

저급탄 가스화기 선정 평가 연구

김철웅¹ · 임 호² · 김량균³ · 송주현² · 전충환^{2†}

¹GS건설, ²부산대학교, ³RIST

A Study on Evaluating the Selection of Low Rank Coal Gasifier

CHEOLOONG KIM¹, HO LIM², RYANGGYOON KIM³, JUHUN SONG², CHUNGHWAN JEON^{2†}

¹ACE Project Team, Plant, GS Engineering & Construction, 33, Jong-ro, Jongno-gu, Seoul, Korea

²School of Mechanical Engineering, Pusan Univ. Busandaehak-ro, 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan, Korea

³RIST, 67, Cheongam-ro, Nam-gu, Pohang-si, Gyeongsangbuk-do, Korea

Abstract >> In order to select an optimum gasifier for specific low rank coal, evaluation elements were studied by analyzing characteristics of low rank coal compared with those of high rank coal and the effects of each gasifier type in accordance with the characteristics. And syngas composition calculation model was made on the basis of thermochemical equilibrium to quantify some of the evaluation elements. And then the suitable gasifier was selected for a kind of Indonesian low rank coal through this syngas composition calculation model and the evaluation elements of selecting gasifier.

Key words : Low rank coal gasification(저급탄 가스화), Feasibility study(타당성조사), Gasifier evaluation elements(가스화기 평가지표), Thermochemical equilibrium model(열역학적 모델)

Nomenclature

\overline{C}_p : Molar heat capacity, J/mokK
 H : Enthalpy, J/mok
 Δh_f^o : Formation enthalpy, J/mok
 K : Equilibrium constant
 N : Molar flow rate, mol/sec
 Q : Heat, J
 T : Temperature, K
 η : Carbon conversion

Subscripts

i : input
 o : output
 C : carbon
 O : Oxygen
 H : Hydrogen
 CO : Carbon monoxide
 CO_2 : Carbon dioxide
 CH_4 : Methane
 H_2O : Water
 A : Ash

[†]Corresponding author : chjeon@pusan.ac.kr

Received : 2015.10.28 in revised form : 2015.12.8 Accepted : 2015.12.30

Copyright © 2015 KHNES

1. 서 론

1.1 연구배경

글로벌 환경 규제와 경기 침체에도 불구하고 매장량이 풍부하고 전 세계에 골고루 분포되어 있는 석탄의 잠재적 에너지원으로서 중요성은 줄어들지 않고 있다. 오히려 천연가스 생산이 부족한 지역에서, 상대적으로 청정한 가스를 발전 연료로 사용하려는 움직임이 SNG (Synthetic Natural Gas) 생산 등 석탄에 대한 새로운 수요를 만들어 내기도 한다. 이때 가스화 원료로서 저급탄을 사용하게 되면 생산 원가에서 큰 비중을 차지하는 원료비를 줄이면서, 장기간 안정적으로 원료 확보가 용이하다는 이점이 있다. 하지만 석탄가스화 사업은 GE, Shell 등 해외 기술선 주도로 추진되어 오면서 기술 진입 장벽이 높기 때문에 석탄 종류별 가스화기 영향성을 정확하게 평가하기 어려운 실정이므로 국내 민간 기업이 저급탄 가스화 사업에 성공적으로 진입하기 위해서는 해외 기술선이 제공하는 가스화기를 제대로 평가하는 것이 당연한 과제라고 할 수 있다. 이를 위하여 본 연구에서는 저급탄 특성에 따른 가스화기 선정 평가지표와 열역학적 기반의 합성가스 조성 계산 모델을 개발하여, 인도네시아 저급탄을 대상으로 적용하고자 한다.

1.2 선행연구

Conoco Phillips, Shell, GE, Siemens 등 건식 분류층 가스화기 개발업체와 고정층 가스화기 개발업체인 BGL 등 기존 상용 가스화기 제작업체는 고급탄 대신 저급탄을 사용할 수 있도록 슬러리 공급 장치와 석탄 전처리 장치 및 가스화기 버너 등을 대상으로 연구를 수행해 왔다¹⁾.

유동층 가스화기 개발업체인 KBR은 저급탄에 최적화된 TRIG (Transport integration gasifier) 가스화

기를 개발하여 국내 SK 에너지와 Pilot Plant (3TPD)를 대덕 연구단지에 건설하는 등 다양한 실증화 연구를 계속해 오고 있으며 독일의 TKIS (ThyssenKrupp Industrial Solutions)는 자사 보유의 유동층 및 분류층 방식의 가스화기에서 바이오매스, 저급탄, 고급탄에 이르기까지 연료를 가리지 않고 가스화가 가능하다고 주장하고 있다.

또한 일본에서는 저급탄을 활용하기 위해 미래의 가스화 기술로서 화학적 루핑(Chemical looping) 방식의 저온 촉매 유동층 가스화 기술을 국책 과제로서 연구하고 있다. 그리고 미국의 NETL 연구소에서는 Shell, TRIG, Siemens, E-gas 등 4개의 가스화기에 대하여 저급탄을 연료로 사용했을 때 가스화기 영향성을 분석하였고, 석탄 건조 전처리 장치를 포함하게 되면 플랜트 효율이 건조 공정의 영향으로 약간 상승한다는 사실을 제시하였다^{2,3)}.

2. 가스화기 평가지표

2.1 저급탄 특성 인자

고회분의 저열량탄과 달리 인도네시아 갈탄과 아역청탄과 같은 저급탄의 특성은 원소 및 성분 분석 측면에서 Table 1과 같이 고급탄과 뚜렷하게 대비된다. 저급탄은 고급탄에 비해 수분이 높고 회분이 적고 산소함량이 높기 때문에 발열량이 감소하는 경향을 보여 주는데 분쇄지수(HGI), 점결성, 황 성분, 염소함량 등의 특성도 석탄가스화기 운전에 일부 영향

Table 1 Comparison of characteristics between high rank coal and low rank coal

Category	High rank coal	Low rank coal
Moisture	5-20	20-35
Ash	0-25	5-9
Calories (kcal/kg)	5400-7900	4200-5400
C	54-88	48-68
H	3-5	5-6
O	0-10	10-20

을 끼치지만 여기서는 주로 가스화기에서의 반응 특성과 석탄 회의 슬래깅성을 고려하여 가스화기 성능에 영향을 주는 특성 위주로 가스화기 평가 항목을 도출하고자 한다.

