

유동층 반응기에서의 석탄가스화 반응 특성 - O₂-취, H₂O-취의 반응성과 석탄 열분해 및 가스화 반응 특성 -

이종민 · 김용전 · 이운재 · 김상돈†

한국과학기술원 화학공학과
(1996년 6월 21일 접수, 1996년 10월 2일 채택)

Coal Gasification Characteristics in a Fluidized Bed Reactor

Jong Min Lee, Yong Jeon Kim, Woon Jae Lee and Sang Done Kim†

Dept. of Chemical Engineering, KAIST, Taejeon, Korea
(Received 21 June 1996; accepted 2 October 1996)

요 약

석탄의 가스화 반응 전반을 고찰하기 위하여 열천칭반응기에서 O₂-취, H₂O-취의 반응성을 조사하였으며, 유동층 반응기(0.1 m I.D. × 1.6 m high)에서 석탄의 열분해 및 가스화 반응을 수행하였다. 열천칭 반응기에서의 O₂-취, H₂O-취의 반응은 비교적 shrinking core 모델로써 잘 예측되어, 다음의 반응속도 표현식으로 나타낼 수 있었다.

$$\frac{dX}{dt} = kP_{O_2 \text{ or } H_2O}^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-X)^{2/3}$$

또한 O₂-취, H₂O-취의 반응에 대한 활성화 에너지는 화학반응 율속단계에서 각각 27 및 40 kcal/mol의 값을 얻었다. 유동층 반응기에서의 석탄 열분해의 경우에는 반응온도 및 유동화 속도가 증가함에 따라 열분해 생성가스인 H₂, CO, CO₂, CH₄의 농도가 모두 증가하는 경향을 나타내었으며, 열분해 생성가스는 가스화의 생성가스 조성에 상당한 영향을 미치는 것으로 나타났다. 유동층 반응기에서의 석탄가스화는 크게 H₂(30-40%), CO(23-28%), CO₂(27-35%) 및 CH₄(6-9%)의 생성가스 조성을 이루고 있었으며, 발열량은 약 2000-3750 kJ/M³의 발열량을 갖고 있었으며, 온도 및 수증기/석탄비가 증가할수록, 반면에 공기/석탄비가 감소할수록 그 생성가스의 질은 높아지는 것으로 나타났다.

Abstract—Gasification of coal was carried out in a fluidized bed reactor(0.1 m-I.D. × 1.6 m-high) over a temperature range of 1023 to 1173 K at atmospheric pressure. To understand the overall gasification reaction, the kinetic studies of the steam-char and oxygen-char reaction were performed in a thermobalance reactor, and the pyrolysis of coal in a fluidized bed reactor also was carried out. In the kinetic studies of coal char, the reaction rate equations could be expressed as

$$\frac{dX}{dt} = kP_{O_2 \text{ or } H_2O}^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-X)^{2/3}$$

The activation energies of steam-char and oxygen-char reactions were found to be 27 and 40 kcal/mol respectively in a chemical reaction control region. For the pyrolysis reaction in a fluidized bed reactor, all gas components yields increased with increasing the reaction temperature and fluidizing gas velocity. The product gases of the gasification reaction in a fluidized bed reactor were composed of H₂(30-40%), CO(23-28%), CO₂(27-35%) and CH₄(6-9%), and the heating value of the product gas was about 2000-3750 kJ/m³ at employed experimental conditions. As reaction temperature and steam/coal ratio increased, while as the air/coal ratio decreased, the heating value of the product gas increased.

Key words: Coal Gasification, Pyrolysis, Fluidized Bed, Kinetics

1. 서 론

매장량이 세계적으로 풍부할 뿐만 아니라, 지역적으로도 편재되

어 있지 않은 에너지원인 석탄을 활용하는 석탄가스화 반응은 새로운 대체 에너지 이용기술로 각광받는 한 분야이다. 석탄가스화 반응은 석탄을 O₂, CO₂, H₂O, H₂와 같은 산화성기체와 반응시켜 메탄과

합성가스 등 가연성 기체를 얻는 방법으로 직접 연료로써 사용함과 동시에 화학물질 합성의 원료물질로도 사용할 수 있다는 점에서 다른 대체 에너지 이용기술보다 많은 장점을 가지고 있다.

유동층 반응기에서의 석탄가스화 반응은 반응기속에 석탄 및 회분같은 고체상들이 기체에 의해 지지되며 혼합된다. 기체상에 의한 혼합은 층내의 온도를 균일하게 하며 고체와 반응기체의 접촉성을 향상시킴으로써 기-고상의 반응성이 좋고, 또한 생성가스의 조성이 타반응기에 비해 균일하며, 고체입자의 처리가 용이하여 신뢰성 및 안정성이 높다[1, 2]. 이러한 유동층 반응기를 이용한 석탄가스화는 1926년 Winkler 공정에서 처음 사용되었으며, 부가적으로 약 15개의 대형 플랜트가 상용화를 위해 건설되었고, 현재는 HTW(High Temperature Winkler) 공정 등이 복합발전기술의 한 분야로 연구 개발되고 있는 중이다. 그러나 우리 나라의 경우에는 아직 가스화 기술개발의 초기단계이며, 아직도 많은 부분에 있어 자료 및 경험 등이 매우 부족한 실태로 그 기술개발의 필요성이 매우 절실하다 하겠다.

유동층 반응기에서의 석탄가스화 공정은 크게 석탄의 휘발분이 탈휘발되는 열분해반응과 열분해반응 후 남게 되는 고체입자인 화의 유동층내에서의 연소 및 가스화 반응으로 나눌 수 있다. 열분해, 연소 및 가스화 반응은 유동층내에서 각각 단계적으로 일어나는 것은 아니지만, 석탄가스화 반응 전반을 이해하기 위해서는 상기 석탄 반응 전반에 대한 각각의 고찰이 필요하다. 또한 이러한 개개반응의 고찰은 유동층 반응기에서의 석탄가스화 반응의 모델링이나 반응기 설계시 기초 자료로 활용될 수 있음은 물론, 유동층 석탄가스화 반응시 그 조업 조건의 선택에 있어서도 중요한 자료로 활용될 수 있다. 또한 실제적으로 석탄가스화 반응의 경우, 석탄 종류 및 석탄의 구성성분에 따라 열분해 data 및 반응 kinetics data 값이 크게 다르기 때문에, 석탄 관련 data를 일반화시켜 가스화 반응 전반을 설명하는 데에는 어느정도 무리가 따르게 된다. 이에 본 연구에서는 비교적 가스화 반응성이 좋은 준역청탄(호주산)에 대해 가스화 반응을 수행하였다. 즉, 탈휘발된 석탄화에 대해 열분해 반응을 이용해서 연소 및 수증기 가스화 반응 kinetics에 대해 고찰을 하였으며, 유동층 반응기에서 조업 변수에 따라 석탄의 열분해 및 가스화 반응 실험을 수행하였다.

