



# 열역학적 평형모델을 이용한 바이오매스 연료조건에 따른 합성가스 조성의 예측

## Estimation of Synthesis Gas Composition by Biomass Fuel Conditions using Thermodynamic Equilibrium Model

홍성구<sup>\*,†</sup>  
Hong, Seong-Gu

### Abstract

A thermochemical equilibrium model was constructed for predicting composition of synthesis gas in biomass gasification. The model included estimation of equilibrium constants using Gibbs free energy. After constructing the model, the results were compared with the experimental values and predictions from a previous model. Gas compositions were reasonably well agreed with them and showed effects of operational and fuel condition. When the reaction temperature increased, the lower heating values decreased due to the decrease in CH<sub>4</sub> concentrations. The methane concentrations were lower than those observed in experimental results. The model was used to predict the gas composition and heating values for the cases of mixed fuel of charcoal and un-dry woodchips. Although downdraft gasifiers require fuels less than 15% of moisture contents, the model results indicated that the mixed fuel with charcoal and woodchips which had over 25% of moisture contents could be used in the downdraft gasifiers. It might be explained by increase in energy density resulting from mixing charcoal. The results imply that the efforts and costs for drying biomass fuels could be reduced by mixing charcoal or fuels with higher calorific values.

**Keywords:** Biomass gasification, equilibrium model, thermochemical conversion, Synthesis gas

### 1. 서 론

지구온난화와 기후변화 문제에 당면하고 있는 현재, 바이오매스를 대체연료로 활용하기 위한 많은 연구개발이 진행되고 있다. 바이오매스는 화석연료와는 달리 지상에 널리 분포하여 대부분의 지역에서 생산과 이용이 가능하며, 환경 영향이 훨씬 적다는 장점으로 인해 재생에너지원으로서 활용 잠재력이 높은 것으로 평가되고 있다. 바이오매스는 특히 농림 분야에서 부산물로서 획득이 용이하므로, 적절히 이용함으로써 농촌지역에서 제한적이거나 에너지를 자급하거나 농촌 지역 생활환경을 개선할 수 있는 효과를 기대할 수 있다.

바이오매스는 그 자체로서 상품가치를 갖고 있으며, 생물학적 방법 또는 열화학적 공정을 통해 여러 가지 제품과 연료 생산을 위한 원료로 이용될 수 있다. 생물학적 변환공정에 의한 바이오에탄올 생산과 같이 리그노셀룰로오스 바이오매스로부터 바이오연료를 생산하기 위해서는 아직까지 효율성 제고와 경제성 확보 등 해결해야 할 문제가 많다. 반면에 상대적

으로 조기에 도입이 가능한 열화학적 변환공정에는 연소, 가스화, 그리고 열분해와 같은 방법이 있는데 이 가운데 가장 오래전부터 이용되던 연소는 바이오매스로부터 열이나 전기를 생산하는데 이용하는 방법으로서 기술적으로 이미 성숙한 단계에 있다. 현재에도 저개발국가에서는 바이오매스로부터 취사용 열을 얻는 등 바이오매스에 대한 에너지 의존도는 높은 편이다 (Wereco-Brobby and Hagen, 1998). 이와 같은 열에너지만을 얻기 위한 이용방식은 에너지 효율이 매우 낮으며, 연소열을 이용하여 스팀 터빈 등에 의한 전기 생산방식의 효율 또한 20%에서 40% 수준에 지나지 않는다. 최근 국내에서는 의무할당제 (RPS, Renewable Portfolio Standard)의 도입에 따라 화력발전소에서 석탄과 혼합하여 바이오매스를 연소하여 이용하는 양이 증가하고 있다. 기존의 석탄화력 발전설비에서는 연소특성이 크게 다르기 때문에 바이오매스를 혼합하여 연소하는 비율은 5~10% 수준 이하로 제한되나 점진적으로 그 양을 늘려가고 있다 (Joh, 2011).

열화학 공정의 또다른 방식으로서 열분해는 산소가 없는 조건에서 바이오매스를 가연성 기체, 바이오오일, 찌르 등으로 변환하는 공정이다. 열분해 공정의 주요 생산물인 바이오오일 또는 열분해유를 상업용으로 이용하기 위해서는 가용성분을 분리 또는 정제해야 하는데, 적정 용량 이상으로 규모가 커야 하며, 풀어야 할 기술경제적인 문제 또한 많이 남아 있다. 연소와 열분해의 중간 공정이라고 할 수 있는 가스화는 바이

\* Department of Bioresource and Rural Systems Engineering, Hankyong National University

† Corresponding author

Tel.: +81-31-670-5134 Fax: +82-31-670-5139  
E-mail: bb9@hknu.ac.kr

Received: November 28, 2014

Revised: December 22, 2014

Accepted: December 29, 2014

오매스를 부분산화하여 가연성 기체로 전환하는 공정이다.

가스화 공정은 공기, 순산소, 또는 수증기 등을 산화제로 이용하여 가연성 연료를 부분 산화하여 기체연료를 얻는 방법이다. 기체연료의 주가연 성분은 CO와 H<sub>2</sub>이며 소량의 CH<sub>4</sub>를 포함하고 있으며, 나머지는 불연성 기체로서 CO<sub>2</sub>와 공기를 산화제로 이용하는 경우 N<sub>2</sub>가 포함된다. 이렇게 생성된 혼합가스를 생성가스(Producer Gas) 혹은 합성가스(Synthesis Gas)라고 부른다. 혹은 공기를 산화제로 이용하는 경우 생성가스, 순산소를 이용하여 얻어지는 합성가스로 구분하기도 한다 (Hong, 2006; Hong and Shim, 2008).

생성가스 중에는 질소가 다량 포함되어 있어 그 발열량은 매우 낮다. 그러나 원료인 바이오매스에 비해서 그 조성이 균질하여, 사용하는데 보다 용이하고 다양한 설비에 적용이 가능하다. 발전을 위한 엔진이나 터빈을 구동하는데 연료로 이용할 수 있을 뿐만 아니라, 액체연료를 생산하기 위한 원료로 공급이 가능하다. 즉, 가스화는 저급의 고회전연료를 시장에 공급이 가능한 부가가치가 향상된 연료 혹은 원료로 전환하는 공정으로 볼 수 있다.

