



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2012년 2월
석사학위 논문

글라이딩 아크 플라즈마를 이용한
열분해 타르의 제거

조선대학교 대학원

환경공학과

진형양

글라이딩 아크 플라즈마를 이용한 열분해 타르의 제거

Tar removal from Pyrolysis Gas using a
Gliding Arc Plasma.

2012 년 2 월 24 일

조선대학교 대학원

환 경 공 학 과

진 형 양

글라이딩 아크 플라즈마를 이용한 열분해 타르의 제거

지도교수 전 영 남

이 논문을 환경공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2011 년 10 월

조선대학교 대학원

환 경 공 학 과

진 형 양

진형양의 석사 학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 최형일 인

위 원 조선대학교 교수 정경훈 인

위 원 조선대학교 교수 전영남 인

2011 년 11 월

조선대학교 대학원

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	iv
ABSTRACT	v
제1장 서론	1
제2장 이론적 고찰	3
제1절 타르	3
1. 타르의 정의 및 분류	3
2. 바이오매스의 열분해 공정에서 생성되는 타르의 형성과정	5
제2절 플라즈마	7
1. 플라즈마의 정의	7
2. 글라이딩 아크 플라즈마의 특징	8
제3절 타르 분해 메커니즘	9
제3장 실험장치 및 방법	10
제1절 실험장치	10
1. 글라이딩 아크 플라즈마 실험장치	10
2. 연속식 열분해로 실험장치	12
제2절 실험방법	13
1. 안트라센/피렌 제거 실험방법	13
2. 타르 샘플링 및 분석방법	16
3. 실험결과 데이터 처리	17
제4장 실험결과 및 고찰	18
제1절. 안트라센/피렌 제거 특성	18
1.1 수증기 주입량 변화	19
1.2 주입 에너지 변화	23

1.3 전체 가스량 변화	26
1.4 주입 타르농도 변화	30
제2절. 플라즈마 열분해 타르 제거 특성	33
2.1 열분해 타르 제거 결과	33
2.2 열분해 가스 전환 결과	35
제5장 결론	36
참고문헌	38

LIST OF TABLES

Table 1. List of tar compounds that are considered for different tar class	4
Table 2. The result of analyze the emission tar compound with GC/MS in case of applying the sewage sludge to the gasification	6
Table 3. Experimental conditions for parametric and range, reference value	15
Table 4. Optimum conditions and their results	18

LIST OF FIGURES

Fig 2-1. Formation of biomass tars and example of compounds formed	5
Fig 2-2. Schematic diagram of gliding arc plasma discharge	8
Fig.3-1. Schematic diagram of gliding arc plasma removal tar	10
Fig.3-2. Continuous pyrolyzer and gliding arc plasma equipment	12
Fig.3-3. Initial operating condition and temperature stability in the gliding arc plasma reformer	14
Fig.4-1. The effect of the various steam flow rate(Anthracene)	21
Fig.4-2. The effect of the various steam flow rate(Pyrene)	22
Fig.4-3. The effect of the various specific energy input(Anthracene)	24
Fig.4-4. The effect of the various specific energy input(Pyrene)	25
Fig.4-5. The effect of the various total gas flow rate(Anthracene)	28
Fig.4-6. The effect of the various total gas flow rate(Pyrene)	29
Fig.4-7. The effect of the various input anthracene concentration	31
Fig.4-8. The effect of the various input pyrene concentration	32
Fig.4-9. Light tar contribution before and after decomposition	33
Fig.4-10. Ring tar contribution before and after decomposition	34
Fig.4-11. Gas concentration before and after decomposition	35

ABSTRACT

Tar removal from Pyrolysis Gas using a Gliding Arc Plasma.

Hyeong Yang Jin

Advisor : Prof. Young Nam Chun, Ph.D.

Department of Environmental Engineering,

Graduate School of Chosun University

Pyrolysis technique is the energy conversion technique which produces the industrially useful syngas from various biomass resources. But the energy conversion technique is not easy to use the directly as the fuel. because the condensed tar in process occurs the corrosion and operation problems. Currently plasma technology has been applying to a variety and a division a new method. As to the gliding arc plasma, the control is easy. The conversion ratio and energy efficiency is high. In this study, Experiments should be made to study on optimum design of plasma reformer and reduction of tar. Anthracene, pyrene by representative matter during various tar components, and proceeded study as used gliding arc plasma reactor in order to removal this.

The steam flow rate, power input, total gas flow rate, and input concentration change were used as variables for the test. In the optimum conditions, Anthracene and pyrene decomposition efficiency was 96.1% and 88.3%. and the energy efficiency was 0.22 g/kWh, 0.13g/kWh. The mainly generated reformed gas is the hydrogen, carbon monoxide, and carbon dioxide. And the tar generated in the continuous pyrolizer by using the gliding arc plasma was removed. When removed tar generated in the continuous pyrolizer using gliding arc plasma reformer. Decomposition efficiency of the anthracene and pyrene was the 100%, 72.7%.

제1장 서론

현대 사회에 이르러 화석 연료의 고갈과 온실가스의 발생에 따른 지구온난화 등의 환경 문제가 대두되고 있으며, 대처 방안으로는 고분자 폐기물을 이용한 에너지화 및 자원회수에 대한 연구가 세계적으로 활발히 이뤄지고 있으며 플라스틱과 같은 합성 고분자 물질과 바이오매스와 같은 천연 고분자 물질로 분류된다. 바이오매스를 이용한 연구는 1980년대부터 지금까지 삼림이 풍부한 국가(유럽, 캐나다, 일본)를 중심으로 진행되어 왔으며[1], 우리나라의 경우에는 세계 10위의 이산화탄소(CO₂) 배출국으로서 2013년 이후 의무감축 가능성에 대비하여 친환경적 에너지원에 대한 관심이 증가되고 있다[2]. 바이오매스를 열화학적으로 이용하는 방법은 연소, 열분해/가스화하는 방법이 있으며 열분해/가스화 기술은 2차 오염물질의 발생이 적어 친환경 적이고[1], H₂가 포함된 합성가스로 바이오매스를 전환할 수 있는 장점이 있지만[3], 열분해/가스화 공정으로 생산된 합성가스는 타르성분을 포함되어 있어서 연료로 적용하는데 많은 어려움을 겪고 있으며, 열분해/가스화 공정에서 발생하는 응축타르는 장치와 관로의 내부에서 일부의 유기산성분에 의해 부식되는 현상이 발생하기 때문에 생성된 합성가스 성분에서 타르를 제거한 후에 연료로 이용할 수 있다[4]. 이와 같은 타르발생에 따른 문제점을 해결하기 위해 많은 연구가 진행되고 있으며[4,5,6,7], 현재 대표적으로 진행되고 있는 방법은 타르를 제거하는 위치를 기준으로 열분해 시설 안에서 처리하는 방법과, 열분해 시설 출구에서 처리하는 방법으로 분류되며, 기술별로 구분할 경우 기계적 처리, 촉매를 이용한 처리, 열을 이용한 처리방법으로 나뉜다[5,6]. 기계적 처리 중 건조가스 처리방식에서 필터를 이용하여 처리된 타르입자는 쉽게 세척되지 않는 단점이 있으며, 습식가스 처리방식 중 세정장치를 이용하여 타르를 제거할 경우 공정 특성상 발생하는 폐수를 처리하는 추가적 시설이 필요하고 습식 전기 집진장치의 경우에는 큰 입자의 타르성분을 제거하기 어렵고 Large scale에 적용할 경우 운전비용이 많이 소모되어 경제성에 문제를 가지고 있다[7,8,9].

촉매를 이용하여 타르를 제거 연구에 사용한 촉매는 Ni촉매, 휘발성분이 제거된 Dolomite, Mn촉매, Zeolite 등이 있다. Ni 촉매를 이용한 경우 본 연구에서 이용한 타르성분인 Anthracene과 Pyrene의 제거 효율이 각각 70%, 45%을 보였고 분

해 효율이 낮은 결과를 보였다[10]. 그리고 촉매를 이용하여 타르를 저감할 경우의 일반적인 문제는 촉매층이 막히게 되어 활성이 저하되는 현상이 발생할 수 있다.

열을 이용한 방법은 고온에서 열을 이용하여 타르를 전환 하거나 Cracking 하는 방식의 두 가지로 나눌 수 있으며 벤젠이나 톨루엔 등 응축성이 있는 물질을 처리할 때의 운전조건은 약 1200℃의 고온상태가 유지되어야 하므로 에너지 소비가 많고, 타르저감을 위한 목적으로 고온에 오랫동안 체류시킬 경우에 NH₃가 발생하는 문제점이 있다[8, 11, 12, 13].

전술한 방법들보다 효율적으로 타르를 제거하기 위해서 저온 펄스 플라즈마 크래킹에 대한 기초연구를 수행된바가 있으며, 기존의 열 및 촉매 크래킹에 비해 플라즈마 방전의 경우 래디컬(radical) 형성으로 인해 타르 제거율이 높은 것을 보였으며 크로나 플라즈마 방전 글라이딩 아크 플라즈마를 이용한 연구가 수행되었다[14, 15]. 글라이딩 아크 플라즈마의 대표적인 장점으로서는 반응기의 제어가 용이하고 전환율이 높으면서 에너지 효율도 높은 장점이 있어 환경 친화적인 새로운 대안으로 발전하고 있다[16].

본 연구수행을 위해 3상 교류 글라이딩 아크 플라즈마 장치를 제작하였으며, 3상의 교류 글라이딩 아크 플라즈마 장치는 기존의 2전극 직류 글라이딩 아크 방식보다 100배 이상의 플라즈마 영역을 형성하고 방전 시 선회 와류 난류 유동(vortex turbulent flow)로 인해 반응성이 증대되어 기존의 다른 플라즈마 방전보다 월등히 경제성이 확보된다고 알려져 있다[17]. 또한 고분자 탄화수소를 포함한 다양한 연료와 바이오매스 가스를 적용할 수 있고, 수초의 빠른 시동특성 및 응답시간을 가지고 있다. 타르 성분 중 상온에서 고상인 안트라센과 피렌을 대표 물질로 선정 하였고, 안트라센과 피렌의 주입 농도는 각각 약 0.1~0.68 g/m³, 0.1~0.6 g/m³ 으로 선정하였다 변수별 연구는 타르 제거 분해효율, 개질 가스의 농도 그리고 에너지 효율을 파악하기 위해 수증기 주입량, 입력 전력, 전체 가스량 그리고 초기 농도 변화에 대하여 변수별 연구를 진행하였다. 또한 연속식 열분해 반응기로부터 생성된 타르를 이용하여 플라즈마에 의한 타르 제거율 및 가스전환에 대하여 연구를 진행하였다.

제 2장 이론적 고찰

제1절 타르 이론

1. 타르의 정의 및 분류

타르의 정의는 연구자에 따라 다른 정의를 내리지만 보통 응축성을 띤 탄화수소계 물질의 혼합물로서 방향족 고리가 한 개가 포함된 화합물부터 여러 개의 방향족 고리를 포함한 방향족 탄화수소계 물질과 산소를 포함한 복잡한 다환족 방향족 탄화수소를 통틀어서 타르로 정의된다[20]. 장치의 배기관로 내부에서 응축된 상태로 남아 있는 타르는 열에 의한 중합반응을 일으킬 수 있고 이러한 타르성분은 화학적 특성, 물에 대한 용해도, 응축성, 생성 온도조건의 차이점에 따라서 GC-undetectable, Heterocyclic, Light aromatic, Light PAH compounds, Heavy PAH compounds 5가지 그룹으로 분류될 수 있으며, 타르의 종류는 Table 1에 나 타내었다[18,19,20,21]

Table 1. List of tar compounds that are considered for different tar classes [19,20,21].

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 tar
2.	Heterocyclic	Tars containing hetero atoms; highly water soluble compounds	Pyridine, phenol, cresols, quinoline, isoquinoline, dibenzophenol
3.	Light aromatic (1 ring)	Usually light hydrocarbons with single ring; do not pose a problem regarding condensability and solubility	Toluene, ethylbenzene, xylenes, styrene
4.	Light PAH compounds (2-3 rings)	2 and 3 rings 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

2. 바이오매스의 열분해 공정에서 생성되는 타르의 형성과정

타르는 유기성물질이나 바이오매스 원료가 열에 의해 가열되어서 분자구조가 분해될 때 발생하게 된다[22]. 1차 타르는 바이오매스 주성분인 셀룰로스, 헤미셀룰로스, 리그닌이 분해되면서 생성된 물질이며, 2차 타르로 생성되는 물질은 Phenolics, 올레핀이다. 3차 타르는 PAH, 응축성이 있는 방향족 화합물이 발생하고 3차 타르는 대부분이 분자량이 큰 물질들이 포함되어 있다. 전술한 2차 타르와 3차 타르는 1차 타르에서 비롯된 것이며, 더 높은 온도조건과 열분해/가스화 시설에 오래 체류하게 되어 생성된 물질이다[23]. Fig.2-1은 바이오매스 원료에서 타르가 형성되는 과정과 바이오매스 원료(셀룰로오스)가 분해되어지는 과정을 나타내었고 [24], Table 2.는 바이오매스 원료를 하수 슬러지로 선정하여 열분해/가스화 시설에 적용 하였을 때 발생하는 타르 성분을 GC/MS로 분석한 결과를 나타낸 것이다[25].

