

반탄화 과정을 통한 바이오매스의 소수성 개선 연구

정재성¹ · 김경민¹ · 정현준² · 김규보³ · 전충환^{1,3,†}

¹부산대학교 기계공학부, ²한국중부발전 보령발전본부, ³부산대학교 화력발전에너지분석기술센터

A Study on the Improved the Hydrophobicity of Torrefied Biomass

JAE-SEONG JEONG¹, GYEONG-MIN KIM¹, HYUN-JUN JEONG², GYU-BO KIM³, CHUNG-HWAN JEON^{1,3,†}

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

²Boryeong Power Station Headquarters, Korea Middle Power Co., 89-37 Ocheonhaean-ro, Ocheon-myeon, Boryeong 33408, Korea

³Pusan Clean Coal Center, Pusan National University, 2 Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea

†Corresponding author :
chjeon@pusan.ac.kr

Received 17 December, 2018

Revised 20 January, 2019

Accepted 28 February, 2019

Abstract >> Biomass, a carbon-neutral fuel, has great advantages because it can replace fossil fuels to reduce greenhouse gas emissions. However, due to its low density, high water content, and hydrophilicity, biomass has disadvantages for transportation and storage. To improve these properties, a pretreatment process of biomass is required. One of the various pre-treatment technologies, torrefaction, makes biomass similar to coal through low-temperature pyrolysis. In this study, torrefaction treatment was carried out at 200, 230, 250, 280, and 300 °C for wood pellet, empty fruit bunch (EFB) and kenaf, and the feasibility of replacing coal with fuel was examined. Hygroscopicity tests were conducted to analyze the hydrophobicity of biomass, and its chemical structure changes were investigated using Infrared spectrum analysis. It was confirmed that the hygroscopicity was decreased gradually as the torrefaction temperature increased according to the hygroscopicity tests. The hydrophilicity was reduced according to the pyrolysis of hemicellulose, cellulose, and lignin of biomass.

Key words : Torrefaction(반탄화), Biomass(바이오매스), Chemical structure(화학 구조), Hydrophobic(소수성)

1. 서론

온실가스 감축을 위한 전 세계적인 노력은 20세기 후반부터 현재까지 계속되고 있다. 2015년 유엔 기후변화협약 당사국총회(COP 21)에서 모든 국가가 온실가스 감축의무를 부담하는 파리협정이 체결

됨에 따라, 정부는 2030년 온실가스 배출 전망치 대비 37% 감축하는 목표를 설정하였다^{1,2)}. 온실가스문제를 해결하기 위하여 현 정부는 “신재생 3020 이행 계획”을 수립하여 2030년까지 총 발전량의 20%를 재생에너지로 보급하는 목표를 설정하였으며, 그중 5%는 wood pellet과 같은 바이오매스를 사용하여

보급할 계획을 가지고 있다³⁾.

바이오매스는 탄소중립성을 가지는 연료로 탄소 배출을 고려하지 않기 때문에 화석연료를 대체할 수 있다는 부분에서 큰 이점을 가진다. 따라서 이와 관련된 연구와 활용가치는 시간이 지날수록 더욱 더 커질 것으로 사료된다⁴⁾. 하지만 바이오매스는 석탄과 비교하여 발열량과 밀도가 낮고 높은 수분함량 및 친수성으로 인하여 운송 및 보관 등에 큰 어려움을 가지는데, 이를 개선하기 위하여 다양한 방법의 전 처리 과정을 거치는 경우가 있다. 그중 저온 열분해를 통하여 바이오매스의 탄소비율을 높여 석탄과 비슷한 특성을 가지는 방법인 반탄화 기술이 국내·외에서 가장 활발하게 연구되고 있다⁵⁾.

반탄화는 200-300°C의 온도에서 열처리를 가하는 방법으로 바이오매스의 구성요소인 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스 그리고 일부분의 리그닌이 열분해가 된다. 그중 헤미셀룰로오스는 구조적으로 내열성이 약하여 쉽게 탄화가 이루어져 탄소함량이 증대되게 된다. 또한 헤미셀룰로오스는 셀룰로오스와 리그닌에 비하여 낮은 온도에서 휘발성 유기화합물과 함께 분해가 일어나고, 친수성 작용기가 감소되어 흡습성을 감소시킨다. 이 과정에서 탈수 반응이 일어나 친수성이 줄어드는데, 이는 외부환경의 함수율에 대한 영향을 감소시킨다⁶⁻⁸⁾. 또한 반탄화에 의한 구조 변화는 바이오매스의 분쇄도를 증가시킨다. Ohliger 등⁹⁾의 연구 결과에 따르면, 반탄화 처리된 바이오매스의 분쇄도(HGI)는 반탄화 과정 중에 발생하는 질량손실에 비례하여 증가하였다고 보고하였다.

