

화학평형을 이용한 가스화기 모델링에 관한 연구

정근모 · 임태훈* · 오인환* · 박명호

아주대학교 에너지학과

*한국과학기술연구원 화공연구부

A study on the Gasifier Modeling using a Chemical Equilibrium

Kun Mo Chung, Tae Hoon Lim*, In Hwan Oh* and Moungh Ho Park

Department of Energy, Ajou University

*Division of Chemical Engineering, Korea Institute of Science and Technology

요 약

분류층 가스화기를 대상으로하여 석탄가스화 복합발전 시스템을 위한 가스화반응 모델링을 수행하였다. 가스화기 내에서의 가스화반응은 화학평형상태에 있다고 가정하여 Gibbs 자유에너지 최소화법을 이용하였다. 물질수지와 열수지를 동시에 고려한 모델링 결과와 실제 가스화기 실험자료를 비교하여 모델의 신뢰성을 확인하였다. 이를 토대로 가스화기에 공급되는 산화제의 양이 평형조성에 미치는 영향과 가스화기의 온도, 그리고 석탄종류가 가스화반응에 미치는 영향에 대해 알아보았다.

Abstract—This study is to obtain some basic data which are prerequisite for the conceptual design of gasification process based on entrained-bed type gasifier. The Gibbs free energy minimization method is used to analyze the chemical equilibrium in the gasifier. The modeling results which consider the conventional mass balance and heat balance are compared with the experimental data published by Electric Power Research Institute. The analysis shows that the reaction in a entrained-bed gasifier is influenced mainly by the amount of oxidant, by the temperature of gasifier and by the type of coals.

1. 서 론

석탄가스화 복합발전기술(integrated gasification combined cycle: IGCC)은 다른 석탄연소 발전기술에 비해 고효율(미분탄: 30~33%, IGCC: 45~50%) 및 저공해물 배출 등의 장점을 가지고 있어서 최근 급속도로 상업화가 이루어지고 있는 분야이다. 유럽, 미국, 일본 등 선진국에서는 특히 500 MW급 이상으로 대용량화가 가능한 차세대 화력발전기술로 IGCC 기술을 중점 개발하고 있으며 상업화 기술우위 선점을 위해 서로 경쟁 중에 있다. 석탄가스화 복합발전기술중에서 단위 요소 기술로서 가장 중요한 것은 석탄가스화기 기술로서 현재까지 전 세계적으로 수많은 연구가 행해졌으나 실제 상업화된 기술은 불과 4~5개의 공정에 불과하다¹⁾. 이와 같은 이유는 사용하는 석탄에 따라서 적용성이 없거나

효율상에 문제가 있기 때문이다. 본 연구에서는 석탄 가스화기의 개념설계를 위한 기초단계로서 가스화 반응의 모델링을 수행하여 석탄가스화 복합발전의 향후 기술개발과 실용화에 대비하고자 하였다.

2. 이 론

본 연구의 대상인 분류층 가스화기는 대개 원하는 크기로 분쇄된 석탄을 가스화기의 아래에서 공기 또는 산소와 함께 공급하는데, 석탄의 일부는 연소되어 가스화 반응에 필요한 열을 제공하고 나머지 석탄은 devolatilization, 가스화 반응에 이용된다.

본 연구에서는 가스화기를 화학적으로 평형상태로 간주하고 가스화반응 시스템내의 화합물의 Gibbs 자유 에너지를 최소로 하는 방법을 이용하였으며 가스화기의

Table 1. Properties of coals used in the gasifier modeling.²⁾

분석 항목	탄종	단위	Illinois #6	Drayton	RT
Prox. Analysis		wt%			
Fixed Carbon			47.80	53.10	46.34
Volatile matter			31.40	28.60	42.97
Moisture			12.00	3.00	9.24
Ash			8.80	15.30	1.45
Total			100.00	100.00	100.00
Total Moisture		wt%	12.00	10.51	91.97
Heating Value		Kcal/Kg			
HHV, AR Base			6,245	6,080	5,034
HHV, MAF			7,807	8,022	6,628
Ash Fusion Temp.		°C			
Init. Deform. Temp.			1,065	1,348	1,250
Softening Temp.			1,110	—	1,290
Hemi-Spher. Temp.			1,170	—	—
Fluid Temp.			1,176	—	1,310
Grindability		HGI*	50	48	51
Ult. Analysis, MAF					
C			77.26	81.95	76.16
H			5.92	5.11	4.96
O			11.14	10.33	21.36
N			1.39	1.66	1.35
S			4.29	0.95	0.15
others			—	—	—
Total			100.00	100.00	100.00
Ash Analysis		wt%			
SiO ₂			45.00	57.40	39.79
Al ₂ O ₃			18.00	29.20	2.58
TiO ₂			1.00	1.30	0.38
Fe ₂ O ₃			20.00	4.40	23.88
CaO			7.00	2.70	11.45
MgO			1.00	0.90	3.23
Na ₂ O			0.60	0.30	0.06
K ₂ O			1.90	0.70	0.11
P ₂ O ₅			0.20	—	—
SO ₃			3.50	0.71	17.53
others			1.80	3.10	0.99
Total			100.00	100.00	100.00

Note *HGI=Hard Grov Index

물질수지에 열수지를 고려하여 가스화기가 단열조건에서 운전된다는 조건하에 생성물의 조성과 그때의 운전

온도를 구하는 방법으로 진행하였다. 또한 실제 가스 화기에서 얻어진 데이터와 본 모델링의 결과를 비교하여

화학평형법에 의한 모델링이 단열조건에서 운전되는 가스화기내의 가스조성을 구하는데 사용 가능한지를 확인하였다. 대상탄들을 모델에 적용시켜 각 탄들의 반응온도와 산화제의 양의 변화에 따른 생성가스의 조성과 평형온도를 알아보았다.

