

왕겨의 마이크로파 탄화속도

김지현 · 유승곤 · 김동국*[†]

충남대학교 화학공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220
*한국에너지기술연구원
305-600 대전시 유성구 장동 71-2
(2005년 9월 16일 접수, 2005년 10월 21일 채택)

Kinetics on the Microwave Carbonization of Rice Chaff

Ji Hyun Kim, Seung Kon Ryu and Dong Kook Kim*[†]

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

*Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

(Received 16 September 2005; accepted 21 October 2005)

요 약

왕겨를 마이크로파로 탄화하고 그의 탄화속도를 기존의 열적 탄화에 의한 탄화속도와 비교하였다. 왕겨를 300~600 °C에서 각각 30분 동안 열적 탄화하고 그의 탄화속도를 분석한 결과 탄화온도가 증가할수록 질량감소 및 탄화도(C/H 몰비)가 현저히 증가했지만 왕겨에 마이크로파를 조사하면 입사전력과 조사시간이 증가해도 탄화가 일어나지 않았다. 그러나 600 °C에서 30분 동안 탄화시켜 C/H 몰비가 3.0 이상인 탄화왕겨 6 wt%를 왕겨에 혼합시키고 마이크로파를 조사한 결과 탄화가 잘 되었고 그의 속도식은 마이크로파 입사전력 및 조사시간에 의존하였으며 열적 탄화와 마찬가지로 Arrhenius 식으로 잘 표현되었다. 이때 마이크로파 탄화로 얻어진 활성화에너지는 열적 탄화에 비하여 크게 낮은 반면에 반응속도상수는 훨씬 컸다. 이는 마이크로파 흡수촉진 매체, 즉 촉매적 개시제(initiator)로 사용된 탄화왕겨에 대한 마이크로파 에너지의 내부 부피가열 특성에 기인한 것으로 판단된다. 마이크로파 흡수특성에 대한 왕겨의 회분과 탄화왕겨의 탄화도 및 혼합비율에 대한 영향을 검토하였다.

Abstract – The microwave carbonization of rice chaff was performed, and their kinetics were compared to those of conventional thermal carbonization. Thermal carbonization was carried out at 300-600 °C for 30 minutes. The weight loss and C/H mole ratio remarkably increased as increase of temperature, while there was no carbonization by microwave dielectric heating in spite of increasing incident power and irradiation time. However, microwave carbonization was successfully performed by addition of 6 wt% of thermal carbonized rice chaff, it's C/H mole ratio is larger than 3.0, as a catalytic initiator to uncarbonized rice chaff, and the kinetics was depended on the incident power and irradiation time, resulting in the coincide with thermal carbonization to the Arrhenius equation. The activation energy of microwave carbonization was quite low as compared to that of thermal carbonization, while the kinetic constant was large. This is due to the internal volumetric heating characteristics of carbonized rice chaff by microwave. The effect of ash, and C/H mole ratio and amount of carbonized rice chaff were investigated on microwave carbonization.

Key words: Microwaves, Carbonization, Rice Chaff, Kinetics, Kinetic Constant, Activation Energy

1. 서 론

최근 전자기술 및 멀티미디어의 비약적인 발전에 따른 이차전지, 초고용량 캐패시터 및 연료전지 등과 같은 전기화학적 에너지 저장장치나 화석에너지의 의존도를 줄이고 환경에 무해하고 고갈될 염려가 없는 천연가스 또는 수소 등과 같은 청정에너지 저장장치에 사용되는 고기능 다공성 탄소재료의 수요가 지속적으로 증가하고

있다. 이에 따라 탄소재료의 가공과정인 원료의 탄화에 대한 인식이 제고되면서 여러 연구자에 의해 다양한 탄소질 원료의 열분해 과정에서의 반응메커니즘 및 그 속도식을 규명하려는 노력이 이루어지고 있다[1, 2]. 그러나 식물성 탄소질 원료는 그 종류와 구성성분이 다양하고 반응온도, 승온속도 및 반응생성물 중 휘발분의 체류시간 등에 따라 탄화경로가 매우 복잡하기 때문에 일반화된 반응속도식 규명이 쉽지 않다. 기존 열적 탄화의 경우 Bilbao 등[3]은 생성가스들의 이차반응을 무시한 독립적 평형 일차반응, Arrhenius 식 성립, 비평창 시료 그리고 시료 내에서의 빠른 물질전달 및 확산 등

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

을 가정하여 섬유소와 소나무 톱밥을 원료로 한 열분해속도식을 제안하였다. Hajaligol[4]은 시료로부터 휘발성분의 방출속도가 전체 반응속도를 결정하며 어느 정해진 온도에서 특정 휘발성분이 방출된다고 보고하였다. 또한, 평형 일차반응이라는 가정하에 Hajaligol 등[5]은 섬유소, 목질소와 sweet gum 등을 빠른 승온속도로, Baker[6]는 섬유소를 다양한 승온속도(66, 300~600 °C/min)로 탄화하여 발생하는 CO와 CO₂의 생성속도를 측정하여 각 반응속도를 구하였으며, Suuberg 등[7-9]도 반응속도에 대한 시료, 승온속도 및 분위기 가스 등의 영향을 보고하였다. 그러나 열적 탄화는 시료의 급속 가열이 어려울 뿐만 아니라 외부의 열원으로부터 반응물이 가열되기 때문에 결국 반응속도를 늦추는 문제점을 안고 있다. 따라서 이를 개선하기 위한 여러 가지 방법이 시도되었다.

새로운 탄화방법의 하나인 마이크로파에 의한 탄화가 제기되었다. 즉, Kim 등[10]은 전자기파의 주파수에 해당하는 속도만큼의 분자 회전 혹은 분자의 재배치에 의한 마찰에너지를 이용한 마이크로파 유전가열은 시료의 신속한 승온과 내부부피 가열이 가능하여 열적 탄화의 문제점들을 개선할 수 있다고 보고하였다. 마이크로파 유전가열은 이미 식품의 가열, 펄프 및 광물의 건조에 응용되고 있고 최근에는 분말의 건조, 폐기물의 처리, 세라믹의 소결, 무기/유기물의 분해, 복합재료의 접합 등의 분야에도 적용하는 연구가 진행되고 있다[11]. Cha 등[12~14]도 석탄계 탄소질 원료를 열적 및 마이크로파 가열방법으로 열분해 할 경우 발생하는 가스에 대한 속도식을 구하고 그 탄화특성을 비교분석하였다. 그러나 마이크로파에 의한 합성과 분해 반응이 마이크로파의 열적 효과 및 화학적 효과에 의하여 촉진된다고 보고하고 있지만, 현재까지 마이크로파의 촉진효과를 명확하게 규명하지는 아니 한 실정이다[15].

