

## 우드펠릿의 스팀가스화 특성

황 훈\* · 이문원\* · 최선용\*\* · 김래현\*<sup>†</sup>

\*서울과학기술대학교, \*\*서울과학기술대학교 에너지환경연구소  
(2010년 6월 9일 접수, 2010년 10월 7일 수정, 2010년 10월 20일 채택)

## Steam Gasification Characteristics of Wood Pellet

Hoon Hwang\*, Moon-Won Lee\*, Sun-Yong Choi\*\*, and Lae-Hyun Kim\*<sup>†</sup>

\*Seoul National University of Science & Technology

\*\*Research Institute of Energy and Environment, Seoul National University of Science & Technology

(Received 9 June 2010, Revised 7 October 2010, Accepted 20 October 2010)

### 요 약

근래의 무분별한 화석연료의 사용은 에너지자원의 고갈과 환경오염의 문제를 야기하여 이의 해결을 위한 청정 신에너지에 대한 연구가 전 세계적으로 집중되고 있다. 이 중 바이오매스는 화석연료보다 비교적 높은 H/C 비를 갖기 때문에 신에너지인 수소 또는 Syngas를 생산하기 위한 가스화 특성이 우수한 특징을 가지고 있으며, 구성성분 내 증금속, 타르 질소를 거의 함유하지 않는 점에서 환경오염 저감과 동시에 대체 신에너지로써 각광을 받고 있다. 본 연구에서는 목질계 바이오매스인 Wood pellet에 대하여 고정층 반응기를 이용하여 질소 분위기하에서 온도 및 Steam/Biomass Ratio(SBR)조건 변화에 따른 가스화 특성으로 고찰하는데 그 목적을 둔다. 온도의 영향에 대하여, 높은 온도 범위에서 수소 수율이 증가함을 알 수 있었다. SBR에 대한 영향으로서, 상대적 저온 조건에서는 SBR이 1 이상인 조건에서는 수소 수율이 거의 일정한 경향을 보였고, 900°C의 고온에서는 SBR 증가에 따라 증가하는 결과를 얻었다. 또한 H<sub>2</sub>/CO ratio에 비하여 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ratio의 변화가 더 큰 결과로부터, 본 실험 조건에서의 반응은 Steam reforming이 Water gas shift reaction 보다 더욱 지배적임을 확인하였다. 최적의 H<sub>2</sub> 수율 생산 조건은 열분해의 경우 800°C이며, 저온 스팀가스화의 경우에는 SBR=1, 900°C의 고온인 경우에는 SBR=3이었으며, 최대 수소 수율은 900°C, SBR=3의 조건에서 38.5 vol.%(56.01 L/min kg)이었다.

**주요어** : 바이오매스, 열분해, 스팀가스화, 우드펠릿, 수소

**Abstract**— Hydrogen is a clean and efficient energy source and is expected to take an important role in future energy demand. A possibly good route to produce hydrogen is by using biomass and organic wastes as a source through thermo-chemical conversion technology. In this study, pyrolysis of wood Pellet(Oregon pine) has been carried out in batch type fixed-bed reactor in N<sub>2</sub> atmosphere during 20 minutes to determine the optimum hydrogen generating conditions. At the influence of temperature, hydrogen yield was increased with increasing temperature. For the influence of Steam/Biomass Ratio(SBR), hydrogen yield was increased by steam addition at low temperature condition. However, effect of steam addition was insignificant over at SBR = 1. The hydrogen yield was increased with increasing SBR at high temperature condition. From result of H<sub>2</sub>/CO and H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ratio, dominant reaction was steam reforming in this experimental condition. The optimum condition for hydrogen production was determined as follows: H<sub>2</sub> yield = 38.3 vol.% (56.01 L/min kg) at 900°C, SBR=3.

