한국신·재생에너지학회 2009년도 춘계학술대회논문집 pp.829~831

폐기물 합성가스의 수성가스 전환 반응을 이용한 공간속도 및 스팀공급비에 따른 수소생산 특성

*김 수현[1], 구 재회[2],서 민혜[3], 윤 기수[4], 김 성현[5], 최 종혜[6]

Hydrogen Production with Space velocity and Steam/CO ratio by Water Gas Shift Reaction of Syngas from waste

*Suhyun Kim, Jaehoi Gu, Minhye Seo, Kisu Yoon, Sunghyun Kim, Jonghye Choi

Key words : 폐기물, 가스화, 수성가스 전환반응, 합성가스, 수소

Abstract : 폐기물, 석탄 등 다양한 시료의 가스화 반응을 통해서 발생되는 합성가스는 CO, H_2, CO_2가 주성분으로 가스엔진, 가스터빈 등의 연료로 사용하여 발전하거나 합성반응을 통해 다양한 화학원료로의 전환이 가능하다. 또한 폐기물, 석탄 등의 다양한 원료의 가스화 반응에 의해 발생한 합성가스로부터 F-T(Fischer-Tropsch) 합성을 통한 인조합성석유, Non F-T 합성을 통한 메탄올, DME(Dimethyl Ether) 등을 제조할 수 있으며, 메탄화 반응을 통해 대체천연가스(SNG, Substitute Natural Gas)로 제조하여 활용하는 방안도 가능하다. 또한 현재 상업용 규모의 수소 제조 방법 중에서 가장 경제적인 방법으로 천연가스를 개질하여 CO, H_2가 주성분인 합성가스를 만든 다음 수성가스 전환, PSA(Pressure Swing Adsorption)통해 CO_2와 H_2를 분리하여 생산하고 있으나, 천연가스 가격의 상승 및 다양한 시료로부터 향후 경제성 확보가 가능한 수소 제조 방법에 대한 연구가 진행되고 있으며, 석탄 가스화 및 폐기물 가스화를 통해 얻어진 합성가스로부터의 수소 제조 공정이 개발 및 상업화 추진되고 있다. 본 연구에서는 폐기물 가스화를 통해 발생한 합성가스에 대하여 수성가스 전환 반응을 통한 수소 생산 특성 및 수성가스 전환 반응의 공간속도 변화 및 스팀주입량 변화에 따른 반응 특성을 고찰하였다.

1. 서 론

폐기물의 감량화 및 자원화 기술 중 가장 대표적인 기술로 폐기물의 소각기술과 가스화 용융기술을 들 수 있다. 이 중 폐기물 가스화 기술은 폐기물 내의 탄소 및 수소 성분은 가스화 하여 CO, H_2 가 주성분인 합성가스(synthesis gas, syngas)로 전환하고, 불연물은 용융하여 환경적으로 무해한 슬래그 또는 금속으로 회수하는 기술이다. 폐기물 가스화는 폐기물 내에 포함된 탄소와 수소가 주성분인 유기물을 CO, H_2 가스가 주성분인 합성가스로 전환하면서, 폐기물 내의 무기물을 용융하여 슬랙으로 처리할 수 있기 때문에, Fig. 1에 나타난 바와 같이 얻어진 합성가스는 연료 가스로 이용하여 발전하거나 C1 chemistry를 이용하여 유용한 화학원료로 전환하고 슬랙은 건자재 등으로 재활용할 수 있다.

국내에서 발생되는 폐기물에 대한 합성가스 발생 특성을 살펴보면, Table 1에 나타난 바와 같이 생활 폐기물의 경우, 0.95~1.92 Nm^3/kg-waste ,사업장 폐기물의 경우 1.44~2.63 Nm^3/kg-waste 정도의 합성가스가 발생하는 것을 알 수 있고 이 때 발생되는 합성가스의 발열량은 생활폐기물의 경우 1153 ~ 2125 kcal/Nm^3 정도, 사업장 폐기물의 경우 1214 ~ 1898 kcal/Nm^3 정도로 생활폐기물과 사업장폐기물의 합성가스 발생량 및 발열량에 있어서 큰 차이는 없는 것을 알 수 있다. 폐기물의 가스화를 통해 얻어진 합성가스는 다양한 발전 설비 등의 연료로 사용이 가능한데, 합성가스 연소 보일러, 가스엔진, 가스터빈 및 연료전지 등을 적용할 수 있다. 또한

