

$$k(X) = \frac{1}{1-X} \frac{dX}{dt} \quad (13)$$

식 (11)을 대입하면 modified volumetric model에서 얻어지는 specific rate는 다음과 같이 얻어진다.

$$k(X) = \alpha^{1/\beta} \cdot \beta [-\ln(1-X)]^{(\beta-1)/\beta} \quad (14)$$

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

$$k = \int_0^1 k(X) dX \quad (15)$$

3-2. 반응 조건 및 연료 종류의 영향

반응기 내 수증기 분압이 가스화반응의 화 전환율에 미치는 영향을 조사하였다. 수증기 가스화 반응에서 온도를 850 °C로 일정하게

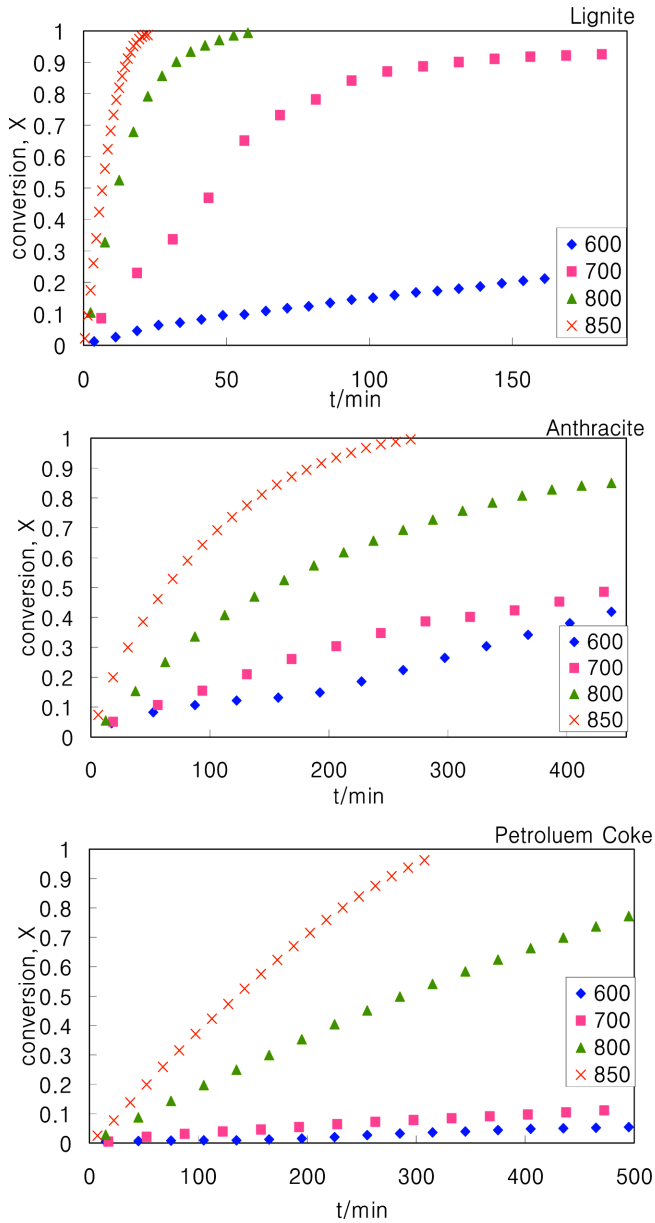


Fig. 2. Effect of temperature on the steam gasification rate with coal and pet coke ($P_{H_2O}=0.5$ atm).

준 다음 수증기분압을 0.3~0.9 atm 으로 변화시켰다. 반응 초기에는 탄소전환율의 변화 속도가 빠르다가 반응 후반부로 갈수록 그 속도가 느려졌다. 수증기분압이 0.3에서 0.9 atm으로 증대됨에 따라 더 높은 전환율 곡선을 얻을 수 있었다. pet coke 최의 경우, 시간 200 분에서의 전환율을 살펴보면, 수증기 분압이 0.3 atm일 때는 전환율이 50%에 도달하였으나, 분압이 0.9 atm으로 증가되면 전환율은 100%에 도달하였다. 즉, 수증기 분압이 반응속도에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 한편 갈탄최의 경우는 수증기의 분압에 따라 전환율곡선의 차이가 크게 두드러지지 않아서 수증기분압의 영향이 비교적 적은 것으로 나타났다. 반응 온도가 수증기 가스화 반응에 미치는 영향을 조사하기 위해 600~850 °C에서 갈탄, 무연탄, pet coke의 가스화 반응을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 그림에서 뚜렷이 알 수 있는 것은 온도가 높을수록 더 높은 가스화속도와 더 높은 탄소 전환율이 얻어진다는 것이다. 물론 이는 수증기 가

