

1톤/일 분류층가스화기에서 석탄과 석유코크스 혼합 슬러리의 가스화특성

윤상준 · 최영찬 · 홍재창 · 라호원 · 이재구[†]

한국에너지기술연구원 가스화연구센터
305-343 대전 유성구 장동 71-2
(2008년 1월 8일 접수, 2008년 4월 29일 채택)

Gasification of Coal-Petroleum Coke-Water Slurry in a 1 ton/d Entrained Flow Gasifier

Sang Jun Yoon, Young-Chan Choi, Jai-Chang Hong, Ho Won Ra and Jae Goo Lee[†]

Gasification Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received 8 January 2008; accepted 29 April 2008)

요 약

석유코크스의 연료적 가치에 대한 관심이 증가하여, 세계적으로 정유공정이나 발전용으로 석유코크스 가스화 플랜트 적용 사례가 증가하고 있다. 본 연구에서는 1톤/일 규모의 석탄가스화 시스템을 활용하여 석유코크스 가스화를 위한 요소기술을 개발하고자 하였다. 석유코크스는 반응성이 낮아 가스화를 위한 산소소모량이 석탄보다 많이 소요되었으며, 석유코크스와 석탄을 각각 50%로 혼합한 연료의 경우, 합성가스 발열량은 6.7~7.2 MJ/Nm³ 수준을 보였다. 가스화 성능 면에서 전환율은 산소량 증가에 따라 92%이상까지 도달할 수 있었지만, 냉가스효율은 석탄보다 낮은 수준의 결과를 보였다. 이는 반응성이 낮은 석유코크스의 경우 가스화 성능 향상을 위해 버너 노즐부위에 대한 미립화 설계 보완이 필요한 것으로 파악되었다.

Abstract – Gasification plant using petroleum coke for refinery and power generation process is increased from considering petroleum coke as a valuable fuel. In this study, gasification of petroleum coke was performed to utilize petroleum coke and to develop essential technology using IT/D coal gasification system. In case of petroleum coke gasification, because of lower reactivity, consumption of oxygen is higher than coal gasification. The calorific value of syngas from petroleum coke mixed with coal at a mass ratio of 1:1 shows about 6.7~7.2 MJ/Nm³. Although carbon conversion could reach more than 92% according to oxygen amount, cold gas efficiency shows lower value than the case of coal. Therefore, it was shown that complementary study in burner design to atomize slurry droplet is required to elevate gasification performance of petroleum coke which has lower reactivity than coal.

Key words: Gasification, Petroleum Coke, Coal Syngas

1. 서 론

최근 보고 자료에 의하면 전세계적으로 전력시장은 연간 2.5% 이상의 증가율을 보일 것으로 예측되고 있다. 이러한 전망은 주로 중국, 인도, 남미의 급속한 경제성장에 따른 것으로, 연료가격과 수송비 증가로 석탄발전의 경우에 전력비(COE)에 연료비가 차지하는 비중이 35%수준에 달할 것으로 분석되고 있다. 따라서, 석탄발전의 경우 폐기물이나 저급연료를 혼합하여 이용하는 방안에 대한 관심이 집중되고 있는데, 이것은 만약 환경친화적으로 저렴한 저급연료를 이용할 수 있다면 연료비 측면에서 상당한 인센티브를 얻

을 수 있기 때문이다[1].

석유코크스는 정유공장에서 150~250 °C와 250~350 °C에서 상압 증류에 의해 등유와 경유를 얻게 되고, 상압증류 잔유물은 감압증류설비로 공급하여 중질유분을 정제한 다음, 최종적으로 처리가 어려운 유분을 코킹 공정을 거쳐 생산되어진다. 석유코크스는 높은 열량을 갖고 있으며 석탄보다 저렴하다는 장점을 갖고 있으나, 높은 황과 바나듐 함량 때문에 연료로 이용하기 위해서는 환경적으로 석탄보다 훨씬 불리한 조건을 가지고 있다[2]. 특히 회분에 포함된 바나듐은 보일러관에서 슬래깅을 일으키며, SCR 탈질 촉매에 V₂O₅가 축적되면서, 산화 촉매 역할을 하여 SO₂를 SO₃로 산화시킨다. 형성된 SO₃는 암모니아와 함께 하류공정에서 축적됨으로 인하여 잦은 SCR 촉매 교체를 초래하게 된다. 따라서 석유코크스가 연료라는 측면에서 매력적이지 못한 측면은 있으나, 생산량이

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jaegoo@kier.re.kr

[‡]이 논문은 서강대학교 최정송 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

증가하고 가격이 저렴하다는 측면 때문에 더 이상 연료로서 도의 시 할 수는 없는 실정에 도달하였다.

