한국에너지공학회(1996년도)
추계 학술발표회 논문집 p. 129-135

가압 분류층 반응기내 석탄입자의 가열특성 연구

박호영, 안달홍, 김종진, 신용승, 정광국, 김 종영
전력연구원

Characterization of Particle heating in Pressurized Drop Tube Furnace

Ho-Young Park, Dal-Hong Ahn, Jong-Jin Kim, Yong-Seung Shin,
Gwang-Kuk Jung, Chong-Young Kim
Korea Electric Power Research Institute

서론

석탄가스화복합발전의 핵심기술중의 하나인 석탄가스화기의 운전특성, 가스화 성능은 사용 석탄의 가스화 반응 특성에 따라 많은 영향을 받는다. 본 연구는 이러한 석탄의 탄종별 가스화 특성 Data Base 구축 및 시뮬레이션의 기초자료 획득을 위하여 설계 제작된 가압 분류층 석탄가스화 반응장치(Pressurized Drop Tube Furnace)내에서의 석탄 입자의 가열특성 및 유동특성, 열분해 특성에 대한 간단한 해석과 실험을 수행하였다. 본 실험장치는 고압(25Kg/㎠), 고온(1800℃)까지 운전이 가능하고 다른 체류시간을 갖도록 설계되졌으며 On-Line 가스분석기와 Optical Pyrometer등의 계측기를 운용하여 온도, 압력, 체류시간, 크기, 생성가스 조성등을 정확히 측정하여 석탄가스화 반응 메카니즘 및 반응속도에 대한 실험 데이타를 획득할 수 있는 장치이다.[1] 한편 석탄의 연소 및 가스화시의 반응속도에 대한 데이타는 여러 논문에서 상이하게 나타나고 있는데 이는 체류시간에 따른 입자온도의 부정확한 결정으로 부터 기인된다고 하였으며[2] Fletcher, T. H.는 Infrared sizing-pyrometer를 사용하여 입자의 온도, 속도, 크기등을 측정하고 열분해시의 Kinetic parameter에 대한 Sensitivity Analysis를 수행하여 Particle History의 중요성을 강조하였다.[3] 이에 따라 본 연구에서는 보유중인 실험장치의 특성실험과 해석을 통하여 입구조건, 가열특성, 석탄입자의 거동등의 실험조건에 대한 적정성의 검증과 함께 열분해시의 입자 거동특성을 고찰하였다.

실험 장치의 개요

PDTF System의 개략적인 구성도는 Fig.1과 같다. PDTF reactor는 압력 25기압, 반응온도 1,600℃, 반응관을 따라 온도분포 조절이 가능하며, 불활성, 환원성 및 산화성등 분위기 가스의 조절이 가능하다. 본 실험장치는 가스공급시스템, 가스예열기, 증기발생기, 주반응기, 석탄공급장치, 배출가스와 배출입자 수집장치 그리고 냉각시스템 등으로 구성되어 있다. 가스공급시스템은 MFC, 가스봄베, 그리고 공기압축기로 구성되어 있으며, O_2, CO_2, H_2O, 그리고 N_2 가스등과 같은 2차가스를 주반응기에 공급하는 역할을 한다. 가스예열기에서는 이들 2차가스의 온도를 주반응기와 같은 온도로 상승시켜 주 반응기에 공급한다. 반응관은 50ϕ, 1m의 알루미나 튜브로서 외부에 4단의 발열체(Super Kanthal)로부터 일정한 벽온도를 유지하도록 가열되며 체류시간 조절을 위해 Injection Probe를 상하로 이동할 수 있다.

반응관내 유동 및 가열특성

PDTF 실험으로부터 가치있는 Kinetic Data를 얻으려면 실험하려는 모든 석탄 입자들에 대해 동일한 체류시간을 필요로 하며 결국 중심축상의 석탄입자의 분산은 최소로 유지되어야 한다. 반응관내의 유동은 균일한 체류시간을 위하여 층류로 유지되어야 하는데 이는 Injection Probe의 입구형상과 매우 밀접한 관계가 있다. R.J. Flaxman은 반응관내 흐름의 분산정도를 알기 위하여 cooling Jacket이 없는 Injection Probe를 사용하여 유동가시화 실험을 수행하여 1차 가스속도/2차 가스속도의 비와 2차가스의 Re수의 함수로 층류유지를 위한 조건을 제시하고 입구설계의 중요성을 제시하였다.[4] 그러나 실제 가스화실험시는 cooling jacket이 필요하므로 Coal Feeding 등의 문제를 고려한 실제 실험 조건인 1차 유속(2.357m/s)과 2차유속(0.5m/s)에 대하여 실제 크기의 모형 반응관과 프로브, 담

