

3D2) 폐기물 열분해 가스화 시설에서 발생하는 합성가스정제 기술

Cleaning Technology of Synthesis Gas for Waste Gasification Furnace

유영돈 · 강경훈 · 김성현 · 이협희¹⁾

고등기술연구원 플랜트엔지니어링 센터, ¹⁾대우건설 플랜트 사업본부

1. 서 론

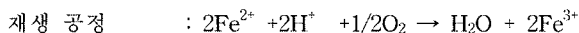
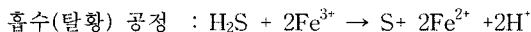
유해 폐기물 내의 탄소 및 수소 성분을 가연성 가스인 일산화탄소와 수소가 주성분인 합성가스로 전환하는 가스화 공정에서는 폐기물의 성상에 따라 2차 오염물질이 발생된다. 이러한 2차 오염물질 중에 가스상 물질로는 H₂S와 COS와 같은 황 화합물, NH₃, HCN과 같은 질소화합물 그리고 HCl과 같은 산성 가스 등이 있으며, 입자상 물질로는 미전환 탄소를 포함한 분진을 들 수 있다. 이러한 오염물질을 포함한 연료가스는 이용 목적에 따라 적절한 수준까지 오염물질은 제거되어야한다.

건식, 반건식 그리고 습식과 같은 다양한 연료가스 정제 공정이 있지만, 본 연구에서는 오염물질 제거 효율이 우수한 습식 정제 공정을 택하였다. 특히, 가스화 용융로에서 배출되는 합성가스에 수분사하여 75℃ 이하로 냉각시키는 급속 냉각 공정을 채택하므로써, 다이옥신 재합성을 원천적으로 방지하였으며, 냉각 과정에서 발생된 응축수 내에 연료가스 내에 포함된 중금속을 포집되도록 하였다. 따라서, 후단의 합성가스 정제 공정은 급속 냉각 공정과의 연계하여 습식 공정을 기반으로한 세정, 집진 공정을 선정하였다.

폐기물 가스화를 통해 얻어진 합성가스를 가스엔진의 연료로 사용하기 위해서는 합성가스 내의 황 화합물 농도를 ppm 수준까지 정제하여야하며, 연료전지 연료로 사용하기 ppb 수준까지 정제하여야한다. 본 연구에서는 폐기물로부터 얻어진 합성가스 내의 황 화합물을 합성가스 이용 공정에 따른 적절한 제거하기 위한 공정을 개발하기 위한 기초 자료를 확보하기 위한 흡수제 및 흡착제에 대한 탈황 성능을 파악하는 것이다.

2. 실험 장치

폐기물 가스화 공정에서 전환된 합성가스 내의 황화합물 중에 대부분을 차지하는 H₂S의 경우에는 수백 ppm정도로, 가스엔진의 연료로 사용하기 위해서는 수 ppm까지 정제되어야한다. 이를 위해 본 연구에서는 합성가스 내의 황 화합물을 제거하여 순수 황으로 회수가 가능한 철킬레이트 수용액을 이용한 정제 방법을 선택하였다. 이 방법의 특징은 흡수 공정에서 3가의 철킬레이트는 2가의 철킬레이트가 되면서 합성가스 내의 황을 순수 황으로 전환하고, 재생 공정에서 다시 2가의 철킬레이트는 3가의 철킬레이트가 되면서 재생하여 흡수제를 지속적으로 사용하는 공정이다.



철킬레이트를 분사하는 방식으로는 가스 내에 포함된 가스상 오염물질 제거 효율이 가장 우수한 countercurrent packed tower 형식의 탈황 장치를 채택하였다.

