

하수슬러지 가스화 반응에서의 오염물질 배출특성

황원구 · 이우찬 · 동종인
서울시립대학교 환경공학부

Emission Characteristics of Pollutants in Sewage Sludge Gasification

Won Gu Hwang · Woo Chan Lee · Jong In Dong
Korea Institute of Environmental Science & Technology

1. 서론

최근 사회기반시설의 하나인 하수도 및 관련 시설의 보급이 증대되면서 하수처리량이 증가되고 있고 하수슬러지의 발생이 증가되면서 이의 적정처리가 문제시 되고 있다.

이렇게 하수슬러지의 발생량 증가에 따라 그에 대한 적정처리법 또한 문제시 되고 있는 실정에 있다. 하수슬러지의 최종처리방법으로는 재활용, 매립, 소각, 해양투기 등이 있는데 1990년대 초반까지는 주로 지상매립에 의존했으나 직매립이 금지되면서 1993년부터 해양투기로 처리를 하기 시작하였다. 1993년 이후 해양투기에 의해 처리하는 의존도가 커져 2005년도에는 해양투기가 77.9%, 소각이 11.2%, 지상매립이 1.7%, 재활용이 4.8%로서 대부분 해양투기에 의존하고 있는 실정이다. 그러나 2006년 3월에 발효된 런던협약 '96의정서의 발표와 함께 폐기물의 해양배출기준은 대폭 강화되었고 2012년부터는 하수슬러지의 해양투기가 금지될 예정에 있다.²⁾ 이에 따라 하수슬러지의 육상처리기반을 확충하기 위한 체계적인 계획수립이 필요한 실정에 있다.³⁾

현재 육상처리방법으로는 퇴비나 복토재, 시멘트 원료로서의 재활용과 소각, 지상매립이 있는데 2003년 유기성폐기물 직매립금지에 의해 처리가 제한을 받고 있고 퇴비로의 재활용은 비료관리법에 의해 제한을 받고 있는 상태에 있다. 이에 따라 실질적으로 육상처리의 대부분은 소각에 의존하고 있는데 소각 또한 민원발생의 우려와 과도한 처리비용, 다이옥신, 황산화물, 질소산화물, 염화수소 등 과 같은 2차 오염물질의 생성이 문제가 되고 있다. 이에 따라 하수슬러지의 육상처리가 이슈화되고 있으며 여러 방면에서 연구되고 있는 실정이다.

국내 하수슬러지의 대표적인 육상처리방법인 소각은 하수슬러지를 소각 한 후 그 잔재만을 처분하기 때문에 지상매립의 경우보다 처리량의 부피를 80~90% 줄일 수 있

어 매립에 비해 경제·기술적으로 효과적인 처리방법이라 할 수 있다. 그러나 소각으로 처리시 배출되는 가스에는 다이옥신이나 황산화물, 질소산화물, 염화수소 등과 같은 2차 오염물질이 발생하고 소각 잔재물 역시 포함되어있는 중금속의 농도가 소각 전보다 고농도로 존재하게 되어 2차 오염을 유발시킬 수 있는 문제점을 가지고 있다. 이에 대한 대안책으로서 많은 연구가 진행되고 있는데 그중 에너지회수의 관점을 둔 가스화가 이슈화 되고 있다.

가스화 공정은 저산소 조건으로 열에 의해 반응을 일으켜 수소나 일산화탄소와 같은 syngas를 생성함으로써 가스엔진이나 터빈을 가동시킬 수 있는 에너지를 생성시킨다. 또한 저산소 조건에서 반응을 시키기 때문에 소각에 비해 오염물질 발생량이 적은 것으로 알려져 있다. 이렇게 오염물질을 적게 발생시키며 폐기물을 에너지화 시킬 수 있는 가스화에 대한 연구가 지속되고 있는 가운데 최근 들어 가스화 반응에서 발생하는 황화수소나 염화수소 등과 같은 오염물질 발생문제가 거론되기 시작하였다. 그러나 현재 가스화 반응에서 오염물질 발생에 관한 연구가 미흡하여 이에 대한 기초적인 연구가 부족한 상황이다.

