

## 폐기물의 플라즈마 열분해-가스화에 의한 수소생산

이 진호<sup>1)</sup>, 김 영석<sup>2)</sup>, 도 철진<sup>3)</sup>, 황 순모<sup>4)</sup>, 정 성재<sup>5)</sup>

### Hydrogen production by plasma pyrolysis-gasification of waste

Jin-Ho Lee, Young-Suk Kim, Chul-Jin Do, Soon-Mo Hwang, Seong-Jae Jeong

**Key words** : Plasma(플라즈마), Waste(폐기물), Gasification(가스화), Hydrogen production(수소생산)

**Abstract** : 폐기물의 플라즈마를 이용한 열분해-가스화-용융 처리공정은 청정연료 형태로 정화된 합성 가스를 얻을 수 있고, 이 합성가스를 WGS 반응과 PSA 공법을 이용하면 고순도 수소로의 전환 및 회수가 가능하다. (주)에드플라텍에서는 자체 보유하고 있는 3톤/일급 플라즈마 폐기물 처리설비와 수소 정제/회수시스템을 연계하여, 폐기물로부터 고순도 수소 생산(20Nm<sup>3</sup>/h 이상)을 위한 플라즈마 폐기물 처리 수소 생산 통합시스템 개발을 진행하고 있다. 합성가스 내 질소 농도를 낮추기 위해 산소를 매질로 하는 100kW급 산소 플라즈마 토치를 제작 하였다. 수소 정제/회수 시스템은 폐기물의 플라즈마 처리 후의 합성가스 생성량과 조성의 변화에 대응할 수 있도록 하였으며, WGS 반응기로 들어가는 합성가스를 가스 컴프레서를 통하여 최대 10기압으로 승압시키고, 고농도 일산화탄소의 효과적인 제거 및 열 회수 극대화가 이루어질 수 있는 최적의 가스처리 시스템으로 구현되도록 하였다. 설치 완료된 WGS 반응기의 성능시험이 플라즈마 처리설비와 연계하여 수행되었으며 WGS 반응기를 거친 일산화탄소의 농도는 1.5% 미만으로 분석되었다. 차기 년도에 설치/가동 예정인 수소 생산용 PSA는 최대 10기압 운전 및 상압재생 방식으로 운전되며 생산된 수소는 최소 99.99%이상의 고순도를 유지할 것으로 기대된다.

#### subscrip

WGS : water gas shift

PSA : pressure swing absorption

### 1. 서론

플라즈마 열분해 가스화 용융기술이란 10,000℃에 이르는 고온 상압의 플라즈마를 이용하여 폐기물을 가열하여 폐기물내의 유기물은 열분해하여 단위 분자인 수소, 일산화탄소 등으로 쪼개어 가스화하고 무기물은 용융 슬래그화 하여 배출하는 기술이다. 산소가 결핍된 분위기에서 1,400℃ 이상의 고온 상태에서 폐기물을 분해하기 때문에 다이옥신과 질소산화물, 황산화물들의 발생을 원천적으로 봉쇄하므로 배출가스 내의 공해물질이 소각공정에 비하여 획기적으로 줄어들며, 소각재 대신 중금속용출이 되지 않는 유리상의 슬래그를 배출하기 때문에 2차오염도 없는 획기적인 폐기물 처리 방법이다.

당사에서 개발한 플라즈마 열분해 가스화 용융 기술은 환경오염 저감 측면 외에도 폐기물로부터 유용한 에너지 자원을 고효율로 생산하여 활용할

수 있다는 커다란 장점을 지니고 있다. 즉 폐기물의 열분해 과정에서 생산되는 다량의 수소와 일산화탄소 등의 연료가스를 활용하여 고효율의 발전과 스팀 생산 등의 열병합 공정이나 미래 에너지원인 수소생산에 활용할 수 있다.

