

인도네시아 바이오매스 부산물의 저속 열분해 특성 분석

강기섭*, 이용운**, 박진제**, 류창국**, 양원*

Analytical study of the properties of slow pyrolysis of biomass by-product of Indonesia

Kieseop Kang*, Yongwoon Lee**, Jinjae Park**, Changkook Ryu**, Won Yang**

ABSTRACT

Biomass is well known for organic resources photosynthesized by carbon dioxide water in the air and thus it can be widely used in the form of energy and production for various kinds of materials. Through pyrolysis, biomass can be transformed into solid(biochar), liquid(bio-oil), and combustible gas on the different condition of temperature and heating rate. That's why biomass can be practically used to preprocess and produce a variety of elements. This work is to analyze the characteristics of slow pyrolysis of three different kinds of biomass extracted from Indonesia. They showed similar moisture content and combinations of combustible matters and had quite a large discrepancy in the ash among them like 2.1 % of Bagasse, 91% of PKS, and 20.9% of Paddy Straw, respectively. yield of biochar, solid form of the biomass, steadily decreased when the temperature went up and that of bio-oil the highest at the temperature of 500 degrees Celsius. At the same temperature range, PKS bio-oil showed 51.4 % of yield and Bagasse had 55.1% while it turned out that Paddy straw showed the lowest yield of 37.2%. The apparent density was also measured to figure out the density of each product from the pyrolysis experiments at the temperature of 500 degrees Celsius. The result was like these; the density of biochar was 0.17, the lowest, and that of Tree stem was 1.3 when mixed by an equal amount of biochar and bio-oil.

Key Words : New renewable energy, Biomass, Slow pyrolysis, Bio oi, Biochar

1. 서론

근래에 들어서 화석 연료의 사용량 증가로 인한 지구온난화와 환경오염 등의 사회/환경적 문제가 급속히 대두되고 있다. 이에 따라 미래 인간의 삶을 영위해 줄 친환경 대체에너지에 대한 관심이 날로 증가하고 있다. 특히 탄소중립원이자 재생 가능한 바이오매스는 대기 중의 이산화탄소와 물에 의해 광합성을 생성된 유기성 자원으로서 에너지 및 다양한 원료 생산에 있어 활용 가치가 높다.[1] 바이오매스의 열화학적 변환 중 하나인 열분해 방식은 온도, 승온율 등의 조건에 따라 고체(숯), 액체(바이오 오일) 그리고 가연성 기체 등으로 변환 시킬 수 있어 다양한 공정의 전처리나 원료 생산에 활용될 수 있다.[2] 본 연구에서는 대표적인 열화학변환

공정인 저속 열분해 공정을 이용하여 인도네시아 바이오매스로부터 생성물 수율 결과와 각각의 생성물별 특성 분석을 실시하였다. 또한 생성물 각각의 겉보기 밀도(Apparent density) 측정 실험을 실시 하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1. 실험 장치 및 조건

본 연구에 사용된 바이오매스는 모두 인도네시아 산으로 팜 열매에서 오일을 추출하고 남은 껍질 Palm kernel shell(이하 PKS), 벧짚 형태의 Paddy straw, 목공소에서 사용하고 남은 Umbrella의 일종인 Tree stem, 코코넛 겉껍질의 Cocopeat, 사탕수수 부산물 Bagasse이다. 실험 장치는 Figure 1과 같다. 전기 히터를 이용하여 온도를 승온 시키며 저속 열분해 조건은 상온에서 300-600°C까지 약 10°C/min으로 승온 하였으며 목표 온도에 도달하고 충분한 탈휘발 반응이 될 수 있도록 약 1-2시간을 유지한다.

