

석탄 가스화기 열 및 물질정산에 관한 연구

김 봉근¹⁾, 유 정석²⁾, 김 유석³⁾

A Study on Heat and Mass Balance in a Coal Gasifier

Bongkeun Kim, Jeongseok Yoo, Youseok Kim

Key words : IGCC(석탄가스화복합발전), Heat and Mass Balance, Gasifier(가스화기), Syngas(합성가스), Cold gas efficiency(냉가스 효율), UC(미연소분 탄소), Carbon Conversion(탄소 변환율)

Abstract : In the current most tool using heat and mass balance in a coal gasifier is dependent on commercial code such as STANJAN, CHEMKIN. However, in order to keep the self-reliance technology, it is necessary to develop the original design tool available for comprehension and analysis on the spot. So in this study, its own heat and mass balance program is developed on the assumption that the process in a coal gasifier is adiabatic and quasi-equilibrium. The mass balance is calculated by using the chemical equilibrium principle. Also the heat and mass balance according to main operating factors such as temperature, pressure and O₂/Coal ratio, was carried in this tool. This heat and mass balance was verified on the basis of the results simulated in STANJAN, commercial codes using similar logic.

Nomenclature

K : chemical equilibrium constant
G : Gibbs energy
 ϵ : reactivity
y(x) : mol fraction of x
n(x) : mole of x
CCE : Carbon conversion rate
CGE : Cold gas efficiency
HMB : Heat and Mass Balance
AQE : Adiabatic Quasi-Equilibrium

1. Introduction

석탄가스화 기술은 1930년대 이후 유럽에서 석탄 간접액화를 위한 기술로 개발이 활발히 진행되었으나, 낮은 원유 가격으로 인해 기술이 사장되어 있었다. 그러나 70년대 초반의 제1차 오일쇼크 이후 미국과 유럽의 회사들이 전기 생산을 위한 석탄가스화 기술개발을 다시 시작하였고, 일본은 1983년 이후 전기생산에 적합한 분류층 석탄가스화 기술개발에 동참하였다.

현재 가스화 복합발전기술(IGCC)은 발전효율이 높고 환경 공해 저감에 유리한 차세대 발전기술로 평가되고 있지만, 상용화 가스화 복합발전 기술은 아직 성숙단계로 볼 수 없기 때문에 실증운전 및 소형가스화기 실험을 통해 각 공정의 요소

기술개발과 문제점 보완에 대한 연구가 계속 진행되고 있다. 특히 석탄 가스화 공정은 IGCC 플랜트의 핵심 공정으로 다양한 연구 및 개발이 진행되고 있으며, 일반적으로 가스화 공정 해석은 화학반응에 있어 평형상수를 이용하는 Stanjan과 속도상수를 이용하는 Chemkin 코드를 기반으로 한 기존의 상용 소프트웨어들을 이용하여 수행된다. 그러나 국내 가스화 공정 기술의 자립을 위해서는 다양한 상황 및 조건에 따른 즉각적인 이해와 해석이 가능한 독자적인 설계 Tool 개발이 요구된다.

이에 본 연구에서는 가스화 공정 해석이 가능한 가스화기 기본설계 Tool 제작을 위한 기본적인 열 및 물질정산 프로그램을 개발하였으며, 화학반응 평형원리를 이용하여 계산 논리(Logic)를 구성하였다. 완성된 프로그램을 이용하여 가스화기 내 온도 및 핵심 운전인자에 따른 주요 계산 결과를 나타내었으며, 화학반응 평형원리를 이용한 기존 검증된 상용프로그램인 Stanjan을 이용하여 해석 결과를 비교 검토하였다.

2. Heat & Mass Balance

본 연구의 열 및 물질정산 해석에 이용된 석탄은 Pittsburg #8로써 Coal Analysis Data는 Table 1과 같으며, 산소플랜트를 통해 공급되는 산화재의 성상은 Table 2와 같다. 기본적으로 차후의 모든

계산은 아래 Table 1에 나타난 본래의 석탄(as received coal) 성상을 기준으로 하였다. 또한 가스화기 내로 투입되는 모든 반응물들은 상온(300K)으로 가정하였다.

