





2017년 8월 박사학위논문

# 하수슬러지의 마이크로웨이브 가열 가스화 및 바이오가스 개질 특성

## 조선대학교 대학원 환경공학과 임 문 섭



# 하수슬러지의 마이크로웨이브 가열 가스화 및 바이오가스 개질 특성

Characteristics of Microwave Heating Gasification of Sewage Sludge and Reforming of Biogas

2017년 8월 25일

조선대학교 대학원 환경공학과 임 문 섭





## 하수슬러지의 마이크로웨이브 가열 가스화 및 바이오가스 개질 특성

지도교수 전 영 남

이 논문을 공학박사학위 신청논문으로 제출함

### 2017년 4월

조선대학교 대학원 환경공학과 임 문 섭





## 임문섭의 박사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 신대윤 (인) 위 원 조선대학교 교수 이재욱 (인) 위 원 전남도립대학교 교수 최병순 (인) 위 원 동강대학교 교수 김명호 (인)

## 2017년 6월

## 조선대학교 대학원

Collection @ chosun



차

목

#### 제 1장 서론

제1절 연구배경 및 필요성	제1절 연구배경 [	및 필요성	
----------------	------------	-------	--

#### 제 2장 이론적 고찰

제1절 슬러지 열분해 및 가스화6
1. 열분해/가스화6
2. 마이크로웨이브 가열
제2절 바이오가스 개질
1. 수증기 개질
2. 부분산화 개질
3. 자열 개질
4. 이산화탄소 개질
5. 플라즈마 개질

#### 제 3장 하수슬러지 열분해/가스화

제1절 하수슬러지 열분해 및 가스화16
1. 연구내용
2. 실험장치 및 방법
가. 하수슬러지 특성
나. 실험장치
나. 실험방법
3. 결과 및 고찰
가. 열분해/가스화 생성물
나. 생성가스 특성
다. 경질타르와 중질타르 특성

- | -



라. 슬러지 촤 특성
마. NOx 전구물질 특성
4. 소결론
제2절 마이크로웨이브 열분해/가스화 가스 개질
1. 연구내용
2. 실험장치 및 방법
가. 실험장치
나. 실험방법
3. 결과 및 고찰
가. 가스성상에 대한 영향
(1) 이산화탄소 개질 특성42
(2) 메탄 개질 특성44
(3) 이산화탄소와 메탄 혼합가스 개질 특성46
나. 개질 수용체 영향
다. 개질 온도 영향
라. 수용체 체류시간 영향
마. 이산화탄소/메탄 비 영향
바. 이산화탄소/수증기 비 영향
사. 촉매 영향
4. 소결론
제3절 마이크로웨이브 타르 개질64
1. 연구내용
2. 실험장치 및 방법65
가. 실험장치65
나. 실험방법
3. 결과 및 고찰69
가. 타르 크래킹
나. 타르 개질
(1) 타르 이산화탄소 개질
(2) 타르 이산화탄소/수증기 개질
다. 타르 크래킹과 개질 비교

- || -

Collection @ chosun

	라. 탄소	: 수용체	촉매	적용	80
4.	소결론				

### 제 4장 바이오가스 개질

제1절 초단열 압축스파크 점화 개질84
1. 연구내용
2. 실험장치 및 방법86
가. 실험장치
나. 실험방법
3. 결과 및 고찰
가. 산소부화율 영향
나. 바이오가스 이산화탄소 비 영향93
다. 흡기온도 영향
라. 엔진회전속도 영향95
4. 소결론
제2절 3D-IR Matrix 버너 개질
1. 연구내용
2. 실험장치 및 방법
가. 실험장치
나. 실험방법
3. 결과 및 고찰
가. Ni 촉매 특성105
(1) 반응기 안정화
(2) 수증기/탄소 비 영향106
(3) 모사 바이오가스 성분비 영향
(4) 공간속도 영향
(5) 개질 반응기 온도 영향
나. Ru 촉매 특성
(1) 반응기 안정화
(2) 수증기/탄소 비 영향
(3) 모사 바이오가스 성분비 영향

- ||| -

Collection @ chosun



(4) 개질 반응기 온도 영향
(5) 공간속도 영향120
(6) 촉매 비교120
4. 소결론
제3절 플라즈마 덤프 개질
1. 연구내용
2. 실험장치 및 방법
가. 실험장치
나. 실험방법
3. 결과 및 고찰
가. 덤프 공급가스 유량 영향
나. 물 공급 유량 영향
다. 공기비 영향
라. 바이오가스 성분비 영향
마. 공급 전력 영향
4. 소결론
제 5장 결론
참고문헌

– IV –





## LIST OF TABLES

Table 1-1.	Increase in output of new and renewable energy compared
	to primary energy2
Table 1-2.	Supply and growth rate of new and renewable energy
Table 1-3.	Sewage sludge disposal status4
Table 3-1.	Proximate analysis of the sewage sludges
Table 3-2.	Ultimate analysis of the sewage sludges
Table 3-3.	Main inorganic element composition of the sewage sludges19
Table 3-4.	Trace elements of the sewage sludge19
Table 3-5.	Porous characteristics and adsorption capacity of the sludge
	chars
Table 3-6.	chars
Table 3-6. Table 3-7.	chars
Table 3-6. Table 3-7. Table 3-8.	chars
Table 3-6. Table 3-7. Table 3-8. Table 4-1.	chars
Table 3-6. Table 3-7. Table 3-8. Table 4-1. Table 4-2.	chars
Table 3-6. Table 3-7. Table 3-8. Table 4-1. Table 4-2. Table 4-3.	chars
Table 3-6. Table 3-7. Table 3-8. Table 4-1. Table 4-2. Table 4-3. Table 4-4.	chars

- V -





## LIST OF FIGURES

Fig.	1-1.	Global renewable electricity production by region, historial
		and projected2
Fig.	1-2.	Outline of thesis5
Fig.	2-1.	Electromagnetic spectrum
Fig.	2-2.	Comparison of microwave heating and convection heating9
Fig.	3-1.	TG and DTG curves from the pyrolysis of sewage sludge20
Fig.	3-2.	FT-IR spectra from the pyrolysis of sewage sludge21
Fig.	3-3.	Schematic of the microwave experimental setup
Fig.	3-4.	Comparison of the mass yield between microwave and electric
		furnace in each pyrolysis and gasification of the wet sludge26
Fig.	3-5.	Comparison of the selected gas released in the pyrolysis and
		gasification of the wet sludge. The THC means total hydrocarbons
		like C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 28
Fig.	3-6.	Comparison of the selected light tars and the gravimetric tar
		for the pyrolysis and gasification
Fig.	3-7.	SEM micrographs of the sludge chars obtained in the pyrolysis
		and gasification for the microwave and electric furnace
Fig.	3-8.	Element compounds measured by EDX of the sludge-chars obtained
		in the pyrolysis and gasification for the MWR and EFR
Fig.	3-9.	Comparison of HCN and $\ensuremath{NH}_3$ released from microwave and electric
		furnace in each pyrolysis and gasification as function of
		temperature
Fig.	3-10	. Experimental apparatus for a microwave heating reforming
Fig.	3-11	. Element compounds of sludge char measured by EDX41
Fig.	3-12	. Variation of the CO_2 conversion at 900 $^\circ\!\!C$ with time43
Fig.	3-13	. Variation of the CH4 conversion at 900 $\degree$ with time45
Fig.	3-14	. Variation of the $\text{CO}_2$ and $\text{CH}_4$ conversions at 900 $^\circ \!\!\! C$ with time47
Fig.	3-15	. SEM images for the sludge char49

– VI –

Collection @ chosun



Fig. 3-16. Effect of the activated carbon
Fig. 3-17. Effect of the reforming temperature
Fig. 3-18. Microplasma on receptor bed
Fig. 3-19. Effect of the residence time through the carbon receptor bed $\cdots$ 53
Fig. 3-20. Microplasma on receptor bed53
Fig. 3-21. Comparison of various ratios of $\ensuremath{\text{CO}_2}$ and $\ensuremath{\text{CH}_4}$ 56
Fig. 3-22. Comparison of various ratios of $\ensuremath{\text{CO}_2}$ and steam $\cdots$
Fig. 3-23. Micro plasma photo by catalyst
Fig. 3-24. Comparison of various catalysts
Fig. 3-25. Experimental apparatus for a microwave-heating tar conversion $\cdots$ 66
Fig. 3-26. Initial operating characteristics of the reactor
Fig. 3-27. The effect of the various temperature on tar cracking71
Fig. 3-28. The effect of the various carbon dioxide flow rate
on CO <sub>2</sub> reforming73
Fig. 3-29. Comparison of tar conversion on $CO_2-H_2O$ reforming76
Fig. 3-30. Comparison of tar conversion on tar cracking and reforming78
Fig. 3-31. Characteristics of $H_{\rm 2}/CO$ on tar cracking and reforming
Fig. 3-32. Characteristics of carbon receptor catalysts coating for tar
CO <sub>2</sub> reforming81
Fig. 3-33. Characteristics of carbon receptor catalysts coating for tar
H <sub>2</sub> O reforming82
Fig. 4-1. Schematic of the experimental apparatus
Fig. 4-2. Characteristics of engine operation
Fig. 4-3. Effect of the oxygen enrichment rate (CH <sub>4</sub> 100%)92
Fig. 4-4. Effect of the biogas $CO_2$ ratio (Oxygen enrichment rate 100%)94
Fig. 4-5. Effect of the intake gas temperature (Biogas $CO_2$ ratio 40%)96
Fig. 4-6. Effect on the engine revolution. (Intake gas temperature =
40~46°C)96
Fig. 4-7. Schematic of the experimental setup for 3D-IR matrix burner
reformer ······102
Fig. 4-8. Initial operating characteristics of the reacto103

– VII –

Collection @ chosun



Fig. 4-9. Photo of 3D-IR matrix burner flame105
Fig. 4-10. The effect on the various S/C ratio107
Fig. 4-11. The effect on the various methane in biogas109
Fig. 4-12. The effect on the various space velocity111
Fig. 4-13. The effect on the various reformer temperature113
Fig. 4-14. The effect on the various Steam/Carbon ratio115
Fig. 4-15. The effect on the various methane in biogas117
Fig. 4-16. The effect on the various temperature
Fig. 4-17. The effect on the various space velocity121
Fig. 4-18. The results on the various catalyst on reformer122
Fig. 4-19. Diagram of the plasma dump reformer127
Fig. 4-20. The effect on the various dump injector flow rate130
Fig. 4-21. The effect on the various water feeding flow rate132
Fig. 4-22. The effect on the various air ratio134
Fig. 4-23. The effect on the various biogas component ratio135
Fig. 4-24. The effect on the various input power137

– VIII –





### ABSTRACT

## Characteristics of Microwave Heating Gasification of Sewage Sludge and Reforming of Biogas

Mun Sup Lim Advisor : Prof. Young Nam Chun, Ph.D. Department of Environment Engineering, Graduate School of Chosun University

Due to the development of industrial development, the properties of wastewater and wastewater are diversified at high concentration, and the amount of waste sludge generated by solid waste is also increasing rapidly. Energy The reduction of energy consumption and the reduction of waste sludge in the current wastewater treatment facilities, which are living in an era of climate change, are now becoming very important issues.

It is a study to utilize sewage sludge and biogas, which are waste generated in sewage treatment plant, as a renewable energy source. It is the technology of recycling sewage sludge through pyrolysis / gasification process. Both pyrolysis and gasification produced gas, char, and tar. The gas produced for the gasification contained mainly hydrogen and carbon monoxide with a small amount of methane and hydrocarbons ( $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ). The microwave gasification generated higher heavy tar, compared to other processes. The sludge char showed a vitreous-like texture for the microwave process, and a deep crack shape for the conventional heating process. Through the results, the produced gas from the microwave processes of wet sewage sludge might be possible as a fuel energy. But the produced gas has to be removed the condensable PAH tars. And the sludge char produced can be used as a solid fuel or adsorbent.

It is a pyrolysis / gasification gas microwave reforming device. Methane( $CH_4$ ) and carbondioxide( $CO_2$ ) are the components of a produced gas from biomass pyrolysis gasification and a biogas from bioreactor. The both gases are

– IX –

Collection @ chosun



known main greenhouse gas affected world climate change.

This study tried to investigate the characteristics of a microwave heating reforming to convert the produced gas to the valuable fuel energy. Through the microwave reforming, a carbon receptor was used as two types of sludge char and commercial activated carbon.

For the case of  $CH_4$  reforming,  $H_2$  was produced by a thermal decomposition with generating a carbon(C) which adsorbs on the active catalytic plate and reduces activate catalytic reaction. For the case of  $CO_2$  reforming, CO was produced by reacting with the carbon on the surface of the carbon receptor. This can solve the problem by removing the adsorbed carbon on the carbon receptor.

The sludge char as the carbon receptor showed higher gas yields of  $H_2$  and CO than the commercial activated carbon receptor, while giving comparatively higher heating value for the sludge char receptor. And for the cases of lower temperature and residence time in the carbon captor, the  $CH_4$  and  $CO_2$  conversions and the reforming gas yield had lower values.

The pyrolysis and gasification technology uses diverse waste resources, including biomass, urban solid waste, and sewage sludge, to produce synthetic gases for industrial use. The tar in the thermal decomposition gas from the pyrolysis and/or gasification process, however, damages synthetic gas facilities and causes operation trouble. Comparing tar conversion over for each case of tar cracking decomposition and carbon dioxide, carbon dioxide-steam, and steam reforming conversion. In order to obtain the tar conversion and the high-quality product gas, it was advantageous to modify the carbon dioxide-water vapor simultaneously, but the carbon dioxide reforming conversion was excellent in terms of the continuous use of the carbon acceptor.

It is hydrogen production technology through biogas reforming. First is a super-adiabatic compression spark ignition reformer. When the oxygen enrichment rate and input gas temperature increased, hydrogen and carbon monoxide were increased. But the biogas  $CO_2$  ratio and engine revolution increased, the syngas were reduced. For the reforming of methane 100 % only, generation of hydrogen and carbon monoxide was 58 % and 17 %, respectively. However when the biogas  $CO_2$  ratio was 40%, hydrogen and carbon monoxide concentration were about 20 % each.

– X –





The second reformer is a 3D-IR Matrix burner reformer. The nickel catalyst was used inside a reformer. Parametric screening studies were achieved as Steam/Carbon ratio, biogas component ratio, Space velocity and Reformer temperature. When the condition of Steam/Carbon ratio,  $CH_4/CO_2$  ratio, Space velocity and Reformer temperature were 3.25, 60%:40%, 19.32 L/g·hr and 700°C respectively, the hydrogen concentration and methane conversion rate were showed maximum values. Under the condition mentioned above,  $H_2$  concentration was 73.9% and methane conversion rate was 98.9%.

The third reformer is the plasma dump reforming. A plasma dump reformer was proposed to produce  $H_2$ -rich synthesis gas by a model biogas. The three-phase gliding arc plasma and dump combustor were combined. Screening studies were carried out with the parameter of a dump injector flow rate, water feeding flow rate, air ratio, biogas component ratio and input power. As the results, methane conversion rate, carbon dioxide conversion rate, hydrogen selectivity, carbon monoxide yield at the optimum conditions were achieved to 98%, 69%, 42%, 24.7%, respectively.

Sewage sludge and biogas are identified as energy sources, and a distributed generation system can be constructed in connection with fuel cells such as SOFC.

– XI –



## 제1장 서론

#### 제1절 연구배경 및 필요성

산업혁명과 더불어 석탄 사용이 증가하고 중화학공업 및 자동차 산업이 발달함 에 따라 석유 사용량이 증가하였다. 화석연료 사용에 지나치게 많이 의존하게 되 면서 자원의 고갈과 환경문제 등 여러 문제점을 초래하게 되었다. 세계적으로 화 석연료의 고갈은 이미 오래전부터 기정사실화 되었으며, 석유와 천연가스는 수 십 년 이내, 그리고 석탄도 백년 이내에 고갈될 것으로 경고하고 있어 새로운 에너지 원 확보에 많은 관심을 가지고 있다[1,2,3].

화석연료는 사용 후 재생이 불가능하고 연소 후 NOx, SOx, 분진 등과 같은 대기 오염물질을 배출하여 지구의 환경을 오염시키고 있으며, 온실가스인 이산화탄소의 방출에 따른 지구온난화 문제를 발생시켜 기상이변을 야기하고 있다. 이에 우리는 화석연료 사용에서 벗어나 무한하고 깨끗하며 안전한 청정에너지 개발이 필요한 시점이다[4,5]. 이러한 화석에너지를 기반으로 하는 산업 활동과 생활수준의 향상 으로 우리의 삶은 윤택해졌으나, 그에 따라 인간 활동에 의해 다양한 폐기물이 발 생되고 있으며 발생량 또한 급증하고 있어 안정적인 폐기물의 처리 역시 시급한 문제점으로 인식되고 있다[6,7].

탄소 경제기반에서 에너지 공급의 안정성을 높이고 환경문제를 동시에 해결할 수 있는 방법으로 세계 각국은 신·재생에너지의 개발, 발전 및 정책적인 해결책 을 제시를 위해 많은 노력을 하고 있다. 많은 국가들은 자원 고갈의 위기감에 따 라 에너지공급 안정화를 위해 자원 확보에 주력하고 있으며, 그 외에도 신·재생 에너지와 같은 또 다른 에너지 개발에 많은 관심을 보이고 있다. Fig. 1-1은 세계 각국의 재생에너지를 이용한 전기 생산량을 나타내고 있으며, 재생에너지 비중이 계속 증가하고 있음을 알 수 있다[8]. 이러한 각국의 흐름과 대비하여 우리나라의 신재생에너지 생산 비율은 매우 낮은 편이다. Table 1-1에서 신재생에너지 비율은 조금씩 증가하고 있으나 전체 비율은 2015년도 기준 4.62% 정도로 세계 약 20% 대 비하여 1/5 수준밖에 되지 못한다. 따라서 정부에서도 "제2차 녹색성장 5개년 계 획"발표로 2012년 3.18%인 신재생에너지 보급률을 2020년 5.2%, 2035년 11%까지

- 1 -





보급을 확대하려고 하고 있다[9,10].



Fig. 1-1. Global renewable electricity production by region, historial and projected.

Table 1-1. Increase in output of new and renewable energy compared to primary energy[11].

(단위 ; 천toe)

	2010	2011	2012	2013	2014	2015
1차 에너지	263,805	276,636	278,698	280,290	282,938	287,479
신재생 에너지	6,856	7,583	8,851	9,879	11,537	13,292
비율(%)	2.60	2.74	3.18	3.52	4.08	4.62

Table 1-2는 신·재생에너지 분야별 보급량 및 증가율로[11], 2015년 기준으로 전체 신재생에너지 분야에서 바이오·폐기물 에너지가 차지하는 비중이 84%를 차지 하고 있다. 이렇듯 폐기물을 단순한 처리와 관리의 대상에서 자원화하고 에너지화 하여 경제성장 동력원이라는 개념으로 바뀌고 있으며, 정부에서도 폐기물 발생을 최대한 억제하고 발생된 폐기물의 순환이용 및 적정한 처분을 촉진하여 지속가능 한 자원순환사회를 만들기 위하여 2018년 1월 1일로 "자원순환기본법"을 시행함 으로서, 폐기물 자원화에 대한 강한 의지를 보이고 있다.

- 2 -





Table 1-2. Supply and growth rate of new and renewable energy.

```
(단위 : toe)
```

- u	2014	1	2015	ō	전년대비 증감		
イモ	생산량	비중(%)	생산량	비중(%)	생산량	증감율(%)	
1차에너지 (천toe)	282,938	4.08	287,479	4.62	2.216	0.78	
합계	11,537,366	100.0	13,292,990	100	1.755.624	15.22	
태 양 열	28,485	0.2	28,469	0.2	-16	-0.1	
태 양 광	547,430	4.7	849,379	6.4	301.949	55.2	
풍 력	241,847	2.1	283,455	2.1	41.608	17.2	
수 력	581,186	5.0	453,787	3.4	-127.399	-21.9	
해 양	103,848	0.9	104,731	0.8	833	0.9	
지 열	108,472	0.9	135,046	1.0	26.574	24.5	
바이오	2,821,996	24.5	2,765,657	20.8	-56.339	-2.0	
폐 기 물	6,904,733	59.8	8,436,217	63.5	1.531.484	22.2	
연료전지	199,369	1.7	230,173	1.7	30.804	15.5	

\* 자료출처 : 2015년 신·재생에너지 보급통계

페기물 자원화를 통해 신재생에너지 생산을 위한 원료로 바이오 에너지에는 바 이오가스, 매립지가스, 바이오디젤, 우드칩, 성형탄, 임산연료, 목재펠릿, 폐목 제, 하수슬러지고형연료, Bio-SRF, 바이오중유가 포함되며, 폐기물에너지에는 폐 가스, 산업폐기물, 생활폐기물, 대형도시쓰레기, 시멘트킬른 보조연료, SRF, 정제 연료유가 해당된다[11]. 폐기물 에너지 중 하수슬러지활용에 대한 관심이 크다. 하수슬러지는 수질개선 및 환경오염 방지를 위해 하수처리장이 신설되면서 하수슬 러지 발생량이 증가되는 추세이지만, 2012년부터 하수슬러지를 포함한 유기성 폐 기물의 해양투기가 금지되면서 새로운 육상 처리기술이 필요한 상황이다[12,13]. Table 1-3은 하수슬러지 처리현황을 나타낸 것으로 해양투기가 완전 금지됨에 따 라 재활용이 부각되고 있으며, 그 중 건조ㆍ탄화에 의한 연료화 방법이 증가하고 있다. 하수슬러지를 처리하기 위하여 열화학적 전환기술인 열분해/가스화 기술을 적용하여 합성가스, 바이오 오일, 최 등을 생산하여 자원화하는 연구가 진행되고 있다[14-17].

- 3 -





Table 1-3. Sewage sludge disposal status.

		20	12	20	13	2014		
		물량 (톤/년)	처리현황 (%)	물량 (톤/년)	처리현황 (%)	물량 (톤/년)	처리현황 (%)	
발생량 (톤/년)		3,624,451	100	3,531,250	100	3,654,237	100	
	재활용	1,233,561	34.03	1,469,343	41.61	1,143,929	31.30	
	육상 매립	531,119	14.65	406,574	11.51	692,274	18.94	
	소각	1,276,141	35.21	846,241	23.96	815,425	22.31	
처	건조	-	-	-	-	56,839	1.56	
다 구 분	해양 투기	0	0	0	0	0	0	
	연료화	322,414	8.90	349,679	9.90	890,882	24.38	
	기타	244,507	6.75	458,129	12.97	51,680	1.41	
	미처 분량	16,708	0.46	1,284	0.04	3,207	0.09	

\* 자료출처 : 환경부 환경통계포털

하수슬러지와 더불어 처리장에서 발생되는 바이오가스는 온실가스 감축 기여도 가 높고, 폐자원을 100% 에너지화하여 사용할 수 있기 때문에 폐기물 자원화 활용 측면에서 그 중요성이 부각되고 있으며, 바이오가스와 관련된 많은 연구들이 진행 되고 있다[18-20]. 바이오가스 성분에 포함된 이산화탄소에 의해 연소 시 열량이 낮아지게 되므로 이러한 문제를 해결하기 위해 연소 효율을 높이기 위해 이산화탄 소를 제거하거나 개질반응을 통해 합성가스를 생산하여 이용하는 연구가 진행되고 있다[21-31]. 바이오가스를 개질하여 연료전지에 적용하는 연구에서는, 개질에 의 해 생산된 수소를 포함한 합성가스를 연료 전지에 적용함으로써 온실가스에 대한 영향을 최소로 줄일 수 있다[32].

따라서 본 연구에서는 하수슬러지와 바이오가스는 친환경적으로 처리해야 될 폐 기물인 동시에 중요한 에너지원으로서의 가치도 가지고 있어 하수슬러지와 바이오 가스를 신재생에너지로서 활용가치를 높이기 위해 하수슬러지 열분해/가스화와 열 분해, 생성가스 및 타르 개질, 바이오가스 개질 연구를 수행하였다. 연구 범위는 Fig. 1-2에 나타내었다.

- 4 -







#### 1. 마이크로웨이브를 이용한 건조·열분해/가스화 연구

하수슬러지의 효율적인 열분해/가스화를 위해 높은 온도 상승률과 균일하게 가 열이 가능한 마이크로웨이브 적용한 열분해/가스화로를 제작하여 생성물에 대한 수율과 특징을 파악하였다.

#### 2. 마이크로웨이브 개질기를 이용한 열분해/가스화 가스 및 타르 개질 연구

열분해/가스화 시 생성된 최를 활용한 마이크로웨이브 개질기는 합성가스의 수 율 증대와 부생가스 제거를 위해 가스성상, 개질 수용체, 개질 온도, 체류시간 등 변수별 연구를 통해 마이크로웨이브 개질기의 최적 조건을 파악하였다.

#### 3. 바이오가스 개질 연구

메탄과 이산화탄소로 형성된 바이오가스 개질을 통해 수소 과농한 합성가스를 생산하기 위하여 초단열 압축스파크 점화 개질기, 3D-IR Matrix 버너 개질기, 플 라즈마 덤프 개질기를 각각 설계·제작하여 변수별 실험을 통해 최적 운전조건을 파악하였다.

- 5 -



조선대혁 CHOSUN UNIVERSITY

### 제2장 이론적 고찰

#### 제1절 하수슬러지 열분해 및 가스화

#### 1. 열분해/가스화

페기물을 에너지 자원화 하는 대표적인 연구로써 페기물의 열분해/가스화를 뽑 을 수 있다. 열분해란 산소가 거의 공급되지 않는 상태에서 고열을 이용하여 원료 물질을 분해하는 방법으로서 고분자물질을 열분해하면 양질의 기체 혹은 액체연료 를 추출할 수 있다. 또 가스화란 석탄, Biomass등과 같이 탄소를 기본 성분으로 포함하고 있는 고·액체 연료를 산소, 수증기와 같은 기체와 반응시켜 CO, H<sub>2</sub> 및 CH<sub>4</sub> 등의 연소성 기체를 생성하는 것을 의미한다. 이러한 가스화 공정은 초기 석탄 을 이용하여 대체 천연가스(SNG)를 생성하는 것이 주요 목적이었으나 최근 들어서 는 천연가스 가격의 하락으로 인해 경제성 결여와 더불어 환경오염 구제 강화 등 으로 이러한 목적 이외에 합성가스(syngas) 제조를 통한 전력생산측면에서 많은 연구 실용화가 이루어지고 있다.

가스화 기술의 역사는 유럽에서 200년이 넘게 발전하여 왔으나 환경문제와 에너 지 효율 문제를 해결하는 수준의 가스화 기술은 1970년대 들어서부터 공정기술로 재개발되어 오고 있다. 가스화 반응의 특성상 SOx와 NOx의 발생이 안 된다는 점을 활용한 공정개발이 이루어져 오고 있으며, 폐기물을 대상으로 하는 가스화공정은 환경문제와 에너지효율 문제를 동시에 해결할 수 있는 공정으로서 향후 연소반응 에 근거한 폐기물 처리공정의 대체수단이 될 것으로 예상되고 있다.

가스화 반응은 가스화제(혹은 산화제, 이하 가스화제로 칭함)인 산소, 산소부화 공기, 증기가 탄소자원(석탄, 바이오매스, 폐기물 등)과 고온에서 반응하여 복잡 한 화학 반응을 일으키며 가연성 가스를 생산한다. 생성가스(Producer gas)는 H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O이고 기타 타르(Tar), 미반응 Char 및 회분이 생성된다. 생성가 스를 에너지로 회수하는 경우, 가스화 이후 개질(용도에 따라 생략가능)과 정제가 이뤄진 후 에너지 회수(열-증기터빈, 열/전기-가스엔진·가스터빈, 연료전지)가

- 6 -





이뤄진다. 가스화 기술은 석탄의 고효율 이용 증대를 위해 개발되어온 기술이라 할 수 있는데 발전효율의 증진과 각종 화학원료나 기체 및 액체연료로 이용하기 위해 개발된 기술이다.

탄화수소가 혼합된 물질을 가열하면 100℃ 근처에서 결합되지 않은 수분이 건조 되고 350~550℃범위에서 열분해가 일어나는데, 가열되는 속도에 따라 열분해 반 응 후 생성물의 분포나 조성은 다르게 나타난다. 열분해 후 생성된 char를 수증기 와 반응시켜 열량을 지닌 가스를 만들어 주는 것을 가스화라 하는데, char와 수증 기와의 반응은 흡열 반응이므로 외부에서 필요한 열을 가해 주어야 한다. 통상적 으로 상업적인 공정에서 열공급은 char를 연소시켜 char와 가스와의 반응에 필요 한 열을 공급한다. char-CO<sub>2</sub> 환원 반응은 고온, 저압에서 유리하며 900℃ 이하에서 는 거의 일어나지 않으며, char-수증기 반응은 590℃이상의 온도에서 잘 이루어진 다.

가스화제로 수증기와 산소를 사용할 경우에 생성되는 합성가스는 주로 CO와 H<sub>2</sub>로 비교적 발열량이 높은 중발열량가스(5,000~6,000 kcal/m<sup>3</sup>)가 되며, 산소 대신에 공기를 사용할 경우에는 생성가스 중에 질소 성분이 증 Gas)라 한다. 이외에도 CO 는 수증기와 반응하여 H<sub>2</sub>를 생성하게 되는데, 가스화 반응기내에서보다 생성가스로 부터 수소제조를 위해 철 촉매 등을 사용하여 용도에 따라 조정한다.

#### 2. 마이크로웨이브 가열

마이크로웨이브는 전자파의 일종으로 극초단파라고도하며 일반적으로 3~300GHz, 파장 1m 이하의 전파를 말하며 전자기파의 분류는 Fig. 2-1과 같다.

고주파 가열에 사용되는 ISM주파수(frequency for industrial, scientific and medical)는 13.56MHz, 27.12MHz, 433.9MHz, 900MHz, 2.45GHz가 있다. 또한 초고주 파 영역에서 915MHz, 2.45GHz, 5.8GHz, 22.125GHz 등이 있는데 이 중에서 2.45GHz 는 다른 주파수 보다 온도에 따른 유전특성치(dielectricproperty)의 변화가 적어 많이 이용되고 있다. 또한 2,450MHz 이외에는 큰 출력용 마이크로웨이브 전자관을 만들기가 어렵고 고가이기 때문에 마이크로웨이브 가열에는 2,450MHz 만이 사용되

- 7 -





고 있다. 또한, 마이크로웨이브는 레이더나 통신에도 사용되며 혼선이나 잡음 등 의 방해를 막기 위해 사용 주파수를 국제적으로 정해 놓고 있다.



Fig. 2-1. Electromagnetic spectrum.

기존의 가열기술은 피가열물 내의 수분을 열복사에 의한 열전도나 대류에 의해 피가열물의 표면으로부터 내부로 전달하여 가열하는 원리이다. 마이크로웨이브의 가열원리는 유전체를 마이크로웨이브의 전계속에 놓을 경우 전파에너지가 유전체 의 내부에서 열로 바뀌는 원리를 이용하는 것이다. 즉, 극성분자나 이온이 쌍극자 회전과 이온전도를 일으켜 온도가 상승하여 시료를 가열하는 방식으로 유전가열 방식이라고 한다.

유전체를 구성하는 분자는 일반적으로 +, -의 전하를 띤 전기적인 분자이다. 전 기적으로 극성을 갖는 유전체에 마이크로웨이브가 조사되면 +, - 전하가 한쪽방향 으로 배열되고 반대로 되면 이온과 전자도 반대방향으로 배열된다. 이러한 전계가 빠르게 전화되면 분자간의 회전에 의해 마찰이 생겨 순간적으로 열이 발생된다. 즉 마이크로웨이브가 물질에 흡수되면 물질 내부의 분자에 작용하여 그 에너지전 이(transition)가 분자의 회전 형태로 나타나고 이 회전에 의한 마찰열 때문에 물 질이 가열된다. 이를 쌍극자의 회전에 의한 가열이라고 한다.

전통적인 가열방법은 전도(conduction), 대류(convection), 복사(radiation)에 의해서 가열되지만 마이크로웨이브 가열방법은 물질자체에서 발생되는 열로 가열 되므로 에너지 손실이 거의 없고 높은 온도 상승률에 의해 가열시간 단축시킬 수 있다. 가열의 균일성에 의해 전통 가열방식과 달리 피가열물의 내외의 온도를 동

- 8 -





일하게 가열할 수 있어 열효율이 높은 장점을 가지고 있다. Fig. 2-2는 마이크로 웨이브 가열방식과 전통적인 가열방식을 비교한 그림이다.



(a) Microwave heating (b) Convection heating

Fig. 2-2. Comparison of Microwave heating and Convection heating.

