

열수가압탄화 공정에 의한 음식물폐기물로부터의 Bio Solid Reuse Fuel (Bio-SRF) 연료제조에 관한 실증연구

한단비¹ · 염규인¹ · 박성규² · 조옥상¹ · 백영순^{1,†}

¹수원대학교 환경에너지공학과, ²KF(주)

A Study on the Manufacture of Bio-SRF from the Food Waste by Hydrothermal Carbonization (HTC) Process

DANBEE HAN¹, KYUIN YEOM¹, SUNGKYU PARK², WOOKSANG CHO¹, YOUNGSOON BAEK^{1,†}

¹Department of Environment-Energy, The University of Suwon, 17 Wauan-gil, Bongdam-eup, Hwaseong 18323, Korea

²KF, 40 Imi-ro, Uiwang 437120, Korea

†Corresponding author :
ysbaek@suwon.ac.kr

Received 3 August, 2017
Revised 18 August, 2017
Accepted 30 August, 2017

Abstract >> Hydrothermal carbonization (HTC) is an effective and environment friendly technique; it possesses extensive potential towards producing high-energy density solid fuels. It is a carbonization method of thermochemical process at a relatively low temperature (180-250°C). It is reacted by water containing raw material. However, the production and quality of solid fuels from HTC depends upon several parameters; temperature, residence time, and pressure. This study investigates the influence of operating parameters on solid fuel production during HTC. Especially, when food waste was reacted for 2 hours, 4 hours, and 8 hours at 200°C and 2.0-2.5 MPa, Data including heating value, proximate analysis and water content was consequently collected and analyzed. It was found that reaction temperature, residence time are the primary factors that influence the HTC process.

Key words : Hydrothermal carbonization(열수가압탄화), Biochar(바이오차), Food waste(음식물폐기물), Bio SRF(바이오 고형연료), HTC process(열수가압탄화공정)

1. 서론

음식물폐기물은 매립 이외에 미생물 발효, 건조에 의한 퇴비화나 습식분쇄, 건조 등에 의한 사료화, 또는 다양한 방법을 이용한 연료화를 통하

여 자원화 하는 방법이 있다. 그러나 음식물폐기물의 재활용에 있어서 경제성, 악취, 취급성, 에너지 소비 등을 고려할 때 만족할 만한 처리방법이 알려져 있지 않고 있다. 특히, 음식물폐기물이 재활용될 때에는 여러 가지 문제점이 발생하는

데, 매립 처리과정에서 지구 온난화의 원인이 되는 온실가스 중 하나인 메탄이 발생하며, 소각처리되는 경우에는 이산화탄소가 발생하는 문제가 있다. 음식물폐기물을 다른 형태로 전환시키는 방법으로는 생화학적(biochemical), 화학적(chemical), 혹은 열화학적(thermochemical)방법 등이 있고, 이 중에서도 열화학적 전환방법이 주목을 받고 있으며, 열화학적 전환방법으로는 저속 열분해(slow pyrolysis), 고속 열분해(fast pyrolysis), 열수가압탄화반응(hydrothermal carbonization; HTC)이 있다¹⁾. 열분해(pyrolysis)는 건조된 원재료를 고온(400-800°C)에서 탄소시키는 방법이며, 반면에 열수가압탄화반응은 수분을 함유한 원재료를 상대적으로 저온(200-250°C)에서 탄화시키는 방법으로 탄화 반응 조건에 따라 Bio-char, Char-gas, Char-liquid의 생성비가 달라지는데, 저온의 반응온도에서는 Bio-char의 생성량이 높고, 높은 반응 온도에서는 Char-gas의 생성량이 증가한다^{2,3)}(Table 1).

열수가압 탄화반응은 열분해와 마찬가지로 산소가 낮은 상태에서 반응하게 되며, 반응과정에서 완전히 밀폐시키는 것이 중요하다. 수분을 함유한 대상물질을 상대적으로 저온(180-250°C)⁴⁾에서 탄화시키는 방법으로서 장점으로는 원재료의 파쇄를 제외한 탈수나 건조 등의 전처리 과정이 요구되지 않고 바로 사용할 수 있기 때문에 음식물류 폐기물 및 하수슬러지 등 수분을 다량 포함하고 있는 유기성 폐기물을 처리함에 있어서 경제적인 면에서 유리하다⁵⁾.

