

분류층 가스화기에서의 고체 입자-슬래그 간 상호 작용에 대한 모델링

지준화[†], 김기태*, 김성철*, 정재화*, 주지선*, 김의식*

*한국전력공사 전력연구원 수화력발전연구소

Modeling of Solid Particle-Slag Interactions in Entrained Gasification Reactor

JUNHWA CHI[†], KITAE KIM*, SUNGCHUL KIM*, JAEHWA CHUNG*, JISUN JU*, UISIK KIM*

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

ABSTRACT

Mathematical models for char-slag interaction and near-wall particle segregation developed by Montagnaro et. al. were applied to predict various aspects of coal gasification in an up-flow entrained gasifier of commercial scale. For this purpose, some computer simulations were performed using gPROMS as the numerical solver. Typical design parameters and operating conditions of the commercial gasifiers were used as input values for the simulation. Development of a densely dispersed phase of solid carbon was found to have a critical effect on both carbon conversion and ash flow behavior. In general, such a slow-moving phase was turned out to enhance carbon conversion by lengthening the residence time of char or soot particles. Furthermore, it was also found that guiding the transfer of char or soot into the closer part of the wall to coal burner is favorable in terms of gasification efficiency and vitrified ash collection. Finally, to a certain degree densely dispersed phase of carbon showed an yield-enhancing effect of syngas.

KEY WORDS : Coal gasification(석탄 가스화), Entrained gasifier(분류층 가스화기), Solid-slag interactions (슬래그-입자 간 상호작용), Computer simulation(전산 모사)

Nomenclature

C : concentration of solids or gaseous species, kgm^{-3} or molm^{-3}
 d : diameter of particles, m

D : inner diameter of gasifier, m
 F : mass flow rate or mole flow rate, kg s^{-1} or $\text{molem}^{-3}\text{s}^{-1}$
 $F_{O_2}^{\text{trial}}$: quantity defined by Eq. 47
 K_{eq} : equilibrium thermodynamic constant
 $k_{4,5,6}$: kinetic constant of reactions involving (C)-O complex, $\text{Pa}^{-1}\text{s}^{-1}$

[†]Corresponding author : 97102643@kepcoco.kr

[접수일 : 2011.9.29 수정일 : 2011.10.18 게재확정일 : 2011.10.21]

- k_m : bulk-to-wall mass transfer coefficient of particles, s^{-1}
- k_0 : parameter in the expression of k_m , $m^{-1}s^{-1}$
- L : length of the gasifier, m
- P : partial pressure, Pa
- p : gasifier pressure, Pa
- Q : gas volumetric flow rate, m^3s^{-1}
- R : gas constant, $8.314 Jmol^{-1}K^{-1}$
- $r_{1,2}$: rates of steam and dry gasification reactions at each phase, $kgm^{-3}s^{-1}$
- S : gasifier cross-sectional area, m^2
- T : gasifier temperature, K
- u : impact velocity of particles, ms^{-1}
- v : velocity, ms^{-1}
- w : molecular weight, $kgmol^{-1}$
- x : progress variable of water-gas shift reaction, $molm^{-3}$
- X : carbon conversion
- z : axial coordinate of the gasifier, m
- α : parameter in the kinetic expressions
- β : parameter in the balance equations on gaseous compounds
- δ^* : parameter in the expression of k_m
- λ : mass fraction in char
- γ : parameter in the expression of r
- $\gamma_{H_2O/coal}$: mass flow of H_2O per unit mass flow of coal
- $\gamma_{O_2/coal}$: mass flow of O_2 per unit mass flow of coal
- μ : slag viscosity, $kgm^{-1}s^{-1}$
- ρ : density, kgm^{-3}
- ζ : variables defined by Eq. 19, Eq. 20
- η : maximum mass of char converted to CO_2 in unit time divided by mass injection flow rate of coal
- ϕ : mass fractions of volatile combustion products
- $\phi_{CO_2}^{char}$: mass of char involved in combustion reaction per unit time divided by mass flow rate of coal
- Ξ : variable defined by Eq. 14
- χ : step functions defined by Eq. 24

Subscripts

- C : relative to carbon in char or soot
- b : relative to backward reaction
- E : relative to entrapped carbon regime
- f : relative to forward reaction
- S : relative to segregated carbon regime with incomplete char-coverage of the ash layer
- SC : relative to segregated carbon regime with extensive carbon coverage of the ash layer

Superscripts

- d : relative to dense-dispersed phase
- g : relative to gasification reactions
- in : relative to initial feeding
- l : relative to lean-dispersed phase
- max : maximum value
- s : relative to slag

1. 서 론

석탄을 완전 연소에 필요한 당량보다 적은 량의 산소(O_2)와 반응시켜 부분 연소 시키고 이렇게 생성된 촉(char)과 검댕(soot)을 수증기(H_2O)나 이산화탄소(CO_2)와 반응시켜(가스화) 일산화탄소(CO)와 수소(H_2)를 주성분으로 하는 합성가스(syngas)를 생산하는 석탄가스화(coal gasification) 기술은 높은 효율과 청정성으로 인해 차세대 에너지원 생산 기술로서 각광 받고 있다. 그러나 이러한 석탄-합성가스 변환 공정이 일어나는 가스화기는 고온($1,400^\circ C$ 이상) 고압(30~50 bar) 하에서 운전되기 때문에 가스화기 내부에서 일어나는 물리, 화학적 현상을 추적하기가 매우 어렵다. 이를 극복하기 위한 방안으로서 지금까지 다양한 기법과 모델에 근거한 전산 모사가 시도되었다¹⁻⁷⁾. 이들의 대부분은 문헌상에 보고된 가연성 물질의 산화 반응에 대한 속도론 자료와 촉와 같은 입자의 연소 모델을 사용하고 있으며 해석적인 접근법은 대부분 1차원 반응을 상정하고 있다. 전산유체역학(computational fluid dynamics,

CFD)을 이용하여 가스화 반응기의 입체 구조와 이에 따른 연료 입자의 거동, 반응기내 온도, 압력, 속도 분포 등을 계산한 예도 다수 있으며, 또한 이 두 방법론을 접목한 연구도 최근 활발히 발표되고 있다^{8,9,12)}.

최 입자와 용융 슬래그(slag) 간의 상호 작용에 대한 연구는 비교적 최근 들어 수행되기 시작하였으며 대부분은 슬래그의 축적량이나 가스화기 내에서의 유동 상태를 예측하는 데에 주안점을 두고 있다^{10)~13,16,18)}. 대표적인 예로서는 Seggiani에 의한 슬래그 모델링을 들 수 있다¹²⁾. Tominaga 등은 일찍이 슬래그 층 자체가 연료 입자 내 탄소 연소의 한 반응 경로로 작용할 가능성을 제시하였으며¹⁸⁾ Wang 등은 슬래그 층에 부착된 상태에서의 연료 입자의 반응성에 대한 자세한 해석을 수행한 바 있다¹⁷⁾. Shannon 등은 점성 유체에 충돌하는 고체 입자의 상세한 동력학적 해석을 통하여 입자와 유체 간 충돌 전후의 상태를 예측하는 기준을 세운 바 있으며¹¹⁾ Montagnaro 등은 Shannon의 결과를 토대로 연료 입자와 슬래그 간의 상호 작용을 예측하였고 이를 가스화 공정 해석에 적용하였다¹⁰⁾.

