

사탕수수 부산물의 반탄화 특성에 관한 연구

Poudel Jeeban* · 김원태* · 엄태인** · 오세천***,†

*공주대학교 기계자동차공학부
 330-717 충남 천안시 서북구 천안대로 1223-23
 **한밭대학교 건설환경공학과
 305-719 대전 유성구 동서대로 125
 ***공주대학교 환경공학과
 330-717 충남 천안시 서북구 천안대로 1223-23
 (2014년 2월 19일 접수, 2014년 4월 1일 수정본 접수, 2014년 4월 12일 채택)

A Study on Torrefaction Characteristics of Baggase

Poudel Jeeban*, Won-Tae Kim*, Tae-In Ohm** and Sea Cheon Oh***,†

*Division of Mechanical and Automotive Engineering, Kongju National University,
 1223-23 Cheonandae-ro, Seobuk-gu, Cheonan, Chungnam 330-717, Korea
 **Department of Civil and Environmental Engineering, Hanbat National University, 125 Dongseodae-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-719, Korea
 ***Department of Environmental Engineering, Kongju National University,
 1223-23 Cheonandae-ro, Seobuk-gu, Cheonan, Chungnam 330-717, Korea
 (Received 19 February 2014; Received in revised form 1 April 2014; accepted 12 April 2014)

요 약

반탄화는 200~300 °C의 불활성분위기에서 바이오매스를 전처리하는 열처리공정이며 이러한 반탄화 공정은 바이오매스에 함유된 섬유질성분의 분해온도에 크게 영향을 받은 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 사탕수수 부산물의 반탄화 특성에 관한 연구를 수행하였으며 반탄화 온도 및 반탄화 시간에 따른 에너지 수율, 발열량 및 발생가스 그리고 가연분과 회분의 관계에 중점을 두었다. 또한 본 연구에서는 TGA(Thermogravimetric Analyzer)를 이용한 사탕수수 부산물의 반탄화 반응에 대한 활성화 에너지의 변화도 함께 고찰하였다. 본 연구로부터 반탄화 온도에 따라 회분 및 발열량은 증가하였으나 가연분 및 에너지 수율은 감소하였으며 또한 산소성분을 함유한 일산화탄소가 탄화수소 화합물, C_xH_y 보다 더 낮은 온도에서 분해되기 시작하는 것을 확인할 수 있었다.

Abstract – Torrefaction is a thermal treatment process to pre-treat biomass at temperature of 200~300 °C under an inert atmosphere. It was known that torrefaction process strongly depended on the decomposition temperature of the lignocellulosic constituents in biomass. In this work, the torrefaction characteristics of baggase has been studied. This study focuses on the relation between the energy yields, heating values, gas emission, volatile and ash constituents with torrefaction temperatures and times. The activation energies of baggase torrefaction has been studied by using TGA (Thermogravimetric Analyzer). From this work, it was seen that ash constituents and heating values were increased with torrefaction temperature, while volatile constituents and energy yields decreased. It was also found that carbon monoxide containing oxygen were decomposed at a lower temperature than those of hydrocarbon compounds, C_xH_y .

Key words: Torrefaction, Baggase, Energy Yield, Torrefaction Temperature

1. 서 론

최근 신재생에너지의 관심 및 수요증가에 따라 연료용을 위한 바이오 탄화물(Bio-coal)에 대한 대규모 시설의 활용에 대하여 점차 관

심이 증대되기 시작하고 있다[1-5]. 이러한 바이오매스를 이용하여 생산된 탄화물은 일반 목재류와 동일하게 탄소저감 효과를 가지고 있으므로 이를 이용하여 생산된 에너지는 신재생에너지에 해당된다고 할 수 있다. 특히 국내의 경우 신재생에너지 공급의무화 제도의 도입에 따라 바이오매스 연료 개발이 주요한 이슈로 대두되고 있으나 현재 국내 바이오매스 자원의 한계로 인하여 해외로부터의 수입이 적극 검토되고 있다. 그러나 해외로부터 바이오매스를 수입하기 위해서는 운송 및 보관비용의 부담이 적지 않으며 따라서 이러한 비용절감을 위하여 에너지밀도가 높은 바이오매스 연료의 개발이 절실