Table 1 Coal Analysis - Pittsburg #8

Constituents	Mole WT (kg/kmol)	UA (%WT)	Mass Fraction with UC	Moles (kmol/kg)	Mole Fraction
C	12.0100	64.6400	0.6446	0.0537	0.6588
H ₂	2.0160	3.6100	0.0361	0.0179	0.2196
S	32.0600	0.9700	0.0097	0.0003	0.0037
O ₂	32.0000	10.2800	0.1021	0.0032	0.0393
N ₂	28.0200	0.8000	0.0080	0.0003	0.0037
H ₂ O	18.0160	11.0000	0.1100	0.0061	0.0749
Ash		8.7000	0.0870		
TOTAL		100.0000	0.9975	0.0815	1.0000

Table 2 Gravimetric Analysis for Oxygen Flow

Constituents	Mole WT (kg/kmol)	UA (%Vol)	Mass Fraction	Moles (kmol/kg)	Mole Fraction
N ₂	28.0200	1.4300	0.0124	0.0004	0.0129
O ₂	32.0000	95.9000	0.9544	0.0298	0.9613
Ar	39.9500	2.6700	0.0332	0.0008	0.0258
TOTAL		100.0000	1.0000	0.0310	1.0000

2.1 Mass Balance

2.1.1 Modeling process

본 연구의 물질정산은 화학 평형을 기본으로 평형상수를 구하여 생성물의 몰 분율을 구하는 방식으로 진행되었으며 기본적인 데이터의 입출력 흐름은 Fig. 1과 같다.

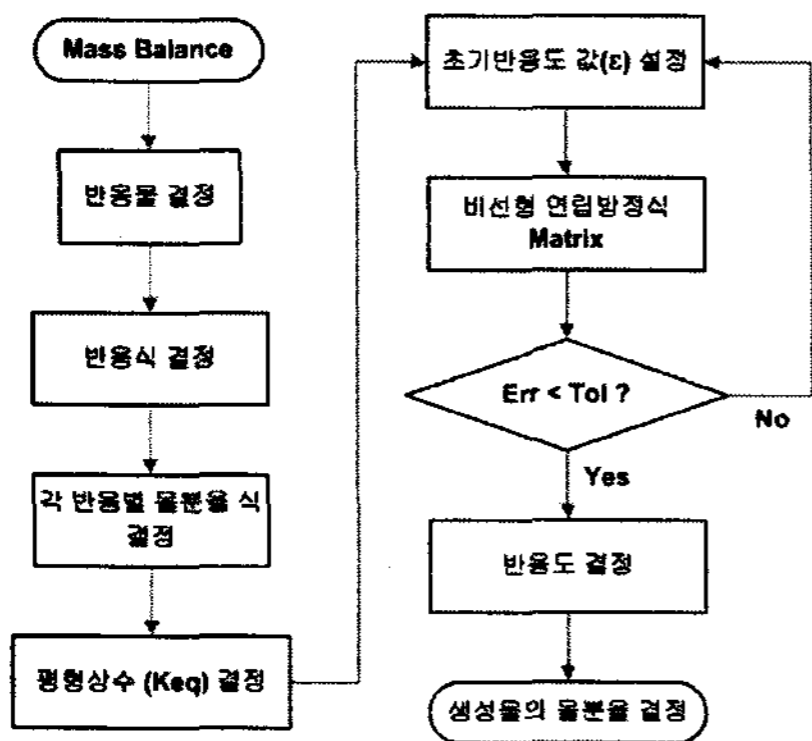
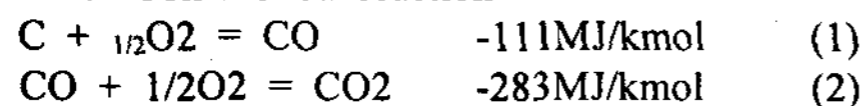


Fig. 1 Flow diagram of the mass balance

기본적인 Solid Carbon 가스화 과정은 아래의 화학적 반응들에 의해 일어난다.¹⁾ 최초, 가스화기 내로 투입된 산소는 석탄 중 Carbon과 연소반응을

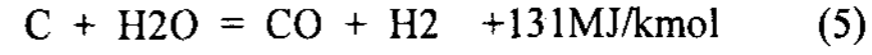
◆ Combustion reaction



◆ Boudouard reaction



◆ Water gas reaction

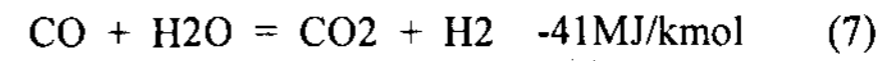


◆ Methanation reaction

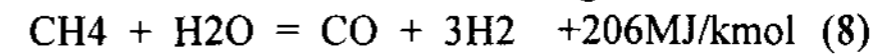


통해 모두 이산화탄소로 전환되며 이후 식(4), (5) 및 (6)과 같은 불균일(heterogeneous, gas and solid) 반응과 아래 2개의 균일(homogeneous, gas) 반응을 통해 본격적인 가스화가 진행된다.

