

반탄화 과정이 바이오매스 연료의 구조 및 연소성에 미치는 영향

정종원¹ · 김경민¹ · 야누아르 유디 이스워로¹ · 전충환^{1,2,†}

¹부산대학교 기계공학부, ²부산대학교 화력발전에너지분석기술센터

The Effect of Torrefaction Process on the Structure and Combustion of Biomass Fuel

JONG-WON JEONG¹, GYEONG-MIN KIM¹, YANUAR YUDHI ISWORO¹, CHUNG-HWAN JEON^{1,2,†}

¹School of Mechanical Engineering, Pusan National University, 2 Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea

²Pusan Clean Coal Center, Pusan National University, 2 Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea

†Corresponding author :
chjeon@pusan.ac.kr

Received 1 May, 2018
Revised 22 June, 2018
Accepted 30 June, 2018

Abstract >> Torrefaction is one of the methods to increase combustion calorific value and hydrophobicity of biomass. In this study, the effects of torrefaction on devolatilization, char reactivity and biomass structure were analyzed. Empty fruit bunch (EFB) and Kenaf biomass were used as fuels to be torrefied in the N₂ environment at 200, 250 and 290 °C. Devolatilization and char kinetics were analyzed by using TGA and biomass structure was investigated through petrography image. The reactivity showed different trends depending on the torrefaction temperature and biomass structure. The herbaceous biomass, Kenaf, was shown as high reactivity and thin wall structure. On the contrary, the woody biomass, EFB, had relatively low reactivity and thick wall structure.

Key words : Torrefaction(반탄화), Biomass(바이오매스), Kinetics(반응률), Devolatilization(탈휘발), Combustion(연소), Biomass structure(바이오매스 구조)

1. 서론

2017년 현재 화석연료를 통한 에너지 생산은 전 세계 에너지의 약 80%를 차지하고 있다¹⁾. 화석연료의 몇 가지 문제점들로 인하여 클린에너지를 표방하며 이를 연구하고 청정에너지의 사용량이 굉장히 늘어났지만 여전히 화석에너지를 이용한 전력 생산량은 줄어들고 있지 않다. 이는 세계 에너지 소비량의 지속적인 증가와 맞물리며 오히려 화력에너지 사용

은 점차 증가하고 있다. 이로 인해 CO₂ 배출량은 여전히 문제가 되고 있으며 이를 감축하기 위한 수단 중 하나로 바이오매스 시료가 각광을 받고 있다. 바이오매스는 탄소중립적 연료로 탄소배출을 고려하지 않기 때문에 앞으로 이에 대한 연구와 활용가치는 더욱 더 커질 것으로 보인다^{1,2)}. 하지만 바이오매스 시료는 기존 석탄에 비하여 발열량이 부족하고 수분 함량과 휘발 물질의 성분 그리고 분쇄 특성 등이 석탄과 다르기 때문에 이를 보완하기 위하여 일련의

가공을 거치는 경우가 있다. 그중 최근 국내·외에서 가장 활발하게 연구되고 있는 기술 중 하나는 바이오매스 반탄화 기술이다. 반탄화란 넓은 의미에서 열분해 과정을 거치는 것으로 바이오매스가 연료로 사용될 때 전처리 과정으로 반탄화 과정을 겪으면 고정탄소의 증가로 발열량이 증가하고 친수성 작용기들의 열분해로 인하여 소수성을 띠어 고유수분함량이 줄어들게 된다³⁾. 그럼에도 불구하고 여전히 반탄화 바이오매스는 기존 연료에서 사용되던 연료와 비교하였을 때 많은 특성 차이를 보이고 있기 때문에 본 연구에서는 반탄화 과정이 탈휘발 과정에 끼치는 영향과 바이오매스 좌의 연소성을 확인하고 반탄화 과정에서 바이오매스 시료의 구조적 변화를 관찰하여 바이오매스의 반탄화 과정에 대한 특성을 파악하고자 한다.

바이오매스의 반탄화를 통한 연소성 향상에 대한 연구는 그간 여러 연구자들에 의하여 발표되었다. 그리고 반탄화된 바이오매스의 구조적 분석은 몇 차례 발표가 되었지만 이를 연소성과 관련시킨 연구는 많지 않았다^{4,5)}. Avila 등⁶⁾의 연구 발표에 따르면 반탄화된 바이오매스는 몇 가지 주목해야할 구조가 있다.

이에 본 연구에서는 바이오매스 시료의 반탄화 온도에 따른 탈휘발 과정 kinetic 그리고 바이오매스 좌의 연소에서의 kinetic을 살펴보고 연소성을 도출하고자 한다. 나아가 반탄화된 바이오매스 시료가 온도에 따라 구조가 어떻게 바뀌는지 초본계 바이오매스와 목질계 바이오매스에는 어떤 차이점을 갖는지 확인하고 분석하고자 한다. 이를 바탕으로 구조의 변화가 연소성에 끼치는 영향을 확인한다.

2. 이론적 배경

2.1 바이오매스 열분해 반응을 해석 방법

본 연구에서는 반탄화 바이오매스 제작에는 TGA 시스템(TGA701)을 사용되었고 바이오매스의 열분해 반응률과 바이오매스 좌 연소 반응률을 알아보기 위하여 상용 열중량 분석기(thermogravimetric analy-

sis, TGA) 시스템(SDT Q600, TA Instruments)로 바이오매스 원료 및 반탄화 과정을 거친 바이오매스를 분석하였다. 바이오매스의 열분해 반응률 도출을 위하여 Anthony와 Howard⁷⁾와 Vand⁸⁾에 의하여 제안되고 Miura⁹⁾에 의하여 보완된 Distributed Activation Energy Method (DAEM)를 이용하여 반응속도를 도출하였으며 가우스 분포함수로 표현되는 활성화 에너지(activation energy, E_a)와 상수로 도출된 pre-exponential factor (k_0)로 도출되었다. 이때 실험에 적용된 승온율은 5, 10, 15 K/min로 설정되었다.

$$\frac{dm}{dt} = k(m_{v,tot} - m_{v,t}) \quad (1)$$

식 (1)은 열분해 반응을 해석하기 위한 1차 반응을 식이다. $m_{v,tot}$ 은 연료에 함유된 전체 휘발물질량을 나타내며, $m_{v,t}$ 는 시간에 따라 변화되는 휘발물질의 양이다.

$$k = k_0 \exp(-E_{a,v}/RT) \quad (2)$$

식 (2)는 Arrhenius 경험식으로 표현된 반응속도 식이며, 여기서 $E_{a,v}$ 는 열분해 활성화 에너지, k 는 빈도인자 그리고 R 은 기체상수이다.

$$1 - m_{v,t}/m_{v,tot} = \exp\left\{-\frac{k_0}{a} \int_0^T \exp(-E_{a,v}/RT)dT\right\} \quad (3)$$