중질원유 채굴량의 증가와 경질유 가격의 상대적 증가에 따라 석유코크스 생산량은 점차 증가할 것으로 예상되고 있다. 미국의 경우에는 지난 10년동안 50% 이상 석유코크스 생산량이 증가하였으며, 1,000bbl 원유처리시 석유코크스 생산량이 3-5톤(70%수준) 까지 증가한 것으로 나타났다. 석유코크스는 전극 등의 원료로서 사용될 수 있지만 시장이 제한적이어서 대부분의 석유코크스는 연료로서 이용되어질 것으로 보여진다. 세계적으로 석유코크스 생산 규모는 연간 46×10^6 톤으로 이중 미국 66.5%, 유럽 17%, 아시아 9.5%, 남미 4.5%, 중동/아프리카에서 2.5% 차지하고 있으며, 생산량의 90%정도가 delayed coker에 의한 방법으로 생산되고 있다[3].

국내에서도 경질유 생산 증가를 위한 정유 고도화 시설로 크래킹 공정과 더불어 코킹공정이 이용되고 있고, 증설이 검토되고 있는 것으로 알려지고 있다. 국내 석유코크스 생산량은 연간 50만톤으로써 보일러용 연료와 석회석 공정에서 사용하고 있으며, 일부 물량은 일본으로 수출하고 있다.

가스화에 의해 생성되는 합성가스는 주요성분이 H_2 , CO로써 이것은 C_1 화학 분야에서 중요한 구성 물질이다. 합성가스를 이용하여 우리가 제조할 수 있는 제품으로는 암모니아, 메탄올, 산업용가스등과 같은 화학물질에서부터 청정연료가스, 전력과 같은 유틸리티에 걸쳐 매우 다양하며 CO_2 , 스팀과 같은 부산물을 얻을 수도 있다. 전력 생산 분야에서 합성가스가 이용되는 IGCC 발전기술은 이미 잘 알려진 내용으로 기존의 발전기술에 비해 높은 에너지 효율과 21세기의 환경규제를 만족하는 청정 발전기술로 꼽히고 있으며, 현재 개발된 수소 공급기술로는 가스화 공정이 가장 유력시 되고 있다. 또한 정유공업과 석유화학공업에서도 수소를 사용하는 정유공정에서의 중질유 가스화, 암모니아 생산공정에서의 석탄가스화용으로 가스화 기술이 널리 보급되어 있는데, 이러한 것으로는 미국 Eastman Chemical사의 acetic anhydride 생산 공정에서의 석탄 가스화가 대표적인 예라 할 수 있다.

석유코크스는 일찍이 일본 Ube사에서 비료생산용으로 가스화 연료로 이용해 왔으며, 가장 오랜 운전실적을 보유하고 있다. Ube 플랜트는 원래는 석탄가스화기로 설계되었지만, 석유코크스의 가격상 장점 때문에 점차적으로 연료전환을 한 대표적인 사례이다. 1996년 Texaco사에서 El Dorado정유 공장에 석유코크스 가스화 장치를 건설하여 30 MW 전력과 시간당 8.2톤의 공정용 스팀을 공급하였다. 1997년부터 스페인 Puertollano에서는 300 MW발전소에 석탄 및 석유코크스를 사용하고 있다. 이후 미국에서도 Tampa, Wabash 발전소에서도 석유코크스를 이용한 실적을 보유하고 있다. 중국은 최근 Sinopec사에서 30만톤/년 규모의 암모니아와 3만톤/

Table 1. Ultimate analysis of fuel used in commercial plant

Plant	Test fuel	C	H	N	S	Ash	HHV(MJ/kg)
El Dorado	Petcoke	89.50	3.90	1.30	4.70	0.40	35.9
Puertollano	Petcoke	87.70	3.80	1.50	6.20	0.58	33.2
	Coal	40.60	2.80	0.82	0.88	46.5	15.1
Ube	Petcoke	88.50	3.90	1.50	5.50	0.50	35.8

Table 2. Proximate analysis of fuel used in Wabash River

Test fuel	Moist.	VM	Ash	FC	S	HHV(MJ/kg)
Coal	15.2	32.8	12.0	39.9	1.9	24.5
Pet coke(1997)	7.0	12.4	0.3	80.4	5.2	33.2
Pet coke(1999)	12.0	11.2	0.4	77.7	5.6	31.1
Pet coke(2000)	7.8	10.5	0.6	81.1	5.7	32.7

년 규모의 수소생산을 위하여 나프타 분해방식을 석유코크스와 석탄 가스화 방식으로 전환하는 것을 추진하고 있다. 세계적으로 상업화 플랜트에서 연료로 사용된 석유코크스 물성은 Table 1, Table 2와 같으며, 현재까지의 석유코크스 또는 석탄의 가스화 운전결과는 Table 3과 같다[4-9].