배연기로 가시화 실험을 하였다. 가시화 결과 중심축상에서의 흐름이 분산됨이 없이 안정적으로 나타나고 있어 석탄 입자가 중심축을 따라 잘 추종하리라 생각할 수 있다.

반응관내 온도 및 유동파악을 위하여 널리 사용 되고 있는 TEACH-2E 프로그램을 약간 수정하여 프로브 Tip근처의 속도 분포와 온도 분포를 계산하였다.[5] 실제 사용되는 프로브의 형상과 반응관에 대하여 비균일 격자계(125×33)를 형성하였으며 1차가스(Up=2.357m/s, 300° K, Plug flow), 2차가스(Us=0.5m/s, 1273 °K, Plug flow), 반응관 벽온도 1273/1473/1673 °K를 사용하였다. Fig.2으로부터 Tip근처에서 재순환되지는 않지만 Cooling Jacket의 영향을 볼 수 있으며 Up/Us=1인 경우 중심축상의 흐름이 분산될 우려가 있음을 알 수 있다. 실제 유동조건인 Up=2.357m/sec, Us=0.5m/sec의 경우 프로브 Tip 근처 흐름이 더욱 안정적임을 볼수 있다. Fig. 3는 반응관내 중심축상 가스의 주유동 속도와 온도를 나타낸 것으로 흐름과 온도분포가 완전확립되어지는 과정을 알수 있다. 완전 확립되어지는 길이(entry length)는 관내 층류유동의 경우와 크게 차이가 나지 않았고 석탄입자가 중심축상을 따라 흐른다는 가정하에 이 가스온도와 속도분포를 curve fitting하여 입자의 운동방정식과 에너지 방정식 계산시에 사용하였다.

석탄의 가스화 반응시 반응관내의 균일한 온도분포 여부를 파악하기 위하여 R-type 열전대를 사용하였다. Fig.4는 4단의 발열체(Super Kanthal)의 온도를 900℃, 1100℃, 1300℃로 조절하고 2차공기 5.2SLPM을 공급할 경우의 반응관 중심축의 온도분포를 나타낸다. 발열체 첫단부근을 제외하면 반응관내의 온도분포가 상당히 균일하며 발열체의 온도를 반응관내의 온도로 생각해도 좋을 만큼 그 차이가 적다. 각각의 경우 반응관내 온도의 최대 편차는 20℃내이며 예열기가 작동할 경우 Injection Probe의 Cooling 효과를 보상할 수 있으며 발열체 첫단의 상대적으로 낮은 온도를 보상하리라 생각 할 수 있다.

<u>석탄입자의 열분해시 거동특성</u>

석탄입자에 대한 열분해 시험이 분류층 반응기(entrained flow reactor)를 이용하여 이루어진다. 탈휘발율(devolatilization rate)은 매우 짧은 시간내에 화학반응이 일어나기 때문에 휘발율의 측정이 어렵다. 이러한 탈휘발율을 정확히 얻기 위하여 입자 온도의 정확한 예측, 입자의 체류시간, 속도등을 구하여야 한다. 반응기 내에서의 입자의 체류시간, 열분해율, 운동방정식, 에너지방정식으로 부터 이들을 구할수 있으며 열분해 반응은 Arrenius의 1차식을 따르는 것으로 하였다. 각각의 방정식은 다음과 같다.

$$\frac{dz}{dt} = V_t$$

$$\frac{dV}{dt} = A \exp^{-E/RT} (V^* - V)$$

$$\frac{dV_p}{dt} = g - \frac{3}{4}\frac{\rho_g}{4\rho_p d_p} C_d \mid V_p - V_g \mid (V_p - V_g)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{m_p c_p}[hA_p(T_g - T_p) - \sigma \varepsilon_p A_p(T_p^4 - T_w^4) - \frac{dm_p}{dt}\Delta H]$$

