

유동층 석탄가스화 반응 특성

박영철 · 양현수* · 손재익

한국에너지기술연구소

*충남대학교

(1991년 8월 17일 접수, 1991년 11월 13일 채택)

Characteristics of Fluidized Bed Coal Gasification

Young-Cheol Bak, Hyun-Soo Yang* and Jae-Ek Son

Korea Institute of Energy Research

*Chungnam National University

(Received 17 August 1991; accepted 13 November 1991)

요 약

공기 및 수증기를 가스화제로 사용한 저열량 석탄가스화 실험이 직경 7.5 cm의 실험실용 유동층 석탄가스화 반응기에서 행하여졌다. 사용 석탄은 평균 입자 크기 0.41 mm, 0.87 mm의 Victoria준역청탄이며 먼저 질소와 공기를 사용한 열분해 실험을 하였고 여기서 생성된 평균 입자 크기 0.31 mm, 0.6 mm와 입자를 사용한 상압 석탄가스화 실험을 하였다. 화 투입 속도 1.6 kg/hr, 공기량 변화 4.33-6.5 kg/hr, 수증기량 0.8-2.5 kg/hr 및 층 내 온도 800-900°C범위의 변수 변화 조건에서 생성가스의 조성 변화가 측정되었다. 생성가스는 H₂ 21.4-8.8%, CH₄ 1.0-0.05%, CO 18.5-7.3%, CO₂ 18.37-8.44%의 몰농도 조성 변화를 나타내었고, 발열량 1,308-500 kcal/m³의 석탄가스를 얻었으며 전체적으로 탄소 전환율은 71.0-94%범위에서 변화하였다.

Abstract—Gasification of Victoria subbituminous coal was conducted in a 7.5 cm-ID atmospheric lab-scale fluidized-bed gasifier with variation of operating conditions such as temperature(800-900°C), char feeding rate(1.6 kg/hr), air flow rate(4.33-6.5 kg/hr), particle size(0.31 mm, 0.6 mm), and steam flow rate(0.8-2.5 kg/hr). As a result, the mol concentration of H₂ in the product gas was 21.4-8.8%, that of CH₄ was 1.0-0.05%, that of CO was 18.5-7.3%, and that of CO₂ was 18.37-8.44%. The calorific value of product gas was in the range of 1,308 kcal/m³ to 500 kcal/m³, and carbon conversion was in the range of 71% to 94%.

1. 서 론

석유 부존의 유한성과 지리적 편재로 인한 석유 공급의 불안정성과 고가화에 대처하기 위하여 석탄 이용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으나, 생활 수준의 향상에 따라 무공해 연료에 대한 선호도 역시 증가하고 있다. 이러한 상반된 상황 아래서 석탄의 청정 연료화를 지향하는 석탄가스화 공정은 점차 주목받는 기술이 되고

있다.

특히 석탄 화력발전소의 경우 현재의 미분탄 연소방식은 열효율 향상면에서 한계를 가지고 있으며[1] 앞으로 환경 규제치가 강화될 경우 배기가스 후처리 설비를 보완하여야 하므로 경제성 문제가 대두되게 되어서 석탄가스화에 의한 복합발전 시스템(Integrated Coal Gasification Combined Cycle: IGCC)과 석탄가스를 사용한 고온 연료전지에 의한 전력 생산이 활발히 연구

되고 있다.

석탄가스화는 가스화제로 공기를 사용하느냐 산소를 사용하느냐에 따라서 저열량 가스화와 중열량 가스화로 구분되고 다시 중열량 가스를 메탄화 반응을 거쳐서 고열량 가스로 만드는 고열량 가스화로 나눌 수 있다. 또한 반응기 종류에 따라서 석탄가스화 공정은 크게 고정층법, 유동층법, 기류층법 및 용융층법으로 구분되고 다시 배출되는 회 성분의 상태에 따라 고정층법은 dry ash 또는 slag ash 반응기로 구별되고 유동층법은 dry ash 또는 agglomeration ash 반응기로, 기류층법은 dry ash 또는 slag ash 반응기로 구별되어 지하 석탄 가스화 기술을 제외하면 대략 7종으로 구분된다[2].

이 중 유동층 반응기는 기체와 고체의 접촉성이 좋아 유동층 내의 온도의 조성이 균일하고, 원료 석탄의 질과 입도에 대한 변화를 크게 할 수 있고, 단위 부피당 가스화 처리 용량이 크며, 생성가스 중 타르 분이 없으며 반응기 내에 백운석이나 석회석을 첨가할 경우 직접적인 탈황이 가능하므로 석탄 수요의 증가에 따른 고유황 석탄의 처리에 적합하다는 장점이 있다.

지금까지 개발된 유동층 가스화 공정은 초기의 Wink-

ler공정을 시작으로 하여 CO₂ Acceptor공정, Westinghouse공정, HYGAS공정, U-Gas공정, TRI-GAS공정, Battelle웅집회 공정, 2단 유동층 공정, KRW공정 등 많은 공정이 개발되고 있다[3].

석탄가스화에는 많은 반응이 관여하므로 생성가스의 이론적인 예측이 매우 어렵고, 생성가스의 조성도 반응 조건에 따라 변화하는 점 등이 조업의 난점으로 작용하게 된다. 본 연구에서는 내경 7.5 cm의 실험실용 상압 유동층 가스화 반응기를 사용하여 호주 Victoria 준역 청탄을 석탄가스화 원료로하여 공기와 석탄의 공급비(A/C), 수증기와 석탄의 공급비(S/A), 반응 온도 등을 변화시켜 가며 석탄가스화 실험을 하여 여러 반응 조건에 따른 생성가스의 조성, 탄소 전환율, 생성가스 발열량 등을 실험적으로 구하였다.

