

낙엽송(*Larix kaempferi*) 고밀도 에너지화를 위한 반탄화 최적조건 탐색

나병일* · 인병준** · 조성택** · 이재원*[†]

*전남대학교 농업생명과학대학 산림자원학부

500-757 광주광역시 북구 용봉로 77

**국립산림과학원 임산공학부 화학미생물과

130-712 서울시 동대문구 회기로 57

(2013년 7월 26일 접수, 2013년 10월 11일 수정본 접수, 2013년 10월 18일 채택)

Optimal Condition of Torrefaction for the High-density Solid Fuel of Larch (*Larix kaempferi*)

Byeong-Il Na*, Byoung-Jun Ahn**, Sung-Taig Cho** and Jae-Won Lee*[†]

*Department of Forest Products and Technology, College of Agriculture & Life Sciences, Chonnam National University,
77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea

**Division of Wood Chemistry & Microbiology, Department of Forest Products, Korea Forest Research Institute,
57 Hoegi-ro, Dongdaemun-gu, Seoul 130-712, Korea

(Received 26 July 2013; Received in revised form 11 October 2013; accepted 18 October 2013)

요 약

본 연구에서는 낙엽송의 연료특성 향상을 위해 반탄화를 수행하였으며 반응표면분석에 의해 반탄화 최적조건을 탐색하였다. 반탄화는 반응온도(220~280 °C)와 반응시간(20~80분)에 따라 수행하였다. 반탄화 온도가 증가할수록 처리된 바이오매스의 탄소함량은 49.36%에서 56.65%로 증가한 반면, 수소와 산소의 함량은 각각 5.56%에서 5.48%, 37.62%에서 31.67%로 감소하였다. 반탄화 처리 후 바이오매스의 중량감소를 및 발열량은 반탄화 정도(SF)에 따라 증가하였다. 가장 높은 반탄화 정도(SF 7)에서 26.58%의 중량감소를 나타냈으며, 발열량은 22.30 MJ/kg으로 처리 전 바이오매스와 비교하여 20.41% 증가하였다. 에너지수율은 반탄화 정도(SF)가 높아질수록 감소하는 경향을 나타냈으며, 높은 발열량 증가와 낮은 중량감소에서 가장 높은 에너지수율을 나타냈다(SF 5.72).

Abstract – In this study, torrefaction was performed to improve fuel properties of Larch. The optimal condition for torrefaction was investigated by response surface methodology. The torrefaction temperature and time ranged 220~280 °C and 20~80 min, respectively. As the torrefaction temperature and time increased, the carbon content of torrefied biomass increased from 49.36 to 56.65%, while its hydrogen and oxygen contents decreased from 5.56 to 5.48% and from 37.62 to 31.67%, respectively. The weight loss and calorific value increased with SF, while energy yield decreased. At the severe torrefaction condition (SF 7), the weight loss and calorific value were 26.58% and 22.30 MJ/kg, respectively. The energy contained in torrefied biomass increased to 20.41%, when compared with the untreated biomass. As the torrefaction severity increased, the energy yield decreased due to the relatively high weight loss of biomass. Therefore, the highest energy yield was obtained at high calorific value and low weight loss of biomass (SF 5.72).

Key words: Torrefaction, Response Surface Methodology, Calorific Value, Energy Yield

1. 서 론

세계적으로 화석연료 고갈 및 지구온난화와 같은 환경문제에 대응하기 위해 다양한 형태의 대체에너지자원 개발에 관심이 모아지고 있다[1]. 대체에너지자원 중 목질계 바이오매스는 풍부하며 재생가능하고 탄소중립적 자원이라는 점에서 화석연료를 대체할 수 있는 에너지자원으로 주목받고 있다.

목질계 바이오매스를 대체에너지로 이용하는 형태로는 목재펠릿

이 대표적이다. 목재펠릿은 바이오매스를 일정한 크기 이하로 분쇄한 후 높은 압력으로 성형한 고체연료로 처리 전에 비해 높은 에너지밀도와 균일한 형태로 인해 저장 및 수송이 용이하며 운송비용 또한 절감할 수 있다[2]. 하지만 화석연료에 비해 상대적으로 낮은 에너지밀도와 높은 함수율을 가지고 있으며, 고밀도 성형을 위해서는 제조공정에서 바이오매스의 파쇄공정이 필수적이다. 목질계 바이오매스와 같이 단단한 구조를 가진 바이오매스 파쇄를 위해서 많은 에너지를 소모하게 된다. 이러한 문제점을 개선하기 위해 반탄화 처리에 대한 연구가 진행되어 왔다[3,4]. 반탄화는 열처리 방법 중 하나로 무산소 조건, 낮은 반응온도(200~300 °C)에서 1시간 이내의 짧은

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ljw43376@chonnam.ac.kr

시간 동안 처리하는 것으로 목재의 수산기를 감소시켜 소수성 성질을 갖게 하여 낮은 함수율을 유지할 수 있다. 이것은 바이오매스의 저장이나 이동에서 흡습으로 인하여 발생하는 문제점을 해결할 수 있으며, 반탄화에 의해 수분, 휘발성 물질 등이 제거되어 발열량 향상으로 고효율의 반탄화 펠릿을 제조할 수 있는 장점을 가진다. 또한 열처리에 의해 목질계 바이오매스의 헤미셀룰로오스 일부를 분해시켜 결합을 느슨하게 하여 펠릿제조 시 파쇄가 용이하여 에너지를 절감할 수 있다[5-7].