Fig. 1은 플라즈마 열분해 용융시스템을 활용한 수소생산의 개념도 이다. 일반 생활 및 산업 폐기물을 플라즈마 열분해 할 경우 폐기물의 종류에 따라 차이를 보이고 있지만 적은 경우 50%에서 많게는 90%까지 수소와 일산화탄소를 함유

- 
- 1) (주)에드플라텍 부설연구소  
E-mail : jinhlee@adplatech.com  
Tel : (042)478-9800 Fax : (042)478-9805
  - 2) (주)에드플라텍 부설연구소  
E-mail : kimys@adplatech.com  
Tel : (042)478-9800 Fax : (042)478-9805
  - 3) (주)에드플라텍  
E-mail : dcj77@adplatech.com  
Tel : (042)478-9800 Fax : (042)478-9805
  - 4) (주)에드플라텍  
E-mail : smhwang@adplatech.com  
Tel : (042)478-9800 Fax : (042)478-9805
  - 5) 온시스  
E-mail : onsys@onsys.co.kr  
Tel : (042)670-7433 Fax : (042)670-7423

한 합성가스를 얻을 수 있다. 이들 합성가스는 청정연료 형태로 정화되어 있는 상태이기 때문에 WGS 반응기 및 수소 PSA공법 등의 현재의 정제/회수 기술을 적용해도 큰 문제없이 고순도 수소의 생산이 가능하다. 생활쓰레기의 경우는 약 15톤, 산업쓰레기는 10톤 정도를 플라즈마 처리하였을 경우 수소 1톤 생산이 가능한 것으로 나타나고 있다. 즉 버려지고 처리되어야 할 폐기물로부터 전력과 스팀 등의 에너지 생산뿐만 아니라 중요한 미래 에너지 자원으로 간주되고 있는 수소를 다량 생산해 낼 수 있어, 플라즈마 이용 폐기물 처리 수소생산 공정은 앞으로 다가올 수소경제의 시대에 수소연료를 공급할 수 있는 중요한 수단이 될 가능성을 충분히 가지고 있다 할 수 있겠다.

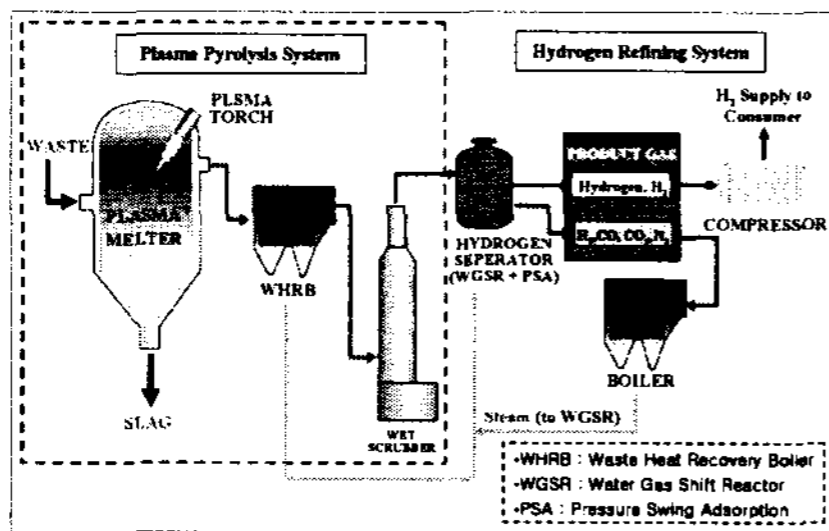


Fig. 1 Hydrogen production concept by plasma pyrolysis treatment of waste

당사에서는 플라즈마 열분해 용융처리의 가장 핵심 부품인 플라즈마 토치의 개발에 성공하여 2003년에 이미 신기술인증을 취득 하였으며, 플라즈마 열분해 가스화 용융 처리 공정 역시 Fig. 2와 같이 사내 구동 중인 3톤/일급 플라즈마 열분해 용융 시범시설을 기반으로 2004년 신기술인증을 받은 바 있다. 2006년에는 본 공정에서 발생하는 가스를 사용한 가스엔진 발전에 성공하여 전기 생산의 길을 열었으며, 현재 폐기물로부터 수소회수 기술개발을 수행 중에 있다.



Fig. 2 Adplatech 3ton/day plasma pyrolysis gasification melting system

본 논문에서는 당사의 시범시설 소개 및 운전 결과에 대해 논의하며, 수행 중인 폐기물로부터 수소회수 기술개발 관련, 현재까지 진행된 설비 및 그의 특징에 대해 언급하고자 한다.

### 2. 3톤/일급 플라즈마 열분해-가스화-용융처리 설비

### 2.1 플라즈마 토치 시스템

열분해 용융에 적합한 플라즈마 토치는 공동형 (hollow cathode) 토치로, 수 MW급의 대형으로도 제작이 가능하며 특히 전극의 수명이 길어 장시간 연속운전이 필요한 경우에 사용된다. 본 시스템에서 사용되는 플라즈마 토치는 Fig. 3과 같은 100kW급 공동형 비이송식 플라즈마 토치이다. 토치화염중심부의 온도는 약 10,000℃에 달하며 불꽃의 외부도 약 3,000℃ 이상이다. 이러한 고온에 의하여 엔탈피가 매우 높은 기체를 얻을 수 있으며, 따라서 열분해/용융로의 가열에 매우 효과적인 것을 알 수 있다.