합성가스를 연료전지 연료로 사용하기 위해서는 H₂S 농도가 ppb 수준까지 제거하여야 한다. 이러한 수준까지 황 화합물을 제거하기 위해서는 기존 흡수 방식 또는 산화 방식만으로는 한계가 있기 때문에, 저 농도의 오염물질 제거에 효율적인 흡착법을 이용하였다. H₂S의 경우, 흡착법으로 제거하기 위해서는

사용되는 흡착제로는 ZnO, Fe, Mn oxide, Dolomite 등이 있으며, 본 연구에서 대상으로 하고 있는 용융 탄산염 연료전지의 작동 온도인 550~650℃ 이하에 비교적 넓은 온도에서 고효율 H₂S 제거가 가능한 흡착제로는 ZnO임이 알려져 있다. 따라서, 본 연구에도 연료전지용 연료가스 내의 H₂S를 ppb 수준까지 제거하기 위하여 ZnO 흡착제를 사용한 공정을 선정하였다. 각각의 실험 장치 사진은 그림 1에 나타내었다. 습식 탈황장치는 합성가스 유량 120Nm³/h 처리 용량이며, 흡착법을 이용한 탈황 장치 용량은 1Nm³/h 인 경우이다.

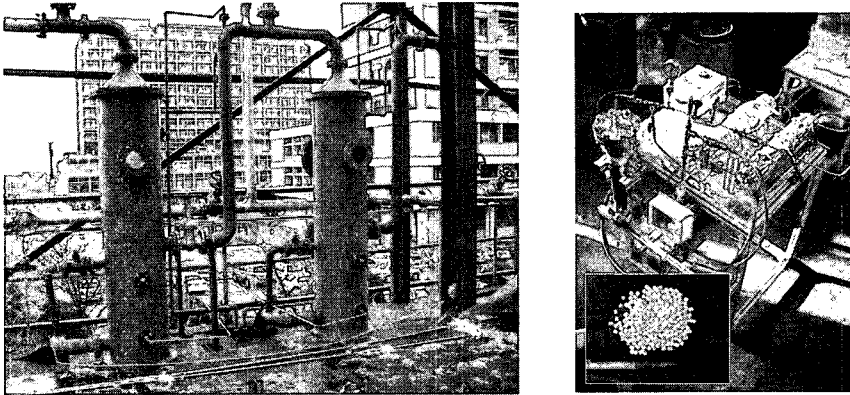


Fig. 1. 흡수법을 이용한 습식탈황장치(좌측)과 흡착법을 이용한 탈황 장치 사진(우측).

3. 결과 및 고찰

탈황세정장치의 H₂S 제거 성능을 알아보기 위해 급속냉각기 후단에는 on-line 분석기를 이용하고, 탈황세정장치 후단은 GC를 이용하여 분석하였다. 그림 2는 분석결과를 나타낸 것으로, 먼저 급속 냉각기 후단에서 on-line 분석기로부터 유입 H₂S의 농도를 보면, 시간의 경과에 따라 100~600 ppm 범위에서 변동함을 볼 수 있다. 또한 탈황 세정탑의 유입 위치에서 가스 시료를 채취하여 가스크로마토그래프(GC)로 분석한 결과를 보면, on-line 분석기로 분석한 값과는 정확히 일치하지 않고 20~800 ppm 사이에서 변동함을 알 수 있다.

탈황 세정장치 후단에서 채취한 가스에 대하여 GC로 분석한 H₂S 농도 결과를 보면, 전체 운전 시간 동안 1ppm 이하의 농도를 나타내었다. 이 결과로 본 탈황 세정장치를 이용한 H₂S 제거 효율을 보면 99% 이상임을 알 수 있다. 또 다른 황 화합물로는 COS를 들 수 있다. 가스화 용융로 출구에서의 COS 농도를 보면(GC 분석 결과), 20 ppm 이하로 배출되고 있으며, 급속 냉각기 후단에서의 COS 농도는 급속 냉각기 전단과 뚜렷한 차이 없이 거의 비슷한 농도를 갖고 있으며, 철 킬레이트를 이용한 탈황 세정장치 후단에서도 역시 전단과 거의 유사한 농도임을 알 수 있다.

이 결과로부터 H₂S 농도의 1/10 이하로 배출되는 COS는 거의 제거되지 않음을 알 수 있다. 따라서, 폐기물 가스화를 통해 얻어진 연료가스를 가스엔진 연료로 사용하기 위해서는 철 킬레이트를 이용한 탈황 세정장치 만으로도 충분하지만, 연료전지의 연료로 사용하기 위해서는 H₂S 뿐만 아니라 COS를 제거하기 위한 별도의 고도 정제 시스템이 필요하다.

