최 종
연구보고서

GOVP 12009260

육묘상토재료 왕겨숯 제조를 위한 폐열이용 연속탄화방법 및 장치개발

Carbonization Device Development of Rice Hull Heating by Exhaust Gas from Fused Magnesium Phosphate Furnace and Utilization of Neutralized Charcoal for Seedling Bed Media

연 구 기 관
한국인삼연초연구원

농 림 부

최 종 보 고 서

1998년도 농림특정연구사업에 의하여 완료한 육묘상토재료 왕겨숯 제조를 위한 폐열이용 연속탄화방법 및 장치개발에 관한 연구의 최종 보고서를 별첨과 같이 제출합니다.

첨부 : 1. 최종보고서 8부

2. 최종보고서 디스켓 1매

1999. 10. 31

주관연구기관 : 한국인삼연초연구원

총괄연구책임자 : 이 윤 환 (인)

주관연구기관장 : 한국인삼연초연구원장

직 인

농 림 부 장 관 귀 하

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “육묘상토재료 왕겨숯(훈탄) 제조를 위한 폐열이용 연속탄화방법 및 장치개발” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

1999. 10. 31

주관연구기관명 : 한국인삼연초연구원
총괄연구책임자 : 이 윤 환
연 구 원 : 김 학 철
연 구 원 : 정 훈 채
연 구 원 : 김 용 연
연 구 원 : 안 동 명
연 구 원 : 안 응 길
연 구 원 : 허 수 열
연 구 원 : 김 충 기
연 구 원 : 김 영 회
연 구 원 : 김 근 수
연 구 원 : 김 용 하
연 구 원 : 김 삼 곤
참여기업체명 : 주식회사 풍농
참여기업체명 : 삼진전기기구공업(주)

요 약 문

I. 제 목

육묘상토재료 왕겨숯(燻炭) 제조를 위한 폐열이용 연속탄화방법 및 장치 개발

II. 연구개발의 목적 및 중요성

작물재배 체계가 보온재료 공급이 원활해짐에 따라 조기이식 재배, 환경조절 시설재배 방법으로 급속히 바뀌고 있다. 따라서 육묘생산이 농산물 생산에 크게 영향을 미치며, 상토자원이 부족한 우리 나라에서는 육묘에 소요되는 양질염가의 상토재료 생산공급이 매우 중요한 요인으로 대두되고 있다.

왕겨는 우리 나라에서 가장 쉽게 확보할 수 있는 농산 부산물로서 다방면으로 유용하게 이용되고 있으며 왕겨숯을 육묘상토로 이용하는 연구가 일본에서 연구하여 실용화됨에 따라 우리 나라에서도 담배재배의 육묘상토로 개발되어 1980년초부터 연초경작 농민에게 널리 보급되어 조기이식 재배기술의 정착에 크게 기여해왔다.

최근 미곡도정공장이 대형화됨에 따라 부산물로 생산되는 왕겨를 산업자원화 할 수 있는 물량규모로 취급되고 있으므로 왕겨훈탄 생산을 산업화 규모로 설비할 수 있고 훈탄의 수요가 커서 상품화 할 수 있는 산업환경이 조성되었다고 할 수 있다.

산업화규모의 탄화장치는 연속적으로 탄화되도록 장치가 개발되어야 하며 높은 온도에서 탄화시키는 장치이므로 열처리시설에서 일반적으로 발생될 수 있는 화재안전성, 내구성 및 오염물질 배출이 없도록 탄화 제원을 구명해야 할 것이다. 또한 생산비를 낮추기 위하여 외부연료의존을 낮추고 안정된 탄화공정으로 계획생산이 가능하도록 장치가 개발되어야 할 것이다.

본 연구는 참여업체의 비료생산공정인 벙커-C油 연소용융로에서 고온으로 배출하는 가스를 이용한 왕겨탄화장치를 개발하여 참여업체의 사업다각화에 기여

토록 목적을 두는 한편, 일반 미곡처리장의 공정에 연결하여 왕겨를 곧바로 탄화시켜서 훈탄을 제조할 수 있도록 독립탄화장치도 개발하는데 목적을 두었다.

왕겨의 탄화과정중에 열분해로 발생하는 건류물질은 수분, 탈 및 가연성 가스로 구성되어 있는데 상온에서 응축되는 목초액의 성분과 이용성을 검토하고, 가연성가스를 연소시켜 왕겨탄화연료로 이용하므로서 별도의 연료에 의존하지 않고도 탄화시킬 수 있는 간접탄화방법과 장치도 개발하는데 목적이 있다.

III. 연구개발내용 및 범위

1. 왕겨 자원조사
   - · 생산량 및 이용도 조사
   - · 왕겨의 특성분석
   - · 왕겨의 물류이동 효율향상을 위한 처리방법 개발
2. 왕겨의 열분해 특성
   - · 왕겨의 시차열분석에 의한 흡 ·발열 특성조사
   - · 온도별 탄화정도 및 건류가스 발생량 조사
   - · 건류가스 조성 및 발열량
3. 수직식 직화 연소 탄화장치 제작 및 시운전
   - · 탄화통 내에서의 왕겨 하강속도 유지 및 연소층 위치
   - · 탄화장치 성능점검
   - · 탄화시험운전
4. 수평식 간접탄화장치 파이로트 플랜트 제작 및 시운전
   - · 수평식 간접탄화장치 설치 및 기능
   - · 간접탄화장치의 시운전
5. 용성로 배출가스구명(참여기업 ㈜풍농의 용성인비제조 용융로의 배출가스
   - · 배출가스 조성 및 열량
   - · 배출가스 유속 및 배출량
   - · 용성로 운전조건별 배출가스 열수지 변동조사

6. 목초액 ·탈의 활용성 연구

· 목초액 조성성분 분석

7. 훈탄상토의 상품화 연구

· 질산, 목초액 중화훈탄 상토조제 및 담배종자 발아시험

·중화훈탄의 채소종자 발아시험

· 벼기계이앙 육묘상토 시험

IV. 연구개발결과 및 활용에 대한 건의

1. 연구개발결과

전국의 미곡처리장을 대상으로 설문 조사한 결과(47개소) 벼조곡 처리량은 평균 6,500톤으로서 왕겨생산량은 1200톤(10,000㎥)/년/공장이 예상되어 농산 부산물로서 산업화할 수 있는 물량수준이었다('97조사). 미곡처리장에서 입찰 매각하는 왕겨값은 20원/㎏('97조사)로서 원료가격비중이 크지 않으므로 산업화로 부가가치 제고율을 높일 수 있는 수준의 부산물이었다.

왕겨의 열분해특성은 유리 및 조직수분이 증발하는 80 100℃에서 1차, 저분자 휘발성 유기물이 분해하는 320℃에서 2차로 열분해 봉우리가 나타나며 이 온도까지 상승하면서 분해 휘산되는 무게 감소율은 40 50%이며, 다시 고분자 물질의 분자구조가 파괴되는 440℃에서 3차 열분해 봉우리가 나타나는데 이때 무게 감소율이 10 20%로서 2차 열분해 봉우리 온도에서 무게감소율이 가장 컸다.

왕겨는 280℃까지는 흡열하면서 열분해되고 이 온도이상으로 승온하면 발열반응으로 바뀌는데 280℃까지의 열용량은 320cal/왕겨g 이므로 흡열반응온도대인 280℃까지 소요되는 열량을 공급할 수 있을 것으로 밝혀졌다.

450℃까지 승온하면서 밀폐 탄화통에서 왕겨를 탄화시킨 결과 탄화물(훈탄)이 45w/w%, 탄화 휘산가스 물질이 55w/w% 이었고, 탄화 휘산가스물질은 상온응축물이 35%(목초액 30%, 油性 tar 5%)이었으며 비응축 가스물질로서는 20w/w%로 계산되었다.

왕겨열분해 비응축 가스량은 300℃, 500℃, 700℃에서 각각 100 ℓ, 120 ℓ, 220 ℓ/왕겨㎏ 가 발생하였으며 탄화물(훈탄)은 각각 48%, 38%, 33%로 온도가

증가할수록 가스량은 많아지고 훈탄량은 감소하였다. 비응축성 가스의 조성은 CO_2가 45V%(300℃)에서 27.4%(700℃)로 감소하였고 CO는 30 35%로 큰 변화가 없으며 H_2가 0.2V%(300℃)에서 4.4V%(700℃)로 CH_4가 0.1V%(300℃)에서 12V%(700℃)로 각각 증가하였다.

이상의 열분해 및 열용량 측정결과를 토대로 직화식 수직탄화장치와 간접식 수평탄화장치를 제작 설치하여 파이로트 플랜트 수준의 시험운전을 실시하였다.

수직식 직화연소 탄화장치는 직경 50cm, 높이 2m의 탄화통에 탄화층 균일 유지용 교반봉을 탄화통 중앙에 수직으로 설치하고 탄화물 배출용으로 하단에는 turn-table을 설치하였고, 탄화통으로의 공기유입을 차단하도록 rotary-damper를 설치하였으며 2m의 탄화통에는 통과물의 온도를 측정하기 위하여 30 40cm 간격으로 온도계를 설치했다. 탄화통 상단에 expansion zone으로 직경 100cm, 높이 30cm의 원통형을 붙이고 상단에 왕겨투입구(직경 30cm)와 측면에는 왕겨연소로 발생하는 배출가스를 뽑아내서 water-jacket condenser로 통과시키도록 설치하였다. 왕겨 4Kg/분을 연속적으로 투입하면서 탄화통의 중앙부위에 500 600℃의 연소층을 유지하면서 100 200분 정도 탄화시험을 수회 실시한 결과 탄화물 생산율은 투입왕겨의 45%(v/v)이었으며 배출가스를 수냉 응축(45 50℃)시킨 결과 목초액 30%, 유액상 탈이 10%정도 응축되었다.

배출가스를 뽑아내는 blower의 유속과 연소층 교반봉 회전속도, 탄화물 배출 turn-table의 회전속도를 적의 조절하여 탄화통의 중앙부위 연소층 온도를 500 600℃계속 유지하면 매우 균일한 탄화도의 훈탄생산이 가능했다. 그러나 연소배출 가스응축 water-jacket에 탈이 응고 부착하여 가스통과 관이 점점 좁아지면서 막히는 점을 보완해야하며 응축후 배출되는 가스에는 가연성 가스가 함유되어 연소소각 장치를 설치하여 환경오염방지를 위한 보완이 필요함을 알게되었다.

수평식 간접탄화장치는 연소화실의 최상단에 내경 20 X 길이 600cm의 탄화관을 2本 병열로 설치하고 (#1탄화관) 그 밑에 내경 30cm X 길이 600cm의 탄화관 1本을 설치 (#2탄화관), 다시 그 밑에 #2탄화관과 같은 탄화관 1本(#3탄화관)을 설치하였다. 각 탄화관 내부에는 왕겨를 서서히 이동시키도록 스크류봉을 설치하여 탄화관이 가열되면 투입된 왕겨가 스크류봉의 회전에 의하여 탄화관의 한쪽

방향으로 서서히 이동하면서 탄화되도록 제작하였다. 연소화실을 점화하여 경유를 연소시켜 가열하면 불꽃이 닿는 #3탄화관부터 가열하여 #2탄화관 #1탄화관으로 점점 확산되어 탄화관이 가열된다. 화실의 온도를 800℃정도로 가열시켜 #3탄화관이 550℃ 전후정도로 승온하면 왕겨를 투입하여 #1탄화관(200℃정도)에서 왕겨의 수분을 증발시켜 수증기 함량이 많은 발생가스는 공기로 배출시키고 #1탄화관을 통과한 왕겨를 #2탄화관으로(#350℃정도) 낙하시켜서 2차 열분해가 진행되도록 통과시킨 다음 다시 #3탄화관(550℃)으로 낙하시켜서 3차 열분해가 종료되도록 단계별로 탄화시킨다.

#2, #3탄화관에서 열분해되면서 발생되는 건류가스는 blower로 뽑아서 수냉응축관을 통과시켜 목초액과 탈을 응축 제거한 다음 순수가스만을 화실로 투입하여 연료로 사용한다. 경유를 연소하여 가열시켜 탄화시킬 때는 왕겨투입량 20 ℓ/min인 경우 왕겨100 ℓ/경유1 ℓ가 소요되었으나 건류가스를 투입하여도 화실온도가 800 900℃가 유지되면서 경유연소와 같은 조건으로 왕겨탄화가 가능했다. 그러나 건류가스를 뽑아내는 유도관에 탈이 달라붙어서 관 내부가 좁아지고 수냉응축관에도 탈이 응고 부착하여 수냉응축관의 빈번한 정비가 문제점으로 대두되어 응축관을 통과시키지 않고 #2, #3 탄화관에서 뽑아낸 왕겨 열분해가스를 직접 연소실에 투입하여 연료로 사용토록 연소실을 개선한 바 연소가 양호하였고 탄화에 충분한 열량을 확보할 수 있었다. 이 때 왕겨의 탄화수율은 43%(v/v)이었다.

참여기업 비료(용성인비) 생산공장의 熔成爐에서 배출되는 가스는 450 550℃온도로 3만 3만 5천 s m^3/hr (715천 Kcal/hr)가 활용가능한 량이었다. 그러나 이 가스는 Dew point가 140℃이고 SO_x, NO_x, HF를 많이 함유한 부식성이 강한 배출가스로서 내침식성 탄화로 자재가 개발되어야 활용이 가능한 것으로 판단되었다.

왕겨목초액의 유기물질함량(DCM추출물)은 11.9%로서 시판 목초액보다 7 20배 농도가 짙으며 유기물질을 분획분석한 결과 페놀성분분획이 54.9%, 산성성분분획이 25.2%, 중성분획이 18.5%, 염기성 분획이 1.4%이었다.

훈탄의 상토육묘 시험한 결과 담배육묘에서는 이미 표준육묘법으로 훈탄과 原野粘土를 6:4로 혼합하여 사용토록 실용화되고 있으며 기계이앙 육묘상토는 훈탄을 질산으로 중화하여 pH5.5이하로 교정한 다음 원야점토와 혼합하여 시험한

결과 벼묘가 훈탄중의 규산을 흡수하여 건전한 묘의 생산이 가능하였다. 담배육묘용 훈탄상토를 기준으로 한 원예작물(고추, 토마토, 참외, 오이)의 육묘상토로서도 검토하였으며 수경재배시 뿌리 지지효과, 점적관수상토로서도 활용가능성이 전망되었다.

2. 활용에 대한 건의

- · 미곡처리장에 연계한 수평식 간접탄화장치의 실용화
- · 훈탄을 원료로한 작물별 상토개발 (수입상토재료 대체)
- · 목초액 활용성 연구 계속 추진

SUMMARY

I. Title

Carbonization device development of rice hull heating by exhaust gas from fused magnesium phosphate furnace and utilization of neutralized charcoal for seedling bed media

II. Abstract

Rice hull(RH) is plentiful by-product from the Rice Processing Complex (RPC) which was constructed by Mistry of the Agricultural Forest to a improve a process efficiency and a quality of rice grain in Korea. The average amount of RH producted from 47 RPC replied by questionaires was more than 1,200M.T(10,000m^3) per year and it could be enough to fill up industrial facility equipment. RH showed even quality, being independent of rice varieties, cultivated land and RPC.

Thermopyrolysis of RH was conducted by using thermal analyzer. Pyrolysis peaks of RH appeared at three heat points, 80 100℃(I), 320℃(II) and 440℃(III) and it was occurred weight loss sharply at II step reaching to 40 50w%. The heat capacity of RH showed endothermic reaction until 280℃ but changed to exothermic by heating higher temperature than 280℃. Pyrolytic products of RH were composed 45% of solid phase(charcoal) by weight and 55% of vapor phase. The liquid phase of vapor phase condensated by using water jacket at atmosphere temperature were composed wood vinegar and oily tar of more than 60W%, and another 40W% were natural gas to be combustable.

Pilot facility equipments for RH carbonization were installed by two types. The one was vertical direct combustion type(VDC) and the other was horizontal indirect heating screw tube type(HIT). VDC could operate with continuous feed of 4 kg RH/min holding 500 600℃ combustion layer at the center of chimney furnace. Product of hull charcoal reached to 45V% of RH feed volume.

The condensation of exhaust gas by water jacket(40 50℃) produced 30W% of wood vinegar and 10W% of tar by wet. Operation of VDC accompanied troubles of tar cake scale in gas condense tube immediately, and vented gas polluted the air. HIT was installed by three steps of tubes in the flame furnace and tubes were heated by flame of burner supplied with petroleum fuel. Upper tube connected to feeding screw of RH evaporated water of RH under 200℃ and steam evaporated by drying of RH was vented to the air. Middle and lower tubes at 300-500℃ carbonized the dried RH reached from upper tube, and exhaust gas which was generated from RH pyrolysis in the tube blew out and condensed to vinegar and tar by pipe cell water jacket. Vent gas which was passed condensing jacket was introduced into furnace to alternate petroleum fuel. When 20L/min of RH was feeded to HIT, 50V% of hull charcoal were produced by burning petroleum fuel of 1L per RH 100L at 800-900℃ in the furnace. and vent gas introduced into furnace was burnt very well and was maintained 800 900℃ of furnace temperature after stopping petroleum fuel supply immediately.

But tar cake scale interrupted introduction of exhaust gas in the water cell jacket. Therefore, in order to remove tar scale troubles, the exhaust gas during carbonization introduced into the furnace directly without passing the condensation system. Direct burning of whole gas showed good results in the furnace without petroleum fuel and vent gas was very clear and satisfied air pollution problems.

The utilization of exhaust gas from blast furnace for fusioning magnesium phosphate fertilizer was studied in the factory of collaborative company for this project. Capacity of heat source from blast furnace gas was enough to carbonize RH, but it was difficult to apply directly to the facility equipment caused by corrosion of SOx, NOx and HF contaminate in the gas.

The vinegar condensed from pyrolysis gas of RH contained about 12% organic matter as dichloromethane(DCM) extract and DCM extract was composed of 55% phenolic fraction, 25% of acidic fraction, 1.5% of basic fraction and 18.5% of neutral fraction. 94 components from DCM extracts of pyrolytic condensates from rice hull and commercial vinegar was identified by a combination of gas chromatography-mass spectrometry, computer library searching and comparison with literature data. Gas chromatographic profiles of DCM extracts of condensates from pyrolysis gas of rice hull were similar to those of commercial vinegars made of hardwoods, and neither benzo(a)pyrene(BaP) nor other polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) were found in condensates from pyrolysis gas of rice hull.

Rice hull charcoal was neutralized by acidic solution such as nitric acid or vinegar(pH 3.0). Neutralized rich hull charcoal was prepared as mineral media of seeding and seedling bed of tobacco, vegetable crops, rice and ginseng and rice hull charcoal showed good results as seedling bed media

CONTENTS

목 차

제1장 서 론

제1절 연구개발의 필요성

1. 연구개발의 필요성

환경조절 시설 또는 밭작물의 비닐필름 피복조기재배 방법으로 계절을 극복하는 무계절 농산물생산이 널리 보급되면서 육묘 또는 시설재배 작물의 床土수요가 크게 증가하고, 종묘업체의 대단위 육묘장 또는 기업성 시설재배업자들이 사용하는 영양분보충 완전가공 Peat Soil mix 상토의 수입량이 급증하여 생산비를 크게 부담시키고 있으며, 일반 소규모 농가에서도 우수한 품질의 상토 수요가 크게 증가하나, 염가이면서 품질을 보장하는 規格床土가 아직 상품화되지 못하고 있음.

'70년대 중반에 담배경작에서 왕겨숯(이하 훈탄이라함)을 상토재료로 활용하는 육묘기술이 보급되면서 탄화에 의한 멸균, 성그러움에 의한 공극유지, 배수 및 물리성 개선등 효과로 훈탄상토 육묘효과가 널리 보급되었고, 수경재배의 뿌리지지 재료로서도 효과가 인정되어 육묘 또는 시설원예작물의 상토자재로서 수요가 확대하고 있으나, 일반농가의 마당에서 함석굴뚝을 세워 왕겨를 태워 제조하는 원시적인 방법으로 소량의 자가소비용 훈탄을 제조하여 사용하는 실정임.

가. 기술적인 측면

육묘상토 자재로서 왕겨숯의 사용은 널리 알려져 있으나 훈탄의 공급이 산업시설규모로 개발되지 않았고 소규모 상토 제조업자가 수동식 뱃치타입의 연소식 훈탄을 제조하며 탄화통을 제작하여 판매하나 농가에서 사용하는 기구수준의 장치로서 아직 산업화 되지 못하고 있음. 특히 연소시 발생하는 건류가스는 오염배출물로서 지적되고 있으며 이 건류가스를 연소시켜 탄화열원으로 사용할수 있는 재생산 공정은 검토된 바 없음. 따라서 왕겨를 간접 탄화시키면서 발생하는 건류가스를 열원으로 회수 사용하고, 연속식으로 탄화시키는 시설장치의 개발은 종합 미곡처리장 부산물 왕겨의 처리 가공기술로서 부가가치 향상 및 자원화에 크게 기대되는 분야임.

또한 훈탄의 알카리성(pH 9 10)을 이용하여 질산과 인산 희석용액으로 소화겸 중화시키므로서 훈탄자체 성분인 칼리성분(1% 정도)에 밭작물의 선택흡수 질소성분인 질산태질소(1% 정도)와 인산(0.7% 정도)이 보강된 중화훈탄을 제조하여 상품화하므로서 육묘자재의 원활한 공급과 육묘재배기술 향상으로 생력재배기술의 선진화를 촉진시키고저 함.

나. 경제 산업적인 측면

수매추곡의 대단위 도정공장에서 부산물로 생산되는 왕겨를 농업자재화하여 부가가치를 높이고 양질의 규격품질 상토재료를 원활히 공급하여 안정적인 육묘생산를 도모하며 우리나라 정서에 부합되고 우리 영농규모에 적합한 상토재료를 개발하여 공급 확대하므로서 모든 작물을 육묘이식재배 체제의 경작기술로 발전시켜서 본포기 관리 기간단축, 생육 균일유지등으로 생력하여 생산비를 낮추며, 수입상토를 대체하여 외화를 절약하고 육묘 생산비를 절감시켜 농가 소득증대에 기여코저함.

다. 사회문화적인 측면

농가의 원시적인 훈탄 제조방법은 생산성이 낮아 인건비 부담이 크고 비위생적인 작업이며 특히 화재 위험이 커서 農家燒失 또는 산불 인화의 원인이 될 뿐만 아니라 연기의 무방비 배출로 비문화적인 혐오 작업이므로 가능한 금지시켜야 할 대상임.

2. 국내외 관련기술의 현황과 문제점

가. 왕겨자원 현황

ㅇ 문제점

- 농협의 미곡종합처리장 확대사업이 2000년까지 진행되어 현재의 200여개 처리장을 500여개 처리장으로 증설, 전문 대단위 처리로 米質 향상시책 추진
- 부산물인 왕겨가 대부분 퇴비재료로 이용, 부산물처리 수준 수요저조.
- 부피가 커서 물류비용에 의한 가공비용 증대

- 直火 뱃치식 탄화장치로 훈탄을 생산(신안정밀, 진주시 상대동)하나 소규모이며 수동식 비위생적인 작업, 장치의 내구성 부족, 매연 공해, 화재 위험등으로 생산저조, 생산비 증가
- 훈탄상토의 수요급증, 훈탄 생산량 부족으로 공급차질

○ 전망
- 미곡처리장에 연계한 연속탄화 부대시설 설치 - 생산규모 10톤/일 미만.
- 농특사업으로 온실면적급증, 養液재배 상토용 자재수입 급증 (퍼라이트, 코코아피트, 버미큐라이트).
- 시설재배 특화작물 생산용 상토의 염가공급 요구확대
- 왕겨의 균질한 물질특성은 탄화장치, 상토의 규격화가 가능하고 시설비 저렴, 생산기술 지원 용이 등 운영관리 체계화 가능

나. 왕겨의 탄화장치개발 및 훈탄생산
- 뱃치식 탄화통으로 소규모 훈탄이 제조되고 있으나 가내공업 수준으로 규모가 작고, 연속탄화장치는 아직 개발되지 못하였음.
- 왕겨를 연소시킨 잔재(殘滓)를 고강도 내수성 시멘트 콘크리트 혼합재로 활용하는 특허에서 고온연소에 의한 왕겨 구성성분인 규산의 용융을 방지하기 위하여 직화연소기의 외부둘레에 물을 순환시켜서 연소온도를 400-900℃로 조절하는 연소기의 개발이 성공되었으나 연소온도별 훈탄생산에 대한 기술은 확인되지 않았음(특허공개번호 98-031030).

다. 국외관련기술의 현황과 문제점
- 왕겨의 800℃ 열분해 결과 건류가스는 1.16㎥/Kg, 훈탄은 0.32Kg/Kg 정도 발생되며 톱밥과 비교하여 훈탄의 생산율이 2배이상 많고 가열온도에 크게 영향을 받지 않았다(Nagahiro, 1986)
- 800℃에서 간접열분해시 왕겨가 발생하는 건류가스의 연소열량은 880 Kcal/Kg이며 톱밥의 2/3 정도이었고 직접 열분해 방식으로 발생한 가스보다 약 3배정도 높았다(Nagahiro, 1986).

