

## 인도네시아 ROTO탄의 Char-CO<sub>2</sub> 가스화 반응성 실험 연구

고경호, 안달홍, 김종진  
한전 전력연구원

### Experimental Study on char-CO<sub>2</sub> Gasification Reactivity of Indonesia ROTO Subbituminous Coal

Kyung Ho Ko, Dal Hong Ahn, Jong Jin Kim  
Korea Electric Power Research Institute

#### 서 론

IGCC(Integrated Gasification Combined Cycle)에서 석탄가스화기는 기존 석탄화력발전소의 보일러를 대체하는 설비로서, 석탄가스화 공정의 해석은 매우 중요하다고 할 수 있다. 석탄가스화 공정은 탄종과 운전조건에 따라 반응특성의 편차가 매우 크기 때문에 탄종별 가스화 특성에 대한 정보의 확보는 필수적이라 할 수 있다. 그러나 국내에는 수입되는 다양한 석탄에 대한 가스화 특성에 대한 정보가 없는 실정이다. 본 연구에서는 상용가스화기의 가스화 현상을 모사할 수 있는 가압분류층반응기(Pressured Drop Tube Furnace)를 이용하여 석탄가스화 특성을 결정하는 것이며, 특히 석탄 가스화 과정에서 char-CO<sub>2</sub> 반응성을 고찰하였다. 실험조건은 ROTO 탄의 Char를 반응온도 1100℃~1400℃, CO<sub>2</sub>농도 10~50%, Char 입자 45~63 $\mu$ m, 그리고 공급율은 1g/min로 하였으며, Non-reacted core 반응모델을 적용하여 인도네시아 ROTO탄의 고온·고압하에서 반응특성을 명확히 할 수 있는 반응성 인자를 도출하였다

#### 이 론

석탄가스화 반응은 아래와 같이 석탄의 열분해와 Char 가스화 반응의 두 과정으로 크게 분류된다.

- 석탄 열분해 반응과정
  - 석탄 → 휘발성분 + char
  - 휘발성분 + aO<sub>2</sub> → bCO<sub>2</sub> + cH<sub>2</sub>O
- Char 가스화 과정
  - <연소>
    - C + O<sub>2</sub> → CO<sub>2</sub>
    - C + 1/2O<sub>2</sub> → CO (O<sub>2</sub>가스화)
    - CO + 1/2O<sub>2</sub> → CO<sub>2</sub>
  - <가스화과정>
    - C + CO<sub>2</sub> → 2CO(CO<sub>2</sub>가스화)
    - C + H<sub>2</sub>O → H<sub>2</sub> + CO(수성가스화)
    - C + 2H<sub>2</sub> → CH<sub>4</sub> (수소화반응)

<기상반응>

- $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$  (Shift반응)
- $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$  (메탄개질)

석탄 열분해 과정에서는 로 내에 투입된 석탄이 급속하게 열분해 되어 char가 생성됨과 동시에 방출된 휘발분이 연소한다. 열분해는 수백 ms에서 종료하는 급속한 반응이나, 열분해시의 온도, 승온속도 및 압력에 따라 생성 char의 특성이 크게 변하기 때문에 열분해시의 조건은 중요하다. 또한 Char 가스화과정에서 진행되는 기고 반응은 기상 반응보다도 느리기 때문에 가스화 반응속도 해석에서 기고 반응의 반응속도의 해석이 필수적이다. 특히  $C+CO_2$  반응과  $C + H_2O$  반응의 반응속도 관찰이 필요하다. 이번 실험에서 사용된 char는 ROTO탄의 원탄(45~65 $\mu$ m)을 상압에서 온도 1400 $^{\circ}C$ 에서 생성하였다.

**실 험**

가압분류층반응기(PDTRF)를 이용한 char의 가스화 실험에 앞서, char를 제조하였다. 석탄의 열분해 조건에 따라 생성 char의 반응성은 크게 변화하기 때문에 char의 생성 조건에 대한 충분한 검토가 필요하다. 발전용 가스화기 내부에서의 반응성에 대한 정보를 획득하는 것이 목적이므로 PDTRF를 사용하여 급속 열분해를 하였으며 이때의 로내 온도는 상용급 가스화기의 운전조건인 1400 $^{\circ}C$ 로 하였다. ROTO탄의 공업 및 원소분석치(표1) 생성 Char의 원소분석치를 (표2)에 나타내었으며, Char 생성조건을 표3과 같다. IGCC 가스화기 내부에서의 char의 반응속도와 입자거동을 관찰하기 위하여 PDTRF를 사용하여 가스화실험을 수행하였는데, PDTRF는 온도,압력,반응가스 유량등의 변수의 제어가 가능하게 설정된 반응관을 중심으로 상부의 연료 공급장치에서 질소가스를 이용하여 연료를 투입하며, 급속 승온이 가능한 실제 가스화기에 가까운 반응장을 만드는 것이 가능한 수직형 관상 전기로 방식의 가압 반응장치로서 (그림 1)에 설비 개요를 나타내었다.

