

헴프 부산물의 열분해 특성 연구

최경호 · 김승수[†] · 김진수^{*.†} · 주동식^{**} · 이장국^{***}

강원대학교 삼척캠퍼스 화학공학과, *경희대학교 화학공학과, **한중대학교 외식산업학과, ***한중대학교 기계자동차공학과
(2011년 7월 26일 접수, 2011년 8월 14일 심사, 2011년 8월 16일 채택)

Pyrolysis Characteristics of Hemp By-products (Stem, Root and Bast)

Gyeong-Ho Choi, Seung-Soo Kim[†], Jinsoo Kim^{*.†}, Dong-Sik Joo^{**}, and Janggook Lee^{***}

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Gangwon-do 245-711, Korea

^{*}Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University, Gyeonggi-do 446-701, Korea

^{**}Department of Food Service Industry, Hanzhong University, Gangwon-do 240-713, Korea

^{***}Department of Mechanical Automotive Engineering, Hanzhong University, Gangwon-do 240-713, Korea

(Received July 26, 2011; Revised August 14, 2011; Accepted August 16, 2011)

헴프(Hemp)는 빠른 성장과 재배가 용이한 특성을 가지고 있으며 전통적으로 인피(Bast)는 섬유산업에 이용되고 있다. 그러나 인피를 제외한 줄기(Stem)와 뿌리(Root)는 활용분야가 없어 대부분 부산물로서 폐기되고 있다. 이러한 헴프 부산물은 바이오-오일과 같은 바이오연료나 활성탄의 원료물질로 활용될 수 있다. 본 연구에서는 헴프 줄기, 뿌리 및 인피를 대상으로 열화학적 특성을 파악하였다. TGA를 이용해 열중량분석을 수행한 결과 헴프 부산물들의 분해영역은 대부분 270~370 °C라는 것을 확인하였다. TGA 분석으로부터 얻은 실험데이터는 미분법을 적용하여 전화를 변화에 따라 활성화에너지와 전지수인자를 계산하였다. 열분해반응에서 활성화에너지는 전화를 증가에 따라 증가하였다.

Hemp is known as one of the most productive and useful plants, which grows quickly in a moderate climate with only moderate water and fertilizer. Traditionally in Korea, hemp bast is used to natural fibres, and remaining such as stem and root is treated as waste. Those of hemp by-products can be transformed to bio fuel such as bio-oil and activated carbon. To understand pyrolysis characteristics, thermogravimetric analysis were carried out in TGA, in which hemp by-products were mostly decomposed at the temperature range of 270~370 °C. The corresponding kinetic parameters including activation energy and pre-exponential factor were determined by differential method over the degree of conversions. The values of activation energies for pyrolysis were increased as the conversion increased from 10 to 90%.

Keywords: thermogravimetric analysis, pyrolysis, biomass, hemp by-products

1. 서 론

헴프(Hemp)는 식물학 분류상에 의하면 쟈기풀목 대마과 대마속에 속하며, 12주 재배로 3~4 m로 성장하는 성장속도가 매우 빠른 식물이다[1]. 또한 환경적응이 강하고 병충해 발생이 매우 낮은 특성을 가지고 있다. 헴프 인피(Hemp Bast)는 전통적으로 국내외에서 직물산업에 이용되고 있지만 헴프 줄기(Hemp Stem) 및 뿌리(Hemp Root)는 특별한 활용도가 없다. 따라서 이를 효율적으로 활용하기 위해 구성성분 및 다양한 열화학적 특성연구들이 진행되었다[2-5]. Vasiliu-Oprea는 헴프로부터 미세결정 셀룰로스(MCC; Microcrystalline Cellulose)를 추출하였다. MCC는 인체 조직에 대한 독성이 없기 때문에 약품 충전제에 활용이 되고 있으며, 다이어트 식품산업 등에 활용되고 있다[6].

헴프 인피(섬유)는 삼베, 삼실, 시트, 범포, 밧줄 및 종이 제조 등 다양한 용도로 활용되었으며, 헴프는 셀룰로스(Cellulose)와 헤미셀룰로스

(Hemicellulose) 함량이 높고 리그닌(Lignin) 함량은 3~10%로 구성되어 있다[7-9]. Groot *et al.* 등은 헴프를 알칼리 용액으로 처리한 다음 펄프 제조를 위한 연구를 수행하였다[10]. 그리고 Correia *et al.*은 헴프 성분 중에서 리그닌을 제거하고 펄프 제조를 위한 연구를 수행하였고, 인피와 줄기에서 리그닌 제거 활성화에너지를 계산하였다[9]. Rachini *et al.*은 헴프 섬유에 다양한 케미컬들을 처리한 다음 열적 안정성 연구를 수행하였으며, 헴프 섬유는 NaOH로 처리한 섬유, Silane으로 처리한 섬유, 용매(물/에탄올 혼합물, 20/80 v/v)로 추출한 섬유, 무처리 헴프 섬유 순으로 열적 안정성이 우수한 결과를 나타냈다[11].

Paduranru와 Tofan은 천연 헴프 섬유를 이용하여 폐수 중에 포함된 Zn(II) 이온 제거 연구를 수행하였으며[12], 초기 pH 5인 최적조건에서 Zn(II) 회수는 4.75 mg/g으로 나타났다.

