



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2018년 8월
석사학위 논문

하수슬러지 열분해 및 가스개질 마이크로웨이브 전환특성

조선대학교 대학원

환경 공 학 과

김 은 혁

하수슬러지 열분해 및 가스개질 마이크로웨이브 전환특성

Characteristics of Microwave Conversion for Sewage
Sludge Pyrolysis and Gas Reforming

2018 년 8 월 24 일

조선대학교 대학원

환 경 공 학 과

김 은 혁

하수슬러지 열분해 및 가스개질 마이크로웨이브 전환특성

지도교수 전 영 남

이 논문을 공학석사 학위신청 논문으로 제출함

2018 년 4 월

조선대학교 대학원

환 경 공 학 과

김 은 혁

김은혁의 석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 신 대 윤



위 원 조선대학교 교수 문 덕 현



위 원 조선대학교 교수 전 영 남



2018 년 5 월

조선대학교 대학원

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	iv
ABSTRACT	v
 제1장 서론	 1
 제2장 이론적 고찰	 4
제1절 하수슬러지와 마이크로웨이브 수용체	4
1. 하수슬러지	4
2. 마이크로웨이브 수용체	6
제2절 마이크로웨이브	7
1. 마이크로웨이브 정의	7
2. 마이크로웨이브 가열특성	8
제3절 하수슬러지의 열화학적 전환	11
1. 열분해 메커니즘	11
2. 이산화탄소 개질 메커니즘	12
 제3장 실험장치 및 방법	 14
제1절 하수슬러지 분석	14
1. 공업분석과 원소분석	15
2. 발열량 계산	15

3. 열중량분석	15
제2절 실험장치 및 방법	16
1. 실험장치	16
가. 마이크로웨이브 반응기	17
나. 가스공급라인	17
다. 모니터링/제어라인	17
라. 샘플링 및 분석라인	18
2. 실험방법	19
가. 마이크로웨이브 열분해	19
나. 마이크로웨이브 개질	19
제3절 샘플링 및 분석 방법	22
1. 가스 샘플링 및 분석	22
2. 타르 샘플링 및 분석	22
3. SEM & EDX	22
제4장 결과 및 고찰	23
제1절 하수슬러지와 마이크로웨이브 수용체	23
1. 하수슬러지 특성	23
가. 공업분석 및 원소분석	23
나. TGA 열중량 분석	24
2. 마이크로웨이브 탄소 수용체	26
제2절 마이크로웨이브 수용체별 열분해 특성	27
1. 열분해 온도변화	27

2. 열분해 생성물과 발열량	28
3. 열분해 생성가스 특성	30
4. 열분해 타르 생성물 특성	31
5. 좌	33
제3절 마이크로웨이브 개질	34
1. 가스성상에 대한 영향	34
가. 이산화탄소 개질 특성	34
나. 메탄개질 특성	34
다. 이산화탄소와 메탄 혼합가스 개질 특성	36
2. 개질온도 영향	40
3. 공간 체류시간 영향	41
4. 마이크로웨이브 수용체 영향	42
5. 열분해 생성 가스	43
제5장 결론	44
참고문헌	46

LIST OF TABLES

Table 1. Selected chemical characteristics of the sewage sludge	22
Table 2. Trace element composition and Main inorganic element composition of the sewage sludge	23

LIST OF FIGURES

Fig.1. Moisture distribution in sewage sludge.	6
Fig.2. Types of electromagnetic wave	6
Fig.3. Mechanisms of dielectric polarization present under microwave heating.	8
Fig.4. Comparison of the temperature gradients produced by microwave and conventional heating	9
Fig.5. Waste Pyrolysis reaction mechanism	11
Fig.6. Photograph of sewage sludge used in the experiment	14
Fig.7. Experimental setup for Pyrolysis & Reforming test	16
Fig.8. TGA and DTA curves for the sewage sludge during MW pyrolysis	24
Fig.9. Element compounds of sludge char measured by EDX	25
Fig.10. Temperature evolution during microwave pyrolysis of sludge	27
Fig.11. Yields of the pyrolysis products and heating value	28
Fig.12. Composition of the product gases	30
Fig.13. Gravimetric tar produced by microwave pyrolysis	31
Fig.14. SEM micrographs of the sludge chars obtained in the pyrolysis for the microwave and electric furnace (a) MW pyrolysis, (b) EF pyrolysis	32
Fig.15. Variation of the CO ₂ conversion at 900°C with time	34
Fig.16. Variation of the CH ₄ conversion at 900°C with time	35
Fig.17. Variation of the CO ₂ and CH ₄ conversions at 900°C with time	37
Fig.18. SEM images for the sludge char (a) Before Mw reforming (b) After reforming	38
Fig.19. Comparison between different reforming temperatures (a)CO ₂ and CH ₄ conversion (b) Reforming gas concentration	39
Fig.20. Comparison of the different retention time (a)CO ₂ and CH ₄ conversion (b) Reforming gas concentration	40

Fig.21. Comparison of the different receptor. (VHSV 0.3 L/g · h, 900℃)	
(a)CO ₂ and CH ₄ conversion (b) Reforming gas concentration	41
Fig.22. Variation of the CO ₂ and CH ₄ conversions at 900℃ with	
Pyrolysis product gas	42

ABSTRACT

Characteristics of Microwave Conversion for Sewage Sludge Pyrolysis and Gas Reforming

Eun Hyuk Kim

Advisor : Prof. Young Nam Chun, Ph.D.

Department of Environmental Engineering,

Graduate School of Chosun University

Modern industry and technological development has made life more enriching, but the current environmental problems are being aroused by excessive energy consumption and wasteful discharge of waste. for this reason it is necessary to convert the sewage sludge into fuel energy, microwave pyrolysis characteristics of sludge and graphite were investigated. Also, microwave reforming characteristics were studied to convert the gas produced by biomass pyrolysis into high quality fuel energy.

in this study, pyrolysis products were generated in the order of gas, sludge and tar in both receptors. In the case of pyrolysis, the main constituents of the generated gas were hydrogen and methane, and some light hydrocarbons were included. According to the thermal decomposition temperature difference of the receptor, heavy tar was generated in graphite receptors and large amounts of light hydrocarbons were generated.

in this study reforming of the gas and the sludge char receptor caused by the pyrolysis of sewage sludge, the carbon is formed by the methane in the carbon dioxide-methane reforming, and adsorbed on the receptor to interfere with the catalytic activity, while it is continuously clean by

the thermal decomposition reforming of methane. A constant reforming conversion was maintained.

When the carbon acceptor was used as commercial activated carbon, the amount of hydrogen and carbon monoxide formation was smaller than that of the sludge - carbon receptor due to the relatively low catalytic activity, resulting in lower calorific value of the product gas. And it was confirmed that the conversion rate and the yield of the produce gas were low when the temperature of the receptor bed was low and the bed was low and the bed residence time was small. The conversion rates of CH_4 and CO_2 were 87% and 64%, respectively, and the calorific value was measured as 14.15MJ/m^3 when the mixed gas was injected at the ratio of gas generated from the pyrolysis and gasification experiments.

제1장 서론

현대 산업의 발달과 기술의 발전은 생활을 윤택하게 만들었으나 과다한 에너지 소비와 무분별한 폐기물의 배출로 인해 현재 환경문제들이 심화되고 있다. 다양한 오염물질의 발생에서 하수 슬러지는 폐수를 처리하는 공정 중 생기는 폐기물로 그 양은 꾸준히 증가하고 있으며, 증가되는 양과 처리방식의 문제와 한계로 어려움을 가지고 있다.

하수슬러지의 증가 요인은 여러 가지가 있지만, 기존의 하수 슬러지의 주된 처리 방식이었던 해양투기방식이 금지가 되어 건조 후 석탄 화력발전소, 시멘트 공장 등에 사용되어지고 있으나 소각, 건조과정 중의 유해물질의 발생과 높은 처리비용으로 인해 직접적인 처리기술 보다 슬러지 감량화 및 폐기물 에너지화 기술의 필요성이 커지고 있다.

현재 사용되고 있는 슬러지 감량화에 대한 방법은 폐수처리 공정 중 슬러지 생산 단계부터 감량하는 방법과 슬러지 처리과정 중 초음파, 오존(O_3), 전기분해 등 전처리 하여 감량하는 방법, 소화조 내에서 미생물 대사과정을 이용한 감량법 등이 있다. 하지만 이러한 처리 방법은 현재 운영 중인 하수처리 시설에 적용이 어려운 현실적 문제가 있으며, 미생물처리와 같은 경우 대규모 처리가 어려운 단점을 가지고 있다[1].

이러한 문제점 때문에 발생한 슬러지를 처리하는 기술에 집중이 되고 있는데, 발생한 슬러지의 처리방법 중 슬러지 연료화 기술이 지속적으로 주목받고 있다. 연료화 기술에서 하수 슬러지의 특징은 대부분의 성분이 유기성 폐기물과 같이 다량의 휘발분을 포함하고 있다. 이와 같은 하수 슬러지의 특성으로 연료로서의 큰 잠재력을 가지고 있어[2] 처리단계에서 적절한 처리방법을 적용한다면 유용한 에너지 자원으로 될 수 있다.

하수슬러지의 연료화를 위한 효율적인 방법으로 주목되는 방식은 열적-화학처리(Thermo-Chemical treatment)방식으로 슬러지의 연료화가 있다. 열화학 방식 중 열분해 처리방식은 투입시료를 가스, 오일, 고형물 차로 만들어내기 위해 공기나 산화제가 없는 조건에서 외부의 열을 가하는 방식이며, 에너지 회수과정에

서 산소의 결핍으로 기존의 방법보다 낮은 농도의 NO_x 와 SO_x 를 배출하게 되고 소각처럼 산화분위기에서 발생하는 독성 유기성 물질들의 양이 현저하게 줄어든다. 또한 폐기물에서 에너지 전환을 80%까지 달성할 수 있으며, 에너지를 회수하는 과정 중에 부피를 최대 80%까지 감소할 수 있는 장점을 가지고 있다[3, 4].

하지만 현재 열적-화학 처리기술에서 낮은 열 전도성(Heat conductivity)을 가진 하수슬러지의 문제로 인해 열적처리는 많은 열과 시간을 필요로 하게 된다. 또한 가열 시 전기로나 열풍히터 등과 같이 외부의 열원이 필요로 하며, 열전도과정이나 대류과정에서 많은 열손실을 가져 오기 때문에 경제적으로나 방법 어려움을 가지고 있다. 이러한 문제 때문에 최근에는 시료에 마이크로파를 조사시켜 물질분자의 진동으로 가열하는 마이크로웨이브(Micro Wave)기술이 주목받고 있다. 마이크로웨이브는 기존 가열방법과 달리 원하는 높은 온도까지 오르는 데 짧은 소요시간과 높은 에너지효율을 가지는 장점이 있다[5].

하지만 마이크로웨이브를 이용한 슬러지의 가스화는 슬러지의 낮은 열전도성의 문제로 인해 마이크로웨이브가 하수슬러지에 충분히 흡수가 어려운 문제점을 가지고 있다. 이를 보완하기 위하여 마이크로웨이브를 수용 가능한 열수용체(Heat receptor)를 슬러지와 혼합하여 사용하면 마이크로웨이브를 이용한 고온 열적 반응이 가능하고, 이 때 수용체에 따라 반응의 특성과 수율에 영향을 미치게 된다. 또한 하수 슬러지와 수용체에 대한 마이크로웨이브의 반응은 수용체에 따라 바이오매스나 화석연료의 메탄-이산화탄소 개질반응(Methane dry reforming; $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$)에 관여 되어 온실가스 저감에 효과적 화학전환 에너지로 인해 더욱 매력적인 방법으로 인식되고[6], 또한 열분해 후 생성된 슬러지 찌(Sludge Char)는 열수용체 역할로 재이용에 가능한 가능성을 가지고 있다.

마이크로웨이브의 가스개질은 메탄과 이산화탄소가 수소와 일산화탄소로 전환되며 활용도가 높은 가스로 전환되는 과정이다. 하지만 이 반응에서 고온의 열을 내기 위한 높은 에너지 공급이 필요하기 때문에 이를 보완하기 위하여 촉매의 사용이 필요하다. 촉매는 주로 귀금속(Noble metal; Au, Ag, Rh, Pt, Pd..)이나 전이금속(Transition metal; Cr, Mn, Co, Ni, Cu) 사용되고 있으나 비용의

문제와 탄소침착(Carbon deposition)이 촉매층에 작용되어 촉매 비활성화(Deactivation) 문제를 가지고 있다. 이에 대해 최근 활성탄[7], 석탄 찌[8], 반성코크스[9], 바이오차[10]와 같은 다양한 탄소물질을 이용한 메탄-이산화탄소 개질연구가 활발하게 진행되고 있다.

본 연구에서는 마이크로웨이브를 이용하여 하수슬러지의 건조-열분해-가스화를 통한 하수 슬러지 에너지 전환에 대한 연구를 진행 하였다. 마이크로웨이브 장치를 이용한 하수슬러지의 반응 특성을 규명하기 위해 슬러지 찌와 그라파이트에 대한 열분해-가스화 실험을 진행하였으며, 과정중에 생성된 타르, 가스, 슬러지 찌 생성에 대한 특성을 규명 하였다. 더 나아가 반응으로 생성된 슬러지 찌를 마이크로웨이브 수용체(MWR ; Microwave carbon receptor)로 이용하고, 모사 열분해 가스와 모사 바이오가스 개질에 대한 특성을 파악하였다. 슬러지 찌 수용체에 대한 개질 특성은 개질대상가스의 가스성상, 다른 수용체 탄화물 종류, 개질온도변화에 대한 개질 전환 특성 연구를 수행 하였다.

