

단일 석탄입자의 가스화반응에 관한 수식모사

張 潤 鎬

仁荷大学校 化工科

(1985년 3월 11일 접수, 1985년 5월 7일 채택)

A Mathematical Modeling for the Gasification of Single Coal Particle

Yoon Ho Chang

Department of Chemical Engineering, Inha University

(Received 11 March 1985; accepted 7 May 1985)

요 약

반응영역내에 있는 수증기, 이산화탄소, 일산화탄소, 메탄 및 수소의 분위기 속에서 Anthracite와 같은 단일석탄입자의 가스화반응을 수식으로 모사하기 위해 Water-gas Shift 반응을 평형반응으로 가정하지 않고 Stefan-Maxwell 관계식을 이용해 Shrinking-core 모델을 기초로 한 물질 및 열 수지식을 세웠다. 수식모델을 통해서 가스화반응시 회분층내에서의 가스농도 분포와 고체반응표면의 온도 및 입자표면의 온도진행 분포를 산출하였다. 가스화반응시 전환율이 증가함에 따라서 회분층내 Shift 반응효과가 중요함을 알 수 있었으며, 생성가스의 농도비(ψ)는 고온($T_b=1300^\circ\text{K}$ 이상)에서 평형상수값(K_e)에 접근함을 알 수 있었다.

Abstract — A model was developed for the gasification of a single anthracite particle in an environment of steam, carbon dioxide, carbon monoxide, methane, and hydrogen in the gasification zone of a reactor. This model consisted of the mass and energy balance equations together with stefan-maxwell relations without equilibrium assumption of water-gas shift reaction based on the shrinking core model. The gas concentration profiles within ash-layer and the temperature front profiles of particle and reaction surface could be obtained. It was found that the effect of water-gas shift reaction was significant with increasing coal conversion and the molar ratio of product gases (ψ) approached its equilibrium value (K_e) at high temperature (more than $T_b=1300\text{ K}$).

1. 서 론

석탄의 가스화반응은 석탄을 수증기 혹은 수소, 이산화탄소등과 반응시켜 메탄, 일산화탄소, 수소등과 같은 가스혼합물을 얻어 연료로 이용하기 위한 방법으로 중요한 화학공업 공정중 하나이다. 지

난 10년간 석탄 가스화반응에 대한 이론수식 Modeling 및 컴퓨터 Simulation에 대한 상당한 연구가 이루어져 좋은 공정모델들이 제시되었고, 기존 공정 및 반응기를 최적화하는 일을 촉진시켜 왔으나, 석탄입자내에서 일어나는 반응 및 전달현상에 대한 충분한 자료의 부족으로 가스화반응 모델들 사이에

상당한 격차를 보여 왔다[1-7]. 1978년 Arri 와 Amundson[8]은 Shell Progress 모델을 통해서 Char 입자내 수소와 일산화탄소의 산화반응 불꽃의 Front 위치를 예측할 수 있음을 밝혔다. Srinivas 등[9]은 다공성 Char 입자의 가스화반응을 해석하기 위해 Maxwell Relation을 도입한 수식모델을 통해 가스화반응시 입자내 효과를 조사하였다. 그후 Gavalas[10], Zygorakis[11], Chin[12, 13] 및 Haynes[14] 등에 의하여 석탄가스화 반응시 고체입자의 구조 및 반응지배 인자에 대한 여러가지 연구가 수행되었다.

대부분의 단일 석탄입자의 가스화반응에 대한 수식모델들을 살펴보면 고체의 Core 및 경계층 내에서 일어나는 Water-gas Shift 반응을 평형 가스반응으로 가정하여 모델을 단순화 시켰다. 이 가정은 특정한 반응조건하에서는 타당성이 있지만 모든 경우에 동일하게 적용하기 어렵다. May[15], Katta[16]와 Ergun[17] 등은 수증기의 전환율이 Water-gas Shift 반응을 좌우하므로 전환율이 낮거나 높은 경우에는 Shift 반응을 평형으로 볼 수 없다고 밝힌 바 있다. 가스화반응시 반응온도가 중요한 인자이므로 Caran 등[18]은 반응기내의 온도분포를 정확히 구하기 위해서는 Shift 반응을 평형반응으로 가정해서는 안된다고 하였다. 그 이유는 Shift 반응이 약간의 발열 균열반응이기 때문이다.

