

열분해에 의한 바이오매스의 유류자원화 기술에 관한 기초 연구

최혁진[†] · 유선경 · 오상우 · 이승국 · 이승훈
한국해양연구원 해양시스템안전연구소

The Primary Research on oil Conversion Technology of biomass by Pyrolysis

Chio Hyuk-jin[†], Yoo Sun-kyoung, Oh Sang-woo, Lee Seung-guk and Lee Seung-hoon

Maritime and Ocean Engineering Research Institute, KORDI, 171 Chang-dong, Yusung-gu, Daejeon 305-343, Korea

요 약

본 연구는 수산 폐기물, 폐어망 등 해양 유기성 폐기물을 유류와 같은 대체 에너지 자원으로 개발하기 위한 기초 연구로 수행되었다. 현재까지 페플라스틱이나 페타이어와 같은 석유공업을 기반으로 한 유기성 폐기물을 유류자원화하여 대체연료로 사용하는 연구가 활발하고 상용화된 사례들은 많다. 그러나 주위에 쉽게 버려지는 음식물 쓰레기, 유기성 폐기물을 이용해 대체자원을 개발하는 연구는 미미한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 동물성 유기 폐기물을 사용하여 고온고압 하에서 열분해를 이용해 오일을 얻었고, 오일의 성분과 특성을 조사하여 대체자원으로의 가능성을 평가하였다. 250°C, 40 atm에서 열분해한 바이오오일은 점도가 높아 불순물을 제거에 어려움이 있었고, 발열량이 중유(重油)보다 다소 낮았으며, 연료로 사용하기에는 부적합한 다양한 종류의 가스 생성물을 얻었다. 하지만 기존의 열분해 방법들이 500°C 이상의 고온에서 반응시키는 것과 달리 대상물질 자체의 수분을 이용해 증기압으로 가압하기 때문에 250±5°C의 낮은 온도에서도 열분해할 수 있었다. 그러나 바이오오일의 점도가 높아 액상연료로 사용하기에는 미흡하였다.

Abstract – This study aims to develop an alternative energy like oil made from marine organic waste by marine products waste, spent fishing nets. There are already many commercial examples and case studies based on the petroleum industry-refuse plastic or refuse tire, however, it is rare that a research developing alternative energy from food waste and organic waste. Therefore, this study investigated the oil made from thermal decomposition under the high temperature and high pressure condition, and examined the possibility for commercial use by testing its own characteristics. A bio-oil from thermal decomposition at 250°C and 40 atm was hard to remove impurities because of its high viscosity, showed lower caloric value than heavy oil, and generated various gases which were not appropriate for the use of fuel. It is noticeable that thermal decomposition was occurred at 250±5°C using steam pressure, which much lower compared to the existing method of thermal decomposition, more than 500°C. Since the high viscosity of bio-oil, it is necessary a further study to use as liquid fuel.

Keywords: pyrolysis(열분해), biomass(바이오매스), bio-oil(바이오오일)

1. 서 론

화석연료의 한정된 매장량과 편중된 분포 특성으로 인해 수급 불안정의 문제가 들어남에 따라 인류는 대체 에너지 개발에 지속적인 노력을 기울여왔다. 최근 10여년간 재생 가능한 자원 개발에 꾸준한 노력을 기울여 왔으며, 일부의 재생자원에 대한 연구에 성과를 얻으면서 실질적인 대체 에너지 개발에 좋은 성과를 거둘 것

으로 기대하고 있다. 특히 식물을 비롯한 바이오매스(biomass)가 화석연료 중심의 기존 산업시설 및 장치 등에 직접 적용할 수 있는 대체자원으로 인식되면서 커다란 관심을 끌고 있다[1-3].

바이오매스란 육상과 수상의 동·식물 및 미생물을 포함하는 지구상의 유기체 전부를 물질로 환산한 것을 가리키는 것으로, 농업과 임업 관련 부산물, 하수처리장의 슬러지, 플라스틱과 같은 도시 고형 폐기물, 음식물 쓰레기 등의 유기성 물질 전체를 포함하고 있다[4-5].

