

고정층 가스화에 의한 나왕톱밥으로부터 수소제조특성

정혜진 · 김철호 · 손재익 · 김래현 · 신현웅* · †

서울산업대학교 에너지환경대학원 신에너지공학과, *서울산업대학교 화학공학과
(2008년 1월 16일 접수, 2008년 3월 3일 채택)

Production of Hydrogen Gas by Thermochemical Transition of Lauan in Fixed Bed Gasification

Hye-Jin Jung, Chul Ho Kim, Jae-Ek Son, Lae-Hyun Kim, and Hun Yong Shin* · †

Graduate School of Energy and Environment, Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea

*Department of Chemical Engineering, Seoul National University of Technology, Seoul 135-743, Korea

(Received January 16, 2008; accepted March 3, 2008)

바이오매스 폐기물로부터 수소를 생산하기 위하여 1 m 높이와 10.2 cm의 외경을 갖는 고정층 가스화 반응기를 이용하였다. 촉매를 첨가하지 않은 나왕톱밥과 촉매를 혼합한 나왕톱밥이 시료로 사용되었다. 고정층 가스화 실험 변수로써 온도와 촉매가 공정운전에 미치는 영향을 파악하였다. 반응온도가 400 °C에서 700 °C 범위에서 온도변화에 따른 생성기체 조성의 변화는 온도증가에 따라 수소 생성량이 증가하였으며, 수소, 일산화탄소와 메탄의 생성분율은 탄산나트륨(Na_2CO_3)과 탄산칼륨(K_2CO_3) 촉매 사용에 의해서 증가하였다. 또한, 탄산나트륨 촉매는 탄산칼륨 촉매에 비하여 수소생산 효율에 보다 효과적인 것으로 판명되었다.

The fixed bed gasification reactor with 1 m height and 10.2 cm diameter was utilized for the hydrogen production from biomass wastes. Lauan sawdust was used for non-catalytic and catalytic gasification reaction as a sample in the fixed bed reactor. The fixed bed temperature and catalyst are the major variables affecting the process operation. Thus, the effect of fixed bed temperature and the catalysts on gas composition were studied at the temperature range from 400 °C to 700 °C. The yield of hydrogen was increased at higher temperature in the fixed bed reaction. Fractions of hydrogen, carbon monoxide and methane gas in the product gas increased when sodium carbonate (Na_2CO_3) and potassium carbonate (K_2CO_3) catalysts were used. Furthermore, sodium carbonate catalyst was more effective to obtain higher hydrogen yield compared to potassium carbonate catalyst.

Keywords: biomass waste, hydrogen, sodium carbonate, potassium carbonate

1. 서 론

바이오매스는 지구상에 고르게 분포하고 있는 풍부한 자원으로 광합성에 의해 태양에너지를 화학에너지로 전환하는 유기물로서 농업 및 임업 부산물이나, 도시고형폐기물 등이 포함 된다[1-4]. 바이오매스는 화석연료와는 달리 안정적이고 지속적인 공급이 가능하며 식물체 생장을 통해 이산화탄소 흡수 작용에 의하여 지구온난화 경감효과를 제공하는 장점을 가지고 있다[5,6]. 또 이는 유일하게 탄소화합물로 구성된 재생가능자원이므로, 화석연료를 대신하여 산업에 적용성이 좋은 형태의 에너지 및 연료 그리고 화학공업의 원료공급원으로서의 역할을 할 수 있는 자원이다 [5,7].

