



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년08월12일

(11) 등록번호 10-2431476

(24) 등록일자 2022년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C10L 5/44 (2006.01) C10L 9/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C10L 5/44 (2013.01)  
C10L 9/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7031769

(22) 출원일자(국제) 2017년04월03일

심사청구일자 2020년02월20일

(85) 번역문제출일자 2018년11월01일

(65) 공개번호 10-2018-0133444

(43) 공개일자 2018년12월14일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/013990

(87) 국제공개번호 WO 2017/175733

국제공개일자 2017년10월12일

(30) 우선권주장

JP-P-2016-076441 2016년04월06일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR101171922 B1\*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김대영

(54) 발명의 명칭 바이오매스 고체 연료

### (57) 요약

비용 상승을 억제하면서, 빗물에 의한 붕괴를 억제함과 함께 배수의 COD를 저감시킨 바이오매스 고체 연료를 제공한다. 본 발명은, 원료의 바이오매스 분말을 성형한 바이오매스 고체 연료로서, 수중 침지 후, 상기 바이오매스 분말끼리의 접속 또는 접촉이 유지된다.

(52) CPC특허분류

Y02E 50/10 (2020.08)

Y02E 50/30 (2020.08)

(72) 발명자

**오오이, 노부유키**

일본 7558633 야마구치켄 우베시 오아자 고구시  
1978반지노 96 우베 고산 가부시키키가이샤 내

**히라이와, 유우스케**

일본 7558633 야마구치켄 우베시 오아자 고구시  
1978반지노 96 우베 고산 가부시키키가이샤 내

(56) 선행기술조사문헌

KR1019990037945 A\*

WO2014087949 A1\*

WO2008136477 A1

WO2016056608 A1

US07932065 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

바이오매스를 수증기 폭쇄(爆碎)함으로써 얻어지는 바이오매스 분말을 포함하지 않는 바이오매스 분말을 성형하여 미가열 괴상물로 만들고, 이 미가열 괴상물을 가열하여 얻어지는 바이오매스 고체 연료로서,

수중 침지 후, 바이오매스 분말끼리의 접속 또는 접착이 유지되며,

상기 바이오매스 고체 연료를 수중에 침지시켰을 때의 침지수의 COD(화학적 산소 요구량)가 3000ppm 이하이고,

바인더를 포함하지 않으며, 또한,

하기 조건 (a1) 내지 (f1) 중 어느 하나를 충족하는 것을 특징으로 하는 바이오매스 고체 연료;

조건 (a1): 상기 바이오매스 분말은 고무나무를 원료로 하고, BET 비표면적이  $0.43\text{m}^2/\text{g}$  내지  $0.80\text{m}^2/\text{g}$ 임;

조건 (b1): 상기 바이오매스 분말은 아카시아를 원료로 하고, BET 비표면적이  $0.32\text{m}^2/\text{g}$  내지  $0.60\text{m}^2/\text{g}$ 임;

조건 (c1): 상기 바이오매스 분말은 메란티를 원료로 하고, BET 비표면적이  $0.30$  내지  $0.45\text{m}^2/\text{g}$ 임;

조건 (d1): 상기 바이오매스 분말은 유칼립투스를 원료로 하고, BET 비표면적이  $0.135\text{m}^2/\text{g}$  내지  $0.210\text{m}^2/\text{g}$ 임;

조건 (e1): 상기 바이오매스 분말은 티크를 원료로 하고, BET 비표면적이  $0.355\text{m}^2/\text{g}$  내지  $0.550\text{m}^2/\text{g}$ 임;

조건 (f1): 상기 바이오매스 분말은, 낙엽송, 스프루스 및 자작나무의 혼합물을 원료로 하고, BET 비표면적이  $0.150\text{m}^2/\text{g}$  내지  $0.250\text{m}^2/\text{g}$ 임.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 연료비(고정 탄소/휘발분)가  $0.15$  내지  $1.50$ , 건조 기준 고위발열량(dry-basis higher heating value)이  $4500$  내지  $7000(\text{kcal}/\text{kg-dry})$ , 산소 O와 탄소 C의 몰비 O/C가  $0.1$  내지  $0.7$ , 수소 H와 탄소 C의 몰비 H/C가  $0.70$  내지  $1.40$ 인 것

을 특징으로 하는 바이오매스 고체 연료.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 수중 침지 후의 평형 수분이  $10$  내지  $65\text{wt}\%$ 인 것

을 특징으로 하는 바이오매스 고체 연료.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 수중 침지 후의 직경 팽창률이  $20\%$  이하인 것

을 특징으로 하는 바이오매스 고체 연료.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 수중 침지 후의 길이 팽창률이  $10\%$  이하인 것

을 특징으로 하는 바이오매스 고체 연료.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 수중 침지 후의 부피 팽창률이  $160\%$  이하인 것

을 특징으로 하는 바이오매스 고체 연료.

#### 청구항 7

바이오매스를 수증기 폭쇄함으로써 얻어지는 바이오매스 분말을 포함하지 않는 바이오매스 분말을 성형하여 미

가열 과상물을 얻는 성형 공정과,

상기 미가열 과상물을 가열하고 가열 완료 고체물을 얻는 가열 공정

을 가지며,

상기 가열 완료 고체물을 바이오매스 고체 연료로 하는 바이오매스 고체 연료의 제조 방법으로서,

상기 가열 공정에서의 가열 온도는 150℃ 내지 400℃이고,

연료비(고정 탄소/휘발분)가 0.15 내지 1.50, 건조 기준 고위발열량이 4500 내지 7000(kcal/kg-dry), 산소 O와 탄소 C의 몰비 O/C가 0.1 내지 0.7, 수소 H와 탄소 C의 몰비 H/C가 0.70 내지 1.40인, 제1항에 기재된 바이오매스 고체 연료의 제조 방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 미가열 과상물의 벌크 밀도를 A, 상기 가열 완료 고체물의 벌크 밀도를 B라 하면,

$B/A=0.6$  내지 1인 것

을 특징으로 하는 바이오매스 고체 연료의 제조 방법.

#### 청구항 9

제7항에 있어서, 상기 미가열 과상물의 HGI(하드그로브 분쇄성 지수)를 H1, 상기 가열 완료 고체물의 HGI를 H2라 하면,  $H2/H1=1.1$  내지 4.0인 것

을 특징으로 하는 바이오매스 고체 연료의 제조 방법.

#### 청구항 10

삭제

#### 청구항 11

삭제

#### 청구항 12

삭제

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 바이오매스 고체 연료에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 종래, 목질계 바이오매스를 성형한 고체 연료가 알려져 있지만, 옥외 저장 시의 빗물 등에 의해 붕괴되어 버리기 때문에 취급이 곤란해지고, 또한 타르 등의 유기물이 용출되기 때문에 배수의 COD(화학적 산소 요구량)가 증가되어 버린다는 문제가 있었다. 그 때문에 특허문헌 1에 있어서는, 식물계 원료를 수증기 폭쇄(爆碎)시킨 후에 성형, 가열을 행함으로써, 바인더 등을 사용하지 않고 저장 시의 빗물 등에 의해서도 붕괴되지 않으며, 또한 타르분 용출을 방지하여, 배수의 COD를 저감시킨 고체 연료를 얻고 있다.

### 선행기술문헌

### 특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2014/087949호 팜플릿

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0004] 그러나 상기 종래 기술에 있어서는, 수증기 폭쇄의 공정을 요하기 때문에, 비용 상승을 초래하고 있었다.

[0005] 본 발명은 이 문제를 해결하기 위해서 이루어진 것이며, 그 목적으로 하는 바는, 비용 상승을 억제하면서, 빗물에 의한 붕괴를 억제함과 함께 배수의 COD를 저감시킨 바이오매스 고체 연료를 제공하는 데 있다.

### 과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 바이오매스 고체 연료는, 원료의 바이오매스 분말을 성형한 바이오매스 고체 연료로서, 수중 침지 후, 상기 바이오매스 분말끼리의 접촉 또는 접착이 유지되는 것이다.

### 발명의 효과

[0007] 본 발명에 따르면, 수증기 폭쇄 공정이나 바인더 등을 사용하지 않고, 비용 상승을 억제하며, 빗물에 의한 붕괴를 억제함과 함께 배수의 COD를 저감시킨 바이오매스 고체 연료를 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0008] 도 1은 고체 연료의 BET 비표면적을 나타내는 도면이다.  
 도 2는 고체 연료 표면의 평균 세공 직경을 나타내는 도면이다.  
 도 3은 고체 연료 표면의 전체 세공 용적을 나타내는 도면이다.  
 도 4는 PBT에 있어서의 고(固) 가교 발달의 메커니즘(추정)을 나타내는 도면이다.  
 도 5는 고체 연료의 펠릿의 외표면의 FT-IR 분석 결과를 나타내는 도면이다.  
 도 6은 고체 연료의 펠릿의 단면 중심의 FT-IR 분석 결과를 나타내는 도면이다.  
 도 7은 고체 연료의 아세톤 추출액의 FT-IR 분석 결과를 나타내는 도면이다.  
 도 8은 고체 연료의 아세톤 추출 후의 고체 FT-IR 분석 결과를 나타내는 도면이다.  
 도 9는 고체 연료의 아세톤 추출액의 GC-MS 분석 결과를 나타내는 도면이다.  
 도 10은 고체 연료를 생리 식염수에 침지시킨 후의 펠릿 형상을 나타내는 도면이다.  
 도 11은 고체 연료를 생리 식염수에 침지시키기 전과 후의 나트륨 분포를 나타내는 도면이다.  
 도 12는 고체 연료의 TG를 나타내는 도면이다.  
 도 13은 고체 연료의 DTA를 나타내는 도면이다.  
 도 14는 고체 연료 e의 분화시험의 결과를 나타내는 도면이다.  
 도 15는 고체 연료 f의 분화시험의 결과를 나타내는 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 본 발명의 바이오매스 고체 연료는, 원료의 바이오매스 분말을 성형한 바이오매스 고체 연료로서, 수중 침지 후, 상기 바이오매스 분말끼리의 접촉 또는 접착이 유지되는 것이다.

[0010] 본 발명의 바이오매스 고체 연료의 일 형태는, 연료비(고정 탄소/휘발분)가, 바람직하게는 0.15 내지 1.50, 보다 바람직하게는 0.17 내지 1.50, 더욱 바람직하게는 0.20 내지 1.50, 건조 기준 고위발열량이, 바람직하게는 4500 내지 7000(kcal/kg), 보다 바람직하게는 4700 내지 7000(kcal/kg), 산소 O와 탄소 C의 몰비 O/C가 바람직하게는 0.1 내지 0.7, 수소 H와 탄소 C의 몰비 H/C가 0.70 내지 1.40에 있는 것이 바람직하다. 바이오매스 고체 연료의 물성값이 해당 범위 내에 있음으로써, 저장 시의 배수 중의 COD를 저감시키면서 분화를 저감시키고,

저장 시의 취급성을 향상시킬 수 있다. 본 발명의 고체 연료는, 바이오매스를 파쇄 후 분쇄하고, 부스러기 또는 분말상이 된 바이오매스 분말을 압축·성형하여 괴상물로 만드는 성형 공정, 성형 공정 후의 괴상물을 가열하는 가열 공정을 거쳐 얻어진 성형 완료 고체물을 연료로 하는 것이다(후술하는 PBT에 상당함). 본 발명의 바이오매스 고체 연료는, 예를 들어 원료로서 사용하는 바이오매스의 수종(樹種), 그 부위, 가열 공정에서의 가열 온도(도면 중 고체 온도라고 기재하는 경우가 있음) 등을 조정함으로써, 바람직한 성상(예를 들어 내수성, 분쇄성)의 것을 얻을 수 있다. 또한 본 명세서에 있어서의 공업 분석값, 원소 분석값, 고위발열량은 JIS M 8812, 8813, 8814에 기초한다.

[0011] 또한 본 발명의 바이오매스 고체 연료의 일 형태는, 고무나무, 아카시아, 메란티, 유칼립투스 및 티크로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 원료의 바이오매스 분말 또는 낙엽송, 스프루스 및 자작나무의 혼합물을 원료로 하는 바이오매스 분말을 성형한 것이다. 낙엽송, 스프루스 및 자작나무는 각각 단독으로 원료의 바이오매스로서 사용해도 되지만, 이들의 혼합물인 것이 바람직하다. 상기한 바이오매스를 파쇄 후 분쇄하여, 부스러기 또는 분말상이 된 바이오매스 분말을 압축·성형하여 괴상물로 하는 성형 공정, 성형 공정 후의 괴상물을 가열하는 가열 공정을 거쳐 얻어진 성형 완료 고체물을 연료로 하는 것이다(후술하는 PBT에 상당). 본 발명의 바이오매스 고체 연료는, 수증기폭쇄의 공정 및 바인더를 요하지 않기 때문에, 비용 상승을 억제할 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서는, 원료인 바이오매스를 간단히 「원료」 또는 「바이오매스」라고도 기재하고, 성형 공정에 의해 얻어지고, 가열 공정 전의 괴상물을 「미가열 괴상물」이라고도 기재하고, 바이오매스 고체 연료를 간단히 「고체 연료」라고도 기재한다.

[0012] 또한, 원료로서, 상기 이외의 그 밖의 수종을 추가로 포함해도 된다. 본 발명의 일 형태에 있어서는, 원료의 바이오매스의 총중량 중, 고무나무, 아카시아, 메란티, 유칼립투스, 티크, 낙엽송, 스프루스, 및 자작나무 합계의 함유량이 50중량% 이상인 것이 바람직하고, 80중량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 100중량%여도 된다.

[0013] 상술한 바와 같이, 본 발명의 바이오매스 고체 연료는, 성형 공정과 이것에 이어지는 가열 공정을 포함하는 방법에 의해 제조된다. 성형 공정에서는, 공지된 성형 기술을 사용하여 괴상물로 만든다. 괴상물은 펠릿 또는 브리켓(briquette)인 것이 바람직하고, 크기는 임의이다. 가열 공정에서는, 성형된 괴상물을 가열한다.

