한국수소 및 신에너지학회 논문집(2010. 10), 제21권 제5호
Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society(2010. 10), Vol. 21, No. 5, pp. 425~434

석탄가스화 공정 모델링에 관한 연구

이중원*†, 김미영*, 지준화*, 김시문*, 박세익*
*한국전력공사 전력연구원 수화력발전연구소

A Study of Coal Gasification Process Modeling

JOONGWON LEE*†, MiYEONG KiM*, JUNHWA CHI*, SIMOON KIM*, SEIK PARK*
**Power Generation Lab., KEPCO Research Institute, 65 Munji-Ro, Yuseong-Gu, Daejeon, 305-760, Korea*

ABSTRACT

Integrated gasification combined cycle (IGCC) is an efficient and environment-friendly power generation system which is capable of burning low-ranked coals and other renewable resources such as biofuels, petcokes and residues. In this study some process modeling on a conceptual entrained flow gasifier was conducted using the ASPEN Plus process simulator. This model is composed of three major steps; initial coal pyrolysis, combustion of volatile components, and gasification of char particles. One of the purposes of this study is to develop an effective and versatile simulation model applicable to numerous configurations of coal gasification systems. Our model does not depend on the hypothesis of chemical equilibrium as it can trace the exact reaction kinetics and incorporate the residence time calculation of solid particles in the reactors. Comparisons with previously reported models and experimental results also showed that the predictions by our model were pretty reasonable in estimating the products and the conditions of gasification processes. Verification of the accuracy of our model was mainly based upon how closely it predicts the syngas composition in the gasifier outlet. Lastly the effects of change oxygen are studied by sensitivity analysis using the developed model.

KEY WORDS : Coal gasification(석탄가스화), Integrated gasification combined cycle(가스화 복합 발전), Gasification model(가스화 모델), Gasifier(가스화기)

Nomenclature

r_c : radius of the unreacted core
r_p : radius of the char
ϵ : porosity
D_{ei} : effective diffusivity of the ith component
k^i_{diff} : gas film diffusion constant of the ith gas component
k^i_S : surface reaction constant of the ith gas component

†Corresponding author : jw.lee@kepri.re.kr
[접수일 : 2010.8.18 수정일 : 2010.9.29 게재확정일 : 2010.10.20]

$C_i^{ss}(r)$: pseudo-steady-state value
α, β : variable of integration
R_i : mole of the ith gas component
V_R : reactor volume
V : volumetric flow rate of gases
V_2 : total yield of volatiles at the pressure of the real gasifier
V_1 : total yield of volatiles at 1 atm
P_t : pressure in real gasifier, atm
a : constant, In our model, a = 0.066
Φ : coefficient depend on the diameter of the coal particle

1. 서 론

가스화 복합발전(IGCC: integrated gasification combined cycle)이란 석탄, 바이오매스 등의 에너지 원료를 고온고압 조건에서 반응 당량 이하의 산소(O_2)나 수증기(H_2O)와의 반응을 이용하여 불완전 연소시킴으로써 일산화탄소(CO)와 수소(H_2)가 주성분인 합성가스를 생산(가스화)하는 공정을 포함하며, 이때 생성된 합성가스와 열로 가스터빈과 증기터빈을 함께 구동(복합 발전)시키는 전기 생산 공정을 말한다. 이 중 가스화 기술은 연료로부터 합성가스를 생산하는 핵심이 되는 기술로, 실질적인 상용 공정에서 가스화 반응기 내에서의 반응시간은 3~6초에 불과하다. 이러한 가스화기의 성능을 예측, 해석하기 위하여 모델링에 관한 연구는 지속되어 왔다. 각 가스화기 모델링에 사용된 소프트웨어 그리고 사용되는 원료 물질, 가스화기의 종류 그리고 각 상태에 대해 요약하면 다음과 같다. 가스화 반응기는 크게 고정층 가스화기(moving-bed gasifier), 유동층 가스화기(fluid-bed gasifier), 분류층 가스화기(entrained-flow gasifer)로 분류된다. 본 연구에서 사용하고자 하는 가스화기의 형태는 분류층 가스화기로 연료와 분사기체(blaster gas)가 평행류(co-current)로 흐른다. 반응기 내에서의 연료와 분사기체의 체류시간은 매우 짧으며, 물질 확산과 이송을 원활하게 하기 위해 미분화하여 사용하는 특징을 갖는다.

IGCC 공정에 대한 모델링은 플랜트 혹은 실험실에서 얻어진 데이터와 모사를 통해 생성된 결과 값을 비교하는 방식을 통하여 검증하였다. 본 연구에서 사용하고자 하는 ASPEN plus의 경우 모델링을 수행함에 있어 가장 유용하게 사용되는 공정 툴이다. 화학적 물리적 성질을 통해 예측한 열역학적 모델을 제공하고 여러 공정에서 기존에 사용되는 단위 모델들을 제공하고 있다. 하지만 사용자의 편의에 따라 수정이나 변경이 힘든 부분은 단점이다. 이러한 부분을 개선하기 위해 서브루틴(sub-routine)이나 계산 블록(calculation block)등을 사용하여 사용자에게 필요한 내용을 입력하는 방법을 제공하고 있다.