본 연구에 적용된 탄으로는 Table 1에 나타난 바와 같이 역청탄들 중에서는 회의 함량이 높고 회용점온도가 높은 Drayton탄과, 가스화 연구의 표준으로 많이 사용되는 회용점이 낮은 Illinois #6탄을 선정하였다. 아역청탄으로는 수분의 함량이 낮고 휘발분의 함량이 높아 가스화에 유리하다고 판단되는 RT탄을 선정하였다.

2-1. 가스화 온도의 결정

분류층 가스화기는 대부분 회성분이 슬래깅 상태에서 처리되므로 가스화기의 운전온도는 회의 용점과 점도를 계산하여 결정하는 것이 일반적이다. 즉, 가스화기의 운전온도는 용융점 이상의 온도에서 점도가 약 100~250 Poise 부근에서 이루어지는 것이 이상적이다.

회의 점도는 점도계산식에 의하여 일반적으로 구하는데, CaO-Al₂O₃-SiO₂계 에서는 다음과 같이 Weymann의 관계식을 통하여 구할 수 있다.

$$\eta = AT \exp(10^3 B/T) \tag{2-1}$$

여기서 η 는 점도(poise), T는 절대온도(K)를 나타내며, 상수 A(Poise K⁻¹)와 B(K)는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} -\ln A &= 0.2693 B + 11.6725 \\ B &= B_0 + B_1N + B_2N^2 + B_3N^3 \\ B_0 &= 13.8 + 39.935\alpha - 44.049\alpha^2 \\ B_1 &= 30.4810 - 117.1505\alpha + 129.9979\alpha^2 \\ B_2 &= -40.9429 + 234.0486\alpha - 300.04\alpha^2 \\ B_3 &= 60.7619 - 153.9276\alpha + 211.1616\alpha^2 \end{aligned}$$

위식에서 N과 α 는 각각 Silica Ratio와 CaO Ratio를 나타낸다.

$$\text{Silica Ratio} : N = \frac{\text{SiO}_2}{\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3}$$

$$\text{CaO Ratio} : \alpha = \frac{\text{CaO}}{\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3}$$

따라서 주어진 탄의 회의 조성과 위의 관계식을 통하여 점도와 온도와의 관계식을 알 수 있으며 회를 슬래깅으로 처리하는 가스화기의 운전온도를 결정하여 줄 수 있다.

2-2. Gibbs 자유에너지 최소화법^{3,4,5)}

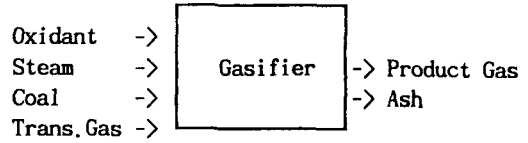


Fig. 1. Input and output of the gasifier.

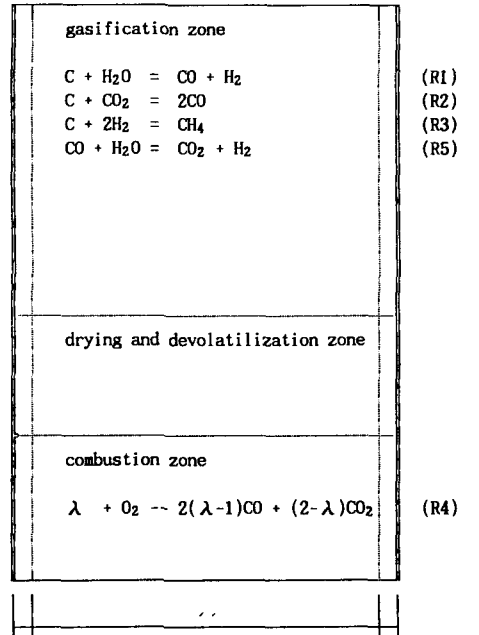
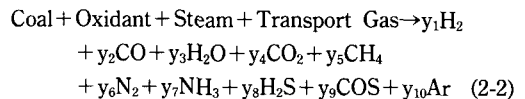


Fig. 2. Phenomena in a gasifier.

석탄 가스화기로 들어가는 입력은 Fig. 1과 같으며, 가스화기에서 일어나는 현상은 Fig. 2와 같다. 전체 입력의 주요 구성성분들은 C, H, O, N, S와 기타 소량의 Ar 등으로 볼 수 있다. 생성가스의 주요 구성성분은 주로 H₂, CO, H₂O, CO₂, 그리고 CH₄이며 그밖에 N₂, NH₃, H₂S, COS, Ar 등으로 나타난다. 따라서 이러한 C-H-O-S-N 시스템에서 전체적인 화학평형식은 재순환가스와 타르를 무시할 경우에 다음식과 같다.



여기서 y_i 는 평형상태에서의 몰비를 나타낸다.

