

열병합 발전소용 목질계 바이오매스의 연소 특성에 관한 연구

류정석 · 김기석* · 박수진*.†

한국동서발전, *인하대학교 화학과
(2011년 3월 10일 접수, 2011년 4월 19일 채택)

A Study on Combustion Characteristics of Wood Biomass for Cogeneration Plant

Jeong-Seok Ryu, Ki-Seok Kim*, and Soo-Jin Park*.†

Engineering Solution, Technical Solution Team, Korea East-West Power, Seoul 135-791, Korea

*Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received March 10, 2011; Accepted April 19, 2011)

본 연구에서는 열병합 발전소의 원료로서 목질계 바이오매스로 임목 부산물, 폐목재, 야자수 부산물, 야자수 껌질의 연소 특성을 조사하기 위하여 열중량 분석기를 이용하여 연소 실험을 수행하였다. 목질계 바이오매스의 비교군으로는 일반적인 석탄을 사용하였다. 열중량 분석기 결과로부터, 목질계 바이오매스의 연소는 석탄과 비교하여 낮은 온도인 280 °C에서 420 °C 구간에서 가장 활발한 연소반응을 보였음을 확인 할 수 있었다. 열중량분석에 의하여 측정된 활성화 에너지에 있어서 임목 부산물은 석탄 및 기타 목질계 바이오매스와 비교하여 가장 낮은 활성화 에너지 값을 나타내었으며, 또한 목질계 바이오매스의 경우 석탄과 비교하여 연소반응속도가 크게 증가함을 확인 할 수 있었다. 이는 목질계 바이오매스의 높은 연소개시 속도를 보이는 것을 나타내며, 이러한 결과는 석탄과 비교하여 낮은 비등점의 휘발분을 많이 포함하는 목질계 바이오매스의 특성에 기인하는 것으로 판단된다.

In this work, various wood biomasses were used to determine the combustion characteristics for the fuel of cogeneration plant. Combustion characteristics of four types, i.e., (i) forest products, (ii) recycled wood, (iii) empty fruit bunch, and (iv) palm kernel shell, were examined via thermal gravimetric analyzer (TGA) in air atmosphere and coal was used as a comparison group. From the TGA results, the combustion of the wood biomass was occurred in the range of 280 to 420 °C, which was lower than that of coal. Forest product showed the lowest activation energy (0.4 kJ/mol) compared to that of other wood biomasses (about 6 to 14 kJ/mol) and coal (64 kJ/mol). In addition, the reaction rate constant of the wood biomass was lower than that of coal. These results indicate the higher combustion initiation rate of wood biomass due to the high content of volatile matter, which had a low boiling point.

Keywords: wood biomass, forest product, coal, combustion reaction

1. 서 론

최근 석유 및 천연가스의 가격 급등과 온실가스 배출에 의한 지구 온난화 문제로 전세계적으로 새로운 청정에너지 개발에 관한 기초 및 실용화 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 화석연료 대체와 온실가스 배출을 효과적으로 제어할 수 있는 방법의 하나로 선진국에서는 신재생에너지의 사용을 점차 확대하고 있는 추세이다. 이러한 실정에서 신재생에너지를 위한 자원의 하나로써 기존의 매립이나 소각으로 처리되던 폐기물을 에너지화하는 방안이 제시되면서 서서히 새로운 에너지원으로 자리를 잡아가고 있다. 근래에 들어서는 바이오매스(Biomass)를 에너지화 하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다[1-4].

바이오매스는 식물과 미생물의 광합성 작용에 의해 생성되는 식물군, 균체와 이를 먹고 살아가는 동물체를 포함하는 생물 유기체를 말하며,

신재생에너지의 한 분야인 바이오에너지의 자원이라 할 수 있다. 이러한 바이오매스는 에너지전용 작물과 나무, 농산품과 사료작물, 농작 폐기물과 씨끼기, 임산 폐기물과 수초, 축산 폐기물 등이 이에 속하며, 이를 자원에서 파생되는 종이, 음식찌꺼기 등의 유기성 폐기물까지도 그에 속한다. 에너지원으로써 바이오매스는 재생이 가능하고, 물과 온도 조건 등 일정 조건만 맞으면 지구상 어느 곳에서나 얻을 수 있다는 장점을 갖는다[5,6].

