

Two Stage Gasifier에서의 우드펠릿 가스화 특성 연구

이문원* · 최선용** · 김래현*[†]

*서울과학기술대학교, **서울과학기술대학교 에너지환경연구소
(2010년 10월 25일 접수, 2010년 11월 9일 수정, 2010년 11월 10일 채택)

A Study on Characteristics of Wood Pellet Gasification in Two Stage Gasifier

Moon-Won Lee*, Sun-Yong Choi** and Lae-Hyun Kim*[†]

**Seoul National University of Science & Technology*

***Research Institute of Energy and Environment, Seoul National University of Science & Technology*

(Received 25 October 2010, Revised 9 November 2010, Accepted 10 November 2010)

요 약

화석연료는 사용 후 재생이 불가능하고 매장량이 한정되어 있으며, 연소 시 발생하는 각종 공해물질로 인해 환경문제를 야기하고 있다. 이러한 맥락에서 차세대 청정대체에너지로서 주목을 받고 있는 것이 바로 수소 에너지이다. 현재 가장 경제성이 있는 수소제조방법으로 알려진 천연가스 Steam Reforming(SRM)은 천연가스의 매장량 한계성으로 인해 그 제조비용이 높아지고 있어, 바이오매스 및 유기성 폐기물의 가스화를 통한 수소생산방법이 자원의 재순환, 폐기물 처리, 열원의 이용, 직접적인 CO₂ 삭감 등의 부수적인 효과가 높아 경제성 있는 수소제조법으로 많은 연구가 진행되고 있다. 이에 본 연구에서는 잠재적으로 고갈 염려가 있는 화석연료를 대체하고, 화석연료의 연소 시 발생하는 환경문제를 해결하고자 열분해로와 고온개질기로 구성된 Pilot-scale Two Stage Gasifier를 개발하고, 본 장치 내에서의 biomass의 가스화 특성을 평가하고자 한다. 열분해로에서의 가스화 실험 결과, 열분해로의 전환율은 약 70%로 나타났으며, H₂, CH₄, CO, CO₂의 평균 생성량은 각각 16.7, 11.3, 37.2, 26.6 L/mim의 결과를 보였다. 고온개질기로부터의 생성가스 수율의 결과로부터, 고온개질기에 적용된 1100°C의 초고온에서의 개질 반응에 의해 CH₄의 대부분이 환원됨을 확인할 수 있었다. 본 연구로부터 개발된 장치의 냉가스 효율은 53.2%로 비교적 높은 결과가 얻어졌으며, 수소에 대한 평균 생성량은 55.4 L/min의 결과를 보였다.

주요어 : 수소, 바이오매스, 유기성 폐기물, 열분해로, 초고온 개질기

Abstract— In this study, characteristics of wood pellet gasification was studied using a Two Stage Gasifier which is consisted of pyrolysis reactor and ultra high temperature reformer. The average yields of H₂, CH₄, CO, CO₂ were 16.7, 11.3, 37.2, 26.6 L/mim, conversion rate from biomass to gas was 65% in pyrolysis reactor and gas yields in reformer were 55.4, 0.8, 120.8, 56.8 L/mim, respectively. The hydrogen flow rate from reformer is obtained 360.1 L/hr. The most of CH₄ was decomposed from 12.3 to 0.3 vol.% while H₂ is from 18.2 to 23.7 vol.% in reformer by methane dry reforming, Boudouard reaction, oxidation and/or steam reforming. The amount of H₂O generated by hydration reaction from reformer was 1111.8 g, its accelerated conversion of CH₄ to other products. The conversion rate from CH₄ to other Compounds was 97.2%. Cold gas efficiency was 53.2%.

Key words : Hydrogen, Biomass, Organic waste, Pyrolysis Reactor, Ultra high Temperature Reformer

[†]To whom corresponding should be addressed.
Seoul National University of Technology,
172 Gongreung 2-dong, Nowon-gu, seoul, 139-743, Korea
Tel : 02-970-6620; E-mail : lhkim@snut.ac.kr