제2장 이론적 고찰

제1절 하수슬러지와 마이크로웨이브 수용체

1. 하수슬러지

하수 슬러지(sludge, 오니)는 정수, 하수, 산업폐수, 분뇨 등을 처리하는 과정에서 발생하는 폐기물로 물리화학적인 방법으로 분리시킨 최종산물이다. 일반적으로 공정에 투입되어 증식된 불용성 고형물인 미생물덩어리이며, 물리적으로 수분함량 95% 미만 또는 고형이 5%이상인 것으로 한정하고 있다. 또한 유기성 물질의 함유정도에 따라 유기 및 무기 슬러지로 구분을 하는데, 유기성 물질의 함량이 40%이상 고형물중 존재할 경우 유기성 슬러지로 정의하고 있다. 현재 발생된 슬러지는 2003년부터 직·매립이 전면 금지되고 있다.

현재 발생하는 하수슬러지는 크게 퇴비화, 시멘트 연료화, 매립장의 복토재 등으로 나누어 처리하고 있으나, 하수슬러지에 포함된 다량의 유기물은 저장하기에 상태가 불안정하고 부패하기 쉬우며 부패과정 중 악취가 심하게 발생되기도 한다. 또한 처리되지 않은 폐수 속의 수많은 병원성 또는 질병을 일으켜 인체와 생물에 유해하며 위생상의 문제를 유발시킬 수 있다. 그리고 함수율이 높은 슬러지의 경우 최종 처분장으로 이동시 많은 비용이 소요되며 수분으로 인한 부피로 인해 넓은 폐기장소를 필요하기 때문에 슬러지 감량화 기술에 대한 필요성과 관심이 점점 높아지는 상황이다. 슬러지의 매립과 해양투기를 대신할 슬러지 처리기술의 개발이 필요함과 동시에 현재의 에너지 사용과 맞물려 하수슬러지의 올바른 처리방법이 필요한 실정이다[11].

슬러지는 단계별로 분류가 되는데, 처리과정에서 1차로 침전지에서 발생하는 생 슬러지(Primary sludge; PS)가 발생되고, 생물학적 처리공정을 통해 발생하는 활성 슬러지(Waste Activated Sludge; WAS), 이 두 가지가 혼합·농축된 농축 슬러지(Thickened sludge), 혐기성 소화조에서 유기물이 분해가 된 소화 슬러지(Digested sludge), 마지막으로 탈수공정에서 최종적으로 발생하는 탈수케

이크로 분류된다. 하수처리시설에 따라 고형물의 성분과 성상이 다르므로 폐수 처리장에서 생산되는 슬러지를 효과적으로 처리하기 위해서는 처리될 슬러지의 특성을 파악하는 것이 중요하다[12].

물리적 특성으로는 밀도와 입자크기나 슬러지입자의 갈라진 틈을 채우는 물의 분포가 있다. 하수슬러지에 결합되어있는 수분으로는 크게 결합수(Bound water), 자유수(Free water), 표면수(Surface water), 간극수(Interstitial water)로 구성되어 있고, 각 특성에 따라 제거되는 방법도 구분된다. 그밖에 슬러지의 물리적 특성으로 유동성과 점성, 발열량 등이며, 화학적 특성으로는 pH, 휘발성 지방산, 영양염류 농도 등이 슬러지 처리에 있어 파악되어야 할 특성이 다. 이것은 혐기성 소화과정에서 매우 중요한 매개변수이며, 생물학적 특성에는 분해도, 생분해가스 생산량, 병원성 특성으로 나눌 수 있다.

하수슬러지 처리 시 중금속, 살충제 및 탄화수소의 함량은 소각되거나 매립될 때 고려되어야할 중요한 변수이며, 슬러지의 에너지 함량은 열 공정이 고려될 때 중요하다.

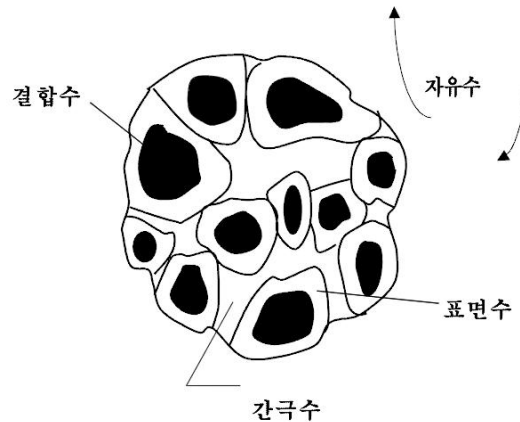


Fig.1. Moisture distribution in sewage sludge.

2. 마이크로웨이브 수용체

물질의 마이크로웨이브 흡수 능력은 유전상수에 따라 달라진다. 하수슬러지의 경우 낮은 유전상수를 갖고 있어 열분해실험을 위해서 필요한 고온까지 가열하기 위해서는 습식슬러지보다 더 많은 마이크로웨이브를 흡수할 수 있는 유전체 물질을 슬러지에 첨가해야한다. 하수 슬러지의 원활한 가스화를 위한 마이크로웨이브에서 사용 될 유전체 물질은 열에 대한 성상변화가 적으며 값이 저렴한 흑연(Graphite)을 사용하였으며, 수용체에 대한 열분해 특성을 알아보기 위하여 바이오 찻(Bio char)의 종류인 슬러지 찻을 수용체로 이용하여 결과를 비교하였다.

흑연(Graphite)은 분자구조가 다이아몬드와 같은 형태를 갖추고, 굳기 정도가 1.5로, 매우 부드러운 물질이다. 그리고 흑연의 비중은 2.23이지만, 혼합된 불순물이나 기공도에 의해 낮아질 수 있다. 특징적으로 흑색에서 철회색을 띠고 금속광택을 가지며 가격이 저렴하다. 흑연의 전기저항은 내부 결정구조에 따라 달리되며, 또한 화학적으로 안정적인 물질로 알려져 있다.

Sludge char는 탄화, 탈 휘발과정, 산소가 없는 바이오매스의 직접적인 열분해로 알려진 초기연소단계에서 가스성분과 타르가 탄소성 물질에서 배출된 후에 남아있는 고농도의 검은색 탄소, 미세입자의 탄소잔류물이다. 크고 잘 배열된 흑연 층은 거의 존재하지 않지만 활성탄, 탄소 섬유 등의 탄소계 재료는 Graphite의 성질을 일정부분 포함하면서 열처리 온도를 높여 원하는 부분의 열을 증가시킬 수 있어 슬러지 찻을 비롯한 활성탄과 탄소섬유와 같은 탄소계 재료의 마이크로웨이브 가열도 보고되고 있다[13].

제2절 마이크로웨이브

1. 마이크로웨이브 정의

일반적으로 마이크로웨이브(Microwave, MW)라 부르는 전자파의 파장은 1mm에서 1m, 주파수는 300 MHz에서 300 GHz사이로 규정하고 있으며, 무선 통신 등에 사용되는 비교적 긴 전자파에 비하여 파장이 매우 짧다[14]. 마이크로웨이브의 초단파 유전가열로 식품가열 및 해동, 살균 등에 이용되며 마이크로파 발생은 주로 마그네트론을 이용하여 발생된다.

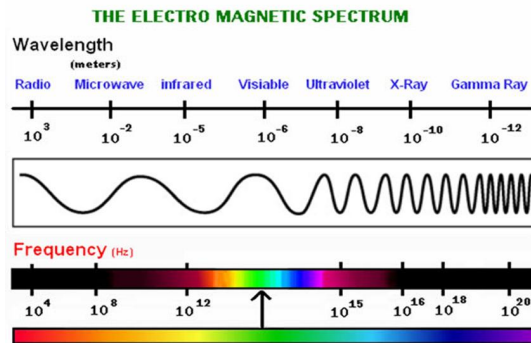


Fig.2. Types of electromagnetic wave[15]

마이크로웨이브는 다양한 분야와 다양한 방식으로 사용되고 있는데, 과학 및 의학, 그리고 공업적으로 사용되는 주파수범위를 ISM(Industrial Scientific and Medical) 주파수라고 하며, 이중 2.45GHz범위는 다른 주파수대역보다 온도에 따른 유전특성(Dielectric property)즉, 마이크로파를 수용하는데 온도의 영향이 적고 마그네트론 제작비가 저렴하므로 전자레인지에 비롯하여 보편적으로 많이 이용된다[16]. 마이크로파에 의한 가열은 분자의 회전을 통한 가열만 일으키고 분자 구조에는 영향을 끼치지 않는다. 또한 특징적으로 세라믹과 유리, 자기를 통과하나 비극성 금속에 의해 반사되며 식품과 인체 조직, 극성 재료에는 흡수되어 자체진동을 통해 발열반응을 일으킨다.

2. 마이크로웨이브 가열특성

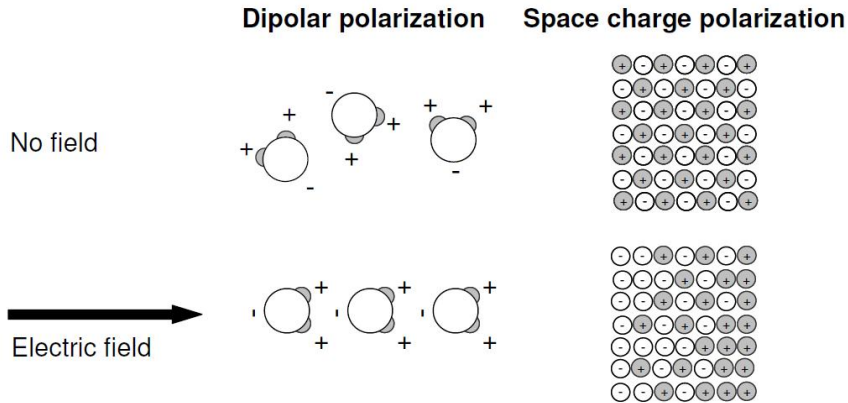


Fig.3. Mechanisms of dielectric polarization present under microwave heating.

기존의 열원에 의한 가열방식은 피가열물 내의 수분과 열원에서의 전도, 대류, 복사에 의해서 표면에서부터 내부로 전달되어 가열된다. 이러한 가열방법은 시료의 용기를 지난 후 물질에 전달되기 때문에 에너지 전달면에서 많은 시간을 필요로 하며, 비효율적인 방법이다.

반면 마이크로웨이브를 통한 가열은 다른 메커니즘으로 가열이 이루어진다. 마이크로웨이브의 주된 가열 원리는 피가열물의 유전체의 내부에서 쌍극자 회전(Dipole rotation)과 이온 전도(Ionic conduction)에 의해 온도가 상승하는 원리이다. 일반적으로 유전체 분자 내에 (+)전자와 (-)전자가 존재하고 있으며, 외부에서 내부로 강한 에너지(전계)가 가해지면 전자쌍이 한쪽 방향으로 배열되고, 이 후 전계의 방향이 반대로 되면 전자쌍도 반대방향으로 배열이 되게 된다. 이와 같은 현상이 빠르게 전환되면 분자의 회전으로 마찰열이 발생된다. 그리고 다른 열 발생 메커니즘인 이온전도에 의한 가열은 이온을 띤 물질이 전계에 의해 자신이 가진 극성반대로 이동할 때 이온화되지 않은 분자들과 충돌함으로써 가열이 되는 원리이다. 일반적으로는 쌍극자에 의한 가열 효과가 훨씬 큰 것으로 알려져 있다. 또한 이러한 방법은 시료 용기 재료의 열전도도에 영향을 받

지 않기 때문에 온도의 빠른 상승이 가능하며, 시료의 중심부터 가열되어 표면으로 갈수록 온도가 감소하는 현상과 중심 온도가 가장 높은 현상이 생기며 열점현상으로 인한 온도가 갑자기 증가하는 Thermal runaway 현상이 발생하여 국소강열(Super heating)이 발생하게 된다. 마이크로웨이브 가열은 형태에 크게 영향을 받지 않고 가열이 가능하며, 부하조건의 변동에 대한 전원의 안정도가 높고, 물체 주변의 조건들을 조절할 수 있다는 장점이 있다[17].

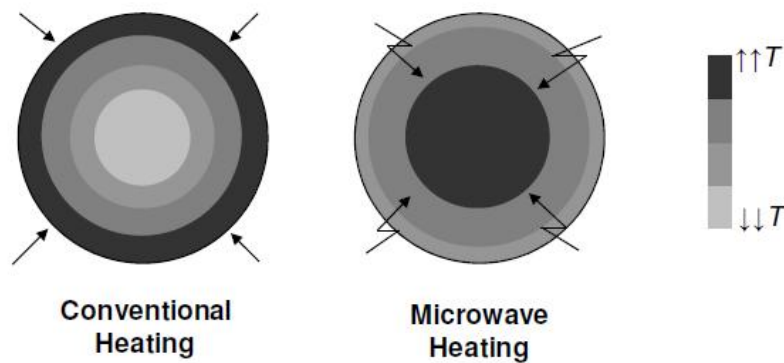


Fig.4. comparison of the temperature gradients produced by microwave and conventional heating.

1) 급속가열

기존의 가열방식과 달리 가열물자체에서 내부적으로 열을 발생시켜 가열하기 때문에 가열에 요구되는 시간을 크게 단축시킬 수 있고, 또 비교적 일정하게 온도를 올릴 수 있다,

2) 균일 가열

외부에서 가해진 열에 의한 가열에서는 내외의 차이를 피할 수 없고 온도가 균일하기 위해서는 시간이 걸린다. 반면 마이크로웨이브 가열은 전기력선이 균일하게 발생하게 되면 온도상승도 일정하게 유지될 수 있다. 외부가열에서는 대류, 전도, 복사에 의해 전달되어 외부 온도가 높고 점자 열이 전달되어 내부의 온도는 낮지만 마이크로파가열에서는 내외의 발열량을 동일하게 할 수 있는 특

징을 가지고 있다.

