

소형 유동층반응기에서 하수슬러지의 열분해 생성가스

송병호
군산대학교 재료화학공학부

Gases from Devolatilization of Swedge Sludge in a Small Fluidized Bed Reactor

Byung-Ho Song
Department of Chemical Engineering, Kunsan National University
Kunsan, Jeonbuk 573-701, Korea

1. 서론

하수슬러지로부터 재활용 가스 에너지를 얻을 수 있다. 슬러지 가스화의 공정 개발을 위해서는 초기에 휘발분이 방출되는 열분해 단계의 거동이 매우 중요하다. 열분해 생성물(가스, 타르, 촉 등)의 수율은 열분해 조건(가열속도, 체류시간, 온도, 압력, 가스분위기)뿐만 아니라 연료입자의 물리적 구조에 따라 좌우된다. 석탄의 경우에는 열분해과정에서 휘발분의 수율에 대한 상관식들이 많이 제시되었다. 그러나 하수슬러지의 경우에는 열분해 생성가스에 대한 연구가 매우 적은 편이다. 본 연구에서는 직경 0.02 m의 소형유동층반응기에서 하수슬러지 건조입자를 연속적으로 공급하면서 온도 700 - 900 °C 범위에서 열분해를 수행하였으며, 생성가스의 조성을 측정하고 고찰하였다. 석탄 가스화공정에서 제시된 열분해 상관식을 생성가스 수율을 예측하는데 사용할 수 있는가를 테스트 하였으며, 한편 열분해 생성가스 수율을 예측하는 상관식을 자체적으로 제시하였다.

2. 열분해를 통한 가스의 생성

Goyal and Rehmat[1]는 유동층 탄화공정(carbonizer)에서 역청탄과 갈탄을 열분해 할 때 생성되는 타르의 수율과 조성에 대한 식을 온도의 함수로 제시하였으며, 또한 열분해를 통한 석탄내의 산소, 수증기, 이산화탄소의 전환을 다음과 같이 상관하였다.

$$Y_{H_2O} = 0.375 \quad (1)$$

$$Y_{CO} = 0.283 \quad (2)$$

$$Y_{CO_2} = 0.167 - 0.0017/(O/C) \quad (3)$$

여기서 Y_{H_2O} , Y_{CO} , Y_{CO_2} 는 각각 석탄내 산소 중에 H_2O , CO , CO_2 로 전환된 분율, kg-atom O/kg-atom O in feed coal, 이며 O/C는 석탄내 탄소에 대한 산소의 원자비이다. 메탄과 에틸렌의 생성수율은 온도와 available hydrogen의 함수이며, available hydrogen은 식(3)의 수증기 생성에 소모되고 남은 부분으로서 다음 식으로 표현된다.

$$H_{avail} = (H/C) - 2(H_2O/C) \quad (4)$$

여기에서, H/C 는 석탄내 탄소에 대한 수소의 원자비이며, H_2O/C 는 수분의 수율, kg-mol H_2O /kg-atom C in coal 이다. 메탄의 수율은 다음과 같다.

$$Y_{CH_4} = 0.085H_{avail} + 7.65 \times 10^{-5}T - 0.1152 \quad (5)$$

열분해 생성물 중 특히 가스성분은 열분해 온도의 영향이 비교적 크게 나타나기 때문에 많은 연구자들이 다음식과 같이 생성가스의 수율을 온도의 함수로 상관하였다.

$$M_i / M_{daf} = A_i + B_i T \quad (6)$$

여기서 M_i 는 성분 i의 수율, 즉 생성속도[kg/h], M_{daf} 는 회분계거, 건조기준 석탄공급속도[kg/h]를 나타낸다. Tsuji and Watkinson[2]은 캐나다산 준역청탄의 열분해 실험을 통해 생성가스 수율을 온도의 일차함수로 나타내었다. Kim[3]과 Lee[4] 또한 bench-scale 유동층에서 페타이어 열분해 가스의 생성량을 온도의 함수로서 제시하였다.