**Key words** : Biomass, Pyrolysis, Steam gasification, Wood pellet, Hydrogen

<sup>†</sup>To whom corresponding should be addressed.  
Seoul National University of Technology,  
172 Gongreung 2-dong, Nowon-gu, seoul, 139-743, korea  
Tel : 02-970-6620; E-mail : lhkim@snut.ac.kr

## 1. 서 론

최근 전 세계적으로 산업과 과학의 발달로 인한 무분별한 에너지 소비가 급증하면서 원유 가격의 폭등과 그에 따른 화석연료 사용량 증가에 따른 환경오염 문제가 심각한 국제적 이슈로 대두되고 있다. 결국 이산화탄소 등 온실가스 배출에 대한 국제적 규제가 발효되는 상황에까지 이르게 되었다. 이에 따라 전 세계적으로 석유 경제 사회를 대체할 수 있는 대체에너지와 신·재생에너지의 필요성이 커지면서 이와 관련된 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 우리나라는 전체 에너지 가운데 석유 의존도가 44.4%로 미국·독일·프랑스 등의 선진국보다 높고 에너지 자원이 부족하여 산업 구조적으로 원자재를 수입, 가공하여 고부가 제품을 생산, 수출하는 상황에서 고유가 시대를 맞아 에너지 안보를 위한 다양한 에너지원 확보의 필요성이 대두되고 있다 [1]. 이렇게 신재생에너지의 개발이 중요시되고 있는 시점에서 바이오매스는 청정·신에너지로서 각광받고 있다. 바이오매스는 비교적 높은 H/C 비를 갖기 때문에 가스화 특성이 석탄보다는 손쉽다고 할 수 있다. 또한 구성 성분 내 중금속, 황, 질소를 거의 함유하지 않기 때문에, 생성가스 중의 SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>의 함유량 또한 적어 환경 친화적이라 할 수 있다 [2]. 따라서 바이오매스 기반의 에너지는 온실 가스 감축과 기후변화에 따른 문제점 해결에도 큰 역할을 할 수 있다 [3]. 가스화 반응은 고체 폐기물이 가스화제(O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 등)와 반응하여 에너지가 풍부한 “syngas”라고 불리는 기체 생성물을 만드는 방법으로 바이오매스를 에너지로 변화시키는 방법 중의 하나이다 [4]. 또한 바이오매스를 이용한 수소에너지의 생산 방법은 화석연료를 이용한 수소 에너지의 생산 방법에 비하여 3US\$/GJ정도의 추가적인 비용이 필요하지만, 자원의 재순환, 폐기물 처리비용, 열원의 이용과 CO<sub>2</sub>절감 및 부가적인 효과를 고려하였을 때 가장 경제적인 수소 에너지 생산 방법으로 평가될 수 있다 [5-7].

이에 본 연구에서는 급속 등은 열분해 반응을 이용한 목질계 바이오매스인 wood pellet(미송)에 대한 열분해 및 스팀가스화 실험을 통하여 반응조건에 따른 가스 생성 특성을 분석, 고찰하는 것을 목적으로 한다.

## 2. 실험

Fig. 1에 본 연구에서 사용한 고정층 반응기의 개략

도를 나타내었다. 전기히터의 크기는 내경 22 mm, 외경 150 mm, 길이 240 mm이며, 내장재는 super-kanthal을 포함하는 내화벽돌로 구성하였다. 주 반응기는 내경 18 mm, 길이 800 mm인 석영관을 사용하여 전기히터 내부에 수직으로 설치되며, 석영관의 하부로 분위기 가스인 질소가 리본히터에 의해 250℃로 가열된 동관을 통하여 예열되어 도입되며, 동일 온도에 의해 생성된 스팀이 0.5 L/min로 도입되는 질소에 의해 일정하게 주입된다. 또한 시료는 stainless 재질의 바스켓에 정량 투입되어 석영관 중앙부에 위치되며, 생성된 가스는 석영관의 상부로 배출되어 냉각기, 필터 및 유량계를 통과한 후 샘플링 되어 가스 크로마토그래프(Young Lin, Acme 6100)를 이용하여 분석되었다. 실험은 정량 시료에 대하여, 분위기 가스인 질소하에

