



Lab-scale 고정층 반응기에서 보릿짚 및 밀짚의 열분해 특성에 관한 연구

최상규^{1),2)*} · 정연우³⁾ · 한소영⁴⁾

A Study on the Pyrolysis Characteristics of Barley and Wheat Straw in a Lab-Scale Fixed Bed Reactor

Sangkyu Choi^{1),2)*} · Yeonwoo Jeong³⁾ · Soyoung Han⁴⁾

Received 11 February 2025 Revised 4 March 2025 Accepted 5 March 2025 Published online 25 March 2025

ABSTRACT The pyrolysis characteristics of barley and wheat straw were studied in a lab-scale fixed-bed reactor at various temperatures. The maximum bio-crude oil yields from barley and wheat straw were 41.01% and 47.16%, respectively. The bio-crude oil yield of barley straw increased with temperature while that of wheat straw decreased in the temperature range of 400-500°C. The higher heating value of the bio-crude oil was approximately 10 MJ/kg, which is much smaller than that of the feedstock. The reason for the decrease in the calorific value of bio-crude oil during pyrolysis is thought to be the high ash content of the biomass. It is known that ash has catalytic effects that promote secondary reactions of pyrolysis gas, which can lead to high water content. The catalytic effect of ash can also reduce bio-crude oil selectivity during the pyrolysis process. Therefore, to maximize the bio-crude oil yield and improve its heating value in the pyrolysis of agricultural residues, it can be suggested that pretreatment of the biomass should reduce the ash content or that the pyrolysis condition should be controlled to minimize the secondary reactions.

Key words Pyrolysis(열분해), Barley straw(보릿짚), Wheat straw(밀짚), Fixed bed reactor(고정층 반응기), Bio-crude oil(바이오원유)

1. 서론

최근 탄소중립 실현을 위하여 바이오매스를 이용한 재생에너지 생산 및 활용 기술이 많은 관심을 받고 있다. 바

이오매스는 성장 과정에서 광합성을 통하여 흡수된 대기 중의 이산화탄소와, 바이오매스의 연소시 배출되는 이산화탄소의 양이 균형을 이루는 탄소중립적인 에너지원으로 알려져 있다. 바이오매스를 에너지원으로 사용하는 방법으로는 직접 연소, 고체연료화, 액체연료화, 가스화 등이 있다. 이 중에서 액체연료로 전환하는 방법은 바이오매스를 무산소 분위기에서 열분해하여 가스상으로 전환하고, 생성된 열분해가스를 응축하여 액체상의 바이오원유로 전환하는 과정으로 생산된 바이오원유는 전용버너에서 직접 연소하거나, 업그레이딩을 통하여 수송용 연료 등으로 활용 가능하다.^[1~5]

열분해를 위한 바이오매스로는 주로 목질계 바이오매스가 사용되어 왔으나, 국내에서는 산지가 많은 지형적인 특

1) Principal Researcher, Department of Resources Recirculation Research, Korea Institute of Machinery & Materials

2) Professor, Department of Environment·Energy Machinery, University of Science and Technology

3) Senior Engineer, Department of Resources Recirculation Research, Korea Institute of Machinery & Materials

4) Principal Engineer, Department of Resources Recirculation Research, Korea Institute of Machinery & Materials

*Corresponding author: skchoi4091@kimm.re.kr

Tel: +82-42-868-7398

Fax: +82-42-868-7284

성상 목재의 수집 비용이 증가하기 때문에 경제성 확보에 어려움이 있다. 따라서 그 대안으로 역새 등의 초본계 바이오매스, 돈분뇨 등의 축산 바이오매스, 커피찌꺼기, Palm Kernel Shell(PKS) 등 다양한 바이오매스를 열분해에 활용하는 연구가 수행되어 왔다.^[6~12] 국내에서 발생하는 초본계 바이오매스로는 벼짚, 보릿짚, 밀짚 등의 농업부산물을 우선적으로 고려할 수 있는데, 벼짚의 경우 이미 가축사료, 퇴비, 축사 바닥 등에 대부분 사용되고 있어 열분해 원료로는 보릿짚, 밀짚 등 타 농업부산물을 적극적으로 활용할 필요성이 있다. 2024년 국내 보리 생산량은 70,891 톤,^[13] 밀 생산량은 36,237 톤^[14]으로 집계되고 있는데, 정부에서는 특히 국산밀 자급률 제고 및 수급안정을 위하여 2025년 밀 자급률 5% 달성을 위한 '제1차(2021~2025년) 밀산업육성 기본계획'을 수립하고, 기본계획 이행을 위한 시행계획을 매년 수립·추진하고 있어^[15] 밀 생산량은 지속적으로 증가할 것으로 기대된다. 또한, 이와 별도로 농한기의 농지를 이용하여 작물을 추가적으로 재배한다면 에너지 생산을 위한 바이오매스로 활용할 수 있는 가능성이 충분하다고 볼 수 있다.

농업부산물의 열분해 특성에 대한 선행 연구 중 보릿짚과 밀짚의 열분해 실험에 집중하여 보면, 보릿짚 바이오원유의 수율은 약 36~53%,^[16~19] 밀짚 바이오원유의 수율은 약 32~55%로^[16~22] 범위로 알려져 있다. 같은 종류의 바이오매스에서 바이오원유의 수율에 많은 차이가 발생하는 원인 중 하나로는, 농작물의 생육 환경에 따라 그 구성 성분이 달라질 수 있기 때문이다. 선행 연구에 의하면 아시아, 유럽, 북미 등 세계 다양한 지역에서 생산되는 밀짚의 셀룰로오스 함량은 32.1%~48.6%, 헤미셀룰로오스 함량은 27.1~38.7%, 리그닌 함량은 5.3~17.0%로 알려져 있고, 또한 벼짚, 옥수수대 등 다른 바이오매스의 성분도 그 범위가 매우 다양하여^[23] 열분해 특성 또한 크게 달라질 수 있다.