식 (3)은 식 (1)을 온도에 관해 적분한 식이며 상승된 온도 T 에서의 활성화 에너지와 탈휘발률을 나타낸다. 여기서 a 는 승온율(K/min)이다.

$$f(E_{a,v}) = (\sigma\sqrt{2\pi})^{-1} \exp\left\{-\frac{(E_{a,v} - E_{0,v})^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \exp\left\{-\frac{k_0}{a} \int_0^T \exp(-E_{a,v}/RT)dT\right\} f(E_{a,v})dE \\ & = \int_E^\infty f(E_{a,v})dE \end{aligned} \quad (5)$$

식 (4)는 가우스 분포 함수이고, $E_{0,v}$ 는 열분해 활

성화 에너지의 평균 값이고, σ 는 분포 편차이다. 그리고 식 (5)는 식 (3)을 분포함수로 표현한 형태의 식이다.

$$1 - \Delta m_{v,t} / \Delta m_{v,tot} = \exp\left\{-\frac{k_0 RT^2}{a E_{a,v}} \exp(-E_{a,v}/RT)\right\} \quad (6)$$

$$\ln\left(\frac{a}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E_{a,v}}\right) - \ln\left\{-\ln(1 - \Delta m_{v,t} / \Delta m_{v,tot})\right\} - \frac{E_{a,v}}{RT} \quad (7)$$

식 (6)의 좌변은 열분해 해석을 위한 1차 반응물 식을 온도에 관하여 적분한 식에 대해 시간 변화에 따른 탈휘발률을 반응 구간별로 정의하였다. 그리고 식 (7)은 Arrhenius식 형태로의 선형회귀분석을 통한 표현을 나타내었다.

2.2 바이오매스 좌 산화 반응을 해석 방법

바이오매스 좌에 대하여 승온률을 변화시키면서 바이오매스 좌 연소에 따라 비등온 질량 감량 곡선을 도출하였다. 본 연구에서는 승온률을 변화시키면서 열중량 분석을 할 때 반응차수와는 관계없이 활성화 에너지를 얻을 수 있다고 가정하였다¹⁰⁾. 이를 이용하여 Kissinger equation을 이용하여 좌 산화 반응속도를 고려하였다.

$$\frac{dx}{dt} = A \exp(-E_{a,c}/RT) f(x) \quad (8)$$

$$\ln\left(\frac{a}{T_p^2}\right) = -\frac{E_{a,c}}{R} \left(\frac{1}{T_p}\right) + \ln\left(\frac{RA}{E_{a,c}}\right) \quad (9)$$

식 (8)에서 x 는 탄소 전환율이며, $E_{a,c}$ 는 좌 연소 활성화 에너지를 나타낸다. 그리고 식 (9)에서 q 는 승온율, T_p 는 반응속도가 최대인 점에서의 온도를 나타낸다. 그러므로 Kissinger equation으로 도출된 결과에서 $1/T_p$ 에 대한 $\ln(q/T_p^2)$ 의 그래프가 적절한 선형성을 보여준다면 유효한 해석방법으로 판단될 수 있다.

2.3 바이오매스의 구조적 관점

본 연구에서는 Raw 바이오매스와 반탄화된 바이오매스를 구조적 관점에서 보기 위하여 petrography microscope 장치(Axioscope-A1)를 활용하였다. 이는 바이오매스 입자의 형태학적인 관점과 기공과 입자의 표면적과 같은 구조적 여러 특징을 확인할 수 있는 장비이다. 이러한 바이오매스 입자의 구조적인 특징은 연소성과 크게 연관이 있을 것으로 추측된다. 이는 석탄에서도 확인할 수 있는데 석탄 입자의 구조와 여러 정보들을 petrography microscope 장치를 통해 관찰하고 이는 석탄의 탈휘발 과정이나 연소과정 연구에 있어 중요한 자료가 된다¹¹⁾. 이처럼 두 가지 바이오매스 empty fruit bunch (EFB)와 Kenaf를 200, 250, 290°C의 반탄화 온도에 따른 입자의 구조적인 특징과 변화를 관찰한다.

3. 시료 준비 및 실험 방법

3.1 바이오매스 시료

본 연구에서 사용된 바이오매스는 목질계 바이오매스인 EFB는 인도네시아에서 시료를 취득하였고 및 초본계 바이오매스인 Kenaf는 전북 농업진흥청을 통해 새만금에서 취득하였다. EFB는 오일팜 산업의 산물인 팜오일(crude palm oil, CPO)의 수요에 따라 열매의 탈기 이후 발생되며 공정상 증해 처리되는 이유로 함유된 수분량이 많다. 또한 셀룰로오스 폐기물로서 평균 50% 이상의 셀룰로오스를 함유하고 있는 것으로 알려져 있다. Kenaf는 양마의 일종으로 성장속도가 매우 빠른 초본계 바이오매스이다. 이는 광합성 속도와 긴밀한 연관이 있으며 이산화탄소 흡수량이 많은 것으로 알려져 있다.

3.2 반탄화 시료 및 좌 시료 제조

본 연구에 사용된 반탄화 연료의 제작을 위하여 상용 TGA 시스템(TGA701, LECO Co.)을 이용하였다.

온도제어를 통하여 질소 가스 분위기 하에서 승온율은 23°C/min로 제어되었으며, 반탄화 조건온도에 따른 연료 특성 확인을 위하여 설정된 반탄화 조건온도는 200, 250, 290°C이다. 반탄화 조건온도까지 상승된 온도는 30분 동안 온도를 유지한 뒤 22°C/min로 100°C까지 냉각한 후 5분간 온도를 유지하였다. 실험에서 사용된 입자 사이즈는 400-600 μm를 선정하였다.

좌 연료 역시 반탄화 제조와 비슷하게 상용 TGA 시스템(TGA701)을 이용한 온도제어를 통하여 질소 가스 분위기 하에서 제조되었다. 승온율은 23°C/min로 제어되었으며, 좌 조건온도는 950°C로 설정하였고 설정온도까지 상승된 온도는 30분을 유지한 뒤 22°C/min로 100°C까지 냉각한 후 5분간 온도를 유지하였다.

3.3. 현미경 분석

바이오매스의 구조 분석을 위하여 사용된 petrography microscope 장치는 분광 광도계(spectrophotometer)와 Coalpro-III 소프트웨어를 이용하여 광학 현미경(Axioscope-A1, Zeiss, Germany) 분석을 진행하였다. 광학 현미경은 두 가지 광원을 이용하는데, 구조 분석 및 reflectance 측정 등에 사용되는 백색광(halogen lamp, 100 W)과 특정 마세랄(liptinite 등)과 clay 미네랄의 형광반사를 유도하기 위한 UV광(halogen lamp, 110 W)이 쓰인다.

