

부분 용융 운전 조건에서 석탄슬러리 가스화 운전 특성

이진욱 · 정석우 · 이승중 · 정우현 · 변용수 · 황상연 · 전동환 · 류상오 · 이지은 · 정기진 · 김진호 · 윤용승[†]

고등기술연구원 플랜트엔지니어링본부
449-863 경기도 용인시 처인구 백암면 고안로 51번길 175-28
(2014년 2월 28일 접수, 2014년 7월 25일 수정본 접수, 2014년 8월 2일 채택)

Characteristics of Coal Slurry Gasification under Partial Slagging Operating Condition

Jin Wook Lee, Seok Woo Chung, Seung Jong Lee, Woohyun Jung, Yong Soo Byun, Sang Yeon Hwang, Dong Hwan Jeon, Sang Oh Ryu, Ji Eun Lee, Ki Jin Jeong, Jin Ho Kim and Yongseung Yun[†]

Plant Engineering Division, Institute for Advanced Engineering,
175-28, Goan-ro 51beon-gil, Baegam-myeon, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi 449-863, Korea
(Received 28 February 2014; Received in revised form 25 July 2014; accepted 2 August 2014)

요 약

석탄가스화 기술은 온실가스 배출이 많은 석탄을 사용하지만 이산화탄소 포집에 유리한 장점이 있어서 차세대 석탄 활용 기술로 주목받고 있다. 석탄 또는 펄코크 슬러리를 이용하는 습식 가스화 기술은 건식 기술에 비하여 효율이 낮지만 낮은 건설비와 슬러리 공급 유연성 등의 장점으로 인하여 현재는 물론 미래에도 여전히 매력적인 기술로 인식될 것으로 판단된다. 본 연구에서는 역청탄을 슬러리화한 시료를 사용하고, 기존의 건식 석탄가스화기에 석탄슬러리 공급 장치와 슬러리 공급 버너를 연계하여 가스화 실험을 수행하였다. 기존의 분류층 가스화기의 운전온도보다는 비교적 낮은 온도에서 운전을 수행하여 일부의 회재만이 슬래크로 전환되고 나머지는 비산재로 배출되는 부분 용융형 가스화 운전을 수행하였다. 운전 종료 후 슬래크와 비산재를 포집하여 탄소전환율을 계산하였고, 탄소 질량 정산 방법을 적용하여 가스화 운전 성능을 나타내는 가장 중요한 지표인 냉가스효율을 계산하였다. 탄소전환율과 냉가스효율은 약 98.5% 및 60.4% 수준으로서 파일럿급 플랜트에서의 실험 결과임을 고려하면 비교적 높은 값을 나타내었다. 또한 실험 결과와 화학적 평형상태 계산 결과를 서로 비교하고 에너지 정산을 통하여 실험 결과의 건전성을 확인하였다.

Abstract – Coal gasification technology is considered as next generation clean coal technology even though it uses coal as fuel which releases huge amount of greenhouse gas because it has many advantages for carbon capture. Coal or pet-coke slurry gasification is very attractive technology at present and in the future because of its low construction cost and flexibility of slurry feeding system in spite of lower efficiency compared to dry feeding technology. In this study, we carried out gasification experiment using bituminous coal slurry sample by integrating coal slurry feeding facility and slurry burner into existing dry feeding compact gasifier. Especially, our experiment was conducted under fairly lower operation temperature than that of existing entrained-bed gasifier, resulting in partial slagging operation mode in which only part of ash was converted to slag and the rest of ash was released as fly ash. Carbon conversion rate was calculated from data analysis of collected slag and ash, and then cold gas efficiency, which is the most important indicator of gasifier performance, was estimated by carbon mass balance method. Fairly high performance considering pilot-scale experiment, 98.5% of carbon conversion and 60.4% of cold gas efficiency, was achieved. In addition, soundness of experimental result was verified from the comparison with chemical equilibrium composition and energy balance calculations.

Key words: Coal Slurry, Gasification, Partial Slagging, Compact Gasifier, Performance Analysis

1. 서 론

전 세계적인 에너지자원의 부족 및 온실가스에 의한 지구온난화를 막기 위해서는 화석연료의 사용을 제한하고 다양한 신재생에너지를

를 발굴하여 사용하여야 할 필요성이 강하다고 할 수 있다. 외국의 경우 미국은 2025년 전체 전력의 25 %를 신재생에너지로 공급한다는 목표를 설정하였으며, EU와 일본은 2020년에 신재생에너지의 비중을 20 %로 향상시킬 목표를 가지고 있다[1]. 국내에서도 신재생에너지의 보급을 증가하려는 지속적인 노력을 기울이고 있는데, 2010년 현재 일차 에너지에서 차지하는 비중이 약 3 % 수준에서 2035년까지 11 %로 증가시킬 계획으로 각종 연구 개발 및 보급 계획을 설정하고 있다[2]. 이러한 정책을 살펴보면 현재의 비중에 비하여 월등

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ysyun@iae.re.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

히 높아지는 것이지만, 목표를 완전히 달성한다고 하더라도 전체 에너지원에서 차지하는 비중은 여전히 낮은 편이며, 또한 일본 후쿠시마 원전 사태 이후로 원전 비중 확대에도 어려움이 있다는 점을 고려하면 향후 장기간 화석연료에 대한 의존은 여전히 높을 전망이다. 석탄은 화석연료 중에서 가장 잠재량이 풍부한 에너지원인데, 단위 에너지 발생에 가장 많은 이산화탄소를 배출하여 지구온난화를 가속시킬 수 있으므로 이를 용이하게 제거 또는 포집할 수 있는 기술을 적용함이 바람직하다. 이와 같은 목적에 알맞은 청정석탄기술의 하나로 석탄가스화 기술을 들 수 있다.

석탄가스화 기술은 석탄을 산소 또는 공기, 그리고 경우에 따라서는 수증기를 더한 산화제와 반응시켜 일산화탄소와 수소가 주성분인 합성가스를 생산하고, 합성가스 내에 포함된 황산화물 등 유해물질을 제거한 후 석탄가스화복합발전(IGCC: Integrated Gasification Combined Cycle), 합성석유(CTL: Coal to Liquid) 또는 대체천연가스(SNG: Substitute Natural Gas) 생산, 메탄올(DME(Di-Methyl Ether) 등 화학물질 생산 등의 다양한 공정에 활용할 수 있는 기술이다[3-6]. 특히 이 기술은 높은 압력 조건에서 운전되므로 이산화탄소 포집에 유리한 장점이 있어서 차세대 석탄활용 기술로서 많은 선진 기술사들에 의하여 기술개발이 이루어지고 있다. 석탄가스화 기술은 반응기 형태에 따라서 고정층, 유동층 및 분류층 형태로 분류되며, 최근에는 대용량화에 가장 유리한 분류층 가스화기를 중심으로 기술개발이 이루어지고 있다. 그리고 분류층 가스화 시스템은 석탄의 공급방식에 따라 미분탄을 기류 수송에 의하여 공급하는 건식과 미분탄을 슬러리 상태로 만들어 공급하는 습식으로 분류된다. 유럽의 Shell사와 Uhde사, 일본의 MHI사 등이 건식 공급 기술에 의한 상업용 기술 개발을 완료하였고, 미국의 GE 에너지사와 CBI사(이전 Phillips 66), 중국의 ECUST 등이 습식 공급 기술을 적용한 상업용 기술개발을 완료하여 시장에 진출하고 있다[7-12].

습식 슬러리 공급 방식의 경우 낮은 건설비와 공급장치 유연성 등의 장점으로 인하여, 다량의 수분 증발에 따른 잠열 손실에 의해 효율이 건식 공급 기술에 비하여 낮다는 단점에도 불구하고 매력적인 기술로 인식되고 있다. 미국의 Duke 에너지사는 GE 에너지사의 기술을 적용하여 현존 세계 최대인 618 MW의 전력을 발생하는 IGCC 복합발전소를 건설하여 2012년부터 가동을 시작하였고[10], 국내에서는 POSCO사가 CBI사의 가스화 기술을 적용하여 하루 5,500톤의 석탄을 공급하여 연간 50만 톤의 SNG를 생산하는 플랜트를 건설 중이다[11].

