

축분 고형연료의 열분해 동역학 연구

장은석 · 송은혜 · 윤종혁 · 김영민^{*,†}

고등기술연구원 플랜트공정개발센터, *대구대학교 환경공학과
(2020년 7월 8일 접수, 2020년 7월 23일 수정, 2020년 7월 27일 채택)

Kinetic Analysis for the Pyrolysis of Solid Refues Fuel Using Livestock Manure

Eun-Suk Jang, Eunhye Song, Jonghyuk Yoon, and Young-Min Kim^{*,†}

Plant Process Development Center, Institute for Advanced Engineering, Yongin 17180, Korea

*Department of Environmental Engineering, Daegu University, Gyeongsan 38453, Korea

(Received July 8, 2020; Revised July 23, 2020; Accepted July 27, 2020)

초 록

본 연구에서는, 축분 고형연료의 연료적 가치를 판단하기 위해 물리화학적 특성과 열분해 동역학 분석을 수행하였다. 원소분석과 공업분석결과는 축분 고형연료는 휘발성 물질(64.94%), 탄소(44.35%) 및 수소(5.54%)의 함량이 높았다. 축분 고형연료의 저위발열량(3,880 kcal/kg) 또한 가축분뇨 고형 연료 기준(3,000 kcal/kg)보다 높았다. 열중량분석결과 축분연료는 3개의 분해온도구간을 가졌다. 첫 번째 온도구간(130~330 °C)은 추출물의 기화, 헤미셀룰로오스 및 셀룰로오스의 분해로 구성되었다. 두 번째(330~480 °C)와 세 번째(550~800 °C) 온도 구간들은 리그닌의 분해와 carbonaceous materials 분해에 의한 것이었다. Friedman, FWO, KAS 같은 model free 분석방법에 의해 구해진 축분 고형연료의 열분해에 대한 활성화 에너지 값은 전환율 0.1에서 0.9 범위에서 173.98에서 525.79 kJ/mol로 나타났다. 특히, 전환율이 0.6 보다 높은 구간에서 활성화에너지가 크게 증가하였다. Curve fitting 방법을 사용한 동역학 분석은 축분 고형연료가 5단계의 분해 단계로 구분될 수 있는 다단계 반응에 의해 분해됨을 제안하였다.

Abstract

In this study, the physico-chemical properties and pyrolysis kinetics of livestock mature solid fuel were investigated to know its feasibility as a fuel. Ultimate and proximate analysis results showed that livestock mature solid fuel has high contents of volatile matter (64.94%), carbon (44.35%), and hydrogen (5.54%). The low heating value of livestock mature solid fuel (3880 kcal/kg) was also higher than the standard requirement of solid fuel (3000 kcal/kg). Thermogravimetric analysis results indicated that livestock mature solid fuel has three decomposition temperature regions. The first temperature zone (130~330 °C) was consisted with the vaporization of extracts and the decomposition of hemicellulose and cellulose. The second (330~480 °C) and third (550~800 °C) temperature regions were derived from the decomposition of lignin and additional decomposition of carbonaceous materials, respectively. The activation energy derived from model free kinetic analysis results including Friedman, Flynn-Wall-Ozawa (FWO), and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) methods for the pyrolysis of livestock mature solid fuel was in the range of 173.98 to 525.79 kJ/mol with a conversion rate of 0.1 to 0.9. In particular, the activation energy increased largely at the higher conversion than 0.6. The kinetic analysis using a curve-fitting method suggested that livestock mature solid fuel was decomposed via a multi-step reaction which can be divided into five decomposition steps.

Keywords: Livestock manure, Pyrolysis, Thermogravimetric analysis, Kinetic analysis

1. 서 론

산업과 경제 발전으로 삶의 풍요와 함께 자원과 환경의 문제는 전 세계가 직면한 가장 큰 문제이다. 현재 가장 많이 이용되고 있는 에너

지는 석유, 석탄 및 천연가스 등의 화석연료이나, 매장량이 한정되어 있어 영구사용이 불가능하고 사용하면서 배출되는 가스는 지구온난화와 여러 가지 환경문제를 일으키고 있다. 따라서 전 세계 모든 국가는 지속 가능하고 환경 친화적이며 기존의 화석연료를 대체할 수 있는 새로운 유형의 에너지를 찾고 있으며, 새로운 에너지 및 재생 에너지의 개발은 새로운 산업 촉진을 도모함과 동시에 개발 트렌드가 되고 있다[1].

우리나라는 2018년 1차 에너지 소비분야에서 세계 8위이고 소비 에너지의 93.7%를 수입에 의존하고 있으며, 에너지 소비 증가율 또한

† Corresponding Author: Daegu University,
Department of Environmental Engineering, Gyeongsan 38453, Korea
Tel: +82-53-850-6694 e-mail: ymk@daegu.ac.kr

매우 높은 국가이다[2-4]. 기존 화석연료의 대체 에너지로 주목을 받았던 원자력 에너지도 후쿠시마 원전사고 이후 탈원전 정책을 시행하면서 화석연료와 원자력 에너지를 대체할 에너지로서 재생 가능하여 반영구적으로 사용이 가능한 재생가능에너지(renewable energy)가 주목되고 있다.

재생가능에너지는 바이오매스를 포함하여 태양, 풍력, 조력, 지열 등 다양하다. 그러나 바이오매스는 다른 재생가능에너지와는 다르게 유기체, 즉 탄소계의 에너지 자원으로 다른 재생가능에너지는 전기에너지로만 변환이 가능하지만 바이오매스는 고체, 액체, 기체연료나 화석연료로 변환할 수 있어 저장과 운송이 쉽다. 또한 바이오매스는 화석연료와 달리, 적절한 관리를 통해서 고갈되지 않고 지속적으로 사용가능 하며, 부존량이 크고 지역적으로 편재되어 있지 않고, carbon neutral 에너지로 이산화탄소를 증가시키지 않고 사용이 가능하여 지구온난화 문제 대응이 가능하다[5].

국내 바이오매스는 임산, 농산, 축산, 도시폐기물 등 4개 부문으로 구분하고, 국내에는 산림이 풍부하여 임산 바이오매스가 가장 높은 잠재량을 보유하고 있으나, 사용 가능한 바이오매스로 구분하면 2018년 기준 축산 바이오매스가 65.40%, 임산 바이오매스 14.08%, 농산 바이오매스 8.08%, 도시폐기물 바이오매스 11.64%로 음식물폐기물과 슬러지를 포함한 도시폐기물 바이오매스를 제외하고는 대부분 농림 축산 부분에서 발생하는 것을 확인할 수 있다[6-9]. 국내에서 가장 많이 발생하는 축산 바이오매스의 대부분은 축산분뇨이다.