바이오매스 전환공정에는 바이오에탄올 발효, 바이오 디젤, 혐기성소화, 연소, 가스화, 급속열분해 등이 있는데[8], 이러한 공정 중에 각광 받고 있는 가스화 기술은 바이오매스를 사용하여 보일러, 지역난방에 사용

될 수 있는 열원을 얻을 수 있으며, 생성가스는 가스터빈 및 연료전지에 이용하여 수송용이나 화학제품으로 이용이 가능하고 가스화를 한 후 발생된 회분의 경우는 농업용 비료로 이용될 수 있다[9-11]. 이렇게 바이오매스가 지닌 장점으로 활용가능성이 있음에도 불구하고 국내 바이오매스 폐기물의 발생량에 비해 재활용률은 저조한 실정이며, 대부분 매립 또는 일부 소각에 의존함으로써 환경오염을 일으키는 심각한 사회문제가 발생되고 있다. 향후 환경문제 및 폐기물 처리비용의 증가와 매립지 한계 등의 문제를 보완할 재자원화 할 수 있는 공정이 상용화되기까지 많은 연구와 실증시간이 필요한 실정이고 열분해/가스화 기술에 대해 많은 연구를 추진해야 할 필요성과 당위성을 발견할 수 있다[12].

폐기되는 바이오매스를 자원화하는 경우 원료비용을 절감할 수 있고 폐기물 처리에 따른 비용절감과 기타 제반효과도 이를 수 있다. 특히 목재 폐기물은 선별, 수거, 운반, 보관 등의 측면에서 적용이 용이한 물성을 갖추고 있다[13]. 바이오매스를 이용한 기초적인 연구는 독일 등 유럽에서 60~70년대부터 이루어져 왔으며, 상당한 기술발전을 이루어 Ba-

† 교신저자 (e-mail: hyshin@snut.ac.kr)

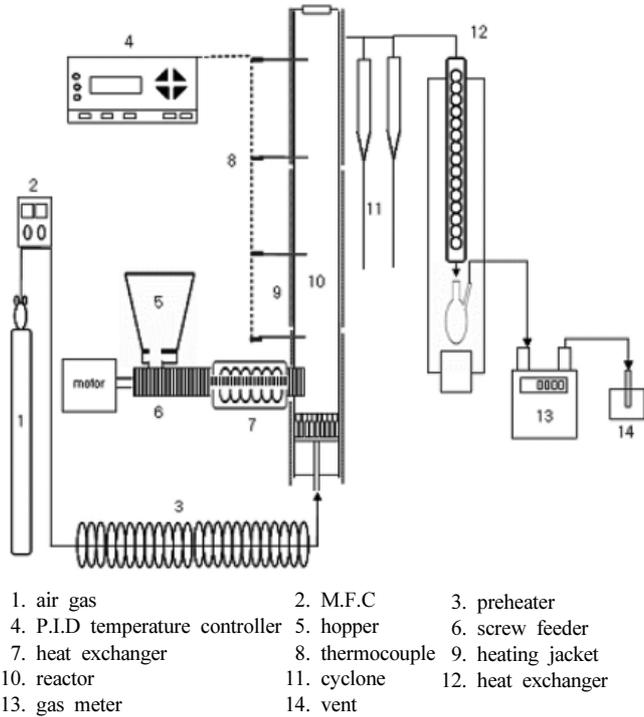


Figure 1. Schematic diagram of biomass gasification process.

bcock Borsig Power GmbH, Lurgi Energie und Umwelt GmbH 등의 업체에서는 상용화단계까지 발전시키고 있지만[14], 국내의 바이오매스 열화학적 처리기술에 대한 연구는 아직 초기단계로, 기초자료가 부족하고 기반기술이 상당히 뒤떨어져있는 실정이다. 또한 열화학적 처리의 중요한 인자인 대상물질, 온도조건 및 지속시간, 로의 형태, 가열형태 등의 연구를 토대로 외국의 경우에 맞게 설계되어 있는 시설을 국내에 그대로 적용하기에는 무리가 있으므로 국내 실정에 맞는 조건을 파악할 필요가 있다. 국내에서도 단일성분에 대한 연구는 많이 진행되고 있는 상태이고, 혼합시료에 대한 연구는 아직 파일럿 규모의 연구 정도로 상용 규모에 사용할 수 있는 연구는 부족하다[15-17].