2. 실험시료, 장치 및 실험방법

본 연구는 크게 석탄 화를 이용한 열분해반응기에서의 연소 및 수증기 가스화 반응의 kinetics 실험과 유동층 반응기에서의 열분해 및 가스화 반응 실험으로 나누어 수행하였다.

열분해반응기에서의 연소 및 수증기 가스화 kinetics 실험에 사용된 석탄화는 질소 분위기하의 Lindberg furnace에서 상온으로부터 10 °C/min으로 900 °C까지 가열하여 약 30분 동안 900 °C를 유지하여 화를 제조하였다.

유동층 반응기에서의 열분해 및 가스화에 사용된 석탄은 0.25-1.0 mm의 입자크기를 가진 준역청탄의 하나인 호주탄이며, 상기 석탄 화와 석탄에 대한 특성을 Table 1에 나타내었다. 또한 유동층 반응기내의 충물질로는 평균입자 크기가 0.27 mm인 모래($u_m=11$ cm/s)를 사용하였고, 충전층높이가 0.33 m가 되도록 충체부에 충전하였다.

본 연구의 실험장치는 크게 반응 kinetics를 고찰하기 위한 열분해 반응기와 석탄의 열분해 및 수증기 가스화를 수행하기 위한 유동층 반응기로 나눌 수 있다. 열분해 반응기는 이전 여러 실험에서 사용, 기술된 것으로 크게 반응온도를 유지하기 위해 외부에 열선이 설치된 주반응기 및 반응 진행 중의 시료 무게 감량을 알기 위한 전자저울, 그리고 공기 및 수증기의 반응기체 생성라인으로 이루어져 있다 [3, 4]. 시료의 입자크기 및 sample 양, 그리고 열분해 반응기내의 유

Table 1. Analysis of Australian coal and char preparation

Proximate analysis	wt%, db	Ultimate analysis	wt%, daf
Volatile matter	29.1	C	72.6
Fixed carbon	56.0	H	5.4
Ash	14.9	O	19.0
Heating value(cal/g)	6141	N	2.6
		S	0.4

Ash analysis		Char preparation	
SiO ₂ : 60.2	Al ₂ O ₃ : 26.8	Devolatilization temp.: 900 °C	
Fe ₂ O ₃ : 7.1	CaO: 0.4	Soaking time: 30 min	
MgO: 0.2	TiO ₂ : 1.4	Heating rate: 10 °C	
K ₂ O: 1.7	MnO: 0.1	Surface area: 4.2 m ² /g(N ₂ BET)	

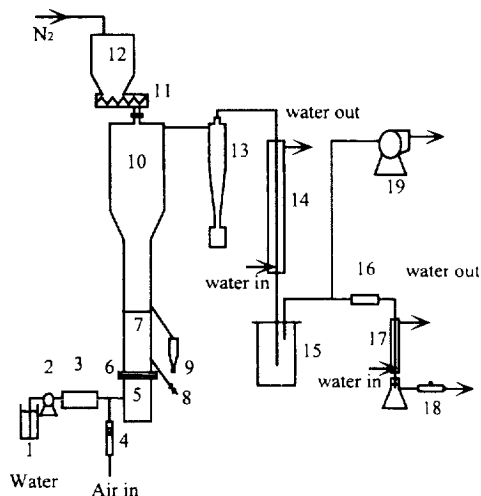


Fig. 1. Schematic diagram of the fluidized bed reactor.

1. Water reservoir
2. Masterflex pump
3. Steam generator
4. Air flow meter
5. Air box
6. Distributor
7. Bed
8. Bed drain
9. Over flow
10. Freeboard
11. Screw feeder
12. Coal hopper
13. Cyclone
14. Condenser
15. Collector
16. Dust filter
17. Condenser
18. Gas sampling bottle
19. I.D. fan

속은 반응 kinetics에 영향을 주지 않는 범위를 예비실험으로 결정하였으며, 본 실험에서는 0.3-1.0 mm의 입자크기를 갖는 화 0.3-0.6 g을 사용하였다. 이 시료를 전자저울에 연결된 basket에 loading한 후 질소분위기하에서 시료를 반응부분 하단까지 하강시킨다. 잔류 수분 및 휘발분의 방출로 인한 무게변화가 일어나지 않으면, 반응기체인 산소 및 수증기를 주입하여 무게변화량을 측정하여 그 반응 정도를 파악하였다.

열분해 및 가스화에 사용된 유동층 반응기는 직경이 0.1 m이고, 높이가 1.6 m인 스테인레스강으로 제작된 것으로 Fig. 1에 나타내었다. 분산판은 7개의 bubble cap(2 mm I.D.×4개 hole)으로 이루어져 있어 수증기 및 공기의 분산을 도모하였으며, 수증기는 열선을 통해 가열, Masterflex로 조절하여 주입하였다. 축방향 온도 분포를 측정하기 위해 여섯 개의 열전대를 설치하였으며, 압력탭 8개를 분산판으로부터 0.1 m 높이간격으로 설치하여 압력 강하를 측정하였다. 반응기 벽은 on-off 조절기로 연결된 열선(6 kW)을 통해 가열하였으며, 열분해의 경우는 지속적으로 가열, 조절하여 반응온도(750-900 °C)

Table 2. Experimental variables of pyrolysis and gasification

Variables	Pyrolysis		Gasification
Temperature(°C)	750-900		750-900
u_i/u_{mf}	1.5-3.0		2-5
Coal feed rate(kg/h)	0.897		0.76-2.23
Air/coal ratio	-		1.5-3.0
Steam/coal ratio	-		0.63-1.26
Coal d_p (mm)	0.25-1.0	Sand d_p (mm)	0.27
Static bed hight(m)	0.33	Sand u_{mf} (m)	0.11

를 유지하였다. 가스화의 경우에는 초기에 석탄 착화온도인 500 °C 까지 가열하여 석탄을 공기 분위기에서 주입, 반응하고자 하는 온도 범위에 도달하면 수증기와 공기량 및 석탄량을 조절하여 반응온도를 설정하였다. 또한 석탄은 DC 모터로 조절되는 screw feeder에 의해 주입되며, 반응기 배출부분에는 사이클론을 설치하여 비산되는 입자를 포집하였다. 열분해반응은 가장 큰 영향을 보이는 온도(750-900 °C)와 유속(0.165-0.385 m/s)에 따라 그 영향을 고찰하였으며, 가스화 반응은 750-900 °C에서 석탄, 공기 및 수증기의 이론양론비인 공기/석탄비(1.5-3.0), 수증기/석탄비(0.63-1.26)에 따라 그 영향을 고찰하였다. 열분해 및 가스화 생성가스는 응축기를 거쳐 냉각시켜 액체 및 타르성분을 제거한 후에 생성가스를 채취하여 GC를 통해 그 조성을 분석하였으며, 이때 column은 Molecular Sieve 5A와 Porapak Q를 사용하여 분석하였다. 열분해 및 가스화 반응의 실험변수 및 조건을 Table 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 열전칭반응기에서의 O₂-차 및 H₂O-차의 반응성 분석

