우드칩 반탄화와 부생가스의 특성 분석

The Characterization of Woodchip Torrefaction and Byproduct Gas

강구* · 왕용** · 홍성구***,†

Kang, Ku · Wang, Long · Hong, Seong Gu

Abstract

Torrefaction is considered as a promising pre-treatment for thermochemical utilization of biomass. Torrefaction temperature and time are the critical operation parameters. In this study, investigated were the effects of reaction temperature and time on product composition of torrefaction. scanning electron microscope (SEM) images and thermo gravimetric analyzer (TGA) results were also compared for the effects of the operating parameters. SEM images showed that the pores were observed at the temperature of 250 °C for 30 minutes. Rapid decreases in weight were observed the temperature between 200 and 400 °C. Higher heating value of the torrefied biomass was over 5,000 kcal/kg at the temperature of 250 °C for 45 minutes. Energy density, which is defined as the ratio of the energy yield over the mass yield was 1.36 at the temperature of 250 °C for 45 minutes. The energy density was higher up to 1.6 at the temperature of 280 °C, which indicates greater loss in mass. The major components of the gas produced in the torrefaction were CO₂ and CO, with traces of methane. The total amount of gas was 31.54 l/kg and the calorific value of the gas was 1,164.4 Kcal/Nm³ at the temperature of 250 °C for 30 minute reaction time. Based on the results of this study, the temperature of effective torrefaction is about 250 °C for 30 to 45 minutes of reaction time. Considering the heating value, it is desirable to utilize the gas for efficient process of torrefaction.

Keywords: Torrefaction; Renewable Portfolio Standard; Byproduct gas; Woodchip; Biomass

1. 서 론

최근 화석 연료 고갈에 따른 유가 상승과 이산화탄소 증가에 따른 지구 온난화로 인하여 바이오매스를 이용한 에너지원 확보가 관심을 받고 있다(Kang et al., 2014). 바이오매스 중 목질계 바이오매스는 광합성에 의한 CO₂ 흡수효과로 탄소 중립적이며, 연소시 CO₂ 발생량이 화석에너지에 10 % 미만으로 알려져 있고, 이산화황(SO_x)의 발생량이 미미하여 석탄 및 석유에너지와 같은 기존의 에너지원과 비교하여 친환경 에너지로서 주목받고 있다(Kim et al., 2012). 이러한 바이오매스를 기반으로 얻어질 수 있는 에너지에는 액체, 기체, 고체 연료와 직접 연소에 의한 열 또는 전기 등으로 구분할 수 있다. 액체 연료에는 바이오디젤, 바이오에탄올, 기체연료에는 바

이오매스의 가스화로부터 얻을 수 있는 합성가스와 혐기성 소화에 의한 바이오가스, 고체 연료에는 우드칩과 펠릿, 숯 등이 있다(Prasetyo and Park, 2013; Malilas et al., 2013; Buasri et al., 2012; Chaiprasert and Vitidsant, 2009; Miccio et al., 2008; Sun et al., 2007; Kim et al., 2012; Stelt et al., 2011).

정부는 RPS (Renewable Portfolio Standards; 신재생에너지 발전 의무비율 할당제) 제도를 2012년부터 실시, 신재생에너지의 사용을 강화하고 있으며, 석탄화력발전소 등에서는 RPS제도를 의무적으로 시행함에 따라 특히 바이오매스의 활용을 적극적으로 추진하고 있는 실정이다. 현재 RPS를 시행 중인 발전소 등은 목질계 바이오매스와 석탄을 혼합사용하는 혼소발전을 도입하고 있다. 현재 일본 및 유럽, 국내 발전소의 혼소발전에는 우드칩과 목재펠릿이 사용되고 있지만 에너지 밀도가 석탄의 50 %로 낮고 혼합할 수 있는 비율이 낮아 여러 가지 어려움이 있다. 또한 우드칩이나 펠릿의 경우 흡습성으로 인한 발열량 저하 및 변질 등의 보관문제를 보이고 있다(Lee et al., 2013). 이러한 문제를 보완하기 위하여 국내에서는 목질계 바이오매스인 우드칩, Oil Palm Frond 등의 반탄화 연구가 진행되었고(Kim et al., 2012; Lee et al., 2013; Lee et al., 2012), 국외에서는 벚짚, 포도씨꺼기, 커피찌꺼기, 해조류 등도 반탄화하기 위하여 연구를 진행하였다(Deng et al., 2009; Uemura et al., 2011; Chang et al., 2012; Wu et al., 2012; Strezov et al., 2012). 목질계 바이오매스는 일부 저취

