

Drop Tube Reactor에서 석탄슬러리 가스화 특성

김용전 · 이종민 · 이재구* · 김재호* · 김정래** · 김상돈†

한국과학기술원 화공과 & 에너지 · 환경 연구센터

*한국에너지기술연구소

**현대중공업(주)

(1997년 6월 30일 접수, 1997년 8월 25일 채택)

Gasification Characteristics of Coal-Slurry in a Drop Tube Reactor

Yong Jeon Kim, Jong Min Lee, Jae Goo Lee*, Jae Ho Kim*, Jong Rae Kim** and Sang Done Kim†

Dept. of Chem. Eng., KAIST & Energy and Environment Research Center

*Korea Institute of Energy Research

**Hyundai Heavy Industries Co., Ltd., Ulsan, Korea

(Received 30 June 1997; accepted 25 August 1997)

요 약

Drop tube reactor(0.05 m-I.D.×1 m-high)에서 석탄슬러리 가스화반응특성을 파악하고자 반응온도(1,200-1,500 °C), 산소/석탄비(0.3-1.5), 슬러리 농도(50, 55, 58 wt.%), 탄종에 따른 영향을 실험하였다. 반응온도가 증가함에 따라, H₂와 CO의 조성은 증가하나 CO₂는 감소하였다. 산소/석탄비가 증가함에 따라 탄소전환율, 황전환율, 생성가스 수율, CO의 농도는 증가하고 CO와 H₂의 수율은 산소/석탄비가 0.6일 때 최대값을 보였다. 슬러리 농도의 증가는 탄소전환율, 황전환율, 생성가스 수율을 증가시키나 H₂/CO의 비는 감소시켰다. 고등급탄의 경우, 동일한 석탄가스화 전환율을 얻기 위해서는 더 긴 체류시간이 필요하였다.

Abstract—The effects of reaction temperature(1,200-1,500 °C), oxygen/coal ratio(0.3-1.5), slurry concentration(50, 55, 58 wt.%), and coal type on gasification characteristics of coal-slurry in a drop tube reactor(0.05 m-I.D.×1 m-high) have been determined. The contents of H₂ and CO increase whereas, CO₂ decrease with increasing reaction temperature. Carbon conversion, sulfur conversion, product gas yield and concentrations of CO₂ increase with increasing O₂/coal ratio whereas, the product gas yield of H₂ and CO exhibit the maximum values at O₂/coal=0.6. With increasing slurry concentration, carbon conversion, sulfur conversion, total product gas yield increase, but the molar ratio of H₂/CO decrease. The longer residence time is required to gasify the higher rank coals.

Key words: Coal-slurry, Gasification, Drop Tube Reactor

1. 서 론

석탄가스화 복합발전기술은 매장량이 세계적으로 풍부할 뿐만 아니라, 지역적으로도 편재되어 있지 않은 에너지원인 석탄을 활용하는 새로운 발전기술로 환경 보전성이 우수하며, 효율이 기존의 발전 시스템보다 뛰어난 에너지 이용기술로 각광받는 분야이다. 석탄가스화 복합발전기술은 핵심이라고 일컫는 석탄가스화기를 비롯해 가스정제장치, 폐열회수장치, 가스터빈 및 증기터빈으로 구성되어 있는데 탄종의 적합성, 대용량화의 가능성, 운전조작성, 개발의 확실성 등을 감안하여 현 시점에서 분류층 가스화기가 발전용으로 가장 유망할 것으로 보인다[1]. 분류층 가스화기는 미분탄의 사용이 가능하고, 회용점 이상의 고온에서 반응하므로 타르와 경유(light oil)가 발생되지 않고, 생성가스의 대부분이 H₂와 CO로 전력생산이나 메탄올 합성에 이용된다[1, 2].

석탄가스화에는 여러 가지의 단위반응이 관여하고 있고 이와 같은 단위반응에 대한 연구는 오랫동안 계속되고 있다. 국내에서의 석탄가스화 반응특성연구는 한국과학기술원에서 상압 열침형 반응기를 이용하여 각종 석탄 최의 연소 및 가스화반응에 대한 기초연구를 수행하였으며[3-7], 또한 유동층반응기에서의 석탄가스화 반응[7] 및 내부순환유동층반응기에서의 석탄가스화 반응을 연구 수행 중에 있다. 그 이외에 에너지기술연구소에서 석탄가스화의 반응 kinetics에 관한 기초연구가 수행되고 있으며, 대우 고등기술연구원, 한전 기술연구원, 에너지기술연구소에서 IGCC를 위한 분류층 석탄가스화 공정연구 및 공정모사 등에 관한 연구를 수행하고 있다. 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[8]은 소규모 실험으로 상업화 규모에서의 성능을 예측할 수 있는 가능성을 보

