

바이오매스 촉매 탄화 및 반탄화 바이오매스의 비등온 연소 반응 특성

박영철[†] · 최주홍

경상대학교 화학공학과, 공학연구원
 52828 경상남도 진주시 진주대로 501
 (2018년 6월 19일 접수, 2018년 8월 21일 수정본 접수, 2018년 8월 31일 채택)

Catalytic Carbonization of Biomass and Nonisothermal Combustion Reactivity of Torrefied Biomass

Young-Cheol Bak[†] and Joo-Hong Choi

Department of Chemical Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, 501, Jinju-daero, Jinju-si, Gyeongsangnam-do, 52828, Korea

(Received 19 June 2018; Received in revised form 21 August 2018; accepted 31 August 2018)

요 약

바이오매스의 탄화 반응에서 촉매의 영향을 살펴보기 위하여 열중량분석기에서 탄화 반응 실험을 하였다. 사용된 바이오매스는 대나무와 소나무이었고, 사용 촉매는 K, Zn 금속화합물이었다. 질소 분위기에서 상온에서 850 °C까지 승온속도 1~10 °C/min에서 탄화 실험이 행하여졌다. 또한 석탄과의 혼소를 위한 바이오매스 반탄화 공정에서의 촉매의 영향 실험이 가열속도 5 °C/min, 반탄화 온도 220, 250, 280 °C에서 30분간 등온 조건을 유지하면서 행하여졌다. 반탄화 시료에 대한 비등온 연소반응 특성 실험이 200~850 °C 구간에서 행하여졌다. 바이오매스가 탄화 되기 시작하는 탄화 개시 온도(Ti)와 최대탄화속도가 나타나는 온도(T_{max})는 촉매량이 증가할수록 낮아졌다. 400 °C까지 열분해 되지 않고 남은 잔여 화 성분은 촉매량이 증가할수록 증가되는 경향성을 보였다. 따라서 촉매 첨가 시 탄화에너지를 감소시키고 생성 화의 발열량을 개선할 수 있다. 반탄화 조건에서 K촉매가 담지 된 경우 무촉매 바이오매스의 최적조건인 250 °C 보다 낮은 220 °C까지 반탄화 조건을 완화시킬 수 있었다. K촉매 함유 반탄화 바이오매스의 연소반응에서 활성화에너지는 25.1~27.0 kJ/mol 범위로 무촉매 바이오매스 46.5~58.7 kJ/mol보다 낮게 나타났다.

Abstract – The effects of catalysts addition on the carbonization reaction of biomass have been studied in a thermogravimetric analyzer (TGA). The sample biomasses were Bamboo and Pine. The catalysts tested were K, Zn metal compounds. The carbonization reactions were tested in the nonisothermal condition from the room temperature to 850 °C at a heating rate 1~10 °C/min on the flowing of N₂ purge gases. Also, the effects of catalyst on the torrefaction were tested in the temperature condition of 220, 250, 280 °C at 30 min. Combustion characteristic for the torrefied catalyst biomass were studied in the nonisothermal conditions of 200~850 °C. As the results, the initial decomposition temperatures of the volatile matters (T_i) and the temperature of maximum reaction rate (T_{max}) were decreased with increasing the catalyst amounts in the sample biomass. The char amounts remained after carbonization at 400 °C increased with the catalyst amounts. Therefore catalysts addition can be decreased the energy for carbonization process and improved the heating value of product char. The catalysts reduced the optimum torrefaction conditions from 250 °C to 220 °C. The torrefied catalyst biomass have lower activated energy from 46.5~58.7 kJ/mol to 25.1~27.0 kJ/mol in the nonisothermal combustion reaction.

Key words: Catalyst, Carbonization, Biomass, Torrefaction, Combustion, TGA

1. 서 론

장기에너지 계획에 2030년까지 신재생에너지 발전 비중을 20%까지 확대할 계획이다. 또한 정부는 2012년부터 Renewable

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ycbak@gnu.ac.kr

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.

Portfolio Standard (RPS) 제도를 시행하여 신재생 에너지 사용을 의무화하였다. RPS 제도는 500 MW 이상의 발전 설비 규모를 가진 사업자에게 2022년까지 총 발전량의 10%를 신재생 에너지로 공급하는 의무를 부과 한 것이다[1]. 석탄 화력 발전소의 경우 이런 요건을 충족하기 위하여 다양한 신재생에너지 개발 사업에 참여하고 있다. 석탄과 바이오매스 연료를 혼소 할 경우 기존의 화력 발전 설비를 사용하여 신재생에너지 활용 비율을 높일 수 있다는 점에서 장점이 많은 공정이다.

부피가 큰 바이오매스 자원을 열에너지원으로 활용하기 위하여 펠렛 형태로 만들게 된다. 그러나 이런 펠렛형의 바이오매스는 함수율이 높고, 석탄과 발열량의 차이가 나고 분쇄 문제, 장기간 저장 시 부패 문제 등 다양한 문제점을 지니고 있다. 이를 해결하기 위하여 제안된 공정이 반탄화 공정이다. 반탄화 공정은 저온 저속 열분해 방법 중의 하나로 낮은 반응온도(200~300 °C)에서 1시간 이내의 짧은 시간동안 열분해 시키는 것이다. 이러한 공정을 거쳐 목재의 수산기를 감소시켜 소수성 성질을 갖게 하여 낮은 함수율을 유지할 수 있다. 이러한 공정을 통하여 바이오매스의 저장이나 이동에서 흡습으로 인하여 발생하는 문제점을 해결할 수 있고 발열량을 향상시키고 분쇄성도 개선 할 수 있다는 장점이 있다[2].