분석을 위한 샘플을 지름 3 cm, 높이 1.5 cm의 원통형 틀에 담은 후, 액체 resin (co-cast resin)과 함께 섞고 상온에서 약 4-5시간을 굳힌다. 그리고 건조기를 통하여 샘플을 충분히 굳힌다. 다음은 완전히 굳힌 샘플을 연마 장치(Bestpol P262, Bestech Co.)를 이용해 연마작업을 거친다. 연마 작업은 연마지를 사용하여 P. 180, P. 400, P. 800, P. 1200의 순서로 1분간 실시한다. 이후, 분석용 샘플 표면의 스크래치 등이 없는지 확인한 후, 연마 작업을 마친다.

3.4. 물성 분석

원 바이오매스 시료 2종과 제조된 반탄화 연료에

대한 공업분석, 원소분석, 발열량 분석 결과 값을 Table 1에 나타내었다. 공업분석은 TGA (TGA701)를 이용하여 약 5 g의 시료가 분석되었다. 원소분석은 상용 원소분석 장치(Leco Tru-Spec Micro CHNS, LECO Co.)를 사용하여 분석되었으며, 발열량은 상용 열량계(5E-C6600, CKIC)를 이용하여 분석되었다. 위 분석은 American Standards for Testing of Material (ASTM) 기준에 의거하여 분석되었다^{12,13}. 물성 분석에서 주요하게 사용된 장비 TGA701은 많은 시료를 분석하거나 반탄화 시료에 대한 제조를 위하여 사용되었고 실시간 질량 측정이 불가하여 시료 제조에만 주로 사용이 되고, SDT Q600은 15 mg의 시료에 대해 질량 미소변화에 대한 정량분석을 할 수 있는 장비이다.

좌 연료의 기초 물성치는 Table 2와 같다. 좌 연료에서 발열량을 살펴보면 EFB가 Kenaf보다 조금 더 높은 것을 확인할 수 있다. 원시료의 고정 탄소 비율이 좌 연료에서 두 가지 시료 모두 증가하였고 다만 Kenaf의 증가율이 조금 더 컸다. 반면에 휘발분은 EFB가 Kenaf보다 높은 것을 확인하였다. Ash 성분을 비교해보면 Kenaf가 11.23%, EFB가 7.43%로 Kenaf가 더 높은 것을 확인하였다.

Table 1. Proximate, ultimate and calorific value analyses of the fuel samples

Fuel samples	EFB	Kenaf
Proximate analysis (db, wt%)		
Moisture%	4.79	11.56
Volatiles%	72.80	66.50
Fixed carbon%	20.42	17.61
Ash%	1.99	4.33
Ultimate analysis (daf, wt%)		
Carbon%	37.40	42.62
Hydrogen%	4.86	5.47
Nitrogen%	0.22	0.70
Oxygen%	57.44	51.14
Sulfur%	0.08	0.07
Calorific value (kcal/kg)		
Higher heating value (HHV)	4,136	3,755

Table 2. Proximate, ultimate and calorific value analyses of the char samples

Fuel samples	EFB Char	Kenaf Char
Proximate analysis (db, wt%)		
Moisture%	4.25	4.02
Volatiles%	10.85	8.92
Fixed carbon%	77.47	75.83
Ash%	7.43	11.23
Ultimate analysis (daf, wt%)		
Carbon%	79.51	74.80
Hydrogen%	1.41	1.68
Nitrogen%	0.8	0.7
Oxygen%	18.28	22.72
Sulfur%	-	0.1
Calorific value (kcal/kg)		
Higher heating value (HHV)	5,450	5,330

3.5 실험 방법

고체연료는 수분, 휘발분, 고정탄소 그리고 회분으로 구성되어 있으며, 이중 구조와 연소에 영향을 미치는 물질은 휘발분과 고정탄소 그리고 회분이다. 이 물질들의 반응 특성을 성분에 대하여 독립적으로 분석하기 위하여 두 과정의 실험을 진행하였다.

첫 번째 실험은 바이오매스 원료를 사용하여 질소 분위기에서 승온율을 5, 10, 20°C/min로 600°C까지 승온하였다. 이 실험을 통해서는 반탄화되는 과정에서 바이오매스의 탈휘발 과정 kinetic을 알아보기 위한 목적이 있다.

두 번째 실험은 바이오매스 좌를 이용한 실험으로 기본 공기 조건에서 승온율을 5, 10, 20, 30°C/min로 950°C까지 승온하였다. 이를 통해 좌 산화 kinetics를 관찰한다.

마지막으로 바이오매스 원료와 반탄화된 샘플을 현미경으로 분석하였다. 현미경은 3가지의 렌즈가 있는데 100배율, 200배율, 500배율의 확대경이 있다. 이 중 주로 사용한 것은 100배율 확대경이었으며 이를 통하여 바이오매스의 전체 구조와 형상을 분석하였다. 시료형상 분석에 사용된 광원은 백색광과 UV

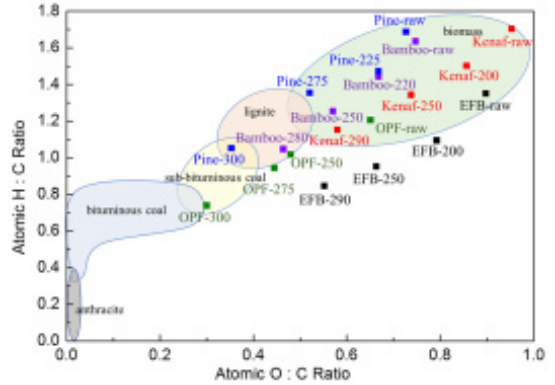


Fig. 1. Van Krevelen plot of the biomass samples

광을 사용하였다. 백색광은 바이오매스의 형상을 확인하는데 주로 사용하였다. 만일 바이오매스의 형상이 굉장히 얇거나 다른 입자와의 경계가 구분이 잘 되지 않을 때에는 UV광을 사용하여 명확한 경계를 확인할 수 있었다. 그 다음 과정으로는 약 150개의 바이오매스 세포벽을 선정하여 벽 두께를 분석하는 과정을 거친다. 이 과정에서는 이미지 분석 프로그램을 사용하였고 이 프로그램은 자동적으로 지정된 지점에 대하여 gray-scale 값으로 변환되어 digital mapping 방식으로 계산된 세포벽의 크기 및 두께를 측정하고 개수를 구할 수 있다.

4. 결과 및 고찰

4.1 TGA 분석

4.1.1 반탄화 바이오매스 샘플 분석

EFB 및 Kenaf 바이오매스 원료를 이용하여 설정된 온도 200, 250, 290°C에서 반탄화시킨 연료에 대한 atomic H/C, O/C 비율을 나타낸 Van krevelen plot을 Fig. 1과 같이 나타내었다. 그리고 Fig. 1에 활용된 정보 중 pine, bamboo, oil-palm fiber (OPF)는 본 연구에서 제조된 반탄화 시료의 비교 검증을 위하여 Melkior 등¹⁴⁾의 연구 결과를 활용하여 추가하였다.

