Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society
Vol. 19, No. 8 pp. 552-561, 2018

https://doi.org/10.5762/KAIS.2018.19.8.552
ISSN 1975-4701 / eISSN 2288-4688

Biomass Gasification 공정에서 발생하는 Tar 제거연구

김주회[2], 조영민[2], 김종수[1], 김상범[1*]
[1]한국생산기술연구원, [2]경희대학교 환경응용과학과

Removal of Tar from Biomass Gasification Process

Ju-Hoe Kim[2], Young-Min Jo[2], Jong-Su Kim[1], Sang-Bum Kim[1*]
[1]Korea Institute of Industrial Technology
[2]Department of Applied Environmental Science, Kyunghee University

요 약 화석연료의 고갈과 환경문제를 대응하기 위한 대체에너지 중 재생가능하고 탄소중립(Carbon-neutral)자원인 바이오매스 (Biomass)를 연료로 이용하는 연구가 진행되고 있다. 바이오매스를 사용하는 대부분의 에너지 생산 시스템은 열화학전환 방법이 대표적이다. 이 가운데 가스화 기술을 이용해 합성가스 (syngas)를 생산해 보일러나 엔진 등에 적용하여 열과 전기를 생산한다. 하지만 합성가스 (syngas)를 생산하는 과정에서 타르 (tar)가 발생되며 낮은 온도에서 응축되기 때문에 배관 및 엔진 등에 막힘 현상을 일으켜 공정 효율을 감소시키는 문제를 야기한다. 타르를 제거하기 위해 대부분의 가스화 공정에서 물을 이용한 wet scrubber를 사용하고 있는데 효율이 낮은 문제점이 있다. 이에 본 연구에서는 물과 oily material (soybean oil, waste cooking oil, mineral oil)을 이용하여 제거효율이 높은 순으로 나타내자면 Soybean oil>Waste Cooking Oil>Mineral oil>Water 순서로 나타났고 제거효율은 각각 약 97%, 약 70%, 약 63%, 약 30%의 효율을 보여주었으며 식물성 오일 종류인 soybean oil을 사용하였을 때 타르 제거 효율이 가장 높았다.

Abstract Biomass, a carbon-neutral resource, is an alternative energy source for exhaustion of fossil fuel and environmental problems. Most of energy production systems using biomass operate with a thermal chemical conversion method. Amongst them, gasification generates syngas and applies to boilers or engines for the production of heat and electricity. However, Tar could be formed during the production of syngas and it is condensed at low temperature which may cause to clog the pipelines and combustion chamber, ultimately resulting in decrease of process efficiency. Thus this work utilized water and oily materials such as soybean oil, waste cooking oil and mineral oil for scrubbing liquid. The removal efficiency of Tar appeared 97%, 70%, 63% and 30% for soybean oil, waste cooking oil, mineral oil and water respectively.

Keywords : Biomass, Gasification, Tar, Oil scrubber, Removal

1. 서론

바이오매스를 연료로 이용하여 활용하는 바이오매스 가스화는 화석연료의 고갈문제와 온실가스 배출에 대한 환경문제로 인해 주목 받기 시작한다[1]. 2014년 전 세계 1차 에너지 공급 비중 중 석유와 석탄이 각각 31.3%, 28.6%로 전체 비중 중 절반 이상을 차지하고 있으며[2] 우리나라도 마찬가지로 2015년 1차 에너지 공급량은 석탄과 석유 각각 29.7%, 28.1%로 전체의 절반 이상을 차지하고 있다[3]. 석탄과 석유의 공급량이 전체 에너지의 대부분을 차지하기 때문에 이로 인한 온실가스 중 약 80%를 차지하는 이산화탄소를 저감하기 위해 1992년

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제(No.20162020107810)입니다.
*Corresponding Author : Sang Bum Kim(Korea Institute of Industrial Technology, KITECH)
Tel: +82-41-589-8673 email: sbkim@kitech.re.kr
Received May 3, 2018 Revised (1st June 4, 2018, 2nd June 12, 2018, 3rd June 18, 2018)
Accepted August 3, 2018 Published August 31, 2018

기후변화협약 (United Nations Framework Convention on Climate Change)이 체결되었고 이후 1997년 교토 의정서가 채택되어 온실가스 저감에 노력을 기울이고 있다. 또한 '2℃ 목표'로 지구의 평균 온도가 2℃ 이상 상승되지 않도록 온실가스 배출량을 줄이자는 내용이 포함되어 있는 파리협정이 2015년 체결되었다[4]. 따라서 화석연료가 아닌 자연계에서 얻을 수 있는 대체에너지로 신재생에너지 개발이 필요하다.

바이오매스는 생물체가 갖고 있는 에너지량으로 설명할 수 있고 농업작물, 농임산 부산물 또는 유기성 폐기물 등으로 생물 또는 생물 기원의 모든 유기체 및 유기물을 포함고 태양에너지를 이용한 광합성을 통해 생장 및 성장하는 동·식물을 지칭한다[5]. 바이오매스의 탄소, 수소 및 산소 분자 사이의 결합이 소화, 연소 등에 의해 분해되면서 광합성에 의해 저장된 에너지가 방출되는 에너지 자원으로 설명할 수 있다[6]. 바이오매스는 부존량이 크고, 지역적으로 편재가 없고 에너지로써 저장이 용이하다는 장점을 갖고 있으며 또한 화석연료를 사용하여 발생하는 CO_2를 흡수하여 광합성을 하는 바이오매스를 사용하므로 CO_2 농도 상쇄작용으로 인해 실질적으로 대기에 CO_2농도를 증가시키지 않는 탄소중립 (carbon-neutral) 자원이다. 높은 에너지 밀도를 갖는 화석연료에 비해 바이오매스는 에너지 밀도가 낮아 화석연료를 이용하는 발전소 및 생산시스템에 직접 적용하기 어렵기 때문에 바이오매스를 합성가스 (syngas)형태로 만들어 이용해야한다[7].

