

톱밥 최의 고온 수증기 가스화 특성

노선아[†] · 윤진한 · 길상인 · 민태진 · 이정규

한국기계연구원
305-343 대전 유성구 장동 171
(2014년 7월 8일 접수, 2014년 8월 29일 수정본 접수, 2014년 9월 4일 채택)

Steam Gasification Kinetics of Sawdust Char at High Temperature

Seon Ah Roh[†], Jin Han Yun, Sang In Keel, Tai Jin Min and Jung Kyu Lee

Korea Institute of Machinery & Materials, 171 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received 8 July 2014; Received in revised form 29 August 2014; accepted 4 September 2014)

요 약

바이오매스의 수증기 가스화 특성을 고온 영역에서 살펴보고자 열중량 분석기(thermobalance)에서 톱밥 최의 수증기 가스화 연구를 수행하였다. 반응 온도를 850 °C에서 1400 °C까지 수증기 분압을 0.3, 0.5, 0.7 atm으로 변화시키며 가스화 실험이 수행되었다. 반응 kinetics 해석은 기체-고체 화학반응의 세 가지 모델이 이용되었고 이 중 modified volumetric model이 중량 변화를 가장 잘 나타내었다. 가스화 온도 900 °C를 기준으로 diffusion control regime과 reaction control regime의 두 단계로 가스화가 구분되었으며 이때 각각의 regime에 대하여 활성화에너지와 빈도인자를 도출하고 수증기 분압의 영향을 살펴보았다. 가스화와 동시에 수성가스화 변환반응이 진행되어 생성기체의 H₂ 농도가 CO에 비하여 2배 정도 높은 값을 나타내었다.

Abstract – Steam gasification of sawdust char was performed in a thermobalance reactor at high temperature. Gasification temperature was changed from 850 °C to 1400 °C and steam partial pressure was 0.3, 0.5 and 0.7 atm. Three models of gas-solid reaction were applied to the reaction kinetics analysis and modified volumetric model was an appropriate model. Reaction control regime and diffusion control regime were distinct depending on the temperature. Apparent activation energy and pre-exponential factors for both of the regimes were evaluated and the effects of steam partial pressure were examined. H₂ concentration in the produced gas was two times higher than that of CO due to the gasification accompanying by the water gas shift reaction.

Key words: Gasification, Biomass, Sawdust, Reaction Kinetics, Thermobalance

1. 서 론

여러 가지 폐자원 중 바이오매스는 환경 문제와 에너지 부족 문제를 동시에 해결할 수 있는 새로운 대체 에너지원으로 급부상하고 있다. 이와 같은 바이오매스를 에너지로 전환할 수 있는 기술은 화학적, 생물학적으로 여러 가지 형태의 기술이 있으며 이 중에서도 비교적 단시간 내에 에너지를 획득할 수 있는 열화학적 전환 공정을 이용하여 바이오매스를 에너지화하고자 많은 연구가 수행되고 있다. 열화학적 전환 기술 중에서 가스화는 바이오매스를 산소가 부족한 조건에서 수증기나 이산화탄소 등의 환원제와 반응시켜 합성 가스인 수소 및 일산화탄소와 메탄을 생성하는 기술로서 생성된 합성 가

스를 발전 및 수송용 연료 생산, 화학제품 생산 등에 이용할 수 있다 [1,2].

이와 같은 가스화 연구에서 각 시료의 kinetics는 가스화 시스템 설계의 가장 기본적인 자료로서 주로 석탄을 중심으로 고정층 및 유동층 반응기의 조건을 기준으로 1000 °C 이하의 온도 조건에서 수행되었다[3-5]. 이에 반해 tar 생성량이 적고 회분의 용융을 통한 안정적 처리가 가능한 1000 °C 이상의 고온 영역에 대한 연구는 몇몇 연구자에 의해 수행되었을 뿐이다[6,7]. 본 연구에서는 열중량 분석 반응기에서 바이오매스의 가스화 반응 속도를 분석하고자 850 °C에서 1400 °C까지의 온도 조건에서 톱밥의 최를 가스화하였다. 톱밥의 가스화는 수증기로 수행되었으며 반응 온도의 변화와 함께 수증기의 분압을 변화시키면서 열중량 분석기 내에서 시료의 중량 변화를 측정하여 시료 최의 반응전환율을 도출하였다. 이로부터 가스화 반응의 활성화에너지 및 빈도인자를 volumetric model, shrinking core model, modified volumetric model의 세 가지 형태로 분석하였다. 또한 고온 영역에서 발생 가스의 농도를 실시간으로 micro gas

