

총 설

분류층 습식 석탄가스화 기술

라호원 · 이시훈 · 윤상준 · 최영찬 · 김재호 · 이재구[†]

한국에너지기술연구원 청정화석연료연구센터
305-343 대전 유성구 장동 71-2
(2009년 11월 13일 접수, 2009년 12월 15일 채택)

Entrained-Flow Coal Water Slurry Gasification

HoWon Ra, SeeHoon Lee, SangJun Yoon, YoungChan Choi, JaeHo Kim and JaeGoo Lee[†]

Clean Fossil Fuel Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received 13 November 2009; accepted 15 December 2009)

요 약

석탄으로부터 수소, 일산화탄소 등의 가스 연료를 생산하기 위하여 개발된 석탄 가스화 공정은 이산화탄소 저장, 환경 유해 물질 저감 등의 우수성으로 인하여 최근 세계 각국에서 앞다투어 개발에 나서고 있다. 75 μm 이하의 미분탄을 이용하는 분류층 가스화 공정은 용량의 대형화가 쉽고, 에너지 전환 효율이 우수하여 석탄가스화복합발전(IGCC) 등에 널리 이용되고 있다. 특히 석탄슬러리를 원료로 사용하는 습식 분류층 가스화 공정은 기술적으로 성숙되어 가장 많이 보급되고 있다. 본 논문에서는 습식 분류층 가스화 공정을 이루는 석탄전처리, 버너, 가스화기, 슬래그용융, 가스화 운전 특성과 설계 및 해석을 위한 수치모사 등의 요소기술 개발 현황을 고찰하였다. 습식 석탄가스화는 IGCC 플랜트에서 뿐만 아니라 합성석유, SNG, 화학원료 제조용으로 활용될 수 있으며 융합 공정, 연료 다변화 등에 대응하기 위하여 요소기술별 추가적인 기술개발이 이루어져야 할 것으로 판단된다.

Abstract – Coal gasification process, which had developed originally to convert coal from hydrogen and carbon monoxide, has used and developed in many countries because of environmental advantages such as carbon dioxide storage, decrease of pollutants and so on. Generally entrained-flow gasification process using pulverized coal under 75 μm is used in Integrated Gas Combined Cycle(IGCC) because of easy scale up and high efficiency of energy conversion. Especially entrained-flow gasifiers with coal water slurry have been used in many applications due to its fully developed technologies. In this paper, several technologies for coal-water slurry gasification that involves slurry preparation, burner, gasifier, slag melting and numerical simulation for plant design and operation were investigated. Entrained-flow gasification with coal water slurry can be used for syngas production, SNG, chemicals as well as IGCC. To develop hybrid gasification process and use different types of coal, it is necessary to develop new technologies that will increase efficiency of the process.

Key words: Entrained-Flow, Gasifier, Coal, Gasification

1. 서 론

가스화란 고체연료로부터 가연성 가스를 제조하는 기술로써 아주 오래된 고전적 기술이지만, 여전히 개발이 이루어지고 있는 분야이다. 인류가 사용해 왔던 연료의 역사는 지금도 취사나 난방용으로 사용되고 있는 나무에서 출발하여 석탄, 가스, 오일, 전기 등으로 변화되었다. 산업적으로 석탄을 사용하게 된 것은 18세기 후반 영국의 산업혁명에서 비롯되었다. 이 당시에는 금속공업용 환원제로써 charcoal을 코크스로 대체하는 용도이거나, 도시가스로 이용하는 분

야로 시작되었다. 가스화 생성물인 가연성 가스를 합성가스(synthesis gas)라고 부르는데, 이는 지구상에 천연적으로 매장된 천연가스(natural gas)가 아닌 인위적으로 제조된 가스라는 것을 의미한다. 합성가스의 이용은 도시 가로등에서 시작하여 점차 고체연료 대체용이거나 화학원료제조 목적으로 확대되었고, 최근에는 전력생산이나 합성연료제조용으로 활용하게 되었다[1,2].

석탄은 고체 상태여서 수송 및 처리공정이 복잡하고 회재처리, 열교환 장치에서 fouling, NO_x 및 SO_x 등의 오염물질과 이산화탄소 배출로 인한 지구온난화를 유발하게 된다. 따라서, 석탄을 보다 품위있게 활용하고 환경오염물질을 적게 배출할 수 있는 기반을 조성한다는 것은 전세계적으로 매우 중요한 의미를 갖는다고 할 수 있으며, 각국에서는 CCT(Clean Coal Technology) 기술개발에 많은 노

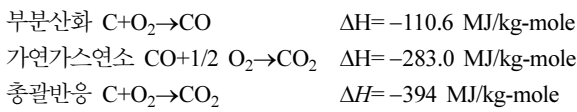
[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jaegoo@kier.re.kr

[‡]이 논문은 KAIST 김상돈 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

력을 기울이고 있다. 가스화 기술은 CCT 기술의 출발점에 위치하고 있으며, 장기적으로 지구상에 존재하는 화석연료의 에너지나 화학원료 생산 관점에서 석탄을 보다 품위 있게 활용할 수 있는 기반을 제공해 주는 기술이라고 할 수 있다.

부분산화법에 의한 가스연료를 활용하게 된 것은 가스연료가 고체연료보다 취급이 용이해진다는 점 때문이다. 에너지 전환관점에서 또 다른 이유로는 다음과 같은 반응에 의해 효과적으로 가스를 생산할 수 있다는 화학적 논리에 따른다. 연료 성분이 순수한 탄소(C)로 이루어졌다고 가정할 경우, 부분산화공정에서 28%를 투자하게 되면 72%의 화학에너지를 얻을 수 있음을 이론적으로 알 수 있다. 투입 연료의 에너지 대비 생산된 합성가스의 화학에너지 비율을 냉가스효율이라고 정의하며, 냉가스효율이 증가할수록 가스화 기술이 우수하고, 경제성이 있다고 말하게 된다[3].



가스화 기술은 탄화수소로 구성된 연료를 고온/고압에서 부분산화하여 발생하는 열과 CO₂, H₂O를 이용하여 연료 중 미반응되어진

탄소와 흡열 가스화 반응에 의해 합성가스(CO+H₂)를 생산하는 기술이다. 단계적으로 표현하자면, Fig. 1과 같이 석탄을 가열되면 105 °C 근처에서 비결합수가 증발되는 건조과정이 시작되고 350~ 550 °C에서 기상의 휘발분, 액상의 타르, 고체 char로 분리되는 열분해 과정이 진행되며, 가열되는 속도에 따라 열분해 반응 후 생성물의 분포나 조성은 다르게 나타난다. 열분해 후 생성된 char를 수증기와 반응시켜 열량을 지닌 가스를 만들어 주는 것을 가스화라 하는데, char와 수증기와의 반응은 흡열 반응이므로 외부에서 필요한 열을 가해줘야 한다[4].

2. 습식 분류층 가스화

일반적으로 화학공정에서 제품 수율이나 품질은 원료와 공정기술에 따라서 달라지듯이, 석탄가스화의 경우에도 석탄 종류나 가스화기 특성, 운전조건에 따라서 생성물인 합성가스 조성이나 전환율이 달라지게 된다. 석탄 가스화 공정은 석탄 종류, 합성가스 생산 규모, 사용 목적에 따라서 다양하게 개발되었다. 연료를 건조나 습식의 어떤 상태로 이용하느냐 또는 산화제를 순수한 산소 또는 공기를 사용하느냐와 수증기를 투입 여부에 따라 성능이 달라진다. 또한 가스화기의 형태나 회분(ash)을 dry ash 또는 slag의 어느 형태로 제거하느냐에 따라 가스조성, 발열량, 전환율이 달라진다[5-7]. 습식 분류층 석탄가스화는 Fig. 2와 같이 석탄을 분체가 아닌 물과 혼합한 슬러리(CWM, Coal Water Mixture) 형태로 조제하여 버너에서 분무화하여 가스화 반응이 이루어지도록 하는 가스화 방식이다.

이 방식은 Texaco 공정에서 유류를 원료로 하는 가스화에 처음 적용하여 사용되었고, 유류 가스화 시스템에서 석탄가스화를 위하여 석탄을 유체화 하는 방식을 적용하도록 개발되었다. 슬러리 공급방식은 슬러리 펌프를 사용하여 공급하기 때문에 비교적 간단한 공급 시스템으로 가스화기 내부로 고압 공급이 가능하다는 장점이 있다. 상용화된 습식 석탄가스화기로는 Fig. 3과 같이 Texaco 공정, E-Gas 공정, ECUST(East China University of Science and Technology)

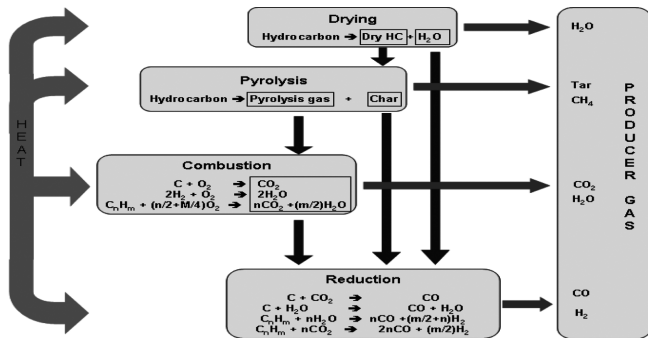


Fig. 1. Heat and material flow during coal gasification.

