

바이오매스 가스화 발전설비의 목질계 타르폐수 응집 처리 특성 Characteristics of Coagulation Treatment for Wood Tar Waste Water in a Biomass Gasification Plant

김이태[†] · 안광호
I tae Kim[†] · Kwangho Ahn

한국건설기술연구원 환경플랜트 연구소

Environmental and plant Eng. Research Division, Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology

(Received September 9, 2015; Revised October 15, 2015; Accepted October 28, 2015)

Abstract : There are difficulties in removing wood tar wastewater coming from the power plants that use wood-based fuels due to its intermittent occurrences and severe changes in the amount and concentration. This study investigated the treatment characteristics through physicochemical treatment, an improved method from the existing ones using bag filters and activated carbons to treat wood tar wastewater. In the case of chemical properties of wood tar wastewater, the content of phenols was found to be more than two times higher than that of guaiacols and carbohydrates. Installation is done to ensure that NaOH and PAC are injected automatically according to the change of pH, and then pH, turbidity and SS of the final treated water were examined. The results were 5.9, 12.6 NTU and 15.1 mg/L respectively, which confirmed the possibility of the treated water as circulation water of power plants. In the physical treatment process using a conventional bag filter, removal efficiency of chemicals was about 20%, but the treatment efficiency was improved to show chemical removal efficiency of about 80% through flocculation and sedimentation.

Key Words : Tar-Containing Wastewater, Biomass, Gasification, Power Plant

요약 : 목질계 연료를 사용하는 발전시설에서 세정되어 나오는 목질계 타르 폐수는 간헐적 발생, 발생량 및 발생농도의 변화가 심하여 제거에 어려움이 있다. 본 연구에서는 목질계 타르폐수를 기존의 bag filter와 활성탄을 이용한 처리방법에서 개선하여 물리 화학적 처리를 통하여 처리특성을 살펴보았다. 목질계 타르폐수의 화학적인 발생성상은 페놀류의 함유량이 구아아콜류(guaiacols)와 카보하이드레이트류(carbohydrates)에 비해 약 2배 이상 높게 나타났다. pH의 변화에 따라 NaOH와 PAC 이 자동주입 되도록 설치하고 최종처리수의 pH, 탁도, SS를 살펴본 결과, 각각 5.9, 12.6 NTU, 15.1 mg/L로 발전설비의 순환수로서의 가능성을 확인하였다. 기존의 백필터(bag filter)를 이용한 물리적 처리공정에서의 화학물질의 제거효율은 약 20%였으며, 응집 및 침전을 통한 처리효율을 개선한 결과, 약 80%의 화학물질 제거효율을 나타내었다.

주제어 : 타르 폐수, 바이오매스, 가스화, 열병합발전

1. 서론

바이오매스의 에너지화 기술은 합성가스에 포함된 여러 가지 다양한 성분(알칼리 성분, 질소 및 황 화합물)을 제거 하기가 힘들고 에너지 및 비용 소요가 크다.¹⁾ 목질계 연료는 셀룰로오스 및 리그닌 함량이 30% 정도로 높아 이로 인해 타르가 발생되게 된다. 벤젠고리로 구성된 탄화수소의 화합물인 타르는 매우 복잡한 구성형태와 그 종류도 수천 가지에 이르며, 벤젠보다 큰 분자량을 가지는 유기 고분자 화합물로 정의한다. 타르는 혼합산소제와 페놀류 등(mixed oxygenates, phenolic ethers, alkyl phenolics, heterocyclic ethers)과 다중 고리형 방향족 탄화수소(poly-aromatic hydrocarbons, PAH) 등의 화합물로서 반응성이 증가하면 분자량이 큰 PAH로에서 분자량이 작은 혼합 산소제로 성분이 변화하게 된다.²⁾

목질계 타르에 대한 연구는 콜타르만큼 활발하지 못하지만, 목질계 타르와 유사한 특성을 보이고 있다. 콜타르의 경우는 열탈착법(thermal desorption)³⁾ 계면활성제 플러싱법

(surfactant flushing),³⁾ 폼팡이류나 박테리아를 통한 분해,⁴⁾ 생화학적 방법(biochemical treatment)^{5,6)}와 같은 방법들이 있었다.

