

주,간별 목재의 열분해 특성 연구

이시훈, 최영찬, 이재구, 김재호
한국에너지기술연구원 가스화응용센터

Pyrolysis characteristics study of lumber wastes

S. H. Lee, Y. C. Choi, J. G. Lee, and J. H. Kim
Gasification application research team, KIER, DaeJon, Korea

1. 서론

화석연료의 과도한 사용에 의한 자원의 고갈 및 환경 오염에 대한 우려가 증가하면서 이를 대체할 수 있는 에너지, 특히 바이오매스의 에너지 자원화가 폭넓게 이용되고 있다. 이에 국내에서는 상업적 가치가 떨어지는 벌목 폐기물, 농작물 찌꺼기, 간벌 목재 등의 biomass을 이용한 에너지 자원화가 연구되기 시작하였다. Biomass을 이용하여 에너지 자원으로 만드는 방법으로는 생물학적 방법(혐기소화, 알콜발효 등), 열화학적 방법(가스화, 열분해, 액화방법 등), 물리적 방법(고형화, 추출 등)으로 나눌 수 있다¹. 특히 열화학적 방법은 반응시간이 매우 짧고 단위부피당 처리량이 높으며 공정 폐기물의 발생량이 매우 적은 장점을 지닌다. 열화학적 방법에서 가장 광범위하게 사용되는 것은 연소 방법이다. 그러나 최근에는 NOx, soot와 같은 대기오염물질의 발생과 에너지 밀도가 낮고 에너지 저장에 어렵기 때문에 열분해나 가스화에 대한 관심이 증가하고 있다. 열분해나 가스화에 의한 바이오매스의 에너지 전환기술은 연소에 비하여 공정이 복잡하고 운전이 어려우나 에너지 저장이 용이한 액체를 생성하고 대기 오염물질의 배출이 적으며 에너지 회수율이 높기 때문에 차세대 에너지 전환기술로 여겨지고 있다.

바이오매스의 열분해는 연소나 가스화에 비해 비교적 저온에서 진행되는 무산소 반응이므로 NOx, soot와 같은 대기오염물질의 배출 가능성이 매우 낮다¹. 바이오매스로부터 생성되는 바이오 오일은 에너지 밀도가 높아 디젤 연료를 대체할 가능성이 있어 국내에서도 바이오매스의 열화학적 전환기술에 대한 연구가 진행되고 있다. 그러나 국내에서 발생하는 biomass들의 열분해 장치 설계를 위한 기초 자료가 없기 때문에 이에 대한 연구가 어려움을 겪고 있다. 이에 본 연구에서는 주,간벌 목재들의 열분해 kinetic을 TGA 장치에서 실험하였다. 특히 열분해 장치 설계의 기본 자료를 제공하기 위하여 열분해에 큰 영향을 끼치는 승온 속도에 따른 영향을 측정하여 kinetic 인자들을 분석하였다.

2. 실험 재료 및 방법

국내에서 발생하는 biomass(밤나무, 감나무, 복숭아나무 등의 주,간벌 목재, 잣나무 톱밥, 잣껍질, 은행껍질)의 열분해 kinetic을 분석하기 위하여 본 연구에서는 TGA(TG-2171, Thermo Chan Co.)를 이용하였다. 본 실험에 사용한 TGA는 1700℃까지 온도 상승이 가능하며 중량 측정은 최대 100g, 감도 0.1μg까지이며 등온 및 비등온 실험이 가능하다. TGA에서의 열분해 실험은 시료용기에 0.2g의 실험 시료를 넣은 후 반응기 상하에서 유입되는 질소 가스를 이용하여 반응기 내부의 산소를 제거한 다음, 원하는 반응온도까지 가열하면서 실시하였다. 모든 실험은 실온에서 900℃까지 상승시켰으며 30분간 900℃에서 유지시키며 무게 변화를 관찰하였다. 실험에 사용한 질소 유량은 60-120cc/min까지 변화시켜가며 실험하였다. 본 실험에 사용된 주,간벌 목재 시료들은 파쇄하여 100℃ 근방에서 수분을 건조시켜 사용하였으며 보관중에 수분의 양이 변화되는 것을 막기위하여 데시케이터에 보관하였다. 그밖에 잣나무 톱

