



ORIGINAL PAPER

원저

바이오메스 혼합연료의 습윤 촉매 가스화 연구

강성규[†], 이승재, 유인수, 허 성*

한국에너지기술연구원, (주) 대승*

(2009년 6월 13일 접수일, 2009년 6월 23일 수정일, 2009년 6월 25일 채택일)

Catalytic Wet Gasification of Biomass Mixed Fuels

Sung-Kyu Kang[†], Seung-Jae Lee, In-Soo Ryu, Sung Hur*

Korea Institute of Energy Research, DS Entech Co. Ltd.*

ABSTRACT

In order to utilize sewage sludge as a heat source of energy, it goes without saying that the fuel should be clean and pose no threat to the environment. As a consequent, it should not contain even minute quantities of heavy metals / impurities. The SOCA (Sludge-Oil-Coal-Agglomerates) fuel can meet all these requirements. SOCA being a solid fuel can be gasified for the production of clean energy. Wet catalytic gasification is the most appropriate process for SOCA containing nearly 60% water. It is important to note that the SOCA thus obtained inherits ca. 40~50% of sulfur from the coal used. It can poison the catalyst during catalytic gasification process. Consequently, it becomes important to choose a proper catalyst for the gasification. Calcium was found to be ideal choice as a catalyst for the gasification of SOCA. The optimal gasification was performed at 850°C with water vapor. The role of fuel-N is of utmost importance in the gasification of SOCA. The gasification should be controlled to reduce the production of HCN to a minimum and enhance its conversion to N₂ and/or NH₃.

Keywords : Sewage sludge-Coal refined fuels, Wet catalytic gasification, Fuel-N

[†]Corresponding author: skkang@kier.re.kr

초록

하수슬러지를 에너지 열원으로 사용하기 위해서는 연료로서 청정해야 하고 따라서 수슬러지 중에 중금속이나 불순물이 없거나 미량이어야 한다. SOCA(Sludge-Oil-Coal-Agglomerates) 연료는 이러한 요구를 만족시키며, 고체 연료로서의 SOCA는 청정에너지를 생산하기 위해 가스화될 수 있다. 습윤 촉매가스화는 수분을 포함하는 SOCA에 대해 적절한 공정인 것으로 나타났다. 그러나 SOCA 연료 제조시 석탄이 사용됨에 따라, 촉매가스화 공정에서 촉매를 피독시킬 수 있는 황 성분이 SOCA 연료에 약 40~50% 정도 포함된다. 따라서, 가스화를 위한 적절한 촉매를 사용하는 것이 중요하다. 본 연구 결과에서는 칼슘이 SOCA의 가스화에 이상적인 촉매로 선택되었다. 또한 최적의 가스화는 적절한 수분을 공급하였을 때, 850℃에서 이루어지는 것으로 나타났다. 연료에 포함된 질소 성분은 궁극적으로 SOCA의 가스화에 중요한 역할을 하는 것으로 나타났다. 그 결과 가스화는 HCN의 발생을 최소화하고 N₂ 및 NH₃로의 전환을 향상시키는 방향으로 운전되어야 한다.

핵심용어 : 하수슬러지-석탄 정제 연료, 습윤 촉매가스화, 연료 질소

1. 서론

하수슬러지 정제 연료(Sludge-Oil-Coal-Agglomerates)¹⁾는 저위발열량이 7,000 kcal/kg정도로 높지만, 회분이 5%미만, 수분이 60% 이상 포함되어 있어 기존 연소시스템에서 바로 직접 사용하기에는 환경적 문제를 일으키기 쉽다. 현재 하수슬러지의 처리가 점차 어려워짐에 따라, 하수슬러지를 대도시권에 인접한 하수종말처리장의 외부로 옮기지 않고 하수종말처리장 부근에서 처리할 수 있는 기술의 개발이 필요하다. 따라서 본 연구는 하수슬러지를 연료로 사용하는 열병합 발전과 같이 하수슬러지를 직접 활용하여 에너지화하기 위해 수행되었다.

일반적으로 석탄의 분해는 낮은 온도에서는 액체 조성물이 많이 생성되고, 높은 온도에서는 기체 조성물이 많기 때문에, 가스화를 위해서는 온도를 높게 유지할 필요가 있다²⁾. 청정석탄기술(CCT : Clean Coal Technology)의 일환으로 고온 공정의 IGCC(Integrated Gasification Combined Cycle)에서 연료 전지-가스터빈 발전을 위한 회재가 없는 석탄을 이용한 무공해 수소발전 기술(ZECA : Zero Emission Coal Association) 등의 기술들로 발전되고 있다³⁾. 한편, 최근에 건조된 하수슬러지를 가스화하여 가스엔진 열병합 발전의 KOPF-process 기술⁴⁾이 독일에서 개발되

었다고 보고되었으나 배출량이 적은 하수슬러지만으로 전체 열량을 충당하기는 어렵기 때문에 보충 에너지원이 필요하다.

석탄의 가스화 과정은 먼저 건조가 일어나고 이어서 Devolatilization이 되고 Char-steam 반응이 일어나는 것으로 해석하고 있는데⁵⁾, 다성분 SOCA의 경우 Devolatilization 과정에서 공비혼합물(Azeotropic mixture) 가스화⁶⁾와 같이 고비점 물질이 저비점 물질과 동반 기화되어 가스화 온도를 낮출 수 있는 효과를 기대할 수 있다. 그러나 석탄과 바이오메스 단순 혼합물의 경우 열분해인 경우 동반 기화의 시너지 효과는 적으나, 연소 동반의 가스화에서는 소량 회재의 촉매역할로 시너지 효과가 있는 것으로 알려졌다⁶⁻⁸⁾. 실제로 가스화기에서 가스화 뿐만 아니라 열분해도 함께 발생되어 가스화 반응을 정확하게 예측하기는 어려우나 [Table 1]과 같은 반응들이 발생하는 것으로 예상하고 있다^{9, 10)}.

일반 가스화 공정에서는 (C 및 H의) 전환율을 높이면서 Tar 발생을 및 Ash/무기물 장애를 최소화하는 노력들이 시도되고 있다. 초저 유황 무기물 함유 (< 0.05wt%) Hyper-Coal의 K₂CO₃ 촉매에 650~775℃ 중온 가스화로 수소 농도를 63%까지 생산 가능성을 보였으며, 탈황/탈회 후처리 공정을 생략하는 장점까지 갖추었다¹¹⁾. 한편, 1차 가스화 과정에서 화학평

[Table 1] Main Chemical Reactions in Coal Gasification

반응	반응식	반응열 (kJ/kg · mol)	공정
고-기 반응	$C+O_2 \rightarrow CO_2$	+393,790	연소
	$C+2H_2 \rightarrow CH_4$	+74,900	증기가스화
	$C+H_2O \rightarrow CO+H_2$	-175,440	증기-탄소
	$C+CO_2 \rightarrow 2CO$	-172,580	Boudouard
기상 반응	$CO+H_2O \rightarrow H_2+CO_2$	+2,853	Water-gas shift
	$CO+3H_2 \rightarrow CH_4+H_2O$	+250,340	Methanation
열분해	$(1-X/4)C+(X/4)CH_4 \rightarrow CHx$ $[1-\frac{(X+2m)}{4}]C+\frac{(X+2m)}{4}CH_4 \rightarrow CHx+mH_2$		열분해 증기열분해