본 연구는 마이크로파 탄화(MC)방법으로 국내 농업생산물의 대표적 부산물인 왕겨를 탄화하여 마이크로파 탄화속도를 구하고 기존의 열적 탄화방법(TC)으로 구한 탄화속도와 비교분석하는데 목적이 있다. 이를 위하여 두 탄화방법으로 반응온도와 입사전력의 반응시간에 따른 질량감소를 측정하여 속도상수(k) 및 속도상수의 매개변수인 활성화에너지(E_a)와 빈도인자(A)를 구하였다. 그리고 마이크로파 흡수특성에 대한 왕겨의 회분과 탄화왕겨의 탄화도 및 혼합비율에 대한 영향을 검토하였으며 열적 탄화방법으로 얻은 이전의 많은 연구결과[5, 7~9]들과도 비교분석하였다.

2. 이 론

2-1. 총괄 탄화속도

식물성 탄소질 원료의 총괄 탄화속도는 보통 시료의 초기상태에 상당한 영향을 받는다고 알려졌지만 Alves 등[16]은 시료의 초기상태와 관계없이 적용할 수 있는 간단한 총괄 반응속도 모델식을 개발하였고 이들은 탄화반응을 비가역 단일 일차반응으로 가정하여 해당온도에서의 속도상수를 단위시간당 시료의 질량감소율로 표현되는 (1)식으로부터 구하였다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X) \quad (1)$$

(1)식을 적분하여 정리하면 다음식과 같다.

$$\ln(1 - X) = \ln(1 - X_0) - kt \quad (2)$$

여기서, $X = 1 - \frac{W_t}{W_0}$, $X_0 = 1 - \frac{W_o}{W_i}$, w_t 는 시간 t에서 시료의 질량, w_o 는 시료를 탄화온도까지 승온시켰을 때의 질량, w_i 는 시료의 초기 질량, k는 속도상수를 의미한다. ln(1 - X)를 시간 t에 대하여 도시하여 그 기울기로부터 속도상수를 구하고 속도상수는 반응속도의 온도 의존성에 대한 Arrhenius 법칙에 따라 다음 식으로 표현된다.

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3)$$

여기서, A는 빈도인자, E_a는 활성화에너지이며 (3)식 자연대수를 취하여 정리하면 다음과 같다.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

따라서, (2) 식으로부터 구한 속도상수를 반응온도에 대하여 도시하면 활성화에너지와 빈도인자를 얻을 수 있다. 여기서 활성화에너지와 빈도인자의 단위는 각각 kJ/mol과 min⁻¹이다.

2-2. 마이크로파 유전가열

유전가열은 시료에 입사된 전자기파의 적정침투와 흡수에 의해 이루어지며 자기장보다는 전기장의 영향이 지배적인 것으로 알려졌다. 그래서 마이크로파 유전가열속도는 주어진 주파수에 대해 시료가 갖고 있는 고유 유전특성과 입사된 전력에 의해 결정되나 시료의 유전특성을 알아내는데 많은 어려움이 존재하기 때문에 시료에 의한 마이크로파 흡수전력(P_a)으로부터 구할 수 있다[10-12]. 이때 마이크로파 유전가열에 의한 시료의 온도 측정은 입사된 마이크로파의 방해로 인하여 열전대로는 온도측정이 불가능하기 때문에 입사전력 중에서 시료에 의해 흡수된 전력으로부터 이론적으로 계산되었다. 즉, 흡수전력은 유전손실에 의해 비열이 C_p인 시료 w를 t동안 ΔT를 증가시키는데 필요한 열로 모두 전환되었다고 가정할 경우 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$P_a = wC_p \frac{\Delta T}{t} \quad (5)$$

이때 시료의 초기온도를 T_o라 하면 반응시간 t에서의 온도는 (6)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$T = T_o + \frac{P_a t}{wC_p} \quad (6)$$

그러므로 마이크로파 유전가열에 의한 총괄탄화속도 해석은 유전가열시 시료에 대한 마이크로파 흡수전력으로부터 구한 온도에서 시간에 따른 질량감소를 측정하여 설명할 수 있다. 즉, 기존의 열적 탄화와 마찬가지로 ln(1 - X)를 시간 t에 대하여 도시하여 속도상수를 구한 다음 이 속도상수를 (6)식으로부터 구한 온도에 대하여 도시하여 (4)식으로부터 활성화에너지와 빈도인자를 얻을 수 있다.

3. 실험

3-1. 실험재료

실험에서 사용한 재료는 (주)새론윌러의 분말 왕겨(-150 mesh, tyler standard screen)이다. 평균 입자크기가 31 μm인 이 왕겨(AA) 입자 내부로의 열 및 물질전달 저항을 최소화하기 위하여 증류수로

Table 1. Physico-chemical properties of the as-received rice chaff

Elementary analysis [wt%]	C	36.40
	H	4.82
	N	1.14
	S	0.06
	O	39.28
	Ash	18.3
C/H mole ratio [-]		0.63
Component analysis [wt%]	Moisture	5.8
	Fat	0.3
	Cellulose	58.7
	Lignin	16.9
	Ash	18.3
Mean particle size [μm]		31

수회 세척하고 100±5 °C에서 24시간 건조한 후 데시케이터에 보관하면서 사용하였다. 실험에 사용된 왕겨의 물리화학적 성질은 Table 1에 나타난 바와 같으며 18.3 wt%의 회분을 함량하고 있었다. 마이크로파 탄화는 원료왕겨의 회분에 대한 영향을 검토하기 위하여 1N NaOH 수용액에 왕겨를 넣고 70 °C로 유지된 항온조에서 5시간 동안 처리하여 회분제거왕겨를 준비하였다. 또한, 마이크로파 탄화의 촉매 개시제로 원료왕겨를 질소분위기(50 cm³/min)에서 30 °C/min으로 600 °C까지 승온시킨 후 그 온도에서 30분 동안 탄화시킨 탄화왕겨를 준비하였다.