기존 선행 연구와 같이 반탄화 과정에서의 설정

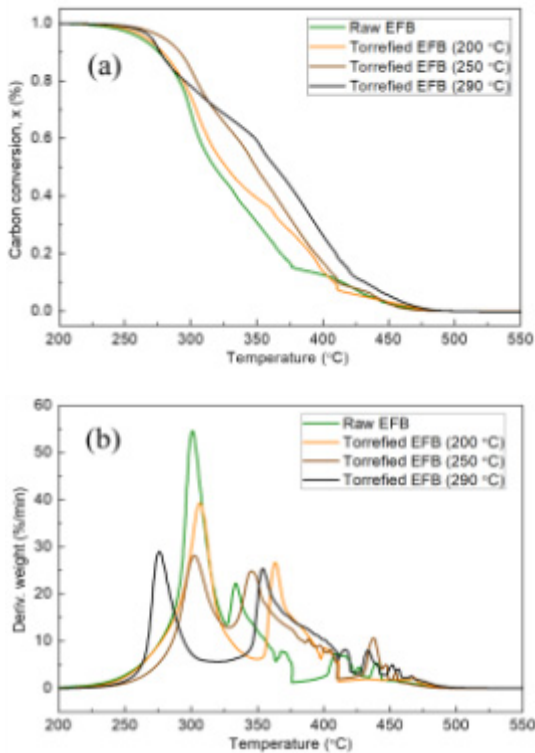


Fig. 2. (a) TG curves for pyrolysis of EFB/torrefied EFB. (b) DTG curves for pyrolysis of EFB/torrefied EFB

온도가 높아질수록 H/C, O/C 비율은 동시에 낮아지는 경향을 확인하였으며, EFB의 경우 기존 바이오매스들과 비교하였을 때, 산소의 함량이 비교적 더 많은 것으로 확인된다. Kenaf의 경우에는 바이오매스로 분류되는 영역에서도 H/C 및 O/C 비율이 상당히 높은 편으로 분류되었지만, 290°C에서 반탄화된 샘플의 경우 갈탄과 비슷한 특성을 보여주는 영역까지 탄화가 된 것을 보여준다. 선행 연구에 나타난 Pine 및 OPF의 경우 300°C에서 반탄화된 샘플은 아역청탄의 특성을 보여주는 영역까지 탄화가 된 것을 보여주며, 이는 저등급 연료의 고품위화를 뜻하며 순수한 탄소 비율의 증가로 인한 발열량 증가라는 결과를 나타낸다¹⁾.

4.1.2 바이오매스 열분해 반응을 분석

Fig. 2와 Fig. 3은 EFB 및 Kenaf 원료 및 반탄화

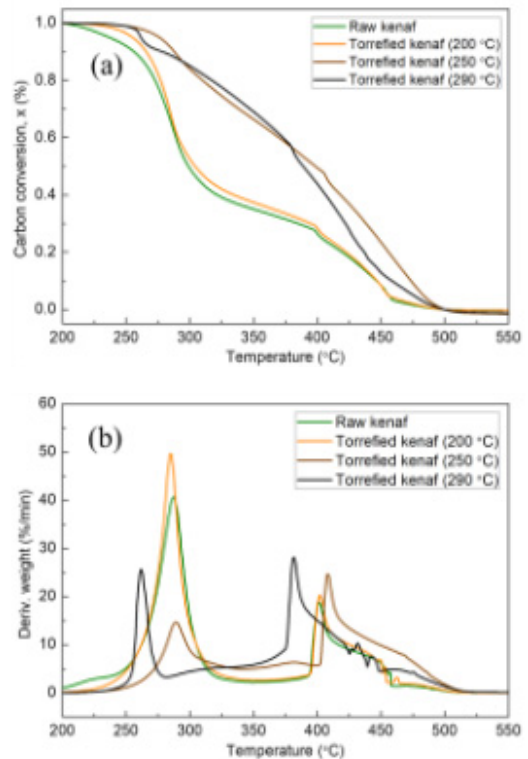


Fig. 3. (a) TG curves for pyrolysis of kenaf/torrefied kenaf. (b) DTG curves for pyrolysis of kenaf/torrefied kenaf

시료의 열분해 조건에서 질량 감량과 시간당 반응률을 보여주는 그래프이다. Fig. 2(a)에서는 시료가 반탄화된 온도에 따라 다른 반응속도를 보여주고 있다. 헤미셀룰로오스가 주로 반응이 빠르게 일어나는 온도 영역대인 250-300°C에서 각기 다른 반응속도를 보여주고 있다. Fig. 2(b)의 열중량 분석에서 화학적인 구조를 논할 수는 없지만, 반응 특성을 근거로 추측은 충분히 가능하다는 측면에서, 250°C 및 300°C에서 반탄화된 시료의 반응률을 온도 최고점 차이로 고려하였을 때 250-300°C 사이에서 헤미셀룰로오스 구조가 열적으로 분해되어 반응이 더욱 일어나기 쉬운 조건으로 바뀌었을 것이라 추측이 가능하다. 또한 이는 Melkior 등¹⁴⁾의 연구와 상응하는 결과를 보여준다. Cellulose의 분해가 활발한 330-370°C의 그래프 특성을 보면, EFB 원료가 가장 반응이 낮은 온도에서 빠르게 일어난 것은 앞의 헤미셀룰로오스가 상

