

가스화반응을 이용한 액상폐기물의 합성가스 생산기술개발

주 지선¹⁾, 정 석우²⁾, 윤 용승³⁾

Development of Syngas Production Technology from Liquid Waste Gasification

Jisun Ju, Sukwoo Jung, YongSeung Yun

Key words : Liquid waste(액상폐기물), gasification(가스화), Syngas(합성가스)

Abstract : 본 연구에서는 액상폐기물의 가스화를 통하여 합성가스를 생산하는 공정기술에 관하여 고찰하였다. 폐기물의 가스화공정기술은 공기, 산소등과 액상폐기물을 고온하에서 가스화반응시켜 폐기물중에 포함된 가연성성분은 CO, H₂가 주성분인 합성가스로 전환시키고, 폐기물내에 포함된 무기물은 용융시켜 slag의 형태로 배출시키는 기술이다. 폐기물투입장치, 가스화기 및 용융로, 슬랙배출장치, 합성가스정제장치, 그리고 수처리장치등으로 구성된 Bench급의 가스화용융시스템을 구성하고, 수분 16%, 발열량 4375kcal/kg의 액상폐기물을 가스화 실험한 결과 CO가 31~35%, H₂가 28~36% 포함된 합성가스를 얻을 수 있었고, 합성가스의 발열량은 1735~2160kcal/kg로 나타났다. 또한 가스의 세정에 사용된 세정폐수의 분석과 무기물의 용융을 통하여 발생한 용융슬랙의 용출실험을 통해서 합성가스 생성과정에서의 이차오염 물질은 환경규제치 이하로 발생함을 확인할 수 있었다.

1. 서론

폐기물은 탄소, 수소등으로 이루어진 가연성 성분과 Ash, 중금속등의 불연물로 구성되어 있다. 이러한 폐기물을 대상으로하는 가스화용융기술은 폐기물을 공기, 산소등의 가스화제와 고온하에서 가스화반응시켜 폐기물중에 포함된 가연성성분은 CO, H₂가 주성분인 합성가스로 전환시키고, 폐기물내에 포함된 무기물은 용융시켜 slag의 형태로 배출시키는 기술이다¹⁾. 가스화반응은 환원분위기에서 일어나기 때문에 폐기물중의 황성분이 SO_x의 형태가 아닌 H₂S 로 발생이 되고, NO_x의 발생이 없다는 잇점이 있다. 또한 가스화 용융 기술은 독성 유기물을 1400℃ 이상의 고온에서 완전 분해시키며, 배가스 처리 공정에서의 재합성에 의한 다이옥신 생성을 근본적으로 방지할 수 있는 장점이 있다. 가스화공정으로부터 발생된 합성가스는 정제공정을 거친 후 메탄올이나 암모니아등의 화학원료로 사용되거나, 엔진이나 가스터빈을 이용한 발전이나 열원공급용으로 활용될 수 있다. 가스화용융공정에서 무기물은 고온하에서 용융된후 급냉되어 슬래그형태로 배출되어 잔재물의 부피감량효과가 크고, 잔재물중의 중금속이 Slag 내에 고형화되어 환경적으로 무해화할수 있는 장점이 있다. 이러한 slag는 건축재료, 골재, 로반재등으로 활용이 가능하다²⁾.

폐유, 폐유기용제등의 액상폐기물은 지정폐기

물로 관리되며 그 발생량은 매년 증가하는 추세에 있다. 폐유는 기름 성분을 5%이상 함유한 것에 한하며, PCB 폐기물이나 동·식물성 식용유는 제외된다. 폐유기용제는 할로겐원소의 포함 여부에 따라 할로겐족과 비할로겐족으로 나뉘며, 폐합성 고분자화합물에는 폐합성수지, 폐합성고무, 페페인트 및 페락카가 포함된다.

