

# 순산소 미분탄 연소 CFD 연구에 사용되는 좌 반응속도 모델의 적절한 사용에 대한 연구

김대희\* · 최상민\*\*

## On the Proper Use of Char Reaction Kinetic Model in CFD Code for Oxy-PC Combustion

Daehee Kim\*, Sangmin Choi\*\*

### ABSTRACT

Many computational fluid dynamic (CFD) simulations have treated the coal kinetics poorly due to large physical domain sizes and high computational complexity, particularly for the recent oxy-coal boilers. Furthermore, some modelers' lack of understanding of the kinetic rate model seems to worsen the simulation accuracy. This study is to suggest the importance of proper use of single-film global kinetic model generally used in CFD code to describe the oxy-fuel combustion of coal char through simple char burnout calculation.

**Key Words** : Computational fluid dynamic (CFD), Coal char kinetics, single-film global kinetic model, Char burnout

CFD를 이용한 해석은 석탄 연소 버너와 보일러의 설계 및 최적화를 위해 필수적인 것이 되었다. 해석하고자 하는 대상의 큰 스케일, 많은 고려사항(난류유동, 복사열전달, 가스 및 석탄 반응, 형상 등)을 포함한 계산의 복잡성으로 인해 석탄 반응 모델은 CFD 코드에서 아주 단순화되어 사용되고 있다. 실제 일어나는 복잡한 석탄 반응 메커니즘을 CFD 해석에 고려하는 것은 매우 어려운 일이며, 계산 효율 및 결과의 신뢰성 양쪽 측면에서 조율할 때 이러한 석탄 반응 모델의 단순화는 당연한 것으로 생각된다. 이러한 상황에서, 사용되는 석탄 반응 속도 모델 및 관련 반응상수에 대한 명확한 이해는 정확한 CFD 해석을 위해 꼭 필요한 것이라 할 수 있다.

일반적으로 CFD 코드상에서 석탄 좌 연소는 아래 식 (1)과 같은 단일 이질 반응으로 묘사되어 왔다.



이는 고온의 온도에서는 좌 표면에서의 생성물이 CO이고 경계층에서는 더 이상의 연소 없이 확산되어 간다는 단막연소 모델을 기본으로 하고 있

다[1]. 이런 단막 단일 산화 반응 모델을 통한 좌 반응의 모사는 기존 공기 연소를 기준으로 한 것으로 연소 환경이 바뀐 순산소 연소 분위기에서는 그 모델의 신뢰성이 떨어지게 된다. 순산소 연소에서는 상당량의 배가스 재순환(FGR)으로 연소 분위기가 CO<sub>2</sub> 가스로 바뀌게 된다[2]. 즉 기존의 단일 이질 반응에 추가적으로 다음 식 (2)와 같은 CO<sub>2</sub> 가스화 반응의 영향도 포함되어져야 한다.



최근, Geier 등[3]은 구체적인 화학반응 메커니즘을 고려한 해석을 통해 가스화 반응이 포함된 수정된 단막 연소 모델이 순산소 분위기에서 측정된 입자 온도를 더 정확히 모사함을 보였다.

CFD 해석에서 주로 사용되는 대표적인 반응속도 모델은 총괄 반응 속도 모델(Global apparent kinetic model)로 다음과 같이 표현될 수 있다 [4].

$$R_c = k_c \left( P_g - \frac{R_c}{k_d} \right)^n \quad (3)$$

이 모델에서 전체 좌 반응율은 외부표면적을 기준으로 표현되며, 고유 화학반응의 영향과 내부 기공 확산의 영향을 같이 포함하는 겉보기 화학

\* 한국과학기술원 기계공학과

† 연락처, [smchoi@kaist.ac.kr](mailto:smchoi@kaist.ac.kr)

TEL : (042)350-3030 FAX : (042)350-1284

반응 계수  $k_c$ 와 물질확산 계수  $k_d$  및 총괄 반응 지수  $n$ 으로 표현되어 진다. 이 결보기 화학 반응 계수는 고유 화학반응과 내부 기공 확산의 영향을 같이 포함하는 인자로서, Intrinsic 반응속도 모델에서 사용되어지는 고유 화학반응 계수와는 다른 의미를 가진다. 실제 CFD 해석에서도 이런 반응 계수 및 지수의 의미, 탄종에 따른 반응 속도를 고려하여 적절한 반응 상수를 선정하여야 한다.

