

바이오매스에 PS/PP를 혼합한 신연료의 열분해 특성

오송열, 김희준*, Yagi Natsuka*, 최선용*, 김래현

서울산업대학교 에너지환경대학원, *일본 토요하시기술과학대학교

Thermal Decomposition of Eco-fuel mixed Biomass with PS/PP

Song-Yul Oh, Hee-Joon Kim*, Yagi Natsuka*, Sun-Yong Choi*, and Lae-Hyun Kim

Graduate School of Energy and Environment, Seoul National Univ. of Technology,

*Department of Ecological Engineering, Toyohashi Univ. of Technology.

1. 서론

바이오매스는 인류의 생활권에 속하는 지역 전반에 고르게 분포하고 있는 풍부한 자원으로서, 화석연료와는 달리 안정적이고 지속적인 공급이 가능하며, 생산에서 이용에 이르기까지 총괄 수지에 있어서 CO₂의 영향이 없다는 것으로 알려져 있다. 오히려 식물체 생장을 통한 이산화탄소 흡수 작용에 의하여 지구온난화 경감 효과를 제공하는 장점을 가지고 있다[1-3]. 열분해에서는 반응온도, 반응기의 형태, 원료 물질의 종류와 사이즈 등에 따라 반응속도가 상이해지는 것으로 알려져 있다. 반응속도는 열분해공정뿐만 아니라 모든 화학공정에서 매우 중요한 매개변수로서, 반응 장치의 규모, 운전조건 등을 확립시키기 위해서는 반응속도를 정확하게 규명하는 것이 반드시 필요하다. 특히 무산소 상태에서 고온 열분해를 통한 바이오매스의 가스화의 경우 연료로서 가치가 탁월한 CH₄, C₂H₆, C₃H₈, CO 와 H₂를 대량으로 생산하는 것이 가능하다.[4-7].

폐기되는 바이오매스 물질을 자원화 하는 경우, 저렴한 원료비용과 더불어 폐기물처리에 따른 사회적 비용 절감 및 기타 제반 효과까지 기대할 수 있다는 장점을 가진다. 그러나 국내 바이오매스 폐기물은 발생량 규모에 비하여 재활용률은 저조한 것으로 조사되었다. 이러한 국내 폐기물에 대한 실제적인 재활용 증진효과를 기대하기 위해서는 바이오매스와 각종 유기성 폐기물의 특성에 대한 다양한 재활용 방안이 고려되어야만 한다[5, 8-9].

바이오매스의 에너지화 기술개발에 관한 문헌들이 오래 전부터 발표되고 있으나, 아직 바이오매스의 폐립, 소각되고 있는 유기성 폐기물을 혼합한 연료에 대한 문헌은 극소수에 불과한 것으로 조사되었다. 이에 본 연구에서는 바이오매스와 유기성 폐기물을 혼합한 신연료의 열분해/가스화 연구의 기초연구로서, 목질계 바이오매스 자원인 노송나무 톱밥과 농업계 바이오매스 자원인 왕겨, 대표적인 도시형 유기성 폐기물인 PS/PP를 혼합한 신연료를 제조하고, 이 시료에 대한 열분해 특성을 통해 반응속도상수와 활성화 에너지, 빈도인자를 계산하여 공정변수들과 이들 매개변수들 사이의 관계를 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시료

문헌들에 의하면 샘플의 비표면적은 열분해 반응에 있어서 열전달과 관련된 중요한 변수로 작용한다[6]. 이에 본 실험에서 사용한 샘플은 유압 프레스를 이용하여 약 2 ton/cm²의 압력으로 직경 20 mm의 pellet을 제조하여 사용하였다. 사용된 샘플로는 농업계 바이오매스인 왕겨와 목질계 바이오매스인 톱밥, 그리고 도시형 유기성 폐기물인 PS와 PP(PS/PS = 1)를 사용하였으며, 왕겨와 톱밥에 PS/PP 샘플을 10, 30, 50 wt%로 혼합하여 각각의 열분해 특성을 고찰하였다.

