

# 연속식 가스화로를 이용한 목질계 바이오매스 이산화탄소 가스화 연구 Study on a Carbon Dioxide Gasification for Wood Biomass using a Continuous Gasifier

박민성 · 장유운 · 장유경 · 전영남<sup>†</sup>

Min Sung Park · Yu Woon Chang · Yu Kyung Jang · Young Nam Chun<sup>†</sup>

조선대학교 환경공학과

Department of Environmental Engineering, Chosun University

(Received February 18, 2014; Revised September 2, 2014; Accepted October 30, 2014)

**Abstract :** Biomass is considered an alternative energy which can solve an greenhouse gas problem like CO<sub>2</sub> which is a major contributor to global warming. The biomass can be converted to various energy sources through thermochemical conversion. In this study, a continuous gasifier was engineered for a wood biomass gasification. The biomass was used a waste wood. The experiments of CO<sub>2</sub> gasification were achieved as the gasification temperature, moisture content and input CO<sub>2</sub> concentration. The results showed that the yield of producer gas increased with an increasing the gasification temperature. The amount of the light tar increased due to the decomposition of gravimetric tar by the thermal cracking, and the char was confirmed pore development through the SEM analysis. The CO concentration was increased with an increased input CO<sub>2</sub> concentration from Boudouard reaction. Through the parametric screening studies, the hydrogen and carbon monoxide concentration were 32.91% and 48.33% at the optimal conditions of this test rig.

**Key Words :** Wood Biomass, Carbon Dioxide Gasification, Tar, Char, Syngas

**요약 :** 바이오매스는 지구온난화에 중요한 기여자인 이산화탄소와 같은 온실가스를 해결할 수 있는 대체에너지로 간주된다. 또한 바이오매스 에너지는 열화학적 전환 공정을 통해 다양한 형태로 전환된다. 본 연구에서는 목질계 바이오매스의 가스화를 위해 연속식 가스화기를 제작하였다. 목질계 바이오매스는 폐목재를 사용하였다. 이산화탄소 가스화 실험은 가스화 온도, 함수율 그리고 주입 이산화탄소 농도 변화에 따라 진행하였다. 실험결과는 가스화 온도가 증가함에 따라 생성가스 발생량이 증가함을 보였다. 경질타르는 중질타르의 열적 분해에 의해 증가되었고, 주사현미경 분석을 통해 좌 세공형성이 발달되는 것을 확인하였다. 일산화탄소 농도는 부다 반응에 의해 이산화탄소 주입농도 증가함에 따라 증가하였다. 변수별 실험에 의해, 최적 실험 조건에서 수소와 일산화탄소는 32.91%와 48.33%가 생성되었다.

**주제어 :** 목질계 바이오매스, 이산화탄소 가스화, 타르, 좌, 합성가스

## 1. 서론

전 세계적으로 인구증가와 경제 성장에 따라 에너지 수요량이 급격히 증가되어 화석 연료 사용량은 계속 증가되어 왔으며, 이에 환경오염 및 지구 온난화 문제에 대한 심각성이 커지고 있다. 더구나 석탄, 석유, 천연가스 등의 화석 연료는 매장량이 한정되어 있을 뿐만 아니라 사용 후에는 재생이 불가능하기 때문에, 대체에너지에 대한 개발이 시급한 상황이다.<sup>1)</sup>

이러한 상황에서 대체 연료로 부각되는 것이 바이오매스 연료이다. 바이오매스는 대기 중의 이산화탄소를 C, H, O 로 구성된 유기물 형태로 바꾼 상태를 의미하며, 주로 광합성에 의해 발생된다. 나무, 농임업 부산물, 해조류, 폐기물(폐목재, 종이) 등 다양한 형태로 존재한다.<sup>2)</sup> 바이오매스는 화석연료를 사용한 경우보다 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> 그리고 CO<sub>2</sub>의 배출이 현저히 적고, 재생 가능하며, 지역 전반에 고르게 분포하고 있어 안정적이고 지속적으로 공급 가능하다. 국제적으로 탄소중립(Carbon Neutral) 특성을 인정받아 온실가스 감

축, 신재생 에너지 보급, 에너지 자원 확보 차원에서 매우 효과적으로 인식되어, 미래의 에너지원으로 활용하기 위하여 다양한 연구가 진행되고 있다.<sup>2-9)</sup>

바이오매스 에너지원으로 사용하기 위해 가스화(gasification) 기술이 널리 쓰인다. 흔히 바이오매스 가스화 반응에서는 연료의 휘발분이 분리되는 탈휘발화(devolatilization) 반응이 먼저 일어나고, 탈휘발화 된 휘발분은 연소 또는 고온에서 크래킹(cracking)되고, 남은 고정탄소는 가스화 반응에 의해 CO, H<sub>2</sub> 등의 합성가스를 얻어서 에너지원으로 사용할 수 있다.<sup>10)</sup> 이러한 가스화 공정은 초기 석탄을 이용하여 대체 천연가스(SNG)를 생성하는 것이 주요 목적이었으나, 최근 들어서는 천연가스 가격의 하락으로 인해 경제성 결여와 더불어 환경오염 규제 강화 등으로 이러한 목적 이외에 합성가스(syngas)제조를 통한 전력생산 측면에서 많은 연구되어 실용화가 이루어지고 있다. CO<sub>2</sub> 가스화는 CO<sub>2</sub> 저감이라는 환경적인 측면에서 이점이 있으며, 다른 반응들과 달리 파생되는 추가적인 반응이 없는 장점이 있다. 바이오매스는 가스 활성화제인 이산화탄소와 접촉 반응하여

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: ynchun@chosun.ac.kr Tel: 062-230-7156 Fax: 062-230-7872

다공질의 촉가 형성되어 비표면적, 평균 기공 직경 및 부피에서 모두 우수한 결과를 보이는 장점이 있다.