반탄화 공정에 관한 연구로는 Prins 등[3]은 270~300 °C에서 등온 탄화공정을 수행하고 반응기구를 해석하였다. Arias 등[4]은 유칼립투스 240, 260, 280 °C에서 반탄화하고 분쇄도와 반응성 실험을 하였다. Chen과 Kuo[5]는 대나무, 버드나무, 코코넛 껍질, 벤자민 고무나무를 시료로 하여 240 °C, 275 °C에서 반탄화 실험을 하였다. 또한 바이오매스 구성 요소인 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스, 리그닌을 시료로 한 230, 260, 290 °C에서의 실험도 수행하였다[6]. Lee 등[7]은 소나무를 시료로 하여 240, 260, 280 °C에서 반탄화 실험을 하였다. Kim 등[8]은 아카시아와 Albisia를 시료로 하여 220~280 °C 20~80분 간 반탄화 실험을 하여 반응표면분석을 이용하여 최적 조건을 해석하였다. Phusunti 등[9]은 미세조류를 시료로 하여 150~300 °C 온도 구간에서 15~60분 동안 반탄화 실험을 하였다. Yao 등[10]은 4종류의 바이오매스에 대하여 가열속도 10 K/min 조건에서 FTIR과 TG를 사용하여 열분해 특성을 실험하였다. 바이오매스 촉매 열분해에 대하여는 Bak과 Choi[11]가 대나무, 소나무, 편백나무 시료에 대하여 50 °C/min의 가열속도에서 K, Zn, Cu 금속 성분의 영향에 관한 실험을 하였다. Zhao 등[12]은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌에 대하여 가열속도 10, 20, 40 °C/min 범위에서 유기, 무기 금속 화합물 촉매에 대한 영향을 살펴보았다. 따라서 본 연구에서는 반탄화 조건인 저속열분해속도(1~10 °C/min)에서 목적계 바이오매스로는 국내 대표수종인 소나무와 초본계 바이오매스로는 성장력이 왕성한 대나무 시료에 대하여 K와 Zn 계 금속 촉매를 사용한 탄화 실험을 수행하였다. 또한 220~280 °C 반탄화 공정에서의 촉매 영향을 살펴보았다. 아울러 반탄화 조건에서 생성된 촉매 담지 반탄화 바이오매스의 연소특성을 유연탄 석탄과 함께 비교 실험하였다. 이 자료는 화력 발전소에서 바이오매스 혼합 연료 연소 시 기초 자료로 활용될 것이다.

2. 실험

2-1. 원료

바이오매스로서는 국내 산청에서 자생하는 대나무, 소나무를 시료로 사용하였다. 이들을 분쇄기를 사용하여 0.1 mm 이하로 파쇄한 뒤 미분쇄분을 체가름 하여 100 °C에서 건조한 뒤 촉매 담지 바

이오매스 시료 제조에 사용하였다. 자세한 원료 특성은 Bak과 Choi[11]의 논문에서 기술되어 있다. 비교 석탄은 호주 Moolaben 탄광에서 생산된 발열량 6,600 kcal/kg 석탄이다. 바이오매스와 석탄의 공업분석치와 원소 분석치가 Table 1에 있다. 석탄의 등급을 분류해 보면 고정탄소 62.5% (d, mmf), 휘발분 37.5% (d, mmf)이고 발열량은 14,420 Btu/lb (m, mmf)이므로 ASTM 분류 high Volatile A bituminous coal에 속한다. 석탄화 성분 분석치는 SiO₂ (80.7%), Al₂O₃ (16.6%), Fe₂O₃ (0.82%), CaO (0.09%), MgO (0.18%), Na₂O (0.03%), K₂O (0.43%), SO₃ (0.73%), TiO₂ (0.03%)이다.

금속 촉매 담지 대나무를 제조하기 위하여 사용된 촉매로는 Kojima Chemical 시약급 K₂CO₃ (99.9%), Zn(NO₃)₂·6H₂O (99.9%)가 사용되었다.

촉매 바이오매스 제조 방법은 금속 수용액 담지법을 사용하였고, Bak과 Choi[11]의 논문에서 상세히 기술되어 있다.

2-2. 바이오매스 탄화 실험

대나무의 열분해반응 실험에는 TGA-2050 열중량 천칭(TA instrument, 미국)이 사용되었다. 무게 측정의 한계 범위는 0.2 µg까지이며 시료와 시료접시를 합한 무게 1000 mg까지 측정할 수 있다. 실험에 사용된 분위기 기체로 N₂ (99.99%)이며 질량유량계를 거쳐 반응기로 들어가도록 하였다. 미량의 수분제거를 위하여 Drierite (CaSO₄)를 유량계 유입 전에 설치하였다.

무촉매 바이오매스와 K, Zn 촉매 담지 바이오매스에 대한 비등온 탄화반응이 가열속도 1, 5, 10 °C/min로 반응온도 850 °C까지 수행되었다. 시료 약 15 mg을 시료 접시에 올려놓고 상온에서 반응기 내의 기존 공기를 분위기 기체인 N₂와 교체하기 위하여 N₂ 기체를 100 cm³/min 유속으로 1시간가량 흘려보냈다. 시료의 안정화와 분위기 기체 교체가 끝나면 정해진 가열속도로 850 °C까지 비등온으로 승온하면서 시료의 중량 변화를 측정하였다.

2-3. 반탄화 및 연소반응 실험

열분석기에서 바이오매스와 석탄 시료의 반탄화가 수행되었다. 시료 약 15 mg을 탄화 실험과 같은 형태로 예비처리 후 5 °C/min 가열속도로 220 °C, 250 °C, 280 °C까지 비등온 가열 후 각각의 온도에서 30분간 등온으로 유지하였다.

