

기공 구조와 반응 부산물의 영향을 고려한 창의 가스화 모델

지준화[†]

*한국전력공사 전력연구원 수화력발전연구소

Char Gasification Model Including the Effects of Pore Structure and Solid Reaction Product

JUNHWA CHI[†]

*Power Generation Lab., KEPCO Research Institute, 65 Munji-Ro,
Yuseong-Gu, Daejeon, 305-760, Korea

ABSTRACT

A new gasification model for coal char was developed considering the effects of pore structure and solid reaction product (ash) and compared with conventional models. Among various parameters reflecting microscopic pore structure, initial pore surface per unit volume of char was found to have the largest effect on carbon conversions. Reaction studies showed that the proposed model can predict carbon conversion more accurately over a broader range of reaction degree compared to the conventional models. Therefore the model proposed in this study would be useful for the design of pilot or commercial scale gasifiers.

KEY WORDS : Char gasification(창의 가스화), Pore structure(기공 구조), Carbon conversion(탄소 전환율), Gasification model(가스화 모델), Gasifier(가스화기)

Nomenclature

C : concentration of gas reactant at the solid-gas contact at time t , cm^{-3}
 C_0 : concentration of gas reactant at the solid-gas contact at time 0, cm^{-3}
 f : distribution function for pore radius at pore radius r and time t , cm^{-3}
 k_S : reaction constant, $\text{cm}^{-3n-1}\text{s}^{-1}$
 L : length of overlapped pores per unit volume

of char at time t , cm^{-2}
 L_0 : length of overlapped pores per unit volume of char at time 0, cm^{-2}
 L_{E^s} : length of nonoverlapped pores per unit volume of char at time t , cm^{-2}
 L_{E^0} : length of nonoverlapped pores per unit volume of char at time 0, cm^{-2}
 m_C : weight of carbon in char, g
 n : reaction order
 r : radius of pore, cm
 R : radius of char particle, cm
 R_u : differential carbon conversion w.r.t. $\tau/\tau_{0.5}$ integrated over the entire range of carbon

[†]Corresponding author : 97102643@kepcoco.kr

[접수일 : 2010.6.16 수정일 : 2010.8.3 게재확정일 : 2010.8.20]

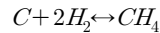
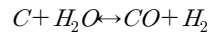
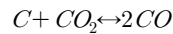
- conversion
- R_c : differential carbon conversion w.r.t. τ integrated over the entire range of carbon conversion
- S : surface of overlapped pores per unit volume of char at time t , cm^{-1}
- S_0 : surface of overlapped pores per unit volume of char at time 0, cm^{-1}
- $S_{E\tau}$: surface of nonoverlapped pores per unit volume of char at time t , cm^{-1}
- S_{E0} : surface of nonoverlapped pores per unit volume of char at time 0, cm^{-1}
- t : time, s
- $t_{0.5}$: time at which carbon conversion is 0.5
- V : volume of overlapped pores per unit volume of char at time t
- V_0 : volume of overlapped pores per unit volume of char at time 0
- V_E : volume of nonoverlapped pores per unit volume of char at time t
- V_{E0} : volume of nonoverlapped pores per unit volume of char at time 0
- X : carbon conversion of char
- θ : porosity
- κ : decay constant = $\mu/(k_s C_0^n)$, cm^{-1}
- μ : decay constant of $C(t)$
- ξ : length parameter = $k_s C_0^n t$, cm
- ρ_C : density of carbon, gcm^{-3}
- τ : dimensionless time = $k_s C_0^n S_0 t / (1 - V_0)$
- $\tau_{0.5}$: dimensionless time at which carbon conversion is 0.5
- ψ : structure factor = $4\pi L_0 (1 - V_0) / S_0^2$
- ω : dimensionless decay constant = $(1 - V_0)\mu / (S_0 k_s C_0^n)$

1. 서 론

석탄의 가스화는 전력생산용이나 화학합성의 연료 또는 원료로 사용되는 일산화탄소(CO)와 수소(H₂)의 혼합 가스 즉 합성가스를 생산하는 공정으로서, 효율이 높고 오염 물질의 배출이 적어 현재 다양한 형식의 가스화기를 대상으로 상용화를 위한 노

력이 세계 각국에서 전개되고 있는 차세대 석탄 이용 기술의 하나이다¹⁴⁾.

가스화는 크게 두 단계에 걸쳐 일어나는데, 첫 번째 단계는 비활성 분위기 하에서 석탄에 열을 가하여 연료 중의 휘발 성분을 날려 보내는 열분해(pyrolysis) 과정이며 두 번째는 이렇게 생성된 좌를 산소(O₂)나 수증기(H₂O)과 같은 기체 반응제를 이용하여 부분 산화시키는 가스화 단계이다. 좌의 가스화 단계에서 일어날 수 있는 주요 반응에는 다음과 같은 것들이 있다.



위의 반응은 모두 고체 좌 입자(C)와 기체 반응제 간의 기-고 접촉에 의한 반응이며 반응에 의해 탄소는 일산화탄소나 메탄(CH₄)기체가 되면서 좌 입자로부터 이탈되고 좌에는 궁극적으로 무기물 성분만 남게 된다.

가스화 기술의 핵심이라 할 수 있는 가스화기의 설계에 있어서는 좌의 가스화 반응 속도가 매우 중요한데, 이는 석탄 입자의 열분해 과정보다 좌의 가스화 반응의 속도가 상대적으로 느리기 때문이다. 가스화 반응의 속도를 좌우하는 공정 변수에는 석탄 연료 입자의 입경, 좌 입자의 다공성 및 전처리 방법, 좌의 무기물 함량, 반응제의 온도 및 압력 등이 있다. 이들 공정변수들은 매우 복잡한 메커니즘을 통해 가스화 반응 및 생성되는 합성가스에 영향을 미치며 이를 규명하기 위한 많은 실험적 결과보고되었고 이론적 모델들이 제안되었다¹⁾.