열전칭반응기에서의 산소 및 수증기에 관한 kinetics 실험은 크게 입자크기(0.3-1.0 mm) 및 sample의 양(<0.6 g), 그리고 유량(>60 cc/s)에 대해 각각 영향이 없는, 즉 chemical control regime에서 활성화 에너지 및 frequency factor를 Arrhenius plot으로부터 구했다. 즉, 온도 변화에 따른 시간에 대한 전환율로부터 data 처리를 통해 여러 반응모델에 잘 부합되는지를 판단하여 비교적 간단하며, 그 결과를 잘 표현하는 shrinking core 모델식을 사용하여 그 값을 계산하였다. 본 연구에 적용된 shrinking core 모델식은 다음과 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k P_{O_2 \text{ or } H_2O}^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-X)^3 \quad (1)$$

여기서 k 및 E 는 각각 연소 반응 및 수증기 가스화 반응의 반응속도 상수 및 활성화 에너지를 나타내고 있다. 또한 전환율 X 는 다음과 같이 정의된다[5,6].

$$X = \frac{W - W_{ash}}{W_o - W_{ash}} \quad (2)$$

여기서 W 는 시료의 무게이며, W_{ash} 는 반응종료 후 완전연소시켰을 때 남는 회재의 무게를, 그리고 W_o 는 초기의 석탄화 시료의 양을 나타내고 있다.

Fig. 2의 (a)와 (b)는 연소 및 수증기 가스화의 경우 shrinking core model에 비교적 잘 부합됨을 나타내고 있다. 즉, 실험으로부터 얻은 값이 식 (1)에서 시간에 대한 전환율의 적분값으로부터 그 기울기가 1차에 접근할수록 본 모델식에 잘 맞는 것을 의미하며, 그 기울기값은 $k \exp(-E/RT)$ 항을 포함하고 있음을 알 수 있다. Fig. 3의 (a)와 (b)는 Fig. 2의 각각의 기울기로부터 구한 활성화 에너지 및 frequency factor를 나타내고 있다. 수증기 가스화 (b)의 경우, 활성화

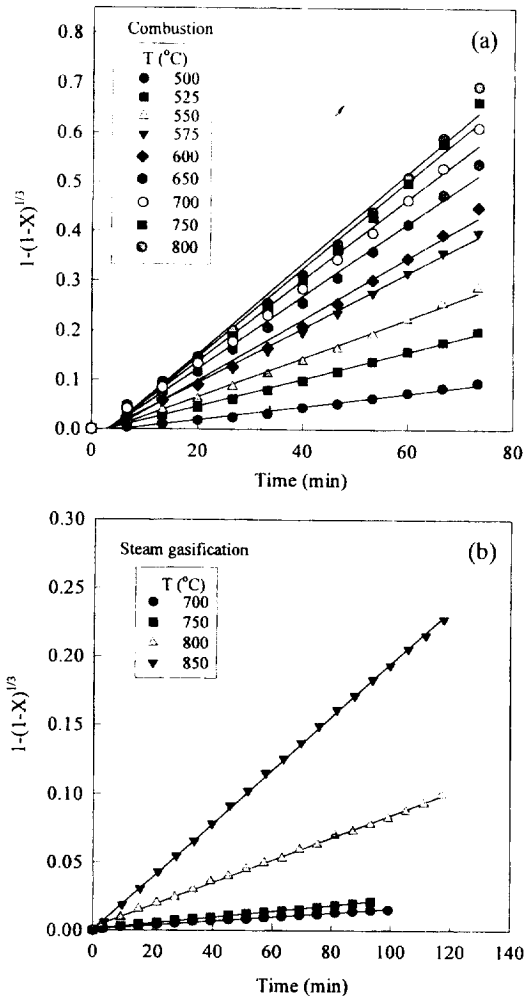


Fig. 2. Plot of conversion fraction of coal char vs. time.

(a) combustion reaction(O_2 : 0.03 atm). (b) steam gasification reaction(H_2O : 0.5 atm)

에너지는 40 kcal/mol로 기존의 연구자들의 연구결과와 비슷한 값을 갖고 있었고[7-9], 이 반응은 비교적 반응성이 낮아 반응속도가 충분히 느리기 때문에 온도 증가에 따른 chemical reaction regime의 변화가 나타나지 않았다. 즉, 700-850 °C 사이의 온도에서는 화-수증기 가스화의 경우, 그 반응속도 결정단계가 화학반응 율속단계임을 알 수 있다. 그러나 연소반응인 (a)의 경우에 있어서는 chemical control regime에서 활성화 에너지는 27 kcal/mol로, 수증기 가스화 반응의 경우와 같이 기존의 연구자들의 연구 결과와 비슷한 값을 얻었으나, 온도가 더욱 증가함에 따라 반응속도의 빠른 증가 및 기공으로의 확산저항의 형성, 그리고 반응기체의 입자로의 확산에 대한 gas film 저항의 상대적 증가로 그 기울기가 감소함을 볼 수 있다[10, 11]. 이러한 이유로 인해 본 연구에서는 겉보기 활성화 에너지 및 반응속도 상수를 도입함으로써 각 regime(chemical control, pore diffusion control, gas film diffusion control)에서의 반응식 표현을 아래와 같이 나타낼 수 있었다.

$$O_2\text{-차 반응: } \frac{dX_1}{dt} = k_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) P_{O_2}^n (1-X_1)^{2.3} \quad (3)$$

$k_1=75785 [s^{-1}atm^{-1}]$, $E_1/R=13523 [K]$, 화학반응 율속단계
 $k_1=0.44 [s^{-1}atm^{-1}]$, $E_1/R=3342.4 [K]$, 기공확산 율속단계

