

## 주요 운전 변수에 따른 중잔유 가스화의 성능 예측

이승종 · 윤용승

고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터 및 아주대학교 시스템공학과

### Gasification Performance of a Heavy Residual Oil with Changes in Key Operating Variables

Seung-Jong Lee and Yongseung Yun

Institute for Advanced Engineering and Dept. of Systems Engineering, Ajou University

#### 요 약

발전 연료로서의 활용 가치가 높은 중잔유의 효과적인 활용을 위해 중잔유의 가스화 성능에 영향을 주는 주요 변수들인 산소 공급비, 증기 공급비 및 가스화기 온도를 변화시키면서 중잔유 가스화에 미치는 영향을 파악하였으며 가스화 성능을 예측하였다. 산소량은 0.5~2.0의 산소/연료비 범위에서 변화시켰고 증기량은 0.1~2.0의 증기/연료비에서 변화시켰으며 가스화기 온도는 600~2000°C의 범위에서 변화시켰다. 대상 연료는 국내산 아스팔트이며 산소-증기, 산소-온도 및 증기-온도의 조합으로 동시 변화시킬 때의 가스화에 미치는 영향을 살펴보았다. 산소량이 증가할수록 CO와 H<sub>2</sub> 생성량은 증가한 후 감소하는 경향을 나타내었으며 증기량이 증가할수록 H<sub>2</sub> 생성량은 서서히 증가하였고 CO 생성량은 서서히 증가 후 감소하였다. 또한 온도가 증가할수록 H<sub>2</sub> 생성량은 1300°C 부근까지 증가한 후 1300°C 이상에서는 서서히 감소하였으며, CO 생성량은 증가하는 경향을 나타내었다. 국내산 아스팔트의 경우 산소/연료비 0.92~1.01, 증기/연료비 0.18~0.49 및 가스화기 온도 1250~1320°C의 영역에서 가스화 성능이 가장 좋은 것으로 나타났다.

**Abstract** — As a way to use heavy residual oils as fuel in power plants, the effect of key variables such as oxygen supply ratio, steam supply ratio and the gasifier temperature were evaluated and the gasification performance of a heavy residual oil was predicted. The employed variation ranges of O<sub>2</sub>/fuel mass ratio, H<sub>2</sub>O/fuel mass ratio and gasifier temperature were 0.5~2.0, 0.1~2.0 and 600~2000°C, respectively. The feedstock chosen was an indigenous asphalt from one Korean refinery and the simulation was performed by changing the combination of each key variable. As the oxygen feed increased, the production amount of CO and H<sub>2</sub> decreased. As the steam feed increased, H<sub>2</sub> amount decreased slowly and CO amount increased first and then decreased slowly after the optimal point. As the temperature raised, H<sub>2</sub> amount increased till 1300°C and then decreased slowly while CO amount increased. The optimum ranges of the indigenous asphalt gasification were turned out to be 0.92~1.01 of O<sub>2</sub>/fuel mass ratio, 0.18~0.49 of steam/fuel mass ratio and 1250~1320°C of the gasifier temperature.

#### 1. 서 론

가스화 복합발전 시스템(Integrated Gasification Combined Cycle, 이하 IGCC)은 연료를 가스화시켜 가연성 가스를 생성하는 가스화공정, 생성가스(raw gas)의 불순물(주로 산성가스)을 정제하는 가스정제공정, 정제된 연료가스(fuel gas)를 1차 발전에 이용하는 가스터빈공정과 이곳에서 배출되는 폐열을 이용하여 2차로 발전시키

는 증기터빈공정으로 구성된 복합적 개념의 발전 시스템이다. 이들 공정 외에도 산소를 산화제로 이용하는 공정일 경우에는 공기분리공정(ASU : Air Separation Unit)이 추가된다. IGCC 시스템에 대한 간략한 계통도를 Fig. 1에 나타내었다.

가스화 반응의 연소 반응에 대비한 가장 큰 장점 중 하나는 시료내 유황 성분이 연소 반응에서는 공해 물질인 SO<sub>x</sub>로 발생되거나 가스화 반응에서는 유황으로 회수

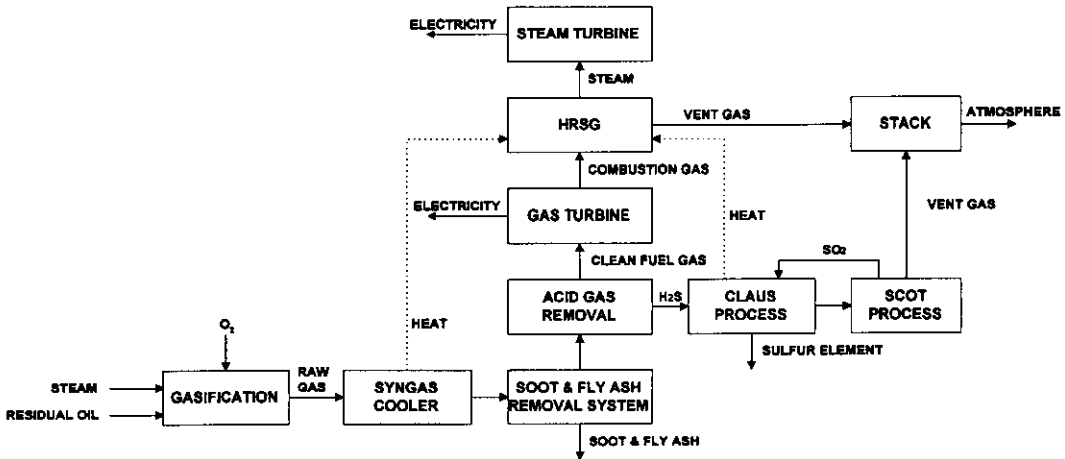


Fig. 1. Simplified block diagram of the IGCC process.

가 가능한 H<sub>2</sub>S의 형태로 생성된다는 점이다. 따라서, IGCC 공정 적용시의 장점 중 하나로는 시료내 유황 성분이 높으면 높을수록 타 공정에 비해 유황 성분을 제거시키는 환경 설비의 비용이 월등히 적게 되는 점이 있고, 중잔유를 발전 연료로서 IGCC 방식에 적용하게 되면 환경적인 측면과 경제적인 측면에서 매우 유리한 장점을 가질 수 있다.

이와 같이 IGCC 시스템은 전세계적으로 부각되고 있는 전력에너지의 안정적 공급과 환경오염 물질 감소라는 요구 조건을 충족시키면서 그에 따른 기술 파급효과가 매우 큰 발전 방식이며 이와 더불어 설치비, 운영비 측면에서도 기타 발전 방식에 비해 뒤지지 않는 장점을 가진다. 이러한 이유로 IGCC 시스템은 2000년대에는 전 세계 발전시장에서 매우 중요한 역할을 할 것으로 예견되어지며, 유럽, 미국, 일본 등의 기술 선진국들은 이미 100~500 MW 급의 대용량 가스화 복합발전 시스템 개발을 통해 미래 시장의 개척을 위해 많은 노력들을 기울이고 있다.

아직 국내에는 IGCC 상용화 플랜트가 도입되지 않았는데 한국전력에서 2007년 완공 예정으로 청정 석탄 발전 플랜트의 도입을 검토 중이며, 국내 정유사에서도 중잔유의 효율적인 이용을 위해 습식 가스화 설비의 IGCC 플랜트의 도입을 검토 중에 있는데 국내 정유 공장의 환경에 맞는 상용급 IGCC 플랜트 설치를 위한 국내 정유사의 조사 결과가 최근에 보고되기도 하였다<sup>[1]</sup>. 현재 국내에서 IGCC 시스템의 상업화를 위한 기초 및 응용 연구/개발에 관심이 집중되고 있으며, 2000년대 석탄가스화 복합발전 시장에서 우리 나라가 기술 선진국들과 경쟁하기 위해서 IGCC 시스템에 대한 요소 기술 및 시스템 종합 기술에 대한 연구가 진행되고 있다.

