

# 석유 코크스, 바이오매스, 혼합연료의 이산화탄소 가스화 반응 연구

국진우 · 신지훈 · 광인섭 · 이시훈<sup>†</sup>

전북대학교 자원에너지공학과  
(2015년 1월 17일 접수, 2015년 2월 12일 심사, 2015년 2월 14일 채택)

## A Reaction Kinetic Study of CO<sub>2</sub> Gasification of Petroleum Coke, Biomass and Mixture

Jin Woo Kook, Ji Hoon Shin, In Seop Gwak, and See Hoon Lee<sup>†</sup>

Department of Resources and Energy Engineering, Chonbuk National University, Jeonju, Korea  
(Received January 17, 2015; Revised February 12, 2015; Accepted February 14, 2015)

### 초 록

석유 코크스, 바이오매스, 혼합연료들의 이산화탄소 가스화 반응성을 측정하고 비교하기 위해서 TGA (Thermogravimetric analyzer)를 이용하여 1,100~1,400 °C의 char-CO<sub>2</sub> 가스화 반응을 조사하였다. 기-고체반응속도 모델들에 적용하여 1,100~1,400 °C의 온도 영역에서의 반응 속도 상수를 구하였다. 또한 반응 속도 상수와 온도와의 관계를 Arrhenius 식에 적용하여 각 모델에서의 활성화에너지(Ea) 및 빈도 인자(K<sub>0</sub>)를 구하고 이를 실험값과 비교하여 석유 코크스, 바이오매스, 혼합 연료들의 이산화탄소 가스화 반응을 잘 묘사하는 반응 속도식을 제시하였다. 반응온도가 증가할수록 이산화탄소 가스화에 소요되는 반응시간은 감축되었다. 또한 바이오매스와 혼합이 증가할수록 활성화 에너지의 감소를 보여 바이오매스의 혼합이 석유 코크스의 이산화탄소 가스화 반응에 시너지 효과를 가져옴을 확인하였다.

### Abstract

Characteristics of Char-CO<sub>2</sub> gasification for petroleum coke, biomass and mixed fuels were compared in the temperature range of 1,100~1,400 °C using TGA (Thermogravimetric analyzer). Kinetic constants with respect to reaction temperature were determined by using different gas-solid reaction models. Also activation energy (Ea) and pre-exponential factors (K<sub>0</sub>) in each models were calculated by using Arrhenius equation and then were compared with experimental values to determine reaction rate equation for char-CO<sub>2</sub> gasification. Reaction time for CO<sub>2</sub> gasification decreased with an increase of reaction temperature. Also, the activation energy of CO<sub>2</sub> gasification reaction for mixture with petroleum coke and biomass decreased with increasing biomass contents. This indicates that mixing with biomass could bring synergy effects on CO<sub>2</sub> gasification reaction.

**Keywords:** Gasification, Biomass, Petroleum coke, Mixed fuel, Rate equation

## 1. 서 론

산업구조의 고도화와 함께 세계 각국의 에너지 소비는 지속적으로 증가하고 있으며, 에너지 다소비 국가들은 강화된 환경법과 화석연료의 고갈에 대응하기 위해 친환경적 에너지 전환 기술개발을 위해 다각적 노력을 기울이고 있다[1]. 대표적으로 가스화 기술은 석유 코크스, 석탄, 바이오매스 등과 같이 탄소를 함유하는 모든 물질을 산소(Oxygen), 스팀(Steam), 이산화탄소(Carbon dioxide)와 같은 산화성 기체와 반응시켜 수소(H<sub>2</sub>)와 일산화탄소(CO)가 주성분인 합성가스(H<sub>2</sub> + CO)를 생성하는 공정이다. 합성가스(H<sub>2</sub> + CO)를 이용하여 제조할 수 있는 제품으로는 암모니아, 메탄올, 산업용가스 등과 같은 화학물질에서부터 청정연료가스, 전력생산과 같은 유틸리티에 걸쳐 매우 다양하

다[2]. 전력생산 분야에서 합성가스(H<sub>2</sub> + CO)가 이용되는 석탄가스화 복합발전(IGCC : Integrated Gasification Combined Cycle)은 현재 사용하고 있는 화력 발전에 비해 SO<sub>x</sub>와 NO<sub>x</sub>를 80~90%, CO<sub>2</sub>를 25% 감소할 수 있고, 합성가스와 스팀으로 가스터빈과 증기터빈을 돌려 전력을 생산하는 시스템이기 때문에 기존 화력발전의 전력생산 효율인 35~38%보다 더 높은 50%까지 달성할 수 있다. 더불어 21세기의 환경규제를 만족하는 청정 발전기술로 꼽히고 있고, 향후 예상되는 친 수소 경향의 사회에서 가장 가능성 높은 수소 공급기술로 평가받고 있다[3].

석유 코크스는 정유공정에서 생기는 부산물로서 150~250 °C와 250~350 °C에서 상압증류에 의해 등유와 경유를 분리하고, 상압증류의 잔유물을 감압증류설비에 공급하여 중질유분을 정제한 다음, 최종적으로 처리가 어려운 유분을 코킹공정을 거쳐 생산되어진다. 석유 코크스는 7~8 wt%의 황을 포함하여 유독성 폐기물로 분류되어 있으나 석유 가격의 급상승과 친환경적인 에너지 전환이 강조되면서 단순 소각에서 벗어나 석유 코크스를 하나의 자원으로 인식하고 이용하려는 시도가 증가하고 있다[4]. 석유 코크스는 높은 열량을 가지고 있고 공급이 풍부하며, 석탄에 비해 저렴하다는 장점을 가지고 있으나 휘

<sup>†</sup> Corresponding Author: Chonbuk National University,  
Department of Resources and Energy Engineering, Jeonju, Korea  
Tel: +82-63-270-2362 e-mail: donald@jbn.u.ac.kr

Table 1. Ultimate/Proximate Analysis and Higher Heating Value of Samples

Sample	Ultimate analysis (wt%) (as dried basis)					Proximate analysis (wt%) (as received basis)				HHV (kcal/kg)
	Nitrogen	Carbon	Hydrogen	Sulfur	Oxygen	Moisture	Volatile matter	Ash	Fixed Carbon	
Pet coke	1.1	86.8	3.5	7.8	0.7	1.4	10.3	0.3	88	8523
Sawdust	0.4	48.8	6.1	-	44.7	9.1	76.2	1.8	12.9	3470
Rice hulls	1	45.6	5.9	-	47.4	7.7	64.7	11.8	15.8	3131
Wood pellet	0.3	48.9	6.6	-	44.1	7.5	77.6	0.5	14.4	3874

발분이 낮고, 황과 바나듐 등의 중금속 함량이 높아 연료로서 석탄보다 불리한 조건을 가지고 있다. 이러한 석유 코크스는 상대적으로 휘발분이 높고, 낮은 열량을 지닌 바이오매스와의 혼합이용을 통해 열량 제어 및 황 함유량 저하 등의 연료적 성상을 보완할 수 있다[5-7].

