

저속열분해를 통한 바이오매스 부산물의 바이오차 특성 비교 분석

박진제* · 이용운* · 류창국*† · 강기섭*** · 양원** · 정진호*** · 현승훈***

Comparison of Biochar Properties From Biomass produced by Slow Pyrolysis

Jinje Park*, Yongwoon Lee*, Changkook Ryu*†, Ki Seop Gang***, Won Yang**, Jin-Ho Jung***, Seunghun Hyun***

ABSTRACT

This study investigates the characteristics of biochar by slow pyrolysis at 500°C for various biomass residues. Six biomass materials were tested: Tree bark, Tree stem, bagasse, cocopeat, paddy straw and palm kernel shell. In the biochar yield, the effect of ash in the raw biomass was significant for paddy straw. Excluding the ash content, the timber bark, bagasse and paddy straw had a similar biochar yield of 26-29 wt.%. Tree stem and bagasse had well developed pores in a wide size range and large surface area over 200 m²/g. Cocopeat and PKS has significantly higher biochar yield due to the increased content of lignin, but the development of intra-particle pores and microscopic surface area was very poor. The elemental composition, pH and other properties of the biochar samples were also compared.

Key Words : Biomass(바이오매스); biochar(바이오차); slow pyrolysis(저속열분해)

바이오매스는 광합성에 의해 대기중의 CO₂로부터 생성된 나무, 에너지 작물, 해산물, 산업/농업 부산물과 유기성 폐자원을 뜻하며 열화학적 변환이나 생물/화학적 변환을 통해 에너지, 연료를 생산할 수 있는 신재생 자원이다. 바이오매스의 활용 방법 중, 바이오차를 토양 내 활용할 경우 지속적인 토양 질 개선과 탄소를 격리하는 이점이 있어서 크게 주목받고 있다. 바이오매스의 열분해는 산소가 없는 분위기에서 탄수화물 구조가 열적 분해를 통해 탄화질의 고체와 타르(바이오오일, 열분해가스)를 생산할 수 있는 열처리 방법이다. 특히 저속 열분해는 바이오매스의 전처리, 공정의 단순화 측면에서 바이오차 생산에 가장 이상적인 방법이다.

본 연구는 인도네시아에서 생산된 6종의 바이오매스 (Tree stem, Tree bark, Bagasse, Cocopeat, Paddy straw, PKS(Palm Kernel Shell))를 대상으로 저속 열분해 실험을 진행하였다. Tree stem, Tree bark는 제재소에서 목재를 생산하고 남은 Umbrella tree의 잔재이며 Bagasse는 사탕수수 줄기를 착즙한 후의 잔재이다. Cocopeat은

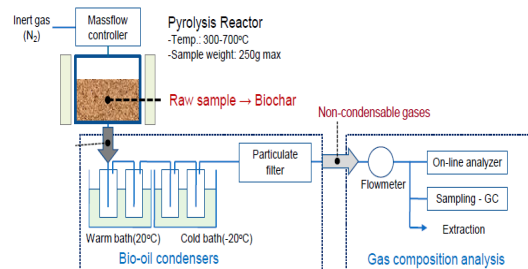


Fig. 1 Schematic diagram of a lab-scale slow pyrolysis reactor

코코넛 생산 후 남은 껍질이며, Paddy straw는 벼를 탈곡하고 남은 줄기이고 PKS는 팜 오일 추출 후 남은 껍질이다.

Fig. 1은 저속 열분해 실험 장치의 개략도를 나타낸 것이다. Lab-scale 반응기의 재질은 SUS316이며, 직경 10 cm, 높이 30 cm이다. 열분해 반응기에 바이오매스 샘플 100-500 g을 넣고 전기 히터를 사용하여 약 10°C/min으로 상온에서 500°C의 온도까지 승온한다. 열분해 중 연소 방지를 위해 질소를 1.5 l/min의 유량으로 주입하였다. 충분한 열분해에 도달하기 위하여 목표 온도에서 약 한 시간을 유지하였다. 열분해에서 발생한 타르 증기와 가스 혼합물은 반응기에 연결된 각 20°C, -20°C의 응축 시스템을 통해 응축된다. 응축