중잔유(heavy residual oil)는 원유 정제 후 남은 원유의 잔여물로서, 세계적으로 정제 공정(즉, SO<sub>x</sub> 및 NO<sub>x</sub> 방출량과 정제물의 질에 대한 환경 규제가 계속 강화되고 있는 추세에 비추어 다른 유류나 석탄에 비해 유황과 중금속(특히 바나듐)을 많이 포함하고 있는 중잔유를 환경적합적으로 활용하는 문제는 시급히 해결되어야 하는 과제가 되고 있다. 정유 공장에서 원유로부터 오일을 추출한 후 원유 내의 유황 성분과 중금속 성분은 결국 최종 잔유에 모이게 되는데 현재 잔유는 아스팔트 등으로 대량 소모되고 있으나 아스팔트의 가격이 떨어질 경우는 아스팔트 내의 80~85%에 이르는 탄소 성분과 10% 내외의 수소 성분을 연료로서 사용하여 화학 시료인 CO와 H<sub>2</sub>를 만드는 것이 유리할 수 있으며 270~700 ppm 정도로 특히 많은 양이 포함된 바나듐이 함유된 중잔유 중금속 성분들을 용융 슬래 형태로 배출함으로써 환경오염의 염려없이 제거도 가능하다. 또한, 전세계적으로 값싼 고유황 원유를 사용하는 것이 점차 경제적으로 되는 추세<sup>[2]</sup>를 고려할 때, 유황을 공해가스로 방출시키는 것이 아니라 재활용할 수 있는 유황이나 황산으로 회수하는 IGCC 방식은 환경적인 측면에서만 보더라도 조만간 국내에서도 실용화될 것으로 예상된다.

이때까지의 중잔유의 가스화 목적은 소규모로 CO와 H<sub>2</sub>의 가연성 가스를 생성하여 주로 암모니아나 메탄올을 생성하는데 있어 왔으나, 최근의 예를 보면 대용량으로 전력 생산과 수소 제조에 중점을 두고 가스화 공정의 활용을 목적으로 실용화 플랜트에 대한 건설 및 운전이 이태리와 미국, 일본, 싱가포르 등지에서 진행 중에 있다<sup>[3][4]</sup>. Table 1에는 중잔유 및 오리멸전의 가스화 특성에 대한 자료를 요약하였다.

정유 공장에서 수소는 수소첨가분해(hydrocracking)나

Table 1. Fuel characteristics and gasification performance of texaco gasifier.

Fuel type	Natural gas	9.6° API fuel oil	4.3° API vac resid	0.7 API visbroken tar	0° API asphalt	Orimulsion™
Ultimate analysis, wt%						
Carbon	73.40	87.20	83.80	85.45	84.60	60.56
Hydrogen	22.76	9.90	9.65	9.50	8.91	10.68
Nitrogen	3.08	0.70	0.31	0.80	0.68	0.47
Sulfur	-	1.40	6.20	4.20	4.90	2.71
Oxygen	0.76	0.80	-	-	0.78	25.50
Ash	-	-	0.04	0.05	0.13	0.08
C/H Ratio, kg/kg	3.22	8.82	8.68	9.00	9.50	5.67
HHV, kcal/kg	12572	10111	9628	9665	9499	7036
Flow rate						
Hydrocarbon, kg	276.8	331	353	347	356	491
Steam, kg	-	168	108	141	181	-
Oxygen, Nm <sup>3</sup>	248	243	256	258	268	283
kg	354.3	347.1	365.7	368.6	382.9	404.3
Carbon, kg	-	*	*	*	*	3
Steam/HC, kg/kg	-	0.51	0.31	0.41	0.51	-
Oxygen/HC, kg/kg	1.28	1.05	1.04	1.06	1.08	0.82
Gas composition, mol%						
Carbon monoxide	35.0	48.6	51.7	50.4	49.4	47.5
Hydrogen	61.1	45.5	43.1	43.4	42.3	43.9
Carbon dioxide	2.6	5.1	3.2	4.6	6.5	6.9
Methane	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5
Nitrogen + Argon	1.0	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3
Hydrogen sulfide	-	0.3	1.5	1.0	1.2	0.9
Carbonyl sulfide	-	-	0.1	0.1	0.1	0.1
Cold gas efficiency (%HHV of (H <sub>2</sub> + CO)/HHV of Feed)						
	83.8	85.2	84.5	84.8	82.2	80.1
H <sub>2</sub> /CO ratio, mol/mol						
	1.75	0.94	0.83	0.86	0.86	0.92

Note : \* Recycled to extinction.  
HC Hydrocarbon.

수소첨가탈황(hydrodesulfurization) 공정에 다량 소요되므로 이에 필요한 수소를 중간유로부터 공급하는 방안은 중간유 및 수소의 가격과 전력가격에 따라 경제성이 크게 향상될 수도 있다. 특히 국내 정유사에서 일반화된 중경유를 고급화된 휘발유 등으로 개발하기 위해서는 특히 많은 수소가 요구되고 있는 실정이다. 그리고, 최근의 유럽, 미국 및 일본의 동향으로 보아 정유 공장에서 발생하는 중간유를 가스화 공정을 통하여 환경적합적으로 이용하는 방안은 국내에서도 조만간 가시화될 것으로 예상된다. 정유공장 입장에서는 이와 같은 IGCC 발전 방안을 도입함으로써, 원유 중 유황 성분의 활용처를 확보하고 고유황유 대신 저유황유를 더 생산할 수 있게 되면서 고유황 함유 원유도 원활히 사용이 가능케 되는 잇점들이 있게 된다.

본 연구에서는 ASPEN(Advanced System for Process ENgineering) 공정해석 프로그램을 사용하여 발전 연료

로서의 활용 가치가 높은 중간유의 효과적인 활용을 위해 중간유의 가스화 성능에 영향을 주는 주요 변수들을 변화시키면서 중간유 가스화에 미치는 영향을 파악하였으며 가스화 성능을 예측하였다.

## 2. 시스템 구성 및 전산 해석 방법

가스화기는 운전 형태에 따라 고정층, 유동층 및 분류층으로 분류되는데 이중 대용량화에 적합한 가스화기는 분류층 가스화기이다. 분류층 가스화기는 고체 연료를 미분화하여 슬러리 형태나 건조상태에서 가스화기 내부로 공급하는 방식으로 공급 방법에 따라 다시 건식공급법과 습식공급법으로 분류된다. 건식공급 방식의 경우, 미분화된 연료가 질소에 의한 공압 수송으로 가스화기에 공급되고 산화제 및 증기와 섞여 가스화 반응이 일어나는 방식이다. 습식공급 방식은 미분화된 연료를 슬

Table 2. Key gasification reactions.

$C + O_2 \rightarrow CO_2$	
$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$	
$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$	
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	: water gas shift reaction
$CO + 3 H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	: methanation
$COS + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2S$	
$S + H_2 \rightarrow H_2S$	
$N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$	

러리 형태로 유동화하여 펌핑에 의해 가스화기로 공급한다. 고체 연료뿐만 아니라 중잔유, 오리털전 등 유동성을 가지는 연료들은 유동화된 연료를 가스화기로 주입시키는 습식공급 방식에 의하여 가스화기에 주입되고 있다.

가스화기에서의 가스화공정을 살펴보면, 열분해 반응, 가스화 반응 및 수성 가스 전환 반응(water gas shift reaction) 등 여러 단계가 복합적으로 진행된다. 가스화 반응의 자세한 화학적 열역학적 반응은 매우 복잡하기 때문에 중요한 반응을 살펴보면 Table 2<sup>5)</sup>와 같다.

Table 2에 나타낸 가스화 반응들은 전산 해석시 사용한 특정 반응들이 아니라 가스화 반응의 설명을 위해 주요 가스화 반응들을 나타낸 것이다. 기본적으로 가스화 반응 모델의 해석시에는 평형상태 방정식으로 해석하기 때문에 필요한 수 만큼의 반응물들과 생성물들을 포함한 가스화 반응 모델들을 고려하게 되지만, 한 화학종이 2개 이상의 반응식에 포함될 경우는 특정 반응 모델에 따라 해석 결과가 판이하게 달라지지는 않는다. 오히려 개별 반응 모델보다는 가스화 결과로 생성되는 생성물들이 가스화 반응에 대한 전산해석에 더 큰 영향을 주게 된다. 일례로, 가스화 모델의 전산 해석시 석탄을 가스화 하여 CO, H<sub>2</sub> 및 CH<sub>4</sub>만 생성된다고 가정하면 평형 반응 해석에 필요한 수 만큼의 CO, H<sub>2</sub> 및 CH<sub>4</sub>만 생성될 수 있는 반응들을 고려하여 해석하게 되고, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> 및 H<sub>2</sub>S 등의 생성물들을 고려하게 되면, 이들 화학종에 대해서 생성할 수 있는 반응들을 고려하여 해석하게 되는 것이다. 즉, ASPEN을 사용한 열역학 평형의 계산에서 사용자가 반응 생성물만을 정확히 지정하여 주면, 사용자가 설정하는 반응식에 일부

Table 3. Ultimate analysis of the asphalt.

Ultimate analysis (wt%)	Asphalt
Carbon	83.04
Hydrogen	9.77
Nitrogen	0.68
Sulfur	6.27
Oxygen	0.04
Ash	0.20

차이가 있더라도 생성물의 조성에는 큰 차이가 없는 결과를 보인다.