Mahajan 등은 수증기, 이산화탄소(CO₂), 수소, 산소 등 다양한 기체 반응제과 좌와의 반응 속도를 측정하였으며, 실험 결과로부터 석탄의 종류나 반응 기체의 종류 또는 분압과 관계없이 좌의 전환율(conversion)이 무차원 시간 파라미터의 진행에 따

라 동일하게 전개됨을 확인하였다²⁾. 전환율은 주어진 촉 입자에서 반응에 의해 기체화된 탄소의 중량을 초기 탄소의 중량으로 나누어준 값을 말한다. Mahajan 등은 또한 전환율 0.7 이하에서는 전환율이 무차원 시간 파라미터에 대한 3차 식으로 근사될 수 있음을 보였다.

$$X = a(t/t_{0.5}) + b(t/t_{0.5})^2 + c(t/t_{0.5})^3 \quad (1)$$

여기서 X 는 촉의 전환율이며 $t_{0.5}$ 는 촉의 전환율이 0.5가 되는 시간이다. a, b, c 의 값은 반응제의 종류에 따라 $a = 0.317 \sim 0.436$, $b = 0.189 \sim 0.367$, $c = -0.182 \sim -0.122$ 의 값을 가진다. Chornet 등은 전환율의 시간 변화율 dX/dt 가 반응 초기에는 증가하다가 시간이 지남에 따라 감소한다고 제안하였으며 이러한 경향을 정량화하기 위해 다음과 같은 식을 제안하였다³⁾.

$$\frac{dX}{d(t/t_{0.5})} = K_3 X^c (1-X)^d \quad (2)$$

여기서 K_3, c, d 는 상수이며 $K_3 = 1.763$, $c = 0.5$, $d = 1.0$ 일 때 Mahajan 등과 Johnson의 실험 결과와 잘 일치함을 보고하였다⁴⁾. Simons는 촉의 내부 표면적이 촉의 다공도(porosity), θ 와 연관됨을 이용하여 아래와 같은 식을 제안하였다.

$$\frac{dX}{d(t/t_{0.5})} = K_4 \{X + \theta(1-X)\}^{1/2} (1-X) \quad (3)$$

$$K_4 = \ln \left\{ \frac{(1-\sqrt{\theta})(\sqrt{2} + \sqrt{1+\theta})}{(1+\sqrt{\theta})(\sqrt{2} - \sqrt{1+\theta})} \right\} \quad (4)$$

이 식은 다공도 θ 에 의해 촉의 전환율이 시간에 따라 어떻게 변화하는지를 기술하고 있으며 다공도가 0이 아닌 경우 K_4 는 Chornet이 제안한 식에서의 K_3 보다 다소 낮은 값을 가짐을 보였다.

이 밖에도 촉의 반응을 정확히 기술하기 위한 많은 모델이 제안되었다. 물리적 가정에 기초하여 제안된 것 중 가장 간단한 것은 균일반응 모델(homogeneous

model)로서 촉와 기체간의 반응이 촉의 표면과 내부 모든 부분에서 일어난다는 가정에 근거하며 전환율의 시간 변화율은 남아있는 촉의 양에 비례한다⁵⁾. 즉 비례상수를 k 라고 하면,

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X) \quad (5)$$

반응이 진행함에 따라 촉 입자의 직경이 감소하게 되며 촉 입자의 표면적이 촉의 전환율 변화 속도와 비례한다는 가정이 미반응 핵 모델(non-reacted core model)이며 식은 아래와 같다⁶⁾.

$$\frac{dX}{dt} = 3k(1-X)^{2/3} \quad (6)$$

균일반응 모델과 미반응 핵 모델은 시간이 지남에 따라 촉의 전환율의 변환 속도가 초기에 증가했다가 감소하는 현상을 설명하지 못하는 데 반하여 Bhatia와 Perlutter 또는 Gavalas에 의해 제안된 무작위 기공 모델(random pore model)은 촉 입자 속의 기공 구조 변화를 고려함으로써 촉 전환율의 시간 변화가 최대값을 가지는 실험 결과를 설명하는데 성공하였다^{7,8)}. Bhatia에 의해 제안된 촉의 반응 속도식은 아래와 같다.

$$X = 1 - \left(1 - \frac{\tau}{\sigma}\right) \exp\left\{-\tau\left(1 + \frac{\psi\tau}{4}\right)\right\} \quad (7)$$

여기서 τ 는 촉 반응의 속도 상수가 반영된 모델 특유의 무차원 시간 변수이며 σ 와 ψ 는 촉의 내부구조를 반영하는 상수이다. 대부분의 촉의 구조에서 σ 가 τ 보다 매우 크며 이때에는 촉의 전환율의 시간 변화가 다음과 같이 간단해 진다.

$$\frac{dX}{d\tau} = (1-X) \sqrt{\{1 - \psi \ln(1-X)\}} \quad (8)$$

무작위 기공 모델에 의하면 촉 속에는 원통형 구조를 갖는 많은 수의 기공이 존재하며 촉의 반응 속도가 이들 기공의 표면적에 비례하게 된다. 반응이

진행됨에 따라 원통형 기공의 반지름과 함께 기공의 표면적이 증가하게 되어 반응 속도가 빨라진다. 시간이 충분히 지나고 나면 기공간의 교차에 의해 표면적이 줄게 되어 반응 속도의 저하 및 포화가 일어난다.

무작위 기공 모델이 비교적 성공적으로 촉의 반응 속도를 기술함에 착안하여 Raghunathan 등은 무작위 기공 모델의 결과를 $\tau/\tau_{0.5}$ 의 무차원 시간 변수로 다시 표현하여 무작위 기공 모델과 Mahajan의 결과를 통합하려는 시도를 하였다⁹⁾. 물론 여기서 $\tau_{0.5}$ 는 전환율이 0.5가 되는 τ 의 값이다. 또한 촉의 반응 속도가 촉의 전환율만의 함수임에 착안하여 아래와 같은 통합 상수 R_u 를 정의하였다.

$$R_u = \int_0^1 \left(\frac{dX}{d\chi} \right) dX \quad (9)$$

특정 실험에서의 속도 상수, R_c 를 다음과 같이 정의할 경우

$$R_c = \int_0^1 \left(\frac{dX}{d\tau} \right) dX = \frac{R_u}{\tau_{0.5}} \quad (10)$$

주어진 촉에 대한 $\tau_{0.5}$ 값을 알면 통합 상수 R_u 를 이 값으로 나누어줌으로써 속도상수 R_c 를 간접적으로 구할 수 있음을 보였다.

이 밖에도 많은 수의 준경험적인 식이 많은 연구 그룹에 의해 제안되었다. Johnson 모델에서는 촉의 유효 표면적이 반응 속도에 미치는 영향을 고려하여 미반응 핵 모델에 지수함수를 곱한 아래와 같은 속도식을 제안하였다¹⁰⁾.

$$\frac{dX}{dt} = f_1 k_t (1-X)^{2/3} \exp(-\alpha X^2) \quad (11)$$

여기서 f_1 은 촉의 성질이나 전처리 과정에 따라 달라지는 고유의 속도 상수이며 k_t 는 촉과 반응하는 반응제의 분압에 비례하는 상수이다.