기존의 연구에서는 다양한 종류의 바이오매스의 반탄화 처리에 따른 소수성 변화 및 연료의 내구성 및 안정성을 확인하는 연구가 부족한 실정이다.

본 연구에서는 목질계 바이오매스인 wood pellet과 empty fruit bunch (EFB), 초본계 바이오매스인 Kenaf을 이용하여 온도 조건에 따른 반탄화 처리를 통하여 연료의 내구성 및 안정성을 증대시키고자 한다. 반탄화 온도에 따른 바이오매스의 소수성 변화를 비교하기 위하여 흡습성 및 화학구조적 특성을 분석하였다. 또한 이를 통하여 석탄을 대체할 수 있

는 연료로서의 가능성을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 바이오매스 재료

본 연구에 사용된 시료인 베트남에서 가공된 목질계 바이오매스인 wood pellet, 인도네시아 오일팜 부산물인 EFB와 국내 새만금단지에서 재배한 초본계인 Kenaf를 사용하였다. 화력발전소에서 주로 사용하는 바이오매스 입도는 1 mm 이하이며¹⁰⁾, 이에 준하는 실험을 하기 위하여 600 µm-1 mm의 입도를 가지도록 분쇄(Vibratory disc mill, RS 200, Retsch GmbH, Haan, Germany)하여 사용하였다.

2.2 반탄화연료 제조방법

반탄화 처리는 상용 공업분석기(TGA701, LECO, CO., USA)를 사용하였으며, 균일한 반탄화 처리를 위하여 하나의 crucible 당 1.5 g 내외의 연료를 투입하였으며, 연료의 산화 반응을 막기 위하여 질소분위기에서 반탄화를 진행하였다. 반탄화 온도 조건에 따른 소수성 변화를 분석하기 위하여 시료는 200, 230, 250, 280, 300°C 조건에서 준비되었다. 반탄화 온도에 도달하기 위한 공업분석기의 승온율은 10°C/min으로 설정하였으며, 도달 후 20분간 유지하였다.

또한 제조된 반탄화 연료들은 입자 표면의 수분 재부착을 방지하기 위하여 40±2°C의 일정한 온도를 유지하는 건조기에 보관하였다.

2.3 물성 변화 분석

원 바이오매스 연료 3종과 제조된 반탄화 연료의 공업분석은 공업분석기(TGA701, LECO, CO., USA)를 이용하였으며, 결과값의 신빙성을 위하여 2회에 걸쳐 분석을 진행하였으며, 1회당 약 2.5 g의 연료를 사용하였다. 원소 분석은 원소분석기(Inductar EL cube, Elementar Analysen systeme GmbH, Germany)

Table 1. Proximate and calorific value analysis of the samples

Samples		Proximate analysis (db, wt.%)			Calorific value
Biomass	Temp.	V.M	F.C	Ash	HHV (MJ/kg)
Wood pellet	Raw ^a	77.31	20.35	2.34	18.41
	200	76.23	21.15	2.25	18.87
	230	72.97	24.13	2.56	19.65
	250	64.21	32.17	3.11	21.51
	280	51.46	43.92	3.65	23.58
	300	41.42	52.13	5.08	24.81
	EFB	Raw ^a	74.99	21.12	3.89
200		73.79	21.66	4.56	18.37
230		69.09	26.44	4.22	19.69
250		56.65	34.97	8.39	19.86
280		40.57	49.28	10.15	22.61
300		36.26	50.89	12.85	22.66
Kenaf		Raw ^a	74.99	20.06	4.95
	200	73.31	21.50	4.75	18.30
	230	58.89	35.88	5.53	18.97
	250	49.51	43.75	6.74	20.13
	280	37.57	53.62	8.81	21.59
	300	35.53	54.64	9.84	22.90

Wood pellet: 9.46%, EFB: 4.83%, Kenaf: 11.52%.

^aMoisture content (as received, wt%).

를 사용하여 분석하였으며, 발열량 측정은 열량계 (5E-C6600, CKIC, CO., China)를 이용하였다. 분석들은 American Standards for Testing of Material (ASTM) 기준에 의거하여 분석이 되었다^{11,12)}. 반탄화 온도 조건에 따른 공업분석 및 발열량 결과값은 Table 1, 원소 분석값은 Table 2에 나타내었다.

