



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](#)

2013년 8월
석사학위 논문

목질계 바이오매스
열분해 및 이산화탄소 가스화

조선대학교 대학원

환경공학과

지도원

목질계 바이오매스
열분해 및 이산화탄소 가스화

Pyrolysis and Carbon Dioxide Gasification
for a Wood Biomass

2013 년 8 월 23 일

조선대학교 대학원

환 경 공 학 과

지 대 원

목질계 바이오매스
열분해 및 이산화탄소 가스화

지도교수 전 영 남

이 논문을 환경공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2013 년 4 월

조선대학교 대학원

환 경 공 학 과

지 대 원

지대원의 석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 최형일 인

위 원 조선대학교 교수 신대윤 인

위 원 조선대학교 교수 전영남 인

2013 년 5 월

조선대학교 대학원

목 차

| | |
|---|-----|
| List of Tables | iii |
| List of Figures | iv |
| ABSTRACT | vi |
| | |
| 제1장 서론 | 1 |
| | |
| 제2장 이론적 고찰 | 4 |
| 제1절 바이오매스 | 4 |
| 1. 바이오에너지 | 4 |
| 2. 목질계 바이오매스 | 6 |
| 제2절 바이오매스의 열화학적 전환 | 11 |
| 1. 열분해(Pyrolysis) 메커니즘 | 11 |
| 2. 가스화(Gasification) 메커니즘 | 15 |
| 제3절 타르 | 16 |
| 1. 타르의 정의 및 분류 | 16 |
| 2. 바이오매스 열분해 공정에서 생성되는 타르의 형성 | 18 |
| 3. 타르 샘플링 방법 | 19 |
| | |
| 제3장 실험내용 및 방법 | 21 |
| 제1절 목질계 바이오매스 | 21 |
| 1. 원소 분석 | 22 |
| 2. 발열량 분석 | 22 |
| 3. TGA(Thermo Gravimetric Analyzer) | 22 |
| 제2절 실험장치 및 방법 | 23 |
| 제3절 샘플링 및 분석 방법 | 26 |
| 1. 타르 샘플링 및 분석 | 26 |
| 2. 가스 샘플링 및 분석 | 28 |
| 3. BET 흡착 특성 | 28 |

| | |
|--|----|
| 4. 벤젠 흡착 특성 | 29 |
| 5. SEM(Scanning electron microscope) | 30 |
| 제4절 반응식 | 31 |
| 제4장 결과 및 고찰 | 32 |
| 제1절 목질계 바이오매스의 특성 | 32 |
| 제2절 열분해 특성 | 35 |
| 1. 생성가스 | 35 |
| 2. 타르 | 37 |
| 3. 찌 | 43 |
| 제3절 CO ₂ 가스화 특성 | 44 |
| 1. 가스화 온도 | 44 |
| 2. 함수율 | 53 |
| 3. CO ₂ 량 | 59 |
| 제4절 열분해 및 CO ₂ 가스화 특성 비교 | 65 |
| 1. 생성가스 | 65 |
| 2. 타르 | 66 |
| 3. 찌 | 67 |
| 제5장 결론 | 70 |
| 참고문헌 | 72 |

LIST OF TABLES

| | |
|--|----|
| Table 1. Standards and a range of bioenergy | 5 |
| Table 2. Chemical compositions of biomass samples(wt.%, dry basis) | 6 |
| Table 3. Typical mineral components of plant biomass(wt.%, dry basis) | 6 |
| Table 4. List of tar compounds that are considered for different tar classes | 17 |
| Table 5. Specification and operation conditions of TGA | 22 |
| Table 6. Analytical conditions of GC-FID | 27 |
| Table 7. Analytical conditions of GC-TCD | 28 |
| Table 8. Main characteristics of wood waste | 32 |
| Table 9. Pore characteristics generated chars from pyrolysis and CO ₂ gasification at a temperature of 800°C | 68 |

LIST OF FIGURES

| | |
|---|----|
| Fig.2-1. Chemical structure of cellulose | 7 |
| Fig.2-2. Main components of hemicellulose | 8 |
| Fig.2-3. Chemical structure of lignin | 9 |
| Fig.2-4. Partial structure of softwood lignin | 10 |
| Fig.2-5. General reaction of pyrolysis | 11 |
| Fig.2-6. Aromatic formation reaction by non-condensed gas | 13 |
| Fig.2-7. Biomass pyrolysis global mechanism | 14 |
| Fig.2-8. Gasification feeds and products | 15 |
| Fig.2-9. Formation of biomass tars and example of compounds formed | 18 |
| Fig.2-10. Tar sampling system using impingers | 19 |
| Fig.3-1. Photograph of waste wood samples used in the experiment | 21 |
| Fig.3-2. Photography of the continuous pyrolysis equipment | 24 |
| Fig.3-3. Drawing of the screw pyrolyzer | 24 |
| Fig.3-4. GC-FID Chromatogram for quantitative measurement | 27 |
| Fig.3-5. Photograph of adsorption experiment apparatus | 30 |
| Fig.4-1. TGA and DTG curves of wood biomass | 34 |
| Fig.4-2. Concentrations of producer gas due to pyrolysis reaction at various temperature | 36 |
| Fig.4-3. Concentrations of gravimetric tar due to pyrolysis reaction at various temperature | 38 |
| Fig.4-4. Concentrations of light tar due to pyrolysis reaction at various temperature | 40 |
| Fig.4-5. Concentrations of ring tar due to pyrolysis reaction at various temperature | 42 |
| Fig.4-6. SEM photos of pyrolyzed char at various temperature | 43 |
| Fig.4-7. Concentrations of producer gas due to CO ₂ gasification reaction at various temperature | 45 |
| Fig.4-8. Concentrations of gravimetric tar due to CO ₂ gasification reaction at various temperature | 47 |

| | |
|--|----|
| Fig.4-9. Concentrations of light tar due to CO ₂ gasification reaction at various temperature | 49 |
| Fig.4-10. Concentrations of ring tar due to CO ₂ gasification reaction at temperature | 51 |
| Fig.4-11. SEM photos of CO ₂ gasified char at various temperature | 52 |
| Fig.4-12. The influence of moisture content on producer gas emission | 54 |
| Fig.4-13. The influence of moisture content on gravimetric tar emission ... | 55 |
| Fig.4-14. The influence of moisture content on light tar emission | 56 |
| Fig.4-15. The influence of moisture content on ring tar emission | 57 |
| Fig.4-16. SEM photos of CO ₂ gasified char according to moisture content change | 58 |
| Fig.4-17. The influence of CO ₂ content on producer gas emission | 60 |
| Fig.4-18. The influence of CO ₂ content on gravimetric tar emission | 61 |
| Fig.4-19. The influence of CO ₂ content on light tar emission | 62 |
| Fig.4-20. The influence of CO ₂ content on ring tar emission | 63 |
| Fig.4-21. SEM photos of CO ₂ gasified char according to CO ₂ content change · | 64 |
| Fig.4-22. Concentrations of producer gas due to pyrolysis and CO ₂ gasification | 65 |
| Fig.4-23. Concentrations of tar due to pyrolysis and CO ₂ gasification | 66 |
| Fig.4-24. Isotherm plot of generated chars from pyrolysis and CO ₂ gasification at a temperature of 800°C | 68 |
| Fig.4-25. Breakthrough curve and adsorption amount of benzene for the wood biomass chars | 69 |

ABSTRACT

Pyrolysis and Carbon Dioxide Gasification for a Wood Biomass

Dae Won Ji

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

Department of Environmental Engineering,

Graduate School of Chosun University

The energy demand is increasing due to the increase of population and economic development globally. Nowadays, energy supply is mostly comprised by coal, petroleum, and natural gas. However, those fossil energy are limited, in addition it has the severity problem about the environment.

In case of Korea highly depends on the other countries for the energy resources and therefore the alternative energy development is urgent. Biomass-derived energy also holds the promise of reducing emissions of carbon dioxide which is significant contributor to global warming. Also, biomass can be converted to various forms of energy through thermochemical conversion processes.

In this study, a screw pyrolyzer was designed and manufactured for wood biomass gasification. The wood biomass was used as a waste wood chip, and experiments in the pyrolysis and CO₂ gasification were achieved in the products of producer gas, tar, and char.

The test was performed for the pyrolysis and CO₂ gasification. The pyrolysis was conducted according to the variation of temperature for the comparison in the CO₂ gasification. For the CO₂ gasification test, parametric studies were conducted for temperature, water content, and amount of CO₂.

The producer gas increased and tar decreased with increasing the gasification temperature. The producer gas of H₂ and CO increased and tar decreased with increasing the moisture content by tar steam gasification and

water-gas reaction. H_2 decreased and CO increased by the reverse water-gas shift reaction and Boudouard reaction with an increase of CO_2 feeding. And gravimetric tar increased due to reducing the thermal cracking while light tar production decreased.

A comparison between the pyrolysis and CO_2 gasification was achieved. The CO_2 gasification is better to get a good quality char having a lot of pores and specific surface. This is because the CO_2 gives to make the Boudouard reactions with carbon on the char in the high temperature. And the producer gas had large amount of carbon monoxide.

제1장 서론

전 세계적으로 인구증가, 경제성장에 따라 에너지 수요가 급격히 증가하여 화석 연료에 대한 수요가 여전히 증가하고 있다. 석탄, 석유, 천연가스과 같은 에너지를 이용하는 화석에너지는 무한하지 않을 뿐만 아니라 환경 문제에 대한 심각성을 가지고 있다. 특히 우리나라는 100년간 세계평균 기온이 0.74℃ 상승한데 반해 1.7℃ 상승할 정도로 지구 온난화 현상과 관련하여 취약하고 화석연료에 대한 의존도가 높으며, 에너지의 97%를 수입에 의존하는 상황이기에 대체에너지에 대한 개발이 시급한 상황이다[1]. 이에 따라 우리나라는 「신에너지 및 재생에너지 이용·개발·보급 촉진법 제2조」를 지정하여 에너지원을 다양화 하고, 에너지를 안정적으로 공급하며, 에너지 구조의 환경 친화적 전환 및 온실가스 배출의 저감을 추진하고 있다.

신·재생에너지(New & Renewable Energy)란 기존의 화석연료를 변환해 이용하거나 햇빛, 물, 지열, 강수, 생물유기체 등을 포함하는 재생 가능한 에너지를 변환시켜 이용하는 에너지로서 태양열, 태양광발전, 바이오매스, 풍력, 소수력, 지열, 해양 에너지, 폐기물 에너지를 포함하는 재생에너지 8개 분야와 연료전지, 석탄액화·가스화, 수소에너지를 포함하는 신에너지 3개 분야로 구성되어있다. 그 중 바이오에너지는 열 또는 전기를 생산하는 여타의 신재생 에너지원과는 달리 에너지의 장기 저장이 가능한 연료의 형태로 생산이 가능하다. 또한 바이오에너지를 사용할 때 발생하는 이산화탄소는 원료인 바이오매스가 자라는 과정에서 다시 흡수되므로 전 주기(Life cycle)측면에서 이산화탄소의 배출 효과가 매우 낮다는 장점이 있어 주목받고 있다.

바이오매스란 일반적으로 탄소, 수소, 산소, 질소로 이루어져 있는 탄화수소계 물질로 정의할 수 있다[2]. 이러한 바이오매스는 화석연료를 사용했을 경우보다 NOx, SOx, CO₂의 배출이 현저히 적으며, 갈수록 고갈되어 가고 있는 화석연료와 달리 영구적으로 사용할 수 있다는 장점을 갖고 있기 때문에 미래 에너지원으로써의 사용이 충분히 가능하다. 이러한 장점들로 인하여 바이오매스를 이용한 기술이 전 세계적으로 연구가 진행되고 있다. 특히 목질계 바이오매스는 국제적으로 탄소중립(Carbon Neutral) 특성을 인정받아 온실가스 감축, 신재생 에너지 보급, 에너지 자원 확보 차원에서 매우 효과적인 에너지 자원으로 각광 받고 있으며, 최근 국내에서도 목질계 바이오매스의 보급을 확대하기 위하여 지식경제부, 환경부, 산림청

등 정부 관련부처에서 다양한 보급정책을 시행하고 있다.

바이오매스 열분해 및 가스화는 바이오매스를 목적에 따라 간접 또는 직접이용 기술에 의해 이루어진다. 바이오매스 열분해는 산화제가 전혀 없는 상태에서 외부로부터 간접 가열된다. 이때, 증기상 생성물질의 체류시간을 길게 하여 성분들의 계속적인 반응에 의해 촉 수율 증가 및 세공 형성으로 바이오 촉을 생성하기 위한 목적의 저속열분해로 고정층 회분식 반응기에서 피스타치오(pistachio) 껍질의 열분해 생성물에 관한 연구[3], 거대억새의 열분해반응을 통해 생성되는 촉의 최적 생산온도에 관한 연구[4] 등이 있으며, 공정의 특성상 최종 생성물로 상당량의 촉가 생성되기 때문에 목적에 따라 탄화(carbonization)반응으로 불리기도 한다. 저속열분해 외에도 증기상 생성물질의 짧은 체류시간에 의해 오일형태로 전환하여 경제적으로 이용하기 위한 목적의 급속 열분해로 유동층 반응기에서 카사바(cassava)의 급속열분해를 수행한 바이오 오일에 관한 연구[5]와 기포 유동층 반응기를 이용하여 상수리나무 톱밥, 낙엽송 톱밥, 그리고 유기성폐기물인 하수슬러지의 급속 열분해 운전조건에 따른 오일수율과 조성변화에 관한 연구[6] 등이 있으며, 최근에는 육상식물보다 단위 면적당 생산량이 높고 CO₂ 흡수량이 약 8배 정도로 높은 장점을 가지는 해조류 바이오매스를 이용한 급속 열분해에 관한 연구[7,8]도 활발히 진행되고 있다.

바이오매스 가스화는 가스화제를 이용하여 고온에서 바이오매스로부터 일산화탄소와 수소농도가 높은 합성가스(syngas)를 생산하는 과정이다. 가스화 반응은 흡열반응이므로 바이오매스로 구성된 성분의 고분자 조직이 가스상 물질로 전환하는데 필요한 열을 공급해주어야 한다[9]. 가스화에 의한 가스 생성물은 중·저 발열량의 합성가스로서 정제과정을 거쳐 보일러를 이용하여 열을 생성하거나 가스엔진 또는 가스터빈을 이용하여 전기나 열 형태로 이용이 가능하다. 또한 연료전지에도 적용할 수 있다. 바이오매스 가스화는 산소, 공기, 수증기, 이산화탄소 등 가스화제의 종류에 따라 분류할 수 있다. 바이오매스 연소에 필요한 이론적 산소 요구량보다 적은 산화제(산소 혹은 공기)를 고온에서 직접 접촉시켜 가연성 가스를 생산하는 연구로서 유동층 반응기에서 폐목재의 부분 산화반응을 통해 합성가스 생산에 관련된 연구[10], 바이오매스에 고온의 스팀을 공급하여 수소의 생성을 촉진시키기 위한 연구로서 고정층 회분식 반응기에서 수행된 수증기 가스화 연구[11,12] 등이 진행되고 있다.

관련 연구들을 통해 살펴본 결과 바이오매스를 이용한 열분해 및 가스화는 국내

및 국외에서도 많은 연구가 진행되고 있다. 하지만 바이오매스를 이용한 CO₂ 가스화에 대한 연구는 미미한 실정이며, CO₂ 가스화의 경우 석탄에 관한 연구가 주를 이루고 있다. CO₂ 가스화는 온실가스인 이산화탄소를 이용하여 탄소와 이산화탄소의 반응(Boudouard reaction)에 의하여 이산화탄소를 소모시키고 합성가스의 생성과 동시에 촉의 비표면적을 증가시킬 수 있다. 따라서 본 연구에서는 발전 시설 및 연소 배기가스에 포함된 이산화탄소를 이용하여 일산화탄소로의 전환 및 생성된 촉의 흡착제 적용 가능성을 파악하기 위한 연구를 수행하였다. 실험에 앞서 목질계 바이오매스를 안정적으로 공급하기 위한 스크류 타입의 연속식 열분해 및 가스화 장치를 설계 및 제작하였다. 목질계 바이오매스는 목재 가공소에서 발생된 톱밥 형태의 폐목재를 재활용하여 다양한 온도에서 열분해 및 CO₂ 가스화를 수행하여 생성가스, 타르, 촉의 특성과 변수별 연구로 CO₂ 가스화에서 바이오매스의 함유율, CO₂량 변화에 따른 생성물의 특성에 대하여 살펴보고자 한다.

제2장 이론적 고찰

제1절 바이오매스

1. 바이오에너지

바이오에너지(bio energy)는 기본적으로 바이오매스(biomass)를 원료로 하여 얻어지는 에너지를 모두 통칭하는 표현이다. 원료가 되는 바이오매스는 태양에너지를 받은 식물과 미생물의 광합성에 의하여 생성되는 식물체, 균체와 이를 먹고 살아가는 동물체를 포함하는 생물유기체를 지칭하는 말이다. 따라서 바이오매스 자원은 곡물, 전분질계의 자원과 초본, 임목과 볏짚, 왕겨와 같은 농부산물을 포함하는 셀룰로스계의 자원과 사탕수수, 사탕무와 같은 당질계의 자원은 물론이고 가축의 분뇨, 사체와 미생물의 균체를 포함하는 동물 단백질계의 자원 및 이들 자원에서 파생하는 종이, 음식찌꺼기 등의 유기성폐기물까지를 포함하는 포괄적인 의미를 가지고 있다[13]. 이러한 바이오매스를 물리적, 생물학적, 화학적 변환과정을 통해 기체, 액체, 고체 형태의 연료, 전기나 열에너지로 이용하는 모든 것을 바이오에너지라 한다.

바이오에너지는 원료자원이 풍부하고 산업적 파급효과가 크며, 생성되는 에너지의 형태가 연료, 전력, 천연화합물 등으로 다양하고 지구 온난화 문제로 제기되는 온실 가스의 양을 감소 할 수 있다는 장점을 가진다. 다만 자원이 산재되어 있어 수송이 불편하고 원료가 다양함으로 인해 이용 기술이 단순화되기 힘들고 개발에도 어려움이 따른다. 또한 대규모 설비 투자를 필요로 하고 과다 이용 시엔 또 다른 환경파괴를 유발 할 수 있다는 단점이 존재한다. 그리고 바이오매스로 활용되는 자원이 식량 자원과 겹치는 곡물일 경우 가격 폭등과 식량부족 문제를 야기하는 문제가 상존 할 수밖에 없다.

우리나라에서는 Table 1과 같이 신에너지 및 재생에너지 개발·이용·보급 촉진법에서 별도로 바이오 에너지의 기준 및 범위를 법으로 규정하고 있으며, 에너지원의 다양화 및 안정적인 공급, 에너지 구조의 환경 친화적 전환 및 온실가스 배출의 감소를 추진하고 있다.

Table 1. Standards and a range of bioenergy[14]

| 에너지원 | 기 준 및 범 위 | |
|------------|-----------|--|
| 바이오 에너지 | 기 준 | 1. 생물유기체를 변환시켜 얻어지는 기체, 액체 또는 고체의 연료 2. 제1호의 연료를 연소 또는 변환시켜 얻어지는 에너지 ※ 제1호 또는 제2호의 에너지가 신·재생에너지가 아닌 석유 제품 등과 혼합된 경우에는 생물유기체로부터 생산된 부 분만을 바이오에너지로 본다. |
| | 범 위 | 1. 생물유기체를 변환시킨 바이오가스, 바이오에탄올, 바이오 액화유 및 합성가스 2. 쓰레기매립장의 유기성폐기물을 변환시킨 매립지가스 3. 동물·식물의 유지(油脂)를 변환시킨 바이오디젤 4. 생물유기체를 변환시킨 펄프, 목재칩, 펠릿 및 목탄 등의 고체연료 |

2. 목질계 바이오매스

목질계 바이오매스란 농작물, 목재, 폐목재, 또는 부산물, 식물(수상식물 포함), 잔디, 잔류성유, 축산분뇨, 도시 쓰레기 등의 재생에너지로 쓰일 수 있는 모든 유기물 중 셀룰로오스(cellulose) 및 리그닌(lignin)으로 구성된 목질계 자원(lignocellulosic resource)으로 주로 목본식물과 초본식물을 의미하며, 이들에서 파생된 제품이나 그것의 폐기물(목재, 폐목재, 종이) 등을 포함한다[15].

목재의 주성분은 거대 고분자인 다당류(polysaccharides)와 리그닌(lignin)이며, 이외에 저분자 유기화합물 혼합체인 추출물(extractives) 성분과 회분이 소량 포함되어 있다. 다당류는 전성유소(holocellulose)라고도 하며, 셀룰로오스(cellulose)와 헤미셀룰로오스(hemicellulose)로 세분될 수 있다. 목재의 구성 성분비는 수종뿐만 아니라 나무의 성장 조건 등에 따라서 달라지지만 일반적으로 셀룰로오스는 목재 건조중량의 40~45%(w/w), 헤미셀룰로오스는 25~35%(w/w), 리그닌은 15~30%(w/w)로 이루어져 있으며, 기타 물질들은 최대 10%(w/w)정도인 것으로 조사되고 있다[16]. 목재의 물리·화학적 특성을 Table 2와 3에 나타내었다[17].

Table 2. Chemical compositions of biomass samples(wt.%, dry basis)

| Sample | Hemicellulose | Cellulose | Lignin | Ash | C | H | O | N |
|----------------|---------------|-----------|--------|-----|------|-----|------|-----|
| Olive husk | 23.6 | 24.0 | 48.4 | 4.0 | 52.0 | 6.4 | 40.1 | 1.5 |
| Hazelnut shell | 29.9 | 25.9 | 42.5 | 2.5 | 52.2 | 5.8 | 42.7 | 1.3 |
| Spruce wood | 21.5 | 50.2 | 27.9 | 0.4 | 52.0 | 6.2 | 41.2 | 0.4 |
| Beech wood | 28.4 | 50.5 | 20.6 | 0.5 | 52.3 | 6.1 | 41.0 | 0.5 |

Table 3. Typical mineral components of plant biomass(wt.%, dry basis)

| Element | percentage of dry matter |
|---------------|--------------------------|
| potassium, K | 0.1 |
| sodium, Na | 0.015 |
| phosphorus, P | 0.02 |
| calcium, Ca | 0.2 |
| magnesium, Mg | 0.04 |

가. 셀룰로오스(cellulose)

셀룰로오스는 화학식이 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 인 유기화합물로서 수백에서 수천개의 β -1,4로 결합된 D-glucose 개체들의 선형 사슬로 이루어진 다당류이다. 셀룰로오스는 지구 상에서 가장 일반적인 유기화합물로서 모든 식물 물질 중 약 33%이다. 목화의 셀룰로오스 함량은 90%, 목재의 셀룰로오스 함량은 40~45%이다. 셀룰로오스는 직선형 사슬 고분자로 전분과는 달리 나선 또는 측쇄가 발생되지 않으며, 글루코오스(glucose)들이 적도방향(수평방향)으로 깔려서 뺏뺏한 막대 같은 입체구조를 나타낸다.

셀룰로오스의 구조는 Fig.2-1에 나타내었다. β -고리 글루코피라노오스(glucopyranose)의 완전한 수평방향의 형태로서 의자구조로 안정하며, 신축성을 최소화 하게 한다. 글루코오스로부터 수분을 제거함으로써 형성된 무수글루오코스(glucose anhydride)는 5000~10000 글루코오스 단위를 포함한 긴 셀룰로오스 사슬에 중합화된다. 셀룰로오스 고분자의 반복된 단위는 두 개의 무수글루오코스 단위로 구성되어 있으며, 이것을 셀로비오스(cellobiose) 단위로 부른다. 셀룰로오스는 불용성이며, 2000~14000 사이의 잔기로 구성되어 있다. 또한 결정성(cellulose I_a)을 가지며, 수소 결합의 긴 망에 의해 상호간 결합된 긴 사슬형태이다[18].

