

## 증류수를 이용한 거대역새 내 무기성분 제거 효과 및 열분해 특성 변화 관찰\*<sup>1</sup>

김재영\*<sup>2</sup> · 오신영\*<sup>2</sup> · 황혜원\*<sup>2</sup> · 문윤호\*<sup>3</sup> · 최준원\*<sup>2†</sup>

### Evaluation of Primary Thermal Degradation Feature of *M. sacchariflorus* After Removing Inorganic Compounds Using Distilled Water\*<sup>1</sup>

Jae-Young Kim\*<sup>2</sup> · Shinyoung Oh\*<sup>2</sup> · Hyewon Hwang\*<sup>2</sup> · Yoonho Moon\*<sup>3</sup> · Joon Weon Choi\*<sup>2†</sup>

#### 요약

본 연구에서는 30, 60, 90°C의 증류수를 이용하여 거대역새 내에 존재하는 무기성분을 제거한 후 원료의 화학적 변화 및 열분해 특성 변화를 관찰하였다. 증류수 처리 온도가 증가할수록 거대역새의 탄소함량은 44.0% (control)에서 46.2% (90°C 처리)로 증가하였으며 산소함량은 49.3% (control)에서 47.0% (90°C 처리)로 감소하였다. 또한 증류수 처리 온도가 증가함에 따라 거대역새 내 회분 함량은 4.6% (control)에서 3.2% (90°C 처리)로 점차적으로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 주요 단당류 정량 분석 결과 무기성분 제거에 따른 시료의 당 손실은 없는 것으로 확인되었으며 결정화 영역 분석을 통해 셀룰로오스/헤미셀룰로오스 영역의 구조적인 변형도 일어나지 않았음을 알 수 있었다. 무기성분 정량 결과 거대역새 내에는 칼륨(5,644 ppm), 인(3,995 ppm), 마그네슘(1,403 ppm), 칼슘(711 ppm) 등이 상당량 존재하는 것으로 나타났다. 열중량 분석을 통해 거대역새 내 무기성분 함량이 감소할수록 최종적으로 생성되는 탄의 수율이 감소함을 확인하였다. 또한 시료 내 무기성분 함량이 감소함에 따라 최대반응온도( $T_M$ ) 및 최대분해율( $V_M$ )이 증가하는 경향을 보였다.

\*<sup>1</sup> 접수 2012년 10월 4일, 채택 2013년 7월 15일

\*<sup>2</sup> 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부, Department, Forest Sciences, CALS, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea

\*<sup>3</sup> 농촌진흥청 바이오에너지작물센터, Bioenergy Crop Research Center, Rural Development Administration, Suwon, 441-857, Korea

† 교신저자(corresponding author) : 최준원(e-mail: cjw@snu.ac.kr)

## ABSTRACT

The goal of this study was to investigate change of thermal decomposition feature of miscanthus (*Miscanthus sacchariflorus*) after removal of inorganic constituents using distilled water (D.I-w; 30, 60 and 90°C). The carbon content was increased whereas the oxygen content was decreased with the temperature of D.I-w treatment. Moreover, ash content was slightly decreased from 4.6% of control to 3.2% of 90°C D.I-w treated sample. Results of total monomeric sugar contents and X-ray diffraction (XRD) analysis showed that structural changes of cellulose/hemicellulose regions did not occur during D.I-w treatment. Results of inductively coupled plasma emission spectrometer (ICP-ES) showed that miscanthus has the largest amount of inorganic constituents such as potassium (5,644 ppm), phosphorus (3,995 ppm), magnesium (1,403 ppm) and calcium (711 ppm). Thermogravimetric analysis (TGA) confirmed that the yield of char slightly decreased whereas the yield of volatiles increased with increasing D.I-w treatment temperature. In addition, differential thermogravimetric analysis (DTGA) indicated that the maximum decomposition rate ( $V_M$ ) and temperature ( $T_M$ ) corresponding to VM were varied from 0.82 %/°C, 360.60°C of control to 1.17 %/°C, 362.62°C of 90°C-D.I-w treated sample.

**Keywords:** *M. sacchariflorus*, Inorganic constituents, Demineralization, Distilled water, ICP-ES, TGA, DTGA

## 1. 서 론

최근 들어 화석연료의 과다 사용으로 인한 지구온난화와 환경오염 등의 사회/환경적 문제가 급속히 대두되고 있다. 또한 점차적인 화석연료 고갈로 인한 고유가 등의 문제로 인류는 미래의 삶을 영위할 수 있게 해줄 친환경 대체에너지에 대한 관심을 갖게 되었다. 친환경/신재생에너지에 속하는 바이오에너지는 태양에너지를 통해 얻어지는 생물자원, 농업수산자원, 여러 유기 폐기물 등의 다양한 바이오매스로부터 생산되는 에너지를 뜻한다(박현태, 2006). 바이오에너지의 원료가 되는 바이오매스는 전 세계 연간 생산량이 석유 전체 매장량과 비등할 정도로 풍부하며 변환 효율이 높아 쉽게 사용할 수 있을 뿐만 아니라 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> 등의 환경 유해 물질을 발생시키지 않기 때문에 차세대 대체에너지원으로 손꼽히고 있다(Tan & Li, 2000). 이 때문에 유럽이나 미국 등의 선진국에서는 수 십년 전부터 바이오매스와 바이오에너지에 대한 연구를 지속적으로 수행해 왔으며,

최근 들어서는 다양한 변환공정을 이용해 실제로 바이오에너지를 생산하는 상용화 단계에 이르고 있다(Wright, 2006).