스화 반응이 흡열 반응이기 때문이다. 결국 상기 실험 결과들로부터 반응온도, 수증기 분압이 높을수록 더 높은 가스화 반응 속도를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

연료 종류가 가스화 반응의 전환율에 미치는 영향을 알아보았다. 연료 종류에 따른 반응거동의 차이를 보다 명확하게 나타내기 위하여 시간에 따른 전환율의 변화를 전환율에 따른 specific rate의 변화로 바꾸어 나타낼 수 있다. 여기서 specific rate는 modified volumetric model에 근거하여 식 (14)로 계산된다. 전환율이 증가함에 따라 specific rate는 변화하는데, 그 변화는 시료의 종류나 조업조건에 따라 다양하게 나타날 수 있다. Specific rate는 갈탄 > 무연탄 > pet coke 순으로 높게 나타났다. 무연탄과 pet coke는 그 차이가 미세하였다. 반응 초기에는 pet coke가 좀 더 높은 specific rate를 나타내지만 반응이 진행됨에 따라 그 차이는 거의 없어진다.

3-3. Kinetic parameters

최의 수증기 가스화반응에 있어서 온도에 따른 반응속도를 Fig. 3에 Arrhenius plot으로 나타냈다. 이는 수증기분압 0.5 atm에서 수행된 실험 데이터이다. 다양한 조건에서 수행된 최의 평균 가스화반응속도는 modified volumetric reaction model을 통해 계산하였다. 반응온도에 따른 반응속도 데이터를 가지고 1차 회귀를 수행하면 직선으로 표현할 수 있는데, 이 직선의 기울기로부터 주어진 최의 가스화반응에 대한 활성화에너지를 얻게 된다. 갈탄의 활성화에너지는 167.87 kJ/mol, 빈도인자는 6.04×10^8 으로 구해졌다. 무연탄의 활성화에너지는 82.24 kJ/mol, 빈도인자는 $3.47 \times 10^3 h^{-1}$ 으로 구해졌다. Pet coke의 활성화에너지는 168.97 kJ/mol, 빈도인자는 2.74×10^7 로 구해졌다. 한편, Kayembe와 Pulsifer[9]는 석탄의 수증기 가스화반응에서 활성화에너지가 60~310 kJ/mol 범위에 있다고 제시하였다. 따라서 본 연구에서 얻어진 활성화에너지 값은 적절한 범위에 든다고 하겠다. 평균반응속도는 수증기분압에 비례하는 것으로 나타났다. 이 관계를 Log-log plot하여 각 가스화반응에 대한 반응차수를 구하였으며 그 값은 갈탄, 무연탄, pet coke에 대하여 각각 0.29, 0.95, 1.12로

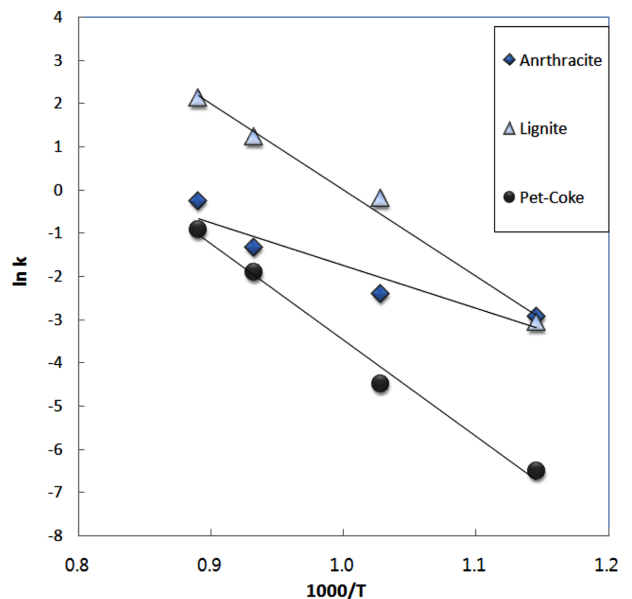


Fig. 3. Arrhenius plot for the steam gasification of chars from three coals, pet coke, and woodchip.

