

## 내부순환유동층 반응기에서의 석탄가스화 모델

김 용진, 이종민<sup>†</sup>, 김 상돈

한국과학기술원 화학공학과 및 에너지·환경 연구 센터  
† 전력 연구원 수화력발전실 | 석탄신발전그룹

### Modeling of Coal Gasification in an Internally Circulating Fluidized Bed Reactor

Y. J. Kim, J. M. Lee<sup>†</sup> and S. D. Kim

Dept. of Chem. Eng. & Energy and Environment Research Center  
KAIST, Taejon, Korea

<sup>†</sup>Power Generation Research Lab. Advanced Coal Power System Group  
KEPRI, Taejon 305-380, Korea

#### 서 론

유동층 안에 드래프트관을 삽입함으로써 반응구역을 애놀러스(가스화 반응) 구역과 드래프트(연소 반응) 구역으로 나누어 조업하는 내부순환유동층반응기는 애놀러스구역에 최소유동화 조업조건인 수증기가, 드래프트구역에서는 7-10 배의 최소유동화 속도의 공기(산소)가 주입되어 두 층사이의 밀도차에 의해 고체물질(모래, 석탄)의 순환이 일어나는 반응기이다<sup>1-3)</sup>. 애놀러스 구역에서는 하향 흐름을 드래프트 구역에서는 상향흐름을 갖는 입자의 순환은 드래프트영역의 연소열을 애놀러스에 공급해 가스화반응에 필요한 열을 공급하고, 미세입자의 체류시간을 증가시켜 높은 전환율을 얻을 수 있게 해 준다. 또한 드래프트 관 위에 깔때기 형태의 분리대를 설치하여 드래프트 연소가스와 애놀러스 가스화 생성가스간에 혼합을 방지해 높은 열량의 가스를 얻을 수 있다. 생성가스의 질을 향상시키기 위해 오리피스 형태의 드래프트관을 사용하였다.

내부순환유동층 반응기에서 석탄 가스화 공정은 열분해반응과 화의 층내에서의 연소 및 가스화 반응으로 나눌 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 내부순환유동층반응기에서 석탄가스화반응특성을 예측하기 위해 층내의 수력학적특성(입자순환속도, gas bypassing), 반응 kinetics, 열분해 실험에서 얻은 생성기체의 상관식을 기초로한 모델식을 제안하였다. 제시된 모델식은 내부순환유동층을 두 개의 영역, 즉 완전혼합(well-mixed)의 유동층으로 간주할 수 있는 드래프트영역과 plug 흐름을 갖는 이동층으로 간주할 수 있는 애놀러스영역으로 나누어 각각의 성분에 대한 질량수지식을 경계조건을 이용하여 풀이하였다.

#### 실 험

본 실험에 사용한 내부순환유동층 반응기의 개략도를 Fig.1 에 나타내었다. 반응

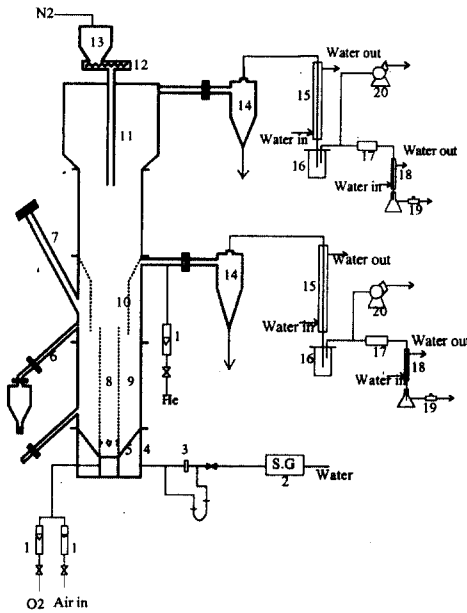


fig. 1 schematic diagram of the internally circulating fluidized bed gasifier

1. flowmeter, 2. steam generator, 3. orifice meter, 4. air plenum, 5. distributor
6. bed drain, 7. overflow drain, 8. viewport, 9. draft tube, 10. main body,
11. freeboard, 12. screw feeder, 13. coal hopper, 14. cyclone, 15. condenser,
16. collector, 17. dust filter, 18. condenser, 19. gas sampling bottle, 20. I.D. fan