이에 본 연구에서는 가스화 반응에서 발생하는 일반 대기오염물질중 황산화물, 질소산화물, 황화수소, 염화수소의 발생농도를 알아보고 하수슬러지 가스화반응 시 발생하는 오염물질에 대한 기초데이터를 마련하고자 하였다.

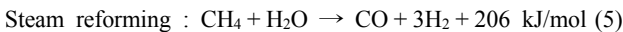
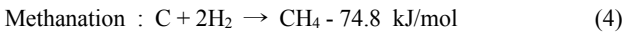
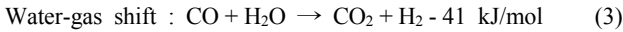
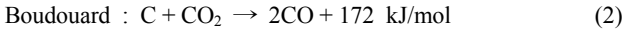
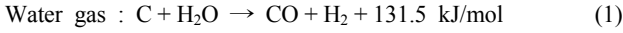
2. 이론적 배경

가스화(Gasification)란 가연성 물질에 포함된 탄소성분을 고온하에서 저량의 산소에 의해 가연성 유기성물질을 가연성 기상물로 변환시키는 방법이다. 가스화공정에서 생산되는 주요 생성물질은 일산화탄소, 메탄, 수소 등으로 이루어진 합성가스이며 합성가스의 조성과 생성량은 반응온도, 탄소에 대한 공기주입비, 탄소에 대한 수증기 주입비 등에 크게 의존한다.

일반적인 가스화 공정에서의 열역학 반응에 의해 탈휘발화한 char는 반응성이 매우 높다. 이는 연소배가스 중에

E-mail: hwangwg@greenpolaris.com
Tel: 02-706-2456 Fax: 02-2659-2342

서 이산화탄소와 반응하거나(Boudourd 반응), 수분과 반응하는(Steam Carbon 반응) 흡열반응을 통하여 일산화탄소와 수소를 생성하며, 수소와의 발열반응(Methanation 반응)을 통하여 메탄을 생성하는 과정을 거쳐 가연성 가스를 생성한다. 아래 가스화공정에서의 대표적인 반응을 정리하였다.⁴⁾



반응 (1)은 합성가스 생산에 매우 중요한 메커니즘이다. 반응 (1)과 반응 (3)의 조합은 수소가 많은 생성가스를 얻을 수 있고, 반응 (1), (3), (5)를 조합하면 syngas를 생산할 수 있게 된다. 이 때 발생하는 근본적인 문제는 char의 가스화 반응이 강한 흡열반응이라는 것인데, 이 때 필요한 열은 char의 연소반응을 통해 공급된다. 연소반응에서 생성된 열은 가스화 반응에 필요한 열을 공급하고 반응기의 조업 온도를 유지하는데 사용된다. 그러므로 가스화와 연소사이에서의 char 반응은 syngas의 구성요소인 수소와 가스화 효율을 좌우하게 된다.⁵⁾

3. 실험내용 및 방법

3.1. 대상시료

본 실험에 사용된 하수슬러지는 A하수처리장에서 건조처리된 것으로 수분량 8%의 건조하수슬러지를 사용하였는데 시료내의 수분에 대한 영향을 없애기 위해 건조기에 넣고 48시간 건조 후 데시케이터에 4시간 방냉시켜 사용하였다.

대상으로 한 건조하수슬러지 화학적 조성을 보면 탄소가 39.72%, 수소가 6.09%, 산소가 47.57%, 질소가 5.44%, 황이 1.18%로 나타났으며 300~800 μm 크기의 건조하수슬러지를 선별하여 시료로 사용하였다.