열수가압 탄화반응으로 만들어지는 Bio-coal은 기존의 고온열분해법에서 생성되는 Bio-coal과는 다른 공정으로 제조된다. 즉 고온 열분해법에서 생성되는 char는 건조된 바이오매스를 700°C 이상에서 반응시켜 얻는 반면, 열수가압 탄화반응으로 만들어지는 Bio-coal은 저온(180-250°C)에서 동시 복합반응(가수분해, 응축반응, 탈 카르복실화 반응, 그리고 탈수반응)으로 생성된다. 열수가압 탄화반응은 반응온도가 증가할수록 반응물에 포함된 물의 물리화학적 성질의 변화로 용해된 무기물과 유기물의 농도를 증가시키므로 인해 이온반응이 촉진되어 가수분해 반응을 증진시킨다. 가수분해 반응은 다른 건조 열분해 반응보다 낮은 활성화 에너지로 인해 낮은 온도의 열수탄화반응이 일어나지만 높은 온도에서 이루어지는 반응과 같은 높은 효율을 가진다. 즉 유기물이 열수가압탄화 반응과정에서 물리적으로 유기물과 물분자의 결합에 의한 결합수가 유기물을 분해시키면서 자유수로 분해되어 탈수능력이 향상된다⁶⁻⁹⁾.

본 연구는 음식물폐기물을 열수가압탄화반응 공정으로부터 bio solid reuse fuel (Bio-SRF; 고형연료)의 제품사양이 저위발열량이 3,000 kcal/kg과 함수율이 15% 이하를 충족하는 것을 제조기 위해 반응의 최적조건과 폐열 이용으로 에너지를 상대적으로 절감할 수 있는 것을 찾는 데 있다. 먼저 반응은 산소가 적은 조건에서 반응기 온도와 압력을 200-250°C, 2.0-2.5 MPa 하에서 수행하고, 음식물 중 비닐 존재 유무에 따른 발열량과 수분함량에 미치는 영향, 반응시간에 따른 영향과 폐열회수 이용에 따른 에너지 절감의 효과 등을 분석하였다. 이로부터 음식물폐기물의 고형연료화에 필요한 에너지 저감형 열수가압탄화기술 개발을 하고, 폐열회수 및 활용 공정 기술 개발을 통하여 경쟁력 있는 HTC 실증기술개발을 하는 데 있다.

Table 1. The Ratio of Bio-char, Char-gas and Char-liquid with Reaction Temperature²⁾

Mode	Liquid	Char	Gas
1) Fast	75%	12%	13%
2) Intermediate	50%	20%	30%
3) Slow	30%	35%	35%
4) Gastification	5%	10%	85%

1) ~ 500°C, short hot vapour residence ~ 1s
 2) ~ 500°C, short hot vapour residence ~ 10-20s
 3) ~ 400°C, long vapour residence hrs→weeks
 4) ~ 800°C, long vapour residence times

2. 실험

2.1 실험 재료

음식물폐기물의 시료는 단체 급식소에서 배출되는 것으로 수집 후 3일 이내의 것을 사용하였으며, 시료의 수분 함수량을 파악하기 위하여 각 시료별로 100 g 정도를 분취하여 건조 전 무게와 건조 후 무게를 각각 측정하여 산정하였다. 시료 건조조건은 110℃, 24시간이었으며 대상으로 한 시료의 평균적인 함수율은 Table 1과 같이 약 64.94%로 나타났다. 수집한 음식물폐기물은 금속이나 나무젓가락 등의 이물질 제거하고 분쇄기를 이용하여 2-3 mm 크기로 분쇄하였다. 분쇄한 음식물폐기물은 펌프를 이용하여 반응기에 1 ton을 주입하였다.

2.2 실험장치 및 방법

본 연구에서 Bio-SRF 생산은 1,000 kg급의 열수가압탄화반응기를 이용하였다. 열수가압탄화 반응기는 2방향 열원이 주입되는 형태이며, 열원을 주입하는 연료로서 LPG 가스버너가 사용되었다. 음식물폐기물 1,000 kg이 탄화반응 온도 220℃, 압력 2.2 MPa 하에서 Table 2와 같이 반응을 2시간, 4시간, 8시간으로 하여 반응물을 얻었다. 또한 비닐이 함유된 시료를 2시간 동안 반응시켜 생성된 고형연료와 비닐이 함유되지 않은 경우를 비교 실험하였다.

