

유동층 열분해로에서의 바이오매스 열화학적 전환

이 시훈¹⁾, 김 응구, 홍 재창, 윤 상준, 최 영찬, 이 재구

Thermochemical conversion of biomass in a fluidized bed pyrolyzer

Seehoon Lee, Younggu Kim, JaeChang Hong, Sangjun Yoon, Youngchan Choi, Jaegoo Lee

Key words : Biomass(바이오매스), Fast pyrolysis(급속 열분해), Gasification(가스화), Fluidized bed(유동층), Bio-oil(바이오 오일)

Abstract : 지구온난화 현상과 화석연료의 고갈에 대한 두려움 때문에 재생에너지에 대한 관심이 지속적으로 증가하고 있다. 이에 따라 대체에너지, 합성가스, 화학 원료, 오일 등으로 전환할 수 있는 바이오매스 활용에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 바이오매스의 열화학적 전환 공정에는 열분해, 연소, 가스화 등이 이용되고 있다. 특히 열분해는 syringol, levoglucosan, guaiacol 등의 고부가가치 물질들을 생산하기에 적합한 기술로 인정받고 있다. 본 연구에서는 국내에서 쉽게 구할 수 있는 톱밥, 폐목재 등의 바이오매스의 열화학적 전환 특성을 분석하였다. 사용된 바이오매스의 열분해 특성은 열중량 분석기 및 열전칭 반응기를 통해 분석하였으며 이를 통해 유동층 반응기(지름 0.2m, 높이 2m)를 설계 및 제작하였다. 반응온도 및 산소 농도가 증가할수록 levoglucosan 등의 고부가가치 물질들의 수율이 낮아지며 폐놀류가 급격히 증가함을 알 수 있었다. 회재 성분이 높은 왕겨의 바이오오일 수율은 톱밥보다 30%이상 낮게 나타났다.

1. 서 론

지금까지 국내에서 발생한 볏짚, 왕겨, 옥수수대와 같은 농작물 찌꺼기, 벌목 폐기물 등과 같은 바이오매스 자원들은 직접 연소를 통한 난방용으로 사용하거나 퇴비 등으로 이용되어 왔다. 그러나 화석연료의 과도한 사용에 의한 자원의 고갈 및 환경 오염에 대한 우려가 증가하면서 이를 대체할 수 있는 에너지 자원의 하나로 각광을 받기 시작하였으며 현재에는 가장 많이 이용되는 대체에너지 자원이 되고 있다. 이에 국내에서도 상업적 가치가 떨어지는 벌목 폐기물, 농작물 찌꺼기, 간벌 목재 등의 바이오매스 자원들을 이용한 에너지 전환 기술이 연구되고 있다.

바이오매스 자원들을 이용하여 에너지 자원으로 만드는 방법으로는 생물학적 방법(혐기소화, 알콜발효 등), 열화학적 방법(가스화, 열분해, 액화방법 등), 물리적 방법(고형화, 추출 등)으로 나눌 수 있다. 특히 열화학적 방법은 반응시간이 매우 짧고 단위부피당 처리량이 높으며 공정 폐기물의 발생량이 매우 적은 장점을 지닌다. 최근에는 NOx, soot 등의 대기오염물질의 발생에 따라 직접 연소보다는 열분해나 가스화에 대한 관심이 점차 증가하고 있다. 열분해나 가스화에 의한 바이오매스 자원들의 에너지 전환기술은 연소에 비하여 공정이 복잡하고 운전이 어려우나, 에너지 저장에 용이한 액체를 생성하고 대기오염물질의 배출이 적으며 에너지 회수율이 높기 때문에 차세대 에너지 전환기술로 여겨지고 있다. 그러나 국내 농업산 폐기물들의 열분해 장치 설계를 위한 기

초 자료가 매우 적기 때문에, 이에 대한 연구가 어려움 겪고 있다.¹⁾

따라서 본 연구에서는 급속열분해 및 가스화가 가능한 유동층 열분해로를 이용하여 바이오매스 자원들의 열화학적 전환 특성을 연구하였다. 바이오매스 자원들을 이용한 에너지 전환을 극대화하기 위하여 유동층 열분해로를 개조하였으며 반응 온도, 유량, 산소 농도 등의 운전 조건에 따른 에너지 전환 특성을 고찰하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 실험 장치 및 방법

본 연구에 이용한 유동층 열분해로는 반응기의 온도 제어가 용이하며 빠른 열전달을 일어나며 등은 조건이 쉽게 유지된다. 또한 반응온도를 400~900℃ 까지 다양하게 할 수 있으며 이에 따라 오일성분의 극대화와 가스성분의 극대화를 동시에 달성할 수 있다. 다만 유동층 방식의 구조적 특성상 열효율이 좋고, 내부가열에 의해 열분해가 이루어지므로 반응속도가 매우 빠르지만, 합성가스 중의 H₂와 CO의 분율이 줄어들고 촉의 발생도 감소하게 되므로 생성물의 발열량이 감소하며, 집진장치에 대한 주의가 요구된다.