- 9 -





#### 제2절 바이오가스 개질

바이오가스를 이용한 합성가스 생산 개질 기술은 반응관점으로 보면 수증기 개 질(steam reforming), 부분산화 개질(partial oxidation reforming), 자열 개질 (auto-thermal reforming), 이산화탄소 개질(CO<sub>2</sub> reforming), 플라즈마 개질 (plasma reforming) 등으로 분류된다. 각 개질 방법은 개질 반응에 필요한 열 공 급 여부. 합성가스 생산 효율, 부하변동에 대한 응답특성 등에 있어서 차이를 보 이고 있다.

수증기 개질은 과열된 수증기를 반응기로 주입하여 개질하는 방법으로 반응기의 크기가 크고 반응속도가 상대적으로 느리지만 가스 처리량과 높은 수소 생산수율 등의 장점으로 인하여 현재 가장 많이 사용되고 있다. 산화 개질은 연료의 불완전 연소를 통한 개질을 의미하며, 전체 반응이 발열반응으로 운전된다. 반응당량에 의한 공기와 산소량이 정해지며, 부분 산화공정은 높은 발열반응으로 반응기의 온 도를 매우 높은 상태로 유지시킨다. 이 방법은 간접 열전달장치가 필요하지 않으 며, 전체 공정이 보다 단순하다. 또한, 빠른 발열반응과 초기시동 및 부하응답 특 성이 우수하다.

자열 개질은 수증기 개질과 부분산화반응의 복합반응으로, 반응 중에 적당한 발 열 반응을 유지하는 부분산화반응의 장점과 수소 생성량이 높은 스팀 개질반응의 장점을 적절히 조합한 반응이다. 특히 반응기의 재료 선택이 용이하며 시스템 내 부에서의 탄소침적이 다른 개질반응에 비하여 적게 발생한다는 장점이 있다. 이산 화탄소 개질은 지구 온실가스인 이산화탄소를 소비하면서 에너지 생산이라는 이점 이 있지만, 수증기 개질보다 높은 흡열반응이 필요하므로 외부 열원공급이 필수 적이다. 기존의 개질공정 보유회사들로부터 합성가스 비를 조절하기 위해 수증기 개질과 혼합 사용된 예가 일부 알려져 있다. 특히, 합성가스를 제조하는 경제적인 측면에서 볼 때 메탄의 이산화탄소 개질공정은 메탄의 수증기 개질공정과 대등하 다고 평가되고 있다.

플라즈마 개질 공정은 자체 플라즈마에서 생성된 열원으로 인해 빠른 시동 특성 을 가지고 있으며, 반응 조절이 용이하고 에너지 공급대비 수소 전환율이 높다. 또한 다양한 연료 성상에 적용이 가능하다. 그러나 생성물의 선택도 조절이 어렵 고 초기 장치비용이 높은 단점을 가지고 있다.

- 10 -





#### 1. 수증기 개질

1926년 처음 개발 된 이후 현재까지 지속적으로 공정이 개선되며 처음 운전한 이래 광범위하게 사용되고 있을 뿐만 아니라 이 공정의 열역학, 촉매 및 공업적인 측면에 관해 이미 많은 연구가 수행되었다[33-38].

탄화수소와 물을 반응시켜 진행하는 개질 반응으로, 화학 산업에서 그 저렴한 비용 때문에 syngas(H<sub>2</sub>+CO)를 생산하는데 가장 널리 쓰이고 있다. 주로 사용되는 탄화수소로는 천연 가스, 메탄올 등으로, 상대적으로 가벼운 탄화수소를 이용한 다. 스팀 리포밍은 반응 생성물의 H<sub>2</sub> 농도가 아주 높고 정상상태에 도달하면 오랜 시간동안 반응 안정성을 유지한다는 점에서 이점을 가지고 있다. 또한, 낮은 가동 비용과 생산 비용을 가지고 있으면서도 높은 효율을 가지고 있다는 이점이 있지 만, 스팀비가 높아질수록 스팀을 만들기 위한 에너지 소모량이 증가하여 많은 비 용을 소모하는 공정이다.

이때 진행되는 반응은 단순 가역 평형반응으로서 다음 Eq. (2-1)과 같다.

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \quad \Delta H = +206 \, kJ/mol$$

$$(2-1)$$

수증기 개질 반응은 강한 흡열반응으로서 고온 및 고압조건에 의하여 정반응의 진행이 수소를 생성하는데 유리하다. Eq. (2-1)은 양론적으로 필요한 S/C(steam to carbon ratio)비는 1이지만 이와 같은 반응조건 하에서 개질 반응을 진행시킬 경우, Boudouard 반응(2C0 ↔ CO<sub>2</sub> + C)에 의한 코크 생성 반응이 촉진되므로 공정 운전 시 S/C의 비는 보통 3을 전후로 정해진다. S/C의 비가 3 이상일 경우 추가로 투입되는 에너지에 비해 얻어지는 수소 수율이 적어지는 것으로 알려져 있다.

수증기 개질에 사용되는 촉매는 높은 활성과 긴 수명을 유지해야 되므로, 촉매 의 활성을 저하시키는 탄소 침적을 막기 위해서 과량의 수증기를 공급해야 한다. 사용되는 촉매의 경우 코발트와 철은 니켈에 비하여 활성이 크게 낮으며, 백금 및 루테늄과 같은 귀금속류 촉매는 활성은 매우 높지만 고가이기 때문에 실제 공정에 서는 거의 사용되지 않는다. 현재 산업적인 생산에서는 메탄을 이용한 스팀 리포 밍의 열 효율은 약 70-85%에 이른다[39].

- 11 -





#### 2. 부분산화 개질

부분산화 개질은 전형적으로 공기중에 있는 제한된 양의 산소를 공급하여 탄화 수소의 부분산화 개질을 할 수 있다[40-42]. 최근의 합성가스 제조방법으로 메탄 의 부분산화반응은 메탄올이나 Fisher-Tropsch 합성에 필요한 H<sub>2</sub>/CO 몰비가 2인 합 성가스를 얻을 수 있는 장점이 있기 때문에 관심이 커지고 있다. Eq. (2-2) 메탄 의 부분산화 개질 반응을 나타낸 것이다.

$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \to CO + 2H_2 \ \Delta H = -36 \, kJ/mol$$
 (2-2)

부분산화 개질 반응은 발열 프로세스로 열을 발산시키므로 반응속도가 빠르며, 흡열반응인 수증기 개질 공정보다 에너지 효율은 높다고 할 수 있다. 빠른 반응속 도때문에 단일 단계의 반응 장치를 사용함으로서 소형, 고효율의 공정 설계가 가 능하다. 그러나 단점으로는 빠른 반응속도와 발열반응으로 인해 폭발의 위험이 있 으며, 산화제인 산소의 경우 공기에서 분리하여 주입하는 설비가 필요하거나 공기 를 사용할 경우 수소의 생성량이 질소에 의해 희석되어 감소되는 부분이 있으며, 촉매를 사용하지 않는 부분산화 개질 반응에서는 수소와 일산화탄소 외에 부산물 로 많은 양의 C(soot)와 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 등이 생성되는 단점이 있다. 물이 생성될 경우, 부분 산화 개질반응에서 생성된 열이 자연적으로 수증기 개질 반응으로 이어져 흡 열반응이 유발되어 높은 반응기 온도 때문에 일부 연료의 열분해 반응에 의한 탄 소 침적 현상을 유발하는 단점을 가지고 있다.

촉매를 이용한 메탄의 부분산화반응 공정은 높은 메탄의 전환율과 일산화탄소와 수소에 대한 높은 선택성을 나타낼 뿐만 아니라 CH4/O2 공급비는 1.95~2.0으로서 적절한 H2/CO비 2를 얻을 수 있다. 하지만 촉매층에서 국부적으로 생성되는 고온의 영역으로 인해 반응 온도를 제어하기가 어렵다. 그리고 촉매층의 탄소의 침적은 촉매의 비활성화를 초래할 수 있는 단점을 가지고 있다.

- 12 -



#### 3. 자열 개질

자열개질은 흡열반응인 수증기 개질 공정과 발열반응인 부분산화 개질 공정을 결합한 것으로, 반응식은 Eq. (2-3)와 같다.

 $CH_4 + x(O_2 + 3.76N_2) + (2 - 2x)H_2O \rightarrow CO_2 + (4 - 2x)H_2 + 3.76xN_2$   $x: O_2/CH_4 \text{ mole ratio}$ (2-3)

부분산화반응에서 발생된 반응열을 수증기 개질반응에 필요한 열원으로 활용하 기 때문에 외부로부터의 열 공급이 최소화된다. 부분산화반응과 같이 공급물은 먼 저 큰 용기에서 0<sub>2</sub>와 함께 1200~1250℃로 촉매 없이 연소된다. 개질기 안에서 원료 와 수증기는 0<sub>2</sub>와 함께 혼합되어 부분산화반응이 발생되고 흡열반응에 열을 공급한 다. 자열개질반응에서도 수증기 개질반응과 부분산화반응과 마찬가지로 VIII-B 금 속들이 촉매로 사용되는데 Rh > Pd > Ni > Pt > Co의 활성 순서를 나타낸다. Ni의 경우 Rh, Pd에 비해 활성은 떨어지지만 값이 싸기 때문에 가장 많이 사용되는 촉 매이다[43,44]

대규모 육상 GTL Plant에 부합하는 반응으로 우수한 열효율 및 부분적인 이산화 탄소의 재순환, 피셔-트롭쉬 합성반응에 적합한 합성가스 비 생성 가능, 수증기 개질반응이나 부분산화반응에 비해 낮은 운전 온도, 설비 투자가 적다는 장점이 있다[45].

#### 4. 이산화탄소 개질

이산화탄소 개질[46-48]은 Fischer-Tropsch에 의해 1920년대 후반부터 처음 연 구가 시작되었지만, 본격적인 연구는 1980년대 이후로 지구온난화의 주범인 이산 화탄소를 다른 화합물로 전환하여 배출량을 줄임으로써 지구온난화를 완화시키고 자 하는 목적으로 출발하였다. 단일 공정만으로 이산화탄소 개질 공정을 산업화한 예는 드물지만 합성가스 비를 조절하기 위한 방안으로써 수증기 개질, 자열개질 등과 혼합개질 형태로 빈번하게 사용되고 있으며, 반응식은 Eq. (2-4)와 같다.

- 13 -





 $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2, \quad \Delta H = +247 \, kJ/mol$ 

메탄의 이산화탄소 개질 반응의 반응조건에 따른 특징은 다음과 같다. 반응물 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 비의 변화에 대한 특징을 살펴보면, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 비가 증가할 때 메탄의 전환율 은 증가하고, 이산화탄소의 전환율은 감소한다. CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 비가 감소할 때는 정반대 의 경향을 나타낸다. CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> > 3 이거나, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> < 0.4 인 경우 상대적으로 저농 도 반응물의 전환율은 100%에 이른다. 한편, 수소 및 일산화탄소 수율은 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1인 경우 최대로 얻어지며, 합성가스 중 H<sub>2</sub>/CO 비가 1에 가깝게 생성된다.

수증기 개질 공정과 마찬가지로 흡열반응으로서 에너지를 많이 소모하는 공정이 고, carbon deposition 에 의한 촉매의 활성저하의 문제점을 안고 있다. 또한 생 성물인 CO : H<sub>2</sub> 의 몰비가 2 : 2 로써 합성가스를 원료로 하여 유용한 물질을 만들 기 위해서는 몰비의 재조정이 필요한 단점이 있다. 이산화탄소 개질 공정에 의해 얻어지는 낮은 수소 함량의 합성가스는 oxo-alcohols, 아세트산, dimethyl ether 제조에 적용이 가능한 것으로 알려져 있다[49].

최근의 연구 결과에서 이산화탄소 개질 반응이 흡열반응이기 때문에 만일 필요 한 열을 화석연료의 연소에 의해서 공급받는다면 연소에 의한 이산화탄소 발생이 있으므로 전체 이산화탄소 배출에는 별다른 효과가 없는 것으로 확인된 바 있다.

#### 5. 플라즈마 개질

플라즈마 개질[50-56]은 집적도가 높은 에너지를 이용하여 탄화수소계열의 연료 및 가스를 합성가스로 전환되도록 반응을 촉진할 수 있는 활성 화학종(전자, 이 온, 원자, 라디칼, H, H<sup>\*</sup>, H<sup>\*</sup>, H<sub>2</sub><sup>\*</sup>, H<sub>3</sub><sup>\*</sup>, O, O<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, OH, OH<sup>\*</sup>, HO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CO<sup>\*</sup>, CO<sub>2</sub><sup>\*</sup> 등의 여기분자)을 생산하여 반응 효율이 높다. 이러한 활성화학종들 의 생성종에 따라 반응 비율을 변화시키게 되고 각각의 상호작용에 의해 여러 가 지 방법으로 플라즈마 조건이 변하게 된다. 이러한 상호작용 중 새로운 화학결합 과 새로운 분자들을 만들어 내며 이온, 자유 라디칼, 새로운 여기 화학종 등을 형 성한다.

고온 플라즈마는 직류 아크 방전에 의해 이온화된 기체가 열 플라즈마를 생성시 킨다. 열역학적으로 평형 플라즈마 상태로서 전자의 온도가 이온화된 기체 온도와

- 14 -







비슷하며 전자 밀도가 높은 상태를 유지함으로서 피 대상물질에 에너지를 쉽게 전 달하는 특징을 가지고 있다. 따라서 반응성이 낮은 화합물질 및 난분해성 물질도 개질할 수 있는 특징을 가지고 있다.

그리고 플라즈마에 의해 생성된 열이 매우 높기 때문에 넓은 범위의 유량과 다 양한 가스 성상에 대해 안정적인 운전 상태를 유지한다. 하지만 개질 공정에서 고 온 플라즈마를 형성하는데 소비되는 에너지가 저온 플라즈마에 비해 매우 크기 때 문에 경제성을 고려할 필요가 있다. 그리고 고온 플라즈마는 매우 높은 온도의 플 라즈마를 형성하므로 불안정성을 낮추기 위해 플라즈마 생성가스로서 안정한 가스 인 아르곤 혹은 질소를 주입한다. 따라서 개질 공정에 적용 시 수소 생성량이 플 라즈마 가스에 희석되어 감소되는 문제가 있다.

저온 플라즈마의 경우는 저압 또는 상압 상태에 있는 기체나 유기 증기들을 전 기적으로 방전시키면서 손쉽게 얻을 수 있어 많은 분야에서 응용되고 있다. 또한 장치의 컴팩트화, 수초의 빠른 시동 및 응답시간, 고분자 탄화수소를 포함한 다양 한 종류의 연료 및 바이오에너지 적용 가능, 넓은 범위의 유량과 가스성상에 대해 안정적인 운전상태 유지 등의 특징을 가지고 있다. 그리고 플라즈마 개질에 수증 기 개질과 이산화탄소 개질을 적용하여 개질 시 카본 블랙의 생성이 없는 고농도 수소를 얻을 수 있다. 저온 플라즈마 개질 공정은 아직 연구단계이기는 하지만 경 제성이 입증된 결과가 보고되고 있어서 현실적인 상용화 가능성을 보여주고 있다 [56].

- 15 -





## 제3장 하수슬러지 열분해/가스화

#### 제1절 하수슬러지 열분해 및 가스화

#### 1. 연구내용

현재 에너지의 점진적 요구는 대부분 화석연료에 의해 충족되고 있다. 하지만 화석연료의 한계성과 온실가스 발생 등의 환경문제로 인해 새로운 대체 에너지 연 구 개발에 대한 관심이 크다. 바이오매스는 탄소중립이 가능한 친환경적 신재생에 너지이다. 특히, 하수처리장에서 발생되는 바이오매스 폐기물의 청정에너지 전환 은 현재 지속적으로 증가되고 있는 하수처리 폐기물을 환경친화적으로 처리를 함 은 물론 이를 청정에너지로 전환하는 의미 있는 청정 에너지 전환기술이다.

이러한 기술 중 현재 관심을 가지고 연구가 진행되고 있는 것은 유기성 하수 슬 러지를 열분해 또는 가스화 해서 바이오 가스, 바이오 오일, 슬러지 촤(sludge char)의 에너지를 생산하는 방법이다[57-61]. 기존의 열분해와 가스화에 대한 외 부열원은 대다수가 전통가열방식(conventional heating method)에 대한 것이다. 그러나 이러한 가열방식은 바이오 슬러지 특성상 바이오 셀 내에 결합수분(bound water)과 표면수분(surface water)이 존재하여 기존의 대류 열에 의한 건조, 열분 해 그리고 가스화 시 많은 에너지가 필요로 하는 문제가 있다.

최근에는 기존의 가열방식의 대체방안으로 마이크로웨이브 가열방식에 의한 바 이오 매스 열적처리 방식에 대한 연구가 진행되고 있다[62-65]. 마이크로웨이브 방식은 기존의 표면가열 방식과 달리 마이크로웨이브가 직접 바이오 셀 내부로 침 투해 물질분자와 원자 등을 진동시켜 직접열을 발생시키는 유전체 가열이 진행된 다[66]. 이로 인해 기존의 가열방식에 비해 가열효율(heating efficiency)과 가열 율(heating rate)이 높고 이로 인해 가열시간이 단축되는 장점을 가지고 있다. 그 러나 하수 슬러지를 마이크로웨이브 열분해 가스화 연료전환 시 슬러지 중에 포함 되어 있는 질소성분이 전구물질이 되어 유해가스인 NH3와 HCN이 생성된다[67]. 바 이오 생성가스(producer gas)중에 포함된 이 성분들은 연소 시 질소산화물인 NOx

- 16 -





로 전환되는 데 심각한 광화학 반응에 관여하거나 산성비의 원인이 된다[68,69]. 석탄 등 화석연료 연소 시 질소산화물에 대한 많은 연구가 진행되어 있다[70]. 그 러나 슬러지 중에 함유되어 있는 질소성분이 열분해 또는 가스화 시 전환 메커니 즘은 크게 다르므로 이에 대한 생성특성 파악이 필요하다.

하수 슬러지를 에너지로 전환하는 기존의 방식은 하수처리장에서 기계적으로 탈 수 처리가 된 함수 슬러지를 건조와 열분해/가스화에 의해 처리가 된다[71,72]. 이 때 건조과정에서 많은 에너지가 소모됨은 물론 악취발생의 문제가 있다. 또한 열분해/가스화 과정이 건조 후 별도로 진행되기 때문에 장치 및 운전 비용이 많이 들어간다[73]. 따라서 함수 슬러지를 탄소저감 에너지원으로 활용하기 위한 바이 오매스-CCS기술(biomass-CCS technology)의 적용을 위해서는 새로운 형태의 에너 지 전환기술의 요구된다.

온실가스 저감 CCS(Carbon Capture Storage)기술 중 연소전 포집 (Pre-Combustion Capture)은 슬러지를 가스화하여 생성된 가스를 개질하여 수소-과농의 합성가스를 생산하고 정제한 후 이중 함유된 이산화탄소를 분리하여 저장 한다. 그리고 이 때 생산한 수소는 수소연료로 연료전지 자동차, 가스터빈 등에 연소하여 탄소 제로 에너지원으로 이용된다[74,75].

본 연구에서는 슬러지 폐기물을 바이오매스-CCS기술 적용을 위한 새로운 형태의 마이크로웨이브 열적처리 기술을 개발하고자 한다. 이를 위해 마이크로웨이브 유 전체가열 특성을 활용하여 탈수 함수 슬러지를 건조-열분해/가스화를 일체형으로 진행하는 에너지 전환 특성을 파악하였다. 가스화 실험의 경우는 연소 전 포집 기 술의 이산화탄소 분리공정에서 포집된 것이 활용하는 측면에서 이산화탄소 가스화 에 대한 실험을 수행하였다. 또한, 마아크로웨이브 에너지 전환 결과를 기존 가열 방식과 비교하기 위해 전기로에서 함수 슬러지에 대한 열분해와 가스화 실험 결과 에 대한 결과를 해석하였다.

#### 2. 실험장치 및 방법

#### 가. 하수슬러지 특성

본 연구에 사용된 하수 슬러지는 도시 하수 처리장에서 발생된 슬러지를 원심분

- 17 -





리기로 물리적 탈수처리 후 수분이 82% 함유하고 있다.

탈수 슬러지 특성을 파악하기 위하여 개략분석, 원소분석, ICP spectrometer, X-ray fluorescence (XRF) Spectrometer, 열중량분석을 하였다. 개략분석 (Type48000 Furnace, Thermolyne Co. / HS2140 Electronic Balance, Hansung Co.) 과 원소분석(EA2000/EA1112, Thermofinnigan Co.)을 통해 수분, 재, 휘발분, 고정 탄소 그리고 슬러지 원소 구성 비율을 파악하였다. ICP spectrometer (720 ICP-OES, Agilent Technologies Co.)를 통해 무기원소인 Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn 성분들을 측정하였으며, X-ray fluorescence (XRF) Spectrometer (ED-720, Shimadzu Co.)를 통해 무기산화물을 측정하였다.

Table 3-1과 Table 3-2는 그 탈수 함수 슬러지의 개략분석(proximate analysis)과 원소분석(ultimate analysis)을 나타낸 것이다. 탈수슬러지의 주요한 무기물 성분과 미량의 중금속 성분 분석 결과는 Table 3-3과 Table 3-4와 같다.

탈수 슬러지의 건조-열분해 또는 건조-가스화 특성을 파악하기 위해 함수 슬러 지를 그대로 사용하였다. 수분을 제외한 건조상태에서 고정탄소 31.90%, 휘발분 62.10%, 재 6%로 나타났으며, 발열량측정기로 측정한 고위발열량은 13.6 MJ/kg을 나타내었다.

Table 3-1. Proximate analysis of the sewage sludges.

Contents	Moisture	Fixed	Volatile	Ash
	content	carbon <sup>a</sup>	matter content <sup>a</sup>	content <sup>a</sup>
Value(%)	81.97	31.90	62.10	6.0

Table 3-2. Ultimate analysis of the sewage sludges.

Contents	Carbon	Hydrogen	Oxygen	Nitrogen	Sulfur	HHV <sup>a</sup> (kcal/kg)
Value(%)	30.15	5.58	26.40	4.39	1.24	13.6

<sup>a</sup> Dry base

무기물은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30.7%, SiO<sub>2</sub> 20.8%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 20.7%의 순으로 나타났으며, 중금속은 Fe, Cu, Mn, Zn 등이 높게 나타났다.

- 18 -





Contents	AI <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> 0 <sub>5</sub>	S0 <sub>3</sub>	Ca0	$Fe_2O_3$
Value(wt.%)	30.7	20.8	20.7	8.4	8.3	7.2
Contents	K <sub>2</sub> 0	TiO <sub>2</sub>	Zn0	Ba0	Cu0	Mn0
Value(wt.%)	2.1	0.6	0.4	0.3	0.2	0.1

Table 3-3. Main inorganic element composition of the sewage sludges.

Table 3-4. Trace elements of the sewage sludge.

Contents	Cd	Со	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pd	Zn
Value			EE O	110	10 450		000	EE O		770
(ppm)	NU	NU	0.00	440	10,430	NU	220	55.0	0.00	770

열중량분석기를 이용한 비등온 열중량 분석(Thermogravimetric Analysis)은 특 정한 반응조건하에 일정 승온 속도로 열을 가하여 비교적 넓은 온도범위에서 시료 가 분해거동을 파악할 수 있는 분석방법이다. 시료를 105℃에서 6시간동안 건조하 여 전처리한 후 TG-DTA(STA 409PC, NETZSCH 사)를 이용하여 Ar을 40 mL/min 공급 하여 10℃/min의 승온 속도로 상온에서 1,000℃까지 온도를 상승시켜 분석을 실시 하였으며, 결과는 Fig. 3-1과 같다.

하수슬러지의 열적 분해는 주로 200~800℃에서 발생되며, 100℃ 이상이 되면서 다량의 부착수분들이 증발하였고, 250℃ 전후에서 슬러지 내의 수분과 CO<sub>2</sub>가 분해 되면서 중량감소가 급격히 진행된다. 약 277~322℃ 에서 많은 감소량을 나타내는 데 이는 하수슬러지의 지방족 탄화수소 및 방향족 탄화수소, 가스상 물질의 탈착, 유기산이나 질소와 같은 물질들이 열분해가 이루어지는 구간이다. 550℃ 이후로는 온도가 증가하여도 중량변화는 크지 않다는 것을 알 수 있는데,이 구간에서는 오 일 내의 가스 탄화수소 체인이 끊기는 반면에 방향족화합물이 형성된다. 또한 60 0℃ 이상에서는 올레핀(olefin) 이성질체와 고 비등점방향족화합물이 형성되는 것 으로 보고 있다. 850℃ 이상에서 중량이 소량 감소되는 것은 무기 탄산염의 열화 때문이다. 1000℃의 열적 분해가 끝나고 나면 46.64%의 잔유물이 남게 된다 [76-79].

- 19 -







Fig. 3-1. TG and DTG curves from the pyrolysis of sewage sludge.

FT-IR(Fourier Transform Infra-Red Spectrophotometer)는 입자내 형성된 기능 기를 확인하는 분석 방법으로 입자내 형성된 수소, 산소, 탄소 등의 결합기를 확 인할 수 있다. 시료를 105℃에서 6시간동안 건조하여 전처리한 후 분석기기(FT-IR 4100, JASCO 사)를 이용하여 분석하였으며, 결과는 Fig. 3-2와 같다.

하수슬러지에서는 3270cm<sup>-1</sup>에서 -0H 작용기(하이드록시기), 2927cm<sup>-1</sup>에서 -NH<sub>4</sub> 작 용기(암모니아기), 1638cm<sup>-1</sup>에서 -CONH- 작용기(amide기), 1541cm<sup>-1</sup>에서 -NO2 작용 기(니트로기), 1448cm<sup>-1</sup>에서 -CH2 작용기(allyl기), 1007cm<sup>-1</sup>에서 -C-0H 작용기 (알 코올기), 913cm<sup>-1</sup>에서 -Al-0H 작용기가 관찰되었다.

#### 나. 실험장치

하수슬러지의 마이크로웨이브 열분해-가스화 특성을 파악하기 위해 실험실 규모 장치를 Fig. 3-3과 같이 반응기, 가스공급라인, 샘플링과 분석 라인로 구성하였 다.

- 20 -






- 21 -





W-MK-10-ST, Shinagawa, Japan)를 설치하였다. 경질타르와 열분해/가스화 발생가 스를 분석하기 위하여 가스크로마토 그래피(Model 14B, SHIMAZU, Japan; Model CP-4900, Varian, Netherland)를 설치하였다.

생성된 타르를 측정하기 위한 습식 샘플링 방법 및 타르 분석법은 Biomass Technology Groups(BTGs)에서 제시한 방법을 이용하였다[80]. 습식 샘플링은 실험 시간동안 진행되며, 흡수된 타르는 무게와 성분을 분석하게 된다. 습식 타입 샘플 링 라인은 타르성분을 흡수·응축시키기 위한 4개의 흡수병(200mL)과 함께 항온조 와 ice bath로 구성된다. 첫 번째 항온조는 물을 채워서 20℃ 이하로 유지시키며 이소프로필알코올 100mL씩 채워진 흡수병 2개를 설치하였다. 두 번째 ice bath는 에틸렌글리콜을 채워서 칠러(ECS-30SS, Eyela Co., Japan)를 이용하여 -20℃로 유 지시키며 이소프로필알코올 100mL 채워진 흡수병과 비어있는 흡수병을 설치하였 다. 첫 번째 흡수병은 열분해/가스화 발생가스의 수분, 타르, 수트가 이소프로필 알코올에 흡수되어 응축된 수분과 입자를 포집하며, 다른 흡수병에는 타르 성분이 모아지고, 마지막 비어 있는 흡수병은 응축된 타르의 방울을 포집하게 된다.

암모니아와 시안화수소를 샘플링하기 위하여 4개의 흡수병을 설치하였다. 두 번



Fig. 3-3. Schematic of the microwave experimental setup.

- 22 -





째와 세 번째 흡수병에 수산화나트륨과 붕산 용액을 각각 70mL, 50mL 채웠다. 나 머지 2개의 흡수병은 비어 있는 상태로 유지하였다. 첫 번째 흡수병은 역류 예방 을 위한 것이고, 마지막 흡수병은 가스내 수분을 제거하기 위하여 설치하였다.

열분해/가스화 발생가스는 습식 타입 타르 샘플링 라인 하부에서 샘플링 하였 다. 잔류 용매나 VOCs로부터 크로마토그래피의 컬럼을 보호하기 위하여 습식 타입 타르 샘플링 하부에 VOCs 흡착기를 설치하였으며, 흡착기는 목화솜 필터와 활성탄 필터로 구성되었다.

#### 다. 실험방법

열분해와 가스화 실험을 각각 마이크로웨이브 반응기와 전기로에서 수행하였다. 마이크로웨이브 사용시 고온의 열분해/가스화 온도를 형성하기 위하여 열수용체가 필요하다. 열수용체로는 탄화물을 사용하였으며, 열분해와 가스화 각각의 과정에 서 생성된 슬러지 촤를 이용하였다. 실험은 수분 함량이 82% 인 탈수 슬러지 10g 과 탄화물(슬러지 촤) 5g을 혼합하여 사용하였다.

열분해 실험은 운반가스로 아르곤이 사용되었으며, 가스화 실험은 이산화탄소에 대한 가스화가 진행되었다. 두 경우 모두 1 L/min이 지속적으로 공급되었다.

마이크로웨이브 실험은 1kW의 전력으로 초기시동 후 온도가 상온에서 선형적으 로 증가한 후 기준 설정온도 800℃에서 일정하게 유지되게 하였다. 전기로 실험은 반응기 내부의 온도가 800℃로 유지된 상태에서 샘플을 바스켓으로 투하시켜 샘플 자체를 반응기에서 승온시키는 방식으로 진행되었다.

실험 시작과 동시에 타르 분석용 흡수병과 가스 포집용 테들러 백에 각각 포집 을 하여 30분간 포집을 진행하여 타르와 각각의 가스성분을 분석하였다. 슬러지 촤는 타르와 가스의 포집 후에도 운반가스를 지속적으로 흘려보내며 20℃가 될 때 까지 반응기내에 유지시켰다.

반응기로부터 발생된 생성가스 중 H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, 탄화수소 등은 GC-TCD에 의해 분 석되었다. H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 가스는 molecular sieve 5A (80/100 mesh)에 의해 분석되었고 CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>은 PoraPlot-Q 컬럼에 의해 분석되었다.

샘플링 유량은 0.5 L/min로 정량펌프를 사용하여 실험시간 동안 진행 하였으며, 전체 누적 유량은 면적식 유량계와 습식가스미터를 사용하여 측정하였다. 샘플링

- 23 -





후 미세솔과 이소프로필 알코올 100 mL를 사용하여 용매에 녹지 않고 임핀져 내벽 에 남은 타르를 닦아 용매에 포함하였다. 전체 타르 용액을 1개의 플라스크로 옮 긴 후 페이퍼 필터(Model F-5B, Advantec Co., Japan)에 의해 여과하여 용액 내 입자상물질을 분리하였다. 경질타르 분석을 위해 분리된 타르용액에서 5 mL 분취 한 후 실린지를 이용하여 1µL를 GC에 주입하였다. GC에서 사용한 컬럼(30 m -0.53 mm id, 0.5 µm film thickness)은 RTX-5(RESTEK)이며, 오븐의 온도 프로그 램은 초기 45℃에서 2분간 유지하고 7 ℃/min로 승온하여 320℃가 도달한 뒤 10분 간 유지하였다. 캐리어 가스는 헬륨을 사용하였으며 검출기와 인젝터의 온도는 각 각 340℃와 250℃로 유지하였다. 경질타르는 벤젠고리가 1링부터 4링으로 구성된 대표 물질로서 치환기를 가지지 않는 방향족 화합물인 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 피렌을 분석하였다[81]. 타르 샘플링 시 발생된 총 타르를 측정하기 위해 습식 중 량타르 질량(gravimetric tar mass)를 구하였다. 페이퍼 필터에서 여과시켜 5 mL 를 분취하고 남은 타르 용액을 회전증발기(Model N-1000-SW, Eyela, Japan)에서 용매인 이소프로필알코올을 분리한 뒤 남은 타르용액의 무게를 측정하였다.

촤의 슬러지 기공 발달을 관찰하기 위하여 POROSITY (Model nano NanoPOROSITY-XQ, Mirae SI, Korea)를 사용하여 질소 탈흡착을 수행하였다. 질소 흡착은 -196℃에서 등온흡착곡선에 의해 흡착능을 측정한다[82]. 흡착 특성을 분 석하고 BET 등온곡선을 통해서 세부 사항을 계산하였다. 기공분포와 평균 기공 크 기는 HK (Horvath-Kawazoe)을 사용하였고, BJH (Barret-Joyner-Halenda) 등온식은 미세세공과 거대세공을 각각 분석하였다. 슬러지 촤의 세공 발달을 비교하기 위하 여 SEM (scanning electron microscopy; Model S-4800, Hitachi Co., Japan)을 분석하였다. 50.000 배율로 화학적 특성과 성분 분석을 위해 EDS (energy-dispersive X-ray spectroscopy; Model 7593-H, Horiba, UK) 분석을 하였 다.

