

## 流動層內的 石炭전처리 및 氣化反應

이희우 · 김종원 · 김상돈 · 이원국

韓國科學院 · 化學工學科

(접수 1980. 9. 8)

## Coal Pretreatment and Gasification in a Fluidized Bed

Hee Woo Lee\*, Jong Won Kim\*\*, Sang Done Kim, and Won Kook Lee

*Department of Chemical Engineering,  
Korea Advanced Institute of Science, Seoul, 131, Korea*

(Received September 8, 1980)

### 요 약

석탄기화를 위한 석탄 전처리 및 석탄기화 반응을 내경 3 inch 유동층 반응기에서 대기압하에 행하였다.

370~420°C에서 plastic range에 속하는 역청탄은 caking 특성을 가지며 이 caking 특성은 유동층 반응기에서 원활한 가스화 반응을 일으키기 위하여 제거되어야만 한다.

석탄 전처리과정의 최적조건 즉, volatile 물질의 무게손실을 줄이고 최소의 caking 특성을 가지는 조건을 찾기 위하여 조업온도(330~440°C), 체류시간(10~30 분) 및 산소/석탄비율(0.08, 0.16, 0.24) 변화시켜서 실험을 행하였다.

Caking 특성은 "Free Swelling Index" 방법으로 결정하였다. 본 실험에서 전처리과정의 최적조건은 산소/석탄비가 0.08이고 440°C에서의 체류시간이 10분일 때임을 알 수 있었다.

석탄전처리 후 석탄의 volatile성분의 19 wt% 감소를 보였다. 석탄 기화공정에서 CO/CO<sub>2</sub> 및 (CO + H<sub>2</sub>)의 양은 유동층 온도 상승에 따라 증가함을 알 수 있었다.

### ABSTRACT

Coal pretreatment and gasification are studied in a 3 inch diameter fluidized bed at atmospheric pressure.

\* High Temperature Process Laboratory, KIST (한국과학기술연구소)

\*\* Korea Energy Research Institute (종합에너지연구소)

Bituminous rank coal, which appears by heating coal up to plastic range ( $370\sim 420^{\circ}\text{C}$ ), has a caking characteristic which has to be removed for use in fluidized bed reactors.

In order to find optimum conditions of pretreatment, i.e., minimum weight loss or volatile matter and minimum caking property, operating conditions such as temperature ( $330\sim 340^{\circ}\text{C}$ ), residence time (10~30 minutes), and oxygen to coal ratio (0.08, 0.16, 0.24) have been varied. Caking property is determined by Free Swelling Index method.

The optimum operating conditions have been found from the pretreatment experiments such that the oxygen to coal ratio is 0.08 and residence time is 10 minutes at temperature of  $440^{\circ}\text{C}$ .

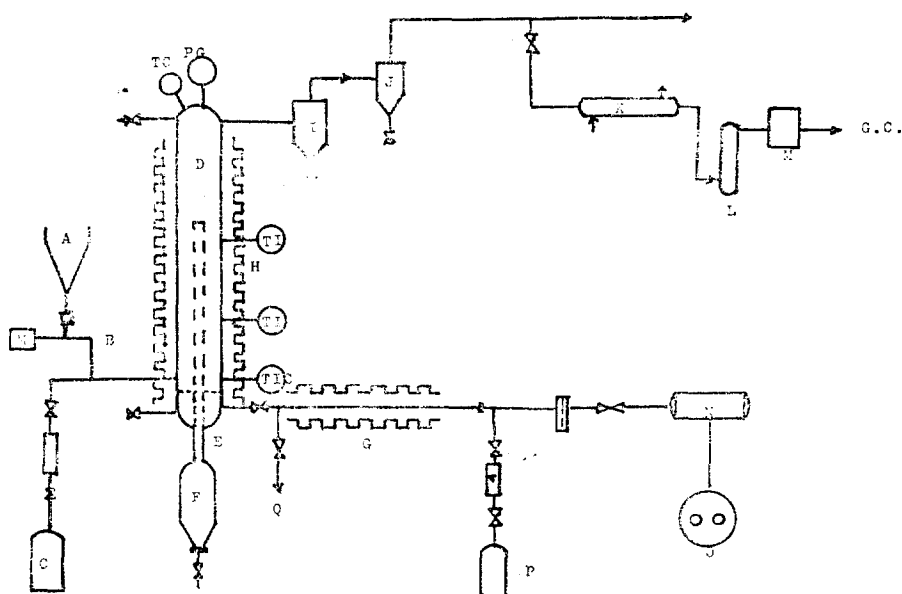
Weight loss of coal by the pretreatment is 19 percent of its inherent volatile matter contents. The ratio of carbon monoxide to carbon dioxide and the sum of carbon monoxide and hydrogen produced by coal gasification increase with bed temperature.