활성탄은 휘발성 유기화합물(volatile organic carbon, VOC)의 흡착에 가장 널리 쓰이는 물질로 바이오매스 타르의 경우, 휘발성 유기화합물 함량이 높기 때문에 목질계 타르의 휘발성 유기화합물 흡착에도 활성탄이 유용하여 이를 통한 바이오매스 타르의 경우에 대한 연구 사례도 있다.⁷⁾ 경 타르(light tar) 및 방향족 탄화수소(aromatic hydrocarbon; 벤젠, 톨루엔, 나프탈렌) 성분과 저분자성이 낮은 다환족 방향족 탄화수소에는 활성탄에 의한 흡착이 유리하나, 고분자성 다환족 방향족탄화수소 같은 타르 화합물처리가 어려운 것으로 알려져 있다. 이는 활성탄에 의한 경 타르성 물질의 높은 흡착율은 활성탄 기공의 배열구조에 의하여 설명되어진다.⁸⁻¹⁰⁾

목질계 타르 폐수는 폐수의 발생량과 발생농도 변화가 심하여 생화학적 분해가 어렵고 처리의 안정성도 낮다. 이제 까지 목질계 바이오매스 열병합발전시설의 물리화학적 제거

[†] Corresponding author E-mail: itkim@kict.re.kr Tel: 031-910-0301 Fax: 031-910-0291

에 관한 연구가 없어 본 연구는 열병합발전시설의 목질계 타르폐수를 대상으로 응집처리에 의한 물리화학적 처리 효과를 처음으로 확인해 보고자 수행하였다.

2. 실험 재료 및 연구방법

2.1. 실험재료 및 분석방법

바이오매스 가스화 공정 발생 타르(tar)를 포함한 폐수로 pH 4.9의 산성을 나타내었다. 성분분석은 GC/MS를 사용하였으며 그 분석 조건은 Table 1과 Fig. 1과 같은 과정을 거쳐 분석하였다.

2.2. 가스화 열병합 발전설비의 타르폐수 처리시설

Fig. 2는 기존 수처리 공정으로 시간당 10 m³의 폐수를 쇄석(5 mm~15 mm)을 통해 덩어리진 입자를 제거하고 여과를 한 후 2차로 백필터를 통과시킨 후 활성탄 충전탑을 통과하는 처리계통도이다. Fig. 3은 타르 함유 폐수의 개선된 공정을 나타낸 것으로 기존의 pore size 1 μm인 백필터

Table 1. GC/MS analysis condition for tar wastewater

Instrument	Perkin Elmer Clarus 600 / (Detector: Clarus 600T)
Column	HP-5MS-UI
GC oven	40°C 5 min, 10°C/min 320°C
Inlets	Split less, Heater 250°C

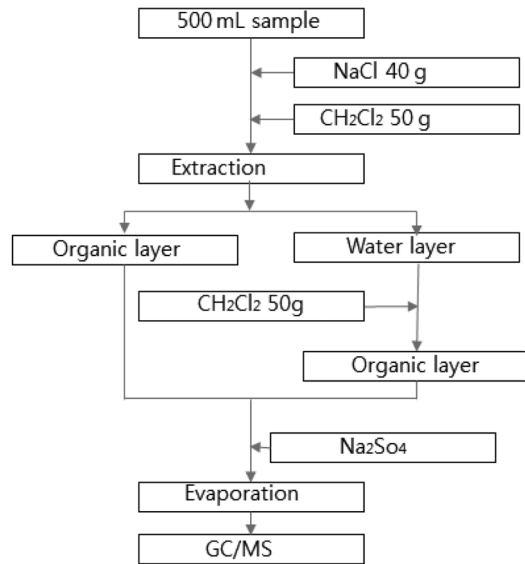


Fig. 1. Sample pre-treatment method(liquid-liquid extraction (LLE).

(bag filter) 및 활성탄 필터(activated carbon filter)로 여과하는 공정 부분을 약품 침전 부분으로 교체하여 제거효율을 향상시키고자 하였다. 반응조는 유입수에 1N의 NaOH와 Ca(OH)₂를 주입(A reactor)하여 pH를 8.5로 증가시키고, 17% PAC을 주입(B reactor)하여 pH를 6.0까지 감소하여 침전조 및 zeolite를 거쳐 배출되게 하였다. 반응조 체류시간은 A 반응조, B 반응조, 침전조 각각 2.3 hr, 2.1 hr, 6.0 hr으로 하여 운전하였다.