2. 실험

2-1. 실험장치 및 기기

전체 공정은 Fig. 1의 flow diagram과 같이 가스화로 를 중심으로 석탄 주입부, 공기 주입부, 수증기 주입부,

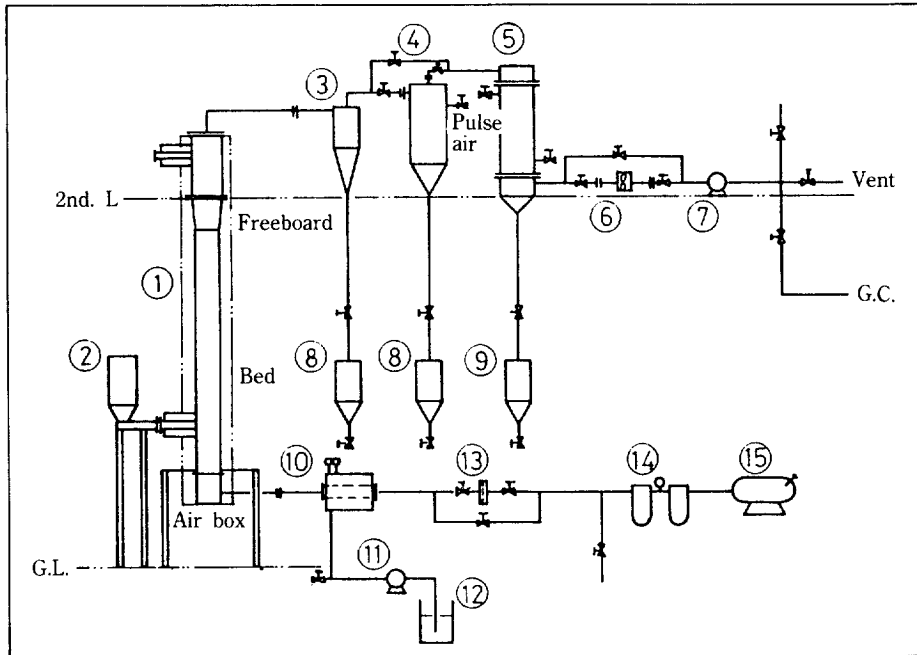


Fig. 1. Flow diagram.

- | | | |
|----------------|-------------------|----------------------------|
| 1. Gasifier | 6. Gasmeter | 11. Micropump |
| 2. Coal hopper | 7. Vacuum pump | 12. Water tank |
| 3. Cyclone | 8. Hopper | 13. Flowmeter |
| 4. Bag filter | 9. Water receiver | 14. Air filter & regulator |
| 5. Gas cooler | 10. Air preheater | 15. Compressor |

비산입자 포집부, 생성가스 정제부로 구성되어 있다.

가스화로는 air plenum, 공기 분산판, 층 부분, 프리보오드 부분으로 구성된다. SUS 316재질의 직경 7.5 cm인 air plenum에는 공기와 수증기의 혼합 가스화제가 주입되며, 수증기의 응축을 방지하기 위하여 3 kw 칸탈선을 사용한 전기 가열기가 부착되어 최대 400°C가 유지되도록 한다. Air plenum과 층 부분 사이에는 SUS 316재질의 원판에 직경 2 mm구멍이 피치 15 mm간격으로 19개 뚫려있는 다공 공기분산판이 설치되어 층물질을 유지하면서 아래의 가스화제에 의한 원활한 유동화가 이루어지도록 한다.

층 부분은 SUS 316재질의 직경 7.5 cm 파이프를 제작되었고 석탄 주입관이 연결되고, 각 부분의 압력과 온도를 측정하기 위한 측정구가 축 방향으로 설치되어 있다. 압력계 측정구에는 U자관이 연결되어 층 내 압력이 측정되며, 온도계 측정구에는 K형 열전대가 연결되어 data logger에서 층 내 온도가 측정된다. 또한 층 내 물질이 쌓이는 것을 막기 위하여 하단부에 석탄회 배출구가 있다. 층 부분의 외부는 층물질의 가열을 위하여 최대 1,000°C까지 온도를 올릴 수 있는 15 kw 칸탈선 전기 히터가 설치되어 있다.

프리보오드 부분은 비산 유출 입자를 줄이기 위하여 직경 10 cm SUS 304 파이프를 제작되고 압력계 및 온도계 설치를 위한 측정구가 축 방향으로 설치되어 있다. 석탄 주입부는 석탄 호퍼와 가변속 스크류 피더로 구성되며, 석탄은 스크류 피더의 회전속도와 석탄 투입량을 측정된 검량선을 기준으로 층 부분에 투입된다. 석탄 주입부와 반응기의 접촉 부위는 고온이므로 석탄의 열분해가 일어나 타르가 생성되며, 이 타르가 운전 정지시 응고되어 다음 실험에서 석탄 주입에 방해가 되므로 온도를 낮추기 위하여 냉각수가 흐르는 냉각부가 석탄 주입관 외부에 설치되어 있다. 또한 층 내에 역압이 걸리는 것을 방지하기 위하여 석탄 호퍼 측면을 통하여 질소 기체를 공급하여 원활한 시료 주입이 가능하도록 하였다.

공기 예열기는 직경 5 cm SUS 304 파이프 외부에 3 kw 칸탈선 전기 가열기가 부착되어 혼합 가스화제를 최대 400°C까지 승온시킬 수 있다. 물은 다이어그램 구동형식의 정량 펌프에서 유량이 조절된 후 공기 예열기에서 수증기로 되어 공기와 합쳐진다. 반응기 내에서 석탄과 가스화제는 온도 850°C 부근에서 반응하여 석탄 가스를 생성한다.

