

## 1톤/일급 폐유 가스화 공정에서의 합성가스 발생특성

나혜령, 구재희, 정석우  
 고등기술연구원 Plant Engineering센터

### Characteristics of Syngas Generation in an 1 ton/day-class Wast Oil Gasification System

Hye Ryung Na, Jae hoi, Gu, Seok Woo Jung  
 Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering

#### 1. 서론

폐기물을 대상으로 하는 가스화공정은 환경문제와 에너지효율 문제에 동시에 접근할 수 있는 공정으로서 기존의 연소반응에 근거한 공정들을 점차 대체할 것으로 예측되고 있으며 많은 연구와 기술개발이 현재 진행되고 있다. 가스화용융 기술의 장점은 고유황, 고회분의 저급 석탄, 정유공장 부산물 및 도시폐기물까지도 강화되는 환경규제치를 만족하면서 깨끗한 에너지원으로 활용할 수 있다는 점이며, 발생된 고열량 생성가스의 정제를 통해서 연료로서 재활용이 가능하다는 것이다. 즉, 가스화반응은 산소가 불충분한 불완전연소이므로 시료내의 S와 N 성분이 화학반응 자체에서 대표적인 공해물질인 SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>가 발생하지 않고, 대신 H<sub>2</sub>S와 NH<sub>3</sub>로 대부분 발생되므로 이는 후단공정에서의 처리가 매우 용이하다. 또한, 가스화반응의 주요 생성물은 CO와 H<sub>2</sub>이므로 이들 가스는 연소시 큰 발열량을 내게 되므로 지금과 같이 환경과 에너지 문제가 점차 심각해지는 상황에서는 현재와 같은 연소에 근거한 공정으로부터 가스화에 근거한 공정으로의 전환은 매우 필요한 것으로 판단되어진다.

본 센터에서는 국가지정연구실사업으로 1톤/일급 분류층 가스화용융 시스템을 이용하여 다양한 성상 및 물성을 가진 폐기물을 일체형으로 구성된 하나의 장치내에서 가스화용융처리를 통해 폐기물내에 포함된 유기물을 에너지로 회수하고, 무기물은 슬래크형태로 배출시켜 환경적으로 안정화하여 처리시키는 시스템의 개발 및 운전기술 확보를 목표로 연구를 진행 중이다. 본 연구에서는 특히, 성상이 저급한 정제전 폐유를 가스화용융 처리대상 폐기물로 선정하여 운전특성을 고찰하고자 할 목적으로 수행되었으며, 특히, 주 합성가스인 CO, H<sub>2</sub>와 함께 폐유의 가스화처리시 발생하는 미량합성가스인 H<sub>2</sub>S, COS, NH<sub>3</sub>, HCN 가스의 생성농도를 분석하여 궁극적으로 가스화용융시스템의 후단공정 기본설계에 적용하고자 하였다.

#### 2. 실험장치 및 실험방법

##### 2.1 대상폐기물

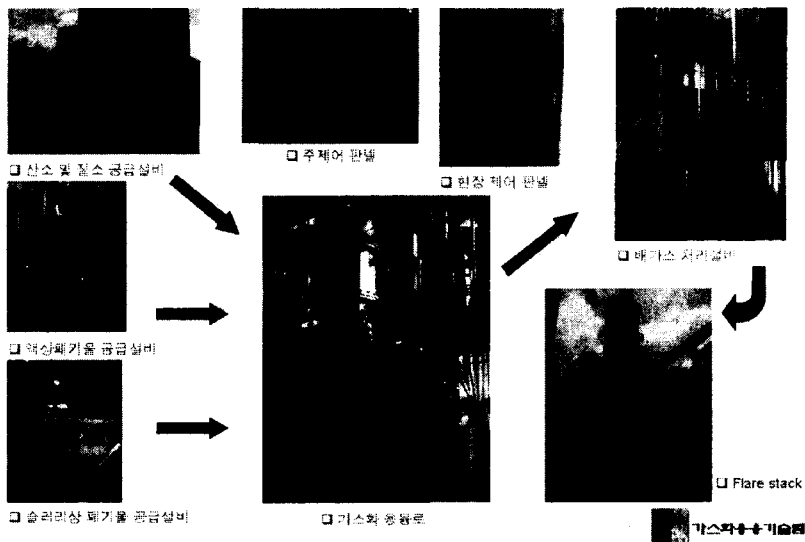
본 가스화실험에서 사용한 폐유는 <표 1>에 나타낸 바와같이 회분이 1% 미만으로 아주 적은 양이 포함되어 있으며, 탄소성분이 77.24 %, 수소성분이 13.64 %, 황성분이 0.32% 정도로 구성되어 있으며, 발열량은 약 9709.2 kcal/kg 정도이다.

