

## 내부 순환 유동층 반응기에서의 석탄가스화 및 모델링

이종민\* · 김용전 · 김상돈†

한국과학기술원 화학공학과 및 에너지 · 환경연구센터  
(1999년 11월 15일 접수, 1999년 12월 20일 채택)

## Modeling and Coal Gasification in an Internally Circulating Fluidized Bed Reactor

Jong-Min Lee\*, Yong-Jeon Kim and Sang-Done Kim†

Department of Chem. Eng. & Energy and Environment Research Center, KAIST, Taejeon, Korea  
(Received 15 November 1999; accepted 20 December 1999)

### 요 약

호주 석탄을 드래프트관(0.1 m ID×0.9 m high)과 생성가스분리대를 갖는 내부 순환 유동층가스화반응기(0.3 m ID×2.7 m high)에서 가스화하였다. 대기압하에서 반응온도(780-900 °C), 산소/석탄비(0.30-0.53), 석탄공급량(5.3-12.1 kg/h), 수증기/석탄비(0.30-0.81)의 변화에 따른 생성가스의 조성, 탄소 전환율, 냉가스 효율, 가스수율, 발열량에 미치는 영향을 규명하였다. 드래프트영역에서는 저열량가스(3.3-5.9 MJ/m<sup>3</sup>)를 애눌러스 영역에서는 중열량가스(8.6-13.2 MJ/m<sup>3</sup>)를 얻었다. 내부 순환 유동층에서 석탄가스화반응을 예측하기 위하여 수력학적 특성, 반응 kinetics, 열분해 상관식을 기초로한 모델식을 제시하였다. 프리보드 영역에서의 연소반응이 생성가스의 조성 및 발열량에 미치는 영향을 고찰하였고, 프리보드 영역에서의 연소반응이 포함된 모델식이 조업변수의 변화에 따른 반응기의 성능을 더 잘 예측함을 확인하였다.

**Abstract** – Australian coal was gasified in an internally circulating fluidized bed(0.3 m ID×2.7 m high) with a draft tube (0.1 m ID×0.9 m high) and a gas separator over the draft tube at atmospheric pressure. The effects of reaction temperature (780-900 °C), oxygen/coal ratio(0.30-0.53), coal feeding rate(5.3-12.1 kg/h) and steam/coal ratio(0.30-0.81) on compositions of the product gas, carbon conversion, cold-gas efficiency, gas yield and calorific value of the product gas have been determined. In the present coal gasifier, low calorific value gas(3.3-5.9 MJ/m<sup>3</sup>) in the draft tube region and medium calorific value gas(8.6-13.2 MJ/m<sup>3</sup>) in the annulus region can be obtained. A predictive mathematical model is proposed based on the bed hydrodynamics, reaction kinetics and the empirical correlation of pyrolysis yields to predict gasification characteristics in the internally circulating fluidized bed gasifier with a draft tube. The model including the effect of combustion reaction in the freeboard region can explain the reaction behavior more precisely than the model excluding the effect of combustion reaction in the freeboard region in the reactor within the range of variables studied.

Key words: Internally Circulating Fluidized Bed, Coal Gasification, Model, Draft Tube

### 1. 서 론

석탄가스화는 석탄 또는 석탄좌를 산소, 이산화탄소, 수증기, 수소와 같은 기체와 반응시켜 생성된 CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 등의 기체를 발전 동력을 얻기 위한 열량가스로 직접 연소시켜 사용하거나, 분리, 정제하여 기체 연료 및 화학물질 합성을 위한 기초원료로 사용하는 공정이다. 이러한 석탄 가스화 공정개발을 위한 반응기로 고정층, 유동층, 분류층, 용융층을 이용하여 각 반응기의 목적 및 응용범위에 맞추어 활발히 개발되어 왔으나, 일반적으로 석탄 입자의 원활한 주입, 반응 후 생성되는 tar와 slagging ash 및 clinker의 처리, 석탄 전환율 및 생성기체의 열량 향상 그리고 기초원료 생성시 생성기체의 선택도(selectivity) 향상 등이

문제점으로 나타나고 있다. 이중 유동층 가스화법[1-10]은 dolomite나 석회석을 원료 탄과 함께 반응기 내에 주입하여 직접적인 탈황이 가능하므로, 고유황 석탄의 처리에 가장 경제적인 공정으로 평가되고 있으나 비산에 의한 탄소손실이 크고, 비교적 복잡한 가스 분산 판이 필요하며, 고 점결성탄의 경우 전처리가 요구된다는 점에서 계속적인 개선이 진행되고 있다[3, 7, 11-14]. 이러한 개선방향으로 다양한 석탄을 사용하고, 단위체적당의 발열량을 향상시키기 위하여 반응기의 다중화 및 다단화를 이루거나, 탄소손실을 막기 위한 회 응집(ash agglomeration) 공정을 채택하고 있다. 이러한 연구개발의 일환으로 유동층에 비해 여러 장점을 가지는 내부 순환 유동층을 이용하여 가스화 반응기를 개발하고자 하는 연구가 진행되어 오고 있다. 유동층 안에 드래프트관을 삽입함으로써 반응구역을 애눌러스(가스화 반응) 구역과 드래프트(연소 반응) 구역으로 나누어 조업하는 내부 순환 유동층 반응기는 애눌러스 구역에 최소유동화 조업조건인 수증기가, 드래프트구역에서는 7-10배의

†E-mail: kimsd@cais.kaist.ac.kr

\*Present address: Power Generation Laboratory, KEPRI, KEPSCO

최소유동화 속도의 공기(산소)가 주입되어 두 층 사이의 밀도 차에 의해 고체물질(모래, 석탄)의 순환이 일어나는 반응기이다[11-17]. 애눌러스 구역에서는 하향 흐름을, 드래프트 구역에서는 상향흐름을 갖는 입자의 순환은 드래프트영역의 연소 열을 애눌러스에 공급해 가스화반응에 필요한 열을 공급하고, 미세 입자의 체류시간을 증가시켜 상대적으로 높은 전환율을 얻을 수 있게 해 준다. 또한 드래프트 관 위에 깔때기 형태의 분리대를 설치함과 동시에 오리피스 형태의 드래프트 관을 사용하여 드래프트 관과 애눌러스간에 생성 가스의 혼합을 방지해 높은 열량의 가스를 얻을 것으로 기대된다[13, 14].

이에 본 연구에서는 내경 0.1 m, 높이 0.9 m의 오리피스 형태의 드래프트 관을 갖는 직경 0.3 m, 높이 2.7 m인 내부 순환 유동층 반응기에 생성가스 분리대를 설치하여 반응온도(780-900 °C), 산소/석탄 비(0.3-0.53), 석탄의 공급량(5.3-12.1 kg/h), 수증기/석탄 비(0.3-0.81)의 변화에 따른 생성가스의 조성, 생성가스수율, 생성가스 발열량, 탄소 전환율, cold gas efficiency 등에 미치는 영향을 조사하고, 내부 순환 유동층 석탄 가스화기의 설계, 모사, 최적화를 위해 층 내의 수력학적 특성(입자순환속도, gas bypassing), 반응 kinetics, 열분해 실험에서 얻은 생성기체의 수율 상관식을 기초로 한 모델을 제안하였다. 제시된 모델식은 내부 순환 유동층을 두 개의 영역, 즉 완전혼합(well-mixed)의 유동층으로 간주할 수 있는 드래프트영역과 plug 흐름을 갖는 이동층으로 간주할 수 있는 애눌러스 영역으로 나누어 각각의 성분에 대한 질량수지식을 경계조건을 이용하여 풀이하였고 예측된 결과를 실험결과와 비교하였다.

## 2. 실험장치 및 실험방법

본 실험에 사용한 내부 순환 유동층 반응기의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 크게 주탑부(0.3 m-ID×2.7 m-high), 반응기체 주입부, 석탄 투입부, 드래프트 관, 생성가스 처리부로 나누어져 있다. 주탑부안의 드래프트 관(0.1 m-ID×0.9 m-high)은 하단에 4개의 오리피스(0.03 m-ID)를 갖고 있으며, 드래프트 관 위에 깔때기 모양의 가스 분리대를 설치하여 연소가스와 가스화 생성가스를 분리하였다. 산소/석탄 비의 조절을 위해 공기와 산소가 유량계를 통해 분산 판(7개의 기포캡, 4 hole×2.5 mm I.D.)을 거쳐 드래프트 관으로 주입되고, 최대용량 16 kg/h의 스틱 발생기에서 생성된 수증기는 conical 형태의 분산 판(18개의 기포캡, 4 hole)을 통해 애눌러스로 주입하였다. 층 내에 물질이 쌓이는 것을 막기 위하여 분산판으로부터 1.1 m 지점에 층 물질이 overflow 되도록 배출구를 설치하였다. 반응기의 외벽에는 석탄의 착화 온도(450-500 °C)까지 반응기를 가열하기 위해 총 20 kW의 칸탈선 전열기를 설치하였고 반응기 외벽으로부터 열 손실을 줄이기 위해서 단열재인 kaowool을 사용하여 단열하였다. 프리보드 상부에는 반응기 내부로 석탄을 공급하기 위해 석탄 투입부가 설치되었고, 비산된 입자를 포집하기 위해 싸이클론을 설치하였다. 싸이클론을 통과한 생성가스는 냉각기와 collector를 지나 생성가스의 배출을 원활히 하기 위해서 설치된 I.D Fan을 통해 밖으로 배출된다. 채취된 생성가스는 GC 및 가스분석기로 분석하였으며, 드래프트 및 애눌러스에서 생성된 가스의 양을 각각 계산하기 위해 애눌러스 배출관 부근에 헬륨을 주입하여 헬륨 및 질소의 질량수지식으로부터 그 양을 계산하였다. 시료로 1-5 mm 사이의 입도를 갖는 호주산 역청탄을 사용하였고[5, 7, 9, 13, 14], 공업분석 및 원소 분석치를 Table 1에 나타내었다. 층 물질로는 모래( $d_p=390 \mu\text{m}$ )를 사용하였고 정체층 높이는 0.8 m이다.

