

<응용기술논문>

DOI <http://dx.doi.org/10.3795/KSME-C.2015.3.4.285>

ISSN 2288-3991(Online)

【특집섹션: 한국기계연구원 주요사업 창의과제】

## 순산소 가스화 반응장에서 CO<sub>2</sub> 전환 메커니즘 연구

노선아\*<sup>†</sup>, 윤진한\*, 길상인\*, 이정규\*, 민태진\*

\* 한국기계연구원

### Experimental Study on CO<sub>2</sub> Reaction Mechanism in Oxy Gasification Reaction Field

Seon Ah Roh\*<sup>†</sup>, Jin Han Yun\*, Sang In Keel\*, Jung Kyu Lee\* and Tai Jin Min\*

\* Korea Institute of Machinery & Materials

(Received January 27, 2015 ; Revised September 11, 2015 ; Accepted September 11, 2015)

**Key Words:** Oxy Gasification(순산소 가스화), CO<sub>2</sub>(이산화탄소), Waste(폐기물), Syngas(합성 가스)

**초록:** 저급 에너지인 폐기물로부터 고부가 합성가스를 생산하고 온실가스 저감 연구를 동시에 수행하기 위하여 1000-1400°C의 고온에서 순산소 가스화 연구를 수행하였다. 폐기물 시료로는 RPF (Refused Plastic Fuel)를 이용하였으며 실험 장치로는 열중량 분석기와 0.5 ton/day의 pilot plant 가스화 시스템을 이용하였다. 열중량 분석기에서는 이산화탄소에 의한 RPF 좌(char)의 가스화 실험을 수행하여 온도에 따른 중량 변화를 고찰하고 Boudouard reaction에 의해 일산화탄소가 생성되는 것을 확인하였다. 또한, 0.5 ton/day pilot plant system에서 RPF의 순산소 가스화를 통하여 고농도의 수소를 함유한 합성가스를 생산하였다. 생산된 합성가스는 수송용 연료 생산과 화학제품 생산에 가능한 수소와 일산화 탄소의 비율을 나타내었다.

**Abstract:** Oxy gasification was performed for the production of high quality syngas from the waste. CO<sub>2</sub> was used as reactant with O<sub>2</sub> for CO<sub>2</sub> gasification and greenhouse gas reduction. Therefore, gasification was performed at high temperature of 1000-1400°C. RPF was gasified in the thermobalance and 0.5 ton/day pilot plant gasifier. Weight variation with temperature and CO production by Boudouard reaction were studied for CO<sub>2</sub> gasification of RPF in thermobalance reactor. Syngas of high H<sub>2</sub> concentration was produced from oxy gasification in 0.5 ton/day pilot system, which showed appropriate H<sub>2</sub>/CO ratio for the production of transport fuel and chemical products.

## 1. 서론

최근까지 전세기는 유가 상승의 지속, 화석 연료 고갈로 인한 위기 의식으로 신재생 에너지의 개발에 지속적인 노력을 쏟아왔다. 그러나, 세일 에너지의 대량 생산이라는 새로운 국면을 맞아 유가의 하락, 관련 산업 및 시장의 변화 그에 따른 연구 개발 환경의 큰 변화를 겪고 있다. 그럼에도 기후변화협약으로 인한 CO<sub>2</sub> 배출 규제와 같은 환경 문제의 해결과 에너지 자원의 안정적인 확보를 위해서는 신재생 에너지 기술 개발이 계속적으로 필요한 실정이다.

