

미이용 산림바이오매스 및 폐목재의 기포 유동층 Air 가스화 특성 연구

한시우*** · 서명원*† · 박성진* · 손성혜*** · 윤상준* · 라호원* · 문태영* · 문지홍* · 윤성민* · 김재호* ·
이은도*** · 정수화*** · 양창원*** · 이영우**†

*한국에너지기술연구원 청정연료연구실

34129 대전광역시 유성구 가정로 152

**충남대학교 에너지과학기술대학원

34134 대전광역시 유성구 대학로 99

***한국생산기술연구원 고온에너지시스템그룹

31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89

(2019년 10월 27일 접수, 2019년 11월 13일 수정본 접수, 2019년 11월 13일 채택)

Air Gasification Characteristics of Unused Woody Biomass in a Lab-scale Bubbling Fluidized Bed Gasifier

Si Woo Han***, Myung Won Seo*†, Sung Jin Park*, Seong Hye Son***, Sang Jun Yoon*, Ho Won Ra*,
Tae-Young Mun*, Ji Hong Moon*, Sung Min Yoon*, Jae Ho Kim*, Uen Do Lee***, Su Hwa Jeong***,
Chang Won Yang*** and Young Woo Rhee**†

*Clean Fuel Laboratory, Korea Institute of Energy Research, 152, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea

**Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea

***Thermochemical Energy System R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology, 89 Yangdaegiro-gil,

Ipjang-myeon, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31056, Korea

(Received 27 October 2019; Received in revised form 13 November 2019; accepted 13 November 2019)

요 약

본 연구에서는, Lab-scale 기포 유동층 가스화기(직경 : 0.11 m, 높이 : 0.42 m)에서 미이용 산림 바이오매스 4종과 폐목재 1종의 가스화 특성을 살펴보았다. 실험은 온도와 연료 주입량을 각각 800 °C, 1 kg/h로 고정하고, ER 0.15-0.3, 가스 유속 2.5-5 U_0/U_{mf} 으로 변화시키면서 진행했다. 층 물질로는 silica sand와 olivine을 사용하였다. 생성 가스의 조성은 NDIR 분석기와 GC를 통해 분석하였으며, 분석 결과 평균적으로 H₂ 3~4 vol%, CO 15~16 vol%, CH₄ 4 vol%, CO₂ 18~19 vol%으로 미이용 산림바이오매스와 폐목재 모두 비슷한 조성을 보였으며, 생성 가스의 평균 저위발열량은 1193~1301 kcal/Nm³을, 고위발열량은 1262~1377 kcal/Nm³을 나타내었다. 또한, 타르 저감 효과를 알아보기 위해 층 물질로 olivine을 사용 시 silica sand에 비해 생성 가스 내 C₂ 이상 성분이 대부분 감소하였고, H₂ 함량이 증가하여 타르의 cracking 반응이 생겼음을 확인하였다. 비응축성 타르는 72% (1.24 → 0.35 g/Nm³), 응축성 타르는 27% (4.4 → 3.2 g/Nm³) 가량 감소하는 효과를 확인하였다.

Abstract – In this study, the gasification characteristics of four types of unused woody biomass and one waste wood in a lab-scale bubbling fluidized bed gasifier (Diameter: 0.11 m, Height: 0.42 m) were investigated. Effect of equivalence ratio (ER) of 0.15-0.3 and gas velocity of 2.5-5 U_0/U_{mf} are determined at the constant temperature of 800 °C and fuel feeding rate of 1 kg/h. The silica sand particle having an average particle size of 287 μm and olivine with an average particle size of 500 μm were used as the bed material, respectively. The average product gas composition of samples is as follows; H₂ 3-4 vol.%, CO 15-16 vol.%, CH₄ 4 vol.% and CO₂ 18-19 vol.% with a lower heating value (LHV) of 1193-1301 kcal/Nm³ and higher heating value (HHV) of 1262-1377 kcal/Nm³. In addition, it was found that olivine reduced most of C₂ components and increased H₂ content compared to silica sand, resulting in cracking reaction of tar. The non-condensable tar decreases by 72% (1.24 → 0.35 g/Nm³) and the condensable tar decreases by 27% (4.4 → 3.2 g/Nm³).

Key words: Unused woody biomass, Gasification, Bubbling fluidized bed, Syn-gas, Tar

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mwseo82@kier.re.kr, ywrhee@cnu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

화석 연료의 고갈과 증가하는 전 세계 에너지 수요에 따라, 미래의 에너지 공급은 재생 가능 에너지원으로 해야 한다[1]. 화석 연료에 대한 의존도를 낮추고 이를 대체하기 위해 전 세계적으로 재생 가능 에너지원에 대한 광범위한 연구가 진행 중이며, 이 중 하나가 바이오매스이다[2]. 바이오매스는 다양한 요인으로 인해 매력적인 에너지원이 되고 있다. 전 세계에 걸쳐 풍부하기 때문에 비용이 낮고 [3], CO₂ 배출을 줄이면서 연료 소비로 배출되는 CO₂의 일부를 흡수할 수 있기 때문에 환경 친화적이다[4,5]. 또한, 위치 및 기후에 덜 의존적이기 때문에 다른 재생 에너지원보다 유리하며, 쉽게 저장 및 운반이 가능하고 현재 전 세계 에너지 공급의 10% 이상을 제공하고 있다[6,7]. 국내에서 바이오매스 생산량은 총 사용량의 5%이며, 대부분을 해외에 의존하고 있다[8].

최근에 국내 미이용 산림바이오매스에 대한 신재생에너지 공급 인증서(REC, Renewable Energy Certificate) 가중치가 혼소 1.0 → 1.5, 전소 1.5 → 2.0으로 증가하였다[8]. 미이용 산림바이오매스란 벌채 산물 중 원목 규격에 못 미치거나 수집이 어려워 이용이 원활하지 않은 산물을 의미하며, 원목생산에 이용되지 않는 부산물, 산림병해충 방제 과정에서 나온 벌채 산물 등이 포함된다[9]. 신재생에너지 공급의무화제도(RPS, Renewable energy Portfolio Standard)에 따라 REC 가중치가 증가한 미이용 산림바이오매스의 경제성도 향상되었다. 국내 미이용 산림바이오매스량은 약 234만 m³으로 풍부하며, 이러한 미이용 산림바이오매스를 활용할 경우, 해외에 의존하는 바이오매스를 대체하고 새로운 국내 에너지 자원을 확보할 수 있다.

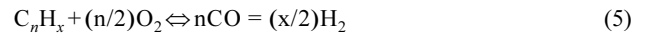
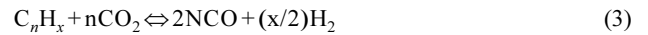
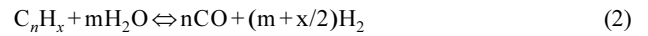
바이오매스는 생물학적 공정과 열화학적 공정, 2가지 공정에 의해 다양한 형태의 에너지로 전환될 수 있다[10]. 생물학적 공정은 생물체 또는 그 생성물의 작용을 통해 바이오매스를 바이오 연료로 분해하며, 다량의 수소를 생산한다[11]. 열화학적 공정은 바이오매스에 열과 압력을 가함으로써 바이오 연료, 가스 및 화학 물질로 분해하며, 연소, 가스화, 열분해가 있다[12].