탈휘발율은 Arrenius의 1차식($A = 2.3\times10^{14}s^{-1}$, $E = 55\ kcal/mol$)을 사용하였다. 탈휘발화시 석탄입자는 10%의 직경증가를 가정하였고 직경증가는 휘발분의 방출비율에 따라 다음과 같이 계산되어진다.

$$d_p = p_p^o[1+(1-\gamma)(V/V^*)]$$

이때 γ는 최초/최후 입자직경의 비이며 겉보기 밀도는 입자 질량 m_p와 입자직경 d_p로 계산되어진다.

입자의 속도 계산시 사용 되어지는 항력계수 c_d와 레이놀즈수 R_e는 다음과 같다.[6]

$$C_d = (\frac{Re}{24})(1+0.15Re^{0.687}),\ Re = \rho\frac{\mid V_p - V_g \mid d}{\mu}$$

입자의 에너지방정식은 대류 열전달, 복사 열전달, 탈휘발화시 반응열의 항으로 표시된다. 대류 열전달항은 휘발화시 질량전달효과를 고려하여 blowing Parameter, $B/(e^B-1)$로 수정되어지나 여기서는 이를 고려하지 않았다. 입자의 반응열 ΔH는 -100 cal/g을 사용하고 석탄입자의 비열은 회성분과 입자 온도의 함수로 주어지는 Merrick의 방법을 사용하였다.[7] 에너지 방정식에 사용되어지는 가스(N_2)의 물성치(c_g, k_g, μ_g, ρ_g)는 막온도 (film temperature, $T_f = \frac{T_p + T_g}{2}$)에 대하여 구하여진다.

실제 실험조건인 2차가스의 예열온도 1000℃에 대하여 입자의 직경과 반응온도를 변화시키면서 체류시간, 속도, 입자의 온도, 질량변화 등을 고찰하였다. 사용되어진 석탄은 고휘발 역청탄인 중국 대동탄이며 200mesh이하 기준으로 각각 70, 100, 150μm의 입자 크기를 고려하였고 반응온도는 각각 1000℃, 1200℃, 1400℃에 대하여 살펴보았다. 석탄 입자는 1차가스인 질소 1SLPM(2.357m/sec)에 의해 이송되고 2차가스인 질소 54.3SLPM(0.5m/sec)는 예열기에 의해 1000℃로 가열되어 반응관으로 유입되어진다.

각 방정식 계산시에 반응기 내에서의 유동은 혼합영역을 최소로 유지되며 입자의 흐름이 반응기축상으로만 흐르다는 가정하에 중심축상의 가스온도와 속도를 curve fitting하여 사용하였으며 이상의 조건에 대하여 각각의 방정식을 4차 Runge-Kutta 방법으로 계산하였다.

입자의 속도 및 체류시간

유동가시화 결과로부터 중심축 제트는 손상되지 않고 유지됨을 알수 있지만 인젝터 근처의 가스 속도분포가 입자의 속도와 체류시간에 영향을 줄 수있음을 알 수 있다. 입자의 크기에 따른 인젝터 출구속도는 가스 유속보다 더 크며 가스속도에 entrained될때까지 감속되어진다. Fig.5에서 보듯이 입자 크기가 작을수록 입자가 감속되어 가스속도와 평형을 이룰때의 소요시간이 작음을 알수 있고 반응관의 온도가 높을수록 작아지나 그 영향이 상대적으로 작음을 알수 있다. 입자가 가스에 완전히 entrained되었을 때 70μm의 경우 가스속도보다 약 0.18m/s정도 빠른 종말속도를 갖는다. 입자 체류시간도 반응관내 온도의 영향은 작으며 인젝터 부근의 영향을 볼수 있으나 전체 체류시간에 비교하여 볼 때 그 효과가 작음을 알 수 있다. 가시화 결과와 속도 분포 고찰로 부터 입자의 체류시간은 가스의 속도분포에 가장 크게 영향을 받으며 입구 형상에 따라서 입자의 분산을 막기 위한 1차/2차 유속비가 중요함을 알 수 있다.

