

# 폐목질계 바이오매스의 급속열분해 기포유동층 반응기에 대한 수치해석적 연구 Numerical Study on Bubbling Fluidized Bed Reactor for Fast Pyrolysis of Waste Lignocellulosic Biomass

이지은 · 최항석<sup>†</sup>

Ji Eun Lee · Hang Seok Choi<sup>†</sup>

연세대학교 환경공학부

Department of Environmental Engineering, Yonsei University

(2013년 9월 18일 접수, 2013년 10월 10일 채택)

**Abstract :** New and renewable energy sources have drawn attention because of climate change. Many studies have been carried out in waste-to-energy field. Fast pyrolysis of waste lignocellulosic biomass is one of the waste-to-energy technologies. Bubbling fluidized bed (BFB) reactor is widely used for fast pyrolysis of the biomass. In BFB pyrolyzer, bubble behavior influences on the chemical reaction. Accordingly, in the present study, hydrodynamic characteristics and fast pyrolysis reaction of waste lignocellulosic biomass occurring in a BFB pyrolyzer are scrutinized. The computational fluid dynamics (CFD) simulation of the fast pyrolysis reactor is carried out by using Eulerian-Granular approach. And two-stage semi-global kinetics is applied for modeling the fast pyrolysis reaction of waste lignocellulosic biomass. To summarize, generation and ascendant motion of bubbles in the bed affect particle behavior. Thus biomass particles are well mixed with hot sand and consequent rapid heat transfer occurs from sand to biomass particles. As a result, primary reaction is observed throughout the bed. And reaction rate of tar formation is the highest. Consequently, tar accounts for 66wt.% of the product gas. However, secondary reaction occurs mostly in the freeboard. Therefore, it is considered that bubble behavior and particle motions hardly influences on the secondary reaction.

**Key Words :** Bubbling Fluidized Bed, Computational Fluid Dynamics, Fast Pyrolysis, Particle Mixing, Waste Lignocellulosic Biomass

**요약 :** 대기 오염, 기후 변화 등 환경 문제와 자원 고갈로 인해 화석 연료를 대체할 에너지에 많은 관심이 집중되고 있다. 폐 바이오매스의 에너지화 분야에서도 다양한 연구가 이루어지고 있다. 폐목질계 바이오매스의 급속열분해는 바이오매스 에너지화 기술 중 하나로 액상 연료를 생산할 수 있다. 바이오매스의 급속열분해에는 주로 기포유동층 반응기가 쓰이고 있으며, 기포유동층 급속열분해 반응기에서는 반응물에 열을 효과적으로 전달하기 위하여 고체입자의 유동매체를 이용한다. 이러한 기포유동층 반응기에서 유동층 내 고체 입자의 움직임과 혼합은 기포의 거동에 영향을 받는다. 이로 인해 열전달 현상이 달라지고 결과적으로는 폐목질계 바이오매스의 급속열분해 반응 속도가 변한다. 따라서 본 연구에서는 기포유동층 반응기 내부의 수력학적 특성과 폐목질계 바이오매스 급속열분해 반응에 관한 연구를 수행하였다. 반응기내의 기체-고체 유동에 대해 Eulerian-Granular 방법을 사용하여 반응기를 시뮬레이션 하였으며, two-stage semi-global reaction model로 폐바이오매스의 급속열분해반응을 모사하였다. 결과를 살펴보면, 유동층 내에서 기포들이 생성되고 상승하면서 크기가 증가한다. 이러한 기포의 거동에 의해 기포 주위의 고체 입자는 여러 방향으로 움직이게 된다. 고체 입자상의 활발한 움직임으로 바이오매스 입자가 유동층에 골고루 퍼져 일차 반응이 유동층 전반에서 일어난다. 그리고 일차 반응 중 타르가 생성되는 반응 속도가 가장 높게 나타난다. 그 결과 기체상 생성물 중 타르가 약 66 wt.%로 가장 많이 발생한다. 반면 이차 반응은 유동층에서보다 freeboard에서 더 많이 일어난다. 따라서 기포의 거동이나 입자의 움직임에 의한 영향은 일차 반응보다 상대적으로 적을 것으로 판단된다.

**주제어 :** 급속열분해, 기포유동층, 입자 혼합, 전산유체역학, 폐목질계 바이오매스

## 1. 서론

최근 기후 변화 및 자원 고갈의 우려로 신·재생에너지에 대한 관심이 증가하고 있다. 그 중에서도 폐기물을 자원으로 인식하여 환경적으로 처리함과 동시에 에너지를 생산하여 경제적으로 이익을 창출할 수 있는 폐기물 에너지 분야가 주목을 받고 있다. ‘신에너지 및 재생에너지 개발·이용·보급촉진법’에서는 폐기물 에너지를 사업장 또는 가정에서 발생하는 가연성 폐기물을 다양한 방법으로 가공·처리하여 생산하는 연료와 이를 태우거나 변환시켜서 발생하는 에너지로 정의하고 있다. 현재 국내 신재생에너지 총생산량 중 폐기물 에너지가 전체의 약 70~80%로 매우 높은

비중을 차지하고 있으며 앞으로도 신·재생에너지 공급량 확대에 주요한 역할을 할 것으로 보인다.<sup>1)</sup>

펄프, 목재 가구 생산 공정과 산림 및 가로수 관리 등에서 발생하는 폐목질계 바이오매스는 주성분이 cellulose, hemicellulose 그리고 lignin과 같은 천연 고분자물질들로 황이나 중금속 등의 유해물질을 포함하지 않아 상대적으로 청정하다. 또한 대량으로 발생하는 건설폐목재 등은 효과적인 재생에너지원으로 공급할 수 있는 장점이 있다. 그러나 폐목질계 바이오매스 발생량은 매 해 꾸준히 증가하는 추세를 보이고 있는 반면 재활용율은 40% 수준에도 미치지 못하여 상대적으로 낮다. 따라서 충분히 활용되지 못하는 폐목질계 바이오매스의 에너지화를 위한 다양한 노력이 필