Dutta와 Wen은 주어진 전환율 X 에서의 단위 질량의 촉 내에 존재하는 기공의 표면적을 반응 초기

의 값으로 나눈 값(비율)을 a 로 정의하고 다음과 같은 경험식을 제안하였다¹¹⁾.

$$\frac{dX}{dt} = akC_g(1-X) \quad (12)$$

여기서 k 는 속도 상수이며 C_g 는 반응제의 농도를 나타낸다. 이때 a 는 전환율 X 와 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$a = 1 \pm 100X^{\nu\beta} \exp(-\beta X) \quad (13)$$

여기서 ν 와 β 는 촉의 고유한 성질을 반영하는 상수이다.

Kasaoka 등에 의해 제안된 모델에서는 균일반응 모델에서 시간 t 대신 t^b 를 적용하여 다음과 같은 속도식이 도출되었다¹²⁾.

$$\frac{dX}{dt} = a^{1/b} (1-X) \{-\ln(1-X)\}^{(b-1)/b} \quad (14)$$

여기서 a 와 b 는 실험에 의해 결정되는 상수이다. 지금까지 살펴본 바와 같이 많은 수의 속도식이 촉의 반응을 기술하기 위하여 제안되었으나 무작위 기공 모델을 제외한 대부분의 속도식은 물리적인 연원을 추적하기 힘든 파라미터를 포함하고 있거나 광범위한 촉 전환율에 걸쳐 적용되지 못하는 등의 한계를 가지고 있다. 촉의 반응은 알려진 바와 같이 반응의 진행에 따른 촉 내의 기공 구조 변화에 의해 좌우되는데, 특히 반응의 후반에 이룰수록 기공간의 교차로 인한 기공 부피의 변화를 제대로 반영하지 못하는 한계가 있다. 또한 촉의 반응이 진행됨에 따라 촉 내의 탄소가 기체로 변화하여 입자로부터 이탈되더라도 촉 내의 무기질 성분은 그대로 남아 있게 되어 기체 반응제와 촉 내의 탄소와 접촉을 방해하는 다공성 층을 만들게 된다.

본 연구에서는 촉의 반응이 진행됨에 따라 생성되는 다공성 무기질 층에 의해 반응제가 촉 내부로 확산되는 것이 방해받게 됨으로써 발생할 수 있는 영향을 고려하여 기존의 무작위 기공 모델을 개선

한 새로운 모델을 제시하였으며 이를 근거로 기존의 촉 가스화 실험 결과를 재해석하였다.

2. 이론적 배경

본 모델에서 정의하는 기공은 실제로 빈 공간만을 의미하는 것이 아니라 촉의 연소에 의해 탄소가 존재하지 않는 공간 전체를 의미한다. 촉에는 상당량의 무기물이 포함되어 있으며 이들은 연소에 의해 사라지지 않고 다공성 구조를 유지한 채 기체 반응제의 확산을 방해하여 탄소와 기체 반응제 간의 반응을 지연시키는 역할을 한다.

이러한 기공의 정의에 의거하여, 다음과 같이 촉 내의 원통형 기공의 총길이에 대한 확률분포함수를 정의한다. 즉, $f(r,t)dr$ 은 시각 t 에서 단위 부피의 촉 내에 반지름이 r 과 $r+dr$ 사이에 있는 원통형 기공의 총 길이가 된다. 단위 부피 내의 원통형 기공의 총 길이 $L_E(t)$, 총 면적 $S_E(t)$, 총 부피 $V_E(t)$ 는 다음과 같다⁷⁾.

$$L_E(t) = \int_0^{\infty} f(r,t)dr \quad (15)$$

$$S_E(t) = 2\pi \int_0^{\infty} rf(r,t)dr \quad (16)$$

$$V_E(t) = \pi \int_0^{\infty} r^2 f(r,t)dr \quad (17)$$

$f(r,t)dr$ 는 또한 반지름이 r 과 $r+dr$ 사이에 있고 단위 길이를 갖는 원통형 기공의 개수와 같으므로, $f(r,t)dr$ 은 다음과 같은 방정식을 만족시킨다⁷⁾.

$$\frac{\partial f(r,t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} \left\{ f(r,t) \frac{dr(t)}{dt} \right\} = 0 \quad (18)$$

여기서 $dr(t)/dt$ 는 원통형 기공의 반지름이 반응이 진행함에 따라 커지는 속도인데, 아래와 같이 시각 t 에서 탄소와 접촉하는 기체 반응제의 농도, $C(t)$ 의 n 승에 비례한다고 가정한다⁷⁾.

$$\frac{dr(t)}{dt} = k_s C(t)^n \quad (19)$$

그리고 $C(t)$ 는 다공성 무기물 층에 의해 시간이 지남에 따라 다음과 같이 지수함수적으로 감소한다고 가정한다.

$$C(t) = C_0 \exp(-\mu t) \quad (20)$$

따라서 Eq. 19는

$$\frac{dr(t)}{dt} = k_s C_0^n \exp(-n\mu t) \quad (21)$$

식 전개를 간단하게 하기 위하여 다음과 같은 길이 단위 ξ 를 정의한다.

$$\xi \equiv k_s C_0^n t \quad (22)$$

Eq. 22의 변환에 의해 Eq. 21은 다음과 같이 간단해진다.

$$\frac{dr(\xi)}{d\xi} = \exp(-n\kappa\xi) \quad (23)$$

여기서,

$$\kappa \equiv \frac{\mu}{k_s C_0^n} \quad (24)$$

물론 Eq. 22는 ξ 와 t 간의 선형 변환이므로 Eq. 18의 방정식은 ξ 에 대해서도 동일한 형태를 유지한다. 즉,

$$\frac{\partial f(r,\xi)}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial r} \left\{ f(r,\xi) \frac{dr(\xi)}{d\xi} \right\} = 0 \quad (25)$$

Eq. 23를 Eq. 25에 대입하면

$$\frac{\partial f(r,\xi)}{\partial \xi} + \exp(-n\kappa\xi) \frac{\partial f(r,\xi)}{\partial r} = 0 \quad (26)$$

위식을 변수 r 에 대하여 0에서 ∞ 까지 적분하면

$$\frac{dL_E(\xi)}{d\xi} = 0 \quad (27)$$

을 얻는다. 이때 다음과 같은 $f(r, \xi)$ 에 대한 경계조건을 사용하였다.

$$f(0, \xi) = f(\infty, \xi) = 0 \quad (28)$$

Eq. 27에 의하여

$$L_E(\xi) = L_E(\xi=0) \equiv L_{E0} \quad (29)$$

여기서,

$$L_E(\xi) = \int_0^\infty f(r, \xi) dr \quad (30)$$

이고 $S_E(\xi)$ 와 $V_E(\xi)$ 도 유사하게 정의된다.