반탄화 시료에 대한 연소 반응 특성 실험은 최적 반탄화 조건인 상온에서 250 °C까지 비등온 가열 후 30분간 등온 조건을 유지하여 반탄화 시료를 만들었다. 이 시료에 대하여 산소 21% 조건이 되도록 산소를 주입하여 가열속도 20 °C/min로 200 °C에서 850 °C까지 비등온 연소 반응 실험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 바이오매스 무촉매 열분해 반응

Fig. 1은 대나무 시료에 대한 가열속도 1~50 °C/min 조건에서의

Table 1. Proximate analysis and ultimate analysis of samples

Sample	Ultimate analysis (wt.%)					Proximate analysis (wt.%)				Heating value (kcal/kg)
	C	H	N	O	S	H ₂ O	V. M.	Ash	F. C.	
Bamboo	48.80	6.25	1.01	43.94	0.002	2.10	81.10	0.17	16.63	4,550
Pine	51.60	6.37	1.17	40.86	0.003	1.79	77.51	0.79	19.91	4,800
Coal	72.00	4.28	1.60	3.67	0.50	2.50	30.00	17.50	50.00	6,600

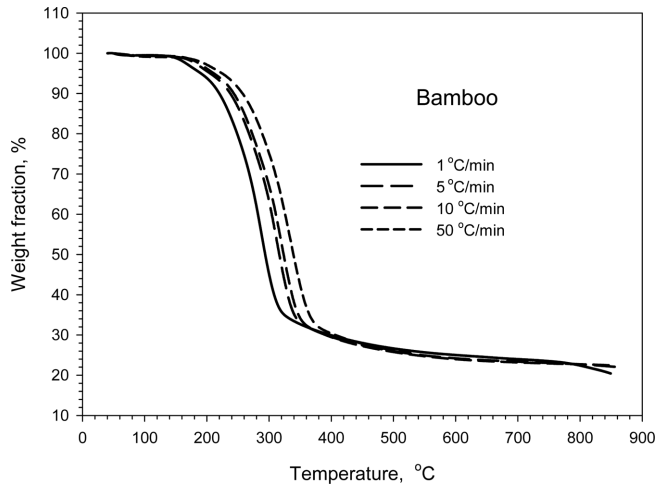


Fig. 1. Comparison of TGA curves for the pyrolysis reactions of various heating rate.

가열속도 변화에 따른 상온에서 850 °C까지 비등온 무촉매 열분해 반응 TGA 실험 결과이다.

휘발분이 열분해 되기 시작하는 열분해 개시온도(T_i)는 154~165 °C로 가열속도가 높아질수록 높아졌고, 250 °C에서의 잔존량의 변화는 79.4~91.5%, 300 °C에서의 잔존량의 변화는 45.2~74.9%로 가열속도가 증가할수록 열분해 시간이 짧아지므로 잔존량이 증가하는 특성을 나타내었다. 400 °C에서는 잔존량이 30% 내외로 수렴하였다. Mohan 등[13]은 셀룰로오스는 분해온도가 240~350 °C, 헤미셀룰로오스 200~260 °C, 리그닌은 280~500 °C에서 열분해가 되는 것으로 정리하였는데 이를 바탕으로 하면 리그닌의 열분해부터는 열분해 지속 시간은 큰 영향이 없는 것으로 해석 할 수 있다.

DTG 곡선에서 살펴 본 최대열분해속도가 나타나는 온도(T_{max})와 최대 반응속도는 가열속도 1 °C/min일 때 278 °C (0.85%/min), 5 °C/min일 때 312 °C (4.23%/min), 10 °C/min일 때 321 °C (8.27%/min), 50 °C/min일 때 338 °C (38.9%/min)으로 나타났다.

가열속도가 증가할수록 T_{max} 는 높아지지만 순간적인 열분해 속도는 증가되는 것을 알 수 있다.

3-2. 바이오매스 촉매 탄화 반응

Fig. 2는 소나무 시료에 대하여 무촉매, K 촉매 기준 1%, 5%, 10%, 15%, 20%를 담지한 시료에 대한 가열속도 5 °C/min 조건에서 100~400 °C 범위에서의 탄화반응 결과를 나타내었다. 촉매 담지량 변화에 따라 T_i 는 무촉매(174 °C), 1% K(189 °C), 5% K (165 °C), 10% K (149 °C), 15% K (130 °C), 20% K (82.8 °C)로 T_i 가 낮아지는 형태를 보였다. Fig. 3에는 K 촉매량을 달리한 소나무 시료에 대한 DTG 곡선을 나타내었다. 여기서 T_{max} 와 최대반응속도를 살펴보면, 무촉매 소나무의 경우 345 °C (5.4%/min), 1% K 315 °C (4.55%/min), 5% K 290 °C (3.17%/min), 10% K 237 °C (2.15%/min), 15% K 233 °C (2.69%/min), 20% K 233 °C (2.38%/min)으로 나타나 촉매량이 증가 할수록 T_{max} 가 낮아졌다.

400 °C까지의 생성 화의 양은 무촉매 소나무(23.7%), 1% K (33.0%), 5% K (43.1%), 10% K (47.6%), 15% K (55.4%), 20% K (55.2%)이었다. 즉 K 촉매량이 증가할수록 화 생산량이 증가하는 것을 알 수 있다.

