

소형 유동층반응기에서 페타이어의 열분해에 따른 생성가스의 특성

송병호·장용원
 군산대학교 재료화학공학부

Gases from Devolatilization of Waste tire in a Miniature Fluidized Bed Reactor

Byung-Ho Song · Yong-Won Jang
 Department of Chemical Engineering, Kunsan National University,
 Kunsan, Chonbuk 573-701, Korea

서론

페타이어는 에너지 재활용 측면에서 중요하다. 가스화공정의 개발을 위해서는 초기에 휘발분이 방출되는 열분해의 거동은 실로 중요하다. 열분해 생성물(가스, 타르, 촉 등)의 수율은 열분해 조건(가열속도, 체류시간, 온도, 압력, 가스분위기)뿐만 아니라 연료입자의 물리적 구조에 따라 좌우된다. 석탄 가스화공정에서는 열분해과정에서 휘발분의 수율에 대한 상관식들이 많이 제시되었다(Loison and Chauvin, 1964; Tsuji and Watkinson, 1990; Gururajan et al., 1992; Goyal and Rehmat, 1993). 그러나 페타이어의 경우에는 열분해 생성가스에 대한 연구가 적은 편이다. 따라서 본 연구에서는 석탄 가스화공정에서 제시된 열분해 상관식을 페타이어의 열분해 생성가스 수율을 예측하는데 사용할 수 있는가를 알아보았고 자체적인 열분해 생성가스 수율을 예측하는 상관식을 제시하였다.

열분해를 통한 가스의 생성

Goyal and Rehmat(1993)는 유동층 carbonizer에서 역청탄과 갈탄을 열분해 할 때 생성되는 타르(tar)의 수율과 조성에 대한 식을 온도의 함수로 제시한 바 있다. 석탄의 열분해를 통한 석탄내의 산소, 수증기, 이산화탄소의 전환을 다음과 같이 상관하였다.

$$Y_{H_2O} = 0.375 \quad (1)$$

$$Y_{CO} = 0.283 \quad (2)$$

$$Y_{CO_2} = 0.167 - 0.0017/(O/C) \quad (3)$$

여기서 Y_{H_2O} , Y_{CO} , Y_{CO_2} 는 각각 석탄내 산소 중에 H_2O , CO , CO_2 로 전환된 분율, kg-atom O/kg-atom O in feed coal, 이며 O/C 는 석탄내 탄소에 대한 산소의 원자비이다. 메탄과 에틸렌의 생성수율은 온도와 available hydrogen의 함수이며, available hydrogen은 식(3)의 수증기 생성에 소모되고 남은 부분으로서 다음 식으로 표현된다.

$$H_{avail} = (H/C) - 2(H_2O/C) \quad (4)$$

여기에서, H/C 는 석탄내 탄소에 대한 수소의 원자비이며, H_2O/C 는 수분의 수율, kg-mol H_2O /kg-atom C in coal 이다. 메탄의 수율은 다음과 같다.

$$Y_{CH_4} = 0.085H_{avail} + 7.65 \times 10^{-5}T - 0.1152 \quad (5)$$

열분해 생성물에 대한 연구에서 실제 실험 결과는 온도의 영향이 적지 않게 나타나기 때문에 많은 연구자들이 다음과 같이 생성가스의 수율을 온도의 함수로 상관하였다.

$$M_i / M_{daf} = A_i + B_i T \quad (6)$$

여기서 M_i 는 성분 i 의 수율, kg/hr, M_{daf} 는 회분제거, 건조기준 석탄공급속도[kg/hr]를 나타낸다. Tsuji and Watkinson (1990)은 캐나다산 준역청탄의 열분해 실험을 통해 생성가스 수율을 온도의 일차함수로 나타내었다. Kim (1994)과 Lee (2000) 또한 bench-scale 유동층에서 페타이어 열분해 가스의 생성량을 온도의 함수로서 제시하였다.

