제 출 문

경남녹색환경지원센터장 귀하

본 보고서를 “분산형 소형 바이오가스 고품질화 및 고부가가치화 장치 개발”에 관한 최종보고서로 제출합니다.

연구기관명 : 경남녹색환경지원센터

연구책임자 :
원 왕 연 교수(창원대 토목환경화공융합공학부)

연 구 원 :
정 대 운 교수(창원대 토목환경화공융합공학부)
장 원 준 교수(경남대 환경 에너지학과)
구 윤 정 학생(친환경해양플랜트FEED공학과정)
김 태 광 학생(친환경해양플랜트FEED공학과정)
김 주 환 학생(친환경해양플랜트FEED공학과정)

공동연구기관명 : (주) 신 영

요 약 문

Ⅰ. 연구개요

권역별 유기성폐자원 발생량 중 경남권의 발생량은 32,777 톤/일 (가축분뇨 50%, 하수슬러지 37%, 음식물류 폐기물 7%, 음폐수 6%)로써 수도권을 제외한 비수도권 중 충남권과 경북권에 이어 3위로, 유기성 폐자원의 활용잠재량이 높음

그러나, 사업계획의 타당성, 전문기술력 및 운영노하우 결여에 의해 바이오가스화 시설의 가동률 및 이용률은 각각 68, 60%로 매우 낮은 실정임

또한, 폐기물처리사업 및 폐기물처리시설 설치·운영실태 평가 결과 보고서에 따르면 전국의 유기성폐자원 에너지화 시설 25개소 중 경남권에 36% (9개소)가 위치하여 수도권 (8개소)보다 많았으나 경남지역의 가동률은 80%로 가장 낮게 나타남(시설 노후화, 기술력 부족)

정부의 "수소경제 활성화 로드맵 (2019년 1월 17일)"에 따르면 부생수소 및 추출수소를 초기 수소경제 이행의 핵심 공급원으로 활용하며 바이오매스 활용 등 추출수소 생산 방식을 다양화할 것임을 발표함

이에 발맞춰 경상남도는 유기성 폐자원 바이오가스 시설에 2019년 올해 14억을 투자하여 노후화된 시설을 개선할 것임을 밝혔으며 바이오가스 플랜트로부터 수소 생산은 수요처 인근의 중·소규모 수소생산기지로서의 중요한 역할을 할 수 있음

Ⅱ. 연구의 필요성 및 목적

유기성 폐기물을 처리 및 에너지화하기 위한 공정으로 혐기소화 기술이 있으나, 혐기소화를 통해 생산된 바이오가스는 대부분 열에너지 형태로 이용되거나 단순 연소처리 되고있으며, 바이오가스에 포함된 다량의 CO_2로 인하여 발열량이 낮아 연료로써 가치가 낮음

이에 따라, 최근 바이오가스에 포함된 CH_4 및 CO_2와 같은 온실가스로부터 고부가가치 화합물을 생산하는 탄소자원화 기술로 수소, 액체연료 등의 유용자원 및 에너지를 생산하는 기술 개발 연구가 진행되고 있음

기존 상용 개질 촉매는 천연가스의 개질 반응 ($CH_4 + 2H_2O = 3H_2 + CO$) 에 최적화

되어있어, 바이오가스 개질 공정에 적용 시 바이오가스 조성 및 부하변동으로 인해 CH_4의 직접 분해 (CH_4 -> C + $2H_2$)와 Boudouard 반응 (2CO -> C + CO_2) 급격한 탄소침적이 발생하여 촉매가 비활성화됨

본 연구의 최종 목표는 지역 수소 생산을 위한 바이오가스의 이산화탄소 복합 개질 반응에서 높은 CH_4 전환율과 우수한 탄소침적 저항성을 갖는 Ni 기반 촉매를 개발하고 촉매 성능-특성 간의 분석을 통해 핵심 영향인자를 규명하여 실제 유기성 폐자원에서 발생된 바이오가스 조성 및 변동범위에서 우수한 성능 및 안정성을 갖는 촉매를 개발하고자 함

Ⅲ. 연구의 내용 및 범위

■ 유기성 폐자원의 바이오가스화 특성 분석

- 소형 바이오가스 생산 장치운전
  - 바이오가스 생성 극대화를 위한 운 전조건 확립 (가/산/메 : 온도 (55/35/35℃), pH (6.8/5.4/7.2), HRT(1/3/15일) 등)
  - 바이오가스의 조성 분석
  - 바이오가스의 CH_4/CO_2 비 도출

■ 바이오가스 고품질화 장치 구축 및 후보촉매 검토

- 후보촉매 검토 및 실험실 규모 실험장치 구축
  - 장치 설계 및 부품 확보
  - In-situ Gas Chromatography 구축
  - 장치 연결 및 연계성 검토
- 바이오가스 고품질화 촉매 스크리닝
  - CH_4전환율 = 평형전환율 대비 90% 이상
  - 가스처리용량 = 20,000 h^{-1} 이상