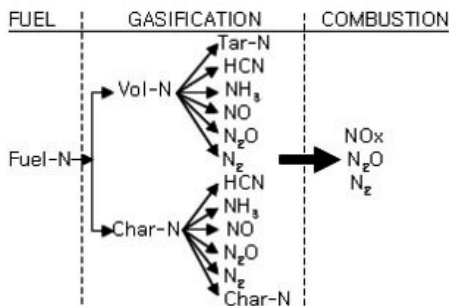
형에 의해 발생된 Tar를 수증기를 가하면서 다시 1,100°C 이상의 고온 촉매반응으로 Tar 가스화를 시도하는 연구가 근래에까지 시도되었으나²⁾, 회분이 적게 발생하는 바이오메스 원료를 사용하여 수소 제조하는 단일 가스화의 무촉매/촉매가스화 연구가 시도되고 있다¹³⁻¹⁵⁾.

또한 수증기 촉매가스화 대신 습윤 원료를 사용하는 저온 가스화가 최근 시도되고 있는데, 하수슬러지와 바이오메스를 연료로 하는 실증사례 연구가 시도되었으며¹⁶⁾, 저온 촉매가스화에 미치는 주요 인자는 반응 온도, 촉매특성, 수분(또는 스팀)량 및 체류시간으로 알려졌다¹⁶⁾. 바이오메스 원료로부터 수소 생산에 대한 최적 운전 조건으로 Moghtaderi¹⁶⁾는 600°C에서 NiO촉

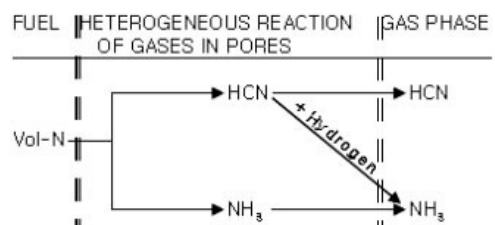
매를 사용하여 수증기를 원료의 90%까지 공급하며 체류시간 20분을 유지하도록 제시하고 있다.

그러나 바이오메스의 청정 연료화에서 문제가 되는 것은 Tar 발생과 함께 연료 중의 질소 성분의 변화에 대해 확인해 볼 필요가 있다. [Fig. 1]에서 보는 바와 같이 Fuel-N가 가스화 과정에서 다음 공정 연소에 Fuel-NOx 생성에 결정적인 역할을 하기 때문이다^{7), 18)}.

가스화기나 가스화 방법에 따라 차이가 크지만, 석탄에 주로 많이 존재하는 Pyrrole이나 Pyridine은 급속 열분해 과정에서 주로 HCN으로 전환되고, Amino acids의 경우는 NH₃로 주로 전환되지만 HCN도 많이 생성되는 것으로 알려졌다^{19, 20)}. 그러나 생성된 HCN도 가스화의 운전 조건에 의해 [Fig. 2]와 같이 NH₃로 또



[Fig. 1] Behavior of nitrogen compounds in gasification.



[Fig. 2] Formation routes of HCN and NH₃ in pyrolysis.

는 N₂로 까지 전환될 수 있다²⁰⁾.

석탄이나 하수슬러지와 같이 연료 중 무기물질이 많이 함유된 경우에는 미량 중금속의 장애를 고려하여야 한다. 특히 T50이 운전온도보다 낮은 저온 가스화의 경우 Hg, Cd, Pb, B, Zn 등이 800℃ 미만에서 휘발될 가능성이 있다²¹⁾. 그러나 SOCA의 경우는 정제연료 제조과정에서 이들 중금속이 제거되어 연료 중에 존재하지 않으므로 더 이상의 언급은 생략키로 한다. 본 연구에서는 촉매와 함께 석탄과 혼합된 하수슬러지 정제연료 (SOCA)를 사용함으로써, 석탄만의 가스화 온도보다 낮은 범위에서 SOCA 가스화가 이루어지도록 시도하였다. 또한 SOCA가 함유한 수분의 양에 따른 가스화에 대해 조사하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

본 실험에서 사용한 원료 물성은 이전 연구 결과¹⁾를 참조하고, 활성오니 슬러지로부터 제조한 SOCA (Act. SOCA로 표현)과 혐기소화 슬러지로부터 제조한 SOCA (Dig. SOCA로 표현) 건조 시료의 물성은 [Table 2]와 같다.

본 실험에 사용한 촉매는 회분식 장치를 사용하여 촉매 선정과 운전 인자를 도출하여, 이를 바탕으로 연속식 가스화에 대한 실험을 [Fig. 3]과 같이 구성하여 실험하였다.

자연 건조한 SOCA 시료를 전기가열 반응기 상단에

서 Screw conveyer로 정량공급하며, 반응기 하단에서는 가열된 산소와 알곤 가스와 함께 HPLC를 통해 가열관으로 정량 주입된 물을 함께 반응기로 유입토록 한다. 미세 촉매입자와 함께 반응 생성가스는 반응기 상단을 통하여 Cyclone에서 회수되며, 생성가스에 동반된 Tar는 Tar separator에서 분리 회수된다. 생성가스가 응축되지 않도록 하면서 미세 불순물을 제거하는 Filter를 거쳐 분석기로 공급한다.

연속적인 가스분석 장치들의 적정 유량 유지를 위해 MFC를 통해 생성가스를 정량 Sampling토록 하며, 분석기의 적정 측정범위 유지를 위해 질소가스를 정량 공급토록 하며, 일산화탄소 (CO)와 이산화탄소 (CO₂) (Horiba의 모델 VIA-510), 산소 (O₂) (Horiba의 모델 MPA-510), Total Hydrocarbon (THC) (Horiba 모델 FIA-510), 질소산화물 (NO_x) (Thermo Environmental Instruments Inc. Model 42H)를 분석하였으며, 희석가스의 병렬연결로 RAE사 분석기로 NH₃, HCN, H₂S, PH₃를 연속적으로 분석토록 하였다. 한편 수소와 반응 중 생성된 질소 및 SO_x의 주기적 분석을 위해 GC-MS (HP 5890-II GC-Mass Spectrometer GeneSys System)를 사용하였다.

