

## 가스화 반응에서 수소 생성에 미치는 증기의 열역학적 영향 예측

이승중, 윤용승

고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터 및 아주대학교 시스템공학과

### Effects of Steam on the Production of Hydrogen during the Gasification Process

Seung-jong Lee and Yongseung Yun

Institute for Advanced Engineering and

Dept. of Systems Engineering, Ajou University

#### 1. 서 론

가스화 복합발전(Integrated Gasification Combined Cycle, IGCC) 시스템이란 석탄 및 중잔유(heavy residual oil), petroleum coke, biomass 등 저급의 고체 및 액체 연료를 고온·고압 조건에서 불완전연소 및 가스화 반응시켜 일산화탄소(CO)와 수소(H<sub>2</sub>)가 주성분인 저분자 가연성 기체로 변환시키는 가스화공정, 생성가스 내에 포함되어 있는 회분 및 유황성분을 제거하는 가스정제공정, 정제된 가스를 연료로 사용하여 일차적으로 발전에 이용하는 가스터빈공정과 이곳에서 배출되는 폐열과 가스화기 및 가스정제공정의 단위공정에서의 사용 가능한 열원을 이용하여 고압증기를 생성하여 이차적으로 발전시키는 증기터빈공정으로 구성된 복합적 개념의 발전시스템이다. 이들 공정 이외에 산소를 산화제로 이용하는 공정일 경우에는 공기분리공정(Air Separation Unit, ASU)이 추가된다. 최근에는 정제공정을 거친 clean gas를 다시 생성가스 전환공정을 통하여 유효한 연료가스와 화학물질을 생산하는 것을 목적으로 응용되기도 한다.

이러한 IGCC 기술은 고효율/고청정의 차세대 환경친화적인 발전기술로서 각광받고 있으며 미국, 유럽 및 일본 등의 기술 선진국들은 각국의 정부지원에 힘입어 설계/건설/운전 단계에 이르렀으며, 기술 우위를 확보하기 위해 노력하고 있다. 국내에서도 가스화 복합발전 시스템의 상업화를 위한 기초 및 응용 연구/개발에 관심이 집중되고 있으며, 2000년대 가스화 복합발전 시장에서 우리 나라가 선진국들과 경쟁하기 위해서는 IGCC 시스템에 대한 요소기술 및 시스템 종합기술의 확보에 노력을 기울이고 있다.

본 연구에서는 상용 공정 해석용 프로그램으로서 고체 반응물이 있는 시스템 모사에 효과적인 ASPEN(Advanced System for Process ENgineering) 코드를 사용하여 전산해석 하였으며, 석탄 및 중잔유를 대상 연료로 하여 이들 연료에 대한 가스화 특성을 파악하기 위해, 가스화 성능에 영향을 주는 주요 변수인 증기의 가스화에 미치는 영향과 특성을 파악하고 증기 변화에 따른 가스화 성능을 예측하였다.

## 2. 시스템 구성 및 전산 해석 방법

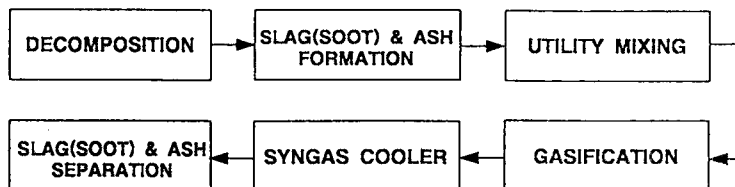
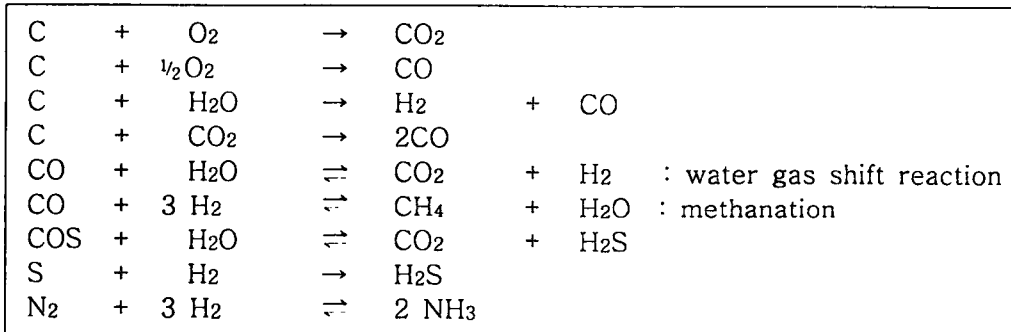
본 연구에서 대상으로 한 연료는 datong탄과 illinois No. 6탄 등 석탄 2종과 국내 정유사의 asphalt(이하 아스팔트, 영문일 경우 asphalt)와 petroleum coke 등 총 4종이며, 대상 연료들에 대한 분석 자료는 <표 1>에 나타나 있다.