여주고 있는데, 실험실적인 규모로의 분류층 석탄가스화의 실험은 주로 H_2 와 CO 를 생성할 목적으로 탄종에 대한 반응조건의 영향을 평가하기 위하여 여러 연구가 이루어지고 있다. 분류층 반응기에서의 석탄가스화 특성을 파악하기 위하여 분류층 가스화 반응기와 유사성을 가지는 drop tube reactor가 많이 사용되고 있다. 이러한 drop tube reactor는 연속식 흐름형 반응기로 급속가열이 가능하고, 반응기내 체류시간이 짧고, 등온 및 고온 유지가 가능해 고온에서 일어나는 분류층 반응을 잘 모사할 수 있다[9, 10]. 지난 20-30년간 석탄의 급속 열분해, 연소 및 가스화 반응의 기본적인 반응 기구 및 반응특성연구를 위해 drop tube reactor가 많이 사용되어 왔다[9-17]. 그러나 대부분의 경우 석탄은 건조된 미분탄의 형태로 공급되었고, 현재 상용화 규모에서 다른 가스화기보다 운전실적이 많은 Texaco 공정에 사용되는 슬러리 공급방식에 관한 연구는 전무한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 슬러리 공급에 따른 가스화 반응을 모사하기 위하여 drop tube reactor에서 조업조건(반응온도, 산소/석탄 비, 슬러리 농도, 탄종) 변화에 따른 석탄슬러리의 가스화 반응특성을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 시료특성 및 제조

실험용 석탄은 국내 발전소에서 사용되고 있는 연소용 미분탄인 알라스카탄, 중국(Datong)탄 및 호주(Drayton)탄이며 성분분석 결과는 Table 1과 같다. 시료의 입도 크기 분포는 Marvin Instrument's particle analyzer를 사용하여 분석하였고 평균 입경 $D_{(4,3)}$ 은 Datong 탄의 경우 $41.8\mu m$ 로서 $150\mu m$ 이하이다. 제조된 슬러리는 미분화된 석탄을 양이온 계면활성제(CWM1002)와 가성소다 용액을 사용하여 점도 및 유동성을 조절하였고 농도는 50, 55, 58 wt%이다.

2-2. 실험장치 및 방법

Table 1. Analysis of sample coals

Coal rank		Alaska lig	Drayton hvCb	Datong
		A USA	Australia	hvBb China
Proximate analysis (dry basis, wt%)	Ash	9.59	17.00	15.12
	VM	48.84	32.91	28.76
	FC	41.60	50.37	56.12
Ultimate analysis (daf, wt%)	C	54.26	81.50	71.55
	H	4.17	4.77	4.03
	N	0.27	0.66	0.94
	S	0.49	1.04	0.79
	O*	40.82	12.03	22.69
Ash composition (wt%)	K ₂ O	1.32	0.45	0.12
	Na ₂ O	0.47	0.21	0.48
	SiO ₂	49.23	54.02	53.40
	Al ₂ O ₃	18.13	34.04	22.60
	Fe ₂ O ₃	6.08	4.26	7.41
	CaO	12.17	4.35	6.34
	MgO	2.28	0.32	0.52
	SO ₃	4.39	1.99	3.35
	TiO ₂	0.82	1.82	1.63
Ash fusion temperature(°C)	T _i	1,192	1,480	1,223
	T _s	1,227	1,649	1,257
	T _h	1,274	1,649	1,313
	T _f	1,291	1,649	1,328
FSI			2.5	2.5
HGI			47.41	46.25
D _(4,3)		28.87	-	41.8

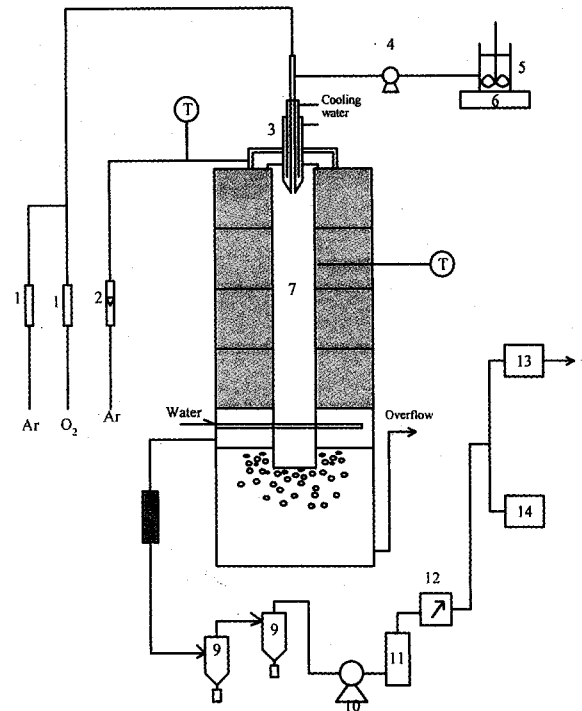


Fig. 1. Schematic drawing for experimental system.