Fig. 3 Adplatech 100kW plasma torch

### 2.2 열분해 용융 시스템

Fig. 4는 당사 소유 시범시설의 개략도이다. 폐기물 투입은 일반 도시폐기물의 경우 ram feeder에 의하여, 소각재나 슬러지와 같은 분말상의 폐기물은 screw feeder에 의하여 용융로 내부로 장입된다. 로는 대략 1,400℃ 정도로 운전되며, 이 온도에서 폐기물 중 무기물은 용융되어 슬래그 배출구를 통하여 흘러나오면서 수조에서 수쇄되며, 가연성분은 열분해된 후 가스쿨러로 보내져서 약 180℃로 냉각된다.

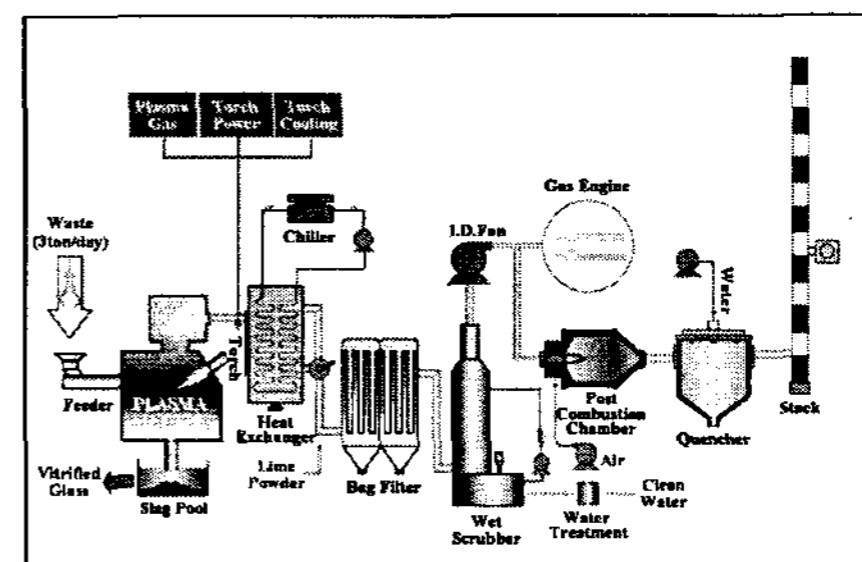


Fig. 4 Schematic process diagram of the prototype plasma pyrolysis gasification melting system

열분해가스에 포함되어 있는 먼지는 백필터에서 걸러지며 HCl, H<sub>2</sub>S 및 소량의 SO<sub>x</sub>는 습식세정탑에서 걸러진다. 세정탑에서 도시가스 수준의 청정도로 세정된 열분해가스는 유인송풍기에 의하여 후단연소로 보내진다. 유인송풍기는 로내 압력을 약 20mmAq 정도로 유지하도록 인버터로 컨트롤 한다. 후단연소로는 도시가스 버너가 설

치되어 있어 열분해가스를 소각하여 약 800 ~ 1,000℃ 정도를 유지한다. 본 시설이 데모시설이기 때문에 열회수는 하지 않으며 이 고온의 배출가스는 후단연소로 후단의 spray quencher에서 250℃ 정도로 감온된 후 외부로 방출된다. 연도에는 TMS가 설치되어 배출가스의 공해성분을 연속적으로 측정한다.

본 용융설비의 구성은 크게 다음과 같이 나눌 수 있다.

### 2.2.1 폐기물 투입장치

일반 도시폐기물 종류의 용융로 투입은 일정량의 폐기물을 투입구 장착 후 유압 피스톤에 의해 압축시키면서 로의 내부로 밀어 넣는 방식으로 되어 있다. 유압장치는 최고 150kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 전달하도록 설계되어 있으며, 피스톤의 직경이 100mm, 푸셔의 단면적이 200×200mm 이므로 쓰레기에 전달되는 최고 하중은 11.8톤이고, 최고 압력은 30kg/cm<sup>2</sup>이다. 압축된 폐기물에 의하여 공기유입은 효과적으로 차단된다.