이러한 합성가스 형태로 생성하는 기술인 열화학적방법 중 가스화 (gasification)이며 이를 통해 H_2, CO, CH_4가 주성분인 syngas 를 생성한다. 가스화를 통해 생산된 가스를 엔진, 보일러, 가스터빈 등에 사용되어 열과 전기를 생산하게 되고 정제공정을 거쳐 합성천연가스 (Synthetic Natural Gas), FT 디젤 (Fisher-Tropsh diesel), 메탄올, 에탄올 등의 합성 연료 생산이 가능하다[8]. 가스 생산 과정에서 타르 (tar)가 발생하게 되는데 가스화기, 가스엔진 등의 장비와 배관 등에 응축되어 부식이나 막힘을 유발하여 효율감소 및 운영비용을 증가의 문제점을 야기하므로 이를 제거하는 것이 상용화시 가장 중요하다고 할 수 있다[9,10]. 타르는 벤젠고리 1~5개 이상을 가지는 응축성 있는 탄화수소로 이루어진 벤젠 분자량 이상의 유기 고분자 화합물 또는 끓는 점이 150℃ 이상인 유기화합물, 실온 및 금속 표면에서 응축되는 화학적 혼합물 또는 벤젠 분자량 이상의 탄화수소 (hydrocarbons)들로 정의할 수 있다[10,11,12,].

선행 연구자들에 의해 타르를 분자량과 벤젠고리 개수에 따라 5가지 등급으로 분류하였는데 table 1과 같다[13,14]. Bergman 등(2002)의 연구자들은 tar class에 따른 응축온도를 나타내었는데 tar class 2,4,5는 0℃에서 대부분 응축되고 tar class 3으로 분류되는 light aromatics 성분이 syngas의 대부분을 구성한다고 보고하였다[9,15]. 바이오매스 가스화공정에서 생성되는 타르를 제거하기 위해 대부분의 가스화공정에서 설치공정이 쉽고 적은 비용으로 설계가 가능한 water scrubber를 사용하고 있다[16,17]. 이론상으로 가스 상 오염물질은 세정액에 용해도를 가지고 있어야 세정효과를 기대할 수 있지만[18] 비극성 성분이 대다수인 타르는 물에 대해 용해성이 매우 낮거나 없으므로 물을 세정액으로 사용하는 것은 부적절하며 일부 용해성 있는 타르를 포집하더라도 이를 처리하기 위해 폐수에서 타르 성분을 분리해 내는 기술은 매우 어렵고 비용이 비싸다[19]. 그러므로 oily material을 scrubbing medium으로 이용하여 제거하려는 연구가 진행되고 있다[20]. 본 연구에서 oily material로써 soybean oil, waste cooking oil (이하 WCO), mineral oil을 사용하였다. Soybean oil의 경우 비극성 특성을 갖기 때문에 비극성 성분이 대다수인 타르를 제거하기에 적합하다고 판단하여 사용하였고 WCO의 경우 조리 후 배출시 환경오염의 문제점을 가지므로 세정액으로 사용하는 것은 환경오염을 최소화할 수 있다.

또한 적절한 여과 및 분리정제공정을 거쳐 석유대체물질인 바이오디젤로 전환이 가능하므로 사용하였다[33]. 또한 기름유출 정화에 많이 사용되는 합성유기제품은 분해속도가 느리고 인위적으로 생산해야하는 단점이 있으므로 원유정제과정에서 부산물로 생성되는 mineral oil을 사용하였다[26,30]. 비교군으로 water를 scrubbing medium으로써 사용하였다. Oily material을 사용하여 타르제거효율을 도출하였다. 반응기온도 850℃에서 ER에 따른 syngas의 저위발열량 (LHV)을 측정하였다. Equivalence Ratio(이하 ER)는 이론공기량과 실제공기투입량비로 결정이 되며 너무 낮거나 높으면 과잉의 char 생성 또는 발열량 감소의 문제점이 있다.

Table 1. Tar Classification

Tar class	Class name	Property	Representative compounds
1	GC-undetectable	Very heavy tars, cannot be detected by GC	Determined by subtracting the GC-detectable tar fraction from the total gravimetric
2	Heterocyclic aromatics	Tars containing hetero atoms; highly water soluble compounds	Pyridine, Phenol, cresols, quinoline, isoquinoline, dibenzophenol
3	Light aromatic (1 rings)	Usually light hydrocarbons with single ring; do not pose a problem regarding condensability and solubility	Toluene, ethylbenzene, xylene, styrene
4	Light PAH compounds (2～3ring)	2 and 3 compounds; condense at low temperature even at very low concentration	Indene, naphthalene, methylnaphthalene, biphenyl, acenaphthalene, fluorene, phenanthrene, anthracene
5	Heavy PAH compounds (4～7 rings)	Larger than 3-ring, these components condense at high-temperatures at low concentrations	Fluoranthene, pyrene, chrysene, perylene, coronene