- | | | |
|----------------------------------|----------------|------------------|
| 1. MFC, | 2. Rotameter | 3. Nozzle |
| 4. Masterflex pump | 5. Slurry tank | 6. Balance |
| 7. Alumina tube | 8. Filter | 9. Cyclone |
| 10. Condenser | 11. Draft fan | 12. Wet gasmeter |
| 13. CO, CO ₂ analyzer | 14. G/C | |

실험에 사용된 drop tube reactor는 Fig. 1처럼 최고 사용온도가 $1,550^\circ C$ 인 알루미늄 튜브($0.05 m$ i.d. $\times 1.0 m$ high)로 제작되었다. 석탄슬러리는 슬러리탱크에서 masterflex pump를 통해 $3-5 g/min$ 의 유량으로 공급되며, 공급된 슬러리는 노즐에서 MFC를 통해 공급된 O_2 와 Ar에 의해 분무된다. 노즐은 airblast 형태의 변형으로 $1/4$ " tube를 통해 슬러리가 공급되고, $1/16$ " tube를 통해 $3.2 l/min$ 의 분무가스(O_2 와 Ar의 혼합가스)가 공급되며, 직경 $3 mm$ 인 노즐 팁에서 분무된다. 분무된 슬러리의 입도 분포는 malvern particle size analyzer로 측정하였고, 평균입경 $D_{(4,3)}$ 은 $150-200\mu m$ 이다. 슬러리 주입시 수분 증발에 의해 노즐이 막히는 것을 방지하기 위하여 노즐주위로 cooling jacket을 설치하였고, 슬러리주입량은 슬러리탱크의 무게감량으로부터 계산하였다. 반응기 입구에서의 turbulence를 방지하기 위해 $1 l/min$ 의 Ar이 flow straightener에 의해 공급된다. 반응기 내부에서 입자(석탄 슬러리)의 체류시간은 L/V_p 로 계산된다. 여기서 L은 반응 영역의 길이이고, V_p 는 입자의 최종속도이다. Scaroni 등[12]은 입자의 최종속도는 가스유속과 입자의 자유낙하속도의 합과 같다고 하였고 이로부터 체류시간은 1.8 초로 계산된다. 반응기는 간접 가열 방식으로 SiC 발열체에 의해 최고 $1,550^\circ C$ 까지 가열될 수 있으며, 반응기 내부의 온도를 균일하게 유지하기 위하여 4 개의 section으로 나누어 온도 제어를 할 수 있도록 제작되었다. 생성된 가스 및 미반응 탄소와 slag는 물속에서 냉각되어진다. 이는 고온에서 형성된 미반응 탄소 및 slag가 collector probe를 사용하는 경우 probe내에서 deposit되어 반응기의 흐름을 방해하는 현상을 방지하고 반응기 내부의 압력을 상압 조건으로 유지하기 위한 방법으로 사용되었다. 반응기 내부의 압력은 overflow line을 대기 중으로 노출하여 water level을 일정하게 유지하게 하고 draft fan의 유량을 조절하여 유지하였

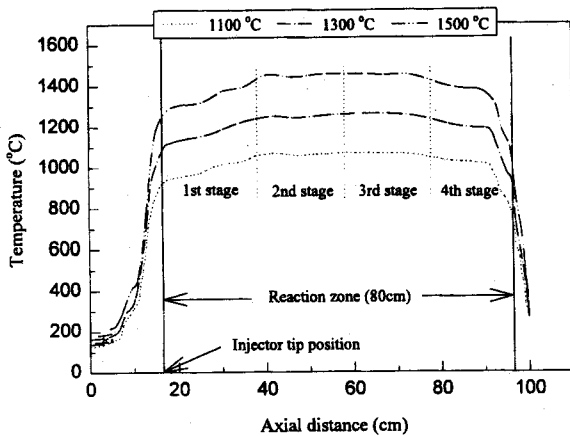


Fig. 2. Temperature profiles in the reactor.

다. 생성가스 중 포함된 회수되지 않은 비산 분진과 수분은 cyclone 및 filter와 condenser에서 제거되며 NDIR gas analyzer(Non Dispersed Infra Red Industries, model: 702D)와 G/C(HP, model: 5890II)에 의해 분석된다. 생성가스의 유량을 측정하기 위하여 wet gasmeter를 설치하였고, 생성가스 중 H_2S 와 SO_2 의 함량은 가스택 가스 검지관을 사용하여 측정하였다.