[0014] 가열 공정 후에 얻어진 바이오매스 고체 연료는, 수중에 침지시켰을 때의 침지수의 COD(화학적 산소 요구량)가, 3000ppm 이하인 것이 바람직하다. 또한, 바이오매스 고체 연료는, (가열 공정 후의 바이오매스 고체 연료의 COD/미가열 바이오매스 고체 연료의 COD)로 표시되는 COD비가, 1.00 이하인 것이 바람직하고, 0.98 이하인 것이 보다 바람직하다. 여기서, 바이오매스 고체 연료를 수중에 침지시켰을 때의 침지수의 COD(화학적 산소 요구량)(간단히, 「COD」라고도 기재함)는, COD 측정용 침지수 시료의 제조를 1973년 일본 환경청 고시 제13호(가) 산업 폐기물에 포함되는 금속 등의 검정 방법에 따라 행하고, JIS K0102(2010)-17에 의해 분석한 COD값을 말한다.

[0015] 또한, 가열 공정 후에 얻어진 바이오매스 고체 연료는, JIS M 8801에 기초하는 분쇄성 지수(HGI)가, 15 이상 70 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 이상 60 이하이다. 또한, BET 비표면적이 0.11m<sup>2</sup>/g 내지 0.80 m<sup>2</sup>/g인 것이 바람직하고, 0.15m<sup>2</sup>/g 내지 0.80m<sup>2</sup>/g인 것이 보다 바람직하고, 0.3 내지 0.8m<sup>2</sup>/g인 것이 더욱 바람직하고, 0.3 내지 0.7m<sup>2</sup>/g인 것이 보다 더욱 바람직하다. 또한, 수중 침지 후의 평형 수분이 10 내지 65wt%인 것이 바람직하고, 15 내지 65wt%인 것이 보다 바람직하고, 15 내지 50wt%인 것이 더욱 바람직하고, 15 내지 45wt%인 것이 더욱 바람직하다.

[0016] 본 발명의 바이오매스 고체 연료의 제조 방법은, 파쇄 및 분쇄된 바이오매스의 바이오매스 분말을 성형하여 미가열 괴상물을 얻는 성형 공정과, 해당 미가열 괴상물을 가열하여 가열 완료 고체물을 얻는 가열 공정을 갖고, 가열 공정에서의 가열 온도는 150℃ 내지 400℃인 것이 바람직하다. 가열 공정의 온도를 이 범위로 함으로써, 상기 특성을 갖는 바이오매스 고체 연료가 얻어진다. 이 가열 온도는 원료가 되는 바이오매스 및 괴상물의 형상, 크기에 의해 적절하게 결정되지만, 150 내지 400℃가 바람직하고, 200 내지 350℃가 보다 바람직하고, 230 내지 300℃가 더욱 바람직하고, 230 내지 290℃가 특히 바람직하다. 또한, 가열 공정에서의 가열 시간은, 특별히 한정되지 않지만, 0.2 내지 3시간이 바람직하다.

[0017] 바이오매스 분말의 입경은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 평균 약100 내지 3000 $\mu$ m, 보다 바람직하게는 평균 400 내지 1000 $\mu$ m이다. 또한, 바이오매스 분말의 입경의 측정 방법은 공지된 측정 방법을 사용해도 된다. 후술하는 바와 같이 본 발명의 바이오매스 고체 연료(PBT)에 있어서는 고 가교에 의해 바이오매스 분말끼리의 접촉 또는 접착이 유지되기 때문에, 성형 가능한 범위라면 바이오매스 분말끼리의 입경은 특별히 한정하지 않는다. 또한 미분쇄는 비용 상승 요인이 되기 때문에, 비용과 성형성을 양립 가능한 범위의 입경이라면 공지된 범

위일 수 있다.

- [0018] 가열 공정 전의 미가열 피상물의 벌크 밀도를 A, 가열 공정 후의 가열 완료 고체물의 벌크 밀도를 B라 하면,  $B/A=0.6$  내지 1인 것이 바람직하다. 벌크 밀도 A의 값은 바이오매스 분말을 성형하여 미가열 피상물이 얻어지는 공지된 범위라면 특별히 한정되지 않는다. 또한 원료 바이오매스의 종류에 따라서도 벌크 밀도는 변화되기 때문에 적절하게 설정되어도 된다. 벌크 밀도는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다. 또한, 미가열 피상물의 HGI(JIS M8801의 하드그로브 분쇄성 지수)를 H1, 상기 가열 완료 고체물의 HGI를 H2라 하면,  $H2/H1$ 이 1.1 내지 4.0인 것이 바람직하고, 1.1 내지 2.5인 것이 보다 바람직하다.  $B/A$ (벌크 밀도비)와  $H2/H1$ (HGI비) 중 어느 것 또는 양쪽 값이 이 범위가 되도록 가열을 행함으로써, 저장 시의 배수 중의 COD를 저감시키면서 분화를 저감시키고, 저장 시의 취급성을 향상시킨 바이오매스 고체 연료를 얻을 수 있다.
- [0019] 본 발명의 고체 연료는, 수중 침지 전후의 길이 및/또는 직경은 20% 이하의 팽창률인 것이 바람직하고, 부피 팽창률은 약173% 이하인 것이 바람직하고, 160% 이하인 것이 보다 바람직하다. 직경, 길이의 팽창률이 15% 이하, 부피 팽창률은 약152% 이하이면 보다 바람직하다. 직경, 길이의 팽창률이 13% 이하, 부피 팽창률은 약 140% 이하이면 더욱 바람직하다. 직경, 길이의 팽창률이 11% 이하, 부피 팽창률은 약137% 이하이면 보다 더욱 바람직하다. 길이 팽창률이 10% 이하인 것이 보다 더욱 바람직하다. 이와 같이 수중 침지 후의 팽창률이 일정한 범위 내에 있는 것으로, 본 발명의 바이오매스 고체 연료는 침지에 의해서도 붕괴되지 않고, 내수성을 갖는다. 길이 팽창률, 직경 팽창률, 부피 팽창률은 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0020] 또한, 바이오매스 고체 연료의 특성은, 원료로서 사용하는 바이오매스의 수중에 따라 적합한 범위를 정해지는데, 이하, 본 발명에서 사용한 바이오매스 원료의 종류와 얻어진 고체 연료(후술하는 PBT에 상당)의 성상 및 그의 제조 방법에 대하여, 바람직한 범위를 각각 기재하지만, 이들은 일례에 지나지 않고, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0021] [원료 바이오매스의 종류와 고체 연료의 성상]
- [0022] (고무나무: 고체 연료 a)
- [0023] 본 발명의 일 형태로서, 원료가 고무나무일 경우의 바이오매스 고체 연료(이하, 고체 연료 a라고 기재하는 경우가 있음)의 성상은 이하와 같다.
- [0024] COD에 대해서는 2500ppm 이하가 바람직하고, 1100ppm 이하가 보다 바람직하고, 600ppm 이하가 더욱 바람직하며, COD비는 1.00 이하가 바람직하고, 0.60 이하가 보다 바람직하고, 0.55 이하가 더욱 바람직하다.
- [0025] 수중 침지 후의 평형 수분(실시예의 고체 수분에 해당함)에 대해서는 15wt% 내지 45wt%인 것이 바람직하고, 15wt% 내지 40wt%인 것이 보다 바람직하고, 15wt% 내지 32wt%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0026] BET 비표면적은  $0.43\text{m}^2/\text{g}$  내지  $0.80\text{m}^2/\text{g}$ 인 것이 바람직하고,  $0.44\text{m}^2/\text{g}$  내지  $0.80\text{m}^2/\text{g}$ 인 것이 보다 바람직하고,  $0.47\text{m}^2/\text{g}$  내지  $0.80\text{m}^2/\text{g}$ 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0027] HGI에 대해서는 30 내지 70이 바람직하고, 35 내지 70이 보다 바람직하고, 45 내지 70이 더욱 바람직하다. HGI 비(후술)에 대해서는 1.5 내지 4.0이 바람직하고, 2.0 내지 4.0이 보다 바람직하고, 2.5 내지 4.0이 더욱 바람직하다.
- [0028] 연료비에 대해서는 0.20 내지 1.50이 바람직하고, 0.25 내지 1.50이 보다 바람직하다.
- [0029] 건조 기준 고위발열량은 4700 내지 7000kcal/kg이 바람직하고, 5000 내지 7000kcal/kg이 보다 바람직하고, 5100 내지 7000kcal/kg이 더욱 바람직하다.
- [0030] 산소 O와 탄소 C의 몰비 O/C는 0.10 내지 0.65가 바람직하고, 0.15 내지 0.60이 보다 바람직하다. 수소 H와 탄소 C의 몰비 H/C는 0.70 내지 1.38이 바람직하고, 0.70 내지 1.35가 보다 바람직하다.
- [0031] 직경 팽창률에 대해서는, 20% 이하가 바람직하고, 15% 이하가 보다 바람직하고, 5% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0032] 길이 팽창률에 대해서는, 10% 이하가 바람직하고, 7% 이하가 보다 바람직하고, 4% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0033] 부피 팽창률에 대해서는, 158% 이하가 바람직하고, 142% 이하가 보다 바람직하고, 115% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0034] 이상, 고체 연료 a의 성상에 있어서의 바람직한 범위를 기재했다.

- [0035] 또한 고체 연료 a를 제조할 때, 가열 공정에서의 가열 온도는, 230 내지 350℃가 바람직하고, 250 내지 300℃가 더욱 바람직하고, 255 내지 290℃가 더욱 바람직하다.
- [0036] (아카시아: 고체 연료 b)
- [0037] 본 발명의 일 형태로서, 원료가 아카시아 목질부일 경우의 바이오매스 고체 연료(이하, 고체 연료 b라고 기재하는 경우가 있음)의 성상은 이하와 같다.
- [0038] COD에 대해서는 400ppm 이하가 바람직하고, 350ppm 이하가 보다 바람직하고, 250ppm 이하가 더욱 바람직하고, COD비는 1.00 이하가 바람직하고, 0.98 이하가 보다 바람직하고, 0.81 이하가 더욱 바람직하다.
- [0039] 수중 침지 후의 평형 수분에 대해서는 15wt % 내지 30wt %인 것이 바람직하고, 18wt % 내지 27wt %인 것이 보다 바람직하고, 18wt % 내지 24wt %인 것이 더욱 바람직하다.
- [0040] HGI는 20 내지 70이 바람직하고, 35 내지 65가 보다 바람직하고, 40 내지 65가 더욱 바람직하다.
- [0041] BET 비표면적은 0.32m<sup>2</sup>/g 내지 0.60m<sup>2</sup>/g인 것이 바람직하고, 0.35m<sup>2</sup>/g 내지 0.60m<sup>2</sup>/g인 것이 보다 바람직하고, 0.35m<sup>2</sup>/g 내지 0.55m<sup>2</sup>/g인 것이 더욱 바람직하다.
- [0042] 연료비에 대해서는 0.21 내지 0.90이 바람직하고, 0.21 내지 0.88이 보다 바람직하고, 0.21 내지 0.85가 더욱 바람직하다.
- [0043] 건조 기준 고위발열량은 4790 내지 7000kcal/kg이 바람직하고, 4800 내지 7000kcal/kg이 보다 바람직하고, 4900 내지 6500kcal/kg이 더욱 바람직하다.
- [0044] 산소 O와 탄소 C의 몰비 O/C는 0.25 내지 0.62가 바람직하고, 0.28 내지 0.61이 보다 바람직하고, 0.30 내지 0.61이 더욱 바람직하다.
- [0045] 수소 H와 탄소 C의 몰비 H/C는 0.80 내지 1.30이 바람직하고, 0.90 내지 1.30이 보다 바람직하고, 0.90 내지 1.29가 더욱 바람직하다.
- [0046] 직경 팽창률에 대해서는, 15% 이하가 바람직하고, 9% 이하가 보다 바람직하고, 7% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0047] 길이 팽창률에 대해서는, 8% 이하가 바람직하고, 5% 이하가 보다 바람직하고, 4% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0048] 부피 팽창률에 대해서는, 143% 이하가 바람직하고, 127% 이하가 보다 바람직하고, 119% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0049] 이상, 고체 연료 b의 성상에 있어서의 바람직한 범위를 기재했다.
- [0050] 또한 고체 연료 b를 제조할 때, 가열 공정에서의 가열 온도는, 200 내지 350℃가 바람직하고, 220 내지 300℃가 보다 바람직하고, 230 내지 290℃가 더욱 바람직하다.
- [0051] (메란티: 고체 연료 c)
- [0052] 본 발명의 일 형태로서, 원료가 메란티인 경우의 바이오매스 고체 연료(이하, 고체 연료 c라고 기재하는 경우가 있음)의 성상은 이하와 같다.
- [0053] COD는 550ppm 이하가 바람직하고, 500ppm 이하가 보다 바람직하고, 300ppm 이하가 더욱 바람직하고, COD비는 0.98 이하가 바람직하고, 0.89 이하가 보다 바람직하고, 0.54 이하가 더욱 바람직하다.
- [0054] 수중 침지 후의 평형 수분에 대해서는 15wt % 내지 30wt %인 것이 바람직하고, 15wt % 내지 27wt %인 것이 보다 바람직하고, 17wt % 내지 26wt %인 것이 더욱 바람직하다.
- [0055] HGI는 25 내지 70인 것이 바람직하고, 30 내지 70인 것이 보다 바람직하고, 30 내지 60인 것이 더욱 바람직하다.
- [0056] BET 비표면적은, 0.30 내지 0.45m<sup>2</sup>/g인 것이 바람직하고, 0.30 내지 0.41m<sup>2</sup>/g인 것이 보다 바람직하고, 0.33 내지 0.40m<sup>2</sup>/g인 것이 더욱 바람직하다.
- [0057] 연료비에 대해서는 0.19 내지 0.80이 바람직하고, 0.20 내지 0.80가 보다 바람직하고, 0.20 내지 0.50이 더욱 바람직하고, 0.21 내지 0.5가 특히 바람직하다.
- [0058] 건조 기준 고위발열량은 4800 내지 7000kcal/kg이 바람직하고, 4800 내지 6500kcal/kg이 보다 바람직하고,

4900 내지 6000kcal/kg이 더욱 바람직하다.