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ohsec@kongju.ac.kr

‡이 논문은 한양대학교 배성열 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

히 요구되고 있는 실정에 있다. 기존의 석탄 화력발전소에서 이러한 바이오 탄화물을 사용하는데 있어서의 이점은 탄소평형을 이루는 재생에너지라는 측면과 함께 일반 바이오매스 연료에 비하여 상대적으로 높은 에너지밀도 그리고 석탄과 유사한 물리적 특성 및 일반 바이오매스에 비하여 품질관리가 용이하고 발수성 및 안정성으로 인한 보관이 용이하다는 점이다. 이와 같은 이유로 최근 선진국을 중심으로 바이오 탄화물의 이용에 대한 관심이 급증하고 있다. 특히 기존의 석탄 화력발전소를 중심으로 바이오 탄화물에 대한 관심이 크게 증가하고 있으며 이는 기존에 목재류의 바이오매스 연료를 사용하는 경우 목재류 중의 섬유질이 기존의 Ball Mill에서 쉽게 파쇄되지 않는 문제가 있어 별도의 파쇄시설을 두어야 한다는 문제가 있는 반면에 바이오 탄화물의 경우 열처리에 의하여 이러한 섬유질이 분해됨에 따라 석탄과 거의 유사한 형태로 변형되어 기존의 석탄과 같이 Ball Mill에서 쉽게 분쇄가 가능하기 때문이다. 따라서 바이오매스 연료의 장거리 수송이 필요한 미국, 유럽, 일본 등지를 중심으로 바이오 탄화물의 사용검토가 점차 확대되고 있다.

그러나 이러한 바이오 탄화물의 경우 탄화하는 과정에서 가연성 성분이 가스로 분해되어 감소됨에 따라 에너지손실이 적지 않게 발생하는 단점이 있다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위하여 비록 에너지 밀도는 탄화물에 비하여 다소 낮으나 에너지수율이 상대적으로 높은 반탄화(Torrefaction) 기술이 제안되어 에너지수지, 반탄화물의 분쇄 및 연료특성에 관한 연구가 수행되었으며[6,7] 최근에는 석탄과 혼소를 통한 이용확대와 더불어 완전 탄화물의 생산과정에서 소비되는 에너지에 비하여 상대적으로 낮은 에너지가 소요되는 반탄화에 대한 관심 및 연구 개발이 확산되고 있다[8-15]. 따라서 본 연구에서는 사탕수수 부산물(Baggase)에 대한 반탄화 기술의 적용 가능성을 검토하기 위하여 반탄화 온도 및 시간에 따른 사탕수수 부산물의 반탄화 특성을 연구하였다. 이를 위하여 온도 및 시간에 따른 탄화물의 물성변화와 에너지수율의 변화 및 탄화과정에서 발생하는 가스 등을 분석하였으며 또한 TGA(Thermogravimetric Analyzer)를 이용한 반탄화 반응의 활성화에너지의 변화도 함께 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 시료

본 연구에 사용된 사탕수수 부산물 시료의 특성을 Table 1에 나타내었다. Table 1로부터 사탕수수 부산물의 경우 탄소와 수소성분이 각각 약 44.8과 5.8%임을 확인할 수 있었으며 나머지 원소성분의 경우에 있어서는 일반 바이오매스의 경우와 유사하게 산소성분이 대부

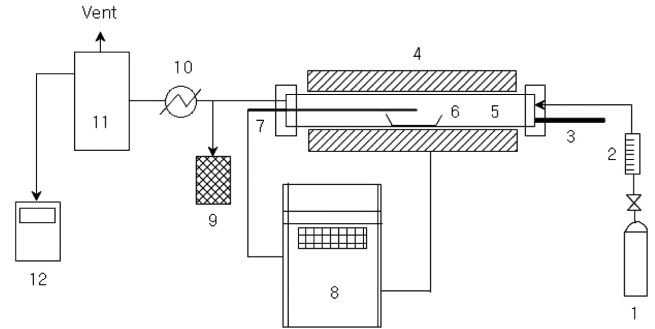


Fig. 1. Schematic diagram of torrefaction experimental system.

- | | |
|-------------------------|-------------------------------|
| 1. Air bomb | 7. Thermocouple |
| 2. Flow meter | 8. PID temperature controller |
| 3. Sample injection rod | 9. Dust sampler |
| 4. Furnace | 10. Gas cooler |
| 5. Quartz tube | 11. Gas chamber |
| 6. Sample boat | 12. Gas Emission analyzer |

분을 차지할 것으로 판단된다. 또한 수분의 경우 약 10.2% 그리고 가연분의 경우 약 88.9%가 함유되어 있는 것으로 나타났으며 회분은 매우 소량 함유되어 있는 것으로 나타났다.

