

상압 유동층에서의 석탄가스화

윤왕래* · 이흥우 · 김종원 · 이원국

한국과학기술원 화공과

*한국동력자원 연구소

(1985년 12월 30일 접수, 1986년 4월 7일 채택)

Coal Gasification in an Atmospheric Fluidized Bed

Wang-Lai Yoon*, Heung-Woo Lee, Jong-Won Kim and Won-Kook Lee

Department of Chemical Engineering

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

**Korea Institute of Energy & Resources, Daejeon, Korea*

(Received 30 December 1985; accepted 7 April 1986)

요 약

3 인치 상압 유동층에서 공기유량, 수증기유량 및 반응온도가 석탄가스화 생성물에 미치는 영향을 고찰하였다. 생성된 가스는 가스크로마토그래피로 분석하였으며, 유용한 생성물인 CO, H₂ 농도, CO/CO₂-상대비 및 석탄의 전화율과 실험변수간의 상관관계식을 구하였다.

CO와 H₂ 가스의 농도는 온도와 수증기 유량에 따라 증가하였으며, 공기유량과는 반비례하였고, CO/CO₂의 상대비는 온도에 따라 증가하였으며, 수증기 유량에는 거의 무관하였다. 또한 석탄의 전화율은 ash-free basis로 볼때 60-80% 정도의 값을 가지며, 수증기의 유량에는 거의 관련이 없었으나 공기량이나 온도의 증가에 따라 전화율도 함께 증가하였다.

Abstract—The effects of air flow rate, steam flow rate and reaction temperature on the products of coal gasification were studied in a 3-inch atmospheric fluidized bed. Produced gases were analysed by a gas chromatography, and usable products(CO, H₂), coal conversion and CO/CO₂-ratio were correlated with the experimental variables.

Concentrations of CO and H₂ in product gas increased with reaction temperature and flow rate, but decreased with air flow rate. CO/CO₂-ratio increased with reaction temperature but nearly independent of steam feed rate. Coal conversion was in the range of 60% to 80% on the ash-free basis, and it increased with air flow rate and reaction temperature but independent of steam feed rate.

1. 서 론

석유자원의 고갈을 대비하여, 석탄에너지의 활용과 변환을 비롯한 대체에너지의 개발에 많은 관심

을 기울여 왔다. 석탄을 직접 연소시키는 방법은 사용상의 불편과 더불어 심각한 대기오염을 유발시키므로 탈황공정의 개발과 아울러 편의성이 높은 석탄의 가스화에 대한 많은 연구가 진행되고 있으

며[1-4], 국내에서도 이에 관심을 갖게 되었다[5, 6].

석탄가스화 반응은 기체반응물인 수증기 및 산소(혹은 공기)와 고체반응물인 char의 상호반응에 의하여 이루어지며, 반응의 종류는 크게 나누어 연소 반응, 가스화반응, 수성가스 전이반응으로 구별된다.

대부분의 가스화 반응기는 목적생성물의 종류에 따라 상이한 운전조건에서 운용된다. 즉, 메탄의 생성수율을 높이기 위해서는 고압, 높은 수증기/탄소 비, 가능한한 낮은 온도를 요구하며, 반면 일산화탄소 및 수소의 생성수율을 높게 하기 위해서는 저압, 낮은 수증기/탄소 비, 가능한한 높은 온도를 필요로 한다[7].

본 연구에서 채택한 실험공정은 유동층을 이용한 간접수소 첨가공정인 Winkler process[8]로써, 수증기와 공기를 가스화제로 이용하므로 저열량가스를 생산하게 된다. 또한 유동층 반응기이므로 반응기 내의 온도와 조성을 일정하게 유지할 수 있고, 연속조작이 가능하며 상압에서 작동되므로 반응기의 재질 및 동력에 소요되는 비용 등을 적게 할 수 있다는 장점을 지닌다. 반면 많은 양의 탄소분의 손실과 비말동반, 낮은 석탄전화율 등의 단점도 있다. 그러나 석탄가스화에 대한 시도가 거의 없는 우리의 현실 상황에서 이 공정을 실험공정으로 선택하여 앞으로의 석탄가스화 공정개발에 대한 도움을 주고자 하였다.

