

폐유/슬러지 혼합 시료 가스화반응에서 산소 및 증기 공급비 변화의 영향

김수현, 이승종, 윤용승
고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터

Effects of Oxygen and Steam Feeding Ratios on the Gasification of Mixed Waste Oil/Sludge

Suhyun Kim, Seung Jong Lee, Yongseung Yun
Institute for Advanced Engineering

1. 서론

폐기물을 대상으로 하는 가스화공정은 환경문제와 에너지효율 문제를 동시에 접근할 수 있는 공정으로서 향후 연소반응에 근거한 공정을 점차 대체할 것으로 예측되고 있다. 국내에서도 '80년대 이후 선진국에 비해서는 소규모이지만 나름대로의 가스화기술에 대한 기반 연구를 진행시켜 왔고, 폐기물 분야에는 상용급으로 실용화할 수 있는 규모의 실플랜트·운용기술이 개발되고 있다.

가스화용융 기술의 요체는 더러운 시료로 여겨졌던 고유황, 고회분의 저급 석탄, 정유공장 부산물 및 도시폐기물 등을 점차 엄격해지는 환경규제치를 만족하면서 동시에 깨끗한 에너지원으로 활용할 수 있다는 점이다. 또한 발생가스를 정제하는 과정을 거치면 연료전지의 원료가스로도 적용이 가능하고 암모니아 및 비료생산에도 사용할 수 있다. 이 기술은 폐기물과 같은 저급의 시료로부터 연료가스 형태의 에너지를 회수하고 그와 동시에 잔류물인 무기물(회재)을 슬랙으로 배출시켜 환경적으로 무해한 물질로서 재활용이 가능하도록 처리하는 복합기술로 향후 폐기물처리의 잔존에너지 재활용 측면과 다이옥신 발생이 없고 SOx/NOx 발생도 현저히 감소시킬 수 있다는 점을 고려할 때 시급히 국내의 기술경쟁력을 갖추어야 할 분야이기도 하다. 또한 폐기물을 대상으로 한 가스화용융 기술은 기존 연소 방식으로 폐기물을 처리하는 소각방식의 기술적인 문제점을 극복하고, 매립시 발생되는 지하수, 토양 등의 오염문제를 해결할 수 있는 대안으로 대두되어 '80년대 중반부터 독일과 일본을 중심으로 활발한 개발 및 상업화가 진행되고 있다. 따라서 본 연구에서는 폐유와 슬러지의 혼합 연료를 대상으로 가스화 성능을 파악하고자 주요 변수인 산소와 증기의 변화에 따라 가스화에 어떤 영향을 미치는지 조사하였으며 이를 통해 안정적인 폐유 슬러지 혼합 시료의 가스화 운전 조건을 찾고자 한다.

2. 폐유 슬러지 혼합 시료 가스화 반응 시스템 구성 및 전산해석

본 연구에서는 폐유와 슬러지의 혼합 시료를 현재 본 연구팀에서 설치 및 실험 운전 중에 있는 가스화기에 적용시키는 것으로 전산 해석을 진행하였다. 가스화기의 폐유 처리용량은 1톤/일이며 여기에서 투입되는 폐유는 각각 다른 성상을 가진 2가지(이하 폐유A, 폐유B로 표기)를 1:1의 비율로 투입하는 것으로 하였다. 슬러지는 폐유B에 대하여 3:7의 비율로 투입하였으며 산소를 산화제로 사용하였다. 가스화기는 5기압에서 운전되는 것을 조건으로 하였으며 본 전산해석에 사용된 가스화기의 대상연료인 폐유와 슬러지에 대한 기초 분석 Data를 Table 1, Table 2, Table 3에 각각 나타내었으며 가스화기에서 일어나는 주요 반응을 정리하여 Table 4에 나타내었다.

