

폐기물유래 촉매를 이용한 타르 개질에 관한 연구

성호진* · 남성방* · 박영수*, 구재희*

Study on Tar Reforming by Using the Catalyst Derived from Wastes

Hojin Sung*, Sungbang Nam*, Yeongsu Pakr*, Jaehoi Gu*

ABSTRACT

Since contaminants of syngas obtained from the biomass gasification are removed, the syngas is clean fuel. In this study a high-efficiency energy production system is developed. The system produces electricity using a waste pressure and feeds a low-pressure steam to Dyeing industrial complex. Also, iron oxide derived from dyeing sludge is utilized as a self-catalyst to reform a tar and reduce a tar emission from gasifier. This system increases the amount of syngas and finally achieves a highly efficient gasification.

Key Words : Tar, Reforming, Catalyst, Waste, Dyeing sludge

제안된 염색슬러지 함유 폐급속을 이용한 촉매 가스화 공정을 Fig. 1에 나타낸다.

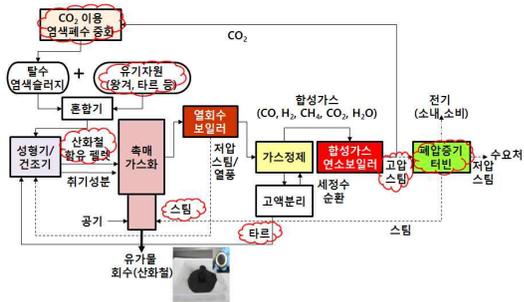


Fig. 1 Proposed novel catalytic gasification flow with iron oxide in dyeing sludge

상기 공정의 주요 개발 내용은 염색슬러지에 함유된 산화철을 이용한 타르 개질, 공정 폐열을 이용한 슬러지 건조열원 확보, 폐압 열병합 발전, 배가스 중의 이산화탄소를 이용한 알칼리폐수 중화이다. 본 연구에서는 염색슬러지 자체에 함유된 산화철의 자가촉매 가스화(self-catalytic gasification) 특성에 대한 연구를 수행하였다.

자가촉매 가스화 기술 개발을 위해 Batch식 Lab-scale 규모의 가스화 실험 장치를 구성하였다. 가스화 실험 장치는 시료 공급부, 가스화 반응부,

정제부 및 분석부로 이루어져 있다. 먼저 시료 및 반응성 가스 공급을 정량적으로 할 수 있도록 스크류 피더와 Mass Flow Controller (MFC, kofloc 3660, japan)를 설치하였다. 가스화 반응부는 전기히터(최대온도 1,000 ℃)와 다공판이 반응기 내부에 있는 석영 반응관(ID : 50mm, H : 1,080 mm)으로 구성되어, 반응 부분의 현상을 관찰할 수 있도록 구성하였다. 정제부는 싸이클론 및 타르 제거장치 등으로 구성하여 분진 및 타르의 분석이 가능하도록 구성하였으며 정제된 가스는 가스 분석기(Micro Gas Chromatography, Micro-3000, Inficon)에서 실시간 온라인 분석을 진행하였다. Fig. 2에 Batch식 Lab-scale 가스화 시스템 구성도를 간략히 나타내었다.

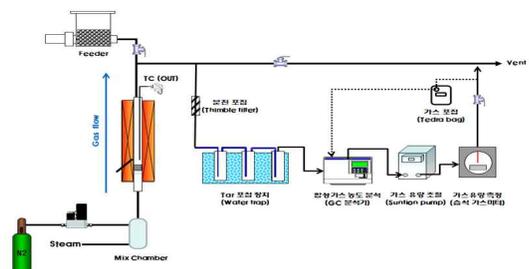


Fig. 2 Lab-scale gasification equipment

염색슬러지 회재의 화학조성과 화합물 형태를 XRF와 XRD를 이용하여 분석한 결과 주요 화합물은 Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, P₂O₅, CaO인 것으로 나타났으며, Fe₂O₃는 약 21%였다. 그리고, 입도분석 결과 평균 입경은 403 μ m, 비표면적은 5.1 m²/g이었다. 본 염색슬러지 회재가 타르 개질 촉

* 고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터
 † 연락처자, hjsung@iae.re.kr
 TEL : (031)330-78751 FAX : (031)-330-7850

매로서의 활용 가능성 여부를 판단하기 위해 Lab-scale 가스화 장치를 이용하여 환원실험을 진행하였다. 반응 가스는 모사가스(CH₄ 9.9%, CO 24.9%, H₂ 15.2%, CO₂ 19.9%, O₂ 1%, N₂ balance)를 사용하였고 반응시간 1, 2, 3, 5분으로 하였다.