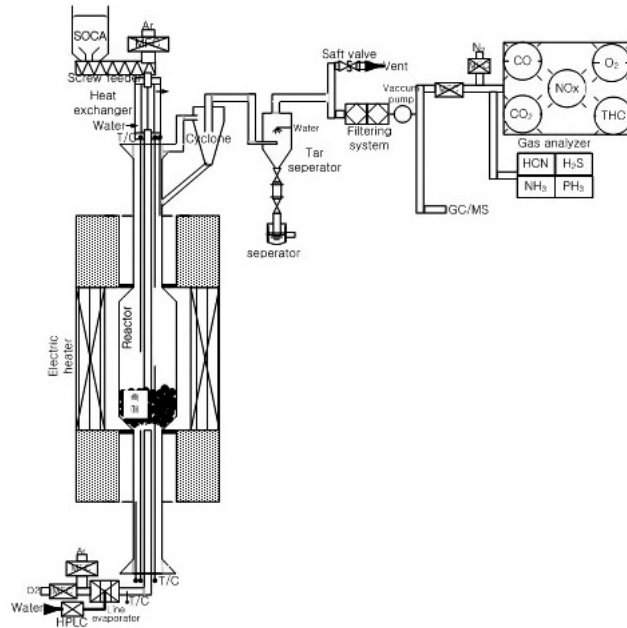
3. 실험결과 및 고찰

3.1 SOCA 및 원료 시료의 열적 특성

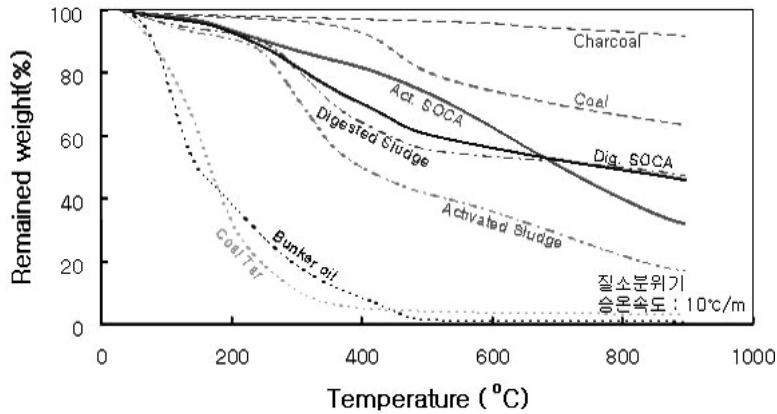
SOCA 시료의 열적 무게변화 특성을 파악하기 위해

[Table 2] Proximate Analysis and Ultimate Analysis of SOCA Samples

Class	Item	Act. SOCA	Dig. SOCA
Proximate Analysis, %	Moisture	8.74	6.99
	V. M.	45.57	43.62
	F. C.	39.02	37.26
	Ash	6.67	12.13
Ultimate Analysis, %	Carbon	74.70	70.75
	Hydrogen	6.71	6.57
	Oxygen	5.66	10.93
	Sulfur	0.45	0.48
	Nitrogen	1.15	1.24
Calorific Value, cal/g	6,870	6,180	



[Fig. 3] Schematic of lab-scale continuous gasification and gas-analysis system.



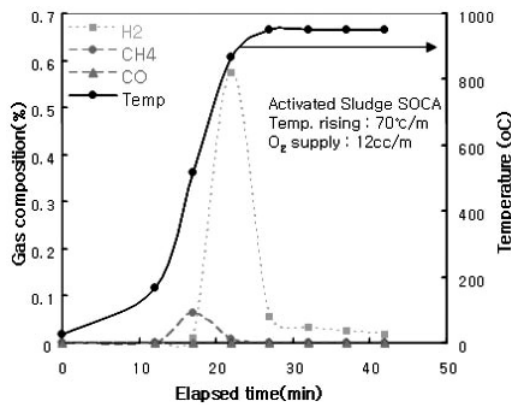
[Fig. 4] Thermal gravity comparisons of the SOCA with raw materials.

사료 원료들과 동일 조건으로 TGA (Thermal Gravity Analysis) 분석을 실행하였으며, 그 결과는 [Fig. 4]와 같다.

[Fig. 4]에서 사용된 중유(여기서는 Bunker A가 주로 사용됨)는 100°C 미만에서 비등되나, 활성오니 슬러지(Act. SOCA)나 혐기소화 슬러지(Dig. SOCA)는

모두 250°C 근처에서 Devolatilization이 발생되어 이후 350°C 이후 계속적으로 분해반응이 일어났으며, 사용 석탄은 400~500°C에서 Devolatilization이 발생되어 이후 지속적인 열분해 반응이 계속 되었다. 한편 무게 분율이 50~60%의 석탄과 25~35%의 하수슬러지와 약 15%의 기름으로 구성된 SOCA는 뚜렷한

Devolatilization이 나타나는 온도 변화에 따른 무게 감소변화는 나타나지 않았지만, 모원료 슬러지에 근접하는 열적 변화를 나타냈으며, 석탄보다 낮고 모슬러지보다는 높은 무게 감소의 특성을 보였다. 또한 TGA에 산소를 공급하면서 온도 변화에 따른 Act. SOCA의 가스 생성 변화는 [Fig. 5]와 같다. 약 200°C의 과잉 산소상태에서 가연성 가스가 생성되기 시작하여 500°C 이상에서 CH₄의 농도가 최고에 도달되고 이후 약 650°C까지 계속적으로 감소하면서, 반대로 수소는 500°C에서 생성되기 시작하여 650°C에서 최고가 된 950°C 이후에서는 감소되지만 계속적으로 생성되고 있음을 알 수 있다. 그러나 CO는 소량만 검출되었는데, 이는 과잉의 산소에서는 보다 우선적으로 CO₂로 반응되는 결과를 보였다. 낮은 온도 영역에서의 가스화에서는 CO가 높은 온도의 영역에서는 수소가 높게 나타나지만²²⁾, 본 열분해 반응 실험에서는 선택적으로 CO가 과잉의 산소와 먼저 반응된 것으로 나타났다.



[Fig. 5] Gas compositions in TGA processing with activated sludge SOCA sample.

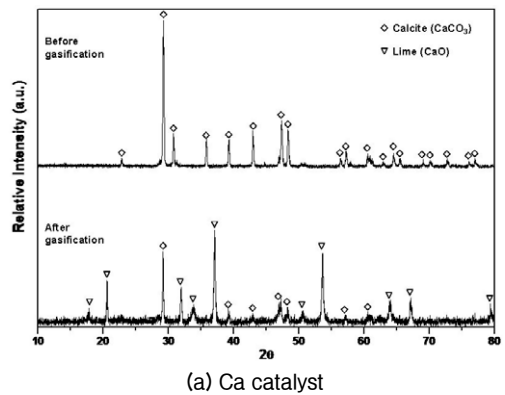
3.2 연속식 촉매가스화 특성

3.2.1 실험실규모에서의 촉매가스화

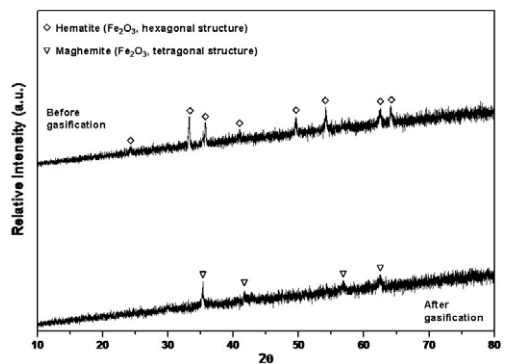
연속식 실험에서는 경제적 측면을 고려하여, 전환율과 유황 내피독 성능이 우수한 천연 석회석을 선택하

였으며, 이를 비교하기 위해 시약급 Fe₂O₃ 촉매를 택하여 사용전과 사용후의 촉매표면 변화의 XRD 분석 결과를 [Fig. 6]에 나타내었다. 시료 천연 석회석(CaCO₃)은 (주) 대성광업개발의 제품으로 천연석회석 상태에서는 촉매 활성이 적으나 고온에서 CaO로 변하면서 촉매활성을 갖는 것으로 판단된다.