3. 실험

익산 금강동하수처리장에서 발생하는 수분 약 80%의 하수슬러지를 건조한 후, 평균직경 0.5 mm의 건조슬러지 입자들을 채로 골라서 공급호파에 채운 후 약 0.07 kg/h의 속도로 열분해 반응기에 공급하였다. 하수슬러지 시료의 공업분석, 원소분석 및 회분성분의 분석치를 Table 1에 나타냈다. 슬러지 열분해에는 내경 0.02 m의 연속식 소형 유동층반응기를 사용하였다(Fig. 1). 시스템은 반응기를 중심으로 상부에 고체원료 공급기, 하부의 반응가스 주입부, 비산입자 포집부, 생성가스 분석기로 구성된다. 반응기는 내경 0.02 m, 높이 0.7 m의 quartz tube로 제작되었으며, 주입 가스를 층 전체에 원활하게 분산시키기 위하여 반응기의 하부에 가스분산판으로서 friz가 설치되었다. 층물질로는 평균직경 0.3 mm의 모래를 사용하였으며 유동화기체는 질소를 사용하였다. 유동화기체의 유속은 최소유동화속도의 2배를 사용하였다. 상부의 고체원료 공급기는 호파와 소형 screw feeder로 이루어져 있다. 가변속 직류 모터로 구동되는 screw feeder는 그 회전축의 분당 회전수(rpm)가 디지털계에 표시되도록 하였다. 원료가 반응기 상부의 투입구를 통해 하강하다가 분말들이 서로 달라붙는 경향이 있기 때문에 투입부를 티로 처리하여 상부에 stirrer를 장착했다. 반응기로부터 생성된 가스는 콘덴서를 지나면서 타르가 제거된 후, 함께 비산된 미세입자를 포집하기 위한 물을 채운 플라스크를 통과한 후, 생성가스 분석을 위한 가스채취병을 거쳐 팬을 통해 밖으로 배출되도록 하였다. 반응기가 정상상태에 도달하면 약 3회의 생성가스 분석을 수행한다. 가스채취병에서 생성 기체를 실린지로 채취하여 2대의 gas chromatography(HP 5890A, Varian 3380)에서 성분을 정량분석하였다. 생성가스 중의 H₂, N₂, CH₄, CO 성분을 분석하기 위해서 Molecular sieve 5A column을 사용하였고, CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆를 분석하기 위해 Porapak Q column을 사용하였다.

4. 결과 및 토론

열분해 온도를 700 - 900 °C에서 변화시키면서 슬러지로부터 생성되는 여러가지 가스성분의 조성을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 2에 보였다. 본 실험의 온도범위에서 생성가스 성분은 석탄이나 페타이어와 비교해 적은 조성을 보였다. 특히 수소는 4% 이하의 생성을 나타냈다. 같은 장치에서 페타이어의 열분해 실험을 수행하였을 때[5]와 같이 소형 유동층반응기에서는 원료공급부에 퍼지용 질소가 약 2 Liter/min 주입되어 생성가스를 희석시키기 때문으로 보인다. 따라서 Nitrogen free basis로 나타낼 경우에는 12 - 17% 값으로 생성되고 있다. 온도가 증가하면 휘발분의 열분해가 활발해져서 생성되는 H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ 성분은 모두 수율이 증가하는 것을 알 수 있다.

슬러지 열분해를 통해 생성되는 각 가스성분의 수율을 슬러지 원료 공급양에 대한

질량비로 표현할 수 있다. 반응온도가 700 - 900 °C로 변화함에 따라 열분해 생성가스 수율은 $H_2 = 9.1 - 9.8$, $CO = 288.3 - 290.4$, $CO_2 = 323.2 - 445.8$, $CH_4 = 77.6 - 170.4$, $C_2H_4 = 54.3 - 86.9$ [g/kg tire]의 값을 나타내었다. 열분해 생성가스의 수율은 온도 증가에 따라 직선적으로 변화한다고 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서는 질량비로 나타낸 가스의 수율을 식(6)과 같이 온도의 1차 함수로 상관하였으며 linear regression을 이용하여 상수를 도출하였다. 각 가스성분에 대해 얻어진 상수를 Table 2에 정리하였다.