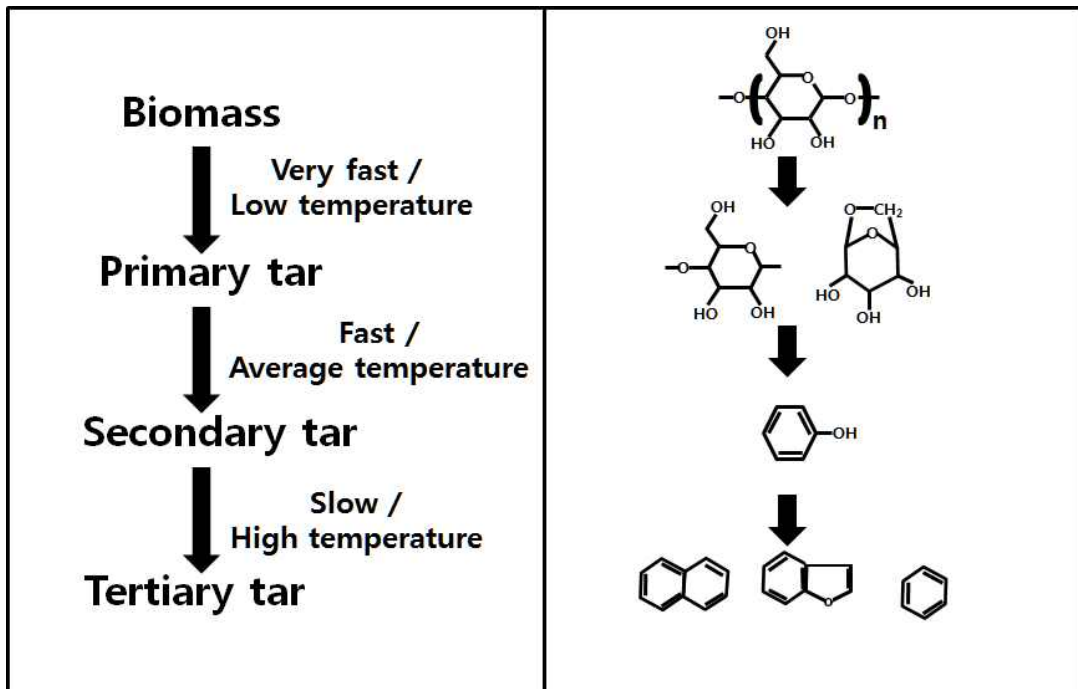


Fig.2-1. Formation of biomass tars and example of compounds formed[25].

Table 2. The result of analyze the emission tar compound with GC/MS in case of applying the sewage sludge to the gasification[25]

Molecular mass (m/z)	Possible component	Boiling point (°C)	Gasifier temperature (°C)		
			700	864	922
94	Phenol	181	●	●	●
103	Benzonitrile	188 – 191	●	●	●
108	Methyl phenol	191	●	●	●
104	Styrene isomer		●	●	
107	Toludine	200 – 203	●	●	
115	Unidentified			●	
117	Indolizine	205	●	●	●
128	Naphthalene	218	●	●	●
129	Quinoline	237	●	●	●
117	Indole	254	●	●	●
134	C4 Alkyl benzene	181 – 184			●
142	Methyl naphthalene	241 – 243	●		●
115	Unidentified		●		
154	Diphenyl	255	●	●	●
154	Acenaphthylene	279	●	●	●
152	Acenaphthalene	280	●	●	●
153	Azabiphenyl isomer		●	●	●
166	Fluorene	295	●	●	●
168	Dibenzofuran			●	
178	Phenanthrene	336	●	●	●
178	Anthracene	340	●	●	●
179	Phenanthridine	349	●	●	●
167	Carbazole	355	●	●	●
203	Unidentified		●		●
192	Methyl phenanthrene	350	●	●	●
190	CycloPentona(def) phenanthrene		●	●	●
	Silicones				
204	Dihydropyrene		●	●	●
202	Pyrene	404	●	●	●
216	Methyl pyrene		●	●	●
228	Chrysene	448	●	●	●

제2절 플라즈마

1. 플라즈마의 정의 및 구분

플라즈마는 기체상태의 물질에 열을 가하거나 기체에 전기에너지를 가하면, 물질은 기체 분자들끼리 격렬한 충돌이 발생하고 기체 내부는 양이온과 전자가 발생하여 생성된 양이온과 전자가 움직여 떠돌아 다니는 상태가 되며 이러한 상태를 물질의 제 4의 상태라고 정의한다[26]. 전체적으로는 음과 양의 전하수가 같아서 전기적으로 중성의 성질을 가지고 있고, 높은 에너지를 보유하고 있기 때문에 전하 분리도가 상당히 높아 다양한 활성 화학종(전자, 이온, 원자, 라디칼, 다양한 여기분자)을 생성하여 다른 물질에 쉽게 에너지를 전달할 수 있기 때문에 플라즈마 상태에 주입되는 화학적으로 안정적인 분해가 어려운 물질들도 전환 및 개질할 수 있는 특징이 있다. 이러한 플라즈마 상태는 플라즈마의 온도를 고려하여 고온 플라즈마, 저온 플라즈마로 구분할 수 있으며, 고온 플라즈마는 주입되는 전력이 1KW 이상 인가될 때 방전이 형성되며, 생성된 중성자와 전자들은 5000 ~ 10000K의 같은 온도로 유지된다[27]. 전력소모량을 고려할 경우 에너지 소모가 매우 크기 때문에 경제성에 문제를 가지고 있다. 저온 플라즈마는 방전 시 소비되는 전력이 수백W로 적어서 에너지 효율이 매우 크다. 전자만 고온(5,000K)이고 주입되는 가스는 주변의 온도와 같다. 또한 고온 상태의 전자는 전계에 가속 운동을 하고 전자사태(Electron avalanche)를 일으켜 많은 전자가 생기고 동시에 전자의 충돌에 의해서 전자의 해리, 이온화가 진행하게 되어 준안정상태가 형성되는 현상이 발생하여 방전이 형성되며[28], 저온 플라즈마는 에너지 효율이 높아서 좋은 화학반응을 유도하여 저 농도의 유해가스의 처리에 적합하다[29].

2. 글라이딩 아크 플라즈마

글라이딩 아크 플라즈마 방전영역은 초기방전 영역 (A), 평형단계 (B), 비 평형 단계 (C) 로 구분할 수 있다[30]. 전원을 공급하면 전극의 최단거리 지점에서 글라이딩 아크 플라즈마가 발생한다. 발생된 플라즈마 방전불꽃은 전극의 하단부에서 유입되는 가스의 흐름을 따라 전극을 타고 전극의 상단부로 이동한다.(B영역) 전극의 상단부로 이동한 플라즈마 방전불꽃은 전극의 끝부분에서 방전불꽃이 사라진다.(C영역) 방전불꽃이 사라짐과 동시에 전극의 간격이 가장 가까운 하단부에서 아크가 다시발생 하고 이와 같은 현상을 반복하면서 글라이딩 아크 플라즈마 방전이 유지된다[31].

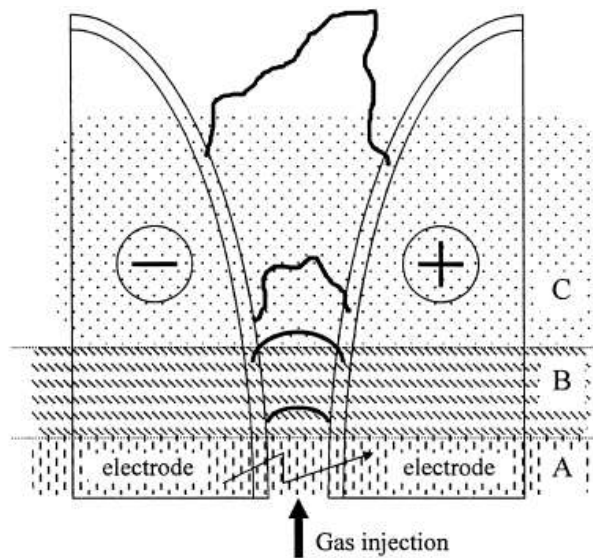


Fig.2-2. Schematic diagram of gliding arc plasma discharge.

(A) Initial break-down region (B) Equilibrium stag (C) Non-equilibrium stage

제3절 타르분해 메커니즘

글라이딩 아크 플라즈마 개질기에서 타르의 제거 메커니즘은 다음 반응식으로 설명된다. 글라이딩 아크 플라즈마 개질기에서는 크래킹 반응이 일어나며 반응식 (1)을 통해 알 수 있다[32]. 또한 글라이딩 아크 플라즈마 방전 시 개질기에 수증기를 주입할 경우 래디컬의 생성 전환 소멸 반응 메커니즘은 반응식 (2, 3, 4)을 통해 확인할 수 있다[33,34].

- 크래킹 반응



- 래디컬 생성 반응



- 래디컬 전환 반응



- 래디컬 소멸 반응



플라즈마 와 래디컬에 의해 반응된 후 생성된 가스의 반응은 수증기 전이 반응 식 (5)와 탄화수소의 수증기 개질 반응인 식 (6)으로 나타냈다[36].

- 수증기 전이 반응



- 탄화수소 수증기 개질 반응



제3장 실험 장치 및 방법

제1절 실험장치

1. 글라이딩 아크 플라즈마 실험장치

Fig.3-1은 타르 제거용 글라이딩 아크 플라즈마 실험장치 구성을 나타내었다. 타르 제거 글라이딩 아크 플라즈마 실험 장치는 플라즈마 방전을 형성하기 위한 글라이딩 아크 플라즈마 개질기, 플라즈마 개질기에 전원을 공급하는 전원 공급 장치, 수증기 공급라인, 실험데이터를 수집하기위한 측정 및 분석 라인, 제어 및 모니터링 시스템, 타르 공급라인으로 구성되어 있다.

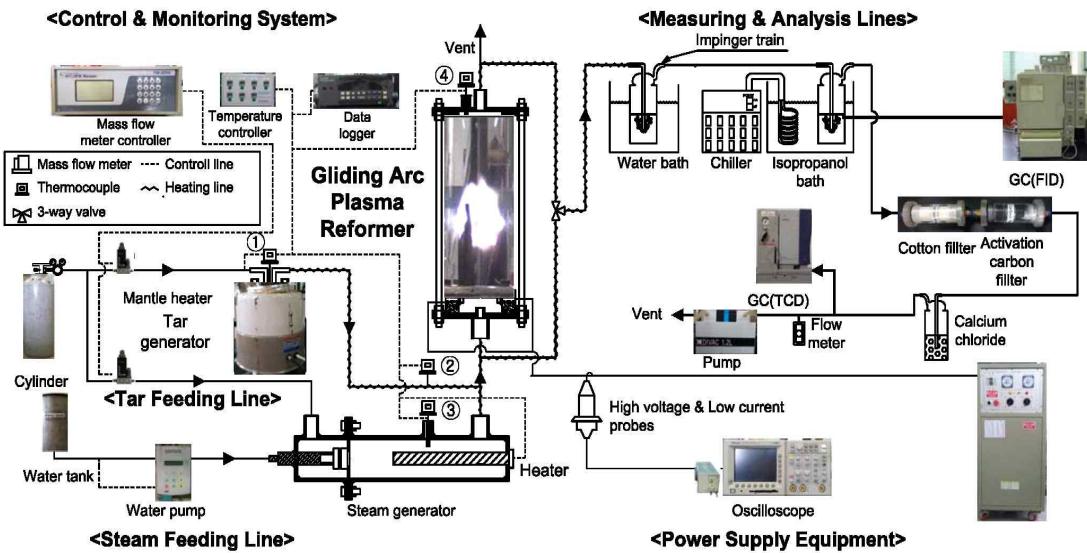


Fig.3-1. Schematic diagram of gliding arc plasma removal tar.

글라이딩 아크 플라즈마 개질기는 3개의 칼날 형태의 전극(폭 2 mm, 길이 95 mm, 두께 2 mm)이 반응기 내부의 중심을 기준으로 하여 120° 간격으로 설치하였다. 전극 간격을 3 mm로 유지하였고, 세라믹(Al_2O_3 , wt96%)은 플라즈마 반응기의 절연성을 확보하기 위해 설치되었으며, 전극이 고정되어 있다. 또한 가스분사 노즐의 직경은 1.5 mm로 설치되어 있으며, 플라즈마 개질기의 외통은 절연성을 유지하고 내부를 관찰할 수 있도록 석영관(직경 55 mm, 길이 200 mm)을 사용하였다.

플라즈마 개질기에 안정적으로 전원을 공급하기 위하여 제작된 전원 공급 장치(유니콘 테크, UAP-15K1A, Korea)는 최대용량이 15 kW(전압: 15 kV, 교류전류: 1 A)인 고전압 파워 서플라이를 이용하였다.

수증기 주입라인은 물펌프(Model STEP0S03, KNF, Switzerland)와 물탱크로 구성되어 있으며, 물탱크는 증류수를 채웠으며 물펌프를 이용하여 수증기 발생장치로 공급하고 수증기 발생량은 물펌프를 제어하여 조절하였다.