한편 Fe₂O₃ 금속은 수성가스 전환반응에 대해 우수한 것으로 알려졌는데, 촉매 표면 산소와 반응 가스간의 산소교환에 의한 결정구조가 변함을 X-회절분석으로 확인할 수 있다²³⁾. 상압 저온하에서 안정적인 Hematite, α-Fe₂O₃가 고온 산소 부족상태에서 Magnetite, γ-Fe₂O₃로 바뀌면서 다른 금속염과 결합하여 안정화 하는 경향이 있으며, 이는 촉매의 활성화에 기여하게 된다.



(a) Ca catalyst



(b) Fe catalyst

[Fig. 6] XRD patterns of Ca and Fe catalysts before and after gasification.

SOCA 연료를 구성하고 있는 하수슬러지와 석탄의 각각 또는 단순 혼합한 상태에서 가스화에 의한 가연성 가스 발생 특성은 [Fig. 7]과 같다.

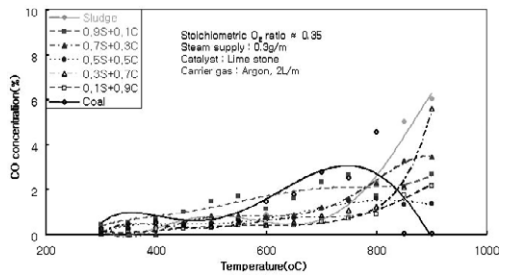
일반적으로 하수슬러지의 적정 가스화온도가 석탄(유연탄 기준)의 것보다 낮은 것으로 알려졌으며, [Fig. 7]에서도 가연가스 생성온도가 하수슬러지가 석탄보다 낮은 온도 영역에서 발생하는 경향을 보였다. 그러

나 순수 하수슬러지보다는 석탄이 일부 포함된 0.9Sludge+0.1Coal이 특히 낮은 온도에서 발생되었고, 다시 석탄 함량이 증가 될수록 발생영역이 높아지는 경향을 보였는데, 하수슬러지 90%에 석탄 10% 혼합한 조성에서 공비 시너지 효과가 있는 것으로 추정된다.

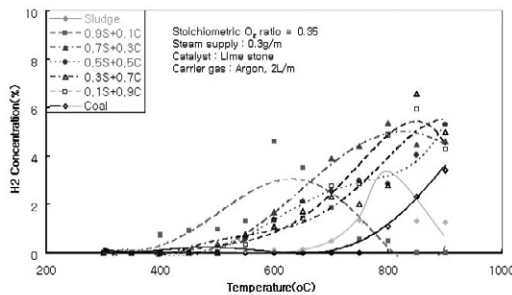
CO발생에 대해 석탄은 낮은 온도영역에서부터 계속적으로 발생되나 850°C 이상에서는 극감하는데 비해, 하수슬러지는 700°C 이상에서 고온으로 갈수록 많아지는 경향을 보였다. 그러나 H₂는 CO나 CH₄에 비해 고온에서 생성되기 시작하는데, 석탄은 700°C 이상, 하수슬러지는 800°C에서 최대가 되는 반면, 이들의 혼합물들은 단일 원료보다도 비교적 낮은 온도에서 발생하는 특성을 보였다. 한편 CH₄의 경우 석탄은 약 700°C에서 최대의 발생을 이루며, 하수슬러지는 700°C 정도 되어 발생이 왕성하며 고온으로 갈수록 발생이 증가하는 경향을 보인 반면, 이들 혼합물들도 각각 다른 온도에서 최대점을 갖는 특성을 보였다.

하수슬러지, 석탄 및 단순 혼합물 0.5S+0.5C (50% 하수슬러지+50%석탄)의 가스화에 대한 Fuel-N의 온도에 따른 NH₃ 또는 HCN 전환은 [Fig. 8]과 같다. [Fig. 8]의 결과에서 NH₃ 발생이 예상보다 낮은 결과를 보였는데 이는 가스 중 수분이 함유되어 있어 분석 라인에서 일부 응축이 발생된 것으로 판단된다. 그러나 전체적인 경향에서 하수슬러지로부터 NH₃ 발생이 석탄보다도 월등히 많은 반면, HCN 발생은 하수슬러지보다는 못하지만 석탄이 상대적으로 많이 발생됨을 확인하였다²⁴⁾. NH₃발생의 경우 400°C 미만에서 하수슬러지는 감소하다가 이후 상승하여 600~800°C 영역에서는 일정하다가 그 이상의 온도에서 급증하는 경향을 보였다. 그러나 0.5S+0.5C 시료는 저온에서 서서히 상승하여 500~800°C 영역에서는 일정하게 발생하다가 900°C에서는 전연 검출되지 않았는데 이는 석탄도 마찬가지로 고온에서 저감되는 경향을 보였다. HCN 발생도 NH₃ 발생과 비슷한 경향을 보였는데 이는 온도 상승에 완만한 결과와 차이를 보이고 있는데 수분 및 잉여 산소량에 따라 다소 차이가 있다²⁵⁾.

