

## Datong탄에 대한 Bench Scale Unit급 분류층 석탄가스화 연구

류시옥 · 김재호\* · 이효진\* · 이재구\* · 박태준\* · 안달홍\*\* · 박호영\*\*

영남대학교, \*한국에너지기술연구소, \*\*전력연구원

### Gasification Study of Datong Coal in a Bench Scale Unit of Entrained Flow Gasifier

Si Ok Ryu, Jae Ho Kim\*, Hyo Jin Lee\*, Jae Goo Lee\*, Tae Jun Park\*

Dal Hong An\*\* and Ho Young Park\*\*

Yeungnam University, \*Korea Institute of Energy Research

\*\*Korea Electric Power Research Institute

#### 요 약

0.5~1.0톤/일 용량의 BSU급 분류층 가스화기에서 중국산 Datong탄에 대한 석탄가스화 특성실험을 하였다. 가스화기의 반응온도는 1300~1550°C를 유지하였으며, 실험에 사용된 슬러리농도는 62.5 wt% (H<sub>2</sub>O/Coal=0.6)였다. 산소 및 슬러리는 버너에 주입되기전 예열을 실시하였으며 O<sub>2</sub>/Coal의 공급비는 0.8~1.2를 유지하였다. 또한 슬러리의 점도를 낮추고 유동성을 향상시키기 위하여 첨가제로서 CWM 1002와 NaOH를 각각 0.3%와 0.05% 추가하였다. 석탄가스화 실험에서 측정된 생성기체는 주로 수소, 일산화탄소 및 이산화탄소로 구성되어 있으며 미량의 메탄도 생성되었다. 생성된 가스는 반응온도가 증가함에 따라 H<sub>2</sub>와 CO의 생성량은 증가하는 반면 CO<sub>2</sub>의 양은 감소하였다. 산소의 공급량이 증가함에 따라 CO<sub>2</sub>의 생성량은 지속적으로 증가하고 CO 및 H<sub>2</sub>의 생성량은 O<sub>2</sub>/Coal의 비가 약 0.9에서 최대치를 나타낸 후 감소하였으며, 생성가스 발열량은 1700~2400 kcal/Nm<sup>3</sup>을 나타내었다.

**Abstract**— Coal gasification experiments were performed to characterize the bench scaled unit of 0.5~1.0 T/D entrained coal gasifier developed by KIER. Datong coal from China was selected for this study. The system was operated at the temperature range of 1300~1550°C, with 62.5% of coal water mixture on the basis of dry coal. Oxygen and slurry mixture were preheated prior to feeding into burner and the ratio of oxygen/coal was in the range of 0.8~1.2. In the preparation of coal water mixture, 0.3 wt% of CWM1002 and 0.05 wt% of NaOH were added to reduce viscosity as well as to enhance rheological properties of slurry. The resultant gaseous products consist primarily of hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, and minor amounts of methane. Formation of H<sub>2</sub> and CO was increased, while CO<sub>2</sub> was decreased as the reacting temperature being increased due to the char-CO<sub>2</sub> reaction. Maximum production of H<sub>2</sub> and CO occurred in the O<sub>2</sub>/coal ratio of 0.9 at 1530°C. Heating values of product gases were in the range of 1700~2400 kcal/Nm<sup>3</sup>.

#### 1. 서 론

현재 널리 사용하고 있는 석유 및 천연가스는 가격의 불안정성 및 매장량의 한정성으로 인하여 세계적으로 부족량이 매우 풍부하고 광범위하게 분포되어 있는 석탄이 안정적인 가격 및 공급 측면에서 장차의 에너지원으로 고려되고 있다. 그러나 석탄은 고체로서 수송 및

처리공정이 복잡하고 연소시 SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub> 등의 공해물질 배출로 환경오염 문제를 야기시킨다. 따라서 급격히 증대되고 있는 에너지 수요에 장기적으로 대응하고, 현재 사회적 문제로 제기되고 있는 지구환경오염 문제를 해결하기 위하여 석탄을 청정에너지로 전환하는 기술개발의 필요성이 더욱 증대되고 있다. 석탄의 보다 더 효과적인 이용기술로서는 석탄의 전처리, 공해물질 저

감기술, 가스화(Gasification), 액화(Liquefaction), 합성천연가스 제조기술(Hydrogenation) 등을 들 수 있으나, 가장 유력한 것은 석탄 가스화와 복합사이클을 합한 석탄 가스화 복합발전(Integrated Gasification Combined Cycle; IGCC) 기술이다.