국내 축산분뇨의 처리현황은 2018년 기준 자원화 기술인 퇴·액비화로 전체 70.66% 정도를 처리하고 있으며, 나머지는 위탁처리 23.72%, 정화처리 5.62% 되고 있다. 통계적으로는 높은 자원화 효율을 보이고 있으나, 퇴·액비화 기술 이외에 다른 기술은 적용되지 못하고 있는 현실이다. 또한 현재 에너지화가 가능한 바이오가스 시설이 있으나 전국에 6개소에서 750톤/일 정도 처리하고 있어 1% 미만이다. 축산분뇨의 대부분이 처리되고 있는 퇴·액비화 기술도 국내 농지의 영양물질 과잉 투입 문제로 인해서 비점오염원이 되어 강과 호수에 부영양화로 인한 녹조 문제가 심각하게 발생하여 양분관리제도를 단계적으로 도입하고 농경지 양분부하 감축을 목표로 하고 있다[10,11]. 따라서 축산분뇨의 기존 처리방법인 퇴·액비화는 안정적인 처리 방법이 되지 못하며, 생산품의 소비처와 사용 기간이 한정되어 있고 자원화 상품의 품질에 대한 부정적인 인식으로 시장성이 낮다. 에너지화 기술인 바이오가스플랜트도 혐기소화 이후에 배출되는 혐기 소화액을 활용한 액비 이용이 제한되면서 보급에 어려움이 발생하고 있어 양분 관리제도에 대응 가능한 새로운 자원화 및 에너지화 방법이 필요하다.

축분의 에너지화는 생화학적 전환과 열화학적 전환 두가지 방법이 있다. 생화학적 전환방법은 생물학적 촉매와 생물체에 의해서 에너지로 전환되는 것으로 반응속도와 에너지 효율을 높이는 것이 가장 큰 해결 과제이고, 열화학적 전환은 열과 화학적 촉매를 통해서 에너지를 생산하는 것으로 생화학적 전환보다 반응시간이 짧고 전환 효율이 높은 장점이 있지만 소비에너지를 줄이는 것이 해결 과제이다[12-14]. 열화학적 전환은 연소, 열분해 및 가스화로 나뉜다. 연소는 가장 안정된 기술이지만 많은 유해 가스 배출의 문제가 있고 가스화는 다양한 생성물을 얻을 수 있으나 높은 온도로 많은 에너지가 필요하다. 열분해는 오염물질 배출을 최소화하면서 합리적인 비용과 간편한 운전으로 축분의 에너지화에 적합한 기술이다.

본 연구에서는 국내에서 발생하는 대표적인 바이오매스인 축분을 이용한 축분 고형연료의 물리화학적 특성, TGA 및 동역학 분석을 통해서 열분해 특성을 확인하고 열분해 공정의 적용성과 반응기 설계

및 scale-up에 중요한 동역학 인자를 확인하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에서 사용한 축분 고형연료는 충청권에서 발생하는 축분을 이용하여 퇴비를 생산하는 업체에서 Biodrying과 성형을 통해서 생산하였다. 축분 고형연료는 dry oven에서 105 ± 2 °C 온도로 항량될 때까지 10 h 이상 건조한 후 분쇄하여 0.5 mm 이하 입자 크기를 갖는 시료만을 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 물리화학적 특성 분석

축분 고형연료의 물리화학적 특성을 파악하기 위해서 공업분석, 원소분석, 발열량 및 무기물 분석을 수행하였다. 공업분석은 ASTM D3172-13을 이용하여 분석하였고, 원소분석은 원소분석기(Flash EA1112, Thermo Fisher Scientific)를 이용하여 측정하였고 발열량은 bomb calorimeter (AC-350, LECO), 무기물 분석은 X-ray fluorescence spectroscopy (S4-Pioneer, BRUKER axs)를 이용하여 측정하였다.

2.2.2. 열중량 분석(TGA, thermogravimetric analysis)

축분 고형연료의 열분해 동역학 분석을 위해서 열중량 분석기(thermogravimetric Analyzer, TA55, TA instruments)를 이용하여 열중량 분석을 실시하였다. 실험에는 10 ± 0.2 mg의 축분 고형연료를 이용하여 1, 5, 20 °C/min의 승온속도로 상온에서 800 °C까지 승온 시켜 실험을 진행하였다. 열분해 실험을 위해서 질소가스를 100 ml/min로 유지하면서 승온 과정에서 축분 고형연료의 무게 변화를 실시간으로 측정하였다.

2.2.3. 동역학 분석

기존의 비등온 동역학 분석방법은 일반적으로 model-fitting 방법과 model-free 방법으로 구분할 수 있다. Model-fitting 방법은 대상 시료와 열분해 조건에 따라서 분해 메커니즘과 반응모델이 변하지만 정확한 반응 모델 결정이 매우 어렵기 때문에 반응모델을 가정하고 단일 승온속도(single heating rate)에 열중량곡선(TG)과 미분열중량곡선(DTG, derivative thermogravimetry) 결과로부터 동역학 변수를 결정하는 방법이다. 따라서 정확도가 낮은 동역학 변수를 얻는 경향이 있으며, 전체 반응에서 하나의 활성화 에너지 값만 얻을 수 있다. 그러나 model-free 방법은 반응모델에 대한 어떠한 가정 없이 다수의 승온속도(multiple heating rate)에서 활성화 에너지를 결정할 수 있다. 그러나 다른 동역학 변수를 결정하기 위해서는 반응모델 함수에 대한 가정이 필요하다[15]. 그리고 최근에 TGA 실험결과와 가장 잘 일치하는 동역학 변수 값을 컴퓨터 모사 과정을 통해서 결정하는 curve-fitting 방법이 개발되었다[16]. 본 연구에서는 model-free 방법의 대표적인 방법인 Friedman, Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) method와 curve-fitting 방법을 사용하였다. 동역학 분석을 위한 전환율(α)의 정의는 아래 식(1)과 같다. m_0 는 초기 시료의 무게, m_T 는 온도 T에서의 무게이고, M_∞ 는 반응 후 남은 시료의 무게이다.

$$\alpha = \frac{m_0 - m_T}{m_0 - m_\infty} \quad (1)$$

Table 1. Physico-Chemical Properties of Livestock Manure Sample

Proximate analysis (wt%)				HHV (kcal/kg)
Moisture	Volatile matter	Fixed carbon	Ash	4,190
16.21 ^a	55.25 ^a	15.77 ^a	12.77 ^a	LHV (kcal/kg)
0.48 ^b	64.94 ^b	19.06 ^b	15.52 ^b	3,880
Ultimate analysis (wt%, on dry basis)				
C	H	O	N	S
44.35	5.54	31.54	2.78	0.5

^a as received basis, ^b on a dry basis.

Friedman method는 식(2)의 일반적인 고체물질의 열분해에 대한 비등온 동역학 방정식에서 양변에 대수를 취하여 정리하면 식(3)과 같이 표현된다. 식(3)에서 일정한 전화율에 대하여 승온속도를 매개변수로 하여 $\ln(\beta \frac{d\alpha}{dT})$ 와 $1/T$ 의 관계를 도시하여 기울기로부터 활성화에너지를 구할 수 있다. 전지수인자(pre-exponential factor: A)를 구하기 위해서는 반응모델 함수를 가정하면 절편값을 이용하여 구할 수 있다. Friedman method는 단일 반응의 경우에는 활성화에너지 값의 신뢰도가 높은 것으로 알려져 있다[17].

