

유동층 공정을 이용한 열화학적 전환 공정의 최신 개발 동향

박현준* · 오승석* · Ogunsola Nafiu Olanrewaju** · Jester Lih Jie Ling** · 정철승** · 박한샘** · 이시훈*[†]

*전북대학교 환경에너지융합학과
54896 전라북도 전주시 덕진구 백제대로 567
**전북대학교 자원에너지공학과
54896 전라북도 전주시 덕진구 백제대로 567
(2022년 7월 21일 접수, 2022년 8월 24일 채택)

Recent Development of Thermo-chemical Conversion Processes with Fluidized Bed Technologies

Hyun Jun Park*, Seung Seok Oh*, Olusola Nafiu Olanrewaju**, Jester Lih Jie Ling**, Chul Seung Jeong**, Han Saem Park** and See Hoon Lee*[†]

*Department of Environment and Energy, Jeonbuk National University, 567, Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeollabuk-do, 54896, Korea

**Department of Mineral Resources and Energy Engineering, Jeonbuk National University,

567, Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeollabuk-do, 54896, Korea

(Received 21 July 2022; Accepted 24 August 2022)

요 약

지속적인 인구의 증가와 경제의 발전으로 인한 전세계 에너지 수요의 증가는 화석연료의 이용을 끊임없이 증가시키고 있다. 그러나 화석연료에 대한 높은 의존도는 환경오염과 급격한 지구온난화라는 새로운 문제를 야기시켰다. 이의 해결을 위해 전통적인 연소에서 벗어나 열분해, 가스화와 같은 새로운 열화학적 전환 공정을 이용한 청정 에너지 생산이 빠르게 확산되고 있다. 특히 다양한 연료의 이용, 쉬운 연속조업, 높은 열 및 물질전달, 등은 조업, 낮은 조업 온도 등의 특성들을 가지는 유동층 공정은 열화학적 에너지 전환에 적합하기 때문에 널리 채택되어 이용되고 있다. 이에 본 총설에서는 열분해, 가스화, 연소에 적용된 최근의 유동층 공정 연구의 중요한 결과들을 정리하였다. 더불어 유동층 열화학적 공정에서 주로 연구되지 않은 증물질, 미세먼지 저감을 위한 물질(바이오매스, 천연 자원 폐기물 등)과 같은 연구의 필요성을 제시하였다. 이를 통해 유동층 기술에 대한 관심과 이해를 높이고, 유동층 공정 기술 개발의 미래 과제를 해결하기 위한 방향을 제시하고자 한다.

Abstract – Increasing of energy demand due to the rapid growth of global population and the development of world economy has inevitably resulted in the continuously increase of fossil fuel usage in the world. However, highly dependence on fossil fuels has necessarily brought about critical environmental issues and challenges such as severe air pollutions and rapid global warming. In order to settle these environmental and energy problems, clean energy generations in the conventional combustion processes have widely adapted in the world. In particular, novel thermo-chemical conversion processes such as pyrolysis and gasification have rapidly been applied for generating clean energy. Fluidized bed technologies having advantages such as various fuel use, easy continuous operation, high heat and material transfer, isothermal operation, and lower operation temperature are widely adopted and used because they are suitable for thermochemical energy conversion. The latest research trends and important findings in the thermo-chemical conversion process with fluidized bed technologies are summarized in this review. Also, the need for research such as layered materials and substances to reduce fine dust (biomass, natural resource waste, etc.) was suggested. Through this, it is intended to increase interest and understanding in fluidized bed technology and to present directions for solving future challenges in fluidized bed process technology development.

Key words: Fluidized bed, Pyrolysis, Gasification, Combustion, Thermo-chemical conversion

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: donald@jbnu.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. 서론

급격히 증가하는 인구와 세계 경제의 지속적인 발전은 자원과 에너지의 끊임없는 증가를 야기시키고 있다. 특히, 세계 에너지 생산과 소비의 80% 이상을 차지하고 있는 석유, 천연가스, 석탄 등의 화석 연료 자원들의 소비는 날로 증가하고 있다. 전력 생산 분야만 보면, 대부분의 국가들에서 화석연료를 이용하는 증기터빈 기반의 전통적인 발전 공정이 가장 높은 점유율을 차지하고 있다[1,2]. 그러나, 현재와 같은 화석연료에 기반한 에너지 생산과 소비는 이상기후 및 지구의 평균 온도를 상승시키는 온실가스들과 대기오염을 가중시키는 질소산화물(NOx), 황산화물(SOx)등의 대량 배출이라는 전지구적 환경 문제를 야기시킨다[3-5]. 이로 인해서 기존의 에너지 생산과 소비에서 벗어나, 재생에너지와 청정에너지를 이용하라는 사회적인 요구가 증가하고 있다[6-8].

환경과 에너지 분야가 직면한 전 지구적 문제들을 해결하기 위해 태양, 풍력, 조력 등의 재생 자원들을 이용하려는 노력이 지속되고 있으나, 연속적이고 안정적인 에너지 공급을 위해서는 여전히 화석 연료 기반의 전통적인 에너지 전환 공정들이 여전히 필요하다[9]. 이에 화석연료들의 연소로 인해서 배출되는 온실가스와 대기오염 물질들의 배출을 최소화하거나 에너지 전환 효율의 향상 및 청정에너지 생산을 위한 바이오매스, 폐자원 등의 재생 자원들을 이용할 수 있도록 전통적인 에너지 전환 공정들을 개조하고 있다[10-13].

반응기내로 주입되어 상승하는 기체 또는 액체와 같은 유체의 유속 증가로 인해 고체 입자들의 중력과 부력이 상쇄되어 고체 입자들이 유체와 같은 움직임을 보이는 상태를 유동층이라고 한다. 전체적으로 고체층이 액체와 같이 거동하고 기포의 형태로 통과하는 기체들이 발생하고 이로 인해 끓는 액체처럼 거동하는 상태를 기포 유동층(bubble fluidized bed)이라고 한다. 기체 유속이 더 증가하면 기포의 빈도수가 증가하고 층을 균일하게 만들며, 기포대신 다양한 크기와 형태의 고체 클러스터와 기체의 난류 운동으로 난류 유동층이 나타난다. 기체 유속이 더 증가하여 고체 입자의 종말속도를 넘기면 고체 입자가 기체와 같이 반응기 밖으로 배출되게 되며 반응기 내의 입자 농도 유지를 위해 비산된 고체 입자를 포집하여 순환시키는 상태가 되고 이를 고속 유동층(fast fluidized bed) 또는 순환 유동층(circulating fluidized bed)이라고 한다[14-18].

고체 입자가 유체처럼 움직이기에 유동층 공정은 유체 및 고체의 접촉 면적이 증가하여 열 및 물질 전달이 우수해 환경, 화학 및 철강 산업에서 다양한 분야에서 적용되어 왔다[19,20]. 특히 연소와 같은 전통적인 열화학적 전환 공정에서는 다양한 연료의 이용, 쉬운 연속 조업, 높은 열 및 물질전달, 등온 조업, 낮은 조업 온도 등의 장점으로 인해서 널리 이용되어 왔다[14,18]. 이러한 유동층 공정의 장점들로 인해서 열분해 및 가스화와 같은 열화학적 전환 공정에서도 유동층을 이용하는 시도가 날로 증가하고 있다. 특히 이상기후와 같은 전지구적 환경 문제 해결을 위해 요구되는 재생에너지 이용 확대 및 청정에너지 생산에 유동층 공정이 매우 적합한 것으로 판단되고 있다.

이에 본 총설에서는 최근 국내외에서 연구된 유동층 열화학적 전환 공정들의 중요한 결과들을 조사하여 공정별로 나누어 정리하였다. 고체 탄화수소 물질들을 액체 연료 또는 고부가가치의 탄소 물질로 전환하는 열분해, 수소 또는 합성가스 전환을 위해 이용되는 가스화, 열 또는 전기 생산이 주 목적인 연소로 나누어 각각의 공정

들을 위해 개발되고 있는 유동층 공정에 대해서 분석하였다. 이를 통해 친환경 에너지 전환을 위해 이용되는 유동층 공정 기술들의 특성을 고찰하였다. 더불어 새롭게 제시되는 유동층 물질들과 같이 유동층 공정의 효율 향상을 위한 연구의 필요성을 제시하였다. 이에 따라 화석연료를 사용하는 전통적인 열화학적 전환 공정에서 발생하는 환경 문제를 해결함과 동시에 친환경적인 에너지 전환을 위한 재생 자원들의 이용, 고효율 에너지 전환을 달성을 요구되는 유동층 공정 기술의 과제들을 해결하기 위한 방향을 제시하고자 한다.

2. 유동층 열분해 공정

열분해는 바이오매스 폐기물을 에너지 및 기타 부가가치 부산물로 전환함으로써 지속 가능한 개발 및 탄소 중립 발자국을 달성하기 위한 유망한 열화학 변환 기술이다[21]. 고전적인 열분해는 주로 목재로 숯을 생산하기 위해 개발되었고, 메탄올이 부산물로 얻어졌다. 하지만 현대의 바이오매스 열분해는 바이오 오일, 바이오 촉, 가스를 생성하며, 그중 액상 바이오 오일이 주 생산물이다. 열분해는 모든 열화학적 바이오매스 전환 과정의 첫 번째 단계이다[22]. 이 과정에서 다양한 고체(바이오 촉), 액체(바이오 오일) 및 기체 생성물이 형성된다[23]. 액체 생성물은 적당한 온도, 짧은 체류 시간 및 높은 가열 속도에서 가장 많이 생성된다. 가스 제품이나 연료 가스는 고온 및 체류 시간이 길지만 낮은 가열 속도에서 생산할 수 있다. 고체 생성물을 얻기 위해서는 긴 체류 시간 동안 낮은 온도와 낮은 가열 속도가 필요하다. 이러한 공정에서 반응 조건을 조절함으로써 원하는 생성물을 얻을 수 있다[24-27]. 이 중 액체 생성물인 바이오 오일은 저장 및 운송이 편리하고 높은 에너지 밀도로 인해 현재 연료와 화학물질을 직접 대체할 수 있는 장점을 가지고 있다[28].

