

폐기물 가스화 용융로부터 얻어진 합성가스 내의 황 화합물 제거 특성

유영돈 · 김수현 · 김성현 · 윤용승 · 이협희* · 곽태현**

고등기술연구원 플랜트 엔지니어링 센터 · *대우건설 · **우주엔비텍

H₂S Removal Characteristics of Syngas Obtained from Waste Gasification / Melting System

Young Don Yoo · Su Hyun Kim · Soung Hyoun Kim · YongSeung Yun · Hyup-Hee Lee* · Tae-Heon Kwak**

Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering · *DAEWOO E&C CO. LTD., · **WOOJU Envitech

1. 서론

폐기물의 열화학적 처리 방법 중에서 가스화(gasification)는 폐기물 내의 탄소 및 수소 등과 같은 가연분은 CO, H₂가 주성분인 합성가스(synthesis gas 또는 syngas)로 전환하는 것으로, 이렇게 얻어진 합성가스는 적절한 정제 공정을 거친 후 보일러, 가스 엔진, 가스 터빈 및 연료전지 등과 같은 발전을 위한 청정 가스 연료로 사용할 수 있을 뿐만 아니라, DME(dimethyl ether), 메탄올, 수소 등과 같이 화학원료 제조에 필요한 원료 물질로 이용이 가능하다.¹⁾ 폐기물을 단순히 연소 반응에 기초한 소각을 통해서 안정화 또는 감량화하면서 에너지를 회수하는 것보다 가스화를 통하여 얻어진 합성가스를 에너지 이용 효율이 높은 공정과 연계할 때 에너지 전환 효율을 가장 극대화시킬 수 있는 장점이 있다. 또한, 가스화 특성상 1,300℃ 이상의 고온의 환원 분위기에 진행되므로 기존 소각 공정에서 문제가 되는 다이옥신과 같은 독성 유기물질의 완전 분해가 가능하여 폐기물의 완전 무해화 처리가 가능한 폐기물 재활용 기술이라 할 수 있다.

폐기물 가스화 용융 기술을 확보하기 위해서는 다양한 성상을 갖는 사업장 폐기물에 대한 안정적인 가스화 용융로의 운전뿐만 아니라, 폐기물 특성에 따라 가스화 특성(합성가스 조성, 유량 등)과 가스화 용융로부터 배출되는 합성가스 내의 오염물질 농도 예측 기술이 요구된다.^{2,3)} 합성가스 내의 오염물질 농도는 가스화기 운전 조건, 폐기물 특성에 따라 주로 결정되며, 발생되는 오염물질 중에 주로 관심 대상이 되는 오염물질로는 H₂S, HCl과 같은 가스상 물질 및 저비점 증금속을 포함한 분진과 같은 입자상 물질이라 할 수 있다.

본 연구에서는 다양한 사업장 폐기물에 대한 성상 분석을 실시하여 대표적인 사업장 폐기물 조성을 선정, 선정된 폐기물을 가스화 하였을 때 합성가스의 배출 특성을 예측하였다. 또한 이러한 합성가스를 가스엔진 및 연료전지 연료로 사용하기 위하여 ppb 수준까지 탈황할 수 있는 탈황 공정을 개발하였다.

2. 실험 장치

본 연구에서 채택한 고정층(fixed bed type) 가스화 용융시스템은 크게 폐기물 압축과 공급을 동시에 진행하는 폐기물 압축기, 압축된 폐기물을 건조, 열분해시키는 탈가스화 채널, 부분산화에 의해 가연분은 가스화하고 불연분은 용융시키는 가스화 용융로, 가스화에 의해 합성된 연료가스를 냉각 및 세정하는 냉각세정설비 그리고 얻어진 청정 합성가스를 연료로 사용하는 가스엔진 발전 시스템으로 구성되어 있으며, 구성 공정의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. 폐기물 압축기에서는 폐기물 부피를 1/5~1/8 정도로 줄이면서, 폐기물 내에 포함된 수분을 균일하게 분포시키는 역할을 한다. 폐기물 압축기의 압축과 배출 과정을 통해 압축된 폐기물은 가스화 용융로 내부 가스가 외부로 배출되지 않도록 탈가스화 채널 입구를 밀폐시키면서 탈가스화 채널로 폐기물을 공급하는 역할을 한다. 폐기물 압축기로부터 공급된 폐기물은 탈가스화 채널을 통과하면서 고온의 가스화 용융로 본체로부터의 복사 열전달에 의하여 수분 증발, 부분 열분해가 진행되어 가스화 용융로에 공급되는 폐기물의 급격한 성상 변화를 방지하였다. 이때 탈가스화 채널에서의 폐기물 체류시간은 1시간 정도이다.