가스화기에서 발생되는 반응의 경우 여러 가지 종류의 반응으로 정의가 가능하여, 조금씩 다른 모델을 사용하여 모델링을 수행하고 있다. 기존의 문헌을 통해 이미 알려져 있는 반응식 혹은 실험을 통해 구해진 속도상수를 통하여 각 연구마다 약간씩 다른 내용을 적용하여 모델링에 사용한다. 상용툴에서 사용되는 반응기 모델은 여러 가지 형태가 있다. 사용자마다 다른 반응식을 적용하는 것과 마찬가지로 모델링하고자 하는 목적에 따라 여러 종류의 반응기 모델을 사용하고 있다.

일반적으로 연구에 있어 가장 많이 사용되는 방법은 ASPEN plus를 이용한 Gibbs 반응기 모델이다. 그 결과가 실제 값과 크게 차이가 나지는 않지만 여러 가정이 모델링에 사용되고 있어 보다 정확한 모델링을 위해서는 다른 반응기 모델을 사용하거나 직접 수학적인 모델을 구성하여 연산을 하는 방식이 필요하다. 모델링에 있어 상태는 정상상태(steady state)와 다이나믹상태(dynamic state)로 구분될 수 있으며, 다이나믹 상태에서 안정화가 이루어진 구간이 나타나면 그 시간에 계의 상태를 정상상태라고 정의할 수 있다.

최근에 가스화기와 관련되어 연구가 진행되면서 각 연구에서 수행한 모델링의 두드러진 차이점은 사용된 소프트웨어, 기준이 되는 원료, 가스화기의 종류 그리고 각 상태로 구분할 수 있다. 이에 대해 Table 1에 정리하였다. 1980년대부터 수행되었던

Table 1 Current state of IGCC modeling

Year	Feed material	Type	Model	State
1979[1]	Coal liquefaction	Entrained	Mathematical model	Steady
1984[2]	Coal liquefaction	Entrained	Mathematical model	Steady
2003[3]	Solid carbon	General	Thermodynamics & kinetic	Steady/ Dynamic
2001[4]	Coal	Entrained	ASPEN PLUS (Gibbs)	Steady
2006[5]	Petcoke	Entrained	MatLab (Gibbs)	Steady
2008[6]	Coal	Entrained	HYSYS (Gibbs)	Steady
2002[7]	Coal+petcoke+biomass	Entrained	Engineering equation solver (Gibbs)	Steady
2000[8]	Coal	Entrained	Mathematical model	Dynamic
2005[9]	Sewage sludge	Circulating fluidised	Programming language :C (Mathematical model)	Steady
2005[10]	Biomass	Fludised	Equilibrium model	Steady
2008[11]	Biomass + coal	Fludised	ASPEN dynamics (Equilibrium model)	Dynamic
2009[12]	Coal	Entrained	HYSYS + ASPEN plus (Gibbs)	Steady
2009[13]	Coal	Entrained	ASPEN plus (Multizonal model, Kinetic)	Steady

연구들은 기준이 되는 공정에 맞도록 최대한 개발된 것들(in-house code)을 사용[2-4,8,10,11] 하였고, 상용툴의 경우 모두 Gibbs모델을 기반으로 사용[6,7,12] 하였다. 가장 최근에 M.Perez-Fortes [12]등은 IGCC의 연구 동향에 대해 정리했고 표에 정리되어 있는 각 연구들이 어떠한 대상 공정을 기반으로 검증되었는지에 대해 자세하게 기록하였다.

Enrico Biagini 등은 가스화기 모사에 있어 예열(preheating), 휘발분 연소(devolatilization), 연소(combustion), 가스화(gasification), 반응종료(quench) 단계로 나누어 모사하였고, 기존 Gibbs 모델로만 모사되었던 결과와 비교하여 더 나아진 결과를 얻을 수 있음을 보여주고 있다[13]. 최근 상용툴을 제공하는 ASPEN 사에서 가스화기의 두 가지 형태를 모사할 수 있는 새로운 모델링 방법을 제시하고 그 모델링에 사용된 실험 자료와 근거 자료를 보여 주고 있다[14].

본 연구에서는 ASPEN Plus사에서 제공한 기본 모델링을 바탕으로 기존 다른 모델과의 차이점에 대해 비교하고자 한다.

2. 이론적 배경

2.1 가스화 반응[3,16]

가스화(gasification)에 대해 기본적으로 C, CO, CO_2, H_2, H_2O, CH_4이 존재하는 곳에서는 하기와 같은 반응이 이루어지는 것으로 알려져 있다.