헴프 및 이들 부산물들은 리그닌 함량이 낮아 펄프 제조 및 탄화 처리 후 활성탄 제조를 위해 다양한 연구들이 시도되었다. Rosas *et al.*은 헴프 섬유를 대상으로 탄화온도와 인산 함량에 따른 활성 탄소 섬유 제조 연구를 수행하였으며, 550 °C에서 인산과 헴프 섬유의 비가

[†] 교신저자 (e-mail: sskim2008@kangwon.ac.kr, jkim21@khu.ac.kr)

3일 때 활성 탄소 섬유의 비표면적은 1350 m²/g이었으며, 메조기공 부피는 1.25 cm³/g을 나타냈다[8]. Williams와 Reed는 천연 헴프 식물 폐기물을 대상으로 열분해와 화학적 활성화를 통해 고품질의 활성탄 매트 제조 연구를 수행하였다[13,14]. 염화아연과 인산을 이용한 화학적 활성화 조건에 따라 활성탄 매트는 마이크로포어가 발달한 2000 m²/g 이상의 비표면적 값을 나타냈다. Xu *et al.*은 헴프 식물에 질소, 인, 할로젠 및 보론 등을 첨가하는 방법으로 열적 안정성을 높여 화재 지연 재료 적용하기 위한 연구를 수행하였다[15].

전통적으로 헴프 인피는 식물산업에 이용되고 있지만 이용율은 5% 이내이고, 헴프 줄기 및 뿌리는 특별한 활용도가 없어 폐기물로 처리되고 있다. 헴프 부산물인 줄기와 뿌리를 활용해 고품질의 활성탄 등을 생산한다면 헴프산업의 새로운 부가가치산업 창출이 가능할 것으로 기대된다. 본 논문에서는 재생 가능한 바이오매스 자원인 헴프 부산물인 줄기와 뿌리를 대상으로 고품질의 활성탄 제조를 위한 기초연구로 원소 및 무기물함량 등을 분석하였다. 또한 열분해특성 파악을 위해 TGA를 이용하여 열중량분석을 하였고, 분해반응 특성 파악과 열분해반응 활성화에너지를 구하였다.

2. 실험

실험에 사용된 헴프 줄기, 뿌리 및 인피의 원소분석은 ThermoFinnigan사의 FlashEA1112를 사용하였으며, 수분 및 회분 함량을 ASTM E1756과 ASTM E1755 방법으로 수행하였다[16]. 헴프 부산물을 575 °C에서 3 h 동안 연소시킨 후 남은 회분(Ash)을 대상으로 ICP (Inductively Coupled Plasma; Ultramass-700)를 사용하여 주요 무기물 함량을 분석하였다. 헴프 부산물의 열분해 특성 파악을 위해 TGA (Thermogravimetric Analyzer; TA Instrument, Q500)를 사용하였다. TGA를 이용한 열분해 특성분석은 승온속도(Heating Rate)를 5, 10, 15 및 20 °C/min으로 변화시켰다. 질소를 20 mL/min의 속도로 일정하게 흘려주면서 각 시료별 열분해 특성을 파악하고, 미분법(Differential Method)을 사용하여 열분해반응 활성화에너지를 구하였다.

3. 열분해 및 연소반응 활성화에너지 계산

열중량분석기(TGA; Thermogravimetric Analyzer)는 온도의 함수로써 질량변화를 연속적으로 측정하는 장치이며 바이오매스와 같은 유기성 물질의 분해반응이 일어날 때 반응생성물의 성분분석이 쉽지 않은 경우 질량변화로부터 총괄 반응속도 연구를 위해 많이 사용되어 왔다. 열중량 분석법으로 얻은 곡선의 모양으로부터 미분법(Differential Method)을 이용하여 활성화에너지, 반응차수 및 반응 속도상수를 구할 수 있다[17,18]. TGA에서 온도의 증가에 따른 실험 시료의 열분해반응 전하율(Conversion, X)은 다음 식 (1)과 같이 정의할 수 있다.

$$X = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_\infty} \quad (1)$$

여기서 W_0 , W 와 W_∞ 는 실험에 사용된 시료의 무게, 일정 온도에서 열분해 혹은 연소된 시료의 무게 및 TGA에서 반응 종결 후 샘플 팬에 남아있는 무게이다.

열분해반응 혹은 연소에서 전환속도 $\frac{dX}{dt}$ 는 다음 식 (2)와 같이 표현된다.

$$\frac{dX}{dt} = kf(X) \quad (2)$$

반응속도상수 k는 온도 의존성을 나타내는 Arrhenius 식에 의해 식 (3)과 같다.