본 연구에서는 Water-gas Shift 반응의 중요성을 고려하여 평형반응의 가정을 사용하지 않고 단일 석탄입자의 물질 및 열수지식을 세워 해를 구하여 입자내의 온도분포 및 생성가스 분포등을 구하였다.

2. 가스화 반응식

수증기, 이산화탄소, 수소에 의한 석탄 가스화반응은 1) 수증기 가스화 반응, 2) CO₂ 가스화반응, 3) H₂ 가스화반응 (Hydrogasification), 4) Water-gas Shift 반응등으로 나눌 수 있다.

- (1) $C + H_2O = CO + H_2$ $\Delta H_1 = 31.4 \text{ kcal/mol}$
- (2) $C + CO_2 = 2CO$ $\Delta H_2 = 38.2 \text{ kcal/mol}$
- (3) $C + 2H_2 = CH_4$ $\Delta H_3 = -17.9 \text{ kcal/mol}$
- (4) $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ $\Delta H_4 = -9.8 \text{ kcal/mol}$

각 가스화반응은 Srinivas[9]와 Haynes[14] 등이

사용한 것과 같은 반응속도식을 사용하였다. 그 반응식은 다음과 같다.

(1) 수증기 가스화반응

$$R_1 = \frac{k_1 C_1}{1 + k_{12} C_2} \quad (1)$$

$$k_1 = 3.85 \times 10^7 \exp(-284702.4/R_g T), \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ sec}$$

$$k_{12} = 95.7 \exp(60708.6/R_g T), \text{ m}^3/\text{k}_g \text{ mol}$$

(2) 이산화탄소 가스화반응

$$R_2 = k_2 C_4 \quad (2)$$

$$k_2 = 370 \exp(-248109.8/R_g T), \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ sec}$$

(3) Hydrogasification

$$R_3 = k_3 C_2 \quad (3)$$

$$k_3 = 4.839 \times 10^{-7} \cdot T \cdot \exp(-17921/R_g T), \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ sec}$$

(4) Water-gas Shift 반응

Water-gas Shift 반응속도식은 Grace[19], Singh[20], Wen 등[21]이 제시한 식을 이용하였다.

$$R_4 = F_w (2.77 \times 10^5) (P_{co} - P_{co}^*) \cdot \exp(-27760/R_g T) \\ \times P_f \cdot \exp(-8.91 + (5553/T)), \quad (4)$$

$$k_g \text{ mal/sec } g_{ash}$$

$$P_f = P_t (0.5 - P_t/250) \quad (5)$$

$$P_{co}^* = \frac{P_{co2} P_{H_2}}{K_e P_{H_2O}} \quad (6)$$

$$K_e = \exp(-3.6893 + 7234/(1.8 \cdot T)) \quad (7)$$

F_w 은 F_e 측매에 대한 화분의 상대적인 반응성(re-activity)를 나타내는 Parameter로 본 연구에서는 Wen[4]과 Govind 등[7]이 사용한 것과 같은 문헌값 $F_w = 0.2$ 을 택하여 계산하였다.

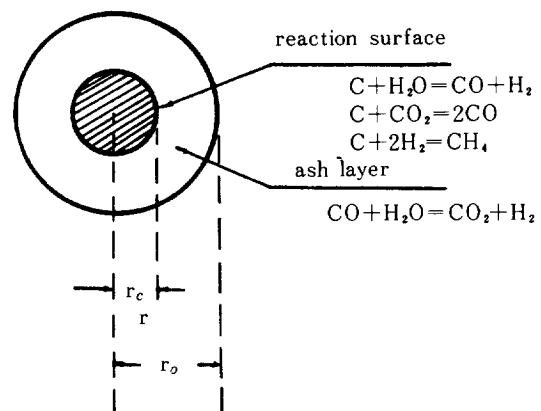


Fig. 1. Schematic representation of the gasification of single coal particle.