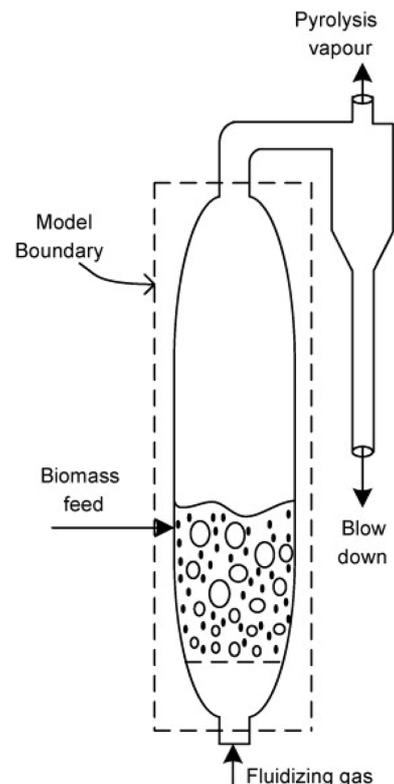


Fig. 1. Schematic representation of pyrolysis in a fluidized bed [29].

Table 1. Various fluidized bed pyrolysis process

Fluidized Characteristics	Bed Materials	Feedstock	Temp. (°C)	Results	Ref.
Bubbling Fluidized Bed Pyrolyzer	Sand	Oil Sand	450~650	Production of oil at a pyrolysis temperature of 550 °C is maximum Quick heating and vaporization of oil sand and quick removal of vaporization products to maximize production	[30]
Helical screw Fluidized Bed Pyrolyzer		Palm shell	400~650	Bio-oil and gas production increases as temperature, feed rate increases Bio-Char Decrease	[31]
Pyrolysis Fluidized Bed Pyrolyzer	Sand	Mongolian oak	450~600	Acids, aldehyde, and ketones in bio-oil successfully convert to esters and acetals by esterification pyrolysis/catalyst pyrolysis gases due to n-butyle alcohol	[32]
Bubbling Fluidized Bed Pyrolyzer	Sand	Plastic	700~740	PE and PP produce gas and oil at 700 °C It is possible to recover high amounts of monomers from special polymers by pyrolysis in a fluidized bed process	[33]
Circulating Fluidized Bed Pyrolyzer	Sand	Napier grass	440~500	Most suitable conditions for pyrolysis oil production at 473.68 °C, feed rate of 60.39 kg/h Oil produced is applicable to steam and gas turbine engines	[34]
Circulating Fluidized Bed Pyrolyzer	Sand	Sawdust Giant miscanthus EFB	500	Among the three raw materials, giant miscanthus has the highest heating value The kinematic viscosity and total amount of acid were influenced by the moisture content	[35]
Bubbling Fluidized Bed Pyrolyzer	Sand	Date palm	525	Bio-oil heating values fall below medium (20.88 MJ/kg) compared to heating values of fast pyrolysis bio-oil High oxygen content may affect oil stability and corrosiveness	[36]
Bubbling Fluidized Bed Pyrolyzer	Sand	Wood Biomass Municipal Solid Waste	600~800	Gas production increases as temperature rises Decreasing tar production The generation of charcoal is slightly reduced Higher carbon content of waste increases hydrocarbon generation CO ₂ generation increases due to reduced CO	[37]
Bubbling Fluidized Bed Pyrolyzer	Sand Zeolite	Reed black liquor	530~780	Can be performed at higher temperatures (780 °C) when zeolite is used Reducing tar production and increasing total gas production	[38]

Table 1에서 제시된 연구들을 보면, 바이오매스부터 폐기물까지 다양한 공급 원료들이 사용되었다. 열분해 후 얻어진 대표적인 세 가지의 생성물은 주로 바이오 오일과 바이오 차 그리고 합성 가스다. 바이오 오일은 카보닐 화합물, 당 기반 화합물, 리그닌 기반 화합물로 분류되며, 다양한 산소 원소를 포함하는 진한 갈색 액체이다[2,39]. 열분해 생성물에 상당한 영향을 미치는 주된 요소는 온도와 공급 원료인 바이오매스를 구성하는 원소의 차이에 있다[7,40].

바이오 오일의 물리화학적 특성과 생산을 위한 온도와 공급 속도의 영향을 고찰하기 위한 실험이 수행되었다. Helical screw 유동층 반응기에서 진행된 이 실험은 Palm shell을 열분해 시켰으며 열분해를 위한 온도나 공급 속도가 증가하면 바이오 오일과 가스의 생산은 증가하지만 바이오 차 생성은 감소하였다. 높은 공급 속도와 열분해 온도에서 향상된 바이오매스 휘발은 더 높은 발열량, CO₂, H₂ 함량과 낮은 O₂ 함량의 바이오 오일을 생산한 결과를 얻었다[31]. Park 등[36]은 세가지 바이오매스로 생산한 바이오 오일을 비교했다. 세가지 바이오매스 중 Giant miscanthus의 발열량이 가장 높았으며, 수분 함량에 따라 동점도 및 산의 총량에 영향을 받았다. 열분해를 통해 바이오매스와 도시고형폐기물에서 생성된 가스를 비교하였다. 바이오매스 열분해 시 가스화합물은 주로 CO로 이루어졌지만, 도시고형폐기물의 열분해에 따른 주요 물질은 CO₂였다[37]. 대추야자를 열분해를 통해 얻은 바이오 오일의 발열량은 20.88 MJ/kg으로 고속 열분해를 통해 얻어지는 바이오 오일의 발열량의 평균값과 비교하면 중간보다 낮은 범위에 속한다고 하였다. 또한 바이오 오일 내의 산소 함량이 높아, 오일의 안정성 및 부식성에 영향을 미칠 수 있다고 나타냈다. 바이오매스의 열분해로 생성된 바이오 오일의 사용은 분자량의 범위가 넓고, 화합물의 산소 함유량이 높으며, 산성, 부식성 및 열적으로 불안정한 특성 때문에 연료 및 화학 물질로서의

품질이 낮은 단점이 있다[41]. 이와 같은 단점을 해결하기 위해 에스테르화 및 촉매 열분해와 같은 간단한 공정과 대기압을 이용하여 수소 공급없이 바이오 오일의 품질을 향상시킬 수 있다[42]. Lee 등[32]은 신갈나무의 열분해를 통해 얻어진 바이오 오일의 에스테르화 반응을 통해 바이오 오일 내의 알데하이드와 케톤의 양이 저감됨을 확인하였다. 촉매 열분해의 경우 산과 케톤의 생성이 각각 3.13 wt%와 3.87 wt%에서 에스테르화 반응을 거친 후에 각각 1.00 wt%와 2.10 wt%로 감소함을 확인했다. 더불어 대부분의 연구들에서 높은 온도 조건의 열분해를 진행하면 전체 생성물을 증가시키는 결과와 함께 타르 발생이 저감됨을 확인할 수 있다. Song 등[38]은 530~780 °C의 온도 범위에서 두가지의 증물질을 이용해 공급 원료의 열분해를 조사했다. 두가지의 증물질은 규소와 모래를 통일하는것이 좋아보입니다. 칼슘 기반 제올라이트이며, 규소를 사용했을 때(680 °C)보다 제올라이트를 사용시 더 높은 온도(780 °C)에서 수행이 가능했으며, 타르 발생 감소와 전체 가스 생성물을 증가시켰다.

