

미세 조류의 열분해, 부분산화, 연소 특성 연구

서명원 · 김상돈 · 나정걸* · 이시훈*[†]

한국과학기술원 생명화학공학과 및 에너지환경연구센터
305-701 대전시 유성구 구성동 373-1
*한국에너지기술연구원 가스화연구그룹
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
(2009년 10월 7일 접수, 2009년 10월 21일 채택)

Pyrolysis, Partial Oxidation, and Combustion Characteristics of Micro Algae

Myung Won Seo, Sang Done Kim, Jeong Geol Na* and See Hoon Lee*[†]

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Energy and Environment Research Center, Korea Advanced Institute of Science and Technology(KAIST), 335 Gwahak-ro(373-1 Guseong-dong), Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea
*Gasification Research Group, Korea Institute of Energy Research(KIER), 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received 7 October 2009; accepted 21 October 2009)

요 약

미세 조류의 열화학적 반응 특성을 고찰하기 위하여 열중량 반응기(I.D. 5.5 cm, Height 1 m)를 이용하여 클로렐라의 열분해, 연소, 부분 산화에 따른 실험을 수행하였다. 반응 온도(500~800 °C), 클로렐라의 수분 함유량(0~60%), 산소 농도(0~21%)에 따른 클로렐라의 무게 감량 변화를 관찰하였으며 이를 이용하여 열분해, 연소, 부분 산화 반응 특성을 고찰하였다. 수분 함량이 증가함에 따라 탄소 전환율과 반응성이 감소하는 경향이 발견되었다. 열분해의 경우, 건조 시료(수분 함량 0%)에 비하여 수분 함량이 늘어남에 따라 탄소 전환율과 반응성이 급격하게 감소한 반면, 부분 산화(5%) 및 연소의 경우에는 수분 함량이 60%가 되면서 탄소 전환율 및 반응성이 감소하는 경향이 발견되었다. 반응온도 및 산소의 분압이 증가함에 따라 탄소 전환율은 증가하는 경향을 보였으며 chlorella의 연소 반응식은 다음과 같다.

$$\frac{dX}{dt} = (7.41 \times 10^{-1}) \exp\left(-\frac{19600}{RT}\right) (P_{O_2})^{0.209} (1-X)^{2/3}$$

Abstract – Characteristics of pyrolysis, partial oxidation, combustion of chlorella, which is one species of micro-algae, were determined by using thermobalance reactor(I.D. 5.5 cm, Height 1 m). Effect of reaction temperature(500~800 °C), water content in chlorella(0~60%), and oxygen content(0~21vol%) on thermal decomposition of chlorella were also determined and analyzed to investigate the kinetic characteristics of pyrolysis, partial oxidation and combustion. As the temperature and partial pressure increases, the carbon conversion increases. In case of pyrolysis, carbon conversion and reactivity sharply decreased with increasing moisture content. However, carbon conversion and reactivity decreased at 60% water content in case of partial oxidation and combustion. As reaction temperature and oxygen content increased, carbon conversion increased and the combustion reaction rate equation for chlorella has been presented.

$$\frac{dX}{dt} = (7.41 \times 10^{-1}) \exp\left(-\frac{19600}{RT}\right) (P_{O_2})^{0.209} (1-X)^{2/3}$$

Key words: Pyrolysis, Partial Oxidation, Combustion, Thermobalance, Chlorella

1. 서 론

바이오매스 자원은 재생 가능한 에너지원으로 열분해, 부분산화, 연소 등 열화학적 방법을 통하여 오일, 가스 등과 같은 연료 물질, 화학물질의 원료 물질 등으로 이용될 수 있으며, 종류에 따라 wood,

energy crop, aquatic plants, agricultural crops, municipal waste 및 animal waste 등으로 분류할 수 있다[1,2]. 바이오매스는 생장기간 동안 광합성을 통하여 이산화탄소를 흡수하므로, 에너지원으로 바이오매스 자원의 이용은 carbon neutral한 특성을 갖고, 지구온난화 방지에 큰 기여를 할 수 있다[3]. 이 중에서도 특히 조류(algae)는 높은 광합성 효율로 인해 지구 온난화의 주범인 이산화탄소의 흡수 능력이 매우 뛰어난 것으로 알려져 있고, 우리나라는 조류 생산에 알맞은 기후와 넓은 재배면적을 가지고 있으므로 조류를 이용한 기

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: donald@kier.re.kr

*이 논문은 KAIST 김상돈 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

술을 개발하기에 유리한 조건을 가지고 있다. 조류는 형태상으로 거대 조류와 미세 조류로 분류할 수 있으며 미세조류는 다른 lignocellulosic 물질에 비해 빠른 성장 속도, 높은 광합성 능력, 높은 생산량 등으로 연료생산에 매우 적합한 물질로 알려져 있다[4,5] 하지만, 이제까지 *Spirulina*, 클로렐라, *Microcystis*, *Nostoc* 등과 같은 미세조류는 대부분 분말형태나 압축된 알약 형태로 가공되어 건강식품 이용으로만 인식되어 있으며 에너지원으로서의 활용은 미비하다[6].

