

초고온 반응장에서 Biomass와 폐기물 Char의 가스화 특성

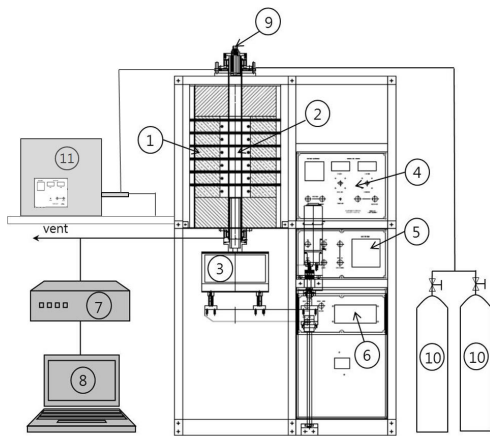
윤진한*† · 노선아*

Characteristics of Steam Gasification with Biomass and Waste Char in High Temperature Reaction Field

Jin Han Yun*†, Seon Ah Roh*

본 연구는 초고온 가스화 반응장에서 Biomass와 폐기물 Char의 가스화 특성을 보기 위하여 Fig. 1의 Thermo balance를 이용하여 실험하였다.

시료는 Sawdust, Sewage sludge, RDF, RPF 4개 시료의 Char를 이용하여 1000℃부터 1400℃까지 각각 N₂와 CO₂를 carrier gas로 하여 수증기 가스화 반응을 진행하였다.[1]



1. electric heater, 2. reactor, 3. balance, 4. temperature controller 5. data logging system, 6. elevator controller, 7. micro GC, 8. computer, 9. thermocouple 10. carrier gas bombe 11. Water tank & Steam controller

Fig. 1 Thermo balance for char gasification

실험방법은 Thermo balance의 온도를 1000~1400℃로 설정한 후 온도가 안정화되면 수증기를 carrier gas와 함께 흘린 상태에서 시료접시의 무게를 측정하고 zero setting 한 후에 시료를 약 1g 정도 올린다. 반응기 내부로 시료가 올라가게 되면 온도와 수증기와 Carrier gas와의 반응에 의해 무게가 줄어들게 되는데 이때 줄어드는 중량과 발생하는 가스는 각각 측정 무게 변

화 기록장치와 GC에 의해 기록된다.

각각의 시료들의 중량변화 및 그에 따른 전환율을 각각의 반응 온도에 따라 계산하였다. Thermo-balance에서의 kinetics 고찰은 N₂와 CO₂에 의한 수증기 가스화 반응으로 진행하였다. 보통 가스화 반응의 경우 반응기로 투입된 연료는 freeboard 상에서 열분해가 일어나고 열분해 후 생성된 Char가 반응기내에 투입되어 가스화되는데 이때 일부는 연소하여 가스화를 위한 열원을 제공하게 된다. 따라서 Char의 반응기내에서 가스화 특성을 알기 위해서는 각각의 반응에 대한 kinetics 고찰이 필요하다. 가스화 반응에 사용된 전환율은 아래의 식에 의해 정의하였다.[2]

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{(W_o - W_{ash})} \frac{d(W_o - W - W_{ash})}{dt} \quad (1)$$

여기서, W_o 는 초기시료의 질량, W_{ash} 는 미반응 시료를 완전 연소시켜 남은 회분의 질량이며, W 는 현재 시료의 질량이다. 또한 각 반응의 반응성 표현식은 volumetric 모델 및 shrinking core 모델 형태의 반응식으로 표현하였으며, 이 식으로부터 활성화 에너지 및 frequency factor를 Arrhenius plot 으로 부터 계산하여 구하였다. 그 표현식은 다음과 같다. 식(2)는 volumetric model, 식(3)은 shrinking core model 반응식이다.[3]

$$\frac{dX}{dt} = k_o \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-X) \quad (2)$$

$$\frac{dX}{dt} = k_o \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-X)^{2/3} \quad (3)$$