국내에서도 유가상승에 따라 발전이나 화학원료 생산을 위하여 석유코크스 자원의 효율적 이용을 위한 가스화 운전특성과 기술검토가 필요한 것으로 판단되었다. 따라서, 본 연구에서는 국내에서 생산된 석유코크스와 석탄의 혼합연료를 1톤/일 분류층가스화기에서 가스화함에 있어서, 운전특성, 합성가스의 제조 특성 파악을 위한 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

2-1. 실험 재료 및 장치

가스화 실험을 위한 시료는 현대오일뱅크의 delayed coker에서 생산된 석유코크스 및 인도네시아산 Kideco탄과 호주 Drayton탄을 이용하였으며, 분석치는 Table 4와 같다. 석유코크스의 경우 발열량 35.8 MJ/kg, 탄소함량은 87%, 황 함량은 7.84%로 분석되었으며, 회분함량은 0.25 wt%로써, 회분 중에 포함된 중금속함량은 바나듐 26.8%, 니켈 8.1%로 분석되었다(Table 5). 슬러리의 고농도화를 위해 이용된 계면활성제인 CWM 1002의 구조식은 Table 6과 같다.

가스화 공정은 석탄 및 석유코크스 전처리 공정, 가스화 장치, 자동제어 및 분석시스템 그리고 습식가스 정제부분으로 구성된다. 본 시스템에 대한 상세한 설명은 다른 문헌자료에 이미 언급된 바 있다[10]. 다만 연료 변경으로 인한 체류시간 및 종래 경우보다 연료 소비량을 증가시키기 위한 목적으로 본 연구에서는 가스화기 높이

Table 3. Syngas composition of commercial gasification plant

Plant	Test fuel	CO_2	CO	H_2	CH_4	N_2+Ar	HHV (MJ/Nm ³)
Wabash River	Coal	15.8	45.3	34.4	1.9	2.5	10.3
Wabash River	Petcoke	15.4	48.6	33.2	0.5	2.5	10.0
Puertollano	Coal	10~15	30~40	25~30	0~5	0~3	7.0~10.0
	Petcoke	5~10	50~60	25~30	5~10	0~2	11.0~14.0
El Dorado	Petcoke	17.1	45.0	35.4	0.0	2.1	9.5
Delaware City	Petcoke	15.8	49.5	32.0	0.1	2.15	9.8
Ube*	Petcoke	10.7	46.2	28.7	0.17	0.55	9.1

* $H_2S + COS$: 1.34%, H_2O : 12.37%

Table 4. Proximate, ultimate and calorific value analysis of coal and petroleum coke

Fuel	Proximate analysis (wt%)				Ultimate analysis (wt%)				Calorific value (MJ/kg)
	Moist.	VM	Ash	FC	C	H	N	S	
Petcoke	7.59	10.46	0.25	81.70	87.16	3.75	0.98	7.84	35.8
Drayton coal	5.75	31.27	11.73	51.21	71.93	4.94	1.57	0.61	27.0
Kideco coal	18.23	38.99	2.28	40.49	59.62	6.19	0.94	0.12	24.2

Table 5. Metal composition of ash in petroleum coke

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	NiO
5.6	1.7	2.9	3.5	1.8	26.8	49.6	8.1

Table 6. Characteristics of additive

Name	Component	Formula	Ionic
CWM 1002	Formaldehyde condensate of sodium naphthalene sulfonate	$\left[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{Na} - \text{CH}_2 - \text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{Na} \right]_n \text{H}$ <p style="text-align: center;">n = 4~5</p>	Anionic

2-2. 실험방법

200 mesh 이하로 분쇄된 석탄 및 석유코크스를 계면활성제와 함께 물과 혼합하여 슬러리 상태의 CWM(Coal Water Mixture)을 연료인 고형물 농도를 65 wt.%, 점도 400~1000 cp 범위로 조절하였다. 가스화 운전을 위해서는 가스화기의 start up을 위한 예열과정이 필요하며, LPG를 이용하여 가스화 반응온도까지 가열하였다. 예열과정이 종료되면 슬러리는 고압 스크류 펌프에 의해 가스화 반응기로 산소와 같이 공급하여 실험을 수행하였다. 가스화 장치의 운전조건은 Table 7의 범위로 유지하였으며, 제조된 합성가스는 습식정제장치를 거쳐 압력조절 밸브를 통해 flare stack에서 연소후 배출하였다. 정제장치는 1, 2차 스크러버로 구성되며, 분석을 위한 합성가스 샘플링은 정제 후 배출가스를 포집하여 분석하였으며, 본 실험에서는 IR 분석기와 GC(HP 5890)를 이용하여 생성가스 조성을 분석하였다.

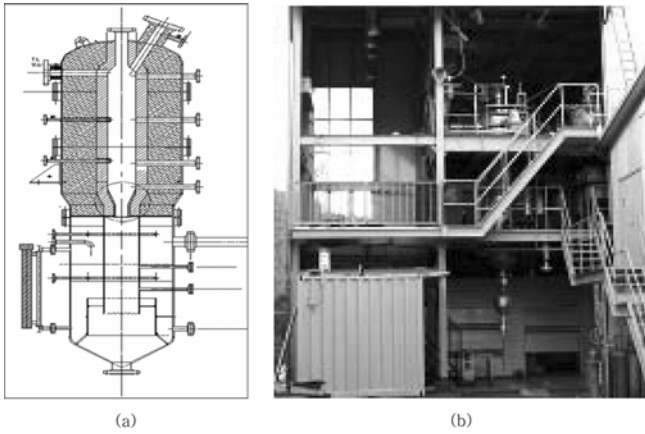


Fig. 1. 1T/D coal gasifier in KIER ((a)Schematic diagram of gasifier, (b)Overview of gasifier).

