

기포유동층에서 수증기 및 소성된 백운석 첨가에 의한 바이오매스 가스화의 영향

조우진*** · 정수화* · 박성진* · 최영태*† · 이동현**†

*한국생산기술연구원
31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89
**성균관대학교 화학공학부
16419 경기도 수원시 장안구 서부로 2066
(2014년 12월 22일 접수, 2015년 1월 17일 수정본 접수, 2015년 2월 23일 채택)

Effects of Biomass Gasification by Addition of Steam and Calcined Dolomite in Bubbling Fluidized Beds

WooJin Jo***, SooHwa Jeong*, SungJin Park*, YoungTai Choi*† and DongHyun Lee**†

*Korea Institute of Industrial Technology, Cheonan 31056, Korea

**School of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, 2066 Seobu-ro, Jangan, Suwon, Gyeonggi-do 16419, Korea
(Received 22 December 2014; Received in revised form 17 January 2015; accepted 23 February 2015)

요 약

바이오매스 가스화 공정을 위하여 내경이 0.1 m이고 높이가 1.2 m인 유동층 반응기에서 수증기 및 촉매의 첨가가 프로듀서가스(Producer gas)에 미치는 영향을 파악하였다. 가스화 장치는 유동층 반응기, 연료공급 장치, 사이클론, 2개의 냉각기, 수증기 발생장치 및 가스분석기로 구성하였다. 층물질 및 촉매물질로 평균입자크기 380 μm 의 비구형 silica sand 와 평균입자 356 μm 크기의 소성된 백운석을 사용하였다. 사용된 바이오매스는 국산 우드펠릿(Korea woody pellet) 및 동남아 팜 부산물인 EFB(empty fruit bunch)를 펠릿 형태로 가공하여 사용하였다. 실험 고정 변수로는 연료 공급량 50 g/min(EFB), 38 g/min(KWP) 반응 온도 800 °C, ER(equivalence ratio) 0.25로 설정하였다. 조업 변수로 촉매인 소성된 백운석을 층물질 0~100 wt%의 혼합비로 사용하였다. 가스화매체로 공기 또는 Air-Steam을 사용하였다. 이때 수증기 첨가량은 SBR(steam to biomass ratio) 기준 0.3으로 하였다. 생성된 가스의 조성, 타르(Tar) 및 저위발열량을 측정하였다. 실험의 결과로 소성된 백운석은 모든 실험조건에서 프로듀서가스 타르의 함량을 감소시키며 최대 67.3 wt%의 감소율을 보였다. 저위발열량은 공기가스화에서 소성된 백운석 첨가량이 증가할수록 감소하였다. 하지만 Air-steam 가스화에서 저위발열량은 변화가 적거나 오히려 소폭 증가한 경향을 보였다.

Abstract – A fluidized-bed reactor with an inside diameter of 0.1 m and a height of 1.2 m was used to study the effect of steam and catalyst additions to air-blown biomass gasification on the production of producer gas. The equipment consisted of a fluidized bed reactor, a fuel supply system, a cyclone, a condenser, two receivers, steam generator and gas analyzer. Silica sand with a mean particle diameter of 380 μm was used as a bed material and calcined dolomite (356 μm), which is effective in tar reduction and producer gas purification, was used as the catalyst. Both of Korea wood pellet (KWP) and a pellet form of EFB (empty fruit bunch) which is the byproduct of Southeast Asia palm oil extraction were examined as biomass feeds. In all the experiments, the feeding rates were 50 g/min for EFB and 38 g/min for KWP, respectively at the reaction temperature of 800 °C and an ER (equivalence ratio) of 0.25. The mixing ratio (0~100 wt%) of catalyst was applied to the bed material. Air or an air-steam mixture was used as the injection gas. The SBR (steam to biomass ratio) was 0.3. The composition, tar content, and lower heating value of the generated producer gas were measured. The addition of calcined dolomite decreased tar content in the producer gas with maximum reduction of 67.3 wt%. The addition of calcined dolomite in the air gasification reduced lower heating value of the producer gas. However The addition of calcined dolomite in the air-steam gasification slightly increased its lower heating value.

Key words: Biomass, Air-steam Gasification, Empty Fruit Bunch, Wood Pellet, Calcined Dolomite, Bubbling Fluidized Beds

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ytchoi@kitech.re.k, dhlee@skku.edu

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

바이오매스를 활용한 바이오매스 가스화 공정은 1970년대 두 차례의 석유파동을 거치면서 석유자원 고갈에 따른 대체에너지 필요성이 요구되고 사회적, 공익적 편익을 감안하여 원유대비 가격경쟁력이 낮음에도 불구하고 국가 정책적 관점에서 집중개발을 하고 있다. 바이오매스 가스화 공정으로 얻어진 프로듀서가스의 낮은 H_2 함량으로 인해 천연가스 수증기 개질을 통한 수소생산 공정과는 경쟁이 불가능하다. 하지만 수소가스와 함께 고부가가치의 화학물질의 생산이 가능하다면 대체 에너지 자원으로 하나의 대안이 될 수 있다[1].

바이오매스 가스화는 다음과 같은 총 3단계의 과정을 통해 생성된다. 첫번째로 바이오매스에서 수분이 빠져나가는 건조단계, 두 번째로는 휘발분이 빠져나가면서 바이오매스 입자의 균열 및 수축이 일어나는 탈휘발화 단계(Devolatilization), 마지막으로 Char와 이론적 요구량 이하의 O_2 와 반응하여 CO 및 H_2 가 주성분인 프로듀서가스(producer gas)를 생성하는 가스화 단계로 구분된다[2,3].

바이오매스 가스화에 있어서 조업변수는 크게 ER(Equivalence ratio), 가스화매체(Gasifying agent), 온도(Bed temperature), 수증기(Steam) 및 촉매(Catalyst)의 첨가로 나눌 수 있다. 바이오매스 가스화에서 가스화매체는 일반적으로 공기가스화 및 수증기 등이 많이 쓰이고 있는데, 수증기를 가스화매체로 사용한 경우에 반응기 내부로의 지속적인 열공급이 필요하지만 공기가스화의 경우보다 높은 발열량의 프로듀서가스를 얻을 수 있다. 이는 미 반응된 Char와 수증기가 개질반응(Steam reforming)을 통해 H_2 및 CO의 조성이 증가하는 것에 기인하며 이로 인하여 반응기내 잔류하는 Char의 양 또한 감소한다[4,5]. 바이오매스 가스화에서 ER(Equivalence ratio)은 화학양론에 의한 산화제/바이오매스 공급비와의 관계를 나타낸다. ER=1에 해당하는 경우 이론적으로 완전한 연소가 일어나는 것을 의미하며 가스화 조건에서 그 값이 커질수록 H_2 , CO의 수율이 감소하고, 반대로 CO_2 수율은 높아진다. 일반적으로 ER이 0.2~0.3에서 프로듀서가스 냉가스효율(Cold gas efficiency)은 최대치에 도달하고 그보다 높거나 낮은 ER에서는 프로듀서가스 냉가스효율이 감소한다[6].

바이오매스 가스화 조업온도는 프로듀서가스 조성(Gas composition)과 생성량(Yield), 탄소전환율(Carbon conversion) 그리고 발열량(Heating value)에 영향을 미치며 반응기의 운전온도가 높을수록 활발한 수증기 개질반응으로 인해 생성물의 타르 발생량이 감소한다고 보고하였다[4,5]. 그러나 Salaires 등[7]은 바이오매스 가스화에서 운전온도가 높을수록 효율적일 수 있으나 연소생성물인 회분(Ash)입자 간의 응집(Agglomeration)을 억제하기 위한 최적의 조업온도를 750~800 °C라고 하였다.