2.2. 열분해 실험장치 및 방법

제조된 혼합 신연료의 가스화 특성을 파악하기 실험 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 실험 장치는 분위기가스제어 시스템, 온도제어 시스템, mass balance, 반응기, 배기장치, 가스 샘플링/측정 시스템으로 구성된다. 분위기 가스로는 N_2 를 사용하였으며, 이때의 유량은 $6L N_2/min$ 으로 일정하게 유지하였다. 반응기는 석영 소재의 직경 10 cm, 높이 100 cm의 반응로와 고온보온재로 구성되며, 최고 $1200\text{ }^\circ C$ 까지 가열할 수 있는 heating band를 일정한 높이로 4개소에 설치하고, 각각의 위치에 열전대와 온도제어기를 연결하여 반응로의 상부와 하부, 중앙부의 온도를 일정하게 유지할 수는 온도 제어시스템을 구축하였다. 또한 주 반응로에서의 열손실을 최소화하기 위하여 반응로의 외부에는 비석면소재의 보온재를 이용하여 열손실을 최소화 하였다.

열분해반응에 의한 시료의 질량변화 역시 실험장치 상단에 부착된 balance로부터 실시간 모니터링 및 기록하여, 이 결과 데이터로부터 반응속도상수와 활성화 에너지를 구하였다[5, 7]. 또한 열분해 반응에 의해 생성된 가스는 반응로 최상단에 가스 샘플러를 설치하여 $0.4 L/min$ 의 샘플링 가스 유량으로 분석기기(PG-250 model, HORIBA, Japan)를 사용하여 실시간으로 분석이 가능하다.

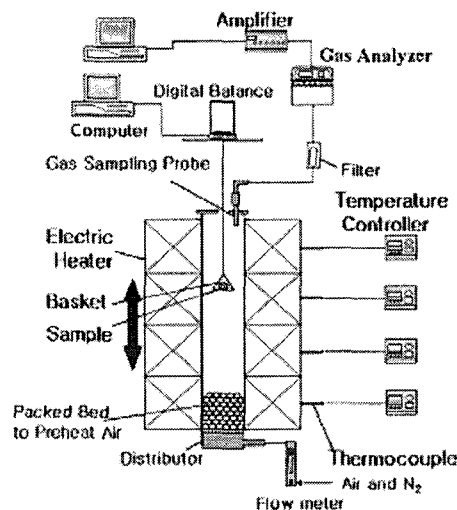


Fig. 1. Schematic diagram of Biomass Gasification Process

3. 결과 및 고찰

3.1. 열분해 특성

일반적으로 식물성 바이오매스 원료의 열분해과정에서는 섬유소와 목질소가 분해되어 가스, 타르 및 char를 발생하며, 구조적으로는 지방족 탄화수소가 다중결합탄화수소와 방향족탄화수소로 전환된다. 보통 $100\text{ }^\circ C$ 부근에서는 자유수분의 증발에 의하여 질량이 감소하고, $250\text{ }^\circ C$ 까지는 결합수분이 분해되는 과정이며, $250\text{ }^\circ C$ 이후에서는 바이오매스의 주성분인 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스, 리그닌 등 섬유소와 목질소가 CO , CO_2 와 타르 등으로 전환되어 방출된다. 또한 $1,000\text{ }^\circ C$ 이상의 고온 영역에서는 탄화수소가 환원이 되어 수소를 비롯한 지방족 탄화수소가 다량으로 발생된다[4-7].

열분해 반응의 반응속도를 결정하기 위하여 질소분위기에서 각 원료물질과 혼합물에 대한 열분해 실험을 $600, 700, 800\text{ }^\circ C$ 온도에서 급속 등은 열분해를 실시하였다. 반응로는 실험 전 각 설정 온도에 맞게 설정이 되었으며, 이때 열분해 반응로의 온도 오차범위는 $\pm 5\text{ }^\circ C$ 이었다. 각각의 온도에서 시간에 따른 원료물질과 혼합물의 질량감소를 측정하고 그 결과를 Fig. 2에 도시하였다.