바이오원유 수율 차이에 대한 다른 원인으로는 열분해 반응기의 종류를 생각해 볼 수 있다. 바이오매스 열분해를 위한 반응기로는 고정층 반응기, 유동층 반응기, 원뿔형 분사층 반응기, 회전 콘 반응기, 스크류 반응기, 경사슬라이드식 반응기 등 다양한 형태의 반응기가 개발되어 왔는데,^[6,24~27] 반응기 형식에 따라 바이오매스로의 열전달 특

성이 다르기 때문에 바이오원유, 바이오화학, 비응축가스 등 열분해 생성물의 수율 및 특성이 달라질 수 있다. 따라서 고정층 반응기 등 단순한 형태의 반응기에서 다양한 반응 조건에 대한 농업부산물의 열분해 특성 데이터를 확보하고, 이러한 데이터를 반응기 스케일업을 위한 기본 설계자료로 활용할 필요성이 있다. 본 연구에서는 Lab-scale 고정층 반응기에서 보릿짚과 밀짚의 열분해 실험을 수행하여 기본적인 열분해 특성을 파악하고, 열분해 생성물의 수율 및 물성을 비교하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 바이오매스 물성 분석

열분해 실험에 사용된 보릿짚과 밀짚은 곤포 사일리지 형태로 수집되었으며, 파쇄기를 이용하여 파쇄한 이후 체를 이용하여 입자크기 1 mm~2 mm 사이가 되도록 선별하였다. 또한 수집된 바이오매스는 수분을 15~20% 정도 함유하고 있어, Dry oven에서 24시간 동안 건조하여 수분 함량을 1% 내외로 낮추어 열분해 실험에 사용하였다. 실험에 사용된 보릿짚과 밀짚 바이오매스는 Fig. 1에서와 같이 외형적으로 유사한 성상을 나타낸다.

보릿짚과 밀짚 바이오매스의 물성을 비교하기 위하여, 각각의 바이오매스에 대한 공업분석 및 원소분석을 수행하였다. 공업분석은 TGA LECO 분석기를 이용하여 수행하였고, 원소분석은 Flash EA 1112 원소분석기를 이용하여 수행하였다. 또한 바이오매스의 기본적인 열분해 특성을 비교하기 위하여 TGA 분석기를 이용하여 열중량 분석을

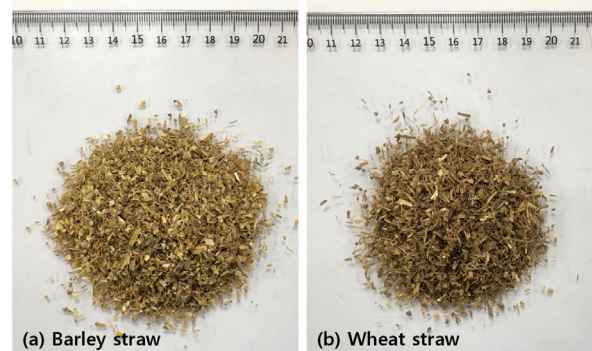


Fig. 1. Feedstock of barley straw (a) and wheat straw (b)

수행하였다. 바이오매스의 고위발열량은 Bomb Calorimeter (LECO AC-600)을 이용하여 측정하였다.

보릿짚과 밀짚 바이오매스의 공업분석 결과를 Table 1에 비교하였다. 일반적인 목질계 바이오매스와의 비교를 위하여, 톱밥의 공업분석 결과^[27]를 함께 나타내었다. 보릿짚의 휘발분과 고정탄소는 밀짚보다 낮고, 회분은 다소 높게 측정되었다. 특히 회분의 경우, 보릿짚과 밀짚 모두 10% 내외의 범위로 측정되었는데 이는 톱밥 등의 목질계 바이오매스의 회분 함유량이 일반적으로 1% 미만으로 낮은 것에 비하여 매우 높은 함량으로 볼 수 있다. 발열량은 밀짚이 보릿짚보다 약간 높게 나타나는데, 두 가지 바이오매스 모두 목질계 바이오매스인 톱밥의 발열량보다 약간 낮지만 그 차이가 크지는 않음을 알 수 있다.

Table 1. Properties of barley straw and wheat straw

Properties		Barley straw	Wheat straw	Sawdust ^[27]
Proximate analysis (Dry basis)	Volatile (wt%)	69.80	72.57	84.51
	Fixed carbon (wt%)	16.50	17.93	15.37
	Ash (wt%)	13.70	9.50	0.12
HHV (MJ/kg)		17.37	18.30	18.43

Table 2는 보릿짚과 밀짚, 톱밥 바이오매스의 원소분석 결과를 나타낸다. 보릿짚의 탄소 및 수소 함량은 밀짚보다 약간 높으나 거의 유사한 수준이고, 산소 함량은 밀짚에 비하여 약간 낮다. 목질계 바이오매스와 비교하여 보았을 때, 농업부산물은 공통적으로 탄소 및 수소 함량은 낮고 산소 함량이 높은 특성을 가지고 있다. 또한 질소 함량은 두 가지 바이오매스 모두 톱밥의 질소 함량에 비하여 높다.

Table 2. Elemental analysis of barley straw and wheat straw (Dry and ash-free basis)

Element (wt%)	Barley straw	Wheat straw	Sawdust ^[27]
C	39.99	39.92	52.29
H	5.16	5.09	6.06
O*	52.70	53.10	41.55
N	2.15	1.89	0.1
S	0	0	0

* By difference

2.2 열분해 실험

본 연구에서는 다양한 온도에서 보릿짚과 밀짚의 열분해 실험을 수행하였다. 열분해 온도는 400°C, 450°C, 500°C로 설정하였고, 각각의 온도에서 열분해 생성물의 수율 및 물성을 비교하였다. Fig. 2는 열분해 실험장치의 개략도를 나타낸다. 실험장치는 Tube reactor, 가열로, 온도조절기, 밸브, 유량계, 응축기, 냉각기 등으로 구성되어 있다. Tube reactor는 외경 19.05 mm, 내경 16.56 mm, 길이 158 mm인 SUS tube로 제작하였으며, 위쪽 입구를 통하여 시료를 채워 넣고 가열로에 투입하도록 하였다. 각 실험조건에서 열분해 실험에 사용한 시료의 무게는 약 10 g으로 하였으며, Tube reactor에 한 번에 채워 넣을 수 있는 시료의 최대량이 5 g이므로 투입은 2회 수행하였다. 가열로에는 질소를 0.01 LPM의 유량으로 공급하여 무산소 분위기를 유지하도록 하였으며, 질소는 Carrier gas의 역할도 동시에 가지고 있다.