타르 주입라인은 글라이딩 아크 플라즈마 반응기에 유입되는 모사타르 가스의 정밀한 유량제어를 위해 모사타르를 발생하는 타르발생기에 유입되는 질소가스용 MFC(Model F201AC-FAC-22-V, BRONKHOST, Netherlands)와 희석용 질소가스의 양을 조절하는 MFC(Model M3030V, LINETECH, Korea)의 2개의 MFC를 이용하였다. 타르 발생장치는 맨틀 히터와 타르 용기로 이루어져 있으며 맨틀히터의 온도를 올려 상온에서 고체 상태인 타르가 액체가 되면 유입되는 타르 발생용 질소가스유량을 조절하여 타르 발생량을 조절하였다.

희석질소용 MFC와 타르발생용 MFC는 MFC manager(Model FM-30V4, Chunma data system, Korea)를 이용하여 제어를 하였고 MFC를 통해서 공급되는 유량을 확인하였다. 또한 온도제어는 온도 컨트롤러를 사용하여 제어하였으며, 실시간으로 온도를 관찰하고 데이터화 하여 저장하기 위하여 데이터 로거 (Model Hydra data logger, FLUKE, USA)를 이용하였다.

측정 및 분석라인은 샘플링 장치와 분석 장치로 구성되어 있다. 샘플링 장치는 임핀저, 향온조 그리고 칠러(Model ECS-30SS, EYELA Co., Japan)로 구성되어 있다. 그리고 분석 장치는 Tar 분석을 위한 GC-FID(Model GC-14B, SHIMADZU, Japan)와 가스 분석을 위한 GC-TCD(Model CP-4900, Varian, Netherland)로 구성되어 있다.

2. 연속식 열분해로 실험장치

Fig.3-2는 연속식 열분해 로에서 발생하는 타르를 제거하기 위한 연속식 열분해 로에 글라이딩 아크 플라즈마 개질기를 적용한 실험장치 구성도이다. 실험장치의 구성은 연속식 열분해로, 측정 및 분석라인, 모니터링 시스템과 열분해 로에서 발생하는 타르를 개질하기 위한 열분해로 출구라인에 설치된 글라이딩 아크 플라즈마 개질기, 글라이딩 아크 플라즈마에 전원을 공급하는 전원공급 라인으로 구성되어 있다.

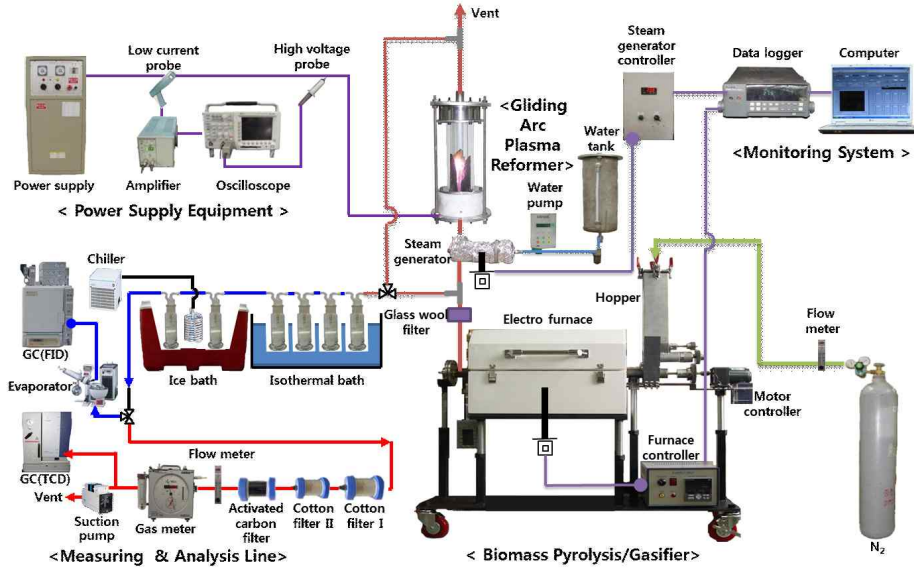


Fig.3-2. Continuous pyrolyzer and gliding arc plasma equipment.

연속식 열분해로의 구성은 시설의 본체, 열분해로의 제어 및 온도측정을 위한 열분해로 컨트롤러, 바이오매스 원료를 공급하기 위한 호퍼, 열분해/가스화시설 내부의 스크류 및 호퍼와 스크류의 회전속도를 조절하기 위한 모터 컨트롤러로 구성되어 있다.

제2절 실험방법

1. 안트라센/피렌 실험방법

Fig.3-3 는 글라이딩 아크 플라즈마 개질기의 초기온도와 안정화 온도를 나타낸 것이다. 수증기 발생장치 온도를 500℃로 유지하였으며, 모사 타르인 안트라센의 녹는점이 216℃ 이고 피렌의 녹는점(140℃) 기화점(404)℃를 고려하여 맨틀히터의 온도를 260℃로 유지하였다. 타르발생장치에서 플라즈마 개질기까지 설치된 히팅 라인(Heating line)은 모사타르 시료가 공급중인 상태에서 타르성분이 플라즈마 개질기에 공급되는 도중에 고체상태가 되지 않고 일정하게 공급하기 위해 테이프 형태의 히터로 가열하여 400℃를 유지하였다. 샘플링 라인은 150℃로 유지하고, 타르 발생 장치에 타르 발생용 질소(Evaporation nitrogen)를 공급하고, 수증기 발생장치에 희석용 질소(Dilution nitrogen)를 주입하였다. 수증기 기화장치에서 질소와 수증기가 혼합되어 플라즈마 개질기로 공급된다. 2시간 동안 타르발생 장치의 온도를 안정화 시킨 후 플라즈마 개질기 전단부에서 안트라센과 피렌의 주입 농도를 측정하기 위해 샘플링 하였다. 안트라센/피렌을 주입한 뒤 플라즈마 반응 후 개질기 후단부에서 타르와 개질반응 후 가스를 샘플링 하였다. 그리고 Table. 3 은 안트라센과 피렌의 변수별 실험 조건 및 범위와 실험 조건에 대한 참고실험 값(Reference value)을 나타냈다.

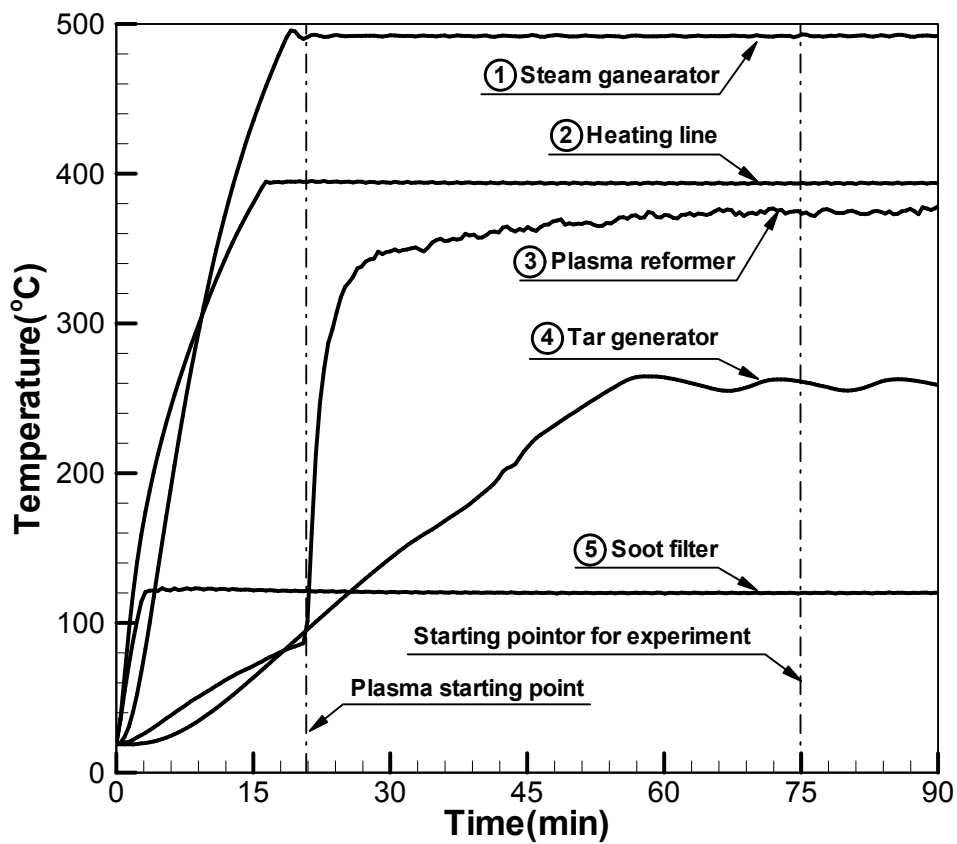


Fig.3-3. Initial operating condition and temperature stability in the gliding arc plasma reformer.

Table 3. Experimental conditions for parametric and range, reference value

Experimental conditions	Anthracene		Pyrene	
	Range	Reference value	Range	Reference value
Steam flow rate (L/min)	0~1.57	0.37	0~1.5	0.27
Specific energy input (kWh/m ³)	0.91~1.21	0.91	0.91~1.21	0.91
Total gas flow rate (L/min)	7.2~30.1	12.05	7.2~24.1	10.05
Input tar concentration (g/Nm ³)	0.1~0.68	0.27	0.1~0.61	0.13

2. 타르 샘플링 및 분석방법

타르 샘플링은 습식 샘플링 방법을 이용하여 측정하였다. 습식 샘플링라인은 플라즈마 개질기 입구와 출구에 각각 연결하였으며, 타르를 샘플하여 분석하기 위해 2개의 임핀저에 각각 이소프로필알코올 50ml를 넣어서 2개의 항온조에 분리하여 구성하였다. 첫 번째 항온조에는 20℃를 유지하였으며, 두 번째 항온조는 칠러(ECS-30SS model, EYELA Co., Japan)를 사용하여 -20℃ 이하를 유지 시켰다. 2개의 항온조에 설치한 임핀저에서는 열분해/가스화 시 발생하는 타르와 수증기가 응축 및 흡수되어 포집된다. 포집 유량은 정량 펌프(Model N-820.3FT 18, KNF, Switzerland)를 사용하여 3 L/min으로 20분 동안 샘플 하였다. 임핀저에 포집된 타르는 임핀저 내부에 남아있지 않도록 미세솔로 임핀저 목 부분에 남아있는 안트라센과 피렌을 긁어내어 이소프로필알코올에 녹인 후 미세 솔에 묻어있는 안트라센과 피렌을 이소프로필알코올에 녹인다. 용액상태의 타르는 Shaking incubator(Model HST-201SF, HANBAEK ST, Korea)를 이용하여 고체상의 타르 성분이 남아있지 않도록 30분간 교반하여 모사타르 용액을 만든 후 GC-FID를 이용하여 분석하였으며, 타르 분석에 사용된 컬럼은 RTX-5(RESTEK, USA ; 30 m - 0.53 mm id, 0.5 µm film thickness)이다. 분석조건 중 오븐 프로그래밍은 45℃에서 2분간 유지한 뒤 7℃/min 으로 승온하여 320℃에 도달한 후 2분간 유지되도록 설정하였으며, 디텍터 및 인젝터의 온도는 각각 340℃, 250℃ 로 설정하였다. 가스 분석은 플라즈마 개질기 출구에서 타르 샘플링 시 동시에 실시하였으며, 임핀저를 통과한 가스는 GC로 잔류성분이 유입되지 못하도록 설치된 목화솜 필터와 활성탄 필터를 거친 후 GC-TCD에서 분석하였다. 가스 분석에 사용한 컬럼은 MolSieve 5A PLOT에서 H₂, CO, O₂, 및 N₂ 가 분석되며, PoraPLOT Q에서 CO₂ 가 동시에 분석된다.

3. 실험결과 데이터 처리

글라이딩 아크 플라즈마 반응기의 타르 분해효율, 에너지 효율, 주입에너지는 식 (A), (B)에 의해 계산된다.

타르 분해 효율은 식 (7)과 같다.

$$\eta_t (\%) = \frac{[TC]_{inlet} - [TC]_{outlet}}{[TC]_{inlet}} \times 100 \quad (7)$$

여기서, $[TC]_{inlet}$ 은 타르의 초기농도(g/Nm^3), $[TC]_{outlet}$ 는 플라즈마 반응 후 타르의 출구농도(g/Nm^3)이다.

에너지 효율은 식 (8)과 같다

$$\eta_e (g/kWh) = \frac{[TC]_{removal} \times Q}{IP} \quad (8)$$

여기서, $[Tar]_{removal}$ 는 타르의 제거된 농도(g/Nm^3)이며, Q는 반응기에 주입되는 가스량(m^3/h), IP는 플라즈마 입력 전력(kW)이다.

주입에너지(SEI)는 식 (9)와 같다.

$$SEI (kWh/m^3) = \frac{IP}{Q} \quad (9)$$

제4장 실험결과 및 고찰

제1절 안트라센/피렌 제거특성

본 실험에 따른 최적 운전조건 및 결과를 Table 4. 에 나타냈다. 최적 조건에서 안트라센의 분해효율은 96.1% 에너지 효율은 0.22 g/kWh의 결과를 보였으며, 고위발열량은 11,324 kJ/Nm³으로 나타났다. 피렌의 경우 최적 운전 조건에서 피렌의 분해효율은 88.3% 에너지 효율은 0.13 g/kWh를 나타냈으며, 고위발열량은 11,308 kJ/Nm³으로 나타났으며, 플라즈마 개질기에서 타르를 개질한 결과 주로 발생하는 가스는 H₂, CO, CO₂ 로 나타났다.