Fig. 3 Dyeing sludge ashes after reduction test

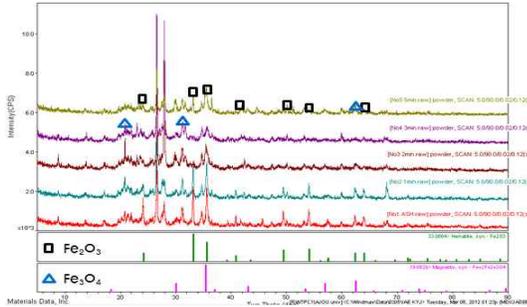


Fig. 4 XRD analysis of dyeing sludge ash after reduction test

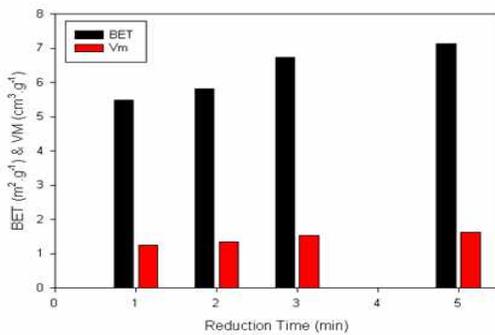


Fig. 5 BET analysis of dyeing sludge ash after reduction test

염색슬러지 회재의 환원실험 결과 XRD 분석결과로부터 반응시간 2분 이내에 Hematite(Fe₂O₃)가 Magnetite(Fe₃O₄)로 전환되는 것을 확인하였고, 반응시간에 따른 비표면적은 반응시간에 따라 증가하였다.

Table 1 Yields depending on bed materials

Material	Non-material	Dyeing sludge ash	Sand (No. 5)
Gas[wt%]	41.71	65.34	59.3
Residue[wt%]	11.68	8.49	9.9
Liquid[wt%]	6.52	3.76	7.72
Total [wt%]	59.91	77.59	76.92

타르가 포함된 액상 수율과 합성가스 수율은 염색슬러지 회재의 경우 각각 3.76%, 65.34%로 가장 좋은 결과를 나타내었다.

Table 2 Cold gas efficiency and carbon conversion ratio depending on bed materials

Material	Non-material	Dyeing sludge ash	Sand (No. 5)
Input heat(kcal)	97.8	99.2	99.0
Syngas heat(kcal)	41.2	44.7	41.7
CGE(%)	42.2	45.1	42.1
Input carbon(g)	10.3	10.4	10.4
Carbon in syngas(g)	4.4	4.8	4.3
CCR(%)	42.7	46.1	41.8

냉가스효율 및 탄소전환율은 염색슬러지 회재의 경우가 가장 높은 것으로 나타났으며, 이는 가스화 반응에서 발생된 타르 성분이 염색슬러지 회재에 흡착되어 분해되면서 효율이 증가한 것으로 판단된다.

염색슬러지 회재를 이용한 타르의 개질 반응 특성을 파악하기 위하여 타르의 주성분인 벤젠을 이용하여 개질 반응실험을 수행하였다.

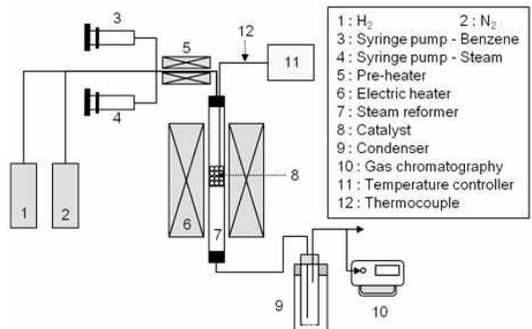


Fig. 6 Schematic flow diagram for catalytic steam reforming of benzene

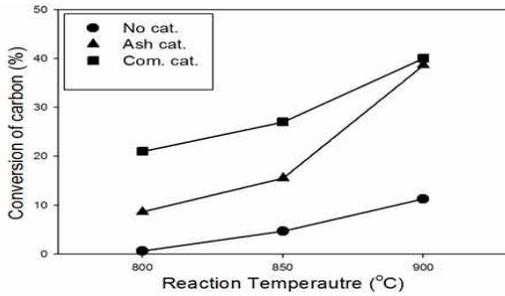


Fig. 7 Comparison of catalytic activity for benzene at WHSV = 0.15h⁻¹, RT=0.30, S/C=2

촉매 내 담지된 산화철의 양을 동일하게 설정하였음에도 반응 온도 800-850°C 영역에서는 상용 촉매가 회재 촉매 보다 훨씬 높은 활성을 보였다. 반면에 수증기 개질 반응이 일어나는데 충분히 고온 영역인 900°C에서는 두 촉매 경우 최대 활성인 40%에 도달 하였다. 이는 상용 촉매 내 첨가된 Cr과 Cu가 조촉매 역할을 하였으며, 상당한 고온 영역에서는 산화철이 촉매로서 역할을 한 결과로 판단된다. 또한 무촉매 조건에서 수행된 결과에 따르면 전 온도 영역에서 가장 낮은 활성을 보였으며, 900°C에서 최대 활성 10% 정도를 나타내었다. 이를 통해 염색 슬러지로부터 발생된 Ash 촉매는 벤젠의 수증기 개질 반응에 활성 증진 역할을 함을 알 수 있었다.