Eq. 26의 양변에 $2\pi r$ 을 곱하고 다시 0에서 ∞ 까지 적분하면,

$$\frac{dS_E(\xi)}{d\xi} = 2\pi L_{E0} \exp(-n\kappa\xi) \quad (31)$$

$$S_E(\xi) - S_{E0} = \frac{2\pi L_{E0}}{n\kappa} \{1 - \exp(-n\kappa\xi)\} \quad (32)$$

여기서,

$$S_{E0} \equiv S_E(\xi=0) \quad (33)$$

다공성 무기물층에서의 기체 반응제의 확산이 매우 원활한 경우, 즉 κ 가 0에 가까워지면,

$$S_E(\xi) - S_{E0} = 2\pi L_{E0}\xi \quad (34)$$

가 되어 $S_E(\xi)$ 는 ξ 에 대하여 선형적으로 변화하게 된다.

유사하게, Eq. 24의 양변에 πr^2 을 곱하고 $r=0$ 에서 $r=\infty$ 까지 적분하면,

$$\frac{dV_E(\xi)}{d\xi} = \exp(-n\kappa\xi) S_E(\xi) = \exp(-n\kappa\xi) \times \left[S_{E0} + \frac{2\pi L_{E0}}{n\kappa} \{1 - \exp(-n\kappa\xi)\} \right] \quad (35)$$

$$V_E(\xi) - V_{E0} = \frac{S_{E0}}{n\kappa} \{1 - \exp(-n\kappa\xi)\} + \frac{\pi L_{E0}}{n^2 \kappa^2} \{1 - \exp(-n\kappa\xi)\}^2 \quad (36)$$

여기서,

$$V_{E0} \equiv V_E(\xi=0) \quad (37)$$

마찬가지로, κ 가 0에 가까워지면,

$$V_E(\xi) - V_{E0} = S_{E0}\xi + \pi L_{E0}\xi^2 \quad (38)$$

기공간의 교차를 고려할 경우 단위 부피에 기공이 차지하는 실제 총부피 V , 실제 총면적 S , 실제 총길이 L 는 V_E , S_E , L_E 와 다음과 같은 관계를 가진다¹³⁾.

$$V(\xi) = 1 - \exp\{-V_E(\xi)\} \quad (39)$$

$$S(\xi) = S_E(\xi) \{1 - V(\xi)\} \quad (40)$$

$$L(\xi) = L_{E0} \{1 - V(\xi)\} \quad (41)$$

Eq. 34, 37, 38, 39로부터

$$\frac{V(\tau) - 1}{V_0 - 1} = \exp\left[-\frac{1}{n\omega} \{1 - \exp(-n\omega\tau)\}\right] \times \exp\left[-\frac{\psi}{4n^2\omega^2} \{1 - \exp(-n\omega\tau)\}^2\right] \quad (42)$$

여기서 V_0 , S_0 , L_0 는 각각 $V(\xi)$, $S(\xi)$, $L(\xi)$ 의 $\xi=0$ 에서의 값이며, 다음과 같이 무차원 변수 τ , ψ , ω 를 정의하였다.

$$\tau \equiv \frac{S_0\xi}{1 - V_0} = \frac{k_s C_0^n S_0 t}{1 - V_0} \quad (43)$$

$$\psi \equiv \frac{4\pi L_0(1-V_0)}{S_0^2} \quad (44)$$

$$\omega \equiv \frac{(1-V_0)\kappa}{S_0} = \frac{(1-V_0)\mu}{S_0 k_s C_0^n} \quad (45)$$

주어진 τ 에서 탄소의 무게 $m_C(\tau)$ 는 화 입자의 직경을 $R(\tau)$, 탄소의 밀도를 ρ_C 라 하면,

$$m_C(\tau) = \frac{4\pi\rho_C R(\tau)^3}{3} \{1-V(\tau)\} \quad (46)$$

가 되고 화의 전환율 $X(\tau)$ 는

$$X(\tau) = 1 - \frac{m_C(\tau)}{m_C(\tau=0)} \quad (47)$$

이므로 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$X(\tau) = 1 - \exp\left[-\frac{1}{n\omega} \{1 - \exp(-n\omega\tau)\}\right] \times \exp\left[-\frac{\psi}{4n^2\omega^2} \{1 - \exp(-n\omega\tau)\}^2\right] \quad (48)$$

여기서 $R(\tau) \cong R(\tau=0)$ 라고 가정하였다. ω 가 0으로 가면 Eq. 48은 다음과 같다.

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} X(\tau) = 1 - \exp\left\{-\tau\left(1 + \frac{\psi\tau}{4}\right)\right\} \quad (49)$$

한편 Eq. 32로부터,

$$S_E(\tau) = S_{E0} + \frac{2\pi L_0}{n\omega S_0} \{1 - \exp(-n\omega\tau)\} \quad (50)$$

$$\frac{S(\tau)}{S_0} = 1 - X(\tau) + \frac{\psi}{2n\omega} \{1 - X(\tau)\} \{1 - \exp(-n\omega\tau)\} \quad (51)$$

$\omega \rightarrow 0$ 에서의 $S(\tau)/S_0$ 의 극한값은

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{S(\tau)}{S_0} = \{1 - X(\tau)\} \left\{1 + \frac{\psi\tau}{2}\right\} \quad (52)$$

Eq. 48의 양변을 τ 에 대해 미분하면,

$$\frac{dX(\tau)}{d\tau} = \{1 - X(\tau)\} \exp(-n\omega\tau) \times \left[1 + \frac{\psi}{2n\omega} \{1 - \exp(-n\omega\tau)\}\right] \quad (53)$$

또한,

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{dX(\tau)}{d\tau} = \{1 - X(\tau)\} \left(1 + \frac{\psi\tau}{2}\right) \quad (54)$$