생성된 석탄가스는 가스 내에 포함된 고체 입자를 제거하기 위하여 1개의 사이클론을 거치고, 1차 사이클론에서 제거되지 않은 미립자는 SUS 소결금속으로 제작된 금속 필터에서 2차 제거된다. 비산 입자 포집부를 거친 생성가스는 내부의 수증기나 타르를 제거하기

Table 1. Chemical properties of sample coal

Proximate analysis	H ₂ O(%)		V. M.(%)		Ash(%)	F. C.(%)	
	12.10		45.31		1.38	41.21	
Ultimate analysis (moisture free)	C(%)		H(%)		N(%)	S(%)	
	62.51		4.46		0.55	0.27	
Ash analysis	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O(%)
	12.53	13.75	31.88	12.83	21.89	0.62	2.05
Calorific value(gross basis, kcal/kg)						5335	

위하여 열교환기 튜브로 SUS 파이프가 피치 21.6 mm 간격으로 37개 있는 2개의 가스 냉각기를 거친다. 1차 사이클론, 금속 필터, 가스 냉각기 아래는 층 내 압력의 변화없이 비산된 고체입자를 포집할 수 있는 호퍼가 각각 1개씩 있다.

가스 냉각기를 거친 생성가스는 2개의 섬유 필터를 거친 뒤 전식 가스 유량계에서 유량이 측정된다. 생성가스의 배출을 원활히 하기 위한 진공 펌프가 유로 상에 설치되어 있고, 이것을 거친 생성가스 중 일부는 가스 크로마토그래피에서 성분이 분석되고 나머지는 대기 오염을 방지하기 위하여 파이프 끝에서 연소된다.

2-2. 시료 및 실험방법

2-2-1. 시료

사용 시료는 Table 1의 Victoria탄전의 준역청탄으로서 회분 분석을 살펴보면, 회 용융점과 관계되는 base/acid=2.64로 국내 무연탄 및 수입 역청탄의 경우 1미만의 값을 가지는 것과 비교하면 이 값이 상당히 높아서 회 용융점이 낮을 것으로 추측되어 용융회 공정에도 유용할 것으로 예측된다. 더욱 용융회의 점도와 관련이 있는 silica ratio(=SiO₂/SiO₂+Fe₂O₃+MgO)값이 0.158로서 국내 무연탄 및 수입 역청탄의 0.4-1.0값과 비교하면 상당히 낮은 값을 가지므로 용융회의 점도가 아주 낮게 되어 용융회 공정의 경우 회 배출이 아주 용이하게 될 것으로 예측되어 앞으로 용융회 공정도 검토가 가능할 것으로 생각된다.

가스화 실험에 사용되는 시료 석탄은 원탄을 분쇄기에서 분쇄한 뒤 14 mesh와 30 mesh 및 60 mesh구간으로 크기를 분리한 시료가 사용되었다.

2-2-2. 실험방법

가스화 실험은 석탄 시료 내의 수분과 휘발분의 일부를 제거하기 위하여 공기를 주입하면서 600°C에서 열분해를 시킨 후, 여기서 만든 화를 시료로 사용한다. 우선 공기와 수증기로 구성된 가스화제를 실험 조건의 유속에 맞추어 주입하면서 유동층 내 온도를 실험 온도에까지 올린 뒤 층 내부가 반응 조건의 실험 온도에 도달하면 스크류 피더를 통하여 석탄을 반응기 내에

Table 2. Operating conditions

Coal feed rate(kg/hr)	1.6			
Bed pressure(atm)	1			
Mean coal size(mm)	0.87			0.41
Mean char size(mm)	0.66			0.31
Air flow rate				
(l/min, 18°C basis)	60	70	80	90
(kg/hr, 18°C basis)	4.33	5.05	5.77	6.49
(cm/sec, 850°C basis)	90	105	120	135
Water feed rate(kg/hr)	0.8-2.5			
Bed temperature(°C)	800	850	900	

투입한다. 반응기 내부가 정상 상태의 온도, 층 높이와 층 압력을 유지하면, 1차 사이클론, 금속 필터, 가스 냉각기를 거친 정제 가스는 가스 유량계를 거쳐 생성량이 측정된 후 일부는 가스크로마토그래피에서 성분이 분석된다. 유동층 내의 고체 입자의 특성을 알기 위하여 간헐적으로 층 내 입자가 채취되어 입도분포, 탄소 함유량 등이 분석된다.

1차 사이클론과 금속 필터 아래의 고체 입자 포집 호퍼에 쌓인 비산유출된 입자는 주기적으로 배출되어, 배출량, 입도 분포, 탄소 함유량 등이 분석되고 가스 냉각기 아래의 포집 호퍼에서는 응축수가 포집되어 미반응된 수증기 양이 측정된다. 층 배출 입자 및 호퍼 배출 입자의 고체 물질수지를 통하여 전체 가스화 효율 등이 계산된다.

전체 유동층 석탄가스화 실험의 조업 조건은 Table 2와 같다.

2-2-3. 분석 방법

생성가스의 주요 성분은 CO, H₂, CO₂, O₂, CH₄, N₂로 구성되어 있고, 이들을 분석하기 위하여 Shimadzu GC 9A 가스크로마토그래피가 사용되었다. 사용 column은 M. S. 5A column에서는 CO, H₂, O₂, CH₄, N₂ 등의 분석이 용이하지만, CO₂는 흡착하는 성질이 있으므로 CO₂

분석을 위하여는 Porapak Q column이 사용되었고, 이 두 column을 병렬로 연결하여 시료 가스를 각각의 column에 따로 주입하여 분석을 하였다.