액상폐기물의 처리방법을 보면 재정제하여 재활용할 수 있는 그룹과 소각하여 폐열을 회수할 수 있는 그룹으로 크게 나눌 수 있다. 재정제하여 재활용할 수 있는 그룹중에서 폐기물관리법에서 규제하고 있는 사항(잔류탄소, 수분 및 침전물, 회분, 황분, 카드뮴 및 그 화합물, 비소 및 그 화합물 등)에 만족되는 경우에는 이온정제공정 등으로 간단히 정제하여 연료유로 사용할 수 있으며, 그 외의 경우에는 대부분 열분해공정을 통해 연료유로 전환시켜 사용하게 된다.

- 1) 고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터
E-mail : jsju@iae.re.kr
Tel : (031)219-2679 Fax : (31)216-9125
- 2) 고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터
E-mail : swjung@iae.re.kr
Tel : (031)219-1946 Fax : (031)216-9125
- 3) 고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터
E-mail : ysyun@iae.re.kr
Tel : (031)219-2677 Fax : (031)216-9125

소각하여 폐열을 회수할 수 있는 그룹은 일반적으로 할로젠원소(F, Cl, Br, I 등) 함량을 기준으로 나뉘는데, 할로젠원소 함량이 1000ppm 이하이고 중금속등에 오염되어있지 않으면 일반 소각로에서 처리하여 폐열을 회수할 수 있으며, 할로젠원소 함량이 1000ppm 이상인 경우는 배기가스 처리장치가 갖추어진 고온열분해시설에서 엄격한 공정조건을 유지하며 고온에서 소각처리하여할 필요성이 있다.

국내의 경우 액상의 가연성 폐기물 발생량은 약 2.25백만톤³⁾으로 일부가 재활용 되고 있으나, 열량이 높고, 함유량이 낮으며, 유독성 대기오염을 일으키는 성분이 없는 것에 한정되어 있고 처리하기에 어려운 것은 소각되거나 고형화 매립처리되고 있다. 연료화하여 사용하는 경우에도 유해가스 및 중금속의 방출에 대한 환경규제가 강화됨에 따라 사용이 점차로 어려워지는 실정이다. 따라서 환경적으로 이차오염물질의 발생을 최소화하면서 액상폐기물을 연료화할 수 있는 고도처리기술의 개발이 요구되고 있다.

본 연구에서는 각종 화학공장, 정유공장 등에서 발생하는 액상의 가연성 폐기물을 가스화하여 수소, 일산화탄소가 주성분인 합성가스를 제조하여 공장내 LPG 대체 보일러열원이나 자가발전용 연료로 활용할 수 있는 에너지전환기술을 개발하는데 목표를 두고 진행되었다.

2. 폐기물 가스화용융공정의 구성

본 연구에서 대상으로한 폐기물의 가스화용융시스템은 폐기물투입장치, 가스화기 및 용융로, 슬랙배출장치, 합성가스정제장치, 수처리장치등으로 구성된다. 본 연구센터에서 자체 연구개발한 Bench급 폐기물가스화용융시스템의 구성을 살펴보면 [그림 1]과 같다.