본 실험에서는 상용급 가스화기 내부의 주요 반응중의 하나인 이산화탄소 가스화반응( $C + CO_2 = 2CO$ )를 대상으로 하였으며, 가스화기 내부현상을 고려하여 온도, 압력, 이산화탄소 분압을 파라메타로 한 시험조건을 표 4과 같이 결정하였다. 체류시간 변경은 주반응기 상부에 있는 Injection probe의 위치를 조정하였으며, 입자의 자연낙하시의 종말침강속도는 가스유속에 비교하여 상당히 작기 때문에 입자체류시간은 가스체류시간과 같다고 가정하였다. 가스화제 농도의 영향을 시험하기 위해서는 PDTRF로내에 있어서 가스화제 농도가 변화하지 않는 것이 중요하므로 char의 공급을 최대한 작게 할 필요가 있다.

Table1. Properties of ROTO coal

Proximate Analysis(ASTM D5142)

Proximate Analysis	Moisture	Volatile	Fixed Carbon	Ash	Total
Air dry base (Wt %)	7.63	45.54	45.38	1.55	100

Ultimate Analysis(ASTM D3176,4239)

Ultimate Analysis	C	H	O	N	S	Total
Air dry base (Wt %)	64.12	5.20	29.91	0.24	0.53	100

Table 2. Properties of the Treated char

□ Ultimate Analysis(ASTM D3176,4239)

Ultimate Analysis	C	H	O	N	S	Total
Air dry base (Wt %)	64.12	5.20	29.91	0.24	0.53	100

Table3. Condition at the char production

Coal type	Pressure	Temperature	Residence time(sec)	Coal feeding rate	Reaction gas	Reactor
ROTO	Atmosphere	1400°C	1	1g/min	Nitrogen	PDTF

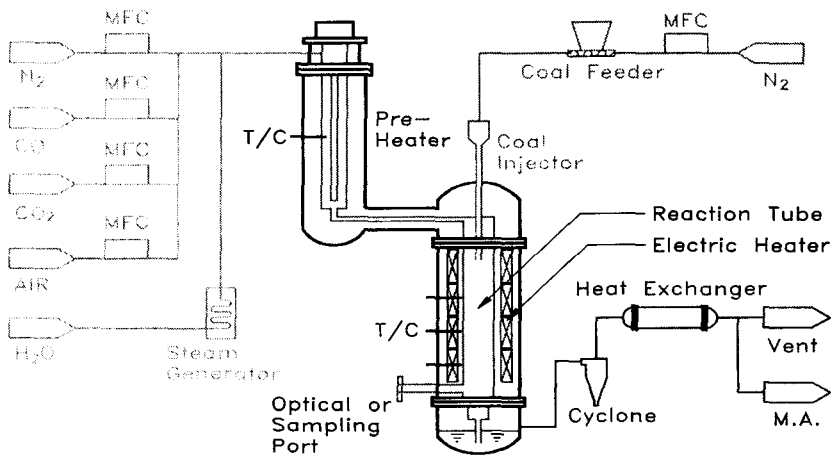
Table4, Conditions of the Char gasification

□ Temperature 1300°C

CO <sub>2</sub> 분압 Total pressure	1 atm	2 atm	4 atm	5 atm
5atm		CO <sub>2</sub> 40%		
7atm		CO <sub>2</sub> 30%		
10 atm	CO <sub>2</sub> 10%	CO <sub>2</sub> 20%	CO <sub>2</sub> 40%	CO <sub>2</sub> 50%
15 atm		CO <sub>2</sub> 10%		

□ Total Pressure 10 atm, CO<sub>2</sub> Partial Pressure 2 atm

Temperature	1100°C	1200°C	1300°C	1400°C
-------------	--------	--------	--------	--------



[Fig 1] Experimental setup

### 결과 및 토론

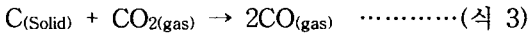
Char의 가스화 반응은 기고반응이므로, 반응과 함께 탄소가 소비되는 과정과 실제의 반응 속도와 가스화제의 물질이동으로부터 겉보기 반응속도가 결정되는 것을 고려해야 할 필요가 있다. 그래서 기본적인 기고반응 모델을 아래와 같이 나타내었다.

$$-dx/dt = k(1-X)^{2/3} \dots \dots \dots (\text{식 1})$$

또한 반응속도 상수 k는 일반적으로 Arrhenius 식으로 표시된다.

