

도시 폐기물 폐목재의 탈휘발 특성

최정후[†] · 김민하 · 조미영 · 박기훈 · 장은진 · 이종민*

건국대학교 화학공학과
143-701 서울시 광진구 화양동 1
*한전전력연구원 녹색성장연구소
305-380 대전광역시 유성구 문지로 65
(2009년 9월 16일 접수, 2009년 11월 4일 채택)

Devolatilization Characteristics of Municipal Wood Waste

Jeong-Hoo Choi[†], Min Ha Kim, Mi Young Jo, Ki Hoon Park, Eunjin Jang and Jong-Min Lee*

Department of Chemical Engineering, Konkuk University, 1 Hwayang-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-701, Korea

*Green Growth Laboratory, Korea Electric Power Research Institute, KEPCO, 65 Munji-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea

(Received 2 September 2009; accepted 17 November 2009)

요 약

질소 분위기의 고온(350~900 °C)의 등온 열중량 분석기를 사용하여 도시 폐기물 폐목재의 탈휘발 특성을 측정 및 고찰하였다. 탈휘발은 온도범위 250~350 °C에서 주로 발생하였다. 휘발분의 양은 온도가 증가할수록 증가하였으나, 527 °C 이상에서는 일정해졌다. 화학반응 율속의 shrinking particle model로 탈휘발반응을 잘 표현할 수 있었다. 탈휘발 활성화 에너지는 13.1~18.5 kJ/g mol이었다.

Abstract – Devolatilization characteristics of municipal wood waste were measured by using an isothermal thermogravimetric analyzer(TGA) and discussed. Volatile matter was mainly released at temperatures between 250 °C and 350 °C. The volatile content increased with an increase of temperature but levelled off at temperatures ≥ 527 °C. The rate of devolatilization could be expressed by a shrinking particle model which was ruled by the reaction rate. The activation energy ranged from 13.1 to 18.5 kJ/g mol.

Key words: Municipal Waste, Wood Waste, Devolatilization, Pyrolysis, Reaction Rate

1. 서 론

나무를 포함한 biomass는 중요한 재생에너지원이며, 주로 C, H, O, N 그리고 다른 미량의 성분으로 구성된다. 연료로서 나무의 특성은 건조 특성, 탈휘발 특성, char의 연소특성으로 나누어 고려될 수 있다.

유동층 연소로와 같은 산소 분위기에서 나무의 분해는 수분과 휘발분의 이탈속도가 상대적으로 매우 빠르기 때문에 먼저 건조, 다음으로 탈휘발에 이은 char의 연소로 구성된 세단계의 반응으로 고려될 수 있다. 건조는 가열과정에 상대적으로 낮은 온도(100 °C 부근)에서 탈휘발에 비해서도 더 빠르게 일어나며, char의 연소속도는 상대적으로 느리고 고온에서 일어난다. 탈휘발은 건조와 char의 연소 사이의 넓은 온도영역에서 발생하며, 나무의 경우에 휘발분이 주 성분을 이루기 때문에 탈휘발 특성의 해석은 폐목재의 연료특성을 규명하는데 중요한 부분을 차지한다.

목재의 탈휘발특성은 시료 크기, 승온 속도, 수분의 영향, 나무의 조성(hemicellulose, cellulose, lignin의 함량)에 영향을 받는 것으로 보고되었다[1-10]. 보고된 모든 연구는 열중량 분석기에서 임의의 승온속도로 온도를 증가시키며 수행되었다. 승온속도가 증가함에 따라서 휘발분의 발생량 및 발생속도가 증가하고, 탈휘발 반응의 활성화 에너지가 감소하였다. 한편 등온으로 유지되는 유동층 연소로에 주입되는 연료는 순식간에 층 온도로 가열되며, 위의 열중량 분석기의 반응조건과는 큰 차이가 있다. Reina 등[4]과 Branca와 Di Blasi[7]는 승온속도(약 1,000 °C/min)가 매우 빠른 열중량 분석기에서 등온(255~435 °C)에 가깝게 실험하여 측정된 목재의 열분해 특성을 보고하였다. 측정된 활성화 에너지(43~143 kJ/g mol)는 비등온에서 측정된 활성화 에너지(195~213 kJ/g mol)에 비해서 훨씬 작았다. 그러나 이들의 조건도 순식간에 고온(700~900 °C)의 유동층 연소로에 투입되는 연료가 처하는 승온조건과 반응온도에는 크게 미흡하다.

