

반응온도와 공기비가 유동층 반응기를 이용한 하수슬러지의 가스화 반응에 미치는 영향

이우찬 · 동종인 · 김재기*

서울시립대학교 환경공학부 · *한국환경기술진흥원

Influence of Reaction Temperature and Equivalence Ratio on Gasification of Sewage Sludge Utilizing Fluidized Bed Reactor

Woo-Chan Lee · Jong-In Dong · Jae-Gee Kim*

Faculty of Environmental Engineering, University of Seoul · *Korea Institute of Environmental Science & Technology

1. 서론

최근 국민들의 물 사용량 증가와 더불어 사회기반시설의 하나인 하수처리시설이 증가하고 있다. 환경부의 하수도 통계자료에 따르면 2006년 말 우리나라의 하수처리시설은 하수처리장이 2002년에 207개소에서 2006년에는 전국 294개소로 증가하였으며, 소규모 마을하수도시설 또한 2006년에 1,404개로 전체시설수가 1,700여 개에 달한다. 이러한 하수도시설의 증가와 더불어 하수처리의 최종 부산물인 하수슬러지의 발생량 역시 해마다 증가하고 있다. 2006년 우리나라의 하수슬러지 발생량은 2,560,959톤으로 2002년 2,073,095톤에서 해마다 꾸준히 증가해 왔다. 이렇게 발생한 하수슬러지를 최종 처분하는 방법으로는 매립, 소각, 해양 투기 등이 주를 이루고 있으며 특히, 1997년에는 약 72%의 하수슬러지가 육상매립을 통해 최종 처분되었으나 음식물 쓰레기나 하수슬러지 등 함수율이 높은 유기성폐기물의 직매립이 금지되면서 현재에는 약 5% 미만의 슬러지만이 매립을 통해 처분되고 있다. 이외는 반대로 해양투기의 경우 1997년 기준으로 약 22%였던 것이 2003년에는 75% 이상으로 육상매립의 금지에 따라 처리 비율이 크게 증가하였다. 하지만, 해양투기 관련 국제협약인 런던협약 96의정서가 2006년 3월에 발효되어 우리나라의 경우 2011년까지 해양투기에 의한 처리율을 50%까지 감축하고 2012년부터는 이것이 전면 금지될 전망이기 때문에 매립이 아닌 하수슬러지의 육상처분방안 마련이 불가피한 상황이다.

한편, 화석에너지에 기반을 두고 있는 현재의 에너지구조는 한정된 에너지 부존량으로 인해 향후 약 50여년 후에는 매장되어 있는 화석에너지가 대부분 고갈될 것이라고 전망되고 있으며 이러한 시기가 오게 되면 기존의 화석연료를 주로 하는 에너지 구조는 재생가능에너지(renewable

energy)를 기반으로 하는 에너지 구조로 전환될 것은 자명한 사실이다.¹⁾ 우리나라의 경우 재생 가능한 에너지의 범주는 신에너지 및 재생에너지 이용, 개발, 보급 촉진법 제 2조에 의해 정의되는 태양열, 태양광발전, 바이오매스, 풍력, 소수력, 지열, 해양에너지, 폐기물에너지 등 8개 분야의 재생에너지와 연료전지, 석탄액화가스화, 수소에너지 등 3개 분야의 신에너지로 지속 가능한 에너지 공급체계를 위한 미래에너지원이다. 특히 우리나라의 경우 폐기물에너지가 재생에너지의 약 75% 이상을 차지하고 있는 점에 비춰 볼 때 하수슬러지를 자원화하여 에너지원으로 이용하는 방안은 이러한 에너지문제를 극복하기 위한 하나의 좋은 대안이 될 수 있을 것이다. 본 연구에서는 국내에서 발생되는 하수슬러지를 가스화반응을 통해 에너지원으로 활용하는데 필요한 기초자료를 제공하고자 반응온도와 산화제로 쓰인 공기의 비율이 가스화반응에 미치는 영향에 대해 알아보하고자 한다.

2. 실험내용 및 방법

2.1. 실험장치

본 연구에서는 분산판이 설치된 내부직경 70 mm, 높이 600 mm인 updraft방식의 유동층 반응기를 사용하였으며 Fig. 1에 실험에 사용된 반응기의 개략도를 나타내었다.

