



바이오매스 고품연료의 반탄화 특성 및 반탄화물의 연소특성에 관한 연구

이원준[†]

전남대학교 환경시스템공학과

(2015년 11월 30일 접수, 2015년 12월 3일 수정, 2015년 12월 7일 채택)

Study on Torrefaction Characteristics of Solid Biomass Fuel and Its Combustion Behavior

Weon Joon Lee[†]

Department of Environmental System Engineering, Chonnam National University

ABSTRACT

Torrefaction is a thermochemical process proceeded at the temperature around 250°C in an inert gas condition. By torrefaction, the hemicellulose portions contained in biomass are broken down to change into the volatile gas which is removed from biomass eventually. The main purpose of biomass torrefaction is to improve the energy density of the biomass to minimize the transport energy consumption, though the flammability can be elevated for transportation.

In this study two types of solid biomass fuel, waste wood and rice straw, were torrefied at various temperature range from 200°C to 300°C to evaluate the torrefied biomass characteristics. In addition torrefied biomass were tested to evaluate the combustion characteristics using TGA (Thermogravimetric Analysis). After the torrefaction of biomass, the C/H (carbon to hydrogen ratio) and C/O (carbon to oxygen ratio) were measured for acquisition of bio-stability as well as combustion pattern. Generally C/H ratio implies the soot formation during combustion, and the C/O ratio for bio-stability. By torrefaction temperature at 300°C, C/H ratio and C/O ratio were increased by two times for C/H and three times for C/O.

The torrefied biomass showed similar TGA pattern to coal compared to pure biomass; that is, less mass decrease at lower temperature range for torrefied biomass than the pure biomass.

Keywords : Solid Biomass Fuel, Torrefaction, C/H and C/O Ratio, TGA(Thermogravimetric Analysis)

[†]Corresponding author(leewj@chonnam.ac.kr)

초 록

반탄화 공정은 약 250℃ 정도의 온도에서 진행되는 열화학적 반응으로, 본 반응에 의하여 바이오매스 중에 포함된 헤미셀룰로스가 분해되고, 휘발성 가스를 생성하여 분리되는 과정이 진행된다. 바이오매스를 반탄화하는 중요한 이유로는 반탄화에 의하여 에너지 집적도(바이오매스 단위 중량에 포함된 열량)가 증가하게 되어 수송 등에 필요한 열량이 감소하는 장점이 있는 반면, 반탄화의 결과로 생산된 반탄화물은 화재 및 분진 폭발의 위험이 높아지는 단점이 있다.

본 연구에서는 바이오매스 연료 중 목질류로서 자연 건조된 폐목재와 초본류로서는 볏짚을 대상으로 약 200℃~300℃ 범위의 온도에서 반탄화 실험을 실시하여 반탄화 후 결과물의 연료적 특성을 평가하였다. 특히 C/H(탄소와 수소 비) 및 C/O(탄소와 산소비)는 연료적 특성 중 생물학적 안정성 및 연소시 오염물질(특히 수트, Soot)과 관계되는 요소로서 중요하다. 실험 결과 반탄화에 의하여 C/H는 약 2배 증가하였으며, C/O는 약 3배 증가하였다. 이는 생물학적 안정성은 감소하여 자연적으로 분해(생분해)가 진행되는 어려운 상태로 변화되었으나, 연료 중 수소의 감소에 의하여 휘발성 가스의 생성은 감소할 수 있는 것을 나타낸다. 한편 탄화된 바이오매스의 TGA(Thermogravimetric Analysis)를 실시한 결과, 저온에서의 진행되는 열분해 부분이 상대적으로 감소하였으며, 이는 단순 바이오매스 연료에 비하여 석탄과 연소 특성이 유사할 수 있는 것으로 나타내었다.

