

## Drop Tube Reactor를 이용한 분류층 석탄가스화 특성 연구

이재구<sup>†</sup> · 김재호 · 이효진 · 박태준 · 김상돈\* · 김종진\*\*

한국에너지기술연구소

\*한국과학기술원

\*\*한국전력연구원

(1995년 9월 30일 접수, 1996년 1월 24일 채택)

## Drop Tube Reactor Studies for the Entrained Flow Coal Gasification

Jae Goo Lee<sup>†</sup>, Jae Ho Kim, Hyo Jin Lee, Tae Jun Park, Sang Done Kim\* and Jong Jin Kim\*\*

Korea Institute of Energy Research,

\*Department of Chemical Engineering, KAIST

\*\*Korea Electric Power Research Institute, KEPCO

(Received 30 September 1995; accepted 24 January 1996)

### 요 약

분류층 석탄가스화 반응 특성을 파악하고자 종래의 DTR 반응기를 변형하여 가스화 반응온도, 산소/수증기비와 체류시간에 따른 영향을 실험하였다. 반응기는 직경 5 cm, 길이 1 m 알루미나 tube를 사용하였고, 온도는 1000-1500°C 범위에서 수행하였다. 반응온도에 따라 H<sub>2</sub>/CO비가 증가하였고 H<sub>2</sub> + CO의 수율은 화융점 범위에서 최대 수율을 보였다. 산소량에 따라 전환율은 증가하나, 가스의 수율은 증가 후 감소하였으며, 탄종에 따라 최적 산소비는 0.6-0.9의 범위로 나타났다. 수증기 증가는 전환율에 미치는 영향은 적으나, 수성 가스 반응에 의해 H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>의 성분이 증가되었다. 체류시간에 따라 반응기 위치별 생성 가스 조성 변화는 석탄에 따라 다른 형태를 보이며, 석탄의 반응성이 감소함에 따라 체류 시간의 증가가 요구되었다.

**Abstract** — The effects of reaction temperature(1000-1500°C), ratios of oxygen/coal, steam/coal, and residence time on coal gasification properties in an entrained flow by means of drop tube reactor(0.05 m-i.d. × 1 m-high) have been determined. The molar ratio of H<sub>2</sub>/CO decreases with increasing reaction temperature and (H<sub>2</sub> + CO) composition exhibits a maximum value around the ash fusion temperature. With increasing oxygen content, carbon conversion increases and production rate of H<sub>2</sub> and CO increases initially to a maximum value. The optimum ratio of oxygen/coal is found to be in the range of 0.6-0.9 with different kinds of coal. For the lower reactivities of coal, the more residence time is needed based on the measured carbon conversion and gas composition along the reactor height.

**Key words:** Drop Tube Reactor, Coal Gasification, Entrained Flow

### 1. 서 론

석탄가스화를 이용한 저열량 가스(CO + H<sub>2</sub>)를 생성하여 이를 발전용으로 사용하는 새로운 방식의 발전 개념이 제시된 후, 지구 온난화 방지와 환경 보전을 위하여 석탄가스화 복합 발전(IGCC: Integrated coal Gasification of Combined Cycle)에 관하여 많은 연구가 진행되고 있다[1]. 이러한 발전 방식에서의 석탄가스화 방법은 미분탄(74 μm 이하)을 반응성 가스와 동일한 흐름(cocurrent flow)으로 이송하여 회분의 용융점(1300-1600°C) 이상의 온도에서 가스화 반응을 하는 분류층(entrailed flow) 반응기로써 고온에서 반응조건을 조성하기 위하여 종전의 낮은 온도에서 반응하는 dry ash 방법보다 수증기량(H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>)을 낮게 유지하는 특성을 지니고 있다[1]. 따라서 반응에 의한 생성가스는 미반응 H<sub>2</sub>O량이 작아지며, CO shift 반응(CO + H<sub>2</sub>O → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>)이 억제되어 CO<sub>2</sub>의 생성량이 적어진다. 결과

적으로 이러한 반응기에서의 특징은 H<sub>2</sub>, CO의 생성량이 많게 되고, CH<sub>4</sub>를 주성분으로 하는 가스화 방법보다 낮은 열량을 지닌 석탄가스를 생성하게 된다. 전력 생산에서는 이를 가스터빈에서 연소하여 발전효율을 향상시키며, H<sub>2</sub>와 CO는 합성하여 메탄을 등으로 이용될 수 있다[2].

석탄가스화에는 여러 가지의 단위반응이 관여하고 있고 이와 같은 단위반응에 대한 연구는 오랫동안 계속되고 있지만 석탄가스화 반응은 석탄의 성상 및 석탄의 생성 과정에 따른 여러 가지 요인에 의해 영향을 받으므로 기존에 제안된 반응 특성을 모든 종류의 석탄에 일반적으로 적용시키기는 어렵다. 최근 Brown 등[17]은 소규모 실험으로 상업화 규모에서의 성능을 예측할 수 있는 가능성을 보여주고 있는데, 실험실적인 규모로의 분류층 석탄가스화의 실험은 주로 H<sub>2</sub>와 CO를 생성할 목적으로 탄종에 대한 반응조건의 영향을 평가하기 위하여 여러 연구가 이루어지고 있다[9-15]. DTR(Drop Tube