크게 연소 반응(combustion reaction), boudouard 반응, 탄소-스팀반응(carbon-steam reaction), 메탄화반응(methanation reaction)으로 구성되며 각 반응은 하기와 같다.

- 연소반응

$$C+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO \quad (1)$$

$$CO+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 \quad (2)$$

$$H_2+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \quad (3)$$

- Boudouard 반응

$$C+CO_2 \leftrightarrow 2CO \quad (4)$$

- Carbon-steam 반응

$$C+H_2O \leftrightarrow CO+H_2 \quad (5)$$

- Methanation 반응

$$C+2H_2 \leftrightarrow CH_4 \quad (6)$$

반응 (1), (2), (3)의 경우 가스화 조건에서 이루어지는 균일계의(homogeneous) 연소반응이나, (4), (5), (6)의 경우에는 불균일계(heterogeneous)의 반응이다. (4)~(6)의 식의 가감을 통하여 CO shift 반응식과 메탄 개질반응(steam methane reforming reaction)의 형태로 새롭게 쓸 수도 있다.

- CO Shift Reaction

$$CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2 \quad (7)$$

- 메탄 개질반응(steam methane reforming)

$$CH_4+H_2O \rightarrow CO+3H_2 \quad (8)$$

반응 (4)~(8)은 가역 반응으로, 동시에 정반응과 역반응이 서로 다른 속도로 일어나는 것을 의미한다.

2.2 미반응 수축핵 모델(Unreacted Core Shrinking Model)

실질적으로 가스화기에 있어, 촤와 가스의 반응은 일반적으로 1000℃를 넘는 반응온도로 인하여 표면반응(surface reaction)으로 간주한다. 가스화기에 주입되는 고체 입자가 매우 작기 때문에 입자 자체의 충돌(collision)은 드물게 일어나고 형성된 애쉬(ash)의 층은 반응 중에 지속적으로 남아있다

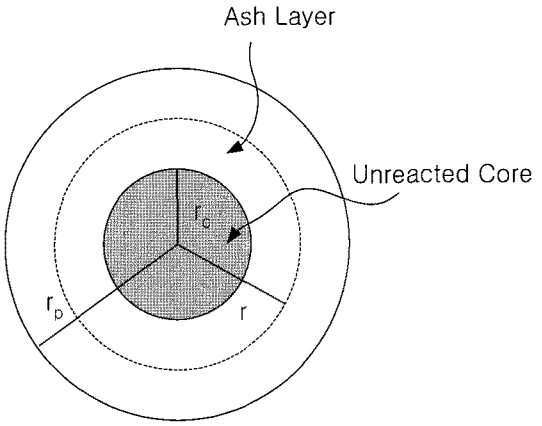

Fig. 1 Char structure.

는 것을 가정한다. 미반응 수축핵 모델의 이론을 정리하면 하기와 같다[14].

i번째 기체 성분의 농도는 거리 r과 시간 t의 함수이며 이를 $C_i(r,t)$라고 하면 $C_i(r,t)$는 다음과 같은 물질 수지 방정식을 만족시킨다.

$$\epsilon \frac{\partial C_i(r,t)}{\partial t} = D_{ei}\left\{\frac{\partial^2 C_i(r,t)}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial C_i(r,t)}{\partial r}\right\}, \quad (r_c < r < r_p) \quad (9)$$

여기서 ϵ은 다공성 회분층의 기공도(porosity)이며 D_{ei}는 i번째 기체 성분의 유효 확산도(effective diffusivity)이다. 이때, 변수 r에 대한 경계조건은 다음과 같다.

$$D_{ei}\left[\frac{\partial C_i(r,t)}{\partial r}\right]_{r=r_p} = k^i_{diff}\{C_i(\infty,t)-C_i(r_p,t)\} \quad (10)$$

$$D_{ei}\left[\frac{\partial C_i(r,t)}{\partial r}\right]_{r=r_c} = k^i_S C_i(r_c,t) \quad (11)$$

k^i_{diff}는 i번째 기체 성분의 가스 상에서의 확산 계수(gas film diffusion constant), k^i_S는 i번째 기체 성분의 표면 반응 상수(surface reaction constant)이다. 위 식의 유사 정상 상태(pseudo-steady-state)

에서의 해, $C_i^{ss}(r)$은 다음과 같이 구할 수 있다. 유사 정상 상태 근사에 의해 물질 수지식 (9)의 우변은 0이 된다.

$$0 = D_{ei}\left\{\frac{d^2C_i^{ss}(r)}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dC_i^{ss}(r)}{dr}\right\}, \quad (r_c < r < r_p) \tag{12}$$

$$\frac{d^2f(r)}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{df(r)}{dr} = \frac{1}{r}\frac{d^2rf(r)}{dr^2} \tag{13}$$

