

공기의 온도와 수증기가 목재 톱밥의 가스화에 미치는 영향

안성율* · 최경민** · 김덕줄**

The effect of oxidizer temperature and steam addition on gasification in wood sawdust

Seong-Yool Ahn, Gyoung-Min Choi and Duck-Jool Kim

ABSTRACT

An experimental study was carried out to investigate gasification process of wood sawdust in the 1-dimensional downdraft fixed bed gasifier. The preheated air which was used oxidizer and steam were used as a gasifying agent. The downdraft fixed bed gasifier obtains more amount of hydrogen and methane by increasing residence time of supplied air. The operating parameters, the supplied air temperature and steam were used. The oxidizer temperature was varied from 500K to 620K and vapor was added. The gasification process was monitored by measuring temperature at three position near the biomass using R-type thermocouples and the syngas composition was analyzed by gas chromatograph. We get the sample gas at the end of gasifier and it was enough time to finishing the chemical reaction. Finally, the amount of hydrogen and methane were increased widely as increasing the oxidizer temperature and adding steam.

Key Words : Biomass, gasification, downstream fixed bed gasifier, steam addition

1. 서 론

현재 국내에서 발생한 목재 톱밥이나 가구 폐기물, 벌목 폐기물 등의 자원들은 직접 연소를 통한 난방용으로 사용되거나 퇴비 등으로 사용되고 있다. 그러나 화석 연료의 과도한 사용으로 인한 자원의 고갈 및 대기 오염에 대한 우려가 현실로 나타나고 있으며, 1997년 교토 의정서를 통하여 직접적이 규제를 시작하였다. 이를 바탕으로 각 나라에서는 이와 관련된 여러 가지 규제를 만들고 있다. 이러한 상황에서 광합성을 통한 이산화탄소의 배출이 거의 없는 목재 바이오매스는 기존의 화학 연료를 대체할 수 있는 에너지 자원의 하나로 각광을 받기 시작하였으며 현재 유럽과 미국, 일본에서는 상용화가 이루어지고 있는 실정이다. 이에 국내에서도 대체 에너지

자원으로서 바이오매스를 이용한 에너지 전환기술이 연구되고 있으나 아직 진행속도가 미비한 실정이다.

바이오매스 자원들을 이용하여 에너지 자원으로 만드는 방법으로는 생물화학적 방법(혐기소화, 알코올 발효 등), 열화학적 방법(가스화, 열분해, 액화방법 등), 물리적 방법(고형화, 추출) 등으로 나눌 수 있다. 특히 열 화학적 방법은 반응시간이 매우 짧고 단위 부피당 처리량이 높으며 공정 폐기물의 발생량이 매우 적은 장점을 지니고 있기 때문에, 최근에는 NOx, soot 등의 대기 오염물질의 발생에 따라 직접연소보다는 열분해나 가스화에 의한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 바이오매스 자원들의 에너지 전환기술은 연소에 비하여 공정이 복잡하고 운전이 어려우나, 에너지 저장에 용이한 액체를 생성하고 대기 오염물질의 배출이 적으며 에너지 회수율이 높기 때문에 차세대 에너지 전환기술로 여겨지고 있다.[1]

