

## 폐기물 가스화 합성가스의 H<sub>2</sub>/CO 생산비 제어 특성

구 재회<sup>1)</sup>, 김 수현<sup>2)</sup>, 김 문현<sup>3)</sup>, 최 종혜<sup>4)</sup>, 허 수정<sup>5)</sup>, 윤 기수<sup>6)</sup>, 김 성현<sup>7)</sup>

### Characteristics of H<sub>2</sub>/CO ratio control of syngas by waste gasification

Jae Hoi Gu<sup>1)</sup>, Su Hyun Kim<sup>2)</sup>, Mun Hyun Kim<sup>3)</sup>, Jong Hyea Choi<sup>4)</sup>, Su Jung Heo<sup>5)</sup>,  
Ki Soo Yoon<sup>6)</sup>, Soung Hyoun Kim<sup>7)</sup>

**Key words** : Waste(고상폐기물), Gasification(가스화), Syngas(합성가스), Hydrogen(수소), Carbon monoxide(일산화탄소), production ration(생산비)

**Abstract** : The 3 ton/day-scale pilot plant consists of waste press, feed channel, fixed bed type gasification & melting furnace, quench scrubber, syngas refinery facility and flare stack. H<sub>2</sub>/CO ratio of gasification syngas using the solid waste and sludge in the 3 ton/day gasifier showed about 1. Gasification melting furnace was operated 1,300 ~ 1,600 °C. H<sub>2</sub>/CO ration control system was obtained H<sub>2</sub>/CO ratio 2 and 3.

### 1. 서론

최근 국내에서는 폐기물의 에너지 자원화를 위한 연구개발과 기술의 보급에 관심이 고조되고 있으며, 환경부 및 지식경제부에서는 폐기물에너지에 대한 고효율 기술 보급을 위해 많은 노력을 기울이고 있다. 폐기물 에너지화를 위한 기술 중에서 소각열회수 기술, 열분해 유화기술, 고행연료화 기술 및 가스화 기술이 대표적으로 들 수 있다.<sup>1,2)</sup>

폐기물 에너지화 기술 중에서 폐기물 가스화 기술은 국내 생활폐기물의 중심으로 2003년도부터 보급되기 시작하여 국내 시장이 성장기에 접어들고 있다. 또한 석유, 석탄 등 화석에너지의 가격 급등으로 인하여 폐기물 에너지의 고부가가치 자원화가 가능한 폐기물 가스화 기술의 보급에 관심이 고조되고 있는 실정이다. 민간기업에서 자체처리 및 중간처리업체에서 소각에 의해 처리되고 있는 사업장폐기물에 대해서도 폐기물 가스화 기술의 적용을 위한 시장이 활성화되고 있다. 폐기물 가스화 기술은 기존의 소각기술과는 달리 환원성분위기에서 반응이 진행되므로 폐기물 내의 탄소 및 수소 성분은 일산화탄소 및 수소가 주성분인 합성가스를 생산하여 chemical energy를 보유한 활용성이 높은 재생에너지 기술이다.<sup>3)</sup>

폐기물 가스화에 의해 생산된 합성가스는 CO, H<sub>2</sub>가 주성분으로서 다양한 공정을 거쳐 합성하면

다양한 원료물질의 제조가 가능하다. 폐기물 등의 다양한 원료의 가스화 반응에 의해 생산된 합성가스로부터 생산 가능한 주요 물질은 F-T (Fischer-Tropsch) 합성을 통한 인조합성 석유, Non Fischer-Tropsch 합성을 통한 메탄올, DME(Dimethyl Ether) 등이 있다. 또한 합성가스를 메탄화 반응을 통해 대체천연가스(SNG, Substitute Natural Gas)로 제조 사용이 가능하다. 합성가스를 다양한 원료물질로 전환하는 것은 합성가스의 주성분인 CO, H<sub>2</sub>가 화학반응에 의해 전환하므로 반응에 필요한 조성비로 유지하는 것이 가장 효율적이다. CO, H<sub>2</sub> 생산비 제어는 생산하고자 하는 원료물질에 의해 결정되며, 종류에 따라서 조성비(H<sub>2</sub>:CO)는 1:1 ~ 3:1이 필요하다. 합성가스를 이용하여 다양한 원료물질을 생산하기 위한 CO, H<sub>2</sub>의 조성비를 Table 1에 정리하였다.