가스화 반응은 건조, 열분해, 산화, 환원반응의 4가지로 구분하여 설명할 수 있다. 일상적으로 접할 수 있는 바이오매스의 함수비는 5~35%의 범위를 갖는다. 가스화기 내부에서 발생하는 열에 의해 건조되어 함수비는 5% 미만으로 낮아지게 된다. 가스화기 내부에서 산소나 공기가 거의 없는 조건에서 바이오매스는 보다 높은 온도에서 가열이 되며 열분해 과정을 거친다. 이 과정에서 바이오매스 중에 포함된 휘발성 물질은 감소하며, 바이오매스는 탄소로 대부분 구성되는 고회전 차콜로 전환된다. 열분해 반응과정에서 생성된 탄화 바이오매스는 충분한 산소가 공급되면 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O를 생성한다. 이 과정에서 많은 반응열이 생성되며, 이 열은 열분해와 그 이후의 환원반응에서 이용된다. 열분해 반응부에 산소가 충분히 공급되지 않는 경우 CO나 H<sub>2</sub>가 주로 발생하게 된다. 800~1,000 °C의 범위에서 산소가 공급되지 않는 상태에서 여러 가지 환원반응이 일어나게 되는데, 이들은 대부분 흡열 반응이다. 대표적인 반응으로서 수성가스반응 (Water-gas reaction), Boudard 반응, 수성가스 시프트 반응 (Water gas shift reaction), 메탄화 반응 등이 있다 (Zainal et al., 2001).

가스화 반응기에서 배출되는 합성가스 중에는 미반응 탄소로서 찌르 혹은 숯가루, 회분, 응축성 타르 등이 포함되어 함께 배출되므로 합성가스를 이용하기 위해서는 가스를 활용하는 설비의 종류에 따라 적절한 정제과정이 필요하다. 가스화 공정은 현재의 기술 수준으로 볼 때 바이오매스가 갖고 있는 에너지를 가장 효율적으로 변환시킬 수 있는 공정의 하나로서 평가된다 (Chopra and Jain, 2007). 또한 거의 대부분의

가연성 고형물질을 대상으로 적용할 수 있으므로, 고회전 폐기물을 효과적으로 활용할 수 있는 적절한 공정으로 볼 수 있다. 이러한 가스화 공정은 그 설비에 비해 매우 복잡하고 다양한 화학반응을 수반하기 때문에 효율적인 가스화기 설계나 운전 조건을 도출하기 위해서는 반응에 대하여 충분히 이해하는 것이 필요하다.

다양한 종류의 가스화기의 제작을 통한 실험은 연료 및 운전조건에 따른 가스화 반응 특성을 이해하는데 기여해 왔다. 이와 함께 가스화 반응의 화학적 반응을 나타내는 수식으로 구성되는 모델 또한 개발되어 적용되어 왔다. 가스화반응에 대한 모델을 구축하여 이용하면 보다 다양한 조건에 대해 신속하게 반응 결과를 분석할 수 있는 장점이 있다. 바이오매스 가스화 모델에는 주요 화학적 평형 반응식에 기초하는 열역학적 평형모델과, 반응과정을 세분화하고 개별 반응의 속도를 고려하는 반응속도 (kinetic) 모델, 그리고 상용화 도구를 기반으로 평형 및 반응속도를 모두 포함하는 모델 등이 있다 (Puig-Arnavat et al., 2010). 반응속도 모델에서 포함하는 반응은 급속열분해, 열분해 생성물의 부분산화, 중간 생성물인 찌르의 가스화, 타르와 저급 탄화수소의 분해, 수성가스 시프트 반응 등의 일련의 복잡한 반응으로 구성된다. 운전조건이나 가스화기의 특성에 따른 생성가스의 조성을 적절히 예측하기 위해서는 이러한 반응을 이해하고, 이를 기반으로 한 모델이 필요하다. 열역학적 평형모델은 바이오매스 가스화 과정에서 수반되는 열화학적 반응을 구명하고, 함수비나 연료 대비 공기 비율 등의 조건에 따른 생성가스의 성분별 조성이나 발열량의 변화 등을 평가하는데 이용된다.

반응속도 모델은 바이오매스 가스화 과정에서 관여하는 여러 가지 반응의 식들로 구성된다. 가스화기를 설계, 평가, 개선하는데 이러한 단위 반응들에 대한 이해가 매우 중요하다. 이들 대부분의 모델은 가스화 반응기 내에서 일어나는 찌르의 반응을 모사하는 화학반응식을 기초로 한다. Wang and Kinoshita (1993)에 의해 제안된 반응속도 모델은 일정 체류 시간과 반응온도 조건에서 환원부에 존재하는 찌르의 표면에서 일어나는 반응을 중심으로 만들어졌다. 반응속도 모델의 신뢰성을 높이기 위해서는 실측자료를 기반으로 환원부 상부의 초기조건을 적절히 설정해야 한다. 열분해와 산화부 반응을 포함하는 경우 이들 반응의 생성물의 거동을 모두 나타내야 하므로 모델이 과도하게 복잡해지게 된다. 따라서 산화부에 주입되는 산소는 모두 반응하여 CO<sub>2</sub>나 H<sub>2</sub>O가 생성되며 열분해 생성물은 모두 산화되는 것으로 가정된다. 열분해 과정에서 생성된 찌르는 환원부에 체류하며 반응하는 것으로 가정하여, 찌르의 반응속도를 나타내는 찌르 반응계수는 반응속도모델에서 가장 중요한 변수로 작용한다. 찌르 반응계

수는 모델의 예측 결과에 크게 영향을 미치므로 실험결과를 토대로 반응계수를 적절히 결정해야 한다.