Table 1. 폐유A의 분석 Data

Proximate Analysis (As Received, wt%)		Ultimate Analysis (Moisture free basis, wt%)	
Moisture	0.00	C	87.6
Vol. Matter	99.82	H	11.31
Fixed Carbon	0.01	O	0.53
Ash	0.17	N	0.18
		S	0.21
		Ash	0.17

Table 2. 폐유B의 분석 Data

Proximate Analysis (As Received, wt%)		Ultimate Analysis (Moisture free basis, wt%)	
Moisture	0.04	C	73.36
Vol. Matter	86.64	H	11.56
Fixed Carbon	5.32	O	5.15
Ash	8.00	N	0.54
		S	1.39
		Ash	8.00

Table 3. 슬러지의 분석 Data

Proximate Analysis (As Received, wt%)		Ultimate Analysis (Moisture free basis, wt%)	
Moisture	2.18	C	40.08
Vol. Matter	61.49	H	5.97
Fixed Carbon	12.41	O	23.49
Ash	23.92	N	5.72
		S	0.82
		Ash	23.92

Table 4. 주요 가스화 반응

$C + O_2 \rightarrow CO_2$
$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$
$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$
$CO + 3 H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$
$COS + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2S$
$S + H_2 \rightarrow H_2S$
$N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$

본 연구에서의 대상 시료인 폐유A는 회분 함량이 0.17% 정도로 낮지만 폐유B는 8% 정도로 많은 편이고 여기에 슬러지를 첨가하므로 회분을 용융시키기 위해서는 회용점보다 높은 온도에서 가스화기 운전이 일어나야 한다. 따라서 본 연구에서는 가스화기의 열손실을 고려하지 않았을 경우 산소와 증기의 변화에 따라 가스화기의 온도와 가스 조성이 어떻게 달라지를 통해 회의 용융과 폐유 슬러지 혼합 시료의 가스화가 적절히 이루어질 수 있는 운전 영역에 대해 살펴보자 한다. 본 연구에서 전산 해석에 반영된 가스화 반응 시스템의 간략한 구성도를 Fig. 1에 나타내었다.

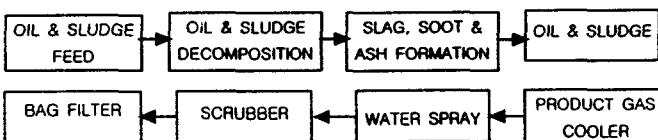


Fig. 1. 전산해석에 반영된 가스화 반응 시스템 구성도

3. 해석 결과 및 고찰

본 연구에서는 폐유와 슬러지 혼합 연료의 가스화 성능 특성을 파악하기 위하여 산소 및 증기의 공급비 변화에 따른 생성ガ스의 조성 변화와 가스화기 운전 온도를 살펴보았다. 산소/폐유의 질량비(이하 산소/연료비)는 0.4~1.4, 증기/폐유 질량비(이하 증기/연료비)는 0.0~0.5의 범위에 대한 영향을 살펴보았다. 산소 및 증기의 공급비가 수소 생성에 주는 영향을 Fig. 2에 나타내었다. 산소/연료비가 증가할수록 수소의 생성량은 증가하다가 감소하는데 이러한 현상은 산소량이 증가하면서 미반응 탄화수소의 가스화반응이 진행되다가 산소의 양이 더욱 증가하면 연소반응이 진행되며 산소/연료비 0.6~0.8의 범위에서 수소 생성량이 최대값을 보였고 수소의 조성비 역시 수소 생성량과 유사하게 증가하다가 감소하는 경향을 보인다. 동일한 산소/연료비 상에서는 증기/연료비가 증가함에 따라 수소의 생성량