본 연구에서는 폐기물 가스화 용융로에서 고발열량 폐기물과 슬러지의 혼합가스화에 의한 합성가스 조성비율을 고찰하였다. 또한 폐기물 가

- 
- 1)~3) 고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터  
E-mail : jaehoi@iae.re.kr  
Tel : (031)219-2693 Fax : (031)216-9125  
4)~5) (주)제원에이스산업  
E-mail : jewoo007@hanmail.net  
Tel : (031)508-2893 Fax : (031)508-6501  
6)~7) (주)이파위기술단  
E-mail : ksyoon4@naver.com  
Tel : (02)2678-3477 Fax : (02)2678-3479

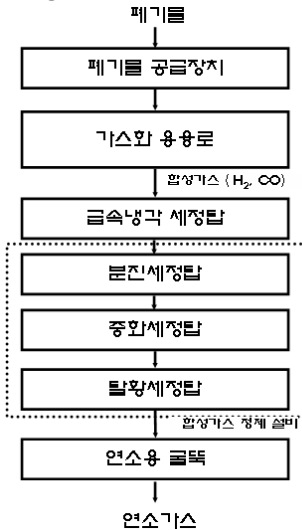
스화에 의해 생산된 합성가스의 주요 조성비와 동일한 조건의 모사 가스를 이용하여 수성가스 전환반응에 의한 CO, H<sub>2</sub> 비의 제어 특성을 고찰하였다.

**Table 1. Required H<sub>2</sub>/CO ratio for material conversion**

Material	Catalyst	H <sub>2</sub> :CO ratio	Product
Fischer-Tropsch	Fe	1.7:1	Olefins Gasoline
	Co	2.15:1	Waxes Diesel
Methanol	ZnO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2:1	Methanol
	Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
DME	Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:1	DME
SNG	NiO	3:1	SNG

## 2. 실험장치 및 실험방법

본 연구에서 사용한 파일럿규모(3톤/일급) 고정층 방식의 폐기물 가스화 용융 시스템의 공정 구성도를 Fig. 1에 나타냈다.

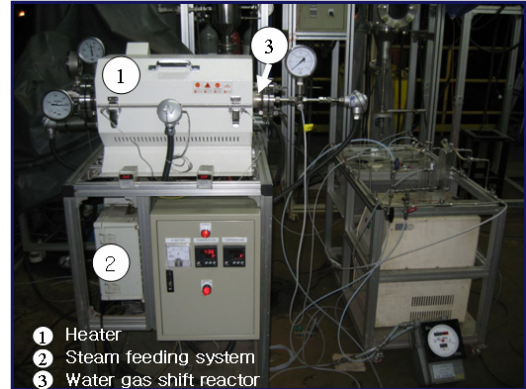


**Fig. 1 Flow diagram of waste gasification and melting system**

폐기물 공급장치는 폐기물 압축하여 공급하는 장치로 구성하였으며, 폐기물의 부피를 1/5 ~ 1/8 정도로 압축하고 폐기물 내의 수분을 균일하게 분포시키는 역할을 한다. 고정층 방식의 가스화 용융로는 폐기물내의 탄소, 수소 성분을 가스상의 CO, H<sub>2</sub>로 전환되고, 무기물은 용융 슬래그로 안정화 시킨다. 합성가스 정제설비는 가스화 용융로에서 배출되는 합성가스를 수분사에 의해 75℃ 이하로 급속 냉각 후 분진세정탑, 중환세정탑과 탈황세정탑에서 미세분진, HCl, H<sub>2</sub>S 등 오염물질을 정제하도록 구성하였다. Fig. 1에서 나타낸 폐기물 가스화 용융시스템은 고발열량 폐기물과 슬러지의 혼합 가스화에 의한 합성가스 생

산 특성 고찰에 사용하였다.

폐기물 가스화 용융로에서 생산된 합성가스와 동일한 조성의 모사 가스를 이용하여 CO, H<sub>2</sub> 조성비를 제어하기 위한 수성가스 전환반응장치를 Fig. 2에 나타냈다. 수성가스 촉매 전환반응장치에서 H<sub>2</sub>/CO ratio를 제어하기 위해 Fe계 촉매를 사용하였으며, 스팀을 공급하기 위한 스팀공급장치와 반응기 온도 유지를 위해 전기히터를 구성하였다.



**Fig. 2 H<sub>2</sub>/CO ratio control system**

3톤/일급 폐기물 가스화 용융로에서 고발열량 폐기물과 슬러지의 혼합 가스화 실험은 먼저 폐기물 투입 없이 LPG를 사용하여 가스화 용융로의 내부 온도를 1,400℃까지 예열한다. 예열이 완료되면 고발열량 폐기물을 공급하여 가스화 합성가스 생산 조건을 정상상태로 유지한 후 슬러지를 투입하여 혼합 가스화 정상조건을 유지하였다. 혼합가스화 정상조건은 합성가스내 일산화탄소와 수소 조성의 합이 45% 이상이 되는 조건으로 하였다. 가스화 용융로에서의 합성가스 생산 조성의 변화를 파악하기 위해 가스화 용융로의 로내 위치별 합성가스를 시료채취하여 각 위치별 합성가스 조성을 분석하였다.