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: hs.choi@yonsei.ac.kr Tel: 033-760-2485 Fax: 033-760-2571

요하다.<sup>2,3)</sup>

폐목질계 바이오매스를 에너지로 전환·이용하는 방법 중에는 급속 열분해 공정이 있다. 급속 열분해는 무산소 조건 하에 약 500°C 부근에서 바이오매스를 고체(숯, 목탄), 액체(바이오 원유) 및 혼합 가스로 분해시키는 방법이다. 2초 이내의 아주 짧은 시간에 반응이 일어나도록 하는 것이 특징이며 바이오매스를 액체연료로 전환하는 공정 중에 수율이 가장 높다고 알려져 있다.<sup>4,5)</sup>

다양한 형태의 급속 열분해 반응기들이 개발되어 왔으나, 높은 열 및 물질 전달률과 온도 제어가 용이한 장점<sup>6)</sup>을 갖고 있는 기포유동층 반응기가 많이 사용되고 있다. 기포유동층 급속열분해 반응기는 외부에서 공급하는 열이 유동매체를 거쳐서 반응 시료로 전달된다. 따라서 기포의 거동과 고체상의 유동 형태가 열분해 반응에 매우 중요한 요소로 작용한다. 그러므로 고효율의 반응기를 설계하기 위해서는 기포유동층 급속열분해 반응기 내의 물리적 현상과 폐목질계 바이오매스의 급속열분해 반응 특성에 대한 이해가 요구된다. 이러한 기포유동층 반응기를 사용한 바이오매스의 급속열분해에 대해 다양한 연구가 진행되어 왔으나<sup>7-11)</sup> 여전히 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 전산유체역학(CFD)을 이용한 시뮬레이션을 통해 기포유동층 반응기 내 기체상과 고체상의 수력학적 특성과 이에 따른 폐목질계 바이오매스의 급속열분해 반응 특성을 연구하였다. 이러한 기체-고체의 반응유동장을 해석하기 위하여, Eulerian-Granular 방법을 사용하였으며, 폐목질계 바이오매스의 급속열분해반응을 two-stage semi-global reaction 모델로 모사하였다.

## 2. 계산 방법

### 2.1. 지배방정식

기체-고체 다상 유동에 대한 지배방정식은 Wachem<sup>12)</sup>의 식을 따랐으며 다음과 같다.

#### • 연속방정식

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_g \rho_g) + \nabla \cdot (\epsilon_g \rho_g \mathbf{v}_g) = \sum_{\alpha=1}^n R_{\alpha}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_{sj} \rho_{sj}) + \nabla \cdot (\epsilon_{sj} \rho_{sj} \mathbf{v}_{sj}) = \sum_{\beta=1}^n R_{\beta}, \quad (2)$$

여기서  $\epsilon$ 은 기체상 또는 고체상의 체적 분율을  $\mathbf{v}$ 는 속도벡터를 나타낸다. 그리고 첨자 'g'는 기체상을 'sj'는 j번째 고체상을 의미한다. 그리고 ' $\alpha$ '와 ' $\beta$ '는 각각 기체상 또는 고체상에 존재하는  $\alpha$ 번째와  $\beta$ 번째 화학종을 의미하며 R은 기체상 또는 고체상 생성 물질의 화학 반응 생성율이다.

#### • 운동량방정식

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_g \rho_g \mathbf{v}_g) + \nabla \cdot (\epsilon_g \rho_g \mathbf{v}_g \mathbf{v}_g) = & -\epsilon_g \nabla P_g + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_g + \sum_{j=1}^n F_{gsj} (\mathbf{v}_{sj} - \mathbf{v}_g) \\ & + \epsilon_g \rho_g \mathbf{g} - \sum_{j=1}^n MR_{gsj} (\zeta_{gsj} \mathbf{v}_{sj} + \zeta'_{gsj} \mathbf{v}_g), \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_{sj} \rho_{sj} \mathbf{v}_{sj}) + \nabla \cdot (\epsilon_{sj} \rho_{sj} \mathbf{v}_{sj} \mathbf{v}_{sj}) = & -\epsilon_{sj} \nabla P_g + \nabla \cdot \mathbf{S}_{sj} + F_{gsj} (\mathbf{v}_{sj} - \mathbf{v}_g) \\ & + \sum_{k=1}^n F_{sksj} (\mathbf{v}_{sk} - \mathbf{v}_{sj}) + \epsilon_{sj} \rho_{sj} \mathbf{g} \\ & + MR_{gsj} (\zeta_{gsj} \mathbf{v}_{sj} + \zeta'_{gsj} \mathbf{v}_g) \\ & - \sum_{k=1}^n MR_{sksj} (\zeta_{sksj} \mathbf{v}_{sk} + \zeta'_{sksj} \mathbf{v}_{sj}), \end{aligned} \quad (4)$$

여기서  $\boldsymbol{\tau}_g$ 는 기체상의 응력 텐서를  $\mathbf{S}_{sj}$ 는 j번째 고체상의 응력 텐서를 나타낸다. MR은 물질전달율을 의미한다.  $F_{gsi}$ 와  $F_{sksi}$ 는 각각 기체상과 고체상 사이에 그리고 고체상들 사이에 작용하는 힘에 관한 항력 계수이다.  $\zeta_{mi}$ 과  $\zeta'_{mi}$ 은 인수로써 MR의 크기에 따라 정의된다.

