

# 비등온 열중량분석법을 이용한 급속 반탄화 참나무 목분의 열적 특성과 활성화 에너지 연구<sup>1</sup>

이 단 비<sup>2</sup> · 김 범 준<sup>2,†</sup>

## A Study on The Thermal Properties and Activation Energy of Rapidly Torrefied Oak Wood Powder using Non-isothermal Thermogravimetric Analysis<sup>1</sup>

Danbee Lee<sup>2</sup> · Birm-June Kim<sup>2,†</sup>

### 요 약

급속 반탄화 처리한 참나무 목분의 연료 적합성을 알아보기 위해 다양한 반탄화 시간(0, 5, 7.5, 10분)으로 제조한 반탄화 목분 시료를 10, 20, 40℃/min의 승온속도로 비등온 열중량분석법을 이용하여 시료의 열적 특성과 활성화 에너지를 알아보았다. 반탄화 처리시간이 증가함에 따라 시료의 열분해 시작온도( $T_{onset}$ )가 증가하였고, 시료 내 헤미셀룰로오스 함량은 감소하고 리그닌 함량은 증가하였으며, 열분해 반응 후의 최종 잔류물 양이 증가하는 모습을 보여주었다. 활성화 에너지는 Friedman과 Kissinger의 2가지 방법을 사용하여 추정하였으며, 각각의 결정계수 결과값은 0.9를 상회하여 계산된 활성화 에너지 값의 높은 유용성을 확인하였다. 시료의 활성화 에너지 계산 값은 반탄화 처리시간이 증가할수록 감소하는 경향이 나타났으며, 7.5분간 반탄화 처리한 시료에서 관찰된 가장 낮은 활성화 에너지 값은 급속 반탄화처리 참나무 목분의 바이오 고형연료제품으로써의 높은 적용가능성을 보여주었다.

### ABSTRACT

This study investigated thermal properties and activation energy ( $E_a$ ) of torrefied oak wood powders treated with various torrefaction times (0, 5, 7.5, 10 min) by using non-isothermal thermogravimetric analysis at heating rates of 10, 20, 40℃/min to check the feasibility of rapidly torrefied oak wood powders as a fuel. As the torrefaction time increases, onset of thermal decomposition temperature, lignin content, and the amount of final residue of torrefied oak wood powders were accordingly increased with reduced hemicellulose content.  $E_a$  was determined by using Friedman and Kissinger models and respective R-square values were over 0.9 meaning very good availability of calculated  $E_a$  values. The  $E_a$  values of the samples were decreased with the increase of torrefaction time and the lowest  $E_a$  value ob

<sup>1</sup> Date Received August 17, 2015, Date Accepted October 17, 2015

<sup>2</sup> 국민대학교 삼림과학대학 임산생명공학과. Department of Forest Products and Biotechnology, College of Forest Science, Kookmin University, Seoul 02707, Republic of Korea

<sup>†</sup> 교신저자(Corresponding author): 김범준(e-mail: bjkim3@kookmin.ac.kr)

served in the torrefied oak wood powders treated for 7.5 min showed high feasibility of rapidly torrefied oak wood powder as a biomass-solid refuse fuel.

**Keywords :** torrefied oak wood powder, thermogravimetric analysis, activation energy, biomass-solid refuse fuel

## 1. 서 론

반탄화(Torrefaction)는 무산소 또는 질소 환경에서 200-300℃의 상대적으로 낮은 온도의 열을 가하여 목질계 바이오매스 내 존재하는 수분과 저열량의 acid 성분 및 헤미셀룰로오스 함량을 낮춰 에너지 밀도를 증가시키는 열 전처리 방법으로 널리 사용되어 왔으며(Bourgeois *et al.*, 1989; Medic *et al.*, 2012), 최근에는 기존 반탄화 방법 대비 처리시간을 단축하여 시설비 및 건조·가공비용을 절약하는 연구도 소개되고 있다(Lee and Kang, 2015).

반탄화 처리된 목질계 바이오매스의 열분해 특성은 고위 발열량, 원소분석, 열중량분석 등 다양한 방법으로 분석될 수 있다(Burhenne *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2014; Wilk *et al.*, 2015). 그중에서도 열중량분석(Thermogravimetric analysis)은 온도변화에 따른 시료의 중량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정하는 열분석 방법으로 목질계 바이오매스의 열분해 시작·종료온도, 특정온도에서의 열분해 정도와 잔류물의 양 등 열분해 거동과 Kissinger, Friedman, Arrhenius, Flynn-Wall-Ozawa 등의 계산법을 사용한 활성화 에너지 분석이 가능하며, 이를 통해 시료의 다양한 열분해 특성 및 관련 정보를 얻을 수 있다(Yao *et al.*, 2008; Wu *et al.*, 2014).