Thermo balance를 이용한 수증기 가스화 실험 결과 N₂ 조건보다 CO₂ 조건에서 전환율이 높게 나타났으며, 온도가 높아지고 수증기량이 증가할수록 반응속도가 빠르게 진행되는 경향을 보였다. 전환율은 sawdust가 가장 높게 나타났으며, 그 다음으로 RPF, RDF이고 하수슬러지가 가장

* 포항공과대학교 기계공학과

** 현대중공업 친환경수송시스템연구소

† 연락처, huh@postech.ac.kr

TEL : (054)279-2841 FAX : (054)-279-3199

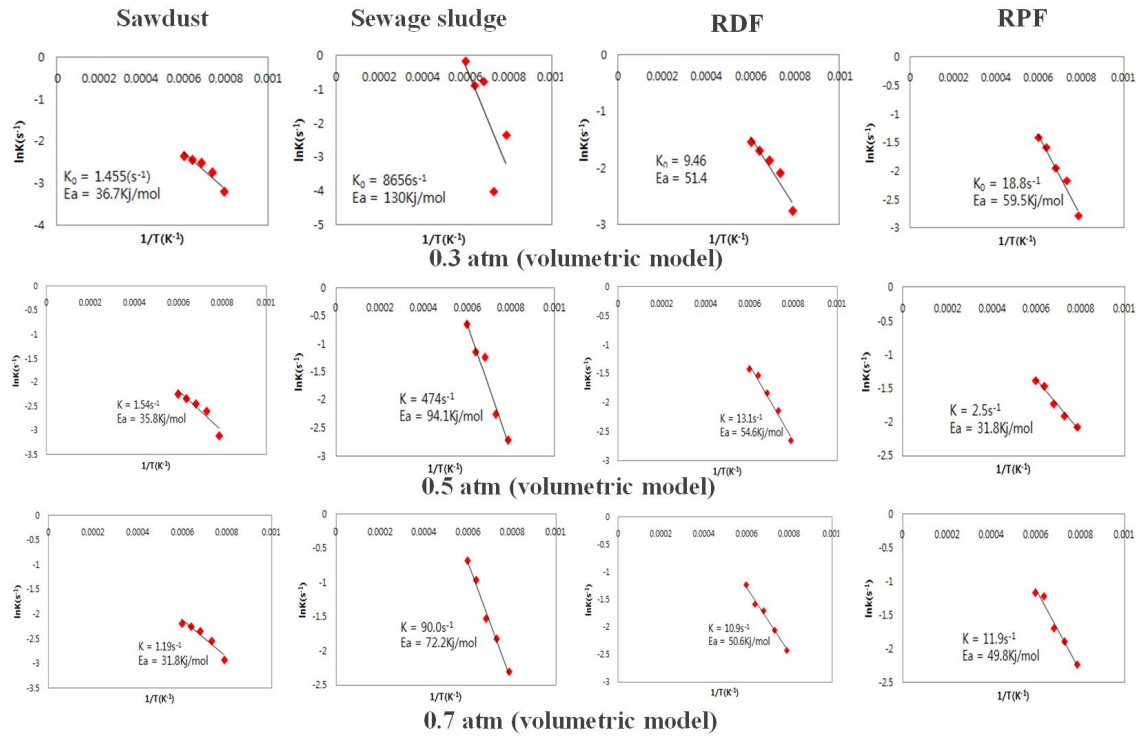


Fig. 2 Gasification kinetics(arrhenius plot) of samples

낮았다. 이는 순수 Carbon 양과 관계가 있는 것으로 판단되며, 순수 Carbon 양이 많을수록 전환율이 높게 나타났다.