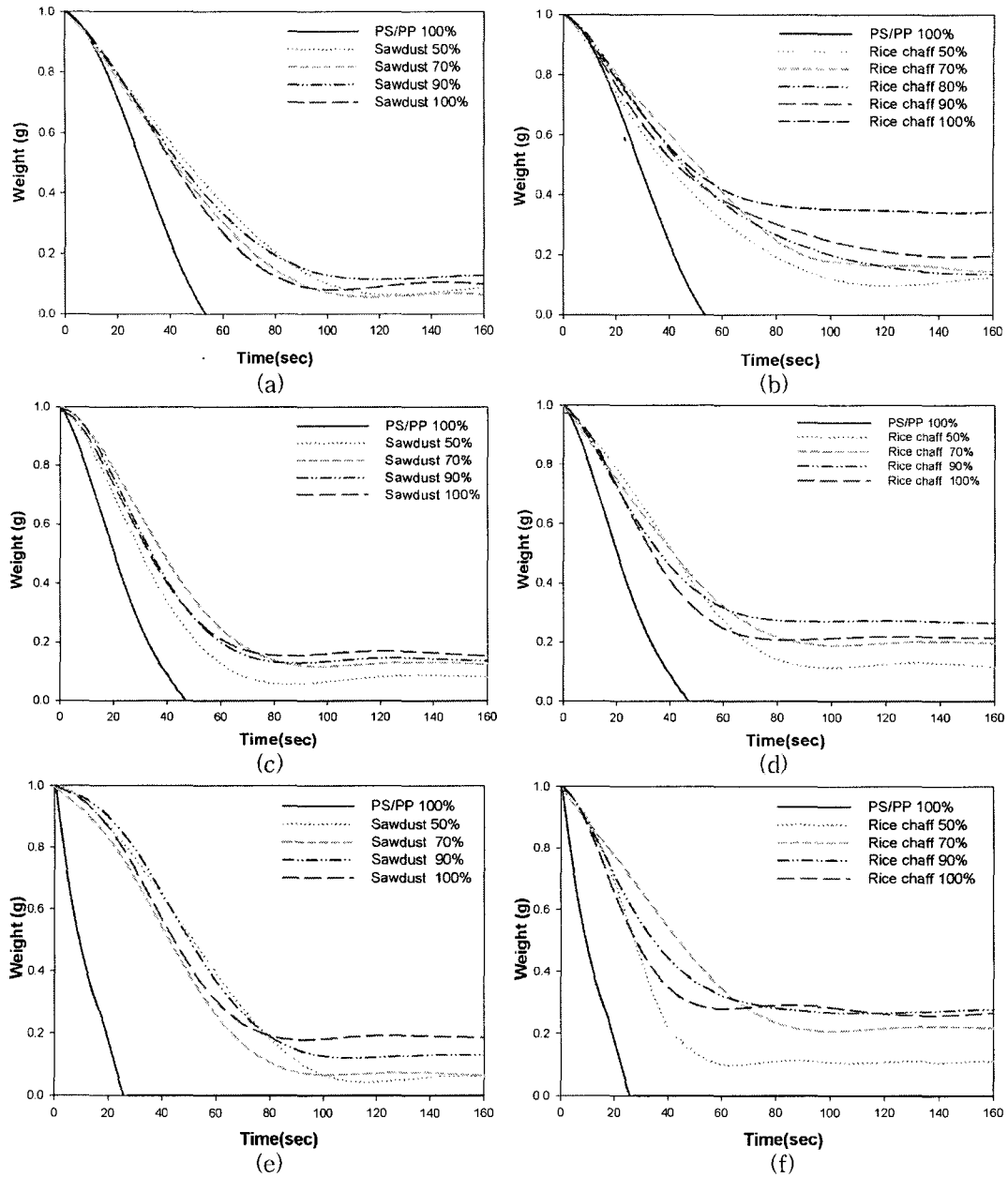


Fig. 2. Weight decrease of sample during thermal decomposition at 6 L N₂/min. (a) and (b) are 873.15 K, (c) and (d) are 973.15 K, (e) and (f) are 1073.15 K.