이러한 열분해 기술 중 가스화 기술은 최근 많은 연구가 이뤄지고 있으며 공기나 수증기 혼합

* 부산대학교 기계공학과 대학원

† 연락저자, choigm@pusan.ac.kr

** 부산대학교 기계공학과

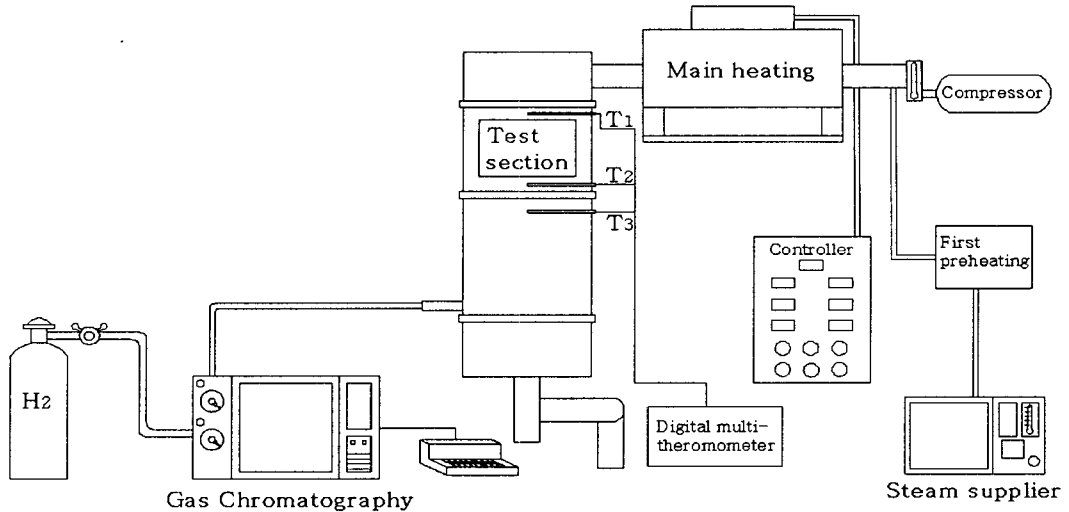


Fig. 1 The schematic of experiment equipment

가스를 산화제로 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 가스화를 통하여 바이오매스는 수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄, 수증기, 질소, 작은 양의 에탄과 에틸, 약간의 잔류물 등을 생성하고, 이로 인한 가스화를 통한 에너지 생산은 공급 공기, 반응로 종류, 연료 종류 등에 따라 다른 경향을 보인다.[2]

다양한 형태의 유동층 혹은 고정층 바이오매스 가스화 장비가 연구, 실험되어 지고 있으며, 특히 Beenackers와 Maniatis에 따르면 일반적으로 고정층 반응로에서는 상향식이나 하향식 가스화 장비의 경우 매우 간단한 구조로 실험이 가능하다고 하였다.[3] 반응로에서의 공기의 잔류시간이 길수록 수소와 이산화탄소의 생성량은 증가하고 일산화탄소의 생성량은 줄어드는 경향을 보인다.[4] 공급공기의 잔류시간은 공기의 유동 방향에 영향을 받으므로, 하향식 반응로의 경우가 공기의 잔류시간이 길다고 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 목재의 착화점과 발화점인 260~350℃ 사이에서 공기온도와 수증기가 하향식 고정층 바이오매스 가스화 과정을 통한 전환가스 생성에 미치는 영에 대한 실험을 수행하였다.

2. 실험 장비

2.1 바이오매스 가스화 장치

본 연구에서는 바이오매스 가스화를 위한 반응로 중에서 하향식 고정층 반응로(downdraft fixed bed gasifier)를 사용하였다. 이 하향식 고