Table 2. Moisture Content of Raw Samples

Item	Moisture content(%)		
	1	2	3
sample 1	64.51	65.43	65.29
sample 2	63.87	64.19	63.59
sample 3	67.34	66.48	67.15
sample 4	65.21	66.43	66.03
sample 5	62.56	63.08	62.89
average	64.94		

열수가압탄화공정을 적용하여 Bio-SRF를 제조하는 공정은 Fig. 1과 같이 음식물폐기물을 보관조에 저장하였다가 예비가온조로 공급하여 투입된 시료를 50℃까지 올린 후 반응기로 보낸다. 반응기에서 약 200℃의 온도에서 탄화반응이 이루어지고 탄화된 시료는 탈수 및 건조공정을 통해 수분함량을 10% 이하로 낮아진 상태에서 배출되게 된다. 반응기 후단에서 발생한 배가스와 폐열은 폐열회수와 동시에 유증기를 응축/냉각을 통해 미세먼지 및 수분입자를 제거하는 관성충돌형 열교환기를 적용하였다. 반응기에서 배출된 배가스에서 열교환기를 통해 회수한 폐열 재이용하여 에너지 절감량 실험을 진행하였다.

탄화반응이 끝나고 배출된 음식물폐기물은 필터프레스(filter press)의 여과기를 이용하여 약 20-25 bar의 압력 하에서 수분을 제거하였으며, 열수가압탄화 반응으로 음식물의 세포벽이 파괴되어 반응물이 탈수의 공정에 의해 고액의 분리가 쉽게 이루어지며, 함수율 10% 이하의 고형연료를 만들기 위해서 열풍건조기에서 건조공정이 이루어졌다. 건조공정에 사용되는 에너지는 열수가압탄화 공정에서 발생된 폐열을 재활용하여 추가적인 에너지의 소요 없이 고형연료를 생산하였다. 생산된 고형연료는 다양한 실험 조건에서의 고위발열량, 저위발열량과 수분함량을 각각 분석하였다. 음식물폐기물을 열수가압탄화 반응 과정에서 반응 후 반응기 내부에서 나온 배가스에 포함된

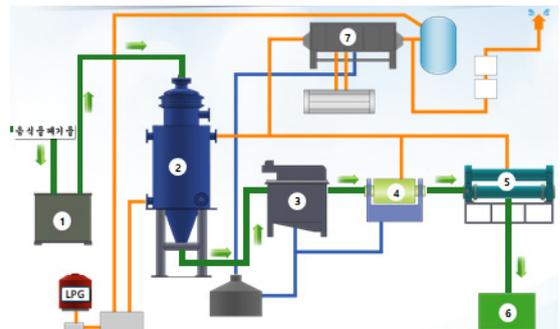


Fig. 1. Field Test Equipment for HTC Process. 1. Pre-heater, 2. HTC Reactor 3. Storage 1, 4. Filter, 5. Dryer, 6. Storage2, 7. Heat Exchanger

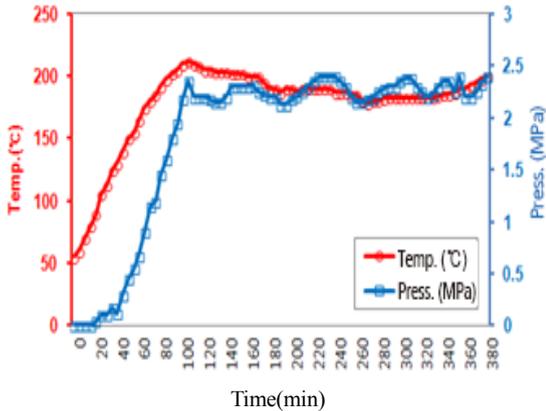


Fig. 2. Reaction Temp. and Press. of HTC Reactor with 1 Supple Channels of Heat

악취물질은 폐열회수를 위해 설치한 열교환기 내부를 통하면서 냉각·응축과정에서 대부분의 수분을 제거하고 건조 배가스를 연소실에 투입하여 소각 처리되었으며, 소각 처리 후 배출된 가스의 농도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 반응기의 최적화 실험

열수가압탄화 반응기의 최적화를 위해 다양한 열 공급방법 및 열유동 해석을 통해 최적의 반응기 개발을 수행하였다. 기존 하부 단일 1방향 열원 공급방식에 의해 반응기 압력과 온도를 높이는데 100분이 소요되고, Fig. 2에서 보는 바와 같이 반응기내 온도는 약간 불안정한 상태로 유지되어 반응시간이 약 4시간이 소요되었다.