## 3. 가스화 모델링

내부 순환 유동층 반응기에서 상부로 주입된 석탄은 프리보드 영역에서 열분해되고, 생성된 최는 층 내에서 연소 및 가스화반응에 의하여

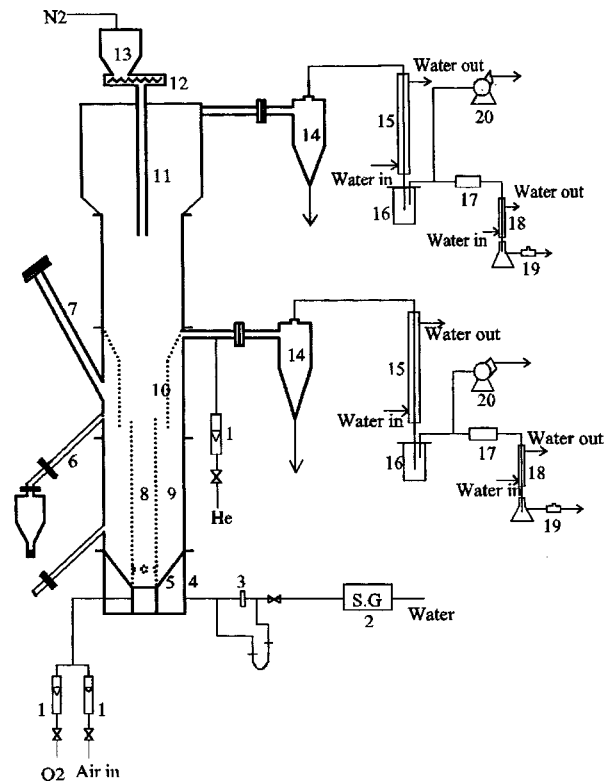


Fig. 1. Schematic diagram of the internally circulating fluidized bed gasifier.

- |                    |                  |                         |
|--------------------|------------------|-------------------------|
| 1. Flow meter      | 8. Draft tube    | 15. Condenser           |
| 2. Steam generator | 9. Main body     | 16. Collector           |
| 3. Orifice meter   | 10. Separator    | 17. Dust filter         |
| 4. Air plenum      | 11. Freeboard    | 18. Condenser           |
| 5. Distributor     | 12. Screw feeder | 19. Gas sampling bottle |
| 6. Overflow drain  | 13. Coal hopper  | 20. I.D. fan.           |
| 7. Viewport        | 14. Cyclone      |                         |

Table 1. Analyses of Australian coal and char preparation

Proximate analysis	wt%, db	Ultimate analysis	wt%, daf
Volatile matter	26.37	C	68.10
		H	4.58
Fixed carbon	63.91	O	25.38
Ash	9.72	N	1.62
Heating value (cal/g)	6273	S	0.32

전환된다. 이러한 내부 순환 유동층 가스화로의 조업변수들의 영향을 알아보기 위하여 본 모델에서는 사용된 석탄의 특성(연소 및 수증기 가스화반응속도와 온도에 따른 열분해 수율)과 내부 순환 유동층의 수력학적 특성(고체순환속도와 기체 bypassing)을 이용하였다.

애눌러스 구역에 최소유동화 조업조건인 수증기가, 드래프트구역에서는 7-10배의 최소유동화 속도의 공기(산소)가 주입되어 두 층 사이의 밀도 차에 의해 고체물질(모래, 석탄)의 순환이 일어나는 내부 순환 유동층 반응기는 각각의 영역에서의 조업조건과 순환특성으로 인하여 드래프트영역은 유동층의 형태를, 애눌러스 영역은 이동층의 형태를 나타낸다. 이러한 내부 순환 유동층 반응기의 모델링을 위해 드래프트영역은 완전혼합특성을 갖는 유동층으로, 애눌러스 영역은 이동층으로 간주하였다. 완전혼합특성을 갖는 드래프트영역은 two-phase 이론을 적용하였고 모델링을 위해 내부 순환 유동층 반응기를 Fig. 2에 나타난 바와 같이 간략화 하였다. 애눌러스 영역에서 층 물질과 최는 중력에 의해 하향으로 이동하고 가스(스팀과 bypassed된 공기)는 상향으로 흐른다

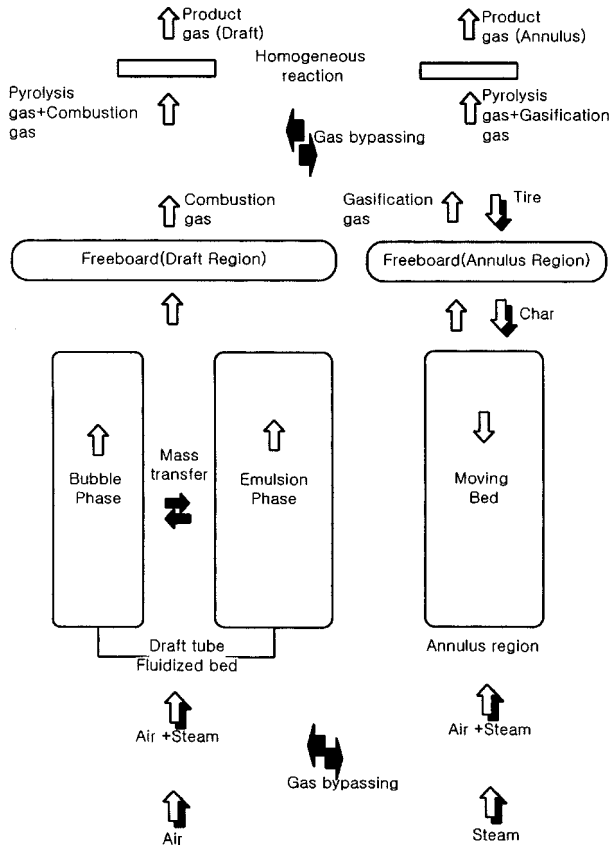


Fig. 2. Schematic representation of the internally circulating fluidized bed gasifier model.

[18]. 내부 순환 유동층 가스화반응기의 모델링을 위해 사용된 가정 및 과정은 다음과 같다.

- (1) 반응기는 정상상태이고 등온이다.
- (2) 애눌러스가 차지하는 부피가 드래프트보다 상당히 크므로(8배), 공급된 석탄은 애눌러스로만 주입되며, 층 물질(모래와 찰)은 애눌러스에 위치한 overflow 관을 통해 배출된다.
- (3) 분산 판 바로 위에서( $z=0$ ), 공기 및 수증기의 애눌러스 혹은 드래프트로의 bypass가 일어나고 이때의 농도가 초기조건이다.
- (4) 드래프트(유동층)영역은 일반적으로 유동층을 잘 표현하는 수력학적 모델인 two-phase 이론을 적용하였다[3, 6, 19-21]. 최소유동화 상태 이상의 기체는 모두 기포로 통과하며, 기포 및 emulsion 상으로의 기체의 흐름은 모두 plug 흐름을 갖고, 고체 emulsion 상은 완전 혼합 특성을 갖는다.
- (5) 건조와 탈휘발은 프리보드 영역에서 일어나고, 각각의 영역으로 배출되는 열분해 생성물의 분포는 실험에서 얻은  $\text{CH}_4$ 의 배출량으로부터 가정하였다.
- (6) 각각의 영역에서 배출된 생성가스는 층 표면에서 bypass되고 열분해생성물과 혼합된 후 각각의 프리보드 영역을 지나 배출된다.
- (7) 층 및 프리보드 영역에서의 생성가스( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ )의 연소반응을 고려하였다.

### 3-1. 연소 및 가스화 반응

내부 순환 유동층 반응기에서 상부로 주입된 석탄은 프리보드 영역에서의 열분해와 기상 균일 반응( $\text{H}_2$ 와  $\text{CO}$ 의 연소반응), 생성된 찰의 층 내에서의 균일 및 비균일반응(연소 및 가스화반응)에 의해 기상으로 전

Table 2. Kinetic parameters for the reactions

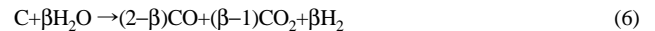
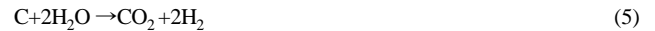
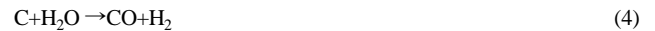
Reaction	Temperature range( $^{\circ}\text{C}$ )	$k_0$	E (kJ mol $^{-1}$ )	Reference
Combustion	500-575	$7.58 \times 10^4 (1/\text{s} \cdot \text{atm})$	113	Lee et al.[5]
	575-700	$0.44 (1/\text{s} \cdot \text{atm})$	27.6	
	700-800	$0.045 (1/\text{s} \cdot \text{atm})$	9.6	
Gasification	700-850	$6.47 \times 10^3 (1/\text{s} \cdot \text{atm})$	167	Lee et al.[5]
$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	-	$3.09 \times 10^{11} (\text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{s})$	99.8	Haslam[26]
$\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-	$8.83 \times 10^{11} (\text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{s})$	99.8	Tesner[27]

환된다. 층 내에서 일어나는 탄소와 기체상의 비균일 반응은 다음과 같다.