타르는 바이오매스 가스화시 불완전 연소에 의해 발생되며, 끓는점이 150 °C 이상인 화합물 및 실온에서 금속표면에 응축되는 화학적 혼합물 또는 벤젠 분자량 이상의 탄화수소(Hydrocarbons)들로 정의 한다[8]. 타르는 가스화기, 가스엔진 등의 장비와 배관 등에 응축되어 부식이나 막힘을 유발하여 공정을 중단시키므로 이를 저감하는 것이 가스화의 상용화시 가장 중요하다고 할 수 있다[8]. Table 1은 Anna 등[10] 외에 몇몇 연구자들이 타르의 분류를 분자량을 기준으로 5가지 그룹으로 보고한 바를 정리하였다[9-12]. Bergman 등[12]은 Tar class에 따른 응축온도를 나타내었는데 Class 2, Class 4 및 Class

5는 0 °C에서 대부분 응축되고 Class 3으로 분류되는 Light aromatics 성분이 프로듀서가스 대부분의 타르를 구성한다고 보고하였다.

바이오매스 가스화에서 촉매의 역할은 타르의 효과적인 제거 및 CH_4 개질에 따른 양질의 프로듀서가스를 얻기 위해서이다. 또한 촉매 선택의 기준으로는 촉매의 가격, 환원성 및 Carbon fouling 그리고 소결현상(Sintering)으로 인한 촉매 비활성화에 대한 저항성 등으로 요약 할 수 있다[13]. 촉매의 분류는 타르를 제거하는 위치에 따라서 분류하는데 가스화반응 자체에 관여하는 경우를 1단계 그리고 가스화반응의 후단에서 가스를 정제하는 2단계 촉매로 분류한다[14]. 효과적인 촉매로서 백운석(Dolomite), 알칼리금속 그리고 감람석(Olivine)은 가격이 저렴하면서 바이오매스 가스화 반응 시 프로듀서가스의 수율을 높이면서 타르 생성을 억제하는 효과적인 촉매이다. 그러나 백운석은 바이오매스 가스화반응에서 기적이 명확히 규명되어있지 않고, 깨지기 쉽고 마모가 빠르며, CO_2 의 함량이 높으므로 고온에서 CO_2 를 제거하고 소성된 백운석(Calcined dolomite)을 일반적으로 사용한다[4,8,13,14].

바이오매스 가스화를 통해 얻은 프로듀서가스는 다양한 목적으로 이용할 수 있는데 주로 보일러를 통한 열원회수, 가스엔진 그리고 가스터빈을 통한 전기 생산에 이용된다. 가스엔진 및 가스터빈 연속 운전에 있어서 타르는 공정 중단의 원인이 되므로 프로듀서 가스의 타르함량은 바이오매스 가스화 기술 상업화에 가장 큰 문제점이 되고 있다. 하지만 가스화 공정 후단에서 프로듀서가스를 정제하는 경우에는 추가적인 운전비용이 요구되므로 가스화 공정에서 타르 함량을 줄이는 것이 최선이라 할 수 있다. 바이오매스 가스화에서 소성백운석은 백운석의 CO_2 의 제거 및 약한 물리적인 강도로 인해 2단계 촉매로 주로 사용되었다. 하지만 소성백운석을 1단계 촉매로 사용할 경우 프로듀서가스의 타르 함량 감소 및 추가적인 운전비용이 필요치 않은 장점이 있으며 산업현장에서 바로 적용이 가능하다. 또한 바이오매스 가스화에서 소량의 수증기의 첨가는 프로듀서 가스의 H_2 및 CO 조성을 증가시키므로 1단계 촉매인 소성백운석과 같이 사용할 경우 낮은 타르 함량 및 높은 발열량을 가지는 프로듀서가스를 얻을 수 있을 것이다. 따라서 본 연구에서는 바이오매스 가스화 조업변수 중 가스화매체, 온도 및 ER을 결정하고 촉매인 소성백운석의 첨가량 변화 및 수증기 첨가에 따른 프로듀서가스 타르 함량, 저위발열량 변화 및 프로듀서가스의 조성 변화를 측정하여 최적의 프로듀서가스를 얻을 수 있는 조건을 찾고자 한다.

2. 실 험

2-1. 충물질 및 촉매의 선정

충물질은 Geldart particle classification에서 B 그룹에 속하는 평균입도 380 μm 의 열전달 및 열보존율이 높은 Silica sand를 선정하였다[15]. 충물질의 최소유동화속도(Minimum fluidization velocity, U_{mf})는 상온에서 직경 0.12 m이고 높이 1.2 m인 Cold model을 사용해 측정하였고, 측정된 최소유동화 속도는 0.1 m/s 이었다.

촉매의 선정은 타르 저감에 효과적이고 저렴한 촉매인 백운석을 선정하였다. 실험에 사용하기 위해 천연광물 상태의 백운석암석(Ca:Mg, 8:2)을 분쇄하였다. 실험에 사용된 백운석은 48 wt%의 CO_2 를 포함하고 있고 이를 제거하기 위해서 900 °C에서 10 h 동안 소성시켜 사용하였다[8]. 소성백운석(Calcined dolomite)은 충물질로 선택한 Silica sand와의 입자 크기 및 밀도를 고려하여 200 μm 이

Table 1. List of tar compounds that are considered for different tar classes [9,10,11]

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 (2-3 rings)	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

Table 2. Properties of calcined dolomite with silica sand

Description	Items		Calcined dolomite	Silica sand
	Symbol	Unit	Value	Value
Voidage at loosely packed bed	ϵ_p	-	0.68	0.42
Particle mean diameter	d_p	μm	358	380
Particle density	ρ_s	kg/m^3	3020	2580
Bulk density	ρ_b	kg/m^3	950	1496
Geldart classification	-	-	B	B

하의 입자들은 제거하였다. 실험에 사용된 소성백운석은 평균입도 358 μm 를 가지며 Bulk density를 측정하고 공극 값을 측정하여 Particle density를 구하였다. 측정된 Particle density 1,870 kg/m^3 , Bulk density 950 kg/m^3 으로 이는 Geldart B입자에 속한다[15]. Table 2에 Silica sand 및 소성백운석의 물성을 나타내었다.

2-2. 연료의 선정

실험에서 사용할 바이오매스는 말레이시아 산 Palm 농장에서 Oil을 추출하고 남은 Empty fruit bunch를 직경 6 mm, 길이 6~20 mm 사이의 크기를 가지는 펠릿 형태로 가공하여 사용하였다 (이하 EFBP). 국내산 바이오매스는 (주)일도바이오에서 제작되어 시판중

Table 3. Ultimate and proximate analysis of EFBP

Biomass pellet	EFBP	KWP
Ultimate analysis (wt%, dry basis)		
C	47.3	49.6
H	5.7	9.1
N	0.3	0.0
S	0.0042	0.0188
O	46.6	41.3
Cl	0.0154	0.0030
Proximate analysis (wt%)		
Moisture	8.4	8.3
Volatile	71.8	82.0
Fixed Carbon	19.1	8.6
Ash	0.8	1.1
LHV*, kcal/kg	4,316	4,448

*LHV: Lower heating value

인 우드펠릿을 사용하였다(이하 KWP). 바이오매스의 공업분석 (Proximate analysis) 및 원소분석(Ultimate analysis)은 EA1108을 이용하고, 저위발열량은 PARR 1261를 사용하여 측정하였다. Table 3에 바이오매스 공업분석, 원소분석 및 저위발열량 결과를 나타내었다.