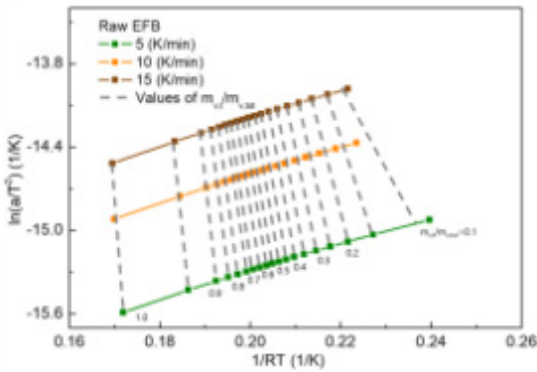


Fig. 4. Arrhenius plot of the EFB with various heating rates

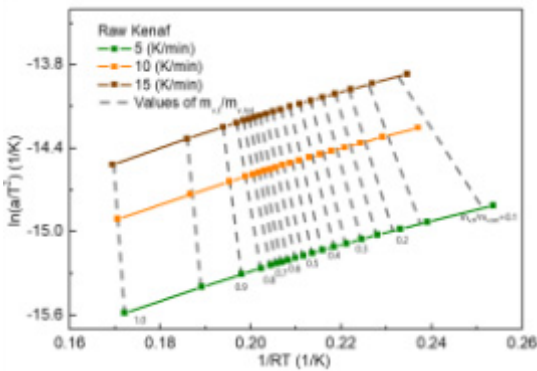


Fig. 5. Arrhenius plot of the Kenaf with various heating rates

대적으로 많은 양이 빠르게 분해되어 가속화된 결과라 추측할 수 있다. 선행 연구 결과에 따르면 셀룰로오스는 230°C에서 결정화도(cristallinity)가 급격히 증가하는 양상을 보여주며, 이는 이성질체로 존재하고 있던 구조가 흡열반응을 통한 재정렬이 이루어진다고 보고되어 있다. 따라서 200°C에서 반탄화된 바이오매스의 경우 이러한 결정화가 이루어지기 전의 탄화온도이므로 반응 최고점 온도가 상대적으로 밀려난 것으로 판단되며, 250°C와 290°C에서 반탄화된 시료의 반응물은 휘발분의 함량 순서로 나타났다. 리그닌의 경우 300°C 이후에 단위체(monomer)의 분해가 일어나므로 설정된 모든 EFB 시료는 lignin의 분해와는 크게 연관이 없다. 400°C 이후의 lignin 분해 영역은 반응률이 낮은 특성을 보여주며 이는 특정한 경향을 보여주지 않는다.

Fig. 3(a)에서도 역시 Kenaf 시료가 반탄화 온도에

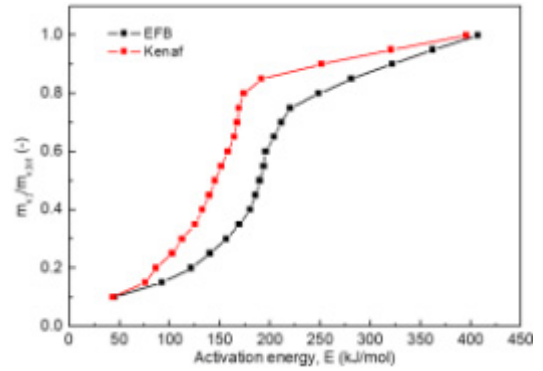


Fig. 6. Relationship between $m_{v,t}/m_{v,tot}$ and activation energy

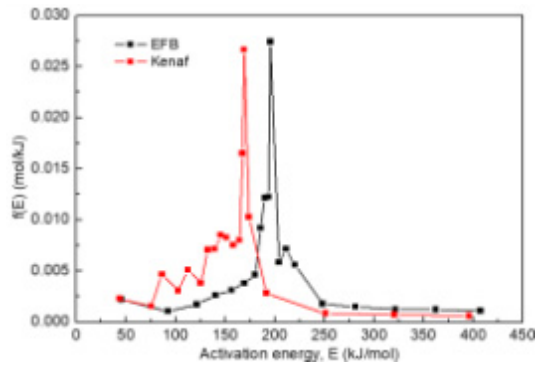


Fig. 7. Activation energy distribution function for EFB and Kenaf

따라 다른 반응속도를 보여주고 있다. Fig. 3(b)의 열중량 분석에서 헤미셀룰로오스 분해 영역에서는 EFB 시료들과 비슷한 경향을 보여주고 있다. 하지만 Kenaf에서는 셀룰로오스의 반응 영역에서 활발한 반응이 일어나고 있지 않다는 점에서 상대적으로 셀룰로오스의 비율이 낮을 것으로 추측할 수 있다. 리그닌 반응 영역 온도 영역에서도 특정한 경향은 나타나지 않는다.

위 2.1절에 언급되었던 바이오매스 탈휘발률 해석을 위하여 DAEM 해석을 통하여 도출된 결과를 식 (7)을 이용하여 Fig. 4와 Fig. 5와 같이 그래프에 나타내었다. 설정된 세 개의 승온율 5, 10, 15 K/min에 해당하는 탈휘발 과정 실선 그래프에서 전체 휘발분의 질량 변화율($m_{v,t}/m_{v,tot}=0.1, 0.2, 0.3, \dots, 1$)에 대한 변화를 점선으로 나타내었다. 전체적으로 EFB보다 Kenaf는 보다 저온에서 탈휘발 과정이 시작되는

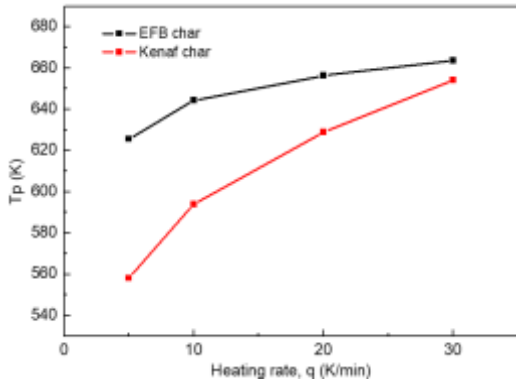


Fig. 8. Peak temperature at the maximum reaction rate of the various heating rate experiments

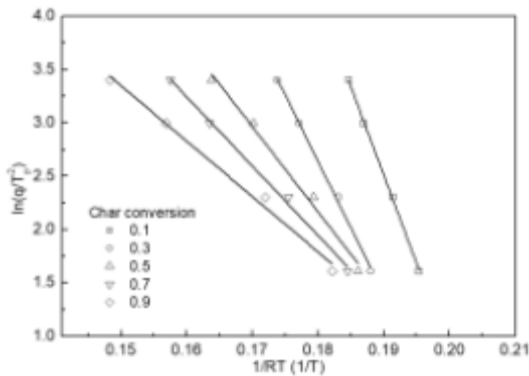


Fig. 9. Kissinger kinetic plot of the EFB char for various char conversion and heating rate

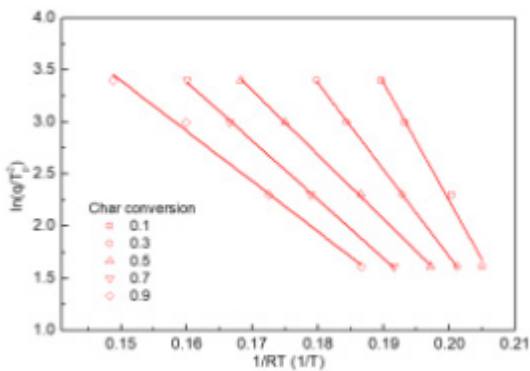


Fig. 10. Kissinger kinetic plot of the Kenaf char for various char conversion and heating rate

것을 그래프 상에서 알 수 있다. 승온율이 높아질수록 탈휘발이 시작되는 온도와 종료되는 온도는 모두 증가하는 경향을 보여주고 있으며, 탈휘발 과정이 중

Table 3. Activation energy for the samples at selected char conversion

Char conversion	Activation energy, E_a [kJ/mol]	
	EFB	Kenaf
0.1	165.5	113.5
0.3	124.5	83.4
0.5	79.8	61.8
0.7	65.0	56.5
0.9	51.9	48.3

료되는 온도 영역의 경우 탈휘발 시작온도와는 달리 EFB와 Kenaf 모두 비슷한 온도에서 종료가 됨을 알 수 있다.