또한 datong탄과 illinois No. 6탄의 건조된 상태의 수분 함유율을 2%로 하였는데, 실질적으로는 각 탄종에 따라 건조율이 다르지만, 본 연구에서는 해석 결과의 비교를 위하여 석탄의 건조율을 일정하게 설정하였다.

<표 1> 대상 연료들의 분석 자료.

대상 연료		datong탄	illinois No. 6 탄	아스팔트	petroleum coke
공업분석 (wt%)	moisture	4.60	12.00	0.01	
	Volatile Matter	32.64	35.18	79.71	
	Fixed Carbon	55.04	44.02	20.08	
	Ash	7.72	8.80	0.20	
원소분석 (wt%)	Carbon	67.08	69.57	83.04	88.41
	Hydrogen	4.31	5.31	9.77	3.34
	Nitrogen	0.66	1.26	0.68	2.04
	Sulfur	0.60	3.87	6.27	5.91
	Oxygen	19.26	9.99	0.04	0.02
	Ash	8.09	10.00	0.20	0.28

<표 2> 주요 가스화 반응.



[그림 1] Block diagrams of gasification in the ASPEN simulation.

전산해석시 사용한 가스화기 모델은 열분해 영역, 가스화 영역과 슬랙(중간유인 경우는 soot) 및 비산재 생성/제거 영역으로 구성되어 있으며, 가스화기 계통에 대한 간략한 block diagram을 [그림 1]에 나타내었다. 가스화기에서의 반응을 살펴보면, 열분해 반응, 가스화 반응 및 수성가스 전환반응(water gas shift reaction)등 여러 반응이 복합적으로 진행된다. 일반적으로 화학반응 속도가 매우 빠른 경우에는 열역학적 평형으로 가스의 농도를 계산하

므로, 가스화 반응은 Gibbs 에너지 최소화법에 기초하여 평형 반응 계산식을 사용하여 생성 가스의 조성을 계산하였다. 여기에서 주의해야 할 사항은 평형반응 계산에서 생성되는 모든 화학종은 필히 반응식에 포함되어야 하고, 한 화학종이 2개 이상의 반응식에 포함될 경우는 어떠한 반응식을 사용하더라도 생성가스의 조성에는 큰 차이를 나타내지 않는다. 가스화 반응의 자세한 화학적 열역학적 반응은 여러 반응들이 복합적으로 일어나나 일반적으로 가스화 반응에 중요한 반응들은 <표 2>와 같다<sup>[1]</sup>.

전산해석 방법으로 증기/연료 질량비(이하 증기/연료비)는 0.0-2.0까지 변화시켰다. 실제 플랜트에서 역청탄의 경우 대부분 증기를 공급하며, 산소/연료(MAF, moisture ash free) 질량비(이하 산소/연료비)는 0.85-1.05에서 운전하고 있으며, 갈탄과 아역청탄 및 일부 반응성이 좋은 역청탄의 경우에는 증기를 주입하지 않고 산소/연료비 0.8-0.9의 범위에서 운전하고 있다<sup>[2][3]</sup>. 또한 petroleum coke이나 무연탄의 경우에는 산소/연료비 1.0-1.1이며 증기/산소비 0.15-0.3의 범위에서 운전하고 있다<sup>[3]</sup>.