를 700 mm 연장하여 사용하였다.

가스화기는 내부직경 250 mm, 길이 1,400 mm로써, 캐스터블 및 외부 shell은 운전조건 1,800 °C, 25 kgf/cm²에서 사용할 수 있도록 제작되었다. 반응기 내부벽은 조선내화 제품인 알루미늄계 내화재 HACT-180(최고 사용온도 1800 °C)와 단열재로 INCT-140(최고 사용온도 1400 °C)를 사용하였다. 가스화기의 가장 외부는 SUS-304 재질을 사용하였고, 반응기 상부와 하단부에 냉각수 coil을 설치하여 실험장치의 과열을 방지토록 하였다(Fig. 1).

가스화 장치 상부에는 초기운전을 위한 가스보조버너와 가스화용 버너가 설치되어 있으며, 가스화기 내부반응온도 측정 및 각 반응기 shell의 온도측정을 통한 열손실 등을 측정하기 위한 다수의 열전대가 가스화기 벽면에 설치되어 있다. 가스화기 상단에는 화염관찰용 투시구가 하단부에는 슬래그 배출을 볼 수 있는 투시구가 설치되어 있다. 합성가스와 슬래그 냉각은 quencher에서 이루어지며, 여기에 공급되는 냉각수 제어는 공급량과 냉각수조의 높이를 자동적으로 제어함으로써 이루어진다. 석탄슬러리, 산소는 가스화 시스템의 안전운전을 위해 비상시에 공급이 정지 될 수 있도록 safety interlock system으로 구성하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 연료 전처리 특성

석탄, 석유코크스 및 석탄/석유코크스 혼합연료를 분류층 가스화기를 이용하여 가스화할 경우 슬러리 상태로 주입하게 된다. 이때 슬러리의 농도가 낮을 경우 가스화기 내 연소가 불안정하고, 온도 유지가 어려우며 농도가 높을 경우 관내 유체의 마찰저항이 증가하여 결과적으로 펌프 소요동력 및 부하가 증대되는 단점이 있다. 그러므로 연료 특성에 따라 적절한 조건의 슬러리 농도를 결정하여야 한다. Kideco탄, Drayton탄과 석유코크스의 세 종류에 대한 슬러리 농도에 대한 전처리 특성을 파악하기 위하여 회전식 점도계(Brookfield사, LDVD-II)를 사용하여 슬러리 점도와 안정성을 파악하였다. 시료를 500 ml 비이커에 400 ml로 일정한 양을 채운 후 벽면과 바닥에 의한 전단력이 동일하게 작용하도록 spindle 높이를 조절하여 점도를 측정하였다. 슬러리 조제용 비이커는 일정한 온도 유지를 위하여 외부에 항온조를 사용하여 가열하였으며, 정확한 무게 측정 위하여 0.01 g의 정밀도를 갖는 저울을 사용하였다. Fig. 2는 본 실험에서 사용한 시료의 농도에 따른 점도측정치를 보여주고 있다. 수분함량이 높은 Kideco탄의 경우 65 wt% 이상에서 슬러리 점도가 급격하게 증가하는 것으로 나타났으며, 상대적으로 수분함량이 낮은 Drayton탄과 석유코크스의 경우 0.6 wt%의 계면활성제(CWM1002) 농도에서도 70 wt%의 고농도 슬러리의 경우에도 1000 cp 이하의 점도 특성을 보였다.

3-2. 미립화 구조에 따른 분무특성

본 연구에 사용된 가스화 버너는 Fig. 3와 같이 노즐 안정성을 장기적으로 유지할 수 있는 장점을 지닌 외부혼합 방식으로, 미립화 효과를 극대화 하도록 하는데 역점을 두고 설계되어진 것이다. 습식가스화 방법은 연료와 산소의 무게비가 0.9 이상으로 건식방

Table 7. Operating conditions of gasification

Parameters	Gasification conditions
Slurry conc. (wt.%)	65
Slurry Viscosity (cp)@ 20 °C	450~1520
Temperature (°C)	25
Feed rate (kg/hr)	50~90
Oxygen Feed rate (Nm ³ /hr)	20~50
Gasifier temperature (°C)	Max. 1,550
Reactor pressure (atm)	1~5