원료 취, 층유출 고체 입자, 사이클론 포집물 및 금속 필터부 포집물에 대한 공업분석이 공업분석기 LECO MAC-400에서 이루어졌고, 입도도 함께 체 분석법에 의하여 분석되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 열분해 반응

체 분리에 의하여 만들어진 석탄은 수분 12.1%를 함유하고 있으므로 석탄 공급에 분체점을 야기할 염려가 있어, 질소 및 공기를 분위기 가스로 사용한 회분식 열분해 과정을 거쳐 수분과 휘발분의 일부를 제거하였다. 기초반응 실험[4]에서 질소 분위기의 경우 500°C에서 급격한 열분해 반응이 일어났으므로 시료 제조의 신속을 위하여 600°C의 질소 분위기에서 열분해가 이루어졌고, 공기 분위기의 경우 기초 연소반응 실험에서 석탄 시료의 연소 반응은 500°C부터 시작됨으로써, 질소 분위기와 유사한 조건을 만들기 위하여 400°C에서 공기를 분위기로 한 열분해 실험이 함께 이루어져 Table 3에서와 같이 30분 경과 후 휘발분은 25%, 수분은 1% 이하를 유지하는 결과를 얻었다. 시간에 따른 V. M./F. C.의 값 변화를 살펴보면 질소 분위기의 600°C와 공기 분위기의 400°C의 열분해는 유사한 휘발분 제거 양상을 나타내었다.

입자 크기 0.87 mm 석탄을 사용하여 열분해 온도 600°C에서 분위기 기체에 대한 영향을 살펴보면 Fig. 2에서와 같이 600°C에서는 400°C와는 다른 양상을 나타내어 공기 분위기의 경우 휘발분의 표면 연소반응이 일어나 급격한 열분해가 이루어지는 것을 알 수 있다. 공기 분위기에서의 열분해의 경우 최고 분해속도 0.167%/sec를 나타내어 기초 열분해 실험[4]에서의 최대 열분

Table 3. Proximate analysis of pyrolyzed coal

Air purge(400°C)						N ₂ purge(600°C)					
Time (min)	F. C. (%)	Ash (%)	V. M. (%)	Moisture (%)	V. M. F. C.	Time (min)	F. C. (%)	Ash (%)	V. M. (%)	Moisture (%)	V. M. F. C.
0	41.21	1.38	45.31	12.10	1.10	0	41.21	1.38	45.31	12.10	1.10
5	51.02	1.73	44.78	2.47	0.88	5	54.15	1.73	43.16	0.96	0.80
10	52.81	1.81	43.60	1.78	0.83	10	61.00	1.91	36.37	0.72	0.60
15	60.52	2.17	36.04	1.27	0.60	15	66.57	2.01	30.53	0.89	0.46
20	61.54	1.91	35.84	0.71	0.58	20	69.61	2.13	27.47	0.79	0.39
25	66.98	2.09	30.14	0.79	0.45	25	69.67	2.10	26.86	1.37	0.39
30	69.65	2.21	27.48	0.66	0.39	30	70.63	2.13	26.27	0.97	0.37
35	72.63	2.19	24.77	0.41	0.38						

particle size : 0.41 mm

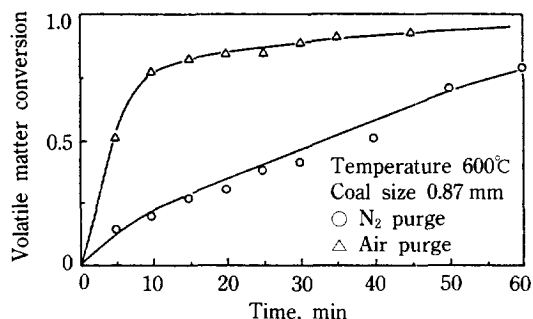


Fig. 2. Effects of purge gas on volatile matter conversion.

해속도인 0.625%/sec보다는 매우 낮은 값을 가졌다. 이것은 유동화 기체는 기포 부분으로 상승하므로 입자에서 생성되는 휘발분의 purge 현상이 다소 미약하다는 것을 나타낸다. 따라서 시료 제조를 원활하게 하기 위하여 공기 분위기에서 600°C에서 30분간 열분해하여 고정탄소(78.41%), 회분(2.95%), 휘발분(16.16%), 수분(2.48%)의 공업 분석치를 갖는 다량의 좌 시료를 제조하였다.

아울러 이 시료에 대한 체분석 결과 원탄의 평균 직경은 0.41 mm, 0.87 mm이었으나, 열분해 과정에서 시료 크기의 축소가 일어나 평균 입자 직경 0.31 mm, 0.66 mm로 되었고 발열량은 수분 제거에 의하여 7,428 kcal/kg로 향상되었다.

3-2. 석탄가스화 반응

3-2-1. 석탄가스 조성 변화

석탄가스화 반응에는 석탄의 건류 열분해, 부분산화, 수성가스화, 발생로 가스화 반응 등 여러 반응이 관여하게 되어 생성가스의 조성이 반응 조건에 따라서 매우 다르게 된다. 본 실험에서는 공기와 수증기를 가스화제로 사용하여 온도, 공기량, 수증기 사용량 등의 조건 변화 실험에서 최적 조건을 알아보고자 하였다.