석탄가스화 복합발전 기술에서의 SO_x 배출은 기존 미분탄 발전소의 10% 이하이고 NO_x 배출은 천연가스 복합발전 기술과 동급 수준이라는 점을 고려하면 환경적인 측면에서 매우 우수하다. 현재 한국에서는 도시 또는 도시 인근 지역에서 석탄의 사용이 원칙적으로 금지되어 있지만 석탄활용 기술이 이미 천연가스 수준으로 환경적으로 적합하게 이루어지는 단계에 도달해 있으므로 이러한 금지 조항은 언젠가 해제될 것이다. 특히 석탄을 분체가 아닌 슬러리 형태로 활용하면 분진 및 분진 화재·폭발 등의 문제가 해결되고 배관망을 통해 원하는 장소로 이송도 용이하여 공단 등 밀집지역에 활용도도 높아질 수 있다. 석탄슬러리는 석탄 분체에 물을 40~50% 정도 혼합한 연료이기 때문에 전체 발열량이 낮아지고 석탄 자체에 너무 많은 수분이 이미 함유되어 있는 경우에는 혼합 슬러리 발열량 자체가 너무 낮아 이용이 어려운 문제가 있다. 하지만 가스화를 시키는 경우에는 슬러리 내에 함유된 물의 일부가 반응원료로 활용이 되어 수소 농도가 높아지는 장점이 있어서 합성가스 중 높은 수소 농도를 필요로 하는

공정에서는 장점이 되고 있다. 따라서 석탄슬러리를 액체 연료처럼 사용하는 것이 가능하다면 천연가스 가격이 매우 높은 우리나라의 현실에서는 적절한 대안으로 활용될 수 있을 것이다.

최근 국내외적으로 활용도가 높을 것으로 예상되는 펫코크(pet-coke)는 다량의 유황을 포함하고 있으므로 유황 성분의 유해물질을 효과적으로 제거할 수 있는 가스화 기술로 처리하는 방식이 하나의 대안으로 떠오르고 있다. 발열량이 일반적으로 석탄보다 높은 펫코크를 가스화 기술로 처리할 경우에는 습식 기술의 단점인 효율 저하가 상대적으로 적기 때문에 이에 대한 연구개발도 많이 진행되고 있다. GE에너지사의 경우 1970년대부터 펫코크 가스화 기술에 대한 연구개발을 시작하여 1982년 이후 전량 펫코크로만 가스화하는 7기의 플랜트를 건설 완료 또는 건설 중에 있는데, 예로서 미국 Kansas 주에 각각 1,180톤/일의 펫코크를 처리하여 암모니아를 생산하는 습식 가스화 플랜트를 2000년부터 운영 중에 있다[13]. 또한 인도의 Jamnagar 정유공장에서는 CBI사의 슬러리 공급 가스화 기술을 적용하고 하루 20,000톤의 펫코크를 사용하여 열병합발전(85%)과 수소(15%)를 병산하는 플랜트의 건설을 2012년에 시작하여 2015년에 완공할 예정으로 있다[11].

상기와 같이 습식 가스화 기술은 미래에도 여전히 매력적인 기술일 것으로 판단되며, 이에 전 세계적으로도 석탄슬러리의 특성[14,15], 슬러리 가스화[16-18] 및 슬러리 가스화의 산업적 응용[19,20] 등에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.

본 연구에서는 이와 같은 습식 가스화 기술에 대한 연구의 필요성 및 장기적인 응용성 등을 고려하여, 석탄슬러리의 가스화 특성을 관찰하고자 파이프라인 분류층 석탄가스화기를 이용하여 가압 조건 하에서 가스화 실험을 수행하였다. 기존의 모든 분류층 가스화기는 고온에서 운전되는 용융형 운전을 채택하고 있다. 본 연구에서는 용융형 분류층 석탄가스화기의 가장 큰 문제인 슬랙에 의한 부작과 막힘 현상 등을 저감하고자 제안된 부분용융형 가스화기 운전모드를 반영하였다. 굳이 석탄 회제를 모두 슬랙으로 배출하고자 높은 운전온도를 유지하지 말고 슬랙 발생을 최소화 하면서 대부분의 석탄 회제는 비산재 형태로 회수하여 재활용하는 방식이다. 특히 물이 다량 함유된 석탄슬러리를 사용하는 습식 가스화는 고온을 유지하는데 많은 에너지가 소모되는데, 상대적으로 낮은 온도에서 운전되지만 석탄 내 탄소와 수소를 대부분 가스로 전환시킬 수 있는 부분용융 방식은 온도 유지에 요구되는 에너지를 줄일 수 있으므로 유리할 수 있다. 이에 본 연구에서는 기존 분류층 가스화기의 운전온도보다는 비교적 낮은 온도인 운전조건을 설정하여, 일부의 회제만이 슬랙으로 전환되고 나머지는 비산재로 배출되는 부분 용융형 가스화 운전을 수행하였으며, 운전 준비 단계부터 종료까지의 공급장치와 가스화기의 운전 상태 및 합성가스 조성 등을 관찰하였다. 운전 종료 이후에는 발생한 슬랙과 비산재의 분석값, 합성가스 조성 등으로부터 가스화 성능의 가장 중요한 지표인 탄소전환율과 냉가스효율 등을 계산하여 제시하였고, 이러한 값들을 화학적 평형상태 값과 비교하여 적절성을 평가하였다. 또한 석탄슬러리 가스화기에 대한 열정산을 수행하여 실험 결과의 적절성을 평가하여 제시하였다.

2. 실험 장치 및 실험 방법

본 연구에서는 기 보유하고 있는 건식 공급 기준 20 bar 압력 및 2초의 체류시간 조건에서 약 3톤/일급으로 설계된 분류층 콤팩트 석

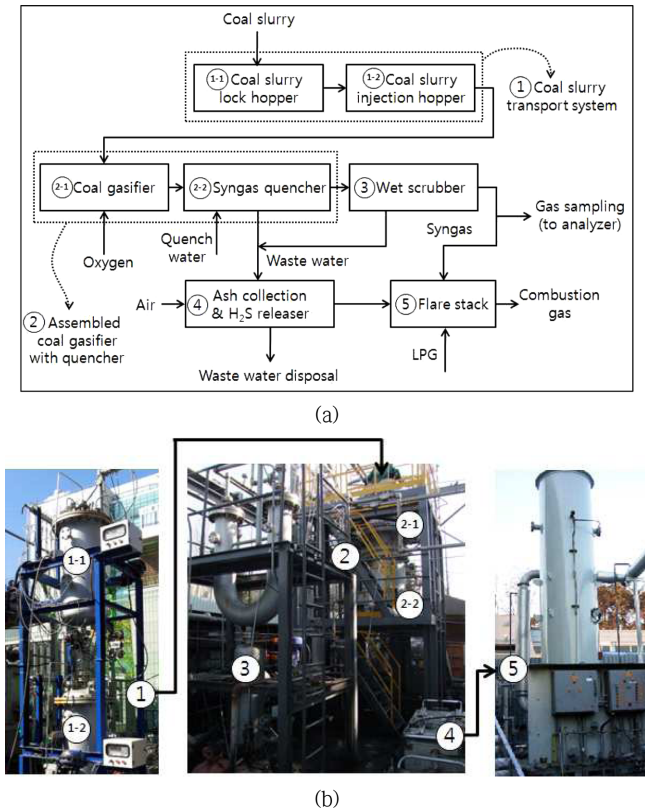


Fig. 1. Block diagram (a) and photos of coal gasification system (b) used in this study.

탄가스화 시스템을 이용하였으며 이를 Fig. 1에 나타내었다. 가스화기는 내경과 길이가 각각 200 mm와 1,500 mm인 원통형 반응기이며, 반응 영역과 접하는 내벽에는 높은 온도에 견딜 수 있는 내화재가 설치되고, 내화재의 바깥 영역에 열전도도가 낮아서 열손실을 막는 2단의 단열재를 포함하여 총 3단의 내화재를 설치한 구조를 채택하고 있다. 가스화기의 상부에는 중앙으로 석탄슬러리가 공급되고 주변에 여러 개의 구멍을 통하여 산화제인 산소가 석탄슬러리 주변을 감싸면서 슬러리에 충돌되도록 공급되는 구조의 버너를 장착하였다.