2. 실험

2-1. 시료

본 실험에서 원료로 사용한 석탄은 호주산 준강점탄으로서, 그 특성은 Table 1과 같다.

2-2. 실험장치 및 방법

본 실험에서 사용한 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. Screw feeder에 의해 공급되는 석탄은 운반가스인 공기에 실려 반응기로 도입된다. 반응기는 온도조절을 위하여 2.5 KW 용량의 열선을 상하로 각기 분리하여 감았으며, 외부는 ceramic fiber로 단열시켰다. 또한 air box[8]내에서의 수증기의 응축을 막기 위하여 250 W의 heating band를 감았다. 반응기의 6 군데에 열전대를 설치하여 수

Table 1. Properties of raw coal, char and ash.

Type of coal	Medium volatile bituminous coal (Australia, Wollen Dilly)	
Proximate analysis* ¹		
Raw coal	Moisture	1.76 wt%
	Volatile matter	25.05 wt%
	Ash	5.82 wt%
Char	Fixed carbon	67.37 wt%
	Moisture	0.40 wt%
	Volatile matter	23.56 wt%
	Ash	10.89 wt%
	Fixed carbon	65.15 wt%
Ultimate analysis of raw coal		
	C	85.99 wt%
	H	5.11 wt%
	O	6.75 wt%
	N	1.78 wt%
	S	0.37 wt%
Ash analysis	SiO ₂	54.27 wt%
	Al ₂ O ₃	33.71 wt%
	Fe ₂ O ₃	4.99 wt%
	CaO	3.90 wt%
	SO ₃	1.40 wt%
Free-swelling index		
	Raw coal	3-1/2
	Char	2
Coal particle size* ²		
	Raw coal	0.15 mm
	Char	0.23 mm

*¹ From KS E3705 method

*² From log-normal probability plotting

직온도 분포를 알 수 있도록 하였으며, 각 가열부에는 온도조절이 용이하게 하고 전원상태를 알 수 있도록 온도조절기와 전류계를 부착하였다. 또한 반응기의 11곳에 압력탭을 수직방향으로 설치하여 마노메타를 통하여 반응기내의 압력강하 및 운전압력을 알아내었다. 반응기는 Schedule No. 40인 7.5cm ID (3 inch ID)의 SUS-316을 재질로 하여 제작하였으며, 기체분산판[11]은 ceramic으로 만들어진 porous plate로서, 그 가운데로 1.27 cm ID의 SUS-304의 재질로 된 일류관(over flow pipe)을 통과하도록 하여, 재와 미반응 char를 제거하였다. 정상 상태에서 생성된 가스는 수류냉각기와 건조기를 거쳐 sampling bottle로 채취하여 가스크로마토그래피로 분석하였다. 본 실험에서 행한 실험변수의 범위

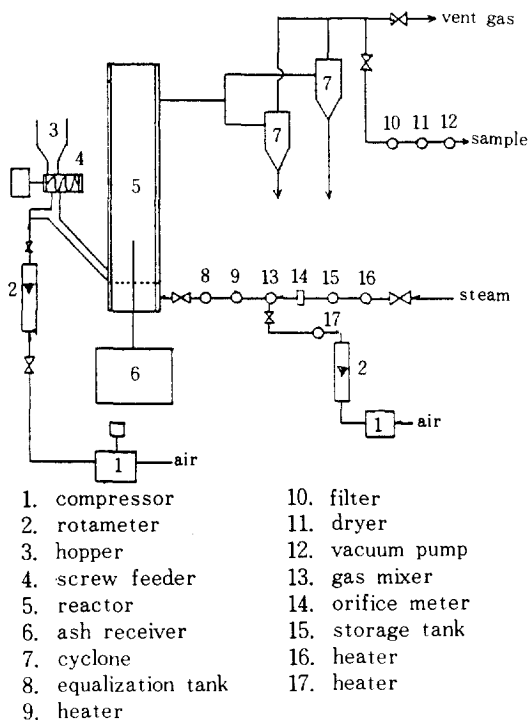


Fig. 1. Experimental apparatus.