3.2. 실험 장치

본 실험에서는 직경 70 mm, 전체높이 600 mm, 반응기 높이가 400 mm의 상향류식 유동층 가스화반응기를 사용하여 실험을 시행하였다.

반응장치는 2단형 screw feeder를 사용해 시료를 투입하였으며 입자상물질을 제거하기 위해 Cyclone을 설치하였고 가스의 냉각시스템으로 4단으로 된 Condenser를 설치하였다. Condenser에는 증류수와 에틸렌글리콜을 3:2의 비율로 혼합하여 -15℃로 유지하였다.

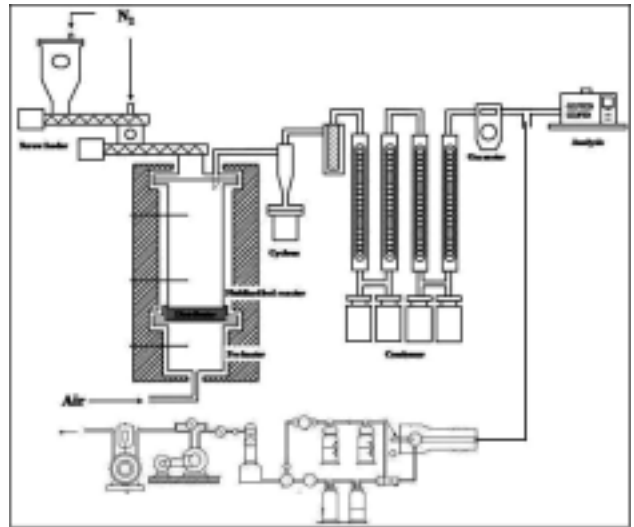


Fig. 1. Schematic diagram of the fluidized gasification reactor.

3.3. 실험 방법

본 연구에서는 건조하수슬러지를 시료로 하여 700℃, 750℃, 800℃, 900℃에서 온도변화별 가스화 실험을 실시하고 800℃에서 가스화와 열분해 반응에서 발생하는 오염물질의 농도를 비교 분석하였다. 가스화 반응시 ER(Equivalence ratio)은 0.21로 하였으며 시료는 5.5 g/min으로 투입하였다. 가스화시 발생가스를 1분, 5분, 10분, 15분, 30분, 60분, 90분, 120분에 테들러백을 이용하여 채취한 뒤 Gas Chromatography (TCD, FID)를 이용하여 분석하였으며 가스상 오염물질로서 SO₂, HCl, NH₃, H₂S, NO₂를 측정하였는데 SO₂, HCl, NH₃, H₂S는 대기오염공정시험방법에 의하여 임핀저에 흡수액을 담은후 펌프를 이용하여 흡수액에 가스상 오염물질을 흡수 시킨 후 분석을 하였고 NO₂는 질소산화물 농도를 측정할 수 있는 센서가 있는 분석장비(Greenline)를 이용하여 분석을 하였다.

3.4. 분석방법

3.4.1. 생성된 가스 성분 분석

가스화 반응에서 생성된 가스를 GC(Acme 6000 series, younglin)를 이용하여 분석하였고 검출기는 TCD와 FID를 사용하여 정량분석을 하였다.

3.4.2. 오염물질 측정 및 분석

가스화 반응에서 발생된 가스상 오염물질중 SO₂, HCl, NH₃, H₂S는 대기오염공정시험방법에 의해 시료채취 후 분석을 하였는데 SO₂는 침전적정법에 의해 흡수액을 과산화수소수를 사용하여 흡인펌프의 유량을 1 L/min으로 20 L를 흡수하여 분석하였다. HCl은 티오시안제2수은법에 의하여 흡수액으로 수산화나트륨을 사용하여 흡인펌프의 유량을 1 L/min으로 40 L를 흡수하여 분석하였으며 NH₃는 인도페놀법에 의하여 흡수액을 붕산용액을 사용하여 흡인펌프의 유량을 2 L/min으로 20 L를 흡수하여 분석하였다.