바이오매스를 사용 가능한 형태인 바이오연료로 변환하는 공정은 크게 생물화학적 변환공정과 열화학적 변환공정으로 나눌 수 있다. 생물화학적 변환공정은 바이오매스를 구성하는 성분 중 글루코오스나 자일로스 등의 당을 선택적으로 이용하여 당화/발효 공정을 통해 최종적으로 바이오에탄올이나 바이오부탄올 등의 바이오연료를 얻는 공정을 의미한다(Demirbas, 2005). 열화학적변환 공정에는 가스화 반응, 급속열분해 반응, 탄화 반응 등이 있으며 각각 반응온도와 최종적으로 생산되는 생성물에 차이가 있다. 이 중 급속열분해 반응은 약 450~500°C에서 이루어지며, 작은 입자 상태의 바이오매스를 산소가 없는 조건하에 매우 짧은 시간(2초 이내) 동안 반응시켜 발생하는 휘발성 유기 화합물을 냉각/전기집진 장치 등을 이용해 응축시켜 주요 생성물로 흑갈색의 바이오오일을 얻는 공정을 뜻한다(Czernik &

Bridgwater, 2004). 이러한 급속열분해 공정은 공정이 매우 단순할 뿐만 아니라 변환 수율이 높고, 원료의 제한이 적다는 장점이 있다. 근래에는 농업용 부산물, 에너지 작물, 목질계 바이오매스, 폐기물 등에 이르기까지 다양한 원료가 급속열분해 공정의 원료로 사용되며 이러한 다양한 바이오매스에서 유래한 바이오오일의 물리/화학적 특성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다(Yaman, 2004).

최근 들어서는 비식용 작물이며 연간 생산량이 높은 에너지 작물에 대한 관심이 증가하고 있다. 다양한 에너지 작물 중에서도 역새는 C4 식물로써 질소 이용 효율이 매우 높고 질소 무비재배가 가능한 식물이다(문윤호 *et al.*, 2010). 또한 에너지 작물 중 에너지 산출/투입 지수가 가장 높으며 수확 시 다른 식물에 비해 수분 함량이 15% 정도 적어 건조 비용을 절감할 수 있는 장점이 있다(Miguez *et al.*, 2008). 기존의 연구에 의하면 역새는 저장/배출 탄소 수지가 에너지 작물 중 가장 높은 것으로 나타났으며 생태계 교란 우려가 없기 때문에 생태환경에 유익한 영향을 끼치는 작물로 알려져 있다(Bullard & Metcalfe, 2001). 농촌진흥청에서 개발한 거대역새의 경우 기존 역새에 비해 크기가 클 뿐만 아니라 생장속도가 빨라 에너지 작물로서 활용이 유망할 것으로 기대된다(Kim *et al.*, 2013). 이러한 역새의 장점 때문에 급속열분해 공정의 원료로서 역새를 이용한 연구 사례가 일부 존재하지만 일반적인 목질계 바이오매스와 비교했을 때 긍정적인 연구결과를 보여주지는 못하였다(Heo *et al.*, 2010). 이에 대한 원인은 역새의 화학 및 구조적 특성에서 찾아볼 수 있는데, 역새는 초본성 식물로써 기존의 급속열분해 공정에 주로 사용되었던 목질계 바이오매스와 비교했을 때 약 10~20배 높은 무기성분을 함유하고 있다(Eom *et al.*, 2011; Faix *et al.*, 1989). 선행 연구 결과를 살펴보면 바이오매스 내에 존재하는 칼륨, 칼슘, 마그네슘 등의 무기성분은 급속열분해 공정에서 탄화 반응과 가스화 반응을 촉진시켜 바이오오일의 수율을 감소시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다(Eom *et al.*, 2011). 따라서 원료에 무기성분이 다량 존재할 경우 급속열분해 공정에서 바이오오일

의 수율을 감소시킬 뿐만 아니라 막힘현상(plugging) 등의 문제를 일으켜 공정상에 부정적인 영향을 끼치게 된다(Green, 2004). 따라서 급속열분해 공정 이전에 원료의 열분해적 특성에 대한 이해가 매우 중요하며, 열중량 분석(Thermogravimetric analysis), 무기성분 분석(ICP-ES) 등을 통해 급속열분해 공정에서 무기성분들의 촉매 역할을 구명할 필요가 있다.

바이오매스 내에 존재하는 무기성분을 제거하는 효과적인 방법에는 2M 염산(HCl)이나 3 wt% 불산(HF) 등의 산용액을 이용하는 방법이 있다(Blasi *et al.*, 2000; Das *et al.*, 2004; Nowakowski & Jones, 2008). 하지만 HCl의 경우 원료 내에 헤미셀룰로오스 부분을 산 가수분해시켜 약 20% 정도의 원료의 손실을 초래하며, HF의 경우 원료의 변형 및 손실은 거의 없지만 경제적으로 효율적이지 못하다는 단점이 있다(Eom *et al.*, 2011). 이에 따라 상대적으로 경제적이며 선행 연구에서도 무기성분 제거능이 입증된 증류수를 사용하는 연구에 대한 필요성이 제기되고 있다.