미세 조류는 생화학적(biochemical), 열화학적(thermochemical), 직접 연소(direct combustion) 변환 공정을 통하여 에너지로 이용할 수 있다[7]. 생화학적 변환 공정을 통하여 에탄올과 바이오디젤 같은 액체 연료를 생산할 수 있고, 열화학적 변환 공정에 속하는 가스화, 열분해, 액화, 수소화 반응을 통하여 오일이나 합성가스를 생성할 수 있다. 마지막으로 직접 연소를 통해 수증기나 전기를 생산할 수 있다. 그러나 미세조류의 열화학적 반응을 통한 에너지 이용으로의 가능성은 가스화, 열분해 반응 등과 연계되어 매우 중요한 연구임에도 불구하고 이제까지의 연구 결과는 미흡한 실정이다. 에너지원으로 이용되는 폐목재, 왕겨 등의 바이오매스와 비교하면 조류는 세포벽 골격 등의 공복점이 있으나, 아밀로오스 구조, 낮은 점도, 가중합도 등의 다른 점을 가지고 있어 다른 열적 분해특성을 가질 것으로 예측된다[8]. 또한, 열분해, 가스화 공정의 적용에 큰 영향을 끼치는 수분 함량이 70% 이상으로 높다. 일반적으로 직접 연소에서는 수분 함량이 50% 이하에서 가능하다[7]. 가스화의 경우, 높은 냉가스 효율을 얻기 위해서 바이오매스 연료의 수분 함량이 20% 이하여야 한다는 결과가 보고된 바 있다[9]. 바이오매스의 수분 함량을 감소시키기 위해서 건조와 같은 전처리 과정이 필요하게 되며 이는 전체적인 공정의 경제적 비용을 증가시키는 단점을 가지게 된다. 따라서 미세 조류를 열화학적 분해 공정에 이용하기 위해서는 수분 함량에 따른 열화학적 분해 특성에 관한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 미세조류의 대표적인 물질인 클로렐라의 열분해, 부분산화(5%) 및 연소 특성을 열천칭 반응기(Thermo-balance reactor)에서 살펴봄으로써 클로렐라의 반응특성을 살펴보고 kinetic 상수를 구하였다. 또한, 클로렐라의 수분 함유량(0%, 20%, 40%, 60%)을 실험 변수로 하여, 이에 따른 고온에서의 열분해, 부분산화(5%) 및 연소 특성을 관찰하였다.

2. 실험

본 실험에 사용된 클로렐라의 공업분석, 원소분석 및 회재분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 공업분석 결과 휘발 성분 및 고정 탄소의 함량은 각각 71.5%와 13.8%로써, 목질 계 바이오매스인 톱밥(sawdust)

Table 1. Proximate, ultimate, and ash analysis of chlorella

Proximate analysis (wt%)	Chlorella	Ultimate analysis (wt%)	Chlorella	
Volatile matter	71.52	C	50.55	
Fixed carbon	13.80	H	7.85	
Ash	8.99	O	21.18	
Moisture	5.69	N	10.68	
Heating value (kcal/kg)	5,370	S	0.63	
Ash analysis	P ₂ O ₅ :	35.5	Fe ₂ O ₃ :	1.98
	K ₂ O:	30.9	Mo:	0.7
	CaO:	25.3	SiO ₂ :	0.64
	MgO:	5.06	Al ₂ O ₃ :	0.55

등과 비슷한 함량임을 확인할 수 있었다. 발열량은 5,370 kcal/kg으로 목질 계 바이오매스에 비하여 1,000~1,500 kcal/kg 정도 큰 값을 가졌다. 원소 분석 결과, 클로렐라에 함유된 단백질 성분으로 인하여 N의 함량이 큰 것으로 밝혀졌으며, 목질 계 바이오매스와 비교하여 O의 함량이 낮고, H의 함량은 높은 편으로 열분해 및 연소 반응에 더 적합한 것으로 판단된다. 또한, 회재분석 결과 목질 계 바이오매스에서는 발견되지 않은 P₂O₅, MgO, Mo 등의 성분이 회재에 포함되어 있었다. P₂O₅는 오산화인으로써 고온에서 클로렐라의 DNA 성분이 파괴됨에 따라 발생하는 것으로 알려져 있으며, MgO는 염류소가 분해되면서 Mg 이온이 분리되어 연소됨에 따라 발생하는 것으로 판단한다.

본 연구에 사용된 열천칭 반응기(thermo-balance reactor)는 Fig. 1과 같으며 크게 반응부, 전자저울 및 반응기체 주입부로 구성되어 있다. 반응기는 내경 5.5 cm, 높이 1 m의 sus 304 파이프로 제작되었다. 반응기 가열을 위해 칸탈 열선을 반응기 외벽에 설치하였으며, 반응기의 내부온도는 시료 basket 아래 5 mm 위치에 설치된 k-type 열전대로 측정하여 비례조절하였다. 반응기체의 혼합을 위해 반응기 하부에는 rashing ring을 충전하였다. 열분해 반응 및 연소반응으로 인한 시료의 무게 변화는 전자저울을 사용하여 2초 간격으로 측정되었고 연결된 PC로 저장하여 해석하였다. 시료는 열 및 물질 전달의 영향을 배제하기 위해 크기는 150 μm 이하로, 무게는 1 g으로 고정하였다. 수분 함유 클로렐라 시료는 건조시료에 무게 기준 0, 20, 40, 60%의 물을 넣어 혼합, 제조하였다. 각각의 시료를 바스켓에 장착한 후, 열분해 반응 시에는 N₂ 가스를, 연소 시에는 공기를, 부분 산화(5%) 시에는 공기와 N₂ 가스를 혼합 주입하여 온도 별 (500~800 °C)로 시간에 따른 무게 감량의 변화를 관찰하였다. 또한