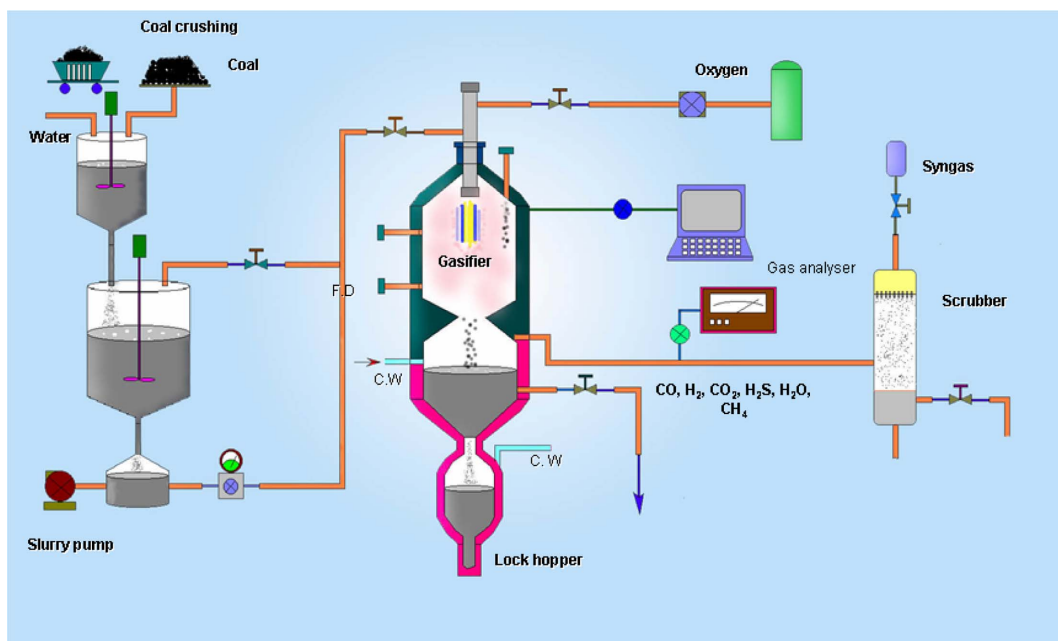


Fig. 2. Coal slurry gasifier.

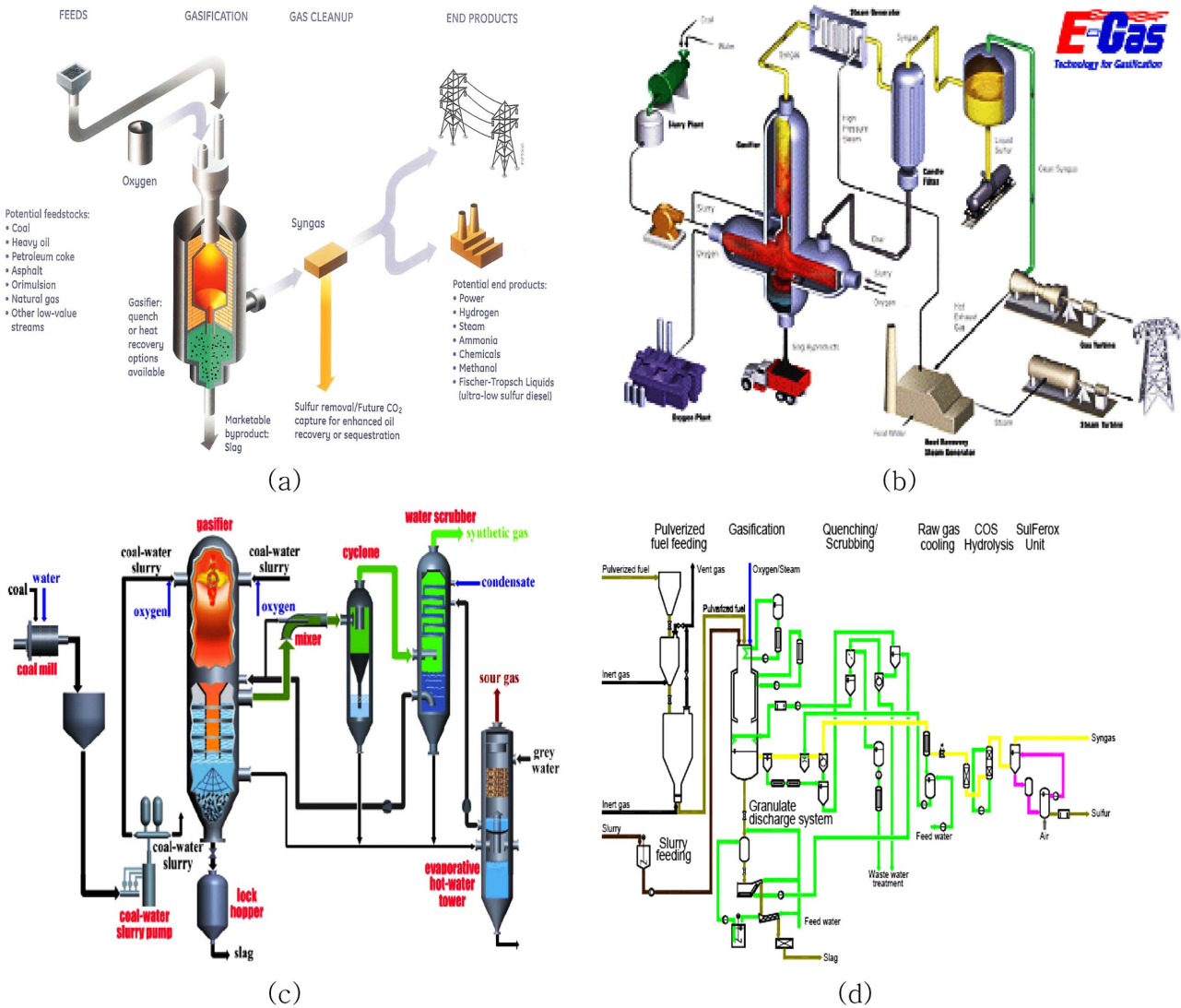


Fig. 3. Commercial coal slurry gasifiers((a)Texaco (b)E-gas (c)OMB (d)Siemens).

의 OMB(Opposed Multi Burner) 공정, 습식과 건식을 동시에 사용할 수 있는 Siemens 공정 등이 있다[8]. 가장 오랜 경험을 보유하고 있는 Texaco 공정은 석탄슬러리를 O₂와 함께 상단으로 주입되고 하부에서 합성가스를 생성, 배출하는 구조이다. 생성된 합성가스로부터 열회수 및 냉각방식으로는 하단부 물에 가스 및 슬래그를 직접 접촉하게 되는 급냉(quenching) 방식과 복사열교환기에서 열을 회수하여 스팀압력 및 온도를 올리는 공정을 추가한 방식을 갖는 syngas cooler 방식이 있다. 가스화기 온도는 보통 회분의 용융온도 이상인 1,250~1,450 °C 정도이며, 조업압력은 사용목적에 따라 downstream이 IGCC인 경우에는 30 bar, 화학원료 생산 공정인 경우에는 60~80 bar 정도를 유지한다[9].

3. 가스화에 영향을 미치는 석탄 물성

3-1. 석탄 슬러리 특성

석탄 물 슬러리가 석유대체 연료로 주목을 받기 시작한 것은 1970년대 후반부터 유동성(fluidity)이 우수하면서도 석탄 농도가 높고,

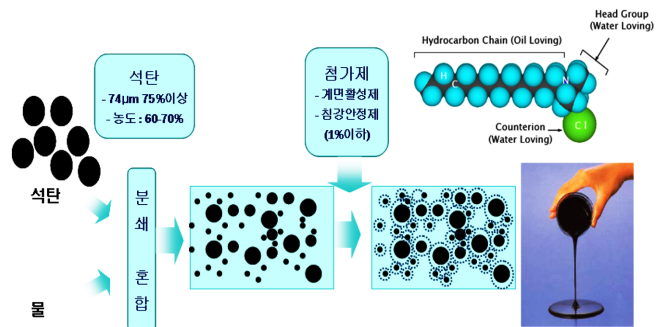


Fig. 4. Preparation of coal water mixture.

장기간 석탄입자의 침강 안정성(sedimentation stability)이 우수한 슬러리 연료를 제조하기 위한 많은 연구와 기술개발이 진행되어 왔다. 국내에서는 1985년부터 Pilot Plant 규모의 설비에서 제조 및 연소 실험이 진행되었고, 실험실적으로 유변학적 특성을 조사하고, 유동성과 침전안정성을 증대시킬 수 있는 제조기술과 첨가제를 개발하였다[10,11]. 석탄 슬러리는 조분쇄한 석탄을 습식 밀을 사용하여 소량의 계면활성제를 첨가하여 제조한다. CWM 제조용 석탄은 대체

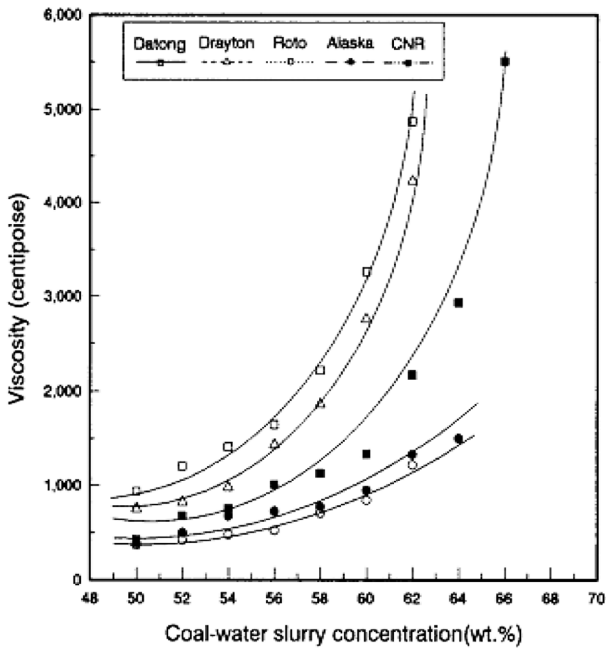


Fig. 5. Variation of slurry viscosity with the coal concentration.