바이오매스를 통하여 생성되는 재생에너지인 바이오에너지는 화석 연료와 달리 자원이 풍부하며 흔히 carbon natural이라고 불리며 친환경 시스템으로 인식되고 있다. 일반적으로 바이오에너지는 태양에너지, 지열, 풍력, 조력 등에 의해 생성되는 신재생에너지와 달리, 유기체가 에너지원이 된다. 또한 기존의 신재생에너지는 전기에너지로만 변환이 가능하지만, 바이오에너지는 열 · 전기에너지뿐만 아니라 액체 및 가스연료나 화학연료로도 변환 될 수 있어 그 활용도가 더욱 다양한 장점을 갖는다. 따라서 이러한 바이오매스를 원료로 사용하여 에

† 교신저자 (e-mail: sjpark@inha.ac.kr)

Table 1. Element Analysis of Wood Biomass

	Unit	WCF1	WCF2	EFB	PKS	Coal
Proximate analysis (as air dry basis)	Moisture	12.16	13.83	4.74	1.37	3.36
	Volatile matter	27.77	15.08	20.28	21.29	35.62
	Fixed carbon	wt%	8.29	60.32	64.23	54.98
Ash		51.78	10.77	10.75	19.73	-
Calorific value (Dry basis)	kcal/kg	1645	4587	4659	4822	6970
Ultimate analysis (as dry basis)	Carbon	20.35	44.574	43.92	44.00	77.3
	Hydrogen	3.54	6.46	5.38	5.01	4.48
	Nitrogen	wt%	0.01	0.43	0.01	0.01
	Total sulfur		0.01	0.01	0.01	0.17
	Oxygen		24.30	37.79	39.93	10.96
Ash		51.78	10.77	10.75	16.73	6.04
Ash analysis (as dry basis)	SiO ₂	61.18	39.41	12.31	46.01	
	Al ₂ O ₃	20.55	4.77	1.70	3.67	
	Fe ₂ O ₃	5.96	12.45	2.01	12.60	
	CaO	3.49	22.06	28.09	15.32	
	MgO	wt%	1.82	3.38	9.56	1.90
	Na ₂ O		1.59	5.46	1.25	2.73
	K ₂ O		4.25	6.22	13.42	5.41
	SO ₃		0.22	4.04	28.13	8.98
	P ₂ O ₅		0.39	1.39	3.35	2.83
	TiO ₂		0.54	0.82	0.18	0.54

너지화하는 열병합발전소가 최근 전세계적으로 많은 관심을 받고 있는 추세이다[7].

전세계적으로 고유가, 지구온난화 및 기후변화협약 발효 등의 요인으로 인하여 대체 에너지의 개발 필요성이 증대하고 있는 시점에서, 목질계 바이오매스는 탄소중립적이며, 연소시 이산화탄소와 SO_x 발생량이 화석 연료와 비교하여 매우 적은 청정 연료로서 최근 많은 연구가 이루어지고 있다. 이러한 목질계 바이오매스는 셀룰로오스를 포함된 나무와 초본식물을 의미하며 이들로부터 파생되는 목재, 폐목재, 종이 등도 포함을 한다[8,9]. 목질계 바이오매스의 주요성분으로는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 그리고 리그닌의 2대 목재성분과 회분으로 구성되어 있다. 이러한 목질계 바이오매스는 주로 침이나 펠렛 형태의 일정한 크기를 갖는 상태로 제조되어 연료로 사용이 되고 있다. 이러한 목질계 바이오매스의 연료로서의 능력에 영향을 미치는 요소로는 수분함량, 고정탄소 함량, 휘발성분 함량, 입자 형태, 발열량 등이 있으며 그 외 회분과 같은 불순물도 연소 시 영향을 미친다 [10-12].