이와 같이 가스화기 내로 공급된 석탄슬러리가 고온의 환경에서 수분의 증발 및 탈휘발분화(devolatilization) 과정을 거치면서 가연성 기체와 탄소가 주성분인 화(char)를 발생시켜 주변으로 공급된 산소와 연소 및 가스화 반응을 동시에 일으킨다. 고온에서 운전되는 분류층 가스화 반응에서는 이론 산소량의 약 30%(건식의 경우)에서 약 50%(습식의 경우) 정도로서 완전 연소에는 훨씬 부족한 산소가 공급되므로 주성분이 일산화탄소(CO)와 수소(H₂)이고 운전온도에 따라 약간의 메탄(CH₄)을 포함하는 가연성 합성가스가 발생한다. 산소가 부족한 특성으로 인하여 공해물질로는 SO_x 대신에 H₂S와 COS, NO_x 대신에 미량의 NH₃가 발생한다. 가스화기에서 배출되는 고온의 합성가스는 열교환기 또는 물분사 급랭장치에서 냉각되는데 본 연구에서는 가스화기의 하부에 20개의 노즐로 물을 분사하는 급랭용기를 설치하여 사용하였다. 석탄 가스화기에서 배출된 합성가스 내에 존재하는 분진은 합성가스의 흐름에 향류와 병류로 물을 분사하는 U자형 스크리버(scrubber)에서 포집된다.

본 연구에서는 이러한 기존의 가스화 시스템에 석탄슬러리 공급장치를 연계하여 석탄슬러리 가스화 실험을 수행하였다. 일반적으로

석탄슬러리 공급 방식으로는 고압 슬러리 펌프를 이용하는 방식이 많이 적용된다. 하지만 본 연구에서는 건식 공급 방식에서 많이 사용되는 충전용기(lock hopper)-공급용기(injection hopper)로 이루어지는 차압 제어 방식 석탄슬러리 공급장치를 적용하였으며, 이를 석탄가스화 시스템과 함께 Fig. 1에 나타내었다. 외부에서 제조된 석탄슬러리는 상압 조건에서 충전용기에 저장되고, 가압 상태로 운전되는 공급용기에서 석탄슬러리의 양이 어느 정도 이하가 되면 충전용기의 압력을 높여서 공급용기로 석탄슬러리를 재충전하는 방식으로 운전이 이루어진다. 공급용기에 충전된 석탄슬러리는 공급용기와 가스화기 사이의 차압에 의하여 이송된다. 두 용기에서 석탄슬러리의 충전 높이를 어느 정도 이상으로 유지함으로써 고압 질소는 충전용기와 공급용기의 압력 조절용으로만 사용되고 석탄슬러리와 함께 공급되는 것은 막을 수 있다. 차압 제어에 의한 슬러리 공급 방법은 공급용기와 가스화기와의 차압을 일정하게만 유지하면 전 운전시간 동안 정량 이송이 가능하고, 액체 성격을 지니는 슬러리의 특성상 이송량이 운전 압력에 관계없이 차압에만 비례하게 되므로 유량 조절이 매우 쉬우며, 펌프 공급방식에서 발생하는 맥동 현상을 감소시킴과 동시에 기계적 작동부에서 발생하는 마모나 파손에 의한 운전 정지를 방지할 수 있다는 등의 다양한 장점을 지니고 있다[21]. 반면에 압력 유지를 위해 반드시 고압가스를 사용하여야 한다는 단점을 지니고 있는데, 석탄가스화 시스템에 설치되는 산소제조공장(air separation unit)에서 발생하는 잉여 질소를 사용함으로써 이 단점은 쉽게 해결될 수 있을 것으로 기대된다.

본 실험을 위하여 외부 업체에서 역청탄인 러시아 스팀탄(Russian steam coal)을 슬러리화하여 제공한 시료를 제공받아 시료로 사용하였다. 슬러리 제조를 위하여 물과 혼합하여 미분쇄와 슬러리화를 동시에 진행하는 습식 분쇄기를 사용하였으며, 슬러리의 상분리를 막기 위한 계면활성제로 국내의 에이케이켄텍(사)의 PCE(Polycarboxylic ethoxylate) 기반의 콘크리트 혼화제로 사용되는 제품인 Aquapol MAS-50[22]을 슬러리 무게 대비 0.5%가 되게 첨가하였다. 또한 보관 중인 슬러리의 상분리를 막기 위하여 최대 30 RPM의 회전익을 장착

Table 1. Analysis of experimental coal

Analyzing item		Value
Total moisture (as received, wt%)		10.50
Inherent moisture (air dry basis, wt%)		3.00
Proximate analysis (coal slurry, wt%)	Moisture	41.57
	Volatile matter	20.30
	Ash	7.39
	¹⁾ Fixed carbon	30.74
Ultimate analysis (dry basis, wt%)	C	74.60
	H	5.67
	N	2.80
	S	0.45
	¹⁾ O	3.83
	Ash	12.65
	Higher heating value (dry basis, kcal/kg)	
Coal slurry viscosity (Pa·s), @ 25 °C		~ 0.2
Ash fusion temperature (°C), oxidizing/reducing	Initial deformation	1,365 / 1,160
	Softening	1,402 / 1,200
	Hemispherical	1,430 / 1,240
	Fluid	1,462 / 1,300

¹⁾by difference

한 교반 탱크 내에 슬러리를 보관하면서 약 15 RPM의 속도로 지속적으로 교반하여 주었다. 석탄슬러리 시료의 분석값을 아래 Table 1에 나타내었는데, 수분함량이 높고 산소 함량이 상당히 낮은 전형적인 역청탄의 조성을 나타내고 있으며, 간이 점도 측정기로 분석한 석탄슬러리의 점도는 25 °C의 중탕 조건에서 약 0.2 Pa·s(200 cP)인 것으로 분석되었다. 이 값은 수분이 40%를 조금 넘는 상태의 값으로 문헌의 자료에 비해서는 조금 낮은 값으로서 원활한 슬러리 이송이 가능할 것으로 판단할 수 있었다[14]. 환원 조건에서의 유동화 온도는 1,300 °C로 분석되었으므로 가스화기를 출구 기준으로 약 1,400 °C 이상으로 운전하면 일반적인 용융형 조건으로 운전될 수 있다. 반면에 출구 온도를 1,200 °C 이하로 설정하면 버너 근처의 반응 영역에서는 출구보다 고온 영역이 존재한다는 점을 고려하여 부분용융형으로 운전될 수 있을 것으로 판단할 수 있었다. 현재까지 고온 운전에 대한 연구 및 기술개발이 많이 진행되었으므로 본 연구에서는 운전 온도가 낮은 조건인 부분용융형 운전을 선택하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 가스화기 및 공급장치 운전 상태

석탄슬러리 가스화 실험 시작 이전에 가스화기의 내화재 온도를 충분히 높이기 위하여 약 24시간 이전부터 상압 조건에서 LPG (liquefied petroleum gas)를 이용하여 예열을 수행하였으며, 실험 시작 수 시간 전에는 내화재의 온도를 약 1,000 °C 이상으로 유지할 수 있었다. 이후 CNG(compressed natural gas) 버너를 이용하여 추가의 예열 및 약간의 가압을 진행한 후에 석탄슬러리를 공급하였다. 가스화기의 압력을 우선 1 bar(이하 계기 압력)까지 가압한 후 석탄슬러리를 가스화기에 공급하기 시작하였다. 석탄슬러리 시료를 공급하고 약 30분 후에 가스화기의 압력이 설정 압력인 4 bar 조건에 도달하였으며, 이로부터 약 20분이 경과한 이후부터 1,180 °C 정도의 일정 온도를 유지하는 상태에서 약 2시간 정도 비교적 안정적인 운전을 진행할 수 있었다. 이와 같은 가스화기의 운전 상태를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 3은 석탄슬러리를 가스화기로 공급하는 동안의 무게 변화, 그리고 공급용기와 가스화기 사이의 차압을 함께 나타내고 있다. 운전 중에 석탄슬러리 공급용기에서 슬러리의 양이 어느 정도 이하가 되면 충전용기에서 공급용기로 석탄슬러리를 재충전하여 주어야 하는데, 이 구간 동안에는 무게 변화 측정이 불가능하며 측정기의 최대

