

플라스틱 고형 연료의 가스화 특성

Characteristics of Gasification for a Refused Plastic Fuel

전영남[†] · 임문섭 · 조대영

Young Nam Chun[†] · Mun Sup Lim · Dae Young Jo

조선대학교 환경공학과

Department of Environmental Engineering, Chosun University

(Received January 16, 2015; Revised April 27, 2015; Accepted November 30, 2015)

Abstract : Waste energy conversion to SRF (Solid Refuse Fuel) has the effects not alternative fossil fuel usage but also the reduction of greenhouse gas. But the direct burning of the SRF including a plastic waste generates air pollution problem like soot, dioxin, etc. so that an application of pyrolysis and gasification treatment should be needed. The purpose of this study is to supply a basic thermal data of the pyrolysis gasification characteristics in the plastic-rich SRF which are needed for developing the novel pyrolyser or gasifier. To do so, a bench-scale test rig was newly engineered, and then experiments were achieved for the production characteristics of gas, tar, and char. While SRF sample, gasification air ratio, holding time changed as 2 g, 0.691, 32 min respectively, the H₂ 1.36%, CH₄ 2.18%, CO 1.88%, Cl₂ 15.9 ppm, HCl 6.4 ppm were composed. Also light tar benzene 4.03 g/m³, naphthalene 0.39 g/m³, anthracene 0.11 g/m³, pyrene 0.06 g/m³, gravimetric tar 18 g/m³, and char 0.29 g was formed.

Key Words : Plastic Solid Refuse Fuel, Gasification, Tar, Syngas, Char

요약 : 폐기물을 고체재생연료(SRF: Solid Refuse Fuel) 에너지로 전환하는 것은 화석에너지의 대체효과는 물론 온실가스 저감에도 기여한다. 그러나 플라스틱이 많이 함유한 SRF의 직접연소의 경우 검댕(soot), 다이옥신 등의 생성문제가 있으므로 열분해/가스화 처리의 적용이 효과적이다. 본 연구에서는 플라스틱이 다량 함유된 SRF를 열분해 가스화의 특성을 파악하여 새로운 형태의 열분해 가스화 처리장치 개발을 위한 열적 기본자료를 제공하고자 한다. 이를 위해 새로이 벤치규모의 장치를 설계·제작하여, 설정된 일정 온도에서 공기비 변화에 대한 가스, 타르, 촉 생성특성에 대해 규명하였다. SRF 샘플 2 g, 가스화 공기비 0.691, 홀딩시간(Holding time) 32분일 때, 생성가스는 H₂ 1.36%, CH₄ 2.18%, CO 1.88%, Cl₂ 15.9 ppm, HCl 26.4 ppm로 생성되었으며, 중량타르(Gravimetric tar) 18 g/Nm³와 경질타르는 Benzene 4.03 g/m³, Naphthalene 0.39 g/m³, Anthracene 0.11 g/m³, Pyrene 0.06 g/m³ 그리고 촉는 0.29 g 생성되었다.

주제어 : 고형 폐기물 연료(SRF), 열분해 가스화, 타르, 생성가스, 촉

1. 서론

지구 온난화 문제와 화석 연료의 고갈은 폐기물로부터 에너지 회수의 중요성을 강조하고 있다. 많은 유럽 국가는 2009/28/EC (Renewable Energy Directive)에서 유럽의 재생 가능한 에너지의 전체 재생에너지 중 폐기물에너지 지분을 20%로 목표 설정한 것으로 에너지 회수를 확장하기 위하여 노력하고 있다.¹⁾ 우리나라 역시 화석 연료의 수입 의존도가 높아 화석 연료 고갈에 대비하고, 안정적인 에너지 확보를 위해 에너지 개발이 시급하다.