3. 유동층 가스화 공정

가스화 기술은 고체 연료를 고효율(70~80%)로 다양한 에너지 생산에 사용할 수 있는 유용한 가스 물질들로 전환할 수 있다는 장점이 있다[43,44]. 가스화는 환경 친화적인 뿐만 아니라 연소 또는 열분해와 비교할 때, 높은 효율로서 다양한 에너지원으로 전환할 수 있어 바이오매스 열화학적 전환 공정 중 가장 유용한 옵션이다[45-48]. 바이오매스 가스화는 바이오매스 에너지 전환 공정들 중의 하나로서 가스화를 통해 생산된 합성가스의 가스터빈을 통한 전력 생산에도 이용될 수 있다[17]. 이에 유동층 가스화 공정 분야에서는 바이오매스, 저급탄을 활용한 가스화에 대해 지속적인 주목을 하고

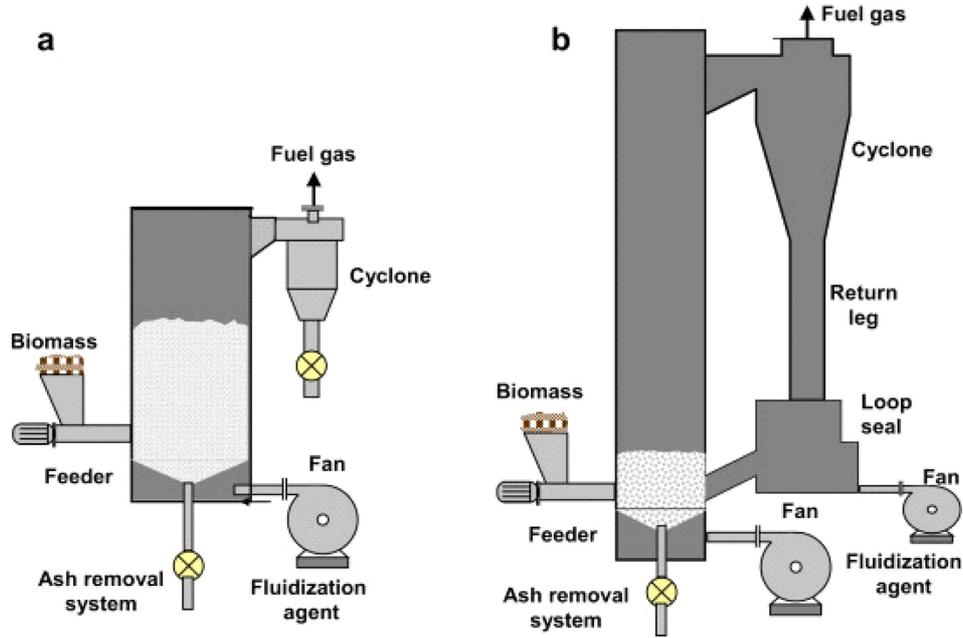


Fig. 2. The two types of FBG: (a) Bubbling FBG; (b) Circulating FBG [15].

있다. 현재, 세계에서 비교적 큰 바이오매스 가스화 반응 시스템은 일반적으로 유동층(또는 순환유동층)을 가스화 반응기로 채택하고 있다[8,12,15,49,50].

기포유동층 반응기의 가스는 최소 유동화 속도(보통 5 m/s 미만)로 운전하며 층물질은 보통 모래, 백운석, 알루미늄과 같은 물질을 사용한다. 층에서 발생하는 기포는 입자간 접촉을 용이하게 하며, 기체는 입자의 혼합과 동시에 질량 및 열전달 효율을 증가시킨다[51]. Han 등[52]은 모래와 감람석을 층물질로 사용하여 바이오매스 가스화 시 생성 가스 내 타르 저감 효과를 관찰했다. 온도 800 °C, 1 kg/h의 연료 투입량, ER 0.15의 동일한 조건에서 층물질로 감람석을 사용 시 모래에 비해 응축성 타르는 27%(4.4→3.2 g/Nm³)가량 감소했으며, 생성 가스 내 H₂ 함량이 높았다. 기포유동층은 연료 공급 및 처리와 관련하여 우수한 유연성을 가지며[50], 바이오매스 입자 크기가 6 mm 미만인 바이오매스, 도시고체폐기물, 갈탄, 저급 석탄과 같은 높은 회분 함량을 가진 광범위한 연료를 처리할 수 있다[47]. Hai 등[53]은 버드나무 바이오매스를 이용해 가스화의 주요 반응을 고찰했다. 높은 열적 안정성과 탄소 전환 효율을 보여줬으며, ER이 증가함에 따라 층 온도가 상승하는 것은 타르 감소와 탄소 전환율 향상에 중요한 것으로 보고했다.

바이오매스 가스화에 대한 연구는 많지만, 국내 미이용 산림 바이오매스 가스화에 대한 연구는 거의 이뤄지지 않았다. 미이용 산림바이오매스 4종 및 폐목재 1종의 생성 가스 조성을 연구한 결과가 있다. 5종의 샘플들은 평균적으로 H₂ 3~4 vol%, CO 15~16 vol%, CH₄ 4 vol%, CO₂ 18~19 vol%으로 모두 비슷한 조성과 발열량을 보이며, 타 바이오매스와 비슷한 결과를 얻었다[52]. 대부분 목재 바이오매스 가스화에 중점을 둔 연구가 많지만 과일 바이오매스의 가스화에 대한 연구는 부족하다. Karatas 등[55]은 호두, 피스타치오 껍질을 이용하여 바이오매스 가스화를 진행했다. 호두, 피스타치오 껍질이 목질 바이오매스와 거의 같은 품질의 가스를 생산하며, 목질 바이오매스의 대체물로 사용 가능하다고 나타났다.

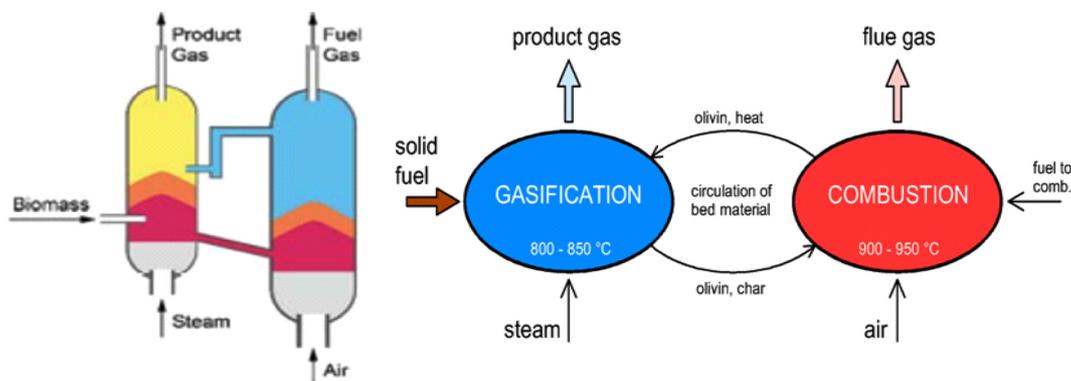
순환유동층 반응기는 최소 유동화 속도 이상을 기체 유량 및 표면 속도를 최대 3~5배까지 유지할 수 있어 체류시간을 단축시킬 수 있다[47]. 순환유동층은 사이클론을 통해 물질의 재활용이 가능하며[50,59,60], 그에 따른 입자 체류 시간이 증가해 반응 속도 및 높은 탄소 전환 효율과 타르 발생을 저감시킨다[15,60,61]. Stec 등[56]은 갈탄 가스화에 이산화탄소를 첨가한 효과를 연구하였다. 모든 측면을 고려할 때, 갈탄의 자열 CO₂ 가스화가 가능하고 CO 발생을 증가시켰다. 갈탄과 바이오매스 혼소에 관한 연구도 진행되었다. 갈탄 바이오매스 혼소 시 연소 효율의 증가와 함께 보일러 효율도 증가하였다. Bursa-orhaneli 갈탄의 경우 79.03%(석회석 첨가), 78.29%(바이오매스 첨가), 76.9%(단독)로 나타났으며, Bolu-goynuk 갈탄의 경우 71.50%(석회석 첨가), 71.57%(바이오매스 첨가), 69.60%(단독)으로 나타났다[62].

이중 유동층 반응기는 기포유동층 가스화기와 순환유동층 연소기 두개로 구성된다(Fig. 3). 기포유동층에서 발생한 가스화 잔여물 및 층물질을 순환유동층으로 이동하며, 순환유동층에서 공기와 함께 산화되어 열 및 배가스를 발생시킨다. 열을 포함한 층물질은 가스화 챔버로 돌아와 증기 가스화 반응의 외부 열원으로 작용한다. 이러한 구성 및 운영은 비교적 복잡하지만, 높은 비용량에 적합하고 스케일업 잠재력이 좋다. 이중 유동층은 다양한 바이오매스, 도시고형폐기물 및 하수 슬러지와 같은 공급 원료를 적용할 수 있다[47,63,64].

Benedikt 등[54]은 100 kW_{th} 이중 유동층 가스화기를 사용해 목재 바이오매스와 갈탄의 가스화를 연구했다. 이전세대 공정인 TU Wien과 동일한 연료와 침대 재료로 실험한 결과 이전세대 공정에 비해 낮은 가스화 온도에도 불구하고 생성물 가스 조성 H₂(+8.2 vol%)와 CO₂(+5.1 vol%) 및 더 낮은 CO(-9.5 vol%)의 결과를 얻었다. 가스화 이후 타르 형성에 대한 3종의 바이오매스 조성 성분의 영향을 조사한 연구가 진행되었다. 3종의 바이오매스는 셀룰로오스 함량이 높은 옥수수껍질, 헤미셀룰로오스 함량이 높은 쌀겨, 리그닌 함량이 높은 소나무 껍질이며, 반응 온도가 증가함에 따라, 가스