이 계산에서 식 (4)의  $\mathbf{S}_{sj}$ , 즉 고체상 응력 텐서를 풀기 위해 입상 온도(granular temperature),  $\Theta_{sj}$ 가 쓰인다. 이 연구에서 다음과 같은 입상 온도에 대한 단순화된 대수식을 적용하였다.

$$\Theta_{sj} = \left[ \frac{-K_{1sj} \epsilon_{sj} tr(D_{sj}) + \sqrt{K_{1sj}^2 tr^2(D_{sj}) \epsilon_{sj}^2 + 4K_{4sj} \epsilon_{sj} (K_{2sj} tr^2(D_{sj}) + 2K_{3sj} tr(D_{sj}^2))}}{2\epsilon_{sj} K_{4sj}} \right]^2, \quad (5)$$

#### • 에너지방정식

$$\epsilon_g \rho_g C_{Pg} \left( \frac{\partial T_g}{\partial t} + \mathbf{v}_g \cdot \nabla T_g \right) = -\nabla \cdot \mathbf{q}_g + \sum_{j=1}^n \gamma_{gsj} (T_{sj} - T_g) - \Delta H_{rg}, \quad (6)$$

$$\epsilon_{sj} \rho_{sj} C_{Psj} \left( \frac{\partial T_{sj}}{\partial t} + \mathbf{v}_{sj} \cdot \nabla T_{sj} \right) = -\nabla \cdot \mathbf{q}_{sj} + \gamma_{gsj} (T_{sj} - T_g) - \Delta H_{rsj}, \quad (7)$$

여기서 T는 각 상의 온도를 의미한다. 그리고  $\mathbf{q}$ 는 전도에 의한 열유속을 나타내며  $\gamma_{gsj}$ 는 기체와 고체상 간의 열전달 계수이다.  $\Delta H$ 는 물질의 화학 반응에 의한 생성열을 의미한다.

#### • 화학종방정식

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_g \rho_g Y_{g\alpha}) + \nabla \cdot (\epsilon_g \rho_g Y_{g\alpha} \mathbf{v}_g) = \nabla \cdot D_{g\alpha} \nabla Y_{g\alpha} + R_{g\alpha}, \quad (8)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_{sj}\rho_{sj}Y_{sj\beta}) + \nabla \cdot (\epsilon_{sj}\rho_{sj}Y_{sj\beta}\mathbf{v}_g) = \nabla \cdot D_{sj\beta}\nabla Y_{sj\beta} + R_{sj\beta}, \quad (9)$$

여기서 Y와 D는 각 화학종의 질량 분율과 분자확산계수이다.

## 2.2. 계산 조건

Table 1은 본 계산에서 사용된 기포유동층 반응기의 계산 영역과 초기 및 경계 조건을 나타낸다. 그리고 반응기의 3차원 CAD 형상과 경계조건을 Fig. 1에 나타내었다. 초기에 15.9 cm 높이까지 반응기 내부에 모래를 채워주었다. 그리고 반응기 바닥면에서 일정 온도로 가열된 질소를 불어넣어준다. 이때 공탑 속도는 12.0 cm/s이다. 이와 동시에 반응기의 한쪽 벽면에 바닥으로부터 2 cm 높이에 위치한 바이오매스 투입구에서 100 g/hr의 속도로 폐목질계 바이오매스가 유동층 내로 유입된다. 이렇게 유입된 바이오매스는 반응기 내부에서 급속 열분해 된다. 본 연구에서는 폐목질계 바이오

Table 1. Calculation conditions

Computational domains			
X (cm)	Y (cm)	Z (cm)	Grid allocation
20,0	5,0	50,0	40 × 10 × 100
Boundary conditions			
Gas inlet	Dirichlet ( $V_{N_2} = 12.0$ cm/s)		
Temperature of $N_2$	753 K		
Biomass inlet	Dirichlet ( $\dot{m}_{Biomass} = 100$ g/hr)		
Temperature of biomass	300 K		
Walls	No-slip		
Temperature of walls	753 K		
Outlet	Neumann		

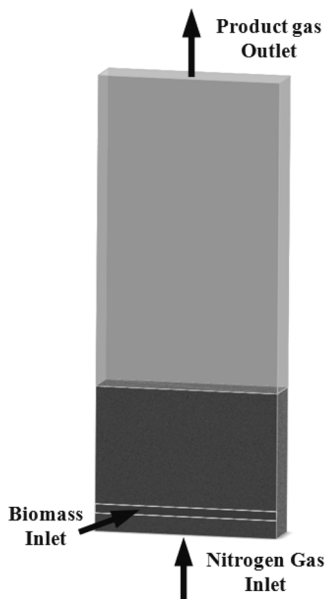


Fig. 1. Computational domain and calculation conditions.

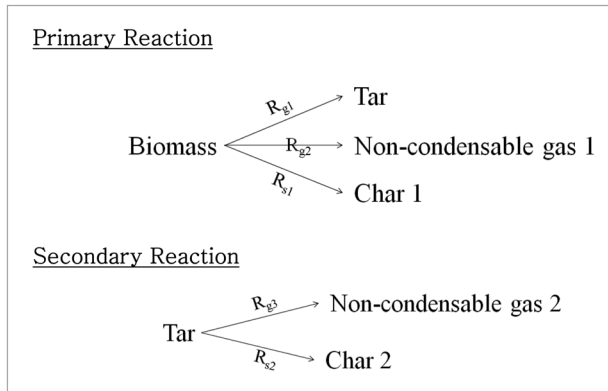


Fig. 2. Two-stage semi-global reaction mechanism.

