

내부순환유동층 반응기에서의 페타이어 가스화 모델링

이승연, 김용전, 김상돈
한국과학기술원 화학공학과

Modeling of Waste Tire Gasification in an Internally Circulating Fluidized Bed

Seung Yup Lee, Yong Jeon Kim and Sang Done Kim
Department of Chemical Engineering, KAIST, Taejon, Korea

서론

순환유동층은 주탑에서 비말 동반된 입자를 cyclone과 같은 입자 포집장치에서 회수하여 다시 주탑으로 재 주입함으로써 입자의 순환이 일어나는 외부 순환계와 종래의 유동층내에 원형관(Draft tube)이나 평판을 설치하여 두개의 층으로 분리한 후 가스 분산판 위의 간격을 통해 입자들을 두 구역 사이로 강제 순환시키는 내부순환계로 분류할 수 있다. 드래프트관을 갖는 내부순환유동층 반응기는 기체와 고체의 적절한 접촉을 통해 반응이 이루어지는 반응기 형태이다. 에놀러스 구역에는 최소 유동화 속도의 수증기가, 드래프트 구역에서는 최소유동화 속도의 7-10배정도의 유속을 갖는 산소가 주입됨으로써, 드래프트 구역에서는 연소반응이, 에놀러스 구역에서는 가스화 반응이 일어난다^{1, 2)}. 드래프트 관에서는 상향흐름을, 에놀러스 구역에서는 하향흐름을 갖는 내부순환유동층 반응기 내의 입자 순환특성은 드래프트 관에서의 연소열을 에놀러스에 공급해서 가스화 반응에 필요한 열을 공급해 주고, 입자의 체류시간을 증가시켜서 높은 전환율을 얻을 수 있다. 또한 상부에서 각각의 구역에서 생성된 가스의 혼합을 방지하기 위해서 생성가스 분리대를 설치하여 가스화 구역에서 열량이 높은 가스를 얻을 수 있게 하였다.

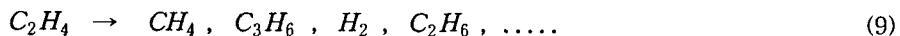
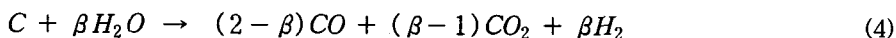
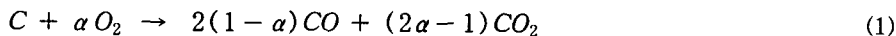
내부순환유동층 반응기에서의 가스화 공정은 상부에서의 열분해 반응, 최의 반응기 내에서의 연소반응과 가스화 반응으로 나눌 수 있다. 따라서, 페타이어 가스화 공정을 예측하기 위해서 반응기내의 수력학적 자료(입자순환속도, bypass rate), 최의 반응 kinetics 자료, 열분해 실험을 통해서 얻어진 가스 수율 상관식, 가스반응 mechanism 과 kinetics 를 기초로 반응모델을 구성해 내부순환유동층 반응기를 이용한 페타이어 가스화 반응을 모사하였다. 제시된 모델에서는 드래프트 영역을 완전혼합인 유동층(fluidized bed)영역으로 에놀러스 영역을 이동층(moving bed)으로 가정해 각각의 물질수지와 경계조건을 이용해서 풀이하고, 상부에서의 생성가스들간의 반응을 고려해 풀이했다.

본론

본 모델에서는 드래프트관을 유동층영역⁴⁾으로, 에놀러스구역을 이동층⁵⁾으로 나누고 아래와 같은 가정을 도입해서 내부순환유동층 반응기에서 페타이어 가스화 반응을 모사를 하였다.

- 1) 유동층 반응기의 수력학적 모델은 two-phase model 을 적용하였다. 기포상 영역은 plug-flow 고 입자는 존재하지 않고, 농후상영역에서의 입자는 완전혼합 상태이고 최소 유동화 상태이다.
- 2) 투입되는 타이어 시료는 구형이고, 입자크기는 균일하다.
- 3) 반응기 내에서의 건조 및 열분해는 순간적으로 발생하고 프리보드에서만 일어난다.
- 4) 상부에서 투입되는 타이어 시료는 에놀러스 구역이 전체 반응기 대부분을 차지하고, 드래프트관내의 유속이 빠르므로 상부에서 타이어 시료가 투입되어도 overflow 되므로 투입되는 타이어 시료는 에놀러스 영역으로만 투입된다.
- 5) 반응기는 등온이고 정상상태 조업이다.
- 6) 층내 입자의 비산유출, 뭉침, 마모 등은 무시하였다.
- 7) 가스상간의 반응은 프리보드 영역에서 일어난다. 가스상은 plug flow 이고 입자는 존재하지 않는다.
- 8) 분산판에서 에놀러스 영역과 드래프트관 사이에 가스 bypass 가 일어나므로 가스 bypass 후의 가스농도가 각각의 영역에서 초기 가스농도이다.