실험

페타이어는 한국자원재생공사에서 구입한 페타이어 분말을 사용하였다. 철심이 따로 분리되지 않은 분말로서 0.6 - 1.2 mm 사이의 크기를 갖는 분말을 사용하였다. 시료의 공업분석, 원소분석 및 회분성분의 분석치를 Table 1에 나타냈다. 페타이어 열분해를 수행하기 위해 내경 0.02 m의 lab-scale 연속식 유동층반응기를 사용하였다(Fig. 1). 시스템은 반응기를 중심으로 상부에 고체원료 공급기, 하부의 반응가스 주입부, 비산입자 포집부, 생성가스 분석기로 구성된다. 반응기는 내경 0.02 m, 높이 0.7 m의 quartz tube로 제작되었으며, 주입 가스를 층 전체에 원활하게 분산시키기 위하여 반응기의 하부에 가스분산판으로서 friz가 설치되었다. 유동화기체로 주입되는 불활성 가스로는 질소를 사용하였다. 상부의 고체원료 공급기는 호퍼와 mini screw feeder로 이루어져 있다. 가변속 DC motor로 구동되는 screw feeder는 그 회전속의 rpm이 digital meter에 직접 표시되도록 하였다. 페타이어는 투입구를 통해 하강하다가 분말들이 서로 달라붙는 경향이 있기 때문에 투입부를 tee로 처리하여 상부에 stirrer line을 장착했다. 반응기로부터 생성된 가스는 콘덴서를 지나면서 타르가 제거된 후, 함께 비산된 미세입자를 포집하기 위한 물을 채운 플라스크를 통과한 후, 생성가스 분석을 위한 gas sampling bottle을 거쳐 팬을 통해 밖으로 배출되도록 하였다. 반응기가 정상상태에 도달하면 약 3회의 생성가스 분석을 수행한다. Gas sampling bottle에서 생성 기체를 실린지로 채취하여 2 대의 gas chromatography(HP 5890A, Varian 3380)에서 성분을 정량분석하였다. 생성가스 중의 H_2 , N_2 , CH_4 , CO 성분을 분석하기 위해서 Molecular sieve 5A column을 사용하였고, CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 를 분석하기 위해 Porapak Q column을 사용하였다.

결과 및 토론

본 연구에서는 페타이어 열분해 생성가스의 실험 데이터로부터 각 가스성분의 수율을 페타이어 공급량에 대한 질량비로 표현한 후 식(6)과 같이 온도의 1차 함수로 상관하였으며, 도출된 상수를 Table 2에 정리하였다. 한편 온도에 따른 각 가스성분의 수율 변화를 Fig. 2에 나타냈는데 여기에 역시 유동층에서 페타이어의 열분해 실험을 수행한 타 연구자들(Lee, 2000; Lee, 1994; Kim, 1994)의 실험결과를 함께 수록하여 비교하였다. 굵은 실선으로 나타낸 선은 Table 2에 제시된 상수를 사용한 상관식이라서 실험결과를 매우 잘 표현하고 있다. 본 실험결과는 반응 온도가 700 - 900 °C로 증가함에 따라 생성가스의 수율은 7.2 - 11.8 g/kg tire H_2 , 163.2 - 324.8 g/kg tire CO , 211.3 - 113.0 g/kg tire CO_2 , 82.0 - 114.5 g/kg tire CH_4 , 52.5 - 75.7 g/kg tire C_2H_4 , 39.8 - 10.7 g/kg tire C_2H_6 , 118.5 - 18.3 g/kg tire C_3H_6 의 값을 보였다. 그림에서 보듯이 열분해 생성가스의 수율은 온도에 따라 직선적으로 변화하는 것으로 나타났다. 석탄의 경우 여러 연구자들이 실험을 통하여 많은 상관식을 제시하였지만, 페타이어의 경우에는 열분해 생성가스에 대해 발표된 것이 비교적 적다. 국내에서 수행된 실험 중에서 Kim (1994)과 Lee (2000)의 실험결과를 함께 비교하였는데 크게 차이는 나타나지 않으나 CO , CO_2 는 본 실험에서 비교적 많이 생성되는 것으로 나타났다. 반면 Kim (1994)과 Lee (2000)에 결과에서는 CO 의 생성이 없다고 하였다. 생성가스의 수율을 계산할 때 타 연구자들처럼 생성가스의 배출량을 wet gas meter로 측정하여 조성과 함께하여 계산하여야 하는 것이 옳지만, 본 연구에서는 생성가스의 배출량을 직접 측정하지 못하였기 때문에 생성가스의 조성으로부터 미루어 수율을 계산하였다. 따라서 이러한 계산과정에서의 오차가 어느정도는 있을 수 있다. 하지만 CO 의 경우에 대해서 좀 더 고찰해 볼 필요가 있겠다. Molecular sieve 5A column에서 CO 의 peak가 마지막에 나타나지만 그 크기가 보통 앞서의 다른 성분 peak들에 비해서 매우 작은 편이라서 정확한 측정이 쉽지는 않다고 본다. 따라서 타 연구에서 CO 의 양이 잘 검지되지 않았을 수도 있겠다.