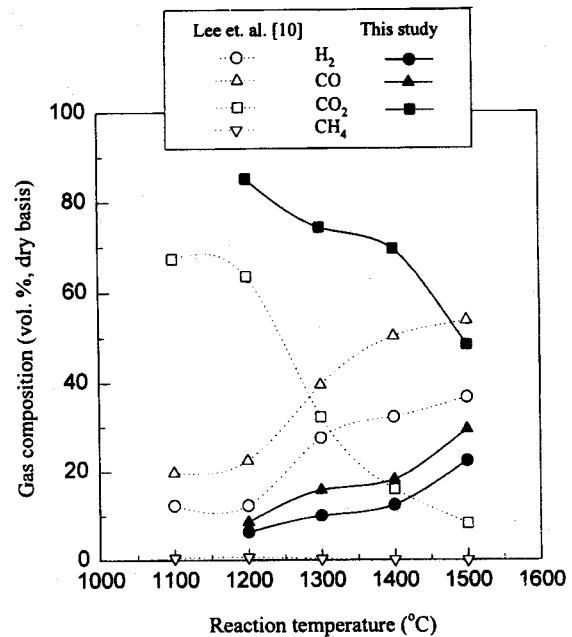
3. 결과 및 고찰

반응기 내부의 온도는 열 전달 특성과 가스 및 냉각수량에 따라 반응기 위치별로 온도 분포가 달라진다. 반응기 상부의 슬러리와 반응물이 공급되는 부위는 다소 낮은 온도 값을 보이나 반응 구역내에서 거의 일정함을 알 수 있다. 반응기 위치별 온도 분포를 Fig. 2에 보여주고 있다. 즉, 슬러리의 공급을 위한 냉각 재킷으로 구성된 injector가 주입되는 부분에서 온도가 냉각되고, 이후에는 반응물 주입에 의한 요인으로 낮아진다. 반응기 하부에서는 열손실과 생성물이 배출됨으로 인하여 낮아지고 있다.

Wen과 Chaung[2]은 하향분류층 가스화기를 개념적으로 3개의 영역-1) 열분해 및 휘발분 연소영역, 2) 연소 및 가스화 영역, 3) 가스화 영역-으로 구분할 수 있다고 하였다. 반응가스와 함께 공급된 연료(석탄슬러리)는 열분해 및 휘발분 연소영역에서 건조 및 가열과정을 통해 고온으로 가열된 후 분해되고 휘발분을 생성한다. 열분해 영역에서는 반응가스로 공급된 산소가 고농도로 존재하므로 휘발분 중 가연성분은 연소하고 연료의 온도를 상승시킨다. 열분해 영역에서 생성된 화는 연소 및 가스화 영역에서 미반응 산소와 반응하여 CO/CO_2 를 생성하거나, 스팀과 CO_2 와 반응하여 CO 와 H_2 를 생성한다. 일반적으로 기상의 연소 반응속도가 기-고 반응속도보다 빠르므로 잔류 산소량이 많으면 생성된 가연성분인 H_2 와 CO 는 연소하기 시작한다. 가스화 영역에서는 수성가스 전환반응과 가스화 반응이 일어나며 CH_4 는 화의 수소가스화(hydrogasification) 반응에 의해 생성되거나 스팀 reforming 반응에 의해 환원된다. 이와 같은 단계를 거쳐 생성되는 최종산물은 주로 CO , H_2 , CO_2 이며, 연료에 함유되어 있는 황과 질소성분에 의해 H_2S 와 N_2 가 미량 생성된다.

3-1. 반응온도의 영향

가스화 반응온도가 1,200-1,500 °C의 범위에서 산소량을 일정하게 유지하였을 경우 온도 증가에 따른 생성 가스 조성 변화를 미분탄을 사용하여 가스화반응특성을 연구한 Lee 등[10]의 결과와 비교하여 Fig. 3에 나타내었다. 사용된 석탄은 Datong 탄이며, 슬러리 농도는

Fig. 3. Effect of reaction temperature on the product gas composition at $O_2/coal=0.82$.

58 wt.%, 산소/석탄 비는 0.82이다. 미분탄을 사용하여 석탄을 가스화하는 경우[10], 반응온도가 증가함에 따라 H_2 와 CO 의 조성이 증가하고, CO_2 와 CH_4 의 양은 감소하고 있으며, 슬러리를 가스화하는 경우도 미분탄을 사용한 경우와 같은 경향을 보이나, CH_4 의 경우는 생성되지 않았다. 이는 슬러리가 반응기내로 주입된 후 생성되는 과량의 스팀에 의한 CH_4 의 reforming 반응($CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$)에 의해 CH_4 가 전환되기 때문이다[2]. H_2 (6.4-22.3%)와 CO (8.6-29.4%)의 증가는 반응온도 증가에 따른 건조시간의 감소와 가열속도 및 반응온도의 증가로 열분해 정도가 증가하고, 연소 및 가스화 영역에서 흡열반응인 화- H_2O 반응과 화- CO_2 반응이 증가하기 때문이다. 열역학적으로 화- CO_2 (1) 및 화- H_2O 반응 (2)는 흡열반응으로 서로 배타적인 온도 범위에서 이루어지며, 온도가 상승할수록 화- CO_2 반응은 화- H_2O 반응보다 우세하게 진행된다[10, 16].



CO_2 의 농도의 경우, 슬러리 공급방식이 미분탄 공급방식보다 상대적으로 농도가 더 높음을 알 수 있다. 이는 슬러리 공급방식의 경우 체류시간이 1.8초로 미분탄 공급방식의 4.8초보다 낮아 Wen과 Chaung[2]이 제시한 반응영역상 열분해 및 휘발분연소, 화의 연소영역에 해당해 연소 생성물인 CO_2 가 화와 충분히 반응하지 못했기 때문이다(Table 3). 슬러리 공급 방식의 경우, H_2 와 CO 의 상대적인 농도가 미분탄 공급방식에 비해 더 낮고 CO_2 의 경우 더 높음을 알 수 있다. 이는 미분탄 공급방식에 비하여 건조에 따른 시간의 증가로 지연시간(열분해가 시작하기까지 걸리는 시간)이 증가하고 반응기 내 석탄 입자의 체류시간의 감소로 인하여 탄소전환율과 화- H_2O 및 화- CO_2 반응이 감소하였기 때문이다.