Table 2. Various fluidized bed gasification process

Fluidized Characteristics	Bed Materials	Feedstock	Temp. (°C)	Results	Ref.
Dual Fluidized Bed Gasifier	Calcite	Wood Biomass Lignite	850	The gas composition is increased to H ₂ (+10.1 vol%db), CO ₂ (+5.1 vol%db) and CO(-8.5 vol%db) content decreased The gas composition is increased to H ₂ (+5.0 vol%db), CO ₂ (+3.0 vol%db) and CO(-4.5 vol%db) content decreased	[54]
Dual Fluidized Bed Gasifier	Sand	Biomass	700,800	In three types of biomass, As the reaction temperature increases, gas production increases The reaction temperature has a significant effect on the yield and composition of the generated gas	[44]
Bubbling Fluidized Bed Gasifier	Sand Olivine	Unused Biomass Waste Wood	800	H ₂ , CO and CH ₄ contents decrease as ER increases When olivine is used as a bed material, the H ₂ content in the generated gas is higher than that in the case of silica	[52]
Bubbling Fluidized Bed Gasifier	Sand	Willow	650~850	High thermal stability and carbon conversion efficiency of willow trees were observed Increasing bed temperature as ER increases is an important factor in reducing tar and improving carbon conversion rates	[53]
Bubbling Fluidized Bed Gasifier	Sand	Walnut Shell Pistachio Shell	770	Walnuts, pistachio shells produce gas of almost the same quality as wood biomass Can be used as an alternative to wood biomass	[55]
Circulating Fluidized Bed Gasifier	Ceramic	Lignite	900	Autothermal CO ₂ gasification of lignite is possible and it increases the CO yield	[56]
Circulating Fluidized Bed Gasifier	Sand	Biomass	800~900	A relatively low amount of rice husk raw material can be effectively mixed with other biomass with a high carbon content Gasifier performance can be enhanced by mixing of biomass	[12]
Fluidized Bed Gasifier	Sand	Biomass	700~900	Carbon conversion efficiency (91.6%) and thermal efficiency (75%) at optimal temperature (790 °C) when gasifying rice husk Higher temperatures (720-855 °C) produce better quality gas than lower temperatures (700-720 °C) Gas produced by rice husk with low tar+SPM content can replace natural gas or LPG for heat application	[57]
Bubbling Fluidized Bed Gasifier	Bauxite (high Alumina)	Biomass	600~800	Higher gasification temperatures improve gasification performance Gas temperature decreases as ER increases	[58]

**Fig. 3. Basic principle of dual fluidized bed (DFB) gasification (Left[65], Right[6]).**

생산량은 세 종류의 바이오매스에서 증가했으며, 타르 발생은 모든 바이오매스에서 가스화 온도가 증가함에 따라 감소했다. 반응 온도가 생성 가스 수율 및 조성에 상당한 영향을 준다는 결과를 얻었다[44].

4. 유동층 연소 공정

유동층 공정 분야에서 가장 많이 연구되어진 분야 중 하나는 순환유동층 보일러이다. 순환유동층 보일러(Fig. 4)는 연료가 로내에서 장기간 체류하고 상대적으로 낮은 온도에서 연소됨에 따라 저급탄의 활용이 가능해 높은 연소 효율을 가지며, 환경오염물질 배출 저감의 장점을 가져 다양한 화학 산업에서 사용되어왔다[64,66]. 이러

한 장점으로 저급탄 및 무연탄의 연소에 대한 연구가 진행되었다.

무연탄은 높은 고정탄소 및 회분 함량으로 인해 연소 반응성이 낮다. 100 kWh 급 순산소 순환유동층으로 무연탄을 연소하여 이산화탄소를 생산을 증가시키고 연소효율을 향상시키기 위한 연구가 진행되었다. 무연탄 순산소 연소는 97.6%의 연소효율을 보이며, 아역청탄 공기연소 대비 2% 향상된 연소효율을 보였다. 대기오염물질 저감 효과로는 SO₂ 15%, CO 60%, NO 99% 감소시킬 수 있었으며, 안정적인 순산소 순환유동층 연소를 통해 배기가스 내 CO₂ 순도는 94.5~96.1 vol%로 온실가스 포집 및 이용 기술에 적용 가능할 것으로 보인다[68]. 무연탄의 세부적인 연소 특성을 기고 흐름에서 분석하기 위하여 pilot 규모의 순환유동층 보일러를 대상으로 공

Table 3. Various fluidized bed combustion process

Fluidized Characteristics	Bed materials	Feedstock	Condition	Results	Ref.
Circulating Fluidized Bed Combustor	Sand	Sub-bituminous Anthracite	750 °C 847 °C Air Oxy-Fuel	Combustion efficiency of 97.6% increased by 2% compared to combustion of subbituminous coal air combustion efficiency Significant effect on reducing fine dust emissions	[68]
IEA-CFBC Model	Sand	KPU coal	800-900 °C Air Oxy-Fuel (O ₂ vol 21-41%)	Oxy-combustion conditions are higher combustion efficiency than air combustion However, SO _x and NO _x emissions increase due to temperature	[69]
IEA-CFBC Model	Sand	Anthracite KPU coal BG coal	850 °C Oxy-Fuel (O ₂ vol 21-29%)	Among the three fuels, combustion efficiency for anthracite combustion is the highest at approximately 90-94% Air pollutant emissions decrease compared to other coal	[70]
Bubbling Fluidized Bed Combustor	Sand	Sludge	850 °C Air Oxy-Fuel (O ₂ vol 21-40%)	Optimal conditions for high purity CO ₂ and heat recovery for long operation with 25% Oxy-combustion	[71]
Circulating Fluidized Bed Combustor	Sand	Bursa-Orhaneli Lignite Bolu-Goynuk Lignite	800-900 °C Air 2000 Nm ³ /h Pine, limestone Co-firing	Boiler efficiency increases with increased combustion efficiency Bursa-orhanelli lignite: 79.03% (with limestone), 78.29% (with biomass), 76.9% (alone) efficiency Bolu-goynuk lignite: 71.50% (with limestone), 71.57% (with biomass), 69.60% (alone) efficiency	[62]
Bubbling Fluidized Bed Combustor	Sand	Sewage sludge	850 °C Air flow rate (62.4-95.5 Nm ³ /h)	A stable and efficient combustion behavior was obtained in terms of low emissions of unburnt sludge A train of cleaning processes is necessary to reduce gaseous and particulate emissions.	[72]
Oxy-Circulating Fluidized Bed Combustor	Sand	Bituminous Biomass Lignite	845-905 °C Air Oxy-Fuel (O ₂ vol 21-29%)	Combustion of biomass in Co-firing or Oxy-fuel conditions with high biomass content is a good way to reduce CO ₂ and air pollutant emissions	[73]
Bubbling Fluidized Bed Combustor	Sand	Biomass	800 °C Air Oxy-Fuel (O ₂ vol 21-30%)	Rapid reduction in CO emissions from three biomass fuels with more than 25 vol.% Oxy-fuel condition	[74]
Oxy-Circulating Fluidized Bed Combustor	Alumina Sand	Coal, Biomass Co-firing	850 °C Oxy-Fuel	Co-firing with a high proportion of biomass significantly increase emissions of NO, N ₂ O and HCN Fuel N is easily discharged due to low combustion temperature when biomass is added	[75]
Bubbling Fluidized Bed Combustor	Sand	Biomass	820-900 °C Air	The results of this study clearly indicate that using lime as fuel additive can reducing the bed agglomeration propensity	[76]

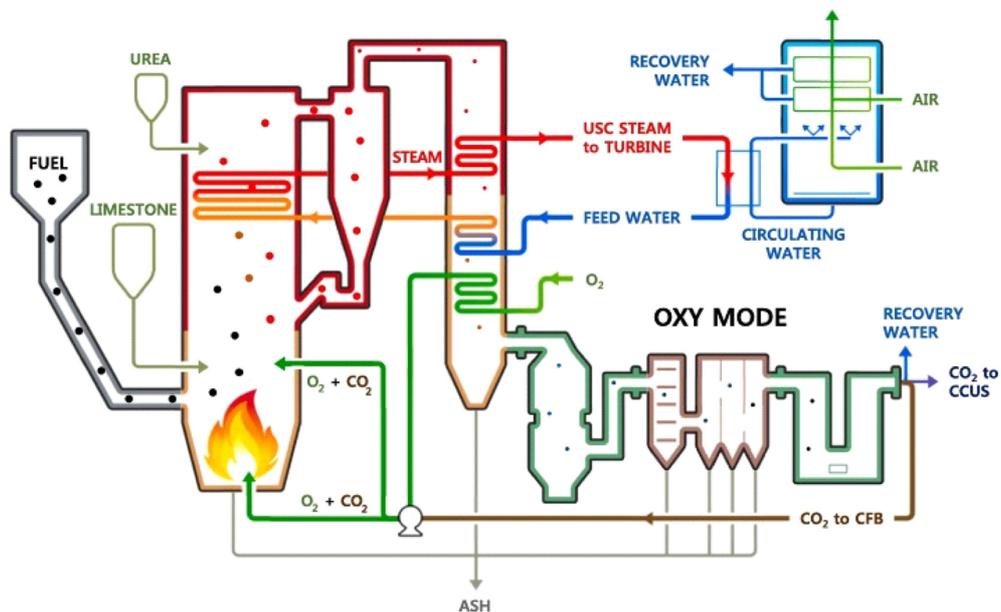


Fig. 4. FEB HELE CFBC System [67].

기 연소와 순산소 연소를 CPFD 시뮬레이션을 통해 비교되었다.

무연탄 공기 연소 시 반응기 내부 흐름과 온도, 압력, 고체 분율의 프로파일을 통해 미연분이 생기면서 후연소가 활발히 진행되고 있음을 알 수 있었으며, 미분탄 순산소 연소의 경우 미연분 재순환이 발생하며, 높은 CO₂ 농도 생성과 함께 CO₂ 포집 및 이용 기술에 적용 방안이 연구되었다[77]. 이러한 연구에도 불구하고 무연탄이나 아역청탄을 위한 상업용 또는 시험용 규모의 Oxy-fuel CFBC를 설계하기에는 충분하지 않다. Gwak 등[70]은 고정탄소와 회분 함량이 높은 무연탄의 연소 특성을 아역청탄 및 역청탄의 연소 특성과 비교하기 위해 O₂/CO₂ 분위기, 베드 온도 및 기타 조업 조건 하에서 2MWe Oxy-fuel CFBC에 대해 수정된 IEA-CFBC 모델을 사용하여 연구했다. 그 결과 Oxy-fuel CFBC에서 무연탄은 배기가스 중 CO₂ 농도는 93 vol% 이상 높은 수준이며, 연소 효율은 90~94%로 나타났다.