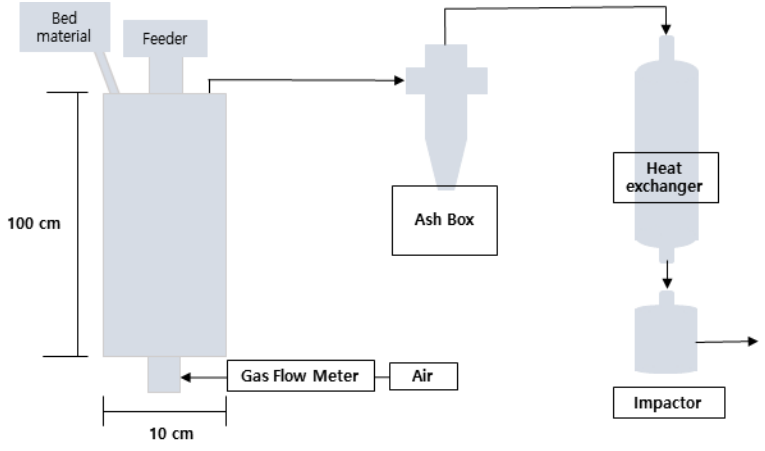

Fig. 1. Schematic diagram of experimental set-up

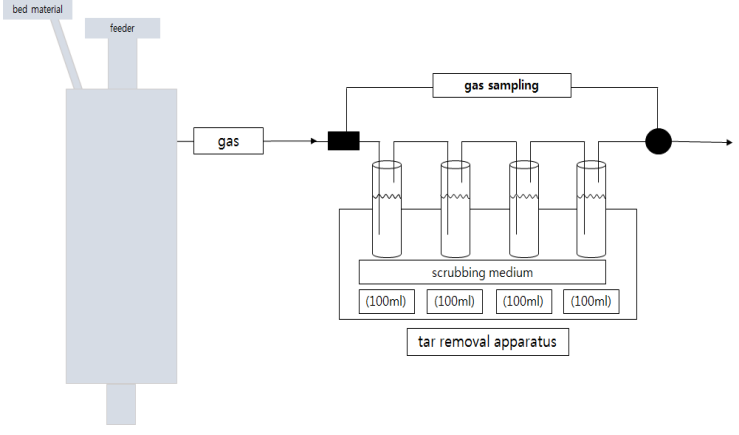

Fig. 2. Schematic diagram of tar removal apparatus

2. 실험재료 및 방법

2.1 바이오매스 (Biomass)

연료로 사용되는 바이오매스는 ㈜세종산림조합에서 직경 5 mm, 길이 10~20 mm크기의 pellet형태로 분쇄하여 시판중인 시료를 사용하였다. 바이오매스 시료의 물성을 확인하기 위하여 공업분석 (Proximate analysis), 원소분석(Ultimate analysis)을 실시하였고, 각각 ELTRA와 EA112/FLASH2000으로 분석하였다. 공업분석과 원소분석의 결과는 table 3과 같다.

2.2 층 물질 (Bed material)

반응기 내에서 원활한 유동화를 위해 Geldart Particle Classification에서 B그룹에 속하는 평균입도 약 242㎛의 규사 (SiO_2)로 선정[21]하였으며, 층 물질의 물성을 Table 4에 나타내었다.

2.3 실험장치

2.3.1 가스화 반응기

가스화 반응기는 층 물질의 유동으로 인해 반응기 내부가 균일한 온도를 유지할 수 있고 낮은 SOx, NOx를 배출 및 연료와 층 물질간의 격렬한 혼합을 유도하므로 열전달 효과가 높다는 장점이 있는[22] 기포 유동층 반응기 (Bubbling Fluidized-Bed)를 사용하였다. Figure 1. 과 같이 반응기 구성은 유동층 반응기 (0.1m-ID × 1.0m-height), 연료의 안정적인 공급을 위한 screw feeder, 입자 제거 및 가스 냉각을 위한 cyclone, heat exchanger로 구성하였다.

2.3.2 Tar 제거 장치

Figure 2.와 같이 일반적인 wet scrubber 형식과 달리 침강형 구조의 impinger 형식으로 장치를 구성하였고 vacuum pump를 이용하여 약 1.1~1.5L/min으로 조절하여 가스를 제거장치에 주입하였다. 제거장치의 impinger는 5.0cm-ID × 18.0cm-height로 구성되어 있고 impinger bed (29cm-ID × 10cm-height)는 chiller를 이용하여 약 1.0℃로 유지하였다. 타르가 함유된 가스를 제거장치에 주입시켰으며 impinger에 채워질 scrubbing medium으로는 water, soybean oil, WCO, mineral oil을 사용하였다.