본 연구에서 대상으로 한 중잔유는 국내 정유사의 아스팔트이며 대상 중잔유에 대한 원소 분석 자료는 Table 3에 나타나 있다. 여기서 공업 분석치는 석탄 분석 방법으로 분석한 결과 수분 0.01%, 휘발분 79.71%, 회분 0.2%, 고정 탄소는 20.08%였다.

그리고 대상 연료의 가스화기 주입량을 5010톤/일로 하였는데, 이는 발전 용량이 500 MW이고 이에 상응하는 용량의 H<sub>2</sub>와 증기를 추출하여 사용하는 규모로, 주로 정유 공장에 적용되는 IGCC 플랜트를 가상의 대상 모델로 하여 전산 해석을 하였다.

석탄을 사용하는 IGCC 플랜트의 경우에는 석탄내 함유된 회분의 함유량이 탄종에 따라 다르지만 일반적으로 국내에서 발전용으로 사용되는 수입 유연탄의 경우 5~10% 정도로 많으므로, 이들 회분을 처리하기 위해서 회용점 온도보다 높은 온도(1400~1500°C)에서 가스화기를 운전하거나 flux를 첨가시켜 회용점 온도를 낮추어 운전하고 있다. 반면에 중잔유를 발전 연료로 사용할 때에는 시료내 회분의 함량이 Table 3에서 보듯이 많지 않으므로 일반적으로 가스화기의 운전 온도를 회용점 온도에 기준하지 않고 석탄의 경우보다 낮은 1250~1400°C의 범위에서 가스화기를 운전하고 있다<sup>6)</sup>.

전산 해석시 사용한 가스화기 모델은 열분해 반응 영역, 가스화 반응 영역과 soot 및 비산재 생성 영역으로 구성되어 있으며 그 계통도를 Fig. 2에 나타내었다.

전산 해석 결과에 대한 적절성을 검토하기 위하여 발표된 실증 시험치가 있는 visbreaker residue에 대해 가스화 반응에 대한 전산 해석을 수행하였으며<sup>7)</sup>, 실증 결과와 전산 해석 결과 중 가스화기 출구의 가스(raw gas) 농도를 Fig. 3에 비교하였다. 이 결과를 보면 모사 프로

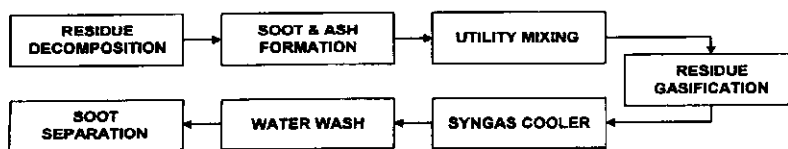


Fig. 2. Block diagram of gasification in the ASPEN simulation.

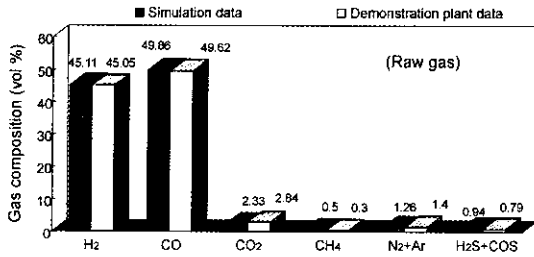


Fig. 3. Comparison of raw gas compositions between simulated and actual data for visbreaker residue.

그래프에 의해 계산된 생성가스 조성 결과와 실증시험 결과가 잘 일치하고 있음을 볼 수 있다. 생성가스의 주성분인 CO와 H<sub>2</sub>의 경우를 보면 실증 결과와 모사 결과의 차이가 0.5% 미만으로 모사 프로그램이 적절함을 알 수 있다. 해석 결과의 타당성을 바탕으로 아스팔트에 대한 해석을 수행하였다.

중잔유 가스화에 영향을 주는 주요 변수로는 가스화기 운전 온도 및 압력, 산소 및 증기 주입량 등 여러 가지 물리·화학적 인자들이 있다. 그 중에서도 산소와 가스화기 운전 온도가 가스화에 영향을 주는 가장 주된 인자이며, 이러한 인자들의 변화에 따라 생성가스의 조성 및 냉가스 효율은 매우 민감한 반응을 나타내고 있다. 본 연구에서는 산소, 증기 및 가스화기 운전 온도의 변화에 따른 중잔유 가스화에 미치는 영향을 살펴보았으며 이들 인자들의 변화 범위는 Table 4에 나타내었다.

실증 또는 실험용 플랜트에서 중잔유의 가스화 조건은 일반적으로 산소(95% 순도)/중잔유 질량비(이하, 산소/연료비)가 1.0~1.1의 범위<sup>18)</sup>이고 증기/중잔유 질량비(이하, 증기/연료비)는 0.3~0.5의 범위이다. 따라서 본 연구에서는 산소/연료비가 0.5 이하일 경우에는 증기가 다량 첨가되기 때문에, 가스화기의 온도가 낮고 탄화수소의 전환율도 상당히 떨어질 것이므로 가스화 반응 자체의 진행을 위해서 0.5 이상을 변화 범위로 하였으며, 2.0 이상일 경우에는 산소가 과량 주입되기 때문에 가스화 반응보다는 연소 반응에 가까운 결과를 보일 것이므로 산소/연료비 변화 범위 0.5~2.0을 초기 조건으로 설정하였다. 증기/연료비의 경우에는 대상 시료에 따라 그 값이 달라질 것으로 예상되지만, 증기가 최소로 소용되는 범위를 0.1로 하였고 증기가 과량 첨가된 경우에 가스화 반응에 대한 영향을 살펴보기 위해 2.0까지 범위를 확대하여 전산해석을 하였다. 또한 시료에 따라 차이가 있지만 vacuum residue의 thermal cracking 온도가 390~450°C이며<sup>19)</sup>, 석탄과는 차이가 있지만 미분탄의 cloud ignition이 400~800°C인 점<sup>18)</sup>을 고려하여, 실제 플랜트 운전시 가스화 반응의 진행을 위해서는 최소한 600°C 이

Table 4. Study range of key variables.

Variables	Range
O <sub>2</sub> /Fuel (mass ratio)	0.5~2.0
Steam/Fuel (mass ratio)	0.1~2.0
Temperature (°C)	600~2000

상에서 운전되어야 할 것으로 판단되어, 본 연구에서는 가스화기의 최소 설정 온도를 600°C로 하였으며 1800°C 이상에서의 가스화기 운전은 현실적으로 어렵지만 국부적으로 온도가 상승할 경우를 예상하여 최대 온도를 2000°C로 설정하였다. 해석 방법은 산소-증기, 산소-운전 온도 및 증기-운전 온도의 조합으로, 이 조합의 인자들을 동시 변화시켰으며, 산소-증기 조합의 경우 가스화기의 열손실(heat loss)이 없는 것으로 일정하게 설정하여 전산 해석을 하였고, 산소-온도 및 증기-온도 조합의 경우에는 운전 온도가 변수이므로 heat loss는 종속적으로 변화하도록 하여, 변화되는 운전 온도에 따른 영향을 파악하였다. 본 연구에서는 각각의 조합에 대한 인자들의 동시 변화에 따른 생성가스(주로 수소, 일산화탄소 및 메탄)의 조성, 유량 및 발열량(heating value) 등에 미치는 영향과 냉가스 효율(cold gas efficiency) 및 가스화기 운전 온도(또는 열손실에 미치는 영향을 분석하였다.