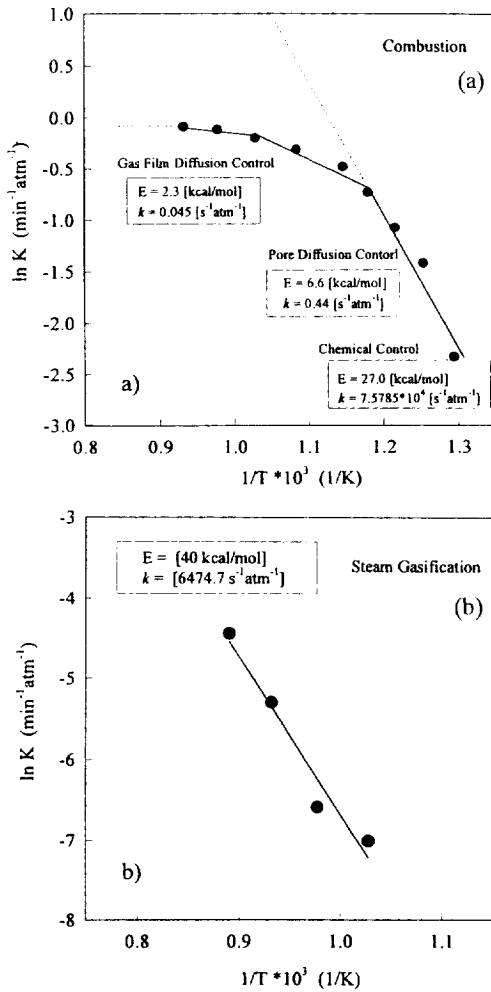


Fig. 3. Arrhenius plot of coal char.

(a) combustion reaction, (b) steam gasification reaction

 $k_1 = 0.046 \text{ [s}^{-1} \text{ atm}^{-1}], E_1/R = 1166 \text{ [K]}, \text{기체막확산 유효속단계}$

$$\text{H}_2\text{O-촉 반응: } \frac{dX_2}{dt} = 6474.7 \exp\left(-\frac{19544}{T}\right) P_{\text{H}_2\text{O}} (1-X_2)^{2/3} \quad (4)$$

또한 식 (1)에서 석탄의 연소 반응의 경우, 산소분압에 대한 영향은 많은 연구자들의 연구결과에 의하면 1차에 비례한다고 보고되어 있어 본 모델식의 경우 1차로 간주하였다[11-13]. 그러나 수증기 가스화 반응의 경우 수증기 분압의 영향에 대한 자료가 부족할 뿐만 아니라 발표된 값도 연구자들에 따라 다르게 발표되고 있어[13-15] 본 연구에서는 수증기의 분압을 0.25-0.8 atm까지 변화를 주어 그 값을 결정하였다. 수증기 분압에 따른 반응성의 영향은 Fig. 4에서 보는 바와 같이 1승에 비례함을 알 수 있다. Fig. 5는 연소 및 수증기 가스화 반응식으로 표현된 식 (3)과 (4)로부터 계산된 값과 실제 반응 전환율과의 비교를 나타낸 것으로 계산된 값이 실험치와 비교적 잘 맞는 것을 볼 수 있다.

3-2. 유동층 반응기에서의 열분해 및 가스화 반응 고찰

열분해반응이란 무산소 혹은 저산소 분위기에서 투입 시료가 열적 분해반응을 일으켜 고체생성물인 화 및 액체생성물인 오일 및 타르, 그리고 기체생성물 등을 생성하는 것으로 그 조업 조건에 따라 각 수율이 큰 영향을 받는다. 본 실험에서는 석탄 열분해 반응에 가장 큰 영향을 미치는 온도와 생성가스의 체류시간 및 층내의 혼합특

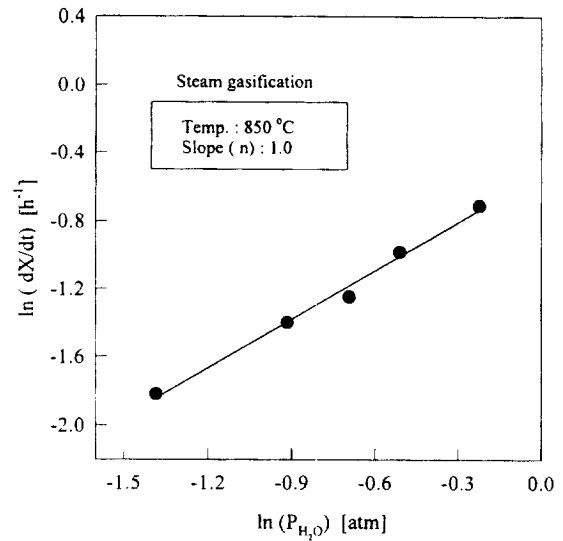


Fig. 4. Effect of steam partial pressure on reaction rate for steam gasification reaction.

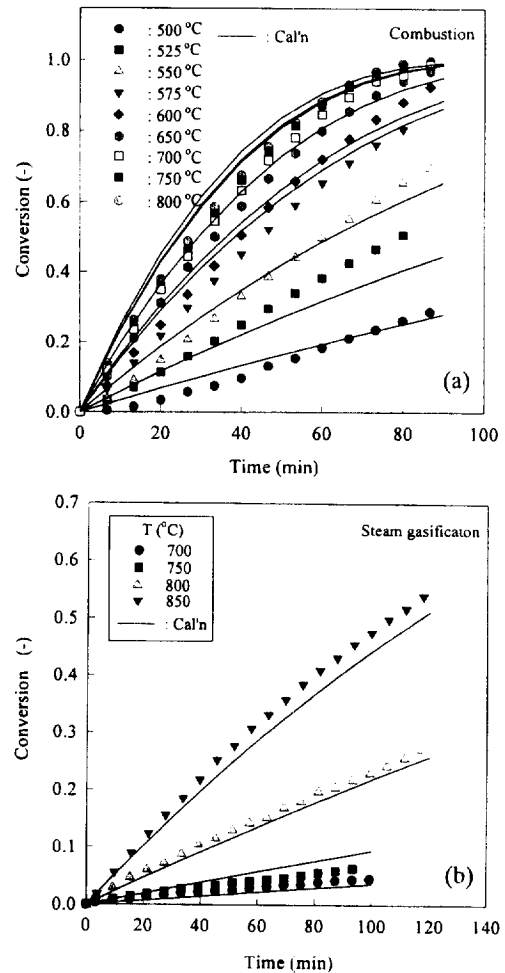


Fig. 5. Fitting of the reaction data for coal char to shrinking core model equation.

(a) combustion reaction, (b) steam gasification reaction

성에 영향을 미치는 유속에 대해 가스화 생성가스에 영향을 줄 수 있는 가스생성물에 대한 영향을 고찰하였다. 열분해 생성가스로는

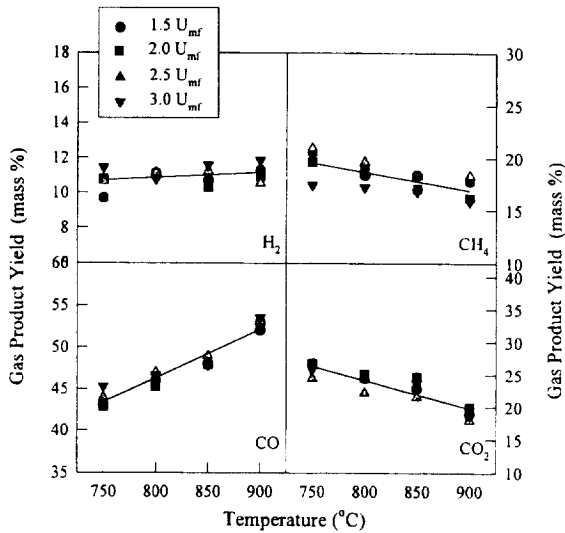


Fig. 6. Effect of reaction temperature on gas product yield at different gas velocities in pyrolysis reaction.