따라서 본 연구에서는 다양한 온도의 증류수(30, 60, 90°C)를 이용하여 무기성분 제거 효율을 조사하였으며 다양한 화학적 열적 분석법을 사용하여 무기성분이 거대역새의 열분해 과정에 미치는 촉매적 역할을 조사하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 공시재료

본 연구에서는 전라남도 무안에 위치한 농촌진흥청 국립식량과학원 바이오에너지 작물센터에서 개발한 거대역새 줄기(*M. sacchariflorus*)를 공시재료로 사용하였다. 거대역새는 함수율 10% 내외로 기건하였으며 분쇄기를 이용해 입자크기 0.5 mm 이하로 분쇄된 분말만을 사용하였다.

### 2.2. 증류수 처리

거대역새 내 다량 존재하는 무기성분 제거를 위해

거대역새를 증류수(1:10 w/w)와 함께 30, 60, 90°C 조건에서 2 h 동안 교반하였다(Blasi *et al.*, 2000). 교반 후 각 시료는 동결건조를 통해 수분을 제거하였다.

## 2.3. 화학적 특성 변화

### 2.3.1. 화학조성 및 원소조성

시료의 화학조성과 원소조성 변화를 알아보고자 각 시료의 추출물, 홀로셀룰로오스(셀룰로오스와 헤미셀룰로오스)(Wise, 1946), 리그닌(TAPPI method (T222 om-88)), 회분 함량과 원소 분석을 실시하였다. 반복수는 3번이었으며 평균값을 계산하여 제시하였다. 또한 거대역새 내의 홀로셀룰로오스를 구성하고 있는 주요 단당류 성분(Arabinose, Galactose, Glucose, Xylose, Mannose) 분석을 위하여 액체 크로마토그래피 분석법을 실시하였다. 리그닌 정량 과정에서 제조한 황산가수분해액을 사용하였으며 증류수를 첨가해 60배 희석한 후 내부표준법(내부표준물질 : 2-Deoxy-galactose)과 외부표준법에 의거하여 주요 단당류를 정량하였다. 분석기기로는 국립산림과학원의 CarboPac PA1 Column이 장착된 HPLC (ICS-3000, Dionex, USA)를 이용하였으며 분석용 매로 3 mM NaOH를 1mL/min로 하여 Electrochemical detector를 이용해 분석하였다. 거대역새를 구성하는 탄소, 수소, 질소, 황, 산소의 상대적인 질량비를 측정하고자 US/CHNS-932 (LECO Corp., USA)를 이용하였으며 이중 산소의 함량은 전체 백분율을 기준으로 탄소, 수소, 질소, 황, 회분 함량의 차를 이용해 계산하였다.

### 2.3.2. 무기성분

거대역새 내에 존재하는 다양한 무기성분(Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P, Si, Zn)의 정량과 증류수 처리에 따른 각각의 무기성분 제거 효율 평가를 위해 유도 결합 플라즈마 발광광도 분석(ICP-ES)을 사용하였다. 각 시료는 질산, 염산, 과산화수소(8:1:1 v/v) 처리 하에 microwave (Multiwave 3000, Anton Paar, Austria)를 사용하여 유기물을 분해하였으며

처리 후 잔존하는 무기성분을 증류수로 50배 희석하여 서울대학교 농업생명과학 공동기기의 ICPS-1000IV instrument (Shimadzu, Japan)를 이용해 분석하였다.

### 2.3.3. 결정화도(Crystallinity)

증류수 처리에 따른 거대역새의 결정화도 변화를 관찰하기 위해 서울대학교 농업생명과학 공동기기의 Powder X-ray Diffractometry (Bruker D5005, Germany)를 사용하였다. 분석은  $2\theta = 10^\circ - 30^\circ$ 에서 이루어졌으며 분석조건으로는 40 kV, 40 mA, scanning speed = 0.1 °/min을 적용하였다.

### 2.3.4. 열중량 분석

거대역새 내 존재하는 무기성분 함량에 따른 열분해 특성 변화를 관찰하고자 열중량 분석을 실시하였다. 분석 기기로는 서울대학교 농생명과학공동기기의 Q-5000 IR 기기(TA instruments, USA)를 이용하였다. 열중량 분석은 비활성 가스인 N<sub>2</sub> 하에 승온속도 10, 20, 50, 100 °C/min 조건으로 진행하였으며, 측정범위는 40~800°C로 설정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 화학적 특성 변화

#### 3.1.1. 화학조성 및 원소조성

30, 60, 90°C 증류수를 이용하여 처리한 시료의 원소조성과 화학조성을 분석하여 Table 1에 나타냈다. 증류수를 처리한 후 각 시료의 상대적인 원소조성과 화학조성은 처리 온도에 따라 변화하는 양상을 나타냈다. 회분 제거 효율을 살펴보면 거대역새의 약 4.6% 가량 존재하던 회분은 증류수 처리온도가 증가할수록 점차적으로 감소하였으며, 90°C 조건에서는 3.2%까지 감소하였다. 과거 선행연구에 따르면 현사시 나무 목분을 90°C 증류수로 처리한 경우 약 28.5%의 회분 제거 효율을 나타냈다(Eom *et al.*, 2011). 본 연구에서 시료로 사용한 거대역새도 동일한 조건에서 약 30% 가량의 회분이 감소된 것으로

Table 1. Elemental and chemical composition in demineralized samples.