저급탄 이외에도 신재생에너지원으로 바이오매스 및 슬러지 등이 화석연료의 대안으로 조명을 받고 있다. 0.1 MWth 급 순환유동층 연소 설비에서 국내 미이용 바이오매스의 연소를 연구했다. 연소 효율 측면에서는 1차 공기 공급량 감소, 3차 공급 높이 6.4 m와 공기 공급량이 증가된 최적 운전 조건 air-staging 적용 시, 미적용 조건 (98.3%)보다 1% 상승한 99.3%였으며, 미연탄소에 의한 열손실 감소로 인해 연소효율이 증가했음을 관찰했다[78]. 공정에서 발생하는 슬러지는 펄프 및 종이 산업에서 이용되었지만 순환유동층 공정을 이용한 연소특성이 연구되었다. 순환유동층 모사장치와 30 kWth 급 파일럿 연소기를 활용하여 슬러지 연료에 대한 순산소 순환유동층 연소특성의 실험 결과로 일반 공기 연소보다 25% 이상의 순산소 조건이 CO₂ 고순도 및 열회수를 위한 최적조건으로 결정되었다. 25% 이상의 순산소 조건일 때 온도구배가 높았으며, 산소 주입량이 높아질수록 온도구배가 높아졌다. 배출가스 내 CO₂ 농도의 경우, 21~25% 순산소 조건에서 80% 이상의 순도가 나타났다. 장시간 슬러지 연료 순환유동층 연소 시 주요인자를 종합적으로 판단하였을 때, 25%의 순산소 연소 조건이 가장 적합한 결과임을 나타냈다[71].

유동층 연소 공정의 주요한 부분은 부가적으로 발생하는 대기 오염 물질들의 저감을 위해 유동층 공정에 직접 주입되는 석회석의 거동이다. Fig. 5를 보면, 유동층 내에 존재하는 석회석의 반응은 이산화탄소 농도에 따른 소성 반응의 유무에 따라서 서로 다른 두 가지 경로를 통해 진행된다[79,80]. 이와 같은 특성으로 인해서 순환유동층 보일러를 설계하고 작동시키기 위해서는 석회석의 직접 탈황, 재탄산화 반응의 연구가 필요하다[81,82]. 열중량 분석기(TGA)를 사용하여 4종의 석회석(CaCO₃: 77~95 wt%)의 재탄산화 반응을 고찰하였으며, 반응온도가 증가할수록 전환율이 증가함을 보이나 850 °C 이상의 온도에서는 전환율이 감소하였는데 이는 석회석 외부에 존재하는 기공이 막히는 현상 때문이다[83]. 석회석의 재탄산화 반응 이외에도 순환유동층 내 석회석의 거동이 연구되었다. ASTM D5757-95 시험과 TGA를 사용해 5종의 석회석(CaCO₃: 87~97 wt%)을 실험하였다. 입자의 분쇄성을 의미하는 HGI값이 5종의 석회석에서 큰 차이가 없었지만 마모에서 차이를 보였다. 석회석 거동 시 20% 이상 미세입자가 더 많이 만들어지며, 마모와 소성 반응에 의해서 입자 크기가 변하기 때문에 주입시의 입도와는 다르게 거동한다[84]. 순환유동층 보일러 로내 석회석 사용량을 계산하기 위한 예측식이 개발되었다. 석회석 투입량 예측식을 개발함

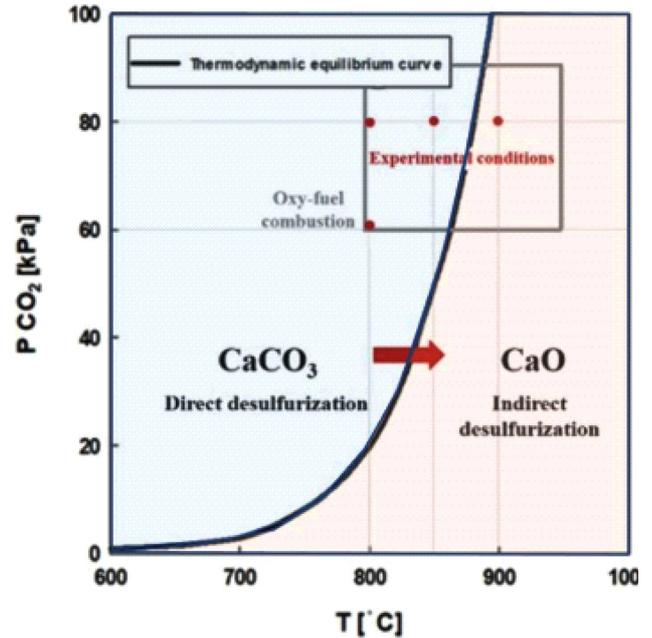


Fig. 5. Thermodynamic equilibrium curve of CaCO₃ calcination [79].

에 따라 상용급 순환유동층 보일러에 이용 시 필요한 석회석 양을 쉽게 예측할 수 있으며, 석회석의 최종 전환율과 CaCO₃ 분율이 사용량에 큰 영향을 준다. 새로운 석회석 사용량 예측식은 로내 탈황 효율 향상을 위한 설계 및 운전에 기여할 것으로 나타났다[4]. 미세먼지 저감을 위한 노력으로 폐기물을 이용하기 위한 연구가 진행되었다. 석회석을 대신해 자연에서 발생하는 폐기물인 코코넛껍질을 사용하여 CO₂ 포획 사이클 횟수에 따라 NO 및 SO₂ 제거 성능을 반응 온도, CSC/CaO 질량비, CaO 입자의 크기에 따라 연구되었다. 반응 온도의 경우 850 °C에서, CSC/CaO 질량비는 60:100, 입자의 크기가 작은 CaO에서 NO/SO₂ 제거에 더 효과를 보였다. 하지만 CO₂ 포집 횟수에 따라 제거 효율은 약간 감소하나 재생 횟수가 5를 초과하는 경우 재탄산화된 CaO는 CSC에 의한 NO 감소에 거의 영향을 미치지 않았다. CO₂ 포획 사이클에서 바이오 차 및 재탄산화된 CaO에 의한 NO/SO₂ 동시 제거는 유망한 것으로 보고 있다[85]. 순환유동층 연소로 내 탈질을 위한 NOx 저감 연구로서 국내 미이용 산림 바이오매스 연소에서 air-staging에 관한 연구가 수행되었다. 최종 결과로 1차 공기 공급량을 줄이고 3차 공급 높이를 6.4 m로 유지하면서 공기 공급량을 늘린 결과 NO (90.8 ppm), CO (66.1 ppm)으로 air-staging 적용 조건 중 가장 감소된 결과가 나타났다[78]. 한편 폐기물 이외에도 화학첨가제를 이용하여 순환유동층 보일러에서 연소 후 발생하는 Fly ash 중 미세입자를 저감하기 위한 연구가 있다. Borax Solution을 투입하여 개발된 미세입자 포집 장치로 포집한 미세먼지의 입도 분포가 오른쪽으로 이동함에 따라 입자 사이즈가 증가하였다. 2.5 μm 이하의 초미세입자는 최대 96% 감소하였고 10 μm 이하의 미세입자는 최대 55.4% 감소한 결과가 나타났다. SEM 분석을 통해 Borax Solution이 투입된 샘플의 경우 입자의 표면에 초미세먼지가 영커 붙어 연소 중 발생하는 초미세 입자를 감소시켜 Fly ash의 입경 증가를 확인했다[86].

5. 향후과제

사회가 요구하는 환경 규제를 만족시키면서 다양한 저등급 연료(바이오매스, 무연탄 등)의 효율을 향상시키기 위한 다양한 유동층 공정의 개발에 대한 기술들이 진행되었다. 환경에 대한 관심이 많아지면서 향후 탄소 배출 저감 및 친환경 에너지원에 대한 관심은 더욱 증가할 것으로 보인다. 늘어나는 에너지 수요를 만족시키기 위한 유동층 공정을 사용한 다양한 열화학 전환 공정을 알아보았다. 다양한 연료가 반응기 유형, 가스화제(공기, 산소 등), 공급 원료(바이오매스, 저급탄 등의 자원)와 같은 공정 조건에 의해 수행되었다. 하지만 유동층 반응에서 공급 원료와 증물질의 영향(배가스, 타르, 미세먼지 등)에 대한 연구들은 거의 수행되지 않는 것으로 나타났다[87]. 현재 유동층에서 자주 쓰이는 증물질로는 모래[88], 올리빈 및 소성된 백운석을 사용하고 있다. Song 등[38]에 따르면 규소 모래를 증물질로 사용했을 때(680 °C)보다 제올라이트를 사용시 더 높은 온도(780 °C)에서 수행이 가능했으며, 타르 발생 감소와 전체 가스 생성물이 증가된 결과를 고찰했다. 이와 같이 증물질에 따라서 유동층 공정 조건에 영향을 줄 수 있다. 따라서 앞으로는 유동층 공정의 향상을 위해 유동층 반응기의 증물질에 대한 방안이 연구 개발되어야 할 것으로 본다.

