



수소생산을 위한 바이오매스 가스화 반응의 실험적 고찰

Experimental Assessment of Biomass Gasification for Hydrogen Production

홍성구^{a†} · 엄병환^b

Hong, Seong Gu · Um, Byung Hwan

ABSTRACT

Hydrogen can be produced by gasification of biomass and other combustible fuels. Depending on oxydant agents, syngas or producer gas compositions become quite different. Since biomass has limited amount of hydrogen including moisture in it, the hydrogen concentration in the syngas is about 15% when air is supplied for oxidant agent. Experiments were conducted to investigate the changes in hydrogen concentrations in syngas with different oxidant agent conditions, fuel conditions, and external heat supply. Allothermal reaction resulted in higher concentrations of hydrogen with the supply of steam over air, reaching over 60%. Hydrogen is produced by water-gas and water-gas shift reactions. These reactions are endothermic and require enough heat. Autothermal reaction occurred in the downdraft gasifier used in the experiment did not provide enough heat in the reactions for hydrogen production. Steam seems a more desirable oxidant agent in producing the syngas with higher concentrations of hydrogen from biomass gasifications since nitrogen is included in syngas when air is used.

Keywords: Biomass; steam gasification; allothermal gasification; downdraft gasifier

1. 서론

신재생에너지원으로서 수소는 다른 화석연료와는 달리 연소 후 CO₂가 발생하지 않기 때문에 청정연료로서 주목을 받고 있다. 수소는 단위 부피당 발열량이 10,768 kJ/Nm³으로 메탄의 30% 수준에 지나지 않으나 에너지밀도가 119,708 kJ/kg 수준으로 다른 연료에 비해 월등히 높다 (Lee et al., 2019). 그러나 수소의 친환경성과 탄소 중립성을 확보하기 위해서는 그 생산 방식을 생각해 보아야 한다. 현재 대부분의 수소는 천연가스를 개질하여 얻어진다 (Hong, 2021). 천연가스 개질에서는 온실가스 중 하나인 CO₂의 발생은 필연적이다. 온실가스 배출과 관련하여 수소는 생산 방식에 따라서 그린 수소, 그레이 수소, 블루 수소, 브라운 수소 등으로 구분하기도 한다 (Hong, 2021). 천연가스를 개질하여 수소를 얻는 방식을 그레이 수소라고 하며 그레이 수소 생산과정에서 발생하는 CO₂를

포집하여 저장 또는 격리하는 경우 블루 수소라고 한다. 브라운 수소는 석탄을 고온·고압 조건 하에서 가스화 공정을 통해 수소를 추출하는 방식이며, 가장 이상적인 방식으로 생산되는 그린 수소는 태양광이나 풍력 등 재생에너지에서 얻은 전기를 이용하여 수전해를 통해 얻어지는 수소로서 CO₂를 전혀 배출하지 않으나 생산 단가가 높은 단점이 있다.

천연가스를 개질하여 얻어지는 수소의 생산비용은 가장 저렴하여 수전해에 의한 방법에 비해 1/3 내지는 1/5에 지나지 않는다 (Kim et al., 2001). 부분산화법 (Partial oxidation)에서는 약 600°C에서 중유와 같은 연료를 이용하여 수소가 얻어지며 천연가스 개질에 의한 방법보다는 1.5배 내지는 2배 정도 비싼 편이다. 반면 가스화 공정에서는 다른 방법보다 더 높은 반응온도가 요구되며 별도의 촉매없이 진행할 수 있는데, 주로 쓰이는 연료로는 석탄과 바이오매스가 있다. 가스화 반응에 의한 수소 생산비용은 부분산화법에 비해 높으나 수전해법에 비해서는 낮다. 바이오매스를 가스화연료로 이용하여 수소를 생산하는 경우 연료가격의 영향을 받아 가격이 저렴한 석탄을 이용할 때 비해서 높은 편이다 (Kim et al., 2001).

수전해법을 제외한 수소생산방법에서는 대부분 CO₂가 필연적으로 발생하므로 이를 포집하여 저장하거나 활용하는 기술 또한 도입되어야 한다. 영국 정부에서는 이미 바이오매스나 폐기물로부터 수소를 생산하고 여기에서 발생하는 CO₂를 포집하는 기술개발을 지원하기 시작하였다 (Park, 2022). 수전

^a Professor, School of Social Safety System Engineering, Hankyong National University

^b Professor, School of Food Biotechnology and Chemical Engineering, Hankyong National University

† Corresponding author

Tel.: +82-31-670-5134

E-mail: bb9@hknu.ac.kr

Received: July 18, 2022

Revised: August 19, 2022

Accepted: August 22, 2022

해법에서 이용되는 전기를 태양광이나 풍력을 이용하는 경우 생산비용은 더욱 높아지므로 바이오매스나 폐기물로부터 수소를 생산하고 여기에서 발생하는 CO₂를 포집하여 저장하거나 이용하는 방법이 보다 경제적인 방향이라고 판단한 결과이다 (Hognert and Bilsson, 2016).