가열로 내부의 온도가 온도조절기에서 설정된 열분해 온도에 도달하면, 위쪽의 밸브를 열고 Tube reactor를 투입한 후 신속하게 밸브를 닫아 무산소 분위기가 유지될 수 있도록 하였다. 생성된 열분해가스는 Graham condenser를 통과하면서 응축되고, 응축된 열분해오일은 하단의 플라스크에 포집되며 비응축가스는 플라스크 외부로 배출된다. 응축기의 냉각수 온도는 Chiller를 이용하여 5°C로 유지하였다. 시료 투입 후 약 1분 내외로 열분해가스가 생성되어

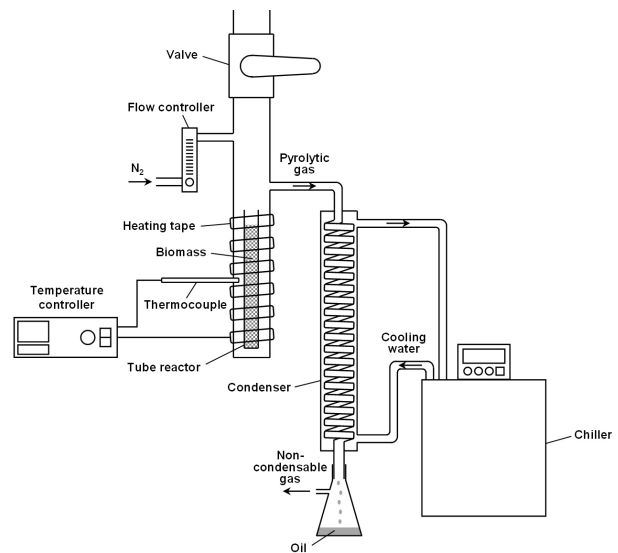


Fig. 2. Schematic of the experimental setup

응축기로 이동하는 것을 관찰할 수 있었으며, 약 5분~10분이 경과하면 육안으로 관찰할 수 있는 열분해가스의 생성이 종료되었다. 따라서, 시료를 투입한 이후 15분이 경과하였을 때 Tube reactor를 가열로 외부로 꺼내어 내부에 생성된 바이오오일의 무게를 측정하고, 플라스크에 포집된 바이오원유 및 응축기 벽면에 일부 남아 있는 바이오원유의 무게를 합산하여 바이오오일 및 바이오원유의 수율을 도출하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 열중량 분석

Fig. 3은 보릿짚과 밀짚의 TGA와 DTG 그래프를 나타낸다. 보릿짚과 밀짚의 TGA 그래프는 Fig. 3(a)에서와 같이 모두 약 130°C 근처에서 완만하게 감소하기 시작하여, 약 230°C부터 급격하게 감소하다가 300~400°C 범위를 지

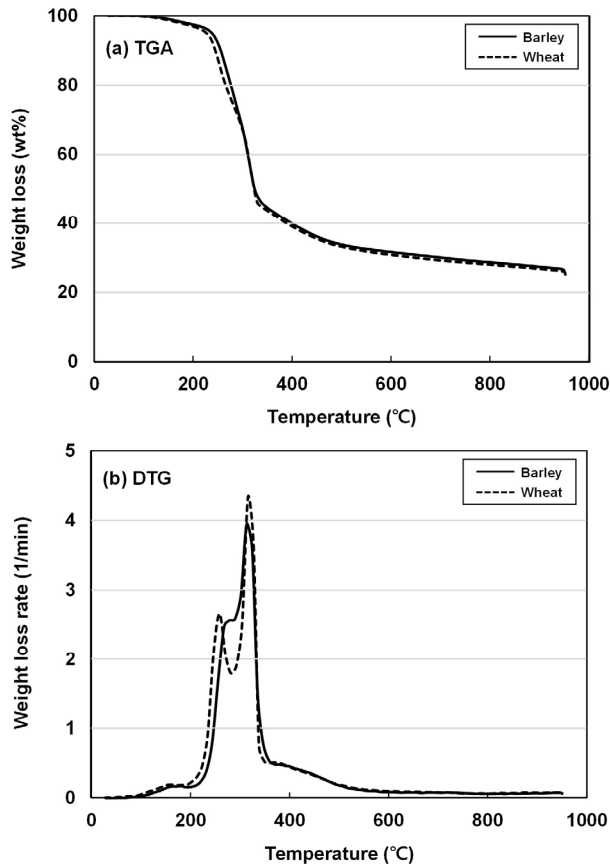


Fig. 3. Thermogravimetric analysis of barley straw and wheat straw

나면서 완만하게 감소하는 경향을 보인다. 전체적으로 보았을 때, 보릿짚의 TGA 곡선은 밀짚과 거의 유사하지만 약간 높은 온도 범위에 분포하는 것을 알 수 있다.

두 가지 바이오매스의 차이점은 Fig. 3(b)의 DTG 그래프에서 잘 구분된다. 보릿짚의 DTG 곡선은 171°C에서 작은 Peak가 처음 나타나고, 279°C에서 완만한 변곡점을 보이며 313°C에서 Peak를 나타낸다. 400°C 이상에서는 완만한 변곡점을 보이면서 감소한다. 밀짚의 DTG 곡선은 163°C에서 작은 Peak가 처음 나타나고, 260°C, 317°C에서 두 개의 뚜렷한 Peak를 나타내는데 317°C의 Peak가 더 큰 값을 가진다. 이후 400°C 부근으로부터는 완만하게 감소한다.

