

# 유동층반응기에서의 석탄가스화반응 특성 및 모델링

이종민, 김용진, 이운재, 김상돈  
한국과학기술원 화학공학과

## Characteristics and Modeling of Coal Gasification in a Fluidized Bed Reactor

J.M.Lee, Y.J.Kim, W.J.Lee and S.D.Kim  
Dept. of Chemical Engineering, KAIST, Taejon, Korea

### 서론

매장량이 세계적으로 풍부할 뿐만 아니라, 지역적으로도 편재되어 있지 않은 에너지원인 석탄을 활용하는 석탄가스화 반응은 새로운 대체 에너지 이용기술로 각광받는 한 분야이다. 석탄가스화반응은 석탄을  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$  와 같은 산화성기체와 반응시켜 메탄과 합성가스등 가연성 기체를 얻는 방법으로 직접 연료로써 사용함과 동시에 화학물질 합성의 원료물질로도 사용할 수 있다는 점에서 다른 대체 에너지 이용기술보다 많은 장점을 가지고 있다.

유동층반응기에서의 석탄가스화 반응은 반응기속에 석탄 및 회분같은 고체상들이 기체에 의해 지지되며 혼합된다. 기체상에 의한 혼합은 층내의 온도를 균일하게 하며 고체와 반응기체의 접촉성을 향상시킴으로써 기-고상의 반응성이 좋고, 또한 생성가스의 조성이 타반응기에 비해 균일하며, 고체입자의 처리가 용이하여 신뢰성 및 안정성이 높다. 이러한 유동층 반응기를 이용한 석탄가스화는 1926년 Winkler 공정에서 처음 사용되었으며, 부가적으로 약 15개의 대형 플랜트가 상용화를 위해 건설되었고, 현재는 HTW 공정 등이 복합발전기술의 한 분야로 연구 개발되고 있는 중이다.

유동층 반응기에서 석탄 가스화 공정은 크게 석탄의 휘발분이 탈휘발되는 열분해(pyrolysis) 반응과 열분해 반응후 남게되는 고체입자인 촉의 유동층 내에서의 연소 및 가스화 반응으로 나눌 수 있다. 그러므로 석탄 가스화 반응을 이해하기 위해서는 열분해와 연소 및 가스화 반응 등의 석탄 반응 전반에 관한 고찰이 필요하다. 또한 가스화 반응기의 모델링을 통하여 가스화 반응의 예측 및 성능향상을 이루어야 할 것이다. 이에 본 연구에서는 열천칭 반응기를 이용하여 얻은 석탄촉의 연소 및 수증기 가스화의 반응 kinetics 와, 유동층 반응기에서 수행한 열분해 실험에서 얻은 생성기체 상관식을 이용하여, 전형적인 기포유동층 반응기에서의 가스화 반응 모델링을 two phase theory 를 이용하여 수행하였다.

### 실험 시료, 장치 및 방법

본 연구는 크게 석탄 촉을 이용한 열천칭반응기에서의 연소 및 수증기 가스화 반응의 kinetics 실험과 유동층 반응기에서의 열분해 및 수증기 가스화 반응 실험으로 나누어 수행하였다.

유동층 반응기에서의 열분해 및 가스화에 사용된 석탄은 0.25-1.0 mm 의 입자크기를 가진 준역청탄의 하나인 호주탄을 사용하였으며, 층물질로는 평균입경크기가 0.27 mm 인 모래 ( $u_{mf}=11cm$ ) 를 사용하였고, 정지층높이가 0.33 m 가 되도록 층내부에 충전하였다.

열천칭반응기에서의 연소 및 수증기 가스화 kinetics 실험에 사용된 석탄촉는 질소 분위기하의 Lindberg furnace 에서 상온으로부터  $10^\circ C/min$  으로  $900^\circ C$  까지 가열하여 약 30분동안  $900^\circ C$  를 유지하여 촉를 제조하였다.