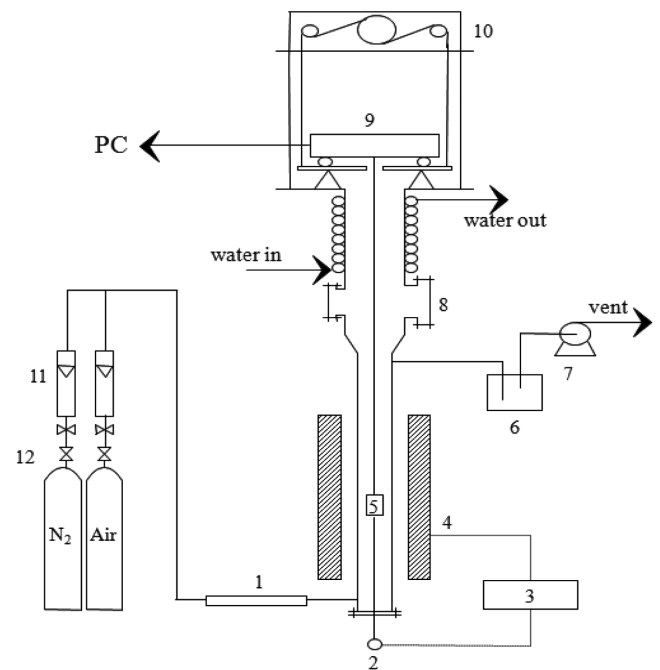


Fig. 1. Schematic diagram of thermo-balance reactor.

1. Preheater
2. Thermocouple
3. Temperature controller
4. Electric heater
5. Sample basket
6. Cold trap
7. Vacuum pump
8. Hatch
9. Electric balance
10. Winch assembly
11. Flow meter
12. Regulator

반응 전환율은 다음과 같이 정의하였다.

$$X = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_\infty} \quad (1)$$

이 때, W_0 는 샘플의 최초 무게이며, W_∞ 는 각각 열분해, 연소 반응 이후의 최종 무게로 열분해의 경우에는 char와 ash의 무게 합, 부분산화 및 연소 반응의 경우에는 ash의 무게가 된다. 한편, W 는 시간 t 에서의 샘플의 무게이다. 열분해 및 연소의 반응성은 시간에 따른 반응 전환율의 변화로 다음과 같이 정의된다[10].

$$r = -\frac{1}{W_0} \frac{dW}{dt} \quad (2)$$

이 때, r 은 반응성을 의미하며 dW/dt 는 샘플의 무게 감소율이 최대가 될 때까지의 평균적인 무게 변화 값이다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 클로렐라의 열화학적 분해 특성

Fig. 2에는 클로렐라의 열분해 반응에서 각 온도별 시간에 따른 반응 전환율을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 반응 온도가 증가함에 따라 무게 감량 및 전환율은 증가하였고 반응 속도 또한 빨라짐을 확인할 수 있었다. 일반적으로 미세조류는 300~500 °C 사이에서 대부분이 열분해되는 것으로 알려져 있다[11]. 실험 결과 600 °C 이상의 조건에서 클로렐라의 구조가 대부분 열분해되는 것을 확인할 수 있었으며, 열분해 반응은 대부분 시료가 주입되고 난 후 100s 이내에 완료되었다.

반응 온도 800 °C에서 클로렐라에 포함된 수분 함량에 따른 열분해 전환율을 Fig. 3(a)에 나타내었다. 수분 함량이 증가함에 따라 반응 속도는 감소하는 경향이 발견되었다. 특히 클로렐라의 열분해 반응에서 건조 시료(수분 함량 0%)에 비하여 수분 함량이 20% 이상으로 늘어남에 따라 전환율이 눈에 띄게 감소하였다. Fig. 3(b)에는 각 반응 온도에서 클로렐라에 포함된 수분 함량에 따른 열분해 반응성을 나타내었다. 클로렐라의 열분해 반응성은 수분 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 앞서 살펴본 탄소 전환율의 특징과 마찬가지로, 열분해의 경우 건조 시료(수분 함량 0%)에 비하

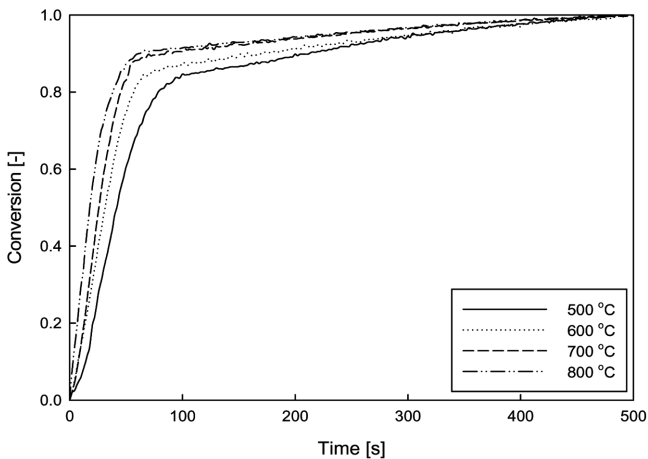


Fig. 2. Conversion of chlorella pyrolysis with variation of time at different temperature.

