

RPF 열분해 가스화시 합성가스 조성에 대한 화학평형 계산

강필선* · 배수우* · 송순호* · 황정호**

An Equilibrium Analysis to Generate Syngas in the Pyrolysis and Gasification of Refuse Plastic Fuel

Pilsun Kang, Suwoo Bae, Soonho Song and Jungho Hwang

ABSTRACT

The aim of this study is to find out the condition that generates maximum H_2 through the calculation of equilibrium model with conditions of pyrolysis gases of Refuse Plastic Fuel(RPF). This study deals with the computational simulation of a RPF gasification using an equilibrium model based on minimization of the Gibbs free energy. An equilibrium analysis was carried out to determine species composition of Syngas in RPF gasification and reactions to variation of temperature, O_2 /Fuel ratio and Steam/Fuel ratio. Calculated results shows that hydrocarbons in pyrolyzed gas are converted to synthesis gas which is formed on hydrogen and carbon monoxide.

Key Words : Equilibrium Analysis (화학평형), Pyrolysis (열분해), Gasification (가스화)

1. 서 론

현재 화석연료를 기반으로 한 에너지 형태는 SO_x , NO_x 그리고 다이옥신과 같은 환경오염물질 배출과 생태계 파괴, 지구 온난화 문제의 주원인이 되고 있기 때문에 결국은 재생가능 에너지나 수소에너지와 같은 청정한 에너지 형태로 전이될 것이라는 사실은 자명해 지고 있다[1]. 또한 산업 및 소비 활동에 의해 필연적으로 발생하는 폐기물은 인구 증가와 산업의 발달에 따라 그 종류 및 발생량도 급증하게 되었으며, 이의 처리는 날로 심각성이 더해가고 있다. 이러한 문제를 해결하고자 폐기물을 에너지 자원화 하는 공정

발에 많은 연구와 투자가 이루어지고 있다. 폐기물을 에너지 자원화 하는 대표적인 연구로서 폐기물의 열분해 가스화를 꼽을 수 있다. 열분해란 산소가 거의 공급되지 않는 상태에서 고열을 이용하여 원료물질을 분해하는 방법으로서 고분자 물질을 열분해하면 양질의 기체 혹은 액체연료를 추출할 수 있다[2-3]. 또 가스화란 석탄, Biomass 등과 같이 탄소를 기본 성분으로 포함하고 있는 고체, 액체 연료를 산소, 수증기와 같은 기체와 반응시켜 H_2 , CO 및 CH_4 등의 연소성 기체를 생성하는 것을 의미한다[4-6].

본 연구에서는 그에 대한 기초연구로서 가스화시 반응은 일반적으로 매우 빠르기 때문에 국부적으로 가스화 생성물의 열역학적 평형상태에 있다고 가정하여 생성물의 몰 분포를 계산하는 Gibbs 자유에너지가 최소화되는 원리를 이용하였다[7]. 본 연구에서 사용된 RPF(refused Plastic fuel)는 고상 폐기물 중 EPR(생산자 책임 재활용 제도)대상인 폐플라스틱, 비닐 등을 60% 이상으로 하여 고품 연료화한 것이다. 실험에 사용한 RPF의 공업분석치, 원소분석치, 발열량은 Table 1과 같다[8]. 열분해로 로는 TGA(Thermo

* 연세대학교 기계공학과

† 정회원, 연세대학교 기계공학과

E-mail : hwangjh@yonsei.ac.kr

TEL : (02)2123-2821 FAX : (02)312-2821

-gravimetric Analyzer)를 사용하여 온도변화에 따른 질량변화와 발생가스를 측정하였다. RPF를 열분해 시켰을 때 발생하는 가스의 GC분석을 통하여 구하여진 열분해 가스의 조성을 가스화기의 입구조건으로 가정하고 화학 평형 계산을 통해 H_2 , CO의 양을 최대로 얻을 수 있는 운전 조건을 찾고자 한다.

2. 평형 계산

2.1 계산방법

Table 2에서와 같이 기존 RPF 열분해 실험[8]에서 GC의 분석 결과를 토대로 RPF의 열분해 가스 중 많은 비중을 차지하는 연소성 가스인 C_2H_4 (Ethylene)를 포함한 총 4가지의 탄화수소류(CH_4 (Methane), C_4H_{10} (N-Butane), C_2H_6 (Ethane))와 H_2 , CO, CO_2 를 원료로 선정하였다. 평형모델 계산 시 입력 값은 Table 3와 같이 4가지의 탄화수소류와 CO, H_2 , CO_2 로 구성된 RPF 열분해 가스와 산화제인 O_2 , 탄화수소류의 개질을 위한 수증기인 H_2O 로 결정하였으며, 실험을 통하여 결정된 열분해 가스의 온도인 480K, 1기압의 조건으로 반응물로 주입된다고 가정하였다. 출력 값으로는 가스화 반응의 화학평형 계산 연구들이 가장 많이 채택하고 있는 가스화 반응 주요생성물인 CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_4H_{10} , CO, H_2 , CO_2 , H_2O 로 가정하였으며 1기압 상태에서 반응온도를 1100K-1400K까지 100K씩 변화시키면서 각 조건에서 생성 가스인 CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_4H_{10} , CO, H_2 의 몰분율을 확인하였다[9].