3. 수식모델

Anthracite와 같이 회분이 많고 휘발분이 적은 석탄입자의 가스화반응계를 해석하기 위하여 Shrinking-Core Model을 토대로 Fig. 1과 같은 구형의 단일 석탄입자에 대한 물질 및 열수지식을 세웠다. Steady-State로 가정하여 회분층내에서 각 기체의 물질수지식은 다음과 같다.

$$\text{H}_2\text{O}; \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 N_1) = R_1 \quad (8)$$

$$\text{H}_2; \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 N_2) = -R_1 \quad (9)$$

$$\text{CO}; \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 N_3) = R_1 \quad (10)$$

$$\text{CO}_2; \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 N_4) = -R_1 \quad (11)$$

$$\text{CH}_4; \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 N_5) = 0 \quad (12)$$

회분층내에서의 압력구배 (pressure gradient)는 존재하지 않는다고 가정하여 Mason 등 [22]이 제시한 Dust-gas Theory에 의하여 다성분계의 Diffusion Transport 식을 쓰면 아래와 같다.

$$\text{H}_2\text{O}; \frac{dC_1}{dr} = -\frac{N_1}{D_{k1}^e} - \frac{1}{C_T} \sum_{j=1}^5 \frac{C_j N_1 - C_1 N_j}{D_{1j}^e} \quad (13)$$

$$\text{H}_2; \frac{dC_2}{dr} = -\frac{N_2}{D_{k2}^e} - \frac{1}{C_T} \sum_{j=1}^5 \frac{C_j N_2 - C_2 N_j}{D_{2j}^e} \quad (14)$$

$$\text{CO}; \frac{dC_3}{dr} = -\frac{N_3}{D_{k3}^e} - \frac{1}{C_T} \sum_{j=1}^5 \frac{C_j N_3 - C_3 N_j}{D_{3j}^e} \quad (15)$$

$$\text{CO}_2; \frac{dC_4}{dr} = -\frac{N_4}{D_{k4}^e} - \frac{1}{C_T} \sum_{j=1}^5 \frac{C_j N_4 - C_4 N_j}{D_{4j}^e} \quad (16)$$

$$\text{CH}_4; \frac{dC_5}{dr} = -\frac{N_5}{D_{k5}^e} - \frac{1}{C_T} \sum_{j=1}^5 \frac{C_j N_5 - C_5 N_j}{D_{5j}^e} \quad (17)$$

고체입자표면의 가스 Film에서의 경계조건과 Stefan Maxwell관계식으로 부터

$$C_i = C_{ib} + \frac{2r_o}{C_T \text{Sh}} \sum_{j=1}^5 \frac{C_j N_i - C_i N_j}{D_{ij}^e} \quad (18)$$

고체 반응표면에서의 경계조건은

$$N_i = R_i \quad (19)$$

Steady-State로 가정하여 회분층내의 열수지식을 세우면

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 \cdot k_e \frac{dT_s}{dr}) = R_1 (-\Delta H_1) \quad (20)$$

Table 1. Coal data and physical properties.

$r_o = 5 \times 10^{-4} \text{ m}$
$\rho = 340 \text{ kg/m}^3$
$\epsilon = 75\%$
$C_p = 12.56 \text{ KJ/kgmol, K}$
$h = 6.753 \times 10^{-4} / r_o \text{ KJ/m}^2, \text{ sec, K}$
$\text{Sh} = 2.0$
$P_t = 1 \text{ atm.}$
$C_{ib} = 0.5 \text{ atm.}$
$C_{2b} = 0.15 \text{ atm.}$
$C_{5b} = 0.03 \text{ atm.}$

