

## 유동층 석탄 가스화 반응기 수치해석

박영철 · 양현수\* · 손재익

한국에너지기술연구소

\*충남대학교

(1992년 2월 6일 접수, 1992년 5월 15일 채택)

## Simulation of Fluidized Bed Coal Gasifier

Young-Cheol Bak, Hyun-Soo Yang\* and Jae-Ek Son

Korea Institute of Energy Research

\*Chungnam National University

(Received 6 February 1992; accepted 15 May 1992)

### 요 약

직경 7.5 cm 실험실용 유동층 석탄 가스화 반응기를 수치 해석하기 위하여 기체의 경우 bubble assemblage model, 고체의 경우 population balance model을 기초로 하여 지수함수형태의 단위 기초반응속도식을 적용 해석하였다. 반응기 온도(750-1000°C), 공기 유량(1.5-5.0 kg/hr-air / kg/hr-char), 수증기 유량(0.5-2.5 kg/hr-steam / kg/hr-char) 변화 조건에서 생성가스는 H<sub>2</sub>(10-30%), CO(5-20%), CO<sub>2</sub>(6-12%), CH<sub>4</sub>(2-4%)의 몰 농도 조성 변화를 나타내었다.

**Abstract**—The numerical analysis for the 7.5 cm I.D. atmospheric lab. scale fluidized bed coal gasifier was conducted with the bubble assemblage model for gas, the population balance model for solid, and the basic coal gasification kinetic equation in the form of power law. The mole percent of H<sub>2</sub> in the product gas was 10-30%, that of CO was 5-20%, that of CO<sub>2</sub> was 6-12%, and that of CH<sub>4</sub> was 2-4% with variation of the simulation condition such as temperature(750-1000°C), air flow rate(1.5-5.0 kg/hr-air / kg/hr-char), and steam flow rate(0.5-2.5 kg/hr-steam / kg/hr-char).

### 1. 서 론

유동층 석탄 가스화 반응기에는 기체와 고체 및 기체와 기체 사이에 많은 단위 기초반응이 작용하고 기체와 고체의 수력학적 특성이 반응에 영향을 미치게 된다. 이와 같은 반응기 해석을 위하여는 단위 기초 반응식의 선택과 기체와 고체의 수력학적 특성인 최소 유동화 속도, 기포 크기 및 기포 특성, 입자 비산속도 등의 기존 경험식의 선택이 필요하다. 여기에 기포와 입자 사이의 반응 기체의 흐름을 완전혼합 흐름, 플러

그형 흐름 등의 여러 가지 모델에 적용할 수 있다.

Haggerty와 Pulsifier[1]는 석탄 가스화 기초 반응 중에서 수성가스 생성반응이 주 반응이며, 이 반응은 Langmuir 형태의 식을 만족한다고 가정하였고 메탄화 반응은 무시하였다. 수성가스 전환반응은 평형을 유지하는 것으로 간주하고 플러그 흐름모델과 완전혼합 흐름모델 및 기포 합체 모델을 각각 적용하여 모델 사이를 서로 비교한 결과, 수증기 공급량이 많거나 층 높이가 낮은 경우에는 기포 합체 모델이 가장 낮은 전환율을 나타내었고, 층높이가 높거나 수증기 공급량이 적을 경우

에는 기포 합체 모델은 완전혼합 모델보다는 전환율이 높고 거의 플러그 흐름모델에 접근하는 전환율을 나타내었다.

Yoshida와 Kunii[2]는 수성가스 생성반응을 1차로 간주하고 메탄화 반응을 무시하였고 수성가스 전환반응은 평형을 유지하며 기체분산판 바로 위쪽에 연소영역이 존재한다는 가정에서 기포층 모델(Kunii-Levenspiel)을 적용하여 실험치와 비교하였다.

Caram과 Amundson[3]은 가스화 반응은 Johnson[4]의 반응속도식을 만족하고 수성가스 전환반응은 평형을 유지하며, 연소반응은 매우 빨리 일어나며 완전연소한다는 가정에서 완전혼합 모델, Davidson-Harrison의 2상모델 및 Kunii-Levenspiel 모델을 적용하였다. 여기서 D-H 모델은 입자상을 완전혼합형태로 간주한 반면 K-L모델에서는 입자상을 정지한 상태로 간주하였으므로 기포가 매우 작은 경우 D-H모델은 완전혼합 반응모델에 접근하는 반면 K-L모델은 플러그 흐름 반응모델과 같게 되었다. 기포 크기가 매우 작을 때는 완전혼합 모델과 K-L모델, D-H모델이 거의 같은 석탄 전환율을 나타내지만, 기포의 크기가 커지게 되면 D-H모델이 다른 모델보다 큰 전환율을 나타내었다.

Sundaresan과 Amundson[5]은 석탄의 열분해반응은 무시하고, 연소영역과 가스화영역으로 구별한 반응기에서 Johnson의 반응속도식을 도입하고 완전혼합흐름 모델과 2상모델을 적용하여 가스화 반응기를 해석하였다. 武田 등[6]은 열분해반응을 실제 시료를 사용한 예비실험에서 얻은 자료를 이용하여 전체 반응에 포함시켰으며 메탄화 반응은 무시하고 수성가스 전환반응은 평형을 유지한다는 가정에서 완전혼합 흐름모델을 적용하여 측정치와 비교하였다.

Weimer와 Clough[7]는 제트 기류가 생성되는 영역을 고려하고, 석탄의 열분해반응도 존재한다고 간주하여 기포합체 모델을 적용하였다. Neogi 등[8]도 기포상은 플러그 흐름 형태를 갖고 고체 상은 완전혼합 흐름으로 간주하여 비선형 편미분 방정식을 사용하여 생성가스의 조성을 예측하고 실험치와 비교하였다. Rhinehart 등[9]은 실제 반응기에서 열분해반응 실험식과 입자 비산유출속도 경험식을 얻고 가스화 반응속도식은 Johnson의 식을 사용하며, 수성가스 전환반응은 평형을 유지한다는 가정에서 완전혼합반응 모델을 적용하여 반응기를 해석하였다.

이상과 같은 여러 유동층 가스화 반응장치 해석은 공통적으로 유동화 특성과 기체층 물질수지, 고체층 물질수지 및 전체 엔탈피 수지를 결합한 것으로 반응기 해석을 위하여는 여러 상관관계식 중에서 타당한 식을 선택하는 것이 중요하다.

따라서 본 연구는 열중량분석기에서 얻은 power law형태[10, 11]의 기초반응식을 기본으로 하여 기존 발표된 유동층 반응기 내의 여러 가지 수력학적 특성 상관관계식을 사용하여 실험실용 유동층 석탄 가스화 반응 결과[12]를 해석하고자 한다.

## 2. 모델 설정

### 2-1. 단위 기초반응

석탄 가스화 단위반응은 여러 가지가 있지만 본 해석에서는 반응기 내에서의 주반응인 석탄의 열분해반응, 화 연소반응, 수성가스화 반응, 발생로 가스화 반응 및 수성가스 전환반응에 대하여서만 고려하고자 한다.

