

# 초고온 반응장에서 폐기물의 CO<sub>2</sub> 가스화 특성에 관한 연구

윤진한\*† · 민태진\* · 길상인\* · 이정규\*

## Characteristics of CO<sub>2</sub> Gasification from Wastes in High Temperature Reaction Field

Jin Han Yun\*† , Tai Jin Min\* , Sang In Keel\* , Chung Kyu Lee\*

가스화 설비는 합성가스의 고품위화를 위하여 산소를 가스화제로 사용하였다. 공기 대신 산소를 사용함으로써 반응온도를 보다 고온화 시킬 수 있고 합성가스 조성에 질소가 포함되어 있지 않아 가스의 발열량 및 가연가스 조성이 높아지는 효과를 기대할 수 있다. 이 밖에도 반응온도를 섭씨 1,400도 이상으로 유지시킴으로서 대상물질의 반응 후 남게 되는 회분의 용융이 용이해 지도록 설계하였다. 가스화 시스템의 주요구성으로는 투입기, 가스화로, 멀티사이클론, 습식스크러버, 합성가스 연소로, 열교환기, 백필터로 구성되어 있다.

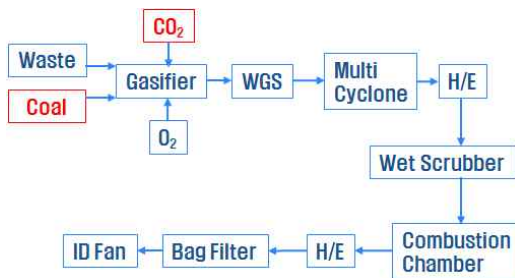


Fig. 1 Flow chart of oxy gasification system

가스화로의 로내 온도는 1,400℃ 이상의 고온으로 투입시료의 회분을 용융 슬래그 형태로 배출되며 용융슬래그가 생성 배출되는 반응기와 가스화로를 일체형으로 제작함으로써 고온 운전에서의 열손실을 최소화할 수 있도록 하였으며, 합성가스는 초고온 반응에 의해 타르가 발생되지 않는다. 용융슬래그의 배출도 합성가스 유로의 현열을 적극 이용하여 보조연료 없이 출탕이 가능하였으며, 모든 실험 조건에서 슬래그의 출탕 및 다른 이유로 소비되는 보조연료는 사용하지 않았다. 하지만 타르성분의 고온반응에 의해 다

량의 soot가 생성되는데, 76.7% Carbon 성분과 19.16%의 회분이 포함되어 있다. 생성되는 soot는 합성가스의 활용을 위해 제거할 필요가 있지만, Dust와 같이 물리적으로 제거할 수도 있겠으나 탄소가 주성분이고 발열량도 6,700 kcal/kg으로 높아 물리적 제거에 의한 방법보다는 분리/선별 후 활용 또는 반응공정 상에서 활용하는 것이 효율적이다.[1] 따라서 본 연구에서는 고온 가스화 반응 공정에서 soot의 추가반응을 유도하기 위하여 Boudouard 반응 (C + CO<sub>2</sub> ↔ 2CO)에 대한 실험을 수행하였다.[2] 또한 폐자원 가스화 반응에서 부족한 soot를 보충하기 위한 방법으로 저급탄을 투입하여 석탄과의 혼합 활용 가능성을 확인하였다.[3] 석탄은 ROTO south탄을 사용하였고 가스화로 상부에서 CO<sub>2</sub>를 carrier gas로 투입하였다.