목질계 바이오매스를 이용한 에너지화 방법 중 가장 기본적인 방법으로 직접연소는 연소 시 바이오매스에 이론적 산소요구량 이상의 충분한 산소로 또는 공기 조건하에서 불꽃산화를 수행하여 이산화탄소와 수증기로 전환하고 이때 발생하는 연소열을 이용하여 에너지화하는 공정이다. 이렇게 생산된 열에너지는 지역난방과 열병합발전에 이용이 가능하다. 따라서 목질계 바이오매스의 신규 자원화는 폐기물의 에너지화와 이를 이용한 CO₂ 저감 효과로서 경제적, 효율적 기술일 뿐만 아니라, 지구 온난화에 따른 온실가스 배출에 대한 대응 전략 개발이라는 친환경 기술로서 효율적인 연소기술의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

하지만 현재 국내의 바이오매스 연소기술은 선진국 대비 매우 낮은 실정이며 특히 목질계 바이오매스에 대한 연료화와 연소기술, 연소메커니즘에 대한 연구는 극히 미미한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 다양한 목질계 바이오매스, 즉 임목 부산물, 폐목재, 야자수 나무 부산물, 그리고 야자수 껌질을 사용하여 이들의 연소실험을 수행하여 연소메커니즘과 기존의 연료원인 석탄과의 연소 특성을 비교하여 목질계 바이오매스의 에너지원으로의 가능성을 확인하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 재료

바이오매스의 연소실험을 위하여 임목부산물(WCF1), 폐목재(WCF2), Empty Fruit Bunch (EFB), 그리고 Palm Kernel Shell (PKS)과 비교군으로 유연탄(중국 선화탄)을 사용하였다. 본 실험에서 사용된 바이오매스 4종의 공업분석 및 원소분석 결과는 Table 1에 나타내었다.

2.2. 실험방법 및 분석장치

본 실험에서는 열중량 분석기(Thermal Gravimetric Analyzer : TGA, Linseis STA-1000)를 이용하여 석탄화력발전소의 연료용으로 검토하기 위해 바이오매스의 연소 프로파일 및 연소속도 특성 실험을 수행하였다. 연소 실험은 공기 조건에서 승온속도 5 °C/min의 비등온 실험을 수행하였다. 이때 시료 샘플은 ASTM D2015 기준으로 발열량 기준으로 10 ± 0.9 mg으로 하였다.

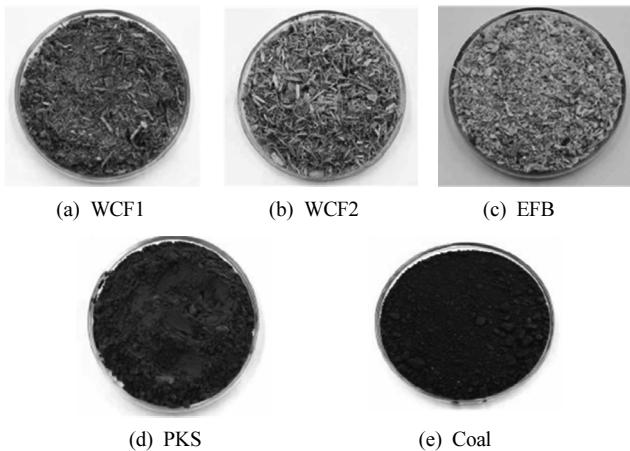


Figure 1. Images of wood biomass and coal; (a) WCF1, (b) WCF2, (c) EFB, (d)PKS, and (e) coal.