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3)$$

온도에 의존하지 않는 전하율함수 f(X)는 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$f(X) = X^n \quad (4)$$

식 (3)과 식 (4)를 식 (2)에 대입하여 정리하면 식 (5)와 같이 표현된다.

$$\frac{dX}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) X^n \quad (5)$$

식 (5)에 대수를 취하면 다음 식 (6)과 같이 표현된다.

$$\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = \ln[A \cdot X^n] - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (6)$$

- A : 빈도인자(min⁻¹)
- n : 반응차수
- E : 활성화에너지(kJ/mol)
- R : 기체상수(8.314 J/mol · K)
- T : 온도(K)
- t : 시간(min)
- X : 전하율

위 식 (6)에서 $\ln\left(\frac{dX}{dt}\right)$ 와 $\frac{1}{T}$ 의 관계를 이용하여 고정된 전하율에서 활성화에너지(E)를 구할 수 있다. 식 (6)의 절편 값은 식 (7)과 같이 표현되며, 이 식을 이용하여 고정된 전하율에서 반응차수를 고정시키고 빈도인자를 구할 수 있다.

$$\ln[A \cdot X^n] = \ln A + n \ln X \quad (7)$$

4. 결과 및 고찰

실험에 사용된 헴프 부산물은 줄기, 뿌리 및 인피로 구분되며, 수분과 회분 함량 및 원소분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 건조기에서 헴프 부산물을 105 °C에서 12 h 건조하여 수분 함량 분석을 수행하였고, 회분 함량은 575 °C의 muffle furnace에서 3 h동안 연소 후 남은 회분함량을 각각 3번씩 분석하여 평균하였다. 부산물의 종류에 따라 수분 함량은 6.85~8.91%로 큰 편차를 나타내지 않았다. 반면 회분은 헴프 인피가 6.32%로 줄기와 뿌리에 비해 약 4배정도 높은 값을 나타냈다. 원소분석 결과 탄소함량의 경우 헴프 줄기와 뿌리는 약 45%로 비슷한 값을 나타냈으나 인피는 48.39%로 다소 높은 값을 나타냈으며, 수소 함량도 탄소와 비슷한 결과를 나타냈다. 헴프 줄기와 뿌리에는 질소성분이 포함되어 있지 않았으나 인피에는 0.14%의 질소가 포

Table 1. Characteristics of Hemp By-products : Contents of Moisture, Ash, Elements and HHV

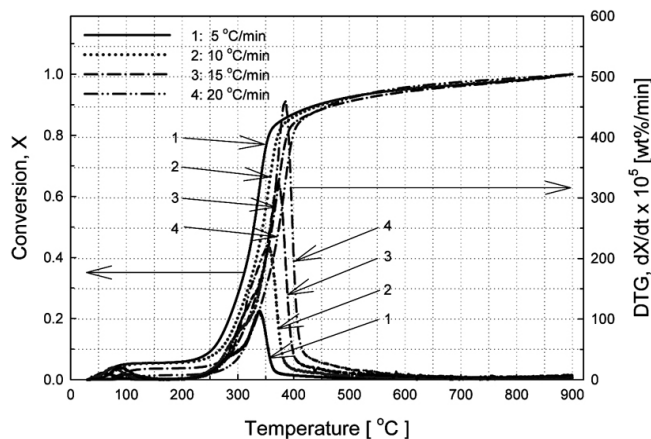
| Sample | Moisture [%] ^a | Ash [%] ^b | Elements [%] | | | | HHV [MJ/kg] ^[20] |
|-----------|---------------------------|----------------------|--------------|------|------|-------|-----------------------------|
| | | | C | H | N | O | |
| Hemp stem | 8.91 | 1.64 | 45.12 | 5.78 | 0.00 | 49.10 | 16.52 |
| Hemp root | 6.85 | 1.45 | 44.49 | 5.92 | 0.00 | 49.59 | 16.52 |
| Hemp bast | 7.24 | 6.32 | 48.39 | 7.07 | 0.14 | 44.40 | 17.17 |

^aASTM E1756, standard test methods for determination of total solid in biomass.

^bASTM E1755, standard test method for ash in biomass.

Table 2. Inorganic Compositions of Hemp By-products

| Sample | Inorganic compositions [ppm] | | | | |
|-----------|------------------------------|---------|---------|----------|--------|
| | Ca | P | Mg | K | Na |
| Hemp stem | 4025.08 | 1024.24 | 340.05 | 8324.89 | 88.59 |
| Hemp root | 4997.23 | 1139.75 | 750.33 | 6867.92 | 167.05 |
| Hemp bast | 6992.27 | 2217.96 | 1032.07 | 25586.42 | 117.83 |

**Figure 1. The effect of pyrolysis rate of hemp stem on various heating rates; 1: 5 °C/min, 2: 10 °C/min, 3: 15 °C/min, 4: 20 °C/min.**

함되어 있었다. 바이오매스는 성장을 하면서 광합성작용을 하며, 이 과정에서 이산화탄소를 에너지원으로 한다. 따라서 바이오매스 종류에 따라 다소 차이는 있지만 다량의 산소원자를 함유하고 있다. 헴프 부산물의 경우에도 44.40~49.59%의 산소를 함유하고 있다. 헴프 인피는 다른 원소 성분과 달리 헴프 줄기와 뿌리에 비해 낮은 산소 함량을 나타냈다. Demirbas[19]이 제안한 방법을 이용하여 계산한 헴프 줄기와 뿌리의 고위발열량(HHV; Higher Heating Value) 값은 16.52 MJ/kg였으며, 인피가 17.17 MJ/kg으로 줄기와 뿌리보다 약간 높은 값을 나타냈다.