슬러지 중 질소성분으로부터 생성되는 암모니아와 시안화수소는 흡수병에 흡수 액으로 각각 암모니아 흡수를 위해 붕산용액 (0.5 w/w% 50mL) 그리고 시안화수소 를 흡수하기 위해 수산화나트륨 (0.2 mol/L 70mL) 용액이 사용되었다. 그리고 암 모니아와 시안화수소의 농도는 각각 중화적정법(ES 01303.1)과 질산은 적정법(ES 01312.1)으로 구하였다[83,84].

- 24 -



CHOSUN UNIVERSITY

# 3. 결과 및 고찰

## 가. 열분해/가스화 생성물

마이크로웨이브 반응기(MWR: Microwave Reactor)와 전기로(EF: Electric Furnace)에서 탈수 하수 슬러지의 열분해와 이산화탄소 가스화 과정에 대한 생성 물특성에 대한 결과를 Fig. 3-4에 나타냈다. 열분해와 가스화 두 경우 모두 가스 발생량이 가장 많았으며 그 다음 잔류물인 슬러지 최 그리고 일부 중질 탄화수소 로 이루어진 타르가 생성되었다. 다량의 수분이 함유된 함수 슬러지는 열분해와 가스화가 진행되는 동안 일부 수분(15 wt.%)이 약 600℃ 이상에서 발생되는 휘발 성물질(volatile matter)과 아래와 같은 반응(Eq. (3-1) ~ (3-4))이 진행되며 고 온일수록 더욱 활발히 진행되어 비응축성 경질가스의 발생량이 증가된다.

Water gas reaction :  $C + H_20 \leftrightarrow C0 + H_2 \qquad \triangle H_{298K} = 132 \text{kJmol}^{-1} \qquad (3-1)$ Water gas shift reaction :  $C0 + H_20 \leftrightarrow C0_2 + H_2 \qquad \triangle H_{298K} = -41.5 \text{kJmol}^{-1} \qquad (3-2)$ Methane gasification:  $CH_4 + H_20 \leftrightarrow C0 + 3H_2 \qquad \triangle H_{298K} = 206.1 \text{kJmol}^{-1} \qquad (3-3)$ Tar steam gasification: Tar + vH\_20  $\rightarrow xC0 + yH_2 \qquad (3-4)$ 

열분해와 가스화 시 가스의 생성량을 증가시키려면 휘발성 물질 다량 발생시키 기 위해서 높은 가열율(heating rate)과 Eq. (1) ~ (4)의 2차 반응을 최대화하기 위한 고온(> 650℃)체류시간을 길게 유지해야 한다[85]. 열분해와 가스화 시 가스 생성량은 MWR보다 기존의 가열방식인 EFR에서 생성된 가스의 양이 다소 많다. 이 는 MW 가열의 특성 상 슬러지 샘플 내부 열유전체 가열로 가열율이 높지만, EFR의 기존 외부 가열방식이 샘플 후류 고온가스 분위기에서 가스 생성물과 수증기가 2 차 반응을 하여 가스를 생성하는 충분한 체류시간 확보가 가능하기 때문이다.

열분해와 가스화 시 생성가스의 총 발열량은 생성된 가스 중 각 가연성분 발열 량과 각각의 분율에 의해 구했다. Fig. 3-4(a)의 열분해 경우는 EFR일 때가 발열 량이 높다. 이는 EFR가 샘플 후류에서 충분한 2차 반응이 이루어져 가연성 가스 특히 경질타르 분해로 인한 발열량이 높은 THC가 많이 생성되기 때문이다. 그러나 Fig. 3-4(b)의 가스화의 경우는 열분해보다 발열량이 높은데 이는 이산화탄소 가

- 25 -





스화 시 슬러지 최 표면에서 일어나는 heterogeneous reaction인 Eq. (3-5)에 의 한 일산화탄소 발생량이 상대적으로 많기 때문이다. 이 반응은 슬러지 최 내부 고 온 유전체 가열이 가능한 MWR의 경우가 크게 일어나 발열량이 EFR보다 높다.

Boundouard reaction:  $C + CO_2 \leftrightarrow CO$   $\triangle H_{298K} = 173 \text{kJmol}^{-1}$  (3-5)



Fig. 3-4. Comparison of the mass yield between microwave and electric furnace in each pyrolysis and gasification of the wet studge: (a) pyrolysis process, (b) gasification process.

- 26 -





### 나. 생성가스 특성

함수 슬러지를 고온 열분해 시 Fig. 3-5(a)와 같이 주로 발생되는 가연성 생성 가스는 수소와 일산화탄소이고 일부 메탄과 탄화수소(THC: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)이다. 다량의 질소와 약간의 산소가 측정되었다.

H<sub>2</sub>, CO 및 CO<sub>2</sub>는 Eq. (3-1) ~ (3-4)와 같이 함수 슬러지에서 생성된 수증기에 의 한 가스와 타르의 2차 반응에 생성되었다. CH<sub>4</sub>와 THC는 다음 homogenous reaction (Eq. (3-6))과 Tar cracking (Eq. (3-7))[13]에 의해 생성되었다.

Methanation reaction:  $CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O \quad \Delta H_{298K} = -206.1 \text{kJmol}^{-1}$  (3-6) Tar cracking: Tar  $\rightarrow \text{wH}_2 + \text{xCO} + \text{yCO}_2 + \text{zCnHm}$  (3-7)

열분해의 경우 MWR 보다 기존의 EFR가 상대적으로 수소와 THC의 농도가 높다. 이는 EFR 열분해가 상대적으로 수증기와 타르 크래킹에 의한 고온 2차 반응을 위 한 체류시간이 충분히 확보되기 때문이다.

이산화탄소 가스화는 그림 Fig. 3-5(b)에서 볼 수 있듯이 MW 가스화 와 EF 가스 화 두 경우 모두 H<sub>2</sub>보다 CO가 더 많은 것을 알 수 있다. 이는 가스화 가스인 CO<sub>2</sub>가 반응기 내 샘플로 공급됨에 따라 Boudouard reaction (Eq. (3-5))이 두 경우 모두 적극적으로 진행되기 때문이다.

Boudouard reaction의 활성에너지는 열분해보다 가스화가 작고, EF 가스화 보다 MW 가스화가 더 작다[86]. 이는 이산화탄소가 낮은 활성화 에너지로 인해 일산화 탄소로 전환율(conversion rate)이 높아 자체 슬러지에서 발생되는 CO<sub>2</sub>를 완전히 소모하고 추가적으로 가스화 가스인 CO<sub>2</sub>가 소모된다. 열분해 운반가스(carrier gas)인 아르곤(Ar)은 반응에 관여되지 않고 제외한 상태의 농도이고 가스화 가스 CO<sub>2</sub>는 일부 가스화에 관여되어 CO로 전환된 나머지가 제외된 상대이다. 따라서 가 스화의 경우 이미 언급된 이유로 이산화탄소를 제외하지 않은 경우 CO<sub>2</sub>농도가 음의 값을 가진다.

- 27 -







Fig. 3-3. Comparison of the melected gas released in the pyrolysis and gasification of the west sludge. The THC means total hydrocarbons like  $Q_{\rm H}, Q_{\rm H}, Q_{\rm H}, c_{\rm H}, \label{eq:QH}$ 

- 28 -





### 다. 경질타르와 중질타르 특성

Fig. 3-6은 중량타르(gravimetric tar)와 대표 경질타르(light tar)인 벤젠, 나 프탈렌, 안트라센, 피렌의 농도를 나타낸 것이다.

중량타르는 슬러지 중에 함유된 유기성분이 휘발한 중질 탄화수소의 집합체인 총 타르(total tar)로 MWR가 기존의 가열방식인 EFR에 비해 그 발생량이 크며 특 히, MW 가스화의 경우 상당한 양이 발생되었다. 이는 MW 슬러지 내부 유전체 가열 로인한 급격한 고온형성이 되어 슬러지 내부 중질 휘발성분이 다량 생성되기 때문 이다.

그러나 경질타르의 경우는 중질타르와 상반되게 낮은 농도를 보이는데 이는 무 기촉매가 함유된 슬러지에 존재하는 상태에서 tar cracking (Eq (3-7))과 tar steam gasification (Eq (3-4))에 의해 가스로 대부분 전환되기 때문이다. 슬러지 내 금속성분(칼슘, 나트륨, 칼륨, 철)은 수증기와 CO<sub>2</sub>가스화 반응 그리고 타르 크 래킹 등의 반응을 촉진시키는 물질이다[83].

EFR의 경우 light aromatic tar인 벤젠이 상대적으로 많은 양을 보이는 데 이는 열분해 및 가스화 시 벤젠고리가 더 많은 타르가 분해된 후 경질가스로 전환되지 못한 상태이다.

Light PAH(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon) tar 벤젠고리가 2개 이상의 타르 (대표 타르 나프탈렌)이며, heavy PAH는 벤젠고리가 4이상의 aromatic hydrocarbon이다. 이 들은 모두 condensable tar(light PAH tar)가 다량 포함된 가스를 연료 등으로 사용할 경우 가스이송, 장치손상 등의 문제가 발생되며, 특히 엔진연료로 사용될 경우 응축성 타르가 1,027 mg/m<sup>3</sup>이내 이어야 한다[73]. 그러나 light aromatic tar인 벤젠은 비응축성으로 타르이긴 하지만 상기에 언급된 응축 성 타르와 달리 에너지원으로 활용될 수 있고 이로 인해 가스의 발열량이 높아진 다.

- 29 -







- 30 -





#### 라. 슬러지 촤 특성

MWR와 EFR에서 각각 열분해와 가스화 시 생성된 4가지 슬러지 최에 대한 평균기 공직경(mean pore size), 비표면적(specific surface area), 기공체적(pore volume), 흡착량(adsorption amount)을 Table 3-5에 나타내었다. 흡착제의 기공의 분류는 일반적으로 IUPAC 기준을 따르는데 미세직경 (<20 Å), 중규모 직경 (20~ 500 Å), 거대직경 (>500 Å)으로 구분된다[87].

열분해와 가스화 시 생성된 모든 슬러지 촤는 중간세공(mesopore)의 기공크기를 나타내고 있다. MWR와 EFR의 두 경우 모두 가스화의 경우가 평균직경(mean pore size)이 작고, 비표면적(specific surface area), 기공체적(pore volume), 흡착량 (adsorption amount)은 크다. 그리고 기존의 방식인 EFR보다 MWR의 경우가 그 영 향이 크다.

일반적으로 본 연구에서 생성된 중간세공의 슬러지 최가 응축성 타르가 포함된 열분해/가스화 가스를 정화 시 흡착능이 우수하다[77]. 이는 슬러지 최에 타르 뿐 만 아닌 활성화 시 주입된 수증기가 흡착되었기 때문이다. 생성가스가 슬러지 최 에 도달하기 전 가스온도는 30℃ 이하로 응축되었지만, 생성가스 중에 포함된 일 부 수증기는 완벽하게 제거되지 않은 상태로 흡착탑으로 유입된다. 이 경우 슬러 지 최는 기존의 활성탄(activated carbon), 합성 미세공 광물(synthetic porous cordierite) 등에 비해 슬러지 최 표면의 친수성과 중간세공의 수분 흡착능의 우 수성 때문에 응축성 타르의 흡착제로서 유리하다.

Table 3-5. Porous characteristics and adsorption capacity of the sludge chars. (P : pyrolysis, G : gasification)

Туре	Mean pore size	Specific surface	Pore volume	Adsorption
	(Å)	area(m²/g)	(cm <sup>3</sup> /g)	amount(cm <sup>3</sup> /g)
MWP	67.9	30.4	0.12	156.7
MWG	50.9	35.9	0.22	228.7
EFP	48.6	66.1	0.13	161.4
EFG	48.1	66.5	0.16	173.7

- 31 -



Fig. 3-7은 MWR와 EFR에서 각각 열분해와 가스화 과정에서 생성된 슬러지 최의 SEM microphotograph 를 나타낸 것이다. MWR와 EFR에서 생성된 슬러지 최의 표면 구조는 확연히 다르다.

Fig. 3-7(a),(b)와 같이 MW 가열은 마이크로웨이브 에너지가 슬러지 내부 열수 용체로 흡수되어 volumetric heating이 이루어지므로 외부의 표면온도는 높지 않 지만 슬러지 촤의 표면이 매끄러운 유리 같은 질감(vitreous-like texture)으로 되어 있으며 각종 중금속이 농축되어 있다.

그러나 Fig. 3-7(c),(d)와 같이 EFR의 기존 가열(conventional heating) 방식의 경우는 외부에서 열이 내부로 전달되므로 내부에 충분히 열이 전달될 경우 외부 표면이 과열된다. 따라서 EFR의 경우 슬러지 촤 표면에 크고 깊은 크랙(crack)과 길게 갈라진 틈(fissure)으로 구성되어 있고 부서지기가 쉽다.



Fig. 3-7. SEM micrographs of the sludge chars obtained in the pyrolysis and gasification for the microwave and electric furnace: (a) MW pyrolysis, (b) MW gasification, (c) EF pyrolysis, (d) EF gasification.

- 32 -





슬러지 슬러지 열분해와 가스화 시 생성된 촤의 반 정량적 분석 (semiquantitative chemical analysis)을 위해 EDX 결과를 Fig. 3-8에 나타내었 다. 이미 언급된 바와 같이 슬러지 최 성분 중 열분해 또는 가스화 시 촉매 역할 을 하는 무기물과 금속성분이 관찰되었다. 예를 들면 이 중 알루미늄(AI)은 슬러 지 최 내에서 산화알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)상태로 존재하는데 이는 크래킹 반응(Eq. (3-7)) 을 촉진시키는 역할을 한다[88]. 그리고 칼륨(K)와 칼슘(Ca)은 바이오 매스 실험 을 통해 열분해 시 촉매역할을 한다고 알려져 있다[89].



Fig. 3-8. Element compounds measured by EDX of the sludge-chars obtained in the pyrolysis and gasification for the MWR and EFR.

- 33 -





### 마. NOx 전구물질 특성

암모니아(NH<sub>3</sub>)와 시안화수소(HCN)는 하수슬러지의 열분해/가스화가 진행되는 동 안 중요한 전구물질이다[83]. 탈수슬러지를 전기로 가열방식과 마이크로웨이브 가 열방식으로 열분해 및 가스화 과정을 통해 생성되는 암모니아와 시안화수소의 온 도에 대한 영향을 Fig. 3-9에 나타내었다.

Fig. 3-9(a)를 보면 암모니아 형성은 열분해 과정 중 300℃ ~ 800℃ 사이에서 뚜렷한 몇 단계로 구분된다. 첫 번째 단계는 슬러지 안에 존재하는 흡착된 암모니 아 또는 단백질성 질소의 1차적인 분해이다. 열분해/가스화 온도가 300℃에서 50 0℃로 증가할 경우 암모니아 수율은 증가하고, 500℃에서 최대 발생량을 나타내었 으며, EFR의 경우 500℃에서 800℃로 열분해/가스화 온도가 증가하면 감소하였다. 이는 300℃ ~ 500℃ 사이의 온도에서 열분해 동안에 타르의 질소성분의 열적분해 에 의해 암모니아 수율이 증가하는 주요한 원인이기 때문이다. 그러나 800℃에서 암모니아 발생이 떨어지는 이유는 불명확하지만, 두 가지 원인을 생각해 볼 수 있 다. 첫 번째 가능성은 암모니아와 반응기 재료인 석영 재질 사이에 형성된 고온에 의해 상호작용이 있는 것과[69] 두 번째 가능성은 고온에서 암모니아를 질소로 전 환시키는 촉매 역할을 하는 미네랄이 슬러지 내부에 존재하는 경우로 생각해볼 수 있다[86].

시안화수소의 경우에는 실험 온도범위에서 암모니아하고 다른 경향은 나타내고 있으며, 300℃ 이하에서는 발생량을 무시할 수 있다. 300℃에서 800℃ 증가시 시 안화수소는 상당량 발생하였다. 이는 열분해 과정에서의 주요한 휘발성분의 열적 크랙킹에 의해서 시안화수소를 발생시기 때문이다.

가스화 과정에서는 열분해 과정과 비슷한 형태를 보이고 있으며, Fig. 3-9(b)에 나타내었다. 가스화 과정 동안에 특히 최에 존재하는 암모니아가 전환되어 시안화 수소를 생성한다. EFR의 가스화 경우 암모니아에서 시안화수소로의 전환이 촉진된 다. 800℃의 온도에서 암모니아는 촉매 반응에 의해 감소한 반면에 300℃에서 50 0℃로 증가시 점진적으로 증가한다. 하수슬러지에 존재하는 금속 성분 (특히 Ca, Na, Fe, K)은 수증기와 이산화탄소 개질, shift 반응, 타르 크랙킹의 모든 목적으 로 가스화 반응에서 수소 발생을 증가시키는 우수한 촉진제 역할을 하며, 암모니 아 형태로 소비되어 상쇄된다[78,90].

- 34 -







Fig. 3-9. Comparison of HCN and NH<sub>3</sub> released from microwave and electric furnace in each pyrolysis and gasification as function of temperature:(a)pyrolysis process,(b)gasification process.

- 35 -



# 4. 소결론

하수슬러지를 마이크로웨이브 건조-열분해 또는 건조-가스화 특성를 파악하기 위해 실험실 규모의 실험을 수행하였다. 그리고 이 결과를 기존의 가열방식인 전 기로에서의 실험결과와 비교하였다.

열분해와 가스화 두 경우 모두 가스 발생량이 제일 많고 그 다음 잔류물 (residue)인 슬러지 촤(sludge char) 그리고 일부 타르(tar)가 생성되었다.

열분해 시 가연성 생성가스(producer gas)는 주로 수소와 일산화탄소가 생성되 었고 일부 메탄과 탄화수소(THC: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)포함되었다. 그러나 이산화탄소 가스화의 경우는 수소보다 일산화탄소가 더 많이 생성되었다.

WW 가스화의 경우 중질타르가 다량 발생되었고 경질타르는 열분해와 가스화 모 두 벤젠에 다량 생성되었다. 열분해와 가스화 두 경우 모두 nitrogen-tar에 의해 생성되는 NOx 전구물질인 NH₃와 HCN이 생성되었다.

슬러지 최는 MW 가열의 경우 표면이 유리 같은 매끄러운 상태이고 FF의 기존가 열 방식은 깊은 crack이 보였다.

- 36 -





# 제2절 마이크로웨이브 열분해/가스화 가스 개질

# 1. 연구내용

바이오매스 열분해/가스화 가스, 바이오 가스 등은 메탄(CH<sub>4</sub>)과 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 가 주성분이며 이 두 가스는 온실가스로 기후변화 주요 원인물질로 알려져 있다.

이러한 온실가스를 양질의 연료로 전환하기 위한 개질 기술(reforming technology)에 대한 관심과 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 메탄 스팀 개질 (methane steam reforming; CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O ↔ CO + 3H<sub>2</sub>)은 이미 산업현장에서 적용되고 있다. 그러나 메탄-이산화탄소 개질(methane dry reforming; CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> ↔ 2CO + 2H<sub>2</sub>)이 온실가스 저감과 효과적인 화학 전환 에너지로 인해 더욱 매력적인 방법으 로 인식되고 있다[91].

메탄과 이산화탄소를 수소나 일산화탄소로 전환하기 위해서는 고온반응 조건이 되거나 적당한 촉매의 도움이 필요하다. 이러한 문제를 극복하기 위해 최근에 개 질 전환반응이 우수하고 탄소침착(carbon deposition)이 없는 새로운 촉매개발이 진행되고 있다. 촉매의 경우 촉매능(catalytic ability)이 우수한 귀금속(noble metal)이나 천이금속(transition metal)으로 만들어진 것이 광범위하게 사용되어 오고 있다[92-94]. 그러나 귀금속 촉매의 경우 가격이 너무 비싸며 천이금속 촉매 는 탄소침착으로 인한 촉매 비활성화(deactivation)로 인한 촉매능 저하가 문제가 된다.

최근에 다양한 종류의 탄소물질(carbon material)을 이용한 CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> 개질에 대한 기초연구가 수행 중이다. 이러한 탄소물질은 일반적으로 촉매나 촉매 담체로 이용 되는데, 주로 활성탄(activated carbon) [95], 석탄 촤(coal char) [96], 반성코 크스(semi-coke) [97], 바이오 촤(bio-char) [98]가 적용·사용되고 있다. 이 연 구들은 주로 탄소물질 자체나 변형된 탄소함유 촉매의 촉매활성(catalytic activity) 그리고 각기 다른 운전조건에 대한 개질반응 특성 등에 대해 폭넓게 진 행되고 있다. 탄소물질 기반 촉매의 경우는 기존 촉매에 비해 상대적으로 가격이 저렴하고 높은 촉매활성과 황(sulfur)성분에 대한 피독 문제가 거의 없다.

바이오 매스가 열분해 되어 생성된 탄화물인 바이오 촤는 연소와 가스화 또는

- 37 -

Collection @ chosun



활성탄 원료로 사용될 수 있다. 지금까지는 바이오 최의 가스화에 의한 합성가스 생산에 많은 관심이 있었다[98,99]. 바이오 최가 메탄개질에 이용될 경우 바이오 최의 가스화는 꼭 거쳐야 할 과정이므로 개질반응의 과정에서 탄소 가스화(carbon gasification)에 대한 연구는 중요한 의미를 갖는다. 그럼에도 불구하고 이 분야 에 대한 심도 깊은 연구는 거의 찾아 보기가 어렵다.

마이크로웨이브 가열 방식은 기존의 열풍 또는 전기가열 방식에 비해 에너지 효 율이 우수하고 아울러 급속가열, 선택적 가열, 균일가열이 우수한 열적특성을 가 지고 있다[100]. 현재까지 마이크로웨이브 가열은 환경 오염물질의 저감, 바이오 매스의 열분해/가스화, 물질의 건조 등에 폭넓게 적용되어 왔다. 최근에는 이미 언급된 탄소기반 촉매(carbon-based catalyst)의 메탄-이산화탄소 개질을 위해 이 러한 마이크로웨이브 가열방식이 적용되어 왔다[97,100]. 이러한 연구들로부터 탄 소물질이 마이크로웨이브 수용체(microwave receptor)로서 우수하며 가스개질 전 환율이 기준의 가열방식에 비해 우수하다는 것이 확인되었다. 또한 생성가스의 선 택도(selectivity)가 개선되었으며 탄소침착도 감소된다고 보고되었다. 그러나 하 수 슬러지 탄화물을 마이크로웨이브 수용체로 한 슬러지 촤(sludge char)에 대한 개질특성에 대한 연구가 거의 없다.

따라서 본 연구에서는 하수처리장에서 발생된 탈수 슬러지를 열분해 처리하여 생성된 슬러지 최적의 촤를 마이크로웨이브 탄소 수용체(MCR; Microwave Carbon Receptor)로 하여 개질특성을 파악하였다. 개질 대상가스 가스성상, 수용체 탄화 물 종류, 개질온도 변화에 따른 개질가스 전환특성 파악에 대한 연구를 수행하였 다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 가. 실험장치

본 연구에서 사용된 마이크로웨이브 가열 개질 실험장치는 실험실 규모로 Fig. 3-10과 같이 마이크로웨이브 개질기(microwave reformer), 가스공급라인(gas feed line), 모니터링/제어장치(monitoring & control equipment), 샘플링/분석라인 (sampling & analysis line)으로 구성되었다[101].

- 38 -





마이크로웨이브 개질기는 전력용량이 2kW인 멀티모드 캐비티 오븐 (multimode-microwave cavity oven)내에 석영관 반응기(직경 40mm, 길이 320mm)가 수직으로 설치된 구조이다. 개질기 온도를 1,000℃까지 설정할 수 있으며 마이크 로웨이브 촉매 수용체 내 열전대(thermocouple: k-type, 직경 2mm)와 연결된 컨트 롤러에 의해 미세 제어되었다. 또한, 데이터 로거(data logger: Model Hydra data logger 2625A, Fluke, USA)에 의해 탄소 수용체 내부의 온도변화를 연속적으로 모 니터링 하였다. 석영관 반응기 내부로 탄소 수용체 샘플 바스켓(sample basket)이 별도로 상하 가변 되도록 하여 수용체 샘플이 반응기 내로 유입과 배출이 가능하 도록 하였다.

가스공급라인은 개질가스인 이산화탄소(CO<sub>2</sub>), 메탄(CH<sub>4</sub>) 그리고 운반가스인 질소 (N<sub>2</sub>)봄베와 각 가스의 유량조절용 MFC(BRONKHORST, F2O1AC-FAC-22-V, Netherlands) 를 거쳐 혼합기에서 모사 개질가스로 공급되었다. 모니터링/제어장치는 LabVIEW (Model LabVIEW 8.6, National Instrument, USA)를 이용되었는데 가스유량 제어와 온도의 연속적으로 모니터링을 하였다. 샘플링/분석라인은 검뎅과 수분제거를 위 해 유리섬유필터(Glass wool filter)와 염화칼슘이 주입된 임핀져와 냉각기 (ECS-30SS, Eyela Co., Japan)로 구성되었으며, 개질 생성가스 분석을 위해 GC-TCD(CP-4900, Varian, Netherland)가 연결되어 측정되었다.





- 39 -





### 나. 실험방법

마이크로웨이브 가열 개질 실험은 마이크로웨이브 개질기(MW reformer)내에 설 치된 석영관 반응기 내에 위치한 샘플 바스켓 안의 마이크로웨이브 탄소 수용체로 마이크로웨이브가 조사되어 가열되고 석영관 반응기 내로 모사가스가 공급되어 수 용체 층을 통과되면서 개질된 가스를 포집하여 분석하는 과정이다.

사용된 탄소 수용체는 1~3mm로 체 거름하여 15g을 실험 시마다 새로운 것을 샘 플 바스켓에 넣어 석영관 반응기 중심에 위치하도록 하였다. 그리고 모사가스는 전체 양을 75 mL/min로 일정하게 하여 공급하여 공간속도(VHSV; Volumetric Hourly Space Velocity)를 0.3 L/g・h로 항상 일정하게 되도록 하였다. 마이크로 웨이브 전력 공급은 2kW로 초기시동을 하여 샘플 온도가 상온에서 선형적으로 증 가한 후 기준 설정온도 900℃에서 일정하게 유지되게 하였다.

실험은 개질 온도와 공간속도를 고정한 상태에서 촉매 수용체와 모사가스의 특 성 파악하였다. 마이크로웨이브 열분해 생성 슬러지 촤(sludge char)와 상용 활성 탄(activated carbon) 두 종류의 탄소 수용체 그리고 모사가스 CO<sub>2</sub> 25%, CH<sub>4</sub> 25%, CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>를 각각 12.5%로 한 세 가지 경우에 대해 각각의 개질 특성 실험을 수행 하였다. 모사가스의 주 성분인 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 외 나머지 밸런스는 불활성 기체인 N<sub>2</sub>로 하였다.

실험이 시작부터 일정시간 간격으로 가스 포집용 테들러 백에 각각 포집 하여 가스성분을 분석하였다. 주입 모사가스와 개질 가스의 경우 GC-TCD에 의해 분석되 었다. H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 가스는 molecular sieve 5A (80/100 mesh)에 의해 그리 고 CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>는 PoraPlot-Q 컬럼이 적용되었다.

마이크로웨이브 탄소수용체 개질 전·후의 물리적 특성을 파악하기 위해 SEM(Model S-4800, Hitachi Co., Japan) 분석을 하였다.

개질 주요 대상가스인 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 전환율은 다음 Eq. (3-8), (3-9)와 같이 계산 되었다.

$$CH_4 conversion(\%) = 100[(H_2)_{out}/2]/[(CH_4)_{out} + (H_2)_{out}/2]$$
(3-8)

$$CO_{2} conversion (\%) = 100 [(CO)_{out}/2] / [(CO_{2})_{out} + (CO)_{out}/2]$$
(3-9)

- 40 -





여기서  $(CH_4)_{out}$ ,  $(H_2)_{out}$ ,  $(CO_2)_{out}$ ,  $(CO)_{out}$ 은 마이크로웨이브 가열 개질기 출 구에서 측정된 메탄, 수소, 일산화탄소, 이산화탄소의 농도이다.

# 3. 결과 및 고찰

본 연구에 사용된 마이크로웨이브 탄소 수용체는 수분함량이 82%인 하수 탈수슬 러지(dewatered sewage sludge)를 기존의 가열방식인 전기 열분해로에서 질소를 캐리어 가스로 하여 반응기 온도를 900℃로 유지하면서 만들어 졌다.

Fig. 3-11은 슬러지 촤의 반정량적 분석(semiquantitative chemical analysis) 을 위해 EDX 결과를 나타내었다. 이미 언급된 바와 같이 슬러지 촤 성분 중 가스 개질시 촉매 역할을 하는 무기물과 금속성분이 관찰되었다. 특히, 알칼리 토류 금 속(alkaline earth metal)인 Mg와 Ca 그리고 일반 금속인 Fe, Mg 등이 개질 효과 가 크다[102].



- 41 -





### 가. 가스성상에 대한 영향

온실가스인 메탄과 이산화탄소의 탄소 수용체 마이크로웨이브 가열 개질 특성을 파악하기 위해 이산화탄소 개질, 메탄 개질 그리고 메탄-이산화탄소 혼합가스의 세 가지 경우에 대해 각각의 개질특성을 파악하였다.

(1) 이산화탄소 개질 특성

Fig. 3-12는 이산화탄소만 공급하여 마이크로웨이브 개질을 한 결과이다. 마이 크로웨이브 개질이 시작됨에 따라 CO<sub>2</sub> 전환율이 급격히 증가되어 개질 시간이 40분 될 때 전환율이 65%로 최대를 보이고 점차 감소되었다. 이는 탄소 가스화 반응 (carbon gasification reaction)인 Eq. (3-10)과 같이 탄소 수용체 성분인 탄소 (C)가 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)와 반응하여 일산화탄소(CO)로 전환되기 때문이다. 이는 개 질이 진행되는 동안 CO<sub>2</sub>의 농도가 감소되고 CO의 농도가 증가되는 것에 의해서도 알 수 있다.

 $C_{(char)} + CO_2 \Leftrightarrow 2CO \qquad \triangle H_{298} = +173 k J/mol \qquad (3-10)$ 

이와 반대로 CO<sub>2</sub> 전환율이 최대값을 보인 후 시간 경과에 따라 점차 감소되는 데 이는 슬러지 최 탄소 수용체중 탄소가 소모되어 상기 Eq. (4-20)이 점차 감소되었 기 때문이다[102].

마이크로웨이브 가열은 열원이 수용체의 외부에서 전달되는 가열되는 기존의 가 열방식과 달리 마이크로웨이브 에너지가 수용체 내부로 전달되어 물체진동에 의한 운동에너지가 열에너지로 전환되어 가열되는 방식이다. 따라서 유전체(dielectric solid)인 탄소 수용체 내부에 마이크로플라즈마(microplasma)가 발생되어 열수용 체 배드 온도보다 특정위치에 고온이 유지되는 형태를 보인다. 이로 인해 이 고온 부(hot spot)에서 불균일반응(heterogeneous reaction)인 가스화 반응 (Eq. (3-10))이 활성화된다. 마이크로플라즈마 현상은 Fig. 4-25의 사진에서 확인할 수 있다.

- 42 -







- 43 -





(2) 메탄 개질 특성

Fig. 3-13은 메탄만을 마이크로웨이브 탄소 수용체 공급 하였을 경우이다. 개질 시간이 지남에 따라 메탄전환이 급격히 증가하여 60분에서 76%로 최대값을 가진 후 그 값이 점차 감소되었다.

이는 다음 열적 분해(thermal decomposition) 반응 식(Eq. (3-11))의 메커니즘 에 의해 메탄과 수소로 전환되고 그 일부가 탄소로 전환되기 때문이다. 이 때 전 환된 탄소는 수용체 표면에 흡착되어 기공도(porosity)를 낮추는 것으로 알려져 있다. 그 외 일부 반응기내와 슬러지 최 잔류산소에 의한 부분산화(partial oxidation) 반응이 식(Eq. (3-12))와 같이 이루어져 수소와 일산화탄소로 전환되 었다.

이는 메탄 전환율이 증가됨에 따라 메탄이 감소되고 수소의 농도 증가가 거의 유사한 패턴으로 나타나고 소량의 일산화탄소가 개질 전반부에 증가되는 것에서도 알 수 있다.

