

유동상 반응로 조건에서 목재와 RDF 부분가스화의 영향

김태현* · 최상민**

Effect of Partial Oxidation of Wood and RDF in a Fluidized Bed

Tae Hyun Kim*, Sangmin Choi**

ABSTRACT

Gasification characteristics in the fluidized bed reactor are essential for the design of a gasification furnace to optimize the operation condition. Moisture content of the solid fuel is one of the important factors to influence directly the gasification characteristics. So it is necessary to investigate the effect of moisture content of solid fuel in gasification process.

Gasification characteristics are investigated with results from thermogravimetric analyser and lab-scale fluidized bed reactor for wood and RDF samples along with changing moisture contents. Additionally lab-scale fluidized bed reactor was run continuously and gas concentrations at the exit were measured.

It is observed that the rate of reaction in partial oxidation condition is in between the results from the combustion environment and from the inert condition. Moisture content in a particle slows down the heating rate of a particle. So, reaction time is delayed by the moisture content. However, RDF samples that are easy to break-up doesn't show the effect of moisture content. The results of continuous operation condition shows that proper moisture content promotes gasification because steam from the particles helps gasification of the sold fuel.

Key Words : Wood, RDF, Moisture content, TGA, Pyrolysis, Gasification, Fluidized bed

기 호 설 명

n	mole number [mol]	m_{fuel}	mass of fuel [g]
N	total mole number [mol]	R	rate of reaction [kg/s]
f_{conv}	fraction of carbon conversion	A	preexponential factor [m/s]
dc/dt	rate of carbon conversion	A_p	particle surface area [m ²]
C_{Rec}	carbon recovery	P_{O_2}	oxygen partial pressure [Pa]
f_c	carbon mass fraction from elemental analysis	η	cold gas efficiency [%]

1. 서 론

유동상 가스화로의 설계를 위해서는 우선 대상 연료에 대한 적절한 모델을 이용하여 특성을 예측함으로써 각 설계변수의 최적범위를 미리 결정하는 것이 바람직하다. 또한 일반적인 로의 설계 시 성능에 영향을 미치는 여러 가지 변수들을 고려하여 적절한 설계가 가능하도록 하여야 한다 [1]. 기본적으로 설계는 연료특성 파악, 열 및 물

* 한국과학기술원 기계공학과
† 연락처자, smchoi@kaist.ac.kr

질 정산, 형상 및 Type 결정, 세부 조건 결정의 순서대로 진행한다 [2].

일반적으로 운전조건 및 연료 특성에 따라서 전체 설계 및 운전에 영향을 미치는 인자들은 반응성(반응 상수, 단계별 반응속도, 휘발분/생성물량), 온도상승률(덩어리 크기, 혼합 파쇄 특성, 덩어리 열전달 특성), 체류시간, 산소농도, 공기주입량(공기비), 공기 예열 온도, 연료내 수분함량, 유동화율, 유동사 조건, 가스의 혼합 특성, 미연분량, 출구 가스 온도, 로의 크기 및 형상 등이 있다 [3]. Ogada 등[4]은 실험실 규모 및 반 파일롯 규모 유동상로에서의 실험을 통해 연소로 내에서의 하수 슬러지의 연소 과정을 나타내면서 슬러지 내 수분이 연소속도에 큰 영향을 끼치며, 건조, 탈휘발 및 고정탄소 연소의 각 단계들이 중첩되어 일어난다고 기술하였다. Choi 등 [5]은 유동상로에서 온도, 입자 크기, 수분함량에 따라 탄소전환의 개념을 이용한 해석을 통해 탈휘발 및 화 연소에 영향을 파악하였다. 가스화/열분해의 경우에서 Xiao 등[6]은 온도, 등가비, 유동화속도의 변화에 따른 합성가스 발열량, 가스화 효율에 관해 연구를 수행하였다. 하지만 설계 적용의 최적범위를 결정하기 위해서 연료 내의 수분이 가스화 속도와 연료 특성에 미치는 영향에 관해 보다 자세한 이해가 필요하다. 본 연구에서는 대상 연료로써 RDF와 나무를 사용하여 실험실 규모의 실험로에서 부분 산화조건에서 수분함량이 입자의 가스화 과정에 미치는 영향을 알아본다.