Table 2에는 헴프 부산물을 연소시킨 후 남은 회분(Ash)를 대상으로 주요 무기물 함량을 분석한 결과이다. 분석한 무기물 중 Ca와 K 함량이 높게 나타났다. 특히 헴프 인피는 Ca와 K가 각각 6,992 ppm과 25,586 ppm으로 높게 나타났다.

Figure 1은 헴프 줄기를 대상으로 실험온도 구간 30~900 °C까지 승온속도(Heating rate)에 따른 열중량변화 실험결과이다. 이 과정에서 질소를 20 mL/min으로 일정하게 흘려주었다. 열중량변화 곡선에서 100 °C 부근의 무게 감소는 시료 표면의 수분이 온도가 올라가면서 수증기로 탈착되어 발생한 것이다. 승온속도를 5, 10, 15 및 20 °C/min으로 유지했을 때 헴프 줄기의 전환율이 10%가 되면서 열분해반응이

급격하게 시작되었고, 이때 각각의 온도는 254, 269, 293과 311 °C였다. 승온속도 변화에 따라 열분해반응은 200~400 °C 사이에서 급격한 전환율 변화가 일어나며 그 후 서서히 전환율 변화가 진행되는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 목질계 바이오매스는 300~450 °C 온도구간에서 급격하게 일어났다. 목질계 바이오매스는 헤미셀룰로스(Hemicellulose), 셀룰로스(Cellulose)와 리그닌(Lignin)으로 구성된다. 헤미셀룰로스는 220 °C 부근에서 열분해반응이 진행되며, 셀룰로스는 315~400 °C 온도구간에서 분해가 진행되는 것으로 알려져 있다[8]. 헴프의 경우 대부분이 셀룰로스와 헤미셀룰로스로 구성되어 있고, 리그닌 함량이 약 3%이다[20]. 헴프 줄기의 열중량 변화곡선에서도 이러한 결과를 확인할 수 있다. 목질계 바이오매스 중 대표적인 수종인 참나무는 250~380 °C 온도구간에서 급격하게 열분해반응이 진행된 다[18]. 목질계는 리그닌 함량이 바이오매스 종류에 따라 4~35%정도 포함되어 있고, 200~500 °C의 넓은 온도분포에서 분해가 진행되는 것으로 알려져 있다. 참나무는 400 °C까지 급격한 열분해 후 서서히 분해가 진행되었는데, 이것은 리그닌과 쇠의 추가적인 분해 때문이다. 앞서서도 설명한바와 같이 헴프는 리그닌 함량이 낮아 참나무의 리그닌 성분이 분해될 때처럼 쇠의 추가적인 분해는 미미하게 일어나는 것으로 보인다. Figure 1에 헴프 줄기를 대상으로 전환율 변화속도인 DTG (Differential Thermogravimetric Analysis) 곡선을 온도증가에 따라서 나타냈다. 헴프 줄기의 전환율 변화속도가 최대인 온도는 각각의 승온속도에서 338, 357, 373 및 384 °C였으며, 승온속도가 증가할수록 전환율 변화속도가 최대인 온도가 약간씩 증가하는 경향을 나타냈다. 전환율 변화속도가 최대인 온도는 셀룰로스가 주로 분해되어 생성된 피크이며, 각각의 승온속도에서 셀룰로스 피크 원인에 작은 피크가 하나씩 나타나있는 것을 확인할 수 있다. 이것은 헤미셀룰로스가 분해되어 생성된 피크이다. 헤미셀룰로스는 220~315 °C 온도구간에서 분해가 되며, 셀룰로스는 315~400 °C 범위에서 분해가 된다 [8,20,21]. Figure 1의 DTG 곡선에서도 헴프의 주요 구성성분인 헤미셀룰로스와 셀룰로스가 주로 분해되는 것을 확인할 수 있다. 또한 DTG 곡선에서 셀룰로스 분해 이후 리그닌의 분해는 극히 미미한 것을 확인할 수 있다.

Figure 2에 헴프 뿌리의 열중량변화 실험과 전환율 변화속도인 DTG 곡선을 온도증가에 따라서 나타냈다. 승온속도를 5, 10, 15 및 20 °C/min으로 변화시켰을 헴프 뿌리는 줄기와 마찬가지로 승온속도

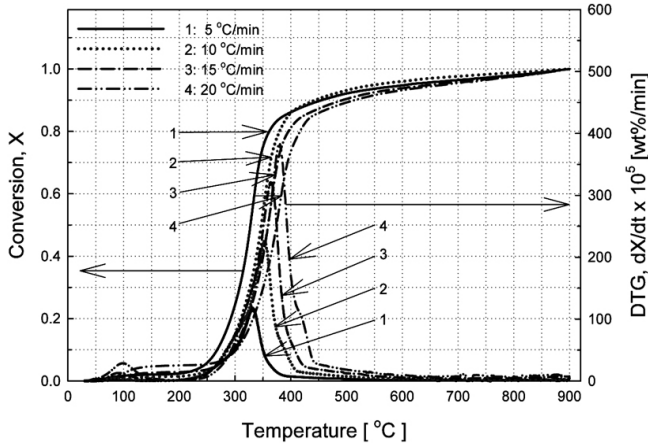


Figure 2. The effect of pyrolysis rate of hemp root on various heating rates; 1: 5 °C/min, 2: 10 °C/min, 3: 15 °C/min, 4: 20 °C/min.