[†]Corresponding author: hjchoi@moeri.re.kr

현재 열분해 기술을 이용한 유류자원화 기술연구는 주로 폐합성수지를 이용한 연구가 많이 이루어져 왔으며, 일부는 상용화 되어 있다.

폐합성수지의 열분해는 전통적으로 독일과 일본이 앞서고 있다. 특히 독일은 폐합성수지 열분해와 관련된 기술을 오래 전부터 발전시켜 왔으며, 함부르크대학의 Kaminsky 교수를 중심으로 유동상을 이용한 중·고온 열분해기술을 개발했으며, 이외에도 대표적인 공정으로 아헨대학, 베바오일, GMU, CET GmbH, PKA 등을 꼽을 수 있다. 일본은 촉매열분해를 이용하여 폐합성수지로부터 석유화학연료를 얻는 것에 연구의 목표를 두고 발전시켰으며 크게 이화학연구소-USS계열과 북해도 공업기술연구소-후지 리사이클사 계열의 두 가지가 있다. 독일은 열분해 부산물을 직접적으로 에너지로 활용하는 것에 초점을 두고 있으며 일본은 생성 부산물을 고부가가치 석유화학에너지로 전환하는 것에 치중해 왔다. 즉 일본은 연료로서 가치가 저하되는 1차 열분해 산물인 지방족 화합물을 촉매반응으로 휘발유, 등유로 전환하는데 목표를 두고 연구개발을 진행해 왔다. 현재까지의 기술수준이나 상황을 분석하면 대규모 상용화가 되어 운영되고 있는 독일의 열분해기술 수준이 가장 앞서 있지만, 열분해를 통해 폐기물을 양질의 가솔린으로 전환하는 것이라고 본다면, 석유화학연료의 생산에 목표를 두고 진행되는 일본식 공정이 향후 열분해 기술의 방향이라고 판단된다 [6-9]. 국외 기술 개발의 문제점은 열분해 동역학과 반응 기작 등에 대한 기초적인 연구가 부족하여 기술 개발의 한계에 부딪혔으며, 이를 해결하기 위해 지난 몇 년간 이론적인 연구가 활발히 진행되고 있는 상황이다.

국내의 경우는 폐합성수지의 열분해에 대한 연구가 약 8년 전부터 학계와 국책연구소를 중심으로 진행되고 있으나, 선진국 특히 독일의 열분해기술을 모방하는 수준이고, 독자적이며 기술집약적인 형태의 시스템을 개발하고 있지 못하고 있는 실정이다. 현재는 에너지기술연구소를 중심으로 열분해 반응 조건에 따른 부산물의 생성량 및 종류를 조사하는 수준이며 지속적인 연구개발에 대한 지원이 필요한 시점이다 [10-12].

그러나 대부분은 폐합성수지와 같은 석유화학물질을 열분해하여 바이오오일을 얻는 기술이며, 일부 연구에서는 식물성 기름의 품질을 경유나 중유 수준으로 향상하는데 열분해를 이용하거나, 열분해를 이용한 동물성 폐기물과 같은 바이오매스에 대한 연구는 거의 미미한 실정이다.

본 연구는 동물성 폐기물을 열분해하여 생성물의 형태, 조성 등의 성질과 열분해 반응 온도와 압력조건, 체류시간 등의 특성을 분석하여, 열분해를 이용한 해양 유기성 폐기물 유류 자원화 기술 개발을 위한 가능성을 평가하기 위한 기초 연구로 수행되었다.