2. 실험 및 계산 방법

2.1 대상 연료의 공업 및 원소 분석

나무와 RDF의 수분을 제외한 건 기준으로 분석 결과를 표시하였다. 실험에 사용한 나무와 RDF의 원소 분석 및 공업 분석 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1 나무와 RDF의 원소분석 및 공업분석

		나무	RDF
공업분석	휘발분	87.1	77.4
	고정탄소	12.9	11.4
	회분	>.01	11.2
원소분석	C	47.7	51.8
	H	6.5	8.2
	O	45.7	28.1
	N	>.01	0.7
	S	>.01	>.01
발열량	kJ/kg	17580	23400

2.2 실험장치

2.2.1 열중량 분석기

Fig. 1에 수 g 단위의 고체 연료 열분해/가스화를 위해 제작된 열중량 분석기의 개략도를 나타내었다. 사용된 열분해 열중량 분석기는 크게 furnace, 온도 조절 장치, mass flow controller가 있고 측정부분에는 가스 분석기, 저울, K-type 열전대가 있다. 그리고 측정부분에는 저울과 data acquisition system이 있다. furnace의 중앙에는 연료를 올려놓는 stainless steel대 위에 알루미늄 재질의 시료 용기가 위치한다. 제작된 열중량 분석기는 최고 1100℃까지 가열할 수 있으며 직경 100mm, 높이 270mm이고 Temperature controller를 이용하여 Heating time, Heating rate 및 최고 온도를 조절 할 수 있다. 분석기 상단에는 저울로 Ohaus E12140(capacity 210g, readability 0.1mg)을 사용하여 온도에 따른 질량 변화를 측정하도록 되어 있다. 또한 연소실 중앙에 T/C를 설치하고 아래 부분에 가스 주입구가 있고 이를 MFC와 연결하여 질소 가스를 이용하여 저산소 분위기를 형성하도록 제작되었다. 또한 상단에 포트로 가스분석기와 연결하여 열중량 분석과 더불어 가스 샘플링 또한 가능하게 되어 있다.

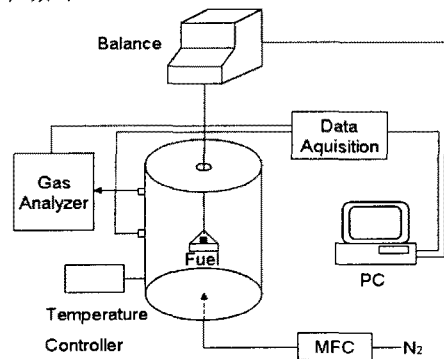


Fig. 1 수 g 단위의 열중량 분석 장치

2.2.2 실험실 규모 유동층 반응기

단입자 유동층 가스화 실험은 실험실 규모의 시험로에서 수행하였으며 개념도는 Fig. 2에 나타내었다. 직경 100mm, 베드 높이 200mm, 프리보드 높이 900mm의 크기의 반응기로서, 유동화 공기는 MFC를 이용하여 조절한다. 사용된 유동사는 평균 입경이 550μm, 밀도 2300kg/m³, 기공율 0.35의 모래를 사용하였다. 최소 유동화 속도는 상온(15℃)일때 0.15m/s이다. 이때 저산소 분위기를 형성하기 위해 산소 농도를 낮추기 위한 질소를 섞어서 투입한다. 또 베드 온도를 유

지하기 위해 반응기 외벽의 가열선과 베드에 공급되는 유동화 공기의 온도를 높이기 위한 예열기가 설치되어 있다. 베드의 온도는 K type 열전대로 측정하였다. 배출가스 중 CO, CO₂, CH₄ 측정에는 CIC Photonics FT-IR spectrometer를 사용하였고 H₂ 측정에는 Teledyne 2230 모델을 사용하였다. 분석기의 측정 결과는 자료 획득 장치와 컴퓨터를 이용하여 5초 간격으로 기록하였다.

