

## 高溫 水蒸氣를 이용한 石炭 가스화<sup>†</sup>

尹珍漢 · 金宇顯 · 吉祥仁 · 閔太填 · \*魯仙妯

韓國機械研究院

## Coal gasification with High Temperature Steam<sup>†</sup>

Jin Han Yun, Woo Hyun Kim, Sang In Keel, Tai Jin Min and \*Seon Ah Roh

Korea Institute of Machinery & Materials, 171 Jang-dong, Yusung-gu, Daejeon 305-343, KOREA

### 요 약

에너지에서 중요한 에너지원인 석탄은 화석연료 중 가장 풍부하며 세계 각지에 골고루 분포되어 있다. 저급연료인 석탄을 보다 효율적으로 활용하기 위하여서 직접 연소에 의한 에너지 획득뿐 아니라 열분해 및 가스화를 통한 청정 고부가 가치의 연료로 전환 기술이 개발되고 있다. 석탄 가스화를 통하여 생성된 합성가스는 전기 생산 및 화학물질의 합성 등 여러 가지 방법으로 활용이 가능하며, 공해물질 발생저감 및 에너지 이용효율 증진을 위하여 석탄 가스화 기술이 계속적으로 발전되고 있다. 석탄의 가스화는 steam, 공기, 질소 등을 agent 로 이용하게 되는데, 주로 steam이 gasification agent로 이용되고 있으며, 이 때 생성가스의 특성은 가스화기의 온도, 압력 그리고 steam/carbon 비에 의해서 결정되게 된다. 본 연구에서는 초고온의 steam을 이용하여 석탄의 가스화를 수행하고 steam/carbon 비에 따라 생성된 H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO 그리고 CO<sub>2</sub> 등의 가스특성 및 tar, ammonia, cyan과 같은 부산물의 생성에 대하여 연구를 수행하였다.

주제어 : 가스화, 석탄, 합성 가스, 초고온 steam

### Abstract

Coal is the most abundant energy source and deposited in every area of world. Combustion process with lower efficiency has been mainly used. Therefore, implementation of more efficient technologies, involving gasification, combined cycles and fuel cells, would be a key issue in the plans for more efficient power generation. In these technologies, gasification has been studied for decades. However, coal gasification to high value combustible gas such as hydrogen and carbon monoxide is focused again due to high oil price. The gaseous product, called syngas, can be effectively utilized in a variety of ways ranging from electricity production to chemical industry (as feedstock). In this study, coal gasification with ultra high temperature steam has been performed. The effect of steam/carbon ratio on the produced gas concentrations, gasification rate and additional products like tar, ammonia and cyan compounds has been determined.

Key words : Gasification, coal, syngas, high temperature steam

### 1. 서 론

전세계적으로 석유 자원의 고갈과 고유가 현상 지속, 환경오염 문제가 대두되면서 대체에너지와 신·재생에너지의 필요성이 커지고 있다. 특히 우리나라는 전체 에너지 가운데 석유 의존도가 미국, 독일 그리고 프랑스

등의 선진국보다 높아, 고유가 시대를 맞아 에너지 안보를 위한 다양한 에너지원 확보의 필요성이 대두되고 있다. 전세계적으로 석유경제 사회에서 수소경제 사회로 넘어가는 30여년 동안 중간 다리 역할을 할 수 있는 에너지원으로 석탄이 주목받고 있으며, 에너지 선진국들은 정부를 중심으로 석탄을 이용하는 기술개발에 집중적 지원을 아끼지 않고 있다. 석탄은 풍부한 매장량과 세계적으로 고른 분포를 가진 화석 연료로써, 상

<sup>†</sup> 2007년 7월 6일 접수, 2007년 9월 7일 수리

\* E-mail: sos@kimm.re.kr

대적으로 저렴하면서도 안정적인 확보가 가능한 자원이다.<sup>1),2)</sup> 또 청정 이용기술의 발전에 따라 환경오염의 주범이자 구시대 연료라는 약점을 극복하고 고효율의 경제적인 에너지원으로 부각되고 있다. 특히 직접적인 연소를 통한 석탄의 활용보다는 가스화 및 이를 통한 에너지 생산에 관한 연구에 많은 관심이 집중되고 있으며, 석탄의 효율적인 활용을 위해서는 가스화 및 이를 통한 수소 생산, tar 등 부산물의 감소 연구는 필수적이라 하겠다.<sup>3),4)</sup>

본 연구에서는 석탄을 고온의 수증기를 이용하여 가스화 함으로써, 수소를 주성분으로 하는 고부가 가스의 생성을 촉진하고 부가적인 산물의 생성량을 고찰하였다. Steam/carbon 비를 1에서 5까지 변화시키면서 이에 따른 가스화 기체의 특성 및 발생 가스량, 부가적으로 생성되는 tar 및 암모니아 그리고 시안 화합물의 생성을 고찰하였다.