2-2. 실험장치 및 방법

본 연구의 반탄화 실험에 사용된 전기로를 Fig. 1에 나타내었다. 전기로의 최고 사용온도는 1,600 °C로 내부 Tube의 규격은 직경 150 mm와 길이 600 mm이며 온도제어를 위하여 PID 제어를 통한 3 Zone Control을 적용하였다. 반탄화 실험은 사전에 105 °C에서 4 시간 건조 처리한 시료를 전기로에 주입한 후 설정된 탄화온도 및 탄화시간에 따른 탄화물의 특성변화를 고찰하였으며 또한 탄화과정에서 발생하는 배가스를 분석하기 위하여 가스로 채취용 Gas Chamber를 제작하여 전기로 후단부에 설치하였다. 탄화과정에서 발생하는 가스의 분석은 Gas Chamber에 연결된 가스 분석기(GreenLine MK2)를 이용하여 측정하였다. 또한 사탕수수 부산물의 반탄화 반응에 대한 활성화 에너지를 얻기 위하여 Shimadzu사의 TGA(TGA-50H)를 사용하였다. 이때 30~32 mg의 시료를 주입한 후 25 ml/min 유량의 질소가스를 주입시켰으며 10, 20 및 30 °C/min으로 가열속도로 상온에서 600 °C까지 승온시키며 각각의 가열속도 변화에 따른 TG 곡선으로부터 사탕수수의 반탄화 반응에 대한 활성화 에너지를 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 반탄화 반응의 TGA 분석

사탕수수 부산물의 시료를 대상으로 분석한 TGA 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2로부터 초기 시료의 수분함유량 차이에 따라 다소 질량 감소율에 차이는 있으나 약 100 °C까지 수분의 증발에 의하여 질량이 감소함을 볼 수 있으며 이후 약 250 °C 이후부터 질량이 급격히 감소함을 확인할 수 있었다. 따라서 약 250 °C부터 사탕수수 부산물 내에 함유된 유기성분의 열분해 반응에 의하여 탄화반응이 시작됨을 확인할 수 있었으며 또한 약 400 °C 부근에서 열분해 반응이 거의 완료됨을 볼 수 있었다. 일반적으로 반탄화 공정의 경우 기술성 및 경제성을 평가하여 운전온도를 결정하게 되며 따라서 정확히 반탄화 공정이라고 정의할 수 있는 질량감소 영역을 결정하는 것은 매우 어렵다. Fig. 2로부터 사탕수수 부산물의 주요 질량감소 범위를

Table 1. The properties of baggase sample used in this work

Items	Weight fraction, %
Carbon ¹⁾	44.8
Hydrogen ¹⁾	5.8
Nitrogen ¹⁾	0.3
Others ¹⁾	49.1
Moisture (%) ²⁾	10.2
Volatile matter (%) ²⁾	88.9
Ash (%) ²⁾	0.9
Low Heating Value (kcal/kg) ¹⁾	4,070.7

¹⁾Dry base.

²⁾Wet base.

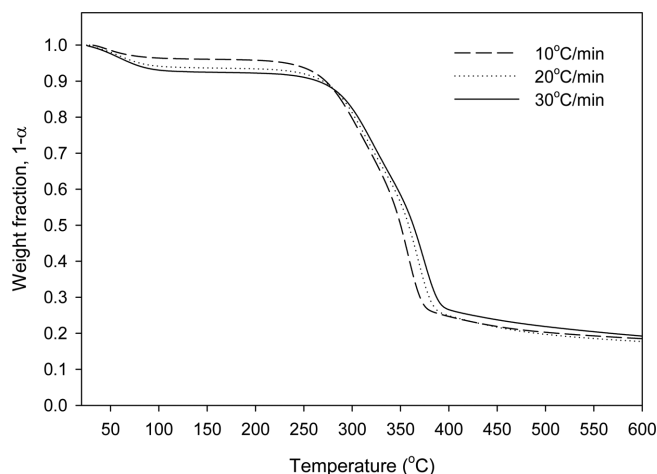


Fig. 2. Typical TG curves for bagasse in N_2 atmosphere.

확인할 수는 있었으나 탄화물의 에너지수율 측면을 고려할 때 너무 과도한 질량감소는 오히려 너무 낮은 에너지수율의 결과를 가져오게 됨으로 반탄화물의 성분 및 발열량 등을 고려하여 최적의 에너지수율을 얻기 위한 반탄화 조건을 결정하는 것이 필요하다고 판단된다. 따라서 본 연구에서는 각 시료의 전체 열분해 반응에 대한 질량감소 속도의 분석보다는 일반적으로 고려될 수 있는 반탄화 반응의 범위에서 활성화 에너지를 고찰하기 위하여 수분이 완전히 증발된 이후 30%의 질량감소를 범위에 한정하여 분석연구를 수행하였다. 탄화가 진행되는 열분해과정의 전화율에 대한 속도식은 Arrhenius 형태의 n 차식으로 가정하였을 때, 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (1)$$