Table 2. Kinetics data

	Pre-exponential factor ( $s^{-1}$ )	Activation energy (cal/mol)	
$A_{g1}$	$2.0 \times 10^8$	$E_{g1}$	31787,763
$A_{g2}$	$1.3 \times 10^8$	$E_{g2}$	33460,803
$A_{s1}$	$1.08 \times 10^7$	$E_{s1}$	28919,694
$A_{g3}$	$2.6 \times 10^6$	$E_{g3}$	25812,619
$A_{s2}$	$1.0 \times 10^6$	$E_{s2}$	25812,619

매스의 급속 열분해를 Fig. 2와 같이 two-stage semi-global reaction model로 모사하였다. 폐목질계 바이오매스는 일차 반응에 의해 타르(tar), 비응축가스1(NCG1), 찌1(Char1)로 분해된다. 그리고 이차 반응으로 타르가 비응축가스2(NCG2)와 찌2(Char2)로 분해된다.<sup>13)</sup> 여기서 비응축가스와 찌를 생성되는 반응 단계에 따라 구분해주기 위해 해당하는 반응 차수를 뒤에 붙여 표시하였다. Arrhenius반응식,  $K_i = A_i \exp(-E_i/RuT)$ ,를 사용하여 폐목질계 바이오매스의 급속 열분해 반응을 계산하였고 식에 사용된 계수  $A_i$ 와  $E_i$ 는 Table 2에 나타내었다. 생성물 중 기체상인 타르와 비응축가스1, 2는 질소와 함께 반응기 윗면의 출구를 통해서 빠져나간다. 그리고 고상의 급속 열분해 생성물인 찌1, 2는 반응기 내에 잔존하게 된다. 계산을 위해 0.5 cm 정육면체를 사용하여 총 40,000개의 계산 격자를 구성하였다.

## 3. 결과 및 고찰

기포유동층이 완전히 발달하여 반응기 운전이 안정화된 상태(steady state)에 도달한 이후 일정한 시간 동안의 계산 결과를 살펴보았다.

### 3.1. 기체 체적 분율

Fig. 3은 반응기 높이(z방향)의 네 지점에서의 시간 및 y 방향 평균한 기체상의 체적분율이다. 유동층 내부의 세 지점 ( $z = 1.75, 4.75, 8.75$ )에서의 체적 분율의 분포는 유사하다. 유동층 바닥면에서 불규칙적으로 기포가 생성되고 상승하기 때문에 위치(x)에 따라 체적 분율 값이 변동한다. 한편, 유

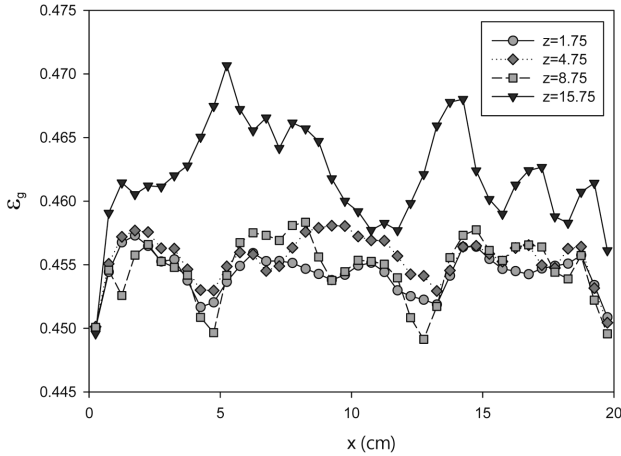


Fig. 3. Time-averaged gas volume fractions according to the reactor height.

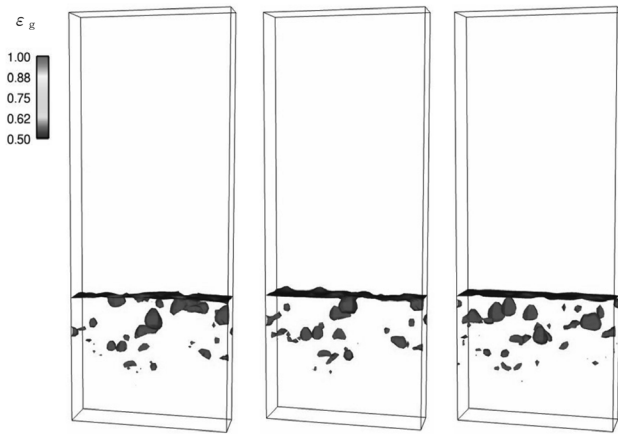


Fig. 4. Isosurfaces of bubbles (Gas volume fraction = 0.55) in the bubbling fluidized bed.

동층과 freeboard의 경계면에 가까운  $z = 15.75$ 에서는 체적분율이 크게 증가한다. 이 부근에서는 바닥면으로부터 상승하면서 크기가 커진 기포가 터지므로 체적분율이 증가하기 때문이다. 이러한 현상들은 다음의 결과에서 더 명확히 확인할 수 있다. Fig. 4는 시간 변화에 따른 기포유동층 반응기 내 발생한 기포들의 등위면을 나타낸다. 이 때 가스의 체적분율은 0.55로 하였다. 그림에서 보이듯이 유동층의 하부에서 작은 기포들이 발생한다. 그리고 생성된 기포가 위로 상승하며 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있다. Fig. 5는 유동층 내 높이에 따른 평균 기포의 크기를 나타낸 그래프이다. 높이가 증가함에 따라 기포의 지름이 증가하는 것이 명확하게 보인다. 여기서 기포 크기가 커지는 두 가지 원인을 생각해 볼 수 있다. 먼저 기포들이 상승하면서 서로 합쳐져서 큰 기포를 형성하는 것이다. 또 다른 하나는 기포에 가해지는 압력의 감소이다. 그리고 최종적으로 기포가 유동층을 통과하여 유동층과 freeboard의 경계면에 도달하면 터져서 소멸하는데 Fig. 4의 유동층 상층부에서 이러한 모습이 관찰된다. 이러한 기포들의 불규칙한 움직임은 유동층내의 고체 입자의 거동에 영향을 준다.