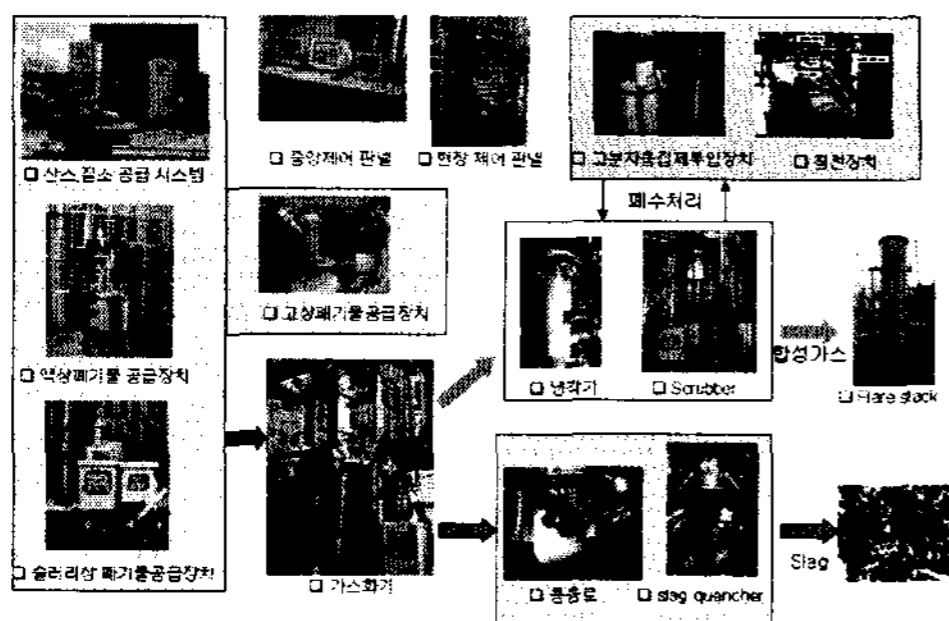


그림 1. Bench급 가스화용융시스템의 구성

[그림 1]에서 폐기물의 투입은 액상, 슬러리상, 그리고 고상의 형태로 가스화기내로 투입된다. 가스화기에서는 온도 1400~1500 °C, 압력 3~5기압의 고온고압조건하에서 폐기물의 가스화반응이 일어나며 가스화기 출구로 1100~1200 °C의 합성가스가 발생된다. 발생된 합성가스는 가스화기 후단에 설치된 냉각기에서 70 °C 이하로 급냉된

후 정제장치를 거쳐 합성가스로 만들어진다. 가스의 냉각 및 정제에 사용한 배출수는 고분자응집제로 먼저 처리한 후 정치시켜 불순물을 제거하여 재사용된다.

폐기물중에 포함되어있던 불연물은 1400°C 이상의 고온에서 용융되어 용융슬래그 형태로 발생되고 물이 채워져 있는 슬랙냉각기에서 급냉된후 가스화용융로 외부로 배출된다.

3. 액상폐기물의 가스화 실험

3.1 가스화실험 방법

[표 1]에 실험에 사용한 액상폐기물의 공업분석값, 원소분석값, 그리고 발열량을 나타내었다. 액상폐기물은 국내 화학공장인 S사에서 발생하는 액상폐기물을 폐기물 재활용업체인 T사에서 전처리한 것을 사용하였는데 물성치를 보면 수분이 16.0% 이고, 발열량은 4,375 kcal/kg 이었다. 보조연료로는 폐유를 사용하였는데 정제된 국내 S사에서 정제한 정제폐유가 이용되었다.

본 실험에서는 용융로에서의 용융특성을 살펴보기위하여 국내 생활폐기물소각장에 발생하는 바닥재를 액상폐기물과 같이 투입하였는데 물성은 수분이 23.56% 회분이 67.51% 이었다. 대상시료에 포함된 회분의 용융실험을 한 결과 용융점은 바닥재의 경우는 1190°C, 액상폐액의 경우에는 1260°C 로 나타났다. 액상폐기물은 고압펌프를 사용하여 가스화기로 이송시킨 후 공기를 이용하여 분무시켜 가스화기 내부로 공급하였다.

[그림 2]에 장치의 구성도와 분석위치 및 sampling 위치를 나타내었다. 실험은 예열, Shut-down 시간을 포함하여 100시간 연속으로 실시되었다. 예열은 최고온부의 가스화기 온도가 1350~1400 °C 로 유지될 때까지 실시되었다. 가스화기의 운전은 단일재에서의 최고온도를 1400°C 이상으로 유지하였다.