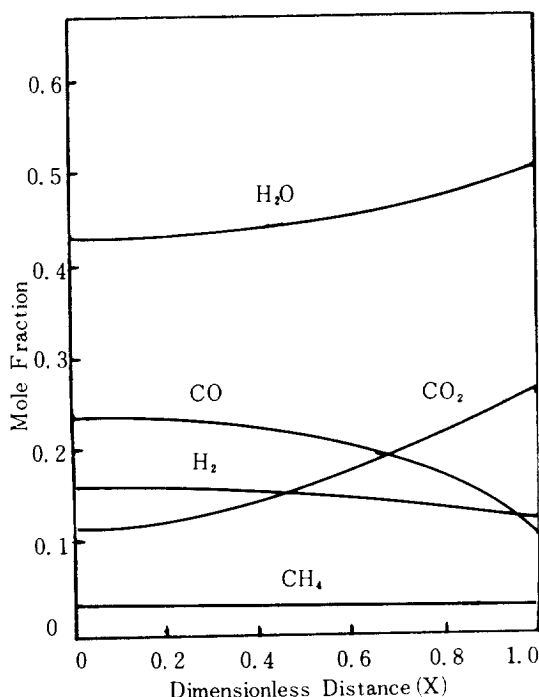
고체입자 표면 ($r = r_o$)에서의 경계조건은

$$k_e \frac{dT_s}{dr} = h (T_b - T_s) \quad (21)$$

고체반응표면 ($r = r_c$)에서의 경계조건은

$$k_e \frac{dT_s}{dr} = \sum_{i=1}^n R_i (-\Delta H_i) \quad (22)$$

물질 및 열수지에 대한 연립 미분식을 Orthogonal

Fig. 2. Concentration profiles at $T_b = 1100\text{K}$,

$C_{b1} = 0.5, C_{b2} = 0.15, C_{b5} = 0.03, r_o = 5 \times 10^{-4} \text{ m, Sh} = 2.0, X_c = 0.9$

Collocation Method을 사용하여 해를 구하였다. 즉 Collocation Points에서 1 차 및 2 차 도함수를 A와 B Matrix Form($\frac{dy}{dx} = \sum_{k=1}^N A_{jk} y_k$, $\frac{d^2y}{dx^2} = \sum_{k=1}^N B_{jk} y_k$) 으로 바꾸어 얻은 비선형 대수방정식들을 Newton-Raphson Method를 이용하여 계산하였다. 이때 사용한 입력자료는 Table 1 과 같이 Amundson[9]과 Haynes[14] 등이 사용한 자료를 이용하였다.

4. 결과 및 고찰

Fig. 1, 2는 $T_b=1100, 1200K$ 에서 석탄가스화반응시 전환율 $X_c=0.9$ 일때 회분층내의 각 가스농도 분포를 나타낸 그림이다. 수증기의 분율은 고체반응표면으로 갈수록 감소하며 CO의 분율은 입자표면으로 가면서 감소하는데, 이것은 고체반응 표면에서 수증기의 가스화반응이 진행하며, 회분층에서는 Water-gas Shift반응이 일어나기 때문이다. CO_2 의 농도분포가 상이한 분포곡선을 보이는 것은 고체반응표면에서의 CO_2 가스화반응과 회분층에서의 Shift반응의 상쇄효과로 인해 나타난 결과로 생각된다. 수소가스의 분포곡선이 크게 변화하지 않는 것은 수소의 기체화산계수가 다른 가스 성분

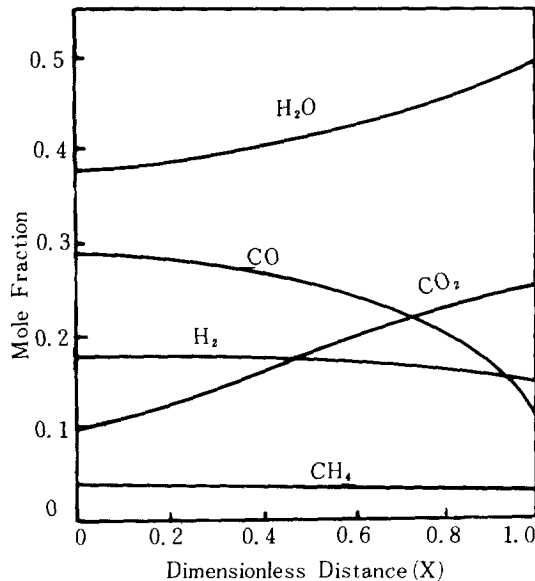


Fig. 3. Concentration profiles at $T_b=1200K$, $C_{b1}=0.5, C_{b2}=0.15, C_{b3}=0.03, r_o=5 \times 10^{-4}m$, $Sh=2.0, X_c=0.9$.

