

바이오매스에 도시형 유기성폐기물을 혼합한 신연료의 열분해 생성가스 특성 연구

오송열, 김희준, 한희준¹, 신창민¹, 이문원¹, 김래현*
 서울산업대학교 에너지환경대학원, ¹서울산업대학교 화학공학과
 (lhkim@snut.ac.kr)

Characterization of Produced Gas by Thermal Decomposition of Eco-fuel mixed Biomass with Municipal Organic Waste

Song-yul Oh, Hee-joon Kim, Hee-joon Han¹, Chang-min Shin¹, Moon-won Lee¹,
 Lae-hyun Kim*

Graduate School of Energy & Environment, Seoul National University of Technology
¹Department of Chemical Engineering, Seoul National University of Technology
 (lhkim@snut.ac.kr)

서론

바이오매스는 인류의 생활권에 속하는 지역 전반에 고르게 분포하고 있는 풍부한 자원으로, 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]. 열분해 반응에 의해 생성된 가스는 가스화 발전뿐만 아니라 모든 화학공정에서 사용되는 매우 중요한 원료물질로 활용되고 있다. 가스의 생성은 열분해 장치의 규모, 운전조건, 반응온도, 반응기의 형태, 원료 물질의 종류와 사이즈 등 다양한 매개변수들에 의해 그 특성이 좌우되는 것으로 알려져 있다. 특히 무산소 상태에서 고온 열분해를 통한 바이오매스의 가스화의 경우 연료로서 가치가 탁월한 CH₄, C₂H₆, C₃H₈, CO와 H₂를 대량으로 생산하는 것이 가능하다.[4-6].

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, 7-8].

바이오매스 자원화에 관한 많은 연구가 진행되어 왔으나, 아직 유기성 폐기물을 혼합한 연료에 대한 연구는 아직 미진한 상태이다. 이에 본 연구에서는 바이오매스와 유기성 폐기물을 혼합한 신연료의 열분해/가스화 연구의 기초연구로서, 농업계 바이오매스 자원인 왕겨와 도시형 유기성 폐기물인 PS, PP, HDPE, LDPE, recycle PS, recycle PS를 혼합한 신연료를 제조하고, 이 시료에 대한 열분해 생성가스의 분석을 통해 반응조건에 따른 열분해 가스의 생성특성을 고찰하고자 한다.

본론

1. 시료의 준비

실험에 사용된 시료는 모두 표준방법에 의해 건조된 왕겨와 유기성 폐기물을 사용하였으며, 실험에 사용된 샘플의 질량은 0.1 g(±0.01 g)로 일정한 양의 샘플을 사용하였다. 왕겨와 혼합되는 유기성폐기물의 비율은 중량비로 15 %로서 일정하게 혼합하여 각각의 샘플에 대한 열분해 가스의 생성특성을 고찰하였다.

2. 열분해 실험장치 및 방법

제조된 혼합 신연료의 열분해 가스화 특성을 파악하기 실험 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 실험 장치는 분위기가스제어 시스템, 온도제어 시스템, 반응기, 여과장치, 냉각 및 가스 샘플링/측정 시스템으로 구성하였다. 분위기 가스로는 Air와 N₂를 사용하였으며, 이때의 유량은 1.0 L/min으로 일정하게 유지하였다. 반응기는 2 cm, 길이 120 cm의 석영 소재 반응관과 최고 1200 °C까지 가열할 수 있는 반응로로 이루어져 있으며, 고온용 보온재로 반응로의 입구와 출구를 밀폐하여 외부로의 열손실을 최소화하였다.

열분해 반응에 의해 생성된 가스는 미세분진의 유입을 막기 위해 반응기 후단에 유리필터 설치하였으며, 증류수와 아세톤에 의해 2차 여과된 가스는 -40 °C까지 냉각이 가능한 수분제거 장치를 통해 수분과 불순물의 유입을 최소화하였다. 수분제거 장치를 통해 나오는 열분해 생성 가스는 GC를 이용하여 가스의 조성을 파악하였다.