바이오매스로부터 합성가스를 제조하는 기술은 친환경, CO<sub>2</sub> 저감기술 및 새로운 에너지를 개발하는데 주요한 공정으로 자리매김을 하고 있다. 본 논문에서는 연속식 가스화에 가스화제로 이산화탄소를 주입하여 목공소에서 발생된 톱밥 형태의 폐목재를 이용한 효율적인 합성가스를 생산하기 위해 CO<sub>2</sub> 가스화 온도, 바이오매스 수분 함량, CO<sub>2</sub> 주입농도 변화에 따른 변수별 연구를 진행하였다.

## 2. 실험 장치 및 연구방법

### 2.1. 목질계 바이오매스

본 연구에 사용된 목질계 바이오매스는 목재 가공소에서 발생된 톱밥 형태의 폐목재를 선택하였으며, 목질계 바이오매스의 특성을 Table 1에 나타내었다. 원소분석 결과, 탄소와 산소의 함량이 약 90%로서 대부분을 차지하였으며, 질소와 황 성분은 검출되지 않았다. 원소분석 결과를 바탕으로 Dulong식을 이용하여 발열량을 계산한 결과 14.70 MJ/kg 이었다.

### 2.2. 실험장치 및 구성

본 연구에 사용된 연속식 열분해 및 가스화 실험장치의 구성도를 Fig. 1에 나타내었다. 목질계 바이오매스의 열분해 및 가스화를 위한 실험 장치는 크게 스크류 열분해로와 측

Table 1. Main characteristics of wood waste

Wood waste		Value
Elementary analysis (wt%)	C	42.98
	H	6.00
	O	47.31
	N	0
	S	0
High heating value (MJ/kg)		14.70

정 및 분석라인으로 구성되어 있다.

스크류 열분해로는 호퍼, 전기로, 전기로 컨트롤러, 모터, 모터 컨트롤러, 스크류, 반응기, 촉 합 등으로 구성된다. 반응기는 1,000℃ 이상의 고온에서도 산화되거나 부식되지 않는 SUS 316(길이 950 mm, 내경 36.7 mm) 재질로 제작하여 사용하였다. 모터에 의해 조절되는 스크류(총 길이 1,003 mm, 피치 10 mm)를 이용하여 연속적으로 바이오매스를 반응기 내부에 공급해 주었다. 이 때 반응기 끝은 립씰을 사용하여 외부와의 기밀을 유지해 주었다. 반응기의 전단부에는 바이오매스가 주입되는 호퍼를 설치하였으며, 반응기의 후단부에는 열분해 및 가스화 반응을 거친 후 촉를 받을 수 있도록 촉 합을 설치하였다. 반응기는 가열을 위해 1,000℃ 까지 미세 온도 조절이 가능한 전기로 컨트롤러(Model UP-35A, Yokogawa)가 장착된 전기로가 반응기 벽면 주위를 감싸고 있는 구조로 되어있다. 전기로는 로 내의 균일한 온도 분포를 유지하기 위하여 가열되는 부위(길이 400 mm) 양쪽 끝을 단열재로 보온하였다. 열분해 실험 시 분위기가스로 질소, 가스화 실험 시 가스화제로 이산화탄소를 사용하였으며, MFC (M3030V, Linetech, Korea)를 통해 질소 및 이산화탄소의 유량을 조절하여 공급하였다.

측정 및 분석 라인에는 샘플링 장치와 분석 장치로 구성되어 있다. 샘플링 장치는 Glass wool filter, 임핀저, 향온조, 칠러(ECS-30SS, Eyla Co., Japan), 습식가스미터(W-NK-1A, Shinagawa, Japan), 정량펌프(N-820.3FT 18, KNF, Switzerland)로 구성되었다. Glass wool filter는 STS 316 재질로 자체 제작하여 사용하였다. 분석 장치는 타르분석을 위한 GC-FID (GC-14B, Shimadzu, Japan)와 가스분석을 위한 GC-TCD (CP-4900, Varian, Netherland)로 구성되었다.

### 2.3. 실험방법

본 실험에서는 열분해 및 CO<sub>2</sub> 가스화를 통하여 타르의 생성량과 생성가스의 농도, 촉의 특성에 대하여 연구하였다. 시료 공급은 스크류의 속도가 일정하다 할지라도 시료의 크기가 일정하지 않다면 공급량이 일정하지 못하므로 폐목재를 500~1,000 μm의 크기로 선별하여 톱밥 형태의 시료를

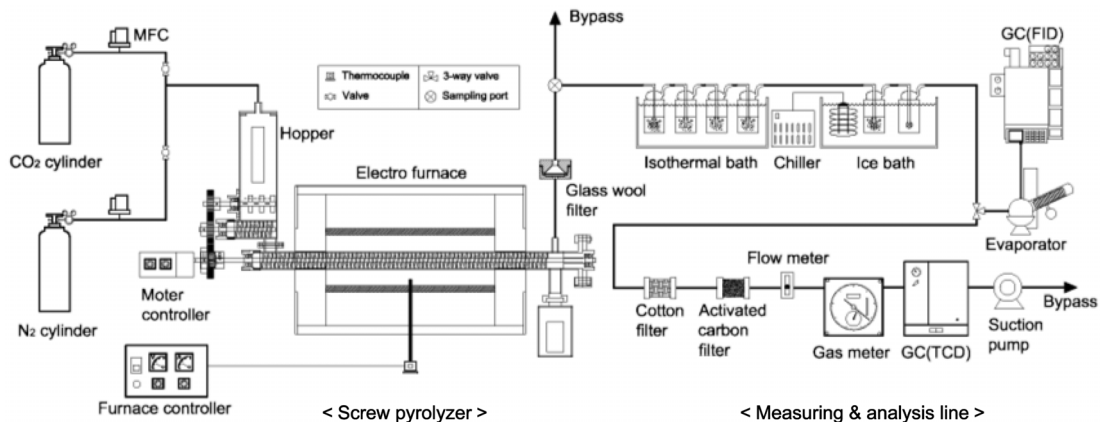


Fig. 1. Diagram of the continuous gasifier equipment.