Reactor)는 Badzihoch 등[3]이 처음으로 개발한 이후, 석탄의 반응성을 측정하기 위한 일반적인 장치로 사용되고 있다[4]. 이러한 장치의 특성은 짧은 체류시간 및 고온에서의 일정한 반응조건 유지가 가능하다고 알려져 있으나[3], 반응 후 생성되는 가스와 미반응 탄소 또는 ash를 회수 및 냉각을 위한 collection probe 사용시 slag 등이 융착되는 점이 고온에서 적용하기 어려운 문제를 지니고 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 지금까지 사용된 DTR을 변형하여 분류층 반응기에서의 온도 및 반응물 비와 체류시간에 따른 석탄가스화 반응 특성을 파악하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 석탄시료 및 시료 제조

실험용 대상탄의 공업분석, 원소분석 및 물성분석 결과는 Table 1과 같다. 시료의 입도 크기 분포는 Marvin Instrument's particle analyzer로 측정한 결과 평균 입경  $D_{(4,3)}$ 은  $11\text{-}20 \mu\text{m}$ 로서  $100 \mu\text{m}$  이하이다.

### 2-2. 실험

#### 2-2-1. 실험장치

본 연구에서 사용된 반응기는 직경 50 mm, 길이 1 m의 alumina tube로 이루어졌으며, 석탄과 산소 및 수증기 등이 반응될 수 있도록 설계된 3상형 상압 반응기이며, 전체 장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 석탄의 공급장치는 screw feeder(ACRISON, model: BDF-1-E/2) type이며, 주입범위는 0.3~1 g/min로 carrier gas(Ar)와 함께 주입된다. 반응물로 사용되는 물은 syringe pump에 의해 vaporizer로 주입되며, 여기서 생성된 수증기는 mixer에서 산소와 혼합되고  $250^\circ\text{C}$ 까지 예열된 후 반응기로 주입된다. 반응기는 간접 가열 방식으로 SiC 발열체에 의해 최고  $1,550^\circ\text{C}$ 까지 가열될 수 있으며, 반응기 내부의 온도를 균일하게 유지하기 위하여 4개의 section으로 나누어 온도 세이를 할 수 있도록 제작되었다. 생성된 가스 및 미반응 탄소와 slag는 물속(또는 collector probe)에서 냉각되어진다. 이는 고온에서 형성된 미반응 탄소 및 slag가 collector probe를 사용하는 경우 probe 내에서 deposit되어 반응기의 흐름에서 막힘 현상을 방지하고 반응기 내부의 압력을 상압 조건으로 유지하기 위한 방법으로 사용되었다.

반응기 내부의 압력을 overflow line을 대기 중으로 노출하여 water level을 일정하게 유지하도록 배기량을 조절하여 이루어지도록 하였으며, collector probe는 반응기 위치별 생성가스의 조성 분포를 측정하기 위하여 사용되었다. 생성가스 중 포함된 회수되지 않은 비산 분진과 수분은 cyclone 및 filter와 condensor에서 제거되며 NDIR gas analyzer(Non Dispersed Infra Red Industries, model: 702D)와 G/C(HP, model: 5890II)에 의해 분석된다.

#### 2-2-2. 실험조건

탄종 및 공정 변수에 따른 석탄가스화 특성 시험을 위하여  $\text{O}_2/\text{Coal}, \text{H}_2\text{O}/\text{Coal}$ 의 반응물 비(질량비 : wt./wt. daf basis) 및 온도 및 체류시간에 따라 가스화 특성 실험이 이루어졌는데, 반응기 내부 및 시료 석탄 속에 남아 있던 산소를 제거하기 위해, Ar 가스를 20 cc/min의 유속으로 하루 정도 screw feeder에 있는 석탄 시료와 반응기 내부로 통과시킨 후 배출하고, 반응하고자 하는 온도를 유지한다. 산소와 수증기는 vent 상태로 흐름이 정상 상태에 도달하도록 하고, 석탄과 carrier gas는 예열된 산소 및 수증기와 동시에 3-way valve를 통하여 반응기로 주입한다. 반응기 입구에서의 turbulence를 방지하기 위하여 반응기내에서의 흐름은 Flaxman과 Hallett<sup>o</sup> cold unit에서의 실험에 의해 이러한 조건을 만족시키기 위한 기준 설정을 Reynolds No.가 600 이하에서는  $U_p/U_s \leq 8$  이하의 범위에서는 흐름

Table 1. Analysis of sample coals

Coal rank <sup>a</sup>	mine	Alaska lig A USA	Drayton hvCb Australia	Datong hvBb China	Roto Sub A Indonesia	
Proximate analysis	Ash (dry basis, wt%)	9.59 VM FC	17.00 32.91 50.37	15.12 28.76 56.12	1.69 48.80 49.52	
Ultimate analysis	C (daf, wt%)	54.26 H N S O*	81.50 4.17 0.27 0.49 40.82	71.55 4.03 0.94 1.04 12.03	67.13 5.80 1.32 0.79 22.69	
Ash composition	(wt%)	K <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> O SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaO MgO SO <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>	1.32 0.47 49.23 18.13 6.08 12.17 2.28 4.39 0.82	0.45 0.21 54.02 34.04 4.26 4.35 0.32 1.99 1.82	0.12 0.48 53.40 22.60 7.41 6.34 0.52 3.35 1.63	0.87 0.24 32.58 27.49 21.23 4.11 1.85 2.30 1.38
Ash fusion temperature(°C)	T <sub>f</sub> T <sub>s</sub> T <sub>d</sub> T <sub>r</sub>	1,192 1,227 1,274 1,291	1,480 1,649 1,649 1,649	1,223 1,257 1,313 1,328	1,484 1,504 1,508 1,511	
FSI	-	-	2.5	2.5	-	
HGI	-	28.87	47.41	46.25	37.20	
D <sub>(4,3)</sub>	-	14.34	19.78	18.42	14.35	