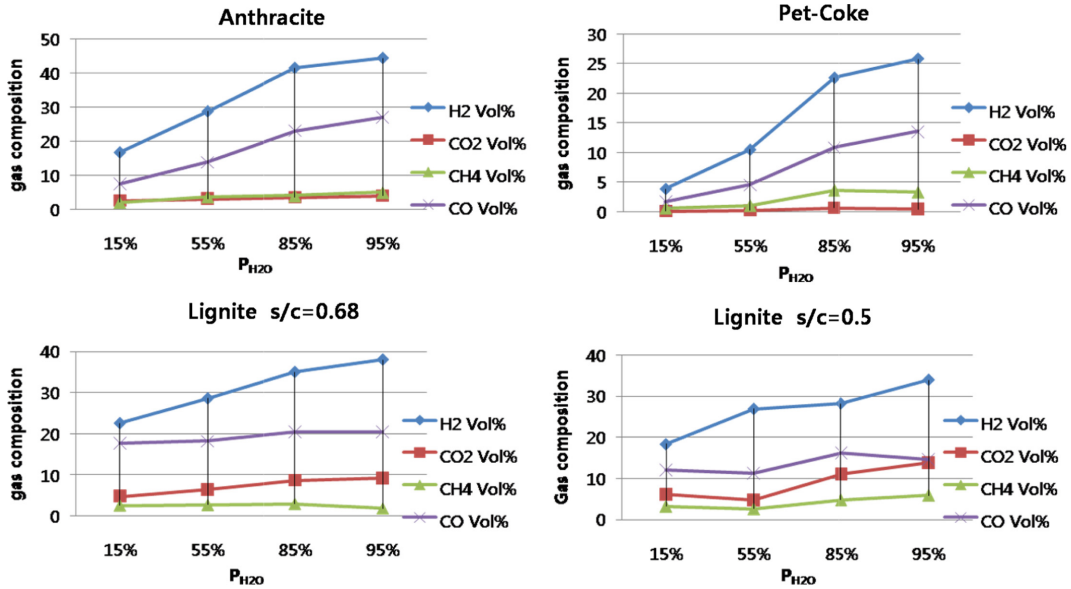


Fig. 4. Effect of partial pressure of steam on the composition of product gas from the steam gasification of various fuels (Temp.=900 °C), (S/C: steam to carbon ratio).

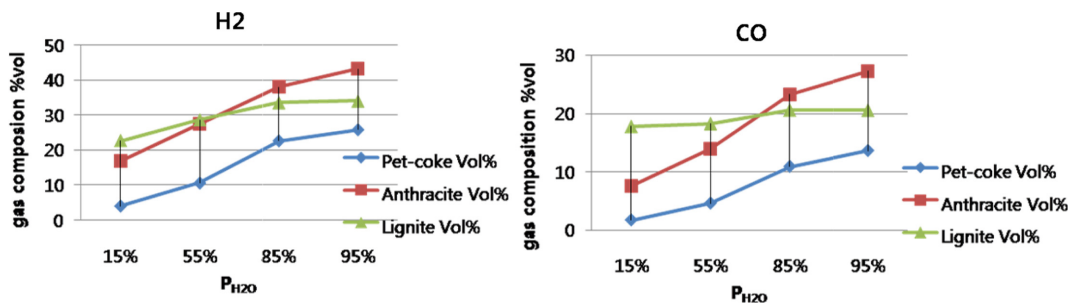


Fig. 5. The concentration of CO and H₂ with the variation of partial pressure of steam for the gasification of the three fuels (Temperature=900 °C).

나타나 석탄의 등급이 높아질수록 반응차수가 증가하는 것으로 나타났다.

3-4. 반응조건에 따른 가스화 생성가스의 조성

수증기분압을 바꾸어가면서 유동층반응기에서 석탄 및 pet coke를 가스화시켜 생성가스의 조성을 살펴보았으며, 그 결과를 Fig. 4에 요약하였다. 모든 연료의 경우에서 생성가스 중 수소가 일산화탄소보다 농도가 높게 나왔다. 이는 반응기 후단 및 싸이크론 근방에서 수증기변환반응이 어느 정도 진행되었기 때문이라고 사료된다. 무연탄으로부터 얻어진 생성가스가 발열량이 가장 높게 나타났다. 온도 900 °C, 수증기분압 95%에서 10.0 MJ/m³의 저위발열량(LHV) 가스가 얻어졌다. 그림에서 보듯이 각 가스성분의 농도는 수증기분압에 따라 꾸준히 증가하였다. 수소와 일산화탄소의 최대농도는 무연탄의 경우, 44.5 및 27.2%, 갈탄의 경우, 34.0 및 20.5%, 그리고 pet coke의 경우, 25.8 및 13.6%이었다. Fig. 5에는 연료에 따른 수소와 일산화탄소의 생성농도를 알기 쉽게 비교하였다. 수증기분압이 55% 이하일 때는 갈탄에서 얻어진 생성가스가 더 많은 수소, 일산화탄소를 포함하게 되지만, 수증기분압이 85%를 넘어가면 무연탄 생성가스가 더 많은 수소 및 일산화탄소를 내고 있다. 한편 pet coke의 경우는 수소 및 일산화탄소의 함량이 비교적 낮았다. 특히 pet coke의 경우에는 실험과정에서 유동층시스템에서 싸이크론 및 후단부에 타

