

유동층 반응기에서의 목질계 바이오매스 입자의 탈휘발 예측 모델

김광수^{*,**} · Bo Leckner^{***} · 이정우^{*,**} · 이은도^{*,**,*†} · 최영태^{**}

*과학기술연합대학원대학교(UST)
305-350 대전광역시 유성구 가정로 217
**한국생산기술연구원
331-822 충남 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89
***찰머스 공과 대학교
SE-412 96 스웨덴 예테보리
(2012년 4월 5일 접수, 2012년 8월 4일 채택)

A Devolatilization Model of Woody Biomass Particle in a Fluidized Bed Reactor

Kwangsu Kim^{*,**}, Bo Leckner^{***}, Jeongwoo Lee^{*,**}, Uendo Lee^{*,**,*†} and Youngtai Choi^{**}

**Department of Green Process and System Engineering, University of Science and Technology (UST),
217 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Korea*

***Korea Institute of Industrial Technology, 89 Yangdaegiro-gil, Ipjang-myeon, Sebuk-gu, Cheonan, Chungnam 331-822, Korea*

****Department of Energy and Environment, Chalmers University of Technology, SE-412 96, Göteborg, Sweden*

(Received 5 April 2012; accepted 4 August 2012)

요 약

목질계 바이오매스의 가스화 및 열분해 공정에서 탈휘발 과정은 매우 중요한 메커니즘 중의 하나이며, 공정 설계 시 반드시 반영되어야 한다. 바이오매스 입자의 탈휘발에 대한 많은 경험식이 존재하지만, 다양한 특성의 바이오매스를 특정 실험조건에서 도출한 경험식에 의존하기는 힘들다. 본 연구는 유동층 가스화 분위기에서의 바이오매스 단일 입자의 탈휘발 과정을 수학적 모델을 통하여 예측하였다. 모델은 다양한 형태의 입자를 구형대로 변환한 뒤, 입자 내부의 drying, shrinkage, heat generation을 고려하여 1차원으로 해석하였다. 또한 탈휘발 과정에 영향을 주는 입자의 크기, 반응 온도, 초기 수분함량, 열전달 계수, 반응모델 등 다양한 변수에 대한 변화를 관찰하였다. 탈휘발 완료시간은 입자의 크기가 커질수록, 초기 수분함량이 높을수록 증가하였으며, 반응온도가 높을수록 선형적으로 감소하였다. 또한 외부 열전달 계수가 300 W/m²K 이상일 경우 큰 변화는 나타나지 않았지만, 입자의 크기가 작을수록 외부 열전달 계수의 영향은 크게 나타났다. 모델 예측값과 문헌의 실험값은 대체로 비슷한 경향을 나타내었으며, 오차 ±10% 이내로 근접하였다.

Abstract – Devolatilization is an important mechanism in the gasification and pyrolysis of woody biomass, and has to be accordingly considered in designing a gasifier. In order to describe the devolatilization process of wood particle, there have been proposed a number of empirical correlations based on experimental data. However, the correlations are limited to apply for various reaction conditions due to the complex nature of wood devolatilization. In this study, a simple model was developed for predicting the devolatilization of a wood particle in a fluidized bed reactor. The model considered the drying, shrinkage and heat generation of intra-particle for a spherical biomass. The influence of various parameters such as size, initial moisture content, heat transfer coefficient, kinetic model and temperature, was investigated. The devolatilization time linearly increased with increasing initial moisture content and size of a wood particle, whereas decreases with reaction temperature. There is no significant change of results when the external heat transfer coefficient is over 300 W/m²K, and smaller particles are more sensitive to the outer heat transfer coefficient. Predicted results from the model show a similar tendency with the experimental data from literatures within a deviation of 10%.

Key words: Devolatilization, Pyrolysis, Woody Particle, Fluidized Bed

1. 서 론

최근 지구온난화 및 유가급등으로 인한 대체 에너지 자원의 필요에 따라 목질계 바이오매스에 대한 관심이 증폭되고 있다. 특히 바이오

매스와 같은 고체 연료의 가스화 공정은 다른 열화학적 공정들에 비해 비교적 오염물질 배출이 적을 뿐만 아니라 에너지 활용 면에 있어서도 차세대 청정 이용기술로 각광받고 있다. 하지만 바이오매스의 다양한 특성으로 인하여 상용화된 가스화 공정은 극소수에 불과하다. 지금까지 개발된 가스화 방법 중 유동층 반응기는 열 전달 및 열 보존율이 높은 물질을 열 전달 매체로 사용하기 때문에 비교적 광

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: uendol@kitech.re.kr

범위한 연료를 사용할 수 있으며, 연료의 특성이 다양한 바이오매스에 적합한 것으로 알려져 있다.

유동층 반응기에 주입된 바이오매스 입자는 일반적으로 건조, 탈휘발, 화 가스화 과정을 거치게 된다. 이 중 탈 휘발 과정은 일반적으로 250~500 °C에서 발생하기 시작하며, 이 때 발생하는 휘발성 가스(volatile)는 바이오매스 입자 무게의 약 80%에 해당된다. 따라서 가스화 공정에서 탈휘발 과정은 중요한 메커니즘 중의 하나이며, 가스화기의 설계 시 반드시 고려되어야 할 요소이다. 탈 휘발 경험 식은 입자의 크기 및 온도 등 적은 수의 변수만을 이용하기 때문에 계산의 복잡성을 피할 수 있는 반면, 해당 실험의 조건과 다를 경우 다양한 바이오매스의 특성을 반영할 수 없게 된다. 따라서 Table 1에서 볼 수 있듯이, 수학적 모델링을 이용한 많은 연구가 진행되고 있다. 고온에 노출된 바이오매스 입자는 물리 화학적 변화를 거치게 되며, 이러한 현상들을 수학적으로 설명하기 위하여 일반적으로 drying, conduction, internal convection, shrinkage, heat generation 을 고려하게 된다. 본 연구는 바이오매스 가스화기의 sub-model로서, 수학적 모델링을 통해 유동층 반응기에서의 바이오매스 입자 내부의 탈휘발을 예측하고, 문헌의 다양한 실험 결과들과 비교 검증하려 한다.

2. Modeling

2-1. 문헌 고찰

Table 1에서 볼 수 있듯이, 많은 연구자들에 의해 목질 계 바이오매스 단일 입자(single particle)에 대한 수학적 모델이 개발되었으며, 일반적으로 drying, internal convection, shrinkage, heat generation을 포함하고 있다. 연료로 사용되는 대부분의 목질 계 바이오매스는 10~50%의 수분을 포함하고 있다. 입자 내부의 수분은 열 전달 및 증발 열에 영향을 미치게 되므로, 일반적으로 건조모델과 함께 탈 휘발 모델링을 수행하게 된다[1]. Internal convection은 입자 내부의 탈휘발 가스의 물질전달에 의한 영향으로서, Darcy's law에 의하여 내부 가스의 속도가 계산된다[2]. 하지만 일부에서는 탈휘발 과정 중 바이오매스 입자는 수축으로 인한 균열이 생기기 때문에, 탈휘발 가스의 물

질전달에 의한 영향은 미미하다는 보고도 있다[3]. Shrinkage는 탈휘발 과정 중 입자의 크기가 감소하는 것으로, 입자의 크기가 줄어들수록 내부 열전달 속도는 증가하게 된다[4]. 일반적으로 탈휘발 종료 시 최종 크기는 최초 크기의 약 50%에 해당되는 것으로 보고되었다[5,6]. Bryden과 Hagge[7]는 큰 입자의 경우($Bi > 10$), shrinkage와 drying이 반드시 포함되어야 한다고 제안하였다. 또한 탈휘발 과정은 흡열반응이므로 이에 해당하는 반응열을 반영하게 된다. 표에서 볼 수 있듯이 바이오매스 입자의 비등방성 특성을 예측하기 위하여, 1차원 구형태의 모델부터 3차원 육면체까지 연구가 진행되어 왔다. 최근에는 유동층 CFD 모델과 단일입자의 탈휘발 모델의 결합을 통해 full simulation에 대한 연구도 발표되었다[8]. 본 연구를 포함한 많은 연구들에서 구형태의 모델을 취하는 이유는, 다양한 형태의 입자를 구형태로 변환시켜 1차원으로 비교적 간단하게 해석할 수 있기 때문이다. 하지만, Kersten 등[9]은 원기둥 형태의 입자의 $1/d_p$ 가 3보다 클 경우, 적절한 결과를 위해서는 2차원 모델을 사용할 것을 제안하고 있다.