2-2-1. 물질보존식의 수립

반응계내에서 각 원소(element)의 수는 반응 전후에 걸쳐 일정하며, 이러한 물질보존식에 반응계 전체의 Gibbs 자유에너지가 최소화하는 방향으로 항상 제한조건

이 작용한다. 반응계에 포함된 어떤 특정한 원소를 k라 하고 이 k의 초기 총원자수를 A_k라 하면 반응 후 평형 상태에서의 총원자수도 A_k가 된다.

평형상태에서 n_i 몰 만큼 존재하는 i 화학물질의 각 분자에 존재하는 k 원소의 원자수를 a_{ik}라 하면 원소 k에 대한 물질보존식은 다음과 같이 세워진다.

$$\sum_i n_i a_{ik} = A_k \quad (k=1,2,3,\dots,w) \quad (2-3)$$

$$C : n_{CH_4} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{COS} = A_1 \quad (2-5)$$

$$H : 4n_{CH_4} + 2n_{H_2O} + 2n_{H_2} + 3n_{NH_3} + 2n_{H_2S} = A_2 \quad (2-6)$$

$$O : n_{H_2O} + n_{CO} + 2n_{CO_2} + n_{COS} = A_3 \quad (2-7)$$

$$N : 2n_{N_2} + n_{NH_3} = A_4 \quad (2-8)$$

$$S : n_{H_2S} + n_{COS} = A_5 \quad (2-9)$$

여기에서 A₁, A₂, A₃, A₄, A₅는 각각 가스화기에 공급 되는 C, H, O, N, S 의 몰수를 나타낸다.

2-2-2. Lagrange's multiplier의 도입

각 원소에 대하여 Lagrange multiplier λ_k를 도입하여 (식 6.17)에 곱하면

$$\lambda_k \left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) = 0 \quad (k=1, 2, \dots, w) \quad (2-10)$$

이 되고 이 식을 k에 대해 종합하면 다음과 같다.

$$\sum_k \lambda_k \left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) = 0 \quad (2-11)$$

2-2-3. 새로운 함수 F의 정의

식 (2-11)의 좌변을 전체 Gibbs 자유에너지(G')에 더 하여 새로운 함수 F로 정의하면 F는 다음 식과 같이 되고

$$F = G' + \sum_k \lambda_k \left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) \quad (2-12)$$

식 (2-11)과 식 (2-12)을 비교하면 새로운 함수 F는 G'와 동일한 함수가 됨을 알 수 있다. 그러나 F는 제한조건인 물질보존식을 포함한 형태이기 때문에 F의 최소값을 구하면 제한조건하에서의 G'의 최소값을 구하는 것이 된다.

평형상태의 조성 n_i에 대해 F는 최소값을 가지며 이것을 수식으로 표현하면 다음과 같다.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (2-13)$$

2-2-4. Chemical Potential의 도입⁶⁾

관련 식 (2-13)의 우변의 첫 항은 chemical potential의 정의로 다음과 같은 식으로 바꿀 수 있다.

$$\left(\frac{\partial G'}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \mu_i = G_i^\circ + RT \ln \alpha_i \quad (2-14)$$

또는

$$\sum_i n_i a_{ik} - A_k = 0 \quad (2-4)$$

식 (2-4)를 석탄가스화 반응계에 적용하면 각 원소(C, H, O, N, S)에 대해 9개의 화학반응물질로부터(CH₄, H₂O, CO, CO₂, H₂, N₂, NH₃, H₂S, COS) 다음과 같이 5개의 물질보존식이 성립한다.

여기에서 α_i는 activity이고 기체에 대해 α_i는 fugacity, f_i로 대체될 수 있다. f_i는 mole fraction y_i, fugacity coefficient φ_i, 압력 p와 다음과 같은 관계가 있다.

$$f_i = y_i \phi_i p \quad (2-15)$$

또한 G_i^o는 표준상태(standard state)에 있는 모든 원소에 대해서는 0이므로 원소가 아닌 화합물의 경우 G_i^o는 ΔG_{fi}^o 즉, 화합물 i의 standard Gibbs free energy change of formation과 같게 된다. 이러한 관계식들을 식 (2-14)에 대입하면

$$\left(\frac{\partial G'}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \Delta G_{fi}^\circ + RT \ln(y_i \phi_i p) \quad (2-16)$$

이 되고 따라서 식 (2-13)은 다음과 같이 정리될 수 있다.

$$\Delta G_{fi}^\circ + RT \ln(y_i \phi_i p) + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (2-17)$$

화학반응물 i가 원소이면 ΔG_{fi}^o가 0이 되고 압력 p의 단위는 기압(atm)이며 통상 φ_i는 1로 보아 반응계가 이상기체식에 따르는 것으로 간주한다.

식 (2-17)의 끝 항인 ∑_k a_{ik}는 식 (2-5)-식 (2-9)에서 a_{ik}를 구함으로써 계산할 수도 있지만 식 (2-4)를 n_i로 직접 미분하여 쉽게 구할 수 있다.