2.2. 대상시료

실험에 사용된 슬러지는 서울에 위치한 A하수처리장에서 발생하는 건조하수슬러지로 활성슬러지법에 의한 하수처리과정에서 발생하며 농축, 소화, 탈수과정을 거친 후 디스크타입의 건조기를 통해 함수율 약 10%로 건조된 것을 사용하였다.

2.3. 실험방법

열분해나 가스화 반응은 몇 가지 주요 운전변수에 의해

E-mail: wc0918@uos.ac.kr

Tel: 02-2210-2575

Fax: 02-2210-2878

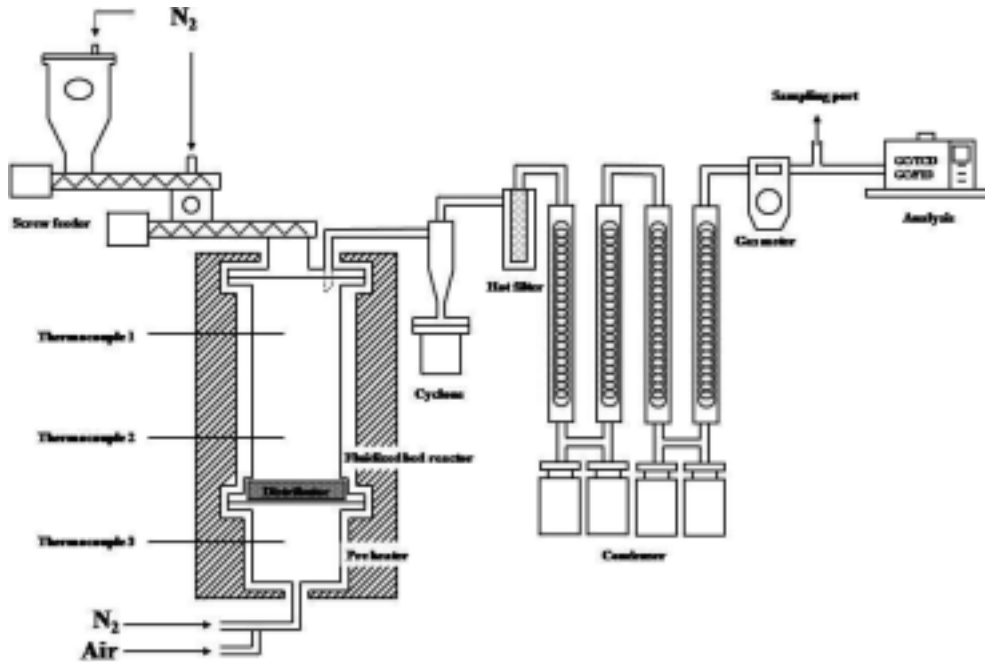


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

효율이나 반응특성, 생성물의 분포특성 등이 크게 변하기 때문에 이러한 주요 변수 중 반응온도와 ER이 가스화반응에 미치는 영향을 살펴보기 위해 이들 변수를 변화시키며 실험을 수행하였으며, 반응에 필요한 가스화제로는 공기를 사용하였다.²⁾

2.3.1. 반응온도에 의한 영향

대상 시료의 가스화반응에 온도가 미치는 영향을 파악하기 위해 반응기의 온도를 630°C에서 860°C로 변화시키며 이 때 생성되는 가스 생성물의 성분분포를 분석하였다. 이러한 온도의 설정은 대상 시료의 TGA 실험을 통해 중량감소가 일어나는 최소 온도가 400~500°C라는 사실과 가스화 반응을 통해 H₂를 함유하는 가스가 발생하는 최소 온도가 일반적으로 약 500°C~700°C 구간이라는 사실을 감안하여 결정하였으며 반응 온도의 조절은 반응기 내부의 preheater, reactor(bed), reactor(free board)에 설치된 thermocouple을 통해 온도를 체크한 후 시료가 공급되는 유동층의 온도를 기준으로 조절하였다. 온도 외의 변수에 의한 영향을 배제하기 위해 시료의 함수율은 6.0%, Equivalence Ratio(이하 ER)은 0.2로 일정하게 조절하여 실험하였다.