정층 반응로는 공급 공기의 잔류 시간을 늘려주며 바이오매스 가스화 반응에 필요한 충분한 공기를 공급해 준다. 그리고 반응 영역에서의 1-Dimensional stream flow를 구현하기 위하여 내부 반응 영역을 100×100 mm인 정 사각형 형상으로 제작하였으며 수직 방향으로 장비를 설치하였다. 외부 단열을 위해 반응 영역 주위에 50mm 두께의 단열재를 설치하였다. 본 실험에 사용되는 공기는 컴프레서를 통하여 공급된다. 이 공기는 실리카겔을 거쳐 수분을 제거하고 레플래이터 자체의 수분 필터와 오일 필터를 걸쳐서 유량계로 들어가게 된다. 유량계를 통한 공기는 전기로로 직접 연결되거나 1차 예열을 거쳐 100℃의 포화 상태인 챔버를 통과하여 자체 가습과 수증기를 동시에 운반하도록 하였다. 이렇게 만들어진 공기/수증기 혼합 가스를 전기로로 공급하고 전기로에서 최종적으로 원하는 온도를 얻을 수 있도록 하였다. 공기의 온도 조절을 위한 전기로는 100lpm에서 최대 1000℃까지 2℃ 정도의 유동을 가지고 안정적인 온도 공급이 가능하도록 제작되어 졌다. 전기로의 출구부에서 바이오매스 반응영역 사이에는 단열재를 사용하여 열손실을 최소화 하였다. 바이오매스의 반응 과정과 상태를 알아보기 위하여 반응영역 주위의 세 곳(바이오매스 바로 위(T₁), 바로 아래(T₂), 전환가스 영역(T₃))의 위치에 100μm R-type thermo-couple를 설치하였고, 이 결과 값들은 데이터 로거를 이용하여 기록하였다. 바이오매스 전환가스는 반응 시의 화학 반응들이 충분히 일어난 후 반응로 하단부에서 컴프레서를 이용하여 샘플링 하였으며, 샘플링 된 전환가스의 성분은

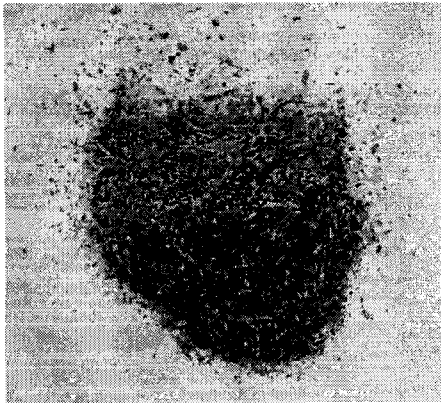


Fig. 2 The sawdust

SRI 8610C Multiple Gas Analyzer System #2를 이용하여 분석하였다. 가스 분석을 위한 column으로는 MoleSieve 13X(9ft) 와 HayeSep-D(9ft)를 사용하여 가스를 분리하였으며, thermal conductivity detector(TCD) 와 Helium Ionization Detector(HID)를 사용하여 가스 피크를 획득하였다. Carrier gas로는 고 순도헬륨(99.999%)을 사용하였으며, 이 장비를 통하여 측정된 바이오매스 전환가스의 성분은 수소(H₂), 메탄(CH₄), 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂), 에틸렌(C₂H₄) 및 에탄(C₂H₆)이다. 본 연구에 사용된 바이오매스 가스화 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

2.2 실험 방법

본 실험에서는 1~2mm 이하의 목재 파우더와 칩 상태의 톱밥을 바이오매스 재료로 사용하였다. 목재 톱밥은 2~3일 동안 건조기 안에서 충분히 건조하여 일정한 상태를 유지하였다. 이렇게 건조된 목재 톱밥의 유기조성을 알아보기 위하여 Thermogravimetric analysis(TGA) 방법을 이용하여 성분을 분석하였고, 발열량과 함께 Table 1에 결과를 나타내었다. 바이오매스는 건조한 상태의 톱밥 50g을 사용하였으며, 실제 사진을 Fig. 2에 나타내었다.

실험은 목재 톱밥의 착화점과 자발화 온도 사이 260℃~350℃ 주위의 네 가지 온도 조건(240, 270, 300, 350℃)에서 무가습 상태와 가습 상태로 수행되었다. 공급되는 공기의 온도는 반응영역에 공급되는 온도(T₂)가 20분 이상 변동 없이 유지될 때 수행되었다. 수증기의 공급 또한 가습 챔버의 온도가 충분히 유지되고, 1차 예열장치가 안정적인 상태가 되었을 때 실험을 시작하였다. 바이오매스의 화학적 반응이 충분히 발생할 수 있도록 100lpm의 충분한 공기를 과잉 공급하도록 하였다.