먼저 가스화 반응 온도에 따른 생성가스의 조성 변화는 Fig. 3과 같이 반응 온도가 상승할수록 H_2 와 CO의 조성은 증가하고, CO_2 조성은 감소하는 것으로 나타났고, CH_4 의 경우는 미소한 증가를 나타내었다. 이것은 Baron 등[5]이 석탄가스를 이상기체로 간주하고 열역학적 평형상태에서 계산한 평형농도 변화와 유사한 경향성을 나타내었으나, CH_4 의 경우는 열역학적 평형상태에서는 온도의 증가에 따라 감소하는 것으로 나타났으나 본 실험결과에서는 미소하게 증가하는 경향을 보였다.

석탄가스화에 관여하는 단위 기본반응은 열분해 반응, 수성가스화 반응, 발생로 가스화 반응, 수소첨가 가스화

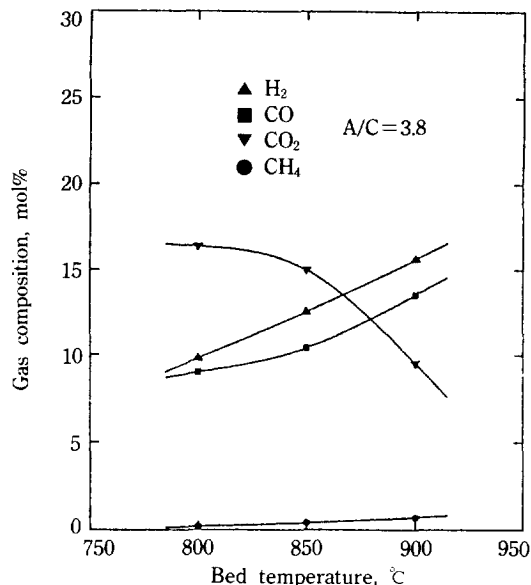


Fig. 3. Effects of operating temperature on composition of gaseous products.

반응, 수성가스 전환 반응, 메탄화 반응, 연소반응 등이 관여하는데 수성가스 전환 반응은 반응기 내에서는 평형 반응을 유지하고, 전환 반응기로 보내어져 Co-Mo과 Ni-Mo 촉매하에서 290-400°C의 반응 조건에서 수소 생성 반응이 주로 일어나 메탄 생성시 $H_2/CO=3$ 을 유지하는데 유효하게 작용하게 된다. 또한 메탄화 반응도 반응기 내에서는 그다지 중요하게 작용하지 않는다.

각 성분별 생성 및 소모 반응을 살펴보면 CO의 생성은 수성가스화 반응, 발생로 가스화 반응, 불완전 연소반응에서 이루어지고, H_2 의 생성은 수성가스화 반응에서 소비는 수소첨가 가스화 반응에서 이루어진다. CH_4 는 열분해 반응과 수소첨가 가스화 반응에 의하여 생성되지만 주로 열분해 반응에 의하여 생성된다. CO_2 는 수성가스 전환 반응과 연소반응에서 생성되지만 수성가스 전환 반응에 의하여서는 평형을 유지하고, 연소 반응에 의하여 주로 생성된다. 또한 발생로 가스화 반응에 의하여 CO_2 가 직접 탄소와 반응하여 CO로 되면서 소모된다.

이와 같은 기본 반응을 고려하여 생성가스의 반응 온도에 대한 영향을 살펴보면, 반응 온도가 고온이 될수록 흡열반응인 수성가스화 반응이 촉진되어 CO, H_2 의 함유량이 증가하게 되고, 반응기 내의 여러 경쟁 반응 중에서 발열반응인 연소반응은 온도가 상승됨에 따라 열역학적으로 억제되며, 흡열반응인 발생로 가스화 반응의 경우 반응이 촉진되므로 CO_2 함유량이 감소하게 된다. 아울러 수성가스 전환 반응의 경우도 역반응 쪽

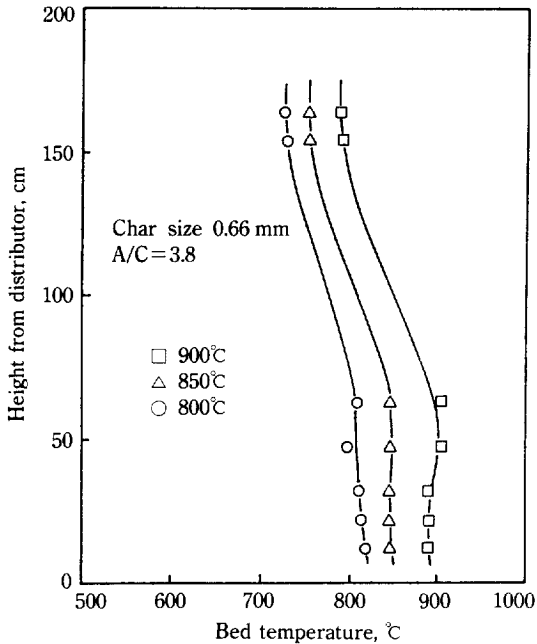


Fig. 4. Temperature profile at various bed temperature.

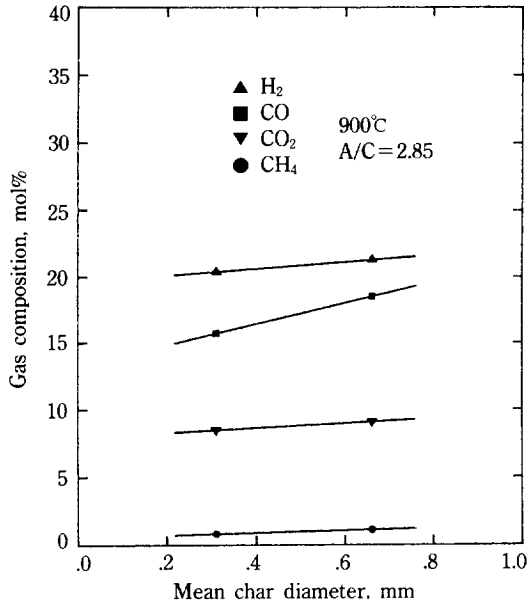


Fig. 5. Effects of sample diameter on composition of gaseous products.