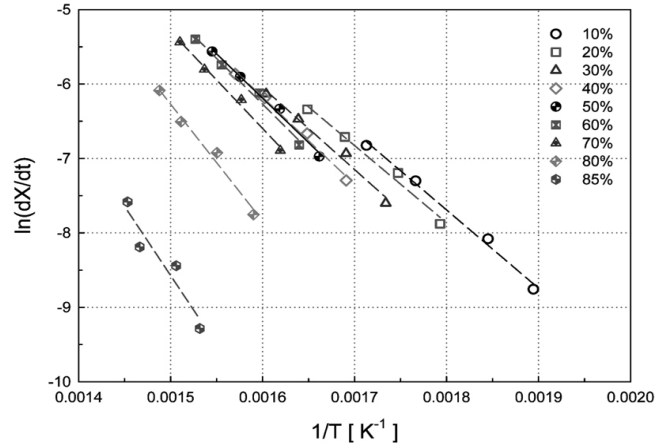


Figure 4. Application of equation (6) with heating rate of 5, 10, 15 and 20 °C/min for hemp stem.

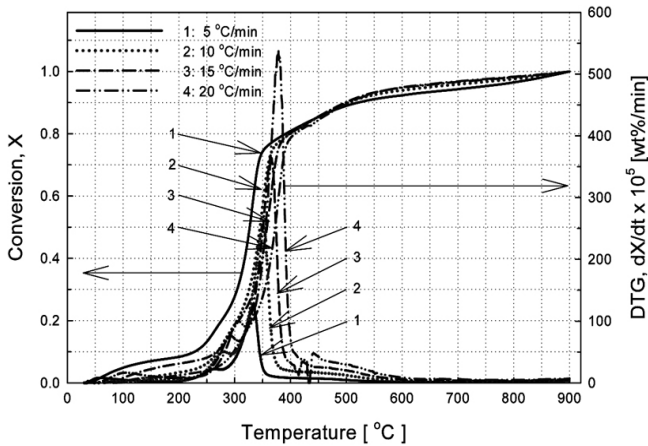


Figure 3. The effect of pyrolysis rate of hemp bast on various heating rates; 1: 5 °C/min, 2: 10 °C/min, 3: 15 °C/min, 4: 20 °C/min.

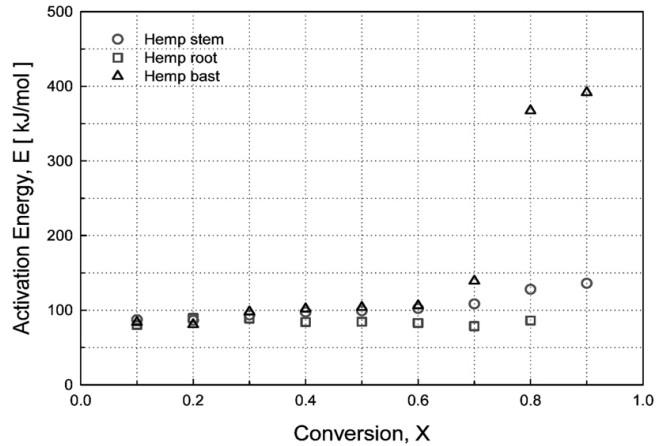


Figure 5. Calculated activation energies at different conversions for pyrolysis of hemp stem, root and bast.

변화에 따라 열분해반응은 200~400 °C 사이에서 급격한 전환율 변화가 일어난 것을 확인할 수 있다. DTG 곡선에서 헴프 뿌리의 전환율 변화속도가 최대인 온도는 각각의 승온속도에서 332, 352, 365 및 380 °C였다. 앞 Figure 1에서 헴프 줄기와 열중량 곡선 변화 패턴이 매우 유사하고, 전환율 변화속도가 최대인 온도도 거의 유사한 것을 확인할 수 있다. 그러나 DTG 곡선에서 셀룰로스 분해영역 왼편의 헤미셀룰로스 피크가 거의 나타나지 않은 것을 확인할 수 있다. 이것은 헴프 뿌리부분이 줄기에 비해 상대적으로 헤미셀룰로스 함량이 적고, 셀룰로스가 분해될 때 함께 분해되어진 것으로 판단된다.

