

# CCA와 ACQ 처리된 방부 폐기목의 급속 열분해 : 바이오오일의 물리화학적 특성 분석 및 중금속 분산 거동 관찰

## Fast pyrolysis of CCA-, ACQ-impregnated woody biomass: evaluation of physicochemical properties of biooil and distribution of heavy metals during fast pyrolysis

김재영<sup>1</sup>, 엄인용<sup>1</sup>, 김광호<sup>1</sup>, 이수민<sup>2</sup>, 최준원<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부, <sup>2</sup> 국립산림과학원 바이오에너지과

### 1. 연구목적

최근 화석연료 고갈에 따른 석유 가격 폭등 및 이산화탄소 증가에 따른 지구 온실효과 문제가 야기됨에 따라 친환경 신재생 에너지에 대한 관심이 지속적으로 증가하고 있다. 특히 바이오매스는 친환경적 원료이면서 자원 순환형 원료이기 때문에 석유 및 석탄을 대체할 에너지원으로 각광받고 있다. 하지만 바이오매스는 에너지원뿐만 아니라 다양한 분야에서 활용되는 재료이기 때문에, 에너지원으로는 고부가가치의 목부 부분을 제외한 수피부 및 폐기목 등을 사용하는 것이 경제적으로 효율적일 것으로 전망된다. 다양한 폐기목 중 방부 폐기목은 내부에 존재하는 중금속의 유해성 때문에 에너지 및 재료로서의 재활용이 제한적이다. 따라서 이를 효율적으로 활용 및 폐기하기 위해서는 적절한 변환 공정이 필요할 것으로 사료된다. 대표적인 바이오매스의 열화학 변환공정 중 하나인 급속열분해 공정은 작은 입자 상태의 바이오매스를 산소가 없는 비활성 조건하에서 450~500°C의 반응온도에서 급속(1~2초) 열분해 반응을 통해 생성되는 휘발성의 유기화합물을 급속 냉각·전기 집진을 거쳐 액상의 형태로 회수하는 공정이다. 이렇게 얻어진 액체를 바이오오일이라 정의하며 일반 목질칩과 비교하여 3배 정도 높은 에너지 밀도를 갖는 장점이 있다. 본 연구에서는 2007년 이후 국내에서 사용이 금지된 CCA 방부목과 이를 대체하기 위한 친환경 ACQ 방부목의 폐기 후 처리 방안 및 연료로서의 가능성을 모색하기 위해, 폐기된 CCA 방부목과 ACQ 방부목을 원료로 하여 급속열분해 공정을 수행하였다.

### 2. 연구방법

#### 2.1 폐기 방부목의 화학 조성 분석

본 연구에서는 폐기된 CCA 방부목과 ACQ 방부목을 공시재료로 사용하였으며, 홀로셀룰로오스, 리그닌, 추출물 함량은 NREL 실험방법에 준거하여 정량하였다.

#### 2.2 급속열분해 공정

유동형 급속 열분해기를 반응기로 사용하였으며, 실험 조건은 대표적인 침엽수(리기다 소나무)와 활엽수(백합, 현사시)의 최대 바이오오일 생산 조건과 동일하게 유지하였다. 원료 투입 속도는 150g/h 이었으며, 반응기 내의 반응 온도는  $500 \pm 10$  °C, 반응 시간은 2초 내외로 고정하였다. 반응 종결 후 회수 가능한 바이오오일 및 탄의 무게를 측정하여 매스 발란스 분석을 실시하였으며 각각의 열분해 생성물 수율은 2반복 시행 후 얻어진 값의 평균값으로 계산되었다.

#### 2.3 바이오오일 및 탄의 물리·화학적 특성 분석

급속열분해 후 회수 가능한 바이오오일 및 탄의 물리화학적 분석을 위해 수분함량, 점도, pH, 발열량, 원소분석을 실시하였다. 또한 바이오오일의 존재하는 저분자 화합물(단량체)을 정량·정성 분석하기 위해 GC/MS 분석을 실시하였다. 실험 기기 및 자세한 실험 방법은 Table 1에 제시하였다.