### 2.2.2 열분해 용융로

Fig. 5(a)는 선회식 열분해 용융로(특허출원)의 개관도로 주로 및 2차로로 구성되어 있다. 유압식 투입장치에 의해 계속적으로 투입되는 폐기물이 로의 중심 부분으로 밀려오면서 열분해가 진행 된다. 이 때 열분해 후 남은 재들과 열분해 가스는 바닥쪽으로 기울어진 플라즈마 토치의 고온의 강한 바람에 의하여 효율적으로 회전된 후로를 빠져나간다. 플라즈마 토치의 바로 밑에는 용융물 배출구를 댐식으로 설치하여 용융 슬래그를 연속으로 배출되도록 하였다(Fig 5(b)).

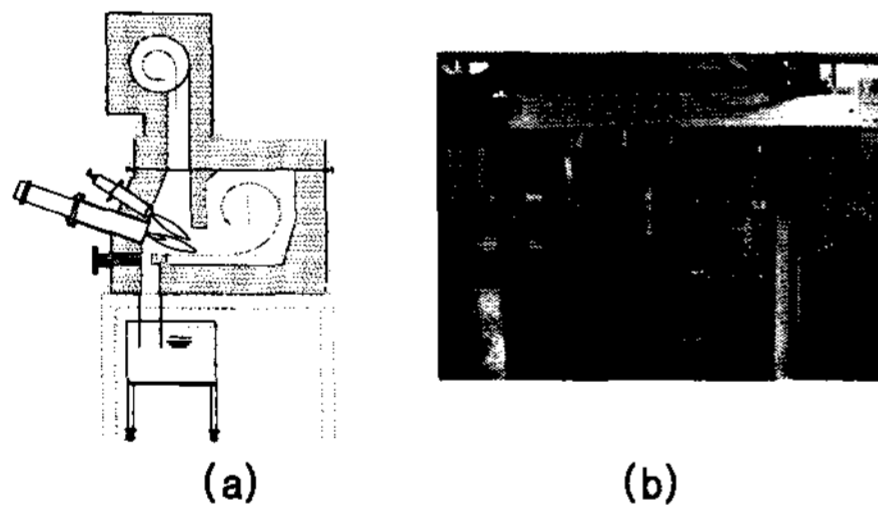


Fig. 5 Cross sectional view of the plasma furnace(a), Slag tapping port and water pool(b)

용융로의 정상 작동온도는 1400℃ 이상이며, 2차로의 온도는 약 1,300℃ 이다. 용융로를 탈출한 비산재는 2차로에서 선회하면서 재차 용융이 되어 로벽에 녹아 붙어 아래로 다시 흘러내리게 함으로써 외부로 유출되는 비산재의 양을 극소화한다. 플라즈마 토치의 상부에는 가스버너를 설치하여 예열 시 보조 열원 및 NOx 생성 억제용으로 사용한다.

### 2.2.3 배가스 정화시스템

#### 1) 배가스 냉각장치(가스쿨러)

가스쿨러는 수관식이며 60,000kcal/h의 냉각 용량으로 1,300℃, 3m<sup>3</sup>/min 의 가스를 180℃까지 감온하는 기능을 한다. 그러나 가스쿨러를 통과한 배가스는 폐기물의 성상에 의한 과도한 냉각 용량에 따라 온도가 낮아질 수 있기 때문에 가스쿨러 후단에는 쿨러 상부의 bypass 라인을 통한 고온의 배가스와 혼합되도록 가스믹서를 설치하여 백필터 전단의 온도를 180℃를 유지하도록 하였다.

#### 2) 백필터 시스템

백필터 유닛에는 12개의 NOMAX 백이 사용되며 3개의 방으로 나누어져 있다. 정상운전 시 2개의 방은 열려 있고 한 개의 방은 닫혀져 있게 되며, 닫혀진 방에서는 pulsing이 진행되도록 되어 있다. 또한 용융로에서 폐기물의 투입 및 열분해 과정에서 생기는 fluctuation을 감안하여 일정한 압력을 유지할 수 있도록 압력 버퍼탱크를 설치하였다.

#### 3) 스크러버 시스템

스크러버는 배가스 내 산성가스를 제거하는 장치로 물을 매질로 하고, NaOH 투입장치를 이용하여 PH를 8.5 ~ 9 로 유지되도록 한다. 유입되는 가스의 온도가 150℃ 정도이기 때문에 작동 중 스크러버의 온도가 상승하게 되므로 순환수를 냉각하도록 되어 있다. 폐기물 중 황의 농도가 높은 경우에는 황화수소의 발생량이 많아지며, 이 경우 NaOH만을 사용하면 효과적으로 걸러내기가 어렵기 때문에 이 경우에는 철킬레이트제 등의 촉매를 활용하여야 한다. 그러나 일반폐기물의 경우에는 NaOH만으로도 최종 배가스내 SOx의 함량을 수 ppm 이내로 충분히 맞출 수 있다.