### 3. 결과 및 분석

먼저 산소 및 증기의 유량을 동시에 변화시킬 때 H<sub>2</sub> 생성에 주는 영향을 Fig. 4에 나타내었다. 산소/연료비 0.5~1.0에서의 H<sub>2</sub>의 조성은 높으나 생성량은 작은 것으로 나타났다. 이렇게 생성가스 중의 조성비는 높으나 발생량은 작은 것은 탄화수소(hydrocarbon)의 가스화 반응이 충분히 진행되지 않고 탄화수소 중 탄소에 비해 수소가 먼저 가스화 반응이 진행되었기 때문이다. 산소량이 증가할수록 미반응 탄화수소의 가스화 반응이 진행되어 H<sub>2</sub>의 생성량이 증가하여 산소/연료비 1.0~1.2 사이에서 최대치를 나타내었다. 산소/연료비 1.2~2.0에서는 가스화 반응보다는 연소 반응이 진행되어 H<sub>2</sub>의 생성량이 서서히 감소하는 것을 알 수 있다. 증기에 대한 영향을 살펴보면, 전반적으로 증기/연료비가 증가할수록 H<sub>2</sub>는 서서히 증가하는 것으로 나타났는데, 이는 수성 가스 전환 반응과 화스팀 반응들의 복합적인 영향 때문이다<sup>18)</sup>. 참고로 전식 가스화기에서는 반응성이 좋은 아역청탄과 일부 역청탄을 사용하는 경우 증기를 공급하지 않고 있으며<sup>12)</sup>, 증기를 공급하는 역청탄의 경우에도 증기/석탄 질량비(이하, 증기/연료비) 0.05~0.15이다. 또한 역청탄의 경우, 증기 공급에 따른 수소 증가율은 증기/연료비

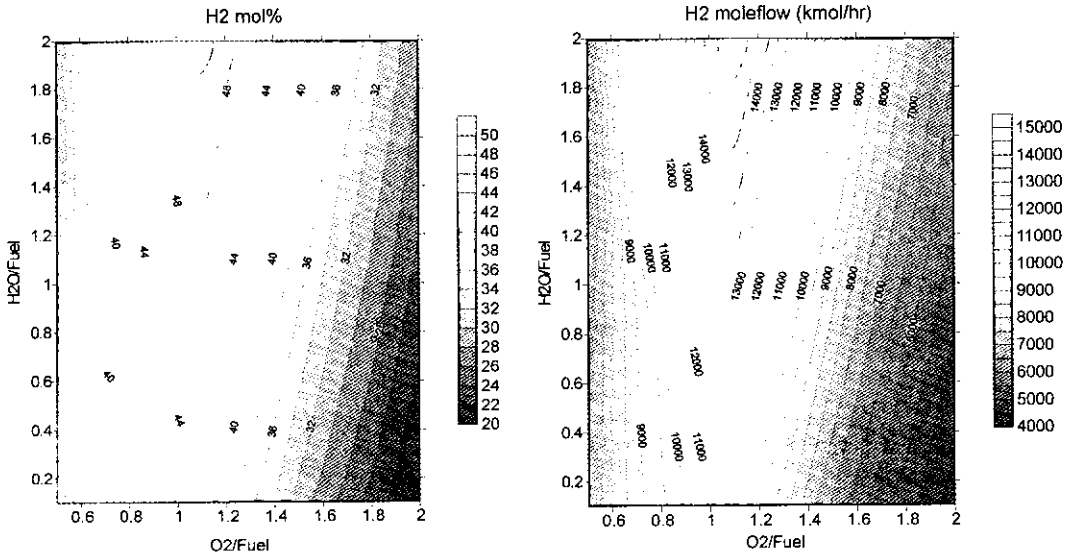


Fig. 4. Changes of H<sub>2</sub> mole % and mole flow with O<sub>2</sub>/asphalt & steam/asphalt mass ratio.

가 0.2~0.4인 경우에 수소 증가율이 최대 6% 정도 증가하는 것으로 예측되었으며<sup>[11]</sup>, 본 연구에서의 증진유에 대한 결과는 같은 증기 공급비 영역에서 4% 증가하는 것으로 나타났다. 석탄의 경우가 증진유에 비해 증기공급에 따른 발생 수소량이 더 민감한 결과를 보여주는데, 이는 석탄과 증진유에 함유된 수소함량의 차이에 기인하는 것으로 보인다.

산소 및 증기량 변화에 따른 CO 생성에 주는 영향

을 Fig. 5에 나타내었다. 산소/연료비 0.5~1.0에서는 산소량이 증가할수록 가스화 반응이 진행되어 CO 발생량이 급격히 증가하였으며, 1.0~1.2 사이에서 최대치를 나타낸 후, 1.2~2.0에서 서서히 감소하였다. 생성가스 중 CO의 조성을 살펴보면, 1.5~1.9 사이에서 최대치를 나타내고 있는데, 이러한 원인은 산소량이 증가할수록 연소 반응이 진행되어 CO의 발생량은 감소하지만, CO의 연소 반응뿐만 아니라 H<sub>2</sub>의 연소 반응도 진행되어 수분

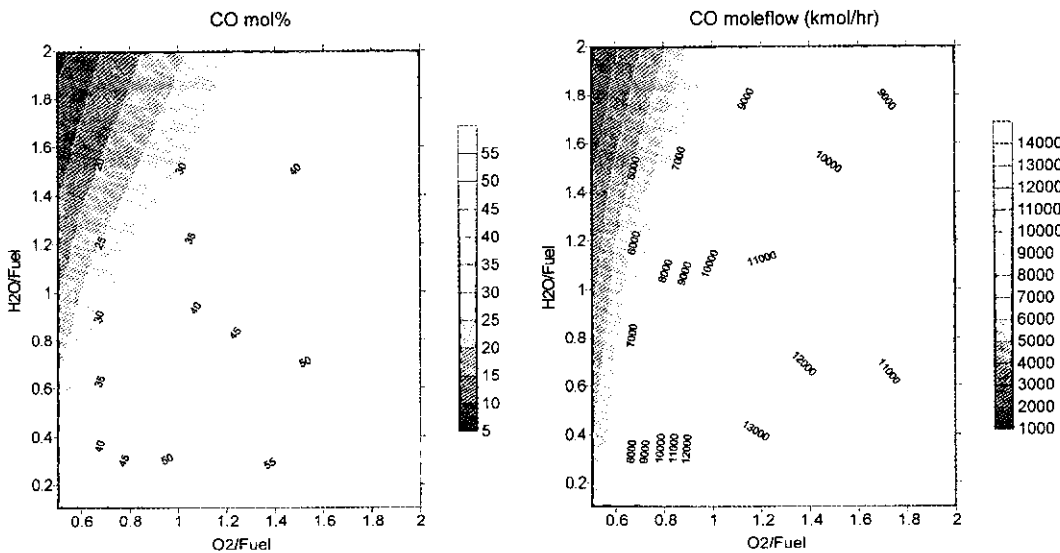


Fig. 5. Changes of CO mole % and mole flow with O<sub>2</sub>/asphalt & steam/asphalt mass ratio.

이 생성되지만, 본 연구에서는 수분 함량을 포함하지 않는 건조(dry) 상태로 생성가스의 조성을 계산하였기 때문에 연소 반응으로 생성된 수분이 전부 생략되어 오히려 CO의 조성은 증가하는 형태로 나타난 것이다. CO 보다는 H<sub>2</sub>의 연소 반응이 더 빨리 일어나므로, 산소/연료비 1.2 이상에서 H<sub>2</sub> 생성량은 급격히 감소한 반면, CO 생성량은 상대적으로 서서히 감소하는 것으로 나타났다. 산소/연료비 1.9 이상에서는 연소 반응으로 인해 CO의 조성이 서서히 낮아지는 것으로 나타났다. 증기에 대한

영향을 살펴보면, 증기/연료비가 증가할수록 CO의 생성량은 감소하였는데 이는 H<sub>2</sub>와 마찬가지로 수성 가스 전환 반응의 영향 때문이다.

본 연구에서 생성가스의 조성을 건조 상태로 계산한 이유는 실제 플랜트에서 가스 조성 측정시에 건조 상태로 측정하기 때문에 실제 조건과 같은 상태에서의 생성 가스 조성을 예측하기 위해 건조 상태로 생성가스의 조성을 계산하였다. 가스화기에서 나오는 생성가스의 실제 조성은 습한(wet) 상태로 나오기 때문에 실제 가스화기

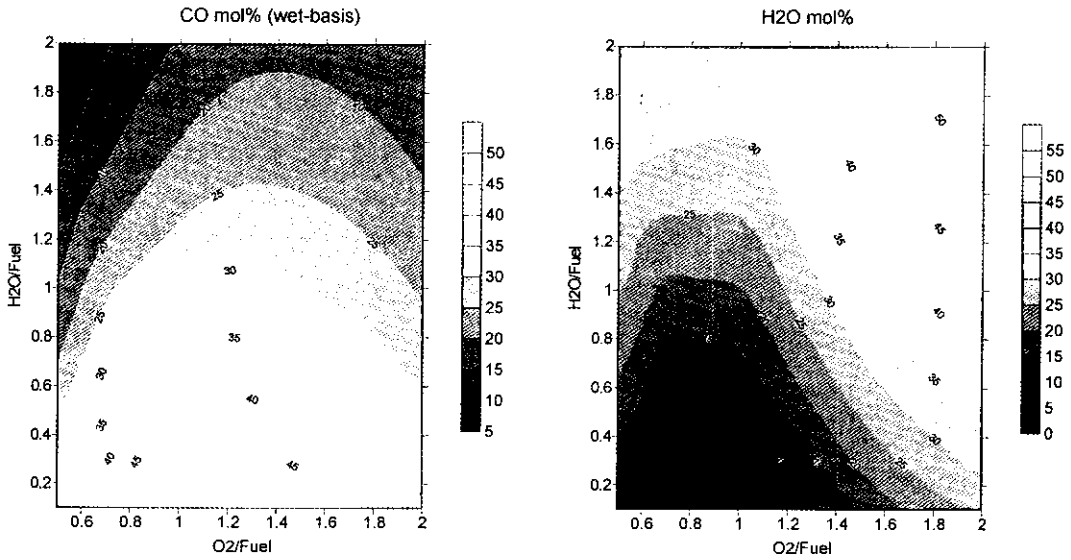


Fig. 6. Changes of CO mole % (wet) and H<sub>2</sub>O mole flow with O<sub>2</sub>/asphalt & steam/asphalt mass ratio.

