

총설(review)

석탄을 원료로 한 수소 제조 공정

김종원, 심규성

한국에너지기술연구소 에너지전환연구부

Hydrogen Production Technologies from Coal

Jong-Won Kim and Kyu-Sung Sim

Dept. of Energy Conversion, Korea Institute of Energy Research

Abstract

The simplest and lightest element-hydrogen is an alternative fuel which provides a clean and renewable energy source. Hydrogen can be used to power gas-type appliance and modified automobiles with water vapor as the only byproduct of combustion. Historically, production of hydrogen from coal was one of the mass production technology of hydrogen. In this paper, the status of hydrogen production process from coal was investigated to review the current situation of hydrogen production and utilization.

1. 서론

최근 석유, 석탄 등의 화석에너지에서 비롯된 이산화탄소에 의한 온실효과로 인한 전세계적인 기후변동 우려 때문에 화석에너지를 대신할 대체

에너지원의 개발에 세계 각국이 노력하고 있는데, 그 주된 관심은 수소를 첨가로 얻는 데에 있다.

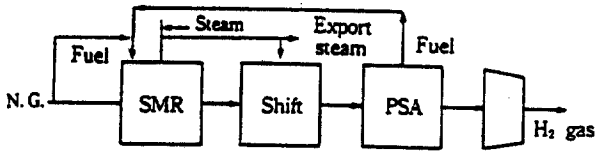
기술적으로 본다면 수소는 무공해의 연료로서, 재생 가능한 무한한 원료인 물로부터 생산 가능하며, 기존의 파이프라인을 이용한 수송과 저장이

가능하고, 연료로서 뿐만 아니라, 화학공업원료로도 이용될 수 있다는 점에서 전기보다도 우수한 특성을 가지고 있으며, 바로 이러한 점 때문에 미래의 에너지원으로 각광받을 것이라 보여진다. 현재 수소는 에너지원보다는 주로 화학공업의 원료로 쓰이고 있으며, 그 제조 방법도 경제성 때문에 대부분 화석연료(주로 석유나 천연가스)의 수증기 개질이나 부분산화법이 주종을 이루고 있다. 이와 같이 1차에너지원을 이용하여 수소가 생산되므로 수소를 에너지원으로 쓴다면 제조 원료인 석유나 천연가스에 비해 상대적으로 비쌀 수밖에 없다. 장기적으로는 태양에너지를 이용하여 물로부터 수소를 얻는 방법이 효율적인 것이며, 현재 미국에서 실증 프로젝트가 진행 중에 있기는 하지만, 아직 장기간의 연구가 필요로 하고 대량의 수소를 생산하기에는 어려움이 많다. 따라서, 이미 오래전부터 예견하고 있는 석유자원의 고갈을 염두에 둔다면, 장기적으로 매장량이 풍부한 석탄의 이용이 다시 부상될 수밖에 없으며, 지구환경문제에 따른 배출 규제 강화 움직임과 사용편의성 증대를 고려한다면 수소 등 가스로 전환하여 이용하는 방안이 부각될 수밖에 없다. 최근, 환경보존 측면을 배려하면서 에너지 공급의 불안정성을 회피하는 방법으로서 IES(Integrated Energy System)*1)란 개념의 이용도 타당성 있는 제안이 되었는데, 석탄의 매장량이 석유나 천연가스의 7~10배에 달할 정도로 풍부하고 지역적으로 널리 분포되어 있다는 장점과 청정연료화를 지향할 수 있다는 점에서 유망하다. 본 고에서는 각종의 수소제조법, 특히 석탄을 원료로 하는 수소 제조 공정에 대한 문제점과 현황을 살펴보기로 한다.

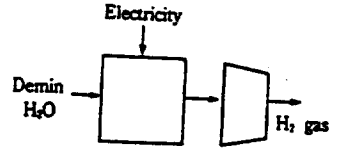
2. 수소제조공정과 수소 이용현황

수소는 실험실적으로는 실온에서 金屬을 酸과, 또는 alkali metal을 물과 반응시켜 얻을 수 있음은 잘 알려져 왔으나, 상업적으로는 부적절하므로 보다 저렴한 가격으로 다량의 수소를 얻기 위하여 時代에 따라 원료 및 공정의 전환이 있어 왔다. 즉, 역사적으로 보면 암모니아 합성, 메탄을 합성, 도시가스 제조, 석유정제 및 석유화학 등 각 공업에 따라 함께 발전하여 왔다고 할 수 있다. 현재 상업적으로 이용되고 있는 수소 제조 공정들은 Table 1¹⁾ 및 Fig. 1²⁾에서와 같이 다양한 방법들이 있지만, 1950년경까지는 水電解와, 석탄 또는 코크스의 가스화가 일반적인 공업적 제조법이었다. 단일제조 공정으로서는 Table 2에서 보는 바와 같이 암모니아 제조용 수소의 수요가 제일 많은데, 초기의 암모니아 합성 공업의 수소는 수전해법으로 만드는 것이 일반적이었지만, 廉價의 전력을 얻는 것이 어렵게 되어 석탄을 원료로 하는 공정으로 바뀌었다. 석탄으로부터의 수소는 암모니아용으로서의 Winkler爐, Koppers爐, Lurgi爐 등의 가스발생로가 개발되어 水電解보다도 경제적으로 수소를 얻을 수 있었을 뿐 아니라, 또한 발생가스를 都市가스로도 이용할 수 있었다. 그러나, 1950년대에는 암모니아, 메탄올, 도시가스의 수요가 증가하고 다시 석유정제공업, 석유화학공업이 발전됨에 따라 수소가 대량으로 필요하게 되었으며, 이러한 요구를 충족시키기 위해 새로운 공정이 개발되어, 현재는 석유 또는 천연가스를 원료로 하는 수증기 개질법이 수소제조법의 주류를 이루고 있다. 공업적으로 사용되는 수소는 대단히

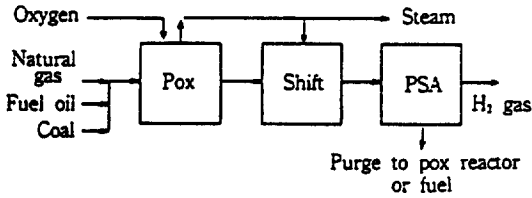
*1) 「통합형 에너지시스템」이라 번역할 수 있는데, 서독의 W.Haefele에 의해 제안되었다. 모든 화석연료를 개질하여 이차에너지매체(CO, H₂)로 바꿈으로써 에너지공급변동에 대한 탄력성을 갖추고 환경오염물질 제거를 위한 비용절감을 실현하자는 내용임.