현재 제기된 공정 중 순환유동층 연소 부분 미세먼지에 대한 기술들은 주로 지하자원인 석회석을 사용하여 SO_x와 온실가스 배출을 저감하는 기술들이 소개되었다. 하지만 광물자원의 채광 과정에서 광해, 환경오염, 채광 시 사용되는 화석에너지 사용 등의 문제가 발생한다. 때문에 광물자원을 대체할 친환경 자원이 필요하다. 이에 석회석과 상당히 유사한 CaCO₃ 성분을 가지고 있는 폐각, 난각 등의 Ca-Based 폐기물에 대한 탈황, CO₂ 포집을 위한 연구가 필요할 것으로 보인다. 국내 기업에서는 굴 폐각을 사용해 제철 공정에 사용하고 있다. 굴 폐각은 풍부한 CaCO₃ 함량을 가지고 있기 때문에 순환유동층 로내 탈황 및 CO₂ 포집 가능성을 연구해야 할 필요가 있다. Ca-Based 폐기물이 지하자원인 석회석을 대신함에 따라 석회석 채굴에 따른 화석에너지 사용, 석회석 비용 증가 등의 부담 완화, 이산화탄소 배출량을 줄일 수 있는 친환경적인 방안이 될 수 있기 때문에 Ca-based 폐기물에 대한 연구가 수행되어야 할 것으로 보인다.

6. 결 론

본 연구에서는 사회가 요구하는 에너지 수요와 환경 문제를 동시에 해결하기 위한 방안인 유동층 공정에 대한 관심과 이해를 돕고 유동층을 사용한 열화학적 전환 공정 중 열분해, 가스화 그리고 연소에 대해 살펴보았다. 다양한 연료가 반응기 유형, 가스화제(공기, 산소 등), 공급 원료(바이오매스, 저급탄 등의 자원)와 같은 공정 조건에 의해 수행되었다. 이 중 공급 원료로서 바이오매스, 저급탄을 사용한 공정에 대해 연구가 수행되었다. 바이오매스는 화석연료를 대체할 유망한 원료이다. 대다수의 연구는 유동층 공정에서 바이오매스의 이용 가능성에 대한 연구들이 수행되었다. 그러나 공급 원료와 증물질의 영향, 미세먼지 저감을 위한 물질(바이오매스, 천연 자원 폐기물 등)과 같은 연구들이 거의 수행되지 않았다. 에너지 수요와 환경 문제를 해결하기 위한 노력으로 증물질이 결과에 미치는 영향에 대한 연구(배가스, 타르, 미세먼지 등), 미세먼지 저감을 위한 친환경 물질(Ca-Based 폐기물)에 대한 연구가 수행되어야 할 것으로 보

인다. 유동층 공정에서 친환경 연료로서의 바이오매스뿐만 아니라 환경을 위해 사용되는 지하자원, 광물들을 대체함으로써 사회가 요구하는 에너지, 환경 문제들을 해결하고 줄어든 유동층 공정에 대한 관심과 이해를 높이기 위한 방안으로 고려된다.

Reference

1. Lee, R., Gwak, Y. R., Sohn, J. M. and Lee, S. H., "The Prediction of CO₂ Emissions in Domestic Power Generation Sector Between 2020 and 2030 for Korea," *32*(5), 855-873(2021).
2. Seo, M. W., Lee, S. H., Nam, H., Lee, D., Tokmurzin, D., Wang, S. and Park, Y.-K., "Recent Advances of Thermochemical Conversion Processes for Biorefinery," *Bioresour. Technol.*, **343**, 126109 (2022).
3. Tumsa, T. Z., Lee, S. H., Normann, F., Andersson, K., Ajdari, S. and Yang, W., "Concomitant Removal of NO_x and SO_x from a Pressurized Oxy-fuel Combustion Process Using a Direct Contact Column," *Chem. Eng. Res. Des.*, **131**, 626-634(2018).
4. Lee, S. H., Kim, D. W., Lee, J. M. and Bae, Y. C., "Evaluation of Limestone for in-situ Desulfurization in CFB Boilers," *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**(6), 853-860(2019).
5. Kim, Y. B., Kang, S. Y., Seo, S. B., Keel, S. I., Yun, J. H. and Lee, S. H., "The Attrition and Calcination Characteristics of Domestic Limestones for in-situ Desulfurization in Circulating Fluidized Bed Boilers," **57**(5), 687-694(2019).
6. Fuchs, J., Schmid, J. C., Müller, S. and Hofbauer, H., "Dual Fluidized Bed Gasification of Biomass with Selective Carbon Dioxide Removal and Limestone as Bed Material: A Review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **107**, 212-231(2019).
7. Gholizadeh, M., Hu, X. and Liu, Q., "A Mini Review of the Specialties of the Bio-oils Produced from Pyrolysis of 20 Different Biomasses," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **114**, 109313(2019).
8. Seo, S. B., Go, E. S., Ling, J. L. J. and Lee, S. H., "Techno-economic Assessment of a Solar-assisted Biomass Gasification Process," *Renew. Energy*, **193**, 23-31(2022).
9. Seo, S. B., Ahn, H., Go, E. S., Ling, L. J. J., Siambun, N. J., Park, Y.-K. and Lee, S. H., "Evaluation of the Solar Thermal Storage of Fluidized Bed Materials for Hybrid Solar Thermo-chemical Processes," *Biomass Convers. Biorefin.*, 1-10(2022).
10. Ling, J., Kim, H., Go, E., Oh, S., Park, H., Jeong, C. and Lee, S., "Analysis of Operational Characteristics of Biomass Oxygen Fuel Circulating Fluidized Bed Combustor with Indirect Supercritical Carbon Dioxide Cycle," *Energy Convers. Manag.*, **259**, 115569(2022).
11. Kim, H. W., Seo, S. B., Kang, S. Y., Go, E. S., Oh, S. S., Lee, Y., Yang, W. and Lee, S. H., "Effect of Flue Gas Recirculation on Efficiency of an Indirect Supercritical CO₂ Oxy-fuel Circulating Fluidized Bed Power Plant," *Energy & Fuels*, **227**, 120487(2021).
12. Mallick, D., Mahanta, P. and Moholkar, V. S., "Co-gasification of Biomass Blends: Performance Evaluation in Circulating Fluidized Bed Gasifier," *Energy Fuels*, **192**, 116682(2020).
13. Lee, S. H., Lee, T. H., Jeong, S. M. and Lee, J. M., "Economic Analysis of a 600 mwe Ultra Supercritical Circulating Fluidized Bed Power Plant Based on Coal Tax and Biomass co-combustion Plans," *Renew. Energy*, **138**, 121-127(2019).
14. Lee, J.-M., Kim, D.-W., Kim, J.-S., Na, J.-G. and Lee, S.-H., "Co-Combustion of Refuse Derived Fuel with Korean Anthracite in a