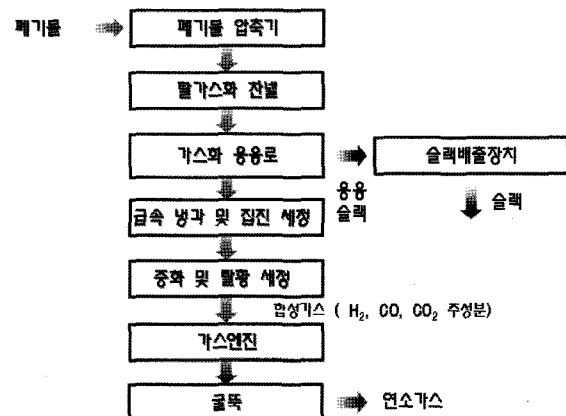


Fig. 1. Schematic diagram of gasification/melting system.

E-mail: ydnyoo@iae.re.kr

Tel: 031-219-2686

Fax: 031-216-9125

가스화 용융로는 고정층 방식으로 가스화 용융로 하부에 일정 높이의 폐기물이 항상 적층되어 있어 투입되는 폐기물의 성상 변화에 따라 얻어지는 합성가스 조성 변화를 최소화 하면서 항상 일정한 유량으로 합성가스가 생성되도록 하였다. 적층된 폐기물의 하부에는 산소와 필요에 따라 공급된 보조 연료에 의해 항상 1,400℃ 이상 유지되면서, 폐기물 내의 탄소, 수소 성분을 가스상의 CO, H₂로 전환하면서, 무기물은 용융 슬래그로 전환하도록 하였다. 또한 폐기물 발열량이 낮아 자체 반응열만으로 용융되지 않을때는 보조 연료를 추가 공급할 수 있는 구조를 갖는다.

가스화 용융로에서 배출되는 슬래그는 냉각 수조로 떨어지게 하여 수냉 파쇄되도록 하고 일정 주기로 노 밖으로 배출하였다. 1,200℃ 이상의 온도로 가스화 용융로에서 배출되는 합성가스는 수분사에 의해 100℃ 이하로 급속 냉각하였다. 냉각된 합성가스는 NaOH 수용액을 분사하여 합성가스 내의 산성 가스를 중화하였으며, 철킬레이트를 분사하여 합성가스 내의 H₂S를 제거하였다. 이러한 정제 공정을 거쳐 얻어진 청정한 합성가스는 가스엔진 또는 연료전지로 공급되어 청정 발전 연료 뿐만 아니라 다양한 화학 원료로 사용할 수 있게 된다.

3. 결과 및 토론

본 연구에서는 사업장 폐기물에 대한 가스화 특성 및 오염물질 배출 특성을 파악하기 위하여, 먼저 대상 폐기물 선정, 선정된 폐기물 성상을 기초로 한 합성가스 성상 및 오염물질 배출 농도 예측을 실시하였다. 또한, 예측된 오염물질 농도를 갖는 합성가스를 가스엔진 및 연료전지 연료로 사용하기 위한 탈황 공정을 개발하기 위하여 1 Nm³/h 용량의 실험실 규모의 탈황 장치를 1차로 개발하고 이 장치를 이용하여 탈황 특성을 파악한 후, 1일 폐기물 처리 용량 3톤인 가스화 용융 시스템의 탈황 공정을 2차로 개발하여 이 장치를 이용한 검증 실험을 통해 가스엔진 및 연료전지의 연료로 사용하기 위한 정제 공정의 적용 가능성을 파악하였다.