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sos@kimm.re.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

chromatography (micro-GC)를 이용하여 분석하였다.

2. 실험 장치 및 방법

가스화 시료는 톱밥의 최를 이용하였으며 이 때 원시료인 톱밥의 성분 분석 데이터는 Table 1과 같다. 회분과 산소(O) 성분 이외에 가연 성분은 대부분 carbon의 형태로 존재하며 보편적인 바이오매스의 특성대로 황(S)은 존재하지 않는 것으로 나타났다. 회분 성분은 1.3%만이 존재하며 톱밥 시료의 발열량은 4,062 kcal/kg으로 나타났다.

최의 제조는 튜브형 furnace를 이용하여 900 °C 조건에서 질소를 흘려주면서 열분해 조건을 만들어 공기와의 접촉을 차단하여 탈휘발을 시켜 제조하였고, Table 2에 최 제조를 위한 조건을 나타내었다. 만들어진 최는 분쇄하여 입자 크기에 대한 영향을 줄이기 위하여 100 μm 이하의 입자만을 가스화 실험에 이용하였다.

Fig. 1은 실험이 수행될 열중량 분석기 시스템의 구성을 나타내고 있다. 전체 시스템은 가스화 반응에서 시료의 중량 변화를 시간에 따라 측정하고 기록하기 위한 열중량 분석 시스템, 톱밥 최와 반응할 수증기 및 가스 공급 시스템, 발생 가스의 농도를 실시간으로 분석하기 위한 분석 시스템의 세 부분으로 이루어져 있다.

열중량 분석기는 외부 furnace 안에 직경 6 cm의 관형 alumina가 설치된 형태로 내부의 온도가 1400 °C까지 온도 상승이 가능하도록 설계되었다. 시료의 중량 변화는 하부에 설치된 저울을 통하여 분석하게 되며 시료를 담는 알루미늄 접시와 이 접시를 받치는 기둥이 저울위에 설치되어 있고 시료의 투입 후 전체 중량 변화를 측정하여 0.5 min(30 s) 간격으로 computer에 기록하게 된다. 저울과 알루미늄 접시와 기둥이 한 시스템으로 위아래로 움직이면서 시료를 투입하도록 설계되었다. 온도 제어를 위한 thermocouple은 시스템의 중앙부, 시료의 바로 윗부분에 설치되어 있으며 이 thermocouple의 온도를 기준으로 외부의 furnace가 가열되어 열중량 분석기 내의 반응 온도를 제어하게 된다.

가스 공급부에서는 carrier gas인 질소는 mass flow controller를 통하여 정량 공급되고 syringe pump로는 물이 일정량이 공급되게 된다. 질소와 물은 band heater를 이용하여 200 °C로 가열된 pre-heater를 통과하게 되면서 물이 수증기로 상변화를 일으키고 carrier gas인 질소에 의해서 반응기내로 일정한 분압으로 투입되게 된다.

시스템 후단부에는 발생하는 기체의 농도를 실시간으로 측정하기 위하여 수분 및 tar 물질을 제거하기 위한 냉각 장치와 발생 기체를 분석하기 위한 micro-GC를 설치하였다. 열중량 분석기에서 발생되어 냉각 장치를 통과한 기체는 micro-GC에서 3분 간격으로 흡입되어 분석되게 되며 그 조성 데이터는 computer에 저장되게 된다.