고유가로 인한 정제설비의 증설 추세로 석유 코크스의 생산량은 지속적으로 증가할 것으로 보이며, 석유 코크스의 고부가화를 위해 바이오매스를 혼합하여 석유화학 산업의 기초 원료인 수소, 이산화탄소 등을 생산하는 가스화 공정으로의 적용이 적극적으로 진행되고 있다. 석유 코크스와 바이오매스 혼합연료를 가스화 공정에 적용하기 위해서는 연료의 안정적인 공급과 더불어 반응기의 설계 및 운전조건, 가스화 반응해석에 적용되는 반응속도론적 해석은 필수적이다[8-12].

현재까지 진행된 대부분의 석유 코크스 및 혼합연료의 가스화에 관한 선행연구는 산소, 증기 등을 가스화제로 이용하여 분류층 반응기를 대상으로 폭넓게 연구되어 왔다. 윤상준 등[4]은 TGA (Thermogravimetric analyzer)를 이용하여 무연탄, 석유 코크스, 석탄석유 코크스 1 : 1 비율 혼합연료를 1,100~1,400 °C의 온도범위에서 연소 반응특성을 비교하였으며, 이를 Shrinking core model과 Modified volumetric reaction model에 적용하여 연소반응 속도식을 제시하였다. 공수진 등[8]은 상압의 열천칭 반응기(Thermobalance)에서 Wood chip, 갈탄, 역청탄, 무연탄, 석유 코크스를 600~850 °C에서 수증기 가스화 반응특성을 비교하였으며 이를 Modified volumetric reaction model에 적용하여 가스화 kinetic 정보를 도출하였다. Feroso 등[11]은 고압의 950~1,000 °C 온도범위에서 stainless steel tubular reactor를 이용하여 역청탄, 석유 코크스, almond shells, olive stones, eucalyptus와 혼합연료의 스팀과 가스의 가스조성비에 따른 H<sub>2</sub>와 CO 수율변화의 변화를 고찰하였다. 최근에는 온실가스저감 기술의 발달과 강화된 환경규제와 맞물려 이산화탄소 가스화에 관한 관심이 증가되고 있으며, 일부 보조 반응으로서 연구가 진행되고 있다. Elbager M.A. Edreis 등[10]은 TGA를 이용하여, 3 : 1, 1 : 1, 1 : 3 비율의 저유황 석유 코크스와 Sugar cane의 혼합연료를 다양한 기-고체 반응속도식에 적용하여 이산화탄소 가스화 반응특성을 연구하였다. 박상태 등[13]은 TGA를 이용하여 갈탄을 700~900 °C의 온도범위에서 이산화탄소 가스화 반응성 및 촉매 활성에 대해 조사하였다.

그러나 고온의 분류층 가스화기 운전 영역에서 높은 이산화탄소 농도로 인하여 발생할 수 있는 이산화탄소 가스화 반응에 대한 연구는 미비한 실정이다. 이에 본 연구에서는 높은 발열량을 지녔으나 낮은 반응성으로 인해 연구가 잘 이루어지지 않았던 석유 코크스의 이산화탄소 가스화 반응 특성을 TGA (Thermogravimetric analyzer)를 이용하여 고찰하였다. 또한 낮은 온도 영역에서도 반응이 잘 진행되는 바이오매스 3종의 이산화탄소 가스화 반응과 반응 특성을 비교하였으며 서로 다른 연료 특성을 지닌 석유 코크스와 바이오매스의 혼합이 이산화탄소 가스화 반응에 미치는 영향을 고찰하였다. 특히 각각의 시료들의 이산화탄소 가스화 반응을 고체 반응 모델에 적용한 반응속도

식을 도출하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료준비

이산화탄소 가스화 실험은 H사의 석유 코크스와 국내에서 발생하는 톱밥, 왕겨, Wood pellet을 사용하였다. 실험에 사용된 시료들의 휘발분이 반응에 미치는 영향을 배제하기 위하여 동일한 조건에서 최(Char)를 제조하였다. 실험용 최는 회분식 반응기를 이용하였으며 650 °C의 온도에서 2 h 동안 체류시킴으로써 제조되었다. 최 제조 동안 산소와의 반응을 배제하기 위하여 유량 50 mL/min의 질소가스만을 반응기에 주입하였다. 열분해를 거쳐 제조된 최들은 입도를 동일하게 유지하기 위하여 500 µm 이하의 사이즈로 사전 분리하였고 항온, 항습 조건에서 저장하여 실험에 이용하였다. 실험에 사용된 석유 코크스와 바이오매스 3종의 원소분석, 공업분석, 열량분석은 Table 1에 정리하였다.

### 2.2. 실험장치

석유 코크스, 바이오매스, 혼합연료의 고온 반응성을 측정하고 비교하기 위하여 TGA(SETARAM Labsys)를 이용하였다. 본 연구에 사용된 TGA는 10<sup>-6</sup> g의 정밀도를 가지는 전자식 저울을 이용한다. 이 저울의 신호는 프로그램을 통해 컴퓨터로 보내져 무게 변화를 분석하게 된다. 반응기체는 하단으로 주입하여 상단으로 배출되도록 하였다. 시료는 반응기 내부에 매달린 알루미늄 basket에 고정되어 반응이 진행되었다. TGA 내부의 반응 온도를 감지하는 thermocouple은 basket 바로 옆에 위치하고 있다. TGA furnace는 원통형이며 graphite로 만들어진 가열요소가 furnace 중앙에 위치하며, 이 furnace의 냉각은 물의 순환에 의하여 냉각된다. 응기의 온도는 CS92 controller에 의해 제어되며, 반응기의 모든 data는 컴퓨터에 의해 확인된다. 주입되는 반응기체는 유량계를 이용하여 원하는 유량이 반응기 내부로 들어가게 된다. TGA basket에는 평균 10 mg의 시료를 넣었으며, 이러한 범위에서 시료무게에 대한 변수는 TGA 결과에 영향을 주지 않는다. TGA는 시료에 온도를 가하여 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로서 표현한다.

### 2.3. 실험방법

실험은 Figure 1과 같이 분류층 가스화기의 운전분위기를 조성하기 위해 1,100, 1,200, 1,300, 1,400 °C의 온도범위에서 실험을 진행하였으며, 30 mL/min의 질소분위기하에 15 °C/min로 승온하여 온도를 상승시켰다. 반응기가 실험온도에 도달하면 온도를 유지한 상태에서 30 mL/min 이산화탄소를 주입하며, 3 h 동안 시료의 무게 감소 데이터를 획득하였다. 진행된 모든 실험에서는 시료만의 무게변화를 살피기 위하여 바스켓의 무게는 제외하고 무게 변화를 고찰하였다.

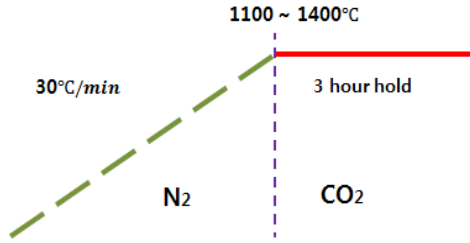


Figure 1. Experiment of isothermal CO<sub>2</sub> gasification.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Kinetic analysis

가스화 반응에서 활(cha)의 탄소 전환율은 식 (1)과 같이 정의된다.