바이오매스나 폐기물을 가스화하여 얻어지는 합성가스 중에는 공기를 산화제로 이용하는 경우 질소가 포함되므로 수소가 15% 내외이며, CO와 CO₂는 각각 약 20%와 10% 정도 포함되며 CH₄는 5% 이하로서 발열량은 4~6 MJ/Nm³의 범위를 갖는다 (Hong and Shim, 2008; Hong, 2011; Basu, 2013). 따라서 가스화 공정을 통해 수소를 생산하기 위해서는 먼저 합성가스 중 타르와 분진을 제거한 후 수성가스 반응을 통해 CO와 H₂O로부터 CO₂와 추가의 H₂를 얻는다. 이후에 PSA (Pressure Swing Adsorption) 등의 공정을 통해 높은 농도의 수소가 얻어진다.

수소생산뿐만 아니라 다양한 목적으로 합성가스를 이용하기 위한 가스화 기술의 상용화에 있어서 가장 큰 장애물은 합성가스 중에 포함되어 있는 타르이다. 가스화기를 상용화하기 위해서는 합성가스 이용설비의 목적에 맞게 타르를 최소량 이하로 효과적으로 제거해야만 한다. 합성가스 중에 포함되는 타르를 제거하기 위해서는 적절한 산화제, 촉매, 연료의 전처리 등을 고려할 수 있다. 산소를 산화제로 이용하면 반응온도를 높일 수 있고 합성가스 중 질소가 포함되지 않아 발열량이 높아지는데, 산소를 별도로 구입하거나 생산설비를 갖추어야 하므로 비용이 크게 증가한다. 촉매를 이용하는 경우 타르와 분진이 흡착되어 촉매의 성능이 급속히 떨어지는 문제가 있다. 가스화 반응에 앞서 연료를 전처리하여 탄화화 혹은 탄화처리를 하는 경우 타르 발생량이 크게 감소하며 반응온도 상승할 수 있으나 전처리 과정에서 에너지 손실이 발생하는 단점이 있다.

한편, 바이오매스를 산소가 없는 조건 하에서 탄화시켜 얻어지는 차콜은 80% 이상이 탄소로 구성되며 휘발성분이 10% 내외로 탄화 전에 비해 매우 낮다 (Demirbas et al., 2016). 섭씨 450°C에서 30분 탄화했을 때 기준으로 수중에 따라 다소 차이는 있으나 휘발성분은 나무 80% 내외에서 탄화 후 30% 내외를 보이기도 한다 (Ruiz-Aquino et al., 2019). 따라서 가스화 공정에서 탄화 연료를 이용하면 휘발성분이 사전에 제거되어 합성가스 중 타르량이 크게 낮아지는 것이다. 또한 차콜의 단위 중량당 열량은 원 바이오매스에 비해 더 높아 가스화 반응 온도 또한 상대적으로 더 높다. 발열량은 탄화 전 20에서 탄화 후 31 MJ/kg 내외로 상승하며, 고정탄소 비율은 15~20%에서 61~70%로 상승하는 것으로 기술하고 있다 (Ruiz-Aquino et al., 2019; Bridgwater, 2012).

수성가스 반응은 수증기와 탄소를 반응시켜 수소를 얻는 방법으로서 목재와 같은 바이오매스를 이용하기 보다는 가스 정제 등을 고려할 때 발열량이 높고 휘발성분이 적은 차콜을 이용하는 것이 유리하다. 그럼에도 불구하고 수성가스 반응은 흡열반응으로서 외부 열원이 필요한데, 이를 위하여 바이오매스 가스화 반응온도를 높여 외부열원을 최소화하거나 고온의 수증기를 공급하는 등 반응에 영향을 주는 요인들을 적절히 제어하여 바람직한 방향으로 수성가스 반응을 유도하는 것이 필요하다. 본 연구에서는 수소생산을 위한 바이오매스 가스화 기술의 적용방안을 도출하기 위하여, 바이오매스 가스화 반응에서 수성가스 반응에 기초한 일련의 실험을 수행하고 연료와 산화제 등의 조건에 따른 수소 농도 및 합성가스 조성에 대한 영향을 고찰하였다.

II. 재료 및 방법

1. 가스화 반응 장치 및 재료

본 연구에서는 H₂ 생산을 위한 가스화 실험을 위하여 내부 직경 400 mm의 50 Nm³/hr의 가스화 능력을 갖는 소형 하향식 가스화기와 튜브퍼니스를 이용한 원통형 가스화 반응기를 각각 이용하였다. 하향식 가스화기는 Fig. 1에서 보이는 바와 같은 구조를 가지며, 온도측정을 위해 2대의 K-type 열전대를 공기가 주입되는 높이의 산화부, 그리고 산화부에서 약 20 cm

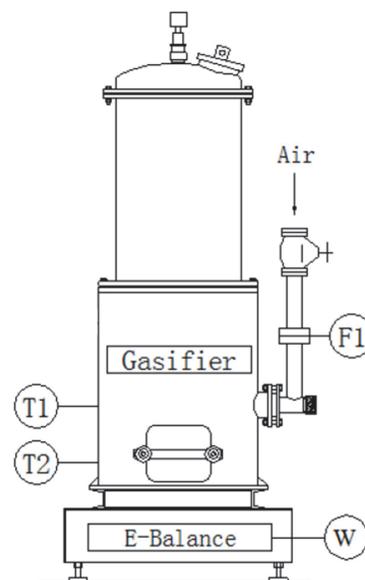


Fig. 1 Downdraft gasifier used for the experiment (T1 : temperature sensor at oxidation zone, T2 : temperature sensor at reduction zone, F1 : flow meter, W : Scale)

