

Coal, Petroleum Coke 및 Woodchip의 수증기 가스화 반응에 대한 Kinetic 연구

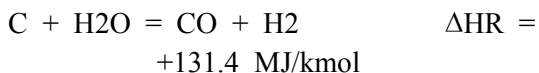
공수진, 주 쉬에안, 김양진, 백진, 송병호*, 류태우¹
 군산대학교, ¹한국생산기술연구원
 (bhsong@kunsan.ac.kr*)

Kinetic study of steam gasification of Coal, Petroleum Coke and Woodchip

Sujin Gong, Xueyan Zhu, Kim yangjin, Jin Baek, Byungho Song*, Taewoo Ryu¹
 Kunsan National University, ¹Korea Institute of Industrial Technology
 (bhsong@kunsan.ac.kr*)

서론

석탄의 가스화는 크게 두 가지 단계로 구분할 수 있다. 첫 번째 단계는 탈휘발화(devolatilization)를 겪게 된다. 이때, 석탄이 가열되면서 석탄 내 휘발성분(가스, 타르) 등이 급속히 빠져나오게 된다. 이 단계를 통하여 석탄은 탄소와 재만 남게 되는데, 이것을 화(char)라고 말한다. 두 번째 단계는 첫 번째 단계에서 생긴 화(char)가 수증기 가스화 반응을 하게 된다. 이때, 화(char)내의 탄소를 환원성 분위기에서 수증기와 반응을 하게 되며 CO와 H₂가 주성분인 합성가스(syngas)가 생성된다. 하지만 수증기 가스화 반응은 상당히 느린 반응으로 율속반응이다. 화(char)의 가스화는 몇 가지 반응의 조합이지만, 주반응은 아래의 식과 같다.



이론

Gas-Solids

가스화 반응속도를 분석하고, 정량적으로 반응성을 계산하기 위해 문헌상에 제시된 기-고체 반응모델들을 사용하였다. 가스화과정에서 탄소 전환율은 식(1)과 같이 정의된다.

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

여기서, W₀는 초기시료의 무게, W_{ash}는

미반응 시료를 완전 연소시켜 남은 회분의 무게이며, W는 시료의 무게를 나타낸다. 비균일 기-고체 반응에 대해 Wen[2]이 제시한 shrinking core model과 Ishida and Wen [3]이 제시한 volumetric reaction model을 살펴본다. 반응 시간과 전환율의 관계를 화학반응이 율속단계 일 때 shrinking core model을 적용하면 식(2)로, volumetric reaction model을 사용하면 식(3)으로 나타낼 수 있다. 한편 Kasaoka et al.[4]은 volumetric model을 기본으로 하되, 전환율에 따른 속도변화를 고려하여 modified volumetric reaction model을 제시하였다. 이로부터 얻어지는 식은 (4)이다.

본 연구에서는 반응속도를 분석하고, 정량적으로 반응성을 계산하기 위해, modified volumetric reaction model의 burn-off 식(4)을 사용하였다.

$$\psi t = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

$$\Omega t = -\ln(1 - X) \quad (3)$$

$$\alpha t^{\beta} = -\ln(1 - X) \quad (4)$$

식(3-4)의 양변에 자연로그를 취하면,

$$\beta \ln t = \ln[-\ln(1 - X)] - \ln \alpha \quad (5)$$

여기서 α와 β는 최소자승법을 이용하여 전환율 데이터로부터 구할 수 있다. 잔류 시료 내에 남아 있는 고정탄소에 대한 가스화 반응속도는 전환율에 따라 변하는데,

남아있는 탄소 당 반응속도를 specific reaction rate로 정의한다.

$$k(X) = \frac{1}{1-X} \frac{dX}{dt} \quad (6)$$

식(4)를 대입하면 modified volumetric model에서 얻어지는 specific rate는 다음과 같다.

$$k(X) = a^{1/\beta} [-\ln(1-X)]^{\frac{\beta-1}{\beta}} \quad (7)$$

좌의 반응성(reactivity) 혹은 평균 반응 속도는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$k = \int_0^1 k_s(X) dX \quad (8)$$

실험

1. 원소분석

본 연구에 사용된 세가지 석탄(Anthracite, Bituminous, Lignite), Petroleum Coke 및 Woodchip에 대한 원소분석 및 공업분석치를 Table 1.에 나타냈다.