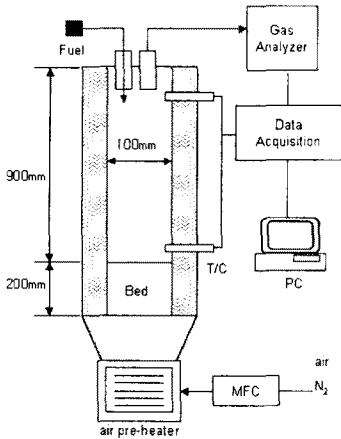


Fig. 2 실험실 규모 유동층 반응기

2.3 실험방법

먼저 나무 입자와 RDF에 대해서 수분함량을 변화시켜 가면서 열중량 분석을 수행하였다. 분위기 가스로는 질소가스를 사용하여 순수 열분해 특성을 볼 수 있도록 했으며, 샘플은 수분 영향을 확인하기 위해 기존의 열전달을 최소화하기 위해 분말 형태의 완전 건조된 시료가 아닌 각 변의 길이가 2cm 인 정육면체 모양의 나무 입자와 지름이 2cm 이고 높이가 2cm인 원통형 모양의 RDF를 사용하였다. 0%의 대상 시료는 먼저 107℃에서 5시간 건조 후 사용하였고, 수분은 107℃에서 1시간 가열하였을 때 감소된 양을 측정하여 결정하였다. 열중량 분석의 실험 조건은 Table 2에 나타내었다.

Table 2 열중량 분석 실험 조건

항목	Condition
온도 범위	실온~800℃
승온 조건	25℃/min
수분변화(나무)	0% ~ 38%
수분변화(RDF)	0% ~ 30%
분위기 가스	N ₂
가스 주입량	4L/min
Sample 무게	나무:4g , RDF : 9g

유동층에서 단일자 실험과 연속운전 실험을 수행하였다. 실험방법은 직경 약 2 cm 크기의 고체 연료 입자를 유동층 반응기에 투입하고 시간에 따라 배가스를 측정하였다. 나무 입자와 RDF에 대해서 수분함량을 변화시켜 가면서 실험을 수행하였다. 최소유동화속도는 0.15m/s 이고 공하여 유동화율을 2이상으로 설정하였다. 유동화 공기량은 52L/min으로 등가비를 0.6으로 맞추어 질소와 공기를 혼합하여 사용하였다. 실험 조건은 Table 3에 나타내었다.

Table 3 유동상 반응기 실험 조건

항목	Condition
베드 온도	750℃
수분변화(나무)	0% ~ 50%
수분변화(RDF)	0% ~ 30%
수분변화(연속운전)	0% ~ 40%
유동화 가스	N ₂ : 30L/min + air: 22L/min
유동화율	2.08(=0.312/0.15)
등가비	0.6
투입량(연속운전)	500g/hr

2.4 계산 방법

원소분석을 통해 얻은 각 고체연료의 탄소량을 기준으로 연료의 무게를 결정하고 배가스 성분 중에서 CO, CO₂, CH₄를 분석하여 가스화 상황을 설명한다. 연료의 탄소 성분이 모두 CO, CO₂, CH₄로 전환되어서 배기가스로 빠져나간다고 가정하고 합성 가스의 조성을 측정하여 배출 탄소량을 계산하면 탄소의 연소량과 탄소의 전환 속도를 계산하여 가스화 상황을 설명할 수 있다. 합성가스에서 측정된 합성 가스의 농도(CO, CO₂, CH₄)와 합성 가스 유량(Q)을 이용하면 다음과 같은 식들을 정의하여 가스화 상황을 설명 할 수 있다 [5].

탄소 연소량의 계산식을 시간으로 미분하고 총 탄소량으로 나누는 식(1)과 같이 탄소의 전환 속도(rate of carbon conversion, dc/dt, 1/sec)를 정의할 수 있다.