바이오매스의 열분해 메커니즘은 일반적으로 단일(single) 또는 다중(multiple) 메커니즘으로 정의되며, 이 때 발생하는 생성물은 volatile (tar, gas), char로 간주된다. 이것을 1차 열분해 반응(primary pyrolysis reaction)이라 부르며, 2차 열분해 반응(secondary pyrolysis reaction)은 tar cracking (tar→light gas), tar repolymerization (tar→char)으로 이루어진다[21]. 휘발성 가스의 조성은 본 연구의 연구범위에서 벗어나므로, 1차 열분해 반응만을 고려하였다. 일반적으로 열분해 반응은 온도의 함수로 이루어진 Arrhenius 식으로 계산되며, kinetic 상수를 필요하게 된다. 바이오매스 단일 입자에 대한 kinetic 상수는 이미 많은 연구가 진행되어 있으며[22-25], Di Blasi [21]는 이러한 열분해 메커니즘을 비롯한 kinetic 상수를 정리하여 보고하였다.

2-2. 모델 가정

탈휘발 모델에 사용된 가정은 다음과 같다.

1. 바이오매스 입자의 형태는 구형이며, 열전달은 등방성이다.
2. 입자 내부의 열전달은 열전도(heat conduction)에 의해서만 진

Table 1. Devolatilization models for wood particle in fluidized bed

Author	Model description					
	Dimension	Shape	Moisture	Internal convection	Shrinkage	Heat generation
Semino and Tongnotti [10]	1-D	Cylinder	No	Yes	No	Yes
Di Felice et al. [11]	1-D	Sphere	No	Yes	No	Yes
Di Blasi [12]	1-D	Cylinder	No	Yes	No	Yes
de Diego et al. [6]	1-D	Sphere	Yes	No	Yes	No
Jand and Foscolo [5]	1-D	Sphere	No	No	Yes	No
Luo et al. [13]	1-D	Sphere	No	Yes	Yes	Yes
Kersten et al. [9]	1-D, 2-D	Cylinder	Yes	Yes	No	No
Saastamoinen [14]	1-D	Cuboid, Cylinder, Sphere	Yes	Yes	No	Yes
Sreekanth et al. [15]	2-D	Cylinder	Yes	No	Yes	Yes
Sudhakar and Kolar [16]	3-D	Cuboid	Yes	No	Yes	Yes
Grønli and Melaaen [17]	1-D	Slab	No	Yes	No	Yes
Bharadwaj et al. [18]	1-D	Sphere	Yes	Yes	No	Yes
Papadikis et al. [8]	1-D	Sphere	No	Yes	No	Yes
Bryden and Hagge [7]	1-D	Slab	Yes	Yes	Yes	Yes
Larfeldt et al. [19]	1-D	Cylinder	Yes	Yes	Yes	Yes
Babu and Chaurasia [20]	1-D	Cylinder	No	No	Yes	Yes
This study	1-D	Sphere	Yes	No	Yes	Yes

행된다.

- 입자에 포함된 수분은 자유수(free water)로 취급한다.
- 생성된 기체상 물질은 고체상 물질과 열적 평형(thermal equilibrium)이다.
- 생성된 탈휘발 가스와 수증기는 생성되는 즉시 배출된다(internal convection 무시).
- 수증기의 재응축(re-condensation)이나 타르의 분해(secondary pyrolysis reaction)는 발생하지 않는다.
- 탈휘발 완료 시간(t_{dev})은 건조기준 전환율(X_w)이 99% 일 때이다.
- 유동화 매체는 질소이다.

1번의 가정을 통해 모델의 차원을 1차원으로 간편화시킬 수 있으며, 또한 구의 중심으로 대칭(symmetry)을 구현할 수 있다. 유효 열전도율(effective thermal conductivity)을 통해 열전도와 입자 내부 공극의 복사를 동시에 고려하였다(가정 2번). 가정 3번은 수분을 결합수(bound water)가 아닌 순수한 물(free water)로 가정하여, 약 100 °C에서 증발되도록 하였다. 가정 4, 5번은 생성된 수증기와 탈휘발 가스는 고체와 동일한 온도를 가지고(thermal equilibrium), 발생되는 즉시 입자의 균열을 통해 배출되는 것으로서, 이는 열손실에 해당된다. 일반적으로 탈휘발 가스는 입자 내부의 좌에 의해 분해되는 것으로 알려져 있다[26]. 하지만 본 연구에서 탈휘발 가스의 조성은 논외이므로, 타르의 cracking은 발생하지 않는 것으로 가정하였다(가정 6번). 가정 7번을 통해 건조기준 바이오매스 입자의 전환율이 99% 일 때, 탈휘발 완료시간(t_0)으로 정의하였다. 유동화 매체의 종류는 입자의 탈휘발에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다[26]. 따라서 유동화 매체로 질소의 물성을 사용하여 유동층의 열전달 계수(heat transfer coefficient)를 계산하였다(가정 8번).

탈휘발 반응은 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 수분 증발(R-1), 가스상 휘발분 생성(R-2), 타르 휘발분 생성(R-3), 화 생성(R-4)으로 구성된다. 여기서 반응 R-2, 3, 4는 경쟁 반응이기 때문에, 변수에 따라 화 생성율이 달라지게 된다. 따라서 입력값에 최종 화 수율을 정할 필요가 없을 뿐만 아니라, 실험결과와도 비슷한 경향을 나타낸다[7,9,17,27].

2-3. 지배 방정식

바이오매스 단일 입자의 탈휘발 과정을 예측하기 위하여, 단일 입자를 N개의 control volume으로 분할하여 계산하였다(Fig. 2). 앞서 언급한 가정 1에 의하여 입자의 중심을 기점으로 대칭(symmetry)이므로, 입자의 중심($i=1$)부터 최외곽($i=N$)까지 N개의 격자점(grid point)으로 분할하였다. 따라서 각각의 control volume은 Fig. 2와 같이, wet wood, dry wood, reacted wood (char and void)로 구분된다. 이를 식으로 나타내면 다음과 같다.

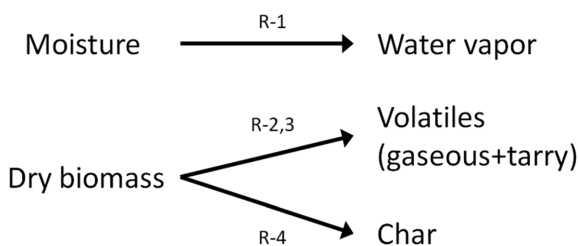


Fig. 1. Reaction scheme for wet wood particle; R-1: drying, R-2,3,4: devolatilization.

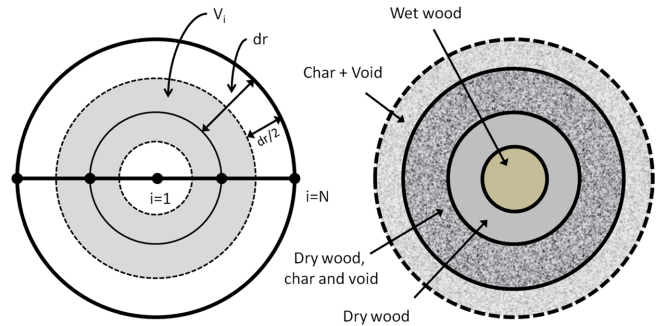


Fig. 2. Particle discretization and discrete volume generation (Left), Char and void formation during devolatilization (Right).

$$f_{wet} + f_{dry} = 1, \text{ 여기서 } f_{wet} = \rho_m / \rho_{m0} \text{ 이다.}$$

$$f_{ur} + f_r = 1, \text{ 여기서 } f_{ur} = \rho_m / \rho_{m0} \text{ 이다.}$$

수분의 건조과정은 탈휘발과 독립적으로 진행되며, 건조된 부분(f_{wet})과 건조되지 않은 부분(f_{dry})으로 구성된다. 건조된 부분은 다시 탈휘발된 부분(f_r)과 미반응 부분(f_{ur})으로 구성된다.

바이오매스 입자와 수분의 보존 방정식은 Table 2에 나타난 것과 같다. 입자의 질량 보존 방정식은 상미분 방정식(ODE)으로 정의되며, 에너지 보존 방정식은 푸리에 열전도 법칙(Fourier heat conduction law)을 적용한 편미분 방정식(PDE)으로 정의된다. 내부 탈휘발 가스 발생에 따른 압력차(Darcy's law) 또는 확산(diffusivity)에 의한 물질전달은 제외하였다. 바이오매스 입자는 건조된 입자(ρ_w)와 수분(ρ_m)으로 구성되며, Fig. 1의 메커니즘(R-1~4)을 통해 수증기, 휘발분, 화를 생성하며, 아래 첨자로 바이오매스(w), 수분(m), 수증기(wv), 가스상 휘발분(gv), 타르 휘발분(tv), 화(c)로 각각 표기하였다.