주제어 : 바이오매스 연료, 볏짚, 폐목재, 반탄화, C/H 및 C/O 비, TGA

1. 서론

최근 세계적으로 바이오매스 연료에 대한 관심이 증가되고 있으며, 이는 지구온난화의 원인물질의 이산화탄소의 저감 및 신재생에너지의 확보라는 두가지 측면에서 중요하다. 즉 바이오매스 연료로 사용되는 물질은 광합성에 의하여 생성된 것으로, 광합성과정 중 이산화탄소를 흡수한다. 즉 바이오매스를 구성하는 탄소는 흡수된 이산화탄소로부터 기인된 것으로 이를 연소한 결과 발생하는 이산화탄소는 흡수된 이산화탄소가 대기 중으로 다시 환원되는 과정으로 생각할 수 있다. 이를 단기 탄소순환(Short Carbon Cycle)이라 하며, 이러한 의미에서 바이오매스로부터 에너지를 얻기 위한 연소과정 중 발생된 이산화탄소는 탄소 중립적(Carbon neutral)이다.^{1,2)}

특히 2020년을 기준으로 20%의 재생에너지(Renewable Energy) 확보를 목표로 하는 유럽을 중심으로 바이오매스 연료의 사용이 증가하고 있으며, 이를 위하여 많은 량의 바이오매스가 동

남아시아, 러시아, 아프리카 등의 사용시설로부터 상당한 거리가 있는 국가로부터 수입되고 있다. 바이오매스 연료를 이용하여 생산된 신재생 에너지의 총량을 산정하는 경우, 각각의 바이오매스 열량으로부터 바이오매스 연료의 생산 및 운송에 소비된 에너지를 감하여 산정된다. 따라서 바이오매스 연료의 발열량 및 에너지 밀도는 전체적인 지구온난화 저감효과 및 재생에너지의 생산효율을 결정하는데 중요하다고 할 수 있다.

일반적인 바이오매스 연료는 에너지 집적도(2500 kcal/kg~4000 kcal/kg)가 석탄의 에너지 집적도(6000 kcal/kg~6500 kcal/kg)에 비하여 약 절반 정도로서, 운송에 소모되는 에너지가 상대적으로 높다. 따라서 바이오매스 연료의 에너지 집적도를 높이기 위하여 상대적으로 에너지의 기여도가 없는 산소를 바이오매스로부터 제거하는 공정을 반탄화(Torrefaction)라고 할 수 있다.³⁾ 바이오매스로부터 주된 열분해 대상이 되는 물질은 헤미셀룰로스로서 일반목재의 경우 전체의 약 30%, 초본류의 경우 약 35%를 차지한다.

다음 [Table 1]은 바이오매스 종류별 구성물질을 나타내고 있다.⁴⁾

위의 표에서 나타난 헤미세룰로스는 일반적으로 (C₅H₈O₄)_n의 형태를 가지며⁵⁾, 이는 일반적인 목재의 구성성분인 탄소가 약 50%, 수소가 약 6%, 산소가 약 44%³⁾에 비하여 산소의 농도가 높다고 할 수 있다. (헤미세룰로스는 산소가 48%, 탄소가 46%)⁶⁾

본 연구에서는 국내에서 생산되는 폐바이오매스인 폐목재 및 벃짚을 온도 및 가열시간을 변화시켜가며 반탄화를 실시하여 생성물의 연료적 특성을 조사하였다. 또한 생산된 바이오매스 반탄화물의 연소적 특성을 조사하기 위하여, TGA(Thermogravimetric Analysis)를 실시하였으며, 결과를 석탄의 연소특성과 비교·검토하였다.

2. 실험재료 및 방법

본 연구에서는 반탄화를 위한 바이오매스로서 폐목재 및 벃짚을 이용하였으며, 각각의 3성분 및 원소분석결과는 [Table 2]에 나타나있다. 특히 자연건조의 상태의 폐목재는 일반목재와 비교하여 상대적으로 수분함유량이 낮았으며, 펠릿과 유사한 정도의 발열량 및 수분함유량(약 10%)을 나타내었다. 또한 회분의 경우 벃짚은 10%를 초과하였으나, 폐목재는 1%이하로서 Soft Wood를 사용한 것으로 사료되었다.