현재 우리나라의 신재생 에너지 비율의 대부분은 바이오매스를 포함한 유기성 및 가연성 폐자원이 차지하고 있다. 폐자원의 처리와 에너지 생산을 동시에 할 수 있는 기술로는 생물학적, 열화학적 전환 기술이 있는데, 열화학적 전환 기술 중 이차 오염 발생이 적고 비교적 단시간에 에너지 생산이 가능한 기

<sup>†</sup> Corresponding Author, [sos@kimm.re.kr](mailto:sos@kimm.re.kr)

술로 열분해, 가스화 기술 등이 있다.<sup>(1)</sup> 가스화 기술은 산소 부족 조건에서 수증기나 이산화탄소 등의 환원제를 이용하여 석탄 및 바이오매스, 폐기물 등을 반응시켜 합성 가스인 수소 및 일산화탄소를 생산하는 기술로서 생산된 가스는 발전, 연료 생산, 화학제품 생산 등에 이용된다.<sup>(2)</sup>

순산소 가스화는 주로 석탄 가스화에 적용되는 기술로 고농도의 수소와 일산화탄소를 생산할 수 있으며 이산화탄소 처리 비용을 감소시킬 수 있는 기술이다. 순산소 가스화를 통하여 생성된 질소가 함유되지 않은 고농도의 syngas는 자체적으로 에너지원일 뿐 아니라 화학적 합성 반응을 통하여 액체 연료, methanol 합성 등 화학 제품 생산에 유용한 재료로 활용될 수 있다. 또한 가스화와 syngas 연소를 통하여 얻어진 고농도의 CO<sub>2</sub>를 재순환하여 환원제로 이용할 경우 에너지 생산과 함께 온실가스를 저감하고 동시에 폐자원을 효율적으로 처리할 수 있는 기술이 될 수 있다.

본 연구에서는 순산소 가스화와 함께 CO<sub>2</sub> 가스화 연구를 수행하였다. CO<sub>2</sub> 가스화의 경우 steam 가스화에 비하여 전환 속도가 느린 단점을 극복하고자 1000°C-1400°C의 고온에서 연구가 수행되었다. Termobalance를 이용하여 CO<sub>2</sub> 가스화를 수행하고 순산소 가스화는 0.5 ton/day pilot plant gasifier에서 수행하였다. CO<sub>2</sub>의 재순환을 고려하여 폐기물의 순산소 가스화의 설계 가능한 전체 시스템 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 생산된 합성 가스는 연소를 통하여 에너지를 얻을 수도 있고 수성가스화 반응 및 개질을 통하여 수소 발전이나 다른 형태의 고부가 제품 생산도 가능하다.

## 2. 실험 장치 및 방법

### 2.1 열중량 분석기

가스화 시료는 페플라스틱을 이용하여 생산된 RPF의 화를 이용하였으며 이 때 원시료인 RPF의 성분 분석 데이터는 Table 1과 같다.

Table 1 Elemental analysis of RPF.

Contents	LHV (kcal/kg)	Ash (%)	Elemental analysis (%)			
			C	H	N	S
RPF	5,430	6.91	48.4	6.0	1.3	0.0