본 연구에서는 식 (1)의 Arrhenius 속도식에 근거한 해석방법들을 이용하여 반탄화 반응에 대한 활성화 에너지를 분석하였으며 사용된 수학적 해석방법은 다음과 같다. 먼저 식(1)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln \{A(1-\alpha)^n\} - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

식 (2)로부터 일정한 전화율, α 에 대하여 가열속도를 매개변수로 한 $\ln(d\alpha/dt)$ 와 $1/T$ 의 관계를 도식하여 기울기로부터 각 전화율에서의 활성화 에너지의 값을 구할 수 있다. 또한 식 (1)은 가열속도 $\beta = dT/dt$ 를 적용하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (3)$$

식 (3)에 적분공식을 적용하여 정리하면 식 (4)를 얻을 수 있다.

$$\frac{(1-\alpha)^{1-n} - 1}{1-n} = \frac{A R T_s^2}{\beta E} \exp\left[-\frac{E}{R T_s} \left(1 - \frac{\theta}{T_s}\right)\right] \quad (4)$$

식 (4)에서 $\theta = T - T_s$ 를 나타내며 T_s 는 $(1-\alpha) = 1/e = 0.368$ 에 해당하는 온도를 의미한다. $d^2(1-\alpha)/dT^2 = 0$ 에서 식 (4)는 다음과 같은 식 (5)와 같이 나타낼 수 있으며 식 (5)는 $\theta = 0$, 즉 $(1-\alpha) = (1-\alpha_s)$ 에서 식 (6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{(1-\alpha)^{1-n} - 1}{1-n} = \frac{1}{n} (1-\alpha_s)^{1-n} \exp\left[\frac{E\theta}{R T_s^2}\right] \quad (5)$$

$$(1-\alpha_s) = n^{\frac{1}{1-n}} \quad (6)$$

따라서 α_s 를 구하면 식 (6)으로부터 n 을 구할 수 있다. 따라서 식(6)을 식(5)에 대입한 후 정리하면 다음과 같다[16]. 또한 $n = 1$ 인 경우 식(8)과 같이 정리할 수 있다[14].

$$\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n}\right] = \frac{E}{R T_s^2} \theta \quad \text{for } n \neq 1 \quad (7)$$

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \frac{E}{R T_s^2} \theta \quad \text{for } n = 1 \quad (8)$$

식 (7)과 (8)로부터 좌변의 값과 θ 를 도식하면 기울기로부터 활성화 에너지를 얻을 수 있다. 또한 식 (3)을 다시 정리하면 다음과 같은 형태의 식 (9)를 얻을 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (9)$$

식 (9)에 적분 근사법을 적용하면 다음과 같은 식 (10)를 얻을 수 있다[17].

$$\log F(\alpha) \approx \log(AE/R) - \log\beta - 2.315 - 0.4567(E/RT) \quad (10)$$

따라서 식 (10)으로부터 일정한 전화율에 대하여 $\log\beta$ 와 $1/T$ 의 관계를 도식하여 기울기로부터 각 전화율에서의 활성화 에너지 값을 구할 수 있다[17].

Table 2에 본 연구에서 적용한 해석방법을 이용하여 얻은 사탕수수 부산물의 반탄화 반응에 대한 활성화 에너지를 정리하여 나타내었다. Table 2로부터 여러 가열속도로부터의 실험결과를 이용하는 식 (2) 및 (10)으로부터 180.4와 189.3 kJ/mol의 서로 유사한 활성화 에너지 값을 얻을 수 있었으나 단일가열속도의 분석결과를 이용한 식 (7) 또는 (8)의 경우 보다 낮은 활성화 에너지의 결과를 나타내었다. 이러한 사실은 사탕수수 부산물의 활성화 에너지를 해석하기 위하여 효율적인 방법을 선택하는데 있어서 어려움을 야기시킬 수 있다. 그러나 단일 가열속도에 대한 각각의 실험결과를 이용하는 경우 가열 속도에 따라 다소 상이한 활성화 에너지의 값을 나타내었으며 따라서 여러 가열속도로부터의 실험결과를 이용하는 해석적 방법이 보다 효율적일 것으로 판단된다.