최근 순산소 미분탄 연소 관련 CFD 연구를 살펴보면, 몇몇 연구는 좌 반응 모델에 가스화 반응을 고려하지 않은 단순 좌 산화 반응만을 고려하고 있으며[5,6], 몇몇 연구는 총괄 반응 속도 모델을 사용함에도 불구하고 Mayer[7]에 의해 화학반응 지배 영역에서 측정되어진 graphite의 고유  $\text{CO}_2$  가스화 반응 계수 값을 사용하고 있다 [8,9]. 또한 모든 경우에 반응 지수  $n$ 을 1로 가정하였으며, 탄종이 다름에도 불구하고 graphite를 사용한 실험값을 그대로 사용하고 있다. 이러한 좌 반응 모델 및 관련 입력 값의 잘못된 적용은 CFD 해석의 신뢰도를 떨어뜨릴 수 있다.

본 연구는 좌 반응속도 모델의 관련인자의 입력값을 달리하면서 그 때의 전체 좌 반응속도 및 열전달을 함께 고려한 좌 burnout을 살펴봄으로써 반응속도 모델의 정확한 사용의 중요성에 대하여 알아보고자 하였다. 해석은 순산소 연소 분위기에서  $\text{CO}_2$  가스화 반응을 및 그 영향에 초점을 맞추어 살펴보았으며, 좌 반응은 CFD 연구에서 많이 사용되는 단막 총괄 반응 속도 모델에 기초를 두었다. 전체 좌 반응속도, 반응 가스의 확산과 Stefan flow 효과를 고려한 표면에서의 가스 농도 및 반응 중 좌 입자의 에너지 평형식은 아래 식 (4)~(6)과 같다.

$$R_{C(s),i} = -A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT_p}\right) [P_{i,s}]^{n_i} \quad (4)$$

$$\frac{P_{i,s}}{P} = \gamma_i + \left(\frac{P_{i,\infty}}{P}\right) \exp\left[-\frac{\dot{m}_C}{2(\pi d_p) CD_{i,mix}}\right] \quad (5)$$

$$\frac{\rho_p d_p c}{6} \frac{dT_p}{dt} = \epsilon \sigma (T_p^4 - T_w^4) + \frac{2\lambda}{d_p} \left[ \frac{\kappa/2}{e^{\kappa/2} - 1} \right] (T_g - T_p) + R_{C(s),i} \Delta h_i \quad (6)$$

Fig. 1은 반응지수에 따른 가스화 반응율의 변화를 나타낸 그래프이다. 실제 CFD 코드상에서 반응지수  $n$ 은 대부분 1로 가정되어 사용된다. 하지만 기초 실험 데이터를 근거로 살펴보면, 실제 연소가 일어나는 Zone II 영역에서 apparent 반응지수는 0.5~1의 값을 가지게 된다[10]. 그래프에서 나타나듯이 측정되어진 apparent 반응지수 값은 0.5이고 이를 실제 가능한 영역값인 0.5~1로

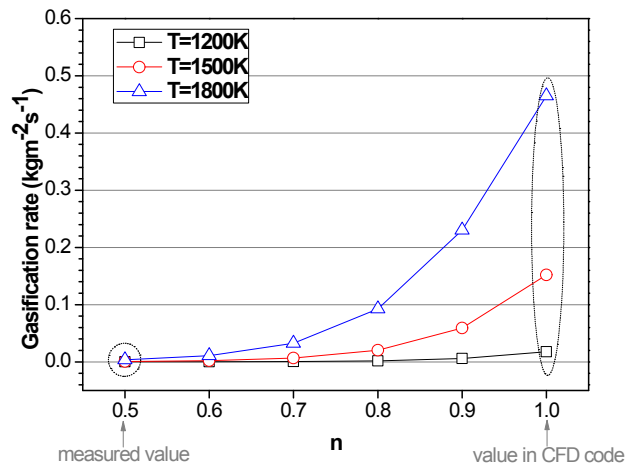


Fig. 1 Calculation of gasification rate according to the value of reaction order based on the apparent kinetic parameters of bituminous by Gonzalo-Tirado et al.[11].