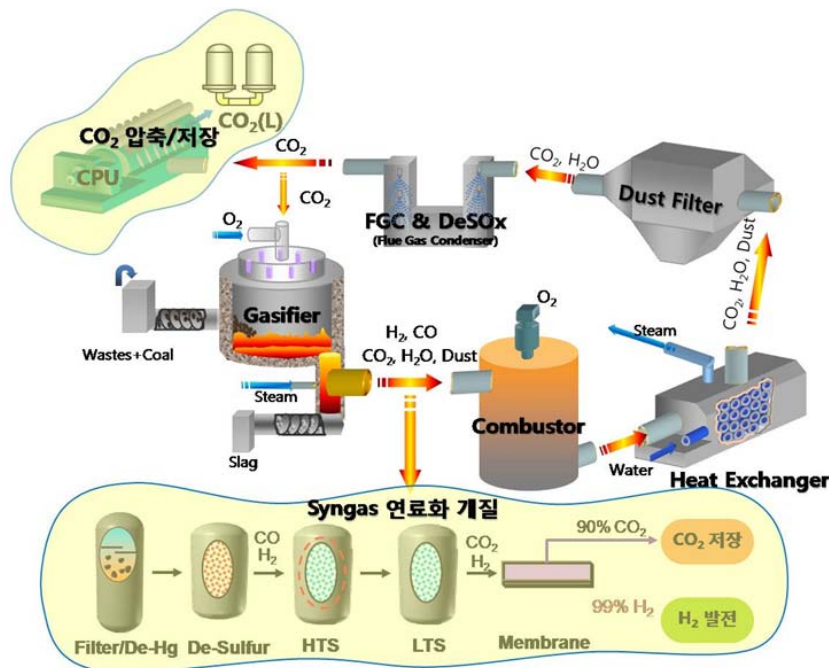


Fig. 1 Oxy gasification system

가연 성분은 대부분 탄소(C)의 형태로 존재하며 발열량은 5,430 kcal/kg이다. RPF 좌는 튜브형 furnace를 이용하여 900℃ 조건에서 질소를 흘려주면서 열분해 조건을 만들어 공기와의 접촉을 차단하여 탈휘발시켜 제조하였다.<sup>(3)</sup>

가스화 실험에 이용된 thermobalance (Fig. 2)는 시료의 중량 변화를 시간에 따라 측정하고 기록하기 위한 중량 분석 시스템, RPF 좌와 반응할 이산화탄소와 질소의 공급 시스템, 생성 기체의 분석 시스템으로 구성된다. Thermobalance는 외부 furnace 안에 내경 6 cm의 관형 alumina가 설치된 형태로 시료의 중량 변화를 분석하는 저울과 시료를 담는 알루미늄 접시와 이 접시를 받치는 기둥이 한 시스템으로 위아래로 움직이면서 시료를 투입하도록 설계하였다. 시료의 투입 후 가스화에 따른 전체 중량 변화는 30초 간격으로 computer에 기록된다. 온도 제어를 위한 thermocouple은 시스템의 중앙부, 시료의 바로 윗부분에 설치되어 있으며 이 thermocouple의 온도를 기준으로 외부의 furnace가 가열되어 thermobalance 내의 반응 온도가 제어된다. 실험방법은 thermobalance의 온도를 1100℃-1400℃로 설정한 후 온도가 안정화되면 질소를 흘린 상태에서 0.5 g의 시료를 알루미늄 접시(내경 3 cm)에 담아 반응기 내부로 투입하였다. 반응기 내부에 시료가 위치하게 되면 잔류 수분 및 휘발분을 제거하기 위하여 중량 변화가 나타나지 않을 때까지 일정 시간을 기다린 후 반응 가스인 이산화탄소를 투입한다. 가스화로 인한 중량 변화를 저울을 이용하여 측정하며, 반응기체의 총 투입유량은 400 ml/min이었다.

시스템 후단부에는 발생하는 기체의 농도를 실시간으로 측정하기 위하여 수분 및 tar 물질을 제거하기 위한 냉각 장치와 발생 기체를 분석하기 위한 micro-GC를 설치하였다. 열중량분석기에서 발생되어 냉각 장치를 통과한 기체는 micro-GC에서 3분 간격으로 흡입되어 분석 후 computer에 실시간으로 저장된다.



Fig. 2 Thermobalance reactor

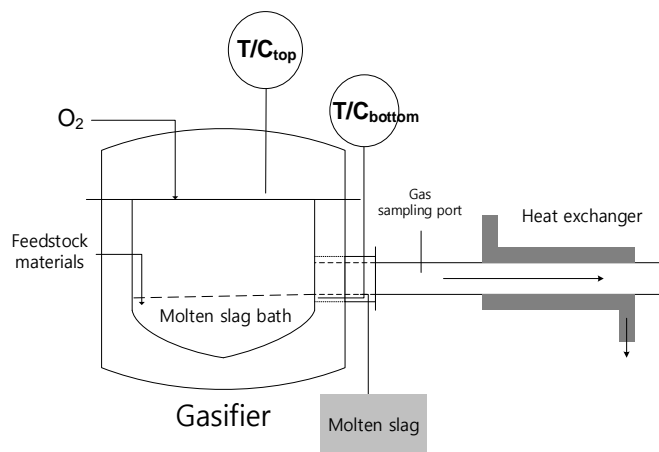


Fig. 3 0.5 ton/day pilot plant

Table 2 Pilot plant system

Sample	- RPF	Gasifier	- thermal load 250,000 kcal/(m <sup>3</sup> ·hr)
Capacity	- 0.5 ton/day		- volume 0.15 m <sup>3</sup>
Gasification type	- oxy gasification	Feeder type	- screw type
	- 1 <sup>st</sup> stage assembled gasifier (slag melting furnace + gasifier)	Combustion furnace	- thermal load 100,000 kcal/(m <sup>3</sup> ·hr) - volume 0.6 m <sup>3</sup>

