

석탄 가스화에 의한 수소 제조공정 개념설계

*이 윤주¹⁾, 나 기풍¹⁾, 박 문주¹⁾, 이 상득¹⁾, 홍 석인²⁾, **문 동주¹⁾

Conceptual design for the Production of Hydrogen in Coal Gasification System

*Yun ju Lee, Gi pung Na, Moon ju Park, Sang deuk Lee, Suk in Hong, **Dong ju Moon

Key words : Coal gasification(석탄가스화), WGS(수성가스전환), PRO II Simulation(PRO II 모사)

Abstract : 상용공정 모사기인 PRO-II를 이용하여 석탄 가스화에 의한 수소 제조공정 개념설계를 수행하였다. 이 공정은 공기분리(ASU), 석탄가스화, 가스정제, 고온 WGS 반응, 저온 WGS 반응, 수분제거, H₂분리, CO₂ 분리, CH₄ 분리(PSA) 등으로 구성되어 있다. 가스화기의 모사조건은 온도 1200~1500℃, 압력 15~30atm, 공급몰비 C:H₂O:O₂=1:0.5~1:0.25~0.5로 하였으며, 정제공정의 온도와 압력은 각각 550℃, 24.5atm으로 하였다. 생성된 합성가스는 WGS(HTS(400℃, 24atm), LTS(250℃, 23.5atm)) 반응을 거쳐 고순도 수소로 분리정제된다. 석탄을 10ton/day으로 공급하였을 때, 804.0kmol/day의 수소가 생성되었으며, 이때 가스화기 조건은 1500℃, 25atm, 공급몰비 C:H₂O:O₂ = 1:0.58:0.43이었다.

Subscrip

ASU : air separation unit
WGS : water gas shift
PSA : pressure swing adsorption
HTS : high temperature shift
LTS : low temperature shift

1. 서 론

최근 환경오염에 대비하고 에너지 이용효율의 극대화를 위한 노력의 일환으로 석탄청정이용기술(Clean Coal Technology)이 개발되고 있다. 석탄가스화 복합발전 기술(Integrated Gasification Combined Cycle, IGCC)은 석탄청정이용기술 중 대표적인 기술로서 기존의 미분탄 화력발전회 비하여 환경특성이 매우 우수하고 높은 효율을 가질 것으로 예상되어 차세대 석탄이용발전기술로서 선진국에서는 물론 국내에서도 활발한 연구가 수행되고 있다. 석탄은 세계적으로 고부 분포되어 있으며 매장량도 화석연료 중 최대이어서 우리나라와 같은 자원빈국으로서도 저가로 안정적인 조달이 가능한 연료이다. 그러나 석탄은 고체 연료라는 특성상 직접 가스터빈의 구동이 어렵고, 다소의 차이는 있으나 모든 석탄이 공해물질의 원천인 유황을 함유하고 있기 때문에 날로 강

화되어 가는 환경규제를 만족시키기가 어려워지고 있다는 단점이 있다. 이의 해결을 위하여 최근 기술선진국에서는 석탄가스화 복합발전 등의 기술이 연구되고 있다. 세계적으로 고르게 많이 매장되어 있다는 장점을 지닌 석탄의 이용이라는 측면에서 많은 관심을 끌고 있는 기술이다.

본 연구에서는 국내 수입 석탄중 석탄가스화에 가장 적합한 역청탄(Drayton)을 원료로 하여 가스화 모사를 수행하였으며, 이후 WGS 반응공정을 적용하여 최종생성물인 H₂의 생성량을 증가시켰다. 아울러 조성, 온도 및 압력의 변화에 따른 가스화공정을 검토하여 최적의 운전조건을 조사하였다.¹⁾

1) 한국과학기술연구원 청정에너지 연구센터
E-mail : yjlee@kist.re.kr
Tel : (02)958-5862 Fax : (02)958-5809
2) 고려대학교 화공생명공학과
E-mail : sihong@kucncx.korea.ac.kr
Tel : (02)3290-3294 Fax : (02)926-6102

2. 이 론

2.1 석탄가스화 공정

석탄가스화 반응의 주반응을 살펴보면 아래와 같다.