## 1. 서 론

석유와 천연가스등 기존 에너지원의 고갈로 인해 대체에너지 개발의 중요성이 점차 증가됨

에 따라 가장 구체적이고 효과적인 에너지원으로 석탄자원의 활용방안이 강구되고 있다.

석탄을 직접 연소시키는 재래의 방법은 사용상의 불편과 아울러 심각한 대기 오염을 유발하므로 탈황공정의 개발과 아울러 편의성이 높은



A; Hopper, B; Screw Feeder, C; Nitrogen Cylinder, D; Reactor, E; Overflow Pipe  
F; Receiver, G; Preheater, H; Heater, I, J; Cyclone, K; Water Cooler, L; Drier( $\text{CaCl}_2$ ),  
M; Wet Test Meter, N; Surge Tank, O; Steam Generator P; Oxygen Cylinder, Q; Vent Line

Fig. 1. Equipment for Coal Pretreatment and Gasification

Table 1. 시료분석결과치

공업분석 *		
수 분	0.81	wt%
휘 발 분	26.63	
고정 탄소	62.47	
회 분	10.09	
회분분석 *		
SiO <sub>2</sub>	54.07	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35.15	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.07	
CaO	1.41	
SO <sub>3</sub>	0.82	
FFree Swelling Index	4	
입자분석		
30/50mesh	46%	
50/80 "	27 "	
80/100 "	27 "	

\* 포항종합제철 기술연구소 분석치

에너지로의 변환공정으로서 유동층을 이용한 가스화에 많은 연구 개발이 진행되고 있다.

유동층 가스화 반응기는 Winkler 공정<sup>1)</sup>에서 최초로 적용되었으며 온도 및 조성분포가 비교적 균일하여 제어가 용이하며 Dolomite or limestone를 첨가하여 대기오염을 유발하는 유황을 제거할 수 있는 장점이 있다.

그러나 석탄의 점결성에 의한 조업방해와 유동층에서 일어나는 기체 및 고체의 운동현상을 정확히 설명해주는 모델이 개발되지 않고 있어 scale-up의 어려움이 있으므로 많은 연구를 필요로 하고 있다.

본고에서는 상압 유동층을 이용하여 역청탄(Bituminous Coal)의 점결성을 제거하는 전처리 공정과 여기서 생성된 char를 가스화했을 때 조업상의 제반 문제점들을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 1. 시 료

본 실험에서 원료로 사용한 석탄은 호주산(Wollen Dilly)으로서 ASTM(D388~66) 분류

방법에 의하면 medium volatile Bituminous (mvb)에 속한다.

시료의 분석 결과는 Table 1에 표시하였다.

### 2. 실험장치 및 방법

본 실험의 전처리 공정 및 가스화 공정은 동일하며 공정도는 Fig. 1에 나타내었다.

반응기는 외부에 2 kW 용량의 열선을 감았으며 알루미늄 분말을 단열재로 사용한 이중관식의 구조를 갖는다.