1) 고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터
E-mail : shkim0605@iae.re.kr
Tel : (031)219-2678 Fax : (031)216-9125
2) 고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터
E-mail : jaehoi@iae.re.kr
Tel : (031)219-2693 Fax : (031)216-9125
3) 고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터
E-mail : minhye_s@iae.re.kr
Tel : (031)330-7689 Fax : (031)330-7113
4) (주)이파워기술단
E-mail : ksyoon4@naver.com
Tel : (02)2678-3477 Fax : (02)2678-3479
5) (주)이파워기술단
E-mail : sunghyun@naver.com
Tel : (02)2678-3477 Fax : (02)2678-3479
6) (주)제원에이스산업
E-mail : jewoo007@hanmail.net
Tel : (031)508-2893 Fax : (031)508-2894

적절한 공정을 거쳐 합성하면 다양한 원료물질의 제조가 가능하다.

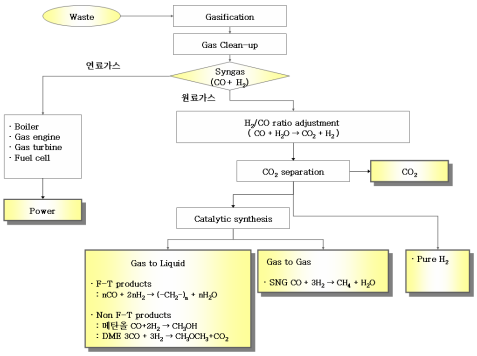

Fig. 1 폐기물 가스화를 통해 얻어진 합성가스의 다양한 활용

Table 1. 생활 및 사업장 폐기물의 가스화 시험 결과

구분		생활폐기물			
		A	B	C	D
노 출구 온도 (℃)		1200 ~1230	1200 ~1250	1200 ~1250	1200 ~1300
노 내부 온도 (℃)		1,500 ~1,540	1,500 ~1,560	1,550 ~1600	1,550 ~1,600
합성가스 조성 (%)	CO	20~35	25~35	27~40	24~27
	H_2	18~35	20~35	36~40	30~36
	CO_2	20~45	28~40	24~30	20~27
	O_2	~0	~0	~0	~0
합성가스 유량 (Nm^3/kg-waste)		1.25 ~1.30	0.95 ~1.51	1.44 ~1.65	1.76 ~1.92
합성가스 발열량 (kcal/Nm^3)		1,153 ~2,125	1,365 ~2,125	1,914 ~2,428	1,671 ~1,914
구분		사업장 폐기물			
		A			B
노 출구 온도 (℃)		1200 ~1300	1200 ~1250	1200 ~1250	1200 ~1250
노 내부 온도 (℃)		1,550 ~1,600	1,400 ~1,550	1,400 ~1,500	1,450 ~1,550
합성가스 조성 (%)	CO	20~30	27~33	25~34	39~46
	H_2	20~30	22~30	20~28	25~30
	CO_2	20~45	28~32	15~35	19~25
	O_2	~0	0~0.05	1.9~2.4	0~0.1
합성가스 유량 (Nm^3/kg-waste)		1.44 ~2.00	1.73 ~2.30	1.56 ~2.63	1.50 ~2.37
합성가스 발열량 (kcal/Nm^3)		1,214 ~1,821	1,476 ~1,898	1,356 ~1,868	1,942 ~2,110