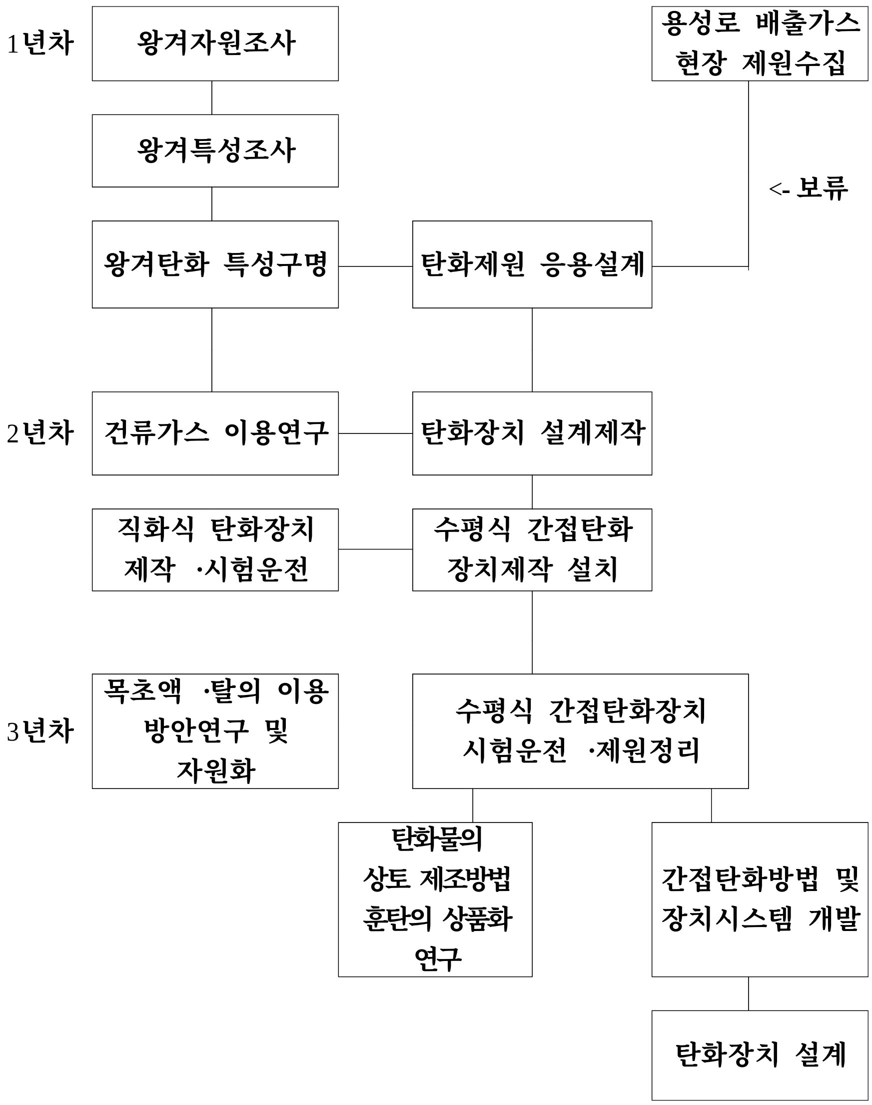
- 700-800℃ 에서의 왕겨의 간접 열분해속도는 10분 이내에 종료되었다 (Nagahiro, 1986).
- 왕겨 부피중의 공기를 압축추출(57Kgf/cm²)하여 간접탄화시킨 결과 탄화온도차이가 비압축왕겨와 차이가 없었으며 발열량은 6% 증가하였으나 탄화속도는 지연되었다(Nagahiro, 1986).
- 압축왕겨 연속 간접탄화시험 결과 탄화온도 500℃에서는 훈탄이 47%, 건류가스 발열량이 200Kcal/Kg 이었으며 700℃에서는 각각 43%, 500Kcal 이었다(Nagahiro, 1987).
- Nagahiro가 시험한 연속식 간접탄화장치는 압축왕겨를 열분해관에 통과시키는 시험으로 연료용 훈탄과 건류가스 생산에 목표를 두고 있어 훈탄입자가 분쇄되어 상토용 훈탄제조장치로서는 적합치 않았다(Nagahiro, 1987).
- 왕겨의 연소 또는 열분해연구는 왕겨에 함유된 규산물질 또는 연료용 숯으로 이용할 목적으로 소각시스템에 관한 보고가 대부분이었다(fine ceramic 자재 SiC개발, Nagahiro, 1987; 고강도 내수성 시멘트 콘크리트 혼합재, 박승제).
- 왕겨의 열분해 온도대별 휘발성분 조성을 응축물(액상, 고상)과 가스(기상)으로 측정한 결과 저온에서보다 고온에서 기상비율이 많고 액상 및 고상분 비율이 적으며, 600℃에서는 고상이 11%, 액상이 10%, 기상이 40%로 전휘발물질 비율이 60%정도이었다(Shimizu, 1980).
- 왕겨의 연소시 물질수지 검증을 직화식 연소장치에서 시험한 결과 액체탈 물질(4-8%), 고체 탈 물질(10-13%), 가스물질(30-40%)로 발열량을 측정할 수 있었으며 연소과정중 소모되는 열량은 6-8% 정도이었다 (Shimizu, 1990).
- 직화식 왕겨 연소로에서 배출되는 가스온도가 95℃로 유지되도록 나무껍질 펠렛을 연속투입 연소시키면서 수냉응축기를 통과하여 29℃로 냉각시켜 회수된 배출가스의 응축물은 36%정도이었으며, 이 응축물을 75-125℃에서 서서히 증류하여 분획한 결과 Light oil이 원료의 3%, 증류잔사

고형물이 5.6%, 수분이 27.2%이었다. 이 수분의 1/3은 재료수분, 나머지 2/3은 열분해 발생 수분이었다(Shimizu, 1990).

제2절 연구개발의 목표 및 내용

년차 및 목표	연구개발내용
1년차(1996)	
왕겨자원조사	·생산량 및 이용도 조사
	·왕겨특성분석
	·왕겨의 시차열분석에 의한 흡, 발열특성 조사
왕겨탄화특성 구명	·온도별 탄화정도 및 건류가스 발생량
	·탄화도별 소요열량 조사
	·건류가스조성 및 발열량
용성로배출가스 특성 구명	·배출가스조성 및 발열량
	·배출가스유속 및 배출량
2년차(1997)	
건류가스회수 및 이용	·가스냉각온도별 응축물량 및 조성성분분석
	·가스연소특성조사
탄화로 파이로트	·탄화로 적정형 선정
플랜트 설계운용	·수직식 직화연소 탄화장치
	파이로트 플랜트 설계제작
	·시험운전
3차년도(1998)	
탄화장치설계	·수평식 간접탄화장치 제작 및 시운전
목초액의 활용성 연구	·목초액 분획 및 조성성분 분석
탄화물의 상토 제조방법	·작물별 상토조제 및 발아 생육특성 조사

제3절 연구개발 추진 체계



제2장 왕겨의 자원조사 및 특성

제1절 미곡처리장의 왕겨생산 및 활용에 관한 설문조사

정부 및 농협의 수매 추곡을 도정하는 187개 미곡종합처리장(농협: 129개소, 민간: 58개소)에 설문서를 송부하여 응신한 47개소(25%)의 응답내용을 집계 정리하였다.

표 1. 미곡종합 처리장의 왕겨처리 규모 및 시설

처리량 톤/개소	평균 가동월수	왕겨수율 %	왕겨 처리운영 체계		퇴적장 시설		
			직영	위탁	싸이로	옥내	야외
6,500	11개월	19	19%	85	30%	55	11

※ 설문서 응신 : 47개소

응신한 미곡처리장의 년간 평균처리량은 조곡 6,500톤이며, 8천톤(40㎏들이 20만 가마)이상인 처리장이 38%이었다. 정부의 미곡수매정책이 지속되는한 처리공장 규모가 대형화하여 부산물인 왕겨의 수집에 문제점이 없이 미곡처리 공장과 연결하여 산업화할 수 있는 규모(왕겨 1,200톤/개소)로 판단된다. 미곡처리장의 평균 가동기간도 년간 11개월이므로 산업화할 수 있는 충분한 가동지속 기간임을 알 수 있다.

왕겨 처리에 대한 운영체제는 수익에 크게 비중을 두지 않는 부산물로 취급되며 처리방법도 직영보다는 위탁처리(85%)되고 있다. 왕겨퇴적장은 현대시설인 싸이로화가 진행중이나 과반수 이상이 옥내 퇴적장시설을 보유하고 있으며 일부는 야적 방치하는 처리장도 있었다.

결론적으로 미곡종합처리장이 대형 전문화됨에 따라 부산물인 왕겨의 생산규모도 1,200톤/년으로 1일 처리량 4톤(가동기간 10개월/년, 25일/월)정도의

물량규모를 기준화할 수 있을 것 같다.

표 2. 미곡처리장의 왕겨판매현황

가　　격	운반방법	처리방법
처리 판매 가격 150원/ 조곡40㎏	산물 : 53.2% 포장 : 34	분 쇄 물 : 17% 압착포장 :

미곡종합처리장이 왕겨처리업자에게 판매하는 가격은 일반적으로 년간 처리물량을 기준으로 조곡 40㎏들이 한가마에 70원에서 300원까지 다양하나 평균 150원씩 판매계약하므로 처리업자는 조곡40㎏에서 생산되는 왕겨 7.6㎏(19%)을 150원에 구입하는 셈이다. 소비자 공급가격은 지역과 계절, 거리에 따라 크게 차이가 있으므로 평균가격으로 표시하기에는 설문 응답자료의 정리가 불가능했다.

왕겨의 운반에서 부피로 인한 운반비를 줄이기 위하여 47개 공장중 8개 공장에서 왕겨를 분쇄 처리하고 있으며, 다음 왕겨 활용도에서 논의되겠지만 대부분 가축 배설물처리를 위한 부숙재료로 활용됨에 따라 분쇄방법은 운반량 증가, 부숙촉진 등의 효과가 기대되며 각 처리장에서 분쇄시설 설치가 확산되는 경향이었다.

표 3. 왕겨의 활용도 및 수익성

왕겨 활용도		퇴비 공장 설치	
이용 방법	%	공장설치 투자	퇴비판매 수익성
퇴비재료 가축배설물 처리자재 작물 직접시용	46.8 83.0 17.0	유 : 17% 무 : 72%	유 : 23% 무 : 55%

왕겨의 주요 수요처는 가축 배설물(양계, 양돈) 처리자재로 가장 많이 활용되고 특히 양계장의 계분 제거작업시 작업을 용이하게 하기위하여 혼합재료로 이용되며 반 이상의 처리장에서는 가축분뇨 혼합물을 수거하여 다시 왕겨를 섞어 부숙시키는 퇴비재료로 이용하거나, 작물이 심겨진 밭에 피복재료로 직접 시용하는데 공급한다고 응신한 처리장도 8곳이었다.

일부 처리장은 부산물인 왕겨를 생산농가에 퇴비로 공급하기 위하여 농협사업으로 퇴비공장을 투자 설비하였으나 퇴비생산작업과 취급이 3D업종으로 본래의 취지를 달성하지 못하고 위탁 운영하는 실정이었으며 왕겨를 재료로한 퇴비생산도 수익성이 없는 것으로 응신하였다.

이상의 자료를 종합하면 미곡종합처리장에서 부산물로 생산되는 왕겨는 대부분 퇴비재료 등 부가가치가 낮은 자원으로 활용되고 수요가 낮은 부산물 처리수준이며 종합처리장은 20원/왕겨㎏의 판매가격으로 위탁처리하고 있다. 산업화 시설규모면에서 검토하면 처리장 왕겨평균 생산량이 4톤/일, 300일/년 기준이며, 조곡 30만(40㎏들이)가마 처리공장도 있어 7톤/일 처리규모의 장치설계가 가능할 것이다.

제2절 왕겨특성

훈탄제조를 위한 왕겨의 특성은 생산지별 자원의 균일성과 물리적인 특성이 운송 탄화장치 설계 및 생산수율에 크게 영향을 미치므로 중점적으로 조사했다.

표 4. 왕겨의 수분함량 및 비중

수분함량				비중(g/㎖)	
시료수	평균(M), %	분포(%)		진비중	가비중
		M±S	M±2S		
40	11.26	70.0	97.5	1.47	0.119

탄화시 발생하는 건류가스를 연료로 이용하는데는 건류가스의 수증기함량이 발열량에 영향을 크게 끼치므로 수집왕겨의 風乾수분 함량을 조사하고 함량별 분포도를 계산했다. 40개 수집왕겨의 평균수분 함량은 11.3%로 일반 藁幹類보다 낮은 편이며 M±2S(8.8 13.7%)에 97%이상 분포하여 야외에 積置하지만 않으면 매우 균일한 수분함량이므로 탄화장치설계가 용이할 것으로 판단되었다.

왕겨의 진비중은 1.47g/㎖로 규산이 다량 함유되어 있어 일반 짚부치나 목재류보다 큰 비중이었으나 가비중은 입자가 성그러워서 0.12g/㎖정도로 수송운반 효율이 낮아 운반비용을 크게 증가시키므로 가능한 생산지에서 처리가공 되어야만 물류비용에 의한 생산원가를 절감할 수 있다. 다행이 미곡종합처리장이 대형화되어 처리량이 벼 조곡 12천톤/년을 처리하는 공장이 있으므로 도정공정에 연결시켜서 탄화공정시설이 설치되면 운반수송에 의한 생산비 부담을 낮출 수 있을 것 같다.

표 5. 왕겨의 입도분포

일반왕겨		분쇄왕겨		
입자크기	무게분포(%)	입자크기	무게분포(%)	가비중(g/㎖)
+3.36㎜	0.9	+1.68㎜	0.1	
-3.36+2.0	49.6	-1.68+1.0	12.0	0.21
-2.0 +1.0	41.9	-1.0 +0.5	44.7	0.34
-1.0	7.6	-0.5 +0.25	28.2	0.40
		-0.25	15.0	0.46
가비중(g/㎖)	0.107	가비중(g/㎖)	0.35	

미곡처리장에서 생산(전북인산 ·용안면 종합미곡처리장)되는 왕겨의 입도를 조사한바 3.4㎜ 1.0㎜ 까지의 입자크기에 90%이상이 분포하였다. 앞에서 논의된 바와 같이 입자가 성그러워 가비중이 0.1g/㎖ 수준이므로 수송운반효율이 매우 낮아 물류비용에 크게 부담을 주므로 자원으로서의 이용에 크게 제한을 받는

물질로 널리 알려져 왔다. 따라서 표2에서 지적된 바와같이 미곡종합처리장에서는 왕겨의 소비 및 운반을 원활하게 하기 위하여 분쇄공정을 추가하여 분쇄물 처리가 점차 확산되고 있음을 알 수 있다. 대부분이 대단위 축산단지에서 가축배설물 처리용으로 공급되므로 왕겨의 표피 규산섬모 및 내피 왁스층으로 인한 수분흡수 지연과 부숙촉진을 위하여 분쇄효과가 아주 우수한 것으로 평가되고 있다. 왕겨를 충분히 건조하여 소형 Blender에서 분쇄시켜 입자크기별 분포와 비중을 조사한 결과를 분쇄전 입자분포와 비교한 결과(표5) 소형 고속 Blade blending mixer수준에서도 용이하게 분쇄되어 1.0 0.25㎜ 입자크기에 70%이상 분포하였으며, 분쇄전 가비중 0.11g/㎖이 0.35g/㎖로 증가하여 부피가 1/3이상으로 감소되므로 왕겨의 물류이동 비용을 절감하기 위하여 분쇄처리 공정이 추가되어야 할 것이다.

표 6. 왕겨의 주요성분

탄소함량				질소 함량	회분 함량
시료수	평균(M)	분포			
		M±S	M±2S		
개소	%	%		%	%
69	40.9	65.2	97.1	0.69	17.2

왕겨숯 및 건류가스 발생량에 가장 중요한 요인으로 작용하는 성분은 탄소함량으로 품종 28종, 전국을 분포한 41개 수집장소 등 69개 시료에 대한 탄소함량을 분석한 결과, 탄소함량이 40.9%이며 품종 및 채취장소별 특이한 함량차이는 발견할 수 없었고 M+2S(38.5 43.3)에 97.1% 분포하여 품종, 지역별로 매우 균일한 성분을 나타내므로, 탄화시키는 자원으로서 매우 적합하고 장치설계에도 재료의 불균일성에 의한 문제점이 없는 균질한 자원으로서 탄화장치설비를 통일된 제원으로 규격화할 수 있음을 알 수 있다.

제3절 종합결과

- 미곡 종합처리장의 대형화로 처리장별 왕겨생산량이 1,200톤/년, 11개월 가동되며, 5톤/일/공장 처리시설로 산업화규모 수준이었다.
- 왕겨는 대부분 퇴비재료로 활용되고 있으며 위탁처리 관리체제이고 퇴비공장 운영은 수익성이 없는 것으로 전망되고 있다.
- 왕겨 매매금액은 150원/조곡40kg으로 위탁처리하며 물류비용과 부숙을 촉진하기 위하여 분쇄시설이 확산되고 있다.
- 왕겨의 수분은 11.3%정도로 저장시설내에 적치되어 수분함량 분포 폭이 좁아 균일하며 가비중은 0.12g/㎖로 물류비용이 커서 미곡처리공장과 연계시킨 시설설치가 불가피할 것이다.
- 왕겨의 입도는 3.4 1.0 ㎜ 크기에 90%이상 분포하나 1.0 0.25 ㎜ 입자로 분쇄하면 비중이 0.35g/㎖로 증가했다.
- 왕겨의 탄소함량은 41%정도로 품종, 생산지역에 따른 차이가 없이 매우 균질한 물질이었다.

제3장 왕겨의 열분해 특성

제1절 열분해에 의한 왕겨 무게변화

1. 무산소 조건

왕겨를 건조하여 80메쉬(0.175㎜)을 통과시킨 시료 5㎎을 Thermo Analyzer 〔TA 2200〕의 열무게 측정기(TGA : Thermo Gravimetric Analyzer) 와 시차 열분석기(DTA : Differential Thermo Analyzer)에서 Helium 가스 80㎖/분씩 통과시키고 20℃/분씩 600℃까지 열분해하면서 온도대별 무게 감소량(%/min)과 누적감소량(%)을 분석하였다.

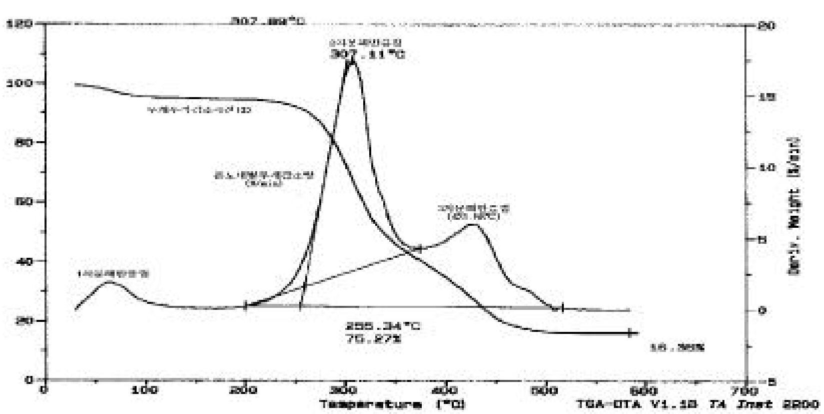


그림 1. 헬륨가스 조건에서의 왕겨의 TGA-DTA곡선(품종 : 대청벼)

왕겨의 구성물질이 열에 의하여 분해하는 특성을 무산소 조건인 헬륨가스 조건에서 열분해 하였다. 그림1에서 보는 바와 같이 1차 반응점은 100℃미만에서 무게감소량이 약간 커진 반응을 보였는데 조직내 수분증발온도로 알 수 있다, 수분이 증발한 다음 200℃까지 상승하여도 거의 무게변화가 없다가 260℃부터 극열한 열분해로 조성분이 기화되면서 급격히 무게가 감소하고 320℃에서 최고정점에

달하는 2차 반응점을 보였고, 무게가 15%/분까지 감소하였다, 다음 분해가 정지되는 상태로 계속 온도가 상승하다가 400℃를 넘으면서 다시 무게감소가 커져서 430℃까지 상승한 다음 (3차 반응점), 그 이후 600℃까지는 큰 변화가 없는 왕겨의 열분해 곡선을 보였다.

표 7. 왕겨의 무산소 조건 열분해 특성(헬륨가스 조건)

구 분	열분해 특성	정규분포		
		시료수	M±2S	%
2차 열분해 시작 온도	258.9℃	44	242 275	95.5
2차 분해 반응점 온도	319.2℃	44	301 338	97.7
3차 분해 반응점 온도	442.6℃	41	422 463	97.6
2차 분해 무게감소율	36.5%			
2.3차 분해무게 감소율	78.2%			
회분 함량	13.8%			

수집된 시료 40여개의 열분해 특성을 정리한 결과는 표7과 같다. 1차 반응점은 유리수분 증발온도로 수분함량에 영향이 클 것이며 표4의 수분함량에서 나타난바와 같이 옥내 저장조건이면 12%미만이 유지될 것이다, 또한 추곡수매시 건조상태에 크게 비중을 두어 등급을 판정하므로 도정공정에서 생산되는 왕겨를 즉시 탄화공정으로 투입하는 연계공정으로 시설을 한다면 수분이 크게 문제되지 않을 것이다.

2차 열분해는 258℃부근에서부터 시작되어 가장 활발한 온도는 319℃이었다, 이 온도를 정점으로 2차 열분해가 종료되는 350℃정도 상승하면 탄화물의 무게는 40 50%로 감소하게 된다. 2차 반응온도에서 탄화되어 열분해되는 물질은 왕겨조직의 휘발성 유기물(정유성분, 왁스, 저분자 탄수화물)들로 물질조성 원자결합이 약한 유기물들이 대부분일 것이며, 일정온도에서 집중적으로 분해되는 점으로 보아 구성성분중 열분해 특성이 유사한 물질들로 조성되어 있다고 볼 수 있다. 다시 온도가 상승하면서 440℃ 부근에서 3차 열분해 반응점이 나타나는데 이때의 중량감소율은 2차때보다 1/3정도로 현저히 적었다. 반응점의 폭도 넓어서 430℃에서부터 서서히 열분해가 많아지면서 440℃에서 정점을 이루고 460℃까지

진행된다. 3차 열분해 물질은 조성성분중 셀룰로오스등 고분자 유기물들의 분자 결합이 파괴되면서 산화분해되어 거의 탄소성분이 잔존하지 않는 상태로 열분해되며, 600℃ 부근에서 회분만이 남는 무산소 조건 열분해 무게 감소곡선을 보이고 있다. 40여점 이상의 왕겨에 대한 열분해 온도분포를 보면 정규분포 편차(S) 값이 10℃미만으로 품종 및 수집장소에 따른 편차가 크지 않고 매우 균일한 열분해 특성을 나타내므로 단순하고 규격화된 시설로 탄화장치를 설계할 수 있으며 제품의 특성도 생산지별 차이가 없이 균일한 품질로 공급될 수 있을 것이다. 특히 2차 열분해 반응은 좁은 온도범위에서 열분해가 급속히 진행되고 종료되며 비교적 저온도범위(320℃) 열분해 물질이므로 탄화장치의 설계가 단순할 것으로 판단된다.

표 8. 왕겨의 가열 온도대별 열분해 무게감소율

가열온도 ℃	무게감소율 %/분	잔존무게 %	가열온도 ℃	무게감소율 %/분	잔존무게 %
60	0.69	97.8	340	12.20	52.1
80	1.21	96.9	360	6.15	44.0
100	0.54	96.1	400	4.56	34.6
140	0.04	95.6	420	5.22	29.7
180	0.12	95.5	440	6.09	24.2
220	0.52	95.0	460	5.64	18.1
260	2.98	92.3	480	2.47	13.3
280	7.39	87.4	500	0.40	11.8
300	12.69	77.7	520	0.07	11.6
320	13.97	64.9			

※ ┌ 시료채취 : 연기군 동면
 └ 온도상승조건 : 헬륨가스 조건에서 20℃/분

온도를 20℃/분씩 상승시키면서 온도구간별 왕겨의 무게감소율을 조사했다(표8). 표7에서 언급된 바와 같이 280℃에서 시작되어 320℃까지 급격히 분해휘산되는 탄화과정에서 무게잔량이 65% 정도되며 그 이상의 온도에서는 분해속도가

서서히 감소하여 350℃부근에서 무게잔량이 50%정도로 감소 하였다. 400℃로 점차 상승하면 다시 열분해가 촉진되어 440℃에서 다시 큰 무게감소율을 보이며 탄화물로서의 잔량이 24%정도에 불과하여 대부분의 탄소성분까지도 분해 휘산되었다.

위의 열분해 무게감소율을 검토하면 탄화물로서의 생산수율을 50%로 설정할 경우 350℃의 탄화온도를 제시할 수 있으며 탄화물에 저분자 수용성유기물이 남아있지 않고 작물생육에 지장을 주지 않는다면 적정 탄화온도는 2차 분해반응점인 350℃부근으로 설정할 수 있을 것이다.

표 9. 고정 처리온도별 왕겨의 탄화특성

처리온도 ℃	처리온도달시 잔여중량 %	고정온도에서의 최대분해 반응			고정온도에서 잔여 중량 50%에 도달하는 탄화소요시간
		발생 소요시간 (분)	최대분해 무게 감소율%/분	잔여중량 %	
280	92	1.3	8.5	84	19.0
290	86	0.6	11.3	79	11.4
300	79	0.4	15.8	74	4.8
310	77	0.3	18.8	71	2.4

※ 공시시료 : 동진벼
처리조건 : He가스조건, 시료량 5mg(0.175mm 통과분말)

열분해시 최대 분해온도보다 낮은 온도로 고정하고 체류시간을 연장시킴으로서 목적하는 탄화물을 얻을 수 있으며, 탄화장치에서는 투입되는 왕겨가 연속적으로 탄화로를 통과하는 체류시간이 감안되어야 하므로 280℃에서부터 최대 분해반응온도보다 10℃정도 낮은 310℃까지 4단계로 온도를 고정시킨 조건에서 탄화특성을 조사한 결과는 표9와 같다.