식 (2-17)을 9개의 반응물질에 대해 다시 쓰면 다음과 같다.

$$CH_4 : \Delta G_{f,CH_4}^\circ + RT \ln(y_{CH_4} P) + \lambda_1 + 4\lambda_2 = 0 \quad (2-18)$$

$$H_2O : \Delta G_{f,H_2O}^\circ + RT \ln(y_{H_2O} P) + 2\lambda_2 + \lambda_3 = 0 \quad (2-19)$$

$$CO : \Delta G_{f,CO}^\circ + RT \ln(y_{CO} P) + \lambda_1 + \lambda_3 = 0 \quad (2-20)$$

$$CO_2 : \Delta G_{f,CO_2}^\circ + RT \ln(y_{CO_2} P) + \lambda_1 + 2\lambda_3 = 0 \quad (2-21)$$

$$H_2 : RT \ln(y_{H_2} P) + 2\lambda_2 = 0 \quad (2-22)$$

$$N_2 : RT \ln(y_{N_2} P) + 2\lambda_4 = 0 \quad (2-23)$$

$$NH_3 : \Delta G_{f,NH_3}^\circ + RT \ln(y_{NH_3} P) + 3\lambda_2 + \lambda_4 = 0 \quad (2-24)$$

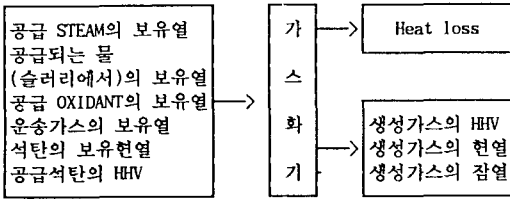


Fig. 3. Input and output in the gasifier hat balance.

$$H_2S : \Delta G_{f,H_2S}^\circ + RT \ln(y_{H_2S} P) + 2\lambda_2 + \lambda_5 = 0 \quad (2-25)$$

$$COS : \Delta G_{f,COS}^\circ + RT \ln(y_{COS} P) + \lambda_1 + \lambda_3 = 50 \quad (2-26)$$

본 석탄가스화기 계산에서 미지수는 n_{CH_4} , n_{CO} , n_{CO_2} , n_{H_2O} , n_{H_2} , n_{NH_3} , n_{H_2S} , n_{N_2} , n_{COS} , λ_1 , λ_2 , λ_3 , λ_4 , λ_5 의 14개 변수이며 풀어야할 방정식은 식 (2-5)-(2-9), (2-18)-(2-26)의 14개 식이다.

2-2-5. Newton-Raphson 방법

식 (2-18)-(2-26)은 logarithm내에 미지수 n_i 가 포함되어 있어 비선형 연립방정식이므로 이의 계산을 위해 Newton-Raphson 방법을 사용한다.

2-3. 열수지

가스화기에서의 열수지는 일반적으로 Fig. 3과 같다.

2-3-1. 입열계산

- 석탄의 발열량^{7,8)}

발열량은 석탄의 단위량을 완전 연소하여 발생하는 열을 열량계로 측정함으로써 구할 수 있다. 이러한 발열량에는 측정방법에 따라 정적 발열량과 정압 발열량으로 구별되며, 석탄의 경우에는 정적 발열량을 사용한다.

- 석탄, 회 및 습분의 보유현열

석탄의 공업분석치는 고정탄소, 휘발분, 수분 그리고 회분으로 나누어 나타난다. 따라서 그 각각의 보유현열을 구하여 합산해주어야 한다. MAF Coal의 질량을 안다고 가정할 경우에 다음과 같이 고정탄소분과 휘발분의 질량을 계산할 수 있다.

$$FC = \frac{M}{CM+VM} \times CM \quad VO = \frac{M}{CM+VM} \times VM$$

M=MAF COAL의 질량

CM=고정탄소분의 공업분석치(wt%)

VM=휘발분의 공업분석치(wt%)

FC=고정탄소분의 질량

VO=휘발분의 질량

각 보유현열 Q_c 는 다음과 같이 비열을 이용한 계산 식으로 나타난다.

$$Q_c = mC_p\Delta T$$

여기서 m 은 질량, C_p 는 비열, ΔT 는 온도차이며, 각 성분의 평균비열은 다음과 같은 식으로 나타난다.

$$C_{FC} = 0.159 + (2.30 \times 10^{-4})T - (8.75 \times 10^{-8})T^2 + (1.31 \times 10^{-11})T^3$$

$$C_{PV} = 0.394 + (2.25 \times 10^{-4})T$$

$$C_{SV} = 0.709 + (1.69 \times 10^{-4})T$$

$$C_{ASH} = 0.182 + (3.89 \times 10^{-5})T$$

따라서 보유현열 Q_c 는 각 성분의 보유현열의 합으로 표현할 수 있다.

$$Q_C = Q_{FC} + Q_{PV} + Q_{SV} + Q_{ASH} + Q_{MOI}$$

- 산화제, 운송가스의 보유 현열

산화제 C_2 와 운송가스 N_2 , AR 의 평균비열은 다음과 같으며, 전체가스의 보유현열은 각 성분의 보유현열의 합과 같다.

$$C_{PO_2} = 37.432 + 0.020102\Theta^{1.5} - 178.57\Theta^{-1.5} + 236.88\Theta^{-2}$$

$$C_{PN_2} = 39.060 - 512.79\Theta^{-1.5} + 1072.7\Theta^{-2} - 820.40\Theta^{-3}$$

$$C_{PAR} = 20.8907$$

여기서 Θ 는 $T/100(K)$ 를 나타낸다.

$$Q = Q_{O_2} + Q_{N_2} + Q_{AR}$$

2-3-2. 출열계산

생성가스의 발열량(Q_v)

각 생성가스의 발열량은 그들 각각의 연소열을 사용한다.

$$Q_{HHV} = M_{H_2} \times Q_{H_2} + M_{CO} \times Q_{CO} + M_{CH_4} \times Q_{CH_4} + M_{COS} \times Q_{COS} + M_{H_2S} \times Q_{H_2S} + M_{NH_3} \times Q_{NH_3}$$

여기서 Q_{H_2} , Q_{CO} , Q_{CH_4} , Q_{COS} , Q_{H_2S} , Q_{NH_3} 는 각각의 연소열을 말한다.