2.4 실험방법

본 실험은 타르를 제거하기 위해 oily material을 사용하여 제거효율을 알아보고자 하며 반응기 온도에 따른 ER을 결정하였다. 반응기 온도850℃와 ER(0.25~0.4) 사이의 타르 발생량과 저위발열량을 확인하며 선행연구자들의 연구결과 800℃ 이상에서 타르 수율이 감소한다는 결과[23]와 부합하는지 확인하기 위해 반응기 온도 850℃, ER=0.25로 결정하여 실험을 진행하였다. Air 유량은 ER(0.25~0.4)에 맞게 15.2, 18.3 24.4 L/min으로 가스화 반응기에 주입하였다. 반응기 높이 10, 20, 30, 40cm에 k-type의 thermo-couple과 차압계를 이용하여 온도는 840~860℃와 freeboard 압력을 0~100mmH_2O로 유지하는지 확인하였다. 반응기 배관과 cyclone의 온도는 타르의 응집을 막기 위해 300℃로 유지하였다[15]. 침강형 구조의 타르 제거 장치 bed는 chiller를 이용해 약1.0℃로 유지하며 impinger 1ea에 scrubbing medium 100ml씩 채워 타르 제거효율을 도출하였다. 실험시간은 30, 60, 90 min로 실험을 진행하였으며 각각 타르 제거장치 전단과 후단의 가스를 테들라백으로 포집하여 table 2의 제원과 분석 조건을 갖는 GC-TCD/FID분석하였다.

Table 2. Specification of GC-TCD/FID analyzer

GC - TCD	
Instrument	Agilent 7890A
Detector	TCD
Column	60/80 Carboxen 1000
Description	15ft × 1/8 in
Carrier gas	Argon
Injector	150℃, Flow : 30ml/min
Injection volume	0.2mL
Oven programs	150℃(40min)
Detector temperature	150℃
Analyte	H_2, N_2, CO, CO_2, CH_4
GC - FID	
Instrument	Agilent 7890A
Detector	FID
Column	HP-plot Al2O3/KCI
Description	50m × 0.32mm × 8㎛
Carrier gas	Argon
Injector	200℃, Split ratio 1:10
Injection volume	0.2mL
Oven programs	40℃(4min) -> 4℃(min)->160℃ -> 2℃/min -> 200℃(30min)
Detector temperature	250℃
Analyte	C1~C8 hydrocarbons

3. 결과 및 고찰

반응기 온도 850℃에서 ER 변화에 따른 타르 수율과 저위발열량(LHV)를 측정 및 분석하여 최적의 가스화 조건을 도출한 뒤 이를 이용해 타르제거실험을 진행하였다. 타르제거실험에서 타르를 제거하기 위한 세정액으로는 비극성 특성을 갖는 oily material을 이용하여 타르를 제거하며 시중에서 쉽게 구할 수 있는 soybean oil과 가정, 식당 등에서 조리 후 배출되는 waste cooking oil의 식물성 오일 2종류와 식물성 오일과는 다른 성격을 갖는 동물성 오일 종류의 mineral oil을 scrubbing medium으로 사용하였다.

Table 3. Proximate and Ultimate analysis of Wood pellet

Proximate analysis(wt%)	
Moisture	6.4~8.6
Volatile	72.8~74.5
Fixed Carbon	18.2~18.8
Ash	0.3~0.4
Ultimate analysis(wt%, dry basis)	
C	47.4~52.1
H	5.6~6.0
O	39.2~42.1
N	0.12~0.15
S	0.0

Table 4. Properties of bed material

Description	Symbol	Unit	Value
Voidage at loosely packed bed	εp	-	0.4
Particle mean diameter	dp	㎛	242
Particle density	ρs	kg/m^3	2128.5
bulk density	ρb	kg/m^3	1270.0
Geldart classification	-	-	B

3.1 ER 변화에 따른 타르 수율 및 LHV

반응기 온도 850℃에서 ER변화에 따른 타르 수율과 저위발열량을 확인하였고 table 5와 figure 3에 나타내었다. ER값이 증가함에 따라 타르 수율은 감소하는 것으로 나타냈고 저위발열량은 ER=0.25에서 6.49 kJ/g으로 가장 높게 측정되며 이를 기점으로 감소하는 경향을 보였다. ER이 증가함에 따라 완전연소 조건에 가까워지므로 타르 수율은 감소하는 경향을 보이지만 H_2, CO, CH_4 조성이 감소하므로 ER 조건은 0.25가 적절한 것으로 사료된다.

Table 5. Composition of produced gas at 850℃

		850℃ ER			
	(vol%)	0.25	0.3	0.35	0.4
TCD	H_2	13.47	10.56	7.75	7.75
	N_2	39.84	46.31	50.79	51.19
	CO	22.27	18.88	16.03	15.91
	CO_2	16.64	17.75	19.28	19.26
FID	Methane	5.44	4.49	4.17	3.96
	Ethen	0.1	0.09	0.08	0.08
	Ethan	1.54	1.3	1.3	1.24
	Propan	-	-	-	-
	Propen	0.02	0.03	0.03	0.03
	Iso-butan	0.07	0.06	0.08	0.09
	n-butan	-	-	-	-
	Benzene	0.23	0.2	0.18	0.18
	Toluene	0.05	0.05	0.04	0.04
	C3+C4+C5	0.04	0.04	0.05	0.05
	Tar	0.28	0.25	0.22	0.22
Tar in producer gas (g/Nm^3)		12.1	10.9	9.49	9.61
lower heating value (KJ/g)		6.49	5.21	4.4	4.29

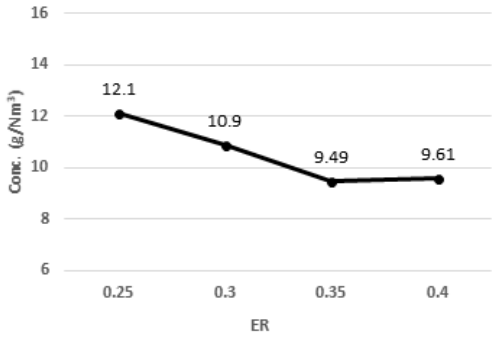

Fig. 3. Tar concentration in produced gas with ER at 850℃.