최대 분해반응온도 보다 낮은 온도 280℃에서는 부분 열분해되어 무게잔량이 90% 이상으로 거의 미분해 상태에 있으나, 310℃에서는 이 온도까지 상승하면

서 이미 상당한 열분해가 진행되어 무게잔량이 77%로 낮아졌다, 또한 고정처리온도별 최대 분해율도 280℃보다는 310℃가 2배 이상인 18.8%분씩 분해가 촉진되었다. 최대 분해정점에 도달되는 소요시간으로 보아 280℃에서는 1,3분이 체류되어야 하고 310℃에서는 곧 이어 분해정점에 도달하여 0.3분 소요되는 것으로 보아 290 310℃ 온도대에서는 10℃ 상승에 의한 분해속도가 현저하게 차이를 나타내며 최대 분해 온도에서는 잔여 탄화물도 차이를 보였다. 표8에서 논의된 바와 같이 탄화율을 50%로 설정한다면 설정 탄화율에 소요되는 시간은 더욱 크게 차이가 벌어진다. 최대 열분해온도보다 낮은 온도로 설정할 경우는 탄화로에서의 체류시간이 길어지므로 장치규모가 커지고 운전동력도 많이 소모하나 연료소모량은 적으므로 장치설계에 감안할 중요한 제원으로 활용되어야할 것이다.

2. 공기조건

왕겨를 탄화로에 투입할 때 탄화로내로 공기의 투입을 가능한 적게 하기 위하여 왕겨를 Screw feeder로 압착하여 밀어 넣어도 왕겨입자 공극에 있는 공기가 따라 들어가므로 분쇄하여 가비중을 높혀서 (표5) 투입해야 할 것이다. 그러나 왕겨가 탄화되면서 발생하는 건류가스가 탄화로 공간을 차지하므로 외부공기는 흡입되지 않을 것이지만 공기가 완전히 배제되지는 못하므로 공기조건에서의 열분해 특성을 조사했다.

분석방법은 무산소 조건에서의 분해특성 조사방법과 같이 TA 2200 열분석기를 이용하였고 0.175㎜ 이하의 미세 분말시료 5㎎을 사용하였으며 공기를 100㎖/min씩 통과시키면서 20℃/min씩 온도를 상승시켰다.

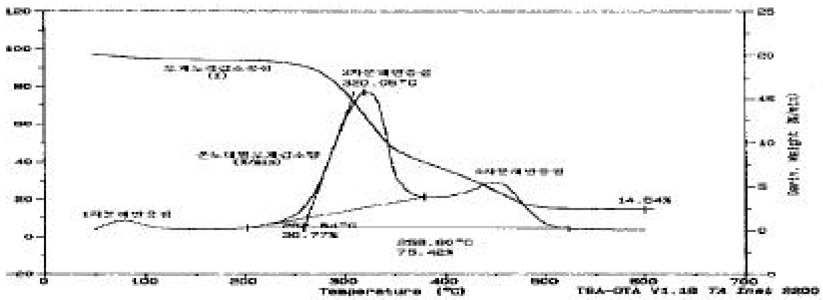


그림 2. 공기조건에서의 왕겨의 TGA-DTA곡선(품종 : 동진벼)

공기조건에서의 열분해곡선(그림2)도 무산소조건과 비슷한 분해특성을 나타냈다. 왕겨가 함유하고 있는 유리수분이 증발하는 1차 반응점이 80℃부근이었고 휘발성 유기조성물과 저분자 물질들이 분해하는 2차 분해반응점 온도는 307℃에서 나타났으며 이 온도에서의 열분해는 좁은 온도범위에서 매우 극렬하게 발생하였다, 3차 반응점도 무산소 조건과 거의 같은 온도에서 발생하였다, 따라서 공기가 있는 조건에서의 탄화에 대한 별다른 문제점이 없을것으로 판단되며 앞에서 설명된바와 같이 왕겨투입시 공기가 소량 투입될 수 있는 탄화로 장치에서 특별히 유의할만한 점은 없는 것 같다.

표 10. He gas조건과 공기조건에서의 열분해 중량변화 특성비교

분해조건	2차열분해 시작온도(℃)	2차분해 반응점 온도(℃)	3차분해 반응점 온도(℃)	2차 분해무게 감소율 (%)
He gas	258	316	440	36.2
공기	263	317	436	34.9

제2절 왕겨의 발열량

왕겨의 온도대별 발열량을 측정하기 위하여 TA Dupont 2200기종에 0.175㎜을 통과시킨 미세한 왕겨입자 5㎎을 사용하여 600℃까지 20℃/min씩 상승시키면서 시차주사열량계 (DSC : Diffential Scanning Calorimetry)로 발열량을 측정하였다.

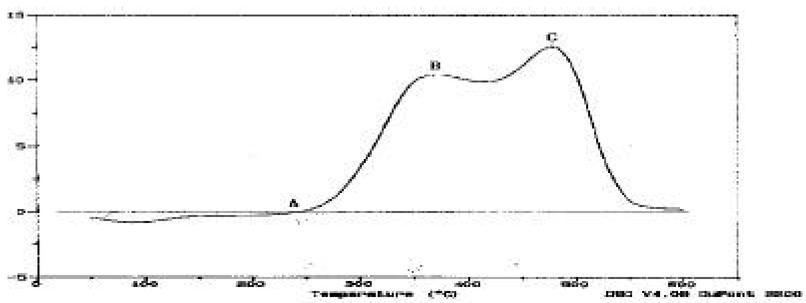


그림 3. 공기조건에서 왕겨의 DSC곡선 (대청벼)

공기조건(22㎖/min)에서 점차 온도를 상승시키면 상온에서 A(240℃부근)까지는 Heat flow가 負의쪽에 머물러 있어 흡열조건이 계속되는 온도범위대이며, A보다 높은 온도에서는 급격히 Heat flow가 상승하여 B (370℃부근)에서 일차 정점을 보이는 발열반응을 보이고 다시 발열량이 감소한 다음 C (480℃부근)까지 발열량이 증가하여 최고를 나타내다가 급격히 감소하여 550℃에서 발열이 종료되는 현상을 보이고 있다. 공기조건에서 승온하였기 때문에 왕겨의 조직이 열분해되면서 휘발성물질이 발생하고 일부는 탄소가 연소하여 발생하는 총열량이 온도대별로 분석될 수 있는 특징을 나타내고 있으며 발열 특성이 매우 단순한 것으로 보아 열분해물질 또는 연소물질의 온도대별 발생양상이 쉽게 파악될 수 있을 것 같다. B 와 C 의 온도대는 앞에서 검토된 온도대별 열분해에 의한 중량감소 곡선의 2차분해 반응점, 3차분해 반응점보다 50℃정도 높은 온도대인 것으로 보아 무게감소 온도에 이어 발열반응이 진행되는 것을 짐작할 수 있다.

1. 열용량 (Heat capacity)

물질을 탄화시키는데 소요되는 열량과 탄화과정에서 분해, 반응, 연소에 의하여 발생하는 열량이 파악되어야 탄화방법이 구명되고 장치설계 및 생산성이 검토될 수 있기 때문에 탄화과정의 온도대별 흡,발열 특성을 조사하였다.

그림3에서 나타난 바와 같이 상온에서 600℃까지 상승하는 과정에서 열량의 변화양상을 구명하기 위하여 각 온도별 왕겨의 열용량을 측정하였다(1g이 1℃ 상승하는데 소요되는 열량 : J/g℃). 열용량 측정방법은 온도별 비열(Specific heat)이 알려진 일정무게의 싸파이어 조각을 표준으로 하고 측정물질의 온도대별 비열을 비교하여 그 차이를 지수로 환산하여 전산 입력시켜서 그림이나 숫자로 측정치가 표시되는 열용량 측정기를 사용하였다(TA 2200 Thermal analyst).

표 11. 왕겨의 온도별 열용량 및 누적 열용량(품종 : 대청벼)

온도 (℃)	열용량 (J/g℃)	총열용량 (J/g)	온도 (℃)	열용량 (J/g℃)	총열용량 (J/g)	온도 (℃)	열용량 (J/g℃)	총열용량 (J/g)
29	3.10	16.8	149	5.05	697.0	269	3.68	1350.9
49	5.02	90.9	169	5.28	800.2	279	1.72	1376.7
69	7.45	220.2	189	5.64	909.5	289	-1.08	1379.4
89	6.98	369.5	209	5.86	1024.5	309	-8.51	1284.1
109	5.57	492.9	229	5.86	1142.4	329	-17.01	1023.0
129	5.01	597.0	249	5.47	1256.6	339	-20.81	831.3

상온에서 280℃까지는 왕겨의 온도상승에 열량이 소요되는 온도범위이나 280℃ 이상부터는 발열반응으로 온도가 상승하면서 열을 방출하는 현상을 나타냈다. 따라서 왕겨의 탄화에 필요로 하는 소요열량은 280℃까지 약 1,400J/g정도 소요되며 그 이상으로 온도를 상승시키면 발열이 시작되어 그 열량은 매우 급격히 상승하였다. 그리고 280℃까지의 각 온도별 열용량은 왕겨의 수분이 증발하는 70 80℃부근에서 약간 높은 열용량을 나타내고 100℃에서 250℃까지는 거의 일정한 열용량인 것으로 보아 이 온도대에서는 왕겨조성물질이 급격히 변화를 일으키

지 않는 것 같다. 250℃를 경과하면서 서서히 열용량이 감소하고 발열 온도대로 이동되고 있는데, 이 온도는 무게감소율이 급격히 커지기 시작하는 온도로(표8) 260℃부터는 조성물질이 발열을 하면서 분해하는 것으로 알 수 있다. 따라서 왕겨의 열용량은 280℃까지 상승시키는데만 요구되며 그 총열량은 약 1,400J/g (320cal/g) 정도인 것으로 나타났다. 그리고, 그림3에서도 빗금친 부분이 흡열온도대로서 열용량 조사 온도와 일치하고 있다.

표 12. 상온에서 279℃까지의 왕겨 총열용량

시료구분	총열용량	시료구분	총열용량
품 종	J/g		J/g
대청벼	1,376	고령	1,296
수원403호	1,333	진안	1,496
운봉벼	1,397	완주	1,201
채취지역		익산	1,355
제 천	1,274	평택	1,115
영 덕	1,534	평균	1,338

※ 1 Kcal = 4,185.5 J

몇 개 지역에서 수집한 시료와 품종에 대한 열용량을 조사한 결과는 표12와 같다. 10개 시료에 대한 평균치는 1,338 J/g(319.7 cal/g)로서 ±200 J/g 정도의 진폭을 나타냈는데 평균치보다 큰 열용량을 보인 시료는 180 220℃ 온도대에서 열용량이 높았다.

이상의 결과를 정리하면 왕겨의 열분해가 시작되는 280℃까지의 총열용량이 약 320 cal/g이 소요되므로 탄화시키는데 소모되는 열량은 크지 않을 것이다.

2. 발열량

TA 2200기종을 헬륨가스 조건과 공기조건에서 DSC를 측정하였다. 그림1과 그림 2의 열분해 분석 방법과 같은 기계운전조건에서 상온부터 600℃까지 분당 20℃씩 상승시키면서 온도별로 발생하는 열량은 그림4와 같다.

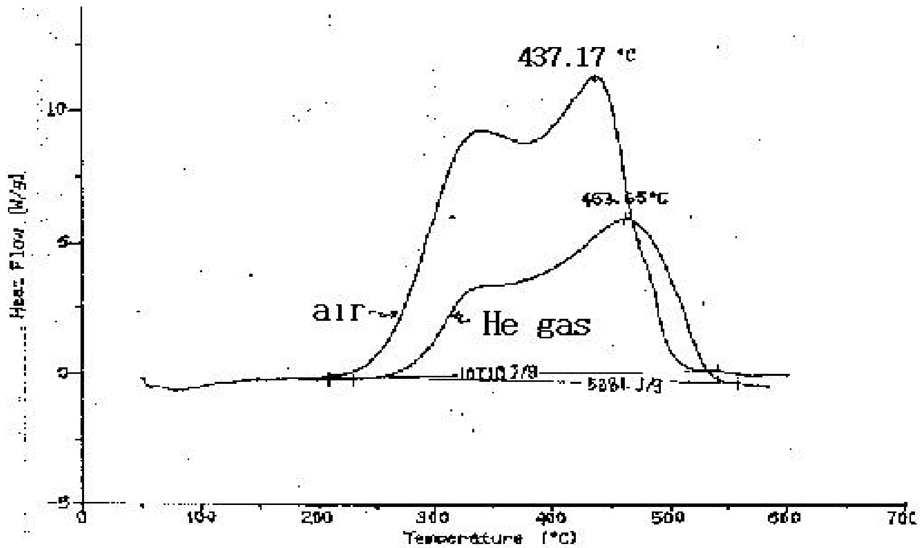


그림 4. 헬륨가스와 공기조건에서의 왕겨의 발열량 곡선(DSC) 비교
(품종: 동진벼).

앞의 열용량 (Heat Capacity)에서 검토된 바와 같이 상온에서부터 온도를 상승시키면 280℃까지는 열을 흡수하지만 280℃이상부터는 왕겨조직이 열분해되면서 발열하기 시작하는데 산소조건과 무산소 조건에서 발생온도와 열량이 차이가 있는 것으로 나타났다.

그림3과 그림4에서 같은 경향으로 발열량 피크가 340℃부근과 440℃부근에서 나타났는데 그림1의 열분해반응 무게감소곡선의 2차 반응온도, 3차 반응온도와 유사한 경향으로 발열이 왕성한 2개의 온도대가 나타났다. 무게감소 2차 열분해 피크인 320℃ 반응점(표7)보다는 발열반응 피크온도가 20℃이상 높게 나타났으나 다음 발열량 피크온도는 440℃로서 3차 열분해 반응점(표7)과 같은 온도인 것이 특징이고, 열분해는 3차반응 온도보다 2차반응 온도에서 현저히 큰 비율로 무게가 감소하였으나 발열반응 피크는 열분해 반응곡선과 반대로 440℃의 발열량 피크가 340℃발열량 피크보다 크게 나타났다. 즉 열분해 무게감소율은 2차 반응점이 3차 반응점보다 2배이상 인데 비하여 발열량은 낮은 것으로 보아 320℃에서는 열량이 적은 물질의 분해연소인 반면, 440℃분해에서는 열량이 큰 물질인 것 같다. 무산소 조건인 헬륨가스 조건에서도 공기조건과 같은 경향의 발열량곡선을

보였으나 각 온도별 발열량은 약 반정도 낮았고, 산소조건보다는 40℃정도 높은 온도에서부터 발열이 시작되어 50 70℃ 높은 온도에서 발열피크 온도가 나타났다.

표 13. 왕겨의 열처리에 의한 발열특성 (DSC)

조건	발열특성			정규분포			
				조사개수	M±2S		%
공기	발열반응 시작온도	℃	261	22			
	1차 최고발열온도	℃	345	22	332	358	100
	2차 최고발열온도	℃	447	22	431	463	100
	발열총량	J/g	10,195	22	8,868	11,521	91
헬륨 가스	발열반응시작온도	℃	295	43			
	2차최고발열온도	℃	520	43	485	555	98
	발열총량	J/g	5,376	43	4,373	6,379	95

※ 1 Kcal = 4185 J

품종 및 생산지역별로 수집한 시료들을 공기 및 헬륨조건에서 DSC분석한 결과는 표13과 같다. 그림4와 같은 DSC곡선에서 나타난 특징들을 표로 정리하였다. 무산소조건인 헬륨가스에서는 공기조건보다 높은 온도에서 발열이 되고 발열량도 약 1/2정도로 나타났으며 이는 왕겨조직중에 함유된 분자구성산소가 유리되면서 분해물질과 반응하여 발생되는 열로 추측된다. 그러나 분자구성 산소로서는 반응에 소요되는 양이 부족하므로 공기조건보다 발열량이 반 정도로 적게 발생되는 것 같다. 공기조건에서는 1차발열량 피크온도(345℃)와 2차발열량 피크온도(447℃)의 구별이 뚜렷하여 표7의 2,3차 열분해물질이 연소되면서 발생되는 열로 추측할수 있다. 품종과 생산지별로 다양한 수집시료들의 발열특성 정규분포범위는 1, 2차발열 피크온도에서 편차 폭이 30℃정도로 폭이 좁고 집중되어 있어 발열특성면에서도 왕겨는 매우 균질한 물질임을 알 수 있다. 총 발열량은 편차 폭이 2,650J/g로 발열량 평균의 25%정도로 다소 변이 폭이 큰데, 이는 시료의 입자크기, 수분이 크게 영향을 주는 것으로 검토되었다. 공기조건에서의 345℃ 발열

량은 왕겨 탄화과정의 중요한 특성으로 파악되어야 할 것 같다. 일차 발열피크 온도인 345℃의 열분해 잔존무게가 약 50% (표8) 이므로 탄화물로 50%를 생산할 경우 1차발열 피크의 발열량은 회수 이용할 수 있는 열량이며 이 열량이 분해물질의 연소에서 발생된다면 탄화로에서 분해 휘산가스(건류가스)로 회수하여 연료로 활용할 수 있는 가능성을 제시하고 있다.

표 14. 처리온도대별 왕겨 탄화물의 공기조건 발열량 비교(DSC)

시료내용	탄 화 잔존율	시료의 발열반응특성			발열량 J/g		
		시작 온도	1차 발열점	2차 발열점	시료	왕겨중량 기준	분해 휘산물
	℃	℃	℃	℃	J/g	J/왕겨g	J/왕겨g
왕 겨	100	266	350	458	9182	9182	0
240℃ 탄화물	91	279	330	436	8932	8092	1090
325℃ 탄화물	41	373	-	427	8052	3275	5907
400℃ 탄화물	39	374	-	439	7262	2816	6372

※ 탄화물의 왕겨기준 발열량 = 시료발열량 × 탄화잔존율

※ 분해휘산물 발열량 = 생왕겨 발열량 - 탄화물의 왕겨기준 발열량

왕겨를 TA2200 에서 240℃, 325℃, 400℃까지 상승시켜 열분해 도중 탄화를 정지시키고 냉각한 다음 탄화 잔존물을 다시 TA에서 DSC분석한 결과는 표14와 같다. 240℃탄화물은 91%의 잔존율로서 수분정도만 증발한 상태로 아직 왕겨조직 상태로 남아있어 잔존물에서 1,2차 발열피크가 나타났지만 315℃탄화물은 표8의 2차 열분해 반응온도를 통과한 고온처리 잔존물이므로 1차 발열피크는 나타나지 않으며 발열 시작온도도 370℃이상에서부터 시작되는 점으로 보아 3차 열분해 무게감소 반응온도에서(그림1) 감소되는 물질의 분해연소에 의한 발열반응으로 볼 수 있을 것 같다. 역시 400℃탄화물도 1차 발열피크가 나타나지 않고 430℃에서 2차 발열피크만 나타나므로 1차 발열온도대 분해물질과 2차 발열온도대 분해물질은 온도에 매우 예민하게 반응하는 물질로 그 특성이 크게 다를 것으로 추측된다. 탄화물의 발열량은 탄화잔존율이 50%미만에서 열처리를 받지 않은 왕겨보다는 열량이 감소하였으나, 중량감소를 감안한다면 크게 낮아지지 않았다. 생왕겨

기준으로 발열량 차이를 환산하면 산소조건에서 50%미만까지 탄화시킬 때 분해휘산물의 열량이 총발열량의 2/3이상 차지하고 있음을 알수 있다. 따라서 이 분해휘산물의 발열량을 탄화로의 가열 열원으로 활용될 수 있는지 그 가능성을 검토할 수 있을 것 같다.

3. 왕겨의 탄화율과 발열량

성글게 분쇄하여 가비중이 0.35g/㎖인 왕겨시료(표5)를 알미늄접시에 담아서 뚜껑으로 덮고 전기로에 넣어 350℃까지 서서히 승온하면서 탄화가 진행되는 과정에서 중량을 확인하여 탄화도별 시료를 제조하였다.

표 15. 탄화잔량별(탄화도) 왕겨숯(훈탄)의 발열량

탄화도 %	탄소함량 %	왕겨기준 탄소함량	DSC 분석		왕겨기준 발열량 J/g	탄화휘산물 발열량 J/g
			최고발열 온도 ℃	발열량 J/g		
100(왕겨)	40.2	40.2	461	9814	9814	0
87	41.9	36.5	467	9458	8228	1586
84	42.2	35.4	464	8875	7455	2359
80	43.1	34.5	465	8686	6949	2865
75	44.1	33.1	463	9449	7086	2728
69	45.1	31.1	471	11500	7935	1879
63	46.5	29.3	470	12440	7837	1976
57	47.5	27.1	465	12780	7285	2529
54	48.1	26.0	473	12820	6923	2891
51	48.9	24.9	473	13760	7018	2796

탄화에 의한 무게감소가 커질수록 탄화물의 탄소함량은 증가하였다. 생왕겨의 탄소함량은 약 40%로 탄화잔량 50%정도까지 진행되면 탄화물의 탄소는 49%로 농축되어 유기탄소물질이 무기탄소로 변화되는 것을 알수 있고 전체중량은 50%정도 감소되었지만 탄소함량은 약 15% 감소하였다. 50% 감소무게중 수분이 약 7%정도 포함되어 있으므로 43% 유기물질 분해연소되어 소모된 양이며 이 유기물의 탄소함량은 35%로 계산된다, 낮은 온도에서는 탄소분자량이 적은 휘발성 유기탄

소물질로 분해가 진행되다가 점차 온도가 상승하면서 무기탄소로 농축되고 고온에서는 무기탄소가 직접 산화(연소)하면서 연소열로 발생될 것이다. 발열량은 무게 잔량이 80%정도인 탄화물까지는 낮아지다가 80%이하로 탄화가 진행되면서 발열량이 점차 증가하여 50% 탄화물은 생왕겨보다 약 1.5배까지 증가하였다. 그러나 표14에서는 탄화도가 진행되면서 발열량이 감소되어가는 경향을 보여 전기로에서 탄화시킨 물질과는 발열특성 이 다르게 나타나는 점을 지적할 수 있다. 표14에서는 TA 열분석기에서 공기를 주입하면서 승온하였기 때문에 열분해물이 쉽게 산화연소되는 발열반응이므로 탄화잔여물의 탄소가 낮은 온도에서 많이 연소되어 소진된 탄화물이다. 표14의 탄화도 시료는 전기로에서 공기의 접촉을 억제하기 위하여 시료를 알루미늄 호일로 밀폐시켜 탄화시켰기 때문에 산화연소분해가 아닌 환원 열분해 탄화물이며, 따라서 발열량이 높았으나 분해휘산물의 발열량(탄화 휘산물 발열량)은 낮게 나타났다.

그림 1과 그림 3에서의 차이에서 지적된 바와같이 열분해에 의한 무게감소율은 320℃온도대가 440℃ 온도대보다 현저히 큰데 비하여 발열량은 그 반대로 340℃대가 작고 450℃ 발열량이 현저히 큰 것으로 보아 320℃ 온도대에서는 왕겨조직중 열량이 낮은 저분자물질의 열분해가 왕성하게 나타나나 열량은 적고, 480℃부근에서는 발열량이 큰 무기성분으로 분해되면서 연소되어 높은 열량을 발생하는 것으로 해석할 수 있다.

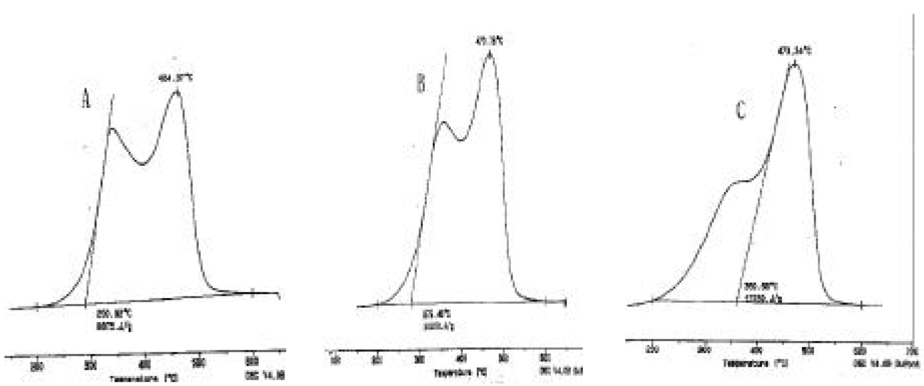


그림 5. 왕겨의 탄화도별 DSC 곡선 비교

표 15의 탄화물 시료중에서 무게잔량이 84% ⓐ, 69% ⓑ, 54% ⓒ 인 탄화물의 DSC곡선을 그림5에서 비교하였다. 앞에서 설명된바와 같이 탄화물ⓐ는 무게가 16%감량되었어도 320℃ 1차 발열피크가 나타나고 있으며 아직 저분자물질의 열분해가 진행되지 않은 상태이며, 무게감량이 30%정도인 시료ⓑ에서도 열분해가 일부 진행되었으나 아직도 320℃ 발열피크가 나타나고 있다. 무게감량이 45%정도까지 탄화된 시료ⓒ는 320℃ 발열피크가 상당부분 소멸되었으나 아직도 이 온도대에서 발열할수 있는 물질의 분해가 진행중인 것을 알 수 있다. 그러나 시료ⓒ 부터는 전기로에서 430℃까지 상승시키고 체류시간을 상당히 연장하여도 공기차단 조건에서는 무게가 매우 완만하게 감소하는 것으로 관찰 되었다.