먼저 열분해반응의 경우 Victoria 좌를 사용한 열분 석실험에서 아래의 실험식을 구하였다.

$$\frac{dX_c}{dt} = 1481 \exp(-46.6/RT)(1-X_c) \quad (1)$$

열분해반응에 의하여는  $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_6$ , 타르 등 많은 생성가스가 얻어진다. Field[13]는 타르의 생성까지를 고려하여 휘발성분에 따른 주요 생성가스의 무게 분율을 식 (2)와 같이 나타내었다.

$$\begin{aligned} CH_4 &= 0.201 - 0.469 \text{ Vol} + 0.241 \text{ Vol}^2 \\ H_2 &= 0.157 - 0.868 \text{ Vol} + 1.338 \text{ Vol}^2 \\ CO_2 &= 0.135 - 0.900 \text{ Vol} + 1.906 \text{ Vol}^2 \\ CO &= 0.425 - 2.653 \text{ Vol} + 4.845 \text{ Vol}^2 \\ H_2O &= 0.409 - 2.389 \text{ Vol} + 4.554 \text{ Vol}^2 \\ \text{Tar} + \text{other} &= -0.325 + 7.279 \text{ Vol} - 12.880 \text{ Vol}^2 \end{aligned} \quad (2)$$

여기서 Vol은 시료 석탄 중의 휘발분의 무게 비율이다.

그러나 Victoria 좌의 경우 식 (2)를 사용하면 전체 열분해 생성물 중 타르가 차지하는 비율이 50% 이상을 차지하지만 실제 유동층 가스화 반응의 경우 조업온도가 800-1000°C 범위이므로 타르의 생성은 매우 미미한 편이다.

Rhinehart 등[9]은 생성가스 조성 변화를 나타내는 실험식에 온도 항을 넣어 식 (3)과 같이 표시하였으며, 본 해석에서는 이 식을 사용하고자 한다.

$$M_i/M_{daf} = A_i + B_i T \quad (3)$$

여기서  $M_i$ 는 각 기체 성분의 발생량이며  $M_{daf}$ 는 석탄의 무게이며  $A_i$ 는  $H_2(-3.54 \times 10^{-2})$ ,  $CO(-3.56 \times 10^{-1})$ ,  $CO_2(1.07 \times 10^{-1})$ ,  $CH_4(-1.94 \times 10^{-2})$ 이고,  $B_i$ 는  $H_2(4.06 \times 10^{-5})$ ,  $CO(3.93 \times 10^{-4})$ ,  $CO_2(0.0)$ ,  $CH_4(7.31 \times 10^{-5})$ 이다.

연소반응은 완전 연소반응으로 간주하고 식 (4)와 같이 나타내어진다[10].

$$R_{O_2} = \frac{dx}{dt} = 3.52 \times 10^6 \exp(-52.5/RT)(1-x)^{0.46} (CO_2)^{0.56} \quad (4)$$

PDU 유동층 가스화 반응기를 해석한 Yoshida와 Kunii[2], Caram과 Amundson[3], Sundaresan과 Amundson[5] 등은 반응 영역을 연소 영역과 가스화 영역으로 구분하여 공기분산판 바로 상부에는 연소 영역이 형성되어 주입되는 산소는 여기서 전부 소모되는 것으로 해석하였으나 본 실험실용 소형반응기에서는 생성가스 중 5-7%의 산소가 존재하므로 연소 영역을 따로 두지 않고 반응기 전체에서 연소반응이 일어난다는 것으로 간주하였다.

수성가스화 반응은  $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ 로 간주하고 반응속도식은 식 (5)와 같이 구하여졌다.

$$R_{H_2O} = \frac{dx}{dt} = -1.98 \times 10^9 (4x+1)(x-1) \exp(-170.7/RT)(C_{H_2O})^{0.5} \quad (5)$$

발생로 가스화 반응은  $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ 로 표시하고 반응속도식은 식 (6)과 같이 나타내어진다.

$$R_{CO_2} = \frac{dx}{dt} = 1.03 \times 10^4 (1-x)^{0.37} (CO_2)^{0.54} \exp(-54.7/RT) \quad (6)$$

여기서 앞의 식은 고체 탄소를 기준으로 한 반응속도식이므로 각 성분의 농도 변화를 나타내는 반응속도식은 아래 식과 같이 이를 환산하여 계산되어진다.

$$R_i' = \frac{\rho_s f_{char}(1-\epsilon_{mf})}{M_c} R_i \quad (7)$$

$\rho_s$ 는 고체 입자의 밀도,  $f_{char}$ 는 탄소 농도 분율,  $M_c$ 는 탄소의 분자량,  $R_i$ 는 고체 탄소를 기준으로 한 단위 기초반응속도식,  $R_i'$ 는 환산된 각 성분의 농도 변화 속도식이다. 수성가스 전환반응인  $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ 는 유동층 내와 프리보어드 부분에 걸쳐 평형반응을 유지한다고 간주하고 Rhinehart 등[9]이 사용한 평형식 (8)을 사용하였다.

$$R_{S,R} = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} = \exp(-3.699 + 4020/T) \quad (8)$$

## 2-2. 기체와 고체의 수력학적 특성

유동층 반응기 해석에서 가장 기초가 되는 최소 유

동화속도의 경우 많은 실험식이 제안되었으나, 박 등[14], Barrett[15] 등이 실험한 결과 Babu 등[16]의 실험식이 고온에서의 석탄의 경우 유효하므로 본 해석을 위하여서도  $K_1=25.25$ ,  $K_2=0.0651$ 인 이 식을 사용하고 자 한다. 종말속도는 Wen과 Hashinger[17]가 제안한 식을 채택하고 석탄은 비구형입자이므로  $\phi_s=0.63$ 으로 주었다. 기포 특성의 기본인 기포 크기는 유동층 고체 물질과 유동화 기체 및 반응기 특성에 따라 여러 가지 상관관계식이 제안되었는데 본 석탄 가스화 실험에 사용된 입자는 Geldart[18] 분류 group B입자에 속하므로 공기분산판의 영향이 고려된 Mori와 Wen[19]의 식을 적용하고자 한다. Horio와 Wen[20]은 Harrison 등[21]이 얻은 최대 안정 기포 크기식  $D_{BMS} = (U_i/0.71)1/g$ 을 적용하여  $D_{BM}$ ,  $D_{BMS}$ ,  $D_B$ ,  $D_i$ 를 비교하여 가장 작은 값을 최대 기포 직경으로 하는 것이 타당하다고 하였다.

기포 상승속도는 Davidson과 Harrison[22]이 제안한 식을 사용하였고, 기포의 물질전달계수는 Kobayashi 등[23]이 제안한 식을 적용하였다.