반응온도 증가에 따른 탄소전환율과 황의 전환율을 Fig. 4에 나타내었다. 탄소전환율과 황전환율은 석탄 중의 탄소와 황이 얼마나 가스상으로 전환되었나를 나타내는 값으로 다음과 같이 정의된다.

$$X_c = \frac{\text{Production rate of carbon in gas (g/min)}}{\text{Feed rate of carbon in coal (g/min)}} \times 100 (\%)$$

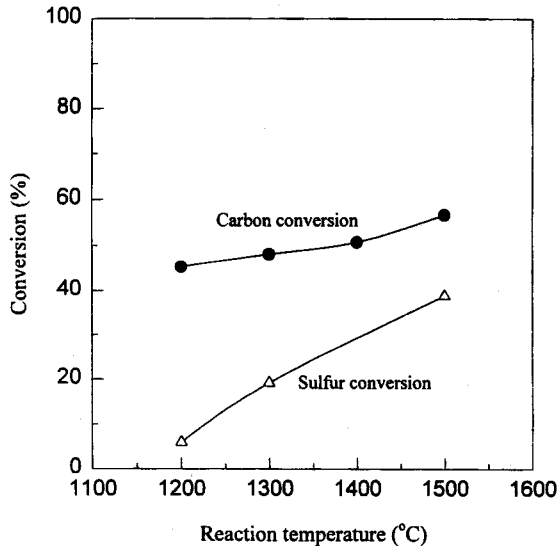


Fig. 4. Effect of reaction temperature on carbon and sulfur conversion.

$$= \frac{(W_{CO} + W_{CO_2} + W_{CH_4}) \times 12/22.4}{W_c} \times 100(\%) \quad (3)$$

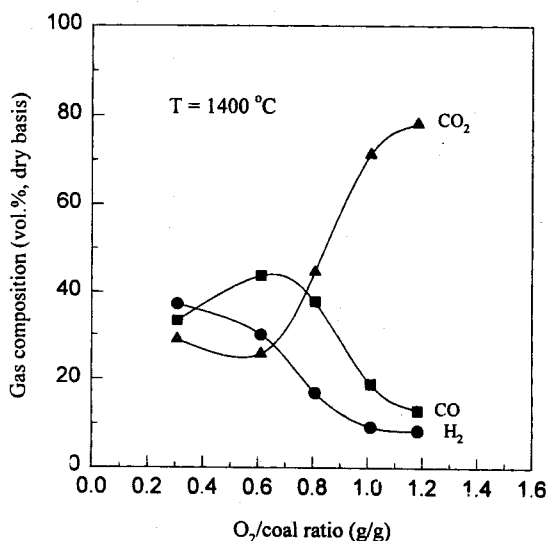
$$X_s = \frac{\text{Production rate of sulfur in gas (g/min)}}{\text{Feed rate of sulfur in coal (g/min)}} \times 100(\%)$$

$$= \frac{(W_{H_2S} + W_{SO_2}) \times 32/22.4}{W_s} \times 100(\%) \quad (4)$$

그림에서 보듯이, 반응온도가 증가함에 따라 탄소전환율은 45.4에서 56.7%로 증가하고 황전환율도 5.9에서 38.8%로 증가하는 경향을 보이고 있다. 탄소전환율과 황전환율이 서로 차이가 나는 이유는 석탄이 함유하고 있는 휘발성분 때문이다. 탄소전환율이 낮은 경우 대부분의 탄소전환은 열분해에 의한 것으로 황전환율이 낮고 탄소전환율이 증가할수록 휘의 연소 및 가스화반응에 의한 전환이 증가해 두 값의 차이는 감소한다.

3-2. 산소의 영향

Fig. 5는 산소/석탄비 증가에 따른 생성가스의 조성을 나타낸 것이

Fig. 5. Effect of O₂/coal ratio on the product gas compositions.

다. 사용된 석탄은 Datong 탄이며, 반응온도는 1,400 °C이다. 산소/석탄비가 증가함에 따라 CO는 증가하다가 산소/석탄비가 0.6 이상에서는 감소하고 CO₂는 산소/석탄비가 0.6까지는 큰 변화가 없다가 0.6 이상에서 급격히 증가하기 시작한다. 산소/석탄비 0.6은 O₂/C의 몰 비가 0.45로 CO의 불완전 연소반응의 증가로 CO가 최대값을 보인 후 과량으로 존재하는 산소에 의한 연소반응으로 인해 CO가 CO₂로 전환되기 때문이다. 산소량이 적은 경우 H₂의 생성량이 많지만, 산소량이 증가함에 따라 이의 연소반응이 이루어져 H₂O를 형성하며 감소한다. Texaco pilot plant 가스화의 경우 연료의 종류에 따라 최적의 산소/석탄비는 0.768-0.94[2]로 drop tube reactor와는 다른 결과를 보이고 있다. 이는 가열 방식의 차이로 autothermal 방식으로 운전되는 Texaco 방식과는 달리 건조 및 가스화 반응에 필요한 열의 공급을 위한 산소 소모가 불필요하기 때문이다.