외피는 carbon steel로서 3 단으로 분리하여 flange로 연결하였다.

Distributor는 air box 상부에 놓여 있으며 그 가운데로 1/2인치 overflow pipe가 통하도록 하였다.

유동층내의 channeling, slugging 및 bed fluctuation을 줄이고 층내의 uniformity를 증가시키기 위해 distributor는 ceramic sintered plate를 사용하였다. 이것은 74 $\mu$ m 정도의 크기를 갖는 입자로 만들어졌으며, 약 1,350°C 까지 견딜 수 있는 내열성을 가졌다.

Table 2. 전처리 및 가스화 공정의 운전조건

가. 전처리 공정의 운전조건	
(1) Coal feed rate	1,200 gm/hr
(2) Oxygen/coal Ratio	0.08, 0.16, 0.24
(3) Coal size	30/100 mesh
(4) Fluidization medium gas	steam
(5) Coal carrier gas	nitrogen(71 cm/sec)
(6) Overflow pipe height	18~22 cm
(7) steam/coal ratio	1.08
(8) Temperature Range	330, 350, 375, 400, 420, 440°C
(9) Residence time	10, 20, 30 min
나. 가스화 공정의 운전조건	
(1) Coal feed rate	1,299 gm/hr
(2) Coal size	30/100 mesh
(3) Fluidization medium gas	steam+oxygen
(4) char carrier gas	nitrogen(71 cm/sec)
(5) steam/coal ratio	1.08
(6) Temperature range	660~900°C

반응기에는 모두 4 곳에 열전대를 꽂아 온도 분포를 알아볼 수 있도록 하였다.

반응기의 온도가 원하는 만큼 올라가면 screw feeder 및 pneumatic conveying system 을 작동시켜 석탄을 장입한다. 이와 동시에 일정한 양의 수증기와 산소를 불어 넣어 유동화시킨다. 이리하여 일정한 양의 석탄이 반응기내에 차게 되면 overflow pipe 를 조절하여 유동층의 높이를 조절하였다.

전처리 공정에서는 온도, 산소와 석탄의 비 및 체류시간을 바꾸어 실험하였으며 실험조건이 정상상태에 도달한 후 overflow pipe 를 통해 char 를 채취하였다. 그리고 전처리 공정에서 생성된 char 를 가스화의 원료로 사용하였다. 가스화는 산소와 석탄의 비를 조절하여 반응기의 온도를 유지시켰다.

정상상태에 도달한 후 가스 생성물의 일부를 냉각, 건조시켜 sampling bottle 에 채취하였다.

본 실험에서 행한 전처리 및 가스화 공정의 운전조건은 Table 2 에 나타내었다.

### 3. 분석 방법

전처리된 석탄의 분석은 우선 공업분석(Proximate Analysis)을 행하여 수분, 회분, 휘발분 및 고정탄소를 측정하였으며, 점결성 정도를 측정하기 위하여 Free Swelling Index(ASTM D720-67)를 측정하였다. 이때 FSI 가 1.5 이하

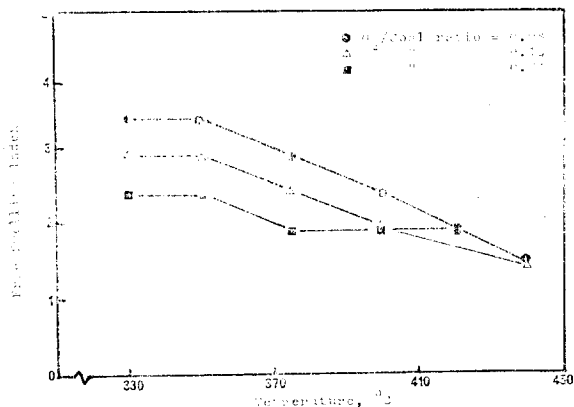


Fig. 2. Effect of Temperature on Free Swelling Index for Residence time of 10 minutes