Table 3. LHV (kJ/m³) of product gas from gasification of various samples at 900 °C

P _{H2O} (atm)	Anthracite	Lignite	Pet coke
0.15	3545.2	5630.2	868.3
0.55	6237.6	6387.5	2108.6
0.85	8890.4	7228.4	5130.3
0.95	10063.6	6937.0	5696.4

르 및 미세입자들이 종종 썩어서 가스화반응이 충분히 이루어지지 않는 경우들이 발견되었다. 반응온도 900 °C에서 수증기분압을 변화시켜가면서 얻어진 생성가스의 발열량을 Table 3에 정리하였다. 역시 수증기분압이 가장 높은 0.95 atm에서 수소, 일산화탄소의 농도가 가장 높았으므로 그에 상당하는 발열량은 무연탄, 갈탄, pet coke의 경우에 각각 10.0, 6.9, 5.7 MJ/m³으로 계산되었다. 즉, 생성가스 발열량의 순서는 무연탄 > 갈탄 > pet coke로 나타났다. 본 연구에서 무연탄이 가장 높은 질의 가스를 생성하였지만, pet coke 또한 저등급 연료로서의 가능성을 보여주었다.

4. 결 론

열천칭반응기에서 갈탄, 무연탄, pet coke의 최에 대해 수증기 가

스화반응을 수행하였다. Modified volumetric reaction model을 적용하여 가스화반응의 전환율 거동을 묘사하여 평균 반응속도를 도출하였다. Arrhenius plot으로부터 활성화에너지는 갈탄, 무연탄, pet coke에 대해 각각 167.9, 82.2, 168.9 kJ/mol로 구해졌다. 갈탄의 가스화 반응속도는 비교적 높게 나타난 반면 탄소함량이 많고 휘발분이 적은 무연탄과 pet coke는 낮은 반응속도를 나타냈다.

실험실규모 유동층반응기에서 가스화생성가스의 조성을 조사하였다. 대부분의 가스성분은 반응온도에 따라 그 농도가 증가하였다. 본 실험 조건에서 사용된 연료들로부터 얻어진 생성가스의 조성은 H₂가 25~45%, CO가 13~27%, CO₂가 4~10%, CH₄가 3~5%로 나타났다. 생성가스의 발열량은 5.7~10.0 MJ/m³을 보였다. 무연탄을 반응온도 900 °C, 수증기분압 0.95 atm에서 가스화할 때 최대발열량 10.0 MJ/m³의 생성가스를 얻을 수 있었다. Pet coke는 반응속도 및 생성가스 발열량이 비교적 크지 않지만 탄소원의 함유량이 많아 가스화공정에 저등급 연료로 사용할 수 있으며, 연료의 공급이 원활한 경우 저등급연료의 가스화공정 역시 큰 잠재력을 갖게 된다.

감 사

이 논문은 2010년도 군산대학교 교수장기국외연수경비의 지원에 의하여 연구되었습니다. 또한 "지식경제부에서 지원하는 양자국제공동기술개발 사업"의 도움으로 수행되었습니다.

사용기호

E : apparent activation energy [kJ/mol]
 k : average rate for full conversion levels, reactivity [1/hr]
 k₀ : 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]

W₀ : initial weight of char on dry base [kg]
 W_{ash} : weight of ash component at complete burn-off [kg]
 X : fractional conversion of solid

그리스 문자

α : parameters defined in eq. (11)
 β : parameters defined in eq. (11)
 ψ : dimensionless parameters defined in eq. (9)
 Ω : dimensionless parameters defined in eq. (10)

참고문헌

- Smouse, S., "Asia Pacific Partnership on Clean Development and Climate Action Plan," APP CFE Task Force Meeting, July, Beijing(2007).
- Lee, S. and Kim, S., "Technology for the Preparation of Ash-free Coal from Low Rank Coal(LRC)," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **46**, 443-450(2008).
- McKee, D., "Mechanism of the Alkali Metal Catalysed Gasification of Carbon," *Fuel*, **62**, 170(1983).
- Lee, J. G. and Lee, S. H., "Coal Gasification Processes and R&D Status," *KIC News*, **11**(1), 26-37(2008).
- 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).
- Wen, C. Y., "Noncatalytic Heterogeneous Solid Fluid Reaction Models," *Ind. Eng. Chem.*, **60**, 34(1968).
- Ishida, M. and Wen, C. Y., "Comparison of Kinetic and Diffusional Model for Solid-Gas Reaction," *AIChE J.*, **14**, 175(1978).
- 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).
- Kayembe, N. and Pulsifer, A. H., "Kinetics and Catalysis of the Reaction of Coal Char and Steam," *Fuel*, **55**, 211-216(1976).