2.1 바이오매스 시료의 반탄화 실험

바이오매스 시료의 반탄화 실험에 사용된 실험장치는 [Fig. 1]에 나타나 있다. 먼저 반탄화는 전기로 내부에 설치된 석영관에서 진행되었으며,

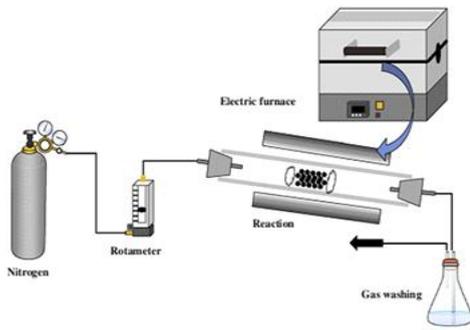
[Table 1] Organic Components of Biomass

Constituents	Soft wood (scots Pine)	Hard wood (Eucalyptus)	Straw (Switch Grass)
Cellulose (wt %)	40-44	40-44	31-45
Hemicellulose (wt %)	20-32	15-35	31-38
Lignin (wt %)	25-35	18-25	18-22
Total Extractive (wt %)	3.5	2.8	5.3

[Table 2] Approximate and Ultimate analysis of Biomass

Characteristics	Rice Straw	Waste Wood
Moisture Contents (%)	8.01	11.56
Volatile (%)	70.92	80.39
Fixed carbon (%)	9.51	7.45
Ash (%)	11.56	0.60
Sample Size (mm)	Approx. Ø10X20 (Ø X L)	Approx. 15X30 (W,L X D)
Ultimate Analysis		
Carbon	44.66	53.87
Hydrogen	5.91	6.58
Nitrogen	0.53	0.42
Oxygen	37.35	38.54
Higher Heating Value (MJ/kg)	20.3	24.1

*The analysis in above table was followed by Fuel Analysis



[Fig. 1] Torrefaction Reactor for Biomass Samples

지정된 온도가 도달된 후 바이오매스 시료를 석영관으로 도입시켜 반탄화를 진행하였다. 반탄화는 질소분위기에서 진행시켰으며, 지정된 시간이 지나면 석영관에서 배출시켜, 냉각하였다. 반탄화 실험조건은 [Table 3]에 나타나 있다.

온도별 중량감소를 평가하였다. 본 방법은 20℃에서 약 1000℃까지 온도를 증가시켜가며, 대상 시료의 중량감소를 측정하는 방법으로 열분해를 통하여 휘발성 가스로 전환되는 비율 및 고회탄소로 전환되어 고온에서 고회연료가 진행되는 부분을 알 수 있게 한다. 본 실험에 이용된 실험장치는 [Fig. 2]에 나타나있다.