바이오매스 열분해에 관한 선행 문헌에 의하면 온도 상승에 따른 열분해 과정을 크게 네 단계로 구분할 수 있는데, 첫 번째 단계는 $T < 220^\circ\text{C}$ 범위에서 수분의 증발, 두 번째 단계는 $T=220\sim 315^\circ\text{C}$ 범위에서 헤미셀룰로오스의 분해, 세 번째 단계는 $T=315\sim 400^\circ\text{C}$ 범위에서 셀룰로오스의 분해, 네 번째 단계는 $T > 400^\circ\text{C}$ 범위에서 리그닌의 분해이다.^[28,29] Fig. 3(b)의 DTG 곡선은 위의 네 단계를 모두 포함하고 있음을 알 수 있으며, 보릿짚과 밀짚의 DTG peak 크기를 비교하여 보았을 때 밀짚이 보릿짚에 비하여 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스의 분해가 더 활발히 발생함을 알 수 있다. 또한 DTG 곡선에서 400°C 이하(약 380°C)영역에서 변곡점이 관찰되는데, 이 변곡점보다 낮은 온도에서 열분해 실험을 수행하게 되면, 바이오매스에서 열분해가스로의 전환이 충분히 이루어지지 않아 바이오원유보다는 바이오오일이 주로 발생할 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 DTG 곡선에서 변곡점 이상의 온도인 400~500°C 범위에서 실험을 수행하였다.

3.2 열분해 생성물의 수율

보릿짚과 밀짚의 열분해 생성물은 액체상의 바이오원유, 고체상의 바이오오일, 기체상의 비응축가스로 구분할 수 있으며, 각각의 수율은 다음 식과 같이 도출하였다.

$$\text{Oil yield (wt\%)} = \frac{\text{Weight of oil}}{\text{Weight of total supplied biomass} \times 100} \quad (1)$$

$$\text{Char yield (wt\%)} = \frac{\text{Weight of char}}{\text{Weight of total supplied biomass} \times 100} \quad (2)$$

$$\text{Gas yield (wt\%)} = 100 - (\text{Oil yield} + \text{Char yield}) \quad (3)$$

Fig. 4는 다양한 열분해 온도에서 보릿짚과 밀짚의 바이오원유, 바이오촉, 비응축가스의 수율을 나타낸다. 보릿짚 바이오원유 수율은 Fig. 4(a)에서와 같이 전반적으로 40% 내외의 범위이며, 열분해 온도에 따라 증가하는 경향을 보인다. 바이오촉의 수율은 400°C에서는 바이오원유 수율보다 높고 온도에 따라 감소하며, 비응축가스의 수율은 온도에 따라 완만히 증가하는데 그 변화폭은 바이오원유 또는 바이오촉에 비하여 작다.

밀짚 바이오원유의 수율은 Fig. 4(b)에서와 같이 온도에 따라 완만하게 감소하는 특성을 보이는데, 이는 Fig. 4(a)에 나타난 보릿짚 바이오원유의 수율과는 반대되는 경향이다. 또한, 밀짚 바이오원유의 수율은 전반적으로 보릿짚에 비하여 5~10% 높은 것을 알 수 있다. 밀짚 바이오원유의 수율이 온도에 따라 감소하는 원인은 본 연구결과에서 직접적으로

알아내기는 어려울 것으로 판단되지만, 그 원인을 유추하여 보면 Fig. 3의 열중량분석 결과로부터 밀짚이 보릿짚에 비하여 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스의 분해가 더 활발히 일어나는 것으로 생각된다. 밀짚의 경우 온도가 증가하면 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스로부터 발생한 열분해가스의 2차 반응이 더욱 가속화되어 비응축가스 생성이 많아질 수 있고, 이에 따라 바이오원유의 수율은 감소할 가능성이 있다.

밀짚 바이오촉의 수율은 온도에 따라 감소하는 반면에, 비응축가스의 수율은 온도에 따라 증가하는데 이는 Fig. 4(a)에 나타난 보릿짚 바이오매스와 유사한 경향이다. 또한 밀짚 비응축가스 수율의 온도에 따른 변화폭은 보릿짚에 비하여 크게 나타난다. 두 가지 바이오매스에서 바이오촉과 비응축가스의 전반적인 수율 크기를 비교하여 보면, 밀짚의 바이오촉 및 비응축가스 수율은 보릿짚의 바이오촉 및 비응축가스 수율보다 낮음을 알 수 있다.

보릿짚 바이오원유의 최대수율은 500°C에서 41.01% 인데, 이는 밀짚 바이오원유의 400°C에서의 최대수율인 47.16% 보다 약 6% 낮다. 또한 보릿짚 바이오촉의 최대수율은 39.78%로 밀짚 바이오촉의 최대수율인 36.64%보다 높다. 이러한 차이가 발생하는 주요 원인 중 하나로는, Table 1의 공업분석 결과에서와 같이 밀짚 바이오매스의 휘발분 함량이 보릿짚 바이오매스에 비하여 높은 반면 회분 함량은 낮기 때문인 것으로 생각된다. 보릿짚과 밀짚 바이오매스는 회분의 비율이 10% 내외로 비교적 높기 때문에, Fig. 4에서 바이오원유 수율을 원료의 Ash-free 기준으로 함께 표시하였다. Ash-free 기준의 보릿짚과 밀짚 바이오원유 수율은 기존 정의에 비하여 각각 평균적으로 6.2%, 4.9% 정도 상승하는 것을 알 수 있다. 그러나 바이오원유 수율의 차이가 바이오매스의 공업분석 결과에 비하여 상대적으로 크기 때문에, 그 원인에 대한 추가적인 고찰을 다음 절에서 수행하였다.