인구증가와 산업의 발달로 발생하는 폐기물은 소각과 매립 방법으로 처리되고 있으나, 폐기물 매립장소의 부족과 매립에 따른 환경적인 부작용 때문에 많은 국가들이 습식 유기 폐기물을 포함하여 연소 가능한 폐기물의 매립 비중을 줄여나가는 추세이다. 특히, 고발열량의 폐플라스틱을 소각이나 매립 방법으로 처리시 오랜 잔류성과 연소되었을 때, 생성 가스 내의 타르와 soot 발생, 플라스틱에 포함된 염소화합물에 의한 염화수소 생성 및 다이옥신 전구물질 생성 등 문제점이 있다. 요즘에는 많은 국가에서 폐기물은

재생에너지 자원으로 인식하게 되어, 폐기물을 단순 매립과 소각으로 처리보다는 자원화 할 수 있는 자원순환형 폐기물 재활용 기술을 도입하고 있다.²⁾ 따라서, 이러한 2차 오염원의 발생량을 최소화하고, 폐기물로부터 에너지를 회수할 수 있는 방법이 요구되고 있어, 플라스틱을 고형연료(SRF, Solid Refuse Fuel)화하여 처리하고 있으나, 효율적인 처리가 어려운 상황이다.

이러한 문제점을 극복하고, 폐기물을 효율적으로 에너지 자원화하기 위한 기술로 가스화(gasification)기술이 있다.^{3,4)} 가스화란 석탄, Biomass 등과 같이 탄소를 기본 성분으로 하고 있는 고·액체 연료를 산소, 수증기와 같은 기체와 반응시켜 CO와 H₂가 주성분인 합성가스로 전환하여, 합성석유, 수소, 메탄올 그리고 DME (Dimethyl ether) 등과 같은 고품질 연료로 전환하는 기술이다.⁵⁾ 기존의 폐기물 소각 시설에서는 발생하는 폐열을 이용한 스팀 생산 및 발전을 통해 에너지를 회수하고 있지만, 폐기물에서 확보된 에너지의 대부분이 축적이 가능한 전기나 화학적 에너지가 아닌 열에너지이기 때문에, 사용처의 다양화를 통한 경쟁력 확보를 위한 연구가 필요하다. 이에 가스화 기술을 활용하여 폐기

[†] Corresponding author E-mail: ynchun@chosun.ac.kr Tel: 062-230-7156 Fax: 062-232-2474

물이 보유하고 있는 에너지를 합성가스라는 화학에너지로 전환할 수 있기 때문에 열에너지로 전환하는 소각 기술보다 에너지 이용 효율을 높일 수 있는 장점을 가지고 있다.

따라서, 본 연구에서는 플라스틱을 고형연료 자원화를 위한 간헐식 가스화 방법을 통해 합성가스와 타르 발생 특성을 파악하기 위해 플라스틱 고형연료 가스화로 장치를 설계 및 제작하여, 가스화 공기비에 의한 실험을 통해 플라스틱 고형연료 가스화 특성을 연구하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1. Solid refuse fuel (SRF)

본 연구에서 사용된 SRF는 라면봉지, 과자봉지, 포장지, 플라스틱 등으로 분쇄 및 성형기 압축하여 제작된 폐플라스틱 고형연료로 시중에 생산·판매되고 있는 제품을 선정하였다. 플라스틱 고형연료의 원소분석 및 공업분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 원소분석 결과, 탄소와 산소의 함량이 84%로서 대부분을 차지하였으며, 질소와 황, 염소 성

Table 1. Main characteristics of SRF

Refuse plastic fuel analysis method	Contents	Value
Ultimate analysis (wt%)	C	65.9
	H	6.45
	O	18.6
	N	0.86
	S	0.16
	Cl ⁻	0.058
Proximate analysis (wt%)	Moisture	2.18
	Volatile	79.66
	Ash	14.86
	Fixed carbon	3.3

분은 각 0.86%, 0.16%, 0.058%가 검출되었다. 원소분석 결과를 바탕으로 Dulong 식을 이용하여 발열량을 계산한 결과, HHV 6740 kcal/kg, LHV 6380 kcal/kg이었다.