3. 결과 및 고찰

3.1. 목질계 바이오매스의 구성성분 및 발열량

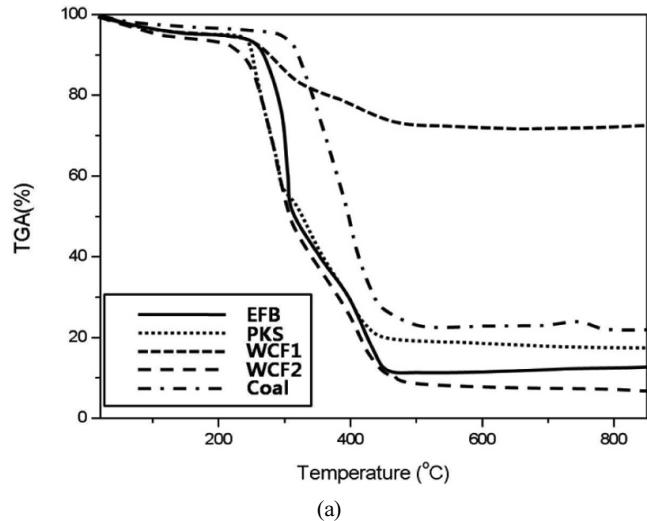
목질계 바이오매스 4종과 비교 군으로 수입 석탄의 성상을 Figure 1에 나타내었으며, 공업분석 및 원소분석 결과를 Table 1에 나타내었다. Figure 1에서 보는 바와 같이 목질계 바이오매스는 분쇄 공정을 통하여 칩(Chip) 형태와 분말상태로 제조하여 실험에 사용하였다. 일반적인 목질계 바이오매스의 경우 회분함량이 5% 이하이고 밀집 및 왕겨 등이 15% 이상으로 알려져 있다[13]. 반면 본 시험에서 사용된 바이오매스 중 2종의 경우 회분함량이 15% 이상으로 회분 함량이 매우 높음을 확인하였다. 또한, WCF1은 51.78%로 매우 높은 회분 함량을 보이는 것을 확인하였으며, 이는 임목부산물 중 많은 불순물의 함유에 의한 것으로 판단된다. 각 샘플의 수분함량은 15% 이하이며, 회발분 함량은 기존의 바이오매스(70~90%)와 비교하여 27.77% 이하로서 매우 낮은 회발분 함량을 보임을 확인하였다. 고정탄소의 경우 WCF2, EFB 및 PKS가 60% 이상이고 발열량도 4500 kcal/kg 이상으로 매우 높은 발열량을 보이는 것을 확인하였다[14-16].

원소분석결과는 질소, 탄소, 수소 및 황성분은 기존 바이오매스와 유사한 반면 산소함량은 기존 바이오매스가 약 30% 이상인데 비해 WCF1은 24.3%로서 다소 낮은 값을 나타내었다. 전체적인 원소분석 결과, 목질계 바이오매스 샘플의 탄소성분이 매우 높고 수소 성분이 낮은 반면 산소함량은 약 24~40%로 유연탄과 비교하여 상당히 높음을 알 수 있었다. 이는 기존 수입 유연탄과는 다르게 원료 자체 내에 산소함량이 높아 외부 공기 중의 산소 없이도 수분의 흡탈착 및 저탄시 축열반응에 의한 발열반응 발생시 발화가 발생할 가능성도 있을 것으로 판단된다.

또한, 회성분 분석결과(Table 1), WCF2, EFB 및 PKS는 SiO_2 성분 함량이 45% 이하이거나 이에 근접해 단독 연소할 때 발생하는 석탄회는 석탄회 재활용규격(KSL5405-2004, $\text{SiO}_2 \geq 45\%$)에 적합하지 않을 것으로 판단된다. 또한 EFB의 경우 석탄회 중 28.13%의 매우 높은 SO_3 성분함량으로 재활용할 경우에 부식에 대한 검토가 필요할 것으로 판단된다.

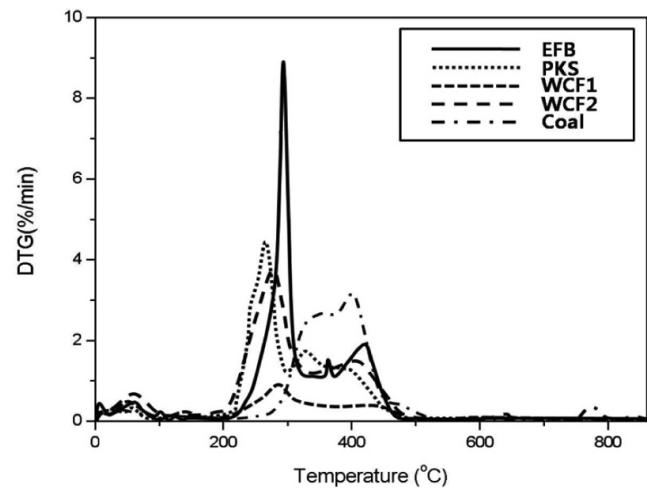
3.2. 목질계 바이오매스의 연소반응 구간 및 특성

목질계 바이오매스의 온도에 따른 연소 프로파일 및 연소전환율 분석결과는 Figures 2와 3에 나타내었다. 일반적으로 목질계 바이오매스



Temperature (°C)