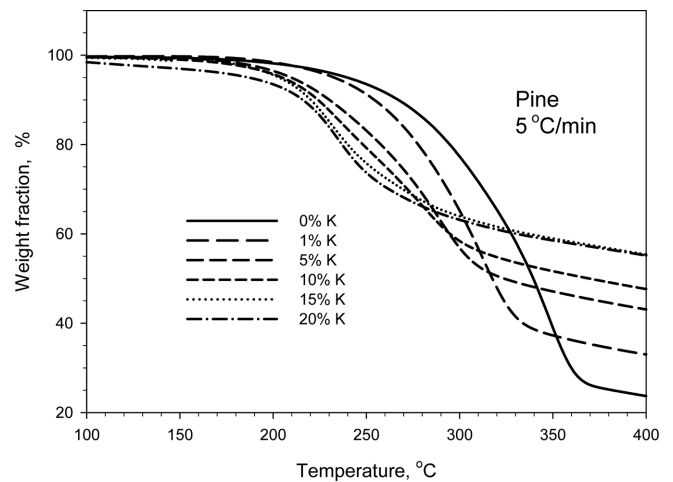


Fig. 2. Effects of K amounts on the carbonization reaction of K impregnated pine.

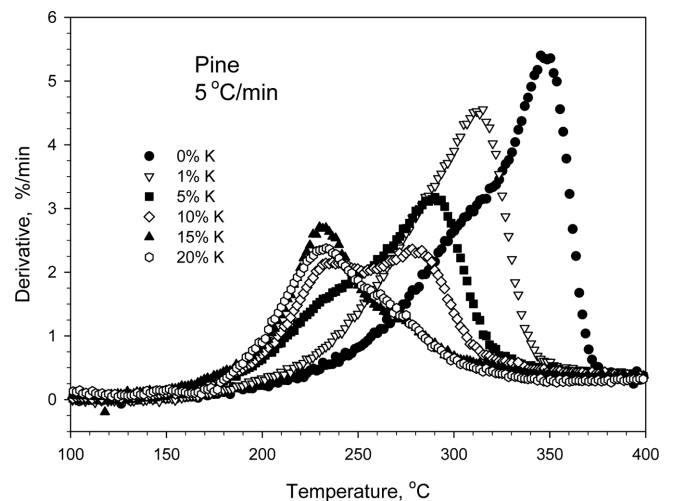


Fig. 3. DTG curves for the carbonization reaction of K impregnated pine at various K amounts.

T_i 와 T_{max} 에 대한 K 촉매 영향은 대나무의 경우에도 유사한 경향성을 보였다.

대나무 시료에서는 T_i 는 무촉매 대나무(154 °C), 1% K (166 °C), 5% K (154 °C), 10% K (86 °C), 15% K (90 °C), 20% K (78 °C)이었다. T_{max} 와 최대반응속도는 무촉매 대나무 312 °C (4.23%/min), 1% K 308 °C (4.14%/min), 5% K 282 °C (3.13%/min), 10% K 255 °C (3.00%/min), 15% K 241 °C (2.54%/min), 20% K 233 °C (2.37%/min)이었다.

400 °C까지의 생성 화의 양은 무촉매 대나무(29.5%), 1% K (32.5%), 5% K (41.0%), 10% K (44.4%), 15% K (49.4%), 20% K (55.5%)이었다.

전체적으로 K 촉매가 첨가됨에 따라 T_i , T_{max} 는 낮아졌고 잔존 화 생성량은 무촉매에 비하여 높아지는 경향성을 나타내었다.

Fig. 4에 대나무 시료에 Zn 촉매 기준 1%, 5%, 10%, 15%, 20%를 담지한 시료를 제조하고 5 °C/min 가열속도에서 850 °C까지 비등온 탄화반응 실험 중 100~400 °C 구간의 결과를 나타내었다. 촉매 담지량에 따른 T_i 변화는 무촉매 대나무(154 °C), 1% Zn 촉매 (176 °C), 5% Zn 촉매(155 °C), 10% Zn 촉매(148 °C), 15% Zn 촉매(148 °C), 20% Zn 촉매(148 °C)이었다.

Table 2. Characteristic of catalytic carbonization

	Catalyst (%)	T_i (°C)	T_{max} (°C)	DTG_{max} (wt.%/min)	Residue (wt.%)	
					400 °C	800 °C
Bamboo	0	154	312	4.23	29.5	22
	1	166	308	4.14	32.5	22
	5	154	282	3.13	41	23.2
	10	86	255	3.00	44.4	23.3
	15	90	241	2.54	49.4	21.2
	20	78	233	2.37	55.5	25
	0	154	312	4.23	29.5	22
	1	176	333	4.74	29.8	21.4
	5	155	245	1.59	43.3	30.7
	10	148	233	1.56	55.9	38.1
	15	137	221	1.46	57.5	39.0
	20	79	211	1.42	60.8	38.1
Pine	0	174	345	5.4	23.7	15.1
	1	189	315	4.55	33	23.4
	5	165	290	3.17	43.1	24.6
	10	149	237	2.15	47.6	24.8
	15	130	233	2.69	55.4	26.3
	20	83	233	2.38	55.2	20.8
	0	174	345	5.4	23.7	15.1
	1	189	347	5.26	29.2	19.0
	5	168	317	1.92	46.5	31.3
	10	165	275	1.60	52	34.5
	15	153	200	1.25	60.5	37.4
	20	143	188	1.39	63	35.8

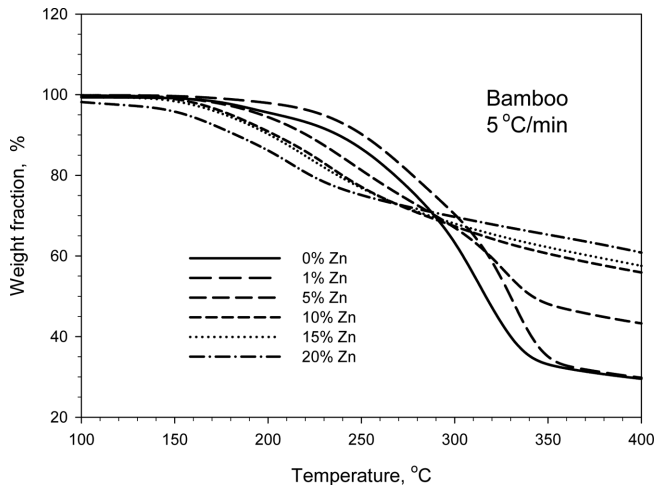


Fig. 4. Effects of Zn amounts on the carbonization reaction of Zn impregnated bamboo.