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \dots \dots \dots (\text{식 2})$$

여기서 A는 빈도계수, E는 활성화에너지(kJ/mol), R은 기체상수( $8.314 \times 10^{-3}$  kJ/mol/K)이다. 이산화탄소가스화 반응을 (식 3)에 나타내었는데, 이것은 CO<sub>2</sub>농도에 대한 n차 반응이라고 한다면, 본 모델에서 반응상수는 (식 4)와 같이 나타낼 수 있다. 여기에서 P<sub>CO<sub>2</sub></sub>는 CO<sub>2</sub> 분압이며, 미지수 n, A, E를 구하였다.



$$K = \left. \frac{dx}{dt} \right|_{x=0} = A \cdot P_{CO_2}^n \cdot e^{-E/RT} \dots \dots \dots (\text{식 4})$$

온도 1300℃, 전체압력 10기압에 있어서 CO<sub>2</sub> 분압을 바꾸었을 경우의 초기 반응속도를 구하였으며, 그림2,3에서와 같이 Fitting한 직선의 기울기로부터 반응차수 n=0.66였다. 즉 반응속도는 이산화탄소 분압의 0.66승에 비례함을 알 수 있었으며, 그림 4,5에서와 같이 온도변화에 따른 영향을 관찰한 결과, 고온/고압 에서의 PDTF 실험결과 활성화에너지는 74.7kJ/mol이며, 빈도계수 A는 281.98임을 알았다.

향후 본 실험과 관련하여 보완 필요성이 있는 부분은 저온영역(800~1100℃)에서의 가압 TG를 이용한 Char-CO<sub>2</sub> 반응성 실험과 각 조건별(압력, 온도) Char의 형상변화와 반응성의 상관관계에 대하여 연구할 필요성이 있다.