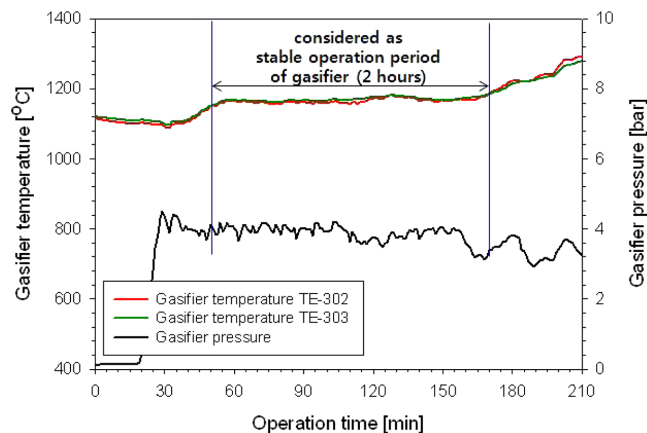


Fig. 2. Historical trends of the gasifier temperature and pressure.

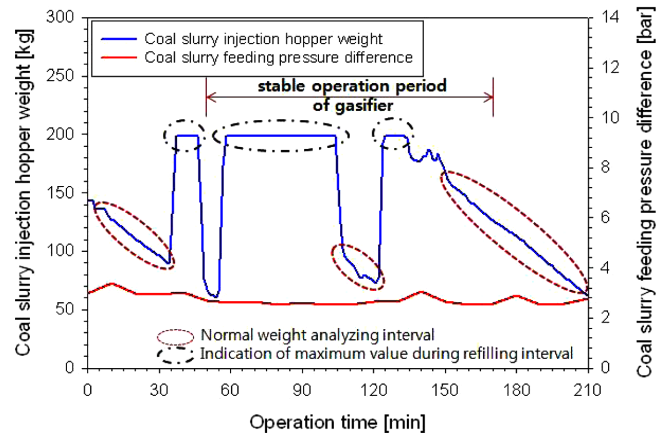


Fig. 3. Change of coal slurry injection hopper weight and pressure difference between injection hopper and gasifier.

값을 지시한다. 두 번째 충전을 시도한 경우에는 이들 두 용기 사이에 설치된 개폐 밸브가 영하의 날씨로 인하여 얼어 정상적으로 작동하지 않는 문제가 발생하여 재충전에 많은 시간이 소요되는 구간이 발생하였고 이에 석탄슬러리 공급량 측정에도 상당한 어려움이 있었다. 본 연구 장치에서 석탄슬러리 이송은 차압에 의하여 제어되는데, 차압이 비교적 일정하게 유지되었으며 무게측정 장치가 정상적으로 작동한 구간에서 기울기가 일정하였다는 점 등으로부터 석탄슬러리 공급량이 비교적 일정하였다고 판단하였다. 또한 공급용기 무게측정 장치에서 감소 기울기와 총 운전시간 동안의 총 공급량으로부터 석탄슬러리 공급량이 약 110 kg/h임을 알 수 있었다.

Fig. 3에서 슬러리 공급 시작 시간 기준 170분 이후 구간에서 석탄슬러리의 공급량이 비교적 일정한 경향을 나타낸 반면에 Fig. 2에서는 같은 구간에서 운전온도가 비교적 급하게 상승하고 있다. 이 구간에서는 뒤에서 언급할 합성가스의 조성에서도 CO₂의 증가가 나타났다. 영하의 날씨로 인하여 석탄슬러리 공급장치 내의 일부 구간의 결빙 등으로 석탄슬러리 내의 석탄 농도가 낮은 영역이 발생된 것으로 추정되며, 이로 인하여 이전 구간에 비하여 석탄에 대한 산소의 비율 증가로 인하여 상대적으로 연소반응이 증가한 것으로 판단된다. 따라서 석탄가스화기 운전에서는 일정한 양의 석탄 공급 및 산소/석탄 비율의 유지가 매우 중요함을 알 수 있다.

3-2. 발생 슬래크/비산재 분석 및 탄소 전환율

석탄가스화 성능을 나타내는 아주 중요한 운전 특성으로서 탄소 전환율(carbon conversion)을 들 수 있다. 이의 확인을 위하여 실험 후에는 Fig. 4에 나타낸 각각의 위치에서 운전 중 발생한 슬래크와 비산재를 포집하여 무게를 확인하였는데, 가스화기 하부 급랭용기(quencher)에서

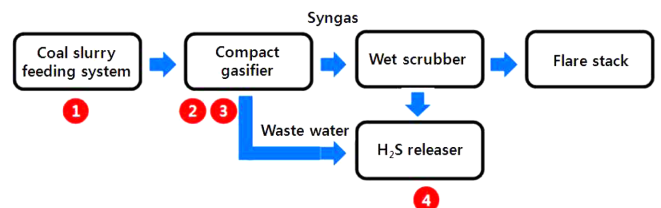


Fig. 4. Sampling points of slag and fly ash after gasification experiment.

Table 2. Analysis data of various samples and calculation of carbon conversion

Sample	① Coal slurry	② Slag at quencher	③ Ash at quencher	④ Ash in waste water
Proximate analysis (as received, wt.%)				
Moisture	41.57	1.56	24.93	15.78
Volatile matter	20.30	1.13	4.78	2.43
Ash	7.39	92.86	53.04	78.85
¹⁾ Fixed carbon	30.74	4.45	17.26	2.95
Ultimate analysis (dry basis, wt.%)				
C	74.60	2.43	28.31	9.02
H	5.67	0.14	0.43	0.22
N	2.80	0.05	0.63	0.17
S	0.45	0.01	0.42	0.17
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00
O ¹⁾	3.83	0.00	0.00	0.00
Ash	12.65	97.37	70.22	90.41
Coal slurry feed rate (kg/h)	110	-	-	-
²⁾ Total supply of carbon in coal (kg)	167.82	-	-	-
²⁾ Total ash supply (kg)	28.46	-	-	-
Collected slag and fly ash (kg)	-	9.50	1.50	¹⁾ 20.08
Unburned carbon (kg)	-	0.38	0.43	1.81
Sum of unburned carbon (kg)	-	-	2.47	-
³⁾ Carbon conversion (%)	-	-	98.53	-

¹⁾by-difference.

²⁾Supplied amount during total operation period of 3.5 hours.

³⁾Carbon conversion = (1-unconverted-carbon/carbon-feeding)×100.

슬래크 9.5 kg과 비산재 1.5 kg이 포집되었으며, 일부 비산재가 배출수 비산재로 포집되었다. 본 연구에 적용된 가스화 시스템은 급랭용기에서 많은 양의 물을 분사하기 때문에 미분탄이 반응을 완료한 후 대부분의 비산재가 배출수와 함께 배출되게 구성되어 있다. 이에 급랭용기에서 직접 포집된 슬래크와 비산재를 제외한 나머지 회재는 모두 배출수 비산재에 포함된 것으로 가정하였다. 정상상태의 성능을 계산하기 위해서는 해당 구간에서 발생한 시료를 기준으로 하는 것이 바람직한데, 파일럿 석탄가스화기의 경우 고압에서 운전되는 특성으로 인하여 슬래크와 비산재의 실시간 포집이 어려우며 특히 슬래크의 경우 운전 종료 후에만 포집이 가능하다. 이에 본 연구에서는 공급한 석탄슬러리 및 운전 종료 후 포집한 시료의 분석 결과를 기준으로 탄소전환율을 계산하였으며 이를 Table 2에 함께 나타내었다. 본 연구에서는 슬래크를 버너를 통하여 소량의 메탄과 산소를 완전연소 당량 비인 2 Nm³/h와 4 Nm³/h의 양으로 공급하였으며 탄소전환율을 계산에서는 슬래크를 버너를 통하여 공급된 메탄 내의 탄소는 100% 전환되었다고 가정한 기준으로 Table 2를 작성하였다. 본 실험에서는 약 98.5%의 탄소전환율을 확보하였음을 확인할 수 있었는데, 파일럿급 가스화기에서 출구온도 기준으로 회재의 유동화 온도 이하이며 분류층 가스화기의 운전온도로는 비교적 낮은 1,180 °C 정도에서 운전되었다는 점을 고려하면 상당히 높은 탄소전환율이라고 판단된다.