사업장 폐기물의 특성을 파악하기 위하여 우선 국내 8개 사업장에서 배출되는 총 19종류의 폐기물에 대한 문헌 조사와 시료 채취를 통한 성상 분석을 실시하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 우선 발열량을 보면 1,990~8,142 kcal/kg, 회분 함량은 5~60% 정도로 매우 넓은 범위로 다양한 성상을 갖고 있음을 알 수 있다. Table 1의 사업장 폐기물 중에서 대표 폐기물을 선정하고 위하여 가스화와 용융에 밀접한 관계가 있는 폐기물 발열량과 회분 함량과의 관계를 별도로 정리하였으며, 그 결과는 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2의 결과를 바탕으로 사업장 폐기물의 대표할 수 있는 3종류의 폐기물로 폐기물-1(A-1 폐기물), 폐기물-2(A-2 폐기물), 폐기물-3(H-1 폐기물)을 선정하였다. 이렇게 선정된 3종류 폐기물 성상을 바탕으로 화학평형을 가정하여 가스화 용융로로부터 배출되는 합성가스 조성 및 오염물질 중에서 관심 대상 오염물질인 H₂S, HCl 등의 오염물질 농도를 예측하였으며 그 결과 중에서 HCl에 대한 예측 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Analysis results for Industrial wastes(8 industry, 19 type wastes)

구분	원소조성(%)							수분 (%)	발열량 (kcal/kg)
	C	H	O	N	S	Cl	불연분		
A-1	60.61	8.57	24.53	0.33	0.19	0.22	5.54	3.71	6,078
A-2	51.75	9.26	30.19	0.93	1.09	0.12	6.64	10.69	4,289
B-1	61.33	13.56	18.53	0.29	0.15	0.27	5.87	3.56	7,580
C-1	62.36	7.64	21.52	0.40	0.19	0.29	7.59	2.68	6,462
C-2	60.19	10.03	18.04	0.58	0.65	1.78	8.72	10.32	5,603
D-1	63.36	12.19	17.53	0.25	0.18	0.41	6.07	5.34	7,555
D-2	55.83	11.01	19.12	0.79	0.70	1.33	11.22	6.16	5,638
E-1	63.38	12.84	15.31	0.17	0.20	0.15	2.95	2.87	8,142
E-2	61.56	13.17	14.91	1.25	0.37	0.62	8.12	7.72	6,717
E-3	65.36	9.17	15.89	0.56	0.79	1.86	6.36	5.32	7,443
E-4	66.35	11.86	15.09	0.72	0.69	0.29	4.99	4.88	6,840
F-1	65.16	7.20	22.24	0.39	0.19	0.22	4.61	6.43	6,891
F-2	66.49	9.01	16.81	0.43	1.18	0.34	5.74	19.70	7,082
F-3	59.61	11.89	19.06	0.60	0.89	0.58	7.37	9.72	6,402
F-4	60.72	13.00	14.30	1.32	2.04	0.13	8.48	6.43	6,189
G-1	53.81	8.89	22.93	0.52	0.62	4.09	9.14	10.41	5,539
H-1	13.02	1.92	13.70	0.25	0.04	0.48	56.16	14.42	2,047
H-2	28.11	3.31	14.51	0.50	0.01	-	46.09	7.25	3,717
H-3	15.59	2.23	11.75	0.34	0.05	0.58	64.43	5.60	1,990

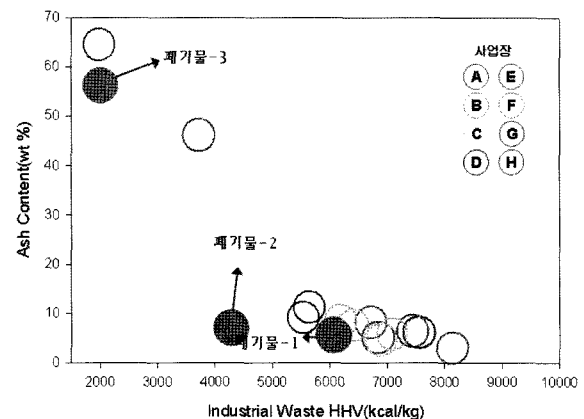


Fig. 2. Selection of test wastes from lower heating value and ash content of industrial wastes.