는 반응기 내부로 석탄을 공급하기 위해 석탄 주입부가 설치되었고, 비산된 입자를 포집하기 위해 사이클론을 설치하였다. 사이클론을 통과한 생성가스는 냉각기 및 공기예열기를 지나 생성가스의 배출을 원활히 하기 위해서 설치된 I.D Fan 을 통해 밖으로 배출된다. 채취된 생성가스는 GC 및 가스분석기로 분석하였다. 시료로 1-5 mm 사이의 입도를 갖는 호주산 역청탄을 사용하였고 충물질로는 모래( $d_p = 390 \mu m$ )를 사용하였다.

### 가스화 모델링

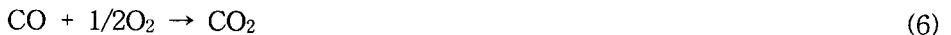
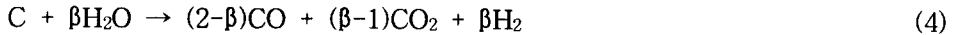
모델링을 위해 내부순환유동층반응기를 유동층(드래프트)영역과 이동층(애놀러스)영역으로 나누었고 다음과 같은 가정을 세웠다.

- 1) 반응기는 정상상태이고 등온이다.
- 2) 애놀러스가 차지하는 부피가 드래프트보다 상당히 크므로 석탄은 애놀러스로만 공급되며, 애놀러스에 위치한 overflow 관을 통해 배출된다.
- 3) 드래프트(유동층)영역은 two-phase theory 따른다. 최소유동화 상태이상의 기체는 모두 기포로 통과하며, 기포 및 emulsion 상으로의 기체의 흐름은 모두 plug 흐름을 갖고, 고체 emulsion 상은 완전 혼합 특성을 갖는다.
- 4) 건조와 탈휘발은 프리보드영역에서 일어나고 생성물은 각각의 영역에 균일하게 분포된다.
- 5) 층 및 프리보드영역에서의 생성가스의 연소반응을 고려하였다.
- 6) 분산판 바로 위에서 gas bypass 가 일어나고 이때의 농도가 초기조건이다.

기는 크게 주탑부(0.3 m-ID × 2.7 m-high), 반응기체주입부, 석탄투입부, 드래프트관, 생성가스처리부로 나누어져 있다. 주탑부안의 드래프트관(0.1 m-ID × 0.9 m-high)은 하단에 4개의 오리피스를 갖고 있으며, 드래프트관 위에 깔때기 모양의 가스 분리대를 설치하여 연소가스와 가스화 생성가스를 분리하였다. 공기는 분산판(7개의 기포캡, 4 hole × 2.5mm I.D.)을 거쳐 드래프트관으로 주입되고, 최대용량 16 kg/hr 의 스팀 발생기에서 생성된 수증기는 conical 형태의 분산판(18개의 기포캡, 4 hole)을 통해 애놀러스로 주입하였다. 반응기의 외벽에는 석탄의 착화온도

7) 층내 고체화의 체류시간은  $\bar{t} = W/F_0$  로 결정하여 계산하였다.

전체가스화반응은 프리보드영역에서의 열분해와 균일반응( $H_2$  와  $CO$  의 연소반응), 층 내에서의 비균일반응(연소 및 가스화반응)으로 나눌 수 있으며 각각의 반응식은 다음과 같다.