Eq. 46로부터 주어진 탄소 전환율 X 를 얻기 위해 필요한 무차원 시간 $\tau(X)$ 는,

$$\tau(X) = -\frac{1}{n\omega} \times \ln\left[1 - \frac{2n\omega}{\psi} \{\sqrt{1 - \psi \ln(1-X)} - 1\}\right] \quad (55)$$

이고 탄소전환율이 0.5가 될 때의 τ 값, $\tau_{0.5}$ 는,

$$\tau_{0.5} = -\frac{1}{n\omega} \ln\left[1 - \frac{2n\omega}{\psi} \{\sqrt{1 + \psi \ln 2} - 1\}\right] \quad (56)$$

그리고,

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \tau(X) = \frac{2}{\psi} \{\sqrt{1 - \psi \ln(1-X)} - 1\} \quad (57)$$

물론,

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \tau_{0.5} = \frac{2}{\psi} \{\sqrt{1 + \psi \ln 2} - 1\}$$

3. 결과 및 토론

3.1 탄소전환율

Eq. 48은 화의 전환율이 기공의 구조와 관련된

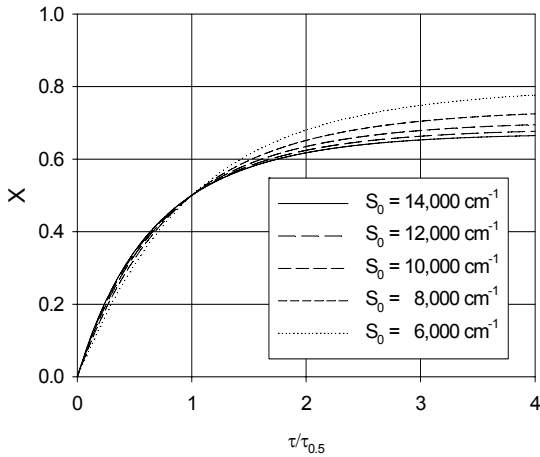


Fig. 1 Effect of initial pore surface per unit volume of char on carbon conversion.

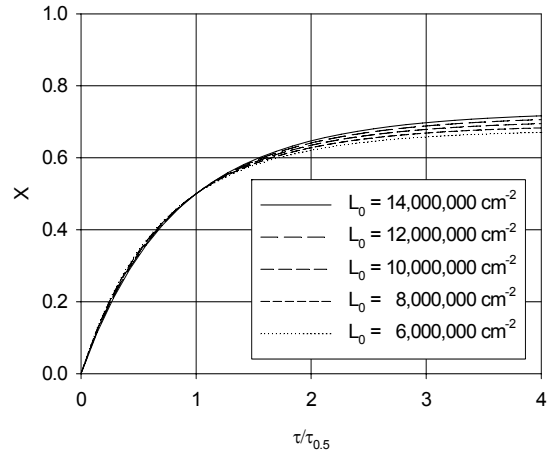


Fig. 3 Effect of initial pore length per unit volume of char on carbon conversion.

파라미터 ψ 와 기-고 접촉에 의해 반응이 일어나는 부분에서의 반응제 농도의 감소 효과를 나타내는 파라미터 w 에 따라 어떻게 변화하는지를 나타낸다. ψ 는 Eq. 44에 의해 단위 좌 부피 내의 기공의 길이, 표면적, 부피와 관련되는데 Fig. 1에서 Fig. 4까지는 이들 기공 구조가 변화할 때 좌의 전환율이 변화하는 양상을 도시한 것이다. 기공의 구조와 관련된 다른 파라미터는 다공성 물질의 전형적인 값들, 즉 L_0

는 $1.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$, V_0 는 0.3을 사용하였으며 nw 는 시범적으로 1.0의 값을 사용하였다. Fig. 1에서 보듯 좌의 탄소 전환율은 단위 부피의 좌에 존재하는 기공의 총 표면적 S_0 가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이며 반응 후반에서 그 차이가 더욱 커진다. 이러한 경향은 Fig. 2에 도시된 바와 같이 nw 값이 0인 경우, 즉 무작위 기공 모델에서도 유사하지만 그 영향은 더 작다. 또한 nw 값이 0에서 1.0로 증가함에 따라 전환율의 절대값이 반응 후반으로 갈수록 현

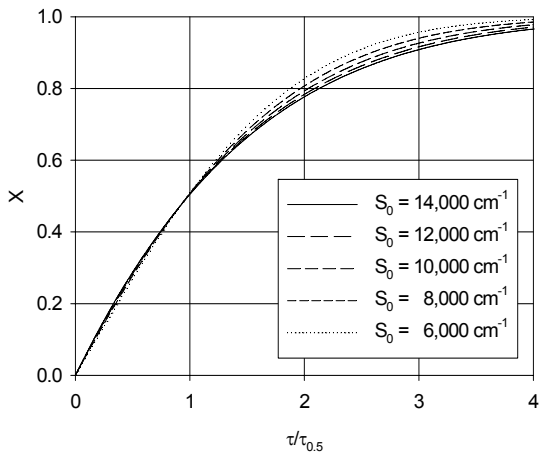


Fig. 2 Effect of initial pore surface per unit volume of char on carbon conversion in the random pore model limit.

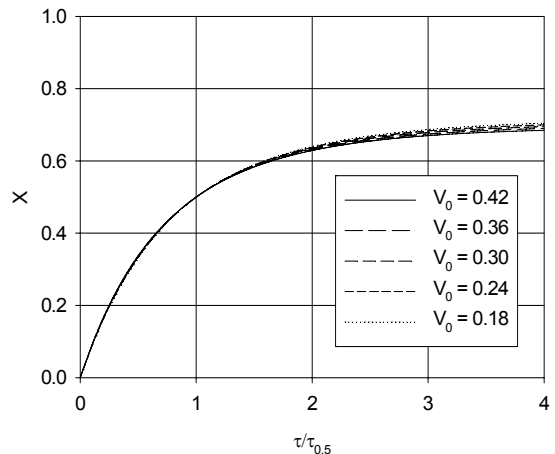


Fig. 4 Effect of initial porosity of char on carbon conversion.