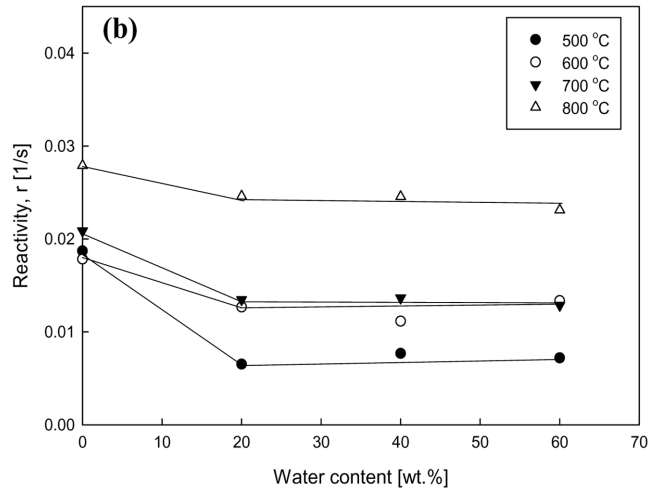
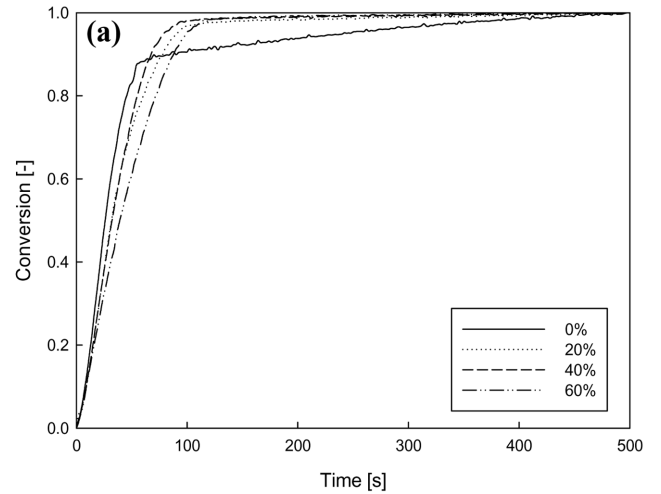


Fig. 3. Effect of water content on (a) pyrolysis conversion at 800 °C and (b) pyrolysis reactivity of chlorella.

여 수분 함량이 늘어남에 따라 반응성이 감소하였고 더 이상의 수분 함량 증가에도 일정한 반응성을 보였다.

클로렐라의 부분산화 반응(5%)에서 각 온도별 시간에 따른 반응 전환율을 Fig. 4에 나타내었다. 열분해 반응에서와 마찬가지로 반응 온도가 증가함에 따라 무게 감량 및 전환율은 증가하였다. 열분해

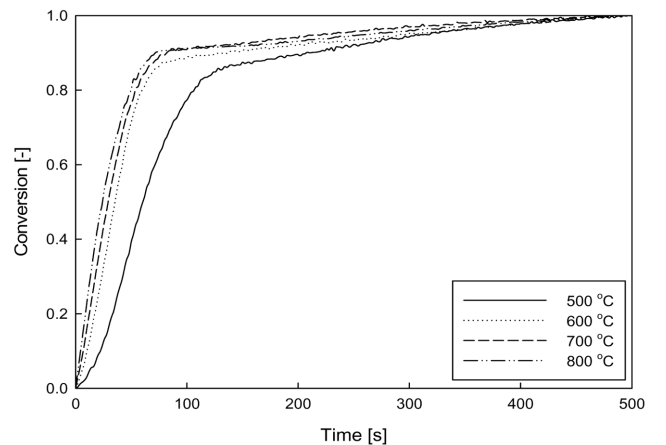


Fig. 4. Conversion of chlorella partial oxidation (5%) with variation of time at different temperature.

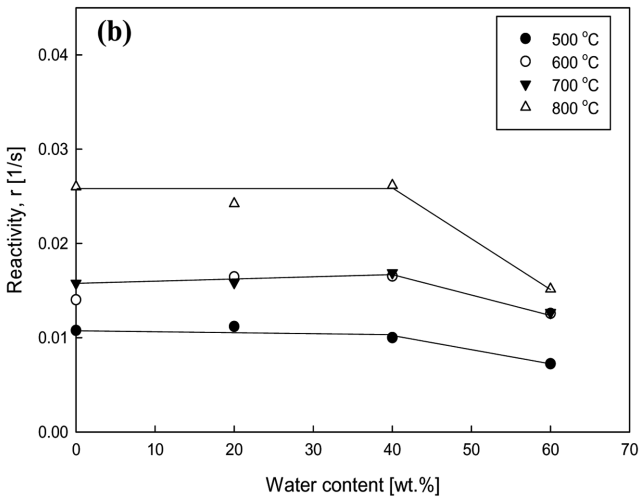
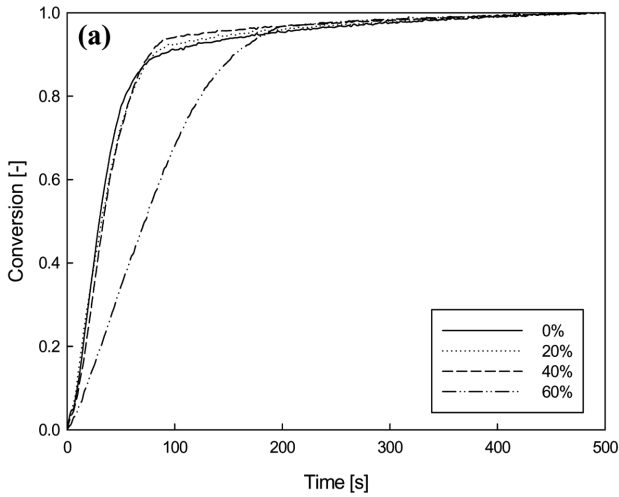


