

하수슬러지 촉의 수증기 가스화반응특성

장용원, 송병호
군산대학교 화학공학과

A kinetic study of steam gasification of sewage sludge

Yong-Won Jang, Byung-Ho Song
Department of Chemical Engineering, Kunsan National University

1. 서 론

하수슬러지는 산업의 발달 및 인구의 증가로 인하여 증가하는 폐수의 양에 비례하여 증가하고 있다. 폐수 처리량과 함께 슬러지의 발생량은 1997년 이후 매년 3% 이상의 증가를 보이고 있다. 특히 최근에는 수질환경 개선 사업의 확대에 인하여 하수처리장이나 폐수처리장의 처리 용량은 매년 증가하고 있으며, 농축산 산업의 발달로 농촌지역의 농수산 폐수처리장의 시설용량의 증가로 슬러지 발생량 증가는 가속되어 2005년에는 연간 1000만톤 이상이 발생할 것으로 예측되고 있다. 하·폐수 처리장에서 발생하는 슬러지는 함수율이 80% 이상이기 때문에 매립, 소각 재활용에 있어서 커다란 어려움을 겪고 있으며, 특히 2001년부터 유기성 슬러지의 매립장 반입이 금지되기 때문에 슬러지의 처리비용의 급격한 상승이 예상되고 있다. 그러나 매립을 대체할 처리 기술로 해양투기가 단기적으로 매립의 금지로 발생하는 슬러지의 대체 처리가 가능하지만 장기적으로 볼 때 해양투기도 국제적으로 금지하고 있기 때문에 장기적인 안목의 대체 처리방법의 개발이 요구되고 있다. 슬러지의 재활용 방법으로는 크게 유기물을 이용하는 기술과 무기물을 이용하는 기술로 구분할 수 있다. 이중 유기물을 이용하는 기술로는 열분해, 액화 고체연료화, 퇴비화등이 있으며, 무기물의 재활용 기술로는 경량골재, 벽돌, 용융슬러그 등으로 재활용이 가능하다. 본 실험에서는 바이오메스를 보다 효율이 높고, 폐기되는 자원을 새로운 에너지원으로 대체시키고자 가스화를 적용하였다. 바이오메스/폐기물을 고온에서 수증기, 수소, 이산화탄소와 같은 산화성기체와 반응시키면 메탄이나 합성가스 등 가연성 기체연료를 얻을 수 있다. 얻어진 가스는 동력을 얻기 위한 저열량 가스로 직접 사용하던지, 혹은 분리, 정제하여 화학물질 합성의 원료로 사용한다.

본 연구에서는 장치 bench scale 가스화기의 개발에 기초 데이터를 확보하기 위하여 열천칭반응기(thermobalance)에서 하수슬러지-수증기 가스화반응을 수행하여 반응 kinetics를 조사하였다.

2. 실 험

실험에는 익산시 하수종말처리장에서 발생하는 하수슬러지를 사용하였다. 원소분석치, 공업분석치, 회분성분 분석을 Table 1에 보였는데, 수분함량이 80%를 넘는 상태의 슬러지이므로 열천칭반응기에서 시료를 장착하기 위해서 건조기에서 24시간이상 건조한 후 0.5-1.0 mm 사이의 분포를 갖는 입자를 체분리 하여 사용하였다.

본 연구에 사용된 열천칭 반응기는 크게 반응기, 전자저울, 수증기 발생기로 구성되어 있다. 반응기는 내경 0.053 m, 높이 1.0 m의 316 SUS pipe(2")로 제작되었으며, 반응기 가열을 위하여 3 kW kanthal 열선을 반응기 외벽에 설치하였다. 시료 basket 아래 5 mm 위치에 K-type 열전대를 설치하여 반응기 내부의 온도를 조절하였다. 시료의 질량변화는 전자