정도 아래에 위치한 환원부에 각각 설치하였다. 튜브퍼니스 (CRFT 820S, Dongseo Science Co., Ltd., Korea)를 이용한 가스화 반응은 내경 56 mm의 스텐레스 원형관을 이용하였다 (Fig. 2). 고온의 수증기는 소형가스화기에서는 50 kg/h 용량의 보일러에서 발생된 수증기를 600°C 정도로 재가열하여 공급하였으며, 튜브퍼니스 반응기에서는 반응기 내부에 장착된 원형으로 감은 직경 5 mm의 스텐 튜브에 공급된 물이 고온의 수증기로 전환되어 반응이 이루어질 수 있도록 하였다.



Fig. 2 Tube furnace reactor

가스 분석에는 H₂, CO, CO₂, CH₄, O₂를 동시에 분석할 수 있는 혼합가스분석장치 (GSR-310, Sensoronic. Co. Ltd., Korea)를 이용하였다. 가스화반응에 이용된 우드칩은 신우임산(주)에서 구입하였으며 차콜은 우드칩을 연소시키고 연기가 더 이상 발생하지 않을 때 밀폐시켜 산소공급이 차단되어 연소반응이 일어나지 않도록 하여 온도가 상온으로 낮아진 후 얻은 후 연료로 이용하였다.

2. 가스화 반응 실험 방법

외부 열원을 이용하는 튜브퍼니스 반응장치에서는 산화제로서 공기와 수증기를 각각 공급하는 일련의 실험을 수행하였다. 반응 튜브에 100 g의 차콜을 넣고 N₂로 충전하였으며 튜브퍼니스의 설정온도에 이르면 산화제를 공급하기 시작하였다. 공기를 산화제로 이용하는 경우 설정온도를 700, 800, 900°C의 세가지로, 수증기를 산화제로 이용할 때에는 800°C 온도에서 유량 3 ml/min으로 물을 주입하였다. 정량으로 유입되는 물이 반응기 내부에서 증발하고 가열된 수증기가 내부 차콜과 반응토록 하였으며 반응기 출구에서 배출되는 합성가스는 냉각 후 가스분석기를 이용하여 성분별 조성을 분석하였다.

외부에서의 열공급 없이 공기를 산화제로 이용하는 가스화 실험에서는 차콜과 우드칩을 50:40, 60:40의 비율로 혼합하여 연료로 이용하였다. 공업분석을 통해 우드칩의 함수비는 29%, 휘발성 물질은 56.7%, 회분 2.2%, 반면에 차콜의 함수비는 6.2%, 휘발성물질은 25.2%, 회분 2.7%로 확인되었다. 가스화기 내부 온도가 상승하여 충분히 안정화되었을 때 고온의 수증기를 10분 내외 기간동안 공급하여 반응특성으로서 반응 온도 변화와 가스 조성을 분석하였다. 과거 본 실험에 이용된 가스화기에 차콜만을 연료로 이용하는 경우 온도가 1500°C 이상으로 과열되어 온도센서가 손상되는 문제가 발생하여 차콜과 우드칩을 혼합하여 연료로 이용하였다. 또한 수증기만을 공급하는 경우 반응온도가 급격히 낮아질 수 있으므로 고온스팀과 공기를 혼합하여 산화제를 공급하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 외부가열식 가스화 (Allothermal gasification)

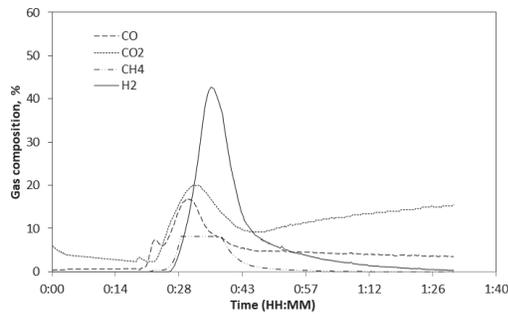
가. 공기를 이용한 가스화

산화제 공급이 시작되고 튜브퍼니스의 온도가 상승하면서 생성가스의 조성이 변하는 것을 확인할 수 있었다. 먼저 CO와 CO₂ 농도가 상승하였으며, CO와 CO₂ 농도가 최고치에 도달하기 전 H₂의 농도가 상승하기 시작하였으며 H₂농도는 최고 45% 내외로 높아졌으며 그 이후로 감소하였다. 설정된 반응 온도에 따른 합성가스 중 성분별 농도차이는 뚜렷하지 않은 것으로 보인다. H₂농도가 최고치를 지나 점차 낮아지면서 CO와 CO₂다시 상승하였다. CH₄ 농도는 H₂ 농도가 증가하는 시기에 함께 상승하다가 최고농도 8% 내외를 일정 시간 유지하다가 H₂ 최고 농도가 발생하는 시점부터 감소하였다. 공기를 산화제로 공급함에도 불구하고 H₂나 CH₄가 일정 시간동안 다소 높은 농도로 생성될 수 있었던 이유는 차콜 중 수소공급 원으로서 수분과 휘발성 물질이 포함되어 있어 수성가스 반응과 메탄화 반응이 일어났기 때문이다. Table 1에서 보는 바와 같이 water-gas 반응에서는 수분이 반응물질로 이용됨을 알 수 있고, 생성된 일부 수소가 소비되어 CH₄가 생성되는 메탄화 반응이 일어났음을 알 수 있다.