활성화 에너지 분석방법은 반탄화 처리된 바이오매스의 연료로서의 특성을 분석하는데 있어 널리 사용되어 왔으며, 목질계 바이오매스를 이용한 활성화 에너지 분석 연구들도 최근 소개되고 있다(Tapasvi *et al.*, 2013; Jankovic, 2014). 이 연구들은 반탄화가 진행될수록 바이오매스 시료 내 고정 탄소 함량이 높아져 고위 발열량은 증가하고, 리그닌보다 상대적으로 활성화 에너지가 높은 헤미셀룰로오스의 함량이 감소하여 시료의 전체 활성화 에너지는 낮아진다고 보고하였다. 하지만, 기존에 보고된 연구들에서

사용되었던 반탄화 방식은 불활성 기체 환경에서 적게는 30분 많게는 15시간까지의 오랜 처리시간을 요하기 때문에 최종생산비용을 증가시키는 단점이 있어왔다(Wannapeera *et al.*, 2011). 따라서, 목질계 바이오매스를 기존의 반탄화 방식이 아닌 새로운 방법(즉, 급속 반탄화처리)으로 처리한 후, 처리된 시료의 다양한 열적 특성, 열분해 메커니즘 및 활성화 에너지 등을 분석할 필요가 있으나 이에 대한 연구는 보고되지 않고 있는 실정이다.

본 연구는 비등온 열중량분석법을 이용하여 기존의 방법과 달리 산소 환경에서 단시간에 급속 반탄화 처리한 참나무 목분을 사용하여 반탄화 처리시간에 따른 다양한 열적 특성과, 서로 다른 방법으로 추정된 활성화 에너지를 상호 비교 분석함으로써 급속 반탄화처리 목분의 열분해 메커니즘을 이해하고, 연료로서의 이용가능성을 살펴보고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 공시재료

줄참나무(*Quercus serrate* Thunb. ex Murray) 펄프용 목재칩을 wood roaster를 이용해 온도 200℃에서 0, 5, 7.5, 10분간 roasting처리하여 분쇄한 반탄화 참나무 목분을 ‘충남대학교 국산재 고도 이용센터’로부터 분양받은 후, 이를 No. 35와 No. 40의 표준체를 통과시켜 분리된 28~35 mesh 크기의 시료를 준비하여 사용하였다.

### 2.2. 열중량 분석법

열중량 분석(Thermogravimetric analysis, TGA)은 열중량 분석기기인 TA Instruments사의 STA-1500 (TG-DTA, 국민대학교 공동기기센터)을 사용하였다.

실험에 사용한 시료의 무게는 20 mg, 온도조건은 30-700℃, 승온속도는 3가지 조건(10, 20, 40℃/min)으로 실험하였으며, 각 실험은 질소 가스(N<sub>2</sub>) 환경에서 60 ml/min의 유속으로 실시하였다. 실험 전 모든 시료는 80℃에서 24시간 동안 건조 후 사용하였다.

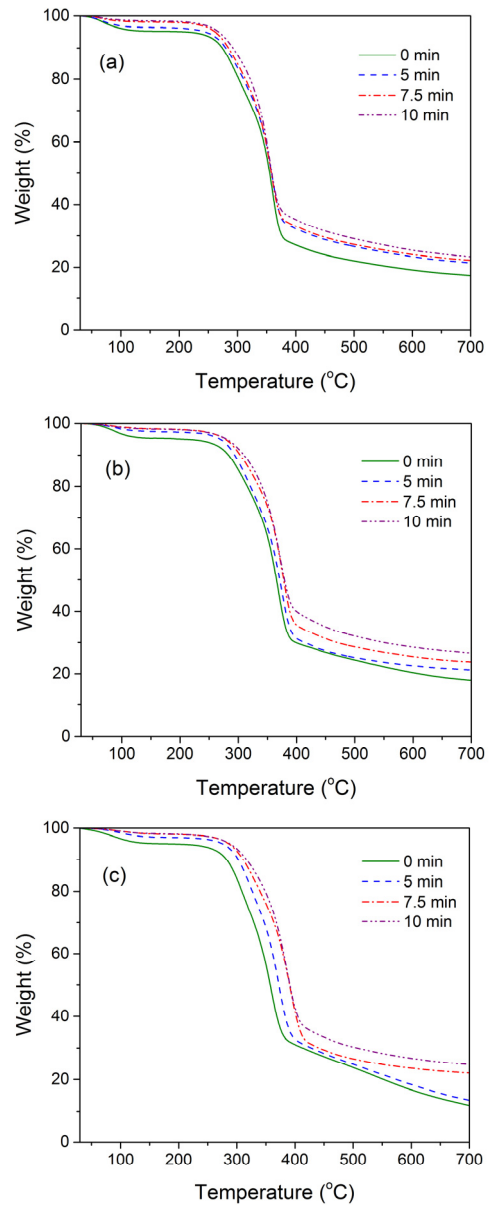
### 2.3. 활성화 에너지 분석법

활성화 에너지는 열중량 분석법을 통해 각각의 시료별 각종 열분해 특성 값을 구한 후, 일반적으로 고형연료의 활성화 에너지 분석을 위해 널리 사용되고 있는 Friedman과 Kissinger법을 사용하여 예상되는 활성화 에너지 값을 추정하고 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 열중량 분석에 의한 열분해 특성 변화

