

1톤/일급 분류층 가스화기에서 중질잔사유의 가스화 합성가스 조성 및 효율 변화

주지선* · 나혜령 · 윤용승

고등기술연구원 Plant Engineering 센터

*고등기술연구원 Plant Engineering 센터 및 아주대학교 에너지학과

Syngas Concentration and Efficiency in Heavy Residual Oil Gasification with 1 Ton/Day-Class Entrained-Bed Reactor

Ji Sun Ju*, Hye Ryung Na and Yongseung Yun

Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering

*Institute for Advanced Engineering and Dept. of Energy, Ajou University

요 약

1톤/일급 분류층 가스화기를 사용하여 국내 정유공장에서 발생하는 중질잔사유를 1,000~1,200°C의 온도 조건과 3 kg/cm²의 압력조건에서 가스화시켜 CO, H₂, CO₂, 메탄의 합성가스 발생 농도 변화와 탄소전환율, 냉가스효율을 고찰하였다. 실험 결과 중간유 공급량 31 kg/hr인 조건에서 H₂ 최대 45%, CO 최대 26%인 가스농도를 보여주었으며, 시료 공급량 20 kg/hr, 산소/시료비가 1.2인 조건에서 탄소전환율은 최대 87%, 냉가스효율은 최대 68%를 얻을 수 있었다. 가스화기 운전의 가장 중요한 변수인 산소량의 변화에 따른 합성가스 농도의 변화는 수소성분의 증가율이 CO와 CO₂에 비해 높았으며, 산소/시료비가 0.6에서 1.2로 변화하는 동안 가스화기의 온도는 110°C 정도 증가하였다. 또한, 가스화기 온도 증가에 따른 메탄농도의 감소폭은 온도가 높을수록 컸으며, 메탄농도와 가스화기 온도간에는 가스화기 온도를 유추할 수 있는 상관관계가 있었다.

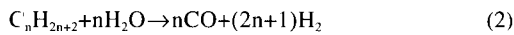
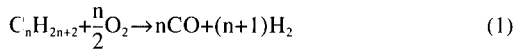
Abstract — With the 1 ton/day-class entrained-bed gasification system, heavy residual oil from local refinery was gasified at the operating conditions of 1,000~1,200°C and 3 kg/cm² in order to determine the variation of syngas composition, carbon conversion, and cold gas efficiency. Produced syngas consists of mainly CO, H₂, CO₂, and the methane concentrations. Results yielded a maximum syngas composition of 45% H₂ and 26% CO at the 31 kg/hr feeding condition. The maximum carbon conversion and cold gas efficiency were 87% and 68%, respectively at the feeding conditions of 20 kg/hr and oxygen/feed ratio of 1.2. When oxygen feeding amount that is one of the most important operating parameter in gasification was increased, concentration of hydrogen in the syngas is greatly increased comparing to the concentration of CO and CO₂. The temperature exhibited about 110°C raise while oxygen/feed ratio changed from 0.6 to 1.2. Methane concentration showed enhanced dropping rate with increase in gasifier temperature and the useful relationship between the gasifier temperature and methane concentration existed such that it can be employed as an indirect measure of inside gasifier temperature.

1. 서 론

폐기물을 대상으로 하는 가스화공정은 환경문제와 에너지효율 문제에 동시에 접근할 수 있는 공정으로서 기존의 연소반응에 근거한 공정들을 점차 대체할 것으로

예측되고 있으며 많은 유럽, 미국, 일본의 업체들이 기술을 개발하고 있다^[1]. 가스화반응은 탄소화합물이 O₂, CO₂, H₂O 등과 반응하여 주요 생성물인 CO 및 H₂의 가연성 가스를 생성하는 반응으로 다음에 나타낸 식 (1)~(4)로 나타낼 수 있다. 여기에서 식 (1)은 가연성성분의 부

분산화반응을 나타내고, 식 (2)는 가연성성분과 물과의 반응을 통하여 CO 및 수소가 형성되는 수성가스반응을 나타낸다. 생성된 수소는 식 (3)에 나타낸 것과 같이 산화되어 물을 재형성하며, 식 (4)는 CO의 수소전환반응을 나타낸다. 이러한 반응식들에서 산소와 스팀의 역할이 가스화 전환율을 결정하는데 중요함을 알 수가 있다.



폐기물의 가스화는 폐기물에 포함된 탄소, 수소성분을 산소 및 수증기를 첨가하여 반응시켜서 합성가스(syngas)인 일산화탄소 및 수소가스로 전환함과 동시에 폐기물 내에 포함된 회재성분은 용융시켜 슬래크로 배출 처리하는 것이 주목적이다. 생산된 합성가스는 사용목적에 따라 세정공정을 거친 후 화학원료로 사용되거나 발전 등의 에너지원으로 사용될 수 있는데, Fig. 1에 가스화반응과 생성된 합성가스의 활용처가 나타나 있다. Fig. 1에서 보면, 폐기물은 산화제와 스팀과 반응하는 가스화반응기를 통하여 합성가스가 생산되고 시료내의 무기물은 슬래크로 변환되며, 합성가스를 통하여 시료내의 에너지가 CO와 수소가 주성분인 화학적에너지로 변환되어 가스정제 단계를 거쳐 화학원료나 발전연료로 활용되게 된다.