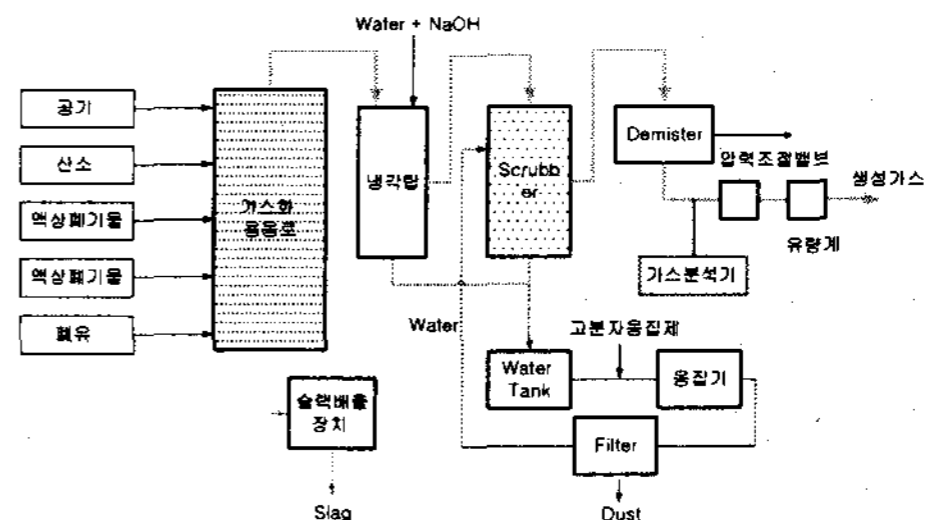


그림 2. sampling 위치 및 분석위치

가스화기 운전은 액상폐기물 투입량을 일정하게 유지시키면서 산소투입량과 폐유투입량을 조절하여 가스화기온도 및 합성가스조성을 원하는 값으로 유지하는 방식으로 진행하였다.

액상폐기물 투입노즐에서의 분무를 원활하게 하기 위하여 공기가 사용되었고, 세정장치에서 물 분사를 위해 질소가 사용되었는데 그 양은 8 Nm³/h였다. 슬랙의 원활한 배출을 위하여 슬랙 배

출구에는 매탄버너를 이용하여 온도를 일정하게 유지시켜 주었다.

가스화반응 후 가스화기에서 배출되는 고온의 배기가스는 1차 냉각기에서 물을 분사하여 냉각시키고, soot와 비산재 등의 입자상 물질은 demister가 부착된 스크러버와 백필터를 사용하여 포집하였다. 최종 배출된 합성가스는 flare stack에서 연소시켜 처리하였다. 생성가스의 조성은 실시간 가스분석기로 운전 중 연속적으로 측정하였으며, 총 발생된 가스량은 오리피스 미터와 V-cone 미터를 사용하여 측정하였다.

표 1. 대상시료의 물성

분석항목		액상 폐기물	폐유	소각재
발열량(kcal/kg)		4375	10939	-
Proximate Analysis	수분(%)	16.0	0.10	23.56
	휘발분(%)	78.16	99.84	8.22
	회분(%)	5.66	0.04	67.51
	고정탄소(%)	0.18	0.02	0.71
Ultimate Analysis	C(%)	55.92	86.80	1.38
	H(%)	10.76	13.09	0.82
	N(%)	0.56	0.00	0.02
	S(%)	0.34	0.07	0.16
	O(%)	25.69	0.00	9.30
ash(%)		6.73	0.04	88.32