그리고 H₂S는 요오드적정법에 의하여 흡수액을 황산아연, 수산화나트륨, 황산암모늄혼합용액을 사용하여 흡인펌프의 유량을 1 L/min으로 20 L를 흡수하여 분석하였다. NO₂의 경우에는 질소산화물을 측정할 수 있는 광화학셀이 장착된 측정장비(Greenline)를 이용하여 분석하였다.⁶⁾

4. 결과 및 고찰

4.1. 온도별 가스화 반응

본 연구에서는 700℃, 750℃, 800℃, 900℃에서 온도변화별 가스화 실험을 실시하였다. ER은 0.21로 하였으며 시료투입량은 5 g/min으로 투입하였다. 그 결과 가스화 반응시 주로 발생하는 가스의 종류는 H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆였고 반응시간별 발생량을 Table 1과 Fig. 2에 나타내었다. 이 표와 그림에서 보면 알 수 있듯이 반응이 시작한 초반에는 생성가스의 농도가 불규칙적인 모습을 보이

다가 시간이 지나면서 안정화가 되어 반응시간이 30분이 지난 이후부터는 일정한 농도가 발생하는 것을 알 수 있다. 이를 보아 반응이 시작된 지 30분 이후부터는 시스템이 안정화되는 것을 알 수 있고 반응시간 30분 이후부터는 일정량의 가스들이 생성되는 것을 알 수 있다.

온도별 생성가스의 농도를 보면 온도가 올라갈수록 H₂와 CO, CH₄의 농도는 서서히 증가되는 것을 알 수 있고 CO₂의 농도는 감소하며 C₂H₆의 농도도 조금씩 감소하는 것을 알 수 있다.

4.2. 온도별 오염물질 발생농도

700℃, 750℃, 800℃에서 온도변화별 가스화 반응시 SO₂, HCl, NH₃, H₂S, NO₂의 발생량을 측정하였다. 그 결과 HCl이 1665~1913 ppm, SO₂가 203~343 ppm, H₂S가 994~1005.2 ppm, NH₃가 11.6~20.2 ppm, NO₂가 196~199 ppm이 측정되었다.

Table 1. Composition of product gas at different temperatures

700℃ (unit: %(v/v))								
	1 min	5 min	10 min	15 min	30 min	60 min	90 min	120 min
H ₂	4.02	5.57	6.84	6.61	8.15	8.51	8.37	8.02
CO	31.35	30.01	19.29	19.17	23.87	25.22	24.13	24.24
CO ₂	38.98	32.91	45.72	50.05	56.98	54.97	54.94	55.97
CH ₄	3.15	6.47	12.46	10.57	9.01	9.25	8.91	9.08
C ₂ H ₆	0.00	0.00	1.84	3.46	3.15	2.62	2.34	2.23

800℃ (unit: %(v/v))								
	1	5	10	15	30	60	90	120
H ₂	15.80	16.69	11.88	12.15	18.95	21.51	23.47	21.28
CO	17.95	32.21	26.74	28.46	29.14	29.89	30.05	30.15
CO ₂	45.18	32.59	30.90	29.80	34.57	35.41	34.93	34.45
CH ₄	21.07	15.84	14.49	15.19	13.21	11.91	12.31	12.72
C ₂ H ₆	0.00	2.68	2.99	3.15	1.40	1.75	1.29	1.61

750℃ (unit: %(v/v))								
	1 min	5 min	10 min	15 min	30 min	60 min	90 min	120 min
H ₂	3.16	4.79	7.57	12.13	9.76	11.21	10.07	10.54
CO	15.29	23.97	20.47	21.46	24.19	21.49	22.76	24.18
CO ₂	32.72	25.92	46.40	51.06	57.59	53.67	54.42	56.46
CH ₄	41.88	23.63	16.13	14.52	8.76	9.69	8.90	9.04
C ₂ H ₆	0.00	4.68	2.43	1.52	1.69	1.60	2.02	1.90