* 한국생산기술연구원 에너지 시스템 연구 그룹

** 성균관대학교 에너지 공학 연구실

† 연락처자, yangwon@kitech.re.kr

TEL : (041)589-8325 FAX : (041)589-8323

열분해 후 촉는 반응기에 잔류하게 되며 생성된 타르 증기와 가스 혼합물은 반응기에 연결된 타르 응축 시스템을 통해 타르를 응축하여 분리한다. 응축 시스템은 수냉식 응축기와 향온 수조로 구성되어 각각 2개의 수집 병에서 응축하게 된다. 미세 에어로졸은 필터를 통해 수집한다. 타르 응축 시스템을 빠져 나온 가스 혼합물은 Mass flow meter를 통하여 시간별 유량을 기록하고, 온라인 가스 분석기와 Micro-GC를 이용하여 생성된 가스의 화학종에 대해 분석하게 된다.[3]

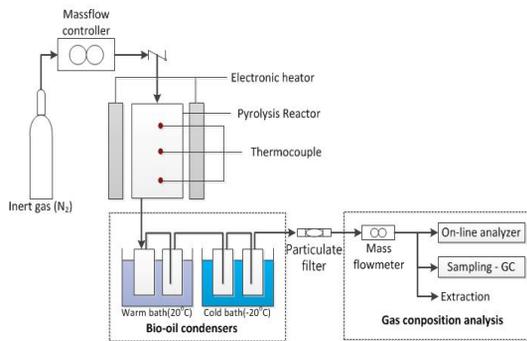


Fig 1. Schematic diagram of lab-scale pyrolysis reactor

Table 1. Experimental conditions of slow pyrolysis

구분		Experimental condition	
Biomass	Weight	PKSI	500 g
		Paddy straw	110 g
		Tree stem	350 g
		Cocopeat	170 g
		Bagasse	120 g
	Size	PKS	2 - 3 cm
		Paddy straw	3 - 4 cm
		Tree stem	1 cm
		Cocopeat	1 mm
Pyrolysis reactor	Temperature	300 - 600 °C	
	Heating rate	~10 °C/min	
	N ₂ Flow	1.5 l/min	
Tar Sampling	Warm bath temperature	0 °C	
	Cold bath temperature	-20 °C	

2.2. 바이오매스 연료 특성 분석

바이오매스 5종에 대한 기본 물성 분석 결과 다양한 특징이 나타났다. 공업 분석의 경우 Cocopeat은 수분이 20.95%로 가장 높고, 휘발분(Volatile matter)과 고정탄소(Fixed carbon)의 비가 낮아서 바이오화학 수율이 높게 예측할 수 있다. Paddy straw는 회분(Ash) 20.94%로 가장 높고, 회분 성분 중 SiO₂의 함량이 높다. Tree stem은 휘발분의 함량이 가장 높고, 휘발분과 고정탄소 비가 높아서 바이오화학 수율이 높을 것으로 예측 가능하다. 또한, Tree stem은 일반적인 목질계 바이오매스와 비슷한 경향으로 회분 함량이 낮다. 원소 분석 결과를 통하여 바이오매스 내의 탄소와 산소의 함량이 대부분을 차지하는 것을 확인 하였고, 5종의 바이오매스는 일반적인 육상 바이오매스와 비슷한 경향으로 나타난다. Cocopeat은 탄소 함량이 61.57%로 가장 높고, 산소 함량은 33.04%로 가장 낮다. 반면, Paddy straw는 탄소 48.75%로 5종의 바이오매스 중 가장 낮고, 산소 함량도 43.28%로 낮다. 질소의 함량은 모든 바이오매스에서 적게 나타났다.

원소 분석 결과를 통하여 Channiwara Equation 사용하여 발열량을 계산 하였다. Palm kernel shell은 18.81MJ/kg로 가장 높고, Paddy straw는 13.74MJ/kg의 가장 낮다. 실험에 사용된 바이오매스는 발열량이 높기 때문에 직접적인 연소나 다른 활용 방법을 통해 고급 연료로 사용이 가능하다.

3. 실험 결과

열분해 실험 결과 생성물 수율 결과는 다음과 같다. 바이오 오일은 Tree stem이 59.53%로 가장 높고, 바이오화학은 Paddy straw가 52.40%, 생성 가스는 Cocopeat에서 24.60%로 가장 높게 나타내었다. 전체적인 생성물 수율 결과 중 모든 바이오매스에서 바이오 오일은 500°C이후로 조금씩 감소하는 경향을 보였다, 일반적으로 바이오 오일 수율의 경우 500°C에서 가장 높게 나타나는 데 이유는 바이오매스 성분 중 cellulose와 hemicellulose 성분 분해가 500°C 전후로 완료가 되기 때문이다. 이후 lignin 성분이 천천히 분해가 된다. 바이오 오일 수율이 증가할수록 가스량은 증가하며 바이오화학은 감소하는 경향을 보였다. 생성물 수율의 경우 바이오매스의 열중량 분석을 통하여 예측 가능하며 분석 결과 참고 문헌과 유사한 결과를 확인하였다.