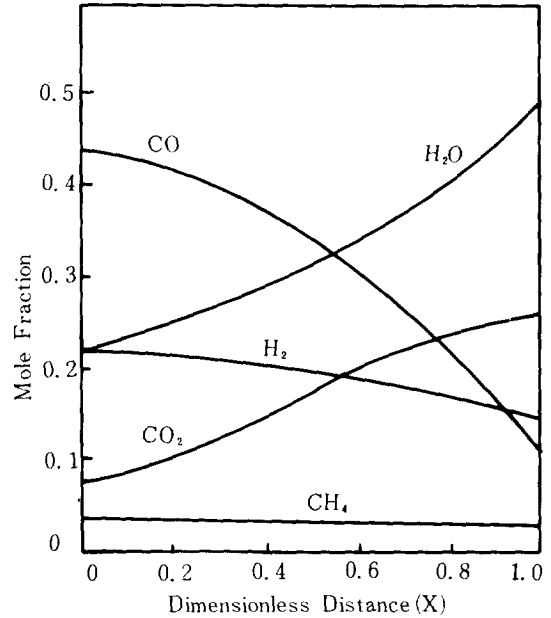


Fig. 4. Concentration profiles at $T_b=1300K, C_{b1}=0.5, C_{b2}=0.15, C_{b3}=0.03, r_o=5 \times 10^{-4}m$, $Sh=2.0, X_c=0.9$.

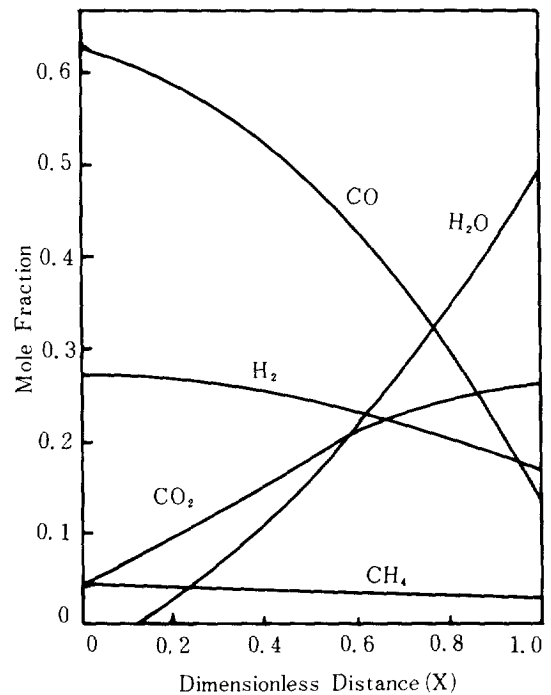


Fig. 5. Concentration profiles at $T_b=1400K, C_{b1}=0.5, C_{b2}=0.15, C_{b3}=0.03, r_o=5 \times 10^{-4}m$, $Sh=2.0, X_c=0.9$.

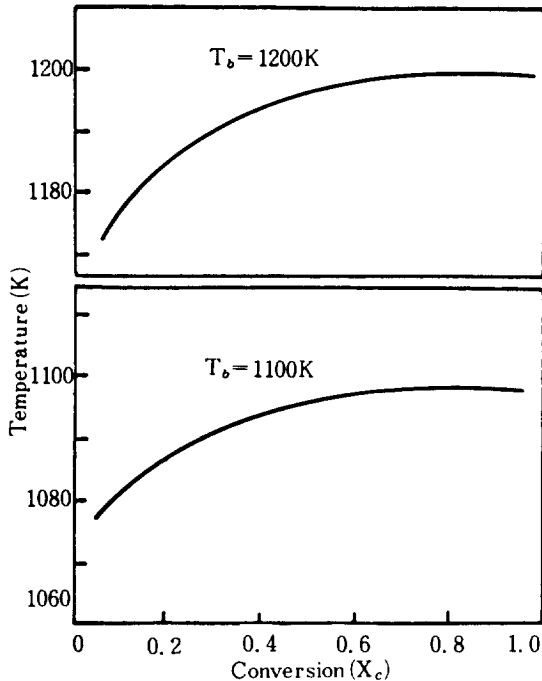


Fig. 6. Temperature progress profiles of reaction surface at $C_{b1}=0.5$, $C_{b2}=0.15$, $C_{b3}=0.03$, $r_o=5 \times 10^{-4}m$, $Sh=2.0$, $T_b=1100, 1200K$.