3-2. 반탄화물의 특성

본 연구에서는 탄화온도에 따른 사탕수수 부산물의 반탄화물에 대한 특성을 고찰하기 위하여 150 °C부터 600 °C까지 50 °C의 간격으

Table 2. Activation energies for bagasse torrefaction obtained with various methods

Methods		Activation Energies, kJ/mol
Equation (7) or (8)	10 °C/min	87.9
	20 °C/min	77.4
	30 °C/min	72.8
	Average	79.4
Equation (2)		180.4
Equation (10)		189.3

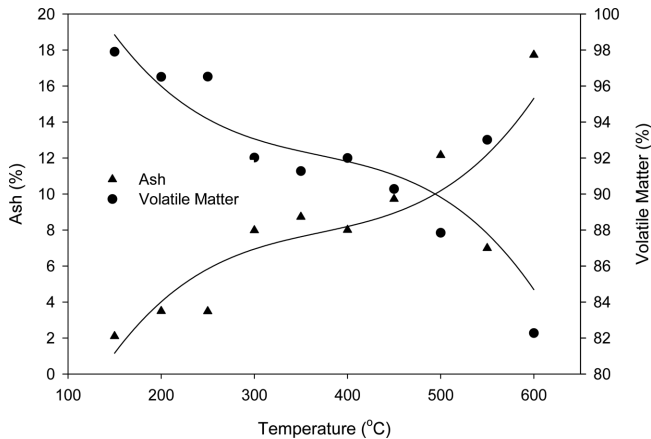


Fig. 3. Ash and volatile matter of baggase with torrefaction temperature.

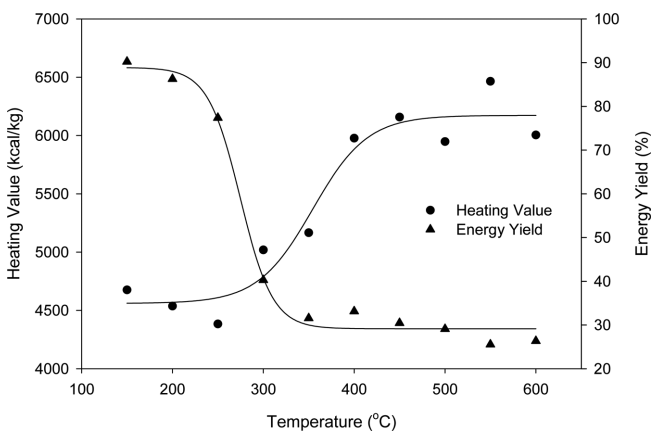


Fig. 4. Heating values and energy yields of baggase with torrefaction temperature.

로 탄화온도를 설정한 후 각 탄화온도에서 생성된 탄화물에 대하여 가연분 및 회분 그리고 발열량 분석을 수행하였으며 또한 그 실험결과를 바탕으로 식 (11)을 이용하여 탄화온도에 따른 에너지 수율을 분석하여 그 결과를 Fig. 3 및 4에 각각 나타내었다.

$$\text{Energy Yield (\%)} = \frac{W_{\text{tor}} \times H_{\text{tor}}}{W_{\text{raw}} \times H_{\text{raw}}} \times 100 \quad (11)$$

Fig. 3으로부터 비록 일부 탄화온도에서 실험오차에 의하여 경향을 벗어나는 경우가 있었으나 전체적으로 탄화온도가 증가함에 따라 가연분은 감소하였으며 회분은 증가하였다. 이는 온도가 증가함에 따라 사탕수수 부산물에 함유되어 있는 유기성 성분이 열분해 되어 가연성 성분이 감소하였기 때문으로 판단되며 이에 따라 상대적으로 회분의 함량은 증가한 것으로 판단된다. 또한 Fig. 4의 탄화온도에 따른 탄화물의 발열량 및 에너지 수율결과를 보면 탄화온도가 증가함에 따라 발열량은 증가하였으나 에너지 수율은 감소하는 결과를 확인할 수 있다. 탄화온도가 증가함에 따라 가연성 성분이 감소함에도 불구하고 발열량이 증가하는 이유는 낮은 탄화온도에서 에너지 밀도가 낮은 휘발성 성분이 열분해 되어 감소함에 따라 보다 에너지 밀도가 증가하여 단위질량당의 발열량은 증가하는 것으로 판단된다. 또한 에너지 수율의 경우 탄화온도가 증가함에 따라 가연분의 감소로 인하여 점차 감소함을 볼 수 있으며 특히 본격적인 열분해가 시

