

## 하수슬러지 가스화의 kinetics 및 합성가스 생산 연구

\*노 선 아

한국기계연구원

---

### Study on Kinetics and Syngas Production of Sewage Sludge Gasification

\*Seon Ah Roh

*Korea Institute of Machinery & Materials, 305-343, 156, Gajeongbuk-Ro, Yuseong-Gu, Daejeon, KOREA*

#### 요 약

일정 온도에서 중량 변화를 통하여 가스화 반응 특성을 살펴볼 수 있는 열중량 분석기(thermobalance)를 이용하여 하수슬러지의 수증기 가스화 특성 및 발생 가스의 농도 분석을 실시하였다. 반응 온도 및 수증기의 분압이 증가할수록 가스화 반응이 촉진되어 반응 속도가 증가하는 것으로 나타났다. 반응 kinetics 해석은 기체-고체 화학반응의 세 가지 모델이 이용되었다. 이 중 하수슬러지 최의 수증기 가스화는 modified volumetric reaction model이 반응 kinetics를 가장 잘 나타내었으며, 이 때 activation energy와 빈도 인자는 각각 155.5 kJ/mol, 14,087 s<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup>로 분석되었다. 또한, 수증기의 분압에 따른 반응 차수는 0.68이었다. 합성가스의 발생 특성을 살펴보고자 900°C에서 생성 합성가스를 분석한 결과 수소의 농도가 가장 높았으며 수증기 분압이 증가할수록 생성기체의 농도 특히 수소 농도가 급격히 증가하였다. 가스화와 동시에 수성가스화 변환반응이 진행되어 생성기체의 수소 생성 농도가 일산화탄소에 비하여 2-4배 높은 값을 나타내었다.

**주제어** : 가스화, 하수슬러지, 합성 가스, 반응 속도, 열중량 분석기

#### Abstract

Gasification characteristics and gas produced from a sewage sludge char were analyzed by using a thermobalance reactor, which is used for a reaction kinetic analysis by measuring weight change of materials at a desired temperature. Gasification reaction rate increased with increasing temperature and steam partial pressure due to the promotion of gasification reaction. Three models of gas-solid reaction were applied to the reaction kinetics analysis and modified volumetric reaction model was an appropriated model for the steam gasification of the sewage sludge char. Apparent activation energy and pre-exponential factors were evaluated as 155.5 kJ/mol and 14,087 s<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup>, respectively. The order of reaction on steam partial pressure was 0.68. Gas analysis was performed at 900°C and hydrogen concentration was highest in the gas concentrations, which increased with increasing the steam partial pressure. Hydrogen concentration increased the most and hydrogen concentration in the produced gas was 2-4 times higher than that of carbon monoxide due to the gasification and water gas shift reaction.

**Key words** : Gasification, Sewage sludge, Syngas, Kinetics, Thermobalance

---

· Received : October 21, 2014 · 1st Revised : December 10, 2014 · 2nd Revised : February 27, 2015 · Accepted : November 11, 2015

\*Corresponding Author : Seon Ah Roh (E-mail : sos@kimm.re.kr)

Research Division for Environment and Energy Systems, Korea Institute of Machinery & Materials, 156, Gajeongbuk-Ro, Yuseong-Gu, Daejeon, 34103 Korea

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. 서 론

슬러지란 하수처리 또는 정수과정에서 생긴 침전물로 다량의 유기질을 함유하고 함수율도 높아 처리에 어려움이 있는 폐기물이다. 최근까지 우리나라는 하수 슬러지를 비롯한 유기성 폐기물을 해양 투기로 처리하였으며 런던협약에도 불구하고 OECD 국가 중 유일하게 일부 해양투기가 허용되는 나라이다. 2년간의 허용 기간이 끝나면 유기성 폐기물 처리 비용의 지속적인 상승이 예상되고 있다.<sup>1)</sup>

유기성 폐기물 중에서 하수슬러지의 발생량은 2012년 기준으로 약 360만톤에 달하며 매립 및 소각으로 절반 정도가 처리되고 연료로 전환되는 경우는 단지 7%에 불과하다. 하수슬러지를 에너지원으로 전환하는 기술은 생물학적 기술과 물리적 기술, 열화학적 기술로 나눌 수 있으며, 이들 기술을 통합적으로 적용하여 가장 경제적이고 효과적인 시스템을 개발 중에 있다.<sup>2)</sup> 열화학적 전환 기술 중에서 가스화는 산소가 부족한 조건에서 슬러지를 수증기나 이산화탄소 등과 반응시켜 합성 가스인 수소 및 일산화탄소와 메탄을 생성하는 기술로서 석탄 및 폐기물, 바이오매스 등에 광범위하게 적용되는 기술이다.<sup>3,4)</sup>