밥, 잣껍질, 은행껍질 등의 시료들은 모두 자연 건조시키 후, 데시케이터에 보관하였다. 잣나무 톱밥 시료는 가공된 상태를 그대로 이용하였으며 잣껍질과 은행껍질은 모두 파쇄하여 100mesh 이하의 시료들을 본 실험에 사용하였다. 시료들의 공업 분석 및 원소분석을 CHN-1000 Elemental analyzer(LECO Co., USA), SC-432DR sulfur analyzer(LECO Co., USA), TGA-501 Thermogravimeter(LECO Co., USA)를 통해 하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 표에서 보듯이 사용된 시료들은 거의 대부분 수분과 휘발분으로 이루어졌으며 회재는 거의 없었다.

Table 1. 톱밥, 잣껍질, 은행껍질의 공업 및 원소 분석

분석항목 시료명	공업 분석(wt%)				원소분석(wt%)				
	수분(M)	휘발분(V.M.)	회분(Ash)	고정탄소(F.C.)	탄소(C)	수소(H)	질소(N)	황(S)	산소(O)
톱밥	6.27	78.11	0.58	15.04	44.83	5.98	0.24	0.02	48.39
잣껍질	8.69	77.52	0.53	13.26	49.4	6.90	0.33	0.03	43.34
은행껍질	6.8	79.29	0.45	13.46	48.6	7.01	0.39	0.03	43.97
복숭아나무	3.07	78.52	0.17	18.24					
감나무	1.95	80.41	0.55	17.09					
밤나무	1.91	77.20	0.33	20.56					

3. 결과 및 토의

TGA 반응기에서 승온 속도 30°C/min 으로 상온에서 900°C까지 상승한 후, 30분간 유지시키는 동안의 구간별 목재들의 열분해에 의한 무게 변화를 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. 그림을 살펴보면 100°C 이상에서 수분이 배출되어 무게가 떨어지고 200-300°C 사이에서 무게 변화가 없는 영역을 지나 탈휘발이 시작되면서 급격히 무게가 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 비슷한 온도 구간(300-400°C)에서 열분해가 활발히 진행되었다. 그러나 잣나무 톱밥, 잣껍질, 은행껍질의 경우, 탈휘발이 시작되는 영역이 서로 다르게 나타났다. 이는 시료들의 성분들이 차이가 나타났기 때문이다. 대부분의 시료에서 400°C 이상에서 70-80%의 열분해가 끝나게 됨을 알 수 있으며 온도가 더 높아져도 열분해에 의한 무게 변화가 크게 나타나지 않았다.

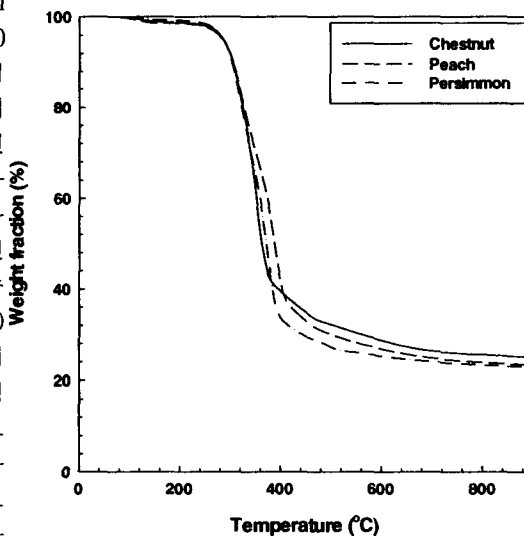


Fig. 1 Weight loss with time at 30°C/min

Shafizadeh and Degroot(1976), Bridgwater(2000), Demibras (2000) 등은 바이오매스가 셀룰로오스(cellulose), 헤미셀룰로오스(hemicellulose), 리그닌(lignin)으로 구성되어 있으며 각 성분들의 열분해 온도가 다르다고 하였다. 이들의 분해하는 온도는 150-500°C 정도로 hemicellulose는 150-350°C, cellulose는 275-350°C, lignin은 250-500°C에서 분해된다고 하였다. 그러나 실험에 사용한 시료들에서는 3단계의 분해가 명확히 구분되지 않으며 200-400°C 사이

에서 hemicellulose와 cellulose가 빠르게 분해되어 동시에 나타나고 있으며 lignin은 400°C 이상에서 서서히 분해됨을 알 수 있다.