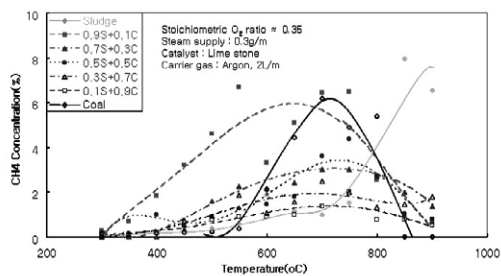
SOCA연료 가스화에서 유동 촉매로서 석회석과 모



(a) CO production

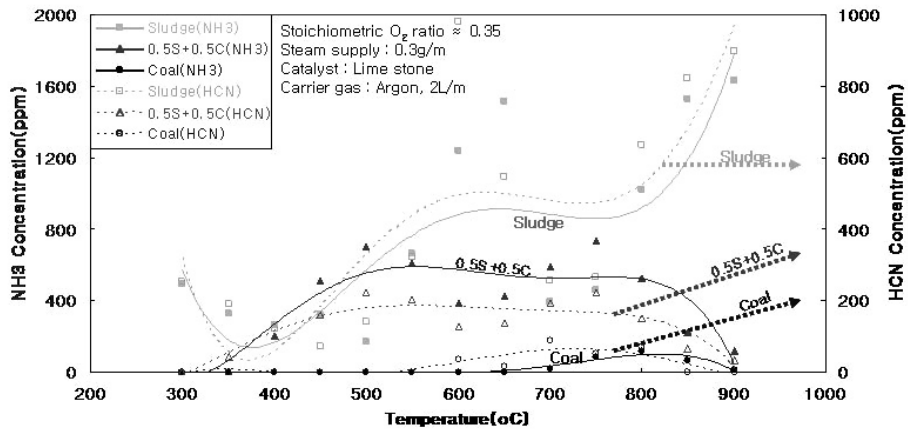


(b) H₂ production

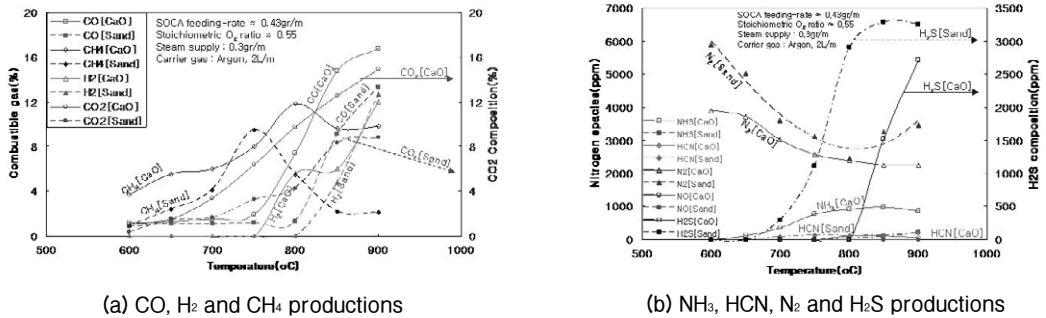


(c) Hydrocarbon based on CH₄

[Fig. 7] Combustible gas production by continuous catalytic gasification of sewage sludge, coal and the mechanical mixtures of sewage sludge and coal.



[Fig. 8] Conversion fuel-N by continuous catalytic gasification of sewage sludge, coal and the mechanical mixtures of sewage sludge and coal.



(a) CO, H₂ and CH₄ productions

(b) NH₃, HCN, N₂ and H₂S productions

[Fig. 9] XRD patterns of Ca and Fe catalysts before and after gasification.

래를 사용하여 비교 실험한 결과는 [Fig. 9] 와 같다. CH₄, CO 및 수소 발생에 대해 저온에서 모래보다는 CaO가 우수한 결과를 보였는데, CH₄ 발생의 경우 모래는 약 750°C에서 정점으로 Bell-curve와 유사한 모양을 보인 반면 CaO촉매에서는 약 800°C에서 극대점을 지나 약 20% 정도 감소되었지만 고온에서도 계속적으로 탄화수소가 발생되었다. CO 생성에 대해 CaO 촉매가 약 50°C 정도 Light-off가 빠른 보다 우수한 특성을 보였으며, 수소 생성에 대해서도 비슷한 특성이 나타났다.

또한 Fuel-N의 전환반응에서 CaO상에서는 NH₃ 전환은 크고, HCN 발생은 지연된 반면, 모래상에서는 저

온에서 N₂로의 전환이 크지만 온도가 상승되면서 저감되는 결과를 보였는데 CaO 촉매도 동일한 결과를 보였다. 한편 H₂S 발생에 대해 CaO 촉매에서는 800°C까지는 억제하는 역할을 한 반면, 모래는 H₂S의 억제 기능이 전혀 없는 것으로 나타났다.

또한 동일한 운전 조건에서 산소공급량을 변화하면서 CaO 촉매와 Fe₂O₃ 촉매의 SOCA 가스화 특성비교를 [Fig. 10]에 나타내었는데, 대체로 전자가 가스화 성능이 우수하나 예외적으로 수소 생성에 대해서는 후자가 월등히 우수하였으며, 또한 NO_x 발생도 후자 사용시 월등히 많이 발생하는 것으로 나타났다.

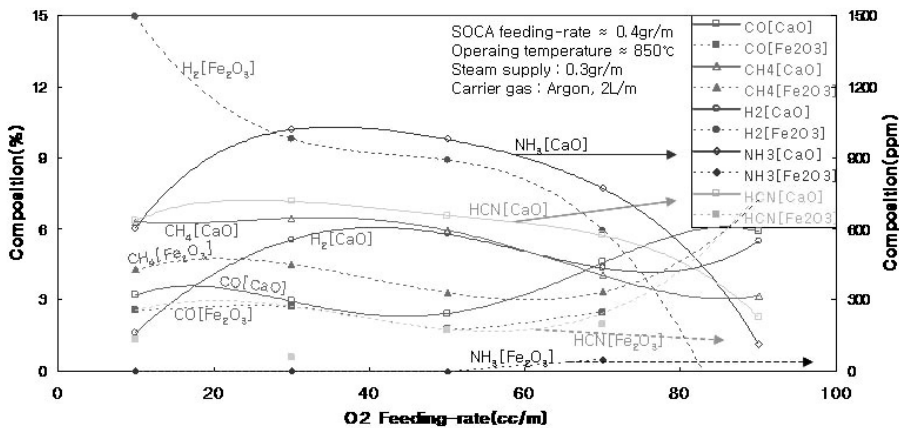
연속식 장치에서 운전온도 변화에 대한 실험 결과는

[Fig. 11]과 같다. 칼슘 촉매상에서 낮은 온도 운전에서는 CH₄가 많이 발생되면서 CO도 함께 발생되는데, 온도가 850°C 이후부터는 CH₄ 발생은 급격히 저하하지만 CO발생은 계속적으로 증가하면서 수소는 850°C 이후부터 발생하는 경향을 보였다. 따라서 수소 발생을 위해서는 온도를 높이는 것이 유리하고, 또한 수성가스 발생을 위해 수증기량의 조절이 필요하며, 칼슘 촉매의 조절이 필요하다. 특히 시료 중에 존재하는 유황 성분(H₂S 발생량 > 3,000ppm)에 의한 피독 문제를 고려하여 촉매선정의 유익이 필요함을 알 수 있다. 한편 Fuel-N도 온도에 따라 전환반응이 왕성하여 NH₃는 온도에 따라 크게 증가하나 HCN는 비교적 완만하여 지는데, 이는 후자가 전자로 고온의 환원분위에서 왕성해지기 때문인 것으로 판단된다.

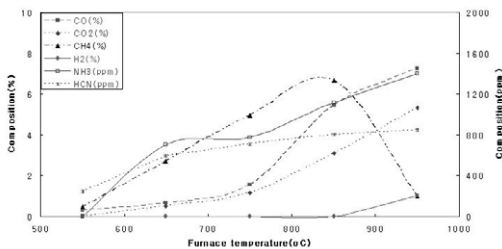
Fe₂O₃+3CaCO₃ 혼합촉매의 수증기 첨가량 변화에

다른 가스화 실험결과는 [Fig. 12]와 같다. 이 혼합촉매는 칼슘 단독 촉매에 비해 합성가스 생성이 많고, 수증기량 증가에 따라 CH₄ 발생은 감소되고, CO 발생도 시료의 30% 정도에서 최고가 되고 이후 감소하는 경향을 보였다. 그러나 수소 발생은 수증기 유입량 증가에 대해 계속적으로 증가됨을 확인하였다(참고문헌 16 참조). 한편 NH₃와 HCN 발생은 보다 왕성해지나 NH₃가 분석기까지 이송 중 일부 응축된 것으로 추측되며, 수증기 유입이 없는 경우는 NH₃ 응축이 적고 HCN의 NH₃ 전환반응이 발생하지 않아 높게 나타난 것으로 판단된다.