2.3.2. ER에 의한 영향

부분산화를 통해 이루어지는 가스화반응에서 가스화제로 쓰인 공기의 양이 가스화반응에 미치는 영향을 살펴보기 위해 반응기 온도 및 시료의 함수율을 각각 800°C, 6.0%로 일정하게 조절하고 ER을 0.1~0.3까지 0.05씩 증가시키며 실험을 수행할 때 생성되는 가스 생성물의 조성을 분석하였다. ER의 조절은 미세 유량 조절계를 이용하여 조절하였고 주입되는 공기 및 질소의 총 유량이 최소유동화

유량인 20 L/min이 되도록 조절하였다. 또한 질소와 공기는 분산판 하부의 예열기에서 완전 혼합되어 반응기로 공급된다고 가정하였다.

2.4. 분석방법

가스화 반응을 통해 발생하는 가스는 2 L 테들러 백에 포집하여 주요 성분을 GC/TCD와 GC/FID를 이용해 분석하였다. 본 연구에서는 한 대의 GC에 TCD와 FID를 동시에 설치하여 컬럼을 통과하여 나오는 성분을 비파괴 검출기인 TCD로 먼저 검출하여 분석하고 검출기를 통과한 성분들은 후단에 설치된 FID로 동시 분석하였다. 불꽃을 통해 이온화가 되는 CH₄, C₂H₆ 등 탄화수소류의 경우 FID를 이용해 검출하고 그 밖에 H₂나 CO, CO₂는 TCD를 통해

Table 1. The operation conditions of GC and carboxen-1000 column

Item	Condition
Company	SUPELCO, Inc.
Packings	Carbosieve™ S-II, Carbosieve G
Column Length	3 m
Inner Diameter	2.1 mm
Mesh(plates/foot)	60/80
Instrument	Younglin Acme 6000 GC
Column	60/80 Carboxen-1000
Oven Temp.	45°C, 5 min hold → 20°C/min to 225°C → 225°C, 2 min hold
Injector Temp.	150°C
Detector Temp.	TCD:230°C, FID:250°C
Carrier gas	Ar for H ₂ , He for others constant flow, 30psi

분석하였다. 또한 운반가스로 아르곤을 사용할 경우 열전도도를 이용한 검출기인 TCD에서는 CO, CO₂와 아르곤의 열전도도 차이가 비슷하여 분리가 어렵고, 헬륨을 사용할 경우 생성가스의 주요 성분인 H₂와의 열전도도 차이가 비슷하여 분석이 어렵기 때문에 H₂의 분석에는 운반가스로 아르곤을 사용하고 나머지 성분에 대해서는 헬륨을 운반가스로 사용하여 동일한 조건에서 한번더 분석하였다. 사용된 컬럼은 H₂나 O₂, N₂, CO, CO₂ 등 영구 기체류와 CH₄ 이나 C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ 등 탄화수소류의 분석에 일반적으로 사용되는 supelco사의 carboxen-1000(60/80) packed column 을 사용하였으며 분석조건은 Table 1과 같다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 대상시료의 물리화학적 특성

실험에 사용된 슬러지의 물리화학적 특성을 파악하기 위해 원소분석, 삼성분 및 발열량을 분석하였고 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

3.2. 생성물 분포특성

가스화 반응 온도가 증가함에 따라 잔재물 및 액상생성물의 수율은 전반적으로 감소하는 경향이 나타났으며 가스 생성물의 수율은 증가하는 것으로 나타났다. 특히, 온도가 600°C에서 그 이상으로 증가할 때 가스발생량이 큰

폭으로 증가하였으며 이후에 증가율이 점점 둔화됨을 알 수 있다. ER에 따른 생성물의 분포특성을 보면 ER이 0.2 일 때 가스 생성물의 수율이 가장 높은 것으로 나타났으며 이 때의 가스 생성물 수율은 약 44%였다. 한편, ER이 0.2일 때 가스 생성물의 수율은 가장 높았지만 그 외에 ER이 0.1~0.3까지 증가함에 따른 생성물의 분포특성에서는 특별한 경향성이 없는 것으로 나타났다(Fig. 2).

3.3. 발생가스의 조성

H₂의 경우 반응온도가 높아짐에 따라 생성가스 중의 비율도 증가하는 경향을 보였지만, 약 800°C를 넘어서면서 전체 가스중의 조성비가 감소하는 것으로 나타났다. H₂와 함께 가스화를 통해 합성되는 주요 생성가스 중의 하나인 CO의 경우를 살펴보면, 온도가 높아짐에 따라 조성비가 계속해서 증가하는 것으로 나타났으며 약 800°C 이후부터는 증가의 폭이 둔화되는 것으로 나타났다. CH₄의 조성비를 살펴보면 앞선 성분들의 경우와 유사한 경향을 나타냈다. 전반적으로 온도의 증가에 따라 조성비가 증가하였으며 마찬가지로 약 800°C 이후부터 조금씩 조성비가 감소하는 것으로 나타났다.