가스화 공정의 설계를 위하여 기본적으로 반응 kinetics 자료를 필요로 하게 되는데, 이는 실제 시스템과 같은 가스화 분위기에서 시간에 따른 시료의 중량 변화를 통하여 얻을 수 있다. 본 연구에서는 하수슬러지 가스화 kinetics 자료를 획득하고자 등온에서 가스화 kinetics 연구가 가능한 열중량 분석기를 이용하였다. 가

스화 반응 kinetics 의 해석은 volumetric reaction model, shrinking core model, modified volumetric reaction model 의 세 가지 형태로 분석하고 activation energy 및 pre-exponential factor, 수증기 분압에 대한 반응 차수를 구하였다. 이로부터 도출된 kinetic equation을 이용하여 계산된 전환율 데이터를 실제 전환율과 비교하였다. 또한 가스화 실험 중 발생 가스의 농도를 실시간으로 분석하여 하수슬러지 좌의 합성 가스 발생 특성을 살펴보았다.

## 2. 실험 장치 및 방법

가스화에 이용된 시료는 건조된 하수슬러지의 좌로 이때 원시료인 하수 슬러지의 성분 분석 자료는 Table 1과 같다. Ash는 27%가량 존재하여 산소(O) 성분 이외에 가연 성분은 대부분 탄소의 형태로 존재하며 발열량은 4,081 kcal/kg으로 분석되었다.

좌의 제조는 튜브형 furnace를 이용하여 질소를 흘려 주면서 10°C/min로 최종 온도 900°C까지 승온한 후 30분간 유지하는 방식으로 탈휘발을 시켜 제조하였다. 좌는 분쇄하여 입자 크기에 대한 영향을 줄이기 위하여 100 µm 이하의 입자만을 가스화 실험에 이용하였다.

Fig. 1은 가스화 실험에 이용된 thermobalance의 구

Table 1. Ultimated analysis of sewage sludge

Contents	LHV (kcal/kg)	Ash	Elemental analysis				
			C	H	N	O	S
Sewage sludge	4,081	27.2	37.8	6.3	5.1	23.2	0.4

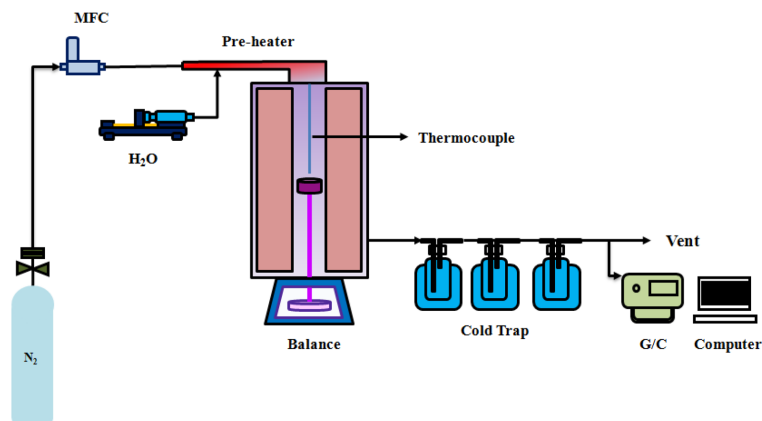


Fig. 1. Experimental apparatus.

성을 나타내고 있다. 전체 시스템은 시료의 중량 변화를 시간에 따라 측정하고 기록하기 위한 열중량 분석 시스템, 하수 슬러지 촉와 반응할 수증기와 carrier 가스인 질소의 공급 시스템, 생성 기체의 농도를 실시간으로 측정하기 위한 가스 분석시스템으로 이루어져 있다.

열중량 분석기는 외부 furnace 안에 직경 6 cm의 관형 알루미늄이 설치된 형태로 시스템 온도는 알루미늄관의 중앙부, 시료의 바로 윗부분에 설치되어 있는 thermocouple을 이용하여 제어하게 된다. 하부에는 시료의 중량 변화를 측정하기 위한 저울이 설치되어 있고 고온에서 실험이 가능하도록 알루미늄으로 제작된 시료접시와 이 접시를 받치는 기둥이 저울 위에 설치되어 있다.