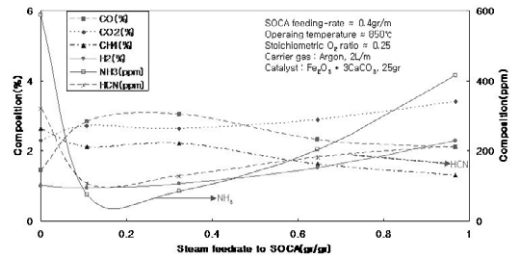
가스화기 반응에서 발생하는 Tar와 Char 생성을 측정하였으나 Char의 경우는 실제로 반응기에 남아 있는 경우보다는 비산되어 싸이크론이나 분석기 전 정제 지역에 침적되는 경우가 많아 이에 대한 논의는 생략한



[Fig. 10] A comparison between CaO and Fe₂O₃ catalysts in continuous SOCA gasification.



[Fig. 11] Continuous SOCA gasification against the furnace temperature.



[Fig. 12] Continuous SOCA gasification against steam feedrate to SOCA.

다. 한편 Tar 발생은 2~4 시간 정도 운전하면서 Tar Separator 하단에서 포집하여 수질 분석의 노말핵산 추출법에 의해 분석하여 발생량을 구하고, 이를 투입된 전체 시료 무게에 대한 비율로 나타낸 결과는 [Table 3] 와 같다.

동일한 칼슘 촉매와 동일한 운전조건에서 사용되는 시료별로 측정하였으며, 석탄의 경우는 Tar 발생이 대체적으로 많이 발생되었으나 슬러지는 발생량이 미미하였는데, 석탄의 경우 가스화 반응온도가 높아 Tar 발생이 증가한 반면, 슬러지의 가스화 온도는 낮아 850

℃에서 대부분 가스로 전환되었기 때문인 것으로 예상된다. 또한 SOCA 중 석탄 분율이 50~60%임에도 불구하고 Tar 발생이 적은 것은 공비혼합물 가스화 영향이 있었던 것으로 추측한다.

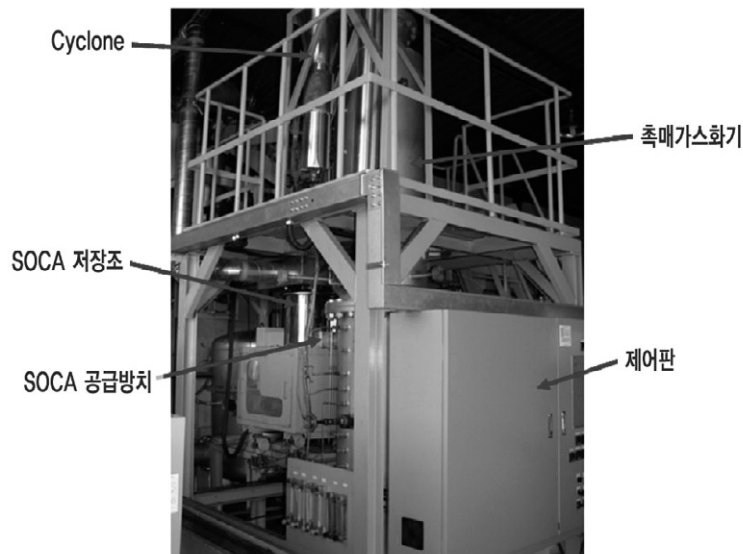
3.2.2 Semi-pilot 규모에서의 촉매가스화

촉매 가스화기 설계에 적용한 입도크기 $dp = 0.5$ mm, $Db = 0.5$ m, $Ug = 0.1250$ m/s, $Qg = 88.3125$ m³/hr로 설계 되었다 [Fig. 13]. 촉매로는 CaCO₃를 사용 전에 +40mesh의 것으로 선별하여 사용하였다. 그러나 대기온도 기준 가스 총 유량이 350L/min (21m³/hr) 이상에서는 촉매의 비산이 심화됨에 따라 전체 가스 유량을 250 L/min이하가 되도록 조절하였다. 또한 가스화를 위한 승온을 위하여 촉매버너를 사용하여 촉매층 상단의 온도가 850℃에 이르도록 하였다. 습식 가스화 실험을 위해 자연 건조한 항습 습분(4~8%)의 SOCA에 물을 20 wt% 추가한 SOCA를 사용하였다.

자연 건조한 SOCA의 경우 시료를 7kg/hr 이상에서는 보조 열원의 공급없이도 가능하나 장시간 유지가 어려워 중간에 잠깐씩 LPG를 유입시키었다. 또한 시료의

[Table 3] Tar Production by Catalytic Gasification of used Samples

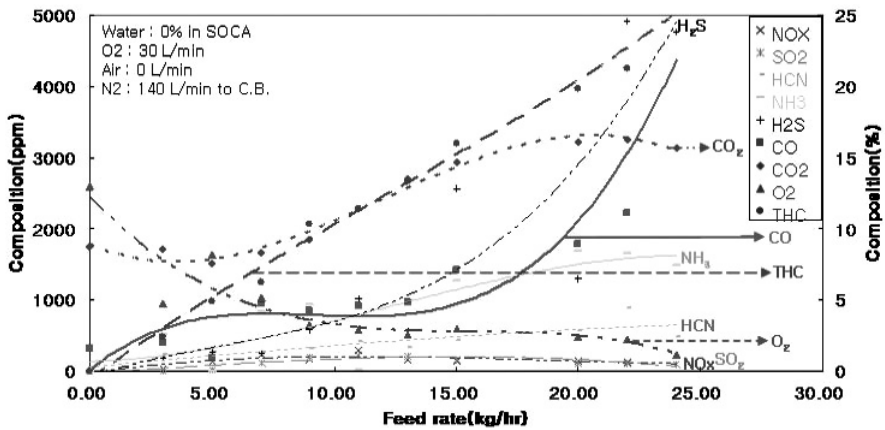
시료명	타르/시료량(%)
Dig. Sludge	0.06
Act. Sludge	0.11
Dig. SOCA	0.17
Dig. SOCA	0.21
Act. SOCA	0.25
Act. SOCA	0.28
Coal	0.42
Coal	0.98



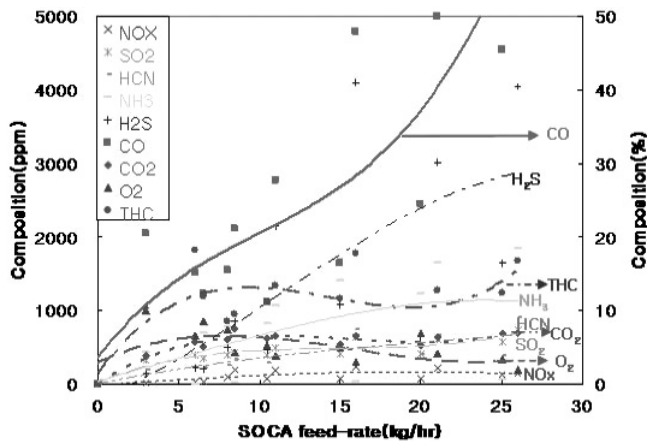
[Fig. 13] A photograph of the semi-pilot catalytic gasifier for SOCA fuels.