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

여기서, W<sub>0</sub>는 초기시료의 질량, W<sub>ash</sub>는 반응 종결 후 시료의 질량, W<sub>t</sub>는 시간 t에서의 시료의 질량을 나타낸다.

가스화에 대한 속도론적인 해석을 간단한 n차 반응으로 고려하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

여기서 k는 가스화 반응속도상수(reaction rate constant)이며, n은 고체반응물에 대한 반응차수이다. k는 온도에 의존하며, 반응속도상수의 온도의존성은 Arrhenius 식으로 다음과 같이 표현된다.

$$k = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

여기서 A는 빈도인자(frequency factor, min<sup>-1</sup>), E<sub>a</sub>는 활성화 에너지(kJ/mol), R은 가스 상수(J · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>), T는 절대온도(K)이다. 위 식 (3)을 식 (2)에 대입하면 식 (3)과 같이 되며, 이 식을 반응속도식의 기본으로 고려하면 가스화 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = A(1-X)^n \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

기-고체 반응에서 반응의 전환 정도를 정확하게 예측하기는 매우 어렵다. 특히 기공이 존재하는 고체와의 반응은 더욱 어려운 일이다. 많은 연구자들은 가스화 반응을 모사하거나 반응속도 정보를 도출하기 위해 다양한 기-고체 반응속도 모델을 제시하였다[16-18].

Shrinking core model에 의해 반응속도 식을 표현하면 다음과 같다.

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

위 식을 적분하여 반응시간과 전환율의 관계를 나타내면 식 (6)과 같다.

$$k_r t = 3\{1 - (1-X)^{1/3}\} \quad (6)$$

따라서 반응속도 상수 k<sub>r</sub>은 시간 t에 따른 1 - (1-X)<sup>1/3</sup>의 도식의 기울기의 3배를 하여 구할 수 있다. 반응이 완전히 일어나 전환율이 1 혹은 0이 될 때까지의 시간 τ는 다음의 관계를 갖는다.

$$k_r = \frac{3}{\tau} \quad (7)$$

Volumetric reaction model에 의한 반응속도식은 다음과 같이 표현된다.

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

이 식을 적분하여 전환율과 시간의 관계를 나타내면 다음과 같다.

$$k_v t = -\ln(1-X) \quad (9)$$

반응속도 상수 k<sub>v</sub>은 시간 t에 따른 -ln(1-X)의 도식의 기울기로부터 구할 수 있다.

또한 modified volumetric model에 의한 반응속도식은 다음과 같다.

$$\frac{dX}{dt} = a^{1/b} b [-\ln(1-X)]^{(b-1)/b} (1-X)^n = k_m (1-X)^n \quad (10)$$

여기서 전환율 X는 다음과 같다.

$$X = 1 - \exp(-at^b) \quad (11)$$

Modified volumetric model에 의한 반응 속도 식은 각 전환 값에서 속도 상수 식을 다음과 같이 적분해서 사용하거나, 전환율이 0.5일 때의 k<sub>s</sub> 값이 평균값 k<sub>m</sub>과 큰 차이가 없으므로 아래 식으로 대체해서 이용한다.

$$k_m = \int_0^1 k_s(X) dX \quad (12)$$

$$k_m \approx k_s |_{X=0.5} = a^{1/b} b (\ln 2)^{\frac{b-1}{b}} \quad (13)$$

여기서 a, b는 X와 시간 t의 실험 데이터를 최소 자승법으로 curve fitting하여 얻은 상수이다.

#### 3.2. 탄소 전환율

석유 코크스, 바이오매스 3종과 혼합연료 활의 CO<sub>2</sub> 가스화반응 특성을 알아보기 위하여 1,100, 1,200, 1,300, 1,400 °C의 온도범위에서 실험을 진행한 탄소 전환율 결과를 Figures 2~3에 나타내었다. Figure 2는 석유 코크스와 바이오매스 3종의 탄소 전환율을 나타내며, Figure 3은 혼합연료의 탄소 전환율을 나타낸다. 본 연구에서 적용된 모든 온도영역에서의 활의 탄소 전환율은 소요되는 시간은 다르나 최종적으로 모두 1에 도달하였다. 온도의 경향성을 보면 반응온도가 증가할수

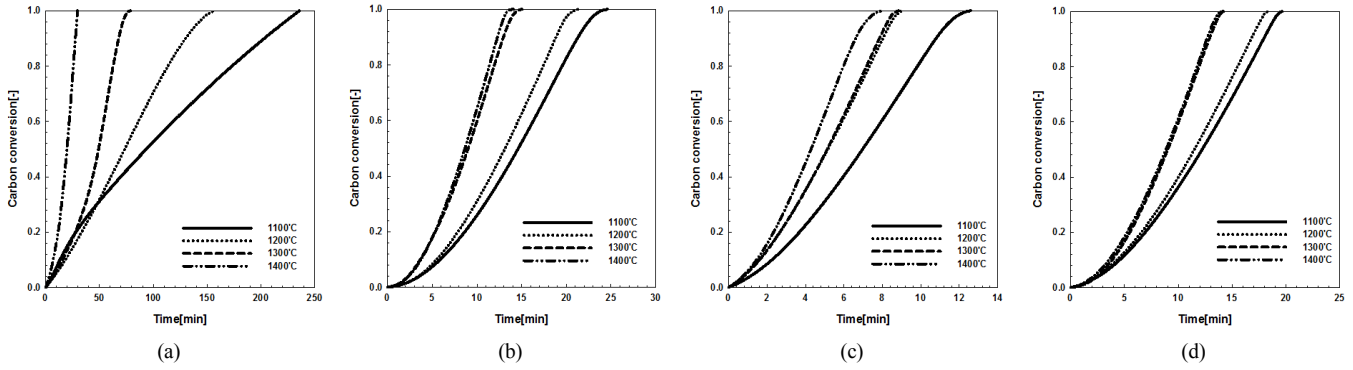


Figure 2. Carbon conversion of Original Samples (a) Petroleum coke, (b) Sawdust, (c) Rice hulls, (d) Wood Pellet.

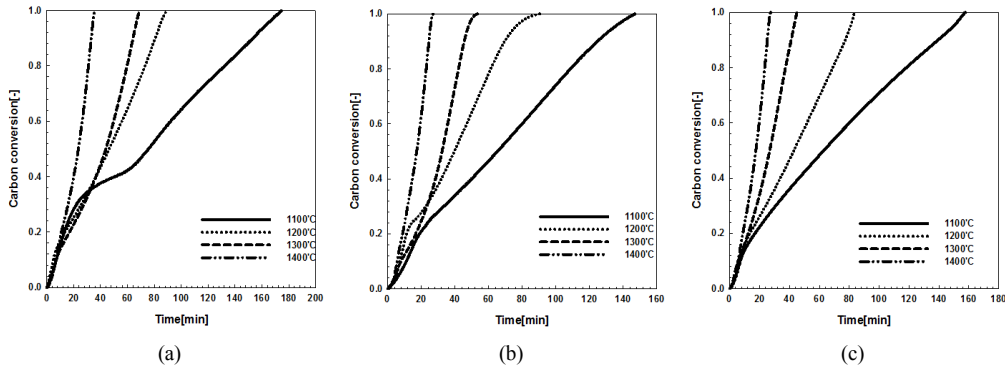


Figure 3. Carbon conversion of Mixed Samples (a) Petroleum coke-Sawdust (8 : 2), (b) Petroleum coke-Rice hulls (8 : 2), (c) Petroleum coke-Wood pellet (8 : 2).