여기서  $a$  는 system constant 로 연소생성물중  $CO$ 의 분포를 의미한다. 연소생성물중  $CO/CO_2$  의 비는 Arthur (1951)에 의해 다음과 같이 표현된다<sup>4)</sup>.

$$\frac{CO}{CO_2} = 2400 \exp\left(-\frac{6234}{T_s}\right) \quad (7)$$

$\beta$  (products distribution coefficient) 도  $a$  와 비슷한 의미를 가진 것으로  $(2-\beta)/\beta$  는 steam 이 반응식 (2)의 경로로,  $2(\beta-1)/\beta$  는 반응식 (3)의 경로로 소모되는 분율을 나타내고 있다. Matsui et al. (1985) 은  $\beta$  가 750-900°C 범위의 온도에서 1.5 에서 1.3 정도의 값을 갖고 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타낸다고 하였다<sup>5)</sup>. 연소 및 가스화반응 kinetics 는 shrinking core model 형태의 표현식으로부터 구하였다<sup>6)</sup>. 균일 반응의 반응차수는 2차이고, 반응속도는 문헌에 발표된 값을 이용하였다<sup>7,8)</sup>.

애놀러스영역은 plug 흐름을 갖고 정상상태에서 탄소, 반응가스, 생성가스의 물질수지식은 다음과 같다.

$$\frac{dX}{dz} = \frac{1}{u_s} \{k_1 p_{O_2}^n + k_2 p_{H_2O}^n\} (1-X)^{2/3} \quad (8)$$

$$-U_a dC_i/dz = R_i \quad (9)$$

위의 미분방정식과 경계조건으로부터 높이에 따른 탄소전환율과 생성가스의 조성을 구하고 애놀러스상부의 경계조건으로부터 드래프트영역의 탄소전환율을 구하였다.

드래프트(유동층)영역은 simple two phase model 을 사용하여 나타내었다. simple two phase model 은 크게 유동층상을 bubble 과 emulsion 상으로 나눈 것으로 본 모델링에서는 각 상을 미세구간  $\Delta z$  로 나누어 각 상에 대한 질량수지식을 풀었다. 애놀러스와 드래프트영역의 탄소전환율로부터 층내 평균탄소전환율( $X_t$ )을 식(10)으로부터 구하였다.

$$X_t = \frac{A_d(1-\delta)(1-\epsilon_{mf})HX_d + A_a(1-\epsilon_m)H_s\bar{X}_a}{A_d(1-\delta)(1-\epsilon_{mf})H + A_a(1-\epsilon_m)H_s} \quad (10)$$

내부순환유동층반응기 모델링의 계산 과정은 다음과 같다.

1) 애놀러스하부의 고체 전환율 ( $X_a^1$ )을 가정한다.

- 2) 애널리시스영역의 질량수지로부터 높이에 따른 탄소전환율과 가스농도분포를 구한다.
- 3) 애널리시스상부의 탄소수지로부터 드래프트영역의 탄소전환율( $X_d$ )을 구한다.
- 4) 드래프트영역에서 조업조건에 따라 수력학적특성치가 결정되고 질량수지로부터  $X_d$ 에서의 층내 반응기체 및 생성기체의 축방향 농도 분포를 계산한다.
- 5) 층내 평균탄소전환율( $X_t$ )을 구한다.
- 6) 각 높이에 따른 층내 기체 농도분포로부터 탄소전환율( $X_t'$ )을 계산한다.
- 7)  $X_t$ 와  $X_t'$ 과의 비교를 통해 최소 error 조건에 부합되도록 반복 계산한다.
- 8)  $X_t$  조건에서 층내 생성가스와 열분해 생성가스의 합으로써 전체 생성가스의 조성 등을 결정하고 프리보드영역에서의 균일 반응을 고려해 각각의 영역에서 최종 생성가스의 조성을 결정한다.

### 결과 및 고찰

내부순환유동층반응기에서의 석탄가스화 반응은 반응온도(750-900℃), 산소/석탄비(0.30-0.53), 수증기/석탄비(0.30-0.81), 석탄투입량(5.3-12.1kg/h)에 따른 생성가스조성, 수율, 탄소전환율, 냉가스효율의 변화를 고찰하였다. 각각의 변수에 따른 영향을 고찰하기 위해 드래프트( $U_d=10U_{mf}$ )와 애널리시스( $U_a=1.4U_{mf}$ )로의 가스 유속을 고정하여 비슷한 수력학적특성(반응가스의 체류시간, 교체순환속도, gas bypassing)을 갖도록 하였다.