입자 온도

입자의 온도는 가열되는 동안 입자의 반응열, 복사열, 대류열전달등이 영향을 미치고있으며 반응관의 벽온도는 축방향으로 일정한 것으로 생각한다. 입자의 온도가 정상 상태에 도달하기 까지 대류열전달과 inertia항이 중요한데 이는 가스의 온도분포와 온도 변화에 따른 입자의 비열(Cp)을 알아야 하며 입자 크기의 영향이 많다는 것을 예측할 수 있다. 앞에서 말한바와 같이 석탄입자의 비열은 회 성분과 원소분석치와 온도에 따른 변화를 고려한 Merrick의 방법을 고려하였다.

Fig.6으로 부터 입자온도에 대한 입자 크기의 영향을 볼 수 있다. 입자가 커질수록 정상상태 도달까지 오랜 시간이 걸리는데 이는 열관성(thermal inertia)에 의해 온도상승이 제한되어지고 있음을 엿볼 수 있다.

2차 가스 예열온도가 1000℃로 고정되어졌을때 벽온도가 상승할수록 입자의 온도는 가스 온도보다 더 높음을 볼수 있다. 이는 대류로 인한 온도 상승보다는 복사열의 영향이 더 크며 입자가 작을수록 그 영향이 더 큰 것으로 생각된다.

열분해

석탄입자의 열분해는 아레니우스의 1차식을 따르며 휘발분 방출에 따라 10%의 직경 증가를 고려하였고 최대로 방출되는 휘발분(V*)은 공업분석치의 1.4배로 생각하였다. Fig.7로 부터 입자가 작을수록 휘발화되는 시간이 매우 빠르며 반응관 온도가 높을수록 더 빠른데 이는 당연한 결과라 생각된다. 입자 크기가 클수록 입자온도의 상승율이 낮으므로 열분해가 늦게 일어나며 그 속도도 늦음을 볼 수 있다. 이미 알려진 대로 휘발분의 방출은 입자온도 약 800 ~ 1300℃사이에서 일어남을 볼 수 있었다.

입자의 겉보기 밀도가 변화하는 경향도 거의 같음을 알 수 있다. 체류시간에 따른 밀도 변화도 온도가 높을수록 변화 속도가 크며 입자 크기의 영향도 나타나고 있다.

이상의 고찰과 같이 석탄의 열분해 실험시 실제 운전조건에서의 석탄입자의 거동을 예측하여 보았다. 가압분류층 가스화 반응장치(Pressurized Drop Tube Furnace)는 국내 수입 석탄의 가스화 반응특성 데이터 획득하기 위한 것으로 본 내용과는 약간 부합되지 않는 면이 있다. 그러나 석탄입자의 가열특성을 간단하게 나마 살펴보아 탄종별 특성에 따른 가스화 실험시의 운전조건이나 실험장치의 운용에 보탬이 되리라 생각된다. 향후 도입될 Optical Pyrometer를 사용하여 가스화시 석탄의 체류시간, 온도, 속도를 측정하게 될 예정에 있으며 촤 산화시의 입자의 거동 특서에 대한 좀더 깊이 있는 고찰이 있어야 할것이다.

참고문헌

[1] 안달홍 외 "가압 분류층 반응기를 이용한 석탄가스화 실험 연구" 한국화학공학회 '96 추계 학술대회 초록집 vol 2, No 2, pp 2019-2022(1996)

[2] Fletcher. T. H. "Time Resolved Temperature Measurements of Individual Coal Particles during Devolatilization" Combust. Sci. and Tech. vol63, pp89-105 (1989)

[3] Fletcher. T. H. "Time Resolved Temperature and Mass Loss Measurements of a Bituminous Coal during Devolatilization" Combustion and Flame. vol 78. pp223-236 (1989)

[4] Flaxman. R. J. "Flow and particle heating in an entrained flow reactor" Fuel. vol66 pp607-611 (1987)

[5] Wallis, G. B. "One-dimensional Two-Phase Flow" McGrow-Hill, 1969

[6] Merrick, D. "Mathematical Models of the Thermal Decomposition of Coal 2." Fuel, vol62. pp540