본 연구에서는 Montagnaro 등의 연구 결과를 토대로 상향식 상용 가스화기의 설계 자료를 이용하여 가스화 과정의 정상상태(steady state)에서의 특성을 규명하고자 하였다. 특히 Montagnaro가 역설한 최나 검댕 입자를 포함하는 새로운 상(phase)의 생성을 재규명하고 이것이 탄소전환율이나 회분의 배출 특성에 미치는 영향을 집중적으로 조사하였다. 이를 위하여 상용 공정 해석 프로그램의 하나인 gPROMS를 사용하였으며 사용된 수학적 모델과 간략한 수치 해석 원리도 함께 소개하였다.

2. 수학적 모델

2.1 기본 가정

가스화기로 주입된 석탄은 매우 빠른 시간 내에 휘발분의 분리와 연소 반응을 일으킨다. 이 결과 최, 검댕, 수소, 일산화탄소, 이산화탄소와 기타 미량 성분이 생성된다. 중간에 타르(tar)가 생성되기도 하

지만 상용 분류층 가스화기의 일반적 운전 조건을 고려할 때 타르는 휘발성분 연소 단계에서 완전히 검댕으로 전환되는 것으로 간주할 수 있다. 또한 휘발성분의 연소 과정에서 수소와 일산화탄소는 모두 물(H₂O)과 이산화탄소로 전환되며 최의 일부분도 이산화탄소로 바뀐다고 가정한다. 본 논문에서는 이러한 연소 단계에서 단위시간당 반응하는 최의 최대 질량을 단위 시간당 주입되는 석탄의 질량으로 나눈 값, η 를 사용할 것이다.

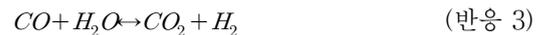
반면 최에 비해 반응성이 낮은 검댕은 연소 과정에는 참여하지 않고 후에 이어지는 불균일 가스화(heterogeneous gasification reaction)반응(아래의 반응 1과 반응 2)만 일으킨다고 가정한다.

가스화 과정에서는 최와 검댕 속의 탄소가 물과 이산화탄소를 만나 일산화탄소와 수소를 생성하는데 반응식은 편의상 다음과 같이 표기할 수 있다.



여기서 (C)는 최 또는 검댕을 구성하는 탄소 원자를 나타낸다. 본 논문에서는 반응 1을 습식가스화(steam gasification) 반응, 반응 2를 건식 가스화(dry gasification) 반응이라 부르기로 하고 각각의 속도 상수를 $r_1(z)$, $r_2(z)$ 로 나타내기로 한다.

이러한 가스화 반응 이외에 기체상에서는 가스화 반응의 결과 생긴 일산화탄소와 수증기가 아래와 같은 수성변위반응(water gas shift reaction)을 일으킨다.



이 반응은 기체상 반응으로서 정반응과 역반응 모두 가스화 반응보다 상대적으로 매우 빨리 일어나며 따라서 반응기의 모든 위치(높이)에서 항상 평형 상태에 도달해 있다고 가정한다.

상기한 화학 반응 이외에 미세 입자로 이루어진 최와 검댕이 기류에 의해 슬래그로 덮힌 반응기 벽면으로 이송되는 현상을 기술하기 위해 반응기 축방향

좌표 z 의 함수로 주어지는 물질전달 계수, $k_m(z)$ 를 정의하여 사용할 것이다. 본 논문에서는 가스화기 내 석탄 연소기(coal burner)의 배치를 고려하여 $k_m(z)$ 이 다음과 같은 형태를 띤다고 가정한다¹⁰⁾.

$$k_m(z) = \frac{k_0 z}{(\delta^* L)^2} \exp\left(-\frac{z}{\delta^* L}\right) \quad (1)$$

위 식에서 δ^* 는 석탄 연소기의 상대적인 위치와 관련된 파라미터이며 k_0 를 변화시킴으로써 물질 전달의 절대 크기를 조정할 수 있다.

2.2 고체 입자와 슬래그의 상호 작용

좌 또는 검댕과 같은 고체 입자와 슬래그는 슬래그로 돌진하는 입자의 상태에 따라 충돌 전후의 결과가 달라질 수 있으며 가스화기 내에 고체 입자의 농도가 상이한 상을 만들어낼 수도 있다. 본 논문에서는 이러한 현상을 고려하기 위하여 Montagnaro 등에 의해 제안된 모델을 적용기로 한다¹⁰⁾. 그 개요를 좌 입자를 예를 들어 소개하면 다음과 같다.

좌 입자가 슬래그와 충돌할 때 슬래그면과 수직인 좌 입자 속도벡터의 성분을 u 라고 하면 좌가 슬래그에 충돌할 때 슬래그 내부로 완전히 잠기기 위한 조건은 아래와 같다.

$$du > \frac{36\mu}{\rho_{char}} \quad (2)$$

Eq. 2의 조건이 만족되면 기류에 실려 슬래그와 충돌하는 모든 좌 입자는 슬래그 내부로 완전 포획되며 기체상과 격리되어 더 이상 가스화 반응이 일어나지 않게 된다. Eq. 2를 만족시키지 않을 경우 좌 입자는 슬래그에 부분적으로 잠기게 되지만 기체상에 노출된 부분을 통하여 여전히 가스화 반응을 일으킬 수 있다. 본 논문에서는 표면의 일부가 슬래그에 잠긴 좌의 반응성은 기상에 존재하는 좌의 0.9배라고 가정한다¹⁵⁾.

Eq. 2의 조건을 만족시키지 않을 경우 반응기 내의 좌 입자의 분포는 두 가지로 나타난다. 우선 좌의 형태를 통해 슬래그 표면에 부착될 수 있는 탄소의

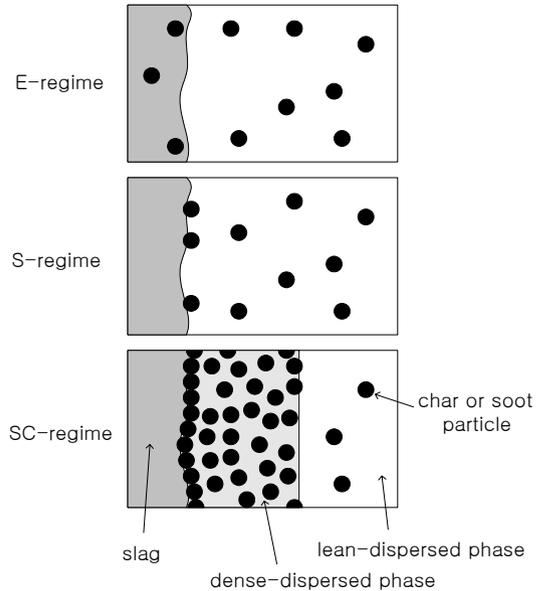


Fig. 1 Three regimes (E, S, SC) of solid-slag interaction

최대 유량, $F_C^{s,max}$ 은 아래와 같다.