Fig. 6는 Fig. 4 그리고 Fig. 5에서 도출된 활성화 에너지에 대한 탈휘발물의 그래프이며 Fig. 7은 도출된 활성화 에너지를 분포함수로 표현하여 탈휘발물을 직접적으로 보여주는 그래프이다. 초본계인 Kenaf가 목질계인 EFB보다 같은 휘발분의 질량 변화율에서 더 낮은 활성화 에너지로 반응이 일어난 것을 확인할 수 있다. Fig. 7에 나타난 분포함수에서는 반응이 가장 급격하게 일어난 부분에 가장 높은 고점이 나타난다. 그리고 EFB가 Kenaf보다 분포함수의 폭이 좁고 최대값이 큰 것으로 보아 EFB는 조금 더 넓은 온도 영역대에서 탈휘발이 일어날 가능성이 조금 더 높다는 것을 시사하나 큰 수준의 차이는 아닐 것이라 예측할 수 있다.

4.1.2 바이오매스 화 산화 반응을 분석

Fig. 8에는 승온율에 따른 열중량 분석의 반응속도에 대한 최고점 온도를 나타낸 그래프이다. Kenaf char보다 EFB char의 반응을 최고점 온도가 전체적으로 더 높음을 알 수 있으며, 이 차이는 승온율이 증가함에 따라 차이가 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 설정된 승온율(5, 10, 20, 30 °C/min)별 반응을 peak 온도를 식 (9)를 이용하여 char conversion에 대해 표현한 plot을 Fig. 9 및 Fig. 10과 같이 표현하였으며, EFB char 및 Kenaf char의 모든 fitting 대하여 R-square 값은 모두 0.99에 근접하는 값으로 적절한 fitting임을 보여준다. 또한 도출된 활성화 에너지 E_a

는 Table 3과 같이 나타났다. Char conversion이 진행됨에 따라 반응에 필요한 활성화 에너지는 점점 낮아지는 것을 확인할 수 있었으며, 같은 char conversion에서 EFB char 산화에 필요한 활성화 에너지가 더 큰 것으로 나타났다.

앞서 논의된 탈휘발 반응률 및 좌 산화 반응률을 종합해본 결과, 초본계 바이오매스 Kenaf는 목질계 바이오매스 EFB보다 전체적으로 낮은 활성화 에너지로도 반응이 잘 일어나는 특성을 관찰하였다. 이는 두 바이오매스가 연질 성분이 많은 연료와 경질 성분이 많은 연료로 구분할 수 있다는 가정 하에 서로 다른 결과를 보이는 원인을 찾기 위하여 petrography를 통하여 구조적인 관점에서 이를 관찰해보고자 하였다¹⁵⁾.

4.2 바이오매스 구조 분석

Petrography를 통하여 바이오매스 시료 EFB와 Kenaf를 관찰한 결과 두 가지 시료에서 다른 형태의 구조적인 차이를 확인하였다. 다만, petrography 분석을 위해서는 연마작업을 필수로 거쳐야 한다. 구조가 많이 파괴되고 조직이 약할수록 연마 작업으로 인한 스크래치 표면 손상이 생긴다는 단점이 있다. 먼저 Fig. 11의 EFB 시료를 확인해보면 EFB의 구조는 상당히 밀집되어 있고 그 간격이 촘촘함을 확인할 수 있다. Kenaf 이미지와 비교해보면 차이점을 더욱 확연히 알 수 있는데 EFB가 Kenaf보다 구조적으로 더 밀집해있고 세포벽 자체가 두껍게 형성됨을 알 수 있다. 반면에 Kenaf 시료는 EFB보다 구조가 더 얇고 그 간격이 EFB 만큼 촘촘하지 못한 것을 확인할 수 있다. 따라서 EFB와 Kenaf 이미지로부터 거시적인 구조 차이를 통하여 Kenaf가 좀 더 열분해가 일어나기 쉬운 상태일 것이라 유추할 수 있고, 그에 반하여 EFB는 상대적으로 더 높은 반응온도가 필요하다고 추정할 수 있다. 특히 이러한 구조의 차이점은 반탄화 과정을 거치면서 cell wall의 붕괴로 인하여 차이가 적어지고 반탄화 온도가 높아지게 되면서 더욱 비슷한 형상을 보여준다. 그 원인은 휘발분이

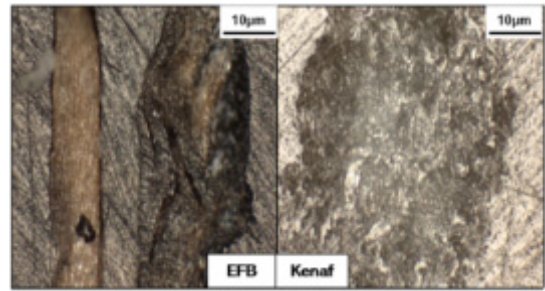


Fig. 11. Raw EFB and Raw Kenaf pictures by using microscope ($\times 100$)

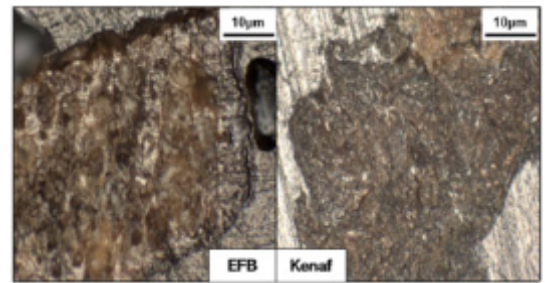


Fig. 12. Torrefied EFB and Torrefied Kenaf pictures by using microscope (200°C , $\times 100$)

온도가 높아지면서 반응하고 이 때 바이오매스의 화학적 결합의 손실을 시사한다¹⁴⁾.

