

거대억새의 저속 열분해 생성물 특성 분석

이용운* · 음푸른별* · 정진호** · 현승훈** · 박영권*** · 류장국**

Properties of Products from Slow Pyrolysis of Geodae-Uksae 1

Yongwoon Lee*, Pu-Reun-Byul Eum*, Jinho Jung**,
Seunghun Hyun**, Yong-Kwon Park***, Changkook Ryu**†

ABSTRACT

Geodae-Uksae 1 is a variety of *Miscanthus sacchariflorus* recently discovered in Korea. It is being mass-cultivated for use as energy crop due to its superior productivity, as high as 30 ton/ha/yr for the dry mass. This study investigates the method of producing biochar and bio-oil from the crop using slow pyrolysis. Especially, the study focused on assessing the biochar properties for its application to soil to improve soil quality and sequester carbon. Using an electrically heated packed bed reactor, the products of slow pyrolysis from Geodae-Uksae 1 were produced over a temperature range of 300–700°C with a heating rate of 10°C/min. The biochar, condensable vapor (bio-oil) and residual gases were characterized for the physical and chemical properties. It was concluded that the ideal temperature for pyrolysis to produce biochar is 500°C.

Key Words : Biochar, Biomass, Geodae-Uksae 1, Slow pyrolysis

거대억새는 한국에 자생하는 물억새(*Miscanthus Sacchariflorus*)의 일종으로, 일반 물억새에 비해 2배 이상 크며 건기준 생산량은 30ton/ha로 역시 두 배 이상 많다.[1] 본 연구에서는 바이오매스(거대억새)를 사용하여 저속 열분해를 통해 생성되는 열분해 생성물(바이오차, 바이오 오일, 열분해 가스)의 특성을 분석하였다. 특히 바이오차의 토양 내 적용을 통해 토질 개량과 온실가스 고정 효과를 얻는데 활용[2]하기 위하여 바이오차의 특성 변화를 고려한 적정 열분해 온도를 도출하고자 하였다.

Fig.1 은 저속 열분해 실험 장치의 개략도를 나타낸 것이다. 열분해 반응기에 바이오매스 샘플(직경 4-12 mm, 길이 40 mm) 200 g을 넣고 전기 히터를 사용하여 약 10°C/min으로 300-700°C의 온도 범위까지 승온하여 실험하였다. 열분해 중 연소 방지를 위해 질소를 1.2 l/min의 유량으로 주입하였다. 충분한 열분해에 도달하기 위하여 목표 온도에서 약 두 시간을 유지 하였다. 열분해에서 발생한 타르 증기와 가스 혼합물은 반응기에 연결된 각 20°C, -20°C의 응축 시스템을 통해 타르를 응축하였다. 타르 응축 시스템을 빠져 나온 가스 혼합물은 유량계를 통해 시

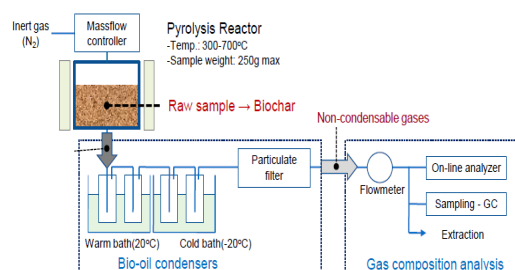


Fig. 1 Schematic diagram of a lab-scale slow pyrolysis reactor

간별 유량을 기록하고, 온라인 가스분석기와 Micro-GC를 사용하여 분석하였다.

거대억새의 특성은 수분 8.27 wt.%, C 44.58 wt.%, H 5.64 wt.%, O 40.52 wt.%, N 0.16 wt.%이며, 회분의 함량은 0.83 wt.%이다. 고위발열량은 18.27 MJ/kg으로 일반적인 목질류 바이오매스와 비슷한 경향을 나타낸다.