$$F_C^{s,max} = \frac{\pi^2 v^s d D \rho_C}{6} \quad (3)$$

슬래그로 유입되는 탄소의 유량이 Eq. 3에서의 최대 유량보다 큰 경우, 슬래그층과 인접한 영역에서 좌 입자의 농도가 특별히 높은 별도의 영역이 생기는 것이 보고된 바 있으며¹⁰⁾ 본 논문에서는 이를 고농도 분산상(dense-dispersed phase)이라 하고 그렇지 않은 영역을 저농도 분산상(lean-dispersed phase)이라 부르기로 한다. 즉 아래와 같은 조건이 만족되면 좌 입자가 고농도와 저농도의 두 가지 분산상으로 나뉘게 되며 그렇지 않은 경우 좌는 저농도 분산상으로만 존재한다.

$$F_C^s(z) > \frac{\pi^2 v^s d D \rho_C}{6} \quad (4)$$

Eq. 4에 의한 조건은 주어진 z 에서의 슬래그층에서의 탄소의 농도를 포함하고 있으므로 반응기 높이에 따라 만족될 수도 그렇지 않을 수도 있다. 좌

입자가 충돌로 인해 슬래그층으로 완전히 잠기는 경우를 E-경우, 고농도와 저농도 분산상이 모두 존재하는 경우를 SC-경우, 저농도 분산상만이 존재하는 영역을 S-경우라고 하면 각 영역에서의 최 입자의 분포 형태는 Fig. 1에서와 같다. 이러한 논의는 검댕 입자에서도 동일하게 적용될 수 있다.

최나 검댕 입자의 입경과 슬래그면과의 수직 방향 속도, 슬래그의 점도 등에 따라 Eq. 2과 Eq. 4의 조건 성립 여부가 결정되며 이에 따라 가스화기 내 최나 검댕 입자의 분포와 반응성이 달라지게 된다.

2.3 기체 성분의 물질 수지

기체 성분은 분산상에서만 존재하며 앞서 언급한 바와 같이 수성변위반응이 평형상태에 도달해 있으므로 주어진 반응기의 높이에서 기체 성분의 농도 간에는 아래와 같은 관계가 성립한다.

$$\frac{C_{CO_2}(z)C_{H_2}(z)}{C_{CO}(z)C_{H_2O}(z)} = K_{eq}(z) \quad (5)$$

물농도와 몰유량과의 관계는 아래와 같다.

$$C_i(z) = \frac{F_i(z)}{Q(z)} \quad (6)$$

반응기의 높이에 따른 각 기체 성분의 유량 변화는 주어진 높이에서의 가스화 반응과 수성변위반응의 진행 정도에 따라 결정되며 아래와 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{dF_i(z)}{dz} = \frac{dF_i^g(z)}{dz} + \beta_i \frac{d\{Q(z)x(z)\}}{dz} \quad (7)$$

$(i = H_2, H_2O, CO, CO_2)$

위 식에서 우변의 첫 번째 항은 가스화 반응의 진행에 따른 유량 변화를 나타내며 아래와 같다.

$$\frac{dF_{H_2}^g(z)}{Sdz} = - \frac{dF_{H_2O}^g(z)}{Sdz} = \frac{r_1(z)}{w_C} \quad (8)$$

$$\frac{dF_{CO_2}^g(z)}{Sdz} = - \frac{r_2(z)}{w_C} \quad (9)$$

$$\frac{dF_{CO}^g(z)}{Sdz} = \frac{1}{w_C} \{r_1(z) + 2r_2(z)\} \quad (10)$$

Eq. 8, Eq. 9, Eq. 10에서 $r_1(z)$ 와 $r_2(z)$ 는 Liu와 Niksa의 연구 결과에 입각하여 아래와 같이 주어진다 고 가정하였다¹⁴⁾.

$$r_R(z) = \sum_p r_R^p(z) \quad (11)$$

$$r_1^p(z) = \frac{\alpha^p k_5^f k_6 (1 + 1/\gamma) P_{H_2O}(z) C_C^p(z)}{\Xi(z)} \quad (12)$$

$$r_2^p(z) = \frac{\alpha^p k_4^f k_6 (1 + 1/\gamma) P_{CO}(z) C_C^p(z)}{\Xi(z)} \quad (13)$$

$$\Xi(z) \equiv k_6 + \gamma k_4^f P_{CO}(z) + \gamma k_4^b P_{CO}(z) + k_5^f P_{H_2O}(z) + k_5^b P_{H_2}(z) \quad (14)$$

$(R = 1, 2)$

$(p = l, d, s)$

위에서 $C_C^l(z)$, $C_C^d(z)$, $C_C^s(z)$ 는 각각 저밀도 분산상, 고밀도 분산상, 슬래그에서의 탄소의 평균 농도이며 각 상에서의 유량에 의거하여 아래와 같이 정의된다.

$$C_C^l(z) = \frac{F_C^l(z)}{Q(z)} \quad (15)$$

$$C_C^d(z) = \frac{F_C^d(z)}{v^d S} \quad (16)$$

$$C_C^s(z) = \frac{F_C^s(z)}{v^s S} \quad (17)$$

k_4^f , k_4^b , k_5^f , k_5^b , k_6 는 차례대로 아래 반응의 정, 역 반응 상수를 나타낸다.





반응 4~반응 6에서 $C(O)$ 는 입자 표면의 탄소와 산소가 결합한 화합물을 나타낸다.

또한 Eq. 7에서 정의한 수성변위반응의 진도 함수, $x(z)$ 는 z 에 따라 다음과 같이 변화한다.

$$\frac{dx(z)}{dz} = \frac{\zeta_{H_2O}(z)r_1(z) + \zeta_{CO_2}(z)r_2(z)}{Q(z)\zeta(z)} - \frac{RT\{r_1(z) + r_2(z)\}x(z)}{pQ(z)} \quad (18)$$

여기서,

$$\zeta_{H_2O}(z) = \frac{F_{H_2}(z)F_{CO_2}(z)}{F_{H_2O}(z)\{F_{CO}(z)\}^2} - \frac{F_{H_2}(z)F_{CO_2}(z)}{\{F_{H_2O}(z)\}^2 F_{CO}(z)} - \frac{F_{CO_2}(z)}{F_{H_2O}(z)F_{CO}(z)} \quad (19)$$

$$\zeta_{CO_2}(z) = \frac{F_{H_2}(z)}{F_{H_2O}(z)F_{CO}(z)} + \frac{2F_{H_2}(z)F_{CO_2}(z)}{F_{H_2O}(z)\{F_{CO}(z)\}^2} \quad (20)$$