저울(Mettler Toledo 120g)로부터 digital 신호를 컴퓨터로 받아 기록하였다. 전자저울의 상하이동을 위하여 열전정 상부에 DC 모터로 작동되는 원치 시스템을 설치하였다. 100 mesh 316 sus sieve로 제작한 시료 basket은 직경 0.3 mm 니크롬선으로 저울 하부의 고리에 연결하였으며, 열전칭 반응기의 중앙부에 위치한 해치를 통하여 시료를 장착, 탈착할 수 있도록 하였다. 수증기 주입을 위한 수증기 발생기는 길이 1 m의 1/8" 동튜브 외부에 가늘고 유연한 열선을 감아서 제작하였으며 튜브 외벽의 온도를 140~150 ℃로 유지하였다. 수증기 발생기로 유입되는 증류수의 유량은 미량펌프로 일정하게 조절하였다(2 g/min 내외).

반응기 내부를 질소가스로 약 10분간 purge하면서 반응기를 원하는 온도로 가열한다. 1.0 g의 건조하수술리지 시료를 시료 basket에 장착한 후 반응기 중앙부까지 하강시킨다. 시료내에 잔류하는 수분 및 휘발분의 방출로 인해 초기 무게 감량이 일어나므로 15분 정도 기다린 후 무게 변화가 일어나지 않을 때 일정량의 질소 및 수증기로 이루어진 반응가스를 유입시킨다. 반응으로 인한 시료의 무게감량은 6초 단위로 컴퓨터에 받아 저장하였다. 일정시간의 가스화 반응 후, 수증기와 질소를 차단하고 공기를 유입시켜 시료에 남아있는 탄소분을 완전히 연소시켜 회분의 무게를 측정한다. 본 kinetic 실험에 사용한 실험변수 및 범위를 Table 2에 나타냈다.

3. 가스화 반응 kinetics

가스화 반응에서 탄소 전환율은 다음과 같이 정의된다.

$$X = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_{ash}} \quad (1)$$

여기서, W_0 는 초기시료의 무게, W_{ash} 는 미반응 시료를 완전 연소시켜 남은 회분의 무게이며, W 는 시료의 무게를 나타낸다.

실험 데이터 분석을 위해 비균일 기-고체 반응에 대해 Wen[1]과 Ishida and Wen[2]이 제시한 shrinking core model과 volumetric reaction model을 사용하였다. 반응 시간과 전환율의 관계를 화학반응이 율속단계일 때 shrinking core model을 적용하면 식(2)으로, volumetric reaction model을 사용하면 식(4)로 나타낼 수 있다.

$$\Psi t = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (2)$$

위 식으로부터 남아있는 탄소 당 반응속도(specific reaction rate)는 다음과 같이 유도된다.

$$k_s(X) = \frac{1}{1-X} \frac{dX}{dt} = \frac{3\Psi}{[1-X]^{1/3}} \quad (3)$$

$$\Omega t = -\ln(1-X) \quad (4)$$

위 식으로부터는 reactivity는 다음과 같이 유도된다.

$$k_s(X) = \frac{1}{1-X} \frac{dX}{dt} = \Omega \quad (5)$$

페타이어의 가스화 반응속도를 분석하고, 정량적으로 반응성을 계산하기 위해, 다음과 같은 burn-off식을 사용하였다(Kasaoka et al., 1985)[3].

$$a t^\beta = -\ln(1-X) \quad (6)$$

여기서 a 와 β 는 최소자승법을 이용하여 전환율 데이터로부터 구한다. 잔류시료 내에 남아있는 reactivity는 전환율에 따라 변하며 다음과 같이 유도된다.

$$k_s(X) = \frac{1}{1-X} \frac{dX}{dt} = a^{1/\beta} [-\ln(1-X)]^{\frac{\beta-1}{\beta}} \quad (7)$$

평균 반응속도는 다음과 같이 정의된다.