반응속도 모델은 해당 반응별 반응속도를 구성하는 매개 변수를 이용하기 때문에 구조나 제원이 다른 가스화기에 범용적으로 적용하기 어려운 단점이 있다. 이러한 단점을 극복한 열역학적 평형 모델은 가스화기 설계나 구조에 영향을 받지 않으며 가스화기 운전 조건의 영향을 분석하는데 유리하다. 따라서 평형모델을 이용하면 반응에 영향을 미치는 여러 가지 요인들을 어려움 없이 쉽게 평가할 수 있다. Antonopoulos et al. (2012)은 평형모델을 이용하여 함수비와 온도가 합성가스 조성에 미치는 영향을 평가한 바 있으며, Altafini et al. (2003) 또한 평형모델에 기초하여 여러 가지 운전조건이 바이오매스 가스화 반응에 미치는 영향을 분석하였다. 상용 시뮬레이션 도구인 Aspen plus® (Aspen Technology, Inc., Cambridge, USA)를 기반으로 한 평형모델을 이용하여 유동층 가스화기에서 공기를 가온하는 경우 반응기의 성능을 평가한 경우도 있다 (Puig-Arnavat. et al., 2010).

평형모델과 반응속도모델은 모두 각각의 장단점을 갖고 있다. 반응속도 모델은 가스화기의 구조가 복잡해짐에 따라 더욱 복잡해지고 모델에 포함된 매개변수를 적절히 추정해야 하므로 이로 인해 모델을 적용하는데 여러 가지 어려움이 있다. 그럼에도 불구하고 상대적으로 복잡한 가스화기를 대상으로 정확한 예측이 가능한 반면 평형모델은 단순하나 반응기의 구조를 적절히 나타내지 못하여 충분히 정교한 예측결과를 제시하는데 한계를 가진다.

평형모델은 더 나아가 양론적 모델과 비양론적 모델로 분류할 수 있는데 (Puig-Arnavat. et al., 2010), 양론 모델은 평형상수에 기반하며 특정 반응식을 선정하여 생성가스의 조성을 예측할 수 있다. 따라서 가스화 반응에서 주요한 몇 가지 반응식만이 포함되며 나머지는 생략된다. 따라서 예측된 가스 조성값은 정확성이 떨어지기 마련이다. 이를 극복하기 위하여 비양론적 모델에서는 Gibbs free energy를 최소화하는 방법을 도입한다. 모델 구성이 다소 복잡하나 일부 화학반응에 대해서는 정교하게 구현할 필요가 없는 장점을 갖는다. 평형 모델은 가스화 반응 과정을 사실적으로 나타내므로 반응에 관여하는 매개변수와 생성되는 가스의 조성 등을 설명해 줄 수 있다. 비교적 단순한 모델이지만 적절한 수준의 예측이 가능하다. 즉, 가스화기의 구조와는 독립적으로 가스화 반응의 평형상태를 나타내므로 연료조건이나 운전조건과 같이 대표적인 매개변수의 영향을 평가하는데 보다 적당하다고 볼 수 있다. 그러나 현실적으로 가스화기에서 생성되는 가스의 출구온도가 750~1,000 °C의 범위를 가지므로 가스화 반응이 가 정된 평형상태에 도달했다고 보기 어려울 수 있다 (Bridgwater,

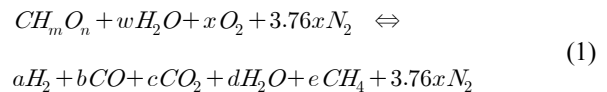
1995). 반응온도가 낮으면 평형상태에 도달하지 못하므로 적용하는데 한계가 있다. 특히 미반응 탄소와 타르와 같은 탄화수소가 배출되는 현상은 적절히 나타내지 못할 수 있다.

본 연구에서는 바이오매스 가스화 운전에 있어서 가장 중요한 요소 중의 하나인 연료의 함수비가 가스화 반응 및 합성가스 조성에 미치는 영향을 평가하고자 Zainal et al. (2001)의 모형에 기초한 열역학적 평형모델을 구성하였다. 모델의 검증을 위해서 실험결과와 비교하였으며, 연료를 혼합하는 등의 과정을 통해 함수비 및 연료 중 탄소함량의 비율이 변하는 경우 가스화 반응특성과 합성가스 조성에 미치는 영향을 분석하여 바이오매스 연료의 전처리 방안에 대해 고찰하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 열역학적 평형모델의 구성

바이오매스 가스화 반응은 미량의 생성물은 무시할 정도로 적다고 가정하면 다음의 식으로 표현할 수 있다.



여기에서 w와 x는 kmol로서 바이오매스 kmol 당 수분량과 산소량을 각각 나타낸다. a, b, c, d, e는 생성가스의 양 (kmol)을 나타내는 계수이다. 바이오매스의 분자식을  $CH_{1.44}O_{0.66}$ 이라고 가정하고 바이오매스 중량당 수분량의 비를 MC라고 할 때, w는 다음과 같은 관계를 가진다 (Zainal, et al., 2001).

$$MC = \frac{\text{수분중량}}{\text{수분포함 바이오매스 중량}} \times 100\% \\ = \frac{18w}{24 + 18w} \times 100 \quad (2)$$

따라서 습량기준 함수비 MC를 이용하면 수분량은 다음과 같이 계산된다.

$$w = \frac{24MC}{18(1-MC)} \quad (3)$$

가스화 반응식 (1)에서 미지수는 가스 조성을 나타내는 a, b, c, d, e와 반응에 참여하는 산소량을 나타내는 x의 총 6개이다. 따라서 이 반응식의 계수를 결정하기 위해서는 6개의 식이 요구되는데, 탄소, 수소, 산소에 대한 물질수지, 가스화 반

응의 핵심 반응인 수성가스 시프트 반응, 메탄화 반응에 대한 평형상수식, 그리고 열수지 식을 이용한다. 탄소, 수소, 산소에 대한 물질 수지에 따른 식은 각각,

$$1 = b + c + d \quad (4)$$

$$w = a + d + 2e - 0.72 \quad (5)$$

$$w = b + 2c + d - 2m - 0.66 \quad (6)$$

수성가스 시프트 반응과 메탄화 반응에 대한 평형상수는 각각,

$$K_{wgs} = \frac{P_{CH_4}}{(P_{H_2})^2} = \frac{e}{a^2} \quad (7)$$

$$K_m = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} = \frac{ac}{bd} \quad (8)$$

평형상수는 Gibbs free energy를 이용하여 정의될 수 있다. 식 (9)에서 R은 기체상수 (kJ/K-kmol), T는 절대온도, K는 평형상수,  $\Delta G^\circ$ 는 Gibbs free energy (kJ/kmol)이다.