생물학적 공정과 비교하여, 열화학적 공정은 효율성이 더 높고 다양한 공급 원료를 사용할 수 있어 더 유리하다. 특히, 열화학적 공정 중에서 가스화는 800~1000 °C 범위의 고온에서 바이오매스를 가연성 가스 혼합물로 전환시키며, 열분해 및 연소와 비교하여 더 높은 생산 가스 효율을 가져 주목받고 있다[13,14].

가스화는 보통 세 가지 유형(Fixed bed, Fluidized bed, and Entrained flow)에서 진행된다. 이 중, 유동층(Fluidized bed)은 원료 공급이 용이하고 높은 열 및 물질 전달 속도, 높은 반응 속도 및 전환율, 그리고 온도를 쉽게 제어할 수 있기 때문에 바이오매스 가스화에 유리하다[15-17]. 그러나 바이오매스는 시료 특성상 불규칙한 형태와 큰 입도 그리고 낮은 밀도로 단일 입자로는 유동화가 쉽지 않은 물질로 알려져 있으며, silica sand와 같은 불활성 물질을 충 물질로 섞어 사용하고, 충 물질은 유동화를 용이하게 해주는 역할뿐 아니라 반응기에서 열전달 매개체로 이용된다[18].

가스화는 유용한 가스뿐만 아니라 원치 않는 부산물도 생성하며, 그 중에서도 타르는 모든 가스화 시스템에서 가장 문제가 되는 변수이다[19,20]. 타르는 생산 가스의 하류 차단 및 품질 저하로 운영상의 문제를 일으킬 수 있고 원하는 물질이 아니므로 생산 효율을 떨어뜨린다. 타르는 반응 식 (1)-(4) 및 (5)에 제시된 바와 같이 열분해, 수증기 개질, 건식 개질, 탄소 형성 및 부분 산화에 의해 감소될

수 있다[21].



일반적으로 타르를 저감하는 방법은 크게 primary method와 secondary method로 나누어지는데, primary method는 반응기 내부에 첨가제나 촉매 등을 이용하여 타르를 저감하는 방법이며, secondary method는 장치 후단에 사이클론(Cyclone), 전기집진기(Electrostatic precipitator) 등의 설비를 설치하여 타르를 저감하는 방법이다. 타르 저감 효율은 secondary method가 좋으나 장치 설계 및 운전이 어려워지며, 추가적인 비용이 요구된다. 반면, 촉매를 이용하여 타르를 저감하는 primary method를 사용하면 장치 후단의 정제 설비 설계 및 운전이 쉽기 때문에 장시간 운전이 유리하다.

현재까지 니켈계 촉매, dolomite 또는 olivine을 사용하는 유동층 반응기에서의 바이오매스 가스화에 대한 많은 연구가 이루어졌으며, 다양한 지지체 및 촉진제를 갖는 니켈계 촉매가 가장 널리 연구되었다. 니켈계 촉매는 높은 활성과 선택성을 가지지만, 오염 물질로부터의 비활성화에 영향을 받기 쉽다[22-23]. dolomite는 가장 널리 사용되고 높은 타르 전환율을 보이지만 유동층 반응기에서는 쉽게 마모되는 단점을 지닌다. 반면, olivine은 바이오매스 가스화 및 타르 개질에서 약간 낮은 활성을 나타내지만 dolomite보다 높은 내마모성을 가져 유동층 반응기에서 유리한 장점을 가진다[24].

문헌에 발표된 바와 같이 바이오매스 가스화에 대한 연구는 많지만[25-30], 국내 미이용 산림바이오매스 가스화에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았기 때문에 이를 가스화에 적용하였을 때 합성가스 조성 및 타르 생성량 등과 같은 기초 데이터 확보가 필요하다고 판단된다.

따라서 본 연구는 Lab-scale 기포 유동층 가스화기에서 미이용 산림바이오매스 4종과 폐목재 1종의 Air 가스화 특성을 알아보고자 하였다. 또한, silica sand와 olivine을 사용한 가스화 실험을 진행하여 In-bed catalyst를 활용한 유동층 반응기 내 타르 저감 효과를 확인하였다.

2. 실험

2-1. 시료

2-1-1. 미이용 산림바이오매스 및 폐목재

실험에 사용된 미이용 산림바이오매스는 sample 1-4, 폐목재는 sample 5이다. Sample 1은 수확벌채 및 수종갱신 가지류로, 충분히 자라 쓸 만한 나무를 이용하기 위해 베는 수확벌채와 산림의 이용 가치를 높이고자 기존의 나무를 벌목하여 제거하고 다른 종류의 나무로 숲을 완전히 새로 조성하는 수종갱신이 이루어질 때, 버려지는 가지류이다. Sample 2는 산지전용 가지류로서, 산지를 다른 용도로 사용하고자 형질을 변경하는 과정에서 발생했으나, 이용하지 않은 가지류를 지칭한다. 산지전용 가능 목적에는 농업용(농지, 초지),

비농업용(택지, 공장, 광업, 도로, 골프장, 스키장, 묘지) 등이 있다. Sample 3은 피해목 및 수익간벌 원목으로, 태풍, 산불, 낙뢰, 병충해 등의 여러 요인으로 피해를 받아 경제적 가치가 없는 원목과 나무들이 적당한 간격을 유지하여 잘 자라도록 하기 위해 불필요한 나무들을 솎아 베어내는 수익간벌(숲 가꾸기)로 발생한 원목이다. Sample 4는 소나무 재선충 피해목으로, 피해목 중에서 소나무 재선충에 감염되어 피해 확대 방지 및 예방목적으로 벌목된 소나무류이다. Sample 5는 폐기되는 책상, 선반, 가구 등에서 발생한 폐목재로, 현행법 분류 상 미이용 산림바이오매스가 아닌 폐기물에 속하며 바이오 SRF로서 REC가중치는 0.25이다. 따라서, Sample 1-4는 미이용 산림바이오매스에 속하지만, Sample 5는 속하지 않는다. 최근 미이용 산림바이오매스의 REC 가중치 증가에 따른 원료 가격 상승으로 인해, 추가적인 경제성 확보를 위해 미이용 산림바이오매스 대비 30~40% 가격인 폐목재를 사용하였다. Sample 1-4는 SY에너지(주)에서, sample 5는 비전테크로부터 제공받았다.

Sample 1-5에 대하여 기초분석(공업, 원소, 발열량, ash 분석)을 수행하였으며, 분석 결과는 Table 1, Table 2에 나타내었다. 각 샘플의 특성을 살펴보면, sample 1-4의 경우 수분함량이 32-35% 가량으로 저위발열량이 2,500 kcal/kg 수준이며, sample 5는 수분이 적어 저위발열량이 4,000 kcal/kg 가량으로 상대적으로 높았다. Sample 2의 경우, 뿌리의 흙 성분이 포함되어 다른 바이오매스에 비하여 회재의 함량이 높은 편임을 확인하였다.