가스화기술의 주요 장점은 고유황, 고회분의 저급 석탄, 정유공장 부산물 및 도시폐기물까지도 점차 강화되

는 환경규제치를 만족하면서 깨끗한 에너지원으로 활용할 수 있다는 점과 발생된 고열량 생성가스의 정제를 통해서 연료로서 재활용이 가능하다는 것이다¹³⁾. 환경적 측면에서 본 가스화 처리의 장점은 대표적인 공해물질인 SOx와 NOx가 발생치 않는다는 점이다. 이는 가스화반응이 산소가 불충분한 불완전연소이므로 시료내의 S와 N 성분이 화학반응 자체에서 SOx, NOx가 발생하지 않기 때문이며, 대신 H₂S와 NH₃로 대부분 발생되어 후단 공정에서의 처리가 용이한 특징을 갖게 된다.

중질잔사유(heavy residual oil)는 원유를 감압 증류한 후 남은 잔여물질로서, 정제 과정에서 원유에 포함되어 있는 유황 성분과 중금속 성분은 결국 최종 중질잔사유에 모이게 된다. 현재 국내에서 생산되고 있는 중질잔사유는 아스팔트 등으로 사용되고 있으나, 중질잔사유 내에 포함된 80~85%에 이르는 탄소 성분과 10% 내외의 수소 성분은 에너지원으로서 가치가 크며 우리나라와 같이 에너지 부존자원이 부족한 경우에는 고급 에너지원으로 변환시켜 활용하는 방안을 강구하여야 한다. 이 경우 중질잔사유에 포함되어 있는 높은 유황함량으로 인해 가스화반응을 거치는 방안이 대용량으로 활용하는데는 가장 우수한 방식으로 알려져 있으며, 가스화를 통하여 C1화학 공정의 원료인 CO와 H₂를 만드는 것이 가능하다¹⁴⁾. 공정의 구성과 생산된 전력가격 및 수소가격 등에 의해 달라지겠지만, 이태리와 일본 등의 예를 보면 중질잔사유를 원료로 한 발전과 수소 및 스팀생산의 삼중복합발전(tri-generation)이 국내에서도 경제성을 가질 수 있다고 예상된다. 또한, 중질잔사유에 포함된 높은 유황 함유율로 인해 가스화반응이 아닌 연소반응을 통해서서는 다량의 SOx 처리비용이 발생하여 경제적이지 못하게 된다. 가스화반응에서는 시료내의 황성분이 대부분 황화수소(H₂S)로 발생되고 현재 정유공장에서 사용하고 있는 Claus 공정을 통해서 유황으로 회수가 가능하다. 따라서, 대표적인 환경오염원인 SOx로 발생시키는 대신에 판매가 가능한 상품으로 유황성분을 처리한다는 장점이 있다.

본 연구팀에서는 지금까지 1톤/일급 가스화 용용로의 설계/운전, 폐기물별 가스화용용특성의 Database화, 5톤/일급 scale-up 설계 연구가 수행되어 왔는데, 현재까지 개발된 가스화용용설비는 최대 10기압, 가스화기 내부 내화물의 최고온도 1550°C까지 조업이 가능한 분류층(Entrained bed) 방식의 가스화 용용로로서 폐유, 하수슬러지, 중간유, 소각재 등과 같은 액상 및 슬러리 형태의 폐기물을 처리할 목적으로 설계 제작되어 운전 중에 있다. 중질잔사유를 사용한 가스화설비에 대한 최적 운전 조건에 대해 전산해석 결과¹⁵⁾와 상용급인 500 MW 규모에 대한 운전효율에 대해 전산해석한 결과¹⁶⁾에 대해서는

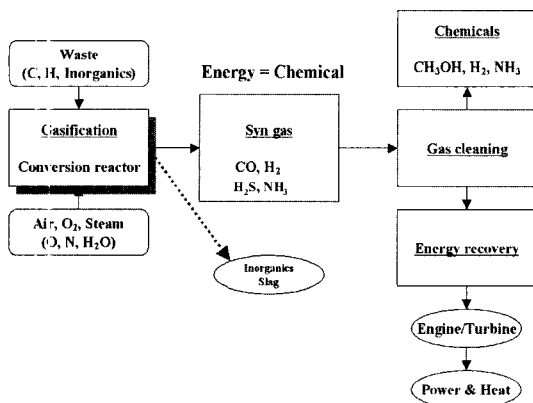


Fig. 1. Schematic diagram of gasification process and syngas utilization routes.