2.2. 실험장치

본 연구를 진행하기 위해 제작한 Lab-scale SRF 가스화 장치는 크게 가스화로(Gasifier), 가스 및 냉각수 라인(Gas & Coolant line), 포집 및 분석라인(Sampling & Analysis line)으로 구성되며, Fig. 1에 나타내었다.

가스화로는 반응기, 전기로, 전기로 콘트롤러(Model UP35A, Yokogawa), 가스 배출관으로 구성하였다. 반응기는 내경 49.5 mm, 길이 400 mm으로 스테인레스 재질로 제작되었다. 설정온도에서 반응기 중앙에 SRF를 공급할 수 있도록 버티플라이 밸브를 설치하였다. 전기로는 로 내의 균일한 온도 분포를 유지하기 위하여 가열되는 부위 양쪽 끝으로 단열재로 보온을 하였다. 반응기의 가열을 위해 1,000℃까지 미세 온도 조절이 가능한 전기로 콘트롤러(Model UP35A, Yokogawa)가 장착된 전기로가 반응기 주위를 감싸고 있는 구조로 되어있다. 반응기의 후단부에는 가스화 반응을 거친 후 촉를 제외한 타르와 가스가 배출되는 배출관을 설치하였다.

가스 및 냉각수 라인은 아르곤, 공기 분배, 질량 유량계(MFC; M3030V, Linetech, Korea), 물탱크와 워터펌프로 구성하였다.

포집 및 분석 라인은 가스화 시 생성물질인 가스, 타르, 염소, 염화수소 포집라인과 가스 및 타르 분석을 위한 분석기기로 구성하였다. 포집라인은 임핀저, 향온조, 칠러(ECS-30SS, Eylea Co., Japan), 습식가스미터(W-NK-1A, Shinagawa, Japan)로 구성되고 분석라인은 Tar 분석을 위한 증발기(Model N-1000-SW, Eylea, Japan), GC-FID (GC-14B, Shimadzu, Japan)와 가스 분석을 위한 GC-TCD (CP-4900, Varian, Netherland)로 구성되어 있다.

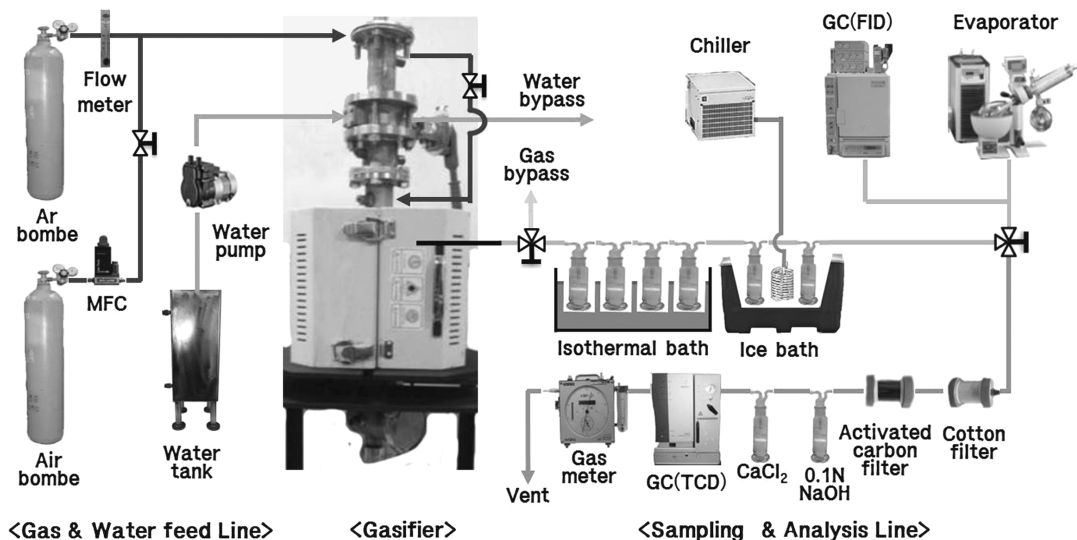


Fig. 1. Diagram of the lab-scale SRF gasifier.