2.1.1 석탄 반응성

석탄 내 산소는 연소 및 가스화 반응속도를 빠르게 하여 **취(char)**의 전환율을 높이는 요인이 되고, 합성가스 생성에 도움이 된다⁶⁾. 아역청탄 및 갈탄과 같은 저급탄은 석탄 내에 기공이 많고 내부 표면적이 크기 때문에 산소함량이 높고 석탄의 반응속도가 빠르다. 하지만 분류층 가스화기처럼 고온에서 가스화 반응이 일어나는 경우 **취**의 전환율이 반응 속도보다 유동이나 확산에 의해 더 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 또한 석탄입자가 초기에 산소가 부족한 상태에서 온도가 상승하게 되면 CO, H₂O, CH₄, HCN과 같은 가벼운 기체와 수소 계열의 타르(tar)와 검댕(soot)이 만들어 지는데, 저급탄에 상대적으로 많은 이런 탈휘발 물질들이 산소와 활발하게 반응하여 내부 기공의 표면적이 넓어지면서 접화를 안정시키고 후속 가스화 반응성을 향상시키게 된다. 하지만 산소 공급이 적고 반응온도가 낮은 고정층의 경우 휘발분이 많은 저급탄을 사용하게 되면 타르가 생성되어 합성가스 수율을 떨어뜨리게 되므로 휘발분의 영향은 가스화기의 종류에 따라 달라지게 된다⁴⁾.

석탄의 산소 함량과 함께 석탄 내 휘발분 함량과 관련있는 연료비(고정탄소/휘발분)는 석탄의 등급을 나타내는 주요 지수로서 사용된다. 그리고 석탄 회에 포함되어 있는 알칼리성 금속 성분이 석탄 반응성을 증가시킬 수 있다고 알려져 있으나 회의 성분이 석탄 등급에 따라 결정될 수 없고, 회의 특성을 정형화된 형태로 설명하기 어렵기 때문에 석탄 반응성 평가 항목에서 제외하기로 한다.

일반적으로 석탄의 반응성은 실험을 통해 측정해야 하나 원소분석 및 공업분석에 나타난 석탄의 성

상을 통하여 간접적으로 구할 수 있다⁵⁾.

2.1.2 수분

저급탄내 수분이 가스화 반응에 필요한 외부 수증기 공급을 줄일 수 있는 가능성이 있음에도 불구하고⁶⁾, 수분이 증발할 때 연소열을 소모하므로 수분이 많을수록 가스화기 출구에서의 합성가스 온도가 떨어지게 된다. 이 같은 온도 저하는 석탄 반응성, 석탄 전환율 및 냉가스 효율을 저하시킨다. 건식 분류층 가스화기의 경우 효율 저하를 방지하기 위해 석탄건조 전처리 설비가 동반된다. 이때 수분 건조나 탈수 등에 많은 열량이 소모되지만 전체 플랜트의 효율은 더 상승되는 것으로 알려져 있다. 만약 석탄 건조 설비 용량이 충분하지 못한 경우에는 가스화기 출구에 물(discharge water)이 남게 되는데 이것을 처리하는 비용이 증가하게 된다³⁾. 특히 습식 분류층 가스화기의 경우, 슬러리 내 석탄입자 농도가 50~55%로 제한되는 데 냉가스 효율 저하 및 가스화기 효율 저하로 이어지게 되므로 저급탄에 일반적으로 잘 맞지 않는 것으로 알려져 있다.

2.1.3 발열량

저급탄의 경우 수분의 함량이 높아 저위발열량(LHV)이 낮아지며, 상대적으로 C의 함량이 적고 O의 함량이 많기 때문에 고위 발열량(HHV)도 줄어들게 된다. 이 같은 발열량 감소는 합성가스 양의 감소와 냉가스 효율 및 가스화기 효율 감소 및 탄소전환율 감소를 초래하게 된다. 발열량이 상대적으로 낮은 저급탄을 동일 가스화기에 사용하는 경우 고급탄보다 더 많은 양의 석탄을 공급해야 한다.

따라서 저급탄 가스화기의 경우 처리 용량이 증대되어 투자비와 운전비용이 증가할 수 있으므로, 연료비 절감효과와 비교하여 전체 효과를 산출해야 할 것이다.

2.1.4 회분함량

고체 연료인 석탄을 기체 연료로 변환하게 되면 여러 장점이 있지만 석탄 내에 포함되어 있는 회분을 처리하는 과정에서 많은 장애를 발생시킨다. 용융회의 응집이 슬래그 배출구를 막거나, 비산회로 인한 파울링, 클링킹 등 공정효율이 감소되거나 조업이 중단되는 경우가 발생하여 경제적 손실을 야기할 수 있다. 또한 Fig. 1과 같이 석탄 내 회분함량이 높은 경우 냉가스 효율이 감소되는 것을 볼 수 있다. 석탄 가스화 공정에서 회분을 처리하는 방식은 슬래그 형태로 배출하거나 비산재 형태로 포집하는 방식이 있으며, 유동층에서는 회를 재순환매체로 활용할 수 있기 때문에 저열량탄 중에서 회분이 많은 석탄의 가스화에 유리하다.

2.1.5 회용용 온도

석탄 내 회분의 전체 함량뿐만 아니라, 특정 산화물의 비율 증가가 고온에서의 석탄의 회용용 온도 및 슬래깅 거동에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 이때 저급탄의 슬래깅 거동이 가스화기 내벽 마모와 슬래그 배출로 인한 열손실에 어떤 영향을 끼치는지 잘 살펴보아야 한다. 분류층 가스화기에서는 석탄회를 용융 슬래그 상태로 배출하므로 가스화기내의 온도를 회용용 온도 이상의 높은 온도로 유지해야 한다. 일반적으로 분류층 가스화기의 경우 회용용 온도보다 100~150도 높은 온도에서 운전될 때 효율적인

것으로 알려져 있다. 이와 반대로 유동층과 고정층의 경우 석탄의 초기 변형온도(IDT)보다 낮은 온도에서 운전해야 슬래깅을 방지할 수 있다.