3-2. 실험장치 및 방법

열적 탄화와 성분분석용 및 마이크로파 탄화를 위한 촉매 개시제인 탄화왕겨를 준비하기 위하여 온도조절기(Model HY-P100, Hanyoung)가 부착되어 있고 금(Au)으로 코팅된 전기를 질소분위기에서 사용하였다. 여기서 금으로 코팅된 전기를 사용하는 이유는 원료왕겨를 탄화시킬 때 발생하는 복사에너지의 방출을 최소화함으로써 에너지를 절약하기 위함이다. 원료왕겨를 내경이 20 mm인 석영관 내에 5 cm 높이가 되도록 채우고 질소분위기에서 30 °C/min으로 300~600 °C의 탄화온도까지 승온시킨 후 30분 동안 등온탄화를 수행하였으며 그때의 시료들을 TC 300~600이라 명명하였다.

마이크로파 탄화는 Fig. 1에 도시한 장치를 사용하여 질소분위기에서 수행하였다. 마이크로파 발생 및 전송장치는 2.45 GHz의 0~2.5 kW 입사전력 조절범위를 갖는 산업용 마이크로파 발생기(Model AX2050, ASTeX)이며, magnetron head의 과열 방지용 냉각관(Model RBC-20/MC-31, Jeio Tech), 임피던스 정합을 위한 3-stub tuner, 마이크로파 이동통로인 직사각형의 도파관, 시료의 마이크로파 흡수 전력 측정용 directional coupler 그리고 마이크로파의 반사파 흡수용 dummy load로 구성되어 있다.

시료의 마이크로파 흡수전력은 마이크로파 발생장치의 일부분인 60.2 dB와 60.5 dB의 directional coupler에 power meter(Model E4419A, Hewlett Packard) 센서(Model ECP-E18A, Hewlett Packard)를 연결하여 P_{mi}와 P_{mr}을 측정된 다음 계산되었다. 이때 마이크로파 입사전력에 따른 왕겨의 소비 또는 흡수전력 P_a(Watt)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$P_a = (P_i - P_{mi}) + (P_{mr} - P_r) \tag{7}$$

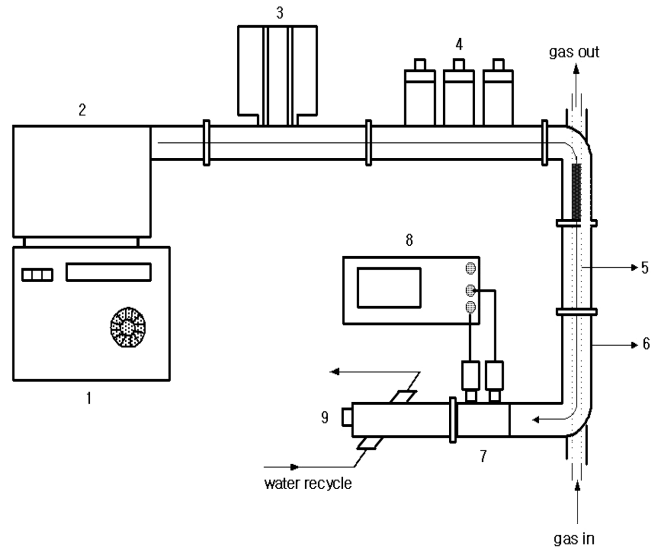


Fig. 1. Schematic diagram of microwave carbonization apparatus.

- 1. Microwave generator
- 2. Magnetron head
- 3. Dummy load 1
- 4. 3-stub tuner
- 5. Reactor
- 6. Waveguide
- 7. Directional coupler
- 8. Power meter
- 9. Dummy load 2

여기서 P_i는 입사전력, P_r는 반사전력, P_{mi}는 입사전력 증 시료에 의해 흡수된 전력 이외의 마이크로파를 power meter로 측정된 전력, P_{mr}은 P_{mi}를 dummy load에서 완전히 제거되지 않고 다시 시료에 반사된 마이크로파를 power meter로 측정된 전력을 의미한다.

마이크로파 탄화실험은 20 × 700 mm 석영관 내에 마이크로파가 입사되는 지점으로부터 5 cm 밑에 유리섬유를 끼워 넣어 고정층을 만든 다음, 5 cm 높이로 원료왕겨에 6 wt% 탄화왕겨를 혼합한 시료를 채워 충전밀도가 0.26 g/cm³가 되도록 한 후 그 석영관을 마이크로파 장치에 장착하여 질소분위기에서 400~600 Watt 입사전력으로 마이크로파를 조사하여 반응시간에 대한 질량감소를 측정하고 그때의 시료들을 MC 400~600이라 명명하였다.

3-3. 분석

원료왕겨의 열적 탄화를 위한 적절한 온도를 선정하고 그 온도에서의 탄화속도를 알아보기 위하여 질소분위기에서 30 °C/min의 승온속도로 열중량/시차열분석(TGA/DTA, Model TG/SDTA851e, Mettler Toledo)을 수행하였다. 원료왕겨와 탄화왕겨의 C, H, N 분석은 원소분석기(Model CHN-1000, Leco)를, S 분석은 황분석기(Model SC-432DR, Leco)를 사용하여 건조시료 기준(dry basis)으로 측정하였으며, 탄화도 즉, C/H 몰비는 원소분석 결과로부터 계산하였다. 마이크로파에 의한 탄화온도는 power meter로 혼합왕겨의 마이크로파 흡수전력을 측정하여 제시된 식에 의하여 계산하였고 또한, 입사된 마이크로파의 방해받지 않을 뿐만 아니라 2,000 °C까지의 고온측정이 가능한 radiation thermometer(Model M100, Luxtron)를 사용하여 측정하였으며 이 온도계는 빛을 통과시킬 수 있는 사파이어 재질의 광섬유센서를 사용하여 통과한 빛의 세기로부터 온도를 측정하는 원리이다. 탄화에 대한 활성화에너지와 반응속도상수는 유도된 이론식을 적용하여 기울기와 절편 값으로부터 계산하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 왕겨의 열적 탄화특성 및 탄화속도

열적 탄화속도를 구하는 중요한 인자인 탄화온도를 검토하기 위하여 질소분위기에서 원료왕겨의 열중량/시차열분석을 수행하였으며 그의 결과는 Fig. 2와 같다. 일반적으로 식물성 탄소질 원료의 탄화과정에서는 섬유소와 목질소가 분해되어 가스, 타르 및 char를 발생하며 구조적으로는 지방족탄화수소가 다중결합탄화수소와 방향족탄화수소로 전환되고 탄화도를 나타내는 척도인 CH 몰비가 증가하게 된다[17-19]. 그림으로부터 250~400 °C에서 질량이 급격하게 줄어드는 현상과 100 °C 부근에서 흡열 피크 및 400 °C 부근에서 발열 피크를 관찰할 수 있다. 이는 100 °C 부근에서는 자유수분의 증발에 의하여 질량이 감소하고, 250 °C까지는 결합수분이 분해되는 과정으로, 250 °C 이후에서는 원료왕겨의 주성분인 섬유소와 목질소가 CO, CO₂와 타르 등으로 전환되어 방출된 결과로 해석되며 이러한 결과는 Bilbao[3], Agarwal 등[20]의 보고와도 일치한다.