한편 온도에 따른 가스성분의 질량비로 표현된 수율의 변화특성을 Fig. 3에 나타냈다. 여기서 굵은 실선은 본 연구에서 제시된 상수를 사용한 온도의 일차함수로서의 상관식으로 예상할 수 있는 바와 같이 실험결과를 매우 잘 표현하고 있다. 석탄의 경우 여러 연구자들이 실험을 통하여 많은 상관식을 제시하였지만, 페타이어 혹은 슬러지의 경우에는 열분해 생성가스에 대해 발표된 것이 매우 적은 편이다. 유동층 탄화로에서 석탄의 열분해를 통해 Goyal and Rehmat[1]가 제시한 상관식을 함께 비교하였다. 전반적으로 Goyal and Rehmat[1]의 상관식은 가스수율을 너무 적게 예측하고 있다. 따라서 현 조건하에서는 자체적으로 제시한 상관식이 아무래도 낫다고 하겠다. 한편 페타이어의 실험[5]에서와 같이 CO , CO_2 가 비교적 많이 생성되는 것으로 나타났다. 반면 Kim[3]과 Lee[4]의 페타이어 열분해 실험 결과에서는 CO 의 생성이 없다고 하였다. 생성가스의 수율을 계산할 때 타 연구자들처럼 생성가스의 배출량을 wet gas meter로 측정하여 조성과 함께하여 계산하여야 하는 것이 옳지만, 본 연구에서는 생성가스의 배출량을 직접 측정하지 못하였기 때문에 생성가스의 조성으로부터 미루어 수율을 계산하였다. 따라서 이러한 계산과정에서의 오차가 어느정도는 있을 수 있다. 하지만 CO 의 경우에 대해서 좀 더 고찰해 볼 필요가 있겠다. Molecular sieve 5A column에서 CO 의 peak가 마지막에 나타나지만 그 크기가 보통 앞서의 다른 성분 peak들에 비해서 매우 작은 편이라서 정확한 측정이 쉽지는 않다고 본다. 따라서 타 연구에서 CO 의 양이 잘 검지되지 않았을 수도 있겠다.

감사의 글

산업자원부 에너지관리공단의 학술연구비지원과 익산시 하수처리과의 도움에 감사드립니다.

참고문헌

1. Goyal, A. and Rehmat, A.: "Modeling of a Fluidized-Bed Coal Carbonizer", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 1396 (1993).
2. Tsuji, T. and Watkinson, A. P.: "Application of a Mixed Flow Reactor Model to a Coal Gasifier", *Preprint*, p101-116, Canada-Japan joint Academic Research Program on Finding Efficient Uses for Coal, September (1990).
3. Kim, J. R.: "Combustion and Pyrolysis Characteristics of Waste Tire in a Fluidized Bed Reactor", Ph. D. Thesis, KAIST, Taejon (1994).
4. Lee, S. Y.: "Gasification Characteristics of Waste Tire in An Internally Circulating Fluidized Bed", M.S. Thesis, KAIST, Taejon (2000).
5. Song, B. H., Jang, Y. W., Kang, S. K. and Lee, W. J.: "Gas Yields from Devolatilization of Waste Tires in a Miniature Fluidized Bed Reactor", *Proc. of 8th Asian Conf. on Fluidized-Bed & Three-Phase Reactor*, pp. 289-296, Bangkok, Thailand (2002).

Table 1. Analysis of swedge sludge.

	wt% (as received)	wt% (oven dried)	wt%	
Ultimate analysis			Ash component	
Carbon	34.26		SiO ₂	11.62
Hydrogen	1.00		Fe ₂ O ₃	1.95
Nitrogen	5.24		CaO	2.58
Sulfur	0		P ₂ O ₅	5.68
Oxygen	0		MgO	0.76
			TiO ₂	0.20
Proximate analysis			Al ₂ O ₃	7.89
Volatile	6.39	48.7	Na ₂ O	0.32
Fixed carbon	2.29	12.7	K ₂ O	0.71
Moisture	84.50	5.2	MnO	0.06
Ash	6.82	33.4	Cr ₂ O ₃	-

Table 2. The constants in Eq.(6) evaluated with Fig. 3.