본 연구는 유동층 연소로에 주입된 폐목재의 연소과정을 모사하는 고온 조건(350~900 °C)에서 폐목재의 탈휘발 특성의 고찰을 목적으로 수행되었다. 질소 분위기의 등온 열중량 분석기에 건조된 목

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: choijhoo@konkuk.ac.kr

*이 논문은 KAIST 김상돈 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

재시료를 투입하여 탈휘발 속도를 측정하고, 특성값을 고찰하였다.

2. 실험

실험에 사용된 연료는 도시폐기물 폐목재이며, 주요 구성성분으로 wood, particle board, MDF(medium density fiber-board)로 분류하였다. 시료의 특성은 Table 1과 같다. 시료 중 회분의 함량은 매우 작고, 수분과 고정탄소의 함량도 비교적 작으며, 대부분이 휘발분임을 보여준다. 원소분석결과에서는 질량분율로는 탄소와 산소의 함량이 크지만, 몰비로는 수소와 탄소의 함량이 큼을 알 수 있다.

시료의 탈휘발 특성은 Fig. 1과 같은 열중량 분석장치에서 측정하였다. 반응기(영역)는 전기히터로 가열되는 quartz tube(내경 50 mm; 길이 1 m)로 상하로 신속히 이동이 가능하다. 시료가 달려있는 선으로는 K형 열전대선을 사용하였고, 시료접시로 quartz 접시(직경 20 mm)를 사용하였다. 모두 실험온도범위에서 반응에 의한 질량변화가 무시될 수 있음을 확인하였다. 실험은 시료가 유동층 연소로에 투입되는 것과 유사한 조건으로 시행되었다. 시료가 일정량(0.25 g) 담겨진 시료접시를 미리 실험온도로 가열된 질소분위기의 열 중량 분석기 반응영역에 급속히 넣은 후 반응에 의한 질량의 변화를 측정하였다. 시료는 대략 정육면체 모양으로 한 변의 길이는 2~3 mm가 되도록 하였다. 1초 간격으로 측정되는 질량은 pc로 보

Table 1. Properties of municipal wood waste

Sample	Wood	Particle board	MDF
Proximate analysis (as received wt%):			
Moisture	8.9	7.90	10.43
Volatiles	75.88	73.42	76.16
Ash	4.80	1.75	1.44
Fixed carbon	10.42	16.93	11.97
Ultimate analysis (dry basis wt%):			
C	49.00	50.85	47.80
H	5.72	6.00	5.85
O(by difference)	38.83	39.34	39.83
N	1.11	1.85	4.70
S	0.07	0.05	0.22
Ash	5.27	1.91	1.60

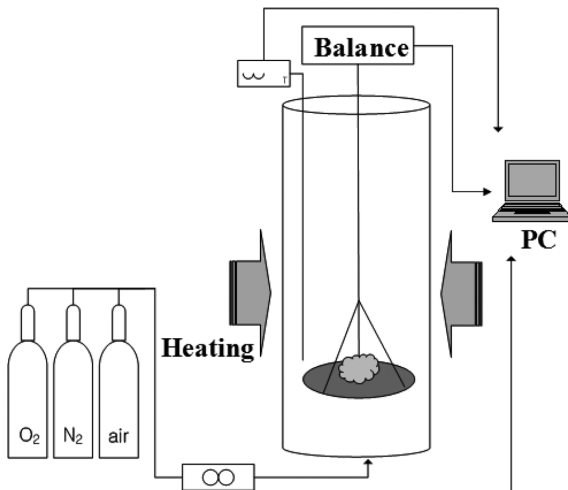


Fig. 1. Thermogravimetric analyzer system.