로 고유수분 5% 이하, 회분 10% 이하의 석탄이 추천되고 있으며, 수분이나 회분량, 산소함량, 입자의 세공율이 증가할수록 고농도화에 불리한 것으로 나타나고 있다[12-17]. 연료적 가치를 향상시키기 위해서는 물의 함량을 적게, 즉 석탄의 농도를 증가시키는 것이 중요하다. 일반적인 CWM 규격으로는 석탄농도 65% 이상이 바람직한 것으로 보고되고 있다.

가스화용으로 실험실적으로 첨가제 없이 석탄 슬러리를 제조 가능한 농도의 한계치는 탄종별로 다른데 각 탄 중에 대한 농도별 점도 특성은 Fig. 5와 같다. 석탄 슬러리 조제 농도는 반응물비(물/석탄)를 결정하는 주요 인자로서 농도가 묽게 되면 반응기 내에서 과량의 물이 증발되어 열손실이 증가하게 되어 반응기 온도가 낮아지게 된다. 따라서 가급적 고농도화가 가스화 반응온도 조절에 용이하나, 그림에서 보듯이 지나치게 고농도로 제조시에는 저장 및 이송상의 어려움이 작용하게 된다. 석탄과 물만의 혼합으로 조제 가능한 농도는 CNR의 경우 64 wt.%, Datong 탄은 62 wt.%이나, 점도치가 5,000 이상으로 저장 및 이송시 문제점으로 작용하였다.

슬러리 고농도화를 위하여 석탄이 물속에서의 분산성을 향상시키도록 석탄입자의 표면을 친수성으로 유지하기 위한 첨가제로 Na-Naphthalene sulfonate의 Formaldehyde 축합체를 석탄과 물의 혼합물에 투입한 결과, Fig. 6와 같이 점도 특성이 낮아지는 첨가효과를 보였는데, 슬러리 농도 62.5%를 제조시 0.3% 첨가함으로 인하여 Datong 탄의 점도는 4,800 cp에서 1,000 cp 정도로 감소하였다. 또한 계면활성제 분산성을 더욱 향상시키기 위하여 전해질인 가성소다 용액을 0.05% 투입하여 더욱 유동성이 좋은 슬러리 조제가 가능함이 보고되었다[18].

저탄화 석탄의 슬러리 고농도화 제조가 어려우므로 이에 대한 고품위 기술로 미국의 NERC 등에서는 HWD(Hot Water Drying) 공정에 의해 아역청탄 53%를 63%로 향상시킨 결과가 보고된 바 있다. HWD 공정은 처리온도 270~330 °C에서 체류시간을 10분 이하로 유지하여 운전하는 방법으로 일본 Japan COM, 호주 HRL

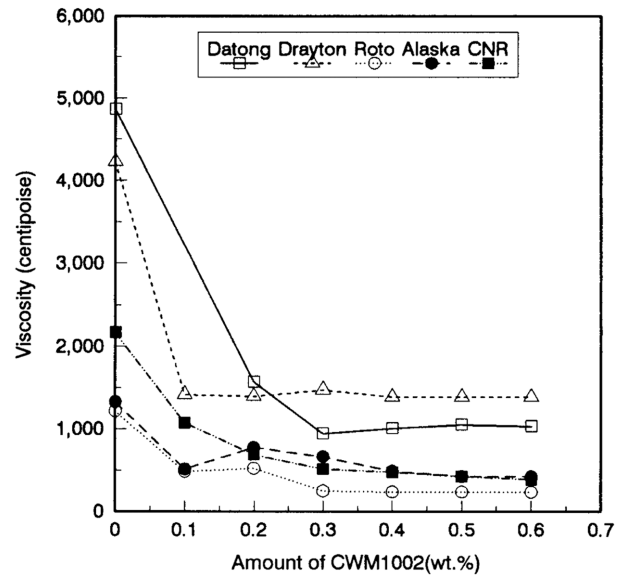


Fig. 6. The effects of surfactant as a slurry viscosity reduction.

Technology Pty Ltd.에서 고수분 저탄화 석탄을 비증발법으로 수분 제거 및 고농도화하는 기술을 개발하였다. 중국 대동탄광에서는 부유선광 원리에 의한 탈회(deashing) 공정으로 고품질의 석탄슬러리 연료를 생산하는 것으로 보고되고 있다[19]. 슬러리 고농도화 즉, 슬러리 수분량을 줄이기 위하여 최근 일본 응용에너지연구소에서는 300 °C 수준으로 예열한 다음 수분량을 지속적으로 증발시켜 고농도로 공급하는 가스화 기술이 발표된 바 있다[20].

3-2. 회분의 용융

석탄 가스화 반응시 무기물 성분은 대부분 가스화 반응의 잔유물로 남게 되며, 이러한 무기 잔유물은 공정에 따라 다르지만 건조한 입자상의 fly ash나 sintered ash 또는 molten slag 형태로 제거된다. 석탄을 회분의 용융온도 이상에서 가스화 하는 고온 slag에 의한 방법은 dry ash에 의한 가스화 방법보다 비산 분진 발생량이 적고, ash가 용착되어 용출 성분(leachable component)이 적은 고품질로 배출되는 안정성을 지니고 있다. 분류층 가스화 반응 온도는 slag의 용융점 이상으로 온도를 유지하여야 하는데, 석탄회분의 용융 온도가 상승하는 것은 가스화 시스템 효율을 저하시키며, 극단적으로 반응 온도를 내화물 용융온도 이상으로 유지하는 것은 바람직하지 못하다. 따라서, 반응온도는 회용점에 따라 달라지고, 용융 상태에서의 점도 특성은 slag 배출을 결정하는 주요 인자가 된다. 원활한 slag 배출을 위한 온도 유지는 수증기 및 산소 등 반응물 투입비와 단열, 열회수 방법에 따라 결정되며, slag 흐름 상태는 ash 특성, 가스 유량, slag tapping design에 따라 달라진다.

Slag의 용융 온도와 점도 특성을 결정하는 인자는 석탄의 회분에 포함된 무기물의 성분과 조성에 따라 달라지는 것으로 알려져 있으며, 구성 성분의 조성 및 용융온도의 관계를 이용한 회분의 용융 온도를 낮추는 flux 투입 방법에 대하여 다수의 연구 결과가 발표된 바 있다[21-24].

Ash를 구성하는 성분은 크게 산성으로 작용하는 Al_2O_3 , SiO_2 와 염기성으로 작용하는 CaO , Fe_2O_3 , MgO 로 구성되어 산성 성분이 증가하면 용점이 상승하고 염기성 성분이 증가하면 용점이 낮아진다.

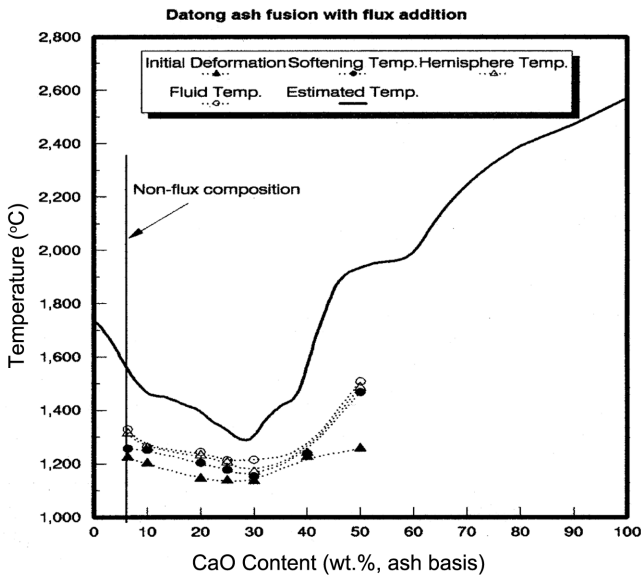


Fig. 7. Comparison of measured ash fusion temperature with predicted value in CaO-SiO₂-Al₂O₃ phase diagram as CaO addition(Datong).

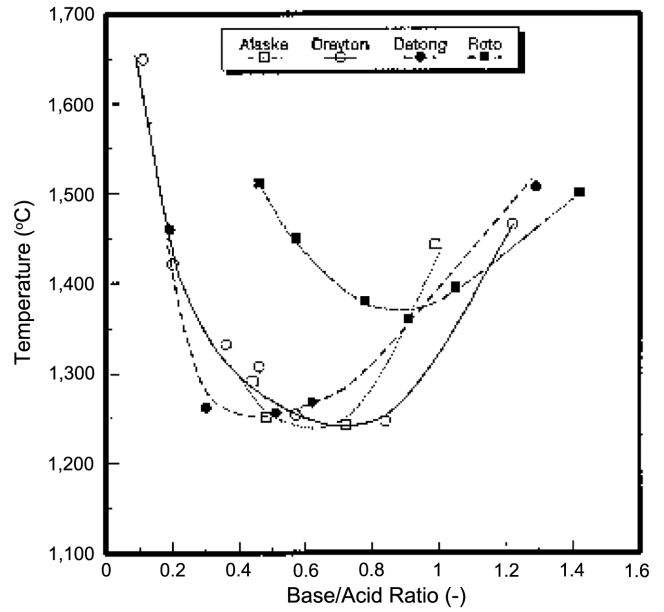


Fig. 8. Relationship between ash fusion temperature and base acid ratio.