유동층 내에서의 기포가 차지하는 분율은 Kunii와 Levenspiel[24]이 제안한 (9)식을 적용하였다.

$$\delta_b = \frac{U - U_{mf}}{U_b} \quad (9)$$

또한 기포 부피에 대한 cloud 부피 분율은 Davidson과 Harrison[25]이 제안한 (10)식을 사용하였다.

$$\tau = \left( \frac{R_c}{R_b} \right)^3 = \frac{U_b + \frac{2U_{mf}}{\epsilon_{mf}}}{U_b - \frac{U_{mf}}{\epsilon_{mf}}} \quad (10)$$

기체분산판을 통하여 주입된 전체 기체 중 최소유동화속도 만큼은 입자층으로 이동하는 것으로 간주하고 기포 내를 흐르는 기체 유량은 (11)식을 사용하여 계산하였다.

$$Q_b = (U - U_{mf}) A \quad (11)$$

따라서 위의 기포에 관한 기초식을 기준으로 하여 각 기포층과 emulsion층 및 cloud층의 부피는 아래식으로 계산되어진다.

$$\begin{aligned} (V_b)_n &= (\delta_b)_n A L_m \\ (V_e)_n &= A L_m - \tau (V_b)_n \\ (V_c)_n &= (\tau - 1) (V_b)_n \end{aligned} \quad (12)$$

다공판형 기체분산판의 경우 처음 기체분산판을 거친 기체는 바로 기포를 형성하지 않고 제트 기류를 형성

하므로 이러한 제트층을 고려하여야 한다. 제트 기류 크기는 Merry[26]의 상관관계식이 유효하며, 제트층에서의 물질전달계수는 Behie와 Kehoe[27]에 의하여 기포층의 40-60배의 값을 가지는 것으로 밝혀졌으므로 본 해석에서는 아래식을 사용하였다.

$$K_{je} = 50 \times 11/D_B \quad (13)$$

제트 영역의 기체 속도는 오리피스의 면적과 수량을 고려한 아래식이 유효하며, 이를 고려한 전체 제트 영역의 부피가 계산되어진다.

$$\begin{aligned} U_{or} &= \frac{UA}{n_d A_o} \\ \delta_j &= \frac{A_o n_d}{A} \\ V_j &= A_o h_j n_d \end{aligned} \quad (14)$$

고체 입자수지 계산에서 중요한 입자비산 유출속도는 Geldart 등[28]의 상관관계식을 사용하였다.

또한 고체 입자의 마모속도는 Merrick and Highley[29]의 입경 감소 속도식의 형태에서 상수만을 보정시킨 아래 식을 적용하였다.

$$R(r) = 4.8 \times 10^{-6} [U - U_{mf}(r)] d_p(r)/3 \quad (15)$$

전체 팽창층 높이는 Johnson[30]에 의하여 반응기의 직경이 6.35 cm보다 클 경우 (16)식으로 나타내어졌다.

$$\frac{L_f}{L_{mf}} = 1 + \frac{1.95(U - U_{mf})^{0.738} d_p^{1.006} \rho_s^{0.376}}{U_{mf}^{0.937} \rho_g^{0.125}} \quad (16)$$

여기서 층내 평균 입자 밀도는 (17)식으로 구하여 진다.

$$\rho_s = \frac{1}{\frac{f_{ash}}{\rho_{ash}} + \frac{f_{char}}{\rho_{char}}} \quad (17)$$

전체적인 수치 해석에 사용된 경험식은 Table 1과 같다.

### 2-3. 기체와 고체의 물질수지

전체 반응기는 Fig. 1과 같이 나타내어진다. 반응기 해석을 위하여는 Kato와 Wen[31]이 제안한 bubble assemblage model이 적용되었는데 이것은 다음과 같은 가정에서 전체 반응기를 해석하였다.

먼저 전체 유동층은 n개의 단위 반응기로 구성되며 각 단위 반응기의 크기는 공기분산관에서의 높이에 해당하는 점에서의 기포 크기와 동일하며 층 표면까지 각 단위 반응기의 연결에 의하여 유동층이 구성된다. 각 단위 반응기는 기포상 및 고체가 혼합되어 있는 emul-

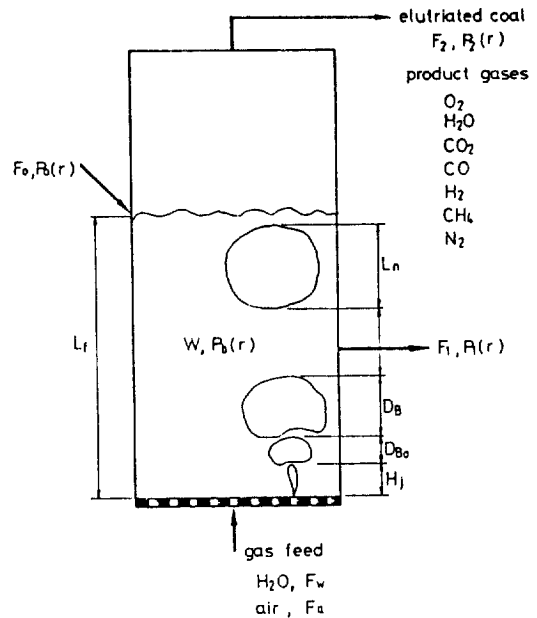


Fig. 1. Schematic diagram for the fluidized bed gasifier.

sion상으로 구성되며 각각의 기포상과 emulsion상은 완전혼합 흐름을 이룬다. Emulsion상의 공극률은 최소 유동화속도를 유지할 때의 공극률과 같고 기포상에는 cloud가 형성되어 있지만, 이들 내의 입자 존재는 무시한다.

기포상과 emulsion상 사이에는 기체 교환이 이루어지며 emulsion상에서의 고체와 기체의 반응은 이 교환된 기체에 의하여 emulsion상 내에서 이루어지며, 생성된 기체는 다시 emulsion상과 기포상 사이의 기체 교환에 의하여 기포상 내부로 이동된다. 이를 고려한 n번째 i성분 기체에 대한 물질수지를 세워보면 (18)식과 같다.

기포상에서는

$$\begin{aligned} Au[C_b(n-1, i) - C_b(n, i)] &= K_{wv}(n) V_b(n) \\ [C_b(n, i) - C_e(n, i)] & \end{aligned} \quad (18)$$

Emulsion상에서는

$$K_{wv}(n) V_b(n) [C_b(n, i) - C_e(n, i)] = -R_i V_e(n)$$

여기서 각 성분 기체의 반응속도는 앞의 단위 기초 반응식의 조합에 의하여 식 (19)와 같이 구하여진다.

$$\begin{aligned} \text{탄소 전환속도} \quad R_c &= R_{O_2} + R_{H_2O} + R_{CO_2} \\ \text{산소 전환속도} \quad R_1 &= R_{O_2} \\ \text{수증기 전환속도} \quad R_2 &= R_{H_2O} \\ \text{CO}_2 \text{ 전환속도} \quad R_3 &= R_{CO_2} - R_{O_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{CO 전환속도} \quad R_4 &= -2R_{\text{CO}_2} - R_{\text{H}_2\text{O}} \\ \text{H}_2 \text{ 전환속도} \quad R_5 &= -R_{\text{H}_2\text{O}} \end{aligned} \quad (19)$$

고체 입자수지를 위하여는 Levenspiel 등[32]이 제안한 아래의 population balance 식을 사용하였으며, 이 경우 모든 반응은 입자 외부에서 일어나며, 회분은 생성 즉시 입자층으로부터 분리되어 입자 밀도는 일정하게 유지되는 것으로 간주하였다.