반탄화 처리 전후의 연료의 중량 및 발열량 변화를 이용하여 질량수율(M_Y) 및 에너지수율(E_Y)을 계산하였으며, 계산식은 아래와 같다.

$$M_Y = \frac{(W_T)}{(W_O)} \times 100(\%) \quad (1)$$

(W_O = 반탄화 처리 전 시료의 중량, W_T = 처리 후 시료의 중량)

Table 2. Ultimate analysis of the samples

Samples		Ultimate analysis (db, wt.%)					
Biomass	Temp.	C	H	N	S	O	ash
Wood Pellet	Raw	41.56	5.74	0.37	0.22	49.77	2.34
	200	42.07	5.23	0.91	0.08	49.46	2.25
	230	44.47	5.25	0.55	0.04	47.13	2.56
	250	47.88	4.90	0.74	0.02	43.35	3.11
	280	53.96	3.98	0.97	0.02	37.42	3.65
	300	54.88	3.88	1.03	0.02	35.11	5.08
EFB	Raw	35.42	4.86	0.22	0.08	55.54	3.89
	200	41.71	5.10	0.18	0.06	48.40	4.56
	230	48.13	4.63	0.28	0.11	42.63	4.22
	250	49.05	4.22	0.37	0.11	37.86	8.39
	280	49.51	3.35	0.67	0.19	36.13	10.15
	300	54.48	2.77	0.45	0.18	29.27	12.85
Kenaf	Raw	37.77	5.23	0.67	0.07	51.31	4.95
	200	38.63	4.90	0.44	0.03	51.25	4.75
	230	44.35	4.84	0.44	0.04	44.81	5.53
	250	44.38	4.15	0.66	0.04	44.03	6.74
	280	52.56	3.92	0.75	0.03	33.93	8.81
	300	54.40	3.36	0.73	0.03	31.64	9.84

$$E_Y = \frac{(C_T)}{(C_O)} \times (100 - M_Y)(\%) \quad (2)$$

(C_O = 반탄화 처리 전 시료의 발열량, C_T = 처리 후 시료의 발열량)

2.4 흡습성 실험

흡습성은 연료의 운송 및 보관 특성을 판단하는데 있어 중요한 척도 중 하나이다. Ibrahim 등⁶⁾의 연구 결과에 의하면 연료의 소수성 변화에 따라 열 효율성이 변화하는 것을 확인할 수 있다. 그렇기 때문에 반탄화 온도에 따른 소수성 변화를 확인하기 위하여 흡습성 실험을 진행하였다. 실험은 항온흡습기 (CT-DTH, Coretech Korea, Co., Korea)를 사용하였으며, 국가 표준 규격인 KS F 2205(목재 흡습성 시험)에 의거하여 105±2℃에서 48시간 건조된 연료 1g을 온도 40±1℃, 상대 습도 75±1%로 조정되어 있는 환경에서 진행하였다. 연료를 24시간 동안 조습한 후, 연료의 중량 변화에 대한 흡습률을 측정하였다

으며, 흡습률(M, %) 계산식은 아래와 같다.

$$M = \frac{(W_0 - W)}{(W_0)} \times 100(\%) \quad (3)$$

(W₀ = 조습 후 중량, W = 조습 전 전건중량)

2.5 FT-IR 분석

바이오매스의 반탄화 전·후 연료의 소수성 변화를 화학구조적 특성 변화에 기인하여 분석하기 위하여 적외선 분광분석기(Vertex 80, Bruker Co., USA)를 이용하여 분석하였다.

분석에 진행된 연료는 105±2°C에서 48시간 건조하였으며, 연료 0.1 mg과 브롬화칼륨(KBr) 0.9 mg을 혼합 및 압축시켜 펠릿형태로 제조하여 3회에 걸쳐 실험하였다. 분해능은 4 cm⁻¹이며 스캔 범위는 4,000-600 cm⁻¹, 횟수는 128회로 설정하여 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 반탄화 처리된 바이오매스의 수율 및 연료 특성

Fig. 1은 바이오매스의 반탄화 처리 온도에 따른 질량수율과 에너지수율의 상관관계를 나타낸 것이

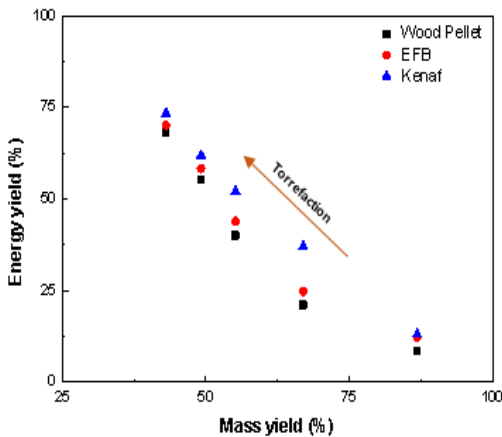


Fig. 1. Correlation between energy yield & mass yield of torrefied biomass

다. 세 종류의 바이오매스 모두 반탄화 온도가 상승함에 따라 질량수율은 감소하지만 에너지수율이 증가하는 것을 확인할 수 있다.