내져서 기록되었다. 예비 실험에서 quartz 접시 위에 시료가 없는 조건에서 무게의 변화를 측정하였으며, 부력의 영향을 무시할 수 있었다. 배출되는 기체는 반응영역 상부에서 흡입되어 후드로 배출되었다. 시료는 100 °C에서 건조된 후 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

시료의 건조 및 탈휘발 특성을 조사하기 위해서 질소를 주입하는 조건에서 반응온도를 상온으로부터 가열하며 질량변화를 측정하였다. Fig. 2는 이 결과를 보여준다. 수분은 온도 약 100 °C 근방에서 증발되며, 휘발분은 약 250~350 °C 범위에서 휘발되는 것으로 나타났다. 이는 hemicellulose가 225~325 °C, cellulose가 325~375 °C, lignin이 250~500 °C에서 분해된다는 Branca와 Di Blasi[7]의 보고와 유사한 결과를 나타낸다. 탈휘발 특성은 유동층 연소로 내의 온도범위를 고려하여 350~900 °C에서 측정되었다.

Fig. 3은 wood가 탈휘발 될 때, 시간에 따른 탈휘발 특성을 나타낸다. 탈휘발 속도는 온도가 증가함에 따라서 증가하고, 잔류량이 감소하여, 휘발분의 분율도 증가하였다[4,7]. Fig. 4는 폐목재 시료의 온도에 따른 휘발분의 질량분율의 변화 경향을 나타낸다. 휘발

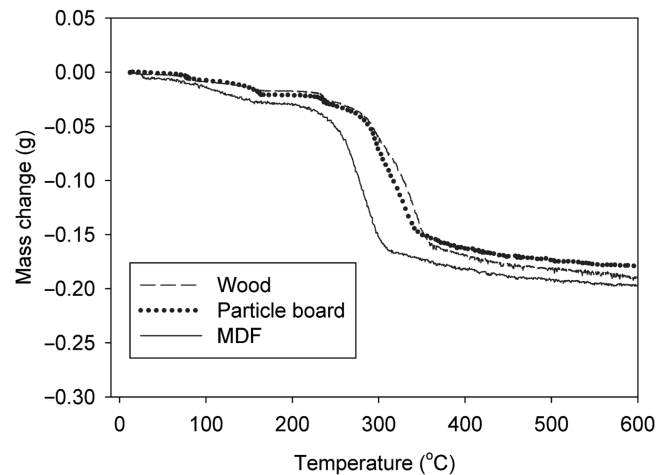


Fig. 2. Drying and devolatilization characteristics of municipal wood waste(N_2 environment; initial temperature: 20 °C; final temperature: 900 °C; heating rate: 10 °C/min; initial sample mass: wood, 0.2504 g; particle board, 0.2502 g; MDF, 0.2560 g).

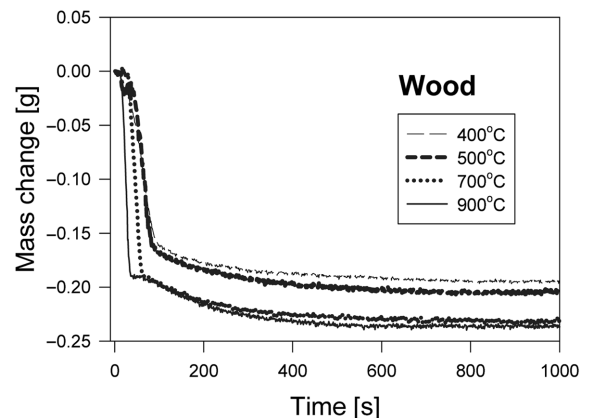


Fig. 3. Effect of temperature on devolatilization of wood.

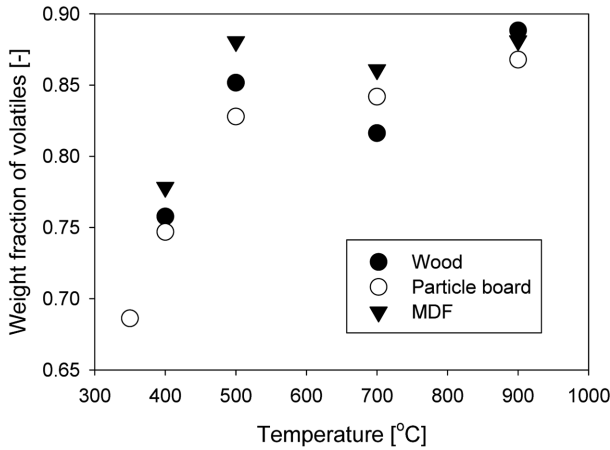


Fig. 4. Effect of temperature on volatile content of municipal wood waste(dry basis).