발표된 자료를 참조할 수 있다.

본 논문에서는 1톤/일급 분류층 가스화용융 시스템을 이용하여 국내의 정유 공장에서 발생되는 중질잔사유를 대상 연료로 하여 가스화 주요 운전변수에 대한 실험을 수행하였으며 그 가스화 특성을 고찰하였다. 주요 운전 변수인 중질잔사유의 투입량과 산화제/시료비의 변화에 따른 생성된 합성가스의 조성 변화 및 탄소전환율과 냉 가스효율 같은 가스화기의 성능을 살펴보았다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 사용 시료

가스화실험에서 사용한 중질잔사유는 국내 S사의 것을 사용하였고, Table 1에 나타난 중질잔사유의 성분을 보면 회분이 거의 포함되어 있지 않으며 탄소성분이 84.5%, 수소성분이 10.2%, 유황성분을 5.28% 함유하고 있다. 발열량 등 기타 특성들은 Table 1에 나타나 있다. 여기서 공업분석값은 가스화반응에 사용되는 석탄 등의 시료들과 비교를 원활케 하기 위하여 석탄 분석방법에 준

Table 1. Properties of heavy residual oil.

Proximate analysis (wt%)	Moisture	0.00
	Volatile matter	80.92
	Ash	0.07
	Fixed carbon	19.01
Ultimate analysis (wt%)	C	84.47
	H	10.18
	N	0.00
	S	5.28
	O	0.00
	Ash	0.07
	Gross heating value (kcal/kg)	10,081

하여 분석한 수치이다.

2-2. 실험 장치

중질잔사유의 가스화를 위해 사용한 실험장치의 구성은 Fig. 2와 같으며, 상세한 공정흐름도는 앞서 발표된 논문을 참조할 수 있다⁷⁾. 가스화기는 분류층 형태의 가스화기로서, 최대 10기압, 1,550°C의 온도까지 액상, 슬러리상, 고상 등의 폐기물을 단일 장치에서 가스화 및 용융 처리할 수 있도록 제작되었다. 시스템의 구성은 산소 및 질소 공급설비, 슬러리상 폐기물 투입설비, 액상 폐기물 투입설비, 가스화용융로, 배가스 처리시스템, 그리고 폐수처리 시스템으로 크게 나눌 수 있다. 가스화기 내부의 온도측정은 R 타입의 열전대를 사용하였으며, 가스화기 내부 벽면 위치에서 합성가스와 직접 접촉하는 온도를 측정하였다.

2-3. 실험 방법

가스화기의 예열은 LPG를 이용하여 24시간 이상 실시 하였으며, 예열시 가스화기 반응영역의 내화재 온도가 1,200°C 범위로 유지되도록 가열하였다. 대상시료인 중질 잔사유는 상온에서는 점도가 매우 높아 거의 유동이 없으므로, 슬러리상 공급장치에서 200°C로 예열하여 점도를 낮춘 후, 슬러리 수송펌프를 이용하여 가스화기에 설치된 버너 노즐을 통해 가스화기내로 주입하였다. 중질잔사유의 분무는 스팀발생기에서 발생한 고압스팀과 시료가 합하여져 이루어진다. 특히, 시료가 공급되는 배관은 열선을 사용하여 100°C 이상으로 가열하여 온도를 유지함으로써 배관에서의 시료가 정체되어 배관이 막히거나 시료 투입이 중단되어 가스화기내 온도가 급상승하는 등의 문제를 방지하였다. 산화제 및 분무용 질소 등 유틸리티 공급은 질량유량계를 이용하여 정량적으로 공급하였다.

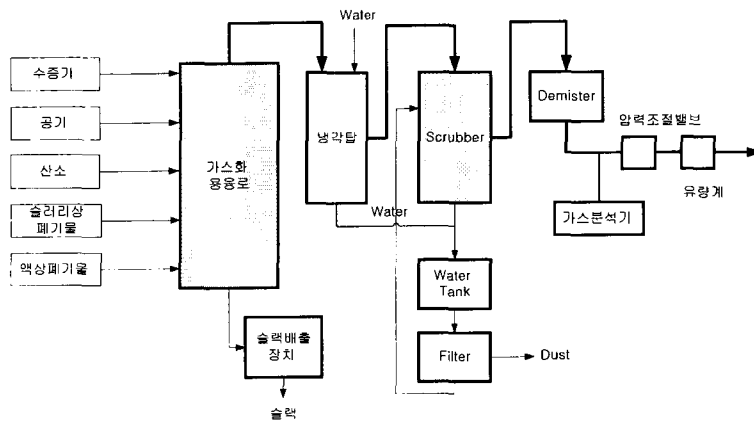


Fig. 2. Schematic diagram of the bench scale gasification system.