$$-RT \ln(K) = \Delta G^\circ \quad (9)$$

Gibbs free energy는 엔탈피 (H, kJ/kmol), 엔트로피 (S, kJ/kmol·K)를 이용하여  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ 로 정의되고, 온도에 따라 영향을 받으므로

$$\frac{d(\Delta G^\circ/RT)}{dT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (10)$$

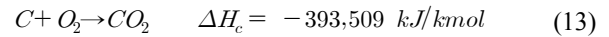
따라서

$$\ln(K) = \int \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT + C \quad (11)$$

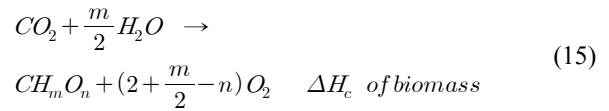
식 (11)에서 C는 적분상수이며, 반응에 참여하는 성분별  $\Delta H^\circ$ 는 절대온도 T의 함수로서 표현된다. 마지막으로 반응에 따른 열수지를 단일과정으로 가정하여 나타내면, 수소, 질소, 산소의 표준생성엔탈피  $H_{f,H_2}^\circ$ ,  $H_{f,N_2}^\circ$ ,  $H_{f,O_2}^\circ$ 는 모두 0 이므로

$$\begin{aligned} & H_{f,Biomass}^\circ + w(H_{f,H_2O(l)}^\circ + H_{(vap)}) \\ & = bH_{f,CO}^\circ + cH_{f,CO_2}^\circ + dH_{f,H_2O(vap)}^\circ + eH_{f,CH_4}^\circ \\ & + \Delta T(aC_{p,H_2} + bC_{p,CO} + cC_{p,CO_2} + dC_{p,H_2O} \\ & + eC_{p,CH_4} + 3.76x C_{p,N_2}) \end{aligned} \quad (12)$$

식 (12)에서 비열  $C_p$ 는  $\Delta H^\circ$ 와 마찬가지로 절대온도 T의 함수로서 계산할 수 있으며, 반응에 관여하는 성분별 생성 엔탈피는 이미 알려져 있다. 그러나 바이오매스의 생성엔탈피는 알려져 있지 않고 성분 조성에 의해 결정할 수 있으므로, 탄소와 수소의 연소 반응식에 따른 발열량과 바이오매스의 발열량 추정식에 의해 계산할 수 있다.



$$\begin{aligned} \frac{m}{2}H_2 + \frac{m}{4}O_2 & \rightarrow \frac{m}{2}H_2O \quad \Delta H_c \\ & = -\frac{m}{2}(-288,000) \text{ kJ/kmol} \end{aligned} \quad (14)$$



식 (15)의 연소열은 열량계를 이용하여 직접 측정하거나 바이오매스의 원소별 중량 백분율을 이용하여 쉽게 추정할 수 있으므로 식 (13)~ (15)의  $\Delta H_c$ 를 합산하여 식 (16)의 바이오매스 생성엔탈피를 계산할 수 있다. 바이오매스의 연소열을 추정하는 식은 (Perry et al., 1997)에 의하여 다음과 같이 계산하였다.

$$\begin{aligned} \Delta H_c (\text{kJ/kg}) & = 2.326(146.58C + 568.78H \\ & - 51.53(O + N) - 6.58A + 29.4S) \end{aligned} \quad (17)$$

식 (17)의 C, H, O, N, S, A는 각각 탄소, 수소, 산소, 질소, 황, 회분의 중량 백분율이다. 식 (4)~ (8)과 (12)는 비선형 연립방정식으로서, 본 연구에서는 Matlab® R2012a (The Mathworks, Inc., Natick, USA)에 탑재된 fsolve를 이용하여 해를 구하였다.

## 2. 모델의 검증 및 적용

모델을 구성한 후, 계산결과를 검증하기 위하여 가스화 실험 결과와 Zainal et al. (2001)에 의해 제시된 값과 비교하였다. 가스화 실험결과는 (Hong, 2006; Hong and Wang, 2011)에 의해 기술된 장치를 이용하였으며, 우드칩과 차콜을 혼합하여 가스화 실험을 수행하여 얻은 결과이다. 모델의 검증 후, 연료 조건과 평형 온도가 가스 조성과 발열량에 미치는 영향을 살펴 보았다. 평형온도는 700 °C에서 950 °C까지 달리하였고, 연료조건으로서 함수비, 바이오매스 중 수소함량과 탄소함량을 달리하여 모델을 적용하여 계산 결과를 살펴보았다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 모델의 검증

모델 검증을 위해 일련의 가스화 실험을 수행하여 얻어진 실측 가스 농도는 Table 1에서 보는 바와 같이 CO는 16.3~23.1 %, H<sub>2</sub>는 6.3~16.0 %로서 발열량은 4.5~6.2 MJ/Nm<sup>3</sup>로 나타났다. 모델에서 이용한 입력 자료와 계산 결과는 Table 2에 제시한 바와 같다. CO의 농도는 실험에서 측정된 농도 범위 내에 있었으나 H<sub>2</sub>는 실험치 범위 보다 다소 높게, 그리고 CH<sub>4</sub>는 낮게 예측되었다. 이 결과는 Zainal et al. (2001)의 예측 결과와 거의 유사한 것으로 비교되었다. 이들의 가스 조성 예측결과에서는 CO는 19.61 %, H<sub>2</sub> 21.06 %, CH<sub>4</sub> 0.64 %, CO<sub>2</sub> 12.01 %로 계산되었으며, 발열량은 4.72 MJ/Nm<sup>3</sup>로서 본 연구의 예측치와 약 10 % 정도의 차이를 보였다. 가스화 반응은 산화제가 주입되어 연소반응이 일어나는 산화부와 산화부에서 생성된 연소가스가 CO와 H<sub>2</sub>로 환원되는 환원부에

Table 1 Synthesis gas composition from gasification experiments with air dried woodchips