Fig. 1은 무처리 및 서로 다른 시간으로 200℃에서 반탄화처리(0, 5, 7.5, 10 min)한 참나무 목분을 30-700℃의 온도 범위에서 3가지 승온속도(10, 20, 40℃/min)로 측정된 열중량(Thermogravimetry, TG) 곡선의 그래프를 보여준다. 각각의 시료는 승온속도의 증가와 관계없이 유사한 형태의 TG 곡선을 나타내는 것을 볼 수 있다. 참나무는 활엽수로서 주요 성분은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌이며, 이중 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스는 전체의 65~75%를 차지하는 주된 성분들이다(Mohan *et al.*, 2006). TG곡선의 100℃ 부근에서 중량 감소가 나타나는 것은 시료의 표면과 내부에서 참나무의 주요성분들과 결합되어있던 수분의 증발에 기인하며(Uzun and Sarioğlu, 2009), 220-400℃의 온도범위에서 열분해에 의한 중량감소가 크게 일어나는 것은 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 열분해 온도 구간과 관련이 있는 것으로 사료된다(Yang *et al.*, 2007). 열분해 안정성은 리그닌이 제일 높으며 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 순으로 낮아지는데(Vafakhah *et al.*, 2014), 이는 리그닌이 phenylpropane(C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>) 구성단위들의 강한 가교결합으로 이루어진 방향족 고분자물질을 주

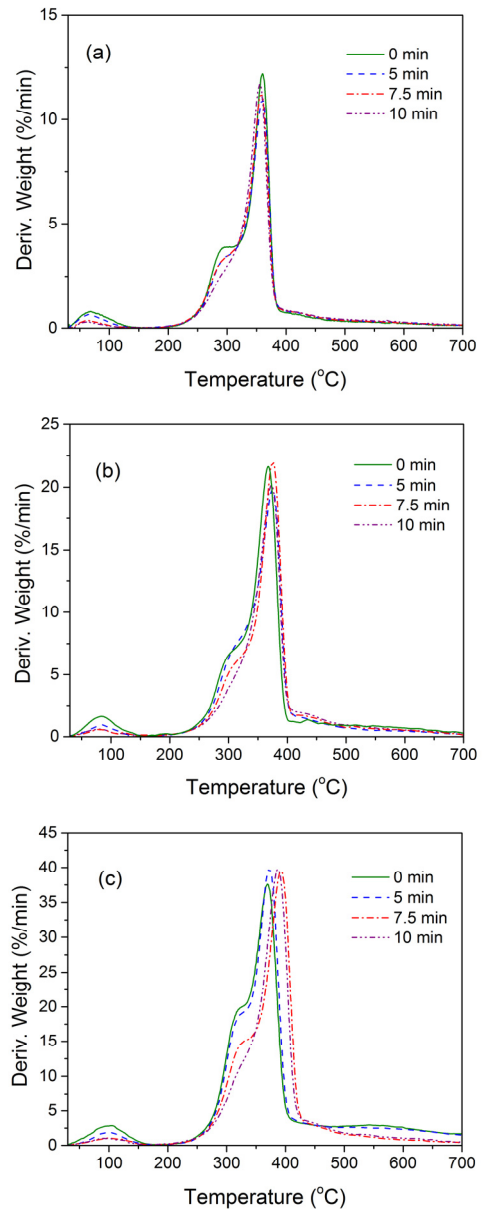


**Fig. 1.** TG curves of torrefied oak wood powders treated with various torrefaction time at different heating rates: (a) 10℃/min, (b) 20℃/min, and (c) 40℃/min.

로 포함하고 있는 높은 분자량의 물질로 이루어져 있어 셀룰로오스나 헤미셀룰로오스에 비해 상대적

으로 높은 열분해 온도를 필요로 하기 때문이다 (Spinacé *et al.*, 2009; Poletto *et al.*, 2012). 목재를 반탄화시키면 상대적으로 열분해 안정성이 낮은 헤미셀룰로오스의 양이 많이 감소한다(Ren *et al.*, 2013). 따라서 Fig. 1에서와 같이 반탄화 처리시간이 긴 시료의 주요 열분해 온도 구간이 반탄화 처리시간이 짧은 시료에 비해 증가하여 전체적으로 TG 곡선이 오른쪽으로 이동했음을 확인할 수 있다. 또한, 700℃에서 각 시료의 잔류물 함량을 보면 반탄화 처리시간이 길어질수록 잔류물의 양도 증가하였음을 알 수 있다. 이는 반탄화가 진행될수록 목재 내부의 열분해 반응으로 인해 가스와 응축성 액체 생성물로 전환되는 유기물질의 양은 상대적으로 줄어들고 탄소함량이 높은 char의 잔류량이 증가하는 것에 원인이 있는 것으로 추측된다(Lee *et al.*, 2014).