에너지 보존 방정식(conservation of energy)의 좌측 항($(\rho_s C_{p,s} + S_G C_{p,G}) \partial T / \partial t$)은 control volume의 에너지 축적을 나타내며, 우측 항은 열전도($\partial / \partial r (r^2 k_e \partial T / \partial r)$), 탈휘발에 의한 반응열(H_{dev}), 가스상 생성물의 방출에 따른 열손실(H_r)을 나타낸다. 탈휘발 반응열은 수분

Table 2. Summary of the equations used in devolatilization model for single wood particle

	Equation
Conservation of wood	$(\partial \rho_w) / \partial t = \dot{\omega}_w$
Conservation of moisture	$(\partial \rho_m) / \partial t = \dot{\omega}_m$
Conservation of char	$(\partial \rho_c) / \partial t = \dot{\omega}_c$
Conservation of water vapor	$(\partial \rho_{wv}) / \partial t = \dot{\omega}_{wv}$
Conservation of gaseous volatile	$(\partial \rho_{gv}) / \partial t = \dot{\omega}_{gv}$
Conservation of tarry volatile	$(\partial \rho_{tv}) / \partial t = \dot{\omega}_{tv}$
	$(\rho_s C_{p,s} + \epsilon_{p,G} C_{p,G})$
Conservation of energy	$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 k_e \frac{\partial T}{\partial r} \right) - H_{dev} - H_r$
Wood production rate	$\dot{\omega}_w = -(k_2 + k_3 + k_4) \rho_w$
Moisture production rate	$\dot{\omega}_m = -k_1 \rho_m$
Char production rate	$\dot{\omega}_c = k_4 \rho_w$
Water vapor production rate	$\dot{\omega}_{wv} = k_1 \rho_m$
Volatile production rate	$\dot{\omega}_v = \dot{\omega}_{gv} + \dot{\omega}_{tv} = (k_2 + k_3) \rho_w$
Heat of devolatilization	$H_{dev} = \dot{\omega}_{wv} \Delta h_1 + \dot{\omega}_{gv} \Delta h_2 + \dot{\omega}_{tv} \Delta h_3 + \dot{\omega}_c \Delta h_4$
Heat of released gas phase	$H_r = (\dot{\omega}_{wv} C_{p,wv} + \dot{\omega}_{gv} C_{p,gv} + \dot{\omega}_{tv} C_{p,tv}) T$

Table 3. Physical parameters used in the simulations

Property	Correlation/value	Unit	Reference
Density	$\rho_{w0} = 500$ (initial value)	kg/m ³	
	$\rho_{m0} = 50$ (initial value)	kg/m ³	
	$\rho_G = 1.76$ (at 293 K)	kg/m ³	[11]
Thermal conductivity	$k_e = k_{cond} + k_{rad}$	W/m·K	[17]
	$k_{cond} = f_w k_w + f_r k_c + \epsilon k_G + f_{we} k_m$	W/m·K	[17]
	$k_{rad} = \frac{4\epsilon}{1-\epsilon} \sigma \omega_{wood} d_{por} T^3$	W/m·K	[17]
	$k_w = 0.13 + 0.0003 (T-273)$	W/m·K	[28]
	$k_c = 0.08 + 0.0001 (T-273)$	W/m·K	[28]
	$k_G = 25.77 + 10^{-3}$	W/m·K	[17]
	$k_m = 0.58$ (at 273 K)	W/m·K	[29]
Specific heat	$C_{p,w} = 0.1031 + 0.003867T$	kJ/kg·K	[30]
	$C_{p,c} = 1.39 + 0.00036T$	kJ/kg·K	[31]
	$C_{p,m} = 4.182$	kJ/kg·K	[32]
	$C_{p,gv} = 0.77 + (6.29 \times 10^{-4})T - (1.91 \times 10^{-7})T^2$	kJ/kg·K	[17]
	$C_{p,fv} = -0.1 + (4.4 \times 10^{-3})T - (1.57 \times 10^{-6})T^2$	kJ/kg·K	[17]
	$C_{p,wv} = 0.0006T + 1.667$	kJ/kg·K	[33]
Diameter of pore	$d_{por} = f_w d_{por,w} + f_r d_{por,c}$	m	[17]
	$d_{por,w} = 5.0 \times 10^{-5}$	m	[17]
	$d_{por,c} = 1.0 \times 10^{-4}$	m	[17]
Void fraction	$\epsilon = 1 - (\rho_w + \rho_c) / 1500 - \rho_m / 1000$		[34]
Emmissivity	$\omega_w = 0.8$		[35]
	$\omega_b = 0.7$		[35]
Stefan-Boltzmann constant	$\sigma = 5.67 \times 10^{-8}$	W/m ² ·K ⁴	

의 증발열과 열분해에 따른 homogeneous 상 변화에 따른 열 소모량을 포함한다. 또한 생성된 기체상 물질은 고체상 물질과 동일한 온도를 가지며, 생성 즉시 입자 외부로 방출된다(가정 4, 6번). 모델에 사용되는 물성치는 Table 3에 나열하였다.

2-4. 유효 열전도율(Effective thermal conductivity)

목질계 바이오매스의 열전달율은 열전달의 방향과 온도, 밀도, 수분함량에 따라 변하게 된다. 열전달은 전도, 대류, 복사의 복합적인 현상으로서, 단일 입자 내부의 열전달 현상은 푸리에 열전도 법칙의 형태로 Table 3에 나타낸 바와 같이, 유효 열전도율(effective thermal conductivity, k_e)로 기술할 수 있다. 열전도(conductivity, k_{cond})의 매질은 고체상(미반응 바이오매스, 수분, 화) 물질과 공극(void, ϵ)의 기체이며, 반응이 진행됨에 따라 열전도도가 낮은 화와 공극의 비율이 커지기 때문에, 해당 control volume의 열전도율은 낮아진다. Gronli와 Melaaen[17]에 의해 제안된 복사성 전도(radiative conduction, k_{rad})는 미반응 바이오매스와 화의 미세 구멍(pore, d_{por})을 통해 이루어지며, 식에서 알 수 있듯이 온도의 3승(T^3)에 비례하여 값이 커지게 된다.

2-5. 유동층 열전달 계수

일반적으로 유동층에서의 열전달 계수(h)는 대류성(h_c) 및 복사성(h_r) 열전달 계수의 합으로 나타낼 수 있다(Table 4). 대류성 열전달 계수(h_c)는 바이오매스와 모래 입자의 크기에 영향을 받으며, 복사성 열전달 계수(h_r)는 모래층과의 온도차에 영향을 받는다. 모델에 적용된 열전달 계수(h)는 Palchonok 등[36]의 경험식을 이용하였다. 이 경험식은 구형 입자에 대하여 바이오매스 입자의 크기(d_a)가 유동상의 크기(d_i)와 같을 때($d_a = d_i$)의 Nusselt 수(Nu_1)와, 바이오매스의 입자의

Table 4. Correlations for heat transfer coefficient in bubbling fluidized beds [39]

	Correlation	Condition
Nusselt number	$Nu_1 = 6 + 0.117 Ar_i^{0.39} Pr^{0.33}$	$d_a = d_i$
	$Nu_{i,\infty} = 0.85 Ar_i^{0.19} + 0.006 Ar_i^{0.5} Pr^{0.33}$	$d_a \gg d_i$
		$d_a > d_i$
Interpolation of Nusselt number	$\frac{Nu_a \phi_i^p - Nu_{i,\infty}}{Nu_1 - Nu_{i,\infty}} = \left(\frac{d_i}{d_a}\right)^{\frac{2}{3}}$	$P = \frac{2}{3}$ when $d_i \geq 0.5$ mm $P = 0$ when $d_i < 0.5$ mm
Convective heat transfer coefficient	$h_c = \frac{Nu_a k_g}{d_i}$	
Radiative heat transfer coefficient	$h_r = \omega_e \sigma (T_b + T_w)(T_b^2 + T_w^2)$	
Effective emissivity	$\omega_e = \left(\frac{1}{\omega_{beb}} + \frac{1}{\omega_{wood}} - 1\right)$	
Heat transfer coefficient	$h = h_c + h_r$	

크기가 훨씬 클 때($d_a \gg d_i$)의 Nusselt 수($Nu_{i,\infty}$)를 내삽법으로 근사화하는 방법으로서, 기본적으로 이 경험식은 기포 유동층에서 바이오매스의 입자가 모래 입자에 둘러 싸여 있는 경우를 가정하고 있다. 계산된 열전달 계수의 값은 해당 조건에서 최대치를 나타내고 있으므로 실제 실험값보다 높게 계산된다고 보고되었다[37]. 표의 식에서 볼 수 있듯이 열전달 계수의 값은 바이오매스 입자와 모래 입자의 물리적 성상에 지배적이므로, 바이오매스와 모래 입자의 크기가 작을수록 커지며, 온도가 높아질수록 증가하게 된다. 또한 온도가 올라감과 동시에 반응이 진행되므로, shrinkage에 의해 바이오매스 입

Table 5. Kinetic constants used in the model [22]

Process	Reaction No.	A (1/s)	E (kJ/mol)	Δh (kJ/kg)
Drying				
Moisture $\xrightarrow{k_1}$ water vapor	R-1	5.13×10^{10}	88	2244
Pyrolysis reaction				
Wood $\xrightarrow{k_2}$ gaseous volatile	R-2	1.3×10^8	140.3	150
Wood $\xrightarrow{k_3}$ tarry volatile	R-3	2.0×10^8	133.1	150
Wood $\xrightarrow{k_4}$ char	R-4	1.1×10^7	121.3	150

자의 크기는 줄어들고, 따라서 대류성 열전달 계수(h_c)와 복사성 열전달 계수(h_r)는 증가하게 된다. 본 모델에 사용된 열전달 계수값은 대략 330~500 W/m²K 범위로 계산되었다. 이 값은 Molerus와 Mattmann[38]의 실험값인 290~540 W/m²K과 유사했으며, Leckner [39]에 의해 정리된 실험값에서도 비슷한 수치를 나타내었다.