으로 반응이 진행되어 CO_2 함량을 일부 감소시키는 작용을 한다. CH_4 의 경우 고온이 될수록 흡열반응인 열분해 반응과 수소첨가 가스화 반응이 촉진되어 함량이 미소하게 증가되는 것으로 설명할 수 있다.

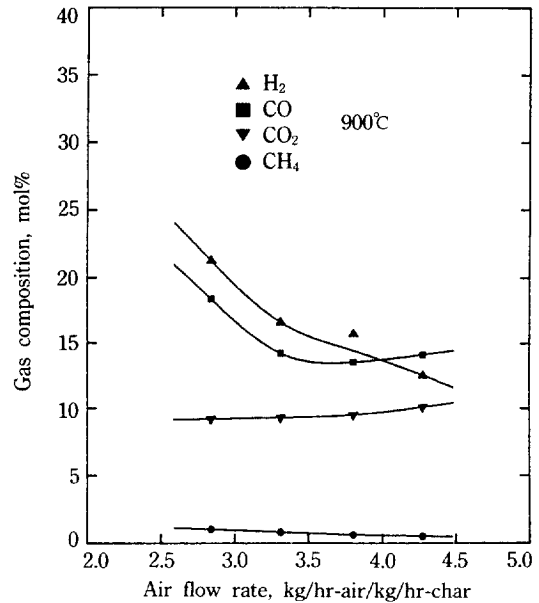


Fig. 6. Effects of air flow rate on composition of gaseous products.

Fig. 4에 여러 층 내 온도에서의 전체 반응기 온도 분포를 살펴보면 층높이 80 cm까지는 매우 일정한 온도 분포를 갖는 것을 알 수 있어, 기체 성분의 생성도 균일할 것으로 예측할 수 있다.

Fig. 5에 시료 입경 0.31 mm와 0.66 mm를 사용하여 시료 입경에 따른 생성 기체 성분의 변화를 살펴보았다. H_2 , CO_2 , CH_4 는 입경에 따른 변화가 없는 것으로 나타났으나, CO 성분은 입경이 클 경우 증가하는 것으로 나타났다. Rhienhart 등[6]도 직경 15.2 mm 반응기에서 8/20, 8/40, 8/60 mesh의 입자를 사용하여 실험한 결과, 입경에 따른 생성가스 성분의 변화가 없는 것으로 결론지었다.

Fig. 6에 공기량 변화에 따른 생성 기체 성분의 영향을 살펴 보았다. 여기서 CO , H_2 성분은 공기량이 증가함에 따라 급속히 감소하는 경향을 나타내었고, CO_2 성분은 약간 증가하는 경향을 나타내었으며, CH_4 성분도 미소하게 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 공기량이 증가함에 따라 층 내에 산소량이 증가되어 최의 불완전 연소반응이 억제되어 CO 의 생성이 감소되며, 완전 연소반응에 의한 CO_2 함량이 증가되고, 아울러 일부 CO , H_2 의 산화반응도 일어나는 것으로 예측할 수 있다.

Shaw와 Paterson[7]도 유동화층의 유속을 증가시킬수록 유사한 경향을 나타내는 결과를 얻었다. 그러나 다소 CO_2 성분의 함량이 낮은 것은 Table 4에 900°C에서의 공기 유량 변화에 따른 전체 기체 성분을 나타낸

Table 4. Typical composition of gaseous products

A/C	Composition of gaseous products, mol %					
	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂
2.85	21.35	5.14	44.8	1.04	18.48	9.18
3.32	16.68	6.67	52.62	0.73	14.14	9.17
3.80	15.71	6.82	53.83	0.70	13.51	9.43
4.27	12.59	6.62	57.11	0.48	13.19	10.02

900°C, 0.66 mm

$$A/C = \frac{\text{air flow rate}}{\text{char feeding rate (daf basis)}}$$

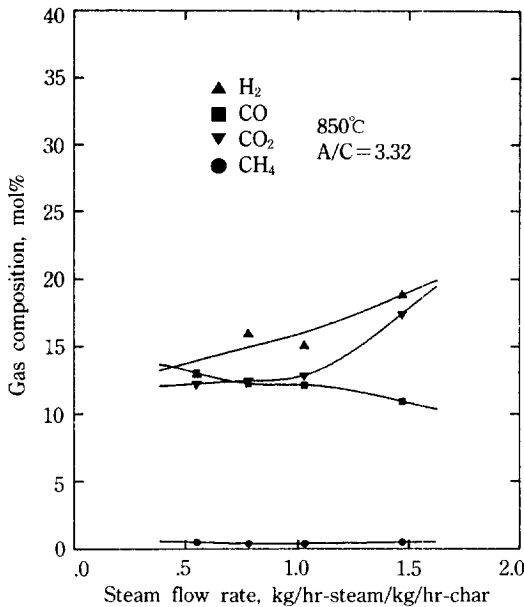


Fig. 7. Effects of steam flow rate on composition of gaseous products.

것과 같이 질소 성분의 함유량이 커지면서 전체 CO₂ 성분비가 다소 낮아진 것으로 추정된다.