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = k(T) f(\alpha) = A \cdot \exp(-E/RT) \cdot f(\alpha) \quad (2)$$

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

Flynn-Wall-Ozawa (FWO) method[18,19]는 식(2)를 아래처럼 적분하여 동역학 변수를 결정하는 방법으로 정리하면 식(4)과 같이 된다. 여기서 $x = E/RT$ 이고 $p(x)$ 의 정확한 계산을 할 수 없기 때문에 Doyle의 근사식[20] $\ln p(x) = -5.331 - 1.052x$ 를 대수를 취한 식(4)에 대입하여 정리하면 식(5)와 같이 된다. 3개 이상의 승온속도의 TGA 결과에서 동일한 전화율에 대하여 $\ln \beta$ 와 $1/T$ 의 관계를 도시하여 기울기로부터 각 전화율에서의 활성화에너지를 구할 수 있다.

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{AE}{\beta R} P(x) \quad (4)$$

$$\ln \beta = \ln\left[\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right] - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (5)$$

Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) method[21,22]는 식(4)에 근사식 $p(x) = \exp(-x)/x^2$ 를 대입하여 대수를 취해서 정리하면 식(6)과 같이 정리된다. $\ln(\beta/T^2)$ 와 $1/T$ 의 관계를 도시하여 기울기로부터 활성화에너지를 구할 수 있다.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{Eg(\alpha)}\right] - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

Curve-fitting method[16,23]는 식(2)에 반응모델 함수를 $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ 을 대입하면 식(7)과 같이 된다. 여기서 전체 반응을 multi-step model로 각 단계가 전체 중량 감소에 기여하는 것으로 가정하였다. 비선형 최소제곱 분석방법(non-linear least-squares analysis)을 이용하여 실험데이터에서 동역학 변수를 계산하였다. 컴퓨터를 이용하여 식

(8)의 S 값이 최소화되고 실험데이터와 예측한 값 사이의 편차를 계산하였다.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT) (1-\alpha)^n \quad (7)$$

$$S = \sum_{j=1}^{N_d} \left(\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_j^e - \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_j^c \right)^2 \quad (8)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 물리화학적 특성분석

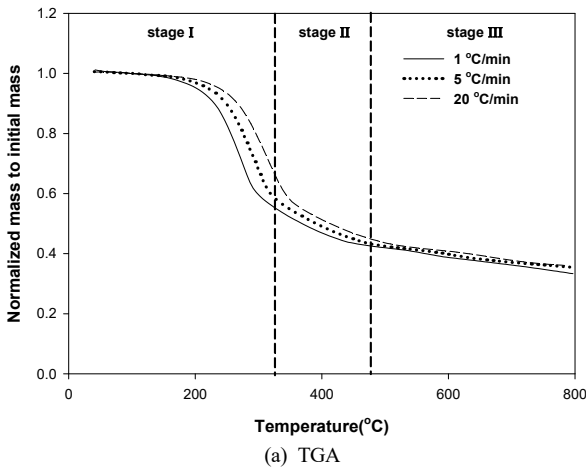
본 연구에 사용된 축분 고형연료의 물리화학적 특성분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 공업분석을 진행한 결과 고형연료 제품 그대로의 함수율은 16.21%, 회분함량이 12.77%, 연소가 가능한 휘발분과 고정탄소의 함량이 55.25, 15.77%를 나타내었다. 목질계 바이오매스보다는 회분함량이 높지만 하수슬러지, 음식물폐기물의 회분함량보다는 낮고 건조 시 가연분의 함량이 80% 이상이고 고정탄소의 함량이 높아서 연료로서 가치가 높을 것으로 판단된다. 발열량도 저위발열량 기준으로 3,880 kcal/kg으로 가축분뇨 고체연료 기준 3,000 kcal/kg 이상으로 나타났다. 원소분석 결과 탄소함량 44.35%, 산소 31.54%, 수소 5.54%, 질소 2.78%, 황 0.5% 순으로 나타났다. 공업분석과 원소분석의 결과는 기존 문헌의 축분 연료의 물리화학적 특성과 유사한 결과를 나타내었다[24-26]. Table 2는 축분 고형연료의 무기물 분석결과를 나타낸 것이다. 축분은 퇴비로 많이 이용되기 때문에 비료에 주성분인 칼슘(Ca), 인(P), 칼륨(K), 규소(Si)의 함량이 기존 문헌과 동일하게 높게 나타났다. 이러한 축분의 무기물 함량은 가축이 섭취하는 먹이와 사료의 특성에 기인한다[27].

3.2. 열중량 분석

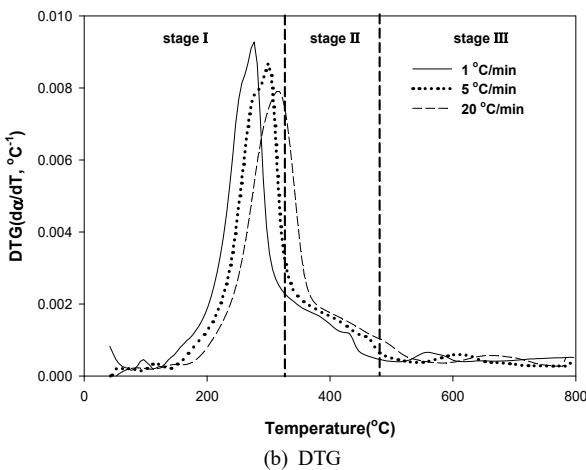
Figure 1은 축분 고형연료를 이용하여 1, 5, 20 °C/min의 승온속도로 상온에서 800 °C까지 열분해 실험을 진행한 TG와 DTG curve를 나타낸 것이다. 축분 고형연료는 열분해 되고 초기질량의 33~36% 잔류되었으며, Table 1의 고정탄소와 회분의 합인 34.58%와 유사한 결과를 나타내었다. 따라서 열중량 실험 조건에서는 휘발분만 열분해되고 고정탄소의 대부분은 열적 안정성이 높아 열분해 되지 않은 것으로 판단된다. 승온속도가 증가할수록 TG와 DTG 그래프가 오른쪽으로 이동하고 DTG peak의 높이는 감소하는 결과를 나타내었다. 대표적인 예로 DTG 최대분해온도가 승온속도 1, 5, 20 °C/min로 증가할수록 276, 299, 313 °C로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 목질계 바이오매스를 이용한 열중량 실험에 DTG peak의 높이는 일반적으로 시간으

Table 2. Inorganic Contents of Ash in Livestock Manure Analyzed by XRF Spectroscopy

XRF (dry basis, wt%)			
CaO	22.04	Fe ₂ O ₃	4.76
Cl	3.59	Na ₂ O	2.68
K ₂ O	14.33	MgO	6.99
SiO ₂	13.80	TiO ₂	0.19
SO ₃	8.96	MnO	0.30
Al ₂ O ₃	4.80	CuO	0.15
P ₂ O ₅	16.98	ZnO	0.42



(a) TGA



(b) DTG

Figure 1. TGA and DTG curves of livestock manure pyrolysis under nitrogen atmosphere at the heating rate of 1, 5, 20 °C/min.