\*: by difference, +: by ASTM classification

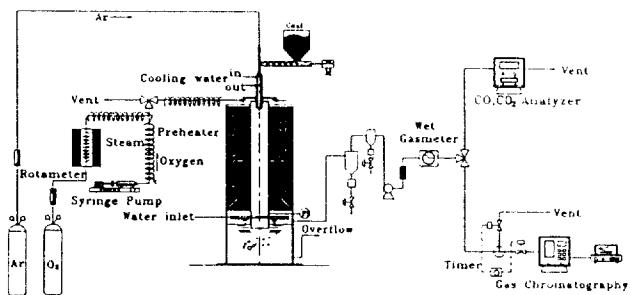


Fig. 1. Schematic drawing for experimental system.

이 안정적임을 나타낸 바 있다[13]. 또한 Wen과 Chaung에 의하면 분류층 가스화 반응기에서의 체류시간은 5초 범위의 수준으로 제시되었는 바[6], 본 실험에서는  $U_p/U_s = 4.2\text{-}20$ , 내부에서 mean velocity를  $0.12 \text{ m/sec}$ 로 설정하였다. DTR에서의 실험 조건은 Table 2에 나타내었다.

실험결과 분석은 Brown 등[17]이 사용한 회수된 char의 ash 함량을 측정한 ash tracer method와 carrier gas로 사용한 Ar gas를 tie element로 사용하여 분석하였다. 가스 분석을 위하여 G/C의 경우, 2-column(Porapak N & Molecular 13X), 10 port valve switching system을 사용하였고, CO<sub>2</sub>와 CO의 조성은 TCD factor의 적용이 높도 범위에 따라 다른 값을 보여 이를 보정하여 적용하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3-1. 반응기내의 온도 분포

반응기의 온도는 tube 외부의 4지점에서 측정하였으나, 반응기 내

Table 2. Experimental conditions for DTR

Parameters	Gasification conditions
Coal feed rate(g/min)	0.3-1
Carrier gas flow(l/min, @0°C, 1 atm)	1-2
Oxygen-coal ratio(g/g, daf basis)	0-1.5
Steam-coal ratio(g/g, daf basis)	0-0.6
Temperature(°C)	1000-1500°C
Reynolds no.	< 21

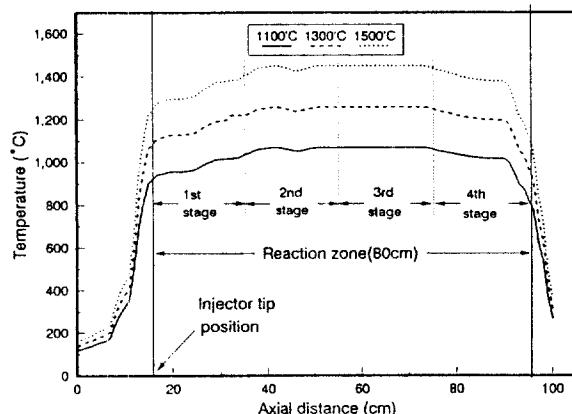
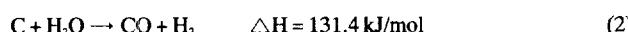
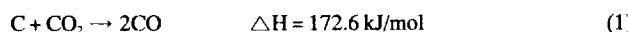


Fig. 2. Temperature profiles in reactor.

부의 온도는 투브의 전열 저항에 의해 낮은 온도를 보이게 된다. 가스의 흐름 상태에서 radiation에 의한 영향을 받지 않도록 suction pyrometer를 사용하여 보정하였다. 반응기 내부의 온도는 열 전달 특성과 가스 및 냉각수량에 따라 반응기 위치별로 온도 분포가 달라진다. 반응기 상부의 온도는 석탄과 반응물이 공급되는 부위는 다소 낮은 온도 값을 보이고 있는데, 반응기 위치별 온도 분포는 Fig. 2와 같다.

### 3-2. 온도에 따른 가스화 반응

반응온도에 따른 생성 가스 조성 변화를 Fig. 3에 보여주고 있는 대, 일정온도 범위까지에서 온도 증가에 따라  $H_2$ 와 CO의 조성이 증가하고,  $CO_2$ 의 양은 감소한다. 이는 석탄이 산소와 반응 후 형성된  $CO_2$ 와 char의 후차적인 반응으로 CO가 형성되는 조건이 반응식(1)과 같이 온도의 증가에 따라 흡열 반응으로 진행되는 결과이다. 열역학적으로 char- $CO_2$  및 char- $H_2O$  반응(2)은 흡열반응으로 서로 배타적인 온도 범위에서 이루어지며, 온도가 상승할수록 char- $CO_2$  반응은 char- $H_2O$  반응보다 우세하게 진행된다.