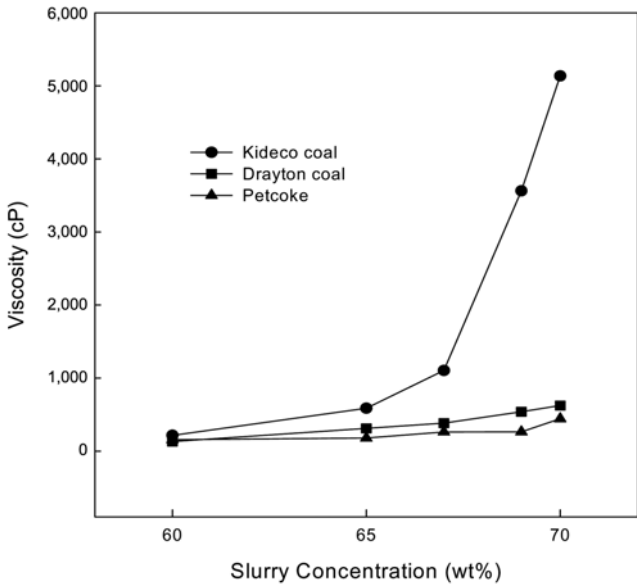


Fig. 2. Viscosity of coal and petroleum coke slurry with slurry concentration.

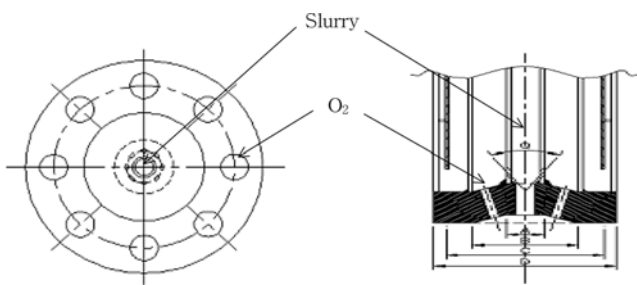


Fig. 3. Schematic diagram of external mixing type coal slurry burner.

법에 비해 산소소모량이 많으므로, 외부 혼합식으로 버너를 제작시 약점인 미립화 정도를 보완 할 수 있을 것으로 검토되었다. 그러나 가스화 버너의 성능은 슬러리와 산소의 혼합 정도와 분무 후 연료의 미립화 정도에 따라 크게 좌우 되므로 기본계산식을 이용하여 노즐을 설계한 다음 미립화 실험을 수행하였다.

가스화용 버너의 분무 미립화 실험을 위하여 여러 가지 형태의 버너를 실제 운전 조건과 동일한 공급량의 물과 산소를 공급하면서 O₂/fuel ratio, 슬러리 공급량을 변경하여 분무 특성을 목측으로 관찰하였으며, 결과적으로 산소 공급 노즐의 각도에 따라 분무 미립화에 큰 영향이 있음을 확인하였다. 따라서 산소 공급 노즐의 각도를 15°, 20°, 25°로 변화시키며 Drayton탄과 석유코크스의 가스화 실험 후 생성된 가스조성, 발열량 및 탄소전환율 변화를 Table

Table 8. Gasification performance with O₂ nozzle angle of burner

Test sample	O ₂ nozzle angle (°)	Syngas composition (vol.%)			HHV (MJ/Nm ³)	X _c (%)
		H ₂	CO	CO ₂		
Drayton coal	15	29	34	37	7.8	77
	20	30	32	38	8.6	86
	25	28	38	33	8.0	95
Petroleum coke	15	22	21	56	5.7	50
	20	23	31	46	6.5	77
	25	25	33	41	6.6	92

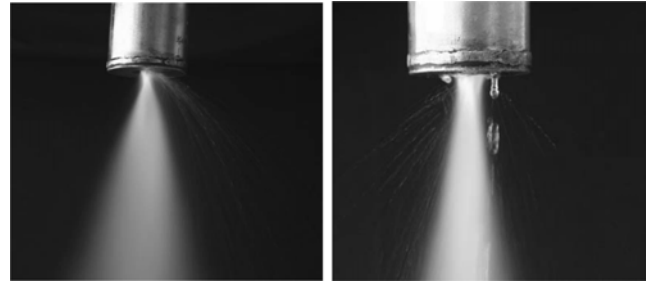


Fig. 4. Examples of trouble in burner.

8에 정리하여 보였다. 노즐 각도가 증가함에 따라 슬러리의 미립화 개선으로 인하여 합성가스 조성에서 CO₂의 비율이 줄어들고 가연성 가스의 생성량이 증가함으로써 발열량이 증가하였으며, 전환율이 향상되는 결과를 보였다. 특히 석유코크스의 경우 노즐각 변화를 통하여 탄소전환율이 50%에서 92%로 80% 이상 향상되는 효과를 얻을 수 있었다.

가스화 버너 미립화 실험을 통하여 미립화 불량요인은 여러 가지로 나타났는데, 가장 문제가 되는 경우로는 Fig. 4와 같이 산소노즐 막힘으로 인하여 분무화가 되지 않고 물방울 형태로 분사되는 경우와 슬러리 공급량이 과도하게 증가하는 경우 액주를 위한 분무화 산소량이 많이 소요되므로 분무상태가 안정적으로 유지되지 못하는 것으로 파악되었다.

