

상압유동층을 이용한 석탄의 가스화

김명준* · 유호일** · 이원국

한국과학기술원 화학공학과

(1982년 8월 12일 접수)

Coal Gasification in a Fluidized Bed at Atmospheric Pressure

Myung-Jun Kim, Ho-Il Ryu and Won-Kook Lee

Department of Chemical Engineering,

The Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul 131, Korea

(Received; August 12, 1982)

요 약

크기 30—100 mesh의 호주산 준강점탄(medium-volatile bituminous coal)을 유동입자로 사용한 직경 7.6 cm의 상압유동층 반응기에서 석탄의 전 처리와 가스화 반응에 관하여 연구하였다. 석탄의 응집성질을 제거하기 위한 전 처리실험의 조업 조건은 반응기 온도에 따른 FSI (Free Swelling Index) 변화를 고려하여 최적 조업조건을 설정한 다음, 이 최적 조건하에서 연속적으로 전처리를 행하여 가스화 공정의 원료인 char를 생산하였다. 가스화 공정은 공기와 수증기를 가스화제로 사용한 저열량 가스화 공정으로서, 반응온도(600—980°C)와 가스화 매체의 유속(공기: 15—20 cm³/cm²sec, 수증기: 1—4 cm³/cm²sec)이 생성가스 조성에 미치는 영향을 실험적으로 조사했으며, 가스화 반응목적 생성물인 CO, H₂, CH₄의 성분합과 CO와 H₂의 몰비 등을 고려하여, 가스화 공정의 최적 조업조건을 제시하였다. 이때의 최적 조업온도는 960°C이었다.

ABSTRACT

Coal pretreatment and gasification were studied in a 7.6cm-diameter fluidized bed at atmospheric pressure with Australian medium-volatile Bituminous coal in the range of 30—100 mesh. The optimum operating conditions of pretreatment to remove caking property were obtained by considering the effect of reactor temperature on FSI changes, then chars as feeding materials of gasification were continuously produced under the optimum operating conditions of pretreatment. By using low-BTU gasification with gasifier-mediums of air and steam, the effects of reactor temperature (600—980°C) and gasifier-medium flow rate (air: 15—20 cm³/

* 한국화학연구소

** 호남정유주식회사

cm²sec, steam: 1—4 cm³/cm²sec) on product gas composition were experimentally investigated, and then the optimum operating conditions of gasification were determined by considering the summation of combustible gases CO, H₂, CH₄ and the mole ratio of CO/H₂. The optimum operating temperature was found to be 960°C in the operating ranges of this experiment.

1. 서 론

석탄을 연료 가스로 전환하여 사용하려는 시도는 1907년 이후로 계속되어져 왔으며, 1973년의 oil crisis 이후 석유에 비해 매우 풍부한 매장량을 갖고 있는 석탄을 주 에너지원으로 활용하고자 하는 본격적인 시도가 행하여지고 있음은 잘 알려진 사실이다.^{1,2,3,4)}

가스화는 석탄에 수소를 첨가하는 공정(total gasification)과 석탄 속에 포함된 수소 성분비가 높은 휘발분(volatil matter)만을 가스화, 분리하는 공정(pyrolysis)으로 나누어지며, total gasification 공정 중에 항상 열분해반응(pyrolysis)이 수반된다. 또한, total gasification은 수소 첨가방식에 따라 다음과 같이 분류된다.