Table 1 Ultimate Analysis and Heat Values of Sawdust(wt%)

	C	H	O	N	S	High Heating Value(kJ/g)
Feed stock	49.3	5.99	0.13	44.5	0	18.8

3. 결과 및 고찰

3.1 실험결과

공급 공기의 온도 변화에 따른 전환가스의 성분 측정 결과를 무가습, 가습 조건에 따라 Fig. 3 ~ Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 실선은 좌측 축의 온도 값을 나타내고, 도형과 실선으로 표시된 값들은 우측 축의 체적 분율을 바이오매스 가스화 과정의 시간에 대하여 나타낸 것이다.

Fig. 3은 300℃에서 온도와 전환가스 성분을 나타낸다. (a)는 무가습 상태, (b)는 가습상태에서의 온도와 성분 값을 나타낸다. 그림에서 T₂ 위치에서의 온도가 급격히 변화할 때, 전환가스 역시 변화를 보이기 시작한다. 이는 하향식 반응로의 특성에 따라 바이오매스 바로 아래에서 측정된 온도가 실제 바이오매스의 가스화 반응 상황을 알려준다고 할 수 있다. 그러므로 T₂ 위치에서의 온도를 비교함으로써 온도와 가습에 따른 바이오매스 반응 경향을 알아 볼 수 있다. 이를 확인하기 위하여 T₂의 온도를 Fig. 4에 나타내었다. 무가습 상태에서 240℃의 경우 상대적으로 낮은 반응 영역 온도 상태를 유지하고 착화점인 250℃보다 높은 온도 상태에서는 상대적으로 온도가 올라가는 것을 알 수 있다. 공급되는 공기의 온도가 자발화 온도인 350℃보다 높게 되면, 반응 영역의 온도는 급격한 온도 상승률을 가지고 1200℃까지 상승하게 된다. 가습의 경우 또한 온도 변화가 무가습 상태와 비슷한 경향을 보이지만, 온도 변화 시간은 무가습 상태에 비해 상당히 줄어들게 되고, 350℃ 경우 최고 온도가 상대적으로 낮아지는 것을 볼 수 있다. Fig. 3에서 공급공기의 온도가 무가습이고 300℃인 경우 일산화탄소 그래프에서 두 개의 피크가 형성되는 것을 볼 수 있다. 이는 일산화탄소와 이산화탄소 간의 화학 반응 ($C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$)이 발생하기 때문에 일산화탄소가 줄어들면서 이산화탄소가 약간 증가하였다가 이산화탄소가 줄어들면서 일산화탄소의 양이 급격히 증가하게 되는 반응을 보이는 것이다. 이 반응은 1000℃ 이상에서는 일산화탄소만을 생성하므로[5] 반응 영역의 온도가 이 부근에 도달했을 때 이러한 현상이 일어난다는 것을 알 수 있다. 각각의 온도 조건과 가습 여부에 따른 바이오매스 전환가스 성분을 Fig. 5