2-6. 반응속도 상수(Kinetic constants)

탈휘발 모델에 사용된 반응상수는 Chan 등[22]의 모델을 사용하였다. 건조반응(R-1)의 pre-exponential factor는 약 100~120 °C에서 반응이 일어나도록 Bryden and Hagge[7]에 의해 수정된 값을 사용하였다. 수분의 건조에 의한 반응열은 물(free water)의 증발열과 동일하게 적용하였고, 기타 열분해 반응의 상수들은 Table 5에 나타내었다. 반응상수는 다음과 같이 Arrhenius의 1차 반응식으로 나타내어진다.

$$k_i = A_i \exp(-E_i/RT) \quad (2)$$

2-7. 초기 및 경계조건

에너지 및 물질 보존 방정식은 아래와 같은 초기조건과 경계조건을 이용하여 계산된다. $t=0$ 일 때, 바이오매스 입자는 아래의 조건으로 동일하게 적용된다.

$$T_i = 300 \text{ K}$$

$$f_w = 1, \text{ 따라서 } \rho_w = \rho_{w0}; \rho_c = 0 \text{ 이 된다.}$$

$$f_{wet} = 1, \text{ 따라서 } \rho_m = \rho_{m0} \text{ 이 된다.}$$

바이오매스 입자의 최외곽 표면의 경계조건은 대류에 의한 열전달 방정식으로 정의되며, 열전달 계수는 앞서 언급한 바와 같이 대류 및 복사의 복합 계수이다.

$$k_e \frac{\partial T}{\partial r} \bigg|_{r=R} = h(T_b - T_w) \quad (3)$$

입자 중심점 대칭조건은 다음과 같다.

$$\frac{\partial T}{\partial r} \bigg|_{r=0} = 0 \quad (4)$$

2-8. 입자 형태 변환

바이오매스 입자의 형태와 크기(직경)는 탈휘발 시간에 아주 밀접한 연관성을 가지고 있다. 따라서 다양한 형태의 바이오매스 입자를 구형대로 변환하기 위해서는 열전달 표면적과 입자의 부피를 고려해야 한다. 원기둥과 직사각형 형태의 입자에 대하여, Kumar와 Kolar [38]에 의해 제안된 등가 직경(equivalent diameter, d_{eq}) 공식을 이용하여 변환하였다(식 5-7).

$$d_{eq} = \phi_d d_{cyl} \text{ 또는 } d_{eq} = \phi_l l_{cyl} \quad (5)$$

$$\phi_d = \frac{3}{\left(2 + \left(\frac{1}{l_{cyl}/d_{cyl}}\right)\right)} \quad (6)$$

$$\phi_l = \frac{3}{\left(1 + \left(\frac{2}{d_{cyl}/l_{cyl}}\right)\right)} \quad (7)$$

직사각형에 대해서는, $d_{cyl} = 2ab/(a+b)$ 이다(a, b 는 각각 가로, 세로 길이). 여기서, ϕ 는 형상 계수(shape factor)로서, 0~1의 값을 가지며 ϕ_d 또는 ϕ_l 을 사용해도 등가직경의 값은 동일하게 나타난다. 만약 $d_{cyl} = l_{cyl}$ 일 경우, 형상 계수는 1이 되며, 등가직경은 d_{cyl} 또는 l_{cyl} 과 같게 된다.

2-9. Shrinkage

Jand와 Foscolo[5], de Diego 등[6]의 실험을 통해 탈휘발 종료 시 입자의 최종 부피는 최초 부피의 약 50%에 해당되는 것으로 알려져 있다. 입자의 크기(직경)은 탈휘발 과정이 진행됨에 따라 선형적으로 감소한다는 가정으로[5], 이를 식으로 나타내면 다음과 같다(식 8).

$$d(t) = 2r(t) = \sqrt[3]{d_0^3 - (d_0^3 - d_{fin}^3)X_w} \quad (8)$$

여기서 전환율(X_w)은,

$$X_w = \sum_{i=1}^N (X_{w,i} V_i) / V_t \quad (9)$$

$$X_{w,i} = (\rho_{w0} - \rho_w) / \rho_{w0} \quad (10)$$

입자의 최종 부피가 최초 부피의 50%일 경우, 최종 직경은 다음과 같다.

$$d_{fin} = \sqrt[3]{0.5d_0} \quad (11)$$

입자의 직경이 작아질수록 열전달 계수의 값은 증가하게 되며, 따라서 입자 내부의 열전달 속도는 빨라지게 된다. 또한 shrinkage로 인한 최종 부피의 감소는 화의 수율에 큰 영향을 주게 된다. 따라서 건조기준 화 생성율은 다음과 같다(식 12).

$$\text{Char yield}(\%) = \frac{\rho_c d_{fin}^3}{\rho_{w0} d_0^3} \quad (12)$$

2-10. 해석 방법

편미분 방정식인 에너지 보존 방정식은 테일러 급수 전개를 이용하여 2차 중앙 차분 근사식으로 나타낸 후, implicit scheme을 이용하여 해를 구하였다. 바이오매스 입자는 앞에서 보았듯이, N개의 control volume에 대하여 각각의 전환율(X_w)에 따른 물성치를 단위 시간마다 계산하였다. 각각의 물성치는 대부분 온도와 전환율에 따라 값이 바뀌게 되며(Table 3), 새롭게 갱신되는 온도는 이전 단위시간의 온도에서 계산된 물성치를 이용하여 계산된다. 계산 단위시간은 0.05초로 하였으며, 단위시간에 따른 결과값의 차이는 1% 이내로 안정적이었다. 격자점의 갯수가 50개 이상부터는 큰 차이를 나타내지 않았지만, 결과값의 안정화를 위해 100개의 격자점을 사용하였다. 방정식의 연산은 Matlab software (Ver. 2006b, The MathWorks, Inc.)를 이용하였으며, 문헌의 실험값은 Engauge Digitizer (version 4.1, freeware)를 이용하여 추출하였다.

3. 결과 및 토의

바이오매스 입자의 탈휘발 과정에서 발생하는 현상들을 수학적 모델을 이용하여, 탈휘발 과정을 예측하고 이를 실험결과들과 비교하였다. 입자의 탈휘발 완료시간에 초점을 두고, 이에 영향을 주는 인자들을 변경하며 결과를 관찰하였다. 또한 입자 내부의 온도 분포나 전환율, 휘발성 가스 생성율을 문헌의 결과와 비교하였다. 인용된 문헌의 실험은 기포 유동층 반응기에서 진행되었으며, 유동화 매체의 유속은 실험마다 다소 차이가 있지만 기포 유동화 상태로 유지되었다.