2.2 가스화기 성능 인자

2.2.1 합성가스 조성, 탄소 전환율, 냉가스 효율

일반적으로 상용급 가스화기 선정은 가스화기 후단의 생산품의 종류에 영향을 받는다. H₂, 합성가스, 메탄올, DME, SNG, 암모니아, 액체 연료 생산, CCS (carbon capture & storage)가 포함되어 있는 전력생산, CCS가 배제된 전력생산 등, 각각의 용도에 따라 요구되는 가스화기 출구의 합성가스 조성이 다르며 이로 인해 냉가스 효율과 가스화기 효율도 영향을 받게 된다. 고정층 가스화기의 경우, 저급탄 사용으로 인한 온도 저하가 존재한다 하더라도 고정층의 특징인 낮은 온도와 상대적으로 많은 증기 공급량 때문에 CO대비 H₂비율을 증가시켜 SNG와 암모니아 생산량을 증가시킬 수 있다. 그리고 합성 가스 내 메탄이 많이 함유되어 있기 때문에, 메탄 생성을 위한 후단 공정 크기를 감소시킬 수 있으므로 그만큼 냉가스 효율을 높이는 효과가 있다. 유동층 가스화기 경우 회분과 일부 무거운 석탄입자의 재순환 등으로 인해 촉 전환율이 다른 가스화기에 비해 가장 낮은데, 반응성이 좋은 저급탄을 사용하거나 촉매를 첨가함으로써 이를 향상시킬 수 있다⁸⁾.

또한 고온의 가스화 반응기 내에서 부다트 반응과 같은 CO₂ 환원 반응은 900°C 이하에서 거의 일어나지 않는다. 선행 연구⁹⁾에 따르면 Char-CO₂ 반응은 982°C에서, Char-H₂O 반응은 590°C에서 각각 서로 배타적인 온도 영역에서 활발하게 일어나므로 가스화 온도가 높을 때 CO₂ 생성을 억제시키고 합성가스 수율을 높이는데 유리할 것이다. 그러므로 가스화 온도가 합성가스 조성과 수율을 결정하는 주요 변수가 된다.

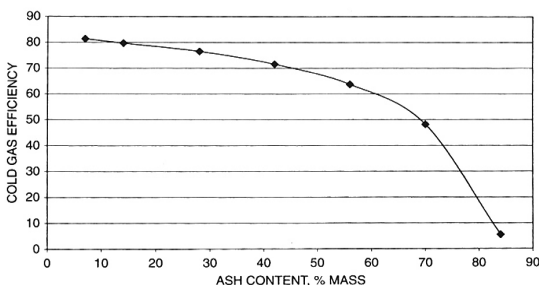


Fig. 1 Cold gas efficiency reduced with ash contents⁷⁾

2.2.2 슬래깅성

저급탄을 분류층 가스화기에 사용할 때 저급탄의 낮은 회용용 온도보다 높은 온도에서 운전되기 때문에 회분의 배출에 큰 문제가 없다. 만약 합성가스 온도가 회분의 용융온도에 도달하지 않아 회분의 유동성이 떨어지면 flux등을 첨가하여 회용용 온도를 낮추거나, 혼탄을 통해 이 같은 문제점을 해결할 수 있다. 혹은 이와 반대로 산화제인 산소를 추가로 공급하여 반응 온도를 상승시킴으로써 석탄 전환율을 향상시킬 수도 있다. 또한 인도네시아 저급탄의 특징인 저회분탄의 경우에는 용융 잠열로 인한 열손실의 감소로 인하여 가스화기 열효율과 냉가스 효율이 향상될 수 있다⁷⁾.

하지만 고정층 및 유동층 가스화기에 저급탄을 사용하게 되면 낮은 회용용 온도로 인하여 가스화기 성능이 저하될 가능성이 크다. 다만 유동층 가스화기의 경우, 회분이 순환매체(*bed material*)로 사용되어 열효율을 향상시켜주는 측면이 있다.

2.2.3 산소 공급량

석탄대비 산소와 증기 비율을 조절함으로써 가스화기 운전 온도와 합성가스 조성 및 냉가스 효율을 변화시킬 수 있다. 습식 분류층 가스화기에서 저급탄을 사용하면 온도가 증가함에 따라 CO, H₂, CH₄는 감소하고 CO₂는 증가하는 경향을 보인다. 산소가 많이 공급될수록 촉 및 휘발분의 연소반응이 활발해져서 반응기의 온도가 상승하고, 이에 따라 가스화 반응이 촉진되는데, 석탄 전환율을 증가시키는 원인이 된다. 이때 산소의 증가는 수소의 연소반응을 촉진시키므로 수소의 분율을 감소시키고, 촉의 연소반응을 통해 CO₂의 분율을 증가하게 만든다. 하지만 실제 실험에서 촉의 연소반응이 활발해짐에도 불구하고 생성물인 CO의 분율이 거의 변화가 없는 것은 CO의 연소반응도 동시에 촉진되어 CO의 소비속도와 생성속도가 거의 비슷하게 증가하기 때문이다⁹⁾.

그러므로 산소의 공급유량이 증가하면 탄소 전환율은 현저히 증가하지만, H₂와 CH₄의 분율이 감소하고 CO₂의 분율이 증가함으로 냉가스 효율 감소 및 산소 소모가 커지게 되므로, 최적의 산소를 가스화기에 공급할 필요가 있다.

2.2.4 증기 공급량

이와 달리 증기에 의한 영향은 산소비율이 같은 상태에서 증기량이 증가함에 따라 온도와 냉가스 효율이 동시에 감소하는 것을 볼 수 있다. 증기 주입량 만큼 가스화기의 온도는 낮아지기 때문에 가스화기 온도를 일정하게 유지시키기 위해 산소를 추가 공급하는 경우에는, H₂와 CH₄는 줄고 CO₂가 증가하여 생성가스의 발열량이 낮아지고 냉가스 효율도 줄어든 것이다. 그리고, 산소와 증기의 공급 유량은 가스화기 체적이 고정되어 있을 경우 전체 유동의 체류시간을 결정하게 되고, 이 체류시간이 촉가 100%변환하는데 필요한 반응시간에 비해 훨씬 크게 되면 석탄 전환율이 증가하게 될 것이다.