Table 2. Experiment conditions of gasification

Experiment condition	
Temperature (°C)	700
Gasification conditions (Air ratio)	0.230, 0.346, 0.461, 0.576, 0.691, 0.806, 1.037
Heating rate (°C/min)	7
Holding time (after Pyrolysis temperature)	32 min
Ar pressure (kg/cm ²)	2
Ar flow (L/min)	1
Purge time (min)	10

2.3. 실험방법

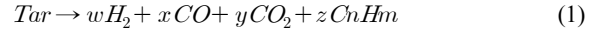
프릿형태의 플라스틱 고휘연료는 분쇄기를 사용하여 파쇄한 후, KS 표준체를 이용하여 1~2 mm로 입도 분리하여 2 g을 칭량하여 실험에 사용하였다. 테스트를 통해 반응기 내부를 무산소 상태로 유지하기 위해 분위기 가스로 Ar을 1 L/min로 일정하게 공급하였으며, 전기로를 이용하여 7°C/min 승온시켰다. 선행 연구로 진행한 열분해 실험 결과 중 가스화 실험을 위해 가스화 온도는 700°C로 고정하였으며, 그 때 실험 조건을 Table 2에 나타내었다. 가스화제인 공기는 시료의 탄소중량으로부터 공기비를 산정하였다. 주입되는 가스화제와 아르곤의 총량은 1 L/min으로 하였다. 반응기의 온도를 승온하기 전에 시료 투입부 상부에 설치된 버터플라이 밸브에 시료를 준비하고 시료 바스켓을 주반응관 중심부에 위치시킨 뒤 장치의 기밀을 유지하였다. 그리고 주반응관과 호퍼 사이에 설치된 워터 자켓에 물을 순환시켜 가스화 온도 승온하는 동안 열전달로 인한 시료의 분해를 방지하였다. 시료 바스켓 및 주반응관 상부에 설치된 K-type 열전대에 의해 실시간 온도를 관측하였다. 가스 및 촉배출관 라인온은 높은 온도에서 급격하게 낮은 온도로 배출되므로 가스의 응축을 막기 위해 밴드 히터를 설치하여 배출관의 온도를 320°C로 유지하였다. 시료로부터 분해되어 생성된 타르 성분은 5°C이하, -20°C인 각각의 항온조에 설치된 임핀저를 거쳐 용매인 이소프로필 알코올에 흡수시켜 포집하여 GC-FID로 분석하였다. FID 컬럼 온도는 45°C(2분) - 7°C/min - 320°C(10분)이며, 검출부 340°C, 주입부 250°C이다. 가스는 GC-TCD를 통해 Molecular Sieve 5A capillary column에서 H₂, CO, CH₄를 분석하고 PoraPLOT Q capillary column으로 CO₂, C₂H₄, C₂H₂, C₂H₆ 및 C₃H₈을 분석하였다.⁹⁾

2.4. 반응식

열분해 및 가스화에서 주요 반응식⁷⁾은 아래 식 (1)~(7)과 같다. 반응식 (1)~(3)은 타르 분해반응, 반응식 (4)는 촉 가스화반응, 반응식 (5)는 수성 가스화반응, 반응식 (6)~(7)은 경질 가스반응이다.