## 2. 실험

Fig. 1은 석탄을 기타 가연성 가스상 물질의 시스템

운전을 위한 에너지원으로 사용하는 개념을 나타내고 있다. 가스화 후의 잔류물은 1500°C 전후의 고온에서 완전히 용융시킴으로써 처리 후 발생하는 잔류 2차 오염물질의 생성을 원천적으로 차단하는 것까지 시스템의 기본 구성에 담고 있다.

본 연구에서 고온 수증기는 물을 전기분해하여 얻은 수소와 산소의 연소를 이용하여 공급하였다. 이를 위하여 사용된 브라운가스 (Brown-Gas)의 특성을 나타내는 수소-산소 예혼합화염(premixed flame)을 Fig. 2에 나타내었다. 수소와 산소가 당량비 조건으로 공급되는 브라운가스를 이용함으로써 불필요한 잔류산화제의 발생을 억제하고 3000°C 화염의 초고온 형성을 통하여 발생가스를 극대화하고자 한다. Fig. 3은 브라운가스 화염의 화학종 세기를 광학적으로 측정된 결과로서 브라운가스 화염의 반응 특성을 확인할 수 있다. 물의 분해에 의해 얻어진 가스를 의미하는 CH와 C<sub>2</sub> 화학종에 대한 무반응 특성을 확인할 수 있으며 화염의 intensity와 OH radical의 intensity가 완전히 일치하는 것으로부터 브라운가스의 반응에서 OH radical이 매우 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있다.

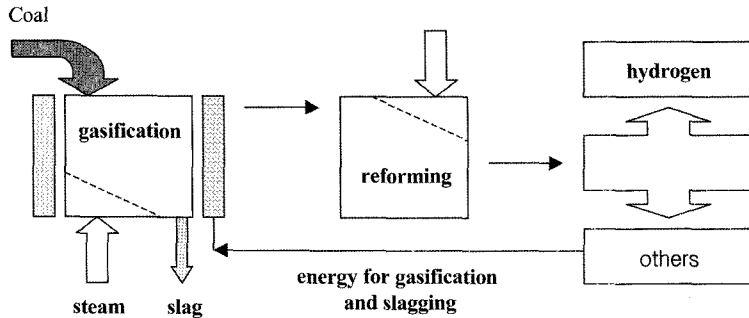


Fig. 1. Gasification/melting system.

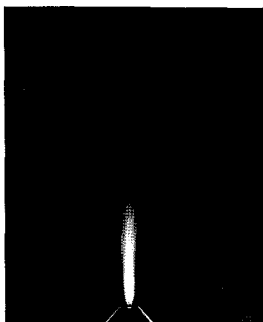


Fig. 2 Brown gas flame.

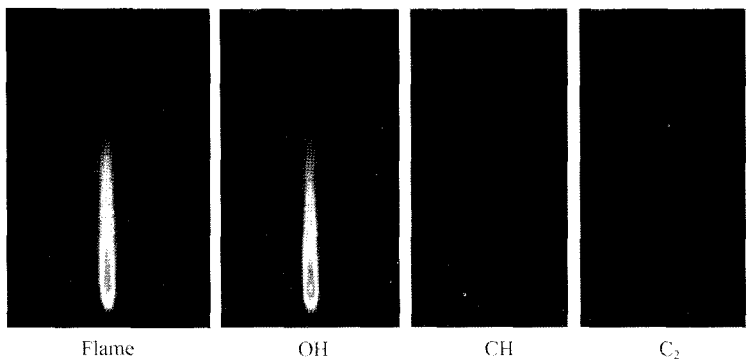


Fig. 3. Species intensity of Brown gas flame.