실험방법은 열중량 분석기의 온도를 850~1400 °C로 설정한 후 온도가 안정화되면 carrier gas인 질소를 흘린 상태에서 시료를 알루미늄 접시(내경 3 cm)에 담아 반응기 내부로 투입하게 된다. 반응기 내부에 시료가 위치하게 되면 잔류 수분 및 휘발분을 제거하기 위하여 중량 변화가 나타나지 않을 때까지 일정 시간을 기다린 후 반응 가스

Table 2. Operating condition of char production

Devolatilization temperature	900 °C
Soaking time	30 min
Heating rate	10 °C/min
Carrier gas	N ₂

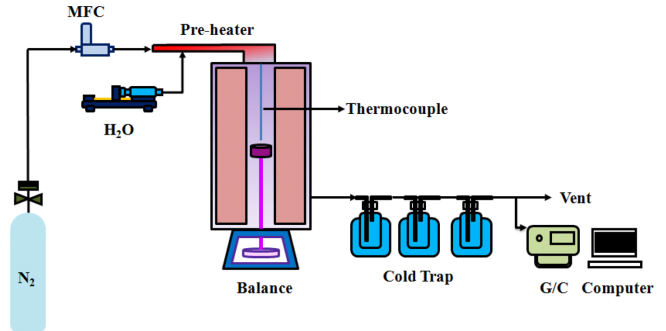


Fig. 1. Experimental apparatus.

인 수증기를 투입하게 된다. 수증기를 투입하면서 가스화 반응으로 인한 중량 변화를 저울을 이용하여 측정하고 발생하는 가스는 micro-GC에 의해 3분 간격으로 기록된다. 수증기와 carrier gas의 총 투입유량은 400 ml/min이고 이 중 수증기의 분압은 0.3, 0.5, 0.7 atm이 투입되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 톱밥 최의 수증기 가스화 특성

가스화에 대한 반응 온도의 영향을 살펴보기 위하여 수증기의 분압이 0.5 atm일 때 Fig. 2와 같이 각 반응 온도에서 시간에 따른 전환율을 나타내었다. 흡열 반응인 가스화 반응의 특성상 반응 온도 증가에

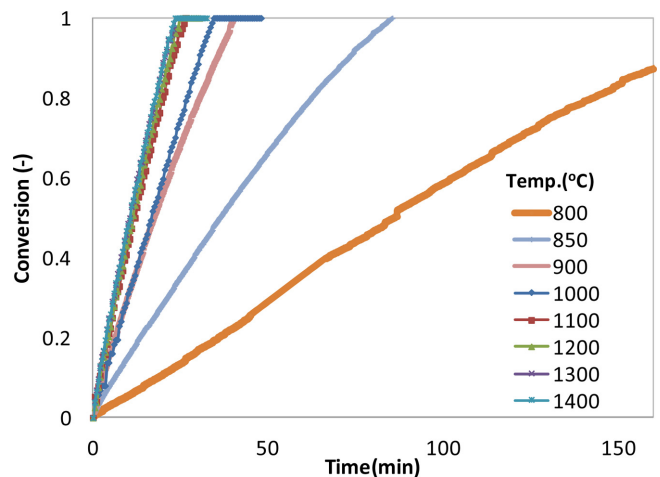


Fig. 2. Effect of reaction temperature on the gasification conversion.

Table 1. Ultimated analysis of sawdust

Contents	LHV (kcal/kg)	Ash	Elemental analysis				
			C	H	N	O	S
Sawdust	4,062	1.3	43.0	5.3	0.12	50.28	0.0

따라 반응 속도가 증가하게 되며 800 °C에서 900 °C 구간에서는 반응 온도 증가에 따라 시간에 따른 전환율의 변화가 급속히 빨라지며 반응 종결 시간도 빨라지는 현상을 나타냄을 알 수 있다. 반면 900~1400 °C 구간에서는 반응 온도의 증가에 따라 전환율의 증가가 나타나기는 하나 그 속도가 큰 차이를 나타내지 않고 특히 1100 °C 부터 1400 °C까지의 고온 영역에서는 거의 차이를 나타내지 않는 것을 알 수 있다. 이를 통하여 톱밥 촉의 가스화가 900 °C 이하에서 가스화 속도가 가스화 온도에 큰 영향을 받는 regime에서 900 °C 이상의 가스화 속도가 가스화 온도에 큰 영향을 받지 않는 regime으로 가스화 kinetics의 변화가 일어난 것을 알 수 있다.