3-1. 입자 내부의 탈휘발 과정

Fig. 3은 유동층 반응기(bed temperature=1123 K, sand size=520 μm)에 투입된 바이오매스 입자($d_p=10$ mm)의 탈휘발 과정을 모델을 통해 해석한 결과로서, 입자 내부의 온도와 전환율 분포를 나타내었다. 약 600 K 이상에서부터 탈휘발이 시작되는 것을 볼 수 있으며, 탈휘발이 완료된 바깥쪽은 열전달율이 낮은 화와 공극으로 구성되어서 온도차(dT/dr)가 큰 것을 볼 수 있다.

de Diego[6]는 탈휘발 가스의 생성율을 측정하기 위하여 생성된 탈휘발 가스를 산소와 함께 연소시켜, 산소 소모량을 측정하였다. 실험 정보가 부족하여, 휘발분의 생성량을 절대적으로 비교는 불가능

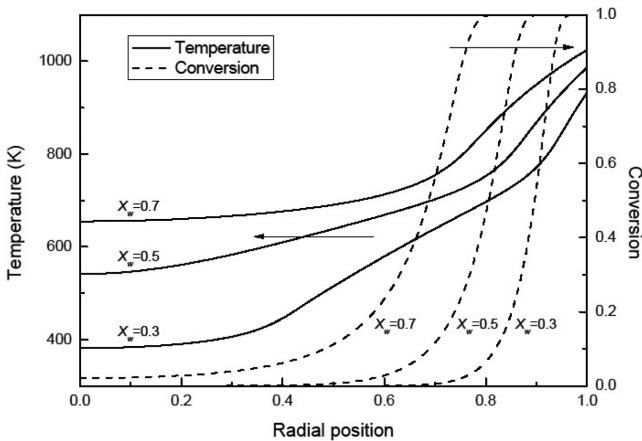


Fig. 3. Temperature and conversion profile for the particle ($d_p=10$ mm, bed temperature=1123 K, sand size=520 μm).

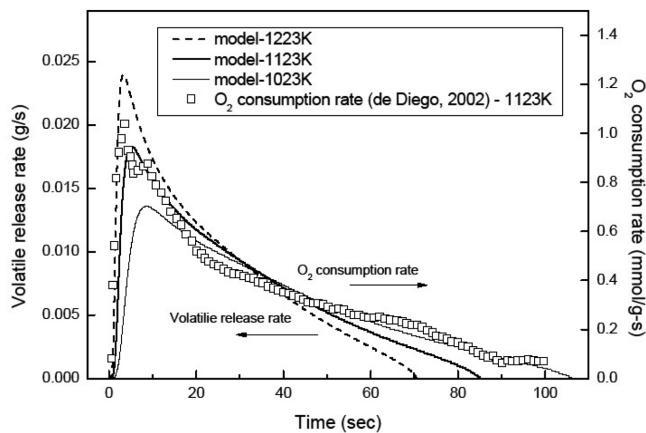


Fig. 4. Volatile release rates and O_2 consumption rate as a function of time for model comparison with experimental data of dried particle ($d_p = 14.5$ mm, sand size = 550 μm).

했지만, 실험조건을 동일하게 하여 탈휘발 가스의 생성율을 예측한 결과, Fig. 4에서 볼 수 있듯이 생성율의 최고 및 종료 시점에서 비슷한 경향을 나타내었다.

3-2. 입자 크기의 영향

바이오매스 입자의 크기는 탈휘발 시간에 직접적인 영향을 미치는 인자로서, Di Blasi와 Branka[41]와 Sreekanth 등[15]의 실험 결과와 모델의 예측 결과를 비교하였다. Di Blasi와 Branka의 실험(exp1)은 원통형 입자(길이 20 mm, 직경 2~10 mm, l/d 비 2.0~10)를 이용하여, 직경 200 m의 유동사와 1107 K의 온도에서 진행되었다. Sreekanth 등의 실험(exp2)은 직경 520 m의 유동사를 사용하여 1123 K에서 진행되었으며, 실험에 사용된 바이오매스는 약 10%의 수분을 포함하는 길이 20 mm, 직경 10~30 mm의 원통형 입자(l/d 비 0.67~2.0)이다[15]. 이를 식 (5-7)를 이용하여 등가 직경(d_{eq})으로 변환한 뒤, Table 3에 나타난 바와 같이 초기값으로 $\rho_{w0}=500$ kg/m³, $\rho_{m0}=50$ kg/m³을 가정하고 예측하였다. Di Blasi와 Branka 및 Sreekanth 등의 실험에서는 탈휘발 완료시간을 바이오매스의 전환율이 각각 95, 99%일 때의 시점(t_{95} , t_{99})으로 정의하였기 때문에, 모델의 완료시간 또한 실험과 동일하게 설정하였다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 실험값과 예측값 모두 입자의 크기와 비례하여 선형적으로 증가되었다. Di Blasi와 Branka의 실험(exp1)과 예측값은 약 $\pm 20\%$ 이내의 오차로 비슷한 경향을 나타내었지만, 실험에 사용된 입자의 높은 l/d 비(2~10)로 인하여 l/d 비가 5 이상에서는 최대 $\pm 35\%$ 의 오차를 나타내었다. 반면, Sreekanth 등의 실험(exp2)에서는 비교적 낮은 l/d 비(2 이하)의 영향으로, 예측값과 실험값의 오차는 $\pm 10\%$ 이내로 근접하였다.

3-3. 온도의 영향

반응온도는 바이오매스 입자의 크기와 함께 탈휘발에 가장 직접적인 변수이다. 은 등가 직경 5.5 mm 바이오매스 입자의 승온 곡선으로서, Di Blasi와 Branka[41]의 측정값과 비교하였다. 그림의 실선과 점선은 입자 중심의 온도를 예측한 것으로서, 완만하게 오르는 부분과 급격하게 오르는 부분을 볼 수 있다. 이는 에너지 보존 방정식의 우항에 나타난 탈휘발에 의한 반응열(H_{dev})과 가스 방출에 의한

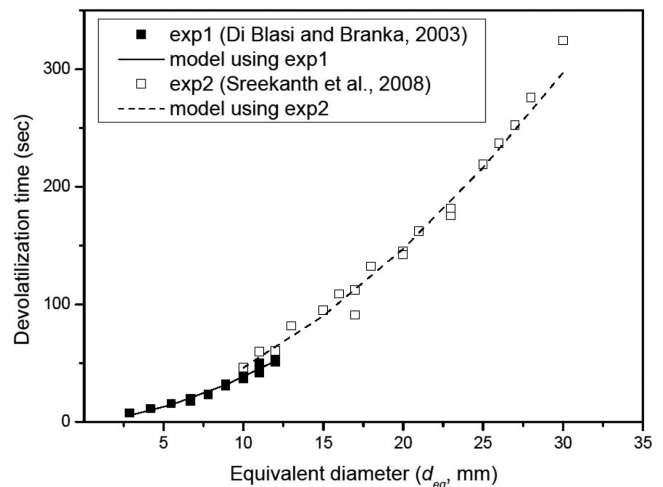


Fig. 5. Predicted and measured devolatilization times of cylindrical wood particles (exp1: bed temperature = 1107 K, sand size = 200 μm , wood particle l/d ratio=2.0~10; exp2: bed temperature = 1123 K, sand size = 520 μm , wood particle l/d ratio = 0.67~2.0).

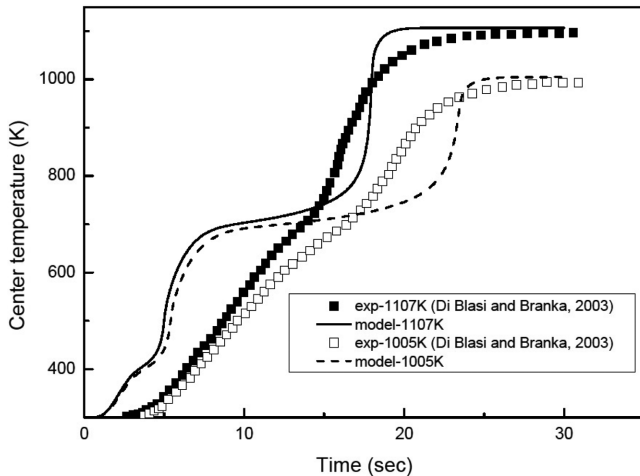


Fig. 6. Transient temperature profile of the model and experimental data on the center of cylindrical particle having a length of 20 mm and a diameter of 4 mm (bed temperature = 1005 K and 1107 K, sand size = 200 μm).

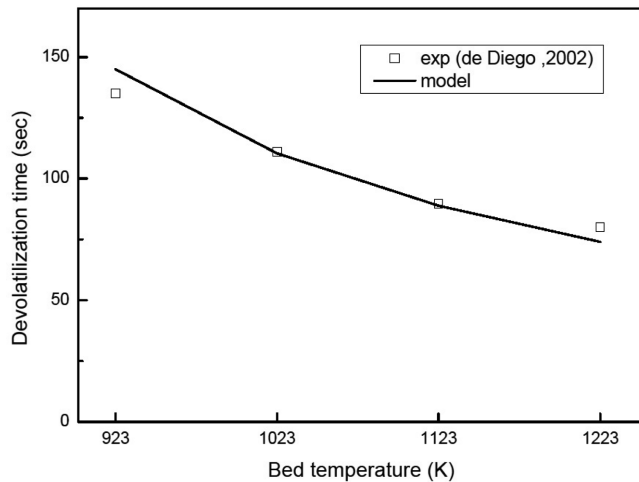


Fig. 7. Predicted and measured devolatilization times for a cuboid particle (14.5×14.5×14.5 mm) at different bed temperatures (sand size = 550 μm).