3.2 타르 제거

3.2.1 water 적용

물을 이용한 wet scrubber는 대부분의 가스화 공정에서 설치공정이 쉽고 적은 비용으로 설치할 수 있기 때문에 사용하고 있으나[24] 물에 용해성이 적은 타르성분을 제거하기에는 부적절하므로 본 연구에서는 scrubbing medium으로 사용하는 oily material과의 비교 data로써 사용하였다. table 6은 시간 (30, 60, 90min)에 따른 가스조성 (H_2, N_2, CO, CO_2, CH_4)과 타르 수율을 나타내었다. 30min, 60min이후 타르 수율은 각각 8.4 g/Nm^3, 10.9 g/Nm^{3}이며, 90 min이후는 16.3g/Nm^{3}으로 나타났

다. figure 4는 타르제거효율로 시간에 따라 30.1 %, 9.9 %이며, 90 min에서는 역전현상이 일어나므로 물은 scrubbing medium으로 적절하지 않는 것으로 판단된다.

Table 6. Composition of produced gas(water)

	Water			
		time(min)		
	(vol%)	30	60	90
TCD	H_2	7.86	7.71	7.12
	N_2	55	48.33	51.53
	CO	21.37	23.84	23.59
	CO_2	9.82	13.42	10.29
FID	Methane	4.13	4.78	4.93
	Ethen	0.11	0.09	0.13
	Ethan	1.19	1.23	1.52
	Propan	0.0023	-	0.0016
	Propen	0.05	0.02	0.04
	Iso-butan	0.05	0.05	0.05
	n-butan	0.003	0.001	0.002
	Benzene	0.13	0.21	0.8
	Toluene	0.04	0.04	0.23
	C3+C4+C5	0.12	0.07	0.12
	Tar	0.19	0.26	1.13
Tar in producer gas (g/Nm^3)		8.4	10.9	16.3

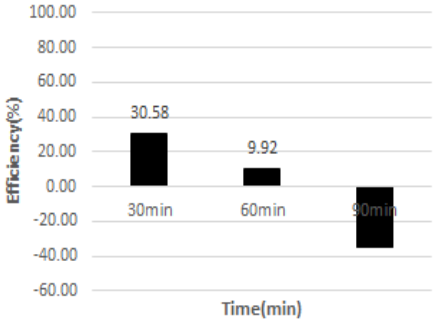

Fig. 4. Tar removal efficiency with water

3.2.2 Soybean Oil 적용

Oily material은 비극성 물질이므로 타르제거에 효과적이라는 연구 결과가 있었다[25]. Soybean oil은 시중에서 구하기 쉽기 때문에 scrubbing medium으로 사용하기 적절하다고 판단된다. table 7과 figure 5는 soybean oil을 이용한 가스 조성 및 타르 수율을 나타냈다.

실험시간이 경과함에 따라 타르 수율은 0.28 g/Nm^3, 1.47 g/Nm^3, 1.69 g/Nm^3으로 각각 97.7 %, 87.8 %, 86.0 %의 높은 제거효율을 보여주었다. 이는 물에 비해 비극성 특성을 갖는 oily material이기 때문에 효율이 물보다 높게 나타났으며 특히 식물성 오일에 함유된 oleic acid, linoleic acid, lauric acid, myristic acid 성분이 타르를 제거하는데 도움이 되므로 효율이 높게 도출된 것으로 사료된다.[1]

Table 7. Composition of producer(soybean oil)

	Soybean Oil			
		Time(min)		
	(vol%)	30	60	90
TCD	H_2	8.61	7.53	8.4
	N_2	47.1	53.29	44.2
	CO	26.02	22.27	27.47
	CO_2	11.37	11.85	11.93
FID	Methane	5.25	3.67	5.7
	Ethen	0.1	0.13	0.18
	Ethan	1.41	0.95	1.77
	Propan	0.0008	0.006	0.005
	Propen	0.03	0.09	0.1
	Iso-butan	0.07	0.05	0.08
	n-butan	0.002	0.003	0.005
	Benzene	0.006	0.03	0.04
	Toluene	0.005	0.003	0.004
	C3+C4+C5	0.02	0.09	0.09
	Tar	0.007	0.04	0.04
Tar in producer gas (g/Nm^3)		0.28	1.47	1.69

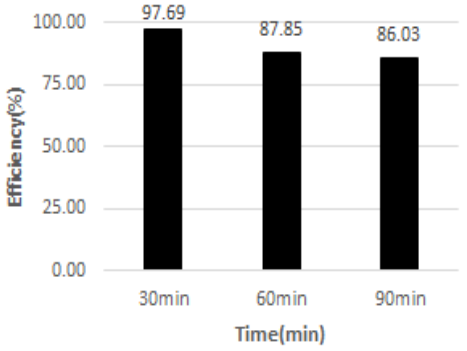

Fig. 5. Tar removal efficiency with soybean oil

3.2.3 Waste Cooking Oil 적용

Soybean Oil을 대용량 사용할 경우 물에 비해 가격이 높아 scrubbing medium으로 사용하기에 어려움이 많다. 또한 가정 및 식당에서 식용유를 이용해 조리된 폐식용유를 배출시키면 환경오염을 일으키고 동 · 식물 먹이를 통해 먹이사슬에 통합되어 인체에 영향을 끼칠 수 있으