또한 분류층 가스화기의 습식 방식이 건식 방식에 비해 CO 및 H₂의 합한 농도가 10~20%이상 적게 나타나고 탄소 전환율이 떨어지는데, 앞서 언급한 것처럼 이는 석탄 슬러리에 포함된 수분의 영향 때문이

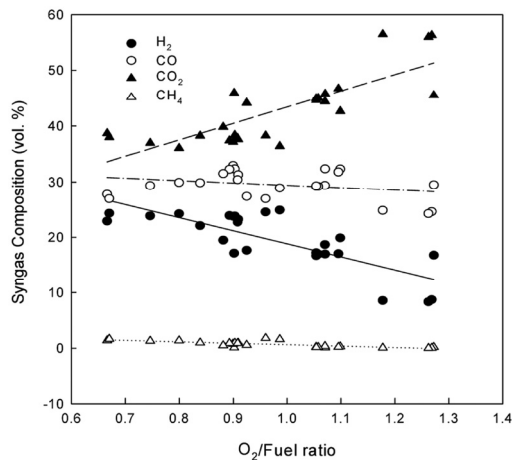


Fig. 2 Oxygen effect on syngas composition⁹⁾

다^{6,10}). 저열량탄 사용으로 인한 운전온도 저하는 용융 슬래그의 배출을 저해할 가능성도 있다. 다만 습식은 고압에서 신뢰성 있는 석탄 공급이 용이하다는 장점이 있어서 현재 저등급 대상 슬러리 펌프개발을 GE사 주도하에 진행 중에 있다^{11,12}). 그리고, 석탄에 함유되어 있는 질소와 이송 가스로 외부 공급되는 질소는 가스화기 내에서 산소 존재 여부에 따라 NO_x, 또는 HCN 및 NH₃로 전환될 수 있는데, 습식의 경우는 최종 합성가스에 포함되는 질소 관련 물질이 5%대의 건식 가스화기에 비해 무시할 정도로 작아 정제 설비의 부담을 줄일 수 있는 장점이 있다.

2.2.5 추가 설비 필요성

분류층 가스화기에 저급탄 연료를 사용하게 되면

동일 열량을 생성하기 위해 더 많은 석탄이 필요하기 때문에 시간당 처리해야 하는 용량이 많아지면서 설비 대형화와 추가 동력이 요구된다. 이 경우 석탄 건조 전처리 공정을 설치하는 것이 더 경제적으로 알려져 있다.

그러나 고정층 가스화기의 경우 석탄 공급 용량 및 필요 증기량이 비교적 적어 소규모 생산에 적합하기 때문에 설비 대형화에 대한 부담이 적다.

2.3 가스화기 평가지표

이상 Table 2와 같이 가스화기 선정 평가지표를 도출하였다. 편의상 관련성이 밀접한 수분 및 발열량과 냉가스 효율 및 플랜트 효율을 각각 하나의 항목으로 보았다.

3. 합성가스 조성 계산 간편 모델

3.1 개요

Table 2의 평가지표 중, 합성가스 조성과 관련된 항목은 정량적으로 계산할 필요가 있다.

합성가스 조성을 계산하는 방법은 열역학적 평형기반의 해석과 반응속도론적 해석 등 두 가지로 구분할 수 있다.

열역학적인 해석 방법으로는 Aspen, Hysys 등의 상용 공정 프로그램에서 제공하는 Gibbs 반응기 모델을 이용해서 계산하며 추후 플랜트 공정모사 시

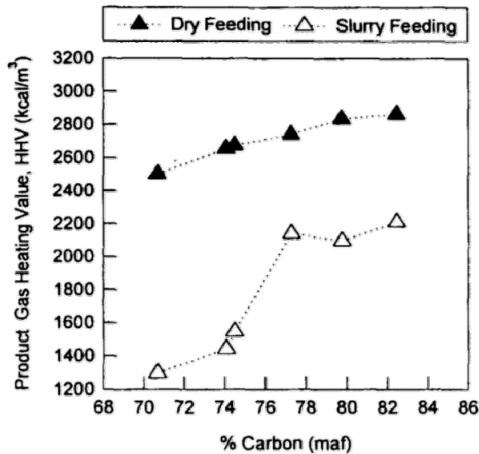


Fig. 3 Effect of coal feeding type on the calorific value of syngas⁶⁾

Table 2 Gasifier evaluation

Category		Gasifier performance					Plant performance		
		H ₂ , CO Yield	H ₂ /CO suitability	Char conversion	Thermal efficiency	Slagging	O ₂ Feeding	H ₂ O Feeding	Additional Facilities
Low rank coal characteristic	Reactivity								
	Moisture/Calories								
	Ash								
	IDT								

확장해서 사용할 수 있다는 장점이 있다. 열역학적인 평형상태는 주어진 온도와 압력조건에서 한 개 또는 여러 개의 반응이 일어날 때 충분한 시간이 지나면 반응물과 생성물이 화학평형 상태에 도달했다고 보는 것이다. 그러나 대항류의 고정층 가스화기의 경우, 비교적 낮은 온도 영역인 가스화기 상단 부분에서 열분해 반응이 활발하게 일어나고 많은 양의 타르가 발생하므로 열역학적 평형을 가정하기 힘들다⁷⁾.

반응속도론적 해석 방법으로는 시간 변화에 따라 가스화 현상을 동적으로 해석하기 위하여 gPROMS 등의 미분대수식을 이용하여 정상상태에 이를 때까지 합성가스 조성의 변화를 계산하는 방법이나 또한 가스화기 내부의 유동과 온도 분포를 고려하여 버너의 운전 및 설계 조건에 대한 정보까지 얻을 수 있는 CFD를 이용하는 방법이 있다. 이 경우 버너의 운전 조건과 최적 설계를 위한 정보를 제공받을 수 있다. 하지만 탈휘발, 연소 및 가스화 반응 상수들을 도출하기 위해서 실험이 요구되므로 빠르고 간편하게 결과를 도출하기에는 적합하지 않다. 이에 본 연구에서는 열역학적 평형 기반에서 합성가스 조성 계산 방안을 모색하였다.

3.2 모델 개발

3.2.1 모델 특징

- (a) 시행착오법을 이용한 반복계산을 통해 출구온도와 가스조성을 동시에 예측 가능하다.
- (b) 출구 온도를 구하기 위해 가스화기 내에서 발생하는 반응열을 포함한다.
- (c) 출구 온도와 합성가스 조성으로부터 냉가스 효율과 가스화기 효율을 계산한다.
- (d) 가스화기 유형 별 탄소전환율을 반영한다.

3.2.2 가정

- (a) 생성가스는 이상기체와 같이 행동한다.