◆ CO shift reaction



◆ Steam methane reforming reaction



각각의 평형상수에 대한 반응도 식은 앞서 정의한 8개의 반응식을 토대로 다음과 같이 기술된다.

$$K_4 = \frac{y(\text{CO})^2}{y(\text{CO}_2)} \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (9)$$

$$K_5 = \frac{y(\text{CO})y(\text{H}_2)}{y(\text{H}_2\text{O})} \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (10)$$

$$K_6 = \frac{y(\text{CH}_4)}{y(\text{H}_2)^2} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{-1} \quad (11)$$

$$K_7 = \frac{y(\text{CO}_2)y(\text{H}_2)}{y(\text{CO})y(\text{H}_2\text{O})} \quad (12)$$

$$K_8 = \frac{y(\text{CO})y(\text{H}_2)^3}{y(\text{CH}_4)y(\text{H}_2\text{O})} \left(\frac{p}{p_0} \right)^2 \quad (13)$$

여기서, 각각의 생성물에 대한 몰 분율 식은 다음과 같다.

$$\epsilon_m = n_0 + \epsilon_4 + \epsilon_5 - \epsilon_6 + 2\epsilon_8 \quad (14)$$

$$y(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2) + \epsilon_5 - 2\epsilon_6 + \epsilon_7 + 3\epsilon_8}{\epsilon_m} \quad (15)$$

$$y(\text{CO}) = \frac{n(\text{CO}) + 2\epsilon_4 + \epsilon_5 - \epsilon_7 + \epsilon_8}{\epsilon_m} \quad (16)$$

$$y(\text{CO}_2) = \frac{n(\text{CO}_2) - \epsilon_4 + \epsilon_7}{\epsilon_m} \quad (17)$$

$$y(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O}) - \epsilon_5 - \epsilon_7 - \epsilon_8}{\epsilon_m} \quad (18)$$

$$y(\text{CH}_4) = \frac{n(\text{CH}_4) + \epsilon_6 - \epsilon_8}{\epsilon_m} \quad (19)$$

$$y(\text{N}_2) = \frac{n(\text{N}_2)}{\epsilon_m} \quad (20)$$

평형상수 K_i 는 일반적으로 다음과 같이 계산될 수 있으며, 필요한 온도에 따른 기본적인 열역학적 물성치는 두산 책받침 상관식²⁾을 이용하여 계산되었다.

$$K_i = \text{Exp}\left(\frac{-\Delta G_i^\circ}{RT}\right) \quad (21)$$

그러므로 각각의 생성물에 대한 몰 분율을 구하기 위해서는 앞서 기술한 5개의 방정식을 기초로 한 비선형 4차 연립 다항식(Non-Linear Simultaneously Equation)을 풀어야 한다. 이는 곧 완전해의 부재를 의미하며 행렬(Matrix)을 이용한 별도의 수치 해석을 요구한다. 이에 본 열 및 물질 정산 프로그램에서는 NLSE Matrix 서브 루틴을 수행토록 설계하였으며, 기본적으로 Newton-Raphson 법을 채택하였다. Newton-Raphson 법의 특징상 반응도(ϵ)들의 초기값을 올바르게 선택해야 하는 문제점이 있기 때문에 본 프로그램에서는 별도로 초기값 문제를 해결하기 위해 생성물의 몰분율 식을 이용하여 반응좌표들의 초기값을 먼저 계산하였다.

2.1.2 Simulation results

Fig. 2는 본 물질 정산 프로그램(HMB)의 신뢰도 검증을 위하여 기존의 검증된 상용 프로그램인 Stanjan을 이용하여 계산결과를 비교한 것으로, $O_2/Coal$ ratio 및 가스화기 내 압력은 각각 0.8과 42bar였다. 그림에서 보는 바와 같이 석탄 가스화에 대한 본 프로그램 계산 결과가 Stanjan 계산결과와 계산 오차 범위내로 일치함을 볼 수 있다.