반탄화시 질량수율의 감소는 바이오매스를 구성하는 헤미셀룰로오즈, 셀룰로오즈, 리그닌에서 원인을 찾을 수 있다. 헤미셀룰로오즈, 셀룰로오즈, 리그닌의 열분해 특성은 큰 차이가 있으며¹³⁾, 그중 헤미셀룰로오즈는 다른 성분들에 비하여 비교적 낮은 온도인 200°C에서 분해가 시작되어 235-300°C에서 가장 분해가 활발히 일어난다는 결과를 나타냈다^{14,15)}. 또한 Chin 등¹⁶⁾의 연구에서는 오일팜 부산물의 반탄화 처리 후 화학적 성분을 분석하여 반탄화 온도가 높아짐에 따라 헤미셀룰로오즈의 함량이 감소되어 오일팜 부산물의 중량이 감소한다는 결과를 밝혔다.

목질계 바이오매스인 wood pellet와 EFB의 발열량은 원 연료에 비교하여 각각 약 3-35%, 6-31% 증가되어 서로 비슷한 양의 발열량이 증가되었다. 이에 반해 초본계 바이오매스인 Kenaf는 17-46%의 발열량이 증가되었다. 그러나 Kenaf는 반탄화 온도 조건에 따라 발열량이 크게 상승하였더라도 질량수율이 큰 폭으로 감소되어 목질계와 비슷한 에너지수율을 가지게 되었다.

반탄화 온도가 상승함에 따라 발열량의 증가는 공업분석 및 원소 분석을 통하여 설명을 할 수 있다. 반탄화가 진행됨에 따라 열처리에 의하여 바이오매스의 구조내 탈수 반응이 진행되며, 이로 인하여 수분 및 일부분의 휘발분이 제거되어¹⁷⁾, 상대적으로 휘발분의 비율이 감소하게 되고 고정탄소분의 비율은 증가하게 된다. 또한 바이오매스 구성 성분인 탄소, 수소, 산소, 질소 그리고 황의 비율을 분석하면 발열량에 가장 큰 영향을 끼치는 원소는 탄소이다. 수소도 연소에 있어 중요한 인자지만 일반적으로 수소함량의 증가는 탄소함량을 낮아지게 한다. 그러므로 반탄화가 진행됨에 따라 비교적 많은 양의 수소와 산소를 포함하고 있는 수분 및 휘발분이 제거되어 탄소함량의 비율이 증가하게 된다⁷⁾. 발열량과 공업, 원소분석의 상관관계는 Table 3에 정리하였다.

Table 3. Equations for HHV

Equations (HHV, MJ kg ⁻¹)	Reference
HHV ^a =0.3536FC+0.1559VM+0.0078Ash	Parikh et al. ²⁶⁾
HHV ^a =0.2949C+0.8250H	Yin ²⁷⁾

^aDry basis (wt%).

3.2 흡습성 실험

본 연구에서는 반탄화 온도 조건에 따른 서로 다른 특성을 가지는 세 종류의 바이오매스가 가지는 소수성을 분석하기 위하여 실험을 진행하였다. 그에 따른 흡습성 실험 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 모든 시료는 반탄화 온도가 상승함에 따라 흡습률이 낮아졌다. 이러한 결과는 Lee 등¹⁸⁾의 연구 결과와 일치한다.

목질계 바이오매스인 wood pellet, EFB 원시료의 흡습률은 약 10.7, 10.4%로 비슷한 결과를 나타냈다. 또한 200°C에서의 흡습률의 변화가 크지 않은 것을 확인할 수 있는데, 이는 해당 조건에서의 반탄화 처리가 끼치는 영향이 미비하여 흡습률의 변화가 적은 것으로 사료된다.

초본계 바이오매스인 Kenaf의 흡습률은 목질계와는 큰 차이를 보였다. 원시료 Kenaf의 흡습률은 약 17%로 목질계 바이오매스에 비하여 많은 양의 수분이 흡습되었으며, 반탄화 온도 조건 중 가장 높은 온도인 300°C에서의 흡습률은 11.6%로 원 연료에 비하여 흡습률은 감소하였지만, 목질계 바이오매스의 원시료 흡습률과 비슷하였다.

세 종류의 바이오매스 모두 230-280°C에서 흡습률이 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있다. Wood pellet의 흡습률 변화는 원시료 대비 3.2-42.2% 감소하였으며, EFB와 Kenaf는 각각 9.8-39.6%, 13.6-30.3% 감소하였다. 흡습률의 감소는 연료의 운송 및 보관 중에 발생할 수 있는 발열량 손실을 최소화할 수 있다. 따라서 반탄화 처리된 바이오매스는 연료로서 그 품질 유지가 반탄화 처리되지 않은 바이오매스 연료와 비교하여 효과적이라고 사료된다.