분의 질량분율은 온도가 증가함에 따라서 증가하며, 온도 527 °C 이상에서는 일정해지는 경향을 나타내었다. 이는 열중량 분석기를 사용하여 forest waste를 시료로 측정한 Reina 등[4]의 보고(온도범위 225~325 °C일 때 0.75, 700~900 °C일 때 0.85)보다 다소 큰 것으로 나타났다.

기체 농도에 대한 반응차수가 영차(zero order)인 기체-고체 반응을 고려하고, 휘발분이 대부분임을 고려할 때, 반응구조는 반응이 진행되면서 입도가 축소하는 shrinking particle model이 적용되는 것으로 판단되었다. 시료가 구형이라고 가정될 때, 탈휘발 특성은 실제로 탈휘발 반응속도(kinetic rate)가 지배하는 반응구조에 가장 근접하였다. 반응속도는 다음의 상관식으로 표현된다[11].

$$-\rho_{Bv} \frac{dr_{cv}}{dt} = k_v \quad (4)$$

ρ_{Bv} 는 시료 단위 부피당 휘발분 질량 $\left[\frac{\text{kg-volatiles}}{\text{m}^3}\right]$, r_{cv} 는 미반응 core 반지름 혹은 입자 반지름, k_v 는 탈휘발 속도 $\left[\frac{1}{\text{s}} \cdot \frac{\text{kg-volatiles}}{\text{m}^2}\right]$ 를 나타낸다. 탈휘발 전환율 X_v 는 처음 시료의 반지름 R_p 로 다음과 같이 표현된다.

$$\left(\frac{r_{cv}}{R_p}\right)^3 = 1 - X_v \quad (5)$$

시간에 따른 탈휘발 전환율과 탈휘발이 완료되기까지 소요되는 시간 τ_v 는 다음의 식으로 표현된다.

$$t = \tau_v \left[1 - (1 - X_v)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (6)$$

$$\tau_v = \frac{\rho_{Bv} \cdot R_p}{k_v} \quad (7)$$

Fig. 5는 각 시료가 탈휘발될 때, 시간에 따른 전환율을 나타낸다. τ_v 는 이 관계에 식 (6)을 적용하여 직선의 기울기로부터 얻어진다.