Bilbao[3]는 반응속도를 알아보기 위하여 시료의 TGA 분석결과로부터 질량이 급격히 감소하는 구간의 온도를 선정 한 후 그 온도에서 등온실험을 수행하였다. 따라서 열적 탄화에 관한 반응속도를 구하기 위하여 TGA 분석결과를 근거로 탄화가 시작된다고 판단되는 300~350 °C까지 30 °C/min로 원료왕겨를 승온시킨 후 각각의 온도에서 시간에 따른 원료왕겨의 질량감소를 측정하고 그 결과를 Fig. 3에 도시하였다. 그림에서 탄화온도가 높아질수록 반응이 빠르게 진행되고 더 많은 질량감소를 보이고 있는데 이러한 결과는 Milosavljevic 등[17]이 TGA 분석으로 섬유소를 등온 열분해 시키고 반응속도를 측정 한 연구와 유사하였다. Fig. 3의 결과로부터 ln(1-X)와 t와의 관계로 도시하고 각각의 탄화온도에 대한 기울기로부터 속도상수를 구하였다. 그리고 (4)식에 의거하여 탄화온도와 속도상수와의 관계를 도시(Fig. 10)하고 활성화 에너지와 빈도인자를 구한 결과를 Table 2에 정리하였다. 이러한 자료로부터 원료왕겨의 열적

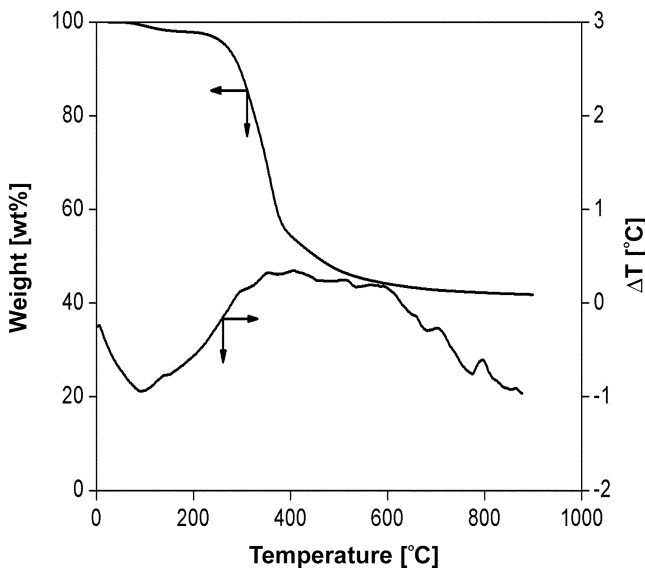


Fig. 2. TGA and DTA thermograms of the as-received rice chaff at 50 cm³ N₂/min.

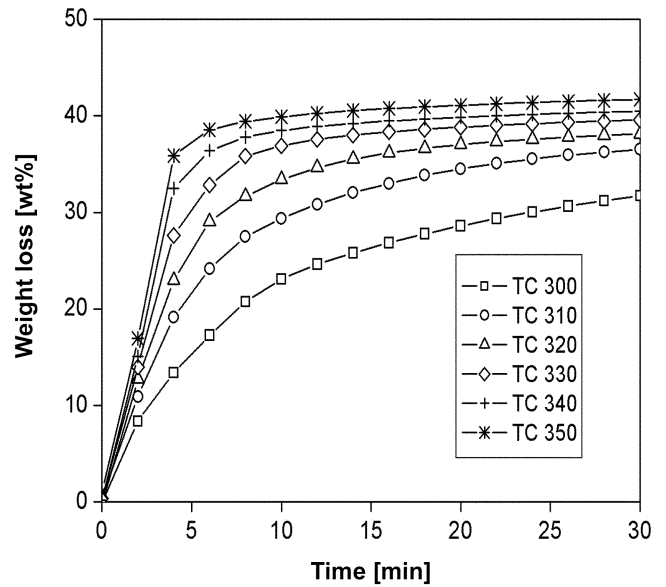


Fig. 3. Weight loss of the as-received rice chaff during thermal carbonization at 50 cm³ N₂/min.

Table 2. Kinetic constant and parameters on thermal carbonization of the as-received rice chaff

	Kinetic constant [k, min ⁻¹]	Activation energy [E _a , kJ/mol]	Frequency factor [A, min ⁻¹]
TC 300	0.11	109	1.1 × 10 ⁹
TC 310	0.18		
TC 320	0.27		
TC 330	0.39		
TC 340	0.57		
TC 350	0.70		

탄화에 의한 총괄탄화속도식은 (1)식에 k를 대입하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = 1.1 \times 10^9 \times e^{\frac{-109}{RT}} \times (1 - X) \tag{8}$$

Table 3은 각 온도에서 탄화된 원료왕겨의 원소분석, 탄화도 및 질량감소를 정리한 것이다. 탄화온도가 증가함에 따라 질소 및 황의 함량은 거의 변화가 없었으나 탄소의 함량은 약간 감소하고 수소의 함량이 현저히 감소한 결과 탄화도가 증가하였으며 질량감소 또한 증가하는 경향을 보였다. 특히 500 °C 이후에 이러한 현상이 두드러지는 것을 볼 수 있다. 그리고 Table 3에는 회분의 함량이 생략되어 있기 때문에 600 °C까지 탄화하는 동안 회분의 총량은 변화하지 않았으므로 회분의 총량을 제외하면 실제 탄소의 함량은 36.4 wt%에서 65.6 wt%로 증가하였다. 즉, 탄화도가 0.63에서 3.54로 증가한 결과로 볼 때 일부의 지방족쇄상 구조를 갖는 원료왕겨가 탄화 과정을 거치면서 산소원자는 물론 지방족에 결합한 수소가 탈리되면서 다중결합탄화수소 및 방향족탄화수소로 전환되었기 때문으로 판단된다.