므로 가스화 공정의 타르 제거를 위한 scrubbing medium으로 사용하는 것도 하나의 방법이 될 수 있다[26]. Table 8과 figure 6은 waste cooking oil을 scrubbing medium으로 사용했을 때 타르 수율을 나타냈다. 시간이 증가함 (30, 60, 90min)에 따라 각각 3.51 g/Nm^3, 4.47 g/Nm^3, 4.59 g/Nm^{3}으로 측정되었으며 제거효율은 70.9%, 63.0%, 62.0%로 soybean oil의 타르 제거효율보다 낮은 결과가 나타났다. 폐식용유의 경우 약 150~450℃의 높은 온도에서 조리되어 산화, 가수분해, 열분해 반응 등에 의해 폐식용유의 분자구조가 변하고 유효공극이 작아져 타르 제거효율이 감소된 것으로 사료된다[27,28,29].

Table 8. Composition of producer gas(WCO)

Waste Cooking Oil		Time(min)		
	(vol%)	30	60	90
TCD	H2	10.74	7.78	11.39
	N2	46.28	51.35	51.92
	CO	21.57	21.53	18.72
	CO2	13.89	12.35	12.25
FID	Methane	5.59	4.92	4.05
	Ethen	0.11	0.12	0.1
	Ethan	1.46	1.51	1.16
	Propan	0.001	0.002	0.002
	Propen	0.03	0.05	0.04
	Iso-butan	0.09	0.09	0.07
	n-butan	0.002	0.003	0.002
	Benzene	0.09	0.11	0.115
	Toluene	0.003	0.004	0.004
	C3+C4+C5	0.051	0.06	0.05
	Tar	0.09	0.12	0.12
Tar in producer gas (g/Nm^3)		3.51	4.47	4.59

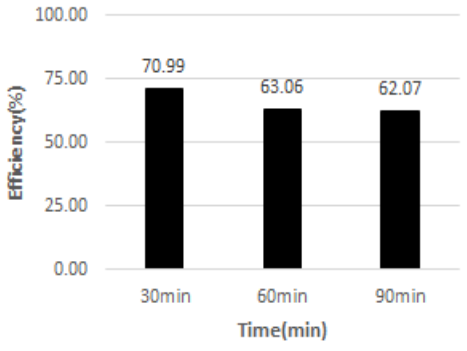

Fig. 6. Tar removal efficiency(WCO)

3.2.4 Mineral Oil 적용

Soybean oil과 wco는 식물성 오일류이고 mineral oil은 동물성 오일로 식물성과 동물성 오일의 제거효율 차이를 알아보고자 사용하였다. Mineral oil을 scrubbing medium으로 사용하여 타르 수율을 측정한 결과, 시간에 따라 4.37, 4.6,, 7.59 g/Nm^{3}으로 나타났으며 제거효율은 63.9%, 61.9%, 37.27%로 식물성 오일 2종류보다 낮게 측정되었다. 동물성 오일의 경우 타르 제거에 도움이 되는 oleic acid, linoleic acid, lauric acid, myristic acid 등의 유기산 성분이 함유되어 있지 않아 타르 제거효율이 감소된 것으로 사료되며[1], 동물성 오일은 약 64%의 지방족 탄화수소, 약 35%의 방향족 탄화수소(C10~C19)로 타르 성분과 유사한 구조의 탄화수소류가 상당부분 포함되어 있고 일부 첨가제에 의해 제거효율이 감소된 것으로 사료된다[31,32].

Table 9. Composition of producer gas(Mineral Oil)

Mineral Oil		Time(min)		
	(vol%)	30	60	90
TCD	H2	9.82	7.03	7.1
	N2	51.56	51.44	47.05
	CO	16.4	23.33	25.48
	CO2	13.64	11.78	12.88
FID	Methane	5.9	4.32	5.11
	Ethen	0.24	0.17	0.23
	Ethan	1.67	1.28	1.33
	Propan	0.01	0.009	0.01
	Propen	0.21	0.14	0.19
	Iso-butan	0.008	0.08	0.07
	n-butan	0.1	0.006	0.01
	Benzene	0.1	0.11	0.15
	Toluene	0.007	0.005	0.03
	C3+C4+C5	0.24	0.17	0.19
	Tar	0.11	0.12	0.18
Tar in producer gas (g/Nm^3)		4.37	4.6	7.59

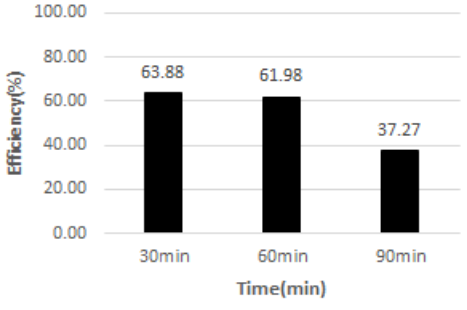

Fig. 7. Tar removal efficiency(mineral oil)

4. 결론

(1) 850℃의 반응기 온도에서 ER변화에 따른 타르 수율과 저위발열량 (LHV)을 확인하였다. ER (0.25~0.4)이 증가함에 따라 완전연소 조건에 가까워지므로 타르 수율이 감소하는 것으로 사료되며, 저위발열량 (LHV)의 경우 ER=0.25에서 6.49 J/g으로 가장 높았으며, 이후 감소하는 경향을 보이므로 가스화 공정에서 알맞은 ER조건은 0.25로 사료된다.

