

1T/D 분류층 가스화기에서의 석탄, 석유코크스 혼합연료 가스화 특성 연구

이 재구¹⁾, 윤 상준²⁾, 최 영찬³⁾, 라 호원⁴⁾, 손 영일⁵⁾

Co-gasification Characteristics of Coal Mixed with Pet-coke in a 1T/D Entrained-Flow Gasifier

JaeGoo Lee, SangJun Yoon, YoungChan Choi, HoWon Ra, YungIl Son

Key words : Gasification(가스화), Coal(석탄), Petroleum coke(석유코크스), Burner(버너)

Abstract : 감압 증류 후 생성되는 중질유의 고도화를 위하여 코킹 공정을 거친 후 정유 부산물로 생성되는 열적으로 매우 안정하고, 높은 발열량을 갖는 반면 황, 바나듐 함량이 높은 석유코크스의 효과적인 이용을 위하여 본 연구에서는 가스화 공정을 적용하였다. 1T/D 용량의 분류층 가스화기를 이용하여 유연탄(drayton coal), 석유코크스, 또는 혼합한 경우의 가스화 성능을 알아보았으며, 각각의 경우에 대하여 비교하여 보았다. 높은 열 안정성을 갖는 석유코크스의 효과적인 가스화를 위하여 반응기 내 체류시간 및 버너 노즐 변경에 따른 가스화 성능 개선을 시도하였으며, 이때의 온도, 산소/원료 공급량 조건에 따른 생성가스 성분 및 탄소전환율, 냉가스효율 변화 특성을 알아보았다. 버너 노즐 구경 변경으로 인한 슬러리의 미립화를 통하여 향상된 탄소전환율 및 냉가스효율을 얻을 수 있었다.

1. 서 론

석유코크스는 정유공장에서 150-250℃와 250-350℃에서 상압증류에 의해 등유와 경유를 얻게 되고, 상압증류 잔유물은 감압증류설비로 공급하여 중질유분을 정제한 다음, 최종적으로 처리가 어려운 유분을 coking 공정을 거쳐 생산되어진다. 석유코크스는 높은 열량을 갖고 있으며 석탄보다 저렴하다는 장점은 갖고 있으나, 높은 황과 바나듐 함량 때문에 연료로 이용하기 위해서는 환경적으로 석탄보다 훨씬 불리한 조건을 가지고 있다. 특히 회분에 포함된 바나듐은 보일러관에서 슬래킹을 일으키며, SCR 탈질 촉매에 V2O5가 축적되면서, 산화 촉매 역할을 하여 SO2를 SO3로 산화시킨다. 형성된 SO3는 암모니아와 함께 하류 공정에서 축적됨으로 인하여 잦은 SCR 촉매 교체를 초래하게 된다. 따라서 석유코크스가 연료라는 측면에서 매력적이지 못한 측면은 있으나, 생산량이 증가하고 가격이 저렴하다는 측면 때문에 더 이상 연료로써 도외시 할 수는 없는 실정에 도달하였다.

중질원유 채굴량의 증가와 경질유 가격의 상대적인 증가에 따라 석유코크스 생산량은 점차

증가할 것으로 예상되고 있다. 미국의 경우에는 지난 10년동안 50% 이상 석유코크스 생산량이 증가하였으며, 1,000바렐 원유처리시 석유코크스 생산량이 3-5톤(70%수준)까지 증가한 것으로 나타났다. 석유코크스는 전극등의 원료로써 사용될 수 있지만 시장이 제한적이어서 대부분의 석유코크스는 연료로써 이용되어질 것으로 보여진다. 세계적으로 석유코크스 생산규모는 연간 46×10⁶톤으로 이중 미국 66.5%, 유럽17%, 아시아 9.5%, 남미4.5%, 중동/아프리카에서 2.5%차지하고 있으