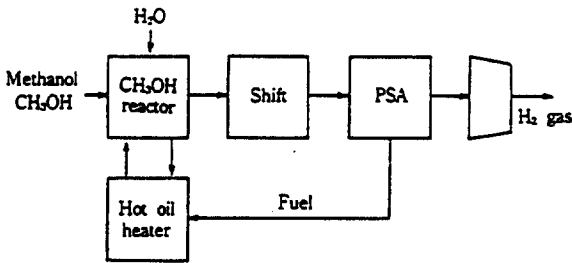
(a) H₂ produced by SMR (steam methane reforming), shift (catalytic conversion CO → CO₂), and PSA (pressure swing adsorption)



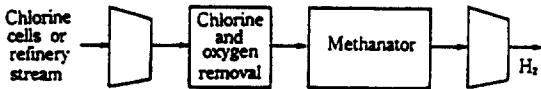
(e) H₂ produced by electrolysis



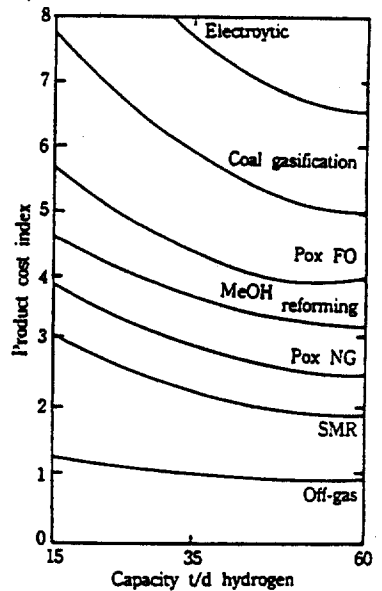
(b) H₂ produced by partial oxidation of feed-stock/PSA



(c) H₂ produced by methanol reforming pressure swing adsorption



(d) H₂ produced by off-gas purification



(f) Hydrogen production costs

Fig. 1 Comparison of hydrogen production processes and costs.²⁾

많으나, 석유정제 등 대부분 수소를 요구하는 장소에서 생산해내고 있다. 용도로 본다면 대부분 석유제품 생산 등 공업용으로 이용되며, 연료로서의 사용량은 로켓트 추진 연료와 같이 특수한 목

적으로의 사용량과 공정 부생가스인 경우를 제외한다면 거의 없다. 수소의 생산량은 세계적으로 대략 8,000억m³ (중량단위로 환산하면 7,140萬톤)에 달하는 것으로 추정하고 있는데, 製造原料로는

천연가스(66%)나 石油(33%, 주로 나프타가 쓰임)가 대부분이며, 나머지 1%가 가성소다 製造時에 부생되는 양과 coke oven gas, 물의 전기분해에서 얻어지는 것이다.³⁾

수소 제조 비용은 Fig. 1에서 보인 바와 같이 off-gas의 精製가 가장 적게 들며, 전기분해는 SMR(Steam Reforming of Methane)에 의해 제조되는 비용의 3배 이상 소요된다.²⁾ (SMR공정으로는 \$5.4~6.6/GJ, 전기분해법으로는 \$17.9~23.3/GJ 수준임.) BTX-off-gas의 경우 87%, refinery off-gas의 경우에는 42% 정도 수소가 함유되어 있다. 참고로 Steinberg와 Cheng⁵⁾도 1988년 발표한 논문에서 화석자원으로부터 수소 제조에 대한 경제성 비교에서 Table 3과 같이 석탄으로부터의 수소제조는 SMR에 비하여 2배 이상의 원가가 소요됨을 밝힌 바 있다.

Table 1 Comparison of hydrogen production processes¹⁾

Production process	Status of technology
Steam reforming of natural gas	Mature
Catalytic decomposition of natural gas	Mature
Partial oxidation of heavy oil	Mature
Coal gasification	R&D-Mature
Steam-iron coal gasification	R&D
Electrolysis of water	Mature
Thermochemical cycles (pure)	R&D
Thermochemical cycles (hybrid)	R&D
Photochemical processes	Early R&D
Photoelectrochemical processes	Early R&D
Photobiological processes	Early R&D
Integrated processes	R&D-Mature

반도체 제조 등 전자산업에서는 환원성 분위기를 만들어주기 위하여 고순도의 수소를 사용하고 있는데, 소용량인 경우는 대부분 구리계 촉매를

사용한 저온(240~300°C)에서의 메탄올의 수증기 개질 공정을 이용하고 있으며, 전기분해는 원리적으로는 간단하나, 경제성 때문에 특수 목적을 위하여 극히 일부에서 이용하고 있으며, 그 양도 많지 않다. 즉, Fig. 1(f)에 보인 바와 같은 염가의 수소를 얻을 수 있는 방법들이 대부분 사용되고 있는 것이다.

Table 2 Consumption of Manufactured Hydrogen

Consumer	%
Petroleum refining	47 (50) ^{*2}
Ammonia	36 (37)
Methanol	10 (9)
Others ^{*1}	7 (4)

註) *1 其他 用度로는 반도체, 야금, 油脂工業, 酸水素鎔接, 鹽酸合成, 石炭液化등이 있다.

*2 ()안은 1977년도 미국통계 숫자를 보인 것이며, 당해년도 총사용량은 554만톤임⁴⁾.

최근 자료²⁾에 따르면, 미국의 수소 생산량은 180,000 T/D 이며, 이중 판매되는 양은 175T/D이고, 판매분의 80% 정도가 액체수소로, 나머지는 고압수소로 판매되고 있음.

Table 3 Comparison of production cost of hydrogen⁵⁾

Process	\$/100 scf	\$/GJ
Natural Gas Steam Reduction	1.9	5.9
Residual oil partial oxidation	3.1	9.6
Texaco(coal)	4.19	13.0
K-T(coal)	5.10	15.82
Steam-iron	3.61	11.21
Water Electrolysis	5.74	17.79

고체고분자 전극을 이용한 물분해법, 또는 열화학적 수소제조 방법 등 새로운 수소 제조법에 대해서는 앞서 개략적으로 요약 발표⁶⁻⁸⁾된 바 있으므로 본 고에서는 석탄과 관련된 수소제조법만을 설명하고자 한다.