사용하였다. 실험 전 시료는 105°C±5°C에서 12시간 건조하여 수분을 최소화한 후 데시케이터에서 충분히 방냉하여 사용하였다. 호퍼에 시료를 넣은 다음 MFC (Mass flow controller)를 통해 질소 및 이산화탄소 가스를 1 L/min로 주입하였다. 온도는 전기로 컨트롤러를 이용하여 설정온도까지 올려 유지시켜 주었으며, 스크류의 회전에 의해 시료를 공급하여 1시간 동안 안정화를 시켜준 후 샘플링을 시작하였다.

생성된 타르를 측정하기 위한 습식 샘플링 방법 및 타르 분석법은 Biomass Technology Groups (BTGs)에서 제시한 방법을 이용하였다.<sup>9,11-14</sup> 습식 샘플링은 실험 시 발생한 타르를 포집하여 GC-FID를 이용한 경질타르 분석과 중량 측정을 통한 중질타르를 측정하였다. 습식 샘플링 라인에는 타르를 응축 및 흡수하기 위해 6개의 임핀저를 두 개의 항온조에 분리하여 구성하였다. 용매로 사용된 이소프로필 알코올(iso-propyl alcohol, 99.9%)은 100 mL 씩 4개의 임핀저에 채워져, 첫 번째 항온조에 담겨 5°C 이하로 유지하였다. 나머지 2개의 임핀저 중 1개는 이소프로필 알코올 100 mL를 채우고, 다른 1개는 공병으로 하여, 두 번째 항온조에 담겨, 칠러를 이용하여 -20°C 이하로 유지하였다. 습식 샘플링 유량은 정량펌프를 사용하여 0.5 L/min 씩 30분간 샘플링 하였으며, 타르를 포집하기 위해 정량펌프를 사용하였다. 유량은 볼 유량계 및 습식가스미터를 사용하여 측정하였다. 샘플링 후 임핀저에 포집된 타르용액은 타르성분이 임핀저 내부에 남아있지 않도록 미세술과 이소프로필 알코올 100 mL를 사용하여 세척한 후에 페이퍼 필터(Model F-5B, Advantec Co., Japan)에 의해 여과하여 용액 내 입자상물질을 분리하였다. 분리된 타르용액을 5 mL 분취하여, 분석 시 실린지를 이용하여 1 µL 분취하여 GC-FID로 경질타르를 분석하였다. 사용된 컬럼(30 m - 0.53 mm id, 0.5 µm film thickness)은 RTX-5 (RESTEK)이며, GC 오븐 온도 조건은 45°C(2분) - 7°C/min (320°C, 10분)이다. 디텍터와 인젝터의 온도는 각각 340°C와 250°C로 설정하였으며, 캐리어가스로 헬륨을 사용하였다. 경질타르로 벤젠 고리가 1링에서 4링 중 각각 대표 물질로, 치환기를 가지지 않는 방향족 화합물 질인 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 파이렌을 분석하였다. 발생된 총 타르를 측정하기 위해 습식 중질타르 중량(gravimetric tar mass)을 구하였다. 페이퍼 필터에서 여과시켜 5 mL를 분취하고 남은 타르 용액을 회전증발기(Model N-1000-SW, Eyela, Japan)에서 용매인 이소프로필 알코올을 분리한 뒤 남은 타르 용액의 무게를 측정하였다.

생성가스는 습식 타르 샘플링 라인 후단에서 동시에 샘플링 되었다. 그리고 임핀저를 통과한 잔여타르로부터 가스 크로마토그래피를 보호하기 위해 활성탄 필터와 목화 필터로 구성하였으며, 활성탄 필터와 목화 필터 라인 후단부에 무수 염화칼슘을 이용하여 수분을 제거하여 가스 크로마토그래피 컬럼을 보호하였다. 생성가스는 Micro GC-TCD를 이용하여 분석하였다. 수소, 일산화탄소, 메탄, 산소, 질소는 Molecular sieve-5A 컬럼을 사용하고 이산화탄소, 에틸렌, 에탄, 프로판은 PoraPlot-Q 컬럼을 사용하여 동시에 분석하였다.

Table 2. Experiment of conditions of CO<sub>2</sub> gasification

Experiment conditions			
Conditions	Temperature (°C)	Moisture content (%)	CO <sub>2</sub> feed concentration (%)
Range	400-800	0-11.40	30-100

열분해 및 CO<sub>2</sub> 가스화 실험에서 생성된 촉 표면의 세공 발달을 파악하기 위해 SEM 분석을 실시하였다. SEM (Model S-4800, Hitachi Co., Japan) 분석을 통해 500배율로 확대하여 촉 표면의 세공형성을 살펴보았다.

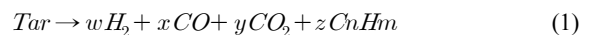
본 연구에서의 실험 조건을 Table 2에 나타내었다. 목질계 바이오매스는 0.69 g/min으로 공급되었다. CO<sub>2</sub> 가스화의 온도 변화에서는 바이오매스의 함수율 0%, 이산화탄소 주입량 1 L/min으로 고정된 조건에서 400°C, 600°C 및 800°C의 다양한 가스화 온도에서 수행되었다. 또한 가스화 온도 800°C를 고정하여, 변수별 연구로 함수율과 CO<sub>2</sub>량 변화에 따른 CO<sub>2</sub> 가스화를 수행하여 타르, 생성가스의 특성에 대해 비교하였다.