회재 성분을 살펴보면 Sample 1, 2는 가지류로서 비슷한 조성(높은

SiO₂ 함량)을 보이는 반면, sample 3, 4, 5는 원목으로서 CaO의 함량이 가장 높았다. 일반적으로 CaO 함량이 SiO₂ 함량보다 높으면, slagging/fouling 현상이 일어나기 쉬우므로, sample 1, 2가 가스화 공정에 보다 유리함을 예측할 수 있었다.

Sample 1-4의 원시료는 수분 함량이 높아 오븐에서 80 °C 온도로 약 24시간 동안 건조하여, 수분 함량을 10% 이하로 낮추어 기포 유동층 가스화 반응기에서 가스화 실험을 수행하였다. 따라서 결과적으로는 Sample 5와 유사한 4000 kcal/kg 정도의 저위발열량을 갖게 된다. 건조된 샘플은 핀 분쇄기(Pin mill)를 이용하여 분쇄하였고, 분쇄된 샘플은 체로 걸러서 250 μm ~ 2 mm의 크기의 샘플만 선별하여 실험에 사용하였다.

2-1-2. 층 물질

본 실험에는 층 물질로 silica sand와 olivine을 사용했다. silica sand의 평균 입도(d_p)는 287 μm이고, bulk density(ρ_b)는 1249 kg/m³, particle density(ρ_p)는 2642 kg/m³이다. 일반적으로 calcined dolomite은 높은 타르 전환율을 보이지만 유동층 반응기에서 사용하기에는 너무 쉽게 마모되는 단점이 있으므로 본 연구에서는 olivine을 이용하기로 하였다.

Table 3에 olivine 입자의 XRF 분석 결과가 나타나있으며, 조성은 MgO (44.3%)와 SiO₂ (44.2%), Fe₂O₃ (7.79%)의 화합물 형태이다. olivine의 평균 입도(d_p)는 500 μm이고, bulk density(ρ_b)는 1584 kg/m³, particle density(ρ_p)는 2880 kg/m³이다.

Table 1. Proximate & ultimate analysis of unused woody biomass and waste wood

		Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5	
Proximate analysis [%] (As received)	Moisture	34.75	36.09	35.33	32.89	8.62	
	Ash	1.97	3.87	0.18	0.15	2.54	
	Combustible matter	Volatile matter	51.96	49.6	54.58	56.12	70.7
		Fixed carbon	11.33	10.44	9.9	10.85	18.2
Ultimate analysis [wt%] (DAF basis)	C	50.57	50.17	52.27	53.76	49.62	
	H	5.41	5.64	5.66	5.66	6.06	
	O	43.37	43.57	41.92	40.4	42.67	
	N	0.61	0.58	0.13	0.16	1.37	
	S	0.04	0.04	0.2	0.02	0.06	
	Cl	0.0102	0.019	0.0336	0.04	0.22	
Heating value [kcal/kg] (As received)	LHV	2,490	2,430	2,430	2,740	3,970	
	HHV	2,991	2,951	2,948	3,243	4,349	

Table 2. Ash composition analysis of unused woody biomass and waste wood

		Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5
Ash composition analysis (wt%)	SiO ₂	49.5	39.1	3.05	6.6	14.02
	Al ₂ O ₃	15.7	15.3	2.33	4.27	6.76
	CaO	14.4	22.2	65.9	60.8	40.83
	K ₂ O	7.35	7.99	9.53	7.68	7.51
	MgO	4.18	3.98	9.61	10.1	7.29
	Fe ₂ O ₃	3.61	4.79	0.556	0.858	13.43
	P ₂ O ₅	2.17	3.54	4.29	3.59	3.21
	SO ₃	0.771	0.858	1.08	1.57	4.26
	Na ₂ O	0.764	0.76	0.0748	0.227	0
	TiO ₂	0.638	0.68	0.0577	0.119	1.09
	MnO	0.505	0.351	2.19	2.89	0.6
	BaO	0.231	0.147	0.71	0.858	0
	Others	0.175	0.3	0.6012	0.5783	1

Table 3. XRF analysis of olivine particles

	Olivine (wt%)
MgO	44.3
SiO ₂	44.2
Fe ₂ O ₃	7.79
Al ₂ O ₃	1.51
CaO	1.3
Cr ₂ O ₃	0.378
NiO	0.284
MnO	0.121
Na ₂ O	0.0375
SO ₃	0.0268
Cl	0.0141
Others	0.0831

2-2. 실험 장치

본 실험에서 사용한 기포 유동층(BFB, Bubbling fluidized bed) 가스화 장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 본래 본 반응기는 열분해를 위한 Auger 반응기 및 타르의 추가적인 분해를 위한 Catalytic bed가 장착되어 있지만, 본 연구에서는 가스화 반응을 위해 Fluidized bed reactor만 사용하였다. 가스화 반응기의 직경은 0.11 m이고 높이는 0.42 m이다. 실험에 사용된 시료를 정량적으로 투입하기 위해서 2중 screw feeder를 사용하였다. 가스화 실험 중 반응기 내부 온도를 실시간으로 측정하기 위해 가스화 반응기 측면에 wind box로부터 0.07, 0.13, 0.36 m 높이로 K-type의 thermocouple을 설치했다. 가스화 반응기의 온도 조절은 PID (Proportional integral derivative) 방식으로 제어했다. 압력 강하를 측정하기 위해 압력계(DPL series, Sensys Korea)를 사용하였고 wind box로부터 0.36 m의 높이에 설치하였다. 반응기에서 배출되는 생성 가스의 조성을 실시간으로 체크하기 위해, NDIR 분석기(Hartmann & Braun Co, Advanced

Optima)를 사용하였다. NDIR 분석기를 통해 생성 가스 내의 CO, CO₂, CH₄, H₂의 농도를 실시간으로 체크하였다. 또, 정확한 생성 가스 조성을 교차 체크하고 비응축성 타르를 정량 분석을 하기 위해, 생성 가스를 테들러 백(Tedlar bag)에 포집하여 GC-TCD (Agilent Technologies, 6890N Network GC System)와 FID (Agilent Technologies, 7890A GC System)를 사용했다. GC-TCD는 Carboxen 1000 column이 설치되었으며 H₂, CO, CO₂, CH₄ 분석을 위해 사용되었고, GC-FID는 HP-plot Al₂O₃/KCl column이 장착되었고 CH₄를 포함한 C₁-C₈의 탄화수소들을 분석하는데 사용하였다.

본 연구에서는 타르를 응축성 타르와 비응축성 타르로 나누어 정량적으로 분석하였다. 먼저 일반적으로 타르로 일컫는 응축성 타르의 경우에는 사이클론 후단의 샘플링 포트를 이용하여 -20°C로 냉각한 IPA (Isopropyl alcohol)를 용매로 이용하는 “European Tar Protocol” [31] 방식을 사용하여 무게를 측정하였다. 생성 가스 내 비응축성 타르는 1차-3차 응축기, impact separator를 통과하여 응축시킨 후, 앞서 설명한 GC-FID를 통해 측정되는 C6 성분 이상의 피크들의 총합으로 측정하였다[32].