2. 실험 재료 및 분석 방법

2.1 실험 장치 및 조건

본 연구는 바이오매스의 유류 자원화 가능성을 판단하기 위하

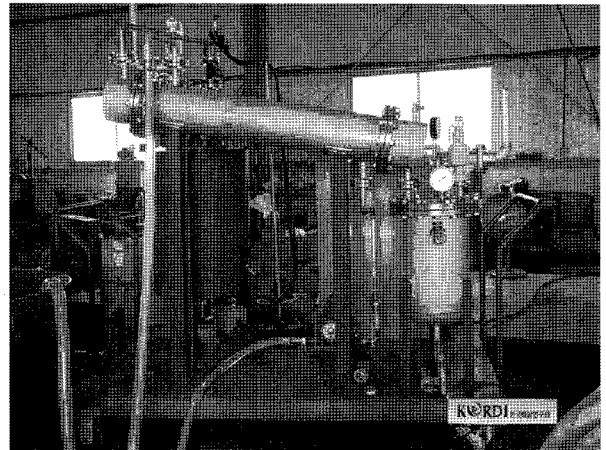


Fig. 1. Biomass pyrolysis reactor of high temperature and pressure.

여 동물성 폐기물인 닭내장을 대상으로 열분해 실험을 시행하였다. 연구에 사용한 열분해 장치는 Fig. 1과 같다. 열분해 반응기의 직경은 317.6 mm, 높이는 868 mm로 회분식 반응기이다. 열분해에 사용될 닭내장은 15 kg을 사용하였으며, 열분해 온도와 반응시간을 변화시키면서 실험하였다. 반응기 안에 대상 바이오매스인 닭내장을 넣고 반응기 탱크를 잠근 후, 안전을 위해 반응기 안의 압력이 40 atm을 넘으면 자동으로 열리는 safety valve를 설치하고, 반응기 내부를 무산소 조건으로 만들기 위해 질소가스(N₂)를 80 ml/s의 속도로 15분간 purge 시켰다. 열분해 온도는 250°C로 고정하여 반응기 둘레에 설치한 히터를 이용해 반응기를 가열하였고, 별도의 물은 첨가하지 않고 가열하면서 발생하는 바이오매스 자체의 수증기를 이용해 반응기 내부의 압력을 가압하였다. 열분해 온도인 250°C에 도달하면 열분해 반응시간을 각각 1, 2, 3시간으로 변화시켜 실험하였고, 반응이 끝난 후에는 반응기의 압력을 빼고, 포집 탱크에 연결된 밸브를 열고 동시에 냉각기를 가동하여 열분해 과정에서 생성된 반응 생성물을 냉각하여, 수증기는 응축시켜 물로 회수하고, 열분해 오일(oil)은 배수하여 수집하였고, 열분해 가스는 tedlar bag에 포집하였다.

2.2 분석방법

열분해 생성물은 그 특성을 조사하기 위해 발열량, 점도, 원소 분석, 가스분석, TPH(Total Petroleum Hydrocarbon, 석유계 총 탄화수소)분석을 하였다. 열분해하여 얻은 바이오오일의 발열량은 KS M 2057-1997 방법으로 한국석유품질검사소에 의뢰하여 측정하였다. 점도는 Rheostress 1으로 18 Pa로 30°C에서 측정하였다. 원소분석은 서울대학교 기초과학 공동기기원에 의뢰하여 C, H, O, N, S 원소를 분석하였다. 오일의 TPH 분석은 GC(HP 6890, FID)로 injector 280°C, detector 300°C, oven 40°C에서 2분, 250°C 까지 10°C/min으로 승온시켜 분석하였고, 칼럼은 HP-5(25 m×0.2 mm×0.33 μm)으로 Split ratio는 100:1로 분석하였다. 가스 분석은 GC/MS(HP 6890)를 사용하여 injector 150°C, detector 250°C, oven 50°C

에서 5분, 240°C 까지 5°C/min으로 승온시켜 분석하였고, 칼럼은 HP-1(60 m×1.0 mm×0.32 μm)을 사용하였다. Split ratio는 10:1로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 온도 변화에 따른 압력변화