## 2.4. 반응식

CO<sub>2</sub> 가스화에서 주요 반응식을 아래 식 (1)~(6)에 나타내었다. 반응식 (1)~(3)은 타르 분해반응으로, 가스화시 발생하는 타르는 몇 가지 흡열반응과 수증기 반응에 의해 CO와 H<sub>2</sub>로 구성된 합성가스를 생산한다. 반응식 (4)와 (5)는 촉 가스화반응으로, 반응식 (4)는 가스화 반응기에 존재하는 CO<sub>2</sub>와 char가 반응하여 CO를 생성하며, 반응식 (5)는 고체연료의 열분해와 수분의 증발, 유입되는 공기에 의한 수분의 증발 등에 의해 발생하는 스팀에 의해 탄소가 부분 산화되는 반응이다. 반응식 (6)은 경질 가스반응으로, 생성된 수소가 공급된 이산화탄소와 반응으로 CO를 생성하는 반응이다.<sup>15-17)</sup>

### • 타르 분해반응

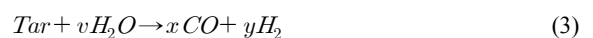
- 타르 분해(Tar pyrolysis)



- 열적 분해(Thermal cracking)

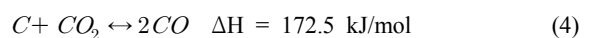


- 타르 수증기 가스화(Tar steam gasification)

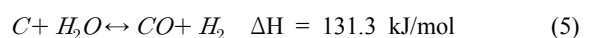


### • 촉 가스화반응

- 부다 반응(Boudouard reaction)



- 수성가스 반응(Water-gas reaction)



• 경질 가스반응

- 역수성가스 전환 반응(Reverse water-gas shift reaction)  
 $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O \quad \Delta H = 41.1 \text{ kJ/mol} \quad (6)$

3. 결과 및 고찰

3.1. 목질계 바이오매스의 특성

건조 전 상태인 폐목재의 열분해 거동을 살펴보기 위해 열 중량 분석기에서 10 °C/min의 승온 속도로 실시한 TGA-DTG 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. 열중량 분석기(Thermogravimetric analyzer, TGA 2050/TA Instruments)를 이용한 열중량 분석은 시료용기에 목질계 바이오매스를 0.1 g 넣은 후, 질소가스를 0.1 L/min의 유량으로 공급하여 반응기 내부의 산소를 제거하였다. 반응온도는 10 °C/min의 승온 속도로 상온에서 850 °C까지 증가시켜 살펴보았다.

TGA-DTG곡선에 나타난 100 °C 이전의 초기 중량 감소는 시료 내 수분증발에 의한 것이며, 100 °C 이후 발생하는 중량 감소는 주성분인 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌이 복합적으로 분해에 의한 것이다. 200 °C 부근에서 2차 중량 감소가 일어나며 이는 헤미셀룰로오스의 분해로서 약 320 °C까지 주요 분해가 진행되는데, 분해속도는 300 °C 부근에서 가장 크게 나타났다.<sup>18)</sup> 이후 약 320~400 °C에서 셀룰로오스의 분해가 일어나며, 360 °C 부근에서 최대 분해가 일어나는 것을 확인하였다. 헤미셀룰로오스의 분해 온도가 셀룰로오스에 비해 낮은 이유는 셀룰로오스 다량체가 D-glucose라는 한 가지 단위분자로 이루어진 균일당류(homopolysaccharides)이지만, 헤미셀룰로오스 다량체는 여러 종류의 6탄당(D-glucose, D-mannose, D-galactose)와 5탄당(D-xylose, L-arabinose), 경우에 따라서 요산류(uronic acids)도 존재하는 불균일 다당류(heteropolysaccharides)이다. 따라서, 셀룰로오스의 중합도는 5,000~10,000 정도인 반면 헤미셀룰로오스는 100~200 정도로 구성되어 있기 때문이다. 리그닌은 350 °C 이상에서

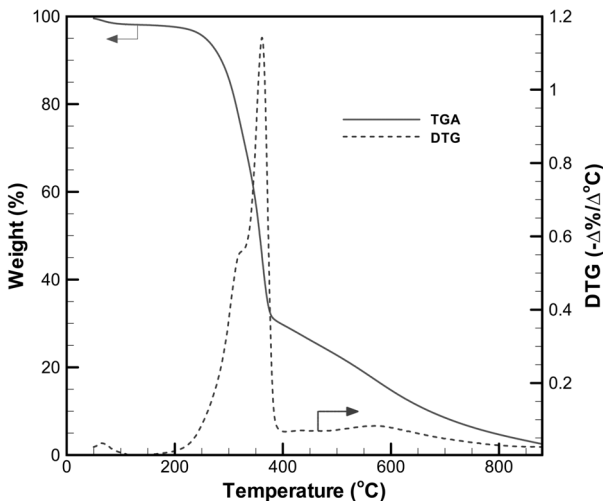


Fig. 2. TGA and DTG curves of wood biomass.

넓은 온도 구간에서 분해가 이루어지는데 이는 구조적으로 안정된 벤젠핵에 탄소 3개가 곧은 사슬구조를 가지는 여러 가지 phenylpropane 유도체를 단위분자로 하는 방향성 다량체(aromatic polymer)이기 때문이다.<sup>19)</sup>

3.2. CO<sub>2</sub> 가스화 온도 변화 영향

CO<sub>2</sub> 가스화 온도 영향을 파악하기 위하여 온도에 따른 생성물 발생 특성 실험을 진행하였다. Fig. 3은 가스화 온도변화에 대한 목질계 바이오매스의 CO<sub>2</sub> 가스화를 통해 생성된 중질타르(gravimetric tar)와 경질타르(light aromatic tar and light PAH), 그리고 생성가스의 농도를 나타낸 것이다. 바이오매스의 함유율 0%, 이산화탄소 100%를 1 L/min로 주입량 고정된 조건에서, 400~800 °C의 범위에서 200 °C 간격으로 증가시켜 수행되었다.