반응속도상수가 다음과 같이 표현될 때,

$$k_v = k_{vo} e^{-\frac{E_v}{RT}} \quad (8)$$

구형시료의 질량을 m , apparent density를 ρ_s 로 나타내면,

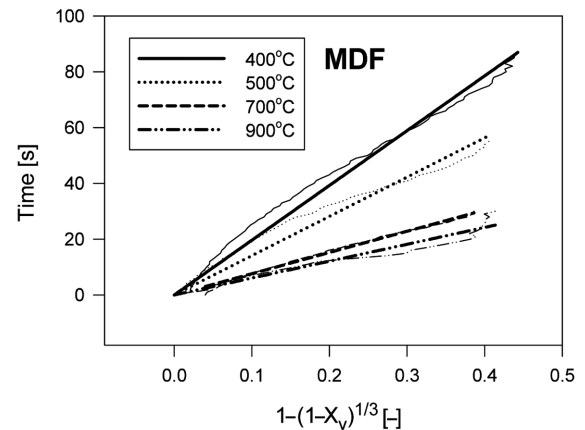
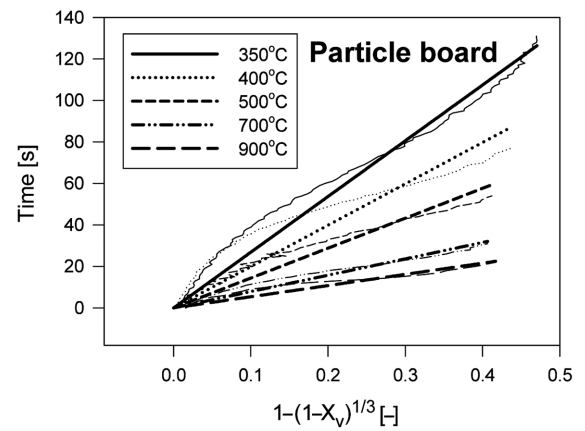
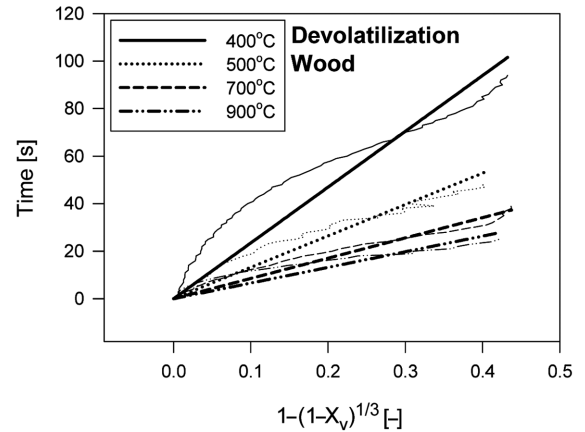


Fig. 5. Time versus conversion(thin line: measured data; thick straight line: theory).

$$\tau_v = \frac{\rho_{Bv}}{k_{vo}} \left(\frac{3m}{4\pi\rho_s} \right)^{\frac{1}{3}} e^{\frac{E_v}{RT}} \quad (9)$$

$$I_v = \frac{\rho_{Bv}}{k_{vo}} \left(\frac{3m}{4\pi\rho_s} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (10)$$

식 (9)와 (10)에 의해서 x-축을 $1/T$, y-축을 $\ln(\tau_v)$ 로 실험값을 그리면 y절편과 기울기 값으로 빈도 인자 k_{vo} 를 포함하는 상수 I_v 와 활성화 에너지 E_v 의 값을 구할 수 있다. 상수 I_v 는 시료의 크기와 모양에 영향을 받는다. 이 때 시료의 탈휘발 속도식은 다음과 같이 표현된다.

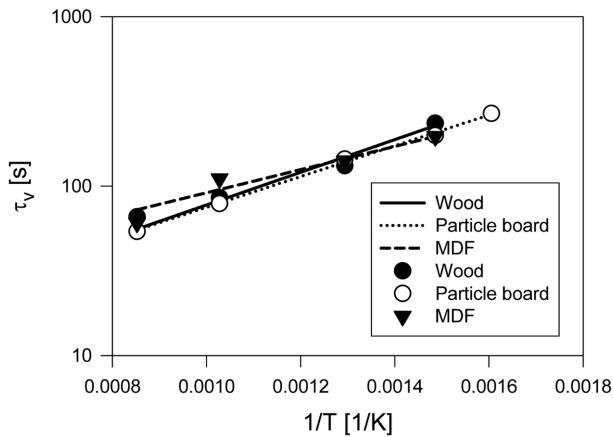


Fig. 6. τ_v versus $1/T$ (symbols: measured values, lines: regressions).

Table 2. Activation energy and I_v of devolatilization of municipal wood waste

Sample	Wood	Particle board	MDF
Activation energy [kJ/g mol]	18.47	17.39	13.08
I_v [s]	8.397	9.257	18.94

$$\frac{dX_v}{dt} = \frac{3(1-X_v)^{2/3}}{\tau_v} \quad (11)$$

Fig. 6은 식 (9)와 (10)에 의해서 탈휘발 활성화 에너지와 I_v 를 구하는 과정을 나타내며, Table 2는 여러 폐목재 시료의 활성화 에너지와 I_v 를 요약하여 나타낸다. 측정된 활성화 에너지는 13~18 kJ/g mol로 비등온 실험에서 측정된 값(195~213 kJ/g mol)과 본 연구(350~900 °C) 보다 낮은 온도(255~435 °C)의 등온에서 측정된 Branca와 Di Blasi [7]의 측정값(44~143 kJ/g mol)보다 작았다. 이는 본 연구의 실험온도가 높고 따라서 가열속도도 더 크기 때문인 것으로 판단되었다[4,7].