타르 분해반응

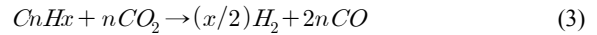
- 타르 분해(Tar pyrolysis)



- 열적 분해(Thermal cracking)

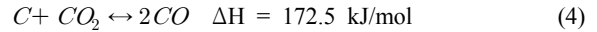


- 타르 건식 개질(Dry reforming)



촉 가스화반응

- 부다 반응(Boudouard reaction)



- 수성 가스반응(water-gas shift reaction)



경질 가스반응

- 역수성가스 전환 반응(Reverse water-gas shift reaction)



- 메탄 형성 반응(Methane formation reaction)



3. 결과 및 고찰

3.1. 가스화에 따른 생성가스 특성

본 연구에서 가스화를 수행하여 생성된 가스는 보일러 등에서 연소하여 에너지를 회수할 수 있고 메탄올 및 다양한 합성원료로 이용될 수 있다. 가스화 온도는 700°C의 동일한 온도에서 공기비 조건 별로 수행하여 생성된 가스 조성을 Fig. 2에 나타내었다. 가스화를 통해 생성된 가스의 농도

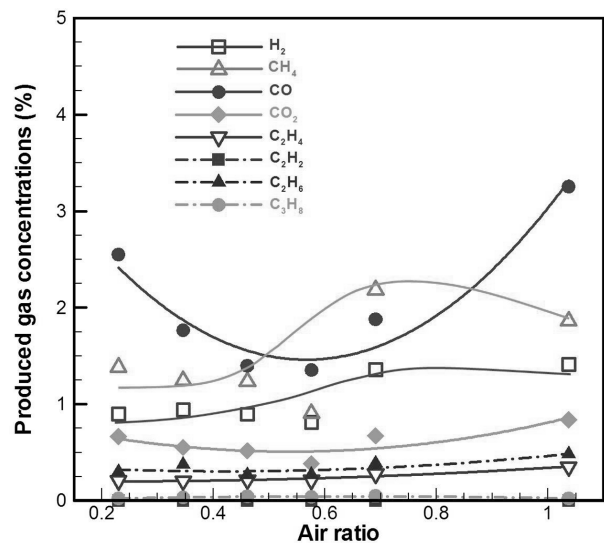


Fig. 2. The effects of air ratio on the concentration of producer gas.

는 공기비 0.691 조건의 경우 메탄과 수소의 농도가 2.18 vol%, 1.36 vol%로 증가하게 되며, 메탄의 경우 이는 반응식 (1)에 의하여 생성된 일산화탄소가 반응식 (7)에 의하여 메탄의 농도가 증가됨을 알 수 있으며, 수소의 경우 반응식 (3)에 의하여 탄화수소계열의 생성가스와 이산화탄소의 반응으로 수소의 농도가 증가됨을 알 수 있다.

3.2. 가스화에 따른 생성타르 특성

온도 700℃에서 가스화를 통해 생성된 경질타르 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 타르는 경질타르(light tar)와 중질타르(heavy tar)로 구분될 수 있다. 경질타르는 벤젠고리가 하나로 구성된 경질 방향족물질과 2~4개의 벤젠고리를 가지고 있는 경질 다환 방향족 탄화수소이고, 중질타르는 5개 이상의 벤젠고리를 가지고 있는 중질 다환방향족 탄화수소이다.

700℃의 고온에서 공기비 0.69에서 가스화시 벤젠 3.88 g/m³, 나프탈렌 0.36 g/m³, 안트라센 0.18 g/m³, 피렌 0.08 g/m³로 나타났다. 700℃의 고온에서 생성된 타르는 열분해에 비해 가스화에서 전체적으로 높은 벤젠과 나프탈렌의 농도가 가장 감소하였으나, 안트라센과 피렌에 비해 다량 발생하였으며, 이러한 결과는 반응식 (2)에 의해 타르 분해가 진행되며 수소를 생성하고 알킬 치환기가 포함된 타르성분이 관능기를 가지는 방향족의 분해에 의해 증가된 것으로 판단되며, 플라스틱 고품연료 시료 중 HDPE (High density polyene)이 분해되어 중질타르가 경질타르로 전환되어 증가한 것으로 판단된다.