따라서 증기/연료비의 경우 대상 시료에 따라 그 값이 달라질 것으로 예상되지만, 본 연구에서는 증기가 주입되지 않는 경우를 고려하여 증기/연료비 변화 범위의 초기 값을 0.0으로 하였고, 증기가 과량 첨가된 경우에 가스화 반응에 대한 영향을 살펴보기 위해 2.0까지 범위를 확대하여 전산해석을 하였다. 또한 증기의 수소 생성에 대한 영향을 살펴보기 위해 대상 연료에 함유된 수소가 없다고 가정하고 증기량 변화에 따른 가스화 성능을 살펴보았다. 이러한 가정은 가상의 것이므로 정량적으로는 정확성이 떨어지지만, 가스화 반응시 증기의 수소 생성에 주는 영향을 정성적으로 파악하였다.

또한 본 연구에서는 가스화기 운전 온도를 일정하게 설정하였는데, 석탄을 사용한 경우 1450℃로 하였고 아스팔트와 petroleum coke의 경우 1400℃로 설정하였다. 이와 같이 운전 온도를 다르게 설정한 이유는 석탄을 연료로 사용하는 IGCC 플랜트의 경우에는 1400-1500℃에서 가스화기를 운전하고 있으며, 중잔유를 연료로 사용할 때에는 석탄의 경우보다 낮은 1250-1400℃의 범위에서 가스화기를 운전<sup>[4]</sup>하고 있기 때문이다.

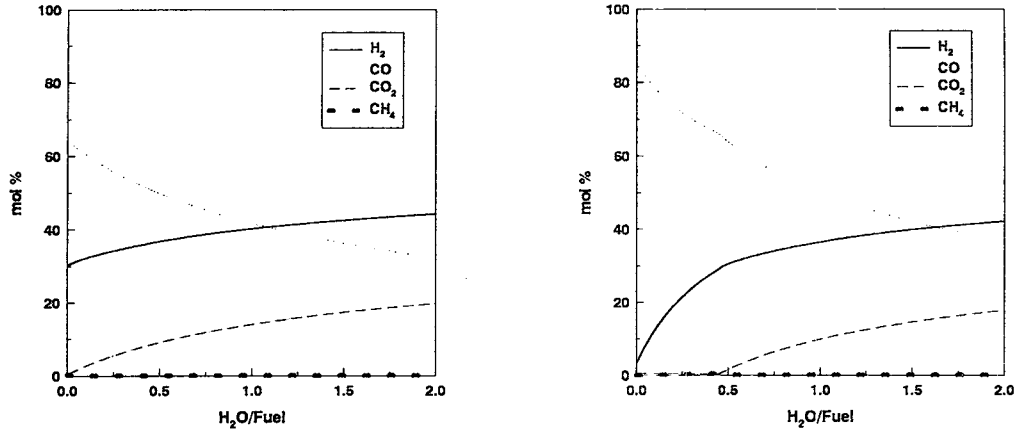
### 3. 결과 및 분석

먼저 증기의 유량 변화에 따른 datong탄의 생성가스(주로 수소, 일산화탄소 및 이산화탄소) 조성에 미치는 영향을 [그림 2]에 나타내었다. [그림 2a]의 결과를 살펴보면, 증기/연료비가 증가할수록 H<sub>2</sub>는 서서히 증가하는 것으로 나타났는데, 이는 수성 가스 전환 반응과 환-증기 반응들의 복합적인 영향 때문이다<sup>[5]</sup>. 증기 공급이 없는 증기/연료비 0.0에서도 수소는 30%로 높은 조성을 나타내었는데 이는 datong탄에 함유된 수소 함량과 수분 함유율(2%)에 기인한 것으로, datong탄의 가스화시 따로 증기를 주입하지 않고도 이론적으로는 수소 조성이 30% 이상인 생성가스를 얻을 수 있는 것이다. 증기/연료비가 증가할수록 일산화탄소는 서서히 감소한 반면, 이산화탄소는 서서히 증가하였다.