표 16. 열량계를 이용한 왕겨 및 탄화물의 발열량 측정치

(단위 : cal/g)

구분	왕겨			탄화물 (그림5의 시료)		
	대청벼	동진벼	농안벼	ⓐ	ⓑ	ⓒ
열량계 측정치	3760	3680	4020	4100	4370	4670
왕겨기준 발열량	-	-	-	3444	3015	2522
무게감소분 발열량	-	-	-	316	745	1238
DSC측정 발열량	2193	2559	2943	2120	2748	3288

따라서 탄화로의 적정 탄화온도와 체류시간은 320℃ 발열피크가 소멸되는 점으로 찾아야하며 앞의 성적을 종합하면 약 450℃온도대로 판단되나 이 부근에서는 약간의 온도차이에서 예민하게 반응하고 체류시간(표9)에도 크게 영향을 받고 있음을 알게 되었다.

앞에서 조사된 TA2200기종을 이용한 발열량 측정은 시료량이 미량(5㎎)이고 시료의 입자, 주입공기량 등에 따라 발열량의 차이가 크므로 열분해, 발열특성을 파악하는 자료로는 활용되나 절대발열량은 부정확하여 열량측정계 (PARR 1261, Calorimeter)를 이용하여 발열량을 측정하였다(표16).

열량계로 측정한 왕겨의 발열량은 약 3700cal/g로서 품종에 따라 약간의 차이가 있는 것 같다. 특히 DSC에서도 발열량이 높았던 농안벼는 4000cal/g까지 발열하므로 왕겨의 두께 또는 조직의 밀도에 따라 차이가 있겠지만 규산이 많이

함유된 왕겨는 발열량이 낮을 것으로 짐작된다. 탄화물의 발열량은 탄화잔량이 50%까지는 열량이 점차 증대하여 왕겨의 1.3배정도인 4700cal/g 이었다. 탄화도별 탄화물의 발열량은 탄화잔량이 50%까지는 증가하나 50%이하로 탄화가 진행되어 40%아래로 탄화시키면 발열량이 떨어지는 조사결과와 일치하는 경향이었다. 탄화물의 수율을 감안하여 생왕겨 기준으로 발열량을 산출하고 탄화전 생왕겨와의 발열량 차이, 즉 무게감소분에서 발생하는 열량으로 환산하면 50%정도 탄화물에서 1238cal/g의 열량을 회수 이용할 수 있을 것으로 계산된다. 그리고 탄화잔량 50%부터 탄화를 더 진행시키면서 500℃까지 상승하면 탄화수율은 약 40%로 낮아지는 반면 발생가스의 열량이 급격히 증가하여 300℃온도대의 가스 발열량보다 2배이상 증가하는 것으로 보고된 바 있고 회수하여 활용할 수 있는 열량은 더욱 커질 것이다. 왕겨를 280℃까지 상승시키는데 요구되는 열용량은 1338J/g (320cal/g)이 소요되나(표11, 표12) 표16의 50% 탄화물 무게감소분 발열량(1238 cal/g)은 소요 열용량의 약 4배 정도이므로 열이용율을 최대한 향상시키는 발열량회수 탄화장치가 설계된다면 탄화에 소요되는 상당한 열량을 자체 열분해 발열량으로 활용할 수 있는 가능성을 갖고 있다. 다만 왕겨의 간접열분해과정에서 발생하는 저분자 휘발분 등 입자물질을(tar) 연소시킬수 있도록 유도하여 연소효율을 향상시켜야하는 과제가 아직 남아있다.

제3절 왕겨탄화 생성물 특성

1. 탄화온도대별 건류가스 채취

스텐레스통(SS34, 직경 4cm, 길이 27cm)에 건류가스를 배출시킬 수 있도록 유도관을 부착한 스크류조임 뚜껑을 장착하여 탄화통을 제작하였다. 왕겨 분쇄시료(수분 11.4%) 100g을 탄화통에 넣고 스크류 조임 뚜껑을 밀착 밀폐한 후 탄화통 외벽에 온도계 센서를 밀착하여 전기로에 넣고 건류가스 배출관을 전기로 외부로 유도하였다. 가스를 초자 콘덴서로 통과시켜 상온(18℃)냉각수에 응축된 응축물을 채취하고 응축되지 않는 가스는 가스채취기로 펌핑하여 가스채취 샘플백에 채취하였다.

건류가스분석 : 온도대별 채취가스는 한국표준연구원 유기분석 연구실 (대덕연구단지)에 조성분석 의뢰하였다.

가스의 발열량 : 가스연소 발열량은 조성성분의 이론연소 발열량으로 환산하여 산출하였다.

2. 왕겨의 간접탄화 생성물 특성

분쇄왕겨가 전기로에서 간접탄화되었을 때의 생성물은 다음과 같다.

- 450℃탄화
  - 훈탄 : 45%
    - 탄소 : 25%
    - 회분 : 20%
  - 휘발물질 : 55%
    - 응축물 : 35%
      - 응고 성탈 : 5%
      - 목초액 : 30%
        - 수분 : 23%
        - 기타 : 7%
    - 가스화 물질 : 20% (비응축가스)

450℃까지 승온시켜 탄화를 진행하다가 수냉 응축물 생성이 정지되고 건류가스의 포집이 거의 멈출때까지 간접탄화시키면 탄화물(훈탄)로서 45%가 탄화통내에 남고 55%가 탄화분해되어 가스물질로 열분해된다. 가스물질 중 상온 냉각수에서 응축되는 량은 油性 탈이 5%, 목초액이 30%로, 이 목초액의 수분함량은 약 70%정도이고 산도는 pH3 이었다. 탄화물과 가스응축물 이외의 잔여물질이 약 20%로 비응축 가스로 포집되었다.

3. 탄화온도대별 비응축가스의 특성

온도대별 비응축성 가스의 발생량, 연소열량 및 탄화물(훈탄)량은 표1과 같다. 300℃에서 약 100L/왕겨Kg의 비응축성 가스가 발생하였으며 500℃에서는 120L, 700℃에서는 220L로 탄화온도가 고온일수록 가스 발생량은 증가하고 반면 훈탄량은 감소하였다.

표 17. 탄화온도대별 비응축성 가스 발생량 및 연소열량과 훈탄 생산율

온 도 ℃		300	500	700	800
훈탄생산율 %		48	38	33	32
비응축성 가스	발생량 L/ 왕겨Kg	96	118	224	288
	열량 Kcal / 왕겨Kg	78	191	669	880

발생가스의 연소열량은 500℃ 온도대에서 왕겨 Kg당 118L이며 가스조성성분의 이론연소열량으로 191Kcal 이었다. 500℃ 이상의 온도대로 탄화온도를 높이면 가스발생량도 급격히 증가하였고 열량이 큰 탄화수소 조성이 증가하여 발열량은 약 3배 이상인 670Kcal / 왕겨Kg 까지 상승하여 재사용 연료로서 충분히 활용될 수 있으나 훈탄생산율이 낮아졌다. 1차 년도에서 조사된 바와 같이 훈탄생산율 45 50%를 유지하려면 비응축성 가스의 연료대체는 크게 기대할수 없을 것 같다.

표 18. 탄화온도대별 비응축성 가스의 조성

단위 : V%

가스조성	300℃	500℃	700℃	800℃
N_2	13.2	6.2	1.6	2.2
O_2	2.4	0.4	0.5	0.6
CO_2	44.7	35.0	27.4	20.1
CO	28.2	35.9	34.2	32.8
H_2	0.2	0.4	4.4	4.8
CH_4	0.1	5.9	12.7	12.1
C_2H_4	0.1	0.3	1.5	2.6
C_2H_6	0.1	0.5	1.1	1.3
기타	11.0	20.4	16.6	23.5

왕겨의 성분조성은 탄소(35%), 수소(5%), 산소(39%), 회분(20%)으로 보고된 바 있다. 왕겨의 열분해시 조직 성분조성 산소에 의한 산화가 왕성하게 진행되어 발생가스중 CO_2 와 CO의 함량이 대부분을 차지하며 탄화온도가 저온에서 고

온으로 상승할수록 CO_2 발생량은 줄고 CO의 조성은 크게 변하지 않았다. 발열량이 큰 조성성분인 탄화수소중 CH_4의 함량은 낮은 온도에서는 매우 미미한 량이었으나 고온에서는 10% 이상으로 급격히 증가하여 가스의 연소발열량 증가에 주요 조성이 되나 500℃ 온도대까지는 큰 변화가 없었다.

이상의 결과를 고찰하면 훈탄의 적정생산율(45%)을 유지하려면 탄화온도대가 500℃미만이어야 하는데 발생되는 가스의 량은 약 100L/왕겨Kg, 연소발열량이 200Kcal 정도로 기대보다는 낮은 발열량 수준이었다.

제4절 결과종합

1. 왕겨의 열분해특성

- 왕겨의 열분해는 3단계 분해반응 온도대가 나타나며 매우 균질한 열분해특성을 나타냈다.

구분	반응온도대	무게감소율	휘산 분해물질
1차분해반응점	80 100 ℃	8 10%	수분
2차 〃	320 ℃	40 50%	저분자 휘발성유기물
3차 〃	440 ℃	10 20%	고분자물질 분자구조파괴

- 고정온도에서 열분해할시 분해소요시간은 300 ℃이상에서 급격히 단축되고 2차분해 반응점까지 종료시키는 온도는 350 ℃부근이었다.
- 무산소조건과 공기조건에서의 열분해특성은 거의 같은 특징을 보였다.

2. 왕겨의 발열량

- 공기조건에서 왕겨의 발열반응은 240 ℃미만에서 흡열한 후 급격히 발열반응으로 바뀌어 1차 발열반응점(370 ℃)과 2차 반응점(480 ℃)을 지나 550 ℃ 부근에서 종결되었다.
- 280 ℃까지의 열용량(Heat capacity)는 70 ℃부근의 수분증발시 열용량이 약간 컸으나 거의 5J/g℃로 일정하였으며 총열용량을 1400J/g (330cal/g) 정도이었다.
- 공기조건에서 발열반응은 260 ℃부터 시작되어 345 ℃에서 1차 발열피크를 보였고 그 이상의 온도에서는 약간 감소하다가 450 ℃부근에서 2차 발열피크를 보인후 550 ℃부근에서 종료되었다.
- 발열량은 1차 발열 반응점 온도대 발열량보다 2차 반응점 온도대의 발열량이 약 2배이상 컸다.
- 무산소조건에서의 발열특성도 공기조건과 비슷하나 약 50 70 ℃ 높은 온

도에서 발열피크를 보였으며 발열량은 공기조건보다 1/2정도 낮았다.

- 산소조건에서의 1차, 2차 발열피크는 탄화온도로 분리되며, 그 온도는 330℃부근이었다.
- 왕겨의 탄화율이 50%인 경우 탄소함량이 40%에서 50%로 증가하였고 50%감소된 중량의 발열량은 2796J(670cal/왕겨g) 이었다(TA, DSC분석).
- 무산소조건에서 전기爐內 탄화시킬 경우 2차 열분해물질(320℃)에서 발열하여 1차 발열피크(370℃)가 소멸되는 탄화율은 무게잔존율로 40%정도이었다.
- 열량계로 분석한 왕겨의 총열량은 3600 cal/g정도였으며 무게잔량 50%탄화물은 4700 cal/g 이었고 열분해로 휘산연소된 50%의 발열량은 1240 cal/왕겨g로 TA-DSC 분석치의 2배 정도이었다.
- 왕겨를 280℃까지 상승시키는데 소요되는 열용량(Heat capacity)는 330 cal/g이고 탄화율 50% 감소중량의 발열량은 1240 cal/g이므로 연소열로 이용할 수 있는 열량이었다.

3. 왕겨 탄화생성물 특성

- 왕겨의 열분해(무산소 조건)3차 봉우리온도인 450℃(열분해특성 '96년도 연구결과)에서 전기로로 간접탄화시킨 결과 탄화물(훈탄)이 45%(w/w), 탄화가스물질이 55%(w/w)이었으며 가스물질은 상온응축물이 35%(목초액30%, 油性tar 5%)이었고 비응축성 가스물질이 20%이었다.
- 왕겨 열분해 가스량은 300℃에서 100L/왕겨Kg, 500℃에서 120L, 700℃에서 220L로 가스량이 증가하는 반면 훈탄량은 48%에서 38%, 33%로 각각 감소하였다.
- 열분해 비응축성 가스의 열량은 300℃에서 78Kcal/왕겨Kg, 500℃에서 191Kcal, 700℃에서 669Kcal이었다.
- 왕겨의 비응축성가스 조성은 CO_2가 45V%(300℃)에서 27.4%(700℃)로 감소하고 CO는 30-35%로 큰 변화가 없으며 H_2가 0.2%(300℃)에서 4.4%(700℃)로 증가했다.

제4장 수직식 직화연소 탄화장치 제작 및 시운전

제1절 장치제작

직화식 탄화장치의 배열도면과 장치제작 설치 후 그림은 아래와 같다.

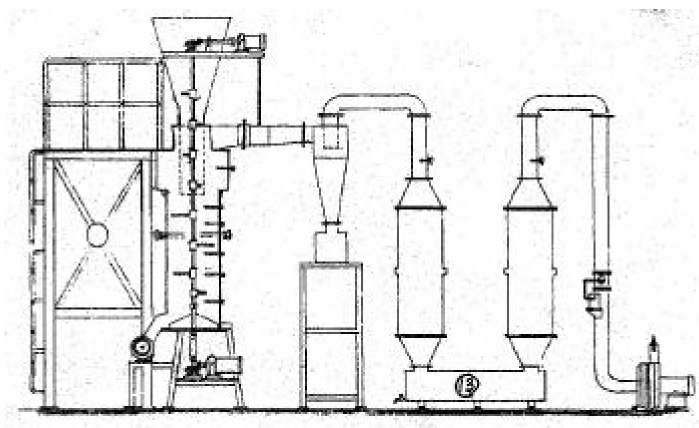


그림 6. 직화식 탄화장치 구조 도면

그림 7. 직화식 탄화장치 설치 사진

사진설명

① 탄화통내 왕겨하강촉진 교반봉 구동 모터

② 왕겨 투입 홉파

③ 배출 탄화가스분리 확산통

④ 탄화통

⑤ 탄화물 배출 회전판

⑥ 탄화물 배출 로터리 밸브

⑦ 집진 싸이크론

⑧ 1차 가스 수냉 응축탑

⑨ 2차 가스 수냉 응축탑

⑩ 탄화온도, 가스 배출댐퍼 계측 및 조절판

⑪ 가스 배출량 조절 탬퍼

⑫ 가스 배출 송풍기

⑬ 응축 목초액 및 탈 수집통

그림 8. 탄화통의 온도계 설치장면

왕겨 투입 홉파에서 탄화통으로 하강시키고 탄화통 내에서 균일한 탄화를 촉진하기 위하여 일정한 간격으로 날개를 붙인 교반봉을 투입구에서 탄화물 배출 회전판까지 연결시켰으며 하강하는 탄화물을 배출하기 위하여 탄화통 하단에 삼각형 날개를 부착한 회전판을 교반봉과는 별도의 속도로 조절되도록 분리시켜 설치하였다. 배출 회전판에서 탄화물을 배출구쪽으로 밀어내도록 하였고 배출시 공기의 유입을 방지하기 위하여 탄화통 하단 배출구 밖으로 별도 구동 로타리밸브식 배출기를 장착하였다. 탄화통 직경은 0.5m, 높이는 2m 이며 탄화통 내의 탄화 정도를 확인할 수 있도록 5개의 온도계를 일정간격으로 설치하였다.(그림8) 배출되는 가스의 온도를 점검하도록 ③의 확산통 가스배출 출구직전과 1번 수냉 가스 응축탑 직전 및 응축냉각 후 대기로 배출되는 탄화가스온도 감지를 위하여 4개의 가스온도 점검용 온도계를 설치하였다.

제2절 시운전 결과

그림 6,7,8과 같이 직화식 탄화장치를 제작 설치하였다. 왕겨의 열분해 특성에서 열분해 시작온도대가 300℃미만이고 이때 소요되는 흡열량이 크지 않으며(320Kcal/왕겨Kg) 열분해가 시작되는 300℃이상에서는 발열량이 크므로(무공기 조건: 1290Kcal/왕겨Kg, 공기조건: 2436Kcal/왕겨Kg) 500℃ 온도대에서 열분해하여 발생되는 열량으로 흡열반응 온도대인 300℃까지 상승시키는데 충분한 열량으로 이용될 수 있음을 알게 되었다.

따라서 직화식으로 연소층을 500 600℃에서 불완전연소를 유지하면 탄화가 가능할 것으로 판단되었다. 열취급 산업계에서는 이 온도는 中溫帶로 취급하며 내열자재의 공급이 용이하고 제어 및 취급이 간편한 점을 지적하고 있다. 왕겨는 규산 함량이 많기 때문에 연소속도가 둔감하며 耐酸化性 燃燒이므로 직접 연소시켜도 훈탄의 수율(생산성)이 크게 저하되지 않을 것으로 기대되었다.

1. 탄화통 내에서의 왕겨하강속도유지 및 연소층 위치

투입된 왕겨가 內徑 0.5m, 높이 2m의 탄화통에 충전되도록 설계하였고 탄화통 바닥에서 30cm 높이 위치의 내부에 3원형 점화버너를 설치하여 출발시 LPG gas로 着火시키고 연소과정에 외부공기를 조절 주입토록 하였으며, 왕겨를 휘저으면서 하강 이동하도록 날개를 부착한 교반봉을 탄화통과 왕겨투입 홉파까지 연결 설치하여 시운전하였다.

시운전결과 교반봉의 부착날개수가 많고, 날개의 이동촉진각도가 커서 적은 회전속도에서도 탄화통 밑바닥으로 다져져 교반봉이 이탈하고 3원형 점화버너가 왕겨의 하강에 장애가 되어 연속하강이동이 되지 않으며, 착화점이 탄화통의 밑부분으로 치우쳐있어 연소가스가 두터운 왕겨층을 통과하면서 응축되어 왕겨를 고결시키는 문제점을 수차의 시운전 및 장치를 보완하면서 찾아냈다.

교반봉이 이탈되지 않도록 날개를 일부제거, 간격을 조정하고 회전방향 수정, 점화버너제거, 착화위치의 상향조정, 연소가스응축방지를 위한 탄화통의 보온 등 왕겨의 하강이동 및 탄화물이 연속 배출되어 연속 탄화시험을 수행할 수 있도록 장치보완을 완료하였다.

2. 탄화장치 성능 점검

탄화통에 장착된 구동장치는 왕겨하강촉진 및 균일 탄화유지를 위한 교반봉(agitator), 탄화물질을 탄화통측구로 밀어주기 위하여 탄화통 밑바닥에서 회전하는 탄화물배출회전판(turn table). 탄화통측구로 밀려나오는 탄화물을 외부로 배출하면서 외부공기유입을 방지하는 탄화물 배출 로터리 발브(rotary valve)이다. 로터리 발브로 배출되는 양을 점검하기 위하여 교반봉, 회전판의 속도를 달리하면서 생왕겨 배출량을 측정한 결과 교반봉 회전속도 3rpm, 회전판속도 2-3rpm, 로터리 발브를 4rpm으로 회전시킬 경우 생왕겨가 1.9Kg(15L)/min 배출되었으며 시운전시에 로터리 발브를 4rpm으로 유지시켰다.

왕겨의 연소속도 및 연소온도는 공기투입량에 의한 영향을 받으므로 배풍기(blower)의 공기배출량을 조사했다. 그리고 배풍량을 조절하기 위하여 2번 수냉응축기를 통과하여 배풍기에 연결된 송풍관에 전자조절식 차단기(damper)를 설치하여 탄화통 내의 생왕겨 충전시 개폐도에 따른 풍속과 풍량을 조사했다.

Damper가 60% 열렸을 때는 탄화통의 왕겨가 흡입되어 cyclone으로 넘어왔다.

표 19. Damper에 따른 blower의 공기배출속도와 배출량

항 목 / damper	왕겨 충전시			blank	
	배출속도(m/s)	배출량 (m^3/min)	탄화통 내 정압(mmH_2O)	배출속도	배출량
10%	4.91	1.02	22	4.32	0.99
20%	12.73	2.85	45	13.99	3.01
30%	15.67	3.48	120	18.02	3.97
40%	17.11	3.77	170	19.69	4.44
50%	18.57	4.06	200	24.62	5.63

탄화통 바닥에서부터 0.3m위치에 #1온도계, 0.7m에 #2온도계, 1.0m위치에 #3온도계, 1.4m에 #4, 1.7m에 #5온도계를 설치하여 중앙제어판에 digital로 표시되도록 연결하였다. 着火孔의 위치는 1.0m위치에 120°에 1개씩 통 내로 20cm 깊이의 다공 철관을 연결시키고 통 외부에는 공기유입량 조절孔을 설치했다.

3. 탄화시험

가. 적정 탄화온도 구명시험

2m의 탄화통에 왕겨를 채우고 blower damper를 10%열고 배풍시키면서 점화시켰다. Damper의 열림이 10%에서는 연소층의 최고온도가 300-400℃정도에 머물렀으며 탄화상태가 미흡한 갈색의 roast상태이었다. 다시 damper를 13.5%로 올린 결과 #4온도계 위치가 500-600℃까지 상승하면서 연소되었다. 500℃이상의 연소층이 탄화통 아래 위치로 이동한 후 배출을 중지시켰으나 연소층이 윗쪽으로 이동하는 효과는 나타나지 않고 점화구(공기주입구) 윗쪽 #4온도계에서 연소가 촉진되어 윗쪽으로 이동하는 경향이었으며, damper 열림을 25%까지 올리고 #2온도계 위치의 온도가 500℃이상을 약 20분 정도 지속시키면서 양질의 훈탄 생산이 가능함을 확인하고 1차 탄화시험을 종결했다.

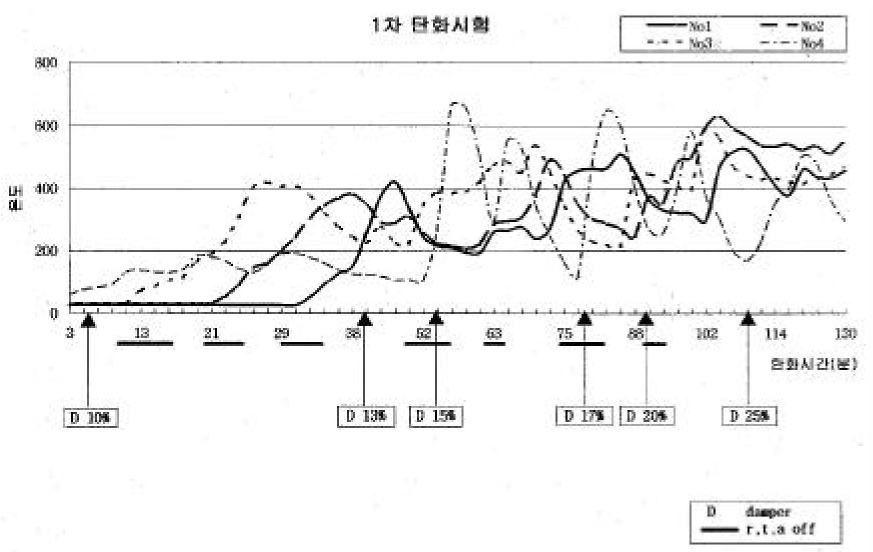


그림 9. 직화식 탄화장치 1차시험 운전

1차 탄화시험 결과를 정리하면

① 3원 점화버너를 제거하고 점화공을 탄화통 중앙부위(왕겨퇴적층에서 1m 깊이)에 왕겨의 하강에 장애를 주지 않도록 설치하고, 탄화통을 보온한 결과 탄화물 배출속도에 맞게 왕겨의 하강이동이 지속되었다.

② 상품성 훈탄 정도까지 탄화도를 유지하는데 적정한 탄화층 온도는 500 600℃이었다.

③ 500℃이상의 탄화온도를 유지하는 damper의 열림정도는 25%이상이었다.

④ 투입 왕겨층을 통과하여 배출되는 가스는 왕겨층 통과 후 80℃정도로 안정적이며 투입되는 왕겨를 가열하는데 빠른 속도로 열교환되고 #5 온도계가 622℃까지 상승하여도 20-30cm의 투입 왕겨층을 통과하면서 연소가스는 100℃미만으로 낮아지며 최고온도 탄화층의 위치가 크게 이동되어도 80℃로 고정 유지된다는 결과를 간추릴 수 있었다.

나. 탄화층 온도의 균일성 유지 시험

1차 탄화시험결과를 토대로 탄화층온도를 500-600℃로 고정유지하기 위한 damper의 열림 정도를 구명하고 장치의 운전지속성 및 탄화통 내의 장치 내구성을 점검하기 위하여 시험했다. Damper 열림 정도를 17%에서 착화 연소시작하여 20분 경과하면서 #4의 온도를 700℃까지 상승시키고 damper를 서서히 더 많이 열어서 28%까지 연소가스를 배출시켰다.(그림7) 500-600℃의 온도를 탄화통 중앙부위에 고정하고저 최고온도가 탄화통 하부로 이동하면 배출을 중지시켜 착화공 윗쪽 위치(#4온도계)의 온도를 500℃이상으로 상승시킨 다음 배출을 계속하면서 500℃이상 탄화층이 탄화통 내에서 지속되도록 운전하였다. #4온도계의 온도를 기준점으로 조절한 결과 온도의 변화폭이 가장 안정된 위치는 #2온도계이었다. #2온도가 안정되면서 비교적 양질의 훈탄이 연속적으로 배출되었으며 약 2시간의 연속 시운전이 가능했다.