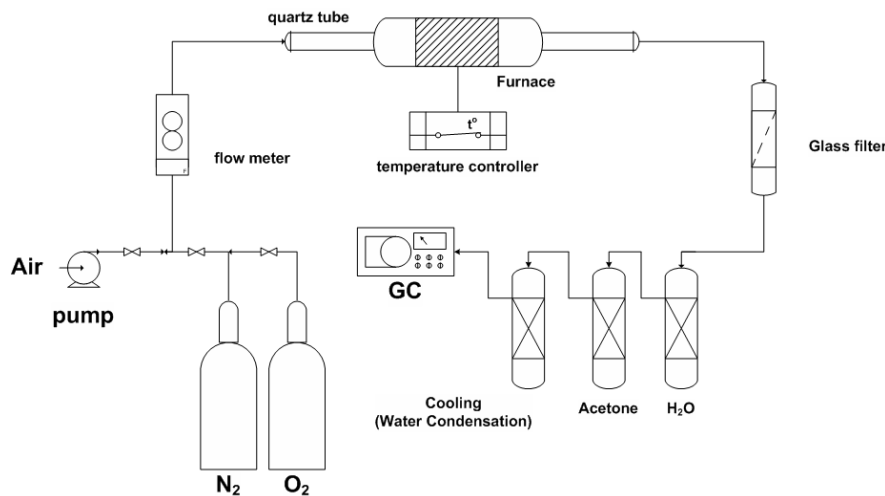


Fig. 1. Schematic diagram of thermal decomposition Process

3. 결과 및 고찰

일반적으로 식물성 바이오매스 원료의 열분해과정에서는 섬유소와 목질소가 분해되면 가스, 타르 및 char가 발생한다. 보통 100 °C 부근에서는 자유수분의 증발에 의하여 질량이 감소하고, 250 °C까지는 결합수분이 분해되는 과정이며, 250 °C 이후에서는 바이오매스의 주성분인 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스, 리그닌 등 섬유소와 목질소가 CO, CO₂와 타르 등으로 전환되어 방출된다. 또한 1,000 °C 이상의 고온 영역에서는 탄화수소가 환원이 되어 H₂를 비롯한 지방족 탄화수소가 다량으로 발생된다[4-6].

열분해 반응의 생성 가스의 특성을 파악하기 위해 Air와 N₂ 분위기에서 각 왕겨 원료물질과 왕겨와 유기성폐기물의 혼합물에 대한 열분해 실험을 400, 500, 600, 700, 800 °C 온도에서 급속 등온 열분해를 실시하였다. 반응로는 실험 전 각 설정온도에 맞게 설정이 되었으며, 이때 열분해 반응로의 온도 오차범위는 ±2 °C이었다. 각각의 분위기 가스 조건과 온도조건 따른 원료물질과 혼합물의 열분해 가스를 분석하고 그 결과를 Fig. 2, 3, 4에 도시하였다.

H₂는 Fig. 2에 도시한 바와 같이 분위기 가스에 따른 영향은 보이나 열분해 온도가 높을수록 더 많은 양의 H₂가 생성되는 양상을 보이고 있는데 이러한 결과는 비촉매 급속 열분해를 통해 생성되는 H₂를 측정된 다른 연구들과 유사하였다[4, 6, 9]. 또한 600 °C 이후 구간에서 H₂의 생성이 급격히 증가하는 것을 확인할 수가 있는데 이는 왕겨뿐만 아니라 유기성 폐기물 모두 450 ~ 600 °C 영역에서 완전히 분해가 되기 때문에 H₂와 같은 환원가스의 생성이 급증하는 것으로 사료된다.

Fig. 3에 도시한 바와 같이 CO의 경우 Air 분위기에서는 온도의 상승에 따라 CO의 생성이 증가하는 양상을 보이고 있는데, 이는 고온영역으로 갈수록 CO와 H₂가 주성분인 syngas의 생성이 활발해 지는 것으로 사료된다[5, 9]. 또한 N₂ 분위기에서는 온도의 상승에 따라 저온 영역에서는 확인하기 어려웠던 것과는 다르게 미량이나마 생성이 되는 것으로 나타나는데 이는 고온영역에서 왕겨가 가지고 있는 Fuel Oxygen 성분이 분해되어 CO 생성반응에 기여하는 것으로 사료된다.