Fig. 3은 본 물질정산 프로그램을 이용하여 가스화기 내 온도 및 압력이 각각 1500K, 42bar 일 때, $O_2/Coal$ ratio에 따른 주요 합성가스인 수소와

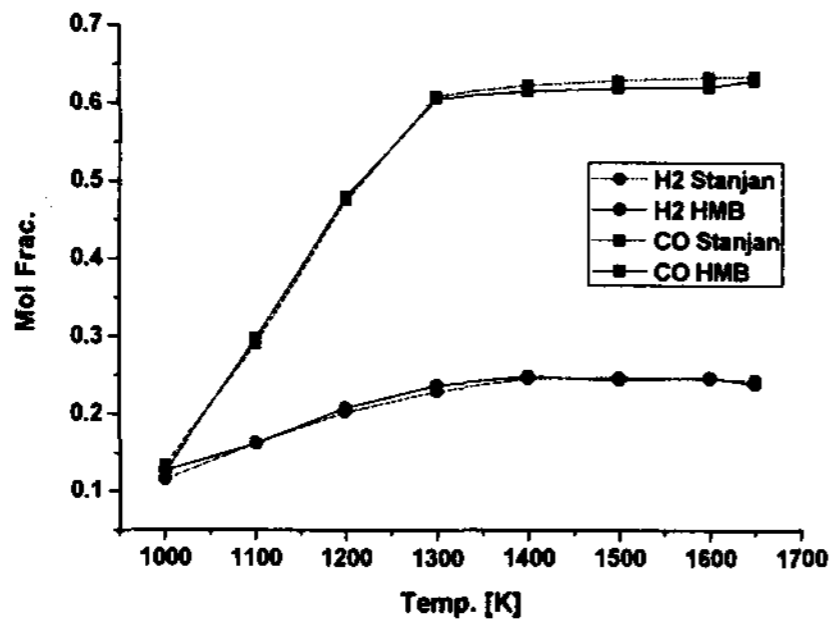


Fig. 2 Comparison with Stanjan calculation

일산화탄소의 몰분율을 계산한 결과이다. 계산 결과 $O_2/Coal$ ratio ≈ 0.7 에서 합성가스 발열량이 최대가 됨을 알 수 있다. 이는 Fig. 4의 탄소 전환율(CCE) 과 냉가스 효율(CGЕ) 결과를 통해서도 확인할 수 있다.

