

# RPF 열분해 가스화시 합성가스에 대한 화학평형 계산

강필선<sup>†</sup>·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

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

### Abstract

The aim of this study is to find out the condition that generates maximum H<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>/Fuel ratio and Steam/Fuel ratio. Calculated results showed that O<sub>2</sub>/Fuel ratio, Steam/Fuel ratio and temperature affected on mole fraction of H<sub>2</sub>, CO.

### 1. 서론

현재 화석연료를 기반으로 한 에너지 형태는 SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> 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<sup>(1)</sup>. 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 공정개발에 많은 연구와 투자가 이루어지고 있다. 폐기물을

에너지 자원화 하는 대표적인 연구로써 폐기물의 열분해 가스화를 뽑을 수 있다. 열분해란 산소가 거의 공급되지 않는 상태에서 고열을 이용하여 원료물질을 분해하는 방법으로서 고분자물질을 열분해하면 양질의 기체 혹은 액체연료를 추출할 수 있다<sup>(2-3)</sup>. 또 가스화란 석탄, Biomass 등과 같이 탄소를 기본 성분으로 포함하고 있는 고체, 액체 연료를 산소, 수증기와 같은 기체와 반응시켜 H<sub>2</sub>, CO 및 CH<sub>4</sub> 등의 연소성 기체를 생성하는 것을 의미한다<sup>(4-6)</sup>.

본 연구에서는 그에 대한 기초연구로 가스화시 반응은 일반적으로 매우 빠르기 때문에 국부적으로 가스화 생성물이 열역학적 평형상태에 있다고 가정하여 생성물의 몰분포를 계산하는 Gibbs 자유에너지가 최소화되는 원리를 이용하였다. RPF를 열분해 시켰을 때 발생하는 열분해 가스의 GC분석을 통하여 구하여진 열분해 가스의 조성으로 화학평형계산을 통해 H<sub>2</sub>, CO의 양을 최대 로 얻을 수 있는 조건을 찾고자 한다.

<sup>†</sup> 비회원, 연세대학교 기계공학과

E-mail : jkf12@yonsei.ac.kr

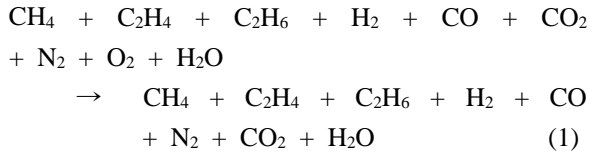
TEL : (02)2123-2821 FAX : (02)312-2821

\* 연세대학교 기계공학과

## 2. 전산 해석

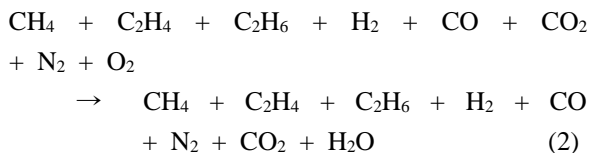
### 2.1 계산방법

Table 1에서와 같이 기존 RPF 열분해 실험에서 GC의 분석 결과를 토대로 RPF의 열분해 가스 중 가장 많은 비중을 차지하는 CH<sub>4</sub>(Methane)를 포함한 총 3가지의 탄화수소류 { C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(Ethylene), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>(Ethan) }와 H<sub>2</sub>, CO를 선정하였다. RPF 열분해 가스로 선정 되어진 3가지의 탄화수소류와 CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O를 Reactant로 결정하였으며, 1기압 480K의 조건으로 반응로로 주입된다고 가정하였다. 이때 사용되는 Oxidizer로는 공기가 아닌 순 산소로 하였다. 반응로를 통과하여 배출되는 Product 가스는 CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> 로 가정하였으며 1기압 상태에서 반응온도를 1000K~1500K까지 100K씩 변화시키면서 각 조건에서 Product 가스인 CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO, H<sub>2</sub>의 mole fraction을 확인하였다. 전체 반응에 대한 화학 반응식은 식 (1)과 같다.