- (1) Indirect hydrogenation(간접수소 첨가)
- (2) Direct hydrogenation(hydrogasification)
- (3) Catalytic hydrogenation(catalytic gasification)

본 연구에서 채택한 공정은 간접 수소 첨가공정인 Winkler 공정이다. 이 공정은 많은 양의 산소 소비와 비말동반(entrainment)으로 인한 탄소분의 손실(20 wt%), 60% 정도의 carbon conversion, 회분(ash)의 소결(sintering) 현상으로 인한 고온(1000°C 이상)에서의 어려운 조업 등으로 인해 현재 많이 사용되고 있지는 않으나, 석탄의 가스화 공정에 대한 시도가 전무한 우리나라의 실정에서, 이 공정을 이용할 경우, 반응기 내의 온도와 조성을 균일하게 할 수 있고 온도 조절이 용이할 뿐만 아니라, 연속 조작이 가능하고, 또 기상과 고체상 간의 접촉이 좋고, shut down이 용이하다는 등의 많은 잇점을 얻을 수 있다.

Table 1. The principal reactions of gasification

* Pyrolysis
$C(+ \text{volatile matter}) \longrightarrow C^*(\text{char}) + CH_4 + \text{Heat}$
* Gasification
• Hydrogasification
$C^* + 2 H_2 \longrightarrow CH_4 (-17890 \text{ Kcal/Kgmole})$
• Steam gasification
$C^* + H_2O \longrightarrow CO + H_2 (+1900 \text{ Kcal/Kgmole})$
• Water-gas shift conversion
$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2 (-11200 \text{ Kcal/Kgmole})$
$C^* + CO_2 \longrightarrow 2 CO (+41200 \text{ Kcal/Kgmole})$
* Combustion
$C + O_2 \longrightarrow CO_2 (-9400 \text{ Kcal/Kgmole})$
$C + 1/2 O_2 \longrightarrow CQ (-26400 \text{ Kcal/Kgmol})$

2. 석탄의 전처리와 가스화

2-1. 석탄의 성질과 전처리

석탄은 그 구조가 매우 복잡한 탄화수소 화합물로서, 수소와 탄소의 원자비가 0.6—1.0 정도이며, 가열됨에 따라 탄소가 주성분인 solid residue와 응축할 수 있는 증기(condensable vapor), 그리고 가스성분으로 분리되어지는 화학적 변화를 갖는다. 일반적으로 휘발분이 20—36 wt% 범위의 석탄의 경우, 가열됨에 따라 분해반응(active decomposition)이 일어나기 전에 plastic 성질을 갖게 되어, 근처의 석탄입자가 반응기 벽등에 강하게 엉겨붙게 되는데, 이 현상을 caking이라 한다. 이러한 성질을 제한하는 것을 전처리(dretreatment)라 하는데, 이는 유동층이나 자유낙하층(free falling bed)에서 석탄을 공기나 산소에 의해 부분 산화시킴으로써 엉겨붙는 성질을 방지하는 것이다. 석탄의 전처리 과정에서 산화반응 속도에 영향을 주는 인자로서는 물질전달 속도, 입자 표면의 구조, 산소의 분압, 온도 등을 들 수가 있다.^{1,5)}