3-3. 합성가스 조성 분석 및 냉가스효율

위에서 언급한 바와 같이 약 1 bar(계기압) 조건에서 석탄슬러리 공급을 시작하였으며, 외기 온도가 0 °C 이하인 동절기의 특성상 슬러리 공급이 원활하지 못하였으나 석탄슬러리 투입 후 약 50분이 지난 시점에는 운전온도와 운전압력의 변동이 비교적 적은 상태를 유지할 수 있었다. 석탄슬러리를 투입하기 전 가스화기 내부는 대부분 질소와 CNG 연소를 위하여 약간 과잉으로 투입되어 남은 약간의 산소로 채워져 있다. 따라서 석탄슬러리를 투입하더라도 초기에는 발

생한 합성가스가 투입 전에 가스화 시스템 내부에 차있는 기체들을 치환하게 되므로 운전 초기의 수 십분 동안에는 합성가스가 발생하더라도 CO, H₂ 및 CO₂가 동시에 서서히 증가하게 된다. 이후 운전 시간이 경과함에 따라 가스화 운전으로 발생한 기체만이 분석기로 공급되어 정상적으로 합성가스의 조성을 파악할 수 있다. 합성가스 조성 분석을 위하여 NDIR(non-dispersive infrared) 방법을 적용한 Siemens사의 U23 모델을 사용하여 CO, CO₂, CH₄를 분석하였으며, TCD(thermal conductivity detector) 방법을 적용한 국내 A&D 시스템사의 A&D 9000 모델을 사용하여 H₂를 분석하였다. 매 1초 간격으로 신호를 받았지만 자료 정리에서는 1분 간격 자료를 활용하였으며, 이와 같은 방법으로 분석된 합성가스 조성 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 온도와 압력이 비교적 안정한 상태를 유지된다고 판단한 시점인 실험시작 50분 이후에도 합성가스의 주요 성분인 CO, H₂, CO₂ 등에서 약간의 요동은 있었으나 이 시점부터 약 2시간 정도의 구간에서는 운전 초기에 비해서는 상대적으로 안정된 값을 나타내었다.

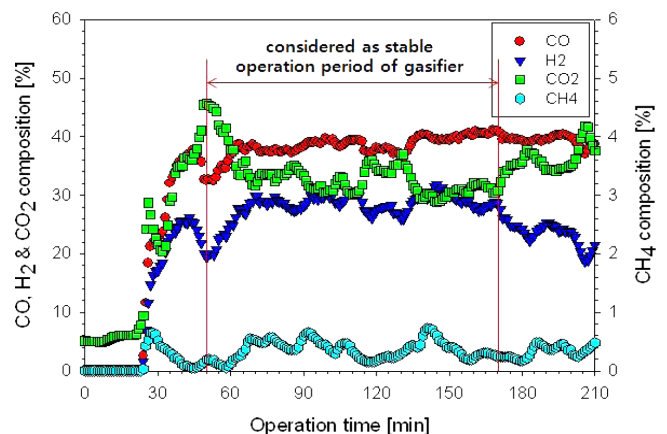


Fig. 5. Historical trends of the syngas composition.

Table 3. Composition and flow rate of syngas and the calculation of cold gas efficiency

Species	Raw data	Experimental result (calculated & calibrated)		¹⁾ Equilibrium calculation	
	Composition (analyzer, vol.%, dry)	²⁾ flow rate (Nm ³ /h)	Composition (calibrated, vol.%, dry)	Flow rate (Nm ³ /h)	Composition (vol.%, dry)
CO	38.36	47.98	37.85	50.73	40.34
H ₂	28.09	35.14	27.72	34.05	27.07
CO ₂	33.33	41.68	32.88	39.35	31.29
CH ₄	0.36	0.45	0.35	trace	trace
H ₂ S	617 ppm	0.08	610 ppm	0.18	1,450 ppm
COS	not measured	-	-	0.02	160 ppm
N ₂	not measured	³⁾ 1.44	1.14	1.44	1.14
Sum, dry gas	100.20	126.77	100.00	125.77	100.00
H ₂ O	-	65.24	-	67.12	-
Sum, wet gas	-	192.01	-	192.89	-
⁴⁾ CGE 1	-	63.21	-	63.39	-
⁵⁾ CGE 2	-	60.38	-	60.55	-
Residence time, sec			0.849		0.853

¹⁾O₂ supply for equilibrium calculation is based on the calculated value from carbon balance.

²⁾Calculated value based on the carbon balance method.

³⁾Calculated value based on the nitrogen in the coal.

⁴⁾CGE : Cold Gas Efficiency.

⁴⁾CGE 1 : Not considering the energy of CH₄ via slag tap burner, by Eq. (1).

⁵⁾CGE 2 : Considering the energy of CH₄ via slag tap burner as auxiliary fuel, by Eq. (2).

이후 다시 외기에 노출된 공급장치에서 결빙으로 인한 약간의 문제점으로 인하여 석탄슬러리 공급량 감소 또는 슬러리 농도 감소로 추정되는 현상의 발생으로 인하여 가스화기의 운전온도가 서서히 상승하게 되었기에, 합성가스 조성의 변화 폭이 상대적으로 적은 50분에서 170분 사이의 2시간 구간을 중점 분석하였다. 이 2시간 구간에서 CO, H₂, CO₂의 평균 농도는 Table 3에 나타난 바와 같이 각각 38.4, 28.1, 33.3% 정도이며, 미량 물질인 CH₄와 H₂S의 농도는 각각 0.36%와 617 ppm인 것으로 분석되었으며, 이들 값의 합은 100.2%였다.

석탄가스화 운전의 성능을 나타내는 지표로서 위에 계산한 탄소 전환율 보다 더욱 중요한 지표로 인식되는 냉가스효율(cold gas efficiency)을 들 수 있는데, 냉가스효율은 투입 시료인 석탄슬러리의 에너지 유속에 대하여 발생한 합성가스가 포함한 에너지 유속에 대한 비율로서 아래의 식 (1) 또는 식 (2)와 같이 정의된다. 식 (2)에서 $\dot{Q}_{\text{additional energy}}$ 는 보조 연료 사용 시의 투입 에너지 또는 산화제를 가열하여 공급하는 경우 산화제의 현열 등을 나타낸다.

$$\text{CGE} = \frac{\dot{V}_{\text{syngas}} \text{Syngas}_{\text{HHV}}}{\dot{m}_{\text{coal}} \text{Coal}_{\text{HHV}}} \quad (1)$$

$$\text{CGE} = \frac{\dot{V}_{\text{syngas}} \text{Syngas}_{\text{HHV}}}{\dot{m}_{\text{coal}} \text{Coal}_{\text{HHV}} + \dot{Q}_{\text{additional energy}}} \quad (2)$$

상기 수식에서 입력에너지인 석탄슬러리의 고위발열량은 신뢰할 수 있는 기관의 분석값을 사용하는 것으로 충분하다고 판단된다. 반면에 발생에너지인 합성가스의 에너지를 계산하기 위해서는 화학적 에너지를 포함한 CO, H₂, CH₄의 유량이 필요하며, 이들 값을 확보하기 위해서는 합성가스의 조성과 유량을 정확하게 측정하는 것이 매우 중요하다. H₂S와 COS도 일부 화학적 에너지를 포함하고 있으나, 발생량이 수십에서 수백 ppm 정도로 적은 편이고 실제 공정에서도 포집하여 제거하여야 할 물질이므로 본 연구에서는 이를 포함하지 않기로 하였다. 우선 합성가스 유량의 경우 일반적으로 상온에서

질소로 보정된 계측기를 합성가스에 적용한다는 점, 합성가스 속에 포함된 일부 비산재의 영향, 일부 수분의 배관 내에서의 응축 및 분석기에서는 수분을 측정할 수 없기에 수분을 포함한 합성가스의 실제 조성을 알 수 없다는 점 등이 복합적으로 작용하여 정확성을 담보하기가 어려운 것으로 알려져 있다. 특히 본 연구에서는 영하의 온도에서 운전된 상황으로 인하여 합성가스 유량계가 정상적인 값을 지시하지 못하였기에, 공학적으로 타당한 근거에 의하여 계산하는 것이 필요하다고 판단하였다.