#### 4) 후단연소 시스템

당 시설에서는 발전을 하지 않는 경우 유인송풍기 후단에서 배가스를 전량 후단연소로 보내어 연소한 후 방출한다. 상용 장치에서는 연소하여 보일러를 이용하여 열회수를 하고 전기를 생산하는 것을 기본 개념으로 하고 있지만, 실험로 규모에서는 그럴 필요가 없기 때문에 연료가스를 연소하고 연소가스의 성분 측정을 위하여 약 250℃의 적당한 온도로 냉각시켜 스택으로 방출하는 방법을 사용한다.

##### ① 후단연소로

후단연소로는 파일럿 버너에 의해 불꽃이 유지되며 불꽃이 수직 방향이 되도록 동심원으로 열분해가스가 연소로로 유입되고, 또 다른 동심원으로 배가스 연소를 위한 공기가 유입되는 구조로 되어 있다. 후단연소로는 배가스를 효과적으로 연소하여 일산화탄소의 유출을 방지하는 동시에 NOx의 추가발생을 억제하기 위하여 가능한 1,000℃ 이하로 작동하도록 하였다.

##### ② 배출가스 냉각장치(Spray quencher)

연소가스의 온도를 떨어뜨리는 스프레이 퀘ن처는 챔버 내부의 윗부분에 12개의 fog 노즐을 설치하여, 챔버를 통과하는 배출가스에 적당량의 분사가 이루어지도록 하여 배출가스의 온도를 제어한다.

#### 5) 제어시스템

전체 시스템의 주된 컨트롤 파라메타는 용융로의 압력과 온도이다. 압력은 전체 공정의 안정성을 확보하는 가장 중요한 파라메타이며 이 압력을 가능한 일정하게 유지하는 것이 컨트롤의 관



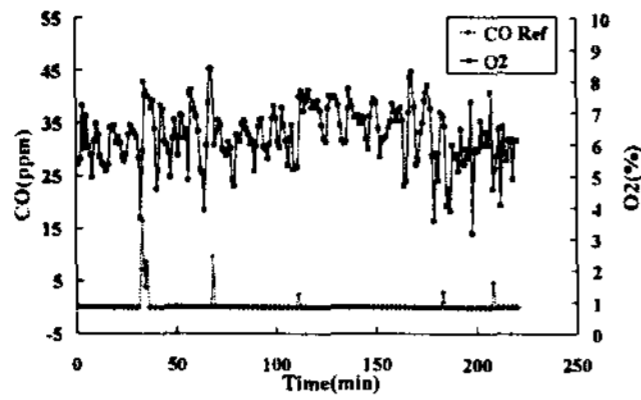


Fig. 9 Residual O<sub>2</sub> and CO

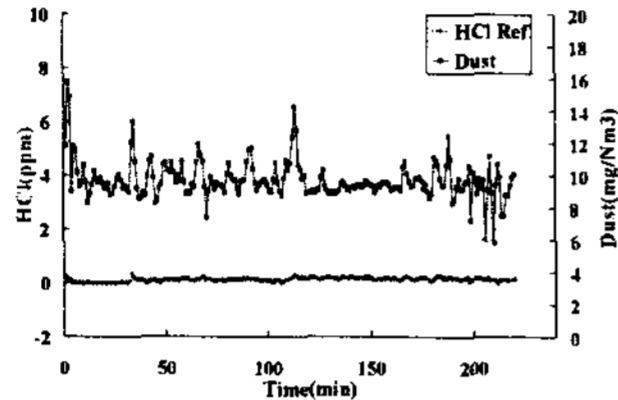


Fig. 10 HCl and Dust

### 2.3.3 가스엔진 발전

당사는 플라즈마 열분해 가스화 용융 시설로서는 세계에서 처음으로 가스엔진 발전에 성공하였다. Fig. 11은 당사에 설치된 60kW급의 디젤-가스 혼소엔진을 이용하여 열분해가스를 엔진에 투입할 경우 주어진 출력에서 디젤연료를 대체하는 정도를 측정된 결과이다. 현재로서는 대체율이 약 80% 선에 도달하였다.