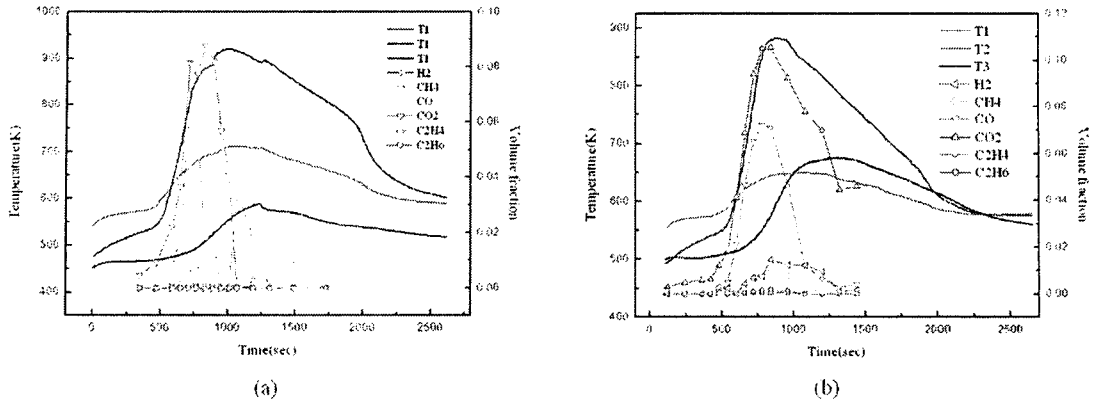


Fig. 3 The syngas components, gasifier temperature versus gasification process time. Feed gas composed of air preheated 300°C, (a) with no steam addition (b) with steam addition.

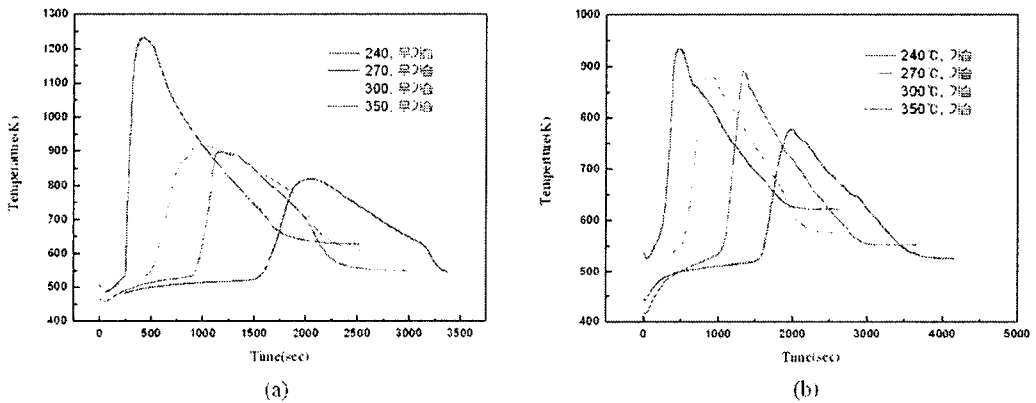
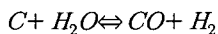


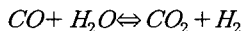
Fig. 4 The T₂ temperature versus gasification process time (a) with no steam addition (b) with steam addition in various conditions.

에 나타내었다. Fig. 5 (a)에서 수소는 무가습 상태에서 350°C가 되기 전까지 거의 발생하지 않는 것을 알 수 있다. 350°C의 경우에는 짧은 시간동안 수소가 발생되며, 이는 Fig. 4 (a)에도 나타났듯이 짧은 시간동안 바이오매스의 가스화 반응이 대부분 끝나 버리기 때문이다. 반면, 가습의 경우, 240°C에서도 수소가 생성되며, 공급 공기의 온도가 높아질수록 수소의 최고치와 전체적인 양이 점차적으로 많아진다는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 다음과 같은 화학 반응으로 설명할 수 있다.

water - gas reaction:



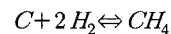
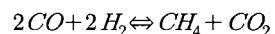
water - gas shift reaction:



이러한 화학 반응으로 인하여 Fig. 5 (c)에 나타내듯이 무가습 상태에서는 350°C가 되기 전까지 나타나지 않던 일산화탄소와 수소가 가습 상태에서는 같은 공급 공기의 온도에서도 생성되게 되며, Fig 5 (d)에서 볼 수 있듯이 이산화탄소의 양은 상대적으로 줄어들게 된다.