일반적으로 합성가스 분석기는 상당히 정확한 것으로 알려지고 있으며, 본 연구에서는 실험 전에 미리 표준가스로 보정을 하였기에 오차가 크지 않을 것으로 판단할 수 있다. 실제 합성가스 조성의 경우 실시간 분석을 가능하게 해주는 온라인 분석기에서 측정된 값들의 합이 100.2%로서 약 0.2% 정도의 오차가 존재함을 알 수 있었다. 그리고 일반적으로 H₂S의 1/10 정도로 발생하는 COS와 석탄 속에 포함되어 있는 질소가 소량의 질소가스로 합성가스에 포함된다는 점을 고려하면 분석기의 오차는 0.2% 보다 조금 더 큰 정도라고 판단되었다.

상기와 같이 합성가스 유량 계산의 필요성 및 적은 정도의 합성가스 분석기의 오차에 대한 정량적인 고찰을 위하여, 본 연구에서는 자연계에서 가장 상위 법칙인 질량보존의 원리를 활용하여 실험결과를 보정하고자 시도하였다. 질량 정산을 수행하는 순서는 다음과 같은데, 이러한 계산 방법은 석탄슬러리의 공급량 및 분석값, 합성가스 조성 분석기의 조성 분석값 등 세 가지의 값들이 정확하다는 전제하에서는 상당히 적절한 방법이라고 판단된다[23].

Step 1: 가스화기로 공급된 총 탄소량으로부터 분석기의 측정값인 CO, CO₂, CH₄의 비율대로 탄소 함유 기체들의 체적 유량을 계산함.

Step 2: 계산된 CO의 유량과 합성가스 조성의 비율로 H₂와 H₂S의 체적 유량을 계산함.

Step 3: 수소 질량 정산으로부터 생성된 수증기의 양을 계산함.

Step 4: 산소 질량 정산으로부터 산소 공급량을 계산함.

Step 5: 석탄에 포함된 질소의 양으로 합성가스 내의 질소 유량을 계산함.

위의 과정에 의하여 계산된 합성가스 내의 각각 성분의 유량 및 합계 유량, 그리고 이들 유량을 기준으로 보정된 합성가스 조성을 Table 3에 함께 나타내었다. 실시간 분석기에서 측정한 조성의 합에서 나타난 0.2% 정도의 오차와 질량 보존에 의하여 계산된 질소가스의 조성을 더한 값은 약 1.34%로서, 이 값은 본 연구에 적용된 분석기의 오차로서 비교적 적다고 판단되어 분석기의 건전성을 확인할 수 있었으며, 역으로 CO, CO₂, CH₄ 조성의 비율과 탄소 질량 보존에 의하여 계산된 합성가스 유량도 신뢰할 수 있다고 판단할 수 있었다. 이와 같이 계산된 합성가스 유량과 이를 기준으로 보정한 조성을 Table 3에 나타내었다.

이와 같이 계산된 건기준 합성가스 유량에 상기의 질량정산 계산 과정의 4번째 단계에서 계산된 H₂O의 유량을 더하여 계산한 합성가스 총량을 기준으로 합성가스의 석탄가스화기 내에서의 체류시간을 계산하였으며 약 0.85초 정도인 것으로 나타났다. 이 값은 상업용 가스화기의 체류시간으로 보고되고 있는 수 초 ~ 수 십초[5,24-26]에 비하여 매우 짧은 값으로서, 원래 20기압 조건에서 약 3톤/일급(체류 시간 2초 기준) 석탄가스화기를 본 실험에서는 설계 압력에 비하여 상당히 낮은 압력 조건으로 운전하였기 때문이다.

상기와 같이 계산 및 보정된 유량, 조성 등은 질량 보존에 기초한 값으로서 보다 정량적인 평가를 위해서는 에너지 정산 관점 및 평형상태 합성가스 조성과의 비교가 필요하다고 판단하였다. 분류층 석탄 가스화기에서의 평형상태 계산을 위하여 C, H, O, N, S 등 유기물 성분의 원소 질량 정산, H₂S와 COS가 미리 주어진 비율(9:1)로 생성된다는 가정, 수성가스전환 반응과 메탄화 반응의 화학적 평형 상수 관계식 등을 수식화한 연립방정식을 활용하여 평형상태 조성을 계산하였다. 이와 같은 평형상태 계산 결과는 상업용 소프트웨어인 ASPEN 또는 HSC-Chemistry에서 Gibbs 자유에너지 방법을 사용한 결과와도 매우 유사한 것으로 밝혀졌다[23]. 이와 같이 계산된 합성가스 조성 및 유량 결과를 Table 3에 실험결과와 비교하여 나타내었다. 평형상태 계산을 위한 입력으로서 석탄슬러리 공급량 110 kg/h와 Table 1에 나타난 석탄슬러리의 분석값을 이용하였다. 산소 공급량의 경우, 실제 실험에서는 MFC(mass flow controller)를 이용하여 합성가스의 석탄 가스화기 출구에서의 온도를 가능한 동일 온도로 유지하기 위하여 산소 유량을 변경하면서 공급하였는데, 산소의 평균 공급량은 약 55 Nm³/h 정도의 값으로 상기 질량 정산의 4단계에서 계산된 값인 약 64 Nm³/h와는 차이가 적지 않다고 판단되었다. 실제 실험에서 측정한 산소의 평균 유량을 가지고 평형상태 계산을 수행하여 본 결과 비합리적인 결과로 계산되었고, 무엇보다도 에너지 변환 공정에서 가장 상위 법칙인 질량 정산을 만족하지 않는 값을 입력으로 사용하고, 질량 정산을 가장 기준으로 하는 평형상태 계산값을 도출한다는 비교 자체가 의미가 없다고 판단되어, 본 연구에서는 평형상태를 계산함에 있어서 질량 정산을 만족하도록 계산된 산소 유량을 입력으로 사용하였으며 결과를 Table 3에 나타내었다.

우선 합성가스 총 유량의 경우, 질량 정산에 의한 보정값인 산소 유량을 입력으로 사용함으로써 주요 세 가지 원소인 C, H, O 각각에 대한 질량에서 실험과 계산이 일치하게 되므로 당연히 유사한 값으로 계산되어야 한다. 실제 계산 결과에서도 아주 적은 정도의 차이만이 존재하는데, 이는 유형의 질량에서 계산값과 실험값이 서로 다

르기 때문이다. 본 연구에 사용된 석탄가스화기는 급랭형 가스화기로서, 석탄가스화기 하부에 합성가스에 물을 직접 분사하여 합성가스의 온도를 급속히 떨어뜨리는 급랭용기가 설치되어 있다. 석탄가스화기 내에서는 유황 성분의 대부분이 H₂S로 전환되어 배출되는데 물에 잘 용해되는 H₂S의 상당량이 냉각수에 용해되었을 것으로 판단되며, 결과로서 실험값에서의 H₂S 유량이 평형상태 계산값의 유량보다 적게 나타났기 때문인 것으로 판단할 수 있었다. 실제로 본 연구의 실험 장치에서, 가압 조건에서 물에 용해된 H₂S의 상당 부분이 상압에서 다시 기화된다. 기화된 H₂S를 처리하는 설비가 없으면 심각한 악취문제가 발생하게 된다. 본 연구에서는 상기 Fig. 1에 나타난 것처럼 밀폐형 악취제거장치를 설치하여 유인송풍기(induced draft fan)로 흡입하여 합성가스연소장치(flare stack)에서 완전히 연소시켜 내보내고 있다.