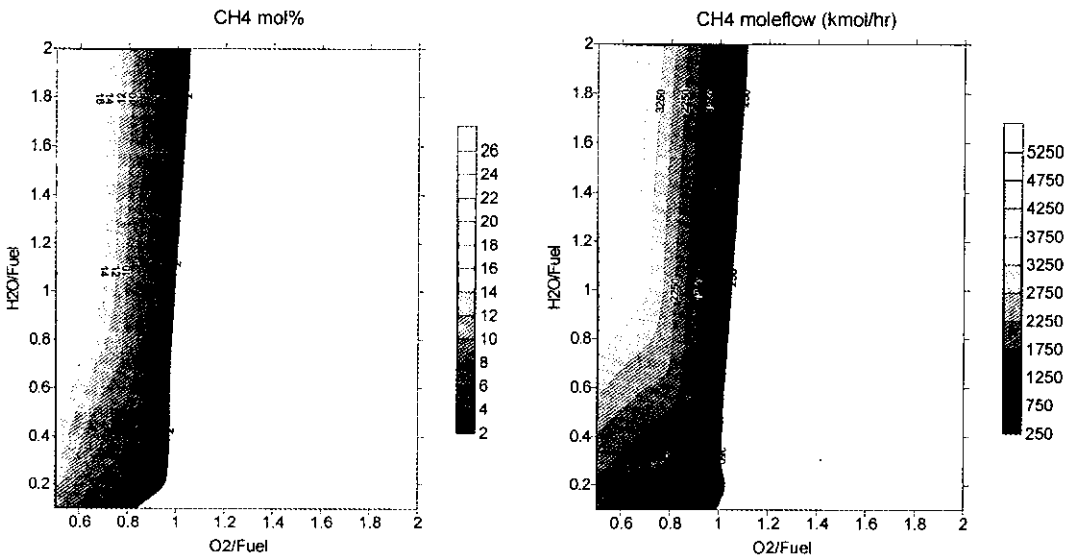


Fig. 7. Changes of CH<sub>4</sub> mole % and mole flow with O<sub>2</sub>/asphalt & steam/asphalt mass ratio.

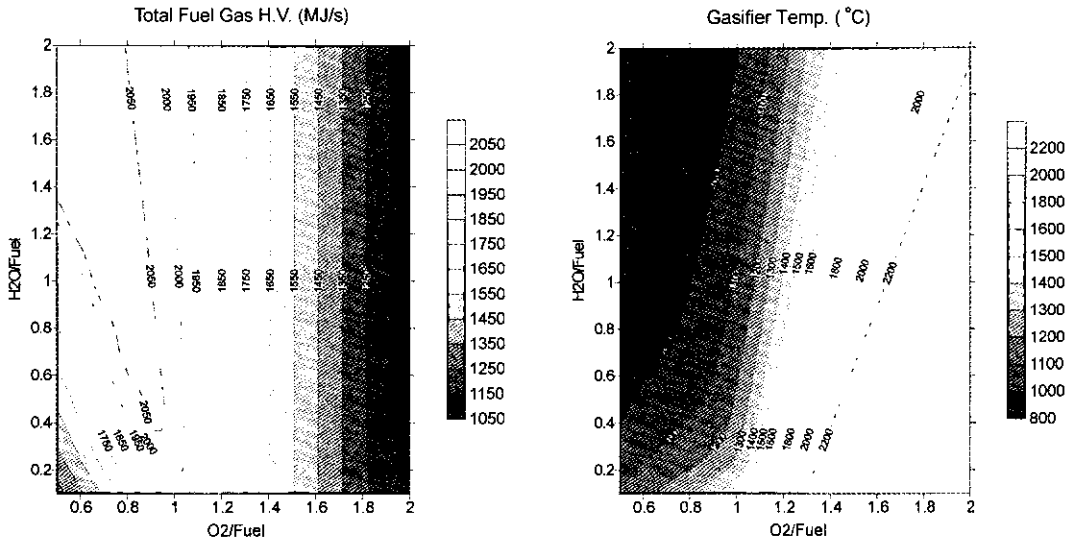


Fig. 8. Changes of total fuel gas heating value and gasifier temperature with O<sub>2</sub>/asphalt & steam/asphalt mass ratio.

에서 생성되는 가스의 조건을 파악하기 위해 Fig. 6에 습한 상태의 CO 조성과 H<sub>2</sub>O의 조성을 나타내었다. Fig. 6에서 산소량이 증가할수록 H<sub>2</sub>O의 조성은 증가하는 경향을 나타내고 있으며 CO의 조성은 Fig. 5의 CO의 생성량과 유사한 경향을 나타내고 있다.

산소 및 증기량 변화에 따른 CH<sub>4</sub> 생성에 주는 영향을 Fig. 7에 나타내었으며 Fig. 8에 생성가스의 총 발열량과 가스화기 운전 온도를 나타내었다. 산소/연료비가 증가할수록 CH<sub>4</sub>의 생성량은 급격히 감소하였으며, 1.0~1.1 이상에서 거의 생성되지 않는 것으로 나타났다. 이러한 원인은, 증기량에 따라 차이가 있긴 하지만, 산소량이 증가할수록 가스화기의 온도가 상승하여 1400°C 이상의 고온 영역에서 CH<sub>4</sub>가 존재하지는 하지만, 수 ppm에서 수 ppb로 거의 생성되지 않기 때문이다. 증기에 대한 영향을 살펴보면, 증기/연료비가 증가할수록 메탄화 반응(methanation)의 역반응이 진행되어 CH<sub>4</sub>의 생성량이 감소하기는 하지만, 가스화기의 온도도 감소하기 때문에 전체적으로는 CH<sub>4</sub>의 생성량은 서서히 증가(증기/연료비가 낮은 영역에서는 급격히 증가)하는 것으로 나타났다.

Fig. 8의 결과를 살펴보면, 생성가스의 총 발열량은 산소/연료비 0.85 이하 및 증기/연료비 1.3 이상에서 가장 높게 나타났는데 이러한 결과는 반응 시간을 고려하지 않는 정적 해석 방법에 의한 모사 결과로 1000°C 이하의 낮은 운전 조건에서 체류 시간을 오래한다면 Fig. 8과 같은 결과를 얻을 수 있을 것이다. 즉, 체류 시간을 오래하여 탄화수소의 가스화 반응이 모두 진행되고 낮은 온도에서의 가스화 반응으로 인해 Fig. 7과 같이 CH<sub>4</sub>가 과량 생성된다면 CH<sub>4</sub>의 발열량이 높기 때문에 생성

가스의 총 발열량은 Fig. 8과 같이 1000°C 이하의 낮은 영역에서 높게 나타날 것이다. 그러나 실제 플랜트에서는 1000°C 이하의 낮은 운전 조건에서는 안정적이고 연속적인 반응을 진행하기 어렵고 연료의 가스화기 체류 시간을 늘리기 위해서는 가스화기의 용량이 커져야 하며 실용 플랜트에 적용 가능하도록 대용량화 할 수도 없으므로, 산소/연료비 0.8 이하와 증기/연료비 1.3 이상에서의 Fig. 8의 결과는 열역학적인 가상 data에 불과하다. 따라서 Fig. 8의 결과와 가스화기의 운전 온도를 고려하여 현실적으로 생성가스의 총 발열량이 가장 높은 구간을 결정하여야 한다.

Fig. 9에는 생성가스의 총 발열량과 가스화기 운전 온도를 함께 고려한 그림을 나타내었고 생성가스의 냉가스 효율도 나타내었다. 생성가스의 총 발열량과 냉가스 효율이 서로 비례적인 관계를 보이고 있는데 냉가스 효율이 높을수록 생성가스의 총 발열량 또한 높게 나타나고 있음을 알 수 있다. 따라서 실용 플랜트의 현실적인 운전 온도 범위인 1200~1600°C와 생성가스의 총 발열량 1950 MJ/s 이상을 고려하여 Fig. 9의 결과를 살펴보면, 산소/연료비 0.9~1.1 및 증기/연료비 0.15~1.1의 범위에서 생성가스의 총 발열량이 가장 높은 것으로 나타났다.