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{n}{N} \right) = \frac{Q}{N} (C_{CO} + C_{CO_2} + C_{C,H_4}) \quad (1)$$

탄소전환량(fraction of carbon conversion, f_{conv} , %)은 백분율로 표시되며 시간별 탄소의 양 전환된 탄소량을 나눈 후 탄소회수율을 곱하

여 식(2)로 정의하였다.

$$f_{conv} = \frac{n}{N} \times C_{Rec} \times 100 \quad (2)$$

또한 전체 반응을 고려하여 반응속도를 실험을 이용하여 입자의 온도는 주위 베드의 온도와 같다고 가정하고 산소의 분압과 표면적을 일정하게 두고 아래의 연소의 반응속도 식을 풀게 되면, 가정에 따라 입자의 온도가 일정하고 표면적이 일정해지므로 반응속도는 상수가 된다. 이를 실험값을 이용하여 최소제곱법을 사용하여 전체를 포괄할 반응속도를 얻어낸다.

$$R = k_0 \exp(-E/RT_p) A_p P_{O_2} \quad (3)$$

그리고 연속운전 시에 가스화를 위해 선정된 폐기물 원료 및 운전조건 등에 대한 가스화의 효율을 계산하기 위한 척도로서 냉가스효율(Cold gas efficiency)이 사용될 수 있다. 냉가스효율을 계산하기 위해 폐기물이 갖고 있는 반응열을 가스화를 통한 생성가스의 열량, 미반응된 폐기물의 열량, 반응기를 통한 열손실 그리고 생성가스의 현열의 합으로 정의한다. 따라서 가스화의 효율을 계산하기 위한 냉가스효율은 다음과 같이 정의하여 사용한다 [7].

$$\text{냉가스 효율}(\eta) = \frac{\text{가스화를 통한 생성가스의 열량}}{\text{폐기물이 갖고 있는 반응열}}$$

3. 실험 결과

3.1 부분산화 영향

Fig. 3은 Choi 등[8]의 연구에서 수행된 결과인 충분한 산소를 주입하여 실험한 결과와 무산소 상태를 유지하고 탈휘발이 끝나는 지점에서 산소를 주입하여 실험한 결과를 본 연구에서 수행한 부분산화환경에서의 경우와 비교해보았다.

탈휘발의 과정의 경우 200초 부근에서 탈휘발에서 표면 연소로 전이하며 각각의 경우에 대해 유사한 결과를 얻었으며, 반응 완료시점의 경우 충분한 산소가 있는 경우가 완료시간이 400초로 가장 짧았고 본 실험에서 수행한 부분산화 분위기의 경우는 충분한 산소상태와 무산소에서 산소로 전환한 경우에 사이에 있는 것으로 측정이 가능하였다. 탄소 전환량은 산소가 풍부할수록 높은 수치를 기록하고 있다. 이는 원활한 산소 공

급으로 탈휘발 과정에서 최 연소가 촉진되었기 때문에 일어난 결과이다. 산소 농도 변화는 최 연소 속도를 변화시키는 결과를 초래하였으며 값이 커질 때 최연소 과정에서 산소 공급을 원활히 하기 때문에 최연소 속도가 증가한다.