#### 2.4 시료 및 생성물의 중금속 함량 측정

급속열분해 중 시료 내 존재하는 중금속의 분산 현상을 관찰하기 위해 ICP-ES 분석을 실시하였

다. 시료 및 바이오오일, 탄의 중금속 함량을 측정하였으며, 기체상으로 휘발 된 중금속은 초기 시료의 중금속 함량에서 바이오오일과 탄에 축적 된 중금속 함량을 각각 빼준 후 계산하였다.

Table 1. Analytical methods and gaschromatographic condition for biooil analysis

특성	실험 기기
수분함량	Automatic Karl-Fischer titrator(DAIHAN Scientific, Korea)
점도	Capillary type viscometer(SCHOTT, Germany)
pH	pH meter(Thermo Fisher Scientific Inc., USA)
발열량	Parr 6400(Parr instrument, USA)
원소분석	US/CHNS-932(LECO Corp, USA)
GC/MS	GC-FID : HP 7890A, GC-MS : HP 5975A Column : DB 5(30m×0.25mm×0.25µm) Starting at 50°C, maintaining for 5min and then rising to 280°C(3°C/min), final temperature was held for 3min

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 CCA, ACQ 폐기목으로부터 생성된 열분해 생성물의 수율 및 특성

열분해 생성물 중 주연료로 사용되는 바이오 오일의 경우 ACQ 방부목에서 46.6%로 CCA 방부목(43.4%)보다 약간 높은 수율을 보였다. 하지만 이는 일반적인 목질계 바이오매스에서 얻어지는 바이오오일 수율(60-70%) 보다는 낮은 값이다. 가스의 경우도 ACQ 방부목에서 36.6%로 CCA 방부목(33.7%) 보다 높은 수율을 나타냈다. 반면에 탄의 경우, CCA 방부목에서 23.0%로 ACQ 방부목 (16.5%)보다 상대적으로 높은 값을 보였다. 이로부터 급속 열분해 과정 중, ACQ 방부목이 CCA 방부목에 비해 높은 온도에 의한 환원성 열분해 반응 (volatilization, gasification)이 우세하게 일어나는 간접적인 결과이다 (Maschio et al. 1992). 반면에 CCA 방부목의 경우 ACQ 방부목에 비해 char formation (탄 형성반응)이 우세하게 일어나 상대적으로 높은 탄 수율을 보임을 확인할 수 있었다. 급속열분해 생성물인 바이오오일과 탄의 연료적 활용 가능성 및 물리화학적 특성을 분석하기 위해 다양한 분석이 실시되었으며, 결과는 Table 2 에 제시하였다. CCA 방부목과 ACQ 방부목으로부터 생성된 바이오오일의 수분함량은 각각 10.5%, 12.5%로 일반적인 바이오오일 (15-20%) 보다 낮았으며 점도의 경우도 각각 13.5cSt, 16.0cSt로 일반적인 바이오오일 수준 (16-45cSt)보다 낮았다 (Bridgewater et al., 2000). 발열량의 경우 수분함량이 상대적으로 낮은 CCA 방부목에서 생성된 바이오오일이 16.0 MJ/kg으로 ACQ 방부목에서 생성된 바이오오일의 발열량 (14.1 MJ/kg) 보다 높은 값을 나타냈다. pH의 경우 CCA와 ACQ 방부목에서 생성된 바이오오일 각각 2.1, 3.0으로 강한 산성을 나타냈다. 원소분석 결과 CCA 방부목에서 생성된 바이오오일에서는 C: 41.1 H: 7.0 N: 0.0 O: 51.9를 나타냈으며, ACQ 방부목에서 생성된 바이오오일에서는 C: 37.6 H: 6.7 N: 1.6 O: 54.1의 결과를 보였다. ACQ 방부목에서 유래한 바이오오일에서 상대적으로 높은 질소함량을 나타내는 것은 ACQ 방부목 제조과정에 있어서 주요 방부효과를 내는 구리 외에도, 부수적인 방부 효과를 내기 위한 유기 화합물로 didecyldimethylammonium chloride를 다량 첨가(약 33%)되는데 이 화합물 내에는 바이오매스 내에 거의 존재하지 않는 질소가 함유되어 있기 때문이다. 열분해 부산물인 탄의 원소분석 결과 CCA 방부목에서 생성된 탄은 C: 75.5, H: 2.4, N: 0.1이었으며 ACQ 방부목에서 생성된 탄은 C: 72.8, H: 3.0, N: 2.2로 CCA 방부목에서 생성된 탄이 상대적으로 더 높은 탄소 함량을 나타냈다. ACQ 방부목에서 생성된 탄은 앞서 설명한 바와 동일한 이유로 질소를 2.2% 가량 함유