Sample#	CO(%)	CO <sub>2</sub> (%)	CH <sub>4</sub> (%)	H <sub>2</sub> (%)	CV(MJ/Nm <sub>3</sub> )
1	16,3	17,6	5,0	6,3	4,5
2	18,4	18,6	5,0	11,1	5,3
3	21,6	14,1	4,7	14,1	5,9
4	23,1	12,8	5,0	14,1	6,2
5	19,7	14,8	5,0	12,9	5,7
6	21,5	14,5	5,0	14,3	6,0
7	21,9	14,1	5,0	15,4	6,2
8	21,1	12,8	4,4	16,0	6,0
9	21,3	11,7	4,2	15,6	5,9
10	17,3	10,7	3,7	15,5	5,2
Range	16,3~23,1	10,7~18,6	3,7~5,0	6,3~16,0	4,5~6,2

서 일어나는데, 모델 구성에 포함된 제한된 수의 반응식으로 충분하지 못한 결과로 추정된다. 평형온도를 800 °C로 설정하였으나, 실제 가스화기 내부 환원부에서의 온도는 가스의 흐름과 차르의 흐름이 균질하지 않아 온도가 지속적으로 변화하고 국부적으로는 열손실에 의해 낮은 온도부가 존재하게 된다. 이로 인해 실험에서는 메탄의 농도가 3 % 이상으로 나타나는데, 모델에서는 1 % 미만으로 나타난 것으로 판단된다.

### 2. 반응온도와 연료조건에 따른 영향

반응온도와 연료조건에 따른 영향을 분석하기 위하여 모형을 적용하였으며, 이에 대한 모델 예측 결과는 Fig. 1 ~ 4에 나타났다. Fig. 1에서 보이는 바와 같이 가스화반응 평형온도

Table 2 Comparison of model results between this study and Zainal et al.(2001)

Operation Conditions	Computed	Zainal et al. (2001)
Reaction Temperature (°C)	800	800
Fuel Compositions (%)		
Carbon	49,8	50
Hydrogen	5,6	6
Nitrogen	0,2	-
Oxygen	44,4	44
Ash content	2,2	-
Moisture content	20	20
Model Results		
Gas compositions(%)		
CO	22,1	19,61
H <sub>2</sub>	21,4	21,06
CH <sub>4</sub>	0,62	0,64
CO <sub>2</sub>	11,9	12,01
N <sub>2</sub>	44,0	46,68
Calorific values(MJ/Nm <sup>3</sup> )	5,33	4,72

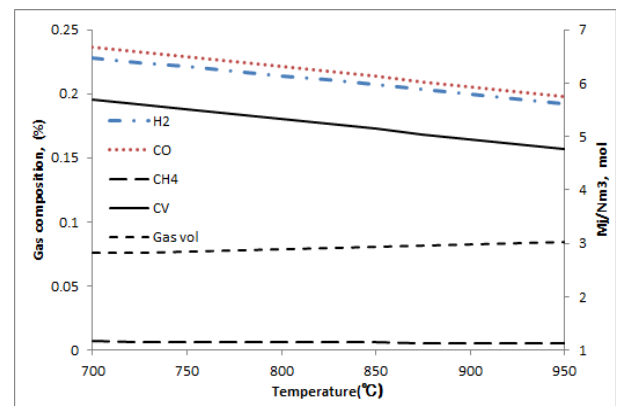


Fig. 1 Syngas composition and calorific values over different equilibrium temperatures

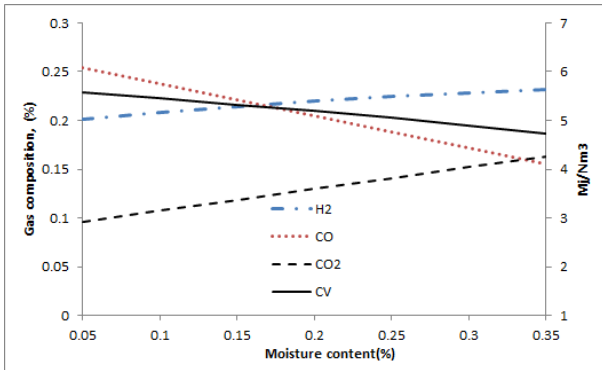


Fig. 2 Effects of fuel moisture conditions on syngas compositions

가 700 °C 에서부터 상승함에 따라 가연성 성분인 CO와 H<sub>2</sub>의 농도가 점진적으로 낮아지고, CH<sub>4</sub>의 농도는 큰 변화가 없는 것을 보여주고 있다. 이로 인해서 가스의 발열량은 5.69 MJ/Nm<sup>3</sup>에서 4.76 MJ/Nm<sup>3</sup>으로 낮아졌다. 이러한 경향은 Zainal et al. (2001)이 제시한 결과와 유사하다. 본 모델에서 평형 온도가 상승함에 따라 가연성 성분인 CO와 H<sub>2</sub>가 점진적으로 감소하는 것은 산화반응이 우세하여 평형온도에 도달하기 위하여 산소 소모량이 증가하고, 이에 따라서 CO<sub>2</sub> 양이 증가하였기 때문이다. H<sub>2</sub>의 감소 경향 또한 산화반응이 상대적으로 지배하게 됨에 따라 H<sub>2</sub>O의 증가로 인한 결과이다. 한편 생성가스의 양은 증가하여 바이오매스 연료의 가스 전환효율은 거의 변화가 없는 것으로 나타났다.

바이오매스 가스화 공정에 가장 큰 영향을 미치는 요인 중의 하나는 연료의 함수비이다. 특히 하향식 가스화기에서는 함수비를 15 % 이하로 낮추는 것이 필요하다. 함수비가 높은 경우 산화부에서 열분해층과 환원부에서 필요로 하는 충분한 열을 공급할 수 없기 때문이다. 함수비에 따른 가스화 반응의 영향을 분석하기 위하여 함수비 조건에 따른 가스조성을 살펴 보았는데, 그 결과는 Fig. 2와 같다. 함수비의 증가에 따라서 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>의 농도는 약간 상승하고 CO의 농도는 보다 큰 폭으로 낮아지는 경향을 보인다. 바이오매스 중 함수비가 증가함에 따라서 가연성 가스 중 CO의 농도가 크게 감소하여 생성 가스의 발열량은 감소하는 경향을 보인다.