Table 2. Components of biomass[4]

Component (wt%dry)	PKS	Paddy straw	Tree stem	Cocopeat	Bagasse
Lignin	48~53	10~16	18~25	32~36	10~15
Cellulose	18~22	28~32	40~44	25~32	35~43
Hemi cellulose	20~25	23~28	15~35	14~20	30~37

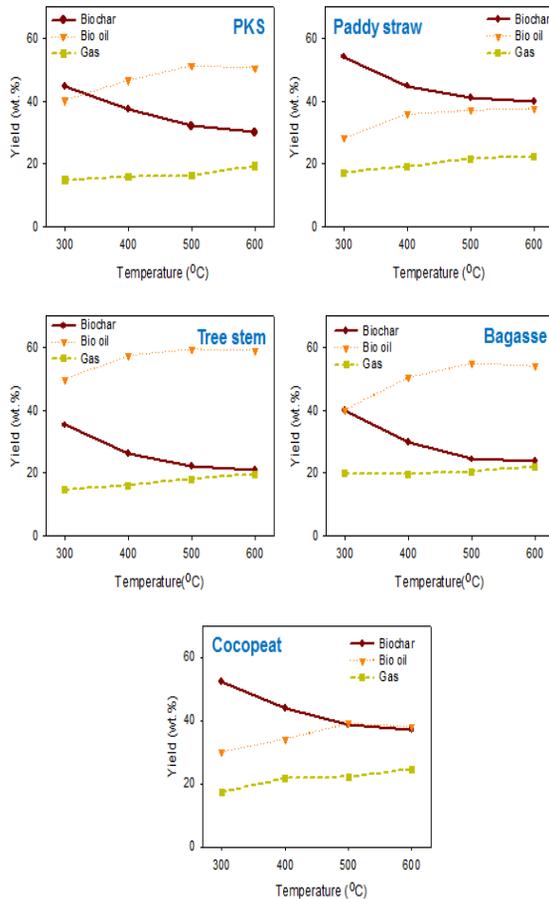


Fig 2. Yields of pyrolysis(bio oil, biochar, gas)

열분해 생성물 중 바이오 오일(500°C)은 층분리를 통하여 Heavy oil과 Aqueou로 분류 하였다. 분류 결과 PKS, Tree stem, Cocopeat, Bagasse는 70~80%가 수분이며, Paddy straw는 수분이 53%, Heavy oil이 47%를 보였다. 층분리한 오일을 원소 분석한 결과 모든 바이오매스에서 60~73%가 산소를 가지는 것을 확인 하였다. 원소 분석 결과를 토대로 발열량을 분석 하였고

10~13MJ/kg으로 나왔다. 바이오 오일의 발열량은 중유(45MJ/kg)의 1/4로서 높은 수분 함량과 낮은 점성, 낮은 pH의 특징을 가지고 있어서 연료로서 활용 시에 이러한 부분은 고려하여 활용 하여야 한다.[5] 생성물 중 바이오차는 모든 바이오매스에서 온도가 증가할수록 휘발분은 감소하며 고정탄소의 비율이 증가함으로써 탄소 함량이 증가하는 경향을 확인 하였다. Figure 3은 Van Krevelen diagram으로 x축은 산소/탄소 물질비이며, y축은 수소/탄소 물질비로서 온도가 증가하면서 바이오차의 탄화도가 증가하는 것을 나타낸다.