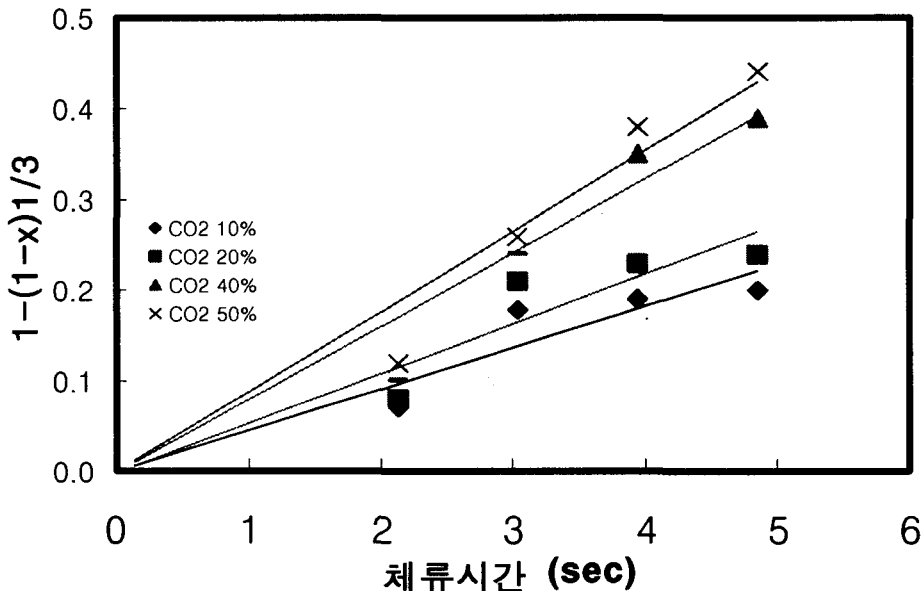


그림 2. Char-CO<sub>2</sub> 반응에서 CO<sub>2</sub> 분압 영향 관찰

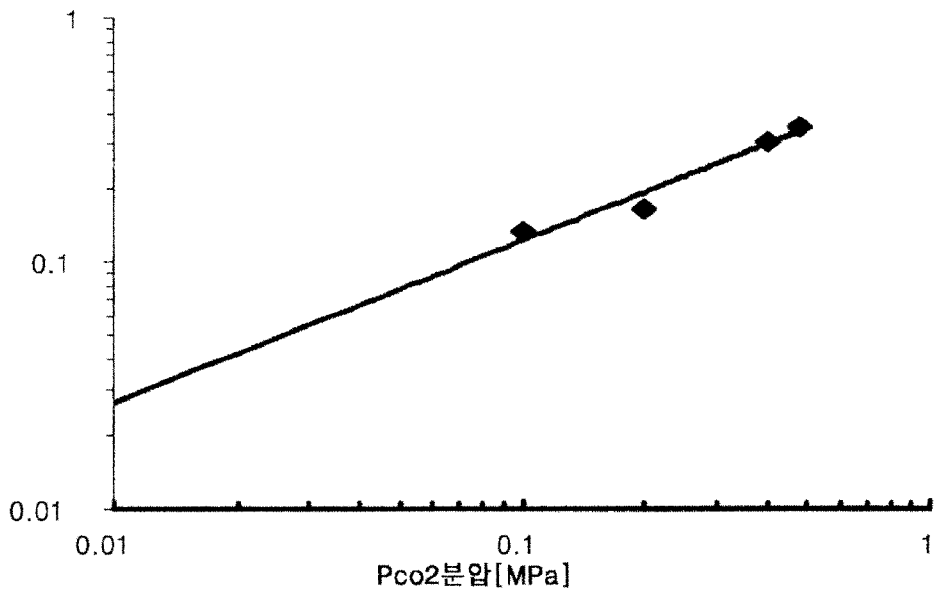


그림 3. 초기반응속도에 대한 CO<sub>2</sub> 분압 영향 관찰

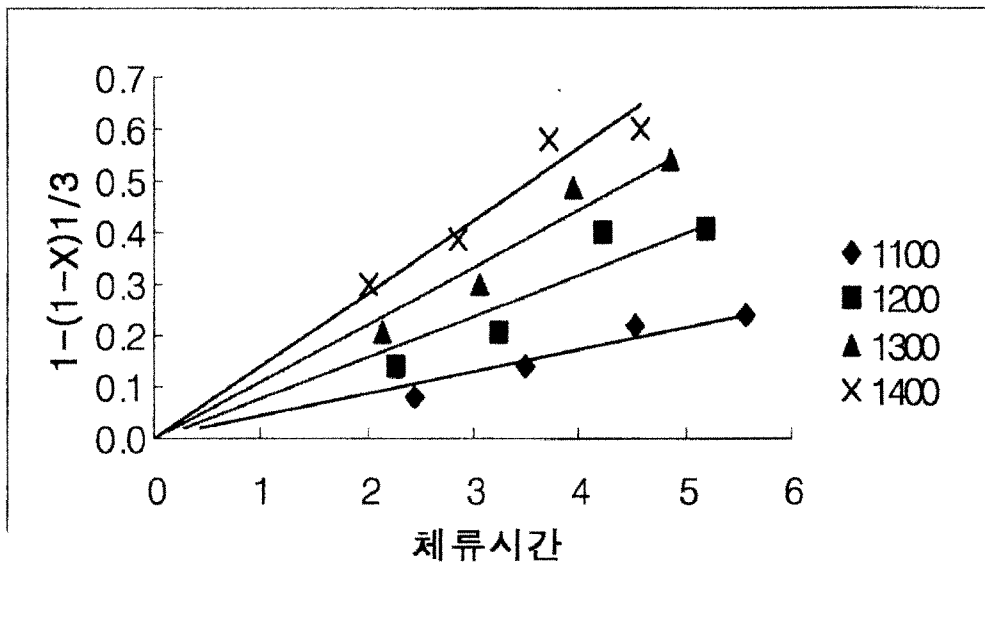


그림 4. Char-CO<sub>2</sub> 반응에서 온도 영향 관찰

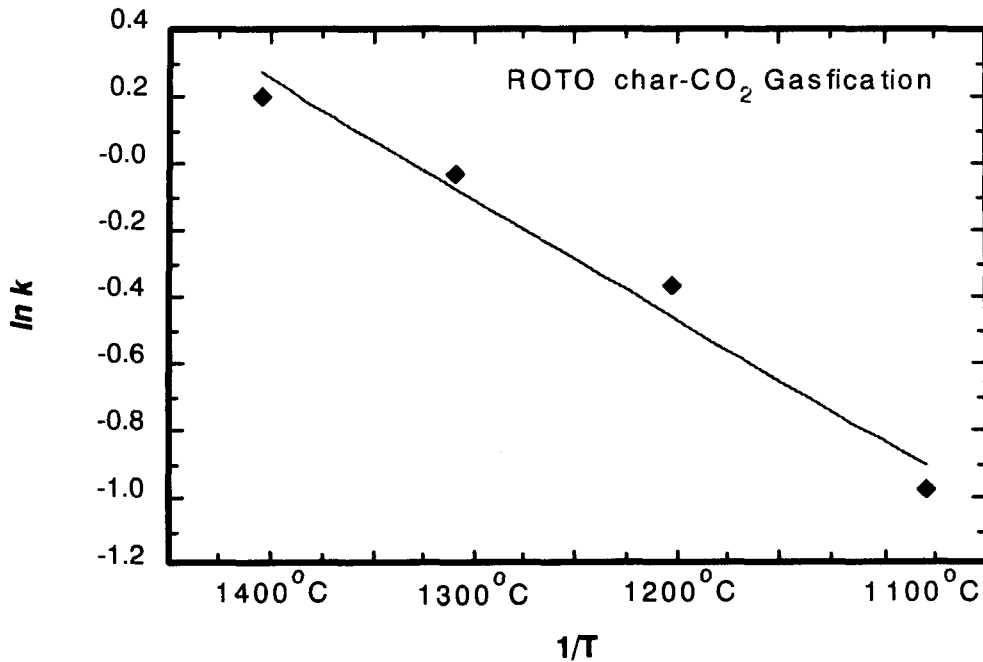


그림 5. ROTO\_Char-CO<sub>2</sub> 반응의 온도의존성

## 결론

발전용 가스화기의 내부조건을 고려한 CO<sub>2</sub>에 의한 char 반응성 실험을 고온·고압하에서 가압분류층 반응기(PDTR)를 이용하여 수행 하였다. 시료 char는 PDTR를 이용하여 1400°C에서 ROTO탄을 급속 열분해 하여 제조하였으며, 반응 char는 PDTR 출구쪽에 설치한 싸이클론에서 포집후 원소분석을 하여, 반응전·후의 전환율 변화를 구하고 반응속도를 계산하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

- (1) 발전용 가스화기와 유사한 조건에서의 CO<sub>2</sub>-Char 반응속도 데이터를 얻는 방법을 확립 하였으며 ROTO탄의 반응차수는 0.66이며, 활성화에너지는 74.7kJ/mol이며, 빈도인자는 281.98/sec임을 알 수 있었다.
- (2) ROTO탄에 대한 온도별 체류시간에 따른 탄소전환율의 변화를 구할 수 있었는데 그림7에서와 같이 1300,1400°C에서는 체류시간 4.5초 이후부터는 탄소전환율에 별다른 변화가 없었다. 발전용 가스화기의 내부의 온도가 1300~1400°C임을 고려해 볼 때 로내 온도에 대한 ROTO탄의 최적 체류시간을 구할 수 있을 것이다.

## 참고문헌

1. Smoot, L.D. : "Fundamentals of Coal Combustion for Clean and Efficient Use", Elsevier,1993