본 연구에서는 낙엽송을 이용하여 반응온도, 시간에 따라 반탄화를 수행한 후 물리, 화학적 특성을 분석하고 반응표면분석법에 의해 고밀도 에너지화에 적합한 최적의 반탄화 조건을 구명하고자 한다.

2. 실험

2-1. 공시재료 및 반탄화

낙엽송(*Larix kaempferi*)을 국립산림과학원으로부터 제공받아 사용하였으며 칩의 크기를 10~30 mm로 구분하여 준비하였다. 반탄화 처리 전 48시간 동안 105 °C에서 건조하여 건진상태를 유지하였으며, 반탄화는 반응기의 가열 및 내부 시료를 순환시킬 수 있도록 제작된 반응기((주)건조기술)에서 수행하였다[8]. 반탄화 조건은 250 °C에서 50분 동안 유지하는 것을 중심조건으로 하여 시간과 온도를 변화시킨 조건에서 수행하였다(Table 1). 반응기에 약 500 g(건진기준)의 칩을 투입 후 목표온도 및 반응시간을 설정하였으며, 시료를 교반하면서 반탄화 반응을 수행하였다. 목표온도 및 반응시간에 도달한 후 반응기의 가열을 중단하고 100 °C 이하로 냉각시킨 후 처리된 시료를 회수하였다. 반탄화 과정 중에는 N₂ (gas)를 2 L/min 속도로 반응기 내로 흘려 보내 무산소 상태를 유지하였다.

반탄화 처리 정도는 반응시간과 온도의 영향을 통합하여 단일변수로 나타낼 수 있는 severity factor (SF)를 이용하였으며, SF의 계산식은 식 (1)과 같다[9].

$$SF = \log \{t \cdot \exp[(T_H - T_R)/14.75]\} \quad (1)$$

(*t*: reaction time, min. *T_H*: reaction temperature, °C. *T_R*: reference temperature, 100 °C)

2-2. 함수율 및 회분분석

함수율 및 회분은 TAPPI법에 의해 분석하였으며, 40~60 mesh의

시료를 사용하였다[10].

2-3. 원소분석 및 발열량 측정

원소분석은 EA 1110 원소분석기(CE Instruments Inc., Rodano, Italy)를 사용하여 수행하였으며, 1.5 mg의 전건시료를 1014 °C의 회화로에서 연소시킨 후 석영관 내의 구리층을 통과시켜 조성 원소별로 CO₂, N₂, H₂O 기체로 전환하였다. 이 혼합기체를 gas chromatography column에 통과시켜 분리한 다음 열전도검출기(Thermal Conductivity Detector)를 통해 정량분석을 실시하였다.

발열량은 시료 0.5~0.6 g (dry weight)을 열량계(6400 Automatic Isoperibol calorimeter, Parr Instrument Inc., Moline, Illinois)에 투입한 후 국립산림과학원에서 고시한 “목재펠릿품질규격”에 기술된 방법에 의하여 측정하였다[11].

2-4. 바이오매스 분쇄특성

반탄화 전후의 분쇄특성을 분석하기 위해 각각의 표본시료(약 10 g)를 mixer (JL-540, Hibell, Korea)에 투입한 후 1분 동안 분쇄하였다. 표준체(1, 0.425, 0.25 mm)를 이용하여 분리되는 각각의 바이오매스 중량을 측정하였으며, 3반복 수행 후 평균값을 이용하여 분쇄특성을 나타냈다[3]. 반탄화 바이오매스 분쇄과정에서 소비되는 전력량을 측정하기 위하여 electronic energy meter(KEM2500, Korins Inc., Korea)를 이용하였다.

2-5. 바이오매스 작용기 및 응축수 분석

바이오매스의 작용기 분석은 적외선/근적외선 분광광도계(frontier FT-IR/NIR, PerkinElmer, UK)를 이용하여 수행하였다. 시료는 60 mesh 이하의 입자를 사용하였으며, 400~4000 cm⁻¹의 범위에서 측정하였다.