본 연구에서는 목공소에서 버려지고 있는 폐목재를 이용한 재생에너지의 형태로 수소생산의 가능성을 검토하기 위하여, 폐목재로 많이 사용되는 나왕톱밥을 가스화에 의한 열화학전환을 통하여 최대 수소생산이 가능한 조업조건을 찾는 연구를 수행하였다. 나왕톱밥의 열중량분석을 통해 열적분해특성을 조사하였으며, 고정층 가스화반응을 이용하여 반응기 성능에 영향을 미치는 가장 중요한 변수인 반응온도의 영향과 탄산나트륨 및 탄산칼륨 촉매의 영향에 따른 생성되는 수소가스의 수율을 비교하였다.

2. 실험

2.1. 장치

전체 공정은 Figure 1과 같이 분위기 가스 주입부, 시료 주입부, 반응기, 생성가스 배출부와 포집부로 구성되어 있다.

분위기가스로는 공기를 사용하였으며 반응기로 주입되기 전 단계에 반응기 내부온도에 영향을 주지 않기 위해 예열기를 설치하여 분위기가스를 예열하였다.

시료투입을 위해 호퍼를 제작하고 시료를 투입하기 위해 시료 공급장

치를 반응기 옆에 부착하고 시료투입부와 반응기의 접촉되는 부분은 고온이므로 열분해가 일어나 타르가 생성되며 이 타르의 응고를 막기 위해 냉각기를 설치하였다. 또한 생성가스가 역류하는 것을 방지하고 원활한 시료 투입을 가능하게 하기 위해 호퍼 뚜껑에 교반기를 부착하였다.

반응기는 스테인레스 재질(SUS304)로 높이 1 m, 내경 10.2 cm로 제작하였고 분위기가스를 고루 분산시키기 위해 반응기 하단에 가스분산장치를 부착하였고 가스분산장치의 높이는 프리보드로부터 0.1 m 정도이고, 프리보드에 글라스비드를 채워 가스의 원활한 주입을 가능하게 하였다. 반응기 내부온도를 제어하기 위해 PID 방식의 온도조절기를 설치하여 설정온도를 일정하게 유지시키고 가스분산장치로부터 300 mm, 450 mm, 600 mm, 700 mm의 위치에서 내부온도를 측정하였다.

생성된 가스 내에 포함된 분진을 제거하기 위하여 2개의 사이클론을 설치하였으며, 가스배출구 부분에 배출되는 가스생성물을 냉각시키기 위하여 냉각기를 설치하고 사이클론에서 제거되지 않은 분진을 제거되도록 필터를 설치하였다. 최종적으로 배출되는 생성가스를 테들러 백에 포집하여 기체크로마토그래피(Acme 6000 GC, Younglin, Korea)에 성분을 분석하였다.

2.2. 시료

열분해 및 가스화 공정의 시료는 목질계 바이오매스인 나왕톱밥, 그리고 톱밥에 촉매(톱밥 : $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 8 : 2$, 톱밥 : $\text{K}_2\text{CO}_3 = 8 : 2$)를 혼합하여 각각의 열분해 특성을 고찰하였다. 바이오매스 특성을 알아보기 위해 샘플을 약 1.5 mg 칭량하여 C (탄소), H (수소), N (질소), S (황)는 원소 분석기(elementary analyzer, Flash EA1112, thermo electron corporation)를 통해 측정하였고, O (산소)는 전체 가연 성분 중 C, H, N, S를 제외한 나머지로써 계산하였다. N은 다른 성분에 비해 적은 양이 존재하였고 S의 경우는 원소분석 결과 검출한계치 이하의 극미량이 측정되었다. 또 고위발열량(HHV, higher heating value)분석을 위해 봄베식 자동 열량측정계(auto calorimeter, AC-500, LECO Instruments)를 이용하여 샘플에 대한 고위발열량을 측정하였다. 이 장비는 약 0.5 g의 샘플을 채취하여 셀에 담은 뒤 용기에 넣고 밀봉한 후 산소(순도 99.99%)를 압력이 400 psi에 다다를 때까지 충전시킨다. 그 후 전기적으로 샘플에 점화를 시켜 상승된 수온을 통해 단일적으로 고위발열량을 측정하게 되어 있다. 이러한 분석방법에 의한 일반적인 오차범위는 $\pm 60 \text{ KJ/kg}$ 으로 알려져 있다. 사용된 시료들의 측정은 건시료 중량기준 하에서 실시하였다. 원소분석 결과와 고위발열량분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 실험을 위해 표준체에 체분리하여 500 μm ~ 1.0 mm만을 선별하여 100 $^\circ\text{C}$ 의 건조기에서 12 h 이상 건조하여 열분해 및 가스화 특성을 고찰하였다.