일반적으로 바이오매스의 화학적 조성은 식물의 종류에 따라서 차이가 있으나 크게 변하지는 않는다. 따라서 바이오매스 연료 중 수소와 탄소가 차지하는 비율이 크게 변화하는 경우는 수소 함량이 높은 연료를 인위적으로 배합하여 수소 농도를 크게 높이거나, 바이오매스를 반탄화와 같이 열처리 등의 전처리공정을 거칠 때이다. 연료 중 수소 농도를 점진적으로 증가시켰을 때 가연성 기체인 CO와 H<sub>2</sub>가 모두 증가하는 반면, CO<sub>2</sub>는 지속적으로 감소하는 경향을 보였다 (Fig. 3). 이

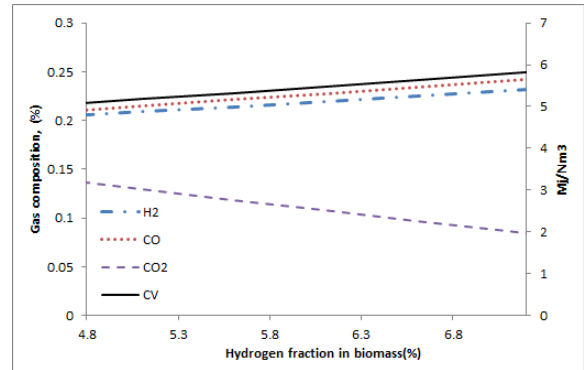


Fig. 3 Changes in syngas compositions by different hydrogen fractions in fuel biomass

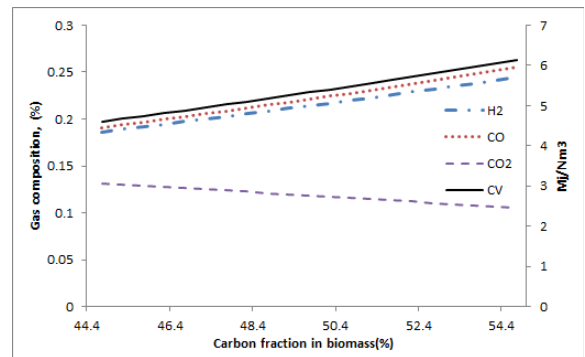


Fig. 4 Changes in syngas compositions by different carbon fractions in fuel biomass

로써 생성가스의 발열량은 수소 함량이 2.6 %일 때 4.44 MJ/Nm<sup>3</sup>에서 10.1 %일 때 6.81 MJ/Nm<sup>3</sup>로 증가하였다. 메탄의 농도 또한 증가하여 연료 중 수소함량이 2.6%에서 10.1%로 증가할 때 0.4%에서 1.02%로 증가하였다. 반면에 CO<sub>2</sub>의 농도는 동일한 수소 함량 증가 조건에서 18.8%에서 2.36%로 크게 감소하는 것으로 나타났다. 질소의 농도는 다소 감소하였으나, 다른 가스에 비해서 변화의 폭은 크지 않다.

탄화 혹은 반탄화 과정을 거치면 바이오매스의 탄소 함량은 크게 높아지고 수소와 산소의 함량은 크게 낮아진다. Fig. 4에서는 탄소 함량의 증가에 따른 생성가스 별 농도 변화를 보여주고 있다. H<sub>2</sub>와 CO는 거의 비슷한 비율로 그 농도가 증가하며, 그 발열량 또한 증가하는 경향을 보인다. 반면 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub> 농도는 다소 감소하는 경향을 보였으며, CH<sub>4</sub>의 농도는 크지는 않으나 다소 증가한다. 본 연구에서 적용된 열역학적 평형 모델은 평형온도를 입력자료로서 설정하여 합성가스 조성을 계산한다. 즉, 바이오매스 연료 조건에 따른 평형온도가 계산되지 않고 주어진 평형온도 하에서의 반응이 모사된다. 즉, 설정된 온도에 맞추어 산소 혹은 공기 소비량이 산정되고, 합성

가스의 성분별 농도가 계산된다. 가스화기를 이용한 일련의 실험을 통해서 탄화된 바이오매스 연료를 가스화 하는 경우 반응온도가 1500 °C를 상회하는 경우도 종종 관찰되는데, 이는 바이오매스 연료조건과 반응온도가 밀접한 관계가 있음을 보여주는 것이다.

### 3. 습목편과 찰콜의 혼합 가스화 반응

#### 가. 연료 조건

바이오매스 가스화 기술을 상용화하는데 있어서 가장 중요한 요소 중의 하나는 바이오매스 연료의 안정적인 공급이다. 충분히 건조하지 않은 목질계 바이오매스는 그 함수비가 40% 이상으로 높으며, 실외에서 자연 건조한 경우에도 10%를 넘는다. 하향식 가스화기에서는 안정적인 가스화를 위해서 연료의 함수비가 15% 이하로 충분히 건조되어야 하므로 적절한 건조과정을 거치는 것이 필요하다. 앞에서 함수비 조건에 따른 영향을 살펴본 바와 같이, 연료 중의 함수비가 증가함에 따라 CO<sub>2</sub>의 농도가 증가하고 가스의 발열량은 낮아지는 것을 알 수 있었다. 가스화 실험 결과에 따르면 일반적으로 함수비가 높은 우드칩을 연료로 이용할 경우, 반응온도가 충분히 상승하지 않고 가스 내 타르의 생성량이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다 (Hong and Wang, 2011; Wang and Hong, 2013).

건조를 대체할 수 있는 연료의 전처리 방안 중의 하나로서 미건조 우드칩과 일정 비율의 바이오매스 찰콜을 혼합하는 것이 가능하다. 바이오매스 찰콜의 경우 단위 중량당 발열량이 높고 함수비가 낮으므로, 일정 비율로 미건조 우드칩과 혼합하는 경우 우드칩에 비해서 평균 함수비가 감소하고 단위 중량당 발열량이 증가하므로 보다 양호한 가스화 반응을 기대할 수 있다. 평형모델을 이용하여 미건조 우드칩과 찰콜의 혼합 조건에 따른 합성가스 조성을 살펴보았다. 평형모델 구동을 위한 입력 자료로서 우드칩과 찰콜의 원소 조성 및 혼합 비율에 따른 조성 및 가스의 분자식은 Table 3과 같이 산정되

었다. 미건조 우드칩 대비 찰콜의 비율이 증가함에 따라서 혼합 연료의 분자식은 수소와 산소량이 감소한다. 찰콜의 탄소 함량이 78% 이상을 차지하고 있기 때문이다. 찰콜의 혼합 비율이 증가함에 따라 혼합연료의 함수비가 감소하여 중량기준 40%의 찰콜을 혼합하여도 함수비는 26%인데, 일반적인 우드칩인 경우 하향식 가스화기에서 정상적인 가스화 반응을 기대하기는 곤란한 수준이다.