3)국부가열

외부가열에서는 일부분만을 가열할 수 없는 경우가 많다. 국부 가열을 위해 특정 부분에 열판을 위치시켜 외부 가열할 경우는 온도를 올리는데 시간이 많이 걸리고 열전도 때문에 가열부분이 넓어지게 된다. 반면 마이크로파 가열에서는 가열해야할 부분에 전극을 위치시키면 전기력선이 집중되도록 설계하면 좁은 범위에서 가열이 가능해진다. 또한 가열시간이 짧기 때문에 가열부분의 넓이가 작은 특징을 가지고 있다.

4) 열효율

앞서 언급 하였듯이 마이크로웨이브는 시료에 직접 마이크로파가 도달하여 시료가 가열되는 특징을 가지고 있다. 이로 인해 열전달의 기본 과정인 대류 전도 복사의 과정이 생략되어 열에대한 손실이 적어 열효율이 높은 특징을 가지고 있다.

이외에도 마이크로웨이브는 피가열물의 형상에 상관없이 비교적 균일하게 가열할 수 있으며, 가열시 전력으로 작동되어 제어가 용이하고, 응답이 즉각적이기 때문에 작업의 시작부터 종료까지 열의 온도조절 등을 손쉽게 행할 수 있다.

제3절 하수슬러지의 열화학적 전환

1. 열분해 메커니즘

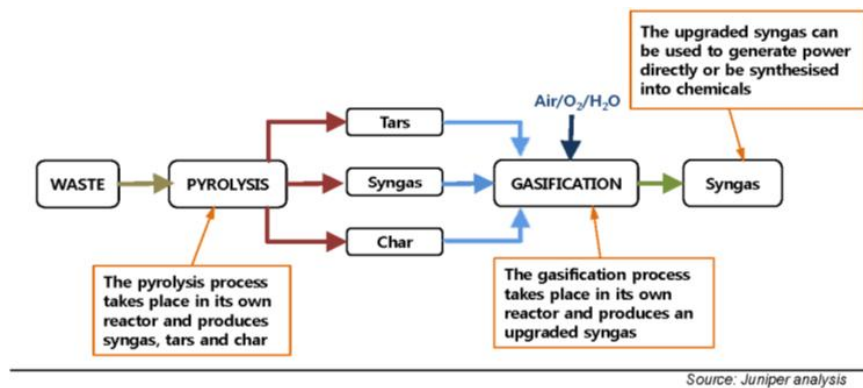


Fig.5. Waste pyrolysis reaction mechanism

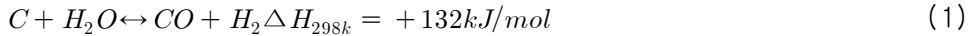
열분해는 외부에 열에너지를 가하여 산소 결핍이나 희박상태에서 불완전한 열적분해(Thermal degradation)반응에 의해 필요 생성물로 전환시키는 반응으로 일반적으로 유기물을 열분해 시켜 가스(Gas), 오일(Oil), 찌(Char) 등이 생성된다. 분해되어 생성된 가스는 연료로서 가치가 있는 H₂, CH₄, CO, 탄화수소로 구성되며, 오일 부산물은 방향족 화합물을 포함한 다양한 물질이 발생된다. 탄소가 주 성분으로 이루어진 찌가 일반적으로 열분해 온도가 증가할수록 가스 생성량은 증가하며, 오일과 찌의 수율은 감소하게 된다. 목적에 따라 다양한 반응 조건, 특히 가열속도, 최대 반응온도 및 반응물, 생성물 체류시간을 조작함으로써 생성가스나 오일의 수율을 증가시켜 원하는 부산물을 얻을 수 있다.

열분해 과정을 통해 카본 및 유기성물질로부터 안정된 가스 H₂, CH₄, CO등이 발생한다. 이와 같은 형성된 가스상 또는 고액상 물질은 다음 반응식에 따라 새로운 가스로 다양하게 전환된다.

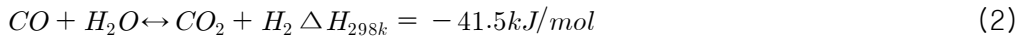
- 기상 : H₂, CH₄, CO, CO₂ 등의 비응축성(Non-condensable) 가스
- 액상 : 타르(Tar) 및 오일류(Oil)

- 고상 : Char

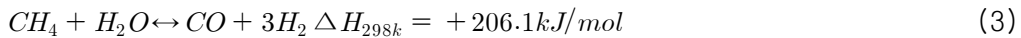
Water gas reaction:



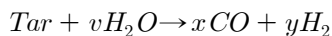
Water gas shift reaction:



Methane gasification:



Tar steam gasification:



(4)

2. 이산화탄소 개질반응 메커니즘

이산화탄소 개질(Carbon dioxide reforming reaction)은 이산화탄소와 메탄을 반응시켜 양질의 합성가스로 생산하기 위한 과정이다. 지구온난화의 원인물질인 이산화탄소와 메탄을 반응시켜 합성가스를 얻는 반응이 주된 반응으로 수소와 일산화탄소의 생산이라는 목적보다 폐기물/연료화 및 대기중 탄소저감 면에서 주목을 받고 있다. 이산화탄소를 개질 과정에는 환원제가 반드시 필요한데 메탄은 천연가스의 형태로 상당히 많은 양이 매장되어있어 활용하기 쉬우며 수소원자의 비중이 높아 대표적인 환원제인 H_2 를 대체할 수 있을 것으로 예상된다.

그러나 이산화탄소 개질 반응은 일반적으로 이러한 열처리는 비교적 높은 온도($800^\circ C$ 이상)에서 수행되어야하며 결과적으로 일산화탄소 함량비가 높은 생성물이 얻어지고, 탄소 침적도 수증기 개질반응보다 좋지 못하다는 단점이 있어 이를 예방할 수 있는 증진제나, 최근에는 탄소기반 촉매(Carbon-based

catalyst)를 이용한 연구도 진행되고 있다[18].

메탄의 이산화탄소 개질 반응은 아래와 같은 여러 가지의 반응들로 이루어져 있으며, CH₄과 CO₂의 전환율은 다음 식으로 계산하였다.

불균일반응(Heterogeneous reaction)인 가스화 반응



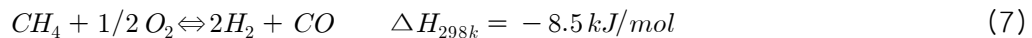
(5)

열적 분해(Thermal decomposition) 반응



(6)

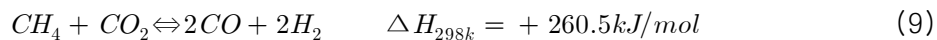
부분산화(Partial oxidation) 반응



이산화탄소에 의한 탄소 가스화



건 개질 반응(Dry reforming reaction)



제3장 실험내용 및 방법

제1절 탈수 하수슬러지

본 연구에서 하수처리장의 함수 슬러지를 열풍건조 없이 직접 마이크로웨이브를 통해 하수슬러지의 건조-열분해 특성을 알고자 하였다. 하수슬러지는 광주광역시 제1 하수처리장에서 발생한 함수율이 약 80%인 탈수슬러지를 이용하여 실험을 진행하였다. 실험에 사용된 하수슬러지의 사진을 Fig.6.에 나타내었다.



Fig.6. Photograph of sewage sludge used in the experiment.

1. 공업분석과 원소분석

하수슬러지의 물리·화학적 특성을 알아보기 위해 수분, 가연분, 회분, 및 고정탄소의 분석을 KSE 3804에 따라 측정하였다. 분석을 위해 시료를 N₂ 분위기에서 상온 ~ 110℃까지 상승시킨 후, 110℃에서 1시간이 유지되는 동안 수분 함량을 계산하였고, 900℃까지 온도를 높여 발생하는 가스로 가연분의 함량을 계산하였다. 분위기 가스를 O₂로 변경한 후, 온도를 800℃로 낮춰 시료의 무게가 변화 없을 때까지 지속하였으며, 이 시간동안에 무게 변화를 고정탄소로, 나머지를 회분으로 계산하였다. 시료의 원소분석은 원소분석기(ThermoFinnigan 사, EA2000/EA1112)를 사용하여 C, H, N, S의 함량을 분석하였으며, 1,060℃에서 환원조건에서 전환하여 슬러지시료의 함량을 분석하였다.

2. 발열량 계산

바이오매스 시료의 발열량은 원소분석 결과를 바탕으로 Dulong식(10)을 이용하여 계산하였다.

$$Dulong's\ equation: HHV(Kcal/kg) = 81C + 342.5\left(H - \frac{O}{8}\right) + 22.5S$$

(10)

3. 열중량분석(Thermo Gravimetric Analyzer; TGA)

열중량분석기(NETZSCH; STA 409PC)를 이용한 비등온열중량 분석(Thermo-gravimetric Analysis)을 통해 시료의 분해 거동을 파악하였는데, 이는 특정한 반응조건하에 일정 승온 속도로 열을 가하여 비교적 넓은 온도범위에서 시료의 분해거동을 파악할 수 있는 분석방법이다. 과정적으로 시료를 105℃에서 6시간동안 건조 후 분석기기를 이용하여 10℃/min의 온도 상승 속도로 상온에서 1,000℃까지 온도를 상승시켜 시료에서 발생하는 값을 통해 시료 분해 거동 분석을 실시하였다.

제2절 실험장치 및 방법

1. 실험장치

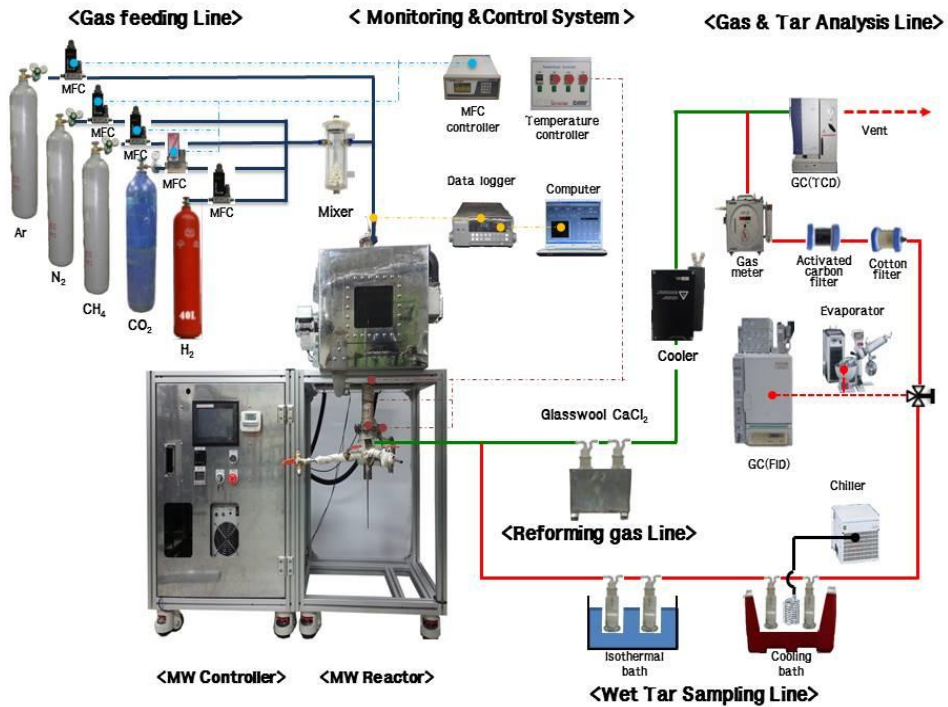


Fig.7. Experimental setup for Pyrolysis & Reforming test

마이크로웨이브 열분해 및 개질 실험을 위한 장치는 Fig.7 과 같이 마이크로웨이브 반응기(Microwave Reactor: MWR), 모사가스 공급을 위한 가스 공급라인(Gas feed line), 반응온도의 모니터링/제어라인(Monitoring & control equipment), 발생가스 샘플링/분석라인(Sampling & analysis line)으로 구성되었다.

가. 마이크로웨이브 반응기

MWR은 마이크로웨이브 유전체 가열 열분해 실험 및 개질을 위해 자체 설계·제작하였다. MWR은 상업용 전자오븐과 같이 직사각형 형태로 각각 오른쪽 상부와 왼쪽 하부 벽면에 2450MHz의 1kW 마그네트론(LG magnetron, 2M246)이 탑재되어 조건에 맞춰 마이크로파를 제어할 수 있는 다중모드 캐비티 (multiple mode cavity) 방식이다. 마이크로웨이브 반응기에서 마그네트론의 작동으로 내부 반응을 위해 반응기 중앙에 석영관(직경 40mm, 길이 320mm)설치 되었다. 석영관 내부에 시료를 위치시킬 수 있도록 석영 바스켓(Quartz basket)을 제작하여 석영관 내부에 위치시켰으며, 조건에 따라 위치를 조절 가능하게 설계하였다. 열분해 및 개질 시 특정온도로 설정할 수 있도록 제작되었으며 시료 가운데의 온도 측정할 수 있는 열전대(Thermocouple: k-type, 직경 2mm)를 설치하여 연결된 컨트롤러에 의해 온도가 미세 제어되도록 설계 되었다.

나. 가스공급라인

가스공급라인은 하수슬러지 열분해 시 운반가스(Carrier gas)인 아르곤(Ar)은 유량제어 장치인(MFC; Mass flow controller; M3030V, Linetech, Korea)와 그 컨트롤러(FM-30VE, Korea)로 유량을 조절 하였다.