Flux 주입에 의한 회용점 강화 방법은 acidity를 저하시키도록 basic oxide의 함량을 증가시키는 방법이 주된 연구로 알려져 있다[21]. Flux로서 Fe₂O₃는 투입량이 많아져야 하며, MgO의 경우에는 극히 좁은 범위에서 낮은 온도 특성을 유지할 수 있는 반면, CaO에 의한 영향은 비교적 넓은 범위에 걸쳐 용융 온도를 낮출 수 있어, CaO의 투입방법이 효과적인 것으로 발표된 바 있다[24].

용융온도가 1,500 °C 이상인 석탄에 대하여 CaO-Al₂O₃-SiO₂의 pseudo-ternary phase diagram 상에서 용점강화용 flux로 CaO의 첨가량이 증가함에 따른 용융점을 파악되었다. Fig. 7에는 CaO flux 첨가 시 Datong 탄의 ASTM 방법에 의한 회용점의 측정치와 상평형도에서 예측되는 값의 변화를 나타내었다. CaO-Al₂O₃-SiO₂의 계에서 Datong 탄에 CaO의 투입에 따라 ash의 무기물은 Mullite(ash) → Anorthite → Pseudowollastonite → Gehlenite → Ca₂SiO₄의 상태 변화 과정을 거친다. Ternary phase diagram로부터의 결과보다 실제 측정치는 150 °C 정도 낮은 값을 보이는데 이는 다른 미량 성분 중 base oxide 성분에 의하여 용융온도를 낮게 작용하는 것으로 해석되었다. 가스화 반응 특성과 반응기 재질등을 고려하여 가스화 온도 범위를 1,400~1,500 °C

로 선정하는 경우, flux의 첨가 범위는 ash 중 CaO 농도를 20~30%의 범위까지로 보아야 할 것으로 나타났다. 투입 flux 최소점을 보여주는 범위 부근에서 용점 변화를 Base/Acid와의 관계로 파악해보면 Fig. 8과 같은 변화를 보이는데 이는 무기물의 composite 화합물상에서 acid 성분과 base 성분간의 eutectic effect가 작용함이 보고되었다[25].

용융 상태에서 slag가 유동적으로 되는 정도는 온도에 따라 달라지게 되는데, 용융상태에서 점차 냉각됨에 따라 Newtonian 유체 특성을 보인다. 그러나 온도가 임계 전이 온도(Temperature of Critical Viscosity: T_{cv}) 이하로 냉각되는 경우 급격한 증가를 보이며, 이 범위에서 고체상태가 액체 상태로부터 분리 결정화되는 것으로 알려져 있다. 반응기 형태나 가스 유속에 따라 다르기는 하지만 slag tapping을 위해 점도는 250 poise 이하가 되도록 벽면 온도를 유지하여야 한다고 보고되었으며, 온도와 조성의 함수인 slag 점도를 예측하기 위하여 측정값을 근거로 한 실험식과 슬래그가 가스화기 벽면에 미치는 영향이 보고되었다[26-33].

Fig. 9는 국내 발전용 석탄에 대한 slag viscosity를 molybdenum 재질의 crucible을 사용하여 가스화 분위기 하에서 고온용 점도계를

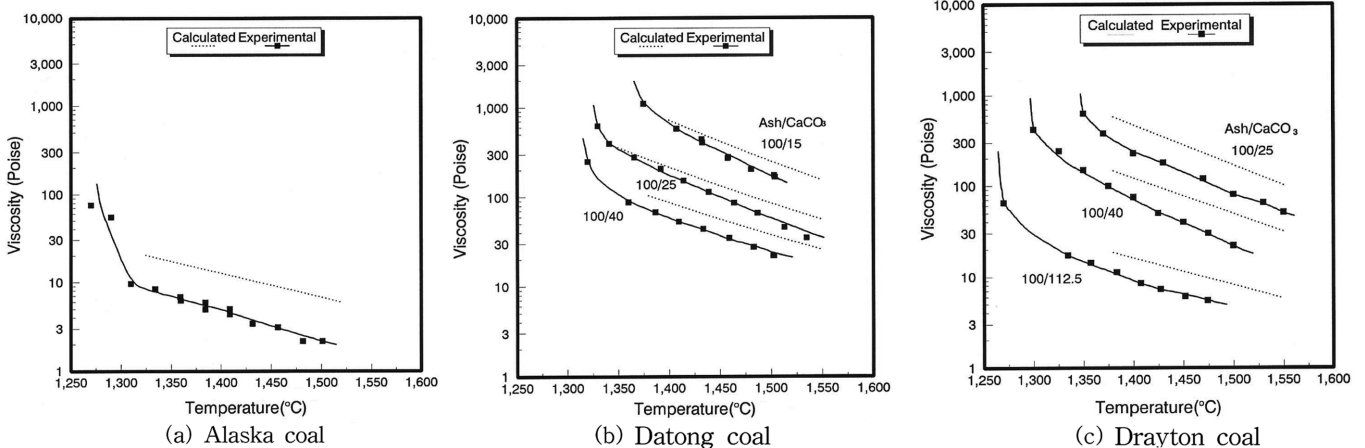


Fig. 9. Slag viscosity with flux addition.

사용하여 측정된 결과이다. Alaska탄 slag 점도는 250 poise보다 낮은 값의 범위에서 Newtonian fluid 특성을 보이며, 1,300 °C 이하의 온도에서 부분적으로 응고되는 현상이 일어났다. Datong, Drayton 탄의 경우 silica ratio 값이 크므로 slagging 특성이 매우 작고 용융 점도가 높으므로 CaCO₃를 flux로 첨가한 실험결과가 이루어졌다. 첨가량 및 온도증가에 따라 slag 점도변화는 감소하였으며, T_{cv} 값도 낮아진 결과를 보였으며, 반응온도를 1,400 °C로 유지시 T_{cv}가 250 poise 이하를 유지하기 위해서는 flux가 필요한 석탄의 경우 투입할 적정 CaCO₃ 량은 Drayton 40%, Datong 25%, Roto 20% 수준인 것으로 발표되었다[25].

4. 버너의 CWM 미립화(Atomization)

석탄 가스화 장치 중에 버너는 전체 시스템의 성능을 좌우하는 중요한 부품이다. 분무된 석탄슬러리와 분무기체의 혼합 정도에 따라 화염 안정성이 유지되며, 탄소전환율이 달라지게 된다. 그러나 이들 유체의 노즐 내에서 유동현상이 복잡성으로 인하여 노즐 개발 및 설계에 있어 수많은 실험적 과정을 거쳐 연구 개발되고 있다[34-37]. 버너 성능은 점도, 표면장력, 밀도, 분무 압력 및 유량 등에 따라 미립화 설계에 민감하게 작용되며 분무유체의 물성 및 연소의 특성에 따라 적합한 형태의 노즐이 요구되므로 개발에 많은 비용과 시간이 소요된다.

석탄 슬러리와 같이 점도가 높은 유체의 분무 방식으로는 압력식 분무형태(pressure atomizer)보다는 air-assist atomizer를 일반적으로 사용하고 있다. 즉 고속의 산소 또는 수증기를 노즐의 내부 또는 외부에서 분사 액체에 충돌시켜 분사시키므로 다른 종류의 분무기를 사용할 경우에 비하여 미세한 액적을 얻을 수 있으며 연료와 산화제 사이의 혼합성이 향상된다. 이러한 이유에서 낮은 연소성을 지닌 고점도 석탄슬러리에 적합한 분무형태이다. Air-assist atomizer는 연료와 산소의 접촉위치에 따라서 내부혼합식(internal mixing)과 외부혼합식(external mixing)으로 분류된다. 대개 최대 분무각(maximum spray angle)은 60°가 넘지 않도록 설계되며 단순 압력분사노즐에 비하여 훨씬 미세한 액적을 얻을 수 있는 것으로 보고되고 있다[38]. 외부 혼합식(external mixing) 분무기는 연료와 산소가 노즐 밖에서 만나도록 설계되며, 고속으로 흐르는 산소와 수증기의 혼합체가 연료에 충돌하여 미립화가 일어난다. 외부 혼합식 분무기는 분무기내에서 산소와 연료와의 상호 접촉이 없으므로 분무기 내에서 back pressure가 발생하지 않고, 노즐의 마모가 내부혼합식에 비해 경미한 장점이 있다. Air-assist 형태의 노즐은 미립화 상태가 기체의 momentum force에 의해 절대적의 지배를 받는다. Air-assist 형태의 분무는 특성상의 복잡성으로 인하여 수학적 해석 방법으로 이해가 불가능하므로 주로 실험에 의한 경험식으로 개개의 특성의 예측된다[34]. 내부 혼합식(internal mixing) 분무기는 연료와 산소가 노즐 내부에서 미리 혼합이 되어 노즐 밖으로 분사되어 미립화가 일어난다. 이 경우 Nozzle tip에서 심한 마모현상 및 막힘 현상이 일어나며 외부혼합에 비하여 좋은 미립화를 이루나 이에 따른 Nozzle 입구에서 고온화를 유도하여 노즐 tip이 녹는 일이 종종 발생하며, flashback이 발생할 가능성이 높은 것으로 보고되고 있다[35].