이러한 버너 미립화 실험을 통하여 본 실험에서는 효과적이며 안정적인 슬러리 미립화가 가능한 조건인 슬러리노즐 4.5 mm, 산소노즐 2 mm의 크기를 사용하였으며, 노즐각은 25°를 유지하였다.

3-3. 가스화 운전실험 결과

수분 및 휘발분 함량이 많은 반면 고정탄소량이 적은 아역청탄 종류인 인도네시아 Kideco탄을 이용한 1톤/일 규모 가스화기에서의 가스화 특성을 확인하기 위하여 65 wt%의 석탄, 0.6 wt% 계면활성제(CWM 1002)가 혼합된 슬러리를 원료로 가스화 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 보였다. 가스화 온도는 O₂/fuel 질량비를 0.7~1.3 범위에서 운전할 때 1200~1400 °C 범위로 유지되었으며, 이때 합성가스 발열량은 6.3~7.2 MJ/Nm³ 수준을 보였다. O₂/fuel 비율이 증가할수록 가스화기 내 주입되는 산소량이 증가함으로써 합성가스 중 CO₂ 조성은 증가하였으며, H₂, CO 조성은 감소하였고, CH₄ 조성은 매우 적은 농도로 합성가스 발열량은 감소하였다. 본 실험에서 냉가스효율은 55%, 탄소전환율은 95% 수준으로 나타났다.

동일한 슬러리 농도 및 온도범위 조건에서 1톤/일 규모 가스화기에서의 Drayton탄 가스화 실험 결과를 Fig. 6에 보였다. O₂/fuel

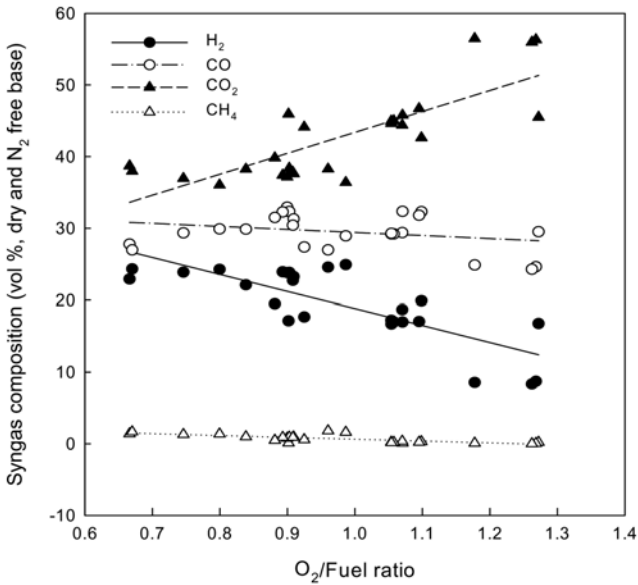


Fig. 5. Syngas composition produced from gasification of Kideco coal.

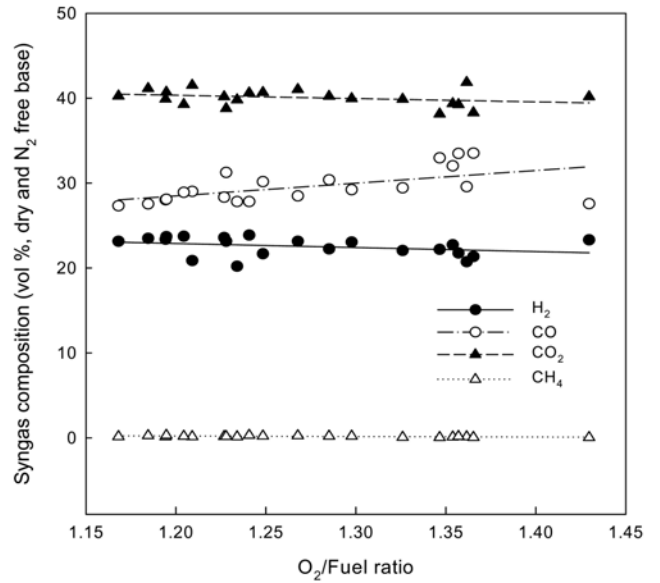


Fig. 7. Syngas composition produced from gasification of petroleum coke.