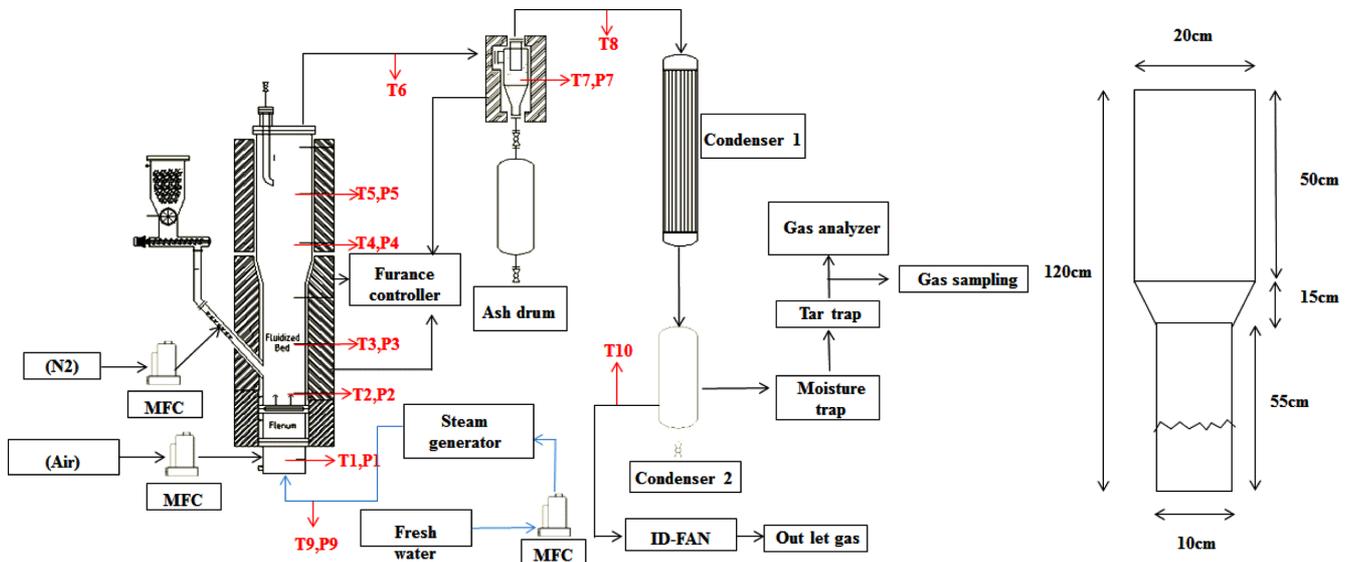


Fig. 1. Diagram of the bench scale BFB gasification system (5 kg/hr; T: Thermocouple, P: Pressure gauge).

2-3. 실험장치

본 실험에서 사용된 기포유동층 가스화 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 장치는 크게 유동층 반응기(0.1 m-ID × 1.2 m-height), 가스화 및 유동매체의 원활한 공급을 위해 MFC (Mass flow controller)를 주입매체별로 N₂ (5850E brooks), Air (5853s brooks) 그리고 H₂O (LIQUI-FLOW™ series L30 bronkhorst)를 사용하였다. 안정적인 연료공급을 위해서 Screw feeder를 설치하고 연료이송부에 가스화매체의 역류를 막기 위해 N₂ 공급부를 설치하였다. 입자의 포집 및 냉각을 위한 Cyclone, Chiller, Condenser 그리고 수증기를 첨가하기 위한 Steam generator를 사용하였다. 실시간 프로듀서가스 분석을 위한 Gas-analyzer (ABB CALDOS-27, URAS-26), 프로듀서가스 및 타르 분석을 위해서 Gas-Chromatography(이하 GC, Agilent 6890, 7890)를 사용하였다. 실시간 가스분석 및 GC 분석을 위한 가스 포집은 Moisture trap 및 1 μm의 Pore size를 가지는 Filter를 사용하여 정제한 후 포집하였다. Free board 압력조절을 위해서 후단에 블로워를 구성하여 일정한 압력을 유지하였다.

2-4. 실험방법

본 실험은 소성백운석 및 수증기 첨가에 따른 영향을 알아보기와 다른 조업변수들을 선행연구자들의 결과를 통해서 결정하였다. Narvaéz 등[16]은 780-820 °C 범위에서 여러 선행연구자들의 BFB (Bubbling fluidized bed) 가스화반응기를 사용하여 ER 변화(0.2~0.45)에 따른 프로듀서가스의 저위 발열량을 측정하고 ER=0.25 조건에서 프로듀서가스 저위발열량 가장 높게 나타난다고 보고하였다. 또한 Baker 등[17]은 다양한 반응기 및 열분해, 가스화 조건에서 액상의 Condensable tar yield (kg/100 kg dry wood)를 정리하였는데

조업온도 800 °C 이상에서 포집되는 액상 타르 생산량이 현저히 감소한다고 보고하였다. 선행연구자들의 결과를 기준으로 조업변수인 ER=0.25 및 반응기 온도를 800 °C로 결정하였다[7,16,17].

동일한 조건의 운전 환경을 위해 유동화 및 가스화매체 주입 유량을 52 L/min으로 선정한 후 ER을 동일하게하기 위해 연료 공급량을 50 g/min (EFBP), 38 g/min (KWP)으로 결정하였다. 연료 공급장치 Screw feeder에서의 고온의 가스화매체의 역류를 막기 위해 Inert gas로써 N₂를 1.5 L/min으로 주입하였다. 압력 측정은 Air plenum, BFB 가스화기(Bed height 10, 20, 40, 80 cm), Steam generator 그리고 Cyclone 의 총 일곱 부위의 차압 및 정압을 측정 하였다. 이때 후단의 DC 인버터 모터를 사용하여 Free board의 압력을 0~100 mmH₂O로 조절하였다. 온도 측정은 Steam generator, BFB 가스화기 (Bed height 10, 20, 30, 40, 80 cm), Cyclone 그리고 Out-let 등 주요 부위마다 K-type의 Thermocouple을 사용하였다. 기포유동층 반응기의 온도 조절은 PID (Proportional integral derivative)방식으로 제어 하였다. 수증기 첨가는 선행실험을 수행하여 Steam generator에서 안정적으로 공급할 수 있는 조건인 250 °C, SBR (Steam to biomass ratio)=0.3으로 결정하고 BFB 가스화기 높이 25 cm 가로방향으로 스파지 파이프(Sparge pipe, 1 mm-ID × 8 ea)를 사용하여 분사하였다. Cyclone의 온도는 타르의 응집을 막기위해 300 °C 이상을 유지하였다[11,12]. Condenser는 상온의 Fresh water을 사용하여 1차 냉각하고, -10 °C의 Chiller를 사용하여 2차로 17 °C 이하로 냉각하였다. 프로듀서가스의 타르 함량, 조성 및 발열량 측정은 피딩부 N₂를 포함하여 수행하였다. Table 4에서 바이오매스 시료로 EFBP를 사용하여 소성백운석 및 수증기 첨가에 따른 공기가스화 실험을 수행하였다. Table 5는 KWP를 바이오매스 시료로 사용하여 수행한 실험

Table 4. Experimental condition of EFB gasification

Item	EFB									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Case No.										
Bed temperature (°C)	804	805	796	802	801	803	799	801	799	804
Operating Time (min)	60	46	61	53	60	50	50	55	55	52
SBR (g/g)	-	-	-	-	-	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Amount of dolomite (g)	-	130	260	390	520	-	130	260	390	520
Amount of Silica sand (g)						2600				
Air flow rate (L/min)						51.9				
Feeding rate (g/min)						50				
Mixing ratio (%)	0	4.8	9.1	13.0	16.7	0	4.8	9.1	13.0	16.7
Bed height (cm)	22	27	29	31	32	22	27	29	31	32