비해 훨씬 큰 값을 갖고 있기 때문이다. 대체로 농도분포곡선이 완만한 것은 $1200^{\circ}K$ 이하의 저온에서는 석탄의 가스화반응이 활발히 일어나지 않기 때문인 것으로 보여진다. Fig. 3, 4 는 $T_b=1300, 1400K$ 에서의 기체농도분포를 나타낸 그림이다. 대체로 분포곡선의 기울기가 급격히 증가 혹은 감소하는 현상은 고온에서 전체 가스화반응이 활발하게 일어나기 때문이다. Fig. 5, 6 은 고체 반응표면의 온도 진행분포를 나타낸 그림으로 반응초기(대략 $X_c=0.3$ 이하)에서는 주변온도에 비해 반응표면의 온도가 상당히 낮으나, 전환율이 증가하면서 급격히 상승하여 입자주변의 가스상 온도와 일치함을 알 수 있다. 이러한 현상은 반응초기에는 회분층이 얇게 형성되어 고체반응표면에서의 흡열 가스화 반응으로 인한 온도 강하현상이 뚜렷하기 때문이다. 그러나 반응이 진행하면서 탄소의 가스화 반응속도가 점차 감소하며 회분층이 증가하므로 약간의 발열반응인 Shift반응이 활발히 일어나 고체반응표면의 흡열반응효과를 상쇄하기 때문에 고체반응표면의 온도가 급격히 상승하는 것으로 생각된다. Fig. 7,

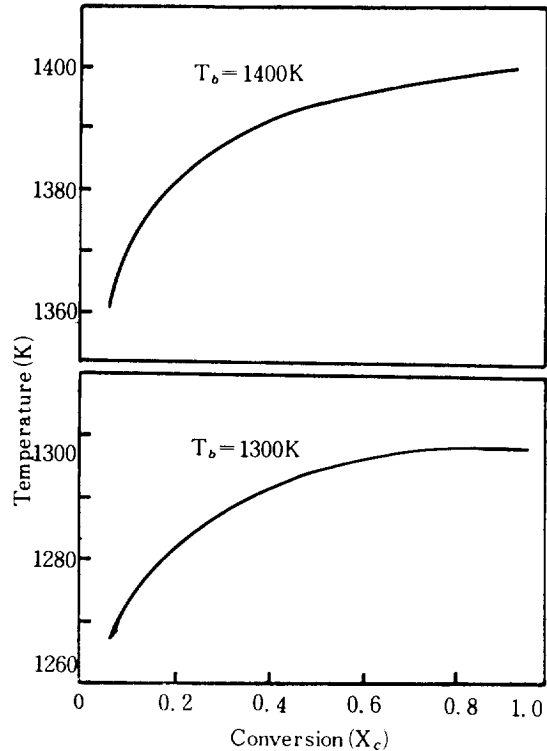


Fig. 7. Temperature progress profiles of reaction surface at $C_{b1}=0.5$, $C_{b2}=0.15$, $C_{b3}=0.03$, $r_o=5 \times 10^{-4}m$, $Sh=2.0$, $T_b=1300, 1400K$.

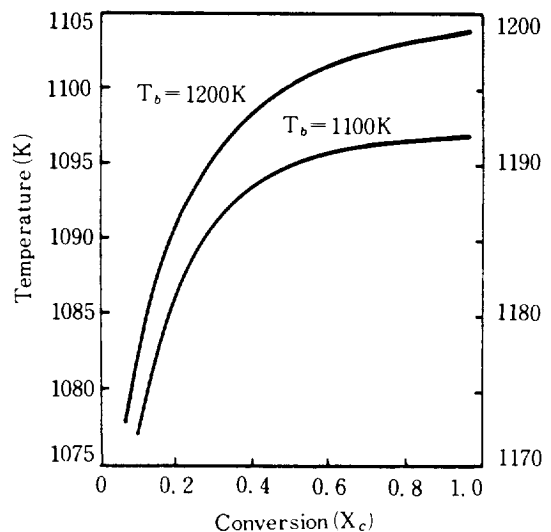


Fig. 8. Temperature progress profiles of particle surface at $C_{b1}=0.5$, $C_{b2}=0.15$, $C_{b3}=0.03$, $r_o=5 \times 10^{-4}m$, $Sh=2.0$, $T_b=1100, 1200K$.