가스화 온도변화에서 중질타르의 농도는 400 °C에서 최대 96.21 g/m<sup>3</sup>를 나타냈으며, 온도가 증가됨에 따라 중질타르는 반응식 (1), (2)에 의한 타르 분해반응에 의해 중질타르가 분해되어 800 °C에서 4.01 g/m<sup>3</sup>까지 감소되었다. 감소된 중질타르는 분자량이 작은 경질타르로 분해되어 온도가 증가할수록 경질타르는 증가하였다. 400 °C에서 경질타르 대

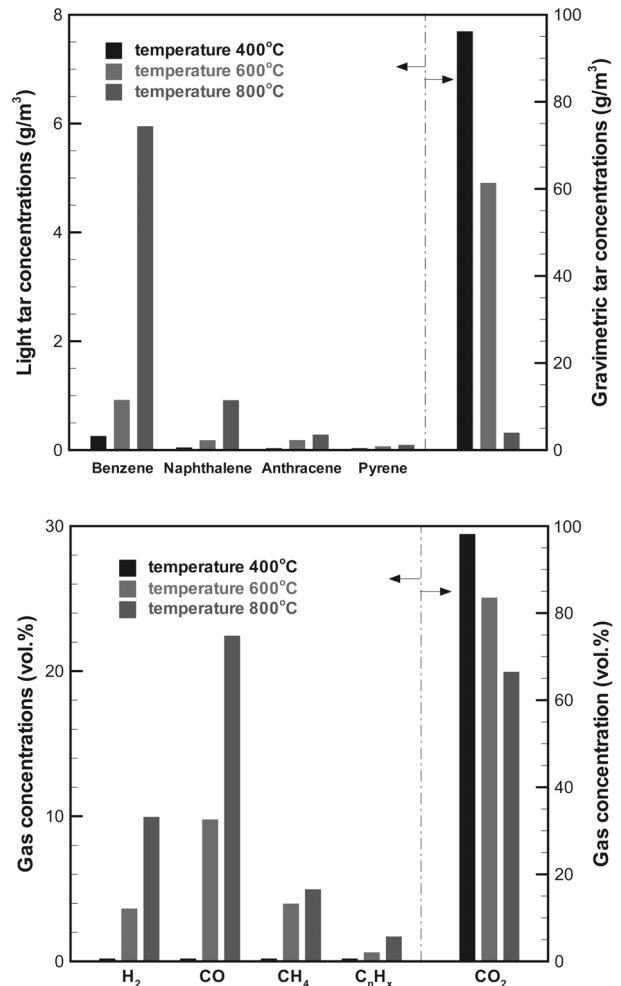


Fig. 3. The effect of gasification temperature at CO<sub>2</sub> gasification.

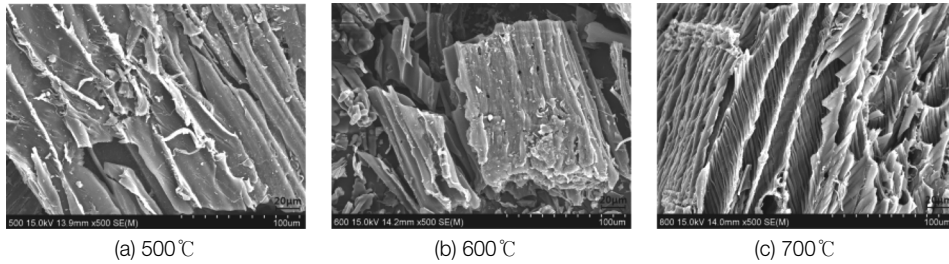


Fig. 4. SEM photos of CO<sub>2</sub> gasified char at various temperature.

표성분인 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 파이렌의 농도는 0.26 g/m<sup>3</sup>, 0.05 g/m<sup>3</sup>, 0.03 g/m<sup>3</sup>, 0.01 g/m<sup>3</sup>을 나타내었으며, 800 °C에서는 5.95 g/m<sup>3</sup>, 0.92 g/m<sup>3</sup>, 0.29 g/m<sup>3</sup>, 0.10 g/m<sup>3</sup>으로 증가하였다. 생성가스의 경우 가스화 온도가 증가됨에 따라 바이오매스 구성성분의 분해에 의해 생성되는 타르, 즉 보다 가스상 물질로 전환이 원활하므로, 전체적으로 증가하는 경향이 나타났다. 생성가스 중 일산화탄소와 수소는 가스화 온도의 증가에 따라 영향이 크게 나타났으며, 400°C에서 800°C로 증가되었을 때 반응식 (1), (4), (6)에 의해 일산화탄소의 농도는 0 vol.%에서 22.45 vol.%로 증가되었다. 수소 역시 반응식 (1), (2)에 기인하여 0.39 vol.%에서 9.95 vol.%로 증가되었다. 메탄의 경우 400°C에서 600°C로 증가하였을 때, 0.09 vol.%에서 3.99 vol.%로 큰 폭으로 증가되었지만, 고온에서는 이산화탄소에 의해 메탄 개질 반응이 일어나게 되므로, 소폭 증가하였다. 생성가스 결과에서 알 수 있듯이 CO<sub>2</sub> 가스화는 반응식 (4)와 (6)에 의해 일산화탄소가 풍부한 합성가스를 생성하는데, 이때 생성된 가스는 타르를 포함하기 때문에 배기관로의 막힘 현상을 유발하는 중질타르의 효과적인 분해를 위해서는 고온에서 반응이 이루어져야 함을 알 수 있다.

목질계 바이오매스의 CO<sub>2</sub> 가스화를 통해 생성된 촉의 SEM 이미지를 Fig. 4에 나타내었다. 분석결과 800°C에서 발생된 촉의 SEM 이미지는 크게 차이가 있었으며, 전체에 걸쳐 골고루 세공이 분포하고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 활성화 온도가 증가됨에 따라 탄소 표면과 가스활성화제의 증가된 반응성으로 인하여 세공이 발달된 것으로 사료된다. 발달된 세공은 SEM 이미지에서 비교적 큰 세공들이 관찰되지만 거대세공(macropore) 내부에 중간세공(mesopore)과 미세세공(micropore)이 분포하고 있을 것으로 판단된다.