	Elemental composition (wt%)					Extractives (wt%)	Holocellulose (wt%)**	Lignin (wt%)**	Ash (wt%)
	C	H	N	S	O*				
Control	44.0	6.0	0.6	0.1	44.7	5.7 ± 0.2	721 ± 0.0	249 ± 0.3	4.6 ± 0.1
30°C	45.6	5.9	0.7	0.1	44.1	3.5 ± 0.2	745 ± 0.6	227 ± 0.1	3.6 ± 0.1
60°C	46.0	5.8	0.7	0.0	44.1	1.5 ± 0.1	75.6 ± 0.1	23.0 ± 0.1	3.4 ± 0.0
90°C	46.2	6.0	0.7	0.0	43.9	0.2 ± 0.1	75.9 ± 0.2	23.2 ± 0.1	3.2 ± 0.0

\* Oxygen content = 100 - (carbon + hydrogen + nitrogen + sulfur + ash contents)

\*\* Calculation based on the weight of extractive-free samples

Table 2. Monomeric sugars contents in demineralized samples

	Monomeric sugar (mg/g)					Total sugar (wt%)
	Arabinose	Galactose	Glucose	Xylose	Mannose	
Control	228 ± 0.3	nd	425.1 ± 6.7	1955 ± 25	nd	643 ± 1.0
30°C	235 ± 0.7	nd	428.2 ± 9.7	1946 ± 0.0	nd	646 ± 0.9
60°C	214 ± 0.5	nd	422.6 ± 6.2	1912 ± 9.2	nd	635 ± 1.6
90°C	23.0 ± 0.0	nd	419.2 ± 4.9	1981 ± 1.2	nd	64.0 ± 0.4

보아 증류수가 일정량의 무기성분 제거에 효과가 있음을 확인할 수 있었다.

원소조성 결과를 살펴보면 증류수 처리 온도가 증가할수록 시료의 탄소함량은 증가하는 것으로 나타났다. 반면 수소와 질소, 황의 함량 변화는 거의 없었으며 산소는 증류수 처리 온도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 이는 높은 증류수 처리온도에서는 거대역새 내에 일정량의 무기성분이 제거되기 때문에 상대적으로 유기물의 함량은 증가하기 때문이다. 증류수 처리 온도에 따른 추출물의 함량 변화를 살펴보면 처리 온도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 무기성분 제거 과정 중 높은 온도의 증류수에 의해 추출물 또한 일정량 제거되었음을 의미한다. 거대역새의 주요 구성성분인 홀로셀룰로오스와 리그닌 함량은 증류수 처리 온도가 증가함에 따라 점차적으로 변화하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 증류수 처리 과정 중 거대역새에 존재하는 무기성분과 추출물이 일정 부분 제거됨에 따라 홀로셀룰로오스와 리그닌의 상대적인 함량이 변화한 것으로

판단할 수 있다.

선행연구에 의하면 무기성분 제거 방법에 따라 바이오매스 내 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스를 구성하고 있는 주요 단당류의 함량이 크게 변화함과 동시에 원료의 손실을 초래하는 것을 알 수 있다(Eom *et al.*, 2011). 본 연구에서도 이를 확인하고자 Klason lignin 정량법에서 생성된 황산가수분해액을 사용해 증류수 처리 온도 별로 거대역새의 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스를 구성하는 주요 다섯 가지의 단당류(Arabinose, Glucose, Galactose, Mannose, Xylose)를 정량하였다(Table 2). 분석 결과 Galactose와 Mannose를 제외한 총 3가지의 단당류가 검출되었다. Table 2에서 확인할 수 있듯이 증류수 처리에 따른 주요 단당류의 총 함량변화는 2% 내로 통계적으로 유의하지 않았다. 이러한 결과는 선행연구와 마찬가지로 증류수 처리 과정 중 거대역새 내 셀룰로오스나 헤미셀룰로오스의 분해는 거의 일어나지 않는다는 것을 검증해 주는 결과이다(Eom *et al.*, 2011).

Table 3. Inorganic contents (ppm) in demineralized samples

	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Na	Zn	P	Si
Control	98.7	711.0	3.6	336.9	5643.8	1403.1	151.9	34.7	3995.2	476.1
30°C	102.2	678.8	2.7	295.6	2699.4	1077.2	123.6	39.2	2214.5	498.0
60°C	105.4	702.1	3.3	287.8	2256.1	1028.9	103.4	40.8	2042.0	421.6
90°C	103.9	611.1	2.2	179.7	2192.5	1140.2	96.3	34.1	2359.5	446.3

### 3.1.2. 무기성분

일반적으로 바이오매스 내 무기성분은 바이오매스 구성성분(셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌)과 물리/화학적으로 결합한 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다(Sluiters *et al.*, 2008; Wolf *et al.*, 2005). 거대역새 내 주요 10가지 무기성분(Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P, Si, Zn)의 함량을 조사하기 위해 유도 결합 플라즈마 발광광도기 ICP-ES (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometer)를 사용하였으며 결과는 Table 3에 나타났다. 분석 결과 거대역새 내에는 칼륨, 인, 마그네슘, 칼슘 순으로 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. 특히 다년생 식물인 역새에서 특징적으로 관찰되는 인과 규소는 목질계 바이오매스와 비교했을 때 거대역새에 약 33배 이상 함유되어 있는 것을 확인할 수 있었다(Beale & Long, 1997; Woli *et al.*, 2011).