로 미분하면 승온속도가 증가할수록 빠른 반응속도를 유도하여 짧은 시간에 더 많은 반응이 일어나 DTG peak의 높이는 증가하고 온도로 미분하면 열전달 차이로 반응성이 떨어져 감소한다. 본 실험결과에서도 미분 조건에 따라서 동일한 결과를 얻었다. 이러한 TG와 DTG 그래프의 이동과 peak 높이 변화 현상의 원인은 승온속도 증가에 따른 시료 내부의 열 지연으로 인한 열전달 제한 현상으로 열전달 및 물질 전달의 결합 효과로 설명하였다[27-30]. 따라서 본 실험 결과도 위와 동일한 원인으로 발생된 결과로 판단된다. Figure 2는 축분 고품연료

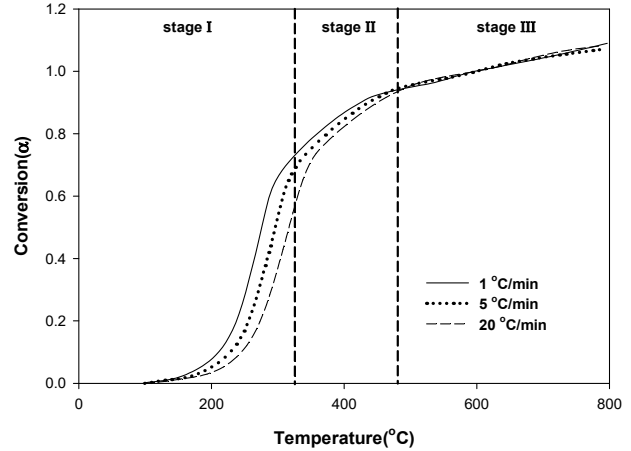


Figure 2. Conversional fraction of livestock manure during pyrolysis at different heating rates.

의 반응온도별 전환율을 나타낸 것으로 모든 승온속도 조건에서 축분 고품연료의 80%가 400 °C 이하의 온도에서 분해되었다. 이후 리그닌과 같은 열적 안정성이 높은 물질의 분해가 천천히 일어난다.

축분의 열분해 과정은 기존의 목질계 바이오매스와 유사하다. 일반적으로 건조가 이루어지는 dehydration 단계와 열분해가 일어나는 devolatilisation 단계의 2단계로 나뉜다. 그리고 devolatilisation 단계는 구성 성분인 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스, 리그닌 성분의 연속적인 분해로 구분한다. 각 구성 요소의 주 분해 구간은 있지만 명확한 경계가 없고 상호 작용한다[30]. Dehydration 단계는 30~110 °C, devolatilisation 단계는 190~900 °C 구간을 나타내며, 구성요소의 열분해 온도는 문헌마다 조금씩 차이는 있다. Chong *et al.*[27]은 마분의 열중량 분석을 통해서 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스의 분해구간을 190~400 °C, 리그닌을 190~900 °C로 구분하였고, Yang *et al.*[31]은 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스, 리그닌의 분해구간을 220~300, 300~340, 340 °C 이상의 구간으로 정의 하였다. 본 연구에서는 Figure 1처럼 건조된 시료를 사용하여 dehydration 단계는 없으며, 1단계 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스의 분해구간으로 130~330 °C, 2단계 리그닌의 분해구간으로 330~480 그리고 480°C 이상의 고온에서 발생하는 3단계로 구분된다. 본 실험 결과에서 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스 구분이 되지 않는 이유는 크게 2가지로 설명할 수 있다.

첫 번째로 일반적인 목질계 바이오매스는 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스, 리그닌으로 구성되고 상대적으로 헤미셀룰로오스의 열분해온도와 함량이 낮아서 DTG 그래프에서 구별이 쉽게 된다[32-34]. 그러나 축분은 위의 3가지 성분과 함께 다량의 extractives (단백질, 전분, 지질, 당 등)을 함유하고 있고 분자량과 분자의 복잡도가 헤미셀룰로오스와 유사하여 동일한 열분해 온도 구간에서 분해되면서 헤미셀룰로오스의 DTG peak이 증가하여 셀룰로오스와의 구분이 어렵다[35-37]. 또한 축분은 가축의 소화작용으로 생성되기 때문에 소화에 의한 성분 함량과 열적 안정성의 변화가 발생한다. 가축의 종류별 소화되는 성분에도 차이가 발생하여 셀룰로오스만 소화되어 함량이 줄면서 구별이 어려워지는 경우도 있다[32]. 두 번째로는 축분에 포함되어 있는 높은 무기물 함량을 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스 분해 peak의 구분을 어렵게 하는 요인으로 설명하고 있다[27].

본 실험 결과 3단계 500 °C 이상의 온도에서 확인되는 분해 peak은 일반적인 목질계 바이오매스 결과에서는 확인되지 않는 결과로 발생

Table 3. Pyrolysis Kinetic Parameters of Livestock Manure Estimated by Friedman, FWO, KAS Methods (Various Analysis Methods)

Method	Friedman		FWO		KAS		
	α	E (kJ mol ⁻¹)	R ²	E (kJ mol ⁻¹)	R ²	E (kJ mol ⁻¹)	R ²
0.1		180.64	0.9999	173.98	0.9996	174.70	0.9995
0.2		190.61	0.9994	184.71	0.9997	185.53	0.9996
0.3		185.31	0.9980	185.82	0.9990	186.43	0.9988
0.4		188.33	0.9989	186.61	0.9986	187.05	0.9985
0.5		185.28	0.9993	186.87	0.9992	187.13	0.9991
0.6		200.68	0.9917	188.36	0.9979	188.48	0.9976
0.7		310.06	0.9987	253.11	0.9935	256.24	0.9929
0.8		382.03	0.9994	360.47	0.9996	368.46	0.9996
0.9		525.79	0.9874	489.50	0.9888	503.13	0.9882
Average		260.97	0.9973	245.49	0.9973	248.57	0.9971

원인은 2가지로 설명되고 있다. 첫 번째로는 Xin *et al.*[38]은 축분에 있는 carbonaceous materials의 분해가 일어나는 것으로 설명하고 있으며, Hu *et al.*[39]와 Chen *et al.*[40]은 축분에 있는 유기칼슘 화합물의 분해로 인해서 생성된 탄산칼슘의 분해로 발생한 peak이라고 설명하고 있고, 본 실험 결과도 상기한 2가지 이유와 동일한 현상이라고 판단된다.