가스 공급부에서는 carrier gas인 질소가 mass flow controller를 통하여 물은 syringe pump를 통하여 정량 공급된다. 투입된 물을 수증기로 전환하기 위하여 반응기 전단에 pre-heater를 두어 투입 기체를 200°C로 가열하여 반응기 내부로 투입한다.

생성 가스는 시스템의 후단부에 micro-gas chromatography를 설치하여 분석하였으며 그 전단부에 냉각 장치가 설치되어 수분 및 tar 물질을 제거한 후 투입되도록 하였다. 생성 기체의 실시간 분석은 3분 간격으로 이루어지며 수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 질소, 메탄 등을 분석하고 컴퓨터에 저장하게 된다.

실험방법은 열중량 분석기의 온도가 800°C, 850°C, 900°C로 승온 되고 반응기가 안정화되면 carrier gas인 질소를 흘린 상태에서 시료를 알루미늄 접시(내경 3 cm)에 담아 반응기 내부로 투입하게 된다. 반응기 내부에 시료가 위치하게 되면 잔류 수분 및 휘발분 제거를 위해 중량 변화가 나타나지 않을 때까지 일정 시간을 기다린 후 수증기를 투입하게 된다. 수증기와 질소 혼합 기체의 총 유량은 400 ml/min로 수증기의 농도는 0.2, 0.4, 0.6 atm으로 투입되었고 수증기가 투입된 후 30 s 간격으로 중량 데이터가 computer에 저장되게 된다.

### 3. 결과 및 고찰

수증기 가스화 반응의 온도 영향을 살펴보기 위하여 가스화 온도를 800°C, 850°C, 900°C로 변화시키며 가스화 실험을 수행하였다. Fig. 2에 수증기 분압이 0.4 atm일 때 각 반응 온도에서 시간에 따른 전환율을 나타내었다. 이 때 하수 슬러지 촉와 가스화 반응의 전환율 X는 thermobalance에서 시료의 중량 변화에 따라 다음과 같이 계산되었다.

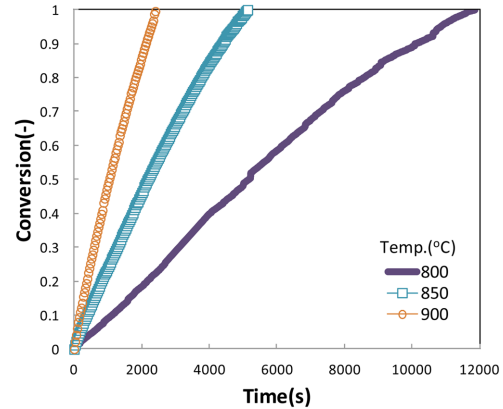


Fig. 2. Effect of reaction temperature on the gasification conversion.

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

$W_0$ 는 반응에 사용된 시료의 처음 질량이며  $W$ 는 특정 반응 시간에서 시료의 질량,  $W_{ash}$ 는 시료내 ash의 질량을 뜻한다.

하수슬러지 촉와 수증기 가스화 반응은 반응 온도가 800°C에서 900°C로 상승함에 따라 반응 속도가 증가하며 전환율이 급격하게 증가하여 반응 종결시간이 800°C의 12,000 s에서 850°C에서 5,100 s, 900°C에서 2,400 s로 빨라지는 것을 알 수 있다.

Kinetics 해석은 다음과 같은 세 가지 모델이 이용되었다.<sup>6,7)</sup> Volumetric reaction model은 고체 입자 전체에서 균일한 반응이 일어난다는 가정 하에 반응 kinetics를 도출하게 된다. Shrinking core model의 경우 촉와 입자의 외부표면에서 가스화 반응이 시작하여 내부로 이동되며 고체 입자의 직경이 줄어들면서 반응하는 것으로 가정하고 kinetics를 해석한다. Modified volumetric reaction model은 volumetric reaction model을 기본으로 속도가 전환율에 따라 변하는 것으로 가정하게 되며 각각의 모델에 대한 설명은 다음과 같다.

촉와 가스화 반응 속도식은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{W_0} \frac{dW}{dt} \quad (2)$$

이 때 volumetric reaction model에 의해 반응 속도식은 다음과 같이 표현된다.