증류수 처리 온도에 따른 각 무기성분의 제거 효율을 살펴보면 증류수 처리 후 시료 내 잔존하는 무기성분이 전반적으로 감소하는 경향을 나타냈다. 특히 칼륨과 인의 경우 30°C 처리 조건에서도 약 50% 정도가 제거되는 결과를 보였으며 처리 온도가 증가할수록 제거 효율 또한 증가하는 경향을 나타냈다. 과거 선행연구에 의하면 바이오매스 내 칼륨은 급속 열분해 시 탄 형성 반응에 촉매적 역할을 해 결과적으로 바이오오일의 수율을 저감시키는 물질로 알려져 있다(Agblevor *et al.*, 1995). 따라서 증류수 처리를 통해 거대역새 내 칼륨 함량을 줄인다면 급속열분해 시 바이오오일 수율을 일정수준 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다. 이 외에도 칼슘, 철, 마그네슘, 나트륨 등의 무기성분이 증류수 처리 온도가 증가할수록 더 많이 제거되는 것으로 조사되었다.

Table 4. Crystallinity index of demineralized samples

	Control	30°C	60°C	90°C
Crystallinity index (%)	31.7	31.6	31.3	33.9

### 3.1.3. 결정화도(Crystallinity)

증류수 처리에 따른 거대역새 내 셀룰로오스 결정 영역의 변화 정도를 조사하기 위해 시료의 결정화도를 측정하여 Table 4에 제시하였다. 선행연구에 의하면 바이오매스의 무기성분을 제거하는 방법 중 2M 염산용액(HCl)을 이용했을 경우 거의 대부분의 무기성분을 제거하는 효과를 보였지만 이와 더불어 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스 일부 영역이 산 가수분해되어 원료의 손실 및 시료의 구조적인 변화(결정화도)를 초래하는 것으로 나타났다(Eom *et al.*, 2011). 하지만 본 연구의 경우 Table 4에서 확인할 수 있듯이 처리 온도에 따른 거대역새의 결정화도는 거의 변화가 없었으며, 이는 90°C 이하의 증류수로 처리한 거대역새는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스 비결정영역의 분해 등으로 인한 결정화 영역의 구조적인 변화가 거의 일어나지 않았음을 의미한다.

## 3.2. 열분해 특성 분석

### 3.2.1. Thermogravimetric Analysis (TGA)

일정 온도의 증류수로 처리한 거대역새 시료의 열중량 분석(Thermogravimetric analysis) 결과를 Table 5에 나타났다. 열중량 곡선(Thermogravimetric curve)을 통해 조사된 각 시료의 최종 온도(800°C)에서의 탄과 휘발성 가스의 상대적인 수율 차이를 살펴보면

Table 5. Pyrolysis properties of demineralized samples by TG and DTG in N<sub>2</sub> at heating rate of 10 °C/min

	Yield (wt%)		Max. degradation rate (wt%/°C)	Temperature at max.degr.rate (°C)
	Volatiles	Char		
Control	85.44	14.56	0.82	340.60
30°C	86.51	13.49	0.85	346.02
60°C	87.09	12.91	0.91	356.27
90°C	87.78	12.22	1.17	362.62

높은 증류수에서 처리된 거대역세일수록 탄 수율은 14.56% (Control)에서 12.22% (90°C 처리)로 점차적으로 감소하였으며 이에 따라 휘발성 가스의 수율은 85.44% (Control)에서 87.78% (90°C 처리)로 증가하였다. 여기서 휘발성 가스는 급속열분해 시 바이오오일로 회수될 수 있는 휘발성 유기화합물과 응축되지 않아 기체상으로 소모되는 비응축성 가스(CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 등)를 통합적으로 의미한다(Okumura & Okazaki, 2009). Szabó 등(1996)은 무기성분을 많이 함유한 시료일수록 열분해 시 높은 수율의 탄 형성을 촉진시키며 상대적으로 휘발성 가스의 수율은 저감시킨다는 사실을 확인하였다(Szabó *et al.*, 1996). 본 연구에서도 무기성분을 많이 함유한 시료(control)일수록 열분해 시 탄형성이 촉진되고 휘발성 가스 수율은 감소하는 등 선행 연구와 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

### 3.2.2. Differential Thermogravimetric Analysis (DTGA)

선행연구에 의하면 바이오매스 내 무기성분은 급속열분해 시 가스화반응과 탄 형성 반응 등의 반응기내 2차 반응을 촉진시켜 바이오오일의 수율을 저감시킨다고 알려져 있다(Fahmi *et al.*, 2007; Kawamoto *et al.*, 2008; Manya *et al.*, 2003). 또한 이러한 무기성분은 막힘 현상(plugging) 등을 일으켜 공정상에 매우 안 좋은 영향을 끼치는 성분이다(Green, 2004). 특히 거대역세의 경우 일반 목질계 바이오매스와 비교했을 때 약 10배 이상의 무기성분을 함유하고 있기 때문에 거대역세 내 무기성분이 열분해