2.3. 가스화

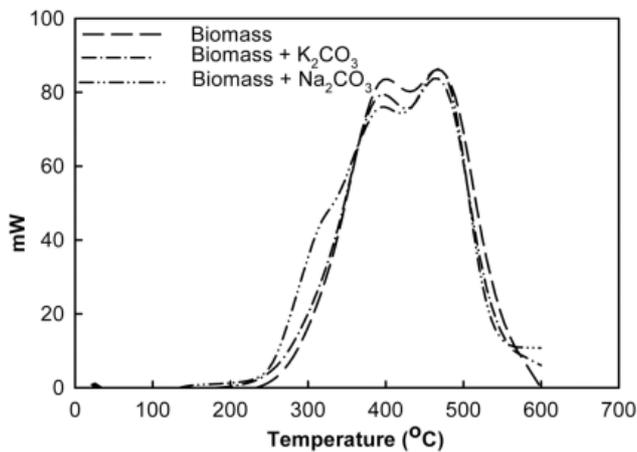
반응기 및 호퍼를 공기로 세정한 후 반응기 내부온도가 설정온도에 도달하면 안정화를 시킨 후에 건조된 시료를 호퍼에 넣고 분위기가스를 흘려주었다. 분위기가스로는 공기를 사용하였으며 이때의 유량은 1.0 L/min으로 일정하게 유지시키고 시료를 12 g/min으로 5 min간 연속 주입하다가 5 min 이후에 스크류를 멈추어 시료투입을 중단시켜 공기 분위기에서 톱밥과 20 wt%의 촉매를 혼합한 시료에 대해 400 ~ 700 $^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 100 $^\circ\text{C}$ 간격으로 400, 500, 600, 700 $^\circ\text{C}$ 의 4개의 온도 조건에서 실시하였고 반응시간이 경과한 후 반응기에서 얻어진 가스를 테들러 백에 포집하여 기체크로마토그래피에 분석하여 비촉매 반응조건과 촉매 반응조건을 비교하였다.

Table 1. Composition and Higher Heating Value (HHV, MJkg⁻¹) of Sawdust

Nitrogen (%)	Hydrogen (%)	Oxygen (%)	Carbon (%)	HHV
2.5	6.2	42.3	49.0	18.37

Table 2. Specification and Conditions of Gas Chromatography

Instrument	Young Lin Instrument Co. Ltd. Acme 6000 GC
Column	carboxene - 1000, 15*1/8"SS, SUPELCO
Injector temperature	220 °C
Detector temperature	220 °C, TCD
Carrier gas	Ar, 30 mL/min
Oven temperature	35 °C -8 min to 210 °C -2 min at 20 °C/min
Sample	1 mL