### 3.3. 함수율 변화 영향

바이오매스의 수증기 영향을 파악하기 위하여 함수율 차이에 따른 생성가스 특성 실험을 진행하였다. Fig. 5는 가스화 온도 800°C, 이산화탄소 100%를 1 L/min로 주입량 고정된 조건에서 목질계 바이오매스 함수율 변화에 따른 CO<sub>2</sub> 가스화를 통해 생성된 중질타르와 경질타르, 그리고 생성가스의 농도를 나타낸 것이다. 목질계 바이오매스의 수분함량을 폐기물공정시험방법의 함수율 측정법에 의해 측정해 본 결과 건조시키지 않은 상태의 함수율은 약 11.40%로 나타났다. 따라서, 본 연구에서는 함수율을 0%, 5.23%, 11.40%

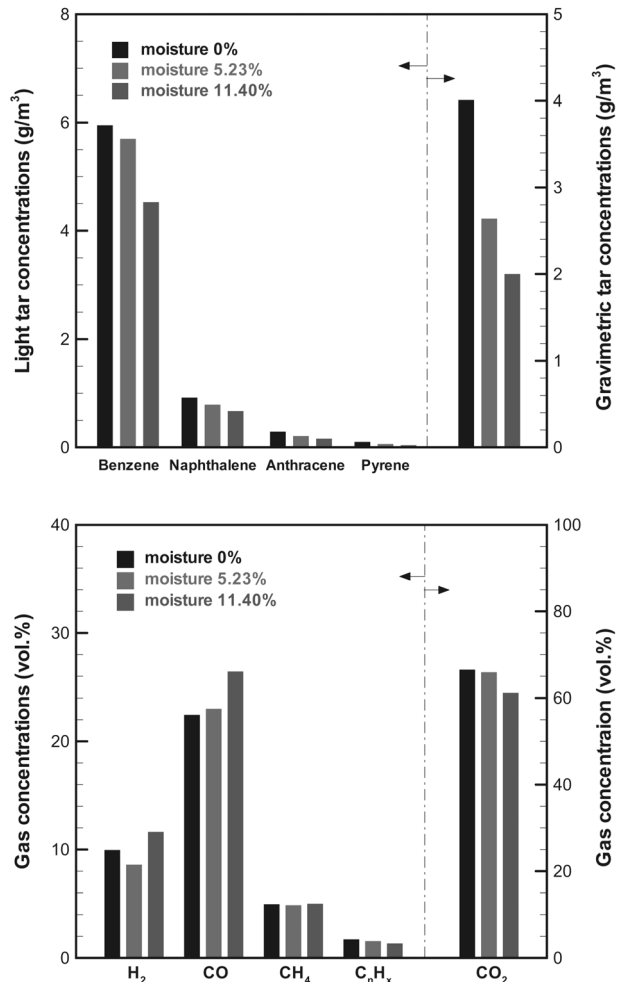


Fig. 5. The effect of moisture content at CO<sub>2</sub> gasification.

로 각각 조절하여, CO<sub>2</sub> 가스화를 수행하였다.

그 결과 바이오매스의 함수율은 타르 감소에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 완전히 건조되어 함수율이 0%일 때, 중질타르 농도는 4.01 g/m<sup>3</sup>로 나타났으며, 함수율 5.23%에서 2.64 g/m<sup>3</sup>로서 약 34% 감소되었으며, 함수율 11.40%에서는 2.00 g/m<sup>3</sup>로, 약 50% 감소되었다. 또한, 경질타르의 결과에서도 중질타르와 마찬가지로 감소하는 경향이 나타났다. 벤젠의 경우 함수율이 0%, 5.23%, 11.40%로 증가하였을 때, 농도는 각각 5.95 g/m<sup>3</sup>, 5.70 g/m<sup>3</sup>, 4.53 g/m<sup>3</sup>로 나타났으며, 최대 약 24% 감소되었고, 나프탈렌은 약 27%, 안트라센은 약 45%, 파이렌은 약 60%로 각각 감소되었다.

이는 바이오매스의 함수율이 증가할수록 고온에서 발생하는 수증기량이 증가되어, 타르 가스화 반응을 촉진시켜 중질타르와 경질타르를 감소시키고, 생성가스는 증가시키게 된다. 함수율 증가에 따른 생성가스 중 수소와 일산화탄소는 증가되었다. 함수율 0%의 수소와 일산화탄소는 각각 9.95 vol.%, 22.45 vol.%로 나타났으며, 함수율 5.23%에서는 반응식 (5)에 의해 증가된 수소가 반응식 (6)에 의해 일산화탄소를 생성하여 수소의 농도는 8.60 vol.%로 감소되고, 일산화탄소의 농도는 23.01 vol.%로 약간 증가되었다. 하지만 함수율이 11.40%로 증가되었을 경우에는 반응기 내의 충분한 수분의 영향으로 반응식 (3)과 (5)에 의한 반응성이 상대적으로 증가되어 수소와 일산화탄소 모두 증가되어 각각 11.64 vol.%, 26.44 vol.%로 나타났다. 메탄과 경질 탄화수소는 수분의 영향으로 타르의 분해에 의한 생성과 수증기, 이산화탄소와 반응에 의한 수소와 일산화탄소를 생성하는 상호 반응에 의하여 경미하게 나타났다.

3.4. CO<sub>2</sub> 농도 변화 영향

가스화제로 주입되는 이산화탄소 농도의 영향을 파악하기 위하여 이산화탄소 농도에 따라 질소량을 조절하여 실험을 진행하였다. Fig. 6은 가스화 온도 800℃, 함수율 0%로 고정된 조건에서 CO<sub>2</sub> 농도 변화에 따른 CO<sub>2</sub> 가스화를 통해 생성된 중질타르와 경질타르, 그리고 생성가스의 농도를 나타낸 것이다. CO<sub>2</sub> 주입량은 30~100%로 조절하여 수행되었다.