참고문헌

- Goyal, A. and Rehmat, A., "Modeling of a Fluidized-Bed Coal Carbonizer", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 1396 (1993).
- Gururajan, V. S., Agarwal, P. K. and Agnew, J. B., "Mathematical Modeling of Fluidized Bed Coal Gasifiers", *Chem. Eng. Res. Des.*, 70, 211 (1992).
- Kim, J. R., "Combustion and Pyrolysis Characteristics of Waste Tire in a Fluidized Bed Reactor", Ph. D. Thesis, KAIST, Taejon (1994).
- Lee, J. M., "Pyrolysis of Waste Tire with Partial Oxidation in a Fluidized Bed Reactor", M.S. Thesis, KAIST, Taejon (1994).
- Lee, S. Y., "Gasification Characteristics of Waste Tire in An Internally Circulating Fluidized Bed", M.S. Thesis, KAIST, Taejon (2000).
- Loison, R. and Chauvin, R., "Pyrolyse Rapide du Charbon," *Chimie et Industrie*, 91, 269 (1964).
- Song, B. H. and Watkinson, A. P., "Three-Stage Well-Mixed Reactor Model for a Pressurized Coal Gasifier", *Can. J. Chem. Eng.*, 78, 143 (2000).
- Tsuji, T. and Watkinson, A. P., "Application of a Mixed Flow Reactor Model to a Coal Gasifier", *Preprint*, p101-116, Canada-Japan joint Academic Research Program on Finding Efficient Uses for Coal, September (1990).

Table 1. Analysis of waste tire(as received basis).

	wt%		wt%
Ultimate analysis		Ash composition	
Carbon	84.65	SiO ₂	13.40
Hydrogen	7.38	Fe ₂ O ₃	2.00
Nitrogen	0.39	CaO	9.98
Sulfur	2.11	P ₂ O ₅	0.76
Oxygen	5.47	MgO	1.22
		TiO ₂	2.92
Proximate analysis		Al ₂ O ₃	3.90
Volatile	61.72	Na ₂ O	11.13
Fixed carbon	33.05	K ₂ O	1.10
Moisture	0.70	MnO	0.01
Ash	4.53	Cr ₂ O ₃	-

Table 2. The constants in Eq.(6) evaluated with Fig. 2.

	A _i	B _i
H ₂	8.77 x 10 ⁻³	2.20 x 10 ⁻⁵
CO	-0.2380	6.15 x 10 ⁻⁴
CO ₂	0.5185	-4.48 x 10 ⁻⁴
CH ₄	-0.0520	1.92 x 10 ⁻⁴
C ₂ H ₄	-0.0545	1.44 x 10 ⁻⁴
C ₂ H ₆	0.1020	-1.04 x 10 ⁻⁴
C ₃ H ₆	0.3919	-4.21 x 10 ⁻⁴

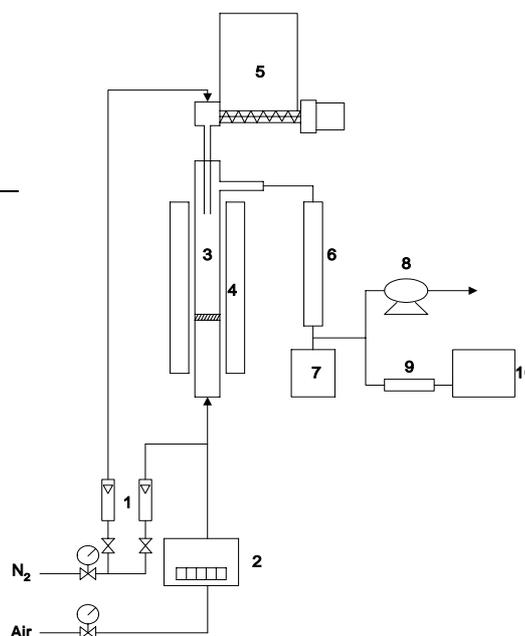


Fig. 1. Schematic diagram of fluidized bed waste pyrolyzer.