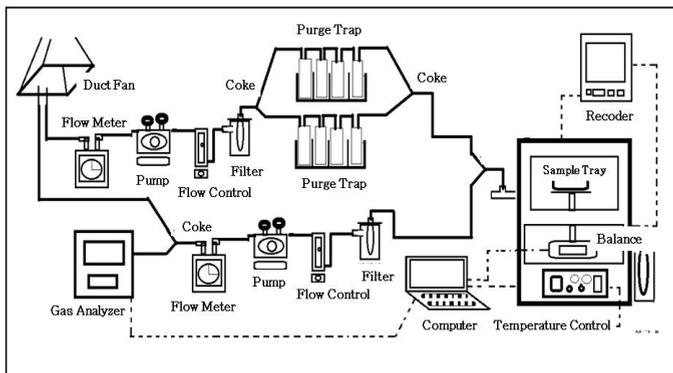
2.2 바이오매스 반탄화물의 TGA 실험

각각의 반탄화 생성물은 TGA 실험을 실시하여

위의 TGA(Thermogravimetric Analysis) 연소

[Table 3] Experimental Conditions of Torrefaction

Temperature (°C)	Residence Time(min)
200	20
250	40
300	60



[Fig. 2] TGA experimental apparatus for Torrefied Biomass

실험 장치는 본 실험을 위하여 시료의 량을 약 50 g까지 이용할 수 있도록 특별히 제작된 것으로, 본 연구에서는 약 20g~30 g 정도의 시료로 실험을 실시하였다. 산화제로는 공기를 이용하였으며, 공기공급은 열분해·연소과정 중 연소가스 채취를 위한 흡입에 따라 연소로 내부에 발생하는 부압에 의하여 자연적으로 외부공기가 공급될 수 있도록 하였다. 연소 온도는 초기 수분의 증발을 막기 위하여 100℃이하에서 시작하였으며, 약 10 ℃/분의 속도로 온도를 상승시켜 최종온도가 1000℃가 되도록 하였다. 열분해·연소과정에 따른 중량 감소는 하부에 부착된 밸런스(Mettler Toledo, ML 4002)에 의하여 연속적으로 측정되었으며, 이때 측정된 데이터는 기록계(Yokogawa MV2000)에 의하여 저장되었다. 실험 후 기록계의 데이터는 컴퓨터에서 변환·이용되었다.

3. 결과 및 고찰

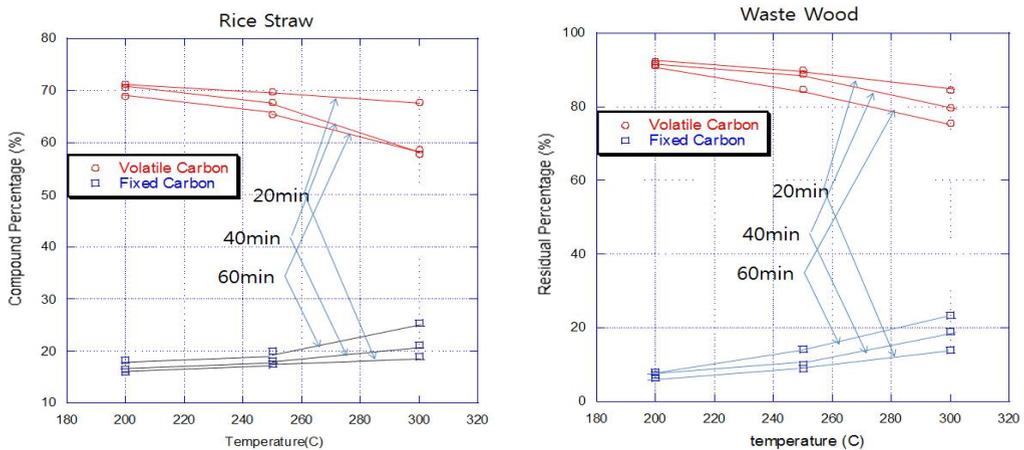
3.1 폐목재 및 벚짚의 반탄화에 따른 변화

본 실험에서는 반탄화 실험을 위하여 온도 및 가열시간을 변화시켜가며 실험을 실시하였다. 반탄화 온도 및 가열시간에 따른 휘발분 및 고정탄소의 변화는 다음 그림 [Fig. 3]에 나타내었다.

반응시간의 증가 및 반탄화의 온도증가에 따라 휘발분은 감소하고 고정탄소는 증가하였다. 반탄화 물의 원소분석 결과는 다음 [Table 4]에 나타내었다.

위의 [Fig. 3]으로부터 휘발분의 감소 및 고정탄소의 증가는 초기 가열온도 200℃에서는 가열시간에 관계없이 미비한 것으로 관찰되었다. 가열온도를 250℃로 증가시키면, 가열시간에 따른 변화가 나타났으며, 이러한 변화는 벚짚 또는 폐목재에 유사하게 나타났다. 반탄화 온도를 300℃로 증가시키는 경우, 벚짚은 40분을 경과한 후 가열시간에 따른 차이가 거의 없었으나, 폐목재의 경우 가열시간에 따른 차이가 관찰되었다. 즉 반탄화 반응에서 가열온도의 조건이 가열시간보다 중요하다는 것을 나타내는 것으로 사료되었다. 즉 벚짚의 경우 반탄화 온도를 300℃로 하는 경우, 40분의 가열온도로도 이미 반탄화가 거의 완료된 상태로 사료되었으나, 폐목재의 경우는 300℃의 반탄화 온도에서 가열시간에 따른 휘발성 탄소 및 고정탄소의 변화가 관찰되었으며, 이는 추가적으로 높은 온도의 반탄화 또는 1시간이상의 가열시간이 바람직 할 수 있다는 것을 의미할 수 있다.