3.3 열분해 생성물의 물성분석

Fig. 5는 다양한 열분해 온도에서 생성된 보릿짚과 밀짚 바이오원유 샘플을 나타낸다. 바이오원유는 전체적으로 갈색 액체의 성상을 가지고 있으며, 외형적으로 큰 차이를 보이지는 않는다. Fig. 6은 열분해 온도 450°C에서 생성된 보릿짚과 밀짚의 바이오촉 샘플을 나타낸다. 바이오매스 중

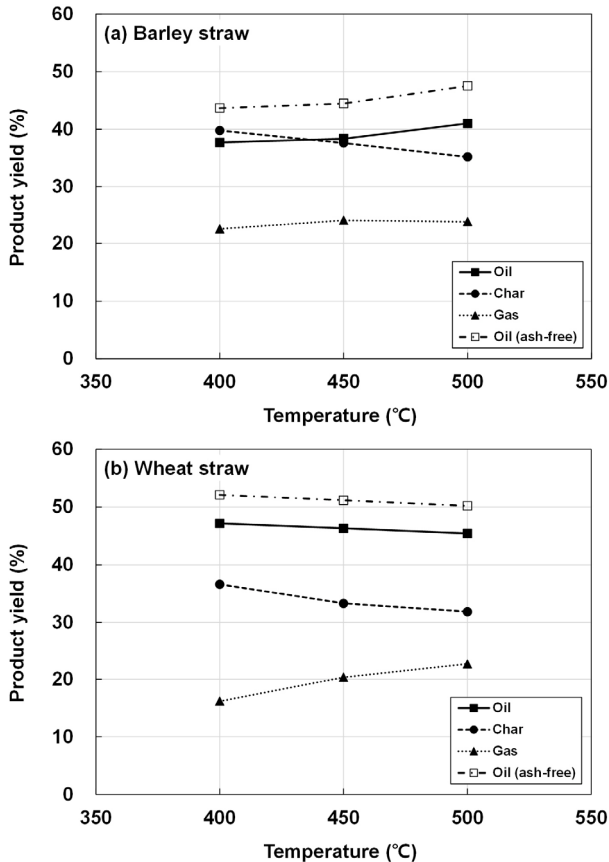


Fig. 4. Pyrolysis product yields of barley straw (a) and wheat straw (b) at various reaction temperatures

류 및 반응온도에 따른 생성물은 외형상으로 차이점이 거의 관찰되지 않으나, 그 물성은 차이가 존재할 수 있다. 따라서 각 실험조건에서 생성된 보릿짚과 밀짚의 바이오원유 및 바이오촉의 고위발열량(HHV)을 Fig. 7에 비교하였다.

보릿짚과 밀짚 바이오원유의 발열량은 약 10 MJ/kg 내외로 거의 유사한 값을 보이고, 온도에 따라 전반적으로 약

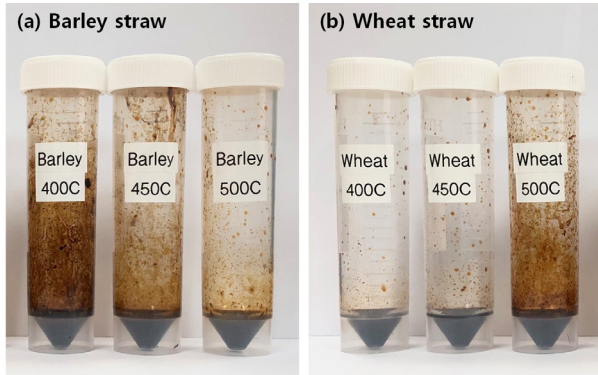


Fig. 5. Bio-crude oil samples of barley straw (a) and wheat straw (b) at various reaction temperatures

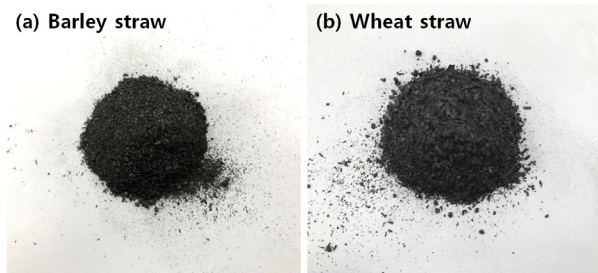


Fig. 6. Biochar samples of barley straw (a) and wheat straw (b) at the reaction temperature of 450°C

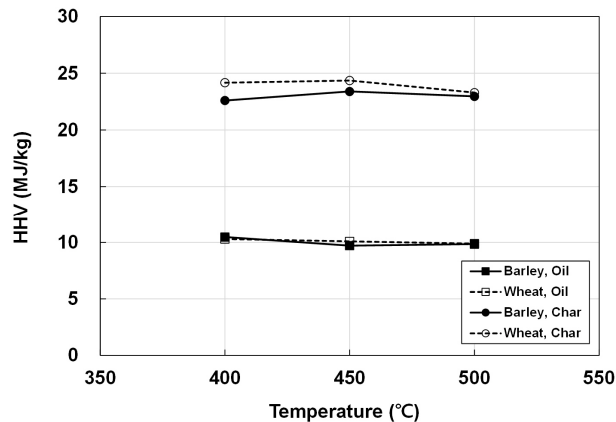


Fig. 7. Higher heating values (HHV) of bio-crude oil and biochar of barley straw and wheat straw at various reaction temperatures

간 감소하는 경향을 보이지만 그 차이는 크지 않다. 바이오원유의 발열량은 Table 1에 표시된 바이오매스 발열량의 60% 미만으로 낮은 편이다. 보릿짚과 밀짚 바이오촉의 발열량은 각각 23 MJ/kg 내외, 24 MJ/kg 내외로 밀짚 바이오촉의 발열량이 약간 높으며, 두 가지 바이오촉의 발열량 모두 열분해 온도 450°C에서 최대값을 보이는 특징이 있다. 밀짚 바이오촉의 발열량이 보릿짚 바이오촉에 비하여 높은 것은 Table 1에서와 같이 밀짚 바이오매스의 회분이 보릿짚에 비하여 낮은 것에 기인한 것으로 생각된다. 바이오원유 및 바이오촉의 발열량을 비교하여 보았을 때, 보릿짚과 밀짚 바이오촉의 발열량은 전반적으로 바이오원유에 비하여 2.2배~2.4배 높고, Table 1에 나타난 바이오매스 원시료에 비해서도 1.2배~1.4배 높다.