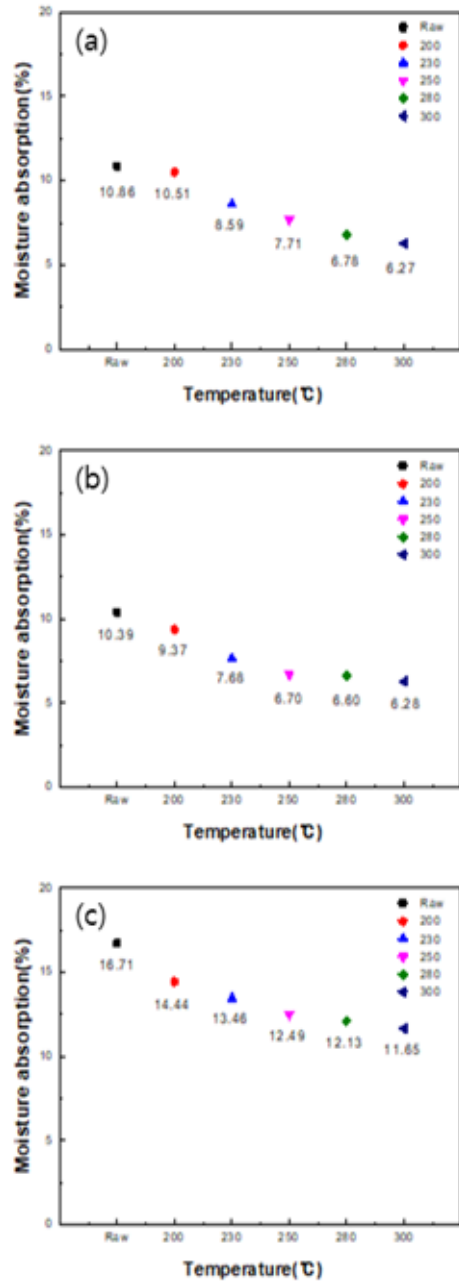


Fig. 2. Moisture absorption ratio of raw and torrefied (a) wood pellet, (b) EFB, (c) Kenaf

3.3 소수성 분석

바이오매스의 반탄화 전·후 연료의 소수성 변화를 화학구조적 측면에서 분석하기 위하여 진행하였

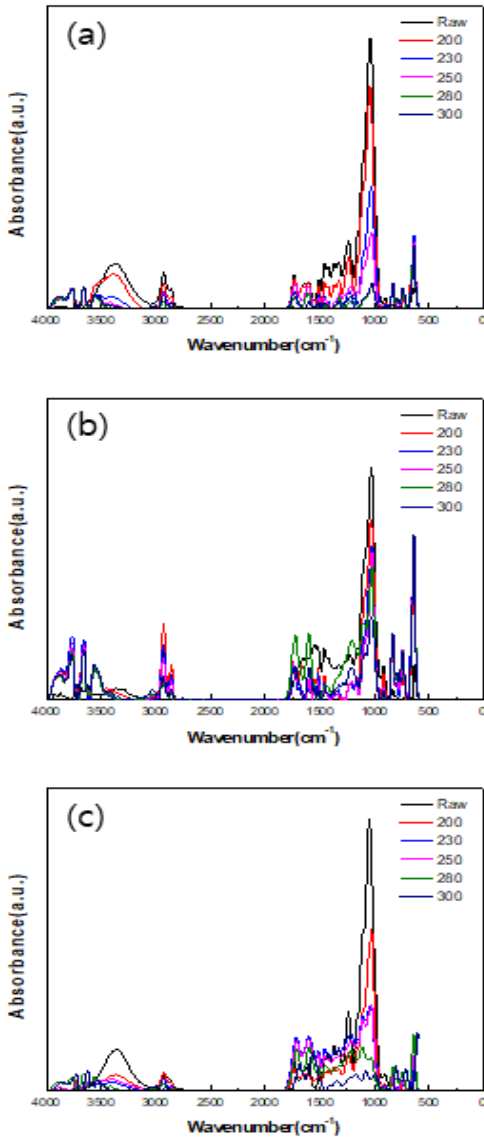


Fig. 3. FT-IR spectra of raw and torrefied (a) wood pellet, (b) EFB, (c) Kenaf

다. 4,000-600 cm^{-1} 까지의 스펙트럼을 확인하였으며, 각 시료의 IR 스펙트럼 결과를 Fig. 3에 나타내었고, 선행 연구자들의 연구 결과를 바탕으로 특정 영역대에서 확인할 수 있는 작용기 및 화합물을 Table 4에 표기하였다¹⁹⁻²¹⁾. 바이오매스에서는 특정 작용기가 빈번하게 관찰되는데, 그중 소수성 특성 변화에 가장 큰 영향을 끼치는 작용기는 친수성 작용기인 -OH (3,400-3,200 cm^{-1}), C-O(H) (1,040-1,110 cm^{-1})