개질 실험에서의 공급되는 가스는 이산화탄소(CO_2), 메탄(CH_4) 그리고 운반가스인 질소(N_2)를 아르곤과 마찬가지로 유량제어장치 MFC(BRONKHORST, F201AC-FAC-22-V, Netherlands)로 유량을 제어하고 모사 개질가스로 공급되었다.

다. 모니터링/제어라인

모니터링/제어장치는 LabVIEW(Model LabVIEW 8.6, National instrument, USA)를 이용하였다. LabView에 설치된 모듈을 통해 온도측정, MFC유량제어 및 유량공급상태를 체크 하였다. 온도 측정은 LabVIEW의 (NI-SCXI-1112)모듈을 통해 열전대(Thermocouple)를 연결하여 사용하였고, MFC의 경우 전압·전류 측정관련

모듈(NI SCXI-1327)과 전압·전류를 출력 가능한 모듈(NI-SCXI-1325)을 통해 LabVIEW에서 전압출력으로 MFC의 유량을 조절하고, MFC에서 나온 전압신호를 측정하여 현재 공급되고 있는 유량을 측정, 전압과MFC의 유량의 비례관계에 따라 상호 피드백을 통해 유량제어를 설계 하였다.

라. 샘플링 및 분석라인

샘플 및 분석의 경우 발생하는 가스분석과 잔류되는 타르를 분석할 수 있도록 크게 두 가지로 구성되어있다. 타르의 포집라인은 포집용 임핀저(Impinger)에는 이소프로필 알콜(Isopropyl alcohol, 99.9%)을 100mL를 채워 위치시키고, 임핀저는 칠러(ECS-30SS, Eyela Co., Japan)에 의해 냉각되는 냉각조(Cooling bath)에 위치를 시켰다. 임핀저는 항온조에 4개를 위치시키고 20℃이하를 유지시켰다. 남은 2개 임핀저는 1개는 위와 같이 이소프로필 알콜을 채우고 나머지 한 병에는 공병으로 위치시켜 마찬가지로 냉각조에서 20℃이하로 유지시켜 타르성분을 포집 하였다. 가스의 분석은 습식으로 포집되어 분석 시 보호를 위해 활성탄필터와 목화필터로 구성되었다.

포집된 타르는 경질타르는 GC-FID(GC-14B, Shimadzu, Japan)로 분석을 하였고, 중질타르는 증발기(Evaporator; Model N-1000-Sw, Eyela, Japan)으로 증발시키며 무게 감량이 없을 때까지 증발 시킨 후 남은 양의 무게를 측정하여 이를 중질타르로 정의 하였다.

개질실험의 샘플링/분석라인은 검댕과 수분제거를 위해 유리섬유(Glass wool filter)와 염화칼슘(CaCO_3)이 주입된 임핀저와 냉각기(ECS-30SS, Eyela Co., Japan)를 설치하여 분석장비를 보호 하였으며, 개질 생성가스 분석을 위해 GC-TCD(CP-4900, Varian, Netherland)가 연결되어 측정되었다.

2. 실험방법

가. 마이크로웨이브 열분해

마이크로웨이브 열분해 실험은 수분함량이 82%인 물리 탈수 함수 슬러지(wet sludge) 10g과 마이크로웨이브 수용체 탄화물 5g을 혼합해서 사용하였다. 수용체 탄화물은 MWR에서 열분해과정 중 생성된 슬러지 찌(Sludge char)와 이에 대한 비교를 위해 상용 흑연(Graphite)이 사용되었다. 생성된 가스를 운반하기 위해 아르곤을 1L/min의 유량을 지속적으로 석영관 내부로 공급하였다.

열분해 실험은 전원 공급장치(Power supply) 1 kW의 전력으로 시동 후 마이크로웨이브가 작동하여 시료의 온도를 상승시켜 최종온도에서 일정시간 유지하고 실험을 진행 하였다. 생성가스 샘플링은 실험의 시작과 동시에 타르 분석을 위한 흡수병과 가스 분석을 위한 테들라 백에 각각 50분간 포집 및 분석을 진행하였다. 실험 종료 때는 마그네트론 정지 후에도 반응기내부 온도가 20℃까지 반응기 내부를 유지 시켰다.

반응기로부터 발생된 생성가스는 GC-TCD에 의해 분석되었다. H_2 , CO, O_2 , N_2 가스는 molecular sieve 5A (80/100 mesh)에 의해 분석되었고 CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 는 PoraPlot-Q 컬럼에 의해 분리 해석되었다.

생성된 타르를 측정하기 위한 습식 샘플링 방법 및 타르 분석법은 Biomass Technology Groups(BTGs)에서 제시한 방법을 이용하였다[19]. 타르는 크게 경질 타르(Light tar)와 중량타르(Gravity tar)로 분류되며 습식으로 포집된 타르는 GD-FID를 이용하여 경질타르인 벤젠(Benzen), 나프탈렌(Naphthalene), 안트라센(Anthracene), 피렌(pyrene)을 분석하였다. 중량타르의 경우 증발기를 이용하여 습식으로 포집된 타르를 무게변화가 없을 때까지 증발시켜 남은 양의 무게를 측정하여 중량타르로 측정하였다[20].

나. 마이크로웨이브 개질

마이크로웨이브 가열 개질 실험은 마이크로웨이브 개질기(MW reformer)중앙에 설치된 석영관 반응기 내에 마이크로웨이브 탄소 수용체가 담긴 석영바스켓을

위치시키고 샘플로 마이크로웨이브가 조사되어 가열되고 석영관 반응기 내로 모사가스가 공급되어 마이크로웨이브에 가열된 수용체를 통과하는 동안 개질반응이 일어나고, 배출된 가스를 포집 분석하여 개질 특성을 파악하였다.

마이크로웨이브 실험에 사용되는 수용체는 1~3mm크기의 체거름 하여 15g을 매 실험마다 새로 사용 하였다. 모사가스는 전체 75mL/min으로 공급하고 공간속도를 0.3L/g·h로 일정하게 공급하였다. 초기 전력공급을 2kW로 시작하여 수용체 온도를 설정온도 900℃도로 유지하며 실험을 진행 하였다.

가스개질 반응을 규명하기 위한 실험변수는 온도를 유지하고 공간속도를 고정하여 촉매 수용체와 모사가스 개질 특성을 파악하였다. 마이크로웨이브 열분해 생성 슬러지 좌와 상용 활성탄을 마이크로웨이브 탄소 수용체로 이용하고, 모사가스 CO₂:25%, CH₄:25%, CO₂와 CH₄를 각각 12.5%로 한 세 가지 경우에 대해 각각의 개질 특성 실험을 수행하였다.

개질가스의 분석은 실험이 시작부터 일정시간 간격으로 가스 포집용 테들라백에 각각 포집 하여 가스성분을 분석하였다. 주입 모사가스와 개질 가스는 GC-TCD분석장비를 통해 분석 하였다. 동시에 두 채널로 나뉘어 분석이 되는데, H₂, CH₄, CO, O₂, N₂가스는 Molecular sieve 5A충진물이 충전된 컬럼에서 분석하였고, 주로 탄화수소 계열을 분석할 수 있는 PoraPlot-Q컬럼은 CO₂, C₂H₄, C₂H₆을 분석 하였다.

마이크로웨이브 탄소수용체 개질 전·후의 물리적 특성을 파악하기 위해 SEM(Model S-4800, Hitachi Co., Japan)으로 기존가열방식과 마이크로웨이브를 이용한 열분해 전후에 대한 표면사진을 촬영 하였다. 개질 주요 대상가스인 CO₂와 CH₄의 전환은 다음 식으로 계산하였다.

$$CH_4 \text{ conversion} = \frac{(CH_4)_{inlet} - (CH_4)_{outlet}}{(CH_4)_{inlet}} \times 100$$

(11)

$$CO_2 \text{ conversion} = \frac{(CO_2)_{inlet} - (CO_2)_{outlet}}{(CO_2)_{inlet}} \times 100$$

(12)

여기서 $(CH_4)_{inlet}$, $(CO_2)_{inlet}$, 은 마이크로웨이브 장치로 공급되는 농도이고 $(CH_4)_{outlet}$, $(CO_2)_{outlet}$ 은 마이크로웨이브가열 개질기 출구에서 측정된 메탄과 이산화탄소의 농도이다.

제3절 샘플링 및 분석 방법

1. 가스 샘플링 및 분석

개질반응으로 생성된 가스는 타르샘플링 이후 쿨러를 거쳐 수분을 제거한 후 VOCs 흡착라인은 활성탄 필터와 목화 필터로 구성하였으며, 활성탄 필터와 목화 필터 라인 후단부에 수분에 의한 GC의 손상을 막기 위해 무수염화칼슘(CaCO_3)을 임핀저에 담아 위치시켰다. 그리고 생성가스는 Micro GC-TCD를 이용하여 분석하였다. H_2 , CO , CH_4 , O_2 , N_2 는 MS-5A 컬럼을 사용하고 CO_2 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_2H_6 , C_3H_8 는 Poraplot-Q 컬럼을 사용하여 동시에 분석하였다.

2. 타르 샘플링 및 분석

실험에서 발생한 타르를 측정하기 위한 습식 샘플링 방법 및 타르 분석법은 Biomass Technology Groups(BTGs)에서 제시한 방법을 이용하였다.

3. SEM & EDX

SEM(Scanning Electron Microscope)은 미세한 조직 및 형상을 관찰하기 위해 주로 쓰이는 현미경으로 본 연구에서는 이용하여 세공발달을 관찰하기 위해 시료의 specimen 표면에 백금코팅해서 1000배 확대하여 촬영하였다.

EDX(Energy dispersive X-ray spectroscopy)는 전자현미경에 부가적으로 부착되어 SEM관찰 시 전자빔으로 인해 발생하는 샘플의 X선을 수집하여 샘플의 성분을 분석하는 원리로 시료의 정량 및 정성적으로 분석이 가능하다. EDX장치를 통해 시료의 성분분석을 진행 하였다.

제4장 결과 및 고찰

제1절 하수슬러지 와 마이크로웨이브 수용체

1. 하수슬러지 특성

가. 공업분석 및 원소분석

본 연구에서는 사용되는 슬러지를 기존의 열풍건조 없이 마이크로웨이브 가열을 통해 건조 및 열분해 특성을 파악하고자 하였다. 실험에 사용된 함수 하수슬러지 시료의 특성을 파악하기 위해 공업분석(Thermolyne Co., Type48000 Furnace/ Hansung Co., HS2140 Electronic Balance)과 원소분석(ThermoFinnigan Co., EA2000/EA1112)을 수행하였다. Table 1은 슬러지 샘플의 개략분석을 통한 슬러지의 구성과 원소분석을 통한 구성 원소에 대한 결과이다.

개략분석의 결과 원심분리를 통해 가장 기초적으로 탈수된 결과 수분이 약 82%로 가장 많고, 수분을 제외하고 나머지 성분으로는 휘발분이 약 62%로 가스화 시 생성가스로 많은 양을 차지하고 있다. 그리고 원소분석을 통해 탄소가 약 30%로 다량 있으며, 가연성분인 수소가 일부 존재하였다. 원소분석 결과를 바탕으로 듀롱식(Dulong equation)을 적용하여 발열량을 계산하였으며 13.6 MJ/kg로 계산되었다.

Table 1. Selected chemical characteristics of the sewage sludge

	Proximate analysis (wt%)				Ultimate analysis ^{a,b} (wt%)					
	M	A ^a	VM ^a	FC ^a	C	H	N	S	O	HHV ^a (MJ/kg)
Sludge	82.0	31.9	62.1	6.0	30.2	5.6	4.4	1.2	26.4	13.6

M: moisture; A: ash; VM: volatile matter; FC: fixed carbon

^a Dry basis; ^b Ashfreebasis; ^c calculated by difference

탈수 슬러지의 무기원소 분석을 위해 ICP spectrometer (Agilent Technologies Co., 720 I CP-OES)를 통해 Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn 성분들을 측정하였으며, 무기산화물 분석을 위해 X-ray fluorescence (XRF) Spectrometer (Shimadzu Co., ED-720)를 통해 Fe, Cr, Ni, Mn을 측정하였다 (Table 2.)

Table 2. Trace element composition and Main inorganic element composition of the sewage sludge

Inductively Coupled Plasma Spectrometer (ppm)											
Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	Co	Hg		
55.0	440	10450	220	55.0	55.0	770	—	—	—		
Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer Analysis (wt. %)											
Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	ZnO	BaO	CuO	MnO
30.7	20.8	20.7	8.4	8.3	7.2	2.1	0.6	0.4	0.3	0.2	0.1

나. TGA 열중량분석

열중량분석기(NETZSCH, STA 409PC)를 이용한 비등온열중량 분석 (Thermo-gravimetric Analysis)은 특정 조건에서 일정온도로 가열하게 되어 가열되는 온도범주에서 시료의 발생되는 물질로 분해거동을 파악하는 방법이다. 분석 방법으로 105℃에서 6시간동안 건조 후 분석기기를 사용하여 10℃/min의 승온 속도로 상온에서 1,000℃까지 온도를 상승시켜 분석을 실시하였다. 열중량 분석을 실시한 결과를 열에 의한 중량변화를 나타내는 TGA(Thermo-Gravimetric Analysis)곡선과 시차 열분석을 나타내는 DTA(Differential Thermogravimetric Analysis) 곡선으로 Fig. 8에 나타내었다. TGA와 DTA곡선에 나타난 하수 슬러지는 1차적 중량감소는 100℃에서 일부 분리되기 쉬운 수분이 끓는점 이상에서 증발하게 된 후 250℃ 전후에서는 슬러지 내의 수분과 이산화탄소(CO₂)가 분해되면서 중량감소가 급격히 일어났으며, 황성분의 분리가 시작된다. 다음 2차적으로 중량이 감소되는 부분은 약 250℃부터 약 550℃까지 2차 감소가 일어났는데 이 과정에서 주로 유기산이나 지방족 탄화수소와 방향족 탄화수소, 가스상 물질의

탈착, 질소와 같은 물질들이 열분해가 이루어지게 되어 가스로 생성되어 슬러지 중량감소가 이루어지는 구간이다. 550℃ 이상에서는 중량의 변화가 줄어드는데, 탄화수소의 사슬결합이 끊기는 반면 방향족 탄화수소 계열이 합성되었다. 그리고 최종적으로 600℃ 이상에서는 올레핀(olefin)계 이성질체와 고 비등점방향족화합물이 형성되는 것으로 알려져 있다[21, 22].