목질계 바이오원유의 고위발열량은 일반적으로 16~19 MJ/kg으로 알려져 있는데,^[1,3] 본 연구에서 보릿짚과 밀짚 바이오원유의 발열량은 상대적으로 매우 낮게 측정되었다. 반면에 바이오촉의 발열량은 바이오원유에 비하여 높게 측정되었으므로, 이러한 결과를 좀 더 상세히 고찰하기 위하여 바이오원유 및 바이오촉의 원소분석 결과를 각각 Table 3 및 Table 4에 나타내었다.

Table 3. Elemental composition (wt%) of bio-crude oil of barley straw and wheat straw (Ash free basis)

Feedstock	T (°C)	C	H	O*	N	S
Barley straw	400	26.25	9.28	62.92	1.55	0
	450	24.61	9.08	65.29	1.02	0
	500	23.99	8.75	66.44	0.82	0
Wheat straw	400	24.76	7.28	67.25	0.71	0
	450	25.45	9.01	63.95	1.59	0
	500	24.00	7.50	67.75	0.75	0

* By difference

Table 4. Elemental composition (wt%) of biochar of barley straw and wheat straw (Dry and ash-free basis)

Feedstock	T (°C)	C	H	O*	N	S
Barley straw	400	58.50	3.11	36.87	1.52	0
	450	59.78	2.80	35.93	1.49	0
	500	57.95	2.30	38.20	1.55	0
Wheat straw	400	62.62	3.37	32.44	1.57	0
	450	59.88	2.83	35.84	1.45	0
	500	60.80	2.48	35.24	1.48	0

* By difference

보릿짚 바이오원유의 탄소 함량은 약 25% 내외로 Table 2에 나타난 바이오매스의 탄소 함량인 약 40%보다 15% 정도 낮은 반면에, 수소 함량은 9% 내외로 바이오매스보다 약 4% 높다. 산소 함량은 바이오매스에 비하여 10% 이상 높게 측정되었다. 이러한 낮은 탄소 함량 및 높은 산소 함량은 Fig. 7에 나타난 바이오원유의 낮은 발열량과 연관이 있다. 온도에 따른 원소분석 결과를 비교하여 보면, 온도 증가에 따라 탄소 및 수소 함량은 약간 감소하는데 이는 Fig. 7에서와 같이 보릿짚 바이오원유의 발열량이 온도에 따라 완만하게 감소하는 경향과 일치한다. 또한 산소 함량은 온도에 따라 증가하며 이는 발열량과 반대되는 경향이다.

밀짚 바이오원유의 탄소 함량은 보릿짚 바이오원유와 유사한 수준이고, 수소 함량은 다소 낮다. 원료가 되는 밀짚 바이오매스와 비교해 보았을 때, 탄소 함량은 낮고 수소 및 산소 함량이 높는데 이는 앞에서 서술한 보릿짚 바이오원유와 바이오매스의 관계와 유사하다. 온도에 따른 밀짚 바이오원유의 원소분석 결과를 비교하여 보면, 450°C에서 탄소 및 수소 함량은 최대가 되는 반면에 산소 함량은 최소가 되는데, 보릿짚 바이오원유에서와는 달리 발열량과의 뚜렷한 상관관계는 보이지 않는다.

Table 4에 나타난 보릿짚 바이오촉매와 밀짚 바이오촉매의 탄소 함량은 공통적으로 원료가 되는 바이오매스에 비하여 약 20% 정도 높고, 산소 함량은 15~20% 정도 낮다. 이러한 원소분석 결과는 Fig. 7 및 Table 1에서와 같이 바이오촉매의 발열량이 바이오매스의 발열량보다 높은 경향과 연관성이 있는 것으로 볼 수 있다. 바이오촉매의 수소 함량은 바이오매스에 비하여 2~3% 정도 낮으나, 탄소 및 산소 함량의 차이에 비해서는 매우 작은 수준이므로 바이오촉매와 바이오매스의 발열량 차이의 경향성에 큰 영향이 있지는 않는 것으로 생각된다.

보릿짚과 밀짚 바이오원유의 발열량은 원료로 사용된 바이오매스에 비하여 크게 낮아졌는데, 이는 앞에서 서술한 것처럼 급속열분해 과정에서 바이오원유에 산소 성분이 과도하게 포함되기 때문이다. 선행 연구에 의하면, 바이오매스에 함유된 회분에 의하여 바이오원유 내 수분을 증가시키는 2차 반응이 촉진되는 것으로 알려져 있다.^[30] 바이오매스 내 회분의 Catalytic effect에 의하여, 열분해가스의 2차 분해 반응이 발생하고 이 과정에서 수분이 생성된다. 2

차 분해 반응에 의하여 바이오원유의 수율 또한 감소하는데, 선행 연구에 의하면 바이오매스에 함유된 회분이 약 0.1%에서 4%까지 증가하였을 경우 바이오원유의 수율 감소폭은 최대 20%까지도 도달할 수 있음이 알려져 있다.^[31]

바이오매스 내 회분의 영향에 대해서 선행 연구를 기반으로 좀더 자세히 살펴보면, 바이오매스의 열분해시 회분은 바이오촉매 내부에 잔류하게 되며 이러한 회분은 일반적으로 열분해 생성물 중 바이오원유의 선택도를 저하시키는 것으로 알려져 있다.^[30] 특히, 셀룰로오스와 관련한 열분해 주요 생성물인 Levoglucosan은 회분과의 반응에 의하여 Levoglucosenone, Furan 유도체와 함께 Acetic acid, Acetone, Acetol 등과 같은 저분자 합산소 화합물을 생성하게 된다. 이러한 2차 반응은 회분의 무기물질 종류에 따라 다양하게 나타나는데, Levoglucosan 분해반응은 $K > Na > Ca > Mg$ 순서로 활발히 발생하는 것으로 알려져 있다.^[32] 여기에서 Na와 K는 주로 Formic acid, Glycoaldehyde, Acetol 등을 생성하며, Mg와 Ca는 탈수 반응 및 Furfural 생성을 촉진한다.^[33] 헤미셀룰로오스와 관련된 Xylan에서도 유사한 효과가 관찰된 반면, 리그닌의 경우에는 무기물질의 영향이 크게 나타나지는 않는 것으로 알려져 있다. Mg와 Ca의 셀룰로오스 열분해에 대한 Catalytic effect를 조금 더 구체적으로 살펴보면, 이러한 이온들은 셀룰로오스로부터 일차적으로 바이오촉매를 생성하는 반응을 촉진하며, 또한 Leveglucosan으로부터 저분자 합산소 화합물과 Furan으로의 전환 반응, 그리고 Furan의 분해로부터 바이오촉매 및 비응축가스를 생성하는 반응을 촉진하는 것으로 알려져 있다.^[34] 보릿짚과 밀짚 바이오매스의 회분은 Table 1에서와 같이 각각 13.70%, 9.50%로 매우 높기 때문에, 회분의 Catalytic effect에 의하여 보릿짚과 밀짚 바이오원유의 수율이 일반적인 목질계 바이오원유의 수율보다 감소하는 것으로 생각된다.