또한,

$$\beta_{H_2} = \beta_{CO_2} = -1 \quad (21)$$

$$\beta_{H_2O} = \beta_{CO} = 1 \quad (22)$$

기체의 부피유량, $Q(z)$ 는 z 에 따라 다음과 같이 변화한다.

$$\frac{dQ(z)}{dz} = \frac{RT}{p} \sum_i \frac{dF_i(z)}{dz} \quad (23)$$

$(i = H_2, H_2O, CO, CO_2)$

2.4 탄소의 물질 수지

탄소의 물질수지는 각 상(phase)에 대하여 별도로 고려해야 하므로 아래와 같이 계단함수를 정의하여 사용하는 것이 편리하다.

$$\chi(\xi) = 1 \text{ when } \xi > 0 \\ = 0 \text{ otherwise} \quad (24)$$

$$\chi_1 = \chi \left(du - \frac{36\mu}{\rho_{char}} \right) \quad (25)$$

$$\chi_2(z) = \chi \left(F_{C^s}(z) - \frac{\pi^2 dv^s \rho_C D}{6} \right) \quad (26)$$

$$\chi_E = 1 - \chi_1 \quad (27)$$

$$\chi_S(z) = 1 - (1 - \chi_1)\{1 - \chi_2(z)\} \quad (28)$$

$$\chi_{SC}(z) = 1 - (1 - \chi_1)\chi_2(z) \quad (29)$$

위와 같이 정의한 계단함수를 사용하면 각 상에서의 탄소의 물질수지를 다음과 같이 간단하게 표현할 수 있다.

$$\frac{dF_C^l(z)}{Sdz} = -r_1^l(z) - r_2^l(z) - k_m(z) \frac{F_C^l(z)}{Q(z)} \quad (30)$$

$$\frac{dF_C^d(z)}{Sdz} = \chi_E \chi_S(z) k_m(z) \frac{F_C^l(z)}{Q(z)} - \chi_E \chi_S(z) \sum_p \{r_1^p(z) + r_2^p(z)\} \quad (31)$$

$$(p = l, d, s)$$

$$\frac{dF_C^s(z)}{Sdz} = \chi_{SC}(z) k_m(z) \frac{F_C^l(z)}{Q(z)} - \chi_E \chi_{SC}(z) \{r_1^s(z) + r_2^s(z)\} \quad (32)$$

2.5 회분의 물질 수지

회분(ash)의 거동 역시 상에 따라 별도로 고려하여야 하며 각 상에서의 물질수지는 다음과 같다.

$$\frac{dF_{ash}^l(z)}{Sdz} = -k_m(z) \frac{F_{ash}^l(z)}{Q(z)} \quad (33)$$

$$\frac{dF_{ash}^d(z)}{Sdz} = \chi_E \chi_S(z) k_m(z) \left\{ \frac{F_{ash}^l(z)}{Q(z)} - \frac{F_{ash}^d(z)}{v^d S} \right\} \quad (34)$$

$$\frac{dF_{ash}^s(z)}{dz} = -\chi_{SC}(z) \frac{dF_{ash}^l(z)}{dz} + \chi_{ES}(z) k_m(z) \frac{F_{ash}^d(z)}{v^d} \quad (35)$$

3. 수치해석 개요

상기의 수학적 모델에 근거하여 상용 공정 해석 프로그램 중 하나인 gPROMS를 사용하여 수치계산을 수행하였다. gPROMS에서 사용하는 미분대수식(differential algebraic equations, DAEs)의 선형화 방법은 다음과 같다.

gPROMS가 푸는 연립 비선형 미분대수식은 다음과 같은 일반적인 형태로 나타낼 수 있다.

$$f(\nu, \nu', \sigma, \psi) = 0 \quad (36)$$

여기서 ν 와 σ 는 각각 미분 및 대수 변수이며 ν' 는 ν 를 z 으로 미분한 값이다. ψ 는 시간에 의존하는 입력 계수이다. Eq. 36를 미분하면,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \nu}\right)_{\nu', \sigma, \psi} \delta \nu + \left(\frac{\partial f}{\partial \nu'}\right)_{\nu, \sigma, \psi} \delta \nu' + \left(\frac{\partial f}{\partial \sigma}\right)_{\nu, \nu', \psi} \delta \sigma + \left(\frac{\partial f}{\partial \psi}\right)_{\nu, \nu', \sigma} \delta \psi = 0 \quad (37)$$

여기서,

$$\delta \kappa \equiv \kappa - \kappa^* \quad (38)$$

$$(\kappa = \nu, \nu', \sigma, \psi)$$

이며 κ^* 는 주어진 z 에서의 값을 말한다. 행렬 $[\partial f / \partial \nu', \partial f / \partial \sigma]$ 의 역행렬이 존재할 경우 아래와 같이 Eq. 37의 선형화된 형식을 얻을 수 있다.

$$\begin{bmatrix} \delta \nu' \\ \delta \sigma \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial \nu'}, \frac{\partial f}{\partial \sigma} \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial \nu}, \frac{\partial f}{\partial \psi} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta \nu \\ \delta \psi \end{bmatrix} \quad (39)$$

gPROMS의 DAEs 해석 모듈 DASOLV는 시간 간격과 역행미분(backward differentiation)의 차수를 시간에 따라 변화시켜가면서 Eq. 39를 풀게 된다.

4. 시험 계산 조건 및 결과

4.1 초기 조건

가스화기에는 석탄, 산소, 물, 질소(N_2)가 주입된다. 단위 석탄 주입량에 대한 산소, 물의 주입비를 각각 $\gamma_{O_2/coal}$, $\gamma_{H_2O/coal}$ 라고 하면, 휘발분의 연소 과정 후 $z=0$ 에서의 각 성분의 유량은 다음과 같다.

$$\frac{F_C(0)}{F_{coal}^{in}} = \phi_{char} \lambda_C + \phi_{soot} - \phi_{CO_2}^{char} \quad (40)$$

$$\frac{F_{ash}(0)}{F_{coal}^{in}} = \phi_{char} \lambda_{ash} \quad (41)$$

$$\frac{F_{CO_2}(0)}{F_{coal}^{in}} = \phi_{CO_2} + \phi_{CO} \frac{w_{CO_2}}{w_{CO}} + \phi_{CO_2}^{char} \frac{w_{CO_2}}{w_C} \quad (42)$$

$$\frac{F_{O_2}(0)}{F_{coal}^{in}} = \gamma_{O_2/coal} - \phi_{H_2} \frac{w_{O_2}}{2w_{H_2}} - \phi_{CO} \frac{w_{O_2}}{2w_{CO}} - \phi_{CO_2}^{char} \frac{w_{O_2}}{w_C} \quad (43)$$

$$\frac{F_{H_2O}(0)}{F_{coal}^{in}} = \gamma_{H_2O/coal} + \phi_{H_2O} + \phi_{H_2} \frac{w_{H_2O}}{w_{H_2}} \quad (44)$$

$$F_{N_2}(0) = F_{N_2}^{in} \quad (45)$$

여기서 ϕ_C^{char} 는 휘발분 연소 단계에서 단위시간에 이산화탄소로 연소되는 최의 질량을 단위시간당의 석탄 주입량으로 나눈 값이다.