한편, 가스 연료로서의 가치를 가지지 않는 CO₂의 경우에는 온도가 증가함에 따라 조성비가 줄어들었으며 800°C 이후에 조성 비율이 다시 증가하는 경향을 보이는 것으로 나타났다. 가스화 반응에서 공급되는 산소는 생성가스의 조성에 크게 두 가지 영향을 미치게 되는데 첫 번째가 산소에 의한 연소반응의 활성화와 이로 인한 반응기 내부의 온도 상승 및 에너지 공급과 이에 따른 가스화 반응의 활성화이며 두 번째는 필요 이상으로 공급된 산소에 의한 생성가스의 연소반응과 이에 따른 전체 발열량의 저하이다.²⁾ 따라서 가스화 반응에 있어서 공급되는 산소의 양은 이러한 두 가지 영향이 적절하게 조절되어 최적의 가스 조성을 이루게 되는 적절한 양이 존재하게 된다. 일반적으로 바이오매스의 경우에는 ER이 0.2~0.4 정도일 때에 공기에 의한 긍정적인 영향이 최대화됨과 동시에 부정적인 영향이 최소화되는 것으로 보고되고 있다.³⁾ 본 실험에서는 H₂의 경우에 공기비가 0.2까지 증가함에 따라 조성 비율이 조금씩 증가하지만 공기비가 0.2를 넘어서면서 조성 비율이

Table 2. Physical and chemical properties of feed materials

		1	2	3	mean
Ultimate analysis (wt%)	C	40.15	39.98	39.10	39.74
	H	6.11	6.09	6.08	6.09
	O	47.17	46.80	48.51	47.49
	N	5.45	5.55	5.31	5.44
	S	1.12	1.58	1.02	1.24
Proximate analysis (wt%)	Moisture	6.14	5.99	6.31	6.15
	Volatile	70.80	66.53	68.10	68.48
	Ash	23.06	27.33	25.91	25.43
HHV (kcal/kg)	Calorific value	4212.86	4201.34	4196.57	4203.59

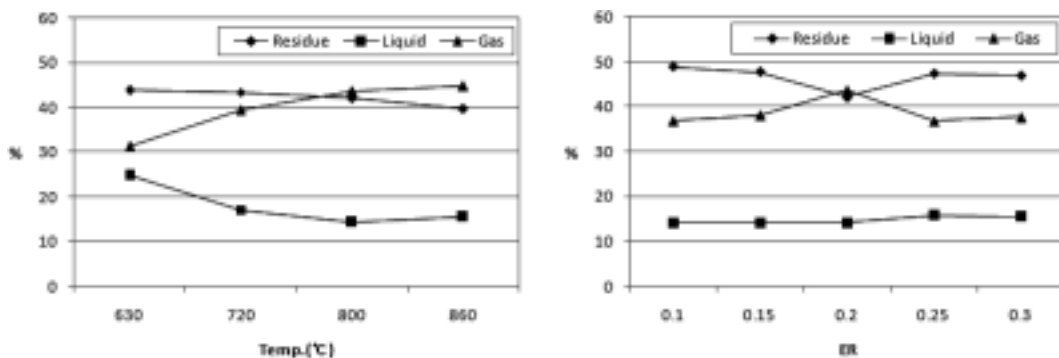


Fig. 2. Product yields as operation parameters changed.