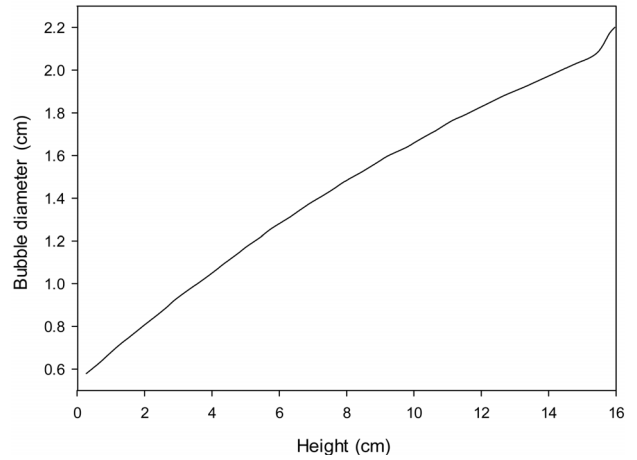


Fig. 5. Average bubble diameters in the bed.

### 3.2. 모래와 폐목질계 바이오매스 입자의 속도 벡터

반응기 중앙에서 X, Y축에 수직한 단면의 어느 한 순간의 모래( $V_{s3}$ )와 폐목질계 바이오매스( $V_{s4}$ )의 속도 벡터 분포를 Fig. 6(a)와 (b)에 각각 나타내었다. Fig. 6(a)를 보면, 층 내부에서 모래 입자들이 여러 방향으로 활발하게 움직이는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 6(b)에서 폐바이오매스 입자의 속도 벡터도 층 전반에 걸쳐서 다양한 방향으로 나타난다.

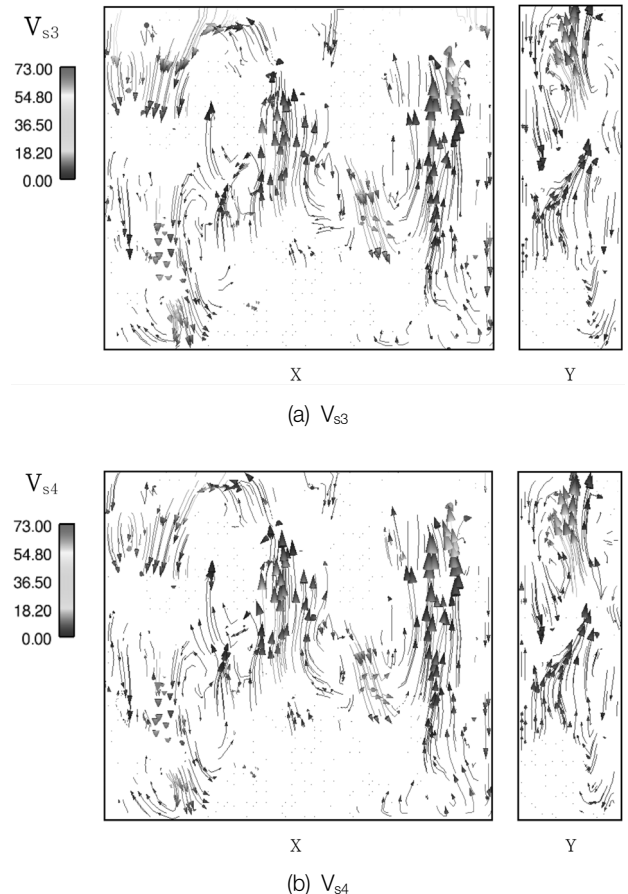


Fig. 6. Instantaneous velocity vector fields of sand and waste biomass.

그리고 고체 입자들의 와류가 유동층 곳곳에 형성된다. 앞서 Fig. 4와 5에서 살펴본 바와 같이 기포가 생성되고 상승하며 크기가 커지고 종국에는 소멸하는 과정에서 고체상을 위로 이동시키거나 주위로 밀어내는 등의 작용을 하기 때문이다. 결과적으로 이러한 유동에 의해 반응기 내로 유입된 폐목질계 바이오매스가 한 곳에 정체되어 있는 것이 아니라 모래와 함께 유동하면서 고르게 퍼지게 된다. 이처럼 폐목질계 바이오매스가 모래와 잘 혼합되고 활발히 움직인다는 것은 더욱 빈번한 접촉을 통해 고온의 모래로부터 열(반응에 필요한 에너지)을 전달받게 된다는 의미로 해석할 수 있으며 결과적으로 열분해 반응율에 영향을 주리라 판단된다.

### 3.3. 급속열분해 반응속도

#### 3.3.1. 일차 반응 속도

Fig. 7은 어느 한 순간의 반응기에서 일차 반응 속도 분포를 나타내었다. Fig. 7(a)는 폐목질계 바이오매스가 열분해되어 타르가 생성되는  $R_{g1}$  반응, Fig. 7(b)는 비응축가스가 생성되는  $R_{g2}$  반응, Fig. 7(c)는 고체상인 콕이 생성되는  $R_{s1}$  반응에 해당한다. Y축 방향 단면을 보면 일차 반응 속도가 폐바이오매스의 투입구 부근에서 높게 나타나기는 하지만, 층 전체에 걸쳐서 반응이 일어나고 있는 것을 볼 수 있다.