(a)



Temperature (°C)

(b)

Figure 2. Combustion profiles of wood biomass using TGA analysis; (a) TGA and (b) DTG thermograms.

의 경우 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 그리고 리그닌 등 다양한 성분을 함유하고 있기 때문에 다양한 구간에서 휘발 및 열분해와 함께 중량 감소를 보이는 것을 알 수 있다. Figure 2에서 보는 바와 같이, 바이오매스의 경우 100 °C 부근에서 열을 흡수해 반응하는 탈수 흡열반응이 일어나는 반면 250 °C 이상에서부터는 탈휘발화 반응과 고정탄소의 산화반응이 동시에 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 연소 프로파일은 250~280 °C에서 탈휘발화 반응이 시작되어 280~420 °C 구간에서 가장 활발한 연소반응을 보이며 500 °C 부근에서 고정탄소의 산화반응이 종료되는 것으로 나타났다[17,18]. 특히, 목질계 바이오매스의 경우 비등점이 200~400 °C 부근의 다양한 유기성 휘발분이 존재함을 알 수 있었다. 200 °C 부근에서는 저비등점의 유기휘발분이 탈휘발화되고 200 °C 이상에서 고비등점 휘발분까지 탈휘발화되는 특성을 보이는 것으로 보아 다량의 휘발분 존재로 인하여 연소 개시특성은 매우 우수하나 연소종료 특성은 바이오매스의 종류에 따라 매우 다양할 것으로 예상 되어진다. 또한 DTG 그래프(Figure 2(b)) 역시 온도에 따른 바이오매스의 무게 감량 변화는 석탄과 비교하여 목질계 바이오매스가 낮은 온도에서 빠른 무게 감량을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

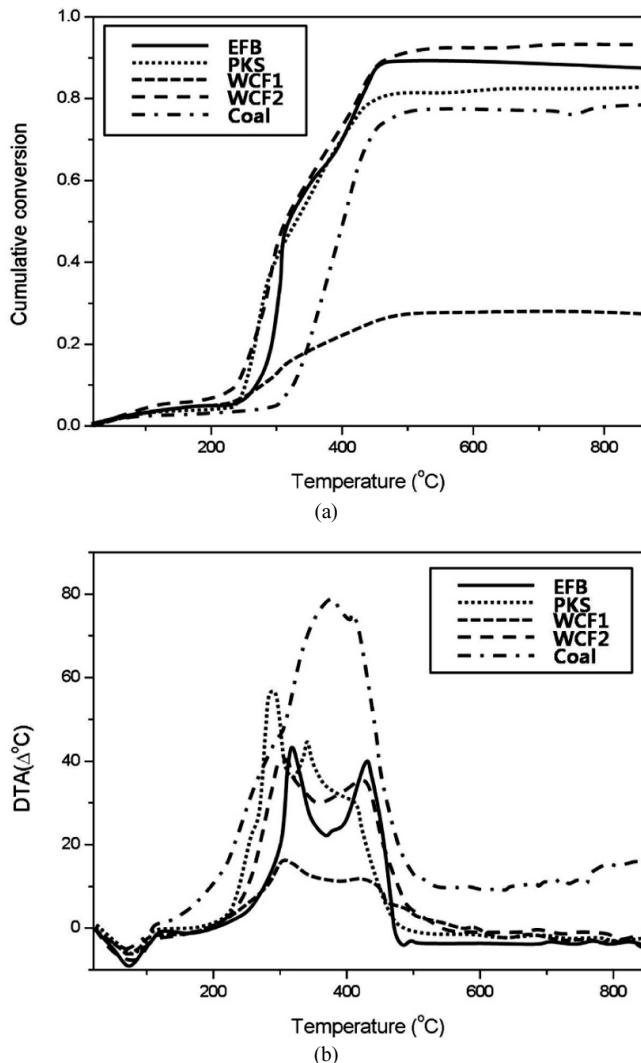


Figure 3. (a) Combustion conversion rate and (b) DTA thermograms of wood biomass using TGA analysis.