3.3. 동역학 분석

본 연구에서는 동역학 분석을 위하여 우선 Model-free 방법의 대표적인 방법인 Friedman, Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) method을 사용하였다. 앞에서 설명한 것처럼 최종적으로 동역학 변수인 활성화에너지를 구하기 위해서 각 방법별로 식(2), (4), (5)를 이용하여 승온속도별 전화율에 대해 관계를 도시한 그래프를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3의 전화율별 기울기에서 활성화에너지와 R² 값을 구하여 Table 3에 나타내었다. Friedman, FWO, KAS method를 통해서 구해진 활성화에너지와 R² 값은 모든 전화율에서 거의 유사한 값을 나타내었다. R² 값은 전화율 0.9를 제외하고 0.99이상의 높은 값을 나타내었다. 활성화에너지는 Friedman method, FWO method 및 KAS method에서 각각 180.64~525.79 kJ/mol (평균 260.97 kJ/mol), 173.98~489.50 kJ/mol (평균 245.49 kJ/mol) 및 174.70~503.13 kJ/mol (평균 248.57 kJ/mol)로 나타났다. Chong *et al.*[27]은 마분을 이용하여 동일한 3가지 분석방법으로 활성화에너지를 전화율 0.2~0.7 구간에서 구하여 107.2~244.1 kJ/mol의 값을 얻었고 Yuan *et al.*[30]은 우분을 이용하여 Fernandez-Lopez *et al.*[41]은 짚소분과 돈분을 이용하여 동일한 3가지 분석방법으로 활성화에너지를 전화율 0.05~0.85 구간에서 구하여 119.40~348.27 kJ/mol, 0.01~0.63 구간에서 113~335 kJ/mol의 값을 얻었다. 모두 본 실험 결과와 아주 유사한 값을 나타내었다.

각 방법별 전화율에 따른 활성화에너지의 변화를 Figure 4에 나타내었다. 전체적으로 분석방법과 상관없이 전화율에 따른 활성화에너지 값은 비슷한 경향을 나타낸다. 전화율 0.6까지는 174~200 kJ/mol의 활성화에너지 값으로 거의 일정하게 유지되고 전화율 0.6이상부터 급격하게 증가한다. 이렇게 높은 전화율에서 급격한 활성화에너지 증가 경향은 축분을 이용한 열분해 동역학 논문에서는 동일하게 확인되고, 축분에 포함되어 있는 무기물이 열 확산 및 분해된 휘발성 물질의 방출을 방해하기 때문이라 설명하고 있다[30,32,38,41]. 특히 전화율이 증가하면 축분시료의 휘발분은 대부분 분해되어 잔류물질에 리그닌

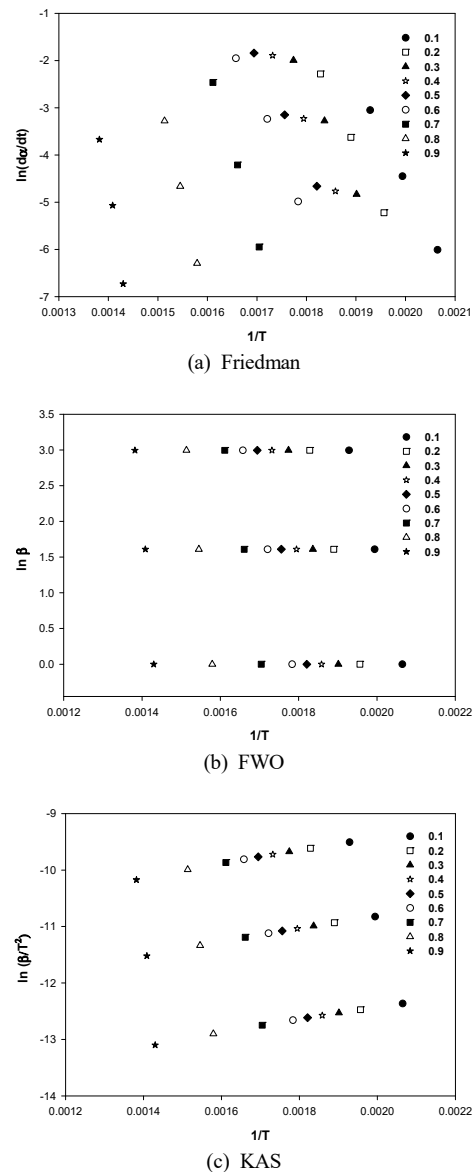


Figure 3. Friedman, FWO, KAS plot of livestock manure for different values of conversion.

Table 4. Pyrolysis Kinetic Parameters of Livestock Manure Estimated by Curve-Fitting Methods at Different Heating Rates

Heating rate (°C min ⁻¹)	Regime	Decomposition temperature (°C)	Reaction order (n)	E (kJ mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)	R ²
1	1st	145~370	1.6	65.44	6.54E+04	0.9969
	2nd	220~310	2	211.36	5.07E+20	0.9972
	3rd	265~305	1.2	318.97	9.21E+28	0.9945
	4th	285~470	1.4	89.74	3.50E+05	0.9875
	5th	515~610	1.4	422.97	1.37E+25	0.9895
5	1st	135~425	1.6	61.44	7.08E+04	0.9955
	2nd	215~345	1.6	169.98	6.82E+15	0.9879
	3rd	280~335	1.2	319.81	3.27E+28	0.9981
	4th	265~550	1.4	84.39	2.78E+05	0.9943
	5th	500~724	1.8	416.02	2.44E+24	0.9930
20	1st	145~425	1.8	87.33	1.10E+08	0.9968
	2nd	225~414	1.6	148.86	1.39E+13	0.9982
	3rd	205~619	1.9	81.85	7.96E+05	0.9877
	4th	549~783	1.4	212.53	3.15E+11	0.9965

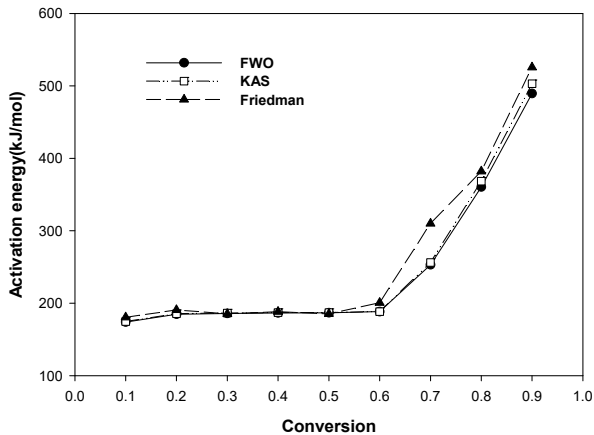


Figure 4. Dependences of activation energy on the extent of conversion determined by Friedman, FWO, KAS method for the pyrolysis of livestock manure.