$$\phi_{CO_2}^{char} = \text{Min} \left(\eta, \frac{F_{O_2}^{trial} w_C}{F_{coal}^{in} w_{O_2}} \right) \quad (46)$$

여기서 $F_{O_2}^{trial}$ 은 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{F_{O_2}^{trial}}{F_{coal}^{in}} = \frac{F_{O_2}^{in}}{F_{coal}^{in}} - \phi_{H_2} \frac{w_{O_2}}{2w_{H_2}} - \phi_{CO} \frac{w_{O_2}}{2w_{CO}} \quad (47)$$

Table 1 Design and operating condition of gasifier

$D(m)$	$L(m)$	$T(^{\circ}C)$	$p(Pa)$
3.31	5.0	1,500	4.0×10^6

Table 2 Physical and dynamic properties of solid articles

$d(\mu m)$	$\rho_C(kg/m^3)$	$\rho_{char}(kg/m^3)$	$u(m/s)$
200	1.0×10^3	1.0×10^3	10

Table 3 Feeding conditions of coal and blast gases

$F_{coal}^{in}(kg/s)$	$F_{N_2}^{in}(kg/s)$	$\gamma_{O_2/coal}$	$\gamma_{H_2O/coal}$
28.49	5.72	0.8	0.4

Table 4 Mass fractions of pyrolysis and combustion products of coal¹⁴⁾

ϕ_{char}	ϕ_{soot}	ϕ_{H_2O}	ϕ_{CO_2}	ϕ_{O_2}	ϕ_{N_2}
0.60	0.21	0.04	0.06	0.06	0.03

Table 5 Kinetics constants and reaction parameters¹⁵⁾

$\alpha^l, \alpha^d, \alpha^s$	1, 1, $0.9\chi_E$
γ	10
$k_7(s^{-1})$	$41,000\exp(-21,179/T)$
$k_6^f(Pa^{-1}s^{-1})$	$0.04\exp(-19,254/T)$
$k_4^f(Pa^{-1}s^{-1})$	$0.00293\exp(-17,449/T)$
$k_4^b(Pa^{-1}s^{-1})$	$0.00192\exp(-14,681/T)$
$k_6^b(Pa^{-1}s^{-1})$	$0.00003\exp(-8,424/T)$

Table 6 Average phase velocities and mass fraction in char

$v^d(m/s)$	$v^s(m/s)$	λ_C	λ_{ash}
0.05	0.02	0.75	0.25

4.2 기타 조건

그래프 상에 별도로 명시되지 않는 경우, 본 시험 계산에서 사용된 조건은 다음과 같다.

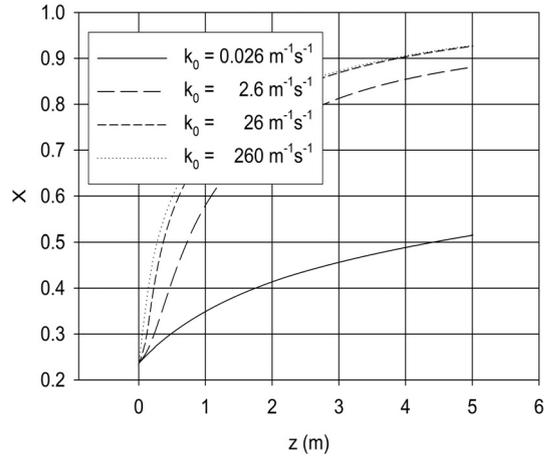


Fig. 2 Carbon conversions along the axis of gasifier under various magnitudes of solid particle transfer rate

4.3 계산 결과 및 토론

Fig. 2에는 최나 검댕 입자의 가스화기 벽면으로의 물질 전달 정도의 증감에 따라 탄소전환율이 어떻게 변화하는지를 나타낸 것이다. 여기서 z 에서의 탄소전환율 $X(z)$ 는 Eq. 48에서와 같이 정의될 수 있다.

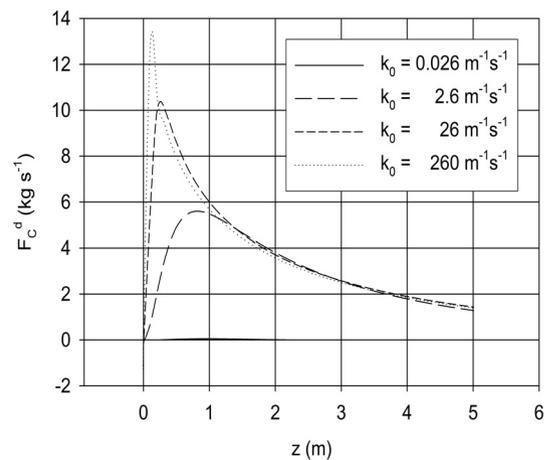


Fig. 3 Flow rate of carbon in dense-dispersed phase along the axis of gasifier under various magnitudes of solid particle transfer rate

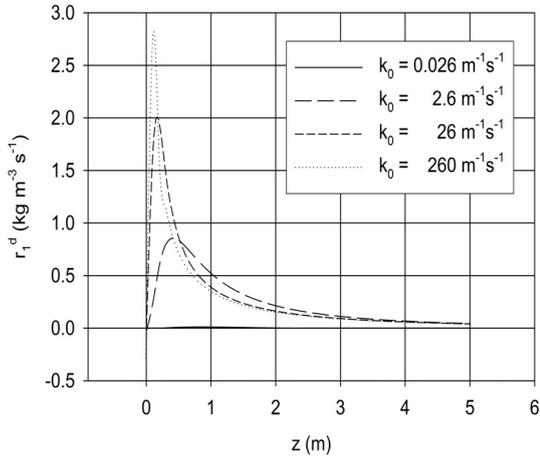


Fig. 4 Wet gasification reaction rate in dense-dispersed phase along the axis of gasifier under various magnitudes of solid particle transfer rate

$$X(z) = \frac{F_C^{in} - \sum_p F_C(z)}{F_C^{in}} \quad (48)$$

$(p = l, d, s)$

Fig. 2에서 물질전달이 많이 일어날수록 탄소전환율이 상승하는 것을 알 수 있으며 k_0 가 $2.6\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$ 이상에서는 그 효과가 미미하다. 이와 같은 탄소전환율과 물질 전달량과의 비례 관계는 여러 가지로 그 이유를 생각해 볼 수 있겠으나, k_0 가 증가함에 따라 고농도 분산상의 탄소 농도가 증가하기 때문인 것으로 생각된다. Fig. 3은 고농도 분산상에서의 탄소의 유량이 물질 전달 증가에 따라 어떻게 변화하는지를 도시한 것이다. 고농도 분산상에서의 탄소의 유량이 증가하면 저농도 분산상에 비해 상대적으로 낮은 속도로 인해 Eq. 12, Eq. 13 Eq. 16에 의해 습식(반응 1) 및 건식(반응 2) 가스화 반응의 속도가 증가하게 된다. 이러한 경향을 Fig. 4에 나타내었는데, 이 그림에서 k_0 이 증가함에 따라 고농도 분산상에서의 습식 가스화 반응의 속도가 반응기 하부에서 급격히 증가하는 모습을 볼 수 있으며 이는 초기에 가스화 반응이 빠른 속도로 진행되는 Fig. 2의 현상을 잘 설명하여 준다. 즉 Eq. 16에서 보듯 고농