또한 Figure 3(a)의 연소 전환율로부터 목질계 바이오매스의 경우 석탄과 비교하여 연소 전환율이 1에 가깝게 나타나는 것을 확인하였다. 하지만 WCF1의 경우에는 시료 내에 많은 양의 불순물에 의한 영향으로 석탄보다 낮은 연소 전환율을 나타내는 것으로 판단된다. 그리고 바이오매스는 대부분 445 °C 이하에서 완전연소가 이루어지는 반면, 수입 석탄은 445 °C 부근에서 연소성물질, 즉 휘발분 및 고정탄소의 완전 연소가 이루어짐을 알 수 있다(Figure 3(b)). 그러나 회분 등으로 인해 연소전환율이 1이 되지 않는 것으로 보아 실제 화력발전소 등의 유동 연소에서도 회분이 직간접적으로 연소에 큰 영향을 주어 다량의 미연분이 발생할 것으로 예상된다[11].

Figures 2와 3의 연소프로파일에서 미연분을 제외하고 연소된 물질을 대상으로 확인되는 연소온도 및 시간 인자는 Table 2와 같다. 다른 목질계 바이오매스와 비교하여 불순물이 가장 적은 EFB와 석탄의 특성을 비교하였을 때, 최고 연소반응율 온도(T_m)에서 EFB 바이오매스의 DTG_{max}가 매우 높은 반면, 연소가 완료되는 시간(t_q)은 약간 증가함을 확인할 수 있었다. 일반적으로 바이오매스의 경우 매우 낮은 영역에서 연소가 이루어지는 특성을 보이지만, 건조할 경우 Table 2와 같이 연소온도 폭이 감소하며 DTG_{max} 값으로 보아 연소속도는 약간

Table 2. Characteristics of Combustion Factor for Wood Biomass

Items	EFB	Coal
T_i (°C)	220	280
T_m (°C)	303	406
T_f (°C)	444	441
DTG _{max} (%/min)	8.93	3.11
T_q (°C)	224	161
t_q (°C)	2688	1932

T_i : Onset temperature for ignition and weight loss

T_m : Temperature of maximum weight loss rate

T_f : Final combustion temperature detected as weight stabilization

DTG_{max} : Maximum weight loss rate

T_q : Temperature interval between T_i and T_f

t_q : Burn out time

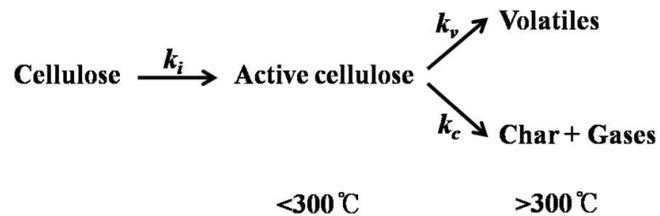


Figure 4. Scheme of combustion mechanism of wood biomass.

증가할 것으로 판단된다.