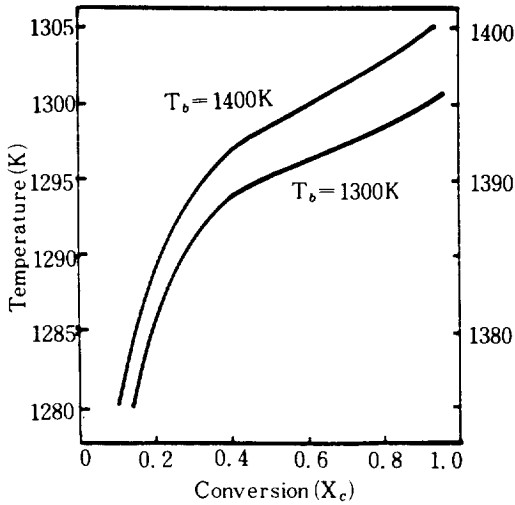


Fig. 9. Temperature progress profiles of particle surface at $C_{b1}=0.5$, $C_{b2}=0.15$, $C_{b3}=0.03$, $r_o = 5 \times 10^{-4}m$, $Sh = 2.0$, $T_b = 1100, 1200K$.

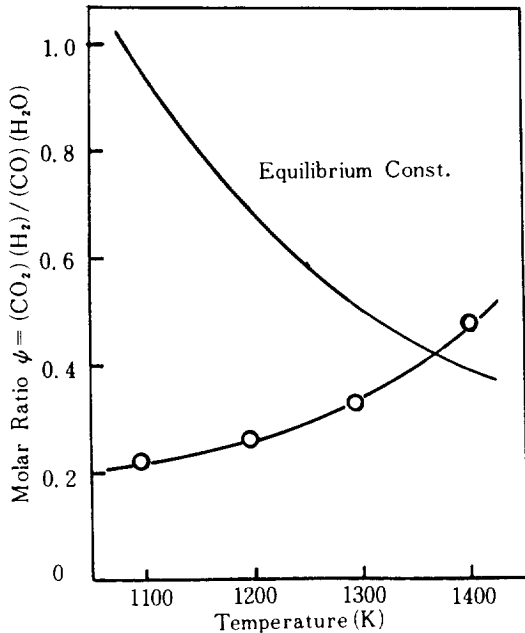


Fig. 10. Molar ratio $\phi = (CO_2)(H_2)/(CO)(H_2O)$ at $X=0.5$.

8은 고체 입자표면의 온도 진행분포를 나타낸 그림으로 초기에는 주변온도와 상당한 온도차를 나타내나, 반응이 진행하면서 Shift반응이 활발히 일어나 입자표면의 온도가 주변 온도에 가깝게 접근함을 알 수 있다. 회분층내의 $X=0.5$ 부근에서 생성

가스의 농도비 $\phi = (CO_2)(H_2)/(CO)(H_2O)$ 을 산출하여 Water-gas Shift반응의 평형상수값과 비교한 것을 Fig. 9에 나타내었다. $T_b=1100, 1200K$ 에서 대략 $\phi=0.23, 0.28$ 로 Shift반응의 평형상수값 $K_c=0.98, 0.71$ 에 비해 상당히 큰차를 나타냄을 알 수 있다. 그러나 $T_b=1300, 1400K$ 에서는 대략 $\phi=0.32, 0.54$ 로 평형상수값 $K_c=0.54, 0.42$ 에 접근함을 볼 수 있다. 이것으로 회분층내의 Shift반응이 고온으로 갈수록 평형반응에 가까워 진다는 것을 알 수 있으며 모든 경우에 Water-gas Shift반응을 평형반응으로 볼 수 없다는 것을 나타낸다.

5. 결 론

Water-gas Shift반응을 평형반응으로 가정하지 않고 Shrinking-Core모델을 기초로 한 단일 석탄 입자에 대한 수식모델을 통해 회분층내의 생성가스 분포, 고체 반응표면 및 석탄입자표면의 온도진행 분포를 산출하였다. 반응초기에는 회분층이 얇게 형성되어 Shift반응효과가 작지만, 전환율이 증가하면서 회분층이 두꺼워져 Shift반응효과가 뚜렷해짐을 알 수 있다. 석탄가스화 반응시 $T_b=1300K$ 이상에서만 가스 농도비(ϕ)가 평형상수값(K_c)에 접근하며, 항상 Water-gas Shift반응을 평형반응으로 가정할 수 없음을 알 수 있었다.