**Figure 2. Thermal analysis results of raw materials (DSC).**

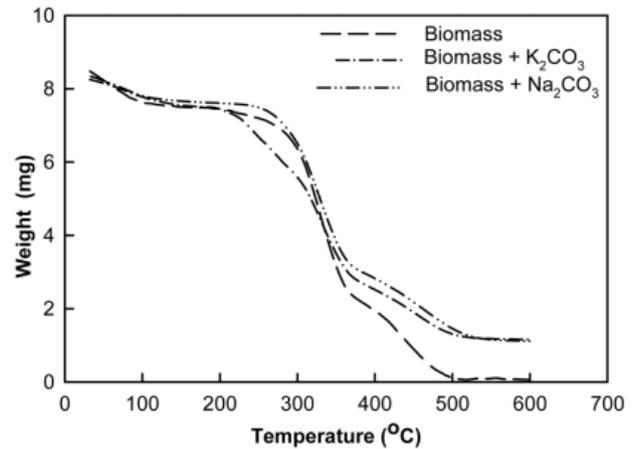
2.4. 생성가스 분석

가스시료 배출구에 테플러 백을 연결하여 포집된 생성가스를 분석하기 위하여 기체크로마토그래피가 사용되었고 생성된 주요 기체성분인 H₂, O₂, N₂, CO, CH₄, CO₂의 양을 정량분석하였다. 기체크로마토그래피의 분석조건은 Table 2에 요약하였다. 생성기체와 함께 다량의 분위기가스가 포함되어 있기 때문에 순수한 열화학적 전환에 생성되는 기체에 대한 농도를 구하기 위해 배출되는 전체 가스 중 분위기가스의 농도를 제외한 나머지 가스성분들의 농도를 합하여 100%로 환산하여 각 성분들의 구성비를 계산하였다. 수율계산은 기체크로마토그래피로 분석된 가스성분별 농도값을 실험과정동안 배출된 전체 가스량에 적용시켜 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열중량분석

본 연구에서는 가스화반응의 여러 가지 변수들 중 가장 중요한 조업변수인 온도조건을 달리하며 그에 따른 생성물의 변화를 관찰하였다. 열화학적 전환 반응의 온도조건 결정에 영향을 주는 대표적인 인자로 승온속도, 열화학적 전환 반응의 지속시간, 최종 온도를 들 수 있다. 시료의 열분해 특성을 파악하기 위해 열중량분석기(Shimadzu DSC-50, TGA-50H)를 이용하여 비등온 열분해실험을 실시하였다. 비등온 열분해실험

**Figure 3. Thermal analysis results of raw materials (TGA).**

으로부터 분석된 열분해 개시온도, 주된 열분해 구간 등의 열분해특성을 기초로 하여 전기로의 온도를 35~600 °C의 온도범위에서 실제 열화학적 전환 환경인 공기분위기에서 30 mL/min의 유속으로 20 °C/min의 승온속도를 설정하여 실험을 실시하여 온도에 따른 무게감량을 관찰하였다.

Figure 2와 Figure 3은 실험에 사용된 촉매를 사용하지 않은 톱밥시료와 톱밥에 촉매를 8 : 2로 혼합한 시료의 TGA 및 DSC 곡선이다. 바이오매스의 주성분은 셀룰로오스, 리그닌, 헤미셀룰로오스로 구성되어 있다.

TGA와 DSC의 분석한 결과에서 알 수 있듯이 100 °C 이하의 영역과 250~400 °C 영역에서 가장 큰 질량감소가 나타났으며, 최대로 분해되는 온도는 350 °C 근처로 관찰되었다. 약 100 °C 이하에서의 무게감량은 바이오매스의 성분중의 자유수분의 증발에 의한 것으로 보이고, 250 °C에 이를 때까지는 질량감소가 거의 없으며 250~400 °C에서 급격한 질량감소를 보이며 대부분의 성분이 분해되었음을 알 수 있다. 이 결과는 섬유소의 분자들이 열치리함으로써 규칙적인 결합이 깨지고 CO, CO₂와 타르 등으로 전환되어 이러한 질량변화가 관찰되는 것으로 해석할 수 있다. 또 촉매를 혼합한 바이오매스의 분석결과는 비촉매 반응일 때와 유사한 분해온도를 관찰할 수 있다.