* 성균관대학교 기계공학부

** 한국생산기술연구원

*** 고려대학교 환경생태공학부

† 연락저자, cryu@me.skku.ac.kr

TEL : (031)-299-4841 FAX : (031)-290-5889

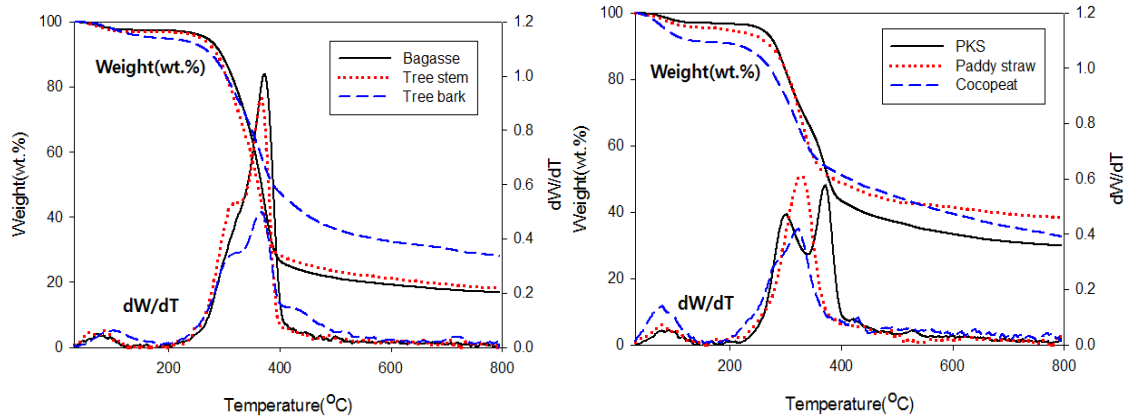


Fig. 2 TGA results of various biomass materials

되지 않은 가스 성분들은 유량계를 통해 시간별 유량을 기록하고, 온라인 가스분석기와 Micro-GC를 사용하여 분석하였다.

대상 바이오매스의 수분 함량은 Paddy Straw는 7.3 %, Cocopeat은 20.9 %, 나머지는 약 11-15 %로 나타났다. 회분 함량은 Tree stem은 0.6 %, Paddy straw는 20.9 %, 나머지는 2-5 %의 함량으로 나타났다. Dry ash free basis 기준으로 바이오매스의 C(44.5-49.7 %), H(6.1-6.6 %), O(43.1-47.0 %)의 함량은 비슷하게 나타났다. 발열량(HHV)은 약 13.4-17.0 MJ/kg으로 높게 측정되며 고급 연료로서 직접적인 활용이 가능하다.

Fig. 2는 6종의 바이오매스를 대상으로 열중량 분석(TGA)결과에 대해 나타낸 것이다. TGA 장치의 특성상 미량의 샘플을 대상으로 분석하기 때문에 7-15 mg으로 최고 온도 800°C까지 20°C/min으로 승온하였다. 수분은 약 100°C에서 증발하며, 열분해는 약 200°C에서 시작한다. 초기

200-400°C 온도에서 헤미셀룰로오스의 분해가 일어나며, 이어 250-400°C사이에서 셀룰로오스의 분해가 일어난다. 각각의 바이오매스는 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스의 조성에 따라 분해되는 속도와 온도가 다양하게 나타났다. 리그닌은 400°C 이상의 넓은 온도 범위에서 천천히 분해된다. 800°C에서 열분해가 종료되면 약 16.5-38 %가 잔류하게 되며 전형적인 Lignocellulosic 바이오매스와 비슷한 경향으로 나타났다.[1]

Fig. 3은 500°C에서 생산된 생성물의 수율에 대해 나타낸 것이다. 생성물의 수율은 바이오화학 25-41 %, 바이오오일 37-57 %, 열분해가스 16-22 %의 다양한 범위로 나타났다. Paddy straw의 바이오화학은 회분 함량이 약 1/2이상이며, Cocopeat의 경우 바이오 오일내의 수분 함량이 1/2을 차지한다. 따라서, 가연분 기준 바이오화학의 수율은 PKS와 Cocopeat이 38-39 %로 높고, 나머지는 26-29 %로 생성된다.