특성변화에 미치는 촉매적 역할을 심도 있게 구명할 필요성이 있다. 따라서 본 연구에서는 각 시료별 증량 변화를 연속적으로 측정하는 감량곡선(Differential Thermogravimetric)을 이용하여 이를 확인하고자 하였다(Fig. 1). 100°C까지는 거대역세내의 수분이 증발되며 생기는 증량변화임을 확인할 수 있다(Kim *et al.*, 2011). 이후 300°C 부근에서의 변곡점과 340~360°C 부근의 극점을 관찰할 수 있었다. 일반적으로 300°C 부근에서 관찰되는 변곡점은 바이오매스의 헤미셀룰로오스 영역이 분해되며 생기는 증량 변화이며 340~360°C 부근의 극점은 셀룰로오스의 분해로 인해 발생하는 것으로 알려져 있다(Yang *et al.*, 2007). Fig. 1에 나타난 바와 같이 모든 시료에서 300°C 부근의 변곡점 관찰할 수 있었으며 이를 통해 증류수 처리가 헤미셀룰로오스 분해에 큰 영향을 끼치지 않는 것을 다시 한 번 확인할 수 있었다. 또한 높은 온도의 증류수에서 처리한 거대역세일수록 최대분해온도(Temperature at maximum degradation rate = T<sub>M</sub>, °C)가 점차적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 기존 거대역세(control)의 경우 최대분해온도(T<sub>M</sub>)가 340.60°C에 머물렀던 반면 90°C의 증류수로 처리한 시료의 경우 최대분해온도(T<sub>M</sub>)가 362.62°C로 약 22°C 증가한 것으로 나타났다. 이에 따라 활성 열분해 구간(Active pyrolysis region, 100°C ~ T<sub>M</sub>)의 변화를 살펴보면 시료 내 증류수 처리 온도가 증가할수록 열분해 구간이 넓어지는 것을 확인할 수 있었다(Hodgson *et al.*, 2010). 이는 시료 내 무기성분의 함량이 감소할수록 열적으로 안정화 되는 것을 의미하며 바이오매스 내

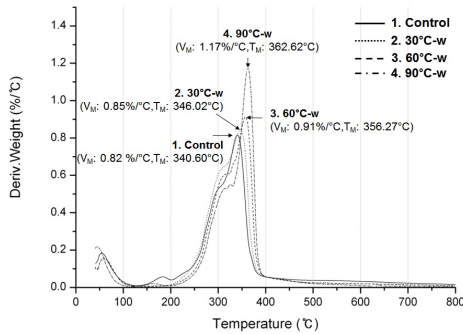


Fig. 1. DTG curves of demineralized samples in N<sub>2</sub> at heating rate of 10 °C/min.

무기성분이 열분해 시 촉매적 역할을 하고 있음을 간접적으로 의미한다(Kim *et al.*, 2011). 또한 최대 분해율(Maximum degradation rate at  $T_M = V_M$ , wt%/°C)도 control의 경우 0.82 wt%/°C 반면 증류수 처리 온도가 증가할수록 점차적으로 증가하여 90°C에서 처리한 시료의 경우 1.17 wt%/°C로 control에 비해 약 42.7% 가량 증가한 값을 나타냈다. 이는 앞선 Table 4에서 살펴보았듯이 거대역새의 무기성분이 제거될수록 휘발성 가스로 분해 가능한 유기물(셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌)의 상대적인 함량이 증가하게 됨으로 열에너지에 의해 분해될 수 있는 유기물 함량이 상대적으로 많아지기 때문인 것으로 사료된다.

### 3.2.3. 높은 승온속도에서의 열분해 특성 관찰

일반적으로 급속열분해 공정에서 바이오매스가 열에 의해 분해되는 시간은 1~2초이며 이때의 반응온도는 500°C 내외이다. 즉 외부 열에너지에 의해 바이오매스에 순간적으로 가해지는 승온온도는 250~500 °C/s (15,000~30,000 °C/min) 정도로 매우 높은 것을 알 수 있다. 또한 과거 선행연구에 의하면 승온온도에 따라서 바이오매스의 열분해 특성이 달라진다고 보고된 바 있다(Williams & Besler, 1996). 따라서 본 연구에서는 control과 무기성분이 가장 많이 제거된 90°C 처리 시료를 기준 열중량 분석에 통용되는 조건인 10 °C/min외에도 20, 50, 100 °C/min에서 TGA 및 DTGA 분석을 추가적으로 실시

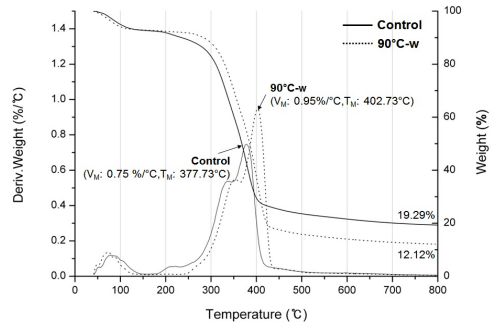


Fig. 2. DTG curves of control and 90°C-demineralized sample in N<sub>2</sub> at heating rate of 100 °C/min.