본 실험에서의 생성가스의 수율은 1000-1500°C의 온도 범위에서 생성가스( $CO + H_2 + CH_4$ )가 최대 수율에 도달하는 온도는 회의 용융온도와 관련이 있는 것으로 나타나는데, 회의 용융온도 부근에서 최대 수율의 결과를 보여주고 있다. 이는 회용온도 이상에서는 char의 기공 특성이 용융에 의해 감소되어 반응성이 감소되는 원인으로 보여진다. 따라서 효과적인 가스화를 위하여 용융한계점 이상으로 반응온도를 유지하는 것은 바람직하지 않은 것으로 보여진다.  $H_2/CO$  mol 비는 Fig. 4에서와 같이 온도가 상승할수록 작아짐을 보여주고 있는데, (1), (2)의 반응과 균일계 CO의 전환(3)도 온도가 낮을수록  $H_2$ 의 생성에 유리한 결과이다.

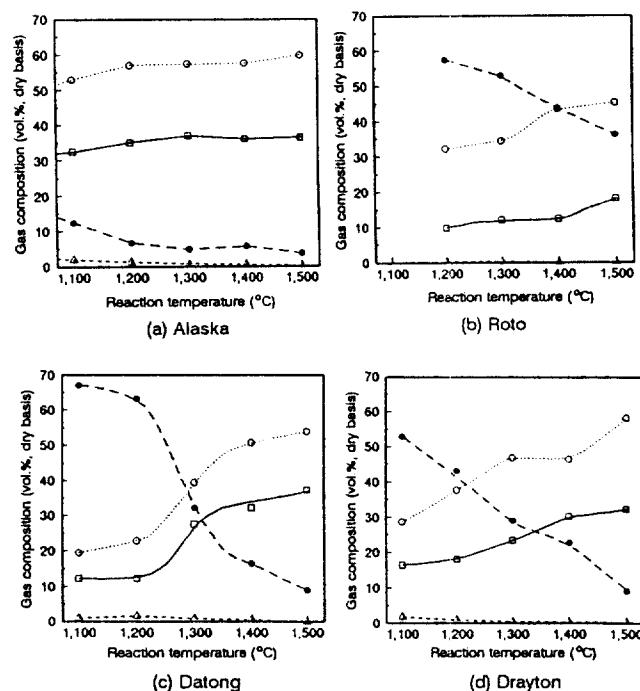
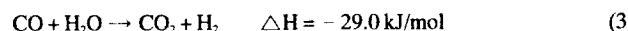
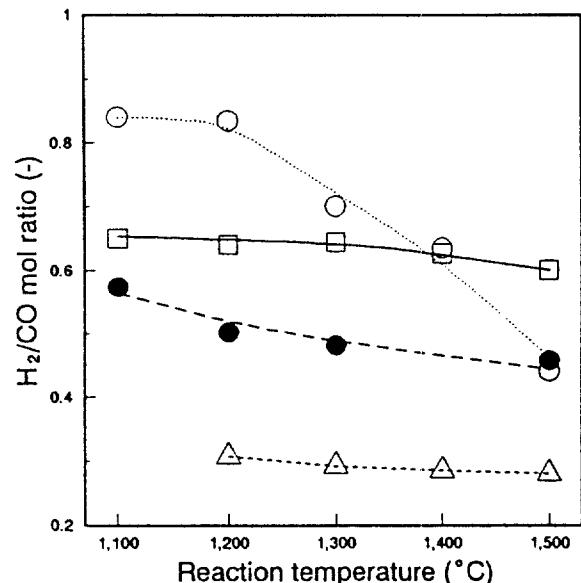


Fig. 3. The change of product gas composition to the reaction temperature with oxygen/coal ratio.

Alaska : 0.76, Roto : 1.1, Datong : 0.82 and Drayton : 0.93; ( $H_2$ : -□-,  $CH_4$ : -△-,  $CO$ : -○-,  $CO_2$ : -●--)

Fig. 4. Dependence of mol ratio  $H_2/CO$  on reaction temperature.

Alaska : -□-, Roto : -△-, Datong : -○-, Drayton : -●--

Fig. 5에 반응온도에 따른 Roto 탄의  $N_2$ -BET 표면적 측정 결과를 나타내었다. CO와  $H_2$ 의 생성량은 온도에 따라 증가 후 한계치에 도달하는데, Koyama[10]는 가스의 생성수율 및 전환율은 기공도 및 표면적의 변화와 관련이 있는 것으로 보았으며, 전환율이 증가할수록 반경이 큰 기공의 체적은 증가하나 기공 표면적은 미세기공에 의해 좌우된다고 하였다.