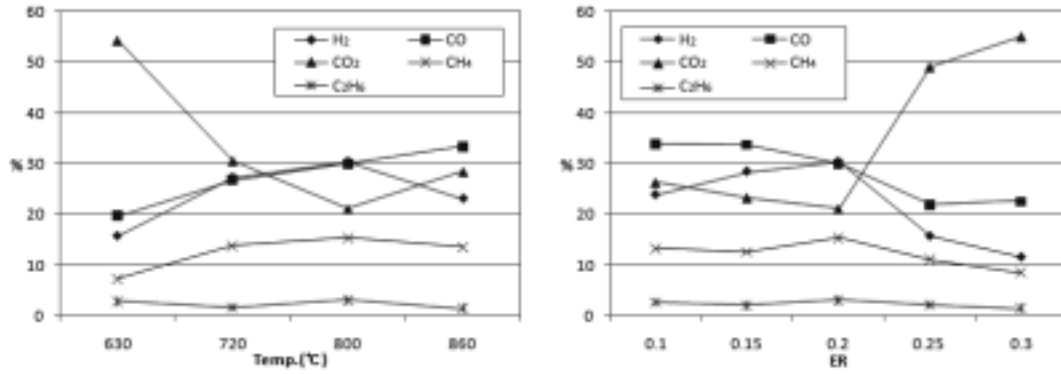
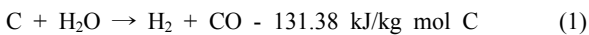


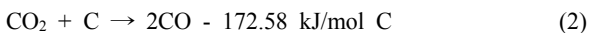
Fig. 3. Product gas distribution as operation parameters changed.

20% 이하로 감소하는 경향을 나타내었다. 주요 탄화수소류인 CH₄나 C₂H₆의 경우에도 H₂와 마찬가지로 공기비 0.2까지는 비율이 소폭 증가하지만 역시 0.2 이후에 감소하는 경향을 보였다. CO의 경우는 공기비의 증가에 따라 조성비율이 계속해서 감소하는데, 특히 0.2를 넘어서면서 큰 폭으로 감소함을 알 수 있었으며 CO₂의 경우는 공기비 0.2까지는 비율이 감소하지만 0.2를 넘어서면 조성비율이 크게 증가함을 알 수 있다. 전반적으로 산화제로 사용된 공기의 비가 0.2일 때 CO의 비율은 다소 낮아지지만 H₂나 CH₄, CO₂ 등의 조성을 살펴볼 때 가장 최적의 가스화 반응이 이루어짐을 알 수 있다. 특히 가스연료로서의 가치를 가지지 않는 CO₂의 경우 공기비가 0.2를 넘어서면서 큰 폭으로 증가하는 것을 알 수 있다(Fig. 3). 이러한 결과는 반응온도의 증가에 따른 Water gas reaction, Boudouard reaction 등의 반응 활성화에 기인한 것으로 판단되며 CO₂가 고온에서 증가하는 것은 Water gas shift reaction의 활성화에 의한 것으로 판단된다.

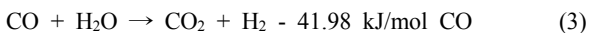
Water gas reaction :



Boudouard reaction :



Water gas shift reaction :



3.4. Carbon conversion과 Cold gas efficiency

C conversion의 경우 원료중의 탄소가 CO₂로 전환되는 경우를 포함하기 때문에 반응온도가 증가할수록 C conversion은 계속해서 증가함을 알 수 있다. 하지만, 생성가스의 발열량을 살펴보면 반응온도가 800 °C를 넘어가면서 가스의 발열량이 감소하는 것으로 나타나는데 이는 800 °C 이상의 온도에서 H₂나 CO의 발생량은 감소하는 반면 CO₂의 발생량이 큰 폭으로 증가하기 때문이다. 결론적으로 온도가 높아질수록 원 시료에 함유되어 있는 탄소가 가스 생성물로 전환되는 비율은 높아지지만, 800 °C가 넘어가면서 CO보다는 CO₂로의 전환율이 높아지기 때문에 전체적인 cold gas efficiency는 오히려 낮아짐을 알 수 있다. ER의 경우 값이 증가할수록 C conversion은 증가하는 경향을 보이지만 cold gas efficiency의 경우에는 조금 다른 경향을 보이고 있다. ER이 0.1에서 0.15로 높아지는 경우에는 CO의 발생량에 큰 변화가 없는 반면 H₂의 발생량은 감소함에 따라 약 1% 정도의 cold gas efficiency 감소가 있지만 ER이 0.15에서 0.2로 높아지는 경우에는 가스 생성물의 수율이 높아짐과 동시에 H₂의 발생량이 더욱 증가함에 따라 cold gas efficiency가 15% 이상 증가함을 알 수 있다(Fig. 4). 이러한 결과는 공급되는 공기의 양이 불충분하여 연소반응에 의한 에너지 공급이 충분하지 못할 경우 가스화 반응에 의한 연료성분의 합성 또한 제대로 이루어지지 않으며 일정 수준 이상의 연소반응이 이루어짐에 따라 조금씩 생성가스가 연료성분으로 전환되고 있음을 나