Fig. 4는 석탄가스화 공정을 나타낸 것으로 가스화에 필요한 에너지는 전기를 이용해 생산된 수소/산소 연소 에너지를 이용하였고 가스화 반응이 일어나 생성되는 가연성 가스의 연소를 방지하기 위하여 외부의 공기가 새어 들어가지 않도록 실링을 철저히 하였다. 또한 가스화 실험시 반응기 내부의 온도는 400°C 전후로 그리 높지 않지만 수소화염이 닿는 부분은 3000°C 이상의 초고온이므로 시료가 쌓이게 되면 닿는 면적이 작아져 시료가 용융이 될 수 있으므로 가스화 잔재물 이송 pusher를 설치하여 내부에 시료가 쌓이는 것을 방지하였다.

시료투입은 감속비 60 대 1의 screw feeder 를 사용

하여 인버터 컨트롤로 정량투입 하였으며, 시료투입기 상부에 Ar을 주입하여 투입기에서 공기의 침투를 차단시켜 양질의 가스를 얻고자 하였다. 또한 주입되는 정량의 Ar을 배가스에서 측정하여 전체 생성 가스의 양을 계산하였다. 수소산소 예혼합가스의 연소시 발생할 수 있는 역화의 위험으로 인하여 수증기 생성량은 일정하게 유지하고 공급되는 석탄의 양을 조절하여 steam/carbon 비를 조절하였다. Tar를 포집하기 위하여 thimble Filter를 설치하여 정상운전조건에서 1.18NL/min의 유량으로 한 시간 포집하여 무게 변화를 분석하였으며, 발생가스는 micro GC를 이용하여 3분 간격으로 실시간으로 조성을 분석하였다. Tar는 thimble Filter로 포집한

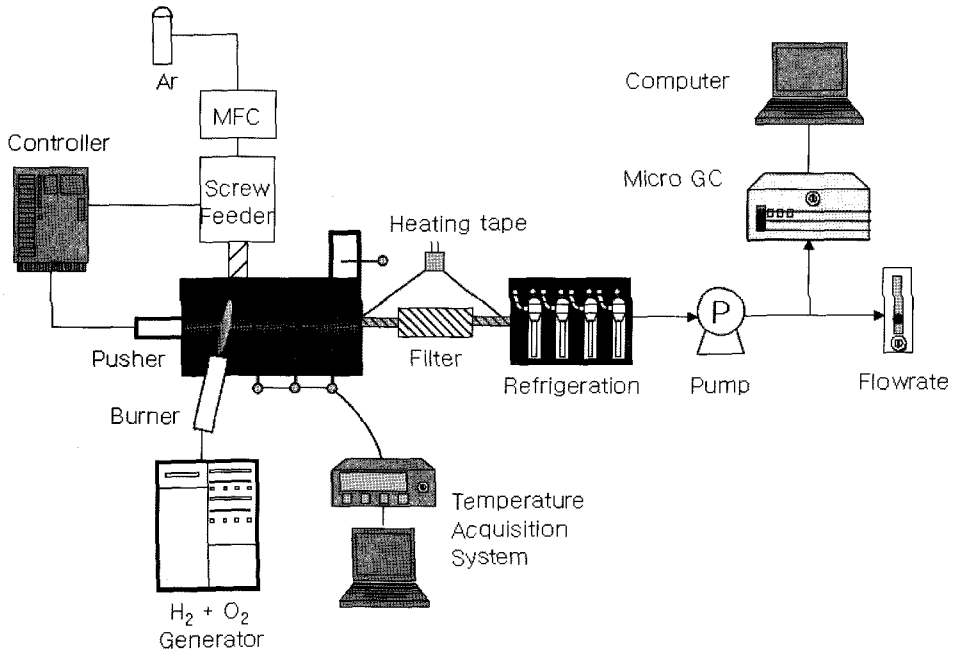


Fig. 4. Schematic diagram of coal gasification experimental equipment.