본 연구의 실험장치는 크게 반응 kinetics 를 고찰하기위한 열천칭 반응기와 석탄의 열분해 및 수증기 가스화를 수행하기위한 유동층 반응기로 나눌 수 있다. 열천칭

반응기는 크게 반응온도를 유지하기 위해 외벽에 열선이 설치된 반응기, 반응 진행중의 시료 무게 감량을 알기 위한 전자저울, 그리고 공기 및 수증기의 반응기체 생성라인으로 이루어져 있다. 시료는 0.3-0.7 mm 의 입자크기를 갖는 좌 0.3-0.6 g 을 전자저울에 연결된 basket 에 loading 한 후 질소분위기하에서 시료를 반응부분 하단까지 하강시킨다. 잔류 수분 및 휘발분의 방출로 인한 무게변화가 일어나지 않으면, 반응기체인 산소 및 수증기를 주입하여 무게변화량을 측정하여 그 반응정도를 파악하였다.

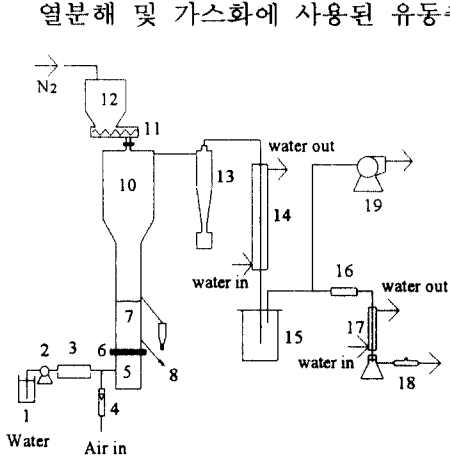


Fig. 1 Schematic diagram of fluidized bed gasifier.

1. water reservoir 2. masterflex pump 3. steam generator 4. air flowmeter 5. air box  
6. distributor 7. main bed 8. bed drain 9. over flow 10. freeboard 11. screw feeder  
12. coal hopper 13. cyclone 14. condenser 15. collector 16. dust filter 17. condenser  
18. gas sampling bottle 19. 1.1 D fan

을 고찰하였다. 열분해 및 가스화 생성가스는 응축기를 거쳐 냉각시켜 액체 및 타르 성분을 제거한 후에 생성가스를 채취하여 GC 를 통해 그 조성을 분석하였다.

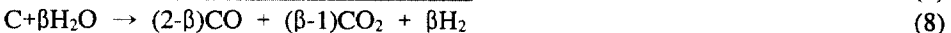
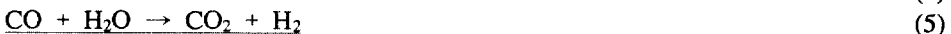
### 가스화 모델링

유동층 반응기에서의 기본반응은 크게 산소에 의한 연소 반응과 수증기에 의한 가스화 반응으로 나타낼 수 있으며, 이러한 기본 반응식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>1,2</sup>

연소 반응



수증기 가스화 반응



여기서  $\alpha$  는 mechanism factor 로 Rajan 과 Wen (1980) 이 제시한 함수식을 사용하였으며, 그 표현식은 아래와 같다.<sup>3</sup>

$$\alpha = \frac{p+2}{2p+2}, \quad \text{for } d_c < 0.005 \text{ cm} \quad (9)$$

$$\alpha = \frac{p+2}{(2p+2) - p(d_c - 0.005)/0.095}, \quad \text{for } 0.005 < d_c < 0.1 \text{ cm} \quad (10)$$

$$p = 2500 \exp(-5.19 \times 10^7 / RT) \quad (11)$$

$\beta$  (products distribution coefficient) 는 Matsui et al. (1985) 이 실험적으로 결정한 값을 사용하였으며, 750-900°C 범위의 온도에서 1.5 에서 1.3 정도의 값을 갖는 것으로, 그리고 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타낸다.

유동층 반응기에서의 수력학적 모델링의 기본식은 simple two phase model 을 사용하여 나타내었으며, 열전달반응기에서 얻어진 kinetics 식과 유동층 반응통해 governing 식을 풀었다. 기포의 유효직경( $d_b$ )은 Mori 와 Wen (1975) 이 Geldart B 와 D 입자에 대해 제시한 상관식으로부터 결정하였으며, 높이에 따른 기포 직경의 평균값을 구해 사용하였다.