새로운 대체에너지 이용기술로 주목받는 IGCC는 석탄을 산화제와 함께 가스화기에서 연소시켜  $H_2$ , CO,  $CH_4$  등의 가연성 기체로 전환한 후 냉각 및 정제과정을 거쳐 가스터빈의 연료로 사용하여 일차적으로 전력을 생산하며, 또한 석탄가스화 장치 및 가스터빈으로부터 발생한 폐열을 이용하여 증기를 발생시켜 이를 이용해서 증기터빈을 가동하여 이차적으로 전력을 생산하는 복합발전 시스템으로서 기존의 화력발전소에 비하여 열효율이 높고  $SO_x$ ,  $NO_x$  등과 같은 공해물질 배출량이 극히 적어 앞으로 다가올 국제적인 환경규제에 대처할 수 있는 차세대 화력발전 기술분야이다. 석탄가스화 복합발전 시스템은 크게 석탄가스화 장치, 가스정제 장치, 가스터빈을 중심으로 한 발전장치로 구성되며, 1972년 독일의 Kellerman 발전소의 고정층 석탄가스화 장치를 채택한 IGCC 발전플랜트를 시작으로 서구 선진국에서는 그동안 막대한 연구개발비를 투입하여 기술개발을 추진하였으며 그중 일부는 이미 실용화 단계에 와 있다. 제 2세대 석탄가스화 장치인 Texaco 및 Shell 가스화 장치는 대형 상업화 규모에 도달한 가스화 공정으로서 현재 실증 플랜트의 건설 및 시험을 통해서 건설비와 운전유지비를 줄이기 위한 연구개발이 계속 진행되고 있으며, 2000년대 이전에 기존의 화력발전소보다 경제성이 월등하게 좋은 대형 석탄가스화 발전플랜트의 건설이 가능할 것으로 전망된다. 그러나 우리나라의 IGCC 개발실정은 1990년대에 들어서야 정부의 선도기술사업으로 독자적인 기술확보를 목표로 연구개발을 추진하고 있으나 아직 이 분야의 기술수준이 bench scale 규모의 기초연구단계에 머물러 있으며, 연구자원 또한 빈약하여 선진국에 비해 심한 기술격차를 나타내고 있어 수년 내 국내의 고유모델로 IGCC 시스템을 개발하는 것은 거의 불가능하리라고 여겨진다. 따라서 장차에 있을 것으로 예상되는 상업화 IGCC 플랜트의 도입에 대비하여 국내의 실정에 맞는 적절한 형태의 시스템 선정 및 비용절감을 위하여 석탄가스화의 요소 기술개발이 필수적으로 선행되어야 한다.

IGCC의 핵심인 석탄가스화 기술은 석탄과 산화제를 가스화기내에서 부분연소시켜 가연성 기체로 전환하는 것이다. 석탄가스화기는 반응기 형태에 따라 고정층, 유동층, 분류층 등의 세 종류로 나뉘어지며, 가스화기 개발 초기에는 고정층 가스화 방식이 주류를 이루었으나, 유동층 방식을 거쳐 현재는 분류층 가스화 장치로 개발

방향이 바뀌고 있으며 현재 상업화된 장치들도 이 방식을 따르고 있다. 이는 고정층 및 유동층 가스화기는 석탄종류에 대한 제한성과 반응속도 등이 느려 부하추종성이 떨어지는 것으로 평가되고있는 반면, 분류층 가스화 장치는 광범위한 영역의 탄종에 적합하고 타 공정에 비해 가스화 장치를 대용량으로 설계하는 것이 가능하며 부하변동에 따른 적응력이 뛰어나기 때문이다. 분류층 석탄가스화기는 미분쇄 석탄을 건식 또는 습식형태로 산소 혹은 공기 등의 산화제와 함께 동일흐름으로 가스화기에 공급하여 회분의 용융점( $1300\sim 1600^\circ C$ ) 이상의 높은 온도에서 짧은 체류시간 동안 반응시킴으로써 종래의 건식회재(Dry Ash) 방법보다 수증기량을 낮게 유지하여  $CO_2$ 의 생성을 억제하고  $H_2$ , CO 등의 중,저열량의 석탄가스 생성량을 많게 하는 특징이 있다<sup>1)</sup>.

본 연구는 Bench Scale 규모의 석탄가스화 실험을 통하여 향후 석탄가스화 기술개발과 상업화 플랜트 건설 과정에서 예측되는 많은 문제점을 사전에 예방하고 석탄가스화 플랜트의 핵심기술인 석탄가스화 장치와 관련된 요소 기술개발을 위해 추진하고 있으며, 0.5~1.0톤/일 규모의 가압식 분류층 가스화 반응기내에서의 중국산 Datong탄에 대한 석탄가스화 반응특성 실험결과를 기술한 것이다. 실험을 통하여 석탄가스화 반응에 영향을 주는 온도, 반응물 비, 생성가스의 농도 등을 측정하여 가스화 반응의 특성을 파악함으로써 적정탄의 선정 기술을 개발하고 또한 탄종에 따른 가스전환율 향상 및 각종 조작변수의 최적 운전조건을 도출하는 것에 목적이 있다. 연구기간동안 수행된 각종 실험결과는 Pilot Plant 설계 및 상업화 플랜트의 건설과 요소 기술개발에 반영될 수 있을 것이다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험장치

본 연구에 사용된 석탄가스화 장치는 미분탄 기준으로 0.5~1.0톤/일의 처리능력을 갖추고 있으며, 장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 가스화기는 직경 20 cm, 길이 2 m의 분류층 가압 반응기로서, 석탄과 산소 및 수증기 등이 고온, 고압에서 반응될 수 있도록 설계되어 있다. 반응기의 상부에는 주버너와 보조버너 각 1개씩이 설치되어 있다. 석탄의 가스화 반응시 슬러리 및 산소는 주버너를 통하여 공급되며 초기예열을 위하여 보조버너가 설치되어 있다. 가스화기의 내부벽 안쪽에는 고온에서 견딜 수 있는 고밀도의 내화재가 설치되어 있고 바깥쪽에는 보온을 위하여 단열재가 주입되었으며 가스화 반응시 가스의 온도를 측정하기 위하여 화염이 형성되는 부위에 세라믹 보호막으로 감싸고 있는 R-type의 열전

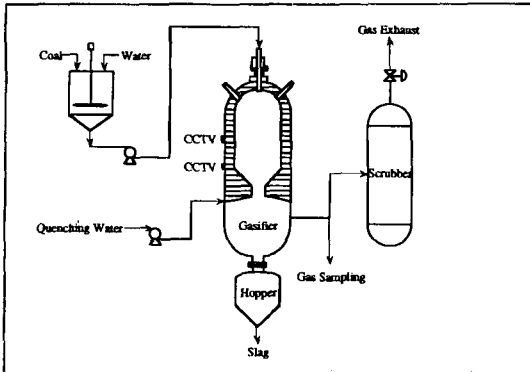


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental set up.