1) 한국에너지기술연구원 열공정연구센터
E-mail : donald@kier.re.kr
Tel : (042)860-3358 Fax : (042)860-3134

본 연구에 이용된 유동층 열분해로를 Fig. 1에 나타내었다.

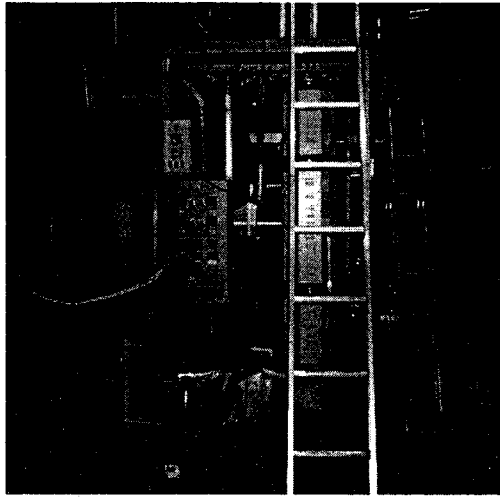


Fig. 1 Fluidized bed pyrolyzer

실험에 사용된 유동층 열분해로는 크게 기체 주입부, 예열부, 유동층 반응기(0.2m×2m), 싸이클론, 다중 열교환기, 오일미스트 포집기, 시료 주입부 등으로 구성되어 있다. 유동층 반응기는 시료의 열화학적 전환이 일어나는 곳으로서 유동 매체인 모래가 유동층을 형성하고 있는 하부와 고체상의 거의 없는 상부의 freeboard로 나누어진다. 하부의 유동층은 기체 유속, 모래의 입자 크기 등의 운전 조건에 따라 최소 유동화 영역, 기포 유동층 영역, 난류 유동층 영역으로 운전된다. 바이오매스 자원들은 3-20kg/h로 조절이 가능한 screw feeder를 통해 주입되며 반응기 상부에서 주입되었다. 본 실험에 사용된 screw feeder에는 2중 열교환관을 설치하여 feeder 안에서 바이오매스가 건조 또는 열분해가 되는 것을 방지하였다. 열화학적 전환 실험을 위하여 반응기는 3부분으로 나누어 가열하도록 제작되었으며 각각의 온도를 제어할 수 있도록 하였다.

실험에 사용된 기체는 질소 및 공기였으며 유량계를 통한 기체가 공기 예열기를 통해 공급되도록 하였다. 공기예열기는 800℃까지 가열할 수 있으며 반응 온도보다 100℃ 이상 높게 유지하였다. 공기예열기를 통해 주입된 기체는 7개의 bubble cap 형태의 분산판을 통해 반응기로 주입되었다. 바이오매스 자원들은 열화학적 전환을 통해 기체, 액체, 고체 생성물로 분리된다. 일반적으로 고체 생성물은 유동층에 남게되나 수 μm의 입자들은 생성 가스와 함께 반응기 밖으로 배출된다. 배출된 미분들은 싸이클론을 통해서 생성가스와 분리된다. 싸이클론을 통해 배출된 생성가스는 다중 열교환기를 통해 기체상과 액체상으로 분리된다. 다중 열교환기는 -4℃의 냉각수가 사용된다. 다중 열교환기를 통해 배출된 가스상은 오일미스트 포집기를 통해 최종적으로 기체상과 액체상으로 분리된다.

2.2 실험 시료 및 분석

본 실험에 사용된 시료들의 특성을 고찰하기 위하여 원소분석, 공업분석, 회재 분석 등을 실시하였다. 탄소, 수소, 질소원소는 CHN-1000 Elemental Analyzer (LECO Co.)를 이용하여 분석하였고, 황원소 분석은 SC-432DR Sulfur Analyzer (LECO Co.)을 통하여 수행하였다. 시료 중의 회분과 고정탄소 함량은 TGA-501 Thermogravimeter (LECO Co.)를 통해 분석하였다.