$$k = \int_0^1 k_s(X) dX \quad (8)$$

4. 하수슬러지-수증기 가스화반응의 model 비교

하수슬러지의 입자내부와 입자외부의 필름에서 기체의 확산속도가 빠른 경우 반응속도는 좌의 고유화학반응이 지배한다. 전환율 데이터에 shrinking core model 식(2)을 적용하면 율속단계를 알아볼 수 있다. 즉, shrinking core model에서 $\log t$ 에 대한 $\log[1-(1-x)^{1/3}]$ 을 그려보면 가스화반응에서의 rate-controlling factor를 결정할 수 있다. 기울기 1은 화학반응 율속임을, 기울기 2는 확산이 율속단계임을 의미한다. Fig. 1은 shrinking core model로 계산된 전형적인 시간에 따른 전환율 곡선을 나타낸 것이다. $\log t$ vs $\log 1-(1-X)^{1/3}$ 의 기울기 값들이 거의 1에 가까우므로 본 시스템에서 하수슬러지-수증기 반응은 화학반응이 율속단계임을 알 수 있다.

하수슬러지의 수증기 반응에서 char의 전환율 변화를 어떤 기-고체 모델이 가장 잘 표현하는가를 알아보기 위하여 shrinking core model, volumetric reaction model이, modified volumetric model을 적용하였다. Fig. 2는 식 (2), (4), (6)의 관계를 도시한 것으로 직선에 가까울수록 잘 맞는 모델이라 하겠다. 세 model 모두 거의 직선에 가까운 결과를 보여주고 있다. Modified volumetric model은 두 개의 parameter로 세 모델 중 가장 직선에 가까운 결과를 보이므로 실험데이터를 가장 잘 표현한다고 할 수 있다.

수증기 분압이 0.5 atm 일 때 반응온도 650 - 850 °C 사이에서 반응시간에 따른 좌 전환율의 변화를 살펴보면 Fig. 3과 같다. 그림에서 보듯이 가스화 반응속도는 반응온도에 대해서 매우 민감하게 변화되었다. 또한 거의 모든 경우에 초기 반응속도가 가장 크고 전환율이 증가하면서 점차 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 Fig. 3에서는 전환율 곡선과 각 모델의 예측값을 보여주고 있다. 여러 모델 중에서 modified volumetric model 와 volumetric reaction model 이 실험값에 가장 많이 접근하고 있음을 알 수 있다. Shrinking core model의 경우 750 °C 이하의 경우에 실험값에서 조금 벗어나는 걸 볼 수 있으며 modified volumetric model과 volumetric reaction model은 750 - 800°C에서 실험값과 거의 일치했으며 그 보다 낮은 온도에서는 세 모델 중 modified volumetric model이 가장 근접한 값을 보여주고 있다.

Fig. 4는 전환율 대 각각의 model 식에서 구해지는 전환율에 따른 reactivity(specific rate, $k_s(X)$)의 변화를 보였다. Reactivity(specific rate)는 고온에서는 전환율에 따라 증가하지만, 저온에서는 전환율에 따라 감소한다. 일반적으로 가스화 반응은 높은 반응 속도에서는 확산저항(diffusional resistance)에 의해 제한을 받지만, 이 저항은 고온에서 기공확장으로 인해 큰 영향을 주지 못한다. 따라서 겉보기 반응속도는 반응이 진행됨에 따라 증가할 수 있다. Shrinking core model 식으로 구한 $k_s(X)$ 는 초기엔 일정하나 전환율이 1에 가까워질수록 크게 증가하는 것을 볼 수 있으나 실험값을 크게 벗어났으며 반면에 volumetric model은 수식상 식(4)에 의해 거의 일정한 값을 보여주고 있음에도 불구하고 비교적 잘 표현하고 있다. Modified volumetric model 역시 실험값 $k_s(X)$ 를 비교적 잘 표현하고 있다.