Table 2. Concentrations of pyrolysis gas compounds

화학종	분자식	몰분율(%)
Ethylene	C_2H_4	26.817
Methane	CH_4	22.108
Carbon monoxide	CO	9.346
Carbon dioxide	CO_2	8.447
Hydrogen	H_2	6.732
N-Butane	C_4H_{10}	5.355
Ethane	C_2H_6	5.327
1,3-Butadiene	C_4H_6	3.528
Benzene	C_6H_6	3.457
1,3-Pentadiene	C_5H_8	2.952
N-Pentane	C_5H_{12}	2.108
1-Pentene	C_5H_{10}	1.195
Propane	C_3H_8	0.914
1-Hexene	C_6H_{12}	0.309
Cyclopropene	C_3H_4	0.169
Ethylbenzene	C_8H_{10}	0.141
Other		1.096
Total		100

Table 1. Characteristics of RPF

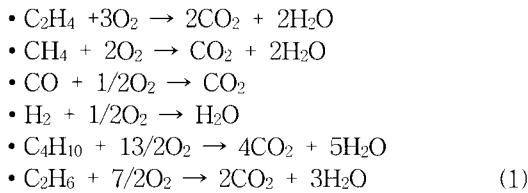
Proximate analysis	RPF(wt, %)
Moisture	0.04
Volatile matter	73.34
Fixed carbon	7.32
Ash	19.30
Ultimate analysis	RPF(wt, %)
C	63.10
H	8.59
O	11.45
N	0.19
S	0
Calorific value	RPF(kcal/kg)
LHV	6403.86

Table 3. Mole fraction of fuel gas compounds

화학종	분자식	몰분율
Ethylene	C_2H_4	0.319
Methane	CH_4	0.263
Carbon monoxide	CO	0.111
Carbon dioxide	CO_2	0.100
Hydrogen	H_2	0.080
N-Butane	C_4H_{10}	0.064
Ethane	C_2H_6	0.063
Total		1

2.2 완전연소식을 통한 산소량에 따른 계산방법

가스화란 일반적인 연소와는 달리 의도적인 불완전 연소를 시킴으로써 CO와 H₂가 포함된 합성가스를 얻는 것이다. 따라서 식(1)을 통하여 얻은 이론적으로 완전연소에 필요한 O₂의 비와 Table 3의 몰 비를 기준으로 완전연소에 필요한 O₂의 양을 구하고, 그 양의 10%-50%까지 10% 간격으로 O₂의 양을 조절하며 생성 가스 중 CO와 H₂의 몰분율을 알아보았다.



2.3 수증기 주입 여부에 따른 계산 방법

Fig 1과 같이 열분해 가스가 주입되고 원소분석법에 의한 폐기물의 화학 조성은 C, H, O, N, S로 분류되며 생성 가스에서의 H₂의 양은 이 중 폐기물에 함유되어 있는 H의 양에 따라 그 최대 양이 제한된다. 따라서 가스화 실험에서 H를 더

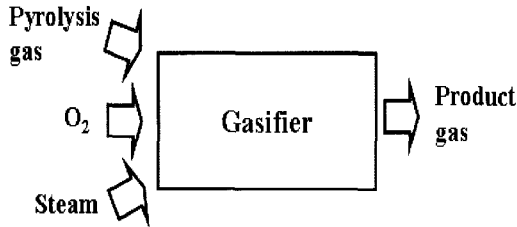


Fig. 1 Schematic of gasification

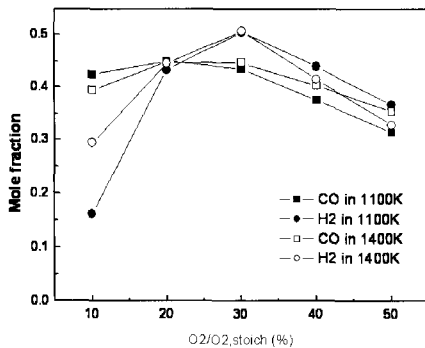
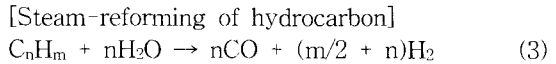
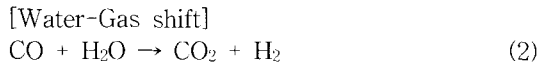


Fig. 2 Mole fractions of CO and H₂ for various O₂/(O₂)_{stoch}

첨가함으로써 더 많은 양의 H₂를 얻기 위해 고온의 수증기를 주입하는 경우가 있다.