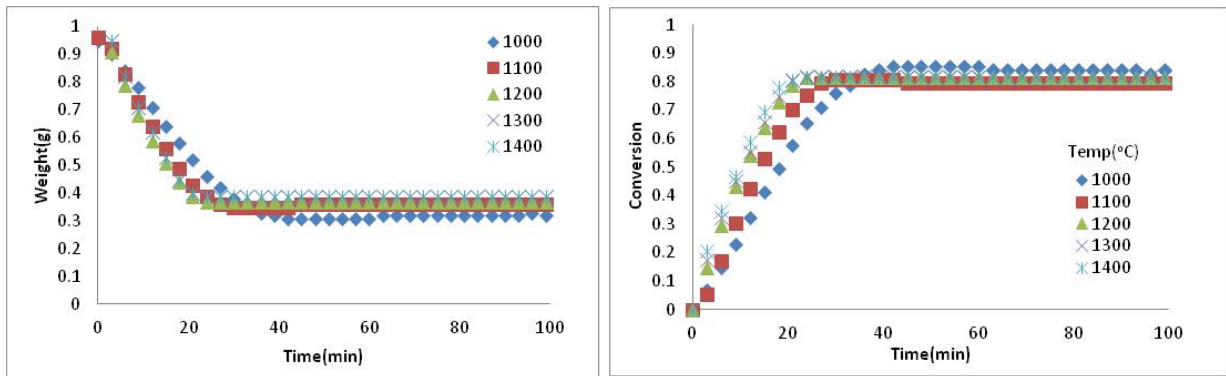


Fig. 4 Weight variation and conversion of RPF char sample

2.2. 0.5 ton/day pilot plant

Fig. 3은 RPF의 가스화 실험이 수행된 0.5 ton/day pilot plant의 개략도를 나타내었다. 이 순산소 가스화 시스템은 원형의 형태로 RPF의 투입은 상부에서 이루어지도록 설계하였다. 자세한 설비개요 및 장치구성 사양을 Table 2에 나타내었다. 공기 대신 산소를 사용하여 반응온도를 보다 고온화 시킬 수 있고 합성가스에 질소가 포함되어 있지 않아 가스의 발열량 및 생성 합성 가스의 농도가 높아지는 효과를 기대할 수 있다. 이 밖에도 반응온도를 1,400°C 이상으로 유지하여 대상물질의 반응 후 남게 되는 회분의 용융이 용이해지도록 설계하였다. 가스화 시스템의 주요구성으로는 투입기, 가스화로, 합성가스 연소로, 열교환기, 백필터로 구성되었다.

가스화로는 산화제를 산소로만 사용하여 로내 온도를 1,400°C 이상의 고온으로 유지시켜 투입시료의 회분을 용융 슬래그로 배출시키도록 설계/제작하였다. 용융슬래그가 생성 배출되는 반응기와 가스화로를 일체형으로 제작하여 고온 운전에서의 열손실을 최소화하고 초고온 반응에 의해 tar-free 합성 가스를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 용융슬래그의 배출도 합성가스 유로의 현열을 적극 이용하여 보조연료 없이 출탕이 가능하도록 하였다.