보릿짚과 밀짚 등 회분 함량이 높은 바이오매스로부터 바이오원유의 수율을 극대화하기 위한 방안으로, 전처리를 통하여 바이오매스 내 회분을 제거하는 방법들이 제시되고 있다.^[16] 이외에 고려할 수 있는 방법으로는 열분해가스의 체류시간 제어를 통하여 2차 분해 반응을 억제하는 방법 등이 있다. 보릿짚과 밀짚 바이오매스 내 회분의 무기 성분 분석 및 열분해 특성과의 연관성, 바이오원유 수율 향

상 등에 대해서는 추가적인 후속 연구가 필요할 것으로 생각된다.

4. 결론

Lab-scale 고정층 반응기에서 농업부산물인 보릿짚과 밀짚 바이오매스의 열분해 실험을 수행하였다. 보릿짚과 밀짚 바이오매스는 일반적인 목질계 바이오매스에 비하여 회분 함량이 매우 높고, 탄소 및 수소 함량은 낮은 반면 산소 함량은 높게 측정되었다. 다양한 반응 온도에서 바이오원유의 수율을 비교한 결과, 보릿짚 바이오원유의 수율은 40% 내외의 범위로 온도에 따라 증가하는 경향을 보이고, 밀짚 바이오원유의 수율은 46% 내외로 온도에 따라 감소하였다. 두 가지 바이오매스에서 공통적으로 바이오차는 온도에 따라 감소하고, 비응축가스는 온도에 따라 증가하는 경향을 보였다.

보릿짚과 밀짚 바이오원유의 발열량은 모두 10 MJ/kg 내외로, 온도에 따른 뚜렷한 경향성이 존재하지는 않았다. 바이오원유의 발열량은 열분해 원료인 바이오매스에 비하여 60% 미만으로 낮은데 이는 원소분석 결과 산소 성분이 크게 증가하는 결과와도 일치하였다. 바이오원유의 발열량과 함께 수율 또한 감소하였는데, 이는 바이오매스에 함유된 다량의 회분에 의한 Catalytic effect로 인하여 열분해 가스의 2차 분해 반응이 촉진되기 때문인 것으로 판단된다. 따라서, 보릿짚과 밀짚 등 회분이 많이 함유된 바이오매스의 열분해시 바이오원유 수율을 높이기 위해서는, 전처리를 통한 회분 제거 또는 2차 분해 반응의 최소화 등의 방안을 적용할 필요성이 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 2024년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다(20210310100020, 급속 열분해 및 초임계에 탄을 업그레이딩 공정을 통한 초목계 바이오매스로부터 바이오디젤 생산 기술개발).

References

- [1] Czernik, S., and Bridgwater, A.V., 2004, "Overview of applications of biomass fast pyrolysis Oil", *Energy Fuels*, **18**(2), 590-598.
- [2] Qiang, L., Wen-Zhi, L., and Xi-Feng, Z., 2009, "Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils", *Energy Convers. Manage.*, **50**(5), 1376-1383.
- [3] Bridgwater, A.V., 2012, "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading", *Biomass and Bioenergy*, **38**, 68-94.
- [4] Park, S.C., and Lee, J.S., 2014, "Status and challenging issues of the advanced biofuels", *New. Renew. Energy*, **10**(4), 16-21.
- [5] Lee, J., Han, S.S., Kim, D., Kim, J., and Park, S., 2023, "Electrical energy production using biomass", *New. Renew. Energy*, **19**(1), 12-21.
- [6] Bok, J.P., Choi, H.S., Choi, J.W., and Choi, Y.S., 2013, "Fast pyrolysis of *Miscanthus sinensis* in fluidized bed reactors: Characteristics of product yields and biocrude oil quality", *Energy*, **60**, 44-52.
- [7] Choi, S.K., Choi, Y.S., Han, S.Y., Kim, S.J., Rahman, T., Jeong, Y.W., Nguyen, Q.V., and Cha, Y.R., 2019, "Bio-crude oil production from a new genotype of *Miscanthus sacchariflorus* Geodae-Uksae 1", *Renew. Energy*, **144**, 153-158.
- [8] Jeong, Y.W., Choi, S.K., Choi, Y.S., and Kim, S.J., 2015, "Production of biocrude-oil from swine manure by fast pyrolysis and analysis of its characteristics", *Renew. Energy*, **79**, 14-19.
- [9] Bedmutha, R., Booker, C.J., Ferrante, L., Briens, Cedric., Berruti, F., Yeung, K.K.-C., Scott, I., and Conn, K., 2011, "Insecticidal and bactericidal characteristics of the bio-oil from the fast pyrolysis of coffee grounds", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **90**(2), 224-231.
- [10] Bok, J.P., Choi, H.S., Choi, Y.S., Park, H.C., and Kim, S.J., 2012, "Fast pyrolysis of coffee grounds: Characteristics of product yields and biocrude oil quality", *Energy*, **47**(1), 17-24.
- [11] Choi, Y.S., Choi, S.K., Kim, S.J., Jeong, Y.W., Soysa, R., and Rahman, T., 2017, "Fast pyrolysis of coffee ground in a tilted-slide reactor and characteristics of biocrude oil", *Environ. Prog. Sustain. Energy*, **36**(3), 655-661.
- [12] Choi, Y.S., Choi, S.K., Kim, S.J., Han, S.Y., and Jeong, Y.W., 2017, "Effect of biomass particle size on the fast pyrolysis characteristics of palm kernel shell to produce biocrude-oil", *New. Renew. Energy*, **13**(4), 55-63.
- [13] The Farmers Newspaper, "Poor barley crop, abnormal weather causes production to plummet by 28% this year... lowest ever",