반탄화 과정에서 생성된 응축수를 2 ml를 취한 후 용매(에틸아세테이트) 10 ml를 첨가하여 추출을 실시하였다. 각각의 추출액은 Agilent GC 7890A를 이용하여 분석하였으며, 칼럼은 DB-5MS, 이동상은 He (gas), 오븐은 초기 50 °C에서 5분간 유지 후 10 °C/min으로 300 °C까지 상승시켜 5분간 유지하였다. GC 결과를 바탕으로 GC-MS 분석을 실시하였다. 칼럼 및 온도조건은 GC와 동일하게 수행하였으며, split ratio는 20:1, mass range는 35~350 m/z로 하였으며, EI mode로 분석하였다. 얻어진 peak의 mass data와 표준 library data와 비교하여 peak의 화합물 구조를 확인하였다.

Table 1. Torrefaction conditions by 2² factorial design with four axial points and three replicates in the central point matrix employed for two independent variables

Sample No.	Variables		Coded levels		Severity factor (SF)
	Time (min) X ₁	Temperature (°C) X ₂	Time x ₁	Temperature x ₂	
1	50	250	0	0	6.12
2	50	250	0	0	6.12
3	50	250	0	0	6.12
4	70	270	1	1	6.85
5	70	230	1	-1	5.67
6	30	270	-1	1	6.48
7	30	230	-1	-1	5.30
8	80	250	1.4	0	6.32
9	50	280	0	1.4	7.00
10	20	250	-1.4	0	5.72
11	50	220	0	-1.4	5.23

2-6. 반응표면분석

반탄화 처리에 의한 바이오매스의 연료적 특성 향상을 위한 최적 조건 탐색을 위해 2^2 factorial design을 이용하였다. 독립변수로는 반응시간(X_1 , 20~80 min)과 반응온도(X_2 , 220~280 °C)를 설정하였으며, 종속변수는 중량감소율, 발열량, 에너지수율로 하였다. 각 조건에서 얻은 결과값은 Design-Expert version 8.0.1 software (Stat-Ease Inc., USA)를 이용하여 얻은 2차 방정식 및 그래프를 통해 분석을 실시하였다[12].

3. 결과 및 고찰

3-1. 바이오매스의 물리적 특성

반탄화 전후의 바이오매스 물리적 특성은 Table 2와 같다. 반탄화 처리 전 낙엽송의 함수율은 5.62%, 회분은 0.26%로 나타났다. 반탄화 처리 후 함수율은 2.27~0.98%로 반탄화 정도(SF) 증가에 따라 점차 감소하였다. 이것은 전형적인 반탄화 특징으로 바이오매스에 포함된 수산기 감소에 의한 결과이다. 회분함량은 0.28~0.74%로 SF가 증가할수록 점차 상승하였으며 이것은 바이오매스 중량감소에 의한 상대적인 증가로 사료된다(Fig. 1). 함수율과 회분함량은 연료특성을 결정하는 중요한 인자로 낮은 함수율은 목질계 바이오매스를 연료로 이용할 경우 저장 및 수송에 긍정적인 영향을 줄 것이며 낮은 회분함량은 발열량 향상에 영향을 줄 것이다[13,14].

반탄화에 의한 바이오매스 중량감소율과 발열량 변화는 Fig. 2와 같다. 중량감소율은 낮은 반탄화 정도(SF 5.23~5.72)에서는 6~8%로 낮게 나타난 반면 중심조건(SF 6.12) 이상에서는 급격히 증가하여 최대 26.58%까지 증가하였다. 처리하지 않은 낙엽송의 발열량은 18.52 MJ/kg으로 나타났으며, 처리 후에는 점차 증가하여 최대 22.30 MJ/kg으로 처리 전과 비교하여 약 20%까지 향상된 발열량을 얻을 수 있었다. 열분해에 의해 낙엽송 구성성분 중 헤미셀룰로오스가 가장 먼저 분해되며 250 °C 부근에서는 분해가 시작되어 이후의 조건에서는 급격한 중량감소 및 발열량의 변화를 나타냈다[15].

반탄화에 의해 바이오매스의 중량감소와 발열량의 증가는 기존 연구에서 이미 밝혀진 바 있다[3,12,15]. 하지만 반탄화 과정에서 발생하는 지나친 바이오매스의 중량감소는 원료로부터 연료가 가질 수 있는 에너지의 손실을 뜻하므로, 원료의 효율적인 이용 측면에서 부정적이라 할 수 있다. 따라서 바이오매스의 연료특성 향상을 평가하기 위해서 이러한 측면을 고려하여 에너지수율을 계산하였으며, 식 (2)와 같다.

$$\text{Energy yield (\%)} = (m_{\text{torrefied}}/m_{\text{initial}}) \times (E_{\text{torrefied}}/E_{\text{initial}}) \quad (2)$$

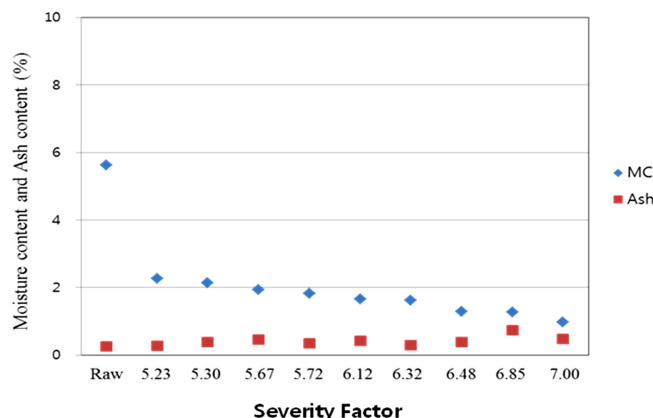


Fig. 1. Moisture and ash contents in the torrefied biomass over a range of SF values.