200°C 에서 반탄화된 사진인 Fig. 12를 확인해볼 때, EFB의 구조는 이전 원시료에 비해서 기공이 조금씩 발달하고 구조의 변화가 생기는 것을 확인할 수 있다. Kenaf는 역시 원시료와 비교해보면, 구조의 변화가 생긴다. 그리고 Fig. 13에서 보여진 바와 같이 250°C 반탄화된 샘플 이미지에서는 앞선 시료들과 차이점이 더욱 더 커진다. EFB의 (A) 영역에서 구조 내에 미세 기공이 더욱 확장되는 경향이 보인다. 반면 Kenaf는 밀도가 많이 줄었고 경계를 확인하기 힘들 정도로 구조가 많이 파괴되었다. 앞서 언급되었던 200°C 에서 반탄화된 샘플의 이미지보다 탈휘발 과정이 훨씬 많이 진행되었음을 명확히 확인할 수 있다. 또 EFB와 Kenaf 두 바이오매스 시료 간의 비교를 통하여 Kenaf가 EFB에 비하여 탈휘발 과정이 더 많이 진행되었음을 추측할 수 있다. 그 근거로 Kenaf의 바이오매스 구조는 전체 사진의 배경과의

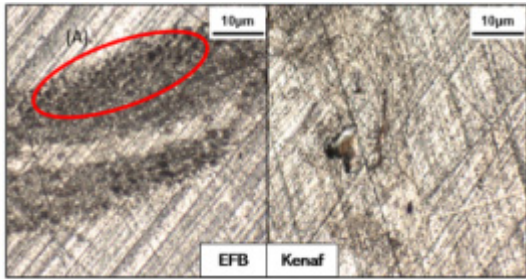


Fig. 13. Torrefied EFB and Torrefied Kenaf pictures by using microscope (250°C, ×100)

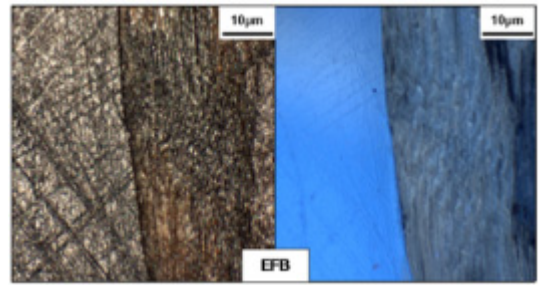


Fig. 15. Torrefied EFB (200°C) pictures by using White light and UV light (×100)

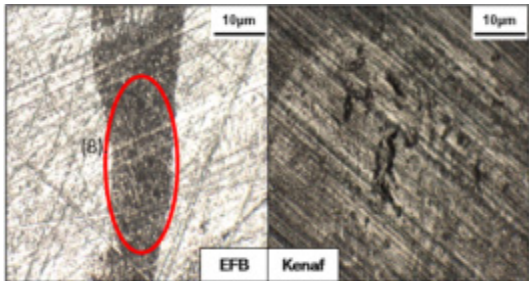


Fig. 14. Torrefied EFB and Torrefied Kenaf pictures by using microscope (290°C, ×100)

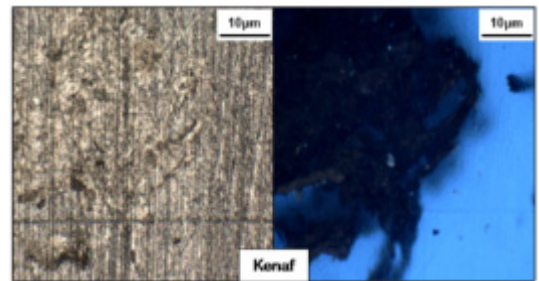


Fig. 16. Torrefied Kenaf (250°C) pictures by using White light and UV light (×100)

경계가 모호할 정도로 밀도에 변형이 많이 생겼고 기공과 전체적인 형태를 사진으로 구분하기 힘들 만큼 변화가 많이 생겼다.

마지막으로 290°C에서 반탄화된 사진인 Fig. 14을 보면 EFB, 특히 (B) 영역에서 이전보다 바이오매스 밀도가 더 줄었음을 확인할 수 있고 기공은 250°C에서보다 크기가 작고 모호해진다. 하지만 Kenaf의 경우엔 250°C에서와 큰 차이점을 확인하기 힘들다. 따라서 Kenaf는 200-250°C에서의 변화가 지배적이었다. 전체적으로 샘플의 사진을 비교해보면 EFB의 내부 구조가 Kenaf에 비하여 내부 벽 자체가 두껍고 밀도가 높아 Kenaf보다 열분해 반응이 더 늦고 반응의 영향성이 좀 더 둔감하였던 것을 확인할 수 있었다. 이는 결국 구조가 약하고 연결 구조를 가진 바이오매스인 Kenaf가 열분해가 되는 과정이 더 용이하였음을 시사한다. 또한 EFB와 Kenaf 모두 구조의 가장 큰 변화는 250°C에서 발생하였다.

Fig. 15는 200°C에서 반탄화된 EFB이고 Fig. 16는 250°C에서 반탄화된 Kenaf이다. 바이오매스를 백

색광을 통하여 관찰한다면 바이오매스의 전체 구조를 잘 확인할 수 있고 변화의 직접적인 정도를 눈으로 쉽게 관찰할 수 있다. 하지만 250°C, 290°C에서 반탄화된 Kenaf를 관찰해 보았을 때, 바이오매스 구조의 변형이 많이 발생하여 입자와 배경의 경계를 확인하기가 힘든 경우가 발생한다. 이 때, UV를 통하여 확인하면 바이오매스의 경계가 명확히 관찰 가능하다¹⁶⁾.

따라서 Kenaf와 같은 시료는 거시적인 관점에서 이미지만을 통한 cell wall의 정량적인 분석이 힘들게 되는데, 이를 UV 분석 및 이미지 처리 프로그램을 통해 계산하였다. Petrographic 분석을 통하여 얻어진 이미지를 gray scale 변환을 통하여 약 150개의 세포벽을 선정하여 mapping된 부피를 측정된 결과를 Table 4와 같이 나타내었다. EFB 그리고 Kenaf 원시료에서 세포벽의 부피는 크게 차이가 나며 이는 위 Fig. 11에서 확인한 결과와도 충분히 상응하는 결과이다. Kenaf는 EFB의 세포벽보다 큰 intensity를 보여주지 않는다. 그 결과 세포벽의 부피 계산에서

Table 4. Biomass cell wall volume calculation into the petrographic automated measurement program

Fuel conditions	Cell wall volume [μm^3]	
	EFB	Kenaf
Raw biomass	4,875,112	86,324
Torrefied at 200	3,634,521	34,889
Torrefied at 250	807,659	10,661
Torrefied at 290	461,118	4,745

보다 작은 양으로 측정되었다. 세포벽 부피의 변화를 살펴보면, EFB의 경우 200°C에서 반탄화된 시료와 250°C에서 반탄화된 시료의 부피 차이가 절대값 차이로도, 비율적으로도 가장 크게 드러났으며, Kenaf의 경우 원료와 200°C에서 반탄화된 시료가 가장 큰 절대값 차이를 보여주지만, 비율적으로는 200°C에서 반탄화된 시료와 250°C에서 반탄화된 시료가 가장 큰 차이를 보여준다. 따라서 초본계인 Kenaf의 반탄화 온도는 목질계 바이오매스의 반탄화 온도보다 높지 않아도 될 것이라는 결론에 도달하였다.