본 연구는 열분해 바이오매스 자체에 포함된 수분을 이용하여 증기압으로 압력을 가해 실험하였다. 온도의 상승변화에 따라 Fig. 2 와 같이 증기압이 상승하였다. 이는 안전과 고온 고압의 반응기 설계시에 필요한 데이터이고, 온도와 증기압과의 관계를 알기위해 필요한 결과이다. 본 연구에서의 온도변화에 따른 압력변화 결과는 기존의 Properties of gaseous water table[13]과 거의 동일하였다. 따라서 온도에 따른 압력변화를 알고자 할 때 기존의 Properties of gaseous water table을 이용해도 무방할 것으로 보인다. 열분해 온도인 250°C 까지 도달하는데 약 36분의 시간이 소요되었고 열 분해 온도 250°C에서의 증기압은 40 atm이었다.

3.2 열분해 생성물

열분해 생성물은 Fig. 3과 같이 액상(a)와 기상(b)의 물질을 얻었다. 열분해 전후의 반응물과 열분해 생성물의 메스밸런스(mass balance)를 확인하기 위해 무게를 측정하였다. 반응물질에 대한 생성물질의 메스밸런스(mass balance) 비교는 Fig. 4로 나타내었다.

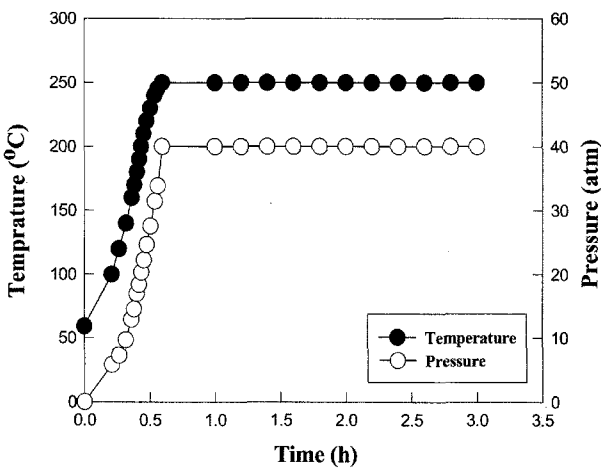


Fig. 2. Heating and pressurizing rate in pyrolysis reactor.

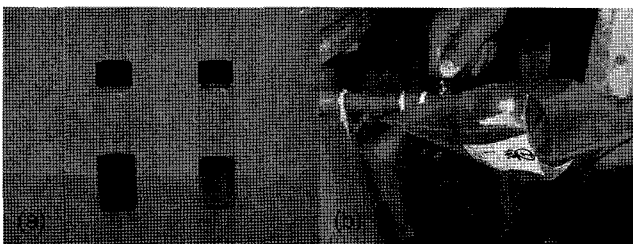


Fig. 3. Products of pyrolysis (a)liquid phase, (b)gas phase.

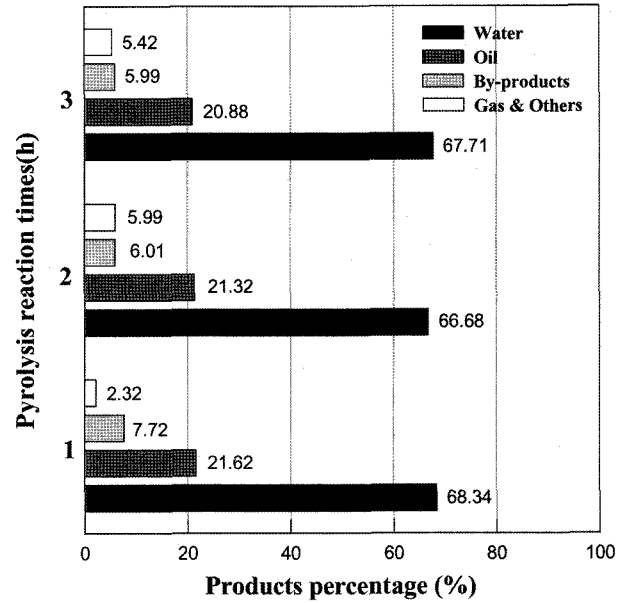


Fig. 4. Mass balance of pyrolysis products.