- 생성가스의 현열 및 잠열

생성가스의 현열은 앞에서와 같이 비열을 이용한 식으로 계산할 수 있으며, 각 성분의 비열은 다음과 같다.

$$C_{pH_2} = 56.505 - 702.74\Theta^{-0.75} + 1165.0\Theta^{-1} - 560.70\Theta^{-1.5}$$

$$C_{pCO} = 69.145 - 0.70463\Theta^{0.75} - 200.77\Theta^{-0.5} + 176.76\Theta^{-0.75}$$

$$C_{pH_2O} = 143.05 - 183.54\Theta^{0.25} + 82.751\Theta^{0.5} - 3.6989\Theta$$

$$C_{pCO_2} = -3.7357 + 30.529\Theta^{0.5} - 4.1034\Theta + 0.024198\Theta^2$$

$$C_{pCH_4} = 672.87 + 439.74\Theta^{0.25} - 24.875\Theta^{0.75} + 323.88\Theta^{-0.5}$$

Table 2. Comparison between the modeling results and the experimental data.²⁾

		ILLINOIS #6			DRAYTON			RT		
COAL(MAF)	(G/MIN)	1100.0			1134.7			1240.4		
OXIDANT(O ₂)		1050.5			1020.2			1040.7		
MOISTURE		66.0			70.9			80.5		
STEAM		36.9			36.0			24.1		
TRANS.GAS		92.8			102.1			95.93		
		A*	B**	C***	A	B	C	A	B	C
CH ₄		0.03	0.00	-0.3	0.01	0.00	-0.01	0.08	0.00	0.08
H ₂ O		2.40	3.90	1.50	1.38	3.80	2.42	4.30	7.81	4.51
CO		60.46	60.39	-0.06	66.43	65.37	-1.06	60.26	61.44	1.18
CO ₂		1.50	2.31	0.81	0.82	1.44	0.62	3.75	3.42	0.33
H ₂		29.55	27.61	-1.94	26.16	25.37	-0.79	26.73	23.76	2.97
N ₂		3.72	3.43	-0.29	3.78	3.73	-0.05	3.80	3.51	0.29
NH ₃		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H ₂ S		1.18	1.18	0.00	0.24	0.26	0.02	0.05	0.04	0.01
COS		0.12	0.12	0.00	0.05	0.03	0.02	0.00	0.01	0.01
TOTAL		98.96	98.95	-0.01	98.87	100.	1.13	98.97	100.99	2.02

NOTE* A=experimental data
 ** B=simulation data
 *** C=error

여기서 $\Theta = T(\text{Kelvin})/100$ 이며, 온도의 범위는 300 K-3500 K까지이다.

나머지 가스들은 JANAF Thermochemical Table에서 보간법에 의하여 구한다.

잠열은 생성가스 중의 물이 가지고 나오는 잠열을 말하는데, 이는 일반적으로 60° F에서 물의 잠열을 이용하여 구한다.

-ASH/SLAG의 현열

Ash/Slag의 현열을 구하는데 사용된 비열은 다음과 같다.

$$C_{ASH} = 0.182 + (3.89 \times 10^{-5})T$$

3. 결과 및 고찰

이상과 같은 물질수지 및 열수지식을 바탕으로 한 가스화기 모델링의 flow diagram은 Fig. 4와 같다.

가스화에 적합하다고 판명되는 역청탄, 아역청탄을 대상으로하여 slagging ash처리방식으로 가스화기를 모델링 하였으며, 본 모델의 신뢰성을 확인하기 위하여 기존 가스화기의 실험데이터와 비교하였다. 모델링에서 변화시킨 변수는 대상탄의 조성, 산화제와 수분의 양이다. 산화제의 양은 기준으로 선정된 조건에서의 투

입량을 1로 놓고 이에 대해 절대량을 변화시키는 방법을 이용하였다. 실제 실험데이터와 본 시뮬레이션 결과의 비교는 Table 2에 나타내었다.

이 결과에 의하면 CO, H₂ 등의 원하는 가스는 실험 데이터와 거의 비슷한 값을 보이고, 나머지 가스들도 거의 차이가 없었다.

3-1. 온도의 영향

각 탄에 대하여 가스화기 온도를 1000 K부터 단열 조건을 만족시킬 때까지 변화시키면서 단위시간당 생성된 가스의 열량, 가스화기에 들어간 열과 나온 열의 차이인 heat loss, 생성가스의 조성 등을 조사하였다.

대상탄들은 대개 2000 K 이상에서 별도의 가열이나 냉각과정이 없어도 가스화기로 공급된 총 열량과 생성 가스의 발열량, 현열 등이 일치하는 단열조건을 만족한다. 본 연구의 결과에서처럼 단열조건을 만족하는 온도가 석탄종에 따라 달라지는 이유는 석탄의 탄소함량이 적으면 생성가스중의 일산화탄소양이 적어져 생성가스의 발열량이 줄어들고 열수지 계산에서 나머지 열량이 모두 온도를 올려 현열을 증가시키는데 사용되기 때문이라 생각된다.