3. 석탄가스화

3.1 석탄가스화 반응

석탄의 가스화는 Fig. 2에서 보인 바와 같이, 석탄을 열분해(건류)하여 건류가스와 차르(char)를 만들고, 생성된 차르를 부분산화, 수성가스화, 발생로 가스 반응 등 기-고 반응에 의해 가스화하여 최종적으로는 석탄을 가스로 바꾸는 일련의 과정이다. 반응식 (1)은 석탄의 건류과정으로 짧은 시간에 수소 및 메탄 등의 탄화수소와 일산화탄소 등의 가스, 그리고 액체생성물(타르, 유분 등), 차르 등의 고형물로 전환된다. 석탄을 乾留하면 건류조건에 따라 수소와 메탄이 풍부한 가스가 발생된다. 저온건류가스에는 메탄이 다량 함유되어 있으며, 가스 수율은 무게 비로 7~10% 前後이다.

고온건류가스에는 수소, 메탄이 풍부하며 20~24 Wt% 정도의 가스 수율을 보여 준다. 반응식 (2)는 차르의 메탄화 반응으로 가스화로내 온도가 800°C 이상의 고온 하에서 잘 일어난다. 반응식 (3), (4)는 차르의 수성 가스화 반응으로 고온 가스화로내의 주반응이며, 흡열반응으로서 석탄의 가스화는 이러한 반응을 얼마나 효과적으로 빨리 일어나게 하느냐에 따라 결정된다. 이들 반응은 1,000°C 이상의 고온에서 진행하는 것이 유리하지만 1,200°C 이상에서는 평형가스 조성이 변화하기 때문에 열효율상 불리하다. 또한 1,000°C 이상에서는 석탄중 회분이 용융된다는 점도 고려되어야 한다. 반응식 (6)은 균일계의 수성가스화 반응이며, (5)식은 발생로 가스 반응인데, 1,000°C 이상의 고온에서는 CO₂ 분압이 높은 경우 이 반응에 따른 CO의 생성을 기대할 수 있다. 생성된 차르는 (7), (8)식에 따라 연소 또는 부분산화하여 CO, CO₂로 진행함과 동시에 가스화로 내에 필요한 반응열을 공급하게 된다. 식 (7)의 반응이 타 반응과 비교하여 빠른 반응속도를 가지고 있지만, 고온에서 산소 분압이 낮은 경우는 부분산화 반응이 함께 일

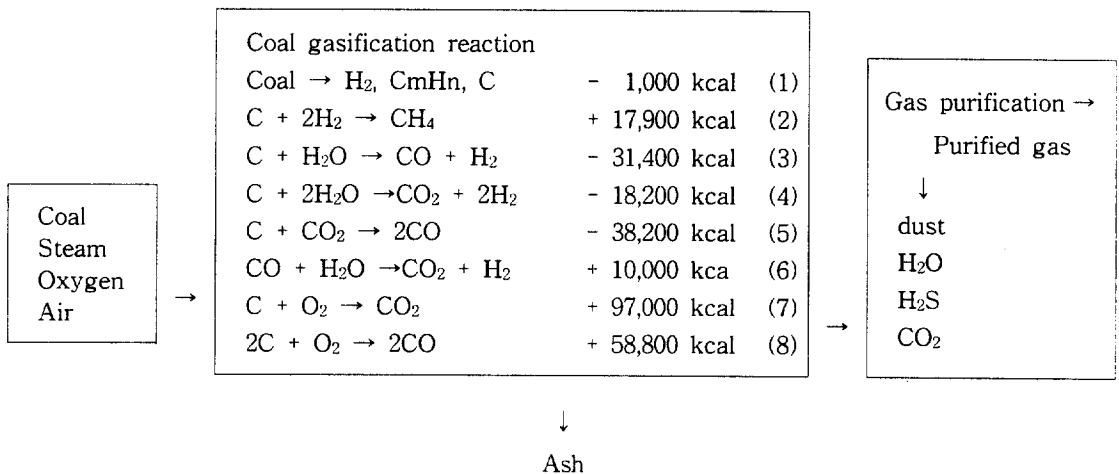


Fig. 2 Coal gasification reaction⁹⁾

어난다. 이와 같이 연소열의 일부를 이용하여 차르와 수증기, 일산화탄소, 수소 등과의 반응으로 최종적으로는 수소, 일산화탄소, 탄산가스 등으로 전환되는데, 일반적으로 차르의 가스화반응은 연소반응을 제외하고는 매우 느리기 때문에 가스화 시간은 길어진다.

수성가스 반응 (2)는 통상 900°C 정도의 고온을 필요로 하는 흡열반응이며, 한편 메탄화반응 (4)는 평형상 500°C 정도에서 행하는 것이 유리한 발열반응이다. 이 두 반응을 조합하면 다음과 같은 반응식(9)가 되는데, 이 반응을 촉진하기 위하여 K_2CO_3 , Na_2CO_3 등 여러 가지 촉매개발 노력이 이루어지고 있다.¹⁰⁻¹²⁾



3.2 제철소 부생가스

석탄의 공업적 이용은 연료 및 제철에서의 환원용 코크스 제조로 시작되었지만, 이 둘 사이에는 밀접한 관계가 있어 이후 코크스 공업과 가스 공업은 불가분의 관계가 되었다. 16세기 말 경만 하여도 제철은 대부분 목탄을 이용하여 고로의 열원과 환원제로 사용하였으나, 목재부족이 심각하여 17세기에 들어와서 영국에서 석탄을 이용하는 것을 검토하게 되었다. 목탄과는 달리 석탄중에는 유황, 회분 등 불순물이 포함되어 있기 때문에 선철의 품질저하가 문제가 되어 목재와 같은 방법으로 건류, 코크스화하여 석탄중의 유황분을 제거 후 제선에 이용하는 방법이 18세기 초 성공하여 산업혁명의 원동력이 되었다. 건류시 부생되는 가스는 1800년대 전후에는 가스등의 조명용으로 쓰였으나, 이후 가스정제방법 및 가스연소용 버너의 개발로 연료가스로 사용하게 되었다.