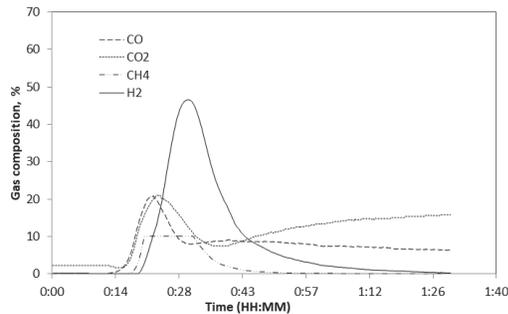
설정온도 700°C와 800°C 조건에 비해서 900°C에서는 약 20여분 경과 후 H₂ 농도가 10% 이하로 낮아진 이후 CO 농도가 CO₂ 농도에 비해서 상대적으로 높게 나타났다 (Fig. 3). 700°C에서는 CO₂농도가 CO 농도에 비해서 항상 높게 나타났으며, 800°C에서는 H₂ 농도가 하강하는 시점에서 CO 농도가 CO₂ 농도에 비해서 약간 높았으나 이 후에 CO₂ 농도는 지속적으로 상승하고 CO가 감소하는 추세를 확인할 수 있다.

Table 1 Major reaction equations in gasification reaction (Watson et al., 2018)

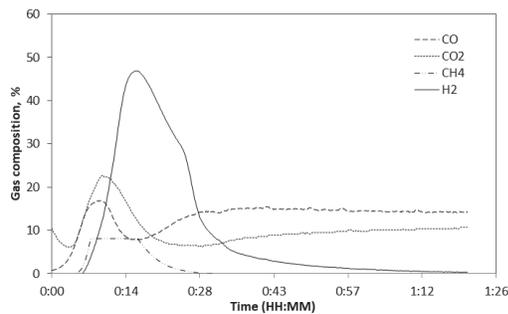
| Reaction name | Reaction | Endothermic / exothermic | Reaction temperature |
|--------------------------|---|--------------------------|----------------------|
| Boudouard reaction | $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$ | Endothermic | > 700°C |
| Water-gas reaction | $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$ | Endothermic | > 700°C |
| Combustion of char | $C + O_2 \leftrightarrow CO_2$ | Exothermic | |
| Methane decomposition | $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$ | Endothermic | > 500°C |
| Water-gas shift reaction | $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ | Exothermic | 300~600°C |
| Steam reforming | $C_nH_m + 2nH_2O \leftrightarrow (2n+m/2)H_2 + nCO_2$ | Exothermic | > 700°C |
| Methanation | $CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$ | Exothermic | 300~600°C |
| | $CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$ | Exothermic | 300~600°C |



a) 700°C



b) 800°C



c) 900°C

Fig. 3 Gas composition changes from air gasification reaction at different fixed temperatures

700°C에서는 CO가 5% 이하이고 CO₂가 16% 이상으로 지속적인 상승세를 유지하였다. 800°C에서 CO는 10% 이하로 완만한 감소세, CO₂는 15% 수준에서 완만한 증가세를 보였다. 반면에 900°C 조건에서는 CO₂ 농도가 10% 수준으로 일정한 반면 CO는 15% 이상으로 더 높게 나타났다 (Fig. 3c). 공기를 산화제로 이용할 때 연료 중 수분이나 휘발성 물질 중의 수소 중량에 비해서 H₂나 CH₄가 발생하고, 환원반응에 충분한 열을 공급받을 수 있는 높은 온도에서는 더 많은 CO가 생성될 수 있으므로 CO와 CO₂ 비율 및 그 농도는 반응온도에 의해 영향을 받음을 알 수 있다.

나. 수증기를 이용한 가스화

수소생산을 고려하여 수증기를 산화제로 공급하는 경우 공기를 산화제로 공급할 때에 비해서 더 높은 H₂의 발생이 확인되었다. 800°C 조건에서 3 ml/min의 물을 주입하여 반응기 내부에서 수증기로 전환되어 최대 H₂ 농도는 63.8%로서 일반적인 바이오매스 합성가스 중 H₂ 농도가 15% 내외임을 고려할 때 4배 정도 높음을 알 수 있다. 더욱이 공기를 산화제로 공급하면 합성가스 중에 질소가 50% 내외로 존재하는데, 수증기

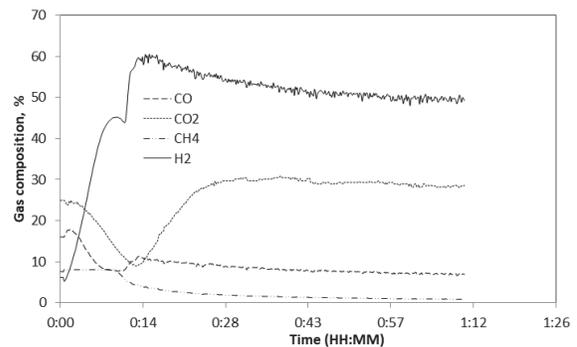


Fig. 4 Gas composition changes from steam gasification reaction at 800°C

를 산화제로 이용함으로써 합성가스 중에는 질소가 없기 때문에 합성가스의 발열량이 상대적으로 더 높다.