Fig. 6은 H₂O/coal=0.72일 때, 산소/석탄비 변화에 따른 생성가스 수율과 탄소전환율을 나타낸 것이다. 산소/석탄비가 증가함에 따라 char의 연소반응의 증가로 탄소전환율은 30.5%에서 67.9%로 증가

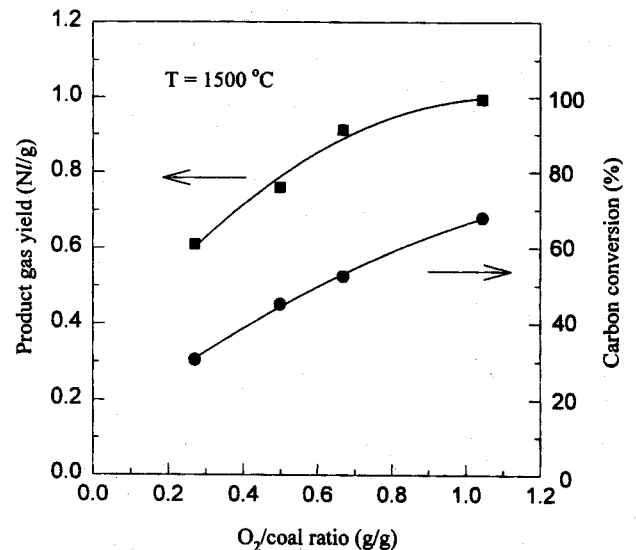
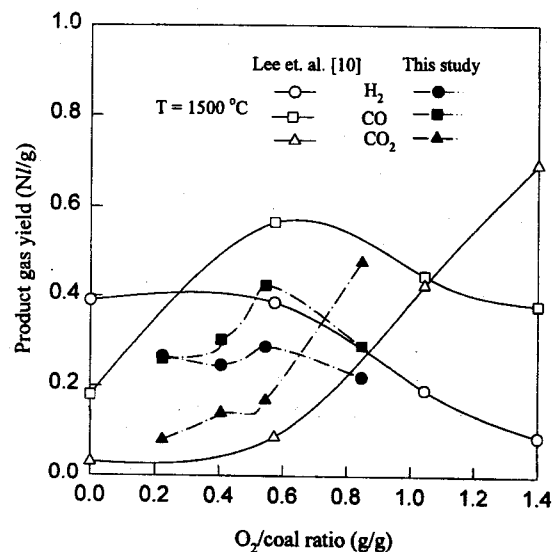
Fig. 6. Effect of O₂/coal ratio on the product gas yield and carbon conversion at H₂O/coal=0.72.Fig. 7. Effect of O₂/coal ratio on the product gas yields of each component.

Table 2. Gasification results with slurry concentration

Slurry conc.(wt%)	50	55	58
O ₂ :H ₂ O:Coal mass ratio	0.53:1.0:1	0.51:0.82:1	0.43:0.72:1
Carbon conversion(%)	47.2	51.9	52.4
Product gas yield(l/min)	0.76	0.88	0.91
Cold gas efficiency(%)	23.1	30.8	33.1
Sulfur conversion(%)	25.2	38.2	38.8
H ₂ /CO	0.81	0.75	0.73

하고, 생성가스 수율도 0.61에서 0.99 NI/g으로 증가함을 알 수 있다.

Fig. 7은 산소/석탄비 증가에 따른 생성가스의 수율을 Lee 등[10]의 결과와 비교하여 나타낸 것이다. 사용된 석탄은 Datong 탄이며 반응온도는 1,500 °C이다. 미분탄 공급방식과 마찬가지로 생성가스 수율은 산소/석탄비가 증가함에 따라 증가하나(Fig. 6), 열량가스인 H₂와 CO의 경우 산소/석탄비가 0.6일 때 최대 수율을 나타냄을 알 수 있다. 이는 Fig. 5에서 보듯이 산소/석탄비 0.6 이상에서 열량가스인 H₂와 CO가 잔류 산소에 의한 재연소 반응으로 감소하기 때문이다.

Wen과 Chaung[2], Saito 등[13]의 결과에 의하면 최적 산소/석탄의 반응물비는 온도 및 압력에 따라 증가한다고 하였으나, 본 실험에서는 슬러리농도가 58 wt%인 Datong 탄의 경우, 1,500 °C에서 산소/석탄비가 0.6일 때 최적의 가스화 효율을 보임이 확인되었다.