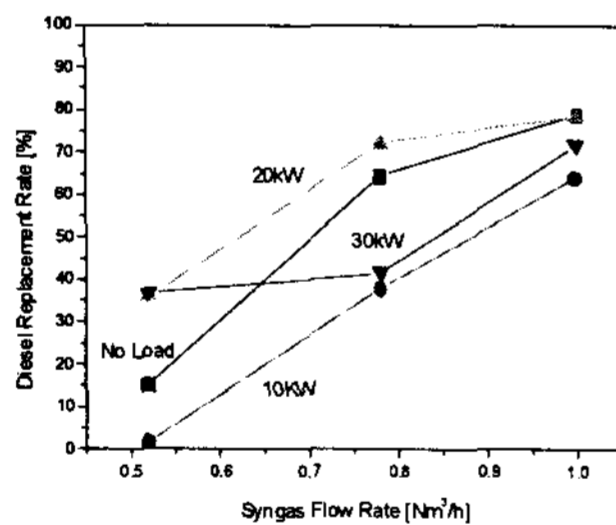


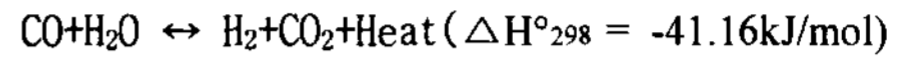
Fig. 11 Diesel replacement ratio of the engine generator

## 3. 플라즈마 열분해 합성가스를 이용한 수소회수 시스템 개발

### 3.1 시스템 개요

본 공정은 폐기물 플라즈마 열분해 용융장치에서 발생된 합성가스로부터 고순도 수소를 생산하고자 하는 설비이다. 일반적인 폐기물의 열분해 합성가스는 높은 일산화탄소 및 질소농도로 인하여 고순도 수소로의 전환이 어려워 대부분 에너지 회수 측면에서 보일러 연료 및 가스터빈 등의 발전용으로 활용되고 있다. 따라서 폐기물 열분해 합성가스로부터 고순도 수소를 가능한 경제적으로 많이 추출하려면, 원료중의 일산화탄소를 수소로 전환시키고, 또한 고순도 수소분리에 지

장을 주는 질소를 가능한 줄이는 방법이 최적의 방안이 될 것이다. 먼저 합성가스중의 질소를 줄이는 방안은 폐기물 처리 시 공기 대신 고순도 산소를 공급하는 것이다. 온사이트 산소발생기의 설치로 설비비가 증가하는 면이 있지만 고순도 수소를 생산하게 됨으로써 전체적으로 경제적인 방안이 되는 것이다. 다음으로 일산화탄소를 수소로 전환시키는 최적의 해결방안은 다음 식과 같은 WGS(Water Gas Shift) 공정을 적용하는 것이다.



산소를 매질로 한 플라즈마 토치를 사용하는 경우, 열분해 처리 후 정제된 합성가스의 조성은 수소와 더불어 일산화탄소의 농도도 매우 높아 (35~40%), 이의 효과적인 제거가 필요하다. 이에 따라 본 시스템의 WGS 공정은 가스 컴프레서를 이용하여 최대 10기압까지 승압 시키고, HTS(High Temp. CO Shift) 및 LTS(Low Temp. CO Shift) 두 단계 공정을 연속 적용하여 고농도의 CO를 1.5%미만으로 낮추게 한다. 이후 고순도 수소 생산을 위한 PSA는 최대 9.9기압운전 및 상압 재생 방식으로 운전되며 4베드로 구성된다. 생산된 수소는 최소 99.99% 이상의 고순도를 유지하며 9기압의 상태에서 수요처에 공급될 수 있다. 한편 PSA 재생 시 나오는 배가스는 수소가 일부 포함되어 연료가스로 사용될 수 있기 때문에 이를 활용하면 전체 시스템의 효율을 극대화할 수 있다.