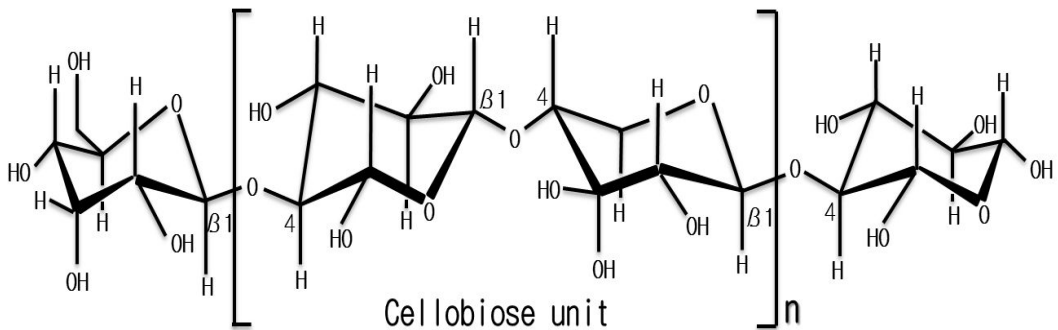


Fig.2-1. Chemical structure of cellulose[19].

나. 헤미셀룰로오스(Hemicellulose)

헤미셀룰로오스는 식물세포벽에 존재하는 셀룰로오스 이외의 모든 다당류를 가리키며, 물에는 추출되지 않으나 알칼리에 녹는 다당류를 말한다. 헤미셀룰로오스는 glucose, mannose, galactose, xylose, arabinose, 4-O-methyl glucuronic acid 그리고 galacturonic acid 잔류물과 같은 여러 monosaccharides가 중합된 혼합물이다.

헤미셀룰로오스의 구성 성분을 Fig.2-2에 나타내었다. 헤미셀룰로오스는 셀룰로오스보다 분자량이 적으며, 연속되는 saccharide monomer의수가 셀룰로오스(5000~10000)에 비해 150정도로 적은 편이다. 셀룰로오스는 monomer unit가 글루코오스밖에 없는데 반해 hemicellulose는 이형다당류(heteropolysaccharide)구조를 가지고 있으며, 또한 주요 이량체(polymeric) 사슬에 따라 매달린 곁사슬(side-chain)도 포함된다.

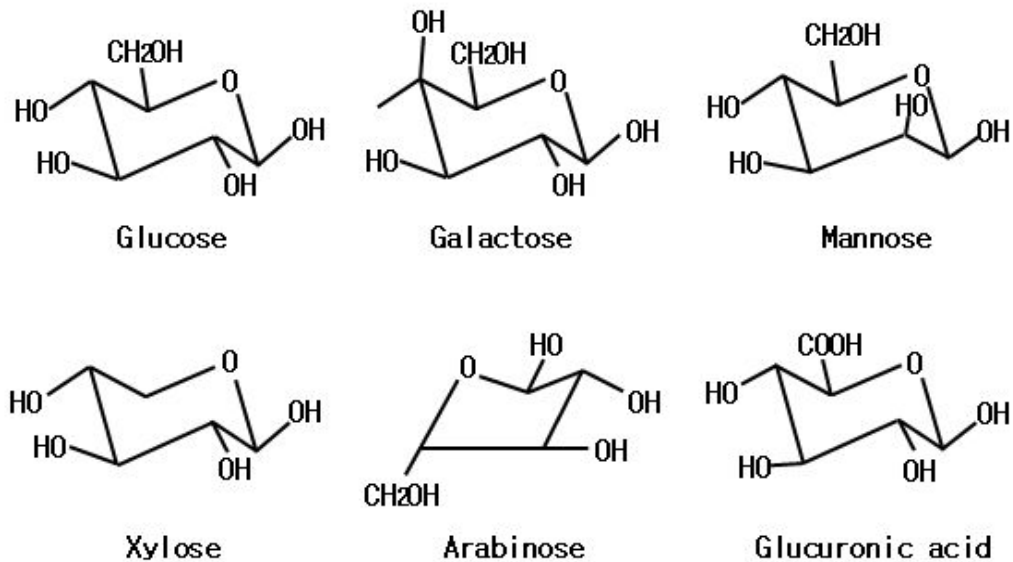


Fig.2-2. Main components of hemicellulose[20].

다. 리그닌(Lignin)

리그닌은 셀룰로오스 외의 탄수화물과 결합하여 존재하는 Phenylpropanoid의 중합물로 화학구조는 3종의 Phenylpropanoid(I~III)를 구성단위로 하여 복잡하게 중합한 수지상구조이다. 관다발에 존재하며, 목재 중의 양은 15~30%에 달한다. 리그닌은 목본 및 초본 식물의 세포막에 주로 분포되어 있으며, 보통 침엽수, 활엽수, 초본 식물의 세 등급으로 넓게 분류될 수 있다.

Fig.2-3에서와 같이 침엽수 리그닌은 대체로 guaiacyl lignin으로 구성되고 활엽수 리그닌은 guaiacyl lignin과 syringyl lignin의 두가지로 구성되어 있다. 초본식물의 리그닌은 guaiacyl lignin, syringyl lignin, p-hydroxy phenyl lignin으로 구성되어 있다. 리그닌은 양균식물, 종자식물 및 이끼류의 세포막에서만 형성되어 있으며, 세포막과 세포막을 서로 접착시켜 주거나 세포막의 강도를 높여주는 역할을 한다[21]. Fig.2-4에 리그닌 중합체의 단면을 나타내었다[22].

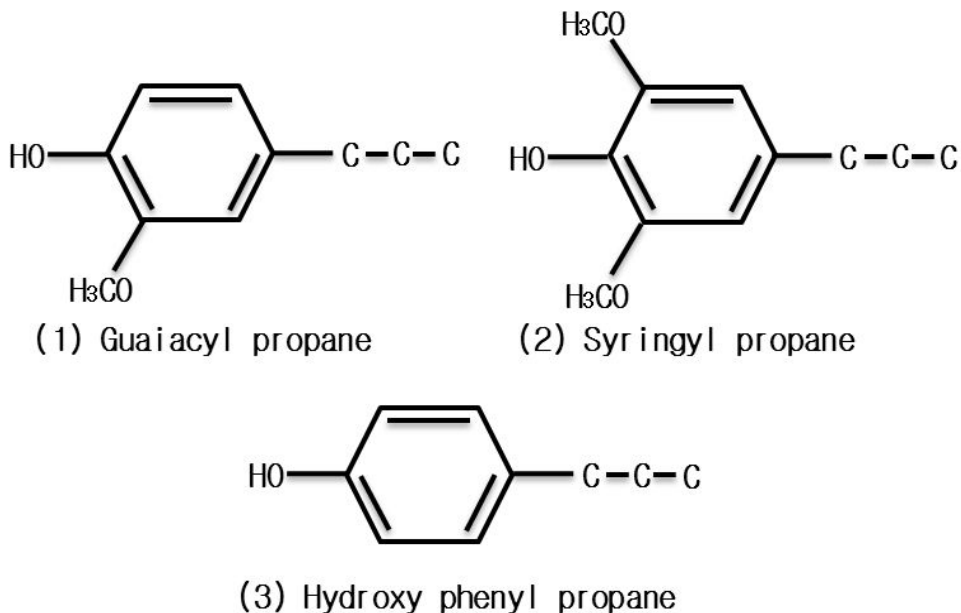


Fig.2-3. Chemical structure of lignin[21].

제2절 바이오매스의 열화학적 전환

1. 열분해(Pyrolysis) 메커니즘

열분해란 외부에 열에너지를 가하여 불완전한 열적분해(thermal degradation)반응에 의해 가스, 타르, 찌 등 생성물로 전환시키는 반응을 일컫는다. 엄격한 의미에서의 열분해는 공기를 포함하지 않는 상태에서의 반응을 뜻하지만 최근에는 공기뿐만 아니라 기타 첨가물이 포함된 상태일지라도 ‘열에 의해 일련의 화학적 변화를 일으키는 반응’을 넓은 의미에서 모두 열분해 반응(pyrolysis reaction)이라고 정의하고 있다[23].

Fig.2-5에 나타낸 것처럼 열분해는 일반적으로 유기물질이 무산소 상태에서 열에 의해 분해되어 가스(gas), 오일(oil), 찌(char)등이 생성된다. 가스 부산물은 연료로서 가치가 탁월한 H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , CO 등이 생성되며, 오일 부산물은 방향족화합물을 포함한 다양한 물질이 복합적으로 발생된다. 또한 찌 부산물은 탄소가 주성분으로 이루어져 있으며, 휘발성분과 재가 일부 포함되어 있다. 일반적으로 열분해 반응 온도가 증가될수록 가스의 생성량이 증가되며, 오일과 찌의 발생량이 감소된다. 이러한 반응 조건을 변화시켜 목적에 따라서 연료로서 가치를 가치는 생성가스의 수율을 증가시키거나 오일 및 찌의 수율을 증가시키는 등 고부가가치 부산물을 생성할 수 있다.

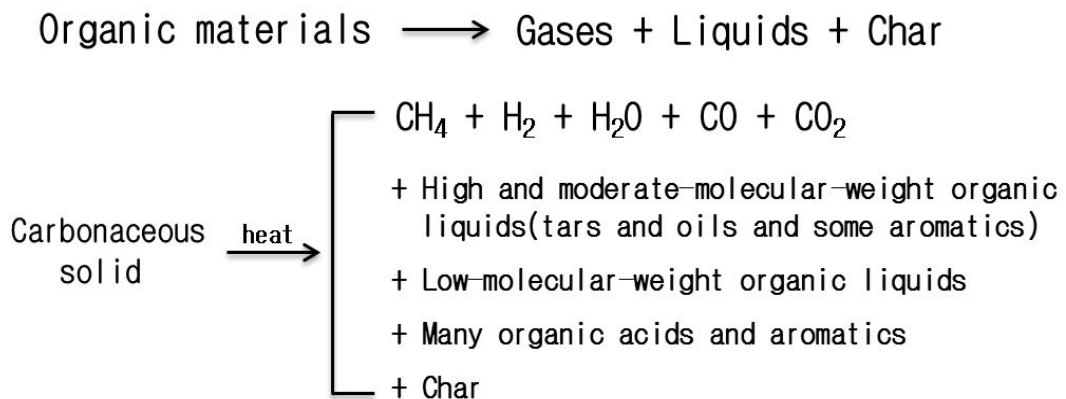


Fig.2-5. General reaction of pyrolysis.

열분해 반응은 주로 라디칼 반응에 의하여 일어나지만 여러 반응이 복합적으로 일어난다. 반응 양상에 따라 다음과 같이 네 종류로 구분할 수 있다[24].

가. 무작위 연쇄 절단 반응(Random main chain scission)

나. 탈중합 반응(Depolymerization)

다. 탄화 반응(Carbonization)

라. 가지그룹 반응(Side group reaction)

가. 무작위 연쇄 절단 반응(Random main chain scission)

유기성 물질이 무산소 상태에서 열에너지를 외부로부터 공급받게 되면 결합력이 약한 부분이 먼저 끊어지게 되나, 결합력이 유사한 구조에서는 무작위로 결합(bond)이 끊어지면서 불안정한 라디칼을 형성하게 된다. 라디칼은 불안정하기 때문에 지속적인 반응을 통해 유기물의 결합구조내로 에너지가 전이되면서 결합의 절단 현상이 연쇄적으로 일어나 분자량이 작은 물질로 변환되며, 이 과정에서 가스 및 오일 부산물이 생성된다.

나. 탈중합 반응(Depolymerization)

탈중합 반응은 중합된 유기물질의 결합 사슬 맨 끝에서부터 단위체(monomer)가 분리되는 현상으로 지퍼(zipper)를 여는 것과 비교된다.

다. 탄화 반응(Carbonization)

최가 형성되는 탄소화 반응으로 열분해 과정에서 생성된 불안정한 중간 부산물이 여러 복합 반응 즉, 교차결합(Cross-linking), 고리화(Cyclization), 가지사슬의 제거 반응(Elimination of side chains), 탈수반응(Dehydration)에 의해 방향족화(Aromatization)되는 것이다.

라. 가지그룹 반응(Side chain reaction)

외부에서 에너지가 가해지면 결합력이 약한 부분이 영향을 받게 되며, 일반적으로 가지그룹의 결합 에너지가 가장 낮기 때문에 가지그룹이 떨어져 나가면서 가스 부산물이 생성되는 경우가 있다.

열분해반응은 분해반응 이외에도 합성 등의 복합반응이 일어나며, Fig.2-6에 나타낸 것처럼 가스 부산물 등이 2차 반응에 의해 방향족 화합물을 생성한다.

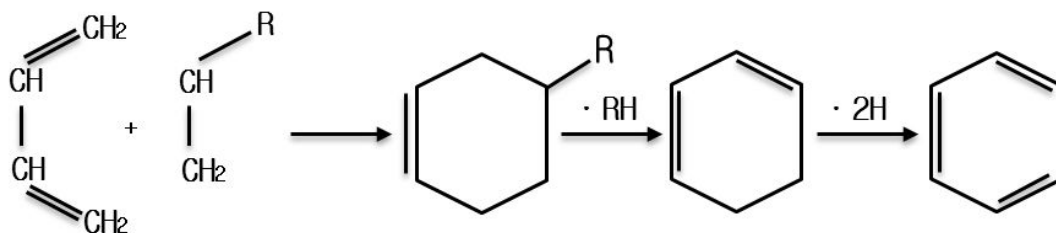


Fig.2-6. Aromatic formation reaction by non-condensed gas.

Fig.2-7에 바이오매스의 열분해 메커니즘을 나타내었다. 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스, 리그닌과 같은 바이오매스의 주성분은 낮은 온도에서 H_2O , CO_2 , CO , CH_4 등으로 변환된다. 또한 열분해 반응 온도가 증가함에 따라 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌의 결합이 해체되어 보다 분자량이 작은 형태로 전환되며, 축합반응이나 분해반응에 의해 고분자량을 가지는 타르화합물로 전환되거나 타르화합물이 이차분해에 의해 보다 분자량이 낮은 증기상태의 탄화수소가 생성된다.

바이오매스의 열분해 중간 생성물의 경우 기상라디칼 반응이나 열적분해 반응으로 보다 분자량이 낮은 저분자 형태의 탄화수소의 전이와 함께 고리형 탄화수소의 형성도 진행되며, 바이오매스의 경우 물질 내에 포함된 산소 성분에 의하여 페놀화합물의 형성이 증가하게 된다. 또한 추가적인 분해반응으로 인한 CH_4 의 형성도 바이오매스 열분해의 중요한 생성물의 하나이다[25].

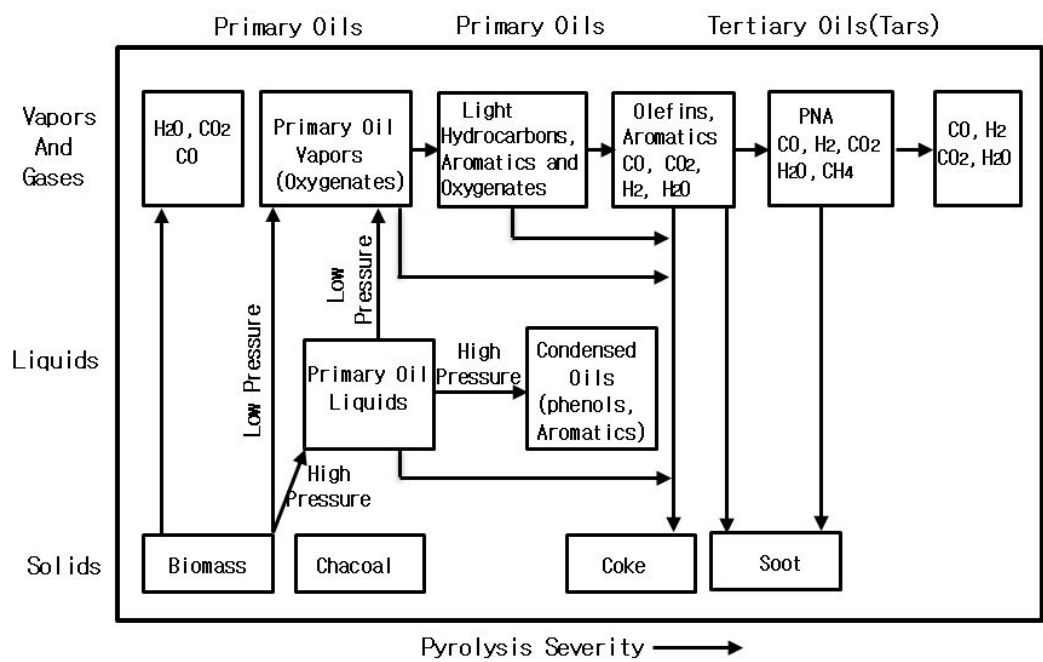


Fig.2-7. Biomass pyrolysis global mechanism[26].

2. 가스화(Gasification) 메커니즘

가스화(gasification)는 열화학적 공정(thermochemical process)중의 하나로서 석탄 및 바이오매스 등과 같이 탄소를 기본 성분으로 포함하고 있는 고·액체 연료를 산소, 공기, 수증기 및 이산화탄소와 같은 가스화제와 화학반응을 통해 CO, H₂, CH₄ 등의 연소성 기체를 생성하는 것을 의미한다[27].

생성가스(producer gas)는 가스엔진, 가스터빈 등을 이용하여 전기를 생산할 수 있으며, 보일러 등에서 연소하여 에너지를 회수 할 수 있고 메탄올 및 다양한 합성원료로 이용되어질 수 있다[28-30]. 이때, 600~800℃ 사이의 저온에서 생성된 가스는 producer gas라 부르고 900℃ 이상의 고온에서 생성되어 합성을 목적으로 이용될 경우에는 syn-gas라고 한다. 가스화 공정에서 이용되는 feeds와 생성된 산물의 이용을 Fig.2-8에 나타내었다.

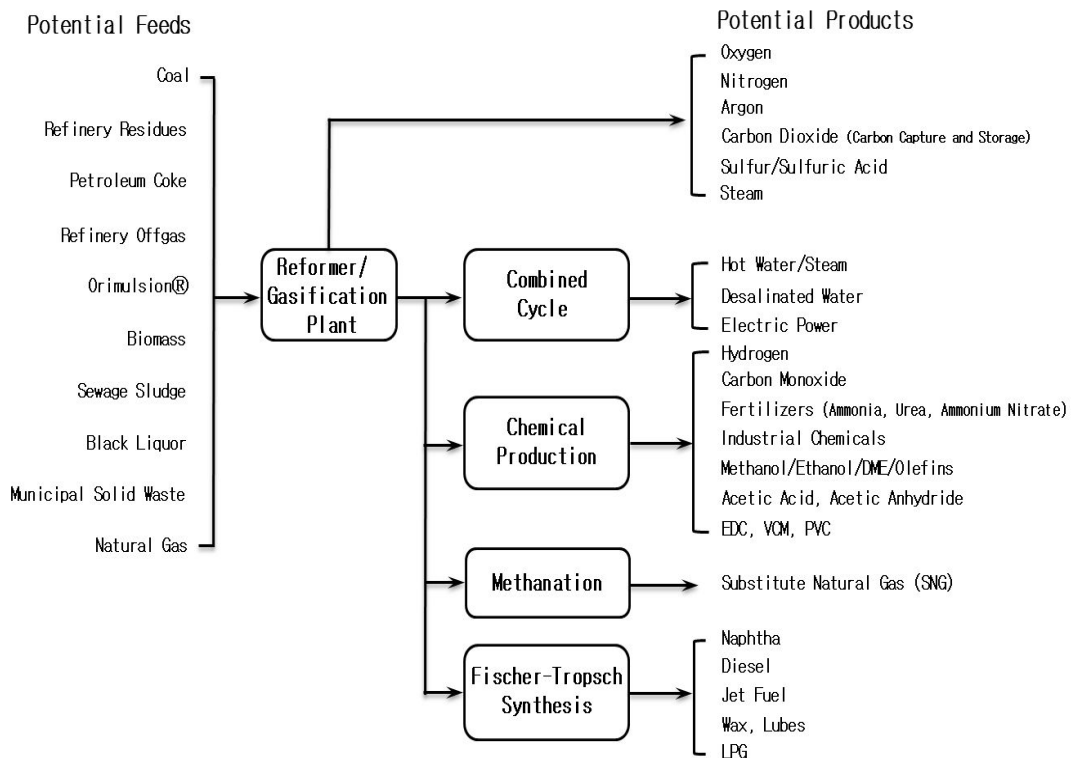


Fig.2-8. Gasification feeds and products.

제3절 타르

1. 타르의 정의 및 분류

타르의 정의는 연구자에 따라 다른 정의를 내리지만 보통 탄화수소계 물질의 혼합물로서 산소를 포함하는 탄화수소들과 복잡한 다환 방향족 탄화수소들과 함께 single ring에서부터 multiple ring을 가지는 방향성 화합물들을 통틀어서 타르로 정의된다[31].

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 4에 나타내었다[31-34].

한편, Milne et al.은 반응 체계에 따라 타르를 primary products, secondary products, alkyl tertiary products, condensed tertiary products의 4가지 형태로 분류하였다. 먼저 셀룰로오스, 리그닌, 헤미셀룰로오스에서 파생된 것들에 의해 특징을 짓는 primary products, 페놀류와 올레핀에 의해 특징을 짓는 secondary products, 메틸아세나프탈렌, 메틸나프탈렌, 톨루엔, 인딘 등 주로 메틸기를 가진 방향족 화합물의 alkyl tertiary products, 그리고 벤젠, 나프탈렌, 아세나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 파이렌 등 치환기 그룹(substituent group)이 없는 PAHs로 구성된 condensed tertiary products로 나누었다[35].

Table 4. List of tar compounds that are considered for different tar classes

| 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. 바이오매스 열분해 공정에서 생성되는 타르의 형성

타르는 유기성물질이나 바이오매스 원료가 열에 의해 가열되어서 분자구조가 분해될 때 발생하게 된다[36]. 1차 타르는 바이오매스 주성분인 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌이 분해되면서 생성된 물질이며, 2차 타르로 생성되는 물질은 페놀류, 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.

열분해 과정에 의해 바이오매스가 낮은 온도에서 매우 빠른속도로 반응하여 1차 타르들이 생성되고 온도가 증가함에 따라 1차 타르들은 빠른 속도로 2차 타르들로 변한다. 그리고 2차 타르들은 높은 온도에서 느린속도로 안정화된 3차 타르들로 변한다. 이 과정에서 일차 타르들은 3차 타르들이 생성되기 전에 모두 파괴된다 [35]. Fig.2-9는 바이오매스 원료에서 타르가 형성되는 과정과 바이오매스 구성성분 중 셀룰로오스가 분해되어지는 과정을 나타내었다[37].

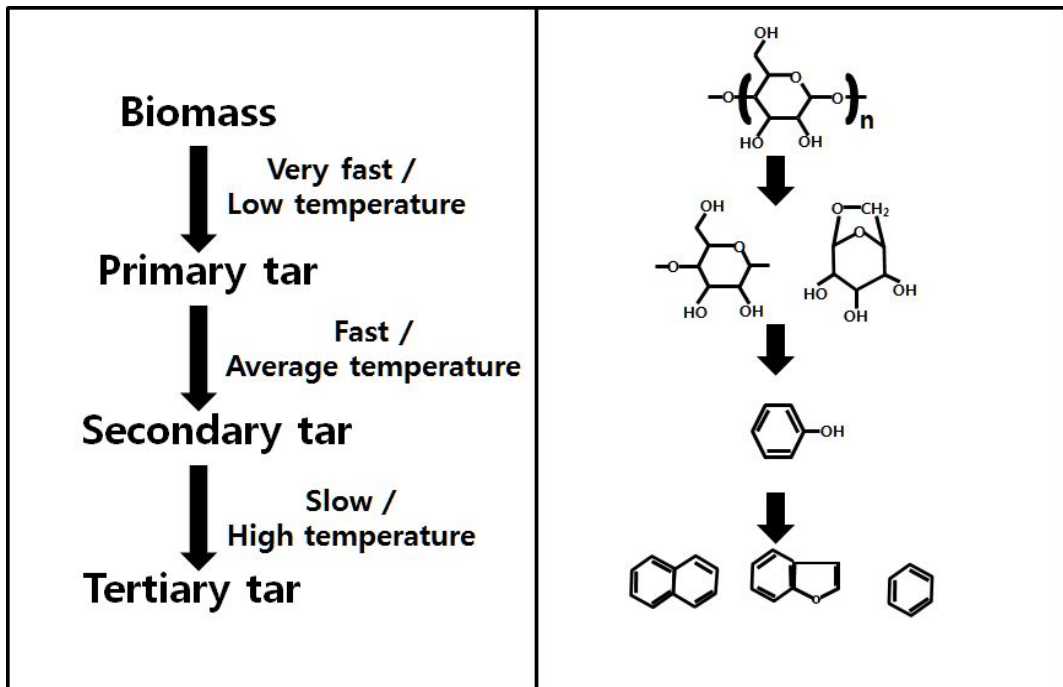


Fig.2-9. Formation of biomass tars and example of compounds formed.