비록 가상의 자료이지만 수소 함량을 제거한 경우인 [그림 2b]의 경우에는 증기/연료비 0.0-0.45에서 증기량이 증가할수록 수소의 조성은 급격히 증가하는 것으로 나타났는데, 이러한 원인은 미반응 탄소의 환-증기 가스화 반응으로 증기량이 증가할수록 수소가 급격히 증가되기 때문이다. 증기/연료비 0.45-2.0에서는 증기량이 증가할수록 수소와 이산화탄소는 서서히 증가하였고 일산화탄소는 서서히 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는 수성 가스 전환 반응과 환-증기 반응들의 복합적인 영향 때문으로, 증기/연료비 0.45이상에서는 [그림 2a]와 유사한 경향을 나타내고 있다.

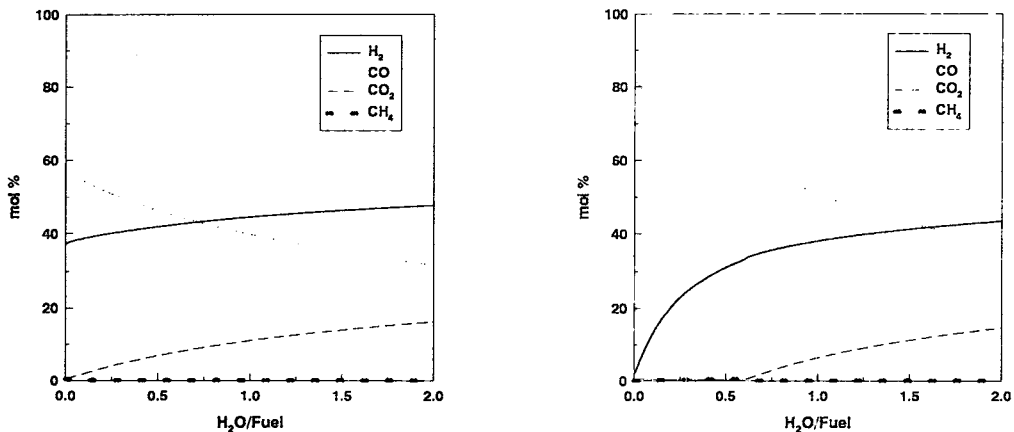
[그림 2]에서 메탄은 거의 생성되지 않는 것으로 나타났는데, 이러한 결과는 본 연구에서 가스화기의 설정 온도를 1450℃로 일정하게 유지시켰기 때문으로 메탄의 생성 반응

(methanation)이 온도에 상당히 민감<sup>[1]</sup>하여 1450℃의 고온에서는 메탄이 거의 생성되지 않기 때문이다.



a. 시료내 수소함량 포함한 경우(실제 경우)      b. 시료내 수소함량 제거시 (가상적인 경우)  
 [그림 2] 증기/연료비 변화에 따른 생성가스 조성 변화 (datong탄).

[그림 3]에는 illinois No. 6탄의 증기량 변화에 따른 가스화 성능을 나타내었다. [그림 3]의 결과를 살펴보면 전반적으로 [그림 2]와 유사한 경향을 나타내고 있다. [그림 3a]에서 증기/연료비 0.0일때 수소는 37%로 [그림 2a]에 비해 높게 나타났는데, 이러한 이유는 datong탄과 illinois No. 6탄에 함유된 수소 함량의 차이 때문으로, 수소 함량이 높은 illinois No. 6탄이 생성가스의 수소 조성 또한 높은 것으로 나타났다. 수소 함량을 제거한 경우인 [그림 3b]의 경우에는 증기/연료비 0.0-0.65의 범위에서 증기량이 증가할수록 수소는 급격히 증가하는 것으로 나타났는데, 이러한 원인은 [그림 2b]와 마찬가지로 미반응 탄소의 화-증기 가스화 반응 때문이다. 증기/연료비 0.65-2.0에서는 수성 가스 전환 반응의 영향으로 증기/연료비가 증가할수록 수소와 이산화탄소는 서서히 증가하고 일산화탄소는 서서히 감소하였다.