Fig. 5. Effect of water content on (a) partial oxidation (5%) conversion at 800 °C and (b) partial oxidation (5%) reactivity of chlorella.

반응과 비교하여 산소가 일부분 반응 가스로 주입됨에 따라서 고정 탄소분의 추가적인 무게 감량을 관찰할 수 있었다. Fig. 5(a)에는 반응 온도 800 °C에서 클로렐라에 포함된 수분 함량에 따른 부분 산화(5%) 반응 전환율을 나타내었다. 열분해와 마찬가지로, 수분 함량이 증가함에 따라 반응 속도는 감소하였지만, 열분해와는 달리 수분 함량이 20, 40%로 증가할 때까지는 시료의 전환율이 거의 일정하다가 수분 함량이 60%가 되면서 급격하게 전환율이 감소하는 경향이 발견되었다. 이는 Fig. 5(b) 수분 함량에 따른 열분해 반응성 그래프에서도 확인할 수 있었다. 특히 전환율이 0.5에 도달하는 시간을 살펴보면, 건조 시료, 수분 함량 20, 40% 시료의 경우 약 30 초 정도가 소요되는 반면 수분 함량 60%인 시료는 약 70~80초 정도가 소요되어 약 2배 이상의 시간 동안 수분의 증발과 연소가 함께 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 6에는 클로렐라의 연소 반응에서 각 온도별 시간에 따른 반응 전환율을 나타내었다. 전환율 그래프의 경향은 부분 산화(5%) 반응과 비슷하였으며, 부분 산화(5%) 반응에 비하여 고온에서 다소 짧은 시간 안에 전환이 되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 산소의 농도가 증가함에 따라 반응이 더 빠르게 진행되기 때문이다. Fig. 7(a)에는 반응 온도 800 °C에서 클로렐라에 포함된 수분 함량에 따

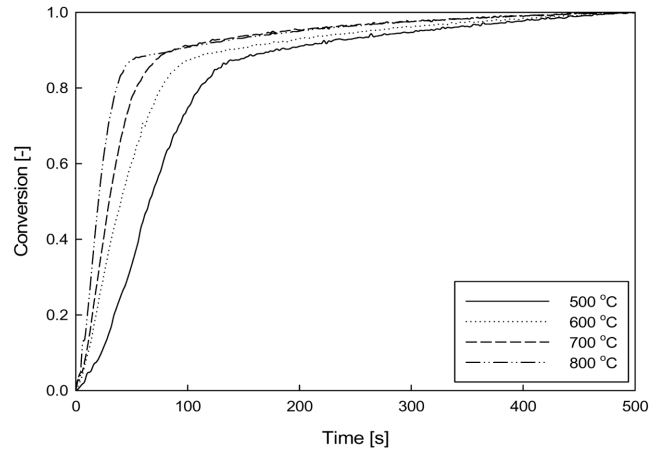


Fig. 6. Conversion of chlorella combustion with variation of time at different temperature.

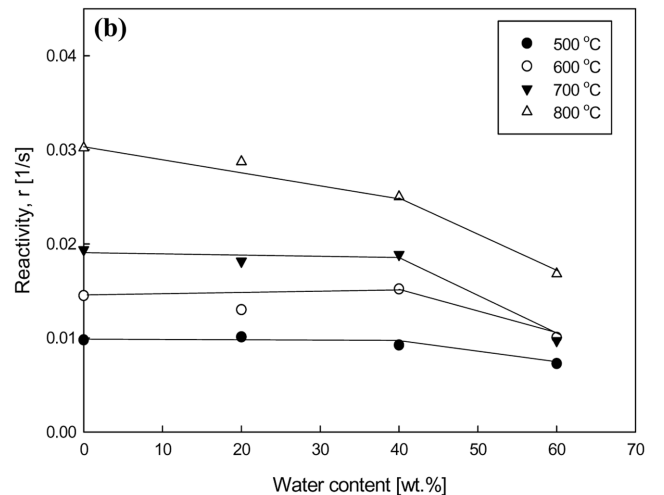
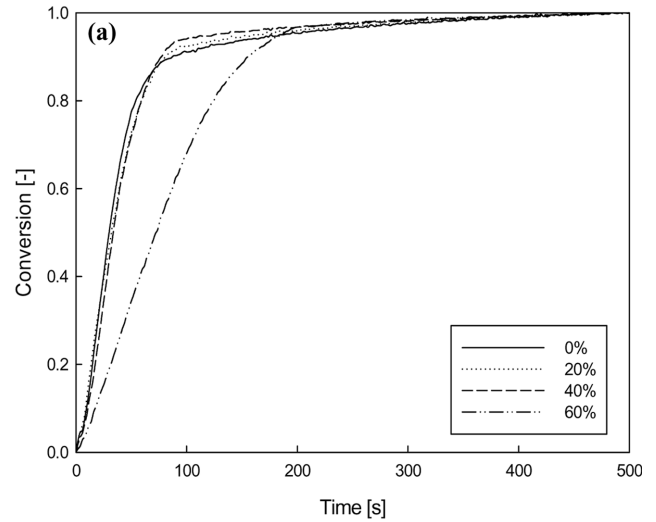