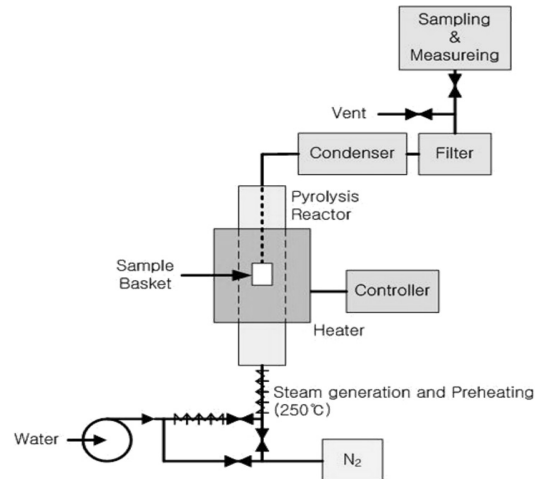


Fig. 1. Schematic diagram of Fixed-bed reactor.

Table 1. Experimental condition.

| Material                 | Wood pellet(Oregon pine)    |
|--------------------------|-----------------------------|
| Sample weight            | 8(g)                        |
| Temperature              | 700, 800, 900(°C)           |
| Steam/Biomass Ratio(SBR) | 0, 1, 2, 3                  |
| Carrier Gas Flow rate    | 0.5(L/min, N <sub>2</sub> ) |
| Reaction time range      | 20(min)                     |

Table 2. Ultimate and proximate analysis of Wood pellet.

| Ultimate |       | Proximate    |       |
|----------|-------|--------------|-------|
| C        | 50.00 | Moisture     | 5.25  |
| H        | 3.62  | Volatile     | 92.03 |
| O        | 42.70 | Fixed carbon | 1.55  |
| N        | 0.10  | Ash          | 1.20  |
| S        | 0.60  |              |       |

서, 700 ~ 900°C의 온도범위와 Steam/Biomass Ratio (SBR)을 0 ~ 3의 범위에서 급속 등은 열분해 실험을 수행하였다.

Table 1에 실험 조건을 나타내었으며, Table 2에 본 연구에서 사용된 wood pellet(미송) 시료에 대한 공업 분석 및 원소분석의 결과를 나타내었다. 공업분석의 결과로부터, 휘발성분이 92.03%로 매우 높은 비율을 차지하고 있었으며, 원소분석을 한 결과 탄소와 산소의 함량이 주를 이루고 있는 것을 확인하였다.

### 3. 결 과

#### 3-1. 열분해와 스팀가스화에서 온도의 영향

Fig. 2 (a), (b)에 각각 열분해 및 스팀가스화에 대한 온도 변화에 따른 생성 가스의 수율 및 생성 가스 유량의 변화 결과를 도시하였다. Fig. 2 (a)의 열분해 조건에 대하여, CH<sub>4</sub>의 경우 온도 증가에 따라 증가하다 900°C 조건에서 CH<sub>4</sub>의 수율이 약간 감소하는 것을 확인하였다. 이는 CH<sub>4</sub>가 상대적으로 고온 조건하에서의 분해반응이 생성반응에 비하여 활발히 일어남을 의미한다. 그러나 900°C에서의 CH<sub>4</sub>의 분해에 따른 H<sub>2</sub>의 수율 또한 증가되지 않았으며, CO<sub>2</sub> 수율의 감소와 CO 수율이 크게 증가한 결과로부터, Table 3에 나타낸 반응식 (11), (13)~(15)의 반응이 지배적인 것으로 판단된다. 또한 반응식 (12)의 Boudouard 반응도 CO 증가와 CO<sub>2</sub> 감소에 기여한 것으로 생각된다. Fig. 2 (b)의 스팀가스화 조건에 대하여, CO의 경우, 온도 증가에 따라 증가하는 경향을 보였다. 이