위의 [Table 4]는 탄화물의 원소 분석결과를 나타내고 있다. 탄화반응에 의하여 C/O비(탄소와 산소비) 및 C/H비(탄소와 수소비)가 변화되었다.



[Fig 3] Change of Volatile and Fixed Carbon by Torrefaction

[Table 4] Ultimate Analysis of Torrefied Biomass

Raw Material	Residence Time (Min)	Temperature (°C)	Carbon (%)	Hydrogen (%)	Oxygen (%)	Nitrogen (%)
Rice Straw	20	200	45.82	5.86	35.72	0.50
		250	46.04	5.68	35.39	0.52
		300	49.91	5.57	31.27	0.58
	40	200	45.98	5.67	35.53	0.48
		250	47.87	5.50	32.40	0.58
		300	54.41	4.68	20.62	0.64
	60	200	46.15	5.73	35.02	0.53
		250	49.77	5.18	31.68	0.52
		300	59.34	4.57	19.98	0.73
Waste Wood	20	200	52.99	6.28	38.14	0.45
		250	53.58	6.29	37.34	1.96
		300	61.00	5.85	30.21	1.98
	40	200	53.37	6.02	37.45	1.47
		250	54.79	5.97	36.58	1.93
		300	70.02	5.15	21.90	2.34
	60	200	53.90	6.50	37.08	1.83
		250	59.01	5.80	32.25	2.33
		300	72.30	5.15	19.64	2.36

즉 볏짚의 경우 C/O비가 1.0에서 최대 3.0으로 높아졌으며, 폐목재의 경우는 C/O비가 1.2에서 최대 3.5로 높아졌다. C/O비는 바이오매스 연료가 자연적으로 분해되어 일산화탄소 등의 가스를 발생시킬 수 있는 가능성(생물학적 안정성, Bio-Stability)⁷⁾를 나타내는 것으로, C/O비가 높을수록 생물학적 안정성이 높다. 반면 C/H의 증가는 연소시 열분해에 의하여 발생하는 휘발성가스의 양을 나타내는 것으로 석탄과 혼소 시 불꽃(Fire Ball)의 안정성⁸⁾과 관계된다. 따라서 C/H의 비가 증가함에 따라 석탄과 혼소시 사용량을 단순한 목재연료에 비하여 증가시킬 수 있다고 사료된다.

다음 [Fig. 4]는 반탄화 과정 중의 중량 감소를 나타내고 있다. 위에서 분석된 결과와 같이 볏짚은 가열시간 40분과 1시간이 유사한 형태를 나타내고 있으나, 폐목재의 경우는 가열온도 300°C 및 가열시간 1시간에서 명백한 차이를 보이고 있다. 폐목재의 경우 반탄화 온도 250°C는 충분하지 않을 수 있으며, 최소 온도로 300°C정도가 바람직한 것으로 판단된다. 이는 볏짚에 비

하여 상대적으로 폐목재에는 리그닌이 많은 것이 이유로 사료된다. 일반적으로 초본류의 세루로스의 함유량은 목질류와 유사하게 35%~40%정도 이나, 헤미세루로스의 함유량은 35%~45%로 목질류보다 높으며, 리그닌의 함유량은 15%~20%로 상대적으로 낮다.⁹⁾