CWM의 경우는 다른 연료와는 달리 점도가 크고 마모성이 심하며 연소성이 낮고, 생산지에 따른 석탄의 성분이 크게 다르기 때문에 설계하기 이전에 연소율, 화염의 안정성 및 부하의 변화에 따른

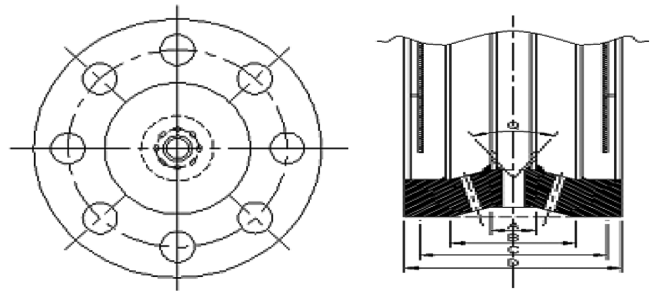


Fig. 10. Schematic diagram of external mixing type coal slurry burner.

turn-down ratio 등을 고려하여 적절한 크기가 결정되어야 한다.

Fig. 10은 외부혼합식으로 혼합 효과를 높이기 위해 산소를 석탄 슬러리와 충돌시켜 미립화를 향상시키는 형태의 노즐이다. 적당한 각도로 주입함으로써 Nozzle tip의 고온화를 방지하며 또한 버너 벽에 대한 부식을 감소시킬 수 있다. 수냉식 냉각장치를 사용하여 버너 팁의 용융이나 석탄의 지나친 과열로 인한 막힘 현상을 방지하는 효과를 얻을 수 있다.

가스화용 버너의 개발을 위하여 여러 형태로 제작되어진 버너를 실제 운전 조건과 동일한 공급량의 슬러리와 산소를 공급하면서 O₂/fuel ratio, 슬러리 공급량을 변경하여 분무 특성을 관찰한 결과, 산소 공급 노즐의 각도, 산소 노즐과 슬러리 노즐과의 거리, 노즐 혼합방식에 따라 분무 미립화에 큰 영향이 있음을 확인하였다. 산소 노즐과 슬러리 노즐과의 거리 영향에 대한 실험결과 산소의 분사거리가 25 mm에서 입자사이즈가 약 110 μm 가장 우수한 실험결과를 얻을 수 있었으며 Fig. 11에 나타내었다. 위의 실험 결과에서 슬러리 공급부와 2차 산소 공급부간의 거리가 멀수록 미립화 특성은 불리하게 나타남을 확인할 수 있었다. 각각의 노즐의 하단부의 길이는 22 mm로 고정된 상태에서 분사되어지는 각도를 50도, 60도의 두 가지 종류로 실험을 실시하였다. 분사각도에 따른 실험 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 동일한 산소 공급량에서 분사각도에 따라서 입도 분포가 다르게 나타나며 실험 결과 분사각도 60도가 가장 우수하게 나타났다. 또한 슬러리의 공급량이 고정된 상

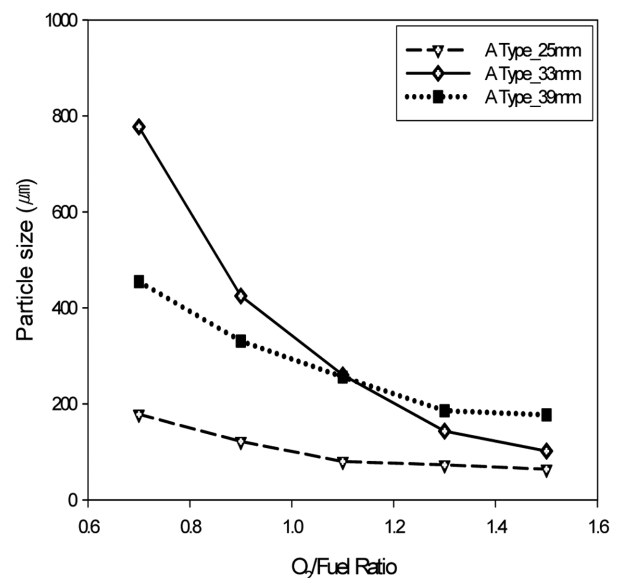


Fig. 11. Result of A Type Burner nozzle.

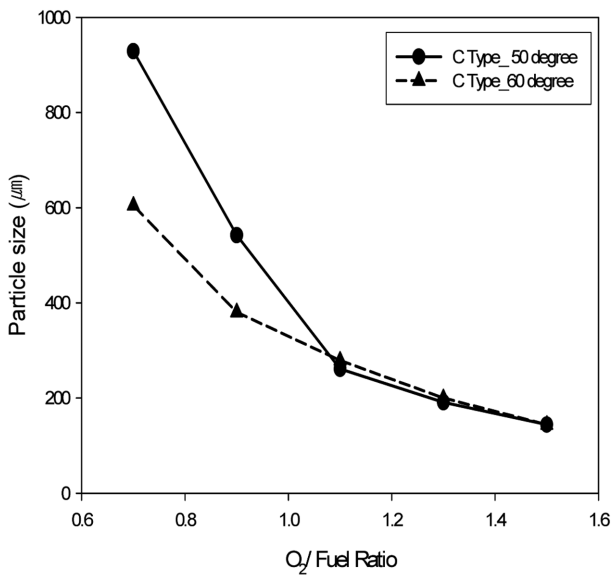


Fig. 12. Result of B Type Burner Nozzle.

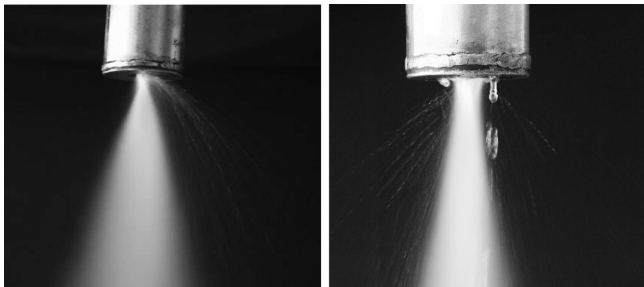


Fig. 13. Examples of trouble in burner.

태에서 산소의 공급량이 늘어날수록 미립화는 우수하게 나타나며, O₂/Fuel ratio 1.1 이상에서는 각도에 따른 미립화 특성은 많은 영향을 미치지 않는 것으로 보였다. 가스화 버너 미립화 실험을 통하여 미립화 불량요인은 여러 가지로 나타났는데, 가장 문제가 되는 경우로는 Fig. 13과 같이 산소 노즐 막힘으로 인하여 분무화가 되지 않고 물방울 형태로 분사되는 경우와 슬러리 공급량이 과도하게 증가하는 경우 미립화를 위한 분무화 산소량이 많이 소모되므로 분무 상태가 안정적으로 유지되지 못하는 것으로 파악되었다[39].

5. 석탄가스화 수치해석

석탄 가스화 공정은 two-phase turbulent flow, heat transfer, combustion 및 gasification의 복잡한 물리적, 화학적 과정이 빠르게 이루어진다. 일반적으로 고온의 가스화 장치 안으로 석탄입자가 유입되는 경우 매우 빠르게 입자의 가열과 수분의 증발과정을 거치며, 온도가 더욱 상승하는 경우 입자속에 포함되어 있는 휘발분이 탈휘발화하고, 생성된 char와 함께 산소와 반응하여 화염을 형성하며 연소 및 가스화 과정을 겪게 된다. 가스화기 안에서 각 입자는 매우 짧은 체류 시간 및 매우 빠른 승온속도로 복잡한 연쇄반응을 겪으며 가스화기 내의 온도, 속도 및 생성가스의 조성 등에 영향을 미치게 된다. 즉, 석탄가스화는 two-phase turbulent flow, heat transfer, combustion 및 gasification을 포함하는 매우 복잡한 물리, 화학적 공정이다. 고온하에서 가스화 장치 안으로 투입되는 석탄입자는 복잡한 화학적, 물리적 현상들을 빠르게 겪게 된다. 수치모사를 위해서는 이와같이 물리화학적으로 복잡한 현상들을 표현하기 위해 여러가지 sub-model로 나눌 수 있다.

수분증발 : 석탄 슬러리에 포함되는 수분과 석탄입자는 one phase spherical coal particle로 가정할 때 석탄 입자 속 수분이 증발 모사식은 다음과 같다[42].

$$m'_w = -\pi d_p Sh D_p \ln\left(1 + \frac{m_{w,s} - m_{w,\infty}}{1 - m_{w,s}}\right), m_{w,s} = -B_w \exp(-E_w/R \cdot T_p)$$

탈휘발화 : 탈휘발화 속도결정을 위해서는 다양한 모델들이 사용되고 있는데, parallel first-order irreversible reaction model인 경우 다음과 같다.

$$m'_w = m_c \left[\alpha_1 B_{v1} \exp\left(-\frac{E_{v1}}{RT_p}\right) + \alpha_2 B_{v2} \exp\left(-\frac{E_{v2}}{RT_p}\right) \right]$$

비균일 및 균일 반응 : 석탄가스화에서 char-gas의 기-고 반응은 저온에서는 화학반응이 율속단계가 되나 고온부분으로 갈수록 화학반응 율속단계를 지나 Pore diffusion control regime이나 gas film control regime으로 전이된다. 지금까지 다양한 수치해석적 모델이 제시되었다. 균일 반응으로는 H₂-O₂ 반응, CO-O₂ 반응, CH₄-O₂ 반응 등이 있다[43,44].