하수슬러지의 수증기 반응에서 전환율 데이터를 shrinking core model, volumetric model, modified volumetric model을 사용하여 비교해 본 결과 큰 차이는 없으나 modified volumetric model 이 세 모델 중에서 실험값에 가장 근접한 값을 보여주고 있다. 따라서 이 모델을 적용하여 반응인자를 도출하였다. Modified volumetric model의 전형적인 예측값을 $T=850$ °C에서 수증기압의 변화에 따라 Fig. 5에 보였다. 수증기압의 차에 관계없이 실험값과 잘 일치하는 것을 보여주고 있다.

하수슬러지-수증기 가스화반응에서 반응성에 대한 수증기 분압의 영향을 조사하여 Fig. 6에 나타냈다. Fig. 6의 regression 직선의 기울기로부터 반응차수를 구할 수 있으며 반응온도 850°C의 경우에는 0.96이 되었다. Lee(1995)[4]의 실험 결과에 의하면, 호주 준역청탄(Blairathal)의 경우에 반응온도 850°C에서 초기 반응속도와 수증기 분압의 관계로부터 반응

차수 0.96을 얻었고, Chin(1983)[5]의 경우에는 1000℃에서 반응차수가 0.87로 발표되었다. 따라서 본 연구에 의해서 나온 반응차수가 적정한 범위에 있다고 판단된다. 초기 반응속도는 수증기 분압의 증가에 따라 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 석탄 화의 경우 수증기 가스화반응에서 초기 반응속도에 대한 수증기 분압의 영향은 수증기 분압이 1atm 까지 증가함에 따라 수증기 분압의 1차에 비례하고, 수증기 분압이 1atm 이상으로 증가하면 0차에 접근하다고 보고된 바 있다(Chin et al., 1983). 그림에서 보듯이 reactivity는 하수슬러지의 수증기 분압에 대하여 1차에 비례하는 것으로 나타나고 있다.

하수슬러지 화의 수증기 가스화 반응의 반응 활성화에너지를 구하기 위해 반응온도의 역수와 각 모델에서 구한 반응속도 상수들을 arrhenius plot 하면, 수증기 분압이 0.5 atm 일 때 Fig. 7과 같이 된다. Fig. 7의 직선 기울기로부터 반응 활성화에너지를 구할 수 있는데, modified volumetric model 의 경우 156.5 kcal/mol, shrinking core model 의 경우에 197.7 kcal/mol, volumetric model 의 경우에 152.6 kcal/mol 이었다. Table 3은 하수슬러지-수증기 가스화반응의 kinetics parameter 를 각각의 model 식을 통하여 얻은 값을 나타낸 것이다. 실험 데이터 값에서 보여주듯이 model 에 따른 활성화에너지 값은 크게 차이 나지 않지만 shrinking core model의 값이 약간 크게 나타났다.

이상의 kinetics data를 종합해서 수정 균일 반응 모델에 의해 페타이어 화와 수증기와의 가스화 반응의 반응속도 식을 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{156.5}{RT}\right) (p_{H_2O})^{0.96} (1-X)$$

여기서, k_0 는 frequency factor로 1.48E+08(1/hr)의 값을 얻었다.

5. 결 론

하수슬러지 가스화 반응 kinetics 특성을 알아보기 위하여 상압의 열중량 반응기에서 하수슬러지 입자의 수증기 가스화반응을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 하수슬러지 건조 입자를 가열하면 1-2분 이내에 휘발분이 다 날아가고, 초기 무게의 약 40 - 50% 정도의 char만이 남아 가스화반응을 일으킨다. Char-steam 반응은 기-고체 반응모델을 적용해본 결과 화학반응이 율속 단계임을 알 수 있었고 가스화 반응속도는 수증기분압에 대해 1차로 비례하였다. 열천칭 반응기에서의 하수슬러지-수증기 반응은 modified volumetric model과 volumetric reaction model이 반응속도식을 잘 따랐다. 하수슬러지-수증기 반응에 대한 활성화에너지는 156.5 kJ/mol로 얻어졌으며, 겉보기 반응속도는 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{dX}{dt} = (1.48E+08) \exp\left(-\frac{156.5}{RT}\right) (p_{H_2O})^{0.96} (1-X)$$