* Graduate School of Future Convergence Technology, Hankyong National University

** Research Institute of Agricultural and Environmental Science, Hankyong National University

*** Department of Bioresources & 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: September 24, 2014

Revised: October 20, 2014

Accepted: October 21, 2014

발성물질을 포함하고 있으며 주로 헤미셀룰로오스 (Hemicellulose)와 셀룰로오스 (Cellulose), 리그닌 (Lignin)으로 구성되어 있다 (Blasi, 2008). 일반적으로 우드칩은 반탄화가 진행되는 동안 저휘발성 물질이 제거가 되며, 180-300 °C에서는 헤미셀룰로오스, 240-400 °C에서는 셀룰로오스, 280-550 °C에서는 리그닌이 차례대로 분해된다. 반탄화란 바이오매스를 산소가 거의 없는 조건에서 고온으로 처리하여 목재의 수분제거와 더불어 헤미셀룰로오스 (Hemicellulose), 셀룰로오스 (Cellulose), 리그닌 (Lignin)으로부터 낮은 발열량의 주원인인 산소를 CO와 CO₂의 형태로 제거함으로써 목재의 친수성을 소수성으로 변화시키고 단위 중량당 발열량을 증가시키는 방법이다 (Lee et al., 2013). 또한 반탄화 처리를 하면 분쇄도 (Grindability)가 양호해져 펠릿제조를 위한 목재 분쇄시 에너지소모가 작아지는 장점이 있다 (Stelt et al., 2011). 반면 반탄화는 무산소 조건에서 흡열에 의한 반응으로 이뤄지기 때문에 열분해 공정과 같이 지속적인 에너지원 공급이 필요한 단점이 있다 (Prins et al., 2006). 합성가스를 생산하는 가스화공정에서 반탄화 바이오매스를 이용하는 경우 연료 중 함유수비가 낮아 반응이 양호해지고, 탄소 및 열전환 효율에 영향을 미치는 타르 생성이 감소하여 효율적인 가스화반응이 예상된다. 또한 향후 석탄화력 발전소 뿐만 아니라 중소규모 분산형 가스화 플랜트에서 바이오매스 연료 소요량이 증가하는 경우 운반이나 저장에서 유리할 뿐만 아니라 공정에서 유리한 반탄화 바이오매스에 대한 수요가 확대될 것으로 전망된다. 따라서 본 연구에서는 효율적인 반탄화 공정의 개발을 위하여, 우드칩의 반탄화 특성으로서 반응온도 및 반응시간에 따른 영향을 살펴보고, 반탄화 과정에서 발생하는 부생가스의 발생 유량 및 조성을 분석하여 반탄화 공정에서 필요한 에너지원으로서의 이용 가능성을 분석하였다.

II. 재료 및 방법

1. 우드칩 및 반탄화 우드칩의 제조

실험에 사용된 우드칩은 침엽수계열로 강원도 홍천에 소재한 신우임산(주)에서 구입 사용하였고, 우드칩의 원소분석 결과는 Table 1과 같다. 우드칩의 원소분석결과 탄소의 함량은 47.60 %, 수소 6.54 %, 질소 0.84 %, 산소 42.51 %, 황 0.01 %

Table 1 Elementary analysis of woodchip

	Elementary analysis (wt%)				
	C	H	N	O	S
Woodchip	47.60	6.54	0.84	42.51	0.01

로 나타났다. 반탄화 실험을 위하여 실험 전 우드칩은 20 mm - 40 mm 크기로 구분하였고, 별도의 건조과정을 거치지 않고 사용하였다. 반탄화를 위하여 우드칩 60 g을 석영관 (ID: 56 mm, L: 550 mm)에 넣고 튜브퍼니스 (CRFT 830S, Dongseo science co. Ltd., Korea)의 온도 (220, 250, 280 °C)와 반응 시간 (15, 30, 45, 60 min)을 달리하여 대기조건 하에 진행하였다.