- 1) 한국에너지기술연구원
E-mail : jaegoo@kier.re.kr
Tel : (042)860-3350 Fax : (042)860-3134
- 2) 한국에너지기술연구원
E-mail : yoonsj@kier.re.kr
Tel : (042)860-3305 Fax : (042)860-3134
- 3) 한국에너지기술연구원
E-mail : youngchan@kier.re.kr
Tel : (042)860-3784 Fax : (042)860-3134
- 4) 한국에너지기술연구원
E-mail : seojun@kier.re.kr
Tel : (042)860-3076 Fax : (042)860-3134
- 5) 한국에너지기술연구원
E-mail : sonyi@kier.re.kr
Tel : (042)860-3357 Fax : (042)860-3134

며, 생산량의 90%정도가 delayed coker에 의한 방법으로 생산되고 있다.¹⁾

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

가스화에 의해 생성되는 합성가스는 주요성분이 H₂, CO로써 이것은 C1화학 분야에서 중요한 구성 물질이다. 합성가스를 이용하여 우리가 제조할 수 있는 제품으로는 암모니아, 메탄올, 산업용가스등과 같은 화학물질에서부터 청정연료가스, 전력과 같은 유틸리티에 걸쳐 매우 다양하며 CO₂, 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 방식을 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 30MW 전력과 시간당 8.2톤의 공정용 스팀을 공급하는 용도로 설치하였다. 1997년부터 스페인 Puertolano에서는 300MW발전소에 석탄과 석유코크스를 각각 50%씩 혼합하여 사용하고 있다. 이후 미국에서도 Tampa, Wabashi 발전소에서도 석유코크스를 이용한 실적을 보유하고 있다. 중국은 최근 Sinopec.사에서 30만톤/년 규모의 암모니아와 3만톤/년 규모의 수소생산을 위하여 나프타 분해방식을 석유코크스와 석탄 가스화 방식으로 전환하는 것을 추진하고 있다.^{2),5)}

국내에서도 유가상승에 따라 발전이나 화학원료 생산을 위하여 석유코크스 자원의 효율적 이용을 위한 가스화 운전특성과 기술검토가 필요한 것으로 판단되었다. 따라서, 본 연구에서는 국내에서 생산된 석유코크스와 발전소에서 적용되는

석탄을 혼합 이용하는 형태로 가스화함에 있어서 운전특성, 합성가스의 제조 특성과 오염물질 거동 특성 파악을 위한 연구를 수행하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 시료

가스화 실험을 위한 시료는 석유코크스 및 국내무연탄으로 하였다. 실험시료의 분석치는 <표 1>와 같으며, 석유코크스의 경우 발열량 8,550kcal/kg, 탄소함량은 87%, 황 함량은 7.84%로 분석되었으며, 회분함량은 0.25wt.%로써, 회분 중에 포함된 중금속함량은 바나듐 26.8%, 니켈 8.1%로 분석되었다.

Table 1 실험용 연료 분석치

실험용 연료	공업분석(wt%)			
	Moist.	VM)	Ash	FC
석유코크스	7.59	10.46	0.25	81.70
Drayton탄	5.75	31.27	11.73	51.21
Kideco탄	18.23	38.99	2.28	40.49

실험용 연료	원소분석(wt%)				HHV (kcal/kg)
	C	H	N	S	
석유코크스	87.16	3.75	0.98	7.84	8,550
Drayton탄	71.93	4.94	1.57	0.61	6,435
Kideco탄	59.62	6.19	0.94	0.12	5,776

Table 2 석유코크스 회분의 성분분석

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

2.2 실험장치 및 방법

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.⁶⁾ 다만 연료변경과 종래의 경우보다 연료소비량을 증가시키기 위한 목적으로 본 연구에서는 가스화기를 700mm 연장하여 사용하였다.

가스화기는 내부직경 250mm, 길이 1,400 mm로써, 캐스터블 및 외부 shell은 운전조건 1,800℃, 25 kgf/cm²에서 사용할 수 있도록 제작되었다. 반응기 내부벽은 조선내화 제품인 알루미늄계 내화재 HACT-180(최고사용온도 1800℃)와 단열재로 INCT-140(최고 사용온도 1400℃)를 사용하였다. 가스화기의 가장 외부는 SUS-304 재질을

사용하였고, 반응기 상부와 하단부에 냉각수 coil을 설치하여 실험장치의 과열을 방지토록 하였다.