*Gasifying agent: Air, Equivalence ratio: 0.25

Table 5. Experimental condition of KWP gasification

Item	KWP																	
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
Case No.																		
Bed temperature (°C)	807	808	807	806	802	798	802	800	804	797	808	802	803	803	803	803	801	804
Operating Time (min)	72	80	65	80	67	50	46	55	65	57	51	46	52	50	60	60	70	65
SBR (g/g)	-	-	-	-	-	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	-	-	-	-	0.3	0.3	0.3	0.3
Amount of Silica sand (g)	2600	2600	2600	2600	2600	2600	2600	2600	2600	2600	1545	960	428	-	1545	960	428	-
Amount of dolomite (g)	-	130	260	390	520	-	130	260	390	520	515	960	1290	1640	515	960	1290	1640
Air flow rate (L/min)										52								
Feeding rate (g/min)										38								
Mixing ratio (%)	0	4.8	9.1	13	16.7	0	4.8	9.1	13	16.7	25	50	75	100	25	50	75	100
Bed height (cm)	22	27	29	31	32	22	27	29	31	32	22	22	22	22	22	22	22	22

*Gasifying agent: Air, Equivalence ratio: 0.25

조건을 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 소성백운석 첨가에 따른 EFBP 및 KWP 가스화 실험

소성백운석을 첨가제로 사용한 실험들의 운전조건(Table 4 및 Table 5)에 따른 프로듀서가스 타르 함량, 조성 및 저위발열량을 Table 6 및 Table 7에 나타내었다. 실험 종료 후 분석한 프로듀서가스의 주요 성분은 CO, CO₂, N₂, H₂, CH₄, C₂H₆ 및 C₂H₄으로 그 외의 탄화수소들은 미량으로 검출되었다.

Fig. 2에서는 EFBP를 시료로 사용하였을 때 소성백운석 첨가에

따른 프로듀서가스 타르 함량 및 저위발열량(Lower heating value)을 나타내었다. 타르는 앞에서 언급하다시피 바이오매스 가스화 공정 중단의 원인이 되므로 타르 함량 감소는 장기운전에 있어서 가장 중요하다 할 수 있다. 소성백운석의 첨가량 증가는 프로듀서가스의 타르 함량감소에 있어서 긍정적인 효과를 보여주었다. 소성백운석 첨가량이 가장 높은 520 g에서 수증기를 첨가한 경우 타르 함량이 1.07 g/Nm³을 첨가하지 않은 경우 1.34 g/Nm³의 가장 낮은 타르 함량을 보여 주었는데 이는 소성백운석의 촉매로써의 역할 및 첨가량의 변화로 인해 유동층의 높이가 증가(22~32 cm)되어 층 내의 프로듀서가스의 체류시간을 길게 하여 Char와의 접촉 시간을 증가시켜 이로 인해 보다 많은 양의 타르가 제거되기 때문인 것으로 보인다. 프

Table 6. Total results of the experiments with EFBP as fuel (GC-TCD, -FID)

Item	EFB									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Case No.										
Producer gas composition (vol.%)										
Hydrogen	9.6	13.1	13.7	13.2	12.9	14.4	14.7	17.8	17.9	15.1
Nitrogen	47.2	43.1	44.5	44.2	47.3	42.0	44.5	37.4	39.9	41.5
Carbon monoxide	17.6	16.5	15.9	15.7	14.6	16.4	14.3	15.0	15.8	16.2
Carbon dioxide	18.4	20.1	19.4	20.4	19.5	19.8	20.8	22.6	21.0	21.1
Methane	5.0	5.0	4.7	4.7	4.3	5.2	4.2	5.3	4.2	4.6
Ethane	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Ethene	1.5	1.4	1.3	1.2	1.1	1.5	1.01	1.4	0.8	1.04
Propane	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01
Propene	0.09	0.10	0.07	0.10	0.04	0.10	0.06	0.08	0.05	0.07
Iso-Butene	0.00	0.06	0.00	0.05	0.00	0.00	0.04	0.00	0.02	0.05
Benzene	0.17	0.16	0.13	0.14	0.11	0.17	0.13	0.14	0.12	0.10
C ₃ +C ₄ +C ₅	0.11	0.11	0.05	0.09	0.10	0.10	0.06	0.16	0.05	0.05
Tar (Heavier than Benzene)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03
Producer gas characteristics										
Tar in producer gas (g/Nm ³)	1.72	1.71	1.43	1.41	1.34	1.61	1.57	1.23	1.13	1.07
Lower heating value (MJ/Nm ³)	6.4	6.5	6.2	6.1	5.5	6.8	5.8	6.7	6.1	6.1
Tar reduction (wt%)	-	0.6	16.9	18.0	22.1	-	2.5	23.6	29.8	33.5

Table 7. Total results of the experiments with KWP as fuel (GC-TCD, -FID)

Item	KWP																	
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
Case No.																		
Producer gas composition (vol.%)																		
Hydrogen	10.5	12.7	13.1	11.7	14.1	14.5	12.6	15.1	15.1	17.2	10.2	13.1	14.5	13.9	15.9	16.8	17.1	16.1
Nitrogen	47.2	48.3	45.0	49.1	45.7	45.7	49.4	44.4	45.8	38.2	51.3	46.3	44.4	43.1	43.4	48.8	42.5	45.0
Carbon monoxide	16.4	14.7	16.2	13.5	16.2	14.9	12.0	15.8	12.42	14.3	14.1	15.5	16.1	16.8	12.9	11.2	13.9	14.2
Carbon dioxide	19.1	17.3	19.4	20.4	17.7	18.4	20.8	18.8	21.6	24.2	19.3	19.6	19.5	21.1	22.4	18.4	21.0	19.9
Methane	4.8	5.1	4.6	3.9	4.7	4.5	3.8	4.4	3.9	4.5	3.9	4.4	4.5	4.2	4.3	3.8	4.5	4.1
Ethane	0.20	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Ethene	1.6	1.3	1.3	1.03	1.20	1.4	1.0	1.1	0.9	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.8	0.7	0.7	0.5
Propane	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Propene	0.08	0.05	0.08	0.04	0.06	0.08	0.04	0.06	0.03	0.10	0.01	0.05	0.04	0.07	0.03	0.05	0.03	0.04
Iso-Butene	0.00	0.04	0.00	0.03	0.00	0.00	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01
Benzene	0.17	0.14	0.13	0.12	0.13	0.16	0.11	0.12	0.11	0.10	0.09	0.02	0.07	0.08	0.02	0.07	0.08	0.08
C ₃ +C ₄ +C ₅	0.07	0.05	0.12	0.05	0.10	0.18	0.04	0.06	0.03	0.08	0.04	0.08	0.04	0.04	0.08	0.03	0.03	0.02
Tar (Heavier than Benzene)	0.06	0.05	0.05	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.02	0.04	0.03	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02
Producer gas characteristics																		
Tar in producer gas (g/Nm ³)	2.11	2.03	1.87	1.77	1.63	2.03	1.85	1.83	1.73	1.59	0.93	0.81	0.74	0.69	1.12	0.86	0.84	0.85
Lower heating value (MJ/Nm ³)	6.1	6.1	6.1	5.2	6.2	6.1	5.0	6.0	5.3	6.3	4.8	5.3	5.5	4.7	5.3	4.9	5.5	5.1
Tar reduction (wt%)	-	3.8	11.4	16.1	22.7	-	8.9	9.9	14.8	21.7	55.9	61.6	64.9	67.3	44.8	57.6	58.6	58.1