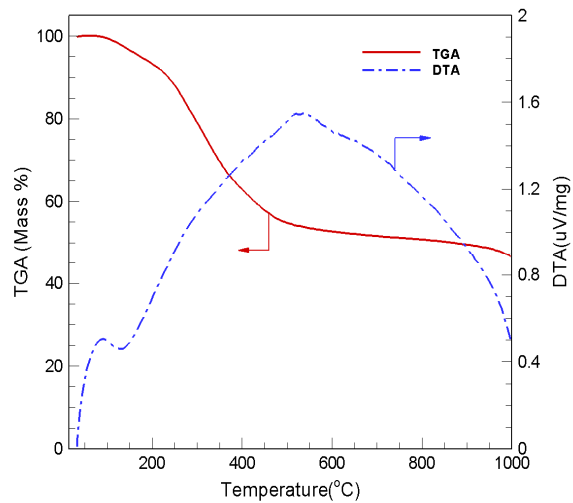


Fig.8. TGA and DTA curves for the sewage sludge during MW pyrolysis.

2. 마이크로웨이브 탄소 수용체

본 연구에 사용된 마이크로웨이브 탄소 수용체는 좌의 반정량적 분석 (Semiquantitative chemical analysis)을 위해 Fig. 9에 EDX결과를 나타내었다.

앞서 언급한 슬러지 내부에 존재하는 성분 중 가스열분해 및 개질시에 반응의 촉매역할을 하는 물질들이 분석 되었다. 그 중 산화알루미늄(Al_2O_3)상태로 존재 하는 알루미늄(Al)은 슬러지 찌 내에서 크래킹(Cracking) 반응을 촉진시키는 역할을 한다[23]. 그리고 분석된 칼륨(K)과 칼슘(Ca)은 바이오매스 실험을 통해 열분해 시 촉매역할을 하며[24], 알칼리 토류 금속(Alkaline earth metal)인 Mg 와 Ca 그리고 일반 금속인 Fe, Mg 등은 개질 효과에 영향을 준다고 알려져 있다 [25].

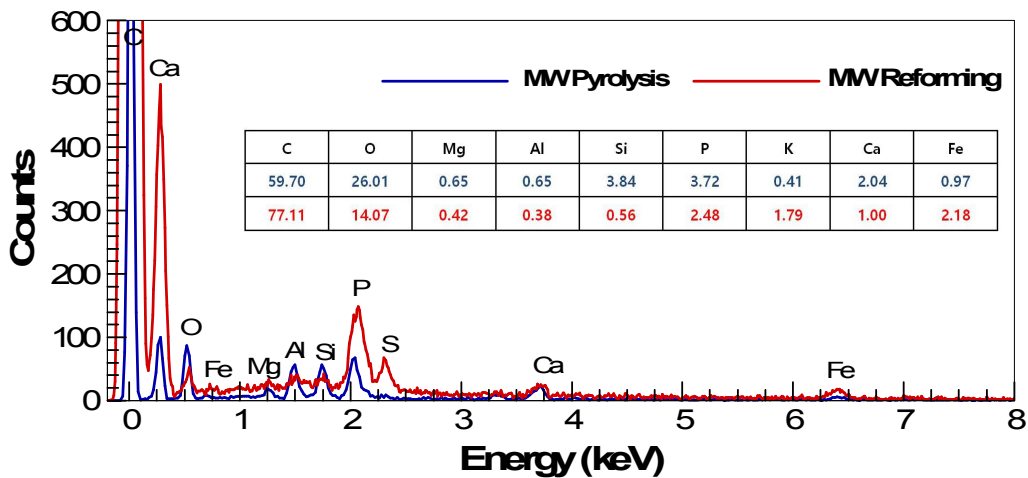


Fig. 9. Element compounds of sludge char measured by EDX

제2절 마이크로웨이브 수용체별 열분해 특성

1. 열분해 온도변화특성

함수 슬러지에 슬러지 찌 또는 활성탄을 섞어 마이크로웨이브 열분해 과정 동안 시간이 지날수록 슬러지 샘플 내부 온도변화를 측정하여 Fig. 10에 나타내었다.

슬러지 샘플이 단위시간 당 가열되는 정도를 나타내는 가열율(Heating rate)과 샘플이 가열됨에 따라 온도가 증가 후 최종적으로 유지되는 열분해 온도인 최종열분해온도를 파악할 수 있다. 최종 열분해 온도는 마이크로웨이브 수용체의 유전성질(Dielectric property)에 따라 달라지며, 시간에 따른 가열변화인 가열율은 수용체의 물리적 구조(Physical structure)에 따라 달라진다[26].

슬러지 찌 수용체의 경우는 가열율이 80℃/min 이고 최종 열분해 온도는 1,000℃이다. 수용체 흑연은 온도증가율이 160℃/min로 슬러지 찌에 비해 큰 편이나 최종 열분해 온도는 800℃로 작은 값을 보였다.

두 수용체 열분해 실험에서 온도의 변화는 두 개의 구역으로 구분될 수 있다 [27]. 먼저 모든 수용체에서 약 10분정도에 온도는 최고점까지 상승하였으며, 2 번째 구간에서는 목표 열분해 온도에서 안정적으로 실험종료시간까지 유지하는 모습을 확인할 수 있다.

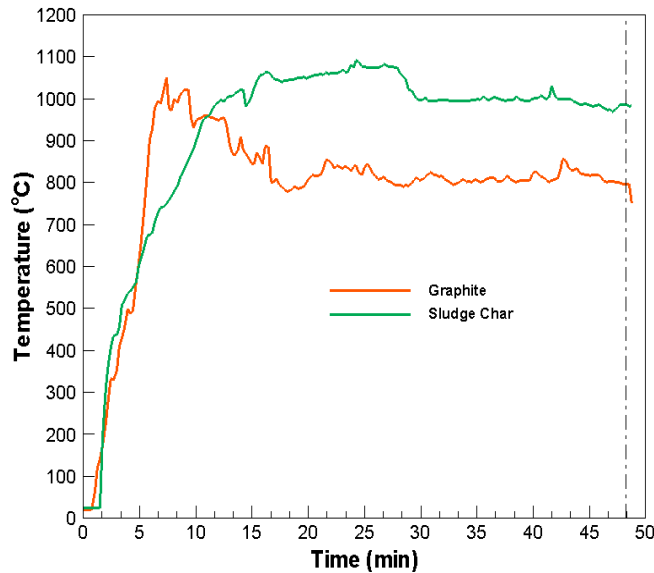


Fig. 10. Temperature evolution during microwave pyrolysis of sludge.

2. 열분해 생성물과 발열량

함수 슬러지가 열분해되면 열분해 생성가스(Product gas), 찌(Char), 타르(Tar)가 생성이 된다. Fig. 11는 수용체 종류 변수의 열분해 후 생성물에 대한 수율(Yield)과 생성가스의 고위발열량을 나타내었다.

활성탄과 슬러지 찌 각각의 종류에 따라 차이를 보이나 두 경우 모두 생성가스량이 제일 크고 탄소잔류물인 찌 그리고 중질탄화수소인 타르 순이다. 최종열분해온도가 높으면 가스의 수율은 증가하며, 고체잔류물인 찌의 수율은 낮아진다[4]. 슬러지 찌 수용체의 경우는 흑연의 경우와 비교할 때 상대적으로 가스 생성량이 많고 찌와 타르의 발생량은 작다.

슬러지 열분해에서 가열율은 슬러지 내 유기물 등의 분해 1차반응(Primary reaction)에 영향을 미치며, 반응기 열분해 온도는 타르 중 중질 탄화수소계 생성물의 분해에 의한 가스 생성 2차 반응(Secondary reaction)에 영향을 미친다[27].

1차 반응에 영향을 미치는 가열율은 수용체 슬러지 찌의 경우가 흑연에 비해

작으나 Fig. 8 TGA곡선에서 보여지 듯 지방족 탄화수소와 방향족 탄화수소 그리고 가스상물질의 탈착현상은 600℃부근에서 이루어지는데 이 구간까지 온도 도달하는 가열율은 두 수용체 모두 큰 차이를 보이지 않았다.

반면 2차 반응은 열분해 온도에 의해 차이가 나게 되는데 이는 슬러지 촉가 높게 측정되었다. 이로 인해 타르 크래킹이 활발하게 일어나고 가스 발생량이 비교적 많이 발생되게 된다. 반면 흑연 수용체의 경우 상대적으로 열분해 온도가 낮아 교차결합(Cross-link) 응축반응에 의해 고체가 응축 생성되어 촉가의 양이 크다[4].

발생된 가스 성분의 양으로 듀롱공식에 적용하여 발열량을 계산 하면 슬러지 촉가 수용체의 경우 19.31 MJ/m³으로 흑연은 18.67 MJ/m³보다 높게 나타났다.

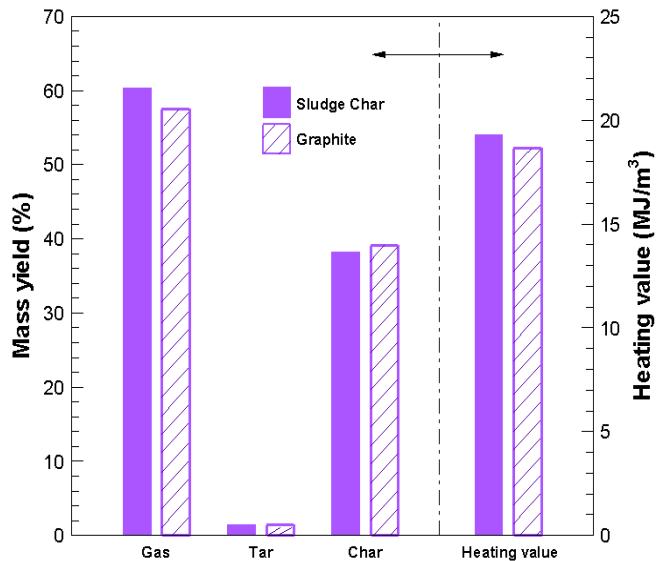


Fig. 11. Yields of the pyrolysis products and heating value.

3. 열분해 생성가스 특성

마이크로웨이브를 이용한 열분해 후 생성된 주요 가스에 대해 Fig. 12에 나타내었다.

두 수용체에 대한 열분해 결과는 모두 수소(H₂)의 농도가 가장 높고 다음으로 메탄(CH₄)과 경질탄화수소(C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈)가 생성되었다. 그 외에 이산화탄소(CO₂)와 일산화탄소(CO) 일부가 발생되었다.

함수 슬러지에 존재하는 수분의 대부분은 낮은 온도에서 수증기로 증발되어 제거 되지만, 슬러지 내부에 결합된 수분은 제거하기 위해 높은 온도가 필요로 하게 된다. 이로 인해 일부 수분은 샘플 내부에서 고온영역까지 존재하며 다음과 같은 흡열 가스화 반응(1), 물-가스 전이반응(2), 타르 가스화 반응(3)이 진행되게 된다. 이로 인해 다량의 H₂가 생성되었고 CO와 CO₂도 증가하게 되었다.



그리고 슬러지 열분해과정 중에 생성된 휘발분중 중질 탄화수소는 타르 크래킹 반응(13)에 의해 비응축성 경질가스로 전환되어 경질가스와 탄화수소로 전환된다.



가스의 생성은 마이크로웨이브 열분해 조건, 슬러지 성상, 수용체 종류 등에 따라 상기에 언급된 주요 반응에 의해 경쟁적으로 반응하여 그 생성량이 결정된다. 특히, Fig. 5에서 높은 CH₄와 CO₂의 농도와 낮은 CO를 보이는 것은 다음 메탄화반응(14)과 물-가스 전이반응(2)이 우선하는 조건이기 때문이다.



열분해 시 온도가 높은 경우 (1, 3)과 물 전이 반응식(2)이 우선하여 수소의 양이 많이 발생 될 수 있다. 그 결과 열분해 온도가 비교적 높은 슬러지 चा의 경우 수소가 높게 측정 되었다. 반면 흑연 수용체의 경우 배출가스 분석 결과 탄소함량이 많아 탄소를 주체로 하여 생성되는 경질탄화수소가 많이 생성되었다.

그러나 두 수용체에 대한 생성가스 농도의 차이는 크지 않고 뚜렷한 차이를 보이지 어려웠으며 표기된 데이터는 3~5번동일 실험을 수행하여 평균값을 취한 것이다.