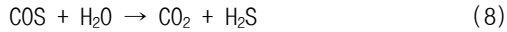
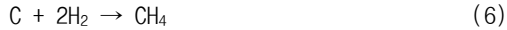
이 반응은 발열반응으로서 C의 반응은 CO로 그치지 않고 다른 자유산소들이 급속히 가스상의 CO와 반응하여 CO₂가 된다.



반응(3)은 흡열반응으로서 에너지를 사용하기 때문에 반응(1)에 의존하며, (1)에 비해 매우 느리다. 그렇지만 생성가스의 발열량은 증가한다.



반응(4)는 산소를 급속히 소비하여 가스온도를 상승시킨다. 반응(5)는 가벼운 발열성의 WGS 반응으로서 CO로부터 CO₂를 생성하며 최종생성물 조성을 조절하는데 기여한다.



일부 가스화 공정에서는 메탄의 생성량을 증대시키기 위해 수소를 반응물로 투입한다. 그러나 수소의 생산비가 높으므로 실제적인 가스화 공정에서는 통상 사용하지 않는다.

가스화기는 bed의 형태에 따라서 고정층(fixed bed), 유동층(fluidized bed) 및 분류층(entrained bed)으로 구분할 수 있다. 또한 공기 주입방식(air-blown)과 산소 주입방식(oxygen-blown) 가스화로 구분된다. 공기주입 방식은 생성가스 중에 다량의 질소가 함유되어 저열량 가스라 하고 주로 산업용 연료로 사용되며, 산소주입 방식은 열량이 높아 중열량 가스라 하고 화학공업의 합성가스원료 또는 SNG(substitute natural gas) 및 복합발전의 연료로 사용된다.

석탄가스화 공정 중 가압 분류층 석탄가스화 공정은 가스화 온도와 압력(1,200~1,700℃, 20kg/cm²이상)이 높아, 탄소 전환율(90~98%)이 높고, 타르(tar)와 오일이 생성되지 않고, 회(ash)를 용융처리하며, 탄중 적합성이 매우 우수한 방식이다. 또한, 연료가스의 온도가 매우 높아 많은 열량이 증기상태로 회수되므로 발전용으로 적합하며, 탄중적합성, 부하추종성, 대용량화 및 운용성 등에 유리하다. 분류층 가스화 공정에는 석탄의 공급방식(건식 및 습식)과 가스화기 운전조건(가압 및 상압), 산화제(공기 및 산소)의 종류에 따라 각각 독특한 기술 및 발전방식을 가지고 있다. 현재 전 세계적으로 기술이 개발되고 있는 주요 분류층 석탄가스화 공정은 표 1에 정리하였다.

표 1. 주요 분류층 석탄가스화 공정개발 동향

| 회사 | 국가 | 특징 |
|-----------------|------|------------|
| Texaco | 미국 | 습식, 산소 분류층 |
| Krupp-Koppers | 독일 | 건식, 산소 분류층 |
| Shell | 네덜란드 | 건식, 산소 분류층 |
| CRIEPI & ABB CE | 일본 | 건식, 공기 분류층 |

2.2 가스정제 공정

일반적으로 가스정제공정은 크게 고온가스 정제공정과 저온가스 정제공정으로 분류된다. 저온가스 정제공정은 저온(혹은 상온)에서 황을 제거하는 기술로 이미 상용화되었을 정도이며, 장점은 세계적으로 많은 연구가 되어 있고 황제거울 또한 매우 높다는 것이다. 따라서 이미 몇 개의 실증플랜트에 적용되었으며, 네덜란드의 250MW급 IGCC 플랜트에도 적용되고 있다. 단점으로는 가스화기에서 방출되는 고온의 가스를 상온으로 냉각하고 탈황과정을 거친후 이를 다시 가열하여 가스터빈에 보내주는 과정에서 열교환이 이루어지고 이러한 열교환 과정에서 많은 양의 열손실이 발생한다. 고온가스 정제공정은 고온(450℃~700℃)에서 황을 제거하는 기술로 저온가스 정제공정의 열손실에 대한 단점을 극복하고 발전 플랜트의 효율을 극대화 하고자 현재 세계적으로 많은 연구가 진행되고 있고 2000년대 초반 이후에 상용화 될 전망이다.