Fig. 4에는 CH₄의 생성에 대한 결과를 도시하였다. Fig. 4에 나타난바와 같이 Air, N₂ 모두 온도가 증가함에 따라 CH₄의 생성이 활발해 지는 것으로 나타났다. 또한 H₂와 마찬가지로 600 °C 이후 구간에서 더욱 활발하게 생성되는 것을 볼 수 있는데, 이 역시 원료 물질이 분해되는 온도 구간을 훨씬 넘었기 때문에 가스의 생성량이 활발하게 진행된 결과로 사료된다[4, 9]. 하지만 이번 실험에서는 일반적으로 비촉매 열분해 반응의 경우 600 °C 이상 고온영역에서는 온도가 상승할수록 CH₄의 생성량이 다소 감소하는 양상을 보이는 것과는 다르게 증가하는 경향을 나타냈는데 이는 본 실험장비에서 사용한 반응 장치의 경우 샘플을 stainless basket을 사용하였기 때문에, 비촉매 등은 열분해 반응임에도 불구하고 basket이 촉매로서 CH₄의 생성을 촉진시킨 결과라 사료된다.

결론

농업계 바이오매스인 왕겨와 유기성 폐기물인 PS, PP, HDPE, LDPE, recycle PS, recycle PP를 혼합한 샘플에 대한 열분해 실험을 통해 급속 등은 열분해 실험을 통해 생성된 H₂, CO, CH₄의 생성 특성을 고찰한 결과 각 물질의 분해온도 이상의 고온영역에서는 온도가 상승함에 따라 열분해 가스의 생성량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 일반적으로 문헌을 통해 소개된 다양한 비촉매 급속 열분해 실험을 수행 결과와 유사한 경향을 나타냄을 확인하였다. 또한 급속 등은 열분해 실험을 통해 얻어진 열분해 생성 가스의 특성 중 CH₄의 경우 기존의 비촉매 등은 열분해 실험과는 다르게 온도가 증가함에 따라 생성이 보다 활발하게 진행되는 것을 알 수 있었는데 이는 샘플을 반응기로 투입할 때에 사용하는 stainless basket이 촉매의 역할을 함으로써 CH₄의 생성을 촉진시킨 결과라 사료된다.

참고문헌

1. A. Friedl, E. Padouvas, H. Rotter, K. Varmuza, "Prediction of heating value of biomass fuel from element composition", *Anal. Chimica Acta* 544, 191-198(2005).
2. Jose Corella and Alvaro Sanz, "Modeling circulating fluidized bed biomass gasifiers : A pseudo-ridorous model for stationary state", *Fuel Processing Technology*, 86(9), 1044 (2005).
3. Xiu Shuangning, Yi Weiming and Baoming Li. Flash pyrolysis of agricultural residues using a plasma heated laminar entrained flow reactor. *Biomass & Bioenergy*, 29(2), 135-141(2005).
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.*, 15(8), 896-900(2005).
5. Hee-joon Kim, Guoqing Lu, Tian-ji Li, and Masayoshi Sadakata, "Development of White-Biocoalbriquettes with High Desulfurization Function", *Energy & Fuels*, 17(5), 1239-1243(2003).
6. N. Emre Altun, Cahit Hicyilmaz, Mustafa Versan Kok, "Effect of particle size and heating rate on the pyrolysis of Silopi asphaltite", *J. of Anal. & Appl. pyrolysis*, 67, 369-379(2003).

7. Ministry of Environment. Korea.Report No. 20011-1480083-000247-104. 2004.
8. Werther J, Saenger M, Hartge EU, Ogada T, Siagi Z, "Combustion of agricultural residues", Progress in Energy and Combustion Science, 26(1), 1-27(2000).
9. Michaël Becidan, Øyvind Skreiberg, Johan E. Hustad, "Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples", J. Anal. Appl. Pyrolysis, [accepted 9 July 2006]