	A _i	B _i
H ₂	4.47 x 10 ⁻³	-5.38 x 10 ⁻⁷
CO	0.1639	-5.54 x 10 ⁻⁵
CO ₂	0.2286	-1.19 x 10 ⁻⁴
CH ₄	-0.0349	1.14 x 10 ⁻⁴
C ₂ H ₄	-0.0176	6.09 x 10 ⁻⁵

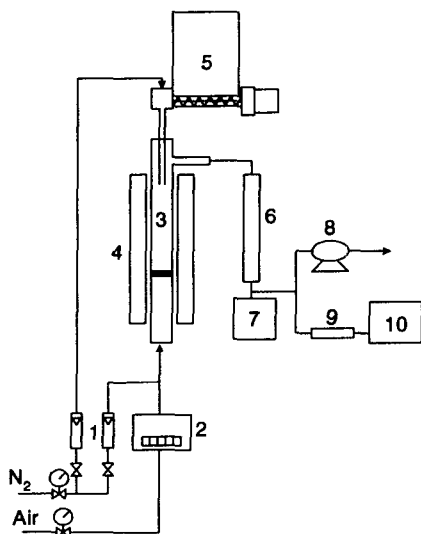


Fig. 1. Schematic diagram of fluidized bed pyrolyzer.

1. flow-meter, 2. MFC, 3. fluidized bed reactor, 4. electric furnace, 5. waste tire hopper, 6. condenser, 7. particle collector, 8. I.D. fan, 9. dust filter, 10. gas chromatography