전체 물질수지식에서

$$F_1 + F_2 - F_o = \int_{all\ r} \frac{3WP_b(r)R(r)dr}{r} \quad (20)$$

각 입자 크기에 따른 입자 수지식에서 입자분포와 고체 입자량이 아래와 같이 얻어진다.

$$P_1(r) = \frac{F_o r^3}{W|R(r)|} I(r, r_M)$$

$$\int_{r_i=r}^{r_i=r_M} \frac{P_o(r_i) dr_i}{r_i^3 I(r_i, r_M)} \quad (21)$$

$$I(r, r_i) = \exp \left[ - \int_{r_i}^{r_M} \frac{F/W + K(r)}{|R(r)|} dr \right] \quad (22)$$

$$\frac{W}{F_o} = \int_{r_i \rightarrow \infty}^{r_M} \frac{r^3}{|R(r)|} I(r, r_M) dr$$

$$\int_{r_i=r}^{r_i=r_M} \frac{P_o(r_i) dr_i}{r_i^3 I(r_i, r_M)} \quad (23)$$

$$P_2(r) = \frac{K(r) W P_1(r)}{F_2} \quad (24)$$

## 2-4. 수치해석

유동층 가스화 반응기의 경우 총 내는 입자의 격렬한 혼합으로 인하여 온도가 거의 일정한 것으로 간주하여도 좋다. 따라서 본 해석에서는 먼저 일정한 온도와 공기 주입량 및 수증기 주입량 조건에서 생성 기체의 성분 몰농도의 변화를 살펴보았다.

설정온도에서의 기체의 밀도와 점도 등은 계산을 편리하게 하기 위하여 공기의 밀도와 점도를 사용하였다. 각 조건에서의  $U_{mf}$ 와  $U_i$  및 전체 유동층 높이  $L_f$ 가 계산되어지고, 기포 크기에 맞는 전체  $n$ 개의 단위 반응기로 분할되어진다. 다음 고체물질수지 계산을 위하여 먼저 총 내 고체 체류량을 가정한 뒤 투입고체량, 고체입자 크기 분포에 따라 각입자 크기 분포 및 배출량이 계산된다. 여기서 다시 계산된 총 내 고체 체류량을 가정한 값과 비교한 뒤 평균 입자 체류시간이 계산되어진다.

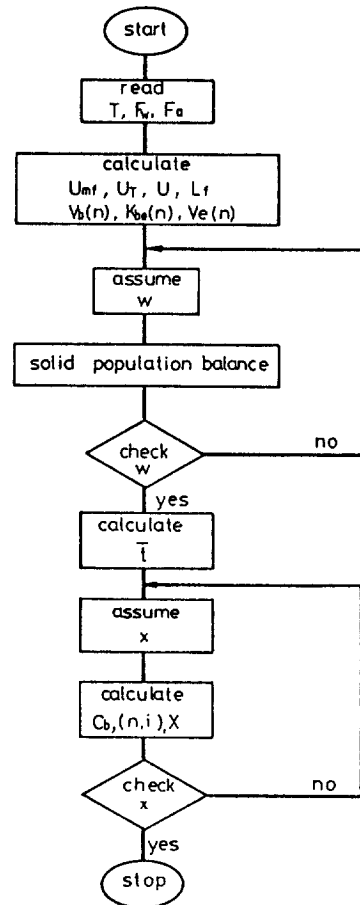


Fig. 2. Flow diagram for the numerical solution.

탄소전환율을 계산하기 위하여는 각 기체 성분을 알아야 하므로 먼저 가정된 탄소전환율(x)를 사용하여 각 기체 성분을 구한 뒤, 이것을 탄소입자 반응속도식에 적용하여 4th order Runge Kutta method에 의하여 해를 구하여 탄소전환율 x가 계산된다. 계산된 x를 다시 사용하여 Wegstein method에 의하여 각 기체 성분의 농도를 구한 뒤 이 값을 다시 탄소입자 반응속도식에 적용하여 탄소전환율을 얻는다. 이것을 평균 고체체류 시간까지 계산하면 최종 정상상태에서의 생성기체의 몰농도를 얻을 수 있다. 전체적인 수치해석 순서도가 Fig. 2에 있다. 여기서 본 해석에 사용된 실험실용 유동층 석탄 가스화 반응기의 실험조건, 석탄 물성치 및 실험치는 박 등[12]의 논문에서 자세히 기술되어 있다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 회분식 유동층 반응기 해석

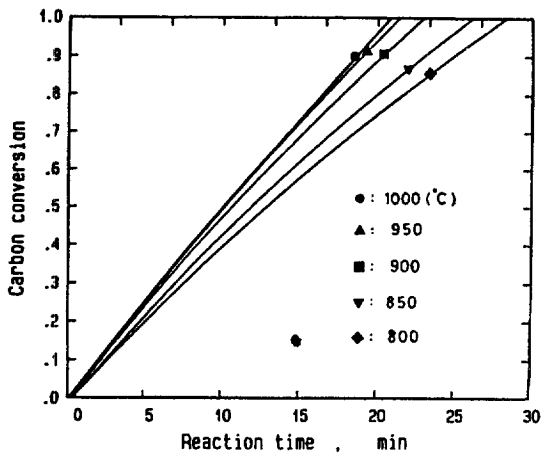


Fig. 3. Carbon conversion for batch system.

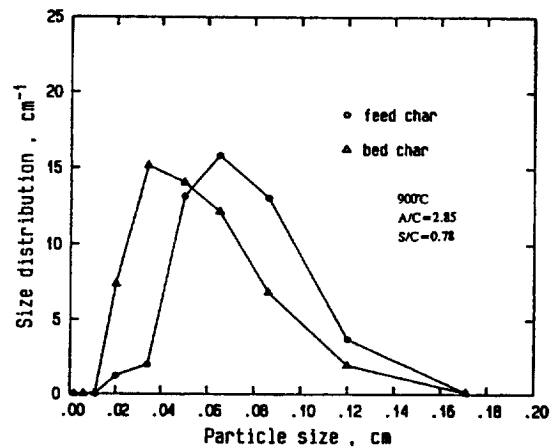


Fig. 5. Size distribution of feeding char and bed char.