2. 반탄화 부생가스 실험

반탄화 부생가스의 유량 및 조성 분석을 위한 실험장치는 Fig. 1과 같이 반탄화 반응조, 응축수 포집관, 부생가스 포집 백으로 구성되었다. 우드칩 약 20 g이 충전된 반탄화 반응조 내 산소제거를 위하여 N₂ 가스를 약 15분간 주입한 후 우드칩의 반탄화 반응온도를 250 °C로 설정, 튜브퍼니스의 온도가 250 °C로 도달한 시간부터 약 30분간 반탄화를 진행하였고 부생가스 샘플을 채취하였다. Fig. 1과 같이 반응시간동안 생성된 부생가스는 실온에 의한 자연냉각을 실시하였고 응축수와 비응축가스 중 비응축가스를 부생가스로 구분하였으며, 이를 반응시간동안 가스백에 포집하여 부피를 측정하고 부생가스의 조성은 GC-TCD (Gas chromatographs-Thermal conductivity Detector, 7890A, Agilent, USA)로 측정하였다.

Fig. 1 Schematic diagram of the collected byproduct gas through torrefaction(a) and experiment picture(b)

3. 반탄화우드칩 및 부생가스의 특성분석

우드칩과 반탄화 우드칩의 열 분해 거동은 열 중량 분석기 (Thermogravimetric analyzer, Pyris 1, Perkinelmer, USA)를 이용하여 승온속도 10 °C/min으로 25 °C에서 950 °C 구간의 열분해 거동을 N₂ 조건에서 측정하였다. 반탄화에 따른 표면 형태의 변화정도를 분석하기 위하여 주사전자현미경 (Scanning electron microscope SU3500, Hitachi, Japan)을 사용하였고, 에너지원으로의 반탄화 우드칩 특성을 파악하기 위한 성분분석은 원소분석기 (Elemental analyzer 2400 series II, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 측정하였으며, 열량계산은 원소분석 결과를 토대로 식 (1)에 근거하여 저위발열량을 산출하였다.

$$LHV(Kcal/kg) = 33,823 \times C + 144,250 \times (H - O/8) + 9,419 \times S \quad (1)$$

식 (1)에서 LHV (Kcal/kg)는 원소분석 결과에 의한 저위 발열량이며, C는 탄소함유 비율(%), H는 수소함유 비율(%), O는 산소함유비율(%), S는 황의 함유비율(%)을 뜻한다. 반탄화 우드칩의 중량감소율을 측정하기 위하여 식 (2)과 같이 질량수율 (Mass Yield)을 산출하였고, 발열량을 고려한 수율을 산출하기 위하여 식 (3)과 같이 에너지수율 (Energy Yield)을 계산하였으며, 반탄화 우드칩의 에너지 밀도 (Energy density)를 식 (4)와 같이 계산하였다. 에너지 밀도는 1.3 - 1.6의 값을 나타냈을 때 반탄화 에너지 전환 효율이 좋은 것으로 보고되었다 (Cho et al., 2014).

$$Mass\ Yield(\%) = \frac{Mass\ of\ solid\ after\ torrefaction}{Mass\ of\ solid\ before\ torrefaction} \quad (2)$$

$$Energy\ Yield(\%) = \frac{LHV\ of\ solid\ after\ torrefaction}{LHV\ of\ solid\ before\ torrefaction} \times Mass\ Yield(\%) \quad (3)$$

$$Energy\ Density = \frac{Energy\ Yield}{Mass\ Yield} \quad (4)$$

반탄화 시 발생하는 부생가스의 성분분석은 열전도도 검출기가 장착된 기체크로마토그래피 (Gas chromatographs-Thermal conductivity Detector, 7890A, Agilent, USA)로 N₂, CO, CO₂, CH₄를 분석하고, 주입된 N₂의 농도를 계산 보정하여 부생가스 중 가연성성분의 발생량과 농도를 파악하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 우드칩 반탄화에 따른 성상 변화

Fig. 2는 반탄화 온도 및 지속시간에 따른 우드칩의 외부 형상변화를 보여주고 있다. 220 °C에서 15분간 반탄화를 진행하였을 때의 외부 형상 및 색의 변화가 반탄화를 하지 않은 우드칩과 큰 차이가 없었다. 하지만 반탄화 운전시간이 30분 이상 지속되었을 때 우드칩의 색의 변화가 검은 바탕으로 짙어짐을 알 수 있었다. 250 °C에서 15분간 반탄화하였을 때는 일반 우드칩과 색의 변화가 큰 차이를 나타내었고 지속시간이 45분경과시에는 부피의 변화도 감소하였음을 육안으로 확인할 수 있었다. 280 °C에서 반탄화를 진행하였을 때 15분대부터 우드칩 색의 변화 및 부피의 감소를 육안으로 확인할 수 있었다. 또한 우드칩 반탄화에 따른 표면의 형태 변화를 파악하기 위하여 220 °C, 250 °C, 280 °C에서 30분간 반탄화한 우드칩을 주사전자현미경 (SEM)으로 분석하였다 (Fig. 3). Fig. 3(A)의 일반 우드칩의 표면은 매끄러운 상태로 우드칩 내부 밀도가 높은 것을 알 수 있었고, 220 °C에서 30분간 반탄화를