Table 2. Operating condition of the heavy residual oil gasification tests.

Item	Value
Pressure (kg/cm ²)	3
Temperature (°C)	1,000~1,200
Residence time (sec)	3~4
Heavy residual oil feeding amount (kg/hr)	15~31
O ₂ supply amount (kg/hr)	20~30
Feed preheating temperature (°C)	200
Steam supply temperature (°C)	200
Steam supply pressure (kg/cm ²)	8
Steam supply amount (kg/hr)	10

반응기는 직경 400 mm, 길이 3,000 mm의 크기이며 반응기내의 가스상 체류시간은 3~4초이다. 가스화반응 후 가스화기에서 배출되는 고온의 배기가스는 1차 냉각기에서 물을 분사하여 냉각시키고, 수트(soot)와 비산재 등의 입자상 물질은 디미스터(demister)가 부착된 스크러버와 백필터를 사용하여 포집하였다. 최종 배출된 합성 가스는 플레어스택(flare stack)에서 연소시켜 처리하였다. 생성가스의 조성은 실시간 가스분석기로 운전 중 연속적으로 측정하였으며, 총 발생된 가스량은 오리피스 미터와 V-cone 미터를 사용하여 측정하였다.

가스화기내 반응 조건은 시료의 투입량 변화와 산화제/연료비 변화 등 주요 운전변수에 따라 중간유 및 산화제의 양을 조절하면서 투입하였고, 이때 가스화기내 압력은 3 kg/cm²으로 유지하였다. 기타 가스화운전 조건들은 Table 2에 나타난 바와 같다. 그리고, 노즐에서의 분무를 원활케 하기 위하여 공기가 5 Nm³/h 사용되었고, 세정장치에서 물분사를 위해 질소가 사용되었고 그 양은 8 Nm³/h였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 운전 주요변수의 변화

중질잔사유는 시료내 회분의 함량이 0.07%로 매우 적으므로 실험에서 회분의 용융은 고려하지 않았다. 이는 가스화기내 온도를 회재 용융점인 1,300°C 이상까지 승온시킬 필요가 없이 가연성분의 가스화에 적합한 가스화온도만 유지시키면 된다는 의미이다. 본 실험에서는 1,000~1,200°C 범위에서 가스화온도를 변화시켰고, 중질잔사유를 산소와 스팀과 함께 투입하여 시료가 가스화되는 특성을 조사하였다.

Fig. 3에 총 3시간에 걸친 가스화기내 압력, 온도 및 주요 합성가스 농도의 시간에 따른 변화도를 나타내었다. 실험조건은 13시에는 시료 15 kg/hr를 산소/시료비 1.0에서 공급하였고, 13시 15분에는 시료량을 20 kg/hr로 증

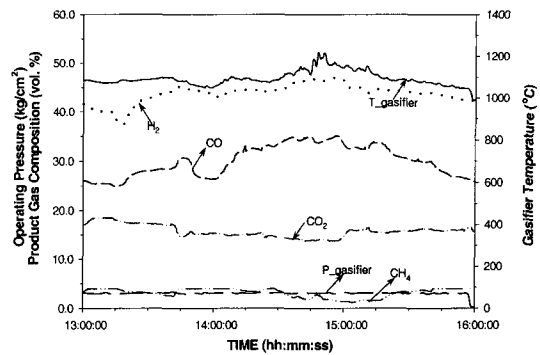


Fig. 3. Operation profiles of the gasification pressure and temperature as well as the resulting syngas composition.

가시키면서 산소/시료비는 1.0으로 유지하였다. 이후 13시 50분에 산소/시료비는 일정한 1.0으로 유지하면서 시료량을 25 kg/hr로 증대시켰다. 다시 14시 25분에는 시료량을 31 kg/hr로 증대하였고 이때도 산소/시료비는 1.0으로 유지하였다. 14시 45분에는 시료량을 31 kg/hr에서 20 kg/hr로 감소시키고 산소/시료비는 1.2로 증대시켰다. 14시 55분부터는 산소/시료비의 영향을 파악하기 위하여 시료량을 20 kg/hr로 유지하면서 산소/시료비를 1.2로부터 0.6까지 변경하는 실험을 실시하였다.