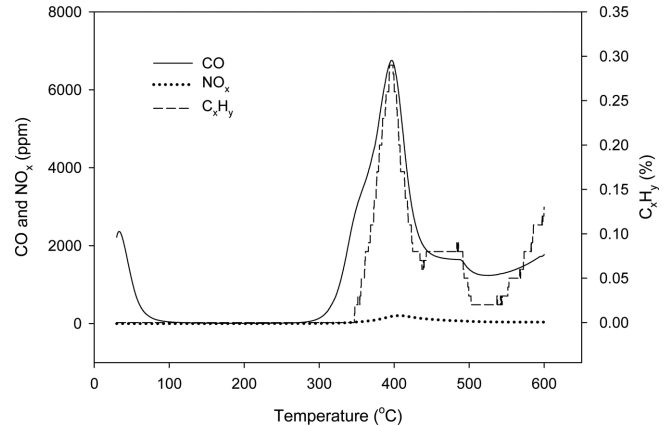


Fig. 5. Gas emission with torrefaction temperature.

작되는 250 °C 이후에 급격하게 감소함을 확인할 수 있었다. 따라서 너무 높은 탄화온도에 의한 과도한 에너지 수율의 감소는 사탕수수 부산물이 가지고 있는 전체 에너지의 손실을 야기시킬 수 있으므로 반탄화 운전온도의 결정에 있어서 에너지 수율의 고려는 매우 중요할 것으로 판단된다.

본 연구에서는 사탕수수 부산물의 탄화과정에서 발생하는 가스의 특성을 고찰하기 위하여 탄화온도에 따라 발생하는 가스성분을 분석하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 발생가스 분석에 있어서 본 연구에 사용된 가스 분석기의 경우 이산화탄소의 실시간 분석이 불가능하였다. 따라서 본 연구에서는 산소성분이 함유된 가스성분의 발생특성을 고찰하기 위하여 이산화탄소를 대신하여 발생가스 중의 일산화탄소를 분석하였다. Fig. 5로부터 일산화탄소의 경우 탄화수소 화합물인 C_xH_y 가스에 비하여 보다 낮은 온도에서 발생되기 시작함 확인할 수 있었으며 이는 탄화과정의 초기에 사탕수수 부산물에 함유되어 있는 탄소성분이 산소성분과 함께 먼저 분해되어 발생되기 시작한 후 점차 산소성분이 감소함에 따라 이후 유기성 성분이 본격적으로 탄화수소 화합물로 열분해 되기 때문으로 판단된다. 이러한 탄화수소 화합물의 열분해는 앞에서 언급한 바와 같이 급격한 에너지 수율의 감소를 가져올 수 있다. 또한 바이오매스 탄화물의 연료로서의 장점 중에 하나는 기존 바이오매스의 경우 친수성의 성질에 의하여 수분에 대한 저장성에 다소 문제점이 있는 반면에 탄화물의 경우 탄화과정에서 바이오매스가 소수성으로 변화됨에 따라 저장성이 매우 우수하다는 점에 있다. 이러한 바이오매스의 수분에 대한 성질변화는 바이오매스 내에 함유되어 있는 산소성분과 매우 밀접한 관계를 가지고 있다. 따라서 바이오매스의 에너지 손실을 최소화함과 동시에 탄화물의 특성을 확보하기 위해서는 탄화과정에서 산소성분이 분해되어 제거됨과 동시에 탄화수소 화합물로의 유기성 성분의 열분해를 최소화하는 것이 매우 중요하다고 판단된다. 따라서 Fig. 5로부터 사탕수수 부산물의 경우 반탄화 온도는 300 °C 전·후가 가장 효율적일 것으로 판단된다. 또한 NO_x 의 경우 Table 1에서 보는 바와 같이 원시료의 질소함유량이 매우 낮아 발생량은 매우 적었으나 탄소성분을 함유한 가스성분에 비하여 보다 높은 온도에서 발생되기 시작함을 볼 수 있다. 따라서 사탕수수 부산물에 함유된 질소성분의 경우 탄소성분보다 높은 온도에서 분해되는 것으로 판단된다.