은 10% 이내의 범위에서 다소 증가하는 경향을 보였으나 조성비로는 2% 이내의 범위에서 증가하는 경향이 나타났다. 산소 및 증기 공급비의 변화에 따른 CO 생성에 대한 영향을 Fig. 3에 나타내었다. CO의 생성량은 산소/연료비 0.8-1.1 범위에서 급격히 증가하였으며 CO의 조성 또한 산소/연료비가 증가할수록 계속 증가한다. 증기/연료비의 증가에 따라서는 water gas shift reaction의 영향으로 CO의 생성량은 서서히 감소하며 CO의 조성 또한 감소한다. 산소 및 증기의 공급비 변화에 따른 CH₄ 생성에 대한 영향을 Fig. 4에 나타내었다. 산소/연료비가 증가할수록 CH₄는 급격히 감소하였으며, 증기/연료비에 따라 다소 차이는 있으나 산소/연료비 1.0 이상에서는 CH₄가 거의 생성되지 않는 것으로 나타났다. 이는 산소/연료비가 증가하여 가스화기의 온도가 상승하기 때문에 고온의 반응에서는 CH₄의 발생이 거의 없기 때문인 것으로 판단된다. 증기/연료비에 대해서는 그 비가 증가할수록 CH₄의 양은 서서히 증가하며 산소/연료비가 적은 영역에서 이러한 현상이 더욱 뚜렷이 나타나는데 이는 메탄화 반응의 역반응이 진행되어 CH₄가 감소하는 반면 증기의 공급비가 증가하면서 가스화기의 온도가 낮아져 전체적으로는 CH₄의 생성이 많아지기 때문인 것으로 여겨진다. 산소/연료비와 증기/연료비에 따른 가스화기의 온도 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 가스화기의 온도는 산소/연료비가 증가할수록 증가하며 증기/연료비가 증가할수록 감소하는 것으로 나타났다.