참 고 문 헌

1. Wen, C. Y., "Non-catalytic Heterogeneous solid Fluid Reaction Models", Ind. Eng. Chem, 60 34 (1968).
2. Ishida, M. and Wen, C. Y., "Comparison of Kinetic and Diffusional Model for Solid-Gas Reaction", *AIChE J.*, 14, 175 (1978).
3. Kasaoka, S., Sakata, Y. and Tong, C., *Int. Chem. Eng.*, 25(1), 160 (1985).
4. Lee, W. J., "Coal Gasification Characteristics in a Thermobalance and Fluidized Bed Reactors", Ph. D. Thesis, KAIST, Taejon (1995).
5. Chin, G., Kimura, S., Tone, S and Otake, T., *Int. Chem. Eng.*, 23, 105 (1983).
6. 이호태, "하·폐수슬러지의 발생, 처리 및 자원화 기술 현황", *Energy Tech. Info. service*, 11, 20-36 (2000)

Table 1. Analysis of the sewage sludge

Proximate analysis	wt%	Ultimate analysis	wt%
Volatile	4.82	C	34.26
Moisture	87.27	H	1.00
Fixed carbon	2.53	N	5.24
Ash	5.38	S	0
		O	59.5*
Ash analysis (wt%)	SiO ₂ :11.62, Al ₂ O ₃ :7.89, Fe ₂ O ₃ :1.95, TiO ₂ :0.20, MnO:0.06, CaO:2.58, MgO:0.76, K ₂ O:0.71, Na ₂ O:0.32, P ₂ O ₅ :5.68		

*by difference : 100-(C+H+N+S)

Table 2. Experimental variables and their ranges in steam gasification and combustion of waste tire.

Exp. parameters	range
Reaction temp., °C	550 ~ 850
Steam pressure, kPa	25 - 100
Weight of sample, g	1.0
Size of sample, mm	0.5 - 1.0

Table 3. Comparison of kinetic parameter for the steam gasification sewage sludge.

Model	k					Ea (kJ/mol)	A(h ⁻¹)
T(°C)	650	700	750	800	850		
Modified	0.33	1.40	2.09	5.60	14.47	156.51	2.11E+08
Shrinking	0.16	0.43	1.61	6.69	12.23	197.74	2.14E+10
Volumetric	0.42	0.78	2.06	5.51	13.48	152.59	1.48E+08

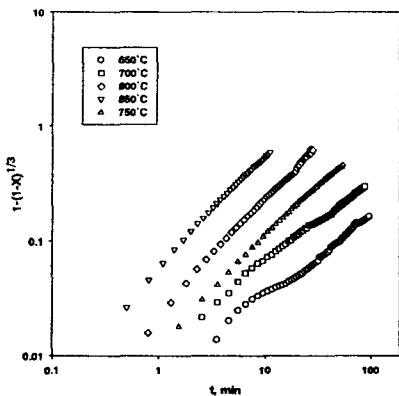


Fig. 1. Logarithmic plot of the shrinking core model for steam gasification.

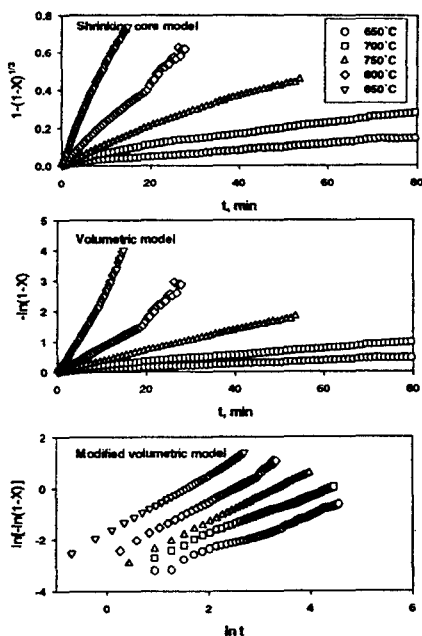


Fig. 2. Time-conversion behavior of the steam gasification of sewage sludge char according to the three gas-solid reaction model : P_{H₂O} = 50kPa.