(2) 대부분의 가스화 공정에서 타르 제거 시스템으로 water를 이용한 wet scrubber를 많이 사용하고 있지만 타르를 제거하는데 제거효율이 낮은 문제점을 갖고 있다. 그러므로 oily material를 이용하여 타르를 제거하려는 연구를 진행했으며 실험 결과 soybean oil, waste cooking oil, mineral oil 모두 물보다 높은 제거효율을 보여주어 비극성 특성을 가진 oily material이 scrubbing medium으로 적합하다는 것을 보여주었다.

(3) Oily material의 제거효율 비교 시 제거효율이 높은 순으로 soybean oil > waste cooking oil > mineral oil순으로 나타낼 수 있으며 식물성 오일에 함유된 유기산(oleic acid, linoleic acid, lauric acid, myristic acid 등)이 타르 제거에 도움이 되어 동물성 오일에 비해 제거효율이 높게 측정되었다. WCO의 경우 고온(150~400℃)에서 조리되어 산화, 열분해 및 가수분해 등의 화학반응에 의해 분자구조가 변하고 오염물질의 유입으로 인해 공극이 감소되어 제거효율이 soybean oil보다 낮게 측정된 것으로 판단된다.

References

[1] N. A. Ahmad, Z. A. Zainal, "Performance and chemical composition of waste palm cooking oil as scrubbing medium for tar removal from biomass producer gas", *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, Vol.32, pp.256-261, 2016.
DOI: https://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2016.03.015

[2] KOREA ENERGY AGENCY, 2017 Korea Energy Agency Handbook, 2017

[3] 2017 KOREA ENERGY AGENCY, Energy Statistics Handbook, 2017

[4] Ministry of Environment, Handbook of Paris Agreement, 2016

[5] Yang-Jin Kim, A Study of Tar Removal in the Syngas from Biomass Gasification, Department of Chemical Engineering Graduate School Kunsan National University, 2010

[6] Peter McKendry, Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, Bioresource Technolohy, 37-46, 2002

[7] U. D. Lee, Gasification Technologies for Lignocellulosic Biomass, KIS News, Vol.15, No.6, 2012.
UCI: http://uci.or.kr/I410-ECN-0102-2013-570-002170947

[8] DECC, NNFCC, E4Tech Review of technology for the gasification of biomass and wastes, NNFCC project 09/008, 2009

[9] W. J. Jo, S. H. Jeong, S. J. Park, Y. T. Choi, D. H. Lee, "Effects of Biomass Gasification by Addition of Steam and Calcined Dolomite in Bubbling Fluidized Beds", *Korean Chemical Engineering Research*, Vol.53, No.6, pp.783-791, 2015
DOI: https://dx.doi.org/10.9713/kcer.2015.53.6.783

[10] Tae-Young Mun Air gasification of dried sewage sludge: Tar removal and the improvement of producer gas quality by the application of additives in a two-stage gasifier, Department of Energy and Environment System Engineering, Graduate School, University of Seoul, 2013

[11] Martha Lucia Valderrama Rios,, Aldemar Martínez González, Electo Eduardo Silva Lora, Oscar Agustin Almazán del Olmo, "Reduction of tar generated during biomass gasification: A review", *Biomass and Bioenergy*, Vol.108, pp.345-370, 2018.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.12.002

[12] C. Li, K. Suzuki, "Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification－An overview", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.13, No.3, pp.594-604, 2009.

[13] Sousa, L. C. R Gasification of Wood, Urban Wastewood (Altholz) and Other Wastes in a Fluidised Bed Reactor, Federal Institute of Technology Zurich, Swiss, Zurich. Ph.D. Dissertation, 2001

[14] A. Ponzio, S. Kalisz, W. Blasiak, "Effect of Operating Conditions on Tar and Gas Composition in High Temperature Air/steam Gasification (HTAG) of Plastic Containing Waste", *Fuel Processing Technology*, Vol.87, No.3, pp.223-233, 2006.
DOI: https://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.08.002

[15] P. C. A. Bergman, S. V. B. van Paasen, H. Boerrigter, "The Novel "OLGA'' Technology for Complete Tar Removal from Biomass Producer Gas", Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste, Expert Meeting, October, Strasbourg, 2002

[16] M. Dogru, A. Midilli, C. R. Howarth, "Gasification of sewage sludge using a throated downdraft gasifier and uncertainty analysis", *Fuel Processing Technology*, Vol.75, No.1, pp.55-82, 2002
DOI: https://dx.doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00234-X

[17] S. Koppatz, C. Pfeifer, R. Rauch, H. Hofbauer, T. Marquard-Moellenstedt, M. Specht, "H_2 rich product gas by steam gasification of biomass with in situ CO_2 absorption in a dual fluidized bed system of 8 MW fuel input", Fuel Processing Technology, Vol.90, No.7-8, pp.914-921, 2009.
DOI: https://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.03.016

[18] Wang, L.K., Taricska, J.R., Hung, Y.-T., Eldridge, J.E., Li, K.H,, Wet and dry scrubbling. In: Wang, L.K.,

Pereira, N.C., Hung, Y.T. (Eds.), Air Pollution Control Technology. Humana Press, New Jersey, pp. 197 – 305, 2004

[19] Salaices, E., Serrano, B. and Lasa, H., "Biomass Catalytic Steam Gasification Thermodynamics Analysis and Reaction Experiments in a CREC Riser Simulator", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.49, No.15, pp.6834-6844, 2010
DOI: https://dx.doi.org/10.1021/ie901710n