바이오매스 열분해는 외부에서 가해진 열에 의하여 진행되므로 승온속도 및 열전달 속도에 따라서 최종 생성물의 분포나 공정효율이 크게 영향을 받는다. 급속 가열의 경우, 완속 가열 보다 열분해 가스의 생성량은 증가하며, 유기성 액체와 수분 그리고 촉의 생성량은 감소한다. 따라서 TGA에서의 승온속도에 따른 잣나무 톱밥의 무게 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보면 승온속도가 커질수록 열분해가 시작되는 온도가 커짐을 알 수 있다. 또한 900°C에서의 탈휘발량도 조금 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 빠른 승온속도로 인하여 탈휘발된 물질들이 다시 좌로 돌아가기 전에 기체 성분 상태로 반응기 밖으로 배출되어 좌성분이 감소하기 때문이다.

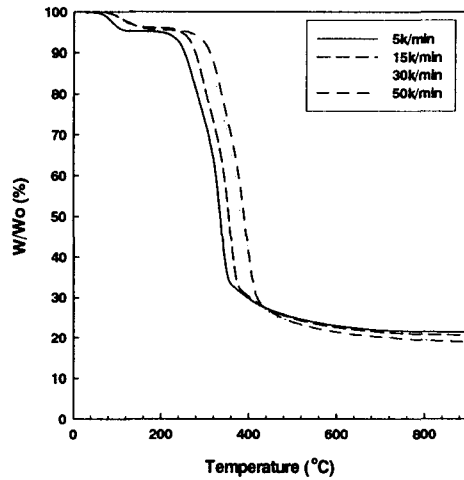


Fig. 2 Weight loss of sawdust at various rising temperature rate

Fig. 3 에는 복숭아 나무의 승온속도 변화에 따른 무게 변화를 나타내었다. 톱밥과 마찬가지로 승온속도가 증가함에 따라 열분해가 활발히 진행되는 온도가 상승하는 것을 알 수 있다. 또한 높은 승온속도에서 좌의 함량이 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서 바이오매스의 열분해에 있어서 승온속도가 매우 중요한 변수이며 최종 생성물의 양에도 영향을 끼치고 있음을 알 수 있다. 따라서 열분해에 의한 생성물의 양을 증가시키기 위해서는 빠른 승온 속도를 가질 수 있는 열분해 장치의 적용이 매우 필요함을 알 수 있다.