각 온도에서 시간에 따른 전환율은 시료와 carrier gas에 상관없이 shrinking core model보다 volumetric model에 비교적 근접하는 결과를 보였다. 그리고 수증기량의 증가에 의해서는 별다른 경향이 나타나지 않았다. 그것은 높은 반응온도로 인해 수증기량이 크게 영향을 끼치지 않는 것으로 판단된다. 수증기압이 0.3atm일 때, sawdust의 경우 N₂ 조건일 때 k=0.189s⁻¹로 activation energy는 19.9kJ/mol이고, CO₂ 조건일

때는 k=1.46s⁻¹로 activation energy는 36.7kJ/mol 이고, sewage sludge에서는 N₂ 조건일 때 k=36.9s⁻¹, activation energy는 62.7kJ/mol이고, CO₂ 조건일 때는 k=8656s⁻¹, activation energy는 130kJ/mol, RDF에서는 N₂, CO₂ 조건에서 각각 k=2.57s⁻¹, activation energy는 43.4kJ/mol, k=9.45s⁻¹, activation energy는 51.4kJ/mol 그리고 RPF에서는 N₂ 조건에서 k=0.79s⁻¹, activation energy는 39.7kJ/mol이고, CO₂ 조건에서는 k=18.8s⁻¹로 activation energy는 59.5kJ/mol이다. 이러한 Arrhenius plot으로부터 최종 가스화 반응 kinetic을 구하였다. sewage sludge의 경우를

Table 1 Kinetic equations

contents	N ₂ /Steam(0.5atm)	CO ₂ /Steam (0.5atm)
Sawdust	$\frac{dX}{dt} = 1.07 \exp\left(-\frac{33.3}{RT}\right)(1-X)$	$\frac{dX}{dt} = 1.51 \exp\left(-\frac{35.8}{RT}\right)(1-X)$
Sewage sludge	$\frac{dX}{dt} = 254 \exp\left(-\frac{84.4}{RT}\right)(1-X)$	$\frac{dX}{dt} = 474 \exp\left(-\frac{94.1}{RT}\right)(1-X)$
RDF	$\frac{dX}{dt} = 3.45 \exp\left(-\frac{40.9}{RT}\right)(1-X)$	$\frac{dX}{dt} = 13.1 \exp\left(-\frac{54.6}{RT}\right)(1-X)$
RPF	$\frac{dX}{dt} = 13.4 \exp\left(-\frac{61.7}{RT}\right)(1-X)$	$\frac{dX}{dt} = 2.5 \exp\left(-\frac{31.8}{RT}\right)(1-X)$