1. 서 론

현재 우리나라의 경제 사회발전을 이룩하는데 있어 사용되는 에너지원으로 석유, 석탄, 천연가스 등과 같은 화석연료 사용되고 있다. 화석 에너지의 경우 매장량이 한정되어 있으며, 사용 후 재생이 불가능하고, 연소 시 대기오염 및 지구온난화를 일으키는 주요 원인이다. 에너지 자원이 부족한 우리나라에서의 에너지 안보 및 지속 가능한 경제 사회를 구현하기 위하여 차세대 청정대체에너지 기술 개발은 가장 우선적으로 다루어져야 할 연구 분야이다 [1-5]. 이러한 문제를 해결하기 위한 청정 대체에너지 중 수소에너지는 생산 공정 효율이 높고, 다른 공해를 유발하지 않는 에너지원이며, 다양한 종류의 열적 동력원으로 사용될 수 있다. 현재 수소생산방법은 천연가스의 SMR (Steam Reforming)이 50~55%, 석유정제로부터 발생되는 수소제조가 30%, 석탄가스화가 약 18%, 전기분해법으로 약 4%를 차지하고 있다. 2002년도 미국 NASA에서 분석한 예측결과를 보면 SMR 방법에 의한 수소생산 예측가격은 GJ당 6\$ 정도로 계산 되었고, 현재 천연가스의 매장량 한계계성 때문에 천연가스 가격 상승 요인으로 GJ당 10\$로 상승한 것으로 평가되고 있고 [6], 바이오매스와 유기성 폐기물 등의 에너지원의 수소의 제조비용은 GJ당 7.5\$가 소요된다고 보고되었다 [7]. 이는 자원의 재순환, 폐기물 처리, 열원의 이용 및 대기 중 CO₂ 삭감 등의 부수적인 효과를 고려한다면, 가장 경제성 있는 수소제조법으로 평가될 수 있을 것이다. 이와 더불어 CO₂ 발생량 감축의 사회적 의무를 이행해야하는 현실을 감안할 때, 화석 연료의 사용량을 줄이고 폐기물로 처리되는 바이오매스 및 최근 발생량이 증가하고 있는 유기성 폐기물의 고부가가치 에너지 자원으로 활용할 수 있는 방법이 필요한 실정이다.

이에 본 연구에서는 잠재적으로 고갈 염려가 있는 화석연료를 대체하고, 화석연료의 연소 시 발생하는 환경문제를 해결하고자 열분해로와 고온개질기로 구성된 Pilot-scale의 Two Stage Gasifier를 개발하고, Wood pellet을 이용한 가스화 특성 평가를 통하여 장치의 운전 특성을 확인하고자 한다.

2. 실험방법

2-1. 시료

본 연구에서는 평균 크기 직경 7 mm × 길이 13 mm 인 목질계 바이오매스인 미송을 주재료로 한 상용 wood pellet(소나무(주))이 사용되었으며, Table 1 및 Fig. 1에 각각 본 시료의 발열량, 원소 분석, 공업 분석 결과 및 열중량 분석(Thermogravimetric Analysis, TGA) 결과를 나타내었다.

Table 1의 공업분석 결과로부터, 휘발성분이 92.03%로 매우 높은 비율을 차지하고 있었으며, 원소분석 결과, 탄소와 산소의 함량이 주를 이루고 있는 것을 확인하였다. Fig. 1의 TGA 결과, 100°C 부근에서는 자유수분의 증발에 의하여 질량이 감소하고, 250°C까지는 결합수분이 분해되는 과정이며, 250°C ~ 500°C 구간에서의 급격한 질량의 감소는 바이오매스의 주성분인 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스, 리그닌 등 섬유소와 목질소가 탄화수소, CO, CO₂ 및 타르 등의 액체 성분으로 전환되어 방출되는 구간이며, 열분해 잔류물은 초기 질량의 약 18%로 나타났다 [8-10].

Table 1. Proximate analysis and elemental analysis of wood pellet.

Proximate analysis(%)		Ultimate analysis (%)	
Volatiles	92.02	N	0.12
Moisture	5.25	C	50.34
Fixed Carbon	1.55	S	0.63
Ash	1.17	H	3.62
Calorific value (kcal/kg)	7678.3	O	42.68

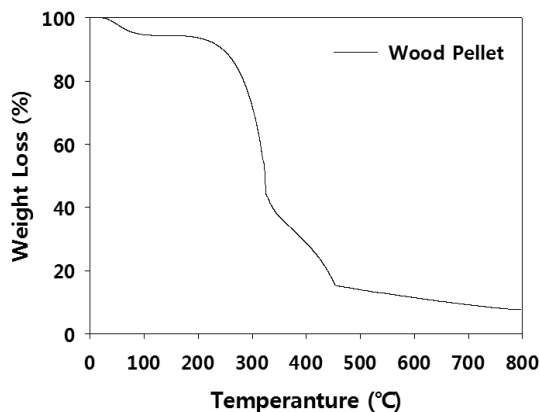


Fig. 1. TGA results of wood pellet.