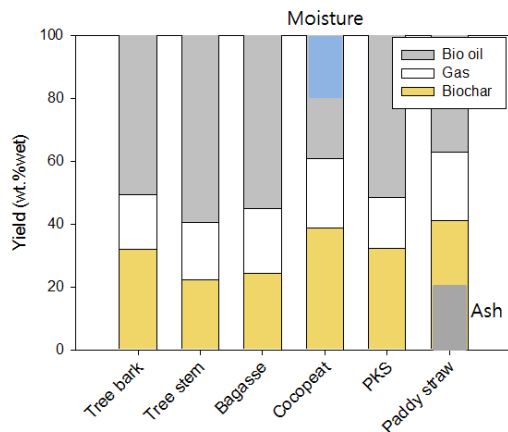


Fig. 3 Product yields of slow pyrolysis from various biomass materials

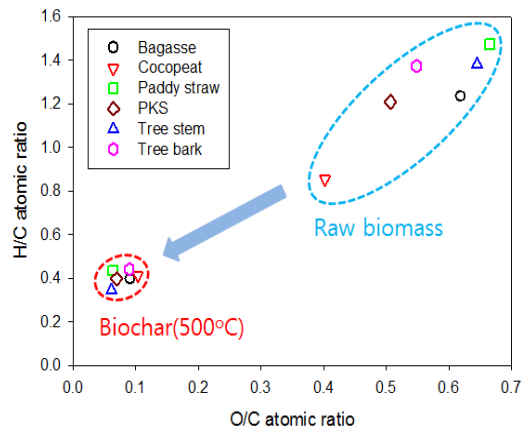


Fig. 4 Van Krevelen diagram of biochar at 500°C and biomass

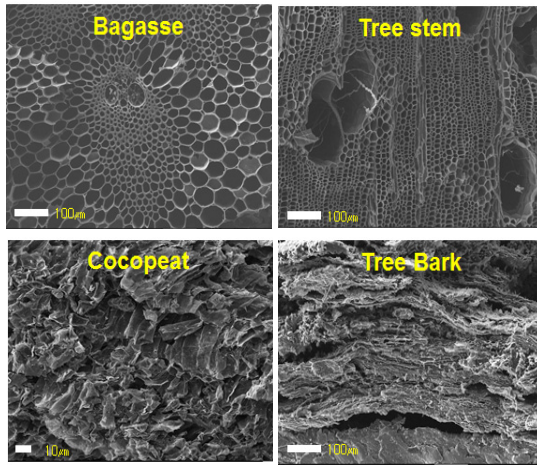


Fig. 5 Scanning Eletron Microscopy(SEM) images of Biochar

Fig. 4는 바이오매스와 바이오촉의 H/C, O/C atomic ratio를 Van Krevelen diagram 으로 나타낸 것이다. 그래프에서 원점은 바이오촉 내의 탄소 함량이 100 %임을 의미한다. Cocopeat의 Raw biomass의 탄소 함량은 다른 바이오매스 대비 높게 나타났다. Hemicellulose와 Cellulose의 함량이 낮고 Lignin의 함량이 높을 경우 탄소 함량은 높게 나타난다. 또한 Lignin의 함량이 높을 경우 바이오촉의 수율도 증가한다. 바이오매스는 열분해를 통해 수소와 산소가 분해되어 방출되고, 그에 반해 탄소의 함량은 늘어났다. 따라서, H/C, O/C atomic ratio는 원점에 가까워진다.

Fig. 5는 500°C에서 생산된 바이오촉의 단면과 표면에 대해 SEM 이미지로 나타낸 것이다. Bagasse, Tree stem의 경우 수관구조의 영향으로 상대적으로 큰 기공이 발달되었다. Cocopeat의 표면은 매끄럽지 않으며, Tree bark는 기공이 형성되지 않았다.

바이오촉의 기공체적 분포를 파악하기 위해 1 nm-1000 μm의 넓은 범위에서 Pore size를 측정하였다. Tree stem, Bagasse, Paddy straw의 경우 다양한 사이즈의 기공이 넓게 분포하고 있다. Tree bark, PKS의 경우는 앞선 3가지 샘플에 비

해 기공이 발달하지 않았다. Cocopeat의 경우 5-100 μm범위의 기공 분포는 높게 측정되지만, 입자크기가 1 mm 이하인 파우더 형상으로 인해 바이오촉 내의 기공이 아닌 입자 사이의 간격의 영향으로 높게 측정됐다. 50 nm 이하의 Micro, Mesopore에서는 토양내의 영양분(NH_4^+ , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , K^+)과 토양내 가스(O_2 , CO_2)가 흡착되며, 5-40 μm의 범위에서는 토양내의 공생 미생물(박테리아, 균류, 원생동물)등이 서식한다.[3]