- 연소반응[5, 18, 20, 22]



- 가스화반응[5, 23]



식 (3)에서  $\alpha$ 는 mechanism factor로 1일 때는 찰 입자로부터  $\text{CO}_2$ 가, 0.5일 때는  $\text{CO}$ 가 연소 중에 생성되는 것을 의미한다[18]. 연소 생성물중  $\text{CO}/\text{CO}_2$ 의 비를 결정하는 상관식은 여러 가지가 제시되었고 [24, 25], 본 모델에서는 Arthur[24]의 상관식을 사용하였다.

$$\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} = 2400 \exp\left(-\frac{6234}{T_s}\right) \quad (7)$$

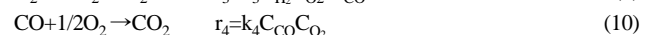
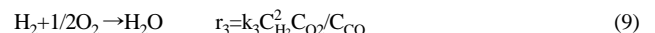
여기서  $T_s$ 는 찰 입자의 표면온도로 층 온도와 같다고 가정하였다.

식 (6)의  $\beta$ (products distribution coefficient)도  $\alpha$ 와 비슷한 의미를 가진 것으로  $(2-\beta)/\beta$ 는 steam이 반응식 (4)의 경로로,  $2(\beta-1)/\beta$ 는 반응식 (5)의 경로로 소모되는 분율을 나타내고 있다. Matsui 등[23]은  $\beta$ 가 750-900  $^{\circ}\text{C}$  범위의 온도에서 1.1에서 1.5 정도의 값을 갖고 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타낸다고 하였다. 따라서 모델에 사용된  $\beta$  값은 Matsui 등[23]의 결과를 이용하였다.

Lee 등[5]은 열전달 반응기에서 본 실험에 사용된 석탄의 연소 및 수증기 가스화반응 kinetics 실험을 수행하여, 여러 가지 반응 모델중 shrinking core 모델이 반응속도를 잘 표현함을 확인하였다. 본 모델에 사용된 shrinking core 모델식은 다음과 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k p_{\text{O}_2 \text{ or } \text{H}_2\text{O}}^n (1-X)^{2/3} \quad (8)$$

찰의 연소 및 가스화반응과 같은 비균일 반응 이외에도  $\text{H}_2$ 와  $\text{CO}$ 의 연소반응이 일어나며 반응 속도식은 다음과 같이 표현된다.



모델에 사용된 반응의 빈도인자와 활성화 에너지 값을 Table 2에 나타내었다.

### 3-2. 석탄 열분해

실험에 사용된 준역청탄과 같은 휘발분이 많은 석탄의 경우, 열분해 수율이 가스화반응기의 성능 및 수율에 큰 영향을 미치므로 모델의 정확한 예측을 위해서는 조업조건의 변화에 따른 열분해 생성가스의 수

을 예측은 매우 중요하다. Lee 등[5]은 유동층반응기에서 호주산 준역 청탄을 열분해하여 온도의 함수로 생성가스의 수율을 예측할 수 있는 상관식을 제시하였고, 기존에 제시된 상관식과 비교하여 차이를 보임을 확인하였다. 이것은 열분해 석탄의 특성 및 조업조건에 따라 그 결과가 크게 틀릴 수 있으며, 특히 휘발분을 많이 함유하고 있는 탄일수록 그 차이는 큰 것으로 알려져, 연소 및 가스화 모델링시 기본적으로 내포되어야 할 열분해 자료는 실험시 사용된 석탄의 기본자료로부터 출발해야 함을 알 수 있다. 본 실험에 사용된 시료탄의 열분해 생성가스의 수율은 온도변화에 따라 선형적으로 변화하며, 그 결과는 다음과 같이 나타낼 수 있다[5].

$$\begin{aligned} y_{H_2} &= 8.233 \times 10^{-5} T - 0.073 & y_{CO} &= 2.168 \times 10^{-4} T - 0.102 \\ y_{CO_2} &= 2.999 \times 10^{-6} T + 0.039 & y_{CH_4} &= 2.561 \times 10^{-5} T + 0.011 \end{aligned} \quad (11)$$

연소(draft tube 영역) 및 가스화구역(annulus 영역)으로의 열분해 생성가스의 분포는 각각의 영역에서 생성되는 가스의 조성에 상당한 영향을 미치므로, 각각의 영역에서 생성되는  $CH_4$ 의 양으로부터 열분해 생성가스의 분율을 구하여 모델에 적용하였다.

### 3-3. 경계조건

모델식의 풀이를 위해 사용된 경계조건은 초기반응가스의 농도와 애눌러스 상부에서의 탄소수지로 구성된다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 드래프트로 공급되는 공기와 애눌러스로 공급되는 수증기는 반응기에 주입되자마자 오리피스를 통하여 bypass되므로 bypass된 후의 농도를 각각의 영역에서의 초기농도로 가정하였다. 드래프트에서 애눌러스로, 애눌러스에서 드래프트로 bypass되는 반응가스의 분율은 cold 모델 실험[28]을 통한 상관식으로부터 구하였다.

(1) Z=0일 때 각각의 영역으로 공급되는 초기 가스 농도

- 애눌러스 영역

$$C_{i,a}^1 = F_{i,a}^1 / V_a^1 \quad i = H_2O, O_2, N_2, H_2, CO, CO_2 \quad (12)$$

- 드래프트 영역

$$C_{i,d}^1 = F_{i,d}^1 / V_b^1 \quad i = H_2O, O_2, N_2, H_2, CO, CO_2 \quad (13)$$

$$\text{여기서 } F_{i,a}^1 = F_{i,a}^0 (1 - f_{ad}) + F_{i,d}^0 f_{da} \quad (14)$$

$$F_{i,d}^1 = F_{i,a}^0 f_{ad} + F_{i,d}^0 (1 - f_{da}) \quad (15)$$

$$V_a^1 = V_a^0 (1 - f_{ad}) + V_d^0 f_{da} \quad (16)$$

$$V_d^1 = V_a^0 f_{ad} + V_d^0 (1 - f_{da}) \quad (17)$$

$$f_{ad} = 5.06 (U_d^0 / U_{mf})^{0.885} (U_a^0 / U_{mf})^{0.082} \quad (18)$$

$$f_{da} = 2.18 (U_d^0 / U_{mf})^{-0.467} (U_a^0 / U_{mf})^{-0.048} \quad (19)$$

(2) 애눌러스 상부(z=H)의 탄소수지

$$Wf_c(1 - X_d) + m_c f_{carbon} = Wf_c(1 - X_a^H) + m_c f_{carbon}(1 - X_a^H) \quad (20)$$

여기서 좌변은 드래프트 관에서 애눌러스로 공급되는 탄소의 양과 공급된 석탄에 포함된 탄소량의 합을 나타내고, 우변은 애눌러스 영역으로 공급되는 탄소의 양과 overflow되는 탄소량의 합을 나타낸다.

### 3-4. 애눌러스 영역(이동층)

애눌러스 영역은 석탄 및 촉가 중력방향으로 흐르고 반응가스(수증기와 bypass된 공기)는 중력과 반대방향으로 흐르는 이동층 가스화반응기와 유사한 특징을 갖고 있다. 따라서, 애눌러스 영역은 plug flow 반응

기로 가정할 수 있고 정상상태에서 탄소, 반응가스, 생성가스의 질량수지식은 다음과 같다.

- 탄소:

$$\frac{dX}{dt} = \{k_1 p_{O_2}^n + k_2 p_{H_2O}^n\} (1 - X)^{2/3} \quad (21)$$

- 반응 및 생성가스

$$R_{O_2} = -dC_{O_2}/dt = k_1 p_{O_2}^n (1 - X)^{2/3} (\rho_s f_c / M_B) \alpha + 0.5 r_3 + 0.5 r_4 \quad (22)$$

$$R_{H_2O} = -dC_{H_2O}/dt = k_2 p_{H_2O}^n (1 - X)^{2/3} (\rho_s f_c / M_B) \beta - r_3 \quad (23)$$

$$R_{H_2} = -dC_{H_2}/dt = -R_{H_2O} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} R_{CO} = -dC_{CO}/dt = -\{2(1 - \alpha)k_1 p_{O_2}^n \\ + (2 - \beta)k_2 p_{H_2O}^n\} (1 - X)^{2/3} (\rho_s f_c / M_B) - r_4 \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} R_{CO_2} = -dC_{CO_2}/dt = -\{(2\alpha - 1)k_1 p_{O_2}^n \\ + (\beta - 1)k_2 p_{H_2O}^n\} (1 - X)^{2/3} (\rho_s f_c / M_B) - r_4 \end{aligned} \quad (26)$$

위의 질량수지식에서  $dt(dz/dz) = dz/dz$ ; 고체상,  $dt=dz/U_a$ ; 기체상)를 소거하면:

- 탄소

$$\frac{dX}{dz} = \frac{1}{u_s} \{k_1 p_{O_2}^n + k_2 p_{H_2O}^n\} (1 - X)^{2/3} \quad (27)$$

- 반응 및 생성가스

$$-U_a dC_i/dz = R_i \quad (28)$$

여기서  $u_s$ 는 고체하강속도로 고체순환속도에 비례하고, 고체순환속도는 cold 모델 실험[28]을 통해 얻은 상관식 (30)으로부터 예측하였다.

$$u_s = \frac{W_s}{\rho_{bulk}} \quad (29)$$

$$W_s = 2.63 \times 10^{-5} \rho_s (1 - \epsilon_{mf}) U_{mf} \left( \frac{U_a \times U_d}{U_{mf}} \right)^{1.19} \left( \frac{d_{or}}{d_p} \right)^{1.29} \left( \frac{H}{H_s} \right)^{0.873} \quad (30)$$

이러한 cold 모델 실험을 통한 상관식의 적용 타당성을 검토하기 위해 반응기가 정상상태에 도달했을 때의 드래프트 관내의 압력변동을 측정하여 고온에서의 고체순환속도를 계산하였고, cold 모델에서 얻은 상관식과 잘 일치함을 확인하였다[29].