Before torrefaction	Temperature	After torrefaction			
		15 min	30 min	45 min	60 min
220 °C
	250 °C
	280 °C

Fig. 2 Change of woodchip forms before and after torrefaction

Fig. 3 SEM image of torrefaction woodchip: (A) Plain woodchip, (B) Woodchip torrefaction condition 220 °C, 30 min, (C) Woodchip torrefaction condition 250 °C, 30 min, (D) Woodchip torrefaction condition 280 °C, 30 min

진행한 우드칩 (Fig. 3(B))은 일반 우드칩에 비해 표면이 거칠어짐을 알 수 있지만 기공 형상이 거의 없어 반탄화에 따른 열분해가 미미한 것으로 판단된다. 반면 250 °C 반탄화 우드칩의 경우는 기공이 형성됨을 알 수 있었고 (Fig. 3(C)), 280 °C에서 반탄화된 우드칩의 경우 기공의 크기가 250 °C에서 반탄화된 우드칩 보다 넓어짐이 관찰되었다 (Fig. 3(D)). Fig. 3에서와 같이 기공의 형상이 열처리 온도가 높을수록 뚜렷해졌는데 이는 높은 온도에서 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스의 분해가 세포벽을 약하게 하며, 리그닌의 구조를 부드럽게 변화시키기 때문이다. 이러한 현상은 우드칩의 분쇄도 (Grindability)를 향상시키기 때문에 적은 에너지를 투입하여 우드칩의 성형을 가능하게 할 수 있다. 하지만 너무 높은 분쇄도는 우드펠릿을 성형하는데 부정적인 영향을 미칠 수 있다 (Tapasvi et al., 2012; Chew and Doshi, 2011).

Fig. 4는 220, 250, 280 °C에서 45분간 반탄화가 이뤄진 우드칩의 열분해 거동을 나타내고 있다. 목질계 바이오매스인 우드칩은 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스, 리그닌 등의 다양한 성분으로 구성되었으므로 온도범위에 따라 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스, 리그닌의 분해가 이뤄진다. 먼저 반탄화가 이뤄

Fig. 4 The pyrolysis behaviors of the plain woodchip and torrefaction woodchips for 45min

지지 않은 우드칩의 경우 온도범위 100 °C부터 수분증발에 의한 감소가 나타나고, 200-400 °C 사이에서는 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스, 리그닌의 분해에 의한 중량감소가 매우 급격하게 이뤄졌다. 220 °C와 250 °C에서 45분간 반탄화한 우드칩의 경우 반탄화 과정에서 이미 수분 및 저휘발성 물질이

소비되면서 열 중량 분석시 100 °C 부근에서의 중량감소가 거의 없었고, 약 300 °C 부근에서 열분해가 진행되면서 셀룰로오스 및 리그닌의 분해에 따른 중량감소가 급격하게 이뤄졌다. 280 °C에서 반탄화한 우드칩은 마찬가지로 반탄화 공정시 수분 및 저휘발성물질의 탈 휘발과 셀룰로오스, 리그닌의 분해와 고정탄소의 함량이 높아지므로 열 중량 분석 시 약 400 °C에서도 열분해에 의한 중량감소가 비교적 완만한 특징을 보였다. 또한 열분해 이후의 회분 함량이 매우 높은 것으로 나타났다. 우드칩의 열분해 특성을 고찰하면 100 °C 부근에서 열을 흡수해 반응하는 탈수 흡열반응이 이뤄지고, 200 °C 이상에서는 탈 휘발화 반응과 고정탄소의 열분해반응이 일어나며, 400 °C 이상에서 고정탄소의 열분해 반응이 종료되는 것으로 보고되고 있다 (Pyle and Zaror, 1984; Antal and Varhegyi, 1995). 이상 열분해 거동을 토대로 우드칩 반탄화는 연료의 수분감소와 더불어 고정탄소 함량의 증가에 영향을 주지만 너무 높은 온도에서의 반탄화는 미반응 잔여물을 증가시키는 단점을 가지고 있다.