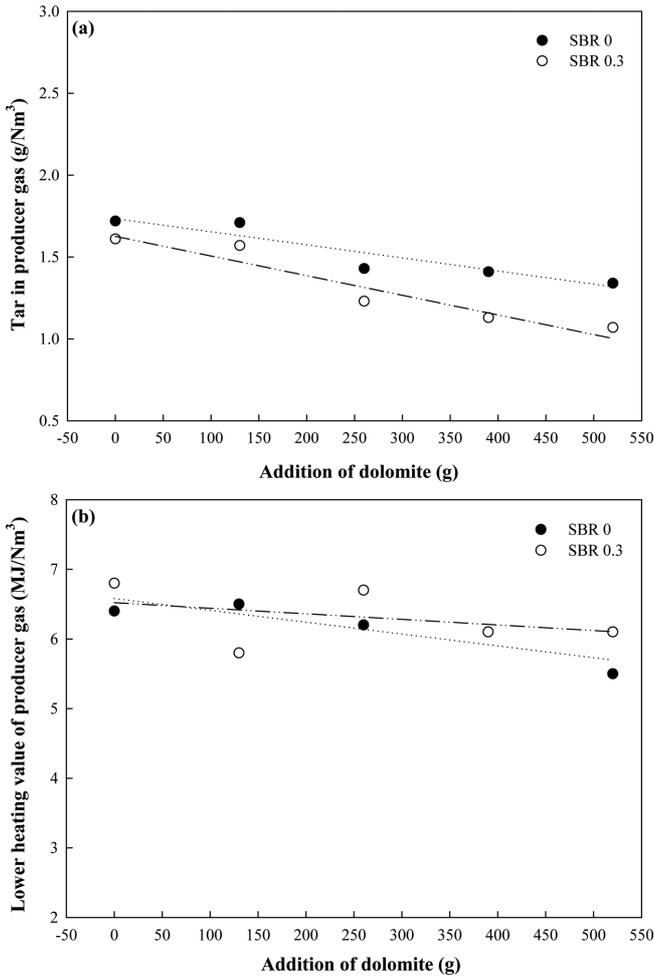


Fig. 2. Effect of calcined dolomite addition on the (a) tar in producer, (b) lower heating value of producer gas.

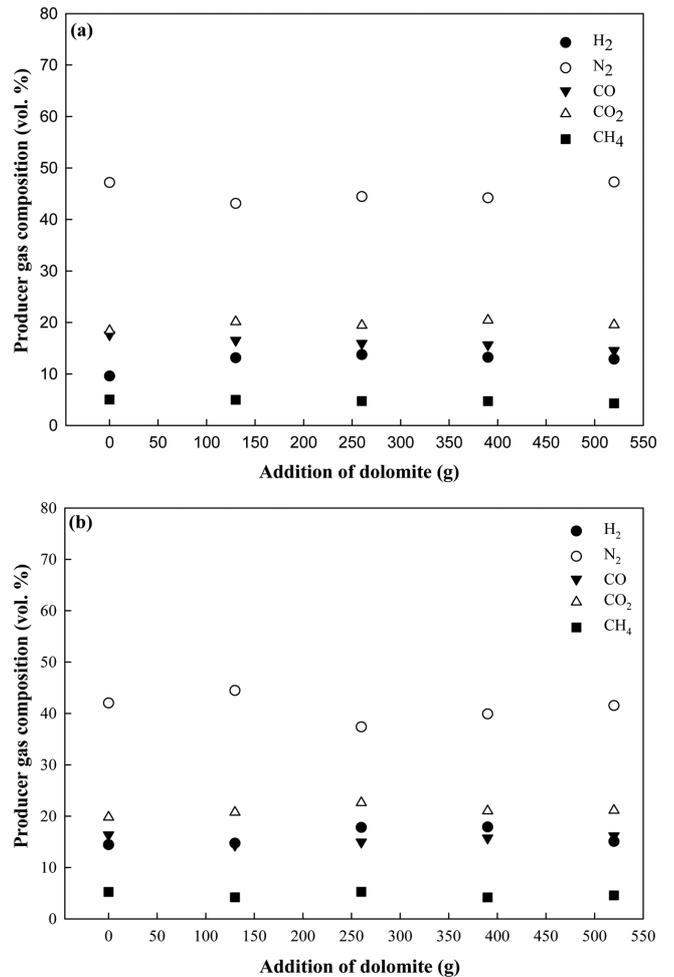


Fig. 3. Effect of calcined dolomite addition on the main compositions of producer gas, (a) SBR 0 and (b) SBR 0.3.

로듀서가스의 타르 함량 경향과 같이 저위발열량도 소성백운석 첨가량이 증가할수록 감소되는 경향을 보였다. 이는 소성백운석의 촉매적 효과로 고분자 타르의 함량이 감소하여 나타난 결과로 판단된다. 이 결과는 Mun[8]이 이단 가스화기를 이용하여 소성백운석을 증분질로 사용한 조건에서 프로듀서가스 내 고분자 타르의 함량이 감소하는 결과와 일치하였다. 실제로 수증기를 첨가하지 않은 Case 1-5의 벤젠이하의 분자량을 가지는 C₂-C₆ 탄화수소들의 저위발열량을 계산한 결과 3.26에서 2.50 MJ/Nm³으로 감소하였고 수증기를 첨가한 Case 6-10의 결과 또한 3.29에서 2.40 MJ/Nm³으로 감소하였다. 또한 소성백운석 첨가에 따른 프로듀서가스의 저위발열량 감소 경향은 수증기가 첨가된 조건에서 저위발열량의 변화가 그렇지 않은 조건들 보다 적게 감소하는 것으로 측정되었다. 이는 유동층내의 Char, 타르 및 비활성화 된 소성백운석 표면의 탄소층과 수증기가 개질반응을 통해 H₂ CO로 전환되어 비활성화 된 촉매를 다시 활성을 갖게 만드는 것에 기인한다.

Fig. 3에서는 EFBP를 시료로 소성백운석 첨가에 따른 프로듀서가스의 주요 성분들의 함량을 나타내었다. 수증기를 첨가하지 않은 Cases 1-5에서 소성백운석의 첨가량이 증가할수록 H₂ 조성이 약간 증가하는 거동을 보였는데 이는 Mun[8] 및 Andres 등[19] 선행연구자들의 결과와 마찬가지로 소성백운석의 촉매로써의 역할로 인해

Char 및 타르 개질로 H₂ 수율이 향상되기 때문인 것으로 보인다. 수증기를 첨가한 조건에서는 소성백운석 첨가량 변화가 H₂ 조성에 미치는 영향이 적었는데, 이는 수증기 개질 반응으로 인한 H₂ 조성 변화가 소성백운석의 촉매로써의 역할보다 더 중요하기 때문이다. 선행 연구자인 Gonzalez 등[20]은 고체층 반응기에서 바이오매스인 Olive waste를 사용하여 공기가스화에서 수증기의 첨가가 주요성분에 미치는 영향을 살펴보았는데 수증기가 첨가된 조건에서 H₂ 조성이 매우 높게 측정되었다고 보고하였다. 수증기를 첨가한 조건에서는 소성백운석의 H₂ 수율 향상에 끼치는 영향을 확인하지는 못하였지만, 타르 함량이 감소한 점을 미루어 보았을 때 유동층 내부의 Char 및 타르와 첨가된 소성백운석이 촉매로써의 역할을 한다고 볼 수 있다.