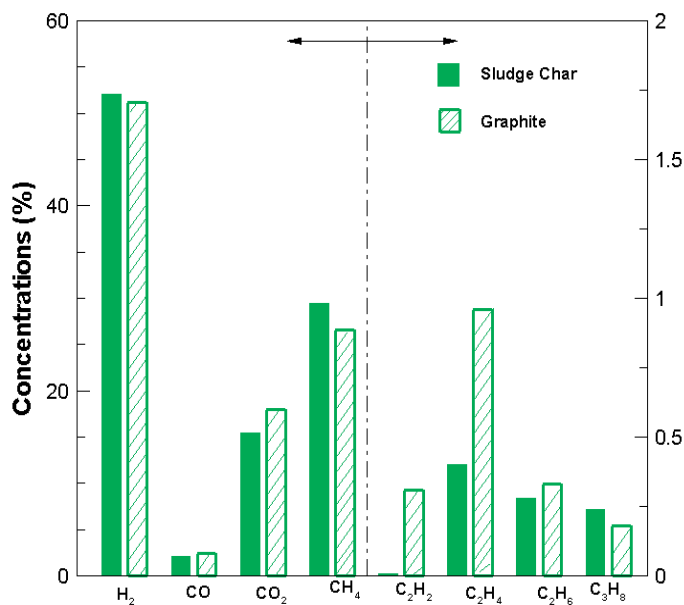


Fig. 12. Composition of the product gases.

4. 열분해 타르 생성물 특성

Fig. 13은 중량타르와 대표 경질타르인 벤젠(Benzen), 나프탈렌(Naphthalene), 안트라센(Anthracene), 피렌(Pyrene)을 나타낸 것이다.

중량타르는 슬러지 중에 함유된 유기성분이 휘발한 중질 탄화수소의 집합체인

총 타르(Total tar)로 분석결과 흑연 수용체 경우가 슬러지 찌 수용체에 비해 큰 값을 보였다. 반면 경질타르의 경우는 반대로 슬러지 찌 수용체가 큰 값을 보이는데, 이는 열분해 온도가 상대적으로 높아 타르 크래킹 반응식(13) 등에 의해 중질타르가 경질타르로 많이 전환되기 때문이다. 또한 슬러지 내 금속성분(칼륨, 나트륨, 칼슘, 철)은 수증기와 CO₂가스와 반응 그리고 크래킹 등의 반응을 촉진시키기 때문에 슬러지 찌 열분해 실험에서의 경질타르가 높게 측정되었다.[28].

Light PAH(Poly cyclic aromatic hydrocarbon)는 벤젠고리가 2개 이상의 타르(대표적으로 나프탈렌)이며, Heavy PAH는 벤젠고리가 4개 이상인 Aromatic hydrocarbon이다. 이들은 모두 Condensable tar(Light PAH tar)가 다량 포함된 가스를 연료 등으로 사용할 경우 이송과 장치손상 등의 문제가 발생되며, 특히 엔진연료로 사용될 경우 응축성 타르가 1,027 mg/m³이내 이어야한다. 그러나 light aromatic tar인 벤젠은 비응축성으로 타라이긴 하지만 상기에 언급된 응축성 타르와 달리 에너지원으로 활용될 수 있고 이로 인해 가스의 발열량이 높아진다.

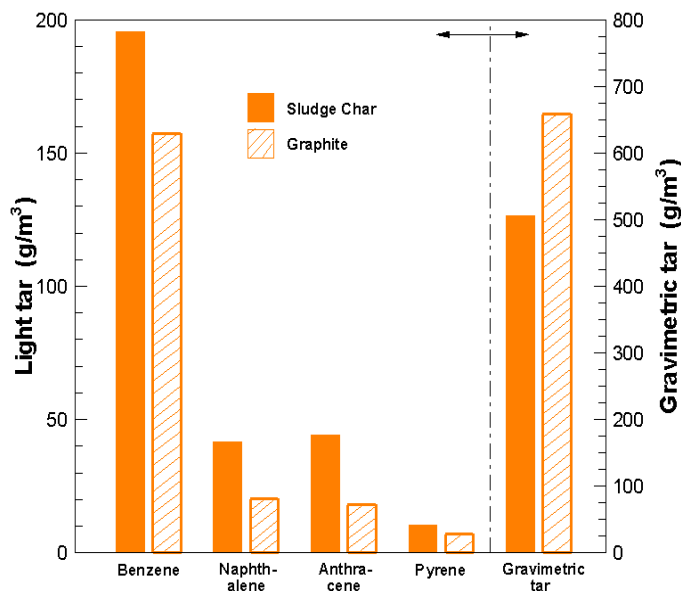


Fig. 13. Gravimetric tar produced by microwave pyrolysis.

5. 찰

MW 열분해과정에서 생성된 슬러지 찰와 기존가열방식으로 생성된 슬러지찰의 표면을 확인하기 위해 SEM microphotograph를 Fig.14에 나타낸 것이다.

MWR 열분해 슬러지 찰의 표면은 마이크로웨이브 에너지가 슬러지 내부 열수용체로 흡수되어 체적가열이 이루어지므로 외부의 표면온도는 비교적 높지 않다. 따라서 매끄러운 질감으로 되어 있으며 이로 인해 인체에 해로운 중금속 등이 내부에 존재하게 된다. 반면에 EFR의 기존 가열 방식의 경우는 외부에서 열이 내부로 대류, 전도, 복사 과정을 거쳐 전달되므로 내부에 충분히 열이 전달되고자 할 경우 외부 표면이 과열된다. EFR의 경우 슬러지 찰 표면에 크고 깊고 Crack 나 Fissure로 구성되어 있고 부서지기가 쉬운 형태이다.

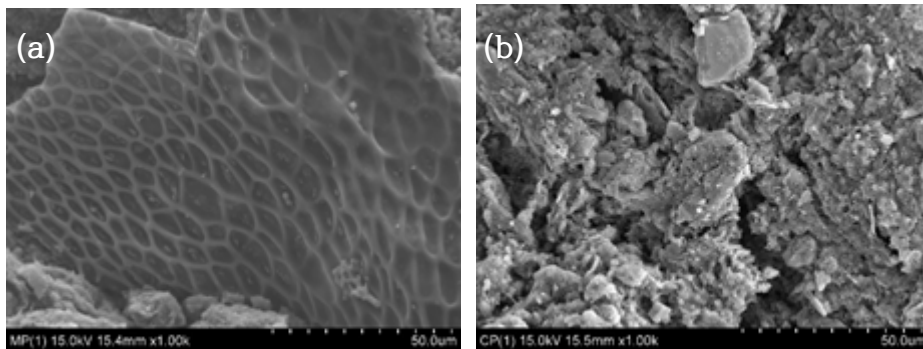


Fig.14. SEM micrographs of the sludge chars obtained in the pyrolysis for the microwave and electric furnace: (a) MW pyrolysis, (b) EF pyrolysis

제3절 마이크로웨이브 개질

1. 가스성상에 대한 영향

마이크로웨이브 장치에서 메탄-이산화탄소 혼합 가스가 각각의 탄소 수용체와 각각의 변수에 따른 개질 특성을 파악하기 위해 실험을 진행 하였다. 변수로는 각각의 가스에 대한 개질 실험과 온도, 체류시간, 수용체에 대해 실험을 진행 하였으며, 하수슬러지 마이크로웨이브 열분해 시 발생하는 가스를 모사하여 개질특성을 파악하였다.

가. 이산화탄소 개질 특성

마이크로웨이브 개질특성을 알아보기 위하여 첫 번째로 이산화탄소만 공급할 경우 개질 실험을 하였다. Fig. 15의 결과와 같이 실험 진행 초반에는 CO₂의 전환율이 급격하게 증가됨을 볼 수 있고 이후 65%정도의 전환율을 보이고 점차 감소하는 결과를 보였다. 이는 탄소 가스화 반응(Carbon gasification reaction)이 진행되며 과정은 반응식 5와 같다. 이 반응을통해 수용체의 탄소와 이산화탄소가 가열된 열에 의해 반응하게 되고 CO를 발생시키는 반응이 진행된다. 이 반응의 과정은 Fig. 15에서 CO₂의 농도가 감소함에 따라 CO의 농도가 증가함으로 알 수 있다.



마이크로웨이브를 이용하여 개질의 경우 수용체의 내부에서부터 가열이 되기 때문에 유전체(Dielectric solid)인 탄소 수용체 내부에 마이크로플라즈마(Microplasma)가 발생되어 기존의 가열 방식보다 특정위치에 고온이 유지되는 형태를 보인다. 이로 인해 이 고온부(Hot spot)부에서 불균일반응(Heterogeneous reaction)이 활성화된다.

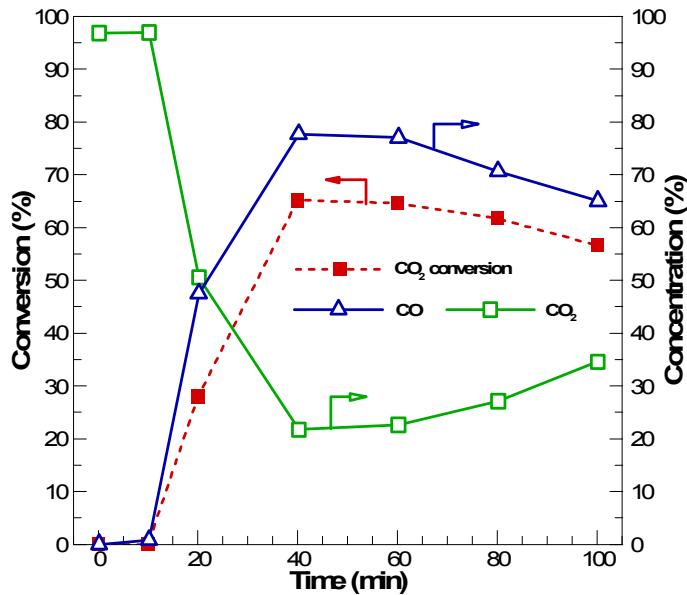


Fig. 15. Variation of the CO₂ conversion at 900°C with time.

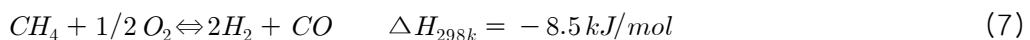
나. 메탄 개질 특성

다음으로 개질특성을 규명하기 위해 메탄만 공급하여 개질실험을 진행 하였으며 결과는 Fig.16 과 같은 결과를 얻었다.

메탄의 개질은 마이크로웨이브 수용체에서 열적 분해(Thermal decomposition) 반응 식(6)의 반응에 의해 분해가 된다. 이 때 수소와 탄소로 주로 분해가 되고, 그 외 일부 반응기내외에 잔류 산소에 의한 부분산화(Partial oxidation)반응으로 일산화탄소가 일부 생성되는 것을 볼 수 있다.



(6)



상기에 언급된 반응식(6)과 (7)은 기상 균일반응(Homogeneous reaction)으로 촉매성분이 포함된 탄소 수용체는 마이크로웨이브 흡수 유전체로 촉매반응이 활성화된다. 그리고 이미 언급된 바와 같이 수용체 배드에 마이크로웨이브가 형성되어 고온이 유지되므로 주변가스가 높은 온도로 인해 반응성이 좋아지며, 특히 식(4)의 열분해 반응은 더욱 그러하다.

메탄 전환이 최대값을 가진 다음 반응 후반부에는 점차 감소되는데 이는 메탄 열분해 시 생성된 탄소가 수용체의 기공(Porosity)을 막게 된다. 이로 인해 표면적 감소와 촉매층 활성화가 낮아지게 되어 결과적으로 탄소 침착에 의한 촉매 활성도 감소로 이어지게 된다. 그림에서 보여지는 바와 같이 시간이 지날수록 전환율 또한 떨어지는 것을 볼 수 있다.

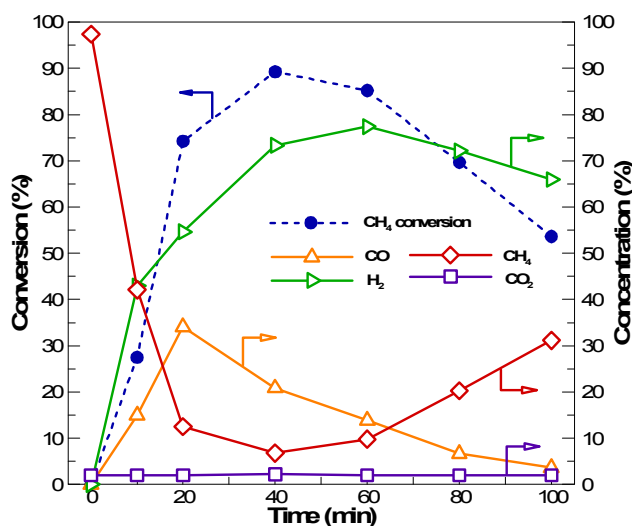


Fig. 16. Variation of the CH₄ conversion at 900°C with time.

다. 이산화탄소와 메탄 혼합가스 개질 특성

메탄 개질 시 발생하는 탄소에 의해 촉매 활성층(Active center)에 침착되는 문제는 이산화탄소가 공급되게 되면 식(8)과 같은 반응을 거쳐 탄소가 제거되게

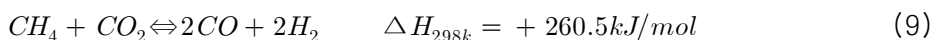
된다. 이와 같은 촉매 활성층의 클리닝(Cleaning)은 수증기 가스화(Steam gasification)의해서도 가능하다고 보고되어 있다. 탄소를 활성층에서 제거하는 클리닝 반응은 마이크로웨이브 플라즈마가 발생하는 과정에서 탄소가 더욱 효과적으로 제거가 된다.



본 연구에서는 클리닝의 반응을 확인하기 위하여 메탄과 이산화탄소가 혼합되어 공급되는 개질실험을 진행 하였고 결과는 Fig.17과 같다.