반응물질인 바이오매스의 약 67%는 수분이었고, 액상 생성물 즉 오일은 전체 반응물의 20%가 생성되었다. 그리고 약 7%는 열분해 부산물인 찌꺼기(char)였고, 나머지 6%는 가스 및 기타 실험중 손실량으로 사료된다.

3.3 발열량 분석

발열량은 바이오오일의 잠재 열량을 제시하는 것으로 열분해 생성물의 연료로서의 가치를 간접적으로 파악하는데 필수적으로 필요한 자료이다. 발열량은 한국석유품질검사소에 의뢰하여 분석하였으며 그 결과는 Fig. 5와 같다. 열분해 온도 250°C, 증기압 40 atm에서 1, 2, 3 시간 열분해한 유기성 폐기물의 액상 생성물 중 2시간 동안 열분해한 액상 생성물이 가장 발열량이 컸다. 일반적으로 가솔린과 중유(重油, heavy oil)의 발열량은 각각 12,000과 10,000

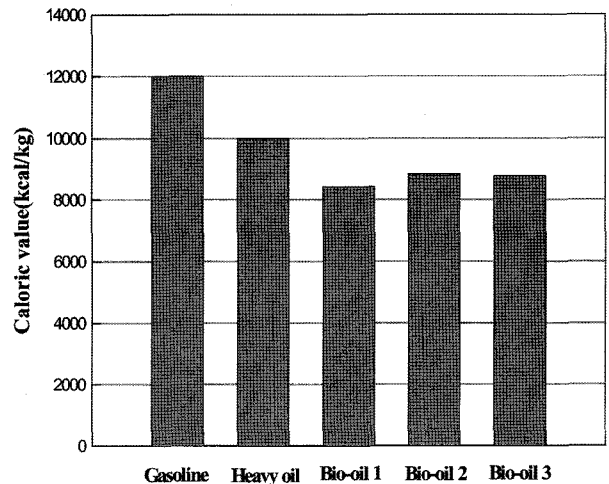


Fig. 5. Comparison of caloric value for gasoline, heavy oil and bio-oil.

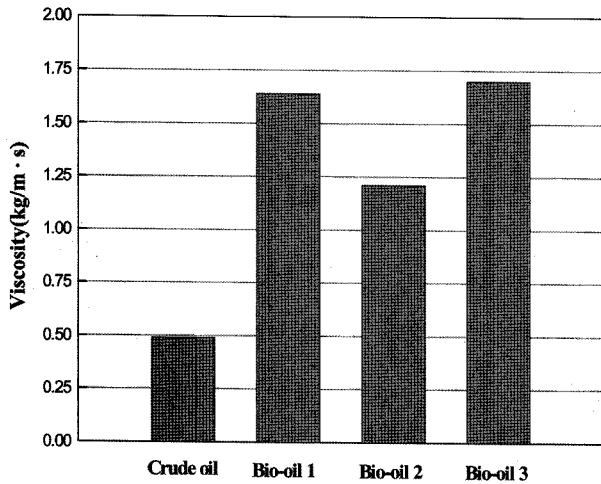


Fig. 6. Comparison of viscosity for crude oil and bio-oil.

kcal/kg이다[14]. 본 실험에서의 액상 생성물의 경우 발열량이 중유보다 약 1,300 kcal/kg 정도 낮았지만 생성물 안의 불순물이 많은 것을 감안하고, 이 불순물을 제거한다면 중유 수준 내지는 그 이상의 발열량을 가질 것으로 보인다.

3.4 점도 분석

점도는 윤활유의 물리화학적 성질 중 가장 기본이 되는 성질로서, 액체가 이동할 때 나타나는 내부저항(마찰저항)을 말한다. 너무 높은 점도의 윤활유를 사용할 때 유체 유동에 대한 내부저항이 커지게 되어 전력소모 증대, 과부하, 온도 상승 등을 초래하게 되며, 지나치게 낮은 점도의 윤활유를 사용하게 되면 유막파손에 따른 제반 문제를 발생하게 된다[15].