대가 설치되어 있다. 또한 반응기 전체의 온도분포를 측정하기 위하여 내화재 내부에 K-type의 열전대가 3개씩 일렬로 4곳에 총 12개가 설치되어 있다. 화염의 온도 및 내부벽의 온도변화가 기록계 및 컴퓨터에 전 과정이 기록된다. 버너의 화염상태를 관찰하기 위하여 반응기의 상단부에 투시구(sight glass)를 설치하였으며, 폐쇄회로를 이용하여 실험하는 동안의 전 과정이 VCR로 녹화된다. 반응기의 하단부에도 투시구가 설치되었는데 이는 생성되는 슬래그의 상태를 관찰하기 위한 것이다. 생성된 슬래그 및 가스의 원활한 배출을 위하여 반응기의 하부에 슬래그 탭을 설치하였고, 물이 분무되어 급속냉각이 이루어지도록 설계되었다.

반응기에서 배출된 가스는 샘플링 시스템을 거쳐 분석되고, scrubber에서 미세분진 및 수용성가스가 제거된 다음 재연소 후 대기로 배출된다. 생성가스 중에 포함된 미회수된 비산분진과 수분은 cyclone 및 filter와 냉각기에 의해 제거되었다.

**2-2. 슬러리 제조 및 공급**

실험용 대상탄은 현재 국내에 수입되고 있는 중국산 Datong탄을 사용하였다. 시료탄의 공업분석, 원소분석 및 물성분석 결과는 Table 1과 같다. 단, Table 1에 나타난 회유점은 환원성 분위기하에서 분석된 값으로서 1206°C이었으나 산화성 분위기하에서 분석된 값은 이보다 높은 1328°C였다. 본 가스화 실험에 사용된 연료는 미분쇄한 석탄과 물을 일정한 비율로 혼합한 액체상태의 슬러리이다. 그러나 석탄의 입자는 불균일한 구조를 지닌 물질로 일반적으로 소수성(hydrophobic)의 성질을 갖기 때문에 물과의 접촉성이 나빠 입자간에 응집하는 성질이 있어 슬러리의 안정성이 떨어진다. 따라서 본 실험에서는 연료의 안정성을 높이고 점도를 낮추기 위하여 소량의 첨가제를 사용하였다. 첨가제로는 석탄

Table 1. Properties of Datong coal.

Proximate (wt% db)	Moisture	10.30	Ash composition (wt%)	SiO <sub>2</sub>	51.52
	Ash	9.63		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.02
	VM	28.12		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.58
	FC	51.95		CaO	1.59
Ultimate (wt% daf)	C	64.30	MgO	0.54	
	H	5.14	Na <sub>2</sub> O	0.43	
	N	0.72	K <sub>2</sub> O	0.91	
	S	0.77	SO <sub>3</sub>	0.37	
	O	29.07	TiO <sub>2</sub>	0.83	
			Ash fusion temperature (°C)	T <sub>i</sub>	1092
			T <sub>s</sub>	1108	
			T <sub>f</sub>	1206	

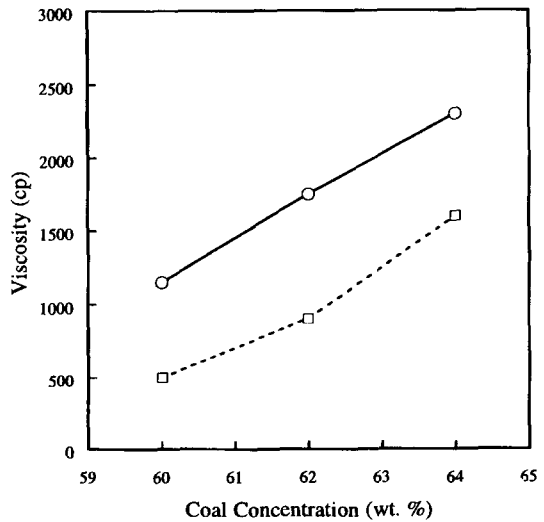


Fig. 2. Viscosity reduction of coal water mixture with CWM1002 as a surfactant added by 0.3 wt%. Symbols are ○ for no additives and □ for CWM1002.

입자가 친수성을 유지케 하는 계면활성제를 사용하는데 슬러리의 점도를 변화시킬 수 있는 정도는 탄종, 탄입도 분포 및 사용 계면활성제의 종류에 따라 다르다. 본 실험에서는 슬러리의 유동성을 증가시키기 위하여 이온성 계면활성제인 CWM1002(Na-Naphthalene sulfonate of formaldehyde 축합체: 동남합성)를 사용하였다<sup>45)</sup>.

Fig. 2는 Datong탄을 시료로 하였을 경우 석탄농도 및 첨가제의 유무에 따른 점도변화를 나타낸 것으로서 CWM1002를 첨가함에 따라 슬러리의 점도가 낮아짐을 알 수 있다. 점도를 더 낮추기 위하여 전해질을 첨가하였는데, 가격이 비교적 저렴한 NaOH를 사용하였다. NaOH 첨가에 따른 점도변화는 Fig. 3의 결과에서 보듯이 석탄농도가 62%일 때 슬러리의 점도변화가 가장 많

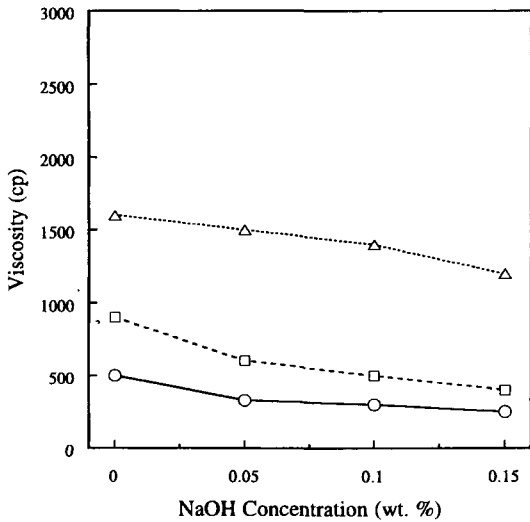


Fig. 3. Effects of NaOH on the viscosity of coal water mixture. ○ for 60%, □ for 62%, △ for 64% of CWM on the basis of dry coal.