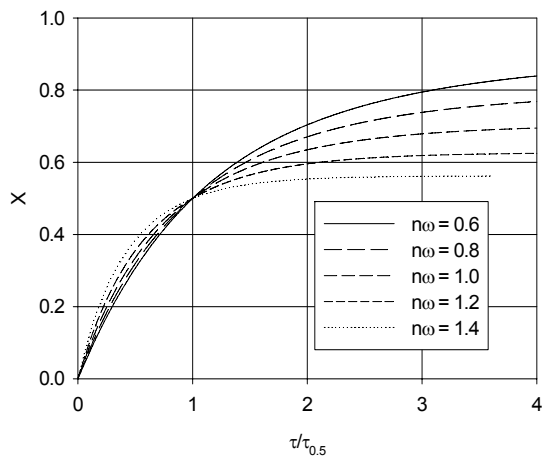


Fig. 5 Effect of reaction degree and decay constant of gaseous reactant on carbon conversion.

저히 낮아짐을 볼 수 있는데 이는 반응 결과 생성되는 다공성 무기질 층에 의해 반응제의 확산이 매우 불량해지는 경우를 반영한다고 볼 수 있다.

Fig. 3과 Fig. 4에서 보듯 단위 부피의 화에 존재하는 기공의 길이와 부피, L_0 와 V_0 가 전환율에 미치는 영향은 S_0 만큼 크지 않으며 특히 V_0 의 영향은 미미하며 L_0 가 작을수록 전환율이 다소 향상됨을 볼 수 있다.

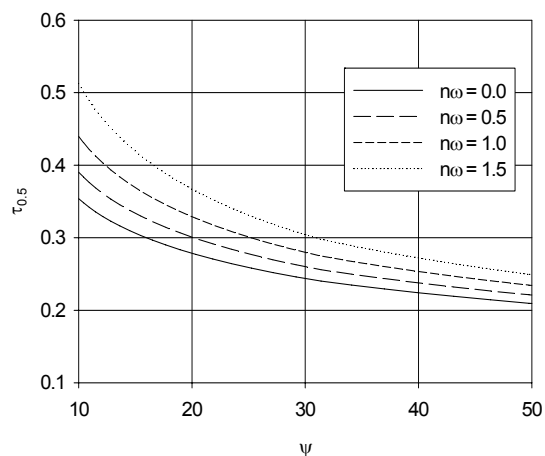


Fig. 6 Effect of reaction degree and decay constant of gaseous reactant on half life of char.

Fig. 5는 L_0 가 $1.0 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$, S_0 가 $10,000 \text{cm}^{-1}$, V_0 가 0.3인 전형적인 조건에서 $n\omega$ 의 값을 0.6에서 1.4까지 변화시켜가며 시간 전개에 따른 전환율의 변화를 살펴본 것이다. $n\omega$ 값이 증가할수록 전환율의 한계값이 낮아짐을 확인할 수 있으며 낮은 $\tau/\tau_{0.5}$ 값에서 화의 반응이 포화점에 이르는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 $n\omega$ 의 변화에 따라 전환율이 0.5가 되는 무차원 시간 $\tau_{0.5}$ 이 어떻게 변화하는지를 Eq. 56을 이용하여 계산한 것이다. 일반적으로 $\tau_{0.5}$ 는 기공 구조 파라미터 ψ 가 커짐에 따라 작아지며 무기질 층에 의한 확산 저해 정도가 심할수록 증가한다. Eq. 43에 의하면 주어진 화에 대하여 반응제의 초기 농도가 일정할 경우 절대 시간 t 와 τ 는 비례하므로 ψ 가 작거나 $n\omega$ 가 클수록 전환율이 0.5가 되는데까지 더 오랜 시간이 소요됨을 의미한다. 따라서 주어진 전환율을 얻기 위해서는 무기질 함량이 높거나 ψ 값이 작은 기공 구조를 가진 화를 연료로 사용할 경우 반응기 내에서의 체류시간을 늘려주어야 한다.

3.2 기공 표면적의 변화

무작위 기공 모델이나 본 논문에서 제안한 모델 모두 시간 진행에 따른 화 속의 기공 구조 변화에 따라 화의 전환율이 좌우된다. 화 전환율의 증가속

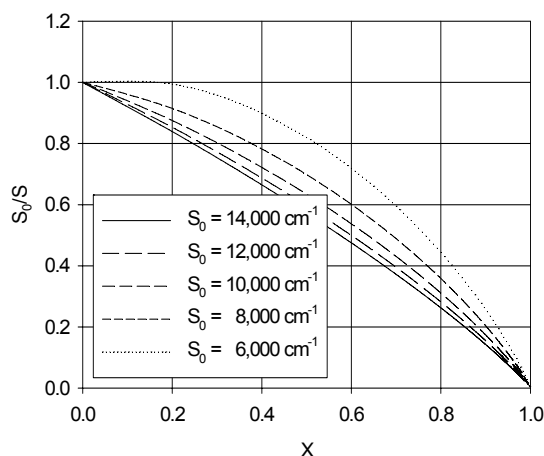


Fig. 7 Effect of initial pore surface per unit volume of char on relative pore surface.

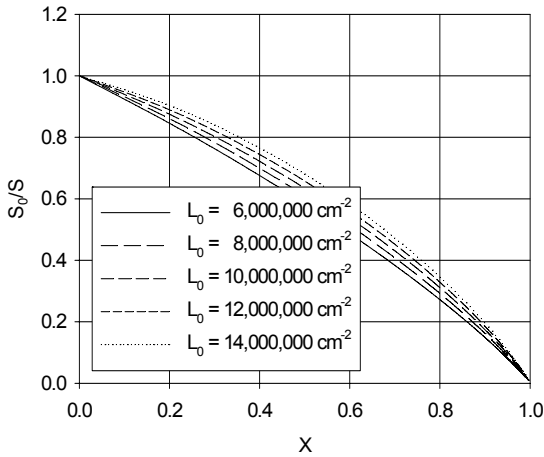


Fig. 8 Effect of initial pore length per unit volume of char on relative pore surface.

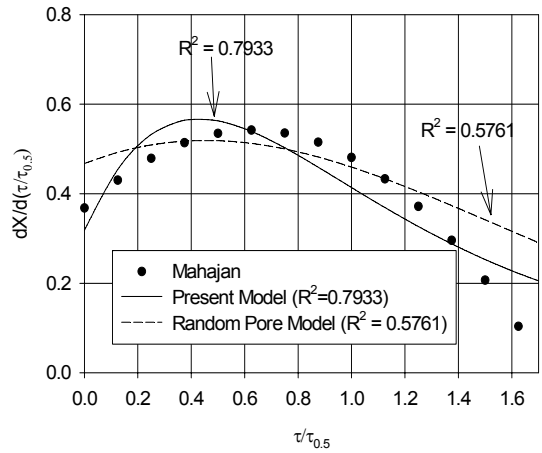


Fig. 10 Comparison of regression results of present model and random pore model.