1차로 습식 합성가스 세정설비에서 ppm 수준까지 정제된 합성가스 1Nm³/h를 흡착법을 이용한 황 화합물 제거설비로 공급하였다. 제거 설비의 온도는 220℃로 가열하여 실험을 진행하였다.

그림 3는 ZnO를 사용한 황화합물 제거설비에서의 H₂S 농도를 나타낸 것으로, 가스화 용융로에서 배출된 연료가스의 H₂S 농도는 가스화기 후단에서 약 150-650ppm 정도이지만 흡착제를 이용한 탈황 장치 후단에서 배출되는 H₂S 농도는 검출한계인 0.04ppm이하로 제거된 것을 확인할 수 있었다.

2005. 11. 8 Hot Test

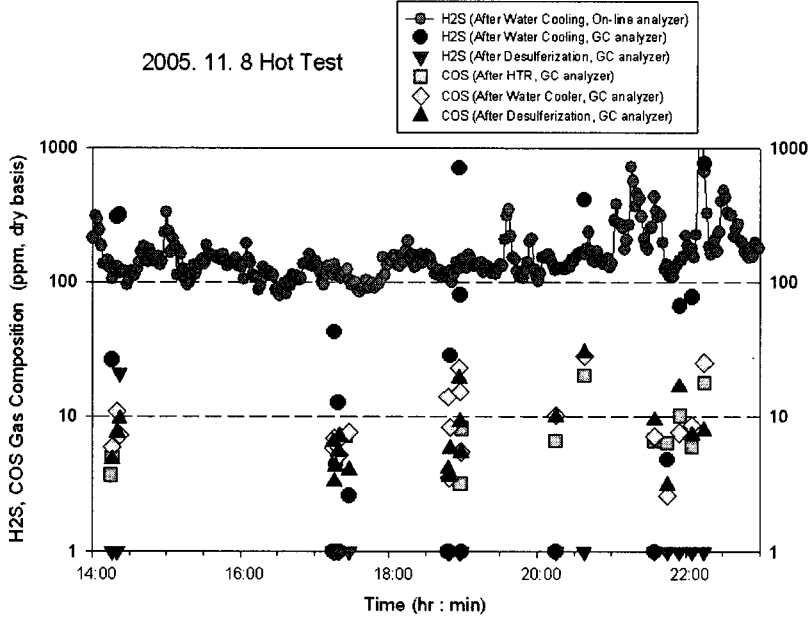


Fig. 2. 습식탈황장치에서의 H₂S, COS 제거 특성.

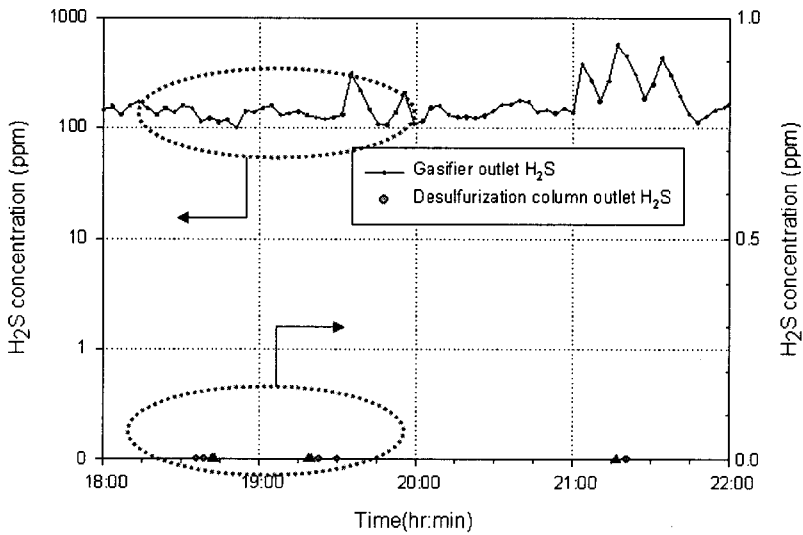


Fig. 3. ZnO의 흡착법을 이용한 H₂S 제거 특성.