이에 전산수치해석에 의해 2방향으로의 열원 공급방식으로 변경함으로써 반응기 압력과 온도를 높이는데 약 80분 소요되고, Fig. 3에서 보듯이 열수가압탄화반응기 내부의 온도와 압력이 220°C, 2.2 MPa에 도달하는 평균 상승 속도는 1.85°C/min으로 나타났으며, 안정한 상태로 온도를 유지하는데 약 2시간이 소요되었다. 따라서 1방향에 비해서 안정한 상태를 유지하는데 걸리는 반응시간이

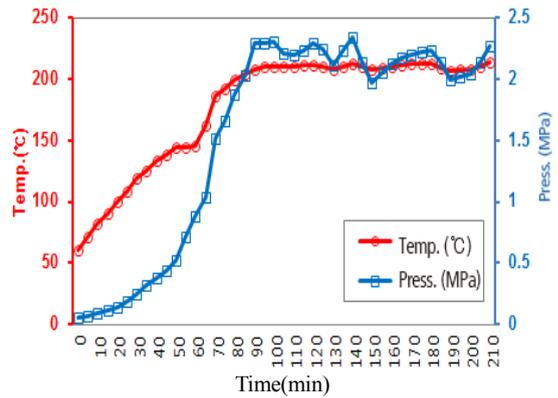


Fig. 3. Reaction Temp. and Press. of HTC Reactor with 2 Supple Channels of Heat Source.

짧고 비교적 안전한 반응상태를 유지하였다.

3.2 반응시간에 따른 Bio-SRF 물성에 미치는 영향

앞서 언급한 것처럼 반응조건에 따라 시료 5개를 채취하여 생성물의 저위발열량, 고위발열량, 수분함량을 분석하여 Table 3에 나타냈다.

열수가압탄화반응으로부터 음식물폐기물 1,000 kg 으로부터 약 200 kg 고형연료를 얻었으며, 반응시간에 따른 고형연료의 발열량과 수분함량을 Fig. 4에 나타냈다. 그림에서 보듯이 고형연료의 수분함량은 반응시간이 증가함에 따라 수분함량은 감소하는 경향을 보였지만 큰 차이는 나타나지 않았다. 고형연료의 발열량은 2시간 반응시간에는 평균 고위발열량이 6,225 kcal/kg, 4시간에는 7,225 kcal/kg, 8시간에는 6,935 kcal/kg을 나타내고 있어 반응시간이 증가함에 따라 탄소함량이 증가하여 발열량

Table 3. The Condition of HTC Reaction

Item	reaction time (hr)	reaction temp. (°C)	reaction press. (Mpa)
Sample 1	2	210.9	2.1
Sample 2	4	215.3	2.2
Sample 3	8	212.5	2.1
Sample 4	2	210.2	2.0
Sample 5	2	209.7	2.1

* Sample 4 and 5 were the food waste with 1.5% vinyl component.

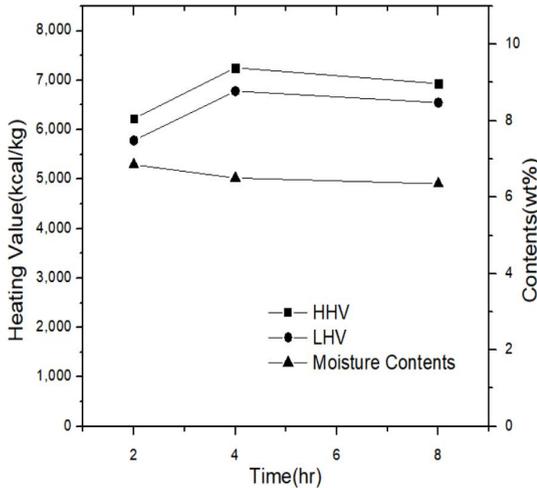


Fig. 4. The Effect of Reaction Time on the Heating value and Moisture Content of HTC Product

Table 4. Analysis results of SRF samples

Items	Heating value (kcal/kg)		Moisture content (%)
	High	Low	
Sample 1	6,320	5,510	7.0
	6,130	5,380	6.7
Sample 2	7,190	6,300	6.8
	7,320	6,470	6.2
Sample 3	7,020	6,220	6.3
	6,850	6,110	6.4
Sample 4	6,890	5,930	8.1
	6,850	5,840	8.9
Sample 5	7,150	6,160	7.8
	7,490	6,460	7.7
Average	6,858	5,991	7.13

이 증가하다 감소하는 것으로 나타났다¹⁰⁻¹²⁾. 1.5% 비닐이 함유된 음식물폐기물이 그렇지 않은 시료에 비해 수분함량이 약 20% 높았으며 고위발열량과 저위발열량이 약 15% 높게 나타났다¹³⁻¹⁵⁾.

