

Oil shale의 열분해 특성 연구

노선아*, 윤진한, 길상인, 이정규, 김한석

한국기계연구원 환경시스템연구본부
대전광역시 유성구 가정북로 156

(2018년 10월 23일 접수; 2018년 12월 5일 수정본 접수; 2018년 12월 5일 채택)

Pyrolysis Characteristics of Oil Shale

Seon Ah Roh*, Jin Han Yun, Sang In Keel, Jung Kyu Lee, and Han Seok Kim

Environment System Research Division, Korea Institute of Machinery and Materials (KIMM)
156, Gajeongbuk-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34103, Republic of Korea

(Received for review October 23, 2018; Revision received December 5, 2018; Accepted December 5, 2018)

요 약

Oil shale은 kerogen을 함유한 퇴적암으로 대표적인 비재래 에너지자원으로 알려져 있다. 열분해 공정을 통하여 oil shale이 분해되면 oil, gas 및 coke를 생성하게 된다. 본 연구에서는 oil shale의 청정 전환기술을 개발하기 위하여 oil shale의 TGA 및 연속 열분해 연구를 수행하였다. Oil shale의 열분해 전환율에 대한 반응 온도 및 체류시간의 영향을 살펴보고 oil의 생성율을 살펴보았다. Oil shale의 열분해 전환율은 온도와 체류시간에 따라 증가하였으며 450 ~ 500 °C, 체류시간 30 min의 조건에서 최대 oil 생산 수율을 나타내었다.

주제어 : 오일 셰일, 열분해, 열중량 분석기, 회전식 관형 반응로

Abstract : Oil shale is the sedimentary rock containing kerogen, which is one of the abundant unconventional fuel. In the pyrolysis process, oil, gas and coke are produced from the decomposition of oil shale. In this study, TGA and the continuous pyrolysis of oil shale have been investigated for the clean conversion of oil shale. Effects of reaction temperature and residence time on the pyrolysis conversion and oil production rate have been determined. Conversion of oil shale increases with increasing the reaction temperature and residence time. Optimum conditions for oil production were reaction temperature of 450 ~ 500 °C at the residence time of 30 min.

Keywords : Oil shale, Pyrolysis, TGA, Rotary tube furnace

1. 서 론

Oil shale은 oil sand와 함께 대표적인 비재래 에너지자원의 하나로 유기물질인 kerogen을 함유한 shale(퇴적암)을 지칭한다[1,2]. 기원전부터 에너지 획득 수단으로 이용되어 “불타는 돌”이라고 알려졌으며 평균 10 ~ 60%의 휘발분과 30 ~ 90%의 ash 함량을 나타내며 fixed carbon은 10% 이하이다[3,4]. Oil shale은 전 세계 여러 곳에 분포되어 있으며 이중 가장 큰 매장량을 나타내는 곳은 미국의 유타, 와이오밍, 콜로라도에 걸쳐 있는 Green River Formation이다. 이 지역의 oil shale

의 매장량은 원유로 환산하였을 때 약 2조 배럴에 상당하는 양이 매장되어 있는 것으로 알려져 있으며 이중 8천억 배럴 가량이 사용 가능한 것으로 알려져 있다[5]. 중국의 경우에도 oil shale의 매장량이 상당한 것으로 알려져 있으며 3,100억톤 정도의 oil shale이 Uadian, Nongan, Fushun, Maoming 지역에 분포되어 있는 것으로 조사되었으며 이를 이용하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다[3]. 유럽의 경우 에스토니아에서 oil shale을 이용한 발전소가 건설되어 pulverized firing 및 유동층 방식으로 운영된 바 있다[6].

Shale의 발열량은 3,000 ~ 4,000 kcal kg⁻¹ 정도로 열을 가하면

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sos@kimm.re.kr; Tel: +82-42-868-7930; Fax: +82-42-868-7284

doi: 10.7464/kset.2018.24.4.365 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

쉽게 유기물을 추출할 수 있으며 열분해 과정에서 oil shale이 특정 온도로 가열되면 oil shale 안의 유기물은 분해되어 shale oil, shale gas 및 coke를 형성하게 된다[7,8]. Oil 수율의 극대화를 위해서는 무산소 분위기에서 500 °C 내외로 가열하게 되는데 반응 온도에 따라 생성된 유기물이 다시 반응하여 새로운 탄화수소를 형성하거나 생성된 oil이 기체상의 화합물로 분해될 수 있다[9].