Fig. 4에서는 KWP를 시료로 사용하였을 때 소성백운석 첨가에 따른 프로듀서가스 타르 함량 및 저위 발열량을 나타내었다. 앞서 EFBP를 사용한 Fig. 2의 실험결과와 마찬가지로 타르 함량은 소성백운석 첨가량이 증가할수록 선형적으로 감소하였다. 하지만 EFBP 실험결과와는 다르게 수증기를 첨가한 조건과 수증기를 사용하지 않은 조건에서의 타르 함량이 거의 동일한 경향을 보였다. 이는 목질계 바이오매스라 하더라도 KWP 및 EFBP를 구성하는 화학적 구성성분이 다르기 때문이다. 선행 연구자인 Kim 등[21]은 열중량 분

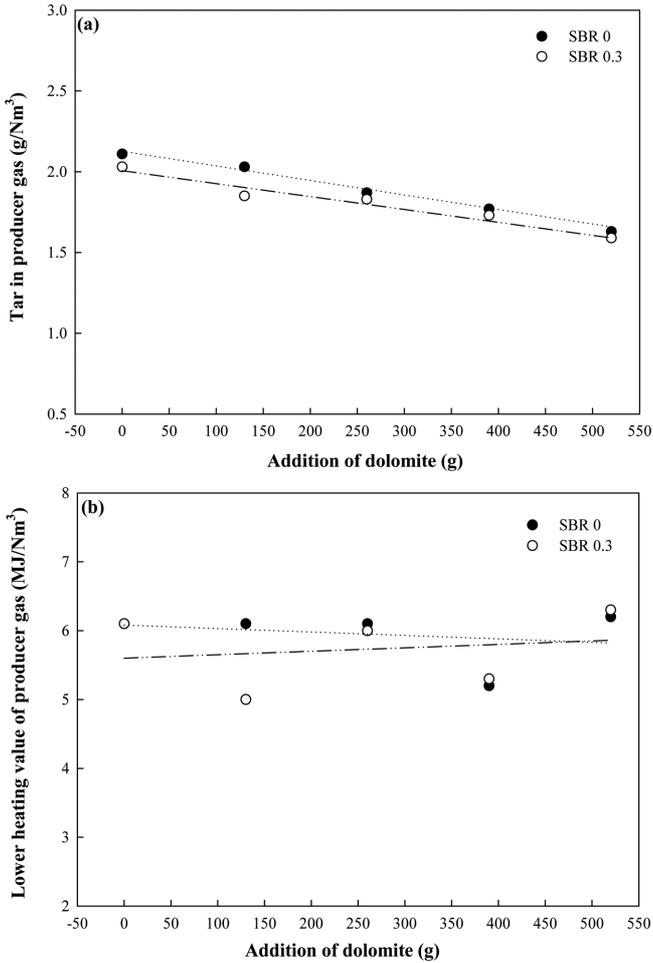


Fig. 4. Effect of calcined dolomite addition on the (a) tar in producer, (b) lower heating value of producer gas.

석기(Thermogravimetric analyzer)를 사용하여 납사타르피치의 연소 및 수증기 가스화 반응특성을 살펴보고, Kim 등[22]은 열중량 분석기에서 국산 우드펠릿과 국내산 무연탄의 연소 특성을 비교하여 바이오매스 및 석탄 등의 연료의 종류에 따라 각각 다른 연소 및 가스화 거동을 보일 수 있다고 보고하였다[21,22]. 실제로 KWP 및 EFBP에서 소성백운석 및 수증기를 첨가하지 않은 Case 1과 Case 11의 실험결과를 비교하면 프로듀서가스의 주요성분 외에 C₂-C₆의 탄화수소들의 함량이 다른 것을 알 수 있다. 저위발열량의 경우 소성백운석 첨가에 따른 영향은 수증기를 사용하지 않은 경우에는 EFBP의 실험결과처럼 감소하는 거동을 보였지만, 수증기를 사용한 경우에는 오히려 증가한 것을 알 수 있다. EFBP와 다른 거동을 보이는 이유는 앞에도 언급하다시피 소성백운석이 벤젠이상의 타르 및 저분자량의 탄화수소를 개질하지만 바이오매스 시료에 따라 가스화 거동이 다르고 그 생성물에 있어서 차이를 보이므로 소성백운석의 효과 또한 다르게 나타나는 것으로 판단된다.

Fig. 5에서는 KWP를 시료로 소성백운석 첨가에 따른 프로듀서가스의 주요 성분들의 함량을 나타내었다. 수증기를 첨가하지 않은 조건에서는 소성백운석 첨가량 증가에 따라 H₂ 조성 또한 증가한 것을 알 수 있다[8,19]. 수증기를 첨가한 조건에서도 H₂ 조성에 있어서 큰 차이를 보이지 않았지만, 소성백운석 첨가량이 가장 많은 520g에서 가장 높은 조성을 보여주었다. CO 및 CH₄의 조성은 크게 변하지 않

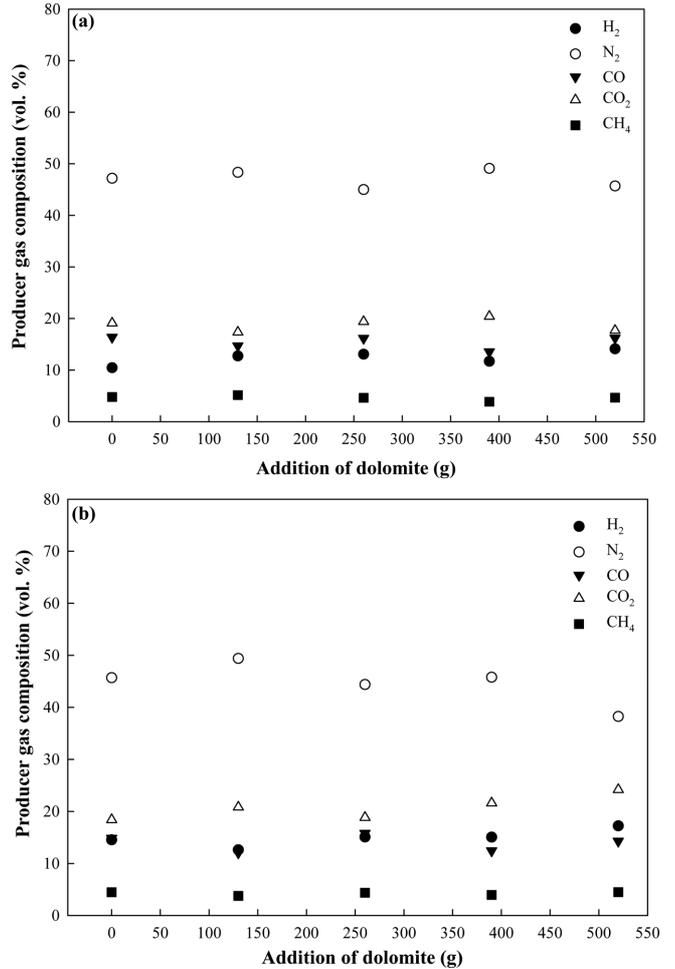


Fig. 5. Effect of calcined dolomite addition on the main compositions of producer gas, (a) SBR 0 and (b) SBR 0.3.

았으며 CO₂ 조성이 크게 증가하였다. H₂ 조성의 증가는 소성백운석의 표면을 덮은 탄소층 및 반응기 내부의 퇴적물의 형태로 존재하는 탄소들과 수증기가 반응하여 H₂ 조성을 향상시켰다고 할 수 있다.

EFBP 및 KWP를 시료로 촉매로써 소성백운석을 첨가하였을 때 프로듀서가스의 타르 함량에 있어서 소성백운석의 촉매로써의 효과에 대해서 확인하였다. Silica sand 만을 사용한 조건에서 수증기 첨가에 따른 타르 함량은 수증기를 첨가하지 않은 조건보다 낮게 측정되었다. 이는 선행연구자들이 타르 물질 중 나프탈렌, 톨루엔과 자일렌이 수소화 반응을 통해 열적 분해의 주요 산물인 벤젠이되거나 탈수화 반응들에 의해 Soot로 전환되고 최종적으로 CO와 CO₂가 생성되는 것에 기인한다는 것과 동일한 결과를 보여 주었다[8,18]. H₂ 조성의 증가는 소성백운석에 대한 영향 보다는 수증기의 첨가에 대한 영향이 주요한 것으로 측정되었다. Gonzalez 등[20]은 수증기 가스화에서 ZnCl₂ 및 소성백운석을 사용하였는데, 촉매를 사용하지 않은 조건과 소성백운석을 사용한 조건에서 H₂ 조성에 변화를 보이지 않았다고 보고하였다. 결과적으로 수증기를 첨가한 조건에서 H₂ 조성이 증가하고, 소성백운석의 첨가량이 증가할수록 프로듀서가스 타르 함량 및 저위발열량은 감소하였다.