Table 1 Analysis of agricultural wastes

Sample	Proximate analysis (wt%)				Elemental analysis(wt%)				
	W	VM	Ash	FC	C	H	N	S	O
Sawdust	6.27	78.1	0.58	15.0	44.8	5.98	0.24	0.02	48.3
Pine nutshell	8.69	77.5	0.53	13.2	49.4	6.90	0.33	0.03	43.3
Ginkgo nutshell	6.8	79.2	0.45	13.4	48.6	7.01	0.39	0.03	43.9
Peach chip	3.07	78.5	0.17	18.2	47.6	6.10	0.80	0.00	45.5
Persimmon chip	1.95	80.4	0.55	17.0	46.8	6.22	1.18	0.03	45.7
Chestnut chip	1.91	77.2	0.33	20.5	47.1	5.81	0.90	0.01	46.1

각 시료는 gas chromatograph/mass spectrometer(GC/MS)를 사용하여 분석하였다. GC-MS는 미국 Hewlett-Packard(HP)사의 6890 GC와 5973 mass selective detector(MSD)를 사용하였다. 분리관은 HP5-MS fused silica capillary column (30m×0.25mm i.d.×0.25μm film thickness)를 사용하였으며, 분리관 온도는 40℃에서 5분간 유지 후 300℃까지 분당 5℃씩 승온하여 300℃에서 10분간 유지하였다. 주입구와 interface 온도는 각각 250℃, 280℃로 하였고 운반기체는 헬륨가스(1ml/min)를 사용하였으며, 이온화 전압은 70 eV로 하였다. 각 성분은 GC/MS에 의해 mass spectrum을 얻은 후 HP Chemstation data system에 의한 Wiley 275 library의 검색, 문헌상의 mass spectral data와 비교 및 GC에서 표준품과 머무름 시간의 비교에 의해 동정하였다. GC/MSD의 상세한 분석조건은 Table 2와 같다. 정량분석은 다음과 같은 순서로 이루어 졌다. 내부표준물질의 농도가 1000ppm이 되도록 아세톤에 용해시킨 후, 각 시료를 농도에 따라 적절한 비율(1g/5ml 혹은 1g/10ml)로 메탄올/아세톤 혼합액을 사용하여 희석하여 분석시료로 하였다. GC는 HP사의 6890 GC-FID를 사용하였다. 분석조건은 MS와 동일한 컬럼과 분석조건을 사용하여 피크를 확인한 후 정량하였다. 주입구와 검출기 온도는 각각 250℃, 280℃로 하였다. 분석된 각 화합물의 피크 넓이와 문헌의 relative response factor(RRF)를 이용하여 계산·정량하였다.

Table 2 GC/MSD analysis condition

Gas chromatograph parameters	
Instrument	HP 6890 Gas Chromatography
Column	HP5-MS(30m×0.25mm×0.25μm)
Carrier gas	He
Flow	1ml/min
split ratio	1:50
Gas saver	20ml/min
Oven Program	40°C for 5min 40°C~300°C at 5°C/min 300°C for 10min
MSD parameters	
Instrument	HP 5973 Mass Spectral Detector
Electron multiplier voltage	1200eV
MS source temperature	230°C
MS transfer line temperature	280°C
MS quadruple temperature	150°C
Ionization voltage	69.9eV
MS range	50~550amu
Mass spectrum library	Wiley 275

3. 결과 및 고찰

유동층 열분해로에서 바이오매스 자원의 열화학적 전환 특성을 고찰하기 위하여 Fig. 1에 장치를 이용하였다. 일반적으로 유동층 열분해로는 350-600°C 사이에서 운전된다. 따라서 본 연구에서도 동일한 온도 범위를 실험 범위로 선정하였다. 열화학적 전환을 통한 바이오오일의 수율을 최대화하기 위하여 본 연구에서는 대부분 질소만을 주입하였으며 기체 유속은 30-100l/min으로 하였다.