Fig. 5. (b)에는 메탄의 변화를 나타내었다. 메탄은 무가습 상태에서는 온도가 증가함에 따라 조금씩 증가하는 경향을 보인다. 무가습 300°C의 경우 일산화탄소와 같이 두 개의 피크를 갖는 경향을 보이는데 이는 다음과 같은 화학 반응으로 인한 것이다.[6]

methanation reaction:



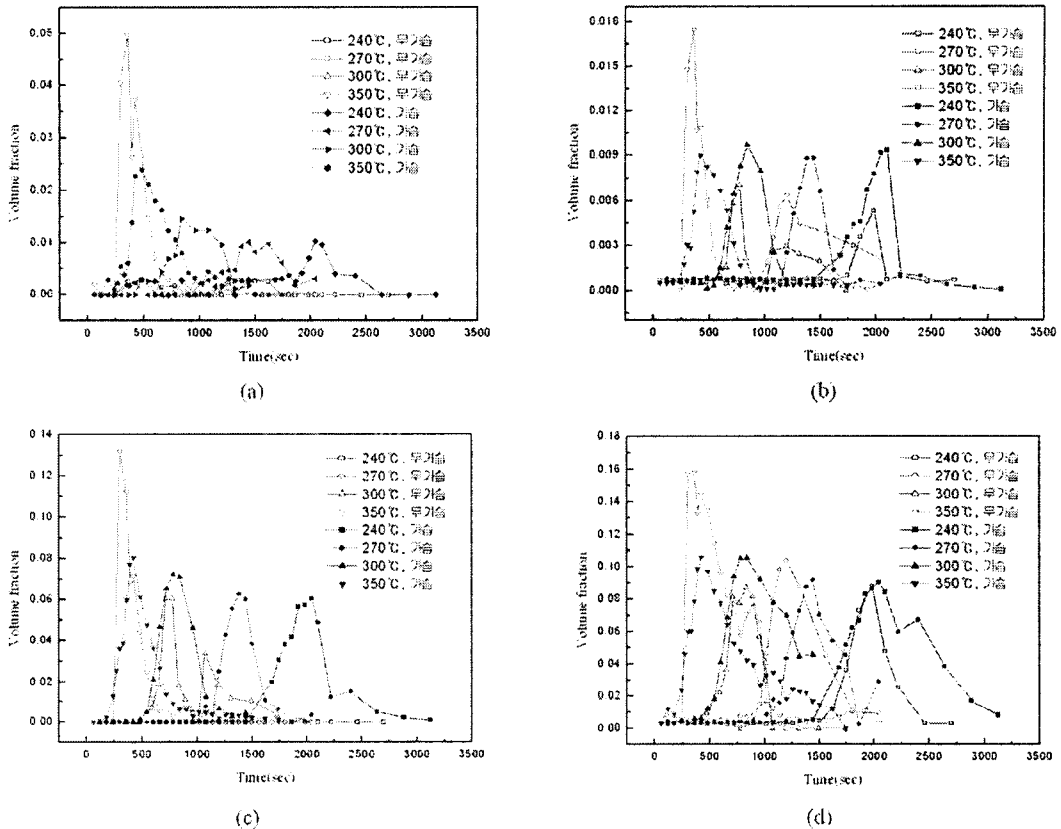


Fig. 5 Changes of the syngas components(a) hydrogen, (b) methane, (c) carbon monoxide (d) carbon dioxide) versus gasification process time with various temperature and steam addition .

위 반응은 water-gas 반응으로 인하여 생성된 일산화탄소가 water-gas shift 반응에서 수소를 생성하게 되고 이는 methanation 반응을 거치면서 메탄의 양을 증가시키거나 혹은 수소가 직접적으로 탄소와 반응하여 메탄을 생성한다. 이와 같은 반응으로 인하여 Fig. 5 (b)에서 보듯이 가습 상태에서는 증가한 일산화탄소와 수소로 인하여 무가습 상태보다 많은 양의 메탄이 발생한다. 하지만, 위 화학식의 역반응으로 인하여 가습 상태에서는 메탄의 양은 공급공기의 온도변화와는 무관하게 일정한 양을 유지하게 된다.