Table 4. The main functional groups of the hemicellulose, cellulose, and lignin

Wavenumber (cm^{-1})	Functional groups	Compounds
3,600-3,000 (s)	OH stretching	Acid, methanol
2,860-2,970 (m)	C-Hn stretching	Alkyl, aliphatic, aromatic
1,700-1,730 (m), 1,510-1,560 (m)	C=O stretching	Ketone and carbonyl
1,632 (m)	C=C	Benzene stretching ring
1,613 (w), 1,450 (w)	C=C stretching	Aromatic skeletal mode
1,470-1,430 (s)	O-CH ₃	Methoxyl-O-CH ₃
1,440-1,400 (s)	OH bending	Acid
1,402 (m)	CH bending	
1,232 (s)	C-O-C stretching	Aryl-alkyl ether linkage
1,215 (s)	C-O stretching	Phenol
1,170 (s), 1,082 (s)	C-O-C stretching vibration	Pyranose ring skeletal
1,108 (m)	OH association	C-OH
1,060 (w)	C-O stretching and C-O deformation	C-OH (ethanol)
700-900 (m)	C-H	Aromatic hydrogen
700-400 (w)	C-C stretching	

s, strong; m, middle; w, weak.

이다²²⁾.

Wood pellet, EFB, Kenaf 모두 3,600-3,000 cm^{-1} 에서 강한 수소결합을 보이는 -OH기가 관찰되었는데, 이는 반탄화 처리온도가 상승함에 따라 피크가 감소함을 나타낸다. 또한 1,040-1,110 cm^{-1} 영역대에서 나타난 피크는 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스의 C-O(H) 신축진동에 의하여 나타난 피크로서²³⁾, 3,600-3,000 cm^{-1} 와 같이 반탄화 온도가 증가할수록 피크가 감소하였다. 이는 Park 등²⁴⁾의 연구 결과와 일치한다.

시료의 반탄화 온도 조건에 따른 소수성 특성 변화를 정량적으로 비교 분석하기 위하여 -OH와 C-O(H)가 관찰되는 해당 영역대를 정량화하여 나타내었다(Figs. 4, 5).

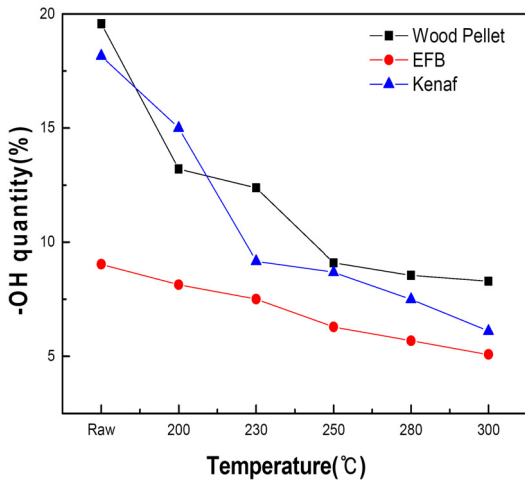


Fig. 4. -OH quantity of biomass from 3,400-3200 cm^{-1}

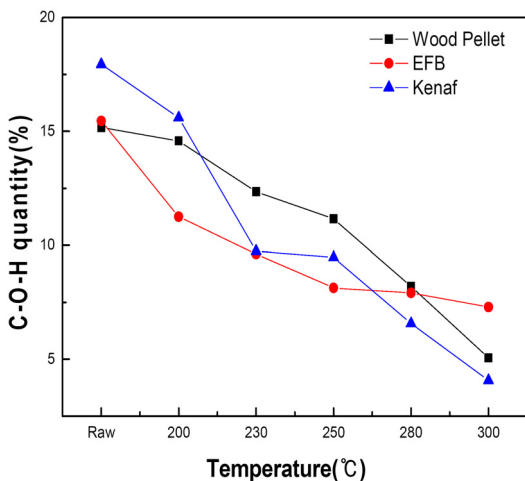


Fig. 5. C-O(H) quantity of biomass from 1,040-1,110 cm^{-1}

세 종류의 바이오매스 모두 230-280°C에서 친수성 작용기의 양이 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 해당 온도 영역대에서의 흡습률이 급격하게 감소하는 결과를 뒷받침하는 근거가 된다.

EFB의 경우 3,600-3,000 cm^{-1} 영역대에서 관찰되는 친수성 작용기의 양이 적고 또한 감소율이 비교적 크지 않는 것을 확인할 수 있다.