은 최적의 NaOH 농도는 0.05%로서 슬러리의 점도는 600 cp 이하로 낮아졌다. 따라서 본 실험을 위한 Datong탄의 슬러리 제조시 CWM1002는 0.3%, NaOH는 0.05%를 첨가하여 사용하였다.

실험에서 요구되는 수분함량 및 균일한 입자의 슬러리를 제조하기 위하여 200 mesh 이하로 미분쇄한 석탄과 물을 vibration ball mill을 사용하여 혼합하였고, 분무시 노즐팁에서 막힐 우려가 있는 크기의 시료는 screening에 의하여 제거하였다. 실험에 사용된 슬러리 농도는 62.5 wt%(H<sub>2</sub>O/Coal=0.6)로서 Bookfield 점도계(Model: LVT, spindle No.3)를 사용하여 측정된 점도는 상온에서 약 500~600 cp의 범위를 유지하였다. 조제된 석탄 슬러리는 저장조에서 교반이 이루어지고 동시에 펌프(천세Co. 모델 B-20)에 의해 지속적으로 순환되어 슬러리 공급펌프(PCMC Co. 모델 IVA45)로 공급된다. 슬러리 조제농도에 따라 주입되는 석탄의 양이 달라지므로 슬러리 공급펌프의 회전수에 따른 공급량을 사전에 보정하여 사용하였다.

### 2-3. 실험 방법

석탄 슬러리의 산화반응이 안정적으로 진행될 수 있도록 가스화기의 내부가 약 1300°C 정도의 온도를 유지할 때까지 LPG를 연료로 보조버너를 사용하여 예열을 실시하였다. 약 24시간 동안 예열하여 반응기내 온도가 안정을 유지하면, 슬러리를 산소와 함께 주머니 노즐을 통하여 서서히 주입하면서 LPG의 양을 감소시키고, 화염의 상태가 안정성을 보이면 슬러리와 산소의 양을 늘

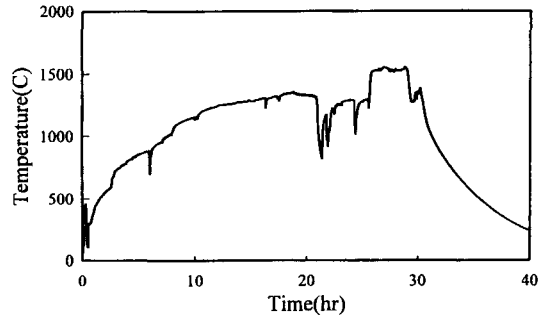


Fig. 4. Temperature profiles in the gasifier.

리면서 LPG와 예열용 공기의 공급을 점차 줄여 나갔다. 실험조건은 Datong탄의 회유점이 비교적 높은 온도임을 고려하여 반응온도는 1300°C 이상에서 실험이 이루어졌으며 가스화반응은 약 6시간 정도 계속되었다. 반응온도를 유지하기 위하여 석탄의 주입량은 30~40 Kg/hr(dry coal basis)의 범위에서 이루어졌으며, 산소 대 석탄비율은 0.8~1.2 범위에서 가변적으로 유지하였다. 따라서 반응온도 조절은 산소와 석탄을 상호 다르게 유지하여 동일한 O<sub>2</sub>/coal비에서도 다른 온도를 유지할 수 있도록 조정하였다. 슬러리는 50~70°C, 산소는 200°C 정도로 예열하여 반응기에 주입하였다. 모든 실험조건들은 Control room에 있는 폐쇄회로 TV 및 컴퓨터를 통하여 화염 및 온도의 변화를 주시하여 자동조절밸브로 조절하였다. 반응기로 부터 생성된 고온의 배출가스는 용융회와 소량의 미반응 탄소가 포함되는데 Direct Quenching 방식으로 가스를 급속냉각하는 동시에 회분을 고형물로 제거하였다.

Fig. 4는 예열단계부터 반응종결까지의 반응기 내부의 시간에 따른 온도변화를 나타낸 것이다. 점화후 약 6시간 정도에서 발생한 온도하강은 반응기 내부의 온도가 700°C 부근에서 불꽃이 안정화되지 않은 상태에서 급격한 공기주입의 증가로 인하여 불꽃이 소멸되었기 때문이며, 약 21시간 부근에서 일어난 온도하강은 공기 주입장치의 결함으로 인하여 일시적으로 화염이 꺼졌기 때문이다. 가스화 반응을 위한 슬러리의 주입은 예열을 시작한 지 약 26시간이 경과한 후에 이루어졌다. 연료 공급 후의 온도하강은 슬러리에 포함된 수분 및 석탄속의 휘발분이 증발하는 과정으로 점화가 지연되기 때문이다. 초기 슬러리 분무시 급작스런 저온의 연료가 주입됨으로 인하여 불완전연소에 의한 많은 양의 미연소 탄소가 생겨났다. 어느 정도의 시간이 경과된 후 반응기내의 온도가 다시 상승하기 시작하여 화염의 안정된 연소가 지속되었다. 생성가스 측정은 조건 변화에 따라 반응 온도가 정상상태로 도달한 다음 가스를 샘플링하였는