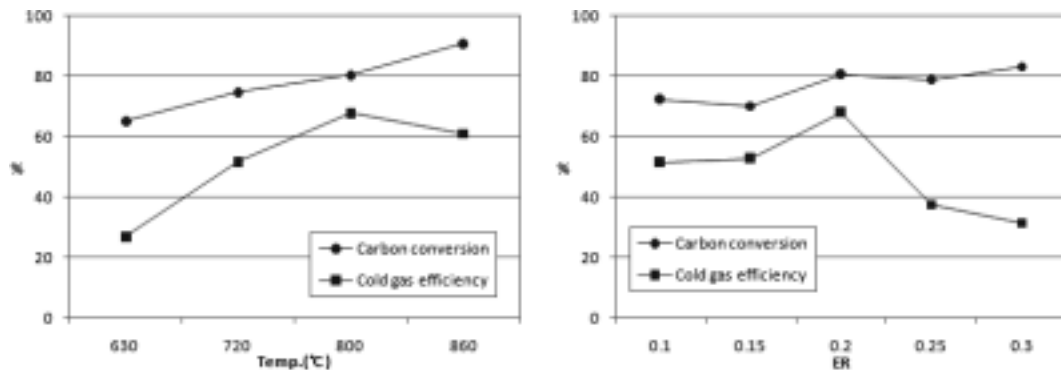


Fig. 4. Carbon conversion and cold gas efficiency of product gas.

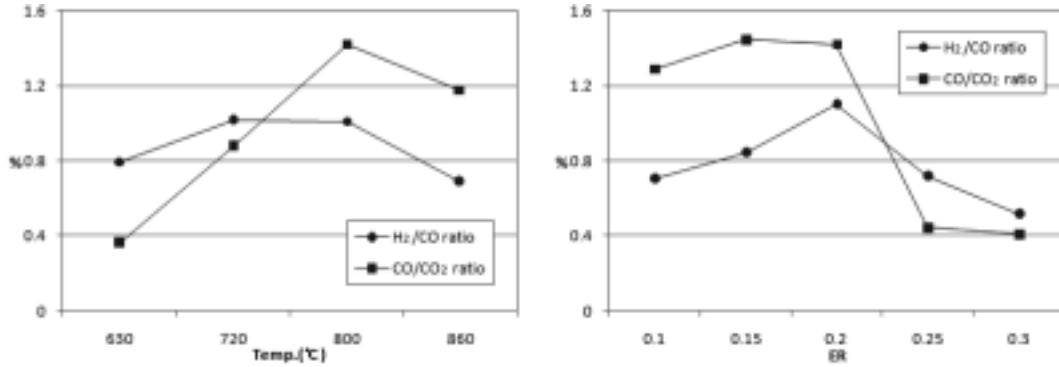


Fig. 5. H₂/CO ratio and CO/CO₂ ratio trend by change of operation parameters.

타내고 있다. 하지만 ER을 0.2에서 0.3으로 증가시키면 H₂와 CO의 발생량이 급격히 감소함과 동시에 CO₂의 발생량이 큰 폭으로 증가하게 되고 이에 따라 cold gas efficiency 역시 크게 감소함을 알 수 있는데 이는 공급되는 산소의 양이 일정 수준을 넘어서면서 합성된 연료성분들이 산소와의 연소반응에 의해 다시 소모되기 때문이다. 이러한 결과들을 종합해 볼 때 ER이 0.2일 때, 가스 생성물의 수율이나 발열량, 에너지전환의 효율 면에서 가장 양호한 조성의 가스가 생성됨을 알 수 있다. 이는 일반적으로 알려진 biomass를 이용한 연구결과들과 비교해 볼 때 하수슬러지의 가스화에 있어서도 마찬가지로 ER 0.2 부근에서 최적의 가스화반응이 이루어짐을 의미한다.