마이크로웨이브 시동으로 공급가스의 개질이 시작된 후 메탄전환과 이산화탄소 전환이 급격하게 이루어지며 전환율은 지속적으로 유지가 되었다. 혼합가스의 경우 메탄이 열적 분해식(6)에 근거하여 1차적으로 메탄분해로 수소가 생성되며 메탄분해로 생성된 탄소가 탄소 가스화반응으로 CO가 발생하게 된다. 따라서 상기 이산화탄소만 공급된 경우와 달리 혼합가스의 경우 촉매 활성도가 유지되어 실험 후반부에도 그 전환이 유지됨을 볼 수 있다.

그리고 고체와 가스간의 반응 이외에 메탄과 이산화탄소 혼합된 기체의 균일 반응인 다음 식(9)의 건 개질 반응(Dry reforming reaction)에 의해 일산화탄소와 수소가 생성된다. 결과적으로 볼 때 각각의 가스를 별도로 개질하는 경우보다 혼합되어 공급되는 경우의 전환율이 유지되고 더 높음을 알 수 있다.



마이크로웨이브 개질이 진행됨에 따라 공급된 이산화탄소와 메탄의 양은 줄게 되고 반응의 결과물인 수소와 일산화탄소의 농도가 증가됨을 확인 할 수 있다.

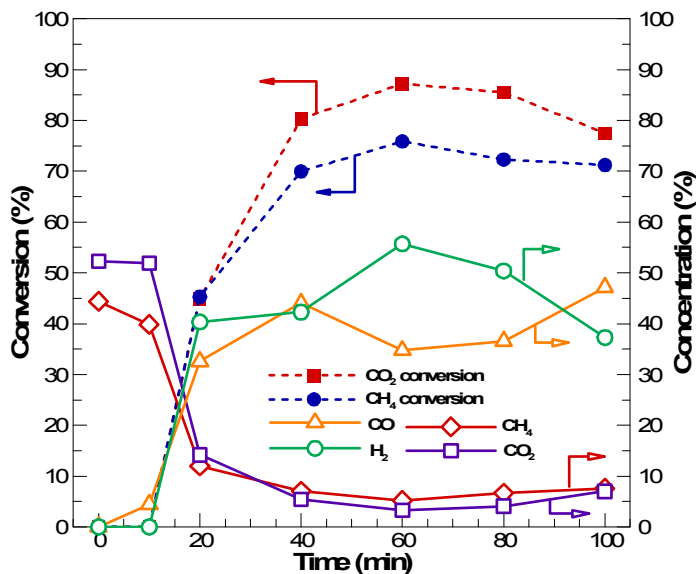


Fig. 17. Variation of the CO₂ and CH₄ conversions at 900°C.

Fig.18은 SEM을 통해 기존 열분해 방식과 마이크로웨이브 열분해 방식에 따른 슬러지 चा의 표면을 비교한 사진이다.

Fig.18(a)는 기존 가열 방식(Conventional heating)의 경우 열 전달방식이 외부에서 내부로 전달되어 내부의 휘발분이 증발하고 열분해가 되어 형성된 탄소 함유 다공성 물질로 전환되었다.

Fig.18(b)는 열분해 슬러지 चा를 탄소 수용체로 메탄-이산화탄소 혼합가스 개질실험 후의 확대사진이다. 마이크로웨이브 개질 실험에서 마이크로웨이브 에너지가 탄소 수용체 내부 분자 가열에 의해 체적가열(Volumetric heating)이 이루어져 마이크로 플라즈마(Microplasma)가 형성되었다. 이로 인해 국부 고온부 발생하여 열분해 반응한 부분은 탄소 수용체 표면이 매끄럽게 변형되었다. 메탄의 열적분해반응에서 생성된 탄소가 이산화탄소와 클리닝 반응이 이루어지지 못하고 잔류하는 탄소(그림 좌측 상단에 존재)가 탄소 나노튜브(Carbon nanofiber)로 전환되어 형성(그림 우측 상하에 존재)된 것을 볼 수 있다.

기존의 전기로 가열방식과 마이크로웨이브 가열방식에 의한 탄소수용체 개질

결과 마이크로웨이브 개질 방식에서만 탄소나노튜브가 생성되는 유사한 실험 결과를 볼 수 있다.

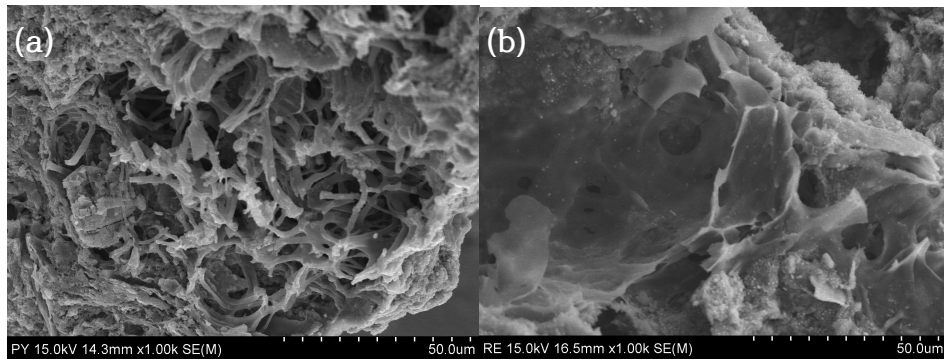


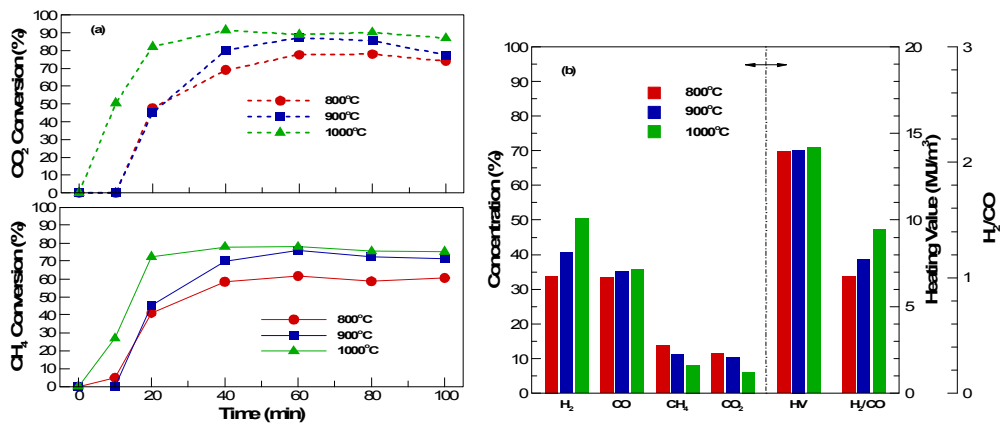
Fig. 18. SEM images for the sludge char (a) Before MW reforming (b) After reforming.

2. 개질 온도 영향

탄소 수용체 배드의 온도인 개질 온도를 800℃, 900℃, 1000℃로 하였을 때 이산화탄소와 메탄의 혼합가스의 개질 결과이다.

개질이 시작되어 모든 온도영역에서 이산화탄소와 메탄 전환이 다소 증가된 후 다소 감소되었다(Fig.19(a)). 800℃일 때 전환 정도가 개질 온도를 900℃와 1000℃로 하였을 때보다 상대적으로 상당히 적었는데 이는 반응온도 감소로 인해 이산화탄소 개질을 위한 탄소 가스화 반응과 메탄 개질을 위한 열적 분해반응이 감소되었기 때문이다. 또한 개질실험의 후반부로 갈수록 전환율의 감소 또한 상대적으로 다소 감소하게 되는데 이는 수용체 층에 흡착된 탄소를 이산화탄소 클리닝 반응이 원활하지 못한 결과로 판단된다.

Fig.19(b)는 개질온도에 따른 가스농도를 비교한 그래프로 개질온도가 높을수록 수소 생성량과 일산화탄소의 농도는 증가하며, 반대로 메탄과 이산화탄소의 양은 감소함을 알 수 있다. 또한 온도별 발열량차이는 크지 않으나 개질반응온도가 높을수록 발열량 역시 증가하는 것으로 나타났다.



(a) CO₂ and CH₄ conversions (b) Reforming gas concentration
Fig. 19. Comparison between different reforming temperatures

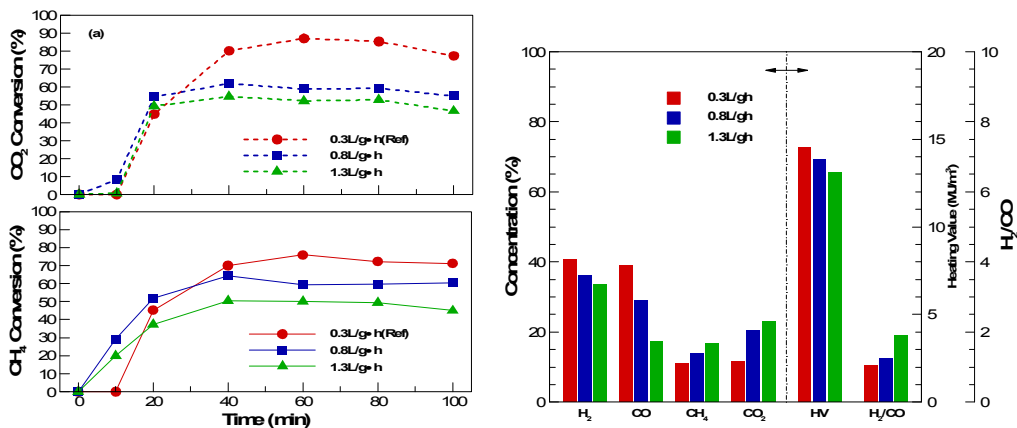
3. 체류시간 영향(VHSV)

Fig.20은 탄소 수용체 배드층 공간속도를 각각 0.3, 0.8, 1.3L/g · h로 증가시키며 실험을 진행 하였을 때 혼합기체의 실험결과를 나타낸 것이다.

전반적으로 개질의 양상은 기준조건인 공간속도를 0.3 L/g · h로 한 혼합가스 개질 결과(Fig.17)와 유사한 결과를 보였다. 다만 탄소 수용체 배드와 반응가스 사이의 접촉시간이 감소되어 총 VHSV가 증가하면 이산화탄소와 메탄의 전환이 다소 작은 값을 보였으며 개질생성가스인 수소와 일산화탄소의 농도도 작았다.

Fig.20(b)에서 알 수 있듯이 공간속도가 클수록 개질생성가스인 메탄과 일산화탄소의 양은 감소하며, 특히 일산화탄소에서는 공간속도에 따른 CO 생성량의 변화가 큼을 알 수 있으며, 발열량 역시 14.54, 13.87 ,13.14 MJ/m³ 으로 접촉시간이 가장 긴 0.3L/g · h에서 가장 높은 값을 보였다.

탄소 수용체에서 발생하는 국부 마이크로플라즈마 생성도 상대적으로 다소 그 발생이 미비한 것을 보였는데 이는 상기에 언급된 전환율과 생성가스 농도 감소의 결과와 일치된다.



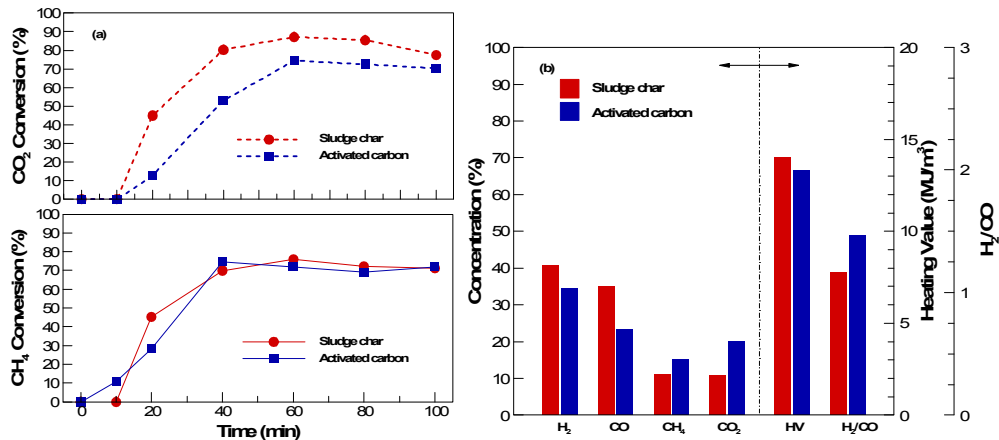
(a) CO₂ and CH₄ conversions (b) Reforming gas concentration
Fig. 20. Comparison of the different retention time.

4. 마이크로웨이브 수용체 영향

Fig.21 은 탄소 수용체를 상용 활성탄으로 하여 이산화탄소와 메탄으로 구성된 혼합가스에 대한 개질 실험 결과이다.

실험의 결과 실험 초기에 이산화탄소와 메탄의 전환이 급격하게 진행되고 이후 전환율이 크게 감소없이 지속적으로 유지가 되었다. 실험의 결과는 슬러지 찻을 탄소수용체로 실험한 결과인 Fig. 17과 유사한 결과를 나타내었다. 개질 실험이 공급된 이산화탄소와 메탄의 농도는 개질반응에 의해 전환되어 감소하게 되고 분해 산물인 수소와 일산화탄소의 농도는 증가하게 되었다.

개질의 결과를 볼 때 개질의 특성은 활성탄과 슬러지 찻의 결과는 유사하게 분석되었으나 수소와 일산화탄소는 열분해 온도가 높은 슬러지 찻 탄소수용체가 더 높게 측정 되었다. 변수별 발열량은 슬러지 찻 탄소 수용체는 14.04 MJ/m^3 이고 활성탄 수용체는 13.31 MJ/m^3 로 슬러지 찻의 경우가 높았다.