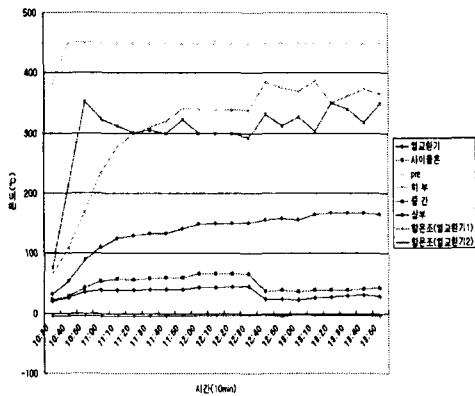


Fig. 2 Temperature profile

Fig. 2에는 350°C에서 톱밥의 열분해에 따른

유동층 반응기의 온도 변화를 나타내었다. 톱밥은 2kg/h로 주입하였으며 유속은 40l/min으로 하였다. 유동층 하부의 온도는 350°C로 하였으며 반응기 중간 및 상부의 온도는 250°C 이하로 조절하여 열분해에 따른 온도변화를 정확하게 표현하였다. 그림에서 보면 실험시간 동안 유동층이 형성되어 있는 하부의 온도는 큰 변화가 없었으며 유동층의 기포와 미분 입자들이 분포하고 있는 중간 온도도 거의 일정함을 알 수 있다. 이는 질소만을 사용하는 열분해로의 전형적인 온도 분포이다.

온도변화에 따른 톱밥과 왕겨의 오일 생성량을 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보면 온도가 증가함에 따라 오일 생성량은 증가하였다. 그러나 톱밥의 경우 2kg/h로 주입하였으며 왕겨는 1.4kg/h로 주입하였다. 따라서 전체 수율은 왕겨가 더 높게 나타났다. 소규모 장치에서는 450°C 이상에서는 오일 생성량이 감소하였으나 pilot 장치에서는 온도가 증가함에 따라 오일 생성량이 지속적으로 증가하다가 500°C 이상에서 증가폭이 감소함을 볼 수 있다. 이는 기존의 연구자들의 결과와 비슷하며 최적의 수율을 얻는 열분해 온도는 500-550°C임을 알 수 있다.

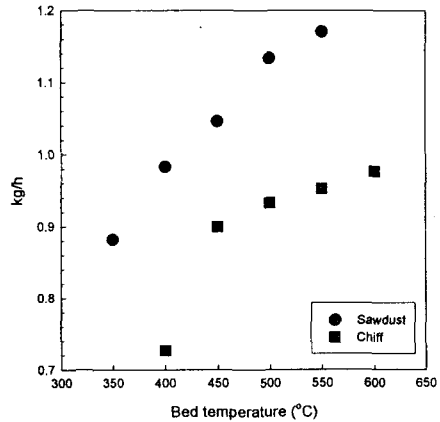


Fig. 3 The produced bio-oil by fast pyrolysis

Scott⁽²⁾, Piskorz⁽³⁾ 등의 연구 결과를 보면 최적 열분해 온도가 450-500°C로 나타났다. 이와 같은 차이가 나타난 것은 장치의 형태가 다르고 실험에 사용한 바이오매스가 다르기 때문으로 생각된다. 다만 본 실험 결과가 500°C 이상에서도 서서히 증가한 것은 오일 미스트 형태로 반응기 밖으로 배출되었기 때문이다.

Fig. 4에는 400°C에서의 톱밥의 열분해에 따른 바이오오일, 촉, 비산회재의 발생량을 정리하였다. 그림에서 보면 톱밥은 회재와 촉의 함량이 작기 때문에 대부분이 바이오오일과 기체상으로 전환됨을 알 수 있다.

Fig. 5에는 고체 유량에 따른 바이오 오일의 생산량 및 수율을 나타내었다. 그림에서 보면 왕겨의 주입 속도가 증가함에 따라 바이오 오일의 생산량 및 수율이 모두 증가하였다. 바이오 오일의 생산량의 증가보다는 수율의 증가가 적었으며

소규모 유동층 열분해 공정에서의 실험 결과와 상반되었다. 소규모 유동층 실험에서는 최적의 주입 속도 이상에서의 실험이었으며 pilot-scale 유동층 실험에서는 너무 작은 양에서부터 시작하였기 때문에 여겨진다. 이를 통해 열분해에서도 연소와 마찬가지로 최적의 고체 속도를 구하는 것이 필요하나 열분해로의 크기 및 유량에 따라 서로 다른 경향을 가질 것으로 예상되었다.