- [0059] 산소 O와 탄소 C의 몰비 O/C는 0.30 내지 0.62가 바람직하고, 0.30 내지 0.61이 보다 바람직하고, 0.35 내지 0.61이 더욱 바람직하다.
- [0060] 수소 H와 탄소 C의 몰비 H/C는 0.90 내지 1.30이 바람직하고, 0.95 내지 1.30이 보다 바람직하고, 1.00 내지 1.30이 더욱 바람직하다.
- [0061] 직경 팽창률에 대해서는, 15% 이하가 바람직하고, 12% 이하가 보다 바람직하고, 10% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0062] 길이 팽창률에 대해서는, 10% 이하가 바람직하고, 8% 이하가 보다 바람직하고, 6% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0063] 부피 팽창률에 대해서는, 145% 이하가 바람직하고, 135% 이하가 보다 바람직하고, 128% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0064] 이상, 고체 연료 c의 성상에 있어서의 바람직한 범위를 기재했다.
- [0065] 또한 고체 연료 c를 제조할 때, 가열 공정에서의 가열 온도는 200 내지 350℃가 바람직하고, 220 내지 300℃가 보다 바람직하고, 230 내지 290℃가 더욱 바람직하다.
- [0066] (유칼립투스: 고체 연료 d)
- [0067] 본 발명의 일 형태로서, 원료가 유칼립투스일 경우의 바이오매스 고체 연료(이하, 고체 연료 d라고 기재하는 경우가 있음)의 성상은 이하와 같다.
- [0068] COD에 대해서는 900ppm 이하가 바람직하고, 800ppm 이하가 보다 바람직하고, 650ppm 이하가 더욱 바람직하고, COD비는 0.95 이하가 바람직하고, 0.84 이하가 보다 바람직하고, 0.68 이하가 더욱 바람직하다.
- [0069] 수중 침지 후의 평형 수분(실시예의 고체 수분에 해당함)에 대해서는 13wt% 내지 25wt%인 것이 바람직하고, 15wt% 내지 24wt%인 것이 보다 바람직하고, 15wt% 내지 23wt%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0070] BET 비표면적은 0.135m<sup>2</sup>/g 내지 0.210m<sup>2</sup>/g인 것이 바람직하고, 0.140m<sup>2</sup>/g 내지 0.210m<sup>2</sup>/g인 것이 보다 바람직하고, 0.150m<sup>2</sup>/g 내지 0.195m<sup>2</sup>/g인 것이 더욱 바람직하다.
- [0071] HGI에 대해서는 25 내지 50이 바람직하고, 27 내지 45가 보다 바람직하고, 30 내지 40이 더욱 바람직하다. HGI 비(후술)에 대해서는 1.1 내지 4.0이 바람직하고, 1.4 내지 2.3이 보다 바람직하고, 1.5 내지 2.0이 더욱 바람직하다.
- [0072] 연료비에 대해서는, 0.18 내지 0.60이 바람직하고, 0.19 내지 0.50이 보다 바람직하고, 0.23 내지 0.44가 더욱 바람직하다.
- [0073] 건조 기준 고위발열량은, 4690 내지 6000kcal/kg이 바람직하고, 4900 내지 5700kcal/kg이 보다 바람직하고, 5000 내지 5600kcal/kg이 더욱 바람직하다.
- [0074] 산소 O와 탄소 C의 몰비 O/C는, 0.35 내지 0.65가 바람직하고, 0.40 내지 0.63이 보다 바람직하고, 0.45 내지 0.59가 더욱 바람직하다. 수소 H와 탄소 C의 몰비 H/C는, 1.00 내지 1.24가 바람직하고, 1.05 내지 1.24가 보다 바람직하고, 1.05 내지 1.169가 더욱 바람직하다.
- [0075] 직경 팽창률에 대해서는, 8.0% 이하가 바람직하고, 7.0% 이하가 보다 바람직하고, 6.0% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0076] 길이 팽창률에 대해서는, 6.0% 이하가 바람직하고, 5.5% 이하가 보다 바람직하고, 4.5% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0077] 부피 팽창률에 대해서는, 127% 이하가 바람직하고, 121% 이하가 보다 바람직하고, 117% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0078] 이상, 고체 연료 d의 성상에 있어서의 바람직한 범위를 기재했다.
- [0079] 또한 고체 연료 d를 제조할 때, 가열 공정에서의 가열 온도는, 200 내지 350℃가 바람직하고, 220 내지 300℃가 더욱 바람직하고, 231 내지 265℃가 더욱 바람직하다.

- [0080] (틱크: 고체 연료 e)
- [0081] 본 발명의 일 형태로서, 원료가 틱크일 경우의 바이오매스 고체 연료(이하, 고체 연료 e라고 기재하는 경우가 있음)의 성상은 이하와 같다.
- [0082] COD에 대해서는 1500ppm 이하가 바람직하고, 1200ppm 이하가 보다 바람직하고, 1000ppm 이하가 더욱 바람직하고, COD비는 0.75 이하가 바람직하고, 0.60 이하가 보다 바람직하고, 0.50 이하가 더욱 바람직하다.
- [0083] 수중 침지 후의 평형 수분(실시예의 고체 수분에 해당함)에 대해서는 15wt% 내지 30wt%인 것이 바람직하고, 17wt% 내지 29wt%인 것이 보다 바람직하고, 17wt% 내지 28wt%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0084] BET 비표면적은  $0.355\text{m}^2/\text{g}$  내지  $0.550\text{m}^2/\text{g}$ 인 것이 바람직하고,  $0.425\text{m}^2/\text{g}$  내지  $0.530\text{m}^2/\text{g}$ 인 것이 보다 바람직하고,  $0.430\text{m}^2/\text{g}$  내지  $0.490\text{m}^2/\text{g}$ 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0085] HGI는 21 내지 45가 바람직하고, 22 내지 40이 보다 바람직하고, 25 내지 38이 더욱 바람직하다. HGI비(후술)에 대해서는 1.1 내지 4.0이 바람직하고, 1.1 내지 2.0이 보다 바람직하고, 1.3 내지 1.9가 더욱 바람직하다.
- [0086] 연료비에 대해서는, 0.23 내지 0.60이 바람직하고, 0.27 내지 0.55가 보다 바람직하고, 0.27 내지 0.49가 더욱 바람직하다.
- [0087] 건조 기준 고위발열량은, 4600 내지 6000kcal/kg이 바람직하고, 4780 내지 5500kcal/kg이 보다 바람직하고, 4800 내지 5350kcal/kg이 더욱 바람직하다.
- [0088] 산소 O와 탄소 C의 몰비 O/C는, 0.40 내지 0.65가 바람직하고, 0.40 내지 0.58이 보다 바람직하고, 0.45 내지 0.58이 더욱 바람직하다. 수소 H와 탄소 C의 몰비 H/C는, 1.0 내지 1.3이 바람직하고, 1.05 내지 1.26이 보다 바람직하고, 1.10 내지 1.25가 더욱 바람직하다.
- [0089] 직경 팽창률에 대해서는, 15.0% 이하가 바람직하고, 12.0% 이하가 보다 바람직하고, 11.0% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0090] 길이 팽창률에 대해서는, 6.0% 이하가 바람직하고, 4.5% 이하가 보다 바람직하고, 4.0% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0091] 부피 팽창률에 대해서는, 140% 이하가 바람직하고, 131% 이하가 보다 바람직하고, 128% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0092] 이상, 고체 연료 e의 성상에 있어서의 바람직한 범위를 기재했다.
- [0093] 또한 고체 연료 e를 제조할 때, 가열 공정에서의 가열 온도는, 200 내지 350℃가 바람직하고, 230 내지 300℃가 더욱 바람직하고, 235 내지 269℃가 더욱 바람직하다.
- [0094] (낙엽송, 스프루스 및 자작나무의 혼합물: 고체 연료 f)
- [0095] 본 발명의 일 형태로서, 원료가 낙엽송과 스프루스와 자작나무의 혼합물인 경우의 바이오매스 고체 연료(이하, 고체 연료 f라고 기재하는 경우가 있음)의 성상은 이하와 같다. 낙엽송, 스프루스 및 자작나무의 혼합 비율은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 중량비로, 낙엽송:스프루스:자작나무=30 내지 70:25 내지 65:0 내지 25로 혼합해도 된다.
- [0096] COD에 대해서는 1200ppm 이하가 바람직하고, 1000ppm 이하가 보다 바람직하고, 850ppm 이하가 더욱 바람직하고, COD비는 0.33 이하가 바람직하고, 0.28 이하가 보다 바람직하고, 0.24 이하가 더욱 바람직하다.
- [0097] 수중 침지 후의 평형 수분에 대해서는 15wt% 내지 30wt%인 것이 바람직하고, 15wt% 내지 28wt%인 것이 보다 바람직하고, 15wt% 내지 27wt%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0098] BET 비표면적은  $0.150\text{m}^2/\text{g}$  내지  $0.250\text{m}^2/\text{g}$ 인 것이 바람직하고,  $0.160\text{m}^2/\text{g}$  내지  $0.250\text{m}^2/\text{g}$ 인 것이 보다 바람직하고,  $0.170\text{m}^2/\text{g}$  내지  $0.250\text{m}^2/\text{g}$ 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0099] HGI는 18 내지 45가 바람직하고, 21 내지 40이 보다 바람직하고, 22 내지 35가 더욱 바람직하다. HGI비(후술)에 대해서는 1.1 내지 4.0이 바람직하고, 1.2 내지 2.4가 보다 바람직하고, 1.2 내지 2.2가 더욱 바람직하다.
- [0100] 연료비에 대해서는, 0.165 내지 0.35가 바람직하고, 0.17 내지 0.35가 보다 바람직하고, 0.18 내지 0.30이 더욱 바람직하다.

- [0101] 건조 기준 고위발열량은, 4800 내지 6000kcal/kg이 바람직하고, 4900 내지 5700kcal/kg이 보다 바람직하고, 5000 내지 5500kcal/kg이 더욱 바람직하다.
- [0102] 산소 O와 탄소 C의 몰비 O/C는, 0.45 내지 0.64가 바람직하고, 0.47 내지 0.62가 보다 바람직하고, 0.50 내지 0.61이 더욱 바람직하다. 수소 H와 탄소 C의 몰비 H/C는, 1.0 내지 1.3이 바람직하고, 1.1 내지 1.3이 보다 바람직하고, 1.10 내지 1.29가 더욱 바람직하다.
- [0103] 직경 팽창률에 대해서는, 15.0% 이하가 바람직하고, 13.0% 이하가 보다 바람직하고, 10.0% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0104] 길이 팽창률에 대해서는, 7.0% 이하가 바람직하고, 6.0% 이하가 보다 바람직하고, 4.5% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0105] 부피 팽창률에 대해서는, 142% 이하가 바람직하고, 135% 이하가 보다 바람직하고, 126% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0106] 이상, 고체 연료 f의 성상에 있어서의 바람직한 범위를 기재했다.
- [0107] 또한 고체 연료 f를 제조할 때, 가열 공정에서의 가열 온도는, 200 내지 350℃가 바람직하고, 230 내지 310℃가 더욱 바람직하고, 240 내지 300℃가 더욱 바람직하다.
- [0108] 본 발명자들은, 바이오매스 고체 연료의 제조 방법에 있어서, 성형 공정 후, 미가열 피상물을 가열하는 가열 공정을 행하는 공정 순서에 의해, 바인더를 사용하지 않고 원료인 바이오매스 유래의 성분을 사용하여 바이오매스 분말끼리의 접촉 또는 접착이 유지되어, 수중 침지에 의해서도 붕괴되지 않는 내수성이 높은 바이오매스 고체 연료를 제조할 수 있다고 추정하고 있다. 본 발명자들의 해석에 의해, 바이오매스 고체 연료가 내수성을 획득하는 메커니즘에 대하여 하기 지견이 얻어졌다.
- [0109] 본 발명자는, 제조 방법이 상이한 3종류의 바이오매스 고체 연료, 구체적으로는, 분쇄된 바이오매스를 성형한 미가열의 고체 연료(White Pellet: 「WP」라고 기재하는 경우가 있음), 및 분쇄된 바이오매스를 성형한 후 가열하여 얻어진 고체 연료(Pelletizing Before Torrefaction: 「PBT」라고 기재하는 경우가 있음)에 대하여, FT-IR 분석, GC-MS 분석, SEM에 의한 관찰 등을 행하고, 바이오매스 고체 연료의 내수성의 메커니즘에 대하여 해석을 행했다. 또한 WP, PBT 중 어느 것에 있어서도 바인더는 사용되지 않는다. 도 5 내지 8에 바이오매스 고체 연료의 FT-IR 분석 결과의 일례를 나타내고, 도 9에 바이오매스 고체 연료의 아세톤 추출액의 GC-MS 분석 결과를 나타낸다(상세는 실시예를 참조).
- [0110] 먼저, 각 고체 연료의 아세톤 추출물에 대하여 FT-IR에 의해 분석한 결과, 가열 공정을 거쳐서 얻어지는 PBT는, 미가열의 WP에 비하여 친수성 COOH기의 함유량은 적지만, C=C 결합의 함유량이 많은 점에서, 가열에 의해 바이오매스를 구성하는 성분의 화학 구조가 변화하여 소수성이 된 것이 시사되었다.
- [0111] 또한, 각 고체 연료의 아세톤 추출 성분에 대하여 GC-MS 분석을 행한 결과, 아비에트산과 그의 유도체(이하, 「아비에트산 등」이라고도 칭함) 등의 테르펜류가 가열에 의해 열분해되는 것이, 바이오매스 고체 연료의 내수성에 관여하고 있는 것이 시사되었다. 아비에트산 등은, 소나무 등에 포함되는 로진의 주성분이다.
- [0112] 도 4는 PBT에 있어서의 고 가교 발달의 메커니즘(추정)을 나타내는 도면이다. PBT의 경우는, 성형 공정 후의 가열 공정에 있어서, 온도 상승에 따라 아비에트산의 용융에 의한 액이, 분쇄된 바이오매스(「바이오매스 분말」이라고도 기재함)끼리의 간극(분쇄 후 성형에 의해 압밀되어, 인접하는 바이오매스 분말의 간극)에 용출되고, 또한 아비에트산의 증발과 열분해가 일어나, 소수물이 상기 바이오매스 분말끼리의 간극에 고착되어 가교(고 가교)가 발달한다. 이에 의해, 바인더를 첨가하지 않고, 원료인 바이오매스 유래의 아비에트산 등에 의해 바이오매스 분말끼리의 접촉 또는 접착이 유지된다. 따라서, 바이오매스 분말끼리 접촉 또는 접착되어 물의 침입을 억제하여, 내수성이 향상된다고 생각된다.
- [0113] 한편, WP의 경우는 단순히 바이오매스 분말을 성형한 것에 그친 것뿐이고 가열을 행하지 않기 때문에, 상기 PBT와 같이 바이오매스 분말끼리의 고 가교가 존재하지 않는다. WP를 구성하는 생 바이오매스 분말의 표면에는 상술한 바와 같이 친수성 COOH기 등이 많이 존재하므로 물의 침입이 용이하고, 침입한 물이 바이오매스 분말끼리의 간극을 크게 확장시켜, 성형한 펠릿 등이 붕괴되기 쉬워져 버린다.
- [0114] 또한, 바이오매스 분말을 가열한 후에 성형한 고체 연료(Pelletizing After Torrefaction: 이하 PAT라고 기재하는 경우가 있음)의 경우, 가열에 의해 개개의 바이오매스 분말 그 자체는 아비에트산 등의 용출에 의해 표면

이 소수성이 되지만, 어디까지나 가열에 의해 소수성이 된 후에 분쇄하여 성형을 행하기 때문에, PBT와 같이 바이오매스 분말끼리의 가교는 형성되지 않는다고 생각된다. 따라서, 성형 전에 가열을 행하는 PAT에서는, 압밀된 바이오매스 분말끼리의 간극에 용이하게 물이 침입하여, PBT에 비하여 내수성이 열악한 것으로 추정된다.