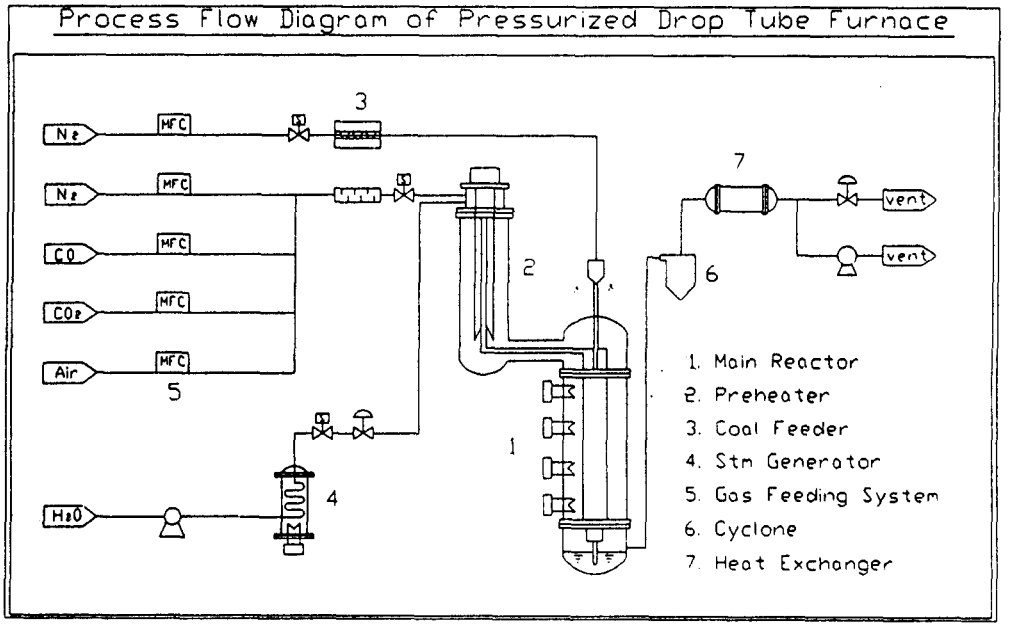


Fig.1 Process Diagram of Pressurized Drop Tube Furnace

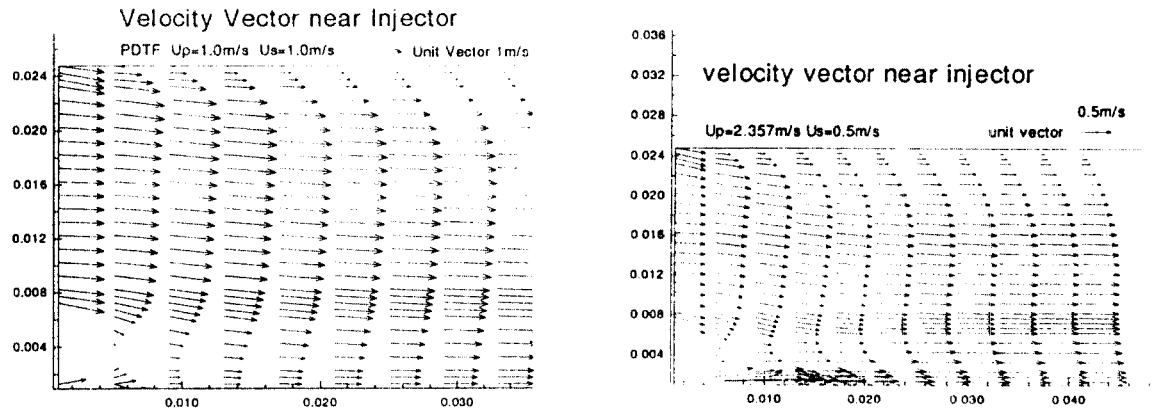