를 이용하여 (12)를 적분하면

$$C_i^{ss}(r) = \alpha + \frac{\beta}{r} \tag{14}$$

여기서 α와 β는 적분변수이다. 차례로 (10)과 (11)을 적용하면,

$$-D_{ei}\frac{\beta}{r_p^2} = k_{diff}^i\left\{C_i^{ss}(\infty) - C_i^{ss}(r_p)\right\} = k_{diff}^i\left\{C_i^{ss}(\infty) - \alpha - \frac{\beta}{r_p}\right\} \tag{15}$$

$$-D_{ei}\frac{\beta}{r_c^2} = k_S C_i^{ss}(r_c) = k_S\left(\alpha + \frac{\beta}{r_c}\right) \tag{16}$$

(15)와 (16)으로부터 적분 상수를 소거하면 (14)는 다음과 같다.

$$C_i^{ss}(r) = \frac{\left(1 + \frac{D_{ei}}{k_S r_c}\right)\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r}}{\left(1 + \frac{D_{ei}}{k_S r_c}\right)\frac{1}{r_c} - \left(1 - \frac{D_{ei}}{k^{i,diff} r_p}\right)\frac{1}{r_p}} C_i^{ss}(\infty) \tag{17}$$

단위 시간당 반응하는 i번째 기체 성분의 몰수, M_i는 미반응 핵으로 유입되는 량(플럭스)과 같으므로

$$M_i = 4\pi r_c^2 D_{ei}\left[\frac{dC_i^{ss}(r)}{dr}\right]_{r=r_c} = \frac{4\pi C_i^{ss}(\infty)}{\frac{1}{k_{diff}^i r_p^2} + \frac{1}{k_S r_c^2} + \frac{1}{D_{ei}}\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_p}\right)} \tag{18}$$

따라서 촤 입자의 단위 표면적 당, 단위 시간당 반응하는 i번째 기체 성분의 몰수, R_i는

$$R_i = \frac{M_i}{4\pi r_p^2} = \frac{C_i^{ss}(\infty)}{\frac{1}{k_{diff}^i} + \frac{1}{k_S}\left(\frac{r_p}{r_c}\right)^2 + \frac{r_p}{D_{ei}}\left(\frac{r_p}{r_c} - 1\right)} \tag{19}$$

$\frac{D_{ei}}{r_p} = k_{dash}$, $\frac{r_c}{r_p} = Y$라고 놓으면,

$$R_i = \frac{C_i^{ss}(\infty)}{\frac{1}{k_{diff}^i} + \frac{1}{k_S^i Y^2} + \frac{1}{k_{dash}}\left(\frac{1}{Y} - 1\right)} \tag{20}$$

전체 속도 식은 식 (20)과 같이 표현된다. 미반응 수축핵 모델(unreacted shrinking core model)은 포트란 코드(fortran code)를 사용하여 subroutine을 구성하였고, 이를 ASPEN plus에 적용하여 연산이 이루어지도록 구성하였다. 그리고 각 반응에 사용된 kinetic data는 C.-Y.Wen[1] 등이 제공하는 자료를 적용하여 모델에 반영하였다.

3. ASPEN Plus를 이용한 모사 프로그램

전체 모사는 Fig. 2와 같이 구성되어 있고, 열분해(Pyrolysis)를 위한 부분, 휘발분 연소(volatile combustion) 부분, 가스화(char gasification)부분으로 구성되어 있다. 전체적은 모든 과정은 실질적으로 가스화기에서 모두 일어나지만 모사과정에 있어 각 반응들을 정확하게 모사하기 위해 상기와 같이 세 부분으로 나누어 모사하였다.

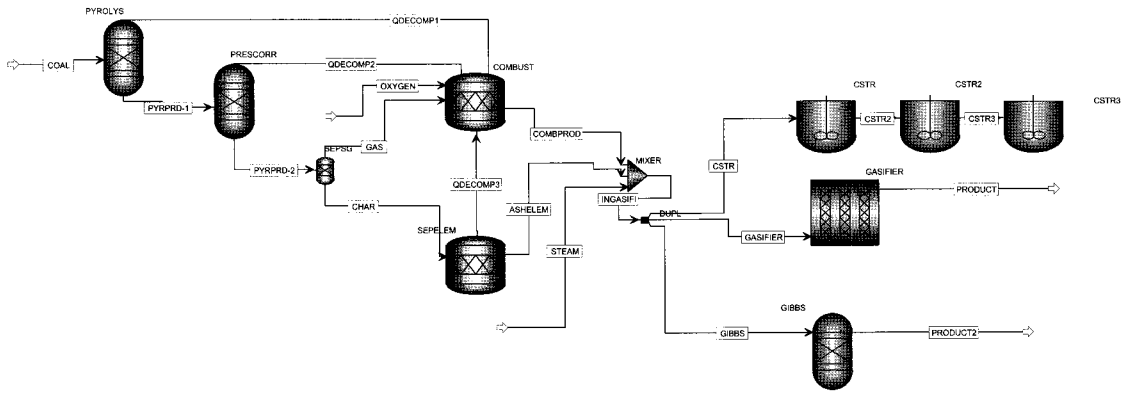

Fig. 2 ASPEN plus modeling.