Fig. 2에 도시한 바와 같이 열분해 온도가 높을수록 반응이 빠르게 진행되고 더 많은 질량감소를 보이고 있는데 이러한 결과는 TGA 분석으로 선유소를 동반 열분해를 시키고 이를 통해 반응 속도를 측정된 연구들과 유사하였다[4, 6-7]. Fig. 2의 각 온도에서의 시간에 대한 질량변화를 이용하여 각 샘플의 전환율을 구하여 반응속도상수(Kinetic constant, k)와 활성화 에너지(Activation Energy, E_a), 아레니우스 빈도인자(Frequency factor, A)를 구하였다.

3.2. 반응속도상수와 활성화 에너지의 계산

바이오매스 물질의 열분해 반응 속도는 보통 시료의 초기상태에 상당한 영향을 받는다고 알려져 있지만, 시료의 초기상태와 관계없이 적용할 수 있는 간단한 총괄 반응속도 모델식들이 개발

되었다. 이 모델식들은 열분해 반응을 비가역 단일 일차반응으로 가정하여 해당온도에서의 속도 상수를 단위시간당 시료의 질량감소율(전환율)로 표현되는 식으로부터 구하였다[7].

본 연구에서는 바이오매스 물질의 구성성분 중 휘발분의 열분해반응에 대해 각 샘플의 반응속도상수(k)를 전환율을 통해 구하였으며, 이를 통해 활성화 에너지와 빈도인자를 구하였다. 본 실험에서는 PS/PP와 바이오매스 원료물질, 그리고 바이오매스 물질에 PS/PP를 혼합한 샘플의 휘발분의 급속 등은 열분해 반응은 일차반응이라 가정하였다. 일차반응인 화학반응의 경우 반응속도는 다음과 같이 결정된다.

$$r_A = dC_A / dt = -kC_A \quad (1)$$

(1)식의 농도 항을 전환율의 형태로 변환하면,

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X) \quad (2)$$

이 된다. (2)식을 적분하여 정리하면 다음식과 같다.

$$-\left[\frac{\ln(1 - X)}{\ln(1 - X_o)} \right] = kt \quad (3)$$

여기서, $X = 1 - \frac{w_t}{w_o}$, $X_o = 1 - \frac{w_o}{w_i}$ 이며, w_t 는 시간 t에서 샘플의 질량, w_o 는 휘발분의 열분해가 종료되었을 때의 질량, w_i 는 시료의 초기 질량, k 는 반응속도상수를 의미한다.

$-\left[\frac{\ln(1 - X)}{\ln(1 - X_o)} \right]$ 를 시간 t에 대하여 도시하여 그 기울기로부터 반응속도상수를 구하고, 반응속도상수는 반응속도의 온도 의존성에 대한 Arrhenius 법칙에 따라 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k = A \cdot \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad (4)$$

(4)식의 양변에 자연대수를 취하여 정리하면 다음과 같다.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

따라서 (3)식으로부터 구한 속도상수를 반응온도에 대하여 도시하면 활성화 에너지와 빈도인자를 얻을 수 있다. Table 1과 2에 실험 데이터로부터 계산된 반응속도상수, 빈도인자, 활성화 에너지를 나타내었다. Table 1을 이용하여 Arrhenius plot을 수행한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 나타난 바와 같이 실험 데이터는 본 연구에서 구한 1차 반응식에 잘 일치하였다[6, 9].

Table 1. Kinetic constant of thermal decomposition at different reaction temperature according to materials.

| | | Kinetic constant [k , sec^{-1}] | | |
|------------|-------------------|--|-------------|--------------|
| | | at 873.15 K | at 973.15 K | at 1073.15 K |
| PS / PP | | 0.034 | 0.045 | 0.081 |
| Sawdust | Raw material | 0.020 | 0.023 | 0.027 |
| | With PS/PP(10wt%) | 0.021 | 0.024 | 0.030 |
| | With PS/PP(30wt%) | 0.024 | 0.027 | 0.035 |
| | With PS/PP(50wt%) | 0.025 | 0.029 | 0.038 |
| Rice chaff | Raw material | 0.016 | 0.015 | 0.020 |
| | With PS/PP(10wt%) | 0.016 | 0.017 | 0.022 |
| | With PS/PP(30wt%) | 0.017 | 0.022 | 0.023 |
| | With PS/PP(50wt%) | 0.021 | 0.025 | 0.030 |