#### 나. 혼합가스화 반응의 예측

미건조 바이오매스와 찰콜을 4가지 서로 다른 비율로 혼합한 연료 조건을 대상으로 평형 모델을 구동하여 합성가스의 조성을 계산한 결과는 Fig. 5에 제시하였다. 수소의 농도는 찰콜의 혼합비가 증가함에 따라서 다소 감소하는 경향을 보였으며, CO는 보다 증가하는 경향을 나타냈다. CO<sub>2</sub>는 찰콜의 비율 증가와 함께 감소하여 수소와 유사하게 감소하는 경향을 보였다. 가스 중에 가연성 성분인 수소와 CO의 단위 체적당 열량이 크게 다르지 않으므로 수소 농도의 감소와 CO의

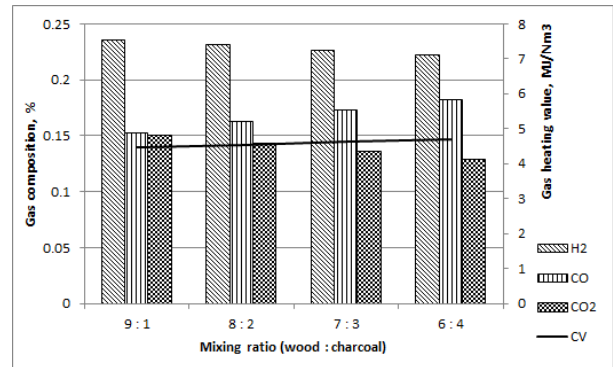


Fig. 5 Model predictions of syngas characteristics by different mixing ratios of wet woodchips and charcoal

Table 3 Fuel characteristics by different mixing ratios of wet woodchips and charcoal

Component (%)	Woodchip	Charcoal	Mixing Ratio (woodchip : charcoal)			
			9 : 1	8 : 2	7 : 3	6 : 4
C	51,6	78,8	35,35	39,74	44,13	48,52
H	6,3	3,5	3,73	3,69	3,64	3,60
O	41,5	13,2	23,66	22,43	21,19	19,96
N	-	0,2	0,02	0,04	0,06	0,08
S	-	0,2	0,02	0,04	0,06	0,08
Ash	0,6	4,1	0,71	1,07	1,42	1,77
MC	40	5	36,50	33,00	29,50	26,00
Molecular Formula			CH <sub>1,27</sub> O <sub>0,502</sub>	CH <sub>1,11</sub> O <sub>0,423</sub>	CH <sub>0,99</sub> O <sub>0,360</sub> N <sub>0,001</sub>	CH <sub>0,890</sub> O <sub>0,308</sub> N <sub>0,001</sub>

증가로 인한 발열량의 순 변화는 크지 않은 것으로 판단된다. 반면에 가스 중  $\text{CO}_2$ 의 농도가 감소하여 합성가스의 발열량은 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 화학적 평형모델을 이용한 기존의 연구에 의하면, 반응온도가 상승함에 따라서  $\text{H}_2$ 와  $\text{CO}_2$  농도가 감소하는 반면  $\text{CO}$  농도는 상승하여 합성가스의 저위 발열량은 감소하는 경향을 갖는다(Ghassemi and Shahsavan-Markadeh, 2014). 이는 산화부에서 연소반응이 훨씬 더 지배적으로 진행되었기 때문이다. 함수비가 상승하면  $\text{CO}$ 가 낮아 지는데 이로써 고위발열량은 감소하게 된다.

본 연구에서 구성된 화학적 평형모델에서는 반응 조건의 하나로서 평형 온도를 사전에 설정하고, 모델에서는 화학 반응식에 따라 설정된 온도에 대응하는 산소 또는 공기 소비량이 계산된다. 산소 소비량이 증가함에 따라서 반응온도는 상승하게 되며 이에 따라서 합성가스 중의  $\text{CO}_2$  농도는 증가하게 된다. Fig. 5에서 차콜의 혼합비율이 낮은 연료 조건에서는 함수비가 상대적으로 높은 경우이다. 이 때에 반응 온도를 일반적인 가스화 반응온도로 설정하면 평형 조건을 만족시키기 위하여 소요 산소량이 증가하게 된다. 이와 같이 산소 소비량이 증가하면 산화반응이 지배적으로 변하여  $\text{H}_2$ 나  $\text{CO}$ 와 같은 가연성 성분이 감소하게 된다. 이와 같이 함수비는 생성가스의 조성에 부정적인 역할을 하게 된다. 실제 가스화 반응에서 함수비가 증가하면 반응온도가 낮아지며, 가스화 반응에 관여하는 반응속도 또한 떨어지게 된다. 생성가스 중의 수소 농도를 높이기 위하여 산화제로서 수증기를 주입하는 경우도 있는데, 이러한 조건에서는 가스화 반응온도에 따라 그 영향이 변한다. Gungor (2011)에 의하면  $800^\circ\text{C}$  이상의 고온조건에서 수증기를 주입하는 경우 수소농도가 증가하는 것으로 나타났다. 반면에 과량의 수증기를 주입하여 반응 온도가 낮아지는 경우에는 바람직한 가스화반응 조건을 유지하지 못하게 된다. 따라서 수증기를 주입할 때에는 가스화기 내부의 반응온도가 일정하게 유지될 수 있도록 수증기의 온도나 양을 조절하여야 한다.