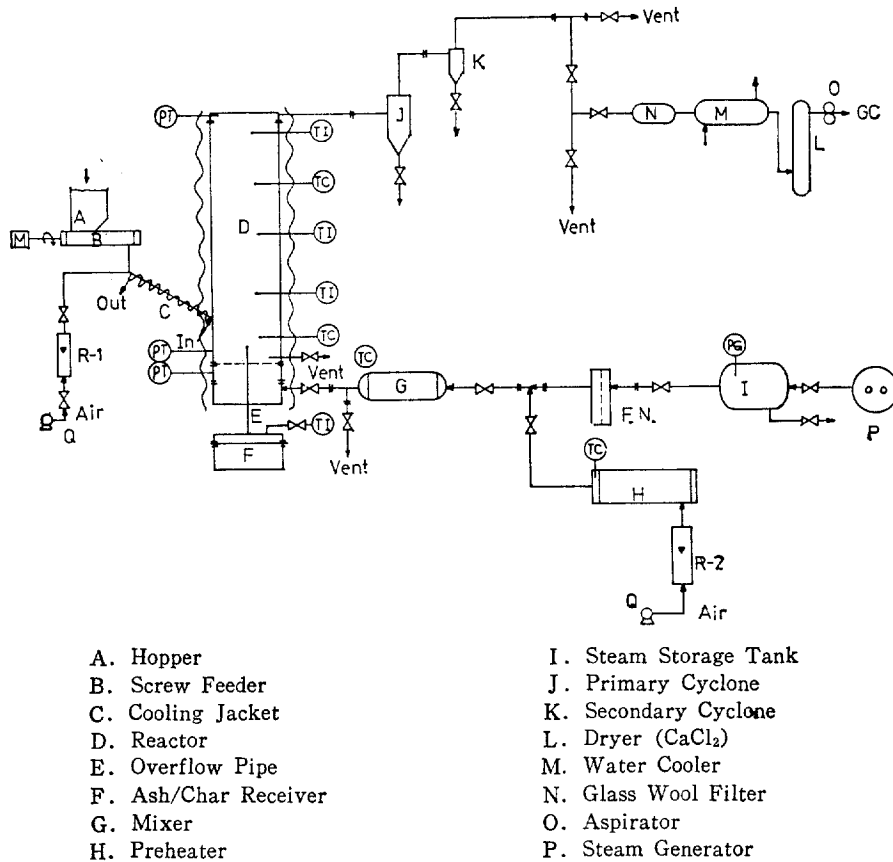


Fig 1. The Overall Processes of Coal Gasification

2-2. 석탄의 가스화 반응

석탄가스화 반응의 목적은 석탄 속의 탄소 성분, 온도와 압력, 그리고 공기 또는 산소와 수증기 등의 조건들을 잘 조절함으로써 CO₂, H₂S 등의 가스 불순물의 생성을 억제하고, 필요로 하는 CO와 CH₄, H₂ 가스로 전환하는 것이다. 일단 전처리된 석탄이 반응기에 장입되면, 590—820°C 사이의 온도 범위에서 열분해반응에 의하여 메탄을 비롯한 탄화수소 화합물을 휘발하고, 반응성이 높은 char(activated carbon residue)로 된다. 그리하여 반응성이 높은 char의 일부는 가스화 반응에 의하여 CO, H₂, CH₄ 등으로 변환되며, 나머지는 산소와 반응하여 가스화에 필요한 열을 공급하게 된다. 이 가스화에 필요한 열은 주로 steam gasification 반응 때문이

다. Gasification의 주요 반응은 Table 1과 같다.

3. 실험장치 및 방법

본 실험의 전처리 및 가스화 공정의 장치는 동일하며, 그 공정도를 Fig. 1에 도시하였다.

반응기 재질은 유독성 가스로 인한 부식에 강하고, 고온에 대한 내열 효과가 높은 직경 7.6 cm, Schedule No. 40, 높이 1.4 m의 stainless steel 304를 사용하였고, gas distributor는 유동층 내의 편류(channelling)와 층요동(bed fluctuation)을 줄이고, 유동층의 균일한 분포를 얻기 위하여 두께 1.5 cm, 직경 9 cm의 ceramic sintered plate를 사용하였다. 반응기에는 5개의 열전대를 설치하여 온도 분포를 알 수 있도