### 3-3. 산소의 영향

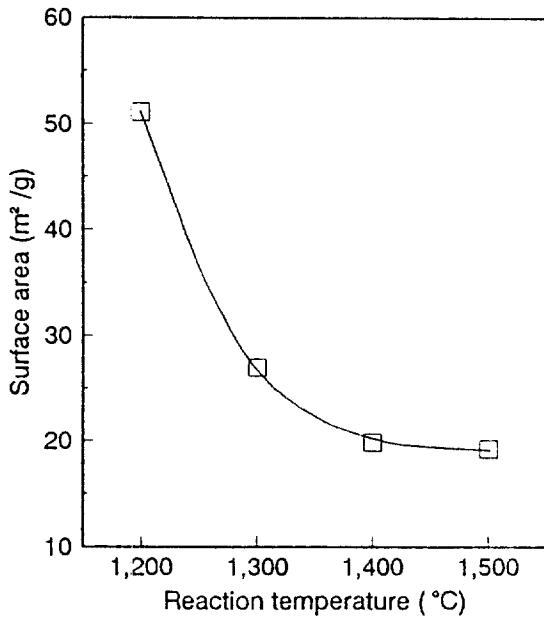


Fig. 5. Surface area( $N_2$ -BET) changes for recovered Roto char to the reaction temperature.

산소량 변화에 따라 1500°C의 동일한 조건에서 실험치와 평형 모델에 의해 계산한 data를 비교한 결과는 Fig. 6과 같다. 산소량이 적은 범위에서는 평형 모델과 실험치의 결과가 잘 맞지 않지만 산소량이 증가할수록 1500°C에서 용융되지 않는 Roto탄과 Drayton탄이 용융범위에 해당되는 Alaska탄과 Datong탄보다 평형 모델과 비교적 잘 일치하는 결과를 보여주고 있다. 그러나 Datong탄과 Darayton탄의 실험결과는 실험에 의한 CO의 생성 특성은 평형 모델의 결과보다 못미치는 값을 보여주고 있는데 이는 석탄의 반응성에 따른 영향으로 반응기 길이 80cm의 범위에서 충분한 체류 시간을 지니지 못한 원인으로 파악되어진다.

CO의 생성 특성은 O<sub>2</sub>/coal비가 0.40]상의 범위에서 발생하기 시작하는데, 상압 가스화시 가스화 전환율은 Fig. 7에서와 같이 산소량 증가에 따라 증가하며, 생성 가스량도 증가하게 되나 생성가스의 수율은 증가 후 감소하게 된다. 산소량이 적은 경우에는 H<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 생성량이 많지만, 산소량의 증가에 따라 이의 연소 반응이 이루어져 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O를 형성하기 때문이다. 또한 탄소전환율이 산소 증가에 따라 증가하여, CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O와 반응할 수 있는 양이 감소되는 것으로 파악된다. 이러한 요인으로 열분해에 의한 CH<sub>4</sub>와 char는 연소에 의해 생성가스 중 CO<sub>2</sub>는 지속적으로 증가하게 되고 CO와 H<sub>2</sub>의 생성량은 증가 후 일정 범위에서 다시 감소하게 된다.

가스화 전환율은 석탄 중 ash의 성분이 변화하지 않는다고 하면, 이를 tie element로 하여 ash tracer method를 사용하면 식 (4)-(5)와 같이 구하여지는데, 석탄 중 반응탄소가 얼마나 가스 상으로 전환되었는가를 나타내준다.

$$\text{탄소전환율}(X_c) = \frac{\text{생성가스 중 탄소의 생성속도(g/min)}}{\text{석탄 중 탄소의 공급량(g/min)}} \times 100(\%)$$

$$\text{따라서, } X_c = \frac{(W_{CO} + W_{CO_2} + W_{CH_4}) \times 12/22.4}{W_c} \times 100(\%) \quad (4)$$

$$X_c = \left[ 1 - \frac{W_{Ash}^{Coal} W_c^{Char}}{W_{Ash}^{Char} W_c^{Coal}} \right] \times 100(\%) \quad (5)$$

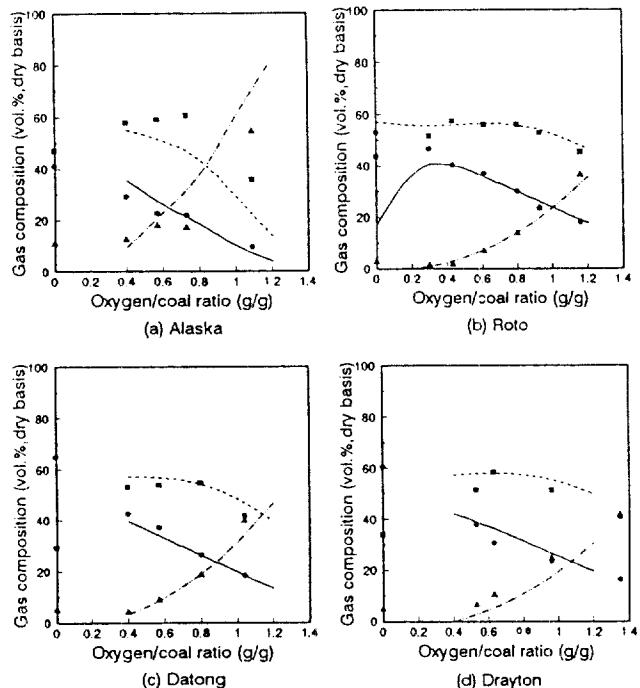


Fig. 6. Comparison experimental data with equilibrium model to the ratio of O<sub>2</sub>/coal at 1500°C.  
experimental(H<sub>2</sub>: ●, CO: ■, CO<sub>2</sub>: ▲) and calculated from equilibrium model(H<sub>2</sub>: ---, CO: -·-, CO<sub>2</sub>: -··-)