- (b) 휘발분의 분자량, 비열비, 엔탈피는 좌 성분과 동일하다.
- (c) 회성분은 반응 후 남아 있고, 분자량, 비열비, 엔탈피가 석탄과 동일하다.
- (d) COS와 H₂S 조성은 무시한다.
- (e) 석탄 이송에 필요한 N₂량은 산소와 증기의 공급량에 비해 적기 때문에 무시한다.

3.2.3 지배방정식

아래 총괄반응식에서 최종 가스조성은 석탄 내 순수탄소 성분이 산소와 연소반응을 통해 CO와 CO₂로 전환된 후 이 가스가 남은 H₂O와 반응하는 수성가스 전환반응에 의해 결정된다고 가정하며, 이것이 열역학적 모델의 가장 큰 특징이라고 할 수 있다. 따라서 석탄 가스화기의 출구에서 생성된 가스의 조성을 알기 위하여 반응기내로 투입되는 석탄, 증기, 산소의 구성 성분이 C, H, O로만 구성되고 용융 슬래그를 제외한 생성가스의 성분은 탄화수소계의 H₂, CO, CO₂, H₂O, CH₄ 등 5개 가스이다.

$$N_{char} C_x H_y O_z + N_{O_2, i} O_2 + N_{H_2 O, i} H_2 O$$

$$\rightarrow (1 - \eta) N_{char} C_x + N_{CO_2} CO_2 + N_{CO} CO$$

$$+ N_{H_2 O} H_2 O + N_{H_2} H_2 + N_{CH_4} CH_4$$

3.2.3.1 Mass balance

C, H, O의 각 질량 보존식은 다음과 같다.

$$N_{C, i} = (1 - \eta) N_{char} x + N_{CO_2} + N_{CO}$$

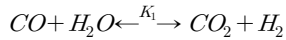
$$N_{H, i} = 2N_{H_2 O} + 2N_{H_2}$$

$$N_{O, i} = 2N_{CO_2} + N_{CO} + N_{H_2 O}$$

3.2.3.2 Equilibrium

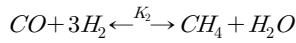
이러한 조건하에서 기체상의 화학평형을 나타내는 식과 평형상수는 다음과 같다.

① Water-gas shift reaction



$$K_1(T) = \frac{N_{CO_2} N_{H_2}}{N_{CO} N_{H_2O}} = 0.0265 \text{Exp}(3956/T)$$

② CO methanation



$$K_2(T) = \frac{N_{CH_4} N_{H_2O} \left(\frac{N_{total}}{P} \right)^2}{N_{CO} N_{H_2}^3}$$

$$= 6.7125 \times 10^{-14} \text{Exp}(27020/T)$$

$$\frac{(N_{CH_4} + \alpha)(N_{H_2O} + \alpha)}{(N_{CO} - \alpha)(N_{H_2} - 3\alpha)}$$

$$\times \frac{(N_{CH_4} + \alpha + N_{H_2O} + \alpha + N_{CO} - \alpha + N_{H_2} - 3\alpha + N_{CO})}{p^2}$$

$$= 6.7125 \times 10^{-14} \text{Exp}(27020/T)$$

평형상수(K)는 온도의 지배적인 상수로서 일반적으로 다음과 같이 계산될 수 있으며, 필요한 온도에 따른 기본적인 열역학적 물성치는 각종 열역학 테이블을 이용하여 계산할 수 있다.

$$K = \text{Exp}\left(\frac{-\Delta G^o}{RT}\right)$$

상기 수성가스 전환반응에 사용한 평형 상수식은 JANAF Thermochemical table¹⁴⁾을 이용하여 계산된 Watkinson의 식¹⁵⁾을 사용하였다. 다음 Table 3은 수성가스 전환반응의 세 가지 평형상수식과 평형상수 값을 보여주고 있는데, 예시로 1400K일 때 값을 비교한 것이다.

Table 3 Comparison of equilibrium constant for water-gas shift reaction

Category	Curve fitting ¹⁶⁾	Watkinson et al. ¹⁵⁾	Wen et al. ¹⁷⁾
Temperature relation formula	0.025Exp(4396/T)	0.0265Exp(3956/T)	Exp(-3.968+4019/T)
Kp @ 1400K	0.578	0.447	0.334

3.2.3.3 Energy balance

$$\sum_{i=1}^4 N_i \overline{C_{p,i}}(T_0 - 298) - \sum_{i=1}^3 N_i \overline{C_{p,i}}(T_i - 298) - Q_{in} + Q_{loss} = 0$$

$$\text{where } Q_{in} = \sum_{o=1}^3 N_o H_o$$

(o=product of CO₂, CO, H₂ by combustion)

상기 에너지 보존식에서 Q_m은 298K에서의 세 개의 단위 연소반응을 고려한 반응열로서, 이때 엔탈피는 생성엔탈피만 고려하면 된다. 에너지가 보존되므로 반응열에서 열손실을 제하고 남은 열량이 석탄중 회성분과 합성가스 등의 생성물과 최성분, 수증기, 산소 등의 반응물을 초기 온도로부터 최종 출구온도(T)까지 높이는 데 사용된다고 본다¹⁸⁾. 초기예상치 T₀를 가지고 입구조성(N_i)와 출구조성(N_o)를 알고 있으면 새로운 T₀를 계산할 수 있다. 그리고 온도에 따라 변하지 않는 정압비열을 사용하였고 298K에서의 고정값을 사용하였다. 초기온도 T_i는 298K로 가정하였고, 열손실량을 나타내는 Q_{loss}는 가스화기의 크기 및 형상, 내화재 등에 따라 달라질 수 있다. Watkinson의 논문¹⁵⁾에서 실제 같은 분류층 가스화기임에도 불구하고 열손실량은 2~22%로 각기 다를 수 있으나, 본 모델의 목적이 사업 타당성 평가인 것을 감안하여 열손실을 Q_m의 20%로 최대한으로 가정하였다.

3.2.3.4 열성능평가

가스화기의 열성능 효율을 나타내는 방법에는 냉가스 효율과 가스화기 효율이 일반적으로 사용되고 있다¹³⁾.