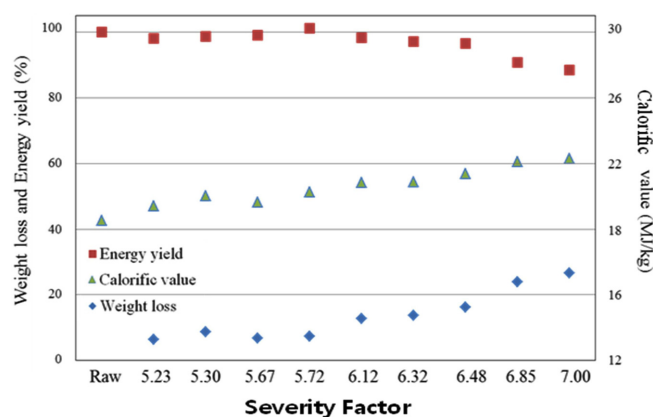


Fig. 2. Weight loss, calorific value and energy yield in the torrefied biomass over a range of SF values.

($m_{\text{torrefied}}$: dry mass of torrefied biomass, m_{initial} : dry mass of untreated biomass,

$E_{\text{torrefied}}$: specific energy content of biomass after torrefaction,

$E_{\text{torrefied}}$: specific energy content of biomass before torrefaction)

낮은 반탄화 정도(SF 5.23~5.72)에서 100%에 가까운 높은 에너지 수율을 나타냈으며, 반탄화 정도가 높아질수록 점차 감소하였다. 이것은 반탄화에 의한 발열량의 증가보다 낙엽송 구성성분의 분해로 중량감소율의 증가가 급격하게 일어났기 때문이다.

반탄화에 의한 바이오매스 분쇄특성에 대한 결과는 Fig. 3과 같다. 반탄화 처리 전 바이오매스는 1 mm 이상의 입자 분포가 46.51%로

Table 2. Physical properties of untreated and torrefied biomass at various SF

Severity Factor (SF)	Moisture Content (%)	Ash (%)	Weight Loss (%)	Calorific Value (MJ/kg)	Energy Yield (%)
Raw material	5.62	0.26	-	18.52	100.00
5.23	2.27	0.28	6.46	19.42	98.09
5.30	2.14	0.39	8.74	20.03	98.68
5.67	1.93	0.46	6.70	19.66	99.03
5.72	1.83	0.34	7.43	20.25	101.22
6.12	1.65	0.42	12.71	20.85	98.25
6.32	1.62	0.30	13.68	20.86	97.22
6.48	1.28	0.39	16.27	21.38	96.65
6.85	1.27	0.74	23.89	22.10	90.84
7.00	0.98	0.47	26.58	22.30	88.41

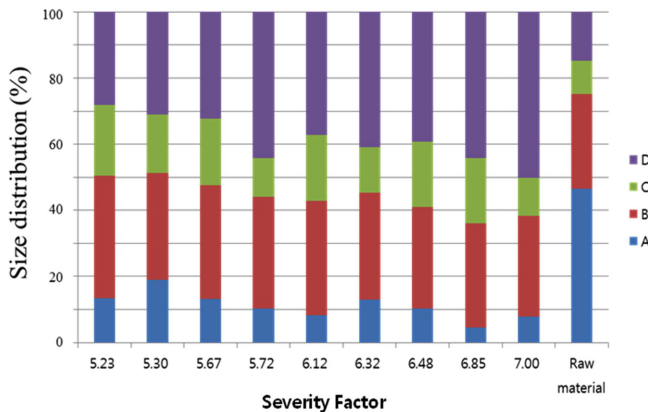


Fig. 3. Particle size distribution after grindability test of torrefied biomass at various SF (A: ~1, B: 0.425~1, C: 0.25~0.425, D: ~0.25 mm).

나타났으며 반탄화 처리 후 1 mm 이상의 입자 분포는 18.94~7.88%로 반탄화 정도가 높아질수록 1 mm 이하의 입자 분포가 증가하였다. 바이오매스는 반탄화 과정 중 교반에 의한 물리적 파쇄와 열에 의해 헤미셀룰로오스가 분해되면서 바이오매스 내 결합력이 약해졌기 때문에 1 mm 이하의 입자 분포가 증가하였다. 이와 같은 반탄화 바이오매스의 분쇄특성은 바이오매스를 이용한 고밀도화 펠릿제조에서 파쇄에 필요한 에너지를 줄일 수 있어 큰 이점으로 작용할 수 있다.