$CH_4 \Leftrightarrow C + 2H_2$ ,	△H <sub>298</sub> = +75kJ/mol	(3-11)
$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \Leftrightarrow 2H_2 + CO$ ,	$\triangle H_{298} = -8.5 \text{kJ/mol}$	(3-12)

상기에 언급된 열적 분해 반응(Eq. 4-21)과 부분산화반응(Eq. 4-22)은 기상 균 일반응(homogeneous reaction)으로 촉매성분이 포함된 탄소 수용체는 마이크로웨 이브 흡수 유전체로 촉매반응이 활성화된다. 그리고 이미 언급된 바와 같이 수용 체 배드에 마이크로웨이브가 형성되어 고온이 유지되므로 주변가스가 높은 온도로 인해 반응성이 좋아지며, 특히 식(Eq. 4-21)의 열분해 반응은 더욱 그러하다.

메탄 전환이 최대값을 가진 다음 반응 후반부에는 점차 감소되는데 이는 열분해 반응인 식(Eq. 4-21)에서 생성된 탄소(C)가 수용체 표면에 흡착되어 개질 대상가 스인 메탄이 탄소 수용체 촉매활성 기공으로 침투되는 것을 막아 열분해 반응을 돕는 촉매활성을 방해하기 때문이다.

결과적으로 촉매함유 수용체를 이용한 마이크로웨이브 가열 메탄개질의 문제는 메탄 열분해 반응에서 생성되는 탄소의 촉매 수용체 표면에 흡착되어 수용체의 촉 매활성을 저해하는 것이다. 이와 유사한 결과는 촤(char)[103], 활성탄(activated

- 44 -

Collection @ chosun



carbon)[104], 카본 블랙(carbon black)[105]과 같은 여러 종류의 탄소함유 촉매 (carbonaceous-based catalyst)에 대한 다른 연구자의 결과에서도 볼 수 있다.



- 45 -





(3) 이산화탄소와 메탄 혼합가스 개질 특성

메탄을 개질(Eq. 3-11 참조)할 때 발생되는 탄소가 수용체 촉매 활성층(active center)에 침착되는 문제를 해결하기 위해서는 다음 식(Eq. 3-13)과 같은 이산화 탄소에 의한 탄소 가스화에 의해 저감될 수 있다. 이와 같이 촉매 활성층의 클리 닝(cleaning)은 수증기 가스화(steam gasification)의해서도 가능하다고 보고되어 있다. 또한 이러한 클리닝은 기존의 가열방식보다 탄소 수용체 배드 내에서 마이 크로플라즈마 (혼합가스 개질 시 발생된 Fig. (3-10) 사진 참조)가 발생되는 마이 크로웨이브 방식이 더 효과적이다[139].

 $C_{(CH4)}$  +  $CO_2$   $\Leftrightarrow$  2CO

(3-13)

따라서 본 연구에서는 이를 확인하기 위해 CH<sub>4</sub>과 CO<sub>2</sub>가 혼합된 모사가스에 대한 개질특성을 파악하기 위한 실험을 수행하였으며 그 결과는 Fig. (3-14)와 같다.

개질이 시작된 후 메탄 전환과 이산화탄소 전환이 급격히 이루어지며 이 상황은 지속적으로 유지 되었다. 혼합가스의 경우 우선 메탄이 열적분해(Eq. (3-11)) 하 여 수소가 생성되고 탄소는 수용체 표면에 흡착된 상태에서 이산화탄소에 의한 탄 소 가스화(Eq. (3-13))에 의해 저감되면서 일산화탄소가 생성된다. 따라서 상기 이산화탄소만 공급된 경우와 달리 혼합가스의 경우 시간이 경과해도 그 전환이 감 소되기 않는 것을 알 수 있다.

그리고 이와 같은 불균일 고체-기체 반응 외에 메탄과 이산화탄소 기체 균일반 응인 다음 식(Eq. (3-14))의 건 개질 반응(dry reforming reaction)에 의해 일산 화탄소와 수소가 생성된다. 따라서 메탄과 이산화탄소가 혼합가스의 경우 각각 메 탄과 이산화탄소 개질의 경우보다 그 전환율이 높다.

 $CH_4 + CO_2 \Leftrightarrow 2CO + 2H_2, \qquad \triangle H_{298} = 260.5 \text{kJ/mol}$  (3-14)

혼합기체의 경우 메탄이 이산화탄소 전환이 잘 되는 것은 식(Eq. (3-11))의 열 적 분해 반응이 식(Eq. (3-10))의 탄소가스화 반응보다 활성에너지가 작기 때문으 로 판단된다.

- 46 -





상기에 언급된 혼합가스의 전환은 마이크로웨이브 개질이 진행됨에 따라 메탄과 이산화탄소의 농도가 감소되고 수소와 일산화탄소의 농도가 증가되는 것에서도 확 인된다.



- 47 -





Fig. 3-15는 기존 전기가열 열분해로에서 만들어진 슬러지 촤(a)와 이를 이용하 여 마이크로웨이브 개질이 진행된 후 탄소 수용체(b)의 SEM 사진(SEM microphotograph)을 나타낸 것이다.

Fig. 3-15(a)와 같이 기존 가열가열 방식(conventional heating)의 경우는 외부에서 열이 내부로 전달되므로 슬러지 내부에 존재하는 휘발분이 증발 열분해되어 형성된 탄소함유 다공성 물질로 전환된 슬러지 최의 이미지이다.

Fig. 3-15(b)는 열분해 슬러지 촤를 탄소 수용체로 메탄과 이산화탄소 혼합가스 를 개질한 후의 확대사진이다. 마이크로웨이브 가열은 마이크로웨이브 에너지가 탄소 수용체 내부로 흡수되어 체적가열(volumetric heating)이 이루어져 국부적으 로 마이크로 플라즈마(microplasma)가 형성되었다. 이로 인해 국부 고온부 발생하 여 탄소 수용체 표면이 매끄러운 유리 같은 질감(vitreous-like texture)으로 변 형되었다. 그리고 열적분해 반응(Eq. (3-11))에 의해 생성되어 탄소 가스화반응 (Eq. (3-13))에 의해 클리닝 되지 못한 일부 잔류 흡착 탄소가 존재(그림 좌측 상 단에 존재)하고 활성층 근처에 흡착하여 존재 하였던 일부 탄소가 탄소 나노튜브 (carbon nanofiber)로 전환되어 형성(그림 우측 상하에 존재)된 것을 볼 수 있다.

기존의 전기로 가열방식과 마이크로웨이브 가열방식에 의한 탄소 수용체 개질 연구에서도 탄소 나노튜브가 마이크로 개질방식에서만 생성된다는 유사한 결과를 볼 수 있다[102].

- 48 -







Fig. 3-15. SEM images for the sludge char (a) before MW reforming (b) after reforming.

- 49 -





## 나. 개질 수용체 영향

Fig. 3-16은 탄소 수용체를 상용 활성탄으로 하여 이산화탄소와 메탄으로 구성 된 혼합가스에 대한 개질 실험 결과이다.

개질 초기에 이산화탄소와 메탄의 전환이 급격히 이루어진 후 각각의 전환이 감 소 없이 지속적으로 진행되었다. 이는 초기 각 가스의 전환이 다소 늦게 시작되었 기는 하나 Fig. 3-14의 슬러지 촤를 탄소 수용체로 실험한 결과와 유사한 패턴을 보였다. 다만 활성탄 수용체가 메탄전환 값은 다소 높고 이산화탄소 전환은 다소 낮은데 이는 탄소 가스화 반응 촉진 촉매성분 함유가 상대적으로 다소 적어 보인 다. 개질이 진행됨에 따라 이산화탄소와 메탄은 감소되었고 개질 생성물인 일산화 탄소와 수소는 증가되었다.

전체 개질과정을 볼 때 개질 패턴은 활성탄과 슬러지 최 탄소 수용체를 사용한 두 경우 모두 유사하나 수소와 일산화탄소 생성가스 농도는 슬러지 최 탄소수용체 가 우수하였다. 그 각각의 생성가스 발열량은 슬러지 최 탄소 수용체는 12.19 MJ/m<sup>3</sup>이고 활성탄 수용체는 11.47 MJ/m<sup>3</sup>로 슬러지 최의 경우가 높았다.



Fig. 3-16. Effect of the activated carbon.

- 50 -





#### 다. 개질 온도 영향

Fig. 3-17은 개질온도를 탄소 수용체 배드의 온도인 800℃로 하였을 때 이산화 탄소와 메탄의 혼합가스의 개질 결과이다.

개질이 시작되어 이산화탄소와 메탄 전환이 다소 증가된 후 다소 감소되었다. 전환 정도가 Fig. 3-14의 개질 온도를 900℃보다 상대적으로 상당히 적었는데 이 는 반응온도 감소로 인해 이산화탄소 개질을 위한 식(Eq. (3-13))의 탄소 가스화 반응과 메탄 개질을 위한 식(Eq. (3-10))의 열적 분해반응이 감소되었기 때문이 다. 또한 개질 후류 전환이 상대적으로 다소 감소되는데 이는 식(Eq. (3-13))에 의한 활성층 클리닝이 잘 이루어 지지 않아 탄소 수용체 표면에 흡착탄소가 활성 층 촉매역할을 방해하는 것으로 판단된다.

Fig. 3-18은 탄소 수용체 배드와 개질 시 발생되는 국부 마이크로플라즈마 발생 을 나타낸 사진이다. 개질 온도를 900℃인 경우(Fig. (3-10) 사진참조)의 경우에 비해 그 발생이 미비한 것을 알 수 있는데 이로 인해 상기에 언급된 개질반응과 활성층 클리닝이 상대적으로 어려운 것을 알 수 있다.

#### 라. 수용체 체류시간 영향

Fig. 3-19는 탄소 수용체 배드층 공간속도를 0.9 L/g·h로 하였을 때 혼합기체 의 결과를 나타낸 것이다.

전반적으로 개질 패턴은 공간속도를 0.3 L/g·h로 한 Fig. (3-14)의 혼합가스 개질 결과와 유사한 패턴을 보였다. 다만 탄소 수용체 배드 체류시간이 상대적으 로 작아 이산화탄소와 메탄의 전환이 다소 작은 값을 보였으며 개질생성가스인 수 소와 일산화탄소의 농도도 작았다.

Fig. 3-20의 탄소 수용체에서 발생되는 국부 마이크로플라즈마 생성도 상대적으 로 다소 그 발생이 미비한 것을 보였는데 이는 상기에 언급된 전환율과 생성가스 농도 감소의 결과와 일치된다.

- 51 -







- 52 -







- 53 -





### 마. 이산화탄소/메탄 비 영향

Fig. 3-21은 이산화탄소와 메탄의 혼합가스의 성분비에 따른 이산화탄소와 메탄 의 전환율과 개질가스 농도, 발열량을 나타내었다. 단일가스로 이산화탄소와 메탄 을 각각 25%로 공급한 경우와 이산화탄소와 메탄의 비율을 2:1, 1:1, 1:2로 공급 하여 개질 특성을 파악하였다.

Fig. 3-21(a)와 (b)는 각각의 가스 비율에 따른 이산화탄소와 메탄의 전환율과 평균 전환율을을 나타내고 있다. Eq. 4-24의 건 개질 반응(dry reforming reaction)에 의해 높은 CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> 비에서는 메탄 전환율은 증가하지만, 이산화탄소 전환율은 감소한다. Fig. 3-21(b)에서 CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>가 2:1일 때 메탄의 평균 전환율은 79%, 이산화탄소의 평균 전환율은 61%임을 알 수 있다. 이는 메탄 분자 결합에너 지(439 kJ/mol)는 이산화탄소 분자 결합에너지(532 kJ/mol)보다 작아 메탄 분해가 빠르게 일어나기 때문이다[106]. CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> 비가 1:1일 경우에는 이산화탄소와 메탄 의 전환율이 20분 이후로 연속적으로 90% 이상을 유지하는데, 이는 수용체인 슬러 지 촤의 활성점을 재생시켜 활성점을 막고 있는 탄소성 퇴적물을 가스화하는데 사 용할 수 있는 이산화탄소의 양이 많기 때문이다. CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> 비가 1:2일 경우에는 Eq. (3-11)에 의한 메탄 열적 분해에 의해 탄소 퇴적물이 쌓이게 되어 탄소 전환율이 감소하고 퇴적된 탄소 성분에 의해 이산화탄소 개질이 진행되어 일산화탄소로 전 환되므로 이산화탄소 전환율은 증가하게 된다.

Fig. 3-21(c)는 가스 농도와 발열량, H<sub>2</sub>/CO 비를 나타내고 있다. CH4의 CO<sub>2</sub> 개질 반응에서 생성되는 합성가스는 H<sub>2</sub>/CO 몰 비가 거의 1을 나타내는데, CO<sub>2</sub>:CH4가 1:1 일 때 H<sub>2</sub>/CO 비가 0.99로 유사하게 생성되었다[107]. 발열량은 CO<sub>2</sub>:CH4가 2:1, 1:1, 1:2일 때 11.70 MJ/m<sup>3</sup>, 12.90 MJ/m<sup>3</sup>, 15.14 MJ/m<sup>3</sup>을 나타내었다.

- 54 -







- 55 -







(c) Reforming-gas concentration Fig. 3-21. Comparison of various ratios of  $\Omega_{\rm 2}$  and  $\Omega_{\rm 4}$ 

- 56 -




### 바. 이산화탄소/수증기 비 영향

이산화탄소를 단일 가스로 공급하여 개질하였을 때와 수증기를 공급하여 CO<sub>2</sub>:steam 비를 1:1, 1:2일 때를 공급하여 개질 특성을 파악하였다. Fig. 3-22은 이산화탄소와 수증기 비에 따른 실험결과이다.

Fig. 3-22(a)에서 수증기 공급에 따른 이산화탄소 전환율은 크게 차이를 보이지 않았으며, 이산화탄소 평균 전환율은 60% 이내에 형성되었다. 수증기 공급시 수용 체인 슬러지 촤의 탄소성분은 수증기 가스화 반응 (C + H<sub>2</sub>O ↔ CO + H<sub>2</sub>)에 의해 제 거되므로, 이산화탄소 전환율은 시간이 지날수록 다소 낮아지게 된다. 수증기 공 급량이 증가될수록 Fig. 3-22(b)에서 수소 가스는 증가하고 일산화탄소 가스는 감 소하였다. 이는 Eq. 4-26(water-gas shift reaction)에 의해 이산화탄소 개질에 의해 생성된 일산화탄소와 수증기가 반응하여 이산화탄소와 수소를 생성하기 때문 이다[108]. 이산화탄소 가스가 감소하는 것은 생성량보다 공급량에 대한 영향이 커 공급된 이산화탄소에서 반응 후 남은 가스량으로 판단된다.

 $C0 + H_20 \Leftrightarrow CO_2 + H_2, \qquad \triangle H_{298} = -41 \text{kJ/mol}$ (3-15)

수소 가스 증가로 CO<sub>2</sub>:steam 비가 증가할수록 발열량과 H<sub>2</sub>/CO 비는 증가하였다. 이산화탄소 단일가스, CO<sub>2</sub>:steam 비가 1:1과 1:2 그리고 steam만 공급하였을 때, 각각 0.37, 1.13, 1.26 및 1.72를 나타내었다.

- 57 -







(b) Reforming-gas concentration Fig. 3-22. Comparison of various ratios of CDr and steam.

- 58 -





## 사. 촉매 영향

슬러지 촤를 이용한 마이크로웨이브 개질 특성과 촉매를 활용한 마이크로웨이브 개질 특성을 비교하였다. 탄소 성분은 마이크로웨이브 수용체로 사용 가능하므로 상용 활성탄을 촉매 담체로 활용하고 저온 함침법으로 Ni과 Fe 촉매를 제조하였 다. Fig. 3-23은 상용 활성탄(무촉매), 활성탄-Ni 촉매, 활성탄-Fe 촉매를 제조한 사진과 촉매를 수용체로 사용하여 개질 실험진행시 반응기 내부에 형성된 마이크 로 플라즈마 사진을 나타내었다. 촉매를 활용한 개질 실험시 강력하게 마이크로 플라즈마가 형성됨을 알 수 있고, 이산화탄소와 메탄 혼합가스 개질시 전환율에 영향이 있음을 파악하였다. 그리고 수용체로 사용하였던 슬러지 촤는 촉매 제조시 내부 구조의 함몰로 인해 담체로 활용하기 어려움이 있어 활성탄을 이용하여 제조 하였다.



Fig. 3-23. Micro plasma photo by catalyst.

- 59 -





카본블랙, 활성탄, 바이오매스 최 등 다양한 탄소 성분 재질들은 메탄 분해시 널리 사용되고 있다. 메탄/이산화탄소 마이크로웨이브 개질에 사용된 탄소 기반의 촉매의 활성은 탄소 수용체 내부 구조 및 표면 특성에 의해 결정된다. 이산화탄소 와 메탄의 높은 전환율을 얻기 위해서 필수적으로 수용체의 미세 기공의 체적이 확보되어야 한다[100,109,110]. 수용체 표면이 산화되어 산소 함량이 높게 되면 이산화탄소와의 반응성이 떨어져 마이크로웨이브 가열이 어렵게 되고, 탄소 촉매 의 활성이 떨어져 결과적으로 마이크로 플라즈마 형성이 어렵게 되어 이산화탄소 와 메탄 전환율이 떨어지게 된다[146].

탄소 재질을 담체로 한 금속 촉매는 탄소 촉매의 미아크로웨이브에 의한 가열 특성과 금속 촉매의 높은 촉매 활성을 통해 높은 전환율이 기대되어 마이크로웨이 브 건식개질 방식에 활용되고 있다.

Fig. 3-24는 촉매를 이용한 개질 특성을 나타낸 결과이다. Fig. 4-24(a)에서 탄 소 촉매로서 활성탄을 이용한 결과보다 활성탄에 금속 촉매인 Ni과 Fe 촉매를 함 침하여 사용하였을 때 이산화탄소와 메탄 전환율이 높게 나타났으며, Ni과 Fe은 비슷한 경향을 보이고 있다. Fig. 3-24(b)에서 이산화탄소, 메탄의 평균 전환율은 Ni의 경우 60.3%, 76.8%이며, Fe의 경우 62.8%, 78.4%로 유사하게 나타났다. 이는 슬러지 최와 달리 상용 활성탄은 단단한 내부 구조가 함몰되지 않고 미세 기공도 를 유지할 수 있기 때문이다.

Fig. 3-24(c)에서 가스 농도는 상대적으로 Ni 촉매의 경우 일산화탄소 가스 생성이 높고, Fe 촉매는 수소 가스 생성이 높게 나타나 H<sub>2</sub>/CO 비에 있어서 Fe 촉매의 경우 1.92로 Ni 촉매의 1.49보다 높게 나타났다.

- 60 -







- 61 -







(c) Reforming-gas concentrationFig. 3-24. Comparison of various catalysts.

- 62 -



# 4. 소결론

바이오 매스 열분해 가스화 가스, 바이오 가스의 주성분인 메탄(CH4)과 이산화탄 소(CO<sub>2</sub>)에 대하여 양질의 연료에너지로 전환하고 아울러 온실가스문제도 해결하고 자 마이크로웨이브 개질특성 연구를 진행하였다.

탄소 수용체적용 마이크로웨이브 개질의 경우 이산화탄소와 메탄의 각각에 대하 여 개질특성을 파악한 결과 일산화탄소는 탄소 가스화에 의해 일산화탄소가 생성 되며 메탄은 열적 분해에 의해 수소와 탄소가 생성되었다. 이 때 생성된 탄소는 탄소 수용체 활성층에 흡착되어 개질가스 전환을 감소시켰다.

이산화탄소와 메탄 혼합가스 마이크로웨이브 개질의 경우 메탄 개질 시 탄소가 생성되어 수용체에 흡착되어 촉매 활성을 방해하는데 메탄의 열적 분해 개질에 의 해 클리닝이 되어 지속적으로 일정한 개질 전환이 유지 되었다.

탄소 수용체를 상용 활성탄으로 사용된 경우 상대적으로 낮은 촉매활성으로 수 소와 일산화탄소 생성량이 슬러지 최 탄소 수용체보다 작아 생성가스 발열량이 낮 았다. 그리고 수용체 배드 온도가 낮은 경우와 배드 체류시간이 적은 경우 전환율 과 생성가스 수율이 낮은 것이 확인되었다.

이산화탄소와 메탄 비에 따른 개질의 경우 CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> 비가 1:1 일 때, 이산화탄소 와 메탄 전환율이 높게 연속적으로 유지되었으며, 이산화탄소와 수증기 비에 따른 결과에서는 수증기 공급량이 증가하였을 때, 이산화탄소 전환율은 영향을 미치지 못하였으나 H<sub>2</sub>/CO 비는 증가하였다.

탄소 기반 담체에 금속 촉매인 Ni과 Fe 촉매를 함침한 수용체가 탄소 촉매인 활 성탄만 사용한 경우보다 높은 전환율을 보였으며, Ni 촉매는 일산화탄소, Fe 촉매 는 수소 생성에 유리함을 보였다.

- 63 -





# 제3절 마이크로웨이브 타르 개질

# 1. 연구내용

열분해와 가스화 기술은 유기성 폐자원 또는 바이오매스로부터 에너지를 회수할 수 있는 기술로 알려져 있다. 열분해 및 가스화 시 생성되는 가스는 가스터빈, 엔 진, 연료전지, 메탄올과 탄화수소의 생산, 수소 및 합성천연가스 생산 등 다양한 분야에 적용이 가능하다. 그러나 열분해 및 가스화 시 발생되는 가스에는 타르를 포함하고 있다[111]. 타르는 합성가스를 이용하는 후속공정에서 해결해야 할 다양 한 문제를 일으키는 요인이다. 생성된 가스는 가스 터빈 및 내연기관에 사용하기 전에 압축 과정을 필요로 한다. 이러한 압축 과정 중 생성가스에 포함된 타르 성 분은 응축되어 관로의 막힘이나 엔진 및 터빈 내부의 파손을 가져온다[112,113]. 경질타르의 경우 열분해 및 가스화에 의해 생성된 합성가스와 혼합될 경우 합성가 스의 품질을 감소시킨다[114].

열분해 및 가스화 시 생성된 타르를 저감시키기 위하여 연구가 다양하게 진행되 고 있다. 특히 타르를 촉매 크래킹 또는 개질을 통해 합성가스로 전환시키는 고온 클리닝 가스 기술(Hot cleaning gas technology)은 가스화 공정에서 타를 문제를 해결하는 가장 좋은 방법으로 인식되고 있다[115-130]. 타르 크래킹과 개질은 흡 열 반응이고, 고온에서 수행되어야 하기 때문에 천연 미네랄로 활성이 높고 경제 적인 촉매가 필요하다[121-124]. 일부 귀금속 및 Ni 계 촉매는 상당히 우수한 촉 매 활성을 나타내지만, 고가이면서 카본 침착으로 인한 불활성이 되기 쉽다. 대안 으로 석탄 및 바이오매스에서 파생된 촤를 타르 크래킹 및 개질을 위한 촉매 또는 촉매 지지체로 적용시키려는 연구가 진행되고 있다. 촤는 금속촉매와 비교하였을 때, 비용이 저렴하고 황에 대한 내성이 크고 현장에서 재생이 용이한 장점을 가지 고 있다[125].

탄소기반 촉매(carbon-based catalyst)의 메탄-이산화탄소 개질 실험에서 탄소 물질이 마이크로웨이브 수용체(microwave receptor)로서 우수하며 가스개질 전환 율이 기준의 가열방식에 비해 우수함을 확인된 바, 타르 저감을 위한 고온 클리닝 가스 기술로 탄소 촉매-마이크로웨이브를 적용하였다.

- 64 -





따라서 본 연구에서는 하수처리장에서 발생된 탈수 슬러지를 열분해 처리하여 생성된 슬러지 최적의 최를 마이크로웨이브 탄소 수용체(MCR; Microwave Carbon Receptor)로 하여 열분해 및 가스화에서 발생되는 타르를 전환 특성을 파악하였 다. 타르 크래킹, 이산화탄소 개질, 수증기 개질, 촉매종류(Fe, Ni)에 따른 타르 저감 특성 파악에 대한 연구를 수행하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

## 가. 실험장치

본 연구에서 사용된 마이크로웨이브 가열 타르전환 실험에 사용된 장치는 실험 실 규모로 Fig. 3-25와 같이 마이크로웨이브 타르 전환기(MicroWave Tar Converter: MWTC), 가스공급라인(gas feeding line), 모니터링/제어장치 (monitoring & control equipment), 샘플링/분석라인(sampling & analysis line) 으로 구성되었다.

마이크로웨이브 타르 전환기는 전력용량이 2kW인 멀티모드 마이크로웨이브 캐비 티 챔버(multimode microwave cavity chamber)내에 수직으로 설치된 석영관(직경 25mm, 길이 410mm) 탄소 수용체 반응기(Carbon Receptor Reactor: CRR) 로 구성되 어 있다. 반응기 내부로 탄소 수용체 샘플 바스켓(sample basket)이 별도로 상하 가변 되도록 하여 수용체 샘플이 반응기 내로 유입과 배출이 가능하도록 되어 있 다. 반응기의 온도는 탄소 수용체 내로 삽입된 열전대(thermocouple: k-type, 직 경 2mm)에 의해 주로 측정되었으며 직접측정으로 인한 간섭 등의 문제발생 시 간 적외선 온도계(Accurate 접 측정방식인 Sensors Technologies, AST A250-350-1800PL, Israel)에 의해 병행하여 측정되었다. 반응기의 설정온도가 결 정되면 온도측정 데이터가 온도 컨트롤러(temperature controller)에 전달되어 비 례식제어에 의해 미세 제어되었다.

가스공급라인은 대표 타르인 벤젠(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)과 가스화 가스인 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)수증기 (H<sub>2</sub>O) 그리고 운반가스인 질소(N<sub>2</sub>)가 공급되는 구조로 되어있다. 타르는 가열식 타 르발생기에 온도와 운반가스 공급량의 변화를 주어 공급량이 조절되었다. 수증기 는 실린지 펌프(KD SCIENTIFIC, KDS-100, USA)에 의해 일정량의 물이 공급된 후

- 65 -

Collection @ chosun



증발되어 타르와 함께 가열 라인을 통해 응축 없이 반응기까지 공급되었다. 그리 고 이산화탄소와 운반가스는 유량조절용 MFC(Line Tech, M3030V, Korea)를 거쳐 혼합기에서 혼합되어 타르 공급라인과 만나 반응기로 유입되었다.

모니터링/제어장치는 LabVIEW (Model LabVIEW 8.6, National Instrument, USA) 를 이용되었는데 반응기온도 측정, 가스유량 제어 그리고 이 들의 연속적으로 모 니터링을 하였다.

샘플링/분석라인은 타르와 생성가스의 농도를 샘플링하고 분석하기 위해 구성되 었다. 샘플링 라인은 잔류타르와 수분제거를 위해 유리섬유필터(Glass wool filter)와 염화칼슘이 채워진 임핀져와 냉각기(ECS-30SS, Eyela Co., Japan)로 이 루어졌다. 타르 및 생성가스 분석은 GC-FID(Shimadzu, 14B, Japan)와 GC-TCD(Varian, CP-4900, Netherland)에 의해 분석되었다. 생성가스의 분석의 경 우는 GC 보호를 위해 활성탄필터와 목면 필터를 연석적으로 설치하여 잔류 타르는 제거한 후 생성가스를 GC로 유입하였다.



Fig. 3-25. Experimental apparatus for a microwave-heating tar conversion.

- 66 -





#### 나. 실험방법

마이크로웨이브 가열 타르 크래킹 분해와 개질 전환 실험은 마이크로웨이브 타 르 전환기(MW Tar Converter)내에 설치된 탄소 수용체 반응기로 마이크로웨이브가 멀티모드로 조사되어 가열되며 이 때 타르가 분해 전환되어 생성된 가스를 포집하 여 분석하는 과정이다.

탄소 수용체는 상용 활성탄으로 1~3mm로 체 거름하여 8g을 샘플 바스켓에 넣어 석영관 반응기 중심에 위치하도록 하였다. 운반가스인 질소 250 mL/min를 약 10분 간 공급하여 반응기 안을 퍼지한 후 마이크로웨이브 전력(1kW)을 공급하여 방응기 온도가 설정온도로 상승하여 일정하게 유지되었을 때 대표 타르인 벤젠을 공급하 였다.(Fig. 3-26 참조)

탄소 수용체내에서 공급가스의 체류사간을 일정하게 하기 위해 모든 실험의 전 체 가스의 양은 250 mL/min로 일정하게 유지되었으며 이 때 수용체내의 공간속도 (VHSV; Volumetric Hourly Space Velocity)는 1.875 L/g·h로 항상 일정하게 유지 되었다.

변수별 실험은 타르 크래깅, 이산화탄소 개질, 수증기 개질, 촉매종류(Fe, Ni) 에 대해 진행되었다. 이 때 타르와 생성가스의 포집은 초기 시동은 20분 지나 정 상상태가 유지된 후 20분간 테들라 백에 포집하여 GC에 의해 측정하였다. 타르분 해와 개질저감 과정에 대한 특성을 파악하고자 기준조건에 대한 실험을 수행하였 다. 이 경우는 변수별 실험과 달리 실험 초기부터 200분간 일정 시간간격에 대하 여 포집하여 분석하였다. 기준조건은 총가스공급량 250 mL/min (모든 실험 운반가 스 170 mL/min로 고정; 타르 크래킹(N<sub>2</sub>), 이산화탄소 가스화(CO<sub>2</sub>),수증기 가스화 (H<sub>2</sub>O)실험 80 mL/min로 각각 공급함), 반응기 온도 750℃, 벤젠 13 mL/min(농도: 5%)이다.

주입 모사타르는 GC-FID, 개질 가스의 경우 GC-TCD에 의해 분석되었다. 타르 (benzene)는 ZB-5(column : 40℃-80℃(10℃/min)-300℃(20℃/min, 5분), injector 200℃, detector 280℃)로 분석되며, 개질 가스 중 H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 가스는 molecular sieve 5A (80/100 mesh)에 의해 그리고 CO<sub>2</sub>는 PoraPlot-Q 컬럼이 적용되 었다.

- 67 -







- 68 -





Surface propert -ies	BET specific surface area(m²/g)	Micro- porous specif surfac area(m <sup>2</sup> /	Micro- porous Micropore specific volume surface (cm <sup>3</sup> /g) area(m <sup>2</sup> /g)		Mesopore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Average micropore diameter (Å)	Average mesopore diameter (Å)
	1080	969	0	. 42	0.12	8.71	27.35
Metal	К	Fe	Ca	Mg	AI	Na	Р
(%)	0.882	0.0055	0.0377	0.030	9 0.01	0.089	0.0299

Table 3-7. Characteristics of porous and catalyst for activated carbon.

대표 타르인 벤젠의 크래킹과 개질에 대한 특성을 파악하기 위해 타르전환에 대 해 다음과 같이 정의하였다. 타르전환은 타르 크래킹과 개질 시 대표타르인 벤젠 인 얼마나 전환되었나를 나타내는 것으로 Eq. (3-16)과 같이 정의하였다.

$$TC = \frac{m_{in} - m_{out}}{m_{in}} \times 100 \,(\%) \tag{3-16}$$

여기서,  $m_{in}$ 과  $m_{out}$ 는 공급된 벤젠의 양과 분해되지 않은 상태에서 배출되는 잔 류 벤젠의 양이다.

## 3. 결과 및 고찰

하수 슬러지 열분해/가스화 시 발생되는 타르를 마이크로웨이브 가열에 의해 가 연성 연료가스로 전환하기 위한 연구가 진행되었다. 대표타르는 벤젠으로 하고 타 르 크래킹 분해, 이산화탄소 개질 전환, 수증기 개질 전환의 경우에 대해 실험을 진행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

#### 가. 타르 크래킹

대표 타르인 벤젠의 완전한 크래킹 반응은 Eq. (3-17)과 같다. 즉, 벤젠은 이론

- 69 -



> 화학양론 반응으로 보면 고체탄소와 수소가스로 분해된다. 그러나 실제에는 탄소 수용체(carbon receptor) 표면에 침착 되는 고체탄소 외에 안정된 방향족 탄화수 소(PAH)가 일부 생성된다. 그리고 주요 생성가스 성분은 수소 외에 일산화탄소, 이산화탄소가 생성되며 그 외에도 메탄, 아세틸렌, 에틸렌, 에탄 등의 탄화수소 증간생성물이 생성되기도 한다.

 $C_6H_6 \leftrightarrow 6C(S) + 3H_2$ 

(3-17)

탄소 수용체로 활성탄이 적용되었고 마이크로웨이브 가열에 의한 타르 크래킹의 특성을 파악하였다. 이 때 반응기 내에 위치한 슬러지 샘플 배드층의 온도가 500-850℃ 범위 내에서 변화하면서 실험을 진행하였으며 그 결과는 Fig. 3-27과 같다.