는 위에서 언급한 반응식 (11), (13)~(15)의 반응에 의한 CO 수율 증가 이외에도 스팀 첨가에 의해 반응식 (3), (6), (9), (12) 반응이 활발히 진행되어 나타난 결과이며, 이에 의한 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 수율 감소 및 H<sub>2</sub>

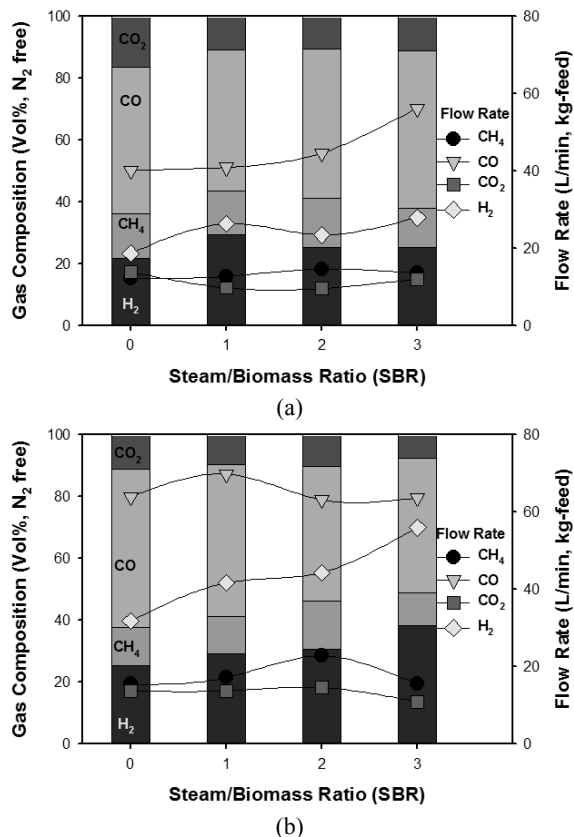


Fig. 2. Effect of temperature for gas yield and flow rate. (a) pyrolysis, (b) steam gasification on SBR=3.

Table 3. Reaction equations by biomass pyrolysis/gasification.

|                              |   |      |
|------------------------------|---|------|
| Oxidation & Partialoxidation | C + O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub>                                    | (1)  |
|                              | C + 1/2O <sub>2</sub> → CO  | (2)  |
|                              | CH <sub>4</sub> + 1/2O <sub>2</sub> → CO + 2H <sub>2</sub>              | (3)  |
|                              | CO + 1/2O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub>                                | (4)  |
| Methanation                  | C + 2H <sub>2</sub> → CH <sub>4</sub>                                   | (5)  |
| Steam reforming reactions    | CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O → CO + 3H <sub>2</sub>               | (6)  |
|                              | CH <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O → CO <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> | (7)  |
| Watergasshiftreaction(WGSR)  | C + 2H <sub>2</sub> O → CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub>               | (8)  |
|                              | C + H <sub>2</sub> O → CO + H <sub>2</sub>                              | (9)  |
|                              | CO + H <sub>2</sub> O → CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>                | (10) |
| Reverse WGSR                 | CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> → CO + H <sub>2</sub> O                | (11) |
| Boudouard reaction           | C + CO <sub>2</sub> → 2CO   | (12) |
| Methane Dry reforming        | CH <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub> → 2CO + H <sub>2</sub> O              | (13) |
| Hydration reaction           | H <sub>2</sub> + 1/2O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O                   | (14) |
|                              | 2H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> → 2H <sub>2</sub> O                    | (15) |

의 수율 증가가 확인되었다. H<sub>2</sub>의 경우, Fig. 2 (a)의 열분해 조건에 비하여 상대적으로 크게 증가하였으며, 이는 스팀 첨가에 의해 다양한 산화반응에 의해 H<sub>2</sub> 수율이 증가됨을 의미하는 것이다. 열분해 조건에서는 800°C에서 가장 높은 H<sub>2</sub> 수율을 얻을 수 있었으며, 스팀가스화의 경우에는 온도의 증가에 따라 H<sub>2</sub>의 수율이 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, Ahmad Tavasoli 등의 연구자의 옥수수과 wheat dry distiller grains를 이용한 열분해 및 가스화 실험 결과와 유사한 경향을 나타내었다 [8].