Table 2. Elemental analysis of soot (wt.%, dry base)

| Contents    | C    | H    | N    | O    | S | LHV (kcal/kg) |
|-------------|------|------|------|------|---|---------------|
| soot (wt.%) | 76.7 | 0.66 | 0.58 | 2.89 | - | 6,700         |

Table 3. Physical property of samples

| RPF                        |       |                      |      |
|----------------------------|-------|----------------------|------|
| Proximate (wt.%, dry base) |       | Ultimate (wt.%, daf) |      |
| Volatile                   | 71.0  | C                    | 64.4 |
| Fixed carbon               | 8.1   | H                    | 9.3  |
| Ash                        | 20.9  | N                    | 1.3  |
| LHV (kcal/kg)              | 5,521 | O                    | 4.2  |
|                            |       | S                    | 0    |
| Roto south                 |       |                      |      |
| Proximate (wt.%, dry base) |       | Ultimate (wt.%, daf) |      |
| Volatile                   | 46.4  | C                    | 80.0 |
| Fixed carbon               | 49.8  | H                    | 4.9  |
| Ash                        | 3.8   | N                    | 1.2  |
| Fusing point of Ash(℃)     | 1,240 | O                    | 9.9  |
|                            |       | S                    | 0    |

\* 한국기계연구원 환경에너지기계연구본부

† 연락처자, jhyun@kimm.re.kr

TEL : (042)868-7528 FAX : (042)-868-7284

Auto-thermal 조건으로 가스화가 진행되어 가스화로 온도가 일정하게 유지되면 가스 샘플링 포트에서 합성가스 조성을 분석하였다. 먼저 IR (Fuji, ZRJ)로 합성가스를 온라인 샘플링하여 세정장치 내의 외부공기 유입을 사전 감지하고 합성가스 조성변화가 없을 때에 동일 샘플라인에 구축되어 있는 GC-TCD (Inficon제, GC-3000A)를 사용하여 가스조성을 기록하였다.

Fig. 2는 RPF의 가스화 실험시 로내 온도변화 그래프로서 로 벽면온도가 1,450°C 정도로 용융분위기를 잘 유지하였다. Fig. 3은 가스조성 변화 그래프로서 합성가스 조성 중 수소는 32~39 vol.% 정도로 평균적으로 약 36% 정도이고, CO는 약 42% 정도로 발생하여 H<sub>2</sub>/CO비가 0.86으로 나타났다.

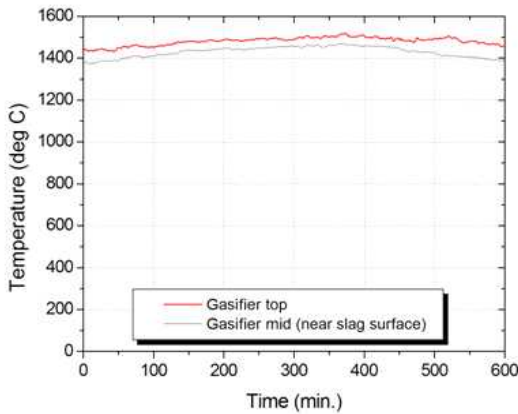


Fig. 2 Temperature profile of gasifier

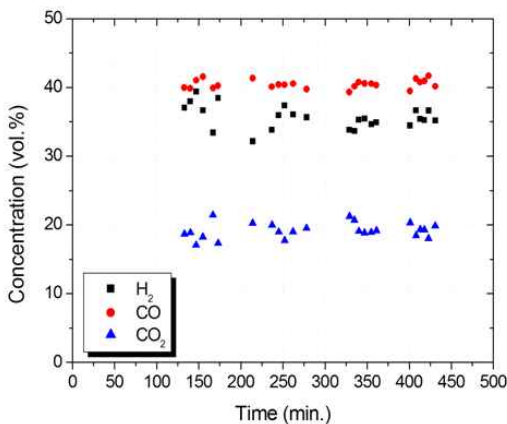


Fig. 3 Component of Syngas

Coal 투입은 0 g/h부터 900 g/h까지 4조건, CO<sub>2</sub> 투입은 0.5 Nm<sup>3</sup>/h부터 4 Nm<sup>3</sup>/h까지 4조건으로 하여 coal과 CO<sub>2</sub>를 각각 투입할 경우와 동시에 투입할 경우로 실험을 수행하였다.