수증기 가스화 반응 kinetic을 구하고자 석탄 및 바이오매스의 수증기 가스화 kinetics 해석에 많이 이용되는 세 가지 모델이 이용되었다[3,8]. 고체 입자 전체에서 균일한 반응이 일어난다고 가정한 volumetric reaction model과 촉 입자의 외부표면에서 가스화 반응이 시작하여 내부로 이동되며 고체 입자의 직경이 줄어들면서 반응하는 것으로 가정한 shrinking core model, volumetric model을 기본으로 속도가 전환율에 따라 변하는 것으로 가정한 modified volumetric reaction model의 세 가지 모델이 이용되었다.

수증기의 분압이 0.5 atm일 때 각 온도에서 전환율 데이터를 세 가지 모델을 이용하여 나타내었는데 Fig. 3에서는 volumetric model(a)과 shrinking core model(b)로 Fig. 4에서는 modified volumetric model로 변환하여 가스화 반응시간과 반응 속도의 상관관계를 나타내었다. 세 가지 모델 중에서 regression coefficient(R²)를 고려하여 전체 그래

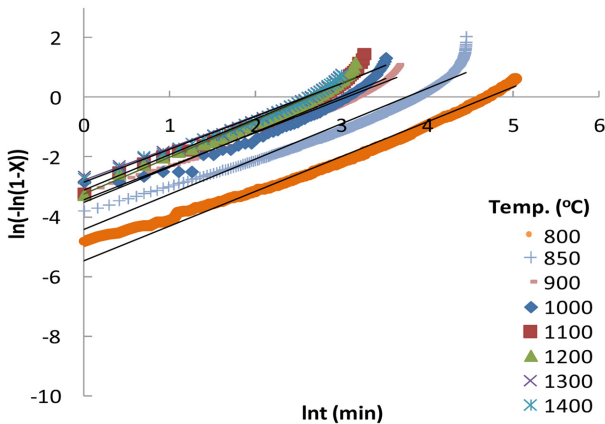


Fig. 4. Conversion data based on modified-volumetric reaction model.

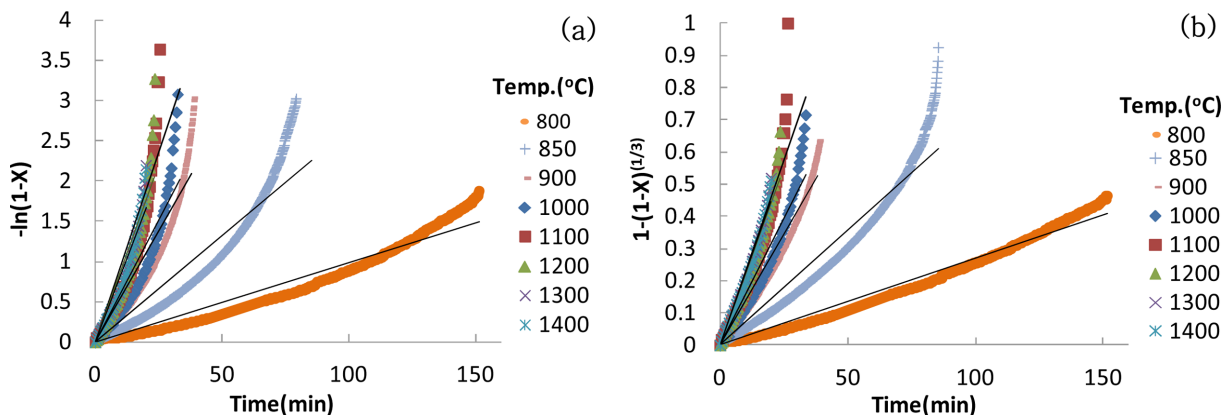


Fig. 3. Conversion data by volumetric reaction model (a) and shrinking core model (b).