본 연구에서는 Green River Basin에서 생산된 oil shale을 이용하여 열분해 실험을 수행하였다. TGA에서 질소 분위기하의 열분해 특성을 살펴보았으며 rotary tube furnace를 이용하여 연속 열분해 실험을 수행하였다. TGA는 온도를 900 °C 까지 증가시키며 열분해 실험을 수행하고 중량 변화를 관찰하였다. 연속 실험의 경우 rotary tube 형태의 반응로를 이용하여 반응 온도를 300 ~ 800 °C, 체류 시간을 15 ~ 60 min으로 변화시키며 실험을 수행하였고 반응 온도 350 ~ 550 °C에서 oil 및 기체 생산 수율을 살펴보고 oil 생산에 최적 조건을 나타내는 온도 및 체류시간을 살펴보았다.

2. 실험방법

실험에 이용된 shale은 미국 유타주의 Green River Basin에서 생산되는 Green River oil shale로 Enefit American oil 사로부터 제공받았으며 Figure 1과 같은 형태를 띠고 있다. Shale을 입도별로 분리하여 살펴보면 Figure 2와 같은 형태를 나타낸다.

기초 분석으로 원소 분석 및 공업 분석을 실시하였으며 데



Figure 1. Green river oil shale. (Enefit American oil Corp., Utah, USA).

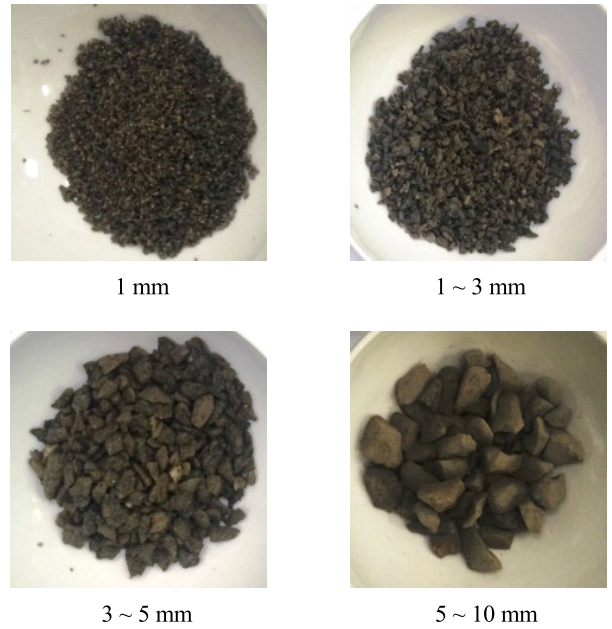


Figure 2. Oil shale sorted by the size.

이터는 Table 1과 같다. 육안으로 확인하여 검은 빛을 띠는 유분 함량이 높을 것으로 예상되는 부분을 따로 선별하여 sample을 만들고 raw oil shale을 sample 1, 선별된 부분을 sample 2로 하여 분석을 실시하였다. Oil shale (sample 1)은 휘발분이 37%로 가연 성분은 대부분 휘발분의 형태로 존재하며 sample 2는 휘발분의 함량이 40%로 높으며 sample 1에 비하여 carbon 함량이 26.01%로 높고 oxygen 함량이 11.65%로 낮았다.

Oil shale의 TGA 실험은 DTG-60AH (Shimadzu, Japan)를 이용하여 수행되었으며 10 mg의 시료를 이용하여 질소 분위기에서 승온 속도 30 °C min⁻¹, 최종 온도 900 °C로 승온하며 질량 변화를 측정하였고 최종온도에서 1시간을 유지하였다. 질소 유량은 300 mL min⁻¹이었으며 시료의 질량 변화는 15초 간격으로 computer에 기록되게 된다.