Table 3에 나타난 분석기 오차를 보정한 합성가스 조성 및 평형상태 계산에서의 조성은 CO의 절대값에서 2.5%(상대값 6.1%) 정도의 차이를 나타내며, H₂와 CO₂의 경우 이 보다 더욱 적은 차이를 나타냄으로써 두 결과의 차이가 크지 않음을 알 수 있었다. 이와 같은 차이는 실험에서는 CH₄가 발생한 점, 바로 위에서 언급한 H₂S의 차이, 그리고 본 실험이 매우 짧은 체류시간 하에 진행됨에 따라 수성가스전환 반응(water gas shift reaction) 미완료 등의 요인에 기인한 것으로 판단된다.

탄소 질량 정산 방법에 의하여 계산된 각 성분별 유량으로부터 냉가스효율을 계산하였다. 본 실험에서는 슬래크의 원활한 흐름을 위하여 석탄가스화기의 출구에 슬래크 버너를 설치하고 메탄과 산소를 연소량비로 공급하였는데, 이를 입력에너지로 고려하지 않은 식 (1)에 의한 계산값과 입력에너지의 일부로 고려한 식 (2)에 의한 계산값을 모두 Table 3에 나타내었다. 메탄의 열량을 석탄의 열량에 더한 값을 총괄 입력량으로 설정하여 계산한 값을 기준으로 냉가스효율은 약 60.4%인 것으로 확인되었으며, 이 값은 동일한 방법으로 계산한 평형상태에서의 값과 매우 유사함을 확인할 수 있었다.

이상과 같이 실험값에 기준한 냉가스효율과 평형상태 계산에 의한 냉가스효율은 매우 유사하고 위에서 언급한 바와 같이 합성가스의 조성에서도 유사한 경향을 보임으로써 실험 결과의 건전성을 확인할 수 있었다. 또한 본 연구에서의 석탄가스화기가 매우 짧은 체류시간 조건으로 운전되었음에도 평형상태에서의 값과 유사한 결과를 나타내는 점으로부터 향후 석탄가스화기를 보다 컴팩트하게 제작할 수 있다는 가능성을 확인할 수 있었다.

상기의 실험결과를 보다 정량적인 관점에서 분석하기 위한 방안으로서 석탄가스화기의 에너지 정산을 수행하였으며 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 아래 Table 4의 에너지 분석 결과에 의하면 본 실험의 석탄가스화 시스템에서 에너지 정산의 관점에서 불확실성은 약 4.2%임을 알 수 있다. 에너지 관점에서 예상할 수 있는 대부분의 에너지 흐름을 계산하여 포함하였으나, 정확하게 계산하기 힘든 가스화기 출구에서 가스화기 하부에 위치한 급랭 용기에 채워진 냉각수로의 복사열전달 및 여러 계측값에서의 다양한 불확실성의 합을 고려한다면, 본 연구에 이용된 설비가 파일롯급 규모의 설비라는 점을 고려할 때에 상당히 잘 일치하는 것이라고 판단할 수 있다.

이상과 같이 실험 결과를 물질 정산 및 에너지 정산 관점에서 살펴본 것을 때에, 공급 산소 유량에 대한 일부 불확실성이 있음을 알 수 있었으며, 이를 보정해 준 경우에는 물질 정산 및 에너지 정산 관점에서 모든 결과들이 서로 일관성이 있음을 알 수 있었다. 장기적

Table 4. Comparison of energy balance between experimental result and equilibrium calculation

Item	Experiment	Equilibrium
CO ¹⁾ LHV flux, ²⁾ %	38.44	40.65
H ₂ LHV flux, %	24.04	23.30
CH ₄ LHV flux, %	1.02	0.00
H ₂ S & COS LHV flux, %	0.11	0.28
³⁾ Sensible heat of syngas, %	23.89	24.10
³⁾ Unburned carbon loss, %	1.46	1.46
³⁾ Solid (ash & U.C.) sensible heat loss, %	0.81	0.81
³⁾ Heat loss to the wall, %	5.36	5.36
⁴⁾ Radiation to quencher at the exit, %	0.65	0.65
⁵⁾ Unknown loss, %	4.22	3.39
SUM, %	100.00	100.00

¹⁾LHV : Lower Heating Value.²⁾% of total thermal input of coal and slag tap CH₄.³⁾calculation.⁴⁾approximate calculation, because of uncertainty of radiation properties.⁵⁾by difference, presumed to be the sum of all uncertainties.

인 관점에서 상업용 가스화기 설계에의 적용 또는 기술 도입 시에 라이선스사 기술자료의 건전성 검토 등에 유용한 기초 자료로 활용하기 위해서는 이와 같이 일관성이 있는 자료들을 계속 축적할 필요가 있다고 판단된다.

실험 후 확인 결과 Table 2에 나타난 바와 같이 가스화기 하부 급랭용기에서 슬래크 9.5 kg과 비산재 1.5 kg이 발생하였다. 석탄슬래리

투입량을 기준으로 계산된 회재 중 급랭용기에서 포집된 슬래크와 비산재를 제외한 나머지 회재의 대부분은 약취제거장치에서 포집되었으며 일부는 포집되지 못하고 방출되었다. 아래 Fig. 6은 가스화기 하부의 급랭용기에서 포집된 슬래크를 입자 크기에 따라 분리하여 촬영한 것으로서 대부분 수 mm 이하의 크기를 보이고 있으며 일부 슬래크는 수 cm의 크기로 배출되었음을 관찰할 수 있었다. Fig. 7은 가스화기 운전 전후의 내부 모습을 비교한 것으로서 가스화기 내부 대부분의 영역에서 내벽의 모습이 변화하지 않았으며 출구 근처에서만 약간의 슬래크가 고착되어 있는 모습을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 가스화기 내벽의 실험 전후 모습의 비교로부터 미분탄 입자의 대부분이 가스화기 벽면으로 치우치지 않고 진행하다가 출구 부근에서 일부 입자가 벽면에 고착된 것으로 추정된다. 반면에 가스화기 출구 온도가 1,200 °C 이하로서 일반적인 회재의 용융온도보다 낮은 온도로 운전되었다는 점을 고려할 때에, 투입된 미분탄 입자 중 일부 입자는 상부의 고온 영역에서 용융되어 서로 엉긴 후 작은 입자로 배출된 것으로 추정되며, 일부 입자들은 가스화기 하부의 벽면에서 응집된 후 출구의 슬래크탭 버너에 의한 고온에 의하여 급랭용기 방향으로 흘러내리면서 큰 입자의 슬래크로 배출된 것으로 추정된다. 따라서 가스화기 내부의 상부에서는 일부 입자가 용융 상태로 응집되어 출구로 진행하다가 급랭용기에서 포집되고 나머지 입자들은 비용융 상태로 이동 또는 가스화기 하부로 이동 및 출구 이후로 배출되면서 냉각되어 비산재 형태로 배출되는 등으로 본 가스화 실험에서 가스화기는 부분 용융 상태로 운전된 것으로 판단할 수 있었다. 가스화 운전 후 가스화기 내벽이 두터워지거나 얇아지는 현상은 발견되지



(a)



(b)

Fig. 6. Small (a) and large (b) size slag collected at the quencher after gasification experiment.

(a)



(b)

Fig. 7. Comparison of gasifier inner wall. Before experiment (a) and after experiment (b).

Table 5. Result of XRF analysis for slag and fly ash

Composition	② Slag at quencher (wt%)	③ Ash at quencher (wt%)	④ Ash in waste water (wt%)
SiO ₂	54.44	56.41	48.61
Al ₂ O ₃	26.26	23.93	22.44
TiO ₂	0.69	0.69	0.58
P ₂ O ₅	0.39	0.44	0.21
Fe ₂ O ₃	3.63	3.85	5.70
CaO	6.32	6.43	10.14
MgO	3.60	3.04	4.09
Na ₂ O	1.76	1.58	5.73
K ₂ O	0.92	1.06	0.97
SO ₃	0.13	1.11	1.09
CuO	-	-	0.01
BaO	0.10	0.09	0.19
Cr ₂ O ₃	1.57	1.16	0.08
MnO	0.04	0.04	0.03
NiO	-	0.01	-
SrO	0.07	0.08	0.11
V ₂ O ₅	0.02	0.02	-
ZrO ₂	0.06	0.05	0.02

않았다. 본 연구에서의 운전온도가 낮았기에 내벽이 녹는 현상이 발생하지 않았다고 판단되며, 또한 가스화기 상부에 장착된 버너를 통하여 공급되는 슬러리와 산화제가 가스화기 하부로 직선형으로 공급되는 특성으로 인하여 가스화기 벽면에 충돌한 입자가 많지 않았기에 부착 현상이 심하지 않았기 때문인 것으로 판단된다.