열손실(H_r)의 영향으로, 앞서 가정 5번에서 언급한 생성물(수증기, 탈휘발 가스)이 생성되는 즉시 방출되는 것으로 가정하였기 때문이다. 따라서 수분의 증발(약 2~5초)과 탈휘발 가스의 생성과 방출(약 8~15초)이 진행되는 구간에서는, 열손실에 의하여 완만한 승온 곡선을 그리게 되고, 각각이 반응이 종료된 이후에는 열손실이 0이 되므로 급격하게 상승하는 것을 볼 수 있다. 측정값과 예측값의 승온 경사도는 다소 차이가 나지만, 외부 온도와의 온도평형(thermal equilibrium)에 이르는 시점은 비슷하였다.

Fig. 7에서는 온도에 따른 탈휘발 완료시간의 차이를 de Diego 등 [6]의 실험값과 예측값을 나타내었다. 실험에 사용된 입자는 정사각형(14.5×14.5×14.5 mm)이며, 수분함량은 8.3%이다[6]. 온도에 따른 탈휘발 시간의 차이는, 예상대로 온도가 증가할수록 탈휘발 시간은 감소하였다. 모델을 이용한 예측값의 결과는 전반적으로 오차 $\pm 10\%$ 이내로 실험값에 근접하였다. 하지만 923 K과 1223 K에서의 오차가 약 $\pm 7.5\%$ 인 반면, 1023~1123 K에서의 오차는 $\pm 1\%$ 이내로 보다 실험값과 근접하였다.

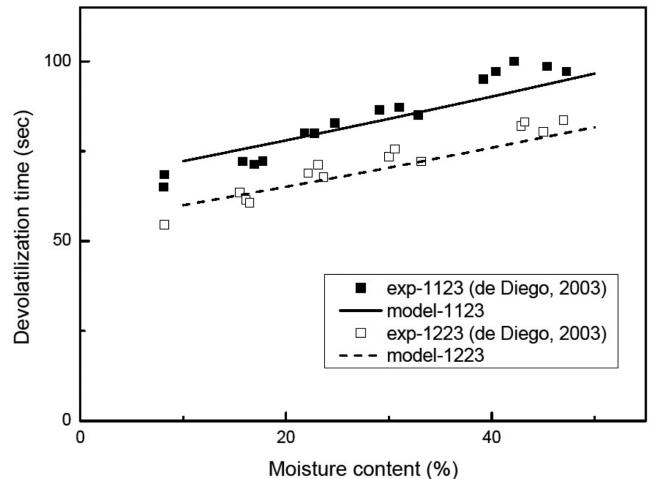


Fig. 8. Influence of initial moisture content on the devolatilization time for a cuboid particle (10×16×15 mm) at bed temperature of 1123 K and 1223 K (sand size = 550 μm).

3-4. 초기 수분 함량의 영향

앞서 설명한 바와 같이, 바이오매스 가스화에 사용되는 목질계 바이오매스는 일반적으로 10~50%의 수분을 포함하고 있다. de Diego 등[1]는 직사각형 입자(10×16×15 mm)에 초기 수분을 약 10~50% 까지 변화시켜, 탈휘발 시간에 대한 수분의 영향을 관찰하였다. Fig. 8에서, 탈휘발 완료시간은 초기 수분 함량이 높아질수록 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 입자의 초기 조건($\rho_{w0}=500 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{m0}=50\sim 250 \text{ kg/m}^3$)을 변화시켜 예측한 결과, 실험값과 동일한 경향을 나타내었으며, 탈휘발 완료시간(t_{95})의 차이는 오차 $\pm 10\%$ 이내로 나타났다. 이를 통해, 바이오매스 입자에 포함된 수분을 자유수(free water)로 가정(가정 3번)하여 해석해도 비교적 타당한 결과값을 나타내는 것을 알 수 있었다. 또한 초기 수분 함량이 10%에서 50%로 증가될 경우, 탈휘발 시간은 약 30% 증가되는 것으로 나타났다.

3-5. 외부 열전달 계수의 영향

유동층에서의 열전달 계수는 유동사의 크기에 따라 값에 차이가 나지만, 유동사의 직경이 540 μm 일 때 290~540 $\text{W/m}^2\text{K}$ 으로 보고되어 있다[38]. 예측 모델에 사용된 열전달 계수는 Palchonk 등[36]의 경험식을 이용하였으며, 반응이 진행됨에 따라 shrinkage에 의하여 열전달 계수값은 상승하였다. 계산된 값은 330~500 $\text{W/m}^2\text{K}$ 범위였으며, Molerus와 Mattmann[38]의 실험값(290~540 $\text{W/m}^2\text{K}$)과 유사하게 나타났다.

앞서 2.5절에서 언급하였듯이, Palchonok 등의 경험식을 사용하여 계산된 열전달 계수의 값은 실제값보다 높게 계산된다. 따라서 열전달 계수의 값에 따른 영향을 알아보기 위하여, 열전달 계수의 값을 상수로 고정시켜 값의 크기에 따른 탈휘발 시간의 변화를 살펴보았다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이, 열전달 계수의 값이 증가함에 따라 탈휘발 시간이 감소되는 것을 볼 수 있다. 하지만 약 300 $\text{W/m}^2\text{K}$ 이상에서는 큰 차이를 보이지 않았으며, 특히 바이오매스 입자의 크기가 클수록 그 차이는 줄어들었다. 탈휘발 완료시간에 대하여, 직경 20 mm의 경우 열전달 계수 300 $\text{W/m}^2\text{K}$ 과 700 $\text{W/m}^2\text{K}$ 의 차이가 약 7%인 반면, 직경 10 mm의 경우는 약 18%의 차이를 보였다. 이것은 Biot 수의 정의와 같이, 입자의 크기가 클수록 외부 열전달보다 내부 열

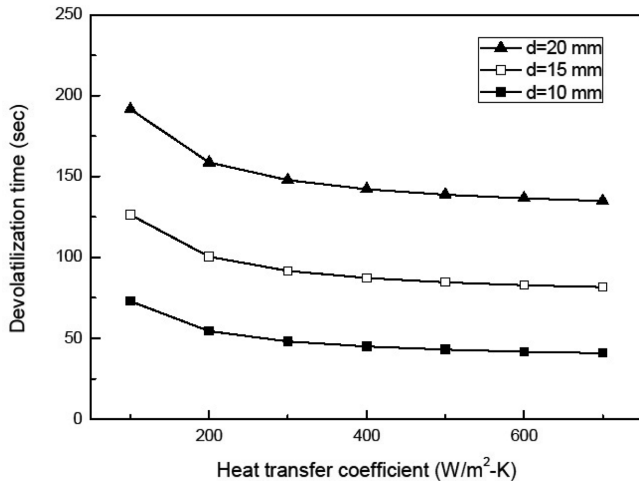


Fig. 9. Influence of heat transfer coefficient on devolatilization time for the different size of sphere particle at bed temperature of 1123 K.

전도에 의한 영향이 커지기 때문인 것으로 분석할 수 있다.

3-6. 반응속도 모델의 영향

본 예측 모델에 사용한 Chan 등[22]의 모델 이외에도 많은 kinetic 모델들이 알려져 있다. 따라서 kinetic 모델의 영향을 살펴보기 위하여, Thurner와 Mann[23], Davidsson[24], Font 등[25]의 모델을 적용하여 비교하였다. 비교된 모델의 반응상수는 Table 6에 나타내었다. Davidsson의 경우 활성화 에너지의 값이 가장 작기 때문에, Fig. 10에서 볼 수 있듯이 탈휘발이 빠르게 진행되는 것을 알 수 있다($t_{99}=41.5$ 초). Chan 등의 결과($t_{99}=46$ 초)와는 약 10% 차이가 나며, Thurner와 Mann, Font 등의 모델과는 약 $\pm 5\%$ 의 차이를 보였다. 화 생성율은 화 반응(R-4)의 활성화 에너지 값이 가장 높은 Chan 등의 모델이 11.5%로 가장 낮게 나왔으며, 나머지는 15% 전후로 생성되었다. 화의 생성율은 사용되는 바이오매스의 특성에 따라 차이가 나지만, 일반적으로 10~18% 범위로 보고되고 있다[41].