Fig. 2는 각각의 무처리 및 반탄화처리 시료의 승온속도에 따른 미분 열중량(Derivative Thermogravimetry, DTG) 곡선의 그래프를 나타내며, 200-400℃ 온도 구간에서 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 열분해에 따라 변화하는 주요 DTG 곡선의 형태를 확인할 수 있다. 270-320℃ 온도 구간에서는 시료 내 헤미셀룰로오스 성분의 열분해에 기인하는 shoulder peak가 서로 다른 승온속도로 측정된 그래프에서 모두 관찰되었으며, 시료의 반탄화 처리시간이 증가함에 따라 shoulder peak가 작아지거나 모호해지는 경향을 관찰할 수 있었다. 이는 앞서 Fig. 1의 설명에서 언급한 것과 같이 반탄화가 진행될수록 특히, 열분해 안정성이 낮은 헤미셀룰로오스 양이 감소했기 때문이다. 400-430℃ 온도 구간에서 관찰되는 작은 peak는 리그닌의 열분해 거동을 나타내며(Yang *et al.*, 2007), 이 온도 구간에서 측정된 peak값은 반탄화 처리시간이 짧은 시료들에 비해 반탄화 처리시간이 긴 시료에서 높게 나타났다. 이는 상대적으로 열분해에 강한 리그닌의 시료 내 함량이 반탄화 처리시간이 길어질수록 셀룰로오스나 헤미셀룰로오스의 함량보다 상대적으로 증가한 것에 원인이 있는 것으로 사료된다. Table 1은 승온속도에 따른 각각의 시료별 최대 열분해 속도 값을 나타내는 DTG 곡선의 최대 peak온도( $T_{peak}$ )를 나타낸 표이다. 여기에서 각 시료의  $T_{peak}$ 는 열중량 기기의 승온속



**Fig. 2.** DTG curves of torrefied oak wood powders treated with various torrefaction time at different heating rates: (a) 10 °C/min, (b) 20 °C/min, and (c) 40 °C/min.

도 증가와 함께 따라서 증가하는 모습을 뚜렷이 보여 주었다.

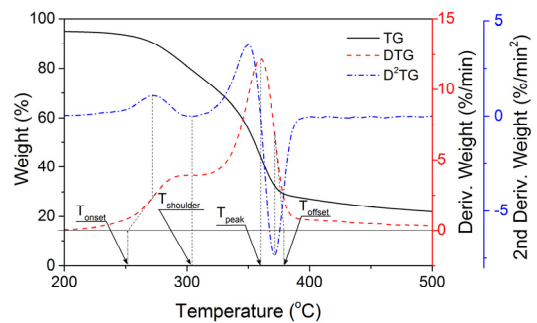
**Table 1.** Maximum thermal decomposition temperature of torrefied oak wood powders treated with various torrefaction time at different heating rates

Heating rate (°C/min)	Torrefaction time (min)	Maximum thermal decomposition temperature ( $T_{peak}$ , °C)
10	0	360.08
	5	359.94
	7.5	357.70
	10	355.76
20	0	370.62
	5	373.36
	7.5	371.56
	10	368.89
40	0	369.80
	5	372.08
	7.5	388.76
	10	383.46

**Table 2.** Thermal degradation temperatures calculated from TG, DTG and D<sup>2</sup>TG curves of torrefied oak wood powders treated with various torrefaction time at the heating rate of 10°C/min

Parameter	Torrefaction time			
	0 min	5 min	7.5 min	10 min
$T_{onset}$ (°C)	251.73	252.47	253.15	253.16
$T_{shoulder}$ (°C)	304.15	304.15	301.75	N/A
$T_{peak}$ (°C)	360.08	359.94	357.70	355.76
$T_{offset}$ (°C)	378.92	380.33	381.01	380.64
$T_{shoulder} - T_{onset}$ (°C)	52.42	51.68	48.60	N/A
$T_{offset} - T_{peak}$ (°C)	18.84	20.39	23.31	24.88
WL <sub>onset</sub> (%)	6.54	5.57	4.02	4.00
WL <sub>shoulder</sub> (%)	20.69	17.76	15.77	N/A
WL <sub>peak</sub> (%)	55.82	51.31	49.70	46.40
WL <sub>offset</sub> (%)	70.76	65.72	65.14	62.82
$T_{700}$ (%)	82.59	78.64	77.86	76.74

참나무 목분의 반탄화 처리시간 증가에 따른 TG, DTG, 2차 미분 열중량(2nd Derivative Thermogravimetry, D<sup>2</sup>TG) 곡선의 변화와 이들 간의 상관관계를 분석하여 구한 각종 열적 특성 및 열분해 온도 값들을 Table 2에 표시하였고, 무처리 시료를 사용한 TG-DTG-D<sup>2</sup>TG 상관관계 분석그래프의 예를 Fig. 3에 제시하였다. 이 분석그래프에서 시료의 열분해 시작온도( $T_{onset}$ )는 외삽법을 이용해 D<sup>2</sup>TG의 첫 번째 peak 온도 값에 해당하는 DTG곡선의 접선과 DTG축의 0 값이 만나는 곳의 온도 값이며,