[0115] 아비에트산 또는 그의 유도체의 융점은 약 139 내지 142℃이고, 비점은 약250℃이다. 따라서, 가열에 의해 융점 부근에서 아비에트산 등이 용융되어 액 가교가 일어나고, 비점 부근에서 아비에트산 등이 열분해되어 고 가교가 발달하는 것으로 추정된다.

[0116] 또한 아비에트산을 비롯한 테르펜류는 바이오매스 일반에 포함되어 있다(홋카이도 도립 임산 시험장 월보 171호 1966년 4월, 공익 사단 법인 일본 목재 보존 협회 「목재 보존」 Vol.34-2(2008) 등). 바이오매스의 종류에 따라 약간 함유량에 차이는 있지만(『정유의 이용』오하라 다쓰로, 일본 목재학회 제6기 연구 분과회 보고서 p72 제1표 일본 목재학회 1999년 등), 하기 실시예에서는 모두 230℃ 이상의 가열에 의해 내수성(수중 침지 후에도 붕괴되지 않음, 표 2 참조)의 발현이 보이기 때문에, 바이오매스 일반에 대하여 적어도 230℃ 이상 내지 250℃ 이상의 가열에 의해 내수성이 부여되는 것으로 생각된다.

[0117] 또한, PBT에서는 고 가교의 발달에 의해 고체 연료의 강도가 향상되어, 내수성과 마찬가지로, 적어도 230℃ 이상 내지 250℃ 이상의 가열에 의해, 바인더를 첨가 하지 않고 양호한 분쇄성(HGI, 불 밀 분쇄성) 및 양호한 취급성(기계적 내구성, 분화 시험)이 얻어진다고 추정된다. 또한 PBT에서는 전술한 바와 같이 COD가 저감되지만, 이것은 가열에 의해 바이오매스 원료의 타르분이 휘발됨과 동시에, PBT의 고체 연료 표면이 고화된 아비에트산 등에 의해 피복되고, 또한 고체 연료 표면이 소수성이 되어 바이오매스 원료 내에 잔존하는 타르분의 용출이 억제되기 때문이라고 생각된다.

# [0118] 실시예

[0119] 이하, 실시예에 의해 본 발명에 대하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다.

[0120] 이하의 예 a 내지 예 f에 있어서, 하기의 제조 방법에 의해 각각 바이오매스 고체 연료를 제조했다. 이들 고체 연료의 성상 등을 표 1 내지 표 4에 나타낸다.

[0121] <예 a: 고무나무>

[0122] 이하의 예 a1 내지 a4 및 비교예 a에 있어서는, 원료의 바이오매스로서, 고무나무를 사용하여 하기와 같이 바이오매스 고체 연료를 제조했다.

[0123] (예 a1 내지 예 a4)

[0124] 바이오매스를 파쇄 후 분쇄하고, 분쇄된 바이오매스를 성형하는 성형 공정 및 그 후의 가열 공정을 거쳐서 바이오매스 고체 연료 a(PBT)를 얻었다. 어느 공정에 있어서도 바인더는 사용되지 않았다. 각 예의 성형 공정에 있어서는, 직경 8mm의 펠릿 형상으로 성형했다. 각 실시예에 있어서의 가열 공정에서는  $\phi 600\text{mm}$  전기식 배치로에 각각의 원료(성형한 바이오매스)를 4kg 투입하고, 2℃/min의 승온 속도로 각 예에 있어서의 목표 온도(표 1에 있어서의 가열 온도)까지 승온시키고, 가열했다. 이하, 목표 온도와 가열 온도는 동일한 것을 가리킨다. 예 a1 내지 예 a4 중 어느 것에 있어서도 목표 온도(가열 온도)에 있어서의 유지는 행하지 않았다(이하의 예 b 내지 예 f도 마찬가지). 예 a1 내지 a4의 가열 공정에서의 가열 온도와, 가열 공정 후에 얻어진 바이오매스 고체 연료 a의 성상을 표 1 및 표 2에 나타낸다.

[0125] (비교예 a)

[0126] 비교예 a는 파쇄, 분쇄 후에 성형만 하고 가열 공정을 거치지 않은, 미가열 바이오매스 고체 연료(WP)이다. 비교예 a에 대해서도 바인더는 사용하지 않았다. 비교예 a의 고체 연료의 성상에 대해서도 표 1 및 표 2에 나타낸다. 비교예 a의 미가열 바이오매스 고체 연료(WP)는, 168시간의 수중 침지 후, 펠릿이 붕괴되어 버려, 각 성상의 측정을 행할 수 없었다.

[0127] 각 바이오매스 고체 연료에 대하여 행한 분석 방법을 이하에 기재한다.

[0128] <수중 침지 전>

[0129] [수율]

[0130] 표 1, 3 중, 고체 수율은 가열 전후의 중량비( $100 \times \text{가열 후의 건조 중량} / \text{가열 전의 건조 중량}(\%)$ ), 열 수율은 가열 전후의 발열량비(가열 후의 고위발열량(건조 기준)  $\times$  고체 수율 / 가열 전의 고위발열량(건조 기준))이다.

또한 상술한 바와 같이 각 예의 목표 온도(가열 온도)에 있어서의 유지는 행하지 않는다.

[0131] 또한, 표 1, 3에는, 고위발열량(건조 기준), 공업 분석값(기건(氣乾) 기준))에 기초하여 산출된 연료비 및 원소 분석값(건조 기준)의 결과와 이것에 기초하여 얻어진 산소 O, 탄소 C, 수소 H의 몰비를 각각 나타낸다. 또한, HGI는, 상기한 바와 같이 JIS M 8801에 기초하는 것으로, 높을수록 분쇄성이 양호한 것을 나타낸다. HGI비는,  $100 \times \text{가열 후의 HGI} / \text{가열 전의 HGI} (\%)$ 에 의해 산출된다. 표 1 중, 「HHV」는 고위발열량(건조 기준), 「FC」는 고정 탄소(기건 기준)), 「VM」은 휘발분(기건 기준)), 연료비는 「FC/VM」으로 산출된 값을 나타낸다.

[0132] [볼 밀 분쇄성]

[0133] 각 바이오매스 고체 연료의 분쇄 시간을 20분으로 하고, 20분 후의 150 $\mu$ m 이하의 중량비를 분쇄 포인트로 했다. 또한, 볼 밀은 JIS M4002에 준거한 것을 사용하고, 내경 305mm $\times$ 축 방향 길이 305mm의 원통 용기에 JIS B1501에 규정된 보급 볼 베어링( $\Phi$ 36.5mm $\times$ 43개,  $\Phi$ 30.2mm $\times$ 67개,  $\Phi$ 24.4mm $\times$ 10개,  $\Phi$ 19.1mm $\times$ 71개,  $\Phi$ 15.9mm $\times$ 94개)을 넣어 70rpm의 속도로 회전시켜 측정했다. 수치가 높은 쪽이 분쇄성이 향상되고 있는 것을 나타낸다.

[0134] [수중 침지 전의 치수(직경과 길이)]

[0135] 각 고체 연료에 대하여 수중 침지 전의 펠릿 길이(L1)와 펠릿 직경( $\phi$ 1)을 측정했다. 펠릿 길이에 대해서는, 침지 전의 펠릿을 고체 연료마다 무작위로 10개 선택하고, 전자 노기스(미쓰토요제: CD-15CX, 반복 정밀도는 0.01mm이며 소수점 둘째 자리 부분을 반올림함)에 의해 측정했다. 또한 펠릿 말단이 비스듬한 경우는 가장 선단 부분까지를 길이로서 측정했다. 펠릿 직경에 대해서도 마찬가지로 전자 노기스를 사용하여 측정했다. 펠릿 길이와 직경의 측정값은, 10개의 평균값이다.

[0136] [수중 침지 전후의 고체 강도(기계적 내구성)]

[0137] 각 고체 연료에 대하여, 미국 농업 공업자 규격 ASAE S 269.4 및 독일 공업 규격 DIN EN 15210-1에 준거하여 기계적 내구성 DU를 이하의 식에 기초하여 측정했다. 식 중, m0은 회전 처리 전의 시료 중량, m1은 회전 처리 후의 체상 시료 중량이며, 체는 둥근 구멍 직경 3.15mm의 체판을 사용했다.

[0138]  $DU = (m1/m0) \times 100$

[0139] [벌크 밀도]

[0140] 각 고체 연료에 대하여, 영국 국가 규격 BS EN 15103:2009에 준거하여 벌크 밀도 BD를 하기 식:

[0141]  $BD = (m2 - m1) / V$

[0142] 에 의해 산출하였다. 측정에는, 내경 167mm $\times$ 높이 228mm의 용기를 사용했다. 식 중, m1은 용기 중량, m2는 용기 중량+시료 중량, V는 용기 용적이다.

[0143] [세공 직경 분포]

[0144] (BET 비표면적)

[0145] 각 예의 고체 연료에 대하여, 자동 비표면적/세공 직경 분포 측정 장치(닛본 벨(주)제 BELSORP-min II)를 사용하고, 전처리로서 시료를 2 내지 6mm로 커팅하여 용기 내에 충전한 후에, 100℃에서 2시간 진공 탈기하여 BET 비표면적을 구했다. 또한 흡착 가스에는 질소 가스를 사용했다. 표 2, 4 및 도 1에, 각 고체 연료의 온도와 BET 비표면적과의 관계에 대하여 나타낸다.

[0146] (평균 세공 직경, 전체 세공 용적)

[0147] 평균 세공 직경, 전체 세공 용적 모두 BET 비표면적과 동일한 장치를 사용하여 측정했다. 또한, 여기에서 말하는 「세공」이란, 직경 2nm 내지 100nm의 구멍으로 한다. 도 2는 각 고체 연료 표면의 평균 세공 직경, 도 3은 각 고체 연료의 전체 세공 용적을 나타내는 도면이다.

[0148] <수중 침지 후>

[0149] 또한, 수중에 침지시켰을 때의 침지수의 COD를 표 2, 4에 나타낸다. 또한, 바이오매스 고체 연료를 수중에 168 시간 수중 침지한 후의 직경, 길이, pH, 고체 수분 및 기계적 내구성에 대해서도, 표 2, 4에 나타낸다. 각 성상의 측정 방법은 하기와 같다.

[0150] [COD]

- [0151] 각 바이오매스 고체 연료를 수중에 침지시켰을 때의 침지수의 COD(화학적 산소 요구량)를 측정했다. COD 측정용 침지수 시료의 제조는, 1973년 일본 환경청 고시 제13호(가) 산업 폐기물에 포함되는 금속 등의 검정 방법에 따라, COD는 JIS K0102(2010)-17에 의해 분석했다.
- [0152] [수중 침지 후의 치수(직경과 길이)]
- [0153] 수중 침지 후의 각 고체 연료에 대하여, 수중 침지 전과 동일하게 펠릿 길이(L2)와 펠릿 직경( $\phi 2$ )을 측정했다. 펠릿 길이에 대해서는, 침지 전에 무작위로 선택한 10개에 대하여 전자 노기스(미쓰토요체: CD-15CX, 반복 정밀도는 0.01mm이며 소수점 2째 자리의 부분을 반올림함)에 의해 측정했다. 또한 펠릿 말단이 비스듬한 경우는 가장 선단 부분까지를 길이로서 측정했다. 펠릿 직경에 대해서도 마찬가지로의 전자 노기스를 사용하여 측정했다. 펠릿 길이와 직경의 측정값은, 10개의 평균값이다.
- [0154] [수중 침지 전후의 팽창률]
- [0155] 각 고체 연료에 대하여 수중 침지 전후의 펠릿 길이와 펠릿 직경을 상기한 바와 같이 측정하고, 팽창률을 산출하였다. 10개의 수중 침지 전의 펠릿 길이의 평균을 L1(mm)로 하고, 이들 10개의 같은 펠릿을 168시간 수중 침지시킨 후의 길이의 평균을 L2(mm)로 하고, 하기 식:
- [0156] 
$$\text{길이 팽창률}(\%) = \{(L2 - L1) / L1\} \times 100$$
- [0157] 에 의해 길이 팽창률을 산출하였다.
- [0158] 또한, 10개의 침지 전의 펠릿 직경의 평균을  $\phi 1(\text{mm})$ 로 하고, 이들 10개의 같은 펠릿을 168시간 수중 침지시킨 후의 길이의 평균을  $\phi 2(\text{mm})$ 로 하고, 하기 식:
- [0159] 
$$\text{직경 팽창률}(\%) = \{(\phi 2 - \phi 1) / \phi 1\} \times 100$$
- [0160] 에 의해 직경 팽창률을 산출하였다.
- [0161] 또한, 상기 길이 팽창률(%)을  $\Delta L$ , 직경 팽창률(%)을  $\Delta \phi$  로서 하기 식
- [0162] 
$$\text{부피 팽창률}(\%) = (1 + \Delta \phi / 100)^2 \times (1 + \Delta L / 100) \times 100$$
- [0163] 에 기초하여 부피 팽창률을 산출하였다.
- [0164] [pH]
- [0165] 각 고체 연료를 고액비 1:3으로 수중에 침지하고, pH를 측정했다.
- [0166] [수중 침지 후의 고체 수분]
- [0167] 각 예의 고체 연료를 수중에 침지하고, 168시간 경과 후에 취출하여 고체 표면의 수분을 웨스로 닦아내어 고체 수분을 측정했다. 고체 수분량은,
- [0168] 
$$100 \times (\text{수중 침지 후의 고체의 중량} - \text{수중 침지 후의 고체의 건조 중량}) / \text{수중 침지 후의 고체의 중량}$$
- [0169] 에 의해 산출하였다.
- [0170] [수중 침지 후의 기계적 내구성]
- [0171] 수중 침지 전과 마찬가지로의 방법에 의해, 168시간 수중 침지 후의 각 예의 펠릿의 기계적 내구성을 측정했다.
- [0172] 상기 측정 방법에 의한 예 a1 내지 예 a4 및 비교예 a의 결과를 표 1 및 표 2에 나타낸다. 예 a1 내지 예 a4에서는 가열에 의해 성상이 변화하고, 비교예 a(WP: 성형 후, 미가열의 바이오매스 고체 연료)보다도 HGI(JIS M 8801에 기초함)의 값이 상승하고 있다. 일반적인 석탄(역청탄)의 HGI는 50 전후이고, 예 a1 내지 예 a4의 분쇄 특성은, 비교예 a보다도 석탄에 근접한 양호한 것이라고 할 수 있다.
- [0173] 기계적 내구성(DU)에 대해서는, 가열 공정을 거친 예 a1 내지 예 a4(PBT)의 강도는 거의 저하되지 않았고, 수중 침지 전의 비교예 a(WP) 및 대응하는 수중 침지 전의 PBT와 비교해도 분화가 발생하기 어려워서, 취급성을 유지할 수 있는 것이 나타났다. 또한, 비교예 a의 고체 연료는, 수중 침지에 의해 붕괴되었기 때문에, 기계적 내구성을 측정할 수 없었다.
- [0174] 표 1 및 도 1로부터, 가열 온도의 상승에 수반하여 BET 비표면적은 증가하고 있고, 가열(열분해)에 따라 세공이 발달해 가는 것이 나타났다. 또한, 평균 세공 직경은 예 a1 이후에서 가열 온도의 상승에 수반하여 감소되고