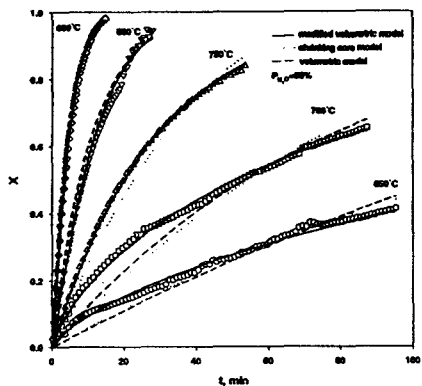


Fig. 3. Comparison of data with the model predictions in the steam gasification of sewage sludge: (—), modified volumetric model; (---), shrinking core model; (···), volumetric reaction model.

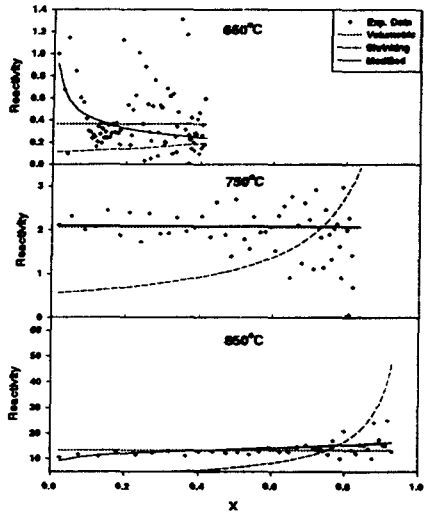


Fig. 4. Reactivity profile for the steam gasification of sewage sludge: $P_{H_2O} = 50\%$.

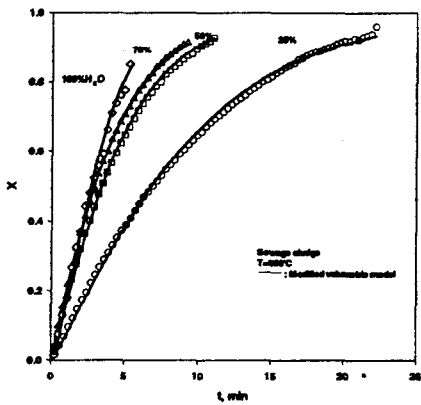


Fig. 5. Comparison of data with the model predictions in steam-sewage sludge gasification :(-), modified volumetric model; $T=850^\circ\text{C}$.

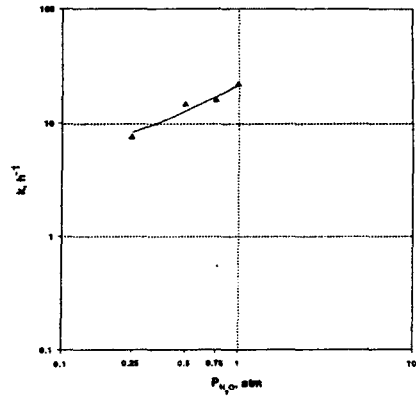


Fig. 6. The effect of steam pressure on the reactivity for steam gasification of sewage sludge.

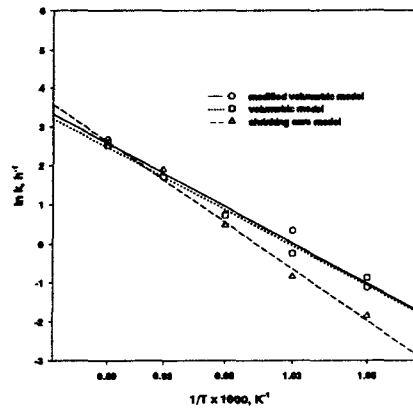


Fig. 7. Arrhenius plot for steam gasification of sewage sludge: $P_{H_2O} = 50\text{kPa}$.