매(137 °C), 20% Zn 촉매(79 °C) 이었다. T_{max} 와 최대반응속도는 무촉매 대나무 312 °C (4.23%/min), 1% Zn 333 °C (4.74%/min), 5% Zn 245 °C (1.59%/min), 10% Zn 233 °C (1.56%/min), 15% Zn 221 °C (1.46%/min), 20% Zn 211 °C (1.42%/min)으로 나타났다. 400 °C까지의 생성 촉의 양은 무촉매 대나무(29.5%), 1% Zn (29.8%), 5% Zn (43.3%), 10% Zn (55.9%), 15% Zn (57.5%), 20% Zn (60.8%)이었다.

T_p , T_{max} 및 잔존 촉 함량 대한 Zn 촉매의 영향은 소나무에서도 유사한 경향성을 보였다. 소나무 시료의 경우 T_i 변화 범위가

174~143 °C, T_{max} 변화 범위가 347~188 °C, 잔존 촉의 양은 23.7~63% 이었다. 이러한 경향성은 가열속도 50 °C/min 에서의 결과인 K, Zn 촉매 첨가 시 T_p , T_{max} 를 낮추고, 잔존 촉 생성량이 높아지는 것과 유사한 형태를 보였다[11]. 각 촉매의 종류 변화에 따른 T_p , T_{max} , 최대반응속도 및 400 °C와 800 °C에서의 잔존 촉 함량 변화를 Table 2에 정리하였다.

3-3. 바이오매스 촉매 반환화

대나무 반환화를 5 °C/min 가열속도에서 최종 반환화온도 220 °C, 250 °C, 280 °C로 변화하면서 승온시킨 후 최종온도에서 30분간 반환화 시켰을 때의 실험 결과가 Fig. 5에 있다. 220 °C 최종온도에서는

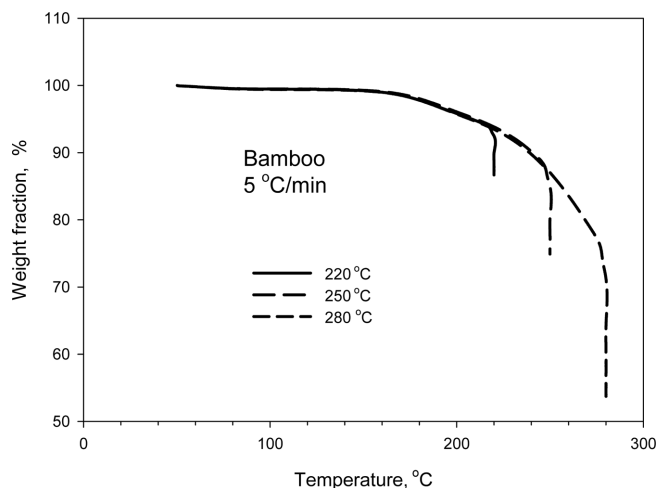


Fig. 5. Effects of temperatures on the torrefaction for bamboo.

잔존량이 비등온 조건 92.5%에서 30분간 등온 유지 할 경우 86.7%, 250 °C 최종온도에서는 잔존량이 84.9%에서 74.9%, 280 °C 최종 온도에서는 잔존량이 71.2%에서 53.7%로 최종온도 변화에 따라 반탄화 시료의 잔존량이 큰 영향을 받았다. 따라서 반탄화 바이오매스 제조 시 반탄화 온도와 등온유지 시간은 에너지 효율 변화에 큰 영향을 미치게 된다. Na 등[2]은 낙엽송을 시료로 한 연구에서 중량 감소율 26.58% 일때가 최적의 반탄화 조건이라는 결과를 얻었는데 본 실험에서는 250 °C, 30분간 반탄화 조건에서 이를 충족시킬 수 있었다. Lee 등[7]도 반탄화 온도가 높아질수록 단위 중량당 발열량은 증가하지만 중량 감소율도 증가하므로 240 °C, 30분간 반탄화 시 중량 수율과 에너지 수율 차이가 가장 크다는 반탄화 최적조건을 도출하였다. 분쇄성과 연관 하여서도 Arias 등[4]은 240 °C, 30분간 반탄화한 유칼립투스의 분쇄 특성이 우수한 것을 밝혔다.

Fig. 6에는 가열속도 5 °C/min로 250 °C까지 승온시킨 뒤 30분간 등온을 유지한 소나무와 10% K, Zn 촉매 담지 소나무 및 석탄의 반탄화 특성을 나타 낸 결과이다. 소나무의 경우 174 °C에서 반탄화가 시작되어 250 °C까지의 비등온 탄화 구간에서는 잔존 촉가 91.1%까지이며 30분간의 등온탄화구간에서는 85.2%까지 잔존량이 유지되었다. 10% Zn가 첨가된 소나무 시료는 165 °C에서 반탄화가 시작되어 77.5% 잔존량을 거쳐 최종 72.5%를 유지하였다. 10% K가 첨가된 소나무 시료는 149 °C에서 반탄화가 시작되어 75.2% 잔존량을 거쳐 64.9%까지 반탄화가 진행되었다. 석탄의 경우 이 구간에서의 반탄화는 미미하였다.