4-2. Mixing ratio 변화에 따른 KWP 가스화 실험

EFBP 및 KWP 가스화 실험결과를 통해서 소성백운석의 첨가는

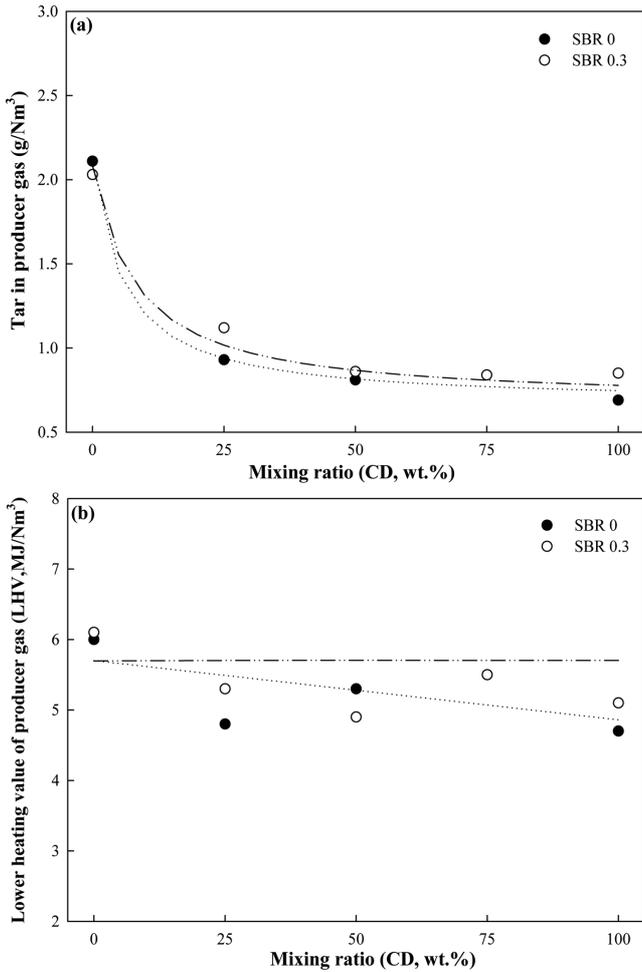


Fig. 6. Effect of mixing ratio on the (a) tar in producer gas (b) lower heating value of producer gas.

가스 조성 및 합성가스중 타르 제거에 있어서 긍정적인 효과를 얻었다. 하지만 소성백운석의 첨가는 유동층 층높이의 변화로 인해 투입된 바이오매스와 접촉시간이 증가하므로 촉매로써의 효과를 비교하기 위해 유동층 높이를 22 cm로 고정시키면서 Mixing ratio (0-100 wt%) 변화에 따른 실험을 수행하였다.

Fig. 6에서는 KWP를 시료로 하여 소성백운석과 Silica sand를 혼합하여 층물질로 사용하였을 때 프로듀서가스의 타르 함량 측정 결과를 나타내었다. 프로듀서가스의 타르 함량은 수증기첨가 여부에 관계없이 혼합비 25 wt% 까지 급격히 감소하였다. 이는 혼합비 25 wt% 이상에서는 연료인 KWP와 소성백운석의 직접적인 접촉으로 인해 얻어지는 효과가 적다는 것을 의미한다. 또한 소성백운석은 Silica sand에 비하면 훨씬 깨지기 쉽고 마모가 쉬운 측면이 있고 이로 인해 반응기 내부 층물질의 높이의 감소를 가져온다. 이로 인한 체류 시간 감소로 소성백운석의 촉매로써의 효과에 영향이 있을 수 있다. 저위발열량 측정결과 또한 수증기 첨가 여부에 관계없이 혼합비 0 wt% 에서 즉 Silica sand 만을 층물질로 하였을 경우가 가장 높게 측정되었다. Mixing ratio 25~100 wt% 까지 저위발열량은 수증기를 첨가하지 않았을 경우에는 감소하는 경향을 보였다. 반면에 수증기를 첨가한 경우에는 혼합비 25~100 wt% 까지 저위발열량은 큰 변화를 보이지 않았다.

Fig. 7에서는 KWP를 시료로 하여 소성백운석과 Silica sand를 혼

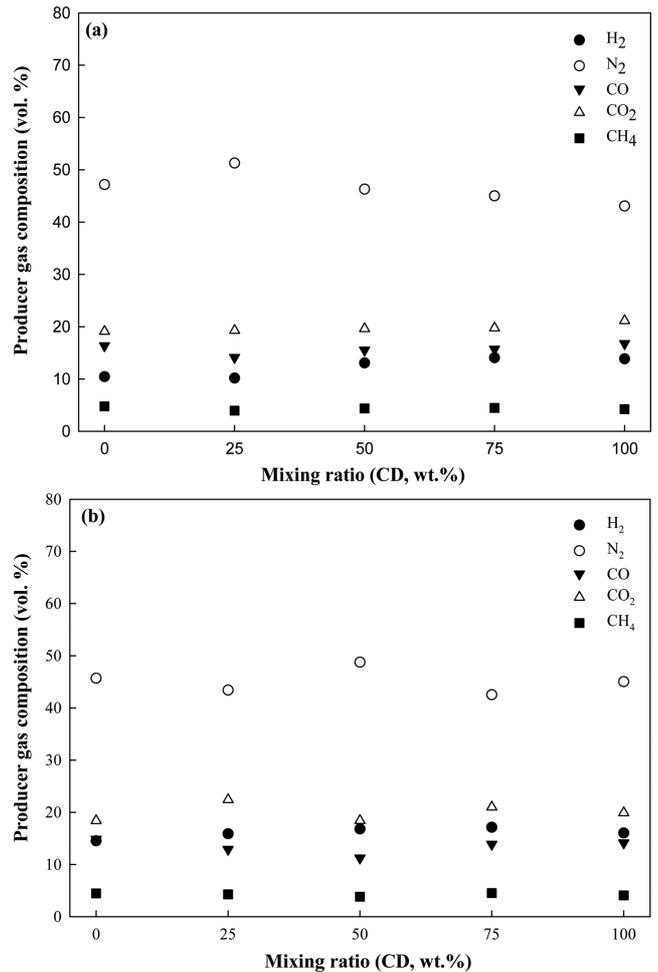


Fig. 7. Effect of mixing ratio on the main compositions of producer gas, (a) SBR 0 and (b) SBR 0.3.

합하여 층물질로 사용 하였을 때 프로듀서가스의 주요 성분 측정 결과를 나타내었다. Fig. 3 및 Fig. 5의 실험결과 처럼 소성백운석보다는 수증의 첨가가 H₂ 조성에 주요한 영향을 주었다. 수증기를 첨가하지 않은 조건에 대해서는 Mixing ratio 50 wt% 이상에서 높은 H₂ 조성을 보였다. 이보다 높은 Mixing ratio에서는 프로듀서가스 주요 성분 조성에 있어서 큰 차이를 보이지 않았다.

결과적으로 소성백운석을 층물질과 혼합하여 사용할 때 25 wt% 에서도 높은 타르 감소율(Air blown : 55.9 wt%, Air-steam : 44.8 wt%)을 보여주었다. 혼합비 50 wt% 이상의 실험조건에서는 가장 높은 타르 감소율(Air blown : 61.6 wt%, Air-steam : 57.6 wt%)로 측정되었고, 이보다 높은 혼합비에서는 타르 함량에 있어서 큰 감소를 보이지 않았다. 따라서 H₂, 저위발열량, 타르 함량을 고려했을 때 수증기를 첨가한 조건에서 혼합비 50 wt%에서 최적의 프로듀서가스를 얻었다고 판단할 수 있다.