Fig. 2는 거대억새의 열중량 분석(TGA)의 결과이다. 분말 형태로 분쇄한 후 약 7 mg을 이용하여 최고 온도 800°C까지 10°C/min으로 승온하였다. 수분은 약 100°C에서 증발하며, 열분해는 약 200°C에서 시작한다. 초기 200-400°C 온도에서 헤미셀룰로오스의 분해가 일어나며, 290°C에서 분해속도가 최대가 된다. 이어 250-400°C 사이에서 셀룰로오스의 분해가 일어나며, 358°C 온도에서 가장 빠르게 분해된다. 리그닌은 400°C 이

* 성균관대학교 기계공학부

** 고려대학교 환경생태공학부

*** 서울시립대학교 환경공학부

† 연락저자, cryu@me.skku.ac.kr

TEL : (041)299-4841 FAX : (054)-290-5889

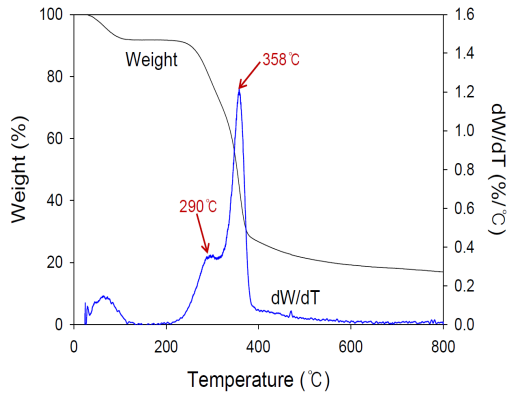


Fig. 2 TGA results of Geodae-Uksae 1

상의 넓은 온도 범위에서 천천히 분해된다. 800°C에서 열분해가 종료되면 약 20 %의 잔류한다. 이는 전형적인 Lignocellulosic 바이오매스의 특성과 일치한다.

Fig. 3은 각 온도 조건에서 획득한 열분해 생성물의 수율을 나타낸 것이다. 바이오촉의 수율은 300-500°C로 온도가 증가할수록 49.5-27.15 wt.%로 감소한다. 500°C보다 높은 온도에서는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스의 분해가 종료되고 리그닌 분해의 영향으로 수율은 서서히 감소한다. 바이오 오일의 수율은 550°C까지 증가한다. 550°C 이상에서 타르 증가의 탄화수소가 열적 분해되어 수율은 약간 감소한다. 열분해 가스의 수율은 약 20 wt.%부터 서서히 증가하는데, 그 이유는 주로 낮은 온도 범위에서 CO와 CO₂가 발생하기 때문이다.

Table 1은 바이오촉의 주요한 특성에 대해 요약하여 나타낸 것이다. 열분해 온도가 증가할수록 바이오촉의 탄소 함량은 점차 증가하여 700°C에서는 91.66 %로 높은 함량을 나타낸다. 이는 바이오매스 대비 바이오촉에 남아있는 탄소 함량의 약 48 %에 해당한다. 바이오촉이 토양에 비료로 적용되는 경우에 탄소 함량이 높으면 대기로부터 탄소 고정을 극대화할 수 있다. 열분해 온도가 높아질수록 수소와 산소는 대부분 분해

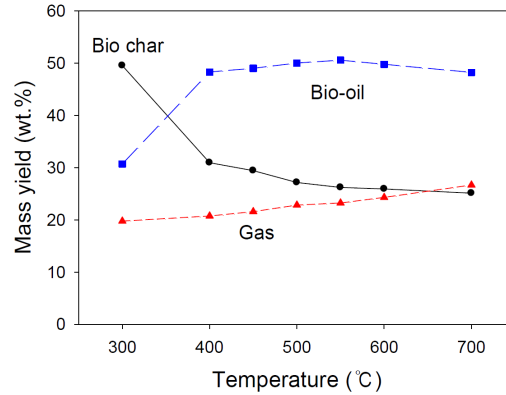


Fig. 3 Product yields of slow pyrolysis from the Geodae-Uksae 1 sample

되어 방출하고, 탄소의 함량은 늘어남에 따라 H/C, O/C atomic ratio는 감소한다. N₂-BET는 Mesopores (20-50 nm)의 크기에서 표면적을 분석하였다. 열분해 온도가 450°C에서 500°C로 상승하면 표면적은 21.93 m²/g에서 180.96 m²/g으로 급격히 증가한다. 목질류인 소나무의 경우에도 400-500°C로 온도가 증가하면 28.7-196 m²/g으로 급증한다.[3] 바이오촉의 높은 표면적은 토양 내 적용시 영양 성분의 흡착 능력을 향상시키는 중요한 요소이다. 높은 열분해 온도에서 표면적은 증가하지만, 추가적인 에너지 공급을 요구하기 때문에 500°C의 온도가 적절한 것으로 판단된다.