900℃ (unit: %(v/v))								
	1	5	10	15	30	60	90	120
H ₂	29.79	29.35	24.80	27.76	26.56	27.62	29.82	28.27
CO	27.83	34.82	34.40	33.85	33.39	29.75	32.86	34.24
CO ₂	23.51	13.56	19.22	16.83	25.72	24.12	23.79	25.13
CH ₄	8.87	12.27	10.86	12.84	14.55	13.97	13.31	12.35
C ₂ H ₆	0.00	0.00	0.71	0.72	0.78	0.89	1.38	1.51

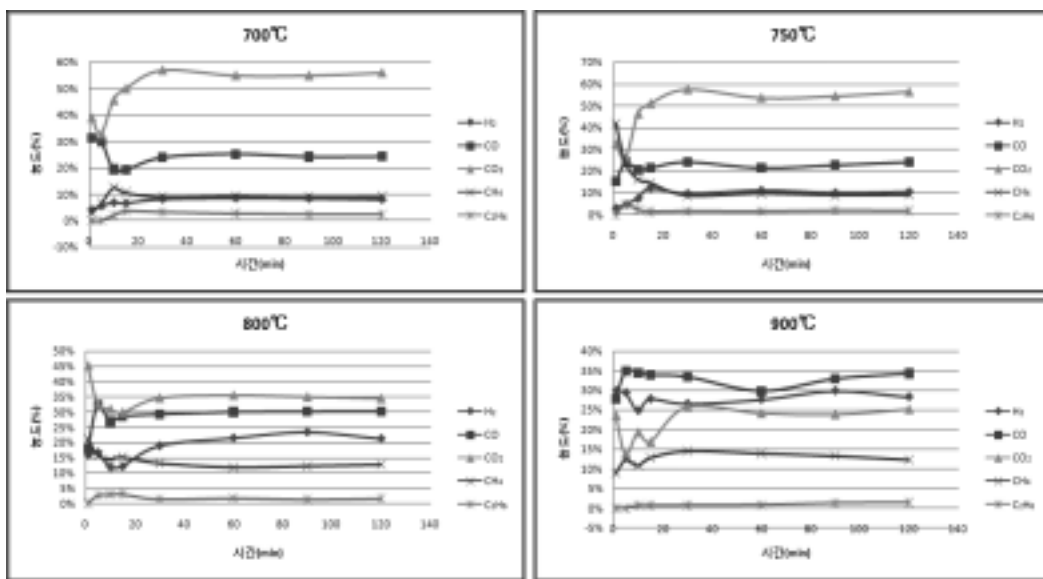


Fig. 2. Composition of product gas at different temperatures.

Table 2. Composition of product gas at stabilized conditions (unit: %(v/v))

	700 °C	750 °C	800 °C	900 °C
H ₂	8.3	10.4	21.3	28.1
CO	24.4	23.2	29.8	32.6
CO ₂	55.7	55.5	34.8	24.7
CH ₄	9.1	9.1	12.5	13.6
C ₂ H ₆	2.6	1.8	1.51	1.1

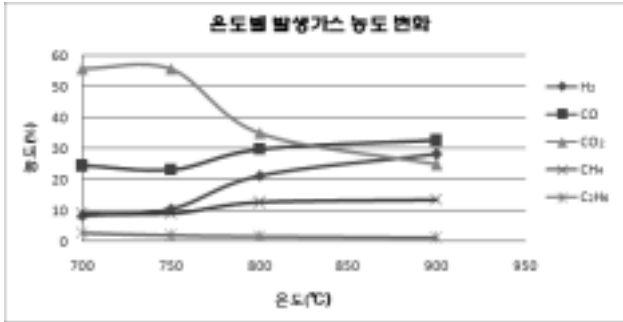


Fig. 3. Composition of product gas at stabilized conditions.