있다는 점에서, 잔 세공이 다수 생성되어 가는 것을 나타내고 있다. 이것은 셀룰로오스의 분해에 기인한다고 생각된다.

[0175] 비교예 a(WP: 성형만 하고 가열 공정을 거치지 않는 바이오매스 고체 연료)의 COD는 약1100ppm으로 높은 값이 되어 있다. 이에 대하여, 250℃ 이상으로 가열된 바이오매스 고체 연료는 COD가 1000ppm 이하가 되어, 타르분의 용출이 낮은 것으로 나타났다. 따라서, 예 a2 내지 예 a4의 바이오매스 고체 연료는, 옥외 저장 시에 있어서도 타르분의 용출이 적고 취급성이 우수한 연료인 것이 나타났다. 또한, 예 a1(230℃)에 대해서는 COD가 2200ppm이 되어 있지만, 이것은 탄화 온도가 비교적 저온이기 때문에 원료 중의 타르분이 휘발되지 않고 잔류하는 한편, 탄화에 수반하는 셀룰로오스(세포벽 등)의 분해에 의해 타르분이 용출되기 쉬워지고 있기 때문이라고 생각된다. 예 a1에 대해서는 휘발분 및 열 수율이 예 a2보다도 대폭 높은 것이 그것을 나타낸다고 볼 수 있고, 착화성, 열량에 대해서는 우수한 연료라고 할 수 있다.

[0176] 예 a1 내지 예 a4에 있어서 수중 침지 후의 pH는, 예 a1 및 a2에서는 약간 값이 낮아지지만 대략 6 전후이며, 예 a1 내지 a4를 옥외 저장했을 때 나오는 배수의 pH에 대해서는, 특별히 문제없는 것이 나타났다.

[0177] 예 a1 내지 a4 및 비교예 a의 불 밀 분쇄성의 결과로부터, 가열 온도의 상승에 수반하여, 분쇄 포인트는 상승하는 것을 확인했다.

[0178] 비교예 a(WP)의 고체 연료는 수중 침지에 의해 붕괴되어, 고체 수분의 측정 등은 불가능했다. 이에 대하여, 예 a1 내지 예 a4(PBT)의 결과는, 가열에 수반하는 타르 등 유기 성분의 용출·고화에 의해, 바이오매스 고체 연료의 표면이 소수성으로 변화되었다고 생각되며, 예 a1 내지 예 a4(PBT)는 옥외 저장되는 경우가 많은 고체 연료로서 유리한 특성을 나타내고 있다. 또한, 각 고체 연료 a1 내지 a4는 펠릿 형상이기 때문에, 주로 직경 방향으로 압밀되어 있고, 그 때문에 팽창도 직경 방향이 커진다고 생각된다(예 b 및 예 c에 있어서도 마찬가지). 예 a2 내지 a4에서 특히 팽창률이 낮아지는 것이 나타났다.

[0179] 이상의 예 a1 내지 a4 및 비교예 a의 결과로부터, 성형 공정 후에 가열 공정을 행하여 제조함으로써, COD가 저감되고, 분쇄성이 향상되고, 흡수성이 저감하여, 고체 강도가 향상되고, 수율이 향상된 바이오매스 고체 연료(PBT)가 저비용으로 얻어지는 것이 나타났다.

[0180] <예 b: 아카시아>

[0181] 예 b1 내지 예 b4(PBT)에 있어서는, 원료의 바이오매스로서 아카시아를 사용한 것 이외는, 예 a1 내지 예 a4과 동일하게 하여 목표 온도(표 1에 기재된 가열 온도)까지 승온시키고, 가열했다. 가열 공정 후에 얻어진 바이오매스 고체 연료 b(예 b1 내지 예 b4)의 성상을 상기 예 a와 마찬가지로의 방법에 의해 측정했다. 결과를 표 1 및 표2에 나타낸다. 비교예 b(WP)에 있어서는, 가열 공정을 행하지 않은 것 이외는 예 b1 내지 b4와 마찬가지로의 원료를 사용하여 그 성상을 측정했다. 또한 예 a와 마찬가지로, 예 b1 내지 예 b4, 비교예 b 모두 바인더는 사용하지 않았다. 수중 침지 후의 수분은 168시간 침지 후의 것이기 때문에, 실질적으로 고체 연료 b 내의 수분은 평형에 달하고 있다고 본다.

[0182] 비교예 b는 수중 침지 후 즉시 붕괴되었다. 이에 대하여 예 b1 내지 예 b4에 대해서는, 모두 수중 침지 후(168 시간)에도 바이오매스 분말끼리의 접촉 또는 접촉이 유지되어, 붕괴되는 경우가 없었다. 이에 의해 침지 후에도 고체 형상이 유지되었기 때문에 수분 측정이 가능하여, 내수성의 발현을 확인할 수 있었다. 이것은, 예 b1 내지 예 b4는, 옥외 저장되는 경우가 많은 고체 연료로서 유리한 특성을 나타내고 있다. 또한, HGI 및 불 밀 분쇄성의 결과로부터, 비교예 b와 비교하여 예 b1 내지 예 b4는 분쇄성이 향상되는 것이 나타났다. COD에 관해서는, 예 b2, 예 b3 및 예 b4가, 비교예 b와 비교하여 COD가 저감되었다. 내수성(침지 후 수분, 팽창률), 고체 수율, 기계적 내구성 등의 관점에서, 예 b1 내지 예 b3이 우수하고, 예 b2와 예 b3의 고체 연료가 특히 우수한 물성을 나타냈다. 또한, 예 b2 내지 b4에서 특히 팽창률이 낮아지는 것이 나타났다.

[0183] <예 c: 메란티>

[0184] 예 c1 내지 예 c4(PBT)에 있어서는, 원료의 바이오매스로서 메란티를 사용한 것 이외는, 예 a1 내지 예 a4와 동일하게 하여 목표 온도(표 1에 기재된 가열 온도)까지 승온시키고, 가열했다. 가열 공정 후에 얻어진 바이오매스 고체 연료 c의 성상을 표 1 및 표 2에 나타낸다. 비교예 c(WP)에 있어서는, 가열 공정을 행하지 않은 것 이외는 예 c1 내지 c4과 마찬가지로의 원료를 사용하여 그 성상을 측정했다. 예 a와 마찬가지로, 수중 침지 후의 수분은 168시간 침지 후이기 때문에 평형한 것이라고 간주한다. 또한, 예 c1 내지 예 c4, 비교예 c 모두 바인더는 사용하지 않는다. 바이오매스 고체 연료의 각 성상의 측정 방법은, 상기 예 a와 동일하다.

[0185] 비교예 c는 수중 침지 후 즉시 붕괴되었다. 이에 대하여 예 c1 내지 예 c4는 모두 수중 침지 후도 바이오매스 분말끼리의 접속 또는 접촉이 유지되어 붕괴되는 경우가 없고, 내수성이 향상되었다. HGI 및 볼 밀 분쇄성의 결과로부터, 비교예 c와 비교하여 예 c1 내지 예 c4는 분쇄성이 향상되는 것이 나타났다. COD에 관해서는, 비교예 c1과 비교하여 예 c1 내지 예 c4에서 저감되었다. COD, 기계적 내구성, 고체 수율의 관점에서 예 c1 내지 예 c3이 우수하고, 예 c2 및 예 c3이 특히 우수했다. 또한, 예 c2 내지 a4에서 특히 팽창률이 낮아지는 것이 나타났다.

표 1

원료의 수종	성상	가열 온도	고체 수율 (건(乾))	열 수율	FC	VM	연료비 FC/VM	HHV	O	H	C	O/C (몰비)	H/C (몰비)	HGI	HGI 비
	단위	℃	wt%	%	wt% -AD	wt% -AD		kcal/kg -dry	wt% -dry	wt% -dry	wt% -dry				
교무 (예 a)	비교예 a	25	100.0	100.0	13.0	74.3	0.17	4,613	43.6	5.6	48.4	0.68	1.39	18	1.00
	예 a1	230	94.2	97.6	15.4	74.9	0.21	4,777	42.5	5.7	49.7	0.64	1.38	35	1.94
	예 a2	250	82.4	90.8	20.3	71.2	0.29	5,081	39.1	5.7	53.0	0.55	1.29	45	2.50
	예 a3	270	71.6	83.6	25.8	65.8	0.39	5,385	35.9	5.6	56.1	0.48	1.20	49	2.72
	예 a4	300	43.1	62.6	50.3	41.3	1.22	6,702	21.3	4.8	70.2	0.23	0.82	65	3.61
아카시아 (예 b)	비교예 b	25	100.0	100.0	14.8	72.7	0.20	4,780	42.3	5.5	50.2	0.63	1.31	18	1.00
	예 b1	230	94.0	98.3	16.5	74.5	0.22	5,000	40.8	5.5	52.0	0.59	1.27	43	2.39
	예 b2	250	85.7	93.7	20.2	72.1	0.28	5,225	38.2	5.5	54.6	0.52	1.21	52	2.89
	예 b3	270	77.1	88.3	24.3	68.9	0.35	5,477	36.0	5.5	56.7	0.48	1.16	55	3.06
	예 b4	300	53.3	71.6	42.1	51.2	0.82	6,417	25.7	5.1	66.8	0.29	0.92	62	3.44
메란티 (예 c)	비교예 c	25	100.0	100.0	13.7	74.3	0.18	4,759	42.2	5.5	50.6	0.63	1.30	23	1.00
	예 c1	230	95.0	99.4	16.0	74.7	0.21	4,978	40.8	5.6	51.8	0.59	1.30	33	1.43
	예 c2	250	87.0	94.3	19.1	72.6	0.26	5,156	38.6	5.7	54.0	0.54	1.27	41	1.78
	예 c3	270	78.8	89.4	23.4	68.3	0.34	5,398	36.2	5.5	56.5	0.48	1.17	55	2.39
	예 c4	300	56.4	74.0	40.0	51.9	0.77	6,247	27.0	5.1	65.4	0.31	0.94	66	2.87

FC : 고정 탄소(기전 기준)  
VM : 휘발분(기전 기준)  
HHV : 건조 기준 고위발열량  
AD : 기전 기준  
dry : 건조 기준

[0186]

표 2

원료의 수종	수중 침지 전														수중 침지 후									
	불밀 분쇄성	초기 치수		기계적 내구성 (DU)	벌크 밀도	벌크 밀도비	BET 비 표면적	평균 세공 직경	진체 세공 용적	COD	직경 (φ2)	길이 (L2)	직경 팽창률	길이 팽창률	pH	고체 수분 168 h	기계적 내구성 (DU)							
		직경 (φ1)	길이 (L1)															%	kg/L	m <sup>2</sup> /g	mm	cm <sup>3</sup> /g	mg/L	mm
교목 (예 a)	단위	포인트	mm	mm	%																			
	비교예 a	16.7	9.2	46.1	95.6	0.605	1.0	0.426	25.0	0.00266	1100	총계												
	예 a1	43.7	9.1	29.2	94.9	0.609	1.0	0.439	20.1	0.00221	2200	10.5	31.1	15.4	6.6	4.89	40.4	85.2						
	예 a2	84.3	8.8	28.3	94.5	0.560	0.9	0.467	18.6	0.00218	1000	9.1	28.6	3.4	1.0	5.18	32.4	94.4						
	예 a3	96.1	8.4	28.1	91.6	0.522	0.9	0.481	17.5	0.00210	460	8.7	28.3	3.2	0.5	5.76	30.6	92.3						
아카시아 (예 b)	예 a4	99.0	8.8	28.5	78.3	0.429	0.7	0.715	16.2	0.00290	110	7.9	29.2	1.8	2.5	7.74	20.5	83.0						
	비교예 b	5.3	8.1	22.4	98.3	0.723	1.0	0.313	24.0	0.00188	310	총계												
	예 b1	25.8	7.9	25.1	97.2	0.684	0.9	0.378	22.4	0.00212	400	8.6	25.7	9.1	2.7	4.77	24	96.2						
	예 b2	72.9	7.7	22.9	95.2	0.666	0.9	0.412	20.5	0.00211	300	8.0	23.2	4.1	1.2	4.95	21.1	96.1						
	예 b3	96.1	7.5	22.7	93.2	0.610	0.8	0.464	19.4	0.00225	200	7.7	23.5	3.3	3.5	5.29	21.3	94.6						
메란티 (예 c)	예 b4	98.8	7.0	20.2	84.5	0.495	0.7	0.552	17.9	0.00246	47	7.1	20.5	1.3	1.7	6.47	19.2	86.7						
	비교예 c	19.6	8.1	22.6	98.1	0.776	1.0	0.296	26.4	0.00195	560	총계												
	예 c1	51.9	8.0	31.3	97.2	0.737	0.9	0.330	28.6	0.00236	460	8.8	32.9	9.5	5.0	5.06	25.3	92.5						
	예 c2	90.0	7.9	32.1	96.2	0.703	0.9	0.351	28.5	0.00251	250	8.2	32.6	3.8	1.4	5.4	19.5	96.4						
	예 c3	97.8	7.8	28.4	94.5	0.661	0.9	0.352	26.3	0.00231	120	8.0	28.6	2.6	0.7	5.69	17.9	96.0						
	예 c4	99.2	7.2	24.6	88.0	0.558	0.7	0.406	23	0.00233	43	7.4	24.8	2.7	1.0	5.85	16.8	90.1						