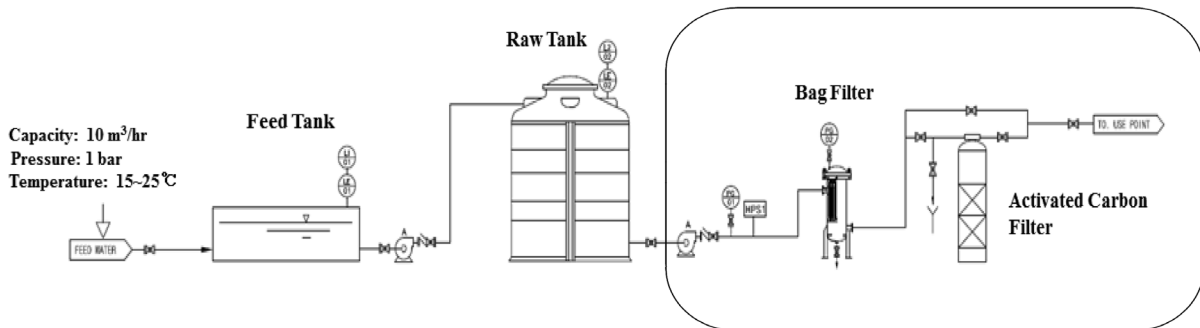


Fig. 2. Existing treatment process of tar-containing wastewater.

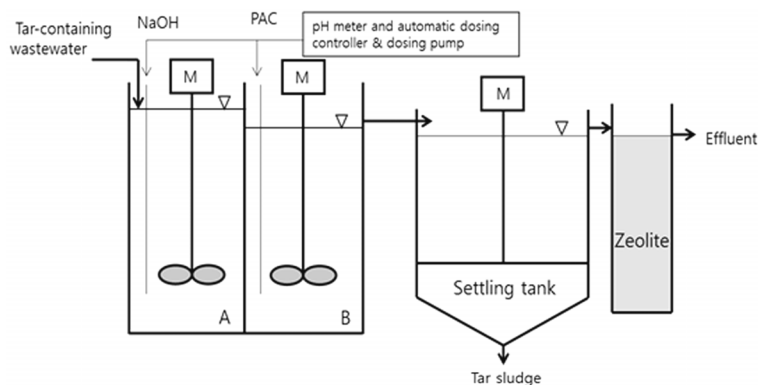


Fig. 3. Improved treatment reactor of tar-containing wastewater.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폐수의 정성·정량 분석

수처리 공정의 유입수인 목질계 타르성분 폐수에 대한 성상을 분석한 결과(Fig. 4 및 Table 2), 총 13개의 화학종이 나타났다. 페놀류(phenols), 구아이아콜류(guaiacols), 카보하이드레이트류(carbohydrates)로 크게 3가지 군으로 세분되었다. 이중 페놀류와 구아이아콜류의 성분이 다양하게 검출되었고 페놀이 389.3 mg/L로 가장 높고 m-P 크레졸(m- or p-cresol)이 198.0 mg/L로 나타나 2번째로 높게 나타났다. 다음으로 구아이아콜류 중 4-비닐구아이아콜(4-vinylguaiacol)이 152.5 mg/L로 높은 농도를 나타내었다.

Mohan¹¹⁾ 등에 의하면 바이오오일 생산을 위한 목재/바이오매스 열분해 온도에 따라 Fig. 5와 같이 페놀에테르(phenolic ether : 400 °C)부터 분자량이 큰 PAH (900 °C)까지 다양하게 생성됨을 발견 및 확인하였다.¹¹⁾

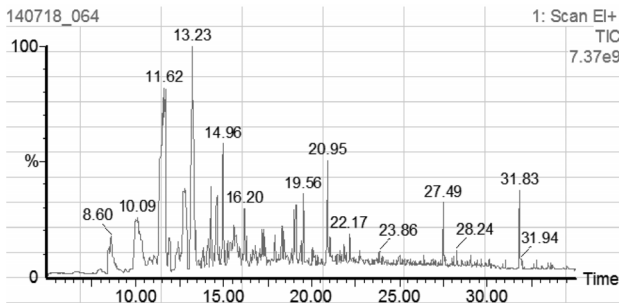


Fig 4. TIC chromatogram of quantified compounds with internal standards from SPA sampling.