Fig. 7. Effect of water content on (a) combustion conversion at 800 °C and (b) combustion reactivity of chlorella.

른 연소 반응 전환율을 나타내었다. 부분 산화(5%) 때의 경우와 마찬가지로, 수분 함량이 20, 40%로 증가할 때까지는 시료의 전환율이 거의 일정하다가 수분 함량이 60%가 되면서 급격하게 전환율이 감소하는 경향이 발견되었다. 이를 바탕으로 연소 반응성을 고찰한

Fig. 7(b)를 보면, 연소 반응성 또한 수분 함량 60%일 때 급격하게 감소한다. Fig. 3(b), 5(b), 7(b)를 비교하면 부분 산화 및 연소 반응의 경우, 수분 함량이 40%까지는 반응성이 큰 변화가 없으나 60%로 증가하면서 감소하는 경향을 보인다. 이에 비해 열분해 반응에서는 수분 함량이 20%만 되어도 반응성이 감소하며 60%까지 증가하는 동안 큰 변화가 없었다. 클로렐라에 함유되어 있는 수분은 큰 증발 잠열을 가지고 있으며, 외부에서 공급되는 열을 흡수하여 증발하게 된다. 따라서 수분 함량이 증가할수록 열분해 반응의 전환율 및 반응성이 낮아질 수 밖에 없다. 반면, 부분 산화 및 연소 반응은 열역학적으로 발열 반응이므로 수분이 함유되어 있다고 하더라도 수분 함량 40%까지는 균형을 맞추며 반응성을 유지하다가 60%가 되면서 전환율 및 반응성이 감소하는 것으로 볼 수 있다. 따라서 클로렐라를 에너지 자원으로 이용하기 위해서는 적어도 40%까지 수분 함유량을 저감시켜야 할 것이다.

3-2. 클로렐라의 반응 kinetic 변수

클로렐라의 반응 kinetic 변수를 결정하기 위하여, 건조 클로렐라를 대상으로 앞서 살펴본, 반응 온도뿐 아니라 산소의 분압에 따른 반응 특성을 살펴보았다. Fig. 8(a)에는 800 °C에서 산소의 분압 (P_{O_2} =0.05, 0.10, 0.15, 0.21 atm)에 따른 클로렐라의 반응 전환율을 나타내었다. Thermo-balance reactor에 주입되는 산소의 분압이 증

가함에 따라 전환율은 증가하였으며 평균 반응 속도를 나타내는 k 값 또한 증가하는 경향을 보였다. 하지만 그 증가폭이 온도에 따른 영향 만큼 크지는 않았으며, 이는 목질계 바이오매스의 경우와 마찬가지로 온도에 따른 영향이 분압에 의한 영향보다 더 크기 때문이다[12].

일반적인 탄소 계 물질의 반응 속도 식은 다음과 같이 Arrhenius 형태로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = kf(X) = k_0(P_{O_2})^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(X) \quad (3)$$

식 (3)에서 $\ln k$ 와 $\ln P_{O_2}$ 를 plot하면 그 때의 기울기는 반응 차수인 n 값을 알 수 있다. 일반적으로 k 는 산소의 분압에 따라 일정하게 증가하는 것으로 알려져 있으며, Fig. 8(b)를 통해 산소 분압의 반응 차수가 0.209임을 확인하였다. 현재까지 보고된 반응 차수를 살펴보면 sludge char 연소 반응[13]의 경우 600 °C에서 0.7, pine nut shell 연소반응[14]의 경우 750 °C에서 1의 값을 가졌다. 따라서 다른 에너지 원(폐기물, 목질계 바이오매스)에 비해 비교적 작은 값을 가짐을 알 수 있었다. 한편, $f(X)$ 는 전환율 함수로서 전체 반응 속도의 율속 단계(rate controlling step)에 의해 달라지며, 일반적으로 volume-reaction model, modified volume-reaction model, shrinking-core model 등이 사용된다. 본 실험의 경우 이들 중에서 shrinking-core model이 가장 잘 반응을 묘사함을 확인하였다. Shrinking-