### 2.2 O<sub>2</sub>/Fuel ratio에 따른 계산 방법

가스화란 일반적인 연소와는 달리 의도적인 불완전 연소를 시킴으로써 CO와 H<sub>2</sub>가 포함된 Product 가스를 얻는 것이다. 따라서 이론적으로 완전연소에 필요한 O<sub>2</sub>/Fuel비에서 O<sub>2</sub>의 양을 0.9~0.5까지 조절하며 Product 가스 중 CO와 H<sub>2</sub>의 mole fraction을 알아보았다. 화학반응식은 식 (2)와 같다.



### 2.3 Steam Injection 여부에 따른 계산 방법

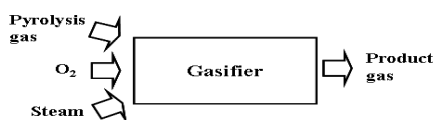


Fig. 1 Schematic of gasification

Table 1 Concentrations of pyrolysis gas compounds

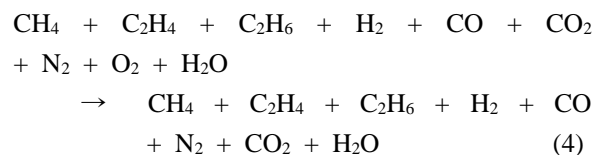
Concentration (vol%)	600°C
Nitrogen (N <sub>2</sub> )	92.886
Hydrogen (H <sub>2</sub> )	0.479
Carbon monoxide (CO)	0.665
Carbon dioxide (CO <sub>2</sub> )	0.601
Methan (CH <sub>4</sub> )	1.573
Ethylene (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	1.908
Ethan (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	0.379
1-Propene (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	0.065
1,3-Butadiene (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	0.251
N-Butane (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	0.381
1,3-Pentadiene (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> )	0.210
1-Pentene (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )	0.085
Pentane (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	0.150
Benzene (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	0.246
1-Hexene (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )	0.022
Cyclopropene (C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> )	0.012
Ethylbenzene (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> )	0.010
Other	0.078
Total	100

Fig 1과 같이 Reactant가 주입되고 일반적으로 원소분석법에 의한 폐기물의 화학 조성은 C, H, O, N, S로 분류되며 Product 가스에서의 H<sub>2</sub>의 양은 이 중 폐기물에 함유되어 있는 H의 양에 따라 그 최대양이 제한된다. 따라서 가스화 실험에서 H를 더 첨가함으로써 더 많은 양의 H<sub>2</sub>를 얻기 위해 고온의 Steam을 Injection하는 경우가 있다.

본 계산에서도 Product 가스 중 Steam Injection에 따른 H<sub>2</sub>의 mole fraction 변화와 CO의 mole fraction 변화를 알아보았으며 일반적인 Water-Gas shift reaction은 식(3)과 같이 나타낼 수 있다.



화학반응식은 식 (4)와 같다.



### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 O<sub>2</sub>/Fuel ratio에 따른 계산결과

Fig. 2는 주어진 O<sub>2</sub>/Fuel ratio에서 온도에 따른 CO와 H<sub>2</sub>의 mole fraction을 나타낸 그래프이다. 전체적으로 온도가 증가할수록 CO의 mole fraction은 증가하고 H<sub>2</sub>의 mole fraction은 감소하는 경향을 보인다. 또한 O<sub>2</sub>/Fuel ratio가 작아짐에 따라 CO와 H<sub>2</sub>의 mole fraction은 증가함을 알 수 있다. 이것은 열분해 가스의 불완전 연소를 통해 CO와 H<sub>2</sub>가 증가한 것으로 판단된다.