5. 결 론

(1) 가스화 공정에서 추가적인 설비가 필요 없는 1단계 촉매인 소성백운석을 첨가제 사용하여 얻어진 프로듀서가스의 주요 성분, 타르 함량 및 저위발열량을 측정하였다. 프로듀서가스 타르 함량이 가장 적은 경우는 소성백운석이 첨가된 520 g에서 측정되었다. 공기가

스화의 경우 1.72에서 1.34 g/Nm³ (EFBP), 2.11에서 1.63 g/Nm³ (KWP)으로 감소하였고. 수증기를 첨가한 결과는 1.61에서 1.07 g/Nm³ (EFBP), 2.03에서 1.59 g/Nm³ (KWP)으로 감소하는 긍정적인 효과를 얻었다. 프로듀서가스 저위발열량은 소성백운석 첨가량이 증가할수록 낮은 값을 나타내었다.

(2) 소성백운석을 Silica sand 혼합하여 층높이를 고정하고 수증기 첨가조건에서 50 wt% 혼합하였을 때 낮은 타르 함량 및 높은 H₂ 조성을 가지는 최적의 프로듀서가스를 얻었다. 소성백운석의 첨가량이 증가할수록 프로듀서가스 타르 함량 및 저위발열량은 약간 감소한 경향을 보여 주었다.

(3) 본 실험결과를 전기 생산을 위한 가스 엔진 및 연료전지 공정에 있어서는 즉각적인 적용이 가능하므로 운전비용이 감소할 것으로 예상되나 산업보일러 적용에 있어 소성백운석의 사용은 프로듀서가스의 저위 발열량을 감소시키므로 열효율이 낮은 단점이 있다. 또한 장시간 연속운전에서 소성백운석은 마모되어 쉽게 깨지고 이로 인해 가스화매체와 함께 Entrainment 되므로 층물질의 손실이 일어나게 된다. 따라서 반응기 내부로 지속적인 소성백운석의 투입이 필요하며, 프로듀서가스의 타르 외에도 Entrainment 되는 소성백운석 및 회분의 회수를 고려하여 기존 상업화 공정에서 사용하고 있는 Ceramic filter, Cyclone, Scrubber 등의 정제설비를 운전하여야 한다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부에서 지원하는 양자국제공동기술개발사업[NK130009]의 지원으로 수행되었습니다.

사용기호

d_p	: Particle mean diameter [μm]
ER	: Equivalence ratio [-]
LHV	: Lower heating value [MJ/Nm^3]
ρ_b	: Bulk density [kg/m^3]
ρ_s	: Particle density [kg/m^3]
SBR	: Steam to Biomass Ratio [g/g]
ε_p	: Voidage at loosely packed bed [-]

References

- Haryanto, A., Sandun, F., Naveen, M. and Sushil, A., "Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: a Review," *Energy Fuels*, **19**(5), 2098-2106(2005).
- Lange, J. P., Price, R., Ayoub, P. M., Louis, L., Petrus, L., Clarke, L. and Gosselink, H., "Valeric Biofuels: A Platform of Cellulosic Transportation Fuel," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 4479-4483(2010).
- Moon, J., Lee, J., Lee, U. and Hwanga, J., "Transient Behavior of Devolatilization and Char Reaction During Steam Gasification of Biomass," *Bioresour. Technol.*, **133**, 429-436(2013).
- González, J. F., Román, S., Bragado, D. and Calderón, M., "Investigation on the Reactions Influencing Biomass Air and Air/steam Gasification for Hydrogen Production," *Fuel Process. Technol.*, **89**(8), 764-772(2008).
- Franco, C., Pinto, F., Gulyurtlu, I. and Cabrita, I., "The Study of Reactions Influencing the Biomass Steam Gasification Process," *Fuel*, **82**(7), 835-842(2003).
- Nora, M., Tim, S., Christoph, A. U. and Sean, M. B., "Thermodynamics of Autothermal Wood Gasification," *Environ. Prog. Sustainable Energy*, **82**(3), 347-354(2009).
- Salaices, E., Serrano, B. and Lasa, H., "Biomass Catalytic Steam Gasification Thermodynamics Analysis and Reaction Experiments in a CREC Riser Simulator," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**(15), 6834-6844(2010).
- Mun, T.-Y., "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," Ph.D. Dissertation, University of Seoul, Republic of Korea, Seoul(2013).
- Sousa, L. C. R., "Gasification of Wood, Urban Wastewood (Altholz) and Other Wastes in a Fluidised Bed Reactor," Ph.D. Dissertation, Federal Institute of Technology Zürich, Swiss, Zürich(2001).
- Anna, P., Sylwester, K. and Wlodzimierz, B., "Effect of Operating Conditions on Tar and Gas Composition in High Temperature Air/steam Gasification (HTAG) of Plastic Containing Waste," *Fuel Process Technol.*, **87**(3), 223-233(2006).
- Li, C. and Suzuki, K., "Tar Property, Analysis, Reforming Mechanism and Model for Biomass Gasification-An Overview," *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **13**(3), 594-604(2009).
- Bergman, P. C. A., Paasen, V. B. and Boerrigter, H., "The Novel "OLGA" Technology for Complete Tar Removal from Biomass Producer Gas," Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste, Expert Meeting, October, Strasbourg(2002).
- Sutton, D., Kelleher, B. and Ross, J. R. H., "Review of Literature on Catalysts for Biomass Gasification," *Fuel Process. Technol.*, **73**(3), 155-173(2001).
- Devi, L., Ptasiniski, K. J. and Janssen, F. J. J. G., "A Review of the Primary Measures for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes," *Biomass Bioenergy*, **24**(2), 125-140(2003).
- Geldart, D., "Homogeneous Fluidization of Fine Powders Using Various Gases and Pressures," *Powder Technol.*, **19**(1), 133-136(1978).
- Narvaéz, I., Orío, A., Aznar, M. P. and Corella, J., "Biomass Gasification with Air in an Atmospheric Bubbling Fluidized Bed. Effect of Six Operational Variables on the Quality of the Produced Raw Gas," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**(7), 2110-2120(1996).
- Baker, E. G., Brown, M. D., Elliott, D. C. and Mudge, L. K., "Characterization and Treatment of Tars From Biomass Gasifier," AIChE National Meeting, August, Denver(1988).
- Jess, A., "Mechanisms and Kinetics of Thermal Reactions of Aromatic Hydrocarbons from Pyrolysis of Solid Fuels," *Fuel*, **75**(12), 1441-1448(1996).
- Andres, J. M., Narros, A. and Rodriguez, M. E., "Behavior of Dolomite, Olivine and Alumina as Primary Catalysts in Air-steam Gasification of Sewage Sludge," *Fuel*, **90**(2), 521-527(2011).
- Gonzalez, J. F., Roman, S., Baragado, D. and Calderon, M., "Investigation on the Reactions Influencing Biomass Air and Air/steam Gasification for Hydrogen Production," *Fuel*, **89**(8), 764-772(2008).
- Kim, U. K., Son, S. M., Kang, S. H., Kang, Y., Kim, S. D. and Jung, H., "Characteristics of Steam Gasification and Combustion of Naphtha Tar Pitch," *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**(6), 604-610(2007).
- Kim, D. W., Lee, J. M., Kim, J. S. and Seon, P. K., "Study on the Combustion Characteristics of Wood-pellet and Korean Anthracite Using TGA," *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(1), 58-67(2010).