[0187]

[0188]

<예 d: 유칼립투스>

[0189]

예 d1 내지 예 d4(PBT)에 있어서는, 원료의 바이오매스로서 유칼립투스를 사용하여, 성형 공정에 있어서 직경 6 mm의 펠릿 형상으로 성형한 것 이외는, 예 a1 내지 예 a4와 동일하게 하여 목표 온도(표 3에 기재된 가열 온도)까지 승온시키고, 가열했다. 가열 공정 후에 얻어진 바이오매스 고체 연료 d(예 d1 내지 예 d4)의 성상을 상기 예 a와 마찬가지로의 방법에 의해 측정했다. 결과를 표 3 및 표 4에 나타낸다. 비교예 d(WP)에 있어서는, 가열 공정을 행하지 않은 것 이외는 예 d1 내지 d4와 마찬가지로의 원료를 사용하여 그 성상을 측정했다. 또한 예 a와 마찬가지로, 예 d1 내지 예 d4, 비교예 d 모두 바인더는 사용하지 않는다. 수중 침지 후의 수분은 168 시간 침지 후의 것이기 때문에, 실질적으로 고체 연료 d 내의 수분은 평형에 달하고 있다고 간주한다.

[0190]

비교예 d는 수중 침지 후 즉시 붕괴되었다. 이에 대하여 예 d1 내지 예 d4에 대해서는, 모두 수중 침지 후(168 시간)에서도 바이오매스 분말끼리의 접촉 또는 접촉이 유지되어, 붕괴되는 경우가 없었다. 이에 의해 침지 후 고체 형상이 유지되었기 때문에 수분 측정이 가능하고, 내수성의 발현을 확인할 수 있었다. 이것은, 예 d1 내지 예 d4는, 옥외 저장되는 경우가 많은 고체 연료로서 유리한 특성을 나타내고 있다. 또한, HGI 및 불 밀 분쇄성의 결과로부터, 비교예 d와 비교하여 예 d1 내지 예 d4는 분쇄성이 향상되는 것이 나타났다. COD에 관해서는, 예 d1 내지 예 d4가, 비교예 d와 비교하여 COD가 저감했다. 내수성(침지 후 수분, 팽창률), 고체 수율, 기계적 내구성 등의 관점에서, 예 d1 내지 예 d3이 우수하고, 예 d2와 예 d3의 고체 연료가 특히 우수한 물성을

나타냈다. 또한, 예 d2 내지 d4에서 특히 팽창률이 낮아지는 것이 나타났다.

[0191] <예 e: 티크>

[0192] 예 e1 내지 예 e4(PBT)에 있어서는, 원료의 바이오매스로서 티크를 사용한 것 이외는, 예 a1 내지 예 a4와 동일하게 하여 목표 온도(표 3에 기재된 가열 온도)까지 승온시키고, 가열했다. 가열 공정 후에 얻어진 바이오매스 고체 연료 e(예 e1 내지 예 e4)의 성상을 상기 예 a와 마찬가지로의 방법에 의해 측정했다. 결과를 표 3 및 표 4에 나타낸다. 비교예 e(WP)에 있어서는, 가열 공정을 행하지 않은 것 이외는 예 e1 내지 e4와 마찬가지로의 원료를 사용하여 그 성상을 측정했다. 또한 예 a와 마찬가지로, 예 e1 내지 예 e4, 비교예 e 모두 바인더는 사용하지 않는다. 수중 침지 후의 수분은 168시간 침지 후의 것이기 때문에, 실질적으로 고체 연료 b 내의 수분은 평형에 달하고 있다고 간주한다.

[0193] 비교예 e는 수중 침지 후 즉시 붕괴되었다. 이에 대하여 예 e1 내지 예 e4에 대해서는, 모두 수중 침지 후(168시간)에서도 바이오매스 분말끼리의 접속 또는 접착이 유지되어, 붕괴되는 경우가 없었다. 이에 의해 침지 후 고체 형상이 유지되었기 때문에 수분 측정이 가능하고, 내수성의 발현을 확인할 수 있었다. 이것은, 예 e1 내지 예 e4는, 옥외 저장되는 경우가 많은 고체 연료로서 유리한 특성을 나타내고 있다. 또한, HGI 및 불 밀 분쇄성의 결과로부터, 비교예 e와 비교하여 예 e1 내지 예 e4는 분쇄성이 향상되는 것이 나타났다. COD에 관해서는, 예 e1 내지 예 e4가, 비교예 e와 비교하여 COD가 저감되었다. 내수성(침지 후 수분, 팽창률), 고체 수율, 기계적 내구성 등의 관점에서, 예 e1 내지 예 e3이 우수하고, 예 e2와 예 e3의 고체 연료가 특히 우수한 물성을 나타냈다. 또한, 예 e2 내지 e4에서 특히 팽창률이 낮아지는 것이 나타났다.

[0194] <예f: 낙엽송과 스프루스와 자작나무와의 혼합물>

[0195] 예 f1 내지 예 f3(PBT)에 있어서는, 원료의 바이오매스로서, 낙엽송 50중량%와 스프루스 45중량%와 자작나무 5중량%의 혼합물을 사용한 것 이외는, 예 a1 내지 예 a4와 동일하게 하여 목표 온도(표 3에 기재된 가열 온도)까지 승온시키고, 가열했다. 가열 공정 후에 얻어진 바이오매스 고체 연료 f(예 f1 내지 예 f3)의 성상을 상기 예 a와 마찬가지로의 방법에 의해 측정했다. 결과를 표 3 및 표 4에 나타낸다. 비교예 f(WP)에 있어서는, 가열 공정을 행하지 않은 것 이외는 예 f1 내지 예 f3과 마찬가지로의 원료를 사용하여 그 성상을 측정했다. 또한 예 a와 마찬가지로, 예 f1 내지 예 f3, 비교예 f 모두 바인더는 사용하지 않는다. 수중 침지 후의 수분은 168시간 침지 후의 것이기 때문에, 실질적으로 고체 연료 f 내의 수분은 평형에 달하고 있다고 간주한다.

[0196] 비교예 f는 수중 침지 후 즉시 붕괴되었다. 이에 대하여 예 f1 내지 예 f3에 대해서는, 모두 수중 침지 후(168시간)에서도 바이오매스 분말끼리의 접속 또는 접착이 유지되어, 붕괴되는 경우가 없었다. 이에 의해 침지 후 고체 형상이 유지되었기 때문에 수분 측정이 가능하고, 내수성의 발현을 확인할 수 있었다. 이것은, 예 f1 내지 예 f3은, 옥외 저장되는 경우가 많은 고체 연료로서 유리한 특성을 나타내고 있다. 또한, HGI 및 불 밀 분쇄성의 결과로부터, 비교예 f와 비교하여 예 f1 내지 예 f3은 분쇄성이 향상되는 것이 나타났다. COD에 관해서는, 예 f1 내지 예 f3이, 비교예 f와 비교하여 COD가 저감되었다. 내수성(침지 후 수분, 팽창률), 고체 수율, 기계적 내구성 등의 관점에서, 예 f1 내지 예 f3이 우수하고, 예 f2와 예 f3의 고체 연료가 특히 우수한 물성을 나타냈다. 또한, 예 f2 내지 f3에서 특히 팽창률이 낮아지는 것이 나타났다.

표 3

원료의 수종	단위		가열 온도 ℃	고체 수율 (건)	열 수율 %	FC wt% -AD	VM wt% -AD	연료비 FC/VM	HHV kcal/kg -dry	O wt% -dry	H wt% -dry	C wt% -dry	O/C (몰비)	H/C (몰비)	HGI	HGI 비
	예	단위														
유칼립투스 (예 d)	비교예 d	25	100.0	100.0	13.0	75.5	0.17	4.687	44.0	5.2	49.8	0.66	1.25	20	1.00	
	예 d1	230	92.3	98.2	16.4	75.6	0.22	4.984	41.6	5.1	52.2	0.60	1.17	34	1.70	
	예 d2	240	86.7	94.7	19.0	73.9	0.26	5.118	40.1	5.2	53.6	0.56	1.16	33	1.65	
	예 d3	250	79.9	90.8	22.7	70.1	0.32	5.326	37.7	5.3	56.0	0.50	1.14	35	1.75	
	예 d4	270	69.0	83.5	29.5	63.2	0.47	5.672	34.0	5.1	59.7	0.43	1.03	42	2.10	
티크 (예 e)	비교예 e	25	100.0	100.0	15.7	69.9	0.22	4.552	42.0	5.3	47.9	0.66	1.33	20	1.00	
	예 e1	230	92.3	96.9	18.2	69.9	0.26	4.776	39.7	5.3	50.4	0.59	1.26	22	1.10	
	예 e2	240	87.0	93.7	20.4	68.6	0.30	4.903	38.1	5.3	51.8	0.55	1.23	29	1.45	
	예 e3	250	80.5	89.7	24.1	65.4	0.37	5.069	35.9	5.3	53.6	0.50	1.19	33	1.65	
	예 e4	270	70.0	82.9	29.8	59.6	0.50	5.389	32.4	5.1	57.0	0.43	1.07	39	1.95	
낙엽송+ 스포르투스+ 자작나무 (예 f)	비교예 f	25	100.0	100.0	12.4	75.8	0.16	4.752	43.7	5.5	50.4	0.65	1.31	17	1.00	
	예 f1	230	93.7	97.4	13.3	77.1	0.17	4.939	42.8	5.3	51.4	0.62	1.24	21	1.24	
	예 f2	250	89.2	95.3	15.6	76.3	0.20	5.076	41.3	5.5	52.8	0.59	1.25	22	1.29	
예 f3		270	79.6	90.3	20.6	72.3	0.28	5.391	38.5	5.4	55.6	0.52	1.17	32	1.88	

FC: 고정 탄소(기건 기준)  
VM: 휘발분(기건 기준)  
HHV: 건조 기준 고위발열량  
AD: 기건 기준  
dry: 건조 기준

표 4

수중 원지 전																		수중 원지 후									
원료의 수종	단위	분쇄성 (Φ1)	초기 직수 직경 길이 (L1)	기계적 내구성 (DU)	벌크 밀도	벌크 밀도비	BET 비 표면적	평균 세균 직경	전체 세균 용적	COD	시간	직경 (Φ2)	길이 직경 비 (L2)	평균 세균 용적	pH	고체 수분 168 h	기계적 내구성 (DU)										
																		mm	mm	%	kg/L	m <sup>2</sup> /g	nm	cm <sup>3</sup> /g	mg/L	h	mm
유칼립투스 (예 d)	비교예d	15.4	6.2	28.3	97.1	0.752	1.0	0.134	28.1	0.00094	950	168	공비														
	예d1	64.8	6.1	21.8	95.9	0.738	1.0	0.161	25.1	0.00101	730	168	6.5	22.8	6.7	4.8	4.79	23.1	94.1								
	예d2	81.4	6.1	22.8	95.4	0.715	1.0	0.170	24.8	0.00105	580	168	6.3	23.0	3.4	1.2	4.91	20.4	95.9								
	예d3	94.2	5.9	25.4	94.1	0.698	0.9	0.182	21.7	0.00099	340	168	6.1	26.1	3.0	2.9	5.65	17.8	95.5								
티크 (예 e)	예d4	97.4	5.7	21.6	92.4	0.645	0.9	0.197	19.4	0.00096	110	168	5.9	22.1	2.4	2.3	6.25	18.4	94.7								
	비교예e	18.0	8.4	28.7	98.6	0.678	1.0	0.351	46.9	0.00411	2000	168	공비														
	예e1	42.2	8.3	27.1	98.0	0.642	0.9	0.424	39.0	0.00414	1300	168	9.3	28.3	11.3	4.1	6.15	29.9	96.6								
	예e2	70.9	8.2	28.7	97.3	0.631	0.9	0.438	38.4	0.00420	890	168	8.6	29.1	5.4	1.4	6.04	26.8	97.6								
낙엽송+ 스포루스+ 자작나무 (예 f)	예e3	87.9	8.0	26.6	96.6	0.608	0.9	0.479	36.7	0.00439	600	168	8.3	26.7	4.1	0.5	6.45	20.5	97.1								
	예e4	98.1	7.8	27.6	94.7	0.570	0.8	0.494	24.0	0.00297	260	168	8.0	27.8	2.8	1.0	7.16	24.2	96.1								
	비교예f	7.7	8.1	22.6	99.5	0.713	1.0	0.113	18.6	0.00053	3600	168	공비														
	예f1	26.8	7.8	22.9	99.0	0.685	1.0	0.161	19.4	0.00078	950	168	8.8	24.0	12.4	5.0	4.95	28.6	98.4								
자작나무 (예 f)	예f2	50.5	7.8	22.9	98.4	0.662	0.9	0.199	20.8	0.00104	740	168	8.2	23.6	5.7	3.1	4.95	23.4	98.7								
	예f3	88.9	7.7	22.8	97.0	0.619	0.9	0.218	18.1	0.00099	330	168	7.9	23.0	3.0	0.9	5.13	21.4	97.8								

[0198]

[0199]

[0200]

<분화 시험>

상기 예 e의 티크를 원료로 한 고체 연료 및 예 f의 낙엽송, 스포루스 및 자작나무의 혼합물을 원료로 한 고체 연료의 분화 시험을 행했다. 표 5는 분화 시험을 행한 바이오매스 고체 연료 e 또는 f의 체하 적산 비율, 도 14 및 도 15는 그의 입도 분포도이다. 펠릿의 취급 특성을 평가하기 위해서, 분화 시험을 실시했다. 샘플 1kg 을 8.6m의 높이로부터 수직계 주머니에 넣어서 20회 낙하시킨 후, JIS Z 8841에 기초하여 회전 강도 시험을 행 하고, 입도 분포를 측정했다. 얻어진 입도 분포를 도 14 및 도 15에 도시한다. 샘플 입도 분포에 있어서의 2 mm 체하품(篩下品)이 30wt% 이하 및 0.5mm 체하품이 15wt% 이하이면 반송, 저장 등에 있어서의 취급이 가능한 입도라고 간주하기로 한다. 표 5, 도 14 및 도 15로부터, 회전 강도 시험 후의 샘플 입도는 고체 온도가 높아 짐에 따라 미세해졌지만, 어느 샘플에 있어서도 상술한 평가 기준을 통과하여, 문제없이 취급 가능한 것이 시사 되었다.