Oil shale의 열분해 전환율에 대한 oil shale ash의 촉매 효과를 분석하기 위해 열천칭 반응기(thermobalance)를 이용하였으며 이 반응기는 이전 논문[10,11]에 상세히 기술되어 있다. 열천칭반응기는 전기 히터에 의해서 가열되는 main 반응기와 기체 주입부, 상하로 움직이는 전자저울과 저울에 매달

Table 1. Analysis of oil shale

	Proximate analysis [wt, %]		Ultimate analysis [wt, %]		
	Sample 1 (Oil shale)	Sample 2 (Sorted Oil shale)		Sample 1 (Oil shale)	Sample 2 (Sorted Oil shale)
Moisture	0.54	0.59	C	19.62	26.01
Volatile	37.39	40.84	H	1.78	2.81
Fixed carbon	0	0	O	16.18	11.65
Ash	62.07	58.57	N	0.35	0.55
			S	0	0.41
			Ash	62.07	58.57



Figure 3. Rotary tube furnace.

린 스테인레스 mesh 바스켓으로 구성되어 있다. Main 반응기는 0.55 cm 직경의 스테인레스 파이프 형태이며 반응기내에 삽입된 thermocouple을 이용하여 샘플 바스켓 주변의 온도를 원하는 온도로 조절하게 된다. 열천칭 반응기에서 oil shale을 air 분위기 950 °C에서 질량 변화가 없을 때까지 연소시켜 oil shale ash를 생산하였으며 생산된 ash를 raw oil shale과 1:1 비율로 섞어서 sample을 제조하였다. Oil shale 및 oil shale/ash 혼합물의 열분해 실험은 열천칭 반응기를 이용하여 500 °C 및 800 °C에서 수행되었다. Carrier gas로 질소를 이용하였으며 각 온도에서 반응기내 linear gas velocity가 5 m s^{-1} 가 되도록 주입하였다. 실험은 oil shale 0.3 g을 mesh 바스켓에 넣고 반응기 상부에 위치시킨 상태에서 반응기 내부를 설정 온도까지 가열시킨 후 시작되며 바스켓을 반응기 중심부로 하강시켜 oil shale의 질량 변화를 측정하여 일정 시간 간격으로 PC에 저장하였다.

Oil shale의 연속 열분해 실험은 Figure 3의 Nabertherm (Lilienthal, Germany) 사의 rotary tube furnace (RSR-120-750/11)를 이용하여 수행하였다[12]. 최고 온도 1300 °C까지 가열이 가능한 furnace로 내부에 직경 10cm, 길이 179cm의 quartz tube가 회전하도록 구성되어 있다. Furnace는 전체적으로 10° 가량 기울어져 입자의 이동이 용이하도록 설계되어 있으며 입도에 따라 분류된 oil shale이 quartz tube의 상부로 screw feeder를 이용하여 정량 투입된다. 반응 온도 300 ~ 800 °C에서 회전 속도에 따라 체류시간을 15 ~ 60 min으로 변화시키며 열분해 전환율을 살펴보았다. 전환율은 각 반응이 끝난 후 배출된 oil shale을 box형 furnace에서 산소 조건하에서 완전 연소시켜 중량 변화를 측정하여 계산되었으며 다음과 같다.

$$\text{Conversion}(\%) = \frac{W_o - W}{W_o - W_{ash}} \quad (1)$$

W_o 는 반응에 사용된 시료의 처음 질량이며 W 는 반응 후 시료의 질량, W_{ash} 는 시료 내 ash의 질량을 뜻한다. Oil의 수집은 후단부에 설치된 유리병과 냉각시스템을 통하여 oil을 냉각하여 수집하고 각 온도 및 체류시간 조건에서 최종 열분해율 대비 oil의 생산 수율을 측정하였다. 후단부에 발생하는 비응축성 기체는 sampling 백에 포집하여 gas chromatography

(HP 5890 II; CA, USA)를 이용하여 H_2 , CO , CO_2 , CH_4 등 가연 성분을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 4에 oil shale의 TGA 실험의 중량 변화를 나타내었다. 초기 200 °C 이하의 미량의 수분 증발 구간 이후에 열분해 구간이 230 ~ 510 °C, 510 ~ 600 °C에서 600 ~ 770 °C의 3단계로 나타남을 알 수 있다. 첫번째 단계인 230 ~ 510 °C 구간에서는 최고 열분해 속도를 나타내는 온도가 473 °C이며 두 번째 열분해 단계는 첫 번째 단계와 약간 겹치는 현상을 나타내며 525 °C에서 peak를 보인다. 세 번째 단계에서는 735 °C에서 최고점을 나타내며 770 °C부근까지 열분해가 진행된다[13]. 두 번째와 세 번째 단계 사이에 591 °C부근에서 미량의 물질이 짧은 시간에 열분해되는 peak의 존재도 확인할 수 있다. 세 번째 단계인 700 °C 이상의 온도에서 분해되는 것은 ash 내의 CaCO_3 성분에서 CO_2 가 배출되는 것으로 알려져 있다[14]. TGA와 DTG로부터 각 구간에서 서로 다른 성분이 열분해 됨을 알 수 있으며 oil shale내에 다양한 유기물 및 무기물이 존재함을 확인할 수 있다.