① 냉가스 효율(Cold Gas Efficiency)

$$\frac{\text{전환된 석탄의 발열량}}{\text{투입된 석탄의 발열량}} = \frac{Q_{gasHHV}}{Q_{coalHHV}}$$

② 가스화기 효율(Gasifier Efficiency)

$$\frac{\text{전환된 석탄의 발열량} + \text{증기로 회수된 열량}}{\text{투입된 석탄의 발열량}} = \frac{Q_{gasHHV} + Q_{gas}}{Q_{coalHHV}}$$

where

$$Q_{coalHHV} = (146.58C + 568.78H - 51.53O - 6.58A) \times 2324 \times \text{coal feed rate}$$

$$Q_{gasHHV} = N_{CO_2}H_{CO_2} + N_{CO}H_{CO} + N_{H_2O}H_{H_2O} + N_{H_2}H_{H_2} + N_{CH_4}H_{CH_4}$$

$$Q_{gas} = \sum_{0=1}^5 H_o = \sum_{0=1}^5 (H_o \times \int_{T_{ref}}^{T_o} \frac{C_p}{P_i} dT)$$

석탄의 고위발열량 계산에는 다양한 관계식이 있으나 본 모델에서는 IGT (Institute for Gas Technology) 방식을 이용하였다. 여기서 석탄의 발열량($Q_{coalHHV}$)은 Btu/lb로 나타낸 고위 발열량으로 C, H, O 및 A (회분)는 석탄의 원소분석시 중량 퍼센트로 dry basis 기준이다.

3.2.4 풀이방법 및 절차

본 합성가스 계산 모델의 흐름도는 Fig. 4에 나타나 있다. 일반적으로 초기 온도를 가정하여 반복 계산 없이 조성을 구하는 방법과는 달리, 초기 온도 가정 후 계산된 조성을 바탕으로 열평형을 거쳐 가스화기 내 온도를 재 수정하기 때문에, 가스화기 내 온도가 결정될 뿐만 아니라 그에 따른 CH_4 를 포함한 생성가스의 몰 분율이 동시에 결정되므로 보다 신뢰성이 높은 결과를 얻을 수 있다. 또한 반복 계산 제어 로직에 대해 Fig. 5와 같이 비주얼베이직으로 간단하게 구현하였다.

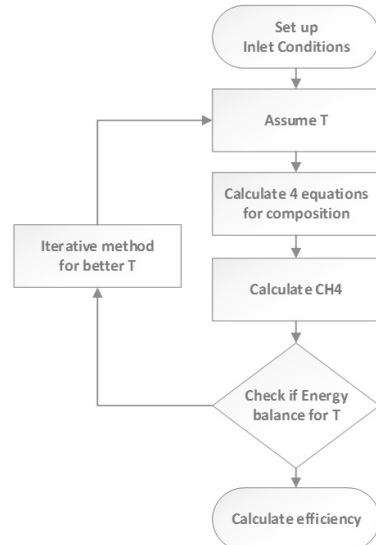


Fig. 4 Procedures of the syngas composition calculation model



Fig. 5 Graphic user interface of excel basic model

4. 결과 및 고찰

인도네시아에 풍부하게 매장되어 있는 고수분의 저급탄으로 SNG를 생산하여 현지에서 판매하는 사업을 기획하는 경우, 우선적으로 양질의 석탄을 안정적으로 공급받을 수 있는 탄광을 선정해야 한다.

본 연구의 후보 탄광의 경우, 대규모 용수를 확보

할 수 있는 강이 현장 예정 부지와 멀리 떨어져 있어 용수 확보 비용이 비싼 편이고, 인근에 마을이 가까이 위치하고 있기 때문에 환경적인 부분을 배려할 필요가 있었다. 이에 SNG 생산에 유리하지만, 타르 및 페놀 발생 등으로 인하여 플랜트 공정 중 많은 용수가 요구되는 고정층 가스화기와 고수분탄에서 효율성이 떨어지는 습식 분류층 가스화기를 평가 대상에서 제외하였다.

4.1. 합성가스 계산 간편 모델 적용

4.1.1 사업 대상탄 특성

Table 4는 기준탄과 사업 대상탄의 공업 및 원소 분석치를 보여주고 있다. 기준탄은 참고문헌¹⁵⁾에 나타난 바와 같이 Shell 가스화기에서 사용한 Illinois No.6 coal의 결과를 사용하였고, 대상탄의 경우 탄광에서 입수한 정보를 그대로 사용하지 않고 40% 이상 고수분탄이므로 전처리 공정에서 고유수분(18%)까

Table 4 Comparison of ultimate/proximate analysis between reference coal and Indonesian target coal¹⁵⁾

Category		Reference coal	Coal A
Proximate (dry)	FC	0.60	0.47
	VM	0.30	0.41
	TM	0.20	0.18
	Ash	0.10	0.12
Ultimate (dry)	C	0.70	0.70
	H	0.05	0.04
	O	0.10	0.12
	N,S	0.05	0.02
	Ash	0.10	0.12

Table 5 Comparison of operation condition between entrained bed gasifier and fluidized bed gasifier¹⁵⁾

Operating parameter	Entrained bed (Shell)	Fluidized bed (KBR)
Coal feed rate (tpd)	1000	1000
Oxygen/coal ratio	0.8	0.7
Steam/coal ratio	0.2	0.8

지 건조하는 것을 가정하여 환산해서 사용하였다. 대상탄의 경우 휘발분 함량이 많은 아역청탄 계열로 여겨진다.

4.1.2 모델 적용 결과

4.1.2.1 운전 조건

가스화기의 운전 조건은 관련 논문을 참고하여 Table 5와 같이 Shell과 KBR 가스화기를 기준으로 하여 운전 조건 결과를 비교하였다¹⁵⁾.

4.1.2.2 탄소전환율

탄소전환율은 분류층의 경우 95%, 유동층의 경우는 89%로 가정하였는데, 기준탄에 비해 O₂ 함량이 커서 반응성이 크다는 점과, 출구 온도가 유동층보다 분류층이 높고 체류시간은 유동층이 더 길다는 점을 고려했다. 하지만 유동층의 경우 다량의 미반응 탄소 성분이 회분에 함유되어 재순환되어 사용되기 때문에 상기 가정에 대하여 실험적인 검증이 필요한 부분이다. 또한 상대적으로 저온에서 운전되는 유동층의 경우 타르가 발생할 수 있으나 고체 입자 사이의 빠른 열전달율과 유동 체류 시간이 긴 것을 감안하여 타르 형성이 없는 것으로 가정했다.