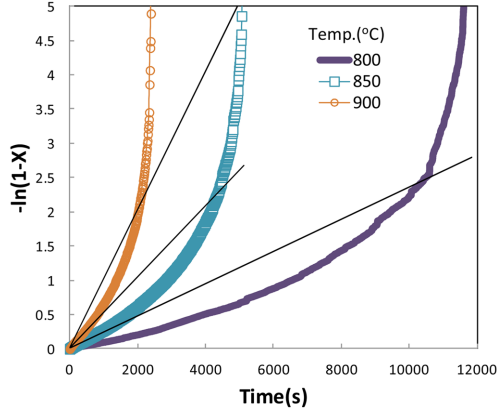


Fig. 3. Conversion data based on volumetric reaction model.

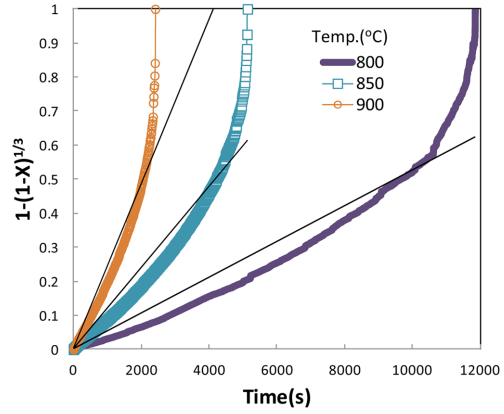


Fig. 5. Conversion data based on shrinking core model.

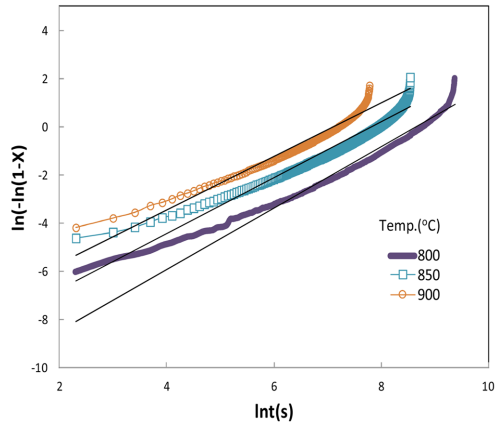


Fig. 4. Conversion data based on modified-volumetric reaction model.

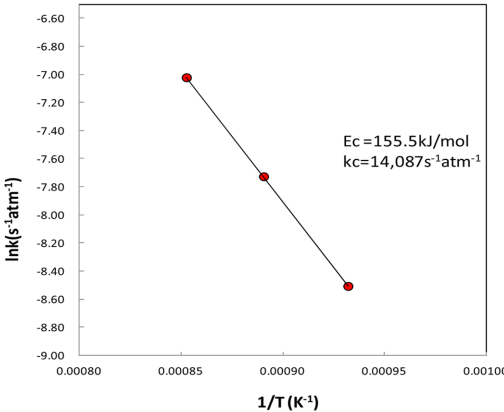


Fig. 6. Arrhenius plot of sewage sludge char gasification.

$$\frac{dX}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-X) \quad (3)$$

Shrinking core model은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-X)^{\frac{2}{3}} \quad (4)$$

Modified volumetric reaction model의 경우에는 volumetric reaction model을 기본으로 하여 속도 상수식을 각 전환율에서 속도 상수식의 적분을 통하여 다음과 같이 구하게 된다.

$$k_m = \int_0^1 k_s(X) dX \quad (5)$$

Fig. 2의 전환율 데이터를 Fig. 3에 volumetric reaction

model로 Fig. 4에 modified volumetric reaction model로 Fig. 5에 shrinking core model로 각각 변환하여 나타내었다. 하수슬러지 촉의 가스화 kinetics의 경우 modified volumetric reaction model이 가장 직선에 가까운 값을 나타내어 전환율을 가장 잘 묘사하는 것으로 나타났으며 이후의 그래프 및 반응 속도식은 이 model을 기준으로 도출하였다.

하수슬러지 촉의 수증기 가스화 반응의 activation energy를 구하고자 modified volumetric reaction model에 따른 Arrhenius plot을 Fig. 6에 나타내었다. 기울기와 절편을 이용하여 계산한 activation energy와 빈도 인자는 각각 155.5 kJ/mol, 14,087 s<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup>이었다.