본 model 에 사용된 기본가정은 최소유동화 상태이상의 기체는 모두 기포로 통과하며, 기포 및 emulsion 상으로의 기체의 흐름은 모두 plug 흐름을 갖고, 또한 고체 emulsion 상은 완전 혼합 특성을 나타내며, 층 및 freeboard 에서의 생성기체의 연소반응은 일어나지 않는다고 가정하였다. 또한 층의 온도분포는 모두 균일하다고 가정하였으며, 석탄의 열분해는 층상부, 즉 freeboard 에서 모두 일어나 층내로는 촉만이 투입되어 연소 및 가스화 반응에 참여한다고 보았으며, 층내의 고체촉의 체류시간은  $\bar{t} = \frac{W}{F_o}$  로 결정하여 계산하였다. 이러한 가정들을 통하여 다음의 단계를 거쳐 유동층 반응기의 모델링을 수행하였다.

- 1) 적절한 고체 전환율 ( $X_i$ ) 을 가정한다.
- 2) 입력된 실험 조건에서 유동층의 수력학적 계산치가 결정된다.
- 3) 결정된 수력학적 계산치 및 기체반응식, 그리고 mass balance 식으로부터 고체 전환율,  $X_i$  에서의 층내 반응기체 및 생성기체의 축방향 농도 분포를 계산한다.
- 4) 각 높이에 따른 층내 기체 농도분포로부터 고체 전환율  $X_i'$  을 계산한다.
- 5) 초기 고체전환율  $X_i$  와  $X_i'$  과의 비교를 통해 최소 error 조건에 부합되도록 새로운  $X_i$  를 가정하여 1) 부터 반복 계산한다.
- 6) 끝으로 초기 가정된 고체전환율이 적절한지가 판단되면 층내 생성가스 와 freeboard 상의 열분해 생성가스의 합으로써 전체 생성가스의 조성 등을 결정하며, 층내 기체 농도 및 분포, 고체 전환율, 그리고 각 반응기체의 전환율 등을 결정한다.

## 결과 및 고찰

열전달반응기에서의 산소 및 수증기에 관한 kinetics 에 대해서는 다음과 같은 shrinking core model 형태의 표현식 결과를 얻어 사용하였다. 산소의 연소반응에 있어서는 온도 범위가 500-575 °C 사이에서 chemical reaction control regime 으로 활성화 에너지는 27 kcal/mol, 그리고 반응속도 상수는  $7.5785 \times 10^4 \text{ atm}^{-1} \text{ s}^{-1}$  의 값을 얻었다. 그러나 온도가 증가함에 따라 ash layer 확산저항 및 gas film 확산저항으로 인해 그 기울기가 감소하며, 각각의 region 에 대해 활성화 에너지는 6.6 과 2.3 kcal/mol 을, 그리고 반응속도상수는 각각 0.44 및  $0.045 \text{ s}^{-1} \text{ mat}^{-1}$  을 얻었다.<sup>4</sup> 수증기 가스화 반응의 경우에는 수증기 농도에 대해 1차로 변화하였으며, 활성화 에너지는 40 kcal/mol, 반응속도 상수는  $6.4747 \times 10^3 \text{ atm}^{-1} \text{ s}^{-1}$  의 값을 얻었다. 수증기 가스화 반응도 연소반응과 마찬가지로 shrinking core model 에 잘 맞는 것으로 나타났으며, 이 두 반응의 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있었다.

$$\frac{dX}{dt} = k_o \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) P_{O_2 \text{ or } H_2O} (1 - X_1)^{2/3} \quad (12)$$

열분해 반응에서는 온도가 증가함에 따라 (750-900°C) H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> 등의 생성가스가 증가하는 경향을 보였으며, 유동화 속도에 따라서도 유동층내의 고체혼합으로 인한 연전달 속도의 증가 때문에 약간의 생성가스 증가가 나타남을 보였다. 본 모델링에 있어서는 전체 유속에 따른 생성가스의 수율을 온도에 따라 상관식을 구해 적용하였다.