와 가스크로마토그래피의 조건은 Table 2와 3에 수록하였다.

3. 실험결과 및 고찰

반응온도, 수증기 유량 그리고 공기유량이 생성 가스의 조성, 특히 생성가스중 유용한 성분인 CO와 H₂ 가스의 조성에 미치는 영향을 조사하였다.

3-1. 반응온도의 영향

반응온도가 생성가스의 조성에 미치는 영향을 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었는데 CO 가스와 H₂ 가스의 조성은 온도에 따라 증가함을 볼 수 있다. CO 가스의 경우에 있어서는 심한 흡열반응인 수증기

Table 2. Experimental conditions.

Reaction temperature	800°C - 980°C
Steam flow rate	5.63 cm/sec - 17.84 cm/sec
Air flow rate	9.03 cm/sec - 16.03 cm/sec
Coal feed rate	1.0 Kg/hr

Table 3. Operating conditions of gas-chromatography.

	G. C. A	G. C. B (for H ₂)	
Injection temp.	130°C	100°C	
Detector temp.	200°C	200°C	
Column temp.	120°C : 1 st 25°C : 2 nd	90°C	
Carrier gas	He	N ₂	
Flow rate	8.4 ml/min	18.7 ml/min	
Column dimension	2 ft × 1/8" 20 ft × 1/8"	13 ft × 1/8"	
Filament current	150 mA	50 mA	
Packing materials	1 st Silicagel (60/80 mesh) 2 nd Molecular sieve 5 A (10%) + Molecular sieve 13 X (90%) 54 psig	Molecular sieve 5 A (80 wt %) + Molecular sieve 13 X (20 wt %) (60/80 wt %) 30 psig	
Carrier gas pressure			
Retention times of gases			
Gas	Retention time	Gas	Retention time
Air	127 sec	CO ₂	300 sec
H ₂	420 sec	O ₂	673 sec
N ₂	802 sec	CO	1220 sec
CH ₄	1536 sec		

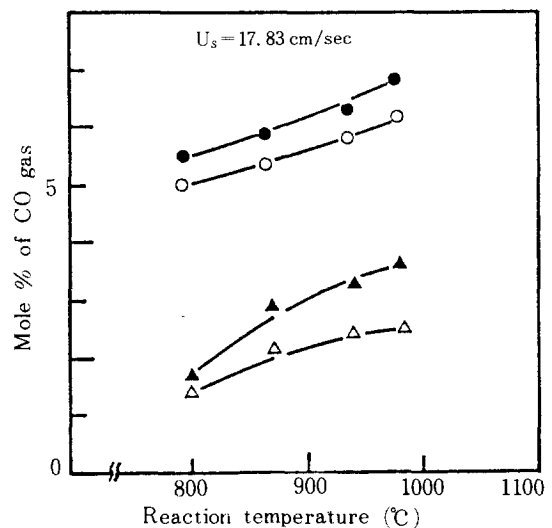


Fig. 2. Effect of temperature on CO gas concentration.

● U_a = 8.74 cm/sec ▲ U_a = 26.22 cm/sec
○ U_a = 17.48 cm/sec △ U_a = 34.96 cm/sec

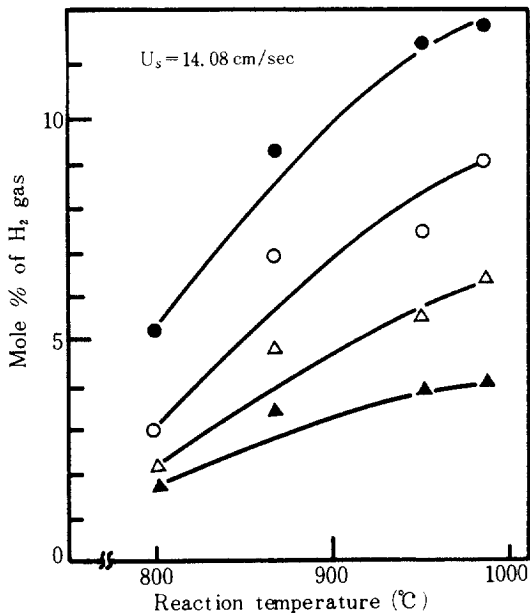


Fig. 3. Effect of temperature on H₂ gas conc.