3. 타르 샘플링 방법

첫 번째 방법으로는 SPA(Solid Phase Adsorbent)이다. 이 방법은 700~1000°C에서 바이오매스의 열적분해에 의해 생성된 가스에서 벤젠에서 코로넌까지 범위의 타르화합물을 간헐적으로 포집한다. 용리액을 사용하여 선택적으로 타르성분 중 aromatic과 phenolics을 흡착할 수 있다. 정확한 tar를 측정하기 위해서는 fast sampling time이 중요한데 이 방법은 sampling time을 줄이기 위해 사용된 것으로 amino phase로 디자인되었고 간단하다[38].

두 번째 방법으로는 국제적인 지침에 의해 사용되고 있는 impinger system을 이용한 방법이다. Impinger system은 가스화기의 형태나 sampling point의 온도에 의존한다[39]. 이 시스템은 다소 복잡하지만 정확한 타르의 양을 측정할 수 있다. 이 시스템의 구성은 Fig.2-10과 같다[40].

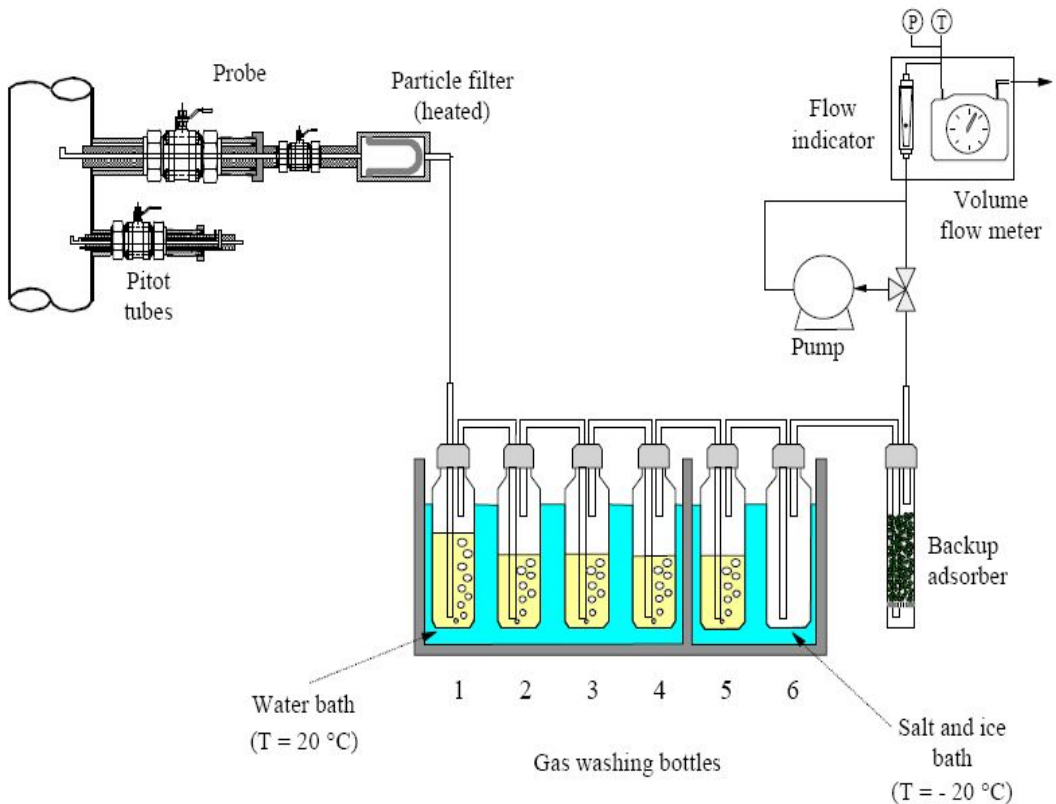


Fig.2-10. Tar sampling system using impingers[39].

Heated particle filter는 타르의 응축을 막아 생성량을 줄이는데, 이때 filter의 온도가 중요하다. 보통 250℃에서 5%의 타르가 발생한다면 325℃일 경우 타르함량을 1%로 줄일 수 있다. Particle filter를 거친 producer gas 중의 타르함량들이 gas washing bottles를 통해 타르가 포집된다. 여기에는 water bath(20℃)와 ice bath(-20℃)로 나누는데 water bath의 1번 bottle에서 producer gas 중의 수분과 light tar가 포집된다. 각 bottles 안에는 solvent가 들어있으며, solvent에 의해 각각의 타르들이 trapping 된다. Ice bath에서는 많은 타르 화합물들이 낮은 증기압 때문에 aerosol을 형성하기 때문에 이러한 문제를 해결하기 위해서 frits나 bead 등을 넣어 제거한다[41].

Solvent에 관한 많은 연구도 진행되었다. 이러한 solvent가 지녀야 하는 특징으로는 발암성이 없어야 하며, 휘발성이 강할 경우 sampling 시 solvent의 소모 문제가 있기 때문에 적당한 휘발성을 가져야 한다. 또한 높은 freezing point를 가져야 한다. 이러한 특성을 만족하는 solvent는 현재 ethanol, 2-propanol, 1-methoxy-2-propanol이며, 이 중에서도 2-propanol이 가장 적절하다고 한다[40].

그 밖에는 solvent의 증발에 의한 간단한 무게측정방법이다. 이는 sampling시 water condensation과 particles에 의해 sample이 오염될 수 있기 때문에 정확한 tar를 측정할 수 없다[39].

제3장 실험내용 및 방법

제1절 목질계 바이오매스

본 연구에서 사용한 목질계 바이오매스는 목재 가공소에서 발생된 폐목재를 선정하였다. 폐목재는 표준체를 사용하여 500~1000 μm 의 크기로 선별하여 톱밥형태로 사용하였으며, 실험 전에 $105\pm 5^\circ\text{C}$ 에서 12시간 건조하고 충분히 데시케이터에서 방냉한 다음 실험을 진행하였다. 실험에 사용된 폐목재 시료의 사진을 Fig.3-1에 나타내었다.



Fig.3-1. Photograph of waste wood samples used in the experiment.

1. 원소 분석

바이오매스를 구성하고 있는 C, H, N, S은 에너지화를 위해 바이오매스를 선정할 때 고려해야 할 중요한 요소이다. 원소 분석은 수분이 최소화 된 시료를 사용하여 C, H, N, S 성분은 원소 분석기(Thermofinnigan EA1110, CE Instrument, Italy)를 이용하였으며, O 성분은 Oxygen 분석용 원소 분석기(Thermofinnigan EA1108, CE Instrument, Italy)를 이용하여 분석하였다.

2. 발열량 분석

바이오매스 시료의 발열량은 원소분석 결과를 바탕으로 DuLong식을 이용하여 계산하였다.

$$Dulong's\ equation: HHV(Kcal/kg) = 81C + 342.5(H - \frac{O}{8}) + 22.5S$$

3. TGA(Thermo Gravimetric Analyzer)

TGA는 온도에 따른 시료의 무게감울의 변화를 측정하는 것으로서 이 분석을 통해 시료의 온도에 따른 열중량 감소 특성을 살펴보고자 분석을 실시하였으며, 자세한 분석 조건은 Table 5에 나타내었다.

Table 5. Specification and operation conditions of TGA

| Items | Conditions |
|--------------------------|--------------------------|
| Instrument | TGA 2050 (TA Instrument) |
| Heating rate | 10 °C/min |
| Sampling weight | 10mg less or more |
| N ₂ flow rate | 100 ml/min |
| Pan type | platinum |

제2절 실험장치 및 방법

Fig.3-2에 본 연구에 사용된 연속식 열분해 및 가스화 실험장치의 구성을 나타내었으며, Fig.3-3에 스크류 열분해로의 도면을 나타내었다. 목질계 바이오매스의 열분해 및 가스화를 위한 실험 장치는 크게 스크류 열분해로 및 측정 및 분석라인으로 구성되어 있다.

스크류 열분해로는 호퍼, 전기로, 전기로 컨트롤러, 모터, 모터 컨트롤러, 스크류, 반응기, 촉 함 등으로 구성된다. 반응기는 1000℃이상의 고온에서도 산화되거나 부식되지 않는 STS 316(길이 950 mm, 내경 36.7 mm) 재질로 제작하여 사용하였고 반응기 내부에 모터에 의해 조절되는 스크류(총 길이 1003 mm, 피치 10 mm)를 이용하여 연속적으로 안정하게 바이오매스를 공급해 주었다. 이때, 반응기 끝은 립셀을 사용하여 외부와의 기밀을 유지해 주었다. 반응기의 전단부에는 바이오매스가 주입되는 호퍼를 설치하였으며, 반응기의 후단부에는 열분해 및 가스화 반응을 거친 후 촉를 받을수 있도록 촉 함을 설치하였다. 반응기는 반응기의 가열을 위해 1000℃까지 미세 온도 조절이 가능한 전기로 컨트롤러(Model UP35A, Yokogawa)가 장착된 전기로가 반응기 벽면 주위를 감싸고 있는 구조로 되어있다. 전기로는 로 내의 균일한 온도 분포를 유지하기 위하여 가열되는 부위(길이 400 mm) 양쪽 끝으로 단열재로 보온을 하였다.

열분해 실험 시 분위기가스로 질소, 가스화 실험 시 가스화제로 이산화탄소를 사용하였으며, MFC(M3030V, Linetech, Korea)를 통해 질소 및 이산화탄소의 유량을 조절하여 공급하였다.

측정 및 분석 라인 은 샘플링 장치와 분석 장치로 구성되어 있다. 샘플링 장치는 Glass wool filter, 임핀저, 항온조, 칠러(ECS-30SS, Eylea Co., Japan), 습식가스미터(W-NK-1A, Shinagawa, Japan), 정량펌프(N-820.3FT 18, KNF, Switzerland)로 구성되고 Glass wool filter는 STS 재질로 자체 제작하여 사용하였다. 분석 장치는 Tar 분석을 위한 GC-FID(GC-14B, Shimadzu, Japan)와 가스 분석을 위한 GC-TCD(CP-4900, Varian, Netherland)로 구성되어있다.

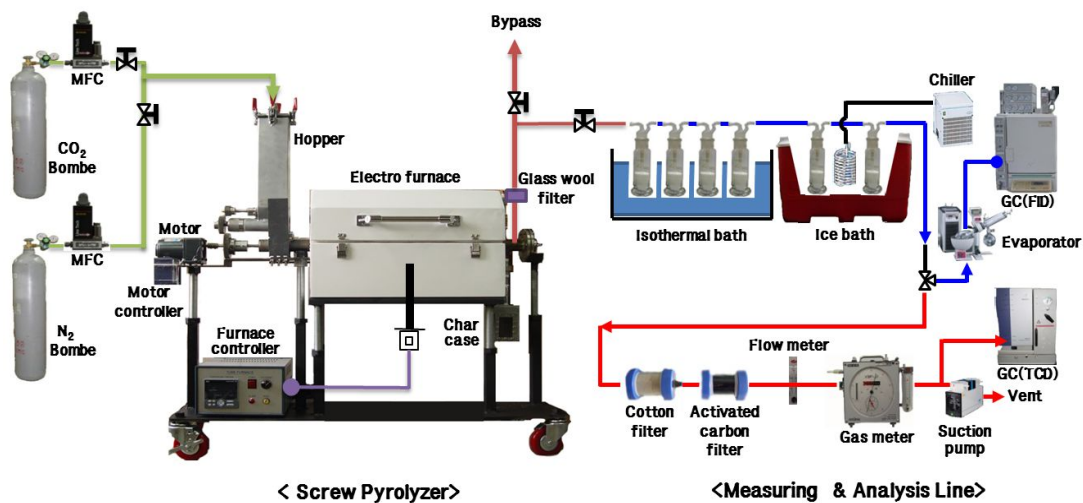


Fig.3-2. Photography of the continuous pyrolysis equipment.

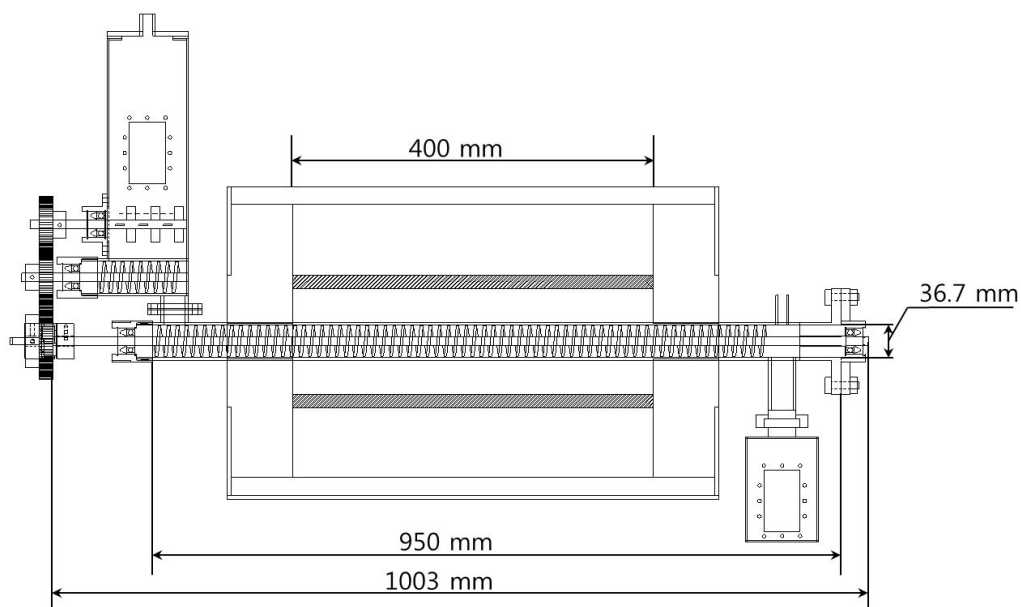


Fig.3-3. Drawing of the screw pyrolyzer.

목질계 바이오매스의 열분해 및 CO₂ 가스화에서는 온도별에 따른 생성가스, 타르, 찌의 특성 비교와 변수별 연구로 CO₂ 가스화에서 함수율과 CO₂량 변화에 따른 생성물의 특성에 대해 연구하였다. 본 연구에서 사용된 폐목재는 연속식 열분해 및 가스화 장치에서 시료의 공급이 이루어질 때 스크류의 속도가 일정하다 할지라도 시료의 사이즈가 일정하지 않다면 공급 장치에서의 공급 속도가 일정하지 못하게 된다. 따라서 실험에 앞서 표준체를 이용하여 폐목재를 500~1000 μm의 크기로 선별한 톱밥 형태의 시료를 사용하였다. 또한 수분에 의한 영향을 최소화하기 위해 시료를 실험 전에 건조로에서 105±5℃에서 12시간 건조하고 데시케이터에서 충분히 방냉한 다음 실험을 진행하였다. 건조 및 방냉을 완료한 시료를 열분해 및 가스화 장치의 전단부에 위치하고 있는 호퍼에 넣고 열분해 실험에서는 N₂를 MFC(Mass Flow Controller)를 통해 1 L/min로 주입하기 시작하였으며, CO₂ 가스화 실험에서도 열분해와 마찬가지로 동일한 유량으로 CO₂를 주입하였다. 공급 후, 반응기의 가열을 위해 전기로 컨트롤러를 이용하여 목표 온도까지 올려주었으며, 목표 온도에 도달하면 모터 컨트롤러를 조절하여 스크류를 회전시켜 시료를 공급한 후 1시간동안 안정화를 시켜주었다. 안정화가 완료되면 가스 및 타르 샘플링을 시작하고 비산되는 입자는 유리섬유 필터(Glass wool filter)를 통해 걸러주었다.

제3절 샘플링 및 분석방법

1. 타르 샘플링 및 분석

타르는 목재, 석유 등의 유기물을 건류 또는 증류할 때 생기는 까맣고 끈끈한 액체를 통틀어 이른다. 폐목재의 열분해 및 CO₂ 가스화 실험에서 발생된 타르를 측정하기 위한 습식 샘플링 방법 및 타르 분석법은 Biomass Technology Groups(BTGs)에서 제시한 방법을 이용하였다[42-46].

습식 샘플링은 실험 시 발생된 타르를 포집하여 GC-FID를 이용한 경질타르 분석과 중량 측정을 통한 총 타르량을 측정하였다. 습식 샘플링 라인에 타르를 응축 및 흡수하기 위해 6개의 임핀저를 두 개의 항온조에 분리하여 구성하였다. 첫 번째 항온조는 20°C 이하를 유지하였으며, 4개의 임핀저에 100 mL의 이소프로필 알코올(iso-propyl alcohol, 99.9%)을 용매로 채웠다. 두 번째 항온조는 칠러를 이용하여 -20°C 이하를 유지 하였으며, 2개의 임핀저 중 1개에 이소프로필 알코올 100 mL 채우고 나머지 1개는 공병으로 하였다. 임핀저 사이는 실리콘 튜브를 사용하여 기밀을 유지해 주었다. 습식 샘플링 유량은 0.5 L/min으로 30분간 샘플링 하였으며, 타르를 포집하기 위해 정량펌프를 사용하게 된다. 유량 체크는 볼 유량계 및 습식가스미터를 사용하였다. 샘플링 후 임핀저에 포집된 타르용액은 타르성분이 임핀저 내부에 남아있지 않도록 미세슬과 이소프로필 알코올 100 mL를 사용하여 세척한 후에 페이퍼 필터(Model F-5B, Advantec Co., Japan)에 의해 여과하여 용액 내 입자상물질을 분리하였다. 분리된 타르용액을 5 mL 분취하여 바이알에 옮겨 담아 저온 냉장 보관하였으며, 분석 시 실린지를 이용하여 1 µL 분취하여 GC-FID로 경질타르를 분석하였다. 경질타르성분은 벤젠고리가 1부터 4링으로 구성된 대표 물질로서 치환기를 가지지 않는 방향족 화합물인 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 파이렌을 분석하였다. GC-FID의 분석 조건을 Table 6에 나타내었다.

타르 샘플링 시 발생된 총 타르를 측정하기 위해 습식 gravimetric tar mass를 구하였다. 페이퍼 필터에서 여과시켜 5 mL를 분취하고 남은 타르 용액을 회전증발기(Model N-1000-SW, Eyela, Japan)에서 용매인 이소프로필 알코올을 분리한 뒤 남은 타르용액의 무게를 측정하였다.

Table 6. Analytical conditions of GC-FID

| Variables | GC/FID Condition |
|----------------|--|
| Instrument | GC-FID(Model GC-14B, SHIMADZU, Japan) |
| Column | RTX-5(RESTEK, USA ; 30 m - 0.53 mm id, 0.5 μ m film thickness) |
| Carrier gas | He |
| Oven temp. | 45 $^{\circ}$ C for 2 min 45~320 $^{\circ}$ C at 7 $^{\circ}$ C/min 320 $^{\circ}$ C for 2 min |
| Injector temp. | 250 $^{\circ}$ C |
| Detector temp. | 340 $^{\circ}$ C |

또한 추가적으로 경질타르 분석과 함께 링 구조(ring structure)에 따라 4개의 그룹으로 나누어 링 타르의 농도를 구하였다. 각각의 그룹은 1-ring(벤젠 이상 나프탈렌 미만), 2-ring(나프탈렌 이상 안트라센 미만) 3-ring(안트라센 이상 파이렌 미만), 4-ring(파이렌 이상 검출된 물질)으로 분류를 하였다[46]. 본 연구에서 GC-FID를 사용하여 링 타르를 정량적으로 분석한 chromatogram을 Fig.3-4에 나타내었다.

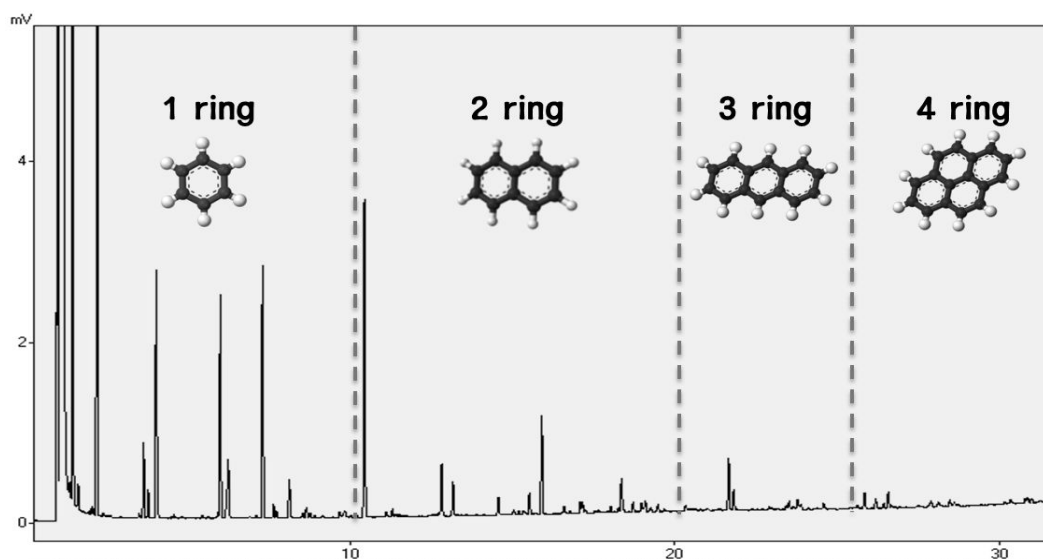


Fig.3-4. GC-FID Chromatogram for quantitative measurement.

2. 가스 샘플링 및 분석

생성된 가스는 습식 타르 샘플링 라인 후단에서 동시에 샘플링 되었다. 그리고 임핀저를 통과한 잔여 타르로부터 가스 크로마토그래피를 보호하기 위해 VOCs 흡착 라인을 설치하였다. VOCs 흡착라인은 활성탄 필터와 목화 필터로 구성하였으며, 활성탄 필터와 목화 필터 라인 후단부에 무수염화칼슘을 이용하여 수분을 제거하여 가스 크로마토그래피 컬럼을 보호하였다. 생성가스는 Micro GC-TCD를 이용하여 분석하였다. H₂, CO, CH₄, O₂, N₂는 Molecularsieve-5A 컬럼을 사용하고 CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈는 PoraPlot-Q 컬럼을 사용하여 동시에 분석하였다. GC-TCD의 분석 조건은 Table 7에 나타내었다.

Table 7. Analytical conditions of GC-TCD

| Variables | GC/TCD Condition |
|-------------|---|
| Instrument | GC-TCD(Model CP-4900, Varian, Netherland) |
| Column | MolSieve 5A, PoraPLOT-Q |
| Carrier gas | Ar, He |
| Injector | Room temperature |
| Detector | 60°C, 65°C |

3. BET 흡착 특성

본 연구에서 열분해 및 CO₂ 가스화 반응을 통해 발생된 좌의 세공 발달 및 세공 분포 등을 파악하기 위해 BET 분석을 수행하였으며, BET 흡착 특성은 비표면적 분석기(Model ASAP-2020, Micromeritics, USA)를 사용하여 N₂가 -196°C에서 흡착현상에 의해 형성되는 흡착등온선을 나타냈다.

BET 흡착은 sample tube에 0.05~0.1 g의 분석시료를 충전한다. 시료를 분석하기 전에 전처리 공정으로 탈 기체 공정을 수행하는데, 다공재료 시료에 부착된 수분이나 불순물 등을 제거하기 위해 공기를 빨아들여 진공상태를 만든 후 온도제어부에서 온도를 설정한 후 전처리를 진행한다. 보통 가열온도는 300°C로 하여 가열한

다. 탈기체 공정이 완료되면 sample tube를 측정부에 장착하여 무효부피를 측정하고, 액체질소를 이용하여 분석온도인 77K의 온도를 유지하였으며, 압력을 떨어뜨려 진공상태로 만든다. 이때, 질소가스를 주입하고 압력을 높이며 분석을 진행한다. 이러한 측정이 완료되면 확보된 데이터를 이용하여 질소흡착등온선 및 세공분포 등을 확인할 수 있다.