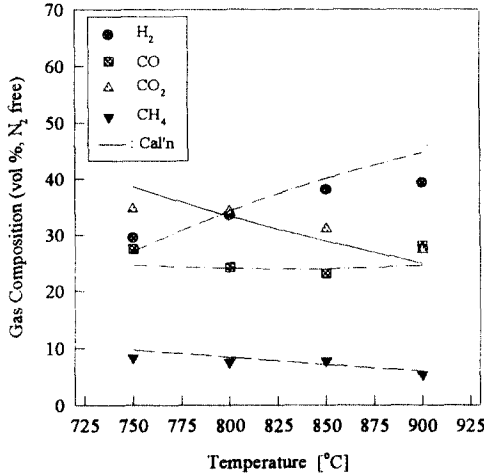


Fig. 2 Effect of reaction temperature on gas composition and predicted result for coal gasification reaction.

가스화 반응의 경우 온도가 증가함에 따라 생성가스중에 수소 농도는 증가하는 반면, CH<sub>4</sub>의 농도는 거의 변화가 없었으며, CO<sub>2</sub>의 농도는 감소하는 경향을 나타냈다. 또한 온도가 900°C 인 경우에는 기상중의 CO 성분이 gas shift (H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> ↔ H<sub>2</sub>O+CO) 반응에 의해 증가하는 경향을 보이고 있다. 열천칭을 통한 연소 및 수증기 반응식과 유동층 반응기에서의 열분해 상관식을 이용하여 가스화 모델링을 수행한 결과 비교적 실험치와 잘 맞는 결과를 얻을 수 있었으며, 이를 Fig.2에 나타내었다. 또한 공기/석탄비 및 수증기/석탄비에 따라서도 본 모델링의 결과는 비교적 잘 맞는 것으로 나타났다. 그리고 반응가스와 생성가스의 유동층내의 농도분포를 구할 수 있었으며, 반응가스중의 산소는 에멀전상에서는 매우 빠른 반응으로 거의 유동층내의 밑부분에서 거의 다

소모되고 있으며, 기포상에서의 에멀전상으로의 전달이 꾸준히 일어나고 있음을 알 수 있었다. 반면에 수증기반응은 연소반응에 비해 매우 반응속도가 느리기 때문에 에멀전상 및 기포상에서 꾸준히 감소하고 있음을 알 수 있었다. 생성가스 또한 연소반응으로 생성이 대부분되는 CO<sub>2</sub>는 반응기 밑부분의 농도가 가장 높으며, 마찬가지로 에멀전에서 생성되어 기포로 전달됨을 알 수 있다. 반면에 H<sub>2</sub>는 유동층 높이에 따라 거의 꾸준히 증가하는 경향을, 그리고 CO는 연소 및 가스화 반응 둘 다의 영향으로 밑부분에서의 농도가 가장 크며, 층 상단으로 올라갈수록 증가하는 경향을 보여주고 있다.

## 결론

석탄가스화 반응 현상을 이해하기 위한 기초 실험으로 열천칭에서의 석탄촉의 연소 및 수증기 가스화반응에 대한 실험을 통해 각각 반응의 활성화 에너지 및 반응속도 상수를 얻었다. 또한 열분해 실험을 통해 온도에 따른 생성가스의 수율에 대한 상관식을 얻었다. 이들의 반응표현식을 이용해 two phase theory를 이용한 석탄 가스화 모델링을 수행한 결과, 실험에서 구한 각 결과를 비교적 잘 나타내고 있었으며, 이 것으로 유동층반응기에서의 석탄가스화 반응예측을 가능하게 하였다.

## 참고문헌

1. Matsui, I., Kunii, D. and Furusawa, T., *J. Chem. Eng. of Japan*, 18, 105 (1985).
2. Purdy, M. J., Felder, R. M. and Ferrell, J. K., *Ind.Eng. Chem. Process Des. Dev.* 20, 675 (1981).
3. Rajan, R.R., and Wen, C. Y., *AIChE Journal*, 26, no. 4, 642, (1980)
4. Park, K.Y. and Park Y. C., *HWAHAK KONGHAK*, 25, 345 (1987)