반탄화 바이오매스 분쇄과정에서 소비되는 전력을 측정한 결과 처리하지 않은 낙엽송의 분당 평균소비전력은 163.00 W로 나타났으며, 반탄화 처리 후 낙엽송은 133.50~122.00 W로 반탄화 정도가 높아질수록 점차 감소하였다. 이와 같은 결과를 바탕으로 시간당 예상소비전력은 8.01~7.32 kW로, 반탄화 처리 전 시료와 비교하여 최대 약 25%의 소비전력을 절약할 수 있을 것으로 사료된다.

3-2. 바이오매스의 화학적 특성

반탄화 처리 후 낙엽송에 대한 원소분석 결과는 Table 3과 같다. 탄소함량은 50.80~56.65%로 처리하지 않은 낙엽송에 비해 1.44~7.29% 증가하였으며, 수소와 산소함량은 각각 5.89~5.47, 36.06~31.67%로 SF가 높아질수록 점차 감소하였다. 질소함량은 반탄화 처리에 따른 뚜렷한 증감을 나타내지 않았으나 0.25% 이내의 낮은 함량을 나타냈다. 탄소함량의 증가는 바이오매스 내의 수산기 감소에 의한 것

Table 3. Elemental analysis of untreated and torrefied biomass at various SF

Severity Factor (SF)	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)
Raw	49.36	5.96	37.62	0.22
5.23	50.80	5.89	36.06	0.20
5.30	50.97	5.85	35.75	0.20
5.67	51.15	5.82	37.00	0.23
5.72	52.38	5.73	35.43	0.28
6.12	53.43	5.76	34.80	0.26
6.32	53.36	5.76	34.86	0.21
6.48	54.73	5.72	32.88	0.20
6.85	56.46	5.47	31.67	0.28
7.00	56.65	5.48	31.67	0.24

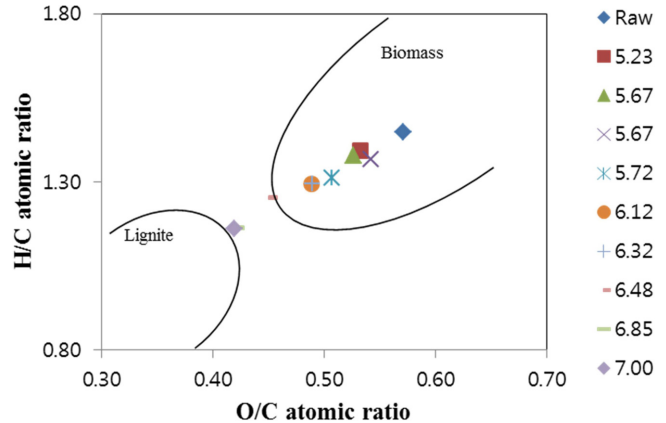


Fig. 4. H/C vs. O/C atomic ratio of untreated and torrefied biomass, depending on torrefaction severity.

로 발열량 향상에 직접적인 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 목재 칩이나 농업부산물과 같은 바이오매스를 탄화 처리하였을 때 얻어지는 결과들과 유사하게 나타났다[3,4,6].

SF에 따라 원소조성 변화를 van krevelen diagram (atomic H/C ratio versus O/C ration)으로 나타내어 고체연료와 비교하였다(Fig. 4). SF가 증가함에 따라 lignite에 가까운 원소비를 나타냈다. 수소와 산소함량의 감소는 반탄화 중 수분 및 휘발성 물질과 일부 헤미셀룰로오스가 분해되면서 이들 성분에 포함된 수소와 산소의 제거에 의한 것이다. 따라서 상대적으로 높은 탄소함량을 나타내고 있어 lignite 조성에 가까워지는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 반탄화 처리 후 바이오매스의 연료적 특성 향상을 예측할 수 있다[6].

바이오매스의 작용기 변화는 FTIR 분석으로 확인하였다. 모든 조건에서 3600~3200 cm^{-1} 에서 공통적인 밴드가 나타났으며, 처리하지 않은 낙엽송에 비해 낮은 intensity를 나타냈다. 이는 결정성 셀룰로오스에 존재하는 수소 결합에 관여하는 OH stretching vibration에 의해 나타났다[16,17]. 1160 cm^{-1} 에서 나타나는 밴드는 셀룰로오스에 존재하는 C-O-C glycosidic linkages의 비대칭 stretching에 의한 것으로 모든 조건에서 확인되었다[18]. 따라서 반탄화에 의해 결정성 셀룰로오스는 큰 영향을 받지 않았다. 1269 cm^{-1} 과 1508 cm^{-1} 의 밴드는 리그닌에 관여하는 대표적인 밴드로 methoxy와 phenyl propane 그룹에 존재하는 aromatic C-O stretching과 C=C aromatic ring vibration에 의해 나타난 것이다[19,20]. 대부분의 반탄화 조건에서 큰 변화가 없는 것으로 확인되어 리그닌 분해에 관여하지 않았음을 확인하였다. 1735 cm^{-1} 의 밴드는 헤미셀룰로오스에 존재하는 carboxylic acids의 C=O stretching vibration에 의한 것으로 처리하지 않은 낙엽송과 SF 5.23에서 처리한 것에서는 나타났지만, SF 6.12와 SF 7.00에서 처리한 것에서는 나타나지 않았다[17,21,22]. 이것은 SF가 증가함에 따라 헤미셀룰로오스가 분해된다는 것을 간접적으로 나타내고 있다.