Oil shale의 연속 열분해 실험은 입자 크기별로 수행되었으며 1 mm 이하, 1 ~ 3 mm, 3 ~ 5 mm, 5 ~ 10 mm 각각의 oil shale 입자에 대하여 체류시간이 15 ~ 60 min으로 변화할 때 전환율에 대한 반응 온도의 영향을 살펴보았다. Figure 5에서 온도 영향을 살펴보면 입자 크기에 상관없이 온도가 증가함에 따라 전환율은 급격하게 증가하게 되며 300 °C의 15 ~ 25% 사이의 낮은 전환율에서 반응 온도가 증가할수록 전환율이 급격하게 증가하여 최고 온도인 800 °C에서는 높은 전환율을 보이며 체류시간 15 min을 제외하고는 30 ~ 60 min의 체류시간

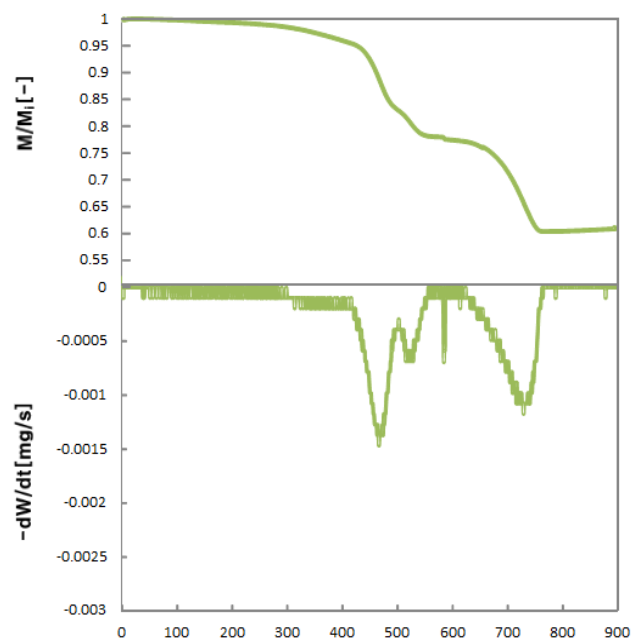


Figure 4. Typical TG and DTG curves of oil shale (N_2 atmosphere, 300 mL min^{-1}).

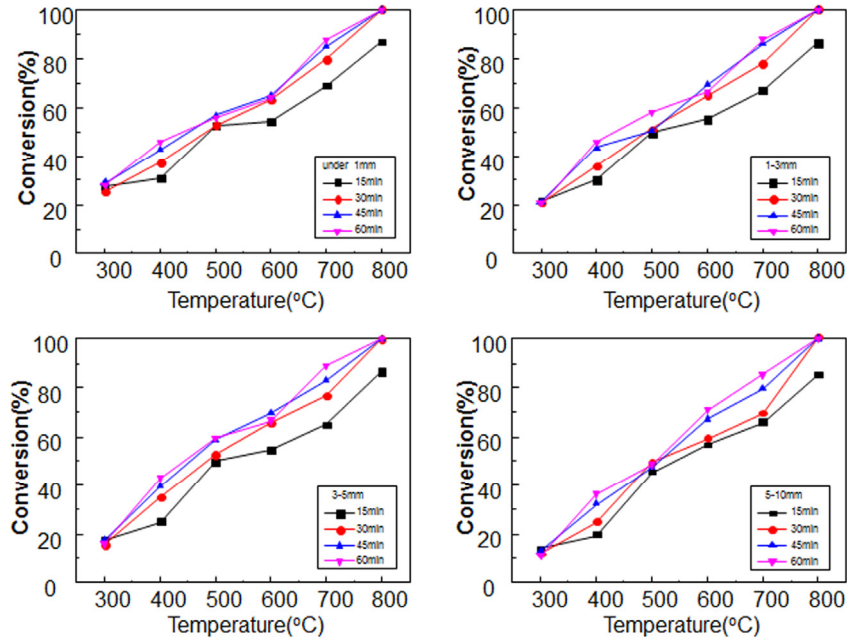


Figure 5. Effect of temperature on pyrolysis conversion.