과 회분의 함량이 증가되면서 열적 안정성이 증가하고 무기물의 방출 현상도 커지는 것으로 판단된다. 전화율 0.6까지는 분석방법의 차이가 없이 유사한 결과를 나타내고, 활성화에너지가 급격히 증가하는 전화율 0.6 이상에서는 Friedman method가 FWO와 KAS method보다 높은 활성화에너지 값을 나타낸다. 이러한 결과의 원인은 분석방법의 수학적 모델 차이에서 발생한다. Friedman method는 전화율에 기초한 미분방편이고 FWO와 KAS method는 승온속도에 기초한 적분방편이기 때문에 결과의 차이가 발생한 것이다. FWO와 KAS method는 활성화 에너지를 구하기 위해서 가정 또는 근사식을 사용하면서 오차가 발생할 수 있으며, Friedman method는 가정과 근사식 사용이 없어서 더 정확하고 실제 열분해 반응의 활성화 에너지에 가까운 결과를 도출할 수 있다[42,43].

본 실험에서 전화율에 따른 활성화에너지의 변화가 크다는 것을 확인 하였다. 이것은 축분의 열분해 공정을 단일 단계 공정으로 특정하기에는 어려운 복잡한 반응의 존재를 나타내며, 앞의 열중량 분석에서 설명한 것처럼 전체 열분해 공정은 각각의 단일 단계 반응이 전체

메커니즘에 부분적으로 기여하는 다단계 반응으로 구성된다는 것을 확인할 수 있었다[44]. Xu *et al.*[32]은 우분과 계분의 열분해를 3단계로 나누고 1단계 전화율 0.4 미만으로 헤미셀룰로오스가 분해되는 구간, 2단계 전화율 0.4-0.65 구간으로 셀룰로오스 분해 구간으로 활성화에너지가 변화 없이 유지되는 구간, 3단계 전화율 0.65 이상의 구간으로 리그닌과 단백질 등의 분해로 활성화에너지가 급격히 증가하는 구간으로 설명하였다. Yuan *et al.*[30]은 우분의 열분해를 3단계로 나누고 1단계는 전화율 0.05~0.35, 온도 105~300 °C 구간으로 대부분 extractives와 헤미셀룰로오스 같은 작은 분자가 분해되어 활성화에너지가 낮다. 2단계는 전화율 0.35~0.55, 온도 300~330 °C 구간으로 활성화에너지가 거의 일정하게 유지되며, 셀룰로오스의 주 분해구간이다. 마지막 3단계는 전화율 0.55~0.85, 온도 330~800 °C로 활성화에너지가 급격히 증가하는 구간으로 리그닌이 분해되는 구간이다. Xin *et al.*[38]은 축분 열분해공정을 multippeak gaussian fitting method를 이용하여 4, 5단계로 구분한 분석에서 높은 정확성을 보였지만, 최종 extractives, 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스, 리그닌, carbonaceous materials로 구성된 5단계 모델을 축분의 최적의 모델로 결정하였다. 이렇게 축분의 열분해 반응이 다단계 반응인 것이 확인되어 curve-fitting method를 통해서 다단계 반응의 동역학 분석을 진행하였다.

앞의 Figure 1의 결과에서 축분의 열분해는 크게 3단계로 구분되지만 일반적인 목질계 바이오매스와 다르게 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스 peak이 구분이 되지 않고 500 °C 이상의 온도에서 확인되는 분해 peak으로 인해서 5단계로 구분하여 분석을 진행하였다. Curve-fitting method를 이용하여 5단계 열분해 동역학 분석을 수행한 결과를 Table 4에 나타내었다. 승온속도 20 °C/min의 DTG 분석 결과에서 그래프의 분리가 확인되지 않고 하나의 peak이 확인되어 단계를 강제로 구분하면 낮은 R² 값을 나타내어서 부득이 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스를 구분하지 못하고 4단계 분석을 진행하였다. 분석결과 모든 단계에서 0.98 이상의 높은 R² 값과 1.2~2.0의 반응차수를 나타내었고 활성화에너지는 extractives 61.44~87.33 kJ/mol, 헤미셀룰로오스 211.36~169.98 kJ/mol, 셀룰로오스 318.97~319.81 kJ/mol, 리그닌 84.39~89.74 kJ/mol, carbonaceous materials 416.02~422.97 kJ/mol의 결과를 얻었다. 이러한 결과는 기존 문헌의 5단계 분석결과와 모든 동역학 변수값이 매우

유사한 결과이다[38]. 또한 Figure 4에 나타난 전화율에 따른 활성화 에너지 결과와 비슷하게 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스가 유사한 활성화에너지를 나타내고 전화율이 높은 5단계 carbonaceous materials의 활성화에너지가 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 승온속도별 평균 활성화에너지는 221.70, 210.33, 132.64 kJ/mol로 기존 Friedman, FWO, KAS method 평균 활성화에너지 값과도 유사한 결과를 얻었다.

Figure 5는 축분의 열분해를 5단계로 구분하여 진행한 curve-fitting method 분석의 정확성을 확인하기 위해서 curve-fitting method를 이용하여 구한 동역학변수 값으로 구한 이론값과 실험값을 DTG 그래프로 비교한 것이다. 모든 승온속도에서 실험값과 일치함을 확인하여 5단계 열분해 가정과 curve-fitting method가 실제 축분의 열분해를 잘 묘사하고 있다는 것을 알 수 있다. 또한 앞의 열중량분석 결과에서 언급한 분해구간과 일치하는 열분해온도 구간을 확인할 수 있었다. extractives는 단일 물질이 아니기 때문에 135~425 °C로 넓은 열분해온도 구간을 보이고 상대적으로 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스는 215~345, 265~335 °C로 좁은 열분해온도 구간을 나타내었다. 리그닌은 265~550 °C로 넓은 열분해온도 구간을 나타내고 carbonaceous materials는 500~724 °C로 고온에서 열분해가 되는 것을 확인할 수 있으며, Xin et al.[38]와 각 성분의 열분해온도 구간도 유사한 결과를 얻었다.