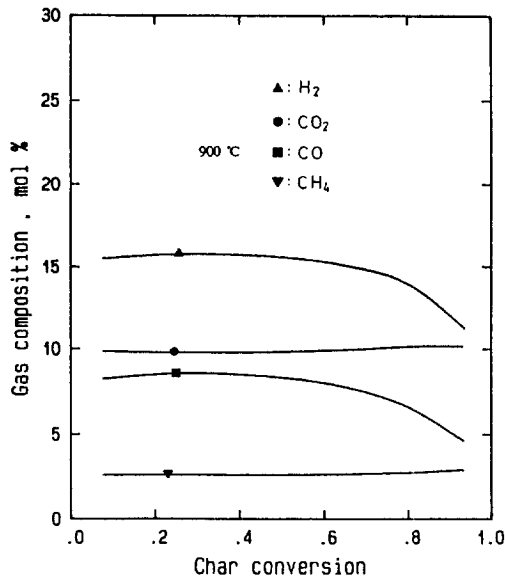


Fig. 4. The composition of product gas at various char conversions.

층 내 고체입자 투입을 회분식으로 1.2 kg 투입하고 공기 유량을 4.33 kg/hr, 수증기 유량을 1.18 kg/hr로 유지할 경우 식 (19)에 의하여 연소반응, 수증기반응, CO<sub>2</sub> 반응에 의한 반응시간에 따른 탄소전환율을 층내 온도 800-1000°C까지 살펴보면 Fig. 3과 같다.

전체적으로 반응온도가 증가될수록 반응속도가 빨라 지지만 고온이 될수록 반응속도의 변화가 작아지게 된다. 각 탄소전환율의 변화에 따른 생성기체의 농도 변화는 Fig. 4와 같이 각 탄소전환율에 대하여 큰 영향이 없게 나타났다. 이것은 유동층 석탄 가스화 반응의 경우

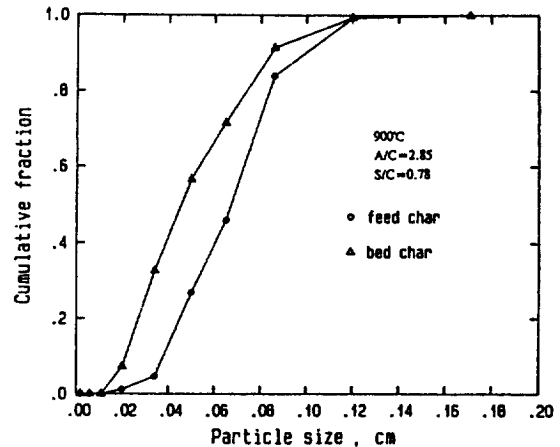


Fig. 6. Cumulative fraction of feeding char and bed char.

탄소 과잉의 상태를 유지하므로써 반응 기체의 emulsion층 내 이동이 생성가스 전체의 농도를 지배하기 때문이며 탄소전환율이 0.7보다 클 경우 층 내 탄소 농도가 낮아지므로 탄소 농도와 기체 농도의 영향을 함께 받는 것으로 예측된다.

### 3-2. 층 내 입자 크기 분포

실험치 중 대표적으로 공기 유량 4.33 kg/hr, 수증기 유량 1.18 kg/hr의 조건에서 투입된 좌 입자 크기 분포에 대한 층 내 입자 크기 분포가 Fig. 5에 나타나 있다.

전체적으로 반응에 의하여 입자 크기가 작아지는 것을 알 수 있다. 각 입자들에 대한 누적 분율을 Fig. 6에 나타내었는데, 투입 좌 입자의 평균 입경이 0.6 mm였으나 층 내 입자 평균 입경은 0.425 mm로 나타났다.

Table 1. Various correlations for simulation

|                                    |  |
|------------------------------------|--|
| Minimum fluidization velocity [16] | $Re_{mf} = (K_1^2 + K_2 Ga)^{1/2} - K_1$<br>$K_1 = 25.25, K_2 = 0.0651$  |
| Terminal velocity [17]             | $U_t = \eta \frac{0.153 d_p^{0.14} g^{0.71} (\rho_s - \rho_g)^{0.71}}{\mu^{0.43} \rho_s^{0.29}}$<br>$\eta = 0.843 \log \left( \frac{\phi_s}{0.065} \right) \quad 2.0 < Re_p < 500$ |
| Bubble size [19]                   | $\frac{D_{BM} - D_B}{D_{BM} - D_{Bo}} = \exp(-0.3 h/D_t)$<br>$D_{BM} = 0.65 [A(U - U_{mf})]^{2/5}$<br>$D_{Bo} = 0.347 [A(U - U_{mf})/\eta_d]^{2/5}$<br>(for perforated plate)      |
| Bubble rising velocity [22]        | $U_B = U_o - U_{mf} + 0.711 (g D_B)^{1/2}$   |
| Mass transfer coefficient [22]     | $K_{bc} = 11/D_B$  |
| Jet bubble size [26]               | $\frac{H_j}{d_o} = 5.2 \left( \frac{\rho_f d_o}{\rho_p d_p} \right) \left[ 13 \left( \frac{u_o^2}{g d_o} \right)^{0.2} - 1 \right]$  |
| Particle elutriation rate [28]     | $\frac{K_{i\infty}}{\rho_g U} = 23.7 \exp \left( -5.4 \frac{U_i}{U} \right)$   |

### 3-3. 석탄 가스 조성 변화

#### 3-3-1. 유효인자에 대한 감도분석

실험실용 유동층 석탄 가스화 반응기의 조업 온도가 950℃ 이내로 앞의 석탄 가스화 단위 기초반응 실험 중 [10, 11] 수증기 가스화 반응과 화-CO<sub>2</sub> 반응의 화학반응 율속 온도와 유사하므로 위의 두 반응의 경우 고체 입자 내부로의 기상 반응물 확산의 영향은 무시할 수 있다. 그러나 화 연소반응의 경우 단위 기초반응 실험[10]에서 720℃ 이하의 온도 범위에서 화학반응 율속의 조건을 만족하는 것으로 나타나 고온의 유동층 석탄 가스화 반응기 조건에서는 고체 입자 내부로의 기체 확산의 영향이 예상된다. 따라서 유동층 석탄 가스화 반응 실험 조건 중 기체 확산의 영향을 가장 많이 받는 조건으로 예상되는 유동층 내부 온도 900℃, 공기 유량 4.33 kg/hr (A/C=2.85), 수증기 유량 1.18 kg/hr (S/C=0.78) 일 경우를 예로 하여 기체 확산의 영향을 검토하였다.

기-고 반응에서 입자 내부의 기체 확산의 영향을 나타내기 위하여 Thiele modulus( $\Phi$ )를 사용하는데 석탄 화를 구형으로 간주하면  $\Phi = r/(k/D)^{1/2}$ 로 나타낼 수 있다. 여기서  $r$ 은 입자의 평균 반경,  $k$ 는 기체 농도에 대한 차수를 1차로 간주하는 경우의 반응상수,  $D$ 는 effective diffusivity이다. Effective diffusivity의 경우 기체 성분 사이의 effective molecular diffusivity와 Knudsen diffusivity의 역수의 합으로 계산된다.