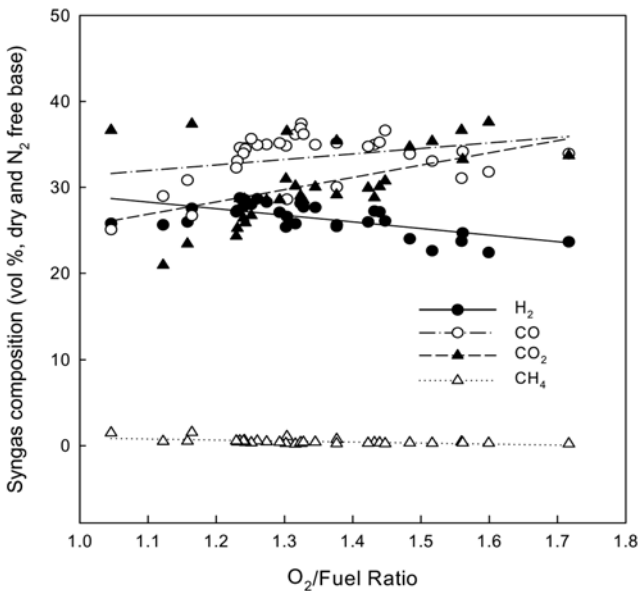


Fig. 6. Syngas composition produced from gasification of Drayton coal.

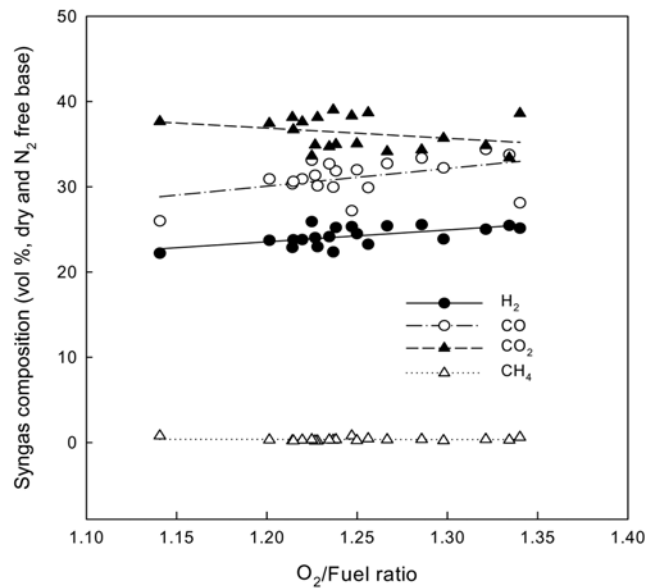


Fig. 8. Syngas composition produced from gasification of Drayton coal/petroleum coke 1:1 mixed fuel.

비율 변화에 따라 생성되는 합성가스 조성 변화가 앞서 Kideco탄에 비해 크지는 않았지만, 일반적으로 $O_2/fuel$ 비율이 증가할수록 CO, CO_2 생성량은 증가하는 반면 H_2 의 생성량은 감소하는 경향을 보였다. 전체 실험범위에서의 합성가스 조성은 H_2 20~30%, CO 20~38%, CO_2 20~35% 정도였으며, 이때의 합성가스 발열량은 7.2~8.0 MJ/Nm³ 수준으로 나타났다.

동일한 운전조건하에서 65 wt% 석유코크스 슬러리의 $O_2/fuel$ 비율에 따른 가스화후 생성된 합성가스 조성을 Fig. 7에 나타내었다. 앞서 석탄의 경우와 달리 합성가스의 조성이 $O_2/fuel$ 비율에 따라 크게 변하지는 않았으며, 대체로 H_2 20~25%, CO 28~33%, CO_2 38~42% 정도의 조성을 보였다. 합성가스 생성량은 50~70 Nm³/h, 발열량은 6.3~6.7 MJ/Nm³ 수준으로 나타났다. 석유코크스 가스화의 경우 적절한 운전조건으로 $O_2/fuel$ ratio가 석탄보다 높은 1.1~1.2

부근으로 나타났으며, 이때 냉가스효율은 40%, 탄소전환율은 92% 수준을 보였다. 석탄의 경우보다 가스화 성능이 낮은 요인으로는 기존의 TGA 실험을 통하여 알 수 있듯이 무연탄과 석유코크스의 반응성 비교 결과에서, 반응성이 낮은 국내무연탄의 경우 반응에 필요한 활성화 에너지가 41.9 kJ/mol 인 반면 석유코크스는 50.3 kJ/mol로 국내무연탄보다 더 높은 활성화에너지가 필요하며, 이는 곧 무연탄보다도 더 낮은 반응성을 보임을 알 수 있다[11]. 또한 석유코크스가 석탄보다 반응성이 낮으므로 인하여 산소소모량이 증가되고, 냉가스효율이 낮아지는 것으로 판단된다.

이렇게 반응성이 낮은 석유코크스와 아역청탄인 Drayton탄을 1:1로 혼합하여 65 wt% 슬러리로 제조한 연료의 가스화 실험결과를 Fig. 8에 보였다. 실험온도는 1300 °C 부근에서 수행되었으며, 생성가스 조성은 H_2 20~26%, CO 30~35%, CO_2 35~40% 정도를 보였

다. 이때 합성가스 유량은 50~70 Nm³/h, 발열량은 6.7~7.2 MJ/Nm³ 수준을 보였다. 적정운전 조건은 석유코크스와 유사하게 O₂/fuel ratio가 1.1~1.2 부근에서 나타났으며, 가스화 성능면에서 전환율은 산소량 증가에 따라 92%이상으로 도달할 수 있었지만, 냉가스효율은 석탄의 경우보다 낮은 수준의 결과를 보였다.