열중량 분석법으로부터 목질계 바이오매스의 연소 거동을 확인하였고, 일반적인 목질계 바이오매스의 연소 메커니즘을 Figure 4에 나타내었다. 현재까지 목질계 바이오매스의 연소 메커니즘에 대한 많은 연구가 이루어져 왔고, 그에 따라 다양한 연소 메커니즘이 보고되어 왔다. 하지만 바이오매스의 기본적인 연소 메커니즘은 확립이 되어 계속하여 개질되고 있다고 할 수 있다. 본 연구에서는 1979년 Broido model[19]을 기초로 하여 Shafizadeh에 의하여 개질된 Broido-Shafizadeh model[20]을 이용하여 목질계 바이오매스의 연소 메커니즘을 설명하고자 한다. Broido-Shafizadeh model로부터 약 300 °C 이하에서 비활성 셀룰로오스는 활성 셀룰로오스 형태로 변하며, 이 단계에서 목질계 바이오매스는 연소 노에서 온도의 증가와 함께 천천히 질량이 감소한다. 이는 열에 의한 수분과 열분해에서 발생된 휘발분이 방출됨을 의미한다. 그리고 활성 셀룰로오스 단계를 지나 300 °C 이상에서 목질계 바이오매스의 연소가 시작되어 열분해 또는 해중합(Depolymerization) 단계를 거치면서 수증기와 CO₂ 및 SO_x를 비롯한 다양한 2차 휘발분이 방출되며, 최종적으로 탄화물 연소인 고체연소로 변화되어 촉(Char)을 형성한다. 이러한 최종 생성물인 촉은 목질계 바이오매스 내 불순물과 회분 등으로 구성된다.

3.3. 목질계 바이오매스의 활성화에너지

목질계 바이오매스의 연소 거동 및 속도를 검토하기 위하여 Arrhenius parameters[21,22]의 규명이 필요하며, Figure 2와 같이 일정한 승온속도에서 TGA/DTG 값을 이용한 연소전환 속도의 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln \left[\frac{-\ln(1-\chi)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{HE} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

위 식에서 1/T에 대한 ln[-ln(1-x)/T₂]의 플롯한 기울기를 이용하여

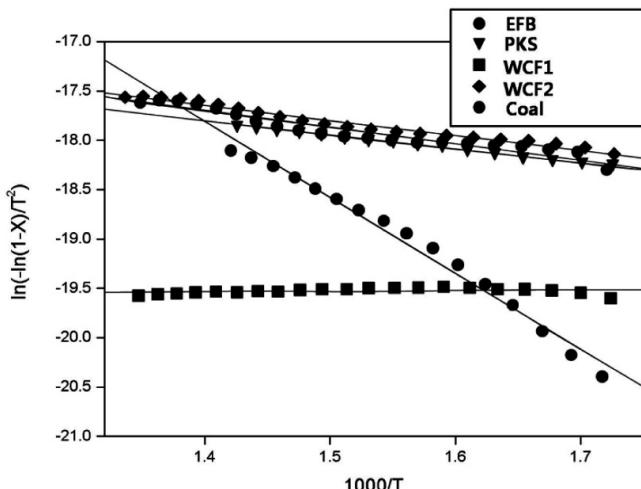


Figure 5. Arrhenius plots of wood biomass.

Table 3. Characteristic of Activation Energy and Combustion Constant for Wood Biomass

Fuel type	Kinetic parameters		
	E (kJ/mol)	A (S^{-1})	R ²
EFB	13.863	36,242,031	0.926
PKS	11.714	48,700,507	0.997
WCF1	0.433	78,431,282	0.051
WCF2	12.519	39,002,687	0.974
Coal	63.843	41,146	0.984

활성화에너지(E) 값을 구할 수 있다. 따라서 Figure 2와 위 식을 이용한 Arrhenius plot 결과는 Figure 5와 같으며, Figure 5를 이용한 활성화에너지 값은 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 보는 바와 같이, 목질계 바이오매스의 활성화 에너지는 0.4~13.8 kJ/mol의 범위로서 석탄화력발전소에서 사용하는 표준탄의 전형적인 범위인 20~80 kJ/mol보다 매우 낮으며 비교군으로 사용된 석탄의 활성화에너지(63 kJ/mol)와 비교해서도 매우 낮은 값을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 활성화에너지 그래프로부터 얻어진 연소 반응속도상수(A)는 석탄과 비교하여 매우 큰 값을 나타내는 것을 확인하였으며, 이로부터 목질계 바이오매스의 보일러 화염의 길이가 매우 짧아질 것으로 판단된다[23]. 즉, 반응속도상수의 경우도 저비등점의 휘발분 함량이 높은 목질계 바이오매스는 연소개시속도가 빨라져 반응속도상수가 증가하는 것으로 보아 연소에 필요한 활성화에너지 값이 작을수록 반응속도상수가 커지는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 기존의 석탄과 비교하여 낮은 온도에서 연소 반응을 보이며 우수한 발열량을 갖는 목질계 바이오매스를 열병합발전소의 원료로 사용할 경우 연소 노구동을 위한 에너지 절감이 가능하다. 하지만 목질계 바이오매스는 자체 내 많은 함량의 불순물과 회분 등의 성분으로 상대적으로 낮은 연소율을 보이는 단점이 있어 이에 대한 추가적인 연구가 필요하다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 목질계 바이오매스로 임목 부산물, 폐목재, 야자수 부산물, 그리고 야자수 껍질의 연소 특성을 조사하기 위하여 열중량