**Fig. 3.** TG, DTG and D<sup>2</sup>TG curves for non-torrefied oak wood powder at the heating rate of 10°C/min.

WL<sub>onset</sub>은 T<sub>onset</sub>에서 시료의 중량감소율(%)을 나타낸다. Table 2에 명시된 것처럼 T<sub>onset</sub> 값은 반탄화 처리 시간이 길어질수록 증가하는 경향을 보였으며, 이에 따라 WL<sub>onset</sub> 값은 함께 감소하였다. 10분간 반탄화 처리한 시료는 D<sup>2</sup>TG곡선의 250-320℃구간에서 peak가 불분명하여 T<sub>shoulder</sub> 값을 구하기 어려웠으며, 이는 반탄화 처리시간 증가에 따른 시료 내 헤미셀룰로오스 함량의 감소에 원인이 있는 것으로 사료된다. 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스의 시료 내 함량은 반탄화 처리시간이 길어질수록 감소하여, T<sub>shoulder</sub> - T<sub>onset</sub> 값은 0분, 5분, 7.5분, 10분의 순으로 낮게 나타났다. 열분해 종료온도(T<sub>offset</sub>)는 열분해 시작온도의 분석과 같은 방법으로 D<sup>2</sup>TG곡선의 가장 낮은 값에 해당하는 온도에서 수직으로 연결한 선이 DTG곡선과 만나는 점의 접선과 DTG축의 0값이 만나는 곳의 온도 값이며, WL<sub>offset</sub>은 T<sub>offset</sub>에서의 중량 감소율(%)을 나타낸 값이다. T<sub>offset</sub> - T<sub>peak</sub> 값은 반탄화 시간이 긴 시료일수록 높게 나타났는데, 이는 반탄화처리를 하지 않거나 반탄화 처리시간이 짧은 시료보다 반탄화 처리시간이 긴 시료 내의 리그닌 함량이 상대적으로 높은 것에 기인한다. WL<sub>peak</sub>, WL<sub>offset</sub> 값도 비슷한 경향으로 감소하였는데, 이 또한 리그닌 함량에 그 원인이 있는 것으로 사료된다. T<sub>700</sub>은 700℃에서 시료의 잔류물 양을 전체 중량 대비 퍼센트(%)로 표시한 값으로써 앞서 TG곡선에서 나타난 것과 유사하게 반탄화 처리시간이 길어질수록 잔류물의 양도 함께 증가하는 것으로 확인되었다.

### 3.2. 활성화 에너지에 의한 열분해 거동 변화 분석

열중량 분석에서 전환율 x는 다음의 식(1)로 나타낼 수 있다.

$$x = (W_i - W_f)/(W_i - W_f) \dots\dots\dots (1)$$

여기에서, W<sub>i</sub>, W<sub>t</sub>, W<sub>f</sub>는 각각 시료의 처음 무게, 시간에 따른 무게, 700℃에서 무게를 의미한다. 또

한, 열분해 동역학에서 시간에 따른 전환율의 변화는 함수 f(x), 속도상수 k와 관계가 있으므로, 식(1)은 아래와 같이 식(2)로 변환할 수 있다.

$$dx/dt = kf(x) \dots\dots\dots (2)$$

속도상수 k는 일반적으로 Arrhenius 방정식에 의해서 나타내어지므로, 다음과 같은 식(3)으로 표시할 수 있다.

$$k = A \exp(-E/RT) \dots\dots\dots (3)$$

여기에서, E는 활성화 에너지(kJ/mol), R은 기체상수(8.314 J/K · mol), A는 반응속도 상수의 빈도인자(min<sup>-1</sup>), 그리고 T는 절대온도를 의미하며, 식(3)과 식(2)를 결합하면 다음과 같이 식(4)를 구할 수 있다.