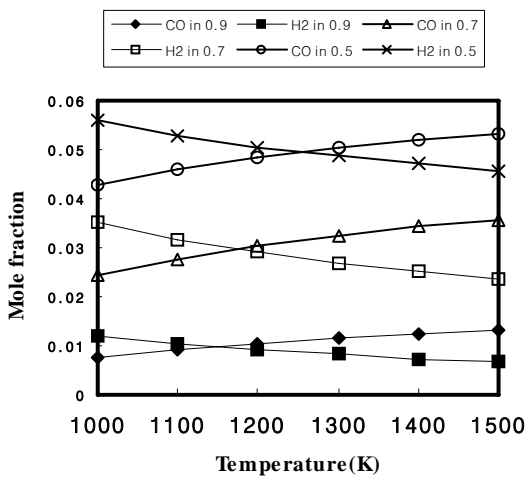


Fig. 2 Mole fraction of CO and H<sub>2</sub> in O<sub>2</sub>/Fuel ratio

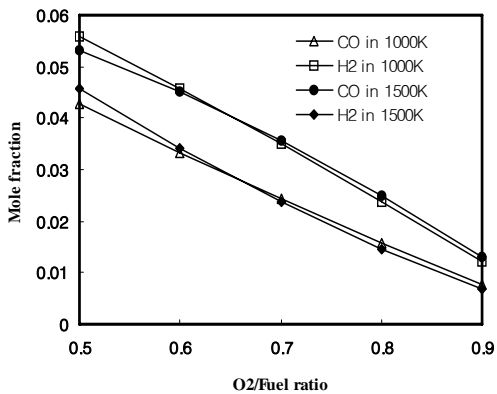


Fig. 3 Mole fraction of CO and H<sub>2</sub> in 1000K and 1500K

Fig. 3은 반응로 온도 1000K와 1500K에서 O<sub>2</sub>/Fuel 비에 따른 CO와 H<sub>2</sub> mole fraction을 나타낸 그래프이다. 이때 Steam/Fuel ratio는 각각 0.5, 1, 1.5로 변화를 주었다. 온도가 올라 갈수록 CO는 증가하고 H<sub>2</sub>는 감소하는 경향을 보이며, CO는 Steam/Fuel ratio가 증가할수록 감소하고, H<sub>2</sub>는 Steam/Fuel ratio가 증가할수록 그 양이 증가하는 것을 알 수 있었다.

#### 3.2 Steam Injection 여부에 따른 계산결과

Fig. 4, 5는 O<sub>2</sub>/Fuel=0.5에서 온도별 Steam/Fuel 변화에 따른 CO와 H<sub>2</sub>의 mole fraction을 나타낸 그래프이다. 이때 Steam/Fuel의 ratio는 각각 0.5, 1, 1.5로 변화를 주었다. 온도가 올라 갈수록 CO는 증가하고 H<sub>2</sub>는 감소하는 경향을 보이며, CO는 Steam/Fuel ratio가 증가 할수록 감소하고, H<sub>2</sub>는 Steam/Fuel ratio가 증가 할수록 전체 합성가스 중 차지하는 비율이 증가하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 6, 7은 O<sub>2</sub>/Fuel=0.5에서 온도별 Steam주입 여부에 따른 CO와 H<sub>2</sub>의 mole fraction을 나타낸 그래프이다. 이 때 Steam/Fuel=0.5에서 계산하였다. 온도가 올라 갈수록 CO는 증가하고 H<sub>2</sub>는 감소하는 경향을 보이며, CO는 Steam이 주입되면 Steam이 주입되지 않았을 때보다 감소하고, H<sub>2</sub>는 Steam이 주입되면 Steam이 주입되지 않았을 때보다 증가하는 경향이 나타났다.

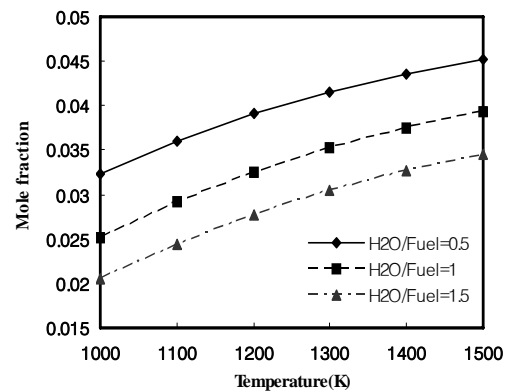
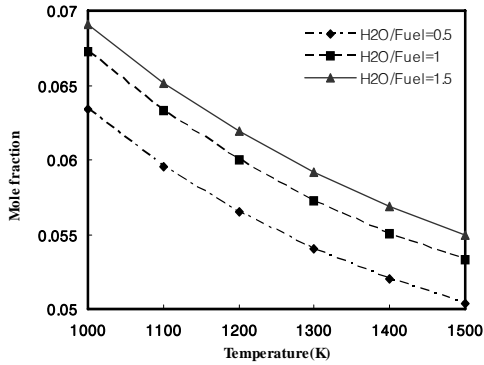
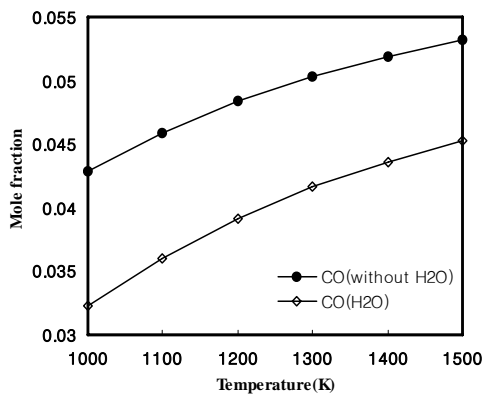