3.1 열분해 공정(Pyrolysis)

석탄의 열분해 시 황성분을 포함한 가스의 조성 및 양을 측정하기 위한 석탄의 열분해 실험은 TGA (thermogravimetric analyser)나 DTF(drop tube furnace) 또는 flash pyrolyzer 등을 통해 생성되는 가스를 GC(gas chromatography), MS(mass spectrometry) 혹은 FT-IR 등으로 측정할 수 있다. 석탄의 열분해와 관련된 연구는 지난 1960년대부터 꾸준히 이루어져 많은 사용모델들이 있다. ASPEN에서 적용한 Suuberg et al.[15]의 값들을 통한 결과를 이용하였다.

대부분의 열분해 실험은 상압에서 수행되므로 실질적인 가스화기 운전 압력을 고려해 주는 것이 필요하다. 이를 위해 Wen & Chaung[1]에 의해 제안되고 ASPEN Plus에서 "Entrained Flow Coal Gasifier"[14]에 적용한 다음의 식을 이용하여 압력에 따른 영향을 보정하였다.

$$V_2 = V_1(1 - a\ln P_t) \tag{21}$$

압력에 의한 보정은 각각의 성분에 따라 고려되어져야 한다. 가스 상에 각 조성은 일정하다는 가정하에 압력에 따라 변화하는 휘발성 물질의 전체 수율(yield)에 대해서 보정해 주는 것이다.

이러한 절차는 모델의 두 번째 반응기에서 연산이 수행되도록 하였다.

3.2 휘발분 연소(Volatile Combustion)

가스화기에서의 반응을 크게 두 부분으로 나누어 고려하였다. 휘발분 연소반응과 가스반응이 순차적으로 일어남을 고려한 것이 아니라, 거의 동시에 두 가지 반응이 이루어지고 있으나, 그 중 우선 종료되는 반응을 휘발분 연소반응으로 고려하였다. 휘발분 연소 반응에 해당하는 것들이 가스화 반응에서도 일어난다.

우선 휘발분 연소 반응을 보면 열분해 반응에 의해 생성된 가연성 가스(combustible gases)들이 가스화기로 공급되는 산소와 만나 반응하는 것이다. 가스 연소 반응의 경우에는 반응속도가 빠르고 반응시간이 짧기 때문에 따로 반응 속도식을 고려하지 않고 전환율을 100%로 가정하였다. 동일한 반응식이 가스화 반응에서도 적용되지만 이러한 경우에는 속도식을 고려하여 적용하였다.

$$Tar + 7.5O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O \tag{22}$$

$$H_2 + 0.5O_2 \rightarrow 3H_2O \tag{23}$$

$$CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2 \tag{24}$$

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \tag{25}$$

3.3 가스화반응(Gasification Reaction)

우선 plug flow reactor(PFR)를 이용한 모사방법에 대해서 살펴보면 다음과 같다. 휘발분 연소 반응 후에 열분해로 형성된 촤는 가스와 반응하여 가스화 반응을 일으킨다. 이는 앞의 휘발분 연소반응 (22)~(25) 반응을 포함하고, 아래의 7개 반응을 추가로 고려하였다.

$$C+\frac{1}{\Phi}O_2 \rightarrow 2(1-\frac{1}{\Phi})CO+(\frac{2}{\Phi}-1)CO_2 \quad (26)$$

$$C+H_2O \rightarrow CO+H_2 \quad (27)$$

$$C+CO_2 \rightarrow 2CO \quad (28)$$

$$C+2H_2 \rightarrow CH_4 \quad (29)$$

$$S+H_2 \rightarrow H_2S \quad (30)$$

$$CH_4+H_2O \leftrightarrow CO+3H_2 \quad (31)$$

$$CO+H_2O \leftrightarrow CO_2+H_2 \quad (32)$$

식 (26)의 Φ는 석탄 입자의 지름에 의해 결정되는 값이다. 지름이 0.005cm 이하로 가정하는 경우 온도에 의한 함수로 정의되어 설명될 수 있다[1].

반응속도의 경우 2.2 절에서 유도한 미반응 수축핵 모델의 식을 적용하여 wen and wang이 실험을 통해 구한 값들을 식 (22)~(32)에 반영하였다[1]. 또한 plug flow reactor(PFR) 사용에 따라 체류시간의 계산은 식 (33)을 사용하여 반영하였다.

$$t=\int_0^{V_R}\frac{1}{V}dV_R \quad (33)$$

Plug flow reactor(PFR)에서 체류시간의 계산은 가스 상의 속력에 의존하게 되는데, 고체(solid)의 경우에는 고체상의 속력과 연관되도록 보정이 필요하다. 이를 위하여 크게 세 가지 부분을 고려하여 ASPEN plus 내 계산블록(calculation block)을 사용하였다. Stokes' 식을 사용하여 시스템에서의 고체 입자의 속력을 계산하였고, 가스화기의 길이와 체류시간사이의 관계는 Newton's 방법을 이용하여 계산하였고 그 계산값을 plug flow reactor(PFR)에 반영하였다[14].