4. 결 론

고온(350~900 °C)의 등온조건에서 도시 폐기물 폐목재를 wood, particle board, MDF로 분류하여 탈휘발특성을 측정 및 고찰하였다. 폐목재의 조성은 대부분이 휘발분이며, 연료특성에 있어서 탈휘발과 휘발분의 연소가 중요할 것으로 판단되었다. 탈휘발은 온도범위 250~350 °C에서 주로 발생하였다. 휘발분의 양은 온도가 증가할수록 증가하였으나, 온도 527 °C 이상에서는 일정해지는 경향을 나타내었다. 휘발분이 대부분임을 고려할 때, 탈휘발 반응구조로는 탈휘발이 진행됨에 따라서 입도가 감소하는 shrinking particle model이 적용되고, 반응속도가 분해반응을 지배하였다. 탈휘발 활성화 에너지는 13.1~18.5 kJ/g mol이었다.

감 사

본 연구는 환경부 Eco-Star Project의 지원으로 수행되었습니다.

사용기호

E_v : activation energy [J/g mol]

I_v : reaction constant including frequency factor [s]

k_v : reaction constant [kg/m²s]

k_{vo} : frequency factor [kg/m²s]

m : sample mass [kg]

R : gas constant, 8.314 [J/g mol K]

r_{cv} : radius of unreacted core [m]

R_p : radius of spherical solid sample [m]

t : time [s]

T : temperature [K]

X_v : conversion [-]

그리이스문자

ρ_{Bv} : concentration of volatiles in solid [kg/m³]

ρ_s : apparent density of solid [kg/m³]

τ_v : time required for complete reaction [s]

참고문헌

- Kim, J. D., Choi, I. S. and Lee, B. S., "A Modelling Study on the Pyrolysis of Saw-Dust in a Rotary Kiln," *HWAHAK KONGHAK*, **22**(1), 15-24(1984).
- Choi, K. S., Woo, S. I. and Chung, I. J., "A Study on the Pyrolysis of Wood by Infrared Spectroscopy and Thermogravimetric Analysis," *HWAHAK KONGHAK*, **25**(6), 563-569(1987).
- Maniatis, K. and Buekens, A., "Fast Pyrolysis of Biomass," in A. V. Bridgwater and J. L. Kuester(Ed.), *Res. Thermochem. Biomass Convers.*, [Ed. Rev. Pap. Int. Conf.], Elsevier, London, 179-191 (1988).
- Reina, J., Velo, E. and Puigjaner, L., "Kinetic Study of the Pyrolysis of Waste Wood," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**(11), 4290-4295(1998).
- Di Blasi, C. and Branca, C., "Global Degradation Kinetics of Wood and Agricultural Residues in Air," *Can. J. Chem. Eng.*, **77**(3), 555-561(1999).
- Di Blasi, C., Branca, C., Santoro, A. and Perez Bermudez, R. A., "Weight Loss Dynamics of Wood Chips Under Fast Radiative Heating," *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, **57**(1), 77-90(2001).
- Branca, C. and Di Blasi, C., "Kinetics of the Isothermal Degradation of Wood in the Temperature Range 528-708K," *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, **67**(2), 207-219(2003).
- Branca, C. and Di Blasi, C., "Global Interinsic Kinetics of Wood Oxidation," *Fuel*, **83**(1), 81-87(2003, Volume Date 2004).
- Tsamba, A. J., Yang, W. and Blasiak, W., "Pyrolysis Characteristics and Global Kinetics of Coconut and Cashew Nut Shells," *Fuel Process. Technol.*, **87**(6), 523-530(2006).
- Liu, Q., Wang, S., Wang, K., Luo, Z. and Cen, K., "Pyrolysis of Wood Species Based on the Compositional Analysis," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(2), 548-553(2009).
- Levenspiel, O., *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed., John-Wiley and Sons, Inc., New York, NY, 607(1999).