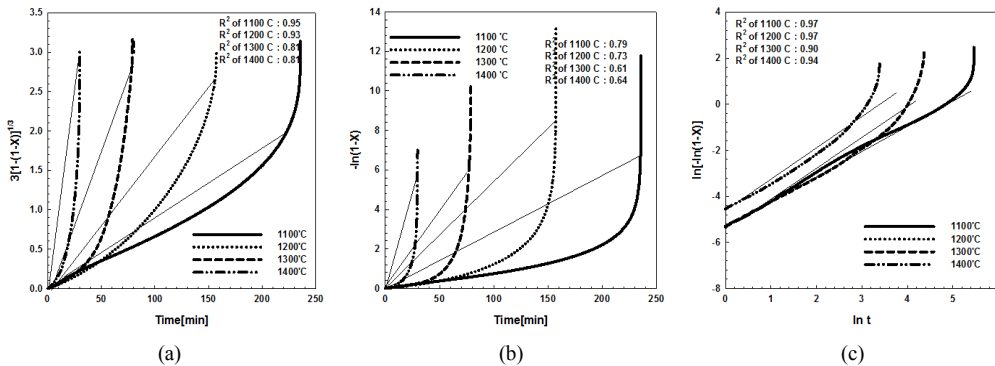


Figure 4. Reactivity of Petroleum coke (a) Shrinking core model, (b) Volumetric reaction model, (c) Modified volumetric reaction model.

록 최의 이산화탄소 가스화에 소요되는 반응시간은 감소했다. 곧 가스화 온도가 증가함에 따라 최의 반응속도가 증가함을 알 수 있다.

Figure 2에서 보면 반응성이 느린 석유 코크스의 경우 탄소전환이 1이 되는 시점이 40~230 min 사이로 바이오매스 3종과 비교하여 매우 느린 반응을 보였다. 바이오매스의 경우 톱밥, 왕겨, Wood pellet 순으로 각 12, 20, 25 min 이내에 이산화탄소 전환반응은 종료되었다. Figure 3에서의 혼합연료는 석유 코크스와 톱밥, 왕겨, Wood pellet 순으로 각 180, 160, 170 min 이내에 탄소 전환율이 1에 도달하였으며, 특히 왕겨와의 혼합연료가 이산화탄소 전환반응에 소요되는 반응시간이 가장 적게 걸려 석유 코크스와의 혼합은 왕겨가 가장 적합함을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 석유 코크스와 바이오매스를 혼합하여 사용하는 경우 가스화 반응시간을 줄이는 상승효과가 있음을 나타

내며, 이러한 특성은 석탄과 바이오매스, 플라스틱, 중질잔사유 등과 혼합한 경우에서도 찾아볼 수 있다[4].

### 3.3. 이산화탄소 가스화 반응

기-고체 반응모델은 그래프의 기울기가 선형에 가까울수록 가스화 반응을 잘 묘사한다. 1,100~1,400 °C의 온도 영역에서 수행한 CO<sub>2</sub>-가스화반응을 기-고체 반응 모델들에 적용하여 각각의 입자들로 나누어 나타내었다. Figure 4는 Figure 2에 나타난 석유 코크스의 이산화탄소 가스화 반응 전환율을 식 (6), (9), (10)에 적용하여 나타낸 그림이다. 그림에서 보면 Modified volumetric reaction model이 모든 온도 영역에서 비교적 전환 반응을 잘 묘사하고 있음을 확인할 수 있다. 또한 1,100 °C 온도에서는 Shrinking core model도 매우 잘 맞음을 확인할

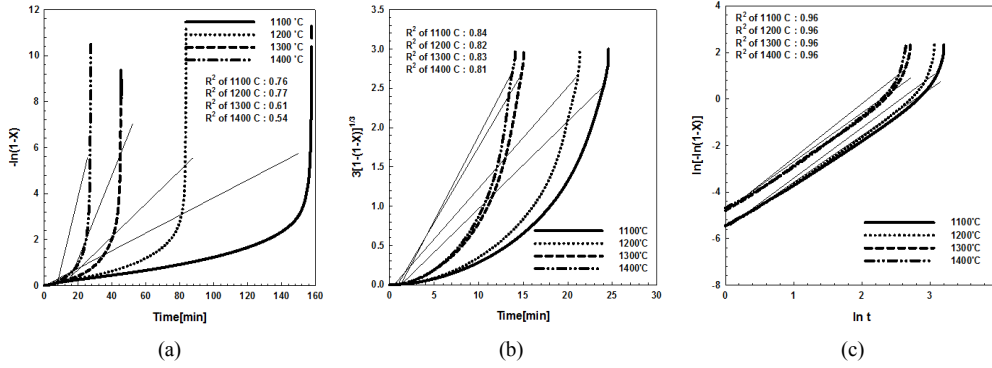


Figure 5. Reactivity of Sawdust (a) Shrinking core model, (b) Volumetric reaction model, (c) Modified volumetric reaction model.

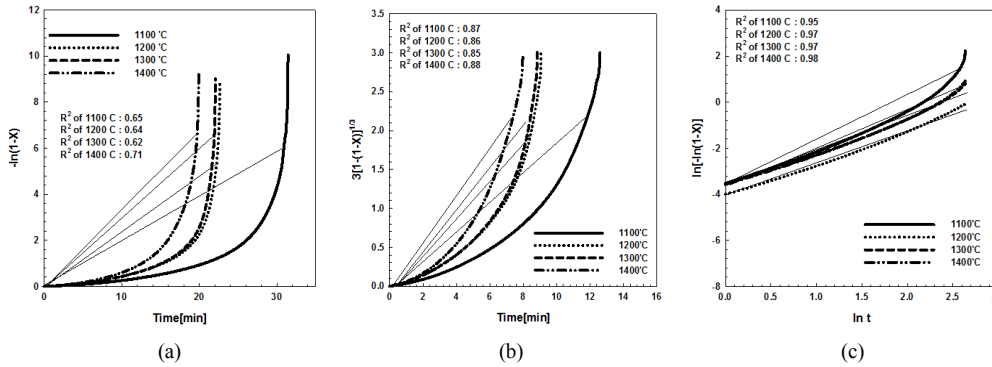


Figure 6. Reactivity of Rice hull (a) Shrinking core model, (b) Volumetric reaction model, (c) Modified volumetric reaction model.