4. 벤젠 흡착 특성

벤젠 흡착 실험은 활성탄 시험법에 준하여 실험하였다[47]. 항온조의 온도는 25°C로 안정하게 유지된 상태에서 다음, 일정비율로 희석된 용제 증기를 발생하기 위한 N₂ 가스를 식들 (1)과 (2)에 의해 계산에 의해 용제 증기 발생부와 희석공기 공급부로 각각 유입시킨다. 희석되어 주입된 용제증기의 농도는 바이패스라인을 통하여 GC로 분석하여 농도가 일정해 질 때까지 분석을 진행한다. 농도가 안정화되면 U자관으로 용제증기를 보내어 활성탄에 흡착되도록 하며, 출구에서 GC로 농도측정을 하였다.

실험은 흡착제의 용매증기 흡착성능인 U자관에 충전한 흡착제에 일정온도, 유속 조건에서 용매증기를 통과시켜 흡착제의 무게변화를 측정하고 아울러 GC를 통한 시간별로 각각의 가스분석을 통해 산출한다. 본 연구에 사용한 흡착 실험 장치의 사진을 Fig.3-5에 나타내었다.

$$V_1 = 2 \times \frac{1}{n} \times \left(1 - \frac{P_1}{101.325}\right) \quad (3.1)$$

$$V_2 = 2 \times \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (3.2)$$

V₁ : 용제증기 발생병에 통하는 건조공기의 유량(L/min)

V₂ : 희석용 건조 공기의 유량(L/min)

n : 용제의 희석배수

P₁ : 정해진 온도에서 용제의 포화증기압(kPa)

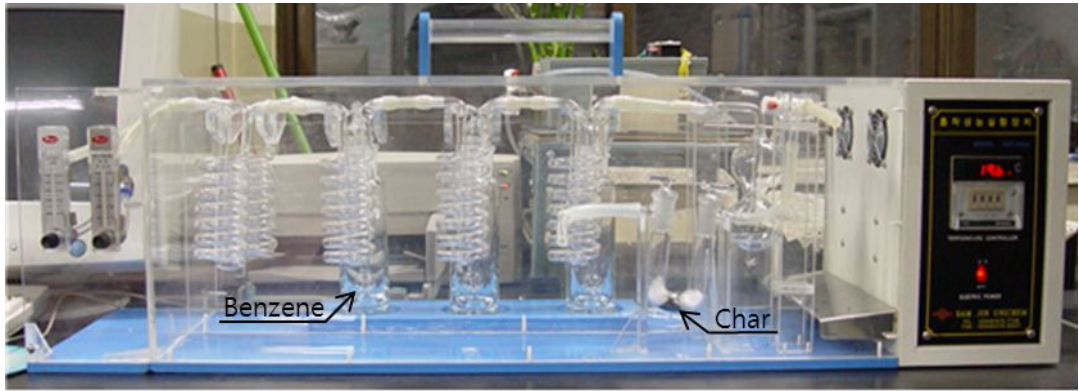


Fig.3-5. Photograph of adsorption experiment apparatus.

5. SEM(Scanning Electron Microscope)

SEM은 electron beam이 sample의 표면에 주사하면서 샘플과의 상호작용에 의해 발생된 S.E(Secondary Electron)를 이용해서 샘플의 표면을 관찰하는 장비이다. SEM은 전자발생원(electron source)으로부터 전자선을 조사해 초점을 맞추고, 검출기로 변화된 신호량의 대소를 브라운관 점의 명암으로써 영상화시키는 방식으로 20~30keV의 에너지를 갖고 시료에 입사된 전자빔은 시료의 원자와 탄성, 비탄성 충돌을 하며, 2차 전자(secondary electron), 후방산란 전자(back scattered electron), X선 및 가시광선과 같은 신호를 발생시킨다.

이 신호들은 각각에 해당하는 검출기로 측정되어 영상화가 가능하고 화학조성 등의 정보를 제공하는 분석원이 된다. 그 중 100eV 이하의 전자를 흔히 2차 전자라 하는데 2차 전자상이 가장 분리능이 높아서 가장 널리 사용되고 세기는 원자에 따라서 크게 변화하지 않으며, 표면의 형상이나 시료표면과 검출기의 위치 등에 지배된다.

본 연구에서는 SEM(Model S-4800, Hitachi Co., Japan)을 이용하여 500배율로 확대 촬영하여 좌의 표면에 형성된 세공을 관찰하였다.

제4절 반응식

열분해 및 CO₂ 가스화에서 주요 반응식을 아래 식 (3.3)~(3.11)에 나타내었다. 반응식 (3.3)~(3.6)은 타르 분해반응, 반응식 (3.7)~(3.8)은 좌 가스화반응, 반응식 (3.9)~(3.11)은 경질 가스반응이다.

■ 타르 분해반응

- 타르 분해(Tar pyrolysis)



- 열적 분해(Thermal cracking)



- 타르 건식 개질(Dry reforming)

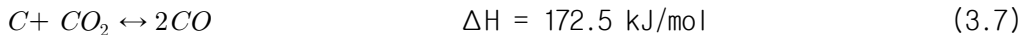


- 타르 수증기 가스화(Tar steam gasification)

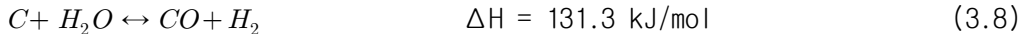


■ 좌 가스화반응

- 부다 반응(Boudouard reaction)



- 수성가스 반응(Water-gas reaction)

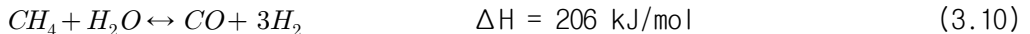


■ 경질 가스반응

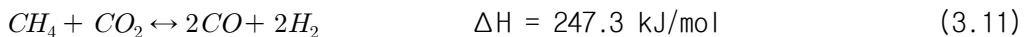
- 수성가스 전환 반응(Water-gas shift reaction)



- 수증기 개질(Steam reforming)



- 메탄 건식 개질(Methane dry reforming)



제4장 결과 및 고찰

제1절 목질계 바이오매스의 특성

본 실험에서 목질계 바이오매스로 사용된 톱밥형태의 폐목재 특성을 Table 8에 나타내었다. 원소분석 결과 탄소와 산소의 함량이 약 90%로서 대부분을 차지하고 있었으며, 질소와 황 성분은 검출되지 않았다. 시료 자체에 질소와 황 성분이 없으므로 이를 이용하여 열분해, 가스화와 같은 열화학적 공정을 통해 합성가스를 만들고 이를 다시 열, 전력, 수소, 메탄올, 디젤 등의 다양한 제품을 만들어 에너지화 시킬 경우 경제적, 환경적인 측면에서 많은 장점을 가질 것으로 사료된다. 원소분석 결과를 바탕으로 Dulong식을 이용하여 발열량을 계산하였으며, 계산 결과 폐목재의 발열량은 14.70 MJ/kg(3511 kcal/kg)이었다.

Table 8. Main characteristics of wood waste

| Wood waste | | Value |
|------------------------------|---|-------|
| Elementary analysis (wt%) | C | 42.98 |
| | H | 6.00 |
| | O | 47.31 |
| | N | 0 |
| | S | 0 |
| High heating value (MJ/kg) | | 14.70 |

열중량 분석기를 이용한 비등온 열중량 분석은 특정한 반응조건하에 일정 승온 속도로 열을 가하여 비교적 넓은 온도 범위에서 물질의 분해 거동을 파악할 수 있다는 점, 그리고 이를 동역학 해석에 손쉽게 이용할 수 있다는 점 등의 이점으로 인하여 여러 분야에서 널리 응용되고 있다.

N₂ 분위기에서 10 °C/min의 승온속도로 실시한 TGA(thermogravimetric analysis) 곡선과 DTG(differential thermal gravimetric)곡선을 Fig.4-1에 나타내었다. TGA 곡선에 나타난 100°C 이전의 초기 중량 감소는 시료 내 수분증발에 의한 것이며, 이 후 발생하는 중량 감소는 바이오매스의 주성분인 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌이 복합적으로 분해되는 것에 의한 것이다. 100°C 이전의 수분 증발이 종료 되면 약 200°C 부근에서 2차 중량 감소가 시작되는 것을 확인 할 수 있다. 이는 2차 중량 감소가 시작됨과 동시에 분해가 일어나는 헤미셀룰로오스의 분해로서 바이오매스 주요 구성 성분 중 열에 대해 가장 민감하며, 약 320°C까지 주요 분해가 진행되는데 분해속도는 300°C 부근에서 가장 크다[48]. 이어서 바이오매스 성분 함량이 가장 큰 셀룰로오스의 분해가 일어난다. 셀룰로오스의 분해는 비교적 높은 온도 약 320-400°C에서 일어나며, 약 360°C 근처에서 최대 분해가 일어나는 것을 확인할 수 있다. 헤미셀룰로오스의 분해 온도가 셀룰로오스 분해온도보다 낮은 이유는 셀룰로오스 다량체가 D-glucopyranose라는 한 가지 단위분자로 이루어진 균일당류(homopolysaccharides)인 반면 헤미셀룰로오스 다량체는 여러 종류의 6탄당(D-glucose, D-mannose, D-galactose)과 5탄당(D-xylose, L-arabinose), 경우에 따라서 요산류(uronic acids)도 존재하는 불균일 다당류(heteropolysaccharides)라는 점에서 찾아볼 수 있다. 여러 종류의 단량체로 구성될수록 다량화정도(polymerization degree)가 작아지고 분자량도 작아지기 때문이다. 실제로 헤미셀룰로오스는 약 100~200개의 단량체로 구성된 것으로 밝혀졌다. 또한 다량체간의 결합이라는 관점에서 볼 때, 동일한 다량체가 반복적인 배열을 하는 선상구조의 셀룰로오스 다량체간의 결합에 비하여 가지 달린 선상구조와 불규칙적인 배열을 가지는 헤미셀룰로오스 결합이 상대적으로 약할 수밖에 없다[19]. 리그닌은 350°C 이상에서 상당량의 리그닌이 열분해 반응을 받게 되지만 여전히 많은 양의 리그닌은 셀룰로오스와 함께 500°C 이상에서 분해가 이루어진다. 리그닌의 경우 다른 구성 성분에 비해 넓은 온도 구간에서 분해가 이루어지는데 리그닌이 여러 가지 phenylpropane 유도체를 단위분자로 하는 방향성 다량체(aromatic polymer)이기 때문으로 사료된다.

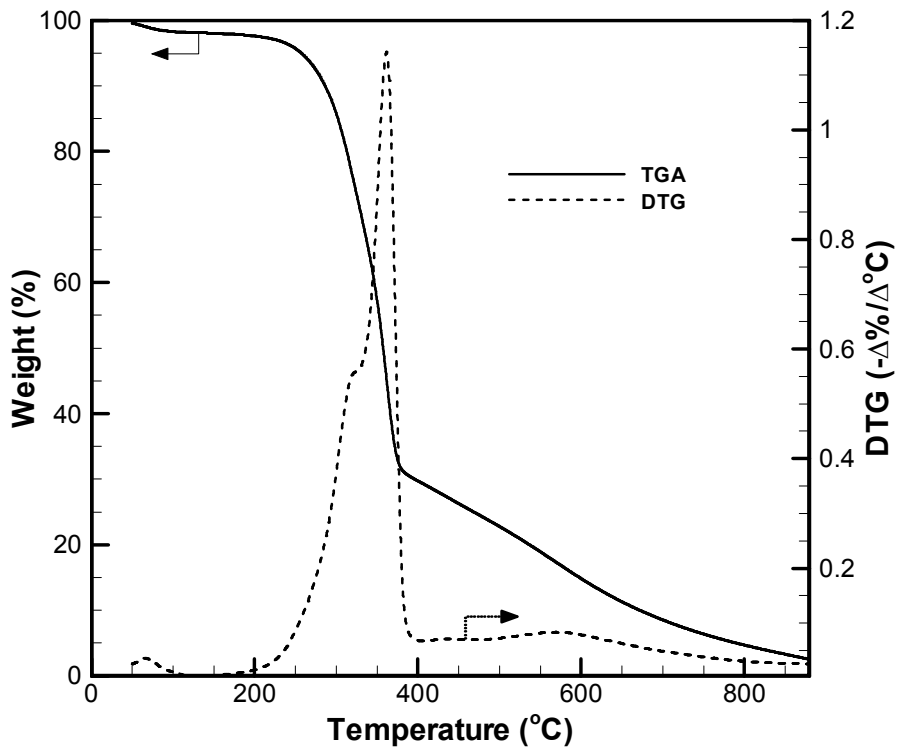


Fig.4-1. TGA and DTG curves of wood biomass.

제2절 열분해 특성

열분해 반응온도에 따른 생성가스, 타르, 찌 등 생성물의 특성에 대하여 알아보기 위하여 N_2 공급량 1 L/min, 함수율 0%로 동일한 조건에서 열분해를 수행하였으며, 열분해 반응온도는 350~800°C 범위에서 진행되었다.

1. 생성가스

일반적으로 목질계 바이오매스의 열분해 과정에서 가스, 타르, 찌 성분이 발생한다. 100°C 부근에서는 자유수분의 증발에 의하여 질량이 감소하고 점차 증가된 온도에서는 바이오매스 구성성분인 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스, 리그닌이 주요 분해 영역에서 분해되어 CO, CO₂와 타르 등으로 전환되어 방출된다. 목질계 바이오매스의 반응온도에 따른 가스 생성물의 특성에 대해 알아보기 위해 350°C에서부터 800°C까지 온도를 증가시켜 열분해를 수행하였다. 다양한 온도에서 열분해를 통해 생성된 가스성분의 분석은 H₂, CO, CO₂, CH₄, N₂와 경질 탄화수소(C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈)로 구성되었다.

각각의 온도에서 열분해 반응을 통해 조성된 생성가스의 결과를 Fig.4-2에 나타내었다. 열분해 실험 결과 온도의 증가에 따라 생성가스가 전체적으로 증가하였으며, 특히 700°C 이상의 열분해에서 생성가스가 급격하게 증가하는 것을 확인하였다. 이는 반응온도가 증가함에 따라 바이오매스가 열분해과정에서 생성되는 타르, 찌에 비해 상대적으로 가스상 생성물로 전환이 이루어진 결과이다. 400°C 이하의 열분해 생성가스는 주로 CO₂와 CO로 이루어져 있었으며, CH₄, H₂, 경질 탄화수소 순으로 나타났다. 하지만 반응온도가 증가되어 700°C 이상의 열분해 생성가스는 CO와 H₂로 이루어져 있었으며, CO₂, CH₄, 경질 탄화수소 순으로 나타났다. 이와 같은 결과는 비교적 저온에서 카르복실기의 방출로부터 CO₂ 생성반응이 우세하여 CO₂가 주를 이루었던 반면에 고온으로 운전조건이 변화하여 타르의 분해와 CO₂의 분해에 의한 CO의 생성이 주를 이루었던 것으로 사료된다.

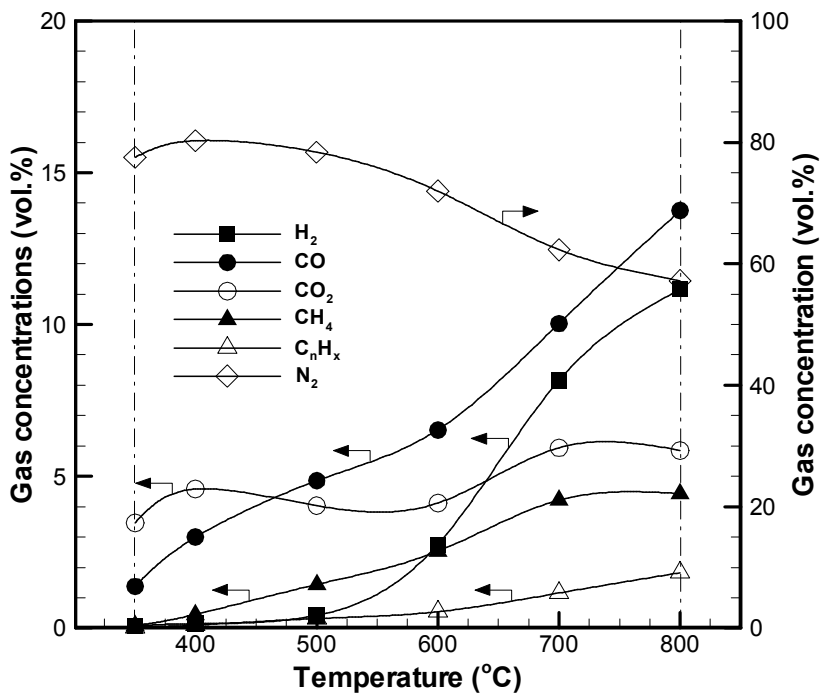


Fig.4-2. Concentrations of producer gas due to pyrolysis reaction at various temperature.

2. 타르

다양한 온도에서 목질계 바이오매스의 열분해 반응을 통해 발생된 타르의 특성에 대하여 살펴보았다. 타르의 농도 및 특성은 중질타르(gravimetric tar), 경질타르(light tar), 링 타르 (ring tar)에 대해 나타내었다.

가. 중질타르(gravimetric tar)

목질계 바이오매스의 열분해 반응에서 생성되어 타르 샘플링 시 발생된 총 타르를 측정하기 위해 습식 gravimetric tar mass를 구하였다. gravimetric tar mass 측정법에 의한 중질타르의 측정은 포집된 타르 성분 중 용매로 사용한 이소프로필알코올의 증발에 의해 간단하게 타르를 측정할 수 있는 방법이다. 중질타르는 일반적으로 Boiling Point가 400°C보다 크며, GC에서 정성분석이 어렵기 때문에 중량에 의해서만 정량이 가능하다.

다양한 온도에서 발생된 중질타르의 농도 결과를 Fig.4-3에 나타내었다. 바이오매스의 열분해 과정에서 타르는 일반적으로 500°C 이하에서 바이오매스 구성성분의 분해가 대부분 종료되는 탈휘발 과정에서 1차타르(primary tar)가 생성된다. 목질계 바이오매스의 TGA-DTG 결과에서 살펴보았던 바와 같이 바이오매스 구성 성분 중 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스의 분해가 거의 완료되는 400°C에서 중질타르의 농도가 최대로 나타났으며, 이때의 농도는 190.27 g/m³으로 나타났다. 반응온도의 증가로 중질타르는 점진적으로 감소하는 경향을 보이는데 이는 증가된 온도에서 바이오매스 구성성분의 분해로 생성되는 타르가 타르생성에 필요한 열량보다 과도한 열량이 공급되면서 타르 분해반응(반응식 3.3)에 의해 타르가 가스상 생성물로 전환이 이루어져 H₂, CO, CO₂, 기타 경질 탄화수소와 같은 성분이 증가되기 때문이다. 더 나아가 700°C에서는 열적 분해반응(반응식 3.4)이 증가되어 타르의 분해에 의해 중질타르가 16.00 g/m³로 상당히 감소되며, 가스 생성물 중 H₂가 다량 발생하였다. 그리고 본 연구의 최종온도인 800°C에서의 중질타르는 발생되지 않았다. 이와 같은 결과로 고온에서의 열분해 반응은 타르분해에 큰 영향을 미치는 것이 확인되었으며, 타르는 주로 중질타르로 이루어진 점으로 볼 때 반응온도는 매우 중요한 요인으로 확인되었다.

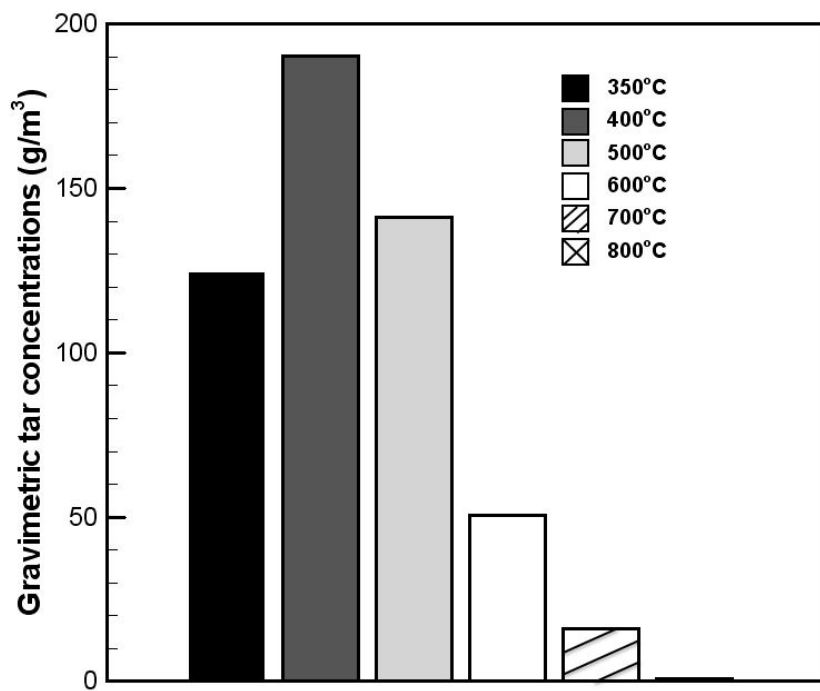


Fig.4-3. Concentrations of gravimetric tar due to pyrolysis reaction at various temperature.

나. 경질타르(light tar)

열분해 반응온도에 따른 경질타르의 농도를 치환기를 가지지 않는 방향족 화합물로서 1~4개의 벤젠고리 화합물인 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 파이렌을 대표 성분으로 하여 Fig.4-4에 나타내었다.

그림에서 살펴보면 열분해 반응온도가 350℃에서 400℃로 증가되었을 때 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 파이렌의 농도가 모두 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 게다가, 바이오매스 구성성분의 분해에 의한 경질타르의 농도는 TGA-DTG 결과와 중질타르 결과에 나타난 것처럼 400℃ 열분해에서 최대로 나타났으며, 이때의 경질타르 각각의 농도는 벤젠 3.98 g/m³, 나프탈렌 1.99 g/m³, 안트라센 0.04 g/m³, 파이렌 0.02 g/m³이었다. 이 후, 열분해 반응온도가 증가되어 경질타르의 농도는 전체적으로 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 중질타르 내용에서 언급된 것처럼 타르 분해(반응식 3.3)에 의해 경질타르가 감소하는 것이다. 점차 반응기의 온도가 800℃까지 증가 되었을 때 600℃보다 증가된 온도에서 경질타르의 성분은 지속적으로 증가되는 것을 확인 할 수 있었으며, 800℃에서 열분해를 통해 발생된 경질타르의 농도는 벤젠 5.76 g/m³, 나프탈렌 0.82 g/m³, 안트라센 0.14 g/m³, 파이렌 0.02 g/m³이었다. 이는 탈취발 영역에서의 반응 메커니즘과 상이한 것으로서 온도가 점차적으로 증가하게 되면 열적 분해반응(반응식 3.4)에 의해 중질타르(gravimetric tar)가 light tar(light aromatic tar and light PAH)로 전환되기 때문이다. 한편, light aromatic tar인 벤젠 성분과 light PAH 중 나프탈렌 성분이 안트라센, 파이렌에 비해 다량 발생한 결과를 보이는데 이는 고온에서 열적 분해반응(반응식 3.4)이 진행되면서 H₂를 생성하고 벤젠류와 나프탈렌류와 같은 알킬 치환기가 포함된 타르성분이 다량 발생하게 되는데 관능기를 가지는 방향족의 분해에 의해 치환기를 가지지 않는 방향족을 생성한 것으로 사료된다.