운전압력은 가스화설비의 후단 압력조절 밸브에 의해 제어되는데, 시료와 산화제, 스팀의 공급조건이 크게 변화하지 않는 한 안정적으로 유지할 수가 있고 그림의 아래쪽 선에서 보듯이 3 kg/cm²에서 유지됨을 볼 수 있다. 가스화기의 온도는 14시 50분경 100°C 가량 급격히 상승하였으나 가스화기 압력에는 영향이 없었고 가스조성에도 큰 영향이 없었음을 볼 수 있다. 온도가 1,200°C 이상으로 급격히 상승한 이유는 시료량을 30 kg/hr에서 20 kg/hr로 줄이는 동시에 산화재인 산소 공급량도 시료대비 1.0에서 1.2로 스텝 형태로 늘린 실험의 결과 때문이다. 15시 이후에는 산소/시료비를 1.0에서 0.8과 0.6으로 15~20분 간격으로 감소시키면서 가스화 반응을 실험하였다. 이에 따라 15시 이후에는 온도가 점차적으로 감소하고 있고 CO 농도가 급격히 줄면서 수소 농도도 감소하는 결과를 보여주고 있으며 CO₂는 점차 증가하는 경향을 보여주고 있다.

생성되는 합성가스의 주요 조성을 보면, H₂는 36~45% CO는 25~35%의 범위로 변화하는 것을 볼 수 있다. 13시 20분경과 13시 50분경에 수소와 CO의 농도가 떨어지는 것은 중질잔사유 공급이 순간적으로 중단된 조건에 의한 결과이다. 13시 45분경의 자료를 보면, CO는 2% 정도 상승하면서 CO₂는 2% 정도 감소함을 볼 수

있고 이후 CO가 증가하는 추세에 비해 CO₂의 농도는 완만히 감소하고 있다. 15시 이후 CO 농도가 감소하는 추세에 비해 CO₂의 농도가 증가하는 비율은 완만함을 볼 수 있다. 이들 결과로부터 유추할 수 있는 사실은 CO와 수소 농도가 가스화 반응에 CO₂ 농도의 변화보다 더 민감하게 반응한다는 것이며 전반적인 농도변화 추세는 가스화기내 온도 변화와 연관되어 있음을 알 수 있다. 본 실험에서 사용된 온도범위인 1,200°C 이하에서는 가스화기 반응온도가 증가하면 CO와 수소 농도는 증가하고 CO₂ 농도는 감소하는 경향을 보이고 있다.

이러한 실험결과를 본 실험에서의 온도범위가 중질잔유류의 가스화를 위한 최적의 온도 온도보다 낮은 영역에 있음을 나타내는 것으로 보이며, 1,200°C 이상의 실험조건에서 온도에 따른 합성가스 발생특성은 향후 실험을 통하여 도출이 필요한 것으로 사료된다.

3-2. 중질잔유 공급량 변화에 따른 영향

가스화기내 온도를 1,100°C 정도가 유지되도록 시료 공급을 진행시켰고, 중질잔사유의 공급량 변화에 따른 반응 특성을 보기 위해 산소/중질잔사유 공급 무게비를 1.0으로 일정하게 유지시키면서 시료 공급량을 각각 15, 20, 25, 31 kg/hr로 변화시킨 공급량 변화에 따른 합성가스의 조성변화 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

산소/중질잔유 공급비를 일정하게 유지하면서 가스화기내로 투입되는 중질잔유의 양을 증가시킬수록 반응물질의 절대공급량 증가로 가스화 반응이 활발히 이루어져 총 발생된 생성가스의 양이 증가하게 된다. Fig. 4의 결과를 보면, 시료 공급량이 증가됨에 따라 CO와 수소의 농도는 계속 증가하고 있고 CO₂의 농도는 감소하고 있다. 그리고, 메탄농도는 약간씩 감소하고 있다. 시료 공급량 31 kg/hr의 조건에서는 H₂ 45%, CO 26%의 높은 합성

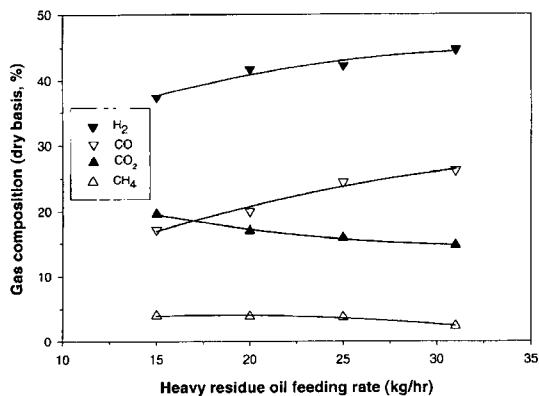


Fig. 4. Effects of heavy residue oil feed rate on the key syngas compositions.

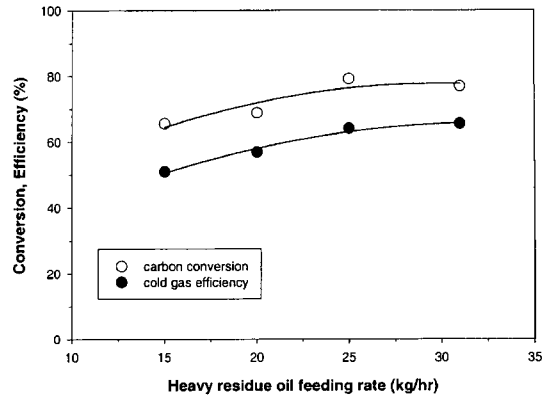


Fig. 5. Effects of heavy residue oil feed rate on carbon conversion and cold gas efficiency.