1890년경부터 코크스를 원료로 하는 수성가스의 제조가 시작되어 석탄의 건류가스화는 급속히

발전되어 가정용, 공업용으로 널리 이용하게 되었다. 이와 같이 가스가 광범위하게 사용되자 코크스 제조와는 별개로 가스제조 전용장치가 필요하게 되어 고정층, 유동층, 분류층, 용융층 등의 가스화 장치가 개발되었다. 비록 제철용이기는 하지만 제철소에서 발생하는 가스의 양은 대단히 많으므로 그 현황을 소개하기로 한다.

국내의 포항제철만 해도 현재 1,193만TOE의 소요 에너지중 93%를 석탄으로부터 얻고 있으며¹³⁾, 철광석의 환원반응에 석탄을 이용하는 과정에서 생기는 막대한 양의 부생가스를 거의 전량 연료로 소비한다. 석탄이 연료로서 상대적으로 비쌌던 시기에는 석탄소비량을 절감하는 것이 필요하였으나, 단위 열량당 가격이 석유의 절반 수준인 오늘에 있어서는, 제철소에서 석탄의 소비를 증가시켜 副産가스를 증산하고, 제철소내 필요에너지를 부산가스로 충당하는 석탄베이스의 에너지 이용으로 바꾸게 되었다. 즉, 高爐法 製鐵시스템은 석탄가스화 플랜트로서의 역할도 겸하게 되었다. 제철소의 高爐, 轉爐 및 코크스爐 등 Fig. 3과 같은 과정을 거쳐 생성되는 부생가스는 각각 BFG, LDG, COG (Table 4 참조)로 불리는데, 이 가스들은 정화장치를 거쳐 제철 각 공정의 소요열량에 따라 일정 비율로 혼합된 후, 코크스爐 연료, 高爐 연료, 철재 가공열원 등으로 이용하고 전력생산에도 일부 이용된다.

제철소에서 부산 되는 가스의 종류와 조성을 보면, 수소가 56.4% 함유된 COG (coke-oven gas)는 $4,257 \times 10^6 m^3/년$ 이며, 이것은 21.4만 톤의 수소에 해당하는 막대한 양이다. 포철 자체에서 필요로 하는 수소는 COG 중의 일부를 PSA (Pressure swing adsorption)에 의해 정제하게 되는데, 정제용량으로 본다면 전체 COG양의 1%에 해당된다. COG로부터 수소를 회수하기 위해서는 PSA에 의한 정제분리가 가장 좋은 방법이지만¹⁴⁾,

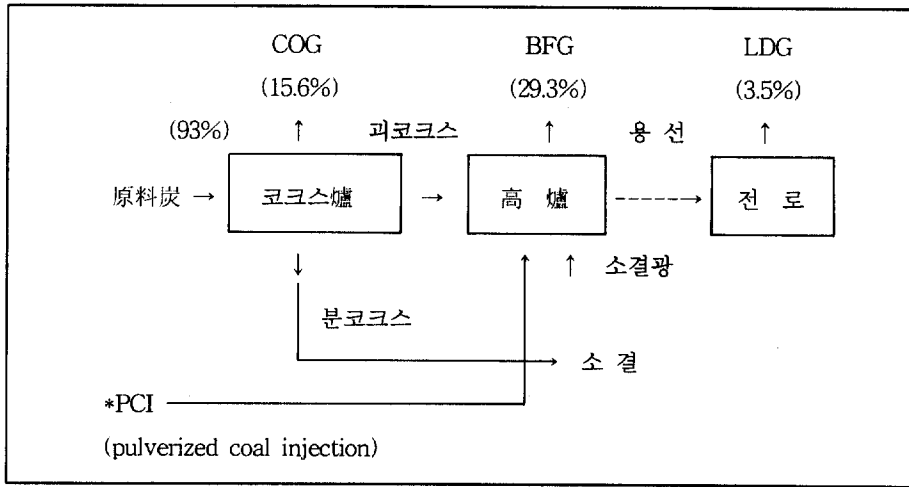


Fig. 3 Coal conversion procedure in a conventional steel mill process(POSCO).

Table 4 Characteristics of steel mill off-gases (POSCO)

가스 종류	포항(1996) 관양(예정)		
	(단위: 10만 m ³ /년)		
BFG(Blast Furnace Gas, 高爐가스)	14,037	14,102	
COG(Coke-Oven Gas)	2,166	2,091	
LDG(轉爐가스)	901	953	
총 발생열량	21.8조 kcal	21.6조 kcal	
총 사용량	21.5	20.7	
잉여량	0.3	0.9	
조성	BFG	COG	LDG
	Vol %	Vol%	Vol%
CO ₂	20.7	3.1	17.8
CO	22	8.4	64.2
H ₂	3.2	56.4	2.0
CH ₄	-	26.6	-
CmHn(Higher Hydrocarbon)	-	2.9	-
N ₂	54.1	2.3	15.9
발열량 (kcal/m ³)	750	4,400	2,000

(자료 : 산업과학기술연구소)

탄산가스가 필요할 경우에는 LDG의 주성분인 CO를 수증기와 반응시키는 CO shift 반응으로 탄산가스와 수소를 만들 수도 있다.

포철의 경우 1987년부터는 코크스 공정을 거치지 않고 미분탄을 직접 고로에 투입하는 PCI 설비를 도입 적용하고 있어 COG의 비율이 점차 줄어들 것으로 예상된다. 최근 일본에서는 제철소 생산구조의 변환으로 제철소 내에 가스 연료가 부족한 경향이 있어 석탄가스화로를 도입하여 고로 가스에 상당하는 가스를 공급하고자 연구하고 있다. 일본의 川崎重工業에서는 36TPD 규모의 Coal Partial Combustor(CPC)를 개발, 2,800 시간 운전 시험에 성공하여 기본 기술을 확립하였다고 최근 밝혔다.¹⁵⁾

이와 같이 제철소 부생가스중 수소의 양은 매우 막대하나 제철소 자체의 에너지원으로 공급되고 있기 때문에 수소로 정제하여 외부에 판매될 수 있는 양은 그리 큰 것은 아니다.

3.3 석탄가스화 반응기

석탄으로부터 제조되는 가스는 연료용 또는 합성원료가스용 등으로 크게 두가지로 나눌 수 있는데, 연료용 가스는 보일러, 공업로, 가스터빈 연소

기 등 연소시켜 열에너지를 이용하는 경우이며, 합성원료용 가스는 로내의 가스를 수소, 일산화탄소로 전환시켜 합성천연가스, 메탄올, 암모니아, 간접액화의 경질 연료유, 수소 등 합성공업의 원료로 쓰이는 것을 말한다.