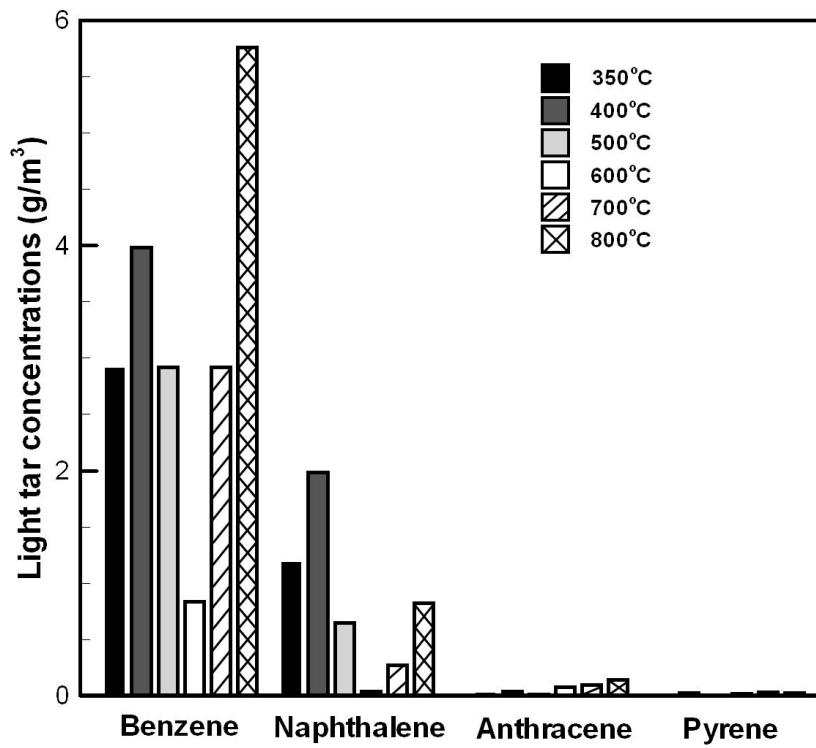


Fig.4-4. Concentrations of light tar due to pyrolysis reaction at various temperature.

다. 링 타르(ring tar)

다양한 온도 범위에서 열분해 반응을 통해 발생되어 GC-FID에서 분석된 타르 성분의 결과를 Class별로 분리하여 Fig.4-5에 나타내었다. Class의 분리는 링 구조에 따라서 1링부터 4링까지 구분 하였으며, 1링(벤젠 이상 나프탈렌 미만), 2링(나프탈렌 이상 안트라센 미만), 3링(안트라센 이상 파이렌 미만), 4링(파이렌 이상)의 그룹이다.

탈취발 영역에서 TGA-DTG 결과와 함께 중질타르와 경질타르의 결과에서 관찰되었던 것처럼 링 타르의 농도는 바이오매스 구성성분인 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스의 분해가 종료되는 부근의 온도에서 가장 높은 결과가 나타났다. 400°C 열분해 링 타르 농도는 1링 35.48 g/m³, 2링 23.23 g/m³, 3링 1.37 g/m³, 4링 0.79 g/m³이었으며, 각각의 링 순으로 우세함을 보인다. 또한 반응온도에 따른 링 타르의 결과는 경질타르 대표성분(벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 파이렌)과 유사한 경향을 보이는 것을 확인하였지만 700°C이상의 온도에서 링 타르 중 1링과 2링에서 동일한 링에 해당하는 벤젠과 나프탈렌의 경향과 다르게 나타났다. 벤젠과 나프탈렌의 경우 700°C이상의 온도에서 점차적으로 농도가 증가하는 반면에 벤젠을 포함하는 1링과 나프탈렌을 포함하는 2링은 감소하는 경향을 보인다. 이것은 고온에서 열적 분해반응(반응식 3.4)에 의해 고분자 화합물이 저분자화 되면서 3링과 4링의 경우 중질타르에서 비롯되어 증가하는 경향을 보이지만 1링과 2링의 경우 경질 탄화수소 가스로의 전환이 이루어진 것으로 판단된다. 이러한 결과는 다른 문헌에서와 매우 흡사한 결과로서 문헌에서는 목재를 바이오매스로 하여 700~900°C로 열분해 실험을 진행하였으며, 실험결과 1링과 2링은 감소하는 반면에 3링과 4링은 증가하였다. 또한 벤젠과 나프탈렌의 경우 온도가 증가함에 따라서 증가하는 경향을 보이는 결과를 도출하였다[49].

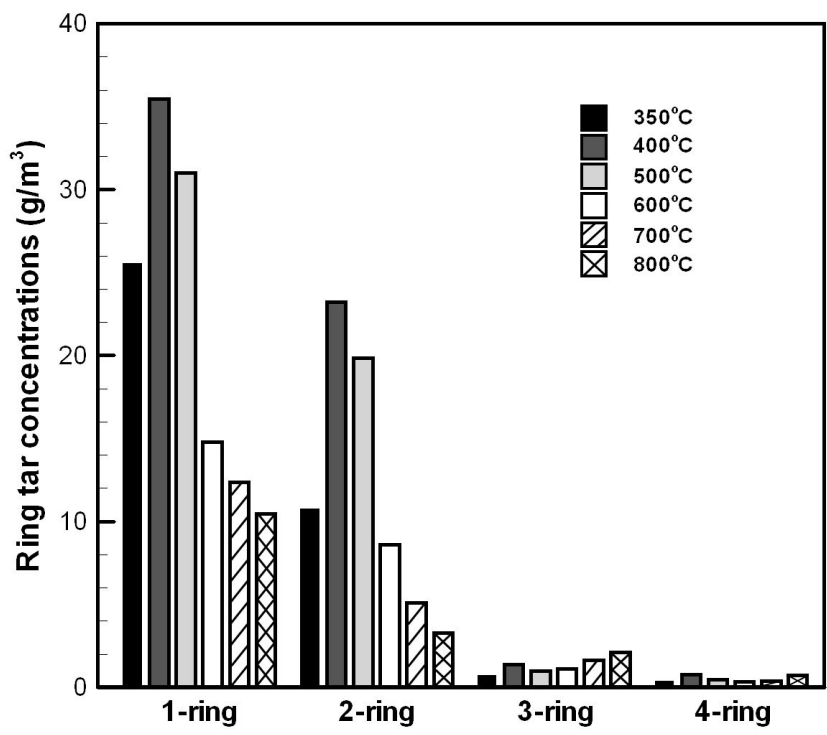
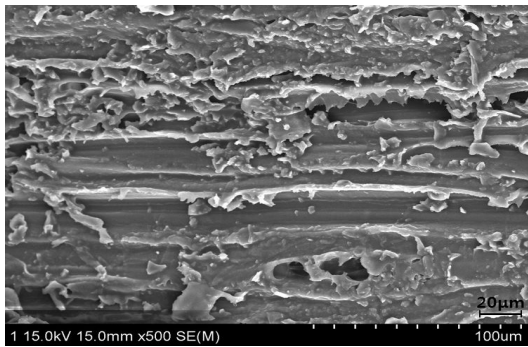


Fig.4-5. Concentrations of ring tar due to pyrolysis reaction at various temperature.

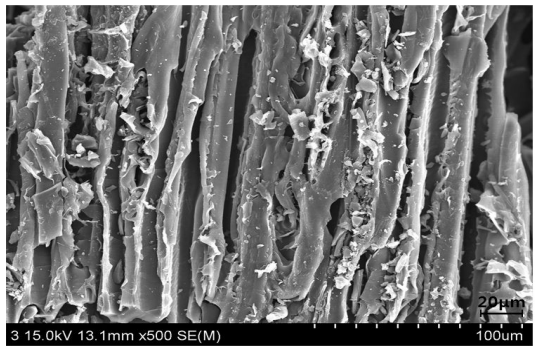
3. 찰

찰의 세공발달 정도를 확인하기 위해 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 표면을 관찰하였으며, 열분해 반응을 통해 생성된 찰을 각각 전처리한 후 SEM 장치에서 500배의 배율로 확대하여 촬영하였다.

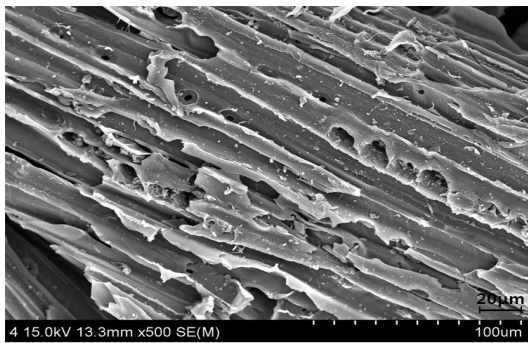
목질계 바이오매스의 열분해 반응 조건에서 500, 600, 700, 800 °C 각각의 온도에서 열분해되어 생성된 찰의 SEM 이미지를 Fig.4-6에 나타내었다. 찰의 SEM 이미지를 통해서 시각적으로 분석해 본 결과 본 연구의 비교적 저온에서 생성된 찰 표면은 비교적 평평한 구조로 나타났으며, 표면에 세공이 잘 발달하지 못한 것으로 관찰되었다. 그러나 온도가 증가될수록 찰 표면은 기존의 평평했던 구조와는 다르게 보다 거칠은 이미지가 관찰되었으며, 세공이 좀 더 형성되어 있음을 확인할 수 있었다.



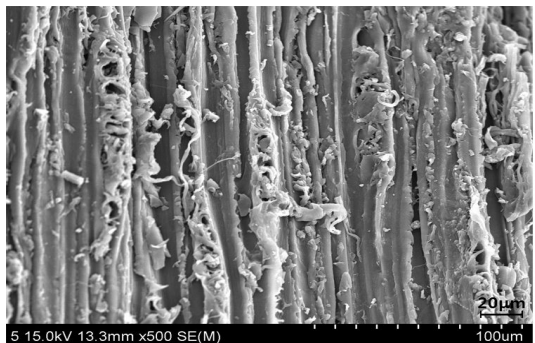
(a)500°C



(b)600°C



(c)700°C



(d)800°C

Fig.4-6. SEM photos of pyrolyzed char at various temperature.

제3절 CO₂ 가스화 특성

본 연구에서는 목질계 바이오매스의 가스화 시 CO₂를 가스화제로 사용하여 탄소와 이산화탄소의 반응(Boudouard reaction)에 의한 일산화탄소의 생성을 증대시키고 이산화탄소를 소모함으로써 온실가스인 이산화탄소를 줄이는 효과와 이산화탄소의 가스 활성화제와 접촉 반응시켜 발생하는 좌의 비표면적 증가를 기대하였다. 변수별 연구로는 가스화 온도, 함수율, CO₂량을 변화시켜 실험을 진행하였다.

1. 가스화 온도

CO₂ 가스화에서 가스화 온도에 따른 생성가스, 타르, 좌의 특성에 대하여 알아보았다. 가스화 온도는 열분해 반응을 통해 발생된 생성물과 비교하기 위해 동일한 온도인 350~800℃에서 실험을 수행하였으며, 이때 CO₂ 공급량 1 L/min, 목질계 바이오매스의 함수율 0%로 고정하였다.

가. 생성가스

가스화 온도에 따른 CO₂ 가스화를 통해 조성된 생성가스의 결과를 Fig.4-7에 나타내었다. CO₂ 가스화에서 생성가스의 분석은 H₂, CO, CH₄, CO₂와 경질 탄화수소로 구성되었으며, 본 연구에서 사용한 목질계 바이오매스의 원소분석 결과에서 알 수 있었듯이 N₂ 성분은 검출되지 않아 항목에서 제외시켰다.

CO₂ 가스화에서 생성가스의 조성은 열분해와 마찬가지로 온도의 증가에 따라 생성가스의 농도가 전체적으로 증가하는 경향을 보였다. 350℃ CO₂ 가스화에서 H₂와 CO는 검출되지 않았으며, 미량의 탄화수소가 검출되었다. CO의 경우 400℃까지 검출되지 않았으며, 500℃에서 4.04 vol.%로 나타났다. CO가 검출되기 시작한 500℃ 이후의 가스화 온도에서 계속해서 증가 하였으며 800℃에서 22.45 vol.%로 상당히 증가되었다. 이와 같은 결과는 고온에서 C, CO₂가 반응하는 부다 반응(반응식 3.7)의 반응 활성화에 기인하여 CO가 증가되었다. H₂의 경우 500℃까지 미미한 정도를 보이다가 600℃에서 3.65 vol.%로 증가되었으며, 800℃에서 9.95 vol.%로 나타났다. CH₄의 경우 600℃에서 상당히 증가되고 온도의 증가에 따라 소폭으로 증가되어 800℃에서 4.97 vol.%로 나타났다. 경질 탄화수소의 경우 온도의 증가에 따라 소폭으로 증가되었으며 800℃에서 1.72 vol.%로 나타났다.

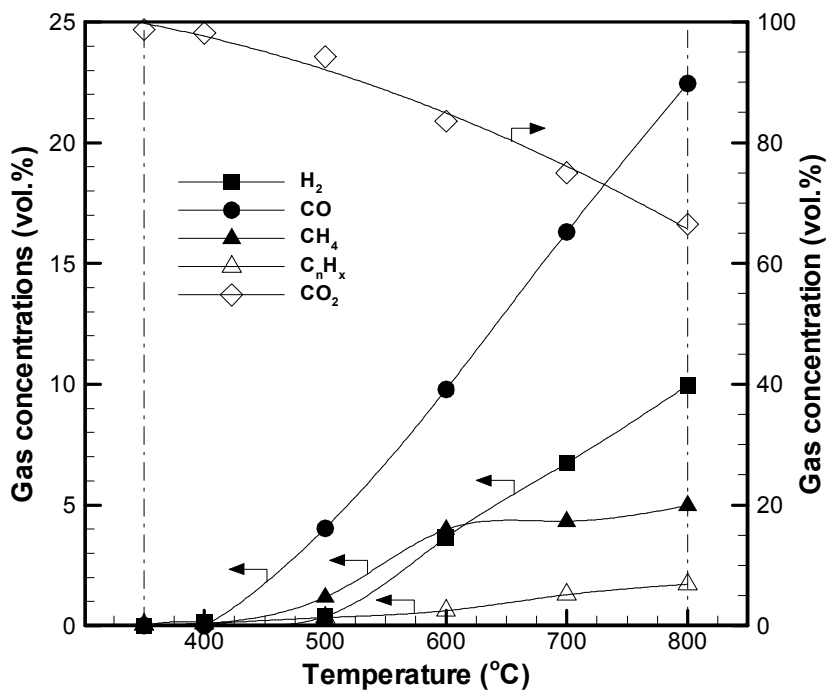


Fig.4-7. Concentrations of producer gas due to CO₂ gasification reaction at various temperature.

나. 타르

목질계 바이오매스의 CO₂ 가스화에서 가스화 온도에 따라 발생된 타르의 특성에 대하여 살펴보았다. 가스화 온도에 따른 타르성분의 농도 및 특성은 열분해와 마찬가지로 경질타르(light tar), 중질타르(gravimetric tar), 링 타르(ring tar)에 대해 나타내었다.

(1) 중질타르(gravimetric tar)

350~800℃ 범위의 가스화 온도에서 CO₂ 가스화에 의해 발생되어 중량에 의해 측정된 중질타르의 농도 결과를 Fig.4-8에 나타내었다.

먼저 바이오매스 구성성분의 탈휘발이 이루어지는 온도 범위에서의 결과를 살펴보면 열분해 반응을 통해 발생한 중질타르의 경우 400℃에서 최대를 나타내고 있는 반면에 CO₂ 가스화에서는 500℃에서 최대로 나타났으며, 이때의 중질타르 농도는 113.11 g/m³이었다. 350℃, 400℃ 가스화 온도에서 CO₂ 가스화를 통해 생성된 가스성분의 결과가 미미한 수준을 보이고 있는 것과 동시에 중질 타르의 농도가 최대로 나타나는 500℃에서 중질타르와 생성가스 모두 열분해 반응보다 낮게 나타났다. 이러한 결과는 CO₂ 가스화의 반응속도와 관련이 있는 것으로 판단된다. CO₂ 가스화에서 가스화 반응속도는 온도에 크게 의존하며, 가스화 온도가 증가될수록 반응속도가 빨라진다. 따라서 낮은 가스화 온도에서 느린 반응속도에 의해 생성가스와 타르가 열분해에 비해 상당히 낮게 나타난 것으로 판단된다.

점차 온도가 증가되어 600℃에서 CO₂ 가스화를 통한 중질타르 농도는 타르 분해 반응(반응식 3.3)에 의해 분해되어 감소하였으며, 이때의 농도는 61.37 g/m³이었다. 가스화 온도의 증가로 반응속도가 증가되어 중질타르의 분해가 일어남과 동시에 생성가스의 농도가 상당히 증가하기 시작하였다. 하지만 고온에서 전체적으로 CO₂ 가스화를 통해 발생된 중질타르가 열분해를 통해 발생된 중질타르보다 약간 높은 결과로 나타났으며, 800℃에서 중질타르의 농도는 4.01 g/m³로 나타났다.

CO₂ 가스화에서 본 연구에서처럼 타르의 주를 이루고 있는 중질타르의 좀 더 효과적인 분해를 위해서는 보다 높은 온도에서 증가된 열적 분해반응(반응식 4.4)에 의한 분해가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

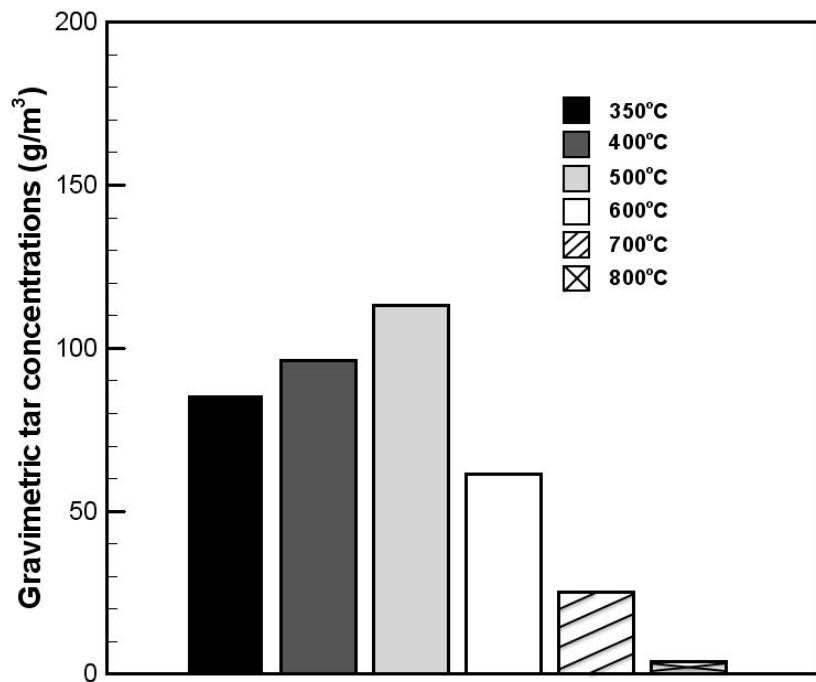


Fig.4-8. Concentrations of gravimetric tar due to CO₂ gasification reaction at various temperature.

(2) 경질타르(light tar)

350~800℃ 범위의 가스화 온도에서 CO₂ 가스화를 통해 발생된 경질타르의 농도 결과를 Fig.4-9에 나타내었다. 열분해 반응에서 발생된 경질타르와 비교하였을 때 경질타르의 농도는 탈취발 구간의 500℃ 이하에서 큰 차이를 보였으며, 중질타르의 결과와 마찬가지로 상당히 낮은 농도를 나타내었다. Castaldi, M.J.의 연구에서는 가스화 매체로 CO₂를 사용하여 25~1000℃ 온도 범위에서 1℃/min의 낮은 가열속도와 100℃/min의 증가된 가열속도의 조건에서 셀룰로오스와 리그닌의 열적 분해 특성을 살펴보았다. 가열속도에 따라서 셀룰로오스와 리그닌이 분해되는 온도영역이 각각 큰 차이를 보였으며, 증가된 가열속도의 조건에서 분해되는 온도가 더 높아지는 결과를 가져왔다. 또한 450℃의 온도에서 가열속도 100℃/min의 조건에서 리그닌의 50%, 셀룰로오스의 90%정도 분해되는 수준으로 나타났다[50].

본 연구에서 사용된 실험장치의 경우 연속식 열분해 및 가스화 장치로서 실험 해당 온도에 도달하였을 때 스크류를 작동시켜 바이오매스를 공급하여 실험을 수행하였다. 따라서 가스화 매체로 CO₂를 사용하는 CO₂ 가스화 반응에서 연속적으로 바이오매스의 공급이 이루어질 때 시료가 급속으로 가열되어지기 때문에 다른 문헌에서 나타난 것과 같이 셀룰로오스와 리그닌의 분해가 500℃이하 탈취발 영역의 온도에서 잘 이루어지지 않아 경질타르의 농도가 열분해 반응에서 발생된 경질타르에 비해 상당히 낮게 나타난 것이다. 또한 탈취발 영역의 온도에서 셀룰로오스와 리그닌이 분해가 더 높은 온도에서 일어났음에도 불구하고 350℃에서 벤젠의 농도가 상대적으로 높게 나타난 결과는 비교적 낮은 온도에서 분해되는 헤미셀룰로오스에 의한 영향으로 판단되어진다. 한편 점차 반응 온도가 증가하여 고온에서의 경질타르 농도는 열분해 반응에서와 비슷한 수준으로 나타났다. 바이오매스 구성성분의 분해가 일어나는데 충분한 열량이 공급되면서 타르 분해반응(반응식 3.3)과 열적 분해반응(반응식 3.4)에 의해 고온에서 경질타르의 농도가 유사함을 보이는 것으로 판단된다.

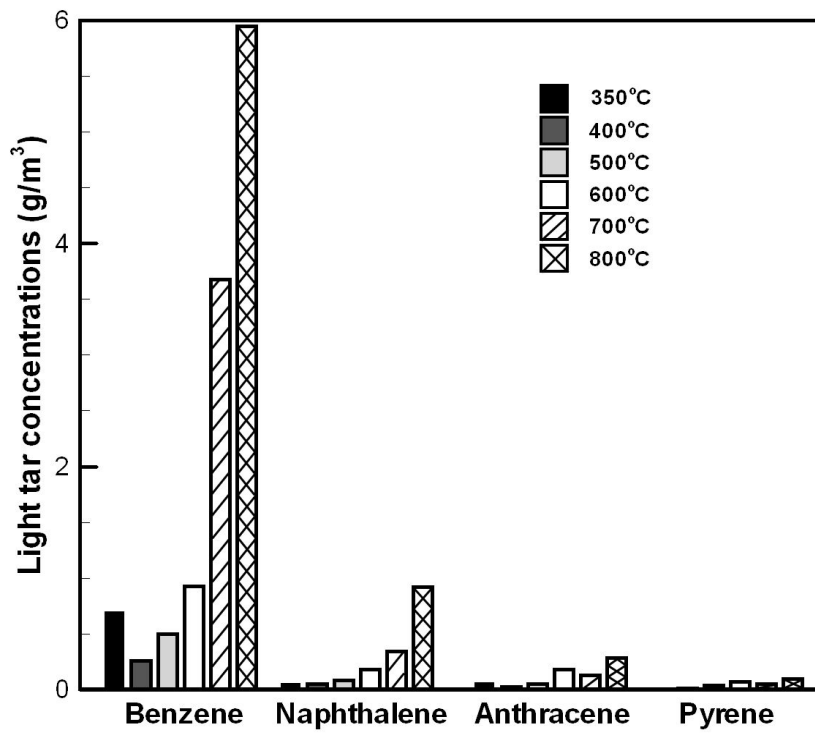


Fig.4-9. Concentrations of light tar due to CO₂ gasification reaction at various temperature.

(3) 링 타르(ring tar)

350~800℃ 범위의 가스화 온도에서 CO₂ 가스화를 통해 발생되어 GC-FID에서 분석된 타르 성분의 결과를 Class별로 분리하여 Fig.4-10에 나타내었다.

CO₂ 가스화를 통해 발생한 링 타르의 농도는 열분해 반응을 통해 조성된 링 타르와 마찬가지로 링 순으로 우세함이 나타났다. 또한 CO₂ 가스화에서의 링 타르의 조성은 중질타르의 농도 결과에서 관찰되었던 것처럼 500℃의 온도에서 높은 농도로 나타났으며, 각각의 링별 농도는 1링 21.50 g/m³, 2링 17.77 g/m³, 3링 6.06 g/m³, 4링 1.42 g/m³이었다.