3.3 HTC 반응에서 발생한 악취 및 기타성분

열수가압탄화 반응에서 발생한 배출가스는 관성 증돌형 열교환기에서 폐열이 회수되고 동시에 유증기가 제거된다. 이러한 배가스의 성분을 소각처리 전후 성분해 분석한 결과 Table 5와 같다. 열교환기 전단에서 배가스 성분은 주로 benzene,

Table 5. Analysis results of flue gas before and after odor treatment (ppb)

Components	Before	After
Benzene	728.0	6.0
Toluene	368.5	6.5
Ethylbenzene	55.0	0.0
m,p-Xylene	15.5	0.0
Styrene	349.5	0.0
o-Xylene	35.0	0.0

toluene과 styrene로 분석되었으며, 열교환기를 거친 후 연소실에서 소각처리 된 후단에서 배가스 성분이 약 99%이상 처리 제거되는 것으로 나타났다.

고급 고형연료의 경우는 연소 후 남는 회분이 낮아야 하고 기준치 15% 이내로 전제되었다. 본 연구개발에서 생성된 반응물의 회분은 7.2-8.88%로 나타나 만족하였다. 바이오 고형연료의 품질기준에 따르면 고형연료내 황분은 0.6 % 이하로 규정하고 있으며, 본 제품의 고형연료 품질의 염소는 0.5 % 이하 만족하는 것으로 나타났다. 반응물은 모두 기준을 만족하는 것으로 나타났다.

3.4 HTC 공정에서 폐열회수에 의한 에너지 절감

음식물폐기물 1,000 kg을 열수가압탄화반응 공정을 거친 후 필터 프레스(filter press) 여과기를 이용하여 탈수의 공정에서 함수율 30% 이하로 되며, 이 고형물은 열풍건조기를 이용하여 함수율이 10% 이하 건조 열풍건조의 공정을 열수가압탄화 공정에서 발생된 폐열을 활용하여 열풍건조 공정의 에너지를 저감하였다. 기존 열풍건조 공정과 열수가압탄화 공정에 따른 에너지 저감량과 투입에너지 대비 생산된 에너지의 비율을 Table 6에 나타냈다. 전체 공정에 투입되는 에너지를 살펴보면, 200 kg 반응물 기준으로 고온열풍건조(drying oven proces) 공정에 투입되는 에너지는 약 700,000 kcal이며, 열수가압탄화 공정으로 적용할 때 500,000 kcal로 감소되어 에너지 절감량은 약 28.6%이며, 이는 열수가압탄화반응기에서 나온 폐열을 건조공정에 직접 활용되어 약 50,000 kcal를 저감시켰다. 또한 고형

Table 6. Energy Ratio Comparison of two process for producing high-energy density solid fuels

Items		Reactor	Heat exchanger	Dryer
HTC Process	Input Energy	500,000	(-50,000)	50,000
	Production energy	1,207,600 (6,038 kcal/kg)		
	Output energy / Input Energy=2.42			
Drying Oven Process	Input energy	700,000		
	Production energy	1,207,600 (6,038 kcal/kg)		
	Output energy / Input energy=1.72			

연료생산에 따른 에너지 비율인 생산에너지와 투입에너지의 비에서도 1.72에서 2.42로, 약 41% 증가한 결과를 얻을 수 있다.

4. 결론

본 연구를 통해 열수가압탄화기술을 적용하여 음식물폐기물의 고형연료 기술개발을 수행하여 에너지절감형 열수가압탄화의 실증화 기술개발이 이루어졌다. 음식물폐기물로부터 제조한 고형연료의 제품 특성과 기술개발의 결과를 성능시험을 통해 정성적이고 정량적으로 분석한 결과는 다음과 같다.

1) 전산유체해석에 의한 고형연료 반응공정의 열유입 최적화를 하여 일일 1,000 kg 음식물쓰레기의 고형 연료화하는데 소요되는 반응시간이 기존 공정에 비해 약 2시간 짧아짐으로써 일일 생산량이 5-6배 증가하였다.

2) 열수가압탄화공정에서 발생된 공정폐열을 회수하여 건조공정에 활용함으로써 열풍건조에 필요한 연료량을 감소시키는 저에너지 소비형 열수가압탄화 공정을 개발하였다. 건조공정에 폐열을 활용함으로써 기존 공정 에너지 대비 약 28.6% 저감하였으며, 열풍건조공정과 열수가압탄화 공정을 에너지 비율을 비교하였을 때 열수가압탄화공정이 약 41% 증가(투입에너지 감소)하여 에너지 효율을 향상시키는 결과를 얻었다.