무가습 상태에서는 전체적으로 전환가스들이 바이오매스의 반응과 동시에 변화하는 경향을 보인다. 하지만, 가습 상태가 되면 수소와 메탄의 경우 온도상승과는 약간의 차이를 두고 생성되며 무가습 상태에 비하여 상당히 넓은 폭으로 존재하는 것을 볼 수 있는데, 이러한 현상은 앞에서 살펴보았던 화학 반응들이 실제로 발생하였다는 것을 의미한다.

4. 결론

본 연구에서는 하향식 고정층 반응로에서 공급되는 공기의 온도와 수증기가 바이오매스 가스화 과정에 미치는 영향을 알아보기 위한 실험을 수행하였다. 네 가지 온도 조건과 가습 유무에 따른 실험 조건을 설정하였고 각각의 경우에 대한 온도 변화와 전환가스 조성의 변화를 살펴보았다. 바이오매스 반응 과정은 T_2 온도의 변화와 유사한 형태를 지니고 있으며, 이는 온도 영역에 따라 착화점과 자발화 온도를 기준으로 반응영역의 온도에 차이가 있음을 알 수 있었다. 무가습 300°C에서 일산화탄소와 메탄이 두 개의 피크를 가지는 현상이 나타났으며, 이를 통하여 일산화탄소와 이산화탄소간의 화학적 반응이 발생하였다는 것을 확인하였다. 무가습의 경우 350°C 이전에는 이산화탄소를 제외한 다른 가스가 생성되지 않았지만, 수증기가 첨가되면서 240°C에서부터 일산화탄소와 수소, 메탄이 상당량 생성되는

것을 확인할 수 있었다.

가습의 경우, 수소는 최고치가 높아지며 넓은 범위에서 존재하게 된다. 메탄은 무가습일 때 공급 공기의 온도가 올라가면서 메탄의 양은 증가하는 반면, 가습의 경우에는 일정한 양을 유지한다. 결과적으로 공급공기의 온도가 증가할수록 그리고 가습이 되면 수소의 양은 늘어나는 경향이 있다는 것을 확인하였으며 기존의 알려진 화학 반응들이 가스 성분의 변화에 적용되는 것을 확인할 수 있었다.

- (7) C. Lucas, D. Szewczyk, W. Blasiak, S. Mochida, "High-temperature air and steam gasification of densified biofuels", BIOMASS & BIOENERGY, 2004, p.563-575

후 기

본 논문은 교육인적자원부·산업자원부·노동부의 출연금으로 수행한 산학협력중심대학육성사업의 연구결과입니다.

참고문헌

- (1) Seehoon Lee, Younggu Kim, Jaechang Hong, Sangjun Yoon, Youngchan Choi, Jaegoo Lee, "Thermochemical conversion of biomass in a fluidized bed pyrolyzer", 한국 신재생에너지학회, 2005, 춘계학술논문대회 논문집 pp.467~470
- (2) Blasiak W, Szewczyk D, Lucas C, Tsamba AJ, Rafidi N., "High temperature air/steam gasification technical report No. 1: High Exergy rate gas aided low grade fuel utilization technology," 2002, ISRN KTH/MSE-02/16-SE ENERGY/TR.
- (3) Beenackers A, Maniatis K, "Gasification Technologies for heat and power from biomass." Proceeding of the Conference: 5th European Bioenergy Conference. 1996
- (4) Y.J.Lu, L.J. Guo, C.M. Ji, X.M. Zhang, X.H. Hao, Q.H. Yan, "Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A parametric study", International Journal of Hydrogen Energy, Volume 31, Issue 7, 2006, 83 p.822-831
- (5) Mathieu P, Dubuisson R., "Performance analysis of a biomass gasifier.", Energy Conversion and Management, 2002, 43 p.1291-9.
- (6) McKendry P. "Energy production from biomass (part 3): gasification technologies." Bioresource Technology, 2002, p. 55-63