그 결과 가스화 온도 800℃, CO<sub>2</sub> 주입량이 30%일 때, 중질타르 농도는 3.33 g/m<sup>3</sup>이었으며, 경질타르 농도는 벤젠 8.16 g/m<sup>3</sup>, 나프탈렌 1.21 g/m<sup>3</sup>, 안트라센 0.38 g/m<sup>3</sup>, 파이렌 0.10 g/m<sup>3</sup>으로 나타났다. CO<sub>2</sub> 주입량이 70%로 증가된 경우의 중질타르 농도는 동일하게 나타났으며, 경질타르 농도는 벤젠 7.96 g/m<sup>3</sup>, 나프탈렌 1.24 g/m<sup>3</sup>, 안트라센 0.39 g/m<sup>3</sup>, 파이렌 0.16 g/m<sup>3</sup>으로 나타났다. 최종적으로 CO<sub>2</sub> 주입량이 100%인 경우 중질타르의 농도는 4.01 g/m<sup>3</sup>으로 나타났으며, 경질타르 농도는 벤젠 5.95 g/m<sup>3</sup>, 나프탈렌 0.92 g/m<sup>3</sup>, 안트라센 0.29 g/m<sup>3</sup>, 파이렌 0.10 g/m<sup>3</sup>으로 나타났다. CO<sub>2</sub> 주입량이 30%와 70%일 때 발생된 중질타르는 동일하게 나타났지만, CO<sub>2</sub> 주입량이 100%로 증가된 경우의 CO<sub>2</sub> 가스화에서는 상대적으로 반응성이 더 낮아져 반응식 (2)의 열적 분해반응에 의한 분해가 원활하게 이루어지지 못한 결과로 중질타르가 경질타르로 전환이 덜 이루어져 중질타르의 증가와 함께 경질타르의 감소가 나타났다. 하지만 400℃, CO<sub>2</sub> 가스화에서 중질타르의 농도는 96.21 g/m<sup>3</sup>으로 최대로 나타난 것으로 보아 CO<sub>2</sub> 주입량에 따른 영향은 적은 것으로 판단되며, 중질타르의 저감은 온도에 의한 영향이 큰 것으로 판단된다. CO<sub>2</sub> 주입량 변화에 따른 발생된 생성가스 중 수소는 감소하였고, 일산화탄소는 증가하였다. 수소의 농도는 반응식 (6)에 의해 CO<sub>2</sub> 주입량이 30%에서 100%로 증가되었을 때, 32.91 vol.%에서 25.46 vol.%까지 감소되었으며, 일산화탄소의 농도는 반응식 (4)와 (6)에 의해 48.33

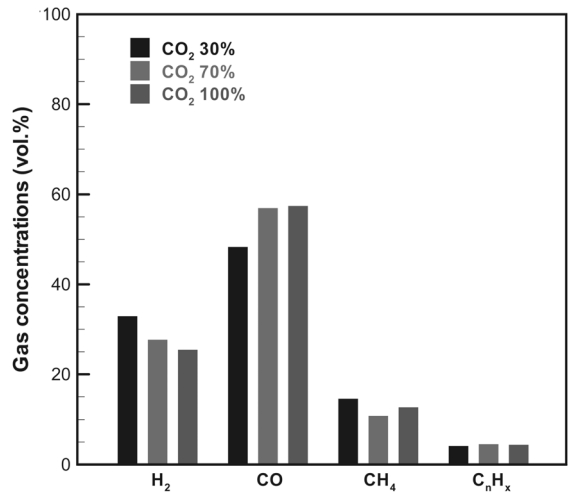
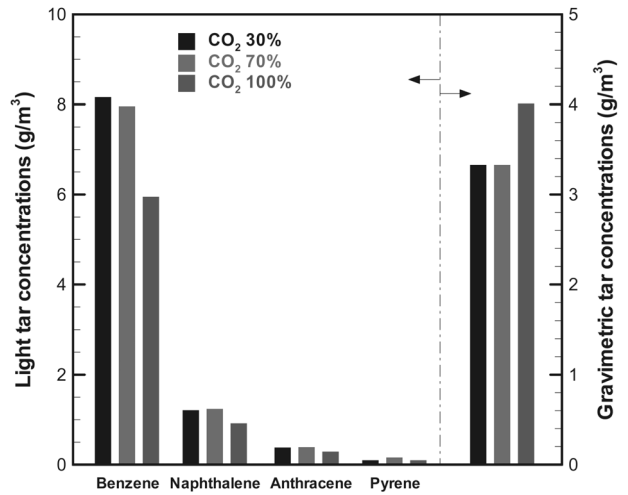


Fig. 6. The effect of carbon dioxide content at CO<sub>2</sub> gasification.

vol. %에서 57.43 vol.%로 증가되었다. 메탄과 경질 탄화수소는 반응기에 주입되는 CO<sub>2</sub>량의 증가에 따라 농도는 평균적으로 각각 13.10 vol.%와 4.72 vol.%로 나타났으며, 본 연구에서 이산화탄소의 주입으로 인하여 특별한 경향이 나타나지 않아 CO<sub>2</sub>량의 변화에 큰 영향이 없는 것으로 판단되었다.

4. 결론

CO<sub>2</sub> 가스화는 바이오매스에 포함된 C와 CO<sub>2</sub>의 주된 반응에 의해 CO가 풍부한 합성가스 생산 및 촉의 세공 형성을 증가시킨다. 따라서 목질계 바이오매스를 이용하여 다양한 온도에서 CO<sub>2</sub> 가스화를 통한 생성물의 특성에 대하여 비교해 보았으며, 변수별 연구로 바이오매스의 함수율과 CO<sub>2</sub> 농도 변화에 따른 CO<sub>2</sub> 가스화를 수행하였다. 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

가스화 온도변화에 따른 CO<sub>2</sub> 가스화는 온도의 증가에 따라 열분해와 마찬가지로 생성가스가 증가되었으며, 고온에

서 타르와 CO<sub>2</sub>의 분해에 의해 800℃ CO<sub>2</sub> 가스화 생성가스 조성은 H<sub>2</sub> 9.95 vol.%, CO 22.45 vol.%, CH<sub>4</sub> 4.97 vol.%, CnHx 1.72 vol.%로 증가되었다.