Fig.2 Velocity Vector near Injector Probe

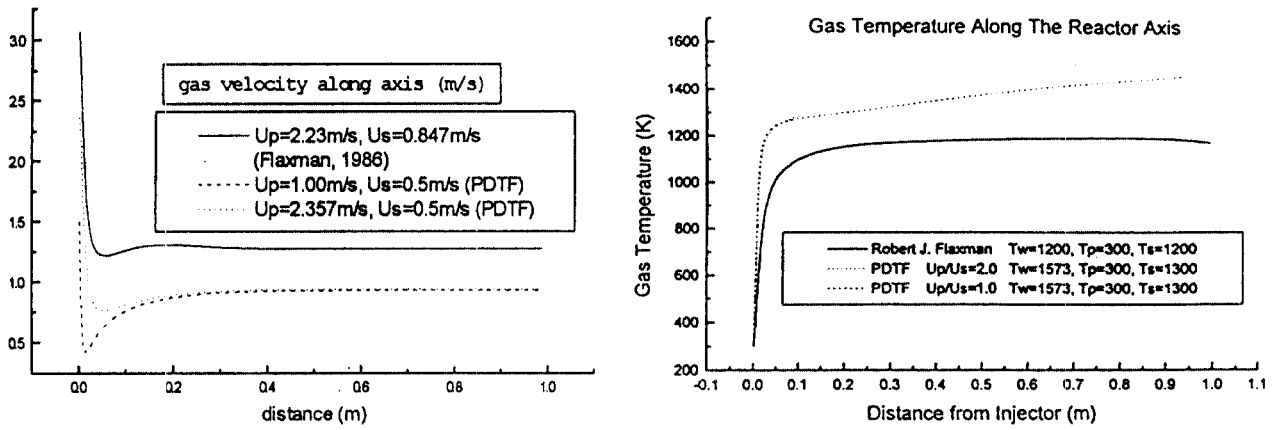


Fig.3 Gas Velocity and Temperature Profile along Axis