Table 2는 바이오 오일과 열분해 가스의 특성과 발열량 대해 나타내었다. 바이오 오일은 Aqueous phase와 heavy oil phase로 분류하여 측정하였다. 저온에서는 대부분 Aqueous phase으로 이루어져 있으며, 총 수분의 함량은 약 60 wt.%이다. 열분해 온도가 증가할수록 heavy oil phase의 비율과 탄소 함량이 함께 증가하며, 수분의 함량은 감소한다. 열분해 온도 500°C 이상에서 수분 함량은 조금 감소한다. 원소 조성을 이용하여 계산한 바이오 오일의 고위발열량은 15.94 MJ/kg이고, 증유의 경우에는 약 45 MJ/kg이다.[4] 따라서, 연료로서의 가치는 높지 않지만 기존 연료와 혼소 시 충분한 활

Table 1. Key properties of biochar from different pyrolysis temperatures

Temperature(°C)	300	400	450	500	550	600	700
Mass yield (wt.%)	49.54	30.95	29.42	27.15	26.21	25.92	25.10
C content (wt.%dry)	66.19	74.69	78.29	79.42	79.43	83.67	85.93
C yield (wt.%dry of C in biomass)	73.55	51.86	51.67	48.36	46.70	48.65	48.38
H/C atomic ratio	0.96	0.63	0.51	0.49	0.45	0.33	0.16
O/C atomic ratio	0.28	0.13	0.10	0.09	0.07	0.04	0.02
N ₂ -BET surface area (m ² /g)	0.49	3.11	21.93	181.0	231.3	293.0	369.0

Table 2. Composition of bio-oil, gases and estimated heating values.

		Temperature (°C)	300	400	500	600
Bio-oil	Phase	Aqueous	91.29	67.76	57.16	47.31
	(wt.%)	Heavy oil	8.71	32.24	42.84	52.69
	Moisture content (wt.%)		59.77	42.39	36.93	36.18
	Elemental composition (wt.%)	C	19.17	29.55	32.24	38.51
		H	9.97	8.47	9.07	9.03
		O	70.34	61.41	57.74	51.54
		N	0.51	0.58	0.96	0.92
HHV (MJ/kg)		11.14	13.92	15.94	18.72	
Non-condensable gases	Elemental composition (wt.%)	CO	38.27	25.15	26.41	26.81
		CO ₂	60.13	62.47	57.64	53.44
		CH ₄	1.59	12.38	15.81	19.02
		H ₂	0.01	0.01	0.13	0.72
	HHV (MJ/kg)		4.76	9.42	11.64	14.3

용 가치가 있다.

열분해 가스의 고위발열량은 생성된 가스의 주요 화학종(CO, CO₂, CH₄, H₂)조성으로부터 계산하였다. 500°C에서 가스의 고위발열량은 11.64 MJ/kg으로 연료로 사용하기에는 충분하지 않으나, 열분해에 필요한 열원으로 활용될 수 있다. 바이오매스의 열분해 온도를 25°C에서 500°C까지 올릴 경우에 0.89 MJ/kg_{biomass}이 요구된다. 반면 가스의 고위발열량의 계산 값은 11.64 MJ/kg으로 바이오매스 수율 대비 2.66 MJ/kg_{biomass}에 해당한다. 따라서 열분해 반응기와 열분해 가스의 고온 연소 가스사이의 열 교환 효율이 33.5 % 이상일 경우, 반응기의 온도를 500°C에서 유지하기에 충분하다.

결론으로 바이오매스의 거대 및 미세기공 발달 특성과 부산물인 열분해 오일의 수율, 열분해 시 요구되는 투입 열량을 고려하였을 때 바이오매스 생산온도는 500°C 내외가 적정한 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 농촌진흥청 공동연구사업(PJ007966201 1)의 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] 문윤호, 구분출, 최용환, 안승현, 박선태, 차영록, 안기흥, 김중곤, 서세정, "유망 바이오에너지작물 "억새"개발", 한국 잡초 학회., Vol. 30(4), 2010, pp. 330-339.
- [2] Lehmann, J. and Joseph, S. (Eds.), Biochar

for Environmental Management. Earthscan, Gateshead, UK

[3] Keiluweit, M., Nico, P.S., Johnson, M.G., Kleber, M., "Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon(biochar)". Environ. Sci. Technol. Vol. 44, 2010, pp. 1247-1253.

[4] Turns., S.R., "An Introduction to Combustion : Concepts and Applications", 3th ed, McGraw Hill, Boston, 2010.