Raw-230°C 조건에서 초본계 바이오매스인 Kenaf는 목질계인 wood pellet과 EFB와 다르게 -OH 및 C-O(H) 영역대 모두에서 급격하게 친수성 작용기

의 양이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 초본계 바이오매스는 목질계 바이오매스보다 헤미셀룰로오스의 양이 많은 것으로 밝혀져 있다. 또한 헤미셀룰로오스가 구조적으로 가지형태로 이루어져 있으며 분자량이 낮아 가수분해가 쉽게 일어나 이러한 결과가 나타난 것으로 사료된다²⁵⁾.

4. 결론

본 연구의 목표는 서로 다른 특성을 가지는 바이오매스를 대상으로 반탄화 온도 조건에 따른 소수성 변화를 비교 분석하고 이를 에너지수율 및 질량수율과의 상관관계 분석을 통하여 석탄의 대체 연료로서의 이용 가능성을 검토하는 것에 주목적이 있었다. 연료로서의 이용 가능성 알아보기 위하여 목질계 바이오매스인 wood pellet과 EFB, 초본계 바이오매스인 Kenaf를 선정하여 반탄화 온도 조건에 따른 에너지수율 및 질량수율의 상관관계를 도출하였으며, 소수성 특성 변화를 확인하고자 흡습성 실험 및 FT-IR 분석을 진행하였다. 최종적으로 도출된 연구 결과는 아래와 같다.

1) 반탄화 온도가 상승함에 따라 발열량은 탈수, 탈휘발 반응에 의하여 공업분석 및 원소 분석 변화에 기인하여 상승을 하였지만, 상대적으로 높은 온도의 반탄화에서는 질량수율이 감소되어 에너지 수율이 낮아지는 것을 확인하였다.

2) 수분 흡습량의 정도에 따라 연료가 가지는 열효율성이 변화하는데, 반탄화 온도에 따른 연료들의 흡습량을 확인하기 위하여 흡습성 실험을 24시간 동안 진행하였다. 그 결과 wood pellet, EFB, Kenaf 모두 반탄화 온도가 상승함에 따라 흡습률이 낮아졌으며, 230-280°C에서 흡습률이 급격하게 감소하였다.

3) 바이오매스의 반탄화 전·후 연료의 소수성 변화를 화학구조에 기인하여 분석하였는데, 소수성 특성 변화에 가장 큰 영향을 미치는 -OH와 C-O(H) 작용기에 대하여 반탄화 온도가 상승함에 따라 흡광도 피크가 감소하였다. 또한 해당 영역대를 정량적으로 나타내어 분석한 결과, wood pellet, EFB, Kenaf

모두 230-280°C에서 친수성 작용기의 양이 급격히 감소하는데, 이는 해당 온도 영역대에서의 흡습률이 급격하게 감소하는 결과를 뒷받침하는 근거가 된다. 따라서 흡습성 실험 및 화학구조 변화 분석을 통하여 온도에 따른 반탄화 과정은 바이오매스의 소수성 변화에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다.