반탄화 과정에서 발생하는 응축성 가스의 성분을 분석하기 위해 포집된 응축수를 이용하여 성분분석을 실시하였다(Table 4). GC 분석결과를 SF에 따라 비교한 결과 반탄화 정도가 증가함에 따라 나타나는 peak의 종류가 다양해지는 것을 확인할 수 있었다. 각 peak의 성분을 확인하기 위해 GC/MS 분석을 실시한 결과 주요 성분으로는 acetic acid, 2-propanone, 2-furancarboxaldehyde, phenol 등으로 모든 조건에서 나타났으며, 낮은 반탄화 정도에서도 많은 양이 나타난

Table 4. Main components in condensed liquid generated from torrefaction of biomass

SF	5.30	6.12	7.00
Acetic acid	D*	D	D
2-propanone	D	D	D
2-Furancarboxaldehyde	D	D	D
2(3H)-Furanone	ND	D	D
Methyl 2-furoate	ND	D	D
Phenol	D	D	D
4H-Pyran-4-one	ND	ND	D
Benzaldehyde	D	D	D
1,3-Dioxolan-2-one	ND	ND	D
Propanoic acid	D	D	ND
Ethane	D	D	D

*D (detected), ND (not detected)

acetic acid를 제외한 성분들은 반탄화 정도가 증가함에 따라 함량이 증가하였다. 그 외 소량 성분들로는 2(3H)-furanone, methyl 2-furoate, benzaldehyde 등이 확인되었으며, 4H-pyran-4-one, propanoic acid와 같은 일부 성분은 반탄화 정도에 따라 유무의 차이를 나타내었다. 주로 헤미셀룰로오스로부터 유래된 분해산물이 대부분을 차지하였다[8].

3-3. 반응표면분석

반탄화 처리 후 얻어진 중량감소율, 발열량, 에너지수율을 이용하여 최적의 반탄화 조건을 탐색하고자 반응표면분석을 실시하였다. 반응표면분석 결과는 Fig. 5와 같고, 분산분석을 실시한 결과는 Table 5에 나타냈으며 식 (3~5)을 유도하였다. 유도된 식으로부터 중량감소율, 발열량, 에너지수율을 예측할 수 있는 반탄화 조건을 제시할 수 있다.

중량감소율, 발열량, 에너지수율에 대한 ANOVA 분석결과 99% 신뢰수준에서 유의성 있는 것으로 나타났으며, 유의확률은 0에 가깝게 나타났다. 적합성 검정 결과에서는 중량감소율과 발열량에 대해서는 유의성이 없는 것으로 나타나 모델을 통해 결과값을 예측하는데 적합하였으나, 에너지수율의 경우에는 유의성 있는 것으로 나타났다. 중량감소율과 발열량은 반응시간과 온도가 증가할수록 높은 값을 나타냈으며 반응온도에 더욱 민감하게 반응하였다.

Table 5. Analysis of variance (ANOVA) for the adjusted model for the calorific value, weight loss and energy yield of biomass during torrefaction

Source	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean square	F-value	p-value (Prob>F)
Calorific value					
Model	8.26	3.00	2.75	70.33	< 0.0001
Residual	0.27	7.00	0.04		
Lack of fit	0.18	5.00	0.04	0.72	0.6684
Pure error	0.10	2.00	0.05		
Corrected total	8.54	10.00			
Temp.	7.78	1.00	7.78	198.71	< 0.0001
Time	0.18	1.00	0.18	4.69	0.0670
Time×Temp.	0.30	1.00	0.30	7.58	0.0284
Adjusted R-square: 0.9679					
Weight loss					
Model	440.55	5.00	88.11	83.85	< 0.0001
Residual	5.25	5.00	1.05		
Lack of fit	3.33	3.00	1.11	1.16	0.4947
Pure error	1.92	2.00	0.96		
Corrected total	445.81	10.00			
Time	353.43	1.00	353.43	336.35	< 0.0001
Temp.	25.99	1.00	25.99	24.73	0.0042
Time×Temp.	23.33	1.00	23.33	22.20	0.0053
(Temp.) ²	22.49	1.00	22.49	21.40	0.0057
(Time) ²	5.50	1.00	5.50	5.23	0.0708
Adjusted R-square: 0.9882					
Energy yield					
Model	140.61	5.00	28.12	90.61	< 0.0001
Residual	1.55	5.00	0.31		
Lack of fit	1.52	3.00	0.51	29.94	0.0325
Pure error	0.03	2.00	0.02		
Corrected total	142.16	10.00			
Time	71.46	1.00	71.46	230.24	< 0.0001
Temp.	15.45	1.00	15.45	49.77	0.0009
Time×Temp.	9.49	1.00	9.49	30.56	0.0027
(Temp.) ²	34.84	1.00	34.84	112.24	0.0001
(Time) ²	1.42	1.00	1.42	4.57	0.0855
Adjusted R-square: 0.9891					