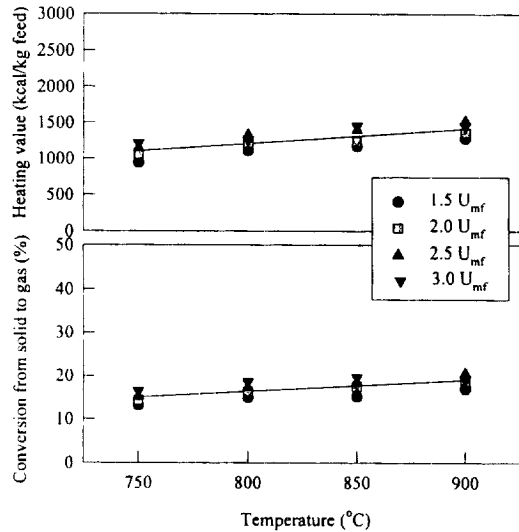
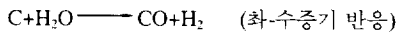


Fig. 7. Effect of reaction temperature on gas heating value and conversion from solid to gas in pyrolysis reaction.

대부분이 H_2 , CO , CH_4 , CO_2 였으며, 각 생성가스의 질량 분율을 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 반응온도가 증가함에 따라 H_2 및 CO 는 증가하는 반면, CO_2 와 CH_4 는 약간 감소하는 경향을 보여주고 있다. 그러나 실제 단위 석탄 투입량당 가스생성량(g gas/g feed)은 모든 성분이 온도가 증가함에 따라 열분해 반응의 활성화로 인해 약간씩 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 온도 증가에 따라 CO_2 및 CH_4 보다 H_2 및 CO 의 증가량이 더욱 많다는 것을 의미하며, 이것으로 미루어 실제 가스화 반응시 온도 증가에 따라 가스화 반응으로 인한 H_2 및 CO 의 증가도 기대되지만 열분해 활성화로 인한 H_2 및 CO 의 증가 또한 상당한 영향을 미치리라 생각된다. 즉, 실제 수증기 가스화 반응에서 온도 증가에 따른 H_2 및 CO 의 생성원은 크게 다음과 같이 정리할 수 있다.



또한, 유속이 증가함에 따라서는 유동층내의 혼합특성의 증가로 인한 열전달 속도의 증가로 H_2 및 CO 의 열분해 생성가스의 수율은 어느정도 증가하는 경향을 볼 수 있다. 그러나 CH_4 는 유속이 증가함에 따라 약간 감소하는 경향을 보이고 있다. 이것은 열전달의 증가는 전체 열분해 생성가스의 수율을 증가시키는 반면에, hydrocarbon의 분해반응도 촉진시키기 때문이다.

열분해 생성가스의 온도 변화에 따른 생성가스의 수율은 전체 평균유속에서 다음의 관계식으로 표현할 수 있었으며, 비교적 온도 변화에 따라 직선적으로 변화함을 알 수 있었고, 이것을 Fig. 6에 나타내었다.

$$\begin{aligned} y_{H_2} &= 8.233 \times 10^{-5} T - 0.073 \\ y_{CO} &= 2.168 \times 10^{-4} T - 0.102 \\ y_{CO_2} &= 2.999 \times 10^{-6} T + 0.039 \\ y_{CH_4} &= 2.561 \times 10^{-5} T + 0.011, \quad y: \text{g gas/g daf coal feed}, T: [K] \end{aligned} \quad (5)$$

Fig. 7은 온도 및 기체 유속증가에 따라 열분해 반응으로부터 고체 석탄이 가스생성물로 전환되는 수율 및 생성가스의 발열량을 나타내고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 온도 및 기체유속이 증가할수록 약 12-20% 정도의 고체 석탄이 열분해 생성가스로 전환됨을, 그리

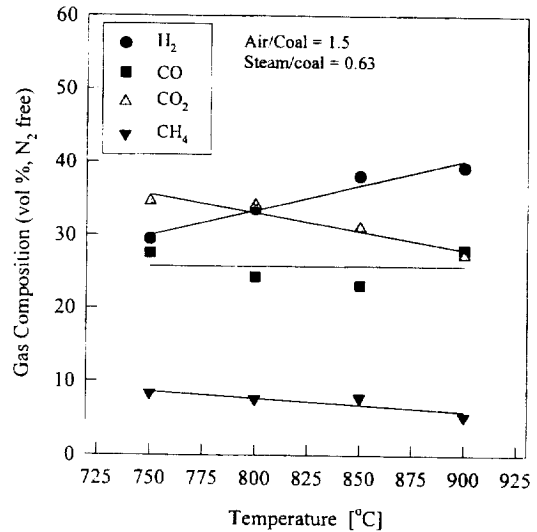


Fig. 8. Effect of reaction temperature on gas composition in coal gasification.

고 생성가스의 발열량은 920-1500 kcal/kg feed 정도로 증가함을 알 수 있었으며, 이것은 모두 열전달 속도의 증가에 그 요인이 있다 하겠다. 그러나 실제 석탄가스화의 경우에 있어서는 외부 열가열을 통한 열분해와는 달리 산소의 공급으로 인한 화 및 생성가스의 연소반응으로 열공급을 해주어야 하기 때문에 열분해 생성가스의 발열량에 비해 크게 낮아질 것으로 예측된다.