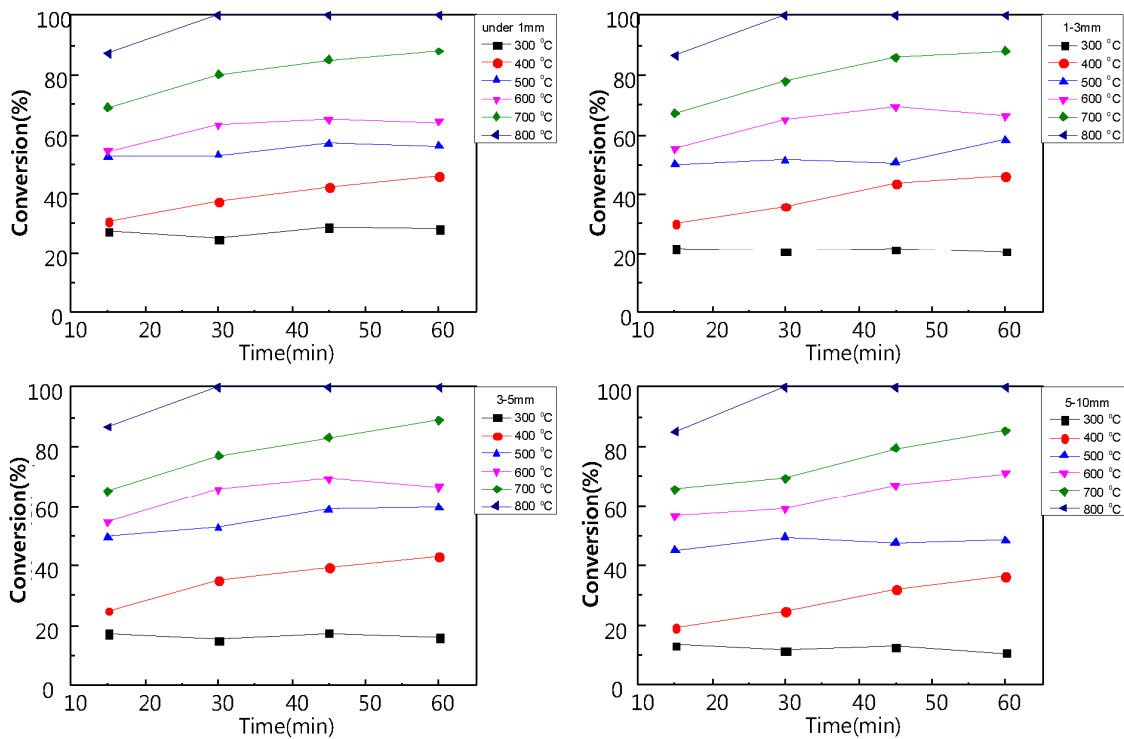


Figure 6. Effect of the residence time on pyrolysis conversion.

에서 모두 100%에 달하는 전환율을 나타내어 oil shale이 완전한 열분해되는 것으로 나타났다. 500 °C 이하에서 Oil shale의 입자 크기가 커질수록 전환율은 감소하며 500 °C 이상에서는 높은 열분해율로 입자 크기에 큰 영향을 나타내지 않는다. 이는 Dogan and Uysal [15]의 터키산 oil shale의 열분해 실험 결과와 일치하는 것이다. Dogan and Uysal [15]에 따르

면 3가지 터키산 oil shale의 400 °C, 550 °C, 700 °C 열분해 실험에서 입자 크기를 0.7~2.6 mm로 변화시킬 때 oil shale의 열분해를 통한 질량 감소를 측정된 결과 입자의 크기의 영향은 나타나지 않으며 주로 온도가 가장 큰 영향을 끼치는 것으로 보고되었다.