도는 주어진 시각에서 기-고 접촉이 일어나는 면적에 비례하는데, 다양한 좌의 단위부피당 기공 표면적 하에서 전환율이 0에서 1.0으로 증가함에 따라 기공의 표면적이 초기값에 비하여 어떻게 변화하는지를 Eq. 51에 근거하여 계산한 것이 Fig. 7에 나타나 있다.

Fig. 7에서 사용된 $n\omega$, L_0 , V_0 의 값은 각각 0.3, $1.0 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$, 0.3이었다. 그림에서 보듯 초기 기공의 단위 부피당 표면적이 작을수록 전환율이 0.5가 되

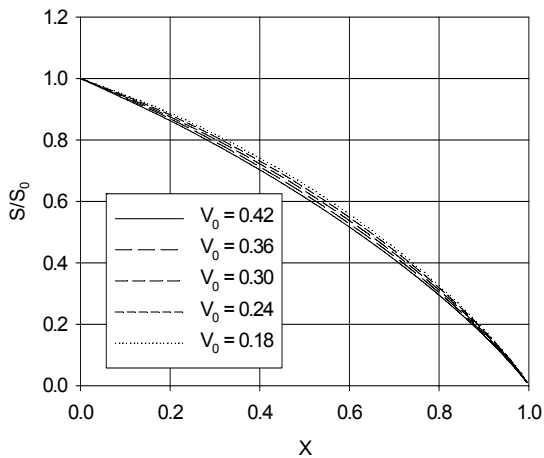


Fig. 9 Effect of initial porosity on relative pore surface.

는 점에서의 기공의 초기 표면적에 대한 상대 표면적이 커짐을 알 수 있다. 또한 초기 기공의 표면적이 $6,000 \text{cm}^{-1}$ 이하가 되면 전환율이 증가함에 따라 기공 표면적이 증가하였다가 감소함을 알 수 있다. 이는 기공간의 교차에 의한 표면적 감소 효과보다 반응에 의한 기공 반지름의 증가와 이에 따른 기공 표면적의 증가 효과가 반응 초기에 더 큼을 시사한다. 반면 Fig. 8과 Fig. 9에서 보듯 단위 부피당 기공의 길이와 기공도 V_0 가 기공의 표면적 변화에 미치는 영향은 크지 않았다. Fig. 8에서의 S_0 와 V_0 는 각각 $10,000 \text{cm}^{-1}$, 0.3이었으며 Fig. 9에서는 $10,000 \text{cm}^{-1}$, $1.0 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 가 각각 S_0 와 L_0 값으로 사용되었다. 두 그림 모두 $n\omega$ 는 0.3이었다.

3.3 기존 모델과의 비교

Fig. 10은 Mahajan이 실험 결과를 이용하여 도출한 Eq. 1의 양변을 $t/t_{0.5}$ 에 대하여 미분하여 $dX/d(t/t_{0.5})$ 를 구한 후 $dX/d(t/t_{0.5})$ 를 y축으로, $t/t_{0.5}$ 를 x축으로 하는 그래프 상의 곡선에서 추출한 14개의 데이터 포인트를 도시하였다. 이와 함께 Eq. 53과 Eq. 54(무작위 기공 모델)가 나타내는 곡선과 데이터와의 차이를 최소화 하는 $n\omega$ 와 ψ 를 구하여 이를 비교하였다.

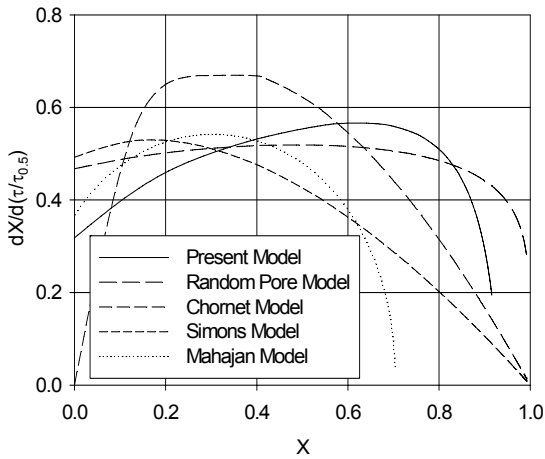


Fig. 11 Comparison of differential carbon conversions predicted by various models.

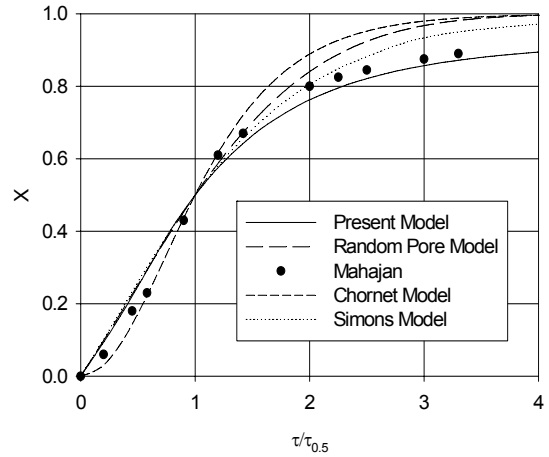


Fig. 12 Comparison of carbon conversions predicted by various models.

본 모델에서의 최적의 $n\omega$ 값과 ψ 는 각각 1.96과 32.60이었으며 무작위 기공 모델의 경우는 최적 ψ 값이 3.34이었다. Fig. 10에서 보듯 무작위 기공 모델은 $\tau/\tau_{0.5}$ (또는 $t/t_{0.5}$)의 진행에 따른 전환율의 시간 변화가 Mahajan이 제안한 값에 비해 작아 반응 초기와 후반 모두에서 $dX/d(t/t_{0.5})$ 값을 과대평가하는데 반하여 본 논문에서 제안하는 모델은 $\tau/\tau_{0.5}$ 가 1.4가 될 때까지 Mahajan의 결과와 비교적 잘 일치함을 알 수 있다. 물론 Mahajan이 제안한 Eq. 1은 최의 전환율이 0.7 이하에서만 적용 가능한 식이므로 $\tau/\tau_{0.5}$ 가 약 1.5가 지난 부분에서 Mahajan의 데이터와 본 논문이 제안하는 모델 사이에 발생하는 차이는 의미가 없다.