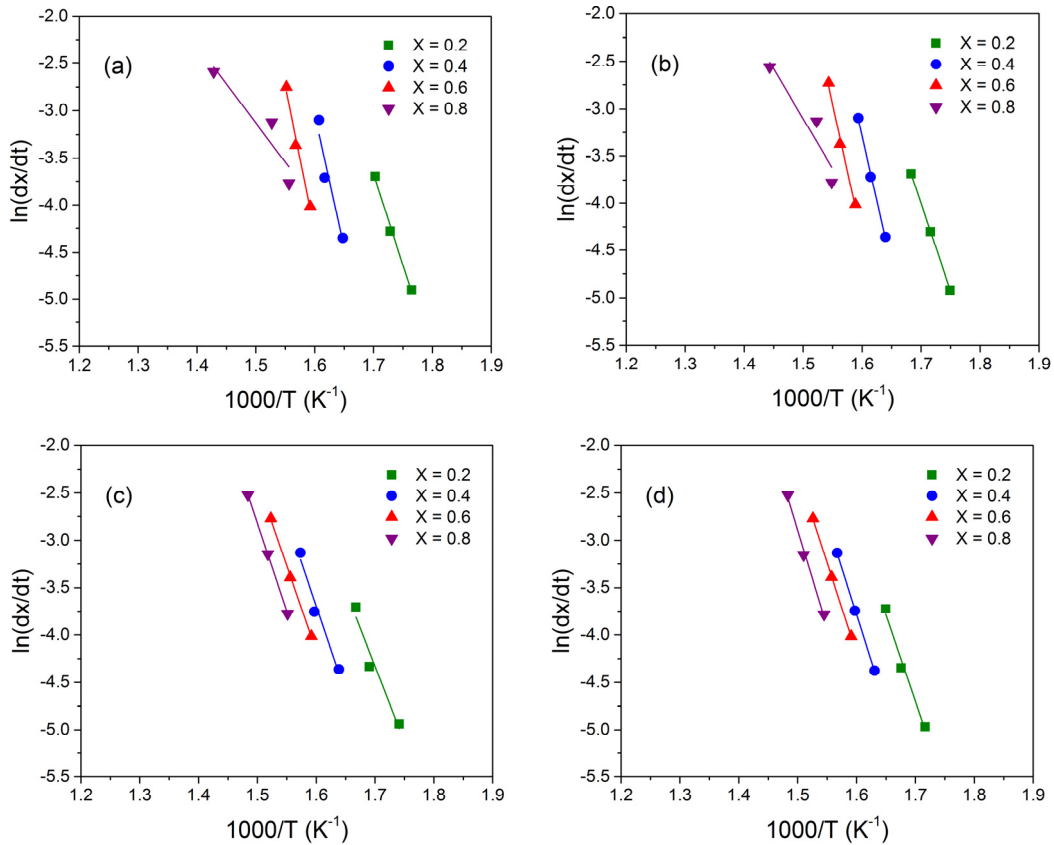
$$dx/dt = A \exp(-E/RT)f(x) \dots\dots\dots (4)$$

#### 3.2.1. Friedman 분석방법

앞서 언급한 식(4)의 양변에 로그를 취하면 아래 의 식(5)를 얻을 수 있다(Friedman, 1964).

$$\ln(dx/dt) = \ln[Af(x)] - E/RT \dots\dots\dots (5)$$

위 식의 ln(dx/dt)와 1000/T를 각각 Y, X축으로 취하고, 각 전환율 x에 따라 변화하는 값들을 연결한 추세선의 기울기를 이용하면 활성화 에너지를 구할 수 있다. Fig. 4는 Friedman 분석방법을 사용하여 구한 4가지 시료에 대한 각각의 전환율(0.2, 0.4, 0.6, 0.8)에 따른 직선변화 기울기를 나타낸다. 이 그래프 들에서 보여지는 것처럼, 참나무 목분의 반탄화 처리 시간이 증가할수록 각 전환율의 기울기가 더 평행해 짐을 확인할 수 있으며, 이는 시료의 반응 메커니즘이 Fig. 1의 TG곡선에서 확인되는 것처럼 2단계 중량감소 구간 중 반탄화 시간이 긴 시료의 값은 중량 감소가 큰 온도 구간에서 승온속도가 증가함에 따라 더 고온에 존재해 전환율 0.8에서의 온도가 이 구간을 벗어나지 않았지만 반탄화 처리를 하지 않거나



**Fig. 4.** Typical iso-conversion plot of the torrefied oak wood powders treated with various torrefaction time by Friedman method: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 7.5 min, and (d) 10 min.

반탄화 시간이 상대적으로 짧은 시료는 이 구간을 벗어났기 때문에 생긴 결과로 사료된다(Yao *et al.*, 2008).

### 3.2.2 Kissinger 분석방법

Kissinger 분석방법은 승온속도와 DTG곡선에서의 최대값 온도인  $T_{peak}$  값을 이용하여 활성화 에너지를 구하는 방법으로 아래의 식(6)과 같이 나타낼 수 있다(Kissinger, 1957).

$$\ln(\beta T_{peak}^2) = E/RT_{peak} - \ln(AR/E) \dots\dots\dots (6)$$

여기에서,  $\beta$ 는 승온속도( $^{\circ}C/min$ )를 나타내며 다른

기호들은 식(4)와 의미하는 바가 같다.