산소-증기뿐만 아니라 산소-온도의 변화에 따른 가스화기 성능에 대해 전산 해석을 하였으며, 그 결과를 Fig. 10과 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 10의 결과를 고려하여 온도에 대한 영향을 살펴보면, 산소/연료비에 따라 약간씩 차이가 있긴 하지만 전반적으로 온도가 증가할수록 H<sub>2</sub>의 생성량은 급격히 증가한 후 서서히 감소하는 경향을



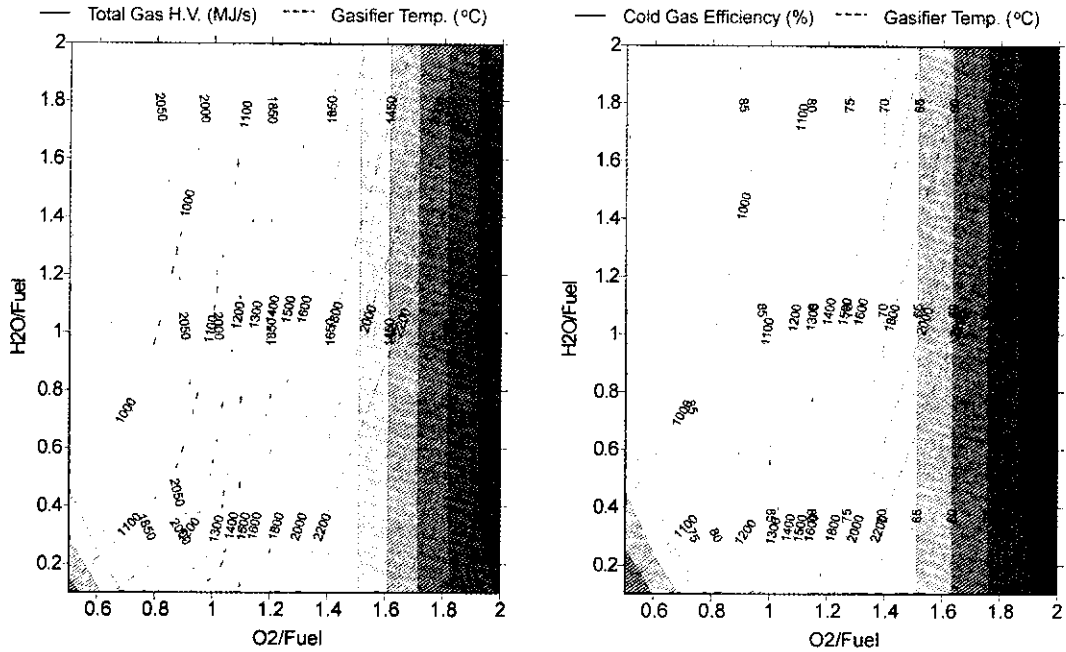


Fig. 9. Comparison of the total fuel gas heating value and the cold gas efficiency to the gasifier temperature with O<sub>2</sub>/asphalt & steam/asphalt mass ratio.

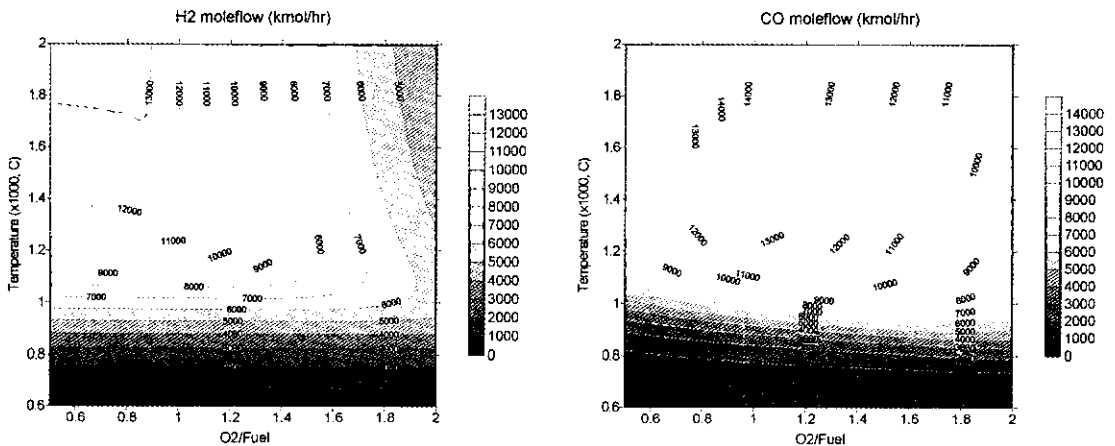


Fig. 10. Changes of H<sub>2</sub> and CO mole flow with O<sub>2</sub>/asphalt mass ratio & gasifier temperature.

나타내었다. 이러한 원인은 1200~1300°C까지는 온도가 증가할수록 수성 가스 전환 반응에 의해 H<sub>2</sub>의 양은 감소하지만 메탄화 반응의 역반응이 진행되어 전체적으로 H<sub>2</sub>의 양은 급격히 증가하는 것으로 나타났으며, CH<sub>4</sub>가 소진된 1300°C 이상의 영역에서는 수성 가스 전환 반응으로 인해 H<sub>2</sub>의 양은 서서히 감소하기 때문이다. 산소에 대한 영향을 살펴보면, 산소량이 증가할수록 H<sub>2</sub>는 거의 변화 없이 미약하나마 감소하다가 일정 구간 이상에서 급

격히 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 이유는 미반응 탄화수소의 가스화 반응이 진행된 후 H<sub>2</sub>가 소진되기 때문인 것으로 판단된다. CO의 경우는 산소량이 증가할수록 일정 구간에서 증가 후 서서히 감소하는 경향을 나타내었으며, 600~1100°C 영역에서 급격히 증가하였고, 1300°C 이상의 영역에서는 서서히 증가하는 경향을 나타내었다. 생성가스의 총 발열량과 가스화기의 열손실을 고려한 결과를 Fig. 11에 나타내었는데, Fig. 11에서 열손

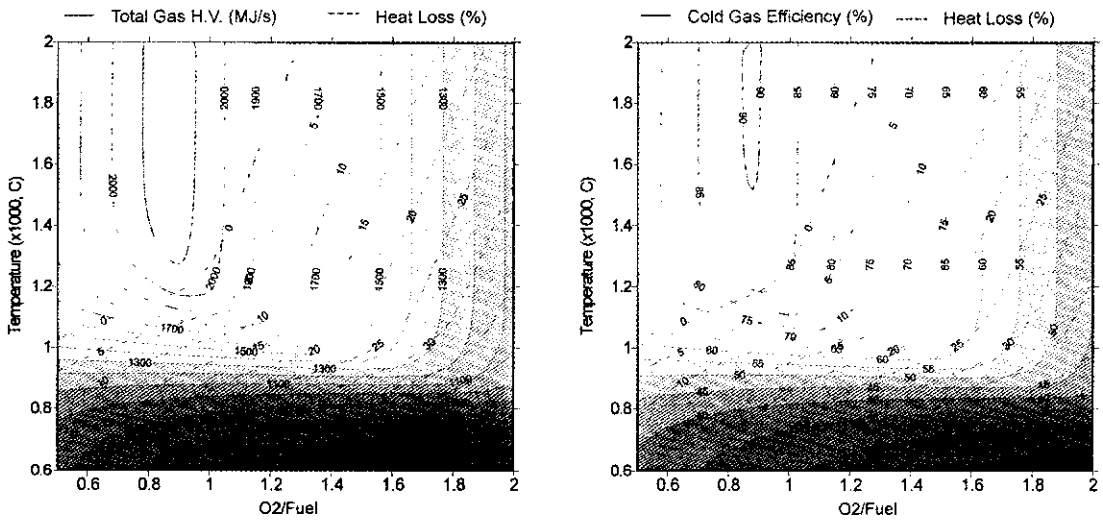


Fig. 11. Comparison of the total fuel gas heating value and the cold gas efficiency to the gasifier heat loss with O<sub>2</sub>/asphalt mass ratio & gasifier temperature.