지배방정식 : 가스상의 유체흐름은 k-ε 난류모델을 사용하고, 석

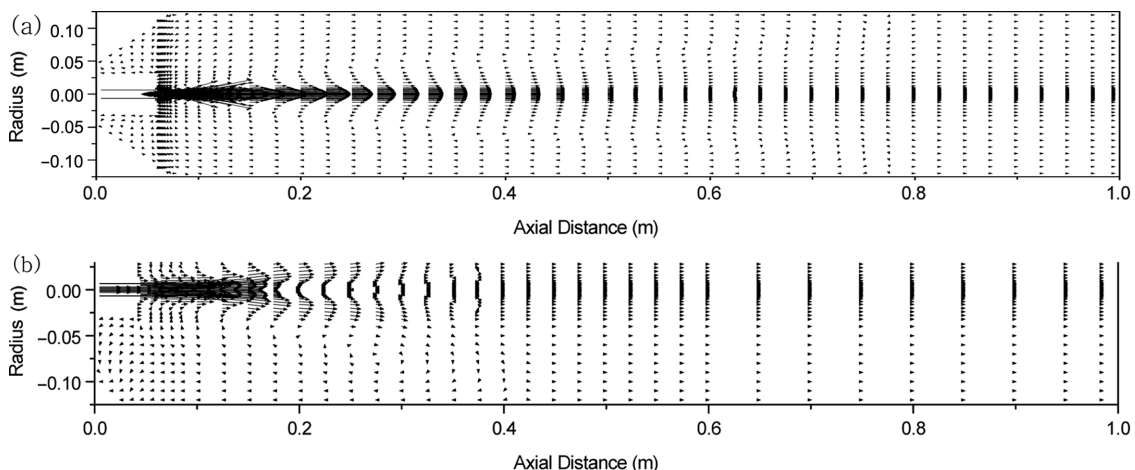


Fig. 14. Velocity vectors of the flow field in cold (a) and hot conditions (b).

탄 슬러리 거동해석은 Random-Trajectory 모델을 도입할 때 가스상 지배방정식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial}{\partial z}(\rho V_z \phi) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(\rho r V_r \phi) - \frac{\partial}{\partial z} \left(\Gamma_\phi \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \Gamma_\phi \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) = S_{\phi,g} + S_{\phi,p}$$

Fig. 14에 cold condition 및 hot condition에서의 하향류식 습식 가스화에 대한 유동장 해석 결과를 보여주고 있다[40,41]. 계산된 속도벡터 흐름으로부터 cold condition에서는 외부에 recirculation 영역이 존재하지만, hot condition의 경우에는 내부의 높은 온도 영향으로 cold condition에 비해 recirculation 영역이 작게 나타남으로서 유동장 형성이 다름을 보여주고 있다. 즉, 가스화장치 내부온도가 증가하면, 가스화장치 내부에 난류흐름이 형성되며, 아울러 diffusion 효과가 더욱더 강하게 나타나기 때문으로 해석되었다.

가스화장치 내부 온도분포는 Fig. 15에서 볼 수 있는 바와 같이 연소영역(0.3~0.5 m)에서는 가장 높은 온도영역(1,600~1,800 °C)이 가스화장치 가운데 부분에 위치한다. 이는 투입되는 석탄슬러리와 산소의 반응이 이 영역에서 이루어지기 때문이며, 반면 투입되는 슬러리의 가열에 의한 수분의 증발과 휘발성분의 휘발과정이 이루어지는 가스화장치 첫 번째 부분(0.0~0.3 m)은 가스화장치 인쪽이 온도가 낮게 분포함을 알 수 있다. 연소지역 이후의 가스화 지역(0.5~1.0 m)에서는 다시 가스화장치 가운데 부분의 온도가 낮게 분포하는데 이는 흡열반응인 가스화반응이 이루어지기 때문으로 볼 수 있다.

가스화장치 내부에서의 각 가스성분의 분포로 H₂O는 가스화장치 첫 번째 부분(0.0~0.3 m)에서 장치 인쪽에서 매우 높게 나타나며, 반면 연소영역(0.3~0.5 m) 이후에서 연소 반응과 함께 급격히 감소한

다. O₂/coal 비를 0.9로 유지하였을 경우, CO 및 H₂의 분포는 Fig. 16와 같이 발표되었다[41].

일본 CRIPI 및 캐나다 CANMET에서는 전산 수치해석을 위하여 CFX 및 Fluent를 사용하여 모델링을 수행하였으며, 미국 NETL에서는 MFIX(Multiphase Flow with Interphase Exchanges)를 개발하여 실험에 의한 노력과 오차를 줄이는 결과가 보고된 바 있다[45-47].

6. 가스화 운전특성

산소는 가스화 운전성능에 가장 큰 영향을 주는 인자로서 탄소 전환율은 산소공급량에 비례하여 상승하고, 가연성 합성가스의 발생이 최대치를 보인 다음 비례하여 감소한다. Fig. 17은 산소증가에 따른 가스 발생에 대한 개략적인 개념도이다[48].

산소량 증가에 의한 영향은 char-CO₂ 반응에 의해 CO의 생성이 증가하나 최대치를 보인 후 이후 감소하는 현상을 보여주는데 이는 CO의 산소에 의한 완전 연소 반응이 증가하기 때문이다. 각 온도별 생성된 가스의 조성 변화는 Fig. 18에 나타내었다. 산소의 공급 유량이 커지면 char 및 휘발분의 연소반응이 활발해져서 반응기의 온도가 상승하고, 이에 따라 가스화 반응이 촉진되는데, 이는 char 연소반응의 증가와 함께 탄소전환율을 증가시키는 원인이 된다. 산소의 증가는 수소의 연소반응을 촉진시키므로 수소의 분율이 감소하고, 이산화탄소의 분율은 증가하게 된다. Char의 연소반응이 활발해짐에도 불구하고 생성물인 일산화탄소의 분율이 거의 변화가 없는 것은 일산화탄소의 연소반응도 동시에 촉진되어 일산화탄소의 소비 속도와 생성 속도가 거의 비슷하게 증가하기 때문이다. 산소의 공급유량이 증가하면 탄소전환율은 현저히 증가하지만, 수소의 분율

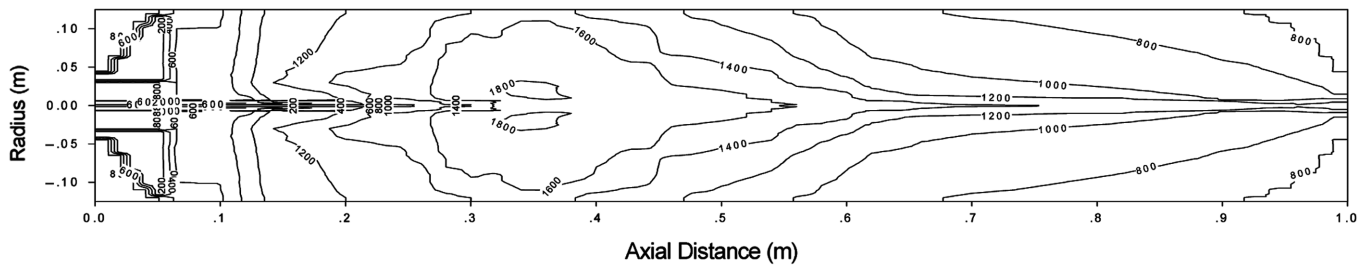


Fig. 15. Temperature profile inside the gasifier with O₂/coal ratio of 0.9.

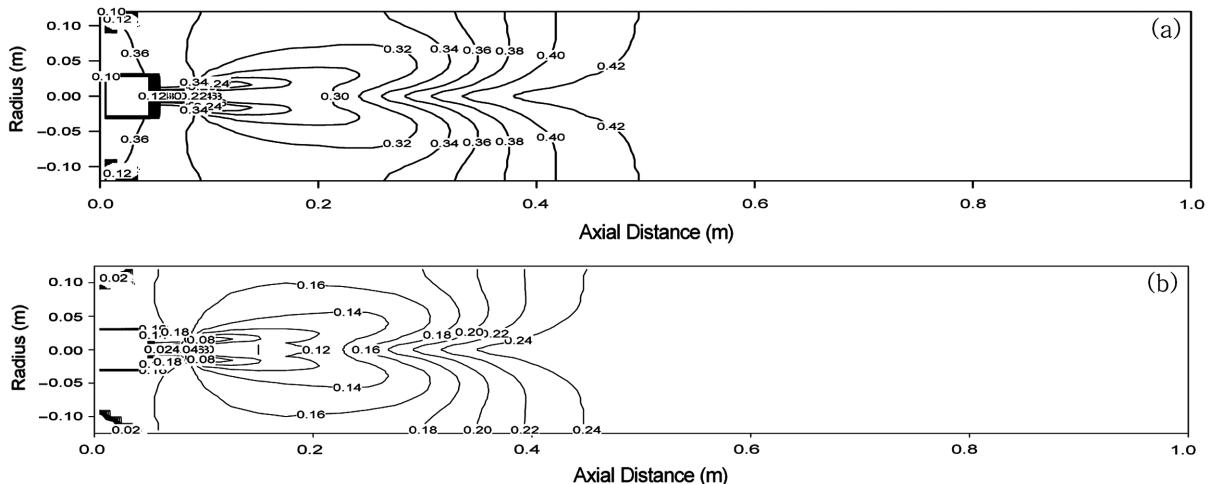


Fig. 16. Contour graph of syngas distribution with ((a)CO, (b)H₂).