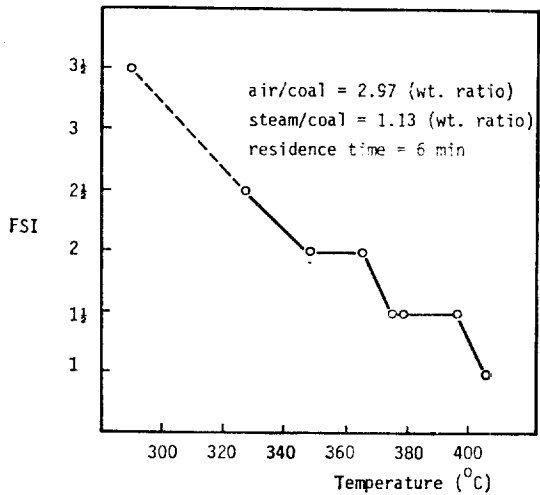
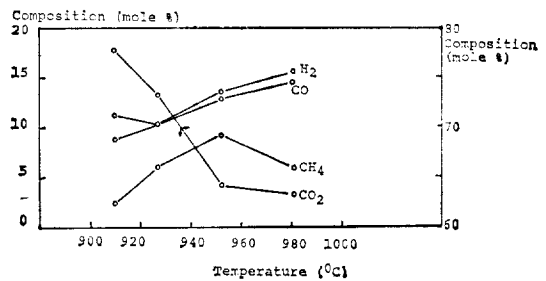
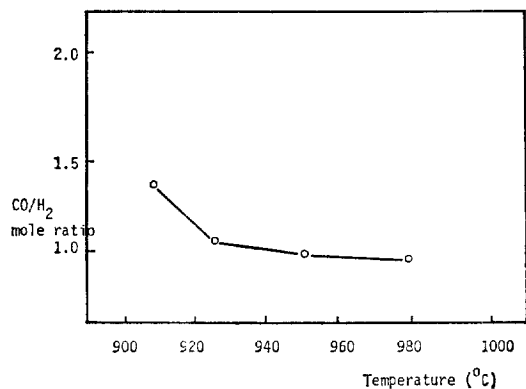
Table 2. Operating Conditions of Pretreatment and Gasification

A. The operating conditions of pretreatment	
1. coal feed rate	27.2 gr/cm ² hr
2. air/coal wt. ratio	2.97
3. coal mesh size	30/100 mesh
4. fluidization medium gas	air+steam
5. coal carrier gas	air
6. overflow pipe height (diameter; 1.27 cm)	12 cm
7. steam/coal wt. ratio	1.13
8. operating temperature	378°C
9. average coal size(diameter)	0.385 mm
10. residence time	6 min
B. The operating conditions of gasification	
1. char feed rate	27.2 gr/cm ² hr
2. char mesh size	30/100 mesh
3. fluidization medium gas	air+steam
4. air flow rate	15—20 cm ³ /cm ² sec
5. steam flow rate	1—4 cm ³ /cm ² sec
6. char carrier gas	air
7. overflow pipe height (diameter; 1.27 cm)	10 cm
8. operating temperature	600—1000°C
9. average char size(diameter)	0.425 mm
10. operating time	5—6 hrs

Table 3. Properties of Raw coal

Source of coal	Australia, Wollen Dilly	
Proximate Analysis	Moisture	1.76 wt%
	Volatile matter	20.05
	Ash	5.82
	Fixed carbon	67.37
Free Swelling Index	3 $\frac{1}{2}$	
Average particle size:	fresh coal	0.385 mm
	char	0.425 mm
Approximate heating value	7,900 Kcal/kg	

록 하였고, 정확한 반응기 내의 온도를 알기 위하여, overflow pipe 속으로 긴 thermowell을 가진 열전대를 설치하여, 반응기내의 온도를 측정하였다. 반응기의 온도 가열방법은 반응기 외벽에 감겨진 열선에 의한 간접가열법을 이용하였고, 단열재로 열의 손실을 방지하였다. 또한,

**Fig. 2.** Effect of Temperature on FSI**Fig. 3.** Effect of Temperature on Gas Composition (Fluidizing Gas Velocity; 15.3 cm³/cm² sec)**Fig. 4.** Effect of Temperature on CO/H₂ mole Ratio. (Superficial Fluidizing Gas Velocity; 15.3 cm³/cm²sec)