Table 2. Chemical compositions of tar-containing wastewater

No.	Chemical species	Concentration (mg/L)
1	phenol	389.3
2	m- or p-cresol	198.0
3	3-ethylphenol	97.6
4	o-cresol	89.3
5	4-vinylguaiacol	152.5
6	acetoguaiacone	121.5
7	2-methoxy-4-methylphenol	81.2
8	vanillin	51.4
9	eugenol	43.3
10	guaiacol	36.1
11	trans-isoeugenol cis-isoeugenol	29.0
12	4-ethylguaiacol	24.3
13	carbohydrates corylone	101.9

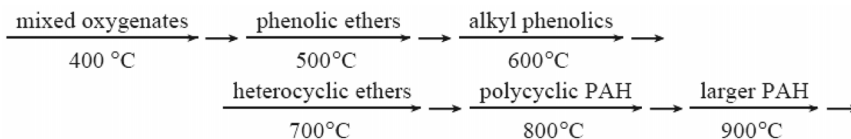


Fig. 5. Relationship between products and temperature to which vapors are exposed before quenching.

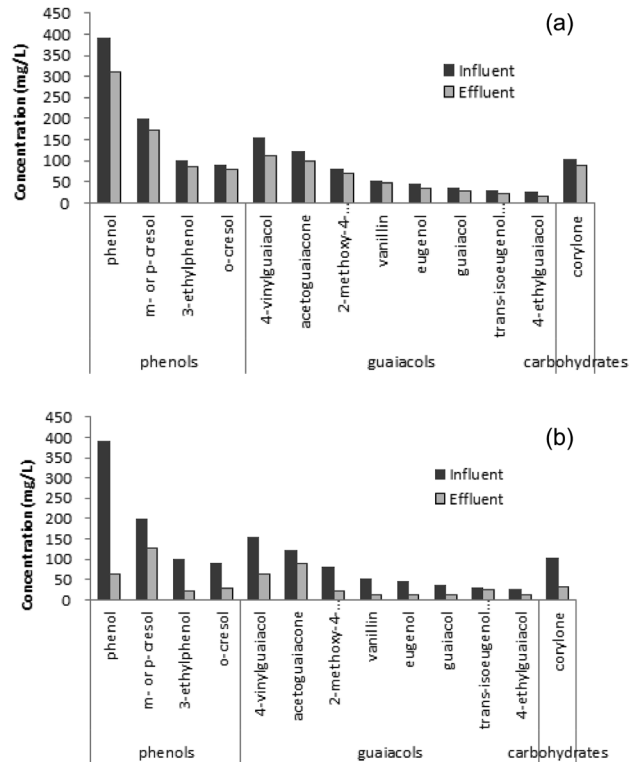


Fig. 6. Chemical concentration of existing process (a) and improved process (b).

3.2. 목질계 타르페수 발생 화학종별 농도변화

Fig. 6은 목질계 타르페수의 기존 공정 및 수정된 공정의 유입수와 처리수 화학물질 농도를 나타낸 것으로 유입수는 phenol의 농도가 매우 높게 나타났으며, m- or p- cresol, 4- vinylguaiacol, acetoguaiacone, corylone의 유입수 농도가 121~198 mg/L로 높게 나타났다.

3.3. 연속처리장치에 의한 타르페수의 암모늄 및 COD 처리

Fig. 3의 장치를 이용하여 NaOH, Ca(OH)₂ 및 PAC이 pH에 따라 자동 주입되도록 연속 반응조에서 실험한 결과, Fig. 7과 같이 암모늄염(NH₄⁺-N)은 30.6 mg/L의 농도를 보였으며, NaOH, Ca(OH)₂ 및 PAC를 이용한 응집처리 공정은 약 20 mg/L로 낮게 나타났으나, 천연제올라이트(Clinoptilolite)층을 통과시켰을 경우 6.3 mg/L로 저감되어 암모늄염을 제거하기 위해서는 제올라이트에 의한 암모니아 흡착공정이 추가되어야 할 것으로 사료된다. NO₃-N 농도는 원수 및 NaOH, Ca(OH)₂ 및 PAC 사용에 큰 변화가 없었다. COD_{cr}은 pH 조절을 위해 NaOH와 Ca(OH)₂ 주입에 따라 농

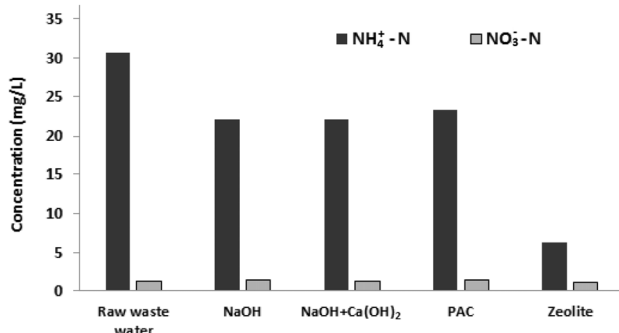


Fig. 7. Ammonium and nitrate concentration according to the processing step.