H₂ 농도는 초기에 급속히 상승하고 최고 농도를 보인 후에 약간 감소하였으며, 이 후 안정적으로 50% 정도를 유지하였다. 수소원으로서 수증기가 지속적으로 공급되었기 때문이다. CO₂ 농도는 H₂ 농도가 최대일 때 최저로 나타났으며 그 이후 완만하게 상승하여 30% 수준을 유지하였다. CO는 초기에 CO₂ 농도와 유사한 경향을 보여 상승 후 하강하였으나 H₂가 최대일 때 CO₂처럼 하강하지 않고 약간 상승하여 12%에 이른 후 완만하게 감소하였다. 실험결과를 통해 반응온도를 800°C 이상으로 유지되고 연료가 연속적으로 공급된다면 H₂는 50% 내외, CO 8% 내외, 그리고 CO₂는 28% 정도를 유지할 것으로 예상된다.

Pang et al. (2020)은 옥수수대 펠렛을 750°C 온도 조건에서 수증기로 가스화했을 때 H₂ 51~56%를 얻는 것으로 보고한 바 있다. 이들의 실험 결과에서는 CO농도가 28~40%로 본 연구에 비해서 더 높게 나타나, H₂와 CO의 합은 84~92%를 차지하였는데 이는 본 연구결과에 비해 높은 수치이다. 본 연구에서는 H₂와 CO의 합이 최대치는 71%로서 상대적으로 다소 낮다. 그 이유는 이들이 이용한 수직형 반응기와는 달리 본 연구에서 이용된 튜브퍼니스 반응기에서는 차콜 연료가 수평 반응관에 채워져 일정 시간 반응이 이루어진 후에는 상부에 연료가 채워지지 않은 공간이 발생하여 일부 수증기가 통과한 결과로 추정된다. Sattar et al. (2014)은 본 연구에서와 유사하게 튜브퍼니스와 수평 반응기를 이용하여 목재 포함 다양한 바이오매스를 대상으로 수증기 활용 가스화 실험을 수행한 바 있는데 본 연구와 유사하게 CO 보다는 CO₂가 상대적으로 높게 나타났다.

반응기의 온도를 800°C에서 1000°C로 상승시키면 고위발열량은 다소 상승한다는 결과를 볼 수 있는데 (Kojima et al., 2014), 본 연구의 실험 결과와는 다소 다르게 CO의 농도가 상대적으로 높았기 때문이다. Kojima et al. (2014)의 가스화 실험에서는 수증기를 산화제로 이용하여 케나프 탄화물을 가스화하여 H₂ 농도가 58% 이상으로 나타났고 H₂/CO 비율은 1.8에서 3.0의 범위를 가졌다. 반면에 본 연구의 실험에서는 그 비율이 최고 6에 가까운 결과를 나타냈다. CO₂ 농도가 높고 CO 농도는 상대적으로 낮았기 때문이다. 이러한 결과로 인해 본 연구에서는 고위발열량의 상승이 뚜렷하지 않았다.

H₂가 생성되는 주요 반응은 water-gas 반응, 메탄 분해 반응, 그리고 water-gas shift 반응인데 water-gas 반응은 열을 흡수하여 CO와 H₂가 생성되는 반면 water-gas shift 반응에서는 열을 방출하고 오히려 CO₂가 생성되는 반응이 우세하다고 판단할 수 있다. 메탄 분해반응 또한 흡열반응으로서 CO₂가

생성되므로 제한적으로나마 기여했다고 볼 수 있다 (Table 1). 튜브퍼니스의 설정온도를 700~900°C로 설정하였음에도 불구하고 반응기 내에 물을 주입하여 내부에서 고온의 수증기가 생성되는 과정에서 적지 않은 열이 흡수되어 발열반응인 water-gas shift 반응이 우세했던 것으로 보인다 (Chimpae et al., 2019; Haykiri-Acma et al., 2006).

2. 외부열원 없는 반응 (Autothermal gasification)

튜브퍼니스를 이용한 가스화 반응은 전기 히터를 이용하므로 외부로부터 열을 공급하는 방식 (allothermal)이나 일반적인 가스화기는 공기나 산소를 이용하는 방식으로서 자가발열 (autothermal) 형식이다. 중소형 규모로 널리 이용되는 하향식 가스화기를 이용한 실험에서는 우드칩과 차콜을 혼합한 연료를 이용하고, 산화제는 공기와 고온의 수증기를 혼합하여 공급하여 수소생산성과 관련된 반응 특성을 살펴보았다.