● $U_a = 9.03$ cm/sec △ $U_a = 13.11$ cm/sec
○ $U_a = 11.07$ cm/sec ▲ $U_a = 16.03$ cm/sec

가스화 반응($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$)은 석탄가스화의 중요한 반응이며, 고온으로 갈수록 약 1000°K 이상에서 $\Delta G < 0$ 으로 되어 열역학적으로 진행가능한 반응이 된다. 또한 온도가 1500°K가 되면 평형전환율이 거의 1에 접근하게 되는 온도에 민감한 반응이다[7]. 또한 같은 흡열반응인 Boudouard Reaction($C + CO \rightarrow 2CO$)도 1000°K 이상에서 $\Delta G < 0$ 으로 되어 열역학적으로 진행가능한 반응이 된다. 따라서 위의 두 반응이 온도를 상승시킴에 따라 부가적으로 촉진되어 일어난 결과로 판단된다. 또한 H₂가스의 경우에 있어서는, 주요한 반응은 수증기 가스화 및 수성가스 전이반응($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$)인데 후자의 반응은 실제로 메탄화 공정에 필요한 H₂/CO의 비율 3으로 조절하기 위하여 필요한 반응이며 촉매(Fe_3O_4 및 FeO)의 존재하에서 약 1100°K에서 가능한 반응이므로[7], 본 실험과 같은 조건에서는 그 반응의 정도가 미약하다. 따라서 전자의 반응이 활발히 촉진되어 H₂가스의 조성이 증가된 것으로 판단된다(Fig. 3).

3 - 2. 수증기 유량의 영향

수증기 유량이 CO 및 H₂가스의 조성에 미치는

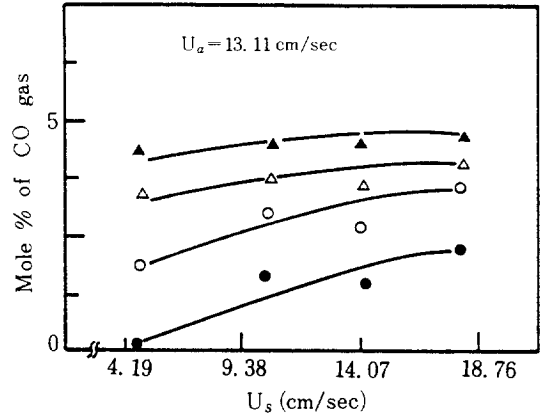


Fig. 4. Effect of steam flow rate on CO gas conc.

● $T = 800^\circ C$ △ $T = 940^\circ C$
○ $T = 870^\circ C$ ▲ $T = 980^\circ C$

영향을 Fig. 4와 5에 보였다. 그림에서 보듯이 CO 및 H₂가스의 조성은 수증기 유량의 증가에 비례하여 증가함을 볼 수 있다. 일반적으로 가스화 반응시 생성물의 조성 및 열량은 도입되는 수증기/산소