애눌러스 하부에서의 탄소 전환율( $X_a^1$ )을 가정하면, 위의 미분방정식과 경계조건 (1)으로부터 애눌러스 영역에서의 층높이(z)에 따른 탄소 전환율과 생성가스의 조성을 구할 수 있다. 또한, 애눌러스 상부의 경계조건 (2)로부터 드래프트 영역에서의 탄소 전환율( $X_d$ )을 구하였다.

### 3-5. 드래프트 영역(유동층)

드래프트 영역은 완전혼합의 유동층으로 가정하였고 two phase 모델을 사용하여 나타내었다[3, 6, 19-21]. Two phase 모델은 크게 유동층상을 bubble과 emulsion 상으로 나눈 것으로 모델에 사용된 수력학적 인자의 상관식과 질량수지식을 Table 3에 나타내었다. 경계조건 (2)로부터 구한 드래프트 영역의 탄소 전환율( $X_d$ )을 이용하여 Table 3의 질량수지식을 풀이하면 층 높이에 따른 생성가스의 조성분포를 얻을 수 있다.

애눌러스와 드래프트 영역의 탄소 전환율로부터 층내 평균 탄소 전환율( $X$ )을 식 (31)로부터 구하였다.

$$\begin{aligned} X_f = \frac{A_d(1 - \delta)(1 - \epsilon_{mf})HX_d + A_a(1 - \epsilon_m)H_s \bar{X}_a}{A_d(1 - \delta)(1 - \epsilon_{mf})H + A_a(1 - \epsilon_m)H_s} \\ \text{where } \bar{X}_a = \frac{1}{H} \int_0^H X_a dz \end{aligned} \quad (31)$$

**Table 3. Basic equations in the draught tube region(fluidized bed)****1. Two phase model parameters**(a) Minimum fluidizing velocity[30]( $\epsilon_{mf}=0.5$ ,  $\epsilon_m=0.4$ ,  $\rho_s=2.4$ )

$$U_{mf}=(\mu/\rho_g d_p)\{[28.7^2+0.0494d_p^3(\rho_s-\rho_g)g/\mu^2]^{1/2}-28.7\}$$

(b) Bubble volume fraction[31]

$$\delta=1-\left[1+\frac{U-U_{mf}}{0.35\sqrt{gD_t}}\right]^{-1}$$

(c) Bubble-rise velocity

$$U_b=[U_d-2(1-\delta)U_{mf}]/U_{mf}$$

(d) Interchange coefficient between the bubble and emulsion phases[32]

$$K_{be}=11/d_b$$

**2. Mass-balance equation**

(a) Gas phase reaction rate equations in emulsion phase

$$R_{O_2}=-dC_{O_2}/dt=k_1P_{O_2}(1-X)^{2/3}(\rho_s f_c/M_B)\alpha+0.5r_3+0.5r_4$$

$$R_{H_2O}=-dC_{H_2O}/dt=k_2P_{H_2O}(1-X)^{2/3}(\rho_s f_c/M_B)\beta-r_3$$

$$R_{H_2}=-dC_{H_2}/dt=-R_{H_2O}$$

$$R_{CO}=-dC_{CO}/dt=-\{2(1-\alpha)k_1P_{O_2}+(2-\beta)k_2P_{H_2O}\}(1-X)^{2/3}(\rho_s f_c/M_B)+r_4$$

$$R_{CO_2}=-dC_{CO_2}/dt=-\{(2\alpha-1)k_1P_{O_2}+(\beta-1)k_2P_{H_2O}\}(1-X)^{2/3}(\rho_s f_c/M_B)-r_4$$

(b) Gas phase reaction rate equations in bubble phase

$$R_{O_2}=-dC_{O_2}/dt=0.5r_3+0.5r_4$$

$$R_{H_2O}=-dC_{H_2O}/dt=-r_3$$

$$R_{H_2}=-dC_{H_2}/dt=-R_{H_2O}$$

$$R_{CO}=-dC_{CO}/dt=r_4$$

$$R_{CO_2}=-dC_{CO_2}/dt=-r_4$$

(c) Reactant-gas mass balances

$$-U_b dC_{i,b}/dz=K_{be}(C_{i,b}-C_{i,e})+R_{i,b}$$

$$-(1-\delta)U_{mf} dC_{i,e}/dz=(1-\delta)(1-\epsilon_{mf})R_{i,e}-\delta K_{be}(C_{i,b}-C_{i,e})$$

$$(i=O_2, H_2O, H_2, CO, CO_2, N_2)$$

**3-6. 모델의 계산 과정**

내부 순환 유동층 반응기 모델링의 계산 과정은 다음과 같다.

(1) 에너지를 하부의 고체 전환율( $X_d^1$ )을 가정한다.

(2) 에너지를 영역의 질량수지식으로부터 높이에 따른 탄소 전환율과 가스농도분포를 구한다.

(3) 경계조건 (2)로부터 드래프트 영역의 탄소 전환율( $X_d$ )을 구한다.

(4) 드래프트 영역에서 조업조건에 따라 수력학적 특성이 결정되고 질량수지식으로부터  $X_d$ 에서의 층내 반응기체 및 생성기체의 축방향 농도 분포를 계산한다.

(5) 두 구역의 전환율로부터 층내 평균 탄소 전환율( $X$ )을 구한다.

(6) 주어진 석탄 체류시간( $\tau=W_B/m_c$ )과 각 높이에 따른 층내 기체 농도분포로부터 탄소 전환율( $X_f$ )을 계산한다.

(7)  $X_f$ 와  $X_d$ 과의 비교를 통해 최소 error 조건에 부합되도록 반복 계산한다.

(8) 각각의 영역에서 생성되는 생성가스의 gas bypassing을 고려한 생성가스와 열분해 생성가스를 더한 후 프리보드 영역에서의 균일 반응을 고려해 각각의 영역에서 최종 생성가스의 수율, 조성 등을 결정한다.

**4. 결과 및 고찰**

내부 순환 유동층 가스화 반응기에서 반응온도(750-900 °C), 산소/석탄 비(0.30-0.53), 수증기/석탄비(0.30-0.81), 석탄투입량(5.3-12.1 kg/h)에 따른 생성가스조성, 수율, 탄소 전환율, 냉가스 효율의 변화를 고찰하였고 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 각각의 변수에 따른 영향을 고찰하기 위해 드래프트( $U_d=10 U_{mf}$ )와 에너리스( $U_d=1.4 U_{mf}$ )로의 가스유속을 고정하여 비슷한 수력학적 특성(반응가스의 체류시간, 고체순환속도, gas bypassing)을 갖도록 하였다. 드래프트 영역과 에너리스 영역 생성가스에 큰 영향을 미치는 열분해 생성가스의 분포는 각각의 영역에서 생성되는  $CH_4$ 의 양으로부터 드래프트 영역에서 열분해되는 분율이 0.38-0.73의 값을 가짐을 확인하였고(Table 4), 모델링에서는 0.5로 가정하였다.

반응온도증가에 따른 생성가스의 수율과 탄소 전환율을 층내 탄소분율( $f_c$ )의 변화에 따라 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보듯이, 반응온도의 증가는 열분해 생성가스의 수율과 층내에서의 연소 및 가스화반응을 증가시켜 탄소 전환율과 생성가스의 수율을 증가시킨다. 모델링에서 층내 탄소 분율이 증가할수록 탄소 전환율은 감소하고 생성가스의 수율은 증가함을 알 수 있으며 층내 탄소 분율이 0.15일 때 실험결과와 모델 예측결과가 가장 잘 일치함을 알 수 있다. 따라서, 본 모델에서는 층내 탄소 분율을 0.15로 가정하였다.