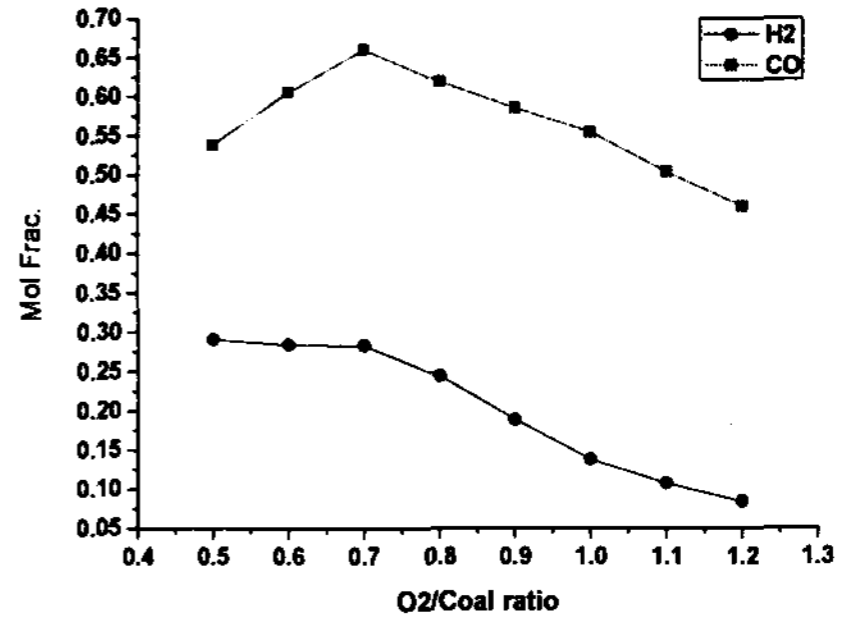


Fig. 3 H2, CO mol fraction according to $O_2/Coal$ ratio

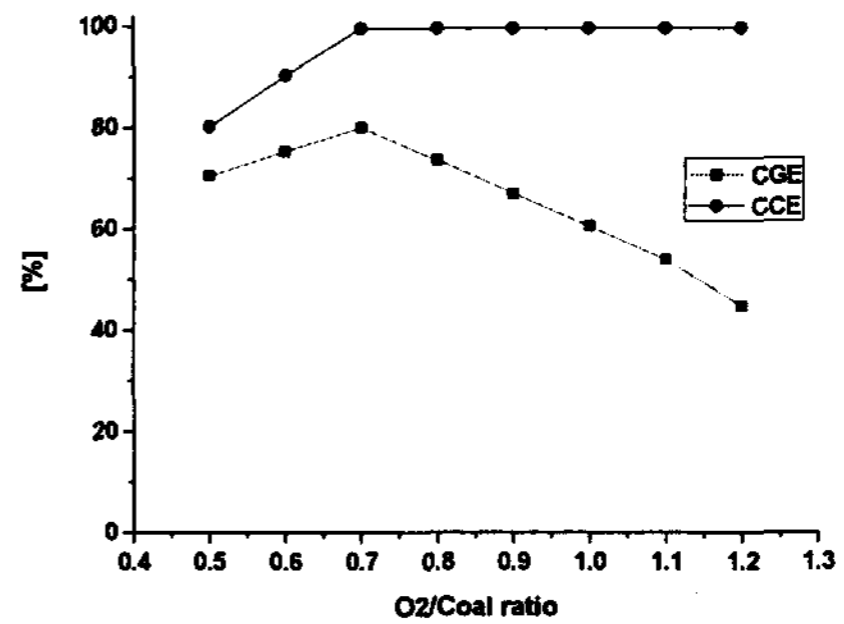


Fig. 4 Carbon conversion and cold gas efficiency according to $O_2/Coal$ ratio

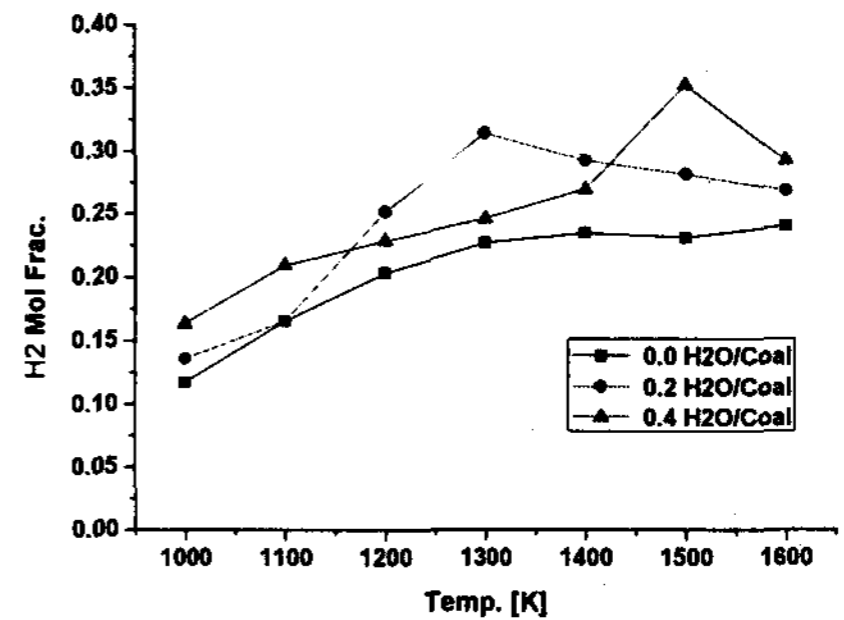


Fig. 5 H₂ mol fraction according to $H_2O/Coal$ ratio

가스화기 내 온도 변화에 따른 H₂의 몰 분율 변화를 $H_2O/Coal$ ratio의 관점에서 해석해 보았다. Fig. 2의 계산조건과 마찬가지로 $O_2/Coal$ ratio 및 가스화기 내 압력은 각각 0.8과 42bar였다. Fig. 5에서 보듯이 $H_2O/Coal$ ratio의 증가에 따라 H₂의 최대 발생량이 증가하며, 최대 발생 가스화기 온

도 또한 고온구간으로 편향됨을 볼 수 있다.

가스화기 내 압력은 42bar로 고정하고 가스화기 온도 및 O₂/Coal ratio를 변화시키며 물질정산을 실시한 결과, 가스화 공정의 냉가스 효율(CGE)을 Fig. 6에 contour diagram으로 나타내었다. 계산 결과 O₂/Coal ratio에 따른 냉가스 효율은 가스화기 내 온도가 증가 할수록 증가하나, 최대 냉가스 효율 영역(contour)의 O₂/Coal ratio 구간은 0.7근방으로 축소됨을 볼 수 있다.