3-4. XRF 분석

석탄슬러리 가스화실험 후 발생한 슬래크 비산재의 XRF(X-ray fluorescence) 분석 결과를 Table 5에 나타내었다. 분석 결과 SiO₂와 Al₂O₃가 가장 많은 일반적인 슬래크/비산재의 특성을 관찰할 수 있었다. 슬래크에서 SiO₂와 Al₂O₃의 합은 약 80%이며 슬래크에는 탄소 함량이 매우 낮고 중금속 물질이 용출되지 않는다는 점을 고려하면 무해한 상태로 처리 또는 한발 나아가 시멘트 원료 또는 혼화제로 사용될 수 있다고 판단되었다. 슬래크 내의 크롬 함량(Cr₂O₃)은 1.57%로서 이 값은 이전의 용융 가스화실험에서 관찰된 수 % 이상의 값에 비하여는 비교적 적은 값이었다. 용융형 운전에서는 회재가 가스화기 내벽을 따라 흘러내리면서 내화재의 일부가 침식되어 섞여서 크롬이 슬래크에 포함되는 경우가 발생한다. 본 실험에서 슬래크 내의 크롬 함량이 비교적 적었다는 점과 용융 운전에서 비하여 상당히 적은 양의 슬래크가 발생하였다는 점을 고려하면 본 연구의 부분 용융형 운전 조건 실험에서는 고온에 의한 내화재 침식 현상이 용융 운전에서 비하여 상당히 적었다고 판단할 수 있었다.

4. 요약 및 결론

운전 온도가 일반적인 분류층 가스화기보다 비교적 낮은 온도인 1,180 °C 정도로서 부분 용융 조건 및 4 bar의 가압 조건 하에서 석탄슬러리 가스화 실험을 약 4시간 수행하여 2시간 정도의 안정적인 운전 구간을 확보하였다. 가스화 실험 후 발생한 슬래크와 비산재를 분석하여 계산한 탄소전환율은 약 98.5%로서 비교적 낮은 운전온도 및 짧은 체류시간 하에서 가스화 운전이 이루어졌다는 점을 고려하면

상당히 양호한 값을 나타내었다. 탄소 질량정산을 기준으로 냉가스 효율을 계산하였는데, 60% 이상의 값으로 비교적 양호한 성능인 것으로 확인되었다. 실험에서의 계측값 및 계산된 값들이 평형상태 계산값과 유사하고 또한 열정산에서 오차가 크지 않다는 점 등으로부터 본 가스화 실험의 건전성을 확인할 수 있었다. 실험 종료 후 발생 슬래크의 양 및 크기, 가스화기 내화재에 고착여부 등을 종합적으로 판단하여 본 가스화 실험은 부분 용융 조건 하에서 이루어진 것으로 판단할 수 있었다. 이와 같은 실험 결과 및 결과에 대한 양론적인 분석 경험 등을 축적함으로써 습식 석탄가스화 기술에 대한 근본적인 이해에 한발 다가감과 동시에, 장기적으로는 상용화 설비의 설계 또는 기술 도입 시에 라이선스사 기술자료의 건전성 확인 등을 위한 귀중한 자료로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 2013년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(No. 2011951010001B).

References

1. Policy direction of new and renewable energy, Korea Energy Management Corporation(2012).
2. Green Technology Policy-map, Ministry of Education and Science Technology Green Technology Center(2012).
3. Lee, J. W., Yoo, Y. D. and Yun, Y., "Research and Development & Commercial Deployment Status for Coal Gasification Technology - Mainly from GTC 2010," *J. Energy Eng.*, **20**(2), 123-142 (2011).
4. Lee, J. W., Yun, Y. and Lee, S. J., "Introduction of Coal Gasification and Its Development Status," *NICE*, **31**(1), 48-57(2013).
5. Smoot, L. D. and Smith, P. J., *Coal Combustion and Gasification*, Plenum Press, New York(1985).
6. Higman, C. and Burgt, M., *Gasification*, 2nd ed., Gulf Professional Publishing(2008).
7. Volk, J., "Shell Coal Gasification: Delivering Performance in Chinese Operations," *GTC Conference*, Washington D.C.(2010).
8. Radtke, K., "Global Update on PRENFLO and HTW Gasification Technologies and Applications," *GTC Conference*, Washington D.C.(2012).
9. Yoshida, K., "Development of the Highly Durable COS Hydrolysis Catalyst for IGCC Gas Clean-up System," *GTC Conference*, Washington D.C.(2012).
10. Crew, J., "GE Gasification Project Update," *GTC Conference*, Washington D.C.(2012).
11. Amick, P., "E-Gas Technology 2012 Outlook," *GTC Conference*, Washington D.C.(2012).
12. Zhou, Z., "Experience and Future Development of ECUST Gasification Process," *GTC Conference*, Washington D.C.(2012).
13. Tse, D., "GE's Petcoke Gasification Technology - Ready to Meet Today's Feedstock Challenge," *2nd Petroleum Conclave*, Delhi(2013).
14. Das, D., Dash, U., Meher, J. and Misra, P. K., "Improving Stability of Concentrated Coal-water Slurry Using Mixture of a Natural and Synthetic Surfactants," *Fuel Process. Technol.*, **113**, 41-51(2013).
15. Blissett, R. S. and Rowson, N. A., "An Empirical Model for the Prediction of the Viscosity of Slurries of Coal Fly Ash with Varying

- Concentration and Shear Rate at Room Temperature,” *Fuel*, **111**, 555-563(2013).
16. Ra, H. W., Lee, S. H., Yoon, S. J., Choi, Y. C., Kim J. H. and Lee, J. G., “Entrained-Flow Coal Water Slurry Gasification,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(2), 129-139(2010).
 17. Svoboda, K., Pohorelý, M., Jeremiáš, M., Kameníková, P., Hartman, M., Skoblja, S. and Šyc, M., “Fluidized Bed Gasification of Coal-oil and Coal-water-oil Slurries by Oxygen-steam and Oxygen-CO₂ Mixtures,” *Fuel Process. Technol.*, **95**, 16-26(2012).
 18. Yoon, S. J., Choi, Y. C., Hong, J. C., Ra, H. w. and Lee, J. G., “Gasification of Coal-Petroleum Coke-Water Slurry in a 1 ton/d Entrained Flow Gasifier,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(3), 561-566(2008).
 19. Zhang, J., Zhou, Z., Ma, L., Li, Z. and Ni, W., “Efficiency of Wet Feed IGCC (integrated gasification combined cycle) Systems with Coalewater Slurry Preheating Vaporization Technology,” *Energy*, **51**, 137-145(2013).
 20. Breault, R. W., “Gasification Processes Old and New: A Basic Review of the Major Technologies,” *Energies*, **3**(2), 216-240(2010).
 21. Jeon, D. H., Chung, S. W., Jeong, K. J., Byun, Y. S., Ra, H. W. and Kim, S. D., “A Study on the Characteristics of Coal Slurry Feeding System Using Pressure Difference Control,” *J. Energy & Climate Change*, **8**(2), 94-110(2013).
 22. http://www.akchemtech.co.kr/product3_1.php.
 23. Lee, J. W., Yun, Y., Chung, S. W., Kang, S. H., Ryu, J. H., Kim, G. T. and Kim, Y. J., “Application of multiple swirl burners in pilot-scale entrained bed gasifier for short residence time”, *Fuel*, **117**(B), 1052-1060(2014).
 24. Darby, A., “Compact Gasification Development and Test Status,” *GTC Conference*, Washington D.C.(2010).
 25. Phillips, J., . “Different Types of Gasifiers and Their Integration with Gas Turbines,” *The Gas Turbine Handbook*, NETL DOE(<http://www.netl.doe.gov>)(2006).
 26. Lee, H., Choi, S. and Paek, M., “A Simple Process Modeling for a Dry-feeding Entrained Bed Coal Gasifier,” *J. Power and Energy*, **225**(1), 74-84(2011).