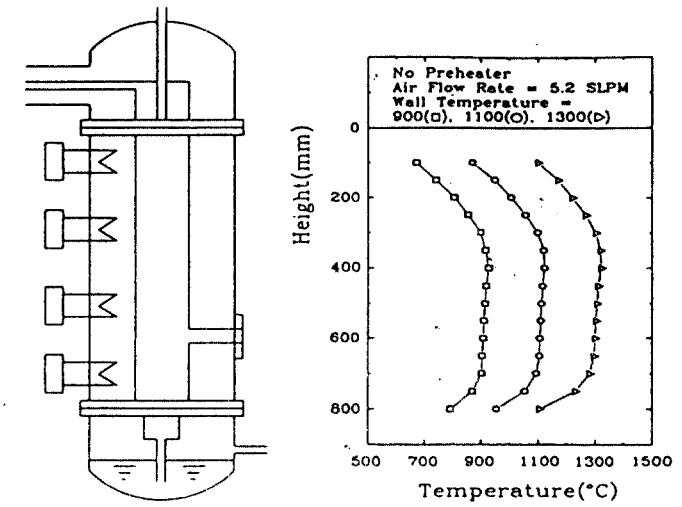


Fig.4 Reactor Temperature Characterization

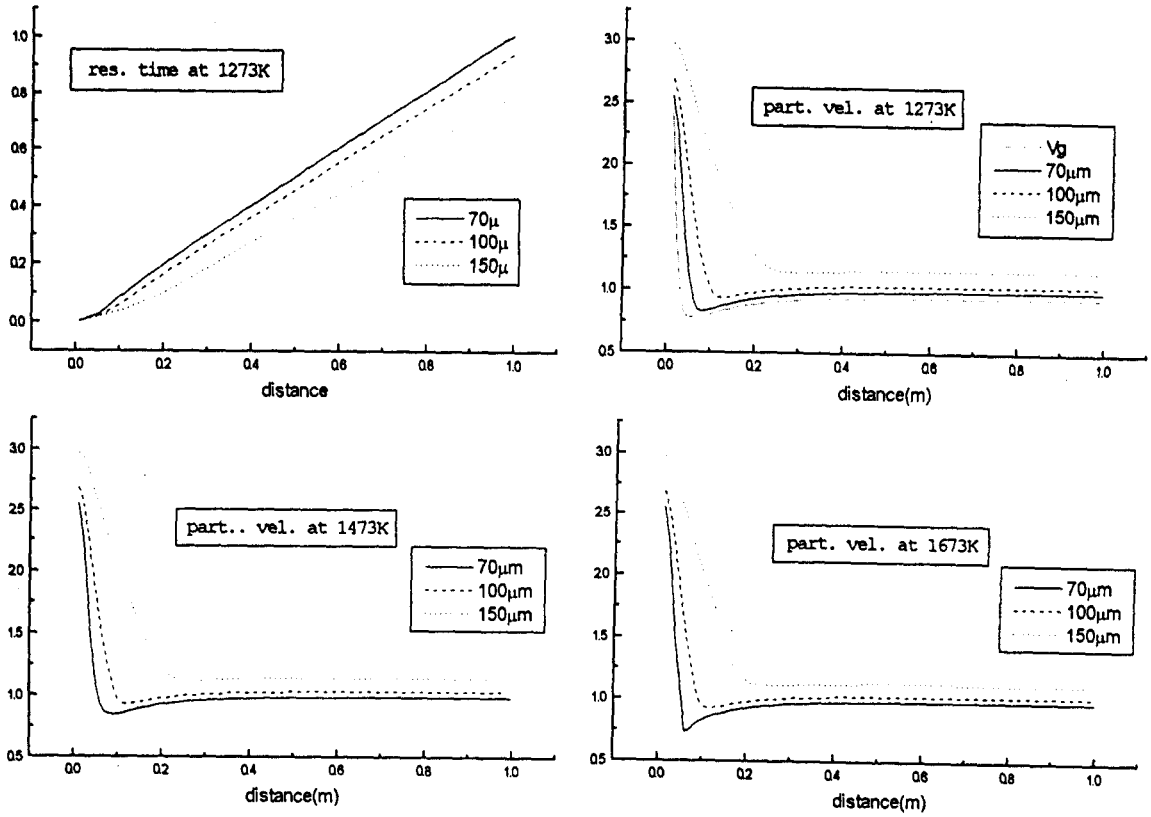
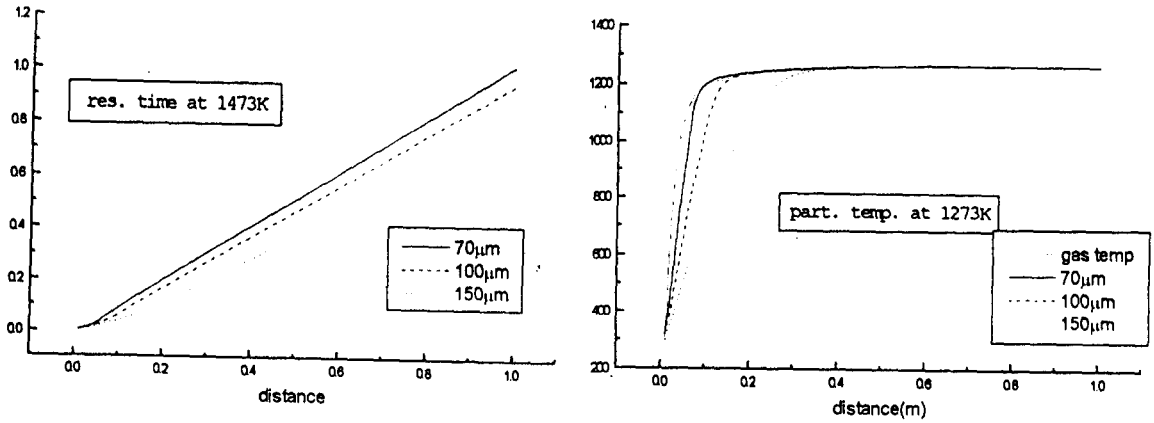