CH₄의 온도 추종성을 알아보기 위해 가스화기 내 온도 변화에 따른 CH₄의 몰분율을 계산하였다. Fig. 7은 O₂/Coal ratio 및 가스화기 내 압력을 각각 0.8과 42bar로 고정시키고 계산한 결과로, 5차 다항식 곡선 맞춤 결과 CH₄의 온도 추종성 신뢰도가 98%이상으로 아주 높음을 알 수 있었다.

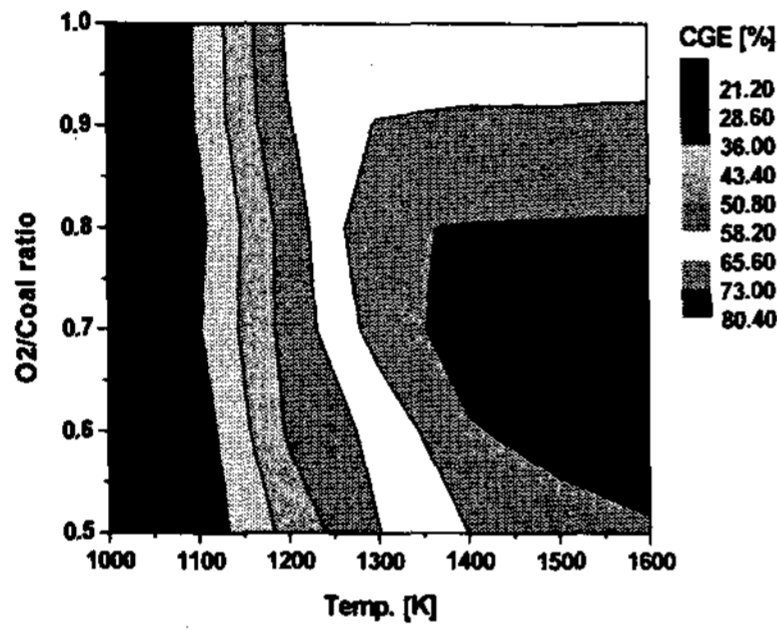


Fig. 6 Cold gas efficiency contour diagram

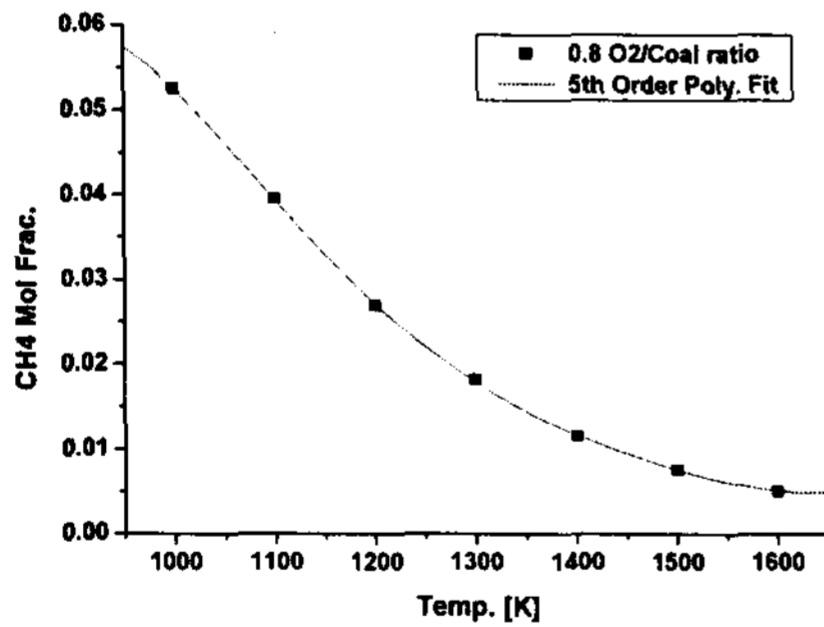


Fig. 7 Temperature following of CH₄

2.2 Heat Balance

2.2.1 Modeling process

앞서 작성된 물질정산을 바탕으로 가스화기 내 단열, 준평형 가정하의 열정산을 실시하였다. 열정산 프로그램의 순서도는 아래 Fig. 8과 같으며, 기본적으로 Mass Balance Logic에 온도를 변화시키며 총 입열($\sum Q_{in}$)과 출열($\sum Q_{out}$)의 차가 오차범위 내로 수렴하는 가스화로 내의 온도를 추정하였다.