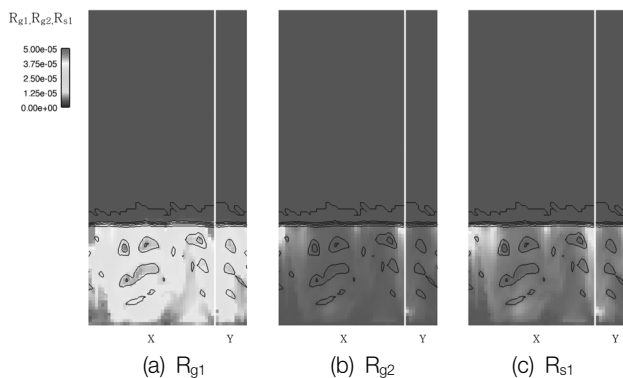


Fig. 7. Contours of instantaneous primary reaction rates.

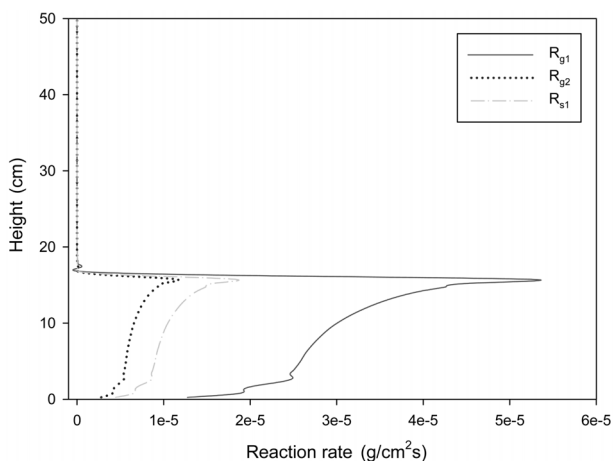


Fig. 8. Distribution of time-averaged primary reaction rates.

이는 앞서 살펴본 반응기 내부의 수력학적 특성으로부터 가정한 내용과 일치한다. 10초간 평균한 반응기의 높이에 따른 일차 반응 속도를 Fig. 8에 그래프로 도식하였다. 세 반응 모두 유동층에서 반응 속도가 꾸준히 증가하여 약 15 cm 부근에서 최대값을 갖는다. 그러나 유동층을 벗어나 freeboard 영역에서는 급격히 감소하여 그 값이 0이다. 고체상인 폐목질계 바이오매스가 기포유동층 운전 조건에서는 유동층에만 존재하기 때문에 freeboard에서는 반응이 일어나지 않는 것으로 보인다. 그림에서 최대 반응속도는 타르가 생성되는 반응 속도가 가장 크며, 콕1, 비응축가스1 순으로 큰 것을 알 수 있다.

#### 3.3.2. 이차 반응 속도

타르가 분해되어 비응축가스와 콕이 생성되는 이차 반응 속도의 반응기 내 분포와 반응기의 높이에 따른 시간 평균된 값을 Fig. 9와 10에 순서대로 나타내었다. Fig. 9(a)는 비응축가스2가 생성되는  $R_{g3}$  반응, Fig. 9(b)는 콕2가 생성되는  $R_{s2}$  반응을 나타낸다. Fig. 9에서 이차 반응 속도의 경우

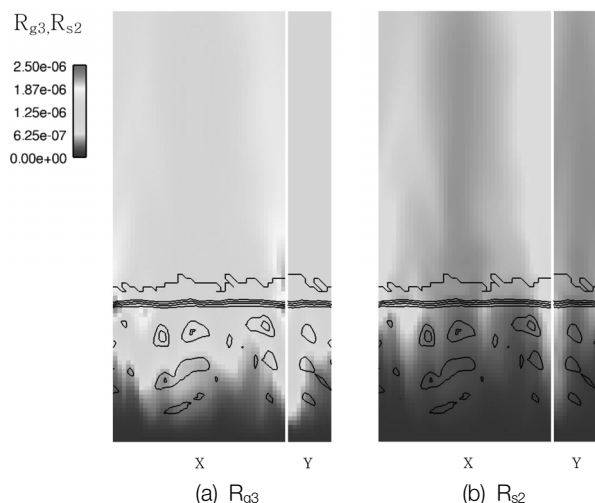


Fig. 9. Contours of instantaneous secondary reaction rates.

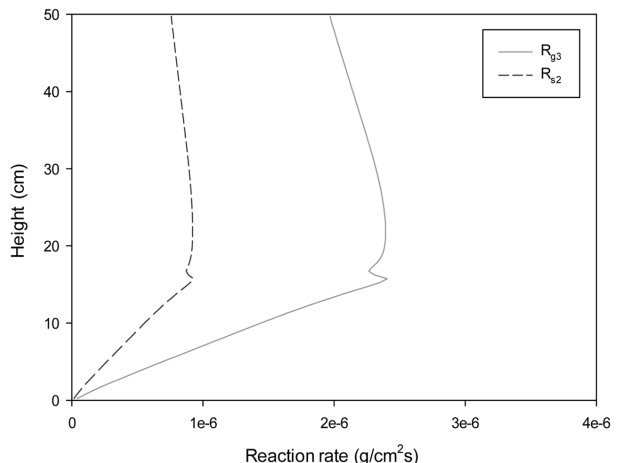


Fig. 10. Distribution of time-averaged secondary reaction rates.