표 2. 대상시료의 회용용점 분석 <단위 : °C>

구분	변형점	구형 용융점	반구형 용융점	용유점
소각장바닥재	1160	1170	1180	1190
액상폐액 ash	1156	-		1260

3.2 가스화기 운전결과

실험진행중에서의 운전제어화면을 [그림 3]에 나타내었다. 안정적인 상태에서의 운전조건을 보면 액상폐기물 투입량을 151kg/h로 유지시킬 경우 고온부 단열재에서의 가스화기 온도가 1370°C 및 1495°C로 나타나고, 폐유의 공급량은 55kg/h 이었다. 이때 산소공급량은 O₂/액상폐기물투입량의 비가 1.0 이 되도록 조절하였다. 이 경우 가스화기 출구에서 온도는 1048°C 를 나타내었다. 고온의 가스화기 출구가스를 냉각기출구에서의 온도 83.1°C 로 급냉시키는 데 필요한 수분사량은 671.4kg/h 로 나타났고, 오염물 제거를 위한 스크러버에서의 물사용량은 1000Nm³/h 로 후단에서의 온도는 76.8 °C를 보였다. 발생가스유량은 V-cone meter에서 565.6 Nm³/h를 나타내었다. 용융 slag의 원활한 배출을 위하여 사용된 Methane 사용량은 7.5Nm³/h 사용되었다.

일정시간동안의 가스화기 운전특성 살펴보기 위하여 5시간 30분간의 운전시간에서 가스화기 온도 및 발생가스농도 profile을 [그림 4]에 나타내었다. 이 구간에서 액상폐기물 투입량은 125~151 kg/h, 폐유의 공급량은 41.7~55kg/h의 범위에서 조절되었다. 그림에서 보면 가스화기

온도는 1332~1501 °C범위에서 유지되었고, 발생되는 합성가스의 농도는 CO가 31~35 %, H₂가 28~36 %, CO₂가 7~14 %의 범위로 발생되었다. 미량가스로 H₂S농도를 측정된 결과 400~1000ppm농도 범위로 발생함을 알 수 있었다.

표 3. 가스화기 운전조건

구분	값
액상 폐기물 공급량(kg/h)	151
폐유투입량(kg/h)	50
산소투입량(kg/h)	192~201
가스화기 최고온부온도(°C)	1370~1495
가스화기 출구(°C)	1048
냉각기 후단(°C)	83.1
스크러버 후단(°C)	76.8
발생가스 유량(Nm ³ /h)	565.6