3-2. 스팀가스화에서의 SBR의 영향

Fig. 3 (a), (b)에 각각 700°C 및 900°C에서의 SBR 변화에 따른 생성 가스의 수율 및 유량의 변화 결과를 도시하였다. Fig. 3 (a)의 700°C 조건에서의 수소 수율은 스팀의 첨가로 인하여 H<sub>2</sub>의 수율이 증가하나 SBR=1 이상에서는 거의 일정한 결과를 보였다. 한국 기계연구원에서 수행된 수증기를 이용한 폐기물 가스화에서 나온 결과 또한 상대적으로 저온인 조건에서

SBR 증가와 함께 H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 등의 가연성 가스 수율이 약간 감소하는 것과 유사한 경향을 나타내었다 [1]. Fig. 3 (b)의 900°C 조건에서는 SBR 증가에 따라 H<sub>2</sub>의 생성 유량이 계속적으로 증가하는 경향을 보여, 상대적으로 고온의 조건에서는 SBR의 증가에 따라 Steam reforming(SRM) 및 Water gas shift reaction(WGSR)이 더 활발히 일어나는 것으로 사료된다. 또한 SBR의 증가에 따라 CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>의 수율은 거의 일정한 결과를 보였다. CO의 수율은 SBR 변화에 관계없이 거의 일정한 결과를 보였으며, 이는 Table 3에 나타낸 반응식들에 의해 소모되는 CO의 양과 생성된 CO의 양이 유사한 결과임을 의미한다. 또한 900°C, SBR=3의 결과로부터, CO 및 CO<sub>2</sub>의 생성량이 일정한데 반하여 CH<sub>4</sub>의 생성량이 큰 감소폭을 보여, steam reforming 반응에 의한 CH<sub>4</sub>의 개질 반응이 커짐을 알 수 있었고, 반응식 (6), (7)이 비슷한 비율로 일어나는 결과로 생각된다.

3-3. H<sub>2</sub>/CO 및 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Ratio

Fig. 4 (a), (b)에 각각 스팀가스화 조건에서의 온도

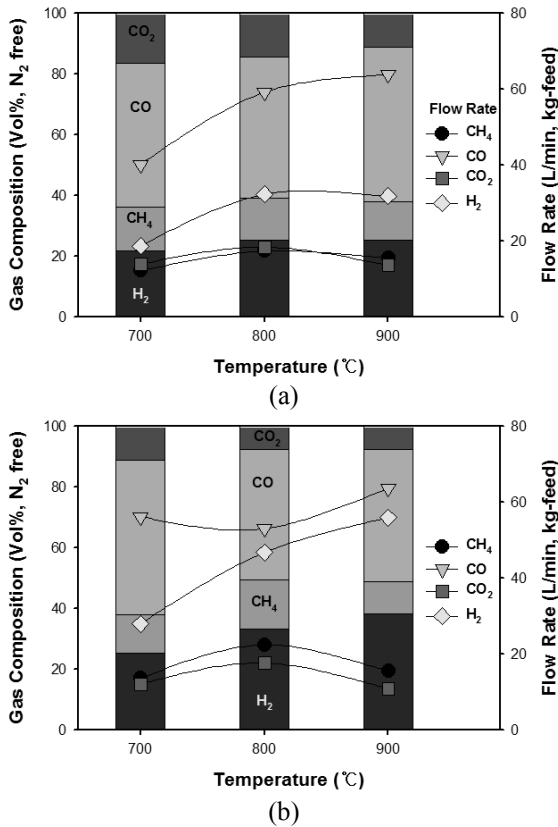


Fig. 3. Effect of SBR for gas yield and flow rate. (a) at 700°C, (b) at 900°C.