2-3. 실험 방법

샘플별 가스화 특성을 알아보기 위한 실험 조건은 선행 연구 결과를 바탕으로, 반응 온도 800 °C, ER (Equivalent Ratio, 당량비) 0.15, 가스화 유속 $2.5 U_0/U_{mf}$ 으로 선정하였다. silica sand를 층 물질로 사용한 가스화 운전조건에서 연료는 1 kg/h로 동일하게 투입하였다. 연료는 2중 screw feeder를 통해 주입했으며, 고온인 가스화 매체의 역류를 방지하기 위해 N₂ 1.0 L/min를 주입하였다.

ER에 따른 가스화 특성 실험은 sample 1을 사용하여 진행하였다. ER은 공기의 공급량을 변화시켜 0.15, 0.2, 0.25, 0.3으로 변화시켜 실험을 진행했다. 타르 저감 효과를 알아보기고자, 동일한 조건에서 silica sand를 대신하여 olivine을 사용하여 ER에 따른 가스화 실험을

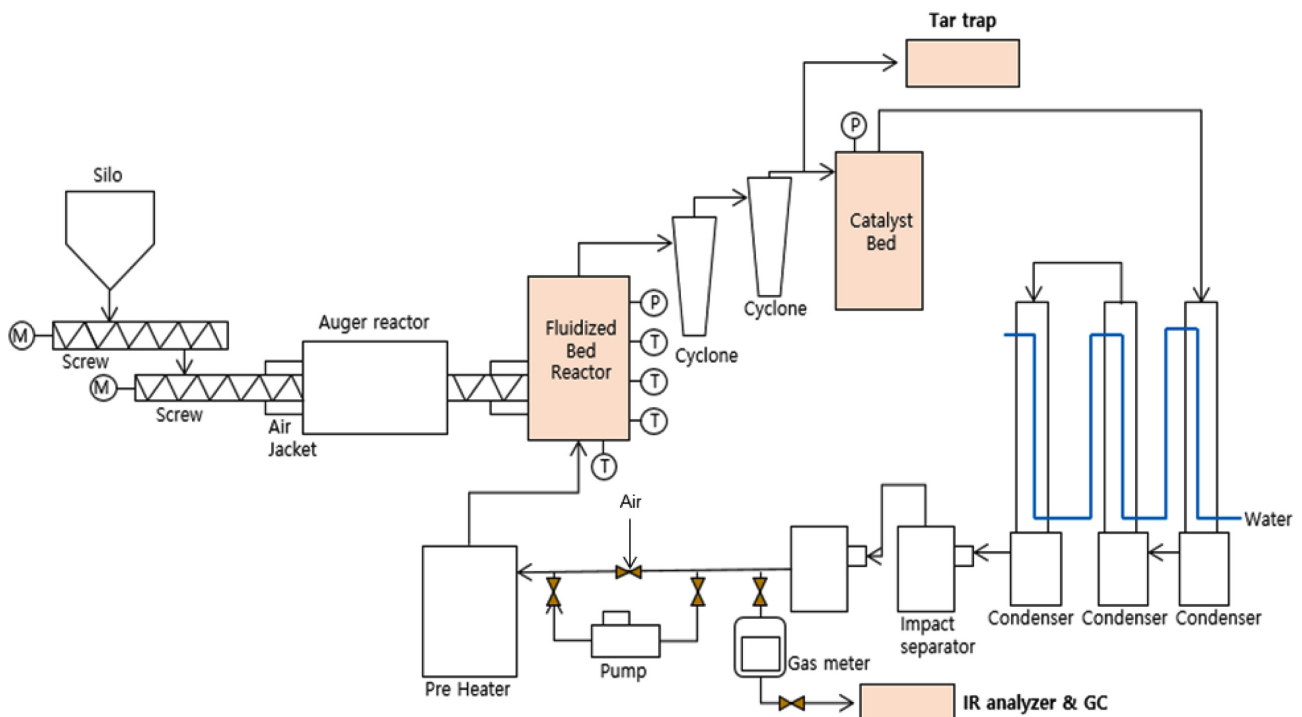


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

진행했다. 각 실험 유지시간은 30분에서 1시간이었으며, NDIR 분석기와 GC를 이용하여 합성가스의 조성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 샘플별 가스화 특성

Fig. 2는 반응 온도 800 °C, 연료 투입량 1 kg/h, ER 0.15, 가스화 유속 $2.5 U_0/U_{mf}$ 의 조건에서 sample 1-5의 생성 가스 조성, 고위발열량(HHV, Higher heating value), 비응축성 타르 함량을 나타내었다. 실험 데이터의 신뢰성을 확보하고자 우드 펠릿과 왕겨 등 타 바이오매스 가스화에 대한 여러 선행 연구들[33-36]의 데이터와 비교하여 Table 4에 나타내었다.

본 실험의 미이용 산림바이오매스 4종 및 폐목재 1종의 생성 가스 조성은 평균적으로 H₂ 3~4 vol%, CO 15~16 vol%, CH₄ 4 vol%, CO₂ 18~19 vol%으로 sample 1-5 모두 비슷한 조성을 보였다. 선행연구자들의 결과와 비교하였을 때, CO, CO₂, CH₄ 함량은 비슷한 수치를

보였으나 H₂ 함량은 왕겨에 비해서는 높고 우드 펠릿에 비해서는 다소 낮은 것을 확인할 수 있다. 발열량 역시 5종의 샘플 모두 비슷한 수치를 보였으며 타 바이오매스와 비슷하였다. 비응축성 타르 함량은 sample 4가 가장 높고, sample 2가 가장 낮은 수치를 보이는데, sample 4의 경우 소나무에 포함된 테르펜유 성분에 의해 타르 함량이 높게 나온 것으로 사료된다. 실제로, sample 4의 생성가스 고위발열량이 가장 큰 값을 보이는데 이는 C₂ 이상 가스의 함량이 다른 sample들에 비해서 높기 때문이다. 비응축성 타르 함량만을 비교하면, sample 2가 가스화에 가장 유리할 것으로 보이나, 높은 생성 가스 발열량을 얻기 위해서는 sample 4를 이용하고, 타르를 향후에 제거하는 것도 하나의 방법이 될 수 있다.