1. flow-meter 2. MFC 3. fluidized bed reactor 4. electric furnace 5. waste tire hopper
6. condenser 7. particle collector 8. I.D. fan 9. dust filter 10. gas chromatography

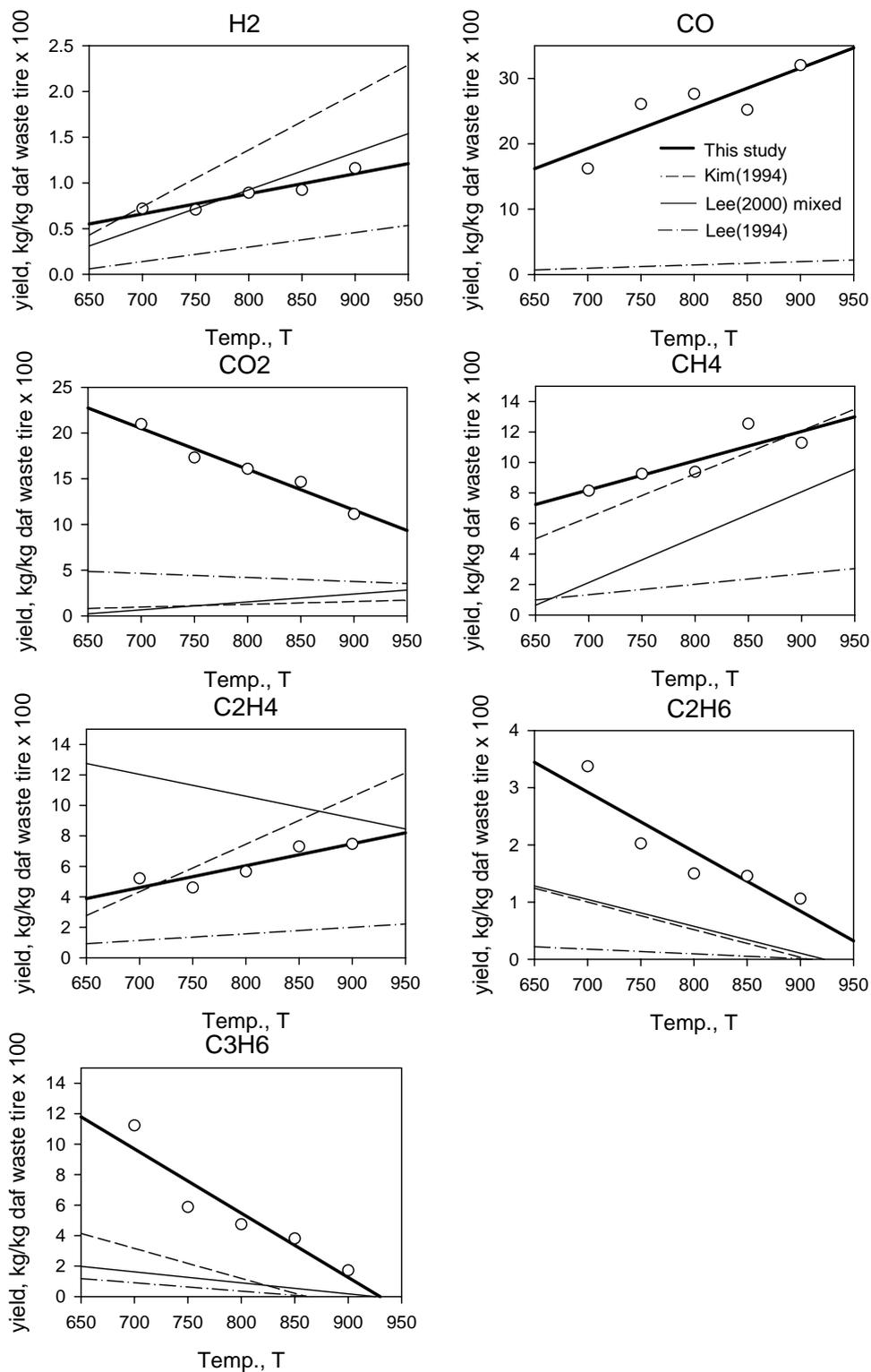


Fig. 2. The prediction of gas yields from the devolatilization of tire by the several correlations.