<표 1> 폐유의 성분분석

Proximate Analysis (%, As received)	Moisture	8.60
	Volatile Matter	90.59
	Ash	0.54
	Fixed Carbon	0.27
Ultimate Analysis (%, As received)	C	77.24
	H	13.64
	N	0.10
	S	0.32
Gross heating value(Kcal/kg)		9709.2

## 2.2 실험장치

본 실험에 사용된 가스화기는 분류층 형태의 가스화기로서 최대 10기압, 1,550℃의 온도까지 액상, 슬러리상, 고상 등의 폐기물을 단일장치에서 가스화 및 용융처리 할 수 있도록 제작되었다. 시스템의 구성은 산소 및 질소 공급설비, 폐기물 투입설비, 가스화용융로, 배가스처리시스템, 그리고 폐수처리 시스템으로 크게 나눌 수 있으며, 시스템의 개략도는 [그림 1]에 나타낸 바와 같다. 특히, 가스화용융로는 반응기내 가스의 체류시간을 대략 4-5sec 정도 유지할 수 있도록 설계되었으며, 반응 후 가스화기에서 배출되는 고온의 배가스는 후단 공정인 냉각탑에서 물을 분사하여 냉각시키며, soot등의 입자상 물질은 Demister가 부착된 Scrubber와 Bag Filter를 이용하여 제거하고 최종 배출된 배가스는 Flare Stack을 통해 처리되도록 구성되었다. 생성가스의 조성은 실시간 가스 분석기로 운전 중 연속적으로 측정하였으며, 총 발생된 가스량은 Orifice meter와 V-cone meter를 이용하여 측정하였다.



[그림 1] Process flow of the bench scale NRL Gasifier

## 2.3 실험방법

가스화기의 예열은 보조연료를 이용하여 가스화기 하부 온도를 약 1,450℃, 상부온도를 약 750℃가 될 때까지 약 22시간 정도를 실시하였다. 본 실험은 O<sub>2</sub>/폐유 비가 무게비로 1.0을 유지하면서 폐유를 30 kg/hr로 공급했을때의 연속적인 가스화반응 특성을 고찰하고자 하였으며, 이때 가스화기 내부압력은 3kgf/cm<sup>2</sup> 정도로 유지하고자 하였다.

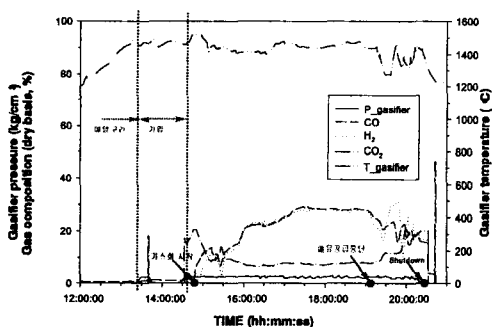
## 3. 실험 결과 및 고찰

폐유가스화 실험은 예열과정을 통해 가스화기 하부온도를 약 1,450℃, 상부온도를 약 750℃ 정도까지 충분히 가스화기를 가열한 후 진행되었으며, 14시 30분경 최종적으로 가스화기를 가압하기 시작하여 가스화기 운전압력을 3기압 내외로 유지시키면서 연속운전을 수행하였다.