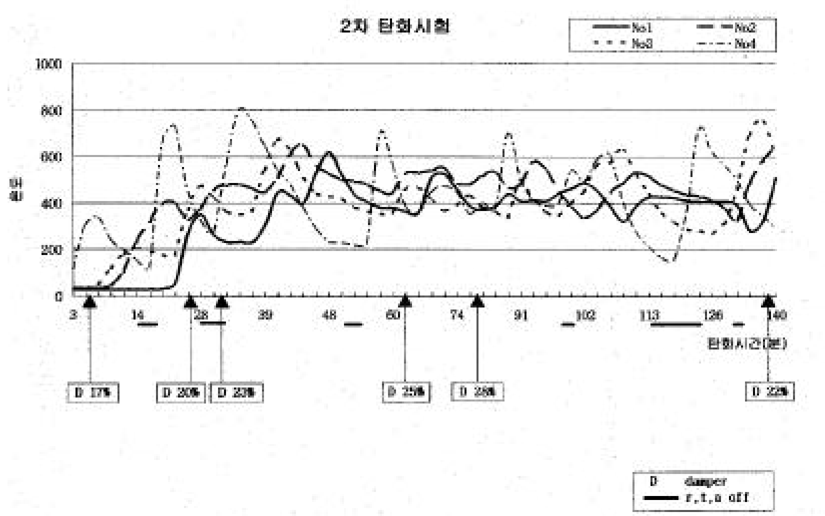


그림 10. 직화식 탄화장치 2차시험 운전

2차 탄화 시운전에서는 보온(insulation)하지 않은 탄화통 하부로 최고온도 위치가 하강하므로 탄화가스가 통과하는 층이 두터워서 하강이동을 장애하도록 응결시킬 수 있을 가능성을 배제하기 위하여 #2온도계 위치까기 탄화통 보온을 연장시켰다. 따라서 이번 시운전에서는 탄화온도가 #1, #2, #3위치에서 비교적 균일하게 500℃정도의 탄화온도가 지속되었으며 배출되는 훈탄의 질도 매우 양호하였다. 500℃이상의 탄화온도가 #3, #4의 위치에 고정되도록 damper의 개폐도를 조정하였으나 25%미만의 열림에서는 탄화온도가 400℃미만으로 하강하는 것을 1차 시운전에서와 같이 다시 확인하였으며 25-28%의 damper 열림도가 알맞았다. 배출가스의 온도는 왕겨층을 통과한 위치에서 90-100℃로 거의 일정하게 유지 되었으며 cyclone을 통과해도 온도가 거의 하강하지 않고 약 5-10℃정도 낮은 80-90℃정도이었고 1차 수냉응축관을 통과하면서 50-60℃, 2차 수냉응축관을 통과하면 40-50℃로 냉각되었다. 수냉응축관을 통과한 냉각수의 온도는 45℃정도로 배출가스온도와 비슷하였으며 공기로 배출되는 가스중에는 아직도 미응축된 탈이 남아있어 응축온도를 더 낮춰야 할 것으로 확인되었다.

다. 탄화물, 부산물량 측정 및 장치의 내구성 확인시험

3차탄화시험은 2차탄화시험에서 양질훈탄의 연속배출을 약 100분이상 유지한 운전조건을 적용하여 탄화물량과 배출가스 응축물량을 측정하기 위하여 시험했다(그림 11).

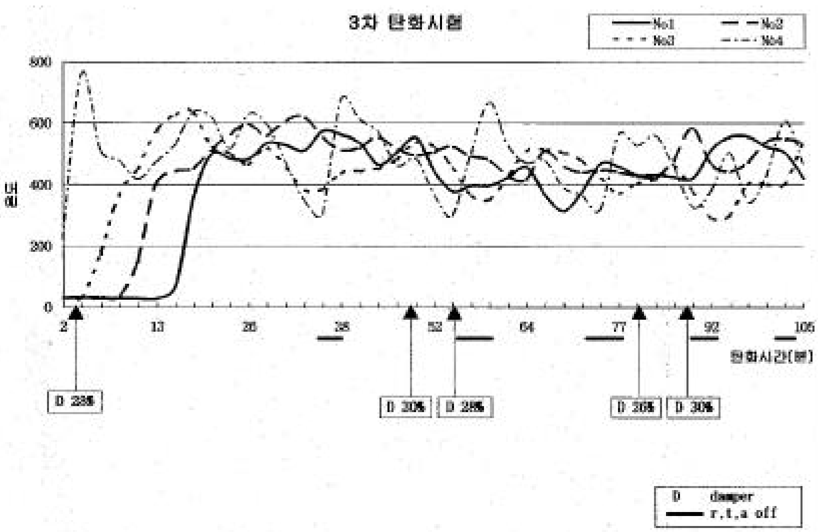


그림 11. 직화식 탄화장치 3차 시험

3차시험은 damper의 열림도를 28%로 고정하고 500-600℃ 온도층이 #1-2 온도계 위치로 내려가고 #4의 온도계 위치 온도가 300℃ 이하로 하강하면 배출을 정지시켜서 다시 공기 흡입구 상부위치인 #4의 온도를 500℃ 이상으로 연소시킨 다음 배출을 다시 시작하여 500℃ 이상의 온도가 탄화통 내에서 계속 유지되도록 시험운전했다.

着火 후 20분부터 양호하게 탄화된 왕겨(훈탄)의 배출이 시작되었으며 80분간 290Kg의 왕겨를 탄화했다. 80분 중 15분간 배출을 중단(4회)하여 훈탄의 배출시간은 65분이었다. 탄화통의 각 위치별 온도는 #2위치에서 가장 안정되어 500±50℃ 정도가 계속 유지되었으며 다음은 #1온도계 위치(하부)로 #2온도보다는 약간 낮으나 거의 500℃가 유지되었다.

따라서 배출 훈탄은 #2, #1의 위치를 통과하면서 500℃ 부근에서 탄화된 다음 배출되었음을 알 수 있다. #4의 온도가 가장 변화 폭이 컸다. 생왕겨가 투입되면 연소층에서 발생한 고열가스가 생왕겨층을 통과하여 가열되면서 하강하므로 생왕겨의 흡열반응 열분해가 진행되면서 280℃ 이상의 발열반응 분해온도대로 이전되는 층이다. #4의 온도가 왕겨 1차 열분해 온도대인 300-350℃일 때 정지시켜서 바로 아래에 위치한 공기흡입공으로 공기가 흡입되면 왕성한 발열분해가 진행

되도록 한 결과 배출정지 후 3-5분 이내에 600℃로 상승하였다. #4위치가 600℃로 상승되면 다시 배출하여 #2-1의 위치에서 500℃ 이상을 유지시킬 수 있었다.

550±50℃의 탄화온도를 damper의 열림도로 #2, #3의 위치에 고정시키고저 시도하였다. Damper의 개폐도 영향보다는 로타리 발브의 탄화물 배출속도 조정에 의한 탄화층 유지가 지배적인 것을 알 수 있었으나 시운전조건인 로터리 발브 4rpm(배출량 15L/분) 이하로 축소시키는 장치보완이 진행중이다.

배출가스의 응축효율은 시운전시험2 에서와 같이 왕겨층을 통과한 탄화통 상부의 expansion zone에서 90-100℃로 거의 균일하게 유지되었고 1차 수냉응축관을 통과한 가스온도는 60-65℃, 2차 응축관을 통과한 가스온도는 45-50℃로 냉각되었으며 expansion zone의 물기둥 압력차가 140mmH_2O로 생왕겨 충진시보다(표 4) 큰 負壓이 형성되었다.

공시한 왕겨는 수분 10.4%로 일반적인 풍건왕겨(유통왕겨)와 비슷하였다. 훈탄의 수율은 46V% 이었고, 배출가스 수냉응축관에 응축된 목초액은 32W%(수분 90%), 油液相 tar은 8%(수분60%)로 副産되었으며 2차시험에서 측정한 경향과도 비슷하였다. 그러나 45-50℃ 로 배출되는 응축후의 가스에서도 아직 미립의 tar가 섞여있는 것으로 확인되어 배출가스 온도를 상온(15-20℃)수준으로 더 낮추면 tar 생성량은 다소 증가할 것이다. 또한 배출가스 조성은 아직 분석되지 않았는데 연소가능물질이 상당량 혼합되어 배출될 것으로 예상되어 연료로서의 효율성도 검토되어야 한다.

그림 12. 직화식 탄화장치로 생산된 훈탄

제3절 결과종합

왕겨 열분해중 280℃ 이상에서 발생하는 발열량(2436 Kcal/왕겨Kg)을 280℃ 미만에서 요구되는 흡열량(320Kcal/왕겨Kg)으로 공급할 수 있는 직화연소식 탄화장치를 제작 시운전한 결과

- 왕겨층 1m 정도에서 550±50℃의 온도층을 유지하고 탄화가스를 수냉응축시켜 배출하는 연속탄화가 가능했다.
- 2차열분해 봉우리 온도인 320℃유지시 공기가 공급되면 급격히 탄화가 진행되어 탄화통내에서의 550℃ 연소층 유지는 쉽게 조정할 수 있었다.
- 탄화 시 발생되는 연소가스가 투입 왕겨층을 통과하면(통과층 50cm 이상) 90-100℃로 냉각되어 배출가스의 수냉응축이 매우 용이하였다.
- 연속시운전 결과 탄화물 생산율은 투입왕겨(수분10%)의 46%(V/V)이었으며 목초액 32%(W/W), 油液相 tar 8%(W/W)가 45-50℃에서 수냉응축되었다.
- 탄화장치의 시운전결과 취급온도가 中溫帶로서 안정적으로 안전성있는 운전이 가능할 것으로 판단되었으며 일반 철재제작 시험장치에서도 내구성을 기대할 수 있을 것으로 예상되었다.

제5장 수평식 간접탄화장치 제작 및 시운전

제1절 탄화장치 설치 및 기능

1. **수평식 탄화장치 파이로트 플랜트 설치 및 기능**

수평식 간접탄화장치의 설치도면(그림13)은 아래와 같으며 설치된 장치의 사진은 그림14, 그림15와 같다.

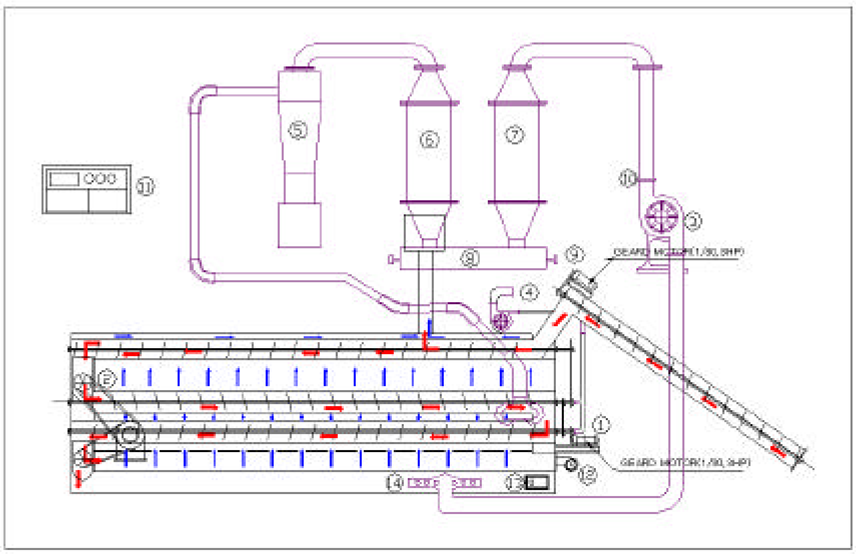


그림 13. 수평식 간접탄화 장치도면

도면설명

① 탄화관내 왕겨이송 스크류 구동모터

② 탄화물낙하 및 공기차단 로타리 발브 구동모터

③ 탄화중 발생가스 배출송풍기

④ 탄화관내 왕겨이송 수크류 봉 냉각용 송풍기

⑤ 배출가스 집진 싸이크론 ⑥ 탄화중 발생배출가스 1차 수냉응축탑

⑦ 2차수냉 응축탑 ⑧ 응축 목초액 및 탈(Tar) 수집통

⑨ 왕겨투입 스크류 구동모터 ⑩ 가스 송풍량 조절 댐퍼

⑪ CONTROLL PANNEL ⑫ 외부연료연소버너 ⑬ 온도 자동조절장치

⑭ 탄화중 발생가스 투입 및 연소버너

그림 14. 수평식 간접탄화장치 설치사진(왕겨 투입구쪽)

그림설명 ① #1탄화관(내경200mm 2개 병열) ② #2탄화관(내경 300mm 1개)

③ 탄화관내 스크류 구동모터 ④ #3탄화관(내경300mm 1개)

⑤ 외부연료 연소버너

⑥ 경유 공급통 ⑦ 왕겨투입 스크류관 ⑧ 연소실 가스

그림 15. 수평식 간접탄화장치 설치사진(탄화물 배출구 쪽)

① 탄화관 스크류 구동모터 ② 굴뚝 ③ #1탄화관 스크류 고정 베아링
④ #2탄화관 스크류 고정 베아링 ⑤ #3탄화관 스크류 고정 베아링
⑥ 탄화물 배출구 ⑦ 배출가스 집진 싸이크론 ⑧ 배출가스 水冷응축탑
⑨ 가스 배출량 조절댐퍼 ⑩ 탄화중 발생가스 배출송풍기

위의 그림에서 탄화장치의 구조와 간략한 탄화공정을 예상할 수 있을 것이다. 3번 탄화관 밑에 燃燒火室을 설치하여 경유를 연소하면 3번 탄화관을 가열하여 온도를 올리고 통과한 火室공기가 2번 탄화관을 가열하고 다시 1번 탄화관을 통과하면서 가열한 다음 굴뚝으로 배출된다.

왕겨투입 스크류관을 통해서 이송된 왕겨는 2개의 1번 탄화관으로 양분되어 투입된다. 투입된 왕겨는 매우 느린 속도로 탄화관내의 스크류 회전에 의거 이동되면서, 3번 탄화관 밑 火室에서 연소되는 열이 #3, #2 탄화관을 거쳐 올라오면서 낮은 온도로 #1 탄화관이 가열되어 왕겨의 유리수분을 증발시키는 건조기 역할을 하고, 건조과정에서 발생되는 수증기는 2번, 3번 탄화관내에서 발생하는 연소성 건류가스와 혼합되지 않도록 왕겨투입구를 통하여 대기중으로 방출한다.

1번 탄화관(건조관) 끝에는 로타리 발브를 구동시켜 건조된 왕겨를 2번 탄화관으로 낙하시키고 건조 발생되는 수증기는 2번 탄화관에서 발생하는 연소성

건류가스와 혼합되지 않도록 했다. 2번과 3번 탄화관에서 발생된 건류가스를 함께 모아 송풍 배출 BLOWER로 빨아들이면서 섞일 수 있는 먼지는 싸이크론에서 집진하고 건류가스를 수냉응축관에 통과시켜 수증기 및 低沸點 유기성 가스와 tar 등을 응축시키고 연소가 가능한 건류가스만을 화실로 불어넣어 연소시키는 장치이다.

왕겨투입 스크류관은 지름이 300㎜이고 스크류의 피치간격이 250㎜이며 스크류 rpm별 감속기 ㎐는 아래표와 같다.

표 20. 왕겨투입 스크류관의 회전수별 감속모터 정격용량(㎐)

구분 \ rpm	2	3	4	5
감속모터 ㎐	5	7.6	10.1	12.9
왕겨 이송량(kg/hr)	255	381	508	636

왕겨투입 스크류관의 스크류 회전수별로 탄화관내의 왕겨 이송량을 처리할 수 있는 능력은 아래와 같다. #1, #2, #3번의 탄화관의 왕겨이송 스크류는 감속기 1개에 연결되어 있으므로 #1 탄화관 스크류의 rpm이 결정되면 #2, #3 탄화관 스크류 회전속도는 자동 고정된다.

표 21. 왕겨투입 스크류관 투입량에 따른 탄화관 스크류의 회전수(rpm) 및 왕겨 이송량

왕겨투입 스크류의 rpm	탄화관 스크류의 소요회전수				왕겨 이송량 kg/hr	탄화관통과 소요시간 min
	#1탄화관	#2탄화관	#3탄화관	로타리 밸브		
2	2.5	2.94	2.94	4	255	35
3	4	4.72	4.72	9	381	22
4	5.3	6.25	6.25	12	508	17

왕겨투입 스크류관은 경사상태에서 상향 이동하므로 단면효율이 거의 1 정도로 이송되었다. 그러나 #1 탄화관에서는 건조에 의해 발생하는 수증기를 왕겨투입 스크류관과 연결되는 투입구를 통해서 배출시켜야 하므로 단면효율을 70%로 계산하였다. #2, #3 탄화관은 #1 탄화관의 회전수가 결정되면 자동적으로 회전수가 결정되는데 1, 2년차 시험에서 밝혀진 바와 같이 500℃ 정도에서 탄화되면 부피가 약 ½ 정도로 감소하므로 #2, #3 탄화관내의 이송능력은 충분히 여유가 있고 단면효율이 낮아서 건류가스의 탄화관내 이동이 자유스러워서 건류가스 흡입 송풍기에서 뽑아낼 때 가스의 이동에 지장이 없을 것으로 계산됐다.

로타리 밸브는 회전수가 많아 9rpm에서 감속모터의 정격용량(㎐)이 55 이므로 사실상 본 파이로트 플랜트는 왕겨투입 스크류관의 시험 rpm범위가 2 4이고 투입량은 255 508kg/hr(2.1 4.3㎥/hr)으로 파이로트 플랜트 시험용량으로는 적정한 처리량이었다.

파이로트 플랜트의 연소 실용량과 탄화관 및 외부로의 열손실에 의한 효율성을 높이기 위하여 탄화관과 가열 chamber의 벽과의 거리를 10㎝ 정도로하여 밀착시켰으며 그 동안 수행되었던 시험결과를 토대로 하여 500℃ 정도에서 약 15분 정도 체류되는 이송시간으로 설계된 제원과 일치했다.

제2절 시운전 결과

탄화장치의 공시험 결과 각 구동부의 이상유무를 확인하고 기능상 부적합한 장치를 발견하여 수차례 수정하였다. 가장 난이한 수정부분은 탄화관을 주철관으로 사용했는데 가열하면 팽창하여 화실구조물이 휘어져 나와 이를 수정하는데 많은 시간을 소비하였고, 특히 로타리 밸브의 케이스를 밀어내서 로타리 밸브 회전정지가 수차례 발생하여 최고 팽창길이까지 완충간격을 확보하는 구조수정이 있었다. 또한 탄화관내 스크류봉도 팽창하여 출구 쪽의 면에서 베아링 고정장착을 유동식 고정으로 수정하였으며 이와 같은 기계 및 구조적인 보완사항은 앞으로의 대형화 장치설계에 많은 참고사항으로 활용될 수 있는 제원들을 확보하는 유용한 경험들이었다.

표 22. 왕겨탄화 시험결과

구분	실험 소요시간 (분)	왕겨투입전 예열			왕겨투입 탄화시험			
		소요시간 (분)	경유량 (ℓ)	화실온도 (℃)	지속시간 (분)	투입량 (ℓ)	경유량 (ℓ)	훈탄생산량 (ℓ)
경유의존 탄화시험	220	100	21	786	114	2370	22	
건류가스 연소효과 탄화시험	195	90	19	905	105	2250	1.5	
	230	120	24	880	110	2400	1	1050

위 표에서와 같이 1회 시험에 약 3 4시간을 연속적으로 시험하였으며 탄화장치 예열 소요시간이 약 1.5 2시간 정도 소요되었다. 예열 시간은 화실온도가 900℃ 부근까지 상승시키는데 소요되는 시간으로, 시험계절이 4월 상, 중순으로 외기온도가 10 15℃이었으므로 동계기간과 하절기에 따라 예열시간이 다소 차이가 있을 것으로 생각된다. 본 장치로는 예열에 소요되는 경유소비량이 약 20 ℓ정도였으며 현재 장착되어있는 경유연소기로는 10분에 1 ℓ의 경유를 연소시켰다.

왕겨는 20 ℓ/min 정도의 속도로 투입되었고 경유로 탄화시킬 경우 왕겨 100 ℓ를 탄화시키는데 경유가 1 ℓ정도 연소되었으며 화실 온도는 900℃에서 1,000℃ 범위였으나 시간이 지속될수록 온도가 상승하여 탄화시험 종료시에는 약 1,000℃로 상승하여 왕겨투입량을 점차 증가시키면서 시험이 지속되었다.

처음 시작할 때 경유연소로 가열하여 900℃에 다달으면 왕겨를 투입하고 탄화중 발생 건류가스를 수냉응축탑을 통과시켜 화실에 송풍하여 착화시켰다. 왕겨가 정상적으로 탄화되면서 건류가스가 안정적으로 발생하여 연소가 시작되면 경유연소를 중단하고 경유 연소기에서 공기만 불어넣어 연소소요 산소공급만으로 건류가스의 연소가 순조롭게 진행되었으며 경유에 전연 의존하지 않고 탄화를 진행할 수 있었다. 탄화 지속시간은 약 100분 정도였으며 경유의존 탄화의 경우와 마찬가지로 왕겨 20 ℓ/min가 자체 발생하는 건류가스 연소로 순조롭게 탄화되었다. 이 결과는 본 과제의 최종 연구목표로서 확실한 성공이었음을 보여주는 성과이었다.

그러나 #2, #3 탄화관에서 수냉응축탑으로 건류가스 유도하는 과정과 수냉응축탑의 pipe cell에 탈이 엉겨 붙어서 점차 유도관을 메꾸어 막히는 문제점이

발생하였고, 특히 탄화관에서 수냉응축기까지의 유도관에 달라 붙은 cake-scale 은 견고하게 굳어서 제거하기가 곤란할 정도이었다. 유도관의 일부 연결 또는 점검공으로 공기가 유입되어 건류가스에 혼합되면 착화 연소되어 가스 유도관속에서 발화되며 온도가 900℃ 이상으로 승온하는 경우가 발생하였다. 수냉응축탑 속으로 통과하는 pope-cell에도 탈이 응축되어 pipe가 점차 막히는데 왕겨 500kg 정도를 탄화시키면 응축탑을 해체하여 pipe-cell에 응축되어 있는 탈을 제거 청소해야하는 문제점이 발견되었다. 수냉응축탑을 통과하면서 木酢液이 副産되어 상품화연구가 기대되지만 이용성이 없을 경우에는 공해물질로서 수질오염 또는 토양오염물질로 취급될 수 있는 염려도 갖게 되었다. 최근 숯에 대한 관심이 높아지면서 목초액에 대한 관심도 커지고 있으므로 왕겨 목초액에 대한 성분비교분석 및 이용성에 대하여 다음 장에서 상세히 보고하였다.

그러나 본 탄화장치의 운전 가동면에서 수냉응축탑의 빈번한 정비는 생산효율 및 생산비에 부담을 주는 요인이므로 수냉응축 고장을 제거하고 건류가스를 직접 연소로화실로 유도하여 연소시키는 점을 착안하였다. #2, #3 탄화관에서 발생하는 건류가스에서 응축한 목초액의 조성 왕겨(수분 10% 정도) 투입량의 30 w%) 을 보면 유기물(탄소 화합물)이 약 15%이고 나머지 85%가 수분이지만 油性탈(발열량 10,000cal/g)이 왕겨 투입량의 5 10% 정도로 건류가스에 함유되어 있으므로 이들 탄소물질의 연소에 의하여 수분이 영향을 주는 연소효율을 상쇄할 것으로 계산되었다. 따라서 #2, #3 탄화관에서 유도한 건류가스를 수냉응축탑을 거치지 않고 연소로에 직접 투입하여 연소시키면서 탄화시험을 실시했다. 표 22에서와 같이 왕겨 투입전 예열은 경유버너로 연소실 온도를 850℃ 부근까지 상승시켜 탄화관을 예열시킨 다음 왕겨를 투입하고 예열된 탄화관으로 왕겨가 통과하면서 탄화 분해되어 건류가스가 왕성하게 배출하면 경유버너 연소를 정지시키고 직접유도 건류가스를 점화시켜 탄화를 계속시켰다. 直投乾溜가스 연소에 소요되는 2차 공기량 비율 조정을 위한 몇 차례의 直投燃燒구조개선을 거쳐서 시험에 성공하였다. 왕겨 2,150 ℓ를 100분 동안 투입하면서 건류가스를 燃燒爐에 直投 연소시켜 가동한 결과를 요약하면 경유버너를 정지시키고 直投건류가스만으로 연소실 온도를 750 800℃로 100분간 유지시키면서 930 ℓ의 훈탄을 생산하였고, #1 탄화관을 220 230℃, #2 탄화관은 350 360℃. #3 탄화관은 530 550℃로 안정

되게 유지되면서 순조롭게 탄화물을 생산할 수 있었다.

또한 건류가스 연소만으로도 화실의 온도는 점차 상승하여 약 1,000℃부근까지 상승하는 경향으로 보아 장치규모가 확대되어 왕겨투입량이 증가하고 열효율을 높이면 오히려 탄화에 소요되는 열보다 초과되는 발열량으로 일부 건류가스를 타 목적으로도 활용될 수 있는 가능성이 전망된다.

건류가스의 연소와 경유의 연소는 기체연료 액체연료의 차이로 인하여 연소특성이 다르므로 연소실의 구조를 기체연료 연소특성에 맞게 수정되어야 할 점도 검토되었으며 수냉응축탑에서의 응축온도, 탄화관 스크류봉 냉각공기의 열을 이용한 2차공기의 가열 투입등이 보완할 수 있는 열효율 향상요인으로 지적할 수 있었다.

제3절 결과종합

1. 수평식 간접탄화장치의 시운전결과 탄화로 화실의 온도를 900℃까지 예열하는데 20 ℓ의 경유를 100분 정도 연소하였고 900℃ 승온이후 왕겨를 투입한 결과 경유 1 ℓ에 100 ℓ의 왕겨를 탄화시킬 수 있었다.