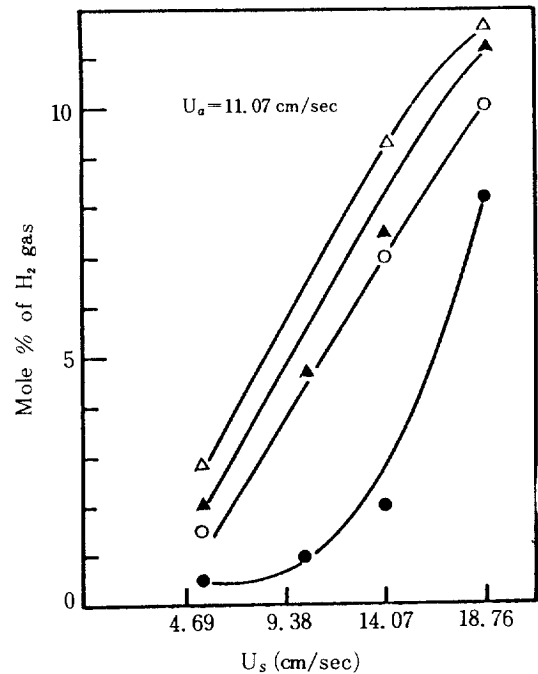
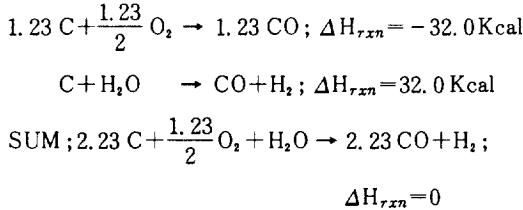


Fig. 5. Effect of steam flow rate on H₂ gas concentration.

▲ $T = 940^\circ C$ ○ $T = 870^\circ C$
△ $T = 980^\circ C$ ● $T = 800^\circ C$

의 비에 의존하며, Wincle 공정의 경우 약 0.7의 물 비로 도입한다[8]. 가스화 반응시 산소의 도입은 char의 부분산화를 촉진시키며, 이때 생성된 반응열은 흡열반응인 수증기 가스화 반응에 필요한 열을 공급하는데 이용된다. 이 관계를 양론식으로 표시하면 다음과 같다.



즉, CO 가스는 부분산화반응 및 주반응인 수증기 가스화 반응에 의해 촉진된다. 그런데, 수증기의 도입유량을 증가시킬수록 수증기/산소의 비가 증가되며, 이에 따라 부분연소 반응속도가 낮아짐으로써 이 반응에 의한 CO 가스의 생성율은 낮아지고 반면에 수증기 가스화 반응속도는 증가하게 된다. 한편, H₂ 가스는 수증기 가스화반응 및 수성가스 전이반응에 의해 생성물의 농도가 증가한다. 그러나 전술한 바와 같이 후자에 비해 전자의 영향이 크므로 주로 수증기 가스화 반응의 촉진에 의한 결과로 판단된다.

3-3. 공기유량의 영향

공기유량이 생성가스의 조성에 미치는 영향을 Fig.

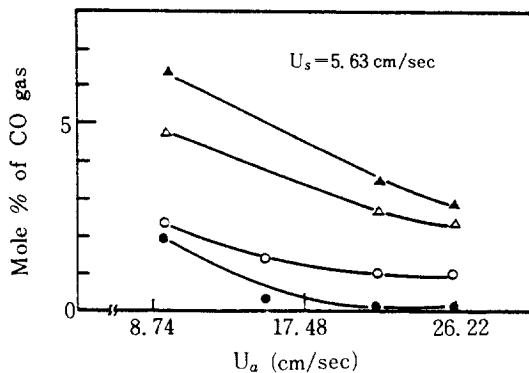


Fig. 6. Effect of air flow rate on CO gas concentration.

▲ T=980°C ○ T=870°C
△ T=930°C ● T=800°C

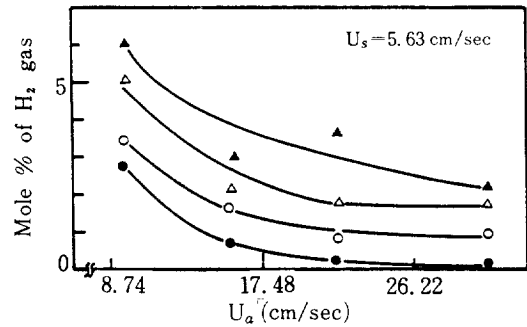
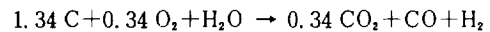


Fig. 7. Effect of air flow rate on H₂ gas concentration.