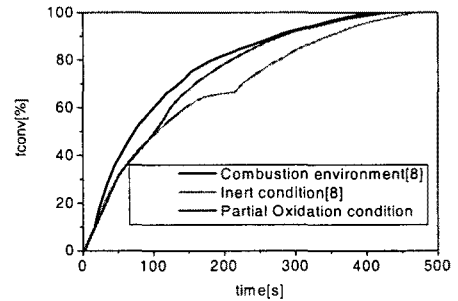


Fig. 3 산화분위기에 따른 탄소전환량과 탄소전환속도

3.2 입자 특성

3.2.1 수분함량의 영향

Fig. 4에는 무산소 분위기에서 나무의 수분함량별로 온도 상승에 따른 질량 변화를 보여주는 TG 선도로 나타내었다. 먼저 TG 선도의 경우 수분함량이 0%인 경우 약 300°C에서 430°C까지 약 70%의 중량 감소가 일어난다. 하지만 수분이 증가할 경우에 100°C 부근부터 수분의 증발이 일어나게 되어 초기의 중량감소를 보인다. 탈휘발이 끝나고 표면연소로 전이 되는 구간 즉, 그래프에서 중량변화가 급격히 일어나고 그 후에 안정화 되는 구간이 0%일 때는 430°C이었던 것이 24%일 경우에 약 460°C, 38%인 경우에는 약 530°C인 것을 확인 할 수 있었다. 최대 약 100°C의 차이를 볼 수 있다. 이는 수분함량의 영향으로 더 빠르게 중량감소가 일어나는 것을 의미한다. 하지만 열분해가 최고조로 이뤄지는 순간에서의 피크는 점점 높은 온도 영역에서 이뤄지고 있다. 또한 탈휘발이 종료되는 되는 시점이 수분함량이 증가함에 따라 점점 더 높은 온도 영역에서 나타나고 있으며 이는 나무 입자 내의 온도 상승을 둔화로 인해 탈휘발이 끝나고 전이되는 영역과 탈휘발 종료되는 영역이 수분함량이 증가함에 따라 완료시간이 지연되면서 더 높은 온도영역에서 이루어짐을 확인 할 수 있다.

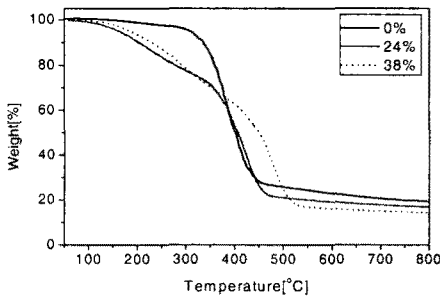


Fig. 4 TG 선도: wood, water 0~38%

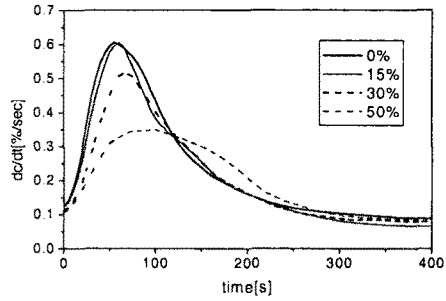


Fig. 6 탄소 전환속도: wood, water 0~50%, 750°C, flow rate: 0.3m/s

Fig. 5는 이를 휘발분의 양을 분모로 하여 탄소 전환량으로 나타내어 비교 해보았다. Fig. 6은 탄소 전환속도를 나타내었다.

수분의 함량은 입자의 가열에 큰 영향을 주므로 전체적으로 입자의 반응성에 미치는 영향이 크다. 수분이 증가하면서 입자의 온도증가율이 입자의 수분잠열에 의해서 느려지게 되며 탈휘발되는 속도가 느려지게 된다. 건조된 나무 입자의 경우 CO의 농도가 다시 0이 되는 시간이 240초로 가장 짧으며 수분함량이 50%인 경우에 335초로 약 90초 정도 지연된다. 수분이 증가할 경우에 입자 내의 온도 상승률이 둔화되어 가스화가 완료 되는 시간이 점점 늦어지는 것을 확인할 수 있다. 이는 앞서 수행한 나무 열분해 열중량 분석과 유사한 결과를 얻었다.

탄소 전환율로 나타내었을 때에 이는 확연히 드러나게 되는데 수분함량이 증가할수록 탄소 전환율의 기울기가 둔화되는 것을 볼 수 있다. 나무의 경우 수분량이 증가하면서 입자의 온도 증가율이 감소하고 그 결과 온도에 지배를 받는 탈휘발 속도가 줄어들기 때문이다.

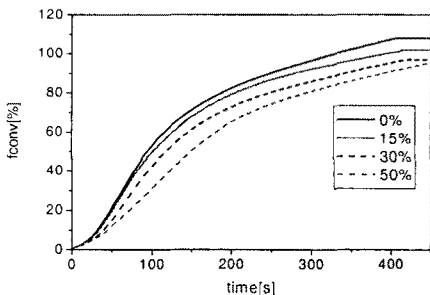


Fig. 5 탄소 전환량 : wood, water 0~50%, 750°C, flow rate: 0.3m/s

위의 결과를 바탕으로 전체를 포괄할 반응속도를 앞선 가정에 의해 최소 제곱법을 이용하여 하나의 상수로 나타내었다. 사용한 실험값은 탄소 전환량을 이용하여 투입된 입자가 반응이 완료되는 시간까지를 기준으로 하고 구한 값이다. 그 결과는 Table 4에 나타내었다. 그 값은 전환량 %로 나타내지기 때문에 반응속도는 %/s로 나타내었다. 투입된 입자가 100% 반응했을 때의 완료시간을 보면 수분이 50%인 경우에는 수분잠열로 인해 초기의 반응속도가 느려지고 전체 반응시간이 완전 건조일 경우와 비교하여 약 14% 지연되는 것을 볼 수 있다. 이러한 수분함량 특성은 휘발분의 발생속도를 늦추게 된다.