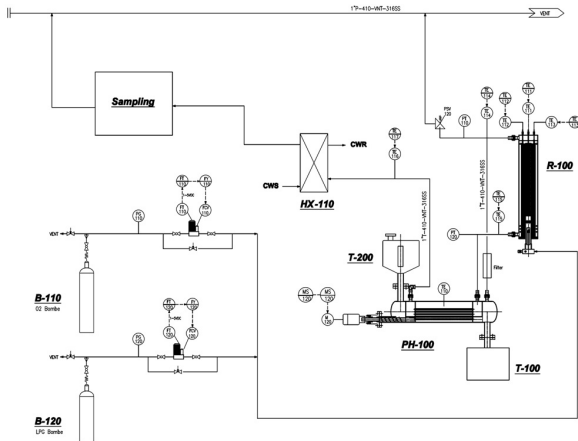


Fig. 2. Schematic diagram for the Two Stage Gasifier.

Table 2. Experiment conditions.

Sample		Wood pellet (Oregon pine)
Temp. (°C)	pyrolysis reactor	600
	Reformer	1100
Feed Rate (kg/hr)		2
Experiment Time (min)		120
Sampling Time (min)		every 10
Burner Fuel		LPG: 2.5 L/min + Air: 45 L/min

2-2. 실험 장치 및 실험 방법

본 연구에서 사용된 장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다 [11]. 본 장치는 Two Stage Type으로 가스화를 목적으로 하는 열분해로와 열분해로부터 생성된 가스를 개질하는 것을 목적으로 하는 고온개질기, 원료투입부, 냉각부, 모니터링부로 구분할 수 있다.

시료인 wood pellet은 Screw를 통하여 1 kg/hr의 속도로 열분해로로 일정하게 공급된다. 열분해로는 1-1 원통 다관식 열교환기(shell and tube heat exchanger) 형태이며, 내부 직경 216 mm, 가스화 구간 길이는 694 mm의 크기로 열분해로의 외벽의 Electric Heater가 설치되어있고, 개질기에서 생성된 고온의 Syngas 일부를 보조 열원으로 사용한다. 열분해로에서 생성된 가스는 개질기로 도입되고, Ash, Char, Tar는 하부 Trap 배출된다. 고온개질기의 크기는 내부 직경 250 mm, 높이 1200 mm의 인코넬 재질을 사용하였고, 고온개질기 내부온도는 1100°C로 유지시켰으며, 열손실을 최소화하기 위하여 2중 단열층을 구성하였다. 고온개질기 내에 열 공급은 연료로서 LPG, 산화제로 Air를 사용하였으며, 연료 및 산화제는 Mass Flow Controller

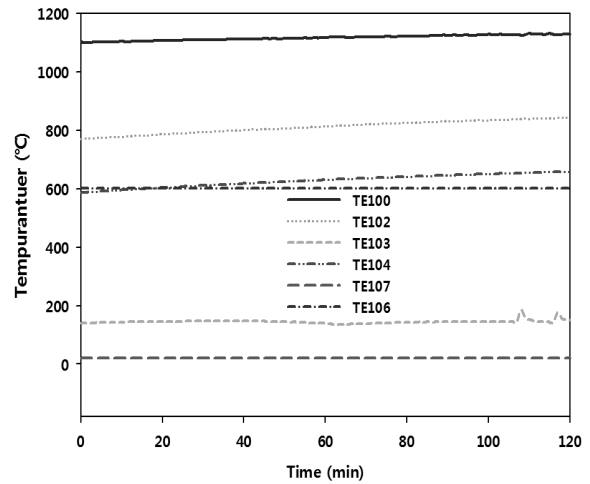


Fig. 3. Temperature variation of reactor each point with reaction time.