### 3.2 물질수지

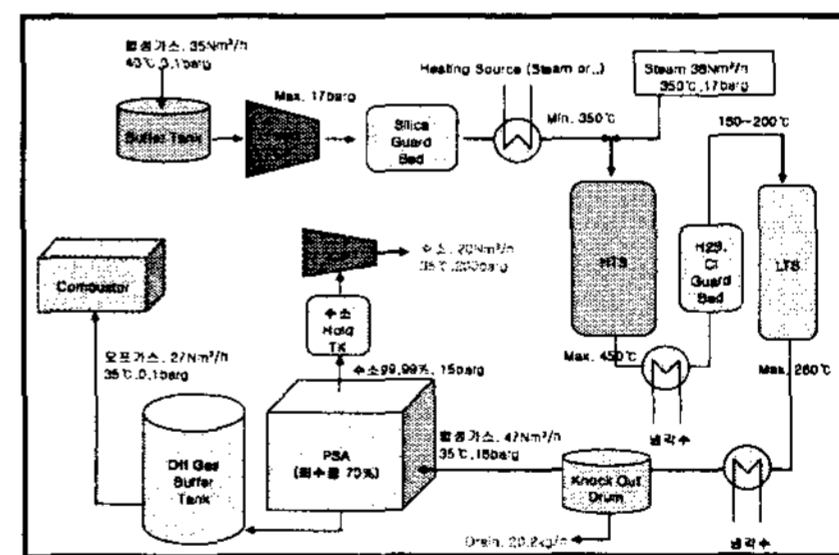


Fig. 12 Heat & mass balance in the hydrogen production system

그림 Fig. 12는 플라즈마 열분해 용융로에서 폐기물 처리 후 세정된 합성가스에 대해 20Nm<sup>3</sup>/h의 수소를 생산하는 물질수지를 보여주고 있다. 용융로로 투입된 폐기물은 저위발열량이 5,295kcal/kg의 중질의 산업폐기물을 기준으로 하였으며 폐기물 정보 및 플라즈마 처리설비의 물질수지는 Fig. 13과 같다.

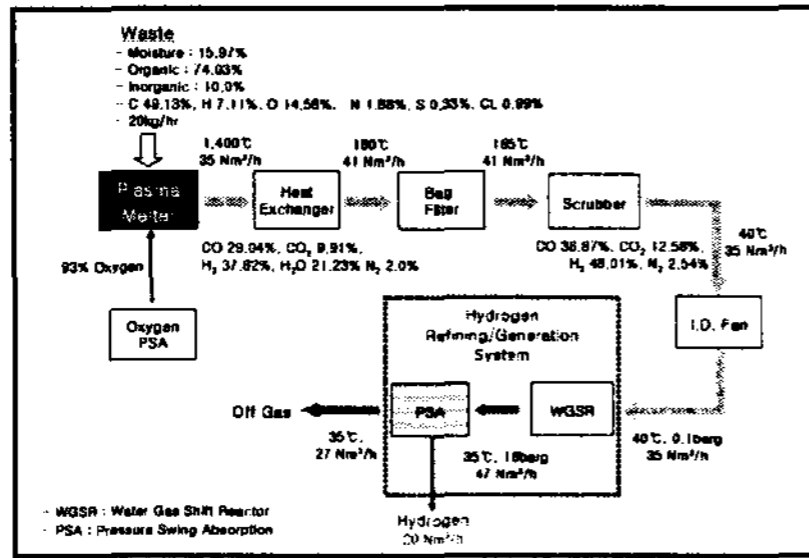


Fig. 13 Heat & mass balance in the plasma treatment system

열분해 용융시스템에서 처리/세정 후 고농도의 CO를 함유한 합성가스는 Fig. 12의 HTS 및 LTS 반응공정을 거친 후 수소 61.5%, CO 1.4%, CO₂, 35.2%, N₂ 1.6%의 조성으로 바뀌게 된다. 이는 저농도 CO 및 수소 풍부 분위기로 변하게 되며 수소 유량도 반응기 통과 전에 비하여 73% 가량 증가하게 된다. 이와 같이 CO가 제거된 합성가스는 후단 PSA 공정에 무리 없이 적용이 가능하여 고순도의 수소 생산이 가능하게 된다.