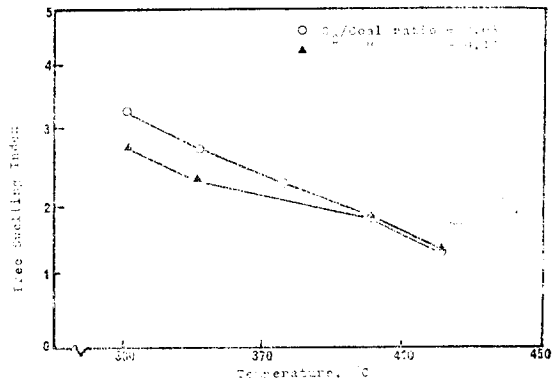


Fig. 3. Effect of temperature on Free Swelling Index for Residence time of 20 minutes

이면 caking property 가 충분히 제거되었다고 정의한다. 그리고 가스화에서 생성된 가스의 조성을 분석하기 위하여 가스크로마토 그래피(G.C.)를 사용하였으며 이때 사용된 column packing material로는 Activated Carbon, Porapak Q 및 Molecular Sieve 5A 를 사용하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 1. 전처리 결과 및 고찰

점결성이 얼마나 제거되었나를 나타내기 위해 온도가 FSI(Free Swelling Index)에 미치는 영향을 산소와 석탄의 비를 매개변수로 하여 체류시간에 따른 영향을 Fig. 2, 3 및 4 에 도시하였다.

Fig. 2 에서는 체류시간이 10 분일 때 330~440°C에 이르는 각 온도에서 산소와 석탄의 비에 따라 점결성이 어떻게 변하는가를 나타내었다.

일반적으로 산소의 함량이 커질수록 FSI 는 작아지는 경향을 보였다. 그 이유는 산소의 함량이 증가할수록 oxygen cross-linkage<sup>2~3)</sup>가 잘 형성되어 안정된 구조를 갖는다고 생각되기 때문이다.

420°C 이상의 온도에서는 산소의 양의 증가는 FSI 에 별로 영향을 미치는 것 같지는 않았다.

FSI 가 1.5 이하일 때를 점결성이 충분히 제

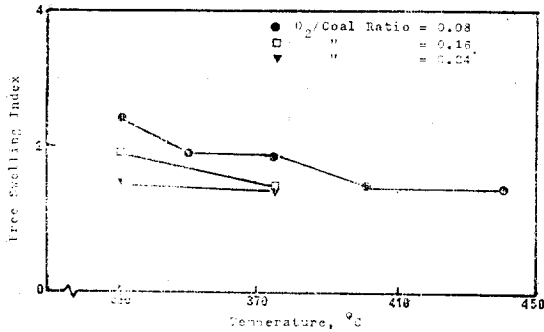


Fig. 4. Effect of Temperature on Free Swelling Index for Residence Time of 30 minutes

거되었다<sup>10~11)</sup>는 점을 고려하면 440°C에서는 산소와 석탄의 비가 0.08, 0.16 및 0.24인 경우 모두 점결성이 완전히 제거되었음을 보여준다.

Fig. 3은 체류시간이 20분일때의 경우를 도시한 것으로서 420°C에서 FSI가 1.5를 나타내었으며 여기서도 400°C 이상에서는 산소량의 증가는 FSI에 별 영향을 미치지 않는다는 결과를 보여준다.

체류시간이 30분일때의 경우가 Fig. 4에 도시되어 있다. Fig. 2~4에 나타난 결과에서 체류시간의 영향을 보면 체류시간이 커질수록 온도가 높아질수록, FSI 값이 작아지는 경향을 알 수 있다.