(MFC)를 통하여 조절하였다. 고온개질기 내부의 온도는 K Type과 R Type의 열전대로 측정되며, 온도 및 압력, 생성가스 유량은 실시간으로 모니터링 된다. 생성가스의 생성량을 측정하기 위하여 Gas flow meter를 설치하였고, 생성가스의 조성을 확인하기 위하여 열분해로 및 고온개질기 후단의 Gas sampling port로부터 생성가스를 10분마다 포집하여 Gas Chromatography (Thermal Conductivity Detector, TCD)를 이용하여 분석하였다. Table 2에 실험 조건을, Fig. 3에 측정된 각 부분별 온도변화를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. wood pellet의 열분해 전환율

열분해로에서 wood pellet의 열화학적 전환 반응을 통한 전환율은 반응전의 wood pellet의 중량과 반응 후 잔류된 고형물질의 중량을 이용하여 식 (1)로부터 계산되었다 [12]. 열분해로에서 600°C에서의 고체 시료의 가스 또는 액체 성분으로의 전환율은 70%로 여러 문헌에서 제시한 값과 유사한 결과가 얻어졌으며, 측정 또는 양론적 계산에 의해 얻어진 gas, tar, char 및 ash의 성분비율을 Fig. 4에 나타내었다.

$$Conversion\ yield(\%) = (1 - \frac{M_r}{M_i}) \times 100 \tag{1}$$

M_r : mass of initial dried Wood Pellet raw material
 M_i : mass of dried solid residue after reaction

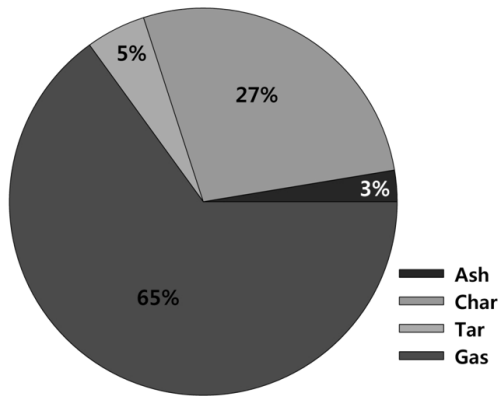


Fig. 4. Component ratio by Pyrolysis in pyrolysis reactor at 600°C.

3-2. wood pellet의 열분해 가스화 및 고온 개질을 통한 생성가스

Fig. 5에 열분해로에서의 시간 변화에 따른 wood pellet의 열분해 가스화를 통하여 생성된 각 가스 생성량을 결과로 나타내었다. Fig. 5로부터 열분해로의 안정화 시간은 20분으로 확인되었다. CO₂와 CO의 경우, 그 수율이 H₂와 CH₄의 경우에 비하여 높은 결과를 보였다. 본 연구에서는 열분해로 내로의 가스화제(산화제)를 투입하지 않는 조건이므로 순수한 열분해 반응이라고 볼 수 있으나, CO₂와 CO의 생성은 바이오매스에 포함되어 있는 산소 및 투입시료인 wood pellet에 포함되어 있는 수분과의 산화반응에 의해 생성된 것이라고 할 수 있다. H₂와 CH₄의 경우, CO₂와 CO의 경우에 비하여 낮은 결과를 보였다. 이는 상대적으로 낮은 열분해 온도(600°C)에 의해 분해반응이 원활히 이루어지지 않은 결과로 사료된다.

Fig. 6에 고온 개질기에서의 시간 변화에 따른 고온개질기로 도입되는 열분해로 생성가스의 개질에 의해 가스 생성량의 결과를 도시하였다. 반응시간이 40분에 도달할 때까지 CO는 감소하고, H₂와 CO₂는 증가하는 경향을 보였으며, 40분 이후에는 안정적인 생성가스 수율을 보이고 있다. 40분 이전까지의 CO의 감소는 버너의 산화제로서 도입되는 산소에 의해 식 (4)에 의한 CO의 선택적 산화반응(Preferential Oxidation: PrOx)에 의한 것으로 사료된다. CH₄의 경우, 반응식 (4)~(7)에 의하여 열분해로부터 도입된 대부분의 CH₄이 개질됨을 확인할 수 있었다. 일반적으로 식 (3)의 반응을 최대한 억제하여야 수소 생성량감소를 최소한으로 유지할 수 있다 [13,14]. 수소 수율의 경

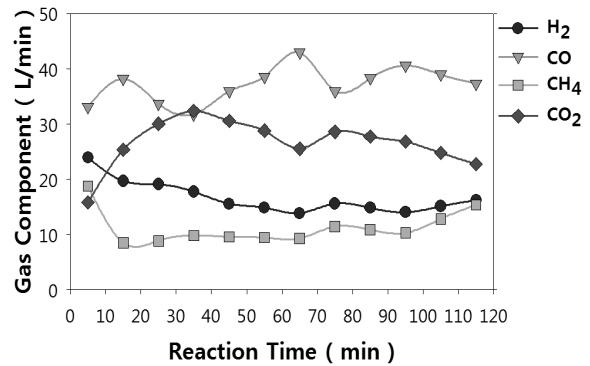


Fig. 5. Component ratio of generated gas by gasification of wood pellet in pyrolysis reactor.