먼저 우드칩과 숯을 1:1의 비율로 투입하고 점화 후 공기를 공급하여 가스화 반응을 안정화시켰다. 반응이 안정화된 후 가스 조성은 H₂, CO, CO₂가 각각 15%, 24%, 8% 내외로 측정되었으며 가스화기 내부 온도는 산화부 730°C, 환원부 660°C 정도를 유지하였다. 이 후 600°C 정도의 수증기가 공급되면서 H₂ 농도는 20% 정도로 상승하였으나 반면에 24% 정도로 높았던 CO는 점차 낮아져 15% 이하로 감소하였다 (Fig. 5a). CO₂ 농도는 수증기 공급 이후 지속적으로 증가한 것으로 볼 때 water-gas shift 반응이 지배적으로 일어나 CO는 감소하고 H₂가 증가한 결과로 볼 수 있다. CH₄는 수증기 공급 전에 1% 내외에 지나지 않았으나 5% 정도로 상승하였다. Table 1에서 보이는 바와 같이 메탄 생성 반응은 발열반응으로서 충분한 열이 공급되지 못할 때 일어나는 반응으로서 CO₂가 지속적으로 증가하는 것을 볼 때 CO와 H₂가 반응하여 CH₄이 생성되는 반응이 일어났음을 알 수 있다. 환원부에서의 온도가 수증기 주입으로 660°C에서 650°C 수준으로 약간 낮아졌는데 흡열반응에 필요한 열이 충분히 공급되지 않았기 때문으로 보인다.

연료의 중량당 발열량을 다소 높이기 위해 우드칩과 숯의 비율을 4:6으로 바꾸어 동일한 방식으로 반응을 진행시켜 측정된 가스 조성 변화는 Fig. 5b에서 보는 바와 같다. 이 때 산화부의 온도는 700~800°C로 유지되었다. H₂ 농도는 수증기 주입 전 16% 수준에서 25%로 상승하였으며, CO는 24%에서 20% 수준으로 약간 감소하였다. CO₂는 5~7% 수준에서 10% 내외로 다소 상승하는 것을 볼 수 있는데 우드칩과 숯 비율 1:1에서와 비교할 때 H₂와 CO는 상대적으로 높음을 알 수 있다. 반면에 CH₄ 농도는 증가하지 않고 거의 일정한 수준을 유지하였다. 1:1 조건에 비해서 환원부에서는 상대적으로 안정적으로 유지되어 650~700°C로 유지되었으며 메탄생성

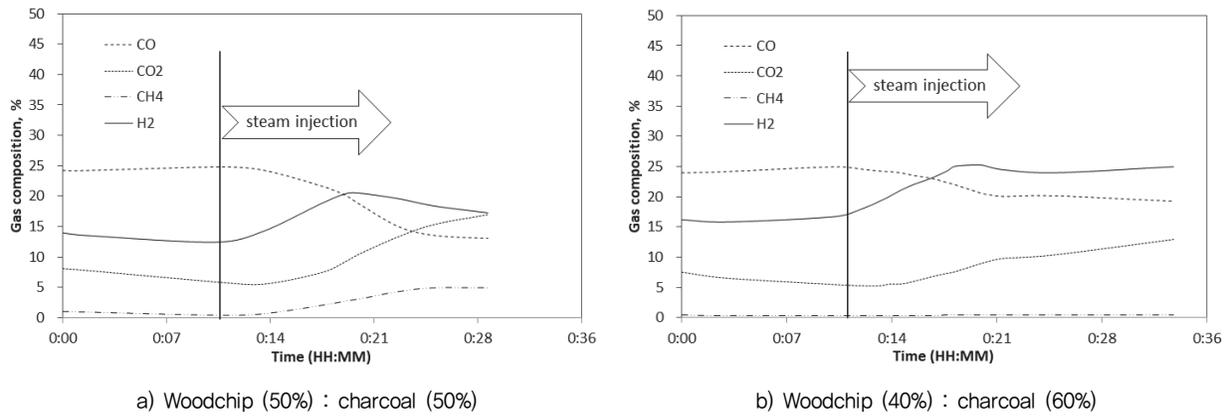


Fig. 5 Syngas compositions by different fuels conditions with steam and air supply

반응은 거의 일어나지 않고 수성가스 (water-gas) 반응이 우세하여 CO와 H₂ 농도가 상승한 것을 알 수 있다.

일반적으로 널리 이용되는 가스화기에서는 공기나 산소를 산화제로 공급하여 산화부에서 충분한 열이 발생되고 CO₂나 H₂O와 같은 산화물이 생성되며, 환원부에서는 발생된 열을 이용하여 산화물이 CO나 H₂로 환원된다 (Chimpae et al., 2019; Haykiri-Acma et al., 2006). 본 연구에서와 같이 수증기가 산화제로 공급되는 경우에는 water-gas 반응과 같은 흡열 반응을 지배적으로 유도하기 위해서는 더 많은 열의 공급이 필요하다. 외부에서 별도의 열공급이 없는 가스화기에서는 수증기만을 산화제로 이용하는 경우 가스화 반응이 일어날 수 없는 온도로 낮아지므로 산소를 공급하여 산화반응을 유도하고 반응에 필요한 열을 공급해야 한다.

공기를 수증기와 혼합하여 공급하면 공기 중에 포함된 N₂가 합성가스 중에 포함되므로 이를 제거되어야 한다. 공기만을 이용할 때 합성가스 중 H₂ 농도가 15% 수준인데 비해 수증기를 함께 공급하면 H₂ 농도가 25% 정도로 상승하게 되지만 수증기만을 산화제로 할 때 얻어지는 합성가스와는 달리 수소생산을 위해서는 후단 공정에서 N₂ 제거가 요구된다.