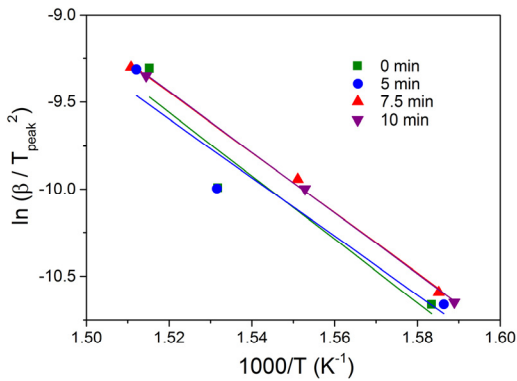
Fig. 5에서 X축은  $T_{peak}$  값의 역수의  $10^3$ 배, Y축은  $\ln(\beta T_{peak}^2)$ 으로 나타낸 그래프이며 이 그래프의 기울기를 이용하면 각 시료의 활성화 에너지를 구할 수 있다. 그래프에서 보여지는 것처럼, 무처리와 5분간 반탄화 처리한 시료의 추세선이 비슷한 모습을 나타내었고, 7.5분과 10분간 반탄화 처리한 시료의 추세선은 거의 일치하는 모습을 보여주었으며, 전체적으로 참나무 목분의 반탄화 처리시간이 증가할수록 활성화 에너지 값은 감소하는 경향이 나타났다.

### 3.2.3. 활성화 에너지 값의 추정과 결정계수

Table 3은 Friedman과 Kissinger 분석방법을 사용

**Table 3.** Comparison of activation energy and R-square values for torrefied oak wood powders treated with various torrefaction time by Friedman and Kissinger methods

Torrefaction time	Friedman		Kissinger	
	Ea (kJ/mol)	R <sup>2</sup>	Ea (kJ/mol)	R <sup>2</sup>
0 min	211.13	0.99	432.82	0.92
5 min	209.72	0.99	350.04	0.93
7.5 min	148.80	0.99	143.84	0.99
10 min	158.03	0.99	161.08	0.99



**Fig. 5.** Kinetic analysis of torrefied oak wood powders treated with various torrefaction time by Kissinger method.

하여 추정된 반탄화 처리시간에 따른 참나무 시료의 활성화 에너지와 결정계수 값의 비교를 보여준다. Friedman 분석방법을 적용하여 추정된 무처리 시료의 활성화 에너지 값은 211.13 kJ/mol로 5분간 반탄화 처리한 시료의 209.72 kJ/mol과 비교하여 약간 높은 값을 보여주었지만, 7.5분과 10분간 반탄화 처리한 시료의 값인 148.80 kJ/mol 및 158.03 kJ/mol과 비교해서는 훨씬 높은 값을 나타내었다. 반면, Kissinger 분석방법을 적용하여 추정된 무처리 시료의 활성화 에너지 값은 7.5분과 10분간 반탄화 처리한 시료의 값과 비교하여 2~3배 가량 높은 값을 나타내었으며, 5분간 처리한 경우와 비교하여도 상당히 높은 값을 보여주었다. 적용된 두 가지 활성화 에너지 분석방법의 결정계수 값을 비교해 보면, Friedman 분석방법을 적용하였을 경우에는 모든 시

료에서 0.99의 값을 나타낸 반면, Kissinger 분석방법을 적용하였을 경우에는 7.5분과 10분에서만 0.99의 값을 보여주었고, 무처리와 5분에서는 각각 0.92와 0.93를 나타내었다. 하지만, 위의 결과들은 두 가지의 활성화 에너지 분석방법 모두 전체 시료에 대하여 0.9를 상회하는 결정계수 값을 보여줌으로써 추정된 활성화 에너지 값의 유용성이 충분히 높음을 나타내었으며, Friedman 분석방법을 적용할 경우 Kissinger 분석방법보다 보다 높은 신뢰도를 갖고 활성화 에너지 값을 추정할 수 있음을 확인할 수 있었다. 두 가지 분석방법 모두 전체적으로 시료의 반탄화 처리시간이 증가함에 따라 전체적으로 활성화 에너지 값이 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 활성화 에너지 값이 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 순으로 감소하는 것에 그 원인이 있는 것으로 사료된다(Ramiah, 1970). 아울러, 두 가지 활성화 에너지 분석방법 모두 7.5분간 반탄화 처리를 했을 때 가장 낮은 활성화 에너지 추정 값을 보여줌으로써, 7.5분간 반탄화 처리한 참나무 목분을 사용하면 가장 반응이 빠르고 착화온도가 낮은 고품연료의 제조가 가능할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

급속 반탄화처리가 참나무 목분의 열적 특성과 활성화 에너지에 미치는 영향을 알아보기 위하여 4가지 조건(0, 5, 7.5, 10 min)으로 반탄화 처리시간을 달리하여 제조한 반탄화 목분을 3가지 승온속도(10, 20, 40°C/min)로 열중량 분석을 시행하여 다음의 결론을 얻었다.