후 기

『본 연구는 과학재단 POST-DOC. 연수 지원 계획에 의하여 이루어진 연구중 일부이다』

NOMENCLATURE

- A : matrix of A for orthogonal collocation
- B : matrix of B for orthogonal collocation
- C_i : concentration of i -component in ash layer ($kg\cdot mol/m^3$)
- C_{ib} : concentration of i -component at gas phase ($kg\cdot mol/m^3$)
- $D_{e,i}^*$: effective diffusivity of i -component(m^2/s)
- $D_{k,i}$: knudsen diffusivity of i -component(m^2/s)
- F_w : parameter

h : heat transfer coefficient ($\text{kJ/m}^2, \text{s}, \text{K}$)
 K_e : equilibrium constant
 k_e : thermal conductivity of ash-layer ($\text{kJ/m}, \text{s}, \text{K}$)
 k_i : reaction rate constant of i -component
 N_i : mass-flux of i -component ($\text{K}_g \text{mol/m}^2, \text{s}$)
 p_i : partial pressure of i -component (atm)
 P_t : total pressure of gas phase (atm)
 r_c : radius of reaction surface (m)
 r_o : radius of particle (m)
 R_i : reaction rate of i -component per unite area ($\text{K}_g \text{mol/m}^2, \text{s}$)
 R_s : reaction rate of water-gas shift reaction per unit g-Ash ($\text{K}_g \text{mol/s, gash}$)
 R_g : gas constant
 Sh : Sherwood number
 T_b : temperature of gas phase (K)
 T_s : temperature of ash layer (K)
 X : dimensionless radius, $(r-r_c)/(r_o-r_c)$
 X_c : conversion of single char
 i : i -th-gaseous species, $1=\text{H}_2\text{O}$, $2=\text{H}_2$, $3=\text{CO}$, $4=\text{CO}_2$, $5=\text{CH}_4$
 ϵ : porosity
 ψ : molar ratio, $(\text{CO}_2)(\text{H}_2)/(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})$
 ρ : density (K_g/m^3)

REFERENCES

1. Yoon, H., Wei, J. and Denn, M.M.: AICHE J., **24**, 885 (1978).
2. Biba, V. and Macak, J.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **17**, 92 (1978).
3. Schmal, M. and Castellan, J.L.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **21**, 256 (1982).
4. Wen, C.Y. and Chaung, T.Z.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **18**, 684 (1979).
5. William, E.K.: Fuel, **60**, 803 (1981).
6. Mine, R.J., Tao, J.C. and Thew, T.W.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **21**, 528 (1982).
7. Govind, R. and Shah, J.: AICHE J., **30**, 79 (1984).
8. Arri, L.E. and Amundson, N.R.: AICHE J., **24**, 72 (1978).
9. Srinivas, B. and Amundson, N.R.: AICHE J., **26**, 487 (1980).
10. Gavalas, G.: AICHE J., **26**, 577 (1980).
11. Zygourakis, K., Arri, L. and Amundson, N.R.: Ind. Eng. Chem. Fundam., **21**, 1 (1982).
12. Chin, G., Kimura, S. and Tone, S.: Ind. Eng. Chem., **23**, 113 (1983).
13. Chin, G., Kimura, S. and Tone, S.: Ind. Eng. Chem., **23**, 113 (1983).
14. Haynes, H.W.: AICHE J., **28**, 517 (1982).
15. May, W.G. and Mueller, R.H.: Ind. Eng. Chem., **50**, 1289 (1959).
16. Katta, S. and Keairns, D.L.: Ind. Eng. Chem. Fundam., **20**, 6 (1981).
17. Ergun, S.: Ind. Eng. Chem., **47**, 2075 (1955).
18. Caran, H.S. and Fuentes, C.: Ind. Eng. Chem. Fundam., **21**, 464 (1982).
19. Grace, R.J. and Zahradnik, R.L.: Adv. Chem. Sre., **131**, 126 (1974).
20. Singh, C.P. and Saraf, D.N.: Ind. Eng. Chem. Process Des. dev., **16**, 313 (1977).
21. Wen, C.Y. and Lee, E.S.: Coal Conversion Technology, Addison Wesley Publishing Co. (1979).
22. Mason, E.A., Malinauskas, A.P. and Evans, R.B.: J. Chem. Phys., **46**, 3199 (1967).