공급이 20kg/hr 이상에서는 가스로의 최고 온도가 1,000℃ 이상으로 상승되어 불활성가스를 투입하여 온도를 조절하였다 [Fig. 14]. 메탄(THC로 표현) 발생량은 시료 공급과 거의 비례적으로 발생이 증가하나, CO는 8kg/h 이상(가스로의 최고온도 850~900℃)에서 기하급수적으로 많이 생성됨을 보였다. 한편 CO₂가스는 지속적으로 증가하다가 15kg/h이상에서 완만하게 증가하다가 감소되는 결과를 보였으며, 산소는 시료만의 가스화 과정에서 완만하게 감소하다가 20kg/h 이상에서 급격히 1% 미만의 상태로 저하되었다.

수분 20% SOCA의 축매가스화 실험 결과는 [Fig. 15]와 같다. 자연 건조된 SOCA의 경우와는 달리 시료 공급이 약 10kg/hr까지 온도 변화가 비교적 완만하게 증가하여 LPG 저장도 완만하여 운전 체어가 용이하였다. 또한 온도도 최고 1,000℃까지 상승하였으나 불활성가스의 약간 조절로 950℃ 미만에서 실험을 비교적 오래 동안 지속할 수 있었다. 자연 건조된 SOCA의 경우와 달리 CO 발생이 활발하게 발생하여 메탄보다 많이 발생되었으며, 시료 공급량 증가와 함께 CO 발생은 높게 발생되고 메탄 발생은 거의 변화가 적었는데, 이는 수



[Fig. 14] Gasified gas composition of naturally dried SOCA fuel.



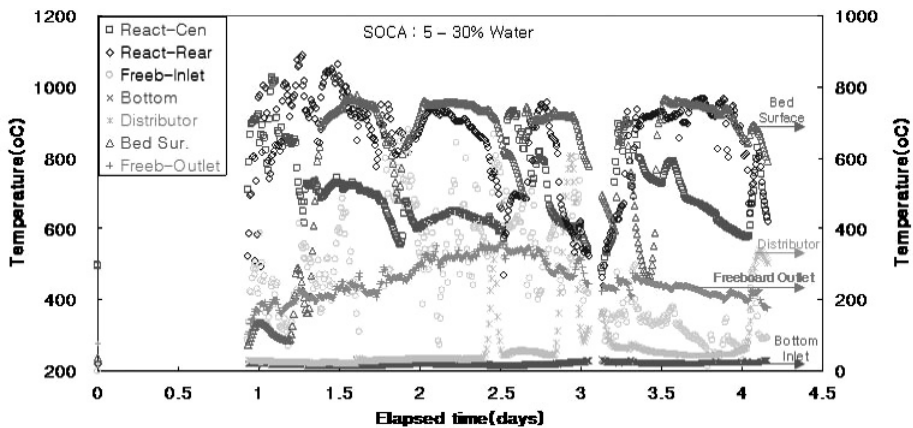
[Fig. 15] Gasified gas composition of SOCA fuel with 20 wt% of moisture.

소 발생에 크게 기여 되었을 것으로 예상된다. 또한 CO₂ 발생도 시료 공급속도 증가에 따라 아주 완만하게 증가되어 수성가스 반응이 크게 발생됨을 확인할 수 있다. 그리고 습윤 물분자에 의해 산소 소모는 상대적으로 적어 아주 완만하게 감소됨을 확인할 수 있었다.

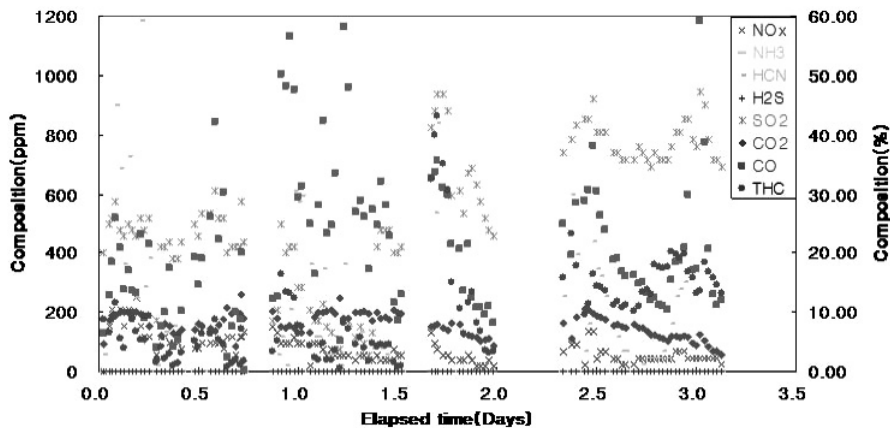
한편, 가스화기 100시간 운전시 가스화기 하부 가스 연료 및 공기 또는 산소 혼합실(Bottom을 표시), 유입 가스 분배판 상부(Distributor로 표시), 가스화 촉매층 상부(Bed Sur.로 표시), 가스화 반응영역 중앙 부위(React-Cen.로 표시), 가스화 반응영역 후류 부위(React-Rear로 표시), Freeboard 입구(Freeb-Inlet

로 표시), Freeboard 출구(Freeb-Outlet로 표시) 각 부위의 온도를 [Fig. 16]에 나타내었다. 운전 조건은 SOCA 투입량이 15~40kg/hr, 순산소 약 20L/m, 공기 70~100L/m, 촉매버너측으로 N₂ 약 50L/m로 운전되었다.

가스화 반응 정상상태에서의 최고 온도는 가스화 반응영역 후류 부위가 일반적으로 가장 높고, 다음으로 가스화 반응영역 중앙 또는 입구(가스화 촉매층 상부)의 순으로 이루어졌으며, 시료 투입이 많을 경우에는 Freeboard 입구 온도가 반응영역 중앙보다 높은 경우가 발생되었다. 따라서 가스화 반응 제어온도 설정을



[Fig. 16] Temperature distribution in the semi-pilot plant during 100 hr gasification of SOCA fuel.



[Fig. 17] Outlet gas composition during 100 hr SOCA gasification in the semi-pilot plant.

중양온도를 기준으로 정하였는데, 이 경우 사용시료의 수분에 따라 제어 온도가 달라져야 한다. 본 가스화기에서는 낮은 수분 시료의 경우는 반응영역 입구, 수분이 20% 이상의 경우는 중앙이 제어온도로 정하는 것이 타당할 것으로 판단되며 SOCA 투입량이 20kg/hr의 범위에서 운전하는 것이 적당하다. 또한 제어온도 850℃ 이상 유지하기 위해 과량의 시료 투입하면 실제 가스화 반응이 반응영역 후류 또는 Freeboard 입구까지 일어나 미반응물이 다량 발생된다.