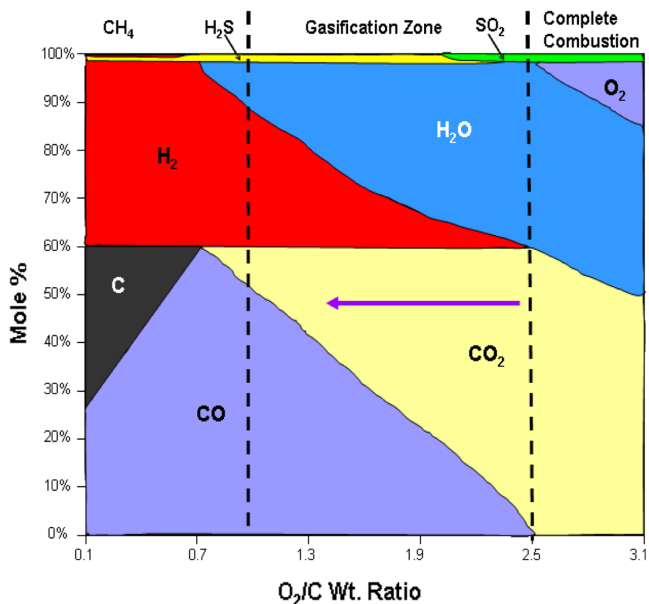


Fig. 17. Gas composition with oxygen feed.

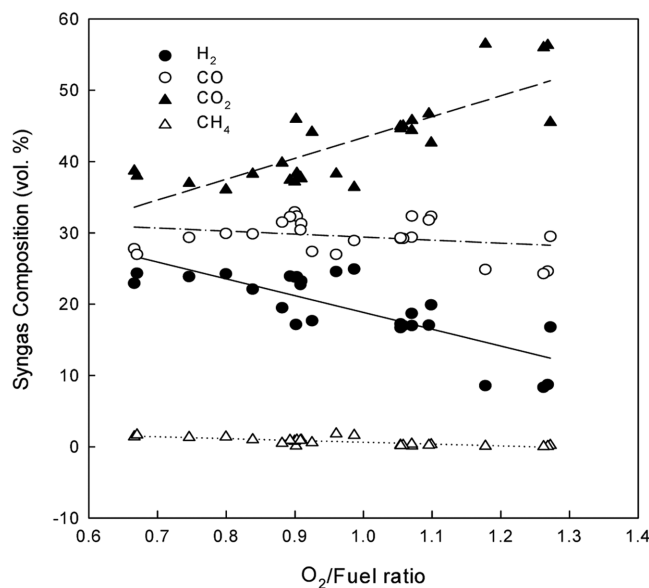


Fig. 18. Syngas composition produced from gasification of Kideco coal.

이 감소하고 이산화탄소의 분율이 증가하는 바람직하지 않은 현상이 나타나며 산소의 소모가 커지므로, 필요 이상으로 산소/고체 연료 공급 비를 증가시키는 것은 효율 면에서 좋지 않은 것으로 평가되었다[48-52]. 실험 중 가스화기 내 온도는 대략 1,200~1,400 °C 범위로 조절되었으며, 이때 합성가스 발열량은 1,000~1,700 kcal/Nm³의 값을 보였다. 이러한 생성되는 합성가스 조성 및 유량 결과를 이용하여 계산된 O₂/fuel 비율에 따른 합성가스 발열량, 탄소전환율 및 냉가스효율 결과를 Fig. 19~20에 나타내었다. O₂/fuel 비율값이 증가할수록 산소와 반응하는 석탄의 양이 증가하면서 가스화기의 온도는 상승한 반면 H₂, CO의 생성량이 줄어들고, CO₂의 생성량이 증가하면서 합성가스 발열량은 감소하였다. 이때의 탄소전환율은 최대 90%, 냉가스효율은 50% 정도로 나타내었다.

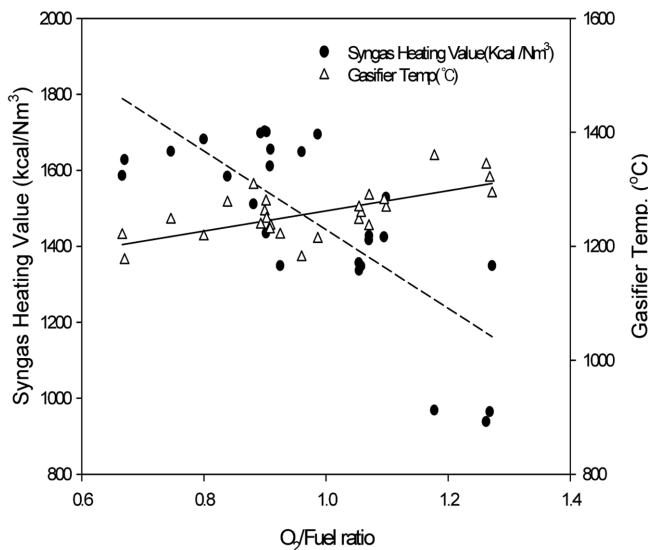


Fig. 19. Syngas heating value from gasification of Kideco coal.

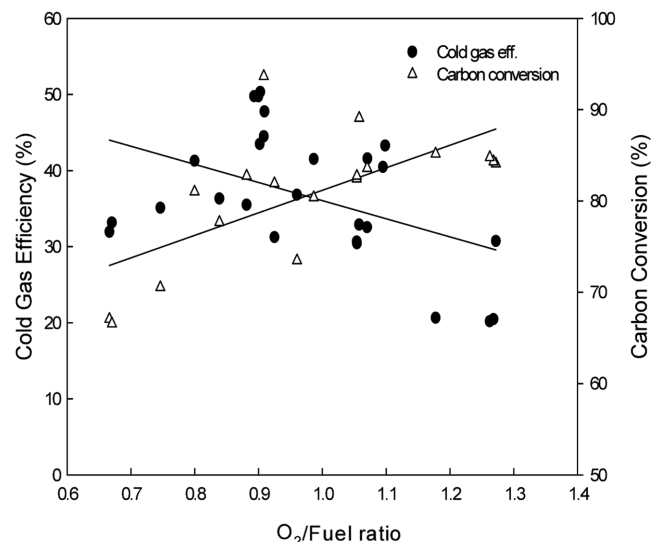


Fig. 20. Cold gas effi. & Carbon conversion from gasification of Kideco coal.

7. 결 론

고유가와 기후변화에 따른 청정석탄 이용기술에 대한 관심이 고조되고 있다. 가스화 기술은 석탄을 편리하게 이용하고 환경친화적으로 이용할 수 있는 기반을 제공해준다. 최근 가스화를 선행공정으로 하여 polygeneration 개념으로 공정활용과 CO₂ 회수 처리 분야에서 활발한 기술개발이 이루어지고 있다.

석탄은 탄종에 따라서 물성이 매우 달라지게 되므로 다양한 석탄에 대응할 수 있는 가스화 기술개발이 필요하다. 습식석탄 가스화에서는 수분함량에 따라 열손실로 CO₂ 조성이 증가하게 되므로 슬러리 고농도화는 아주 중요하다. 가스화기에서 정상적인 연속조업을 위해서는 원활한 슬래그 배출이 필수적이므로, 가스화기 온도 제어 또는 경우에 따라서 회용점 강하를 위한 flux 투입이 검토되어야 할 것이다.

습식 분류층 가스화기에서는 슬러리 버너 설계 기술에 따라 가스화 성능이 상당한 차이를 보이게 된다. 버너의 혼합도를 증가시켜

성능향상은 물론 마모가 적게 발생하는 구조설계 및 재료개발이 병행하여 이루어져야 할 것이다.

가스화기 설계나 운전 성능 향상, 실험에 따른 오차나 비용을 감소를 위하여 가스화기 해석을 위한 수치모사 기술 개발과 이를 검증하는 실질적인 과정이 중요하다고 볼 수 있다. 독자적인 가스화 플랜트 개발은 PDU 과정에서 석탄종류나 운전조건, 반응기 특성에 따른 성능 data base 구축하는 운전 기술과 설계 및 엔지니어링 기술 확보가 중요한 관건이 될 것이다.

감 사

본 논문은 한국에너지기술연구원의 CTL 과제 및 신재생에너지 기술개발사업의 IGCC 과제 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

사용기호

- $m_{w,s}$: moisture mass fraction of the particle
 $m_{w,co}$: Surrounding air
 d_p : diameter of the Particle
 B_w : Reactive rate parameters of saturation state
 E_w : Reactive rate parameters of saturation state
 E_{v1} : activation energies in J/mol
 E_{v2} : activation energies in J/mol
 B_{v1} : equivalent frequency factor in s^{-1}
 B_{v2} : equivalent frequency factor in s^{-1}
 m_c : mass of raw coal(g)
 d_p : particle diameter(cm)
 T_p : Solid phase temperature(K)
 α_1 : Volatile constant based on combustible analysis
 α_2 : empirical constant between 0.8 to 1.0