Table 4. Optimum conditions and their results

Optimum case (Anthracene)						
Conditions	Steam flow rate (L/min)	Specific energy input (kWh/m ³)	Total gas flow rate (L/min)	Input tar concentration (g/Nm ³)		
Value	0.63	0.91	12.05	0.21		
Experiment results						
Reult	Gas composition after the reformer (% , N ₂ excluded)			Higher heating value (kJ/Nm ³)	Decomposition efficiency (%)	Energy efficiency (g/kWh)
	H ₂	CO	CO ₂			
	79.2	9.5	11.3			
Optimum case (Pyrene)						
Conditions	Steam flow rate (L/min)	Specific energy input (kWh/m ³)	Total gas flow rate (L/min)	Input tar concentration (g/Nm ³)		
Value	0.5	0.91	12.05	0.13		
Experiment results						
Reult	Gas composition after the reformer (% , N ₂ excluded)			Higher heating value (kJ/Nm ³)	Decomposition efficiency (%)	Energy efficiency (g/kWh)
	H ₂	CO	CO ₂			
	81.0	5.2	13.0			

1.1 수증기 주입량 변화

수증기 주입량 변화 실험에 앞서 수증기 주입범위를 설정하기 위하여 예비실험을 수행한 결과, 수증기 주입량이 1.57 L/min를 초과할 경우 수증기 발생장치의 온도가 500℃를 유지하지 못하고 낮아지는 현상 때문에 안트라센 실험은 수증기 주입량 범위를 0~1.57 L/min으로 설정하였으며, 피렌 실험은 안트라센 실험 범위에서 수증기 주입량을 0~1.5 L/min으로 실험을 수행하였다.

Fig.4-1(a)는 수증기 주입량 변화에 따른 안트라센의 분해 효율과 에너지 효율에 대한 그래프이다. 수증기 주입량이 0 L/min에서 61%의 분해 효율을 보였고, 수증기 주입량이 0.63 L/min에서 분해 효율은 최대 96.1%를 나타내었다. 이후 0.63 L/min을 초과하여 1.25, 1.57 L/min로 점차 수증기 주입량을 늘려 갈수록 분해 효율은 감소하는 현상이 나타났다. Fig.4-2(a)에서는 피렌의 분해 효율과 에너지 효율을 나타냈으며, 수증기 주입량이 0 L/min의 수증기 주입량에서 76%의 분해 효율을 보였다. 0.5 L/min에서 최대 88.3%의 분해 효율을 보이고, 이후 0.5 L/min을 초과하여 1.25 L/min을 주입 하였을 때, 분해 효율이 감소하는 현상이 나타났다. 수증기를 주입하지 않은 경우에는 반응식 (1)의 타르 크래킹 반응에 의해서 타르가 분해되어 수소와 탄소, 수소결합수가 적은 탄화수소 물질이 생성되는 것을 알 수 있다. 이후 플라즈마 반응기에 수증기가 주입되면서 반응식 (2)에 의해 H 래디컬과 전자(e)를 생성하게 된다[33]. 생성된 H 래디컬과 전자(e)는 반응식 (3)과 같이 타르와 반응하여 다른 생성물로 전환된다. 따라서 수증기가 주입됨에 따라 타르의 분해 효율이 증가하게 된다. 또한 H 래디컬과 전자(e)는 반응식 (4)처럼 일산화탄소와 반응하여 수소와 이산화탄소로 전환되고 생성된 H 래디컬은 소멸하게 된다. 그렇지만 너무 많은 수증기의 주입은 플라즈마 방전 시 생성된 전자 밀도에 제한을 가져오고 활성화된 화학종이 수증기에 의해 냉각되기 때문에 수증기 주입량은 잘 조절되어야 한다[36]. 결과적으로 플라즈마에 의한 안트라센과 피렌의 분해 효율은 각각 61%, 76.4%이며 안트라센은 수증기 주입량이 0.63 L/min에서 96.1%까지 상승하고, 피렌은 수증기 주입량이 0.5 L/min까지 88.3%까지 분해 효율이 상승하였다.

에너지 효율의 경우 안트라센은 수증기 주입량이 0.31 L/min를 주입했을 때, 피렌은 수증기 주입량을 0.5 L/min 주입하였을 때 에너지 효율이 가장 높은 결과를 나타냈다. 하지만 더 많은 수증기를 주입함에 따라 에너지 효율은 감소하는데 이

는 수증기 주입량이 많아지면서 타르의 희석 효과로 안트라센과 피렌의 주입농도가 감소되어 타르성분의 제거량이 감소되었기 때문이다.

타르 분해 시 주로 생성되는 개질 가스는 수소, 일산화탄소, 이산화탄소이며, 안트라센은 Fig.4-1(b), 피렌은 Fig.4-2(b)에 결과를 나타내었다. 수소는 수증기 주입량이 증가할수록 플라즈마에 의한 타르 크래킹, 래디컬 생성, 래디컬 소멸, 수증기 전이반응에 의해 발생량이 증가되어서 안트라센 실험에서는 0.77%, 피렌 실험에서는 0.63%까지 증가하게 된다. 일산화탄소의 경우 안트라센은 수증기 주입량이 0.3 L/min, 피렌은 수증기 주입량이 0.38 L/min이 주입될 때 농도가 증가하지만 이후 양이 점차 감소하게 되는데, 이는 탄화수소 개질반응에 의해서 생성된 일산화탄소가 래디컬 소멸반응에 의해 이산화탄소와 수소로 전환이 되면서 점차 감소하는 현상이 나타났다. 이산화탄소는 반응식 (5)와 반응식 (6)에서 일어나는 수증기 전이 반응과 래디컬 소멸반응으로 인해 수증기 주입량이 많아질수록 안트라센, 피렌이 분해되면서 증가하는 양상을 보였다.

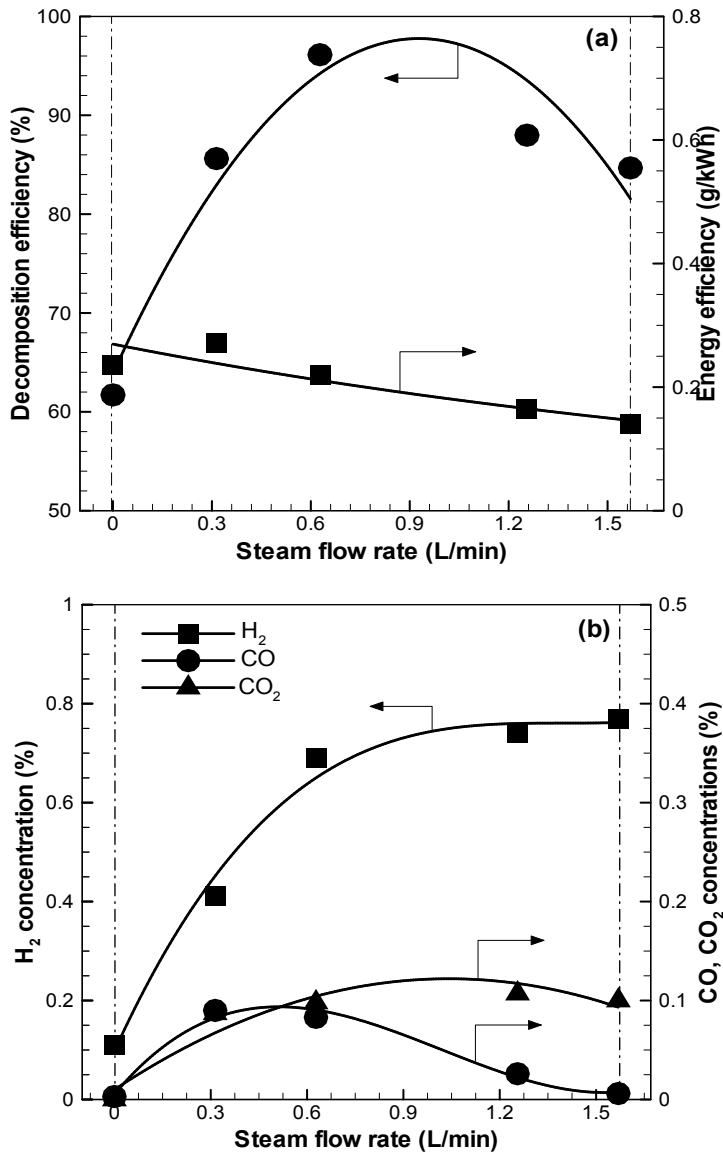


Fig.4-1. The effect of the various steam flow rate.(Anthracene)

0.63 L/min에서 안트라센의 분해 효율은 최대 96.1%의 분해 효율을 나타내는 것을 확인 하였으며, 에너지 효율은 수증기 주입량이 증가할수록 감소하였다. 생성가스 발생량은 H₂는 0.1%에서 0.77%로 증가하였으며, CO는 0.31 L/min 에서 0.09%로 증가하지만 이후 감소하며, CO₂는 0.31 L/min 에서 0.08% 이후 0.1%로 거의 일정한 것을 보였다.

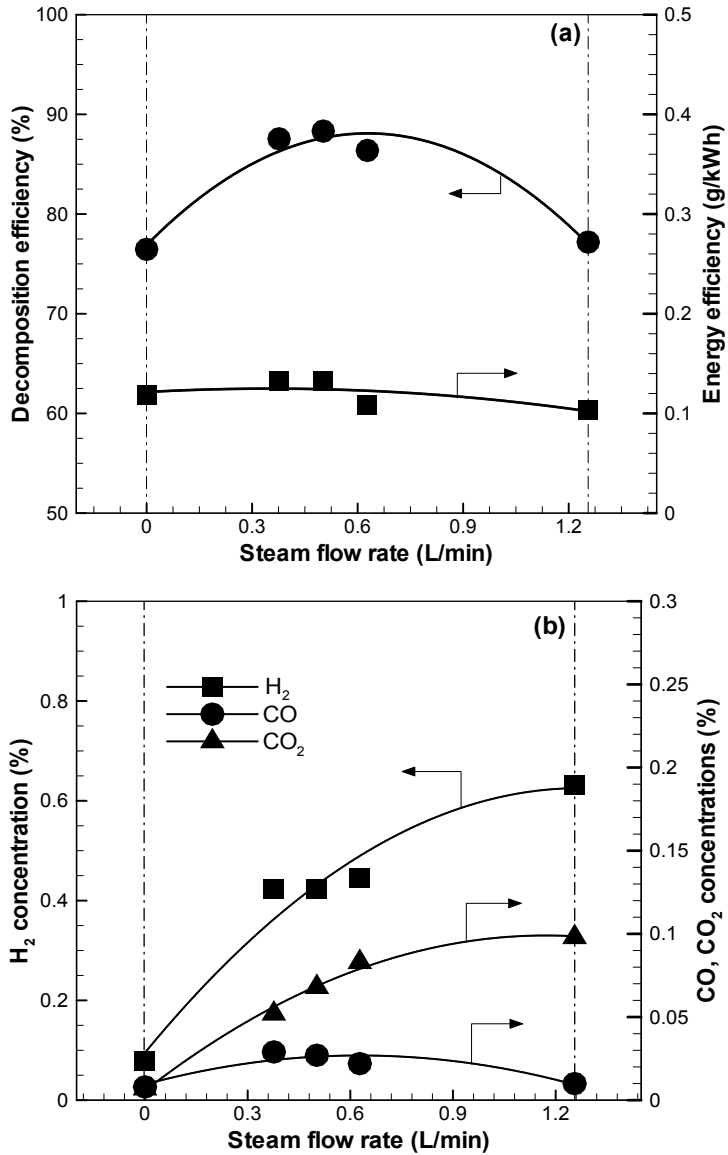


Fig.4-2. The effect of the various steam flow rate.(Pyrene)

피렌은 0.5 L/min에서 최대 88.3%의 분해 효율을 보였으며, 에너지 효율은 0.37 L/min에서 0.13 g/kWh로 증가하지만 이후 평균적으로 0.12 g/kWh 를 나타내었다. 개질 가스 발생량은 H₂는 0.07%에서 0.65%로 증가하였고, CO는 0.37 L/min 에서 0.03% 이후 감소하는 경향을 보였으며, CO₂는 0.01%에서 0.09%로 증가하였다.

1.2 주입 에너지 변화

Fig.4-3, Fig.4-4는 안트라센과 피렌에 대한 플라즈마 반응기에 공급되는 주입 에너지의 변화 즉 Specific energy input(SEI)에 따른 안트라센과 피렌에 대한 실험결과를 나타내고 있다. 수증기 주입량을 0.37 L/min, 전체 가스량을 12.05 L/min, 타르의 초기 농도를 0.27 g/Nm³으로 고정한 후 주입전력 변화 실험을 진행하였다. 실험은 입력 전력을 0.66~0.88KW로 조절함에 따라 SEI는 0.91~1.21 KWh/m³의 범위에서 진행하였으며, SEI가 점차적으로 증가함에 따라 안트라센과 피렌의 분해 효율이 상승하였다.