3-2. Silica sand bed 내 가스화 특성

Fig. 3은 silica sand를 층 물질로 사용한 sample 1의 ER 변화에 따른 생성 가스의 조성, 고위발열량 및 비응축성 타르 함량을 나타내었다. ER이 증가함에 따라 반응기 내에 주입되는 산소의 양이 증

Table 4. Comparison of research on woody biomass air gasification in a fluidized bed gasifier

	Unit	This study	Jo et al. [33]	Kim et al. [34]	Kitzler et al. [35]	Kook et al. [36]
Fuel	-	unused woody biomass	KWP (Korea wood pellet), EFB (empty fruit bunch)	wood pellet	wood pellet	rice husk
Reactor	-	bubbling fluidized bed	bubbling fluidized bed	bubbling fluidized bed	pressurized bubbling fluidized bed	bubbling fluidized bed
Feeding rate	kg/h	1	3 (EWB), 2.28 (KWP)	25-55	4.5	0.4
Temperature	°C		800	750-800	800-850	
ER	-	0.15-0.3	0.2-0.45	0.19-0.32	0.2-0.3	0.15-0.3
Bed material	-	silica sand, olivine	silica sand, calcined dolomite	silica sand	olivine	silica sand, olivine, calcined dolomite
Gas composition	H ₂ CO CO ₂ CH ₄ vol.%	3-4	12-13 (EWB) 12-14 (KWP)	14-16	12-20	0.6-2.5
		15-16	15-16 (EWB) 13-16 (KWP)	11-16	11-13	2-10
		18-19	19-20 (EWB) 17-20 (KWP)	16-17	16-18	12-15
		4	4-5 (EWB) 4-5 (KWP)	4-5	4-5	0.5-1.3
Lower heating value (LHV) value of product gas	kcal/Nm ³	1193-1301	1314-1553 (EWB) 1242-1481 (KWP)	1123-1362	-	143-523 (HHV)
Condensable tar	g/Nm ³	4.4 (silica sand) → 3.2 (olivine)	[EWB] 1.72 (silica sand) → 1.34 (dolomite) [KWP] 2.11 (silica sand) → 1.63 (dolomite)	-	0.21-0.68	1.82 (silica sand) → 0.23 (calcined dolomite), 0.81 (olivine)

Table 5. Comparison of composition of product gas and heating value of product gas with sand and olivine (sample 1, ER = 0.15)

	Unit	Bed material	
		Silica sand	Olivine
H ₂	Vol.%	3.84	4.38
CO		15.65	16.29
CO ₂		19.38	18.59
CH ₄		4.35	4.19
C ₂ (C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ etc)		1.89	1.71
C ₃ (C ₃ H ₈ , C ₃ H ₆ etc)		0.35	0.44
C ₄ (C ₄ H ₁₀ , C ₄ H ₈ etc)		0.1	0.07
C ₆ H ₆		0.23	0.14
C ₆ + (C ₇ H ₈ , C ₈ H ₁₀ etc)		0.04	0.01
HHV		kcal/Nm ³	1352
LHV	1276		1256.8

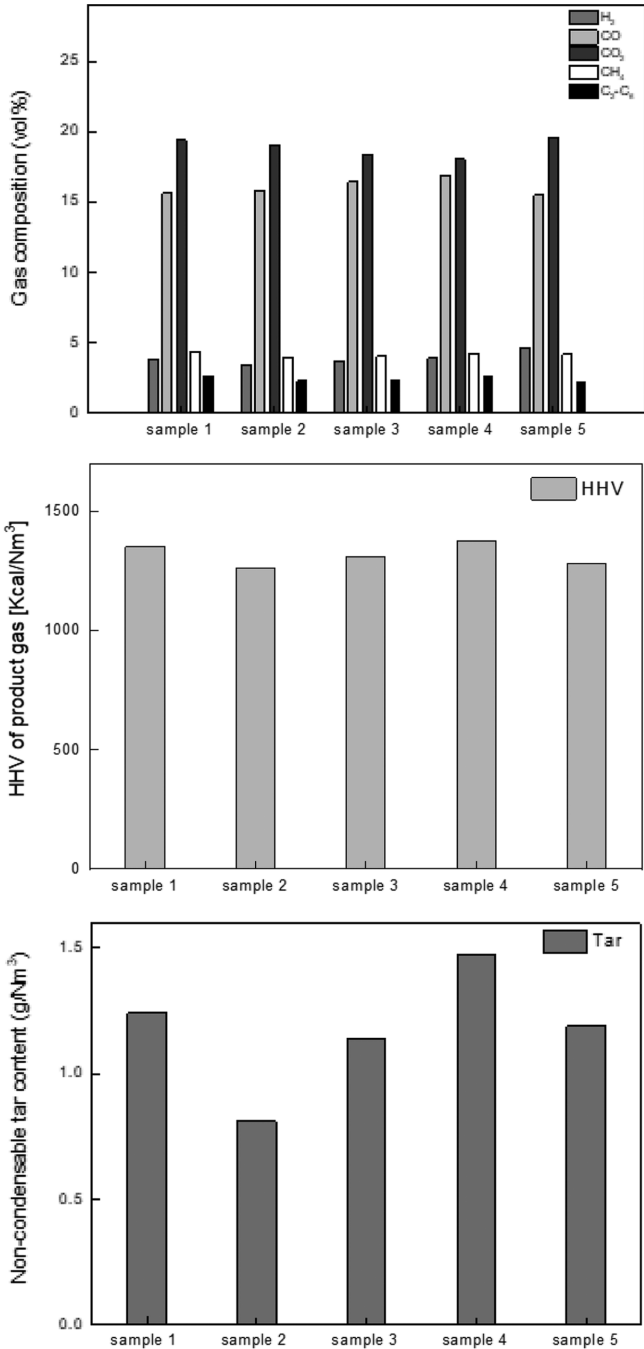


Fig. 2. Effect of sample on the composition of product gas, HHV of product gas, and non-condensable tar content (ER = 0.15).

가하여 CO₂가 생성되는 산화반응이 활발히 일어나기 때문에 ER의 증가에 따른 CO₂의 증가가 두드러지게 나타난다. 반면, 다른 성분들의 가스(H₂, CO, CH₄) 함량은 ER이 증가할수록 감소하였다. 이는 선행 연구들[37,38]의 결과와 일치하였다.

생성 가스의 고위발열량은 ER이 증가할수록 감소하였다. ER 증가로 생성 가스 내에 N₂ 및 CO₂의 조성이 증가하고 높은 발열량을 갖는 H₂, CH₄, CO의 함량이 감소하기 때문으로 보인다. ER 증가에 따른 생성 가스 발열량의 감소 경향은 선행 연구[39]의 결과와 일치하였다. 비응축성 타르의 함량도 ER이 증가함에 따라 비교적 감소하는 경향을 보였다. 타르 함량이 감소하는 이유는 ER 증가로