**4-1. 반응온도의 영향**

반응온도는 가스화반응의 주 반응인  $C-H_2O$ ,  $C-CO_2$  반응이 흡열반응이므로 가스화기의 성능에 영향을 미치는 가장 중요한 변수이다. 반응온도는 높을수록 좋으나, 반응기의 재질, 회분의 용점,  $NO_x$ 와 같은 오

**Table 4. Summary of coal gasification data in the internally circulating fluidized bed gasifier**

T (°C)	$m_c$ (kg/h)	$m_{O_2}/m_c$	$m_{H_2O}/m_c$	Draft tube region								Annulus region								$f_{pyd}$
				$H_2$	$N_2$	$CH_4$	$CO$	$CO_2$	G (m <sup>3</sup> /h)	C.V. (MJ/m <sup>3</sup> )	X (-)	$H_2$	$N_2$	$CH_4$	$CO$	$CO_2$	G (m <sup>3</sup> /h)	C.V. (MJ/m <sup>3</sup> )	X (-)	
780	8.67	0.38	0.63	8.93	55.3	2.62	6.66	26.48	7.51	3.29	0.23	36.71	18.24	10.32	19.30	15.43	1.92	11.88	0.08	0.50
800	8.27	0.38	0.63	9.09	56.32	2.85	6.72	25.03	7.04	3.46	0.22	36.74	17.46	10.46	20.54	14.80	1.76	12.13	0.08	0.52
850	7.90	0.38	0.63	11.87	51.12	2.5	8.53	25.98	7.40	3.69	0.26	40.37	15.16	7.40	21.75	15.33	1.90	10.82	0.08	0.57
900	7.56	0.38	0.63	15.83	44.26	2.85	11.88	25.17	8.18	4.74	0.32	45.06	9.35	6.64	25.50	13.44	2.68	11.44	0.12	0.57
870	9.38	0.37	0.51	17.54	37.88	4.18	13.12	27.28	8.14	5.88	0.29	37.71	18.65	7.26	21.58	14.80	1.71	10.65	0.06	0.73
870	5.29	0.65	0.9	10.65	49.98	2.31	8.07	28.99	6.25	3.46	0.34	31.80	30.03	5.34	18.82	14.02	1.14	8.56	0.06	0.70
870	12.10	0.28	0.39	19.65	37.65	4.36	11.37	26.95	8.73	5.93	0.23	46.24	6.93	10.13	23.49	13.21	1.84	13.22	0.06	0.67
860	7.90	0.30	0.63	10.19	62.23	1.94	6.7	18.94	6.84	3.33	0.18	43.42	9.12	8.45	24.86	14.15	2.58	11.83	0.12	0.38
860	7.90	0.53	0.63	8.31	44.62	2.00	9.73	35.34	6.24	3.37	0.28	38.96	12.95	5.97	21.75	20.37	2.49	9.88	0.11	0.46
860	7.90	0.45	0.63	11.08	43.87	2.37	8.86	33.83	7.55	3.63	0.32	39.38	12.42	7.30	23.53	17.37	1.87	10.98	0.09	0.57
870	7.56	0.45	0.31	15.84	39.08	2.84	10.31	31.93	8.23	4.66	0.37	41.55	9.42	7.58	24.72	16.72	1.58	11.53	0.08	0.66
880	7.56	0.45	0.45	11.77	42.93	2.84	9.09	33.37	7.18	4.03	0.32	38.09	13.37	7.57	23.92	17.06	2.27	11.00	0.11	0.54
880	7.56	0.45	0.63	10.94	45.54	2.53	9.03	31.96	6.74	3.79	0.29	40.02	13.65	7.27	23.50	15.57	2.38	11.03	0.11	0.50
880	7.56	0.45	0.81	12.34	42.94	2.54	9.42	32.77	7.31	3.88	0.32	41.16	10.53	7.24	25.53	15.54	2.29	11.24	0.11	0.53

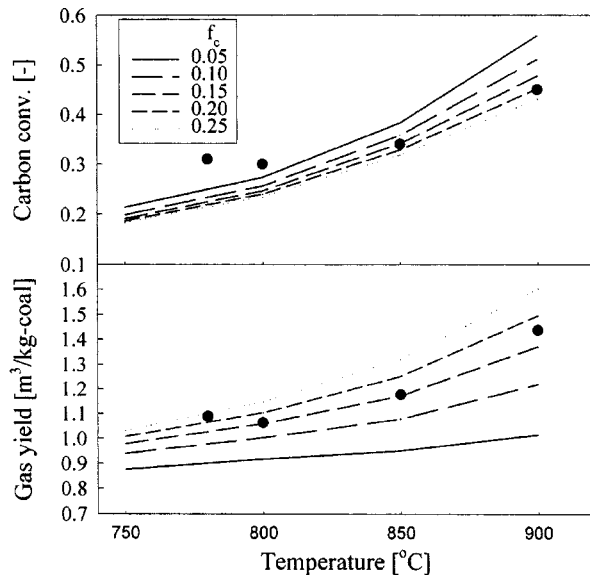


Fig. 3. Effect of reaction temperature on the carbon conversion and product gas yield at different carbon fraction in the bed.

염 물질의 생성이 반응온도를 제한한다[13, 14, 33]. 본 연구에서는 유동층 조업온도의 한계 및 재질상의 문제로 반응온도를 최대 900 °C로 제한하였다. 반응기의 온도가 높아질수록 외부로의 열 손실이 증가해 반응온도가 감소하므로 electric heater에 의한 외부가열로 반응기의 온도를 일정하게 유지하였다.

$H_2O/C=0.75$ ,  $O_2/C=0.25$ 일 때, 반응온도 변화에 따른 에놀러스 영역과 드래프트 영역의 생성가스 조성을 모델을 통한 예측치(프리보드에서의 기상 균일 반응의 고려 유무)와 함께 Fig. 4의 (A)와 (B)에 나타내었다. 그림에서 보듯이, 에놀러스 영역의 생성가스는 36.7-45.1%  $H_2$ , 19.3-25.5%  $CO$ , 15.4-13.4%  $CO_2$ , 10.3-6.6%  $CH_4$ 의 조성을 가지며, 드래프트 영역의 생성가스는 8.9-15.8%  $H_2$ , 6.6-11.9%  $CO$ , 25.0-26.5%  $CO_2$ , 2.5-2.9%  $CH_4$ 의 조성을 갖는다. 반응온도가 증가함에 따라  $H_2$ 와  $CO$ 의 조성은 증가하고  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ 의 조성은 감소하는 경향을 보이고 있으며[4, 8, 33, 34], 이는 온도의 증가에 따라 흡열반응인 석탄화수증기 반응의 증가 및 열분해 활성화로  $H_2$ 와  $CO$ 는 증가하고, 열분해에 의해 생성되는  $CH_4$ 의 수율은 온도가 증가함에 따라 증가하나 다른 가스의 수율 증대로 조성은 감소하기 때문이다. 드래프트 영역의 생성가스는 가스화구역 생성가스와 같은 경향성을 보이고 있으나 드래프트 영역으로 공급된 공기 중에 포함된  $N_2$ 와 연소반응에 의하여 생성된  $CO_2$ 가 차지하는 비율이 증가하여 열량가스의 함량이 상당히 감소함을 보이고 있다.

프리보드에서의 균일 반응을 고려하지 않았을 경우(점선), 모델을 통해 예측된  $H_2$ 와  $CO$ 의 조성은 실험결과보다 높은 값을 보이고  $N_2$ 와  $CO_2$ 는 실험결과보다 낮은 값을 보이나, 프리보드의 균일 반응 고려한 경우(실선)에는 예측된 결과와 실험결과가 잘 일치함을 확인할 수 있었다. 즉, 프리보드에서의 균일 반응은 생성가스의 조성에 상당한 영향을 미치며, 가스화를 위해서는 프리보드에서의 체류시간을 최소화하는 것이 유리할 것으로 예측되나, 입자 비산에는 악영향을 미치므로 프리보드 내에서의 체류시간 결정이 반응기 설계에 있어 중요한 변수로 생각된다.

반응온도 변화에 따른 생성가스발열량을 타연구자의 결과[9, 12, 35]와 함께 Fig. 5에 나타내었다. 에놀러스 영역에서의 생성가스 발열량은 11-12 MJ/m<sup>3</sup>로 기존의 gap height 형태의 드래프트관을 사용했을 경우[12]나 일반적인 유동층[9] 또는 spouted bed[35] 보다 더 높은 발열량을

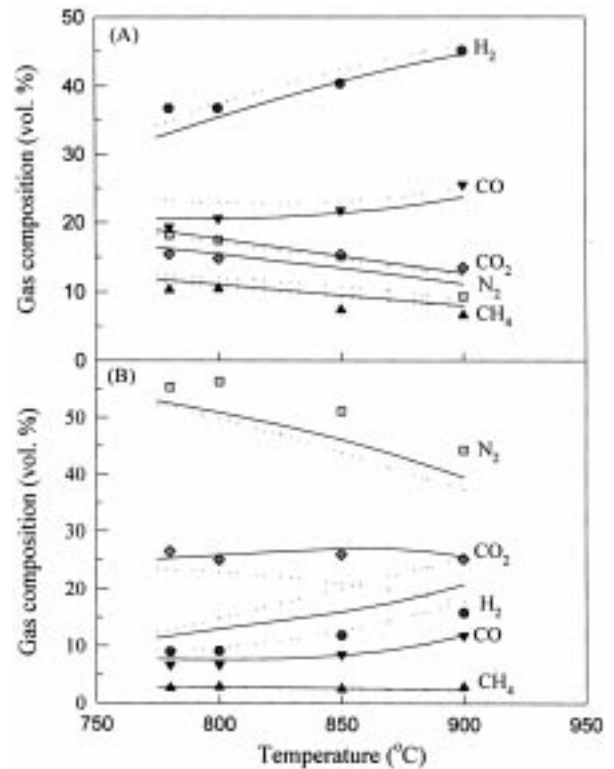


Fig. 4. Effect of reaction temperature on compositions of the product gas (A) in the annulus region and (B) in the draft tube region.