온도 700℃에서 가스화를 통해 생성된 경질타르인 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 피렌을 구분지어 그룹화 하여 링별 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 가스화 온도 700℃, 공기비 0.691에서 가스화시 1링 20.7 g/m³, 2링 2.7 g/m³, 3링 0.7 g/m³, 4링 0.22 g/m³로 나타났다. 700℃의 고온에서 생성된 타르는 열분해에 비해 가스화에서 전체적으로 낮게 나타났으며,

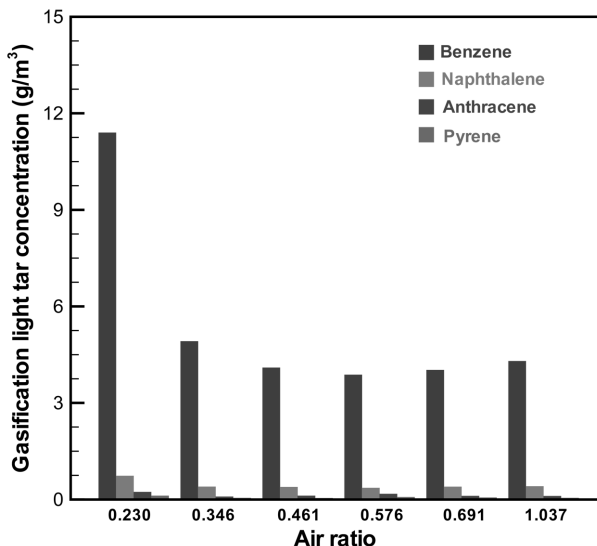


Fig. 3. The effects of air ratio on the concentration of light tar gas.

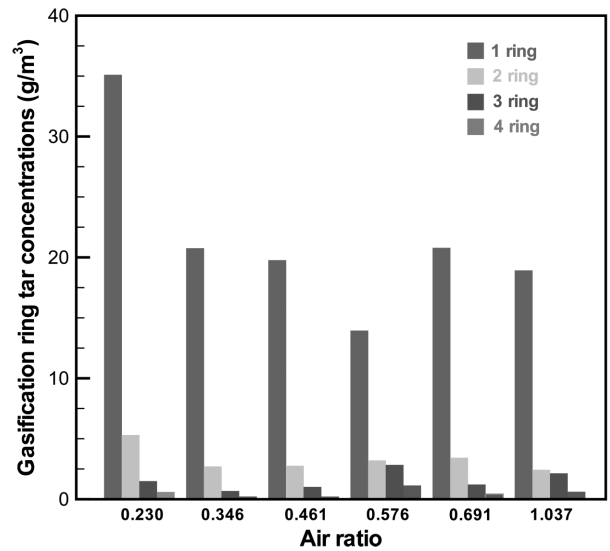


Fig. 4. The effects of air ratio on the concentration of ring tar gas.

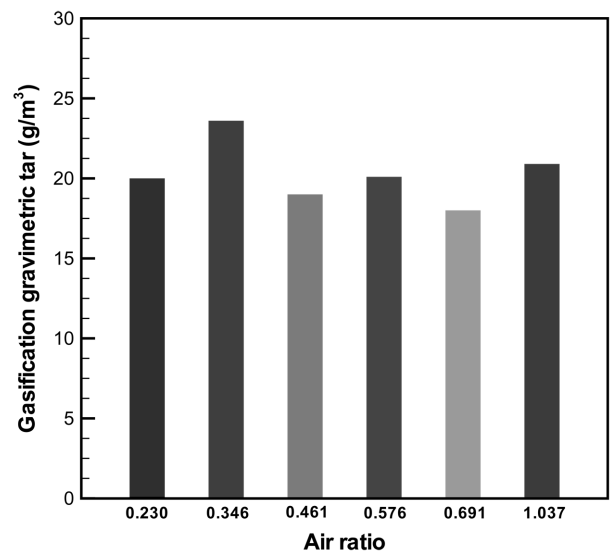


Fig. 5. The effects of air ratio on the concentration of gravimetric tar gas.

이는 가스화의 특성상 상대적으로 반응속도가 빠른 결과로 타르 분해의 증가로 인하여 타르농도가 감소한 것으로 판단된다.