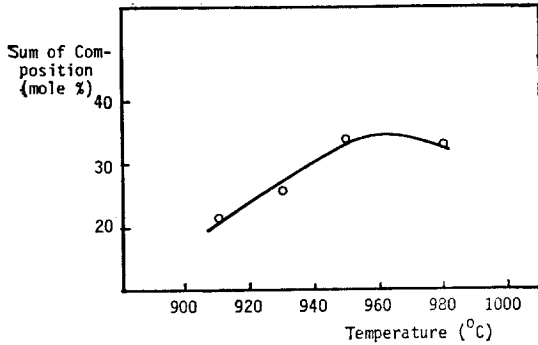


Fig. 5. Effect of Temperature on Sum of Combustible Gas Composition (Superficial Fluidizing Gas Velocity $15.3 \text{ cm}^3/\text{cm}^2\text{sec}$)

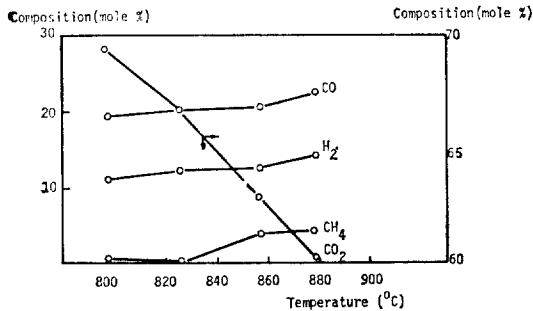


Fig. 6. Effect of Temperature on Gas Composition (Fluidizing Gas Velocity; $16.4 \text{ cm}^3/\text{cm}^2\text{sec}$)

orifice meter 로 수증기 유량을 측정하였고, 두 개의 예열기를 설치하여 온도 조절을 용이하게 하였다. 생성 가스의 분석은 gas chromatograph (packing material; silica gel과 molecular sieve 5 A 와 13 X의 혼합물)에 의하였다.

실험 방법은 우선 공기와 수증기의 혼합 가스를 예열기를 거쳐 $320-400^\circ\text{C}$ 의 온도로 반응기 내로 공급하고, 외벽의 열선을 이용하여 석탄의 연소 온도에 이르게 한 다음 char를 반응기로 공급(screw feeding)시켜 정상 상태의 실험 온도에서 실험을 행하였다. 반응에 의하여 생성된 가스는 싸이클론을 통하여 분진이나 입자들을 포집하고 여과기, 냉각기, 건조기를 거쳐 G.C.로 분석하게 된다. 본 실험의 조업 조건과 사용된 시료의 성상을 Table 2와 Table 3에 나타내었다.