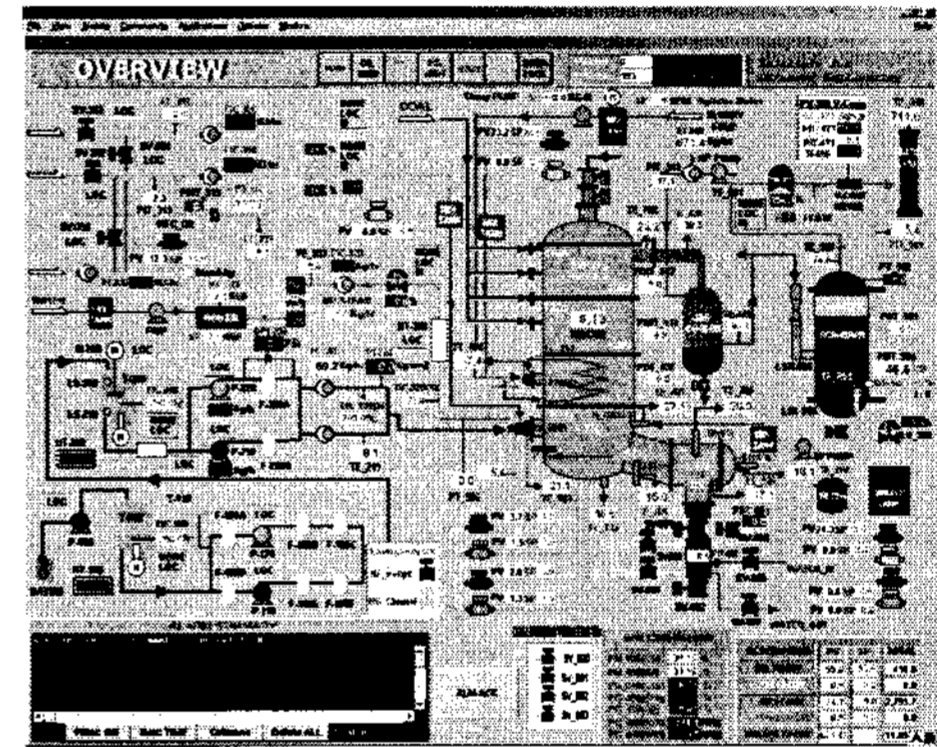


그림 3. 시스템 운전 화면

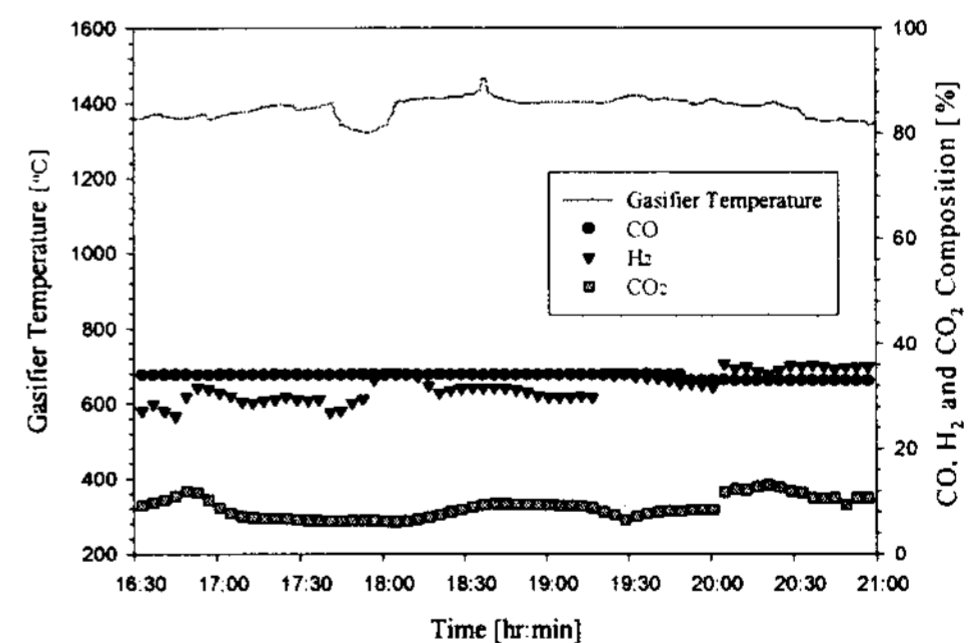


그림 4. 가스화기 온도 및 합성가스의 profile

합성가스정제의 목적으로 설치된 스크러버에서의 세정폐수와 이를 정제한 최종배출수의 분석치를 [표 4]에 나타내었다. 세정폐수의 정제는 고분자 응집제를 사용하였는데 부유물질의 농도를 258 mg/L에서 1.3 mg/L까지 제거할 수 있었고 중금속도 일부 제거되는 효과를 보였다. 배출기준치와 비교했을때 기준치이하로 제거가 되었음을

확인할 수 있었다.

[그림 6]에 생성된 슬래크의 외형사진과 표면 및 단면의 SEM 사진을 나타내었는데 1~10 mm 크기의 반구형으로 발생되었고, 비정질의 치밀한 구조를 보임을 알 수 있다. 이러한 구조에 의해 슬래크내에 중금속이 고형화될 수 있는데 이를 수치적으로 확인하기 위하여 슬래크내 함유된 중금속량과 용출실험을 통한 용출결과를 [표 5]에 나타내었다. 용출값을 보면 Cu가 0.579, Cr 이 0.04mg/L로 나타났고, 배출허용기준치이하의 값을 보임을 알 수 있다.