투입시료는 폐플라스틱을 선별하여 고휘화시킨 RPF를 사용하였다. 가스화로는 RPF를 투입하기 전에 LNG로 예열한 후 로내 온도가 1,000°C에 도달하면 투입공기를 산소로 변환한 후 1,200°C부터 RPF를 단계적으로 늘리면서 LNG를 줄이는 식으로 가스화 조건을 맞추어간다. 1,300°C부터는 LNG를 완전히 잠근 후 보조연료 없이 온도가 유지되며 가스화가 진행되는 auto-thermal 조건으로 산소 투입량을 조정한다. Auto-thermal 조건은 흡열반응인 가스화 조건과 발열반응인 연소 조건이 균형을 이루어 반응기 온도가 비교적 일정하게 유지되는 상태로 RPF의 완전연소에 필요한 이론 산소량의 40% 정도로 auto-thermal 조건이 형성되었다. 로내 온도는 보조연료 없이 오로지 RPF 시료의 가스화/부분연소로 일정한 온도 유지가 가능하였으며 이에 따라 용융슬래그의 배출 등이 매우 안정적인 상태로 운전이 가능하였다.

3. 실험 결과

3.1 열중량 분석기

Fig. 4는 각 반응 온도에서 시간에 따른 RPF의 중량변화와 전환율을 나타내었다. 반응 온도가

높아짐에 따라 반응 속도가 빨라지고 반응 시간이 줄어들게 되며 1000℃에서는 약 40분까지 중량 변화를 보여주고 있지만 그 이상의 온도에서는 25분 이내에 모든 반응이 끝나는 것을 알 수 있다.<sup>(3)</sup> 최종 전환율은 전체 온도에서 0.8 내외로 나타났다. Fig. 4의 conversion은 중량 변화를 이용하여 다음과 같은 식으로 구하였다.

$$\text{Conversion: } X = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_{\text{ash}}} \quad (1)$$

여기서 W<sub>0</sub>는 시료의 처음 중량, W<sub>t</sub>는 시간 t에서 시료의 중량, W<sub>ash</sub>는 ash의 중량을 나타낸다.

Fig. 5는 1000℃에서 가스분석 결과이다. 시간에 따라 식 (2)와 같은 Boudouard reaction에 의해 CO<sub>2</sub> 농도가 감소하며 CO 발생량이 증가하며 20분이 지난 후에 최고 30%가량의 농도를 나타내었고 40분 정도까지 지속되다가 CO 발생이 끝나는 것을 알 수 있다.



### 3.2. 0.5 ton/day pilot plant

Fig. 6에 pilot plant의 온도 profile을 나타내었다. 실험 조건에서 반응기의 온도는 1400℃부근에서 비교적 일정한 상태로 유지되었으며 슬래그의 용융 및 출탕도 Fig. 7과 같이 원활하게 진행되었다.