Table 4 수분함량에 따른 반응속도 및 완료시간

수분함량[%]	반응속도[%/s]	완료시간[sec]
0	0.25829	387
15	0.23934	418
30	0.23167	431
50	0.22709	440

연속운전을 통해 냉가스효율과 합성가스의 열량을 획득하였다. 입자의 수분함량에 따른 합성가스 농도의 평균값과 그 때 생성된 합성가스의 열량을 Table 5에 나타내었다. 냉가스 효율은 발생가스의 생성열로 계산을 수행하였다. 수분함량이 20%일 경우에 합성가스의 품질이 가장 좋은 것을 확인할 수 있다. Fig. 7은 수분함량이 0%, 20%, 40% 일 때 가스화를 통한 생성가스의 열량을 폐기물이 가지고 있는 반응열로 나눈 냉가스 효율을 좌측 종축에 나타내었다. 냉가스 효율은 순서대로 51%, 60%, 53% 의 결과를 나타내게 되는데 완전 건조 상태일 때 보다 20%일 경우가 더욱 높은 것을 볼 수 있다. 이는 입자내의 수분

이 건조가 되면서 일종의 가스화제로 작용하여 가스화를 더욱 촉진시키게 된다. 하지만 너무 많은 수분량은 베드의 온도나 가스화로 운전의 불안정성을 야기 시켜 오히려 냉가스 효율이 떨어지게 되는 것을 볼 수 있다. 하지만 완전 건조 상태와 40%일 때를 비교 하면 냉가스 효율은 많은 차이를 보이지 않게 되는데 이는 냉가스 효율의 정의에서 분모로 들어가는 부분이 투입되는 폐기물의 반응열로 표현되는데 수분함량이 늘어나면서 투입되는 반응열이 낮아지면서 효율이 비교적 높게 나왔다.

Table 5 합성가스 농도 및 합성가스 열량

수분 함량	CO ₂ [vol%]	CO [vol%]	H ₂ [vol%]	CH ₄ [vol%]	합성가스 열량 kJ/Nm ³
0%	4.48	11.93	6.6	4.18	2220
20%	4.46	12.23	7.5	4.45	2355
40%	3.89	9.27	5.2	3.09	1733

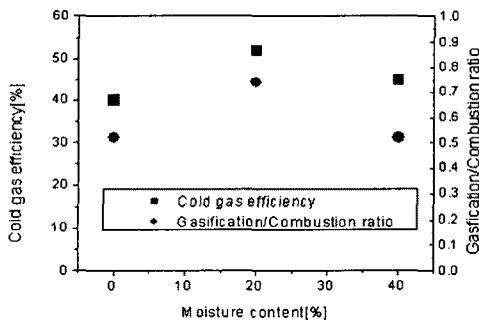


Fig. 7 냉가스 효율과 가스화/연소 비율 결과

3.2.1 덩어리 영향

앞서 수분함량이 영향을 비교적 뚜렷하게 볼 수 있었던 것은 사용된 시료의 크기가 분말형태가 아닌 덩어리로의 확장이 이루어졌기 때문이다. 입자의 내부와 외부의 온도차로 인해 입자의 내부까지의 열전달에 영향을 미쳤기 때문이며 또한 균일하지 못한 온도상승으로 위와 같은 결과를 보였다. 나무의 경우에는 입자의 모양이 유지되는 반면 RDF의 경우에는 결합력이 약한 입자의 특성으로 인해 수분함량의 영향을 덜 받는 것으로 실험결과 확인할 수 있었다. 비산된 입자로 인해 탄소전환량으로 나타내기 어려워 Fig. 8과 Fig. 9에 탄소 전환률과 탄소 전환 속도로 나타내었다. RDF는 나무 입자와 달리 수분에 따른

확연한 차이를 보이기 어려웠다. 일정한 수분 이상에서는 입자 형태를 갖출 수 있는 한계를 넘어서면서 쉽게 부서져 입자의 크기가 감소하면서 수분의 영향보다 입자의 크기의 영향을 더 받았기 때문이다.