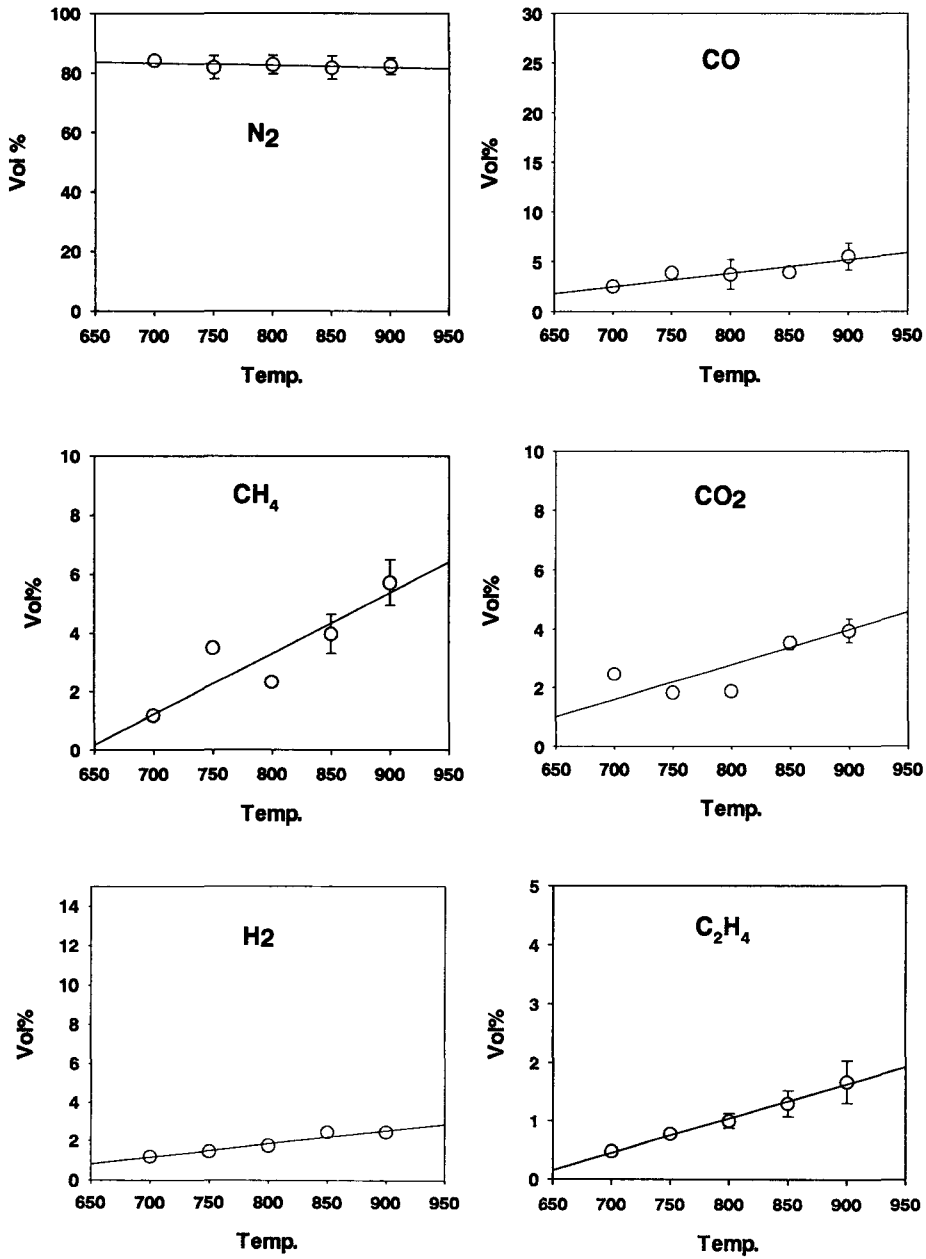


Fig. 2. Gas composition of the product gas with the variation of temperature from devolatilization of sewage sludge.

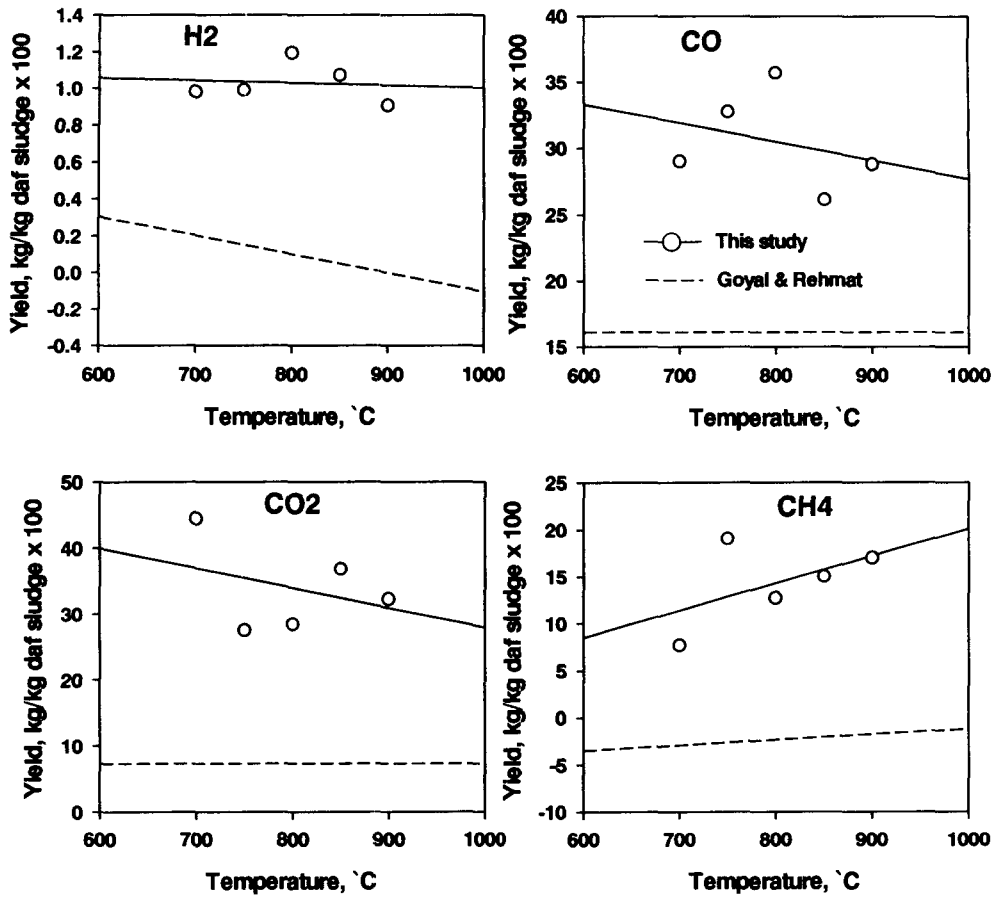


Fig. 3. Prediction of gas yields from the devolatilization of swedge sludge with the several proposed correlations.