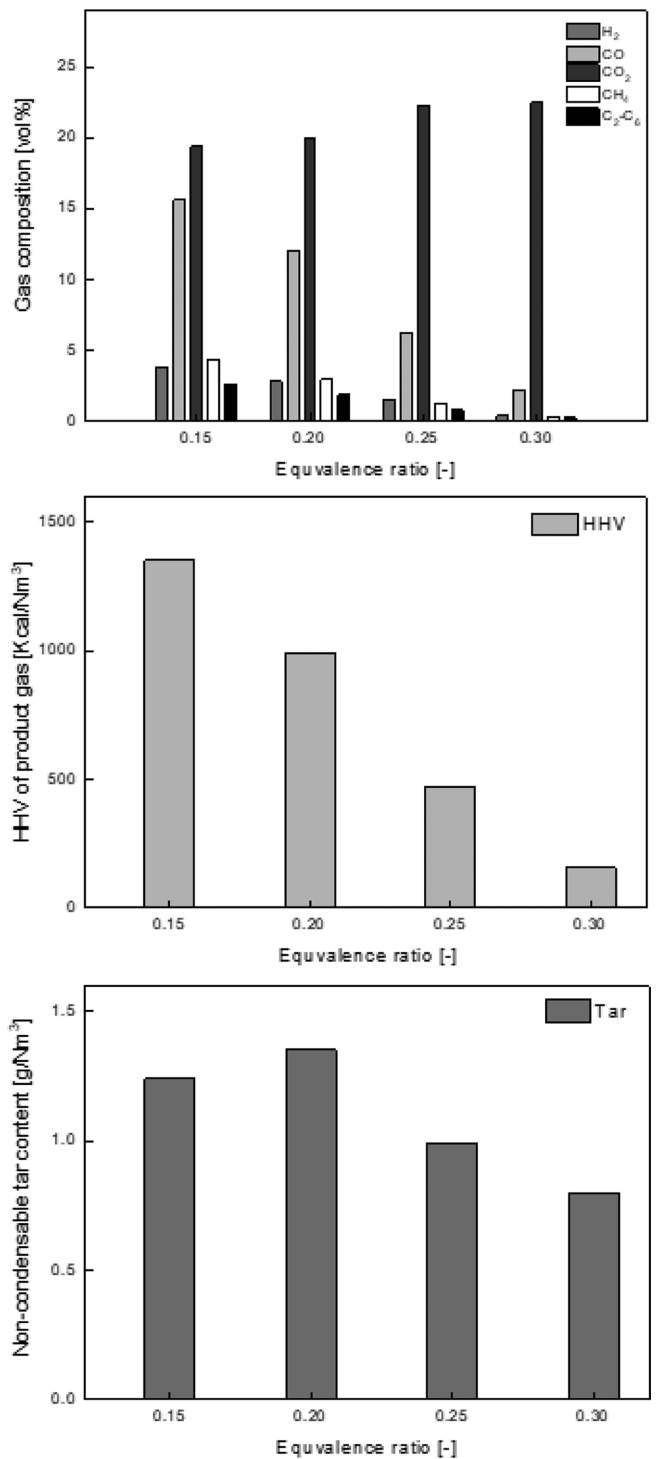


Fig. 3. Effect of ER on the composition of product gas, HHV of product gas, and non-condensable tar content with silica sand.

인해 반응기에 주입되는 산소의 증가로, 반응기 내에서 char, 생성 가스, 탄화수소들이 산화반응이 활발하게 일어나면서, 타르의 cracking 반응이 일어난 결과로 예측할 수 있다[40].

3-3. Olivine bed 내 가스화 특성

Fig. 4는 olivine을 층 물질로 사용한 sample 1의 ER 변화에 따른 생성 가스의 조성, 고위발열량 및 비응축성 타르 함량의 데이터이

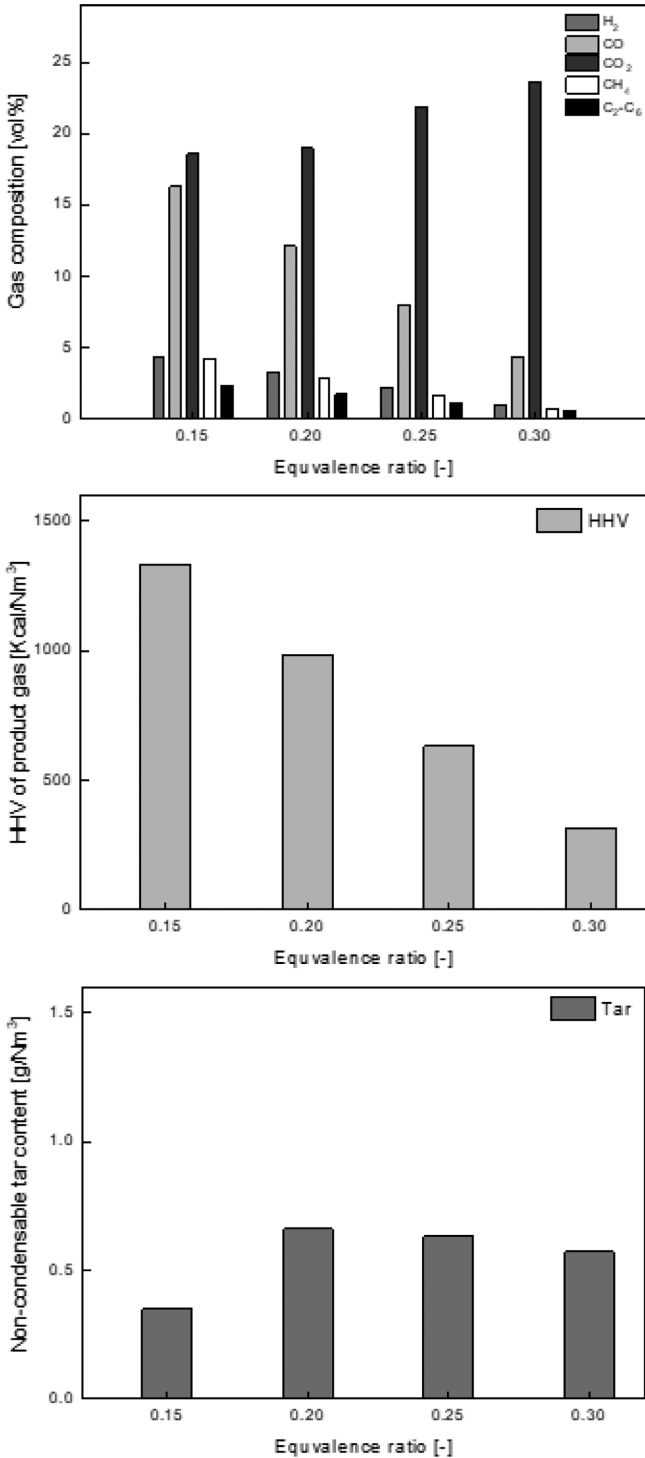


Fig. 4. Effect of ER on the composition of product gas, HHV of product gas, and non-condensable tar content with olivine.

다. ER 증가에 따른 가스 조성은 silica sand를 사용했을 때와 동일한 경향을 보였다. ER이 증가할수록 H₂, CO 및 CH₄ 함량은 감소하고 CO₂ 함량은 증가하였다. 발열량과 비응축성 타르 함량도 silica sand를 사용했을 때와 동일하게 ER이 증가할수록 감소하였다. 다만, 비응축성 타르 함량은 silica sand를 사용하였을 때에 비하여 약 50~70% 정도 감소하는 경향이 발견되었다.