이러한 경향은 대나무 시료에서도 유사하게 나타나 반탄화 최종 잔존물은 대나무(74.9%), 10% Zn 촉매(71.2%), 10% K 촉매(60.8%)로 K 촉매가 반탄화에는 가장 효과적이었다.

10% K 촉매 담지 소나무의 경우 220 °C에서 반탄화 하였을 때에도 최종 잔존량이 78%를 나타내어 250 °C의 무촉매 소나무 반탄화 잔존량 85.2% 보다 탄화율이 높았다. 이것은 무촉매 대나무의 경우에도 250 °C에서 잔존량이 74.9%까지 반탄화가 진행되었으나, 10% K가 첨가되면 220 °C에서 75.6% 잔존량을 얻을 수 있어 촉매 반탄화 공정의 경우 탄화온도를 낮출 수 있어 에너지 소요량을 줄일 수 있는 장점이 있다.

한편 금속 촉매를 첨가하면 잔존 반탄화물에서의 회분이 증가하

지만 Table 1에서처럼 대나무의 경우 회분함유량이 0.17%, 소나무의 경우 0.79%이므로 잔존 반탄화물에서의 대나무 회분함유량은 0.23%, 잔존 반탄화 소나무 1.05%이다. 함유 금속 촉매의 열분해는 K_2CO_3 는 600 °C까지 열분해 되지 않고, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 는 200 °C에서 결합수 분해가 완료되어 $Zn(NO_3)_2$ 형태로 바뀐 후 340 °C까지 열분해가 진행되어 초기 시료 무게 중 35% 가 남아 ZnO_2 형태로 반응에 관여 한다[11]. 따라서 10% 함유 촉매 일 경우에도 발전용 석탄이 함유한 회분량 17.5% 이하이다.

3-4. 반탄화 바이오매스의 연소 특성

5 °C/min 가열속도에서 250 °C까지 비등온 가열 후 250 °C에서 30분간 등온으로 유지하여 반탄화 시킨 대나무, 10% Zn, 10% K 담지 대나무와 석탄 시료에 대한 850 °C까지의 비등온 연소 반응 실험 결과가 Fig. 7에 있다. 대나무 시료의 경우 연소반응이 250 °C에서 시작되어 545 °C에서 반응이 종료되었으나, 촉매 담지 시료의 경우 10% Zn 촉매 담지 시료가 220 °C에서 반응이 시작되어 650 °C에서 완료되고, 10% K 촉매 담지 시료가 254 °C에서 반응이 시작되어 828 °C까지 반응이 계속 진행되는 특성을 나타내었다. 석탄의 경우 349 °C에서 830 °C 구간에서 반응이 완결되었다. 여기서 촉매 담지 반탄화 바이오매스는 무촉매 바이오매스에 비하여 탄화가 보다 진행된 상태이므로 리그닌 함유량이 상대적으로 높아서 연소 반응이 지연되어 유연탄과 비슷한 연소 반응 곡선을 나타내는 것으로 해석된다. 열분석기에서 얻은 각 온도에서의 무게 분율에는 최종 잔존 회분과 첨가된 촉매량이 포함된 양이므로 전환율 계산을 위하여 다음 식을 사용하여 보정을 해준다[14].

$$X = \frac{W_o - W}{W_o - W_a}$$

X: 전환율

W_o : 초기 시료량

W_a : 최종 잔존량

W: 순간 시료량

이들 전환율을 power law model로부터 적분근사식을 이용한 비등온반응속도식에 적용하여 활성화에너지와 빈도인자를 구할 수

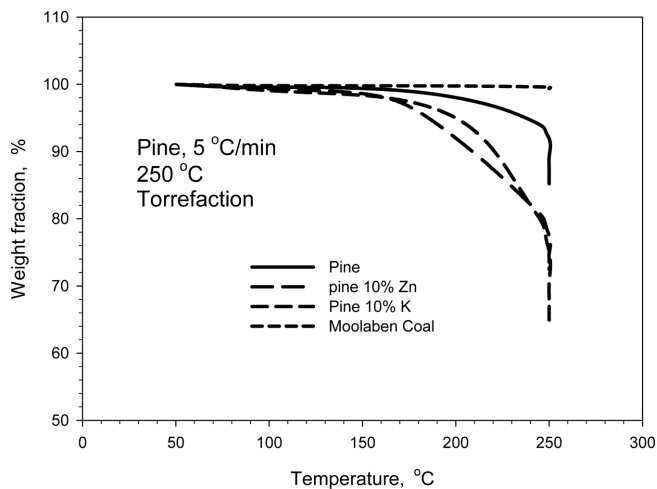


Fig. 6. Effects of catalysts on the torrefaction for pine.

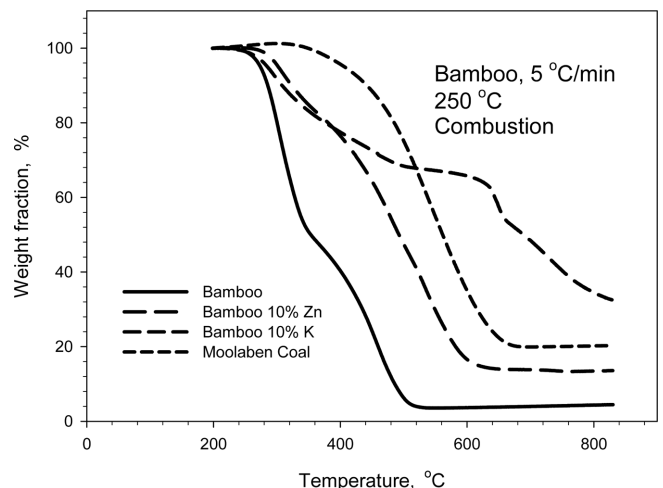


Fig. 7. Effects of catalysts on the nonisothermal combustion reaction for bamboo.