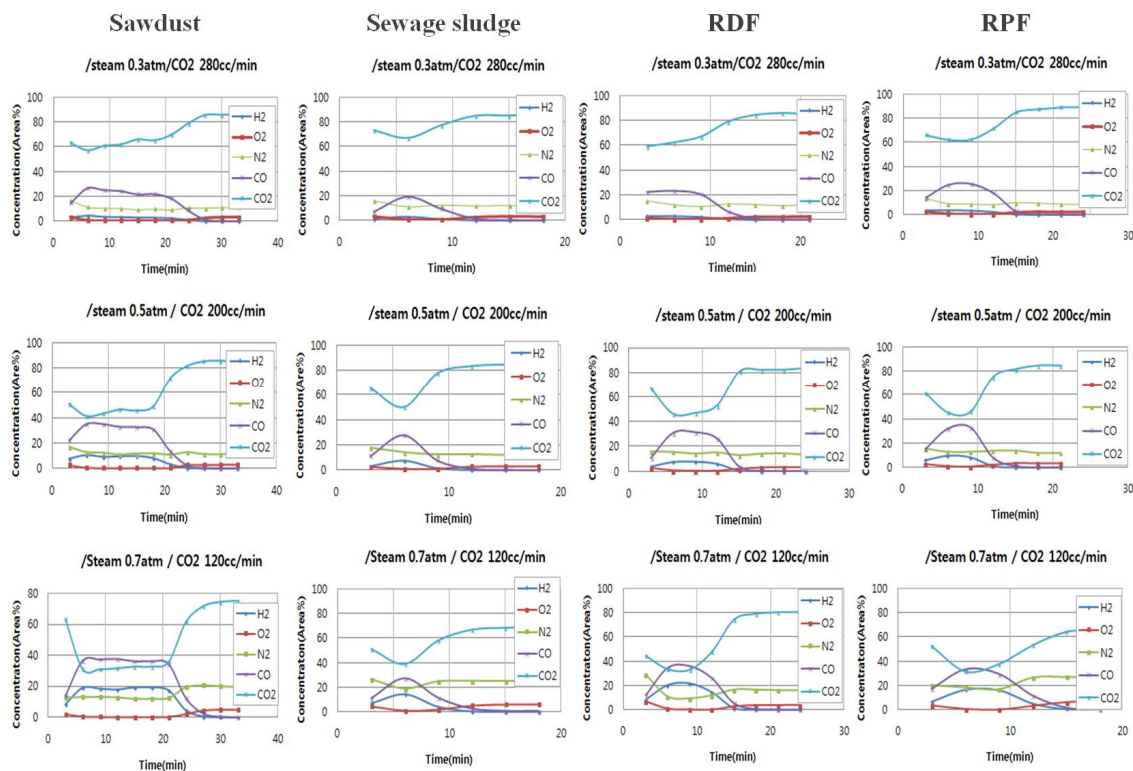


Fig. 3 Result of syngas analysis

제외하고는 carrier gas가 N_2 , CO_2 일 때 activation energy의 차이가 크게 나타나지 않았고, 반응속도의 경향성도 보이지 않았다. 저온에서는 CO_2 가 biomass의 수증기 가스화 반응속도를 증가시킨다는 연구결과가 보고되었으나, 폐기물을 시료로 하여 $1000^\circ C$ 이상의 수증기 가스화 반응은 보고된 바 없다.[4] activation energy는 작을수록 반응율이 높아지는 것을 의미하며 sewage sludge가 가장 크고, 그 다음으로 RDF, RPF는 비슷하게 나타났으며 그 다음으로 sawdust 순으로 나타났다.

Fig. 3은 각 조건에 따른 가스분석결과이다. N_2 조건에서는 수증기량이 증가할수록, 반응온도가 증가할수록 H_2 와 CO , CO_2 의 발생량도 증가하였다. H_2 와 N_2 는 반비례적으로 나타났다. CO 의 양도 CO_2 조건일 때보다 절반 정도의 양으로 수증기량이 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. CO_2 조건에서 수증기량과 반응온도가 증가함에 따라 CO 와 H_2 의 농도가 증가하였고, CO 농도는 CO_2 의 농도와 반비례하는 것으로 보아 CO_2 가 CO 로 전환되었다고 해석할 수 있다.[5] biomass의 경우 $700\sim 1100^\circ C$ 조건의 수증기 가스화반응에서 반응온도의 증가에 따라 H_2 의 농도가 증가하는 결과가 보고되었다. 가스분석결과 CO 의 발

생량이 가장 높은 시료는 sawdust, RPF, RDP, sewage sludge의 순이다. 이러한 순서는 전환율 결과와 같은 경향이다.

후 기

본 연구는 지식경제부 한국기계연구원 주요사업인 미래창의원천기기술개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] Gasification of woodchip particles: Experimental and numerical study of char- H_2O , char- CO_2 , and char- O_2 reactions, L. Van de steene, J.P. Tagutchou, F.J. Escudero Sanz and S. Salvador, *Chem. Eng. Sci.*, 66, 2011. pp. 4499-4509.
- [2] The characteristics of steam gasification of biomass and waste filter carbon, Hui Sun, Byung-Ho Song, Yong-Won Jang, Sang-Don Kim, Haibin Li and Jie Chang, *Korean J. Chem. Eng.*, 24(2). 2007. pp. 341-346.
- [3] Reaction kinetics of char- CO_2 gasification, Tae-Wahn Kwon, Sang D. Kim and David P.

C. Fung, *Fuel*, vol 67, 1988.

[4] CO₂ enhanced steam gasification of Biomass fuels, Heidi C. Buttermann, Marco J. Castaldi, Proceedings of NAWTEC16, 16th Annual North American Waste-to-Energy Conference, May 19-21, 2008, Philadelphia, Pennsylvania, USA.

[5] High temperature steam gasification of wastewater sludge, Nipattummakul, Islam I. Ahmed, Somrat Kerdsuwan, Ashwani K. Gupta, *Appl. Energy*, 87, 2010. pp. 3729-3734.