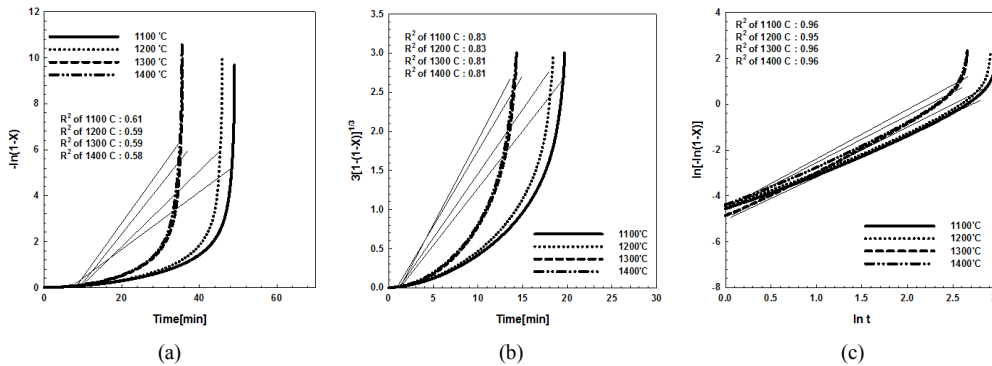


Figure 7. Reactivity of Wood Pellet (a) Shrinking core model, (b) Volumetric reaction model, (c) Modified volumetric reaction model.

수 있다.

바이오매스의 이산화탄소 전환 반응의 전환율과 시간과의 관계를 Figures 5~7에 나타내었다. Figure 5의 톱밥 결과를 보면 Figure 4의 석유 코크스와 마찬가지로 반응 초기에는 Shrinking core model과 Modified volumetric reaction model이 잘 맞음을 확인할 수 있다. 이는 왕겨와 목재칩에서의 결과에서도 동일한 경향을 보이고 있어 순수한 석유 코크스 또는 바이오매스의 이산화탄소 가스화 반응이 Modified volumetric reaction model을 통해 잘 예측됨을 확인하였다. 또한 반응이 비교적 더디게 진행되는 낮은 온도 영역에서는 Shrinking core model도 반응을 잘 예측할 수 있음을 확인하였다.

석유 코크스와 바이오매스의 혼합에 따른 이산화탄소 가스화 반응의 영향을 고찰하기 위하여 혼합 연료의 전환율과 반응 시간의 관계를 구하여 Figures 8~10에 나타내었다. 그림에서 보면 순수한 석유

코크스, 바이오매스의 결과와 동일하게 Modified volumetric reaction model의 기울기가 선형에 가장 가깝게 나타났으며, Shrinking core model, Volumetric reaction model 순으로 기울기가 선형을 이루었다. 따라서 이산화탄소 가스화 반응에서 Modified volumetric reaction model이 반응을 가장 잘 묘사할 수 있으며, 상대적으로 반응이 느리게 진행되는 낮은 온도 영역에서는 Shrinking core model이 반응을 잘 묘사한다고 할 수 있다.

반응온도에 따라 각 모델에 적용하여 가상의 직선을 그으면 그 기울기로부터 개별 반응 온도에서의 이산화탄소 가스화 반응속도상수를 얻을 수 있으며 이 값을 식 (3)의 아레니우스 식에 도입함으로써 이산화탄소 가스화 반응의 빈도 인자와 활성화 에너지를 구할 수 있다. 석유 코크스, 바이오매스, 석유 코크스/바이오매스 혼합연료 최악의 이산화탄소 가스화 반응속도상수  $k$ 와 반응온도의 역수( $1/T$ )의 관계를

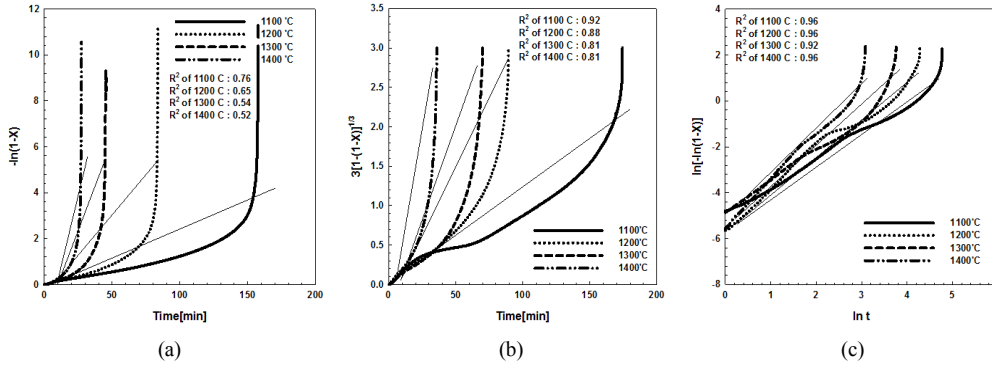


Figure 8. Reactivity of Mixed fuel-Pet-coke/Sawdust (8 : 2) (a) Shrinking core model, (b) Volumetric reaction model, (c) Modified volumetric reaction model.

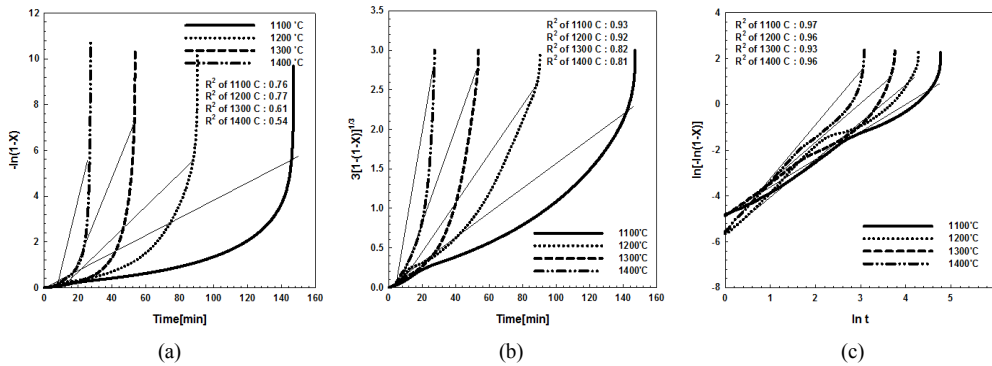


Figure 9. Reactivity of Mixed fuel-Pet-coke/Rice hull (8 : 2) (a) Shrinking core model, (b) Volumetric reaction model, (c) Modified volumetric reaction model.

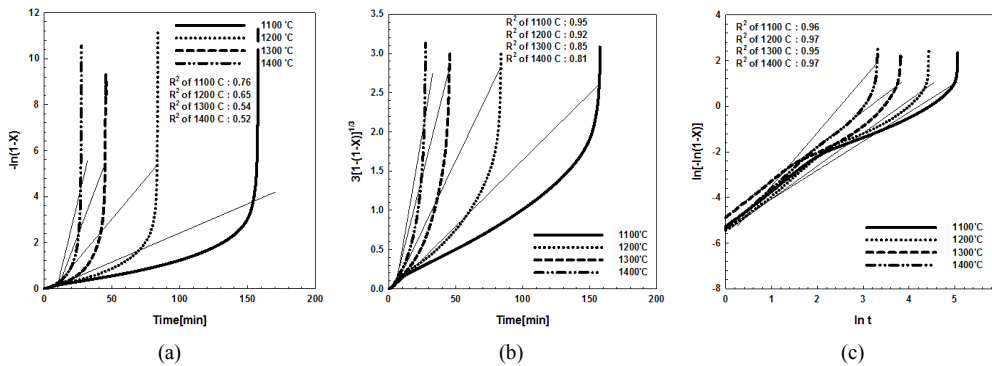


Figure 10. Reactivity of Mixed fuel-Pet-coke/Wood pellet (8 : 2) (a) Shrinking core model, (b) Volumetric reaction model, (c) Modified volumetric reaction model.