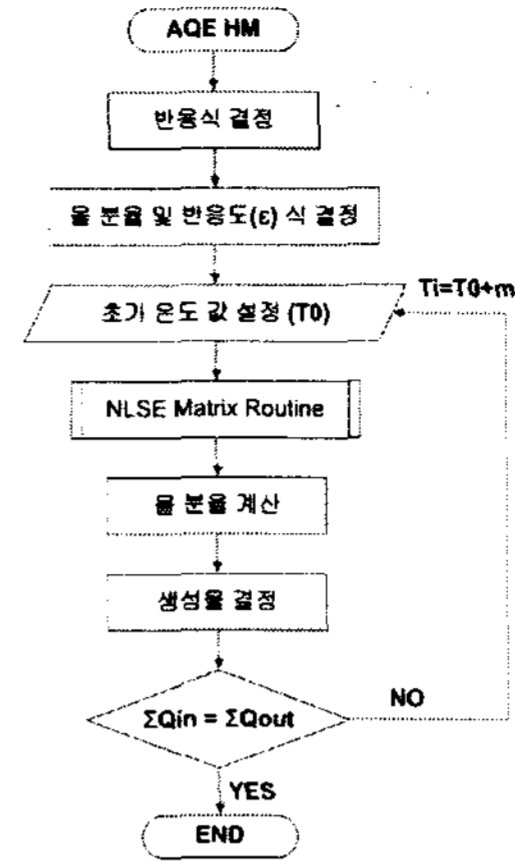


Fig. 8 Heat balance flow chart

$\sum Q_{in}$ 은 본래 각종 입력흐름의 Heat Credit을 포함하지만, 본 프로그램에서는 주 입력원인 석탄의 고위발열량만을 고려하였으며 아래 Dulong의 고위발열량 계산식을 사용하였다.

$$HHV = 8100C + 34200\left(H - \frac{O}{8}\right) + 2500S \quad (kcal/kg)$$

$\sum Q_{out}$ 은 본 프로그램의 단열 가정 하에서 미연소분 열손실 및 각종 합성가스 생성열의 합으로 다음과 같이 계산된다.

$$\sum Q_{out} = \sum Q_{UC} + \sum_P n_i (\bar{h}_f^\circ + \Delta \bar{h})_i - \sum_R n_i (\bar{h}_f^\circ + \Delta \bar{h})_i$$

2.2.2 Simulation results

Fig. 9는 가스화기 내 압력 42bar에서 열정산 결과 O₂/Coal ratio에 따른 가스화기 내 온도 및 냉가스 효율 변화를 나타낸다. 그래프에서 보듯이 Fig. 3과 Fig. 4에 나타난 물질정산 결과와는 달리 냉가스 효율을 기준으로 한 최적의 O₂/Coal ratio가 0.7에서 0.8로 바뀐 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는, 물질정산이 이미 가스화기 내 온도를 Input 값으로 결정한 상태에서 계산을 수행하는 반면, 열정산의 경우 준평형 과정상 초기온도를 일정 값으로 가정하여 물질정산을 수행한 후, 이때의 결과 값인 생성가스 조성을 바탕으로 열평형을 거쳐 가스화기 내 온도를 재 수정하기 때문이다. 이로써, 실질적인 가스화기 내 온도가 결정될 뿐만 아니라 그에 따른 생성가스의 몰 분율이 결정된다.

마지막으로 가스화기 내 압력이 42bar일 때 O₂/Coal ratio에 따른 열 및 물질정산 결과, 생성되는 모든 합성가스들의 몰 분율을 Fig. 10에 phase diagram으로 나타내었다.

3. Conclusions

본 연구에서는 가스화 공정 해석이 가능한 독자적인 가스화기 기본설계 Tool 제작을 위한 기본적인 열 및 물질정산 프로그램을 개발하였으며, 완성된 프로그램을 이용하여 가스화기 내 온도 및 핵심 운전인자에 따른 주요 계산 결과를 나타내었으며, 화학반응 평형원리를 이용한 기존 검증된 상용프로그램인 Stanjan을 이용하여 해석 결과를 비교 검토하였다.

검증된 본 프로그램을 바탕으로 물질정산을 수행한 결과 가스화 최적의 O₂/Coal ratio는 0.7이었으며, CH₄의 온도 추종성 신뢰도가 아주 높게 나타났다.