연료가스로 이용하는 경우에는 가스중 메탄 등 탄화수소 가스가 많이 포함되는 것이 바람직하므로 가스화로내에서는 비교적 저온으로 건류가스화시켜 생성된 탄화수소의 재반응을 막고, 결합에너지가 많은 상태의 가스를 가스화로 밖으로 빼내게 되는 것이 대부분이다.

한편, 합성가스로서 이용되는 경우는 생성가스가 CO, H₂ 로만 구성되는 것이 바람직하기 때문에 1200°C이상의 고온에서 석탄과 수증기, 일산화탄소를 반응시켜 평형상태의 조성가스를 만들지 않으면 안된다. 1200°C 이상에서는 가스의 조성이 변화되지 않으므로 이 이상의 고온은 열효율의 저하의 원인이 된다. 합성원료 가스를 얻기 위한 고온 가스화로의 열효율을 향상시키기 위해서는 가스화로부터 유출되는 가스의 현열을 고온열교환기를 통하여 수증기로 회수하여 활용하는 등의 대책이 필요하다. 연료가스의 경우는 차르를 고온에서 가스화하여, 그 현열로 석탄을 건류분해하여 효과적 가스화가 가능할 것이다.

연료용 및 합성원료용 가스의 제조를 위하여 전용 가스화 장치가 그동안 많이 개발되었으나, 석탄의 물리화학적 특성이 매우 복잡하기 때문에, 지금까지 개발된 공정중 가동 실적이 많은 實用爐로는 Table 5¹⁶⁾에 보인 바와 같이 Lurgi, Winkler, Koppers-Totzek, Wellman-Galusha, GI 등 손으로 꼽을 정도에 불과한 데, 최근의 관심사가 되고 있는 IGCC(Integrated Gasification Combined Cycle : 석탄가스화 복합발전)와 관련하여서는 가스화기의 개발 및 선정, 고온에서의 가스탈황과 분진제거, 진보된 가스터빈 시스템의 개

발 등 전체 시스템 효율을 높이는 방법 등이 매우 중요한 문제로 부각되어 있다.

IGCC란 Fig. 4와 같은 개념으로서, 석탄을 가스화하여 연소시켜 가스터빈을 구동하고 남은 열로 터빈을 돌릴 증기를 생산함으로써 에너지 이용 효율을 증대시키고 환경오염을 줄일 수 있으며, 그 기술의 핵심은 석탄 가스화기에 있다. 현재로서도 상용화 실험 실증중에 있는 제1세대 IGCC 플란트의 효율은 42% 수준으로서 기존 석탄화력의 34%에 비하여 높는데, 90년대 말에는 45% 수준에 이를 것으로 보고 있다. 또한 2010년까지는 가스터빈의 기술진보에 힘입어 52%까지 높일 수 있을 것으로 전망하고 있다. 지구온난화의 주범인 CO₂의 발생량은 기존 발전소에 비하여 35% 줄일 수 있고, 연소이전에 유황분의 90%이상을 제거할 수 있어 SOx, NOx등을 현저히 줄이는 것이 가능하다.

석탄가스화장치(coal gasifier)로서의 각 장치의 특징은 Table 6에 보였는데, 고정층 및 유동층 가

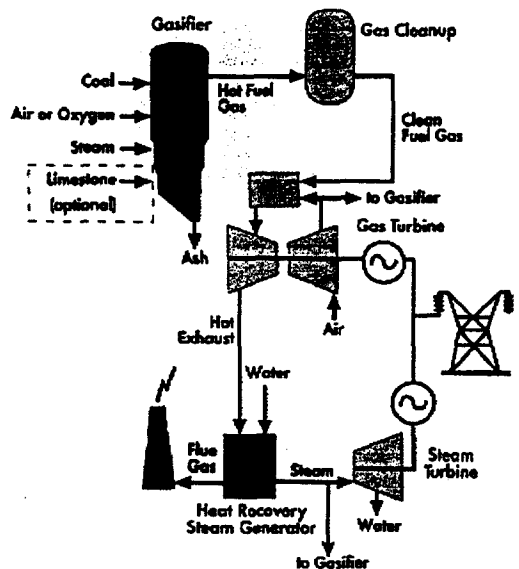


Fig. 4 Concept of IGCC

Table 5 Performance data of various coal gasification processes

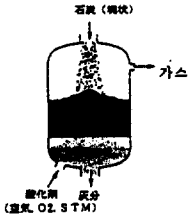
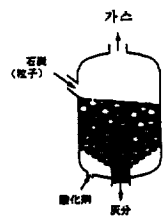
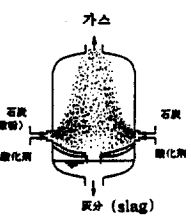
爐 名 稱	Lurgi	Winkler	Koppers-Totzek	GI	Wellman-Galusha	
개발국	독일	독일	독일	伊獨英佛	미국	
가동기수*1 (누계)	60여기	30여기	50여기	약 100기	數기	
로 형식	고정상	유동상	분류상	고정상	고정상	
압력	상압-25기압	상압	상압	상압	상압	
최대규모(tpd)	750	700	750	90	80	
가동실적예						
원료석탄	아역청탄	갈탄	역청탄	아역청탄	역청탄	
가스화제	산소+수증기 (가압)	산소(공기)+수증기	산소+수증기	공기+수증기	공기+수증기	
가 스 조 성 (%)	H ₂	53.8	33.3	28.0	49.8	15.0
	CO	20.3	29.3	54.4	28.4	28.6
	CH ₄	20.0	2.6	0.1	6.5	2.7
	C _m H _n	0.8	-	-	0.8	-
	N ₂	3.0	16.9	3.6	5.1	50.3
	CO ₂	2.0	17.8	13.8	9.3	3.4
가스발열량 (kcal/Nm ³)	4,220	2,150	2,550	3,140	1,510	
생산량 (Nm ³ /t)	880	1,670	1,370	1,660	약 3,000	

* 1 51973년 에너지 위기 이후 원유가격 급상승으로 한때 매우 활발한 연구대상이었던 석탄가스화 연구는 현재는 환경규제때문에 다시 관심을 끌고 있으며, IGCC를 중심으로 연구되고 있다. 석탄가스화로의 가동현황은 引用文獻의 年度(1976)基準으로 본 것으로 석탄을 원료로 한 경우 현재 가동중인 것은 드물다.