타르 크래킹 온도가 500℃일 때 타르전환이 85%를 보인 후 점차 증가하여 750℃ 에서 99%를 보인 후 850℃까지 거의 일정하게 타르가 완전히 전환되었다. 캐비티 챔버 내로 조사되는 마이크로웨이브 에너지가 반응기 내 탄소 수용체 배드층으로 유입되면 수용체 내에 국부적으로 마이크로플라즈마가 발생되어 국부 고온지역 (hot spot)이 생성된다[131]. 타르의 크래킹 분해는 주로 이 고온지역과 주위에서 열화학적으로 분해된다. 그러므로 타르 크래킹 온도가 증가함에 따라 탄소 수용체 의 에너지 흡수량이 증가되어 이 마이크로 플라즈마가 발생되는 강도와 영역이 확 장되어 탄소 수용체 배드층 온도가 올라가고 그 영역의 체류시간이 증가함에 따라 타르의 열화학적 분해가 적극적으로 잘 이루어지기 때문이다.

생성가스의 농도는 수소의 경우 크래킹온도가 500℃일 때 41% 이었고 온도가 증 가됨에 따라 수소의 농도가 급격히 증가되어 850℃에서 87%가 되었고, 일산화탄소 와 이산화탄소는 온도 증가와 함께 점차 감소되었다.

이미 언급된 바와 같이 크래킹 온도 증가로 인해 수용체 배드 내 고온영역 증가 로 인해 타르분해(Eq. (3-17))가 증가되어 수소의 발생량이 증가되었다. 그리고 이 때 생성되어 수용체 표면에 흡착된 탄소 일부가 부착수분으로부터 생성된 수산 기와 반응하여 일산화탄소가 생성되는데 온도가 증가할수록 수용체 배드층의 수분 체류가 어려워 그 양이 감소되어 일산화탄소 발생량이 감소되기 때문이다. 또한 이산화탄소는 이 때 생성된 일산화탄소가 배드층에 존재하는 잔류산소와 비례적으 로 전환하여 그 양 역시 온도 증가와 함께 감소되었다.

- 70 -





 $C + OH \leftrightarrow CO + H$ 

(3-18)

수소와 일산화탄소(H<sub>2</sub>/CO) 비는 크래킹 온도가 증가됨에 따라 급격히 증가되었 다. 이는 크래킹 온도가 증가됨에 따라 벤젠이 분해되어 수소와 탄화수소 중간생 성물의 생성이 증가되고 이 중 중간생성물인 메탄과 같은 탄화수소가 수소로 전환 되어 양이 증가되기 때문이다[132]. 생성가스 중 수소가 포함된 탄화수소 중 미소 량의 메탄이 존재하고 그 외 탄화수소는 거의 측정되지 않았다.



- 71 -





적분해(tar thermal decomposition), 메탄화반응(methanation reaction), 부도아 반응(Boudouard reaction) 등으로 인해 화학양론적 생산(stoichiometric production)에 의한 이론양보다 항상 작은 값을 가진다[136].

 $C_6H_6 + 6CO_2 \leftrightarrow 12CO + 3H_2$ 

(3–19)

마이크로웨이브 가열은 열원이 수용체의 외부에서 전달되어 가열되는 기존의 가 열방식과 달리 마이크로웨이브 에너지가 수용체 내부까지 흡수되어 물질진동에 의 해 운동에너지가 열에너지로 전환되어 가열되는 방식이다. 따라서 유전체인 탄소 수용체 내부에 마이크로플라즈마가 발생되어 탄소 수용체 배드층 온도보다 특정위 치에 고온이 유지되는 형태를 보인다. 이로 인해 이 고온부에서 타르 분해반응과 생성가스간 반응이 동시에 이루어진다.

이산화탄소의 공급량에 따른 타르 전환 특성을 Fig. 3-28에 나타내었다. 이산화 탄소 공급량이 25 mL/min에서 98.5%를 보인 후 유량이 150 mL/min로 증가 될 때까 지 큰 감소 없이 98.4%를 유지하였다. 이는 이산화탄소의 양이 증가되어도 전체 가스량은 일정하게 유지되어 탄소 수용체 배드층에서의 체적 공간속도(VHSV; Volumetric Hourly Space Velocity)가 1.875 L/g·h로 일정하게 유지된 상태에서 각 경우 모두 이산화탄소의 양이 충분히 공급되었기 때문이다.

이 때 타르의 공급량이 일정한 상태에서 이산화탄소의 양이 증가되므로 타르 전 환반응에 관여되는 일정량의 이산화탄소 이외의 잔류량은 이산화탄소의 공급량이 증가됨에 따라 점차 증가되어 생성가스 중 그 농도가 지속적으로 높아졌다.

다르 분해 시 생성된 일산화탄소와 수소는 고온의 마이크로플라즈마 영역을 통 과하면서 메탄화 반응(Eq. 3-(20))이 진행되어 그 농도가 감소되었으며 그 감소 정도는 수소가 3배 크므로 전체적으로 작은 농도 값을 보였다. 그리고 이산화탄소 의 공급량이 증가됨에 따라 두 가스 성분의 농도가 다소 감소되는 것은 이산화탄 소량 증가에 따른 희석효과로 보인다.

 $CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$ 

(3-20)

메탄화 반응에 의해 생성된 메탄은 다음 열적 분해반응(Eq. 3-(21))에 의해 메 탄은 거의 모두 수소와 탄소로 전환되어 소진되어 생성가스 중 거의 측정 되지 않

- 72 -





았다. 이 때 전환된 탄소는 수용체 표면에 흡착되어 기공도)를 낮추는 것으로 알 려져 있다.

 $CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2, \qquad \triangle H_{298} = +75 \text{kJ/mol}$ (3-21)

메탄화 반응에서 발생되는 탄소가 수용체 촉매 활성층에 침착 되는 문제가 있는 데 이산화탄소에 의한 탄소 가스화(Eq. (3-22))에 의해 저감된다. 이와 같이 촉매 활성층의 클리닝은 수증기 가스화(steam gasification)의해서도 가능하다고 알려 져 있다. 또한, 이러한 클리닝은 기존의 가열방식보다 탄소 수용체 배드 내에서 마이크로플라즈마가 발생되는 마이크로웨이브 방식이 더 효과적이다[137].

 $C(S) + CO_2 \leftrightarrow 2CO$ 

(3-22)



- 73 -





(2) 타르 이산화탄소/수증기 개질

타르분해와 개질 첨가제의 영향을 파악하기 위해 주요 온실가스인 이산화탄소와 사업장에서 잉여 증기 활용 측면에서 첨가제로 이산화탄소와 수증기를 적용하였을 때의 결과를 Fig. 3-29에 나타내었다.

이산화탄소와 수증기가 동시에 공급되어 타르 개질에 의한 전환이 진행될 경우 수증기 공급량이 15%일 때 타르전환이 97%이고 점차 수증기의 양을 증가하였을 경 우 타르전환이 약간 감소되어 수증기량이 70%일 때 96%가 되었다.

이산화탄소와 수증기가 동시에 공급될 경우는 타르인 벤젠이 전환되는 주요 반 응은 이미 언급된 이산화탄소 개질(Eq. (3-19))과 수증기에 의해 개질 전환되는 수증기 개질반응(steam reforming reaction) Eq. (3-23)에 의해 일산화탄소와 수 소로 전환된다.

 $C_6H_6$  +  $6H_20$   $\leftrightarrow$  6C0 +  $9H_2$ 

수증기의 양이 증가되면서 다소 타르 전환이 감소되는 것은 수증기가 물리적으 로 탄소 수용체 깊은 기공으로의 침투가 많아져 Eq. (3-24)와 같은 수성 가스화 반응(steam gasification reaction)이 더욱 활발해져서 상대적으로 타르 분해 수 증기 개질반응이 저조하기 때문으로 보인다[137].

 $C + H_2 O \leftrightarrow CO + H_2$ 

생성가스의 농도는 수증기의 양이 증가됨에 따라 수소와 일산화탄소가 증가되지 만 일산화탄소의 경우는 수성가스 전환반응(water-gas shift reaction)인 Eq. (3-25)에 의해 다소 감소하였다. 이는 생성가스의 농도에서도 확인되었으며 생성 가스의 질을 나타내는 H<sub>2</sub>/CO값은 더욱 증가하는 것에서도 알 수 있다.

 $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ 

(3–25)

- 74 -



(3-23)

(3-24)



이미 언급된 바와 같이 탄소 수용체 배드에 국지적으로 마이크로플라즈마가 형 성되어 고온영역이 존재하여 기체-기체가 기상반응하는 기상 균일반응 (homogeneous reaction)과 고체-기체가 기공표면에서 반응하는 이상반응 (heterogeneous reaction)이 동시에 이루어진다.

타르전환은 타르 크래킹만 하였을 경우 99%로 가장 크고 이산화탄소만 공급된 경우 98.5% 그 다음이고 이어서 이산화탄소-수증기가 동시에 공급된 경우 95-97% 그리고 수증기만 공급된 경우 94%의 순으로 작은 값을 가졌다. 이산화탄소와 수증 기가 동시에 첨가되어 타르전환 개질이 된 경우는 타르 크래킹 분해와 이 들 분해 반응에 의한 생성물들의 복합적인 2차 반응들로 인해 타르 자체 분해 및 개질 분 해 반응이 상대적으로 크래킹 분해만 진행되었을 때 보다 다소 지연되기 때문이 다. 그러나 개질 첨가제를 추가하지 않고 타르 크래킹만 한 경우 탄소 수용체 배 드 내 발생되는 마이크로플라즈마에 의해 열적 분해되기 때문이며 이로 인해 수소 발생량이 타르 전환 개질 경우보다 상대적으로 수소 발생량이 적었다. 수증기만 공급되어 타르 개질 전환한 경우는 수증기 개질반응에 의해 주로 타르 전환이 이 루어지므로 제일 적은 값을 가졌으나 수증기가 관여하여 생성된 수소양이 많이 발 생되어 H2/C0비가 1.7로 타르 크래킹의 7을 제외하고 가장 높았다.

생성가스 발열량의 경우 크래킹인 경우 15 MJ/m<sup>3</sup>로 가장 높고 이산화탄소만 공급 할 경우 4 MJ/m<sup>3</sup>로 가장 작다. 그리고 이산화탄소-수증기 동시에 공급된 경우 약 9-9.3 MJ/m<sup>3</sup>이고 수증기만 공급된 경우 8.7 MJ/m<sup>3</sup>로 중간 정도 값을 보였다.

결과적으로 타르전환과 생성가스 발열량만을 목적으로 할 때는 타르 크래킹만 하는 것이 유리하고 생성가스의 품질을 우선할 경우는 수증기 개질 전환으로 하는 것이 좋다. 그러나 본 연구 조건인 이산화탄소와 수증기를 개질 첨가제로 하여 적 당한 비율로 공급하는 것이 타르전환과 생성가스의 품질면에서 유리하다고 판단된 다.

- 75 -







(b) Produce gas concentration and heating value

Fig. 3-29. Comparison of tar conversion on  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  reforming.

- 76 -

Collection @ chosun



#### 다. 타르 크래킹과 개질 비교

Fig. 3-30은 타르 크래킹 분해와 이산화탄소, 이산화탄소-수증기, 수증기 개질 전환의 각 경우에 대해 시간 경과에 대한 타르 분해 및 전환을 비교한 것이다.

타르 크래킹 분해의 경우 이미 언급된 바와 같이 대표 타르 벤젠이 크래킹 반응 식에 의해 분해되어 수소가 생성되고 탄소인 카본-블랙(carbon-black)이 생성된 다. 이 때 생성된 탄소 일부가 일산화탄소와 이산화탄소 순차적으로 전환되지만 시간이 경과됨에 따라 전환되지 못한 탄소가 탄소 수용체 기공 표면에 흡착되어 촉매 활성을 저하시켜 타르전환이 감소되는 것을 알 수 있었다.

이산화탄소 개질 전환의 경우는 타르 전환이 다른 세 가지 경우와 달리 시간이 경과되어도 감소되지 않았다. 이는 벤젠이 이산화탄소 개질 전환에 의해 지속적으 로 수소와 일산화탄소로 전환되기 때문이다. 게다가 타르 전환이 약간 증가되는 것을 보였는데 이는 마이크로플라즈마 발생에 의해 생성된 국부 고온영역에서 기 본적으로 열화학적으로 작동되는 타르 크래킹 분해에 의해 생성된 탄소를 이산화 탄소에 의해 개질에 의해 저감하여 수용체 촉매 활성층에 침착 되어 칼륨과 같은 촉매 활성 저하를 막기 때문이다.

이산화탄소-수증기 개질 전환의 경우는 개질 전환이 진행됨에 따라 타르전환이 95% 이상 유지되면서 조금씩 증가되어 140분이 지나는 시점에서 급격히 감소되어 약 70% 정도가 되었다. 타르 개질이 진행됨에 따라 타르 전환이 다소 증가되는 것 은 이산화탄소 개질전환과 같은 이유에서 이며 이와 더불어 수증기가 추가적으로 공급되면서 수증기 개질 반응에 의해 그 전환 증가가 다소 큰 것을 알 수 있었다. 그리고 일정 시간 경과 후 타르전환이 급격히 감소된 것은 부착탄소가 소진된 후 수증기가 탄소 수용체 기공으로의 침투가 많아져 수성 가스화 반응에 의해 수용체 고정탄소가 소진되어 마이크로플라즈마 발생이 감소되어 타르크래킹 분해와 개질 전환 반응들이 감소되기 때문이다.

수증기 개질 전환의 경우 타르 전환이 초기에 96%를 보인 후 시간이 경과함이 따라 약간 감소를 보인 후 다소 증가하여 95%가 되었다. 이는 초기에 수증기 개질 반응과 타르 크래킹 반응이 동시에 이루어져서 타르전환이 이루어진 후 점차 타르 크래킹 시 발생되는 탄소 흡착에 의해 촉매활성 저하와 일부 공급된 수증기가 흡 착 탄소를 제거하는 수성가스화 반응에 관여하여 타르전환이 다소 저감되었다. 그

- 77 -





후 국부 고온부의 감소로 인해 타르 크래킹 반응에 의한 저감보다는 촉매활성에 의존하는 수증기 개질반응이 탄소흡착에 장애를 받지 않고 진행되어 다소 증가된 것으로 판단된다.

Fig. 3-29의 설명에서 타르전환과 고품위 생성가스를 얻기 위해서는 이산화탄소 -수증기 동시 첨가 하여 개질 하는 경우가 유리하다고 하였으나 탄소 수용체의 지 속적 사용측면에서는 이산화탄소 개질 전환이 우수하였다.









된 후 다시 증가되었다. 전반부는 부착 탄소의 일산화탄소 생성으로 인해 감소하 다가 후반부는 수성가스 전환반응에 의해 수소 생성량이 증가되었기 때문이다.

수증기 개질 전환의 경우 타르 크랭킹과 유사하게 시간이 경과됨에 따라 다소 증가되어 최대값을 가진 후 다시 감소되었다. 이는 시간이 증가된 후에 타르 전환 은 감소되어도 부착 탄소 제거를 하는 수성 가스화 반응에 의해 수소 농도가 최대 값을 가지기 때문이다.



- 79 -





Sample	BET specific	Micro-porous specific	Meso-porous specific
	surface area	surface area	surface area
Fresh AC	1080	969	156
AC after tar cracking	1024	931	154
AC after CO <sub>2</sub> reforming	1072	964	116
AC after CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O reforming	1116	1013	154
AC after $H_2O$ reforming	1060	957	131

Table 3-8. Results of specific area for activated carbon (unit: m<sup>2</sup>/g).

\* AC: Activated Carbon

## 라. 탄소 수용체 촉매 적용

탄소 수용체인 활성탄은 Table 3-7에 나타낸 바와 같이 칼륨(K), 칼슘(Ca), 마 그네슘(Mg) 등의 촉매성분을 가지고 있으나 알칼리 토금속(alkali earth metal)인 칼륨 외에는 상당히 작은 양을 함유하고 있다. 따라서 활성탄의 경우 타르 크래킹 분해나 개질 전환 시 촉매의 역할이 크게 기여되지 못했다.

따라서 본 연구에서는 타르 개질 전환에 우수한 촉매인 니켈(Ni)과 철(Fe)을 지 지체로 활성탄으로 하여 함침법(impregnation)에 의해 촉매 탄소 수용체를 제작하 였다[138]. 그리고 이에 대한 이산화탄소와 수증기 개질 전환 특성을 파악하였으 며 그 결과는 다음과 같다.

Fig. 3-32는 이산화탄소 개질 전환에 대한 결과이다. 타르 전환은 니켈 촉매와 철 촉매 두 경우 모두 타르전환이 98.5%에서 98.7%과 99%로 각각 약간 증가되었 다. 이는 상기 두 촉매를 사용한 경우가 그렇지 않은 경우보다 국부 마이크로플라 즈마영역이 확장되었고 또한 초기 온도 상승율이 증가되어 타르 크래킹과 이산화 탄소 가스화 개질반응이 활성화되고 그 반응시간이 증가되었기 때문이다. 그리고 마이크로웨이브 영역 증가와 이 영역의 체류시간 증가로 인하여 이산화탄소가 부 착 탄소와 탄소 수용체 고정 탄소와의 이상반응(heterogeneous reaction)인 탄소 가스화 반응이 증가되어 촉매적용 시 H<sub>2</sub>/Cobl는 감소되었지만 발열량은 증가되었 다.

- 80 -







- 81 -







- 82 -





#### 가하였다.

타르 크래킹 분해와 이산화탄소, 이산화탄소-수증기, 수증기 개질 전환의 각 경 우에 대해 시간 경과에 대한 타르 분해 및 전환을 비교하였을 때 타르전환과 고품 위 생성가스를 얻기 위해서는 이산화탄소-수증기 동시 첨가 하여 개질 하는 경우 가 유리하였으나 탄소 수용체의 지속적 사용측면에서는 이산화탄소 개질 전환이 우수하였다.

타르 개질 전환에 우수한 니켈과 철 촉매를 적용할 경우 이산화탄소 개질 전환 시 타르 전환은 니켈 촉매와 철 촉매 두 경우 모두 타르전환이 약간 증가되었으 며, H<sub>2</sub>/CO비는 감소되고 발열량은 증가되었다. 수증기 개질 전환시에는 타르 전환 의 경우 촉매를 사용하지 않은 경우와 비교해 다소 감소되었지만, 수소의 농도는 43%에서 니켈 촉매 65%와 철 촉매 63%로 증가되어 발열량의 경우는 8.7 MJ/m<sup>3</sup>에서 12 MJ/m<sup>3</sup>로 증가되었다.

- 83 -





# 제4장 바이오가스 개질

# 제1절 초단열 압축스파크 점화 개질

# 1. 연구내용

현재 우리가 사용하는 에너지원은 대부분 화석연료의 연소로 얻어지고 있지만, 이 화석연료는 유한하여 곧 매장량의 한계를 나타내게 된다. 더군다나 연소 후 오 염물질로 인한 환경오염문제와 기상 이변의 문제를 야기하고 있어 청정하고 무한 한 대체연료를 요구하고 있으며, 대체연료 중 수소에너지를 새로운 에너지원 대안 으로 제시하고 있다[139,140]. 수소에너지는 연소시 극소량의 NOx 발생을 제외하 고 공해물질이 생성되지 않으며, 가스나 액체로 쉽게 수송 할 수 있으며, 고압가 스 및 액체수소, Metal hydride 등 다양한 형태로 저장이 용이하다. 그리고 수소 는 궁극적으로 무한정한 물을 원료로 하여 제조할 수 있으며, 사용 후에는 다시 물로 재순환이 이루어지는 장점이 있다.

주로 수소는 화석연료 중 탄화수소류 가스 개질을 통해 생산하고 있다. 그 중 연료성분인 메탄가스는 쓰레기 매립지, 음식물쓰레기 처리장, 하수종말처리장, 가 축분노 처리장에서 부산물로 발생되며 그 함량이 40~75% 정도에 이른다. 따라서 바이오가스를 대기 중에 그대로 방출하게 되면 이산화탄소와 함께 지구온난화를 촉진하게 되므로 환경보호와 폐자원을 활용한 에너지 공급원 확보를 위한 면에서 많은 노력이 진행되고 있다[141,142].

이러한 탄화수소 계열의 연료를 개질하는 대표적인 방법으로 수증기 개질 [143-146], 이산화탄소 개질[147,148], 부분산화 개질[149,150], 플라즈마 개질법 [151-153] 등이 있다. 일반적으로 수증기 개질법이 가스 처리량과 수소 생산수율 등의 장점으로 현재 가장 많이 사용되고 있다. 하지만 반응속도가 상대적으로 느 려 반응기가 크고 강한 흡열반응으로 높은 온도와 압력이 요구되어 진다. 또한 수 소 전환율을 높이기 위해 촉매가 사용되는데 이는 바이오가스 내에 포함된 황이나 질소에 의해 오염되어 수명이 짧아지는 문제점을 가지고 있고, 플라즈마 개질법은

- 84 -





낮은 처리량에 의한 어려움을 가지고 있다[154].

이에 새로운 개질 방법으로 부분산화를 적용한 내연기관을 이용하여 개질에 대 한 연구를 진행하였다. 내연기관 중 압축비가 높은 디젤기관을 이용하게 되면 연 소실 내부에 고온·고압이 형성되어 메탄의 자발화 온도 유지가 가능하여 가연범위 한계가 확장된다. 따라서 연료 농후한 상태에서도 내연기관이 운전되어 효율적인 동력 생산뿐만 아니라 합성가스의 생산율을 향상시킬 수 있는 장점이 있다[155]. 그러나 바이오가스 적용시 낮은 엔탈피의 이산화탄소에 의해 화염전파속도가 떨어 지고 출력이 약해지는 부분이 있다[156]. 이러한 영향을 보완하기 위해 내연기관 에 흡입되는 공기에 산소를 추가 주입하는 산소부화를 적용하고, 산소/연료비에 따른 안정적인 연소를 위해 스파크 점화기를 설치하였다. 산소부화는 빠른 연소율 에 의해 이론적인 산소/연료비 보다 더 연료가 많은 농후한 조건에서 연소를 가능 하게 하며, 열효율을 증가시키고, 내연기관의 출력을 높이는 장점이 있다. 또한 주입된 산소에 의해 공기 중에 반응에 관여하지 않는 질소량의 감소로 배기 폐열 에 의한 열손실이 줄어들어 연료 소모량이 감소하며, 전열속도가 상승되어 미연성 분 및 배기 가스량을 줄일 수 있다[157]. 그리고 스파크 점화기에 의해 점화시기 를 조절함으로써 노킹(knocking) 현상이나 미연소(misfire) 현상을 제어하고 안정 적인 운전을 가능하게 한다.

본 연구에서는 부분산화를 적용한 초단열 압축스파크 점화기관을 이용하여 바이 오가스의 개질을 통해 수소를 생산하기 위한 기초 연구로 바이오가스의 주성분인 메탄의 개질 특성을 파악하고, 바이오가스를 이용한 실험을 진행하였다. 또한 고 농도 수소를 포함한 합성가스의 최대 생산 조건을 파악하기 위하여 개질에 영향을 미치는 산소부화율 변화, 바이오가스 이산화탄소 비 변화, 흡기온도 변화, 엔진회 전속도 변화에 따른 개질 특성을 연구하였다.

- 85 -



## 2. 실험장치 및 방법

## 가. 실험장치

초단열 압축스파크 점화개질기의 실험장치는 Fig. 4-1과 같다. 초단열 압축스파 크 점화개질기, 바이오가스공급라인, 산소 및 공기공급라인, 히터 및 히터 조절 장치, ECU 및 ECU 제어프로그램, 측정 및 분석라인으로 구성되어져 있다.

주 반응기는 압축착화방식의 단기통 디젤엔진(Daedong, ND10DE)을 사용하였으 며, 주요재원은 Table 4-1과 같다. 초단열 스파크 점화개질기의 회전수를 조절하 기 위하여 다이나모(극동엔지니어링, ED-130KW)에 연결하였다.

바이오가스 주성분은 메탄과 이산화탄소로 기존의 액체연료를 차단하기 위하여 밸브를 설치하였다. 메탄이 주성분인 CNG (compressed naturral gas)와 이산화탄 소의 안정적인 공급과 혼합을 위해 서지탱크를 설치하였다. 산소와 공기는 산소실 린더와 자연흡기방식으로 공급되며, 정확한 흡입공기 측정을 위해 터빈유량계(한 국후로시스템, FM-12NT1GDR-2030)를 설치하였다. 개질기 장치에 주입되기 전 바이 오가스와 혼합공기의 완전한 혼합을 위해 LPG 자동차용 믹서기를 설치하였다. 히 터 및 히터 조절장치는 메탄의 연소속도가 낮아서 발생되는 노킹이나 미연소 현상 을 제어하기 위하여 믹서기(mixer) 전에 예열을 위해 설치하였다.

히터 조절 장치는 일정한 온도를 유지하여 공급하기 위해 조절이 용이한 마그네 틱 방식으로 설치하였다. 흡입가스의 상태에 따라 안정적인 운전상태를 유지하기 위하여 실린더 헤드에 연료 인젝터(fuel injector)를 제거하고 스파크 점화기를 설치하였다. 점화시기를 조절할 수 있도록 ECU 및 ECU 제어프로그램을 설치하였 다. 측정 및 분석라인은 온도, 압력, 엔진회전수 측정과 가스 분석으로 구분된다. 흡기 및 배기 온도 측정를 위해 K-type 열전대를 설치하였다. 실린더 헤드에 설치 한 스파크 점화기(Kisler, 6117BFD17)에 내장된 압력센서에 의해 내부압력을 측정 하였다. 엔진회전수 측정을 위하여 타코미터(HIOKI, 3404)를 설치하였다. 가스 분 석 시스템은 샘플링 라인과 가스크로마토그래프(SHIMADZU-14B)로 구성되어 있다. 가스 샘플링을 위해 배기가스 배출구에 샘플링 프로브를 설치하였고, 검댕(Soot) 과 수분을 제거하기 위해 임핀져 박스를 설치하였다.

- 86 -







Fig. 4-1. Schematic of the experimental apparatus.

- 87 -





lte	em	Specification		
Mod	el	Daedong, ND10DE		
Тур	De	Horizontal water-cooled 4 cycle diesel engine		
Cylinder	number	1		
Fuel inj	ection	Direct injection		
Bore & Strok	(mm) ke(mm)	95 × 95		
Compressi	on ratio	18		
Displacen	nent(cc)	673		
Power	Max	13/2400		
(PS/rpm)	Rated	10/2200		

Table 4-1. Specification of experiment engine.

## 나. 실험방법

실험은 초단열 압축스파크 점화개질기를 엔진 다이나모에 연결하여 회전수를 조 절하였고, 초기시동은 CNG로 하였다. 시동 후 안정적인 운전을 위하여 설치된 ECU 에서 점화시기를 조절하였다. 가스연료인 CNG는 22 MPa(224.3 kgf/cm<sup>3</sup>)의 고압으로 충전된 CNG 실린더(95L)에서 공급되며, 고압 및 저압용 레귤레이터를 통해 설정된 출구 압력인 0.15 MPa(1.52 kgf/cm<sup>3</sup>)으로 감압하여 연료를 공급하였다. 메탄과 이 산화탄소, 산소와 공기의 혼합 기체는 LPG자동차용 벤츄리식 믹서기를 통해서 완 전 혼합된 기체로 엔진으로 공급된다. 예열장치를 이용하여 혼합기체를 예열하였 고, 흡기와 배기가스의 온도는 데이터 분석장치(KIMO, KTT300)를 이용하여 모니터 링하여 재현성을 유지하였다. 실린더 헤드에 설치된 압력센서의 신호를 오실로스 코프로 받아 실린더 내부 압력을 측정하였다. 합성가스 분석은 배기가스 배출구에 설치된 샘플링 프르브를 통해 진공펌프로 가스를 흡인하여, 임핀져 박스를 통과한 건조 배기가스를 가스크로마토그래프(SHIMADZU-14B)로 분석하였다. 분석은 TCD 검

- 88 -





출기를 이용하였으며, 분석 컬럼은 H<sub>2</sub>는 Molecular Sieve 5A (80/100 mesh)로 CO는 Molecular Sieve 13X (80/100 mesh)로 CO<sub>2</sub> 및 CmHn는 HayeSep R (100/120 mesh)을 사용하였다.

실험은 연료 성분을 CNG 100%를 주입하여 엔진 점화시기를 찾고, 온도와 압력을 측정하여 안정적인 운전영역을 유지하며 실험을 진행하였다. 낮은 산소/메탄비인 연료의 과농상태에서 운전을 유지하기 위하여 산소부화율과 흡기온도를 예열하였 다. 바이오가스 이산화탄소 비를 0%에서 50%까지 변화를 주었으며, 각 영향변수별 실험 범위는 Table 4-2와 같다.

Table 4-2	. Experim	ental cond	litions	and	range.
-----------	-----------	------------	---------	-----	--------

Conditions	Oxygen enrichment rate(%)	Biogas CO <sub>2</sub> ratio*	Intake gas temperature(℃)	Engine revolution (rpm)
Range	45.3~100	0~50	40~126	1300~1600
	$CO_2$			

\* Biogas  $CO_2 ratio(\%) = \frac{CO_2}{CH_4 + CO_2}$ 

실험에 추가된 산소에 의한 산소부화율[158]과 메탄 전환율[159]은 Eq. (4-1), Eq. (4-2)로 구하였다.

$$OER(\%) = \frac{0.21A + O_{2add}}{Q_{total}} \times 100$$
(4-1)

여기서, *OER*는 산소부화율, A는 유입 공기량, *O*<sub>2add</sub>는 추가된 산소량 그리고  $Q_{tatal}$ 은 유입 공기량과 추가 산소량의 합이다.

$$[CH_4]conv.(\%) = \frac{[CH_4]_{input} - [CH_4]_{output}}{[CH_4]_{input}} \times 100$$
(4-2)

여기서, [*CH*<sub>4</sub>]*conv*.은 메탄전환율(%), [*CH*<sub>4</sub>]<sub>*input*</sub>은 메탄의 유입농도(%), [*CH*<sub>4</sub>]<sub>*output*</sub>은 메탄의 유출농도(%) 이다.

수소 수율[160]은 Eq. (4-3) 의해 계산된다.

- 89 -





$$H_2 yield(\%) = \frac{[H_2]_{syngas}}{[H_2]_{reaction\,gas}} \times 100$$
(4-3)

여기서,  $[H_2]_{syngas}$ 는 합성가스 내의 수소량(%),  $[H_2]_{reaction\,gas}$ 는 반응가스 내의 수소량(%)이다.

Fig. 4-2는 실험엔진의 시동특성을 나타낸 온도 그래프이다. 엔진회전수와 점화 각을 조절하여 배기가스의 온도를 일정하게 유지시킨 후 변수별 실험을 진행하였 다.







# 3. 결과 및 고찰

# 가. 산소부화율 영향

산소부화율에 대한 메탄 부분산화 개질의 특성을 알아보았다. 반복된 예비 실험 을 통해 내연기관이 작동되는 범위에서 안정적이고 수소 생산이 최대인 조건을 기 준으로 하였다. 산소/메탄비를 0.53, 엔진회전수는 1300rpm 으로 고정하였고, 점 화시기는 지각(+25)시켰다. 산소부화율을 45.3~100% 범위로 변화시켜 실험을 진 행하였다.

Fig. 4-3(a)은 산소부화율 변화에 따라 개질특성을 파악하기 위해 수소, 일산화 탄소, 메탄, 산소의 농도를 나타내었다. 추가된 산소에 의해 변화되는 산소/메탄 비 값을 고정하기 위해 추가산소량에 상당한 공기량을 줄여 유지시켰다. 공급된 산소에 의해 산소부화율이 높아지면 공기 중 질소의 배기 폐열에 의한 열손실이 적어진다. 화염전파속도와 연소율이 향상되어 연소실의 고온이 유지된다. 따라서 산소부화율이 커질수록 수소와 일산화탄소의 생성율은 계속 증가하게 된다. 산소 부화율이 100%에서 수소와 일산화탄소는 각각 58.3%, 16.5%가 생성되었다. Fig. 4-3(b)는 실험범위 내에서 메탄 전환율은 94.6~97.0%를 유지하였다. 이때, 수소 수율은 44.7~46.0%를 나타내었다.

- 91 -





(b)  $H_{\rm b}$  yield,  $\Omega I_{\rm b}$  conversion rate. Effect of the oxygen enrichment rate ( $\Omega I_{\rm b}$  1029



- 92 -




## 나. 바이오가스 이산화탄소 비 영향

바이오가스는 발생 형태에 따라 구성비가 조금씩 차이가 난다. 따라서 바이오가 스 이산화탄소 비에 따른 개질 특성을 파악하였다. 산소부화율 100%, 총유량 248.1 L/min, 점화시기는 지각(+25)시키고, 바이오가스 이산화탄소 비를 50%까지 변화시켜 실험을 진행하였다. Fig. 4-4(a)는 개질가스를 분석 결과, 수소는 바이 오가스 이산화탄소 비가 높아질수록 계속 낮아져서 50%에서 6.8%까지 낮아졌다. 일산화탄소는 바이오가스 이산화탄소 비가 25%에서 최대 24.8%를 나타낸 이후 낮 아지는 경향을 나타내었다. 이산화탄소는 바이오가스 이산화탄소 비가 증가할수록 이산화탄소는 계속 증가하는 추세를 나타내었다.