Fig. 4 Mole fraction of CO in H<sub>2</sub>O/Fuel ratio (O<sub>2</sub>/Fuel=0.5)

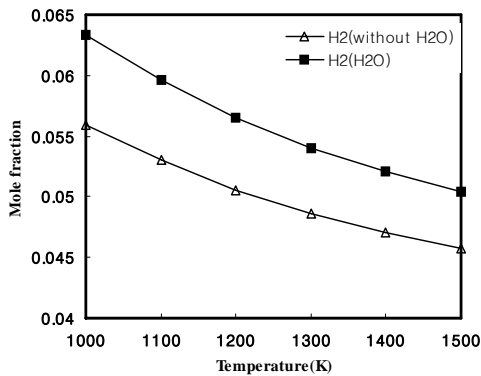
#### 4. 결 론



**Fig. 5** Mole fraction of H<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O/Fuel ratio (O<sub>2</sub>/Fuel=0.5)



**Fig. 6** Mole fraction of CO in H<sub>2</sub>O injection (O<sub>2</sub>/Fuel=0.5)



**Fig. 7** Mole fraction of H<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O injection (O<sub>2</sub>/Fuel=0.5)

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

- 1000k에서 1500k까지 온도를 변화시키며 따라 온도가 증가 할수록 CO는 증가하고 H<sub>2</sub>는 감소하였다.

- O<sub>2</sub>/Fuel ratio가 감소 할수록 CO와 H<sub>2</sub>의 mole fraction은 증가하는 경향을 보인다.

- Steam의 주입 여부에 따라서는 Steam이 주입되지 않았을 때 보다 Steam이 주입되었을 때 CO의 mole fraction은 감소하고 H<sub>2</sub>의 mole fraction은 증가하는 결과를 나타내었다.

- C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>와 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>등의 가스는 그 양이 미미한 것으로 계산되어졌다. 따라서 Steam과 O<sub>2</sub>의 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) Yun, Y. S., 2004, "Hydrogen production by gasification technologies," *Energy Engg*, Vol. 13, No. 1, pp. 1~11.
- (2) Kim, Y. S., Kim, D and Y., Hwang, K. Y., 2001, "A Study on Development of a Pyrolysis Characteristic for Combustible Ocean Waste," *The Korean Society of Ocean Engineers*, Vol. 15, No. 2, pp. 103~134.
- (3) Saffarzadeh, A., Shimaoka, T., Motomura, Y., Watanabe, K., 2006, "Chemical and Mineralogical evaluation of slag products derived from the pyrolysis/melting treatment of MSW," *Waste Management*, Vol. 26, No. 12, pp. 1443~1452.

reference text here. Put reference text here.

- (4) Shim, S. H., Kim, S. J., Kim, W. H., Keel, S. I., Yun, J. h., Hong, S. H., Baek, I. H., 2003, "Carbonization of Municipal Wastes," *Energy Engg* , pp. 617~620.
- (5) Dominguez, A., Menendez, J. A., Menendez, J., Pis, J., 2006, "Hydrogen rich fuel gas production from the pyrolysis of wet sewage sludge at high temperature," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, pp. 127~132.
- (6) Midilli, A., Dogru, M., Akay, G., Howarth, C. R., 2002, "Hydrogen production from sewage sludge via a fixed bed gasifier product gas," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol 27, pp. 1035~1041.