3) 열수가압탄화공정으로부터 고형연료를 생산한 고형연료의 수분함유량은 고형연료의 수분함량은 반응시간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였지만 큰 차이는 나타나지 않았다. 발열량은 2시간 반응시간에는 평균 고위발열량이 6,225 kcal/kg, 4시간에는 7,225 kcal/kg, 8시간에는 6,935 kcal/kg를 나타내고 있어 반응시간이 증가함에 따라 발열량이 증가하다 감소하는 것으로 나타났다. 전 시료의 함수율은 평균 약 7.2%이며, 저위발열량은 평균 약 6,038 kcal/kg으로서 제품사양인 함수율 15% 이하, 저위발열량 3,000 kcal/kg 이상을 만족시키는 결과를 얻었다.

4) 음식물쓰레기의 고형연료화시에 발생하는 배가스의 성분은 주로 benzene, toluene과 styrene로 분석되었으며, 열교환기를 거친 후 연소실에서 소각처리 된 후단에서 배가스 성분의 약 99% 처리 제거되는 결과를 얻었다.

감사의 글

본 연구는 공동개발기관인 베숨(주)와 함께 중소기업청 산학연협력 기술개발사업의 일환으로 “음식물폐기물의 고형연료화를 위한 열수가압탄화 기술 개발”의 과제로 수행한 결과입니다. 이에 감사드립니다.

References

1. S. Bae and E. Koh, “Lead and zinc sorption in biochar of cabbage using hydrothermal carbonization”, J. Korea Soc. Environ. Anal., Vol. 14, No. 4, 2011, pp. 228-233.
2. S. Nizamuddina, H. A. Balochb, G. J. Griffina, N. M. Mubarak, R. Abrod, and B. S. Alie, “An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 73, 2017, pp. 1289-1299.
3. A. Funke and F. Ziegler, “Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering”, Biofuels, Bioproducts and Biorefining, Vol. 4, No. 2, pp. 160-177.
4. J. Lehmann and S. Joseph, “Biochar for environmental

- Management (Science and Technology)", Taylor & Francis, USA, 2009, pp. 127-143.
5. Y. Baek, "The characteristics of the Bio-char with the food and wood waste, Master's Degree dissertation", Department of Environmental Engineering, University of Seoul, 2012.
 6. H. Kim, "A Study on the Characteristics of Biochar with the Sludge Sewage by Low Temperature Hydrothermal Carbonization", University of Seoul, 2012.
 7. W. Jo, "The characteristics of Biochar with Food Waste by Hydrothermal Carbonization", The University of Seoul, 2015.
 8. W. R. Cho, "A Study on the Characteristics of the Biochar by Hydrothermal carbonization with Food Waste", J. Soil Groundw. Environ., Vol. 21, 2016, pp. 22-27.
 9. W. R. Cho, M. Oh, W. Chung, S. K. Park, S. Bae, and J. Lee, "A Study on the Characteristics of the Biochar by Hydrothermal Carbonization with Food Waste", J. Soil Groundw. Environ., Vol. 21, No. 1, 2016, pp. 22-27.
 10. K. S. Ro, K. B. Cantrell, and P. G. Hunt, "High-Temperature pyrolysis of blended animal manures for producing renewable energy and value-added biochar", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 49, 2010, pp. 10125-10131.
 11. S. Bae and E. Koh, "Lead and zinc sorption in biochar of cabbage using hydrothermal carbonization", J. Korea Soc. Environ. Anal., Vol. 14, No. 4, 2011, pp. 228-233.
 12. Y. Baek, J. Lee, S. Park, and S. Bae, "The characteristics of the biochar with the synthetic food waste and wood waste for soil contaminated with heavy metals", J. Soil Groundw. Environ., Vol. 19, No. 1, 2014, pp. 1-7.
 13. S. Kang, "The solid Fuel Production for Sewage Sludge by Torrefaction", Seoul National University of Science and Technology, 2014.
 14. M. J. C. Van der stelt, "Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuel; A review", Biomass and Bioenergy, Vol. 35., No. 9, 2011, pp. 3748-3762.
 15. J. J. Chew and V. Doshi, "Recent advances in biomass pre-treatment-Torrefaction fundamentals and technology", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 15, No. 8, pp. 4212-4222.