가스화 반응에서 오염물질 발생 특성을 보면 저산소조건으로 인해 황산화물이나 질소산화물의 농도는 비교적 낮게 배출되고 염화수소와 황화수소의 경우 높은 농도로 배출되는 것을 알 수 있다.

4.3. 연소반응에서의 오염물질 발생농도

가스화 반응에서 오염물질 발생의 대조군 실험으로써 동일한 반응기를 사용하여 동일한 조건에서 건조하수슬러지를 이용한 연소반응 실험을 실시하였다. 연소반응에서는 HCl이 1,619 ppm, SO₂가 1,203 ppm, H₂S가 406 ppm, NH₃

가 5.08 ppm, NO₂가 506.59 ppm이 측정되었다.

연소반응과 가스화반응에서 오염물질 발생특성을 살펴보면 연소와 가스화반응 모두 HCl은 높은 농도로 나타났고 연소반응에서는 SO₂와 NO₂가 가스화반응에서보다 높은 농도로 측정되었다. H₂S의 경우는 연소반응에 비해 가스화반응에서 높은 농도가 나타났는데 이는 저산소 조건으로 인해 SO₂로 발생되던 S성분이 H₂S로 발생된 것으로 사료된다.

Table 3. Conc. of generated pollutants at different temperatures (Unit: ppm)

	HCl	SO ₂	H ₂ S	NH ₃	NO ₂
700 °C	1665.0	203.0	1005.2	11.6	198.6
750 °C	1875.5	329.0	994.0	17.4	196.0
800 °C	1913.3	343.0	999.6	20.2	199.0

Table 4. Conc. of generated pollutants in combustion test (Unit: ppm)

	HCl	SO ₂	H ₂ S	NH ₃	NO ₂
800 °C	1619.281	1203.06	406	5.08	506.59

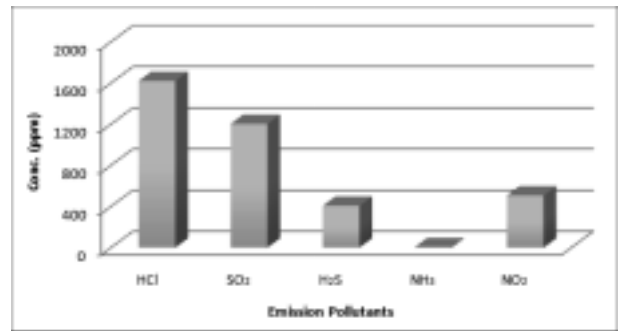


Fig. 5. Conc. of generated pollutants in the combustion test.