Table 2. Effect of effectiveness factor on the product gas composition

| Effectiveness factor | Composition of gaseous products(%) |                 |       |                |                 |
|----------------------|------------------------------------|-----------------|-------|----------------|-----------------|
|                      | O <sub>2</sub>                     | CO <sub>2</sub> | CO    | H <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> |
| 1                    | 7.69                               | 7.96            | 12.50 | 17.80          | 2.70            |
| 0.9                  | 7.69                               | 7.96            | 12.50 | 17.80          | 2.70            |
| 0.8                  | 7.69                               | 7.96            | 12.50 | 17.80          | 2.70            |
| 0.7                  | 7.69                               | 7.96            | 12.49 | 17.80          | 2.70            |
| 0.6                  | 7.70                               | 7.96            | 12.49 | 17.80          | 2.70            |
| 0.5                  | 7.70                               | 7.96            | 12.49 | 17.80          | 2.70            |
| 0.4                  | 7.71                               | 7.95            | 12.48 | 17.81          | 2.70            |
| 0.3                  | 7.73                               | 7.94            | 12.46 | 17.81          | 2.70            |
| 0.2                  | 7.78                               | 7.91            | 12.43 | 17.81          | 2.70            |
| 0.1                  | 7.96                               | 7.82            | 12.29 | 17.83          | 2.70            |
| 0.01                 | 10.32                              | 6.72            | 10.17 | 17.81          | 2.75            |

Victoria 준역청탄의 경우 porosity(0.394), tortuosity (2로 가정)와 Slattery와 Bird의 물질확산계수식에 산소와 질소간의 경우 계산한 기체확산계수 2.5 cm<sup>2</sup>/sec를 Szekely[33]의 계산식에 적용하면 effective molecular diffusivity가 0.49 cm<sup>2</sup>/sec, Knudsen diffusivity가 2.691 × 10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>/sec로 평균 세공 반경이 0.62 nm로서 Knudsen diffusion이 지배적인 것을 알 수 있다.

반응상수는 기초반응 특성 실험[10]의 화 연소반응의 최대 속도치를 산소 농도 변화속도 환산식인  $dx/dt = kMC/p$ 에 적용하며, 여기서  $M$ 은 탄소의 분자량,  $p$ 는 화의 진밀도(2.24 g/cm<sup>3</sup>),  $C$ 는 산소의 농도(g-mol/cm<sup>3</sup>)이다. 계산된 반응 상수값은 1589 sec<sup>-1</sup>로 이 값을 Thiele modulus식에 적용하면 직경 0.66 mm Victoria 준역청탄의 경우  $\Phi = 8.45$ 로 계산되어졌다. 이 값을 Froment와 Bischoff[34]의 유효인자(effectiveness factor) 도표에 적용시켜 보면  $\eta = 0.4$ 로 나타났다.

따라서 화 연소반응의 유효인자가 전체 석탄 가스화 단위반응들에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 유효인자에 대한 감도분석(sensitivity analysis)을 하여 보면 Table 2와 같다. 여기서 유효인자 0.4까지는 생성가스의 농도 변화에 큰 영향이 없게 나타났다. 이것은 화 연소반응에서 기체 확산의 영향은 전체 석탄 가스화 반응에 대하여 매우 낮으며, 본 실험에서는 공기를 사용한 저열량 석탄 가스화 실험으로 전체 생성가스 중 50% 정도가 질소 가스가 차지하므로 산소 확산의 영향을 더욱 낮게 하는 것으로 설명할 수 있다. Denn과 Yu[35]는 moving bed 석탄 가스화 반응기에서 석탄 입경을 3 mm와 100 mm로 변화시킬 때 입경 변화에 따른 parameter sensitivity를 검토하였으나 층 내 높이에 따른 생성가스 성분 변화의 감도는 매우 낮아 석탄 입자 내부로의 반응기체 확산의 영향은 전체 생성가스 성분에

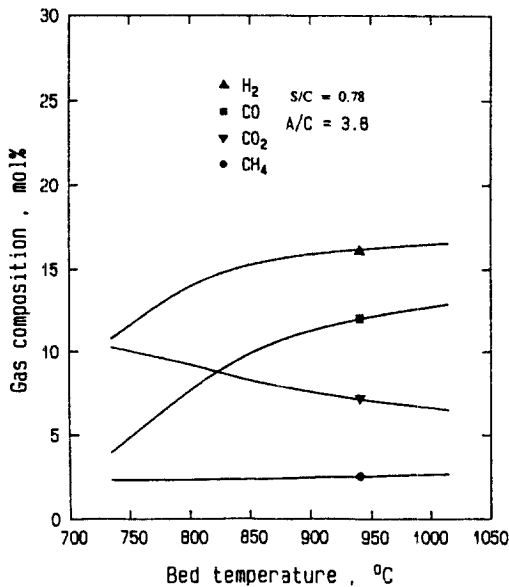


Fig. 7. The effect of bed temperature on the product gas composition by simulation.

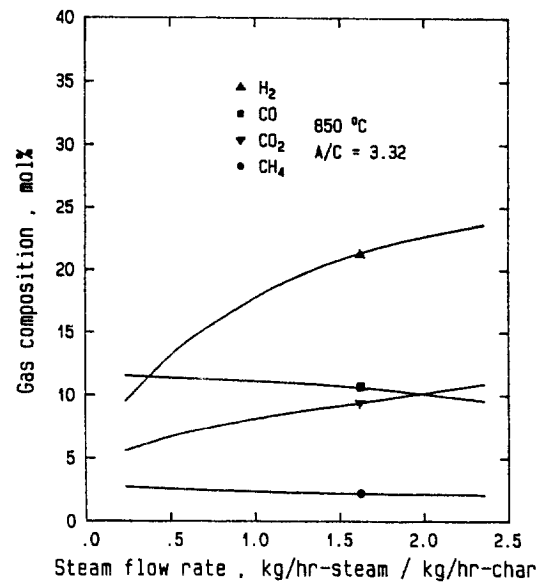


Fig. 9. The effect of steam flow rate on the product gas composition by simulation.

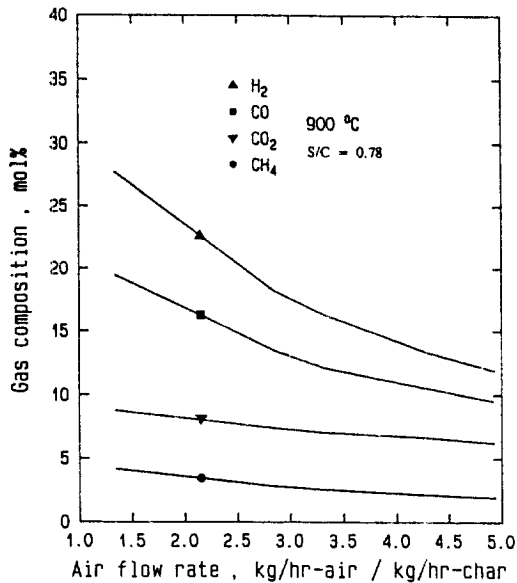


Fig. 8. The effect of air flow rate on the product gas composition by simulation.