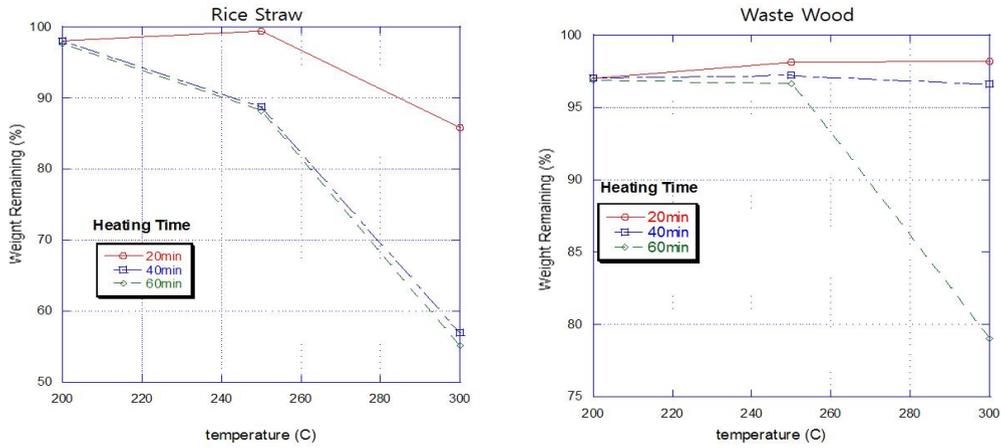
아래 [Fig. 5]는 반탄화물의 반탄화 조건에 따른 고위발열량 변화를 보여 주고 있다.

위의 [Fig. 5]로부터, 고위발열량의 증가는 300°C의 반탄화 온도에서는 반응시간에 따라 지속적으로 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 반탄화온도 200°C에서는 커다란 발열량 증가를 나타내지 못하였다.

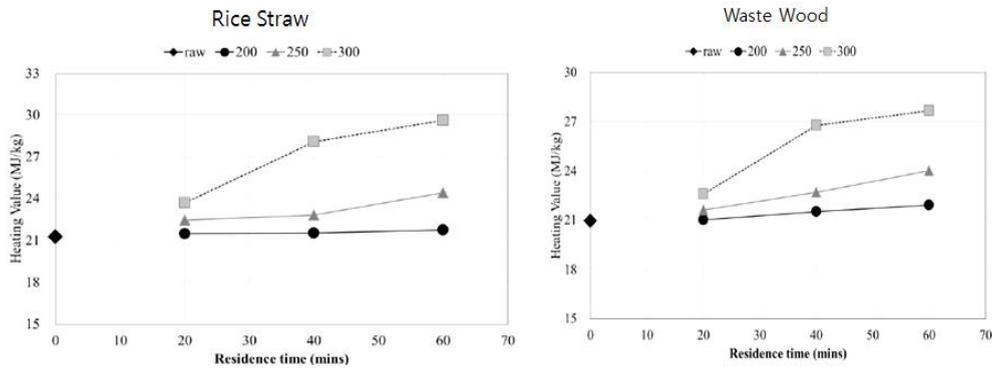
위의 결과로부터 최소 반탄화온도는 250°C이상으로 하는 것이 바람직하며, 특히 목질류 바이오매스의 반탄화를 위해서는 300°C이상으로 하는 것이 필요하다고 생각되었다.

3.2 바이오매스 반탄화물의 TGA 결과

반탄화된 폐목재 및 볏짚을 이용하기 위하여 반탄화 이전과 이후의 연소특성을 파악하는 것



[Fig 4] Weight Loss by Torrefaction



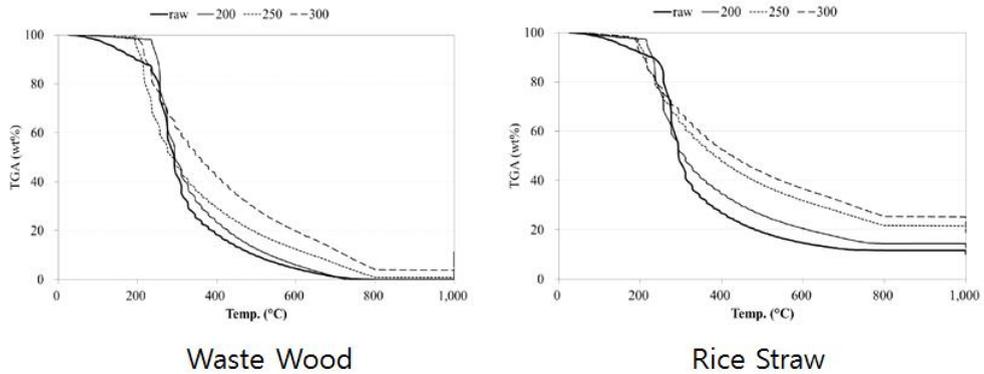
[Fig 5] Change of Higher Heating Value by Torrefaction