실이 0인 지점을 기준으로 우측 하단은 열손실이 발생하는 영역이며, 좌측 상단은 외부에서 가스화기로 열을 공급하여야 하는 영역이다. 가스화기에 열을 공급하여 가스화 반응을 하는 것은 실용 플랜트에서는 적용하기 어려우므로, 이 영역은 전산 해석상 표현된 영역일 뿐 실질적으로는 가상적인 영역에 불과하여 이 영역에서 필요한 열공급율을 따로 표기하지 않았으며 열손실이 발생하는 영역에 대해서만 표기를 하였다. Fig. 11의 결과를 살펴보면, 생성가스의 총 발열량 1950 MJ/s 이상과 열손실을 5% 이내의 영역을 기준으로 살펴보면, 산소/연료비 0.85~1.1의 영역과 가스화기의 운전 온도는 1100~1500°C의 범위에서 발열량이 가장 높은 것으로 나타났다.

중기 온도의 변화에 대한 가스화기 성능에 미치는 영향을 Fig. 12와 Fig. 13에 나타내었다. Fig. 12의 결과

를 살펴보면, 중기/연료비가 증가할수록 H<sub>2</sub>의 발생량은 서서히 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 원인은 중기량이 증가할수록 수성 가스 전환 반응에 의해 H<sub>2</sub>의 양이 서서히 증가하기 때문이다. 온도에 대한 영향을 살펴보면, 중기/연료비에 따라 약간씩 차이가 있긴 하지만, 온도가 증가할수록 H<sub>2</sub>의 발생량은 증가한 후 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 원인은 산소-온도의 영향과 마찬가지로 대략적으로 1200~1300°C까지는 온도가 증가할수록 메탄화 반응의 역반응이 진행되어 H<sub>2</sub>의 양은 증가하는 것으로 나타났으며, CH<sub>4</sub>가 소진된 1300°C 이상의 영역에서는 수성 가스 전환 반응으로 인해 H<sub>2</sub>의 양은 서서히 감소하기 때문이다. CO의 경우는 중기량이 증가할수록 일정 구간에서 서서히 증가 후 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 생성가스의 총 발열

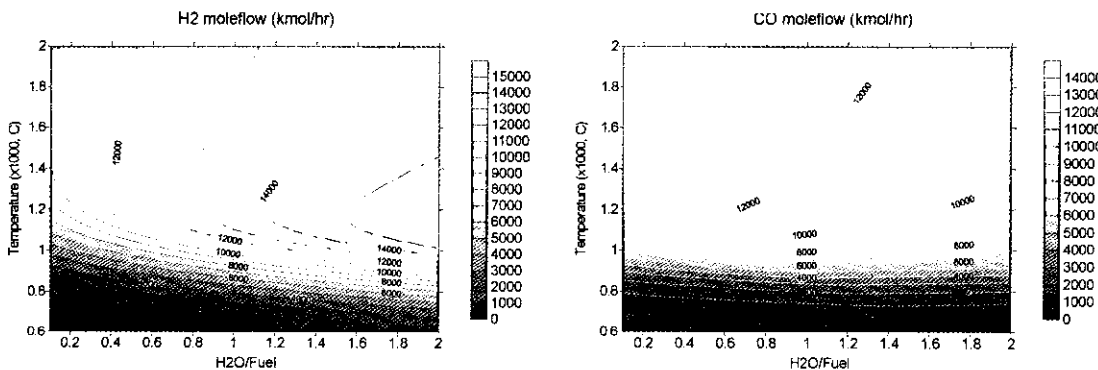


Fig. 12. Changes of H<sub>2</sub> and CO mole flow with H<sub>2</sub>O/asphalt mass ratio & gasifier temperature.

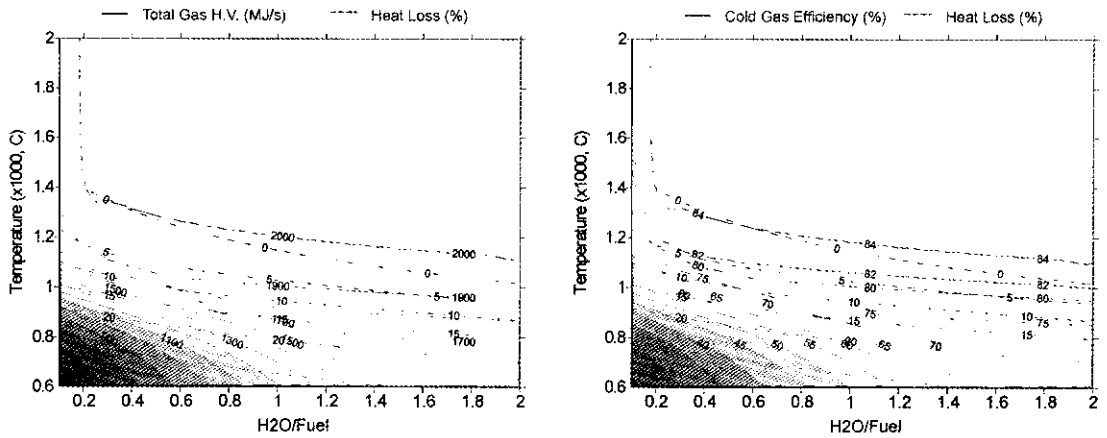


Fig. 13. Comparison of the total fuel gas heating value and the cold gas efficiency to the gasifier heat loss with H<sub>2</sub>O/asphalt mass ratio & gasifier temperature.

량과 가스화기의 열손실을 고려한 Fig. 13의 결과를 살펴보면, 증기/연료비 0.1~1.1의 영역과 가스화기의 운전 온도는 1100~1500°C의 범위에서 발열량이 가장 높은 것으로 나타났다.

이상과 같이 산소, 증기 및 가스화기 온도 등 주요 변수들의 변화에 따른 아스팔트의 가스화 성능을 살펴본다. 산소-증기, 산소-온도 및 증기-온도의 조합으로 동시 변화시킬 때 가스화에 미치는 영향을 살펴본 결과, 산소/연료비 0.85~1.1, 증기/연료비 0.1~1.1 및 가스화기 온도 1100~1500°C에서 아스팔트의 가스화 성능이 좋은 것으로 나타났다.

최적의 가스화 영역을 도출하기 위해 상기의 해석 결과의 범위를 확대하여 Figs. 14~16에 나타내었다. 가스화기의 열손실을 2% 이내로 하고 생성가스의 총 발열량 2000 MJ/s 이상 및 냉가스 효율 84% 이상을 기준으로 하여 Fig. 15의 결과를 살펴보면 산소/연료비 0.87~1.01, 가스화기 온도 1160~1320°C의 범위에서 가스화 성능이 좋은 것으로 나타났다. 상기의 결과와 중간유를 연료로 사용시 실용 플랜트의 운전 온도 범위인 1250~1400°C<sup>6)</sup>를 참고로 하여 Fig. 14의 결과를 살펴보면, 가스화기 운전 온도 1250~1320°C, 산소/연료비 0.92~1.01 및 증기/연료비 0.18~0.49의 범위가 국내산 아스팔트의 최적 운전 조

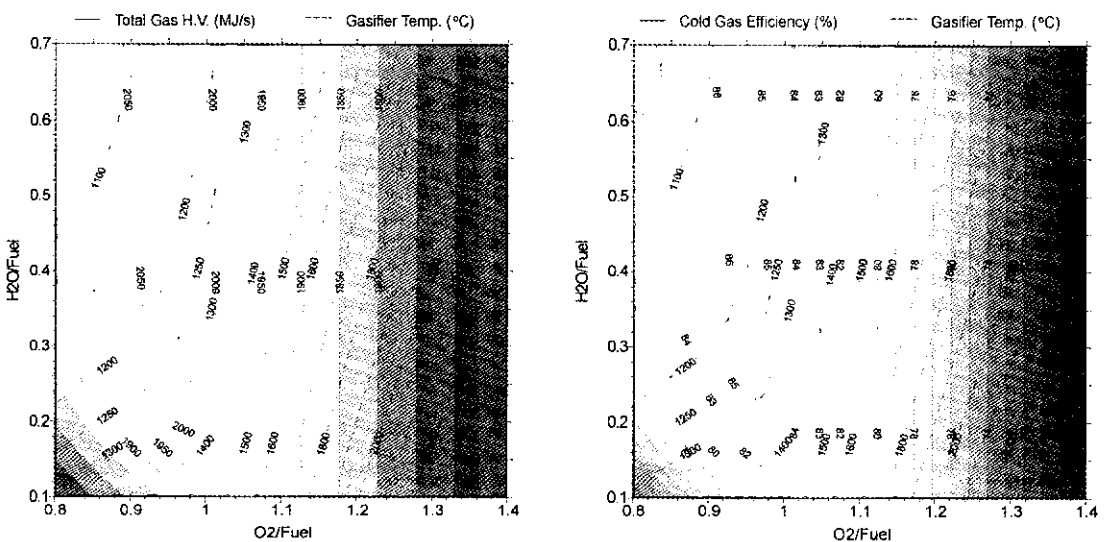


Fig. 14. Comparison of the total fuel gas heating value and the cold gas efficiency to the gasifier temperature with O<sub>2</sub>/asphalt & steam/asphalt mass ratio.