가스 농도를 보여주었다.

시료 공급량 변화에 따른 탄소전환율과 냉가스효율을 계산하여 Fig. 5에 결과를 나타내었다. 가스화기 운전 성능평가 지표로 가장 대표적인 지표로는 공급된 시료내의 탄소성분이 생성가스상의 탄소성분으로 전환되는 정도를 나타내는 탄소전환율과 가스화기로 공급된 시료의 발열량에 대해서 생성된 가스의 발열량 정도를 비교하는 냉가스효율이 있다. 결과로부터 중질잔사유의 공급량이 증가함에 따라 이 두 지표들이 높아지는 경향을 가지는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 본 연구에서 대상으로 한 가스화용용로의 처리용량이 운전압력 3 kg/cm² 조건에서 31 kg/h 이상인 것을 의미하는 것으로 사료되며, 시료공급량을 31 kg/h 이상으로 계속 증가시키면 탄소전환율 및 냉가스효율이 어느정도 증가하다가 감소하는 경향을 보일 것으로 예측된다.

본 실험에서 사용한 실험조건하에서는 가스화기 온도 1,200°C에서 1톤/일급 가스화설비로부터 탄소전환율은 최대 80%와 냉가스효율은 최대 63%를 얻을 수 있었다.

3-3. 산소/중질잔사유 공급비의 영향

가스화기내로 공급되는 산화제 즉, 산소량은 반응 생성물인 CO₂ 및 H₂O의 양을 결정할 뿐 아니라 가스화기의 내부 온도도 결정하므로 가스화 특성에 가장 직접적인 영향을 미치며 가스화기 운전의 가장 중요한 조절 변수이다. 가스화반응보다 일반적으로 빠르게 진행되는 연소반응의 생성물인 CO₂, H₂O가 시료내에 포함된 탄소 성분과 흡열 반응인 가스화 반응이 충분히 진행될 수 있도록 하기 위해서는 적정량의 산소를 공급해 주어 가스화기내의 온도가 충분한 고온으로 유지되어야 한다. 특히, 산소공급량이 중질잔사유 공급량에 비해 일시에 많아질 경우에는 가스화기 온도가 수십초 이내에 급격히

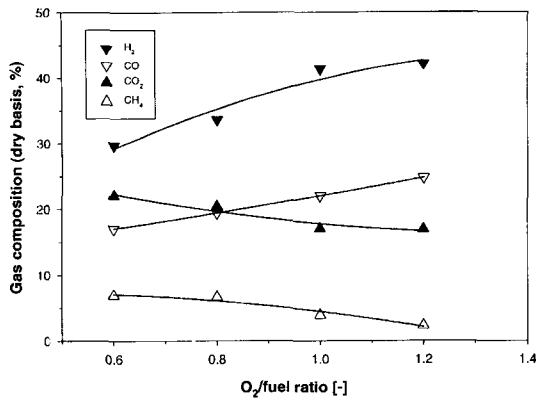


Fig. 6. Variation of key gasification syngas composition with O₂/fuel ratio.

증가하여 가스화기 내부의 내화재를 손상시킬 수 있으므로 제어시스템 구성과 안전시스템 설계에 가장 고려해야 할 요소이다. 그리고, 가스화기의 온도를 충분한 고온으로 유지하여 주어야 반응기내의 일정한 체류시간 이내에 시료의 전환율이 최대가 될 수 있고 너무 온도가 낮으면 반응소요 시간이 너무 길어져 전환율이 낮아지게 된다. 가스화기의 온도를 결정하는 가장 중요한 인자가 공급되는 산소량이며, 시료공급량에 따른 산소소요량과 전환효율에 대한 결과는 가스화기 운전에서 가장 필요로 하는 자료이다.

가스화기내로 공급되는 중질잔사유와 스팀공급량을 20 kg/hr과 10 kg/hr로 일정하게 유지하고 산소/중질잔사유의 질량비를 0.6, 0.8, 1.0, 1.2로 점차적으로 변경시켰을 때 합성가스 조성의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 이 조건의 변화는 Fig. 3에서 14시 50분 이후의 결과로 나타나있다. Fig. 4에서 보면 산소/시료비가 1.2인 경우에는 가스화기의 온도가 1,120~1,140°C 근처까지 도달하였고 이후 산소/시료비를 1.0으로 낮추었을 때 가스화기의 온도는 1,080°C 정도였다.