가스화 장치 상부에는 초기운전을 위한 가스 보조버너와 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. 합성가스 및 슬래그 냉각은 quencher에서 이루어지며, 여기에 공급되는 냉각수 제어는 공급량과 냉각수조의 높이를 자동적으로 제어함으로써 이루어진다. 석탄슬러리, 산소는 가스화 시스템의 안전운전을 위해 비상시에 공급이 정지될 수 있도록 safety interlock system으로 구성하였다.

석탄 및 석유코크스를 200mesh 이하로 분쇄된 시료를 계면활성제를 이용하여 물과 혼합하여 슬러리상태의 CWM(Coal Water Mixture)을 제조하였다. 제조된 슬러리 물성치는 연료인 고형물 농도를 63%~65 wt.%, 점도 400~1000cp 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 <표 4>의 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 IR분석기와 GC (HP5890)를 이용하여 생성가스 조성을 분석하였다.

Table 3 가스화장치 운전 조건

Parameters		Gasification conditions
Slurry	Coal conc.(wt.%)	63
	Viscosity(cp)@ 20°C	450 ~ 1520
	Temperature (°C)	25
	Feed rate(kg/hr)	50 ~ 90
Oxygen Feed rate(Nm ³ /hr)		20 ~ 50
Gas temperature (°C)		Max. 1,550
Reactor pressure(atm)		1 ~ 5

3. 실험결과

Kideco탄, Drayton탄과 석유코크스의 세 종류에 대한 혼합비와 슬러리농도에 대한 전처리 특

성을 파악하기 위하여 슬러리 점도와 안정성을 파악하였다. 계면활성제와 슬러리 농도에 따른 점도는 회전식 점도계(Brookfield사, LDVD-II)를 사용하였다. 시료를 500ml 비이커에 400ml로 일정한 양을 채운 후 벽면과 바닥에 의한 전단력이 동일하게 작용하도록 spindle 높이를 조절하여 점도를 측정하였다. 슬러리 조제용 비이커는 일정한 온도유지를 위하여 외부에 항온조를 사용하여 가열하였으며, 정확한 무게비 측정을 위하여 0.01g의 정밀도를 갖는 저울을 사용하였다. [그림 1]는 본 실험에서 사용한 시료의 혼합비 및 농도, 계면활성제에 따른 점도측정치를 보여주고 있다. 일반적으로 각 시료의 경우 65 wt% 이상에서 슬러리 점도가 급격하게 증가하는 것으로 나타났다. 계면활성제(CWM1002) 농도는 0.6wt.%에서 최적 농도를 보였다.