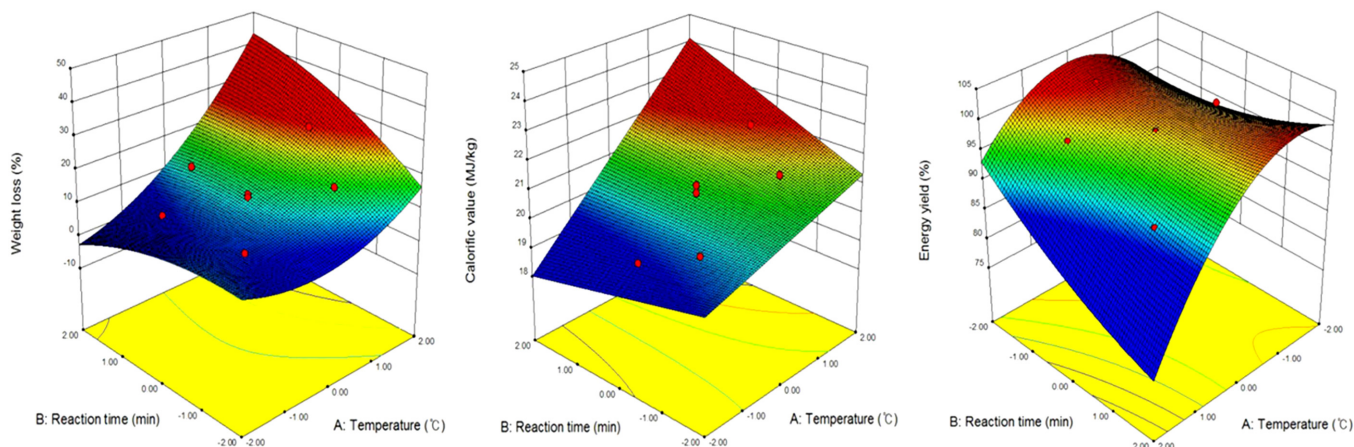


Fig. 5. Response surface and contour plot of temperature vs. reaction time on the weight loss (A), calorific value (B) and energy yield (C) during torrefaction.

$$Y_{1(\text{weight loss})} = 12.71 + 6.65 x_1 + 1.80 x_2 + 2.42 x_1 x_2 + 2.00 x_1^2 - 0.99 x_2^2 \quad (3)$$

$$Y_{2(\text{calorific value})} = 20.78 + 0.99 x_1 + 0.15 x_2 + 0.27 x_1 x_2 \quad (4)$$

$$Y_{3(\text{energy yield})} = 98.25 - 2.99 x_1 - 1.39 x_2 - 1.54 x_1 x_2 - 2.48 x_1^2 + 0.50 x_2^2 \quad (5)$$

본 연구에서 수행한 반탄화 조건에서 발열량 측면에서 SF 7.0, 중량 감소율을 고려한 에너지수율 측면에서 SF 5.72의 조건이 적합함을 확인하였다. 하지만 반응표면분석에 의해 유도된 식을 바탕으로 최대 발열량, 에너지수율에 대한 반응온도, 시간의 조합으로 최적조건을 도출할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 낙엽송을 이용하여 반탄화 처리를 통한 연료적 특성을 향상시키고자 하였다. 이를 위해 최적의 반탄화 조건을 탐색하고자 반응온도와 시간을 변수로 하여 반응표면분석을 실시하였다. 반탄화 처리 후 바이오매스의 발열량이 처리 전과 비교하여 증가하였으며, 반탄화 정도가 높아질수록 처리된 바이오매스의 구성원소비는 연료적 특성이 상위의 고체연료 lignite에 가까워지는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 발열량의 증가에 비해 중량감소가 상대적으로 크게 일어나면서 반탄화 정도가 높아짐에 따라 에너지수율은 감소하는 경향을 나타냈다. 중량감소율, 발열량, 에너지수율에 대해서 반탄화 반응시간보다 반응온도 변화에 크게 영향을 받는 것을 확인하였다. 따라서 중량감소와 발열량을 고려한 반탄화 최적조건은 중심조건(SF 6.12)보다 낮은 조건이 적합할 것으로 사료된다.