▲ T=980°C ○ T=870°C
△ T=940°C ● T=800°C

6과 7에 나타내었다. 가스화 반응시 도입되는 공기는 char를 부분산화시킴으로써 흡열반응인 가스화 반응에 필요한 열을 공급하는 역할을 한다. 실제 반응에 있어서 char는 산소와 반응하여, 일산화탄소 및 이산화탄소를 동시에 생성하게 되며, CO/CO₂의 비는 온도와 반응물인 산소의 농도에 의해 좌우된다. 따라서 가능한한 완전연소 반응을 억제시키고, 부분산화반응에 의해 생성된 열이 가스화의 주흡열반응인 수증기 가스화 반응에 필요한 열을 공급하는데 쓰임으로써 가스화 반응의 효율을 높일 수 있다.

석탄의 완전연소 반응에 의하여 생성된 열량을 이용하여 수증기 가스화 반응을 시킨다고 가정할 때 요구되는 최소공기량은 다음 양론식에서 구할 수 있다.



$$\text{최소공기량} = 1.2 \text{ 몰 공기} / 1 \text{ 몰 C}$$

그러나 실제로 요구되는 공기량은 반응기주위로의 열손실, 석탄 및 가스화제의 예열 정도에 따라 달라지며, 일반적으로 최적도입 공기량은 최소공기량의 약 1.5배-2배 가량되는 것으로 알려져 있다[10]. 따라서 실제 반응기에 있어 과량의 공기가 도입되므로 상당한 양의 이산화탄소가 생성된다[7]. 즉, Fig. 6과 7에서 보듯이 도입공기량의 증가는 CO와 H₂ 가스의 조성을 감소시키는데, 이는 충분한 과잉공기의 공급으로 인한 CO 가스의 재연소반응 및 생성된 H₂ 가스의 연소율이 커지는데 기여한다고 판단된다.

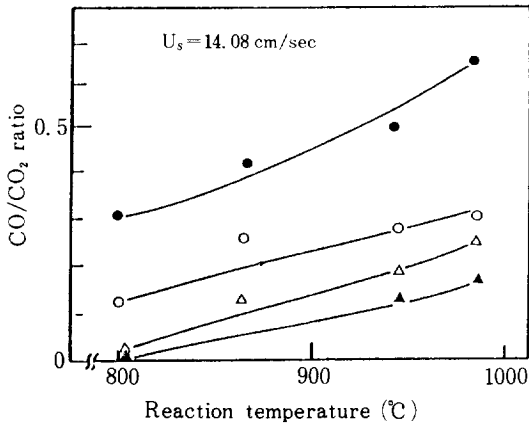


Fig. 8. Effect of temperature on CO/CO₂ ratio.

● $U_a = 9.03$ cm/sec △ $U_a = 13.11$ cm/sec
○ $U_a = 11.07$ cm/sec ▲ $U_a = 16.03$ cm/sec

3 - 4. CO/CO₂의 상대비와 온도

석탄의 연소반응 메카니즘에 관한 이론[11]에 의하면 일반적으로 연소표면에서 일단 일산화탄소가 생성된 후, 이 일산화탄소가 회분층 혹은 기체막(gas film) 주위에서 재연소됨으로써 이산화탄소를 생성한다고 알려져 있다. 한편, Arthur 등[12]은 char-O₂ 반응에 의한 CO와 CO₂의 생성비와 온도와의 관계를 다음과 같이 제시하였다.

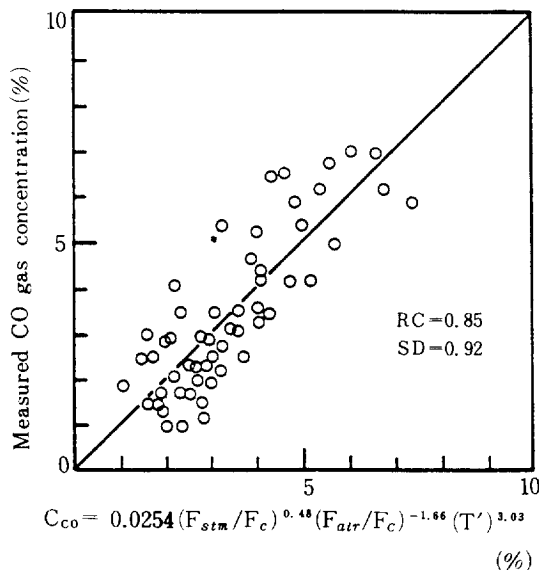


Fig. 9. Correlation of CO conc. to steam, air flow rate and temperature.