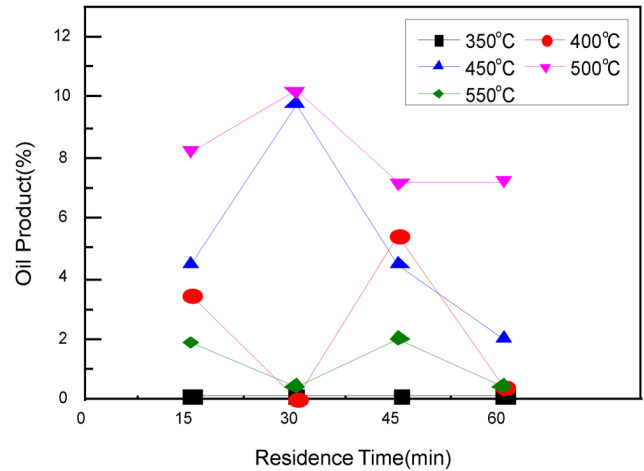
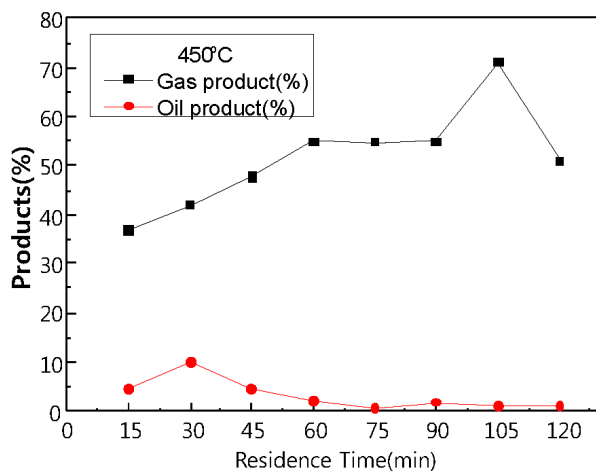
Figure 6에는 열분해 온도가 변화할 때 열분해 수율에 대한

Table 2. Analysis of produced gas from oil shale

	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
H ₂	0.07	0.8387	4.0236	6.2044
CH ₄	0.094	0.5912	4.0236	8.1108
C ₂ H ₆	0.027	0.1319	0.5595	0.3951
C ₂ H ₄	0.015	0.3034	2.6408	3.7093
C ₃ H ₈	0.014	0.0377	0.0696	0.0082
C ₃ H ₆	0.014	0.1869	0.9239	0.2404
C ₂ H ₂	0.005	0	0.0106	0.0564
i-C ₄ H ₁₀	0.007	0.0221	0.0173	0.0691
n-C ₄ H ₁₀	0.002	0.0029	0.0147	0.0451

체류시간의 영향을 나타내었다. 300 °C에서는 체류시간의 영향이 크게 나타나지 않고 15~25% 내외에서 체류시간에 관계없이 비교적 일정한 전환율을 나타내게 되며 400~800 °C의 다른 온도 조건에서는 체류시간이 길어질수록 전환율이 높아지는 경향을 보이나 온도 증가에 대한 영향과 같이 급격한 증가는 나타나지 않음을 알 수 있다. 열분해시 생성되는 가연성 가스의 농도를 Table 2에 나타내었다. 온도가 500 °C에서 800 °C로 증가할수록 H₂, CH₄, C₂H₄의 생성 농도가 증가하게 되어 온도가 증가할수록 기체 생성량이 증가함을 알 수 있다.

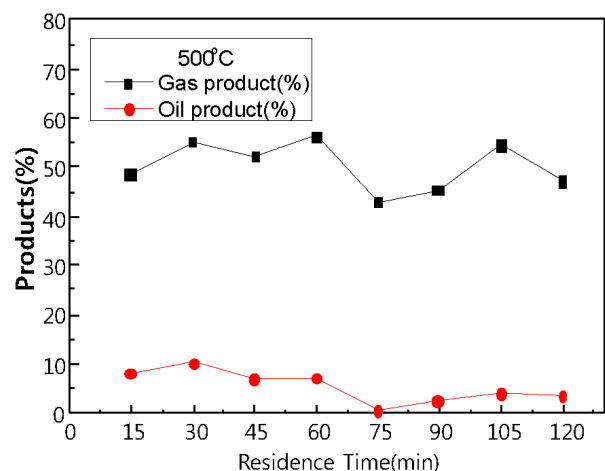
Oil shale의 열분해시 획득하고자 하는 생성물이 oil이므로 열분해 전환율 이외에도 생성된 화합물의 gas와 oil의 생산비율의 연구가 필수적이다. 따라서 oil shale의 열분해시 생성된 oil의 수율을 살펴보고자 각각의 조건에서 후단 냉각시스템에서 수집된 oil의 양을 이용하여 oil 생성 수율을 살펴보았다. 이를 각 온도에서 15~60 min까지 체류시간에 따른 oil 생산비율로 나타내면 Figure 7과 같다. 전체 열분해 생성물 중 oil의 비율은 반응온도 450~500 °C에서 체류시간이 30 min일 때 10% 내외의 최대 oil 생산 수율을 나타내게 된다.