3-3. 슬러리 농도의 영향

반응온도 1,500 °C에서 슬러리 농도변화에 따른 탄소전환율, 가스 수율, cold gas efficiency, 황전환율, H₂/CO 비를 Table 2에 나타내었다. 탄소전환율은 탈휘발속도와 화-O₂, 화-H₂O, 화-CO₂ 반응의 함수이고, 이러한 반응은 온도와 체류시간에 크게 의존한다[18]. 따라서 슬러리 농도의 증가는 수분 증발에 필요한 시간을 감소시키고 탈휘발 후 생성된 char의 반응시간을 증가시킨다. 그러므로 탄소전환율, 생성가스 수율, cold gas efficiency는 화의 불완전 연소 및 가스화 반응의 증가로 인해 각각 47.2%에서 52.4%, 0.76에서 0.91 NI/g, 23.1에서 33.1%로 증가하고 탄소전환율이 증가함에 따라 황전환율도 25.2에서 38.8%로 증가함을 알 수 있다. 따라서, 가스화 반응의 효율을 높이기 위해서는 슬러리의 고농도화가 유리하다고 하겠다.

생성가스 중 H₂/CO의 몰비는 슬러리 농도가 감소할수록 증가함을 보여주고 있다. 슬러리 농도가 감소할수록 상대적인 물의 양의 증가로 CO의 전환반응(CO+H₂O ↔ CO₂+H₂)이 증가하여 H₂와 CO₂

의 농도는 증가하고 CO의 농도는 감소하게 된다. 따라서, 생성가스 중 H₂/CO비는 슬러리농도가 감소할수록 증가하게 된다[19].

3-4. 탄종에 따른 영향

서로 다른 석탄에 대한 가스화 반응 특성을 미분탄을 사용한 Lee [20]의 결과와 비교하여 Table 3에 나타내었다. 미분탄을 사용한 경우 체류시간은 4.8 초이며, 슬러리 공급방식의 경우 체류시간은 1.8 초이다. 미분탄 공급방식의 경우, Wen과 Chaung[2]이 제안한 세 개의 반응영역을 반응기의 길이(체류시간)에 따라 두 개의 영역으로 구분할 수 있었다. 미분탄 주입부에서 40 cm(체류시간 2.4초) 까지의 영역은 급속한 반응이 진행되는 영역으로 열분해와 공급된 산소에 의한 휘발분의 연소 및 화의 연소 반응이 일어나는 영역으로 탄소전환율의 85-90%가 이 영역에서 전환된다. 40 cm 이상에서 출구까지는 반응속도가 낮은 가스화 반응이 일어나는 영역으로 생성된 화가 스팀 및 CO₂와 반응하여 생성가스의 조성을 변화시키고 나머지 탄소 전환(10-15%)이 일어나는 영역이다. 슬러리 공급시 제공되는 체류시간은 급격한 반응이 일어나는 영역에 해당된다. 즉, 대부분의 탄소 전환은 열분해 및 연소반응때문이며 가스화 반응의 영향은 극히 미비하다고 생각할 수 있다.

산소/석탄 비가 동일한 Alaska 탄의 경우, 슬러리 공급방식에서의 조성 및 탄소전환율은 건식에서 체류시간 2.4 초인 경우보다 1.2 초인 경우에 더 근사한 결과를 보이고 있다. 이는 슬러리 공급 방식의 경우 슬러리 건조에 필요한 시간의 증가로 지연시간이 증가하였기 때문으로 미분탄 공급방식보다 동일조건하에서 더 긴 체류시간이 필요함을 알 수 있다. 탄소전환율을 비교하면 Datong 탄과 Drayton 탄도 동일한 결과를 보임을 알 수 있다.

Datong 탄과 Drayton 탄의 경우, 건식의 경우가 동일 체류시간에서 H₂와 CO의 농도는 낮고 CO₂의 농도는 더 높은 경향을 보이고 있다. 이는 건식의 경우 산소/석탄비가 0.93으로 슬러리 공급방식보다 높아 연소가스인 H₂와 CO의 연소반응이 일어났기 때문이다. 체류시간증가에 따른 가스화 반응의 증가로 CO₂는 감소하고 H₂와 CO는 증가함을 알 수 있다.

슬러리 공급방식의 경우, 각각의 탄에 대한 생성가스의 조성 및 탄소전환율의 차이는 화-O₂, 화-H₂O, 화-CO₂ 등의 반응성 차이 때문이다[2, 8]. Lee [20]는 각각의 탄에 대하여 화-O₂ 반응속도를 측정하였다. Alaska 화가 다른 화에 비하여 반응속도가 매우 빠르며 Datong과 Drayton 화는 비슷한 반응속도를 나타내나, 비등온(Temperature

Table 3. Comparison of gasification results with different coals

Coal	O ₂ :H ₂ O:Coal mass ratio	Residence time (s)	H ₂ (%)	CO(%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	Carbon conversion(%)
Lee[20]	Alaska	1.2	23.6	41.7	33.9	2.3	56
		2.4	32.1	58.0	9.8	-	76
		3.6	37.9	54.0	8.1	-	77
		4.8	36.5	57.9	5.6	-	88
	Datong	1.2	3.2	1.7	86.0	9.1	47
		2.4	33.9	39.5	26.6	-	63
		3.6	38.5	46.1	15.4	-	68
		4.8	32.3	51.1	16.6	-	74
	Drayton	1.2	2.0	-	95.0	0.3	43
		2.4	6.2	25.8	67.6	0.4	55
		3.6	18.3	35.6	46.1	-	57
		4.8	30.5	46.6	22.9	-	60
This study	Alaska	1.8	24.5	33.5	42.0	-	63
	Datong	1.8	33.4	44.3	22.3	-	52
	Drayton	1.8	37.6	40.6	21.9	-	31