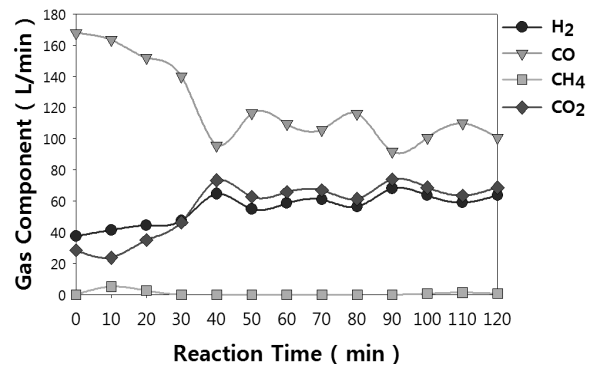


Fig. 6. Gas component ratio by reforming of generated gases from pyrolysis reactor in reformer.

우, CH₄의 개질에 의해 상당한 양의 수소가 생성될 것으로 예상되었으나, 최대 수소 수율이 약 30 Vol.% 내외의 결과로서 다른 문헌에서 보고된 결과에 약간 못 미치는 결과를 보였다. 이는 냉각기로부터 H₂O가 1111.8 g의 비교적 많은 양이 회수된 결과로부터, 반응식 (3), (6), (7)에 의하여 H₂O가 생성되는 수화반응이 진행되어 수소의 수율이 낮아지는 결과를 초래한 것이라고 사료된다. Table 3에 열분해로 및 고온 개질기로부터 생성된 가스에 대한 수율 및 생성량 결과를 정리하였다.

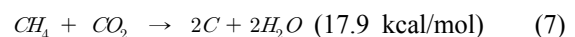
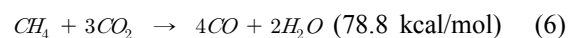
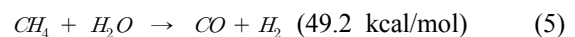
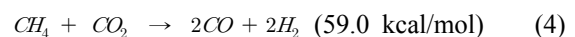
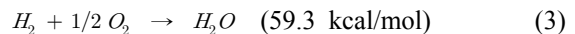
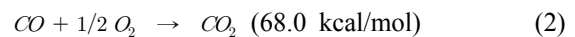


Table 3. Yield and flow rate of gas generated from pyrolysis reactor and reformer.

Gas Component	Pyrolysis Reactor				Reformer			
	Gas Yield (Vol %)		Gas Flow Rate (L/min)		Gas Yield (Vol %)		Gas Flow Rate (L/min)	
	Ave.	Max.	Ave.	Max.	Ave.	Max.	Ave.	Max.
H ₂	18.2	26.1	16.7	24.0	23.7	29.2	55.4	68.2
CO	40.5	46.9	37.2	43.1	51.6	71.8	120.8	167.8
CH ₄	12.3	20.5	11.3	18.8	0.3	2.2	0.8	5.2
CO ₂	29.0	35.4	26.6	32.4	24.3	31.6	56.8	74.0

3-3. 냉가스 효율

일반적으로 바이오매스 또는 기타 유기성 폐기물의 연속식 가스화장치에 대한 가스화의 효율을 나타내는 척도로서, 시료의 함유에너지로부터 chemical energy로의 회수 비율을 나타내는 냉가스 효율(Cold gas efficiency)이 널리 이용되며, 시료의 발열량과 생성가스의 발열량의 비로서 식 (8)와 같이 표현된다 [15]. 석탄 가스화에 대한 냉가스 효율은 보통 65-80%에 달하며, 바이오매스 또는 폐기물의 경우, 그 성상이 다양하여 대별하기는 어려우나 최대 60% 정도인 것으로 알려져 있다 [16]. 본 연구로부터 개발된 장치에 대한 냉가스 효율은 53.2 %로 높은 결과를 보였다.

$$\text{냉가스 효율}(\eta) = \frac{\text{가스화를 통한 생성가스의 열량}}{\text{폐기물이 갖고 있는 열량}} \quad (8)$$