산소 공급량이 증가함에 따라 H₂ 농도는 급격히 증가하여 최대 42%까지 나타냈으며, CO도 산소/중질잔사유 비 1.2에서 최대농도가 25%까지 증가하는 경향을 보였다. 산소/시료비가 0.6에서 1.2까지 변화하였을 때 가스화반응의 주요성분인 CO와 수소의 농도 차이값을 보면, CO는 17%에서 25%로 8% 정도 증가한 반면 수소의 농도 증가는 29%에서 42%로 더 높은 결과를 보이고 있다. 상응하는 CO₂와 메탄의 농도는 약 5%씩 감소하고 있다. CO₂ 농도가 산소/중질잔사유 공급비 0.6에서 최대를 보인 것은 반응에 참여하는 산소량이 부족하여 가스화기의 내부 온도가 가스화 반응이 일어날 수 있을 만큼 충분히 높지 않게 되고 생성된 CO₂ 등이 가스화 반응

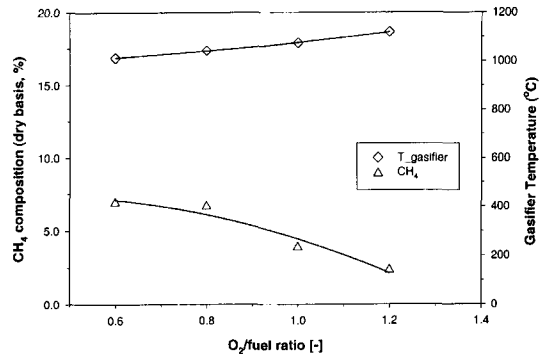


Fig. 7. Relationship of methane concentration and gasifier temperature with O₂/fuel ratio.

의 산화제로서의 역할을 하지 못하기 때문으로 판단된다. 따라서, 탄소성분이 미반응 탄소로 남아있을 가능성이 매우 크며, 이에 따라 충분한 가스화반응이 진행되기 어렵기 때문에 대표적인 가스화반응의 생성가스인 CO 및 H₂의 조성이 상대적으로 낮게 나타난 것으로 사료된다.

Fig. 6과 같은 실험조건에서 산소 공급량 증가로 인해 높아지는 가스화기 내부 온도와 이에 상응하는 CH₄ 농도의 감소 결과를 Fig. 7에 도시하였다. 가스화기 내부의 온도를 간접적으로 유추하는데 메탄농도가 사용되고, Fig. 7의 결과를 보면 가스화기 내부 온도가 1,010°C에서 1,120°C로 110°C 정도 증가할 때 메탄농도는 약 7%에서 2%로 5% 정도 감소함을 볼 수 있으며 그 감소폭이 온도가 높아짐에 따라 증가하고 있다. 이러한 관계를 가지고 상관식을 유도한 결과 다음의 식 (5)를 얻을 수 있었다. 식 (5)에서 T는 가스화기 내부온도(°C), [CH₄]는 메탄의 농도(%)를 나타낸다.

$$[CH_4] = -41.69 + 0.135T - 0.0001T^2 \quad (5)$$

온도증가에 따른 메탄농도 감소와 그 감소폭이 증대되는 경향은 석탄¹⁶⁾이나 자동차 윤활유 정제유¹⁷⁾에 대해 공통적으로 확인된 사항이며, 상용급 가스화기에서도 메탄농도를 실시간으로 계측하여 가스화기 온도제어의 인자로 활용하기도 한다.

Fig. 8에는 산소/시료비를 변화시켰을 때 가스화기의 성능을 평가하기 위한 주요한 자료인 탄소전환율과 냉가스효율을 계산한 결과를 나타내었다. 낮은 산소/시료비인 0.6과 0.8에서 가스화기를 운전하게 되면, Fig. 6에 나타낸 것과 같이 발열량을 가진 주요 합성가스인 수소와 CO의 농도가 낮게 된다. 또한 반응온도가 낮아 미반응 탄소분이 증가하므로 탄소전환율이 낮아지게 되고, 합성가스의 총 발열량이 감소하게 되므로 냉가스효율 또한 감소하는 경향을 보인다. 공급되는 산소의 양이 증

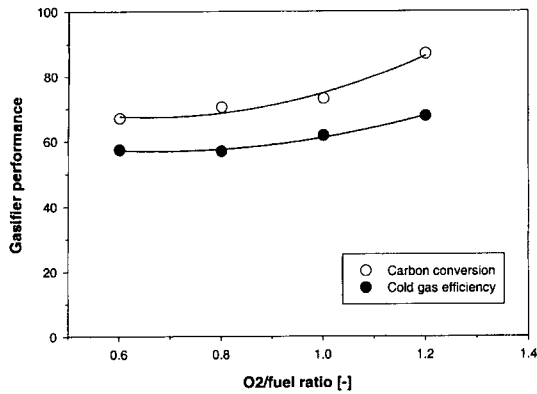


Fig. 8. Effects of O₂/fuel ratio on carbon conversion and cold gas efficiency.