Fig.5 Particle Velocity along Axis



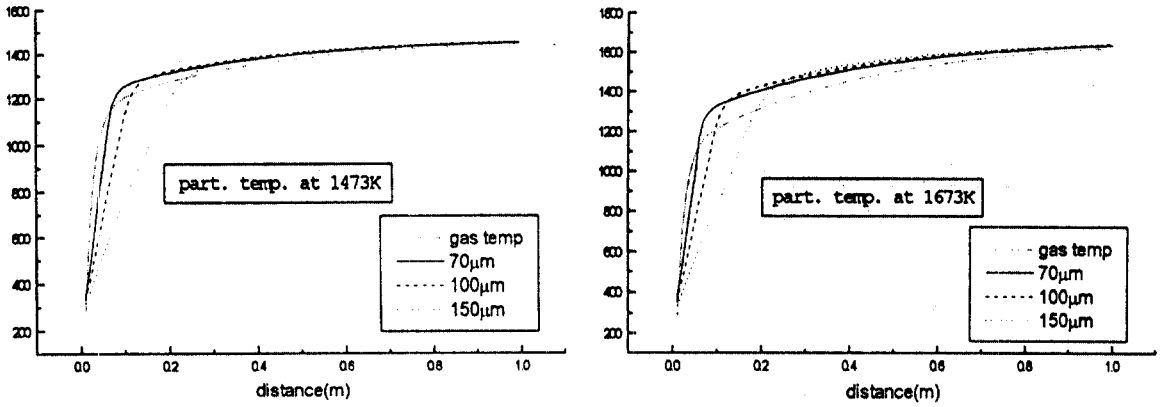


Fig.6 Particle Temperature along Axis

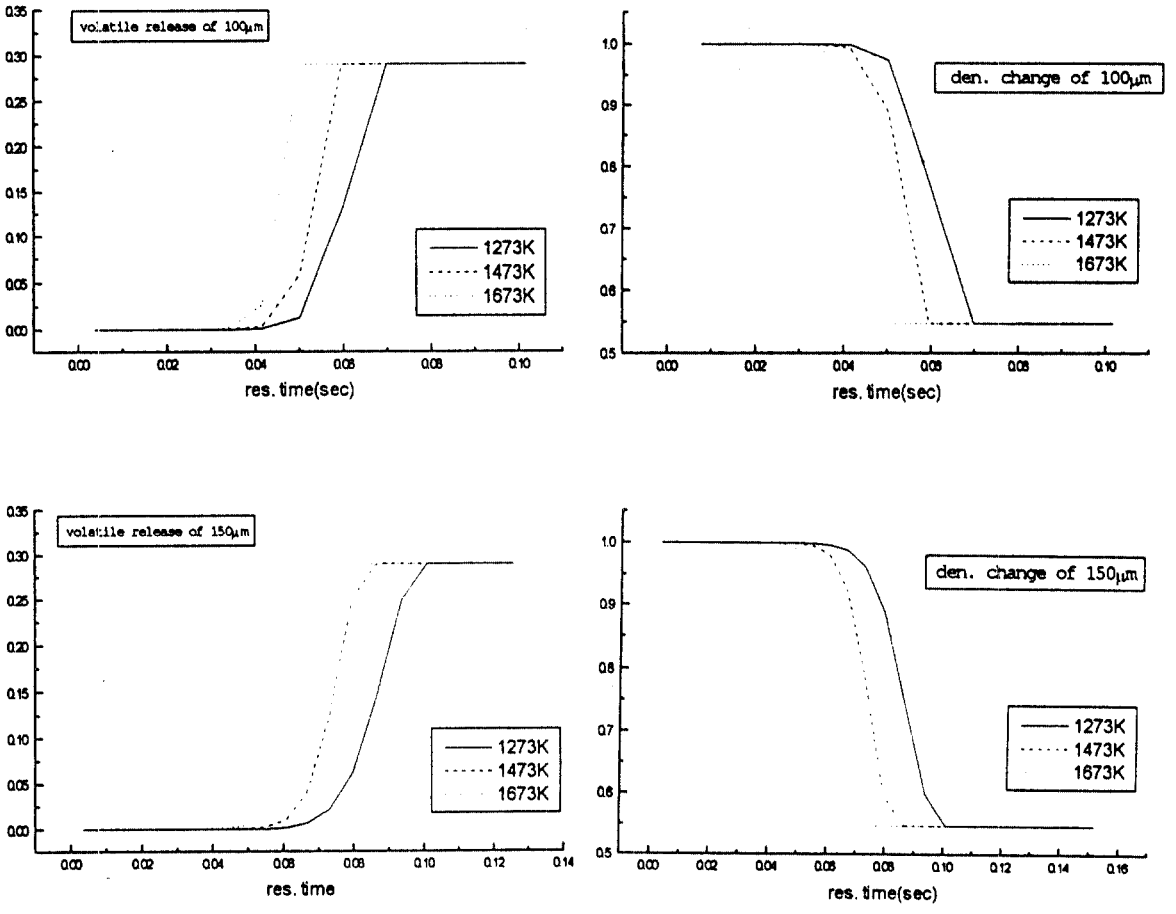


Fig.7 Volatile Release and Apparent Density