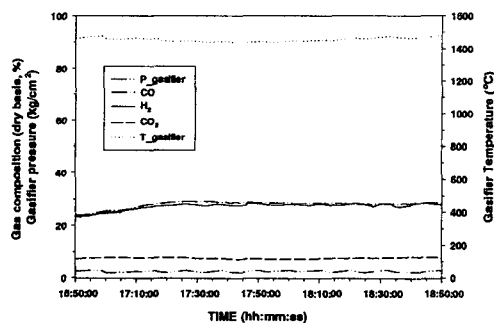
[그림 2]는 가스화운전시 전체 운전구간에 대한 온도, 압력변화 및 생성가스 농도변화를 나타낸 것으로, 가압완료 후, 14시 40분경부터 폐유 공급량 및 산화제 공급량을 변화시키면

서 가스화 운전조건으로 운전하기 시작하였다. 반응 초기에는 가스화조건이 아닌 연소조건으로 CO<sub>2</sub>의 발생량이 높고, CO 및 H<sub>2</sub>의 발생량이 낮았으나, 폐유 및 산화제의 공급량을 조절하여 점차 가스화조건으로 전환하기 시작하면서 CO<sub>2</sub> 발생량은 낮아지고 CO 및 H<sub>2</sub>의 발생량은 증가하기 시작하였다. 16시 50분경부터는 폐유 공급량을 30kg/hr로 고정된 후, O<sub>2</sub>/폐유 비 1.0 조건에서 약 2시간 가량 안정적인 가스화운전을 수행하였으며, 이때 CO 및 H<sub>2</sub> 가스는 27%이상, CO<sub>2</sub>는 8%이하로 유지되었으며, 가스화기 하부 온도도 대략 1,450 ℃ 정도에서 안정적인 분포를 보였다. 그러나, 19시 10분경부터는 불규칙한 분포도가 나타나고 있는데, 이는 폐유 공급을 서서히 중단하면서 다른 성분의 시료에 대한 공급테스트를 수행한 것으로 투입이 원활하지 않아 생성가스 발생량 및 온도변화가 매우 컸으며, 이에 따라 20시 10분경 시스템 운전을 종료하였다.

[그림 3]는 전체 가스화용유로 운전구간 중 폐유가스화 안정구간에 대한 운전결과로, 16시 50분경부터는 폐유 공급량을 30kg/hr로 고정된 후, O<sub>2</sub>/폐유 비 1.0 조건에서 약 2시간동안의 가스화기내 온도, 압력 및 주요 생성가스의 농도분포도를 보여주고 있다. 특히, 생성가스의 발생농도는 실시간 가스분석기를 이용하여 분석하며, 운전제어룸에서 매시간 확인이 가능하다. 결과로부터 반응 초기에는 CO 및 H<sub>2</sub> 농도가 점차 증가하는 추세를 보였으나, 가스화반응이 안정화되면서부터 연속운전 구간에서는 CO 및 H<sub>2</sub>는 각각 27%이상, CO<sub>2</sub>는 8% 이하로 일정하게 유지되었으며, 이때 가스화기 하부 온도는 1,450 ℃ 정도에서 큰 변동폭 없이 안정적으로 유지되고 있음을 확인할 수 있었다.



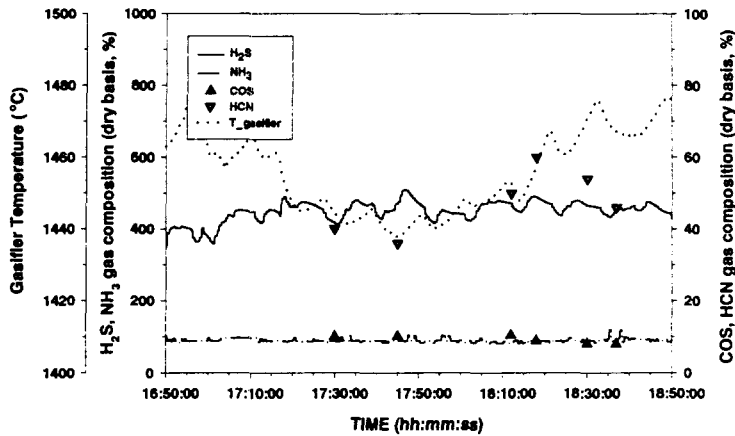
[그림 2] 연속운전구간에서의 가스화용유로내 압력, 온도 및 주요 생성가스 운전 Profile