헴프 인피는 전통적으로 삼실과 삼베를 짜는데 활용되고 있다. Figure 3에 헴프 인피를 대상으로 승온속도 변화에 따른 열중량변화 곡선과 전환율 변화속도인 DTG 곡선을 나타냈다. 헴프 인피는 줄기와 뿌리와는 달리 주 피크(Main peak)인 셀룰로스 왼편에 헤미셀룰로스 분해 피크가 명확하게 나타나는 것을 알 수 있다. 각각의 승온속도에서 헤미셀룰로스 분해가 최대가 되는 온도는 253, 278, 292 및 306 °C였다. 앞서서도 확인한바와 같이 헤미셀룰로스의 열분해 구간은 220~315 °C인 것을 고려했을 때 100 °C 이후 수분탈착 후 나타나는 DTG 피크는 헤미셀룰로스인 것을 명확하게 확인할 수 있다. 그리고 셀룰로스가 분해되는 최대 온대는 각각 338, 351, 364 및 378 °C였다. 헴프

인피는 Figure 1의 줄기 및 Figure 2에서 살펴본 뿌리와 달리 200~550 °C 사이의 넓은 온도범위에서 열분해가 진행되는 것을 확인할 수 있다. 또한 DTG 곡선에서도 셀룰로스가 피크 이후에 tailing이 일어나는 것을 알 수 있는데, 이것은 리그닌이 분해되는 온도영역과 일치한다. 이러한 결과를 토대로 판단하였을 때 헴프 인피는 줄기와 뿌리부분과는 달리 다량의 헤미셀룰로스와 리그닌 성분을 함유하고 있는 것으로 판단된다.

본 연구에서는 헴프 부산물의 열분해과정에서 분해반응 활성화에너지(E)와 빈도인자(A) 값을 결정하기 위해서 식 (6)과 같은 형태의 Friedman 방법을 응용하였다.

Figure 5는 TGA에서 헴프 줄기를 열분해 시켰을 때 각각의 승온속도에서 일정한 전환율일 때 식 (6)에서 전환율 변화속도 $\ln\left(\frac{dX}{dt}\right)$ 와 $\frac{1}{T}$ 로부터 활성화에너지를 계산하는 과정을 나타낸 것이다. 열중량 분석으로부터 활성화에너지를 구하는 구체적인 예를 들면 다음과 같다. 헴프 줄기를 열분해 시킬 때 반응 전환율이 10%인 경우에 대해 승온속도 5, 10, 15 및 20 °C/min에서의 $\frac{1}{T}$ 값은 각각 1.8943×10^{-3} , 1.8451×10^{-3} , 1.7663×10^{-3} 과 1.7129×10^{-3} 였다. 이때 동일한 전환율

Table 3. Application of Eq. (7) to Calculate Pre-exponential Factors with Heating Rates of 5, 10, 15, and 20 °C · min⁻¹ for Pyrolysis of Hemp Stem, Root and Bast

| Reaction order | Conversion [%] | | | | | | | | | |
|----------------|----------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|
| | 10% | 20% | 30% | 40% | 50% | 60% | 70 | 80% | 90% | |
| Hemp stem | 0th | 7.28 × 10 ⁴ | 4.98 × 10 ⁴ | 1.57 × 10 ⁵ | 2.88 × 10 ⁵ | 3.94 × 10 ⁵ | 6.67 × 10 ⁵ | 1.56 × 10 ⁶ | 1.96 × 10 ⁷ | 5.55 × 10 ⁵ |
| | 1st | 7.28 × 10 ⁵ | 2.49 × 10 ⁵ | 5.22 × 10 ⁵ | 7.21 × 10 ⁵ | 7.88 × 10 ⁵ | 1.11 × 10 ⁶ | 2.22 × 10 ⁶ | 2.45 × 10 ⁷ | 6.16 × 10 ⁵ |
| | 2nd | 7.28 × 10 ⁶ | 1.25 × 10 ⁶ | 1.74 × 10 ⁶ | 1.80 × 10 ⁶ | 1.58 × 10 ⁶ | 1.85 × 10 ⁶ | 3.17 × 10 ⁶ | 3.07 × 10 ⁷ | 6.84 × 10 ⁵ |
| Hemp root | 0th | 1.47 × 10 ⁴ | 8.92 × 10 ⁴ | 6.36 × 10 ⁵ | 2.41 × 10 ⁴ | 2.59 × 10 ⁴ | 1.59 × 10 ⁴ | 4.02 × 10 ³ | 3.99 × 10 ³ | - |
| | 1st | 1.47 × 10 ⁵ | 4.46 × 10 ⁵ | 2.12 × 10 ⁵ | 6.03 × 10 ⁴ | 5.18 × 10 ⁴ | 2.64 × 10 ⁴ | 5.74 × 10 ³ | 4.99 × 10 ³ | - |
| | 2nd | 1.47 × 10 ⁶ | 2.23 × 10 ⁶ | 7.07 × 10 ⁵ | 1.51 × 10 ⁵ | 1.04 × 10 ⁵ | 4.40 × 10 ⁴ | 8.20 × 10 ³ | 6.24 × 10 ³ | - |
| Hemp bast | 0th | 4.66 × 10 ⁴ | 1.09 × 10 ⁴ | 3.41 × 10 ⁵ | 8.39 × 10 ⁵ | 1.25 × 10 ⁶ | 1.71 × 10 ⁶ | 4.70 × 10 ⁸ | 7.68 × 10 ²⁴ | - |
| | 1st | 4.66 × 10 ⁵ | 5.47 × 10 ⁴ | 1.14 × 10 ⁶ | 2.10 × 10 ⁶ | 2.49 × 10 ⁶ | 2.84 × 10 ⁶ | 6.72 × 10 ⁸ | 9.60 × 10 ²⁴ | - |
| | 2nd | 4.66 × 10 ⁶ | 2.74 × 10 ⁴ | 3.79 × 10 ⁶ | 5.24 × 10 ⁶ | 4.98 × 10 ⁶ | 4.74 × 10 ⁶ | 9.60 × 10 ⁸ | 1.20 × 10 ²⁵ | - |