전체 가스화 반응은 프리보드에서 일어나는 열분해 반응과 열분해 생성가스와 층내의 불균일 반응으로 생성된 가스의 균일 반응(CO와 H₂의 연소반응, hydrocarbon의 thermal reaction), 층내에서 불균일 반응(좌와의 연소반응, 가스화 반응)으로 나눌수 있다.



여기서 α 는 연소 반응의 system constant 로써 α 는 반응 생성물 중의 CO의 분포를 나타낸다. 연소 생성물 중 CO/CO₂의 비는 Arthur(1951)에 의해 다음과 같이 표현된다⁶⁾.

$$\frac{CO}{CO_2} = 2400 \exp\left(-\frac{6234}{T}\right) \quad (T: K) \quad (10)$$

β (products distribution coefficient)도 α 와 비슷한 의미로 가스화 반응의 정도⁷⁾를 나타내 준다. 연소 및 가스화 반응 kinetics 는 각각 shrinking core model⁸⁾, modified volumetric model⁹⁾ 을 사용했고, 균일 반응에 대한 kinetics 와 mechanism 은 문헌에 발표된 값^{10) 13)}을 이용했다.

에너저스 영역에서의 탄소, 반응가스와 생성가스의 물질 수지식은 다음과 같다.

$$u_s \frac{dX}{dz} = k_1 p_{O_2}^{n_1} (1-X)^{\frac{2}{3}} + k_2 p_{H_2O}^{n_2} (1-X) \quad (11)$$

$$-U_a \frac{dC_i}{dz} = R_i \quad (12)$$

위의 미분방정식과 경계조건으로부터 높이에 따른 탄소 전환율과 생성가스의 조성을 구하고, 에너저스 상부의 경계 조건으로부터 드래프트관내의 탄소 전환율을 구하였다.

드래프트관은 수력학적 모델로 two phase model¹⁴⁾ 을 적용해서 계산하였다. 이 모델은 유동층 반응기를 크게 농후상과 기포상으로 나눈 것으로 각상의 물질 수지식을 풀어서 탄소 전환율과 생성 가스 조성을 구했다. 에너저스와 드래프트관의 탄소 전환율로부터 반응기내 평균 탄소 전환율(X_t)을 구했다.

$$X_t = \frac{A_d(1-\delta)(1-\epsilon_m)HX_d + A_a(1-\epsilon_m)H_sX_a}{A_d(1-\delta)(1-\epsilon_m)H + A_a(1-\epsilon_m)H_s} \quad (13)$$

내부순환유동층 반응기내의 계산과정은 Fig.1 에 나타내었다.

결과 및 고찰

내부순환유동층 반응기에서의 타이어 가스화 반응 모사를 모사하기 위해 반응온도 (750-900°C), 산소/타이어비(0.11-0.39), 수증기/타이어비(0.18-0.50)의 변화에 따른 생성가스 조성, 탄소전환율, 가스효율 등의 변화를 살펴보았다. 에너저스 영역과 드래프트관의 유속은 수력학적 특성 조사에서 구해진 최적 조업조건 ($U_a=1.4U_{mf}$, $U_d=10U_{mf}$)으로 두고 계산하였다.

반응온도에 따른 에너저스 영역에서의 가스 조성변화 모사 결과를 Fig.2 에 나타내었다. 생성 가스 대부분은 H₂와 CO이고, 타이어의 열분해 및 산소 bypass 로 인해서 CH₄를 포함한 hydrocarbon 과 적은양의 CO₂의 생성이 보인다. H₂는 반응온도에 따라 일정하고 CO는 증가하고 C₂H₄와 CH₄는 감소하는 현상을 나타냈다. 이것은 반응온도가 증가함에 따라서 H₂는 증가하지만 전체적인 생성 가스량의 증가로 vol %는 상대적으로 일정한 경향을 나타내고, CO는 반응온도가 증가함에 따라서 수증기 가스화 반응이 촉진되기 때문에 증가하는 경향을 나타낸다. C₂H₄는 온도증가에 따른 전환반응 때문에 감소하는 경향을 보이고 CH₄는 다른 가스의 증가 때문에 실제로는 증가하지만 상대적인 감소를 나타낸다.

반응 온도에 따른 생성가스의 발열량 모사 결과를 다른 실험결과와 함께 Fig.3에 나타내

었다.