하고 있었다. 각 시료로부터 생성된 탄의 발열량을 측정한 결과 CCA 방부목에서 생성된 탄은 25.6 MJ/kg, ACQ 방부목에서 생성된 탄은 20.3 MJ/kg이었으며, 이는 탄소함량의 차이와 탄 내부에 축적된 중금속의 함량 차이에 기인한 것으로 추정된다.

Table 2. Physicochemical properties of biooils and chars from CCA and ACQ treated wood

Property	CCA treated wood	ACQ treated wood
Water contents(%)	10.5	12.5
Viscosity(cSt)	13.5	16.0
pH	2.1	3.0
Oil HHV(MJ/kg)	16.0	14.1
Char HHV(MJ/kg)	25.6	20.3
Oil Elemental analysis		
C	41.1	37.6
H	7.0	6.7
N	0.0	1.6
O	51.9	54.1
Char Elemental analysis		
C	75.5	72.8
H	2.4	3.0
N	0.1	2.2

### 3.2 GC/MS 분석을 이용한 바이오오일 내의 화합물 정량·정성 분석

GC/MS에서 검출 가능한 화합물 중 CCA 방부목에서 생성된 바이오오일의 경우 셀룰로오스계 유래 화합물 11종(1-hydroxy-2-propanone, Furfural, 1,2-cyclopentanedione, Levoglucosan 등)과 리그닌 유래 화합물 19종 (Phenol, 2-methyl-phenol, 2-methoxy-phenol, 1,2-benzenediol, Vanillin 등)이 확인되었다. 반면에 ACQ 방부목에서 생성된 바이오오일에서는 셀룰로오스계 유래 화합물 11종, 리그닌 유래 화합물 9종이 확인 되었으며, 앞서 언급한 CCA 방부목에 비해 상대적으로 적은 종류의 리그닌 유래 화합물이 존재하는 것으로 나타났다. ACQ 방부목에서 생성된 바이오오일의 또 다른 특징은 질소를 포함한 화합물(3-amino-1,2,4-triazine, N,N-dimethyl-1-decanamine, 1,3,5-trimethyl-4-allyl pyrazole)이 검출 되었다는 것인데, 이는 앞서 설명한 바와 같이 시료 제조 시에 투입되는 didecyldimethylammonium chloride의 영향으로 추정된다. 특히 N,N-dimethyl-1-decanamine의 경우 didecyldimethylammonium의 화학적 구조가 매우 유사하다는 점에서 이를 뒷받침 해준다.

### 3.3 주요 중금속(CCA-크롬, 비소, 구리 ACQ-구리)의 분산 거동 관찰

Fig. 1은 급속열분해 과정 중 각 시료 내의 중금속의 전체적인 분산 정도를 보여준다. CCA 방부목의 경우 초기 시료(전건 시료 100g 기준)의 중금속 함량이 비소 0.431g, 구리 0.281g, 크롬 0.494g였으며 급속 열분해 후 생성된 바이오오일(43.3g 기준)에는 비소 0.156g, 구리 0.030g, 크롬 0.047g이었다. 탄(23.0g 기준)은 비소 0.165g, 구리 0.218g, 크롬 0.391g이었으며 가스(33.7g 기준)에는 비소 0.110g, 구리 0.033g, 크롬 0.056g로 중금속의 종류에 따라 열분해 생성물로 분산되는 정도가 다른 것으로 조사되었다. 특히 구리와 크롬의 경우 대부분이 탄에 축적(각각 77.6%, 77.1%)되는 것으로