기존 연구에서 다양한 종류의 폐기물 가스화 용융 실험을 진행한 결과, 폐기물 가스화에 의해 생산된 합성가스는 H<sub>2</sub>/CO 조성비가 0.5 ~ 1.1 범위로 생산 되었다.<sup>4,5)</sup>

따라서 폐기물 가스화에 의해 생산된 합성가스의 주요조성과 같은 CO 35%, H<sub>2</sub> 35%, CO<sub>2</sub> 30% 모사가스를 제조하여 H<sub>2</sub>/CO ratio 제어 특성 실험을 진행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용한 고발열량폐기물과 하수슬러지의 분석결과는 Table 2에 나타냈다. 고발열량폐기물은 사업장폐기물로서 발열량이 6,964 kcal/kg으로 높은 폐기물을 대상으로 하였으며 하수슬러지는 수분함량이 82.28%로 일반적인 하수슬러지의 수분함량 조건의 슬러지를 대상으로 하였다. 폐기물 가스화 용융로를 이용한 고발열량 폐기물과 슬러지의 혼합 가스화 특성 실험 및 합성가스 조성비 제어 실험 조건은 Table 3에 정리하였다.

**Table 2. Analytic results of wastes**

content		waste	
		solid	sludge
Proximate (wt.%)	Moisture	0.78	82.28
	Combustible	91.42	9.43
	Ash	7.80	8.29
Ultimate (wt.%)	C	69.48	2.99
	H	10.86	0.46
	O	10.04	5.01
	N	0.31	0.47
	S	0.03	0.50
	Cl	0.70	-
LHV(kcal/kg)		6,964	-83

고발열량 폐기물의 수분함량은 1%이하로 낮고 회분함량도 7.8%로 적었다. 가연성폐기물의 탄소 함량이 높은 경우에 석탄과 같이 가스화 합성가스의 조성은 일산화탄소 함량이 수소 함량보다 높게 유지되고 일산화탄소가 수소함량보다 1.5배 정도 많이 생성된다. 이러한 고발열량 폐기물과 슬러지를 혼합 가스화함으로써 과도한 발열량을 감소시키고 동시에 수소 생산량의 변화를 고찰하고자 하였다.

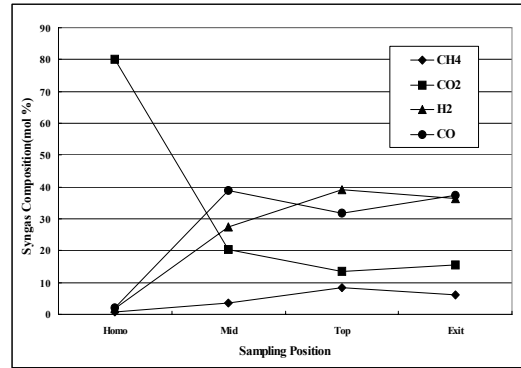
**Table 3. Operation conditions of gasifier and H<sub>2</sub>/CO ratio control system**

Parameters		Condition
Gasifier	waste feeding rate	solid 100 kg/hr sludge 24 kg/hr
	Sludge mixing rate	20 %
	oxygen/waste weight ratio	0.5 ~ 1.0
	melting furnace temperature	1300 ~ 1600 °C
H <sub>2</sub> /CO ratio control facility	temperature	310 ~ 390 °C
	inlet gas composition	CO 35%, H <sub>2</sub> 35%, CO <sub>2</sub> 30%
	space velocity	500 h <sup>-1</sup>
	steam/CO ratio	2

Table 3에서 보는 바와 같이 폐기물 가스화 용융시스템에서의 폐기물 투입량은 3톤/일 용량으로 고발열량폐기물 100 kg/hr, 슬러지 24 kg/hr로 공급하였다. 고발열량폐기물과 혼합한 슬러지 혼합비율은 20% 정도이다. 가스화용융로로 내 운전온도는 불연물의 용융이 가능하도록 1,300 ~ 1,600 °C 범위에서 운전하였으며 가스화기 내부의 합성가스 조성 변화를 고찰하였다. Oxygen/Waste Ratio는 무게비로 0.5 ~ 1.0인 조건에서 제어하였다. 폐기물 가스화 용융로에서 생산된 합성가스의 H<sub>2</sub>/CO ratio를 제어하기 위하여 본 연구에서는 수성가스 전환 반응장치를 선정하였다. H<sub>2</sub>/CO ratio 제어 장치의 운전조건은 운전 온도 310 ~ 390 °C에서 실험을 진행하였으며 공간 속도는 500 h<sup>-1</sup> 조건으로 하였다. 합성가스 생산비 제어장치에서 사용한 합성가스는 폐기물 가스화기에서 배출되는 조건인 수소 35 %, 일산화탄

소 35 %, 이산화탄소 30 % 조성의 모사된 합성가스를 이용하였다.