5. 결론

본 연구는 바이오매스 반탄화 과정의 특성을 알아보기 위하여 목질계 바이오매스인 EFB와 초본계 바이오매스인 Kenaf를 선정하여 탈휘발, 촉 산화 반응, 그리고 반탄화 온도에 따른 바이오매스 샘플의 구조적 변화에 대하여 알아보려고 하였다. 분석을 위하여 상용 TGA 장치를 통한 열중량 분석과 petrographic analysis를 통한 이미지 분석이 수행되었다. 최종적으로 도출된 연구 결과는 아래와 같다.

1) 바이오매스 탈휘발률을 분석하기 위하여 DAEM 분석법을 활용하여 EFB, Kenaf를 분석하였다. EFB와 Kenaf 모두 헤미셀룰로오스 분해 영역에서는 비슷한 경향을 보여준다. 하지만 셀룰로오스 영역에서는 Kenaf는 EFB에 비하여 낮은 반응 최고점을 보여주고 있다. 이를 통해 Kenaf의 셀룰로오스의 비율이 EFB에 비하여 낮음을 시사한다. 또한 탈휘발 시작 온도가 Kenaf가 더 낮은 시점에서 시작되는 점을 관찰하였으며 활성화 에너지를 분석에서는 초본계인

Kenaf가 목질계 EFB보다 낮은 활성화 에너지로 반응이 일어남을 확인하였다. 또한 Arrhenius 상으로 Kenaf는 EFB보다 조금 더 넓은 온도 영역대(200-430°C)에서 탈휘발이 일어날 가능성을 보여준다.

2) 바이오매스 촉 산화 반응을 분석을 위하여 Kissinger kinetic plot를 통하여 5, 10, 20, 30°C/min의 네 가지 승온율 조건에서 char conversion (0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9)에 따른 kinetics를 알아보았다. 그 결과 char 산화에 있어 초본계 바이오매스인 Kenaf보다 목질계 바이오매스인 EFB가 더 큰 활성화 에너지를 필요로 하는 것을 확인하였다.

3) EFB와 Kenaf는 petrographic analysis로 도출된 이미지를 통하여 비교해보았을 때 구조적으로 큰 차이를 보였다. EFB는 Kenaf에 비하여 상대적으로 바이오매스 구조가 밀집하고 촘촘하였던 반면, Kenaf는 구조가 얇고 치밀하지 않았다. 때문에 Kenaf의 열분해가 EFB보다 더 활발히 반응하여 바이오매스 구조가 많이 붕괴되었으리라 사료된다. 특히 EFB와 Kenaf 모두 200-250°C에서 구조 붕괴가 가장 뚜렷하게 발생되었다.

4) 이미지 분석을 통하여 계산한 세포 벽 두께를 계산하였다. 분석 결과 세포벽 부피는 EFB와 Kenaf 원료에서부터 양적으로 큰 차이를 보여주었으며, 이미지를 통하여 거시적으로 본 것과 같이 200-250°C에서 EFB와 Kenaf 모두 70% 이상의 큰 비율로 벽의 부피가 소실됨을 확인하였다. 초본계인 Kenaf의 경우 목질계 바이오매스 EFB보다 낮은 온도에서 반탄화되어도 충분할 것이라는 결론을 내렸다.

후 기

본 연구는 2017년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제이다(No. 20173010092550).

References

1. J. H. Kim, K. H. Park, G. M. Kim, K. W. Park, T. Y. Jeong, Y.

- J. Lee, and C. H. Jeon, "The Biomass Pre-treatment Effect on the Combustion Characteristics of Coal and Biomass Blends", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 29, No. 1, 2018, p. 81.
- J. H. Kim, J. H. Park, J. H. Choi, and C. H. Jeon, "A Study on the Characteristics of Torrefaction and Chlorine Release According to the Mild Pyrolysis Temperature Conditions of Biomass Fuels (WP·EFB·PKS) for Power Generation", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 28, No. 6, 2017, p. 683.
 - W. Chen, J. Peng, and X. T. Bi, "A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications", *Renew. Sust. Energ. Rev.*, Vol. 44, 2015, p. 847.
 - T. Nussbaumer, "Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction", *Energy Fuels*, Vol. 17, No. 6, 2003, p. 1510.
 - D. Vamvuka and S. Sfakiotakis, "Combustion Behaviour of Biomass Fuels and their Blends with Lignite", *Thermochim Acta*, Vol. 526, No. 1-2, 2011, p. 192.
 - C. Avila, C. H. Pang, T. Wu, and E. Lester, "Morphology and reactivity characteristics of char biomass particles", *Bioresour. Technol.*, Vol. 102, No. 8, 2011, p. 5237.
 - D. B. Anthony and J. B. Howard, "Coal Devolatilization and Hydrogasification", *Alche J.*, Vol. 22, No. 4, 1976, p. 625.
 - V. Vand, "A theory of the irreversible electrical resistance changes of metallic films evaporated in vacuum", *Proc. Phys. Soc.*, Vol. 55, No. 3, 1943, p. 222.
 - K. Miura, "A New and Simple Method to Estimate $f(E)$ and $k_0(E)$ in the Distributed Activation Energy Model from Three Sets of Experimental Data", *Energy Fuels*, Vol. 9, No. 2, 1995, p. 302.
 - H. E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", *Anal. Chem.*, Vol. 29, No. 11, 1957, p. 1702.
 - G. M. Kim, K. Y. Lisandy, Y. Y. Isworo, J. H. Kim, and C. H. Jeon, "Investigation into the effects of ash-free coal binder and torrefied biomass addition on coke strength and reactivity", Vol. 212, No. 15, 2018, p. 487.
 - ASTM D5373-16. Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke. West Conshohocken, PA, ASTM International, 2016.
 - ASTM D5373-16. Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke. West Conshohocken, PA, ASTM International, 2013.
 - T. Melkior, S. Jacob, G. Gerbaud, S. Hediger, L. L. Pape, L. Bonnefois, and M. Bardet, "NMR analysis of the transformation of wood constituents by torrefaction", Vol. 92, No. 1, 2012, p. 271.
 - B. Valentim, M. J. Lemos de Sousa, P. Abelha, D. Boavida, and I. Gulyurtlu, "The identification of unusual microscopic features in coal and their derived chars: Influence on coal fluidized bed combustion", *Int. J. Coal Geol.*, Vol. 67, No. 3, 2006, p. 202.
 - E. Lester, D. Alvarez, A. G. Borrego, B. Valentim, D. Flores, D. A. Clift, P. Rosenberg, B. Kwiecinska, R. Barranco, H. I. Petersen, M. Mastalerz, K. S. Milenkova, C. Panaitescu, M. M. Marques, A. Thompson, D. Watts, S. Hanson, G. Predeanu, M. Misz, and T. Wu, "The procedure used to develop a coal char classification-Commission III Combustion Working Group of the International Committee for Coal and Organic Petrology", *Int. J. Coal Geol.*, Vol. 81, No. 4, 2010, p. 333.