폐기물, 석탄 등의 다양한 원료의 가스화 반응에 의해 발생한 합성가스로부터 생산 가능하거나 상업화 가능성이 있는 원료물질의 예로는 F-T 합성을 통한 인조합성석유, Non F-T합성을 통한 메탄올, DME 등이 있으며, 합성가스는 발열량이 천연가스의 1/4 이하이므로 합성가스를 직접 천연가스용 연소기기에 공급하여 사용할 수는 없지만, 합성가스를 메탄화 반응을 통해 대체천연가스(SNG, Substitute Natural Gas)로 제조하여 활용하는 방안도 가능하다. 또한 현재 상업용 규모의 수소 제조 방법 중에서 가장 경제적인 방법으로 천연가스를 개질하여 CO, H_2가 주성분인 합성가스를 만든 다음 수성가스 전환, PSA(Pressure Swing Adsorption)통해 CO_2와 H_2를 분리하여 생산하고 있으나, 천연가스 가격의 상승 및 다양한 시료로부터 향후 경제성 확보가 가능한 수소 제조 방법에 대한 연구가 진행되고 있으며, 석탄 가스화 및 폐기물 가스화를 통해 얻어진 합성가스로부터의 수소 제조 공정이 개발 및 상업화 추진되고 있다.

본 연구에서는 폐기물 가스화를 통해 발생한 합성가스에 대하여 수성가스 전환 반응을 통한 수소 생산 특성을 파악하였다. 이를 위해 수성가스 전환 반응의 공간속도 변화 및 스팀주입량 변화에 따른 반응 특성을 고찰하였다. .

2. 주요 반응 및 실험 조건

2.1 주요 반응

수성가스 전환공정은 상업적으로 널리 알려진 공정으로 일반적으로 고온 전환반응과 저온전환반응으로 나뉘어 진다. 고온 전환반응은 약 350 ~ 500℃ 온도 범위에서 이루어지고, 주로 철-크롬 산화 촉매(Fe-Cr oxide catalysts)를 사용하며, 저온전환반응은 200 ~ 250℃ 온도 범위에서 이루어지며, 주로 아연-구리 산화 촉매(Zn-Cu oxide catalysts)를 사용한다. 수성가스 전환반응은 일반적으로 고정층 단열 반응기를 사용하며, 식 (1)에서와 같이 약한 발열반응이므로, 반응기의 출구에서 온도가 높아지며, 촉매활성과 반응속도는 온도가 높아짐에 따라 증가하나 CO 전환율은 낮아진다.

$$CO + H_2O(g) \Leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad \Delta H^{o}_{298} = -41.2 kJ/mol \qquad (1)$$

2.2 실험조건

본 연구에서는 단일고정층 반응기에서의 폐기물의 가스화 반응을 통해서 발생한 합성가스의 수성가스 전환 반응 특성을 살펴보았다. 수성가스 전환 반응은 고온전환 촉매를 사용하여 300℃에서 운전하였으며, 공급되는 합성가스는 폐기물 합성가스 조성을 모사하여 사용하였다. 실험에 사용한 장치 구성도는 Fig. 2에 나타내었고 실험조건은 Table 2에 정리하였다.

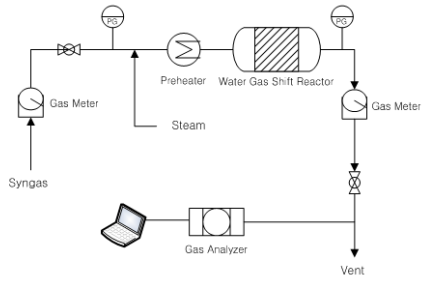

Fig .2 수성가스 전환 실험장치 구성도

Table 2. 수성가스 전환 실험 조건

구분	실험조건
스팀/CO 비(몰농도 기준)	1.43~3.17
공간속도(1/h)	438 ~ 1080
촉매	Fe-Cr 촉매
유입합성가스 농도(%)	H_2 28.09 CO_2 34.10 CO 31.90
유입합성가스의 H_2/CO 비	0.9
반응기 온도	300 °C

3. 실험 결과

3.1 공간속도 변화에 따른 결과

본 연구에서는 폐기물 합성가스를 수성가스 전환 반응 특성 실험 중의 하나로 공간속도의 변화에 따른 수소농도 변화를 살펴보았다. 공급되는 스팀/CO 비는 2로 고정시킨 조건에서 공간속도를 변화시켰을 경우 발생되는 가스 조성 분석결과를 Table 3에 정리하였으며, 수소농도를 Fig. 3에 정리하였다. 유입되는 합성가스 내 포함된 수소농도는 28.09% 였으나 수성가스 전환 후 수소 농도는 40.49~41.63% 정도였다.