공급된 메탄은 내연기관을 구동시키기 위한 연료이면서 개질을 위한 연료이다. Fig. 4-4(b)에서 보는 바와 같이 메탄 전환율은 실험 범위 구간에서 96.6~99.0% 를 유지하고 있지만, 수소 수율은 44.1%에서 10.2%로 감소하였다. 수소 수율은 주 입된 가스의 수소에 의해 생산된 합성가스 중 수소량을 나타내므로, 증가된 이산 화탄소에 의해 줄어든 메탄은 엔진 구동을 위해 사용되어, 개질에 필요한 연료량 이 적음을 알 수 있다.

- 93 -







 $(b,)\ H_b\ yield,\ Ol_c\ conversion\ rate.$  Fig. 4-4. Effect of the bloges OD ratio (Dygen enrichment rate 100%).

- 94 -





## 다. 흡기온도 영향

바이오가스 예열을 통한 개질 특성을 파악하였다. 일반적인 바이오가스 성상인 바이오가스 이산화탄소 비를 40%로 고정하였으며, 예열온도를 40~126℃로 변화시 켜 실험을 진행하였다. Fig. 4-5(a)에서 보듯이 예열을 통해 흡입공기 온도가 증 가하게 되면 연소성이 증가되어 일산화탄소가 증가하는 추세를 나타내었다. 수소 는 86℃까지 증가하지만 이후로는 거의 비슷한 농도를 나타내었다.

바이오가스의 이산화탄소 개질을 통해 일산화탄소로 전환되어 이산화탄소는 저 감되고 일산화탄소는 증가하는 추세를 나타내었다. 이산화탄소는 19.9%에서 15.0% 로 낮아졌다. Fig. 4-5(b)에서 메탄 전환율은 95.6~97.6%를 유지하였고, 수소 수 율은 21.2~25.3%를 나타내었다. 바이오가스 이산화탄소 비가 클 경우 낮은 엔탈 피를 보완하고자 공급된 외부 열원이 개질에 큰 영향을 미침을 알 수 있다.

## 라. 엔진회전속도 영향

엔진회전속도에 따른 개질 특성을 파악하기 위하여 다이나모를 이용하여 엔진회 전속도를 조절하여 1300~1600rpm 범위로 실험을 진행하였다. 회전속도가 빨라질 수록 동력 유지를 위한 연료 소비율이 증가하게 된다. 따라서 같은 연료량이 공급 되면 상대적으로 개질보다는 동력 생산을 위한 연료 소비가 커지게 된다. Fig. 4-6(a)를 보면 엔진회전수가 1300rpm에서 1600rpm으로 증가할수록 수소와 일산화 탄소의 생성량은 줄어들고, 이산화탄소는 증가하는 경향을 보인다. 이산화탄소의 증가는 스파크압축 점화개질기가 개질 반응보다는 연료 연소 반응이 선행됨을 알 수 있다. Fig. 4-6(b)에서 메탄 전환율은 97.27~98.5%를 유지하였고, 수소 수율 은 23.3%에서 18.9%로 낮아졌다.

- 95 -







(b) Hy yield, OL, conversion rate. Fig. 4-5. Effect of the intake gas temperature (Hinggas CD) ratio 405).

- 96 -







(b) Hy yield, OL conversion rate. Fig. 4-6. Effect of the engine resolution. (intake gas temperature = 40 -4 dTc)

- 97 -



## 4. 소결론

초단열 압축스파크 점화점화기를 이용하여 메탄 및 바이오가스 개질 실험을 수 행하였다. 이때 메탄 개질은 산소부화율, 바이오가스 이산화탄소 비, 흡기온도변 화, 엔진회전수를 변수로 실험을 진행하였으며 그 결과는 다음과 같다.

산소부화율이 높아질수록 주입된 산소의 영향으로 엔진 내 고온이 형성되어 개 질 반응이 활발해져서 수소 생성이 증가하였다. 산소부화율이 100%일 때, 수소와 일산화탄소는 각각 58.3%와 16.5% 생성되었다.

바이오가스 이산화탄소 비는 50%까지 증가시켜 개질 실험을 진행하였을 때, 수 소와 일산화탄소의 생성은 줄어들고, 이산화

탄소의 양은 증가하였다. 이산화탄소의 낮은 엔탈피의 영향이 크게 미침을 알 수 있었다.

흡기 온도에 의해서는 온도가 높을수록 수소와 일산화탄소는 소폭 증가하였지 만, 이산화탄소는 19.9%에서 15.0%로 줄어들었다. 이산화탄소 저감을 위해 외부 열원이 필요함을 알 수 있었다.

엔진회전수는 회전수가 높아질수록 연료 소비율이 커지므로 상대적으로 개질반 응에 필요한 연료의 양이 감소하게 되어 수소와 일산화탄소는 조금 감소하였고, 이산화탄소는 증가하였다.

- 98 -





# 제2절 3D-IR Matrix 버너 개질

# 1. 연구내용

화석연료의 연소에 의해 주로 배출되는 이산화탄소는 지구온난화를 일으키는 가 장 큰 원인 물질이므로, 이산화탄소를 줄이기 위한 여러 연구들이 진행되고 있다. 가축분뇨 처리장, 하수종말처리장, 음식물 처리장, 매립지 등에서 발생되는 바이 오가스에도 메탄이 40~70%, 이산화탄소 30~60%와 미량의 황화수소와 암모니아로 구성되어 있어, 대기 중으로 그대로 방출시 지구온난화 문제를 가중시킬 수 있다 [161].

바이오가스는 화석연료와는 달리 대기 중의 이산화탄소를 증가시키지 않고 순환 되는 탄소중립형 연료이기 때문에 이산화탄소를 저감하고 새로운 에너지원으로도 활용할 수 있는 신재생에너지원이다. 하지만 바이오가스는 낮은 발열량에 의해 연 소장치나 가스 엔진에 직접 이용 시 운전의 안정성과 엔진 가동에 문제를 발생시 킬 수 있다. 따라서, 개질을 통해 바이오가스를 합성가스로 전환 후 수소 함량이 많은 가스로 이용하게 되면, 가스 엔진의 효율 향상과 NOx 발생량을 저감 시킬 수 있어, 바이오가스 이용면에서 유익한 과정이라고 할 수 있다[162,163].

개질 방법 중 수증기 개질 메카니즘에는 Eq (4-4)와 (4-6)은 메탄 수증기 개질 (methane steam reforming)이며, Eq (4-5)는 수성가스 전환반응(water gas shift reaction), Eq (4-7)는 이산화탄소 개질(methane carbon dioxide reforming) 반응 이 있다.

$$CH_4 + H_20 \leftrightarrow CO + 3H, \Delta H_{298K}^o = +206(kJ/mol)$$
 (4-4)

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2, \ \Delta H_{298K}^o = -41(kJ/mol)$$

$$(4-5)$$

$$CH_4 + 2H_20 \leftrightarrow CO_2 + 4H_2, \ \Delta H_{298K}^o = +165 \ (kJ/mol)$$
 (4-6)

$$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2, \ \Delta H_{298K}^o = +247 \ (kJ/mol)$$
 (4-7)

이산화탄소가 포함된 바이오가스를 개질 반응에 필요한 외부 열원으로 활용하기 위해서는 저발열량 가스를 안정하게 연소시킬 수 있는 연소장치가 필요하다. 표면

- 99 -

Collection @ chosun



연소기술은 에너지 이용효율 향상, 질소산화물 배출 저감, 신속 균일한 가열 성능 등의 장점을 지니고 있다. 표면연소는 고온의 표면모제(다공성 매질)에서 발생하 는 복사열을 이용하여 피열물을 가열하는 연소기술이다. 다공성 재료를 통하여 유 입되는 예혼합 연료-공기가 반응 영역을 통과하면서 연소되고, 연소열의 일부는 다공체에 축적되어 고 에너지 환경에서 연속 연소가 가능하게 한다[164,165]. 다 공성 매체로 최근에는 일정한 압력으로 적충한 고온 내열 메탈 화이버(metal fiber)를 이용하여 그 표면으로부터 발생되는 강력하고 균일한 고체 복사 에너지 (연소가스 엔탈피의 약 35%)와 고온 연소 가스의 대류 가열 효과를 동시에 이용하 고자 하는 방법이 널리 이용되고 있다. 이것은 일반 피가열물의 가열시간 단축 등 에너지 이용 효율이 높고, 화염 온도의 불균일성에 따른 피가열물의 국부 과열 현 상을 근본적으로 해결할 수 있다. 표면화염은 다공물질의 표면에 형성되는 것으로 표면 전체에서 적색을 이루면서 발광하고 주입에너지를 적열방사하는 적열방사모 드와 혼합기의 유속이 빨라질수록 화염이 다공물질 표면을 떨어져 나가 청염화염 (blue flame)형태로 존재하는 특성을 보이는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 적열방사모드를 활용한 3D-IR Matrix 버너 개질기 개발을 위한 연구로 바이오가스를 합성가스로의 전환을 위한 실험을 진행하였다. 고농도의 합 성가스 생산을 위해 영향을 미치는 S/C ratio, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> ratio, space velocity(SV), reformer temperature 변화에 따른 개질 특성을 연구하였다.

# 2. 실험장치 및 방법

#### 가. 실험장치

3D-IR Matrix 버너 개질기의 실험장치는 Fig. 4-7과 같다. 3D-IR Matrix 버너 개질기, 가스 공급 라인, 수증기 공급 라인, 컨트롤 및 모니터링 시스템, 분석라 인으로 구성된다.

3D-IR Matrix 버너 개질기는 3D-IR Matrix 버너와 촉매 개질기로 구성된다. 직 육면체 형태로 만들어진 버너 내부로 개질 반응기가 삽입되어 있다. 바이오가스 연소를 위한 버너는 inward metal fiber burner(ACOD, 80×40×115mm<sup>3</sup>)로 용량은 10,000 kcal/hr이다. 버너는 직육면체 형태로 표면연소를 위해 다공성 메탈 화이

-100 -

Collection @ chosun



버(metal fiber)가 밑면과 옆면으로 둘러싸여 있다. 다공성 메탈 화이버는 금속 섬유(fine metaltic fiber)를 소결 혹은 직조공정을 거쳐 니트형 재료 형태로 되 어 있다. 모사 바이오가스와 공기의 혼합가스를 일정하게 공급하기 위하여 밑면과 옆면 두 곳으로 공급된다. 개질 반응기는 삼지창 형태로 제작되었으며, 사용된 촉 매는 니켈(Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ø2 mm, 13 wt%), 루테늄(Ru-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ø2 mm, 2 wt%), 백금 (Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ø2 mm, 2 wt%) 촉매를 각각 140g씩 사용하였다. 개질 반응기기 양쪽으 로 바이오가스와 수증기가 공급되며, 가운데로 배출된다[166].

가스 공급 라인은 주성분이 메탄인 압축천연가스(CNG, compress natural gas)와 이산화탄소, 공기로 구성된다. 개질 반응기에는 MFC로 조절하여 압축천연가스와 이산화탄소가 공급되며, 3D-IR 매트릭스 버너에는 유량계를 통해 압축천연가스, 이산화탄소, 공기가 공급된다. 공기의 수분을 제거하기 위해 워터 트랩을 설치하 였다.

수증기 공급 라인은 물 저장 탱크와 정량 펌프(STEPDOSO3, KNF, Switzerland), 수증기 발생장치로 구성된다. 컨트롤 및 모니터링 시스템은 유량을 조절하기 위한 MFC Control과 수증기 발생장치 및 heating 라인의 온도를 조절하기 위해 컨트롤 박스를 설치하였다. 3D-IR 매트릭스 버너, 촉매 개질기, 수증기 발생장치 및 공급 라인에 K-type 열전대를 설치하고, 데이터 로고(model hydra data logger 2625A, Fluke, USA)를 이용하여 온도를 연속적으로 모니터링 할 수 있도록 구성하였다.

분석라인은 개질가스의 입자상 물질과 수분을 제거하기 위해 Water bath에 임핀 져를 설치하였고, 가스 분석을 위해 가스크로마토 그래프(CP-4900, Varian, Netherland)를 설치하였다.

- 101 -









### 나. 실험방법

촉매 활성 온도를 유지하기 위해 3D-IR Matrix 버너에 모사 바이오가스와 공기 를 주입하였다. 모사 바이오가스는 메탄과 이산화탄소를 60%:40%의 조성비로, 공 기와 혼합하여 3D-IR Matrix 버너의 밑면과 옆면으로 균일하게 주입하였다. 표면 연소의 화염안정화 영역은 강한 복사열을 방사하는 적열연소이다. 따라서 이산화 탄소를 주입하여도 적열연소가 안정적으로 유지될 수 있는 공기비를 설정하였으 며, 이 때 공기비는 1.18이다. 이 연소를 통해 3D-IR Matrix 버너 온도는 촉매 활 성온도에 맞게 Ni 촉매는 730℃, Ru 촉매는 550℃로 유지시켰다[167\_119].

개질 반응기에는 메탄과 이산화탄소, 수증기를 CH₄/CO₂와 S/C ratio에 따라 각각 주입하여, 니켈 촉매의 최적 활성온도인 700~710℃를 유지시켰다. 수증기는 수증 기 공급량으로 환산된 물의 양을 미세조절이 가능한 정량 펌프에 의해 조절되었 다. 그 후 기화기에서 연료와 함께 혼합 유입되어, 완전 기화된 혼합기체 상태로 촉매 반응기 내부로 주입하였다. 촉매는 개질 촉매로 많이 사용되는 Ni과 Ru 촉매 를 사용하였다. 기화기 온도는 450℃, 기화기 이후 주입라인은 예열된 가스의 냉 각을 방지하기 위해 250℃로 유지하였으며, 니켈 촉매 초기 시동 특성을 Fig. 4-8 에 나타내었다.

- 102 -







- 103 -





여기서,  $\acute{N}_{H_2,SG}$ 는 합성가스 내 H<sub>2</sub> 유량(L/min),  $\acute{N}_{CH_4,BG}$ 는 바이오가스 내 CH<sub>4</sub> 유량 (L/min),  $\frac{1}{4}$ 은 1mol CH<sub>4</sub>의 최대 4mol 수소 생산함을 나타낸다.

- 일산화탄소 선택도  

$$COselectivity = \frac{Y_{CO,SG}}{Y_{CO,SG} + Y_{CO_2,SG}}$$
(4-10)

여기서,  $Y_{CO,SG}$ 는 합성가스 내 일산화탄소 농도(%),  $Y_{CO_2,SG}$ 는 합성가스 내 이산 화탄소 농도(%)를 나타낸다.

- 에너지 효율 [168]  
$$\eta(\%) = \frac{(\dot{N}_{H_2,SG} + \dot{N}_{CO,SG}) \times LHV_{H_2}}{(\dot{N}_{CH_1,MB} + \dot{N}_{CH_1,BG}) \times LHV_{CH_1}} \times 100(\%)$$
(4-11)

여기서,  $\hat{N}_{H_2,SG}$ 는 합성가스 내 수소 유량(L/min),  $\hat{N}_{CO,SG}$ 는 합성가스 내 일산화탄 소유량(L/min),  $LHV_{H_2}$ 는 수소의 저위발열량(kJ/Nm<sup>3</sup>),  $\hat{N}_{CH_4,MB}$ 는 3D-IR Matrix 버너 에 공급되는 메탄 유량(L/min),  $\hat{N}_{CH_4,BG}$ 는 촉매 개질기로 공급되는 바이오가스 중 메탄 유량(L/min),  $LHV_{CH_4}$ 는 메탄의 저위발열량(kJ/Nm<sup>3</sup>)을 나타낸다.

- 104 -





# 3. 결과 및 고찰

## 가. Ni 촉매 특성

(1) 반응기 안정화

3D-IR Matrix 버너를 730℃, 개질 반응기는 700~710℃, 수증기 기화장치는 45 0℃, 혼합기 주입라인은 250℃를 유지하였다. Fig. 4-9는 3D-IR Matrix 버너 화염 사진으로 공기비가 1.18에서 메탄 100%일 때(Fig. 4-9(a))와 메탄:이산화탄소 비 율이 60%:40% 일 때(Fig. 4-9(b))를 비교하였다.

Table 4-3은 실험 기준 조건에서의 실험 결과를 나타내었다.



(a)  $CH_4 = 100\%$ 



(b) CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> = 60%:40%
Fig. 4-9. Photo of 3D-IR matrix burner flame.

- 105 -





S/C ratio	$CH_4/CO_2$ ratio	Space velocity	Reformer temperature
3.25	60%:40%	19.3 L/g · hr	700℃
$CH_4$ conversion	$CO_2$ conversion	$H_2$ yield	Energy efficiency
98.8%	57.1%	0.91	37.7%

Table 4-3. Experimental conditions and data for standard conditions.

(2) 수증기/탄소 비 영향

Fig. 4-10은 steam/carbon ratio 변화에 따른 결과로 Fig. 4-10(a)는 수소, 일 산화탄소, 메탄, 이산화탄소 농도를 나타내었고, Fig. 4-10(b) 메탄 및 이산화탄 소 전환율, 수소 수율, 총 에너지 효율을 나타내었다. 메탄 수증기 개질반응(Eq. (4-4))과 수성가스 전환반응(Eq (4-5))에 의해 이론적인 S/C ratio는 2를 요구하 지만, 탄소 침작에 의한 촉매 불활성을 유도하게 되므로, 과량의 steam양을 주입 하게 된다. 따라서, S/C ratio를 1.5~4.5로 범위를 설정하였으며, 모사 바이오가 스는 CH4:CO<sub>2</sub> = 60%:40%으로 하고, 개질 반응기 온도 700℃, SV는 19.3 L/g・hr로 고정하였다.

Fig. 4-10(a)에서 S/C ratio가 증가할수록 수소와 이산화탄소는 증가하고, 일산 화탄소와 메탄은 감소하였다. Fig. 4-10(b)에서 S/C ratio가 증가할수록 메탄 전 환율이 증가하는데, S/C ratio가 3이상에서 최대 99%로 메탄 수증기 개질 반응이 활발히 진행됨을 알 수 있다. 반면, 이산화탄소 전환율은 S/C ratio가 클수록 Eq. (4-6)의 지배를 받게 됨에 따라, 이산화탄소가 생성되어 전환율은 감소하게 된다. 3D-IR 매트릭스 버너와 개질 반응기에 주입되는 바이오가스의 S/C ratio가 증가할 수록 에너지 효율은 31.7%에서 38.2%로 소폭 증가하였다.

- 106 -







(b) Oly, OD, conversion,  $H_{\rm J}$  yield, total energy efficiency. Fig. 4-10. The effect on the various S/C ratio.

- 107 -





#### (3) 모사 바이오가스 성분비 영향

Fig. 4-11은 바이오가스 성분비 변화에 따른 결과를 나타내었다. 메탄 성분이 40~70% 포함된 모사 바이오가스를 제조하여 실험을 진행하였다. S/C ratio가 커 질수록, 수증기 생산을 위한 에너지가 많이 필요하게 된다. 따라서, 이전 변수 실 험에 의해 S/C ratio가 3.25 이 후로는 메탄 전환율이 99%로 거의 변화가 없으므 로, S/C ratio는 3.25, SV 19.3 L/g·hr, 개질 반응기 온도는 700℃ 고정하였다.

모든 변수 범위내에서 메탄 전환율이 97% 이상이 되어, 주입된 모사 바이오가스 내 메탄은 수소와 일산화탄소로 전환됨을 알 수 있다. 메탄 함량이 40%일 때, 메 탄만 100% 주입한 경우에 비해 수소 농도가 21%가 저감 되었고, 일산화탄소는 83% 가 증가되었다. 이는 모사바이오가스 내 이산화탄소의 영향으로, 이산화탄소 개질 인 Eq. (4-6)의 반응이 우세해진다. 따라서, 수증기 개질보다는 탄소 함유량이 크 기 때문에 이산화탄소의 생성량이 많아지는 결과를 얻게 된다[169]. 메탄 함량이 40~70%로 증가시킬 경우, H<sub>2</sub>/CO 비는 2.4~4.3 범위로 증가하는데, 이는 혼합기의 H/C의 양이 증가하기 때문이다. 전형적인 LFG, Biogas의 메탄 함량이 50~60%으로 볼 때, 이 범위에서는 3~3.6을 나타내었다. 바이오가스 대비 전체 에너지 효율은 36.1%에서 32.6%으로 소폭 감소하였다.

- 108 -







(b)  $\Omega I_0,\ \Omega I_0$  conversion,  $H_0$  yield, total energy efficiency Fig. 4-11. The effect on the various methane in blogas.

- 109 -





(4) 공간속도 영향

Fig. 4-12은 공간속도 변화에 따른 결과를 나타내었다. 공급되는 가스속도를 나 타내며, 혼합기의 체류시간은 반응기의 크기 설계에 있어서 매우 중요한 변수이기 때문에, 공간속도 변화에 대해 실험을 진행하였다. 공간속도가 클 경우에는 반응 기의 크기를 작게 유도할 수 있어, 촉매의 양을 줄일 수 있다[170]. 공간속도를 6.43~35.41 L/g・hr를 범위로 하며, S/C ratio는 3.25, CH₄/CO<sub>2</sub> 비는 60%:40%, 개 질 반응기의 온도는 700℃로 고정하였다.

Fig. 4-12(b)에서 공간속도가 증가할수록 메탄 전환율은 99.9%에서 94.6%로 감 소하였다. 공간속도변화에 따른 메탄 전환율은 S/C ratio나 반응기 온도변화에 따 른 메탄 전환율보다 변화에 큰 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다. 이것은 촉매 반응에 있어서 반응물이 촉매 표면으로 확산되는 물질전달이 촉매 표면에서의 반 응보다 반응의 속도결정 단계이기 때문인 것으로 여겨진다. 메탄 전환율이 감소함 에 따라, Fig. 4-12(a)에서 수소 농도는 감소하였고, 일산화탄소는 거의 일정하게 나타났다. 반면 이산화탄소와 메탄의 양은 소폭 증가하였다. 이는 반응기 내의 가 스속도 증가로 인하여 체류시간이 감소하게 되어 미반응 된 메탄의 농도가 증가하 면서 수소 농도가 감소됨을 알 수 있다.

- 110 -







- 111 -



(b)  $\Omega I_0,\ \Omega_0$  conversion,  $I_0$  yield, total energy efficient Fig. 4-12. The effect on the various space velocity



### (5) 개질 반응기 온도 영향

Fig. 4-13은 개질 반응기 온도변화에 따른 결과를 나타내었다. 촉매 활성화와 관련된 변수로 온도는 400~700°C 범위로 실험을 진행하다. S/C ratio는 3.25, CH4/CO2 비는 60%:40%, SV는 19.32 L/g・hr로 고정하였다. 반응기의 온도가 증가할 수록 메탄 전환율과 수소 농도는 증가하였다. 메탄 전환율은 650°C에서 96.7%를 보였으며, 이 후에서는 증가율이 완만해졌다. 수소 농도도 점진적으로 증가하여 700°C에서 73.9%까지 생성되었다. 이는 높은 온도에서는 강한 흡열 반응인 수증기 개질 반응이 우세해져, Eq. (4-4), (4-6)에 의한 결과임을 알 수 있어, 수증기 개 질에서 충분한 수소 양을 얻기 위해서 높은 온도가 필요함을 확인 할 수 있었다 [70]. CO 농도 역시 반응기 온도가 증가할수록 증가하는데, 이는 높은 온도에서는 수성가스 전환반응이 우세하지 않음을 알 수 있다. 이산화탄소 전환율은 반응기 온도가 증가함에 따라 증가하는데, Eq. (4-7)에 의한 이산화탄소 개질에 기인하게 되므로, 높은 온도에서 강한 흡열반응이 우세해져 이산화탄소가 소비되기 때문이 다. 3D-IR 매트릭스 버너와 개질 반응기에 주입되는 바이오가스 대비 전체 에너지 효율은 40.8%에서 37.7%로 소폭 감소하는데, 3D-IR 매트릭스 버너에 주입되는 혼 합기의 메탄양이 증가하기 때문이다.

- 112 -







(b) Ob, OD conversion, H yield, total energy efficiency. Fig. 4-13. The effect on the various reformer temperature.

- 113 -





나. Ru 촉매 특성

(1) 반응기 안정화

3D-IR Matrix 버너 580℃, 개질 반응기 550~560℃, 수증기 기화장치 450℃, 혼 합기 주입라인은 250℃를 유지하였다. Table 4-4는 실험 기준 조건에서의 실험 결 과를 나타내었다.

Table 4-4. Experimental conditions and data for standard conditions.

Steam/Carbon	OU / O  ratio	Space velocity	Reformer
ratio	$U_{14}/U_{2}$ 14110	$(L/g \cdot hr)$	temperature (℃)
3.25	60%:40%	14.7	550

#### (2) 수증기/탄소 비 영향

Fig. 4-14는 Steam/Carbon ratio 변화에 따른 결과이다. 수소 수율, 일산화탄소 선택도 그리고 H₂/CO 비는 Fig. 4-14(a)에 나타내었고, 메탄, 이산화탄소 전환율 그리고 에너지효율은 Fig. 4-14(b)에 나타내었다. 개질반응 중 이론적인 S/C ratio는 2를 요구되지만, 과량의 스팀을 주입하여 탄소 침작에 의한 촉매 불활성 을 억제할 수 있으므로, S/C ratio를 1.5~4.5의 범위로 설정하였다[171]. 모사 바이오가스는 CH₄:CO₂ = 60%:40% 비율로 공급하였으며, 반응기 온도 550℃, SV는 14.7 L/g·hr로 설정하였다.

Fig. 4-14(a)에서 S/C 비가 증가할수록 수소 수율과 H<sub>2</sub>/CO 비는 증가하였고, 일 산화탄소 선택도는 S/C 비가 3까지 증가하고 그 이상에서는 감소하였다. Fig. 4-14(b)에서 S/C 비가 증가할수록 메탄 전환율이 증가하였고, 이산화탄소 전환율 은 감소하였다. 메탄 전환율이 S/C 비 4이상에서 최대 92%를 나타내어, 메탄 수증 기 개질 반응이 활발히 진행되었음을 알 수 있다. 이산화탄소 전환율은 S/C 비가 증가할수록 Eq. (4-6)의 지배를 받게 됨에 따라, 이산화탄소가 생성되므로, 감소 하는 경향을 나타내었다. 에너지 효율은 S/C 비가 증가할수록 증가되어 최대 59.3%를 나타냈다. 이는 수소의 생성량이 증가하면서 개질가스의 발열량이 증가하

- 114 -

Collection @ chosun



고 S/C 비를 증가시킬 경우, 개질기로 주입되는 메탄의 공급량 또한 감소하였기 때문이다.



(b) Ois, Ob conversion, Energy efficiency. Fig. 4-14. The effect on the various Steam/Carbon ratio

- 115 -





#### (3) 모사 바이오가스 성분비 영향

Fig. 4-15은 모사 바이오가스 성분비 변화에 따른 실험 결과이다. 메탄 성분을 40~100%까지 증가시켜, 메탄과 이산화탄소의 다른 비율의 가스를 공급하여 진행 하였다. S/C 비가 커질수록, 수증기 생산을 위한 에너지가 많이 필요하게 된다. 따라서, 이전 변수 실험에 의해 S/C 비가 3.25 이후에서는 메탄의 전환율이 거의 일정하므로, S/C 비는 3.25로 설정하였으며, 개질기 온도는 550℃이다.

모사 바이오가스 중 메탄 함량이 증가할수록 수소 수율과 일산화탄소의 선택도 는 증가하는 결과 나타내었다. 이는 모사 바이오가스 내 감소되는 이산화탄소의 영향으로, 메탄 개질 Eq. (4-4)의 반응이 우세해지기 때문이다. 따라서, 모사바이 오가스 내 탄소 함유량이 작아지기 때문에 이산화탄소의 생성량이 감소하는 결과 를 얻게 된다[172]. 이산화탄소의 전환율은 주입되는 이산화탄소 양보다 생성되는 양이 크기 때문에, Fig. 4-15(b)와 같이 나타난다. 모사바이오가스 중 메탄 함량 이 40~100%로 증가시킬 경우, H<sub>2</sub>/CO 비는 1.7~4.1 범위로 증가하는데, 이는 혼합 기의 H/C의 양이 증가하기 때문이다. 전형적인 LFG, Biogas의 메탄 함량이 50~ 60%으로 볼 때, 이 범위에서는 1.9~2.3을 나타내었다.

- 116 -







(b)  $\Omega I_0,\ \Omega D_0$  conversion, Energy efficiency. Fig. 4-15. The effect on the various methane in bloges.

- 117 -





### (4) 개질 반응기 온도 영향

Fig. 4-16는 개질 반응기 온도변화에 따른 결과를 나타내었다. 촉매 활성화와 관련된 변수로 온도는 430~620℃ 범위로 실험을 진행하다. S/C 비는 3.25. CH4/CO2 비는 60%:40%, SV는 14.7 L/g·hr로 고정하였다. 반응기의 온도가 증가할 수록 수소 수율과 일산화탄소의 선택도는 증가하는 결과를 나타냈다. 메탄 전환율 은 550℃ 이후에서는 85%이상으로 증가하였다. 에너지 효율의 경우, 개질 반응기 의 온도가 520℃에서 55%로 가장 높게 나타났으며 개질 반응기의 온도 증가시 3D IR 매트릭스 버너에 공급되는 메탄 주입량이 증가하여 에너지 효율이 감소되는 경 향을 나타냈다. 개질 반응기의 온도가 증가한 경우, 주 반응인 Eq. (4-4), (4-6) 은 고온 흡열반응으로 온도가 높고 압력이 낮을 때, 생성물로의 전환율이 높으며, 부반응인 Eq. (4-5)는 발열반응으로 온도가 낮을수록 유리하다. 메탄 수증기 개질 반응은 반응온도가 높을수록, 반응압력 낮을수록, 수증기/탄소비가 높을수록 수소 생성율이 증가한다. 본 실험결과와 비교할 때, 반응온도가 증가할수록 수소 및 일 산화탄소의 조성의 증가는 주반응인 수성가스 생성반응이 부반응인 수성가스 변위 반응보다 반응속도가 빠름을 알 수 있다. 이산화탄소 전환율은 반응기 온도가 증 가함에 따라 증가하는데, Eq. (4-7)에 의한 이산화탄소 개질에 기인하게 되므로, 높은 온도에서 강한 흡열반응이 우세해져 이산화탄소가 소비되기 때문이다.

- 118 -







(b)  $\Omega I_0,\ \Omega J_0$  conversion, Energy efficiency. Fig. 4-16. The effect on the various temperature.

- 119 -





(5) 공간속도 영향

Fig. 4-17은 공간속도 변화에 따른 결과를 나타내었다. 공간속도는 반응기에 공 급되는 가스속도를 나타내며, 공간속도가 클 경우에는 반응기의 크기를 작게 유도 할 수 있어, 촉매의 양을 줄일 수 있으므로 반응기 설계 시 중요한 변수이다 [173]. 공간속도는 4.9~19.2 L/g·hr를 범위로 설정하였으며, S/C 비는 3.25, CH₄/CO₂ 비는 60%:40%, 개질 반응기의 온도는 550℃로 고정하였다.

Fig. 4-17(a)에서 공간속도가 16.2 L/g·hr일 때 수소의 수율은 0.71로 가장 높 게 나타났으며, 일산화탄소 선택도는 공간속도가 12.4 L/g·hr일 때 0.77로 가장 높게 나타났다. H<sub>2</sub>/CO 비는 공간 속도가 증가함에 따라 증가하는 결과를 나타냈다.

Fig. 4-17(b)에서 공간속도가 16.2 L/g·hr일 때 메탄 전환율은 95.3%로 가장 높게 나타났으며, 이산화탄소 전환율은 공간속도가 12.4 L/g·hr일 때 20.2%로 가 장 높게 나타났다. 공간속도가 증가함에 따라 에너지 효율은 증가하는 결과를 나 타냈다.

공간속도의 증가는 개질기의 에너지 효율을 증가시키지만 반응기내 체류시간을 감소시킨다. 체류시간의 감소는 메탄 및 이산화탄소의 전환율을 떨어트리는 요인 으로 나타난다.