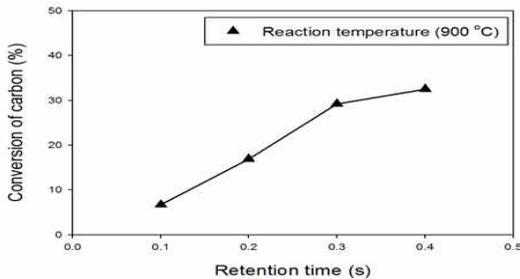


Fig. 8 Activity over ash catalyst with respect to retention time at WHSV=0.5h⁻¹, t=900°C, S/C=2.

체류시간에 따른 회재 촉매의 활성을 Fig. 8에 나타내었다. 체류 시간이 0.1에서 0.3sec로 증가할 경우 탄소전환율은 약 5배 가까이 증가한 반면, 체류 시간이 0.3에서 0.4 sec로 증가할 경우 2% 정도의 탄소전환율이 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 0.3sec 이상의 체류 시간 조건에서는 외부 확산이 벤젠의 수증기 개질 반응이 미치는 영향이 완화됨을 알 수 있었다.

염색슬러지의 자가촉매 가스화 특성을 파악하기 위하여 2톤/일급(탈수슬러지 기준) 가스화기를 설계·제작하여 타르 개질 및 합성가스 생산 특성

을 파악하였다. 실험에 사용된 시료는 염색슬러지와 왕겨 혼합물 그리고 염색슬러지와 타르 혼합물로, 각각을 펠렛 형태로 성형 후 실험을 진행 하였다.



Fig. 9 Dyeing sludge + Rice husk Fig. 10 Dyeing sludge + Tar

염색슬러지(D)와 왕겨(R)가 6:4 비율로 혼합되어 성형된 시료는 Fig. 9에 염색슬러지와 타르(T)가 8:2 비율로 혼합되어 성형된 시료는 Fig. 10에 나타내었다. 각 시료의 공업분석, 원소분석 및 발열량 분석 결과를 Table 3에 정리하였다. 왕겨 혼합시료의 LHV(Low Heating Value) 값은 3,252 kcal/kg, 타르 혼합시료는 4,352 kcal/kg를 나타내었다.

Table 3 Analysis of feeds

Classification			D+R (6:4)	D+T (8:2)
Proximate Analysis	Moisture	wt.%	9.05	8.98
	Volatile Matter	wt.%	56.56	58.66
	Ash	wt.%	22.60	17.51
	Fixed Carbon	wt.%	11.79	14.85
Ultimate Analysis (dry basis)	C	wt.%	38.32	49.29
	H	wt.%	5.07	5.73
	N	wt.%	1.10	2.00
	S	wt.%	0.70	1.12
	Cl	wt.%	0.11	0.07
	O	wt.%	29.9	22.6
	Ash	wt.%	24.8	19.2
Heating Value	HHV	kcal/kg	3,909	5,151
	LHV	kcal/kg	3,252	4,352

염색슬러지의 자가촉매 가스화 실험 특성 실험에 사용된 가스화기 컨셉을 Fig. 11에 나타내었다. 가스화 반응기 및 개질 반응기는 공급시료의 입도, 밀도, 반응기 유속, 입자체류시간, 기-고 접촉 효율 등에 대해 각각 장단점을 가지고 있으므로 가스화율, 타르 개질률 등에 대해 각 단일 반응기의 특성과 다단으로 각 반응기를 혼합하여 사용하였을 경우에 대한 특성을 파악할 필요가 있다. 따라서 이와 같은 반응기별 또는 반응기

혼합의 경우에 대한 특성 실험을 하나의 시스템에서 실험 및 분석이 가능하도록 가스화기 컨셉을 구성하였다.