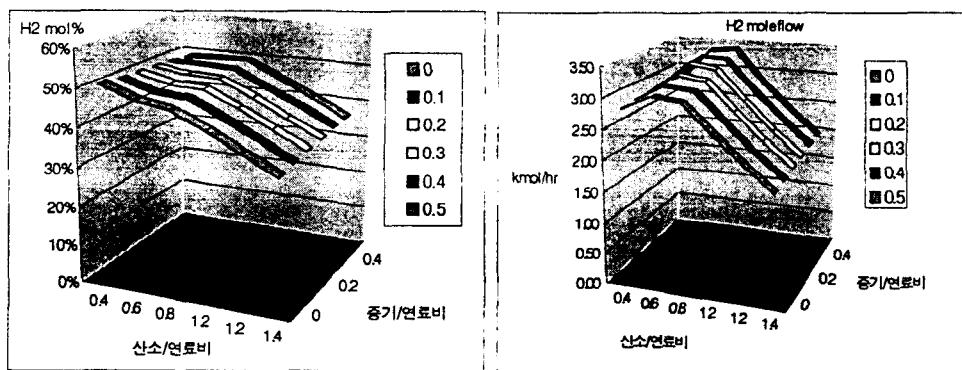


Fig. 2. 산소-증기 변화량에 따른 H₂ 조성 및 생성량

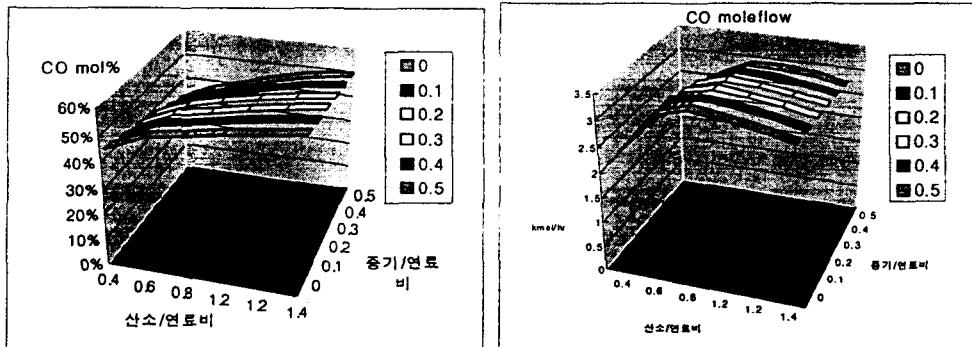


Fig. 3. 산소-증기 변화량에 따른 CO 조성 및 생성량

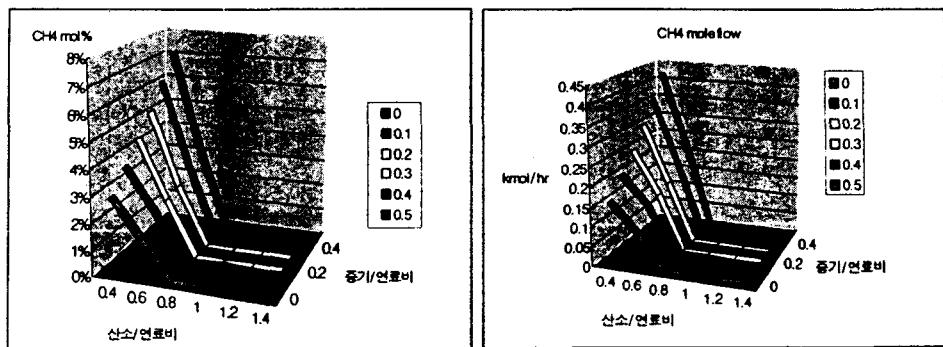


Fig. 4. 산소-증기 변화량에 따른 CH₄ 조성 및 생성량

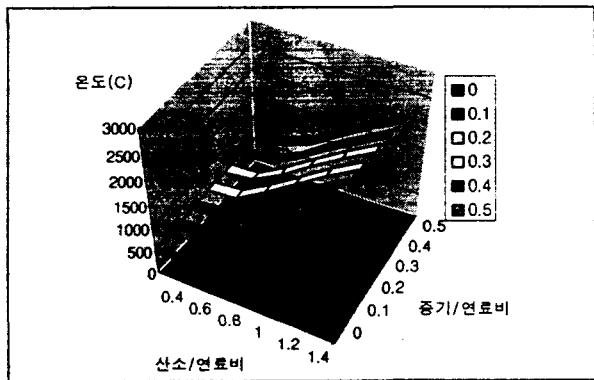


Fig. 5. 산소-증기 변화량에 따른 가스화기 운전 온도

4. 결론

산소-증기 변화에 대한 폐유와 슬러지 혼합 연료에 대한 가스화 성능을 살펴보았다. 산소 량이 증가할수록 H₂ 및 CO의 생성량은 증가하다가 감소하였으며 CH₄의 생성량은 급격히 감소하였다. 증기량이 증가할수록 H₂와 CH₄는 서서히 증가하였고 CO는 감소하였다. 산소와 증기의 양에 따라 다소 차이는 있으나 산소/연료비 0.6~1.0의 범위에서 H₂와 CO의 생성량이 최대치로 나타났다. 본 연구의 결과와 더불어 가스화 생성물들의 활용 목적과 실제 운전 조건을 고려하면서 폐유/슬러지 혼합 시료의 가스화 운전에 적절한 산소 및 증기 공급비를 결정해야 할 것으로 판단된다.

감사

본 연구는 과학기술부 산하 한국과학기술평가원에서 지원한 국가지정 연구실 “가연성 폐기물처리용 5톤/일급 가스화용 공정기술개발” 과제의 일환으로 추진되었습니다. 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. 이승종, 윤용승, “산소 및 증기 변화에 따른 폐유의 가스화 성능 예측”, 화학공학회, 2001
2. Fumihiko Tamaishi, Mikio Shimojo and Nagatoshi Fujii, “Study of Heavy Oil Gasification for IGCC”, JSME International Journal, Series B, 41(4), (1998).
3. Koenders, L.O.M., Posthuma, S.A. and Zuideveld, P.L.; “The Shell Gasification Process for Conversion of Heavy Residues to Hydrogen and Power”, EPRI, Gasification Technologies Conference(1996).