바뀌가면서 계산한 것을 나타내었다. 반응지수값의 증가에 따라 가스화 반응율이 높게 나타남을 확인할 수 있다. 특히, CFD 코드상에서 흔히 가정하여 사용하는 1의 값을 실험값 0.5를 대신하여 사용할 경우, 그 가스화 반응율이 상당히 차이남을 알 수 있다. 또한 1200K에서는 그 차이가 비교적 작으나, 온도가 높은 범위에서는 그 차이가 더욱 커짐을 확인할 수 있다. CFD 코드상에서 반응 지수값을 적용시 이러한 반응율에 미칠 수 있는 영향을 생각하여 실험을 기초로 한 반응 지수값을 적용토록 해야 하겠다.

Fig. 2는 반응속도 모델에 대한 이해가 부족하여 총괄 반응속도 모델에 사용되는 apparent 반응 계수값과 intrinsic 반응속도 모델에서 사용되는 intrinsic(고유) 화학반응 계수값을 혼동하

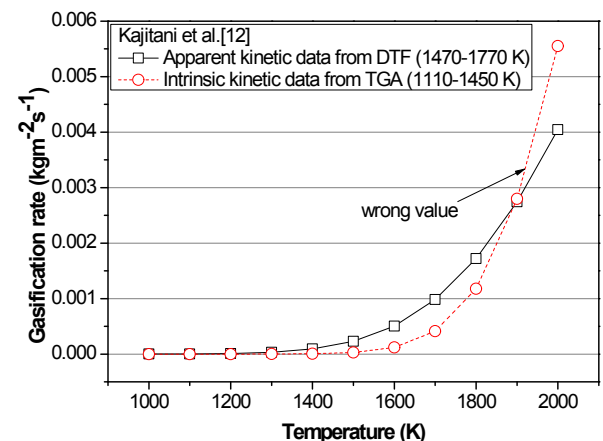


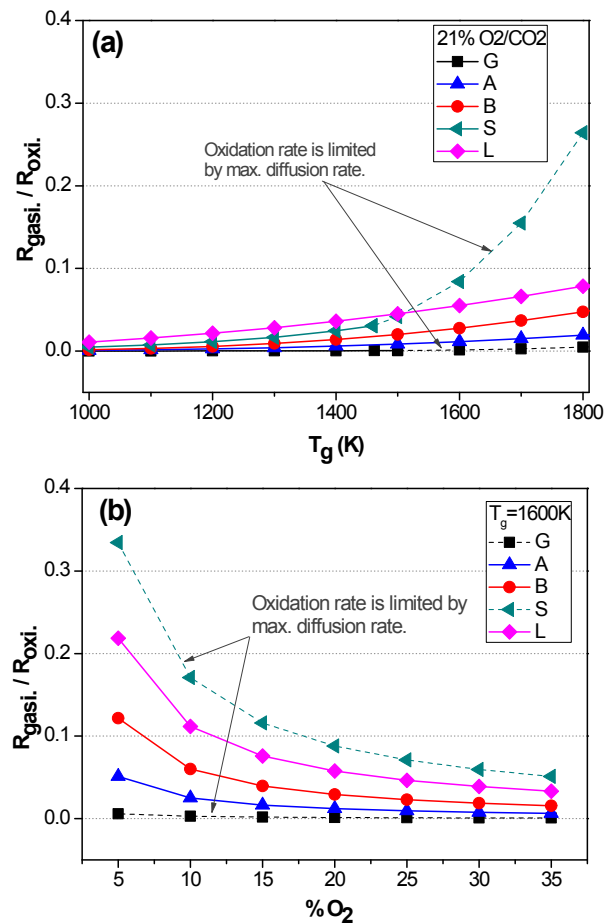
Fig. 2 Calculation of gasification rate based on global apparent kinetic model by using Kajitani et al. data[12].

여 사용하는 경우, 그 가스화 반응을 차이에 대하여 나타내었다. 즉, CFD 코드에 자주 사용되는 종괄 apparent kinetic model에 맞는 반응 계수값과 이에 맞지 않은 intrinsic 반응 계수값을 사용한 경우에 그 차이에 대하여 보여주고 있다. 그래프에서 점선으로 표시된 것이 모델에 맞지 않은 반응 계수값이 적용된 것으로 계산이 올바르게 된 실선의 값과 차이가 남을 알 수 있다. 특히, 고온의 영역에서 그 차이값이 확연히 들어 나는데, 이는 적용된 intrinsic 활성화 값, 즉 순수 화학반응 영역에서 측정된 값이 283 kJ/mol로 확산에 의한 효과까지 포함하여 측정된 apparent 활성화 값 163 kJ/mol 보다 크기 때문이다.(본 계산에서 최고 경계층 확산값에 의한 제한은 고려되지 않았다.) 이를 통해 CFD 코드 상에서 좌 반응 모델 적용시 그 모델에 맞는 실험 반응 계수값을 사용해야 함을 알 수 있다.