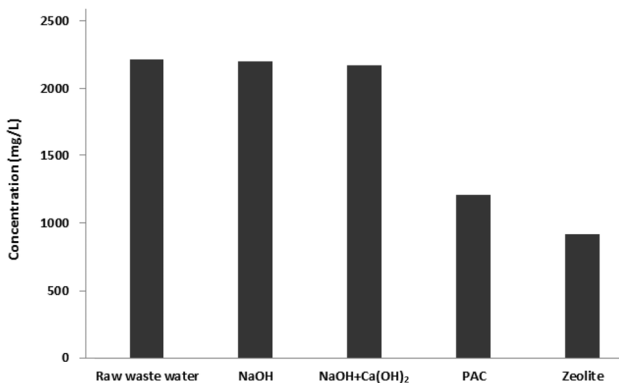


Fig. 8. COD_{cr} concentration according to the processing step.

Table 3. Change of pH, turbidity and SS concentration according to the processing step

Analysis items	Law waste water	NaOH+Ca(OH) ₂ injection	PAC injection	Zeolite
pH	4.9	8.7	5.9	5.9
Turbidity (NTU)	41.7	129.0	12.7	12.6
SS (mg/L)	75.0	155.0	15.0	15.1

도변화가 없었으며 PAC 주입 시 2,210 mg/L에서 1,210 mg/L로 45.2% 제거되었다. 제올라이트를 통과할 경우, COD_{cr}은 920 mg/L로 낮아져서 58.4%의 제거효율을 나타내었다 (Fig. 8).

Table 3은 응집과 침전을 위한 각 공정에서의 pH, 탁도 및 SS를 나타낸 것으로 pH가 낮은 원수에 NaOH로 pH를 8.7까지 높여 주고 PAC을 주입하여 pH가 5.9로 낮아졌다. pH의 상승에 따라 탁도와 SS는 높아지고 PAC 주입에 따라 감소되어 탁도와 SS 각각 12.7 NTU, 15.0 mg/L로 낮아졌으며 zeolite를 통과한 처리수는 큰 차이가 없었다. 이때 처리수의 pH는 6.0 범위로 가스화 열병합 가스설비의 순환수로 가능성도 확인할 수 있었다.

3.4. 기존시설과 개선된 반응조의 제거효율 비교

Fig. 9는 기존 백필터와 활성탄을 이용한 수처리 시설과 개선된 공정에서의 제거효율을 나타낸 것으로 기존시설의

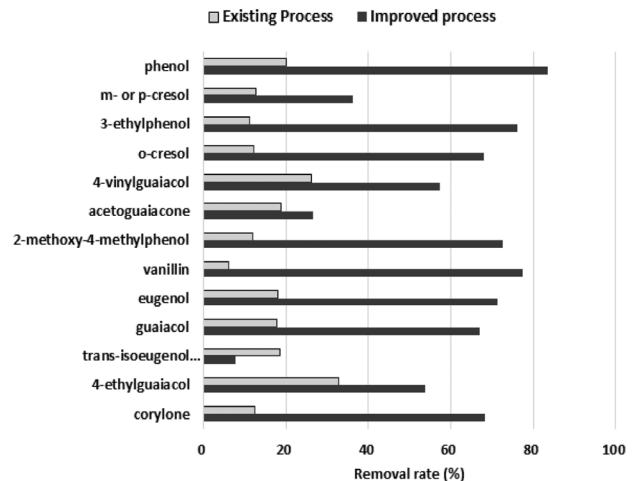


Fig. 9. Removal rate of existing and improved process.

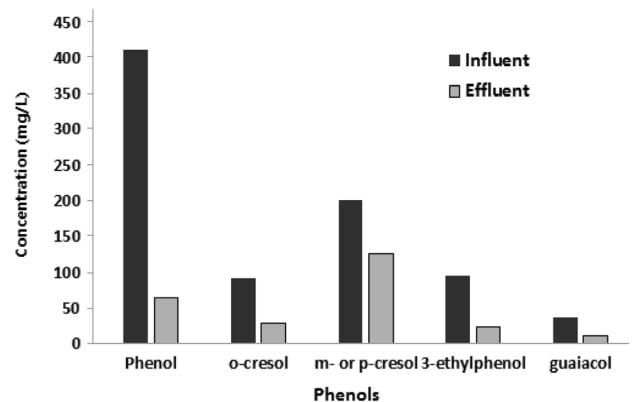


Fig. 10. Removal rate of phenols tar-containing wastewater

제거효율이 20%에서 70~80%로 제거율이 크게 향상되어 타르페수의 경우, 물리적인 여과 및 흡착 방법으로는 제거효율이 낮음을 알 수 있었다. Fig. 10은 페놀류 제거 특성을 나타낸 것으로 제거율이 크게 향상되었으며, 이때의 최적 운전 결과를 위하여 NaOH와 PAC 주입량은 각 반응조에서의 pH를 기준으로 설정함이 가장 타당하였고, 타르페수의 pH 변화폭이 크기 때문에 pH 측정결과와 자동으로 연동하여 약품주입이 이루어지도록 함이 적합하였다.