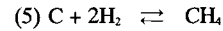
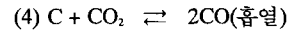
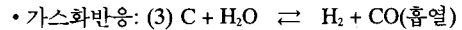
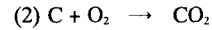
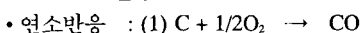
데, 실험의 상황에 따라 30분에서 1시간이 소요되었다. 생성가스를 분석하기 위하여 본 실험에서는 NDIR gas analyzer(Non Dispersed Infra Red Industries, 모델 702D)와 G/C(HP, 모델 5890 series II)를 사용하였다. 생성가스 중 CO, CO<sub>2</sub>의 조성비를 지속적으로 측정하기 위하여 NDIR gas analyzer가 반응기의 가스배출구에 설치되었으며, 가스생성물의 보다 정확한 조성분석을 위하여 G/C가 사용되었다. G/C에는 2-column system 및 10 port switching valve system을 사용하였다. 이런 이유는 대부분의 혼합가스는 적당한 시간내에 1개의 column으로 모든 가스를 분석할 수 없으며, 시료가 column을 통과하는 동안에 분리되어야 하는데 분리가 이루어지면 tailing현상이 발생되기 때문에 분석시간도 오래 걸릴 뿐만 아니라 분석값의 정확도가 떨어지기 때문이다. 사용 column은 6ft Porapak N과 2ft molecular sieve 13X가 사용되었으며 수소성분의 정확한 분석을 위하여 Ar을 Carrier gas로 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

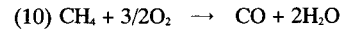
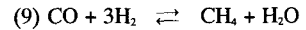
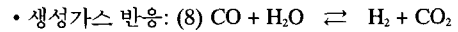
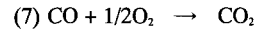
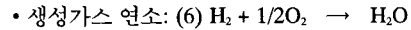
#### 3-1. 생성가스 변화

석탄가스화는 외부적인 가열에 의해 반응기내에서 매우 복잡한 물리화학적 변화와 화학반응을 통하여 연료로 이용할 수 있는 가연성 기체를 생산함으로써 이루어진다. 즉, 반응기 내부로 유입된 연료는 고온에서 건조, 열분해(pyrolysis or devolatilization), 연소(combustion), 가스화(gasification) 등의 과정을 거치면서 가연성 기체로 전환된다. 건조는 가장 먼저 일어나는 현상으로서 이 기간동안 슬러리에 포함된 대부분의 수분이 증발되어진다. 열분해시에는 석탄 속에 함유되어 있는 휘발분(유분, 타르 등)이 증발하고 거의 순수한 탄소성분인 char(C)만이 남게된다. 휘발분의 양과 조성은 연료의 특성뿐만 아니라 가열속도, 온도, 압력 등의 실험조건에도 의존한다. 일련의 열분해반응 후에는 char와 생성된 가스와의 반응이 진행된다. 이들 반응들은 연속적이거나 동시에 일어나 석탄의 대부분이 연료용 혹은 합성용 가스로 전환되고 일부는 소량의 미연소 char나 슬래그로 배출된다. 생성가스의 조성 및 반응속도는 탄종, 슬러리의 조성, 반응온도 및 압력, 연료와 산화제의 비 등에 따라 차이가 있다. 이와 같이 가스화 로내에서 여러 반응이 복합적으로 일어나므로 가스화 반응기의 설계나 반응기의 해석을 위해서는 각 단위반응에 대한 반응속도식 및 반응기구에 대한 고찰이 필요하다. 다음은 석탄가스화 과정에서 일어나는 일련의 중요한 단일반응 메커니즘을 기술한 것이다<sup>67)</sup>.

고체-기체 반응



기체-기체 반응



Char는 산소와 반응하여 CO 및 CO<sub>2</sub>를 생성하며, 수증기 및 CO<sub>2</sub>와 반응하여 CO 및 H<sub>2</sub>를 생성한다. Char의 연소과정은 발열반응으로서 가스화에 필요한 열을 공급한다. 고온에서의 기상-기상 연소반응의 반응속도는 고상-기상 반응에 비하여 매우 빠르며, 가스화 반응에 의해 생성된 가연성 기체 및 CO, H<sub>2</sub>는 산소와 반응하여 더욱 많은 열을 발생시켜 반응기의 내부온도를 상승시킨다.

반응(3)은 흡열반응으로서 1 gmole의 탄소가 가스화 되는데는 약 32 kcal의 열이 필요하다. 이것은 1 gmole의 탄소가 CO를 생성하기 위한 부분산화과정에서 얻어지는 발열량보다 21%가 더 많은 양이다<sup>6)</sup>. 만약 실제시스템에서 모든 탄소의 특성 및 반응성이 동일하다면, 반응(1)과 반응(3)이 서로 열적 평형반응을 일으키는 것이 이론상으로는 가능하지만 실제 가스화기에서는 열손실, 수증기의 과다사용, CO<sub>2</sub>의 생성 등이 수반되고 때로는 CH<sub>4</sub>도 생성되며, 실제상황은 앞에서 기술한 반응들보다 훨씬 복잡하다. 반응(4) 역시 발열반응으로 반응(3)과 온도 및 압력의 효과가 다소 유사한 면이 있다. 반응(4)는 높은 흡열반응으로서 반응(3)보다 약 9 kcal의 열을 더 필요로 한다. 게다가 반응평형상수가 반응(3)의 것보다 온도에 훨씬 더 영향을 받고 있으며 특히 약 1000 K 이상에서는 더욱 더 커진다.