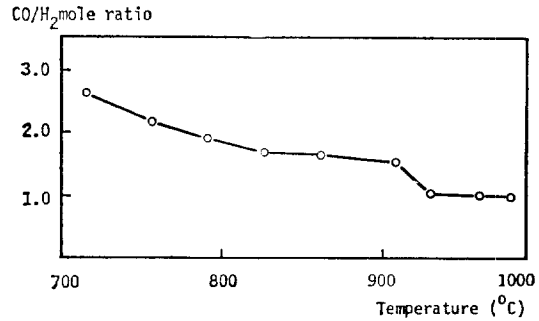


Fig. 7. Effect of Temperature on CO/H₂ mole Ratio in Overall Experimental Range

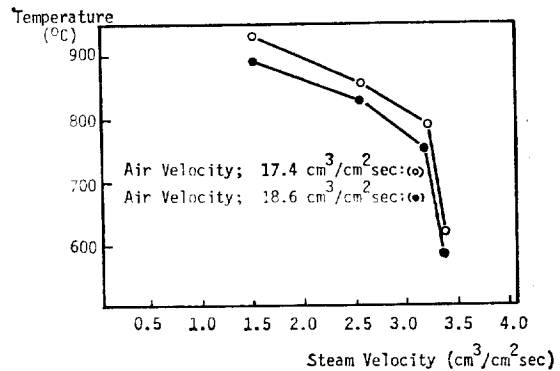


Fig. 8. Effect of Steam Velocity on Temperature

4. 결과 및 고찰

4-1. 전처리의 결과 및 고찰

과거에 행하여진 전처리 실험⁵⁾의 결과를 기준하는 외에 온도에 따른 FSI(Free Swelling Index)의 변화와 온도가 공업 분석치에 미친 영향 등을 고려하여 최적조건을 설정하고, 이 최적 조건하에서 가스화공정의 원료인 char를 연속적으로 생산하였다. 일반적으로 전처리가 연소 온도보다 낮은 온도에서 행하여질 경우, 주로 공기량에 의해서 char의 조성비가 크게 영향을 받는데, 본 실험의 경우, 공기량을 고정시켜 전처리를 행하였기에, 공업 분석 결과 각 조성이 온도에 따라 특이할 만한 변화는 없었다. 온도가 FSI에 미치는 영향을 Fig. 2에 도시하였는데, 온도가 증가할수록 caking 성질이 적어져서 FSI가 작아지는 경향을 쉽게 알 수 있

었다.

FSI가 $1\frac{1}{2}$ 이하인 경우 caking 성질이 충분히 제거되었다고 할 수 있으므로, 378°C 를 최적 조업온도로 설정하여 전처리를 행하였다. 이 char로 가스화 반응을 진행하였을 경우 파이프가 막히는 등의 caking 성질로 인한 문제가 전혀 나타나지 않았다.

4-2. 가스화 공정의 결과 및 고찰

가. 온도가 생성가스 조성에 미치는 영향

가스화 반응이 상당히 활발히 일어난 온도 범

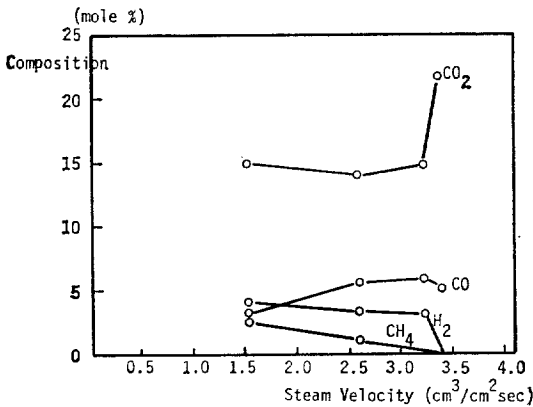


Fig. 9. Effect of Steam Velocity on Gas Composition (Superficial Fluidizing Air Velocity; $18.6 \text{ cm}^3/\text{cm}^2\text{sec}$)

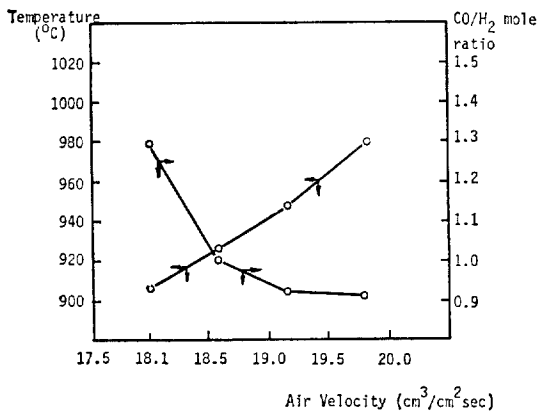


Fig. 10. Effect of Air Velocity on Temperature and on CO/H_2 mole Ratio (Superficial Fluidizing Steam Velocity; $1.5 \text{ cm}^3/\text{cm}^2\text{sec}$)

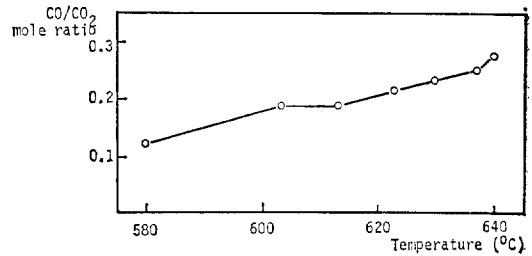


Fig. 11. Effect of Bed Temperature on CO/CO_2 mole Ratio at Combustion Zone (Superficial Fluidizing Gas Velocity; $18.1 \text{ cm}^3/\text{cm}^2\text{sec}$)