3.2. 가스화를 통한 생성가스

가스화를 통한 열화학적 전환반응에 의해 생성된 가스의 조성을 파악하기 위해 공기분위기에서 촉매를 첨가하지 않은 톱밥과 톱밥에 20 wt%의 촉매를 혼합한 시료에 대해 400~700 °C의 온도범위에서 100 °C 간격으로 400, 500, 600, 700 °C의 4개의 온도 조건에서 고정층 가스화반응 실험을 실시하였다. 온도에 따라 비촉매 가스화반응과 촉매를 사용한 가스화반응의 생성가스를 기체크로마토그래피로 분석한 결과를 Figures 4~7에 도시하였다.

본 시스템에서 얻은 가스의 성분별 수율은 최종 온도가 높을수록 크게 나타나고 있으며, 그 전환율을 보면 500~600 °C 사이에서 H₂의 수율은 다른 온도구간에 비해 발생량이 크게 증가하였다. 이는 열중량분석을 통해 확인한 바와 같이 500 °C 이상의 영역에서 완전히 분해가 되었기 때문에 환원가스의 생성이 급증한 것으로 사료된다.

Figure 4에 도시한 바와 같이 H₂의 수율은 반응온도가 높을수록 비촉

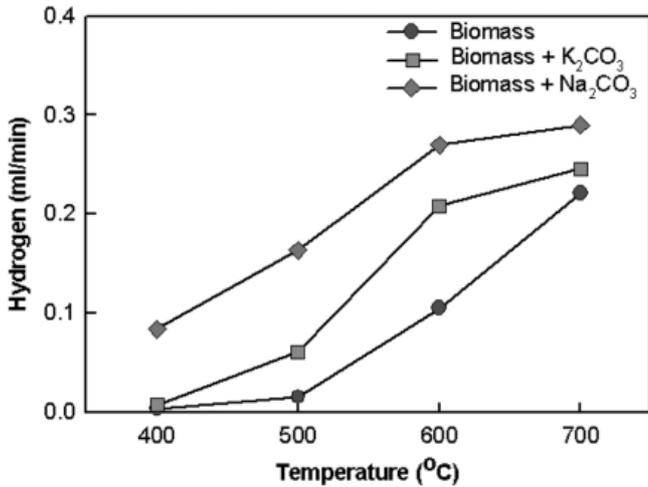


Figure 4. The effects of Na₂CO₃ and K₂CO₃ catalysts on the H₂ composition.

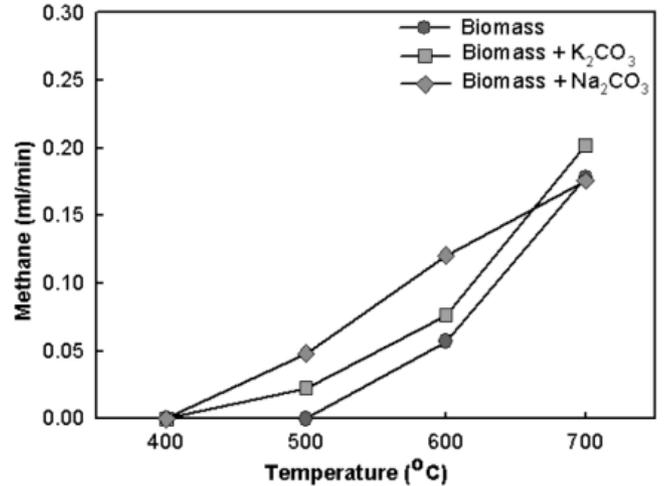


Figure 6. The effects of Na₂CO₃ and K₂CO₃ catalysts on the CH₄ composition.