폐기물 가스화 용융로에서의 고발열량 폐기물과 슬러지의 혼합가스화에 의한 합성가스 생성 과정을 고찰하기 위해 가스화 용융로의 각 위치별 합성가스의 조성을 Fig. 3에 나타냈다.



**Fig. 3 Syn gas composition such as CO, H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> along gasifier height**

Fig. 3에서 보는 바와 같이 폐기물 가스화 용융로의 용융로 영역(Homo)에서는 용융 슬래그를 균질화하기 위한 연소조건에서 운전되는 것으로 확인되었다. 수직형 고정층 가스화기내의 폐기물 충전층 상부방향으로 합성가스가 배출되며 가스화기 반응기 높이에 따라 Middle Section(Mid), 가스화기 Top Section(Top) 그리고 가스화기 배출배관(Exit)에서의 가스 조성을 측정하였다. 가스화기 중간영역에서 합성가스로서의 반응은 완료되어 일산화탄소 39%, 수소 28%로 일산화탄소 함량이 높게 생성되었다. 폐기물과 슬러지의 공급위치가 Mid 측정부와 같은 높이이므로 슬러지의 수분함량이 가스화 반응에 영향인자로 작용되기 전 조건이다. Top에서의 합성가스 조성은 Mid에서와는 반대로 수소 39%, 일산화탄소 33% 정도로 수소가 일산화탄소 함량보다 높게 전환되었다. 이는 슬러지의 수분함량이 가스화 반응에 관여한 것으로 판단된다. 가스화기 출구인 Exit에서는 수소와 일산화탄소 함량이 거의 1:1 조건으로 배출되었다. 따라서 가스화기 내의 체류시간과 운전온도, 수분함량이 합성가스의 조성에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 이러한 상관성을 고려하여 가스화기 설계 및 운전조건을 결정하면 생산되는 합성가스의 조성은 H<sub>2</sub>/CO ratio 1 조건은 폐기물 가스화기에서 제어가 가능할 것으로 판단된다.

**Table 4. Operation temperature of gasification furnace with regard to the operation time**

Temp.(°C)	H <sub>2</sub> (%)	CO (%)	CO conv. rate(%)	H <sub>2</sub> /CO ratio
310	35.21	21.55	28.2	1.63
340	36.46	18.40	38.7	1.98
370	37.07	15.83	47.2	2.34
390	37.55	15.56	48.1	2.41
400	38.75	12.65	58.6	3.06

Table 4에서 보는 바와 같이 합성가스 생산비 제어장치의 운전온도에 따른 Fe계 촉매 운전온도 범위인 310 ~ 400℃ 범위에서 일산화탄소의 전환율과 H<sub>2</sub>/CO ratio의 제어 특성을 고찰하였다. 일산화탄소의 전환율은 운전온도에 따라 28.2%에서 58.6%까지 전환되었다. 합성가스 생산비 제어장치에서의 모사가스를 이용한 실험결과로서 H<sub>2</sub>/CO ratio는 2와 3의 조건으로 생산비를 제어할 수 있음을 확인하였다.

## 5. 결론

본 연구에서는 폐기물 가스화 용융로에서 고발열량 폐기물과 슬러지의 혼합가스화에 의한 합성가스 생산특성을 고찰한 결과, 슬러지에 함유된 수분함량으로 가스화 반응의 영향인자로 확인되었으며, Mid에서 H<sub>2</sub>/CO ratio 0.7인 조건에서 Exit에서는 1.0 조건으로 전환되었다.

폐기물 가스화기에서 생산된 합성가스 조성과 같은 H<sub>2</sub>/CO ratio 1.0 조건의 모사가스를 이용하여 생산비 제어 실험한 결과, H<sub>2</sub>/CO ratio 2와 3의 조건으로 생산비를 제어할 수 있었다.

합성가스를 이용한 고부가가치의 화학원료 전환공정에서 생산된 합성가스의 손실을 줄이고 고효율 전환이 가능한 합성가스 H<sub>2</sub>, CO 생산비 제어가 가능한 것으로 판단된다.

## 후기

본 연구는 산업자원부의 신재생에너지기술개발사업의 일환으로 수행하였으며 이에 감사드립니다.

## References

- [1] 산업자원부, 에너지관리공단, 폐기물기술연구회, 신·재생에너지 RD&D 전략 2030(폐기물) (2007)
- [2] 환경부, 제2차 국가폐기물관리 종합계획 수정계획[2007-2011] (2007)
- [3] Juniper consultancy services Ltd., Pyrolysis & gasification of waste - a worldwide technology & business review (2000)
- [4] 산업자원부, 폐기물 가스화/용융 처리를 통한 합성가스 생산 및 이용 시스템 실증 연구 (2006)
- [5] 환경부, 열분해·용융 시설의 배출가스 및 잔유물 활용기술개발(2008)