가하게 되면 미반응 탄소가 CO 및 CO₂ 등 반응 후 생성되는 가스상내 탄소로 전환되는 양이 많아지므로 탄소전환율이 증가하게 되고, 생성가스의 유량 증가 및 합성가스의 농도 증가로 인한 총 발열량이 증가되어 냉가스 효율도 증가하는 경향을 보였다. 산소/시료비가 1.2인 경우에 가스화기 반응온도는 Fig. 7에서 보듯이 1,120°C에 달하였고 이때 탄소전환율은 87%, 냉가스효율은 68%인 값을 보여주었다.

4. 결 론

액상 및 슬러리형태의 시료를 가스화할 수 있는 최대 1톤/일급의 고압 분류층 가스화설비를 구축하였고, 중질잔사유를 대상으로 가스화 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

산소/중질잔사유 공급비를 일정하게 유지시키면서 중질잔사유의 공급량을 증가시켰을 때 가스화기내에서 발생하는 생성 가스내 고열량 가스의 조성이 증가하는 경향을 보였다. 특히, 중질잔사유 공급량 31 kg/hr인 조건에서 H₂가 최대 45%, CO는 최대 26%인 합성가스 농도를 보여주었으며, 이때의 탄소전환율은 최대 80%, 냉가스효율은 최대 63%로 나타났다. 이러한 결과로부터 본 연구에서 대상으로한 가스화용유로의 처리용량이 운전압력 3 kg/cm² 조건에서 31 kg/h 이상인 것으로 판단되었으며, 향후 실험에서 시료공급량의 추가적인 증가에 따른 가스화효율의 변화관계를 고찰하고 이를 근거로 가스화기의 적정처리 용량을 도출해야할 것으로 사료되었다.

반응기내로 공급되는 스팀과 중질잔사유의 공급량이 일정한 조건에서 산소/중질잔사유의 무게비를 1.2에서 1.0, 0.8, 0.6으로 점차적으로 변화시키면서 산소량 증가에 따른 가스화기내의 반응특성을 파악하였는데, 산소/중질잔

사유 비 1.2에서 H₂ 농도는 최대 42%, CO 농도는 최대 25%까지 증가하였다. 또한 탄소전환율 및 냉가스효율도 산소의 공급량에 따라 최대 87%, 냉가스효율은 최대 68%까지 증가하는 것으로 나타났다. 산소량이 증가함에 따라 생성되는 수소의 농도증가가 CO 농도가 증가하는 양과 CO₂가 감소하는 양에 비해 컸으며 산소/시료비가 0.6에서 1.2로 2배 증가되는데 따른 가스화기 내부온도 증가는 110°C 정도였다.

가스화기 온도 증가에 따라 합성가스중 메탄농도는 감소하였으며, 감소폭은 온도가 높아질수록 더 컸다. 따라서, 메탄농도의 측정을 통해 가스화기 온도를 추정할 수 있는 관계가 성립하였다.

감 사

본 연구는 과학기술부 산하 한국과학기술평가원에서 지원한 국가지정연구실 “가연성 폐기물처리용 가스화용 공정기술개발” 과제의 일환으로 추진되었습니다. 지원에 감사 드립니다.

참고문헌

1. Juniper Consultancy Services Ltd., The Market for Pyrolysis & Gasification of Waste in Europe (1997).
2. Tamamushi, F., Shimojo, M. and Fujii, N.: “Study of Heavy Oil Gasification for IGCC”, JSME International Journal, Series B, 41(4), 1067 (1998).
3. Wetherold, B., Orr, D. and Maxwell, D.: A comparison of Gasification and Incineration of Hazardous Wastes, DOE Report No. DCN99.803931.02 (2000).
4. Manfred Gross and Joachim Wolff: “Gasification of Residue as a Source of Hydrogen for Refining Industry in India”, Proceedings of 2000 Gasification Technology Conference, San Francisco, Oct 8-11, 5 (2000).
5. 이승중, 윤용승: “주요 운전변수에 따른 중질잔사유 가스화의 성능 예측”, 에너지공학, 10(2), 140 (2001).
6. 이승중, 윤용승, 유진열, 서인준: “중질잔사의 500 MW급 가스화 복합발전 적용 성능평가”, 화학공학, 37(5), 775 (1999).
7. Yun, Y. and Ju, J.S.: “Operation Performance of a Pilot-Scale Gasification/Melting Process for Liquid and Slurry-Type Wastes”, Korean J. Chem. Eng., submitted for publication (2003).
8. 윤용승, 이계봉, 정석우: “건식 석탄가스화기에서 생성된 미량가스와 비산재의 특성”, 공업화학, submitted for publication (2003).