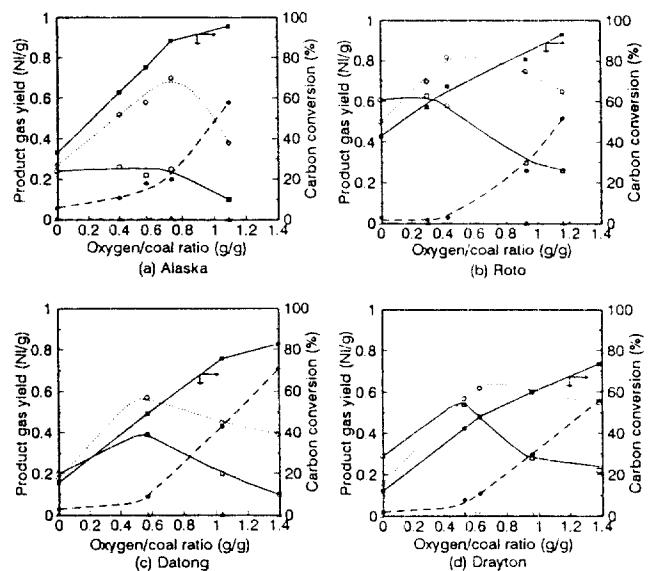


Fig. 7. Production gas yields and carbon conversion with respect to the ratio of oxygen/coal at 1500°C.  
(H<sub>2</sub>: -□-, CH<sub>4</sub>: -△-, CO: -○-, CO<sub>2</sub>: -◇- and carbon conversion: -■-)

여러 연구자들[6, 10, 17]의 결과에 의하면 최적 반응물 비는 온도 및 압력에 따라 달라지나, 본 실험의 경우 1500°C, 상압에서 가스화의 최적 O<sub>2</sub>/Coal비는 0.6-0.8의 범위에서 이루어짐을 알 수 있다.

### 3-4. 수증기의 영향

수증기/석탄 비를 0-0.6의 범위에서 1500°C에서 탄종별 가스화 실험을 한 결과 생성가스의 조성은 Fig. 8과 같다. 분류총 가스화 반응

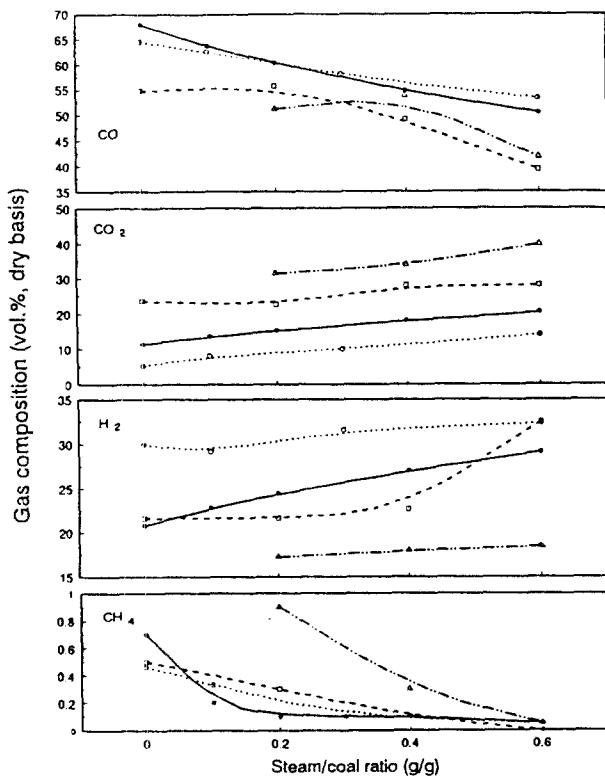


Fig. 8. Product gas compositions with respect to the ratio of steam/coal at 1500°C.  
Alaska : -□-, Roto : -△-, Datong : -○-, Drayton : -●-

기에서는 반응물로 사용되는 수증기량은 저온에서의 dry ash 방법보다 적은 양을 사용하고 있는데, 전환율에는 많은 영향이 없으나 생성가스 조성 변화에는 영향을 주는 것으로 알려져 있다[12]. 본 실험에서도 H<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>의 농도는 수증기량의 증가에 따라 증가하지만 CO의 농도는 감소하는 것으로 나타나는데, char-H<sub>2</sub>O 반응은 식 (2)와 (3)의 총괄 반응으로 다음과 같이 진행된다.



따라서, 생성가스 중 H<sub>2</sub>/CO비는 수증기량의 증가에 따라 증가하게 되며, 수성가스화 반응 (6)은 촉매 존재하에서 활발하게 일어나는 것으로 알려져 있다[20]. CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>의 증가량에서 보면, 특히 Roto탄과 Alaska탄의 경우 H<sub>2</sub>량의 증가가 CO<sub>2</sub> 증가량보다 현저하게 증가하는 것을 보여주는데 이는 수성가스화 반응이 회분에 포함된 철분 함량에 따른 촉매작용의 차이점으로 보여진다.