4.1.2.3 결과 및 검증

사업 대상탄(Coal A)을 상기의 모델을 적용한 결과가 Table 6에 비교되어 있다 이때 분류층의 경우 합성가스 조성을 계산한 결과와 상기 문헌의 실험값과 비교했을 때 차이가 거의 없는 것을 확인할 수 있었다.

4.2 가스화기 선정 평가지표

대상탄의 저급탄 특성이 가스화기에 긍정적인 영향을 끼치는 경우는 ‘+’, 부정적인 경우는 ‘-’로 표시하였다. 석탄 반응성의 경우, Table 1의 값을 기준으

Table 6 Comparison of syngas composition and gasifier performance between entrained bed and fluidized bed¹⁵⁾

Category		Entrained bed				Fluidized bed	
		Reference coal		Coal A		Coal A	
		(%)	(mol/sec)	(%)	(mol/sec)	(%)	(mol/sec)
Syngas composition	CO ₂	4.1	43.5	4.7	47.3	11.4	156.2
	CO	55.4	594.2	58.7	597.9	33.0	450.3
	H ₂ O	9.2	98.4	9.6	98.2	25.0	341.4
	H ₂	31.4	336.9	27.0	275.2	30.6	417.8
H ₂ /CO (%)		56.7		46.0		92.8	
Outlet temperature(K)		1761		1862		1426	
Cold gas efficiency(%)		77.5		76.2		75.8	
Gasifier efficiency(%)		93.0		92.7		92.7	

로 하여 O₂와 휘발분양으로부터 저급탄 여부를 판단 하였는데, 만약 복수 개의 석탄을 대상으로 비교 평가하는 경우는 상대적인 차이를 정량적으로 달리 하여 -5에서 +5점 사이에서 점수를 줄 수 있을 것이다. (실제 평가 과정에서는 각각의 항목마다 가중치를 달리하여 합산하였다.)

4.2.1 유동층

유동층 가스화기의 저급탄 가스화기 영향성을 Table 7과 같이 평가하였다.

- ① Table 6에 따르면 H₂와 CO를 합한 비율이 64%이다.
- ② SNG 공정에서는 H₂/CO비율이 높을수록 투자비를 절감할 수 있다고 알려져 있으므로 이점에서는 H₂/CO비율이 유동층이 더 유리하다고 볼 수 있다.
- ③ Table 6에서 보듯이 냉가스 효율은 유동층과 분류층에서 거의 차이가 없으며 유동층이 분류층보다 더 낮은 산소 요구량을 보이므로 산소 생산 설비에 대한 부담이 적지만 전체 석탄처리 능력은 떨어질 것으로 보인다.
- ④ 저급탄 내의 회분은 순환매체로서 사용되기 때문에 슬래깅성을 고려할 필요가 없기 때문에 효과적이다.

- ⑤ 이때 고온의 회분에서 석탄 입자로 열전달이 효율적으로 발생하여 상대적으로 저온에서도 가스화 반응을 원활하게 만든다.
- ⑥ 하지만 상대적으로 마모에 취약한 단점이 있다.
- ⑦ 또한 분류층 가스화기와 비교 시 회분이 비산재(Fly ash) 형태로 배출되기 때문에 슬래깅으로 소모되는 열원을 보호하는 효과가 있다.
- ⑧ 연소 반응보다 가스화 반응이 활발하기 때문에 효율적이다.
- ⑨ 그리고 H₂O 함량에 대한 제한이 분류층 가스화기보다 작기 때문에 석탄 전처리 설비 투자에 대한 부담이 없다.
- ⑩ 하지만 낮은 회용용 온도 때문에 입자 뭉침의 가능성이 있다.
- ⑪ 낮은 발열량을 개선하기 위해 건조 전처리 공정이 요구되지만 분류층과 비교 시, 전처리 설비 규모를 작게 할 수 있다.

4.2.2 분류층

분류층 가스화기의 저급탄 가스화기 영향성을 Table 8과 같이 평가하였다.

- ① Table 6에 따르면 H₂와 CO를 합한 연료가스의 비율이 약 86%로 계산되었다.

Table 7 Evaluation sheet for fluidized bed gasifier

Category		Gasifier performance					Plant performance		
		H ₂ , CO Yield	H ₂ /CO Suitability	Char conversion	Thermal efficiency	Slagging	O ₂ Feeding	H ₂ O Feeding	Additional Facilities
LRC character-istic	Reactivity	-(1)+(8)	+(2)	-(3)			+(3)		+(3)
	Moisture/Calories						+(3)		+(3)+(9)+(11)
	Ash			+(5)	+(5)+(7)	+(4)			-(6)
	IDT				-(10)				

Table 8 Evaluation sheet for entrained bed gasifier

Category		Gasifier performance					Plant performance		
		H ₂ , CO Yield	H ₂ /CO Suitability	Char conversion	Thermal efficiency	Slagging	O ₂ Feeding	H ₂ O Feeding	Additional Facilities
LRC character-istic	Reactivity	+(1)	-(2)				-(3)	-(6)	-(3)
	Moisture/Calories				0(4)				
	Ash					+(5)			0(5)
	IDT				-(3)				

- ② 하지만 H₂/CO 비율이 유동층보다 낮기 때문에 SNG 생산에는 불리한 부분이다.
- ③ Table 6에 의하면 냉가스효율은 유동층과 비슷하나 반응온도가 높기 때문에 분류층이 유동층보다 산소가 더 필요하다는 사실을 알 수 있으며 ASU 설비를 대용량화할 필요가 있다. 하지만 저급탄의 낮은 회용용 온도로 인해 용융회의 현열로 빠져나가는 열손실을 최소화하려면 가스화기 운전온도를 높이는 데 한계가 있다.
- ④ 앞에서 살펴본 바와 같이 Shell 가스화기는 전처리 설비를 포함했을 때 저급탄을 사용해도 냉가스 효율 저하가 거의 없다.
- ⑤ 멤브레인의 내구성이 높기 때문에 사업 대상탄의 회분 함량은 마모와 관련된 위험이 없는 것으로 판단했다. 또한 높은 운전 온도로 인해 용융회의 배출에 문제가 없다는 장점이 있다.
- ⑥ 하지만 CCS을 고려하게 되면 H₂/CO 비율이 작기 때문에 수성가스 전환공정에서 많은 증기가 요구된다. 이는 전체적으로 플랜트 성능을 떨어뜨리는 요인이 된다.