가스화 용융로 출구 온도는 1,200℃로 가정하였으며, 폐기물 내에 포함된 황 성분은 전량 H₂S, 염소 성분은 HCl로 배출되는 것으로 가정하였다. 폐기물 발열량이 높은 폐기물-1의 경우에는 합성가스 유량이 294 Nm³/h, 그리고 발열량이 낮은 폐기물-3의 경우 208 Nm³/h를 얻었으며, 이 결과로부터 단위 폐기물 공급량당 1.66~2.35 Nm³/kg-waste 범위의 합성가스를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

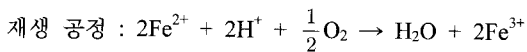
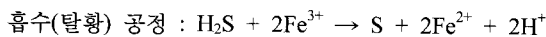
또한 합성가스 조성을 보면, CO 15~38%, H₂ 11~26% 범위의 농도를 가짐을 알 수 있다. 특히, 가스화 용융로와 연계되는 합성가스 정제 시스템의 설계에 중요한 H₂S 농도를 보면, 168~946 ppm 범위로 예측되었으며, 이 결과로부터 사업장 폐

Table 2. Predicted syngas compositions at the exit of the gasification/melting furnace for 3 type industrial wastes

구분		단위	폐기물-1	폐기물-2	폐기물-3
폐기물 투입량		ton/day	3	3	3
가스화 용융로 출구 연료가스	합성 가스 유량	Nm ³ /h	294	286	208
		Nm ³ /kg-waste	2.35	2.29	1.66
	배출 온도	℃	1,200	1,200	1,200
	CO	%	37.85	27.77	14.95
	CO ₂	%	12.63	15.41	24.51
	H ₂	%	25.69	22.70	11.24
	H ₂ O	%	21.58	31.70	46.40
	N ₂	%	2.13	2.30	2.70
	H ₂ S	ppm	534	946	168

기물의 가스화 용융 공정으로부터 배출되는 합성가스 내의 황화합물의 배출 농도는 1,000 ppm으로 설계 기준으로 하였다.

폐기물 가스화 용융 공정을 통해 배출되는 합성가스 내의 H₂S 제거하는 공정으로서 본 연구에서는 2차 잔류물을 배출하지 않는 철킬레이트를 이용한 습식 산화 공정을 채택하였다. 이 공정은 합성가스 내의 H₂S와 철킬레이트 수용액(철킬레이트 농도 2%)이 접촉하면서 3가의 철킬레이트가 2가의 철킬레이트로 되면서 H₂S를 순수 황으로 전환되는 방법이다.^{4,5)} 특히 2가의 철킬레이트는 공기 내의 산소와 반응하여 다시 3가의 철킬레이트로 전환이 가능하므로 탈황제인 철킬레이트를 연속적으로 사용할 수 있는 탈황 시스템을 경제적으로 운영할 수 있다. 주요 반응은 다음과 같다.



먼저, 본 연구에서는 철킬레이트를 이용한 탈황 특성을 조사하기 위하여 Fig. 3과 같은 합성가스 유량 1 Nm³/h 용량의 탈황 시스템을 제작하였다. 먼저 가스화 용융 공정으로부터 배출되는 합성가스(raw syngas)를 공급할 수 있도록 하였으며, 또한 공기와 H₂S를 혼합하여 요구되는 H₂S 농도를

맞는 오염된 공기를 공급할 수 있도록 하였다.