Table 3. Elementary analysis, C/H mole ratio and weight loss of the rice chaff prepared after thermal carbonization

	Elementary Analysis [wt%]				C/H mole ratio [-]	Weight loss [wt%]
	C	H	N	S		
TC 300	42.15	3.19	1.15	0.009	1.10	36.86
TC 400	40.35	2.14	1.12	0.006	1.57	50.32
TC 500	38.00	1.17	0.95	0.005	2.71	55.31
TC 600	36.51	0.86	1.14	0.005	3.54	58.77

4.2. 왕겨의 마이크로파 흡수특성 및 탄화속도

4-2-1. 왕겨의 마이크로파 탄화

Fig. 1에 도시한 장치를 사용하여 질소분위기에서 마이크로파 입사전력을 500~1,000 Watt로 30분 동안 조사하여 원료왕겨의 마이크로파 탄화를 수행하였다. 그러나 Fig. 4에서와 같이 원료왕겨는 약 24 wt%의 질량감소와 9.0 wt%의 낮은 흡수전력을 보이며 1,000 Watt로 30분 동안 조사하여도 탄화는 거의 일어나지 않았다. 그래서 새로운 탄화방법을 시도하게 되었다.

4-2-2. 회분에 대한 마이크로파 흡수특성

마이크로파 탄화에서 원료왕겨에 존재하는 회분의 영향을 알아보기 위하여 원료왕겨와 회분제거왕겨에 대한 마이크로파 흡수전력을 측정하였다. 그 결과 질소분위기에서 600 Watt 입사전력으로 마이크로파를 30분 동안 조사하였을 때 회분제거왕겨는 원료왕겨의 8.5 Watt/g 흡수전력에 비하여 겨우 1~2 Watt/g만큼 증가하였으므로 회분의 존재는 마이크로파 흡수특성에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

4-2-3. 탄화도에 대한 마이크로파 흡수특성

원료왕겨의 마이크로파 흡수를 촉매적으로 증강할 가능성을 살펴보기 위하여 탄화왕겨의 탄화도에 따른 마이크로파 흡수전력을 측정하였다 Table 3에서 제시한 바와 같이 열적 탄화방법으로 C/H 몰비가 다른 탄화왕겨를 제조하고 질소분위기에서 각각의 탄화왕겨에 600 Watt 입사전력으로 마이크로파를 조사한 후 C/H 몰비에 대한

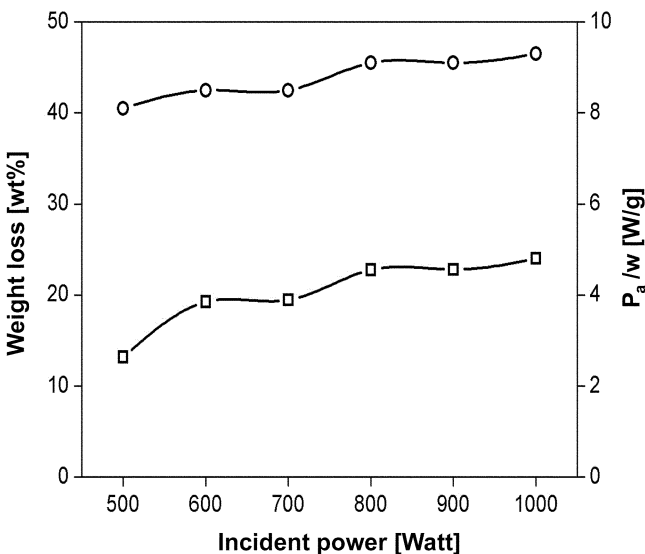


Fig. 4. Weight loss and P_a/w of microwave carbonized rice chaff for 30 min at 50 cm³ N₂/min (□: weight loss, ○: P_a/w).

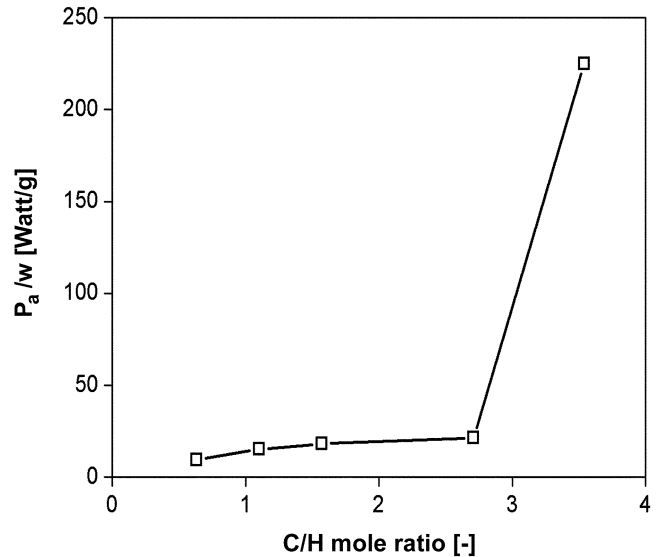


Fig. 5. P_a/w vs C/H mole ratio by microwave carbonization.

마이크로파 흡수전력의 관계를 Fig. 5에 도시하였다. 그림으로부터 C/H 몰비가 2.7 이상으로 되면서 마이크로파 흡수전력이 현저하게 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 원료왕겨가 500 °C 이상에서 탄화될 때 주성분인 섬유소 및 목질소의 지방족 시슬구조가 끊어지면서 일정 이하의 분자량을 갖는 다중결합지방족 및 방향족 물질로 전환되었기 때문이다. 즉, 마이크로파 흡수전력은 분자회전에 의한 마찰력과 비례 관계가 있는데 분자시슬이 짧은 시료이면 분자회전이 용이하기 때문이다. 따라서 효과적인 원료왕겨의 마이크로파 탄화를 위하여 C/H 몰비가 3 이상인 촉매적 개시제를 혼합할 필요성이 제시되었다.

4-2-4. 혼합비율에 대한 마이크로파 흡수특성

Fig. 6은 마이크로파 흡수를 촉진하기 위한 개시제인 탄화왕겨의 혼합비율에 대한 영향을 조사한 결과이다. 그림으로부터 질소분위기에서 600 °C로 30분 동안 열적 탄화시켜 C/H 몰비가 3.54인 탄화왕겨의 혼합비율을 달리하여 원료왕겨에 첨가하고 질소분위기에서 600 Watt의 입사전력으로 마이크로파를 조사하였을 때 마이크로파 흡수전력은 촉매적 개시제가 많을수록 증가하였으나 6 wt% 이상이 되면 거의 일정하였다. 그래서 탄화왕겨의 최적혼합비율로 6 wt%를 선정하였다.