3-7. 민감도 분석(Parameter sensitivity)

모델에 사용된 주요 물리적 변수(열전달 계수(h), 고체상 물질의 비열($C_{p,S}$), 기체상 물질의 비열($C_{p,G}$), 반응열(dH), 방사율(ϵ_{eff}), 유동사 크기(d_{bed}), 바이오매스 밀도(ρ_w), 열전도율(k_{eff}), pre-exponential factor(A), 활성화 에너지(E))의 변화에 따른 탈휘발 시간의 변화를 관찰하였다. 변수는 $\pm 30\%$ 로 변경하여 관찰하였으며, 결과는 Fig. 11에 요약하여 나타내었다. 결과들은 직경 10 mm 입자, 반응온도 1123 K, 유동사 직경 500 μm 에서의 예측값을 기준으로 비교하였다. 기준값과의 차이가 20% 이상 발생하는 변수는, 바이오매스의 밀도(ρ_w), 열

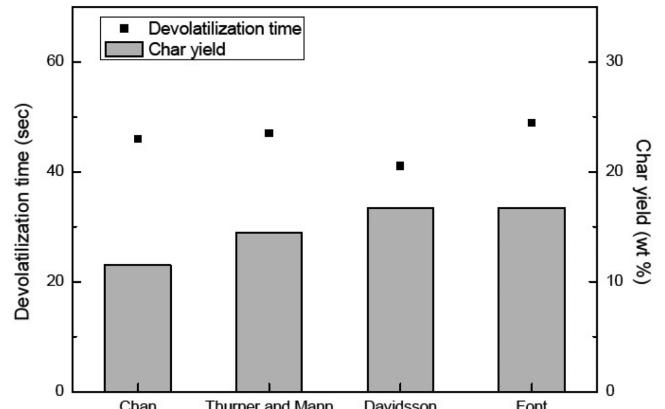


Fig. 10. Influence of different kinetic constants on devolatilization time and final char yield for the diameter of 10 mm sphere particle (bed temperature = 1123 K, sand size = 520 μm).

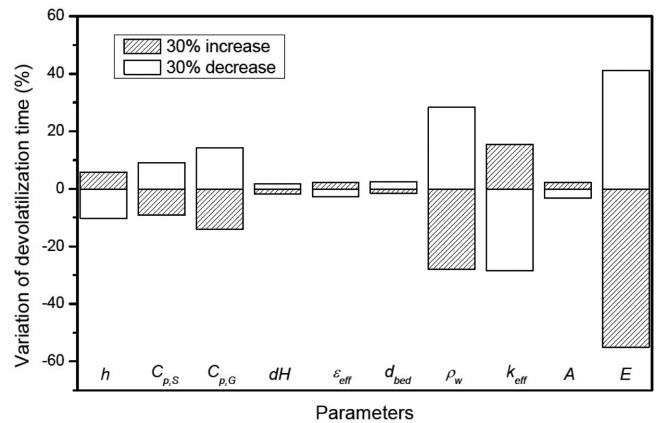


Fig. 11. Results of a parameter sensitivity analysis of present model.

전도율(k_{eff}), 활성화 에너지(E)로 나타났다. 또한 앞서 열전달 계수의 영향에서 나타난 바와 같이, 입자의 크기가 커질수록(Biot 수가 커질수록) 열전도율의 영향은 더욱 뚜렷해질 것으로 예상된다.

4. 결 론

본 연구에서는 바이오매스 입자의 탈휘발 반응을 예측하기 위하여, 입자의 drying, shrinkage, heat generation을 반영하여 1차원 해석을 수행하였다. 바이오매스 입자의 크기, 반응온도, 초기 수분함량, 승온, 탈휘발 가스 생성율을 문헌의 실험값과 비교하였으며, 열전달, 반응모델 등 변수에 대한 민감도 분석(sensitivity analysis)을 실시하였다. 목질계 바이오매스 입자의 탈휘발 모델에 대한 결론은 다음과 같다.

Table 6. Various kinetic constants from literature

Reference	R-2		R-3		R-4	
	A (1/s)	E (kJ/mol)	A (1/s)	E (kJ/mol)	A (1/s)	E (kJ/mol)
Chan et al. [22]	1.3×10^8	140.3	2.0×10^8	133.1	1.1×10^7	121.3
Thurner and Mann [23]	1.44×10^4	88.6	4.13×10^6	112.7	7.38×10^5	106.5
Davidsson [24]	5178	74.135	5178	74.135	5178	74.135
Font et al. [25]	1.52×10^7	139.2	5.85×10^6	119.0	2.98×10^3	73.1

(1) 바이오매스 입자의 크기가 증가할수록 탈휘발 시간은 선형적으로 증가하였으며, 문헌의 실험값과의 오차는 $\pm 10\%$ 이내로 비슷한 경향을 나타내었다. 원통형, 직사각형의 입자에 대하여 등가직경을 갖는 구형태로 변환하여 해석한 결과, l/d 비가 5 이상에서 실험값과 최대 35%의 오차가 발생하였다. 따라서 5이상의 l/d 비를 갖는 입자에 대해서는, 2차원 혹은 3차원으로 해석하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

(2) 반응온도와 수분함량에 따른 실험값과의 오차는 $\pm 10\%$ 이내로 근접하였으며, 초기 수분 함량이 10%에서 50%로 증가할 경우 탈휘발 시간이 약 30% 증가하였다. 923 K 이하와 1223 K 이상에서는 실험값과 약 $\pm 7.5\%$ 의 오차를 나타낸 반면, 온도 1023~1123 K의 범위에서는 실험값에 오차 $\pm 1\%$ 이내로 근접하였다. 따라서 923 K 이하와 1223 K 이상에서 효과적으로 예측하기 위해서는, 본 모델에 적용된 열전도, 열용량 등의 모델이 개선되어야 할 것이다.

(3) 탈휘발 가스의 생성량은 실험정보의 부족으로 실험값과 절대적 비교는 불가능했으나, 최고점과 종료시점을 근접하게 예측할 수 있었다. 입자의 승온은 비슷한 시점에서 온도평형을 나타낸 반면, 실험값과 승온 경사도에서 다소 차이가 나타내어, 에너지 보존 방정식의 가스 생성물 방출에 따른 열손실 부분이 보완되어야 할 것이다.

(4) 유동층 반응기의 외부 열전달 계수는 약 330~500 W/m²K 으로 계산되었으며, 문헌에 보고된 290~540 W/m²K [38]와 비슷한 값을 나타내었다. 외부 열전달 계수는 약 300 W/m²K 이상에서 탈휘발 시간에 큰 영향은 없었으나, 입자의 크기가 작아질수록($Bi \rightarrow 0$) 외부 열전달 계수값에 의한 변화가 크게 나타났다. 반면, Biot 수가 큰 입자의 경우에는 입자 내부의 열전달이 지배적이므로, 외부 열전달 계수값에 의한 큰 변화는 나타나지 않았다.

(5) 반응모델에 따른 변화를 관찰한 결과, 활성화 에너지(E)에 의해 탈휘발 시간과 최 생성율의 차이가 나타나는 것을 볼 수 있었으며, 반응모델 간 탈휘발 시간의 차이는 $\pm 10\%$ 이내로 큰 차이는 나타나지 않았다. 최 생성율은 11~16%(건조기준)로, 문헌에 보고된 값(10~18%)과 유사하게 나타났다.

(6) 민감도 분석결과, 바이오매스의 밀도(ρ_w), 열전도율(k_{eff}), 활성화 에너지(E)의 값($\pm 30\%$)에 따라 탈휘발 완료시간(t_{99})이 20% 이상 차이가 발생하여, 해당 변수에 대해서는 보다 정확한 모델이 적용되어야 할 것이다.

사용기호

A	: Pre-exponential factor [1/s]
a	: Width of cuboid [m]
b	: Height of cuboid [m]
C_p	: Heat capacity [J/kg·K]
d	: Diameter [m]
E	: Activation energy [kJ/mol]
f	: Fraction
h	: External heat transfer coefficient [W/m ² K]
H_{dev}	: Heat of devolatilization [J/m ³ s]
H_r	: Heat of gas release [J/m ³ s]
k_i	: Kinetic constant [1/s]
k	: Thermal conductivity [W/m·K]
l	: Length of biomass particle [m]
l/d	: Length to diameter ratio of biomass particle

R	: Universal gas constant [J/mol·K], Radius at particle surface [m]
r	: Radius of biomass particle [m]
T	: Temperature [K]
t	: Time [sec]
t_{dev}	: Devolatilization time [sec]
t_{99}	: Devolatilization time at 99% of biomass conversion [sec]
t_{95}	: Devolatilization time at 95% of biomass conversion [sec]
X_w	: Biomass conversion (dry basis)

그리스 문자

ε	: Voidage
ρ	: Density [kg/m ³]
σ	: Stefan-Boltzmann constant [W/m ² K ⁴]
ϕ_d	: Diameter shape factor
ϕ_l	: Length shape factor
ω	: Emissivity
$\dot{\omega}$: Production rate [kg/m ³ ·s]

아래첨자

0	: Initial value
b	: Bed
c	: Char
cond	: Conductive
cyl	: Cylinder
e	: Effective
eq	: Equivalent
fin	: Final
G	: Gas phase
g	: Fluidization gas (N ₂)
gv	: Gaseous volatile
i	: Number of the reaction
m	: Moisture
por	: Pore
r	: Reacted
rad	: Radiative
S	: Solid phase
tv	: Tarry volatile
ur	: Un-reacted
w	: Wood
wv	: Water vapor

참고문헌

1. de Diego, L. F., Garcia-Labiano, F., Abad, A., Gayan, P. and Adanez, J., "Effect of Moisture Content on Devolatilization Times of Pine Wood Particles in a Fluidized Bed," *Energy Fuels*, **17**, 1145-1150(2003).
2. Bellais, M., *Modelling of the Pyrolysis of Large Wood Particles*, Ph.D. thesis, KTH Royal Institute of Technology(2007).
3. Di Blasi, C., Gonzalez-Hernandez, E. and Santoro, A., "Radiative Pyrolysis of Single Moist Wood Particles," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**(4), 873-882(2000).