보다 증가된 온도의 CO₂ 가스화 반응에서 발생한 링 타르는 열분해 반응을 통해 발생한 링 타르의 농도와 경향이 유사함을 보이고 있지만 500℃ 이하의 탈취발 영역의 온도에서 CO₂ 가스화를 통해 발생한 링 타르의 농도와 경향은 열분해 반응을 통해 발생한 링 타르와 큰 차이를 보이고 있다. 또한 350℃에서 링 타르 중 1-ring에 해당하는 타르의 농도가 그 이상의 온도에서보다 높은 농도를 보이고 있다. 이러한 현상은 본 연구에서의 CO₂ 가스화반응에서 바이오매스가 열에 급속도로 노출되어 셀룰로오스와 리그닌이 더 높은 온도 영역에서 분해되는 현상과 함께 헤미셀룰로오스의 특성을 종합적으로 살펴볼 때 헤미셀룰로오스의 분해에 의한 생성물의 결과로 이해할 수 있다.

목재의 경우 셀룰로오스의 중합도는 7,000~10,000정도인 반면에 헤미셀룰로오스의 평균 중합도는 150~200정도의 비교적 낮은 중합도를 가지고 있으며, 헤미셀룰로오스 다당류의 분자구조 자체가 열에 대해 상당히 민감한 특성을 가지고 있다. 이러한 이유로 350℃의 온도에서 리그닌과 셀룰로오스의 분해가 잘 이루어지지 않았음에도 불구하고 헤미셀룰로오스의 분해에 의하여 1링에 해당하는 벤젠류 및 페놀류와 같은 방향족 화합물이 생성되어 열분해 반응을 통해 발생한 링 타르와 비교했을 때 1링의 타르농도는 유사한 수준을 보이고 있지만 나머지 링에서의 타르 농도가 낮게 나타난 현상을 보이는 것으로 판단되었다.

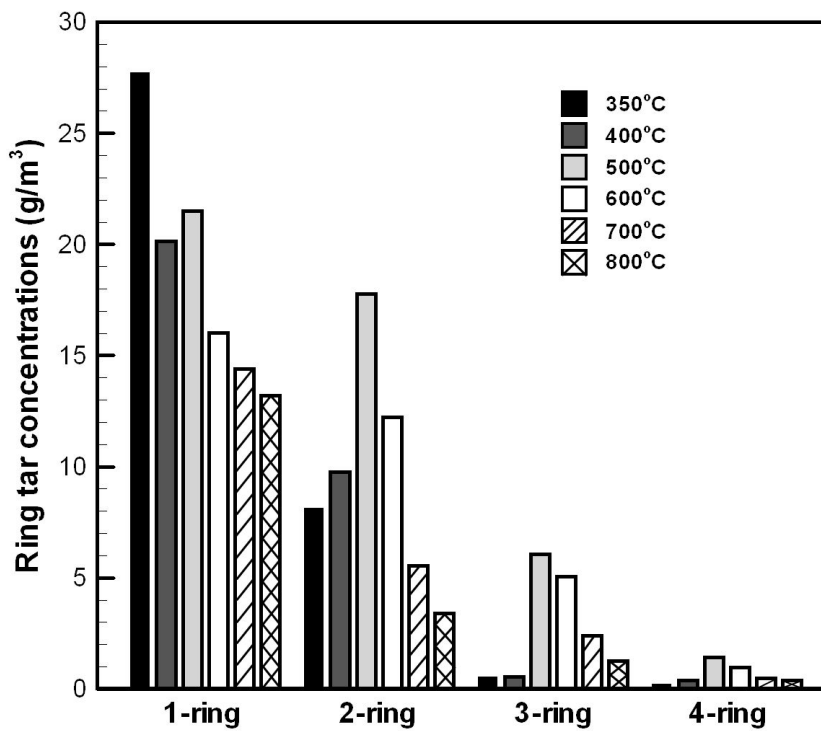


Fig.4-10. Concentrations of ring tar due to CO₂ gasification reaction at various temperature.

다. 찰

열분해와 동일한 온도에서 목질계 바이오매스의 CO₂ 가스화를 통해 생성된 찰의 SEM 이미지를 Fig.4-11에 나타내었다. 분석결과 800℃보다 낮은 온도에서 CO₂ 가스화를 통해 생성된 찰의 SEM 이미지는 열분해 반응을 통해 발생한 찰의 SEM 이미지와 비교하였을 때 크게 차이가 나지 않은 것으로 판단되었다. 하지만 본 연구의 최종온도 800℃에서 발생한 찰의 SEM 이미지는 크게 차이가 있었으며, 전체에 걸쳐 골고루 세공이 분포하고 있음을 확인 할 수 있었다. 이는 활성화 온도가 증가됨에 따라 탄소 표면과 가스활성화제의 증가된 반응성으로 인하여 세공이 발달된 것으로 사료된다. 발달된 세공은 SEM 이미지에서 비교적 큰 세공들이 관찰되지만 거대세공(macropore) 내부에 중간세공(mesopore)과 미세세공(micropore)이 분포하고 있을 것으로 판단된다.

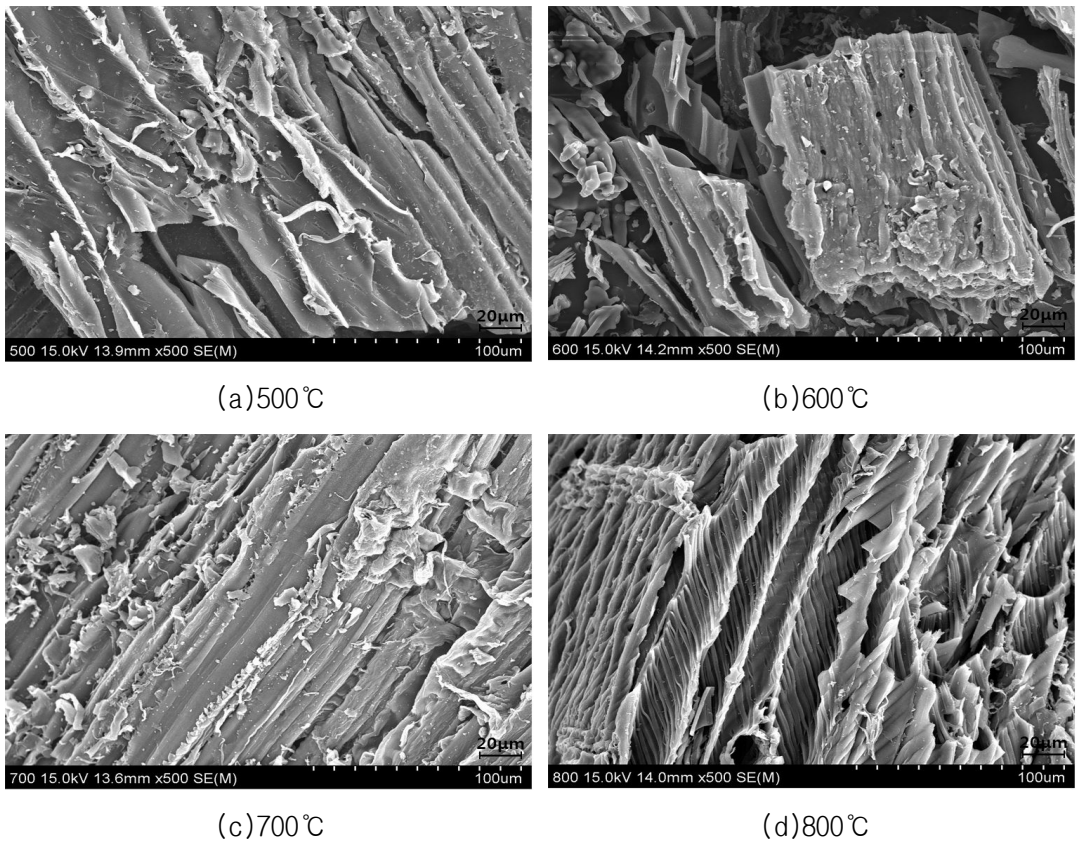


Fig.4-11. SEM photos of CO₂ gasified char at various temperature.

2. 함수율

CO₂ 가스화 반응에서 함수율의 영향에 따른 생성물의 특성에 대하여 살펴보기 위하여 가스화 온도 800℃, CO₂ 공급량 1 L/min로 고정된 조건에서 함수율을 변화시켜 실험을 진행하였다. 목질계 바이오매스의 수분함량을 측정해 본 결과 건조시키지 않은 상태의 시료의 함수율은 약 11.40%로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 함수율을 0%, 5.23%, 11.40%로 조절하여 실험을 수행하고 이에 따른 생성가스, 타르, 찌의 특성에 대하여 살펴보았다.

가. 생성가스

함수율 변화의 영향에 따른 CO₂ 가스화 반응에서 생성된 가스성분의 조성을 Fig.4-12에 나타내었다. 실험 결과 H₂의 경우 함수율이 5.23%로 증가하였을 때 생성가스 중의 조성비가 소폭 감소하는 경향을 보였지만 함수율이 11.40%로 더 증가하였을 때 반대로 증가하였다. CO의 경우 함수율이 0%에서 11.40%로 증가되었을 때까지 점진적으로 증가하는 경향이 나타났다. CH₄의 농도는 평균 4.95 vol.%로서 함수율의 변화에서 농도가 유사하게 나타났으며, 경질 탄화수소는 경미하게 감소하였다.

함수율 0%, 반응온도 800℃, CO₂ 가스화 반응에서 생성가스의 조성은 부다 반응(반응식 3.7)과 수성가스 전환 반응(반응식 3.9)의 역반응인 역수성가스 전환 반응에 의하여 이루어졌다. 비교적 낮은 함수율 5.23%에서는 찌 가스화 반응의 수성가스 반응(반응식 3.8)에 의하여 증가된 H₂가 역수성가스 전환 반응에 의해 CO를 생성하여 H₂가 감소된 것으로 판단된다. 하지만 함수율이 11.40%로 증가되었을 경우에는 반응기 내의 충분한 수분의 영향으로 타르 수증기 가스화(반응식 3.6)와 수성가스 반응(반응식 3.8)에 의한 반응성이 상대적으로 증가되어 H₂와 CO 모두 증가된 경향을 보이는 것으로 판단된다. CH₄과 경질 탄화수소는 수분의 영향으로 타르 성분의 분해에 의한 생성과 함께 수증기, CO₂와 반응하여 H₂와 CO를 생성하는 상호반응에 의하여 경미하게 나타난 것으로 판단된다.

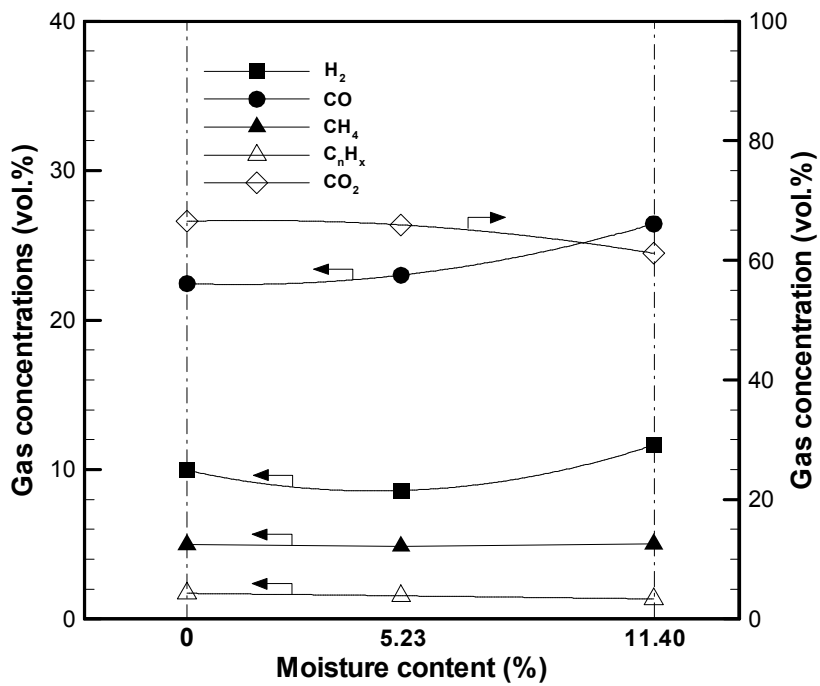


Fig.4-12. The influence of moisture content on producer gas emission.

나. 타르

(1) 중질타르(gravimetric tar)

목질계 바이오매스의 CO₂ 가스화 반응에서 함수율의 단계적인 변화에 따라 발생된 중질타르의 농도를 Fig.4-13에 나타내었다. 그 결과 바이오매스의 함수율은 타르 감소에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 완전히 건조되어 함수율이 0%인 목질계 바이오매스의 CO₂ 가스화 반응을 통해 발생된 중질타르의 농도는 약 4.01 g/m³이었다. 바이오매스의 함수율이 증가할수록 중질타르의 농도는 점차 감소하는 경향을 보였으며, 함수율이 5.23%일 때의 중질타르의 농도는 약 2.64 g/m³로서 약 34% 감소되었다. 마지막으로, 건조시키지 않은 시료의 함수율 11.40%일 때 발생된 중질타르의 농도는 약 2 g/m³로서 완전히 건조된 목질계 바이오매스에서 발생된 중질타르와 비교하여 약 50% 감소되었다. 타르의 감소는 함수율의 증가에 따라 타르 수증기 가스화(반응식 3.6)에 의한 반응이 진행되어 감소를 보인 것으로 판단된다.

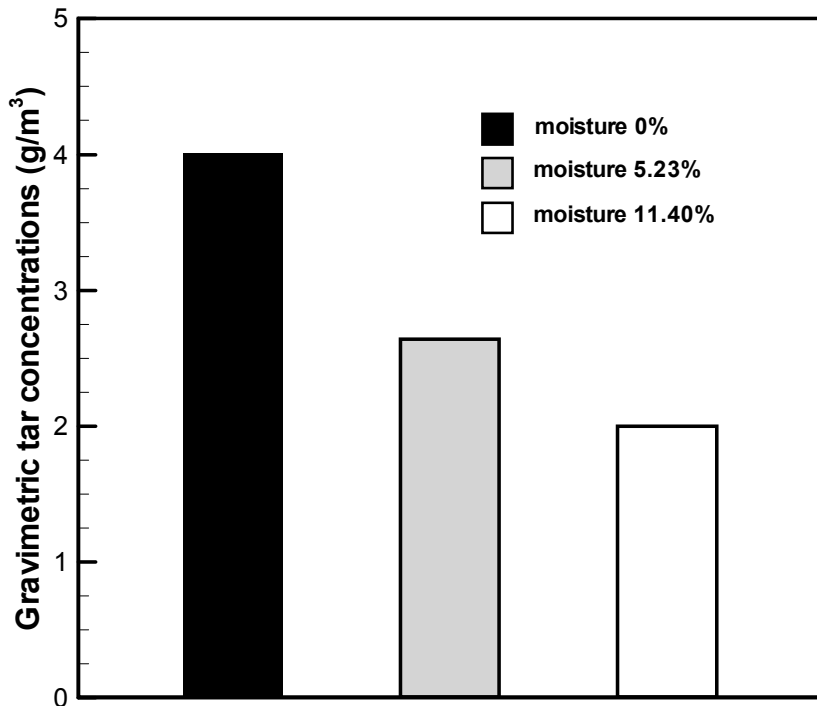


Fig.4-13. The influence of moisture content on gravimetric tar emission.

(2) 경질타르(light tar)

목질계 바이오매스의 CO₂ 가스화 반응에서 함수율의 변화에 따라 발생된 경질타르의 농도를 Fig.4-14에 나타내었다. 경질타르의 농도 또한 중질타르의 결과에서 나타난 것처럼 함수율의 증가에 따라 감소하는 경향이 나타났으며, 각각의 농도는 링 순으로 높게 나타났다. 벤젠의 경우 함수율이 0%, 5.23%, 11.40%로 증가하였을 때 농도는 각각 5.95 g/m³, 5.70 g/m³, 4.53 g/m³로 나타났으며, 최대 약 24% 감소되었다. 나프탈렌의 경우 함수율이 증가하였을 때 농도는 각각 0.92 g/m³, 0.79 g/m³, 0.67 g/m³로 나타났으며, 최대 약 27% 감소되었다. 안트라센의 경우 함수율이 증가하였을 때 농도는 각각 0.29 g/m³, 0.21 g/m³, 0.16 g/m³로 나타났으며, 최대 약 45% 감소되었다. 파이렌의 경우 함수율이 증가하였을 때 농도는 각각 0.10 g/m³, 0.06 g/m³, 0.04 g/m³로 나타났으며, 최대 약 60% 감소되었다.

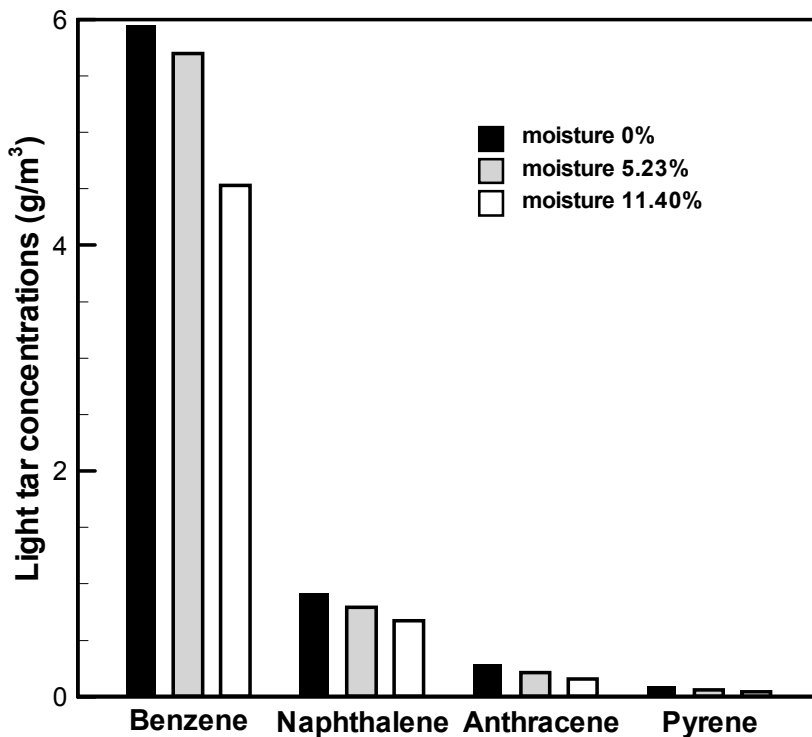


Fig.4-14. The influence of moisture content on light tar emission.

(3) 링 타르(ring tar)

목질계 바이오매스의 CO₂ 가스화 반응에서 함수율의 변화에 따라 발생된 링 타르의 농도를 Fig.4-15에 나타내었다. 링 타르의 농도 결과에서도 중질타르와 경질타르의 결과에서 나타난 것처럼 함수율의 증가에 따라 감소하는 경향이 나타났다. 1링의 경우 함수율이 0%, 5.23%, 11.40%로 순차적으로 변화하였을 때 농도는 각각 10.44 g/m³, 9.83 g/m³, 7.65 g/m³로 나타났으며, 최대 약 27% 감소되었다. 2링의 경우 함수율이 증가하였을 때 농도는 각각 4.82 g/m³, 2.98 g/m³, 1.67 g/m³로 나타났으며, 최대 약 65% 감소되었다. 3링의 경우 함수율이 증가하였을 때 농도는 각각 3.35 g/m³, 1.64 g/m³, 0.81 g/m³로 나타났으며, 최대 약 76% 감소되었다. 4링의 경우 함수율이 증가하였을 때 농도는 각각 0.73 g/m³, 0.41 g/m³, 0.23 g/m³로 나타났으며, 최대 약 68% 감소되었다. 함수율에 따른 타르의 농도 결과는 경질타르와 링 타르에서 나타난 것처럼 상대적으로 링 수가 증가 될수록 타르 농도의 감소율이 큰 것으로 나타났다.

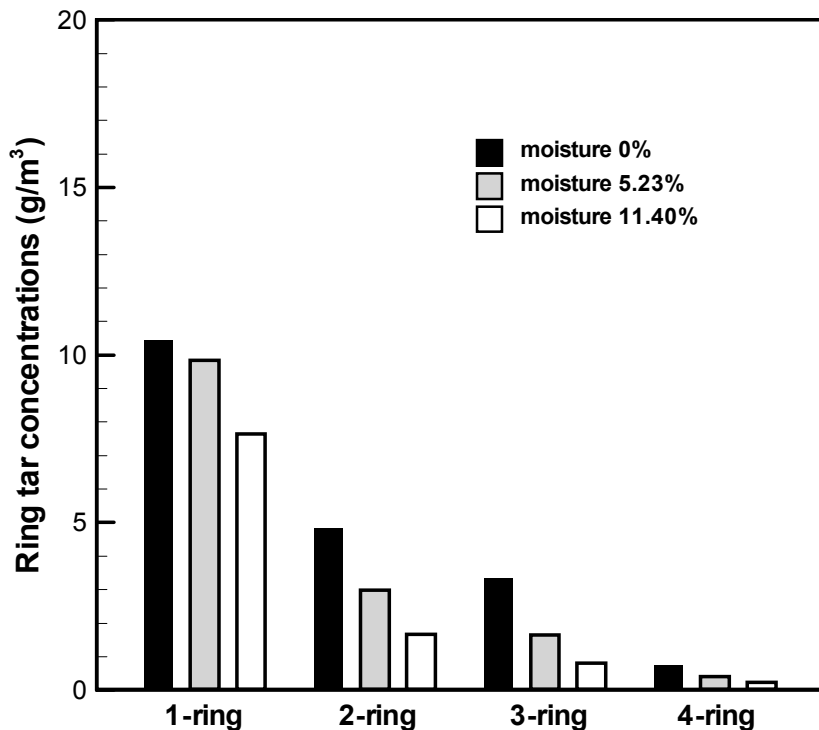


Fig.4-15. The influence of moisture content on ring tar emission.

다. 찹

가스화 온도 800℃, CO₂량 1 L/min로 고정된 목질계 바이오매스의 CO₂ 가스화 반응에서 함수율 변화에 따라 생성된 찹의 SEM 이미지를 Fig.4-16에 나타내었다. 분석결과 함수율이 0%인 찹의 SEM 이미지에서는 비교적 큰 세공이 많이 관찰된 반면 함수율이 증가된 이미지에서는 중간 중간 비교적 작은 세공이 다량 관찰되었다. 이는 함수율 11.40%일 때 생성가스 데이터에서 확연히 드러난 것처럼 찹 가스화 반응의 수성가스 반응(반응식 3.8)에 의해 찹의 표면에 수분이 반응 중에 활성화제로 작용하는 수증기활성화가 일부 진행되어 H₂, CO를 생성하고 세공이 발달된 결과가 나타난 것으로 판단된다.