Table 3. 공간속도 변화에 따른 가스 조성

Qin (m^3/h)	Qout (m^3/h)	SV (1/h)	스팀/CO Ratio
0.462	0.63	438	2.03
0.72	1.179	682	2.06
0.93	1.56	881	2.01
1.14	2.22	1080	2.05
H_2(%)	CO_2(%)	CO(%)	H_2/CO ratio
41.63	47.88	2.67	15.62
41.42	47.43	3.62	11.45
40.7	46.83	4.51	9.03
40.49	46.45	5.35	7.56

3.2 스팀 유입량에 따른 결과

폐기물 합성가스를 수성가스 전환 반응 특성 을 파악하기 위하여 스팀공급량 변화에 따른 수소농도 변화를 살펴보았다. 공간속도는 약 450 1/h 조건에서 스팀/CO 비를 1.56, 2.07, 3.17로 변화하였을 경우 발생되는 가스조성 분석결과를 Table 4에 정리하였으며 수소농도를 Fig. 4에 정리하였다. 유입되는 합성가스내 포함된 수소농도는 28.09% 였으나 수성가스 전환 후 수소 농도는 40.59~42.3% 범위로 생산되었다.

Table 4. 스팀 공급량 변화에 따른 가스 조성

Qin (m^3/h)	Qout (m^3/h)	SV (1/h)	스팀/CO Ratio
0.468	0.66	444	1.56
0.468	0.69	444	2.07
0.48	0.888	455	3.17
H_2(%)	CO_2(%)	CO(%)	H_2/CO ratio
40.59	47.17	3.93	10.34
40.66	48.62	2.26	18.01
42.3	48.67	1.38	30.71

4. 결 론

본 연구에서는 폐기물 가스화를 통해 발생한 합성가스의 다양한 적용 방법 가능성 중의 하나로 수성가스 전환 반응을 통한 수소 생산 특성을 파악하였다. 이를 위해 수성가스 전환 반응의 공간속도 변화 및 스팀주입량 변화에 따른 반응 특성을 고찰하였다. 공급되는 스팀/CO 비를 일정하게 고정시킨 조건에서 공간속도를 변화시켰을 경우의 수성가스 전환 반응 유입 수소농도가 28.09%인 경우, 수성가스 전환 후 수소 농도는 40.49 ~ 41.63% 정도로 공간속도에 대한 영향은 거의 없는 것으로 나타났다. 또한 공간속도를 약 450 1/h 조건에서 일정하게 유지시킨 상태에서 스팀/CO 비를 1.56, 2.07, 3.17로 변화하였을 경우에 수성가스 전환 반응 유입 수소 농도 28.09%에 대하여 수성가스 전환 반응 후 수소 농도는 40.59~42.3% 정도로 나타났다.

후 기

본 연구는 신재생에너지기술개발 사업 “고발열량 폐기물 및 슬러지 가스화 합성가스 재순환 기술 및 CO, H_2 생산비 제어기술 개발” 의 일환으로 수행되었습니다. 지원에 감사드립니다.

References

[1] Young Don Yoo, Yongseung Yun, Hyuop Hee Lee, Yeon Jeong Lim, Il Sang Huh, “Application of Gasification Melting Process for Domestic Municipal Solid Wastes”, 3rd International Conference on Combustion, Incineration/Pyrolysis and Emission Control, pp.179-182, 2004

[2] 김수현 외, “Water Gas Shift Reaction for H_2/CO ratio of syngas obtained from waste gasification”, 폐기물학회 한일공동 심포지움, 2009

[3] Farrauto and Bartholomew, "Fundamental of industrial catalytic processes", Blackie Academic & Professional, 1997