2.3 WGS 공정

수성가스 전환(water gas shift, WGS) 반응은 개질반응 공정에서 생성된 수소 풍부 가스(hydrogen rich gas) 중의 CO를 수증기와 반응시켜 CO₂와 수소로 전환하는 반응으로 다음과 같은 반응식으로 나타낼 수 있다.



WGS 반응은 발열반응($\Delta H = -41 \text{ kJ/mol}$)으로 평형상수는 온도증가에 따라 감소하게 되므로, 높은 전환율을 위해서는 저온 반응이 유리하며 압력에 영향을 받지 않는다. 또한, 양론비 이상의 수증기를 공급할 경우, WGS 반응 전환율은 상승하게 된다.²⁾

3. 결과 및 고찰

국내 수입 석탄 22개종 중 호주 Drayton탄(역청탄), 중국 Datong탄, 인도네시아 KIDECO탄 등이 비교적 슬래깅 처리온도가 낮아 석탄가스화에 적합하다. 건식 미분탄 공급형 가스화기에서는 석탄 건조시 높은 열부하가 필요하여 수분함량이 비교적 높은 아역청탄은 열효율을 저하시키기 때문에 국내 수입석탄중 슬래깅처리 온도가 낮은 역청탄이 석탄가스화에 우수하다. 본 연구에서는 석탄가스화를 위한 원료로서 역청탄을 사용하였으며, 조성은 표 2에 정리하였다.

표 2. 역청탄의 조성

| | 조성 (wt%) |
|--------------|----------|
| Fixed Carbon | 47.92 |
| Volatile | 32.87 |
| Moisture | 8.73 |
| Ash | 10.49 |
| C (MAF) | 82.52 |
| H | 5.48 |
| O | 9.00 |
| N | 1.74 |
| S | 1.25 |

3.1 가스화기 조건

3.1.1 온도, 압력의 변화

석탄 가스화기는 Gibbs 자유에너지의 최소값을 찾아 상평형과 화학반응평형을 동시에 계산해 평형조성을 추산해주는 Gibbs Reactor를 사용하였다. 공급 석탄(Drayton)은 10ton/day로 하였으며, 수소의 조성을 높이기 위해 가스화기의 온도, 압력, 공급 물비를 변화시켰다. 각각의 운전 조건은 1200~1500℃, 15~30atm, carbon (C+CH₄) : Steam (H₂O) : O₂ molar ratios = 1 : 0.5~2 : 0.5~0.25 으로 하였으며, 모사결과는 그림1에 정리하였다.

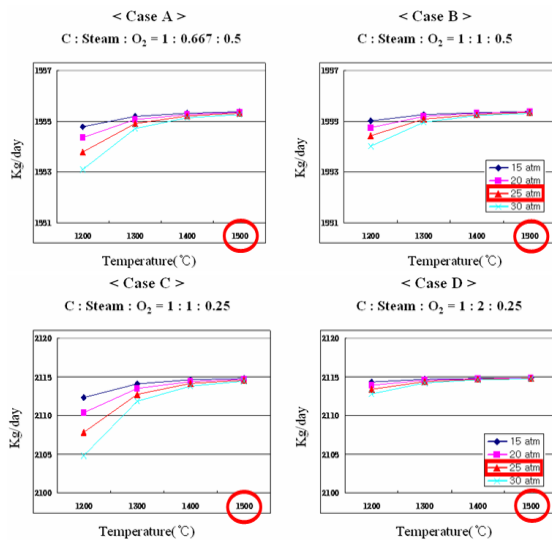


그림 1. 가스화기의 온도, 압력, 공급물비에 따른 수소생산량의 변화.

그림 1에서 보듯이, 가스화기의 온도가 증가할수록 H₂의 발생은 증가하다가 1400℃ 이상에서는 거의 일정하였다. 또한 1500℃에서는 압력에 대한 영향이 그리 크지 않음을 알 수 있었다. 일반적으로 분류층 가스화기의 압력이 25atm에서 운전되므로, 다음 모사에서 가스화기의 조건은 1500℃, 25atm으로 사용하였다.

3.1.2 공급 물비의 변화

그림 2는 PRO-II 프로그램을 이용해 모사한 단일 가스화기의 공정흐름도를 나타낸 것이다. 석탄(Drayton)은 10ton/day 로 공급되며, O₂(Steram 4)는 가스화기의 온도 1500℃, 압력 25atm를 유지하기 위해 변화시키면서 공급하였다.