- 1) 반탄화 처리시간이 길어질수록, 시료 내 헤미셀룰로오스 함량이 감소하고 최종 잔류물의 양은 증가하였으며, 승온속도가 증가함에 따라 각 시료의  $T_{peak}$ 도 높아졌다.
- 2) 반탄화 처리시간이 길어질수록, 상대적으로 열분해에 강한 리그닌의 시료 내 함량이 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스의 함량보다 증가하여 전체적으로 시료의 열안정성이 개선되었으며,  $T_{onset}$  및  $T_{700}$ 도 함께 증가하는 경향이 나타났다.
- 3) Friedman과 Kissinger의 두 가지 방법을 사용하여 계산된 활성화 에너지는 모두 반탄화 처리시간이 길어질수록 활성화 에너지 값이 감소하는 모습을 나타내었으며, 이는 반탄화가 진행될수록 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스에 비해 작은 활성화 에너지 값을 갖는 리그닌의 함량이 상대적으로 증가하는데 기인한다.
- 4) 종합해보면, 급속 반탄화처리 방법은 기존의 반탄화 방식과 마찬가지로 목분 내 헤미셀룰로오스의 함량을 낮추고 리그닌의 함량을 높여 결과적으로 활성화 에너지 값을 감소시킴으로써 적은 전처리 비용으로 경제성 높은 목질계 친환경 고형연료의 생산을 가능하게 할 것으로 판단된다.

## 사 사

본 연구는 산림청 ‘산림과학기술개발사업(과제번호: S211315L010140)’의 지원에 의하여 이루어진 것입니다.

## REFERENCES

- Bourgeois, J., Bartholin, M. C., Guyonnet, R. 1989. Thermal treatment of wood: analysis of the obtained product. *Wood Science and Technology* 23: 303-310.
- Burhenne, L., Messmer, J., Aicher, T., Laborie, M.P. 2013. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 101: 177-184.
- Friedman, H.L. 1964. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* 6: 183-195.
- Jankovic, B. 2014. The pyrolysis process of wood biomass samples under isothermal experimental conditions-energy density considerations: application of the distributed apparent activation energy model with a mixture of distribution functions. *Cellulose* 21: 2285-2314.
- Kissinger, H.E. 1957. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry* 29(11): 1702-1706.
- Lee, C.G., Kang, S.G. 2015. A study on fuel characteristics of mixtures using torrefied wood powder and waste activated carbon. *Journal of The Korean Wood Science and Technology* 43(1): 135-143.
- Lee, J.Y., Bae, S.K., Seo, J.Y. 2014. Characteristics of manufacturing sawdust and filtered and dewatered waste oil sludge fuel (BOF) and its pyrolysis. *Journal of Korea Society of Waste Management* 31(8): 869-875.
- Medic, D., Darr, M., Shah, A., Potter, B., Zimmerman, J. 2012. Effects of torrefaction process parameters on biomass feedstock upgrading. *Fuel* 91: 147-154.
- Mohan, D., Pittman, Jr., C.U., Steele, P.H. 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy Fuels* 20: 848-889.
- Poletto, M., Zattera, A.J., Forte, M.M.C., Santana, R.M.C. 2012. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. *Bioresource Technology* 109: 148-153.
- Ramiah, M. V. 1970. Thermogravimetric and differ-

- ential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin. *Journal of Applied Polymer Science* 14: 1323-1337.
- Ren, S., Lei, H., Wang, L., Bu, Q., Chen, S., Wu, J. 2013. Thermal behavior and kinetic study for woody biomass torrefaction and torrefied biomass pyrolysis by TGA. *Biosystems Engineering* 116(4): 420-426.
- Spinacé, M.A.S., Lambert, C.S., Feroselli, K.K.G., De Paoli, M.A., 2009. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. *Carbohydrate Polymers* 77: 47-53.
- Tapasvi, D.D., Khalil, R., Várhegyi, G., Skreiberg, Ø., Tran, K.Q., Grønli, M. 2013. Kinetic behavior of torrefied biomass in an oxidative environment. *Energy Fuels* 27: 1050-1060.
- Uzun, B.B., Sarioğlu, N. 2009. Rapid and catalytic pyrolysis of corn stalks. *Fuel Processing Technology* 90: 705-716.
- Vafakhah, S., Bahrololoom, M.E., Bazarganlari, R., Saeedikhani, M. 2014. Removal of copper ions from electroplating effluent solutions with native corn cob and corn stalk and chemically modified corn stalk. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2: 356-361.
- Van der Stelt, M.J.C., Gerhauser, H., Kiel, J.H.A., Ptasincki, K.J. 2011. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: a review. *Biomass and Bioenergy* 35: 3748-3762.
- Wannapeera, J., Fungtammasan, B., Worasuwanarak, N. 2011. Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 92: 99-105.
- Wilk, M., Magdziarz, A., Kalembe, I. 2015. Characterisation of renewable fuels' torrefaction process with different instrumental techniques. *Energy* 87: 259-269.
- Wu, W., Mei, Y., Zhang, L., Liu, R., Cai, J. 2014. Effective activation energies of lignocellulosic biomass pyrolysis. *Energy Fuels* 28: 3916-3923.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C. 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86: 1781-1788.
- Yang, Z., Sarkar, M., Kumar, A., Tumuluru, J.S., Huhnke, R.L. 2014. Effects of torrefaction and densification of switchgrass pyrolysis. *Bioresource Technology* 174: 266-273.
- Yao, F., Wu, Q., Lei, Y., Guo, W., Xu, Y. 2008. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability* 93: 90-98.