스화장치는 석탄종류에 대한 제한성과 반응속도가 느려 IGCC용으로는 부하추종성이 떨어지는 것을 평가되고 있다. 반면 분류층 가스화장치는 광범위한 영역의 탄종에 적합하고 다른 방식에 비하여 대용량의 이점과 부하변동에 따른 적응력이 뛰어난 것으로 평가된다. 전체적으로 보면 석탄가스화 기술은 대략 7가지로 크게 나눌 수 있는데, 고정층 가스화의 경우 dry ash 또는 slag 상태, 유동층

가스화 장치에서는 dry 또는 agglomeration ash 상태, 분류층 가스화 장치에서는 dry ash, slag 및 molten bath gasifier 등으로 구분한다. 또한 생성 가스의 열량에 따라서도 저열량, 중열량, 고열량 가스화로 나눈다. 생성된 합성가스의 용도가 발전용 또는 산업용 연료인지 또는 화학공업의 원료로 이용되는가에 따라 생성가스의 조성이 달라진다. 그러나 경쟁상대가 되는 석유, 천연가스의 가격이

Table 6 Comparison of coal gasification processes.

가스화로 형식		특징 및 장단점
<p>고정층</p> 	<p>Lurgi GEGAS Wellman-Galusha</p>	<p>간단하고 실용화 실적이 많아 안정적이나, 점결탄의 사용제한과 액체생성물이 발생하는 단점이 있다.</p> <ul style="list-style-type: none"> -증기와 산화제는 석탄에 대해서 향류로 흐른다. -석탄 크기는 1/4"이상으로 구성된다. -슬래깅 형태를 제외하고는 고체와 회분은 가스로서 모두 제거된다. -입구 반응물과 가스배출온도는 층내를 제외하고는 538°C 이하가 된다.
<p>유동층</p> 	<p>Winkler Hygas Hydrane Westinghouse</p>	<p>혼합도가 좋아 균일한 온도 분포를 형성하며, 단위 부피당 처리용량이 크고, 생성가스의 조성이 균일하나, 생성가스의 현열손실과 탄소손실이 많다.</p> <ul style="list-style-type: none"> -증기와 산화제는 석탄에 대해서 향류로 흐른다. -석탄의 주입과 흐름은 유동화상태에 맞추어 조절된다. -회분은 고체응집의 형태로 층내를 빠져나간다. -입구반응물 온도는 540°C이하로 낮다. -가스배출온도는 880~1000°C로 비교적 낮다.
<p>분류층</p> 	<p>Kopper-Totzek Bi-Gas Texaco CE Dow</p>	<p>석탄사용범위가 넓고 처리용량이 크며, 액체 생성물이 없으나, 열손실 및 탄소손실이 크고, 분쇄기 유지비가 큰 단점이 있다.</p> <ul style="list-style-type: none"> -증기와 산화제는 석탄에 대하여 병류로 흐른다. -석탄입자는 분말의 형태로 주입된다. -회분은 용융된 상태로 가스화로서 제거된다. -입구반응물 온도는 낮다. -출구반응물 온도는 1260~1538°C로 비교적 높다.

매우 낮아 연료가스 제조용으로는 경제성이 없어 석탄을 원료로한 가스화 공정은 현재 가동되고 있는 것은 드문 실정이다.

3.3.1 고정층 반응기

석탄가스화 전용로로서 연료가스를 제조할 목적으로 1879년에 고정층 방식의 Mond로가 쓰인 이래 이를 개량한 형태의 여러가지 로가 개발되어 왔으나, 본격적으로는 갈탄으로부터 도시가스를

제조할 목적으로 1930년 전후 서독의 Lurgi사에서 개발되었다. 전후에 남아프리카 공화국의 SASOL 석탄액화공장의 합성원료 가스용 가스화로서 상용화되어 있다. Lurgi 가스화로서는 층내 압력손실을 막기 위하여, 5mm 이상으로 분쇄한 석탄을 가압한 lock hopper를 통하여 로내에 공급하고, 이를 분배기로 층내 고루 분산시켜 층진함으로서 로내가스가 한쪽으로만 흐르는 것을 막아준다. 산소와 수증기는 하부에서 도입하여 로

내에서 생성되어 하강하는 코크스를 부분산화로 가스화하며 온도가 높아 클링커가 다소 생성되어도 연속적으로 배출해내기 위해서 오히려 밑에는 회전화격자를 설치하여 생성 클링커를 분쇄하게 된다. 개발 초기에는 상압에서 운전되었으나, 현재는 30기압 정도로 가동하는 경우가 많다. 석탄처리량은 직경 4m의 가스화로에서 950t/d로 대형화되어 있다.⁹⁾

Lurgi로는 노내 최고 온도가 클링커의 생성 때문에 1000°C로 올리는 것은 곤란하다. 그래서, 석탄의 건류부분은 종래와 같이 효율이 좋은 고정층에서 하고, 생성된 코크스의 가스화는 회분을 용융시키기 충분한 높은 온도로 처리하도록 하였는데, Slagging Lurgi가 그것이다. 상반부는 Lurgi로와 같고 하반부는 산소와 수증기를 노즐을 통해 인입시켜 회분이 용해된 차르를 가스화 하도록 되어 있는데, 현재 350t/d 규모의 로가 개발 중에 있다.⁹⁾

미국에서는 유일한 상용규모의 석탄가스화 공장이 North Dakota 지역(Dakota Gasification Company로서 14기의 Lurgi Mark IV 가스화기를 사용중임)에 있는데, 1984년부터 조업 시작한 이래로 갈탄을 원료로 하여 1993년 현재 하루 176.8 백만 입방 피트의 SNG(substitute natural gas)를 생산하고 있다.