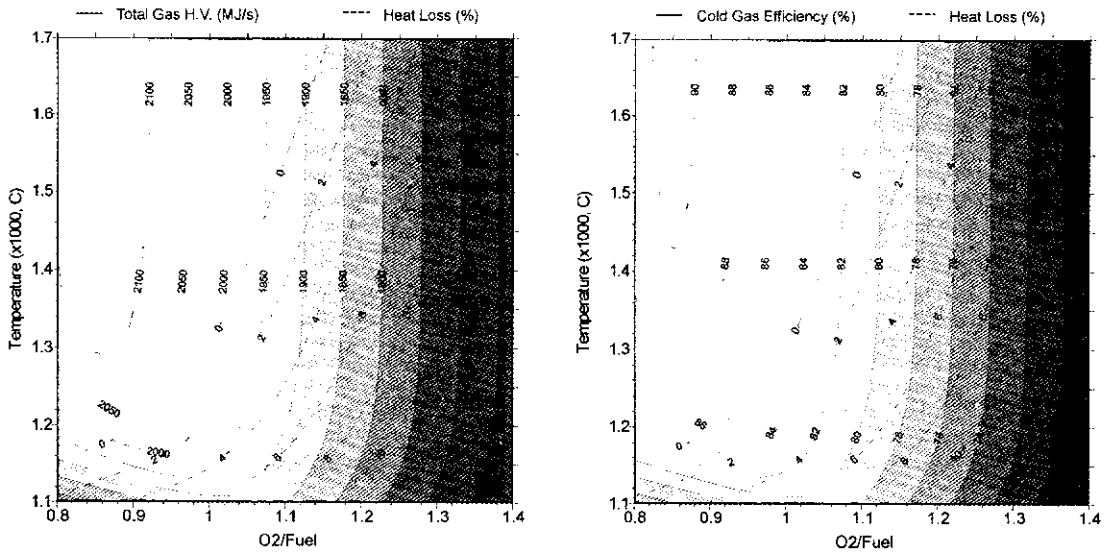


Fig. 15. Comparison of the total fuel gas heating value and the cold gas efficiency to the gasifier heat loss with O<sub>2</sub>/asphalt mass ratio & gasifier temperature.

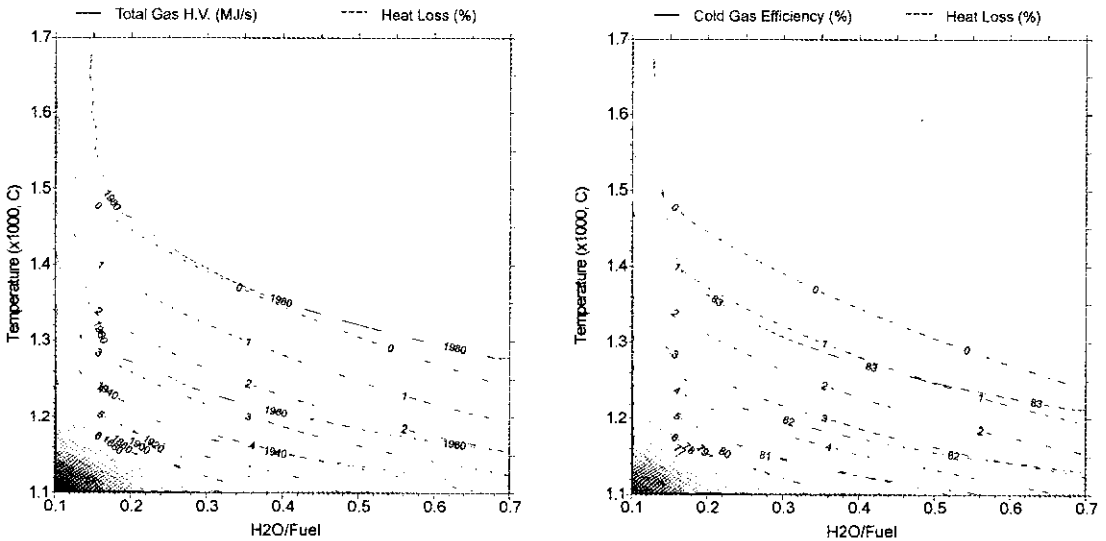


Fig. 16. Comparison of the total fuel gas heating value and the cold gas efficiency to the gasifier heat loss with H<sub>2</sub>O/asphalt mass ratio & gasifier temperature.

건으로 도출되었다. 산소나 온도에 비해 증기의 운전 조건 범위가 큰 것으로 나타났는데, 이는 산소나 온도에 비해 가스화 반응에 미치는 증기의 영향이 상대적으로 작은 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

중잔유 가스화에 영향을 주는 주요 인자인 산소, 증

기 및 온도에 대해 산소-증기 및 산소-온도 그리고 증기-온도 조합으로 각 인자들을 동시에 변화시켜 가스화에 미치는 영향을 살펴보았다. 먼저 각 변수들의 변화 범위를 임의로 정한 후 전산 해석을 하였으며, 이 해석 결과를 반영하여 각 변수들의 변화 범위를 확대하여 같은 방법으로 전산 해석을 수행하여 최적의 가스화 조건을 도출하였다. 국내 정유사의 아스팔트를 대상 연료로 하였으며, 발전 연료로의 이용에 초점을 맞추어 해석 결

과를 분석하였다.

본 연구에서는 2가지 변수들을 동시에 변화시키면서 가스화 성능을 예측하였기 때문에 각 변수들의 특정 범위에 따라 차이를 나타내고 있지만, 전반적으로는 산소량이 증가할수록 CO와 H<sub>2</sub>는 증가한 후 감소하는 경향을 나타내었고 CH<sub>4</sub>는 산소/연료비 1.0~1.1 이상의 영역 및 가스화기 온도 1300~1400°C 이상에서 전부 소진되는 것으로 나타났다. 증기량이 증가할수록 H<sub>2</sub>는 서서히 증가하였고 CO는 서서히 증가 후 감소하였다. 온도가 증가할수록 H<sub>2</sub>는 1300°C 부근까지 증가한 후 1300°C 이상에서는 서서히 감소하였으며, CO는 증가하는 경향을 나타내었다. 발전 연료로의 사용에 초점을 맞추어 최적의 가스화 조건을 도출한 결과, 국내산 아스팔트의 경우 산소/연료비 0.92~1.01, 증기/연료비 0.18~0.49 및 가스화기 운전 온도 1250~1320°C의 영역에서 가스화 성능이 좋은 것으로 나타났다. 전반적으로 산소나 온도에 비해 증기의 영향에 대한 변화 영역이 넓은 것으로 나타났다는데 이는 산소나 온도에 비해 증기가 상대적으로 가스화에 미치는 영향이 적기 때문이다.

또한 본 연구의 해석 방법은 발전 연료로서의 최적의 가스화 조건뿐만 아니라 H<sub>2</sub> 생산이나 메탄을 생산 등 다른 목적으로 가스화를 할 경우에도 적용될 수 있으며 본 연구의 해석 결과를 토대로 H<sub>2</sub>나 CH<sub>4</sub>가 효과적으로 생성되는 운전 범위 등 대상으로 하는 연료의 가스화 조건 결정에 이용될 수 있을 것이다.

## 감 사

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

사드립니다.

## 참고문헌

1. Kwon, S.H. *et al.*: Hydrocarbon Processing, 78(4), 73 (1999).
2. Tamburrano, F.: Hydrocarbon Processing, 73(9), 79 (1994).
3. Liebner, W. and Hauser, N.: “Optimizing/Costing Study for a 500 MW IGCC Power Plant based on the Shell Gasification Process”, EPRI, Gasification Technologies Conference (1996).
4. Preston, W.E.: “The Texaco Gasification Process in 2000 Startups and Objectives”, Gasification Technologies Conference (2000).
5. Wen, C.Y. and Lee, E.S.: “Coal Conversion Technology”, Addison-Wesley Publishing Company, 322 (1979).
6. 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).
7. 이승중, 윤용승, 유진열, 서인준: 화학공학, 37(5), 775 (1999).
8. Holopainen, O.: Bioresource Technology, 46, 125 (1993).
9. Bianco, A.D. *et al.*: Fuel, 72(1), 81 (1993).
10. Smoot, L.D. and Smith, P.J.: “Coal Combustion and Gasification”, Plenum press, 37 (1985).
11. Govind, R. and Shah, J.: AIChE Journal, 30(1), 79 (1984).
12. 안달홍, 김종진, 김종영: 에너지공학, 4(2), 222 (1995).