에서 전화를 변화속도 $\ln\left(\frac{dX}{dt}\right)$ 는 각각 -8.7575, -8.0804, -7.3011 및 -6.8252 였다. $\frac{1}{T}$ 값을 x축으로 하고, $\ln\left(\frac{dX}{dt}\right)$ 를 y축으로 하여 그래프를 그리면 전화율 변화에 따라 Figure 4와 같은 그림을 그릴 수 있다. 반응 전화율이 10%인 경우 Figure 4의 기울기로부터 계산한 헴프 줄기의 열분해반응 활성화에너지는 87.25 kJ/mol이었다. 이때 절편 값은 식 (6)의 $\ln[A \cdot X^m]$ 의 값에 해당하며, 전환율이 10%일 때 11.195 였다. 식 (7)을 이용하여 고정된 전화율에서 반응차수를 고정시키고 빈도인자를 구할 수 있다. 반응차수를 0차, 1차 혹은 2차로 가정을 하여 전화율이 90%일 때까지 계산할 수 있다.

Figure 5는 앞에서 설명한 방법으로 헴프 줄기, 뿌리 및 인피의 열분해반응 전화율이 10~90%일 때 활성화에너지 분포를 나타낸 것이다. 열분해는 흡열반응이며 헴프 줄기와 인피의 반응 전화율이 증가함에 따라서 활성화에너지도 증가하는 경향을 나타냈다. 이러한 현상은 바이오매스를 열분해할 때 분해반응 초기에 비교적 결합에너지가 약한 부분에서 고분자 화합물이 주사슬로부터 분해되고, 시간이 지남에 따라 점진적으로 주사슬이 분해되기 때문인 것으로 판단된다. 헴프 줄기는 열분해반응 전화율이 10~90%로 변화할 때 활성화에너지는 89.25~135.96 kJ/mol로 증가하였다. Ouajai와 Shanks는 헴프 셀룰로스를 대상으로 8% NaOH로 처리한 후 활성화에너지를 계산하였다 [22]. TGA에서 열분해반응 전화율이 10~70% 일 때 활성화에너지는 130~190 kJ/mol로 증가하는 경향을 나타냈다. Yao *et al.*도 전화율 10~60% 범위에서 헴프의 활성화에너지를 구한 결과 180.9 kJ/mol이었다 [23]. Ouajai *et al.* 및 Yao *et al.* 등의 헴프 열분해반응 활성화에너지 결과는 본 연구에서 계산한 값보다 다소 높게 나타났다. 헴프 뿌리는 열분해반응 전화율이 10~80%로 변화할 때 활성화에너지는 80.20~86.16 kJ/mol로 전 구간에서 거의 차이가 나지 않았다. Figure 2의 DTG 곡선에서 확인한바와 같이 헴프 뿌리의 경우 헤미셀룰로스의 함량이 낮고, 리그닌의 분해특성을 나타내는 물질도 확인되지 않았다. 따라서 뿌리는 거의 셀룰로스 분해특성을 나타내는 활성화에너지 분포를 나타냈다. 헴프 인피는 Figure 3에서 DTG 그래프에서 확인한 바와 같이 헤미셀룰로스, 셀룰로스 및 리그닌의 분해 특성을 나타냈으며, 전화율이 10~60%일 때까지 83.97~106.05 kJ/mol로 활성화에너지 변화가 거의 없었다. 그리고 전화율이 70% 이상으로 증가하면서 활성화에너지도 139.02 kJ/mol에서 391.69 kJ/mol로 급격하게 증가하였다. 바이오매스 구성성분 중 헤미셀룰로스와 셀룰로스는 열분해반

응 과정에서 C=O와 C-O-C 결합들이 400 °C 이하의 온도구간에서 고르게 분해된다. 반면 리그닌은 400 °C 이상의 온도구간에서 주도적으로 분해가 된다 [8]. 따라서, 헴프 70% 이상의 전화율에서 헴프 인피의 활성화에너지 증가는 리그닌의 분해에 의한 것으로 판단된다.

전화율의 변화에 따라 각 구간에서의 반응차수를 0차, 1차 및 2차로 가정하고 식 (7)을 이용하여 계산한 전지수인자를 Table 3에 나타내었다. 빈도인자는 온도의 함수이며 열분해반응의 경우 온도가 증가할수록 반응 전화율도 증가하는 것을 Figures 1~3의 열중량변화 곡선으로부터 확인하였다. 헴프 줄기를 열분해 할 때 반응차수 0차, 1차 및 2차에서 전지수인자가 10⁴~10⁷으로 증가하였고, 뿌리는 10³~10⁴ 값을 나타내었다. 또한 연소과정에서는 전지수인자는 10⁶~10¹⁵으로 굴참나무 잎의 10²~10⁵의 범위 값을 가졌다. 헴프 인피의 경우 전화율 60%까지 비슷한 경향을 나타냈으나 전화율이 70~80%로 증가할수록 전지수인자가 급격하게 증가하였다. 앞에서 활성화에너지 변화에서도 살펴본바와 같이 이러한 경향은 헴프 인피에 포함된 리그닌의 영향 때문인 것으로 판단된다.