유동층 반응기에서의 석탄가스화 반응은 크게 반응온도 및 공기/석탄비, 그리고 수증기/석탄비에 따른 영향을 고찰하였다. Fig. 8은 공기/석탄비가 1.5이며, 수증기/석탄비가 0.63인 조건에서 온도 변화에 따른 가스화 생성가스 조성을 나타낸 것이다. 가스화 생성가스는 크게 H_2 , CO , CO_2 , CH_4 로 나타났으며, 생성가스 중에 H_2 가 30-40%, CO_2 가 27-35%, CO 가 23-28%, 그리고 CH_4 가 6-9% 정도 차지하는 것으로 나타났다. 그림에서 볼 수 있듯이 온도가 증가함에 따라 수증기 가스화 반응($C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$)의 향상 및 열분해 생성가스의 향상으로 H_2 가 증가함을 볼 수 있으며, CO 또한 궁극적으로 서서히 증가함을 볼 수 있다. 그러나 CO_2 의 경우에는 온도증가에 따라 상대

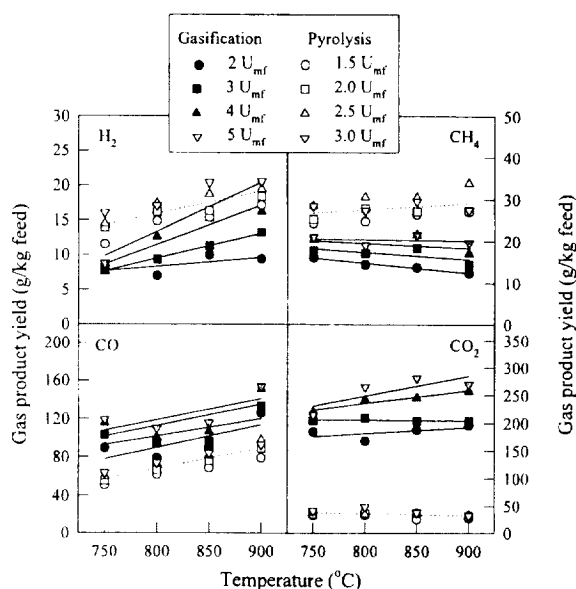


Fig. 9. Comparison of coal gasification with coal pyrolysis.

적으로 감소함을 볼 수 있으며, 이것은 앞서 kinetics 고찰에서 살펴본 바와 같이 고온인 경우, 반응온도에 따라 수증기 가스화 반응에 비해 연소반응의 반응성 향상이 적기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 즉, kinetic 식으로부터 온도가 750에서 900 °C로 증가하는 경우, 연소반응의 경우에는 반응속도의 증가가 1.23배 증가하는 반면, 수증기 가스화 반응의 경우는 30.7배로 증가함을 알 수 있으며, 이것으로부터 온도가 증가함에 따라 수증기-화 반응의 향상이 더 큼을 알 수 있다. 그러나 전체적인 반응속도는 연소반응의 경우가 수증기 가스화 반응에 비해 매우 빠르기 때문에 CO₂ 및 CO의 분율이 전체 생성가스 중 상당량을 차지하고 있음을 알 수 있다. CH₄의 경우에는 주로 열분해 생성물이 대부분을 차지하고 있고, 온도 변화에 따라 생성물의 증가폭에 비해 상대적으로 적은 증가폭을 나타내어 부피비상으로는 전반적으로 감소함을 보여주고 있다.

온도에 따른 열분해 생성가스의 수율과 가스화 생성가스의 수율을 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 H₂ 및 CH₄는 가스화 반응에 비해 열분해 생성가스의 수율이 더 높음을, 그리고 CO 및 CO₂의 경우에는 그 반대의 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이것은 질소 분위기하의 열분해 반응과는 달리 가스화 반응의 경우, 수증기 및 공기가 주입되므로써 화의 연소반응으로 CO 및 CO₂의 생성이 증가하고 또한 생성된 H₂ 및 CH₄의 재연소반응으로 생기는 현상이다. 그러나 H₂의 경우에는 온도가 증가함에 따라 화-수증기 반응($C+H_2O \rightarrow CO+H_2$)의 향상으로 가스화 반응의 H₂ 증가 기율이 열분해 반응의 기율기보다 더 큼을 알 수 있다. 그러나 CO의 가스화 반응 경우에는 열분해 생성가스의 온도에 따른 증가기율기와의 비슷한 것으로 미루어 수증기-가스 전환 반응으로 인한 상대적 감소효과가 일어난 것으로 생각된다. 즉, 다음의 주요 반응 경로를 따라 가스화 반응이 일어남을 알 수 있다.

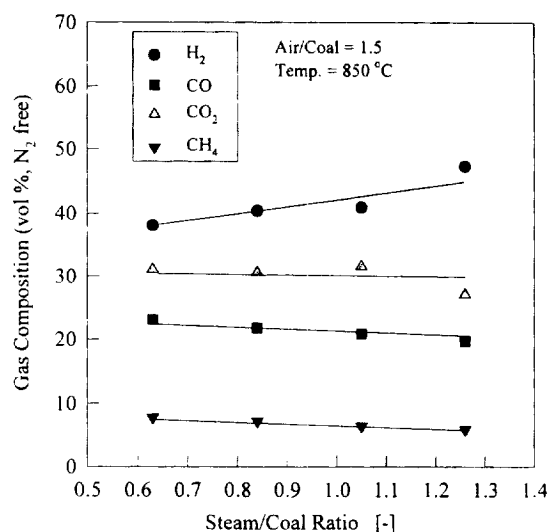
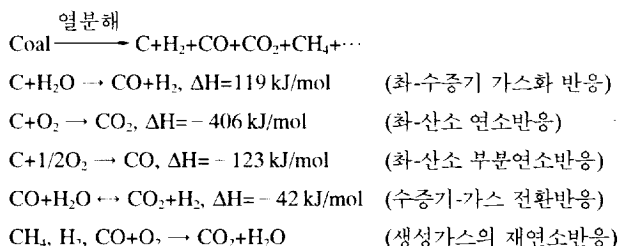


Fig. 10. Effect of steam/coal ratio on gas composition in coal gasification.

또한 가스화 반응의 경우도 유속이 증가함에 따라 각각의 생성가스의 수율은 증가하는 경향을 보이고 있으며, 이것은 유동층내의 고체입자의 혼합특성이 증가함에 따라 열전달의 증가 및 기-고 접촉의 향상으로 전체적인 반응이 증가하였기 때문이다.

Fig. 10은 수증기/석탄비에 따른 가스화 생성가스 조성을 나타내고 있다. 수증기/석탄비가 증가함에 따라 H₂ 및 CO의 양은 수증기 가스화 반응인 $C+H_2O \rightarrow H_2+CO$ 의 향상으로 증가하리라는 기대와, 또한 기상 전환 반응인 $CO+H_2O \rightleftharpoons CO_2+H_2$ 으로 인한 CO의 감소, CO₂ 및 H₂의 증가 기대, 그리고 화-CO₂ 반응인 $C+CO_2 \rightarrow 2CO$ 으로 인한 CO₂의 감소 및 CO의 증가가 기대되며, 실질적으로 CO 및 CO₂는 각각 수증기 가스화 반응, 기상전환반응 그리고 화-CO₂ 반응에 따른 서로간의 상쇄효과로 수소의 증가 이외에는 타 생성물의 조성은 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 한편, CH₄는 열분해 생성물이 대부분을 차지하고 있으므로, 타 생성물의 증가경향으로 인한 상대적 감소 경향을 보여주고 있다. 그러나 앞서 H₂O-화의 kinetics에서 살펴본 바와 같이 수증기의 반응성이 매우 낮기 때문에 증감폭은 그다지 크지 않은 것으로 나타났다.