4. 결 론

본 연구를 통해서 축분의 연료로서의 가치와 열분해 특성을 확인할 수 있었다. 축분 고품질연료는 가연분이 80% 이상이고 저위발열량 3,880 kcal/kg으로 연료로서의 가치는 충분하다. 열중량분석을 통해서 축분의 열분해 과정은 일반적인 목질계 바이오매스의 열분해와 유사함을 확인하였으나, 목질계 바이오매스에서는 확인되지 않는 DTG그래프에서 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스의 구분이 어렵다는 것과 500 °C 이상에서 분해 peak 관찰된다는 2가지 특징을 확인하였다. 축분은 가축의 소화과정을 거치면서 발생하는 것으로 성분의 함량과 열적 안정성의 변화가 발생하고 다량의 extractives를 함유하고 있으며, 분자량이 헤미셀룰로오스와 유사하여 동일한 열분해 온도에서 분해되면서 DTG그래프에서 구분이 어렵다. 또한 바이오매스에서는 확인되지 않는 고온구간에서 분해되는 carbonaceous materials로 인해서 축분의 열분해 과정은 크게 3단계로 구분되고 5개 성분의 분해를 확인할 수 있었다. 1단계 extractives, 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스의 분해구간으로 130~330 °C, 2단계 리그닌의 분해구간으로 330~480 °C 그리고 500 °C 이상의 고온에서 발생하는 3단계 carbonaceous materials 분해구간으로 구분된다. 축분 열분해 동역분 분석은 Model-free 방법의 대표적인 방법인 Friedman, FWO, KAS method를 사용하였다. 활성화에너지는 Friedman, FWO, KAS method를 이용하여 전화율 0.1~0.9범위에서 173.98~525.79 kJ/mol로 기존의 연구와 유사한 값을 도출하였다. 또한 축분의 동역학 특징인 높은 전화율에서 급격하게 활성화에너지가 증가하는 경향도 확인하였다. 축분에서 5개 성분의 열분해가 발생한다는 것을 확인하기 위해서 다단계 반응의 동역학 분석이 가능한 curve-fitting method를 통해서 동역학분석을 하였다. 5개 성분의 열분해 가정과 curve-fitting method를 이용하여 구한 동역학변수의 정확성을 확인하기 위해서 이론값과 실험값을 DTG 그래프로 비교하여 모든 승온속도에서 실험값과 일치하는 결과를 통해서 실제 축분의 열분해를 잘 묘사하고 있다는 것을 알 수 있었다. 따라서 본 연구를 통해 축분의 전체 열분해 공정은 단일 열분해 반응이 아닌 각각의 단일 단계

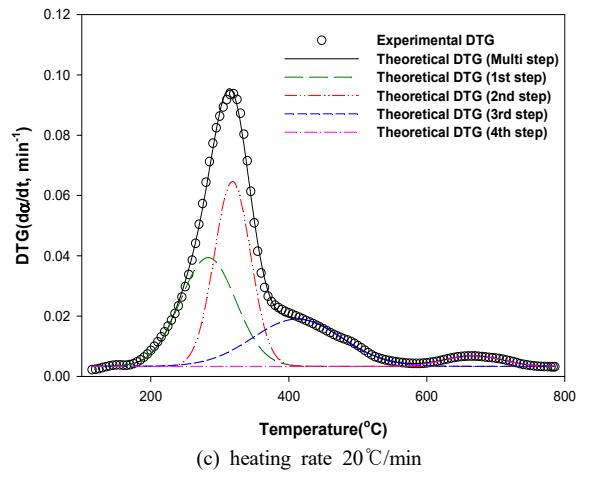
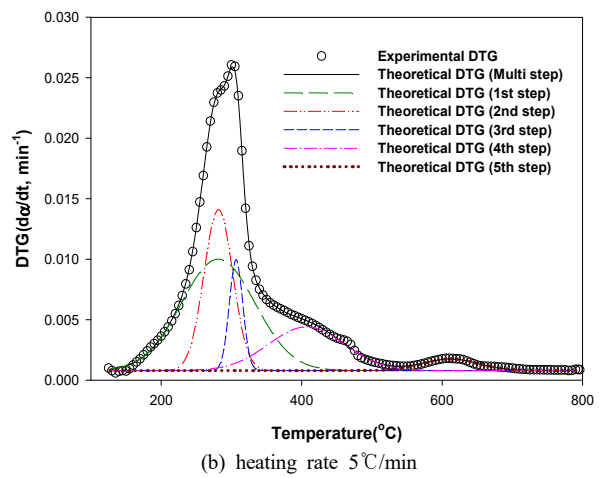
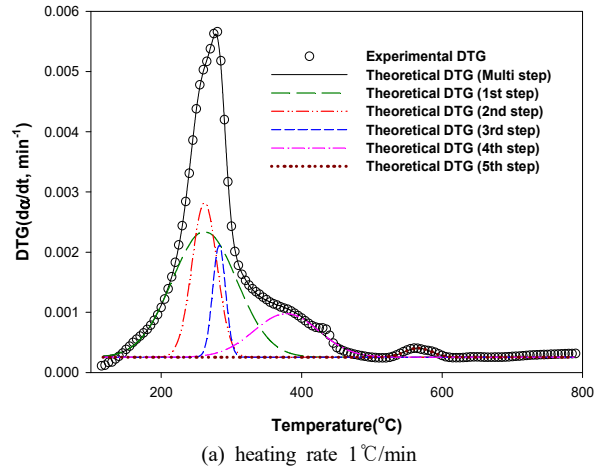


Figure 5. Comparison of experimental DTG curve with theoretical ones derived from Curve-fitting method at the heating rate of 1, 5, 20 °C/min.

반응이 전체 메커니즘에 부분적으로 기여하는 다단계 반응으로 구성 된다는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구로 축분의 열분해 기초 특성을 이해할 수 있는 데이터를 얻을 수 있었다. 향후 열분해 부산물 분석을 통해서 좀 더 명확한 5성분 열분해 메커니즘 규명을 통해서 축분 열분해 반응기 설계 및 scale-up에 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20183010092960).