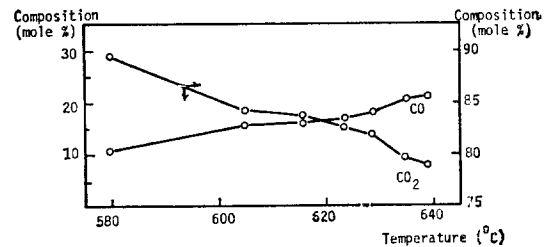


Fig. 12. Effect of Temperature on Composition at Combustion Zone (Superficial Fluidizing Gas Velocity; $18.1 \text{ cm}^3/\text{cm}^2\text{sec}$)

위 ($910\text{--}980^{\circ}\text{C}$)에서 반응온도가 생성가스 조성 %와 CO/H_2 mole 비에 미치는 영향을 Fig. 3과 Fig. 4에 도시하였다.

생성가스 중 CO , H_2 , CH_4 는 온도가 증가함에 따라 증가추세를 보였고, CO_2 만이 현저한 감소추세를 보였다. CO/H_2 mole 비는 반응온도가 증가함에 따라 점차적으로 감소되어, 실험범위의 최고 온도인 980°C 에서는 0.9로 나타났다. 가스화 반응의 최적 반응조건을 결정하기 위해 반응 온도가 CO/H_2 mole 비에 미치는 영향 (Fig. 4)과, 반응 온도가 가연성가스의 조성합 (sum of combustible gas composition (mole %))에 미치는 영향 (Fig. 5)을 고찰하여 보면, CO/H_2 mole 비의 경우 반응 온도가 960°C 에 이르러 0.95의 비교적 정상치를 나타냈다. 또, 가스화 반응 목적 생성물인 가연성 가스 (combustible gases) CO , H_2 , CH_4 의 조성합은 반응 온도가 증가되면서, 960°C 에 이르러 35 mole %의 최대 값을 보였다. 이를 고려할 때, 본 실험 조업조

전하에서의 최적 반응온도는 960°C 임을 알 수 있었다.

$800\text{--}900^{\circ}\text{C}$ 사이의 온도 범위에서 온도가 생성가스의 조성에 미치는 영향을 Fig. 6에 나타냈는데, 이 경우도 앞의 Fig. 3과 같은 경향을 보임을 쉽게 알 수 있었고, $700\text{--}800^{\circ}\text{C}$ 의 온도 구간에서도 같은 경향을 보였다. Fig. 7은 가스화반응 생성 가스가 검출된 $700\text{--}980^{\circ}\text{C}$ 의 전 온도 범위에서 반응 온도가 CO/H_2 mole 비에 미치는 영향을 도시한 것인데, 온도 증가에 따라 뚜렷한 감소 추세를 보였다. 그러나, 이 CO/H_2 mole 비의 값은 현재 가동중인 같은 공정의 CO/H_2 mole 비 $0.7\text{--}0.8$ 보다 더 높은 값을 보이는데, 이는 가동중인 공정의 산소 대신 공기를 사용했기 때문에, 공기 중의 질소가 생성 가스를 희석시켰을 뿐 아니라 반응에 쓰이는 열의 일부를 빼앗은 탓으로 여겨진다.

나. 공기와 수증기유량이 온도에 미치는 영향
반응 온도를 조절하는 효과적인 방법을 찾기 위하여 고정된 공기유속에서 수증기유량이 온도에 미치는 영향과 고정된 수증기 유속에 공기유량이 온도에 미치는 영향을 Fig. 8, 9와 Fig. 10에 각각 도시하였다. 나타난 결과에 의하면 같은 온도 범위의 조절을 위하여 수증기 유량을 변화시키는 것이 공기의 경우보다 효과적임을 알 수 있었다. 즉, 온도조절을 하기 위해서는 첨가되는 수증기 유량을 조정하는 것이 효과적임을 알 수 있었다.