Fig. 5 (a), (b)는 Illinois #6탄을 시료탄으로 사용하

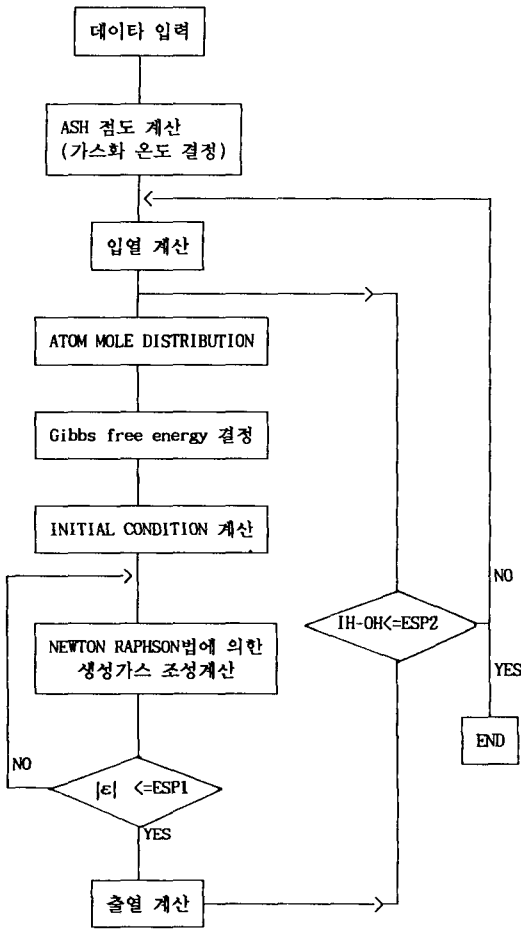
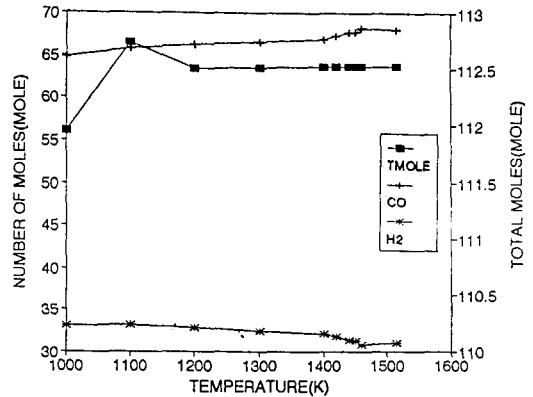


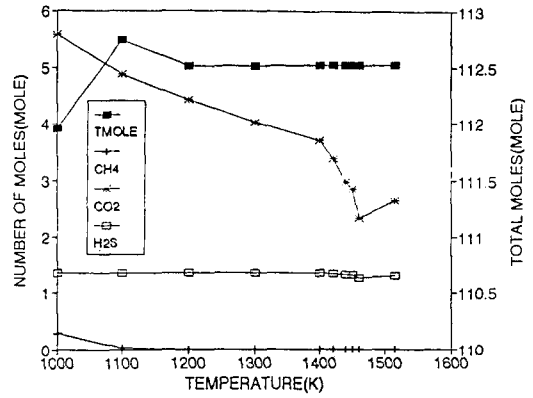
Fig. 4. Flow diagram of gasifier modeling.

였을 경우에 온도변화에 의한 생성가스의 조성 변화를 나타낸 것이다. 평형온도는 1515 K이며, 생성가스의 양은 1200 K 이상에서는 112.5 mole/min로 거의 일정함을 볼 수 있다. 이를 통해 가스화기의 온도가 생성가스의 양에 미치는 영향은 1200 K 이상의 고온에서는 거의 없음을 알 수 있다. CO의 양은 온도증가에 따라 조금씩 증가하고 H₂의 양은 감소한다. CO₂는 처음의 양에 비해 온도증가에 아주 민감하게 감소하는데 이 점만을 고려하면 높은 온도에서 가스화기를 운전하는 것이 유리하다고 할 수 있다. 또한 메탄은 점점 감소하다가 1100 K 이상의 온도에서는 거의 생성되지 않고, H₂S의 생성량은 거의 일정하다.

Fig. 6 (a), (b)는 Drayton탄에 대한 온도의 영향을 나타낸 것이다. 이 탄은 단열조건을 만족하는 가스화기의 온도가 2000 K를 넘어서는 것을 알 수 있다. 이는 회의 조성상 Fe₂O₃의 함량이 높아 회용융온도가 높고



(a)



(b)

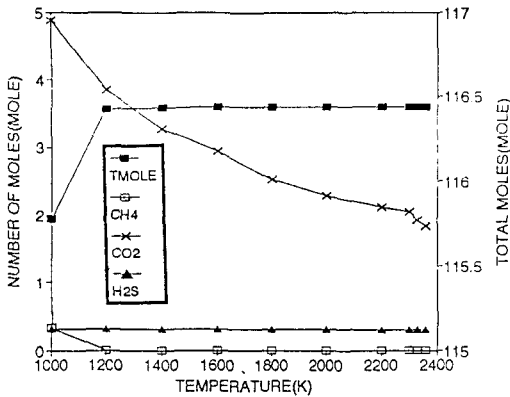
Fig. 5. Effect of gasifier temperatures on the gas composition for Illinois # 6 coal; (a) CO, H₂, and (b) CH₄, CO₂, H₂S.