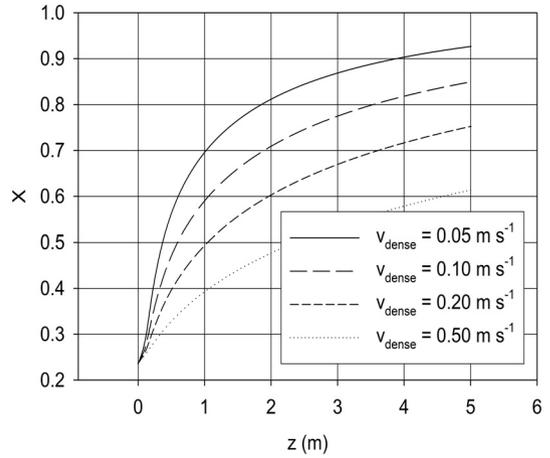


Fig. 5 Carbon conversions along the axis of gasifier under various velocities of dense-dispersed phase

도 분산상의 상대적으로 낮은 속도는 고농도 분산상에서의 탄소의 농도를 증가시키는 결과를 낳으며 따라서 Eq. 12, Eq. 13와 같이 주어지는 습식 및 건식 가스화 반응의 속도가 증가하게 된다. 따라서 고농도 분산상에서의 탄소 전환이 빠르게 진행되어 반응기 출구에서의 탄소전환율을 상승시키는 것이다. 또한 물질 전달이 활발해짐에 따라 속도가 낮은 고농도 분산상에서의 탄소 농도가 증가하게 되면 결국 탄소의 반응기내 체류 시간이 길어지는 효과

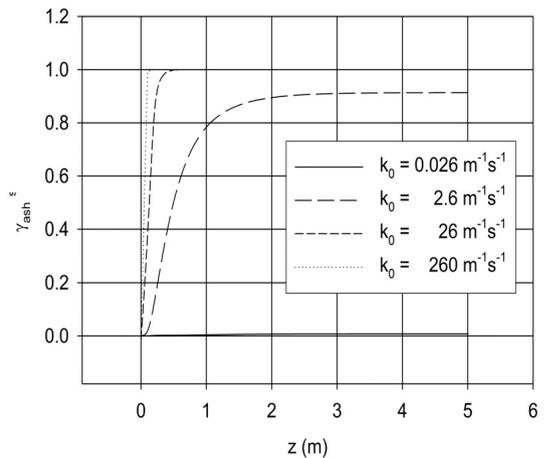


Fig. 6 Relative flow rate of ash in slag layer along the axis of gasifier under various magnitudes of solid particle transfer rate

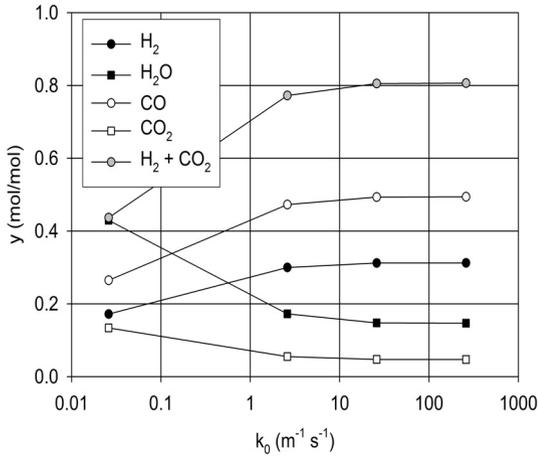


Fig. 7 Mole fractions of major components of syngas at the outlet of the gasifier as a function of solid particle transfer rate

도 있다. 따라서 고농도 분산상의 속도가 커질수록 이러한 가스화 반응 촉진 효과가 감소할 것으로 예상할 수 있는데 이를 Fig. 5에서 확인할 수 있다. 고농도 분산상의 속도가 슬래그와 유사한 $0.05ms^{-1}$ 에서 저농도 분산상의 평균 속도에 가까운 $0.50ms^{-1}$ 까지 상승하자 탄소전환율은 약 0.92에서 0.61로 저하되는 것을 Fig. 5가 보여주고 있으며 이는 고농도 분산상의 유동이 탄소전환율에 미치는 영향이 매우 지대함을 의미하는 계산 결과이다.

Fig. 6은 전체 회분 중에서 슬래그층을 통해 반응기로 빠져나가는 회분의 질량 분율 γ_{ash}^s 이 k_0 값이 변함에 따라 어떻게 변하는지를 도시한 것이다.

$$\gamma_{ash}^s = \frac{F_{ash}^s}{\sum_p F_{ash}^p} \quad (49)$$

($p = l, d, s$)

k_0 값이 $26m^{-1}s^{-1}$ 를 넘어서면 대부분의 회분이 물질 전달에 의해 고농도 분산상을 거쳐 슬래그층으로 이동하는 모습을 볼 수 있다. 이상적인 가스화기의 운전 조건 중 하나는 가급적 많은 량의 회분을 슬래그 형태로 배출시키는 것이기 때문에 석탄 연소기의 위치나 기류 이송되는 석탄의 전속도 등을

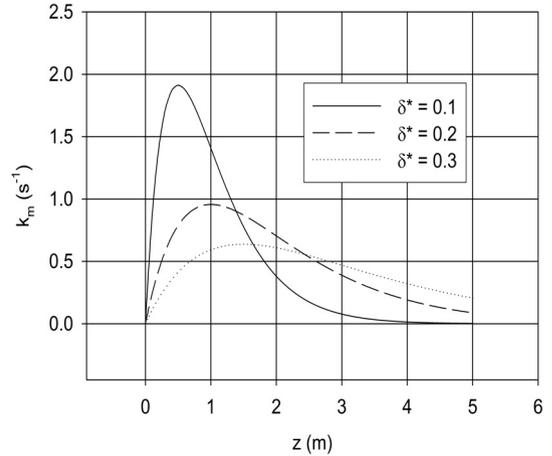


Fig. 8 Solid particle transfer rate along the axis of gasifier under various values of δ^*

조절하여 가급적 많은 량의 고체 입자가 가스화기 주입 초기에 벽면으로 전달되도록 유도하는 것이 바람직함을 Fig. 6을 통해 알 수 있다.