- 2024.07.23., <https://www.nongmin.com/article/20240722500692>.
- [14] The Farmers Newspaper, “Wheat self-sufficiency rate ‘reverses’ ... Production expected to decrease by 30% due to abnormal weather and pests”, 2024.07.03., <https://www.nongmin.com/article/20240703500653>.
- [15] The Agriculture Livestock Market News, “Ministry of agriculture, food and rural affairs announces ‘Domestic wheat industry promotion plan for this year’”, 2024.02.28., <https://www.amnews.co.kr/news/articleView.html?idxno=57399>.
- [16] Stefanidis, S.D., Heracleous, E., Patiaka, D.T., Kalogiannis, K.G., Michailof, C.M., and Lappas, A.A., 2015, “Optimization of bio-oil yields by demineralization of low quality biomass”, *Biomass and Bioenergy*, **83**, 105-115.
- [17] Aqsha, A., Tijani, M.M., Moghtaderi, B., and Mahinpey, N., 2017, “Catalytic pyrolysis of straw biomasses (wheat, flax, oat and barley) and the comparison of their product yields”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **125**, 201-208.
- [18] Branca, C., Di Blasi, C., and Galgano, A., 2017, “Pyrolytic conversion of wastes from cereal, protein and oil-protein crops”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **127**, 426-435.
- [19] Sedmihradsk, A., Pohořelý, M., Jevič, P., Skoblia, S., Beňo, Z., Farták, J., Čech, B., and Hartman, M., 2020, “Pyrolysis of wheat and barley straw”, *Res. Agr. Eng.*, **66**(1), 8-17.
- [20] Fu, P., Yi, W., Li, Z., and Li, Y., 2019, “Comparative study on fast pyrolysis of agricultural straw residues based on heat carrier circulation heating”, *Bioresource Technology*, **271**, 136-142.
- [21] Bieniek, A., Jerzak, W., and Magdziarz, A., 2021, “Experimental studies of intermediate pyrolysis of woody and agricultural biomass in a fixed bed reactor”, *E3S Web of Conferences*, **323**, 00003.
- [22] Muzyka, R., Sobek, S., Dudziak, M., Ouadi, M., and Sajdak, M., 2023, “A Comparative analysis of waste biomass pyrolysis in Py-GC-MS and fixed-bed reactors”, *Energies*, **16**(8), 3528.
- [23] Buranov, A.U., and Mazza, G., 2008, “Lignin in straw of herbaceous crops”, *Industrial Crops and Products*, **28**(3), 237-259.
- [24] Fernandez-Akarregi, A.R., Makibar, J., Lopez, G., Amutio, M., and Olazar, M., 2013, “Design and operation of a conical spouted bed reactor pilot plant (25 kg/h) for biomass fast pyrolysis”, *Fuel Processing Technology*, **112**, 48-56.
- [25] Wagenaar, B.M., Prins, W., and van Swaaij, W.P.M., 1994, “Pyrolysis of biomass in the rotating cone reactor: Modelling and experimental justification”, *Chem. Eng. Sci.*, **49**(24), 5109-5126.
- [26] Ingram, L., Mohan, D., Bricka, M., Steele, P., Strobel, D., Crocker, D., Mitchell, B., Mohammad, J., Cantrell, K., and Pittman, C.U. Jr., 2008, “Pyrolysis of wood and bark in an auger reactor: Physical properties and chemical analysis of the produced bio-oils”, *Energy Fuels*, **22**(1), 614-625.
- [27] Choi, Y.S., Choi, S.K., and Jeong, Y.W., 2014, “Development of a tilted-slide reactor for the fast pyrolysis of biomass”, *Environ. Prog. Sustain. Energy*, **33**(4), 1405-1410.
- [28] De, D., and De, D., 2008, “Characterization of an alkali-treated grass fiber by thermogravimetric and X-ray crystallographic analysis”, *Appl. Polym. Sci.*, **109**(3), 2008-2015.
- [29] Yang, H., Yan, R., Chen, H., Zheng, C., Lee, D.H., and Liang, D.T., 2006, “In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: Hemicellulose, cellulose and lignin”, *Energy and Fuels*, **20**(1), 388-393.
- [30] Ranzi, E., Debiagi, P.E.A., and Frassoldati, A., 2017, “Mathematical modeling of fast biomass pyrolysis and bio-oil formation. note I: Kinetic mechanism of biomass pyrolysis”, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **5**(4), 2867-2881.
- [31] Oasmaa, A., Sundqvist, T., Kuoppala, E., Garcia-Perez, M., Solantausta, Y., Lindfors, C., and Paasikallio, V., 2015, “Controlling the phase stability of biomass fast pyrolysis bio-oils”, *Energy Fuels*, **29**(7), 4373-4381.
- [32] Patwardhan, P.R., Satrio, J.A., Brown, R.C., and Shanks, B.H., 2010, “Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose”, *Bioresource Technology*, **101**(12), 4646-4655.
- [33] Lin, F., Waters, C.L., Mallinson, R.G., Lobban, L.L., and Bartley, L.E., 2015, “Relationships between biomass composition and liquid products formed via pyrolysis”, *Front. Energy Res.*, **3**, 45.
- [34] Zhu, C., Maduskar, S., Paulsen, A.D., and Dauenhauer, P.J., 2016, “Alkaline-earth-metal-catalyzed thin-film pyrolysis of cellulose”, *ChemCatChem*, **8**(4), 818-829.