**Figure 7.** Oil product rate in oil shale pyrolysis product.

따라서 oil 수율이 극대화되는 최적조건은 온도 450~500 °C, 체류시간 30 min임을 알 수 있다.

최적 oil 생산량을 나타내는 온도인 450 °C 및 500 °C에서 gas 및 oil의 생성 수율을 체류시간에 따라 살펴보면 Figure 8과 같다. 체류시간이 15 min에서 30 min이 되며 oil 생산 수율이 증가하고 30 min 이상 길어질수록 oil의 생산 수율은 감소하며 기체의 수율은 최적 조건인 30 min 조건에서 450 °C에서 42%, 500 °C에서 55%를 나타내었다.

Oil shale ash를 혼합한 oil shale과 raw oil shale의 열분해 반응기에서 질량 감소 결과를 Figure 9에 나타내었다. Oil shale 생산수율이 최대를 보이는 500 °C의 경우 ash를 혼합한 경우에 raw oil shale과 큰 차이를 나타내지 않았으며 800 °C에서는 초반 200s 내에서 ash를 혼합한 경우에 질량 감소가 더 커지게 된다. 800 °C의 경우 400~600 s 사이에도 질량 감소가 raw oil shale에 비하여 조금 크지만 최종적인 열분해율은 60% 부근에서 비슷한 값을 나타내고 있어 ash에 의한 촉매 효과는 크게 나타나지 않았다.

**Figure 8.** Effect of the residence time on oil and gas production rate.

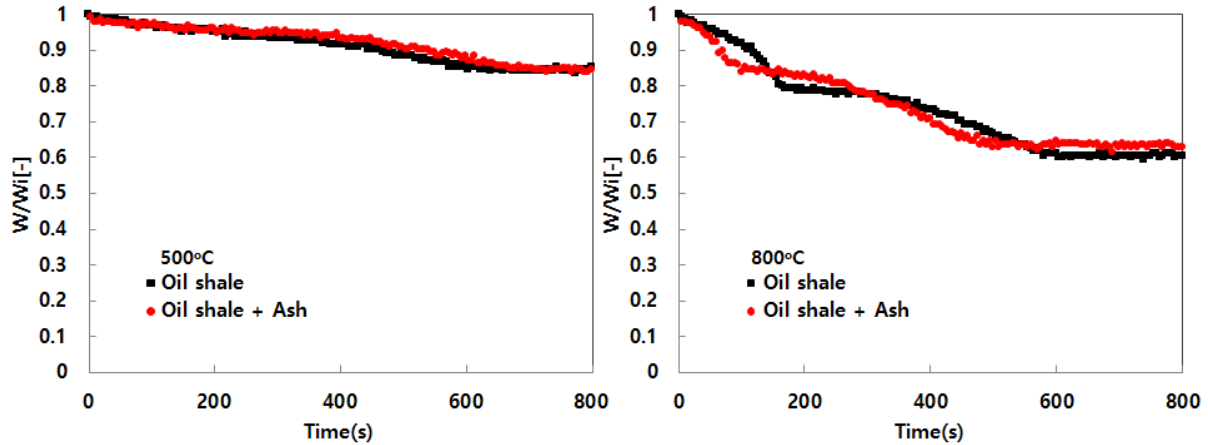


Figure 9. Effect of oil shale ash addition.