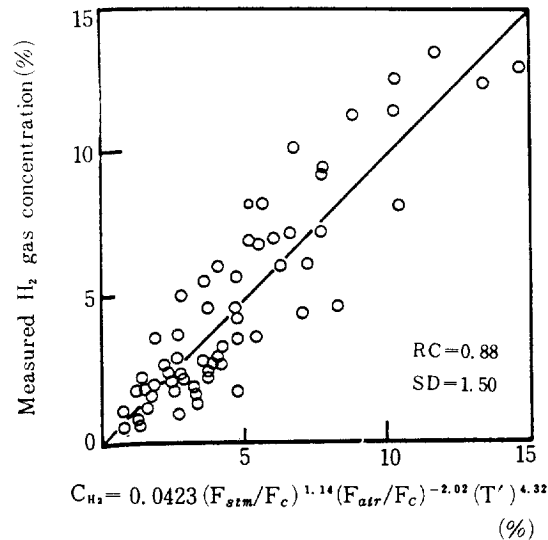


Fig. 10. Correlation of H₂ gas concentration to steam, air flow rate and temperature.

$$\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} = 10^{3.34} \exp\left(\frac{-51549}{RT}\right)$$

$$R = 8.31 \text{ KJ/Kmol. K, } T = (\text{K})$$

이 식은 $\text{CO} + 0.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ 의 재연소반응을 억제하는 억제제(연소 혹은 연소화합물)의 존재하에서 유용한 식이다. 또한 Field [13] 등은 표면반응 모델에 기초하여 char의 연소속도를 나타내었는데, 이때의 결과식은 다음과 같다.

$$\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} = 2500 \exp\left(\frac{-2500}{T}\right)$$

이때 T는 기상과 고상간의 산술평균 온도이다. 조건이 다르기는 하지만 위 두식 모두 온도상승에 따라 CO/CO₂의 상대비가 지수함수 형태로 증가함을 보여준다. 본 실험에서는 Fig. 8에서 보인 바와 같이 CO/CO₂-상대비가 온도에 따라 증가하기는 하였으나, 재연소 억제제가 존재하는 경우에 비하여 상대적으로 낮은 증가율을 보였다. 그 이유는 재연소 억제제가 없는 경우에는 온도의 증가에 따라 일단 생성된 일산화탄소와 산소와의 재연소반응이 활발히 진행됨으로써 상대적으로 일산화탄소의 분율이 낮아졌기 때문이라 판단된다.

3 - 5. 실험변수와 생성가스간의 상관관계식

실험변수인 온도, 공기유량, 수증기유량과 CO,

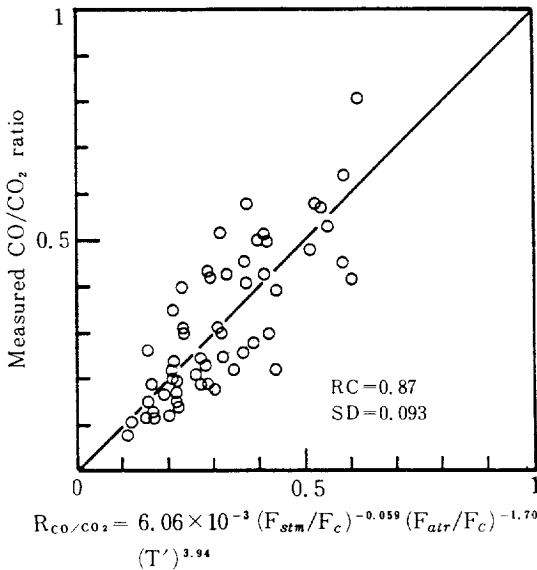


Fig. 11. Correlation of CO/CO₂ ratio to steam, air flow rates and temperature.