2. 왕겨의 탄화가 안정된 후 배출되는 건류가스를 수냉응축탑을 투입 연소시킨 결과 분당 20 ℓ의 왕겨투입시 외부연료(경유)의 연소없이 건류가스 연소만으로 탄화가 약 100분 이상 지속되었다.

3. 건류가스를 수냉응축관에 통과시키지 않고 直投燃燒시킨 결과 火室의 온도가 750℃ 이상으로 유지되면서 수냉응축탑을 통과시킨 건류가스 연소에 의한 탄화조건과 같이 순조롭게 100분이상 지속되는 탄화시험 운전이 가능했다.

제6장 참여기업[(주)풍농]의 용성인비제조 용성로(熔成爐)의 열수지 조사

제1절 가동현황

참여기업인 풍농비료(주)의 용성인비 공장(충남 서천 장항읍)은 1965년에 준공하여 2개의 용성로에서 12만톤/년의 용성인비를 생산하는 비료공장으로 용성인비의 수요가 감소하여 약 7만톤/년 정도를 1個爐만 가동하여 생산하고 있다.

표 23. 용성로 가동현황(96년도).

구분	현황	비고
총가동 시간	7,296시간/년	304일 (24시간 기준)
제품생산량	67,457톤/년	222톤/24시간
원료 사용량		
인광석	41,949톤/년	622 kg /제품톤
사문석	28,069톤/년	416 kg / 〃
BC오일	9,864kℓ/년	146.2 ℓ/ 〃

96년도의 용성로 가동현황은 304일 동안에 67,500톤의 제품을 생산하였으며 용성인비 1톤 생산에 소요되는 원료는 인광석 622 kg, 사문석 416 kg, 벙커-C油 146 ℓ가 소요되었고 시간당 벙커-C油 연소량은 1,385 ℓ이었다.

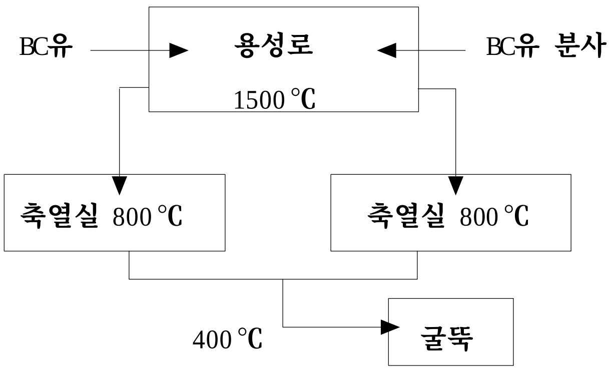


그림 16. 용성로 운전중 부위별 온도변화

용성인비 제조공정별 온도변화는 그림 16과 같다. 인광석과 사문석 쇄석(碎石)을 약 6:4로 혼합하여 용성로에 투입하고 벙커-C油를 爐의 양측에서 교대로 분사연소시켜 1500℃에서 혼합물을 녹여 흘러내린다. 이 용융물을 고압의 냉각수로 급냉시켜서 침전시킨 다음 침전물을 건져서 탈수시킨후 건조기에서 건조하여 분쇄한 것을 용성인비라고 한다. 이 공정에서 연소가스가 1500℃에서 물질을 녹인 후 폐열가스를 축열실로 이송시켜 축열물질에 800℃로 열교환시킨후 400 500℃의 폐가스는 연도(煙道)를 통과한 후 굴뚝으로 배출된다.

제2절 배출가스의 열량

표 24. 용성로 가동시 열이용율

구분	항목	사용열량 (천Kcal/hr)	%
원료투입 가열	인광석 사문석	1,606.3 1,354.2	12.3 10.4
원료휘발분해	인광석 분해 사문석 분해 용융	384.7 472.0 904.2	3.0 3.6 6.9
용성로 및 축열실 가열 방열		2,596.4	19.1
방출열	용융물 폐가스	3,433.5 2,384.0	26.4 18.3
계		13,027.1	100

※ BC유 발열량 : 1385 ℓ × 0.97 × 9,700 Kcal/kg = 13,027.1천 Kcal/kg

1일 220톤의 용성인비 생산에 소요되는 BC유의 연소량은 1,385 ℓ/hr로 13,027천 Kcal/hr의 열량이 발생하며 400 500℃의 폐가스로 배출되는 열량은 2,384천 Kcal/hr 정도로 산출된다. 이 폐가스중 일부는 용성인비의 수쇄품 건조에 이용하는데 축열실을 통과하여 연도를 경과하는 폐가스 측정치는 표 25와 같다.

표 25. 배출가스 측정치

조사시기	가동상태	온도 ℃	유량 sm^3/hr	유속 m/sec	비고	수쇄 건조기 이용량
4/11 `97	원료투입후 1시간	554	32,102	8.6	춘계로 대기습도가 낮고 고기압으로 동압이 2.3 mmH_2O 이었음.	
	3시간	538	32,378	8.5		
	5시간	536	32,446	8.5		
	평균	543	32,309	8.5		
6/9 `97	1시간	468	34,906	8.7	비가 많이 내려서 습도가 높았으며 연도바닥에 침출수 유출되어 열손실과 수분이 많았음 (동압 3.1 mmH_2O)	25,065 sm^3/hr
	3시간	460	37,749	10.0		
	5시간	462	35,752	9.6		
	평균	463	36,136	9.4		

※ 1회 투입후 6시간 용융 가동

배출가스의 활용성을 검토하고저 고기압의 건조한 봄철 날씨와 강우량이 많은 직후(130㎜/5월 28 29일, 6월4일)의 초여름 계절에 배출가스를 측정하였다. 건조한 봄 계절에 측정한 배출가스는 500℃ 이상의 온도로 32,000 sm^3/hr 이었으나, 강우량이 많은 직후에 측정한 수치는 온도가 80℃정도 낮으나 배출량은 4000sm^3/hr가 많았다. 이는 비고에 지적된 바와 같이 공장이 금강하구에 인접하여 있고 매립간척지이므로 강우량이 많으면 연도바닥에 지하수가 침출되어 유출되므로 유출 지하수의 증발로 열이 소모되고 수증기가 첨가되어(가스중 수분함량이 10.3%) 유량도 증가된 것으로 진단되었다.

수쇄품(水碎品) 용성인비의 건조를 위하여 굴뚝으로 투입되기 직전의 연도에서 배출가스를 따내 건조기에 투입하는데 그 량이 배출가스의 70%정도이므로 현재의 공정으로는 나머지 30%정도만이 활용 가능한 것으로 검토되었다. 용성인비 수쇄품 건조에 활용하고 나머지 가스량은 11,071sm^3/hr인데 이 개스의 열량은 $Q = 11,071\ sm^3/hr \times 0.254\ kcal/sm^3℃ \times (460 - 140)℃$ 로서 활용할 수 있는 열량은 90만 kcal/hr정도로 계산되었다. 표18에서 폐가스로 배출되는 총열량 240만 kcal/hr의 약 37%로서 이론치에 거의 일치하는 열량이었다.

표 26. **배출가스의 조성**

조사시기	먼지 mg/m³	SO_2 ppm	NO_x ppm	HF ppm	O_2 %	노점 ℃
원료투입후						
1시간	241.3	302.4	191	33.7	8	
3시간	147.8	356.7	263	18.1	9	140℃
5시간	145.7	372.2	189	6.4	10	

연도로 배출되는 가스의 조성은 표26과 같다. 폐가스에느 인광석의 조성성분인 불소(2.9%)가 용융시 50%이상 휘산되어 가스에 평균 20 ppm정도 함유되었으며 SO_x와 NO_x도 상당량 함유되어 장치를 심하게 부식시키는 것으로 알려졌다. 참여기업 공장에서도 폐가스를 이용한 폐열 보일러를 설치하였는데 가스의 부식성이 강하여 배관이 침식되어 활용하지 못한 사례가 있었으며 특히 가스의 노점(露点) 온도가 높아(140℃) 부식이 더욱 촉진될 것으로 검토되었다. 이 폐가스를 활용하기 위해서는 불소에 내부식성인 재질을 찾아야 하는데 500℃의 열과 높은 노점에 견딜 수 있는 재료의 선택은 용이하지 않을 것으로 사료된다.

제3절 결과종합

- 용성로 배출가스의 온도는 450 550℃이며 배출량은 3만 3만5천 s㎥/hr의 공기가 8 10㎥/sec로 배출되나 배출공기의 70%를 용성인비 건조열로 재활용하고 약 11,000s㎥/hr(715천 kcal/hr)의 가스량이 가용 배출량이었다.
- 배출가스는 露点이 140℃이고 SO_x, NO_x, HF 함량이 높은 부식성인 강한 물질을 함유하고 있어 폐열 보일러에 의한 열 회수를 실패한 사례가 있었다.

제7장 목초액 ·탈의 활용성 연구

제1절 서론

목초액은 보통 목재를 탄화(열분해)하는 과정에서 발생하는 연기를 냉각시켜 얻어지는 응축물을 일정기간동안 靜置한 다음 분리된 상층(硬質油)과 하층(重質油)을 분리 제거한 가운데층의 수용액을 말하며 담적갈색 내지는 적갈색을 띠고 특유의 냄새를 지니고 있다. 외국에서는 오래전부터 목초액을 항균, 살균, 보존성 향상, 항산화 효과 및 가공식품의 향취개선을 목적으로 식품용 첨가제로 사용하여 왔다(Maga and Chen, 1985; Pszczola, 1995). 근래에는 특히 일본에서 목초액의 활용성에 대한 많은 연구가 수행되어 현재까지 토양살균, 축산 분뇨의 탈취 및 작물의 해충 기피, 퇴비 발효촉진, 식물생장 및 뿌리생육 촉진효과 등 여러가지 효과를 지니고 있음이 밝혀져 있어 목초액의 활용성은 앞으로도 더욱 증대될 것으로 판단된다(杉浦와 古谷, 1983). 국내의 경우 원래 목재를 사용하여 목탄(숯)을 제조하는 과정에서 목초액이 부산물로서 얻어졌으나 최근에는 여러 회사에서 목초액을 제조하여 미량요소 복합비료로서 비료나 농약의 보조재료 및 가축사료 첨가제로 활용되고 있다. 목초액의 제조에는 활엽수와 침엽수의 원목, 재제목, 톱밥, 수피 또는 대나무류, 오가라이트 등이 많이 사용되고 있으나 사용된 재료에 따라 얻어지는 목초액의 품질이나 성분조성이 다르기 때문에 품질 균일성에서 문제점이 대두될 수 있으며, 최근에는 산림자원의 고갈로 양질의 재료 확보가 갈수록 어려워지고 있는 형편이다

한편 왕겨는 벼를 도정하는 과정에서 생산되는 부산물로서 벼를 도정할 때 약 19% 정도의 수율로 생산되기 때문에 쌀을 주곡으로 하는 우리나라의 왕겨 생산량은 결코 무시할 수 없는 정도의 량으로서 국내에서는 왕겨를 퇴비재료, 가축배설물 처리를 위한 보조자재, 작물 자재로 사용되고 있으나 수익성에 크게 비중을 두지 않는 부산물로 취급되어 적절히 활용되고 있지 못하고 있다. 원료수급 측면에서 볼 때 왕겨는 국내에서 농업 부산물로서 산업화할 수 있는 물량수준으

로 연중 공급이 가능하고 일반 목재를 사용할 때보다 원료의 품질이 균일한 장점이 있다. 또한 왕겨를 사용한 훈탄 제조과정에서 발생하는 연소 배출가스는 환경공해의 원인물질로서 작용할 수도 있기 때문에 이를 응축시켜 얻어지는 목초액의 활용성이 개발된다면 보다 바람직할 것으로 판단된다. 따라서 본 실험에서는 왕겨를 탄화하는 과정에서 다량 생성되는 응축물(왕겨 목초액)의 활용가능성을 조사하기 위하여 왕겨 목초액의 중의 유기물질 및 내용성분 조성을 분석 조사하고 목재로 제조되어 현재 국내에서 미량요소 복합비료로 시판되고 있는 목초액중의 유기물질 함량 및 그들의 성분조성을 상호비교 검토하였다.

제2절 재료 및 방법

1. 시료

실험에 사용한 왕겨 목초액은 제4장과 제5장에서 기술한 바와 같이 수직식 직화연소 탄화장치와 수평식 간접 탄화장치를 사용하여 탄화하는 과정에서 얻어진 냉각 응축물을 실온에서 약 3개월간 방치하여 분리된 상층의 硬質油와 하층의 重質油(pitch)를 주의하여 제거한 다음 가운데 층(왕겨 목초액)만을 취하여 시료로 하였다. 목재를 이용하여 제조된 목초액은 각 회사로부터 직접 입수하여 사용하였다.

2. 유기물질 분리 및 분석

왕겨 목초액 5g 또는 시판 목초액은 50g을 취하여 증류수 100㎖와 내부표준물질 용액(ethyl caproate 250ul/㎖) 20㎖를 가한 다음 dichloromethane(200㎖ x 3회)으로 추출하였다. 추출물은 무수황산 나트륨으로 탈수후 여과한 다음 감압농축하여 유기물질을 얻었다. 또한 직화식 탄화법에 의해 얻어진 목초액 50g을 dichloromethane(DCM)으로 추출한 다음 추출물은 HCl, $NaHCO_3$ 및 NaOH의 5% 수용액을 사용하여 순차적으로 추출(150 ㎖ x 3회)하였다. 이어서 5% HCl 추출액은

2N NaOH을 사용하여 알칼리(pH 11)로 조절한 다음 DCM으로 추출(200 x 3회)후 농축하여 염기성 성분분획(basic fraction)을 얻었다. 5% $NaHCO_3$ 수용액과 5% NaOH 수용액으로 추출한 추출물은 10% 염산 수용액을 사용하여 산성(pH 2)으로 조절한 다음 DCM으로 추출하여 산성성분 분획과 페놀성분 분획 및 중성성분 분획으로 구분하였다.

DCM 추출물과 각 분획의 GC 및 GC-MS 분석조건은 표 27에서와 같으며, 성분의 확인은 GC-MSD를 사용하여 각 성분의 mass spectrum을 얻은 후 HP 59970C Chemstation data system에 의한 library searching, 문헌상의 mass spectral data와 비교하여 동정하였다. 각 성분의 함량은 GC에서 각 성분과 내부표준물질과의 detector response를 1.00으로 간주하여 계산하였다.

표 27. 왕겨 목초액중의 유기물질 구성성분 분석조건

- Gas chromatography(GC)
  - Instrument: Hewlett-Packard(HP) 5880A Gas chromatography(GC)
  - Column: Supelcowax 10 fused silica capillary(60 m × 0.32 mm)
  - Temperature: 50°C(5분) → 2°C/분 → 230°C(50분)
  - Injector & detector temperature: 250°C
  - Carrier gas: Nitrogen(1.0 ml/분)

- Gas chromatography(GC)-Mass Spectrometry(MS)
  - Instrument: HP 5890GC, HP 5970 mass selective detector(MSD)
  - Column: Innowax fused silica capillary(50 m x 0.20 mm)
  - Temperature: 40°C(5분) → 2°C/분 → 220°C(40분)
  - Injector & Interface temperature: 250°C
  - Carrier gas: Helium(1.2 ml/분)
  - Ionization voltage: 70 eV

3. 다핵 방향족 탄화수소의 분리 및 분석

목초액중의 다핵방향족 탄화수소는 Gomaa 등(1993)의 방법을 다소 변형하여 분리하였다. 즉 목초액 시료 50g을 취하여 cyclohexane으로 추출(100㎖ x 3회)한 다음 분석과정에서 다른 성분에 의한 방해를 최소화 하기 위하여 cyclohexane 추출물은 5% HCl, 5% $NaHCO_3$ 용액, 5% NaOH용액으로 세척(50㎖ x 3회)하여 염기성, 산성 및 페놀성 유기물질을 제거하였다. 이어서 cyclohexane 용액은 무수황산 나트륨으로 탈수 여과한 다음 약 5㎖로 감압농축 하였다. 농축액은 Florisil (수분 2% 함유) 10g, 무수황산 나트륨 2.5g을 충진하고 그 위에 sea sand(1cm)를 충진한 칼럼(14.5cm x 25cm)에 점적한 다음 n-hexane(50㎖, 분획 1), DCM을 각각 30%(분획 2), 50%(분획 3), 70%(분획 4) 함유하는 hexane용액 각각 100㎖씩를 사용하여 순차적으로 용출하였다. 이어서 2-4 분획은 합하여 30℃ 이하에서 감압농축한 다음 cyclohexane 2㎖에 용해시켜 액체크로마토그라피(HPLC)로 분석하였다.

HPLC는 Waters제 U6K Rheodyne injector와 486 detector 및 Model 510 pump를 사용하였다. HPLC분석용 칼람은 Supelcosil-PAH(15cm x 4.6cm)를 사용하였고, 검출기는 UV 검출기(254nm)를 사용하였다. 분리용매는 acetonitrile과 증류수 혼합액(60:40) acetonitrile(100%)를 사용하여 gradient mode로 분석하였으며 용매의 유속은 1.5㎖/분으로 하였다. 각 성분은 PAH standard mixture(Supelc)를 사용하여 동일한 조건으로 분석하면서 머무름시간 비교에 의해 확인하였다.

제3절 결과 및 고찰

1. 목초액의 유기물질 함량 및 성분조성

목초액의 유기물질 조성은 사용된 목재의 종류에 따라 약간씩 다르지만 보통 수분이 80 90%를 차지하고 나머지 10 20%가 유기물질이다(城代 등, 1989; 岸本 등, 1997). 왕겨를 탄화하는 과정에서 얻어진 목초액과 목재를 사용하여 제조된 시판 목초액중의 유기물질 함량(dichloromethane 추출물 기준)을 비교한 결과는 표 28과 같다.

표 28. 왕겨탄화 목초액과 시판 목초액의 유기물질 함량 비교

구 분	제조회사	사용 목재	DCM 추출물 수율(%)	비 고
왕겨 목초액		왕 겨	11.9	직화식 탄화응축물
		왕 겨	8.5	간접탄화식 응축물
목초액(서광그린-엠)	서광 그린-엠	참나무	0.58	미량요소 복합비료
목초액(바이탈-280)	한국열탄(주)	참나무	0.92	미량요소 복합비료
목초액(활초액)	청정사업(주)	불 명	1.64	미량요소 복합비료

왕겨 탄화과정에서 생성된 목초액중의 유기물질 함량은 8.5 11.9%로서 직화식 탄화 응축물이 간접 탄화식 응축물에서보다 높았다. 또한 왕겨 탄화 목초액과 시판 목초액의 유기물질 함량을 비교했을 때 왕겨탄화 목초액이 시판 목초액보다 유기물질이 5 20배 가량 많이 함유되어 있었는데 이러한 원인은 목초액중의 유기물질 함량이 사용한 목재의 종류나 채취방법에 따라 달라지기기 때문에(Fujimaki 등, 1974; Yatagai 등, 1988; 城代 등, 1989) 사용원료의 차이에 기인하기도 하지만 보다 큰 원인은 시판 목초액의 대부분이 원액을 일정한 농도로 희석하여 시판하기 때문으로 판단된다.

목재로 제조한 목초액의 유기물질 조성은 보통 중성성분 분획이 0.2 12%,

페놀성분 분획이 6 27%, 산성성분 분획이 57 93%, 염기성 분획이 0.1 5% 범위로서 이들의 조성 또한 사용 목재의 종류나 열분해 온도에 따라 크게 달라지는 것으로 보고되어 있다(Fujimaki 등, 1074; 城代 등, 1989; Guillén 등, 1996; Guillén and Manzanos, 1996). 왕겨를 직화식으로 탄화시 얻어진 목초액에 함유된 유기물질을 화합물의 특성에 따라 분획한 다음 관능에 의해 향 특성을 평가한 결과는 표 29와 같다.

표 29. 왕겨 목초액(직화식)의 분획별 유기물질 함량 및 관능특성

구 분	비율(%)	냄새 특성
중성성분 분획	18.5	약한 꽃향기, 과일향기
페놀성분 분획	54.9	약품 냄새, 연기 및 그을음 냄새
산성성분 분획	25.2	강한 산취
염기성분 분획	1.4	구수한 냄새, 냄새가 약함

왕겨 목초액의 유기물질은 페놀성분 분획이 54.8%를 차지하였고 산성성분 본획이 25.2%, 중성성분 분획이 18.5%, 염기성 분획이 1.4%를 차지하여 문헌에 보고된 목재로 제조한 목초액에 비해서 페놀성분과 중성성분 분획의 비율이 높은 반면 산성성분 분획의 비율은 낮았다(Yatakai 등, 1986; 城代 등, 1989). 각 분획의 냄새 특성을 보면 중성분획은 약한 꽃향기와 과일냄새를 지니고 있었고 산성성분 분획은 휘발성 유기산에 기인하는 강한 산취를 지니고 있었으며 페놀성분 분획을 약품냄새와 강한 그을름 냄새(smoky odor)를 지니고 있었다.

한편 페놀성분 분획과 산성성분 분획을 capillary GC에 의해 분석한 결과는 그림 17과 같고, GC-MS를 사용하여 각각의 성분을 구조동정한 결과는 표 30 및 표 31과 같다. 페놀성분 분획으로부터 29종의 성분을 동정하였으며 그 중 phenol (25.5%), ethyl cyclopentenolone (15.6%), 2-Hydroxy-3-methylcyclopentenone (12.4%), 4-methylphenol(5.7%), 2-methoxy-4-methyl phenol(5.3%) 등의 함유비율이 높았다. 페놀성분은 목초액이 나타내는 항산화 효과 및 미생물 생육억제 효과 주요 원인물질이면서(Pszczola, 1995 ; Guillén and Ibargoitia, 1988) 목초액 특유의 냄새의 원인물질들이기도 하다(Yatagai 등, 1988; 城代 등, 1989). 산성

성분 분획으로부터 19종의 성분을 동정하였으며 그중 acetic acid(31.0%), propionic acid(24.3%)가 주성분이었으며, 이외에도 butyric acid(6.8%), 2-butenoic acid(6.4%)의 함유비율이 높았다. 휘발성 유기산은 목초액의 pH에 영향을 주는 성분들로서 목초액이 지니는 여러 가지 생리활성은 물론 자극취의 원인물질로서 작용한다(城代 등, 1989 ; Guillén and Ibargoitia, 1998).

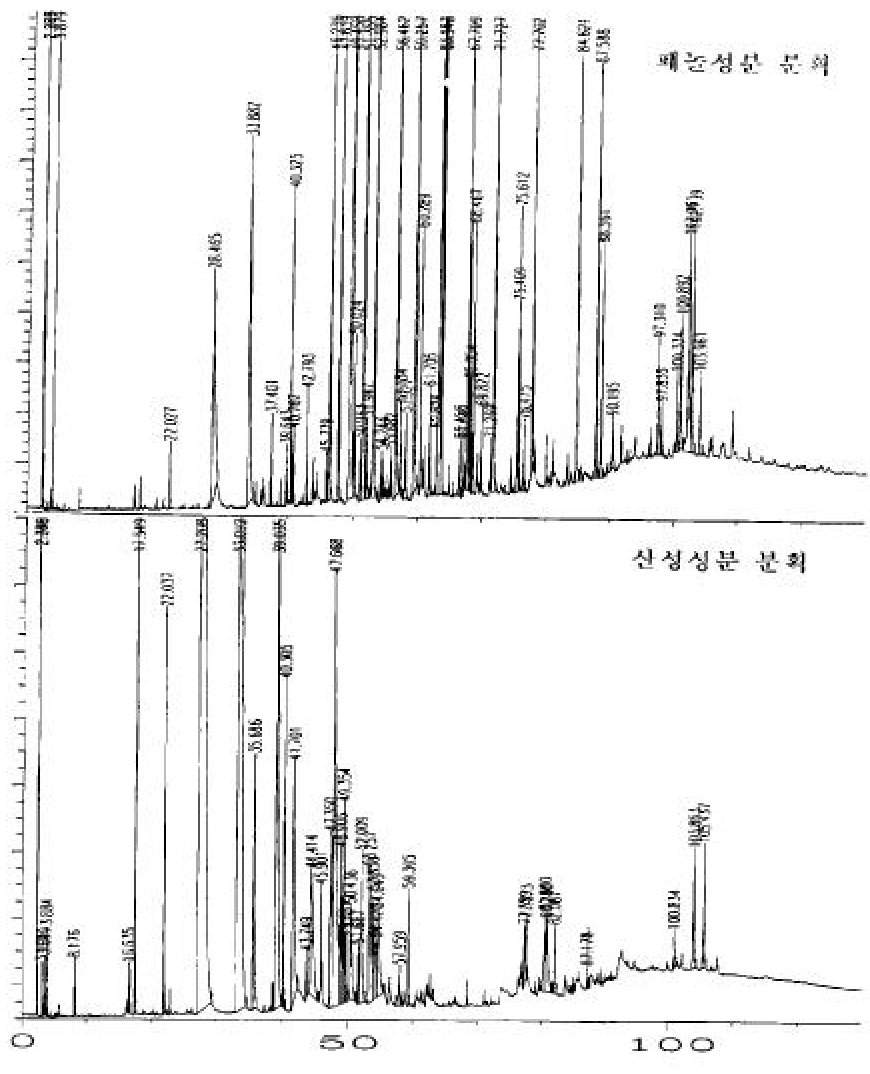


그림 17. 왕겨 목초액(직화식)에 함유된 유기물질중의 페놀성분 분획과 산성성분 분획의 가스 크로마토그램

표 30. **페놀성분 분획에서 확인된 주요성분**

RT (min)	성 분 명	Peak area (%)
28.465	Acetic acid	1.98
33.882	Propionic acid	2.14
37.401	iso-Butyric acid	0.19
39.643	Butyric acid	0.18
40.325	Furfuryl alcohol	0.60
42.793	3-Methyl-2(5H)-furanone	0.24
45.779	3-Ethyl-4-methyl-2,5-furandione	0.11
47.639	2-Butenoic acid	0.95
49.458	2-Hydroxy-3-methyl-3-cyclopentenone	12.35
50.024	3,4,4-Trimethyl-2-pentenal	0.45
50.355	2-Methoxyphenol(guaiacol)	15.59
54.244	2,6-Dimethylphenol	0.10
56.462	2-Methoxy-4-methyl phenol	5.27
59.257	Phenol	25.35
60.289	4-Ethyl guaiacol	0.24
61.705	Ethyl phenol	0.13
62.824	3,4-Dimethyl phenol	5.73
63.162	4-methyl phenol	2.78
63.543	3-Methyl phenol	0.60
68.467	Ethyl phenol	4.31
71.727	2,6-Dimethoxy phenol+eugenol	1.07
77.702	2,3-Dihydrobenzofuran	1.61
84.621	Vanillin	1.01
87.588	Acetovanillone	0.57
97.310	1-(3-Hydroxyphenyl) ethanone	0.35
100.892	4-Hydroxy-3,5-dimethylbenzaldehyde	0.46
102.061	4-Hydroxy benzaldehyde	1.13

표 31. **산성성분 분획에서 확인된 주요성분**

RT (min)	성 분 명	Peak area (%)
16.635	3-Hydroxy-2-butanone(acetoin)	0.14
17.549	1-Hydroxy-2-propanone	2.22
22.039	1-Hydroxy-2-butanone	1.30
27.208	Acetic aid	31.03
33.092	Propionic acid	24.28
35.686	iso-Butyric acid	1.78
39.035	Butyric acid	6.77
40.325	3-Methyl butanoic acid	1.05
41.701	cis-2-Butenoic acid	2.61
44.414	Valeric acid	2.10
45.901	3-Butenoic acid	0.68
47.639	2-Butenoic acid	6.40
48.906	4-Pentenoic acid	1.10
49.458	3-Methyl-2-butenoic acid	1.15
52.009	Hexanoic acid	1.38
53.257	2-Methylcrotonic acid	1.60
57.927	2,4-pentadienoic acid	0.20
82.087	Benzoic acid	0.32
105.437	1,2-Benzendiol	0.84

한편, 직화식 탄화장치로 제조한 왕겨 목초액에서 분리한 유기물질중 중성 성분 분획의 GC 크로마토그람은 그림 18과 같고 GC-MS에 의해 확인된 성분들은 표 32와 같다. 중성 분획에서는 23종의 성분을 동정하였으며 페놀성분 분획이나 산성 분획에서와 같이 뚜렷하게 많이 함유된 성분은 없었으나 3-Methyl-2-cyclopentenone(10.6%), furfural(10.5%), 2-Methyl-1-cyclopenten-1-one(5.1%), 2-cyclopenten-1-one(7.7%), furfuryl alcohol(2.5%), 2-Methyl-2(5H)-furanone (2.9%)의 함유비율이 높았다. 특히 중성성분 분획에서 검출되는 furan, furanone, pyran 유도체들은 식물체나 식품을 고온에서 가공할 경우 주로 당류가 열분해되어 생성되는 성분들로 탄 냄새(burnt odor) 또는 설탕태운 냄새(burnt sugar-like odor)를 지니고 있어 식품용 향료로서 널리 사용되고 있기도 하다.