100시간 운전시 가스화기 출구에서의 생성가스의 조성 변화는 [Fig. 17]과 같다.

일반적으로 산소 성분이 과다하고, 비교적 낮은 온도로 운전되어 CO₂는 상대적으로 높고, 또한 CO는 낮았으며, THC(메탄) 농도는 상대적으로 높았다. 이로 인해 SO₂발생은 높고 H₂S 발생은 상대적으로 낮았으며, 암모니아는 수세에 의해 흡착되어 거의 검지되지 않았으나 HCN은 상대적으로 높게 검출되었다

4. 결론

고체연료인 SOCA 연료로부터 청정에너지 생산을 위해서는 가스화가 바람직하였다. 함유율이 60% 정도 함유되어 있는 SOCA 연료를 건조과정 없이 습윤 촉매 가스화에 직접 적용이 가능하였다. 칼슘 성분의 촉매가 황에 대한 피독이 적고 경제적인 것으로 나타났다. 유동층 가스화기에서 SOCA 시료는 단일 석탄의 가스화보다 낮은 온도인 850℃ 정도에서 운전이 가능하였으며, 수증기 유입은 전기로를 사용한 실험실 규모의 가스화기에서는 SOCA 시료의 90% 정도까지도 가능하였으나, semi-pilot 규모의 가스화 실험에서는 20% 정도의 수분을 포함하는 SOCA가 연료로 적당한 것으로 나타났다. 온도가 낮은 영역에서는 CH₄ 발생이 높고, 온도가 높아지면서 CO 발생이 증가되면서, 850℃ 이상의 고온에서는 수소 발생이 높아지는데, 800℃ 이상에서는 H₂S 발생도 급증하게 되었다. 또한 수소 발생은 수증기 유입에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 또한 가급적 SOCA 연료 중 Fuel-N에 의한 HCN 발생을 줄이기 위한 가스화기 운전이 필요하였다.

Semi-pilot 촉매가스화기에서는 자연 건조된 SOCA의 경우보다 수분이 20% 정도 함유된 것이 가스화 수율이 높고, 안정된 상태에서 가스화기를 운전할 수 있었다.

참고문헌

1. 강성규, 이승재, 유인수, 이규철, “하수슬러지의 정제연료화 기술(1) - 유기성 슬러지의 정제 고체연료 제조 -”, 한국연소학회지, 12(4), pp. 47~56 (2007).
2. Desai, P.R. and Wen, C.Y., "Computer Modeling of Morgantown Energy Research Center's Fixed Bed Gasifier", DOE Report, MERC/CR-78/3 pp. 23(1978).
3. 백일현, “석탄이용 무공해 수소발전 기술”, ETIS분석지, 26, pp. 21~31 (2008).
4. KOPF, "Sewage Sludge Gasification - The eco-efficient conception for the valorisation of sewage sludge", www.kopf-ag.de.
5. Kim, J.S., Lee, A. and Law, C.K., "On the Gasification of Droplets of Azeotropic Mixtures : Theory and Experiment", 23th Symposium on Combustion, pp. 1423~1429(1990).
6. Kandiyoti, R. et al, "Co-pyrolysis and co-gasification of coal and biomass in bench-scale fixed-bed and fluidised bed reactors", Fuel, 78, pp. 667~679(1999).
7. Vuthaluru, H.B., "Investigations into the pyrolytic behaviour of coal/biomass blends using thermogravimetric analysis", Bioresource Technology, 92, pp. 187~195(2004).
8. Jones, J. M. et al., "Devolatilisation Characteristics of Coal and Biomass Blends" , J. Anal. Appl. Pyrolysis, 74, pp. 502~511 (2005).
9. Perry, R.H., Green, D.W. and Maloney, J.O., "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 7th Edition, McGraw-Hill, pp. 27~15(1997).

10. Hau, J.L. et al., "A Thermodynamic Model of the Outputs of Gasification of Solid Waste", International J. of Chemical Reactor Engineering, 6, A35, pp. 1~20(2008).
11. Sharma, A. et al., "Low temperature catalytic steam gasification of Hyper-Coal to produce H₂ and synthesis gas", Fuel, 87, pp. 491~497 (2008).
12. Brown, R.C. et al., "Catalytic Destruction of Tar in Biomass Driven Producer Gas", Energy Conversion Management, 45, pp. 995~1014 (2004).
13. Kivelä, M., Nieminen, J. and Palonen, J., "Biomass CFB Gasifier Connected to a 50 MWth Steam Boiler Fired with Coal and Gas - THERMIE demonstration project in Lahti, Finland", VTT Sympo. Power Production from Waste and Biomass IV-Advanced concepts and technologies- 222, pp. 253~266(2002).
14. Tomishige, K. et al., "Catalytic Performance of Ni/CeO₂/Al₂O₃ Modified with Noble Metals in Steam Gasification of Biomass", Catalysis Today, 131, pp. 146~155(2008).
- 15.村上 高廣 et al, "バイオマス流動層ガス化におけるガス化効率の向上とタール発生の抑制", 化学工学論文集, 33(4), pp. 369~375(2007).
16. Moghtaderi, B., "Effect of Controlling Parameters on Production of Hydrogen by Catalytic Steam Gasification of Biomass at Low Temperature", Fuel, 86, pp. 2422~2430 (2007).
17. Leppälähti, J., "Behaviour of Fuel-bound Nitrogen in Gasification and in High-temperature NH₃ removal Processes", VTT Publication 369, pp. 14~21(1998).
18. Ohtsuka, Y., "Selective Conversion of Fuel-bound Nitrogen to N₂ with Iron Nanoparticles", 石油學會誌, 41(3), pp. 182~192(1998).
19. Glarborg, P., Jensen, A.D., Johnsson, J.E., "Fuel Nitrogen Conversion in Solid Fuel Fired Systems", Prog. in Ener. & Comb. Sci., 29, pp. 89~113(2003).
20. Kilpinen, P., "Gas-phase Conversion of NH₃ to N₂ in Gasification Part II: Testing the Kinetic Model", IFRF Combustion J., Article No. 200104, p. 45(2001).
21. Reed, C.P., Dugwell, D.R. and Kandiyoti, R., "Modeling Trace Element Emission in Co-gasification of Sewage Sludge with Coal", ASME TURBO EXPO 2002, 1, pp. 257~266(2002).
22. Foscolo et al., "Thermodynamic Limits and Actual Product Yields and Compositions in Biomass Gasification Processes", Ind. Eng. Chem. Res., 45, pp. 834~843(2006).
23. 田部浩三, 清山哲郎, 留木和雄, "金屬酸化物と複合酸化物", 講談社サイエンティフィック pp. 247 (1978).
24. Leppälähti, J., "Formation of NH₃ and HCN in slow-heating-rate inert pyrolysis of peat, coal and bark", Fuel, 74(9), pp. 1363~1368(1995).
25. Leppälähti, J. and Kurkela, E., "Behavior of nitrogen compounds and tars in fluidized bed air gasification of peat", Fuel, 70(3), pp. 491~497 (1991). 