4. 결론

가스화 열병합 발전설비에서 발생하는 고농도 타르함유 폐수에 대해 기존 공정과 개선된 공정을 비교한 실험을 수행하고 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 목질계 타르페수의 화학적인 발생성상을 살펴본 결과, 페놀류(phenols)의 함유량이 구아이아콜류(guaiacols)와 카보하이드레이트류에 비해 약 2배 이상 상대적으로 높게 나타났다.

2) 기존 시설과 개선된 반응조에서의 화학종별 농도변화

는 페놀류의 제거효율이 36.2~83.5%로 높았으며, 구아이어콜류는 7.7~77.5%, 카보이이드레이트류는 68.4%로 나타났다.

3) 개선된 반응조에서의 암모늄과 COD를 분석한 결과, 암모늄은 NaOH와 PAC 주입에 따른 응집처리 공정은 처리효율이 낮았으나, 제올라이트의 통과 시 크게 감소하였으며, COD는 PAC 주입과 제올라이트 공정에서 제거효율이 향상되었다.

4) 기존시설과 개선된 처리시설의 제거효율을 비교하면 기존시설의 제거효율은 약 20%였으며, 개선된 처리시설의 제거효율은 70~80%로 타르함유 페수처리 시 응집 침전공정이 효과적임을 알 수 있었다.

Acknowledgement

본 연구는 한국건설기술연구원 주요사업(20150431-001)의 연구비지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

KSEE

References

1. Kumar, A., Jones, D. D. and Hanna, M. A., "Thermochemical biomass gasification: a review of the current status of the technology," *Energies*, **2**(3), 556(2009).
2. Li, C. and Suzuki, K., "Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification - An overview," *Renewable and Sustainable Energy Rev.*, **13**, 594(2009).
3. Brown, R. A., Jackson, M. and Loucy, M., "A rational approach to the remediation of soil and groundwater at manufactured gas plant sites," *Land Contamin. Reclamat.*, **3**(4), 1~2(1995).
4. Stoner, D. L., Miller, K. S., Polman, J. K. and Wright, R. B., "Modification of organosulfur compounds and water-soluble coal-derived material by anaerobic microorganisms," *Fuel*, **72**, 1651~1656(1993).
5. Aust, S. D. and Bumpus, J. A., "Process for the degradation of cal tar and its constituents by *Phanerochaete chrysosporium*," US Patent 5,459,065(1995).
6. Karetnikova, E. A. and Zhirkova, A. D., "Degradation of Phenols Formed during Lignin Pyrolysis by Microfungi of Genera *Trichoderma* and *Penicillium*," *Biol. Bullet.*, **32**(5), 445~449(2005).
7. Phuphuakrat, T., Namioka, T. and Yoshikaw, K., "Tar removal from biomass pyrolysis gas in two-step function of decomposition and adsorption," *Appl. Energy*, **87**(7), 2203~2211(2010).
8. Hu, X., Hanaoka, T., Sakanishi, K., Shinagawa, T., Matsui, S. and Tada, M., "Removal of tar model compounds produced from biomass gasification using activated carbons," *J. Jpn. Inst. Energy*, **96**, 707~711(2007).
9. Lillo-Rodenas, M. A., Fletcher, A. J., Thomas, K. M., Cazorla-Amoros, D. and Linares-Solano, A., "Competitive adsorption of a benzene-toluene mixture on activated carbons at low concentration," *Carbon*, **44**, 1455~1463(2006).
10. Mastral, A. M., Garcia, T., Callen, M. S., Navarro, M. V. and Galban, J., "Assessment of phenanthrene removal from hot gas by porous carbons," *Energy & Fuels*, **15**, 1~7(2001).
11. Mohan, D., Pittman, C. U. and Steele, P. H., "Pyrolysis of Wood/Biomass for bio-oil: a critical Review," *Energy & Fuels*, **20**(3), 848~889(2006).