Fig.4-3(a)는 주입에너지(SEI)에 따른 안트라센의 분해 효율과 에너지 효율에 대한 결과이다. SEI가 0.91 KWh/m³에서 안트라센의 분해 효율은 88%를 나타냈으며, 점차적으로 분해 효율은 상승하여 주입에너지가 1.21 KWh/m³에서 94.1%에 이르게 된다. 안트라센의 에너지 효율은 초기 0.91 KWh/m³에서 0.26 g/KWh를 나타내었으며, 주입에너지를 1.21 KWh/m³로 증가시켰을 때 0.20 g/KWh로 감소하는 결과를 나타냈다.

Fig.4-4(a)에는 피렌의 분해 효율과 에너지 효율을 나타내었고 플라즈마 반응 시 공급되는 주입에너지(SEI)가 0.91 KWh/m³에서 1.21 KWh/m³로 증가함에 따라 타르의 제거효율 87.5%에서 94.1%로 증가하였다. 분해 효율이 증가하는 이유는 플라즈마 공급에너지의 증가로 전극 사이의 전자 이동량(quantity of electric transfer)을 증가시켜 초기에 발생하는 애 래디컬과 타르와의 반응이 촉진되기 때문이다[16]. 피렌 실험에서의 에너지 효율은 평균 0.13 g/KWh를 나타내었다.

Fig.4-3(b), Fig.4-4(b)는 안트라센, 피렌 실험결과에 대한 생성가스 그래프이다. 생성가스의 경우 생성된 전자와 애 래디컬은 플라즈마 공급에너지가 증가할수록 반응이 더욱 활성화 되고, 수소, 일산화탄소, 이산화탄소의 생성량이 증가하는 결과를 나타냈다. 전력이 증가하여 SEI가 1.21 KWh/m³으로 증가함에 따라 반응식 (1), (5)에 의해 수소, 일산화탄소, 이산화탄소의 양이 증가하는데, 안트라센의 경우 수소는 0.4%에서 0.91%로 증가하였고, 일산화탄소는 0.09%에서 0.11%로 이산화탄소는 0.06%에서 0.15%로 증가하였다. 또한 피렌의 경우 수소는 0.42%에서 0.6%로 일산화탄소는 0.03%에서 0.06%로 이산화탄소는 0.05%에서 0.06%로 약간씩 증가하였다.

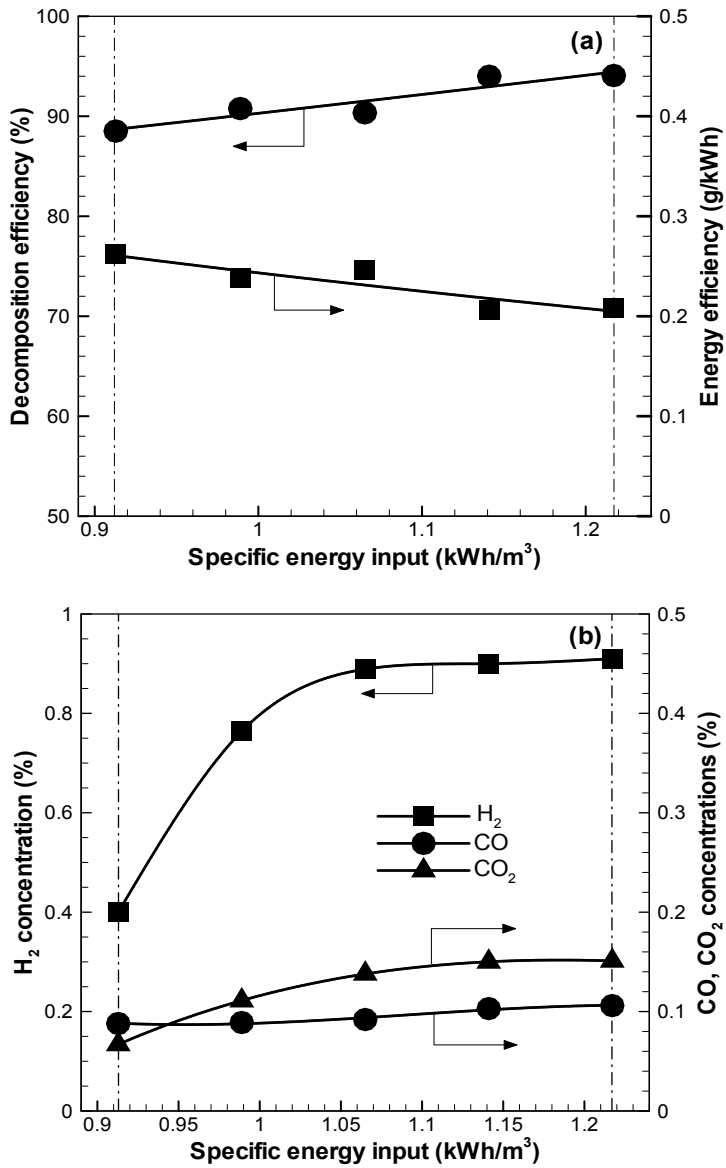


Fig.4-3. The effect of the various specific energy input.(Anthracene)

주입에너지가 1.21 kWh/m³ 에서 플라즈마에 공급되는 에너지의 증가로 안트라센 분해 효율은 94.1%를 나타내는 것을 확인 하였으며, 에너지 효율은 초기 0.91 kWh/m³에서 0.26 g/kWh를 보이고 점차적으로 에너지 효율은 감소한다. 생성가스 발생량의 경우 H₂는 0.4%에서 0.91%로 증가하고 CO는 0.09%에서 0.11%로 CO₂는0.06%에서 0.15%로 증가하는 결과를 보였다.

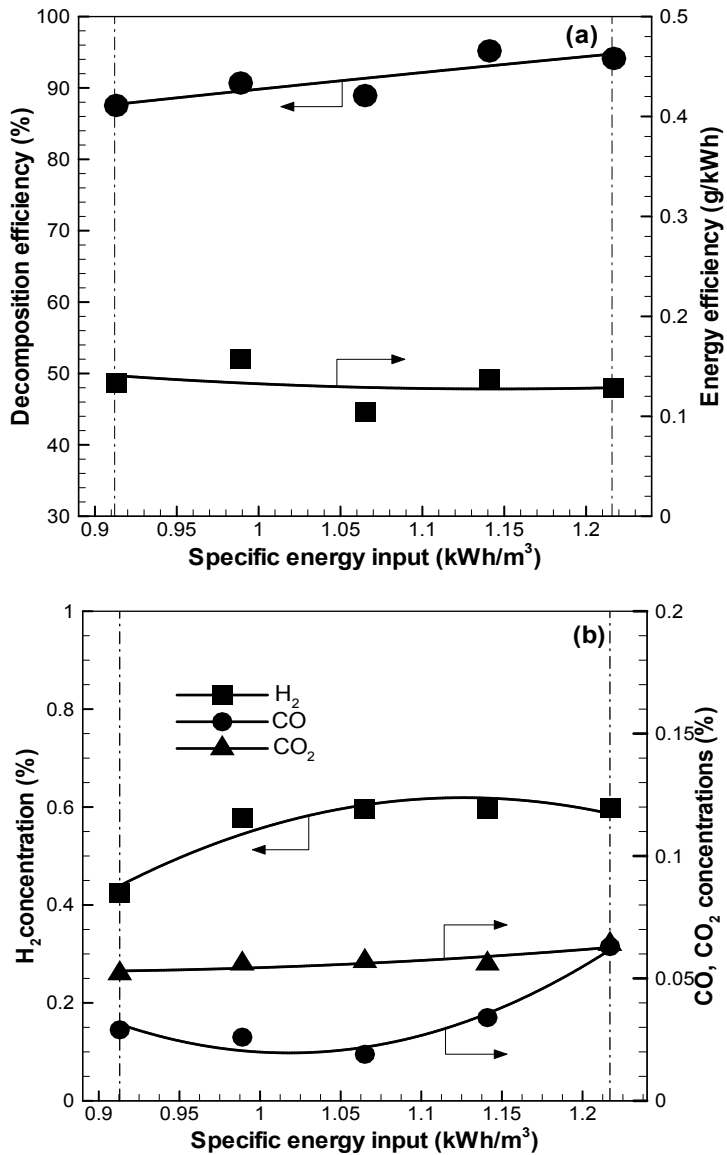


Fig.4-4. The effect of the various specific energy input.(Pyrene)

주입에너지가 1.21 kWh/m³로 증가함에 따라 피렌 분해 효율은 94.1%로 증가하였으며, 에너지 효율은 약간 감소하지만 평균적으로 0.13 g/kWh의 값을 보였다. 생성가스 발생량의 경우 플라즈마에 의한 타르 크래킹 반응, 탄화수소 수증기 개질 반응에 의해 H₂는 0.42%에서 0.6%로 증가하고 CO는 0.03%에서 0.06%로 CO₂는 수증기 전이 반응으로 인해 0.05%에서 0.06%로 약간씩 증가하는 결과를 보였다.

1.3 전체 가스량 변화

Fig.4-5와 Fig.4-6 는 전체 가스량 변화에 따른 안트라센과 피렌의 실험결과를 나타낸 것이다. 안트라센의 실험조건은 수증기 주입량을 0.37 L/min, 주입에너지 (SEI)는 0.91 kWh/m³, 주입 타르 농도를 0.27 g/Nm³으로 유지한 후 전체 가스량을 7.2~30.1 L/min으로 조절하여 주입하였다. 피렌의 실험조건은 수증기 주입량을 0.27 L/min, SEI를 0.91 kWh/m³으로 고정한 상태에서 실험을 수행하였다. 전체 가스량이 7 L/min이하에서는 방전이 불안정하게 생성되었으며, 노즐에서 분사되는 가스의 유속이 낮기 때문에 글라이딩 아크 플라즈마의 생성 주기가 느려지게 되어서 플라즈마 방전이 끊기는 현상이 발생 하였다. 그리고 30 L/min 이상은 노즐에 발생하는 압력의 증가로 노즐 전단부에 안트라센 증기와 희석 질소와 일정하게 혼합이 되지 않기 때문에 안트라센의 실험 범위는 7.2 ~ 30.1 L/min으로 하였다. 피렌의 경우에는 25 L/min이상에서 피렌의 공급이 활발히 되지 않아서 피렌의 실험 범위는 7.2 ~ 24.1 L/min으로 설정하였다.

Fig.4-5(a)는 전체 가스량에 대한 안트라센의 분해 효율과 에너지 효율을 나타내었으며, 안트라센의 분해 효율은 전체 가스량이 8.44 L/min에서 86%의 결과를 보였으며, 12.05 L/min에서 88%로 최대값을 보이다가 점점 감소하여 전체 가스량이 30 L/min에서는 76%를 나타내었다. Fig.4-6(a)는 전체가스량 변화에 대한 피렌의 분해 효율과 에너지 효율을 나타낸 그래프이며, 피렌의 분해 효율은 초기 전체 가스량 7.23 L/min에서 80.1%이며, 12.05 L/min 에서는 87.5%로 최대값을 나타내었다. 그러나 전체 가스량이 증가 할수록 감소하여 24.1 L/min 에서는 분해 효율이 62.9%로 감소하였다.

안트라센 분해에 따른 에너지 효율은 초기 8.44 L/min에서 0.15 g/KWh를 나타내었고 점차적으로 증가하여 30.1 L/min 에서는 0.41 g/KWh로 최대치를 보였으며, 피렌 분해에 따른 에너지 효율은 7.23 L/min에서 0.08 g/KWh에서 증가하여 19.36 L/min 에서는 0.18 g/KWh 로 최대값을 보이다가 24.1 L/min 에서는 감소하여 0.17 g/KWh 로 약간 감소하는 경향을 보인다. 두 타르성분에 대해 전체적으로 전체 가스량이 증가할수록 에너지 효율이 증가하는 경향을 보이고 있으며, 이는 계산식 (8)에 의해 에너지 효율은 주입되는 가스의 유량과 비례하는 것을 참고할 수 있다. 전체 가스량이 증가하면서 타르 성분의 분해 효율이 감소 하지만 전체적으로는 에너지 효율이 증가하는 경향을 보인다. 전체 가스량이 증가함에 따라 가스 유

속의 증가로 인해 타르성분과 플라즈마 방전 영역 사이의 상호 반응시간이 감소하여 플라즈마 방전 영역에서 발생하는 활성화된 전자의 반응을 감소시키고 애 래 디컬, 활성화학종 및 타르와의 반응이 감소되는 영향을 받았기 때문이다[37.38].

안트라센의 분해 시에 생성되는 수소, 일산화탄소, 이산화탄소에 대한 그래프는 Fig.4-5(b) 에 나타내었다. 수소의 농도는 타르성분의 분해 효율이 저하되어도 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 주입되는 타르량이 증가하여 타르분해 시 생성되는 수소량이 증가하였기 때문이다. 일산화탄소는 전체 가스량이 12.05 L/min 까지 0.09% 까지 증가하였다가 30.1 L/min에서 0.026%로 감소하였다. 이산화탄소는 14.46 L/min 까지 0.09%로 증가하였지만 이후 30.1 L/min까지 전체 가스량을 늘릴 수록 감소하여 0.08%로 감소하였다. 그리고 피렌의 생성가스 그래프는 Fig.4-6(b) 이다. 안트라센과 마찬가지로 수소의 농도는 전체가스량이 증가할수록 증가하고 있다. 일산화탄소는 전체 가스량이 증가할수록 감소하며, 이산화탄소 발생량은 초기 7.23 L/min에서 0.04%에서 전체 가스량을 24.1 L/min까지 증가할수록 평균 0.06%가 발생하였다.