그 다음으로 일반적을 가장 많이 사용되어 왔던 gibbs 반응기의 경우, 체류시간이나 반응을 고려하지 않고 휘발분 연소 후 바로 gibbs 반응기를 연결하여 gibbs energy를 최소로 하도록 하여 결과를 얻었다.

마지막으로는 3개의 continuous stirred tank reactor (CSTR)을 연결하여 plug flow reactor(PFR)과 동일한 반응식을 고려하여 모사를 진행해 보았다. Continuous stirred tank reactor(CSTR)의 경우에 있어서는 체류시간(residence time)을 세 개 모두 1초로 설정하였고 반응의 경우 plug flow reactor(PFR)에 적용한 반응식과 동일하게 적용하여 모사를 진행하였다.

Table 2 Feed stock condition

Feedstock	Parameter	Value
Coal	Feed rate	76.66 g/s
	Temperature	232℃
	Pressure	24 atm
	Diameter	350 ㎛
Oxygen	O_2/Coal	0.866
	Temperature	25℃
	Pressure	24 atm
Steam	Steam/Coal	0.241
	Temperature	423℃
	Pressure	24 atm

4. 공정 모사 결과

시뮬레이션 결과의 비교는 이미 공개되어있는 문헌의 값들과 비교하기 위해 동일한 조건을 사용하였다. 주요 입력 조건을 Table 2와 Table 3에 나타내었다.

이러한 입력 값을 바탕으로 모사 결과를 비교하여 보면 다음과 같다. 우선 Table 4에 기존에 연구되었던 실험값 그리고 그 결과를 통해 수립된 모델

Table 3 Feed analysis

Type	Composition	Value (%)
Proximate analysis	Moisture	0.2
	FC	58.01
	VM	26.46
	ASH	15.53
Ultimate analysis	ASH	15.53
	C	74.05
	H	6.25
	N	0.71
	Cl	0.37
	S	1.77
	O	1.32

들의 값을 기록하였고, 금번 모사 결과를 통해 얻은 결과를 Table 5에 정리하였다.

주요 성분인 CO, H_2, CO_2 모두 Wen & Chaung[1]의 실험값과 모델의 결과와 유사함을 알 수 있었다.

CH_4나 H_2S, N_2의 경우에는 발생되는 양이 워낙 미미하여 오차 값은 적으나 오차율로 따지는 경우에는 다소 차이가 있었다. 하지만 상기 물질의 경우에는 열분해 과정(pyrolysis)에 대해 얼마나 더 정확하게 모사하느냐에 따라 결과값이 크게 영향을 받을 것으로 판단된다.

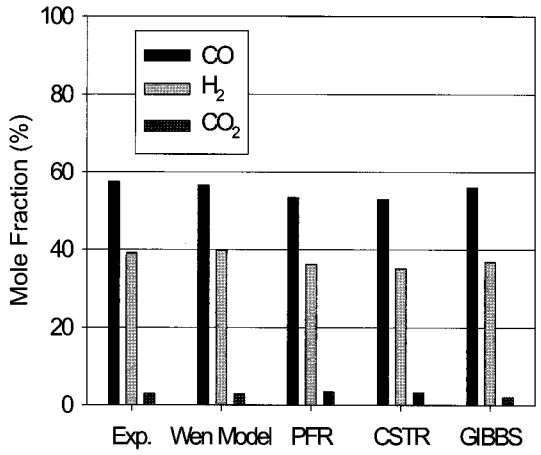

Fig. 3 Comparison of mole fraction of major components of syngas.

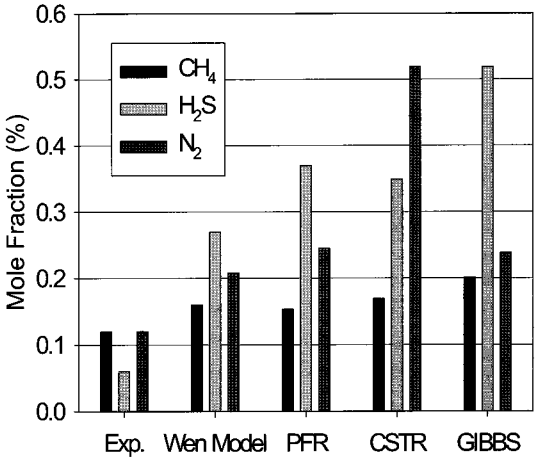

Fig. 4 Comparison of mole fraction of trace components of syngas.

5. 산소에 따른 민감도 분석 결과

본 연구를 통해 개발된 모델 중 PFR(plug flow reactor)을 사용하여 O_2/coal 비를 0.3~1.3으로 변화 시켜가며 민감도 분석을 수행하였다.