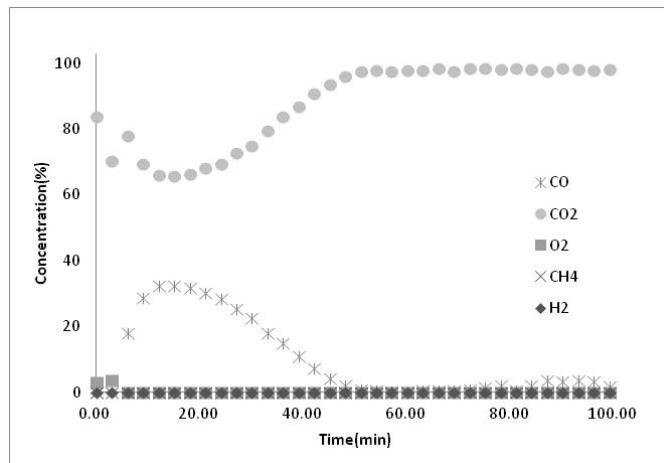


Fig. 5 Result of gas analysis from RPF char

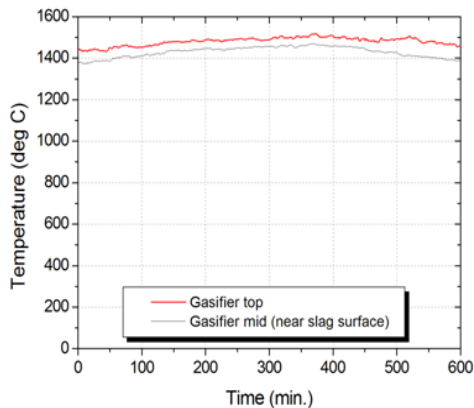


Fig. 6 Temperature profile in the gasifier



Fig. 7 Discharged slag

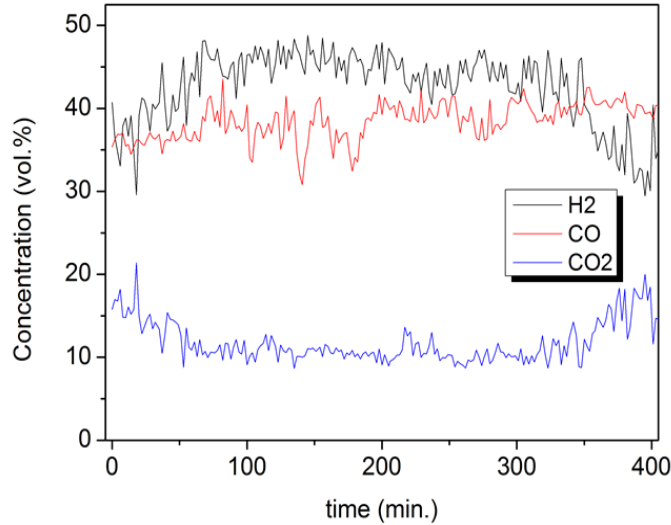


Fig. 8 Syngas composition according to time

Fig. 8은 pilot plant system에서 RPF의 순산소 가스화로부터 생산된 가스의 농도이다. 생산된 가스는 수소, 일산화탄소, 이산화탄소가 생산되며 수소의 농도는 40%-50%이내 평균 45%를 나타내었고 CO의 농도는 35%-40%사이로 평균 38%를 나타내었다. CO<sub>2</sub>의 농도는 10% 내외의 값을 나타내었다.

#### 4. 결론

열중량 분석기에서 이산화탄소의 가스화 연구로부터 반응 온도가 높아짐에 따라 반응 속도가 빨라지고 반응 시간이 줄어드는 것을 확인하였으며 최종 전환율은 0.8 내외로 나타났다. 가스 분석 결과를 보면 Boudouard reaction에 의해 시간에 따라 CO<sub>2</sub> 농도가 감소하며 CO 발생량이 증가하며 20분이 지난 후에 최고 30%가량의 농도를 나타내며 40분 정도까지 지속되는 것을 알 수 있다.

0.5 ton/day pilot plant 가스화의 경우 반응기 내부 온도는 1,400℃로 안정적으로 유지되었으며, 투입 산소량은 이론산소량의 40%에서 auto thermal 조건으로 운전되었다. Syngas 조성 분석결과 수소 농도가 평균 45%, CO 농도는 평균 38% 정도이고, H<sub>2</sub>/CO 비율 1.18로 DME(Dimethyl ether) process 연계하면 DME 생산이 가능한 합성 가스 농도를 나타내었다.

#### 후 기

본 연구는 한국기계연구원 주요사업의 지원에 의한 연구 결과입니다.

#### 참고문헌 (References)

- (1) Roh, S. A., Kim W. H., Yun, J. H., Min, T. J., Kwack, Y. H. and Seo, Y. C., 2013, "Pyrolysis and Gasification-Melting of Automobile Shredder residue," *Journal of the Air & Waste Management Association*, Vol. 63, pp. 1137~1147.
- (2) Yun, J. H., Kim, W. H., Keel S. I., Min, T. J. and Roh, S. A., 2007, "Coal Gasification with High Temperature Steam," *Journal of the Korean Institute of Resources Recycling*, Vol. 16, pp. 28~33.
- (3) Roh, S. A., Yun, J. H., Keel, S.I., Min, T. J. and Lee, J.K., 2014, "Steam Gasification Kinetics of Sawdust Char at High Temperature," *Korean Chemical Engineering Research*, Vol. 52, pp. 821~825