3. 바이오매스를 이용한 수소생산 방안

H₂ 생산을 위한 바이오매스 가스화 반응 특성을 고찰하기 위하여 외부로부터 열이 공급되는 경우와 그렇지 않은 경우에 대해 일련의 실험을 수행한 결과, 수증기를 공급하여 수소를 생성하는 반응인 water-gas 반응과 water-gas shift 반응 모두 흡열반응으로서 충분한 열이 공급되어야 함을 확인할 수 있었다. 외부에서 열이 공급되는 반응에서는 산화제를 공기 또는 수증기 종류에 관계없이 일반적인 바이오매스 합성가스 대비 수소농도가 훨씬 높게 나타났다. 공기를 공급함에도 불구하고 수소 농도가 높았던 이유는 외부에서 공급되는 열을

이용하여 산화반응에서 생성된 H₂O의 환원 반응이 더욱 활발하게 이루어져 H₂ 생성량이 증가한 것으로 보인다. 또한 동일한 바이오매스 연료를 공급했음에도 불구하고 공기중의 O₂가 산화반응을 촉진시켜 내부 반응이 더욱 빠른 시간 내에 종료되어 실험 후반부에서는 연료의 완전연소에 의한 CO₂만이 지배적으로 생성됨을 알 수 있다. 수증기를 공급했을 때에는 공기를 산화제로 공급했을 때에 비해 H₂ 농도가 더 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

선행 실험을 통해서 외부로부터의 열공급이 없는 상용가스화기에서는 고온이라 하더라도 수증기만을 공급하는 경우 온도가 유지되지 않아 가스화 반응이 일어나지 않았음을 확인하였다. 대안으로 제한된 양의 수증기를 공기와 함께 산화제로 공급하여 온도를 유지할 수 있었으며, 이 때 수소 농도는 공기만을 공급할 때에 비해서 약간 상승하였다. 그러나 수소 농도는 외부열원이 있는 allothermal 반응에 비해서 절반 이하로 낮았다. 숯의 혼합비율을 높여 연료의 단위 중량당 열량을 높이는 것도 수소 농도를 향상시키는데 기여할 수 있었다. 한편, 숯을 이용하는 경우 탄화과정에서 적지 않은 열손실을 초래하므로 가스화 공정 뿐만 아니라 전체적인 에너지 효율에 대해 추가의 고찰이 요구된다 (Chaudhari et al., 2001).

충분히 높은 반응온도를 유지하는 조건 하에서 수증기를 산화제로 이용하면 60% 이상의 높은 H₂ 농도를 갖는 합성가스 생산이 가능함을 확인하였다. Bartocci et al. (2018)은 550°C의 반응온도에서 찻콜을 수증기로 가스화하여 58% 정도의 H₂를 갖는 합성가스를 얻었는데 본 연구의 결과와 큰 차이는 없다. 이러한 반응온도를 유지하기 위해서는 외부에서의 열을 공급하거나 바이오매스보다는 열분해 혹은 탄화된 숯과 같이 발열량이 높은 연료가 공급되는 것이 필요하다. 본 연구에서는 공기 또는 수증기만을 이용하였으나 반응온도를 높이기 위한 방법으로서 산소를 수증기와 혼합하여 공급하는 것 또한 고려할 수 있다. 공기를 산화제로 공급할 때에는 합성

가스 중 N₂가 포함되어 발열량이 저하되고, 용도에 따라서는 N₂를 제거하는 공정이 요구되는 단점이 있다.

IV. 요약 및 결론

바이오매스 가스화를 통해 얻어지는 합성가스 중 H₂ 농도는 공기를 산화제로 이용할 때 15% 수준에 지나지 않는다. 충분한 온도가 유지되는 경우 수소원으로 수증기를 산화제로 공급하는 경우 수성가스 반응 등에 의해서 더 높은 농도의 수소를 갖는 합성가스를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 반응온도를 유지하기 위하여 열이 공급되는 반응기 내에서 공기와 수증기를 산화제로 공급하는 일련의 실험과, 별도의 외부 열원 없이 하향식 가스화기를 이용한 실험을 수행하였다. 그 결과 열 공급을 통해 더 높은 H₂ 농도를 얻을 수 있었으며, 수증기를 공급하는 경우 H₂ 농도는 더욱 증가하여 최고 60% 이상을 보였다. 공기를 산화제로 이용하는 경우 N₂가 포함되어 합성가스의 열량이 낮고 H₂ 농도가 낮은 반면 수증기를 공급하여 수성가스반응과 water-gas shift 반응에 의해 H₂ 농도가 크게 증가할 수 있었다. 반면에 하향식 가스화기를 이용한 실험에서는 수증기 공급이 이루어지더라도 산화부에서 발생하는 열로는 H₂ 생성 반응이 일어나기에 충분하지 않았다. 하향식 가스화기에 공기만을 공급한 가스화 반응에 비해서 제한된 양의 수증기를 공급한 조건에서는 합성가스 중 H₂ 농도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

바이오매스를 가스화하여 합성가스를 생산하여 60% 수준의 H₂ 생산은 가능함을 기존의 문헌과 본 연구를 통해 확인할 수 있었다. 이를 위해서는 수증기를 산화제로 공급하고 700~800°C의 높은 온도로 유지될 수 있도록 반응기를 제어해야 한다. 공기를 산화제로 이용하는 기존의 가스화기를 이용하는 경우 H₂ 농도가 높지 않으므로, H₂ 농도를 높이기 위해서는 제한된 양의 수증기를 공급하고 환원부에서의 온도를 충분히 높게 유지되도록 운전해야 한다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 연구사업 (세부과제번호: PJ0147792020) 과 한국에너지기술평가원 (과제번호: 2012T100201657)의 지원에 의해 이루어진 것임.