공기/석탄비는 수증기 가스화 반응에 있어 생성가스의 질을 결정짓는 데에 중요한 인자로 작용한다. Fig. 11에서 볼 수 있듯이 공기/석탄비가 증가할수록 수증기 가스화 반응보다는 연소반응의 활성화 및 생성가스의 재연소로 인해 생성가스 중의 H₂는 40-27% 정도로 감소를, CO₂는 약 31-45%의 증가를 보이고 있어 생성가스의 발열량을 떨어뜨리는 역효과를 나타낸다. 반면에 CO는 재연소로 CO₂로 산화됨과 동시에 불완전 연소 중의 CO 생성과 다량으로 생성된 CO₂의 화와의 반응으로 인한 생성으로 인해 큰 변화는 없는 것으로 나타났다. 이러한 공기/석탄비의 증가는 가스질을 저하시키는 반면에 화의 전환율 및 생성가스량은 증가시키는 것으로 나타났다.

Table 3은 이전에 연구되었던 결과와 본 실험에서 얻은 석탄가스화 결과를 비교해 놓은 것이다. 반응 조건 및 반응기 형태, 그리고 사용된 석탄 등에 따라 그 생성가스의 조성 및 발열량 등은 약간의 차이가 있는 것을 알 수 있다. 반응에 사용된 석탄의 등급이 증가할수록(subbituminous < bituminous < anthracite) 생성가스의 발열량은 비교적 낮은 값을 보였으며, 이것은 상대적으로 등급이 증가함에 따라 석탄의 반응성이 낮아지는 이유와 더불어 석탄내에 존재하는 휘발분이 점차 줄어들어 가스화 생성가스에 별 효과를 보이지 않기 때문이다[9, 16]. 또한 생성가스의 조성면에 있어서도 등급이 비교적

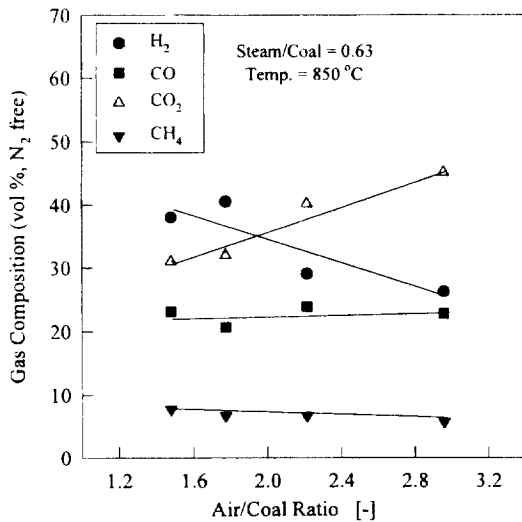


Fig. 11. Effect of air/coal ratio on gas composition in coal gasification.

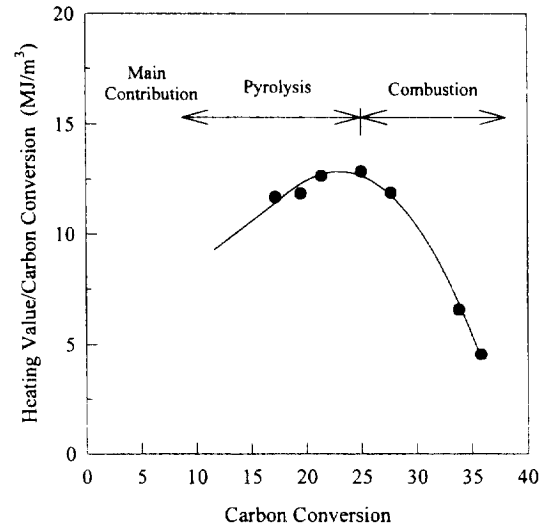


Fig. 12. Plot of heating value/carbon conversion vs. carbon conversion.

Table 3. Comparison of gasification of this study with previous studies

Reactor type	Foong et al.[17]		Wakinson et al.[18]		Saffer et al.[19]	Park et al.[20]	This study
	Spouted bed		Fluidized bed		Fluidized bed	Fluidized bed	Fluidized bed
Coal used	Subbituminous	Bituminous	Subbituminous	Bituminous	Anthracite	Subbituminous	Subbituminous
Gas composition(N ₂ free, vol%)	770-870 °C	860-940 °C	928 °C	898 °C	845-945 °C	800-900 °C	750-900 °C
H ₂	26.3-37.6		27.4	34.6	16.7-27.1	27.5-42.9	32.5-44.4
CO	16.7-28.1	-	45.9	24.9	22.5-25.0	25.5-36.9	23.7-31.3
CO ₂	37.6-54.8		24.4	36.8	45.7-58.7	18.5-46.4	26.6-30.8
CH ₄	2.2-4.2		2.3	3.7	2.1-2.5	0.6-1.8	5.3-5.4
Heating value(kJ/m³)	3000-3700	1500-2600	3940	3000	1890-3500	2000-5200	2000-3750

높은 anthracite는 CO₂가 차지하는 비율이 매우 높음을 볼 수 있으며, 이것은 등급이 높은 석탄의 가스화 반응의 조업조건 설정시, 다량의 carbon 함유량에 의한 상대적으로 높은 이론 공기량의 공급과, 또한 석탄 전환율의 증가를 위해 비교적 수증기 가스화 반응보다는 석탄의 연소반응에 그 초점을 두고 실험을 수행하였기 때문으로 볼 수 있다. 유동층 반응기와 비교적 비슷한 형태의 spouted bed 가스화 반응기에서의 석탄가스화 반응은 높은 유속과 다량의 공기주입으로 인해 유동층 반응기에 비해 비교적 CO₂가 많이 생성되며, 빠른 유속으로 인한 기체 체류시간의 감소로 CH₄의 비율도 큼을 볼 수 있다.