2. 우드칩 반탄화 운전조건에 따른 원소 및 열량 변화

반탄화 온도 및 시간에 따른 원소분석 및 열량의 변화를 Table 2에 나타내었다. 반탄화 전 우드칩의 원소분석 결과 탄소(C), 수소(H), 질소(N), 황(S)은 각 47.60 %, 6.54 %, 0.84 %, 0.01 %로 나타났다. 220 °C에서 각 15, 30, 45, 60분간 반탄화하였을 때 탄소는 49.57 %에서 51.16 %로 증가하였고, 수소는 7.10 %에서 6.56 %로 감소하였으며, 질소와 황의 경우 1.68 %에서 0.17 %, 0.73 %에서 0.70 %로 미미하게 감

소하였다. 250 °C에서 반탄화하였을 경우 탄소는 55.04 %에서 62.36 %로 증가하였고, 수소와 황은 각 6.21 %에서 5.99 %, 0.63 %에서 0.57 %로 감소하였다. 280 °C에서는 탄소의 함량은 69.93 %에서 73.01 %로 증가하였고 수소와 황은 5.51 %에서 5.15 %로 0.57 %에서 0.48 %로 감소하였다. 280 °C에서 질소는 거의 검출되지 않았다. 반탄화 우드칩의 원소분석결과 250 °C 이상의 반응온도와 시간이 증가되면서 탄소의 함량은 증가하였고, 수소의 함량은 감소하는 경향을 나타내었다. 반탄화 전 우드칩의 발열량은 3,900.60 kcal/kg으로 나타났다. 반면 반탄화 우드칩의 열량변화는 220 °C에서 반응시간이 15, 30, 45, 60분으로 증가할수록 4,413.68, 4,489.81, 4,425.24, 4,365.03 kcal/kg으로 큰 변화가 없는 것으로 나타났으며, 250 °C는 4,717.61, 4,766.97, 5,321.33, 5,547.11 kcal/kg으로 반탄화 운전시간이 45분대에 5,000 kcal/kg 이상으로 상승하였다. 280 °C에서는 6,323.38 kcal/kg에서 6,581.54 kcal/kg으로 높은 발열량을 나타내었다. 280 °C 조건에서 반탄화하였을 때, 반응시간과 상관없이 6,000 kcal/kg이상의 높은 발열량을 나타내었다. 이는 반탄화 반응온도 및 시간의 증가는 탄소함량의 증가와 더불어 우드칩 내 존재하는 수분 및 산소 함량의 감소에 따른 영향으로 판단된다 (Cho et al., 2014).

3. 우드칩 반탄화에 따른 질량/에너지수율과 에너지 밀도 변화

우드칩 반탄화 온도 및 시간에 따른 질량수율과 에너지수율, 에너지밀도 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 220 °C 온도에서

Table 2 Result of Elementary analysis and calorimetry for torrefaction

Torrefaction temperature (°C)	Torrefaction time (min)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	LHV (kcal/kg)
Plain woodchip		47.60	6.54	0.84	0.01	3,900.60
220	15	49.57	7.10	1.68	0.73	4,413.68
	30	50.76	7.00	0.76	0.75	4,489.81
	45	51.52	6.56	0.52	0.71	4,425.24
	60	51.16	6.56	0.17	0.70	4,365.03
250	15	55.04	6.21	0.00	0.63	4,717.61
	30	55.69	6.12	0.00	0.61	4,766.97
	45	60.51	5.99	0.00	0.62	5,321.33
	60	62.36	5.99	0.00	0.57	5,547.11
280	15	69.93	5.51	0.00	0.54	6,323.38
	30	73.17	5.14	0.06	0.50	6,601.91
	45	74.93	4.63	0.00	0.47	6,646.32
	60	73.01	5.15	0.00	0.48	6,581.54

Fig. 5 Mass yield, energy yield & energy density of torrefaction woodchips : (A) 220 °C, (B) 250 °C, (C) 280 °C, (D) Energy density