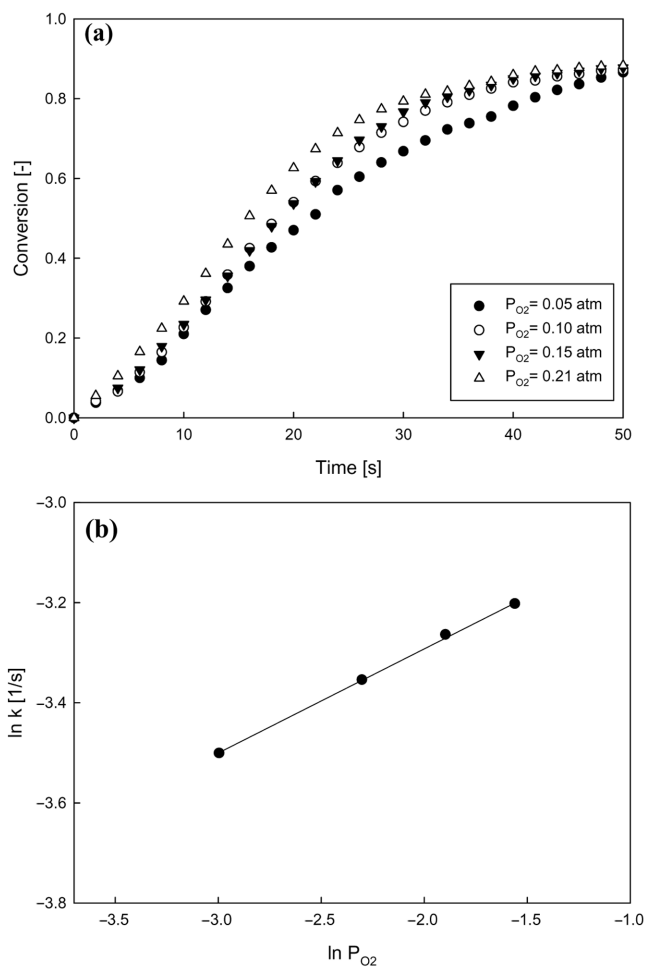


Fig. 8. Effect of partial pressure of oxygen on (a) the conversion and (b) the reaction rate of chlorella at 800 °C.

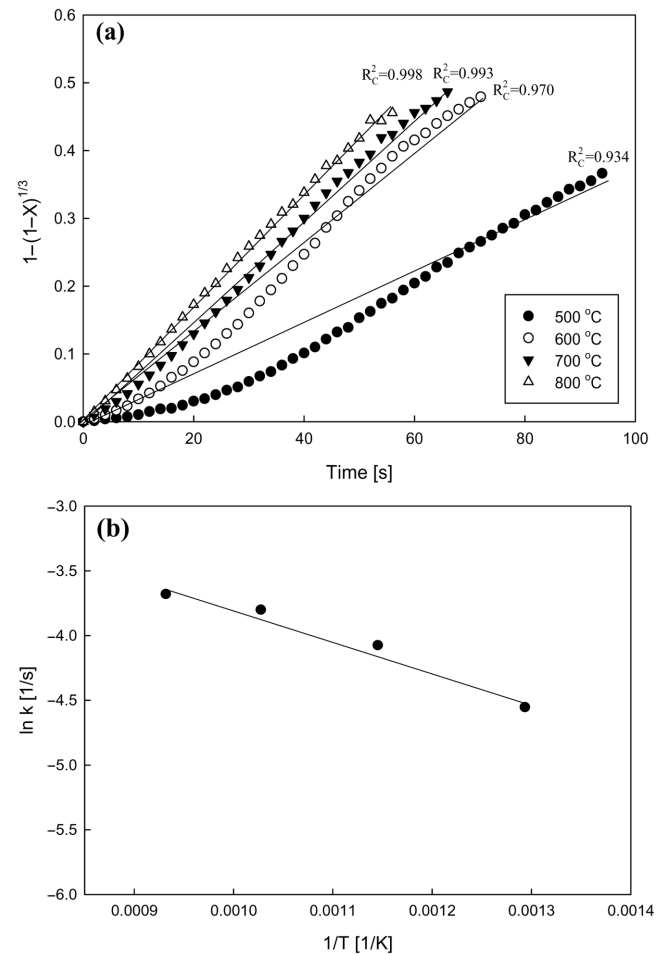


Fig. 9. (a) Conversion vs. time curves of partial oxidation(5%) of chlorella based on shrinking-core model and (b) Arrhenius plot of the reaction rate for partial oxidation (5%).

core model을 사용해 $f(X) = 3(1-X)^{2/3}$ 를 식 (3)에 대입하여 적분하면, 다음과 같은 식을 얻을 수 있으며,

$$kt = 3[1 - (1 - X)^{1/3}] \quad (4)$$

t와 $1 - (1 - X)^{1/3}$ 를 plot하면 Fig. 9(a)에서 보는 바와 같이 R_C 값이 0.934-0.998으로 비교적 일치함을 보아 조류의 연소 kinetic이 석탄 및 목질 계 바이오매스와 비슷하게 shrinking-core model을 적용할 수 있음을 확인하였다. 클로렐라의 partial oxidation(5%) 반응에서의 ln k와 1/T의 관계를 도시한 Fig. 9(b)를 통해서 클로렐라의 E 값과 k_0 값은 각각 19.60 kJ/mol, $2.47 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ 임을 구하였다. 따라서 클로렐라의 연소 반응은 다음과 같은 반응식으로 표현될 수 있음을 알 수 있었다.