O_2/coal 비에 따른 합성가스(CO, H_2, CH_4)의 조성과 가스화기의 온도에 대해 Fig. 5와 Fig. 6에 각각 나타내었다.

Fig. 5에서 보듯이 H_2와 CO의 함량은 O_2/coal 의 증가함에 따라 0.7 근처까지는 지속적으로 증가한다. 하지만 H_2농도의 경우 그 부근에서 변곡점이 생기고 CO 농도에 있어서도 기울기의 변화가 발생한다. CH_4의 경우에도 O_2/coal 증가에 따라 농도가 감소하게 된다. Coal이 완전하게 전환될 때의 지점을

Table 4 Comparison of experimental and modeling results

Comp.	Experiment		Wen & Chaung	
	g/s	Mole Frac.	g/s	Mole Frac.
CO	123.77	54.79	123.94	55.42
H_2	6.01	37.25	6.23	39.00
CO_2	9.99	2.81	10.04	2.86
CH_4	0.15	0.12	0.20	0.16
H_2S	0.13	0.05	0.73	0.27
N_2	0.53	0.11	0.45	0.20

Table 5 Comparison of modeling result

(mole fraction%)

Comp.	PFR	CSTR	GIBBS
CO	54.74	55.87	55.90
H_2	36.91	36.37	36.79
CO_2	2.89	2.02	2.02
CH_4	0.19	0.19	0.20
H_2S	0.38	0.42	0.52
N_2	0.24	0.24	0.24

CH_4의 발생량이 거의 0에 가까운 시점으로 확인할 수 있다.

이의 원인은 O_2/coal 비가 작은 경우 부분 연소반응이 지배적인 반응이 되어 결과적으로 H_2, CO의 생성량이 증가하게 되지만 O_2/coal 비가 일정비 이상 커지게 된다면 H_2나 CO가 H_2O, CO_2로 바뀌게 되기 때문으로 알려져 있다[3]. 이러한 민감도 분석을 통해 각 운전변수 혹은 탄종에 따른 O_2/coal의 최적 범위를 도출할 수 있게 된다. 본 모델에서의 최적 범위는 0.7~0.8 부근이 된다.

이미 알려진 바와 같이[3], O_2량의 증가는 발열인 연소반응이 이루어지게 되어 반응기 내부의 온도가 증가함을 알 수 있다. 그 결과는 Fig. 6에 나타나 있다.

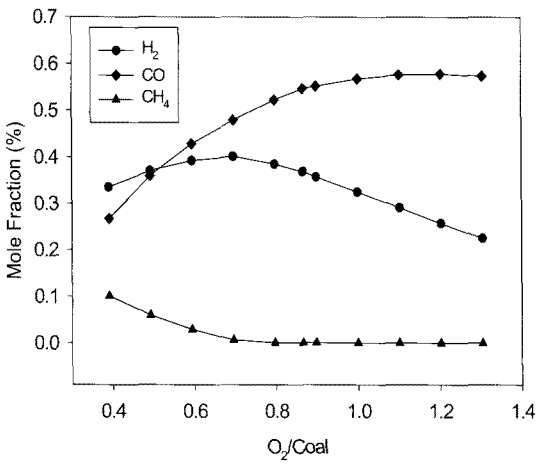

Fig. 5 Effects of O_2/coal on gas composition.

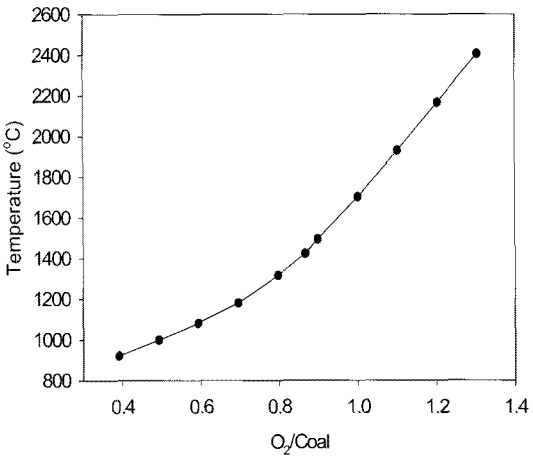

Fig. 6 Effect of O_2/coal on the temperature.

6. 결론 및 향후연구 계획

ASPEN plus를 이용한 모사 결과, 시도한 세 가지 모델 모두 예상값을 크게 벗어나지 않는 의미있는 결과를 얻을 수 있었다.