(solid lines: model prediction including the combustion reaction in the freeboard, dotted lines: model prediction excluding the combustion reaction in the freeboard)

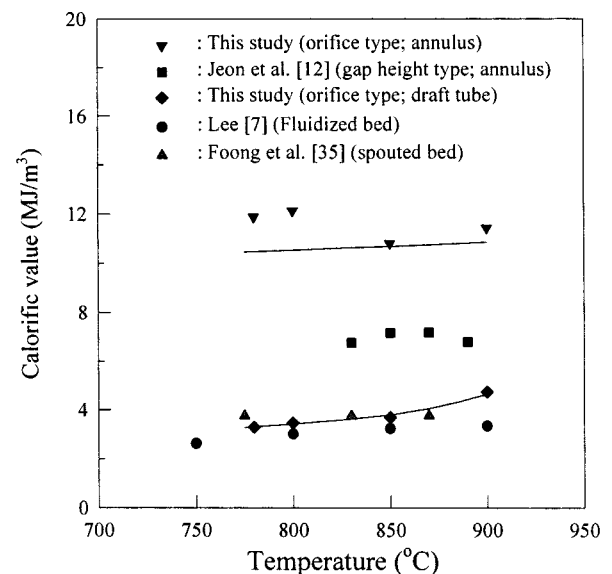


Fig. 5. Comparison of calorific value of the product gas with reaction temperature. The solid and dotted lines represent the model prediction and linear regression, respectively.

갖는 것으로 나타나 본 실험에 사용된 반응기가 중열량 가스를 얻는 공정으로는 매우 적합하며 타 공정보다 우수함을 확인할 수 있었다. 반응온도가 증가함에 따라 가스화구역의 생성가스 발열량은  $H_2$ 와  $CO$  조성의 증가로 증가할 것으로 예상되나  $H_2$ 와  $CO$  보다 발열량이 높은 탄화

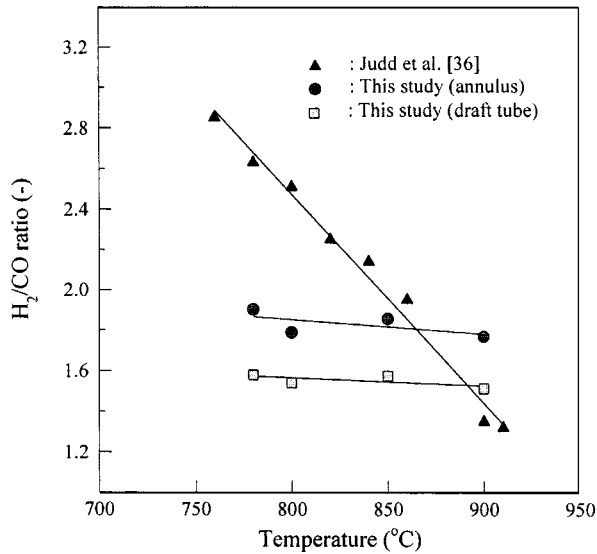


Fig. 6. Effect of reaction temperature on  $H_2/CO$  ratio.

수소( $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4$  cpds.)의 감소로 감소하였다 [13]. 그러나, 모델에서는 열분해에 의해 생성된  $CH_4$ 를 제외한 탄화수소의 수율을 고려하지 않았기 때문에 예측된 생성가스의 발열량은 실험치 보다 낮은 값을 보이고,  $H_2$ 와  $CO$ 의 농도증가로 인해 증가하는 경향을 보이고 있다. 따라서, 좀더 정확한 모델예측을 위해서는 미량이더라도 열분해에 의한 탄화수소의 수율이 필요하다고 할 수 있다. 반응 온도가 상승함에 따른 열분해 수율의 증가와 연소 및 수증기 가스화반응의 증가로 드래프트 영역의 생성가스 수율은 0.86에서 1.09  $m^3/kg$  coal로 증가하고 애널리스트 영역의 생성가스 수율은 0.22에서 0.35  $m^3/kg$  coal로 증가하여 전체생성가스의 수율도 1.08에서 1.44  $m^3/kg$  coal로 증가하였다. 또한, 반응온도가 증가함에 따라 탄소전환율은 0.31에서 0.45로 냉가스 효율은 0.21에서 0.35로 증가하였다[3, 34].

석탄가스화반응에서 얻어진 생성가스는  $H_2/CO$  비에 따라 다양한 합성가스의 원료로 사용된다. Fig. 6은 반응온도에 따른  $H_2/CO$  비의 변화를 타 연구자의 결과[36]와 비교하여 나타낸 것이다. 반응온도의 증가에 따라  $H_2/CO$  비가 감소되는 것은 수성가스전환반응의 평형이 낮은 온도에서는  $H_2$  쪽으로 높은 온도에서는  $CO$  쪽으로 이동되기 때문이며, Judd 등[36]의 결과와 비교하였을 때  $H_2/CO$  비의 감소정도가 작아 반응온도의 변화에도 거의 균일한  $H_2/CO$  비를 가진 생성가스를 얻을 수 있어 합성가스의 원료로 사용될 때 부하변화에 영향이 적음을 알 수 있다.

#### 4-2. 산소/석탄비의 영향

860 °C에서 반응기로 공급되는 수증기와 석탄의 양이 일정( $H_2O/coal = 0.63$ ,  $F_c = 7.9 kg/h$ )할 때, 산소/석탄비의 증가에 따른 애널리스트에서의 생성가스조성 및 발열량을 모델 예측결과와 함께 Fig. 7과 8에 나타내었다. 산소/석탄비가 0.3에서 0.53으로 증가함에 따라 드래프트에서 애널리스트로 bypass된 산소의 양이 증가해 애널리스트 영역의  $H_2$ (43.4-39.0%),  $CO$ (24.9-21.8%),  $CH_4$ (8.5-6.0%)의 농도 및 생성가스의 발열량(11.8-9.9 MJ/ $m^3$ )은 열량가스의 재연소로 감소하나,  $CO_2$ (14.2-20.4%)의 농도는 증가하는 경향을 보였다[1, 8, 10]. 그러나, 모델에서는  $CH_4$ 의 연소반응을 고려하지 않았기 때문에 애널리스트 영역에서의  $CH_4$  농도의 예측치는 실험값보다 높아  $H_2$ 와  $CO$ 의 농도 감소에도 불구하고 거의 일정한 발열량(10.7 MJ/ $m^3$ )을 나타내고 있다. 드래프트 영역에서의 생성가스의 조성은 애널리스트 영역과 같은 경향을 보이나 산소/석탄비 증가에 따른 드래프트 영역에서의 산소 분압 증가로 그 경향성은 더 크게 나타나며, 드래프트 영역에서의 생성가스의 발열량은  $H_2$ 와  $CO$ 의 감소 폭이 애널리스트 영역보

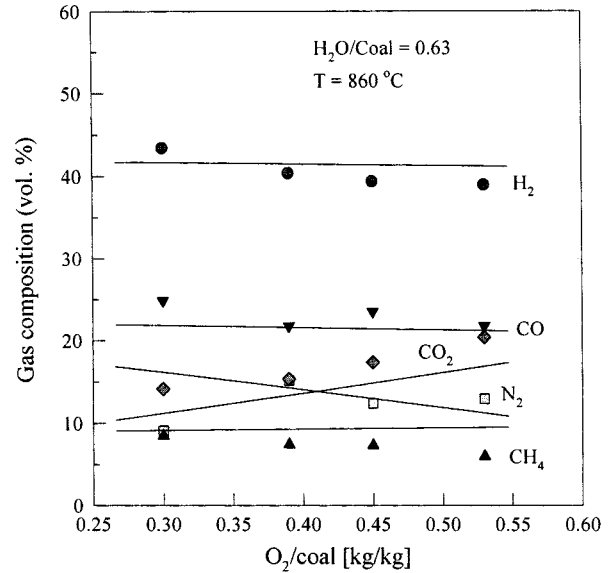


Fig. 7. Effect of  $O_2/coal(kg/kg)$  ratio on compositions of the product gas in the annulus region.