(6) 촉매 비교

Fig. 4-18은 최적 조건에서 Ru, Ni 촉매에 따른 개질 특성을 비교한 그림이다. Ru 촉매 사용 시 최적조건으로 설정하여, Ni 촉매와의 개질 효율을 비교하였다. 수소 농도는 Ni, Ru 촉매 각각 57.7%, 53.25% 생성율을 나타내었고, 일산화탄소는 Ni, Ru 촉매 각각 30.5%, 28.1%, 생성율을 나타내었다. Ni의 경우 700℃ 이상에서 수소가 70% 이상 생성되는 것으로 보고되고 있어, 선택된 촉매에 대해 온도의 중 요함을 알 수 있다. 수소 수율, 메탄 전환율의 결과를 통해 촉매를 비교하였을 때, Ni 촉매가 개질에 효율이 좋음을 알 수 있었다.

- 120 -







(b)  $\Omega I_0,\ \Omega_0$  conversion. Energy efficiency. Fig. 4-17. The effect on the various space velocity.

- 121 -

Collection @ chosun





Fig. 4-10. The results on the various catalyst on reformer.

- 122 -



## 4. 소결론

### 가. Ni 촉매

바이오가스를 이용한 수소생산을 위한 개질 연구로, 효과적인 바이오가스 연소 를 위해 3D-IR Matrix 버너를 사용하였고, 그 열로 촉매 활성온도를 유지하여 수 증기 개질 실험을 진행하였다. 3D-IR 매트릭스 버너는 메탄:이산화탄소 비가 60%:40%인 모사 바이오가스를 연소시켰을 때, 공기비 1.18에서 적열복사모드를 형 성되었으며, 안정적인 화염을 형성을 통해 촉매 활성에 필요한 온도를 유지할 수 있어, 저발열량 가스인 바이오가스 연소에 유용한 버너형태임을 확인하였다.

개질 성능에 영향을 미치는 변수인 수증기/탄소 비, 바이오가스 성분비, 공간속 도, 개질 반응기 온도에 대한 실험을 통해 영향을 파악하였다. 메탄:이산화탄소 비가 60% : 40%인 모사 바이오가스를 사용하였을 때, S/C ratio는 3.25, SV는 19.32 L/g・hr, 반응기 온도는 700℃에서 메탄 전환율이 99%였으며, 수소는 73.9%까지 생성되었다. S/C ratio와 반응기 온도가 증가할수록 메탄 전환율은 증 가하였으며, SV는 증가할수록 메탄 전환율은 감소되었다. 3D-IR 매트릭스 버너 개 질기는 바이오가스를 연소를 위한 연료와 개질을 위한 연료로 동시에 사용할 수 있는 장치임을 확인하였다.

#### 나. Ru 촉매

3D-IR Matrix 버너는 메탄:이산화탄소 비가 60% : 40%인 모사 바이오가스를 연 소시켰을 때, 공기비 1.18에서 적열복사모드를 형성되었으며, 안정적인 화염을 형 성을 통해 촉매 활성에 필요한 온도를 유지할 수 있어, 저발열량 가스인 바이오가 스 연소에 유용한 버너형태임을 확인하였다.

개질 성능에 영향을 미치는 변수인 S/C 비, 바이오가스 성분비, 공간속도, 개질 반응기 온도에 대한 실험을 통해 영향을 파악하였다. CH₄ : CO<sub>2</sub> 비가 60% : 40%인 모사 바이오가스를 사용하였을 때, S/C 비는 3.25, SV는 14.7 L/g・hr, 반응기 온 도는 550℃에서, 수소는 53.1%까지 생성되었다. S/C 비와 반응기 온도가 증가할수

- 123 -

Collection @ chosun



록, 메탄의 함량이 많을수록, 수소 생성율이 증가하였으며, SV도 증가할수록 소폭 증가하였다.

Ru, Ni 촉매를 비교를 하였을 때, 수소 수율, 메탄 전환율의 결과에 의해 Ni 촉 매의 개질 효율이 좋음을 확인하였다.

3D-IR Matrix 버너 개질기는 바이오가스를 연소를 위한 연료와 개질을 위한 연 료로 동시에 사용할 수 있는 장치임을 확인하였다.

- 124 -





# 제3절 플라즈마 덤프 개질

## 1. 연구내용

바이오가스는 대기 중의 이산화탄소를 증가시키지 않고 순환되는 탄소중립형 연 료이기 때문에 이산화탄소를 저감시키고, 새로운 에너지원으로도 활용할 수 있는 청정하고 환경친화적인 연료이다. 주 성분인 메탄과 이산화탄소는 대표적인 온실 가스 이므로, 대기 증으로 방출할 경우 지구온난화를 가중시킬 수 있다.

플라즈마와 부분산화 반응을 적용하여 높은 분해율과 경제성 그리고 처리 용량 을 증가시키기 위해 플라즈마-덤프 개질기를 제안하였다. 특히, 덤프 연소기는 고 온에서의 체류시간이 충분하고 연소기 자체 연소 유지를 위한 열보유 능력이 우수 한 특성을 가지고 있다. 플라즈마-덤프 개질기에서 플라즈마는 연소기 점화기 (ignitor)와 화염 홀더(flame hloder)의 기능으로, 대유량의 공급가스에서도 안정 적인 화염 유지할 수 있으며, 1차적인 개질 반응으로 합성가스를 생성한다. 덤프 연소기에서는 다공성 매질인 세라믹 3D 매트릭스(ceramic 3D matrix)에 의한 축열 기능과 덤프 내부의 연소공동에 의한 화염 재순환에 의해 덤프 개질기의 고온 유 지가 가능하여 저 발열량의 이산화탄소를 포함한 바이오가스를 개질하는데 유용하 다. 그리고 세라믹은 고온에서 열에너지를 복사에너지로 방사하기 때문에 배출가 스 중 유해성분을 저감 시킬 수 도 있다.

제안한 플라즈마 덤프 개질기를 이용하여 바이오가스 개질 특성을 파악하기 위 하여, 덤프인젝터 가스 공급량, 물 공급 유량, 공기비, 바이오가스 성분비, 공급 전력량에 대한 변수별 연구를 진행하였다.

### 2. 실험장치 및 방법

### 가. 실험장치

바이오가스 개질을 위한 플라즈마 덤프 개질기 실험 장치 구성도를 Fig. 4-19에 나타내었다. 실험장치는 플라즈마 덤프 개질기, 가스공급 라인, 전원공급장치, 측

- 125 -





정 및 분석 라인으로 구성되어 있다. 플라즈마 덤프 개질기는 3상 글라이딩 아크 플라즈마와 덤프 반응기로 구성된다. 3상 글라이딩 아크 플라즈마는 칼날형태(밑 면 폭 12.6mm, 높이 120mm, 두께 2mm)로 된 3개 전극을 120°, 방전사이 간격을 3mm로 유지시켜, 세라믹(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wt 96%)지지체에 고정하였다[174]. 보조연료(CNG, Compress Natural Gas) 분사를 위한 노즐(내경 1.6mm)은 전극 사이 중심에 위치되 도록 플랜지형 지지체를 고안하여 플라즈마에 고정하였다. 플라즈마 하단으로 공 급되는 바이오가스를 플라즈마 방전영역으로 집중시키기 위해 빗면 각도 45°로 된 내통을 설치하였다. 덤프 반응기는 좌우의 화염 순환을 위해 직육면체 형태 (400×70×220mm<sup>3</sup>)로 제작하였다. 하부는 플라즈마와 연결되어 일체형으로 구성되 며, 상부에는 바이오가스 주입구가 설치되어, 덤프 반응기로 공급한다. 내부에는 축열을 위해 다공성 매질인 세라믹으로 30 매트릭스("드" 형태)를 설치하여, 연 소가스가 매트릭스를 통과 후 최종 배출되도록 하였다. 덤프 연소기 전면부는 내 부 관찰을 위해 석영 재질로 제작하였으며, 내부의 온도 측정을 위해 열전대 (K-type)를 설치하였다.

가스공급 라인은 바이오가스 제조를 위한 CNG, 이산화탄소와 공기 그리고 물공 급 라인으로 구성된다. 각 가스의 유량을 조절하기 위하여 MFC와 유량계를 설치하 였으며, 혼합을 위해 믹서기를 설치하였다. 소량의 물을 안정적으로 공급하기 위 하여 소형 물펌프(Model STEPDOSO3; KNF, Switzerland)와 물탱크를 설치하였다.

전원공급장치는 3상 교류전원을 공급하는 공급기(Model UAP-15K1A, Unicon tech., Korea)로 최대 15kW 전압: 15kV, 교류전류: 1A)까지 3상 글라이딩 아크 플라즈마로 공급할 수 있다.

측정 및 분석라인은 온도 측정, 전류/전압 측정, 가스분석으로 구성된다. 장치 제어 및 온도 측정을 위해 LabVIEW (Model LabVIEW 8.6, National Instrument, USA)와 열전대를 연결하여 제어 및 모니터링 하였다. 전류/전압 측정은 전기적 특 성을 측정할 수 있는 고전압 프루브(probe) Model P6015, Tektronix, USA), 전류 프루브(Model A6303, Tektronix, USA), 전류 증폭기(amplifier) (Model TM502A, Tektronix, USA) 그리고 오실로스코프(Model TDS-3052, Tektronix, USA)로 구성되 어 있다. 분석라인은 개질가스의 입자상 물질과 수분을 제거하기 위해 Water bath 와 쿨러를 설치하였고, 가스크로마토 그래프(CP-4900, Varian, Netherland)를 이 용하여 가스를 분석하였다.

- 126 -







<Gas feeding line> <Plasma dump reformer> <Monitoring & analysis line>

Fig. 4-19. Diagram of the plasma dump reformer.

## 나. 실험방법

실험을 통해 플라즈마 덤프 개질기에서 안정적으로 방전이 형성되는 조건을 설 정하여, 반응기 내부의 온도 안정화시킨 후 진행하였다. 실험은 공기와 함께 노즐 로 주입되는 연료에 의해 플라즈마 버너가 운전되고, 덤프 내부에 설치된 세라믹 매트릭스가 축열되어, 온도가 안정화 된 후, 플라즈마 하단과 덤프 상단의 주입구 로 바이오가스가 주입된다. 개질가스의 분석은 입자상 물질과 수분을 제거한 후 건조가스 상태로 분석하였으며, GC-TCD (CP-4900, Varian, Netherland)를 사용하 였다. 컬럼은 MolSieve 5A PLOT으로 H<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>을 분석하였고, PoraPLOT Q 로 CO<sub>2</sub>와 탄화수소류인 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>을 동시에 분석하였다.

플라즈마 덤프 개질기를 이용한 바이오가스 개질 특성을 파악하기 위하여, 변수 별 실험을 진행하였으며, 각 변수별 실험 범위를 Table 4-5에 나타내었다.

- 127 -





Table 4-5. Test range condition by parameter.

Description	Range
Dump injector flow rate [L/min]	3~20
Water flow rate [mL/min]	0~24
Air ratio	0.39~0.66
Biogas component ratio [CH4:CO2]	1:0~0.5:0.5
Plasma input power [kW]	0.78~1.19

메탄 및 이산화탄소 전력효율[175] 은 Eq. (4-12)~(4-13)에 의해 구해진다.

- 전력 효율(Conversion efficiency)

$$X_{CH_4}[\%/W] = \frac{[CH_4]_{conversion}}{powerinput} \times 100$$
(4-12)

$$X_{CO_2}[\%/W] = \frac{[CO_2]_{conversion}}{powerinput} \times 100$$
(4-13)

여기서, *powerinput*은 플라즈마에 공급된 전력(W),  $[CH_4]_{conversion}$ 과  $[CO_2]_{conversion}$ 은 전환된 메탄과 이산화탄소 유량(L/min)이다.

- 128 -




# 3. 결과 및 고찰

## 가. 덤프 공급가스 유량 영향

플라즈마 덤프 개질기의 처리용량을 파악하기 위하여, 덤프 주입구의 바이오가 스 유량 변화 실험을 진행하였다. 플라즈마 버너를 안정적으로 유지하기 위해 노 즐로 보조연료와 공기를 12 L/min 공급하고, 0.94kW 전력을 공급하였다. 공급된 바이오가스는 메탄과 이산화탄소의 비를 60% : 40%로 하여 3 ~ 20 L/min를 공급하 였다. 가스 유량 변화에 따른 결과를 Fig. 4-20에 나타내었다.

가스 주입량이 증가할수록 체류시간이 짧아지고, 냉각현상으로 미반응된 바이오 가스가 많아지므로, 에너지 효율의 경우, 개질 반응기의 온도가 697℃에서 20%로 가장 높게 나타났으며, 개질기에 공급되는 메탄 주입량이 증가하여 에너지 효율이 감소되는 경향을 나타내었다. 바이오가스 연소에 의해 발생되는 이산화탄소에 의 해 14%에서 17.3%로 증가하였으며, 유량이 증가할수록 중간 생성물인 아세틸렌과 에틸렌은 증가함을 나타내었다.

- 129 -







- 130 -





### 나. 물 공급 유량 영향

플라즈마 덤프 개질시 물 공급 유량에 따른 실험 결과를 Fig. 4-21에 나타내었 다. 수증기 발생장치를 별도로 설치하지 않고, 플라즈마 덤프 개질기에서 생성된 열원을 이용하기 위하여 개질기 내부로 0 ~ 24 mL/min의 물을 주입하였다. 플라즈 마 전력은 0.94kW 를 공급하였으며, 바이오가스는 메탄과 이산화탄소의 비를 60% : 40%로 공급하였다.

바이오가스 중 메탄과 이산화탄소는 물 공급 유량이 증가하더라도, 메탄 전환율 98% 이상, 이산화탄소 전환율 70%를 유지하였으며, 플라즈마 덤프 개질기 내부 온 도는 740℃에서 700℃로 조금 낮아졌으나, 매트릭스 축열기에 의해 온도에 큰 변 화를 보이지 않았다. 수소 선택도와 일산화탄소 수율은 물 공급 유량이 증가할수 록 증가하다가 12 mL/min의 물이 주입되었을 때, 각각 42%, 24.7% 최대값을 나타 내었으며, 12 mL/min 이상의 물이 주입되었을 때, 감소하는 경향을 보였으며, Eq. (4-14)에 의한 결과이다.

 $CH_4 + H_20 \leftrightarrow C0 + 3H_2, \qquad \Delta H_{298K}^{\circ} = +206(kJ/mol)$ (4-14)

에너지 효율은 역시 물 유량 12 mL/min에서 23.3%의 최대값을 보이고, 그 이후 에서는 합성가스 생성율이 감소함으로써, 에너지 효율도 감소하였다. 이산화탄소 는 13%에서 변화 없이 유지되어, 증가된 물에 의한 플라즈마 덤프 연소에 큰 영향 이 없음을 알 수 있다.

- 131 -











Fig. 4-21. The effect on the various water feeding flow rate



다. 공기비 영향

공기비는 부분산화 개질시 가장 중요한 영향 인자로서, 메탄의 완전 산화와 부 분 산화 반응식은 Eq. (4-15), (4-16)과 같다.

$$CH_4 + 20_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O_1, \Delta H_{20SK}^0 = -802.6(kJ/mol)$$
 (4-15)

 $CH_4 + 0.50_2 \leftrightarrow CO + 2H_2, \Delta H_{298K}^{\circ} = -35(kJ/mol)$  (4-16)

공기비 1인 경우 완전 연소에 의해 H<sub>2</sub>, CO의 생성은 없고 최종 생산물로 단지 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>만 발생하게 된다. 따라서 본 연구에서는 부분산화를 위해 공기량을 조절 하여, 공기비 0.39 ~ 0.66 범위 안에서 실험을 진행하였다. 플라즈마 전력은 0.94kW를 공급하였으며, 바이오가스는 메탄과 이산화탄소의 비를 60% : 40%로 공 급하였다. 공기비에 변화에 따른 개질 실험 결과를 Fig. 4-22에 나타내었다. 공기 비가 증가할수록 메탄 전환율은 91%에서 99%로 증가하였으며, 이산화탄소 전환율 은 75%에서 65%로 감소함을 보였다.

공기비가 증가할수록 플라즈마 덤프 개질기 내부 온도는 증가하고 있지만, 수소 선택도와 일산화탄소 수율은 공기비 0.47에서 31%와 27%로 최대를 보이다가 감소 하는 경향을 나타내었다. 이는 연료로 주입된 바이오가스 중 메탄은 개질반응 보 다 연소반응에 우선 지배를 받아 산화현상이 나타나기 때문이다. 이산화탄소 전환 율 감소도 연소현상에 의해 생성된 이산화탄소로 감소하게 된다.

- 133 -







Fig. 4-22. The effect on the various air ratio.

- 134 -





# 라. 모사 바이오가스 성분비 영향

바이오가스의 메탄과 이산화탄소의 성분비에 따른 실험 결과를 Fig. 4-23에 나 타내었다. 바이오가스 공급 유량을 유지하고, 메탄 성분을 50~100% 로 증가시켜, 메탄과 이산화탄소의 다른 비율의 가스를 공급하여 진행하였다. 플라즈마 전력은 0.94kW를 공급하였다. 바이오가스 내 감소되는 이산화탄소의 영향으로, 메탄 개질 반응식(Eq. (4-16))의 반응이 우세해지기 때문이다. 바이오가스 중 이산화탄소 비 율이 0%에서 50%로 증가할수록, 이산화탄소 개질 반응식(Eq. (4-17))에 의해서 일 산화탄소 발생량이 증가되므로, 일산화탄소 수율이 증가하게 된다.

 $CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2,$   $△H_{298K}^{\circ} = +247(kJ/mol)$  (4-17)



- 135 -





### 마. 공급 전력 영향

플라즈마 덤프 개질기의 공급 전력에 따른 실험 결과를 Fig. 4-24에 나타내었 다. 바이오가스는 메탄과 이산화탄소의 비를 60% : 40%로 공급하고, 공기비는 0.47로 고정하였다. 공급 전력은 0.78 ~ 1.19kW로 실험을 진행하였다.

플라즈마 공급 전력이 증가하더라도 메탄 전환율 98%와 이산화탄소 전환율 69% 를 유지하고 있으나, 공급 전력에 따른 가스 전환 효율을 보면 메탄 전환 효율은 14.6%에서 8.2%로 감소하고 있으며, 이산화탄소 전환 효율 역시 10.2% 5.7%로 감 소하고 있다.

전력 효율면에서 보면 최적은 공급 전력은 0.78kW로 나타나고 있다. 메탄 전력 효율이 이산화탄소 전력 효율보다 높게 형성되는 것은 메탄의 해리 에너지는 4.5eV이고, 이산화탄소의 해리 에너지는 5.5eV로 메탄이 이산화탄소보다 해리 에 너지가 작기 때문에 좀 더 쉽게 분해됨을 알 수 있다[175]. 수소 선택도는 33~35%, 일산화탄소 수율은 20~25%로 나타내었다.

- 136 -





Fig. 4-24. The effect on the various input pow



- 137 -



## 4. 소결론

본 연구에서 제안된 플라즈마 덤프 개질기를 이용하여 바이오가스 개질을 통해 합성가스를 생산이 목적으로, 덤프 인젝터 가스 공급량, 물 공급 유량, 공기비, 바이오가스 성분비, 공급 전력량을 변수별 실험을 통해 개질 특성을 파악하였으 며, 그 결과는 다음과 같다.

인젝터 가스 공급량에 따라 메탄 전환율은 93% 이상, 이산화탄소 전환율은 70% 를 유지하였으며, 수소 선택도와 일산화탄소 수율은 감소하였다.

물 공급량이 증가할수록 수소 선택도와 일산화탄소 수율은 증가하다가, 12mL/min에서 수소 선택도 42%, 일산화탄소 수율 24.7%로 최대값을 나타내었다.

공기비 0.47에서 수소 선택도와 일산화탄소 수율은 각각 31%와 27%로 최대를 보 였으며, 공기비가 증가할수록 연소반응에 의해 플라즈마-덤프 개질기 내부 온도는 증가하였다.

바이오가스 성분비에서는 메탄 구성비가 50%에서 100%로 증가할수록, 메탄 전환 율은 98%에서 93%로 낮아졌지만, 수소 선택도는 24%에서 33%로 증가하였다.

플라즈마 공급 전력이 증가하더라도 메탄 전환율과 이산화탄소 전환율은 일정하 게 유지되었으나, 메탄과 이산화탄소 전력 효율을 비교 하였을 때, 최적 공급 전 력은 0.78kW이다.

- 138 -





# 제5장 결론

하수처리장에서 폐기물로서 배출되는 하수슬러지와 바이오가스를 이용하여 폐기 물을 자원화하고 신재생에너지원을 개발하여 온실가스를 감축하기 위한 연구로서 하수슬러지 열분해/가스화 실험, 열분해/가스화 생성가스 및 타르 개질 실험과 바 이오가스 개질 실험을 진행하여 얻은 결과는 다음과 같다.

### 1. 하수슬러지 열분해/가스화 실험

하수슬러지 열분해/가스화를 위한 방법으로 마이크로웨이브 방식을 적용한 결과 전통적인 가열방법보다 가열효율과 가열율이 높아 가열시간을 단축시킬 수 있다. 열분해와 가스화 공정에서 생성물은 가스, 슬러지 촤, 타르 성분 순으로 많이 생 성되었다. 열분해/가스화 가스는 합성가스인 수소와 일산탄화탄소, 메탄과 탄화수 소 등 가연성 가스가 생성되었고, 타르 성분과 NOx 전구물질인 NH<sub>3</sub>와 HCN도 생성되 어 생성 가스를 연료로 이용하기 위해서는 이 두 성분을 제거해야 함을 알 수 있 다. 슬러지 촤는 기존의 활용법과 다른 방법으로 마이크로웨이브 개질기의 탄소 수용체로의 활용 가능성이 있어 생성가스 및 타르 개질에 활용하였다.

#### 2. 하수슬러지 열분해/가스화 생성가스 및 타르 개질 실험

하수슬러지 열분해/가스화 생성가스 및 타르 개질은 탄소 수용체로 활용할 수 있는 마이크로웨이브 개질기를 적용하였다. 생성가스 개질 실험에서는 이산화탄소 와 메탄의 단일가스 개질보다는 혼합가스 형태로 공급하여 개질하였을 때 이산화 탄소와 메탄의 높은 전환율을 보였다. 이산화탄소와 메탄의 비는 1:1일 때 최적 상태로 전환율 90%을 연속적으로 유지하였다. 탄소 촉매인 활성탄을 수용체로 사 용하였을 때보다 활성탄을 담체로 하여 금속 촉매인 Ni과 Fe을 함침하여 촉매를 제조하여 적용하였을 경우 전환율, 수소 및 일산화가스 생성에 유리하였다.

다르 개질 실험에서 타르 크래킹 온도 750℃에서 타르 전환율이 99%를 보여 완 전히 분해되었다. 개질 조건에서는 이산화탄소 5 mL/min 공급시 98.5%를 보인 후 150 mL/min로 증가 될 때까지 타르 전환율을 유지하였지만, 수증기를 공급하였을 때는 전환율이 다소 감소하였다. 개질 시간을 지속하였을 경우 타르 크래킹과 수 증기 개질은 2시간 이후 타르 전환율이 감소되지만, 이산화탄소 개질은 99% 이상

- 139 -





의 전환율을 유지하였다. 타르전환과 고품위 생성가스를 얻기 위해서는 이산화탄 소-수증기 동시 첨가 하여 개질 하는 경우가 유리하였으나 탄소 수용체의 지속적 사용측면에서는 이산화탄소 개질 전환이 우수하였다. 이산화탄소 및 수증기 개질 시 니켈과 철 촉매를 적용할 경우 두 가지 방법 모두 발열량이 증가되어 이산화탄 소 개질의 경우 4.2 MJ/m<sup>3</sup>에서 10 MJ/m<sup>3</sup>로, 수증기 개질의 경우 8.7 MJ/m<sup>3</sup>에서 12 MJ/m<sup>3</sup>로 증가하였다.

### 3. 바이오가스 개질 실험

바이오가스 개질 방법으로 초단열 압축스파크 점화 개질기, 3D-IR Matrix 버너 개질기, 플라즈마 덤프 개질기를 적용하였다.

초단열 압축스파크 점화 개질기는 산소/메탄비를 0.53, 엔진회전수는 1300rpm, 화시기는 지각(+25), 산소부화율이 100%에서 수소와 일산화탄소는 각각 최대 58.29%, 16.47%가 생성되었으며, 실험범위 내에서 메탄 전환율은 94.55~97.03%를 유지하였다. 내연기관의 특성에 따라 대용량의 바이오가스를 개질시 적합한 장치 이며, 분산발전 시스템으로 연계하여 사용 가능하다.

3D-IR Matrix 버너 개질기는 Ni 촉매의 최적 조건인 S/C ratio 3.25, SV 19.32 L/g·hr, 반응기 온도 700℃에서 메탄 전환율은 99%, 수소는 최대 73.9% 생성되었 다. Ru, Ni 촉매를 사용하여 비교하였을 때, 바이오가스 개질시 Ni 촉매가 최적임 을 알 수 있었다. 소형 개질기로서 가정용 열병합 시스템 구축시 적합한 개질기 형태이다.

플라즈마 덤프 개질기는 플라즈마 전력은 0.94kW, 공기비 0.47, 물 공급량 12 mL/min에서 수소 선택도와 일산화탄소 수율은 42%, 24.7% 최대를 보였으며 메탄 전환율과 이산화탄소의 전환율은 각각 90%, 70%를 유지하였다.

따라서 본 연구를 통해 하수처리장에서 폐기물로 발생되는 하수슬러지와 바이오 가스에 온실가스인 이산화탄소를 활용하여 통합된 자원화 시스템을 구축 가능하여 청정한 신재생에너지를 생산할 수 있으며 SOFC 연료전지와 연계하여 지역 분산발 전 시스템으로 발전시킬 수 있 것으로 판단된다.

- 140 -





# 참고문헌

- [1] Noailly, J., and Smeets, R., "Directing technical change from fossil-fuel to renewable energy innovation: An application using firm-level patent data", Journal of Environmental Economics and Management, Vol. 72, pp. 15-37, 2015.
- [2] Nicoletti, G., Arcuri, N., Nicoletti, G., and Bruno, R., "A technical and environmental comparison between hydrogen and some fossil fuels", Energy Conversion and Management, Vol. 89, pp. 205-213, 2015.
- [3] Masnad. M. S., Grace, J. R., Bi, X. T., Lim, C. J., and Ellis, N., "From fossil fuels towards renewables: Inhibitory and catalytic effects on carbon thermochemical conversion during co-gasification of biomass with fossil fuels", Applied Energy, Vol. 140, pp. 196-209, 2015.
- [4] Cherry R. S., "A hydorgen utopia", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 29, pp. 125-129, 2004.
- [5] Shinnar R., "The hydrogen economy, fuel cells and electric cars", Technology in Society, Vol. 25, pp. 455-476, 2003.
- [6] Strantzali, E., and Aravossis, K., "Decision making in renewable energy investments: A review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 55, pp. 885-898, 2016.
- [7] Song, J. N., Yang, W., Li, Z. L., Higano, Y., and Wang, X., "Discovering the energy, economic and environmental potentials of urban wastes: An input-output model for a metropolis case", Energy Conversion and Management, Vol. 113, pp. 168-179, 2016.
- [8] Renewable Energy Medium Term Market 2014, "IEA", 2014.
- [9] Portney, K. E., "Taking Sustainable Cities Seriously: Economic Development, the Environment, and Quality of Life in American Cities, The MIT Press, 2013.
- [10] "제2차 녹색성장 5개년 계획", 관계부처 합동, 2014.
- [11] "2014년 신·재생에너지 보급통계", 산업통상자원부/한국에너지공단, 2015.

- 141 -





- [12] "환경백서" 환경부, 2016.
- [13] 하수처리장 에너지·자원화를 위한 잠재력 평가 및 활용기술 동향, "서울시정 개발연구원", 2011.
- [14] Agrafioti, E., Bouras, G., Kalderis, D., and Diamadopoulos, E., "Biochar production by sewage sludge pyrolysis", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 101, pp. 72-78, 2013.
- [15] Franca, A. S., Oliveira, L. S., Nunes, A. A., and Alves, C. C. O., "Microwave assisted thermal treatment of defective coffee beans press cake for the production of adsorbents", Bioresource Technology, Vol. 101, pp. 1068–1074, 2010.
- [16] Hejazifar, M., Azizian, S., Sarikhani, H., Li, Q., and Zhao, D., "Microwave assisted preparation of efficient activated carbon from grapevine rhytidome for the removal of methyl violet from aqueous solution", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 92, pp. 258–266, 2011.
- [17] Abnisa, F., Wan Daud, W. M. A., Husin, W. N. W., and Sahu, J. N., "Utilization possibilities of palm shell as a source of biomass energy in Malaysia by producing bio-oil in pyrolysis process", Biomass and Bioenergy, Vol. 35, 1863–1872, 2011.
- [18] Lastella, G., Testa, C., Cornacchia, G., Notornicola, M., and Voltasio, F., "Anaerobic digestion of semi-solid organic waste: biogas production and its purification", Energy conversion and Management, Vol. 43, pp. 63-78, 2002.
- [19] Zhang, R., El-Mashad, H. M., Hartman, K., Wang, F., Liu, G., Choate, C. and Gamble, P., "Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion", Bioresource Technology, Vol. 98, pp. 929-935, 2007.
- [20] Holm-Nielsen, J. B., Seadi, T. A., and Oleskowicz-Popiel, P., "The future of anaerobic digestion and biogas utilization", Bioresource Technology, Vol. 100, pp. 5478-5484, 2009.
- [21] Domiguez A., Fernadez Y., Fidalgo B., Pis J. J. and Menedez J. A.

- 142 -





"Biogas to syngas by microwaveassisted dry reforming in the presence of char", Energy Fuel, Vol. 21, pp. 2066–2071, 2007.

- [22] Harasimowicz, M., Orluk, P., Zakrzewska-Trznadel, G., and Chmielewski, A. G., "Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment", Journal of Hazardous Materials, Vol. 144, pp. 698-702, 2007.
- [23] Kolbitsch P., Pfeifer C. and Hofbauer H., "Catalytic steam reforming of model biogas", Fuel, Vol. 87, pp. 701-706, 2007.
- [24] Muradov, N., and Smith, F., "Thermocatalytic conversion of landfill gas and biogas to alternative transportation fuels", Energy Fuel, Vol. 22, pp. 2053–2060, 2008.
- [25] Xu J., Zhou W., Li Z., Wang J. and Ma J., "Biogas reforming for hydrogen production over nickel and cobalt bimetallic catalysts", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 34, pp. 6646-6654, 2009.
- [26] Yang Y. C., Lim M. S. and Chun Y. N., "The syngas production by partial oxidation using a homogeneous charge compression ignition engine", Fuel Processing Technology, Vol. 90, pp. 553-557, 2009.
- [27] Rueangjitt, N., Akarawitoo, C., and Chavadej, S., "Production of Hydrogen-Rich Syngas from Biogas Reforming with Partial Oxidation Using a Multi-Stage AC Gliding Arc System", Plasma Chemistry Plasma Processing, Vol. 32, pp. 583-596, 2012.
- [28] Lombardi, L., Carnevale, E., and Corti, A., "Greenhouse effect reduction and energy recovery from waste landfill", Energy, Vol. 31, pp. 3208-3219, 2006.
- [29] Laosiripojana, N., and Assabumrungrat, S., "Catalytic steam reforming of dimethyl ether (DME) over high surface area Ce-ZrO<sub>2</sub> at SOFC temperature: The possible use of DME in indirect internal reforming operation (IIR-SOFC)", Applied Catalysis A: General, Vol. 320, pp. 105-113, 2007.
- [30] Zou, J. J., Zhang, Y. P. and Liu, C. J., "Hydrogen production from dimethyl ether using corona discharge plasma", Journal of Power

- 143 -





Sources, Vol. 163, pp. 653-657, 2007.

- [31] Zou, J. J., Zhang, Y. P., and Liu, C. J., "Hydrogen production from partial oxidation of dimethyl ether using corona discharge plasma", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32, pp. 958-964, 2007.
- [32] Zhang, Q., Li, X., Fujimoto, K., and Asami, K., "Hydrogen by partial oxidation and reforming of DME", Catalysis Letters, Vol. 102, pp. 197-200, 2005.
- [33] Nahar, G., Mote, D., and Dupont, V., "Hydrogen production from reforming of biogas: Review of technological advances and an Indian perspective", Renewable and Sustainable Energy Revies, Vol. 76, pp. 1032-1052, 2017.
- [34] Chiodo, V., Maisano, S., Zafarana, G., and Urbani, F., "Effect of pollutants on biogas steam reforming", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 42, pp. 1622-1628, 2017.
- [35] Nagaoka, S., Sato, K., Nishiguchi, H. and Takita, Y., "Highly active Ni/MgO in oxidative steam pre-reforming of n-butane for fuel cell application", Catalysis Communications, Vol. 8(11), pp. 1807-1810, 2007.
- [36] Zhang, B., Tang, X., Li, Y., Xu, Y. and Shen, W., "Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32(13), pp. 2367-2373, 2007.
- [37] El-Bousiffi, M. A., and Gunn, D. J., "A dynamic study of steam-methane reforming", International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 50(3-4), pp. 723-733, 2007.
- [38] Cipitì, F., Barbera, O., Briguglio, N., Giacoppo, G., Italiano, C., and Vita, A., "Design of a biogas steam reforming reactor: A modelling and experimental approach", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 41, pp. 11577-11583, 2016.
- [39] Frusteri, F., and Italiano, G., "H<sub>2</sub> production by methane decomposition: Catalytic and technological aspects", Int J. Hydrogen Energ, Vol. 37,

- 144 -



정하다 CHOSUN UNIVERSITY

pp. 16367-16374, 2012.