본 연구의 열분해 바이오오일의 점도는 Fig. 6과 같다. 1, 2, 3 시간의 열분해 반응시간 중 2 시간동안 열분해 한 바이오오일이 1 시간 열분해 것의 35%, 3 시간 열분해 한 것의 40% 정도 점도가 낮았다. 그러나 각 열분해 바이오오일은 원유와 비교하였을 때 3~3.5배 정도 점도가 높았다. 바이오오일의 경우 점도가 높아 윤활유로 쓰기에는 부적합하다. 그러나 불순물을 제거하고 2차 열분해나, 촉매 등을 사용하여 바이오 오일의 개질을 개선한다면 윤활유로 사용이 가능하리라 생각한다.

Table 1. Results of elementary analysis in bio-oil

Element(%)	Pyrolysis reaction time (h)		
	1	2	3
C	71.9450	73.2337	72.8679
H	11.1957	11.5740	11.3066
N	3.0407	3.3639	3.7689
O	12.8198	11.7549	11.4081
S	-	-	-
Other	0.9988	0.0735	0.6485

※ error: C 0.3%, H 0.1%, N 0.2%, O 0.3%, S 0.2%.
 "-": Not Detected.

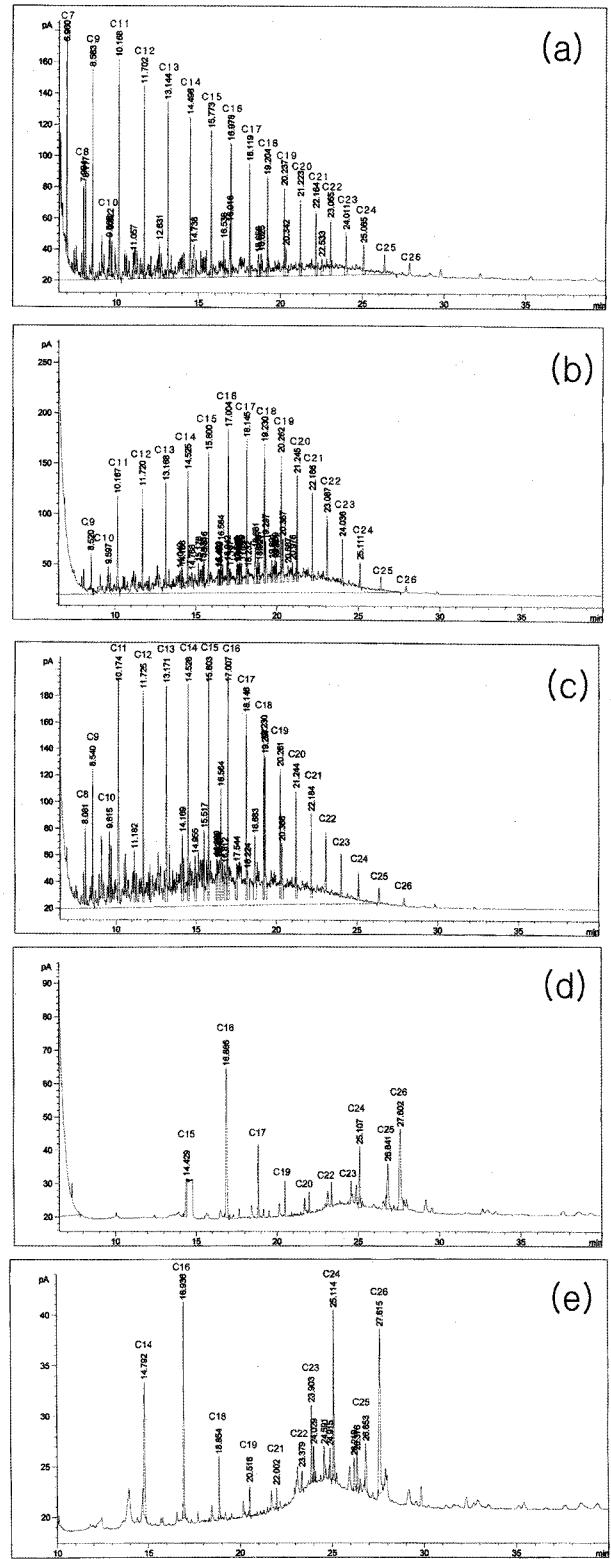


Fig. 7. Analysis results of TPH. (a) crude oil, (b) diesel, (c) gasoline, (d) chicken fat, (e) pyrolysis oil.