15, 30, 45, 60분간 우드칩을 반탄화하였을 때 질량수율은 87.57 %, 75.73 %, 78.18 %, 73.63 %로 나타났다 (Fig. 5(A)). 이는 우드칩에 존재하는 다량의 수분과 소량의 저휘발성 물질 등의 증발에 기인한 것으로 판단된다. Fig. 5(B)의 250 °C 온도에서는 시간별로 65.22 %, 63.55 %, 56.60 %, 55.09 %의 질량수율을 나타내고 있는데 수분 및 저휘발성 물질과 헤미셀룰로우스, 약간의 셀룰로우스의 분해에 기인한 것으로 판단된다. 마지막으로 280 °C에서는 41.22 %, 37.13 %, 34.27 %, 32.79 %로 매우 낮은 질량수율을 나타내고 있는데 (Fig. 5(C)), 이는 280 °C에서 분해가 활발히 진행되는 셀룰로우스와 300 °C에서 소량 분해되는 리그닌의 영향으로 판단된다 (Bergman et al., 2005). 에너지수율은 질량수율과 같이 비례적으로 반탄화 온도가 높아지고 반응시간이 길어짐에 따라 감소하는 경향을 나타낸다. 또한 반응 온도가 높아질수록 질량수율과의 격차가 넓어지는 것으로 나타나는데, 이는 높은 온도에서의 열처리로 인하여 발열량은 높아지지만 소실되는 질량이 많아지기 때문으로 판단되며 Cho et al (2014)와 동일한 결과로 나타난다. Fig. 5(D)는 반탄화 온도 및 반응시간에

따른 에너지밀도를 나타내고 있다. 220 °C에서 반응시간별 에너지밀도는 15분 (1.13), 30분 (1.15), 45분 (1.13), 60분 (1.12) 모두 큰 차이를 나타내지 않았고, 250 °C 조건으로 15분에서 60분간 반응하였을 때 1.21, 1.22, 1.36, 1.42로 미미하게 증가하는 것으로 나타났다. 280 °C에서 반응하였을 때의 에너지밀도는 반응시간과 상관없이 15분 (1.62), 30분 (1.69), 45분 (1.70), 60분 (1.69) 모두 상대적으로 높은 에너지밀도를 나타냈다. 일반적으로 에너지밀도가 1이하인 경우 원료 투입량 대비 에너지 효율이 매우 낮은 것으로 알려져 있다. 반면 높은 에너지밀도 확보를 위해 과도한 반탄화는 낮은 질량수율을 초래하기 때문에 적절한 에너지밀도의 형성이 매우 중요하다. Cho et al (2014)에 의하면 1.3-1.6의 에너지밀도는 매우 효율적인 에너지전환이 일어나는 것으로 보고되고 있다. 이를 토대로 본 연구에서는 250 °C, 45분의 운전조건이 매우 효율적인 것으로 판단되며, Kim et al (2012)의 혼합수종 반탄화 우드칩의 발열량 (5,400 Kcal/kg)과도 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

Table 3 Properties of torrefaction byproduct gas and woodchip syngas

Type	Materials	Gas volumn (l/kg)	Concentration (%)				Heating value (Kcal/Nm ³)
			CO	CH ₄	H ₂	CO ₂	
Torrefaction byproduct gas	woodchips	31.54	37.1	0.5	—	62.6	1,164.4
Gasification syngas	woodchips	1,550.00	23.7	5	13.4	12.6	1,486.9

4. 우드칩 반탄화 부생가스의 특성

우드칩 반탄화에 의한 부생가스의 특성을 살펴보기 위하여 Table 3에 250 °C에서 30분간 반탄화시 발생하는 부생가스와 이를 비교하기 위하여 동일한 우드칩을 하향식 가스화 장치로 실험을 실시하고 합성가스의 볼륨, 가스조성, 열량을 나타내었다. 250 °C에서 30분간 우드칩을 반탄화 했을 때 발생하는 부생가스의 양은 약 31.54 l/kg이며, 가스의 조성은 CO₂ (62.6 %) > CO (37.1 %) > CH₄ (0.5 %)의 순으로 나타났다. 반면 하향식 가스화 장치에 의한 우드칩 합성가스는 1,550.00 l/kg의 가스량을 보이며, CO (23.7 %) > H₂ (13.4 %) > CO₂ (12.6 %) > CH₄ (5 %)순으로 나타났다. 반탄화 부생가스에서 CO와 CO₂의 함량이 높은 것은 반탄화 과정에서 가스상(Gaseous phase)단계인 액화과정 동안 CO, CO₂가 발생되며(Cho et al., 2014), 우드칩 합성가스의 CO, H₂의 함량이 높은 것은 가스화 반응 중 부분산화에 의한 것으로 판단된다(Hong and Wang, 2011). 반탄화 부생가스의 열량은 1,164.4 Kcal/Nm³이고 우드칩 합성가스의 열량은 1,486.9 Kcal/Nm³로 나타났다. Prins et al (2006)의 우드칩 반탄화에 따른 부생가스 질량 및 열량 특성을 살펴본 결과 우드칩을 250 °C에서 25분 반탄화시 부생가스의 질량은 0.128 kg/kg, 열량은 589 kJ/kg으로 나타났고, 300 °C에서 10분 반탄화시 발생하는 부생가스의 질량은 0.332 kg/kg, 열량은 3,405 kJ/kg으로 반탄화 반응 온도가 높음에 따라 발생하는 부생가스의 질량과 열량이 높아지는 것으로 나타났다. 반탄화는 바이오매스의 효율을 높이기 위한 전처리과정이며, 흡열반응을 기초로 하는 과정으로 반탄화시 발생하는 부생가스의 효율적 활용은 매우 중요한 요소이다. 바이오매스 가스화에 의해 생산되는 합성가스에 비해서 낮은 열량을 갖지만 반탄화 공정에서 에너지원으로 활용은 충분히 가능할 것으로 판단되며, 이를 통해 보다 효율적인 반탄화 공정을 갖출 수 있을 것이다.