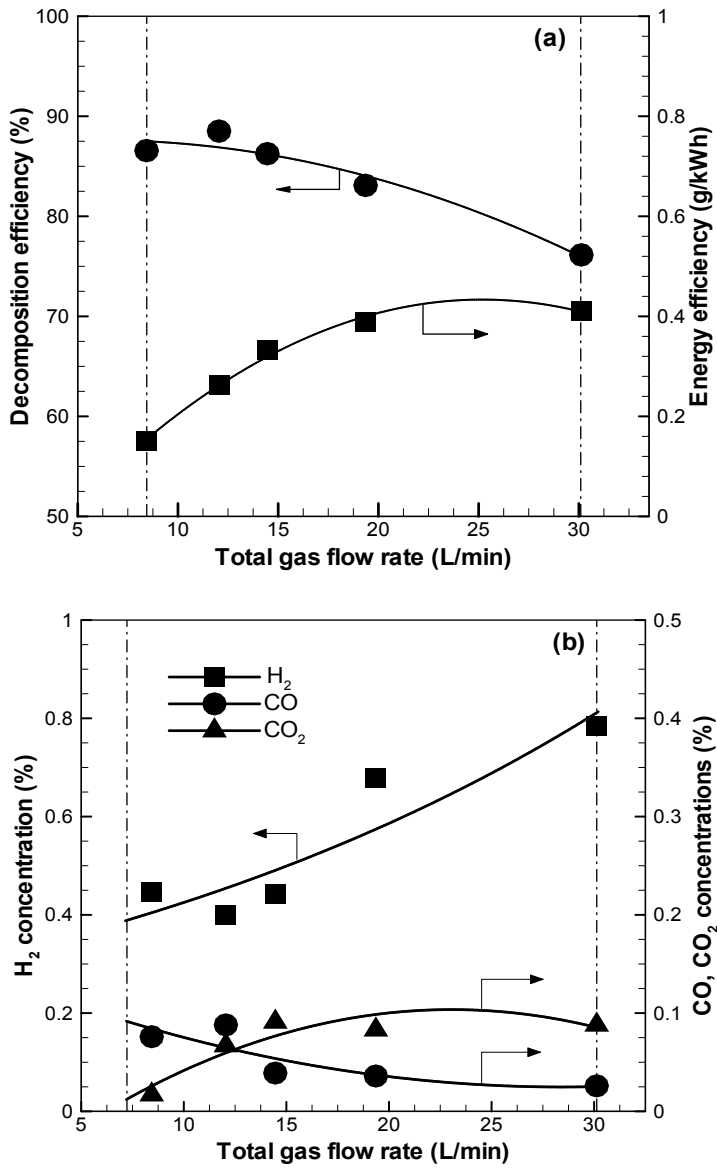


Fig.4-5. The effect of the various total gas flow rate.(Anthracene)

12.05 L/min의 전체 가스 주입량에서 안트라센의 분해 효율은 88%로 최댓값을 보였으며, 에너지 효율은 전체 가스 유량의 증가로 인해 상승하는 결과를 나타내었다. 전체 가스가 증가함에 따라서 H₂, 는 전체적으로 상승하는 결과를 보이고 CO 는 수증기 전이 반응으로 인해 감소하는 대신에, CO₂는 수증기 증가하는 결과를 보였다.

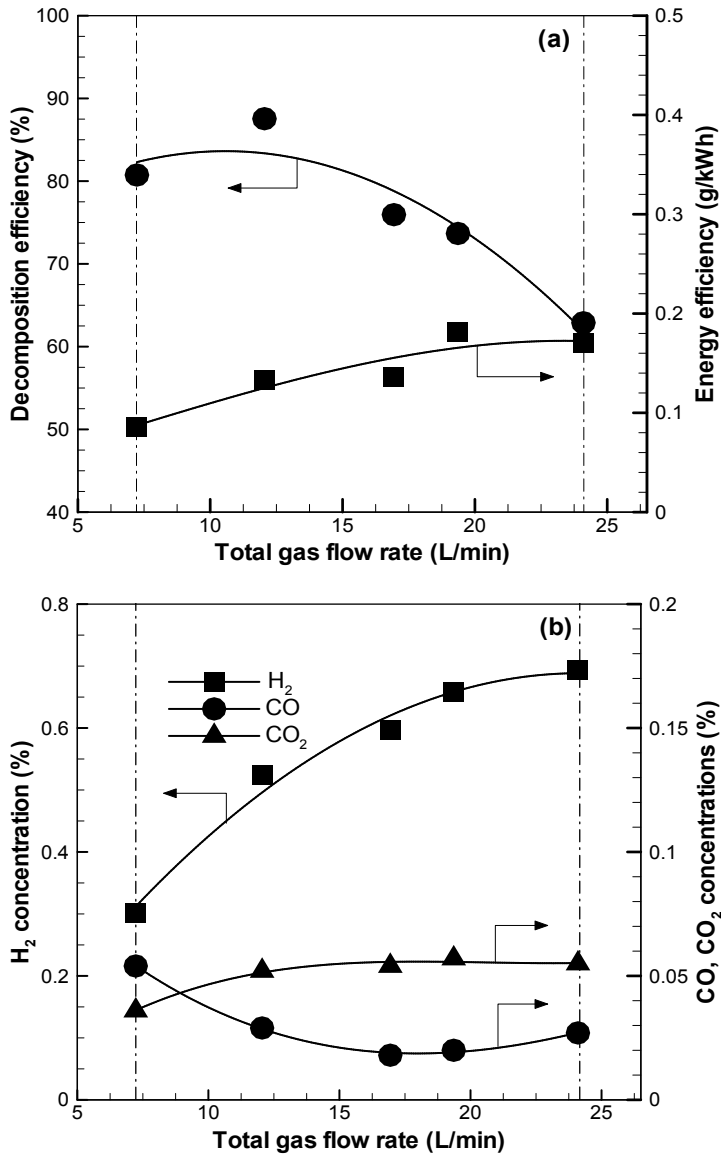


Fig.4-6. The effect of the various total gas flow rate.(Pyrene)

전체 가스량이 12.05 L/min에서 피렌의 분해 효율은 87.5%로 최댓값을 보이지만 이후에 전체 가스량이 증가할수록 분해 효율은 감소하며, 에너지 효율은 전체 가스유량의 증가에 따라 상승하는 결과를 보인다. 생성가스 발생량은 H₂는 전체적으로 상승하며 CO는 감소하는 결과를 나타내고 CO₂는 증가하는 경향을 나타내었다.

1.4 주입 타르농도 변화

Fig.4-7 과 Fig.4-8은 안트라센과 피렌의 주입 농도 변화에 따른 영향을 나타내고 있다. 수증기 주입량은 0.37 L/min, SEI는 0.91 kWh/m³, 전체 가스량은 12.05 L/min로 고정하고 안트라센과 피렌의 주입 농도를 각각 0.1~0.68 g/Nm³, 0.1~0.6 g/Nm³ 로 설정하여 주입 농도에 대한 실험을 진행 하였다.

Fig.4-7(a). 그래프는 안트라센 주입 농도 변화 실험이며, 분해 효율과 에너지 효율을 나타냈다. 주입 타르농도가 0.1 g/Nm³ 에서 안트라센의 분해 효율은 100%의 분해 효율을 나타냈으며, 안트라센 주입 농도를 0.68 g/Nm³ 로 증가한 결과 분해 효율이 52%까지 감소됨을 알 수 있다. Fig.4-8(a)는 피렌의 주입 농도에 따른 피렌의 분해 효율과 에너지 효율을 나타낸 그래프이다. 피렌의 주입 농도가 0.1 g/Nm³에서 분해 효율은 89%를 보였으나 피렌의 주입 농도가 0.6 g/Nm³ 일 때에는 64%의 분해 효율을 보였다. 즉 주입 농도가 증가할수록 타르의 분해효율은 감소하였다. 이러한 이유는 주입되는 타르의 농도가 증가할수록 플라즈마에 주입되는 에너지의 공급량이 증가되어야 하기 때문이다. 플라즈마는 생성된 전자 에너지와 충분한 전자밀도를 통하여 유입되는 타르성분을 분해하게 되는데, 높은 농도의 타르 성분이 유입되면, 반응에 충분한 플라즈마 에너지가 공급되지 않아 미 반응되는 타르물질로 인해 분해 효율은 감소하게 된다[36].

에너지 효율은 주입 농도가 증가함에 따라 비례적인 경향을 나타낸다. 안트라센의 주입농도가 0.68 g/Nm³에서 에너지 효율은 최대 0.45 g/KWh까지 증가하였고 피렌은 주입농도가 0.44 g/Nm³에서 최대 0.44 g/KWh를 보이고 최대 0.6 g/Nm³에서는 0.42 g/KWh로 약간 감소한다. 이는 타르 저감 효율은 감소되지만 주입되는 농도가 증가되면서 제거되는 안트라센과 피렌의 총량은 증가하였기 때문이다.

Fig.4-7(b)는 안트라센 분해에 따른 생성가스를 Fig.4-8(b)는 피렌 분해에 따른 생성가스를 나타내었다. 안트라센 분해 실험은 주입 농도가 0.1 g/Nm³일 때 수소, 일산화탄소, 이산화탄소 발생량은 각각 0.12, 0.09, 0.075% 이며, 0.3 g/Nm³ 에서는 0.7, 0.1, 0.06%, 0.68 g/Nm³에서는 1, 0.17, 0.1%로 증가하는 경향을 보이며, 피렌분해에 따른 수소, 일산화탄소, 이산화탄소의 발생량은 0.12 g/Nm³일 때 각각 0.4, 0.02, 0.06% 가 발생하였고, 0.38 g/Nm³의 주입농도에서는 0.44, 0.05, 0.05% 0.6 g/Nm³ 에서는 1, 0.15, 0.05% 로 수소와 일산화탄소는 증가하는 경향을 보이고 이산화탄소는 발생량이 거의 증가하지 않는다.

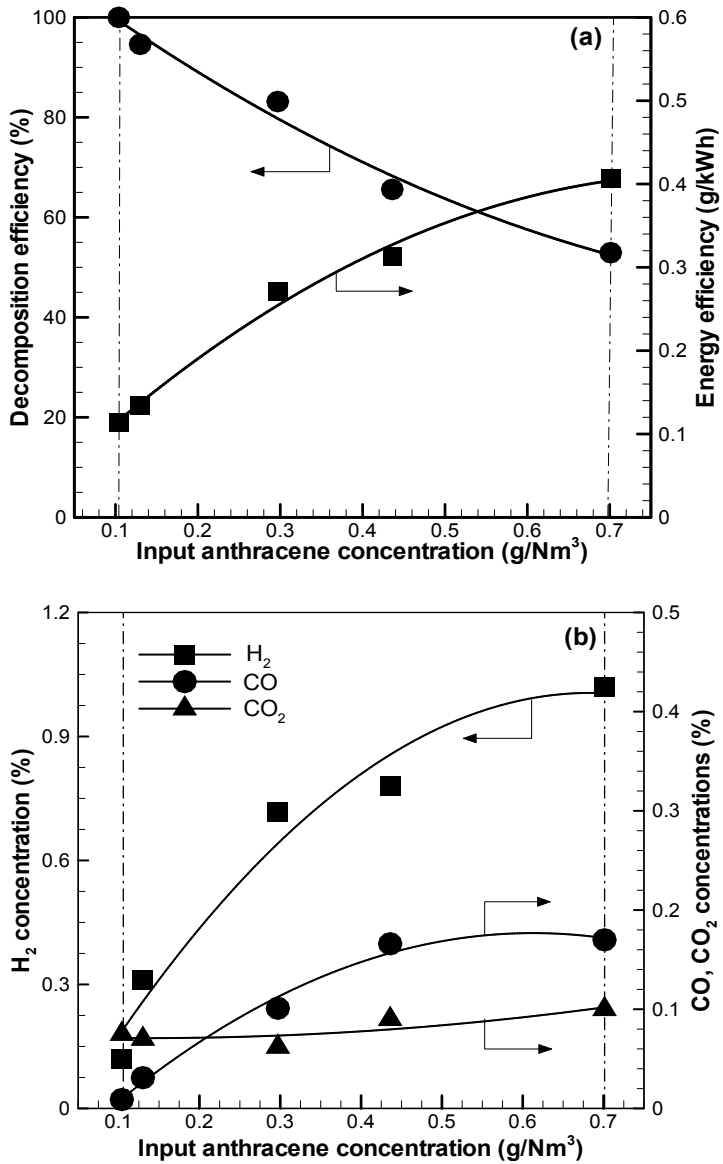


Fig.4-7. The effect of the various input anthracene concentration.

0.1 g/Nm³에서 안트라센의 분해 효율은 100%를 보였으며, 0.68 g/Nm³ 까지 안트라센의 주입 농도를 늘릴수록 52%까지 분해 효율은 감소한다. 에너지 효율은 주입 농도가 0.1 ~ 0.68 g/Nm³ 까지 증가할수록 에너지 효율은 최대 0.45 g/kWh까지 증가하고 생성가스의 발생량은 주입 타르 농도가 0.1 g/Nm³일 때 H₂, CO, CO₂ 발생량은 각각 0.12, 0.09, 0.075% 에서 0.68 g/Nm³에서는 1, 0.17, 0.1%로 증가하였다.