$$\frac{dX}{dt} = (7.41 \times 10^{-1}) \exp\left(-\frac{19600}{RT}\right) (P_{O_2})^{0.209} (1 - X)^{2/3} \quad (5)$$

4. 결 론

본 연구에서는 열천칭 반응기에서 반응 온도(500~800 °C)와 수분 함량(0~60 wt%)을 변수로 하여 클로렐라의 열분해, 부분 산화(5%) 및 연소 특성을 고찰하였다. 수분 함량에 따른 클로렐라의 반응 특성을 살펴보면, 수분 함량이 증가함에 따라 반응 전환율과 반응성이 감소하는 경향이 발견되었다. 열분해의 경우, 건조 시료(수분 함량 0%)에 비하여 수분 함량이 늘어남에 따라 전환율과 반응성이 급격하게 감소하였다. 반면, 부분 산화(5%) 및 연소의 경우에는 건조 시료, 수분 함량 20, 40% 시료의 전환율과 반응성은 거의 일정하였으나 수분 함량이 60%가 되면서 전환율 및 반응성이 대폭 감소하는 경향이 발견되었다. 반응온도 및 산소의 분압이 증가함에 따라 전환율은 증가하는 경향을 보였으며 shrinking-core model을 사용하여 부분 산화(5%) 조건에서의 activation energy(19.60 kJ/mol)와 frequency factor($2.47 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1}$) 값을 구하였다.

사용기호

- E : activation energy[kJ/g-mol]
- f(X) : function of conversion rate
- k : reaction rate constant[s⁻¹]
- k₀ : frequency factor[s⁻¹]
- n : reaction order
- P_{O₂} : partial pressure of oxygen[atm]
- R : gas constant[8.314 J/g-mol·K]
- R_C : regression coefficient
- r : reactivity[s⁻¹]
- t : reaction time[s]
- T : reaction temperature[K]
- X : conversion rate

- W : weight of sample[g]
- W₀ : initial weight of sample[g]
- W_∞ : final weight of sample[g]

참고문헌

1. Lee, S. H., Choi, K. B., Lee, J. G. and Kim, J. H., "Gasification Characteristics of Combustible Wastes in a 5 ton/day Fixed Bed Gasifier," *Korean J. Chem. Eng.*, **23**, 576-580(2006).
2. Lee, S. H., Eom, M. S., Yoo, K. S., Kim, N. C., Jeon, J. K., Park, Y. K., Song, B. H. and Lee, S. H., "The Yields and Composition of Bio-oil Produced from Quercus Acutissima in a Bubbling Fluidized Bed Pyrolyzer," *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, **83**, 110-114(2008).
3. Zhu, W., Song, W. and Lin, W., "Catalytic Gasification of Char from Co-pyrolysis of Coal and Biomass," *Fuel Process. Technol.*, **89**(9), 890-896(2008).
4. Ginzburg, B. Z., "Liquid Fuel (oil) from Halophilic Algae: A Renewable Source of Non-polluting Energy," *Renewable Energy*, **3**(2-3), 249-252(1993).
5. Minowa, T., Yokoyama, S. Y., Kishimoto, M. and Okakurat, T., "Oil Production from Algal Cells of Dgaaliella Tertiolecta by Direct Thermochemical Liquefaction," *Fuel*, **74**(12), 1735-1738 (1995).
6. Park, J. I., Woo, H. C. and Lee, J. W., "Production of Bio-energy from Marine Algae: Status and Perspectives," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(5), 833-844(2008).
7. Amin, S., "Review on Biofuel Oil and Gas Production Processes from Microalgae," *Energy Convers. Manage.*, **50**(7), 1834-1840(2009).
8. Kloareg, B. and Quatrano, R. S., "Structure of the Cell Walls of Marine Algae and Ecophysical Functions of the Matrix Polysaccharides," *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.*, **26**, 259-315(1988).
9. Murakami, T., Xu, G., Suda, T., Matsuzawa, Y., Tani, H. and Fujimori, T., "Some Process Fundamentals of Biomass Gasification in Dual Fluidized Bed," *Fuel*, **86**(1-2), 244-255(2007).
10. Kwon, T. W., Kim, S. D. and Fung, D. P. C., "Reaction Kinetics of Char-CO₂ Gasification," *Fuel*, **67**(4), 530-535(1988).
11. Peng, W., Wu, Q., Tu, P. and Zhao, N., "Pyrolytic Characteristics of Microalgae as Renewable Energy Source Determined by Thermogravimetric Analysis," *Bioresour. Technol.*, **80**(1), 1-7(2001).
12. Sun, H., Song, B. H., Jang, Y. W., Kim, S. D., Li, H. and Chang, J., "The Characteristics of Steam Gasification of Biomass and Waste Filter Carbon," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**(2), 341-346(2007).
13. NamKung, W., Roh, S. A., Guy, C. and Kim, S. D., "Kinetics and Combustion Characteristics of Deinking Sludge in a Thermobalance and an Internally Circulating Fluidized Bed," *Can. J. Chem. Eng.*, **82**(5), 939-947(2004).
14. Roh, S. A., Son, S. R., Kim, S. D., Lee, W. J., Lee, Y. K., "Steam Gasification Characteristics of Pine-nut Shell in a Thermobalance and a Fluidized Bed Reactor," *Key Engineering Materials*, **276-279**(1), 637-643(2005).