분석기를 이용하여 연소 거동을 확인하였고, 비교군으로는 일반적인 석탄을 사용하였다. 열중량 분석기 결과로부터, 목질계 바이오매스의 연소는 석탄과 비교하여 낮은 온도 구간에서 열분해 및 연소반응을 보이는 것을 확인하였다. 또한 열중량 그래프로부터 측정된 활성화에너지에는 석탄과 비교하여 매우 낮은 값을 나타내었으며, 목질계 바이오매스의 경우 석탄과 비교하여 연소반응속도가 크게 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 목질계 바이오매스의 높은 연소개시 속도를 보이는 것을 나타내며, 이러한 결과는 휘발분을 많이 포함하는 목질계 바이오매스의 특성에 기인하는 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 지식경제부의 에너지부설 원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- M. V. de Velden, J. Baeyens, A. Brems, B. Janssens, and R. Dewil, *Renew. Energ.*, **35**, 232 (2010).
- K. Papadikis, S. Gu, and A. V. Bridgwater, *Chem. Eng. J.*, **149**, 417 (2009).
- C. J. Kim, *J. Korean Soc. Combustion*, **4**, 11 (1999).
- P. Kaushal and J. Abedi, *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 748 (2010).
- P. McKendry, *Bioresource Technol.*, **83**, 37 (2002).
- M. H. Duku, S. Gu, and E. B. Hagan, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **15**, 404 (2011).
- V. Nallathambi Gunaseelan, *Biomass Bioenergy*, **13**, 83 (1997).
- D. Timmons and C. ViteriMejia, *Biomass Bioenergy*, **34**, 1419 (2010).
- M. Ståhl, K. Granström, J. Berghel, and R. Renström, *Biomass Bioenergy*, **27**, 621 (2004).
- W. G. Glasser, Lignin. In : R. P. Overend, T. A. Milne, L. K. Mudge, ed. *Fundamentals of biomass thermochemical conversion*, London: Elsevier (1985).
- C. D. Blasi, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **34**, 47 (2008).
- K. H. Kim, I. Y. Eom, S. M. Lee, S. T. Choi, and J. W. Choi, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 918 (2010).
- H. H. Kim, R. H. Park, and Y. J. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 870 (2004).
- K. Raveendran, A. Ganesh, and K. Khilar, *Fuel*, **75**, 987 (1996).
- B. M. Jenkins, L. L. Baxter, Jr., T. R. Miles, and T. R. Miles, *Fuel Process Technol.*, **54**, 17 (1998).
- J. Werther, M. Saenger, E. U. Hartge, T. Ogada, and Z. Siagi, *Progr. Energy Combust. Sci.*, **26**, 1 (2000).
- D. L. Pyle and C. A. Zaror, *Chem. Eng. Sci.*, **19**, 147 (1984).
- M. J. Antal and G. Varhegyi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 703 (1995).
- F. J. Kilzer and A. Broido, *Pyrolydynamics*, **2**, 151 (1965).
- A. G. W. Bradbury, Y. Sakai, and F. Shafizadeh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 3271 (1979).
- J. E. White, W. J. Catallo, and B. L. Legendre, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, in press.
- A. W. Coats and J. P. Redfern, *Nature*, **201**, 68 (1964).
- D. W. Kim, J. M. Lee, J. S. Kim, and P. K. Seon, *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**, 58 (2010).