본 계산에서도 생성 가스 중 수증기 주입에 따른 H₂의 몰분율 변화와 CO의 몰분율 변화를 알아보았으며 이때 수증기/연료의 비는 수증기와 연료가스의 질량비로 계산하였다. 일반적인 수성 가스 전이반응(Water-Gas shift reaction)은 식(2)과 같이, 탄화수소의 수증기 개질반응(Steam reforming)은 (3)과 같이 나타낼 수 있다.



3. 결과 및 고찰

3.1 완전연소식을 통한 산소량에 따른 계산결과

Fig. 2는 주어진 산소량에서 온도에 따른 CO와 H₂의 몰분율을 나타낸 그래프이다. 전체적으로 온도가 증가할수록 CO의 몰분율은 증가하고 H₂의 몰분율은 감소하는 경향을 보인다. 또한 O₂/O_{2,stoich}이 20-30%에서 CO와 H₂의 몰분율은 최대가 됨을 알 수 있다. 이것은 열분해 가스의 불완전 연소를 통해 CO와 H₂가 증가한 것으로 판단된다.

3.2 수증기 주입 여부에 따른 계산결과

Fig. 3, 4는 CO와 H₂의 최대 발생량을 보이는 산소량 30%에서 온도변화에 따른 CO와 H₂의 몰분율을 나타낸 그래프이다. 수증기 주입에 따라 수소발생량은 증가하나 생성물에서 수증기의 증가에 따라 수소의 몰분율은 감소하기 때문에 결과 값의 몰분율은 생성물의 수증기를 제외한 몰분율을 결과 값으로 잡았다. 온도가 올라갈수록 CO는 증가하고 H₂는 감소하는 경향을 보인다.

Fig. 5, 6은 산소량 30%에서 수증기/연료량의 변화에 따른 CO와 H₂의 몰분율을 나타낸 그래프이다. 이 때 수증기/연료의 비는 수증기와 연료가스의 질량비로 계산하였고 각각 0, 0.5, 1.0, 1.5로 변화를 주었다. 또한 결과 값인 몰분율은 생성물의 수증기를 제외한 몰분율이다. 수증기량이 증가할수록 CO는 증가하고 H₂는 감소하는 경향을 보인다.

또한 이상의 실험 조건하에서 열분해 가스의 대부분을 차지하고 있던 4가지 탄화수소류(C₂H₄, CH₄, C₂H₆, C₄H₁₀)의 양은 10⁻⁵이하로 나타났다.

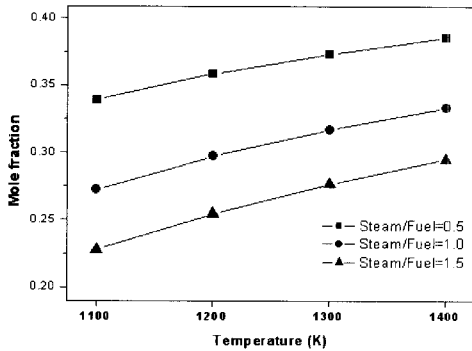


Fig. 3 Mole fractions of CO in variable temperatures ($O_2/(O_2)_{stoich} = 30\%$)

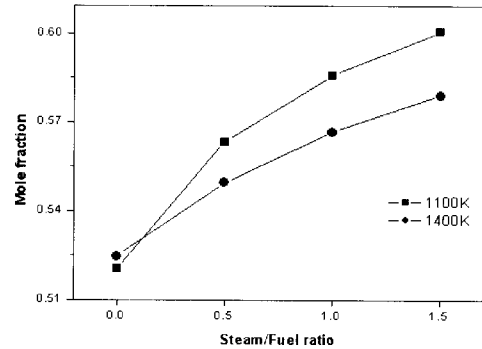


Fig. 6 Amounts of H₂ in Steam/Fuel ($O_2/(O_2)_{stoich} = 30\%$)