물질 전달이 반응기 후단 합성가스의 조성에 미치는 영향을 나타낸 것이 Fig. 7이다. k_0 의 증가에 따라 탄소전환율, 가스화 반응 속도가 증가하는 것은 이미 살펴보았다. 특히 가스화 반응 속도는 습식이나 건식 모두 k_0 에 비례하여 증가한다. 일산화탄소는 습식, 건식 가스화 반응 모두의 결과물인데 반하여 수소는 습식 가스화 반응에서만 생성된다. 따라서 물질 전달 증가에 따른 이들 화학종의 농도(몰분율) 증가 경향은 일산화탄소의 경우가 수소보다 클 것임을 예측할 수 있으며 Fig. 7에서 이를 확인할 수 있다. 이와 같은 경향은 역시 k_0 값이 $26m^{-1}s^{-1}$ 를 넘어서는 순간 미미해짐을 아울러 볼 수 있다. 건식 가스화 반응 속도는 습식의 약 1/10에 지나지 않기 때문에 건식 가스화반응이 2개의 일산화탄소를 생성함에도 불구하고 일산화탄소와 수소 간의 몰분율 증가 차이는 그리 크지 않다. 이 경우에서도 물질 전달량의 증가가 합성가스의 수율(일산화탄소와 수소의 몰농도의 합)을 높이는 효과가 있음을 확인할 수 있다.

Fig. 8은 Eq. 1에서 δ^* 를 달리해가며 k_m 값을 도시한 것이다. Eq. 1의 물질 전달 모델에 의하면 물질

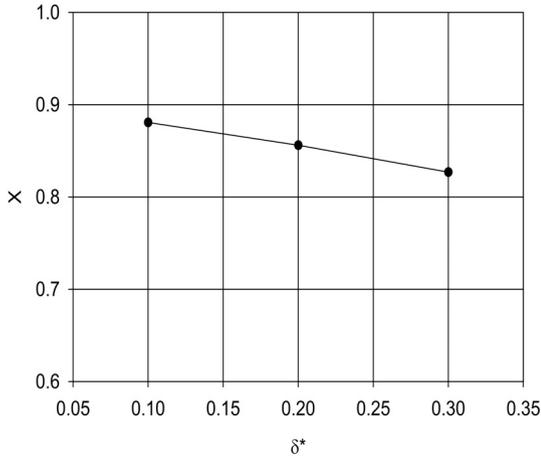


Fig. 9 Carbon conversions at the outlet of gasifier as a function of δ^*

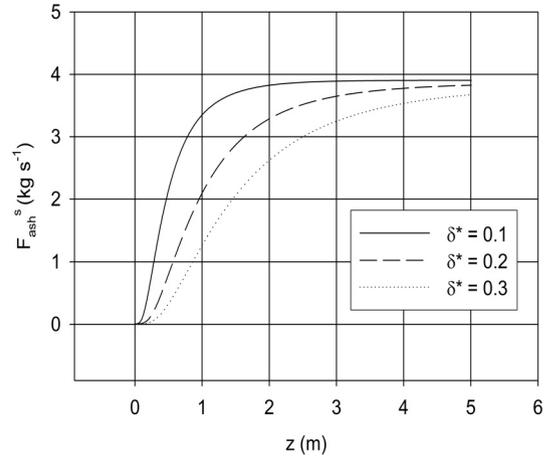


Fig. 10 Flow rate of ash in slag layer along the axis of gasifier under various values of δ^*

전달이 가장 활발하게 일어나는 곳은 $z = \delta^*L$ 인 곳이며 석탄연소기가 수평으로 설치된 가스화기의 경우 석탄연소기의 위치와 유사하므로 Fig. 8은 석탄연소기의 위치와 물질 전달 경향과의 관계라고 보아도 무방하다. Eq. 1은 가스화기의 길이가 아닌 모든 가능한 z 에 대한 정규화 조건을 만족시킨다. 즉 석탄 연소기의 위치에 따라서는 물질 전달의 일부가 가스화기 후단에서도 일어날 수 있음을 가정할 것이다. Fig. 8에서 보듯 δ^* 가 0.2를 넘게 되면 가스화기 후단 입구($z=L$)에서도 어느 정도의 물질 전달이 일어남을 알 수 있으며 다량의 비회가 가스화기 후단 유로로 넘어갈 수 있음을 시사한다. 일반적으로 δ^* 는 석탄 연소기의 위치, 입자의 크기, 입자의 주입 선속도, 가스화기 내 기류의 형태 등에 따라 달라질 것으로 예상되며 가스화 반응이 초기에 완료 되도록 유도하기 위해서는 가스화기 설계시 δ^* 값을 작게 하려는 노력이 필요하다.

Fig. 9는 δ^* 값이 탄소전환율에 미치는 영향을 계산한 결과이다. 예측한 바와 같이 δ^* 값이 클수록 탄소전환율이 저조해지는 것을 볼 수 있다. 이는 앞서 살펴본 바와 같이 δ^* 이 커질수록 상대적으로 많은 고체 입자가 가스화기 후단쪽으로 분포함으로써 반응이 끝나지 않은 입자가 가스화기를 빠져나갈 여지가 커지기 때문인 것으로 생각된다. 계산 결과 δ^*

값이 0.1인 경우에는 분산상에 포함되어 가스화기를 빠져나가는 미반응 탄소의 유량이 $2.34\text{kgm}^{-3}\text{s}^{-1}$ 인 반면 그 값이 0.3인 경우에는 $3.40\text{kgm}^{-3}\text{s}^{-1}$ 에 달하는 유량으로 빠져나감을 확인할 수 있었다.

Fig. 10에는 슬래그층에서의 회분의 유량이 δ^* 값에 따라 어떻게 달라지는지를 도시한 것이다. δ^* 값이 커지면 상대적으로 적은 양이 슬래그 형태로 빠져나오는 것을 볼 수 있다. Fig. 9와 Fig. 10에서 살

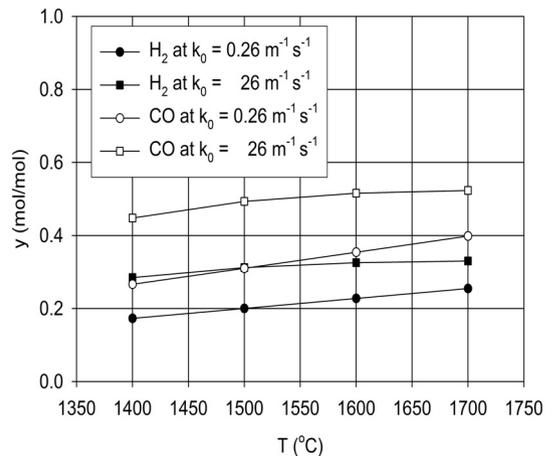


Fig. 11 Mole fractions of major components of syngas at the outlet of the gasifier as a function of temperature under two different values of solid particle transfer rate

떠 본 바와 같이 물질 전달을 석탄연소기와 가까운 가스화기 하부로 유도하는 것이 탄소전환율 측면이나 슬래그형태로의 회분 회수 측면에서 모두 유리한 조건임을 알 수 있다.