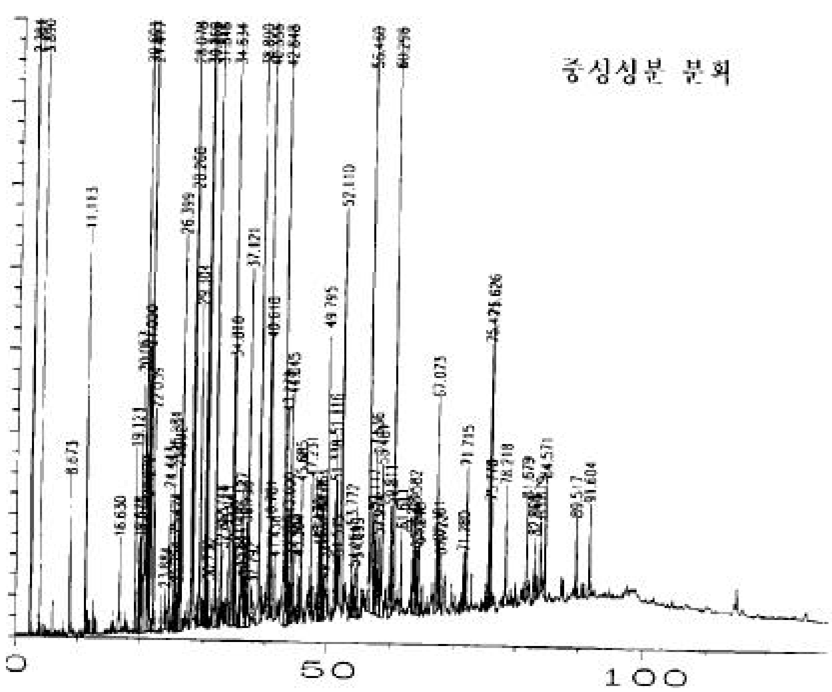


그림 18. 왕겨 목초액(직화식)에 함유된 유기물질중의 중성성분 분획의 가스 크로마토그램

표 32. **중성성분 분획에서 확인된 주요성분**

RT (min)	성 분 명	Peak area (%)
8.673	3-Penten-2-one	0.27
11.113	Cyclopentanone	0.85
16.635	Acetoin	0.33
19.121	2-Ethyl furan	0.51
19.678	2,5-Dimethyl-2-cyclopentenone	0.28
20.601	2-Cyclopenten-1-one	7.69
21.417	2-Methyl-1-cyclopenten-1-one	5.14
22.039	1-Hydroxy-2-butanone	0.64
24.443	4-Hydroxy-3-hexanone	0.50
26.399	2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	1.50
28.078	2-Furfural	10.53
29.304	5-Methyl furfural	0.20
30.262	Furfuryl acetate	3.13
30.495	3-Methyl-2-cyclopentenone	10.62
30.730	Benzaldehyde	0.17
31.846	2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	3.08
34.634	5-Methyl-2-furfural	3.67
36.127	2-Acetyl-5-methyl furan	0.64
37.121	3-Ethyl cyclopenten-1-one	1.56
38.890	Furfuryl alcohol	2.54
42.793	2-Methyl-2(5H)-furanone	2.92
51.116	Guaiacol	0.59
60.289	4-Ethylguaiacol	2.19

2. 왕겨 목초액과 시판 목초액의 유기물질 조성 비교

왕겨의 탄화과정에서 얻어진 목초액과 미량요소 복합비료로 현재 시판되고 있는 3종의 목초액을 수집하여 GC 및 GC-MS에 의해 분석한 GC 크로마토그램은 그림 19 및 그림 20과 같다. 왕겨를 사용하여 직화식과 간접탄화식에 얻어진 목초액의 GC profile(그림 19)은 매우 유사한 경향을 보였으며, 왕겨 목초액(직화식)과 시판 목초액의 GC profile을 비교했을때(그림 20) 전반적으로 유사한 경향을 보였으나 왕겨 목초액이 시판 목초액에 비해 머무름시간 90분 이후의 성분들이 많이 검출되는 경향을 보였다.

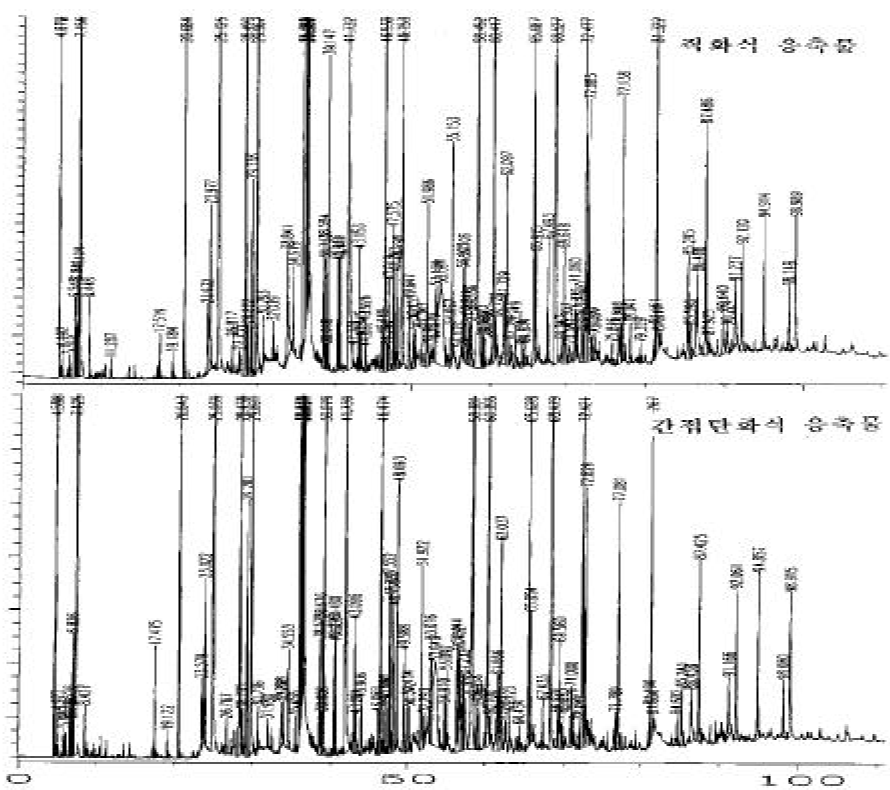


그림 19. 직화식과 간접탄화식으로 얻어진 목초액에서 분리한 유기물질의 가스 크로마토그램 비교

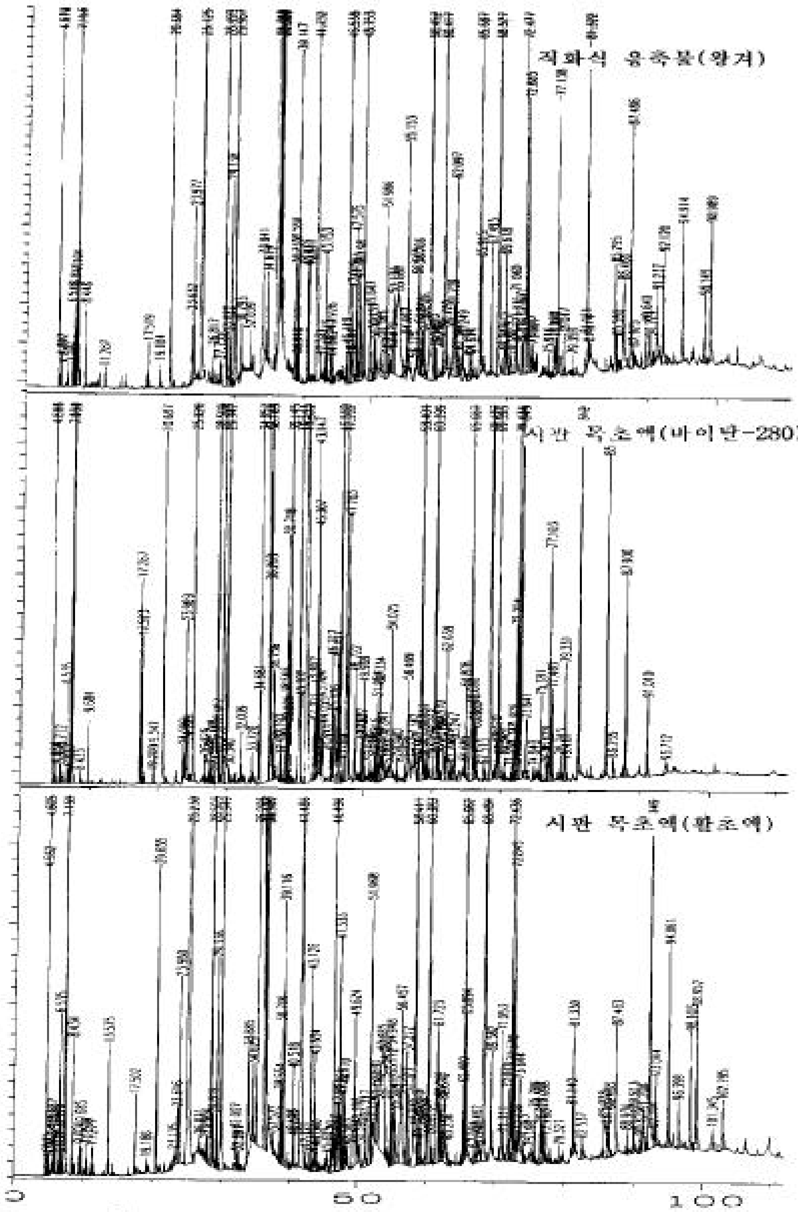


그림 20. **왕겨 목초액(직화식)과 시판 목초액에서 분리한 유기물질의 가스 크로마토그람 비교**

한편 표 33에서 왕겨 목초액과 시판 목초액에서 확인된 성분들의 함량을 비교한 결과는 표 33과 같다. 산류로서 11종의 성분이 확인되었으며 양적으로는 acetic, propionic 및 iso-butyric acid 와 같은 휘발성 유기산이 많이 검출되었다. 휘발성 유기산은 목초액 pH에 직접적으로 영향을 미치는 성분들로서 이들의 함량이나 조성비는 시료에 따라 많은 차이를 나타내고 있는데 시판 목초액의 경우 acetic acid의 함량이 propionic acid 함량보다 높았으나 왕겨 목초액의 경우는 acetic acid 보다는 propionic acid의 함량이 높은 것이 특징적이었다. Yatagai 등(1988)은 적송 등 5종의 목재를 탄화하여 제조한 목초액중의 휘발성 유기산으로서 acetic acid가 propionic acid 보다 많이 함유되어 있다고 보고하였고 城代 등(1989)도 역시 4종의 목재를 탄화하여 제조한 목초액에서 acetic acid가 propionic acid 보다 함이 함유되어 있음을 보고한 바 있다. 반면에 Fujimaki 등(1974)은 6중의 재료를 사용하여 제조한 목초액에서 소나무와 oak 목재로부터 얻어진 목초액에서는 acetic acid함량이 높았으나 벚나무나 대나무로부터 얻어진 목초액에서는 propionic acid 함량이 높았다고 보고한 것으로 보아 사용 재료의 차이에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 시판 목초액보다는 왕겨 목초액에서 acid류의 함량이 전반적으로 높았으며 이에 대해서는 명확히 설명할 수는 없으나 시판 목초액이 원액을 사용하기 용이하도록 적당한 농도로 희석하였기 때문으로 판단된다.

알데히드 및 케톤류로서는 24개 성분이 확인되었다. 양적으로 많이 함유된 성분은 1-Hydroxy-2-propanone, 2-Cyclopenten-1-one, 1-Hydroxy-2-butanonem, 2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one, 3-Methyl-2-cyclopenten-1-on, 3-Methyl-2-cyclopenten-1-one 및 3,4-Dimethyl-2,5-furandione 등이었다. 알데히드 및 케톤류 역시 전반적으로 시판 목초액보다는 왕겨 목초액에서 많이 함유되어 있었으며, 왕겨 목초액중에서는 간접탄화식보다 직화식 탄화과정에서 얻어지는 목초액에서 많이 함유되어 있었다.

Furan 및 pyran류로서는 23개 성분이 확인되었다. 이 중에서도 2-Furfural, Dihydro-5-methyl-2(3H)-furanone, 2-Hydroxy-3-methylcyclopentenone 등이 양적으로 많이 함유되어 있었으며, 특히 furan 및 pyran류는 당류나 cellulose를 고온에서 가열할 때 생성되는 대표적인 성분들로서 구수한 냄새와 당취 및 카라멜

냄새를 지니고 있어 식품 첨가제로서도 널리 사용되고 있는 성분들이다

페놀류서는 28개 성분이 확인되었으며 다른 화합물군에 비해 성분도 다양하고 함량도 높은 편이었다. 그중에도 특히 많이 함유된 성분은 2-methoxy phenol guaiacol), phenol, 2,6-Dimethoxy phenol(syringol)등이었다. Phenol 및 그 유도체들은 강한 자극(pungent)과 cresol 냄새를 지니고 있으며, syringol 및 그의 유도체들 역시 그을름 냄새(smoky)와 자극적인 냄새를 지니고 있어 목초액 특유의 냄새와 밀접한 관련이 있는 성분들이다. 페놀류 역시 시판 목초액보다는 왕겨 목초액서 전반적으로 함량이 높았으며, 간접탄화식보다 직화식 탄화에 의해 얻어진 목초액에서 함량이 높았다. 페놀류 역시 사용된 목재의 종류에 따라 함량이나 성분 조성이 달라지는 것으로 알려져 있는데 산류나 알데히드 및 케톤류, furan 및 pyran류나 주로 목재 중에 함유되어 있는 cellulose, hemicellulose, xylan과 같은 고분자들이 열분해되어 생성되지만 페놀류는 주로 lignin이 열분해 되어 생성되기 때문에 목재를 구성하고 있는 성분조성의 차이는 결국 제조된 목초액의 성분조성에도 많은 영향을 줄 것으로 판단된다(Ralph와 hatfield, 1991 ; Edye와 Lichard, 1991 ; Alén 등, 1996)

이러한 결과를 종합해 볼 때 왕겨를 탄화하여 제조한 목초액은 일반 목재를 탄화하여 제조한 목초액과 각 성분들의 함량은 다소 차이가 있지만 시판 목초액에 함유된 성분들이 왕겨 목초액에도 대부분 함유되어 있기 때문에 목재를 사용하여 제조한 목초액의 대체용으로 사용이 가능할 것으로 판단된다. 또한 원료의 안정적인 수급과 원료의 균일성 및 경제성 면에서 목재보다는 왕겨가 보다 유리할 것으로 판단되기 때문에 왕겨 훈탄 제조과정에서 얻어지는 목초액의 품질 균일성, 정제 및 분리방법에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 판단된다.

표 33. **왕겨 목초액과 시판 목초액의 구성물질 분석결과**

(**단위**: mg/kg)

화합물	왕겨 목초액		시판 목초액		
	직화 탄화	간접 탄화	바이탈 -280	활초액	서 광 그린엠
<u>Acids(11 compds)</u>					
Acetic acid	2176.2	1733.7	410.4	123.4	476.1
Propionic acid	3116.6	2470.4	121.1	192.3	87.6
iso-Butyric acid	1898.2	1375.9	341.1	220.6	405.5
n-Butyric acid	357.9	294.2	291.8	167.7	180.0
iso-Valeric acid	152.3	81.7	14.9	31.7	11.9
2-Butenoic acid	120.8	122.7	18.3	52.1	7.4
3-Butenoic acid	350.8	208.9	16.0	56.3	21.0
4-Pentenoic acid	196.3	123.7	10.0	44.4	11.4
n-Hexanoic acid	87.3	64.1	15.4	16.0	10.1
4-Hydroxy-3-methoxybenzoic acid	94.7	22.9	2.4	6.9	-
Benzoic acid	155.0	60.6	5.4	23.1	-
<u>Aldehydes and ketones(24 compds)</u>					
trans-3-Penten-2-one	19.6	11.5	-	3.6	-
Cyclopentanone	111.3	86.4	59.5	35.3	26.1
2-Methyl cyclopentanone	63.5	108.6	39.4	22.1	18.4
cis-3-Pentenal	40.3	38.0	7.3	4.2	3.0
3-Hydroxy-2-butanone(acetoin)	199.3	130.0	11.6	39.4	3.8
Cyclohexanone	383.4	287.7	56.6	103.5	32.7
1-Hydroxy-2-propanone	5180.0	3876.9	86.4	1769.6	80.9
2,5-Dimethyl-2-cyclopentenone	23.5	20.5	5.9	35.7	3.2
2-Cyclopenten-1-one	1875.8	1282.6	250.0	299.4	125.9
2-Methyl-2-cyclopenten-1-one	601.3	417.0	183.9	120.3	96.1
1-Hydroxy-2-butanone	2641.1	1757.2	209.6	514.3	154.8
2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	2448.3	1733.4	406.4	701.8	396.4

표 33(계속)

화합물	왕겨 목초액		시판 목초액		
	직화 탄화	간접 탄화	바이탈 -280	활초액	서 광 그린엠
trans-4,5-dimethylcyclopentenone	37.8	19.8	13.7	11.0	6.9
3-Methyl-2-cyclopenten-1-one	1552.9	1370.7	494.2	281.1	249.7
3-Methyl-2-cyclopenten-1-one	257.0	180.2	170.4	54.4	88.8
2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	234.9	142.2	23.7	12.1	30.0
2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	65.7	19.0	3.6	11.5	-
2,3,4-Trimethyl-2-cyclopentenone	34.2	27.8	24.4	9.2	14.4
3-Methyl-2-cyclohexen-1-one	87.8	85.4	22.5	13.3	20.3
1-(1-Cyclohexyl)ethanone	251.9	102.6	7.5	34.3	7.8
4,5-Dimethyl-4-hexen-3-one	82.2	57.9	32.1	27.5	19.1
3,4-Dimethyl-2,5-furandione	1463.3	768.7	13.8	271.1	-
(1-Methylethylidene)cyclohexanone	313.0	74.3	6.2	18.0	2.4
3,4-Dimethylbenzaldehyde	61.0	27.8	-	10.7	-
Furans and pyran derivatives(23 compds)					
2-Ethyl furan	101.2	78.6	10.7	8.5	6.4
Tetrahydomethyl-2H-pyran-3(4H)-one	72.2	42.2	15.8	14.9	7.6
Dihydropyran-3(4H)-one	155.0	80.1	10.0	84.0	4.6
2-Furfural	5196.1	4565.0	658.5	856.1	571.0
1-(2-Furanyl)ethanone	368.9	172.6	36.8	41.3	25.2
2H-Pyran-2-one	52.3	53.8	16.9	-	133.5
5-Methyl furfural	99.1	69.1	90.1	19.4	41.6
2-Acetyl-5-methyl furan	79.5	42.5	42.3	13.5	22.6
Dihydro-4,5-dimethyl-2H-pyranone	105.3	68.7	42.8	12.7	18.5
Dihydro-5-methyl-2(3H)-furanone	1421.8	1054.8	222.8	162.8	269.2
Dihydro-2(3H)-furanone	225.6	203.6	-	33.2	-
Furfuryl alcohol	917.0	263.2	31.4	15.0	44.2
Ethylcyclopentenolone	199.6	174.9	15.5	80.8	8.9

표 33(계속)

화합물	왕겨 목초액		시판 목초액		
	직화 탄화	간접 탄화	바이탈 -280	활초액	서 광 그린엠
5-Ethyldihydro-2(3H)-furanone	87.7	62.3	6.7	23.5	7.9
3-Methyl-2(5H)-furanone	559.5	389.8	52.7	163.2	34.6
3-Ethyl-4-methyl-2,5-furanone	86.8	47.9	52.4	15.3	20.1
2H-Pyran-2-one	59.0	30.2	-	54.2	-
3,5-Dimethylcyclopenten-1,2-dione	225.5	150.0	48.9	100.1	18.2
2-Hydroxy-3-methylcyclopentenone	5167.6	4333.3	264.2	649.2	179.5
3,4-Dihydro-2-acetyl-2H-pyran	62.1	82.6	17.6	46.9	7.0
Ethylcyclopentenolone	782.3	527.3	86.2	67.4	48.3
5-Methyl-2(5H)-furanone	631.8	385.7	62.2	55.0	31.0
4-Hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one	36.4	21.4	24.3	11.7	8.7
Phenols(28 compds)					
3,4,4-Trimethyl phenol	98.6	62.2	9.4	24.4	7.4
2-Methoxyphenol(guaiacol)	4301.4	3599.6	911.8	718.9	581.3
2-Methoxy-3(or 6)methyl phenol	90.4	44.0	20.6	13.3	11.2
2,6-Dimethoxy phenol	144.2	69.8	19.7	15.5	7.6
2-Methoxy-4-mehtyl phenol	2181.3	1855.2	457.0	690.4	311.3
Phenol	7193.7	6072.4	1199.8	1369.9	389.5
4-Ethyl guaiacol	525.5	466.2	182.1	80.0	125.9
4-Ethyl-2-methoxy phenol	89.5	54.9	9.9	6.7	4.8
3,4-Dimethyl phenol	447.6	431.4	21.7	30.4	8.9
2,4-Dimethyl phenol	65.8	37.3	46.3	4.2	16.6
4-Methyl phenol	1799.7	1559.1	282.0	337.7	97.2
3-Methyl phenol	845.7	562.5	105.5	114.6	97.2
2-Methoxy-4-propyl phenol	112.4	64.2	20.7	58.2	14.6
3-Ethyl-4-methyl phenol	41.0	36.1	6.7	6.9	-

표 33(계속)