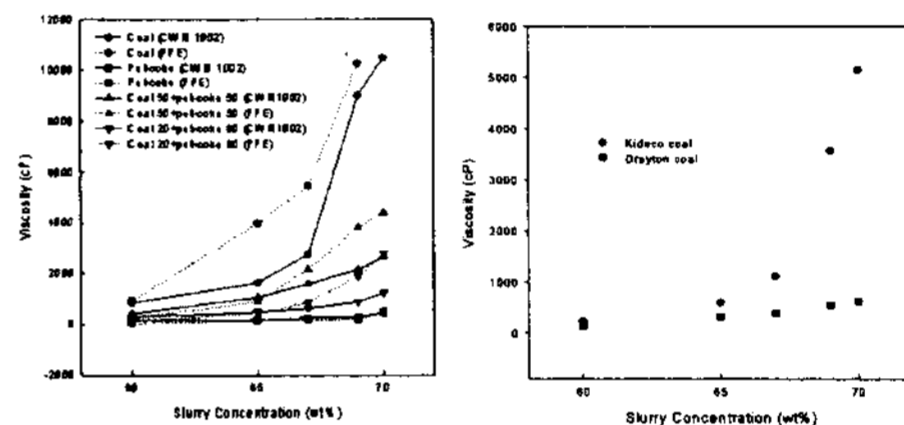


Fig. 1 슬러리 농도에 따른 점도특성

Kideco탄과 Drayton탄에 대한 가스화 결과는 [그림 2]에 나타내었으며, 가스화 온도는 O₂/coal 무게비를 0.7~1.3 범위에서 운전할 때 1200~1400 °C 범위로 유지되었으며, 합성가스 발열량은 1700kcal/Nm³ 수준을 보였다. O₂/fuel 비율에 따른 합성가스 조성은 산소량 증가에 따라 CO₂ 조성은 증가하였으며, H₂, CO 조성은 감소하였고, CH₄ 조성은 매우 적은 농도를 보였다. 본 실험에서 냉가스효율은 55%, 탄소전환율은 95% 수준으로 나타났다. Drayton탄의 경우 합성가스 조성은 H₂ 20~30%, CO 20~38%, CO₂ 20~35% 정도였으며, 이때의 합성가스 발열량은 1,700~1,900 Nm³/h 수준으로 나타났다.

동일한 운전조건하에서 석유코크스 가스화후 생성된 합성가스조성은 H₂ 20~25%, CO 28~33%, CO₂ 38~42% 정도였으며, 발열량은 1,500 ~ 1,600 kcal/Nm³ 수준으로 나타났다. 대체로 석탄가스화와 유사한 경향을 보였는데, 적정한 운전조건으로 O₂/fuel ratio가 석탄보다 높은 1.1~1.2 부근으로 나타났으며, 이때 냉가스효율 40%, 탄소전환율 92% 수준을 보였다. 가스화 성능이 낮은 요인으로는 석유코크스가 석탄보다 반응성이 낮음으로 인하여 산소소모량이 증가되고, 냉가스효율이 낮아지는 것으로 보여진다.

석유코크스와 Drayton탄을 1:1로 혼합한 가스

화 실험결과, 생성가스 조성은 H₂ 20~26%, CO 30~35%, CO₂ 35~40%로 나타났으며, 발열량은 1,600~1,700 kcal/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, 냉가스 효율은 석탄의 경우보다 낮은 수준의 결과를 보였다. 이는 반응성이 낮은 석유코크스의 경우 분무성능 향상을 위해 버너 노즐부위에 대한 미립화 설계 보완이 필요한 것으로 파악되었다.

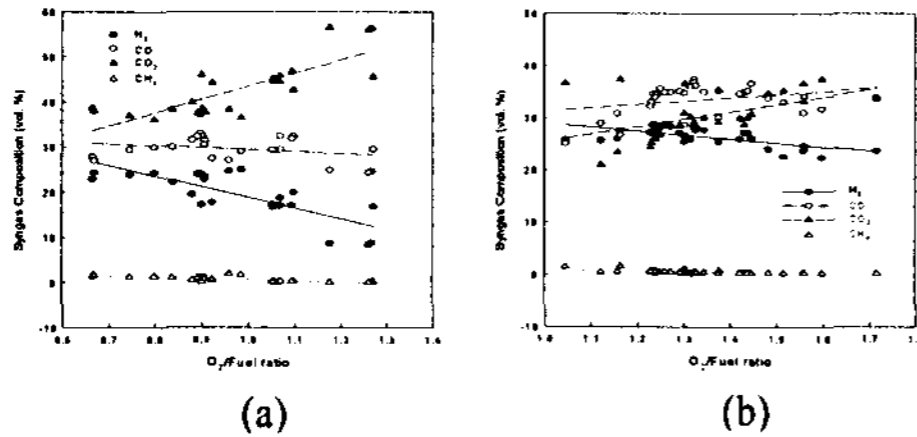


Fig. 2 석탄가스화 운전결과 합성가스 조성 ((a) Kideco탄, (b) Drayton탄)