합성가스는 탈황 장치의 상부에서 하부로 흐르도록 하였으며, 철킬레이트 수용액도 역시 탈황탑의 상부에서 하부로 분사되도록 하였다. H₂S가 제거된 합성가스는 탈황장치 하부에서 외부로 배출되며 탈황 후의 철킬레이트 수용액은 공급 탱크로 공급되도록 하였다. 철킬레이트 공급 탱크에 저장된 철킬레이트 수용액은 재생탱크로 공급되고 재생탱크의 하부에서 재생용 공기를 분사하여 2가의 철킬레이트를 3가의 철킬레이트로 재생 한 후, 재생탱크의 하부에 설치된 필터를 통해 황 슬러지를 분리한 후 철킬레이트 저장 탱크로 공급되도록 하였다. 본 실험 장치의 사진은 Fig. 4에 나타내었다. 저장탱크에 저장된 철킬레이트는 다시 철킬레이트 공급탱크로 공급되어 연속적으로 사용하게 된다.

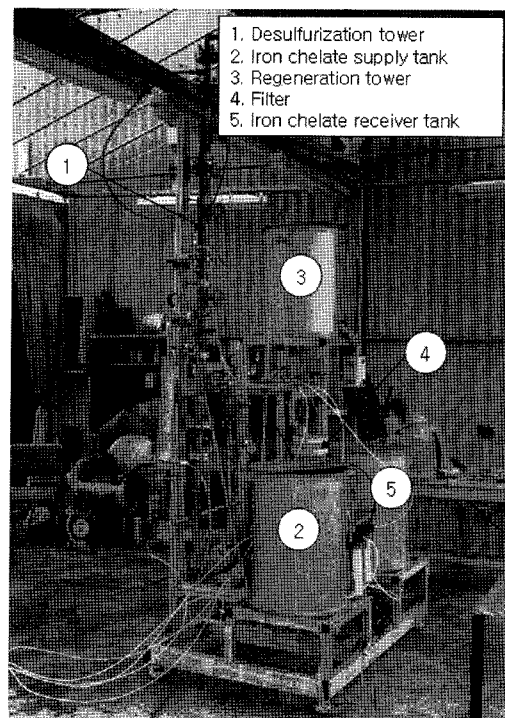


Fig. 4. Photograph of 1 Nm³/h desulfurization test equipment.

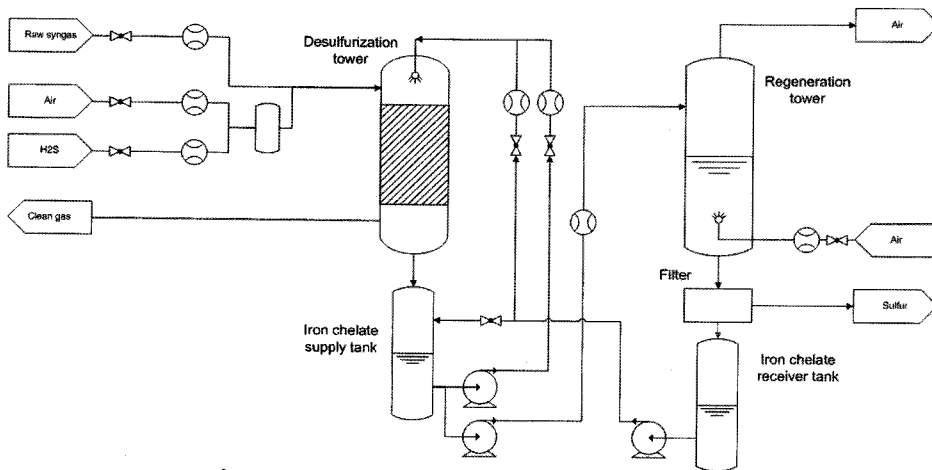


Fig. 3. Process flow diagram of 1 Nm³/h desulfurization test equipment.

Fig. 5는 우선, 공기와 H₂S 혼합가스를 사용하여 탈황 성능을 파악한 것으로, H₂S 유입 농도를 1,200~1,600 ppm 범위로 공급한 경우의 탈황 결과이다. 여기서 LGR은 철킬레이트 수용액 분사 유량(liter/h)과 오염된 공기의 공급 유량(Nm³/h)의 비를 나타낸 것이다. 탈황장치로 유입되는 가스 내의 H₂S 농도는 ABB사의 on-line 분석기(모델명 AO2020)를 사용하여 분석하였으며, 탈황장치로부터 배출되는 가스 내의 H₂S 농도는 Siemens사의 가스크로마토그래프(모델명 Maxum Edition II)를 사용하여 분석하였다.