Fig. 4는 CO<sub>2</sub> 투입량을 0.5 Nm<sup>3</sup>/h와 4 Nm<sup>3</sup>/h로 고정하고 석탄 투입량을 변화시켰을 때의 가스조성 변화를 나타낸 그래프이다. 가스조성 결과에서는 일정한 가스조성 분위기에서 석탄의 투입이 가스조성 변화에 영향을 거의 미치지 않는 것으로 보인다. 특히 H<sub>2</sub> 조성변화도 거의 없는 것으로 보아 석탄만 추가 투입하는 것은 가스화 반응에서 효과가 거의 없는 것으로 판단된다. CO<sub>2</sub> 투입이 0.5 Nm<sup>3</sup>/h일때보다 4 Nm<sup>3</sup>/h까지 높였을 때 H<sub>2</sub>는 많이 감소하는 경향을 보여주고 있는데 이는 많은 CO<sub>2</sub> 투입으로 인한 로내 온도에 영향을 주고 체류시간이 짧아짐에 따른 영향으로 판단된다.

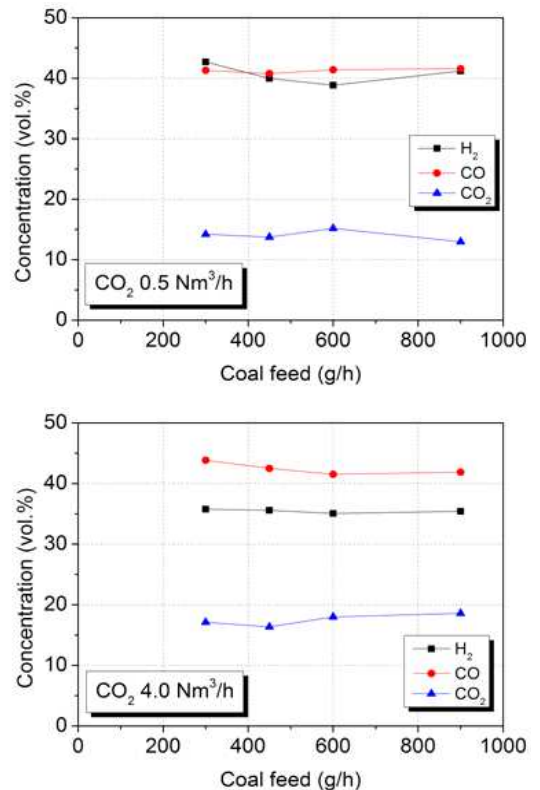


Fig. 4 Syngas component according to coal feed

Fig. 5는 CO<sub>2</sub> 투입량 변화에 따른 합성가스 조성 변화를 나타낸 그래프이다. CO<sub>2</sub> 투입량이 증가하여도 합성가스 내 CO<sub>2</sub> 조성변화는 거의 일정한 값을 보였으나 CO<sub>2</sub> 투입량이 4 Nm<sup>3</sup>/h인 조건에서는 합성가스 내 CO<sub>2</sub> 농도가 급격하게 증가하며 동시에 H<sub>2</sub>, CO 가스 조성도 급격하게 변화하는 경향을 나타냈다. 다만 석탄 900 g/h 투입조건에서는 CO<sub>2</sub> 투입량 변화에 따라라도 가스조성은 일정한 경향을 나타내었다. 전체적으로 Coal 투입이 증가함에 따라 CO와 CO<sub>2</sub>는 일정한

경향을 보인 반면 H<sub>2</sub>는 10vol% 이상 증가하는 경향을 보여주고 있는데, 이는 Coal의 휘발성유기 화합물이 높은 온도에서 반응하면서 발생된 것으로 판단된다. Coal 투입이 없을 때 CO<sub>2</sub> 투입량이 증가함에 따라 CO가 조금씩 증가하는 경향을 보여주고 있는데 이는 Boudouard 반응에 의한 영향과 역WGS 반응에 의한 결과일 수 있다.