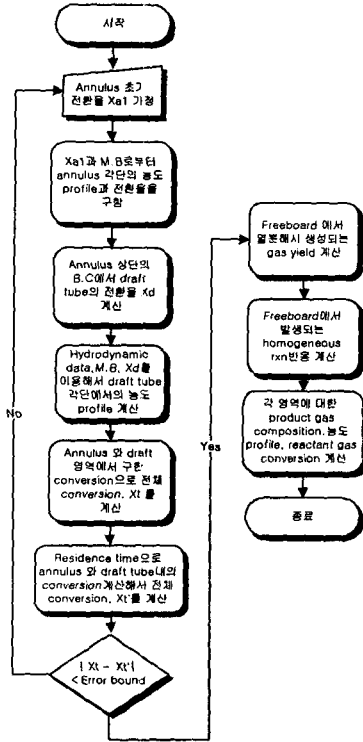


Fig.1 Flow Chart of Modeling

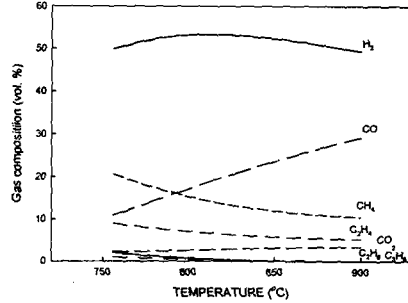


Fig.2 Effect of reaction temperature on gas composition of the product gas in annulus region

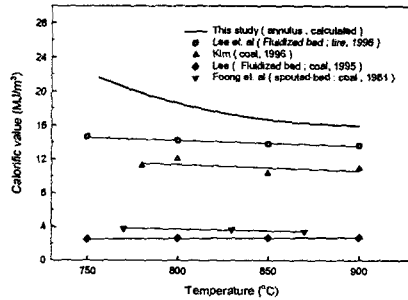


Fig.3 Comparison of calorific value of the product gas with reaction temperature

생성가스의 발열량은 기존의 석탄 가스화나 일반적인 유동층 반응기에서의 가스화 보다 더 높은 값을 갖는 것으로 예상되므로 중열량 가스를 얻는 공정으로는 기존의 석탄 가스화 공정이나 유동층내의 가스화 보다 더 우수할 것으로 예상된다.

산소/타이어 비에 따라서는 산소/타이어비가 증가함에 따라 드래프트에서 에너저스로 bypass 된 산소량이 증가함에 H₂와 CO의 조성은 감소하게 되고, CO₂는 증가한다. 수증기/타이어비에 따라서는 생성가스 조성이 거의 영향을 받지 않았다.

결론

1. 내부순환유동층 반응기에서의 타이어 가스화 반응을 예측하기 위해서 수력학적 자료와, 반응 kinetics 자료, 열분해 수율 상관자료 등을 이용해 모델을 제시하였고, 가스화 공정을 조사 해 보았다. 제시된 모델은 문헌의 경향성과 잘 일치하는 것을 알 수 있다.
2. 기존의 석탄이나 유동층 반응기에서의 가스화 공정보다 내부순환유동층 반응기에서의 가스화 공정이 중열량 가스를 얻는데 더 적합할 것으로 예상된다.

참고문헌

1. Kim, Y. J., Lee J. M. and Kim, S. D., "Modeling of coal gasification in an internally circulating fluidized bed reactor with draught tube", *Fuel*, 1999
2. Kim, Y. J., Lee, J. M. and Kim, S. D., "Coal gasification characteristics in an internally circulating fluidized bed with draught tube", *Fuel*, **76**, 1067, 1997
3. Lee, J. M., Kim, Y. J. and Kim, S. D., "Catalytic coal gasification in an internally circulating fluidized bed reactor with draught tube", *Applied Thermal Eng.*, **18**, 1013, 1998
4. Gururajan, V. S., Agarwal, P. K. and Agnew, J. B., "Mathematical Modeling of Fluidized Bed Coal Gasifiers", *Trans IChemE*, **70**, 1992
5. Adanez, J., Garcia Labiano, F., "Modeling of Moving-Bed Gasifiers", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, p.2079-2088, 1990
6. Arthur J. A., "Reaction between carbon and oxygen", *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 164, 1951
7. Matsui I., Kunii, D. and Furusawa, T., "Study of fluidized bed steam gasification of char by thermogravimetrically obtained kinetics", *Chem. Eng. Japan*, **18**, 105, 1985
8. 김정래, "유동층을 이용한 페타이어 연소 및 열분해 특성", *Ph.D Thesis*, KAIST, 1994
9. 이정수, "유동층 반응기에서 페타이어 가스화 특성", *Ph.D Thesis*, KAIST, 1996
10. Kunugi, T., Sakai, T., Soma, K. and Sasaki, Y., "Kinetics and Mechanism of the Thermal Reaction of Ethylene", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **18**, p374-383, 1969
11. Kunugi, T., Sakai, T., Soma, K. and Sasaki, Y., "Thermal Reaction of Propylene", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **9**, p314-318, 1970
12. Haslam, R. T., *Ind. Engng. Chem.*, **15**, 679, 1923
13. Tesner, P. A., *8th Symp. Combustion*, **807**, 1960
14. Kunii D., Levenspiel, O., *Fluidization Engineering*, 1991