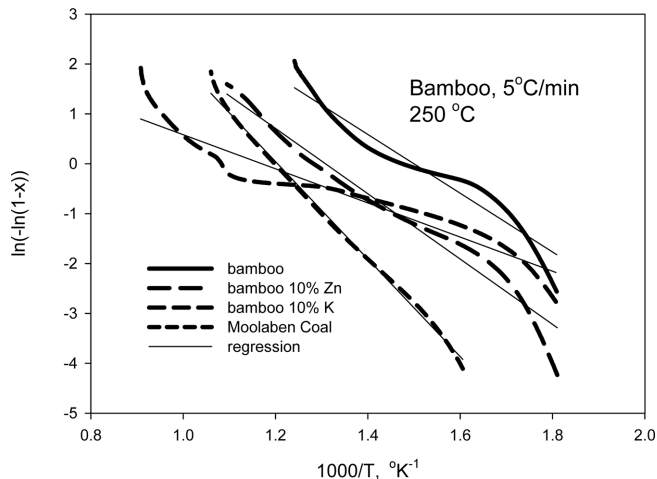


Fig. 8. Arrhenius plot for torrefied bamboo.

있다[15].

$$\ln(-\ln(1-X)) = \ln(AE/\beta R) - 5.33 - 1.052(E/RT)$$

A: 빈도인자

E: 활성화에너지

β : 가열 속도

R: 기체 상수

T: 온도

Fig. 8에 대나무 시료에 대한 Arrhenius plot가 있고, Fig. 9에 소나무 시료에 대한 Arrhenius plot가 있다. 전체 속도계수를 정리하

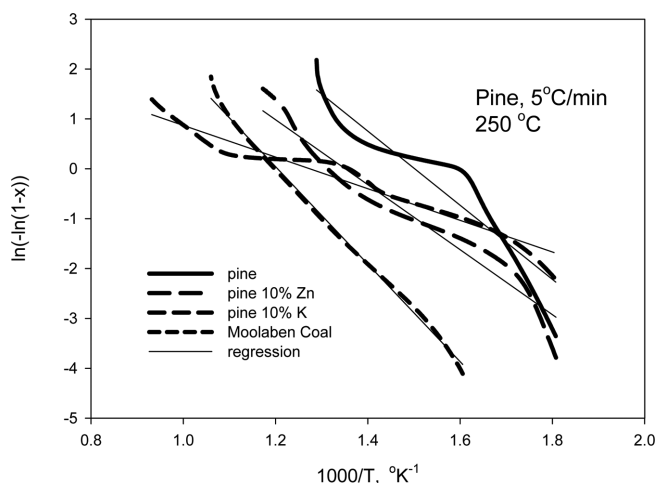


Fig. 9. Arrhenius plot for torrefied pine.

면 Table 3과 같다. 활성화에너지를 살펴보면 석탄이 77.3 kJ/mol이나 대나무 46.5 kJ/mol이고, 소나무 58.7 kJ/mol로 석탄에 비하여 연소에 필요한 활성화에너지가 낮은 것을 알 수 있다. K촉매 함유 시료의 경우 10% K 함유 대나무 27 kJ/mol, 10% K 함유 소나무 25.1 kJ/mol로 활성화에너지를 낮추어 연소성을 더 향상 시킬 수 있다. Arias 등[4]은 240~280 °C 온도 조건에서 반탄화 시킨 유칼립투스 시료에 대하여 연소 실험을 하여 낮은 온도 구간(230~400 °C)에서는 87~126 kJ/mol, 높은 온도 구간(400~500 °C)에서는 195~228 kJ/mol의 활성화에너지를 갖는 것을 밝혔다. 보통의 유연탄 석탄 시료에 대한 활성화에너지가 100 kJ/mol 보다 낮은 값[14]을 갖는 것에 비하면 이 결과는 다소 높은 편이다. Ghaly 등[16]은 짚을 시료로 하여 15% 산소 조건에서 연소 시켰을 때 200~350 °C 구간과 350~530 °C 구간으로 반응 영역을 구분하여 낮은 온도 구간에서는 83~102 kJ/mol, 높은 온도 구간에서는 58~75 kJ/mol의 활성화에너지를 얻었다.

4. 결 론

바이오매스의 탄화 반응에서 촉매의 영향을 살펴보기 위하여 열중량분석기에서 탄화 반응 실험과 반탄화 반응 실험 및 연소반응 실험을 하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 바이오매스의 탄화가 시작되는 탄화 개시 온도(T_i)는 대나무 154 °C, 소나무 174 °C 이었다. T_i 에 대한 촉매의 영향으로 K 촉매 첨가 시 대나무(166~78 °C), 소나무(189~82.8 °C)로 나타났다. Zn 촉매 첨가 시 대나무(176~79 °C), 소나무(189~143 °C)범위로 촉매 첨가량이 증가할수록 T_i 는 낮아지는 경향을 나타내었다. 최대탄화 속도가 나타나는 온도(T_{max})는 대나무 312 °C, 소나무 345 °C 이었다. T_{max} 에 대한 촉매의 영향으로 K 촉매 첨가 시 대나무(312~233 °C), 소나무(345~233 °C) 이었다. Zn 촉매 첨가 시는 대나무(333~211 °C), 소나무(347~188 °C) 범위의 값으로 촉매 첨가량이 증가할수록 T_{max} 는 낮아지는 경향을 나타내었다. 400 °C까지 남아 있는 탄화물 성분은 대나무 29.5%, 소나무 23.7%이었다. 잔존 화에 대한 촉매의 영향으로는 촉매량이 증가할수록 잔존 화의 생성량이 증가되는 경향성을 나타내었다.