Fig. 11과 Fig. 12은 5개의 모델을 대상으로 $dX/d(t/t_{0.5})$ 값과 X 값을 서로 비교한 것이다. Mahajan 모델, 본 모델 및 무작위 기공 모델은 Fig. 10에서와 동일하며 Chornet 모델(Eq. 2)에서는 K_3 는 1.763, c 는 0.5, d 는 1.0의 값을 사용하였다. Eq. 3과 4에 의해 기공도 θ 만으로 기술되는 Simons 모델에서는 0.2를 기공도 값으로 사용하였다.

$dX/d(t/t_{0.5})$ 의 경우 전환율에 따른 전개 양상이 모델마다 큰 차이를 보임을 알 수 있다. Chornet 모델과 Simons 모델은 전환율 초기에 반응이 집중됨

을 보여주고 있으며 반면에 본 모델과 무작위 기공 모델은 상대적으로 전환율이 큰 부분에서도 높은 반응 속도를 보인다. 반면 Mahajan의 경우에는 전환율이 0.3 가까이에서 최대의 최 전환 속도를 보인다.

무작위 기공 모델이 $\tau/\tau_{0.5}$ 가 약 1.5를 지나면서 Mahajan의 실험 결과보다 높은 전환율을 보임에 반하여 본 논문에서 제안한 모델은 $\tau/\tau_{0.5}$ 가 큰 범위에서도 비교적 실험 결과와 잘 일치함을 Fig. 12를 통해 알 수 있다. 또한 Simons 모델이 Chornet 모델보다 Mahajan의 실험결과와 더 잘 일치하는 모습을 볼 수 있으며 본 모델을 제외하고는 모든 모델들이 높은 $\tau/\tau_{0.5}$ 범위에서 Mahajan의 실험결과와 비해 전환율을 과대평가하는 모습을 볼 수 있다. 이들 모델들을 근거로 주어진 전환율을 확보하기 위한 가스화 반응기 내 최의 체류 시간을 결정할 경우 많은 량의 미반응 촉가 반응하지 않은 채 반응기를 빠져나올 수 있음을 시사하는 것이다.

4. 결 론

촉 내부의 기공 구조의 변화와 더불어 반응 부산물인 고체 무기물 층에 의한 기체 반응제의 확산 저해를 함께 고려한 최의 반응 속도 모델을 제안하였으며 이 모델에 입각하여 최의 전환율, 전환율의 시

간 변화율, 반응의 진행에 따른 단위 부피당 기공의 표면적 변화 등을 계산하였다. 본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 기공 구조를 나타내는 파라미터 중에서 단위 부피당 기공의 표면적이 촉매 전환율이나 전환율의 시간 변화율에 미치는 영향이 가장 컸으며 기공도의 영향은 미미하였음.
- 2) 기공의 초기 단위 부피당 표면적이 작을 경우 반응이 진행함에 따라 표면적이 증가했다가 감소하는 현상을 목격할 수 있었음.
- 3) 본 모델을 회귀분석하여 촉매 가스화 실험결과와의 차이를 최소로 하는 파라미터 값들을 구하였으며 이들 파라미터를 이용하여 촉매 전환율과 전환율의 시간 변화율을 계산하고 다른 모델들과 비교한 결과, Chornet, Simons, 무작위기공모델 등이 모두 가스화 반응이 진행됨에 따라 촉매 전환율을 과대평가함에 반하여 본 논문에서 제안된 모델은 넓은 시간 범위에서 Mahajan의 실험 결과와 잘 일치함을 확인할 수 있었음.
- 4) 본 논문에서 제안된 모델은 촉매 전환율이 높은 영역에서 실험 결과를 잘 설명하고 있어 가스화 반응기의 설계에 필요한 반응기 내 촉매 체류시간 산정 및 이에 근거한 가스화기 규모 결정 시 유용한 반응 속도 모델로 활용될 수 있을 것으로 기대됨.

참 고 문 헌

- 1) Hüttinger, K. J., "Kinetics of Coal Gasification", in Y. Yürüm(Ed.), "New Trends of Coal Science", Kluwer, Academic Publishers, Dordrecht, 1988, p. 433.
- 2) Mahajan, O., Yarzab, R. and Walker, P. L. Jr., "Unification of coal-char gasification reaction mechanisms", Fuel, Vol. 57, 1978, p. 643.
- 3) Chornet, E., Baldasano, J. M. and Tarki, H. J., "Kinetic expressions for coal char-gas reactions", Fuel, Vol. 58, 1979, p. 395.
- 4) Johnson, J. L., "Kinetics of Bituminous Coal Char Gasification with Gases Containing Steam and Hydrogen", Adv. in Chem. Ser., Vol. 137, 1974, p. 145.
- 5) Adanez, J. and Dediego, R. F., "Reactivity of lignite chars with CO₂: influence of the mineral matter", Int. Chem. Eng., Vol. 33, 1993, p. 656.
- 6) Levenspiel, O., "Chemical Reactions Engineering", Reverte, Barcelona, 1975, p. 397.
- 7) Bhatia, S. K. and Perlmutter, D. D., "A Random Pore Model for Fluid-Solid Reactions: I. Isothermal, Kinetic Control", AIChE Journal, Vol. 26, No. 3, 1980, p. 379.
- 8) Gavalas, G. R., "A Random Capillary Model with Application to Char Gasification at Chemically Controlled Rates", AIChE Journal, Vol. 26, No. 4, 1980, p. 577.
- 9) Raghunathan, K. and Yang, Y. K., "Unification of Coal Gasification Data and Its Application", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 28, 1989, p. 518.
- 10) Goyal, A. and Zabransky, R. F., "Gasification kinetics of Western Kentucky bituminous coal char", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 28, 1989, p. 1767.
- 11) Dutta, S., Wen, C. Y. and Belt, R. J., "Reactivity of Coal and Char. 1. In Carbon Dioxide Atmosphere", Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., Vol. 16, No. 1, 1977, p. 20.
- 12) Song, B. H. and Sang, D., "Catalytic activity of alkali and iron salt mixtures for steam-char gasification", Fuel, Vol. 72, 1993, p. 797.
- 13) Avrami, M., "Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei", J. Chem. Phys. Vol. 8, 1940, p. 212.
- 14) Seo, H., Chung J. and Ju J., "The Design Conditions and the Initial Operation Results of 1 Ton/Day Class Dry Feeding Coal-Gasification System", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 20, No. 4, 2009, p. 352.