Table 2. Activation Energy and Frequency factor of thermal decomposition by raw and mixture materials.

| | Frequency factor [A, sec ⁻¹] | Activation energy [E _a , kJ/mol] |
|-------------------|---|--|
| PS / PP | 3.72 | 34.11 |
| Sawdust | Raw material | 0.11 |
| | With PS/PP(10wt%) | 0.14 |
| | With PS/PP(30wt%) | 0.19 |
| | With PS/PP(50wt%) | 0.23 |
| Rice chaff | Raw material | 0.07 |
| | With PS/PP(10wt%) | 0.08 |
| | With PS/PP(30wt%) | 0.09 |
| | With PS/PP(50wt%) | 0.13 |

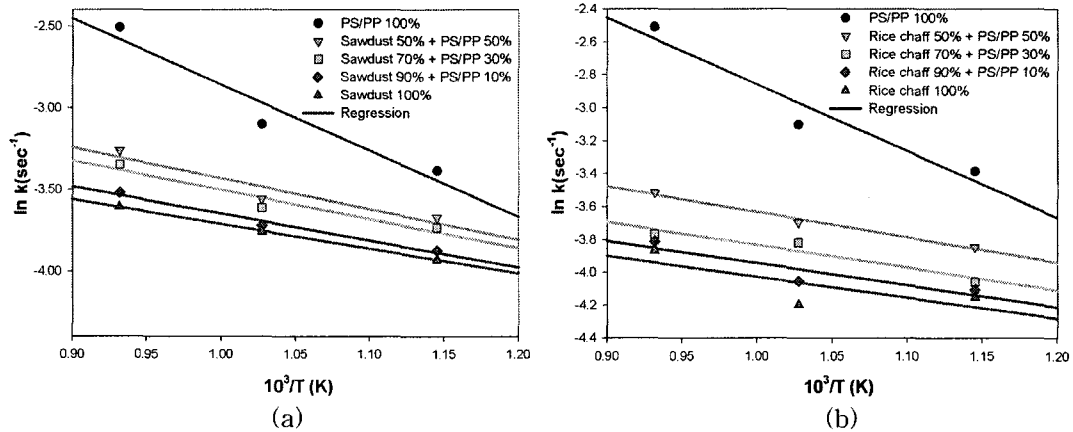


Fig. 3. Reaction rate constant of Sawdust(a) and Rice chaff(b) it followed in the Temperature.

3.3 열분해 반응속도 비교분석

바이오매스 원료물질과 PS/PP를 혼합한 샘플에 대한 열분해 실험 결과, 급속 등온 열분해 실험을 통해 얻어진 속도상수의 매개변수인 활성화 에너지와 빈도인자는 석탄 및 고형폐기물(RDF), 바이오매스의 TGA를 이용한 등온 열분해 실험의 온도에 대한 매개변수를 정리한 결과와 유사한 경향을 나타냄을 확인하였다. 뿐만 아니라 급속 등온 열분해 실험을 통해 얻어진 결과 값은 TGA를 이용한 등온 열분해나, 혹은 등속 승온 열분해 실험에 비해 적은 활성화 에너지 값을 가졌으며, 보다 빠른 반응속도상수 값을 갖는 것으로 분석되었다. 이는 기존의 실험들에 비해 본 연구에서 사용된 장치에 의한 급속 등온 열분해 반응이 빠른 속도로 진행된다는 것을 의미한다. 또한 본 실험의 결과 값들과 기존의 연구들에 의해 높은 활성화 에너지를 갖을수록 빈도인자도 커지고, 반응온도가 증가함에 따라 반응속도상수도 증가하는 경향을 다시 한 번 확인할 수 있다. 본 연구에서 구해진 매개변수 값들로부터 급속 등온 열분해 실험의 속도식은 Arrhenius 식으로 잘 표현되었고, 바이오매스 원료물질과 이들 원료물질에 PS/PP를 혼합한 샘플의 휘발분에 대해서 앞서 가정한 비가역 단일 일차반응으로 확인되었다.