(2) 바이오매스 촉매 반탄화의 경우 5 °C/min 가온속도에서 250 °C에서 30분간 반탄화 시 대나무 시료는 75%, 소나무는 85% 정도의 탄화물을 얻을 수 있으나, K 촉매 사용 시 220 °C 온도 조건에서도 78% 정도의 잔존탄화물을 얻을 수 있었다.

(3) 촉매 담지 반탄화 시료 비등온 반응에서 활성화에너지는 무촉매 대나무(46.5 kJ/mol), 10% Zn 담지 대나무(51.7 kJ/mol), 10% K 담지 대나무(27.0 kJ/mol)이고, 무촉매 소나무(58.7 kJ/mol), 10% Zn 담지 소나무(51.5 kJ/mol), 10% K 담지 소나무(25.1 kJ/mol)로

Table 3. Kinetic parameters for nonisothermal combustion reaction of torrefied samples

	TR (°C)	A (min ⁻¹)	E (kJ/g-mol)	r ²
Bamboo	280-545	7.4×10^4	46.5	0.939
10% Zn Bamboo	280-650	5.1×10^4	51.7	0.875
10% K Bamboo	280-830	1.02×10^3	27.0	0.906
Pine	280-500	5.98×10^5	58.7	0.8825
10% Zn Pine	280-580	6.52×10^4	51.5	0.949
10% K Pine	280-830	1.14×10^3	25.1	0.956
Coal	350-670	8.49×10^5	77.3	0.9966

나타나 K 촉매 함유 반탄화 시료는 비등온 연소반응에서의 활성화 에너지를 낮추는 특성을 나타내었다.

Reference

1. Kim, J. H., Park, J. H., Choi, J. H. and Jeon, C. H., "A Study on the Characteristics of Torrefaction and Chlorine Release According to the Mild Pyrolysis Temperature Conditions of Biomass Fuels (WP-EFB-PKS) for Power Generation," *Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society*, **28**(6), 683-690(2017).
2. Na, B. I., Ahn, B. J., Cho, S. T. and Lee, J. W., "Optimal Condition of Torrefaction for the High-density Solid Fuel of Larch (*Larix kaempferi*)," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(6), 739-744(2013).
3. Prins, M. J., Ptasiński, K. J. and Janssen, F. J. J. G., "Torrefaction of Wood Part 1. Weight Loss Kinetics," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **77**, 28-34(2006).
4. Arias, B., Pevida, C., Fierro, J., Plaza, M. G., Rubiera, F. and Pis, J. J., "Influence of Torrefaction on the Grindability and Reactivity of Woody Biomass," *Fuel Processing Technology*, **89**, 169-175(2008).
5. Chen, W. H. and Kuo, P. C., "A Study on Torrefaction of Various Biomass Materials and its Impact on Lignocellulosic Structure Simulated by a Thermogravimetry," *Energy*, **35**, 2580-2586(2010).
6. Chen, W. H. and Kuo, P. C., "Torrefaction and Co-torrefaction Characterization of Hemicellulose, Cellulose and Lignin as well as Torrefaction of Some Basic Constituents in Biomass," *Energy*, **36**, 803-81(2011).
7. Lee, J. W., Kim, Y. H., Lee, S. M., and Lee, H. W., "Torrefaction Characteristics of Wood Chip for the Production of High Energy Density Wood Pellet," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(2), 385-389(2012).
8. Kim, Y. H., Na, B. I., Ahn, B. J., Lee, H. W. and Lee, J. W., "Optimal Condition of Torrefaction for High Energy Density Solid Fuel of Fast Growing Tree Species," *Korean J. Chem. Eng.*, **32**(8), 1547-1553(2015).
9. Phusunti, N., Phetwarotai W. and Tekasakul, S., "Effects of Torrefaction on Physical Properties, Chemical Composition and Reactivity of Microalgae," *Korean J. Chem. Eng.*, **35**(2), 503-510(2018).
10. Yao, C., Tian, H., Hu, Z., Yin, Y., Chen, D. and Yan, X., "Characteristics and Kinetics Analyses of Different Genus Biomass Pyrolysis," *Korean J. Chem. Eng.*, **35**(2), 511-517(2018).
11. Bak, Y. C. and Choi, J. H., "Influence of Various Catalyst on the Biomass Pyrolysis Reaction," *Trans. of Korea Hydrogen and New Energy Society*, **28**(5), 536-544(2017).
12. Zhao, S., Liu, M., Zhao, L. and Lu, J., "Effects of Organic and Inorganic Metal Salts on Thermogravimetric Pyrolysis of Biomass Components," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(12), 3044-517(2017).
13. Mohan, D., Pittman, C. U. and Steele, P. H., "Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review," *Energy & Fuels*, **20**, 848-889(2006).
14. Bak, Y. C. and Son, J. E., "Nonisothermal Coal Pyrolysis and Char-CO₂ Gasification Reactivity," *Korean Chem. Eng. Res.*, **25**(6), 546-554(1987).
15. Lee, J. G., "Development of Distributed Power Generation Technology by Biomass Gasification," Ministry of Knowledge Economy Report(2006-N-B102-P-11), pp. 40(2008).
16. Ghaly, A. E., Ergudenler, A. and Taweel, A. M., "Determination of the Kinetic Parameters of Oat Straw using Thermogravimetric Analysis," *Biomass and Bioenergy*, **5**(6), 457-465(1993).