마지막으로 Fig. 11에는 합성가스 중의 수소와 일산화탄소의 농도가 가스화 온도에 따라 변화하는 양상을 두 개의 k_0 하에서 살펴본 결과이다. 수소와 일산화탄소 모두 높은 가스화기 온도 하에서 합성가스 중의 물분율이 상승하는 것을 볼 수 있다. 수소의 경우 온도 증가에 따른 물분율의 상승 속도는 k_0 값에 비례하여 적어졌으나 그 감소 폭은 미미한 반면, 일산화탄소의 경우 k_0 가 $26\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$ 이면 물분율의 증가폭이 0.07이나 k_0 가 $0.26\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$ 로 감소하면 증가폭이 0.13로 상대적으로 큰 증가속도를 보였다. 즉 큰 k_0 값 하에서는 온도에 따른 수소와 일산화탄소 물분율 증가 효과가 적은 것으로 나타났다.

5. 결 론

본 연구에서는 좌나 검댕과 같이 석탄 연소 후 발생하는 고체 입자와 가스화기 벽면에 흐르는 슬래그 층 사이의 상호작용에 초점을 맞추어 다양한 가스화 조건 하에서의 탄소전환율, 합성가스 조성, 회분 거동 등을 전산 모사를 통해 살펴보았다.

입자와 슬래그 간의 상호 작용 결과에 따라 기체상이 2가지(저농도 분산상, 고농도 분산상)로 분리된다고 가정하였으며 상향식 분류층 상용급 가스화기의 설계 자료를 참고하여 입력 조건을 결정하였다.

시험 계산 결과, 슬래그층 주변에 생성되는 고농도 분산상의 존재는 이 상에 존재하는 탄소의 반응기 내 체류시간을 증가시키는 효과가 있어 일반적으로 탄소전환율을 향상시키고 합성가스 중의 일산화탄소와 수소의 물분율을 증가시키는 효과가 있는 것으로 나타났다. 고농도 분산상의 형성에 가장 큰 영향을 미치는 것은 슬래그층으로의 고체 입자 전달의 절대 크기와 가스화기 축방향으로의 분포인 것을 알 수 있었고, 입자 전달을 가급적 반응기 하부에 집중시킴으로써 탄소전환율의 향상을 꾀할 수 있을 뿐 아니라 가스화기 출구로 빠져나가는 비회

(fly ash)의 양을 줄일 수 있음을 알 수 있었다.

본 연구 결과는 탄소전환율과 슬래그 형태로서의 회분 회수를 극대화하는 반응기의 규모, 석탄연소기의 위치, 연료 분사 조건 등을 설계함에 있어 기초 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

- 1) 지준화, 오 민, 김시문, 김미영, 이중원, 김의식, “석탄 가스화 반응의 동적 거동 전산 모사”, 한국수소및신에너지학회 논문집(2011.6), 제22권 제3호 pp. 386-401.
- 2) 이중원, 김미영, 지준화, 김시문, 박세익, “석탄 가스화공정 모델링에 관한 연구”, 한국수소및신에너지학회 논문집(2010. 10), 제21권 제5호 pp. 425-343.
- 3) ASPEN Technology, Inc. “ASPEN Plus Model for Entrained Flow Coal Gasifier”, v7.2, <http://support.aspentech.com>
- 4) 김미영, 주용진, 최인규, 이중원, “300MW급 IGCC를 위한 건식 분류층 석탄 가스화 공정의 동적 상태 모사”, 한국수소및신에너지학회 논문집(2010. 10), 제21권 제5호, pp. 460-469.
- 5) C. Y. Wen and T. Z. Chung, “Entrainment Coal Gasification Modeling”, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 18, No. 4, 1979, pp. 684-695.
- 6) Rakesh Govind and Jogen Shah, “Modeling and Simulation of An Entrained Flow Coal Gasifier”, AIChE Journal, Vol. 30, No. 1. pp. 79-92.
- 7) H. Watanabe and M. Otaka, “Numerical simulation of coal gasification in entrained flow coal gasifier”, Fuel, Vol. 85, 2006, pp. 1935-1943.
- 8) 송지훈, 강민웅, 서동균, 임성진, 백민수, 황정호, “300MW급 Shell형 1단 분류층 석탄가스화기의 전산수치해석”, 한국수소및신에너지학회 논문집, 제21권 제3호, 2010, pp. 227-240.
- 9) Enrico Biagini, Alessio Bardi, Gabriele Pannocchia, and Leonardo Tognotti, “Development of an

- Entrained Flow Gasifier Model for Process Optimization Study”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 48, 2009, pp. 9028-9033.
- 10) Fabio Montagnaro and Piero Salatino, “Analysis of char-slag interaction and near-wall particle segregation in entrained-flow gasification of coal”, *Combustion and Flame*, Vol. 157, 2010, pp. 874-883.
 - 11) G. N. Shannon, P. L. Rozelle, Sarma V. Pisupati, S. Sridhar, “Conditions for entrainment into a FeOx containing slag for a carbon-containing particle in an entrained coal gasifier”, Vol. 89, 2008, pp. 1379-1385.
 - 12) M. Seggiani, “Modeling and simulation of time varying slag flow in a Prenflo entrained-flow gasifier”, *Fuel*, Vol. 77, 1998, pp. 1611-1621.
 - 13) Tadaaki Shimizu and Hiroaki Tominaga, “A model of char capture by molten slag surface under high-temperature gasification conditions”, *Fuel*, Vol. 85, 2006, pp. 170-178.
 - 14) Stephen Niksa, Gui-Su Liu, Robert H. Hurt, “Coal conversion submodels for design applications at elevated pressures. Part I. devolatilization and char oxidation”, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 29, 2003, pp. 425-477.
 - 15) Gui-Su Liu, Stephen Niksa, “Coal conversion submodels for design applications at elevated pressure, Part II. Char gasification”, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 30, 2004, pp. 679-717.
 - 16) Reiji Noda, Ichiro Naruse and Kazutomo Ohtake, “Fundamentals on Combustion and Gasification Behavior of Coal Particle Trapped on Molten Slag Layer”, *J. Chem. Eng. Jpn.*, Vol. 29, 1996, pp. 235-241.
 - 17) X. H. Wang, D. Q. Zhao, L. B. He, L. Q. Jiang, Q. He, Y. Chen, “Modeling of a coal-fired slagging combustor: Development of a slag submodel”, *Combustion and Flame*, Vol. 149, 2007, pp. 249-260.
 - 18) H. Tominaga, T. Yamashita, T. Ando, N. Asahiro, “Simulator of Ash Formation Behavior During Pulverized Coal Combustion”, *IFRF Combust. J.*, June 2000, Article No. 200004.