폐기물 가스화 용융로에서 배출되는 합성가스를 가스엔진이나 연료전지의 연료로 사용하기 위해서는 적절한 수준까지 정제하여야 한다. 특히, 연료전지 연료로 사용하기 위해서는 ppb 수준까지 정제되어야 한다. 기존 연구 결과를 보면, ppm 수준까지 1차 정제하고, 2차 정제를 통하여 ppb 수준까지 저감하는 것이 일반적인 방법인데 반해, 본 연구에서는 철킬레이트를 사용하여 합성가스와 철킬레이트 분사 방법의 개선을 통해 ppb 수준까지 정제하는 것을 목표로 하였다. Fig. 5의 결과를 보면, 유입되는 H₂S 농도가 1,000 ppm 이상으로 공급되어도 0.2 ppm 이하까지 제거됨을 알 수 있다.

Fig. 5를 통해 1,000 ppm 이상으로 유입되는 가스에 대해서는 1 ppm 이하까지 탈황되는 것을 확인한 후, 실제 폐기물 가스화 용융 공정의 합성가스를 이용한 탈황 실험을 실시하였으며, Fig. 6에 그 결과를 나타내었다. 유입되는 합성가스는 CO 30~40%, H₂ 20~30%인 경우로 이 때 H₂S 농도는

200~300 ppm 범위로 분석되었다. LGR이 24인 경우, 탈황장치 출구에서의 H₂S 농도는 0.1 ppm 이하까지 저감되는 것을 알 수 있다. 따라서 철킬레이트를 사용한 탈황을 통해 폐기물 가스화 용융로에서 배출되는 합성가스 내의 H₂S 농도를 ppb 수준까지 저감할 수 있음을 알 수 있었다.

합성가스 1 Nm³/h 용량의 실험실 규모 탈황 장치 개발과 이를 통한 탈황 성능 시험을 통해 H₂S 농도가 1,000 ppm 이상인 경우에도 1 ppm 이하까지 탈황됨을 확인하였으며, 이 결과를 바탕으로 3톤/일급 용량의 폐기물 가스화 용융 시스템에 대한 탈황 장치를 개발하여 성능 검증은 실시하였다. 먼저, 폐기물-3(Table 1의 H-1 폐기물)을 사용하여 가스화 용융 실험을 통해 얻어진 합성가스 조성은 Fig. 7에 나타내었다. 가스화 용융로의 최고운전 온도는 다양한 성상을 갖는 불연물을 완전히 용융시켜 흘러 내리게 하기 위하여 1,550~

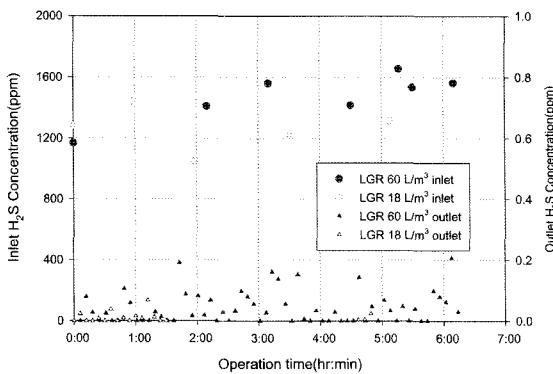


Fig. 5. Inlet and outlet H₂S concentration of the 1 Nm³/h desulfurization test equipment(Inlet gas : Air + H₂S).

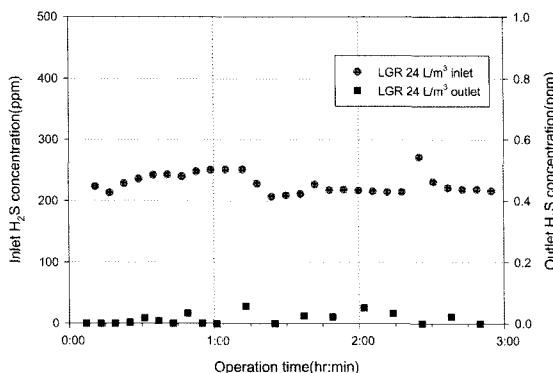


Fig. 6. Inlet and outlet H₂S concentration of the 1 Nm³/h desulfurization test equipment(Inlet gas : Syngas).