4. 결론

Oil shale의 TGA 분석에서 열분해 구간이 230 ~ 510 °C, 510 ~ 600 °C 및 600 ~ 770 °C의 3단계로 나타났으며 473 °C, 525 °C, 735 °C에서 최고 열분해 속도를 나타내었다. Oil shale의 연속 열분해 실험에서 반응 온도가 증가할수록 shale의 열분해 전환율이 급격하게 증가하였으며 15 ~ 25% 내외의 낮은 전환율을 나타내는 300 °C를 제외하고 체류시간에 따라서 증가하는 경향을 나타내었다. 생산된 oil의 최대 수율은 10%로 450 ~ 500 °C, 체류시간 30 min에서 나타났으며 이 때 gas 생산 수율은 450 °C에서 42%, 500 °C에서 55%를 나타내었다. 온도가 500 °C에서 800 °C로 증가할수록 H₂, CH₄, C₂H₄의 가연성 기체의 생성 농도가 증가하게 되며 ash에 의한 열분해를 상승 효과는 미미하였다.

감사

이 논문은 한국기계연구원 주요사업(NK189B)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

- Ballice, L., "Effect of Demineralization on Yield and Composition of the Volatile Products Evolved from Temperature-Programmed Pyrolysis Of Beypazari (Turkey) Oil Shale," *Fuel Proc. Technol.*, **86**(6), 673-690 (2005).
- Park, K. I., Han, S. D., Han, H. J., Kang, K. S., Bae, W. S., and Rhee, Y. W., "A Study on the Trend of Technology for the Treatment of Oil from Oilsands by Patent Analysis," *Clean Technol.*, **15**(3), 210-223 (2009).
- Jiang, X. M., Han, X. X., and Cui, Z. G., "Progress and Recent Utilization Trends in Combustion of Chinese Oil Shale," *Prog. Energy and Combust. Sci.*, **33**, 552-579 (2007).
- Han, X., Kulaots, I., Jiang, X., and Suuberg, E. M., "Review of Oil Shale Semicoke and Its Combustion Utilization," *Fuel*, **126**, 143-161 (2014).
- <http://ostseis.anl.gov/guide/oilshale/> (access date: December 04, 2018)
- Irha, N., Uibu, M., Jefimova, J., Raado, L. M., Hain, T., and Kuusik, R., "Oil Shale Ash Based Stone Formation-Hydration, Hardening Dynamics and Phase Transformations," *Oil Shale*, **31**(1), 91-101 (2014).
- Huang, Y., Zhang, M., Lyu, J., Yang, H., and Liu, Q., "Modeling Study on Effects of Intraparticle Mass Transfer and Secondary Reactions on Oil Shale pyrolysis," *Fuel*, **221**, 240-248 (2018).
- Lille, Ü., "Current Knowledge on the Origin and Structure of Estonian Kukersite Kerogen," *Oil Shale*, **20**(3), 253-263 (2003).
- Lee, H. Y., Kim, S. W., Lee, W. S., and Lee, D. G., "A Review on the Reserach and Development of Oil Shale," *Korean J. Petrol. Geol.*, **14**, 21-35 (2008).
- Umeki, K., Roh, S. A., Min, T. J., Namioka, T., and Yoshikawa, K., "A Simple Expression for the Apparent Reaction Rate of Large Wood Char Gasification with Steam," *Bioresour. Technol.*, **101**, 4187-4192 (2010).
- Roh, S. A., Kim, W. H., Yun, J. H., Min, T. J., Kwak, Y. H., and Seo, Y. C., "Pyrolysis and Gasification-Melting of Automobile Shredder Residue," *J. Air Waste Manag. Assoc.*, **63**, 1137-1147 (2013).
- <http://www.revodix.co.kr/wp-content/uploads/2015/08/NAB-20.pdf> (access date: December 04, 2018)
- Syed, S., Qudaih, R., Talab, I., and Janajreh, I., "Kinetics of Pyrolysis and Combustion of Oil Shale Sample from Thermogravimetric Data," *Fuel*, **90**, 1631-1637 (2011).
- Na, J. G., and Chung, S. H., "Characteristics of Oil Shale as Unconventional Oil Resources," *J. Korean Inst. Resour. Recycl.*, **17**, 62-67 (2008).
- Dogan Ö. M., and Uysal, Z. B., "Non-isothermal Pyrolysis Kinetics of Three Turkish Oil Shales," *Fuel*, **75**(12), 1424-1428 (1996).