### 3-5. 반응기 길이에 따른 영향

반응기 내부에서는 3가지의 다른 반응 영역으로 존재함을 알 수 있었는데, 생성체류시간이 증가함에 따라 초기에는 산소의 일부가 미반응 상태로 존재하며, 이후 20cm에서 40cm의 범위에서 산소량이 급격하게 감소하며 빠른 연소 반응이 일어난다. Fig. 9에서와 같이 CO<sub>2</sub> 생성가스는 점차 증가하나 이후 미반응 char와 반응하여 CO를 생성하게 되어 농도가 감소하며, 이후에는 H<sub>2</sub>와 CO의 생성량이 증가됨을 알 수 있다. Smoot[17, 18]는 반응기 길이와 반경에 따른 생성가스의 조성을 측정하고 이를 모델과 비교하였는데, 반응기 내에서 열분해, 연소, 균일계 반응으로 이루어지며, 특히 반응기 입구 부근에서 재순환되는 영역이 존재한다고 하였다. 반응기 길이에 따른 영향은 본 실험에서도 같은 결과를 보여주고 있다. 석탄에 따

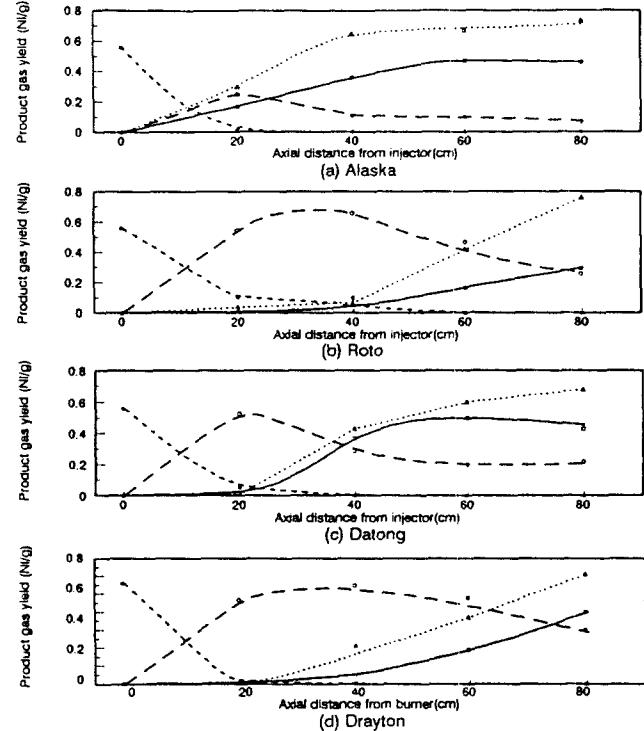


Fig. 9. Gas composition changes to axial distance.  
(H<sub>2</sub> : -□-, O<sub>2</sub> : -●-, CO : -△-, CO<sub>2</sub> : -○-)

Table 3. Carbon conversion and surface area(N<sub>2</sub>-BET) with the reactor length

Coal	O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O:Coal mass ratio	Axial position(m)	Carbon conversion(%)	Char surface area (m <sup>2</sup> /g:N <sub>2</sub> -BET)
Alaska	0.57:0.2:1	0.2	56	-
		0.4	76	-
		0.6	77	-
		0.8	88	-
Roto	0.8:0.2:1	0.2	69	58.0
		0.4	71	15.9
		0.6	77	14.9
		0.8	84	10.4
Datong	0.93:0.3:1	0.2	47	-
		0.4	63	-
		0.6	68	-
		0.8	74	-
Drayton	0.93:0.3:1	0.2	43	-
		0.4	55	-
		0.6	57	-
		0.8	60	-

라 산소의 소모 속도는 char-O<sub>2</sub> 반응성에 따라 달라지며 char-CO<sub>2</sub> 반응과 균일계 반응의 차이에 의하여 다른 형태로 가스가 생성되는 것으로 볼 수 있다. 반응기 길이에 따라 탄소 전환율과 회수된 반응물의 표면적 측정 결과를 비교해 보면, Table 3과 같다. 기공표면적은 전환율에 따라 초기에 급격하게 증가 후 감소하는 결과를 보여주고 있다. 반응성 차이에 따라 동일한 입도 범위에서 석탄가스화 특성은 반응성이 큰 탄(Alaska)의 경우 O<sub>2</sub>와 반응이 빠르게 이루어져, 0.4m 지점부터 가스의 조성변화가 일정한 상태를 보여주고 있으며, Drayton탄의 반응기내에서의 탄소전환율은 60%를 유지하였으며, 생성가스의 수율도 낮은 결과를 보여주고 있다. 따라서 반응성이 낮

은 경우에는 체류시간이 더욱 증가되어야 할 것으로 나타났다.