열정산 결과 물질정산 결과와는 다르게 가스화 최적의 O₂/Coal ratio가 0.8로 나타났으며, 본 열정산 프로그램의 전반적인 해석 결과가 기존의 가스화기 해석 결과와 유사한 경향을 보였다.

Stanjan과의 검증 결과 물질정산 프로그램의 신뢰성을 확증할 수 있었다

4. Acknowledgement

본 연구는 산업자원부 신재생에너지기술개발사업의 일환(2006-N-CO12-P-01-0-000)으로 수행되었습니다.

References

- [1] Chris Higman, Maarten van der Burgt "Gasification," Elsevier, p. 10, 2003.
- [2] 윤종준 "화력발전시스템 설계용 물질의 물 기준 비열, 엔탈피 및 엔트로피," 두산중공업.

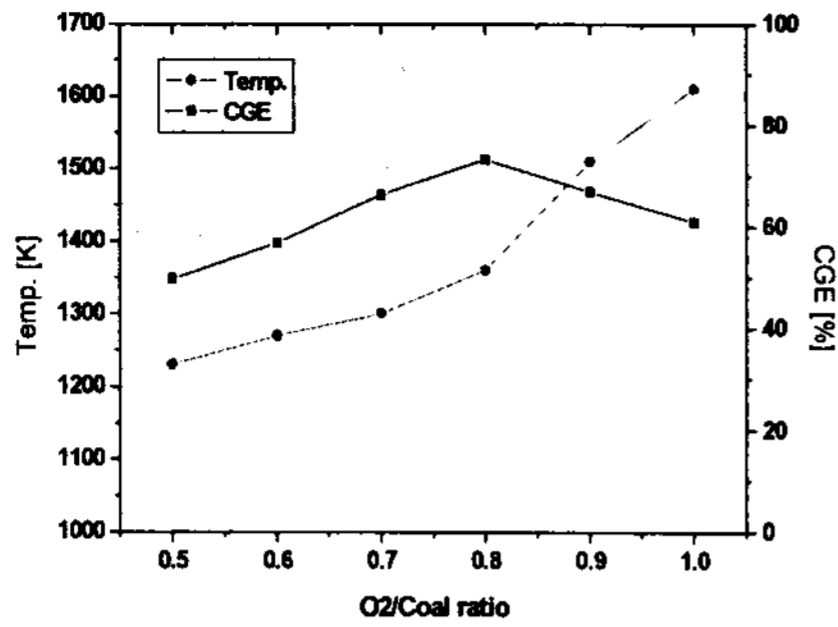


Fig. 9 Cold gas efficiency and temperature changes according to O₂/Coal ratio

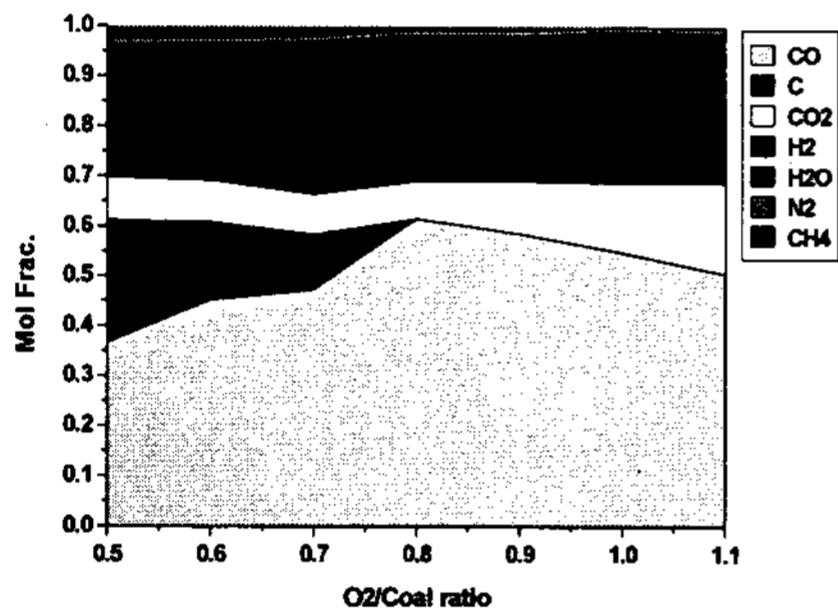


Fig. 10 Gasification phase diagram