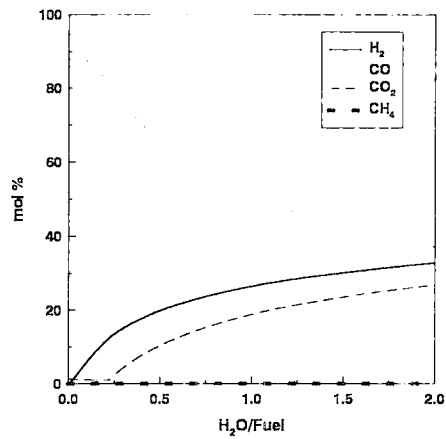
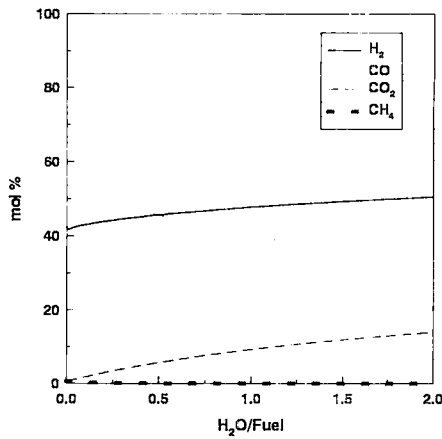


a. 시료내 수소함량 포함한 경우(실제 경우)      b. 시료내 수소함량 제거시 (가상적인 경우)  
 [그림 3] 증기/연료비 변화에 따른 생성가스 조성 변화 (illinois No. 6탄).

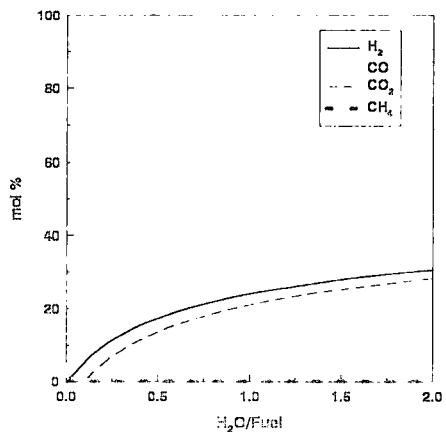
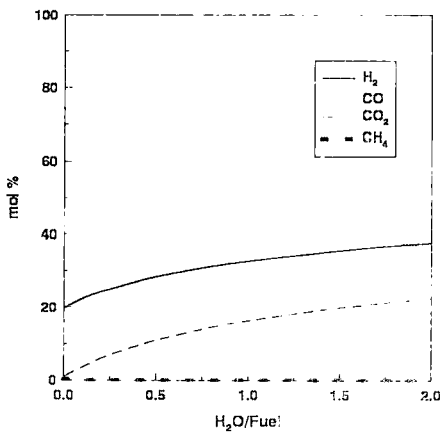
[그림 2b]와 [그림 3b]의 결과를 살펴보면, 증기/연료비 0.0에서도 수소가 일부 생성되는 것으로 나타났는데, 이는 석탄에 함유된 수분(2%)에 기인한 것으로 석탄에 함유된 수분이 화와 가스화 반응을 하기 때문이다.