헴프는 식물학 분류상에 의하면 쟈기풀목 대마과 대마속에 속하며, 성장속도가 매우 빠르고, 환경적응성이 강하고 병충해 발생이 매우 낮다. 본 논문에서는 헴프 부산물을 대상으로 원소 및 무기물 분석을 수행하고, TGA를 이용하여 열분해반응 특성 연구를 수행하였다. 헴프 부산물은 전통적인 삼베산업에서 다량으로 배출되며, 본 연구에서 수행한 열분해 기초연구를 통해 향후 활성화탄 제조 및 바이오-오일 등을 생산하기 위한 다양한 활용 가능성을 찾을 수 있을 것으로 생각된다.

5. 결 론

헴프는 빠른 성장과 환경적응성이 매우 강한 특성을 가지고 있으며 전통적으로 약 5%의 인피만 섬유산업에 이용되고 있다. 인피를 제외한 헴프 부산물은 열분해반응 후 바이오-오일과 같은 바이오연료나 활성화탄의 원료물질로 활용될 수 있다. 본 연구에서는 헴프 줄기, 뿌리 및 인피를 대상으로 열화학적 특성을 파악하였다. TGA를 이용하여 헴프 부산물의 열분해를 진행하였을 때 200~400 °C 사이에서 급격한 전화율 변화가 일어났다. 헴프 줄기는 열분해반응 전화율이 10~90%로 변화할 때 활성화에너지는 89.25~135.96 kJ/mol로 증가하였으며, 뿌리는 전화율이 10~80%로 변화할 때 80.20~86.16 kJ/mol로 전 구간에서 거의 차이가 나지 않았다. 헴프 인피의 경우 전화율이 10~60%일 때까지 83.97~106.05 kJ/mol로 활성화에너지는 거의 차이가

없지만, 전화율이 70% 이상으로 증가하면서 활성화에너지도 139.02 kJ/mol에서 391.69 kJ/mol로 급격하게 증가하는 경향이 나타났다.

감 사

본 연구는 “2010년 강릉과학연구단지육성사업 연구개발사업”의 지원에 의한 결과임.

참 고 문 헌

1. <http://en.wikipedia.org/wiki/Hemp>
2. S. Oqujai and R. A. Shanks, *Polym. Degrad. Stabil.*, **89**, 327 (2005).
3. F. Collet, M. Bart, L. Serres, and J. Miriel, *Constr. Build. Mater.*, **22**, 1271 (2008).
4. S. B. Stankovic, D. Popovic, and G. B. Poparic, *Polym. Test.*, **27**, 41 (2008).
5. X.-X. Feng, J.-Y. Chen, and H.-P. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 4058 (2008).
6. C. Vasiliu-Oprea, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **32**, 181 (1993).
7. B. K. Taseli, *Afr. J. Biotechnol.*, **7**, 286 (2008).
8. J. M. Rosas, J. Bedia, J. Rodriguez-Mirasol, and T. Cordero, *Fuel*, **88**, 19 (2009).
9. F. Correia, D. N. Roy, and K. Goel, *J. Wood Chem. Technol.*, **21**, 97 (2001).
10. B. de Groot, J. C. van der Kolk, P. van der Meer, J. E. G. van Dam, and K. van't Riet, *J. Wood Chem. Technol.*, **17**, 187 (1997).
11. A. Richini, M. Le Troedec, C. Peyrotout, and A. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 226 (2009).
12. C. Paduranru and L. Tofan, *Environ. Eng. Manage. J.*, **7**, 687 (2008).
13. P. T. Williams and A. R. Reed, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **71**, 971 (2004).
14. A. R. Reed and P. T. Williams, *Int. J. Energy Res.*, **28**, 131 (2004).
15. J. Z. Xu, M. Gao, H. Z. Guo, X. L. Liu, Z. Li, H. Wang, and C. M. Tian, *J. Fire Sci.*, **20**, 227 (2002).
16. Annual Book of ASTM Standard (1997).
17. Y.-H. Park, J. Kim, S.-S. Kim, and Y.-K. Park, *Bioresource Technol.*, **100**, 400 (2009).
18. S.-S. Kim and F. A. Agblevor, *Waste Manage.*, **27**, 135 (2007).
19. A. Demirbas, *Fuel*, **76**, 431 (1997).
20. H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, and C. Zheng, *Fuel*, **86**, 1781 (2007).
21. P. Gu, R. K. Hessley, and W.-P. Pan, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **24**, 147 (1992).
22. S. Ouajai and R. A. Shanks, *Polym. Degrad. Stabil.*, **89**, 327 (2005).
23. F. Yao, Q. Wu, Y. Lei, W. Guo, and Y. Xu, *Polym. Degrad. Stabil.*, **93**, 90 (2008).