### 3.3 WGS 공정시스템의 특징

세정된 폐기물 합성가스는 상압 상태로 배출되기 때문에 수소회수를 위한 WGS 및 PSA 공정에 적용하기에는 압력이 너무 낮다. 때문에 피스톤 타입의 가스 컴프레서를 선정하여 9.5기압까지 승압하여 HTS에 공급하도록 하였다. 압축 운전 시 발생하는 고열은 공냉 방식으로 배출하며 운전은 압력센서에 의하여 on-off 방식으로 수행된다. HTS는 고농도의 CO를 1차적으로 감소시켜주는 촉매 반응기로 철-크롬 계열의 촉매가 사용되며 통상 운전온도는 330~530°C 이다. 또한, 40%정도의 CO를 4.5% 수준으로 저감하여야 하는 고난이도 운전조건이므로 다단의 냉각시스템 및 촉매 반응층을 최적화시켜 운전성능 최대화 및 컴팩트화를 기하게 하였다. HTS 반응기로 주입되는 합성가스의 온도제어 및 스팀생산을 위하여 HTS 전단에는 도시가스 연료로 가동하는 버너시스템 및 스팀 생산 장치가 놓여 있다. 이는 도시가스 연소를 통하여 적절한 온도유지 기능을 포함하는 열교환형 장치이다. HTS 출구가스 중에 포함된 CO 농도를 2차적으로 감소시켜 주는 LTS는 HTS 반응기와는 운전온도 및 촉매종류에 있어 차이가 있다. 최적온도는 180~280°C 이며 합성가스 중의 CO를 1.5% 이하 수준으로 낮출 수 있다. 다만, 합성가스나 원료 스팀 중에 포함되어 있을 수 있는 황성분이나 염소성분은 미량일지라도 LTS의 촉매(구리-아연계)의 활성점을 덮어 sintering을 유발시킬 수 있어 촉매 활성에 치명적인 저하를 초래할 수 있다. 따라서 비슷한 형상의 견고한 guard bed 촉매탑을 LTS 전단에 설치하여 H₂S 및 염소성분을 흡착시킴으로써 촉매 성능 및 수명을 연장시키게 하였다.

### 3.4 제어시스템

WGS 시스템의 운전은 PLC 및 PC 제어시스템에 의하여 수동 및 자동으로 운전할 수 있도록 제작되었다. 자동운전 항목으로는 원료 예열 및 스팀 생산용 버너제어 시퀀스, 컴프레서 구동 시퀀스, HTS 및 LTS 운전 온도제어 시퀀스, 응축수 자동 배출 시퀀스, 원료 및 순수 유량제어 시퀀스, 기타 밸브제어 시퀀스 등을 포함하고 있으며, PC상의 HMI S/W에 의하여 운전자가 용이하게 취급할 수 있도록 구성하였다. 또한 수소 누설이나 온도 과열 등 비상상황 발생 시 인터록이 동작하여 시스템을 안전하게 정지시켜 시스템 및 주변을 보호할 수 있는 시퀀스도 제공하고 있다.

### 3.5 플라즈마 시스템과의 연계

폐기물의 플라즈마 열분해 처리 시스템과 WGS+PSA 시스템의 접목은 처음 시도되는 것으로 폐기물 처리량 및 그 배가스 성상의 변화에 따른 대처 등 원료의 공급이 일정치 못하다는 면에서 어려움이 있을 수 있다. 이를 위해 유인송풍기 후단에서부터 WGS 입력단 까지 1차 압력계-유량계-링브로워-체크밸브-2차 압력계로 구성되는 합성가스 배분 시스템을 구성하였다. 이는 WGS 공급부의 압력 및 유량을 링브로워를 이용하여 제어/구동함으로써 되도록 일정량의 배가스가 WGS로 주입되도록 하는 것이다. 또한 플라즈마 설비와의 연계부분에 버퍼링이 중요할 것으로 예상되어 WGS의 컴프레서 전단에 버퍼탱크를 설치하여 컴프레서의 on-off 주기를 되도록 일정하게 유지함으로 시스템의 연계성을 높이도록 하였다.

### 3.6 시스템 운전상황

WGS 시스템은 컨테이너 내장형으로 제작되어 시험현장에 설치 완료되었으며 유틸리티 연결 및 기계, 전기적 테스트를 수행하였다. 현재 시스템 예열 및 촉매 전처리단계를 수행 중에 있으며 연이어서 본격 시운전이 진행될 예정이다.

## 4. 결론

폐기물의 플라즈마 열분해-가스화-용융처리 공정은 소각재나 배가스의 오염이 거의 없는 환경친화적 공법이다. 더나가 폐기물로부터 에너지 회수가 가능하여 합성가스를 이용한 전기 생산 및 고순도의 수소생산이 가능하다. 현재 애드플라텍에서는 플라즈마 열분해 가스화에 의한 수소 회수 시스템 개발이 진행되고 있으며, WGS 반응기 시스템이 설치 완료되어 시험 중에 있다. 조만간 WGS 후단에 수소 PSA 설비까지 완성되면 폐기물로부터 수소 생산 시스템의 구현이 가능할 것이다.

### 후 기

본 연구는 신재생에너지기술개발사업의 총 2년의 사업 기간 중 1차년도 사업의 일환으로 수행되었습니다.