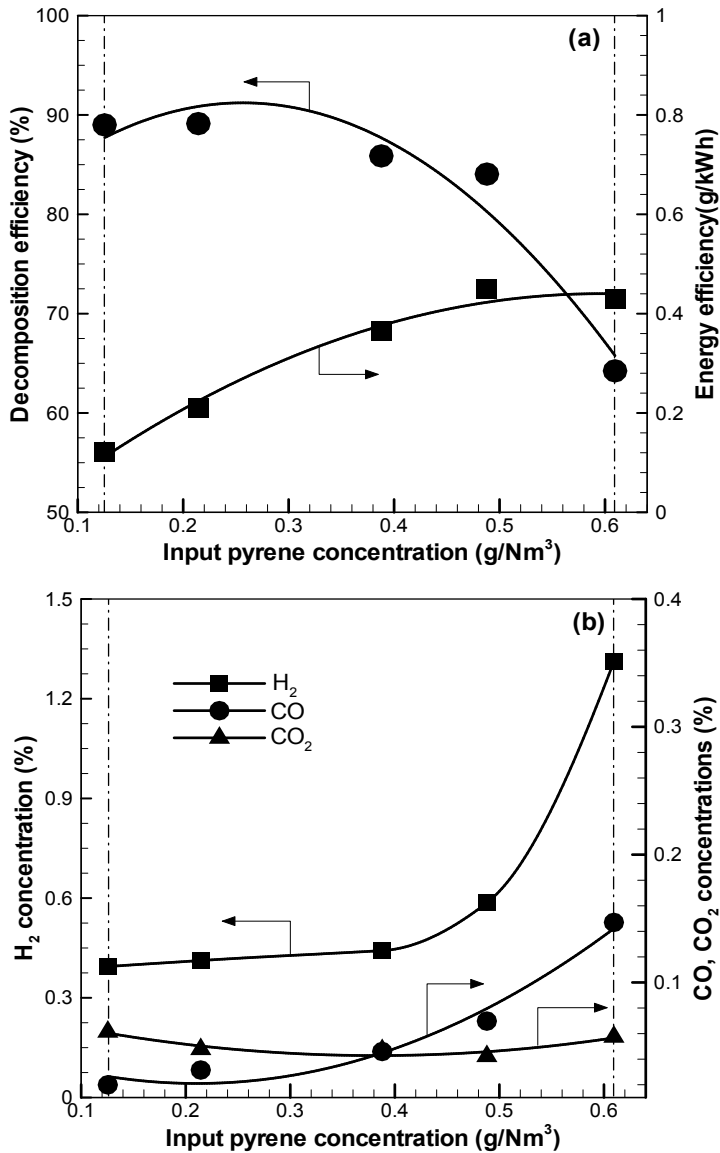


Fig.4-8. The effect of the various input pyrene concentration.

0.1 g/Nm³에서 피렌의 분해 효율은 89%를 보였으며, 0.6 g/Nm³ 피렌의 주입 농도를 늘릴수록 64%까지 분해 효율은 감소한다. 에너지 효율은 0.44 g/Nm³에서 최댓값으로 0.44 g/kWh의 값을 나타내었으며, 생성가스 발생량은 0.12 g/Nm³일 때 H₂, CO, CO₂ 각각 0.4, 0.02, 0.06% 가 발생하고 0.6 g/Nm³에서는 1, 0.15, 0.05% 로 H₂와 CO는 증가하고 CO₂는 발생량이 거의 증가하지 않았다.

제2절. 플라즈마 열분해 타르 제거 특성

2.1 글라이딩 아크 플라즈마 열분해 타르 제거 특성

Fig.4-9 와 Fig.4-10 은 연속식 열분해 로에서 발생된 타르를 플라즈마 반응기에 통과 하였을 때의 타르 분해특성을 나타내고 있다. 글라이딩 플라즈마 개질기의 조건으로 수증기 주입량은 0.3 L/min, SEI는 0.91 KWh/m³, 전체 가스량은 12.05 L/min로 고정하였다. Fig.4-9 에서 열분해 로에서 발생된 타르 성분 중 대표적인 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 피렌, 벤조나이트릴, 벤젠아세토나이트릴의 농도는 2.28 g/Nm³, 0.17 g/Nm³, 0.008 g/Nm³, 0.06 g/Nm³, 0.103 g/Nm³, 0.016 g/Nm³을 나타냈다. 글라이딩 아크 플라즈마 개질기에서 반응 후 타르 농도는 벤젠은 0.17 g/Nm³, 피렌은 0.017 g/Nm³를 나타냈으며, 다른 성분은 분석되지 않았다. 따라서 플라즈마에 적용 시 본 논문에서 모사타르로 선정한 안트라센과 피렌의 분해 효율은 100%, 72.7%를 나타냈으며, 벤젠 92.3%, 나프탈렌, 벤조나이트릴 그리고 벤젠아세토나이트릴의 경우는 100% 분해되는 결과를 나타내었다.

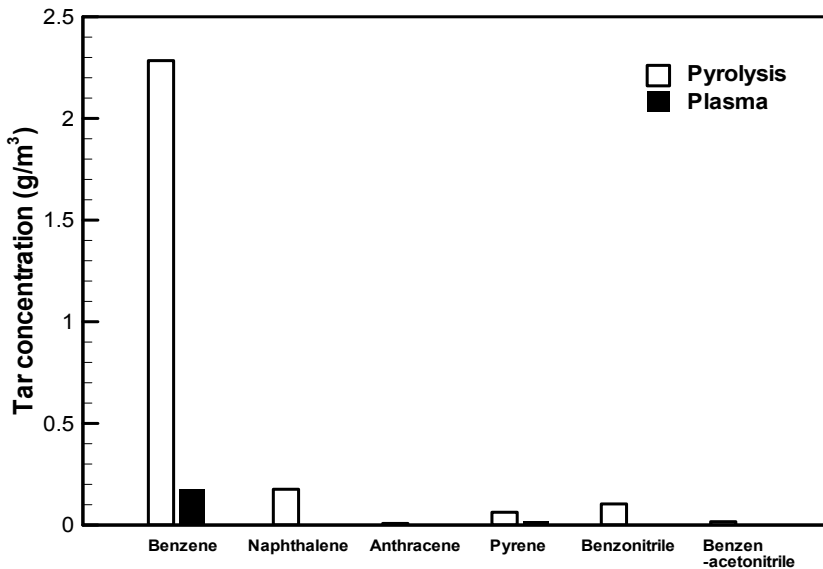


Fig.4-9. Light tar contribution before and after decomposition.

Fig.4-10 은 분석된 타르 성분을 Class 별로 분리하여 나타낸 결과 이다. 위의 결과는 대표 타르 성분의 결과로서 복잡한 타르 성분을 나타내기에는 한계가 있다. 따라서 Class 별로 타르를 구분하여 나타낸 결과 1ring에 해당하는 타르 물질은 4.2 g/Nm^3 , 2ring은 1.028 g/Nm^3 , 3ring은 0.51 g/Nm^3 , 4ring은 0.29 g/Nm^3 로 열분해 시 생성되었으며, ring 순으로 농도가 높게 나온 특성을 나타냈다. 글라이딩 아크 플라즈마 개질 후 타르의 ring 별 농도는 1 ~ 4ring 이 각각 0.34, 0.23, 0.16, 0.07g/Nm^3 를 나타냈다. 따라서 ring 별 타르의 전환율은 1ring이 91.8%, 2ring은 77.9%, 3ring은 68.9%, 4ring은 76%로 나타났다. 글라이딩 아크 플라즈마와 반응으로 특정 타르 물질 뿐만 아니라 복합적으로 구성된 성분의 물질도 분해하는 것으로 나타났다. 이는 글라이딩 아크 플라즈마의 크래킹 반응과 공급된 수증기로부터 생성된 라디칼의 반응이 타르 분해에 효과적임을 나타낸다. 또한 ring 별 타르 제거율은 ring 수가 증가할수록 분해 효율이 감소하는 경향을 나타냈으며, 이는 4ring 이상의 타르 성분들이 분해되면서 2 ~ 4ring으로 전환된 것으로 보인다.

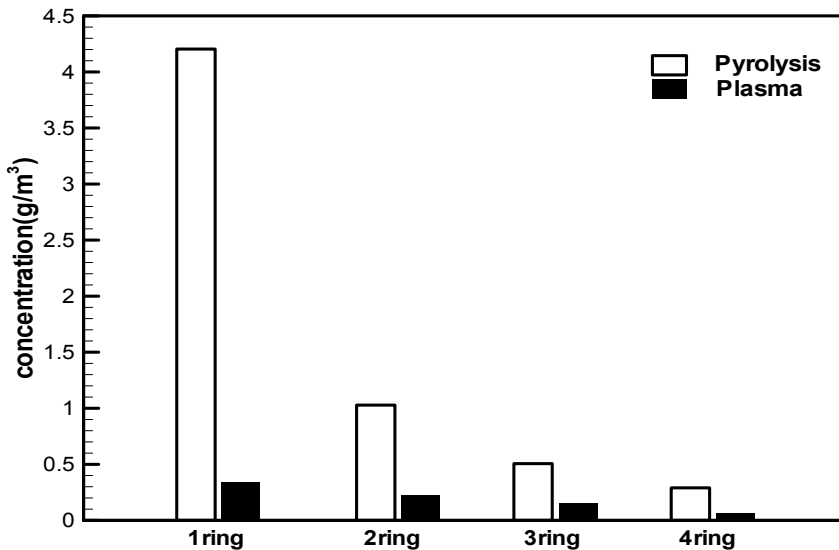


Fig.4-10. Ring tar contribution before and after decomposition.

2.2 열분해 가스 전환 결과

Fig.4-11은 열분해로의 가스가 글라이딩 아크 플라즈마에서 개질 된 후의 가스를 나타낸 결과이다. 열분해 가스로는 H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 가 각각 24.7%, 39.1%, 14.3%, 16.5%, 4.9%, 0.36%로 나타났다. 글라이딩 아크 플라즈마에서 개질 후 가스 농도는 H_2 50.5%, CO 24.2%, CO_2 12.5%, CH_4 1.7%, C_2H_4 3.6%, C_2H_6 0.25%를 각각 나타냈다. H_2 를 제외한 다른 성분은 플라즈마 반응에서 감소한 경향을 나타냈다. 이는 열분해 가스 중 타르성분이 글라이딩 아크 플라즈마에 의해 분해되면서 생성된 H_2 생성량이 증가하면서 다른 성분의 가스가 상대적으로 감소되는 것으로 보인다. 이 중 메탄의 경우 많은 양이 감소되는 현상을 나타내는데 이는 주입된 수증기에 의한 메탄 개질 반응으로 감소하였기 때문이다.

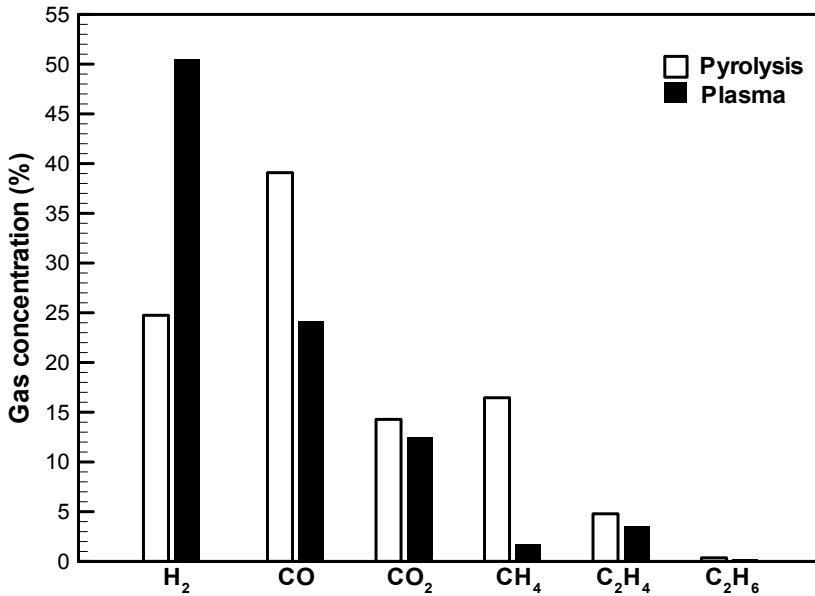


Fig.4-11. Gas concentration before and after decomposition.

제5장 결론

본 연구에서는 바이오매스의 열분해/가스화 공정에서 발생하는 타르를 저감하기 위해 글라이딩 아크 플라즈마 개질기를 제작하여 안트라센과 피렌을 모사타르로 선정하여 실험을 진행하였다. 변수별 연구로는 수증기 주입량, 주입 에너지, 전체 가스량, 주입 타르농도 변화에 대한 실험과, 연속식 열분해 로에서 발생하는 타르를 글라이딩 아크 플라즈마로 제거하는 실험을 진행 하였다.

변수별 연구결과 수증기 주입량 변화에서 안트라센은 0.63 L/min에서 분해 효율은 최대 96.1%를 보였으며, 피렌은 0.5 L/min 에서 최대 88.3%의 분해 효율을 보였다. 주입 에너지의 증가는 분해 효율을 높여주는 것을 확인 하였으며, 전체 가스량은 12.05 L/min에서 안트라센은 88% 피렌은 87.5%로 분해 효율 최댓값을 나타냈다. 주입 타르 농도 변화실험의 결과 주입 농도가 0.1 g/Nm³에서 안트라센의 분해 효율은 100%를 보였으며 피렌은 0.13 g/Nm³ 에서 89%를 나타내었다.