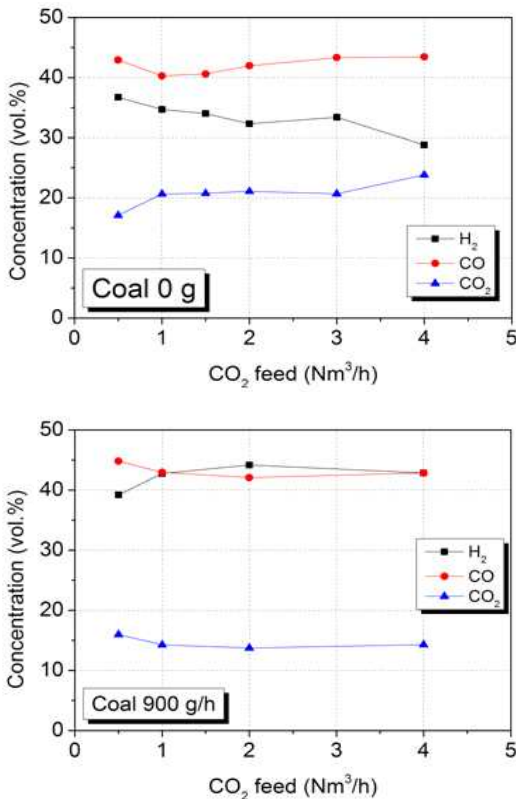


Fig. 5 Syngas component according to CO<sub>2</sub> feed

각 조건에서의 합성가스 유량은 24~29 Nm<sup>3</sup>/h 이었으며 가스 조성 결과를 가스 유량으로 치환하여도 동일한 경향을 보였다. 본 실험은 석탄과 CO<sub>2</sub> 투입으로 가스화 반응에 boudouard 반응과 같은 추가반응에 대한 영향을 파악하고자 하였다.

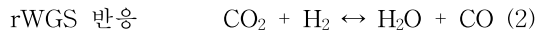
Fig. 6은 가스화 반응 후 boudouard 반응만 발생할 때의 예측 결과를 나타낸 그래프이다. 그래프의 점선에 표시한 바와 같이 CO<sub>2</sub> 투입량 증가 조건에서 추가반응이 일어나지 않는다면 합성가스 내 CO<sub>2</sub> 조성은 파란색 점선과 같이 증가하여야 한다. 하지만 결과 그래프에서 보인 바와 같이 CO<sub>2</sub> 농도변화는 마지막 조건을 제외하고는 거의 변화 없이 일정한 값을 나타내었다. 이는 추가로 투입한 CO<sub>2</sub> 가스가 가스화 반응에서 추

가반응이 발생하고 있다는 것을 알 수 있다.

Boudouard 반응은 1몰의 카본과 1몰의 CO<sub>2</sub>가 반응하여 2몰의 CO가 생성되는 반응으로 가스조성 그래프에서는 CO<sub>2</sub>가 감소하는 만큼 CO가 증가하여야 한다. 하지만 CO의 조성변화를 보면 약간 증가하는 경향을 보이긴 하지만 점선과 같은 증가 경향은 보이지 않았다. 이는 추가반응에 boudouard 반응이 진행되는 것을 알 수 있지만 boudouard 이외의 반응이 진행될 수도 있다는 것을 고려해야만 한다. Boudouard 이외의 반응으로는 수성가스화 전환반응의 역반응 (rWGS, CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> ↔ H<sub>2</sub>O + CO)를 생각할 수 있다. rWGS 반응은 CO<sub>2</sub>가 감소하는 만큼 H<sub>2</sub>도 감소하고 그만큼 CO가 증가하는데 그래프에서 H<sub>2</sub> 조성의 감소가 rWGS 반응과 비슷한 경향을 보이고 있다. 반응식 (1)과 (2)에서 보는 바와 같이 Boudouard 반응과 역수성가스화(R-WGS) 반응을 보아도 R-WGS가 보다 용이하게 진행되는 것을 알 수 있다.