[그림 3] 폐유 30kg/hr 공급시의 가스화용유로내 압력, 온도 및 주요 생성가스 운전 Profile

폐유가스화시 생성되는 가스는 주 생성가스인 CO, H<sub>2</sub> 및 CO<sub>2</sub> 가스외에 시료내의 유황 성분이 가스화반응을 통하여 SO<sub>x</sub> 형태가 아닌 H<sub>2</sub>S와 COS 가스로 발생되며, 질소성분은 NO<sub>x</sub> 형태가 아닌 NH<sub>3</sub>와 HCN 가스로 발생하게 된다 이들 가스는 주 생성가스와의 발생량을 비교해볼 때, 미량으로 생성되나 연소반응시 발생하는 가스와는 달리 정제가 용이하고 가스화반응에 의한 합성가스 재이용시에 후단공정 설계에 영향을 미치므로 이들 미량 합성가스에 대한 발생 특성을 파악하는 것은 매우 중요하다. 본 실험에서는 미량합성가스를 분석하기 위하여 가스화운전시 주 생성가스와 마찬가지로 실시간 가스분석기를 이용하여 H<sub>2</sub>S와 NH<sub>3</sub> 가스를 측정하였고, 검지관을 이용한 가스분석을 수차례에 걸쳐 수행하여 COS, HCN 가스의 발생농도를 측정하였다. 분석결과, [그림 4]에 나타난 바와 같이 가스화기 내부 온도가 1,440~1,480℃ 사이에서 안정적으로 유지될 때, 황성분이 포함된 H<sub>2</sub>S 가스는 평균적으로 약 350~500 ppm이 발생하여 가장 많았고, COS 가스는 약 8~10 ppm, NH<sub>3</sub> 가스는 80~100 ppm, HCN 가스는 40~60ppm 정도가 발생하였다. 그리고, 이들 H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, COS 합

성가스는 온도변화에는 큰 영향이 없었으나, HCN 가스의 경우는 일부 온도에 대한 영향이 있음을 알 수 있었다.



[그림 4] 폐유 30kg/hr 공급시의 배가스내 미량 합성가스 농도 변화

#### 4. 결론 및 향후방향

본 실험은 성상이 저급한 정제전 폐유를 가스화시켜 안정적인 운전결과를 확보함으로써 시스템의 신뢰성을 검증하고 이때의 폐유 가스화 특성을 고찰하고자 할 목적으로 수행되었다. 특히, O<sub>2</sub>/폐유 비가 1.0인 조건에서 폐유 공급량을 30kg/hr로 일정하게 유지하면서 안정화된 가스화 운전특성을 파악하고, 가스화반응의 주 합성가스인 CO, H<sub>2</sub> 가스 및 미량합성가스인 H<sub>2</sub>S, COS, NH<sub>3</sub>, HCN 가스의 발생량을 분석하여 폐유의 가스화처리시 발생하는 합성가스의 특성을 파악하였다. 운전결과, 가스화반응 주 생성가스인 CO 가스와 H<sub>2</sub> 가스는 각각 27%이상 발생하였다. 또한, 미량합성가스는 H<sub>2</sub>S 가스가 약 350~500 ppm이 발생하여 가장 많았고, COS 가스는 약 8~10 ppm, NH<sub>3</sub> 가스는 80~100 ppm, HCN 가스는 40~60ppm 정도가 발생하였다. 본 연구결과는 향후 가스화용시스템의 후단공정 설계시 고려인자로 적용하고자 한다.

#### 감 사

본 연구는 과학기술부 산하 한국과학기술평가원에서 지원한 국가지정연구실 “가연성 폐기물처리용 5톤/일급 가스화용 공정기술개발” 과제의 일환으로 추진되었습니다. 지원에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Tamamushi, F., Shimojo, M. and Fujii, N.: "Study of Heavy Oil Gasification for IGCC", JSME International Journal, Series B, 41(4), 1067 (1998).
2. Manfred Gross and Joachim Wolff : "Gasification of Residue as a Source of Hydrogen for Refining Industry in India", Proceedings of 2000 Gasification Technology Conference, San Francisco, Oct 8-11, 5 (2000)
3. Wetherold, B, Maxwell, D. and Orr, D. : A comparison Gasification and Incinerator of Hazardous Waste, DOE report, (2000)
4. 주지선, 나혜령, 윤용승, "1톤/일급 분류층 가스화기에서 중질잔사유의 가스화 합성가스 조성 및 효율변화", 한국에너지공학회지, 12(1), pp.58-644, (2003)