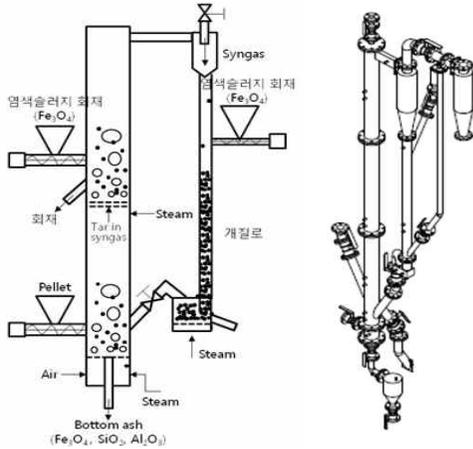


Fig. 11 2T/D gasifier

Table 4 Gasification conditions

No.	Reactor	Mixed ratio	Air (Nm ³ /h)	Temp (°C)	Steam (kg/h)	Feed (kg/h)
Run 5	Single BFBG	D(60%)+R(40%)	27.3	800	9	24
Run 6	CFBG		54.5	600	24	48
Run 7	Single BFBG+Reformer	D(60%)+R(40%)	27.3	800	9	24
Run 8	CFBG+Reformer		54.5	800	24	48
Run 9	2 stage BFBG	D(80%)+T(20%)	27.3	800	9	24
Run 10	2 stage BFBG		27.3	800	9	24

투입시료에 대한 공기비는 반응기 형식과 무관하게 0.3으로 일정하게 유지하였다. 순환유동층의 유속은 4 m/s 이상으로 설정하고 시료 48 kg/h의 공기비 0.3에 해당하는 공기에 스팀양을 추가하여 설정 유속을 유지하였다. 버블유동층의 경우는 시료 투입량을 줄여 주입 공기량과 스팀양을 감소시킴으로써 유속을 낮추었다. 가스화 대상 시료는 기존의 염색슬러지와 왕겨 혼합시료 외에 염색슬러지와 타르 혼합시료에 대한 가스화 특성에 대한 검토를 수행하였다. 반응기 형식에 따른 실험방법은 기존 제작된 순환유동층설비에 대해 분산판을 변경 또는 추가하거나 하강관(down comer)을 활용하였다. 1단 버블유동층의 경우는 순환유동층 분산판에서 버블유동층용 분산판으로 교체하였고, 2단 버블유동층의 경우는 1단 버블유동층의 공탑부분에 분산판을 추가로 설치하여 2단 버블유동층을 형성하고 이 부분에 염색슬러지 회재를 충전하여 타르의 추가적인 개질을 도모하였다. 1단 버블유동층 및 순환유동층에 개질로를 추가하는 경우에는 순환유동층의 하

강관에 5mm 이상의 염색슬러지 회재를 충전하여 개질로를 형성하였다. 합성가스의 흐름은 1차 사이클론에서 하강관(개질로)을 통과한 후 2차 사이클론으로 통과하도록 바이패스용 밸브를 조작하였다.

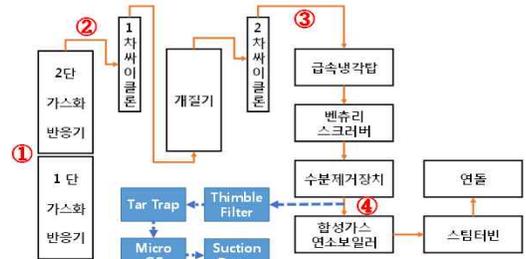


Fig. 12 Sampling point

각 위치별로 타르 및 분진을 샘플링 하고 ① 가스화로 1단 후단은 2단 유동층 실험의 경우에 한해 측정하였다. 합성가스는 본 설비의 최종 정제 설비 후단(④)에서 분기하여 합성가스 분석용 GC (Micro GC-3000, inficon, USA)로 실시간 분석을 실시하였다.

Table 5 Tar reforming characteristics

		Run5	Run6	Run7	Run8	Run9	Run10	
tar (mg/Nm ³)	①	-	-	-	-	2,286	72,055	
	②	1,753	1,183	6,653	7,745	10,179	45,494	
	③	-	-	723	2,333	-	-	
	④	73	272	N.D	129	173	31	
Rem ove eff. (%)	1st	2nd	1st	1st	1st	2nd	2nd	
	②-③	①-②	-	-	89.4	69.9	-345.3	36.9
	③-④	②-④	-	-	100	94.5	98.3	99.9
	②-④	①-④	95.9	77.0	100.0	98.3	92.4	100.0

1단 버블유동층 가스화에 개질로를 조합한 Run 7의 경우 타르 제거율은 89.4%로 염색슬러지 회재의 타르 개질 효과가 가장 높은 것으로 나타났다. 본 연구결과로부터 버블 및 순환유동층 가스화 방식 모두 염색슬러지 회재를 충전한 개질로의 타르 개질효과를 확인할 수 있었다. 그리고 가스화 과정에서 발생하는 고발열량의 타르는 저열량의 염색슬러지 혼합제로서의 가능성을 확인하였다.

후 기

본 연구는 지산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다.(No. 20113010090020)