Fig. 5는 산소공급비를 0.9로 일정하게 유지한 상태에서 반응온도에 따른 생성가스의 조성변화를 보여주고 있는데, 주어진 온도범위에서 반응온도가 증가함에 따라 H<sub>2</sub>와 CO의 생성량이 증가하고, CO<sub>2</sub>의 양은 감소하였다. 이는 석탄의 연소반응에서 형성된 CO<sub>2</sub>가 char와의 후차적인 반응으로 CO가 형성되는 조건이 온도의 증가에 따라 흡열반응으로 진행됨을 의미한다. 열역학적으로 반응(3)과 (4)는 흡열반응으로 서로 다른 온도범위에서 일어나며, 온도가 상승할수록 반응(4)는 반응(3)보다 우세하게 진행되어 CO의 생성을 촉진함을 보여준다. Fig. 6은 1530°C의 조건에서 산소량 변화에 따른 가스조성의 변화를 나타낸다. 산소의 공급량이 증가함에 따라 CO<sub>2</sub>의 생성량은 지속적으로 증가하는 반면 CH<sub>4</sub>는 감소하며, CO 및 H<sub>2</sub>의 생성량은 산소량 증가에 따라 증

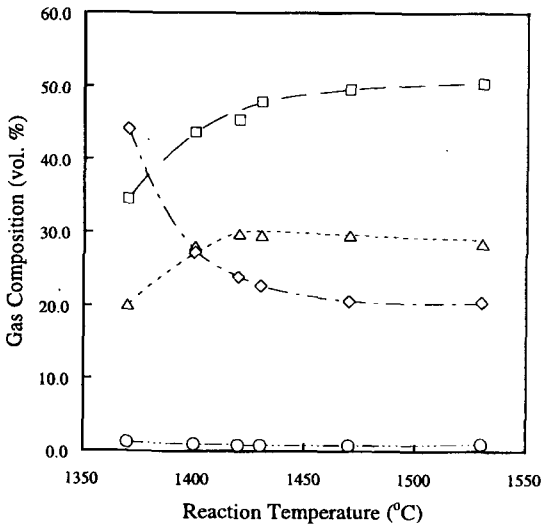


Fig. 5. Gas composition changes with respect to the reaction temperature. □ for CO, △ for H<sub>2</sub>, ◇ for CO<sub>2</sub>, and ○ for CH<sub>4</sub>.

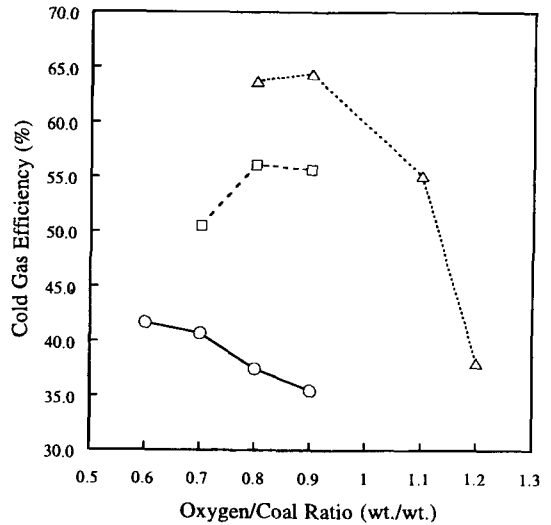


Fig. 7. Cold gas efficiency. Symbols are ○ for 1370°C, □ for 1430°C, and △ for 1530°C.

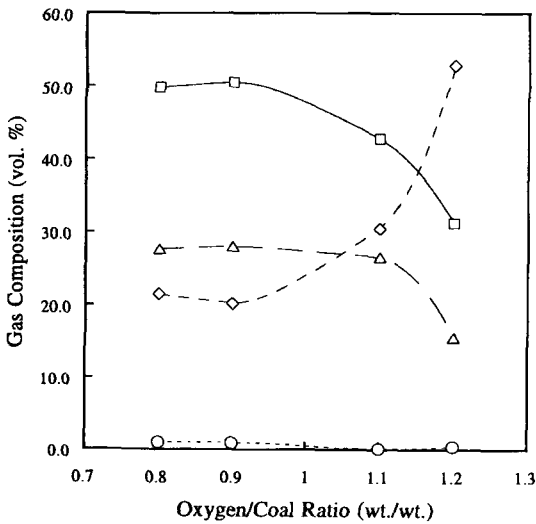


Fig. 6. Gas composition changes with respect to the O<sub>2</sub>/coal ratio at 1530°C. □ for CO, △ for H<sub>2</sub>, ◇ for CO<sub>2</sub>, and ○ for CH<sub>4</sub>.

가하게 되나 O<sub>2</sub>/Coal의 비가 약 0.9에서 최대치를 나타낸 후 감소하였다. 이러한 요인은 열분해에 의해 생성된 char의 연소반응에 의해 CO<sub>2</sub>는 지속적으로 증가하게 되고, 산소량이 적은 경우에는 CO와 H<sub>2</sub>의 생성량이 많지만 산소량의 증가에 따라 생성가스의 연소반응이 이루어져 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O를 형성하기 때문이다. Koyama, Wen 등에 의하면 최적 반응물비는 온도 및 압력에 따라 달

라지만<sup>89)</sup>, 본 실험의 온도범위에서 가스화의 최적 O<sub>2</sub>/Coal의 비는 0.8~1.0의 범위에서 이루어짐을 알 수 있다. 본 실험에서 생성가스 중에 포함된 이산화탄소의 함량이 비교적 많은데 이는 반응기내의 과잉의 산소와 수증기로 인하여 생성된 일산화탄소가 이산화탄소로 전환되었기 때문으로 사려된다. 따라서 이산화탄소의 조성을 줄이고 수소 및 일산화탄소의 생성을 최대화시키는 반응온도, 산소/석탄 공급비 등의 최적의 가스화 반응조건을 확립하기 위한 연구가 보다 깊게 추진되어야 할 것이다.