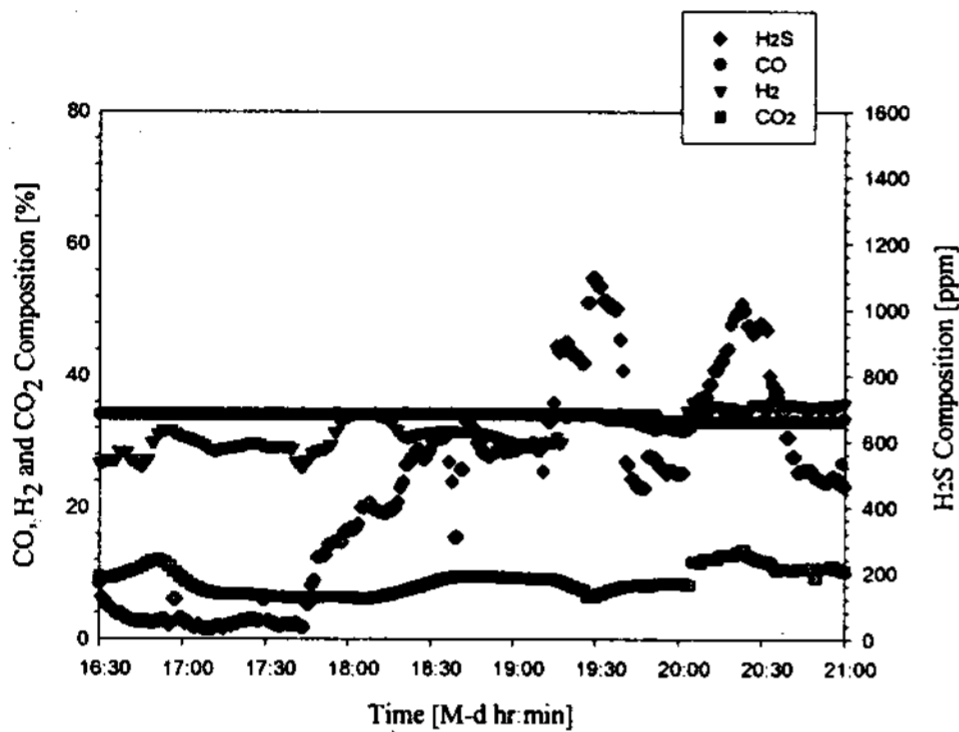


그림 5. 주요 합성가스 및 H₂S 발생 profile

표 4. 스크리버 배출수와 최종배출수의 분석치

분석항목	단위	세정 폐수	최종 배출수	배출허용 기준 ¹⁾
부유물질	SS mg/L	258	1.3	40이하
중금속 (mg/kg)	Pb mg/kg	0.60	0.05	0.2이하
	Cu mg/kg	1.53	0.07	0.5이하
	As mg/kg	N.D.	N.D.	0.1이하
	Hg mg/kg	0.51	N.D.	불검출
	Cd mg/kg	N.D.	N.D.	0.02이하
	Cr mg/kg	0.29	0.10	0.1이하 (6가크롬 기준)
기타성분	Cl ⁻ mg/kg	53.2	53.1	
	CN ⁻ mg/kg	N.D.	N.D.	0.2이하