References

- Hwang, B. H., Koo, J. W., Kim, Y. S., Kim, Y. S., Moon, S. P., Moon, C. K., Back, K. H., Ahn, W. Y., Lee, B. K., Lee, J. Y., Lee, H. J. and Cho, N. S., Woody Biomass. Seoul, Sunjin Moonhwasan(1998).
- Simes, H. C., Hassler, C. C. and Bean, T. H., "Wood Densification," 833, West Virginia University Extension Service, Morgantown, West Virginia(1988).
- Chen, W. H. and Kuo, P. C., "Torrefaction and Co-torrefaction Characterization of Hemicellulose, Cellulose and Lignin as Well as Torrefaction of Some Basic Constituents in Biomass," *Energy*, **36**, 803-811(2011).
- Repellin, V., Govin, A., Rolland, M. and Guyonnet, R., "Modelling Anhydrous Weight Loss of Wood Chips During Torrefaction in a Pilot Kiln," *Biomass Bioenerg.*, **34**, 602-609(2010).
- Bourgeois, J., Bartholin, M. C. and Guyonnet, R., "Thermal Treatment of Wood: Analysis of the Obtained Product," *Wood Sci. Technol.*, **23**, 303-310(1989).
- Prins, M. J., Ptasiński, K. J. and Janssen, F. J. J. G., "Torrefaction of Wood: Part 1. Weight Loss Kinetics," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **77**, 28-34(2006).
- Shang, L., Ahrenfeldt, J., Holm, J. K., Sanadi, A. R., Barsberg, S. and Thomsen, T., "Changes of Chemical and Mechanical Behavior of Torrefied Wheat Straw," *Biomass Bioenerg.*, **40**, 63-70(2012).
- Lee, J. W., Kim, Y. H., Lee, S. M. and Lee, H. W., "Torrefaction Characteristics of Wood Chip for the Production of High Energy Density Wood Pellet," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONG-HAK)*, **50**, 385-389(2012).
- Lloyd, T. A. and Wyman, C. E., "Combined Sugar Yields for Dilute Sulfuric Acid Pretreatment of Corn Stover Followed by Enzymatic Hydrolysis of the Remaining Solids," *Bioresour. Technol.*, **96**, 1967-1977(2005).
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods(1992).
- Korea Forest Service. The quality standard of wood pellet(2009).
- Lee, J. W., Kim, Y. H., Lee, S. M. and Lee, H. W., "Optimizing the Torrefaction of Mixed Softwood by Response Surface Methodology for Biomass Upgrading to High Energy Density," *Bioresour. Technol.*, **116**, 471-476(2012).
- Felfli, F. F., Luengo, C. A., Suárez, J. A. and Beatón, P. A., "Wood briquette torrefaction," *Energy Sus. Devel.*, **9**, 19-22(2005).
- Sadaka, S. and Negi, S., "Improvements of Biomass Physical and Thermochemical Characteristics via Torrefaction Process," *Environmental Progress Sustainable Energy*, **28**, 427-434(2009).
- Bergman, P. C. A., Boersma, A. R., Zwart, R. W. R. and Kiel, J. H. A., "Torrefaction for Biomass co-firing in Existing Coal-fired Power Stations," ENC-C-05-013 The Netherlands, Energy Research Center of the Netherlands(2005).
- Fengel, D., "Influence of Water on the Valency Range in Deconvoluted FTIR Spectra of Cellulose," *Holzforschung*, **47**, 103-108(1993).
- Stevanic, J. S. and Salmen, L., "Characterizing Wood Polymers in the Primary Cell Wall of Norway Spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) Using Dynamic FT-IR Spectroscopy," *Cellulose*, **15**, 285-296(2008).
- Pandey, K. K., "A Study of Chemical Structure of Soft and Hardwood and Wood Polymers by FTIR Spectroscopy," *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1969-1975(1999).
- Agarwal, U. P. and Ralph, S. A., "FT-Raman Spectroscopy of Wood: Identifying Contributions of Lignin and Carbohydrate Polymers in the Spectrum of Black Spruce (*Picea mariana*)," *Appl. Spectrosc.*, **51**, 1648-1655(1997).
- Akerholm, M. and Salmen, L., "The Oriented Structure of Lignin and Its Viscoelastic Properties Studied by Static and Dynamic FT-IR Spectroscopy," *Holzforschung*, **57**, 459-465(2003).
- Gierlinger, N., Goswami, L., Schmidt, M., Burgert, I., Coutand, C. and Rogge, T., "In situ FT-IR Microscopic Study on Enzymatic Treatment of Poplar Wood Cross-sections," *Biomacromolecules*, **9**, 2194-2201(2008).
- Liu, Q., Wang, S., Wang, K., Luo, Z. and Cen, K., "Pyrolysis of Wood Species Based on the Compositional Analysis," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**, 548-553(2009).