안트라센의 최적운전 조건으로는 수증기 주입량 0.63 L/min, 주입 에너지 0.91 kWh/m³, 전체 가스량 12.05 L/min, 주입 타르농도는 0.27 g/Nm³ 의 조건이며, 분해 효율은 96.1%, 에너지 효율은 0.22 g/kWh, 고위발열량은 11,324 kJ/Nm³ 의결과를 나타냈다. 질소를 제외한 상태에서 H₂는 79.2%, CO는 9.5%, CO₂는 11.3%가 생성되었고, 피렌 최적조건은 수증기 주입량 0.5 L/min, 주입 에너지 0.91 kWh/m³, 전체 가스량 12.05 L/min 주입 타르농도 0.13 g/Nm³ 이며, 분해 효율은 88.3%, 에너지 효율은 0.13 g/kWh, 고위발열량은 11,308 kJ/Nm³ 의 결과를 나타냈으며, 질소를 제외한 상태에서 H₂는 81.0%, CO는 5.2%, CO₂는 13.0%가 생성되었다.

연속식 열분해 로를 이용하여 발생된 타르 성분을 글라이딩 아크 플라즈마로 실험한 결과, 플라즈마 적용 시 안트라센과 피렌의 분해 효율은 100%, 72.7%를 나타냈으며 ring 별 타르의 전환의 결과 안트라센과 피렌이 포함된 3ring과 4ring의 전환율은 각각 68.9%, 76%로 나타났다. 가스의 경우 열분해 로에서 H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆가 발생 하였으며, 글라이딩 아크 플라즈마 개질기에 의해 수소의 농도를 크게 증가시킬 수 있어서 후속 공정에 적용 시 용이한 것을 확인 하였다.

글라이딩 아크 플라즈마 개질기로 바이오매스 열분해/가스화 공정에서 발생하는 타르를 효과적으로 저감할 수 있고, 수증기에 의한 추가적인 반응에 의해 H₂, CO, CO₂가 포함된 합성가스로 전환이 가능함을 확인 하였다.

본 학위 논문은 2010년도
한국 연구재단의 지원을 받아 연구되었음.
(NRF-2010-616-D00047).

참고문헌

- [1] 이영선, 유경선, 서종관, 임제현, 임용남, 김유진 “서울시 바이오매스 자원별 급속열분해 특성 분석 (낙엽의 열분해 생성물 조성 분석 및 활용성 평가)”, 서울지역 환경기술개발센터(2009)
- [2] 국무조정실, 재정경제부, 기획예산처, 산업자원부, 환경부, 건교부, 산림청, “폐목재 재활용 활성화 대책” (2007)
- [3] Dominguez, A., Menendez, J.A., Pis, J.J., “Hydrogen rich fuel gas production from the pyrolysis of wet sewage sludge at high temperature”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 77, pp.127-132(2006).
- [4] Bergman, P.C.A., Paasen, S.V.B.V. and Boerrigter, H. "The novel "OLGA" technology for complete tar removal from biomass producer gas", *Expert meeting, Pyrolysis and gasification of biomass and waste*, Strasbourg, France(2002).
- [5] Devi, L., Ptasinski, K.J., Janssen, F.J.J.G., “A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes”, *Biomass Bioenergy*, 24, pp.125-140(2003).
- [6] Anisa, S., Zainala, Z.A., “Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, pp.2355-2377(2011).
- [7] Han, J., Kim, H., “The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: an overview”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp.397-416(2008).
- [8] Lee. B.K., Jung, K.R., Park, S.H., “Development and application of a novel swirlycyclone scrubber-(1) Experimental”, *Journal of Aerosol Science*, 39, pp.1079-1088(2008).
- [9] Kumar, A., Jones, D.D., Hanna, M.A., “Thermochemical biomass gasification: a review of the current status of the technology”, *Energies*, 2009(2), pp.556-561(2009).
- [10] Coll, R., Salvado, J., Farriol, X., Montane, D., “Steam reforming

- model compounds of biomass gasification tars: conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation” , *Fuel Processing Technology* , 74, pp.19–31(2001).
- [11] Zanzi, R., Sjostrom, K., Bjornbom, E., “Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor” , *Fuel*, 75(5), pp.545–550(1996).
- [12] Zanzi, R., Sjostrom, K., Bjornbom, E., “Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature” , *Biomass and Bioenergy*, 23, pp.357–366(2002).
- [13] Zhou, J., Masutani S.M., Ishmura D.M., Turn S.Q., Kinoshita, C.M. , “Release of fuel-bound nitrogen during biomass gasification” , *Ind Eng Chem Res*, 39(3), pp.626–634(2000).
- [14] Nair, S.A., Pemen, A.J.M., Yan, K., Van Gompel, F.M., Van Leuken, H.E.M., Van Heesch, E.J.M., Ptasinski, K.J. and Drinkenburg, A.A.H. “Tar removal from biomass-derived fuel gas by pulsed corona discharge” , *Fuel Processing Technology*, 84, pp.161–173(2003).
- [15] Passakorn, I., Nakorn, T., Panich, I., “Design of a gliding arc plasma reactor for light tar craking “, International Conference on the Role of Universities in Hands-On Education Rajamangala University of Technology Lanna, Chiang-Mai, Thailand 23–29 August(2009).
- [16] Sreethawong,T., Thankonpatthanakun, P. and Chavadej, S., “Partial oxidation of methane with air for synthesis gas production in a multistage gliding arc discharge system” , *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, pp.1067–1079(2007).
- [17] Steven A. Valle, "3SAE Technologies Develops First-Ever Three-Phase Plasma Arc Technology for Fusion Splicing", 3SAE Technologies Inc.(2008).
- [18] Devi, L., Ptasinski, K.J. and Janssen, F.J.J.G. “Decomposition of naphthalene as a biomass tar over pretreated olivine: Effect of gas composition, kinetic approach, and reaction scheme” , *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, pp.9096–9140(2005).
- [19] Li, C., Suzuki, K., “Tar property, analysis, reforming mechanism and

- model for biomass gasification—An overview.” , *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, pp.594-604(2009).
- [20] Devi, L., Ptasiński, K.J., Janssen, F.J.J.G., Van Paasen, S.V.B., Bergman, P.C.A., Kiel, J.H.A., “Catalytic decomposition of biomass tars: use of dolomite and untreated olivine” , *Renew Energy*, 30, pp.565-587(2005).
- [21] El-Rub, Z.A. Biomass char as an in-situ catalyst for tar removal in gasification systems. PhD thesis, Twente University, Enschede, The Netherlands(2008).
- [22] Neeft, P.A., Knoef, H.A.M., Onaji, P., “Behaviour of tar in biomass gasification systems tar related problems and their solutions report 9919” *SUSTAINABLE ENERGY* Utrecht October(1999)
- [23] Milne, T.A., Evans, R.J., Abatzoglou N., “Biomass gasifier ‘tars’ : their nature, formation, and conversion. Report no. NREL/TP-570-25357, NREL, Golden Colorado USA(1998).
- [24] Evans, R.J., Milne, T.A., “Molecular characterization of the pyrolysis of biomass- 1. Fundamentals ” *Energy Fuels*, 1(2), pp 123-138(1987).
- [25] Adegoroye, A., Paterson, N., Li, X., Morgan, T., Herod, A.A., Dugwell, D.R., Kandiyoti, R., “The characterisation of tars produced during the gasification of sewage sludge in a spouted bed reactor” *Fuel*, 83, pp.1949-1960(2004).
- [26] 김종각, “전력변화에 따른 글라이딩 아크 플라즈마의 방전특성” , 인하대학교, 석사논문(2008)
- [27] Paulmier, T., Fulcheri, L., “Use of non-thermal plasma for hydrocarbon reforming” *Chemical Engineering Journal*, 106, pp.59-71(2005)
- [28] Jassal, A. S., Worth, W., Elrod, S. and Modrey, L.: Technology Transfer 97023244A-ENG, SEMATECH, 2(1997).
- [29] Hollahan, J. R., Bell, A. T., “Techniques and Applications of Plasma Chemistry,” & Sons, 1(1974).

- [30] Fridman, A., Nester, S., Kennedy, L.A., Saveliev, A. and Mutaf-Yardimici, O., "Gliding arc gas discharge", *Progress in energy and combustion science*, 23, pp.211-231(1999)
- [31] CZERNICHOWSKI, A., WESOLOWSKA, K., "GLID ARC-PLASMA REACTORS FOR HYDROGEN RECOVERY FROM WASTE H₂S "
- [32] Nakorn, T., Passa, I., "Investigation of Light Tar Cracking in a Gliding Arc Plasma System." *International journal of chemical reactor*, 8, pp.1-16(2010).
- [33] Pemen, A. J. M., Nair, S. A., Yan, K., van Heesch, E. J. M., Ptainski, K. J., Drinkenbrug A. A. H., "Pulsed Corona Discharges for Tar Removal from Biomass Derived Fuel Gas." *Plasmas and Polymers*, 8(3) pp.209-224(2003)
- [34] Du, C.M., Yan, J.H., Li, X.D. Cheron, B.G., You, X.F., Chi, Y., Ni, M.J, Cen, K.F. "Simultaneous Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Soot Particles from flue Gas by Gliding arc Discharge Treatment." *Plasma Chem Plasma Process*, 26, pp.517-525(2006).
- [35] Rakib, M. A., Grace, J. R. Elnashaie, S. S. E. H., Lim, C. J., Bolkan, Y. G., "Kinetic simulation of a compact reactor system for hydrogen production by steam reforming of higher hydrocarbons." *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 86(3) pp. 403-412(2008).
- [36] Du, C.M., Yan, J.H. and Cheron, B. "Decomposition of toluene in a gliding arc discharge plasma reactor" *Plasma sources science technology*, 16, pp.791-797(2007).
- [37] Mista, W., Kacprzyk, R., "Decomposition of toluene using non-thermal plasma reactor at room temperature." *Catalysis Today*, 137, pp.345-349(2008).
- [38] Bo,Z., Yan, J., Li, X., Chi, Y. and Cen, K., "Scale-up analysis and development of gliding arc discharge facility for volatile organic compounds decomposition", *Journal of Hazardous Materials*, 155(3), pp.

494-501(2008).

감사의 글

학부과정부터 석사과정을 마칠 때까지 부족한 저를 관심과 사랑으로 지도해주신 전영남 지도 교수님께 진심으로 감사를 드립니다. 아직도 부족한 모습이지만 앞으로 더 나아지도록 열심히 살겠습니다. 또한 바쁜 일정 속에서도 정성껏 논문 지도와 심사를 해주신 최형일 교수님과 정경훈 교수님께도 감사를 드립니다. 그리고 학문적 지식과 가르침을 주신 정오진 교수님, 신대운 교수님, 이성기 교수님, 김시욱 교수님, 이인화 교수님, 이지이 교수님께 감사를 드립니다.

실험실 생활을 하면서 마음을 나눌 수 있었던 선배 성천이형(마지막 까지 감사합니다), 문섭이형, 동기 채홍이, 후배 대원이, 대영이, 정현이, 그리고 현모에게 고마움을 느낍니다. 또한 다른 실험실 이지만 기쁨과 슬픔을 나누고 서로 강해지자고 말하던 친구 영미, 다른 학교 대학원이지만 서로 응원하고 열심히 살자고 서로를 격려하던 후배 미림이, 항상 웃는 얼굴로 맞아줬던 일홍 선배, 주일 선배, 주선 선배, 민욱 선배, 후배 인영, 김영, 인제, 임철, 상환이를 비롯한 저를 알고 지내왔던 선배님들 후배님들 모두 고맙습니다.

각자 인생을 살면서 자주 보지는 못하지만 서로를 응원해주는 득환, 형규, 범성, 용준, 유선, 현구, 승민, 귀희, 제세, 유리, 동현이를 비롯한 모든 벗들이 잘되어서 멋지게 잘 살길 바랍니다.

항상 학교에서 집에 돌아갈 때 연락해서 “언제와?” 라는 문자 메시지로 물어보고 도착할 때쯤 맞춰서 버스정류장에서 매일 마중 나오던 동생 형범이, 저에게 삶이라는 큰 선물을 주시고 매일 용기와 사랑을 주시는 저의 아버지, 어머니께 사랑한다고 전하고 싶습니다. 또한 할아버님, 할머니를 비롯하여 어르신들께 감사를 드리며, 형곤 형님과 형수님을 대표로 모든 사촌 여러분들에게 감사와 격려를 표합니다.

12 월 1 일
진형양 올림

저작물 이용 허락서

학 과	환경공학과	학 번	20107116	과 정	석사
성 명	한글: 진형양 한문: 陳炯良 영문: Jin, Hyeong Yang				
주 소	광주광역시 광산구 우산동 주공 아파트 36동 102호				
연락처	E-MAIL : fogstom@nate.com				
논문제목	한글 : 글라이딩 아크 플라즈마를 이용한 열분해 타르의 제거 영어 : Tar removal from Pyrolysis Gas using gliding Arc Plasma				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(○) 반대()

2011 년 12 월 1 일

저작자: 진 형 양 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하