표 5

체눈 mm	예 e : 티크					예 f : 낙엽송+스프루스+자작나무			
	비교예 e	예 e1	예 e2	예 e3	예 e4	비교예 f	예 f1	예 f2	예 f3
16	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
9.5	93.5	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
4.75	5.8	13.1	14.1	20.0	26.4	3.0	4.8	7.3	10.9
3.35	4.9	11.3	12.2	17.4	22.6	2.8	4.5	6.5	10.0
2	4.0	9.2	9.7	14.0	18.3	2.3	3.8	5.8	8.7
1	2.8	6.5	7.1	10.2	14.0	1.5	2.8	4.7	7.1
0.5	1.6	4.3	4.8	7.0	10.0	0.8	1.8	3.4	5.3
0.3	1.0	2.9	3.3	5.0	7.4	0.4	1.1	2.4	3.8
0.15	0.4	1.4	1.7	2.8	4.2	0.1	0.5	1.2	1.8
0.075	0.1	0.5	0.7	1.3	1.8	0.0	0.1	0.5	0.6

표 중, 체하 적산 비율에 관한 수치 단위는 %이다.

[0201]

[0202]

<착화성>

[0203]

또한, 본 발명자들은, 본 발명의 바이오매스 고체 연료와, 특허문헌 1에 기재되어 있는 바와 같이 바이오매스를 수증기 폭쇄하는 공정을 거쳐서 얻어지는 고체 연료의 열 물성을 각각 조사하여, 본원 발명의 바이오매스 고체 연료가 착화성이 우수한 것을 알아내었다.

[0204]

상기 예 (a2), (b2) 및 (c2)와, 비교예 q로서, 침엽수와 활엽수의 혼합물을 원료의 바이오매스로서 수증기 폭쇄하여 성형한 괴상물을 250℃에서 가열하여 얻어진 고체 연료(특허문헌 1에 기재된 제법에 의해 얻어진다)에 대하여, 열 중량 측정(TG)과 시차 열 분석(DTA)을 행했다. TG와 DTA의 측정 방법은 하기와 같다.

[0205]

<TG 및 DTA>

[0206]

TG 및 DTA는 히타치 하이테크 사이언스제 시차열 열 중량 동시 측정 장치 STA 7300을 사용하여 측정했다. 커터 밀로 45-90μm로 입도 조정한 시료 5mg을 상기 장치에서 승온 속도 5℃/min으로 4vol.% 산소-질소 혼합 가스를 200cc/min으로 유통시키면서, 600℃까지 승온시키고, 60min 유지했다.

[0207]

결과를 도 12 및 도 13에 나타낸다. TG의 결과로부터, 비교예 q는 중량 감소가 늦기 때문에, 예 (a2), 예 (b2) 및 예 (c2)와 비교하여 휘발분이 적어 착화성이 낮다고 할 수 있다. 또한, DTA의 결과로부터도, 비교예 q는 예 (a2), 예 (b2) 및 예 (c2)와 비교해 발열은 고온측부터 일어나고 있어 착화성이 낮다고 할 수 있다. 그 이유는, 비교예 q에서는 바이오매스를 분쇄·건조, 수증기 폭쇄, 성형, 가열 순서의 공정에서 바이오매스 고체 연료를 얻고 있지만, 수증기 폭쇄 시에 유기 성분이 바이오매스 분말의 표면에 떠올라 버려, 그 후의 가열(탄화)로 휘발해 버리기 때문이라고 추정된다. 한편 예 (a2), 예 (b2) 및 예 (c2)를 비롯한 본 발명의 PBT에서는, 폭쇄 공정을 거치지 않는 만큼 휘발분의 잔류량이 많다고 추정된다.

[0208]

따라서, 본원 발명의 바이오매스 고체 연료는 수증기폭쇄의 공정을 포함하지 않으므로, 비교예 q와 비교하여 비용을 억제할 수 있는 것 외에도 착화성이 우수하다고 생각된다.

[0209]

또한, PBT의 고 가교를 형성하는 테르펜류에 대해서도 마찬가지로의 이유로 인해 잔류량이 많아지고, 보다 견고한 고 가교가 얻어지기 때문에, 본 발명의 PBT는 비교예 q와 비교하여 강도 및 내수성이 우수하다고 추정된다.

[0210]

<PBT와 WP의 FT-IR 분석>

[0211]

도 5 내지 도 9는 유럽 적송을 원료로 하고, 상기 예 a2와 마찬가지로의 방법에 의해 얻어진 바이오매스 고체 연료 r(분쇄 후 펠릿 형상으로 성형한 것을 250℃에서 가열한 고체 연료(PBT))의 FT-IR 분석 결과를 나타내는 도면이다. 또한 동일한 원료를 분쇄하고, 성형한 후 미가열한 것(WP)에 대해서도 함께 나타낸다. 펠릿의 외표면(도 5), 단면 중심(도 6) 어디에도 COOH기의 양은 WP>PBT이고, C=C 결합의 양은 PBT>WP이다. 또한 아세트 추출액(도 7)에 대한 COOH기 용출량은 WP>PBT이며, PBT는 친수성 COOH기가 적은 것으로 나타난다. 또한 아세트 추출 후의 고체(도 8)에서는 PBT의 쪽이 WP보다도 C=C 결합이 많다. 따라서 PBT 쪽이 내수성이 우수한 것을 알 수 있다.

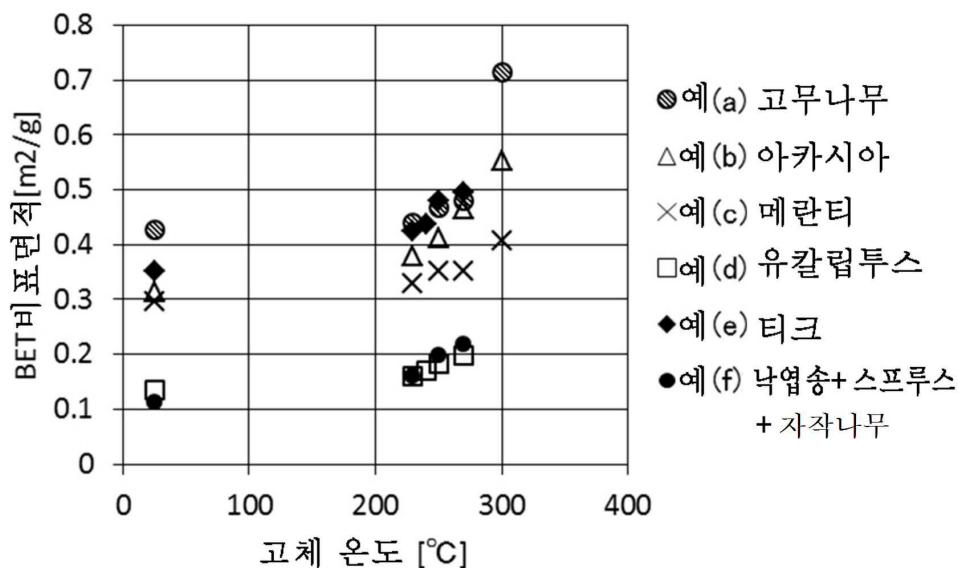
[0212] 도 9는 아세톤 추출액의 GC-MS 분석 결과를 나타내는 도면이다. 상기 도 5 내지 도 8과 마찬가지로의 고체 연료 q(PBT) 및 미가열인 것(WP)을 사용했다. 도 9에 기재된 바와 같이 PBT에 있어서는 테르펜류의 1종인 아비에트산 등의 아세톤으로의 용출량이 WP보다도 적어, 가열에 의해 아비에트산이 용융되어 액 가교를 형성한 후, 아비에트산 등의 휘발에 의해 고 가교가 형성된 것을 나타낸다고 생각된다. 본원 발명의 바이오매스 고체 연료도, 바이오매스 분말을 성형하여 가열한 PBT이기 때문에, 바이오매스 고체 연료 q와 마찬가지로의 메커니즘에 의해, PBT가 내수성이 우수한 것이라고 추정된다.

[0213] <PBT와 PAT의 흡수 분포>

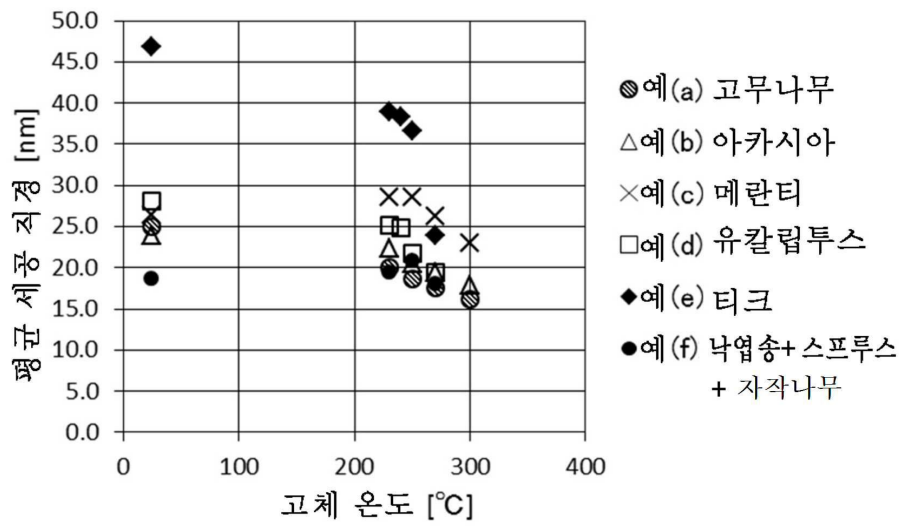
[0214] 또한, 본 발명자들은, PAT와 PBT의 내수성을 비교하기 위해서, 이들 바이오매스 고체 연료에 대하여 식염수를 사용하여 흡수 후의 나트륨의 분포를 조사했다. PAT의 시료로서는, 원료인 유럽 적송을 250℃에서 가열한 후 직경 6mm의 펠릿으로 성형한 고체 연료를 사용했다. PBT의 시료로서는, 원료인 유럽 적송을 직경 6mm의 펠릿으로 성형한 후 250℃에서 가열한 고체 연료를 사용했다. PBT와 PAT를 0.9wt%의 생리 식염수에 5일간 침지시켰다. 그 결과, 펠릿 외관은 도 10에 도시한 바와 같이, PBT는 펠릿 형상을 유지했지만(도 10의 좌측), PAT는 크게 붕괴되었다(도 10의 우측). 또한, PAT 및 PBT를, 각각 생리 식염수에 침지시키기 전과 0.9wt%의 생리 식염수에 5일간 침지 후에 대하여, 그 단면을 EPMA(Electron Probe MicroAnalyser) 분석에 의해, Na 분포를 비교했다. Na 분포는, PBT는 펠릿 표면에 머무르고 내부로 침투되지 않는 데에 반해, PAT에서는 내부까지 넓게 분포되어 있었다(도 11 참조). 이것은 PBT 쪽이 PAT보다 생리 식염수의 침입이 적은 것을 의미한다. 이 결과로부터, PBT는 인접하는 바이오매스 분말끼리의 간극을 추출 성분의 열분해물이 고 가교하여, 소수성이 되었기 때문에 물의 침입을 방지하고 있는 것에 반해, PAT에서는 바이오매스 분말끼리의 간극에 물을 침입할 수 있기 때문에 물이 펠릿 내부에까지 침투하여, 바이오매스 분말끼리의 간극을 넓힌 결과, 붕괴에 이르렀다고 추정된다.