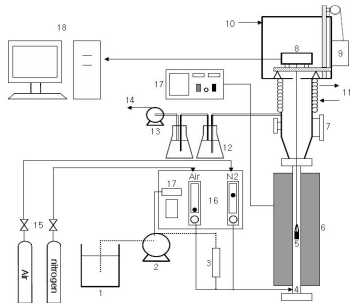
Table 1. Ultimate and proximate analysis of fuel samples.

	Lignite	Felix coal	Anthracite	Pet-coke	Wood chip
Ultimate analysis					
Dry and Ash Free base (daf)					
C	64.11	81.56	92.38	87.42	50.63
H	4.57	5.07	3.22	3.35	6.40
N	0.55	1.67	1.22	1.03	0.00
S	0.03	0.49	0.36	6.84	0.00
O*	30.74	11.21	2.82	1.36	42.97
Proximate analysis					
moisture	11.56	2.29	1.17	1.36	19.20
volatile	44.16	15.71	9.36	13.17	47.28
fixed carbon	36.22	49.69	60.80	81.00	10.87
ash	8.06	32.31	28.67	4.47	22.65
HHV, kcal/kg	5433	7864	8462	8313	4445

* by difference
**Calculated by Dulong's formulair

2. 실험장치

본 연구에서 사용된 열천칭반응기(thermobalance)의 개략도를 <그림 1>에 나타냈다.



<그림 1> The schematic diagram of thermobalance reactor.

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: inert purge, 11: cooling water, 12: cold trap, 13: vacuum pump, 14: vent, 15: gas regulator, 16: flow meter, 17: temperature controller, 18: personal computer

결과 및 토론 (Results and discussion)

1. 조업 조건의 영향

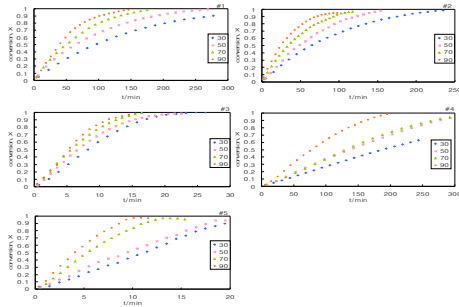
수증기 분압이 수증기 가스화 반응의 좌 전환율에 미치는 영향을 조사하였으며, 그 결과를 <그림 2>에 나타냈다. 수증기 가스화 반응에서 온도를 850℃로 일정하게 준 다음 수증기분압을 0.3-0.9 atm으로 변화시켰다. 반응 초기에는 반응전환율 속도가 빠르다가 반응 후반부로 갈수록 그 속도가 느려진다는 것을 알 수 있다. 또한 수증기분압이 0.3~0.9atm으로 증대됨에 따라 더 높은 전환율 곡선을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 반응 온도가 수증기 가스화 반응에 미치는 영향을 조사하기 위해 네 가지 반응 온도 600, 700, 800, 850℃에서 세 가지 석탄(Anthracite, Bituminous, Lignite), Pet-coke 및 Woodchip의 가스화 반응을 수행하였으며, 그 결과를 <그림 3>에 나타냈다. 그림에서 뚜렷이 알 수 있는 것은 온도가 높을수록 더 높은 가스화속도와 더 높은 탄소 전환율이 얻어진다는 것이다. 결국 상기 실험 결과들로부터 반응온도, 수증기 분압이 높을수록 더 높은 가스화 반응 속도를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