3.5. H₂/CO ratio와 CO/CO₂ ratio

800°C까지는 반응온도의 증가와 함께 H₂/CO ratio가 증가하지만 800°C를 넘어가면 H₂/CO ratio가 다시 감소하는 경향을 나타냄을 알 수 있다. CO/CO₂의 경우에도 마찬가지로 800°C까지는 증가하지만 800°C 이후에 감소하는 것을 알 수 있다. 그리고 ER에 따른 H₂/CO ratio 및 CO/CO₂ ratio를 살펴보면 0.2까지는 ER의 증가와 함께 H₂/CO 및 CO/CO₂ ratio가 증가하지만 ER이 0.2를 넘어가면서 큰 폭으로 감소함을 알 수 있다. 특히 CO/CO₂ ratio의 경우 ER 0.25 이후에 CO₂의 발생량이 크게 증가하기 때문에 CO/CO₂ ratio가 큰 폭으로 감소하는 것을 알 수 있다(Fig. 5).

4. 결론

본 연구에서는 유동층 상향류식 가스화반응기를 이용해 반응온도와 ER이 하수슬러지의 가스화반응에 미치는 영향에 대해 평가하였고 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

반응온도를 630~850°C로 변화시켜가며 가스화 반응 실험을 수행한 결과 반응온도가 증가할수록 가스 생성물의 수율은 증가하는 것으로 나타났으며 800°C까지 증가하는 구간에서는 H₂, CH₄, C₂H₆, CO 등 가스연료로서 가치를 가지는 성분들의 조성비가 증가하는 경향을 보인 반면 CO₂의 경우에는 크게 감소하는 경향을 나타내었다. 반대로 800°C 이상으로 높아질 경우에는 CO의 비율은 계속해서

증가하지만 H₂, CH₄, C₂H₆ 등 높은 발열량을 가지는 성분들의 비율이 감소하는 경향을 나타냈으며 CO₂는 반대로 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 반응온도의 증가에 따른 Water gas reaction, Boudouard reaction 등의 반응 활성화에 기인한 것으로 판단되며 CO₂가 고온에서 증가하는 것은 Water gas shift reaction의 활성화에 의한 것으로 판단된다.

ER을 0.1~0.3으로 변화시키며 실험을 수행한 결과 ER이 0.2일 때 가스 생성물의 수율이 가장 높은 것을 나타냈으며 ER이 0.1에서 0.2로 증가할 경우에는 H₂, CH₄, C₂H₆ 등의 비율이 증가하는 반면 CO와 CO₂의 비율은 다소 감소하는 것으로 나타났으며 ER이 0.2~0.3으로 증가할 경우에는 CO₂의 비율만 크게 증가하였으며 H₂, CO, CH₄, C₂H₆ 등의 비율은 모두 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 ER 0.2 이하에서는 흡열반응인 주요 환원반응에 필요한 에너지를 공급하기 위한 발열반응인 연소반응이 충분히 일어나지 못하고 ER 0.2이상에서는 연료로서 가치를 가지는 성분들이 공급된 산소에 의해 산화되기 때문인 것으로 판단된다.

반응온도의 증가에 따라 C conversion은 증가하는 경향을 나타내며 Cold gas efficiency는 800°C까지는 증가하지만 이후에 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 반응온도가 800°C를 넘어가면서 높은 발열량을 가지는 H₂, CH₄, C₂H₆ 등의 조성비가 감소하고 CO₂의 비율이 증가하기 때문인 것으로 판단되며, ER이 높아질 경우에도 마찬가지로 C conversion은 증가하는 경향을 보이지만 Cold gas efficiency는 0.2일 때 최대 효율을 나타내며 0.2 이상에서는 감소하는 경향이 나타난다. ER의 경우에도 마찬가지로 0.2 이상에서 발열량이 높은 가스성분들이 비율이 감소하고 CO₂가 큰 폭으로 증가하기 때문에 이러한 결과를 보이는 것으로 판단된다.

참고 문헌

1. 윤용승, "가스화기술을 이용한 수소제조 기술," 한국에너지공학회지, **13**(1), 1~11(2004).
2. Prabir Basu, Combustion and gasification in fluidized beds, CRC press, Taylor & Francis Group, pp. 59~101(2006).

3. Lv, P. M., Xiang, Z. H., Chang, J., Wu, C. Z., Chen, Y., Zhu, J. X., "An experimental study on biomass air-steam gasification in a fluidized bed," *Bioresour. Technol.*, **95**, 95~101(2004).
4. Joan J. Manya, Jose L. Sanchez, Javier Abrego, Alberto Gonzalo, Jesus Arauzo, "Influence of gas residence time and air ratio on the air gasification of dried sewage sludge in a bubbling fluidised bed," *Fuel*, **85**, 2027~2033(2006).