3.5 원소분석

원소분석은 서울대학교 기초과학 공동기기원에 의뢰하여 C(탄소), H(수소), N(질소), O(산소), S(황)을 분석하였고 결과는 Table 1과

Table 2. Results of gas analysis

Chemicals	
Sulfur Compounds	Disulfide, Trisulfide, etc.
VOC (Volatile Organic Compounds)	Benzene, Toluene, Xylene, Styrene, o-Xylene, p-Xylene, etc.
Hydro Carbon Compounds	Octane, Nonane, Decane, Undecane, Dodecane, Tridecane, Cyclohexene, Cycloheptene, Limonene, etc.

같다. 탄소가 바이오오일의 70% 이상을 나타내었고, 대략 수소 11%, 질소 3%, 산소 12%, 황은 전혀 검출되지 않았다. 그러나 질소가 약 3% 정도 존재하기 때문에 만약 이 바이오오일을 연료로 사용할 경우 대기오염물질인 NOx(질소산화물)가 발생될 것으로 생각되어진다.

3.6 TPH 분석

Fig. 7의 (a), (b), (c)는 각각 원유, 디젤, 가솔린이고, (d)는 일반적인 닭기름, (e) 닭내장을 바이오매스로 하여 열분해한 바이오오일이다. 원유, 디젤, 가솔린은 일반적으로 알려져 있는대로 C8~C26까지 탄소수를 가지고 있다[16]. 이에 반해 일반 닭기름은 C15~C26, 열분해 오일은 C14~C26의 탄소수를 가지고 있었다. 닭기름에 비해 열분해 오일의 탄소수가 약간 적어진 것을 살펴볼 수 있었지만 액상 생성물의 점도가 높았던 것을 참고해 볼 때 바이오매스가 열분해 되었지만 중유 수준까지는 열분해되지 않은 것으로 보인다. 현재의 공정에서 2차 열분해나 촉매반응 같은 추가 공정을 도입해야 좀 더 개선된 오일을 얻을 수 있을 것으로 보인다.

3.7 가스 분석

가스 분석 결과 Table 2와 같이 다양한 종류의 가스가 존재함을 분석할 수 있었다. 가스 생성물의 종류를 살펴보면 악취물질인 disulfide, trisulfide 같은 황화합물과, 벤젠, 톨루엔, 자일렌과 같은 BTEX 계열의 VOC(Volatile Organic Compounds, 휘발성유기화합물)과 octane, nonane, dodecane 같은 탄소수 8개 이상의 탄화수소류 등 다양한 물질이 분석되었다. 폐합성수지의 경우 열분해했을 때에는 LPG수준에 가까운 고질가스를 얻을 수 있지만[16], 동물성 유기 폐기물을 열분해시 발생하는 가스는 반응물질 자체가 복합 유기 화합물로 다양한 가스가 생성되기 때문에 생성가스를 연료로 사용하기에는 부적합한 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구는 수산 폐기물, 폐어망 등 해양 유기성 폐기물을 유류와 같은 대체 에너지 자원으로 개발하기 위한 기초 연구로 수행되었다. 현재까지 페플라스틱이나 페타이어와 같은 석유공업을 기반으로 한 유기성 폐기물을 유류자원화하여 대체연료로 사용하는