[20] T. Phuphuakrat, T. Namioka, K. Yoshikawa, "Absorptive removal of biomass tar using water and oily materials", Bioresource Technology, Vol.102, No.2, pp.543 – 549, 2011.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.073

[21] D. Geldart, A. R. Abrahamsen, "Homogeneous Fluidization of Fine Powders Using Various Gases and Pressures", *Powder Technology*, Vol.19, No.1, pp.133-136, 1978.
DOI: https://dx.doi.org/10.1016/0032-5910(78)80084-9

[22] T.Shirai, Fluidized beds, Kagaku-Gijutsu-Sha, Kanazawa, 1958

[23] I. Narváez, A. Orio, M. P. Aznar, J. Corella, "Biomass Gasification with Air in an Atmospheric Bubbling Fluidized Bed Effect of Six Operational Variables on the Quality of the Produced Raw Gas", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.35, No.7, pp.2110-2120, 1996.
DOI: https://dx.doi.org/10.1021/ie9507540

[24] M. Dogru, A. Midilli, C. R. Howarth, "Gasification of sewage sludge using a throated downdraft gasifier and uncertainty analysis", *Fuel Processing Technology*, Vol.75, No.1, pp.55-82, 2002
DOI: https://dx.doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00234-X

[25] B. Ozturk, D. Yilmaz, "Absorptive Removal of Volatile Organic Compounds from Flue Gas Streams", *Process Safety and Environmental Protection*, Vol.84, No.5, pp.391-398, 2006.
DOI: https://dx.doi.org/10.1205/psep05003

[26] A. B. Chhetri, K. C. Watts, M. R. Islam, "Waste cooking oil as an alternative feedstock for biodiesel production", *Energies*, Vol.1, No.1, pp.3-18, 2008.
DOI: https://dx.doi.org/10.3390/en1010003

[27] C. W. Yu, S. Bari, A. Ameen, "A comparison of combustion characteristics of waste cooking oil with diesel as fuel in a direct injection diesel engine", *Proceedings of the Institute of Mechanical Engineers Part D: Journal of Automobile Engineering*, Vol.216, No.3, pp.237 – 243, 2002.
DOI: https://dx.doi.org/10.1243/0954407021529066

[28] J. M. Nzikou, L. Matos, J. E. Moussounga, C. B. Ndangui, N. P. Pambou-Tobi, E. M. Bandzouzi, A. Kimbonguila, M. Linder, S. Desobry, "Study of oxidative and thermal stability of vegetable oils during frying", Research Journal of Applied Sciences, Vol.4, No.2, pp.94-100, 2009.

[29] S. Bezergianni, S. Voutetakis, A. Kalogianni, "Catalytic hydrocracking of fresh and used cooking oil", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.48, No.18, pp.8402-8406, 2009.
DOI: https://dx.doi.org/10.1021/ie900445m

[30] M. O. Adebajo, R. L. Frost, J. T. Kloprogge, O. Carmody, S. Kokot, "Porous Materials for Oil Spill Cleanup: A Review of Synthesis and Absorbing Properties", *Journal of Porous Materials*, Vol.10, No.3, pp.159-170, 2003.

[31] S. P. Singh, D. Singh, "Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.14, No.1, pp.200-216, 2010.
DOI: https://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.017

[32] G. Knothe, K. R. Steidley, "Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures", *Fuel*, Vol.86, No.16, pp.2560 – 2567, 2007.
DOI: https://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2007.02.006

[33] Y. Ueki, S. Saiki, H. Hoshina, N. Seko, "Biodiesel fuel production from waste cooking oil using radiation-grafted fibrous catalysts", *Radiation Physics and Chemistry*, Vol.143, pp.41-46, 2018.
DOI: https://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.09.010

김 주 회(Ju-Hoe Kim) **[준회원]**

- 2015년 2월 : 강원대학교 건설공학부 환경공학과 (공학사)
- 2016년 9월 ~ 현재 : 경희대학교 일반대학원 환경응용과학과(공학석사)

<관심분야>
환경/대기질관리

조 영 민(Young-Min Jo) **[정회원]**

- 1984년 2월 : 고려대학교 화학공학과 (공학사)
- 1986년 2월 : 고려대학교 화학공학과 (공학석사)
- 1997년 5월 : 뉴사우스웨일즈 대학교 화학공학과 (공학박사)
- 1998년 3월 ~ 현재 : 경희대학교 환경공학과 교수

<관심분야>
대기오염제어

김 종 수(Jong-Su Kim) [정회원]

- 2007년 2월 : 공주대학교 화학공학부 화학공학과(공학사)
- 2009년 2월 : 공주대학교 일반대학원 화학공학과(공학석사)
- 2009년 2월 ~ 현재 : 한국생산기술연구원 고온에너지시스템그룹 (연구원)

<관심분야>
폐기물처리, 열분해, 가스화, 대기질관리

김 상 범(Sang-Bum Kim) [정회원]

- 1990년 2월 : 고려대학교 화학공학과 (공학사)
- 1993년 2월 : 고려대학교 화학공학과 (공학석사)
- 2002년 2월 : 고려대학교 화학공학과 (공학박사)
- 2004년 1월 ~ 현재 : 한국생산기술연구원 수석연구원

<관심분야>
대기환경, 에어로졸