Fig. 7에 수증기량 변화에 따른 생성 기체 성분의 영향을 살펴 보았다. 여기서 H₂와 CO₂는 증가하였고 CO는 감소하는 경향을 나타내었으나, CH₄는 영향이 없는 것으로 나타났다. 이것은 수증기량이 증가됨에 따라 수성가스화 반응이 촉진되어 CO와 H₂의 농도가 증가되며, 수성가스 전환 반응도 아울러 촉진되어 생성된 CO가 CO₂ 및 H₂로의 변환이 이루어져 CO₂ 증가 및 CO감소 현상이 나타나는 결과라고 설명할 수 있다. 藏本 등[8]은 내경 15.5 cm의 유동층 반응기에서 biomass의 가스화 실험에서 steam/biomass의 비를 0-2.0까지 변화시킨 결과 CO₂와 H₂는 수증기가 증가할수록 증가하는 경향을 보였고, CO는 감소하는 경향을 보이며 CH₄와 C₂H₄는

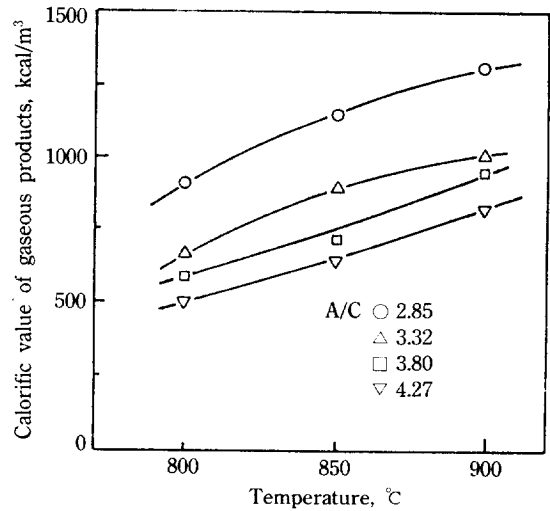


Fig. 8. Effects of operating temperature on calorific value of gaseous products.

별 영향이 없는 것으로 나타났다. Massey[9]도 수증기/산소의 비가 증가할수록 CO는 감소하였으나 H₂, CO₂는 증가하며, CH₄는 미량 증가하는 것을 밝혔다.

3-2-2. 생성가스 발열량

생성가스의 발열량을 생성가스의 조성을 기준으로 한, 열량 계산으로 구한 결과가 Fig. 8에 있다.

여기서 각 분자의 연소열은 생성가스가 H₂O(l), CO₂(g)인 것을 기준으로 하여, CH₄는 212.8 kcal/g-mol, CO는 67.6 kcal/g-mol, H₂는 68.3 kcal/g-mol이다[10].

그림에서처럼 공기와 좌(F.C.+V.M.기준)비 2.85일 경우 열량 900-1,300 kcal/m³을 유지하였으나 A/C=4.27의 경우 500-830 kcal/m³을 가지는 아주 저열량 가스가 생성되었다. 본 실험의 경우 시료 이송을 원활하게 하기 위하여 질소가스를 10 l/min 유속으로 스크류 피더에 공급하여 주어 다소 낮은 열량 값을 나타낸 것으로 생각되며, 적절한 공기와 좌 시료 비를 유지하는 것이 높은 열량의 석탄가스를 얻기 위한 가장 중요한 인자로 생각된다.

3-2-3. 탄소 전환율

탄소 전환율의 계산 방법은 공급 시료탄 내의 탄소 성분을 기준으로 하여, 미반응되어 bottom ash와 cyclone dust에 포집되어 배출되는 탄소 성분을 빼고 계산하는 방법(C_{FC})과 생성가스 내의 전체 탄소 성분인 CO, CO₂, CH₄를 기준으로 계산하는 방법(C_G)과 생성가스 중에서의 유효 성분인 CO, CH₄를 기준으로 계산하는 방법(C_E)이 있다. 또 시료탄의 발열량과 생성가스의 발열량을 기준으로하여 전환율을 계산하는 방법

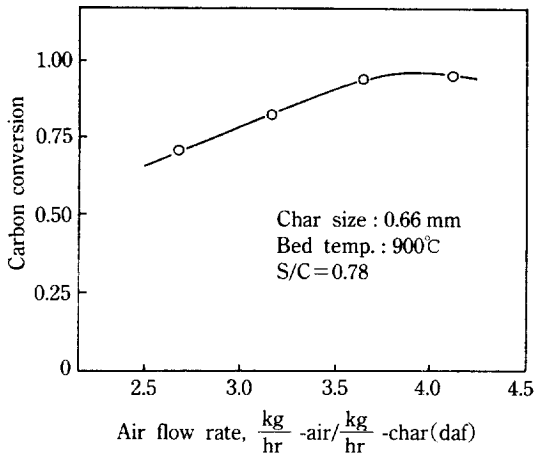


Fig. 9. Effects of air flow rate on carbon conversion.

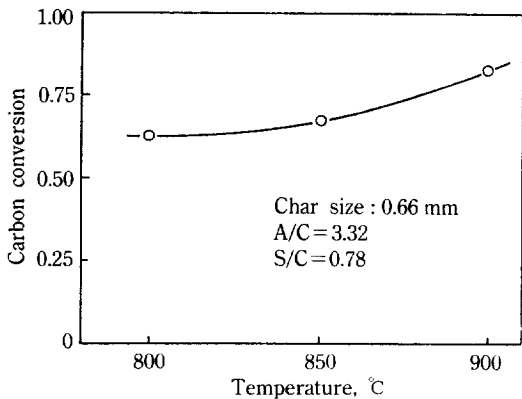


Fig. 10. Effects of operating temperature on carbon conversion.