아레니우스 식에 대입한 결과를 Figures 11~12에 나타내었다. 개별 입자들의 결과들은 Figure 11에 나타냈으며 혼합 입자들의 결과들은 Figure 12에 나타내었다. 그림에서 보면 본 논문에서 사용한 모든 모델식들이 비교적 선형 관계에 있음을 확인할 수 있다. Volumetric reaction model, Shrinking core model, Modified volumetric reaction model의 기울기와 절편 값을 이용하여 계산한 frequency factor와 활성화 에너지를 Table 2에 정리하였다.

Table 2를 보면, 석유 코크스, 톱밥, 왕겨, 목재칩순으로 Volumetric reaction model에 적용하였을 때는 118.8, 26.36, 1.85, 14.39 KJ/mol의 활성화 에너지가 계산되었으며, Shrinking core model에 적용하였을 때에는 123.4, 17.6, 6.55 13.6 KJ/mol의 활성화 에너지가 계산되었고,

Modified volumetric reaction model에서는 각 140.98, 21.55, 9.25, 11.97 KJ/mol의 활성화 에너지가 계산되었다. 이는 석유 코크스는 이산화탄소 가스화에서 반응에 필요한 열량이 바이오매스보다 매우 높으며, 반응성이 더욱 낮음을 알 수 있다. 이 결과는 윤상준[4] 등이 고찰한 석유 코크스의 연소반응에 필요한 활성화 에너지(SCM : 4.8 KJ/mol, MVRM : 2.64 KJ/mol) 및 무연탄의 활성화 에너지(SCM : 2.62 KJ/mol, MVRM : 1.962 KJ/mol)와 큰 차이를 보여, 이산화탄소 가스화 반응은 연소반응과 비교하여 반응이 매우 느리게 진행됨을 확인할 수 있다[4]. 또한 공수진[8] 등이 연구한 600~850 °C에서 Modified volumetric reaction model에 적용하였을 때의 수증기 가스화의 활성화 에너지가 석유 코크스, Wood chip, 갈탄, 역청탄, 무연탄 순



Table 2. Frequency Factor and Activation Energy

Sample	VRM		SCM		MVRM	
	K0	활성화 에너지 (KJ/mol)	K0	활성화 에너지 (KJ/mol)	K0	활성화 에너지 (KJ/mol)
Petroleum coke	331.4	118.8	304.5	123.4	1071.26	140.98
Saw dust	1.01	26.36	0.16	17.6	0.37	21.55
Rice hulls	0.24	1.85	0.23	6.55	0.25	9.25
Wood Pellet	0.36	14.39	0.24	13.6	0.16	11.97
COKE-Saw dust (8 : 2)	28.08	86.6	12.08	81.9	5.01	68.58
COKE-Rice hulls (8 : 2)	3.49	53.13	5.55	68.44	2.03	53.31
COKE-Wood Pellet (8 : 2)	82.73	98.1	27.9	89.97	15.92	82.05

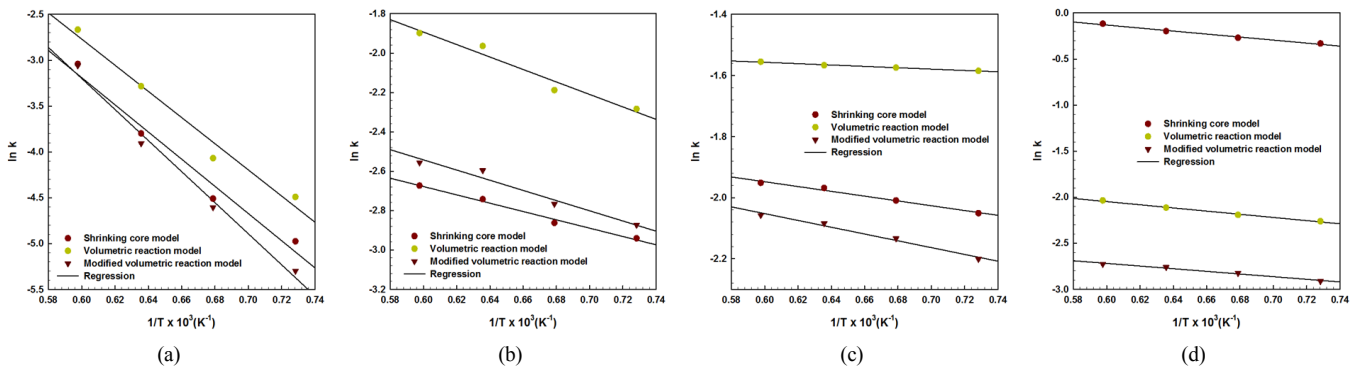


Figure 11. Arrhenius plot of Original Samples (a) Petroleum coke, (b) Sawdust, (c) Rice hulls, (d) Wood Pellet.

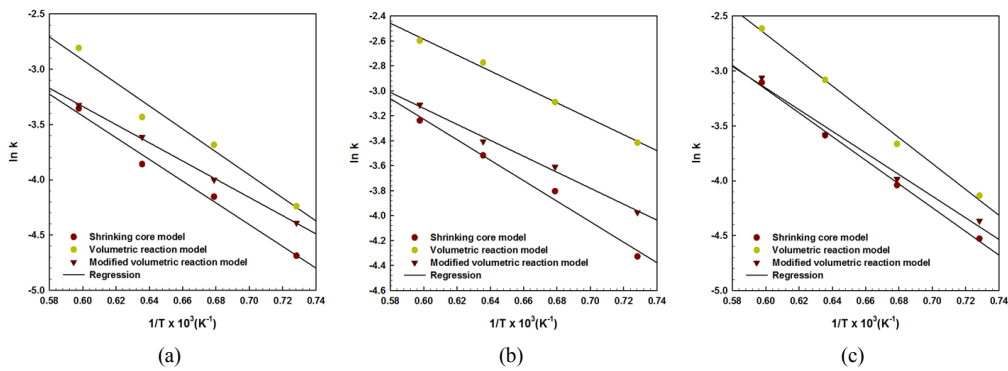


Figure 12. Arrhenius plot of Mixed Samples (a) Petroleum coke-Sawdust (8 : 2), (b) Petroleum coke-Rice hulls (8 : 2), (c) Petroleum coke-Wood pellet (8 : 2).

으로 168.9, 260.3, 167.9, 134.6, 82.2KJ/mol로 나타난 것을 보았을 때 반응가스와 반응온도가 활성화 에너지 변화에 중요한 변수가 됨을 확인할 수 있다.