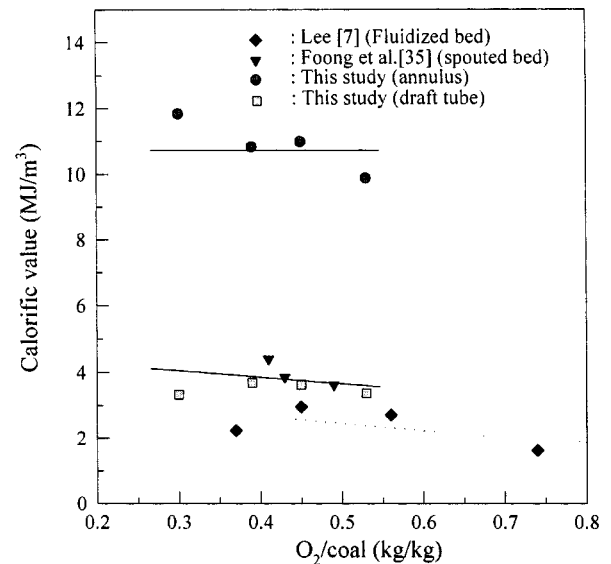


Fig. 8. Comparison of calorific value of the product gas with  $O_2/coal$  ratio. (solid line: model prediction, dotted line: linear regression)

다 크고  $CH_4$ 의 농도도 낮아 산소/석탄비가 증가할수록 감소하는 경향을 보이고 있다. 산소/석탄비가 증가할수록 탄소전환율[13, 14]은 연소 반응에 참여하는 탄소량의 증가로 인해 0.3에서 0.41로 증가하고 생성가스 수율과 발열량의 감소로 cold gas efficiency[13, 14]는 0.26에서 0.22로 감소하였다. 실험결과로부터 발열량 및 생성가스 수율을 산소/석탄비를 산소농도로 나눈 값( $m_{O_2}/m_{Y_{O_2}}$ )과 석탄공급량의 함수로 표현할 수 있었고 다음의 선형관계를 얻을 수 있었으며 이를 Fig. 9(A), (B)와 식 (32), (33)에 나타내었다.

$$C.V.=\{125.21-77.31m_{O_2}/(m_{Y_{O_2}})\}/m_c \quad (32)$$

$$G.Y.=m_c\{-0.076+0.239m_{O_2}/(m_{Y_{O_2}})\} \quad (33)$$

그림과 식에서 보이는 바와 같이 석탄공급량이 일정할 때 산소/석탄비의 증가에 대해서 발열량은 직선적으로 감소하며, 산소/석탄비가 일정할 때 석탄공급량에 따라서는 생성가스 수율이 직선적으로 증가함을

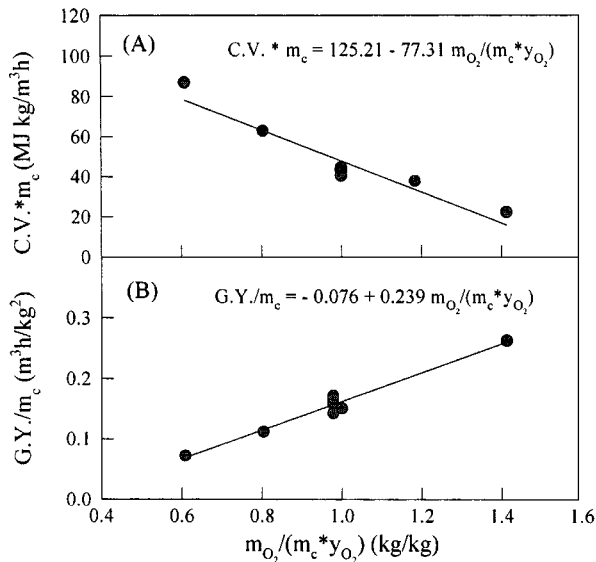
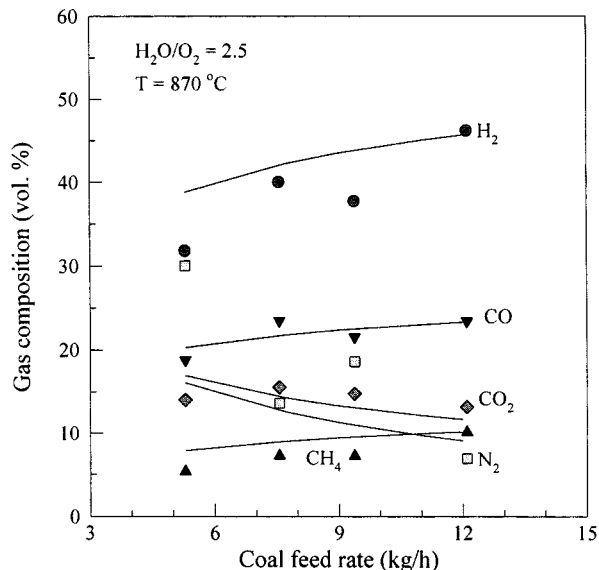
Fig. 9. Gas calorific value and yield function versus O<sub>2</sub>/coal ratio.

Fig. 10. Effect of coal feed rate on compositions of the product gas in the annulus region.

알 수 있다. 또한 식 (32)와 (33)으로부터 산소/석탄비에 따른 냉가스효율은 다음과 같은 상관식으로 나타낼 수 있으며, m<sub>O<sub>2</sub></sub>/m<sub>c</sub>y<sub>O<sub>2</sub></sub>의 값이 0.98일 경우에 최적의 냉가스 효율은 나타내는 것으로 나타났다.

$$\eta = \frac{(\text{calorific value})(\text{total production rate of the product gas})}{(\text{coal feeding rate})(\text{heating value})}$$

$$= -0.361 + 1.359(m_{O_2}/(m_c \times y_{O_2})) - 0.701(m_{O_2}/(m_c \times y_{O_2}))^2 \quad (34)$$

#### 4.3. 석탄공급량의 영향

Fig. 10은 반응온도 870 °C에서 반응기로 공급되는 산소와 수증기의 양이 일정(H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>=2.5)할 때 석탄공급량의 변화에 따른 애널리틱스 영역에서의 생성가스조성을 모델을 통한 예측 값과 함께 나타낸 것이다. 석탄공급량이 증가함에 따라 상온으로 주입되는 석탄으로 인한 현열 손실로 반응기의 온도는 약간씩 감소하므로 electric heater에 의한 가열로 반응기의 온도를 870 °C로 유지하였다. 그림에서 알 수 있듯이 석탄공

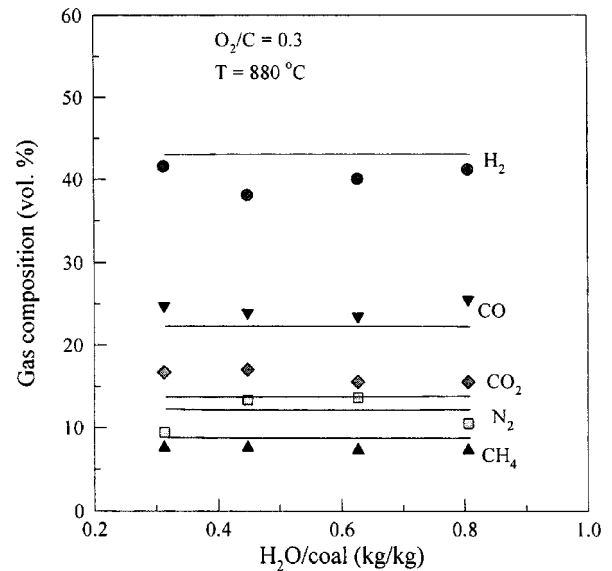


Fig. 11. Effect of steam/coal (kg/kg) ratio on gas compositions of the product gas in the annulus region.

급량이 5.3에서 12.1 kg/h로 증가함에 따라 열분해에 의해 생성되는 가스량이 증가하므로 생성되는 H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>는 각각 31.8%에서 46.2%로, 18.8%에서 23.5%로, 5.3%에서 10.1%로 증가하나 CO<sub>2</sub>는 약간 감소하는 경향을, N<sub>2</sub>는 생성 가스량의 증가로 감소하는 경향을 보이고 있으며[1, 2, 13, 33-35], 실험결과와 모델을 통해 예측된 결과가 잘 일치함을 확인하였다. 석탄공급량의 증가에 따른 열분해 수율의 증가로 열량 가스의 농도가 증가해 애널리틱스 영역 생성가스의 발열량은 8.56에서 13.22 MJ/m<sup>3</sup>으로 증가하나, 생성가스의 수율과 탄소 전환율은 석탄공급량증가에 따른 산소/석탄비의 감소로 감소하는 경향을 보이고 있다. 냉가스 효율은 0.225에서 0.267 정도로 거의 일정한 값을 보이고 있으며 이는 열량가스의 생성에 있어 가스화반응에 의한 것보다 열분해에 의한 정도가 더 크다는 것을 의미한다.

#### 4.4. 수증기/석탄비의 영향

반응온도 880 °C에서 석탄공급량이 7.56 kg/h이고 O<sub>2</sub>/C=0.3일 때 수증기/석탄비에 따른 가스화구역에서의 생성가스 조성을 모델 예측결과와 함께 Fig. 11에 나타내었다. 그림에서 보듯이 H<sub>2</sub>와 CO는 약간 증가하고 CO<sub>2</sub>는 약간 감소하는 경향을 보이고 있으나 그 변화정도가 크지 않아 수증기 공급량의 변화가 생성가스 조성에 미치는 영향은 거의 없음을 알 수 있으며 모델을 통한 예측결과도 실험결과와 마찬가지로 생성가스의 조성변화를 확인할 수 없었다.

이상의 결과로부터 내부 순환 유동층 반응기에서의 석탄가스화 반응은 중열량 이상의 가스를 선택적으로 생산할 수 있는 반응기임을 알 수 있었으며, 특히 오리피스 타입의 드래프트 관을 갖는 내부 순환 유동층 반응기가 그 성능이 뛰어난 것으로 나타났다. 또한 석탄의 주 연소구역인 드래프트 관내에서도 저열량가스의 생성이 가능한 것으로 나타났다. 모델링을 통한 예측결과는 실험결과는 상당히 일치하므로, 제시된 모델식은 내부 순환 유동층 반응기에서 석탄가스화반응의 예측 및 성능평가에 상당히 유용하다고 할 수 있다.