연구가 활발하고 상용화된 사례들은 많다. 그러나 주위에 쉽게 버려지는 음식물 쓰레기나 동·식물성 폐기물을 이용해 대체자원을 개발하는 연구는 미미한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 동물성 유기 폐기물을 사용하여 고온·고압 하에서 열분해를 이용해 오일을 얻어 오일의 성분과 특성을 조사하여 대체자원으로의 가능성을 평가하였다. 본 연구에서 얻은 바이오오일의 경우 점도가 높아 불순물 제거에 어려움이 있었고, 이로 인하여 보다 정확한 분석을 할 수 없었다. 또한 발열량이 중유보다 다소 낮았으며, 가스 생성물의 경우 반응물질이 복합 유기체이기 때문에 연료로 사용하기에는 부적합한 다양한 종류의 가스 생성물을 얻었다. 하지만 기존의 열분해 방법들이 500°C 이상의 고온에서 반응시키는 것과 달리 대상물질 자체의 수분을 이용해 증기압으로 가압하기 때문에 250±5°C의 낮은 온도에서도 열분해할 수 있었다. 그러나 바이오오일의 점도가 높아 액상연료로 사용하기에는 미흡하였다.

이를 해결하기 위해서는 2차 열분해나 촉매공정, 산처리 등과 같은 2차 공정을 추가하여 바이오오일의 품질을 향상시킨다면 중유(重油) 수준 또는 그 이상의 오일을 얻을 수 있을 것으로 생각되며, 향후 폐어망, 페로프 등과 같은 고분자 화합물은 물론 수산 폐기물과 같은 동·식물성 해양 유기 폐기물의 유류, 에너지 자원화, 대체 에너지 자원화에 적용할 수 있을 것으로 보인다.

후 기

본 연구는 한국해양연구원의 연구사업인 “해난사고 예방 및 구난체계 구축 사업”의 일부로 수행되었다. 이번 기초 연구를 바탕으로 열분해 반응기와 기타 공정을 수정 보완하여 다양한 해양유기성 폐기물의 유류 자원화 연구를 진행할 예정이다.

참고문헌

- [1] Price, B., 1998, Electricity from Biomass, Financial Times Business Ltd. ISBN 1 84083 0735.
- [2] Sharma, S. K., 1981, Biomass as non-fossil fuel source, American Chemical Society, p.564.
- [3] Peter McKendry, 2002, Energy production from Biomass(part1), Bioresource Technology, p.37-46.
- [4] Hohenstein, W. G. and Wright, L. L., 1994, Biomass and Bioenergy 6(3), p.161.
- [5] Klass, D. L., 1998, Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals, Academic Press, p.495-497.
- [6] 村田勝英, 1997, 化學工學, 61(7), 510.
- [7] 村田勝英, 1994, 發プラの熱分解油化プロセス(2), 化學經濟, Vol.41, No.2.
- [8] Gerald D. Andrews, 1991, Emerging Technologies in Plastics Recycling, ACS Symposium Series 513.
- [9] G Mackey, A review of advanced recycling technology, ACS Symposium Series 609.

- [10] 김동찬, 2002, 폐플라스틱의 연료유화 특성 및 사용 프랜트화 기술의 평가, 한국폐기물학회, Vol.9, No.6, 637-647.
- [11] 신대현 외 2명, 2002, 폐플라스틱의 화학적 재활용과 열분해 유화기술, Polymer Science and Technology, Vol.13, No.30, p.322-331.
- [12] 이중기, 2000, 폐플라스틱의 화학적 리사이클링 기술, 공업화학 전망, 제3권, 제2호, p.16-22.
- [13] 서명교외 4명 공역, 화공양론, 도서출판 한산.
- [14] 석유제품의 규격과 품질, 대한석유협회.
- [15] 정기현, 석유화학공업, 보진재.
- [16] 김승도, 2003, 저온 열분해를 이용한 폐어망의 재활용 기술 개발 사업, 해양수산부.
- [17] 최혁진, 2004, 해양 유기폐기물 유통자원화시스템 개발 타당성 연구, 해양수산부.

2006년 9월 28일 원고접수

2007년 5월 22일 수정본 채택