석유 코크스/바이오매스 8 : 2 비율의 혼합연료는 Volumetric reaction model에 적용했을 때 톱밥, 왕겨, Wood pellet과의 혼합 순으로 석유 코크스의 활성화 에너지를 각 32.2, 65.67, 20.08 KJ/mol을 감축시켰으며, Shrinking core model에 적용하였을 때에는 41.5, 54.96, 33.43 KJ/mol의 활성화 에너지가 감소하였고, Modified volumetric reaction model에서는 72.4, 87.67, 58.93 KJ/mol의 활성화 에너지 감축을 보여 석유 코크스에 바이오매스를 혼합은 연료의 효율 상승 부분에서 시너지효과가 있음을 확인할 수 있다. 이 결과는 윤상준[4] 등이 연소반응에서 석유 코크스와 무연탄을 1 : 1 비율로 혼합하였을 때 석

유 코크스의 활성화 에너지를 Shrinking core model과 Modified volumetric reaction model에 적용한 경우 각 3.4, 0.71 KJ/mol이 감축된 경우와, Elbager M.A. Edreis[10] 등이 970~1,190 °C의 온도범위에서 연구한 저유황 석유 코크스와 Sugar cane을 1 : 3 비율 혼합연료 CO<sub>2</sub> 가스화 연구에서 석유 코크스의 활성화 에너지를 10KJ/mol 감소한 경우에서도 확인할 수 있다.

3.4. 가스화 반응 속도식

Figures 13~14는 1,100 °C에서 Table 2에 제시된 각 모델의 frequency factor와 활성화 에너지를 Arrhenius equation에 대입하여 세 가지 모델에서의 시간에 따른 탄소 전환율을 계산하고, 이를 실험값의 전환율과 비교한 결과이다. Figure 13은 석유 코크스와 바이오매스 3

Table 3. Rate Equation of CO<sub>2</sub> Gasification

Sample	Rate equation of CO <sub>2</sub> gasification	
	Shrinking core model	Modified volumetric reaction model
Petroleum coke	$\frac{dX}{dt} = 304.5 \exp\left(-\frac{123.4}{RT}\right)(1-X)^{2/3}$	$\frac{dX}{dt} = 1071.26 \exp\left(-\frac{140.98}{RT}\right)(1-X)$
Saw dust	$\frac{dX}{dt} = 0.16 \exp\left(-\frac{17.6}{RT}\right)(1-X)^{2/3}$	$\frac{dX}{dt} = 0.37 \exp\left(-\frac{21.55}{RT}\right)(1-X)$
Rice hulls	$\frac{dX}{dt} = 0.23 \exp\left(-\frac{6.55}{RT}\right)(1-X)^{2/3}$	$\frac{dX}{dt} = 0.25 \exp\left(-\frac{9.25}{RT}\right)(1-X)$
Wood Pellet	$\frac{dX}{dt} = 0.24 \exp\left(-\frac{13.6}{RT}\right)(1-X)^{2/3}$	$\frac{dX}{dt} = 0.16 \exp\left(-\frac{11.97}{RT}\right)(1-X)$
COKE-Saw dust (8 : 2)	$\frac{dX}{dt} = 12.08 \exp\left(-\frac{81.9}{RT}\right)(1-X)^{2/3}$	$\frac{dX}{dt} = 5.01 \exp\left(-\frac{68.58}{RT}\right)(1-X)$
COKE-Rice hulls (8 : 2)	$\frac{dX}{dt} = 5.55 \exp\left(-\frac{68.44}{RT}\right)(1-X)^{2/3}$	$\frac{dX}{dt} = 2.03 \exp\left(-\frac{53.31}{RT}\right)(1-X)$
COKE-Wood Pellet (8 : 2)	$\frac{dX}{dt} = 27.9 \exp\left(-\frac{89.97}{RT}\right)(1-X)^{2/3}$	$\frac{dX}{dt} = 15.92 \exp\left(-\frac{82.05}{RT}\right)(1-X)$

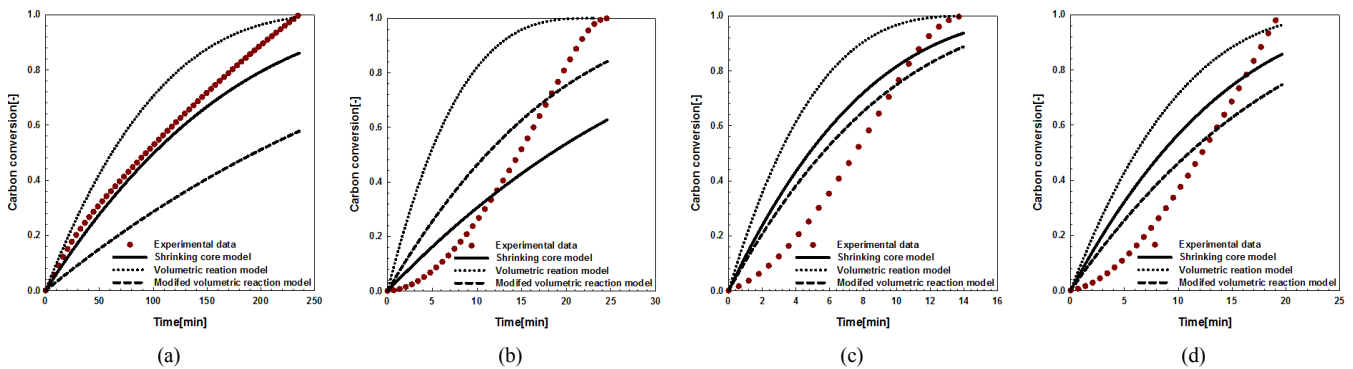


Figure 13. Comparison between the experimental data and results from the Shrinking core model, Volumetric reaction model and Modified volumetric reaction model for conversion of original sample at 1,100 °C (a) Petroleum coke, (b) Sawdust, (c) Rice hulls, (d) Wood Pellet.

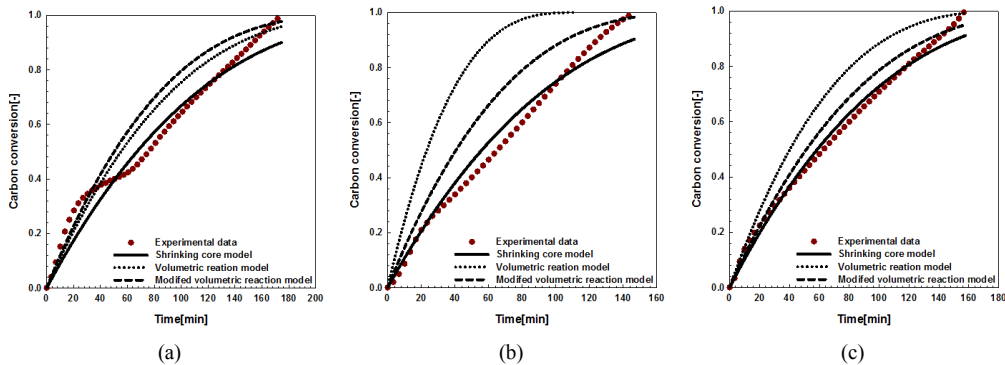


Figure 14. Comparison between the experimental data and results from the Shrinking core model, Volumetric reaction model and Modified volumetric reaction model for conversion of mixed sample at 1,100 °C (a) Petroleum coke-Sawdust (8 : 2), (b) Petroleum coke-Rice hulls (8 : 2), (c) Petroleum coke-Wood pellet (8 : 2).