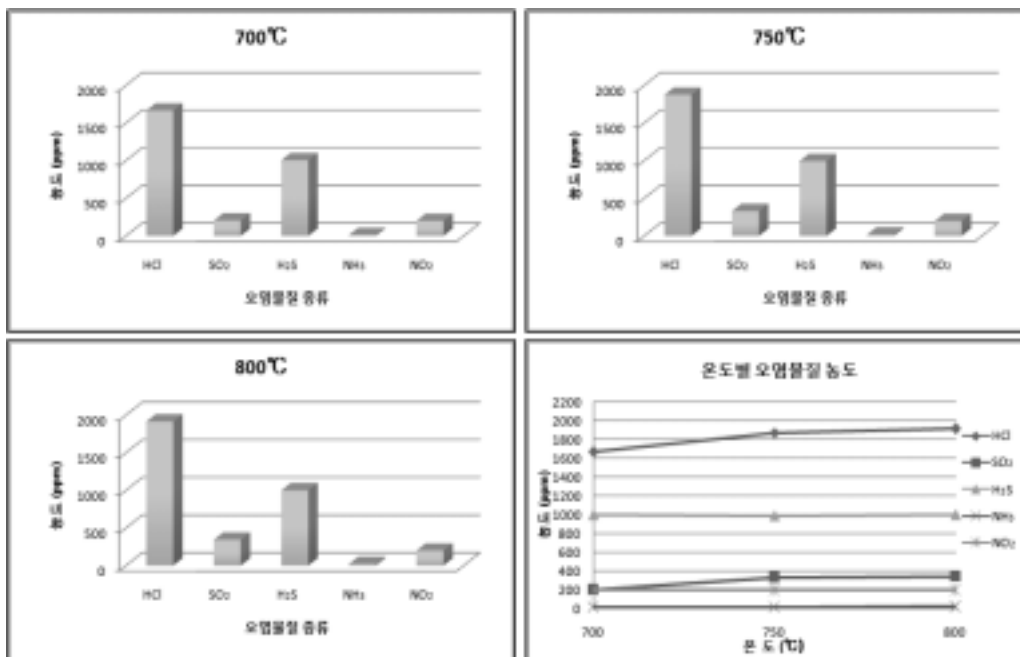


Fig. 4. Conc. of generated pollutants at different temperatures.

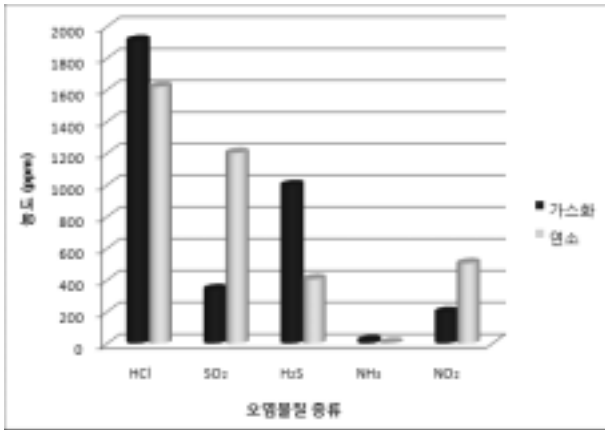


Fig. 6. Comparison of produced pollutants from different conditions.

4.4. 석회혼합비별 오염물질 발생농도

가스화반응시 HCl와 SO₂의 농도는 반응기 온도가 750℃에서 1,875 ppm과 329 ppm으로 나타났다. 이와 같이 높은 농도의 산성가스를 처리하는 방법으로는 습식처리법과 반응제를 이용하는 방법을 주로 사용하고 있는데 본 실험에서는 반응제를 이용하여 저감하는 방법 중 생석회를 이용하는 방법으로 실험을 시행하였다.

본 실험에 사용된 반응제는 평균입경이 200 mesh이고 CaO 함량이 85% 이상인 분말생석회를 사용하였다. 투입방법은 건조하수슬러지와 혼합을 하여 2단 screw feeder로 투입을 하였다. 석회와 건조하수슬러지와와의 혼합비는 각각 1%, 3%, 5%로 하여 투입을 하였다. 그 결과 H₂S와 NH₃, NO₂는 큰변화를 보이지 않았으나 HCl의 농도는 1%를 혼합시 1,162.73 ppm, 3% 혼합시 693.94 ppm, 5% 혼합시 581.41

Table 5. Composition of gaseous pollutants by lime mixing ratio (Unit: ppm)

	HCl	SO ₂	H ₂ S	NH ₃	NO ₂
0%	1875.5	329	994	17.4	196
1%	1162.7	161	926.8	15.7	177
3%	693.9	103	932.4	14.2	173
5%	581.4	77	928.2	14.2	174

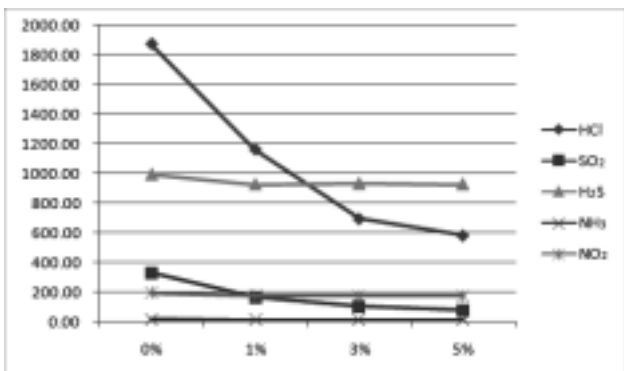


Fig. 7. Composition of gaseous pollutants by lime mixing ratio(T : 750 °C).