- Commercial Circulating Fluidized Bed Boiler,” *Energy & fuels*, **35**(7), 2814-2818(2010).
15. Gómez Barea, A. and Leckner, B., “Modeling of Biomass Gasification in Fluidized Bed,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, **36**(4), 444-509(2010).
 16. Seo, M. W., Kim, S. D., Na, J. G. and Lee, S. H., “Pyrolysis, Partial Oxidation, and Combustion Characteristics of Micro Algae,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**(6), 734-739(2009).
 17. Demirbas, A., “Combustion Characteristics of Different Biomass Fuels,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, **30**(2), 219-230(2004).
 18. Lee, S. H., Kim, J.-M., Kim, J.-S., Choe, J.-H. and Kim, S.-D., “Combustion Characteristics of Anthracite Coal in the D CFB boiler,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **38**(4), 516-516(2000).
 19. Lee, J. R., Kim, Y. H. and Won, Y. S., “Solid-state Reaction Between MoS₂ and MoO₃ in a Fluidized Bed Reactor,” *Korean J. Chem. Eng.*, **38**(9), 1791-1796(2021).
 20. Salehi Asl, M., Azhgan, S. and Movahedirad, S., “Some General Aspects of a Gas-solid Fluidized Bed Using Digital Image Analysis,” *Korean J. Chem. Eng.*, **35**(2), 613-620(2018).
 21. Usmani, Z., Sharma, M., Awasthi, A. K., Sivakumar, N., Lukk, T., Pecoraro, L., Thakur, V. K., Roberts, D., Newbold, J. and Gupta, V. K., “Bioprocessing of Waste Biomass for Sustainable Product Development and Minimizing Environmental Impact,” *Bioresour. Technol.*, **322**, 124548(2021).
 22. Collard, F. X. and Blin, J., “A Review on Pyrolysis of Biomass Constituents: Mechanisms and Composition of the Products Obtained from the Conversion of Cellulose, Hemicelluloses and Lignin,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **38**, 594-608(2014).
 23. Kan, T., Strezov, V. and Evans, T. J., “Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: A Review of Product Properties and Effects of Pyrolysis Parameters,” **57**, 1126-1140(2016).
 24. Balat, M., Balat, M., Kurtay, E. and Balat, H., “Main Routes for the Thermo-conversion of Biomass Into Fuels and Chemicals. Part 1: Pyrolysis Systems,” *Energy Convers. Manage.*, **50**(12), 3147-3157(2009).
 25. Canabarro, N., Soares, J. F., Anchieta, C. G., Kelling, C. S. and Mazutti, M. A., “Thermochemical Processes for Biofuels Production from Biomass,” **1**(1), 1-10(2013).
 26. Gautam, P., Upadhyay, S. N. and Dubey, S., “Bio-methanol as a Renewable Fuel from Waste Biomass: Current Trends and Future Perspective,” **273**, 117783(2020).
 27. Mohan, D., Pittman Jr, C. U. and Steele, P. H., “Pyrolysis of Wood/biomass for Bio-oil: a Critical Review,” **20**(3), 848-889(2006).
 28. Yao, C., Tian, H., Hu, Z., Yin, Y., Chen, D. and Yan, X., “Characteristics and Kinetics Analyses of Different Genus Biomass Pyrolysis,” *Korean J. Chem. Eng.*, **35**(2), 511-517(2018).
 29. Kaushal, P. and Abedi, J., “A Simplified Model for Biomass Pyrolysis in a Fluidized Bed Reactor,” *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**(5), 748-755(2010).
 30. Shun, D., Shin, J. S., Bae, D. H., Ryu, H. J. and Park, J., “A Comparison of Fluidized Bed Pyrolysis of Oil Sand from Utah, USA, and Alberta, Canada,” *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(12), 3125-3131(2017).
 31. Qureshi, K. M., Lup, A. N. K., Khan, S., Abnisa, F. and Daud, W. M. A. W., “Effect of Temperature and Feed Rate on Pyrolysis Oil Produced via Helical Screw Fluidized Bed Reactor,” *Korean J. Chem. Eng.*, **38**(9), 1797-1809(2021).
 32. Lee, H. W., Jeong, H., Ju, Y. M. and Lee, S. M., “Upgrading of Bio-oil by Ex-situ Catalytic Pyrolysis and in-line Esterification in Fluidized Bed Reactor,” *Korean J. Chem. Eng.*, **37**(7), 1174-1180(2020).
 33. Kaminsky, W., “Chemical Recycling of Plastics by Fluidized Bed Pyrolysis,” *Fuel Commun.*, **8**, 100023(2021).
 34. Suntivarakorn, R., Treedet, W., Singbua, P. and Teeramaetawat, N., “Fast Pyrolysis from Napier Grass for Pyrolysis Oil Production by Using Circulating Fluidized Bed Reactor: Improvement of Pyrolysis System and Production Cost,” *Energy Reports*, **4**, 565-575(2018).
 35. Park, J. Y., Kim, J. K., Oh, C. H., Park, J. W. and Kwon, E. E., “Production of Bio-oil from Fast Pyrolysis of Biomass Using a Pilot-scale Circulating Fluidized Bed Reactor and its Characterization,” *J. Environ. Manage.*, **234**, 138-144(2019).
 36. Makkawi, Y., El Sayed, Y., Salih, M., Nancarrow, P., Banks, S. and Bridgwater, T., “Fast Pyrolysis of Date Palm (*Phoenix dactylifera*) Waste in a Bubbling Fluidized Bed Reactor,” *Renew. Energy*, **143**, 719-730(2019).
 37. Santamaria, L., Beirou, M., Mangold, F., Lopez, G., Olazar, M., Schmid, M., Li, Z. and Scheffknecht, G., “Influence of Temperature on Products from Fluidized Bed Pyrolysis of Wood and Solid Recovered Fuel,” *Fuel*, **283**, 118922(2021).
 38. Song, X., Wu, Y., He, X., Bagley, D. M., Adidharma, H., Wang, W. and Fan, M., “Performance and Characteristics of Continuous, Fluidized Bed Pyrolysis of Reed Black Liquor,” *Sep. Purif. Technol.*, **254**, 117573(2021).
 39. Yogalakshmi, K., Sivashanmugam, P., Kavitha, S., Kannah, Y., Varjani, S., AdishKumar, S. and Kumar, G., “Lignocellulosic Biomass-based Pyrolysis: A Comprehensive Review,” **286**, 131824(2022).
 40. Efika, C. E., Onwudili, J. A. and Williams, P. T., “Influence of Heating Rates on the Products of High-temperature Pyrolysis of Waste Wood Pellets and Biomass Model Compounds,” **76**, 497-506(2018).
 41. Saraeian, A., Nolte, M. W. and Shanks, B. H., “Deoxygenation of Biomass Pyrolysis Vapors: Improving Clarity on the Fate of Carbon,” **104**, 262-280(2019).
 42. Sharifzadeh, M., Sadeqzadeh, M., Guo, M., Borhani, T. N., Konda, N. M., Garcia, M. C., Wang, L., Hallett, J. and Shah, N., “The Multi-scale Challenges of Biomass Fast Pyrolysis and Bio-oil Upgrading: Review of the State of Art and Future Research Directions,” **71**, 1-80(2019).
 43. Küçük, M. and Demirbaş, A., “Biomass Conversion Processes,” **38**(2), 151-165(1997).
 44. Zhang, Z. and Pang, S., “Experimental Investigation of Tar Formation and Producer Gas Composition in Biomass Steam Gasification in a 100 kW Dual Fluidised Bed Gasifier,” *Renew. Energy*, **132**, 416-424(2019).
 45. Akay, G. and Jordan, C. A., “Gasification of Fuel Cane Bagasse in a Downdraft Gasifier: Influence of Lignocellulosic Composition and Fuel Particle Size on Syngas Composition and Yield,” **25**(5), 2274-2283(2011).
 46. 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 Rev.*, **66**, 775-801(2016).

47. Motta, I. L., Miranda, N. T., Maciel Filho, R. and Maciel, M. R. W., "Biomass Gasification in Fluidized Beds: A Review of Biomass Moisture Content and Operating Pressure Effects," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **94**, 998-1023(2018).
48. Pinto, F., André, R. N., Carolino, C. and Miranda, M., "Hot Treatment and Upgrading of Syngas Obtained by co-gasification of Coal and Wastes," *Fuel Process. Technol.*, **126**, 19-29(2014).
49. Heidenreich, S. and Foscolo, P. U., "New Concepts in Biomass Gasification," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **46**, 72-95(2015).
50. Molino, A., Chianese, S. and Musmarra, D., "Biomass Gasification Technology: The State of the Art Overview," *J. Energy Chem.*, **25**(1), 10-25(2016).
51. Bae, K., Lim, J. H., Kim, J. H., Lee, D. H., Han, J. H., Park, S. H. and Lee, D. H., "Bubble Characteristics by Pressure Fluctuation Analysis in Gas-solid Bubbling Fluidized Beds with or Without Internal," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(2), 566-573(2017).
52. Han, S. W., Seo, M. W., Park, S. J., Son, S. H., Yoon, S. J., Ra, H. W., Mun, T.-Y., Moon, J. H., Yoon, S. M. and Kim, J. H., "Air Gasification Characteristics of Unused Woody Biomass in a Lab-scale Bubbling Fluidized Bed Gasifier," *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**(6), 874-882(2019).
53. Hai, I. U., Sher, F., Yaqoob, A. and Liu, H., "Assessment of Biomass Energy Potential for SRC Willow Woodchips in a Pilot Scale Bubbling Fluidized Bed Gasifier," *Fuel*, **258**, 116143(2019).
54. Benedikt, F., Fuchs, J., Schmid, J. C., Müller, S. and Hofbauer, H., "Advanced Dual Fluidized Bed Steam Gasification of Wood and Lignite with Calcite as Bed Material," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(9), 2548-2558(2017).
55. Karatas, H. and Akgun, F., "Experimental Results of Gasification of Walnut Shell and Pistachio Shell in a Bubbling Fluidized Bed Gasifier Under Air and Steam Atmospheres," *Fuel*, **214**, 285-292(2018).
56. Stec, M., Czaplicki, A., Tomaszewicz, G. and Słowik, K., "Effect of CO₂ Addition on Lignite Gasification in a CFB Reactor: A Pilot-scale Study," *Korean J. Chem. Eng.*, **35**(1), 129-136(2018).
57. Makwana, J. P., Pandey, J. and Mishra, G., "Improving the Properties of Producer Gas Using High Temperature Gasification of Rice Husk in a Pilot Scale Fluidized Bed Gasifier (FBG)," *Renewable Energy*, **130**, 943-951(2019).
58. Liu, L., Huang, Y., Cao, J., Liu, C., Dong, L., Xu, L. and Zha, J., "Experimental Study of Biomass Gasification with Oxygen-enriched Air in Fluidized Bed Gasifier," *Sci. Total Environ.*, **626**, 423-433(2018).
59. Ahmad, A. A., Zawawi, N. A., Kasim, F. H., Inayat, A. and Khasri, A., "Assessing the Gasification Performance of Biomass: A Review on Biomass Gasification Process Conditions, Optimization and Economic Evaluation," *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **53**, 1333-1347(2016).
60. Samiran, N. A., Jaafar, M. N. M., Ng, J. H., Lam, S. S. and Chong, C. T., "Progress in Biomass Gasification Technique—with Focus on Malaysian Palm Biomass for Syngas Production," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **62**, 1047-1062(2016).
61. Puig Arnavat, M., Bruno, J. C. and Coronas, A., "Modified Thermodynamic Equilibrium Model for Biomass Gasification: a Study of the Influence of Operating Conditions," *Energy Fuels*, **26**(2), 1385-1394(2012).
62. Atımtay, A. T., Kayahan, U., Unlu, A., Engin, B., Varol, M., Olgun, H. and Atakul, H., "Co-firing of Pine Chips with Turkish Lignites in 750 kWth Circulating Fluidized Bed Combustion System," **224**, 601-610(2017).
63. Göransson, K., Söderlind, U., He, J. and Zhang, W., "Review of Syngas Production via Biomass DFBGs," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **15**(1), 482-492(2011).
64. Park, S. S., Chae, H. J., Kim, T. W., Jeong, K. E., Kim, C. U., Jeong, S. Y., Lim, J. H., Park, Y. K. and Lee, D. H., "Prediction of Axial Solid Holdups in a CFB Riser," *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(6), 878-883(2018).
65. Lian, Z., Wang, Y., Zhang, X., Yusuf, A., Famiyeh, L., Murindababisha, D., Jin, H., Liu, Y., He, J. and Wang, Y., "Hydrogen Production by Fluidized Bed Reactors: A Quantitative Perspective Using the Supervised Machine Learning Approach," *J.*, **4**(3), 266-287(2021).
66. Soanuch, C., Korkerd, K., Phupanit, J., Piemjaiswang, R., Piumsomboon, P. and Chalermssinsuwan, B., "Computational Fluid Dynamics Simulation of Methanol to Olefins in Stage Circulating Fluidized Bed Riser: Effect of Reactor Stage Parameters on Product Yields," *Korean J. Chem. Eng.*, **38**(3), 540-551(2021).
67. Park, H. s., Baek, I. H., Hyun, J. S., Sim, J. M., Jo, Y. H., Yu, J. H., Choi, H. G., Kim, S. D., Lim, J. H., Yeo, J. G., Nam, S. C., Park, S. R., Choi, S. H., Whang, Y. T., Han, G. H., Lee, H. G., Choi, W. G., Lee, J. S., Jeon, J. D. and Jo, J. P., "Development of Clean Power Plant Core Component Technology," *Korea Institute of Energy Research*, (TRKO201900001982), 2018.
68. Moon, J. H., Jo, S. H., Mun, T. Y., Park, S. J., Kim, J. Y., Nguyen, H. K. and Lee, J. G., "Oxy Combustion Characteristics of Anthracite in a 100 kW th Circulating Fluidized Bed System," *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**(3), 400-407(2019).
69. Gwak, Y. R., Kim, Y. B., Keel, S. I., Yun, J. H. and Lee, S. H., "Analysis of Oxygen Combustion Characteristics of a Low Grade Coal Using IEA-CFBC Model," *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(5), 631-640(2018).
70. Gwak, Y. R., Yun, J. H., Keel, S. I. and Lee, S. H., "Numerical Study of Oxy-fuel Combustion Behaviors in a 2 MWe CFB Boiler," *Korean J. Chem. Eng.*, **37**(11), 1878-1887(2020).
71. Jang, H. N., Sung, J. H., Choi, H. S. and Seo, Y. C., "Combustion Characteristics of Waste Sewage Sludge Using Oxy-fuel Circulating Fluidized Bed," *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**(6), 846-853(2017).
72. Cammarota, A., Cammarota, F., Chirone, R., Ruoppolo, G., Solimene, R. and Urciuolo, M., "Fluidized Bed Combustion of Pelletized Sewage Sludge in a Pilot Scale Reactor," *Sci. Technol.*, 2019.
73. Nguyen, H. K., Moon, J. H., Jo, S. H., Park, S. J., Seo, M. W., Ra, H. W., Yoon, S. J., Yoon, S. M., Song, B. H. and Lee, U., "Oxy-combustion Characteristics as a Function of Oxygen Concentration and Biomass co-firing Ratio in a 0.1 MWh Circulating Fluidized Bed Combustion Test-rig," *Energy & Fuels*, **196**, 117020(2020).
74. Sher, F., Pans, M. A., Sun, C., Snape, C. and Liu, H., "Oxy-fuel Combustion Study of Biomass Fuels in a 20 kWth Fluidized Bed Combustor," *Fuel* **215**, 778-786(2018).
75. Wang, X., Ren, Q., Li, W., Li, H., Li, S. and Lu, Q., "Nitrogenous Gas Emissions from Coal/biomass co-combustion Under a High Oxygen Concentration in a Circulating Fluidized Bed," *Energy Fuels*, **31**(3), 3234-3242(2017).
76. Chi, H., Pans, M. A., Sun, C. and Liu, H., "An Investigation of