가스화 온도 800℃, CO<sub>2</sub> 공급량 1 L/min로 고정된 조건에서 바이오매스의 함수율을 0%에서 11.40%로 변화시킴에 따라 H<sub>2</sub>와 CO는 9.95 vol.%, 22.45 vol.%에서 11.64 vol.%, 26.44 vol.%로 증가하였으며, 타르는 중질, 경질, 링 타르 모두 감소되는 경향이 나타났다.

가스화 온도 800℃, 함수율 0%로 고정된 조건에서 CO<sub>2</sub> 농도를 30%에서 100%로 변화시킴에 따라 H<sub>2</sub>는 32.91 vol.%에서 25.46 vol.%로 감소되었으며, CO는 48.33 vol.%에서 57.43 vol.%로 증가되었다. 타르의 경우 중질타르가 소폭 증가되었으며, 중질타르 분해의 감소로 인하여 경질타르와 링 타르가 감소되었다.

CO<sub>2</sub> 가스화는 고온에서 C와 CO<sub>2</sub>의 주된 반응에 의해 생성가스 중 CO가 풍부한 합성가스를 생산하며, 최악의 세공을 발달시켜 비표면적의 증가가 가능하다. 하지만 중질타르의 경우 좀 더 증가된 온도에서 CO<sub>2</sub> 가스화가 이루어져야 할 것으로 사료되며, 발전 시설 및 연소 배기가스에 포함된 이산화탄소를 이용하여 가스화 공정에 적용된다면 합성가스 생산과 동시에 흡착제로써 최악의 이용이 가능할 것으로 판단된다.

## Acknowledgement

이 논문(저서)은 2013년도 정부(교육부)의 재원으로 한국 과학창의재단(대학생 창의융합형 연구과제 지원사업)의 지원을 받아 수행된 연구임.

KSEE

## Reference

- Kim, S. J., "The study on the recovery of Bio-oil from palm kernel shell and construction woody waste via pyrolysis," Master thesis, The University of Seoul(2011).
- Dahlquist, E., "Technology for Converting Biomass to Useful Energy," 4<sup>th</sup> Ed, 1-3(2013).
- Lee, J. J., Yoon, S. W. and Lee, B. H., "Production of Fuels by Solvolysis from Cellulose," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **26**(12), 1312~1318(2004).
- Chun, Y. N., Kim, S. C. and Yoshikawa, K., "Pyrolysis gasification of dried sewage sludge in a combined screw and rotary Kiln gasifier," *Appl. Energy*, **88**(4), 1105~1112 (2011).
- Apaydin-Varol, E., Putun, E. and Putun, A. E., "Slow pyrolysis of pistachio shell," *Fuel*, **86**(12-13), 1892~1899(2007).
- Pattiya, A., "Bio-oil production via fast pyrolysis of biomass residues from cassava plants in a fluidised-bed reactor," *Bio-resour. Technol.*, **102**(2), 1959~1967(2011).
- Brown, D., Gassner, M., Fuchino, T. and Marechal, F., "Thermo-economic analysis for the optimal conceptual design of biomass gasification energy conversion system," *Appl. Therm. Eng.*, **29**(11-12), 2137~2152(2009).
- Chun, Y. N., Dae, W. J. and Yoshikawa, K., "Pyrolysis and Gasification Characterization of a Sewage Sludge for High Quality Gas and Char Production," *J. Mech. Sci. Technol.*, **27**(1), 236~272(2013).
- Phuphuakrat, T., Namioka, T. and Yoshikawa, K., "Tar removal from biomass pyrolysis gas in two-step function of decomposition and adsorption," *Appl. Energy*, **87**(7), 2203~2211 (2010).
- Kajitani, S., Suzuki, N., Ashizawa, M. and Hara, S., "CO<sub>2</sub> gasification rate analysis of coal char in entrained flow coal gasifier," *Fuel*, **85**(2), 163~169(2006).
- Good, J., Ventress, L., Knoef, H., Zielke, U., Hansen, P. L., van de Kamp, W., de Wild, P., Coda, B., van Passen, S., Kiel, J., Sjöström, K., Liliedahl, T., Unger, Ch., Neeft, J. and Suomalainen, M., "Sampling and analysis of tar and particles in biomass producer gases," Technical Report CEN BT/TF, p. 143 (2005).
- Yamazaki, T., Kozu, H., Yamagata, S., Murao, N., Ohta, S., Shiya, S. and Ohba, T., "Effect of superficial velocity on tar from downdraft gasification of biomass," *Energy Fuel*, **19**(3), 1186~1191(2005).
- Neeft, J. P. A., "Rationale for setup of inpinger train," Report CEN BT/TF 143(2005).
- Son, Y. I., Sato, M., Namioka, T. and Yoshikawa, K., "A Study on Measurement of Light Tar Content in the Fuel Gas Produced in Small-Scale Gasification and Power Generation Systems for Solid Wastes," *J. Environ. Eng.*, **4**(1), 12~23 (2009).
- Zhang B., Xiong, S., Xiao, B., Yu, D. and Jia, X., "Mechanism of wet sewage sludge pyrolysis in a tubular furnace," *Int. J. Hydro. Energy*, **36**(1), 355~363(2011).
- Tippayawong, N. and Inthasan, P., "Investigation of Light Tar Cracking in a Gliding Arc Plasma System," *Int. J. Chem. React. Eng.*, **8**(1), 1~14(2010).
- Kentaro, U., "Modelling and Simulation of Biomass Gasification with High Temperature System in an Updraft Fixed-bed Gasifier," Doctoral thesis, Tokyo Institute of Technology (2009).
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H. and Zheng, C., "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis," *Fuel*, **86**(12-13), 1781~1788(2007).
- Overend, R. P., Milne, T. A. and Mudge, L. K., "Fundamentals of thermochemical biomass conversion," Elsevier Applied Science Publishers, pp. 35~60(1985).