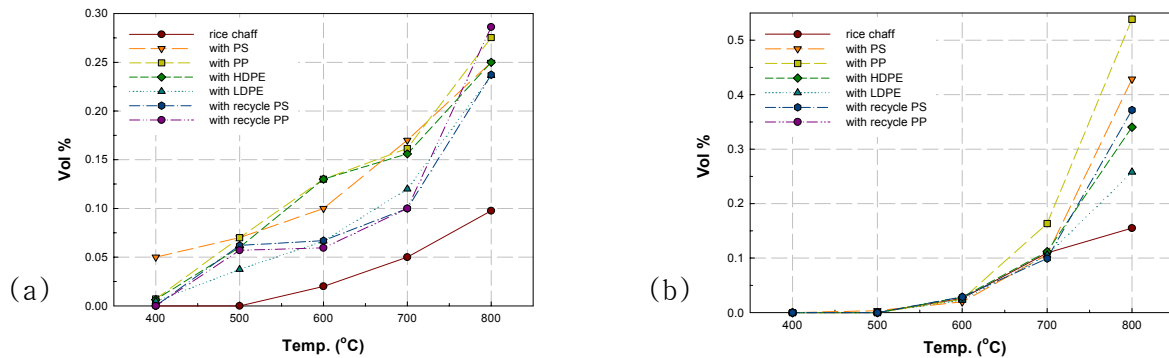


Fig. 2. H₂ concentration by thermal decomposition of biomass mixtures (atmosphere gas : (a) air (b) N₂).

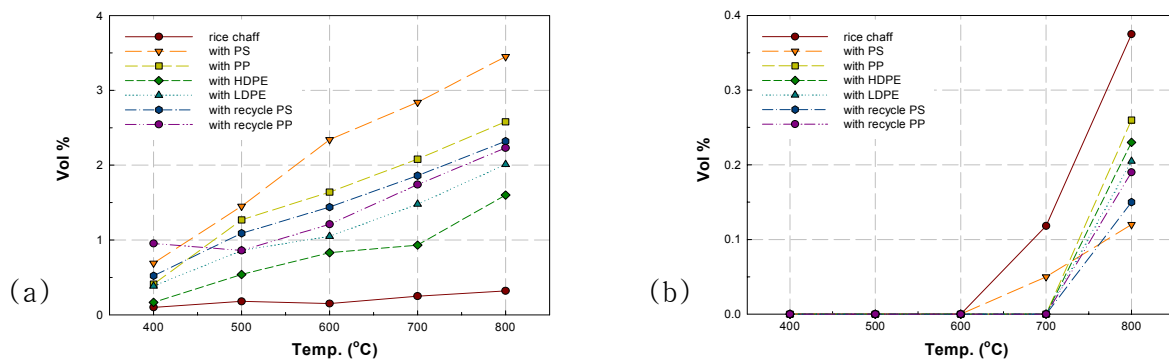


Fig. 3. CO concentration by thermal decomposition of biomass mixtures (atmosphere gas : (a) air (b) N₂).

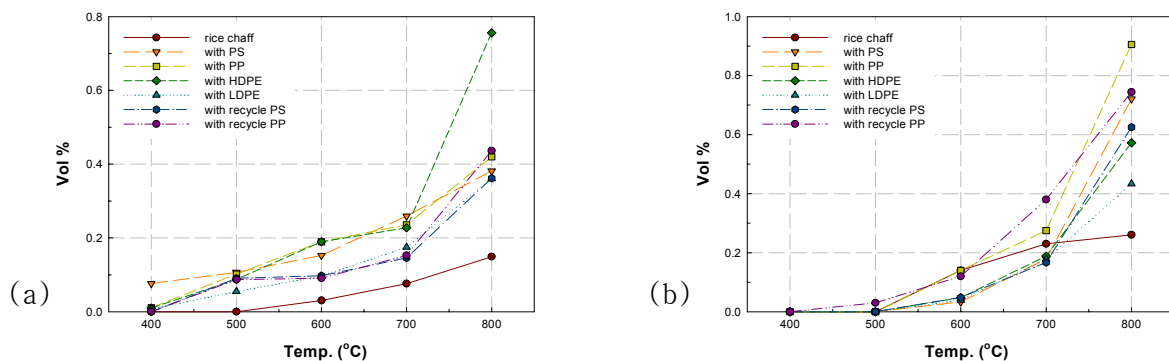


Fig. 4. CH₄ concentration by thermal decomposition of biomass mixtures (atmosphere gas : (a) air (b) N₂).