2. 시료의 종류

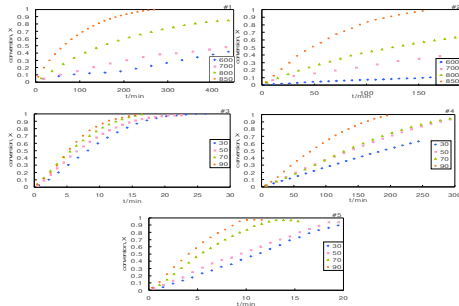
시료의 종류가 가스화 반응의 전환율에 미치는 영향을 알아보았으며 그 결과를 <그림 4>에 나타냈다. 네 가지 반응온도에서 얻어진 반응시간에 따른 전환율 곡선을 <그림 4-a>에 나타냈다. 석탄들 사이에 반응 속도의 차이를 나타내기 위하여 전환율에 따른 specific reaction rate의 거동을 <그림 4-b>에 나타냈다. specific rate의 계산은 modified volumetric model에 근거하여 식 (6)으로 계산하였다. 전환율이 증가함에 따라 specific rate는 더 낮아지는 것을 볼 수 있다. 반응이 비교적 높은 온도에서 이루어지면, 좌를 통한 반응 가스의 확산저항이 증가 될 수도 있다. 이 경우 반응 속도는 감소하게 된다. 한편, 더 높은 온도는 고체 입자내 기공을 확장시키게 될 수 있

다. 그래서 그 측정된 좌의 reactivity는 샘플 질량 0.3~0.9g 범위 내에서 비교적 일정한 것으로 나타났다.

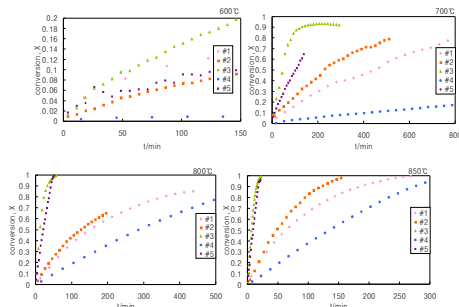
Specific rate는 Lignite, Felix, Anthracite, Pet-Coke 순으로 높다는 것을 그래프를 통해 나타내고 있다. Anthracite와 Pet-Coke는 그 차이가 미세하게 나타나고 있다. 반응 초기에는 Pet-Coke가 좀 더 높은 specific rate를 나타내지만 반응이 진행되어 감에 따라 그 차이는 거의 없어진다.



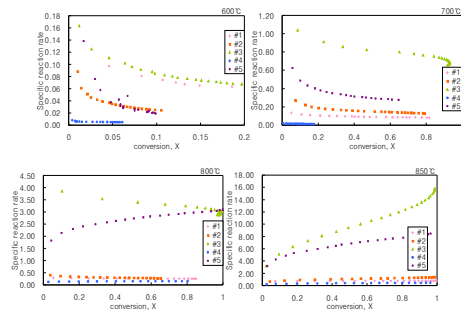
<그림 2> Effect of pressure on the gasification rate of three coal, Pet-coke and Woodchip(temperature=850°C)



<그림 3> Effect of temperature on the gasification rate of three coals, Pet-coke and Woodchip (PH₂O=0.5atm)

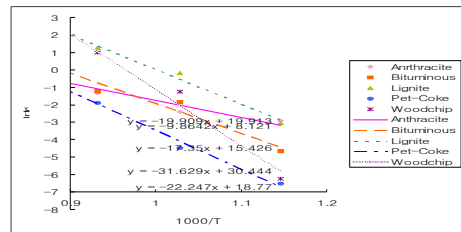


<그림 4-a> Effect of coal type on the gasification rate of three coals, Pet-coke and Woodchip at four temperature (PH₂O=0.5atm)

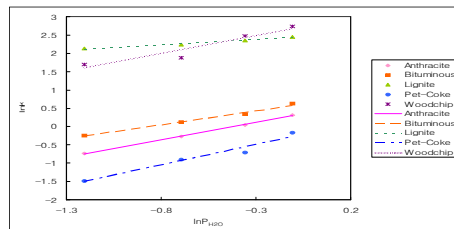


<그림 4> Specific reaction rate versus conversion for the effect of sample type on the gasification rate of three coals, Pet-coke and Woodchip (PH₂O=0.5atm)