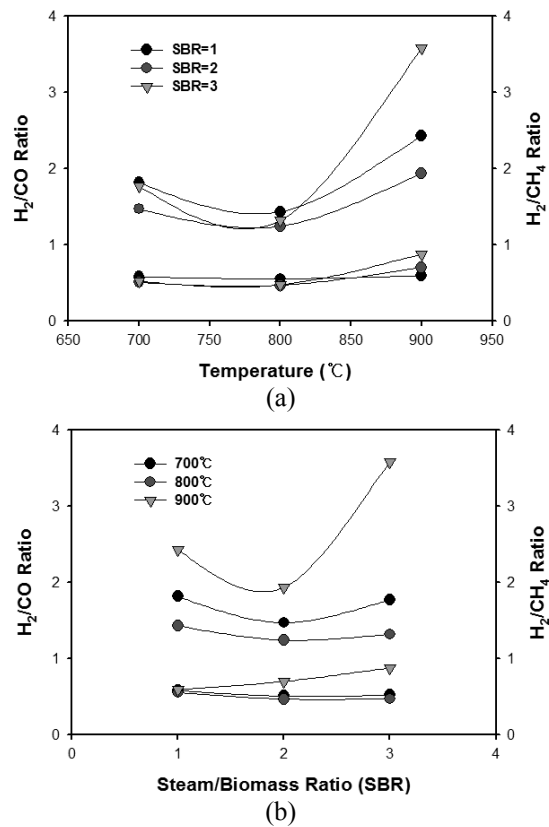


Fig. 4. Effect of temperature(a) and SBR(b) on H<sub>2</sub>/CO Ratio and H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Ratio. Steam gasification.

및 SBR의 변화에 따른  $H_2/CO$  ratio와  $H_2/CH_4$  ratio의 결과를 나타내었다.

Fig. 4 (a), (b)의 결과로부터,  $H_2/CO$  ratio와  $H_2/CH_4$  ratio는 온도 및 SBR 증가에 따라 증가함을 확인하였다. 이는 양원 등의 연구자에 의한 석탄 가스화 연구 결과에서 나타난  $H_2/CO$  ratio의 결과 [10] 및 이석원의 연구자에 의한 우드칩의 스팀가스화 연구 결과 [11]로부터 스팀 유입량의 증가와 함께  $H_2/CO$  ratio가 증가하는 결과와 유사한 경향을 나타내었다. 그러나 J.F. Gonzalez 등의 연구자의 olive를 이용한 실험 결과에서  $H_2/CO$  ratio가 상대적으로 저온인 700-750°C에서 증가되는 결과 [9]와 다른 경향을 나타내었다.

본 실험에서 온도와 SBR의 증가에 따라 전반적으로  $H_2$ 의 수율은 증가하고 CO,  $CH_4$ 의 수율은 감소한다는 결과를 확인하였다. 특히 SBR 증가에 따라 Table 3의 반응식(6)~(10)에 의해  $H_2$ 의 수율은 증가하나 CO의 경우 반응식(10)에 의하여 감소되기 때문에  $H_2$ 의 발생량이 증가하는데 비하여 CO의 발생량은 일정하게 유지되어  $H_2/CO$  ratio는 증가된 것으로 생각된다. 또한 온도 및 SBR 변화 모두에서  $H_2/CO$  ratio에 비하여  $H_2/CH_4$  ratio의 변화가 더욱 큰 것이 확인 되었다. 이는 Table 3의 WGS에 비하여 SRM이 더 높은 결과이며, 본 실험 조건에서는 SRM이 더욱 지배적임을 재확인하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서의 우드 펠릿을 이용한 고정층 반응기에서의 열분해 및 스팀가스화 특성에 대한 연구를 수행한 결과, 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