Table 1. Properties of Tinto coal

Tinto coal from Indonesia							
Proximate analysis [wt, %]		Ultimate analysis [wt, %] Moisture free basis		Ash analysis [wt, %]			
Ash	11.38	Carbon	74.6	SiO <sub>2</sub>	40.44	MgO	2.88
Fixed carbon	50.86	Hydrogen	4.72	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.76	K <sub>2</sub> O	2.51
Moisture	3.12	Nitrogen	1.07	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.93	Na <sub>2</sub> O	1.93
Volatile	34.64	Sulfur	0.28	CaO	5.22	TiO <sub>2</sub>	1.01
Calorific value(cal/g) : 6,670							

후 건조기에 100°C로 1시간 이상 건조하여 수분을 증발 시킨 후 무게를 측정하였다.<sup>5)</sup> 발생가스에 포함된 수분을 제거하기 위하여 실리카겔과 활성탄을 통과하도록 하였으며, 전체 제습용 유리병을 영하 20°C의 냉동고에 넣어 제습하고 이를 거쳐 나온 기체를 micro GC(Agilent, Column: Molecular sieve 5A & Propaq Q)로 실시간 공급되어 5분 간격으로 분석되었다. 생성된 발생 가스 분석, 가스화를 그리고 tar 및 N-화합물 생성 분석이 수행되었다.

실험에 사용된 석탄은 인도네시아산 Tinto 석탄으로 성분 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 시료는 휘발분이 34%, 고정 탄소 50% 가량을 가진 유연탄으로서 열량은 6,670cal/g 이었고 ash를 제외하고 대부분 carbon으로 이루어져 있다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 5는 steam/carbon 비가 증가할 때, 석탄 100g 당 생성된 합성 가스 각각의 mol 수를 나타내고 있다. Steam/carbon 비가 증가함에 따라 syngas인 CO, H<sub>2</sub>의 생성량은 증가하게 되고 전체 가연성 가스의 발생량도 증가하게 됨을 알 수 있다. Steam/carbon ratio가 증가할수록 steam gasification reaction 이 더 활발히 진행되게 되므로 가연성 가스 특히 H<sub>2</sub>가 증가하게 된다.<sup>6)</sup>

Steam/carbon 비의 변화에 따른 생성 가스의 발열량 변화를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5의 결과와 같이 가연성 가스의 발생량은 증가하지만, 높은 발열량을 나타내는 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>와 같은 화합물이 steam/carbon 비가 증가할수록 분해되어 CO와 H<sub>2</sub>를 형성하게 되므로 발열량은

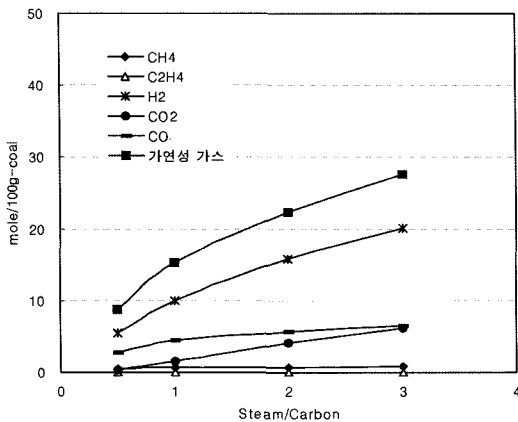


Fig. 5. Effect of steam/carbon ratio on gasification rate(%).

steam/carbon 비가 증가할수록 감소하게 된다.

Steam/carbon 비가 변화할 때, 가스화를에 대한 영향을 Fig. 7에 나타내었다. 가스화율은 투입된 석탄과 생성된 기체의 비율로서 steam/carbon 비에 큰 영향을 나타내지 않고 50-70%의 값을 나타내었다. 본 실험장치에서 가스화는 내부 온도에 의한 가스화가 아니라 화염과 접촉에 의한 직접 가스화 반응이므로 가스화율을 높이기 위해서는 steam/carbon ratio 보다는 버너 화염과의 접촉시간을 늘리는 것이 더 효과적일 것으로 예상된다.

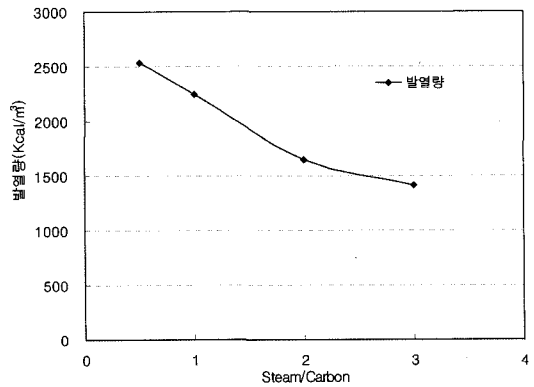


Fig. 6. Effect of steam/carbon ratio on the syngas production.