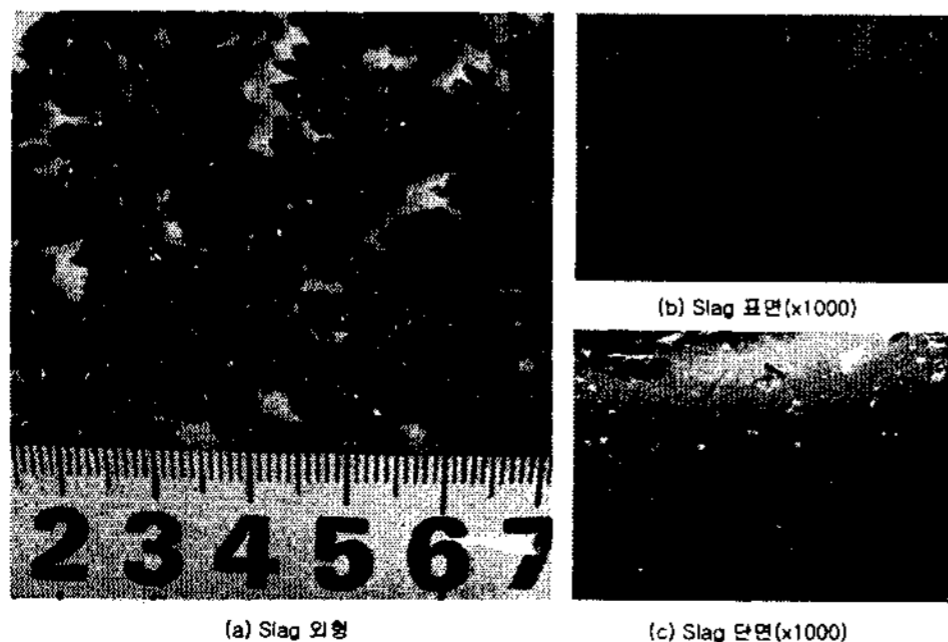


그림 6. 생성된 슬래크의 SEM 사진

표 5. 슬래크내 중금속함량과 중금속 용출실험결과

분석항목	Slag		배출허용 기준(mg/L)	
	함량(wt%)	용출(mg/L)		
중금속 (mg/kg)	Pb	0.011	N.D.	3 이하
	Cu	0.30	0.579	3 이하
	As	0.017	N.D.	1.5 이하
	Hg	N.D.	N.D.	0.005 이하
	Cd	N.D.	N.D.	0.3 이하
	Cr	0.36	0.04	-
	Cr ⁶⁺		N.D.	1.5 이하
겉보기비중	1.21		-	
진비중	2.70		-	

4. 결론

자체 개발한 폐기물가스화용융시스템을 이용하여 국내 화학공장에서 발생하는 액상폐기물을 대상으로 가스화반응시킨 결과 안정적으로 합성가스를 생산할 수 있었다. 액상폐기물의 공급량 125~151 kg/h, 폐유투입량 41.7~55 kg/h, O₂/(액상폐기물+폐유투입량)의 비율 1.0의 조건에서 CO 31~35%, H₂ 28~36%, CO₂ 7~14%의 부피농도를 가진 합성가스를 시간당 565.6Nm³ 얻을 수 있었고, 합성가스의 발열량은 1735~2160 kcal/Nm³로 나타났다. 가스의 세정에 사용된 세정폐수의 분석과 무기물의 용융을 통하여 발생한 용융슬래크의 용출실험을 통하여 합성가스 생성과정에서의 이차오염물의 발생은 적절한 처리장치를 사용하는 경우에 미미한 것으로 판단되었다. 이러한 결과를 통하여 볼때 본 연구에서 개발된 액상폐기물의 가스화용융기술이 불순물이 많고, 물리적 성상이 나빠 쉽게 에너지로 재활용이 힘든 액상폐기물의 안정적인처리와 에너지화에 많은 적용이 기대된다.

후기

본 연구논문은 환경부 환경기술진흥원에서 지원한 “난분해성액상폐기물의 고온고압처리장치개발(세부1:고압유체공급 및 혼합기술개발)”의 연구비지원으로 작성되었습니다. 지원에 감사드립니다.

References

- [1] 주지선, 나혜령, 윤용승, 2003, “1톤/일급 분류층 가스화기에서 중질잔사유의 가스화 합성가스 조성 및 효율”, 한국에너지공학회지(2003), 제12권 제1호
- [2] Wetherold, B, Orr, D. and Maxwell, D., 2000, “A comparison of Gasification and Incineration of Hazardous Wastes”, DOE Report No. DCN99.803931.02.
- [3] 환경부, 2003, 지정폐기물 발생 및 처리현황