반응 지수 및 계수값의 올바른 사용과 함께 탄종에 따라 그 반응율이 다를 수 인지해야 한다. 최근 순산소 연소 관련 CFD 연구에서 나타나듯이 CO<sub>2</sub> 가스화 반응은 산화 반응 대비 낮은 반응성으로 인해 아예 고려를 하지 않거나 또는 graphite로부터의 반응 계수값을 사용하고 있다. 이 값은 앞서 살펴본 것과 같이 모델에 맞지 않는 화학반응 지배영역에서 측정되어진 값일 뿐만 아니라, 사용된 탄종과도 맞지 않다. 탄종에 따른 가스화 반응을 차이 및 가스화반응의 산화반응

**Table 1** Previous apparent kinetic data for CO<sub>2</sub> gasification and oxidation

Oxidation				
Coal type		A (kgm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> )	E (kJ/mol)	n
Graphite[7]		0.005	74	1
Anthracite[11]		1.40E-03	99	1
Bituminous[11]		1.03E-04	58	1
Subbituminous [11]		0.095	108	1
Lignite[11]		0.001	68	1
CO <sub>2</sub> gasification				
Coal type		A (kgm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> )	E (kJ/mol)	n
Graphite [7]	1123~ 1223K	1.35E-04	136	1
	1223~ 1573K	6.35E-03	162	1
Anthracite[11]		0.167	157.5	0.45
Bituminous[11]		0.038	120	0.45
Subbituminous [11]		7.55	148.5	0.45
Lignite[11]		0.067	100	0.45



**Fig. 3** Relative CO<sub>2</sub> gasification rate to oxidation rate according to coal rank: (a) at 21% O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>; (b) at 1600K gas temperature.

대비 그 크기를 살펴보기 위해 Table 1과 같은 실험 반응 상수값을 사용하였다. Fig. 3은 계산되어진 산화반응 대비 가스화 반응율의 비를 나타낸 것이고, 식 (4), (5)의 식을 사용하여 계산하였다. Fig. 3-(a)는 21% O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 분위기에서 계산된 값으로, 상대적인 반응율의 비가 1460K 이하에서는 갈탄>아역청탄>역청탄>graphite의 순이고 1460K 이상에서는 아역청탄의 반응율이 급격하게 증가함을 볼 수 있다. 이는 그래프의 점선으로 표시된 부분에서 알 수 있듯이, 산화 반응이 고온에서 확산에 의해 제한되어 온도 증가에 따른 증가율이 적은 반면, 가스화 반응율은 그 높은 활성화 에너지 값의 영향으로 급격하게 증가하기 때문이다. 또한 그래프에서 나타나듯, graphite의 산화반응 대비 가스화 반응율은 거의 0에 가까울 정도로 낮다. 즉 탄종을 무시하고 graphite의 가스화 반응율 정보를 이용하는 최근 순산소 연소 관련 CFD 연구는 그 정확성이 매우 의심된다고 할 수 있다. 또한 이러한 상대적인 가스화 반응율은 Fig. 3-(b)에 나타나듯이 O<sub>2</sub>

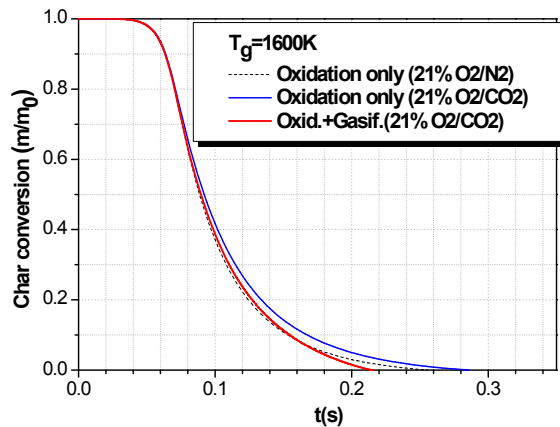


Fig. 4 Char conversion profile with time for 90μm char particle at 1600K gas temperature.