2. 안달홍 외 4인:"가압 분류층 석탄가스화 반응기 설계 제작 및 운전특성 실험", 1996
3. 안달홍 외 5인:"가압 분류층 반응기를 이용한 석탄가스화 실험연구",추계화학학회,1996
4. Jacques L외 1인:"Fundamental Issue in Control of Carbon Gasification Reactivity",1991
5. 김상돈 : "석탄에너지 변환기술",1986

6. Alejandro Molina and Fanor Mondragon: "Reactivity of coal gasification with steam and CO<sub>2</sub>", Elsevier, 1998
7. 이종민 외3인 : "유등층 반응기에서의 석탄가스화 반응특성", 추계화학학회, 1996
8. H. Yeasmin: "Rapid devolatilisation of Yallourn brown coal high pressure and temperatures"  
Elsevier, 1999
9. Alejandro molina 외1인 : "Reactivity of coal gasification with steam and CO<sub>2</sub>", Elsevier, 1998
10. Charles R. Monson 외 3인 : "Char oxidation at Elevated pressure" Combustion and Flame, 1995
11. K.H. van Heek : "Chemical kinetics of carbon and char gasification", Kluwer Academic Publishers, 1991
12. 김종영 등 : "석탄가스화 복합발전기술개발", 한전보고서, 1997
13. 김종진 등 : "석탄가스화 복합발전 기술개발(II)" 한전보고서, 1998
14. 안달홍 등 : "석탄가스화 복합발전 기술개발(II)" 한전보고서, 1999
15. Shiro Kajitani 외2인 "The gasification rate of coal char with carbon dioxide"  
CRIEPI report 98