미 건조 바이오매스 연료와 차콜을 일정 비율로 혼합하는 것은 특히 하향식 가스화기의 운전에서 요구하는 연료의 함수비 제어와 연계할 수 있으므로 중요한 의미를 갖는다. 하향식 가스화기에서 차콜만을 연료로 이용할 때에 산화부의 온도가 과도하게 상승하여 설비의 손상을 초래할 수도 있는데, 미 건조 바이오매스에 포함수분의 증발로 인해 이를 억제하는 효과 또한 기대할 수 있다. 하향식 가스화기를 안정적으로 운전하기 위해서는 연료로 투입되는 전량의 바이오매스를 15% 수준 이하로 건조하는 경우 많은 시간과 비용이 요구되므로, 본 연구의 결과는 차콜을 확보하여 일정비율로 혼합하는 경우 건조에 소요되는 비용을 최소화할 수 있음을 시사하고 있다.

## IV. 요약 및 결론

바이오매스 가스화 반응을 통해 연료용 합성가스를 효율적으로 생산하기 위해서는 적절한 가스화 반응기의 개발, 회분과 함수비가 낮은 연료의 이용, 적절한 양의 산화제 공급 등 적절한 운전조건이 전제되어야 한다. 이에 대한 고찰을 위하여 본 연구에서는 열화학적 평형모델을 이용하여 바이오매스 연료의 조건에 따른 합성가스 조성을 예측하였다. 열화학적 평형모델은 양론적 반응식에 기초하고, 수성가스 시프트 반응과 메탄화 반응에 대한 평형상수를 추정하여 구성하였다. 모형의 검증은 위하여 가스화 실험 결과 및 문헌의 모형 예측 결과와 비교하였다. 연료의 발열량이나 함수비 조건에 따른 영향을 대체로 적절히 예측하는 것으로 나타났다. 한편 합성가스 중 메탄의 농도는 실험결과치인 3-5%에 비해 다소 낮은 1% 수준으로 예측되었다. 이는 실제 가스화 반응기의 환원부에서는 열손실로 인해 국부적으로 온도가 낮아지는 부분이 존재하는데 이를 반영하지 못한 결과로 판단된다. 바이오매스 연료의 함수비, 반응온도, 연료 중 주요 성분비의 변화에 따른 영향은 대체로 적절한 수준으로 예측하였다.

연료의 함수비 조건에 민감한 하향식 가스화기의 효과적인 운전을 위하여 미 건조 바이오매스와 차콜을 혼합한 연료에 대한 가스화 반응 특성을 분석하였다. 차콜의 혼합비율이 증가함에 따라서  $\text{CO}_2$ 의 발생량이 감소하고  $\text{CO}$  농도가 증가하는 경향을 확인하였다. 수소의 농도는 다소 감소하나 합성가스의 발열량이 증가하여 평균 함수비가 25% 이상임에도 불구하고 안정적인 합성가스의 생산이 가능함을 알 수 있다. 본 연구에서 구성된 평형모델은 입력자료로서 반응온도를 설정하여 산화제의 공급량과 가스의 조성을 계산하는데, 모델을 수정하여 산화제를 입력자료로 설정하여 반응온도를 산정하는 경우 적정 혼합비를 결정하는데 이용이 가능할 것이다. 본 연구의 결과를 활용한다면 적절한 양의 차콜 혼합 등으로 건조에 소요되는 비용을 절감하여 향후 바이오매스 가스화기의 안정적이고 경제적인 운전을 도모할 수 있을 것이다.

## 사 사

이 논문은 2014년 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행된 연구임(Drybase 20톤일급 저타르 합성가스 생산용 복합바이오매스 가스화 및 에너지 활용시스템 개발).



## REFERENCES

1. Altafini, C. R., P. R. Wander, R. M. Barreto, 2003. Prediction of the working parameters of a wood waste gasifier through an equilibrium model. *Energy Conversion and Management* 44: 2763-2777.
2. Antonopoulos, I. S, A. Karagiannidis, A. Gkouletsos, and G. Perkoulidis, 2012. Modeling a downdraft gasifier fed by agricultural residues. *Waste Management* 32:710-718.
3. Bridgwater A. V., 1995. The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation. *Fuel*. 16:1180-1186.
4. Chopra, S. and A. K. Jain, 2007. A Review of fixed bed gasification systems for biomass. *Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal*. Invited overview No.5. Vol. IX.
5. Ghassemi, H. and R. Shahsavan-Markadeh, 2014. Effects of various operational parameters on biomass gasification process: a modified equilibrium model. *Energy Conversion and Management* 79:18-24.
6. Gungor, A., 2011. Modeling the effects of the operational parameters on H<sub>2</sub> composition in a biomass fluidized bed gasifier. *International Journal of Hydrogen Energy* 36:6592-6600.
7. Hong, S., 2006. Effects of biomass fuel conditions on biomass gasification. *Journal of Korean Society of Agricultural Engineers* 48(3):63-71. (*in Korean*)
8. Hong, S. and J. H. Shim, 2008. Development and assessment of a downdraft gasifier for biomass gasification. *Journal of Korean Society of Agricultural Engineers* 50(4):89-97 (*in Korean*)
9. Hong, S. and L. Wang, 2011. Experimental evaluation of synthesis gas production from air dried woodchips. *Journal of Korean Society of Agricultural Engineers* 53(6):17-22. (*in Korean*)
10. Joh, J. J., 2011. Power plants planning to extend biomass utilization for renewable portfolio standard. *Etnews* <<http://www.etnews.com>> (*in Korean*)
11. Perry, R. H., D. W. Green, J. O. Maloney, 1997. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill.
12. Puig-Arnavat M., J. C. Bruno, and A. Coronas, 2010. Review and analysis of biomass gasification models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14:2841-2851.
13. Wang, Y. and C. Kinoshita, 1993. Kinetic model of biomass gasification. *Solar Energy* 51(1):19-25.
14. Wang, L. and S. Hong, 2013. The impact of operational conditions on charcoal syngas generation using a modeling approach. *Journal of Korean Society of Agricultural Engineers* 55(4):107-119.
15. Wereko-Brobby, C. Y. and E. B. Hagen, 1998. *Biomass conversion and technology*. John Wiley and Sons.
16. Zainal, Z. A., R. Ali, C. H. Lean, K. N. Seetharamu, 2001. Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials. *Energy Conversion and Management* 42:1499-1515.11.