한편, 생성가스의 발열량은 조업온도 및 공기/석탄비, 수증기/석탄비, 석탄투입량 등에 따라 약간의 차이가 있으나, 대체적으로 2000-4000 kJ/m³의 발열량을 갖고 있으며, 온도 증가에 따라 수증기 가스화 반응의 활성화 및 열분해 반응의 활성화로 인한 생성가스의 증가로 그 발열량은 증가하는 경향을 나타내고 있다. Park 등[20]의 유동층 가스화 반응기에서의 석탄가스화 결과는 비교적 높은 발열량을 띄고 있으며, 이것은 사용된 준역청탄의 휘발분 함유량이 51.5% (dry basis)로 타연구자들이 사용한 석탄에 비해(20-35%) 상당히 높은 것에 그 이유가 있겠다. 본 실험의 결과를 살펴보면 타결과들에 비해 H₂ 및 CO 그리고 CH₄의 비율이 높고, CO₂의 비율이 낮아 생성가스의 질은 비교적 높다 할 수 있겠다. 이것은 조업상의 공기/석탄비(1.5-3.0)가 상대적으로 작아서 연소반응으로 생성되는 CO₂의 비율이 적기 때문

이나, 반면에 전환율 $\left(\frac{\text{생성가스 중 CO, CO}_2, \text{CH}_4 \text{에 함유된 탄소량}}{\text{공급되는 석탄내의 탄소량}} \right)$

은 20-35 % 정도로 비교적 낮은 값을 나타내었다.

전환율에 따른 전환율당 생성기체 발열량을 Fig. 12에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 전환율이 증가함에 따라 전환율당 생성기체 발열량은 증가하다가 크게 감소하는 현상을 볼 수 있다. 이것은 전환율이 낮은 부분에서는 열분해에 의한 석탄 전환율이 대부분을 차지하고 있으나, 전환율이 증가함에 따라 수증기 가스화 반응에 의한 전환율 증가보다는 연소반응에 의한 전환율 증가 요인이 크게 작용하므로써 전환율당 생성기체의 발열량을 크게 낮추는 것으로 생각된다. 또한 전환율당 생성기체의 발열량이 감소하는 부분도 석탄내에 포함되어 있는 휘발분의 양과 매우 비슷한 값을 갖고 있는 것으로 미루어 석탄가스화 반응의 생성가스 발열량 및 가스질에 열분해 반응은 매우 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

석탄의 가스화 반응 전반을 고찰하기 위하여 열전칭반응기에서 O₂-화, H₂O-화의 반응성을 조사하였으며, 유동층 반응기에서 석탄의 열분해 및 가스화 반응에 대한 고찰을 수행하여, 다음과 같은 결론을 얻었다. 열전칭 반응기에서의 O₂-화, H₂O-화의 반응은 비교적 shrinking core 모델 반응속도식을 잘 따랐으며, 다음의 반응속도 표 현식으로 나타낼 수 있었다.

$$\frac{dX}{dt} = kP_{O_2 \text{ or } H_2O}^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-X)^{2/3}$$

또한 O₂-화, H₂O-화의 반응에 대한 활성화 에너지는 화학반응 율속 단계에서 각각 27 및 40 kcal/mol의 값을 얻었다. 유동층 반응기에서

의 석탄 열분해의 경우에는 반응온도 및 유동화 속도가 증가함에 따라 열분해 생성가스인 H_2 , CO, CO_2 , CH_4 가 모두 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 열분해 생성가스는 가스화의 생성가스 조성에 상당한 영향을 미치는 것으로 나타났으며, 특히 열분해 생성가스 중 H_2 및 CO는 온도증가에 따라 가스화 생성가스의 비율에 큰 부분을 차지하고 있었다. 유동층 반응기에서의 석탄가스화는 크게 H_2 (30-40%), CO(23-28%), CO_2 (27-35%) 및 CH_4 (6-9%)의 생성가스 조성을 이루고 있었으며, 발열량은 약 2000-3750 kJ/M³의 발열량을 갖고 있었으며, 온도 및 수증기/석탄비가 증가할수록, 반면에 공기/석탄비가 감소할수록 그 생성가스의 질은 높아지는 것으로 나타났다.

감 사

본 연구는 현대중공업(주)의 '석탄가스화 반응 특성 연구'의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 깊은 감사를 표합니다.

사용기호

E_1	: activation energy of the char- O_2 reaction [kcal·mol ⁻¹]
E_2	: activation energy of the char- H_2O reaction [kcal·mol ⁻¹]
k_1	: rate constant of combustion reaction [s ⁻¹ ·atm ⁻¹]
k_2	: rate constant of steam gasification reaction [s ⁻¹ ·atm ⁻¹]
P_{H_2O}	: partial pressure of steam [atm]
P_{O_2}	: partial pressure of oxygen [atm]
T	: temperature [K]
t	: time [h]
W	: mass of char [kg]
W_{ash}	: mass of ash [kg]
W_c	: mass of char at the completion of devolatilization [kg]
X	: conversion of solid [-]

참고문헌

1. Caram, H.S. and Amundson, N.R.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **18**, 80(1979).
2. Chatterjee, P.K., Datta, A.B. and Kundu, K.M.: *Can. J. of Chem. Eng.*, **73**, 204(1995).
3. Song, B.H. and Kim, S.D.: *Fuel*, **72**, 797(1993).
4. Yoo, K.S., Kim, S.D. and Park, S.B.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 1786(1994).
5. Matsui, I., Kunii, D. and Furusawa, T.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 95(1987).
6. Matsui, I., Kunii, D. and Furusawa, T.: *J. Chem. Eng. Japan*, **18**, 105(1985).
7. Veraa, M.J. and Bell, A.T.: *Fuel*, **57**, 194(1978).
8. Schmal, M., Monteiro, J.L.F. and Castellan, J.L.: *Ind. Eng. Chem. Pro. Des. Dev.*, **21**, 256(1982).
9. Kwon, T.W., Kim, S.D. and Fung, D.P.C.: *Fuel*, **67**, 530(1988).
10. Rajan, R.R. and Wen, C.Y.: *AIChE J.*, **26**, 642(1980).
11. Park, K.Y., Park, Y.C., Son, J.I. and Park, W.H.: *HWAHAK KONGHAK*, **25**, 345(1987).
12. Dutta, S. and Wen, C.Y.: *Ind. Eng. Chem. Pro. Des. Dev.*, **16**, 31(1977).
13. Walker, P.L.J., Pusinko, F.J. and Austin, L.G.: *Adv. in Catalysis*, **11**, 133(1959).
14. Chin, G., Kimura, S., Tone, S. and Otake, T.: *Int. Chem. Eng.*, **23**, 105(1983).
15. Kasaoka, S., Skata, Y. and Tong, C.: *Int. Chem. Eng.*, **25**, 160(1985).
16. Lee, W.J.: Ph. D. Thesis, KAIST, Taejon, Korea(1995).
17. Foong, S.K., Lim, C.J. and Watkinson, A.P.: *Can. J. Chem. Eng.*, **58**, 84(1980).
18. Watkinson, A.P., Cheng, G. and Prakash, C.B.: *Can. J. of Chem. Eng.*, **61**, 463(1983).
19. Saffer, M., Ocampo, A. and Laguerie, C.: *Int. Chem. Eng.*, **28**, 46(1988).
20. Park, Y.C., Yang, H.S. and Son, J.E.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**, 80(1992).