3. 활성화 에너지 및 반응차수



<그림 5> Arrhenius plot of the average reaction rate steam gasification of chars from three coals and Pet-Coke (PH₂O=0.5atm)



<그림 6> The effect of partial pressure of steam on the average reaction rate for steam-gasification of three coals, Pet-coke and Woodchip (temperature=850°C)

table 2. Kinetic parameters for the steam gasification of chars

E(kJ/mol)	A(1/h)
82.01	3.36 x 10 ³
144.25	5.01 x 10 ⁶
165.52	4.45 x 10 ⁸
184.96	1.42 x 10 ⁸
262.96	1.67 x 10 ¹³

$$\frac{dx}{dt} = (3.47 \times 10^3) \exp\left(-\frac{82240}{RT}\right) (P_{H_2O})^{0.95} (1-X)$$

For Anthracite

$$\frac{dx}{dt} = (1.68 \times 10^6) \exp\left(-\frac{134570}{RT}\right) (P_{H_2O})^{0.76} (1-X)$$

For Bituminous

$$\frac{dx}{dt} = (6.04 \times 10^8) \exp\left(-\frac{167870}{RT}\right) (P_{H_2O})^{0.29} (1-X)$$

For Lignite

$$\frac{dx}{dt} = (2.77 \times 10^7) \exp\left(-\frac{168970}{RT}\right) (P_{H_2O})^{1.12} (1-X)$$

For Pet-Coke

$$\frac{dx}{dt} = (1.19 \times 10^{13}) \exp\left(-\frac{260340}{RT}\right) (P_{H_2O})^{0.29} (1-X)$$

For Pet-Coke

결론

석탄가스화공정의 기초반응정보를 얻고자, Anthracite, Bituminous, Lignite, Pet-Coke, Woodchip의 다섯 가지 촉를 수증기로 가스화반응을 수행하였다. 반응온도와 수증기분압 같은 공정변수가 가스화반응속도에 미치는 영향을 고찰하였다. Modified volumetric reaction model을 적용하여 가스화반응의 거동을 예측 하고 kinetic정보를 도출하였다. 가스화 반응은 흡열반응이라 온도가 높을수록, 수증기 분압이 높을수록 더 빠른 반응속도를 얻을 수 있다. 실험결과로부터 고온과 높은 수증기 분압이 가스화반응을 보다 더 촉진시킨다는 것을 알 수 있었다. Arrhenius plot으로부터 결정된 활성화 에너지는 Anthracite, Bituminous, Lignite, Pet-Coke, Woodchip에 대해 각각 82.24, 134.57, 167.87, 168.97, 260.34 kJ/mol이었다. 빈도 인자는 상기와 같은 순으로 3.47×10^3 , 1.68×10^6 , 6.04×10^8 , 2.74×10^7 , 1.19×10^{13} 으

로 나타났다. 반응차수는 순서대로 0.95, 0.76, 0.29, 1.12, 0.29로 나타났다. 각 석탄과 Pet-Coke에 있어 수증기 가스화반응에 대한 길보기 총괄속도식을 제시하였으며, 이는 큰 규모의 가스화 공정을 설계하는데 사용 될 수 있다.

참고문헌

- [1] Peng, F.F., 1989. Kinetics of coal char gasification in steam at 1000-1400°C and 0.1-1.5 MPa. Ph.D.Dissertation, West Virginia University.
- [2] C.Y. Wen, *Ind.Eng.Chem.*,60,34(1968)
- [3]. M. Ishida and C. Y. Wen, *AIChEJ.*,14,175(1978).
- [4] S. Kasaoka, Y. Sakata, and C. Tong, *Int.Chem.Eng.*,25,160(1985).
- [5] Jang, Y. W., M. S. Thesis, Kunsan National University, Korea (2002).
- [6] J. S. Lee, Ph.D. Thesis, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Korea (1996).
- [7] Kayembe, N. and Pulsifer, A. H., "Kinetics and Catalysis of the Reaction of Coal Char and Steam", *Fuel*,55, 211(1976).
- [8] 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(1983).