4. 결론

바이오매스 원료물질과 이들 원료물질에 PS/PP를 혼합한 샘플의 급속 등온 열분해 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 열분해 실험을 통해 질량변화를 관찰한 결과 자유수분의 증발이 일어나는 초기에는 비

교적 완만한 속도로 분해가 일어났으며, 이 구간을 지나 휘발분이 분해되는 구간은 온도에 따라 급격하게 분해가 일어나는 양상을 확인할 수 있었다. 또한 휘발분이 분해된 이후에 탄화가 일어나는 구간은 매우 완만한 속도로 분해가 일어나는 양상을 질량변화의 양상을 통해 확인할 수 있었다.

- (2) 급속 등온 열분해 실험의 질량변화를 이용하여 전환율을 구하고, 이를 통해 반응속도상수를 계산한 결과 온도가 상승함에 따라 반응속도가 증가함을 확인할 수 있었다. 또한 원료물질에 PS/PP를 첨가한 신연료의 열분해 반응에 있어서, PS/PP의 첨가량이 증가할수록 반응속도가 증가함을 확인할 수 있었으나, 활성화 에너지 역시 증가함으로써 이로 인해 PS/PP를 혼합한 신연료의 열분해 반응은 원료물질과 비교하여 에너지소비가 증가하였음을 확인하였다.
- (3) 본 실험에서는 바이오매스 원료물질과 원료물질에 PS/PP를 혼합한 신연료의 휘발분에 대한 급속 등온 열분해 반응은 Arrhenius 식에 의해 비가역 단일 일차반응으로 잘 표현되었으나 자유수분의 증발이 일어나는 구간과 탄화가 일어나는 구간을 포함하여 표현하기에는 부족함이 남아 있음을 알 수 있었다. 자유수분의 증발과 탄화과정을 통합적으로 표현할 수 있는 모델의 개발을 통해 보다 개선된 공정변수의 수립이 가능하리라 생각된다.

감 사

본 연구는 서울특별시의 지원으로 수행하고 있는 서울시 전략산업 혁신 클러스터 육성 지원사업 (고밀도 지역의 주거 및 상업용 신재생에너지 기술 개발 : Seoul R & BD Program)의 일환으로 수행되었으며, 연구지원에 감사를 드립니다.

5. 참고문헌

1. A. Friedl, E. Padouvas, H. Rotter, K. Varmuza. Prediction of heating value of biomass fuel from element composition. *Analytica Chimica Acta* 2005;544:191-198
2. Jose Corella and Alvaro Sanz. Modeling circulating fluidized bed biomass gasifiers. A pseudo-rigid model for stationary state. *Fuel Processing Technology* 2005;86(9):1044
3. Xiu Shuangning, Yi Weiming and Baoming Li. Flash pyrolysis of agricultural residues using a plasma heated laminar entrained flow reactor. *Biomass & Bioenergy* 2005;29(2):135-141.
4. Soyoung Myung, Yujin Eom, Jong-In Dong, Young-Kwon Park, Bo Sung Kang, and Jong-Ki Jeon. Characteristics of Thermal Decomposition of Major Components of Biomass Isolated from Wood. *J. Korean Ind. Eng. Chem.* 2005;15(8):896-900.
5. Hee-joon Kim, Guoqing Lu, Tian-ji Li, and Masayoshi Sadakata. Development of White-Biocoal briquettes with High Desulfurization Function. *Energy & Fuels* 2003;17(5):1239-1243.
6. N. Emre Altun, Cahit Hicyilmaz, Mustafa Versan Kok. Effect of particle size and heating rate on the pyrolysis of Silopi asphaltite. *Journal of Analytical & Applied pyrolysis.* 2003;67:369-379.
7. 김지현, 유승곤, 김동국. 왕겨의 마이크로파 탄화속도. *한국화학공학회 논문집.* 2005;43(6):683-690.
8. Ministry of Environment. Korea.Report No. 20011-1480083-000247-104. 2004.
9. Werther J, Saenger M, Hartge EU, Ogada T, Siagi Z. Combustion of agricultural residues. *Progress in Energy and Combustion Science* 2000;26(1):1-27.