종의 결과이며, Figure 14는 혼합연료의 결과를 나타낸다. Figures 4~10과 같이 직선의 기울기를 가지지 못하고 R<sup>2</sup> 값이 낮은 Volumetric reaction model에 적용한 탄소 전환율은 모든 혼합연료의 실험값을 모사하지 못하고 어긋남을 보였다. 반면에 직선에 기울기에 근접하고 R<sup>2</sup> 값이 높은 Modified volumetric reaction model과 Shrinking core model을 통하여 계산된 탄소 전환율은 실험값과 매우 잘 일치하여 본 반응을 잘 대변하였다. 따라서 본 연구에서는 상기의 결과를 토대로

Shrinking core model과 Modified volumetric reaction model에 맞는 반응기의 설계 및 운전조건 변수, 반응의 해석에 사용되는 혼합연료의 이산화탄소 가스화 반응 속도식은 Table 3과 같이 도출하였다.

#### 4. 결 론

TGA를 이용하여 1,100~1,400 °C의 온도범위에서 석유 코크스, 바



이오매스 3종, 석유 코크스/바이오매스 혼합연료의 char-CO<sub>2</sub> 가스화의 반응온도 및 반응특성을 비교하였다. Volumetric reaction model을 역산하여 얻은 탄소 전환율은 모든 혼합연료의 실제 탄소 전환율을 모사하지 못하고 어긋남을 보였으며, 기울기가 선형에 근접한 Modified volumetric reaction model과 Shrinking core model은 역산하여 얻은 탄소 전환율과 실제 탄소 전환율이 매우 잘 일치하여 본 반응을 잘 대변하였다. 이는 연료의 종류에 따라 기-고체 반응속도 모델을 다르게 적용해야함을 나타낸다. 석유 코크스, 톱밥, 왕겨, 목재칩순으로 Volumetric reaction model에 적용하였을 때는 118.8, 26.36, 1.85, 14.39 KJ/mol의 활성화 에너지가 계산되었으며, Shrinking core model에 적용하였을 때에는 123.4, 17.6, 6.55 13.6 KJ/mol의 활성화 에너지가 계산되었고, Modified volumetric reaction model에서는 각 140.98, 21.55, 9.25, 11.97 KJ/mol의 활성화 에너지가 계산되었다. 또한 각 모델에 적용하였을 때 석유 코크스/바이오매스 혼합연료는 Volumetric reaction model에 적용했을 때 톱밥, 왕겨, Wood pellet과의 혼합 순으로 86.6, 53.13, 98.1 KJ/mol의 활성화 에너지와 Shrinking core model에 적용하였을 때에는 81.9, 68.44, 89.97 KJ/mol, Modified volumetric reaction model에서는 68.58, 53.31, 82.05 KJ/mol의 활성화 에너지를 가졌다. 이를 이용하여 실제 실험 결과와 모델값이 일치하는 Shrinking core model과 Modified volumetric reaction model을 적용한 이산화탄소 가스화 반응 속도식을 제시하였다.

## References

1. Y. Yun, Coal gasification technologies: past experience and future direction in Korea, Clean coal day, 1-20 (2006).
2. R. W. Breault, Gasification processes old and new: a basic review of the major technologies, *Energy*, **3**, 216-240 (2010).
3. S. Kim, Analysis of economic feasibility of integrated gasification combined cycle (IGCC) as a next generation power supply in Korea, *Journal of economic research*, **13**, 149-174 (2008).
4. S. J. Yoon, Y. C. Choi, S. H. Lee, and J. G. Lee, Thermogravimetric study of coal and petroleum coke for co-gasification, *Korean J. Chem. Eng.*, **24**(3), 512-517 (2007).
5. J. Feroso, B. Arias, M. V. Gil, M. G. Plaza, C. Pevida, J. J. Pis, and F. Rubiera, Co-gasification of different rank coals with biomass and petroleum coke in a high-pressure reactor for H<sub>2</sub>-rich gas production, *Bioresour. Technol.*, **101**, 3230-3235 (2010).
6. S. H. Lee, S. J. Yoon, H. W. Ra, Y. I. Son, J. C. Hong, and J. G. Lee, Gasification characteristics of coke and mixture with coal in an entrained-flow gasifier, *Energy*, **35**, 3239-3244 (2010).
7. C. Zhao, L. Lin, K. Pang, W. Xiang, and X. Chen, Experimental study on catalytic steam gasification of natural coke in a fluidized bed, *Fuel Process Technol.*, **91**, 805-809 (2010).
8. S. J. Gong, X. Zhu, Y. J. Kim, B. H. Song, W. Yang, W. S. Moon, and Y. S. Byoun, A Kinetic Study of Steam Gasification of Low Rank Coal, Wood Chip and Petroleum Coke, *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(1), 80-87 (2010).
9. B. R. Clements, Q. Zhuang, R. Pomalis, J. Wong, and D. Campbell, Ignition characteristics of co-fired mixtures of petroleum coke and bituminous coal in a pilot-scale furnace, *Fuel*, **97**, 315-320 (2012).
10. E. M. A. Edreis, G. Luo, A. Li, C. Chao, H. Hu, S. Zhang, B. Gui, L. Xiao, K. Xu, P. Zhang, and H. Yao, CO<sub>2</sub> co-gasification flower sulphur petroleum coke and sugar cane bagasse via TG-FTIR analysis technique, *Bioresour. Technol.*, **136**, 595-603 (2013).
11. J. Feroso, B. Arias, M. G. Plaza, C. Pevida, F. Rubiera, J. J. Pis, F. Garcia-Pena, and P. Casero, High-pressure co-gasification of coal with biomass and petroleum coke, *Fuel Process Technol.*, **90**, 926-932 (2009).
12. A. Gonzalez, N. Moreno, R. Navia, and X. Querol, Study of a Chilean petroleum coke fluidized bed combustion fly ash and its potential application in copper, lead and hexavalent chromium removal, *Fuel*, **89**, 3012-3021 (2010).
13. S. T. Park, Y. T. Choi, and J. M. Sohn, The study of CO<sub>2</sub> gasification of low rank coal impregnated by K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 312-318 (2011).
14. D. W. Kim, J. M. Lee, J. S. Kim, and P. K. Seon, Study on the Combustion Characteristics of Wood-pellet and Korean Anthracite using TGA, *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(1), 58-67 (2010).
15. D. K. Park, S. D. Kim, S. H. Lee, and J. G. Lee, Co-pyrolysis characteristics of sawdust and coal blend in TGA and a fixed bed reactor, *Bioresour Technol.*, **101**(15), 6151-6156 (2010).
16. M. Ishida and C. Y. Wen, Comparison of zone-reaction model and unreacted-core shrinking model in solid-gas reactions-I Isothermal analysis. *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 1031-1041 (1971).
17. O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, Seconded, Wiley, New York (1972).
18. S. Kasaoka, Y. Sakata, and C. Tong, Kinetics evaluation of the reactivity of various coal chars for gasification with carbon dioxide in comparison with steam, *Int. Chem. Eng.*, **25**, 160-175 (1985).