4.3 합성가스 모델 및 평가지표 활용 방안

이상 사업 대상 저급탄의 경우 분류층 가스화기보다 유동층 가스화기가 더 적합하다고 평가되었다.

하지만 실제 상용급 가스화기를 선정하는 작업에는 Fig. 6과 같은 절차가 추가로 요구되며, 사업전략적인 판단에 의해 가스화기가 선정되는 것이 보다 일반적이다. 가령 고온 고압의 가스화 환경과 후단 공정의 생산품에 따라 공정을 통합시키고 최적화하는 것은 매우 중요한 과제인데, 고온 고압의 합성 가스를 후단 공정에서 처리하는 과정에서 에너지 낭비와 플랜트 투자비를 최소화하기 위한 방안으로 GE, TKIS 등은 후단 공정 기술과 가스화 기술을 패키지로 판매하려고 시도하고 있으며, 이 과정에서 사업 제휴 협정이 추진되기도 한다. 또한 향후 가스화기에 대한 유지보수 계획과 CCS등의 환경적인 이슈와 기술 확보 계획 및 생산 규모에 대한 고려도 가스화기 선정 과정에서 매우 중요한 기준이 된다. 마지막 단계로 투자비 및 운영비를 포함하는 경제성 평가를 거치게 되면 최적의 상용급 가스화기를 선정할 수 있다.

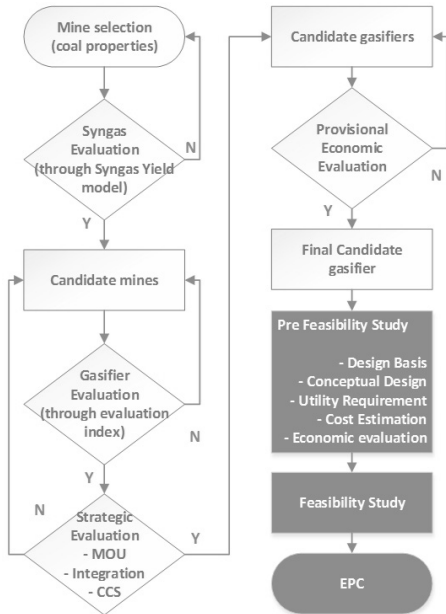


Fig. 6 Workflow of gasification business

이후 엔지니어링 작업을 포함하는 예비타당성 조사를 수행하게 되는데 이 과정에서 가스화기를 변경하는 것은 현실적으로 불가능하다. 그러므로 본 연구에서 확보한 정형화된 방법론을 이용하여 사업 초기 다양한 경우의 수에 대하여, 빠르고 효율적으로 탄광과 가스화기를 미리 평가할 수 있다는 것에 본 연구의 의의가 있다.

5. 결 론

인도네시아 저급탄을 대상으로 최적 가스화기를 선정하기 위하여 저급탄 특성에 따른 가스화기 평가 지표를 도출하고 합성가스 조성 계산 간편 모델을 개발하였다. 이를 위해 먼저 고급탄과 대비되는 저급탄의 특성을 분석하여 4개의 인자(석탄반응성, 수분 및 발열량, 회분함량, 회용용 온도)를 도출하였고, 이 인자들이 가스화기 성능(가스조성, 탄소전환율, 열효율, 슬래깅성)과 플랜트 성능에 미치는 영향을 열역학적인 이론계산과 사례연구 위주의 문헌조사 등 두

가지 방법을 통해 살펴보았다. 또한 이 과정에서 도출된 가스화기 평가지표와 합성가스 계산 간편 모델을 활용하여 가스화기 유형을 결정하였다.

References

1. Phil, Amick, "Experience with Experience with Gasification Gasification of Low Rank Coals," Workshop on gasification technologies, North Dakota, June 28, 2006.
2. NETL, Cost and Performance Baseline for Fossil Energy Plants, Volume 3a: Low Rank Coal to Electricity: IGCC Cases, May, 2011.
3. NETL, Industrial Size Gasification for Syngas, Substitute Natural Gas and Power Production, April, 2007.
4. Anne-Gaëlle Collot, "Matching gasification technologies to coal properties," International Journal of Coal Geology, Vol. 65, pp. 191-212, 2006.
5. D.H. Ahn, J.J. Kim, and C.Y. Kim, "A study on fuel adaptability of imported coals for coal gasification processes for IGCC," Energy Engg. Journal, Vol. 4, No. 2, pp. 222-231, 1995.
6. S.J. Lee, J.W. Lee, and Y.S. Yun, "Performance evaluation of IGCC plants with a variation in coal rank and coal feeding system," Energy Engg. Journal, Vol. 6, No. 2, pp. 176-187, 1997.
7. Christopher Higman and marten van der burgt, "Gasification," 2nd edition, 2008.
8. J. M. Nelson et al., "LOW-RANK COAL GASIFICATION STUDIES USING THE PSDF TRANSPORT GASIFIER," available online, 2010.
9. H.W. Ra, S.H. Lee, S.J. Yoon, Y.C. Choi, J.H. Kim and J.G. Lee, "Entrained-Flow Coal Water Slurry Gasification," Korean Chem. Eng. Res., Vol. 48, No. 2, April, 2010, pp. 129-139.
10. Ola Maurstad, Howard Herzog, Olav Bolland, János Beér, "Impact of coal quality and gasifier technology on IGCC performance," available online, 2011.
11. EPRI, Gasification Users Association (GUA) Annual Report, December, 2010.

12. EPRI, Gasification Technology Status, December, 2006.
13. D. H. Ahn, J. J. Kim, and C. Y. Kim, "A study of fuel adaptability of imported coals for coal gasification processes for IGCC," Energy Engg. J, Vol. 4, No. 2, pp. 222-231, 1995.
14. Chase, M. W. "JANAF thermochemical tables," 2nd Edition, 2007.
15. A. P. Watkinson, J. P. Lucas and C. J. Lim, "A prediction of performance of commercial coal gasifiers," FUEL, Vol 70, April, 1991.
16. Willard W. Pulkrabek, "Engineering Fundamentals of the Internal Combustion Engine, appendix", 2nd edition, 2004.
17. C. Y. Wen and T. Z. Chaung, "Entrainment Coal Gasification Modeling," Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 18, No. 4, 1979.
18. Phillip G. Kosky and Joachim K. Floess, "Global Model of Countercurrent Coal Gasifiers," Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 19, No. 4, 1980.