## 도면

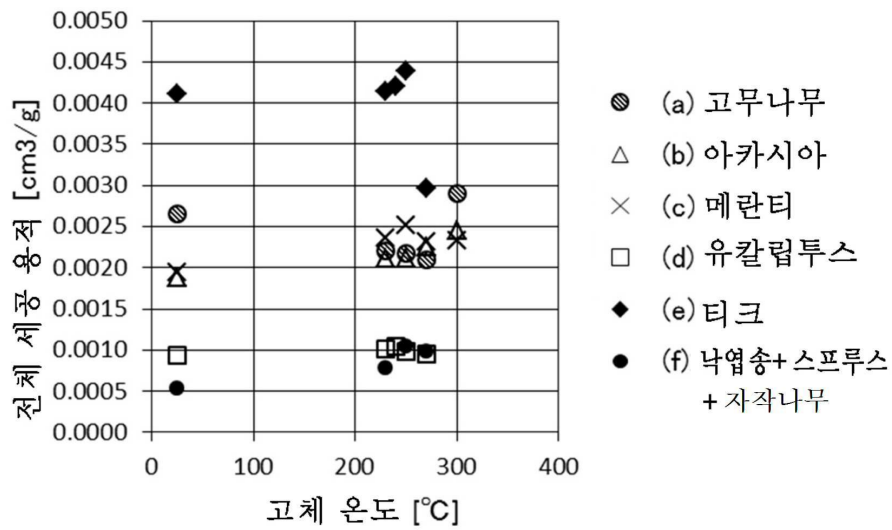
### 도면1



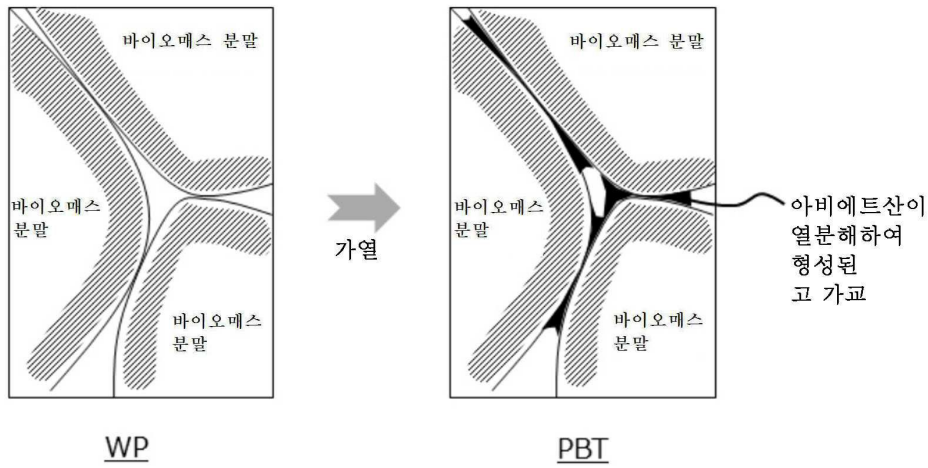
도면2



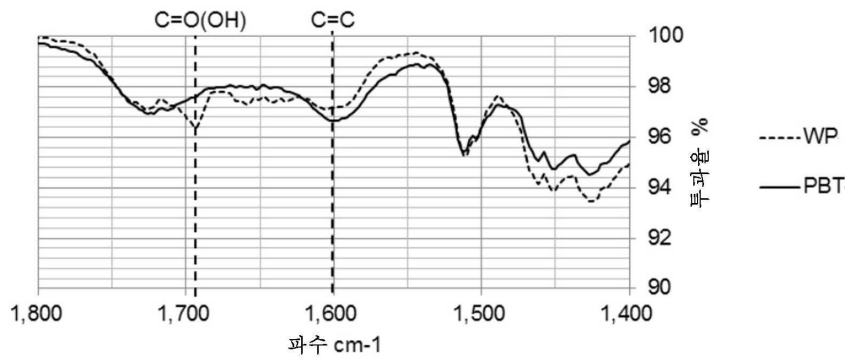
도면3



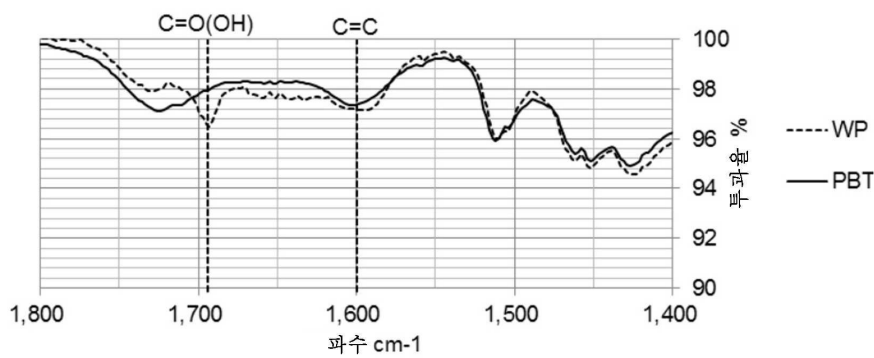
도면4



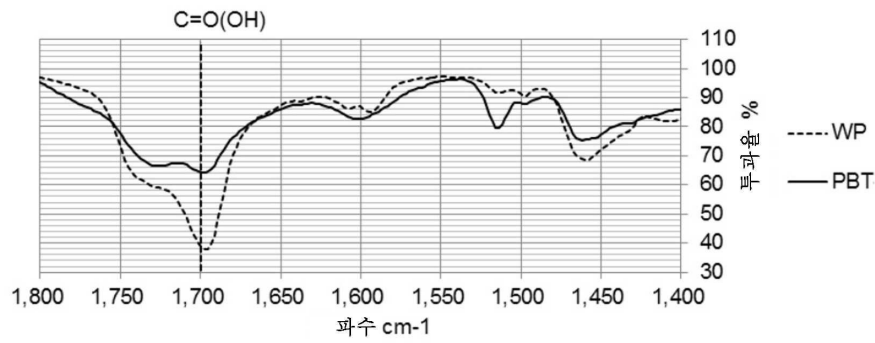
도면5



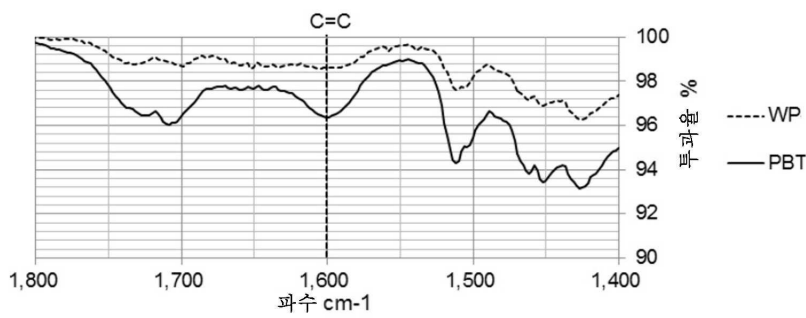
도면6



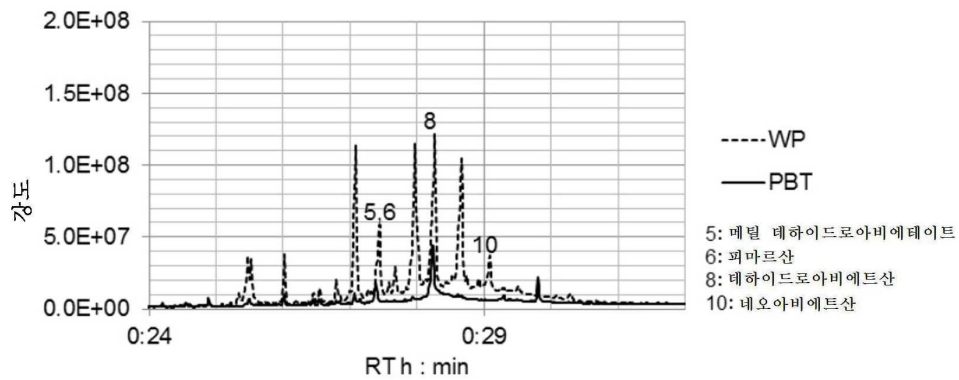
도면7



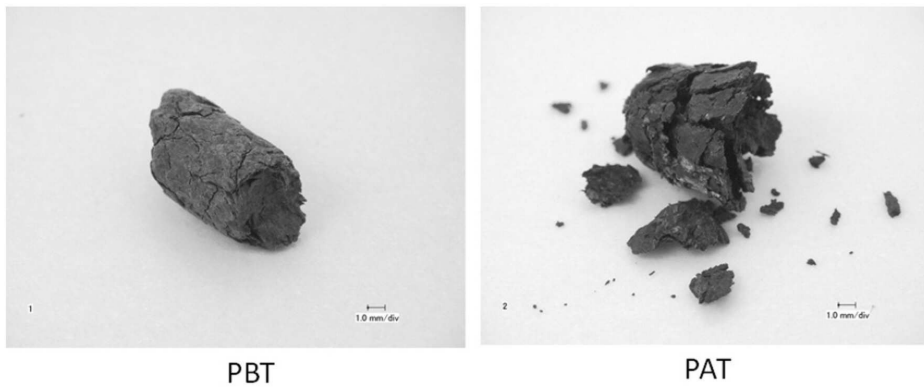
도면8



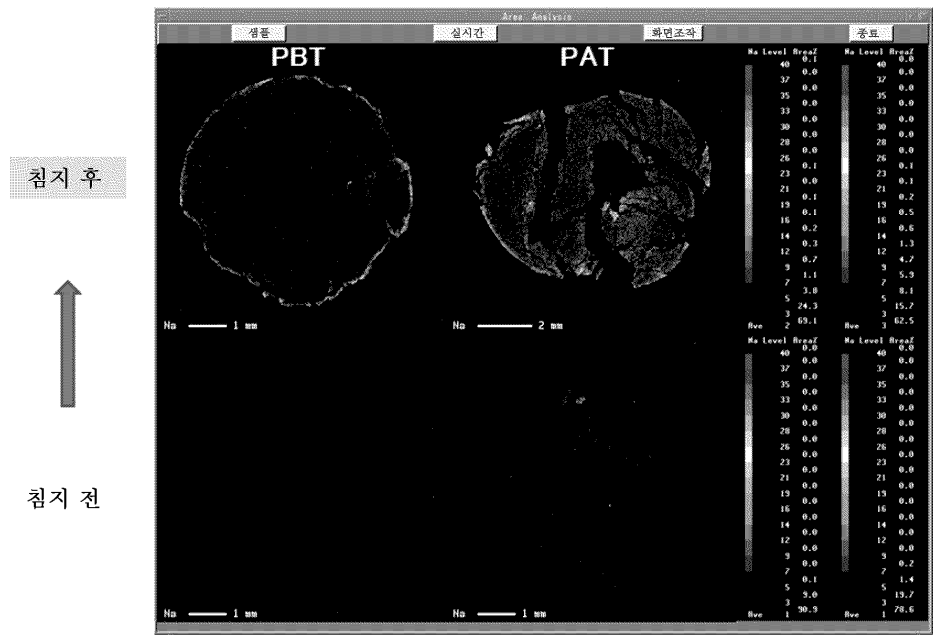
도면9



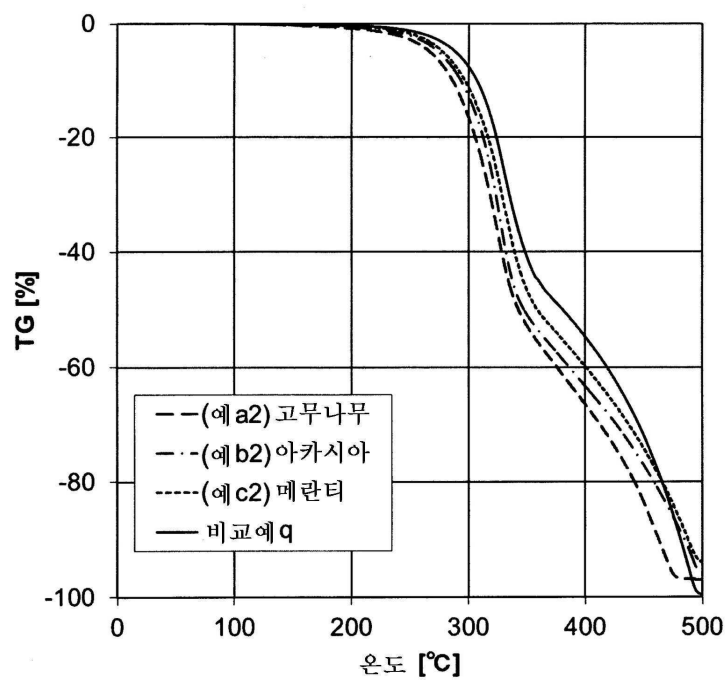
도면10



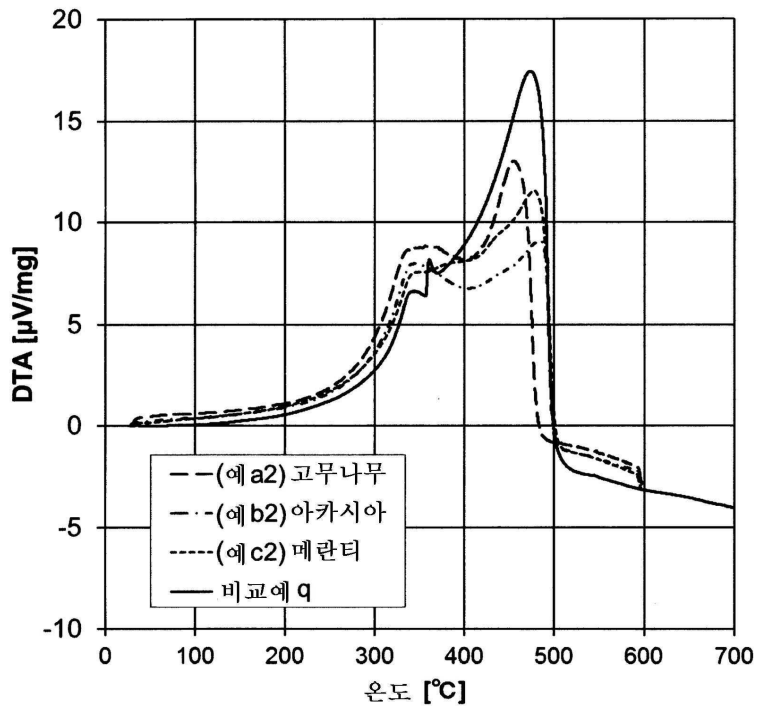
도면11



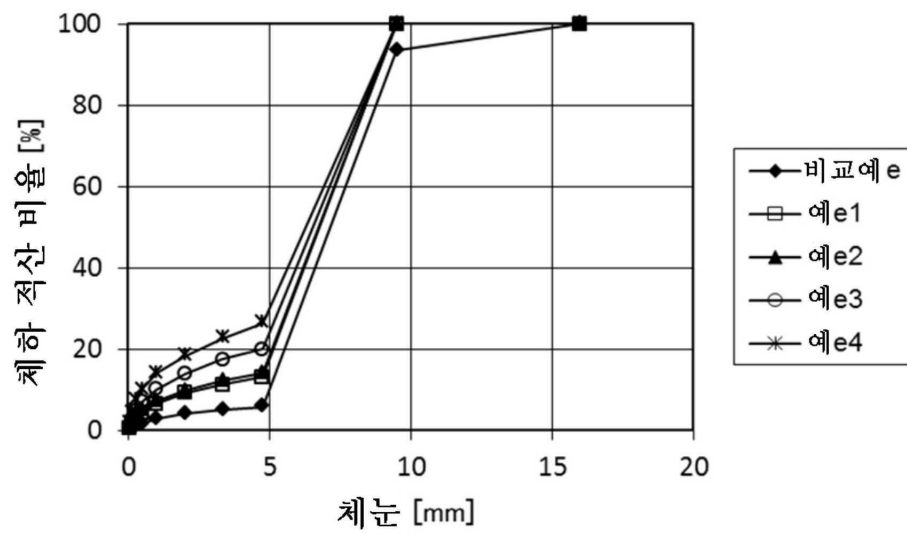
도면12



도면13



도면14



도면15