700℃에서 가스화를 통해 생성된 중질타르 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 700℃, 공기비 0.69에서 가스화 시 중질타르의 경우 18 g/m³로 나타났다. 이는 반응식 (1)에 의한 타르의 분해로 가스화에서 중질타르가 경질타르로 전환되는 것에 기인하는 것을 확인할 수 있다.

3.3. 가스화에 따른 촉 특성

온도 700℃에서 공기비 조건 별 플라스틱 고품연료의 가스화 반응으로 생성된 촉의 중량을 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 700℃ 조건에서 공기비의 변화를 주어 실험을 진행

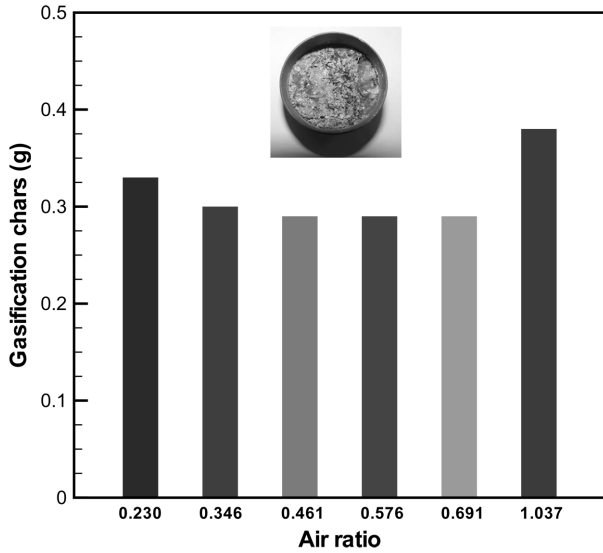


Fig. 6. The effects of air ratio on weight of char.

한 결과 가스화 공기비 0.346 조건 이상으로 촉의 질량은 0.3 g 이하로 나타났으며, 이는 촉의 질량 변화는 온도의 변수보다 공기비의 변수에서 분해가 일어나는 것을 확인할 수 있으며, 가스화 공기비 0.576 조건 이상부터는 반응식 (4)의 부다 반응(Boudouard reaction)에 의한 촉의 고정탄소 성분과 이산화탄소의 반응으로 일산화탄소로 전환되는 것을 확인할 수 있으며, 열분해 실험에 의한 촉의 색상과 다른 회색을 나타냈다. 공기비 1.037에서는 측정시 오차로 인해 다소 증가함을 보였다.

3.4. 가스화에 따른 Cl₂ 및 HCl 특성

염화수소와 염소 분석은 공정시험법에 고시된 방법에 따라 염화수소는 티오시안산제이수는 흡광광도법, 염소는 오르토 톨리딘 흡광광도법에 의해 염화수소 흡수액인 0.1 N

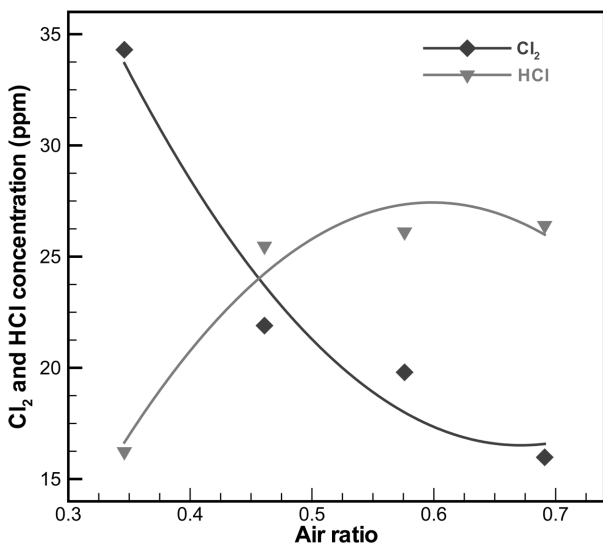


Fig. 7. The effects of air ratio on the concentration of Cl₂ and HCl.