이 필요하며, 이를 위하여 TGA를 실시하였다. 특히 최근에 이용방법 중 하나로 대두되고 있는 석탄과의 혼소를 위해서는 휘발성 탄소 및 고정탄소의 비율이 중요하다. 다음 [Fig. 6]은 폐목재 및 벚짚의 TGA 곡선 및 각각을 반탄화한 생성물을 대상으로 TGA한 결과를 나타내고 있다.

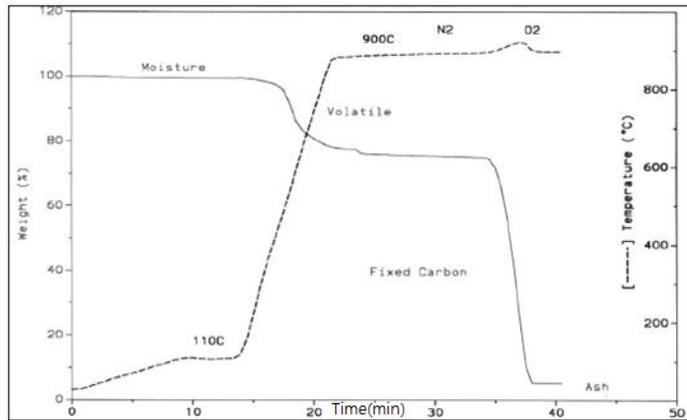
위의 [Fig. 6]에서 폐목재의 경우, 열분해 온도 250°C에서 500°C의 구간에서 급작스러운 중량 감소가 관찰되었다. 그러나 300°C에서 반탄화한 경우 250°C에서 600°C의 온도 구간에 걸쳐 서서히 중량감소가 진행되었다. 즉 폐목재의 반탄화의 효과는 300°C에서 시작되어 500°C부근에

서 가장 큰 것으로 사료되었다. 한편 벚짚의 경우는 약 250°C에서 시작되어 400°C의 열분해 온도구간에서 급격한 중량감소가 관찰되었다. 반면 300°C에서의 반탄화 벚짚은 250°C에서 600°C의 열분해 온도 구간에서 서서히 중량 감소가 이루어 졌다. TGA결과, 반탄화는 바이오매스 연료의 열분해 과정에서 휘발성 가스의 발생을 저감시키며, 고정탄소의 함유량을 증가시켜, 연소과정의 진행을 천천히 진행시키는 것으로 나타났다. (Mild Combustion)

다음 [Fig. 7]은 석탄의 TGA 곡선을 나타내고 있다.¹⁰⁾ 석탄의 TGA 곡선은 초기에 휘발성 탄



[Fig. 6] TGA Curves for Waste Wood, Rice Straw, and Their Torrefied Products.



[Fig 7] TGA Curve for Coal.

소에 의한 적은 중량감소가 진행된 후, 상대적으로 고온에서 고정탄소의 열분해가 진행된다. 즉 석탄의 TGA 곡선은 바이오매스의 TGA 곡선보다는 탄화된 바이오매스의 TGA 곡선과 유사한 것으로 생각되며, 석탄과 바이오매스를 혼소하는 경우, 바이오매스를 탄화하여 이용하는 것이 바람직하다고 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 목질류로서 폐목재 및 초본류로

서 벗짚을 선정하여 가열 온도 및 시간을 변경시켜가며, 반탄화 실험을 실시하였다. 또한 반탄화된 바이오매스의 연소특성을 TGA를 이용하여 분석하였다. 실험 결과로부터 다음과 같은 결론을 찾을 수 있었다.