화합물	왕겨 목초액		시판 목초액		
	직화 탄화	간접 탄화	바이탈 -280	활초액	서 광 그린엠
3-(1-Methylethyl) phenol	25.2	26.0	5.6	10.2	-
4-(1-methylethyl) phenol	132.3	59.2	16.6	28.4	7.2
3-Ethyl-4-methyl phenol	114.8	65.9	7.8	21.9	-
3-Ethyl phenol	659.5	349.1	74.8	24.5	26.9
2-Methoxy-4-(1-propenyl)phenol	39.2	18.0	3.0	11.4	20.7
2,6-Dimethoxy phenol(syringol)	1650.6	747.5	309.0	65.9	131.9
4-Methyl syringol	364.3	100.5	95.7	7.8	21.2
2,3,6-Trimethyl phenol	393.6	154.2	9.1	28.2	-
2-Methoxy-4-methyl phenol	695.9	302.1	3.6	57.8	-
4-Ethyl syringol	51.2	24.6	63.3	14.2	12.8
4-Propyl syringol	371.4	181.6	25.5	31.4	5.6
2,6-Dimethoxy-4-(2-propenyl)phenol	35.9	14.6	5.5	5.0	-
Vanillin	358.4	258.3	3.4	87.5	-
Acetovanillone	188.4	99.9	-	57.5	-
Miscellaneous(8 compds)					
Naphthalene	356.8	22.3	9.7	51.3	5.8
1H-Imidazol-2-methanol	90.5	56.6	7.8	44.7	3.0
3,4-Dimethoxy toluene	199.2	142.7	15.0	53.7	8.7
Benzyl alcohol	52.5	33.3	23.9	21.4	-
1,4-Dimethoxy benzene(veratrole)	134.6	85.0	16.2	22.6	10.4
2,5-Dimethyl toluene	327.7	240.5	30.4	85.6	23.0
2-Acetyl pyrrole	60.6	37.7	22.4	-	12.3
1H-Indanone	59.8	54.0	11.3	-	8.9

3. 목초액중의 다핵 방향족 탄화수소 분석

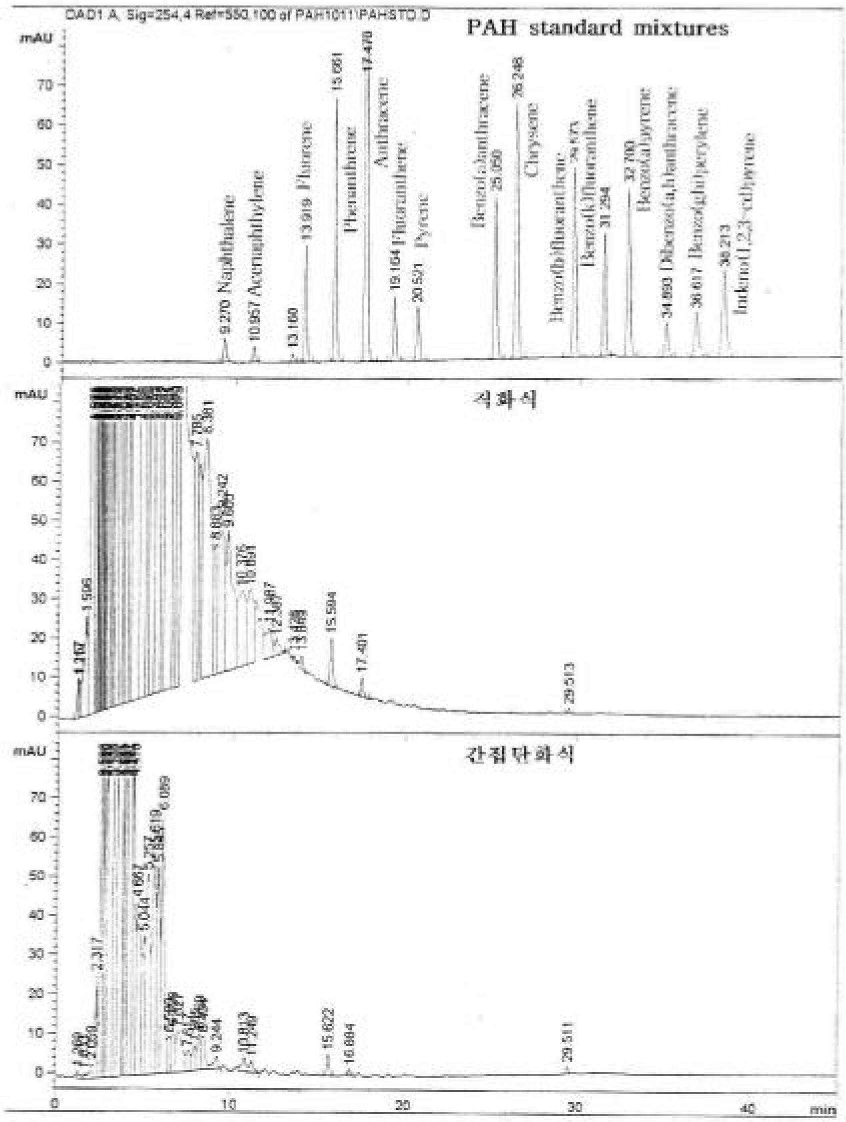


그림 21. 목초액의 다핵 방향족 탄화수소 분획의 액체 크로마토그램 비교

다핵 방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH) 화합물은 유기물이 열분해되는 과정에서 미량으로 생성되는데 그 중의 PAH계열 화합물중 일부 화합물은 발암물질(mutagenic and carcinigenic) 이면서, 부적절하게 제조되거나 부 적절하게 정제된 목초액에도 존재하는 것으로 알려져 있다((Maga, 1986; Guillén, 1994; Moret 등, 1999). 그 중에서도 특히 benzopyrene은 PAH 화합물의 존재를 판단하기 위해 가장 널리 사용되는 지표물질(marker)이다.

한편 왕겨 목초액중의 PAH 화합물의 존재여부를 확인하기 위하여 HPLC로 분석한 결과는 그림 21과 같다. HPLC 크로마토그람에서 PAH standard의 머무름 시간과 비교할 때 2종의 목초액 추출물에서 phenanthrene, anthracene의 머무름 시간과 일치하는 peak가 검출되었으나 머무를 시간 20분대 이후에 나타나는 화합물의 peak는 거의 검출되지 않았고, 특히 benzo(a)pyrene과 일치하는 peak는 검출되지 않았다. 시판 목초액중의 benzo(a)pyrene의 함량은 시료에 따라 전혀 검출되지 않거나 미량이 존재함이 보고되어 있다(Maga, 1986; Gomaa, 1993). 목초액 제조과정에서 PAH 화합물의 생성은 열분해 온도에 따라 달라지기 때문에 열분해 온도를 적절히 조절하고, PAH화합물의 대부분은 물에 불용성이기 때문에 제조된 목초액을 적정기간동안 숙성(aging)하여 분리되는 輕質油와 重質油(tar)를 잘 제거한다면 PAH화합물을 거의 함유되지 않은 목초액(PAH free)을 얻을 수 있는 것으로 보고되어 있다(Pszczola, 1995).

제4절 결과종합

- 왕겨를 직화식 및 간접탄화식으로 훈탄을 제조하는 과정에서 응축시켜 얻어진 왕겨 목초액중의 유기물질 함량(dichloromethane 추출물 기준)은 8.5 11.9% 로서 시판되고 있는 목초액에 비해 7 20배 가량 많이 함유되어 있었다.
- 왕겨 목초액의 dichlorometha ne 추출물을 각 분획으로 나누어 수율을 비교한 결과 페놀성분 분획이 54.9%로 가장 높았고, 그 다음으로 산성 성분 분획이 25.2%, 중성성분 분획이 18.5%, 염기성 분획이 1.4%이었으며 문헌에 보고된 목재로 제조한 목초액에 비해 산성성분 분획의 비율은 낮은 반면 페놀성분 분획과 중성성분 분획의 비율은 높았다.
- 왕겨 목초액과 미량요소 복합비료로 현재 국내에서 시판되고 있는 3종의 목초액을 수집하여 GC에 의해 분석한 결과 GC profile이 매우 유사한 경향을 보였으나 왕겨 목초액이 시판 목초액에 비해 머무름시간 90분대 이후의 성분들이 많이 검출되는 경향을 보였다.
- GC-MS에 의한 유기물질 구성성분 분석결과 양적으로 다소 차이는 있지만 왕겨 목초액은 시판 목초액에 함유된 성분들의 대부분이 함유되어 있었으며 전반적으로 왕겨 목초액이 시판 목초액보다 성분들의 함량이 높은 편이었다
- HPLC법으로 왕겨 목초액중의 다핵 방향족 탄화수소류의 함유여부 분석결과 대부분의 PAH 계열 화합물이 검출되지 않았으며, 특히 발암물질(carcinogenic)로 알려진 benzo(a)pyrene은 검출되지 않았다
- 이러한 결과를 종합해 볼 때 왕겨를 탄화하여 제조한 목초액은 일반 목재를 탄화하여 제조한 목초액과 각 성분들의 함량은 다소 차이가 있지만 시판 목초액에 함유된 성분들이 왕겨 목초액에도 대부분 함유되어 있기 때문에 목재를 사용하여 제조한 목초액의 대체용으로 사용이 가능할 것으로 판단된다. 또한 원료의 안정적인 수급과 원료의 균일성 및 경제성 면에서 목재보다는 왕겨가 보다 유리할 것으로 판단되기 때문에 왕겨 훈탄 제조과정에서 얻어지는 목초액의 품질 균일성, 정제 및 분리방법에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 판단된다.

제8장 훈탄상토의 상품화 연구

제1절 질산, 목초액 증화훈탄 상토조제 및 담배종자 발아시험

표 34. 목초액 증화훈탄의 산도변화

목초액		물희석 배수(목초액:물)				비고
		1:49	1:19	1:9	1:3	
희석액 pH		3.60	3.55	3.50	3.44	목초원액pH: 3.24
목초액 중화훈탄 pH	혼합즉시	7.80	6.60	5.15	4.45	훈탄pH: 9.98
	1일경과	9.15	7.70	5.50	4.40	
비고		1	2	3	4	

훈탄 250㎖에 목초희석액 50㎖를 혼합 중화시킨 결과 훈탄의 강알카리성과 목초액의 산성이 중화되어 20 10배액 중화물에서 작물생육 적정산도로 중화되었다.

표 35. 목초액 질산 중화훈탄의 산도변화

목초액		0.1N 질산희석 (목초액:질산)				비고
		1:49	1:24	1:9	1:4	
희석액 pH		1.16	1.18	1.26	1.26	
목초액 질산 중화훈탄	혼합즉시	5.07	5.05	4.60	4.24	0.1N 질산 단독 중화훈탄 pH: 6.0
	3일후	6.90	6.50	5.28	4.87	
비고		5	6	7	8	

목초액을 질산으로 희석한 용액 50㎖를 훈탄 250㎖에 섞어 중화시킨 결과 pH범위가 중성으로 중화되어 작물생육 적정산도로 기대되었다.

표 36. 조제 훈탄상토의 산도변화

목초액 중화 훈탄상토		1	2	3	4	미중화 훈탄 상토	질산중화 훈탄상토
pH	조제즉시	5. 60	5. 30	5. 17	4. 90		
	4일후	6. 55	6. 55	6. 00	5. 05		
목초액 질산중화 훈탄 상토		5	6	7	8		
pH	조제 즉시	4. 95	4. 90	4. 80	4. 65	6. 10	5. 10
	4일후	5. 50	5. 45	5. 10	4. 85	6. 35	5. 30

중화훈탄 250㎖와 未耕粘生風乾土(pH 5. 10) 360㎖을 혼합하여 조제한 훈탄상토의 산도는 약산성으로 질산희석 목초액 훈탄 상토의 산도가 약간 낮았으나 저장기간동안 중성 쪽으로 중화되고 있다.

[질산목초액중화 훈탄상토]

[목초액중화 훈탄상토]

그림 22. 훈탄상토의 담배종자 발아상태

목초액 20 25배 희석액 훈탄상토까지는 담배종자의 발아에 큰 지장을 나타내지 않으나 10배 희석액보다 농도가 짙으면 발아지연이 현저하였다. 발아된 묘를 솎아내면서 발아후 30일까지 생육시킨 결과 질산 단독중화 훈탄상토(표준)와 비슷한 생육을 목초액 20배 희석구에서 볼 수 있고 질산과 목초액 혼합비율은 질산의 1/10까지는 희석하여 중화훈탄을 제조한 처리가 질산 단독 중화훈탄 처리

의 2배 이상 생육이 왕성한 것으로 조사되었다. 따라서 질산 희석액과 목초액의 배합비 조성을 적의 검토하면 훈탄 중화물질로 활용성이 크게 기대될 것으로 전망된다.

제2절 훈탄의 중화방법별 조제훈탄 상토의 채소종자 발아시험

표 37. 중화훈탄 조제방법

처리내용	중화 및 상토조제방법			혼합물(상토)의 pH	비고
	훈탄량	중화제량	풍건토		
·무처리 훈탄상토	50 ℓ	물 10 ℓ	30 ℓ	6.74	훈탄 pH 9.4 풍건토pH 5.6
·질산중화 훈탄상토	50 ℓ	0.1N 질산 10 ℓ	30 ℓ	5.68	
·25배 목초액 중화 훈탄상토	50 ℓ	목초액 0.4 ℓ 물 9.6 ℓ	30 ℓ	6.27	
·25배 질산 목초액 중화훈탄상토	50 ℓ	목초액 0.4 ℓ 질산액 9.6 ℓ	30 ℓ	5.36	

위와 같이 조제된 상토에 무, 배추, 참외, 오이, 토마토, 고추의 종자를 4월 8일에 담배가식용 폿트에 상토를 충진한 후 파종하여 발아상태, 발아후 묘의 생육을 비교하고 4월 22일에 추비한 다음 5월 7일에 생육조사한후 시험을 마쳤다. 작물에 따라서 생육반응에 다소 차이를 나타내나 질산 단독 중화 훈탄상토에서는 가지과 작물(담배, 고추) 등은 생육이 부진하였다. 목초액으로 중화한 훈탄상토에서는 작물종류에 따른 특징적인 반응을 나타내지는 않으나 전반적으로 생육반응이 비슷하였다. 본 시험은 훈탄상토에 대한 원예작물의 일반적인 생육반응을 점검하는 수준의 시험으로서 1차 발아상태와 발아후 생육은 양호하였으므로 추비관리를 보다 보완하면 질산 및 목초액을 훈탄의 알칼리 중화제로서 활용할 수 있는 전망이 있다고 본다.

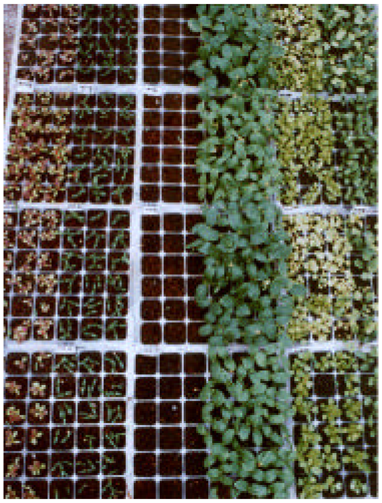


그림 23. 훈탄상토의 채소종자 발아상태

제3절 인삼토양 개량효과 시험

표 38. 인삼묘포 상토의 약토대체 효과시험(품종 : 자경종)

약포와 훈탕배합 부피비율	시요량 (ℓ/칸)	출아율 %	묘삼뿌리(㎝)		지상부(㎝)		
			직경	길이	줄기길이	엽 폭	엽 길이
약토 전량	70	78	5.3	17.8	7.9	2.1	4.0
약토60 : 훈탄40	70	79	5.4	16.9	8.3	2.0	3.6
약토50 : 훈탄50	70	73	5.4	16.3	8.2	2.1	3.6

※ 묘포처리 일지 : '98년 11월
생육조사 일지 : '99년 10월

인삼묘포의 상토재료인 약토(떡갈나무 청초엽 부숙물)를 대체할 수 있는지 검토코자 관행 묘포에 시용하는 약토의 일부를 훈탄으로 대체하여 시용하고 인삼 종자를 파종하여 발아 및 묘삼의 생육차이를 비교했다. 전반적으로 훈탄 대체구가 생육이 약간 미진한 것으로 조사되었으나 약토는 나뭇잎 퇴비로서 양분함량이 높고 유용미생물 증식조건을 개선하는 효과가 훈탄보다는 양호할 것으로 평가되나 훈탄은 토양 물리성, 보수성, 산도교정, 칼리공급 등의 효과가 약토보다는

우수할 것으로 예측되고 있다. 묘삼의 소질은 뿌리의 특성으로 평가하므로 2000년 3월 묘삼 수확때 상세한 조사 결과로 평가되어야 할 것이다.

표 39. 왕겨훈탄의 농약(PCNB) 흡착력 비교

처 리 명	PCBN유출량(μg)	흡착율(%)
토양 + PCBN	36.3	O
토양 + 참나무숯 + PCNB	27.1	25.5
토양 + 훈탄(무처리) + PCNB	32.4	10.8
토양 + 훈탄(목초액중화) + PCNB	28.6	21.3
토양 + 훈탄(질산중화) + PCNB	24.8	31.9

풍건하여 2㎜체를 통과시킨 흙 50g과 1㎜체를 통과시킨 숯 및 훈탄, PCNB 분제 10㎎을 혼합하여 내경 1.5㎝의 초자 칼럼에 층진한 후 물 13mℓ을 첨가하여 7일간 incubation하였다. 물 15mℓ로 용출시키고 toluene + hexane(3:1) 200mℓ로 5분간 추출후의 GC 분석결과이다. 훈탄을 중화하여 pH을 중성이하로 교정한 중화훈탄은 PCNB의 흡착력이 향상되어 특히 질산중화 물은 참나무 숯보다 흡착효과가 컸다.

표 40. 논삼재배 토양의 훈탄 시용효과

처리명	시용물질	시용량	비고
훈탄시용구	훈탄 훈탄 훈탄	22 ℓ/칸 44 ℓ/칸 66 ℓ/칸	
질산중화 훈탄구	중화훈탄 pH 7.50	44 ℓ/칸	훈탄22 ℓ와 0.1N 질산8.5 ℓ와 혼합
목초액중화 훈탄구	중화훈탄 pH 7.80	44 ℓ/칸	훈탄22 ℓ와 25배 목초희석액 8.5 ℓ 혼합

인삼 재배후 2년간 벼 재배를 한 논에 인삼재배 예정지 작업후 이식직전 시용 물질을 균일하게 흙과 섞어서 작반하여 묘삼을 이식하였다.

이식후 출아율은 약간 양호한 편이었으며 결주율도 차이는 없었으나 지상부 결주율이 훈탄시용량이 많을수록 증가하여 22 ℓ/칸의 1.9%에서 66 ℓ/칸의 6.5%로 나타났다. 질산증화 및 목초액 중화훈탄구는 결주율이 없거나 낮았다. '99년 10월 8일에 뿌리생육을 조사한 결과 훈탄시용구가 무처리구에 비하여 약간 증가하였으며(66 ℓ/칸), 특히 질산중화 훈탄구는 현저한 수량증가를 보였고(30%) 적변삼, 병삼 발생율도 없었다. 그러나 목초액 중화훈탄구는 수량이 매우 낮았다.

제4절 벼 기계이앙 육묘상토 시험

벼기계 이앙 육묘상토는 pH가 5.5 이하로 유지되어야 하므로 훈탄(pH 9.8)을 0.25N 질산으로 중화[훈탄 5(V) : 질산액 1(V)]하여 pH가 5.0 부근으로 조절하고, 질산훈탄과 풍건토(pH 5.0 부근)를 부피비율 4:6으로 혼합한 다음 기계이앙 육묘상자에 치상하여 시판 육묘상토와 비교한 결과 중화훈탄상토의 생육이 시판 상토보다 약간 부진하나 기비 시용량을 조절하면 충분히 생육을 만회할 수 있으며, 특히 뿌리의 신장이 왕성하고 잎이 억세고 빳빳하여 규산 흡수가 큰 것으로 추측되며 이식후 활착이 빨라서 본답 생육은 우수하였다.

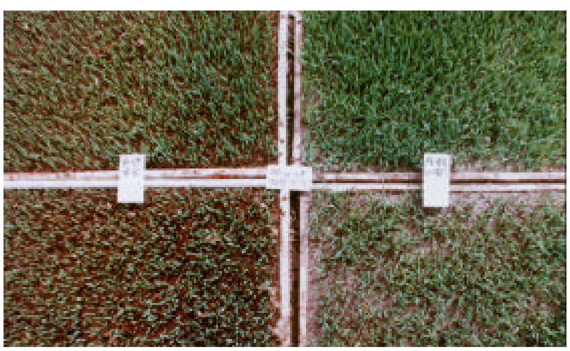


그림 24. 훈탄상토의 기계이앙 벼육묘 생육상태

참고문헌

김봉식. 1993. 왕겨재제조장치, 특허 제 1127호.

이윤환, 홍순달, 김용연, 정훈채. 1981. 연초용 육묘상토재료로서의 왕겨숯의 질산중화효과, 한국토양비료학회지 14(3).

이윤환, 홍순달. 1985. 연초가공 부산물의 탄화정도에 따른 질산중화 능력과 비효, 한국토양비료학회지 18(1).

이윤환, 정훈채, 홍순달, 김용연. 1983. 육묘상토재료 및 그 제조방법, 특허 제 14780호.

이윤환, 홍순달. 1985. 연초제조부산물을 이용한 비료 및 그 제조방법, 특허 제 20189호.

이윤환, 홍순달. 1992. 연초부산물의 탄화방법, 특허 제 48290호.

城代 進, 矢野省一, 上原 撤. 1989. 木酢液の成分とその燻香, 日本木材學會誌. 35(6). 555

杉浦銀治, 古谷一剛. 1983. 木炭は よみがえる, 林業改良普及叢書 97. 全國林業改良普及協會(日本)

岸本定吉, 谷田貝光克, 岩垂莊二. 1997. 木酢液の 利用事典, 創森社.

Alén, R. Kuoppala, E. and P. Oesch. 1996. Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis, J. Anal. and Appl. pyrolysis. 36. 137.

Baltes, W and I. SÖchtig. 1979. Niedermolekulare inhaltsstoff von raucharoma-präparaten, Z. Lebensm. Unters. Forsch. 169. 9.

Edye, L. A. and G. N. Richards. 1991. Analysis of condensates from wood smoke: Components derived from polysaccharides and lignins, Environ. Sci. Technol. 25(6). 1133.

Fujimaki, M., Kim. K. and T. Kurata. 1974. Analysis and comparison of flavor constituent in aqueous smoke condensates from various woods, Agri. Biol. Chem. 38(1). 45.

Gomaa, E. A., Gray, J. I., Rabie, S. Lopez-Bote, C. and A. M. Booren. 1993. Polycylic aromatic hydrocarbons in smoked food products and commercial liquid smoke flavoring, Food Additives and Contaminants. 10(5). 503.

Guillén, M. D. and Manzanos. 1996. Study of the components of a solid smoke flavoring preparation, Food Chemistry. 55(3). 251.

Pszczola, D. E. 1995. Tour highlights production and uses of smoke-based flavors, Food Technol. Jan. 70.

Guillén, M. D., Manzanos, M. J. and L. Zabala. 1995. Study of a commercial smoke flavoring by means of gas chromatography/mass spectrometry and Fourier Transform infrared spectroscopy, J. Agric. Food Chem. 43(2). 463.

Guillén, M. D. and M. J. Manzanos. 1996. Study of the components of an aqueous smoke flavoring by means of Fourier Transform infrared spectroscopy and gas chromatography with mass spectrometry and flame ionization detector, Adv. Food Sci(CTML). 18(3/4). 121.

Guillén, M. D. and M. L. Ibargoitia. 1996. Relationships between the maximum temperature reached in the smoke generation processes from *Vitis vinifera* L. shoot sawdust and composition of the aqueous smoke flavoring preparations obtained, J. Agric. Food Chem. 44(5). 1302.

Guillén, M. D. 1994. Polycylic aromatic compounds: extraction and determination in food, Food Additives and Contaminants.11(6). 669.

Hamad, M. A. 1981-83. Combustion of rice hulls in a static bed, Energy in Agriculture. 1(311-315).

Kim, K., Kurata, T. and M. Fujimaki. 1974. Identification of flavor constituent in carbonyl, non-carbonyl neutral and basic fractions of aqueous smoke condensates, Agr. Biol. Chem. 38(1). 53.

Maga, J. A. and Z. Chen. 1985. Pyrazine composition of wood smoke as influenced by wood source and smoke generation variables, Flavor and Fragrance J. 1.

Maga, J. A. 1986. Polycyclic aromatic hydrocarbon(PAH) composition of mesquite(*Prosopis fuliflora*) smoke and grilled beef, J. Agric. Food Chem. 34(2).249.

Nagahiro, J. 1986. Study on indirect thermal decomposition of biomass(I), Thermal decomposition of non-compressed biomass in vacume. **일본농업기계학회지**. 48(2).

Nagahiro, J. 1987. Study on indirect thermal decomposition of biomass(III), Indirect thermal decomposition of compressed biomass. **일본농업기계학회지**. 49(1, 2).

Nagahiro, J. and K. Higuchi. 1987. Study on bio-gas and charcoal generator (I), **일본농업기계학회지**. 49(3).

Nagahiro, J. and K. Higuchi. 1987. Study on bio-gas and charcoal generator (II), **일본농업기계학회지**. 49(4).

Nijaguma, B. T. and A. N. Chapgaon. 1989. Fluidized bed combustor for agro-wastes, J. Energy heat mass transfer. 11(2).

Ralph, J. and R. D. Hatfield. 1991. Pyrolysis-GC-MS characterization of forage materials, J. Agric Food Chem., 39(8). 1426.

Sakuma, H., Munakata, S. and S. Sugawara. 1981. Volatile product of cellulose pyrolysis. Agri. Biol. Chem. 45(2).

Yatagai, M., Unrinin, G. and T. Ohira. 1988. By-products of wood carbonization. Ⅳ. Compomemts of wood vinegars, Mokuzai Gakkaishi. 34(2). 184.

Yatagai, M., Unrinin, G. and G. Sugiura. 1986. By-products of wood carbonization. Tars from mangrove, sugi ogalite, wheat straw and Chishima-sasa, Mokuzai Gakkaishi. 32(6). 467.

주 의

1. **이 보고서는 농림부에서 시행한 농림특정연구사업의 연구보고서입니다.**

2. **이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림부에서 시행한 농림특정 연구사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.**

3. **국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개 하여서는 아니됩니다.**