수산화나트륨 용액, 염소 흡수액인 오르토톨리딘염산염 용액에 충분히 포집하여 분석하였다. 700°C에서 공기비의 변화를 통한 가스화 실험으로 얻은 분석 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 염소와 염화수소 경우 공기비 0.346일 때 34.3 ppm, 16.23 ppm을 나타냈다. 공기비가 증가됨에 따라 염소가 염화수소로 전환되며 염소의 농도는 감소하며 염화수소의 농도는 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 높은 온도일 때 공기가 점차 많이 주입이 될 경우 Cl 원자는 탄화수소 및 라디칼 수소와 결합하여 염소의 농도는 감소하며 염화수소의 농도가 증가하는 것을 확인하였다.⁸⁾

4. 결론

본 연구에서는 플라스틱 고형연료를 이용하여 가스화를 통해 가스, 타르, 촉의 특성을 연구하였으며, 동일한 가스화 온도 700°C에서 공기비 조건에 따라 생성물의 특성을 파악하였으며 그 결과는 다음과 같다.

생성가스 중 수소와 메탄가스는 공기비가 증가할수록 증가하였으며, 공기비 0.961에서 최대를 나타내었다. 경질타르는 공기비가 증가할수록 감소하였으며, 그 중 벤젠이 많이 발생하였다. 시료인 플라스틱 고형연료는 온도가 증가함에 따라 가스나 타르로 전환되어 잔류되는 촉은 감소하였다. Cl₂와 HCl은 공기비가 증가됨에 따라 Cl₂ 농도는 감소하였으며, Cl의 방출과 가스중의 수소와 반응하여 염화수소의 농도가 증가함 HCl의 농도가 증가하였다.

Acknowledgement

이 논문은 2013년도 정부(중소기업청)의 재원으로 중소기업융합지원센터의 지원을 받아 수행된 중소기업융합기술개발사업(No. S2099191)의 결과임

KSEE

References

- Hwang I. H., Kobayashi, J. and Kawamoto, K., "Characterization of products obtained from pyrolysis and steam gasification of wood waste, RDF, and RPF," *Waste Manage.*, **34**, 402~410(2014).
- Chiang, K. Y., Lu, C. H. and Chien, K. L., "The aluminum silicate catalyst effect of efficiency of energy yield in gasification of paper-reject sludge," *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 15787~15793(2013).
- Kobayashi, J., Kawamoto, K., Fukushima, R. and Tanaka, S., "Woody biomass and RPF gasification using reforming catalyst and calcium," *Chemosphere*, **83**, 1723~1278(2011).
- Ahmed, I. and Gupta, A. K., "Syngas yield during pyrolysis and steam gasification of paper," *Appl. Energy*, **86**, 1813~

- 1821(2009).
5. Yoo, Y. D., Kim, S. H., Kim, S. H., Yun, Y. S., Lee, H. H. and Kwak, T. H., "H₂S Removal Characteristics of Syngas Obtained from Waste Gasification / Melting System," *Korean Soc. Environ. Eng.*, **28**(12), 1246~1250(2006).
 6. Kim, S. C., Lim, M. S. and Chun, Y. N., "Hydrogen-rich gas production from a biomass pyrolysis gas by using a plasmatron," *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**(34), 14458~14466 (2013).
 7. Kantarelis, E., Donaj, P. and Zzbaniotou, A., "Sustainable valorization of plastic wastes for energy with environmental safety via high-temperature pyrolysis (HTP) and high-temperature steam gasification (HTSG)," *J. Hazard. Mater.*, **167**, 675~684(2009).
 8. Ming-yen, W. and Tian-jyh, F., "The effect of organic and inorganic chlorides on the formation of HCl with various hydrogen containing sources in a fluidized bed incinerator," *Environ. Int.*, **21**(4), 423~431(1995).