4-2-5. 혼합왕겨의 마이크로파 탄화속도

Fig. 7은 원료왕겨에 6 wt% 탄화왕겨를 첨가한 혼합시료에 대해 질소분위기에서 400 Watt의 입사전력으로 마이크로파를 조사할 경우 조사시간에 따른 실제 측정온도와 마이크로파 흡수전력을 보여

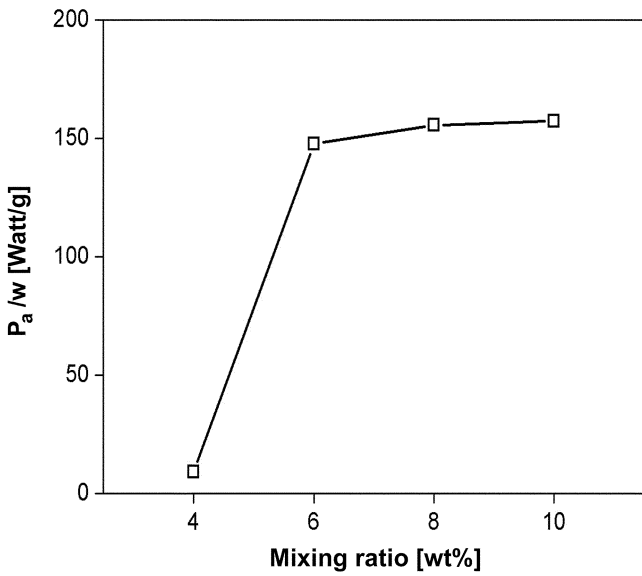


Fig. 6. P_a/w vs mixing ratio by microwave carbonization (mixing ratio: carbonized rice chaff to total rice chaff).

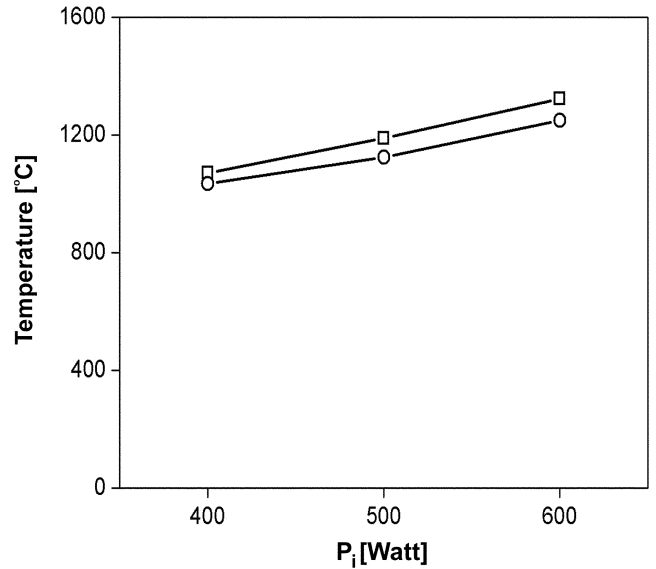


Fig. 8. Temperature of the mixed rice chaff vs incident power by microwave carbonization (□: calculated Temp., ○: measured Temp.).

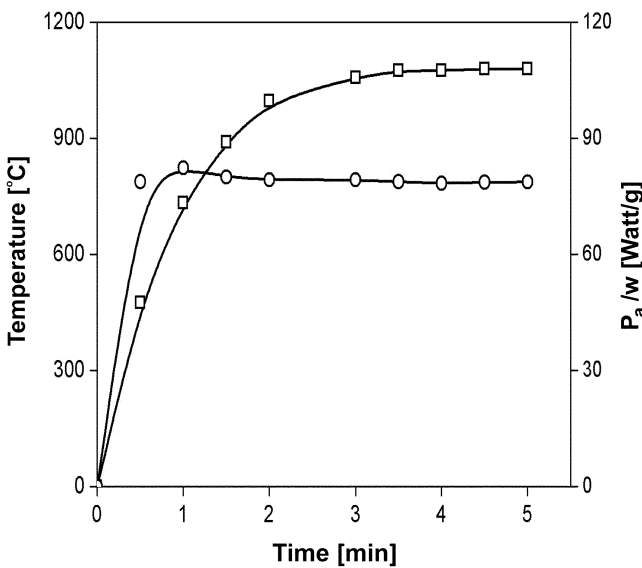


Fig. 7. Temperature and P_a/w of the mixed rice chaff during microwave carbonization (□: temperature, ○: P_a/w).

주고 있다. 마이크로파 흡수특성은 수초 이내에 이루어지는 반면에 온도는 서서히 곡선을 그리며 승온되었다. 이는 마이크로파 에너지가 혼합시료의 온도를 올리는데 완전히 사용되더라도 혼합시료 사이의 열전도가 이상적으로 이루어지지 않기 때문으로 판단된다. 한편, (6)식에서 온도는 흡수전력과 시간의 함수이기 때문에 마이크로파 흡수전력이 일정할 때에는 시간만의 함수가 되는데 Fig. 7에서 시간이 3분 이상 지나더라도 온도가 1,100 °C 정도로 일정하게 유지되는 것은 (6)식은 수초 이내 범위에서는 마이크로파 흡수전력으로 시료만을 가열하고 그 외의 열손실은 일어나지 않는다는 가정하에 성립되며 그 이상의 시간이 지나면서 전도, 대류와 복사에 의한 열전달과 시료의 반응열 등과 같은 열손실을 고려하지 않았기 때문이다.

그러므로 마이크로파 흡수전력이 혼합왕겨의 온도상승에 모두 사용되고 그 외의 열손실을 고려하지 않아도 되는 시간범위에서 (6)식으로부터 계산한 온도와 radiation thermometer를 사용하여 측정 한 온도의 결과를 Fig. 8에 도시하였다. 그림으로부터 계산온도와 실측온도가 거의 일치하는 것을 알 수 있기 때문에 (6)식을 이용하여 마이크로파 탄화온도를 구고 그 온도에 대한 반응속도를 구할 수 있음을 확인하였다.