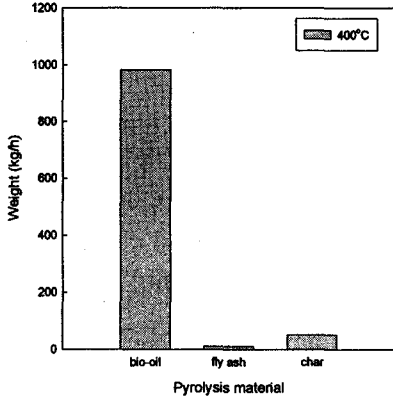


Fig. 4 The produced pyrolysis materials

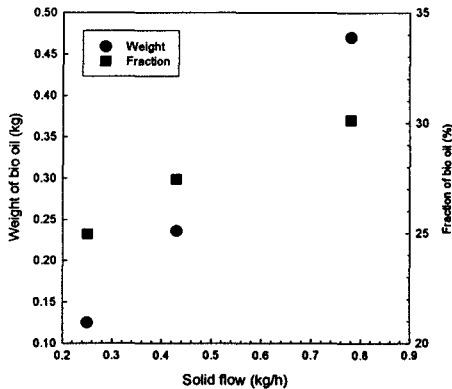


Fig. 5 Effect of solid flow on bio oil

톱밥(낙엽송, 참나무)의 열분해를 통해 생산된 바이오오일과 상용 목초액의 정성 및 정량 분석을 GC/MS를 이용하여 수행하였으며 88개의 유기 화합물을 분석할 수 있었다. 상용 목초액의 경우, syringol과 pyrocatechol이 나타났으며 특히 타르에서 syringol의 함유량이 높게 나타났다. 유동층 열분해를 통해 생산된 바이오오일에는 acetic acid, furfural, phenol, cresol, guaiacol, syringol, levoglucosan 등의 성분이 존재하는 것으로 나타났다. 열분해 온도가 증가할수록 phenol류의 성분이 증가하였으며 guaiacol, syringol 등의 성분은 감소하였다. 이는 산소 성분의 증가에서도 나타났다. 유동층 매체의 크기가 감소할수록

바이오오일 성분의 더욱 복잡해 졌으며 이는 빠른 열분해를 유발하기 때문으로 여겨진다. 바이오오일에서 고부가가치 성분의 분리 가능성을 고찰하기 위하여 감압 증류 장치를 이용하였으며 syringol, guaiacol, furfural 등의 분리 가능성을 확인하였으며 증기 증류를 이용하여 90% 이상의 순도로 syringol을 분리하였다.

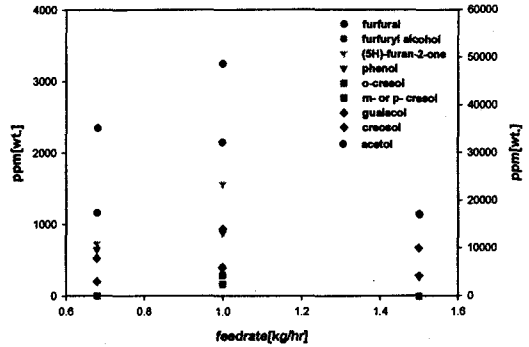


Fig. 6 Valuable chemicals in bio-oil

4. 결론

- 열분해 온도가 증가할수록 바이오오일 성분은 감소하였고 가스 성분은 증가하였다. 또한 휘성분도 오일성분과 마찬가지로 감소하였다. 이는 탄화수소의 열분해가 고온에서 더욱 활발히 진행되어 가스상으로 전환되어 배출되기 때문이다.

- 회재 성분이 높은 왕겨의 열분해에 따른 바이오오일 수율은 톱밥보다 30% 이상 낮게 나타났으며 음식물 쓰레기는 600°C 미만에서 열분해가 잘 일어나지 않았다. 열분해 kinetic 실험에서는 큰 차이가 나타나지 않았으나 바이오 오일 수율에서는 큰 차이가 나타남을 알 수 있었다.

- 톱밥(낙엽송, 참나무)의 열분해를 통해 생산된 바이오오일과 상용 목초액의 정성 및 정량 분석을 GC/MS를 이용하여 수행하였으며 88개의 유기 화합물을 분석할 수 있었다.

- 상용 목초액의 경우, syringol과 pyrocatechol이 나타났으며 특히 타르에서 syringol의 함유량이 높게 나타났다. 유동층 열분해를 통해 생산된 바이오오일에는 acetic acid, furfural, phenol, cresol, guaiacol, syringol, levoglucosan 등의 성분이 존재하는 것으로 나타났다.

- 열분해 온도가 증가할수록 phenol류의 성분이 증가하였으며 guaiacol, syringol 등의 성분은 감소하였다. 이는 산소 성분의 증가에서도 나타났다.

References

[1] 카본텍(주), 환경진흥원, 2003
 [2] Scott, D.S. et al., J. of Anal. Appl. Pyrolysis 51, 23-37 (1999)
 [3] Piskorz, J. et al., J. of Anal. Appl. Pyrolysis 46, 15-29 (1998)