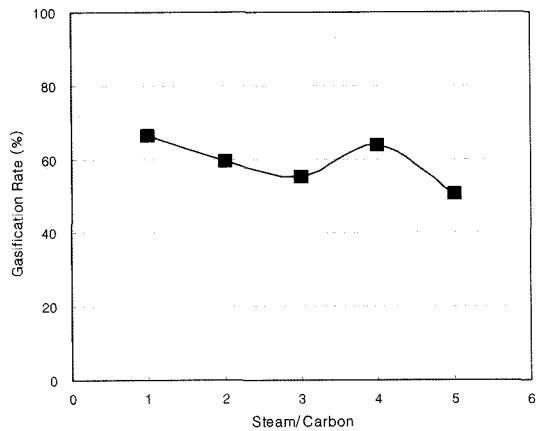


Fig. 7. Effect of steam/carbon ratio on the syngas calorific value.

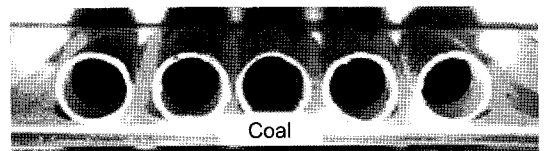


Fig. 8. Produced tar.

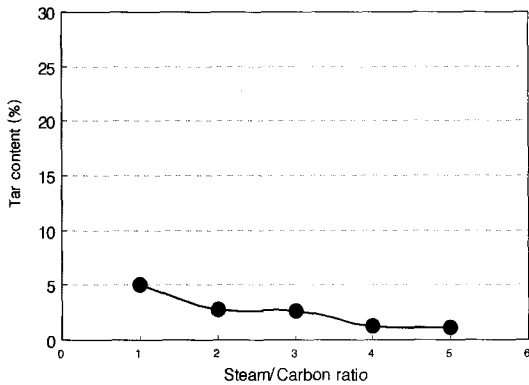


Fig. 9. Tar production rate (%).

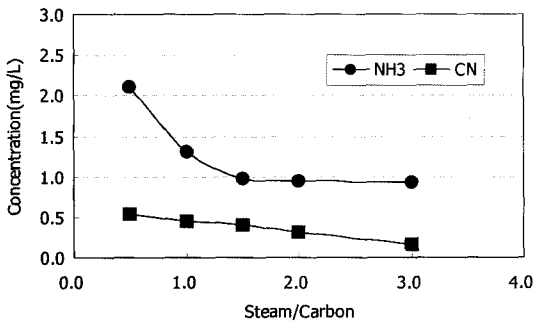


Fig. 10. Effect of steam/carbon ratio on NH<sub>3</sub> and CN concentration.

Fig. 8은 가스화 반응 동안 thimble filter를 이용해 포집된 tar이며 Fig. 9는 가스화 기체 내에 함유된 tar의 농도를 나타내고 있다. Steam/carbon 비가 증가함에 따라 생성 가스의 tar 농도는 감소하게 된다. 이는 aromatic ring을 가진 난분해성의 물질로 구성되어 있는 tar가 반응물인 steam이 증가할수록 더 많이 분해되기 때문이다.

Fig. 10에는 tar 생성율에 대한 steam/carbon 비의 영향을 나타내고 있다. 투입된 석탄이 가스화 될 때 생성되는 gas, tar, char 중에서 tar로 전환된 수율이다. 본 실험에서 가스화율은 60% 내외로 높은 반면 tar 전환율은 5% 이하의 값을 나타내고 있다. 이와 같은 낮은 tar 함량은 일반적인 석탄 가스화 반응기의 경우 800°C 이상의 고온에서 촉매 투입과 같은 별도의 처리를 통해서만 이를 수 있는 조성으로, 수소/산소 예혼합 화염의 고온 수증기 접촉이 석탄의 분해와 이를 통한 양질 가스의 생성을 촉진하여 tar의 생성을 억제하기 때문으로 추정된다. Steam/carbon 비가 증가할수록 tar의 생성율도

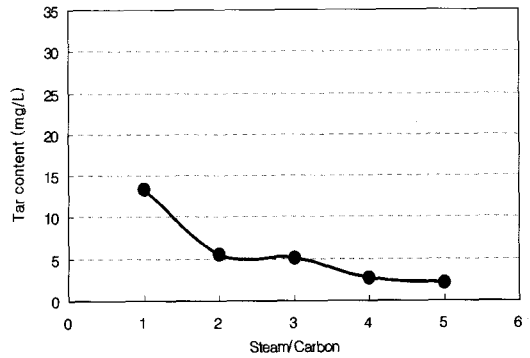


Fig. 11. Effect of steam/carbon ratio on tar content (mg/L).

tar 농도와 함께 감소하는 경향을 나타낸다.