기존까지 ASPEN PLUS로 가스화기를 모사하는데 있어서는, 최종 가스화는 gibbs reactor를 사용하여 진행하였으나, kinetic parameter와 residence time까지 고려한 PFR, CSTR 모델 적용은 기존에 이루어지지 않았다. 또한 실제적으로는 가스화기 내에서 일어나는 반응을 drying, decompose, burning (가스화)단계로 모사하는 것이 일반적이었다. 그러나 본 모델에서는 가스화반응 단계에서 미반응 수축핵 모델을 적용하여 모사하였고, 휘발분 연소와 가스화 반응으로 기존의 burning 단계를 나누어 의미있는 접근을 진행했다. 또한 PFR 모델의 건전성을 확인하기 위하여 gibbs 모델을 적용하여 비교하였다. 여기에서 사용된 gibbs 반응기 모델은 기존 연구와 같이 gibbs 반응기만 사용하는 것이 아니라 우선 기상 반응의 빠른 속도와 반응 전환율을 고려하였다. 그리고 gibbs 반응기에서 가스화반응만 일어나도록 모델을 구성하여 기존의 연구에 비해 보다 의미 있는 방법으로 모사를 진행하였다.

가스화 반응 모사는 탄종에 따라 운전 조건에 따라, 가스화기 형태에 따라 다른 결과를 얻게 된다.

하지만 모사를 통해 상기 내역을 모두 반영하는 것은 어려운 일이다. 사용 예정인 탄종의 물성치를 정확하게 분석하고 그 탄종을 통해 운전 범위 내에서의 반응 속도 데이터를 취득하는 것이 무엇보다 중요하다. 그 이후에는 가스화기 유형에 따라 가능한 한 최대한 유사하도록 취득한 데이터를 모사기에 적용하는 것이다. 본 연구에서 제시된 모델인 flow reactor(PFR) 그리고 continuous stirred tank reactor (CSTR)를 이용한 모사 접근 방법은 유용하고 실질적인 속도데이터를 구하는 경우 보다 합리적인 모사를 수행할 수 있을 것이다.

. 더불어 민감도 분석을 통하여, 제시한 모델이 실제적인 거동과 유사함을 알 수 잇었고 최적의 O_2/coal 비를 찾을 수 있었다. 향후 연구에 있어 가스화 기의 특성에 따라 연구가 가능하도록 구성하였다.

이러한 결과를 바탕으로 탄종의 변화, 열분해(pyrolysis) 결과에 따른 변경에 따른 합성가스의 조성 변경에 대해 연구할 예정이다.

참 고 문 헌

1) C.-Y. Wen, T.-Z. CHung, "Entrained coal gasification modeling", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 18, 1979, p. 684.
2) Govind R, Shah J., "Modeling and simulation of an entrained flow coal gasifier", AIChe J. 30(1), 1984, p. 79.
3) Higman C, Van der Burgt M, "Gasification", 2nd, 2003.
4) Christopher Frey H, Akunuri N., "Probabilistic modeling and evaluation of the performance, emissions, and cost of texaco gasifier-based integrated gasification combined cycle system using ASPEN", http://www4.ncsu.edu/~frey/reports/Frey_akunuri_2001.pdf, 2001.
5) Martinez E., Vicente W., Salinas-vazquez M., "Simulation of an integrated gasifier combined cycle stream", Information technology (6), 2006, p. 141.
6) Nathen SV, Kirkpatrick RD, Young BR, "Gasification of New Zealand coal: a comparative simulation study", Energy Fuels, 22, 2008, p. 2687.
7) Uson S, Valero A, Correas L, Matinea A, "Co-gasification of coal and biomass in an IGCC power plant: gasifier modeling", Chen Eng Sci, 55, 2000, p. 3861.
8) Chen C, Horio M, Kojima T, "Numerical simulation of entrained flow coal gasifier Part I.: modeling of coal gasification in an entrained flow gasifier", Chem Eng Sci, 55, 2000, 3861.
9) Petersen I, Werther J., "Experimental investigation and modeling of gasification of sewage sludge in the circulating fluidized bed", Chem Eng Sci, 44, 2005, 717.
10) Brown D, Fuchino T, Marechal F, "Solid fuel decomposition modeling for the design of biomass gasification system", Elsevier, 2005, p. 1661.
11) Robinson PJ, Luyben WL., "Simple dynamic gasifier model that runs in aspen dynamics", Ind Eng Chem Res., 47, 2008, p. 7784.
12) M-Perez-Fortes, A.D. Bojarski, E. Velo, J.M. Nougues, L.Puigjaner, "Conceptual model and evlauation of generated power and emissions in an IGCC plant", Energy, 34, 2009, p. 1721.
13) Erico Biagini, "Development of an Entrained Flow Gasifer Model for Process Optimization Study", Ind. Eng. Chem. 48, 2009, p. 9028.
14) ASPEN Technology, Inc. "ASPEN Plus Model for Entrained Flow Coal Gasifier", V7.2, http://support.aspentech.com.
15) E.M. Suuberg, W.A. Peters, J.B. Howard, "Product composition and kinetics of lignite pyrolysis", Ind. Eng. Chem.. 17, 1978, p. 37.
16) Junhwa Chi, "Char Gasification Model Incuding the Effects of Pore Structure and Solid Reaction Product", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 21, No. 4, 2010, p. 328.