반응온도 변화에 따른 애널리시스영역의 생성가스 조성을 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보듯이 H<sub>2</sub> 및 CO가 대부분 차지하고 있으며, 석탄의 열분해 및

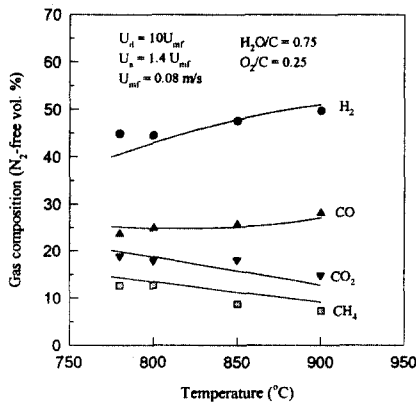


Fig. 2 Effect of reaction temperature on compositions of product gas in annulus region

연소에 의한 CH<sub>4</sub> 및 CO<sub>2</sub>, 산소 bypass로 인한 연소반응으로 CO<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>의 생성이 보였다. H<sub>2</sub> 및 CO는 반응온도가 증가함에 따라 증가하고 CO<sub>2</sub> 및 CH<sub>4</sub>는 감소하는 현상을 나타냈다<sup>9,10</sup>. 이것은 온도가 증가함에 따라 흡열반응인 석탄화-수증기 반응의 증가 및 열분해 활성화로 인한 현상으로 이해되며, 상대적으로 대부분의 가스수율이 열분해로부터 생성되는 CH<sub>4</sub>는 다른 가스의 수율 증대로 인해 상대적 부피 감소 효과를 나타내는 것으로 나타났다. 모델을 통한 예측치와 실험결과가 잘 일치함을 확인할 수 있었다.

반응온도 변화에 따른 생성가스발열량을 타연구자의 결과와함께 Fig. 3에 나타내었다. 생성가스의 발열량은 11-12 MJ/m<sup>3</sup>로 기존의 gap height 형태의 드래프트관을 사용했을경우나<sup>1)</sup> 일반적인 유동층<sup>11)</sup> 또는 spouted bed<sup>12)</sup> 보다 더 높은

발열량을 갖는 것으로 나타나 중열량 가스를 얻는 공정으로는 매우 적합하며 타 공정보다 우수함을 나타냈다. 생성가스의 발열량은 탄화수소나  $\text{CH}_4$ 의 감소로 감소하나, 모델에서는 탄화수소의 수율을 고려하지 않았기 때문에  $\text{H}_2$ 와  $\text{CO}$ 의 농도증가로 인해 증가하는 경향을 보이고 있다. 탄소전환율, 생성가스수율, 냉가스효율은 반응온도가 증가함에 따라 증가하고 모델을 통해 예측된 결과와 실험 결과가 잘 일치함을 확인하였다.

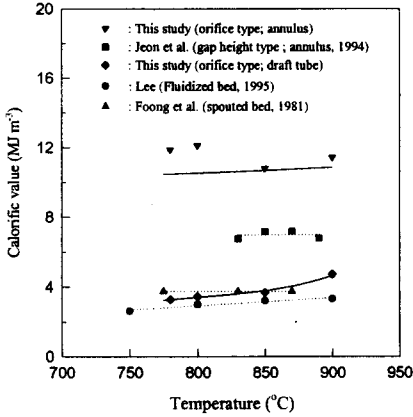


Fig. 3 Calorific value of product gas versus reaction temperature, and comparison with previous studies. The solid and dotted line represent model prediction and linear regression

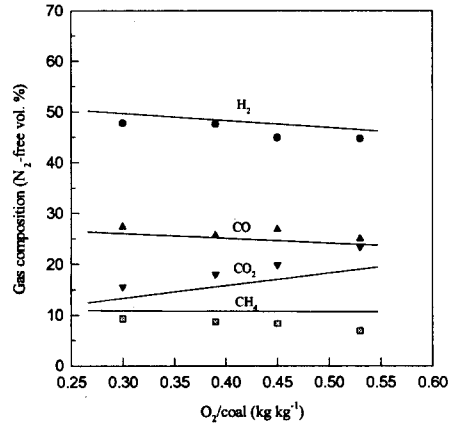


Fig. 4 Effect of  $\text{O}_2$ /coal mass ratio on composition of product gas in annulus region