또한 본 연구에서는 반탄화 시간에 따른 반탄화물의 특성을 고찰하기 위하여 250, 300 및 350 °C의 반탄화 온도에서 10분 간격으로

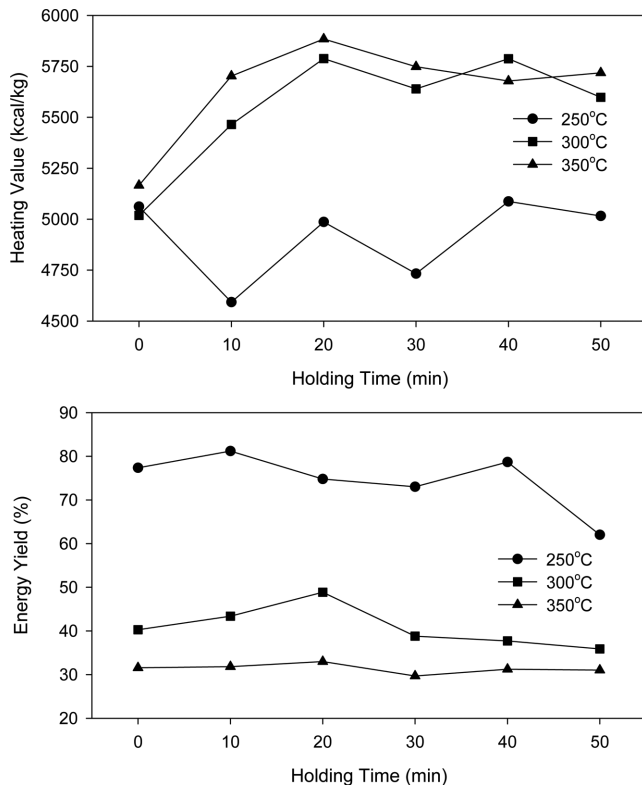


Fig. 6. Heating values and energy yields of bagasse with torrefaction time.

50분까지 반탄화 시간을 설정하여 실험을 하였으며 이때 각 반탄화 시간에서 생성된 반탄화물에 대한 발열량 및 에너지 수율의 분석결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6으로부터 다소 실험의 오차는 발생하였으나 초기의 경우 반탄화 시간이 증가함에 따라 발열량은 증가하였으며 에너지 수율은 다소 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 이후 지속적인 탄화시간의 증가에 대해서는 큰 변화가 나타나지 않았다. 따라서 사탕수수 부산물의 반탄화에 있어서 반탄화 온도가 반탄화 시간에 비하여 보다 중요한 운전조건일 것으로 판단된다. 또한 초기 반탄화 시간이 증가함에 따른 발열량의 증가와 에너지 수율의 감소는 Fig. 4에서와 같이 탄화시간이 증가함에 따라 에너지 밀도가 낮은 휘발성 성분이 열분해되어 감소됨에 따라 보다 에너지밀도가 증가하여 단위질량당의 발열량이 증가한 것으로 판단되며 에너지 수율의 감소는 반탄화 시간이 증가함에 따라 가연성 성분이 감소하였기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 사탕수수 부산물에 대한 반탄화 기술의 적용 가능성을 검토하기 위하여 사탕수수 부산물의 반탄화 특성을 연구하였으며 이로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

사탕수수 부산물의 반탄화 반응에 대한 활성화 에너지의 분석실험으로부터 여러 가열속도로부터의 실험결과를 이용하는 해석 방법의 경우 180.4와 189.3 kJ/mol의 서로 유사한 활성화 에너지 값을 나타내었으나 단일가열속도의 실험결과를 이용하는 방법의 경우 보다 낮은 활성화 에너지의 결과를 나타내었으며 또한 가열속도에 따라 다소 상이한 활성화 에너지의 값을 나타내었다. 따라서 사탕수수 부

산물의 반탄화 반응에 대한 활성화 에너지의 분석연구에 있어서 여러 가열속도로부터의 실험결과를 이용하는 해석적 방법이 보다 효율적일 것으로 판단된다.

탄화온도에 따른 사탕수수 부산물의 탄화실험으로부터 탄화온도가 증가함에 따라 발열량은 증가하였으나 가연성 및 에너지 수율은 감소하였다. 이는 온도가 증가함에 따라 사탕수수 부산물에 함유되어 있는 유기성 성분이 열분해되어 가연성 성분이 감소하였기 때문으로 판단되며 이에 따라 에너지 수율 또한 감소한 것으로 판단된다. 또한 탄화온도가 증가함에 따라 가연성 성분이 감소함에도 불구하고 발열량이 증가하는 이유는 낮은 탄화온도에서 에너지 밀도가 낮은 휘발성 성분이 열분해되어 감소됨에 따라 보다 에너지밀도가 증가하여 단위질량당의 발열량은 증가하는 것으로 판단된다.

탄화과정에서 발생되는 가스의 특성분석으로부터 일산화탄소가 탄화수소 화합물인 C_xH_y 가스에 비하여 보다 낮은 온도에서 발생되기 시작할 확인할 수 있었으며 이는 탄화과정의 초기에 사탕수수 부산물에 함유되어 있는 탄소성분이 산소성분과 함께 먼저 분해되어 발생되기 시작한 후 점차 산소성분이 감소함에 따라 이후 유기성 성분이 본격적으로 탄화수소 화합물로 열분해 되기 때문으로 판단된다. 또한 NO_x 의 발생특성으로부터 질소성분의 경우 탄소성분에 비하여 보다 높은 온도에서 열분해되어 발생되는 것을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 환경부의 폐자원에너지화 기술개발사업에서 지원받았습니다.