하였으며 이때의 열분해 특성 변화를 관찰하였다 (Table 6). 또한 대표적으로 승온온도 100 °C/min 조건에서의 열중량곡선과 감량곡선을 Fig. 2에 도시하였다. 먼저 Table 6에서 확인할 수 있듯이 승온속도가 증가할수록 두 시료(control, 90°C 처리) 모두  $T_M$ 이 점차적으로 증가하는 것을 알 수 있었다. 반면에 최대 분해율을 나타내는  $V_M$ 은 승온속도 증가에 따라 두 시료 모두에서 감소하는 경향을 보였다. 특히 두 시료에서의  $T_M$ 의 증가는 활성 열분해 구간(Active pyrolysis region)이 증가함을 의미하며 높은 승온속도에서 시료가 상대적으로 열에 안정해짐을 확인 할 수 있었다. 또한 최종 온도(800°C)에서 생성된 탄 수율의 경우 승온속도가 증가할수록 control은 14.56% (10 °C/min)에서 19.29% (100 °C/min)로 점차적으로 증가한 반면 90°C에서 처리한 시료는 큰 변화를 발견할 수 없었다. 이를 통해 앞서 언급한 바와 같이 바이오매스 내 무기성분이 많이 존재할수록 탄생성이 촉진되며, 승온속도가 빠를수록 이러한 현상이 더욱 심화되는 것을 확인할 수 있었다.

## 4. 결론

본 연구에서는 거대역새 내 존재하는 무기성분이 열분해 시 미치는 촉매적 역할을 구명하기 위해 30, 60, 90°C의 증류수를 이용해 일정량의 무기성분을



Table 6. Pyrolysis properties of control and 90°C-demineralized sample by TG and DTG in N<sub>2</sub> at heating rate of 10, 20, 50, 100 °C/min

Heating rate (°C/min)		Yield (wt%)		Max. degradation rate (wt%/°C)	Temperature at max. deg. rate (°C)
		Volatiles	Char		
10	Control	85.44	14.56	0.82	340.60
	90°C	87.78	12.22	1.17	362.62
20	Control	82.32	17.68	0.84	353.12
	90°C	87.81	12.19	1.11	378.29
50	Control	80.79	19.21	0.76	367.47
	90°C	87.76	12.24	0.99	392.45
100	Control	80.71	19.29	0.75	377.73
	90°C	87.88	12.12	0.95	402.73

제거하였으며, 이에 따른 화학조성 및 열분해 특성 변화를 조사하였다. 거대역세의 무기성분 제거 효율은 90°C에서 가장 높았으며 이때에 초기 회분 함량(4.6 wt%)대비 약 30%가량이 감소한 3.2 wt%가 거대역세에 잔존하고 있는 것으로 나타났다. 원소조성과 화학조성 분석을 통해 무기성분이 제거됨에 따라 시료의 단위질량당 차지하는 유기물의 상대적 함량은 증가하는 것을 확인하였으며 추출물, 홀로셀룰로오스, 리그닌의 상대적인 함량이 변화하는 것을 관찰하였다. 바이오매스 주요 구성당 분석과 XRD 분석을 통해서 90°C 이하의 증류수 처리 조건에서는 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스의 분해가 발생하지 않음을 알 수 있었다. 거대역세 내 존재하는 무기성분의 종류로는 칼륨, 인, 마그네슘, 칼슘 순으로 많았으며 증류수 처리 과정 중에는 칼륨과 인이 가장 많이 제거되는 것으로 조사되었다. 거대역세의 열분해 특성 분석 결과 거대역세 내 무기성분은 활성 열분해 구간을 좁혀 시료를 열적으로 불안정한 상태로 만드는 촉매적 역할을 하는 것으로 확인되었다. 또한 시료 내 무기성분 함량이 적을수록 모든 승온속도(10, 20, 50, 100 °C/min) 조건에서 탄수율은 감소하였으며 상대적으로 휘발성 기체의 수율은 증가하는 경향을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 거대역세 내 무기성분 제거를 통해 급속열분해 공정에서

바이오오일의 수율을 증가시킬 수 있는 가능성을 보여주었다.

## 참 고 문 헌

1. 문윤호, 구본철, 최용환, 안승현, 박선태, 차영록, 안기홍, 김중곤, 서세정. 2010. 유망 바이오에너지작물 “역새” 개발. 한국잡초학회지, 30(4): 330~339.
2. 박현태. 2006. 농업 부문 바이오매스의 이용 활성화를 위한 정책 방향과 전략. 한국농촌경제연구원.
3. Agblevor, F., S. Besler, and A. Wiseloge, 1995. Fast pyrolysis of stored biomass feedstocks. *Energy & fuels* 9(4): 635~640.
4. Beale, C. and S. Long, 1997. Seasonal dynamics of nutrient accumulation and partitioning in the perennial C<sub>4</sub>-grasses *Miscanthus giganteus* and *Spartina cynosuroides*. *Biomass and Bioenergy* 12(6): 419~428.
5. Blasi, C. D., C. Branca, and G. D'Errico, 2000. Degradation characteristics of straw and washed straw. *Thermochimica acta* 364(1-2): 133~142.
6. Bullard, M. and P. Metcalfe, 2001. Estimating the energy requirements and CO<sub>2</sub> emissions from production of the perennial grasses miscanthus, switchgrass and reed canary grass. ADAS Con-