수증기 분압에 대한 반응 차수를 구하고자 Fig. 7에 수증기 분압이 하수슬러지 촉의 평균 가스화 속도에 미치는 영향을 나타내었다. 수증기 농도가 0.2 atm에서

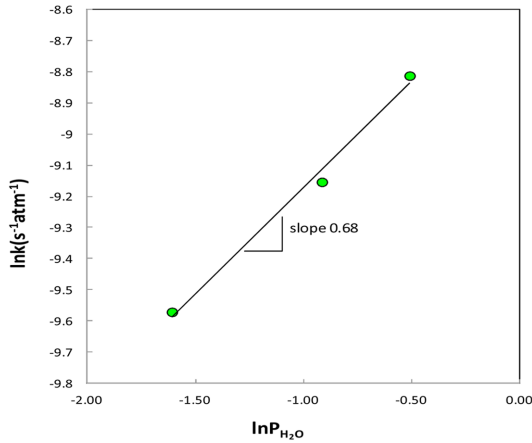


Fig. 7. Effect of partial pressure on steam gasification.

0.6 atm으로 증가함에 따라 평균 반응 속도는 증가하게 되며 반응 차수는 0.68을 나타내었다. 따라서 activation energy와 빈도인자, 반응차수를 고려한 최종적인 반응 속도식은 다음과 같다.

$$\frac{dX}{dt} = 14,087 \exp\left(-\frac{155,500}{RT}\right) (P_{H_2O})^{0.68} (1-X) \quad (6)$$

최종적으로 위의 반응 속도식을 이용하여 계산된 모델링 값과 실제 전환율인 Fig. 2의 데이터를 비교한 그래프는 Fig. 8와 같다. 실선은 실제 전환율을 점선은 kinetics 모델에 따른 값을 나타내고 있으며 모델에 의한 반응 속도 예측 값이 실제 전환율을 잘 묘사하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 9에는 900°C에서 수증기의 분압이 각각 0.2, 0.4, 0.6 atm일 때 가스화 반응에서 생성된 합성 가스의 농도를 실시간으로 분석하여 나타내었다. 수소가 가장

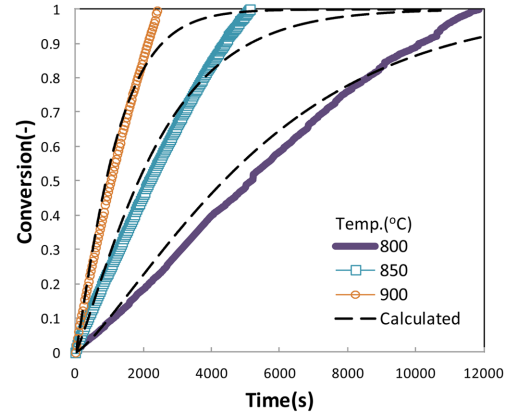


Fig. 8. Comparison of simulation data with experimental data.

높은 농도를 보이며 이외에 일산화탄소, 이산화탄소가 생성되었으며 메탄을 비롯한 탄화수소 화합물은 불검출되었다. 반응이 시작된 후 수소, 일산화탄소, 이산화탄소 기체의 농도는 12분까지 증가하다가 이후에는 조금씩 감소하는 경향을 나타내었다. 수증기의 분압이 0.2 atm에서 최고 수소 농도는 6.8%이고 0.4 atm 일 때는 15.8%, 0.6 atm 일 때는 19.3%이며 수증기의 분압이 증가할수록 가스화 반응이 촉진되어 수소 농도가 증가하는 것을 알 수 있다. 반응 종결시간은 0.2 atm에서 0.6 atm으로 수증기 분압이 커질수록 40분에서 36분, 28분으로 크게 감소하는 현상을 나타내게 된다. 일산화탄소의 농도를 살펴보면 수증기 분압에 따라 미량 증가하게 된다. 이 때 이산화탄소의 증가량이 일산화탄소의 증가량 보다 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 하수슬러지 최악의 수증기 가스화로 수소 및 일산화탄소가 생성된 후 일산화탄소가 일부 산화되거나 공급된 수증기에 의해

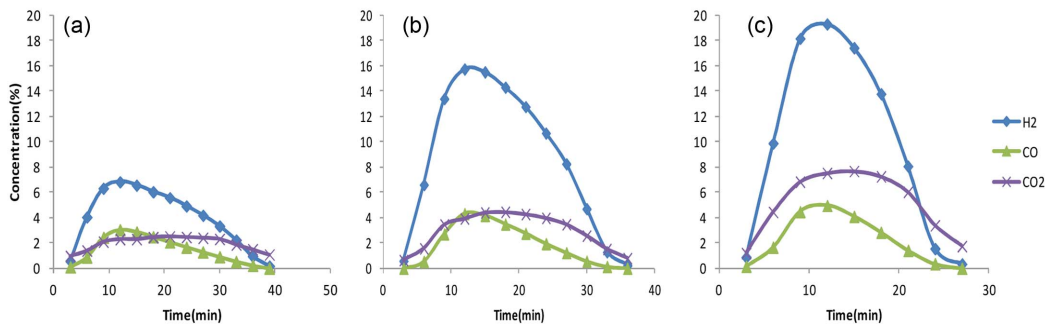


Fig. 9. Effect of partial pressure on syngas production (a:0.2 atm, b:0.4 atm, c:0.6 atm).