고정탄소의 양이 많아, 투입되는 산화제의 양이 상대적으로 많기 때문이다. 가스화기의 열수지는 Illinois # 6 탄과 거의 비슷한 형태를 나타내고, 생성가스의 양은 1200 K에서 116.4 mole/min로서 일정함을 알 수 있다.

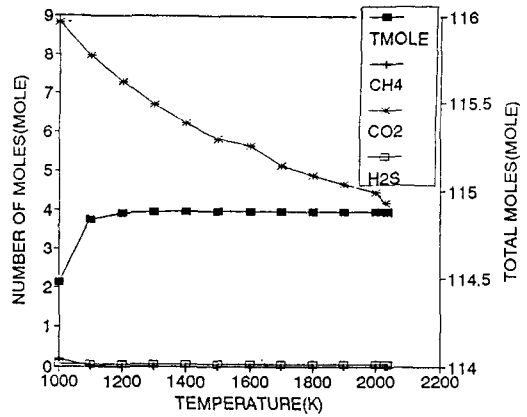
Fig. 7 (a), (b)는 RT탄의 온도에 대한 영향을 나타낸 것으로 가스화기가 평형에 도달한 온도는 2042 K이었다. 생성가스의 양은 1200 K 이상에서는 거의 일정하고, 생성가스들의 변화는 다른탄과 거의 비슷한 형태로 나타난다. 한편 석탄 자체가 보유한 수분이 많은 경우 가스의 생성량은 줄고, water-gas shift반응의 결과인 이산화탄소의 증가로 발생열량도 줄어든다. 따라서 가스화기로 공급되는 석탄의 건조가 가스화기의 성능을 결정하는 매우 중요한 요소임을 알 수 있다.

3-2. 산화제의 영향

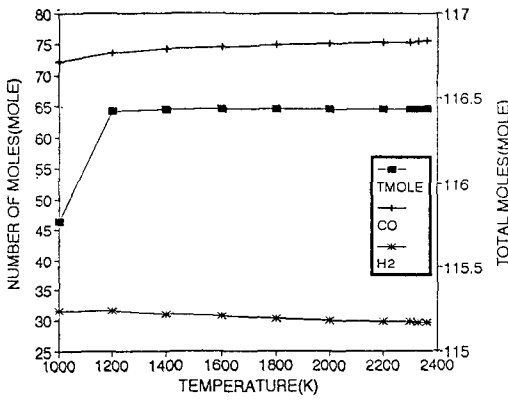
산화제인 산소의 양은 결과비교용 실험데이터에 사



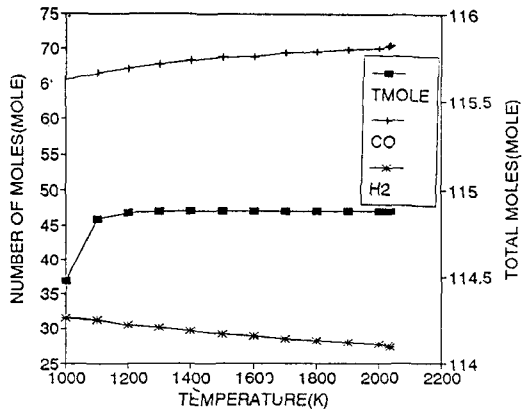
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 6. Effect of gasifier temperatures on the gas composition for Drayton coals; (a) CO, H₂, and (b) CH₄, CO₂, H₂S.

Fig. 7. Effect of gasifier temperatures on the gas composition for RT coals; (a) CO, H₂, and (b) CH₄, CO₂, H₂S.

용된 산소의 양을 1로하고 이에 비례하여 0.9에서 1.1 까지 변화시키면서 가스화반응에 미치는 영향을 살펴 보았다.

Fig. 8은 Illinois #6탄에 대한 시뮬레이션 결과이다. 이 결과에 의하면 평형에 도달한 온도는 투입되는 산소의 양이 0.9에서 1.1로 증가함에 따라 각각 1015, 1515, 1920 K이고 생성가스의 발열량은 투입된 절대 산소량이 같으면 거의 같은 값을 보인다.

가스의 총 생성량도 산소량이 늘어나면 같이 증가하는 것으로 보이나 가스화의 산물이라 할 수 있는 일산화탄소, 메탄, 이산화탄소, 수소만을 비교하면 거의 비슷하다. 산소의 양이 증가함에 따라 생성가스의 발열량은 줄어드는 반면 현열은 상승하고 또 가스조성도 원하는 가스라 할 수 있는 일산화탄소와 수소는 줄어들고 이산화탄소의 양은 증가한다. 이 결과만을 가지고

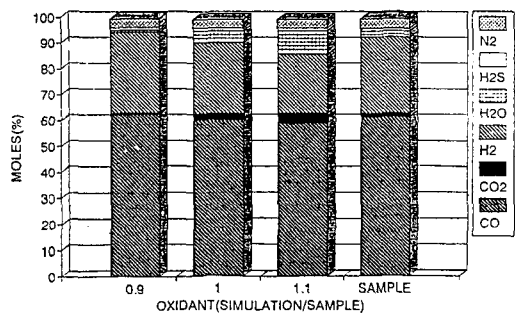


Fig. 8. Effect of oxidant on the gas composition for Illinois #6 coals.