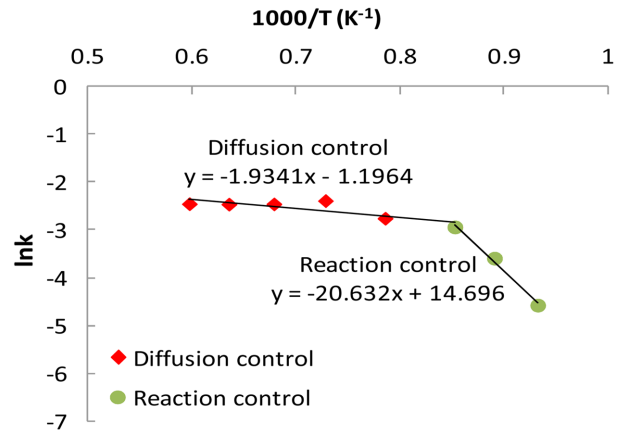


Fig. 5. Arrhenius plot of sawdust char gasification.

프가 선형에 가장 가까운 모델을 정하고 kinetic을 구하게 되는데 톱밥 촉의 수증기 가스화 kinetics는 modified volumetric reaction model이 regression coefficient가 대부분의 온도에서 0.97 이상으로 전환율을 가장 잘 묘사하였으며 이후의 그래프 및 활성화에너지, 반응차수는 이 모델을 이용하여 분석하였다.

톱밥 촉의 활성화에너지를 구하고자 modified volumetric model에 따른 Arrhenius plot을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 2에서 확인된 바와 같이 900 °C를 기준으로 그래프의 기울기가 달라지는 것이 확인

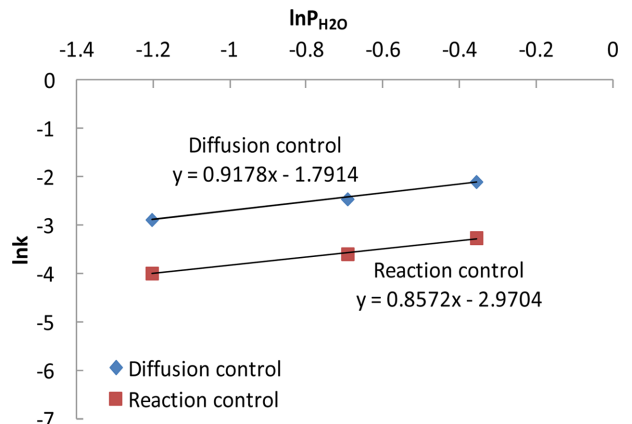


Fig. 6. Effect of partial pressure on steam gasification.

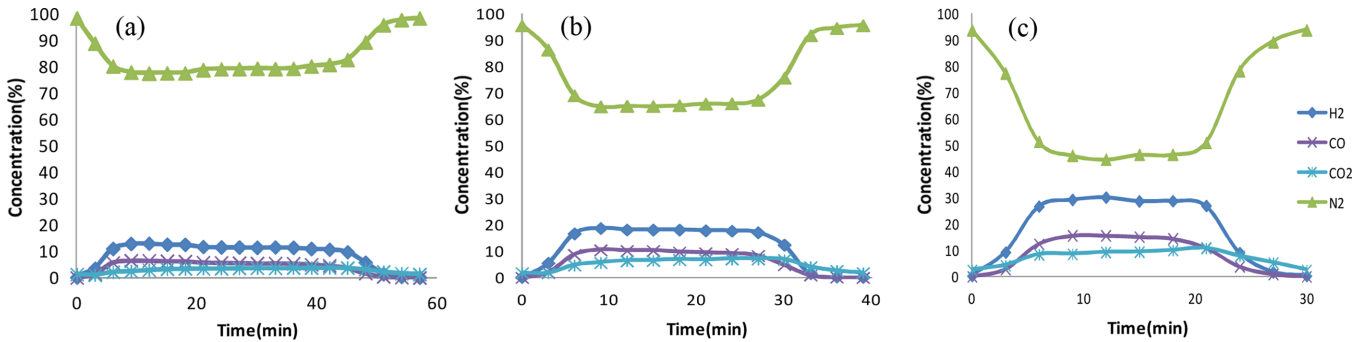


Fig. 7. Effect of partial pressure on syngas production (a: 0.3 atm, b: 0.5 atm, c: 0.7 atm).