수성가스화 반응을 하였기 때문이다. 전체 농도를 살펴 보면 수소가 일산화탄소에 비하여 2-4배 정도 높은 값을 나타내었다.<sup>7)</sup>

#### 4. 결 론

하수슬러지 촉의 수증기 가스화 특성을 열중량 분석기에서 살펴보았다. 반응 온도 800°C-900°C에서 수증기 분압을 각각 0.2, 0.4, 0.6 atm으로 변화시키며 가스화 반응 kinetics 연구를 수행하였다. 수증기 가스화는 반응 온도와 수증기의 분압이 증가할수록 반응 속도가 증가하였다. 적용된 세 가지 기체-고체 화학반응모델 중 modified volumetric reaction model이 하수슬러지의 가스화 모사에 가장 적합한 것으로 나타났다. 이 때 하수슬러지 촉의 가스화 activation energy는 155.5 kJ/mol, 빈도 인자는  $14,087 \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ , 수증기의 분압에 대한 반응차수는 0.68이었다. Model에 의해 계산된 결과는 실제 전환율 결과를 잘 모사하는 것으로 나타났다.

900°C에서 하수슬러지 촉의 가스화를 통하여 생성된 합성 가스를 살펴보면 수소, 일산화탄소, 이산화탄소가 생성되었으며 수소가 가장 높은 농도를 나타내었다. 수증기 분압의 증가에 따라 합성가스의 농도는 증가하는 것으로 나타났다. 수증기 분압 증가에 따라 이산화탄소의 농도가 일산화탄소 농도에 비하여 높은 값을 나타내어 가스화와 함께 수성가스화 반응이 진행되는 것을 알 수 있으며, 수소의 농도는 일산화탄소 농도의 2-4배를 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국기계연구원 주요사업의 지원에 의한 연구 결과입니다.

#### 사용기호

E : activation energy [kJ/mol]

k : average reaction rate [ $\text{s}^{-1}$ ]

P : partial pressure [atm]

R : gas constant [J/mol K]

T : temperature [K]

t : time [min]

W : sample mass at certain time [g]

$W_0$  : initial mass of char on dry base [g]

$W_{\text{ash}}$  : mass of ash [g]

$W_i$  : weight of a degradable component i at time t [g]

X: carbon conversion [-]

#### References

1. Lee, H. Y., 2008: *A Study on the Preparation of Lightweight Materials with Sewage Sludge Ash*, Journal of the Korean Institute of Resources Recycling, 17, pp. 30-36.
2. Ham S, A., You, M. Y., Kim, D. K., Wang, J. P., 2011: *A Study on the RDF fuel mixing with household and organic wastes*, Journal of the Korean Institute of Resources Recycling, 20, pp. 52-57.
3. Roh, S. A., Kim W. H., Yun, J. H., Min, T. J., Kwack, Y. H., Seo, Y. C., 2013: *Pyrolysis and gasification-melting of automobile shredder residue*, Journal of the Air & Waste Management Association, 63, pp. 1137-1147
4. Yun, J. H., Kim, W. H., Keel S. I., Min, T. J., Roh, S. A., 2007: *Coal Gasification with High Temperature Steam*, Journal of the Korean Institute of Resources Recycling, 16, pp. 28-33.
5. Namkung, W., Roh S. A., Guy, C., Kim, S. D., 2004: *Kinetics and Combustion Characteristics of Deinking Sludge in a Thermobalance and an Internally Circulating Fluidized Bed*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 82, pp. 939-947.
6. Lee, J. M., Kim, Y. J., Kim, S. D., 1998: *Coal-gasification Kinetics Derived from Pyrolysis in a Fluidized-bed Reactor*, Energy, 23, pp. 475-488.
7. Feroso, J., Rubiera, F., Chen, D., 2012: *Sorption Enhanced Catalytic Steam Gasification Process: a Direct Route from Lignocellulosic Biomass to High Purity Hydrogen*, Environmental Science, 5, 6358-6367.

---

#### 노 선 아

- 현재 한국기계연구원 선임연구원
  - 당 학회지 제18권 2호 참조
-