산소를 적게 사용하는 것이 가스화에 유리하다고 할 수 있으나 회재를 slagging 상태로 처리한다면 가스화기의

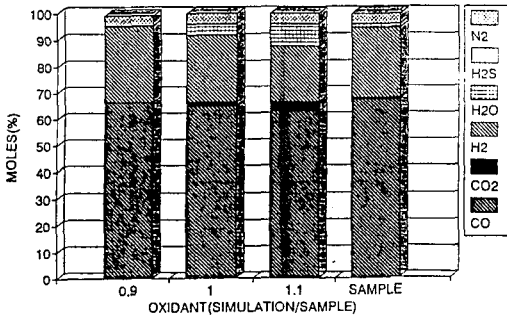


Fig. 9. Effect of oxidant on the gas composition for Drayton coals.

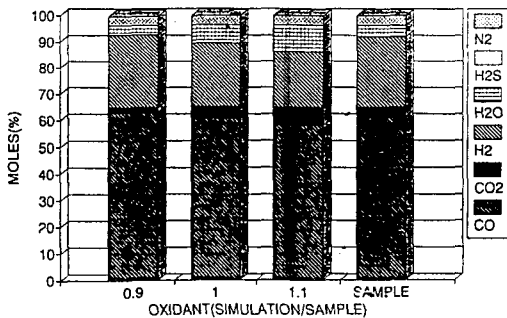


Fig. 10. Effect of oxidant on the gas composition for RT coals.

온도를 유지시키기 위해 어느 정도의 산화제는 들어가야 한다. Illinois #6탄의 회재를 slagging상태로 처리한다면 석탄에 대한 무게비로 산화제는 적어도 0.9 이상 들어가야 함을 알 수 있다.

Fig.9는 Drayton탄의 경우를 나타낸 것인데 평형에 도달한 온도는 각각 1956, 2388, 2775 K로 산소의 양이 늘어남에 따라 증가한다. 실제 가스화기의 온도가 2000 K 이상인 경우는 가스화기를 운전하기가 힘들기 때문에 투입되는 산화제의 양은 0.8~1.0사이로 낮춰야 할 필요가 있다고 생각된다. Fig.10은 RT탄의 경우인데 평형에 도달한 온도는 1624, 2042, 2447 K로서 Drayton 탄에 비해 상당히 낮은 온도에서 평형에 도달한 것으로 나타났다. 이 경우 산화제의 양은 0.85 이상이어야 한다.

4. 결 론

본 연구에서는 석탄가스화 복합발전 시스템중에서 석탄가스화기를 대상으로 화학평형 모델링을 수행하여

생성가스의 조성을 계산하고 그 때의 평형온도를 계산하였다. 또한 온도, 산화제 등의 가스화기를 운전하는 각 변수들에 대한 영향을 조사하였다. 이를 수행하는 방법으로는 Gibbs 자유에너지 최소화법에 열수지식을 첨가하는 방법을 이용하였다. 본 연구의 결과를 실제 가스화기의 자료와 비교하여 본 결과 잘 일치하여 본 연구에서 개발한 모델 프로그램으로 가스화기의 모델링을 수행할 수 있음을 확인하였다. 본 모델링의 프로그램을 이용하여 가스화 반응에 미치는 여러 변수들의 영향을 조사한 결과는 다음과 같다. 회재를 slagging 상태로 처리한다면 Illinois #6탄의 경우 석탄에 대한 무게비로 산화제는 적어도 0.9 이상 들어가야 하고, Drayton탄의 경우 0.8 이상, RT탄의 경우 0.85 이상이어야 한다. 생성가스의 열량은 온도증가에 대하여 균일하게 증가하였으며, 생성가스의 양은 1000-1200 K 범위에서 증가하다가 1200 K 이상에서는 거의 변하지 않음을 보여준다. 온도에 따른 가스조성의 변화를 살펴보면 메탄은 1000 K에서는 어느 정도 생성되나 온도가 1200 K 이상에 이르면 거의 생성되지 않는다. 이산화탄소도 온도가 상승함에 따라 계속 감소한다. 일산화탄소는 온도증가에 따라 완만히 증가하나 수소는 오히려 1200 K에서 최대치를 보이다가 온도가 상승하면 조금씩 그 생성량이 줄어드는 경향을 보인다.

참고문헌

1. 새로운 석탄가스화 기술의 개발연구, 동력자원부, 1991.
2. 석탄가스화 복합발전 기술연구, 한국전력기술주식회사, 1991.
3. J. M. Smith and M. C. Vanness, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, Mc-Graw Hill, New York, 1959.
4. R. Gautam and W. D. Seider, AIChE J., 6, 25, 1979.
5. R. Gautam and W. D. Seider, AIChE J., 3, 79, 1981.
6. H F.Rase, Fixed-Bed Reactor Design and Diagnostics, Butterworths Inc, Stoneham, 1990.
7. W. A. and Gibson, F. N., Chemistry of Coal Utilization, Chap 4, 1, H. H. gowry Ed., Johnwiley & Sons, New York., 1947.
8. N.Berkowitz, An Introduction to Coal Technology, Academic Press, New York., 1979.
9. Shell-Based Gasification-Combined-Cycle Power Plant Evaluation, EPRI AP-3129, June, 1983.