일차 반응 속도와는 상이하게 freeboard 영역에서 활발하게 일어나는 것을 알 수 있다. 이는 기체상인 타르가 유동층에서 생성되어 freeboard를 통과하기 때문이다. Fig. 10에서 보듯이 타르의 분해 반응 속도는 반응기의 높이가 증가함에 따라 증가하며 약 15 cm 부근에서 최고값을 가진다. 그리고 freeboard에서는 높이가 증가할수록 점차 감소하나 이차 반응 속도는 유동층 내에서보다 전반적으로 큰 값을 갖는다. 이것은 기체상인 타르의 분해 반응이므로 기체상의 체적 분율이 상대적으로 낮은 유동층 내보다는 freeboard에서 이차 반응이 더 활발하게 일어나기 때문으로 생각된다. 이러한 이차 반응은 타르를 분해하여 비응축가스 및 좌의 수율을 증가시키며 상대적으로 타르의 수율을 감소시킨다. 따라서, 타르를 응축하여 생산하는 바이오 오일의 수율을 증가시키기 위해서는 이러한 이차 반응이 최소화 되도록 반응기를 설계해야 한다.

### 3.4. 급속 열분해 반응 생성물

#### 3.4.1. 가스상 반응 생성물

반응기 상단에 위치한 출구를 통해서 빠져나가는 생성 가스의 질량 분율에 대해 10초 동안 시간 평균한 값을 Fig. 11에 나타내었다. 계산 조건에서 언급한 바와 같이 가스상 생성물은 타르와 비응축가스1, 2로 구성되어있다. 타르의 유출량이 약 65.9 wt.%로 가장 높은 결과를 보였다. 이는 일차 반응 속도에서 타르의 생성 반응 속도가 가장 빠르게 나타난 것과 일치한다. 비응축가스의 경우 비응축가스1, 2는 각각 19.0 wt.%, 15.1 wt.%의 값을 가졌다. 따라서 폐목질계 바이오매스 열분해반응을 통해서 타르가 가장 많이 생성되며, 전체적인 수율은 다른 문헌들에서 나타난 실험값과 유사하게 나타났다.<sup>7)</sup> 하지만, 이차반응에 의한 비응축가스 및 좌의 생성을 감소시키면 상대적으로 타르의 수율이 증가하므로, 바이오 오일의 수율을 증가시키려면 효과적으로 이차반응을 감소시키기 위한 추가적인 연구가 필요하다.

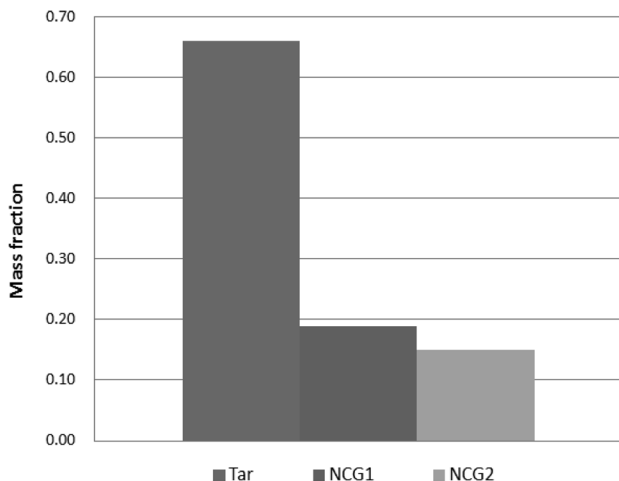


Fig. 11. Time-averaged mass fraction of product gas.

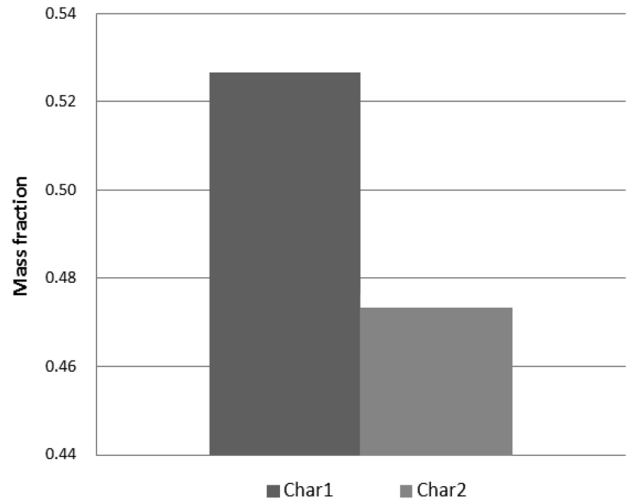


Fig. 12. Time-averaged mass fraction of char in the reactor.

#### 3.4.2. 좌

Fig. 12는 10초 동안 시간 평균한 반응기 내 좌1과 2의 질량 분율이다. 그림에서 보듯이 좌는 이차 반응( $R_{s2}$ )보다 일차 반응( $R_{s1}$ )에 의해 더 많이 생성된다. 급속 열분해 반응에서 좌의 발생량이 많다는 것은 그만큼 bio-oil 생산량이 적다는 것을 의미한다. 또한 좌는 타르의 분해 반응에 촉매로 작용할 수 있기 때문에 반응기에서 제거할 필요가 있다. 그러나 발생한 좌를 제거해주는 과정에서 그만큼 열손실이 발생하게 된다. 이처럼 열손실이 발생하게 되면 반응기의 온도를 일정하게 유지해주기 위해서 외부에서 열을 공급해야 한다. 결과적으로는 좌의 발생량이 반응기의 경제성에도 연관이 있는 것이다. 따라서 효율적인 반응기 설계 및 운전 을 위해서 좌의 발생이 최소인 조건을 찾는 것도 중요한 설계인자 중 하나이다.