4. Di Blasi, C., "Heat, Momentum and Mass Transport through a Shrinking Biomass Particle Exposed to Thermal Radiation," *Chem. Eng. Sci.*, **51**(7), 1121-1132(1996).
5. Jand, N. and Foscolo, P. U., "Decomposition of Wood Particles in Fluidized Beds," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 5079-5089(2005).
6. de Diego, L. F., Garcia-Labiano, F., Abad, A., Gayan, P. and Adanez, J., "Modeling of the Devolatilization of Nonspherical Wet Pine Wood Particles in Fluidized Beds," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 3642-3650(2002).
7. Bryden, K. M. and Hagge, M. J., "Modeling the Combined Impact of Moisture and Char Shrinkage on the Pyrolysis of a Biomass Particle," *Fuel*, **82**, 1633-1644(2003).
8. Papadakis, K., Gu, S. and Bridgwater, A. V., "Computational Modelling of the Impact of Particle Size to the Heat Transfer Coefficient Between Biomass Particles and a Fluidized Bed," *Fuel Process. Technol.*, **91**, 68-79(2010).
9. Kersten, S. R. A., Wang, X., Prins, W. and Swaaij, W. P. M. V., "Biomass Pyrolysis in a Fluidized Bed Reactor. Part 1: Literature Review and Model Simulations," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 8773-8785(2005).
10. Semino, D. and Tognotti, L., "Modelling and Sensitivity Analysis of Pyrolysis of Biomass Particles in a Fluidized Bed," *Comput. Chem. Eng.*, **22**, 699-702(1998).
11. Di Felice, R., Coppola, G., Rapagna, S. and Jand, N., "Modeling of Biomass Devolatilization in a Fluidized Bed Reactor," *Can. J. Chem. Eng.*, **77**, 325-332(1999).
12. Di Blasi, C., "Modelling the Fast Pyrolysis of Cellulosic Particles in Fluid-bed Reactors," *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 5999-6013(2000).
13. Luo, Z., Wang, S. and Cen, K., "A Model of Wood Flash Pyrolysis in Fluidized Bed Reactor," *Renew. Energy*, **30**, 377-392(2005).
14. Saastamoinen, J. J., "Simplified Model for Calculation of Devolatilization in Fluidized Beds," *Fuel*, **85**, 2388-2395(2006).
15. Sreekanth, M., Sudhakar, D. R., Prasad, B. V. S. S., Kolar, A. K. and Leckner, B., "Modelling and Experimental Investigation of Devolatilizing Wood in a Fluidized Bed Combustor," *Fuel*, **87**, 2698-2712(2008).
16. Sudhakar, D. R. and Kolar, A. K., "Transient Three-Dimensional Mathematical Model and Experimental Investigation of a Wet Devolatilizing Wood in a Hot Fluidized Bed," *Energy Fuels*, **24**, 4820-4832(2010).
17. Grønli, M. G. and Melaaen, M. C., "Mathematical Model for Wood Pyrolysis Comparison of Experimental Measurements with Model Predictions," *Energy Fuels*, **14**, 791-800(2000).
18. Bharadwaj, A., Baxter, L. L. and Robinson, A. L., "Effects of Intraparticle Heat and Mass Transfer on Biomass Devolatilization: Experimental Results and Model Predictions," *Energy Fuels*, **18**, 1021-1031(2004).
19. Larfeldt, J., Leckner, B. and Melaaen, M. C., "Modelling and Measurements of the Pyrolysis of Large Wood Particles," *Fuel*, **79**, 1637-1643(2000).
20. Babu, B. V. and Chaurasia, A. S., "Heat Transfer and Kinetics in the Pyrolysis of Shrinking Biomass Particle," *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 1999-2012(2004).
21. Di Blasi, C., "Modeling Chemical and Physical Processes of Wood and Biomass Pyrolysis," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **34**(1), 47-90(2008).
22. Chan, W. R., Kelbon, M. and Krieger, B. B., "Modelling and Experimental Verification of Physical and Chemical Processes During Pyrolysis of a Large Biomass Particle," *Fuel*, **64**, 1505-1513(1985).
23. Thurner, F. and Mann, U., "Kinetic Investigation of Wood Pyrolysis," *Ind. Eng. Chem. Process Des.*, 482-488(1981).
24. Davidsson, K. O., "Biofuel Pyrolysis and On-line Alkali Measurements," Ph.D. thesis, Göteborg University(2002).
25. Font, R., Marcilla, A., Verdu, E. and Devesa, J., "Kinetics of the Pyrolysis of Almond Shells and Almond Shells Impregnated with CoCl_2 in a Fluidized Bed Reactor and in a Pyroprobe 100," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1846-1855(1990).
26. Gomez-Barea, A. and Leckner, B., "Modeling of Biomass Gasification in Fluidized Bed," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **36**, 444-509(2010).
27. Sreekanth, M., Kumar, A. and Leckner, B., "Transient Thermal Behaviour of a Cylindrical Wood Particle During Devolatilization in a Bubbling Fluidized Bed," *Fuel Process. Technol.*, **89**, 838-850(2008).
28. Koufopoulos, C. A., Papayannakos, N., Maschio, G. and Lucchesi, A., "Modelling of the Pyrolysis of Biomass Particles. Studies on Kinetics, Thermal and Heat Transfer Effects," *Can. J. Chem. Eng.*, **69**, 907-915(1991).
29. http://en.wikipedia.org/wiki/Thermal_conductivity (Accessed: Feb. 2012).
30. Simpson, W. and Tenwolde, A., *Chapter 3. Physical Properties and Moisture Relations of Wood: Wood Handbook - Wood as an Engineering Material*, University Press of the Pacific(1999).
31. Stull, D. R., *JANAF thermochemical tables*, US Government Printing Office, Washington(1971).
32. Borman, G. L. and Ragland, K. W., *Combustion engineering*, McGraw-Hill, New York(1998).
33. http://www.engineeringtoolbox.com/water-vapor-d_979.html (Accessed: Feb. 2012).
34. Siau, J. F., *Transport Processes in Wood*, Springer, New York (1984).
35. Sreekanth, M., "Thermo-physical Behaviour of Wood During Devolatilization in a Fluidized Bed Combustor," Ph.D. thesis, Department of mechanical engineering, Indian Institute of Technology, Madras(2010).
36. Palchonok, G. I., Breitholtz, C., Borodulya, V. A. and Leckner, B., in L. S. Fan and T. M. Knowlton(Ed.), *Effect of turbulence on heat and mass transfer in the freeboard region of stationary and circulating fluidized beds: Fluidization IX*, Engineering Foundation, New York, 413-420(1998).
37. Konttinen, J., Kallio, S. and Kilpinen, P., *Oxidation of a Single Char Particle Extension of the Model and Re-Estimation of Kinetic Rate Constants*, Report, Åbo Akademi, Process Chemistry Centre(2002).
38. Molerus, O. and Mattmann, W., "Heat Transfer Mechanisms in Gas Fluidized Beds Part 1: Maximum Heat Transfer Coefficients," *Chem. Eng. Technol.*, **15**, 139-150(1992).
39. Leckner, B., in C. T. Crowe(Ed.), *Chapter 5.2 Heat and mass transfer: Multiphase Flow Handbook*, CRC Press(2006).
40. Kumar, R. R. and Kolar, A. K., in A. V. Bridgwater and D. G. B. Boocock(Ed.), *Effect of fuel particle shape and size on devolatilization time of Casuarina wood: Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion Vol.2*, CPL press, Newbury Berks, UK(2006).
41. Di Blasi, C. and Branca, C., "Temperatures of Wood Particles in a Hot Sand Bed Fluidized by Nitrogen," *Energy Fuels*, **17**, 247-254(2003).