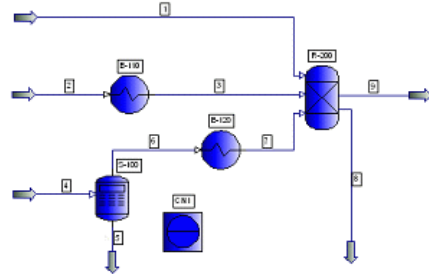


그림 2. PRO-II를 이용한 단일 가스화기의 공정흐름도.

표 3은 가스화기에 공급되는 Carbon (C+CH₄): Steam (H₂O): O₂ 물비를 변화시켜가며 최종 수소생산량을 계산한 것이다. Case ①은 건식 석탄가스화를 나타낸 것이며, EPRI 보고서³⁾와 비교해봤을 때 비슷함을 알 수 있다. Case ② ~ ⑥은 습식 석탄 가스화에 해당된다. 수소생산량으로 비교해봤을 때, 건식보다는 습식 석탄 가스화가 더욱 우수하다고 할 수 있다. Case ②의 경우가 가장 많은 840.0 Km³/day의 수소생산량을 보이지만, EPRI 보고서와 비교해보았을 때, Case ④의 경우가 비슷하다. 이때의 공급 물비는 C(stream 1) : Steam(stream 2) : O₂(stream 4) = 1 : 0.58 : 0.43 임을 알 수 있다.

3.2 석탄가스화 시스템

석탄가스화 시스템은 그림 3에서 볼 수 있듯이 산소분리(ASU), 석탄가스화, 가스정제, 고온 WGS 반응, 저온 WGS 반응, 수분제거, H₂분리, CO₂, CH₄ 분리(PSA) 등으로 구성되어 있다.

원료로 공급되는 Coal 공급은 25℃, 27atm으로, H₂O 공급은 예열 후 400℃, 27atm으로 R-200(GASIFIER)에 공급된다. AIR 공급은 우선 S-100(AIR SEPARATION UNIT)를 통해 O₂를 분리하며, 예열 후 가스화기에 공급된다. 가스화 후에는 하단부로 Slag가 나오며, 상단부의 Coal gas는 정제공정을 거치기 위해 S-300(DESULFURIZER)로 이동한다. 우선 열교환기를 통해 550℃로 냉각된 Coal gas는 S-300(DESULFURIZER)의 정제공정을 거치면서 황, 질소화합물이 제거되며, 수소의 함량을 높이기 위해 WGS 공정으로 이동된다. WGS 반응기는 고온의 R-400(HTS REACTOR)과 저온의 R-450(LTS REACTOR)로 나뉜다. R-400의 400℃, R-450의 250℃를 유지하기 위해서 Heat duty를 조절한다. 40℃로 냉각 후, 수분제거 공정을 거치기 위해서 S-500(DEHYDRATOR)으로 공급되며, 대부분의 물은 제거되고 미량의 물은

표 3. Material Balance of Adiabatic gasifier

| Case | Stream 3 | Stream 6 | Stream 9 | | | | | | | | | | Stream 25 | |
|---------------------|----------|----------------|----------|-----------------|-----------------|------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|-------|
| | Steam | O ₂ | CO | H ₂ | CO ₂ | H ₂ S | COS | N ₂ | S | NH ₃ | CH ₄ | H ₂ O | H ₂ | |
| Simulation | ① | 0 | 165.7 | 424.8 (61.6) | 256.0 (37.1) | 0.1 (0.1) | 2.97 (0.43) | 0.17 (0.02) | 5.01 (0.73) | 0.008 | 0.010 | 4.500 | 0.1 | 680.7 |
| Result | ② | 118.1 | 220.4 | 525.4 | 314.8 | 29.4 | 2.97 | 0.17 | 5.01 | 0.009 | 0.010 | 0.044 | 68.3 | 840.1 |
| | ③ | 229.1 | 230.3 | 491.4 | 329.3 | 63.5 | 2.99 | 0.15 | 5.01 | 0.009 | 0.009 | 0.015 | 164.8 | 820.6 |
| Kmol /Day | ④ | 321.8 | 238.5 | 466.2 (40.5) | 337.9 (29.4) | 88.7 (7.7) | 3.00 (0.26) | 0.14 (0.01) | 5.01 (0.44) | 0.010 | 0.009 | 0.009 (0.001) | 248.9 (21.6) | 804.0 |
| (Vol%) | ⑤ | 506.6 | 255.7 | 422.1 | 347.8 | 132.9 | 3.01 | 0.12 | 5.01 | 0.011 | 0.008 | 0.004 | 423.9 | 769.8 |
| | ⑥ | 1061.7 | 308.7 | 319.4 | 344.4 | 235.5 | 3.04 | 0.09 | 5.02 | 0.016 | 0.006 | 0.001 | 982.3 | 663.6 |
| *EPRI Report (Vol%) | Dry | | | 66.68 | 26.93 | 0.41 | | 0.32 | 5.66 | | | | | |
| | Wet | | | 37.92 | 25.62 | 11.39 | | 0.28 | 0.45 | | | 0.001 | 24.33 | |