1. 반탄화는 바이오매스 중 헤미셀룰로스를 열분해하여 분리·배출시키는 열적처리방법으로, 초본류인 벗짚이 폐목재에 비하여 낮은 온도 및 짧은 가열시간에서 탄화가 진행되었다. 또한 목재류를 반탄화하기 위한 최소온도는 250°C 이상이며, 300°C 이상이 바람직하였으며, 전체적인

- 반탄화 반응은 가열시간보다 온도가 중요한 요소로 생각된다.
- 반탄화의 결과, 헤미세룰로스의 분해에 의하여 C/O비 및 C/H비가 증가되며, 이에 따라 생물학적 안정성이 증가되고, 휘발성 가스의 발생이 줄어, 장기보관 시 미생물에 의한 바이오매스의 분해가 늦추어질 수 있다. 그러나 반탄화물의 경우 미세분지의 발생이 많고, 발수성을 가지기 때문에 분진폭발에 대한 위험성은 높아진다.
 - 반탄화 과정 중 반탄화 온도의 증가 및 가열시간의 경과에 따라, 휘발성 탄소가 감소되어 발열량이 증가되지만, 발열량의 증가와 전체 중량의 감소가 직접 관계되지 않았다. 즉 벚짚의 경우, 가열시간 40분과 60분이 중량감소의 차이가 크지 않게 나타났으나, 발열량은 60분을 가열한 반탄화물의 발열량이 높았다.
 - 반탄화된 바이오매스 연료의 경우, 반탄화 과정 중 휘발성 탄소가 감소하여 석탄과의 혼소에 유리하다는 장점을 나타낸다. 특히 목질류 바이오매스 연료의 경우 상대적으로 회분이 낮고 반탄화 후 (300℃ 및 40분 이상) 석탄과 유사한 TGA 곡선 형태를 나타내므로, 기존 바이오매스의 석탄발전 혼소량에 비하여 많은 양을 혼합할 수 있다.

References

- B. Schlamadinger, J. Spitzer, and G.H. Kohlmaier, "Carbon balance of bioenergy from logging residues", *Biomass & Bioenergy*, 8(4), pp. 221 - 234(1995).
- David Tilman, Jason Hill, and Clarence Lehman, "Carbon-Negative Biofuels from Low-Input High-Diversity Grassland Biomass", *Science*, 314(5805), pp. 1598-1600. (2006).
- Mark J. Prins, Krzysztof J. Ptasinski, Frans J.J.G. Janssen, "Torrefaction of wood: Part 1. - Weight loss kinetics", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 77(1), pp. 28 - 34. (2006)
- Mark J. Prins, Krzysztof J. Ptasinski, Frans J.J.G. Janssen, "A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy", *Journal of Applied Polymer Science*, 71(12), pp.1969 - 1975. (1999).
- Zhou, H., Long, Y.Q, Meng, A.H., Li, Q.H., and Zhang, Y.G., "The pyrolysis simulation of five biomass species by hemi-cellulose, cellulose and lignin based on thermogravimetric curves", *Thermochemica Acta*, 566, pp. 36 - 43. (2013).
- Levente C., Attila L. and Andrea W., "Sonochemically Modified Wheat Straw for Pulp and Papermaking to Increase Its Economical Performance and Reduce Environmental Issue", *BioResource*, 3(1), pp. 91-97. (2009).
- George W. Huber, and Avelino Corma, "Synergies between Bio- and Oil Refineries for the Production of Fuels from Biomass", *Angewandte Chemie International Edition*, 46(38), pp. 7184 - 7201 (2007).
- Ayhan Demirbas, "Combustion characteristics of different biomass fuels", *Progress in Energy and Combustion Science*, 30(2), pp. 219 - 230. (2004).
- Dereca Watkins, Md. Nuruddin, Mahesh Hosur, Alfred Tcherbi-Narteh, and Shaik Jeelani, "Extraction and characterization of lignin from different biomass resource", *Journal of Materials Research and Technology*, 4(1), pp. 26 - 32. (2015).
- Li, S. Whitely, N., Xu, W., and Pan, W.P., *Characterization of Coal by Thermal Analysis Methods* Thermal Analysis Laboratory, Materials Characterization Center, Western Kentucky University (1998). 