4. 결 론

본 연구로부터 개발된 Two Stage Gasifier를 이용한 wood pellet에 대한 열분해 및 개질공정을 통한 생성가스 특성에 관한 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 열분해로에서의 고체 시료의 가스 및 액체로의 전환율은 약 70%로 나타났다. 열분해로부터 생성된 가스를 분석한 결과, H₂, CH₄의 생성수율이 CO, CO₂의 생성수율보다 낮은 결과를 보여, 높은 수소 생성량 및 높은 전환율을 얻기 위하여, 시료의 고분자 사슬 cracking 반응을 활발히 유도하기 위한 보다 높은 열분해 온도의 적용이 필요할 것으로 사료된다. H₂와 CH₄의 평균 생성량은 각각 16.7, 11.3 L/min 이었다. 고온 개질 반응을 통한 생성가스 수율의 결과로부터, 고온개질기에 적용된 1100°C의 초고온에서의 개질 반응에 의해 CH₄의 대부분이 환원됨을 확인할 수 있었다. 또한 수화반응에 의해 H₂O가

많이 생성되어 수소의 수율이 감소됨이 확인되어 추후 수화반응을 억제하는 최적의 조건 도출이 요구된다. 본 연구로부터 개발된 장치의 냉가스 효율은 53.2%로 비교적 높은 결과가 얻어졌으며, 수소의 평균 수율은 55.4 L/min의 결과를 보였다.

감사의 글

본 연구는 서울특별시의 “서울시 전략산업 혁신 클러스터 육성 지원사업(과제명 : 고밀도 지역의 주거 및 상업용 신재생에너지 기술, the Seoul R & BD Program (10575))”의 일환으로 수행되었으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

- 김래현, “바이오매스의 에너지 변환과 산업화”, 아진, 2005, 서울.
- 이상필, 강현무, 박동운 외, “바이오매스”, 한국과학기술정보연구원(KISTI), 한국과학기술정보연구원(KISTI) 심층정보분석 보고서, 2002.
- 고유상, “미국에서의 바이오에너지 개발동향”, Journal of Korea Organic Resource Recycling Association, 2006 Vol. 14, No. 2, 22-28.
- 명소영, “목재의 급속열분해 공정에 의한 액상생성물 회수 특성 연구”, 서울시립대 대학원, 2005, 서울.
- 전종기, 김지만, 박영권, 박현주, 명소영, 김주식, 최진희, 김승도, 엄유진 외, “고체산 촉매에 의한 바이오매스의 직접 접촉 열분해 반응”, Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry, 2004, Vol. 15, No. 8, 901-906.
- 이상천, “바이오매스 가스화와 수소화 공정기술”, 세라미스트, 2010, 제13권, 제2호, 7-31.
- Mustafa Balat., Mehmet Balat., Elif Kirtay., Havva Balat., “Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part2 : Gasification systems”, Energy Conversion and Management, 2009, Vol. 50, 3158-3168.

8. 최영교, 문상흡, 이호인, 이화영, 이현구 “알칼리 금속 촉매 하에서 여러 가지 석탄 차의 수증기 가스화 반응특성”, 한국화학공학회, 1992, 제30권, 제4호, 415-422.
9. Joon-weon Choi, Don-Ha Choi, Tae-Su Cho, Dietrich Meier “Characterization of Bio-oils Produced by fluidized Bed Type fast pyrolysis of woody Biomass”, Mokchaekonghak, 2006, Vol. 34, No. 6, 36-43.
10. SungWook Yoon “Pyrolysis-Liquefaction of a Siberian Spruce biomass”, Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, 2008, Vol. 19, No. 5, 430-438.
11. 이관영, 김래현, 최선용, 이문원, 한상철 “개질기, 이를 구비한 유기성 폐기물을 이용한 수소 생산장치 및 그 생산 방법”, 특허출원번호 10-2010-0047431, 2010, 대한민국.
12. SungWook Yoon “Pyrolysis-Liquefaction of a Siberian Spruce biomass”, Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, 2008, Vol. 19, No. 5, 430-438.
13. 손재익, 박대원 “수소에너지 제조기술”, 도서출판 아진, 2007, 서울.
14. 윤왕래, 박종원, 이영우, 외 “5 kW급 고분자연료전지용 천연가스 개질기 시스템 운전 특성 연구”, HWAHAK KONGHAK, 2003, Vol. 41, No. 3, 386-396.
15. 김재호, 최 영찬, 이 재구, 한 춘, 김 용구, 나 재익 “폐기물 가스화의 열역학적 냉가스 효율 분석”, 한국폐기물학회지, 2003, 제 20권, 제 2호, 193-203.
16. 윤용승, 유영돈 “Application of Slagging Combustion/Gasification Technology for Wastes and Its Economic Feasibility in Korea”, 청정에너지 기술위크샵 논문집, 2001.