앞서 Table 3에서 보인 상용플랜트에서의 석유코크스 가스화 성능과 비교하면 합성가스 내 H₂/CO 생성비율은 0.7 정도로 유사한데 비하여 CO₂의 생성량이 2배 정도로 높아 70~80% 수준의 낮은 발열량 값을 보였는데, 이는 반응성이 낮은 석유코크스의 경우 가스화 후 재순환의 필요성과 분무성능 향상을 위해 버너 노즐부위에 대한 미립화 설계 보완이 필요한 것으로 파악되었다.

4. 결 론

석유코크스 가스화 상용 플랜트의 경우 제조된 합성가스 주요성분의 조성은 CO₂ 15~17%, CO 30~50%, H₂ 25~35%, CH₄ 1% 미만이며, 발열량은 9.4~10.0 MJ/Nm³로 분석되었다. 본 연구에서는 1톤/일 규모 석탄가스화용 장치를 이용한 석유코크스 가스화 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 연료전처리를 위한 석유코크스 물성은 석탄과 유사한 특성을 보이고 있어서, 동일한 계면활성제를 사용하여 65 wt% 수준으로 조제하였다.

(2) 외부혼합식 버너를 이용하여 슬러리 분무특성을 실험한 결과 미립화 정도는 산소 노즐각이 증가함에 따라 증가하였으나 슬러리 유량이 상대적으로 너무 증가하게 되면 미립화 특성이 불량해지는 특성을 보였다.

(3) Kideco탄과 Drayton탄 가스화의 경우 합성가스 발열량은 7.2~8.0 MJ/Nm³ 수준이며, 냉가스효율 55%, 탄소전환율 95% 정도로 나타났다. 석유코크스는 반응성이 낮음으로 인하여 석탄보다 산소 소모량이 많이 소요되었고, 냉가스효율은 40% 수준의 결과를 보였다.

(4) 석유코크스와 Drayton탄을 1:1로 혼합한 가스화 실험결과, 생성가스 발열량은 6.7~7.2 MJ/Nm³ 수준을 보였다. 가스화 성능면에서 탄소전환율은 산소량 증가에 따라 92%이상까지 도달할 수 있었지만, 냉가스효율은 석탄보다 낮은 수준의 결과를 보였다. 이는 반응성이 낮은 석유코크스의 경우 가스화 성능 향상을 위해 버너 노즐부위에 대한 미립화 설계 보완이 필요한 것으로 파악되었다.

감 사

계단식 강의실을 불편하신 몸으로 오르내리시면서도 항상 강의에 열정을 보여주셨던 최청송 교수님께서 그간 말씀드리지 못했던 감사하다는 말씀을 전하고 싶습니다. 퇴임 후에도 이전과 같은 열정으로 항상 건강하시길 바랍니다. 본 연구는 신재생에너지 개발사업(2005-N-C002-P-01)의 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

1. Narula, R. G., Challenges and Economics of Using Petroleum Coke for Power Generation, Bechtel Power Co.(2004).
2. Lee, S. H., Lim, Y. J. and Lee, K. C., "Activation of Petroleum Coke by Alkali Metal Compounds and SO₂ Adsorption Characteristics: Moisture Effect," HWAHAK KONGHAK, **37**(5), 782-788(1999).
3. Refining Process Services Inc., Delayed Coking Process Technology, Houston, Texas, Sept. 27-29(2005).
4. Robert, M. J. and Noeman Z. S., IGCC Gas Turbines for Refinery Applications, GE Power Systems, GER-4219(2005).
5. Phil, A., Gasification of Petcoke Using the E-Gas technology at Wabash River, 2000 GTC Conference(2000).
6. Ishibashi, Y., "가스화 복합사이클発電," 火力原子力発電, Oct. (2001).
7. Tampa Electric Co., Biomass Test Burn Report-Pork Power Station Unit 1, April(2002).
8. Ube Industries Ltd., Coal Gasification Plant-Texaco Process (1995).
9. Jahanke, F. C., Falsetti, J. S. and Wilson, R. F., Coke Gasification, Costs, Economics & Commercial Applications, 1996 NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, March(1996).
10. Choi, Y. C., Park, T. J., Kim, J. H., Lee, J. G., Hong, J. C. and Kim, Y. G., "Experimental Studies of IT/D Coal Slurry Feed Type Oxygen Blown, Entrained Flow Gasifier," *Korean J. Chem. Eng.*, **18**(4), 493-498(2001).
11. Yoon, S. J., Choi, Y. C., Lee, S. H. and Lee, J. G., "Thermogravimetric Study of Coal and Petroleum Coke for Co-gasification," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**(3), 512-517(2007).