#### 4. 결 론

DTR 반응기를 이용한 실험을 통하여 자체 발열 반응(autothermal reaction)에 의한 것은 아니지만 실험실적인 방법에 의한 가스화 반응 특성을 이해하는데 유익하였다고 보여진다. 반응온도에 따른 가스화 특성은 char-CO<sub>2</sub> 반응이 흡열 반응으로 진행되어 온도 증가에 따라 수소와 CO의 생성량이 증가하고, CO<sub>2</sub>의 양은 감소하였으며, H<sub>2</sub>/CO비는 감소하는 성향을 보여주는데, 이는 열역학적으로 1200 °C 이상의 온도에서 char-CO<sub>2</sub> 반응은 char-H<sub>2</sub>O 반응보다 우세하게 일어나며, CO와 수증기의 전환반응도 온도가 감소함에 따라 H<sub>2</sub> 생성이 증가되는 결과로 나타났다. 반응온도가 상승할수록 CO + H<sub>2</sub>의 생성량은 증가하여 회용점 부근에서 최대의 수율을 보이며, 용융점 이상에서는 약간 감소하는 성향을 보이는데 이는 회의 용융에 의하여 기공표면적이 감소하여 반응성을 저해하는 요인으로 작용하는 것으로 보여진다.

산소량 증가에 따라 연소 반응이 진행에 의하여, 전환율과 CO<sub>2</sub> 생성량은 지속적으로 증가하고 CH<sub>4</sub>량은 감소한다. 그러나, CO와 H<sub>2</sub>의 생성량은 증가 후 감소하여, 본 연구에서 최적 산소비는 0.6-0.9의 범위에서 최대 수율을 보여주고 있다. 실험결과 DTR에서 생성된 가스의 조성은 회분의 용융점 이하에서는 평형 모델과 비교적 잘 일치하는 성향을 보였다. 수증기량은 전환율에 미치는 영향은 적으나, 수성가스 반응에 의해 CO가 감소되고 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>가 증가하여 생성가스의 조성 변화에 영향을 주고 있다. 특히, 회분 중 철분함량이 많은 경우 수성가스 반응을 촉진하여 H<sub>2</sub>의 양이 현저하게 증가하는 결과를 보여주고 있다. 체류시간에 따라 반응기 위치별 생성가스 조성은 char-O<sub>2</sub>, char-CO<sub>2</sub> 반응성에 따라 다른 형태로 진행하는데, 체류시간의 증가에 따라 전환율은 증가하고, 기공 표면적은 초기에 증가한 후, 전환율이 더욱 증가함에 따라 감소하였다. 본 실험을 통하여 최적 가스화 조건을 설정하기 위해서는 대상탄의 용융온도 범위에서 최대 수율을 보이는 산소량을 결정해야 하며, 반응성에 따라 체류시간을 적절하게 유지해야 하는 것으로 나타났다.

#### 참고문헌

1. Chris Maude, T. T.: "Coal Gasification for IGCC Power Gen-

- eration", IEACR/37 March(1991).
2. Sinbeck, D. R., Dickenson, R. L. and Oliver, E. D.: "Coal Gasification Systems: A Guide to Status, Applications & Economics", EPRI Report AP-3109(1983).
3. Badzioch, S. and Hawksley, G. W.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **9**(4), 521(1970).
4. Nsakala, N. Y., Essenhigh, R. H. and Walker, Jr. P. L.: *Combustion Science & Technol.*, **16**, 153(1977).
5. Nsakala, N. Y., Patel, R. L., Lao, T. C.: "Combustion and Gasification Characteristics of Chars from Four Commercially Significant Coal of Different Rank", CE Research Project AP-2601, Final Report for EPRI(1982).
6. Wen, C. Y. and Chaung, T. Z.: *I&EC Pro. Des. Dev.*, **18**(4), 684(1979).
7. Saito, M., Sato, M. and Sadakata, M.: *Fuel*, **70**(6), 709(1991).
8. Martin, J. P. C., Nieskens, G. G., Swan, T. S. and Walker, L. H.: *Fuel*, **63**(2), 205(1984).
9. Shu-cai, G. and Hedden, K.: Bd.35, Hett 7, 329(1982).
10. Koyama, S., Matuo, M. and Miyadera, H.: 燃料協會誌, **65**(8), 660(1986).
11. Abi Ei-Samed, A. K., Hampartsoumian, E., Farag, T. M. and Williams, A.: *Fuel*, **69**(8), 1029(1990).
12. Huffman, G. P., Huggins, F. E., Levasseur, A. A., Chow, O., Sri-nivasachar, S. and Mehta, A. K.: *Fuel*, **68**(4), 485(1989).
13. Flaxman, R. J. and Hallett, W. L. H.: *Fuel*, **66**(5), 607(1987).
14. Artos, V. and Scaroni, A. W.: *Fuel*, **72**(7), 927(1993).
15. Koyama, S., Tanaka, S., Matuo, M., Morihara, A. and Nogita, S.: 燃料協會誌, **65**(9), 746(1986).
16. Azuhata, S., Hedman, P. O. and Smoot, L. D.: *Fuel*, **65**(2), 212 (1986).
17. Brown, B. W., Smoot, L. D. and Hedman, P. O.: *Fuel*, **65**(5), 673(1986).
18. Smoot, L. D. and Brown, B. W.: *Fuel*, **66**(9), 1249(1987).
19. Brown, B. W., Smoot, L. D., Smith, P. J. and Hedman, P. O.: *AIChE J.*, **34**(3), 435(1988).
20. Revankar, V. V. S., Gokarn, A. V. and Doraiswamy, L. K.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1018(1987).