IV. 결 론

본 연구에서는 침엽수 우드칩의 반탄화 특성을 알아보고자 반응온도와 반응시간을 달리하여 실험을 수행하였고, 반탄화시 발생하는 부생가스의 특성을 분석하여 반탄화공정에 필요한 에너지원으로의 재이용 가능성에 대하여 살펴보았다. 반탄화 온도 250 °C에서 45분간 반응하였을 때 반탄화 우드칩의 열량은 5,321.33 Kcal/kg이고 에너지밀도는 1.36이며, 280 °C에서는 시간과 상관없이 6,300 Kcal/kg의 열량을 나타내었지만, 1.60이상의 에너지밀도를 나타내어 부적절한 것으로 나타났다. 또한 280 °C에서 반탄화시에는 열분해 종료시 잔류회분이 많은 것으로 나타났다. 우드칩 반탄화시 발생하는 부생가스의 유량은 31.54 l/kg이고, CO₂ 62.6 %와 CO 37.1 %로 구성되었으며, 부생가스의 열량은 1,164.4 Kcal/Nm³으로 우드칩 합성가스 열량의 약 78 %로 나타났다. 이에 효율적인 반탄화 우드칩 제조를 위해서는 250 °C 온도에서 30~45분의 운전시간이 적절할 것으로 판단되며, 반탄화시 발생하는 부생가스의 적절한 활용은 반탄화 투입에너지의 절감효과를 가져올 것으로 판단된다.

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. Antal, M. J., and G. Varhegyi, 1995. Cellulose Pyrolysis Kinetics: The Current State of Knowledge, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34(3): 703-717.
2. Bergman, P. C. A., A. R. Boersma, R. W. R. Zwart, and J. H. A. Kiel, 2005. *Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations "BIOCOAL"*, Energy Research Center of the Netherlands in Netherlands(ENC-C-05-013).
3. Blasi, C. D., 2008. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis, *Progress in Energy and Combustion Science* 34: 47-90.
4. Buasri, A., B. Ksapabutr, M. Panapoy, and N. Chaiyut, 2012. Biodiesel Production from Waste Cooking Palm Oil Using Calcium Oxide Supported on Activated Carbon as Catalyst in a Fixed Bed Reactor, *Korean Journal of Chemical Engineering* 29(12): 1708-1712.