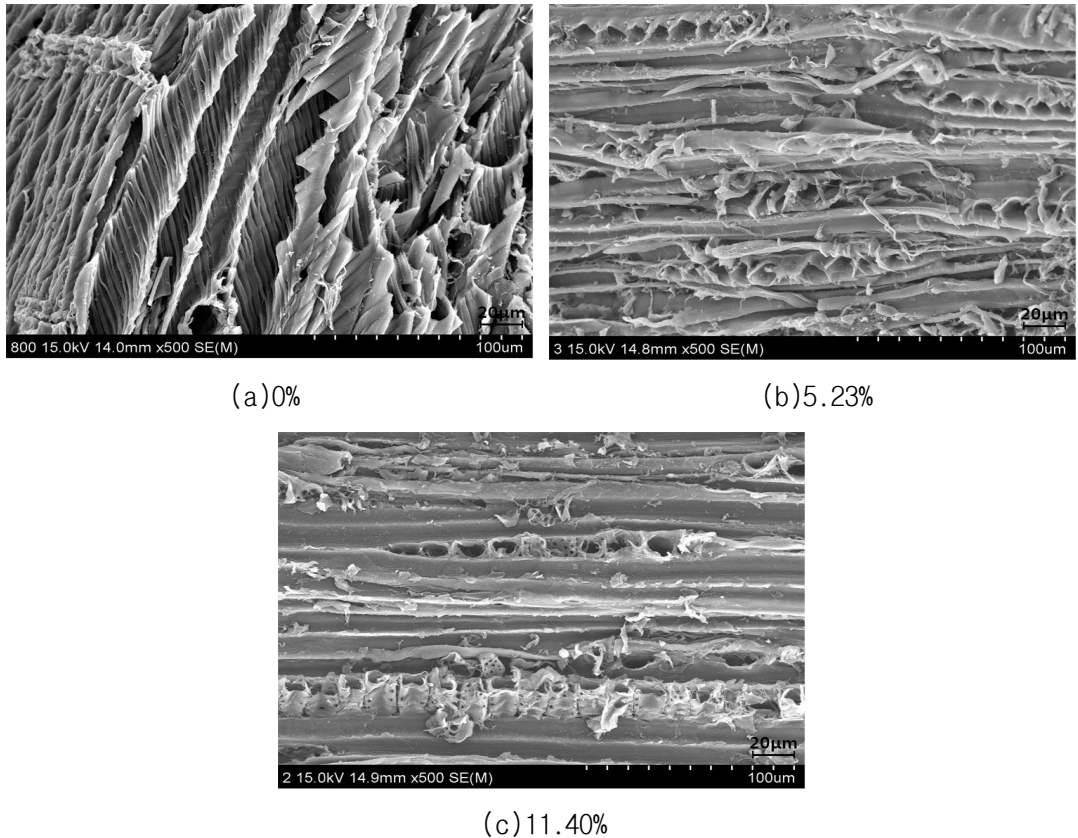


Fig.4-16. SEM photos of CO₂ gasified char according to moisture content change.

3. CO₂량

CO₂ 가스화 반응에서 CO₂량 변화에 따른 생성물의 특성에 대하여 살펴보기 위하여 가스화 온도 800℃, 목질계 바이오매스의 함수율 0%로 고정된 조건에서 CO₂ 주입량을 30, 70, 100%로 변화시켜 반응기에 공급하였으며, 생성가스, 타르, 찌의 특성에 대하여 살펴보았다.

가. 생성가스

목질계 바이오매스의 CO₂ 가스화 반응에서 CO₂ 주입량의 변화에 따라 생성된 가스성분의 조성을 Fig.4-17에 나타내었다. 생성가스 결과는 CO₂ 주입량 변화에 따라 상대적으로 N₂량이 조절되어 전체 공급량이 1 L/min으로 공급되었기 때문에 N₂와 CO₂를 제외하여 나타내었다. 실험결과 생성가스의 조성은 고온에서 반응이 이루어져 전체적으로 CO, H₂, CH₄, 경질 탄화수소 순으로 우세함을 보이고 있다. 주입된 CO₂량의 증가에 따라서 H₂는 점진적으로 감소하고 CO가 증가하는 경향이 나타났다. H₂의 경우 증가된 CO₂와 H₂가 반응하는 역수성가스 전환 반응에 의해 상당히 감소된 결과를 보여주었다. CO의 경우 역수성가스 전환 반응과 함께 CO₂와 탄소가 반응하는 부다 반응(반응식 3.7)에 의한 증가가 나타났다.

CH₄과 경질 탄화수소는 반응기에 주입되는 CO₂량의 증가에 따라 농도는 평균적으로 각각 13.10 vol.%와 4.72 vol.%로 나타났으며, 본 연구에서 이산화탄소의 주입으로 인하여 특별한 경향이 나타나지 않아 CO₂량의 변화에 큰 영향이 없는 것으로 판단되었다.

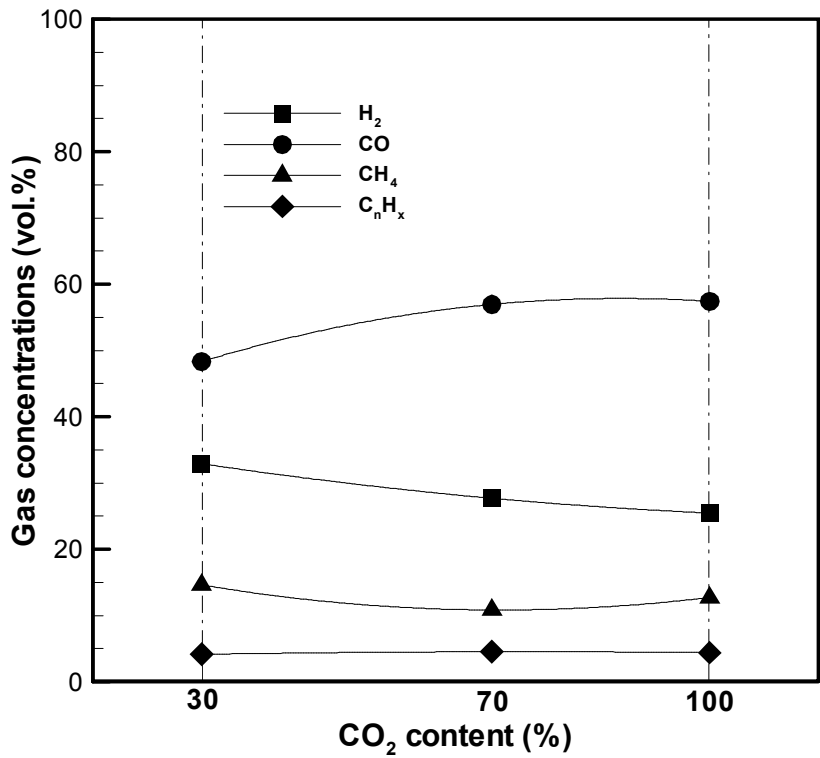


Fig.4-17. The influence of CO₂ content on producer gas emission.

나. 타르

(1) 중질타르(gravimetric tar)

목질계 바이오매스의 CO₂ 가스화 반응에서 CO₂ 주입량의 변화에 따라 발생된 중질타르의 농도를 Fig.4-18에 나타내었다. 그 결과 가스화 온도 800℃, CO₂ 주입량 30%일 때 발생된 중질타르의 농도는 3.33 g/m³으로 나타났다. 또한 CO₂ 주입량이 70%로 증가된 경우에도 중질타르의 농도는 동일하게 나타났다. 최종적으로 CO₂ 주입량이 100%로 증가되었을 때 중질타르의 농도는 약간 증가되었으며, 이때의 농도는 4.01 g/m³이었다. CO₂ 주입량이 30%, 70%일 때 발생된 중질타르는 유사하게 나타났다지만 CO₂ 주입량이 100%로 증가된 경우의 CO₂ 가스화에서는 상대적으로 반응성이 더 낮아져 열적 분해반응(반응식 3.4)에 의한 분해가 덜 이루어진 것으로 사료된다. 하지만 CO₂ 가스화 온도변화에서 중질타르의 농도는 500℃에서 최대로 나타났으며, 중질타르의 농도는 113.11 g/m³이었다. 따라서 CO₂ 주입량에 따른 영향은 적은 것으로 판단되며, 중질타르 저감은 온도에 의한 영향이 큰 것으로 판단된다.

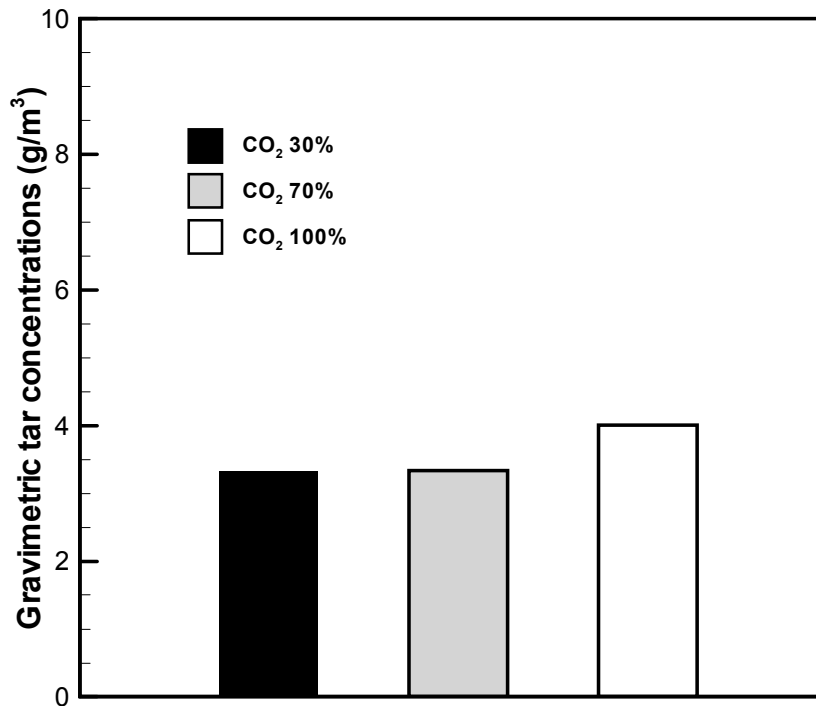


Fig.4-18. The influence of CO₂ content on gravimetric tar emission.

(2) 경질타르(light tar)

목질계 바이오매스의 CO₂ 가스화 반응에서 CO₂ 주입량의 변화에 따라 발생된 경질타르의 농도를 Fig.4-19에 나타내었다. 그 결과 가스화 온도 800℃, CO₂ 주입량 30%일 때 CO₂ 가스화 반응을 통해 발생된 경질타르의 농도는 벤젠 8.16 g/m³, 나프탈렌 1.21 g/m³, 안트라센 0.38 g/m³, 파이렌 0.10 g/m³으로 나타났다. 더 나아가 CO₂ 주입량이 70%로 증가되었을 때 벤젠의 농도는 7.96 g/m³로 감소하였으며, 나프탈렌, 안트라센, 파이렌의 경우 각각 1.24 g/m³, 0.39 g/m³, 0.16 g/m³로 증가하였다. 최종적으로 CO₂ 주입량이 100%로 증가하였을 때 농도는 전체적으로 감소하였으며, 벤젠 5.96 g/m³, 나프탈렌 0.92 g/m³, 안트라센 0.29 g/m³, 파이렌 0.10 g/m³이었다. 이는 중질타르에서 언급한 것처럼 CO₂ 주입량이 상당히 증가되었을 때 상대적으로 반응성이 낮아져 열적 분해반응(반응식 3.4)에 의한 중질타르의 분해가 덜 이루어지면서 관능기를 가지는 방향족의 분해에 의해 치환기를 가지지 않는 방향족의 생성이 적어진 것으로 판단된다. 또한 타르와 CO₂와의 반응인 타르 건식 개질(반응식 3.5)에 기인한 것으로 판단된다[51].

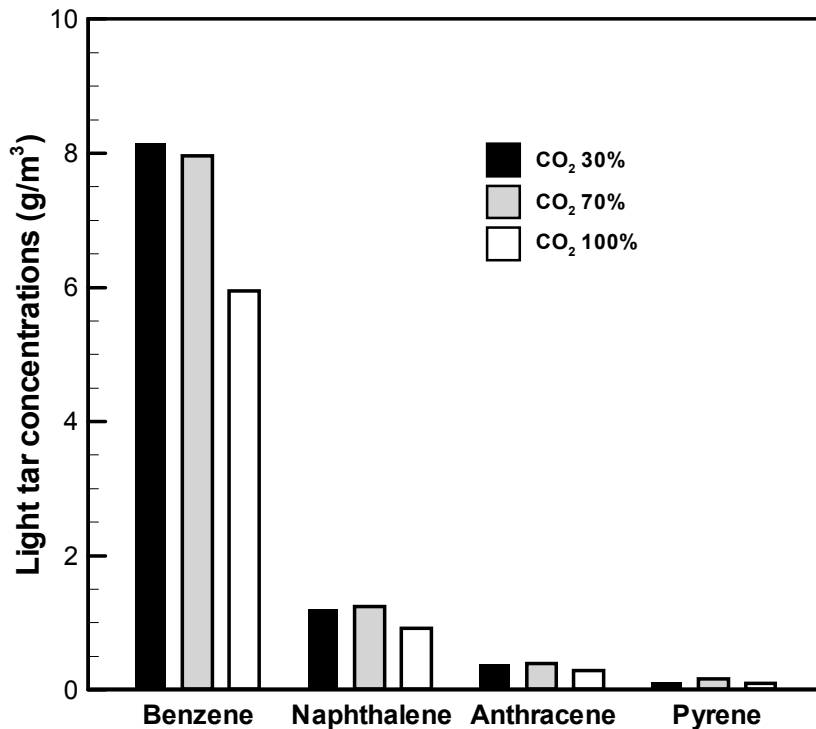


Fig.4-19. The influence of CO₂ content on light tar emission.

(3) 링 타르(ring tar)

목질계 바이오매스의 CO₂ 가스화 반응에서 CO₂ 주입량의 변화에 따라 발생된 링 타르의 농도를 Fig.4-20에 나타내었다. 그 결과 가스화 온도 800℃, CO₂ 주입량 30%일 때 CO₂ 가스화 반응을 통해 발생된 링 타르 각각의 농도는 1링 14.00 g/m³, 2링 3.76 g/m³, 3링 1.77 g/m³, 4링 0.51 g/m³로 나타났다. 더 나아가 CO₂ 주입량이 70%로 증가된 경우 CO₂ 가스화를 통해 발생된 링 타르의 농도는 1링 12.63 g/m³, 2링 3.32 g/m³, 3링 1.48 g/m³, 4링 0.46 g/m³로 나타났으며, 링 타르는 1링 약 10%, 2링 약 12%, 3링 약 16%, 4링 약 10%가 감소되었다. 최종적으로 CO₂ 주입량이 100%로 증가된 경우 CO₂ 가스화를 통해 발생된 링 타르의 농도는 1링은 약간 증가됨을 보였지만 2링, 3링, 4링의 농도는 비슷하거나 감소되었다.

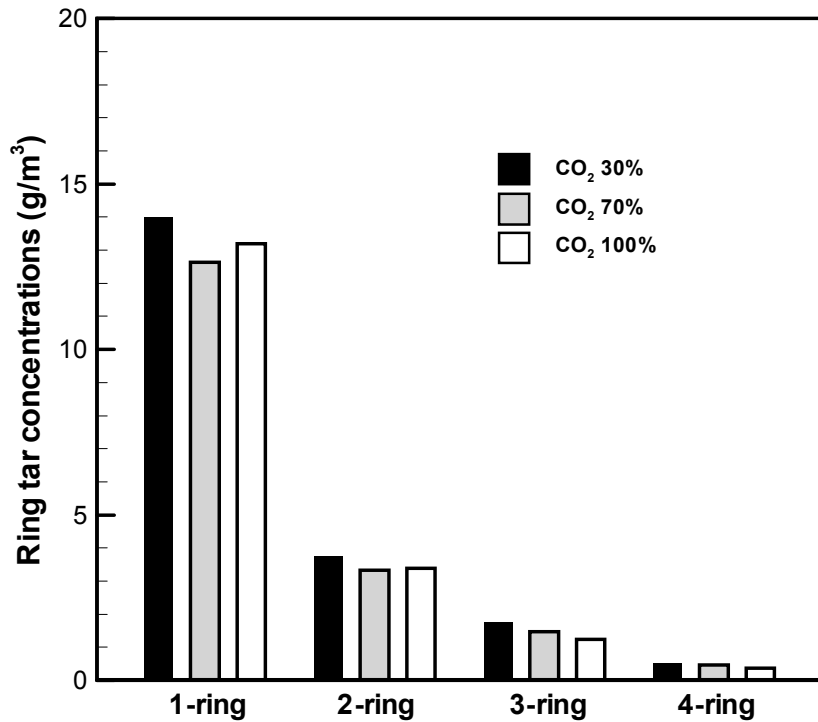


Fig.4-20. The influence of CO₂ content on ring tar emission.

다. 찰

Fig.4-21은 CO₂ 주입량의 변화에 따라 생성된 찰의 SEM 이미지이다. SEM 이미지를 통해 살펴본 결과 열분해 찰의 경우 찰 표면이 거칠게 나타났던 반면 CO₂ 가스화 찰은 비교적 평평하게 나타났다. CO₂가 30% 주입되었을 때 찰 표면이 평평하고 비교적 큰 세공이 관찰되기 시작하였으며, CO₂가 70%로 증가되었을 때 좀 더 뚜렷한 세공을 관찰할 수 있었다. 최종적으로 CO₂ 주입량 100%일 때는 전체에 걸쳐 골고루 세공이 분포하는 것이 SEM 이미지에서 확인되었다. 이는 CO₂ 주입량이 증가됨에 따라서 CO₂와 C가 반응하는 부다 반응(반응식 3.7)에 의한 반응성이 증가되어 세공이 발달된 것으로 판단된다.

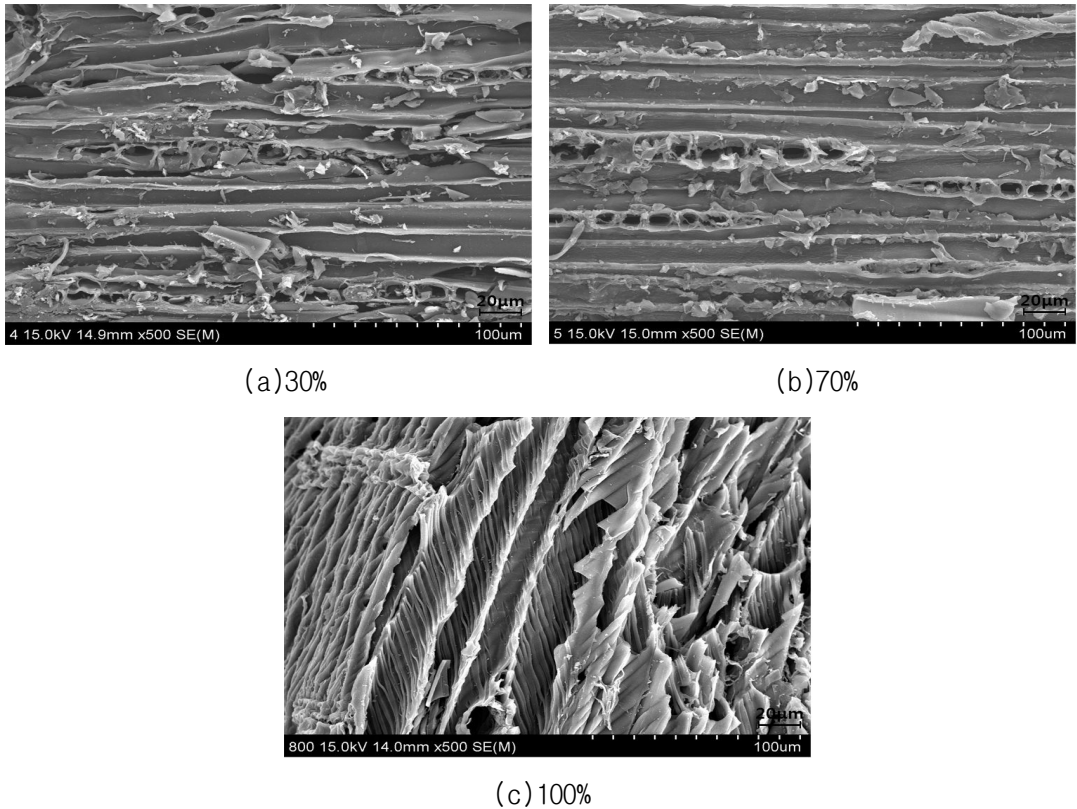


Fig.4-21. SEM photos of CO₂ gasified char according to CO₂ content change.

제4절 열분해 및 CO₂ 가스화 특성 비교

1. 생성가스

목질계 바이오매스의 열분해 및 CO₂ 가스화를 통해 생성된 가스성분의 조성을 Fig.4-22에 나타내었다. 반응온도가 800℃일 때 열분해 반응을 통해 조성된 생성 가스 농도는 H₂, CO, CH₄, C_nH_x 각각 11.16 vol.%, 13.75 vol.%, 4.43 vol.%, 1.82 vol.%로 나타났다. 그리고 CO₂ 가스화 반응을 통해 조성된 생성가스의 농도는 각각 9.95 vol.%, 22.45 vol.%, 4.97 vol.%, 1.72 vol.%로 나타났다. 800℃ 고온에서 각각의 반응을 통해 생성된 가스 성분의 조성을 비교해본 결과 CO₂ 가스화에서는 H₂와 CO가 비교적 큰 차이를 보이고 있다. 이는 고온에서의 CO₂ 가스화는 좌 가스화반응의 부다 반응(반응식 3.7)과 경질 가스반응의 역수성가스 전환 반응이 CO₂ 가스화의 주된 반응임을 알 수 있다.

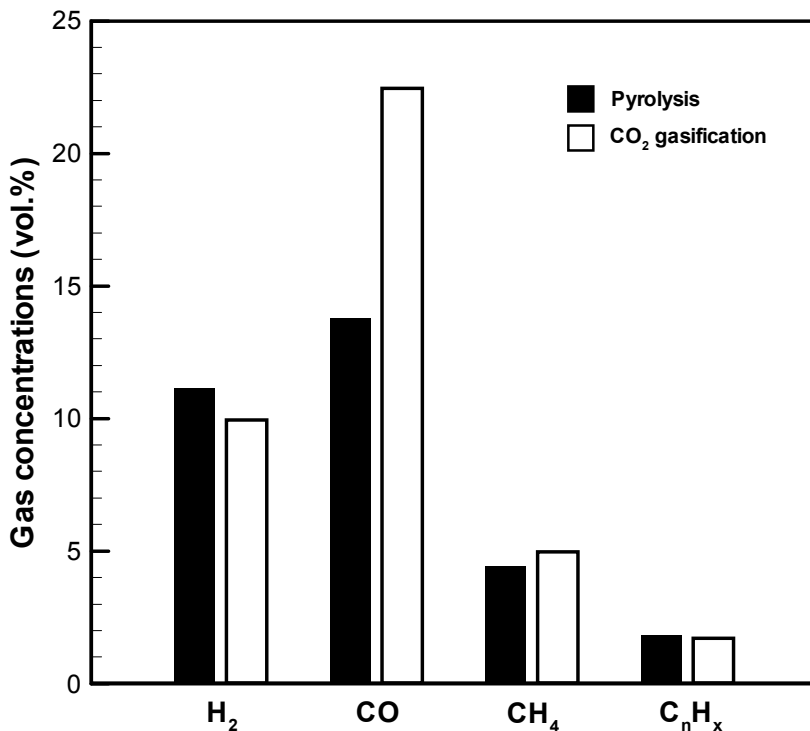


Fig.4-22. Concentrations of producer gas due to pyrolysis and CO₂ gasification.

2. 타르

목질계 바이오매스의 열분해 및 CO₂ 가스화를 통해 발생된 중질타르, 경질타르, 링 타르 결과를 Fig.4-23에 나타내었다. 먼저, 800°C에서 열분해 및 CO₂ 가스화 각각의 반응을 통해 발생된 중질타르의 농도는 열분해의 경우 측정되지 않은 반면 CO₂ 가스화에서는 4.01 g/m³로 나타났다. 또한 경질타르 대표성분 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 파이렌 각각의 농도는 열분해의 경우 5.76 g/m³, 0.82 g/m³, 0.14 g/m³, 0.02 g/m³이었던 반면에 CO₂ 가스화는 5.95 g/m³, 0.92 g/m³, 0.29 g/m³, 0.10 g/m³로 나타났다. 링 타르의 경우 1링, 2링, 3링, 4링 각각의 농도는 열분해의 경우 10.45 g/m³, 3.29 g/m³, 2.13 g/m³, 0.73 g/m³이었던 반면에 CO₂ 가스화의 경우 13.20 g/m³, 3.40 g/m³, 1.25 g/m³, 0.38 g/m³로 나타났다. CO₂ 가스화를 통해 발생된 타르는 CO₂ 가스화의 특성상 상대적으로 반응속도가 느린 결과로 타르 분해의 감소에 의해 타르의 농도가 증가된 것으로 사료된다.