나타났지만 비소는 바이오오일과 탄에 40%가량, 기체상으로 25%정도가 이동하는 것으로 나타났다. ACQ 방부목의 경우 초기 시료 내에 존재하는 중금속의 종류는 구리 한 종류지만 전건 시료 100g 기준으로 1.626g이 포함되어 있어 CCA 방부목에 침지된 세 종류의 중금속의 합보다 약 25% 높은 함량을 나타냈다. 반면에 CCA 방부목과는 다르게 열분해 과정 중 거의 대부분의 구리가 탄으로 축적되는 현상을 보였다. 실제로 바이오오일에서 검출된 구리의 함량은 0.004g으로 이는 초기 시료 내 구리 함량을 기준으로 약 0.2%에 불과하였다.

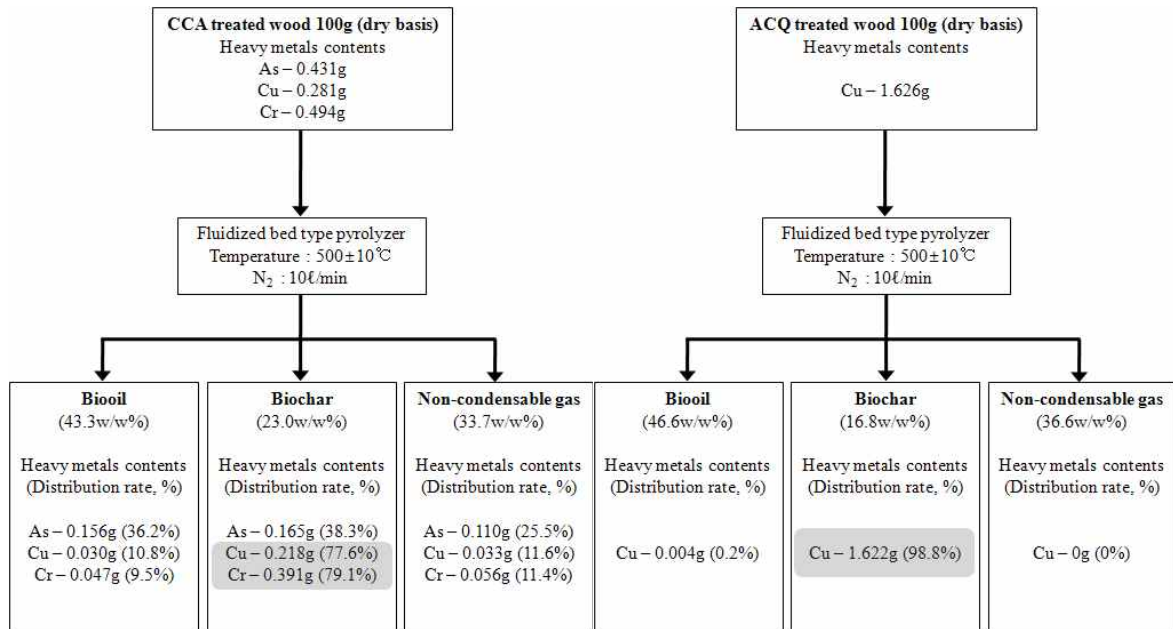


Fig. 1 Distribution of main heavy metals during fast pyrolysis - based on mass balance equation

## Reference

- Maschio G, Koufopoulos C, Lucchesi A. : Pyrolysis, a promising route for biomass utilization, Bioresource Technology, No. 42, pp.219-231 (1992)
- Bridgwater A. V., Peacocke G. V. C. : Fast pyrolysis processes for biomass, Renewable and Sustainable Energy Reviews, No. 4, pp. 1-73 (2000)