## 4. 결론

본 연구에서는 기포유동층 반응기에서 기포의 발생 및 거동이 고체 입자의 움직임과 입자간의 혼합에 미치는 영향 그리고 폐목질계 바이오매스의 급속열분해 특성을 살펴보기 위해 전산 시뮬레이션을 이용하여 연구를 수행하였다. 계산 결과를 정리해보면, 기포유동층 반응기의 바닥면에서 기포가 생성되고 위로 상승하면서 그 크기가 증가한다. 이러한 기포의 거동에 의해 기포 주위의 고체 입자는 여러 방향으로 움직이게 된다. 특히 고체간 혼합이 활발히 일어나며 폐목질계 바이오매스 입자가 유동층에 끌고루 퍼지게 된다. 결과적으로 고체간의 열전달이 빠르게 일어나고, 타르가 생성되는 일차 반응( $R_{g1}$ )이 유동층 전반에서 다른 일차 반응 속도보다 빠르게 일어난다. 반면 타르의 분해 반응 또한 일어나는 데 유동층에서보다 freeboard에서 더 활발한 것으로 나타난다. 따라서 기포의 거동이나 입자의 움직임에 의한 영향은 일차 반응보다 상대적으로 작을 것으로 예측된다.

그리고 이차 반응 속도는 타르의 생성 반응 속도에 비해 매우 작다. 기체상 생성물의 발생량을 비교해본 결과, 타르가 약 65.9 wt.%로 가장 많이 발생하였고 비응축가스2가 약 15.1 wt.%로 가장 적게 발생하였다. 고체상 생성물인 좌는 일차 반응( $R_{s1}$ )에 의해 더 많이 발생하였다. 또한 비응축가스2와 좌2는 타르의 분해 반응에 의해 생성되기 때문에 그 발생량을 더 줄일 수 있으면 bio-oil의 수율을 증가시킬 수 있으므로 이러한 반응을 최소화할 수 있는 최적 설계 및 운전 조건을 찾아야 한다. 따라서 본 연구에서 확립한 CFD 해석이 반응기의 최적설계 및 운전조건 예측에 매우 유용하리라 판단된다.

## 사사

본 연구는 농촌진흥청 공동연구사업(과제번호: PJ007962)의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

KSEE

## 기호설명

D	; Diffusion coefficient
F	; Coefficient for interphase drag force ( $\text{kg m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ )
g	; Gravitational acceleration ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ )
MR	; Mass transfer rate
P	; Pressure (pa)
q	; Heat flux
R	; Reaction rate
$S_{sj}$	; $j^{\text{th}}$ solid phase stress tensor (Pa)
T	; Temperature (K)
v	; Velocity vector ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )
Y	; Mass fraction of chemical species

## Greek letters

$\gamma$	; Coefficient for heat transfer
$\varepsilon$	; Volume fraction
$\Delta H$	; Heat of reaction
$\Theta$	; Granular temperature ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ )
$\rho$	; Density ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )
$\tau_g$	; Deviatoric stress tensor for gas phase (Pa)

## Subscripts

$\alpha$	; $\alpha^{\text{th}}$ chemical species in gas phase
$\beta$	; $\beta^{\text{th}}$ chemical species in solid phase
g	; Gas phase
sj	; $j^{\text{th}}$ solid phase
sk	; $k^{\text{th}}$ solid phase

## 참고문헌

1. Korea Energy Management Corporation, New & Renewable energy RD&D Strategy 2030 [Waste] (2007).
2. Korea Energy Management Corporation, New & Renewable energy RD&D Strategy 2030 [Lignocellulosic Bioenergy] (2007).
3. Ministry of Environment, Feasibility Study of Commercialization and Technology Development for Organic Waste and Waste Woody Biomass (2008).
4. McKendry, P., "Energy production from biomass (part 1): overview of biomass," *Bioresour. Technol.*, **83**, 37~46(2002).
5. McKendry, P., "Energy production from biomass (part 2): conversion technologies," *Bioresour. Technol.*, **83**, 47~54 (2002).
6. Kunii, D. and Levenspiel, O., Fluidization Engineering, 2nd edition. Butterworth-Heinemann (1991)
7. Bridgwater, A. V., "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading," *Biomass Bioenergy*, **38**, 68~94(2012).
8. Patwardhan, P. R., Brown, R. C. and Shanks, B. H., "Understanding the fast pyrolysis of lignin," *ChemSusChem.*, **4**, 1629~1636(2011).
9. Greenhalf, C. E., Nowakowski, D. J., Harms, A. B., Titiloye, J. O. and Bridgwater, A. V., "A comparative study of straw, perennial grasses and hardwoods in terms of fast pyrolysis products," *Fuel*, **108**, 216~230(2013).
10. Mourant, D., Lievens, C., Gunawan, R., Wang, Y., Hu, X. and Wu, L., et al., "Effects of temperature on the yields and properties of bio-oil from the fast pyrolysis of mallee bark," *Fuel*, **108**, 400~408(2013).
11. Bok, J. P., Choi, H. S., Choi, Y. S., Park, H. C. and Kim, S. J., "Fast pyrolysis of coffee grounds: Characteristics of product yields and biocrude oil quality," *Energy*, **47**, 17~24(2012).
12. Wachem, B. G. M., Schouten, J. C., Bleek, C. M., Krishna, R. and Sinclair, J. L., "Comparative analysis of CFD models of dense gas-solid systems," *AIChE J.*, **47**, 1035~1051(2001).
13. Blasi, C. B., "Heat, momentum and mass transport through a shrinking biomass particle exposed to thermal radiation," *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 1121~1132(1996).