5. Chaiprasert, P., and T. Vitidsant, 2009. Effects of Promoters on Biomass Gasification Using Nickel/Dolomite Catalyst, *Korean Journal of Chemical Engineering* 26(6): 1545-1549.
6. Chang, S., Z. Zhao, A. Zheng, F. He, Z. Huang, and H. Li, 2012. Characterization of Products from Torrefaction of Sprucewood and Bagasse in an Auger Reactor, *Energy Fuels* 26(11): 7009-7017.
7. Chew, J. J., and V. Doshi, 2011. Recent Advance in Biomass Pretreatment - Torrefaction Fundamentals and Technology, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 15(8): 4212-4222.
8. Cho, H. S., Y. J. Sung, C. H. Kim, G. S. Lee, S. J. Yim, H. G. Nam, J. Y. Lee, and S. B. Kim, 2014. Study of Oil Palm Biomass Resources(Part 3) - Torrefaction of Oil Palm Biomass -, *Journal of Korea TAPPI* 46(1): 18-28 (in Korean).
9. Deng, J., G. J. Wang, J. H. Kuang, Y. L. Zhang, and Y. H. Luo, 2009. Pretreatment of Agricultural Residue for co-gasification Via Torrefaction, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 86(2): 331-337.
10. Hong, S. G., and L. Wang, 2011. Experimental Evaluation of Synthesis Gas Production from Air Dried Woodchip, *Journal of the Korean Society of Agricultural Engineers* 53(6): 17-22 (in Korean).
11. Kang, K., S. G. Hong, K. J. Ji, J. Y. Choi, H. H. M. Lee, H. J. Kim, and S. J. Park, 2014. Monitoring Biota in Giant Miscanthus Fields, *Journal of the Korean Society of Agricultural Engineers* 56(1): 89-99 (in Korean).
12. Kim, K. S., E. A. Choi, J. S. Ryu, Y. P. Lee, J. Y. Park, S. H. Choi, and S. J. Park, 2012. A Study on Pyrolysis Characterization and Heating Value of Semi-carbonized wood chip, *Applied Chemistry for Engineering* 23(5): 440-444 (in Korean).
13. Lee, J. W., Y. H. Kim, S. M. Lee and H. W. Lee, 2012. Torrefaction Characteristics of Wood Chip for the Production of High Energy Density Wood Pellet, *Korean Chemical Engineering Research* 50(2): 385-389 (in Korean).
14. Lee, M. S., G. S. Jeong, S. J. Jung, and K. Y. Lee, 2013. The Fuelization Study on the Oil Palm Frond Through Torrefaction, *Korean Chemical Engineering Research* 51(4): 465-469 (in Korean).
15. Malilas, W., S. W. Kang, S. B. Kim, H. Y. Yoo, W. Chulalak-sananukul, and S. W. Kim, 2013. Lipase from *Penicillium Camembertii* KCCM 11268: Optimication of Solid State Fermentation and Application to Biodiesel Production, *Korean Journal of Chemical Engineering* 30(2): 405-412.
16. Miccio, F., K. Svoboda, J. P. Schosger, and D. Baxter, 2008. Biomass Gasification in Internal Circulating Fluidized Beds: a Thermodynamic Predictive Tool, *Korean Journal of Chemical Engineering* 25(4): 721-726.
17. Prasetyo, J., and E. Y. Park, 2013. Waste Paper Sludge as A Potential Biomass for Bio-ethanol Production, *Korean Journal of Chemical Engineering* 30(2): 253-261.
18. Prins, M. J., K. J. Ptasiński, and F. J. J. G. Janssen, 2006. More efficient biomass gasification via torrefaction, *Energy* 31: 2458-2470.
19. Pyle, D. L., and C. A. Zaror, 1984. Heat Transfer and kinetics in the low temperature pyrolysis of solids, *Chemical Engineering Science* 39(1): 147-158.
20. Stelt, M. J. C. v. d., H. Gerhauser, J. H. A. Kiel, and K. J. Ptasiński, 2011. Biomass Upgrading by Torrefaction for the Production of Biofuels: A Review, *Biomass & Bioenergy* 35(9): 3748-3762.
21. Strezov, V., E. Popovic, R. V. Filkoski, P. Shah, and T. Evans, 2012. Assessment of the Thermal Processing Behavior of Tobacco Waste, *Energy Fuels* 26(9): 5930-5935.
22. Sun, H., B. H. Song, Y. W. Jang, S. D. Kim, H. Li, and J. Chang, 2007. The Characteristics of Steam Gasification of Biomass and Waste Filter Carbon, *Korean Journal of Chemical Engineering* 24(2): 341-346 (in Korean).
23. Tapasvi, D., R. Khalil, Q. Skeriberg, K. Q. Tran, and M. Gronil, 2012. Torrefaction of Norwegian Birch and Spruce: An Experimental Study Using Macro-TGA, *Energy Fuels* 26(8): 5232-5240.
24. Uemura, Y., W. N. Omar, T. Tsutsui, and S. B. Yusup, 2011, Torrefaction of Oil Palm Wastes, *Fuel* 90(2): 2585-2591.
25. Wu, K. T., C. J. Tsai, C. S. Chen, and H. W. Chen, 2012. The Characteristics of Torrefied Microalgae, *Applied Energy* 100: 52-57.