4) 바이오매스의 에너지수율과 질량수율의 상관관계, 흡습성 실험 결과 및 화학구조적 특성 변화를 종합하여 보았을 때, 반탄화된 바이오매스는 원 시료에 비하여 발열량과 소수성이 개선되었으므로 석탄을 대체할 수 있다고 판단된다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부의 재원으로 한국 에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행하였다 (과제번호: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, pp. 81-89, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2018.29.1.81>.
2. I. J. Yoon, "Issues and Prospects of the Paris Agreement", *Han Yang Law Review*, Vol. 28, No. 2, 2017, pp. 113-144.
3. Department of Renewable Energy, "Renewable Energy 3020 Implementation Plan Announced", Ministry of Trade, Industry and Energy, 2017. Retrieved from http://www.motie.go.kr/motiee/press/press2/bbs/bbsView.do?bbs_seq_n=159996&bbs_cd_n=81.
4. J. W. Jeong, G. M. Kim, Y. Y. Isworo, and C. H. Jeon, "The Effect of Torrefaction Process on the Structure and Combustion of Biomass Fuel", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 29, No. 3, 2018, pp. 280-291, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2018.29.3.280>.
5. M. J. C. van der Stelt, H. Gerhauser, J. H. A. Kiel, K. J. Ptasinski, "Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review", *Biomass and Bioenergy*, Vol. 35, No. 9, 2011, pp. 3748-3762, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.06.023>.
6. R. H. H. Ibrahim, L. I. Darvell, J. M. Jones, and A. Williams, "Physicochemical characterisation of torrefied biomass", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 103, 2013, pp. 21-30, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.10.004>.
7. W. H. 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, pp. 847-866, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.039>.
8. W. Yan, J. T. Hastings, T. C. Acharjee, C. J. Coronella, and V. R. Vásquez, "Mass and energy balances of wet torrefaction of lignocellulosic biomass", *Energy Fuels*, Vol. 24, No. 9, 2010, pp. 4738-4742, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ef901273n>.
9. A. Ohliger, M. Förster, and R. Kneer, "Torrefaction of beechwood: A parametric study including heat of reaction and grindability", *Fuel*, Vol. 104, 2013, pp. 607-613, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.112>.
10. M. Manouchehrinejad, I. van Giesen, and S. Mani, "Grindability of torrefied wood chips and wood pellets", *Fuel Processing Technology*, Vol. 182, 2018, pp. 45-55, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.10.015>.
11. 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", ASTM International, USA, 2016.
12. ASTM D5373-16, "Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke", ASTM International, USA, 2013.
13. R. Rousset, C. Aguiar, N. Labbe, and J. M. Commandre, "Enhancing the combustible properties of bamboo by torrefaction", *Bioresource Technology*, Vol. 102, No. 17, 2011, pp. 8225-8231, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.05.093>.
14. W. H. Chen and P. C. Kuo, "Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass", *Energy*, Vol. 36, No. 2, 2011, pp. 803-811, doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.12.036>.
15. H. Zhou, Y. Q. Long, A. H. Meng, Q. H. Li, and Y. G. Zhang, "The pyrolysis simulation of five biomass species by hemi-cellulose, cellulose and lignin based on thermogravimetric curves", *Thermochimica Acta*, Vol. 566, 2013, pp. 36-43, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.04.040>.
16. K. L. Chin, P. S. H'ng, W. Z. Go, W. Z. Wong, T. W. Lim, M. Maminski, M. T. Paridah, and A. C. Luqman, "Optimization of torrefaction conditions for high energy density solid biofuel from oil palm biomass and fast growing species available in Malaysia", *Industrial Crops and Products*, Vol. 49, 2013, pp. 768-774, doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.06.007>.
17. J. J. Chew and V. Doshi, "Recent advances in biomass pretreatment-torrefaction fundamentals and technology",

- Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 15, No. 8, 2011, pp. 4212-4222, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.017>.
18. J. Lee, E. J. Kim, S. M. Lee, Y. M. Ju, and B. J. Ahn, "Upgrading of the Hydrophobicity of *Larixkaempferi* and *Liriodendron tulipifera* via Torrefaction", *New & Renewable Energy*, Vol. 12, No. 4, 2016, pp. 70-76, doi: <http://dx.doi.org/10.7849/ksnre.2016.12.12.4.070>.
 19. H. Tan, "Mechanism study of biomass pyrolysis", PhD thesis, EngThermophys, Zhejiang University, China, 2005.
 20. H. P. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, D. T. Liang, and C. Zheng, "Mechanism of palm oil wastes pyrolysis in a packed bed", *Energy Fuel*, Vol. 20, No. 3, 2006, pp. 1321-1328, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ef0600311>.
 21. K. Bilba and A. Ouensanga, "Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugar cane bagasse", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Vol. 38, No. 1-2, 1996, pp. 61-73, doi: [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(96\)00952-7](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(96)00952-7).
 22. A. Zheng, Z. Zhao, S. Chang, Z. Huang, F. He, and H. Li, "Effect of Torrefaction Temperature on Product Distribution from Two-Stage Pyrolysis of Biomass", *Energy Fuels*, Vol. 26, No. 5, 2012, pp. 2968-2974, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ef201872y>.
 23. I. J. Lee and W. H. Lee, "Analysis of Structure and Physical and Chemical Properties of the Carbonized Pine Wood (*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.) Materials -Pyrolytic Behavior of Pine Wood Dust-", *Journal of the Korean Wood Science and Technology*, Vol. 42, No. 3, 2014, pp. 266-274, doi: <https://doi.org/10.5658/WOOD.2014.42.3.266>.
 24. J. Park, J. Meng, K. H. Lim, O. J. Rojas, and S. Park, "Transformation of lignocellulosic biomass during torrefaction", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 100, 2013, pp. 199-206, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.12.024>.
 25. P. Bajpai, "Chapt.2 Structure of Lignocellulosic Biomass of Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production", *SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability*, Netherlands, 2016, pp. 7-10.
 26. J. Parikh, S. A. Channiwala, and G. K. Ghosal, "A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels", *Fuel*, Vol. 84, No. 5, 2005, pp. 487-494, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.10.010>.
 27. C. Y. Yin, "Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses", *Fuel*, Vol. 90, No. 3, 2011, pp. 1128-1132, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.11.031>.