다. 연소 구간에서의 CO/CO_2 비

가스화 반응의 생성가스 중 H_2 , CH_4 를 전혀 검출할 수 없었던 연소 반응만의 실험조건 범위에서 반응기 온도가 CO/CO_2 mole 비와 생성 가스조성 %에 미치는 영향을 Fig. 11, 12에 도시하였다. 온도가 증가함에 따라 CO_2 는 감소하고, CO 는 증가하였는데, 이는 char의 연소반응 속도에 관한 실험식들의 경향과 잘 일치함을 알 수 있었다.^{7, 31}

5. 결론 및 건의 사항

본 연구에서 얻어진 결과들을 요약하면 다음과 같다.

(1) 실험 범위하에서 양질의 생성가스를 얻은 최적 조업조건은 아래와 같았다.

온도 : 960°C , char 공급속도 : $27.2 \text{ gr}/\text{cm}^2\text{hr}$
유동화 가스 공탑속도 : $15.3 \text{ cm}^3/\text{cm}^2\text{sec}$
(스팀속도 $1.5 +$ 공기속도 $13.8 \text{ cm}^3/\text{cm}^2\text{sec}$)

(2) 생성 가스 중에서 H_2/CO mole 비와 CO/CO_2 mole 비는 반응온도가 증가함에 따라서 증가하였다.

(3) 가스화 반응이 비교적 활발히 일어나기 시작한 조업 조건은 아래와 같았다.

온도 : $830\text{--}960^{\circ}\text{C}$, char 공급속도 : $27.2 \text{ gr}/\text{cm}^2\text{hr}$
유동화 가스 공탑속도 : $16.4 \text{ cm}^3/\text{cm}^2\text{sec}$
(스팀속도 $2.6 +$ 공기속도 $13.8 \text{ cm}^3/\text{cm}^2\text{sec}$)

(4) 반응 온도를 조절하기 위해서는 스팀유량을 조정하는 것이 가장 효과적이다.

(5) 전처리는 FSI가 $1 \frac{1}{2}$ 이하로서 휘발분의 손실이 적은 온도에서 행하는 것이 바람직함을 고려할 때, 본 실험에서의 최적 조업 온도는 378°C 이었다.

(6) 본 연구결과는 우리 나라에서 에너지원의 다변화의 한 방편으로 석탄의 가스화를 이용할 경우, 공정의 대형화에 필요한 기초 자료로서 직접 활용될 수 있는 것으로 기대되며, 실제 공정 채택시의 조업 온도로 960°C 를 제시한다.

감 사

본 연구는 1981년도 산학협동재단 학술연구비의 지원을 받아 이루어진 것이다. 연구를 지원하여 주신 재단 당국에 감사사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. Haddeland, G.E., SRI Report #32A, Stanford Research Institute (1973).
2. Pett, G.J., and G.R. Millward, "Coal and Modern Coal Processing," Academic Press, London (1979).
3. Hoffman, E.J. "Coal Conversion," The Engergan Company, Laramie, Wyoming (1978).
4. Pelofsky, A.H. "Synthetic Fuels Processing," Marcel Dekker, New York (1977).
5. J.W. Kim and H.W. Lee, J. Korean Inst. Chem. Engr., **18**(1980), 489.
6. Annual Books of ASTM Standards Part 26, D720-67, American Society for Testing and Materials (1975).
7. M.A. Field, D.W. Gill, B.B. Morgen and P.G.W. Hawksely, BCURA, Leatherhead (1967).
8. J.R. Arthur, Trans. Faraday Soci., **47** (1951), 165.