Fig. 9는 질소분위기에서 마이크로파 입사전력의 조사시간에 대한 혼합왕겨의 질량감소를 측정 한 결과이다. 그림으로부터 초기에는 조사시간에 비례하여 질량감소가 일어나고 질량감소율은 입사전력의 세기에 비례하였다. 그러나 조사시간이 증가함에 따라 질량감소는 최대 56 wt%까지 이르렀고 그 이상은 진행되지 않았다. Fig. 9를 (2)식에 대입하여 반응속도상수를 구한 다음 혼합왕겨의 마이크로파 흡수전력으로부터 온도를 계산하고 그 온도에 대한 반응속도상수를 도식화하여 활성화 에너지와 빈도인자를 구한 결과를 Table 4에 정리하였다. 그 결과 마이크로파 탄화에 의한 총괄 반응속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = 3.0 \times 10^2 \times e^{\frac{-65}{RT}} \times (1 - X) \quad (9)$$

4-3. 탄화속도 비교분석

Table 5는 열적 및 마이크로파 탄화방법으로부터 얻은 속도상수, 활성화 에너지 그리고 빈도인자를 정리한 것이다. 그 결과, 열적 탄화로 얻어진 속도상수의 매개변수인 활성화에너지와 빈도인자는 Liu 등[21]이 석탄열분해 온도에 대한 매개변수를 정리한 결과와 유사하였고 마이크로파 탄화로 얻은 매개변수 또한 Cha 등[12]이 마이크로파 석탄열분해로 얻어진 결과와 유사한 값을 갖는 것을 확인하였다. 그뿐만 아니라 마이크로파 탄화로 얻은 매개변수는 기존 열적 탄화보다 월등히 낮은 값을 갖고 있다. 석탄의 가스화 반응에서 온도를 여러 구간으로 분리하여 각 온도구간에 대해 속도상수를

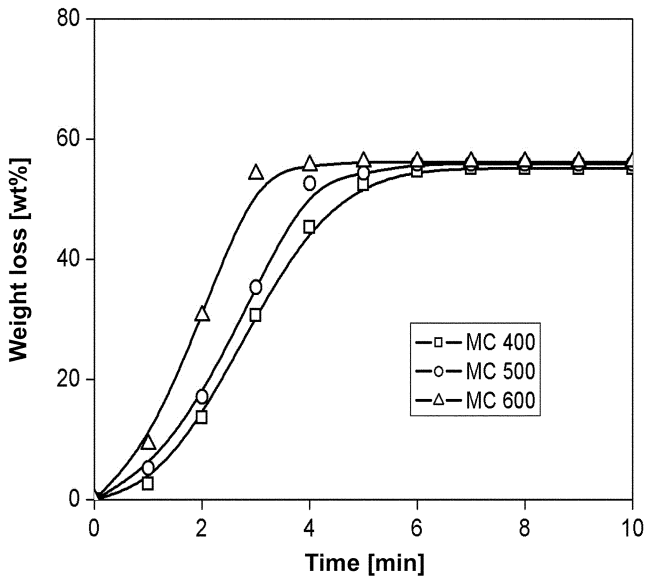


Fig. 9. Effect of microwave incident power on weight loss of the mixed rice chaff at 50 cm³ N₂/min.

Arrhenius 식으로 도시하였을 때 높은 온도구간에서는 높은 속도상수와 낮은 활성화 에너지를 갖는 것을 볼 때 마이크로파 탄화는 열적 탄화보다 상대적으로 높은 온도구간에서 탄화가 이루어졌기 때문에 높은 속도상수와 낮은 활성화 에너지를 갖는 결과가 나타난 것으로 생각한다. 그러므로 마이크로파 탄화는 열적 탄화에 비하여 높은 속도상수를 갖기 때문에 탄화속도가 빠르다고 결론지을 수 있다. 이는 마이크로파의 촉매특성, 즉 탄화왕겨에 대한 마이크로파 에너지의 내부부피가열 특성으로 인하여 혼합왕겨를 빠른 승온속도로 높은 온도에서 탄화시킨 결과로 생각한다.

Fig. 10은 이전의 연구결과[5, 7-9]들과 본 연구에서 얻은 속도상수를 Arrhenius 식으로 도시한 것이다. 각 연구결과들의 기술키로부터 활성화 에너지를 구하여 비교해 보면 이전의 연구와 본 연구에서 열적 탄화방법으로 구한 활성화 에너지는 승온속도에 상관없이

Table 4. Kinetic constant and parameters on microwave carbonization of the mixed rice chaff

	Kinetic constant [k, min ⁻¹]	Activation energy [E _a , kJ/mol]	Frequency factor [A, min ⁻¹]
MC 400	0.87		
MC 500	1.39	65	3.0 × 10 ²
MC 600	2.19		

Table 5. Comparison of the kinetic constant and parameters between thermal and microwave carbonization

Methods	Kinetic constant [k, min ⁻¹]	Activation energy [E _a , kJ/mol]	Frequency factor [A, min ⁻¹]
TC	1.1 × 10 ⁹ × e ^{$\frac{-109}{RT}$}	109	1.1 × 10 ⁹
MC	3.0 × 10 ² × e ^{$\frac{-65}{RT}$}	65	3.0 × 10 ²

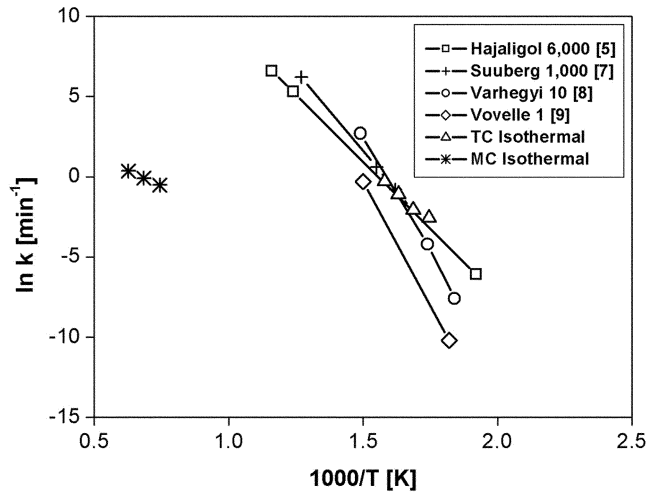


Fig. 10. Comparison of mass loss kinetics (The values next to author names or carbonization methods indicate the heating rate, in K/min).

일정하였으며 마이크로파 탄화로 구한 것보다 높은 것을 알 수 있다. 또한, 높은 활성화 에너지를 갖을수록 빈도인자도 커지고 반응 온도가 증가함에 따라 속도상수도 증가하는 것을 알 수 있다. (9)식으로부터 마이크로파 탄화속도식은 열적 탄화의 경우와 마찬가지로 Arrhenius 식으로 잘 표현되었고 왕겨의 탄화반응은 앞서 가정한 비가역 단일 일차반응으로 확인되었다.