하게 나타났으며 900 °C 이하의 기-고체 화학반응이 율속 단계인 reaction control regime에서 900 °C 이상의 입자 내 확산이 율속 단계인 diffusion control regime으로 변화가 나타난 것을 알 수 있다[8]. 활성화에너지와 빈도인자는 각각의 regime에서 기울기와 절편을 통하여 구하였으며 reaction control regime에서 171.53 kJ/mol, $4.4 \times 10^7 \text{ min}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ 이고 diffusion control regime에서 16.08 kJ/mol, $0.57 \text{ min}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ 로 각각 계산되었다. 본 연구의 활성화에너지는 바이오매스의 가스화에 대한 Kim 등[3]의 결과 262.2 kJ/mol(톱밥), 168.0 kJ/mol(wood chip)과 Sun 등[9]의 결과 171.2 kJ/mol(wood chip)과 비슷한 값을 나타낼 수 있다.

수증기 분압에 대한 반응차수를 구하고자 Fig. 6에 수증기 분압이 톱밥 최의 평균 가스화 속도에 미치는 영향을 나타내었다. 수증기 농도가 0.3 atm에서 0.7 atm으로 증가함에 따라 평균 반응 속도는 reaction control regime과 diffusion control regime 모두에서 증가하게 된다. 수증기 농도에 대하여 각 regime에서 반응차수를 구하면 reaction control regime에서는 0.86, diffusion control regime에서는 0.92의 차수를 나타내어 diffusion control regime에서 수증기의 분압에 더 큰 영향을 받는 것을 알 수 있다. Song 등[2]에 따르면 볏짚과 톱밥의 반응차수는 0.98과 0.57을 나타내었고 Kim 등[3]은 톱밥에 대하여 0.68, wood chip에 대하여 0.51의 반응 차수를 보인다고 하였다. 본 실험에서 활성화에너지와 빈도인자, 반응차수를 고려한 최종적인 반응 속도식은 다음과 같다.

$$\frac{dX}{dt} = 4.4 \times 10^7 \exp\left(-\frac{171,534}{RT}\right) (P_{H_2O})^{0.86} (1-X) \quad (1)$$

for reaction control regime

$$\frac{dX}{dt} = 0.57 \exp\left(-\frac{16,080}{RT}\right) (P_{H_2O})^{0.92} (1-X) \quad (2)$$

for diffusion control regime

3-2. 가스화 생성 기체

Fig. 7에는 1200 °C에서 가스화 반응시 생성된 syngas의 농도를 실시간으로 분석하여 수증기의 분압이 0.3, 0.5, 0.7 atm일 때 각각에 대하여 나타내었다. 가스화 반응으로 인하여 생성되는 기체는 H₂, CO, CO₂이며 반응이 시작되면서 N₂의 농도가 줄어들고 H₂, CO, CO₂ 기체의 농도가 모두 증가하다가 거의 일정한 범위를 나타내는 steady state를 형성한 후 H₂, CO, CO₂의 농도가 줄어들면서 반응이

종결되게 된다. 수증기의 농도 별로 살펴보면 0.3 atm에서 0.7 atm으로 수증기 농도가 증가할수록 반응이 격렬하게 일어나 steady state에서 더 높은 CO와 H₂의 농도가 나타나며 반응 종결시간도 급속히 빨라지는 것을 알 수 있다[10].