생성가스의 온도의 영향에 대한 결과, 열분해 조건인 경우, 수소 수율은 온도증가에 따라 증가하다 800°C 이상에서는 크게 변화하지 않는데 비하여, 스팀 첨가의 경우 증가하는 결과를 얻었다.  $CH_4$ 는 스팀을 적용한 조건에서의 감소폭이 큰 결과를 얻었다. 생성가스의 SBR 영향에 대하여,  $H_2$ 의 수율은 상대적으로 저온인 700°C의 경우에 SBR=1 이상의 조건에서 거의 일정한 경향을 나타내었고, 고온인 900°C의 경우에는  $H_2$ 의 수율이 SBR 증가에 따라 증가하는 결과를 얻었다. 또한  $H_2/CO$  ratio에 비하여  $H_2/CH_4$  ratio의 변화가 더 큰 결과로부터, 본 실험 조건에서의 반응은 SRM이 WGS 보다 더욱 지배적임을 확인하였다. 최적의  $H_2$  수율 생산 조건은 열분해의 경우 800°C이

며, 저온 스팀가스화의 경우에는 SBR=1, 900°C의 고온인 경우에는 SBR=3이었으며, 최대 수소 수율은 900°C, SBR=3의 조건에서 38.5 vol.%(56.01 L/min kg)이었다.

#### 감사의 글

본 연구는 서울특별시 전략사업 혁신 클러스터 육성 지원사업(고밀도 지역의 주거 및 상업용 신재생에너지 기술 개발: Seoul R & BD Program)의 일환으로 수행되었으며, 연구지원에 감사를 드립니다.

#### 참고문헌

1. 노선아, 김우현, 길상인, 윤진한, 민태진, 관연호, “고온 수증기를 이용한 폐기물 가스화”, The 2007 Environmental Societies Joint Conference(2007).
2. Antal, M. J. and Xu, X. D., “Proceedings of the 1998 V.S.DOE Hydrogen Program Review”, NREL/CP-570-25315(1998).
3. D.A. Nemtsov, A. Zabaniotou, “Mathematical modelling and simulation approaches of agricultural residues air gasification in a bubbling fluidized bed reactor” Chemical Engineering Journal, In Press, Corrected Proof, Available online(2008).
4. 김태현, 최상민, “바이오매스 가스화 특성 모델링을 위한 접근법” 제 36회 KOSCO 춘계 SYMPOSIUM 논문집(2008).
5. 김래현, *바이오매스의 에너지 변환과 산업화*, 도서출판 아진, 서울(2005).
6. 김수진, “바이오에너지 시장 분석 및 전망”, 화학경제연구원 시장분석 보고서, 1-90(2008).
7. 석현덕, 민경택, 손철호, 장우환, “목질 바이오매스 열에너지 개발의 경제성 분석과 에너지용 산림폐재의 지속적 확보방안”, 한국농촌경제연구원 연구보고서, 5-64(2005).
8. Ahamad Tavasoli, Masoumeh G. Ahangri, Chirayu Soni, Ajay K. Dalai, “Production of hydrogen and syngas via gasification of the corn and wheat dry distiller grains(DDGS) in a fixed-bed micro reactor” Fuel Processing Technology, 90, 472-482(2008).
9. J.F. Gonzalez, S. Roman, D. Bragado. M. Calderon, “Investigation on the reaction influencing biomass air and air/steam gasification for hydrogen production. fuel processing technology”, 89, 764-772(2008).

10. 양원, 서동균, 황정호, 이종민, 김재성, “석탄 가스화 수소 생산을 위한 기초 연구” 제 37회 KOSCO SYMPOSIUM논문집(2008).
11. 이석원, 김승도, 류태우, 이은도 “바이오매스의 수증기 가스화 특성에 대한연구”, 한국폐기물자원순환학회, 추계학술연구회발표논문집(2009).