산소/석탄비의 증가에 따른 생성가스조성을 Fig. 4에 나타내었다. 산소/석탄비가 증가함에 따라 드래프트에서 애널리스로 bypass된 산소의 양이 증가해 애널리스 영역의  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ 의 농도 및 생성가스의 발열량은 감소하나,  $\text{CO}_2$ 의 농도는 증가하는 경향을 보였다. 모델에서는  $\text{CH}_4$ 의 연소반응을 고려하지 않았기 때문에  $\text{CH}_4$ 농도의 예측치는 실험치보다 높고  $\text{H}_2$ 와  $\text{CO}$ 의 농도감소에도 불구하고 거의 일정한 발열량을 나타내고 있다. 석탄공급량이 증가함에 따른 열분해수율의 증가로  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ 의 농도와 생성가스의 발열량은 석탄공급량이 증가할수록 증가하고<sup>9,10,12</sup> 수증기/석탄비에 따라서는 가스조성이 크게 변화하지 않았다. 모델링을 통한 예측결과와 실험결과는 상당히 일치하므로, 제시된 모델식은 내부순환유동층반응기에서 석탄가스화반응예측을 가능하게 하였다.

### 결론

1. 내부순환유동층가스화반응기의 드래프트영역에서는 저열량가스를 애널리스영역에서는 중열량가스를 얻었다.
2. 내부순환유동층에서 석탄가스화반응을 예측하기 위하여 수력학적특성, 반응 kinetics, 열분해 상관식을 기초로한 모델식을 제시하였고, 제시된 모델식은 실험결과를 잘 일치함을 알 수 있었다.

### 참고문헌

1. Jeon, S. K., Lee, W. J. and Kim, S. D., "Coal gasification in an internally circulating fluidized bed with draft tube", in *Fluidization VIII*, ed. J. F. Large and C. Laguerie, Tours, France, 445 (1995)
2. Kim, Y. J., Lee, J. M. and Kim, S. D., "Coal gasification characteristics in an internally circulating fluidized bed with draught tube", *Fuel*, **76**, 1067 (1997)
3. Lee, J. M., Kim, Y. J. and Kim, S. D., "Catalytic coal gasification in an internally circulating fluidized bed reactor with draft tube", *Applied Thermal Eng.*, **18**, 1013 (1998)
4. Arthur, J. A., "Reaction between carbon and oxygen", *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 164 (1951)
5. Matsui, I., Kunii, D. and Furusawa, T., "Study of fluidized bed steam gasification of char by thermogravimetrically obtained kinetics". *Chem. Eng. Japan*, **18**, 105 (1985)
6. Lee, J. M., Kim, Y. J., Lee, W. J. and Kim, S. D., "Coal gasification kinetics derived from pyrolysis in a fluidized bed reactor", *Energy-The International Journal*, **23**, 475 (1996)
7. Haslam, R. T., *Ind. Engng Chem.*, **15**, 679 (1923)
8. Tesner, P. A., *8th Symp. Combustion*, 807 (1960)
9. Foong, S. K., Lim, C. J. and Watkinson, A. P., "Coal gasification in a spouted bed", *Can. J. Chem. Eng.*, **58**, 84 (1980)
10. Kikuchi, K., Suzuki, A., Mochizuki, T., Endo, S., Imai, E. and Tanji, Y., "Ash-agglomerating gasification of coal in a spouted bed reactor", *Fuel*, **64**, 368 (1985)
11. Lee, J. M., Kim, Y. J., Lee, Y. J. and Kim, S. D., "Coal gasification characteristics in fluidized bed reactor", *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 121 (1997)
12. Foong, S. K., Cheng, G. and Watkinson, A. P., "Spouted bed gasification of western canadian coals", *Can. J. Chem. Eng.*, **59**, 625 (1981)