ppm으로 나타났고 SO₂의 농도는 1%, 3%, 5%에서 161 ppm, 133 ppm, 77 ppm으로 나타났다. 산성가스의 감소추이를 보면 석회의 혼합비가 1%, 3%까지는 산성가스 발생농도가 급격히 줄어들다가 혼합비 5%에서는 다소 저감폭이 줄어드는 것을 볼 수 있다. 석회의 혼합비를 5% 이상 혼합했을 때는 산성가스의 제거율 변화폭이 다소 줄어들 것으로 예상된다.

5. 결론

건조하수슬러지 가스화반응에서 주로 발생하는 가스의 종류는 H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆였고 반응온도가 올라갈수록 H₂, CO, CH₄의 발생량은 점점 증가하고 CO₂, C₂H₆의 발생량은 점점 감소하는 것으로 나타났다.

700℃, 750℃, 800℃에서 온도변화별 가스화 반응시 SO₂, HCl, NH₃, H₂S, NO₂의 발생량을 측정된 결과 HCl이 1,665~1,913 ppm, SO₂가 203~343 ppm, H₂S가 994~1,005.2 ppm, NH₃가 11.6~20.2 ppm, NO₂가 196~199 ppm이 측정되었다.

가스화 반응에서 오염물질 발생의 대조군 실험으로써 동일한 반응기를 사용하여 동일한 조건에서 건조하수슬러지를 이용한 연소반응 실험을 실시한 결과 HCl이 1,619 ppm, SO₂가 1,203 ppm, H₂S가 406 ppm, NH₃가 5.08 ppm, NO₂가 506.59 ppm이 측정되었고 연소반응과 가스화반응에서 오염물질 발생특성을 살펴보면 연소와 가스화반응 모두 HCl은 높은 농도로 나타났고 연소반응에서는 SO₂와 NO₂가 가스화반응에서보다 높은 농도로 측정되었다. H₂S의 경우는 연소반응에 비해 가스화반응에서 높은 농도가 나타났다.

가스화 반응에서 산성가스가 높게 발생되어 이에 저감방안을 위한 실험으로 분말상태인 건조하수슬러지와 분말생석회를 혼합하여 투입하는 실험을 실시하였는데 결과 H₂S와 NH₃, NO₂는 큰변화를 보이지 않았으나 HCl의 농도는 1%를 혼합시 1,162.73 ppm, 3% 혼합시 693.94 ppm, 5% 혼합시 581.41 ppm으로 나타났고 SO₂의 농도는 1%, 3%, 5%에서 161 ppm, 133 ppm, 77 ppm으로 나타났다. 산성가스의 감소추이를 보면 석회의 혼합비가 1~3%까지는 산성가스 발생농도가 급격히 줄어들다가 혼합비 5%에서는 다소 저감폭이 줄어드는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. 환경부, 2006, 상하수도 통계, 상하수도국 생활하수과, pp. 766~781.
2. 환경부, 2007, 런던협약 '96의정서 발표에 따른 하수슬러지관리 종합대책.
3. 환경부, 2002, 하수슬러지처리 종합계획, 상하수도국 하수도과.
4. P. Basu, 2006, Combustion and gasification in fluidized beds, CRC press, Taylor & Francis Group, pp. 59~101.

5. Laihong Shen, Simulation of hydrogen production from biomass gasification in interconnected fluidized bed, BIOMASS & BIOENERGY, 2007.
6. 국립환경과학원, 대기오염공정시험방법주해, 동화기술(2005).
7. 동종인, 대기공학, 신평출판사, 2003.