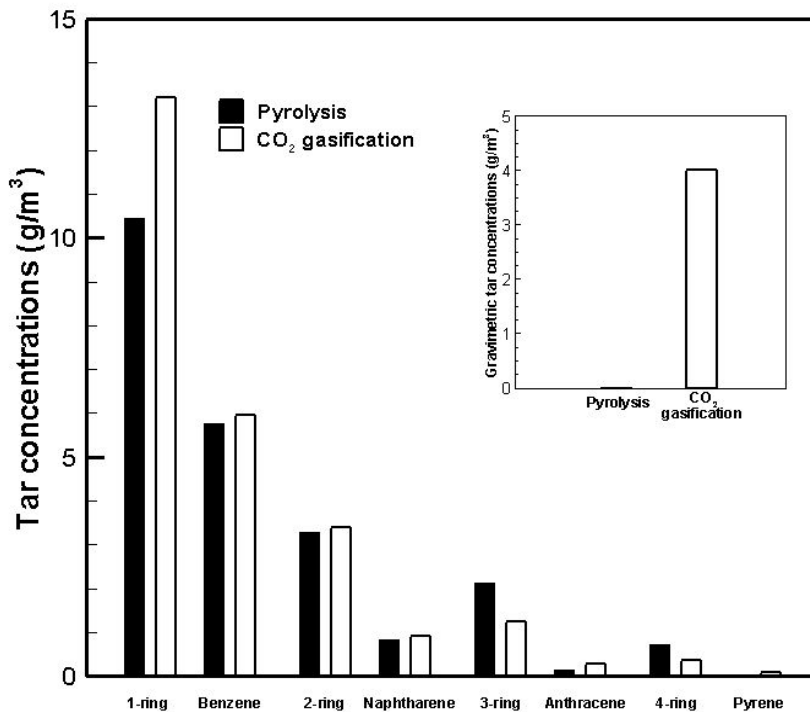


Fig.4-23. Concentrations of tar due to pyrolysis and CO₂ gasification.

3. 찰

가. BET 흡착

목질계 바이오매스로부터 발생된 찰의 특성을 파악하기 위해 BET 분석을 통하여 질소흡착등온선과 찰의 비표면적, 평균 기공 직경 및 부피에 대하여 나타내었다. 기공은 반응온도의 증가와 그 탄화시간이 길어질수록 크기가 미세하게 발달이 되기 때문에 본 연구에서의 최종온도인 800°C에서 열분해 및 CO₂ 가스화 각각의 반응을 통해 발생된 찰을 비교하였다.

열분해 및 CO₂ 가스화 각각의 반응을 통해 발생된 찰의 BET 흡착을 수행한 결과를 Fig.4-24에 나타내었으며, BET 흡착 결과를 토대로 찰 기공의 특성을 Table 9에 나타내었다. CO₂ 가스화 반응을 통해 발생된 찰의 흡착량은 열분해 반응에서의 찰보다 2배 가까이 높은 결과를 나타내었다. 또한 CO₂ 가스화 실험에서의 찰은 열분해 실험에 비해 비표면적, 평균 기공 직경 및 부피가 모두 우세한 결과를 나타내었으며, 그 값은 비표면적 397.2 m²/g, 평균 기공 직경 1.59 nm, 기공 부피 0.16 cm³/g으로 나타났다.

CO₂ 가스화에서 발생한 찰의 경우 800°C의 고온에서 휘발성분이 제거되면서 고정탄소의 함량이 증가되고 이산화탄소의 가스 활성화제와 접촉 반응하여 다공질의 찰이 형성되어 비표면적, 평균 기공 직경 및 부피에서 모두 우세한 결과를 보이는 것으로 판단된다.

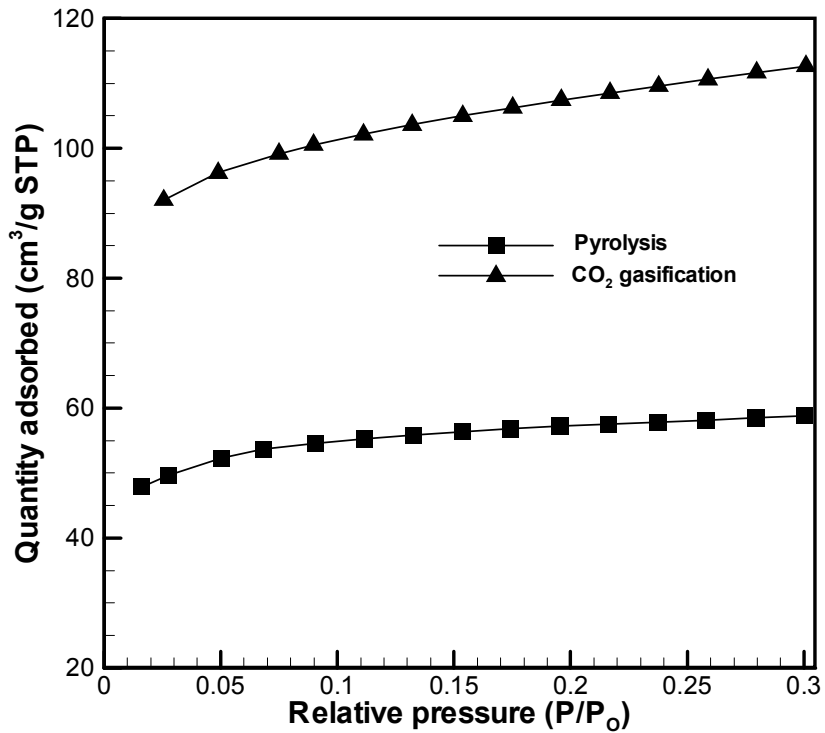


Fig.4-24. Isotherm plot of generated chars from pyrolysis and CO₂ gasification at a temperature of 800°C.

Table 9. Pore characteristics generated chars from pyrolysis and CO₂ gasification at a temperature of 800°C

| Adsorbent | Specific surface area (m ² /g) | Mean pore size (nm) | Pore volume (cm ³ /g) |
|-----------------------------------|---|---------------------|----------------------------------|
| Pyrolysis char | 219.3 | 1.54 | 0.08 |
| CO ₂ gasification char | 397.2 | 1.59 | 0.16 |

나. 벤젠 흡착

목질계 바이오매스의 열분해 및 CO₂ 가스화 반응에서 발생된 찌의 흡착능력 특성을 비교하기 위해 BET 분석과 함께 벤젠 흡착 실험을 수행하였다. 800°C의 동일한 온도에서 열분해 및 CO₂ 가스화 실험을 통해 발생된 찌의 벤젠 흡착 실험을 통해 파과점, 흡착량, 그리고 포화점에 대하여 Fig.4-25에 나타내었다. Fig.4-25에서 C는 유출 농도, C_i는 유입 농도를 나타내며, 파과점은 유입대비 유출 농도가 10%를 초과하는 지점을 나타낸다. BET 분석을 통해 예측되듯이 벤젠 흡착 실험에서도 CO₂ 가스화 반응을 통해 발생된 찌의 흡착능이 열분해 반응을 통해 발생된 찌보다 우수한 결과를 보였다. 열분해 찌의 파과점 도달시간은 흡착 직후, 포화점 도달시간 60분, 흡착량 3.3 mg/g이었던 반면에 CO₂ 가스화 찌의 파과점 도달시간은 15분, 포화점 도달시간 130분, 흡착량 68.4 mg/g이었다. 이와 같은 벤젠 흡착 실험은 BET 분석을 잘 뒷받침해주는 결과이며, 탄소 표면과 가스 활성화제의 반응으로 인하여 열분해 반응에 비해 우수한 결과를 보이는 것으로 사료된다.

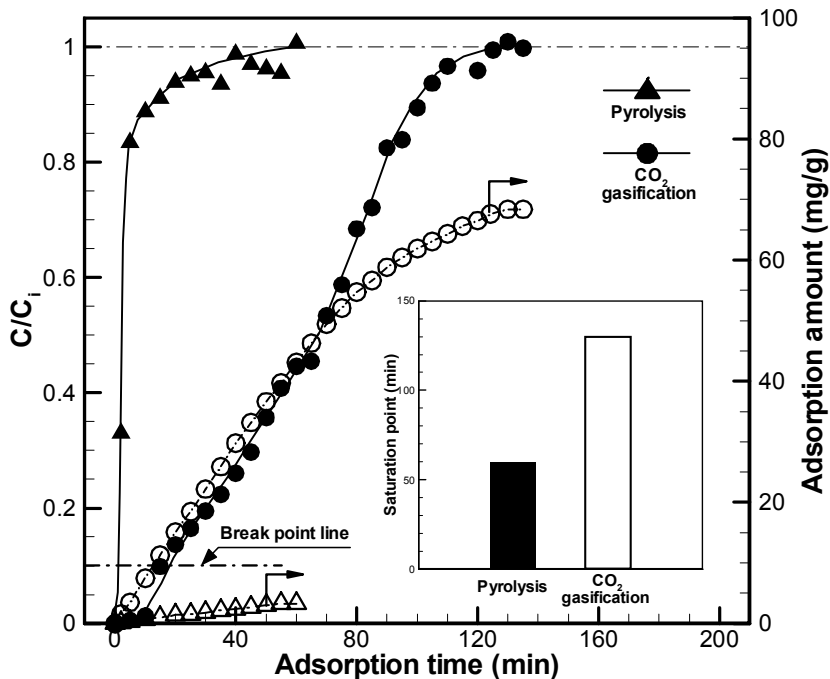


Fig.4-25. Breakthrough curve and adsorption amount of benzene for the wood biomass chars.

제5장 결론

CO₂ 가스화는 C와 CO₂의 주된 반응에 의해 CO가 풍부한 합성가스 생산 및 최악의 비표면적을 증가시킨다. 따라서 목질계 바이오매스를 이용하여 다양한 온도에서 열분해 및 CO₂ 가스화를 통한 생성물의 특성에 대하여 비교해 보았으며, 변수별 연구로 바이오매스의 함수율과 CO₂량 변화에 따른 CO₂ 가스화를 수행하였다. 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 반응온도가 350℃에서 800℃로 증가됨에 따라 생성가스가 증가되어 800℃ 열분해 생성가스 조성은 H₂ 11.16 vol.%, CO 13.75 vol.%, CO₂ 5.85 vol.%, CH₄ 4.43 vol.%, C_nH_x 1.82 vol.%로 나타났다. 고온에서 열분해 반응은 타르의 분해에 의해 중질타르가 감소하였으며, 치환기를 가지지 않는 경질타르가 다량 발생하였다.

2. 가스화 온도변화에 따른 CO₂ 가스화는 온도의 증가에 따라 열분해와 마찬가지로 생성가스가 증가되었으며, 고온에서 타르와 CO₂의 분해에 의해 800℃ CO₂ 가스화 생성가스 조성은 H₂ 9.95 vol.%, CO 22.45 vol.%, CH₄ 4.97 vol.%, C_nH_x 1.72 vol.%로 증가되었다.

3. 가스화 온도 800℃, CO₂ 공급량 1 L/min로 고정된 조건에서 바이오매스의 함수율을 0%에서 11.40%로 변화시킴에 따라 H₂와 CO는 9.95 vol.%, 22.45 vol.%에서 11.64 vol.%, 26.44 vol.%로 증가하였으며, 타르는 중질, 경질, 링 타르 모두 감소되는 경향이 나타났다.

4. 가스화 온도 800℃, 함수율 0%로 고정된 조건에서 CO₂ 주입량을 30%에서 100%로 변화시킴에 따라 H₂는 32.91 vol.%에서 25.46 vol.%로 감소되었으며, CO는 48.33 vol.%에서 57.43 vol.%로 증가되었다. 타르의 경우 중질타르가 소폭 증가되었으며, 중질타르 분해의 감소로 인하여 경질타르와 링 타르가 감소되었다.

5. 동일한 온도 800℃에서 열분해 및 CO₂ 가스화의 생성가스, 타르, 최악의 특성을 비교해본 결과 CO₂ 가스화는 탄소와 이산화탄소의 반응으로 생성가스 중 CO가 증가하여 열분해 CO의 농도는 13.75 vol.%이었던 반면 CO₂ 가스화는 22.45 vol.%로 상당히 높게 나타났다. 타르는 CO₂ 가스화에서 타르분해가 일어나기 위한 반응성이 상대적으로 낮아 중질, 경질, 링 타르의 농도가 증가하였다. CO₂ 가스화 최악의 열분해에 비해 세공이 발달되는 것이 SEM 이미지에서 관찰되었으며, BET 흡착과 벤젠 흡착을 통해서 최악의 흡착성능이 우수한 결과를 보이는 것이 확인되었다.

CO₂ 가스화는 고온에서 C와 CO₂의 주된 반응에 의해 생성가스 중 CO가 풍부한 합성가스를 생산하며, 촉의 세공을 발달시켜 비표면적을 증가시킨다. 하지만 중질타르의 경우 배기관로의 막힘 현상을 초래하기 때문에 좀 더 증가된 온도에서 CO₂ 가스화가 이루어져야 할 것으로 사료되며, 발전 시설 및 연소 배기가스에 포함된 이산화탄소를 이용하여 가스화 공정에 적용된다면 합성가스 생산과 동시에 흡착제로써 촉의 이용이 가능할 것으로 판단된다.

참고문헌

- [1] 김선진, "Palm kernel shell 및 건축 폐목재의 급속 열분해를 이용한 바이오 오일 생산에 관한 연구", 서울시립대학교 대학원, 석사학위논문(2011).
- [2] Mohan, D., Pittman, C.U.Jr. and Steele, P.H., "Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A critical review", *Energy & Fuels*, 20, pp.848-889(2006).
- [3] Apaydin-Varol, E., Putun, E. and Putun, A.E., "Slow pyrolysis of pistachio shell", *Fuel*, 86, pp. 1892-1899(2007).
- [4] 이용운, 음푸른별, 정진호, 현승훈, 박영권, 류창국, "거대억새의 저속 열분해 생성물 특성 분석", Kosco symposium 춘계학술대회(2012).
- [5] Pattiya, A., "Bio-oil production via fast pyrolysis of biomass residues from cassava plants in a fluidised-bed reactor", *Bioresource Technology*, 102, pp.1959-1967(2011).
- [6] 김남찬, 엄민섭 "기포유동층 열분해로에서 고부가가치 화합물 생성을 위한 바이오매스 급속열분해", 한국환경분석학회, 11(1), pp.75-81(2008).
- [7] 배운주, "고분자 중합체 Block PP와 해양 바이오매스를 이용한 급속열분해 오일의 특성과 개질", 서울시립대학교 대학원, 석사학위논문(2012).
- [8] 이미남, "목질계 및 해조류 바이오매스의 열분해 거동연구", 한밭대학교 산업대학원, 석사학위논문(2013).
- [9] 김철호, "바이오매스와 고분자폐기물의 가스화를 통한 수소생산 시스템 개발", 서울산업대학교 에너지환경대학원, 박사학위논문(2008).
- [10] 선평기, "폐목 가스화에 의한 저타르 고발열량의 producer gas 생산에 관한 연구", 서울시립대학교 대학원, 석사학위논문(2009).
- [11] 황훈, 이문원, 최선용, 김래현, "우드펠릿의 스팀가스화 특성", *Journal of energy engineering*, 19(4), pp. 215-220(2010).
- [12] 이석원, 김승도, 류태우, 이은도, "바이오매스의 수증기 가스화 특성에 대한 연구", 한국폐기물자원순환학회 추계학술대회 논문집(2009).
- [13] 이상필, 강현우, 박동운, "바이오매스", 한국과학기술정보연구원(KISTI), 심층정보분석 보고서(2002).
- [14] 환경부, 신에너지 및 재생에너지 개발·이용·보급 촉진법 제2조.

- [15] "신·재생에너지 RD&D 전략 2030시리즈", 에너지관리공단(2008).
- [16] Fengel, D. and Wegener, G., "Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions", W. de Gruyter(1984).
- [17] Demirbas, A., "The influence on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis", *Fuel Processing Technology*. 88, pp.591-597(2007).
- [18] Zugenmaier, P., "Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers", *Progress in polymer Science*, 26, pp.1341-1417(2001).
- [19] Overend, R.P., Milne, T.A. and Mudge, L.K., "Fundamentals of thermochemical biomass conversion", *Elsevier Applied Science Publishers*, pp.35-60(1985).
- [20] 황병호, "목재화학", 선진문화사(2005).
- [21] 이필우, "목재해부학", 서울대학교 출판부(2001).
- [22] Pettersen, R.C., "The chemical composition of wood", *The Chemistry of solid wood*, pp.57-126(1984)
- [23] Goldstein, I.S., "Organic Chemicals from Biomass", CRC Press, Inc. (1983).
- [24] 조지영, "열분해기술을 이용한 하수슬러지 처리의 운전특성 연구", 동아대학교 대학원, 석사학위논문(2004)
- [25] Bridgwater, A., Czernik, S., Diebold, J., Meier, D., Osamaa, A., Peacocke, C., Piskorz, J. and Radlein, D., "Fast pyrolysis of biomass: A handbook", CPL Press(2003).
- [26] Soltes, E.J. and Milne, T.A., "Pyrolysis oils from biomass: producing, analyzing, and upgrading", ACS Symposium Series 376, pp.57-59(1988).
- [27] 김상돈, 이종민, "가스화 기술 현황 및 전망", *Prospectives of Industrial Chemistry*, 5(1), pp.35-46(2002).
- [28] Brown, D., Gassner, M., Fuchino, T. and Marechal, F., "Thermo-economic analysis for the optimal conceptual design of biomass gasification energy conversion system", *Applied Thermal Engineering*, 29, pp.2137-2152(2009).
- [29] Henriksen, U., Ahrenfeldt, J., Jensen, T.K., Gobel, B., Bentzen, J.D.

- Hindsgaul, C. and Sorensen, L.H., "The design, construction and operation of a 75kW two-stage gasifier", *Energy*, 31, pp.1542–1553(2006).
- [30] Tinaut, F.V., Melgar, A., Horrillo, A. and Rosa, A.D. "Method for predicting the performance of an internal combustion engine fuelled by producer gas and other low heating value gases", *Fuel processing technology*, 87, pp.135–142(2006).
- [31] Devi, L., Ptasiński, K.J., Janssen, F.J.J.G., Van Paasen, S.V.B., Bergman, P.C.A. and Kiel, J.H.A., "Catalytic decomposition of biomass tars: use of dolomite and untreated olivine", *Renewable Energy*, 30, pp.565-587(2005).
- [32] Devi, L., Ptasiński, 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.9096–9104(2005).
- [33] Li, C. and Suzuki, K., "Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification—An overview", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, pp.594-604(2009).
- [34] El-Rub, Z.A., "Biomass char as an in-situ catalyst for tar removal in gasification systems", Twente University, PhD thesis(2008).
- [35] Milne, T.A., Evans, R.J. and Abatzoglou, N., "Biomass gasifier "tars": their nature, formation, and conversion", NREL/TP-570-25357(1998).
- [36] Neeft, J.P.A., Knoef, H.A.M. and Onaji, P., "Behaviour of tar in biomass gasification systems: tar related problems and their solutions", *Energy from Waste and Biomass*, Report No. 9919(1999).
- [37] Evans, R.J. and Milne, T.A., "Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 1. Fundamentals", *Energy & Fuels*, 1(2), pp.123–137(1987).
- [38] Brage, C., Yu, Q., Chen, G. and Sjoström, K., "Use of amino phase adsorbent for biomass tar sampling and separation", *Fuel*, 76, pp.137–142 (1997).
- [39] Stahlberg, P., Lappi, M., Kurkela, E., Simell, P., Oesch, P. and

- Nieminen, M., "Sampling of contaminants from product gases of biomass gasifier", Technical Research Centre of Finland, VTT Tiedotteita-Meddelanden-Research Notes 1903(1998).
- [40] Brage, C. and Sjöström, K., "An outline of R&D work supporting the Tar Guideline", Royal Institute of Technology(2002).
- [41] Van Paasen, S.V.B., Kiel, J.H.A., Neeft, J.P.A., Knoef, H.A.M., Buffinga, G.J., Zielke, U., Sjöström, K., Brage, C., Hasler, P., Simell, P.A., Suomalainen, M., Dorrington, M.A. and Thomas, L., "Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gases", Report ECN-C-02-090(2002).
- [42] Phuphuakrat, T., Namioka, T. and Yoshikawa, K., "Tar removal from biomass pyrolysis gas in two-step function of decomposition and adsorption", *Applied Energy*, 87(7), pp.2203-2211(2010).
- [43] Good, J., Ventress, L., Knoef, H., Zielke, U., Hansen, P.L., Van de Kamp, W., de Wild, P., Coda, B., Van Passen, S., Kiel, J., Sjöström, K., Lilledahl, T., Unger, C.H., Neeft, J. and Suomalainen, M., "Sampling and analysis of tar and particles in biomass producer gases", Technical Report CEN BT/TF 143(2005).
- [44] Yamazaki, T., Kozu, H., Yamagata, S., Murao, N., Ohta, S. Shiya, S. and Ohba, T., "Effect of superficial velocity on tar from downdraft gasification of biomass", *Energy & Fuels*, 19(3), pp.1186-1191(2005).
- [45] Neeft, J.P.A., "Rationale for setup of in-pinger train", Report CEN BT/TF 143(2005).
- [46] Son, Y.I., Sato, M., Namioka, T. and Yoshikawa, K., "A Study on Measurement of Light Tar Content in the Fuel Gas Produced in Small-Scale Gasification and Power Generation Systems for Solid Wastes", *Journal of Environment and Engineering*, 4(1), pp.12-23(2009).
- [47] "활성탄 시험방법", KS M1802(2003).
- [48] Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H. and Zheng, C., "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis", *Fuel*, 86, pp.1781-1788(2007).

- [49] Yu, Q., Brage, C., Chen, G. and Sjöström, K., "Temperature impact on the formation of tar from biomass pyrolysis in a free-fall reactor", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40-41, pp.481-489(1997).
- [50] Buttermann, H.C. and Castaldi, M.J., "CO₂ as a carbon neutral fuel source via enhanced biomass gasification", *Environmental Science & Technology*, 43, pp.9030-9037(2009).
- [51] 김래현, "바이오매스의 에너지 변환과 산업화", 도서출판 아진(2005).

| |
|---------------------------|
| 이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 |
| 제원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 |
| 기초연구사업임(NRF-2010-0004156) |

감사의 글

학위논문을 마치며, 먼저 항상 불꽃같은 눈동자로 지켜보시고 저의 삶에서 사람들을 통해 일 하시는 하나님께 감사하며, 이 모든 영광을 돌립니다.

그리고 학부 과정부터 석사 과정까지 3년이 넘는 세월을 보내면서 여러 가지로 부족한 저를 세심한 배려와 관심으로 정성껏 지도해주신 전영남 교수님, 어떤 표현으로도 부족하겠지만 그동안 정말 감사했습니다. 앞으로 사회에서 교수님께 배운 가르침 늘 잊지 않고 살겠습니다. 또한 바쁘신 와중에도 논문 심사를 맡아 조언해주신 최형일 교수님과 신대윤 교수님, 그리고 학문적인 가르침을 주신 이성기 교수님, 이인화 교수님, 김시욱 교수님, 정경훈 교수님, 이지이 교수님 감사드립니다.

학부생 시절부터 실험실 생활하면서 많은 도움을 주었던 박사과정 성천이형과 문섭이형, 함께 연구도 하면서 커피한잔의 여유도 즐기던 선배 채홍이형과 형양이형, 든직한 후배 정현이와 대영이, 오랜시간 함께하지는 못했지만 귀여운 학부생들 은혁, 민성, 유경이를 비롯한 대기오염제어 실험실 식구들과 용수처리 실험실 경란 선생님, 민호형, 진원, 현지, 그리고 무엇보다 바꿀 수 없는 사랑스런 친구들 원기, 준렬, 금희, 수정, 은국, 희재, 헤린에게 고마움을 전합니다.

길 잃은 양과 같은 저를 사랑으로 품어주시고 항상 기도와 말씀으로 선하고 바른길로 인도해주시는 남명숙 목사님과 아들처럼 때론 동생처럼 아껴주는 주사랑교회 성도들에게도 감사드립니다.

조금 무뎠다해도 용돈도 챙겨주고 아껴주는 하나밖에 없는 우리 대송이형과 힘들고 지칠 때마다 사랑과 격려로 활력소가 되어주시고 물심양면으로 지원을 아끼지 않으시는 우리 부모님과 친인척분들 정말 감사드립니다.

마지막으로 12년의 세월을 함께 하며 내 곁에서 사랑과 행복이라는 선물을 안겨주는 망울이에게 사랑한다는 말을 전합니다.

2013년 6월
지대원 올림