Asphalt에 대한 증기의 영향을 [그림 4]에 나타내었으며 [그림 5]에는 petroleum coke에 대한 증기의 영향을 나타내었다. [그림 4a]와 [그림 5a]를 살펴보면, 석탄과 마찬가지로 증기/연료비가 증가할수록 수소 조성은 서서히 증가하는 것으로 나타났다. 증기/연료비 0.0에서 asphalt의 경우에 수소 조성이 40%로 나타났고 petroleum coke의 경우에는 20%로 나타났는데, 이는 각각의 연료에 함유된 수소 함량에 기인한 것이다.

[그림 4b]의 결과를 살펴보면, 증기/연료비 0.3까지 증기량이 증가할수록 수소 조성은 급격히 증가하였고 0.3 이상의 영역에서는 서서히 증가하는 경향을 나타내었으며, [그림 5b]에서 수소 조성은 증기/연료비 0.25까지 급격히 증가하였고 그 이후의 영역에서는 서서히 증가하는 경향을 나타내었다.



a. 시료내 수소함량 포함한 경우(실제 경우)      b. 시료내 수소함량 제거시 (가상적인 경우)  
[그림 4] 증기/연료비 변화에 따른 생성가스 조성 변화 (asphalt).



a. 시료내 수소함량 포함한 경우(실제 경우)      b. 시료내 수소함량 제거시 (가상적인 경우)  
[그림 5] 증기/연료비 변화에 따른 생성가스 조성 변화 (petroleum coke).

#### 4. 결 론

본 연구에서는 datong탄, illinois No. 6탄, 아스팔트 및 petroleum coke를 대상 연료로 사용하여 증기 변화에 대한 가스화 성능을 수소 생성에 초점을 맞추어 살펴보았다. 또한 대상 연료에 수소가 함유된 실제적인 경우와 대상 연료에 함유된 수소가 없다고 가정한 가상의 경우에 대해 증기량 변화에 따른 가스화 성능을 비교하였다. 증기량이 증가할수록 수소와 이산화탄소는 증가하는 경향을 나타내었고, 일산화탄소는 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 특히, 증기를 주입하지 않는 경우에도 수소는 datong탄은 30%, illinois No. 6탄은 37%, asphalt는 40%, petroleum coke는 20% 생성되는 것으로 나타났다.

대상 연료에 수소 함량이 없다고 가정한 가상의 경우에는 증기/연료비가 증가함에 따라 급격히 수소가 생성된 후, 미반응 탄소가 완전히 소모되는 일정 구간 이후에서는 서서히 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 가상의 경우의 계산 결과, datong탄은 증기/연료티 0.45 까지 수소 조성이 급격히 증가하였으며, illinois No. 6탄은 0.65, 아스팔트는 0.3 그리고 petroleum coke는 0.25까지 수소 조성이 급격히 증가하였고 그 이후의 영역에서는 서서히 증가하였다.

추후 연구에서는 가스화기의 열손실을 일정하게 설정하여 가스화기 운전 온도가 변화될 때 가스화 성능에 미치는 증기에 대한 영향을 연구할 예정이며, 본 연구에서 도출한 연구 결과를 토대로 석탄 및 중잔유에 대한 가스화시 증기의 영향과 역할에 대해 좀 더 상세한 자료를 도출할 예정이다.

#### 감 사

본 연구는 산업자원부 산하 에너지자원기술개발지원센터에서 지원한 “가스화 복합 시스템 연계 실증 및 모사기술 개발” 연구의 일부로 수행되었습니다. 지원에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Wen, C.Y. and Lee, E.S.: “Coal Conversion Technology”, Addison-Wesley Publishing Company, 322 (1979).
2. 안달홍, 김종진, 김종영: 에너지공학, 4(2), 222 (1995).
3. Ploeg, J.P.G.: “Gasification Performance of the Demkolec IGCC”, Gasification 4 The Future(2000).
4. Koenders, L.O.M., Posthuma, S.A. and Zuideveld, P.L.: “The Shell Gasification Process for Conversion of Heavy Residues to Hydrogen and Power”, EPRI, Gasification Technologies Conference(1996).
5. Govind, R. and Shah, J.: AIChE Journal, 30(1), 79 (1984).