$\Delta H = 172 \text{ kJ/mol}$



$\Delta H = 41 \text{ kJ/mol}$

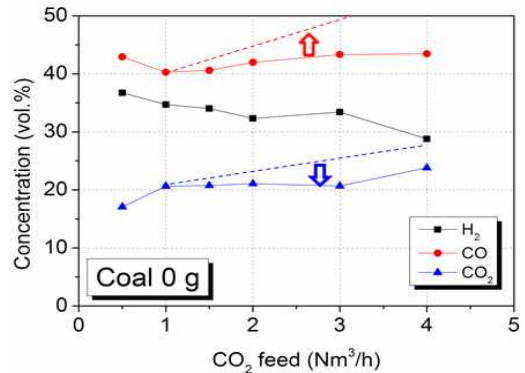


Fig. 6 Syngas component prediction according to CO<sub>2</sub> feed

0.5t/d급 Pilot plant에서 boudouard reaction 검증실험에서 RPF와 산화제 투입량 변화 없이 설비의 안정운전 가능성을 확인하기 위해 수행한 실험으로 로내 온도, 가스조성, 용융슬래그 출탕 등에서 매우 안정적인 결과를 나타내었다. 또한, CO<sub>2</sub> 투입량을 0.5 Nm<sup>3</sup>/h와 4 Nm<sup>3</sup>/h 로 고정하고 석탄 투입량을 변화시켰을 때의 가스조성 변화를 측정된 결과, 일정한 가스조성 분위기에서 석탄의 투입이 가스조성 변화에 영향을 거의 미치지 않았다. 이는 반응로 내부에 충분한 Soot가 존재하고 있어 더 이상의 반응이 일어나지 않았

으며, 특히  $H_2$  조성변화도 거의 없는 것으로 보아 석탄만 추가 투입하는 것은 가스화 반응에서 효과가 거의 없는 것으로 판단된다.  $CO_2$  투입량에 따른 가스조성 변화 실험에서  $CO_2$  투입량을 증가시켰을 때 반응기에서 발생하는  $CO_2$  발생량은 증가하지 않고 약간의  $CO$ 가 증가하는 것으로 보아 반응기 내부에서 boudouard 반응이 일어나는 것을 알 수 있었다. 하지만 반응기 내부의 용적이 작아 충분한 체류시간이 이루어지지 않아 활발한 boudouard 반응을 기대하기는 어렵다. 가스화 시스템에서는 여러 가지 반응이 복합적으로 진행되므로 각 조건에서 용이한 쪽으로 반응이 우선 진행된다. boudouard 반응보다는 수성가스화 전환 역반응이 보다 용이하게 일어날 수 있어서 boudouard 반응의 촉진을 위해서는  $CO_2$ 의 가스화 로내 투입뿐만 아니라 좀 더 충분한 체류시간을 위한 공간이 필요한 것으로 판단된다.

## 후 기

본 연구는 지식경제부 한국기계연구원 주요사업인 미래창의원천기술키스개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.

## 참고 문헌

- [1] Biomass gasification in a 100 kWth steam-oxygen blown circulating fluidized bed gasifier: Effects of operational conditions on product gas distribution and tar formation, Xiangmei Meng, Wiebren de Jong, Ningjie Fu, Adrian H.M. Verkooijen, Biomass and Bioenergy, 35, 2011, pp. 2910-2924.
- [2] System analysis of dry black liquor gasification based sythetic gas production comparing oxygen and air blown gasification systems, Muhammad Naqvi, Jinyue Yan, Erik Dahlquist, Applied Energy, 112, 2013, pp. 1275-1282.
- [3] Proposed combined-cycle power system based on oxygen-blown coal partial gasification, Guoqiang Zhang, Yongping Yang, Hongguang Jin, Gang Xu, Kai Zhang, Applied Energy, 102, 2013, pp. 735-745.