3.3.2 유동층 반응기

제 1차대전 이후 암모니아 공업의 발달에 따라 합성연료가스를 제조할 필요성이 커져, 1920년대 유동층 가스화로로서 Winkler로가 개발되었다. 분쇄한 석탄을 스크류히더로 로 하부에서 공급하여 분산판을 통해서 나오는 공기와 수증기로 유동화시켜 건류, 부분산화, 수성가스화 반응 등이 동시에 로내에서 일어나게 된다. 분탄의 사용이 가능

하고 층내의 유효 반응 온도를 올리는 것이 가능하며, 입자의 심한 유동으로 클링커가 생성되는 것이 억제되므로 독일에서는 갈탄의 가스화에 광범위하게 사용되었다. 이후 개량연구가 계속되어 고온 Winkler 공정도 개발되었다.

3.3.3 분류층 반응기

암모니아 합성용 가스의 제조를 목적으로 개발된 석탄의 고온 가스화로이다. 0.1mm 이하의 미분탄을 산소와 수증기로 버너를 통해 가스화로 내에 분출시켜 통상 1300°C(회분 용점 이상)의 고온에서 순간적으로 가스화 한다. 회분은 용융 슬러리화되며, 생성가스는 대부분 CO, H₂ 및 CO₂ 이다. 고성능화, 에너지 절약화를 위하여 고압의 공정이 개발되어 가고 있는 추세이며, 지속적인 개량이 이루어지고 있다.

Texaco 공정은 석탄뿐만 아니라 석유, 코크스, 유기성 폐기물 등을 원료로 가스를 생산해 낼 수 있는데, 원료탄을 습식으로 물로 슬러리화하여 공급함으로써 로의 형상과 구성이 간소화되어 조작이 용이한 것으로 알려져 있으며, 전세계적으로 47곳에서 가동 중에 있으며, 이중 8곳은 1992년에 특허화된 것이다. DOE의 IGCC clean coal demonstration project에서도 이 공정을 이용하고 있다.

4. 선진국 및 국내의 기술개발 동향

대부분의 석탄가스화 공정은 공기대신 산소를 이용하여 부분 산화시키는 방식을 사용하고 있다.¹⁷⁾ 이에 소요되는 산소요구량은 상용화된 공정(Texaco, Koppers-Totzek 등)을 기준으로 본다면 석탄 1kg당 1kg이다. 산소생산에 드는 전기소모량은 9.4~11.5 MJ/m³으로 높은 편이다. 에너

지효율은 산소생산에 드는 에너지를 $11\text{MJ}/\text{m}^3$ 라 할 때 65%정도를 석탄가스화로 회수(가스와 코크스를 합하여) 할 수 있는 것으로 계산할 수 있다. Texaco나 Shell-Koppers 공정에서 생산되는 가스중의 수소함량은 34%보다 높지 않으며, 일산화탄소의 양은 50~60% 정도이다. Lurgi나 Winkler 공정에서는 스팀과 산소의 비가 크며, 이에 따라 일산화탄소의 양은 적고 이산화탄소가 많아진다.

Gas-cooling nuclear reactor, plasma generator 등 외부로부터 고온의 열원을 얻을 수 있는 경우는 고출력의 전자빔(high power electron beam)과 연계시키면 산소 없이도 가스화가 가능하며, 이 경우 수소의 함량은 매우 높고 에너지 효율도 기존의 가스화방식과 비슷하다.¹⁸⁾ 그러나 이 방식은 대형의 경우는 곤란하며 아직 연구중인 단계에 있다.

유동층 가스화로에서 촉매를 이용한다면 수소 45%이상, 메탄 10% 정도의 조성을 갖는 가스를 생성시킬 수 있다고 발표된 바 있다.¹⁹⁾ 현재 미국의 North Dakota 대학의 EERC(Energy and Environmental Research Center)에서는 촉매선정과 가스화로의 설계를 위한 연구를 진행 중에 있는데, 이러한 시스템을 연료전지와 결합하여 전력을 생산한다면 이산화탄소의 발생량을 기존의 50% 수준으로 줄이고, 기존 석탄발전소의 효율(32~35%)보다 매우 높은 60%이상의 효율도 가능하다고 보고 있다.¹⁹⁾

일본의 경우 1986년에 발족된 9개 관련회사 협의체인 Research Association for Hydrogen from Coal Process Development는 일본 千葉현의 Sodeguara에 설치된 50톤/일 규모의 수소를 생산하는 석탄가스화 파일럿 플랜트를 1991년부터 가동하고 있다.²⁰⁾ NEDO(New Energy and Industrial Technology Development Organization)의 재정지

원을 받는 이 사업은 HYCOL 가스화 공정을 채택하고 있으며, 34%의 수소와 55%의 일산화탄소 및 11%의 이산화탄소가 포함된 가스를 제조하는 것이 가능하다.²⁰⁾ 현재까지 드러난 문제점은 char의 순환 문제, 열회수시스템에서의 클링커 침적 문제, 산성 가스에 의한 부식 문제 등이 지적되어 개선중에 있다.

가스화로의 형식에 따라 가스생성공정에 석회 등 탈황제를 첨가하여 가스정제 공정을 없애는 방법이 개발되고 있지만 고열량가스화의 경우는 수소 첨가한 가스화에 의해 가스 생성공정에서 메탄을 생성하게 하여 별도의 메탄합성공정이 불필요한 방법이 연구되고 있다. 가스화 방식에 따라 적용되는 석탄의 물성 및 입도가 다르며, 가스 조성의 변성 방법은 수첨가스화 반응에 필요한 수소를 얻기 위해 또는 메탄합성용 CO와 H₂의 조성비를 조정하기 위한 반응으로서 이미 합성화학공업에서는 실용화되어 있다. 가스 정제는 공해물질의 제거 및 고열량가스 제조시 촉매독 제거, 합성반응의 효율을 높이기 위한 목적으로 H₂S, CO₂, NH₃를 제거하기 위한 습식 또는 건식 방법이 확립되어 있으나, 보다 경제적인 고온가스 정제법의 개발이 기대된다.