매우 낮은 영향을 미치는 것을 밝혔다.

### 3-3-2. 반응 조건에 따른 석탄 가스 조성 변화

유동층 내 온도 변화에 따른 생성 가스의 조성 변화를 나타내 보면 Fig. 7과 같이 수소, CO 및 CH<sub>4</sub>는 온도가 증가할수록 증가하며, CO<sub>2</sub>는 온도가 증가할수록 감소

하는 경향을 나타내었다. 이것은 반응 온도가 고온이 될수록 흡열반응인 수성가스화 반응이 촉진되어 CO, H<sub>2</sub>의 함유량이 증가하게 된다[12].

공기 유량에 따른 생성 가스 조성 변화를 살펴보면 Fig. 8과 같이 나타나, H<sub>2</sub>, CO의 경우 공기 주입량의 증가에 따라 급격한 감소 현상을 나타내지만 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 경우 다소 감소하는 경향을 나타내었다.

주입되는 수증기량에 따른 생성 가스의 조성 변화가 대표적으로 850°C, 공기량 3.32일 때 Fig. 9에 있는데, 수증기량이 증가할수록 H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>는 증가하고 CO, CH<sub>4</sub>는 감소하는 경향을 나타내었다. 전체적으로 반응 조건 변화에 따라 생성가스는 H<sub>2</sub>(10-30%), CO(5-20%), CO<sub>2</sub>(6-12%), CH<sub>4</sub>(2-4%)의 몰 농도 조성 변화를 나타내었다.

수치해석 과정에서 bubble assemblage model의 적용을 위하여 유동층 내를 8개의 단위반응기로 분할하여 해석하였으나, 반응기의 직경이 7.5 cm로 유동층 상부에서부터는 기포크기가 전체 반응기 직경과 같게 되는 slugging 현상을 나타내는 것을 해석 결과 알게 되었다.

### 3-3-3. Simple two phase model과의 비교

유동층 반응기 해석을 위하여는 많은 종류의 모델이 제안되었다. 앞의 bubble assemblage model의 경우는 층 내 높이에 따라 기포 직경이 변화하는 것을 고려한 모델이나, two phase model의 경우 층 내에서의 기포 직경은 평균 직경으로 간주하고 전체 기포 특성을 평균 기포 직경을 기준으로 계산하는 것이다.



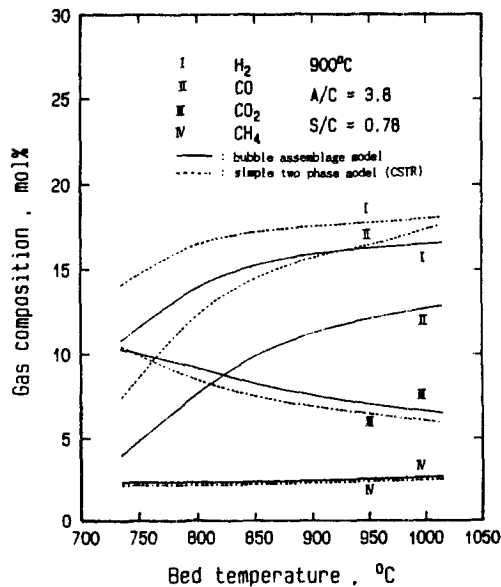


Fig. 10. Comparison of bubble assemblage model and two phase model.

Two phase model의 경우도 기포상과 에멀전상에 대한 완전혼합 흐름모델과 플러그 흐름모델로 해석할 수 있는데, 여기서는 기포상과 에멀전상을 완전혼합 흐름으로 간주한 simple two phase model을 적용한 경우의 해석 결과를 Fig. 10에 나타내었다.

전체적으로 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 경우 bubble assemblage model과 simple two phase model의 결과치가 큰 차이를 나타내지 않았으나 H<sub>2</sub>와 CO의 경우 simple two phase model을 적용할 경우가 농도 증가 현상이 나타나는 것을 알 수 있다. 이것은 simple two phase model의 경우 평균 기포 직경을 사용하고, 하나의 기포상을 갖는 것으로 간주하므로 bubble assemblage model에 비하여 기포상의 부피가 커지며 에멀전상으로 전달되는 전체 가스화제의 양이 증가되므로 단위 석탄 가스화 반응도 향상되어 CO, H<sub>2</sub> 농도의 증가 현상을 나타내는 것으로 해석할 수 있다. 이와 같이 simple two phase model의 경우 반응기 해석에 한계치를 제시하므로 개략적인 반응기 해석에 유리하게 이용된다.

#### 4. 결 론

열중량 분석기를 사용한 석탄 가스화 기초반응 실험에서 얻은 지수함수 형태의 석탄 가스화 단위 기초반응 속도식을 유동층 석탄 가스화 반응기 수치해석에 적용할 수 있었다. 회분식 실험에서 좌 전환율 0.6까지에서는

생성 가스 농도는 좌 전환율에 영향을 받지 않았다. 또한 고체 입자 내부로의 가스화제의 확산의 영향은 무시할 수 있었다.

#### 사용기호

- $A_o$  : orifice area [cm<sup>2</sup>]
- $C$  : concentration of gas [mol/cm<sup>3</sup>]
- $C_b$  : concentration of gas in the bubble phase [mol/cm<sup>3</sup>]
- $C_e$  : concentration of gas in the emulsion phase [mol/cm<sup>3</sup>]
- $D_B$  : equivalent spherical bubble diameter having the same volumes as that of bubble [cm]
- $D_{BM}$  : max. bubble diameter due to total coalescence of bubble [cm]
- $D_{BMS}$  : max. stable bubble diameter [cm]
- $D_{Bo}$  : initial bubble diameter [cm]
- $d_p$  : particle diameter [cm]
- $d_o$  : orifice diameter [cm]
- $F_o, F_1, F_2$  : feed rate of solids, outflow rate of solids, and carryover rate of solids by entrainment, respectively [g/sec]
- $F_a$  : feed rate of air [g/sec]
- $F_w$  : feed rate of water [g/sec]
- $f_{ash}$  : ash weight fraction
- $f_{char}$  : char weight fraction
- $G_a$  : Galileo number,  $[d_p^3 \rho_g (\rho_p - \rho_g) g / \mu^2]$
- $g$  : acceleration of gravity [980 cm/sec<sup>2</sup>]
- $H_j$  : height of jet penetration [cm]
- $h$  : height above the distributor [cm]
- $K$  : elutriation constant [sec<sup>-1</sup>]
- $K_i^\infty$  : elutriation constant [g/cm<sup>2</sup>·sec]
- $K_{be}$  : coefficient of gas interchange between bubble phase and emulsion phase [sec<sup>-1</sup>]
- $K_{je}$  : coefficient of gas interchange between jet and emulsion phase [sec<sup>-1</sup>]
- $L_f$  : height of a bubbling fluidized bed [cm]
- $L_{mf}$  : bed height at minimum fluidizing conditions [cm]
- $L_N$  : length of node [cm]
- $n_d$  : number of orifice on a perforated plate distributor
- $P$  : partial pressure [kPa]
- $P_o, P_1, P_2, P_b$  : size distribution of feed solids, outflow solids, entrained solids, and solids in the bed, respectively [cm<sup>-1</sup>]
- $Q_b$  : bubble flow rate [cm<sup>3</sup>/sec]