참고문헌

1. Takematsu, T. and Maude, C., "Coal Gasification for IGCC Power Generation," IEACR/37, March(1991).
2. <http://www.gasification.org>.
3. Higman, C. and van der Burgt, M., "Gasification," Elsevier (2003).
4. Knoef, H.A.M., "Handbook Biomass Gasification," Gasnet(2005).
5. Kim, S. D., "Coal Utilization and Conversion Technologies," Minumsa(1986).
6. Yang, S. M. and Park, W. H., "Coal Gasification Processes and Comments on Economics," *HWAHAK KONGHAK*, **17**(4), 305-314 (1979).
7. Ji, P. S., Park, T. J. and Kim, J. H., "Integrated Coal Gasification Combined Cycle Technology," *Chem. Ind. Technol.*, **11**(2), 76-86(1993).
8. Lee, J. G. and Lee, S. H., "Coal Gasification Processes and R&D Status," *Korean Ind. Chem. News.*, **11**(1), 26-37(2008).
9. Senzou Yanomem *et al.*, "Development of Coal Gasification Technology," *IHI Engineering Review*, **25**, 1-69(1992).
10. Roh, N. S., Sin, D. H. and Kim, G. H., "Atomization Characteristics of Coal-Water Mixture Fuel," *Energy Engg.*, **3**(2), 130(1994).
11. Roh, N. S., Kim, G. H. and Kim, D. C., "Rheological Characteristics of Coal-Water Mixture Fuel and Pressure Losses in Pipe Flow," *HWAHAK KONGHAK*, **33**(3), 282-291(1995).
12. DeVault, R. F., Shiao, S. Y., Warchol, J. J. and Vecci, S. J., "Characterization of Coals for Slurryability," Technical Paper, RDTPA 85-34, Babcock & Wilcox Co., 15.(1985).
13. Ji, Q., Hao, A., Sun, C. and Wu, J., "Coal Properties and Slurryability of Shenmu Coal," Proc. of the 17th Int. Conf. on Coal Utilization & Slurry Technologies, Clearwater, Fla., April 28-May 1, 873-883(1992).
14. Al Taweel, A. M., Fadaly, O. and Kwak, J. C. T., "Influence of Coal Characteristics on the Rheology and Stability of Coal Slurry Fuels," Proc. of the 35th *Can. Chem. Eng. Conf.* C. S. Ch. E., Ottawa, Ontario, 1, 266-277(1985).
15. Nishino, J., Kiyama, K. and Seki, M., "Relation of Viscosity Characteristics in CWM to Coal Rank," *J. Chem. Eng. Japan*, **22**(2), 162(1989).
16. Shuquan, Z. and Zuna, W., "The Influence of Oxygen Functional Groups in Coal on CWS Characteristics," Proc. of the 16th Int. Conf. on Coal & Slurry Technologies, Clearwater, Fla., April 22-25, 447-458(1991).
17. Roh, N. S., Sin, D. H., Kim, G. H. and Kim, D. C., "Preparation and Rheological Characteristics of Coal-Water Mixture Fuel," *Energy Engg.*, **4**(2), 163-189(1995).
18. Yoon, S. J., Choi, Y. J. and Lee, J. G., "The Effect of Additive Chemicals on the Viscosity of Coal-petroleum Coke-water Slurry Fuel for a Gasification Process," *KJChE*, **26**(5), 1259-1264(2009).
19. Wilson, W. G. *et al.*, "Low-rank Coal Slurries for Gasification," *Fuel Process. Technol.*, **15**, 157-172(1987).
20. Kosuke Aiuchi *et al.*, "A Pre-heating Vaporation Technology of Coal-water-slurry for the Gasification Process," *Fuel Process. Technol.*, **88**, 325-331(2007).
21. Kalmanovitch, D. P., Sanyal, A. and Williamson, J., "A New Approach to Predicting the Slagging Propensity of a Coal Based on High Temperature Equilibria," 3rd. International conference on slagging and fouling due to impurities in combustion gases, Copper Mountain, Colorado, USA, 537-553(1984).
22. Ashizawa, M., "Development of High-performance Coal Gasification Technology for High Ash Fusion Coals by Flux Addition Method," CRIEPI report EW90003(1990).
23. Hirato, M., Ninomiya, Y. and Asami, M., "Effect of CaO Addition on Ash Fusion Behavior," *J. Fuel Society of Japan*, **65**, 670 (1986).
24. Hurst, H. J., Novak, F. and Patterson, J. H., "Prediction of Calcium Carbonate Needed for Successful Slag Tapping of Some Australian Coals in a Slagging Gasifier," 6th Australian Coal Science Conference, Newcastle, 222(1994).
25. Lee, J. G., Kim, J. H., Lee, H. J., Park, T. J., Kim, S. D. and Kim, J. J., "Effects of CaCO₃ Addition As A Flux On the Melting of Ash and Slag," *Energy Engg.*, **4**(3), 372-378(1995).
26. Watt, J. D. and Fereday, F., "The Flow Properties of Slags Formed from the Ashes of British Coals: Part 1. Viscosity of Homogeneous Liquid Slags in Relation to Slag Composition," *J. Inst. Fuel*, **42**, 99(1969).
27. Hoy, H. R., Robert, A. G. and Wilkins, D. M., "Behavior of Mineral Matter in Slagging Gasification Processes," *I.G.E.J., Comm.* **672**, 444(1965).

28. Riboud, P. V., Roux, Y., Lucas, D. and Gaye, H., "Improvement of Continuous Casting Powders," *Fachberichte Huttenpraxis Metallweiter Verarbeitung*, **19**, 859(1981).
29. Urbain, G., Cambier, F., Deletter, M. and Anseau, M. R., "Viscosity of Silicate Melts," *Trans. Brit. Ceramic Soc.*, **80**, 35(1981).
30. Jung, B. J. and Schobert, H. H., "Improved Prediction of Coal Ash Slag Viscosity by Thermodynamic Modeling of Liquid-phase Composition," *Energy Fuel*, **6**, 387(1992).
31. Mills, K. C., "Slags - a Computer Program for Calculating Physico-Chemical Properties of Slags," National Physical Laboratory, Teddington, UK(1991).
32. Groen, J. C., Brooker, D. D., Welch, P. J. and Oh, M. S., "Gasification Slag Rheology and Crystallization in Titanium-rich, Iron-calcium-aluminosilicate Glasses," *Fuel Process. Technol.*, **56**, 103-127(1998).
33. Kim, H. B. and Oh, M., "Changes in Microstructure of a High Chromia Refractory Due to Interaction with Infiltrating Coal Slag in a Slagging Gasifier Environment," *Ceramics International*, **34**, 2107-2116(2008).
34. Sowa, W., "The Effect of Injector Design on the Performance of the Bringham Young University," Ph.D. Thesis, Bringham Young University(1987).
35. Sowa, W., "The Sensitivity of Entrained-flow Coal Gasification Diffusion Burners to Changes in Geometry," *Fuel*, **71**, 593-604(1992).
36. Erdmann, C., Liebner, W. and Schlichting, H., "MPG Lurgi Multi Purpose Gasification: Initial Operating Experience at a VR-based Ammonia Plant," IchemE Gasification, Noordwijk, The Netherlands, 8-10 April(2002).
37. Toporov, H. P., Stadler, H., Tschunko, S., Forster, M. and Kneer, R., "Development of an Oxycoal Swirl Burner Operating at Low O₂-concentrations," *Fuel*, **88**, 1269-1274(2009).
38. Lee, H. J., Park, T. J., Kim, J. H., Lee, J. G. and Ahn, D. H., "Study on Flow Characteristics in Entrained Flow Gasifier with High Speed Impinging Jet," *Transactions of the KSME*, **20**(5), 1735(1996).
39. 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).
40. Choi, Y. C., Liu, X. Y., Park, T. J., Kim, J. H. and Lee, J. G., "Numerical Study on the Coal Gasification Characteristics in an Entrained Flow Coal Gasifier," *Fuel*, **15**, 2193-2201(2001).
41. Choi, Y. C., Liu, X. Y., Park, T. J., Kim, J. H. and Lee, J. G., "Numerical Analysis of the Flow Field inside an Entrained-Flow Gasifier," *Korean J. Chem. Eng.*, **18**(3), 376-381(2001).
42. Liu, X. Y., "Numerical Simulation of Coal Gasification," Post-doc report, KIER(1999).
43. Wen, C. Y. and Chaung, T., "Entrained Coal Gasification Modeling," *Indeng Chem process Des Dev* **18**(1979).
44. Brwon, B. W., Smoot, L. D., Smith, P. J. and Hedman, P. O., "Measurement and Prediction of Entrained-flow Gasification Process," *AIChE J*, **34**, 435(1988).
45. Watanabe, H. and Otaka, M., "Numerical Simulation of Coal Gasification in Entrained Flow Coal Gasifier," *Fuel*, **85**, 1935-1943(2006).
46. Chui, E.H. *et al.*, "Simulation of Entrained Flow Coal Gasification," *Energy Procedia*, **1**, 503-509(2009).
47. Jiradilok, V. *et al.*, "Computation of Turbulence and Dispersion of Cork in NETL Riser," *Chem. Eng. Sci.*, **63**, 2135-2148(2008).
48. Phillips J., "Gasification Combined Cycles 101," 2005 GTC(2005).
49. Bissett, L. A., "An Engineering Assessment of Entrainment Gasification," US DOE, MERC/R1-7812(1978).
50. Ryu, S. O., Kim, J. H., Lee, H. J., Lee, J. G., Park, T. J., Ahn, D. H. and Park, H. Y., "Gasification Study of Datong Coal in a Bench Scale Unit of Entrained Flow Gasifier," *Energy Engg.* **6**(1), 96(1997).
51. Park, T. J., Kim, J. H., Lee, J. G., Hong, J. C., Kim, Y. G. and Choi, Y. C., "Experimental Study on the Characteristics of Coal Gasification by 1 T/D BSU Coal-slurry Entrained Gasifier," *Energy Engg.*, **8**(4), 553-559(1999).
52. Choi, Y. C., Park, T. J., Kim, J. H., Lee, J. G., Hong, J. C. and Kim, Y. G., "Experimental Studies of 1Ton/Day Coal Slurry Feed Type Oxygen Blown, Entrained Flow Gasifier," *Korean J. Chem. Eng.*, **18**(4), 493-498(2001).