메탄합성반응은 고발열 반응이므로 발생열 제거와 이용문제가 초점이 되고 있다. 수소생산용으로는 CO shift 반응으로 수소의 비율을 높일 필요가 있다. 이 반응은 Fe₂O₃-Cr₂O₃계의 촉매를 써서 400°C 전후에서 진행되며, 최근에는 Cu계, Co-Mo계의 우수한 촉매가 개발되고 있다.^{9,21)}

국내에서는 대부분 기초 연구 규모로 수행되어 왔으나, 현재는 복합가스화 발전용 석탄가스화에 대한 연구가 파일럿 스케일로 한국에너지 기술연구소 및 고등기술원에서 수행중에 있다. 또한 대학에서는 서울대, KAIST, 아주대 등에서 가스화

기초연구 등이 이루어지고 있다.¹⁶⁾

외국의 경우 가스화로는 이미 상용화된 바 있고, IGCC와 관련하여 현재 연구단계에 있는 것도 있다. 국내에는 일제시대때 인조가솔린 제조용 합성가스를 만들 목적으로 설치된 예가 있었고, 암모니아 합성가스 제조용으로 비료공장에 한때 가스화로가 가동된 바 있었다. 석유가격 하락이후 실험실적 단계를 벗어나지 못하고 있었으나, 요즘은 IGCC와 관련하여 매우 활발한 연구를 보이고 있다. 미국의 경우 현재 발전량의 56% 이상을 석탄이 공급하고 있고, 환경규제의 강화에 따라 21세기의 석탄발전기술로 IGCC를 꼽고 있다.

5. 결론

지금까지 석탄의 가스화 공정에 대하여 살펴보았는데, 사실 수소의 생산을 목적으로 가동중인 공정은 거의 없다. 석탄의 가스화로 수소와 일산화탄소를 주로 하는 가스를 생산하고 이를 분리 정제하여 수소를 생산할 수는 있지만 가격이 지금의 천연가스를 원료로 한 경우보다 비싸기 때문이다. 석탄가스화 기술은 기술적인 관점에서 본다면 개발 및 이용된 역사가 오래된 새로운 기술은 아니나, IGCC 연구의 활성화에 따라 각광을 받고 있으며, 에너지 절약 및 환경오염 문제와 맞물려 고효율, 저공해화하기 위한 노력이 진행중에 있다. 환경규제 강화에 따라 그리고, 발전효율의 증대에 대한 기대 때문에 기존 석탄화력의 미분탄 연소방식이 점차 가스화를 이용한 석탄 가스화 복합발전(IGCC)의 형태로 진행될 것이라는 전망이 유력하며, 이 기술이 실용화되기 위해서는 석탄가스화기가 핵심기술이 된다. 부하추종성을 만족시키기 위해서는 생성된 CO, H₂를 저장하는 것이 필요하며, 이 경우 저장성 및 유용성으로 보아 메탄올로 만든 후 저장시키는 에너지 저장시스템이 고려되고

있어, IGCC 등 석탄가스화의 실용화는 잉여 수소의 이용이 촉진될 수 있는 여건을 조성해줄 것으로 보인다. 수소자동차, 연료전지 자동차 등 배가스에 의한 환경오염문제를 해결할 수 있는 기술이 실용화되기 위해서는 무엇보다 경제성이 입증되면 바랄나위 없겠으나, 환경측면의 요구가 거세진다면 경제성 이전에 정책적인 면에서 실용화시기가 앞당겨질 수도 있다.

국내에서의 석탄가스화 연구는 현재 초보적인 단계인데, 이는 석탄가스화기술이 복합적이며 고도의 첨단 기술을 요구하나, 이에대한 국내의 기반이 약하고 전문 연구인력 자원이 부족한데다, 그 동안 정부와 기업의 연구투자가 거의 없었기 때문이다. 국내 에너지 사정상 1차 에너지원의 대부분 특히 화석자원을 수입에 의존하고 있는 우리로서는 기존의 가스화 기술과 연계한 공정의 선택 및 개선, 촉매의 개발, 시스템화 기술 등 파일럿 규모에서의 기술의 축적을 부단히 계속하여야, 상업화시 시행착오를 줄이고 상업화 플란트 건설을 위한 위험 부담을 최소화 하면서 기술의 예측을 피할 수 있을 것이다.

참고문헌

1. M.A.Rosen and D.S.Scott : Int. J. Hydrogen Energy, 17(1992), 3, 199
2. W.H.Avery : Int. J. Hydrogen Energy, 13(1988), 12, 761
3. W.Balthasa : Int. J. Hydrogen Energy, 9(1984), 8, 649
4. Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed. Wiley-Interscience, Vol. 12(1980)
5. M.Steinberg and H. C. Cheng : "Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels", pp901-910,

- Proceedings of the 7th world hydrogenation energy conference, Moscow,U.S.S.R., 25-29 September(1988)
6. 심규성, 한상도, 김종원 : 에너지 R&D, 17 (1995),1&2, 1
 7. 김종원, 심규성 : 에너지 R&D, 14(1992), 1, 189
 8. K. S. Sim, Y. M.Son and J. W. Kim, : Int. J. Hydrogen Energy, 18(1993), 4, 287
 9. 環境技術研究會編 : 石炭利用技術マニュアル (1981)
 10. T. E. Jr.Gallagher and C. A. Jr.Euker : Energy Research, 4(1980) 137
 11. S. K.Gangwal and R. S.Truesdale : Energy Research, 4(1980) 113
 12. 神谷佳男, 高橋洋一 : エネルギーの 化學, 大日本圖書(1987)
 13. 박래금 : "제철소 CO₂ 발생 현황과 에너지 절감 방안", 제 9회 에너지 절약기술 워킹 논문집, 대전(1994.11.3-5)
 14. 日本石油協會 : 我が國 石油化學工業の 新展開 (1985)
 15. 藤井健一, 吉田克典 : "石炭 部分燃焼による ガス化 技術の開発", 燃料と燃焼, 8-17 (1992)
 16. 이효진, 이재구, 박태준 : "복합발전용 석탄가스화 기술 현황", 제6회 신재생에너지 기술개발 및 동향 세미나,(스위스 그랜드호텔, 서울, 1994년 6월 3일)
 17. A.N.Yermakov, B. M.Zhitomirsky and V. N.Popov : Int. J. Hydrogen Energy, 19 (1994),10, 803
 18. A.N.Yermakov, B.M.Zhitomirsky, V.N. Popov and B. G.Pzantiev : "Thermoradiation processes of coal conversion", pp901-910, Proceedings of the 7th world hydrogenation energy conference, Moscow, U.S.S.R., 25-29 September(1988)
 19. W.B.Hauserman, : Int. J. Hydrogen Energy, 19 (1994), 5, 413
 20. 月刊 신.재생에너지 기술 동향, 8(1994), 7, 27
 21. 大内公耳, 眞田雄三 : 石炭エネルギー-讀本, オーム社(1982)