Nomenclatures

A	: Preexponential factor [min^{-1}]
E	: Apparent activation energy [kJ/mol]
H_{raw}	: Heating value of raw material [cal/g]
H_{tor}	: Heating value of torrefied product [cal/g]
n	: Apparent order of reaction
R	: Gas constant [8.3136 J/mol·K]
T	: Absolute temperature [K]
T_s	: Reference temperature at $(1-\alpha)=1/\exp$ [K]
t	: Time [min]
W_{raw}	: Weight of raw material [g]
W_{tor}	: Weight of torrefied product [g]

Greek Letters

α	: degree of conversion
α_s	: degree of conversion at T_s
β	: heating rate [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$]
θ	: $T-T_s$ [K]

References

- Shuit, S., Tan, K., Lee, K. and Kamaruddin, A., "Oil Palm Biomass as a Sustainable Energy Source: A Malaysian Case Study," *Energy*, **34**, 1225-1235(2009).
- Zhang, L., Xu, C. C. and Champagne, P., "Overview of Recent

- Advantage in Thermo-chemical Conversion of Biomass," *Energy Convers. Manage.*, **51**, 969-982(2010).
3. Werther, J., Saenger, M., Hartge, E., Ogada, T. and Siagi, Z., "Combustion of Agricultural Residues," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **26**, 1-27(2000).
 4. Goyal, H., Seal, D. and Saxena, R., "Bio-fuels from Thermochemical Conversion of Renewable Resources: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **12**, 504-517(2008).
 5. Prompobess, C., Mekasut, L., Piumsomboon P. and Kuchontara, P., "Co-combustion of Coal and Biomass in a Circulating Fluidized Bed Combustor," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**, 989-995(2007).
 6. Prins, M. J., Ptasiński, K. J. and Janssen, F. J. J. G., "Torrefaction of Wood. Part 2. Analysis of Products," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **77**, 35-40(2006).
 7. Arias, B., Pevida, C., Fermoso, J., Plaza, M. G., Rubiera, F. and Pis, J. J., "Influence of Torrefaction in the Grindability and Reactivity of Woody Biomass," *Fuel Process. Technol.*, **89**, 169-175(2008).
 8. Chen, W., Hsu, H., Lu, K., Lee, W. and Lin, T., "Thermal Pre-treatment of Wood (Lauan) Block by Torrefaction and Its Influence on the Properties of the Biomass," *Energy*, **36**, 3012-3021(2011).
 9. Uemura, Y., Omar, W. N., Tsutsui, T. and Yusup, S. B., "Torrefaction of Oil Palm Wastes," *Fuel*, **90**, 2585-2591(2011).
 10. Van der Stelt, M., Gerhauser, H., Kiel, J. and Ptasiński, K., "Biomass Upgrading by Torrefaction for Production of Biofuels: A Review," *Biomass Bioenergy*, **35**, 3748-3762(2011).
 11. Couhert, C., Salvador, S. and Commandre, J., "Impact of Torrefaction on Syngas Production from Wood," *Fuel*, **88**, 2286-2290(2009).
 12. Chen, W. and Kuo, P., "A Study on Torrefaction of Various Biomass Materials and Its Impact on Lignocellulosic Structure Simulated by a Thermogravimetry," *Energy*, **35**, 2580-2586(2010).
 13. Repellin, V., Govin, A., Rolland, M. and Guyonnet, R., "Modelling Anhydrous Weight Loss of Wood Chips during Torrefaction in a Pilot Kiln," *Biomass Bioenergy*, **34**, 602-609(2010).
 14. Lee, M. S., Jeong, G., Jung, S.-J. and Lee, K.-Y., "The Fuelization Study on the Oil Palm Frond Through Torrefaction," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**, 465-469(2013).
 15. Lee, J.-W., Kim, Y.-H., Lee, S.-M. and Lee, H.-Y., "Torrefaction Characteristics of Wood Chip for the Production of High Energy Density Wood Pellet," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**, 385-389(2012).
 16. Horowitz, H. H. and Metzger G., "A New Analysis of Thermogravimetric Traces," *Anal. Chem.*, **35**, 1464-1468(1963).
 17. Cooney, J. D., Day, M. and Wiles, D. M., "Thermal Decomposition of Poly(ethylene Terephthalate): A Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data," *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2887-2902(1983).