$R$  : gas constant  
 $R_b$  : radius of bubble [cm]  
 $R_c$  : radius of cloud [cm]  
 $Re_{mf}$  : particle Reynolds number at minimum fluidization condition,  $[\rho_g U d_p / \mu]$   
 $R_i$  : reactivity of  $i$  component gas  $[\text{sec}^{-1}]$   
 $R$  : rate of particle shrinkage [cm/sec]  
 $r$  : radius of particle [cm]  
 $r_i$  :  $i$  radius of particle in a mixture of solids [cm]  
 $r_p$  : radius of particle [cm]  
 $T$  : temperature [ $^{\circ}\text{K}$ ]  
 $t$  : time [sec]  
 $\bar{t}$  : mean residence time of bed material [sec]  
 $U$  : gas velocity [cm/sec]  
 $U_B$  : bubble rising velocity [cm/sec]  
 $U_{mf}$  : minimum fluidized velocity [cm/sec]  
 $U_{or}$  : velocity at orifice [cm/sec]  
 $U_t$  : terminal velocity of a falling particle [cm/sec]  
 $V_b, V_c, V_e, V_j$  : volume of bubble, emulsion, cloud, and jet phases, respectively  $[\text{cm}^3]$   
 $W$  : weight of bed material [g]  
 $W_V$  : weight of volatile [g]  
 $x$  : conversion  
 $x_v$  : conversion of volatile matter

### 그리스 문자

$\delta_b$  : fraction of bubble phase  
 $\delta_j$  : fraction of jet phase  
 $\epsilon_{mf}$  : void fraction in a bed at minimum fluidizing conditions  
 $\mu$  : viscosity of gas  $[\text{g}/\text{cm}\cdot\text{sec}]$   
 $\rho$  : density  $[\text{g}/\text{cm}^3]$   
 $\phi_s$  : sphericity of a particle

### 하첨자

$\text{CO}$  : CO  
 $\text{CO}_2$  :  $\text{CO}_2$   
 $\text{H}_2$  :  $\text{H}_2$   
 $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{H}_2\text{O}$   
 $f$  : fluid  
 $g$  : gas  
 $p$  : solid particle

### 참고문헌

- Haggerty, J. F. and Pulsifier, A. H.: *Fuel*, **51**, 304 (1972).
- Yoshida, K. and Kunii, D.: *J. of Chem. Eng. of Japan*, **7**, 34(1974).
- Caram, H. S. and Amundson, N. R.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **18**, 80(1979).
- Johnson, J. L.: *Adv. Chem. Ser.*, No. 131, 145(1974).
- Sundaresan, S. and Amundson, N. R.: *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 355(1979).
- 武田昭平 外: *燃料協會誌*, **59**, 323(1980).
- Weimer, A. W. and Clough, D. E.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 549(1981).
- Neogi, D., Chang, C. C., Walawender, W. P. and Fan, L. T.: *AIChE J.*, **32**, 17(1986).
- Rheinhardt, R. R., Felder, R. M. and Ferrell, J. K.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2048(1987).
- 박영철, 양현수, 손재익: *화학공학*, **29**, 323(1991).
- 박영철, 양현수, 손재익: *에너지 R&D*, **13**(1), 85 (1991).
- 박영철, 양현수, 손재익: *화학공학*, **30**, 80(1992).
- Field, M. A., Gill, D. W., Morgan, B. B. and Hawksley, P. G.: "Combustion of Pulverized Coal", BCURA, Leatherhead, England(1967).
- 박영철, 손재익, 김상돈: *화학공학*, **23**, 213(1985).
- Barrett, D.: "Gasification of Char in Fluidized Bed System", Commonwealth of Australia National Energy Research Development and Demonstration Program, ISSN 0811-9570(1984).
- Babu, S. P., Shar, B. and Talwalker, A.: *AIChE Symp. Ser.*, 176, 74, 176(1978).
- Wen, C. Y. and Hashinger, R. F.: *AIChE J.*, **6**, 220 (1960).
- Geldart, D.: *Powder Technol.*, **7**, 285(1973).
- Mori, S. and Wen, C. Y.: *AIChE J.*, **21**, 109(1975).
- Horio, M. and Wen, C. Y.: *AIChE Symp. Ser.*, No. 161, Vol. 73, 9(1979).
- Harrison, D., Davidson, J. F. and Kock, J. W.: *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **39**, 202(1961).
- Davidson, J. F. and Harrison, D.: "Fluidized Particles", Cambridge Univ. Press(1963).
- Kobayashi, H., Ari, F. and Sunagawa, T.: *Kagaku Kogaku*, **31**, 239(1967).
- Kunii, D. and Levenspiel, O.: "Fluidization Engineering", John Wiley & Sons, N. Y.(1969).
- Davidson, J. F. and Harrison, D.: "Fluidized Particles", Cambridge Univ. Press(1963).
- Merry, J. M. D.: *AIChE J.*, **21**, 507(1975).
- Behie, L. A. and Kehoe, P.: *AIChE J.*, **19**(5), 1070 (1973).
- Geldart, D., Cullinam, J., Georgiades, S., Gilvray, D. and Pope, D. J.: *Trans IChemE*, **57**, 269(1979).
- Merrick, D. and Highley, J.: *AIChE Symp. Ser.*, **137** (70), 366(1974).

30. Johnson, J. L.: "Chemistry of Coal Utilization", ed. by Elliott, M. A., 2nd Supplementary Volume, John Wiley & Son, Chap. 23, 1491-1598(1981).
31. Kato, K. and Wen, C. Y.: *Chem. Eng. Sci.*, **24**, 1351 (1969).
32. Levenspiel, O., Kunii, D. and Fitzgerald, T.: *Powder Technology*, **2**, 87(1968/69).
33. Szekeley, J., Evans, J. W. and Sohn, H. Y.: "Gas-solid Reactions", Academic Press, N. Y.(1976).
34. Froment, G. F. and Bischoff, K. B.: "Chemical Reactor Analysis and Design", John Wiley & Sons, N. Y., p. 180(1979).
35. Denn, M. M. and Yu, W.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **18**, 286(1979).