Programmed Reaction, TPR) 하에서의 산소와의 반응성 비교시 산소와 반응 시작은 Alaska, Datong, Drayton 탄 각각 320, 430, 500 °C에서 발생됨을 확인하였다. 또한, Tsai와 Scaroni [21]는 TGA로부터 얻은 $\text{C}+\text{O}_2$ 반응속도를 이용한 외삽 결과와 1,750 K까지의 실험결과가 거의 일치한다고 하였다. 이로부터 석탄의 반응성은 Alaska, Datong, Drayton의 순으로 감소함을 예측할 수 있다. 따라서, 반응성이 제일 낮은 Drayton 탄의 경우 동일한 탄소전환율을 얻기 위해서는 더 긴 체류시간이 필요하며[8, 10], 습식의 경우가 미분탄을 사용한 것보다 더 긴 체류시간이 필요함을 알 수 있었다.

4. 결 론

Drop tube reactor를 이용한 슬러리 가스화실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 반응온도 1,200-1,500 °C에서 온도 증가에 따른 슬러리 건조에 필요한 시간의 감소와 가스화 반응의 증가로 H_2 (6.4-22.3 %)와 CO(8.6-29.4 %)의 조성과 탄소전환율은 증가하나, CO_2 (85.0-48.3 %)는 감소하였다. 탄소전환율 증가에 따라 황전환율도 증가하였다.

(2) 산소/석탄비가 증가함에 따라 연소 반응이 진행됨에 의해, 탄소전환율과 CO_2 의 농도는 지속적으로 증가하나, CO와 H_2 의 수율은 증가후 감소하여 Datong 탄의 경우 최적 산소/석탄비는 0.6임을 보였다.

(3) 슬러리 농도의 증가는 탄소전환율, 생성가스수율, 황전환율을 증가시키나 CO의 전환반응을 감소시켜 H_2/CO 비를 감소시킨다.

(4) 탄종에 따라 반응성이 차이를 보이므로 최적 가스화 조건을 선정하기 위해서는 탄종에 따라 체류시간을 적절히 유지하여야 하며 슬러리 공급방식의 경우가 건식에 비해 더 긴 체류시간이 필요함이 확인되었다.

감 사

본 연구는 현대중공업(주)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Takematsu, T. and Maude, C.: "Coal Gasification for IGCC Power Generation", IEACR/37, IEA Coal Research, London(1991).
2. Wen, C. Y. and Chaung, T. Z.: *Ind. Eng. Chem. Pro. Des. Dev.*, **18**, 684(1979).
3. Kwon, T. W., Kim, S. D. and Fung, D. P. C.: *Fuel*, **67**, 530(1988).
4. Kwon, T. W., Kim, J. R., Kim, S. D. and Park, W. H.: *Fuel*, **68**, 416(1988).
5. Song, B. H. and Kim, S. D.: *Fuel*, **72**, 797(1993).
6. Lee, W. J. and Kim, S. D.: *Fuel*, **74**, 1387(1995).
7. Lee, J. M., Kim, Y. J., Lee, W. J. and Kim, S. D.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 121(1997).
8. Brown, B. W., Smoot, L. D. and Hedman, P. O.: *Fuel*, **65**, 673(1986).
9. Flaxman, R. J. and Hallett, W. L. H.: *Fuel*, **66**, 607(1987).
10. Lee, J. G., Kim, J. H., Lee, H. J., Park, T. J. and Kim, S. D.: *Fuel*, **75**, 1035(1996).
11. Badzioch, S. and Hawksley, G. W.: *Ind. Eng. Chem. Pro. Des. Dev.*, **9**, 521(1970).
12. Scaroni, A. W., Walker, P. L. and Essenhigh, R. H.: *Fuel*, **60**, 71(1981).
13. Artos, V. and Scaroni, A. W.: *Fuel*, **72**, 927(1993).
14. Saito, M., Sato, M. and Sadakata, M.: *Fuel*, **70**, 709(1991).
15. Abi Ei-Samed, A. K., Hampartsoumian, E., Farag, T. M. and Williams, A.: *Fuel*, **69**, 1029(1990).
16. Shu-cai, G. and Hedden, K.: *Bd. 35, Hett 7*, 329(1982).
17. Nsakala, N. Y., Patel, R. L. and 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).
18. Azuhata, S., Hedman, P. O. and Smoot, L. D.: *Fuel*, **65**, 212(1986).
19. Cornils, B., Hibbel, J., Ruprecht, P., Durrfeld, R. and Langhoff, J.: *Hydrocarbon Processing*, 149(1981).
20. Lee, J. G.: Ph. D. Dissertation, KAIST, Korea(1997).
21. Tsai, C.-Y. and Scaroni, A. W.: *Fuel*, **66**, 1400(1987).