Fig. 11은 가스화 반응동안 부가적으로 생성된 시안과 암모니아 발생량을 나타낸 것이다. 암모니아와 시안 화합물의 발생량은 steam/carbon 비가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있으며 농도는 2.5 mg/l이하의 낮은 값을 나타내었다.

#### 4. 결 론

초고온의 수증기를 발생하는 brown gas 화염을 이용하여 석탄의 가스화를 수행하였다. Brown gas 화염을 이용하여 최고 발열량 2500 Kcal/m<sup>3</sup>와 낮은 tar 함량, 높은 수소 함량을 나타내는 가연성 가스를 생성할 수 있었다. Steam/carbon 비가 증가함에 따라 H<sub>2</sub> 및 CO와 같은 가연성 가스의 생성량은 증가하였고 H<sub>2</sub>의 생산량이 가장 높게 나타나 가연성 가스 생산량의 대부분을 차지하였다. 다음으로 CO의 생산량이 CO<sub>2</sub>나 CH<sub>4</sub>의 생산량에 비해서 높게 나타났다. Steam/carbon 비의 증가에 따라 가연성 가스의 생산량은 증가하지만, 높은 발열량을 나타내는 기체의 분해로 발열량은 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 석탄 가스화에서 부가적으로 생성되는 tar는 전체 석탄 투입량 중 5% 이하로 미량을 나타내었으며 steam/carbon 비의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 암모니아, 시안 화합물의 경우 steam/carbon ratio의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

#### 참고문헌

1. R. Kurose, H. Tsuji, and H. Makino, 2001: *Effects of*

moisture in coal on pulverized coal combustion characteristics, Fuel 80 pp.1457-1465.

- 2 E. Biagini, F. Lippi, L. Petarca, and L. Tognotti L., 2002: Devolatilization Rate of Biomasses and Coal-Biomass Blends: an Experimental Investigation., Fuel, 81, pp. 1041-1048.
- 3. International Energy Agency, 2001: World Energy Outlook 2000, IEA.
- 4. Commission of the European Communities, 2000: Green paper. Towards a European strategy for security of energy supply. <http://europa.eu.int>, November .
- 5. P. Oesch, E. Leppamaki and P Stahlberg, 1996: Sampling and characterization of high-molecular-weight polyaromatic tar compounds formed in the pressurized fluidized-bed

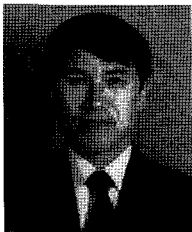
gasification of biomass, Fuel 75 pp. 1406-1412.

- 6. J. M. Lee, Y.J. Kim, W.J. Lee and S.D. Kim, 1998 : Coal Gasification Kinetics Derived from Pyrolysis in a Fluidized Bed Reactor, Energy-Int. J., 23, pp. 475-488.



尹 珍 漢

- 1992 충남대학교 조선공학과 학사
- 1996 충남대학교 기계공학과 석사
- 2006 충남대학교 기계공학과 박사수료
- 현재 한국기계연구원 환경에너지기계 연구본부 선임연구원



金 宇 顯

- 1978 동아대 환경공학과 학사
- 2002 부경대 환경공학과 박사
- 현재 한국기계연구원 환경에너지 기계 연구본부 책임연구원



吉 祥 仁

- 1980~1984 한양대학교 기계공학 학사
- 1984~1986 한국과학기술원 기계공학 (연소공학) 석사
- 1986~1991 한국과학기술원 기계공학 (연소공학) 박사
- 현재 한국기계연구원 책임연구원



閔 太 填

- 2005 동경공업대학 환경이공학 박사
- 2005 한국기계연구원 선임연구원



魯 仙 娥

- 1998 한국과학기술원 화학공학 학사
- 2000 한국과학기술원 생명화학공학 환경공학학제 석사
- 2005 한국과학기술원 생명화학공학 환경공학학제 박사
- 현재 한국기계연구원 선임연구원