Datong탄의 가스화 결과, 최고효율을 보여주는 산소량은 반응온도가 상승함에 따라 증가하였다. 석탄의 공급량과 산소의 공급량이 반응온도를 결정하지만 Fig. 7에 나타난 바와 같이 본 실험에서는 반응온도가 1530°C일 때, O<sub>2</sub>/Coal의 비가 약 0.9에서 냉가스효율이 64% 정도로서 최적의 가스화를 나타내었다. 일반적으로 석탄가스화에 의한 생성가스의 발열량은 900~2500 Kcal/Nm<sup>3</sup>로서 약 9000~11000 kcal/Nm<sup>3</sup>의 발열량을 가진 천연가스 및 합성천연가스에 비하여 약 1/3~1/10 수준이며, 공기 부분산화에 의한 가스화 공정에서보다 산소 부분산화에 의한 가스화 공정에서 생성된 가스가 더 높은 발열량을 가지는데 이는 생성가스 중에 질소가 포함되지 않기 때문이다<sup>90)</sup>. 본 연구에서는 산소를 산화제로 사용한 결과 약 1700~2400 Kcal/Nm<sup>3</sup>의 발열량을 발생하였다.

### 3-2. 생성슬래그의 특성

슬러리주입 후 반응기 내부의 온도는 1300°C에서

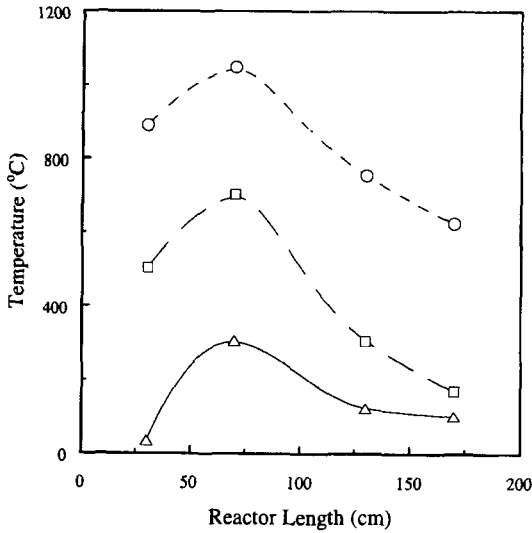


Fig. 8. Wall temperature distribution of the gasifier along reactor length. Symbols are  $\circ$  for 66 mm,  $\square$  for 116 mm, and  $\triangle$  for 166 mm, which are distances from the surface of wall toward outside.

Table 2. Analysis of slag.

Composition	wt%	Sample 1	Surface of Slag	Inside of Slag
K <sub>2</sub> O	0.122	0.499	1.259	-
Na <sub>2</sub> O	0.301	1.561	-	-
SiO <sub>2</sub>	71.416	15.358	42.400	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.008	18.936	22.609	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.868	57.803	26.193	-
CaO	2.603	4.081	6.405	-
MgO	0.221	1.358	0.800	-
TiO <sub>2</sub>	0.113	0.405	-	-
C	0.048	-	-	-
SO <sub>3</sub>	0.004	-	-	-
Total	97.054			

1550°C까지 상승하였으며, 이때를 가스화 반응시기로 파악하였으며, Fig. 8은 약 3시간 경과후 반응온도가 약 1524°C일 때 벽면의 온도를 반응기의 길이에 따라 나타낸 것이다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 내부 표면에서 66 mm 떨어진 부분의 가스화 영역의 온도는 모두 800°C 이상이 되었으며, 특히 반응기의 상부로부터 70 cm에 위치한 벽면의 온도는 1050°C까지 달해, 역계산에 의한 실제가스의 온도는 회용점 이상임을 알 수 있었다. 실제로 실험이 끝난 후, 반응기 내부를 관찰한 결과, 슬래그가 벽면을 따라 흐른 자국이 나타나 있었으며, 벽면 전체가 슬래그로 코팅되어 있음이 발견되었다. 따라서 slag tapping을 위해서는 반응기의 하부온도를 최분 용

융온도 이상으로 유지하는 것이 매우 중요함을 알 수 있다.

정상적인 급속냉각에 의해 생성된 슬래그(Sample 1)와 낮은 온도의 반응기하부 벽면에 부착된 슬래그를 분쇄후 균일 혼합한 다음 ICP에 의해 분석하였다. 분석결과를 Table 2에서 보여주고 있는데, 정상적으로 생성된 슬래그는 SiO<sub>2</sub>의 함량이 현저하게 높은 반면, 부착된 슬래그는 표면이 내부보다 철분함량이 증가되었음을 알 수 있다. 향후 많은 조건 변화에 따른 영향을 파악할 되어야 할 사항인데, 본 실험의 분석 결과로 보면 비교적 낮은 온도에서는 철분함량이 증가하여 슬래그가 벽면에 부착 및 응고하는데 기여하는 것으로 보여진다.

#### 4. 결 론

IGCC와 관련된 핵심적인 연구분야인 석탄가스화는 고온에서 반응이 이루어지므로 반응속도가 매우 빠르고 여러 반응이 복합적으로 관여하고 있으며, 석탄의 복잡한 물리화학적 특성으로 인하여 탄종에 따라 반응조건, 생성가스 조성비, 탄소전환율 등이 다르다. 따라서 기존의 연구보고된 가스화의 반응특성을 모든 종류의 석탄에 일반적으로 적용시키기는 어려우므로 탄종에 따른 석탄가스화 장치의 요소 기술개발이 매우 중요한 연구 개발 과제이다.