농도가 낮은 환경에서 더 높게 나타남을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 탄종에 따라 그 반응율이 다르게 나타나고, 또한 연소 온도 및 조성에 따라 그 반응율이 크게 달라지므로 이를 잘 고려하여 해석에 적용하여야 함을 알려준다.

마지막으로 산화반응 대비 상대적으로 반응율이 높은 Gonzalo-Tirado et al.[13]의 아역청탄 반응 속도 데이터를 바탕으로 식 (6)의 에너지 평균식도 같이 고려하여 Fig. 4 와 같이 시간에 따른 최 burnout을 살펴 보았다. 그 결과 가스화 반응이 고려된 경우, CO<sub>2</sub> 분위기에서의 낮은 O<sub>2</sub>의 확산 속도, CO<sub>2</sub> 가스화 흡열반응 특성으로 인한 산화 반응속도의 저하 등에도 불구하고 직접적인 가스화 반응의 영향으로 최 burnout 시간이 기존 약 0.29s에서 0.21s로 빨라짐을 확인할 수 있다.

본 연구를 통해 최 반응속도 모델의 관련인자의 입력값을 달리하면서 그 때의 전체 최 반응속도 및 열전달을 함께 고려한 최 burnout을 살펴봄으로써 반응속도 모델의 정확한 이해를 바탕으로 한 올바른 사용의 중요성에 대하여 개략적으로 살펴보았다.

## 후 기

본 연구는 한국과학기술원 가치제조 기계사업단(BK21)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고 문헌

- [1] I. Glassman, R. A. Yetter, Combustion, Academic Press, 2008.
- [2] B. J. P. Buhre, L. K. Elliott, C. D. Sheng, R. P. Gupta, T. F. Wall, "Oxy-fuel

combustion technology for coal-fired power generation", Progress in Energy and Combustion Science, 2005, Vol. 31, pp. 283-307.

- [3] M. Geier, C. R. Shaddix, K. A. Davis, H. S. Shim, "On the use of single-film models to describe the oxy-fuel combustion of pulverized coal char", Applied Energy, 2012, Vol. 93, pp. 675-679.

- [4] A. P. Mann, J. H. Kent, 1994, "A computational study of heterogeneous char reactions in a full-scale furnace," Combustion and Flame, Vol. 99, pp. 147-156.

- [5] E. H. Chui, M. A. Douglas, Y. Tan, 2003, "Modeling of oxy-fuel combustion for a western Canadian sub-bituminous coal", Fuel, Vol. 82, pp. 1201-1210.

- [6] A. H. Al-Abbas, J. Naser, D. Dodds, 2011, "CFD modelling of air-fired and oxy-fuel combustion of lignite in a 100 KW furnace", Fuel, Vol. 90, pp. 1778-1795.

- [7] M. A. Mayers, 1934, "The rate of reduction of carbon dioxide by graphite", J. Am. Chem. Soc., Vol. 56(1), pp. 70-76.

- [8] D. Toporov, P. Bocian, P. Heli, A. Kellermann, H. Stadler, S. Tschunko, M. Forster, R. Kneer, 2008, "Detailed investigation of a pulverized fuel swirl flame in CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> atmosphere", Combustion and Flame Vol. 155(4), pp. 605-618.

- [9] M. Vascellari, G. Cau, 2008, "Numerical simulation of pulverized coal oxy-combustion with exhaust gas recirculation", In: Proceedings of CCT2009 Fourth International Conference on Clean Coal Technologies, Dresden, Germany.

- [10] E. W. Thiele, 1939, "Relation between catalytic activity and size of particle", Ind. Eng. Chem., Vol. 31, pp. 916-920.

- [11] C. Gonzalo-Tirado, S. Jimenez, J. Ballester, 2012, "Kinetics of CO<sub>2</sub> gasification for coals of different ranks under oxy-combustion conditions", Proceeding of Combustion Institute, Work in progress, W1P087.

- [12] S. Kajitani, S. Hara, H. Matsuda, 2002, "Gasification rate analysis of coal char with a pressurized drop tube furnace", Fuel, Vol. 81, pp.539-546.