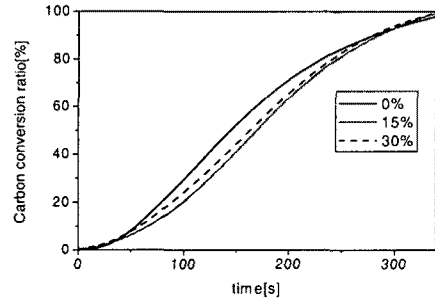


Fig. 8 탄소 전환률: RDF,water0~30%,750°C,flow rate:0.3m/s

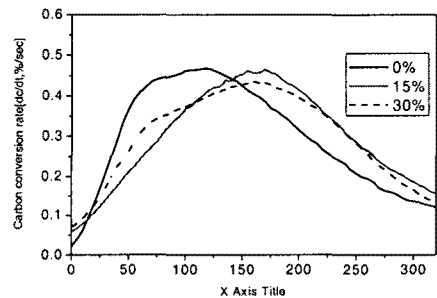


Fig. 9 탄소 전환 속도: RDF,water0~30%,750°C,flow rate:0.3m/s

4. 결론

실험을 통해 부분산화 분위기에서 반응속도는 충분한 산소 분위기와 무산소 분위기 사이에 존재함을 확인하였다. 입자 특성에 관해서는 수분함량의 영향으로 입자의 온도 증가율이 둔화되어 반응속도가 감소함을 확인하였다. 또한 연속운전을 통해서 입자내의 수분이 건조 되면서 일종의 가스화제로 작용하여 가스화를 더욱 촉진시키게 됨을 확인 하였다. 덩어리 입자의 영향으로 나무의 경우는 내외부의 온도차로 인해 입자 내부의 열전달의 영향으로 반응 속도에 영향을 주었다. 하지만 RDF는 수분함량이 증가해도 입자의 크기나 강도의 영향으로 이동 정도가 크지 않았다. RDF의 특성상 입자의 결합력이 떨어지므로 파쇄 현상이 이뤄졌기 때문으로 사료된다.

후 기

본 연구는 연소기술 연구센터(CERC)와 Brain Korea21의 지원으로 수행되었습니다. 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] 전해수 외, “폐기물 유동층 소각”, 동화기술, 1993.
- [2] 한국과학기술원 열공학 연구실, “저공해 폐기물 소각”, 2000.
- [3] 양원, 최진환, 최상민, “하수 슬러지의 연료특성 파악을 위한 기초분석”, 대한환경공학회지, vol.23, no.1, pp.51-59, 2001.
- [4] T. Ogada and J. Werther, “Combustion characteristics of wet sludge in a fluidized bed”, Fuel, vol.75, no.5, pp.617-626, 1996.
- [5] 최진환, 박영호, 최상민, “고체 폐기물 연료의 유동상 연소-연소특성 및 운전인자 변화”, 한국폐기물학회지, vol.18, no.3, pp.1-9, 2001.
- [6] Ni, M.-j., Xiao, G., Chi, Y., Yan, J.-h., Miao, Q., Zhu, W.-l., “Study on pyrolysis and gasification of wood in MSW”, Journal of environmental sciences (China), v.18 no.2, pp.407-415, 2006.
- [7] 김재호, 최영찬, 이재구, 한춘, 김용구, 나재익 “폐기물 가스화의 열역학적 냉가스 효율 분석”, 한국폐기물학회지, 20권, 2호, pp.193-203, 2003.
- [8] 최진환, 이상득, 최상민, “유동층 연소로에서 고체 폐기물 연료의 열분해 및 연소 특성”, 화학공학, 제40권, 제4호, 통권 213호, pp.523-528, 2002.
- [9] 이민도, “가스화 용융로의 설계 인자 분석”, 한국과학기술원 석사학위논문, 2006.