Silica sand를 사용하였을 때와 비교한 데이터는 Table 5에 나타

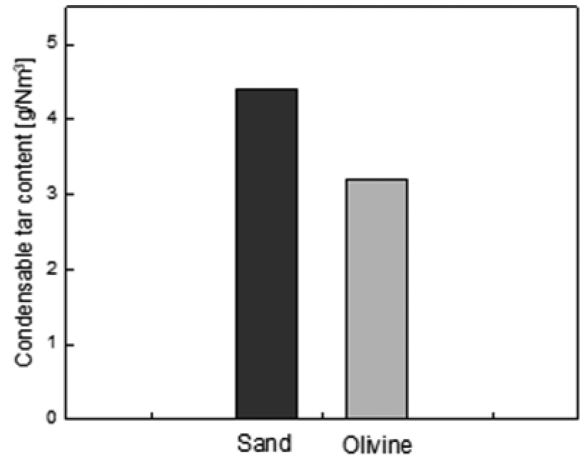


Fig. 5. Comparison of condensable tar content with silica sand and olivine.

내었다. Olivine을 사용 시, silica sand를 사용했을 때와 비교하여 생성 가스 내의 H₂ 함량이 증가하였으며, C₂ 이상 가스 성분들이 대부분 감소함을 확인하였다. H₂ 함량이 증가한 이유는 olivine 내의 Fe₂O₃가 Fe₃O₄와 FeO로 전환되면서 steam이 생성되고 생성된 steam, 철 산화물 및 생성 가스가 산화-환원 반응을 통해 수소를 생성하는 steam-iron process가 진행되어 H₂ 생성이 증가하기 때문이다[41]. 반면, CH₄ 함량은 silica sand를 사용했을 때보다 감소하였는데, 이는 olivine 내의 Fe₂O₃가 CH₄로 진행되는 반응을 억제하기 때문으로 보인다[42]. Olivine을 사용하였을 때, H₂ 및 CO의 함량이 증가하였음에도 CH₄ 및 C₂ 이상의 가스 성분이 감소함에 따라 생성 가스의 발열량은 약간 감소하였다.

3-4. 층 물질에 따른 타르 저감 효과

Fig. 5는 silica sand 및 olivine을 가스화 실험에 사용하였을 때의 응축성 타르 함량을 비교하여 나타내었다. 이때 반응 온도 800 °C, 연료 투입량 1 kg/h, ER 0.15의 조건은 동일하게 유지하였다. Olivine을 사용 시, silica sand를 사용했을 때와 비교하여 응축성 타르는 27% (4.4 → 3.2 g/Nm³) 가량으로 감소하여 촉매로써 olivine의 타르 저감 효과를 확인할 수 있었다. 다만, 응축성 타르의 절대량은 3.2 g/Nm³으로 다소 높고 본 연구의 최종 목표인 생성 가스의 가스엔진 연계를 위해서는 최종 타르의 양이 0.1 g/Nm³ 이하여야 하므로 추가적인 정제 공정을 이용해야 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 Lab-scale 기포 유동층 반응기에서 silica sand, olivine을 층 물질로 사용하여 미이용 산림바이오매스 4종과 폐목재의 Air 가스화 특성을 파악하였다. Sample 1-5의 Air 가스화를 통해 생성된 생성 가스의 조성, 고위발열량, 타르 함량을 확인하였다. 생성 가스 조성은 평균적으로 H₂ 3~4 vol%, CO 15~16 vol%, CH₄ 4 vol%, CO₂ 18~19 vol% 범위였으며, 고위발열량은 1262~1377 kcal/Nm³, 비응축성 타르의 양은 0.81~1.47 g/Nm³ 범위임을 확인하였다. 또한, silica sand와 olivine을 사용한 ER 변화에 따른 비교 실험을 수행하였으며, 모든 실험에서 생성 가스의 조성, 발열량, 비응축성 타르의 함량을 확인하였다. Silica sand와 olivine 모두 ER

이 증가함에 따라 H₂, CO, CH₄ 함량은 감소하였고 CO₂ 함량은 증가하였고, 이에 따라 생성 가스의 고위발열량 및 비응축성 타르 함량이 감소하는 결과를 확인하였다. Olivine을 사용한 경우가 silica sand를 사용한 경우보다 생성 가스 내의 H₂ 함량이 높았으며, 생성 가스 내의 타르 함량도 크게 감소(비응축성 타르: 1.24 → 0.35 g/Nm³, 응축성 타르: 4.4 → 3.2 g/Nm³)하여 olivine의 타르 저감 효과 또한 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20193010093000) 또한, 미이용 산림바이오매스 시료를 공급하여 주신 SY에너지(주) 및 폐목재 시료를 공급하여 주신 비전테크에 감사의 말씀을 드립니다.