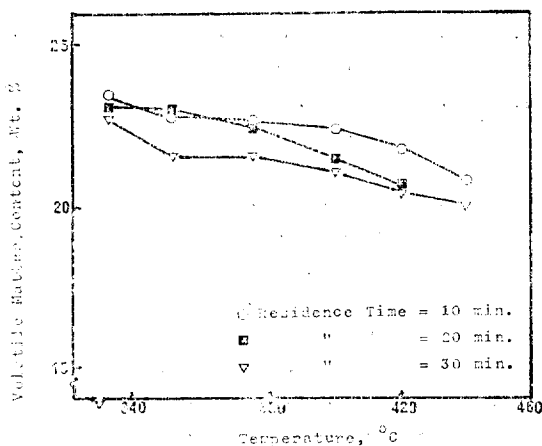


Fig. 5. Effect of Temperature on Volatile Matter Content for O<sub>2</sub>/Coal = 0.08

산소와 석탄의 비가 0.24일 경우에는 비교적 온도가 낮은 330°C에서도 FSI가 1.5이하로 됨을 보였다.

따라서 산소와 석탄의 비가 0.24보다 큰 경우에는 온도가 330°C 이하가 되더라도 체류시간을 30분 이상 충분히 크게하면 점결성이 제거된다는 것을 예상할 수 있으며 체류시간이 변하더라도 온도가 400°C 이상이면 산소량의 증가는 점결성에 큰 영향을 끼치지 않는다는 실험 결과를 얻었다. 이것은 Oxygen cross-linkage 형성이 400°C 정도이면, 산소의 존재하에서 충분히 일어나 포면을 안정되게 해주므로 그 이상의 산소를 집어넣어도 더 이상 Crosslinkage 형성이 안되는 것으로 볼 수 있다. 그러나 온도를 높이면 Cross-linkage에 재배열이 일어나서 더욱 안정된 구조를 갖게 된다고 본다. 그러므로 400°C 이상에서는 산소의 양을 늘리는 것보다 온도를 올려주는 것이 보다 효과가 있다는 것을 알 수 있었다. 그리고 산소와 석탄의 비가 0.08일때 체류시간의 변화에 따라 char 중의 휘

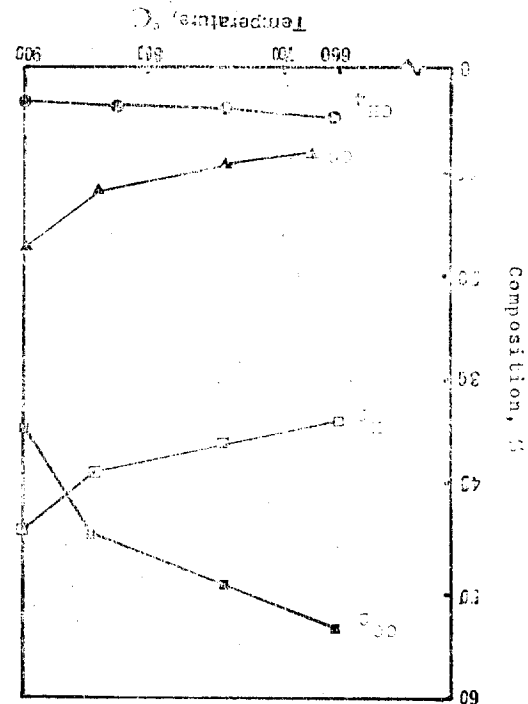


Fig. 6. Effect of Temperature on Product Gas in Coal Gasification. (N<sub>2</sub>-free, Dry basis)

발성분이 어떻게 변화하는가를 Fig. 5에 도시하였다.

체류시간이 길어질수록, 같은 온도에 대해서 휘발분의 손실이 커짐을 알 수 있었다.

전 처리된 char는 휘발분을 약 20%정도 함유하는데 반해 원료탄의 휘발분이 26.63%임을 감안하면 전체 휘발분중 약 19%가 손실되었음을 알 수 있었다. 따라서 점결성이 있는 석탄으로 가스화를 할 경우 이 휘발분의 손실을 최소로 할 수 있는 system에 대한 연구가 필요할 것이다.