본 연구는 탄종에 따른 석탄의 가스화 반응특성을 파악하고 최적의 운전조건을 확립하기 위하여 0.5~1.0톤/일의 용량을 가진 분류층 가스화 반응기를 사용하여 반응물의 비, 생성가스의 조성, 반응에 따른 반응기내 온도변화 등을 측정하였다. 시험용 탄으로는 중국 Datong탄을 사용하였으며, 반응기에 투입하는 석탄은 슬러리형태로 상부에서 하부로 공급되어지고, 산소와 같이 주버너 노즐부에서 분무화되어 고온에서 반응하고 생성된 gas와 슬래그는 냉각수에 의해 냉각된 후 배출되며, 생성가스의 조성은 반응후 분석하였다. 석탄의 주입량은 30~40 kg/hr(dry coal basis), 산소대 석탄의 비율은 0.8~1.2, 반응온도는 1300~1550°C를 각각 유지하였다. 또한 슬러리의 점도를 낮추기 위하여 첨가제로서 CWM1002를 0.3%, NaOH를 0.05% 추가하였다.

이번 실험에서 측정된 생성기체는 주로 수소, 일산화탄소 및 이산화탄소로 구성되어 있으며 미량의 메탄도 생성되었다. 생성가스는 반응온도가 증가함에 따라 H<sub>2</sub>와 CO의 생성량은 증가하는 반면 CO<sub>2</sub>의 양은 감소하였으며, 산소의 공급량이 증가함에 따라 CO<sub>2</sub>의 생성량은 지속적으로 증가하고 CO 및 H<sub>2</sub>의 생성량은 O<sub>2</sub>/Coal의 비가 약 0.9에서 최대치를 나타낸 후 감소하였다. 본 실험에서 얻은 생성가스의 조성을 문헌에 보고된 실험자

료들과 비교, 검토한 결과 수소 및 일산화탄소의 조성은 약간의 차이는 있지만 비교적 잘 일치한 반면 이산화탄소가 상용화 플랜트보다 조금 더 많이 생성되었음이 확인되었다. 이는 생성된 일산화탄소가 반응기내의 과잉의 산소와 수증기와 반응하여 이산화탄소로 전환되었을 것으로 추측된다. 따라서 생성기체의 수소 및 일산화탄소의 함량을 높이기 위하여 산소와 수증기의 농도를 줄이고 반응온도를 더 높임으로서 이산화탄소의 생성을 최소화하여야 한다. 반응기내로 공급되는 산소의 농도는 슬러리의 가열 및 연소에 상당한 영향을 줄뿐만 아니라 탄소전환율 및 생성기체의 조성을 결정하는 중요한 인자로서 장차 최적의 산소/석탄 공급비와 산소/수증기의 공급비를 결정하기 위하여 보다 많은 실험과 분석이 필요한 것으로 판단된다.

또한 고온에서 노즐을 통하여 산화제와 함께 분무되는 슬러리의 연소는 석탄의 함량, 산화제의 농도, 슬러리의 유동성 등에 의하여 좌우된다. 현재까지의 연구결과에 의하면 연료공급시 버너노즐의 막힘을 방지하고 가스화기내에서 적절한 유동형태를 형성함으로써 반응을 원활하게 하기 위하여 슬러리의 제조가 매우 중요하다는 것이 확인되었다. 따라서 앞으로는 안정성이 높은 고농도의 슬러리 연료를 제조하기 위하여 슬러리의 유동특성에 영향을 미치는 첨가제, 석탄의 종류, 석탄의 농도 등에 대한 심층적인 연구가 석탄가스화기의 최적 운전조건을 확립하기 위한 연구와 병행하여 진행되어져야 한다고 사려된다.

반응기의 벽면에 부착된 슬래그를 분석한 결과, 낮은 온도에서는 철분함량이 증가하여 슬래그의 응고에 영향을 주는 것으로 관찰이 되었는데, 반응기의 하부온도를 일정온도 이상으로 유지하여야 한다.

산소를 산화제로 사용한 결과 얻어진 생성가스의 발열량은 1700~2400 kcal/Nm<sup>3</sup>로서 일반적인 석탄가스화

에 의한 생성가스의 발열량을 얻었다.

본 연구에서 얻은 결과를 토대로 향후 위에서 열거한 몇가지 추가적인 실험들이 이루어진다면, 이러한 실험을 통한 제반 공정변수 및 실험 데이터를 이용하여 석탄가스화의 정확한 해석과 탄종별 최적의 조업조건을 확립함으로써 더욱 효율적인 석탄가스화 장치설계에 이용할 수 있을 것이다.

## 참고문헌

1. 박태준 외 다수: "복합발전용 석탄가스화 장치 및 정제시스템 연구", 한전보고서, KRC-90G-J07 (1993).
2. 이효진 외 다수: 한국에너지공학회지, 4(3), 379 (1995).
3. Chris Maude, T.T.: "Coal gasification for IGCC power generation", IEACR/37 (1991).
4. 김동찬 외 다수: "석탄슬러리연료의 제조 및 연소기술 연구", 한국동력자원연구소 보고서, KE-84-06 (1984).
5. 김동찬 외 다수: "석탄슬러리연료의 제조 및 연소기술 연구(IV)", 한국동력자원연구소 보고서, KE-87-22 (1987).
6. Wen, C. and Lee, E.S.: "Coal Conversion Technology", Addison-Wesley, Reading (1979).
7. Hedden, K. and Lowe, A.: Carbon, 5, 339 (1967).
8. Koyama, S., Matuo, M., and Miyadera, H.: Journal of Fuel Society of Japan, 65(8), 660 (1986).
9. Wen, C. and Chung, T.Z.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 18(4), 684 (1979).
10. Ninomiya, T., Nakata, T., Sato, M., Mandai, S., and Sato, T.: "Development of a Gas Turbine Combustor for Coal Gasification -part VI low NO<sub>x</sub> combustion technology of a combustor using bypass air", CRIEPI Report, EW90005 (1990).