H₂ 농도 및 CO/CO₂의 상대비간의 상관관계를 다음과 같이 나타낼 수 있었으며, 각기 Fig. 9, 10 및 11에 수록하였다.

$$C_{CO} = 0.0254 (F_{stm}/F_c)^{0.48} (F_{air}/F_c)^{-1.66} (T')^{3.03}$$

$$C_{H_2} = 0.0423 (F_{stm}/F_c)^{1.14} (F_{air}/F_c)^{-2.02} (T')^{4.32}$$

$$R_{CO/CO_2} = 6.06 \times 10^{-3} (F_{stm}/F_c)^{-0.059} (F_{air}/F_c)^{-1.70} (T')^{3.94}$$

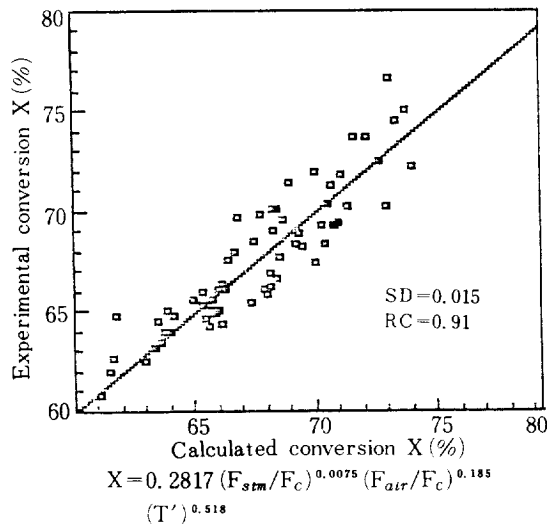


Fig. 12. Comparison of experimental conversion with calculated conversion.

그림에서 알 수 있는 바와 같이, CO와 H₂가스의 조성은 온도증가에 따라 크게 증가하지만 공기유량에 대해서는 감소하며, CO/CO₂의 비도 같은 경향을 보이나 수증기의 유량에는 거의 무관하였다. 석탄의 전화율은 ash-free basis로 볼때 60-80% 정도의 값을 가지며, 실험변수와의 관계는 아래 식과 같았다.

$$X = 0.2817 (F_{stm}/F_c)^{0.0075} (F_{air}/F_c)^{0.185} (T')^{0.518}$$

즉, Fig. 12에서 보는 바와 같이 수증기 유량에는 관련이 없으나, 공기량이나 온도의 증가에 따라 전화율도 증가하였다.

4. 결 론

상압유동층 가스화를 위한 실험변수가 아래와 같을 때, 그 실험결과는 다음과 같이 요약될 수 있다.

온도 : 800-980°C

공기 유속 : 9.03-16.03 cm/sec (S. T. P)

수증기유속 : 5.63-17.84 cm/sec (S. T. P)

1. CO와 H₂가스의 조성은 온도를 상승시킴에 따라 강하게 증가하였으며, 역으로 공기유량의 증가에 따라서는 감소하였다.

2. CO/CO₂의 상대비는 온도상승에 따라 급격히 증가하였으며, 공기유량 증가에 대해서는 감소하였고, 또한 수증기 유량에는 거의 무관하였다.

3. 석탄의 전화율은 60-80%로서 온도와 공기유량 증가에 대해서는 증가하는 경향을 보이나 수증기 유량에는 거의 무관하였다.

NOMENCLATURE

- C_{CO}, C_{H₂} : Composition of CO or H₂, mol %
- F_{stm} : Steam feed rate, g/min
- F_{air} : Air feed rate, g/min
- F_c : Coal feed rate, g/min
- ΔG : Gibbs Energy, Kcal
- ΔH_{rxn} : Heat of reaction, Kcal
- R : Gas constant, KJ/Kmol. K
- RC : Regression coefficient
- R_{CO/CO₂} : Relative ratio of CO and CO₂
- SD : Standard deviation
- S.T.P. : Standard temperature & Pressure