(H_c)이 있다. 이를 정리하면, 다음과 같다.

$$C_{FC} = \frac{1 - \text{미반응되고 배출되는 고체 물질 중의 탄소량}}{\text{공급되는 시료 중의 탄소량}}$$

$$C_G = \frac{\text{생성가스 중 CO, CO}_2, \text{CH}_4 \text{에 함유된 탄소량}}{\text{공급되는 시료 중의 탄소량}}$$

$$C_E = \frac{\text{생성가스 중 CO, CH}_4 \text{에 함유된 탄소량}}{\text{공급되는 시료 중의 탄소량}}$$

$$H_c = \frac{\text{생성가스량} \times \text{생성가스 단위 발열량}}{\text{공급석탄량} \times \text{단위발열량}}$$

먼저 고정 탄소 기준 발열량(C_{FC})에 대한 실험 변

Table 5. Effects of air flow rate on various carbon conversions

A/C	Carbon conversion(%)				Product gas($\frac{m^3}{hr}$)
	C_{FC}	C_G	C_E	H_c	
2.85	71.0	76.4	51.9	79.4	7.21
3.32	82.5	62.0	38.4	59.0	6.98
3.80	93.5	66.9	40.2	61.3	7.65
4.27	94	69.8	40.3	55.6	7.98

900°C, S/C=0.78

Table 6. Effects of operating temperature on various carbon conversions

Temperature (°C)	Carbon conversion(%)				Product gas($\frac{m^3}{hr}$)
	C_{FC}	C_G	C_E	H_c	
800	62.5	54.5	21.1	33.6	6.0
850	67.5	58.7	29.8	47.6	6.32
900	83.0	62.0	38.4	59.0	6.98

A/C=3.32, S/C=0.78

수의 영향을 살펴보면 Fig. 9와 같이 공기량이 증가할수록 고정 탄소의 전환율이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것을 앞에서 나온 결과인 공기량이 증가할수록 생성가스의 발열량이 감소하는 것과 비교하면, 고정탄소 전환율의 증가는 연소반응에 의하여 CO_2 의 생성이 큰 것이 그 이유로 생각된다.

또한 층 내 반응 온도의 영향을 살펴보면, Fig. 10에 서처럼 반응 온도가 상승할수록 고정탄소의 전환율은 증가하는 것을 알 수 있다. 여기서도 앞의 결과에서는 반응 온도가 증가할수록 생성가스의 발열량이 증가하므로, 이 경우에는 연소반응에 의한 고정탄소 전환율의 향상보다는 가스화 온도의 상승에 의한 흡열반응인 각 가스화 반응의 촉진에 의한 결과로 생각할 수 있다. Table 5, 6에 여러 가지 탄소 전환율을 나타내었다. 여기서 C_{FC} 와는 달리 C_G , C_E , H_c 의 경우 공기량에 의한 탄소 전환율이 일정한 경향성을 갖지 못하는 것으로 나타났는데, 이것은 생성가스 유량의 불규칙한 변화에서 기인하는 것으로 생각된다. 온도에 따른 변화는 온도가 상승함에 따라 C_G , C_E , H_c 가 증가하는 것으로 나타나 C_{FC} 와 유사한 경향성을 나타내었다.

4. 결 론

실험실용 상업유동층 가스화 반응기를 사용하여 호주 Victoria 준역청탄을 석탄가스화 원료로하여 석탄가스화 실험을 한 결과 생성가스는 H_2 21.4-8.8%, CH_4 1.0-0.05%, CO 18.5-7.3%, CO_2 18.37-8.44%의 몰농도 조성 변

화를 나타내었고, 발열량 1,308-500 kcal/m³의 석탄가스를 얻었다.

H₂와 CO는 반응온도에 따라 농도가 증가하였고, CO₂는 반응온도에 따라 농도가 감소하였으나, CH₄의 농도 변화는 미소하였다. 또한 공기량의 변화에 따라서는 공기량이 증가할수록 H₂와 CO농도는 감소하였고, CO₂는 미소하게 증가하였으나 CH₄는 미소하게 감소하였다. 수증기 양의 변화에 따라서는 수증기 양이 증가할수록 H₂와 CO₂는 증가하였고, CO는 감소하였으나 CH₄의 변화는 미미하였다.

아울러 입경·변화에 따른 생성가스 농도 변화는 미미하였으며 전체적으로 탄소 전환율은 71.0-94%범위에서 변화하였다.

REFERENCES

1. 水谷 弘: 燃料協會誌, **62**, 803(1983).
2. 박태준 등: "석탄 가스화 기술의 기초 연구 및 공정 선정", 동력자원부, 89-E101-103FG, p. 26(1990).
3. Nowacki, P.: "Coal Gasification Process", Noyes Data Corporation, New Jersey, p. 194(1981).
4. 박영철, 양현수, 손재익: 에너지 R&D, **13**(1), 85 (1991).
5. Baron, R. E., Porter, J. H. and Hammond, O. H., Jr.: "Chemistry of Coal Utilization", John Wiley & Son, p. 1495(1981).
6. Rhinehart, R. R., Felder, R. M. and Ferrell, J. K.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2048(1987).
7. Shaw, J. T. and Paterson, N. P.: "Fluidization", Cambridge Univ. Press, p. 229(1978).
8. 藏本 誠, 國井 大藏, 古澤 健彦: 燃料協會誌, **65**(5), 335(1986).
9. Massey, L. G.: "Coal Conversion Technology", Addison-Wesley Pub. Co., p. 368(1979).
10. Smith, J. M. and Van Ness, H. C.: "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 3rd ed., McGraw-Hill, N. Y., p. 120-121(1975).