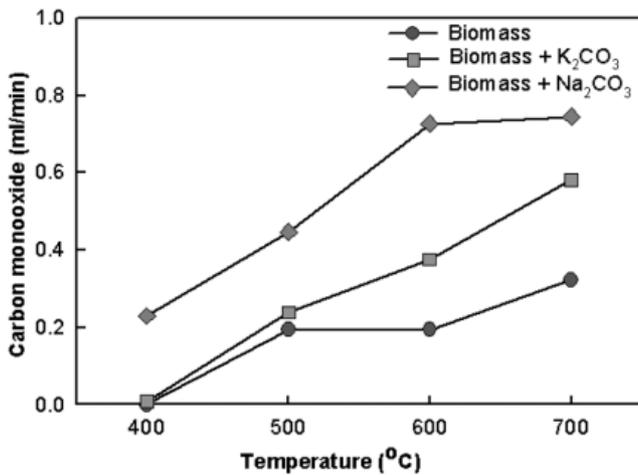


Figure 5. The effects of Na₂CO₃ and K₂CO₃ catalysts on the CO composition.

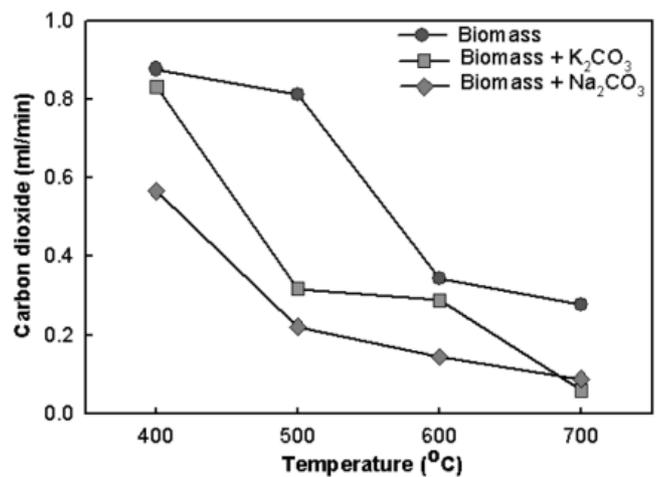


Figure 7. The effects of Na₂CO₃ and K₂CO₃ catalysts on the CO₂ composition.

매반응에서보다 촉매반응에서 많은 양의 H₂가 생성되는 양상을 보이고 촉매반응 중에서도 K₂CO₃보다 Na₂CO₃의 H₂의 수율이 증가한 것으로 보인다. 또한 500 °C 이후 구간에서 촉매의 활성이 두드러지게 나타나고 있음을 확인할 수 있다. 이는 열분해가 고온에서 더욱 활발하게 진행하여 많은 양의 가스가 생성되었고, 타르는 스스로 상당량의 에너지를 함유하므로 타르를 제거하기에 용이한 촉매를 사용하여 H₂, CO, CH₄와 같은 연료가스로 전환된 것으로 보여진다.

Figure 5에 도시한 바와 같이 CO의 경우도 높은 온도에서 생성되는 수율이 증가하는 양상을 보이는데, 이것은 고온으로 갈수록 syngas의 생성이 활발해져 CO의 수율도 증가한 것으로 보여진다.

Figure 6에 도시한 바와 같이 CH₄의 경우는 온도가 증가함에 따라 H₂와 유사한 경향으로 CH₄의 생성이 활발해지는 것으로 나타났고 600 °C 이상의 온도구간에서 가스의 생성량이 더욱 활발해지는 것을 볼 수 있다. 이것은 원료물질이 분해되는 온도구간 이상으로 가스의 생성량이 활발히 진행된 결과로 보여진다.

Figures 4~6에서 알 수 있듯이 반응온도에 따른 생성가스의 조성변화는 비촉매반응과 촉매반응 모두 온도가 증가할수록 H₂, CO, CH₄의 조성은 증가하는 것으로 나타났는데 이는 Baron 등이 열역학적 평형상태에서

이상기체화한 가스의 평형상태농도[18]와 유사한 경향성을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 바이오매스계 자원인 폐목 나뭇잎을 재생에너지로 사용하기 위한 기초데이터를 얻기 위하여 고정층 가스화 반응기의 온도 및 촉매의 혼합여부에 따른 수소를 비롯한 생성가스의 성분을 비교해보았다.