- Lime Addition to Fuel as a Countermeasure to Bed Agglomeration for the Combustion of Non-woody Biomass Fuels in a 20 kWth Bubbling Fluidized Bed Combustor," *Fuel*, **240**, 349-361(2019).
77. Go, E. S., Kook, J. W., Seo, K. W., Seo, S. B., Kim, H. W., Kang, S. Y. and Lee, S. H., "Anthracite Oxygen Combustion Simulation in 0.1 MW th Circulating Fluidized Bed," *Korean Chem. Eng. Res.*, **59**(3), 417-428(2021).
78. Yoon, S. H., Beak, G. U., Moon, J. H., Jo, S. H., Park, S. J., Kim, J. Y., Seo, M. W., Yoon, S. J., Yoon, S. M. and Lee, J. G., "Air-staging Effect for NO_x Reduction in Circulating Fluidized Bed Combustion of Domestic Unused Biomass," *Korean Chem. Eng. Res.*, **59**(1), 127-137(2021).
79. Luis, F., de las Obras Loscertales, M., García Labiano, F., Rufas, A., Abad, A., Gayán, P. and Adánez, J., "Characterization of a Limestone in a Batch Fluidized Bed Reactor for Sulfur Retention Under Oxy-fuel Operating Conditions," *Int. J. Greenhouse Gas Control.*, **5**(5), 1190-1198(2011).
80. Kang, S., Go, E., Seo, S., Kim, H., Keel, S. and Lee, S., "A Comparative Evaluation of Recarbonated CaCO₃ Derived from Limestone Under Oxy-fuel Circulating Fluidized Bed Conditions," *Sci. Total Environ.*, **758**, 143704(2021).
81. Kim, Y. B., Gwak, Y. R., Keel, S. I., Yun, J. H. and Lee, S. H., "Direct Desulfurization of Limestones Under Oxy-circulating Fluidized Bed Combustion Conditions," *Chem. Eng. J.*, **377**, 119650 (2019).
82. Kang, S. Y., Seo, S. B., Go, E. S., Kim, H. W., Keel, S. I., Park, Y.-K. and Lee, S. H., "Effect of Particle Size on in-situ Desulfurization for Oxy-fuel CFBC," *Fuel*, **291**, 120270(2021).
83. Kim, Y. B., Gwak, Y. R., Keel, S. I., Yun, J. H. and Lee, S. H., "Re-carbonation of Calcined Limestone Under Oxy-circulating Fluidized Bed Combustion Conditions," *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(6), 856-863(2018).
84. Kim, Y. B., Kang, S. Y., Seo, S. B., Keel, S. I., Yun, J. H. and Lee, S. H., "The Attrition and Calcination Characteristics of Domestic Limestones for in-situ Desulfurization in Circulating Fluidized Bed Boilers," *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**(5), 687-694(2019).
85. Li, B., Li, Y., Zhang, W., Qian, Y. and Wang, Z., "Simultaneous NO/SO₂ Removal by Coconut Shell Char/CaO from Calcium Looping in a Fluidized Bed Reactor," *Korean J. Chem. Eng.*, **37**(4), 688-697(2020).
86. Park, J. H., Lee, D. H., Bae, D. H., Choi, Y. J., Ryu, H. W., Kim, J. B., Han, K. H. and Shun, D., "The Effect of Borax Solution on the Reduction of Fine Particles in Flue Gas at a Commercial Circulating Fluidized-bed Boiler Firing Bituminous Coal," *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**(4), 492-500(2019).
87. Nam, H., Wang, S., Sanjeev, K., Seo, M. W., Adhikari, S., Shakya, R., Lee, D. and Shanmugam, S. R., "Enriched Hydrogen Production over Air and Air-steam Fluidized Bed Gasification in a Bubbling Fluidized Bed Reactor with CaO: Effects of Biomass and Bed Material Catalyst," **225**, 113408(2020).
88. Kim, H. W., Lee, D., Nam, H., Hong, Y. W., Seo, S. B., Go, E. S., Kang, S. Y. and Lee, S. H., "Attrition and Heat Transfer Characteristics of Fluidized Bed Materials for a Solar Hybrid Process," *Clean Technol.*, **26**(1), 65-71(2020).

Authors

Hyun Jun Park: Student, Department of Environment and Energy, Jeonbuk National University, 567, Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeollabuk-do, 54896, Korea; dhtn5018@naver.com

Seung Seok Oh: Student, Department of Environment and Energy, Jeonbuk National University, 567, Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeollabuk-do, 54896, Korea; oss0116@naver.com

Olusola Nafiu Olanrewaju: Ph.D. Student, Department of Mineral Resources and Energy Engineering, Jeonbuk National University, 567, Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeollabuk-do, 54896, Korea; nafiu@jbnu.ac.kr

Jester Lih Jie Ling: Post-Doctor, Department of Mineral Resources and Energy Engineering, Jeonbuk National University, 567, Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeollabuk-do, 54896, Korea; jesterlj@jbnu.ac.kr

Chul Seung Jeong: Student, Department of Mineral Resources and Energy Engineering, Jeonbuk National University, 567, Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeollabuk-do, 54896, Korea; yjih777@naver.com

Han Saem Park: Student, Department of Mineral Resources and Energy Engineering, Jeonbuk National University, 567, Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeollabuk-do, 54896, Korea; phs7816@jbnu.ac.kr

See Hoon Lee: Professor, Department of Mineral Resources and Energy Engineering, Jeonbuk National University, 567, Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeollabuk-do, 54896, Korea; donald@jbnu.ac.kr