■ 바이오가스 고품질화 장치를 통한 촉매 성능 평가 및 최적화

- 바이오가스 고품질화 장치 개발
  - 바이오가스 조성 및 양 모사
  - 반응 전/후 가스의 분석능 최적화
- 고품질화 반응 조건 비교
  - 열역학적 평형의 고려한 반응조건 도출 (탄소침적, 수증기주입량 최소화)
  - 도출된 반응조건으로 촉매실험 (넓은 바이오가스 조성범위)
  - 열역학적 평형과 실험결과 비교검토

IV. 연구결과

- 본 연구는 미활용되어 단순 연소처리 되는 바이오가스를 개질시켜 수소에너지 및 고부가가치의 화학물질의 원료인 합성가스를 생산하기 위해 CDR (Carbon dioxide reforming of methane) 반응에 적합한 촉매를 개발하고자 함.
- 바이오가스의 조성 및 변동의 모니터링
  - 60일간 음식물쓰레기의 혐기성 소화를 통해 발생하는 바이오가스의 조성 분석
  - 바이오가스의 조성은 메탄이 40~60%로 변화할 때, 이산화탄소가 60~40%로 변화하였음.
  - 바이오가스의 조성의 평균은 60%:40% (메탄:이산화탄소) 이었음.
- CDR반응을 수행하기 위해 바이오가스 고품질화 장치 및 촉매의 제조
  - 고품질화 장치는 CDR반응과 촉매의 성능을 동시에 분석할 수 있도록 구축
  - 공침법으로 제조된 우수한 Ni-CZO 촉매의 안정성과 탄소침적을 향상시키기 위해 알칼리 토금속인 MaO, CaO 그리고 La2O3를 조촉매로 담지하여 반응에 적용
- 본 연구를 통해 Ni 기반 촉매의 소결현상은 Ni과 조촉매/담체와의 결합력과 깊은 관련이 있음.
- 또한, Ni 기반 촉매의 탄소침적은 Ni-조촉매/담체와의 결합력 외에도 Ni 결정크기, 염기도와 관련이 있음.
- 제조된 4개의 촉매는 모두 90% 이상의 CH_4 및 CO_2 전환율을 기록하며 우수한 성능을 보였으나 Ni-MgO-CZO를 제외한 나머지 촉매는 전환율이 급격히 감소하였음.
- Ni-MgO-CZO 촉매는 40시간동안 CH_4와 CO_2 모두 96%의 높은 전환율을 유지하였음.
  - 이는 Solid solution (NiO-MgO) 구조를 형성함으로써 Ni과 조촉매/담체와의 결합력을 높여 소결이 억제하였으며, 그 결과로 높은 안정성을 보였음.
- 열역학적 평형을 통해 바이오가스 조성 변화에도 최소 수증기 주입량으로 탄소침적이 발생하지 않는 조건을 도출하였음.
  - 700℃ (H_2O/CH_4=1), 650℃ (H_2O/CH_4=1.5), 600℃ (H_2O/CH_4=2)
- 도출된 조건에서 Ni-CZO 촉매를 이용하여 개질반응을 진행한 결과, 세가지 조건 모두 넓은 바이오가스 조성 범위에서 탄소침적없이 반응을 수행할 수 있었음.
- CSCRM 반응결과는 열역학적 평형에 따른 CH_4 및 CO_2 전환율, H_2 및 CO 수율, H_2/CO 비보다 대체적으로 우수한 결과를 나타내었음.
- 향후 공정 설계를 위해 세가지 조건에 따른 경제성 평가가 필요함.

V. 연구결과의 활용계획

본 연구는 바이오가스의 개질을 통해 수소에너지 및 고부가가치 화학물질의 원료인 합성가스를 생산해 내는 기술(촉매)를 개발하고자 함.

동시에 혐기성소화 공정조건과 대상 유기성폐자원에 따라 바이오가스의 조성이 변화하므로 이에 대응하기 위한 개질반응 조건의 최적화가 필요함.

개발된 기술은 경상남도에 12개소 위치하고 있는 바이오가스화 시설로부터 발생되는 바이오가스 중 미활용 및 단순연소 처리되는 바이오가스의 향후 새로운 활용방안을 제시하고 공정을 설계하기 위한 기초연구로 활용될 수 있음.

또한, 해당 기술을 개발함으로써 전국 2위 수준으로, 연간 32,777 톤/일 (가축분뇨 50%, 하수슬러지 37%, 음식물류 폐기물 7%, 음폐수 6%) 발생하고 있는 경상남도의 유기성폐자원을 폐기물을 처리함과 동시에 수소에너지를 생산하여 다가올 수소경제를 대비 및 선점이 기대됨.