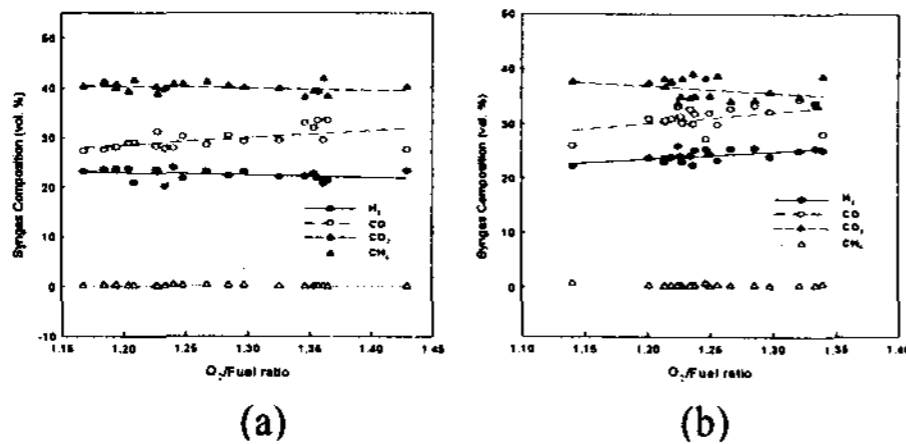


Fig. 3 가스화 운전결과 합성가스 조성 ((a) 석유코크스, (b) Drayton탄 + 석유코크스)

4. 결론

석유코크스 가스화 상용 플랜트의 경우 제조된 합성가스 주요성분의 조성은 CO₂ 15~17%, CO 30~50%, H₂ 25~35%, CH₄ 1% 미만이며, 발열량은 2,250~2,380 kcal/Nm³로 분석되었다. 본 연구에서는 KIER 석탄가스화용 장치를 이용한 석유코크스 가스화 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 연료전처리를 위한 석유코크스 물성은 석탄과 유사한 특성을 보이고 있어서, 동일한 계면활성제를 사용하여 63wt.% 수준으로 조제하였다.
2. 외부혼합식 버너를 이용하여 슬러리 분무 특성을 실험한 결과 미립화 정도는 산소압력과 충돌각이 증가함에 따라 증가하였으나 슬러리 유량이 상대적으로 너무 증가하게 되면 미립화 특

성이 불량해지는 특성을 보였다.

3. Kideco탄 가스화의 경우 합성가스 발열량은 1,700~1,900 Nm³/h 수준이며, 냉가스효율 55%, 탄소전환율 95% 정도로 나타났다. 석유코크스는 반응성이 낮음으로 인하여 석탄보다 산소 소모량이 많이 소요되었고, 냉가스 효율은 40% 수준의 결과를 보였다.

4. 석유코크스와 Drayton탄을 1:1로 혼합한 가스화 실험결과, 생성가스 발열량은 1,600~1,700 kcal/Nm³ 수준을 보였다. 가스화 성능면에서 전환율은 산소량 증가에 따라 92%이상까지 도달할 수 있었지만, 냉가스 효율은 석탄보다 낮은 수준의 결과를 보였다. 이는 반응성이 낮은 석유코크스의 경우 가스화 성능 향상을 위해 버너 노즐부위에 대한 미립화 설계 보완이 필요한 것으로 파악되었다.

후기

본 연구는 에너지관리공단 에너지자원기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] Refining Process Services Inc., "Delayed Coking Process Technology", Houston, Texas, Sept. 27-29 2005
- [2] Robert M. Jones and Noeman Z. Shilling, "IGCC Gas Turbines for Refinery Applications", GE Power Systems, GER-4219, 2005
- [3] Phil Amick, "Gasification of Petcoke Using the E-Gas technology at Wabash River", 2000GTC Conference, 2000
- [4] Tampa Electric Co., "Biomass Test Burn Report - Pork Power Station Unit 1", April 2002
- [5] 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
- [6] Choi Y.C. et al, "Experimental Studies of 1T/D Coal Slurry Type Oxygen Blown, Entrained Flow Gasifier", KJChE, 18(4), 2001