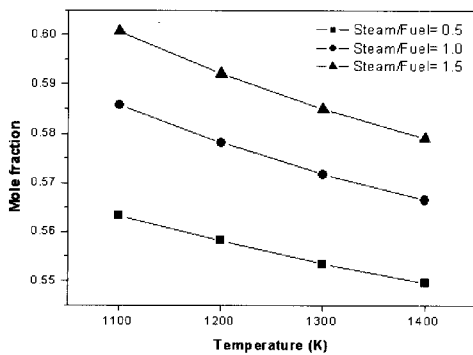


Fig. 4 Mole fractions of H₂ in variable temperatures ($O_2/(O_2)_{stoich} = 30\%$)

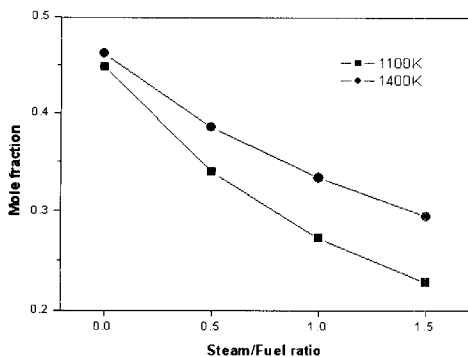


Fig. 5 Mole fractions of CO in Steam/Fuel ratio ($O_2/(O_2)_{stoich} = 30\%$)

4. 결론

본 연구를 통해 열분해 가스화를 거쳐 생성되는 합성가스의 조성에 대해 화학평형 계산을 통하여 예측할 수 있었으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1100K에서 1400K까지 온도를 변화시키에 따라 온도가 증가 할수록 CO는 증가하고 H₂는 감소하였다.

- 완전연소에 필요한 산소량을 기준으로 산소량이 감소할수록 CO와 H₂의 몰분율은 증가하는 경향을 보이다가 $O_2/O_{2,stoich}$ 이 20-30% 일 때 최대 발생량을 보이고 다시 감소하는 결과를 나타내었다.

- 수증기의 주입 여부에 따라서는 수증기가 주입되지 않았을 때 보다 수증기가 주입되었을 때 CO의 발생량은 감소하였고, H₂의 발생량은 증가하는 것을 알 수 있었다.

- C₂H₄, CH₄, C₂H₆와 C₄H₁₀등의 가스는 그 양이 미미한 것으로 계산되어졌다. 따라서 수증기와 산소의 가스화 반응을 거쳐 Cracking이 일어나는 것을 알 수 있었다.

후 기

본 논문은 "서울시 산학연 협력사업" (2006-8-1826)의 지원을 받아 연구되었습니다.

참고문헌

- [1] Y. S. Yun, "Hydrogen production by gasification technologies," *Energy Engg*, Vol. 13, No. 1, 2004, pp. 1-11.
- [2] Y. S. Kim, D. Y. Kim, and K. Y. Hwang, "A Study on Development of a Pyrolysis Characteristic for Combustible Ocean Waste," *The Korean Society of Ocean Engineers*, Vol. 15, No. 2, 2001, pp. 103-134.
- [3] A. Saffarzadeh, T. Shimaoka, Y. Motomura and K. Watanabe, "Chemical and Mineralogical evaluation of slag products derived from the pyrolysis/melting treatment of MSW," *Waste Management*, Vol. 26, No. 12, 2006, pp. 1443-1452.
- [4] S. H. Shim, S. J. Kim, W. H. Kim, S. I. Keel, J. H. Yun, S. H. Hong and I. H. Baek, "Carbonization of Municipal Wastes," *Energy Engg*, 2003, pp. 617-620.
- [5] A. Dominguez, J. A. Menendez, J. Menendez and J. Pis, "Hydrogen rich fuel gas production from the pyrolysis of wet sewage sludge at high temperature," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2006, pp. 127-132.
- [6] A. Midilli, M. Dogru, G. Akay and C. R. Howarth, "Hydrogen production from sewage sludge via a fixed bed gasifier product gas," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol 27, 2002, pp. 1035-1041.
- [7] J. J. Lee and J. Hwang, "An Equilibrium Analysis to Determine the Speciation of Metals in the Incineration of Waste Containing Chlorine," *The Korean Society of Mechanical Engineers*, Vol 19, No 12, 1995, pp. 3372-3381.
- [8] B. Dou, S. J. Lim, P. S. Kang, J. Hwang, S. H. Song, T. U. Yu, and K. D. Yoon, "Kinetic study in modeling pyrolysis of refuse plastic fuel," *Energy & Fuels*, Vol 21, 2007, pp. 1442-1447.
- [9] A. E. Lutz, R. W. Bradshaw, L. Bromberg and A. Rabinovich, "Thermodynamic analysis of hydrogen production by partial oxidation reforming," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol 29, 2004, pp. 809-816.