H₂의 농도는 수증기의 분압이 0.3 atm일 때 steady state에서 10~12%, 0.5 atm에서 17~18%, 0.7 atm에서 28~30% 정도를 나타내며 수증기의 분압에 따라 증가하였고 CO의 농도는 수증기의 분압이 0.3 atm에서 5~7%, 0.5 atm에서 9~10%, 0.7 atm에서 14~15% 정도를 나타내었다. 이외에도 CO₂가 형성되었는데 수증기의 분압이 0.3 atm일 때 3~4%, 0.5 atm일 때 6~7%, 0.7 atm에서 8~10% 정도를 나타내었다. 이는 톱밥 최의 수증기 가스화로 H₂ 및 CO가 생성된 후 CO의 일부 산화 반응과 충분한 수증기의 공급으로 인한 수성가스화 반응이 가스화 반응과 동시에 진행되었기 때문으로 전체 농도를 살펴보면 H₂가 CO에 비하여 2배 정도 높은 값을 나타내었다[11].

4. 결 론

톱밥 최의 수증기 가스화 특성을 반응 온도 850~1400 °C에서 수증기 분압을 0.3, 0.5, 0.7 atm으로 변화시키며 살펴보았다. 톱밥 최의 수증기 가스화는 온도 900 °C를 기준으로 diffusion control regime과 reaction control regime의 두 단계로 구분되었다. 이 때 900 °C 이상의 diffusion control regime에서 활성화에너지는 16.08 kJ/mol, 빈도인자는 $0.57 \text{ min}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, 수증기에 대한 반응차수는 0.92를 나타내었고 900 °C 이하의 reaction control regime에서 활성화에너지는 171.53 kJ/mol, 빈도인자는 $4.4 \times 10^7 \text{ min}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, 수증기에 대한 반응차수는 0.86을 나타내었다. 가스화와 동시에 수성가스화 반응이 진행되어 H₂의 농도가 CO에 비하여 2배 높은 값을 나타내었다.

감 사

본 연구는 한국기계연구원 주요사업의 지원에 의한 연구 결과입니다.

Nomenclatures

k	: Average reaction rate [min^{-1}]
P	: partial pressure [atm]
R	: gas constant [J/mol K]

T : temperature [K]
 t : time [min]
 X : carbon conversion [-]

References

1. Yun, J. H., Kim, W. H., Keel, S. I., Min, T. J. and Roh, S. A., "Coal Gasification with High Temperature Steam," *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **16**, 28-33(2007).
2. Song, B. H. and Zhu, X., "A Kinetic Study of Steam Gasification of Rice Straw, Saw Dust Biomass and Coal," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**, 76-82(2012).
3. Kim, K. W., Bungay, V. C., Song, B. H., Choi, Y. T. and Lee, J. W., "A Kinetic Study of Steam Gasification of Woodchip, Sawdust and Lignite," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**, 506-512(2013).
4. Ahmed, I. and Gupta, A. K., "Characteristics of Cardboard and Paper Gasification with CO₂," *Appl. Energ.*, **86**, 2626-2634(2009).
5. Roh, S. A., Son, S. R. and Kim, S. D., "Steam Gasification and Combustion Kinetics of Ginkgo Nut Shell in a Thermobalance Reactor," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **159**, 569-572(2006).
6. Lin, L. and Strand, M., "Online Investigation of Steam Gasification Kinetics of Biomass Chars up to High Temperatures," *Energ. Fuel.*, **28**, 607-613(2014).
7. Yuan, S., Chen, X., Li, J. and Wang, F., "CO₂ Gasification Kinetics of Biomass Char Derived from High-Temperature Rapid Pyrolysis," *Energ. Fuel.*, **25**, 2314-2321(2011).
8. Lee, J. M., Kim, Y. J. and Kim, S. D., "Coal-gasification Kinetics Derived from Pyrolysis in a Fluidized-bed Reactor," *Energy*, **23**, 475-488(1998).
9. 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**, 341-346(2007).
10. Seo, H. K., Park, S., Lee, J., Kim, M., Chung, S. W., Chung, J. H. and Kim, K., "Effects of Operating Factors in the Coal Gasification Reaction," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 1851-1858(2011).
11. Feroso, J., Rubiera, F. and Chen, D., "Sorption Enhanced Catalytic Steam Gasification Process: a Direct Route from Lignocellulosic Biomass to High Purity Hydrogen," *Energ. Environ. Sci.*, **5**, 6358-6367(2012).