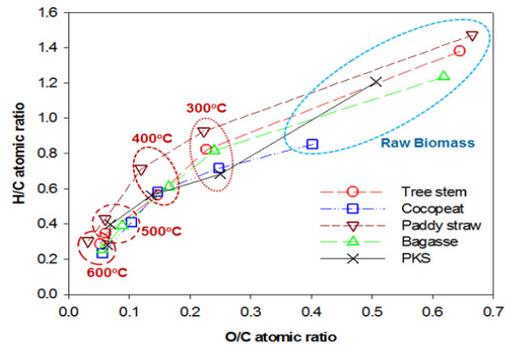


Figure 3. Van Krevelen diagram

그래프에서 0점으로 갈수록 탄화도가 100%가 되는 것을 의미하며, Raw biomass에서 온도가 600°C로 증가할수록 탄화도가 증가하게 된다. 또한 바이오차의 표면적을 확인 하기 위하여 N₂-BET법을 이용하여 2~20nm(mesopores)범위에서 실시 하였다. 300~400°C에서는 바이오매스 표면적은 낮게 나타났다. Tree stem, Bagasse, PKS는 500°C에서 약 200~300m²/g으로 급격히 증가하였고, Paddy straw는 열분해 온도 상승에 따라 서서히 증가하는 것을 확인 하였다.

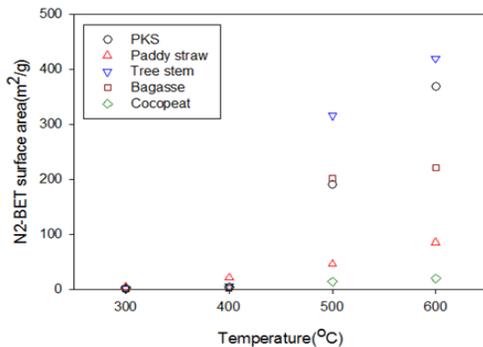


Figure 4. N₂-BET Surface area for pore size range of 2~50nm(mesopores)

반응 온도에 따른 바이오매스 각각의 열분해 생성 가스 조성은 CO, CO₂, CH₄, H₂ 그 외 미량의 탄화 수소들로 이루어져 있다. 이는 cellulose, hemicellulose, lignin이 분해 되어 발생되는 것이다. 600°C 열분해 실험 후 생성 가스의 원소 분석 조성을 이용하여 발열량을 구하고, Energy yield(raw biomass 발열량 대비 가스로 빠져 나간 발열량)을 계산 하였다. 생성 가스의 발열량은 7~10MJ/kg로서 가스 내 CO₂농도가 높아 직접적인 열원으로서의 사용으로는 부적합기에 열분해 운전 시 보조 에너지원으로 사용이 가능하다.

4. 결론 및 향후 연구 방향

본 연구는 Batch type의 고정층 열분해 반응기를 이용하여 인도네시아 바이오매스 저속열분해 실험을 진행하였다. 열분해 실험 결과 바이오 오일은 500°C에서 가장 높은 수율 결과를 얻었으며, 바이오화는 열분해 온도가 증가할수록 휘발분이 감소하고 고정탄소가 증가하면서 탄화도가 증가 되는 것을 확인하였다. 생성 가스의 경우 발열량 7~10MJ/kg으로서 연료로서의 직접적인 사용이 부적합하여 공정 시 열원으로 사용이 가능할 것이라 판단하였다. Raw 바이오매스 대비 생성 가스의 Energy yield는 9~12MJ/kg으로 계산 되었다. 500°C 열분해 실험 후 생성된 바이오 오일, 바이오화를 통하여 겔보기 밀도를 측정하였으며, 바이오화와 바이오일의 밀도를 측정하였을 때 보다 바이오화와 바이오오일(수율 기준)을 혼합하였을 때 밀도가 증가하는 것을 확인 하였다.

5. 참고 문헌

- [1] 김재영, 황혜원, 오신영, 최인규, 최준원, "급속열분해를 이용한 거대역세 바이오매스 유래 바이오오일 생산에 관한 연구", 한국목재공학회. 2012
- [2] 손웅권, "바이오매스 열분해", 한국과학기술정보연구원, 2008
- [3] 이용운, 음푸른별, 류창국, 정진호, 현승훈, 박영권, "바이오화 토양 내 활용을 위한 거대역세의 열분해 특성 분석", 한국폐기물자원순환학회, 2012
- [4] P.F.H. Harmsen, W.J.J. Huijgen, L.M. Bermudez Lopez, R.R.C. Bakker "Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass" Wageningen university & research centre-Food & biobased reserach
- [5] Stanislav V. Vassilev, David Baxter, Lars K. Andersen, Crristina G. Vassileva, "An overview of the chemical composition of

biomass", Central Laboratory of Mineralogy and Crystallography, Bulgarian Academy of Sciences, Fuel, Volume 89, Issue 5, May 2010, Pages 913 - 933