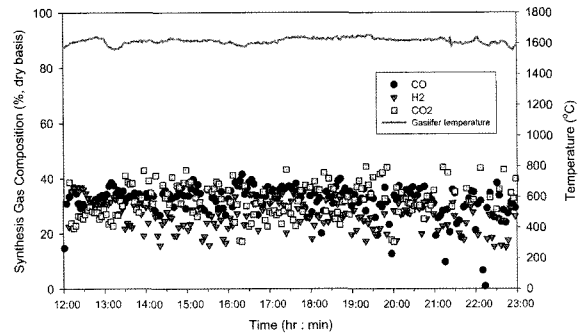


Fig. 7. Profiles of temperature in the gasification/melting furnace and syngas compositions at exit of the gasification/melting furnace.

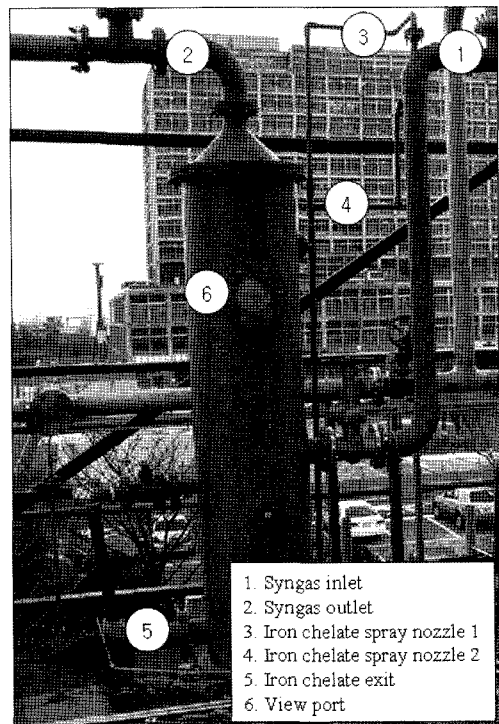


Fig. 8. Photograph of the desulfurization equipment(3 Ton/day pilot plant).

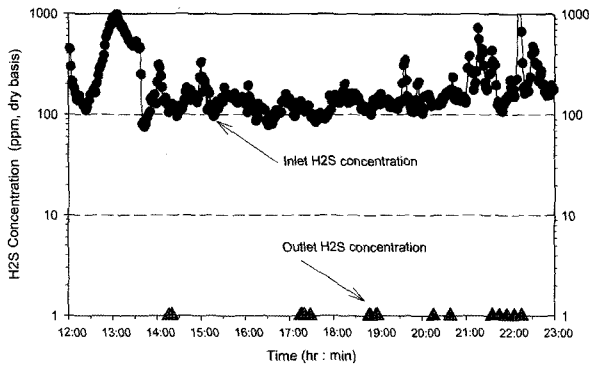


Fig. 9. Inlet and outlet H₂S concentration of the pilot plant desulfurization system.

1,600°C 정도를 유지하였으며, 이때 얻어진 합성가스 조성은 CO 30~40%, H₂ 20~40% 범위로 화학평형을 가정하여 예측한 결과보다는 CO, H₂ 농도가 다소 높게 분석되었다. CO, CO₂ 가스는 NDIR 방식으로, H₂ 가스는 TCD 분석 방법을 이용한 독일 Maihak사 분석기를 사용하였다.

Fig. 8은 Fig. 3과 4에 나타난 실험실 규모의 탈황 장치를 3톤/일급 폐기물 가스화 용융 시스템에 적합하도록 scale-up한 경우의 장치 사진이다. 가장 큰 특징으로는 오염된 가스와 분사된 철킬레이트의 접촉 효율이 가장 우수한 향류(countercurrent)방식의 충전탑을 사용하였다. 즉, 철킬레이트는 탈황탑의 상부에서 하부로 분사되며, 합성가스는 탈황탑의 하부에서 상부로 공급하였다. 또한 합성가스 유입 배관에 철킬레이트 노즐을 통해 분사하므로써, 철킬레이트와 합성가스의 접촉이 많게 하여 탈황 효율이 높도록 하였다. 탈황탑의 재질은 산성가스 내식성이 우수한 FRP로 제작하였다.