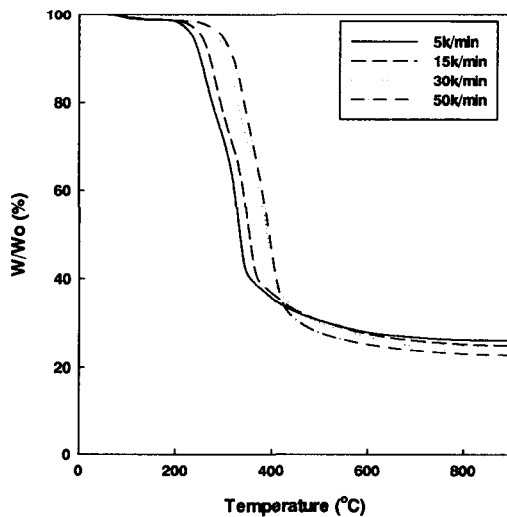


Fig. 3 Weight loss of Peach chip at various rising temperature rate

이상으로 나타났으며 초기 분해가 낮은 속도로 진행되다가 급격히 분해가 일어남을 알 수 있다. 이는 Shafizadeh and Degroot(1976), Bridgwater(2000), Demibras (2000) 등이 얘기한 것처럼 hemicellulose의 열분해가 시작된 후, 가장 많은 양을 차지하고 있는 cellulose의 열분해가 연속하여 일어나기 때문이다. 특히 승온속도가 높아질수록 영역의 구분이 모호해지는 것을 볼 수 있으며 이는 두 물질이 거의 동시에 열분해 된다는 것을 의미한다. 최대의 열분해 속도는 300-400°C 사이로 나타났으며 승온속도가 증가할수록 그 온도도 높아졌다. 최대 분해속도는 5K/min일 때 -10g/min이었으나 50K/min에서는 거의 -80g/min 정도로 8배 이상 증가하였다. 잣껍질과 은행껍질의 결과에서도 최대 분해 속도는 300-400°C의 사이에서 나타났으며 최대 분해속도도 비슷하게 나타났다. 이는 실험에 사용한 시료들이 모두 hemicellulose,

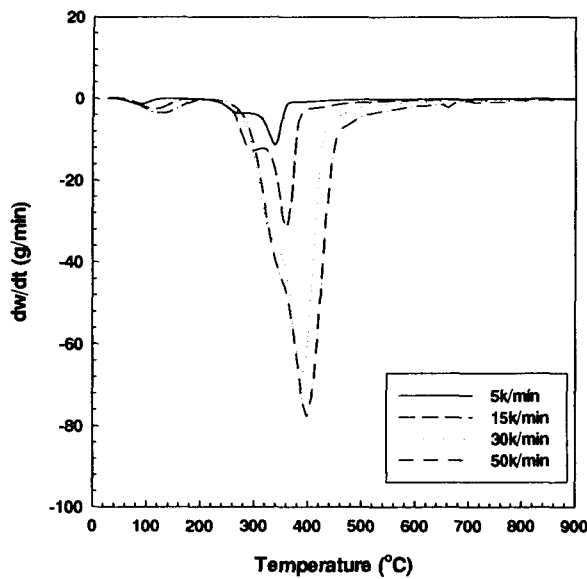


Fig. 5 dw/dt of sawdust at various rising temperature rate

유량이 큰 영향을 끼치지 않기 때문에 승온속도의 변화를 통해 열분해의 특성을 조사하였다. 열분해가 시작되는 온도는 각각의 시료들의 특성에 따라 조금씩 다르게 나타났으나 대부분 500°C 이하에서 완료되었다. 또한 승온속도가 높아질수록 탈휘발이 시작되는 온도가 높게 나타났으며 최종 확의 양도 감소하였다. 최대 열분해 속도는 모든 시료에서 300-400°C로 나타났으며 이는 가장 많은 부분을 차지하고 있는 cellulose가 분해되기 때문으로 생각된다. 이와 같이 biomass를 열분해하여 바이오오일, 합성가스 등을 제조하기 위해서는 승온속도와 최대 분해 속도 등을 고려하여 운전 변수를 선택해야 할 것으로 여겨진다.

5. 참고문헌

- 1) Jae Goo, Lee et al., 2003, "A technology development of thermochemical treatment for food waste reduction and reuse", Technical report of KIEST, Deajeon, Korea
- 2) Shafizadeh, F. and McGinnis, G.D., 1970, "Chemical composition and thermal analysis of cottonwood., Carbohydrate Research, 16, 273-282
- 3) Bridgwater, A.V., 2000, "Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass", Chem. Eng. J., 4056, 1-16
- 4) Demirbas, A., 2000, "Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: Effects of catalyst on hydrogen yield", Energy Conversion and Management, 43, 897-909

cellulose, lignin을 함유하고 있기 때문으로 생각된다. 그러나 함유된 농도가 서로 다르기 때문에 톱밥의 경우 최대 분해속도 peak가 1개 나타났으나 잣껍질과 은행껍질에서는 peak가 2개가 나타난 경우도 있었다. 매우 빠른 승온 속도인 50K/min에서는 모든 시료들이 비슷하게 1개의 peak를 나타내었다. 따라서 급속 열분해를 하는 경우에는 hemicellulose, cellulose, lignin이 거의 동시에 배출되게 되며 이에 따라 1개의 열분해 kinetic만을 이용해도 될 것으로 여겨진다.

4. 결론

TGA를 이용하여 주간벌 목재 (복숭아나무, 감나무, 밤나무), 잣나무 톱밥, 잣껍질, 은행껍질의 열분해 특성을 파악하였다. 열분해에 기체