References

- G. Mao, N. Huang, L. Chen, and H. Wang, Research on biomass energy and environment from the past to the future: A bibliometric analysis, *Sci. Total Environ.*, **635**, 1081-1090 (2018).
- BP, BP Statistical Review of World Energy 2019, 68th edition (2019).
- Korea Energy Economics Institute, Yearbook of Energy Statistics (2019).
- Korea Energy Agency, 2019 KEA Energy Handbook (2019).
- C. Phae, *Biomass & Biogas Technology A-JIN*, Seoul, Korea (2008).
- Korea Forest Service, Statistical Yearbook of Forestry (2019).
- Ministry of Environment, Waste Generation and Treatment (2019).
- Ministry of Agriculture Food and Rural Affairs, Agriculture Food and Rural Affairs Statistics Yearbook (2019).
- Y. M. Yoon, A study on the biomass utilization and Revitalization in Korea, *World Agric.*, **162**, 73-97 (2014).
- K. S. Ro, K. Cantrell, D. Elliott, and P. G. Hunt, Catalytic wet gasification of municipal and animal wastes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 8839-8845 (2007).
- J. H. Lee and Y. M. Yoon, Comparison of nutrient balance and nutrient loading index for cultivated land nutrient management, *Korean J. Environ. Biol.*, **37**(4), 554-567 (2019).
- H. Cao, Y. Xin, D. Wang, and Q. Yuan, Pyrolysis characteristics of cattle manures using a discrete distributed activation energy model, *Bioresour. Technol.*, **172**, 219-225 (2014).
- W. G. Mezzullo, M. C. Mcmanus, and G. P. Hammond, Life cycle assessment of a small-scale anaerobic digestion plant from cattle waste, *Appl. Energy*, **102**, 657-664 (2013).
- S. S. Thanapal, K. Annamalai, J. M. Sweeten, and G. Gordillo, Fixed bed gasification of dairy biomass with enriched air mixture, *Appl. Energy*, **97**, 525-531 (2012).
- E. S. Jang, S. D. Kim, D. H. Shin, and K. H. Lee, Estimation of pyrolysis kinetic parameters of HDPE by using peak properties of DTG curve, *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(3), 280-287 (2004).
- J. Yang, R. Miranda, and C. Roy, Using the DTG curve fitting method to determine the apparent kinetic parameters of thermal decomposition of polymers, *Polym. Degrad. Stabil.*, **73**, 455-461 (2001).
- H. L. Friedman, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic, *J. Polym. Sci. C*, **6**, 183-195 (1964).
- T. Ozawa, A new method of analyzing thermogravimetric data, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881-1886 (1965).
- J. H. Flynn and L. A. Wall, General treatment of the thermogravimetry of Polymers, *J. Res. Nat. Bur. Stand. A: Phys. Chem.*, **70A**, 487-523 (1966).
- C. D. Doyle, Estimating isothermal life from thermogravimetric data, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 639-642 (1962).
- H. E. Kissinger, Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Anal. Chem.*, **29**, 1702-1706 (1957).
- T. Akahira and T. Sunose, Joint convention of four electrical institutes, *Res. Report Chiba Inst. Technol. (Sci. Technol.)*, **16**, 22-31 (1971).
- E. H. Song, D. G. Kim, C. J. Jeong, and D. Y. Kim, A kinetic study on combustible coastal debris pyrolysis via thermogravimetric analysis, *Energies*, **12**, 836-845 (2019).
- S. Zhou, L. Han, G. Huang, Z. Yang, and J. Peng, Pyrolysis characteristics and gaseous product release properties of different livestock and poultry manures: Comparative study regarding influence of inherent alkali metals, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **134**, 343-350 (2018).
- Y. Zhou, Z. Chen, H. Gong, X. Wang, and H. Yu, A strategy of using recycled char as a co-catalyst in cyclic *in-situ* catalytic cattle manure pyrolysis for increasing gas production, *Waste Manage.*, **107**, 74-81 (2020).
- Z. Yıldız, N. Kaya, Y. Topcu, and H. Uzun, Pyrolysis and optimization of chicken manure wastes in fluidized bedreactor: CO₂ capture in activated bio-chars, *Process Saf. Environ.*, **130**, 297-305 (2019).
- C. T. Chong, G. R. Mong, J. H. Ng, W. F. Chong, F. N. Ani, S. S. Lame, and H. C. Ong, Pyrolysis characteristics and kinetic studies of horse manure using thermogravimetric analysis, *Convers. Manag.*, **180**, 1260-1267 (2019).
- D. Vamvuka, E. Kakaras, E. Kastanaki, and P. Grammelis, Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite, *Fuel*, **82**(15-17), 1949-1960 (2003).
- M. Hu, Z. Chen, S. Wang, D. Guo, C. Ma, Y. Zhou, J. Chen, M. Laghari, S. Fazal, B. Xiao, B. Zhang, and S. Ma, Thermogravimetric kinetics of lignocellulosic biomass slow pyrolysis using distributed activation energy model, fraser-suzuki deconvolution, and iso-conversional method, *Convers. Manag.*, **118**, 1-11 (2016).
- X. Yuan, T. He, H. Cao, and Q. Yuan, Cattle manure pyrolysis process: Kinetic and thermodynamic analysis with isoconversional methods, *Renew. Energy*, **107**, 489-496 (2017).
- H. Yang, R. Yan, T. Chin, D. T. Liang, H. Chen, and C. Zheng, Thermogravimetric analysisfourier transform infrared analysis of palm oil waste pyrolysis, *Energ. Fuels*, **18**, 1814-1821 (2004).
- Y. Xu and B. Chen, Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis, *Bioresour. Technol.*, **146**, 485-493 (2013).
- C. Di Blasi, Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis, *Prog. Energ. Combust. Sci.*, **34**(1), 47-90 (2008).
- Z. Chen, M. Hu, X. Zhu, D. Guo, S. Liu, Z. Hu, B. Xiao, J. Wang, and M. Laghari, Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis, *Bioresour. Technol.*, **192**, 441-450 (2015).
- H. Cao, Y. Xin, D. Wang, and Q. Yuan, Pyrolysis characteristics of cattle manures using a discrete distributed activation energy model, *Bioresour. Technol.*, **172**, 219-225 (2014).
- L. Wang, A. Shahbazi, and M. A. Hanna, Characterization of corn stover, distiller grains and cattle manure for thermochemical conversion, *Biomass Bioenergy*, **35**(1), 171-178 (2011).
- H. Wu, M. A. Hanna, and D. D. Jones, Thermogravimetric characterization of dairy manure as pyrolysis and combustion feedstocks, *Waste Manag. Res.*, **30**(10), 1066-1071 (2012).
- Y. Xin, H. Cao, Q. Yuan, D. Wang, and Y. Liu, Kinetic analysis of cattle manure pyrolysis process with a novel two-step method: Pseudo-component model coupled with multipeak gaussian fitting, *Environ. Prog. Sustain. Energy*, **37**(5), 1618-1625 (2018).

39. M. Hu, Z. Chen, D. Guo, C. Liu, B. Xiao, Z. Hu, and S. Liu, Thermogravimetric study on pyrolysis kinetics of *Chlorella pyrenoidosa* and bloom-forming cyanobacteria, *Bioresour. Technol.*, **177**, 41-50 (2015).
40. Z. Chen, Q. Zhu, X. Wang, B. Xiao, and S. Liu, Pyrolysis behaviors and kinetic studies on Eucalyptus residues using thermogravimetric analysis, *Energy Convers. Manag.*, **105**, 251-259 (2015).
41. M. Fernandez-Lopez, G. J. Pedrosa-Castro, J. L. Valverde, and L. Sanchez-Silva, Kinetic analysis of manure pyrolysis and combustion processes, *Waste Manage.*, **25**, 230-240 (2016).
42. M. Sharara and S. Sadaka, Thermogravimetric analysis of swine manure solids obtained from farrowing, and growing-finishing farms, *J. Sustain. Bioenergy Syst.*, **4**(1), 75-86 (2014).
43. P. Šimon, Isoconversional methods: Fundamentals, meaning and application, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **76**, 123-132 (2004).
44. M. A. Islam, M. Asif, and B. H. Hameed, Pyrolysis kinetics of raw and hydrothermally carbonized karanj (*Pongamia pinnata*) fruit

hulls via thermogravimetric analysis, *Bioresour. Technol.*, **179**, 227-233 (2015).

Authors

Eun-Suk Jang, M.S., Principal Researcher, Plant Process Development Center, Institute for Advanced Engineering, Yongin 17180, Korea; janges95@iae.re.kr

Eunhye Song, M.S., Researcher, Plant Process Development Center, Institute for Advanced Engineering, Yongin 17180, Korea; ehsong@iae.re.kr

Jonghyuk Yoon, M.S., Senior Researcher, Plant Process Development Center, Institute for Advanced Engineering, Yongin 17180, Korea; jhyoon@iae.re.kr

Young-Min Kim, Ph.D., Professor, Department of Environmental Engineering, Daegu University, Gyeongsan 38453, Korea; ymk@daegu.ac.kr