Fig. 9는 탈황 특성을 나타낸 것으로, 유입 H₂S 농도는 100~1,000 ppm 사이에서 변동하고 있으며, LGR = 18 liter/Nm³로 하였다. 이 경우, 유입되는 H₂S의 변동은 심하지만, 탈황장치 출구에서는 H₂S 농도는 1 ppm 이하로 제거됨을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 다양한 성상을 갖는 사업장 폐기물에 대한 성분 분석을 통해 사업장 폐기물을 대표할 수 있는 폐기물 성상을 결정하였으며, 결정된 폐기물의 가스화를 통해 얻어지는 합성가스 조성 및 오염물질 배출량을 예측하였다. 폐기물 가스화를 통해 얻어진 합성가스 유량은 1.66~2.35 Nm³/kg-waste이며 이때 합성가스 조성은 CO 15~38%, H₂ 11~26% 범위였으며, 합성가스 내의 H₂S 농도는 최대 1,000 ppm 정

도임을 알 수 있다. 합성가스 내의 예측된 오염물질 농도로 부터 철킬레이트를 이용한 탈황 장치의 설계/검증을 실시하여 1,000 ppm 이상의 H₂S 농도에 대해서 철킬레이트 분사량과 합성가스 처리량과의 비인 LGR이 18 liter/Nm³일 때, 1 ppm 이하까지 제거할 수 있게 됨을 확인하였다.

검증된 탈황 시스템을 바탕으로 폐기물 처리 용량 3톤/일급 가스화 용융 시스템에 대하여 철킬레이트를 사용한 탈황 시스템을 설계하였으며, 실제 사업장 폐기물의 가스화 용융로에서 배출되는 합성가스를 이용한 탈황 시험에서 1 ppm 이하까지 제거됨을 확인하였다.

폐기물 가스화 용융 공정을 통해 얻어진 합성가스를 연료 전지의 연료 또는, 수소, 메탄올 등과 같은 화학원료로 이용하기 위해서는 연료가스 내의 황 화합물을 ppb 수준까지 정제하여야 한다. 이를 위하여 기존에는 아민류, 메탄올과 같은 흡수제를 이용하여 ppm 수준까지 1차 탈황한 후, 황성탄이나 산화아연 등과 같은 흡착 방법을 통한 2차 탈황을 통해 ppb 수준까지 탈황하였으나 본 연구를 통해 철킬레이트를 사용하여 ppb 수준까지의 탈황이 가능함을 확인하였다.

사 사

본 연구는 환경부 차세대핵심환경기술개발사업 중 10대 중장기 전략프로젝트로 수행하는 “열분해/용융시설의 배출가스 및 잔류물 활용 기술 개발”의 일환으로 수행되었습니다. 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. 유영돈, 윤용승, “폐기물 가스화를 통한 재활용 기술,” 설비저널, **34**(5), 40~46(2005).
2. 유영돈, 윤용승, 이협희, 윤기수, 곽태현, “가스화 용융로에 대한 국내 쓰레기 적용성 연구,” 열환경공학, **1**(1), 89~104(2002).
3. Kwak, T. H., Lee, S. M., Maken, S., Park, J. W., Yoo, Y. D., “A Study of gasification of municipal solid waste using a double inverse diffusion flame burner,” *Energy & Fuels*, **19**(6), 2268~2272(2005).
4. 진상기, 차지명, 이인화, 윤석진, 김시욱, “Fe-EDTA 착물을 이용한 황화수소 제거의 최적 반응 조건,” *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **7**(1), 177~185(1996).
5. Harm, J., Antonie, A. C. N., “Kinetics of H₂S absorption into aqueous ferric solutions of EDTA and HEDTA,” *AIChE Journal*, **40**(3), 433~444(1994).