## 2. 가스화 공정의 결과 및 고찰

전 처리된 석탄을 가스화시킬 때 온도가 생성 가스의 조성에 미치는 영향을 Fig. 6에 나타내었다.

가스화 온도가 상승함에 따라 ( $\text{CO} + \text{H}_2$ )의 양이 증가됨을 알 수 있었으며 메탄의 양은 극히 적어 대체 천연가스로 만들기 위해서는 메탄화가 필요함을 알 수 있었다.

일산화탄소와 이산화탄소의 비는 Arthur<sup>11)</sup>가 제시한 바와 같이 온도가 상승함에 따라서 증가하는 경향을 나타내었다.

$$\text{CO}/\text{CO}_2 = Ae^{-E/RT}$$

여기서  $E$ 는 Activation energy이며  $R$ 은 gas constant이다.

본 실험의 범위에서는  $900^\circ\text{C}$ 일 때 ( $\text{CO} + \text{H}_2$ )의 양이 가장 많은 결과를 얻었다.

## 4. 결 론

1. 전처리 실험결과 호주산 준 강점탄의 경우에 본 실험변수의 범위에서는 온도가  $440^\circ\text{C}$ , 산소와 석탄의 비가 0.08, 체류시간이 10분 일때의 조업조건이 가장 적합함을 알 수 있었다.

이 조건에서는 Free Swelling Index가 1.5이하로서 점결성이 완전히 제거되며, 산소 소모량 및 체류시간이 본 실험변수 중에서는 가장 작아 반응기 크기가 작아도 된다는 경제적 잇점이 있다.

2. 전처리 과정에서  $400^\circ\text{C}$  이상일때는 산소와 석탄의 비가 Free Swelling Index에 미치는 영향은 무시할 정도임을 알아내었다. 이것은 Oxygen cross-linkage가 이 온도에서는 충분히 생겨 비교적 화학적으로 안정하다는 것을 보여준다고 믿어준다.

3. 전처리 과정에서의 weight loss는 주로 휘발분이며, 원료탄중에 함유된 휘발분중 약 19% 정도가 손실되었다.

4. 가스화 공정에서는 온도가 상승할수록 일산화탄소와 이산화탄소의 비는 점차 증가하였으며 일산화탄소와 수소를 합한 양도 증가하였다.

본 실험변수에서는  $900^\circ\text{C}$ 일때 수소와 이산화탄소의 함량이 가장 많은 것으로 나타났다.

## REFERENCES

1. G.E. Haddeland, SRI Report, #32A, Stanford Research Institute, (1973).
2. W. Fuch and A.G. Sandhoff, Ind. Eng. Chem., 34, (1942), 567.
3. M. Orchin, C. Golumibic, J.E. Anderson and H.H. Storch, U.S. Bur. Mines Bull., No. 505, (1951).
4. O.B. Orechkin, Chem. Abstr., 50, (1956), 7425.
5. B.S. Ignasiak, A.J. Szladon and D.S. Montgomery, Fuel, 53, (1974), 12.
6. H.M. Wachowska, B.N. Nandi and D.S. Montgomery, Fuel, 53, (1974), 212.
7. A.Y. Kam, A.N. Hixon and D.D. Perimutter, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 15, (1976), 416.
8. M.A. Colaluca, M.A. Paisley and K. Mahajan, Chem. Eng. Prog., 75, (1979), 33.
9. S.J. Gasior, A.J. Forney and J.F. Field, Ind. Eng. Chem. Prod. Research and Devl., 3, (1964), 48.
10. A.J. Forney, R.F. Kenny, S.J. Gasior and J.F. Field, Ind. Eng. Chem. Prod. Research and Devel., 3, (1964), 48.
11. J.R. Arthur, Trans. Fraday Soc., 47, (1951), 164.