- [40] Kraleva, E., Pohl, M. M., Jürgensen, A., and Ehricha, H., "Hydrogen production by bioethanol partial oxidation over Ni based catalysts", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 179, pp. 509-520, 2016.
- [41] Hussam, H. I., and Raphael, O. I., "Kinetic studies of the partial oxidation of isooctane for hydrogen production over a nickel-alumina catalyst", Chemical Engineering Science, Vol. 61(17), pp, 5912-5918, 2006.
- [42] Figen, H. E., and Baykara, S. Z., "Hydrogen production by partial oxidation of methane over Co based, Ni and Ru monolithic catalysts", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 40, pp. 7439-7451, 2015.
- [43] Mota, N., Ismagilov, I. Z., Matus, E. V., Kuznetsov, V. V., Kerzhentsev, M. A., Ismagilov, Z. R., Navarro, R. M., and Fierro, J. L. G., "Hydrogen production by autothermal reforming of methane over lanthanum chromites modified with Ru and Sr", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 41, pp. 19373-19381, 2016.
- [44] Hoang, D. L., and Chan, S. H., "Experimental investigation on the effect of natural gas composition on performance of autothermal reforming", Int. J. of Hydrogen Energy, Vol. 32(5), pp. 548-556, 2007.
- [45] Purnima, P., and Jayanti, S., "A high-efficiency, auto-thermal system for onboard hydrogen production for low temperature PEM fuel cells using dual reforming of ethanol", International Journal of Hydrogen Energy, Vol.41, pp. 13800-13810, 2016.
- [46] Jing, Q., Lou, H., Fei, J., Hou, Z. and Zheng, X., "Syngas production from reforming of methane with CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over Ni/SrO-SiO<sub>2</sub> catalysts in a fluidized bed reactor", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 29(12), pp. 1245-1251, 2004.
- [47] Moon, D. J., Ryu, J. W., Kang, D. M., Lee, B. G., and Ahn, B. S., "CO<sub>2</sub> reforming by CH<sub>4</sub> over Ni-YSZ modified catalysts", Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 153, pp. 149-152, 2004.
- [48] Asami, K., Li, X., Fujimoto, K., Koyama, Y., Sakurama, A., Kometani, N.

- 145 -





and Yonezawa, Y., "CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over ceria-supported metal catalysts", Catalysis Today, Vol. 84(1-2), pp. 27-31, 2003.

- [49] Kathiraser, Y., Oemar, U., Saw, E.T., Li, Z., and Kawi, S., "Kinetic and mechanistic aspects for CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni based catalysts", Chemical Engineering Journal, Vol. 278, pp. 62~78, 2015.
- [50] Goujard, V., Tatibouët, J. M., and Batiot-Dupeyrat, C., "Use of a non-thermal plasma for the production of synthesis gas from biogas", Applied Catalysis A: General, Vol. 353, pp. 228-235, 2009.
- [51] Sarmiento, B., Javier Brey, J., Viera, I. G., González-Elipe A. R., Cotrino, J., and Rico, V. J., "Hydrogen production by reforming of hydrocarbons and alcohols in a dielectric barrier discharge", Journal of Power Sources, Vol. 169(1), pp. 140-143, 2007.
- [52] Benilov, M. S., and Naidis, G. V., "Modeling of hydrogen-rich gas production by plasma reforming of hydrocarbon fuels", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 31(6), pp. 769-774, 2006.
- [53] Patiño, P., Pérez, Y., and Caetano, M., "Coupling and reforming of methane by means of low pressure radio-frequency plasmas", Fuel, Vol. 84(16), pp. 2008-2014, 2005.
- [54] Horng, R. F., Lai, M. P., Huang, H. H., and Chang, Y. P., "Reforming performance of a plasma-catalyst hybrid converter using low carbon fuels", Energy Conversion and Management, Vol. 50, pp. 2632-2637, 2009.
- [55] Paulmier, T., and Fulcheri, L., "Use of non-thermal plasma for hydrocarbon reforming", Chemical Engineering Journal, Vol. 106(1), pp. 59-71, 2005.
- [56] Du, C., Ma, D., Wu, J., Lin, Y., Xiao, W., Ruan, J., and Huang, D., "Plasma-catalysis reforming for H<sub>2</sub> production from ethanol", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 40, pp. 15398-15410, 2015.
- [57] Chun, Y. N., Kim, S. C., and Yoshikawa, K., "Pyrolysis gasification of dried sewage sludge in a combined screw and rotary kiln gasifier". Applied Energy, Vol. 88, pp. 1105-1112, 2011.

- 146 -





- [58] Nipattummakul, N., Ahmed, I. I., Kerdsuwan, S., and Gupta, A. K., "Hydrogen and syngas production from sewage sludge via steam gasification", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, pp. 11738-11745, 2010.
- [59] Fonts, I., Kuoppala, E., and Oasmaa, A., "Physicochemical Properties of Product Liquid from Pyrolysis of Sewage Sludge", Energy and Fuels, Vol. 23, No. 8, pp. 4121-4128, 2009.
- [60] Xie, Q. L., Peng, P., Liu, S. Y., Min, M., Cheng, Y. L., Wan, Y. Q., Li, Y., Lin, X. Y., Liu, Y. H., Chen P., and Ruan, R., "Fast Microwave-Assisted Pyrolysis of Sewage Sludge for Bio-Oil Production", Bioresource Technology, Vol. 172, pp. 162-168, 2014.
- [61] Menéndez, J. A., Domínguez, A., Inguanzo, M., and Pis, J. J., "Microwave-induced drying, pyrolysis and gasification (MWDPG) of sewage sludge: Vitrification of the solid residue", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 74, No. 1, pp. 406-412, 2005.
- [62] Beneroso, D., Bermudez, J. M., Aremillas, A., and Menendez. J. A.,
  "Microwave pyrolysis of microalgae for high syngas production",
  Biotechnology, Vol. 144, pp. 240-246, 2013.
- [63] Zhang, J., Tian, Y., Zhu, J., Zuo, W., and Yin, L. L., "Characterization of Nitrogen Transformation during Microwave-Induced Pyrolysis of Sewage Sludge", Journal of Analytical of Applied Pyrolysis, Vol. 105, pp. 335-341, 2014.
- [64] Huang, Y. F., Shih, C. H., Chiueh, P. T., and Lo, S. L., "Microwave Co-Pyrolysis of Sewage Sludge and Rice Straw", Energy, Vol. 87, pp. 638-644, 2015.
- [65] Menéndez, J. A., Domínguez, A., Inguanzo, M., and Pis, J. J., "Microwave pyrolysis of sewage sludge: analysis of the gas fraction", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 71, No. 2, pp. 657-667, 2004.
- [66] Motasemi, F., and Afzal, M. T., "A Review on the Microwave-Assisted Pyrolysis Technique", Renewable and Sustainable Energy Review, Vol. 28

- 147 -



pp. 317-330, 2013.

- [67] Chen, H. F., Namioka, T. and Yoshikawa, K., "Characteristics of tar, NOx precursors and their absorption performance with different scrubbing solvents during the pyrolysis of sewage sludge", Applied Energy, Vol. 88, pp. 5032-5041, 2011.
- [68] Cao, J. P., Li, L. Y., Morishita, K., Xiao, X. B., Zhao, X. Y., Wei, X. Y., and Takarada, T., "Nitrogen transformations during fast pyrolysis of sewage sludge", Fuel, Vol. 104, pp. 1–6, 2013.
- [69] Tian, F. J., Li, B. Q., Chen, Y., and Li, C. Z., "Formation of NOx precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part 5. Pyrolysis of a sewage sludge", Fuel, Vol. 81, pp. 2203-2208, 2002.
- [70] Yuan, S., Zhou, Z. J., Li, J., Chen, X. L., and Wang, F. C., "HCN and NH<sub>3</sub> (NOx precursors) released under rapid pyrolysis of biomass/coal blends", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 92, pp. 463-469, 2011.
- [71] Gascó, G., Blanco, C. G., Guerrero, F., and Méndez Lázaro, A. M., "The influence of organic matter on sewage sludge pyrolysis", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 74, No. 1-2, pp. 413-420, 2005.
- [72] Zuo, W., Tian, Y., and Ren, N., "The important role of microwave receptors in bio-fuel production by microwave-induced pyrolysis of sewage sludge", Waste Management, Vol. 31, No. 6, pp. 1321-1326, 2011.
- [73] Chun. Y. N., "Carbonization-Activation of Sewage Sludge for Producing High Quality Gas and Sludge Char". Doctoral Dissertation, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2012.
- [74] Damen, K., van Troost, M., Faaij, A., and Turkenbury, W., "CO<sub>2</sub> Capture and Storage. Part A: Review and Selection of Promising Conversion and Capture Technology", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 32, pp. 215-246, 2006.
- [75] Damen, K., van Troost, M., Faaij, A., and Turkenbury, W., "A Comparison of Electricity and Hydrogen Production Systems with CO<sub>2</sub> Capture and

- 148 -





Storage. Part B: Chain Analysis of Promising CCS Options", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 33, pp. 580-609, 2007.

- [76] January, B. B., Jurand, D. B., and Beata, M., "Research on Possibilities of Sewage Sludge Utilization in the Process of Pyrolysis", Thermal Solid Waste Utilization in Regular and Industrial Facilities, Vol. 58, pp. 103-111, 2000.
- [77] Xiqiang, Z., Jian, Z., Zhanlong, S., Hongzhen, L., Longzhi, L., and Chunyuan, M., "Microwave pyrolysis of straw bale and energy balance analysis", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 92, No. 1, pp. 43-49, 2011.
- [78] Thipkhunthod, P. Meeyoo, V., Rangsunvigit, P., Kitiyanan, B., Siemanond, K., and Rirksomboon, T., "Pyrolytic characteristics of sewage sludge", Chemosphere, Vol. 64, pp. 955-962, 2006.
- [79] Font, R., Fullana, A., Conesa, J. A., and Liavador, F., "Aanalysis of the pyrolysis and combustion of different sewage sludges by TG", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 58-59, pp. 927-941, 2001.
- [80] Phuphuakrat T, Namioka T, and Yoshikawa K., "Tar removal from biomass pyrolysis gas in two-step function of decomposition and adsorption". Appl Energy, Vol. 87, pp. 2203-2211, 2010.
- [81] Kim, S. C., Lim, M. S., and Chun, Y. N., "Hydrogen-rich gas production from a biomass pyrolysis gas by using a plasmatron", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, pp. 14458-14466, 2013.
- [82] Abrego J, Arauzo J, Sánchez J. L., Gonzalo A, Cordero T, and Rodríguez-Mirasol, J., "Structural Changes of Sewage Sludge Char during Fixed-Bed Pyrolysis". Ind Eng Chem Res, Vol. 48, pp. 3211-3221, 2009.
- [83] Aznar, M., Anselmo, M. S., Manyà, J. J., and Murillo, M. B., "Experimental Study Examining the Evolution of Nitrogen Compounds during the Gasification of Dried Sewage Sludge", Energy & Fuels, Vol. 23, pp. 3236-3245, 2009.
- [84] Lee, M. H., Sin, D. Y., and Gang, Y. S., "Air pollution testing process

- 149 -





method", Xinguang Publisher, pp.203-349, 2005.

- [85] Shen, L., and Zhang, D. K., "An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low-temperature pyrolysis in a fluidized bed", Fuel, Vol. 82, pp. 465-472, 2003.
- [86] Dominguez, A., Fernandez, Y., Fidalogo, B., Pis, J. J., and Menendez, J. A., "Bio-syngas production with low concentration of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> from microwave-induced pyrolysis of wet and dried sewage sludge", Chemosphere, Vol. 70, pp. 397-403, 2008.
- [87] Lu, G. Q., "Effect of Pre-Drying on the Pore Structure Development of Sewage Sludge during Pyrolysis". Environmental Technology, Vol. 16, No. 5, pp. 495-499, 1995.
- [88] Sinfelt, J. H., and Rohrer, J. C., "Cracking of Hydrocarbons Over a Promoted Alumina Catalyst." The Journal of Physical Chemistry, Vol. 66, No. 8, pp. 1559-1560, 1962.
- [89] Yaman, S., "Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks". Energy Conversion and Management, Vol. 45, No. 5, pp. 651-671, 2004.
- [90] Guan, R., Li, W., Chen, H., and Li, B., "The release of nitrogen species during pyrolysis of model chars loaded with different additives", Fuel Processing Technology, Vol. 85, pp. 1025-1037, 2004.
- [91] Xu, L., Liu, Y. N., Li, Y. J., Lin, Z., Ma, X. X,, Zhang, Y. L,, Argyle M. D., and Fan, M.H., "Catalytic CH<sub>4</sub> reforming with CO<sub>2</sub> over activated carbon based catalysts", Applied Catalysis A : General, Vol. 469, pp. 387-397, 2014.
- [92] Fakeeha, A. H., Naeem, M. A., Khan, W. U., and Al-Fatesh, A. S., "Syngas production via CO<sub>2</sub> reforming of methane using Co-Sr-Al catalyst", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 20, pp. 549-557, 2014.
- [93] Itkulova, S. S., Zakumbaeva, G. D., Nurmakanov, Y. Y., Mukazhanova, A. A., and Yermaganbetova, A. K., "Syngas production by bireforming of methane over Co based alumina-supported catalysts", Catalysis Today,

- 150 -





Vol. 228, pp. 194-198, 2014.

- [94] Li, B. T., Xu, X. J., and Zhang, S. Y., "Synthesis gas production in the combined CO2 reforming with partial oxidation of methane over Ce-promoted Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, No.2, pp. 890–900, 2013.
- [95] Zhang, G. J., Su, A. T., Du, Y. N., Qu, J. W., and Xu, Y.. "Catalytic performance of activated carbon supported cobalt catalyst for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>", Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 433, pp.149–155, 2014.
- [96] Zhang, G. J., Dong, Y., Feng, M. R., Zhang, Y. F., Zhao, W., and Cao, H. C., "CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> in coke oven gas to syngas over coal char catalyst", Chemical Engineering Journal, Vol. 156, No. 3, pp. 519-523, 2010.
- [96] Zhang, G. J., Qu, J. W., Du, Y. N., Guo, F. B., Zhao, H. X., and Zhang, Y.F., "Hydrogen production from CO<sub>2</sub> reforming of methane over high pressure H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> modified different semi-cokes", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 20, pp. 2948–2957, 2014.
- [97] Domínguez, A., Fernández, Y., Fidalgo, B., Pis, J. J., and Menéndez, J.
  A., "Biogas to syngas by microwave-assisted dry reforming in the presence of char", Energy Fuel, Vol. 21, pp. 2066-2071, 2007.
- [98] Xiao, N., Luo, H., Wei, W. Q., Tang, Z. Y., Hu, B., and Kong, L. Z., "Microwave-assisted gasification of rice straw pyrolytic biochar promoted by alkali and alkali earth metals", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 112, pp. 173–179, 2015.
- [99] Lahijani, P., Zainal, Z. A., Mohamed, A. R., and Mohammadi, M., "Microwave-enhanced CO2 gasification of oil palm shell char", Bioresource Technol, Vol. 158, pp. 193–200, 2014.
- [100] Fidalgo, B., Domínguez, A., Pis, J. J., and Menéndez, J. A., "Microwave-assisted dry reforming of methane", Int J Hydrogen Energy, Vol. 33, pp. 4337-4344, 2008.
- [101] Jeong, B. R., Yoon, S. H., and Chun, Y. N., "Energy conversion

- 151 -





characteristics on microwave pyrolysis and gasification for a sewage sludge waste", J. of Korea Society of Waste Management, Vol. 33, pp. 294-302, 2016.

- [102] Li, L., Wang, H., Jiang, X., Song, Z., Zhao, X., and Ma, C., "Microwave-enhanced methane combined reforming by CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O into syngas production on biomass-derived char", FUEL Vol. 185, pp. 692-700, 2016.
- [103] Bai, Z. Chen, H. Li, B. and Li, W., "Hydrogen production by methane decomposition over coal char", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 31, No.7, pp. 899-905, 2006.
- [104] Kim, M. H., Lee, E. K., Jun, J. H., Kong, S. J., Han, G. Y., and Lee, B. K., "Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over activated carbons: kinetic study", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 29, pp. 187-193(2004)
- [105] Lee, E. K., Lee, S. Y., Han, G. Y., Lee, B. K., Lee, T. J., and Jun, J. H., "Catalytic decomposition of methane over carbon blacks for CO<sub>2</sub>-free hydrogen production", Carbon, Vol. 42, pp. 2641-2648, 2004.
- [106] Nguyen, H. H., Nasonova, A., Nah, I. W., and Kim, K. S., "Analysis on CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> by corona discharge process for various process variabless ", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 32, pp. 58-62, 2015.
- [107] Jing Q., Lou, H., Fei, J., Hou, Z., and Zheng, X., "Syngas productioin from reforming of methane with CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over Ni/SrO-SiO<sub>2</sub> catalysts in a fluidized bed reactor", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 29, pp. 1245-1251, 2004.
- [108] Rydén, M., and Lyngfelt, A., "Using steam reforming to produce hydrogen with carbon dioxide capture by chemical-looping combustion", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 31, pp. 1271-1283, 2006.
- [109] Fidalgo, A., Arenillas, A., and Menéndez, J. A., "Influence of porosity and surface groups on the catalytic activity of carbon materials for

- 152 -





the microwave-assisted  $CO_2$  reforming of  $CH_4$ ", Fuel, Vol. 89, pp. 4002-4007, 2010.

- [110] Fidalgo, B., and Menéndez, J. A., "Carbon materials as catalysts for decomposition and CO<sub>2</sub> reforming of methane: A review", Chinese Journal of Catalysis, Vol. 32(2), pp. 207-216, 2011.
- [111] Horne, P. A., and Williams, P. T., "Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass", Fuel, Vol. 75, No. 9, pp. 1051-1059, 1996.
- [112] Anis, S., and Zainal, Z. A. "Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 15, No. 5, pp. 2355-2377, 2011.
- [113] Li, C., and Suzuki, K. "Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification-An overview", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 13, No. 3, pp. 594-604, 2009.
- [114] Li, C. and Sunzuki, k. "Resources, properties and utilization of tar", Resources, Conservation and Recycling, Vol. 54 pp. 905-915, 2010.
- [115] Ammendola, P., Cammisa, E., Chirone, R., Lisi, L., and Ruoppolo, G., "Effect of sulphur on the performance of Rh-LaCoO<sub>3</sub> based catalyst for tar conversion to syngas", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 113–114, pp. 11–18, 2012.
- [116] Grieco, E. M., Gervasio, C., and Baldi, G., "Lanthanum-chromium-nickel perovskites for the catalytic cracking of tar model compounds", Fuel, Vol. 103, pp. 393-397, 2013.
- [117] Nino, L., Maria, P., Khaled, L., and Mohand, T., "Biodiesel production from biomass gasification tar via thermal/catalytic cracking", Fuel Processing Technology, Vol. 106, pp. 776-783, 2013.
- [118] Lu, M., Lv, P. M., Yuan, Z. H., Li, and H. W., "The study of bimetallic Ni-Co/cordierite catalyst for cracking of tar from biomass pyrolysis", Renewable Energy, Vol. 60, pp. 522-528, 2013.
- [119] Nikhil, G., Pant, K. K., and Rohit, G., "Hydrogen production by steam reforming of model bio-oil using structured Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts",

- 153 -





International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, pp. 921-933, 2013.

- [120] Assaf, P. G. M., Nogueira, F. G. E., and Assaf, E. M., "Ni and Co catalysts supported on alumina applied to steam reforming of acetic acid: representative compound for the aqueous phase of bio-oil derived from biomass", Catalysis Today, Vol. 213, pp. 2-8, 2013.
- [121] Sarvaramini, A., and Larachi, F., "Catalytic oxygenless steam cracking of syngas containing benzene model tar compound over natural Fe-bearing silicate minerals", Fuel, Vol. 97, pp. 741-750, 2012.
- [122] Sun, Y. J., Jiang, J. C., Kantarelis, E., Xu, J. M., Li, L. N., Zhao, S. H., and Yang, W. H., "Development of a bimetallic dolomite based tar cracking catalyst", Catalysis Communications, Vol. 20, pp. 36-40, 2012.
- [123] Liu, H. B., Chen, T. H., Chang, D. Y., Chen, D., He, H. P., and Frost, R. L., "Catalytic cracking of tar derived from rice hull gasification over palygorskite-supported Fe and Ni", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 363-364, pp. 304-310, 2012.
- [124] Liu, H. B., Chen, T. H., Chang, D. Y., Chen, D., Kong, D. J., Zou, X. H., and Frost, R. L., "Effect of preparation method of palygorskite-supported Fe and Ni catalysts on catalytic cracking of biomass tar", Chemical Engineering Journal, Vol. 188, pp. 108-122, 2012.
- [125] Wang, D., Yuan, W. Q., and Ji, W., "Char and char-supported nickel catalysts for secondary syngas cleanup and conditioning", Appled Energy Vol. 88, pp. 1656-1663, 2011.
- [126] Min, Z. H., Zhang, S., Yimsiri, P., Wang, Y., Asadullah, M., Li, and C. Z., "Catalytic reforming of tar during gasification, Part IV. Change in the structure of char in the char-supported iron catalyst during reforming", Fuel, Vol. 106, pp. 858-863, 2013.
- [127] Wang, Y., Hu, X., Song, Y., Min, Z. H., Mourant, D., Li, T. T., Guuawan, R., and Li, C. Z., "Catalytic steam reforming of cellulose-derived compounds using a char-supported iron catalyst",

- 154 -





Fuel Processing Technology, Vol. 116, pp. 234-240, 2013.

- [128] Abu, E. R. Z., Bramer, E. A., and Brem, G., "Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction", Fuel, Vol. 87, pp. 2243-2252, 2008.
- [129] Mani, S., Kastner, J. R., and Juneha, A., "Catalytic decomposition of toluene using a biomass derived catalyst", Fuel Processing Technology. Vol. 114, pp. 118-125, 2013.
- [130] Widayatno, W. B., Guan, G. Q., Rizkiana, J., Hao, X. G., Wang, Z. D., and Samart, C., "A. Abudula, Steam reforming of tar derived from Fallopia japonica stem over its own chars prepared at different conditions", Fuel, Vol. 132, pp. 204-210, 2014.
- [131] Zhang, X. L., Hayward, D. O., and Mingos, D. M. P., "Effects of microwave dielectric heating on heterogeneous catalysis", Catalysis Letters, Vol. 88, pp. 33-38, 2003.
- [132] Domínguez, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Pis, J. J., and Menéndez, J. A., "Microwave assisted catalytic decomposition of methane over activated carbon for CO<sub>2</sub>-free hydrogen production, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32, pp. 4792-4799, 2007.
- [136] Seyedeyn-Azad, F., Salehi, E., Abedi, J., and Harding, T., "Biomass to hydrogen via catalytic steam reforming of bio-oil over Ni-supported alumina catalysts", Fuel Processing Technology. Vol. 92, pp. 563-569, 2011.
- [137] Li, L., Wang, H., Jiang, X., Song, Z., Zhao, X., and Ma, C., "Microwave-enhanced methane combined reforming by CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O into syngas production on biomass-derived char", Fuel, Vol. 185, pp. 692-700, 2016.
- [138] Shen, S., Zhao, P., Shao, Q., Ma, D., Takahashi, F., Yoshikawa, K., "In-situ catalytic conversion of tar using rice husk char-supported nickel-iron catalysts for biomass pyrolysis/gasification", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 152-153, pp. 140-151, 2014.
- [139] Cherry, R. S., "A hydrogen utopia", International Journal of Hydrogen

- 155 -





Energy, Vol. 29, No. 1-2, pp. 69-76, 2005.

- [140] Kim, S. C., Lim, M. S., and Chun, Y. N., "Production of Hydrogen -Rich Gas from Methane by a Thermal Plasma Reforming", Vol. 17, No. 4, pp. 362-370, 2006.
- [141] Wyszynski, M. L., Megaritis, A., Karlovsky, J., Yap, K., Peucheret, S., Lehrle, R. S., Xu, H., and Golunski, S., "Facilitation of HCCI combustion of biogas at moderate compression rations by application of fuel reforming and inlet air heating", Journal of KONES Internal Combustion Engines, Vol. 11, No. 3-4, pp. 347-356, 2004.
- [142] Bereketidou, O. A., and Goula, M. A., "Biogas reforming for syngas production over nickel supported on ceria-alumina catalysts", Catalysis Today, Vol. 195, pp. 93-100, 2012.
- [143] Tsolakis, A., Megaritis, A., and Wyszynski, M. L., "Low temperature exhaust gas fuel reforming of diesel fuel", Vol. 83, pp. 1837-1845, 2004.
- [144] Beckhaus, P., Heinzel, A., Mathiak, J., and Roes, J., "Dynamic of H<sub>2</sub> production by steam reforming", J. Power Sources, Vol. 127, pp. 294-299, 2004.
- [145] Comas, J., Dieuzeide, M. L., Baronetti, G., Laborde, M., and Amadeo, N., "Mathane steam reforming and ethanol steam reforming using a Ni (II)-AI(III) catalyst prepared from lamellar double hydroxides", Chemical Engineering Journal, Vol. 118, pp. 11-15, 2006.
- [146] Appari, S., Janardhanan, V. M., Bauri, R., and Jayanti, S., "Deactivation and regeneration of Ni catalyst during steam reforming of model biogas: An experimental investigation", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 39, pp. 297-304, 2014.
- [147] Wang, S. G., Li, Y. W., Lu, J. X., He, M. Y., and Jiao, H., "A detailed mechanism of thermal CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>", J. Molecular Structure, Vol. 673, pp. 181-189, 2004.
- [148] Nimwattanakul, W., Luengnaruemitchai, A., and Jitkarnka, S., "Potential of Ni supported on clinoptilolite catalysts for carbon

- 156 -

Collection @ chosun



dioxide reforming of methane", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 31, No. 1, pp. 93-100, 2006.

- [149] Lutz, A. E., Bradshaw, R. W., Bromberg, L., and Rabinovich, A., "Thermodynamic analysis of hydrogen production by partial oxidation reforming", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 29, pp. 809-816, 2004.
- [150] Zhua, J., Zhang, D., and King, K. D., "Reforming of CH<sub>4</sub> by partial oxidation : thermodynamic and kinetic analyses", Fuel, Vol. 80, pp. 899-905, 2001.
- [151] Tu, X., and Whitehead, J. C., "Plasma dry reforming of methane in an atmospheric pressure AC gliding arc discharge: Cogeneration of syngas and carbon nanomaterials", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 39, pp. 9658-9969, 2014.
- [152] Chun, Y. N., Yang, Y. C., and Yoshikawa, K., "Hydrogen generation from biogas reforming using a gliding arc plasma-catalyst reformer", Catalysis Today, Vol. 148, pp. 283-289, 2009.
- [153] Xu, Y., Wei, Q., Long, H., Zhang, X., Shang, S., Dai, X., and Yin, Y., "CO reforming of CH<sub>4</sub> by synergies of binode thermal plasma and catalysts", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, pp. 1384-1390, 2013.
- [154] Zhu, B., Li, X. S., Liu, J. L., and Zhu, A. M., "Optimized mixed reforming of biogas with O<sub>2</sub> addition in spark-discharge plasma", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37, pp. 16916-16924, 2012.
- [155] Karim, G. A., and Moore, N. P. W., "The production of synthesis gas and power in a compression ignition engine", Journal of the institute of fuel, pp. 98-105, 1963.
- [156] Huang, J. D., and Crookes, R. J., "Assessment of simulated biogas as a fuel for the spark ignition engine", Fuel, Vol. 77, No. 15, pp. 1793-1801, 1998.
- [157] Assanis, D. N., Poola, R. B., Sekar, R., and Cataldi, G. R., "Study of

- 157 -





Using Oxygen-Enriched Combustion Air for Locomotive Diesel Engines", Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, Vol. 123, pp. 157-166, 2001.

- [158] Kwark, J. J., Jeon, C. H., and Chang, Y. J., "Effect of Oxygen Enriched Air on the Combustion Characteristics in a Coaxial Non-Premixed Jet(I) - Lift-off and Flame Stability -", Transaction of the Korean Society of Mechanical Engineers-B, Vol. 28, No. 2, pp. 160-166, 2004.
- [159] Chun, Y. N., and Kim, S. C., "Production of Hydrogen-Rich Gas from Methane by Thermal Plasma Reform", Journal of the Air & Waste Management Association, Vol. 57, pp. 1447-1451, 2007.
- [160] Kabashima, H., Einaga, H., and Futamura, S., "Hydrogen Generation From Water, Methane, and Methanol With Nonthermal Plasma", IEEE Transactions on Industry Applications, Vol. 37, No. 2, pp. 340-345, 2003.
- [161] Effendi, A., Zhang, Z. G., Hellgardt, K., Honda, K., and Yoshida, T., "Steam reforming of a clean model biogas over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in fluidizedand fixed-bed reactors," Catal. today, Vol. 77, pp. 181-189, 2002.
- [162] Ashrafi, M., Pröll, T., Pfeifer, C., and Hofbauer, H., "Experimental study of model biogas catalytic steam reforming: 1. Thermodynamic optimization", Energ. Fuel., Vol. 22, pp. 4182-4189, 2008.
- [163] Rafiq, M. H., and Hustad, J. E., "Experimental and thermodynamic studies of the catalytic partial oxidation of model biogas using a plasma-assisted gliding arc reactor", Renewable Energy, Vol. 36, pp. 2878-2887, 2011.
- [164] Takeno, T., and Sato, K., "An excess enthalpy flame theory", Combustion Science and Technology, Vol. 20, pp. 73-84, 1979.
- [165] Bakry, A. I., "Stabilized Premixed Combustion within Atmospheric Gas Porous Inert Medium (PIM) Burner", International Conference on Energy and Environment 2006, pp. 1-9, 28-30 August 2006.
- [166] Kolios, G., Gritsch, A., Morillo, A., Tuttlies, U., Bernnat, J.,

- 158 -





Opferkuch, F., and Eigenberger, G., "Heat-integrated reactor concepts for catalytic reforming and automotive exhaust purification", Appl. catal. B, Vol. 70, pp. 16-30, 2007.

- [167] Ji, H. B., Feng, D. Y., and He, Y. B., "Low-temperature utilization of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> by combining partial oxidation with reforming of methane over Ru-based catalysts", J. Nat. Gas Chem. Vol. 19, pp. 575-582, 2010.
- [168] Petitpas, G., Rollier, J. D., Darmon, A., Gonzalez- Aguilar, J., Metkemeijer, R., and Fulcheri, L., "A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32, No. 14, pp. 2848-2867, 2007.
- [169] Avraam, D. G., Halkides, T. I., Liguras, D. K., Bereketidou, O. A., and Goula, M. A., "An experimental and theoretical approach for the biogas steam reforming reaction", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, pp. 9818-9827, 2010.
- [170] Kolbitsch, P., Pfeifer, C., and Hofbauer, H., "Catalytic steam reforming of model biogas", Fuel, Vol. 87, pp. 701-706, 2008.
- [171] Yoon, S. H., Kang, I. Y., Bae, G. J., and Bae, J. M., "Effect of the Molar H<sub>2</sub>O/C and the Molar O<sub>2</sub>/C Ratio on Long-Term Performance of Diesel Autothermal Reformer for Solid Oxide Fuel Cell", Journal of the Korean Electrochemical Society, Vol. 10, No. 2, pp. 110-115, 2007.
- [172] Avraam, D. G., Halkides, T. I., Liguras, D. K., Bereketidou, O. A., and Goula, M. A., "An experimental and theoretical approach for the biogas steam reforming reaction", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, pp. 9818-9827, 2010.
- [173] Kolbitsch, P., Pfeifer, C., and Hofbauer, H., "Catalytic steam reforming of model biogas", Fuel, Vol. 87, pp. 701-706, 2008.
- [174] Chun, Y. N., Kim, S. C., and Yoshikawa, K., "Decomposition of Benzene as a Surrogate Tar in a Gliding Arc Plasma", Environmental Progress & Sustainable Energy, Vol. 32, No. 3, pp. 837-845, 2013.
- [175] Goujard, V., Tatibouët, J.-M., and Batiot-Dupeyrat, C., "Use of a

- 159 -





non-thermal plasma for the production of synthesis gas from biogas", Applied Catalysis A: General, Vol. 253, pp. 228-235, 2009.

- 160 -