## 5. 결 론

(1) 내부 순환 유동층에서의 석탄가스화반응을 예측하기 위하여 수력학적 특성, 반응kinetics, 열분해 상관식을 기초로 한 모델식을 제시하였



고, 프리보드 영역에서의 균일 반응을 고려한 모델이 실험결과를 더 잘 예측함을 확인하였다.

(2) 반응온도가 증가함에 따라 애놀러스 영역 생성가스는 36.7-45.1%  $H_2$ , 19.3-25.5%  $CO$ , 15.4-13.4%  $CO_2$ , 10.3-6.6%  $CH_4$ 의 조성을 가지며 가스 수율, 탄소 전환율, 냉가스효율은 증가하나 고열량 가스인 탄화수소의 감소로 생성가스의 발열량은 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 gap height 형태의 draft tube를 갖는 내부 순환 유동층보다 더 높은 열량을 지닌 가스를 얻을 수 있었고 드래프트 영역에서도 애놀러스로부터의 수증기의 bypassing 및 석탄의 열분해로 인한 가스화로 저열량의 가스가 생성되었다.

(3) 산소/석탄비가 증가함에 따라 열량가스인  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ 의 재연소 반응으로 생성가스의 발열량, 생성가스 수율, cold gas efficiency 등은 감소하나, 연소 반응에 참여하는 탄소량의 증가로 탄소 전환율은 증가하였다. 또한  $m_{O_2}/m_{CO_2}$ 가 0.98일 때 최적의 냉가스 효율을 보이는 것으로 나타났다.

(4) 석탄공급량이 증가함에 따른 열분해 수율의 증가로 애놀러스 영역 생성 가스 중  $H_2$ (31.8-46.2),  $CO$ (18.8-23.5),  $CH_4$ (5.3-10.1)의 증가로 생성가스의 발열량(8.56-13.22 MJ/m<sup>3</sup>)은 증가하나 가스 수율과 탄소 전환율은 감소하였다.

(5) 수증기/석탄비에 따라서는 조성 상에 큰 영향은 없었으며 비교적 수증기에 대한 영향이 적음을 알 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 에너지관리공단 부설 에너지자원기술개발지원센터의 연구비지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 사용기호

A	: cross-sectional area [m <sup>2</sup> ]
$C_i$	: concentration of component [mol/m <sup>3</sup> ]
$d_b$	: bubble diameter [m]
$d_{or}$	: orifice diameter [m]
$d_p$	: particle diameter [m]
$E_i$	: activation energy for reaction i [kcal/mol]
$f_c$	: weight fraction of carbon in the bed [-]
$f_{char}$	: weight fraction of char in the coal [-]
$f_{AD}$	: gas bypassing from the annulus to the draft tube region [-]
$f_{DA}$	: gas bypassing from the draft tube region to the annulus [-]
$F_i$	: molar feed rate of component i [mol/h]
g	: gravitational constant [m/s <sup>2</sup> ]
H	: bed height at the fluidization condition [m]
$H_s$	: static bed height [m]
i	: $H_2$ , $CO$ , $CO_2$ , $O_2$ , $N_2$ , or $CH_4$ [-]
$k_i$	: reaction rate constant for reaction i [1/s · atm]
$k_{0i}$	: frequency factor for reaction i [1/s · atm]
$K_{be}$	: gas interchange coefficient [1/s]
$M_B$	: molecular weight of carbon [-]
$m_c$	: feed rate of coal into the ICFBG [kg/h]
$m_{O_2}$	: feed rate of oxygen into the ICFBG [kg/h]
$P_{H_2O}$	: partial pressure of steam [atm]
$P_{O_2}$	: partial pressure of oxygen [atm]
$r_i$	: rate of reaction i [1/s]
t	: time [h]
U	: gas velocity [m/s]

$U_b$	: bubble-rise velocity [m/s]
$U_{mf}$	: minimum fluidizing velocity [m/s]
$u_s$	: solid falling velocity [m/s]
V	: volumetric flow rate of gas [m <sup>3</sup> /s]
W	: mass flow rate of circulating solid [kg/h]
$W_B$	: bed inventory [kg]
$W_s$	: solid circulation rate [kg/m <sup>2</sup> · s]
X	: carbon conversion [-]
$\bar{X}_a$	: average carbon conversion in the annulus region [-]
$X_t$	: average carbon conversion in the bed [-]
$y_{O_2}$	: oxygen partial pressure supplied into the draft tube region [-]
z	: axial height [m]

## 그리스 문자

$\alpha$	: system constant [-]
$\beta$	: product-distribution coefficient [-]
$\delta$	: bubble-volume fraction [-]
$\epsilon_m$	: void fraction in a fixed bed [-]
$\epsilon_{mf}$	: void fraction in a bed at minimum fluidizing condition [-]
$\rho_g$	: gas density [kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_s$	: solid density [kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_{bulk}$	: bulk density of annulus region [kg/m <sup>3</sup> ]
$\mu_g$	: gas viscosity [kg · m/s]
$\tau$	: residence time of coal in the ICFBG [h]

## 상첨자

0	: inlet condition
1	: boundary condition at the bottom of reactor
H	: boundary condition at the top of the reactor

## 하첨자

a	: annulus region
b	: bubble region
d	: draft tube region
e	: emulsion region

## 참고문헌

- Gutierrez, L. A. and Watkinson, A. P.: *Fuel*, **61**, 133(1982).
- Watkinson, A. P., Cheng, G. and Prakash, C. B.: *Can. J. Chem. Eng.*, **61**, 468(1983).
- Saffer, M., Ocampo, A. and Laguerie, C.: *Int. Chem. Eng.*, **28**, 46 (1988).
- Chatterjee, P. K., Datta, A. B. and Kundu, K. M.: *Can. J. Chem. Eng.*, **73**, 204(1995).
- Lee, J. M., Kim, Y. J., Lee, W. J. and Kim, S. D.: *Energy-The International Journal*, **23**, 475(1998).
- Neogi, D., Chang, C. C., Walawender, W. P. and Fan, L. T.: *AIChE J.*, **32**, 17(1986).
- Lee, W. J.: Ph. D. Dissertation, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejeon, Korea(1995).
- Bak, Y. C., Yang, H. S. and Son, J. E.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**, 80 (1992).
- Lee, J. M., Kim, Y. J., Lee, Y. J. and Kim, S. D.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 121(1997).

10. Yoon, W. R., Lee, H. W., Kim, J. W. and Lee, W. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **24**, 269(1986).
11. Judd, M. R.: 2nd International Coal & Gas Conversion Conference, Pretoria, 23(1987).
12. Jeon, S. K., Lee, W. J. and Kim, S. D.: in Proceedings of the 8th Engineering Foundation Conference on Fluidization, ed. J. F. Large and C. Laguerie, Tours, France, 445(1995).
13. Kim, Y. J., Lee, J. M. and Kim, S. D.: *Fuel*, **76**, 1067(1997).
14. Lee, J. M., Kim, Y. J. and Kim, S. D.: *Applied Thermal Eng.*, **18**, 1013(1998).
15. Berggren, J. C., Bjerle, I., Eklund, H., Karlsson, H. and Svensson, O.: *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 446(1980).
16. Riley, R. K. and Judd, M. R.: *Chem. Eng. Commun.*, **62**, 151(1987).
17. Kim, Y. T., Song, B. H. and Kim, S. D.: *Chem. Eng. J.*, **66**, 105(1997).
18. Yoon, H., Wei, J. and Denn, M. M.: *AIChE J.*, **24**, 885(1978).
19. Weimer, A. W. and Clough, D. E.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 549(1981).
20. Ma, R. P., Felder, R. M. and Ferrell, J. K.: *Fuel Process Tech.*, **19**, 265(1988).
21. Gururajan, V. S., Agarwal, P. K. and Agnew, J. B.: *Chem. Eng. Res. and Des.*, **70**, 211(1992).
22. Adanez, J. and Labiano, F. G.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2079(1990).
23. Matsui, I., Kunii, D. and Furusawa, T.: *J. Chem. Eng. Japan*, **18**, 105(1985).
24. Arthur, J. R.: *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 164(1951).
25. Bhagat, P. M.: *Combustion and Flame*, **37**, 275(1980).
26. Haslam, R. T.: *Ind. Eng. Chem.*, **15**, 679(1923).
27. Tesner P. A.: *Eighth Symp. Combustion*, 807(1960).
28. Ahn, H. S.: M.S. Thesis, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejon, Korea(1995).
29. Lee, J. M.: Ph. D. Dissertation, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejon, Korea(1998).
30. Wen, C. Y. and Yu, Y. H.: *AIChE J.*, **12**, 610(1966).
31. Hovmand, S. and Davidson, J. F.: "Fluidization," ed. J. F. Davidson and D. Harrison, Academic Press, New York, 193(1971).
32. Kobayashi, H. and Arai, H.: *Kagaku Kagaku*, **31**, 239(1967).
33. Foong, S. K., Lim, C. J. and Watkinson, A. P.: *Can. J. Chem. Eng.*, **58**, 84(1980).
34. Kikuchi, K., Suzuki, A., Mochizuki, T., Endo, S., Imai, E. and Tanji, Y.: *Fuel*, **64**, 368(1985).
35. Foong, S. K., Cheng, G. and Watkinson, A. P.: *Can. J. Chem. Eng.*, **59**, 625(1981).
36. Judd, M. R. and Rudolph, V.: in Proceedings of the 5th International Conference on Fluidization, ed. K. Ostergaard and A. Sorensen, Elsinore, Denmark, 505(1986).