- sulting Ltd on behalf of Department of Trade and Industry.
7. Czernik, S. and A. Bridgwater, 2004. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy & fuels* 18(2): 590~598.
  8. Das, P., A. Ganesh, and P. Wangikar, 2004. Influence of pretreatment for deashing of sugarcane bagasse on pyrolysis products. *Biomass and Bioenergy* 27(5): 445~457.
  9. Demirbas, A. 2005. Bioethanol from cellulosic materials: A renewable motor fuel from biomass. *Energy sources* 27(4): 327~337.
  10. Eom, I. Y., K. H. Kim, J. Y. Kim, S. M. Lee, H. M. Yeo, I. G. Choi, and J. W. Choi, 2011. Characterization of primary thermal degradation features of lignocellulosic biomass after removal of inorganic metals by diverse solvents. *Bioresource Technology* 102(3): 3437~3444.
  11. Fahmi, R., A. Bridgwater, L. Darvell, J. Jones, N. Yates, S. Thain, and I. Donnison, 2007. The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of Lolium and Festuca grasses, switchgrass and willow. *Fuel* 86(10-11): 1560~1569.
  12. Faix, O., D. Meier, and O. Beinhoff, 1989. Analysis of lignocelluloses and lignins from *Arundo donax* L. and *Miscanthus sinensis* Anderss., and hydroliquefaction of *Miscanthus*. *Biomass* 18(2): 109~126.
  13. Green, A.E.S. 2004. Process and device for pyrolysis of feedstock, Google Patents.
  14. Heo, H. S., H. J. Park, J. H. Yim, J. M. Sohn, J. Park, S. S. Kim, C. Ryu, J. K. Jeon, and Y. K. Park, 2010. Influence of operation variables on fast pyrolysis of *Miscanthus sinensis* var. *purpurascens*. *Bioresource Technology* 101(10): 3672~3677.
  15. Hodgson, E., D. Nowakowski, I. Shield, A. Riche, A. Bridgwater, J. Clifton-Brown, and I. Donnison, 2010. Variation in *Miscanthus* chemical composition and implications for conversion by pyrolysis and thermo-chemical biorefining for fuels and chemicals. *Bioresource Technology* 102(3): 3411~3418.
  16. Kawamoto, H., D. Yamamoto, and S. Saka, 2008. Influence of neutral inorganic chlorides on primary and secondary char formation from cellulose. *Journal of Wood Science* 54(3): 242~246.
  17. Kim, J. Y., E. J. Shin, I. Y. Eom, K. Won, Y. H. Kim, D. Choi, I. G. Choi, and J. W. Choi, 2011. Structural features of lignin macromolecules extracted with ionic liquid from poplar wood. *Bioresource Technology* 102(19): 9020~9025.
  18. Kim, W.-K., T. Shim, Y.-S. Kim, S. Hyun, C. Ryu, Y.-K. Park, and J. Jung, 2013. Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant *Miscanthus* at different pyrolytic temperatures. *Bioresource technology* 138: 266~270.
  19. Manya, J. J., E. Velo, and L. Puigjaner, 2003. Kinetics of biomass pyrolysis: a reformulated three-parallel-reactions model. *Industrial & engineering chemistry research* 42(3): 434~441.
  20. Miguez, F. E., M. B. Villamil, S. P. Long, and G. A. Bollero, 2008. Meta-analysis of the effects of management factors on *Miscanthus giganteus* growth and biomass production. *Agricultural and Forest Meteorology* 148(8-9): 1280~1292.
  21. Nowakowski, D. J. and J. M. Jones, 2008. Uncatalysed and potassium-catalysed pyrolysis of the cell-wall constituents of biomass and their model compounds. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 83(1): 12~25.
  22. Okumura, Y. and K. Okazaki, 2009. Pyrolysis and Gasification Experiments of Biomass under Elevated Pressure Condition. *Journal of Environment and Engineering* 4(1): 24~35.
  23. Sluiter, A., B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, and D. Templeton, 2008. Determination of ash in biomass. *Laboratory Analytical Procedures*, National Renewable Research Laboratory, Technical Report TP-510-42622, Golden, Co.
  24. Szabó, P., G. Várhegyi, F. Till, and O. Faix, 1996. Thermogravimetric/mass spectrometric characterization of two energy crops, *Arundo donax* and *Miscanthus sinensis*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 36(2): 179~190.
  25. Tan, L. L. and C. Z. Li, 2000. Formation of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part II. Effects of experimental conditions on the yields of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> precursors from the pyrolysis of a Victorian brown coal. *Fuel* 79(15): 1891~1897.
  26. Williams, P.T. and S. Besler, 1996. The influence

- of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. *Renewable Energy* 7(3): 233~250.
27. Wolf, K.J., A. Smeda, M. Müller, and K. Hilpert, 2005. Investigations on the influence of additives for SO<sub>2</sub> reduction during high alkaline biomass combustion. *Energy & fuels* 19(3): 820~824.
28. Woli, K. P., M. B. David, J. Tsai, T. B. Voigt, R. G. Darmody, and C. A. Mitchell, 2011. Evaluating silicon concentrations in biofuel feedstock crops *Miscanthus* and switchgrass. *Biomass and Bioenergy* 35(7): 2807~2813.
29. Wright, L. 2006. Worldwide commercial development of bioenergy with a focus on energy crop-based projects. *Biomass and Bioenergy* 30(8-9): 706~714.
30. Yaman, S. 2004. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy conversion and management* 45(5): 651~671.
31. Yang, H., R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, and C. Zheng, 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86(12-13): 1781~1788.