

화학평형을 이용한 가스화반응 모델링

Gasification Modeling using Chemical Equilibrium

정근모, 김 철, 김형택, 임태훈*, 오인환*, 박명호
아주대학교 에너지학과

* 한국과학기술연구원 에너지 반응공정연구실

1. 서 론

기존의 석탄 연소 화력발전에 비해 환경오염, 열효율등에서 유리한 석탄 가스화 복합발전 기술개발은 전세계적으로 많은 연구가 진행되고 있다. 이 중에서 국내 실정에 맞는 공정을 개발 또는 선택하기 위해서는 석탄 가스화기의 모델링이 필수적이다.

석탄 가스화기를 모델링하는 방법은 크게 가스화기의 제원, 반응물들의 가스화기내 체류시간, 화학반응 속도등의 가스화기에 대한 기본자료가 존재할때 사용하는 Kinetic Based Approach와, 가스화기에 대한 기본자료가 없는 개념설계 단계에서 수행하는 Equilibrium Based Approach가 있다. 본 연구에서는 2TPD급의 파일롯트 규모의 가스화기를 설계하기 위하여 Equilibrium Based Approach를 사용하여 모델링을 수행하였다.

2. 본 론

Equilibrium Based Approach는 크게 두가지 방법이 있는데 각 독립적인 가스화 반응들의 평형 상수를 이용하여 생성가스의 조성을 구하는 방법과, 화학평형 상태에서 계의 Gibbs free energy 가 최소화되는 것을 이용하는 방법이 있다. 본 연구는 후자의 방법을 이용하여 가스화 모델링을 수행하였다.

가스화기 내에서의 총 Gibbs free energy는 다음과 같다.

$$G^t = \sum n_i G_i = \sum n_i (G_{fi}^0 + RT \ln P_i) \quad (1)$$

이를 최소화시키는 n_i 값을 찾기 위해 가스화기에 들어가는 각 원자의 물질수지와 Lagrange's multiplier를 도입한다. 이 방법은 먼저 폐쇄계에서 반응전후의 각 원소들의 원자의 총수는 일정하다는 것을 이용한다.

$$\sum n_i a_{ik} = A_k \quad k = 1, 2, 3 \dots w \quad (2)$$

A_k : k원소의 원자의 총수
 a_{ik} : 화학성분 i의 분자내에 있는 k번째 원소의 원자수

Lagrange's undetermined multiplier를 도입하여 식(1)을 최소화시킬 수 있는 새로운 함수를 도출시킨다.

$$F = G^t + \sum_{k=1, w} \lambda_k (\sum n_i a_{ik} - A_k) = 0 \quad (3)$$

각 원소들에 대한 F는 다음과 같이 나타내면 c개의 비선형 연립방정식이 도출된다.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, c. \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, P, n} = \left(\frac{\partial G^t}{\partial n_i}\right)_{T, P, n} + \sum_{k=1, \dots, w} \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (5)$$

이상기체 혼합물을 가정하면,

$$\left(\frac{\partial G^t}{\partial n_i}\right)_{T, P, n} = \Delta G_{f,i}^0 + RT \ln(n_i / \sum n_i)$$

식(2)와 (5)는 n_i 와 λ_k 의 식으로 나타내어져서 C+W개의 식이 생성된다. $\Delta G^0_{r,i}$ 는 주어진 온도에서의 표준 생성 자유에너지로서 JANAF Thermochemical Table로부터 구하고 이식들을 Newton-Raphson method를 사용하여 풀면 Lagrange's multiplier를 구하고 이로부터 평형상태에서의 생성가스의 조성을 구할 수 있다. 본 연구에서는 현재 국내에서 도입가능한 유연탄을 대상으로 하여 가스화기의 열수지를 고려한 가스화기의 최적온도와 그 때의 생성가스의 조성을 계산하였다.

3. 결과

본 연구방법에 의한 몇개의 대상탄에 대한 결과를 표에 수록하였다.

Ash Fusion Temperature를 구하여 가스화기의 온도를 구하고 그 온도에서 생성가스의 조성을 구한 Simulation데이터에 의하면 기존의 가스화기 실험자료에 비해 역청탄과 아역청탄은 거의 같은 결과를 가져오는 것을 알 수 있다. 그러나 수분의 함량이 높은 Texas Lignite와 Alaska Usibelli탄은 CO₂의 함량이 상대적으로 많은 것을 알 수 있다. 투입되는 산화제의 양을 조절하면 가스화에 가장 적합한 온도에서의 산화제의 양을 알고, 석탄 전처리 공정에서 건조시켜야 하는 수분의 양을 알 수 있다.

	Usibelli	Drayton	Illinois#6	RT	Texas Lignite
Temp	1735K	1855K	1915K	1915K	1825K
CH ₄	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H ₂ O	17.17	3.73	9.38	10.73	1.00
CO	37.07	75.06	65.29	68.56	31.63
CO ₂	11.60	2.34	5.35	5.95	15.21
H ₂	16.29	30.03	27.17	29.32	30.96
N ₂	3.41	4.32	3.86	4.04	2.90
NH ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H ₂ S	0.12	0.31	1.35	0.05	0.31
COS	0.01	0.03	0.12	0.00	0.01
Total	85.67	115.82	112.52	118.55	82.02

4. 참고문헌

- 1) Howard F. Rase, Fixed-Bed Reactor Design and Diagnostics, PP53-74 Butterworths co., 1990.
- 2) J. M. Smith, H. C. Vannes, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, PP419-428, McGrawHill Co., 1959.
- 3) 한국전력기술주식회사, 석탄가스화 복합발전 기술연구, 1991.
- 4) R. H. Perry and D. W. Green, Chemical Engineering Hand Bool, 6th Edition., McGrawHill Co..
- 5) Murty Kanury, Introduction to Combustion Phenomena, Gordon and Breach Co. 1975.