*EPRI report : Electric Power Research Institute, Shell company, USA³⁾

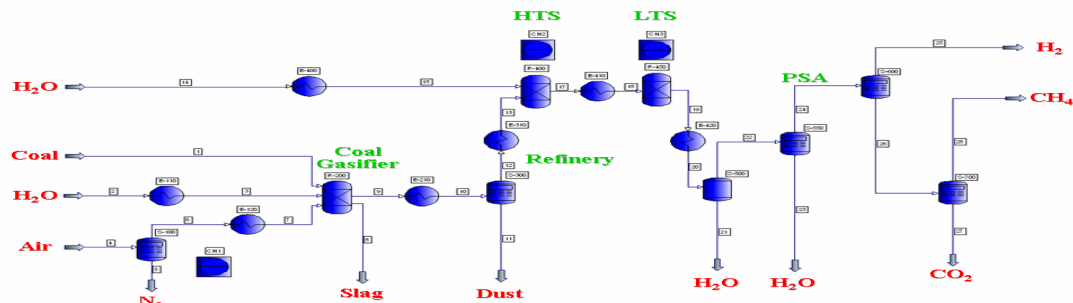


그림 3. 석탄가스화를 이용한 수소생산 모식도.

S-550(DRYER)를 통해 완전히 제거된다. 이후 S-600(H₂ SEPARATOR)을 거치면서 H₂ Product를 분리하고, S-700(CH₄ SEPARATOR)을 통해 CH₄과 CO₂는 분리된다.⁴⁾

4. 결론

국내 수입 석탄 중 석탄가스화에 가장 우수한 역청탄(Drayton)의 조성을 이용하여 석탄가스화에 의한 수소 제조공정의 개념설계를 수행하였다. 가스화는 Gibbs Reactor를 이용하였으며, 10 ton/day의 석탄을 공급하였다. 가스화기의 온도가 증가할수록 H₂의 발생은 증가하다가 1400℃ 이상에서는 거의 일정하였고, 1500℃에서는 압력에 대한 영향이 그리 크지 않음을 알 수 있었다. 공급되는 석탄의 양이 10ton/day로 일정하였을 때, Case ②에서 가장 많은 수소를 얻을 수 있었지만, Case ④의 경우가 문헌에 보고된 결과와 일치하였다.

References

- [1] P. Chiesa, S. Consonni, T. Kreutz, R. Williams, 2000. "Co-production of hydrogen, electricity and CO₂ from coal with commercially ready technology. Part A: Performance and emissions", International Journal of Hydrogen Energy, 30(7), 747-767.
- [2] Amadeo, N.E., Laborde, M.A., 1995. "Hydrogen production from the low-temperature water-gas shift reaction: Kinetics and simulation of the industrial reactor", International Journal of Hydrogen Energy, 20 (12), 949-956.
- [3] Rao AD, Dawkins RP, Sander MT, Holeman RH, Breton DL, Maurer RE. October 1993. Proceedings of the 12th EPRI Gasification Conference, S. Francisco (CA), USA.
- [4] Y. J. Lee, D. J. Sung, S. D. Lee, J. M. Lee, S. I. Hong and D. J. Moon. 2008, Vol.1-215 Proceedings of the 12th APPChE, Dalian, China.