반응온도에 따른 생성가스의 조성변화는 비촉매반응과 촉매반응 모두 온도가 증가할수록 H₂, CO, CH₄의 조성은 증가하는 것으로 나타났다. 고정층에서 가스화를 통한 나뭇잎을 열화학적 전환반응은 공기 주입속도 1 L/min, 시료 투입속도 12 g/min에서 400~700 °C의 온도영역에서 촉매를 사용하지 않은 경우와 탄산나트륨 및 탄산칼륨 촉매를 사용한 경우를 비교하여 관찰하였다. 생성가스는 H₂ 0.0037~0.2903 mL/min, CO 0.00~0.7452 mL/min, CH₄ 0.00~0.2021 mL/min의 조성변화를 나타내었다. 온도가 높을수록 수소생성수율이 높게 나타났으며 비촉매 반응일 때 보다 촉매 반응일 때의 수소생성수율이 높게 나타났다. 또한, 촉매 반응 중에서도 탄산칼륨보다 탄산나트륨 촉매의 수소수율이 증가한 것으로 나타났다.

감 사

본 연구는 서울특별시의 지원으로 수행하고 있는 서울시 전력산업 혁신 클러스터 육성 지원 사업(고밀도 지역의 주거 및 상업용 신재생에너지 기술 개발 : Seoul R & BD Program)의 일환으로 수행되었으며, 연구지원에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. S. H. Lee, Y. G. Kim, J. C. Hong, S. J. Yoon, Y. C. Choi, and J. G. Lee, *The Korean Society for New and Renewable Energy*, 467 (2005).
2. A. Friedl, E. Padouvas, H. Rotter, and K. Varmuza, *Analytica Chimica Acta*, **544**, 191 (2005).
3. J. Corella and S. Alvaro, *Fuel Processing Technology*, **86**, 1044 (2005).
4. X. Shuangning, Y. Weiming, and L. Baoming, *Biomass & Bioenergy*, **29**, 135 (2005).
5. W. G. Hohenstein and L. L. Wright, *Biomass and Bioenergy*, **6**, 161 (1994).
6. D. L. Klass, *Energy Policy*, **21**, 1076 (1993).
7. J. K. Jeon, J. M. Kim, Y. K. Park, H. J. Park, S. Y. Myung, J. S. Kim, J. H. Choi, S. D. Kim, and Y. J. Eom, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 901 (2004).
8. Korea Institute of Science and Technology Information, *Techno Leader's Digest (TLD)*, 64 (2005).
9. L.-H. Kim, *Energy Transition and Industrialization of Biomass*, Ajin, Seoul (2005).
10. S. P. Lee, H. M. Kang, and D. H. Park, *KISTI In-depth Information Analysis Report: Biomass* (2002).
11. S. Y. Oh, MS Dissertation, Seoul National University of Technology, Seoul, Korea (2007).
12. S. T. Choo, K. B. Lee, Y. D. Yoo, and Y. S. Yun, *The Korea Society for Energy Engineering*, 633 (2003).
13. Nationwide Waste Generation and Disposal status (2005) (<http://www.me.go.kr/>).
14. S. Christopher, C. Avenell, S. D. Ignacio, and J. G. Anthony, *Fuel*, **75**, 1167 (1996).
15. D. Shun, Y.-S. Ghim, S.-H. Cho, and J.-E. Son, *Journal of KSWE*, **10**, 195 (1993).
16. R. W. J. Westerhout, R. H. P. Valk, R. Meijer, J. A. M. Kuipers, and W. P. M. van Swaaij, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 3360 (1997).
17. E. Henrich, S. Burkle, Z. I. Meza-Renken, and S. Rumpel, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **49**, 221 (1999).
18. R. E. Baron, J. H. Porter, and O. H. Hammond, in *hemistry of coal utilization* ed. by M. A. Elliott, 2nd. supplementary volume, John Wiley & Son, **23**, 1495 (1981).