(a) CO₂ and CH₄ conversions (b) Reforming gas concentration
Fig. 21. Comparison of the different receptor. (VHSV 0.3 L/g · h, 900°C)

5. 열분해 생성가스

이전 실험에서 하수슬러지를 열분해한 후 생성가스를 모사한 모사가스를 개질 실험 결과이다. 수소 40%, 일산화탄소 10%, 이산화탄소 15%, 메탄 15%의 비율로 가스믹서를 이용하여 혼합, 주입 후 개질을 실시하였다.(Fig.22)

개질이 시작되어 이산화탄소와 메탄의 전환이 80분에서 각각 87%, 64%으로 기존의 CH_4 와 CO_2 가 혼합된 모사가스의 개질실험과 비슷한 전환율 값과 모양을 갖는다. 그러나 메탄 전환율의 경우 실험 종료까지 감소되지 않고 꾸준히 전환율이 상승하고 있는 결과를 보이고 있다. 그 결과 이산화탄소와 메탄의 농도의 경우 점차 감소되며, 수소와 일산화탄소의 농도는 증가 하는 것으로 확인되었다. 발열량은 14.15MJ/m^3 으로 측정되었다.

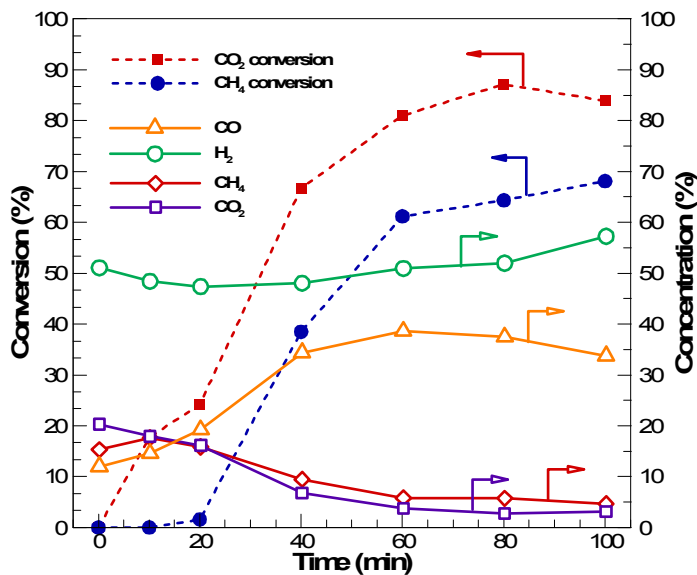


Fig. 22. Variation of the CO_2 and CH_4 conversions at 900°C with pyrolysis product gas

제5장 결론

함수 하수 슬러지를 마이크로웨이브 건조와 열분해를 통해 슬러지의 연료화를 위한 실험을 진행 하였다. 실험은 탈수 함수 하수 슬러지를 고온 마이크로웨이브 열분해하여 바이오 가스연료 에너지 전환을 위한 가능성에 대해 연구를 진행 하였다. 이를 규명하기 위해 슬러지 찌와 흑연 수용체에 대해 마이크로웨이브 열분해 시 가스, 타르, 슬러지 찌 생성에 대한 특성을 규명하였다.

실험에서 사용된 탈수슬러지의 원소분석과 열중량분석을 통해 함수 슬러지의 특성을 규명하였다. 이를 통해 슬러지의 개략분석을 통한 결과는 주로 62%의 휘발분을 가지며, 원소분석에서는 30%의 탄소 및 기타 수소 등으로 구성되어 있으며, 원소분석을 통한 발열량은 13.6MJ/kg의 발열량 계산값을 얻었다. 또한 열중량분석을 통해 100℃에서 1차로 수분 및 유기성분의 증발로인한 중량감소를 보였으며, 250 ~ 550℃까지 2차로 탄화수소계열의 가스 발생으로 열분해가 이루어지는 특징을 볼 수 있었다.

마이크로웨이브 열분해 시 두 가지 수용체 모두 가스발생량이 제일 많았고, 그 다음으로 잔류물인 슬러지찌 그리고 일부 타르가 생성되었다. 슬러지 찌 수용체의 경우 가스 생성량이 더 많고 잔류물 찌는 적게 발생되었다. 이 결과는 수용체의 비교를 통해 보면 열분해온도가 높은 경우 타르 크래킹반응이 활발해져 가스량이 많아지고 잔류물인 찌의 양이 줄어드는 특성을 부었다. 열분해 시 가연성 생성가스는 주로 수소와 메탄이 생성되었고 일부 경질탄화수소(THC: C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8)가 포함되었다. 이 현상은 열분해 온도가 높은 슬러지찌 수용체에서 더 두드러졌다. 반면 중량타르는 흑연 수용체의 경우 슬러지찌 수용체에 비해 큰 값을 보이고 있으며, 경질타르의 경우 열분해 온도가 높아 중질타르의 크래킹 반응이 활발한 슬러지찌 수용체가 큰 값을 나타내었다.

바이오매스 열분해 가스화 가스, 바이오가스의 주성분인 메탄(CH_4)과 이산화탄소(CO_2)에 대하여 양질의 연료로 전환하고 아울러 온실가스문제도 해결하고자 마이크로웨이브 개질에 대한 실험을 진행 하였고, 결과는 다음과 같다. 탄소수용체적용 마이크로웨이브 개질의 경우 일산화탄소와 메탄 각가에 대하여 개질특성

은 일산화탄소에서는 탄소 가스화 반응에 의해 일산화탄소가 생성되며 메탄은 열적분해에 의해 탄소와 수소가 발생되게 되었다. 이 때 메탄 개질반응에서 생성된 탄소는 탄소 수용체 활성중(Activated center)에 흡착되어 촉매반응을 저하시켜 개질 전환율을 감소시켰다. 이 실험에 이어 메탄과 이산화탄소 혼합가스의 개질의 경우 메탄 개질 시 생성된 탄소가 이산화탄소와 반응하여 클리닝 반응을 통해 활성중 표면에 흡착된 탄소를 제거하고 촉매활성을 유지시키는 결과가 되었다. 이를 통해 지속적으로 일정한 개질 전환율을 유지할 수 있었다.

탄소 수용체에 대한 비교를 위해 상용활성탄으로 마이크로웨이브 개질 실험을 진행할 경우 상대적으로 낮은 촉매활성으로 수소와 일산화탄소 생성량이 슬러지 촉 탄소 수용체보다 작아 생성가스 발열량이 낮게 측정되었다. 그리고 수용체별 열분해 실험에서 온도, 체류시간의 영향에 대한 결과는 배드온도가 낮고 체류시간이 적을 경우 전환율과 생성가스의 수율이 낮은 것으로 확인 되었다.

하수슬러지를 이용하여 발생된 열분해 가스를 모사하여 개질을 한 결과는 이산화탄소와 메탄의 전환이 80분에서 각각 87%, 64%로 수용체별 모사 개질가스 개질실험과 유사한 결과가 나왔다. 그러나 메탄전환율의 경우 실험 종료까지 감소되지 않고 꾸준히 전환율이 상승하고, 혼합가스의 전환은 마이크로웨이브 개질이 진행됨에 따라 메탄과 이산화탄소의 농도는 감소되며, 수소와 일산화탄소의 농도는 증가하는 것으로 확인 되었다. 개질 실험 결과에 대한 발열량은 $14.15\text{MJ}/\text{m}^3$ 으로 측정 되었다.

참고문헌

- [1] Dong-chul Shin, Eun-ji Yang, Yun-koo Lee, Chul-hwi Park, “A Study on Sludge Reduction in Sewage using Microbial Catalysis” , J. Korean. Soc. Environ. Eng, 40(2), 91 ~ 96, 2018.
- [2] Menendez, J. A., A. Domínguez, M. Inguanzo, J. J. Pis, Microwave-induced drying, pyrolysis and gasification (MWDPG) of sewage sludge: Vittrification of the solid residue” , Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 74(1), 406~412, 2005.
- [3] Gasco, G, Blanco, C. G, Guerrero, F, Mendez Lazaro, A.M, “The influence of organic matter on sewage sludge pyrolysis” , Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 74(1-2), 413~420, 2005.
- [4] Wei Zuo, Yu Tian, Nanqi Ren, “The important role of microwave receptors in bio-fuel production by microwave-induced pyrolysis of sewage sludge” , Waste Management, 31(6), 1321~1326, 2011.
- [5] Menendez, J. A., Dominguez, A., Inguanzo, M., Pis, J. J., “Microwave pyrolysis of sewage sludge: analysis of the gas fraction” , Journal of Analytical and Applied Pyrolysis , 71(2), 657~667, 2004.
- [6] Xu L, Liu Y. N., Li Y. J., Lin Z, Ma X. X., Zhang Y. L., Argyle M. D., Fan M. H.. “Catalytic CH₄ reforming with CO₂ over activated carbon based catalysts” , Appl Catal A Gen, 469, pp. 387 ~ 397, 2014.
- [7] Zhang, G. J., Su, A. T., Du, Y. N., Qu, J. W., Xu, Y., “Catalytic performance of activated carbon supported cobalt catalyst for CO₂ reforming of CH₄” J. Colloid Interf Sci., 433, pp. 149 ~ 155, 2014.
- [8] Zhang, G. J., Dong, Y., Feng, M. R., Zhang, Y. F., Zhao W., Cao, H. C., “CO₂ reforming of CH₄ in coke oven gas to syngas over coal char catalyst” , J. Chem. Eng. 156, pp. 519 ~ 523, 2010.
- [9] Zhang G. J., Qu, J. W., Du, Y. N., Guo, F. B., Zhao, H. X., Zhang. Y. F., Hydrogen production from CO₂ reforming of methane over high pressure H₂O₂ modified different semi-cokes” , J. Ind. Eng. Chem., 20, pp. 2948 ~

2957, 2014.

- [10] Domínguez A., Fernández Y., Fidalgo B., Pis J. J., Menéndez J. A.,
“Biogas to syngas by microwave-assisted dry reforming in the presence of
char” , Energy Fuel, 21, pp. 2066 ~ 2071, 2007.
- [11] Sewage sludge combustion, J. Werther, T. Ogada, “Progress in Energy and
Combustion Science” 25, pp. 55-116, 1999.
- [12] J. C. Kim, “Microwave Drying and RDF(Refused Derived Fuel)
Production of Sewage Sludge Using Waste Resources” , Ph. D.
Dissertation, Dong-A University, 2011
- [13] Teawon Kim, Jaegun lee and Kun-Hong Lee, “Microwave heating of
carbon-based solid materials” , Carbon Letters, 15(1), pp. 15 ~ 24,
2014
- [14] Hwang, D. J., “Synthesis of CaCO_3 from natural carbonate minerals
using microwave kiln” , Ph. D. Dissertation, Chungbuk National
University, 2013.
- [15] Shapley, P., “Light and the Electromagnetic Spectrum” , 2012.
- [16] Jeon, J. W., “Microwave Assisted Biodiesel Synthesis of Rice Bran
Oil” , The University of Seoul, 2008.
- [17] Cho, K. W., “A Theory of Microwave Heating” . Korea Society for
Agricultural Machinery, 22(1), pp. 68 ~ 80, 1997.
- [18] Fidalgo B, Domínguez, A., Pis, J. J., Menendez, J. A.,
“Microwave-assisted dry reforming of methane” , Int. J. Hydrogen Energy,
33, pp. 4337 ~ 4344, 2008
- [19] Phuphuakrat, T., Namioka, T., Yoshikawa, K., “Tar removal form
biomass pyrolysis gas in two-step function of decomposition and
adsorption” , Appl Energy, 87, pp. 2011 ~ 2203, 2010.
- [20] 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.

- [21] January, B. B., Jurand, D. B., Beata. M., “Research on possibilities of Sewage Sludge Utilisation in Regular and industrial Facilities, 58, pp. 103 ~ 111, 2000.
- [22] Xiqiang, Z., Jian, Z., Zhanlong, S., Hongzhen, L., Chunyuan, M., “Microwave pyrolysis of straw bale and energy balance analysis” , Journal of Analytical Applied Pyrolysis, 92(1), pp. 43 ~ 49, 2011.
- [23] Sinfelt, J. H., and Rohrer, J. C., “Cracking of Hydrocarbons over a promoted alumina catalyst” , The Journal of Physical Chemistry, 66(8), pp. 1559 ~ 1560, 1962.
- [24] Yaman, S., “Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feed stocks” , Energy Conversion and Management, 45(5), pp. 651 ~ 671, 2004.
- [25] longzhi L., Huigang, W., Xiaowei, J., Zhanglong, S., Xiqiang, Z., Chunyuan, M., “Microwave-enhanced methane combined reforming by CO₂ and H₂O into syngas production on biomass-derived char” , FUEL, 185, pp. 692 ~ 700, 2016.
- [26] Bilali, L., Benchanaa, M., El harfi, K., Mokhlisse, A., Ourzourhit, A., “A detailed study of the microwave pyrolysis of the moroccan(Youssoufia) rock phosphate” , J. Anal. Appl. Pyrolysis, 73, pp. 1 ~ 15, 2005.
- [27] Chun, Y. N., Lim, M. S., Jo, D. Y., “Study on Characteristics of Produce Gas and Tar by Pyrolysis for RPF” , J. of Korea Society of Waste Management, 32(3), pp. 269 ~ 275, 2015.
- [28] Aznar, M., Anselmo, M. S., Manya, J. J., Murillo, M. B., “Experimental Study Examining the Evolution of Nitrogen Compounds during the Gasification of Dried Sewage Sludge” , Energy & Fuels, 23, pp. 3236 ~ 3245, 2009

이 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의
재원으로 지원을 받아 수행된
연구사업임(No.2015R1A2A2A03003044)