Table. 1은 바이오촉의 주요한 특성에 대해 요약하여 나타낸 것이다. 500°C에서 생산된 바이오촉은 열분해를 통해 탄화되어 탄소함량이 약 85-90 %로 나타났다. 따라서, 바이오매스 대비 바이오촉에 남아있는 탄소함량이 약 38-49 %에 해당한다. 바이오촉가 토양에 비료로 활용되는 경우에 높은 탄소 함량은 대기로부터 탄소 고정 효과를 극대화 할 수 있다.

표면적은 N_2 -BET Surface Area를 사용하여 Mesopores (20-50nm)범위에서 분석했다. Tree bark, Cocopeat, Paddy straw는 표면적이 13.6-45.8 m^2/g 으로 상대적으로 낮게 나타났다. 반면, Tree stem, bagasse, PKS의 표면적은 190.7-315.7 m^2/g 으로 상대적으로 높게 나타났다. 바이오촉의 높은 표면적은 토양 내 적용 시 영양 성분의 흡착 능력을 향상시키는 중요한 요소이다.

바이오촉의 pH는 약 10으로 PKS(6.86)를 제외한 나머지는 염기성을 띄고 있다. 따라서, 바이오촉을 산성토양에 적용 할 경우 토양을 중화시켜 미생물 생장의 활성화와 작물의 영양분 흡수율 증가 효과를 얻을 수 있다.[4]

본 연구는 6종의 바이오매스를 대상으로 저속열분해를 통해 생산된 열분해 생성물의 수율과 바이오촉의 특성에 대해 분석하였다. 바이오촉의 수율은 약 22-41 %이며, 바이오촉의 탄소함량은 84.4-89.3 %이다. 바이오촉의 pH는 약 10으로 염기성을 띄며, 산성토양을 중화 시킬 수 있다. Tree stem, Bagasse의 경우 비표면적 증가와 기공의 발달 등의 장점으로 저속열분해를 통해 바이오촉 생산에 좋으며 이들의 바이오촉을 토양에 활용 시 영양분 흡착과 토양질 개량, 온실가스 고정의 효과를 얻을 수 있다. 반면 4가지 바이오

Table 1. Key properties of biochar from various biomass samples

Sample	Tree bark	Tree stem	Bagasse	Cocopeat	PKS	Paddy straw
Mass yield (wt.%)	31.9	22.3	24.5	38.7	32.2	41.0
C content (wt.%daf)	84.8	89.3	85.6	84.4	87.9	86.3
C yield (wt.%)	46.6	38.7	37.9	47.2	49.0	38.7
N_2 -BET surface area (m^2/g)	13.6	315.7	201.8	13.7	190.7	45.8
pH	9.6	9.5	9.3	10.3	6.9	10.5

매스(Tree bark, Copeat, PKS, Paddy straw)는 바이오차의 수율은 비교적 높으나 기공이 발달하지 못해 영양분 흡착이나 토양질 개량에 효과적이지 못하기 때문에 직접적인 연료로 활용하거나 혹은 추가적인 활성화 공정을 통해 비표면적을 증가시켜 토양에 활용할 수 있다.

후 기

본 연구는 농촌진흥청 공동연구사업(PJ00796620 11)의 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] H. Yang, R. Yang, D.H. Lee, C. Zheng, "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis", Fuel 86, 1781-1788
- [2] Y.W. Lee, P. Eum, C Ryu, Y.K. Park, J.H. Jung, S. Hyun, "Characteristics of biochar produced from slow pyrolysis of Geodae-Uksae 1", Bioresource Technology 130, 2013, 345-350
- [3] J.E. Thies, M.C. Rilling, "Characteristics of biochar : biological properties (Ch.6). In: J. Lehmann, S. Joseph (Eds), Biochar for Environmental Management". Earthscan, Gateshead, 2009, pp 85-105
- [4] A. Nigussie, E. Kissi, M. Misganaw, G. Ambaw, "Effect of Biochar Application on Soil Properties and Nutrient Uptake of Lettuces(Lactuca sativa) Grown in Chromium Polluted Soils", Am-Euras.J. Agric. & Environ. Sci. 12, 2012, 369-376