References

- Demirbas, A. and Arin, G., "An Overview of Biomass Pyrolysis," *Energy Sources*, **24**, 471-482(2002).
- LeValley, T. L., Richard, A. R. and Fan, M., "The Progress in Water Gas Shift and Steam Reforming Hydrogen Production Technologies—a Review," *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**, 16983-17000(2014).
- Filippis, P. De., Borgianni, C., Paolucci, M. and Pochetti, F., "Gasification Process of Cuban Bagasse in a Two-stage Reactor," *Biomass & Bioenergy*, **27**, 247-252(2004).
- Ahmed, I. I. and Gupta, A. K., "Sugarcane Bagasse Gasification: Global Reaction Mechanism of Syngas Evolution," *Appl Energy*, **91**, 75-81(2012).
- International Energy Agency (IEA), "Technology Roadmap: Delivering Sustainable Bioenergy," Paris(2017).
- Saidur, R., Abdelaziz, E. A., Demirbas, A., Hossain, M. S. and Mekhilef, S., "A Review on Biomass as a Fuel for Boilers," *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **15**, 2262-2289(2011).
- Heidenreich, S. and Foscolo, P. U., "New Concepts in Biomass Gasification," *Progress in Energy & Combustion Science*, **46**, 72-95(2015).
- <http://www.forest.go.kr/kfswweb/kfs/idx/Index.do>.
- <http://www.law.go.kr/admRulInfoP.do?admRulSeq=2100000110450>.
- Dincer, I., "Green Methods for Hydrogen Production," *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 1954-1971(2012).
- Das, D. and Veziroğlu, T. N., "Hydrogen Production by Biological Processes: a Survey of Literature," *International Journal of Hydrogen Energy*, **26**, 13-28(2001).
- Kalinci, Y., Hepbasli, A. and Dincer, I., "Biomass-based Hydrogen Production: a Review and Analysis," *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**, 8799-8817(2009).
- Sheth, P. N. and Babu, B. V., "Experimental Studies on Producer Gas Generation from Wood Waste in a Downdraft Biomass Gasifier," *Bioresour. Technol.*, **100**, 3127-3133(2009).
- Foust, T. D., Aden, A., Dutta, A. and Phillips, S., "An Economic and Environmental Comparison of a Biochemical and a Thermochemical Lignocellulosic Ethanol Conversion Processes," *Cellulose*, **16**, 547-565(2009).
- Anukam, A., Mamphweli, S., Reddy, P., Meyer, E. and Okoh, O., "Pre-processing of Sugarcane Bagasse for Gasification in a Downdraft Biomass Gasifier System: A Comprehensive Review," *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **66**, 775-801(2016).
- Brown, R. C. (Ed.), "Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power," Chichester, UK, Wiley, 47-77(2011).
- Warnecke, R., "Gasification of Biomass: Comparison of Fixed Bed and Fluidized Bed Gasifier," *Biomass & Bioenergy*, **18**, 489-497(2000).
- Rao, T. R. and Ram Bheemarasetti, J. V., "Minimum Fluidization Velocities of Mixtures of Biomass and Sands," *Energy*, **26**, 633-644(2001).
- Milne, T. A., Evans, R. J. and Abatzoglou, N., "Biomass Gasifier "tars": Their Nature, formation, and Conversion," National Renewable Energy Laboratory Report, NREL/TP-570-23357 (1998).
- Anis, S. and Zainal, Z. A., "Tar Reduction in Biomass Producer Gas via Mechanical, Catalytic and Thermal Methods: A Review," *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **15**, 2355-2377(2011).
- Li, C. and Suzuki, K., "Tar Property, Analysis, Reforming Mechanism and Model for Biomass Gasification—An Overview," *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **13**, 594-604(2009).
- Yung, M. M., Magrini-Bair, K. A., Parent, Y. O., Carpenter, D. L., Feik, C. J., Gaston, K. R., Pomeroy, M. D. and Phillips, S. D., "Demonstration and Characterization of Ni/Mg/K/AD90 Used for Pilot-scale Conditioning of Biomass-derived Syngas," *Catalysis Letters*, **134**, 242-249(2010).
- Magrini-Bair, K. A., Czernik, S., French, R., Parent, Y. O., Chornet, E., Dayton, D. C., Feik, C. and Bain, R., "Fluidizable Reforming Catalyst Development For Conditioning Biomass-derived Syngas," *Applied Catalysis A: General*, **318**, 199-206(2007).
- Rapagnà, S., Jand, N., Kiennemann, A. and Foscolo, P. U., "Steam-gasification of Biomass in a Fluidised-bed of Olivine Particles," *Biomass and Bioenergy*, **19**, 187-197(2000).
- An, S. H., Park, J. Y., Jin, G. T. and Rhee, Y. W., "Low-rank Coal Char Gasification Research with Mixed Catalysts at Fixed Reactor," *Korean Chemical Engineering Research*, **55**, 99-106(2017).
- Bak, Y. C. and Choi, J. H., "Catalytic Carbonization of Biomass and Nonisothermal Combustion Reactivity of Torrefied Biomass," *Korean Chemical Engineering Research*, **56**, 725-731(2018).
- Yun, Y. S., Chung, S. W. and Lee, S. J., "Dust Removal Efficiency and Operation Characteristics of Metal Filters for Coal Gasification Fines and Standard Dust Sample," *Korean Chemical Engineering Research*, **57**, 461-468(2019).
- Benedikt F., Fuchs J., Schmid J. C., Muller S. and Hofbauer H., "Advanced Dual Fluidized Bed Steam Gasification of Wood and Lignite with Calcite as Bed Material," *Korean Journal of Chemical Engineering*, **34**, 2548-2558(2017).
- Yoo, H. M., Lee, J. S., Yang, W. S., Choi, H. S., Jang, H. N. and Seo, Y. C., "Co-gasification Characteristics of Palm Oil by-products and Coals for Syngas Production," *Korean Journal of Chemical Engineering*, **35**, 654-661(2018).
- Yun, Y. M., Seo, M. W., Ra, H. W., Yoon, S. J., Mun, T. Y., Moon, J. H., Kook, J. W., Kim, Y. K., Lee, J. G. and Kim, J. H., "Gasification Characteristics of Glass Fiber-reinforced Plastic (GFRP) Wastes in a Microwave Plasma Reactor," *Korean Journal of Chemical Engineering*, **34**, 2756-2763(2017).

31. Neeft, J. P. A., "Rationale for Setup of Impinger Train," CEN BT/TF 143(2005).
32. Mun, T. Y., "Air Gasification of Dried Sewage Sludge : Tar Removal and the Improvement of Producer Gas Quality by the Application of Additives in a Two-stage Gasifier," Ph.D. Dissertation, University of Seoul, Republic of Korea, Seoul(2013).
33. Jo, W. J., Jeong, S. H., Park, S. J., Choi, Y. T. and Lee, D. H., "Effects of Biomass Gasification by Addition of Steam and Calcined Dolomite in Bubbling Fluidized Beds," *The Korean J. Chem. Eng.*, **53**, 783-791(2015).
34. Kim, Y. D., Yang, C. W., Kim, B. J., Kim, K. S., Lee, J. W., Moon, J. H., Yang, W., Yu, T. U. and Lee, U. D., "Air-blown Gasification of Woody Biomass in a Bubbling Fluidized Bed Gasifier," *Applied Energy*, **112**, 414-420(2013).
35. Kitzler, H., Pfeifer, C. and Hofbauer, H., "Pressurized Gasification of Woody Biomass—Variation of Parameter," *Fuel Processing Technology*, **92**, 908-914(2011).
36. Kook, J. W., Choi, H. M., Kim, B. H., Ra, H. W. Yoon, S. J., Mun, T. Y., Kim, J. H., Kim, Y. K., Lee, J. G and Seo, M. W., "Gasification and Tar Removal Characteristics of Rice Husk in a Bubbling Fluidized Bed Reactor," *Fuel*, **181**, 942-950(2016).
37. Subramanian, P., Sampathrajan, A. and Venkatachalam, P., "Fluidized Bed Gasification of Select Granular Biomaterials," *Biore-source Technology*, **102**, 1914-1920(2011).
38. Narváez, I., Orío, A., Aznar, M. P. and Corella, J., "Biomass Gasification with Air in An Atmospheric Bubbling Fluidized Bed: Effect of Six Operational Variables on the Quality of the Produced Raw Gas," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2110-2120(1996).
39. Sun, S., Zhao, Y., Su, F. and Ling, F., "Gasification of Rice Husk In a Cyclone Gasifier," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(2), 528-533 (2009).
40. Makwana, J. P., Joshi, A. K., Athawale, G., Singh, D. and Mohanty, P., "Air Gasification of Rice Husk in Bubbling Fluidized Bed Reactor with Bed Heating by Conventional Charcoal," *Biore-source Technology*, **178**, 45-52(2015).
41. Abel, S., David, N. and Javier, D., "Steam-Iron Process as an Alternative to Water Gas Shift Reaction in Biomass Gasification," *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**, 5074-5080 (2015).
42. Anton, L., Mikael, I., Fredrik, L., Martin, S. and Henrik, T., "Using Ilmenite to Reduce the Tar Yield in a Dual Fluidized Bed Gasification System," *Energy & Fuels*, **28**, 2632-2644(2014).