5. 결 론

식물성 탄소질 원료의 하나인 왕겨를 마이크로파로 탄화함에서 탄화속도를 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 원료왕겨는 일반적인 마이크로파 조사로는 탄화되지 않았으나 소량의 촉매적 개시제를 혼합하여 원료왕겨의 탄화가 가능함을 알았다. 따라서 열적으로 탄화한 탄화왕겨를 촉매적 개시제로 6 wt% 혼합한 결과 원료왕겨가 56 wt%까지의 질량감소를 보이는 탄화가 이루어졌다. 이때 원료왕겨가 포함하고 있는 회분은 마이크로파 탄화에 영향을 거의 미치지 않음을 알았다.
- (2) 열적 및 마이크로파 탄화로 얻어진 활성화 에너지와 빈도인자 및 속도상수는 크게 달랐다. 열적 탄화에 의한 활성화 에너지는 109 kJ/mol의 높은 값을 나타내는 반면 마이크로파 탄화에 의한 활성화 에너지는 65 kJ/mol로 낮은 값을 보이고 있고 마이크로파 탄화에 의한 빈도인자는 열적 탄화와 비교할 때 크게 낮았으며, 마이크로파 탄화에 의한 속도상수는 열적 탄화와 비교할 때 월등히 컸다. 이는 마이크로파의 촉매적 특성, 즉 탄화왕겨에 대한 마이크로파 에너지의 내부부피가열 특성으로 인하여 혼합왕겨를 매우 빠른 승온속도로 높은 온도에 도달시켰기 때문이다. 이때 마이크로파 탄화속도식도 열적 탄화와 마찬가지로 Arrhenius 식과 같이 표현되었고 왕겨의 탄화반응은 비가역 단일 일차반응으로 확인되었다.
- (3) 탄화도가 3.0 이상인 촉매적 개시제를 첨가하면 마이크로파 에너지원으로부터 낮은 활성화 에너지에 의하여 빠른 속도로 높은

온도까지 승온이 가능하기 때문에 다양한 종류의 식물성 탄소질의 탄화 및 활성화에 응용할 수 있는 가능성이 제시되었다.

참고문헌

1. Bilbao, R., Arauzo, J. and Millera, A., "Kinetics of Thermal Decomposition of Cellulose: Part II. Temperature Differences Between Gas and Solid at High Heating Rates," *Thermochimica Acta*, **120**, 133-141(1987).
2. Bilbao, R., Arauzo, J. and Millera, A., "Kinetics of Weight Loss by Thermal Decomposition of Different Lignocellulosic Materials. Relation Between the Results Obtained from Isothermal and Dynamic Experiments," *Thermochimica Acta*, **165**, 103-112(1990).
3. Bilbao, R., Arauzo, J. and Millera, A., "Kinetics and Modeling of Gas Formation in the Thermal Decomposition of Powdery Cellulose and Pine Sawdust," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**(3), 786-793 (1995).
4. Hajaligol, M., "Rapid Pyrolysis of Cellulose," Ph. D. Thesis, Department of Chemical Engineering, MIT(1980).
5. Hajaligol, M., Howard, J. B. and Peters, W. A., "Product Compositions and Kinetics for Rapid Pyrolysis of Cellulose," *I & EC Process Des.*, **21**, 457-465(1982).
6. Baker, R. R., "Thermal Decomposition of Cellulose," *J. Thermal Anal.*, **8**, 163-175(1975).
7. Suuberg, E. and Dalal, V. F., "A Study on the Effects of Heating Rate and Ambient Oxygen on the Global Rates of Cellulose Pyrolysis," *Proc. East. States Sect. Comb. Inst.*, November, 65-71(1987).
8. Varhegyi, G., Antal, M. J., Szekely, T. and Szabo, P., "Kinetics of the Thermal Decomposition of Cellulose, Hemicellulose, and Sugar Cane Bagasse," *Energy & Fuels*, **3**, 329-335(1989).
9. Vovelle, C., Mellottee, H. and Delbourgo, R., "Kinetics of the Thermal Degradation of Cellulose and Wood in Inert and Oxidative Atmospheres," 19th Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 797-805(1982).
10. Kim, D. K., Cha, Ch. Y., Lee, W. T. and Kim, J. H., "Microwave Dehydrogenation of Ethane to Ethylene," *J. Ind. Eng. Chem.*, **7**(6), 363-374(2001).
11. Caddick, S., "Microwave Assisted Organic Reactions," *Tetrahedron*, **51**, 10403-10432(1995).
12. Cha, Ch. Y., Kim, B. I., Robert, E. L. and Elaine, M. Y. Q., "Reaction Rate of Microwave Pyrolysis of Coal in Char Bed," *Fuel science and Technology Int'l.*, **11**(9), 1269-1287(1993).
13. Fu, Y. C., Blaustein, B. D. and Sharkey, A. G., "Reaction of Coal with Nitrogen in an Microwave Discharge," *Fuel*, **51**, 308-311(1972).
14. Gasner, L. L., Denloye, A. O. and Adamchak, F. R., "Microwave and Conventional Pyrolysis of Bituminous Coal," *Chem. Eng. Commun.*, **48**, 349-354(1986).
15. Chemat, S., Aouabed, A., Bartels, P. V., Esveld, D. C. and Chemat, F., *J. Microwave Power Electromagnetic Energy*, **34**, 55-67(1999).
16. Alves, S. S. and Figueiredo, J. L., "Pyrolysis Kinetics of Lignocellulosic Materials by Multistage Isothermal Thermogravimetry," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **13**, 123-134(1988).
17. Milosavljevic, I. and Suuberg, E. M., "Cellulose Thermal Decomposition Kinetics : Global Mass Loss Kinetics," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**(4), 1081-1091(1995).
18. Shafizadeh, F. and Chin, P. P. S., "Thermal Deterioration of Wood," *ACS Symp. Ser.*, **43**, 57-81(1977).
19. Thurner, F. and Mann, U., "Kinetic Investigation of Wood Pyrolysis," *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **20**(3), 482-488(1981).
20. Agarwal, P. K., Agnew, J. B., A., Ravindran, N. and Weimann, R., "Distributed Kinetic Parameters for the Evolution of Gaseous Species in the Pyrolysis of Coal," *Fuel*, **66**, 1097-1106(1987).
21. Liu, Q., Hu, H., Zhou, Q., Zhu, Sh. and Chen, G., "Effect of Inorganic Matter on Reactivity and Kinetics of Coal Pyrolysis," *Fuel*, **83**, 713-718(2004).