REFERENCES

1. Barco-Burgos, J., J. Carles-Bruno, U. Eicker, A. L.

- Saldana-Robles, and V. Alcántar-Camarena. 2021. Hydrogen-rich syngas production from palm kernel shells (PKS) biomass on a downdraft allothermal gasifier using steam as a gasifying agent. *Energy Conversion and Management* 245: 114592. doi:10.1016/j.enconman.2021.114592.
2. Bartocci, P., M. Zampilli, G. Bidini, and F. Fantozzi. 2018. Hydrogen-rich gas production through steam gasification of charcoal pellet. *Applied Thermal Engineering* 132: 817-823. doi:10.1016/j.applthermaleng.2018.01.016.
3. Basu, P. 2013. Chapter 5 - Pyrolysis. Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction (Second Edition). 147-176. doi:10.1016/B978-0-12-396488-5.00005-8.
4. Bridgwater, A. V., 2012. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy* 38: 68-94. doi:10.1016/j.biombioe.2011.01.048.
5. Chaudhari, S. T., S. K. Bej, N. N. Bakhshi, and A. K. Dalai. 2001. Steam gasification of biomass-derived char for the production of carbon monoxide-rich synthesis gas. *Energy & Fuels* 15(3): 736-742.
6. Chimpae, S., S. Wongsakulphasatch, S. Vivanpatarakij, T. Glinrun, F. Wiwatwongwana, W. Maneepakorn, and S. Assabumrungrat. 2019. Syngas production from combined steam gasification of biochar and a sorption-enhanced water-gas shift reaction with the utilization of CO₂. *Processes* 7(6): 349.
7. Demirbas, A., W. Ahmad, R. Alamoudi, and M. Sheikh. 2016. Sustainable charcoal production from biomass. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 38(13): 1882-1889. doi:10.1080/15567036.2014.1002955.
8. Haykiri-Acma, H., S. Yaman, and S. Kucukbayrak. 2006. Gasification of biomass chars in steam-Nitrogen mixture. *Energy Conversion and Management* 47(7): 1004-1013. doi:10.1016/j.enconman.2005.06.003.
9. Hognert, J., and L. Nilsson. 2016. The small-scale production of hydrogen, with the co-production of electricity and district heat, by means of the gasification of municipal solid waste. *Applied Thermal Engineering* 106: 174-179. doi:10.1016/j.applthermaleng.2016.05.185.
10. Hong, D. S. 2021. Is hydrogen economy environment friendly? Production methods matter. Hankyoreh (in Korean).
11. Hong, S. G., and J. H. Shim. 2008. Development and Assessment of a Downdraft Gasifier for Biomass

- Gasification. *Journal of the Korean Society of Agricultural Engineers* 2008(50): 89-97. (in Korean).
12. Hong, S. G., and L. Wang. 2011. Experimental evaluation of synthesis gas production from air dried woodchip. *Journal of Korean Society of Agricultural Engineers* 53(6): 17-22. (in Korean).
 13. Kim, S. S., H. M. Lee, M. K. Lee, K. H. Moon, and C. Y. Lim. 2001. Comparison of hydrogen production costs. *2001 Fall Conference of Korean Nuclear Society* (in Korean).
 14. Kojima, Y., Y. Kato, S. L. Yoon, and M. K. Lee. 2014. Kenaf as a bioresource for production of hydrogen-rich gas. *Agrotechnology* 3(1): 125. doi:10.4172/2168-9881.1000125.
 15. Lee, J. M., S. K. Kim, J. H. Kim, M. S. Kim, and T. W. Kim. 2019. Cyogenic technologies for the storage and supply of hydrogen fuel. *Snakzine* 56(1): 15-24.
 16. Pang, Y., D. Yu, Y. Chen, G. Jin, and S. Shen. 2020. Hydrogen production from steam gasification of corn straw catalyzed by blast furnace gas ash. *International Journal of Hydrogen Energy* 45(35): 17191-17199. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.02.235.
 17. Park, S. W. 2022. England, Supporting R&D on hydrogen production and carbon capture. *Monthly Hydrogen Economy* (in Korean).
 18. Ruiz-Aquino, F., S. Ruiz-Ángel, J. R. Sotomayor-Castellanos, and A. Carrillo-Parra. 2019. Energy characteristics of wood and charcoal of selected tree species in Mexico. *Wood Research* 64(1): 71-82.
 19. Sattar, A., G. A. Leeke, A. Hornung, and J. Wood. 2014. Steam gasification of rapeseed, wood, sewage sludge and miscanthus biochars for the production of a hydrogen-rich syngas. *Biomass and Bioenergy* 69: 276-286. doi:10.1016/j.biombioe.2014.07.025.
 20. Wang, L., K. Kang, T. H. Lee, S. H. Choi, and S. G. Hong. 2015. Characteristics of the gasification from mixed fuels of charcoal and undried woodchip. *Journal of the Korean Society of Agricultural Engineers* 57(5): 81-88. doi:10.5389/KSAE.2015.57.5.081.