

벼짚의 급속 열분해 생성물에 대한 반응온도의 영향

姜普盛 朴榮權 金周植

서울시립대학교

Influence of Reaction Temperature on the Pyrolytic Product of Rice Straw by Fast Pyrolysis using a Fluidized Bed

Bo-Sung Kang Young-Kwon Park Joo-Sik Kim

Faculty of Environmental Engineering, University of Seoul, 90, Jeonnong-Dong, Dongdaemun-Gu, Seoul 130-743, Korea

[†]Corresponding author Tel: 02-2210-5621 E-mail: joosik@uos.ac.kr

요 약

온도변화에 따른 벼짚의 열분해 생성물의 분포와 생성물의 화학적 구성을 알아보기 위하여 벼짚의 열분해 실험을 진행하였다. 열분해 온도는 약 466, 504, 579°C 사이에서 진행하였다. 유동화 가스로는 생성가스를 사용 하였으며 유량은 30L/min을 사용하였다. 벼짚의 열분해 결과 기체, 액체, 고체 물질을 얻을 수 있었다. 기체물질은 GC(TCD, FID)를 이용하여 성분 조성을 분석하였다. 액체물질은 상등액과 tar로 분리하여 발열량, 원소분석, 수분, GC/MS를 통해 화학구성성분을 분석하였다. 고체물질은 원소분석, 발열량을 측정하였다. 액체물질의 화학특성 분석결과 연료뿐만 아니라 화학 원료물질로서의 사용가능성을 볼 수 있었다.

주제어: 벼짚, 재생에너지, 바이오오일, 유동층

Abstract

Rice straw is one of the main renewable energy sources in Korea, and bio-oil is produced from rice straw with a lab. scale plant equipped mainly with a fluidized bed and a char removal system. We investigated how the reaction temperature affected the production of bio-oil and the efficiency of a char removal system. To elucidate how the temperature depended on the production of bio-oil, experiment were conducted between 450°C and 600°C with a feed rate of about 300g/h. The mass balance was established in each experiment, and the produced gas and oil were analyzed with the aid of GCs and a GC-MS system. The char removal system is composed of a cyclone and a hot filter. In

the experiments, we observed that the optimum reaction temperature range for the production of bio-oil is between 450°C and 500°C.

Key words: rice straw, renewable energy, bio-oil, fluidized bed

1. 서론

국제적으로 화석에너지의 소비로 인한 대기오염과 화석에너지의 고갈로 인한 에너지 수급의 문제에 직면하면서 대체에너지에 대한 관심이 높아지고 있다. 바이오매스는 태양에너지를 이용하여 지구 온난화 물질인 이산화탄소가 고정된 탄소화합물이기 때문에, 바이오매스는 결국 화석연료와 함께 탄소화합물이라는 특성을 지니고 있는 에너지 저장물질이라고 할 수 있다.¹⁻²⁾ 이러한 바이오매스는 인간생활권에 속하는 전 지역에 골고루 분포하고 있는 풍부한 자원으로서, 화석연료와는 달리 안정적이고 지속적인 공급이 가능하며 식물체의 생장을 통해 이산화탄소를 흡수하여 지구온난화 경감효과를 제공하는 장점을 가지고 있다.³⁻⁴⁾ 세계 각국에서는 지구 온난화에 대한 바이오매스의 긍정적인 효과에 주목하고, 이산화탄소 배출량 저감을 위한 구체적인 방안으로서 바이오매스 자원화 정책을 수립하여 실시하고 있으며⁵⁻⁶⁾, 바이오매스로부터의 에너지 회수 및 활용을 위한 자원화 기술의 개발 및 연구를 적극적으로 수행하고 있다. 이러한 장점 외에도 바이오매스는 에너지원으로서의 역할뿐 아니라 화학 산업의 원료 물질 공급원의 역할까지 수행 할 수 있다는 점에서 다른 재생 가능한 자원과 구별되는 독특한 특성을 가지고 있다. 특히 석유 화학 산업이 유발하는 심각한 환경문제는 환경 친화적인 대체원료로서의 바이오매스 자원에 대한 중요성을 새롭게 부각시키는 계기가 되었다⁷⁾. 그러나 대부분의 바이오매스자원화는 대체에너지원으로서 활용측면에 집중되어 있으며, 화학물질공급원으로서의 역할은 미미하게 다루어지고 있다. 이러한 사실로부터 바이오매스 자원화에 있어서 화학물질 회수 목적의 자원화 기술개발 및 연구의 필요성과 당위성을 발견할 수 있다. 볏짚은 이러한 바이오매스의 한 종류로서 국내에서는 연간 700만톤 이상의 볏짚이 생산되고 있으며, 대부분 퇴비, 사료, 소각등 단순한 방법의 재이용을 통해 처리되고 있다. 본 연구에서는 400°C에서 600°C사이의 온도에서 볏짚을 열분해 하여 생성물의 발생특성 및 각 성분분석을 통해 연료로서 뿐만 아니라 화학원료로서의 가능성을 보고자 연구를 진행하였다.

2. 시료 및 실험방법

국내 볏짚발생량은 농업기술의 발달로 인해 매년 증가하는 것으로 나타났다. 본 실험에 사용된 시료는 국내에서 가장 많이 재배되는 벼 품종을 선택하였다. 실험 전 시료의 물리적 특성과 화학적 특성을 분석하였으며 자체 수분을 줄이기 위하여 풍건하여 건조하였다. 시료 크기에 의한 영향을 줄이기 위하여 시료의 크기는 5mm이하의 비교적 작고 균일한 크기로 절단하였다. Table 1. 은 볏짚의 물리, 화학적 특성을 분석한 결과이다. 분석결과 다른 바이오매스와 마찬가지로 대부분 cellulose와 hemicellulose, lignin으로 구성되어 있으며 약 86%를 차지하는 것으로 나타났다. 원소분석에 의한 볏짚에서의 C, H, N, O, S의 함량을 조사하였다. 볏짚의 특징은 다른 바이오매스에 비해 회분의 비가 높으며 주로 무기물인 회분은 볏짚의 열분해 과정에서 생성물의 구성을 상당히 변화시킨다. 또한 볏짚은 전반적으로 산소의 함량이 비교적 많으며 낮은 발열량을 가지고 있다.

Table 1. Analysis of rice straw

사성분(wt%)		알칼리 금속(ppm)	
수분	6.62	Na	250
휘발분	64.34	Mg	1876
고정탄소	17.88	Ca	2946
회분	11.16	K	25261
원소분석(wt%)		Si	23534
C	39.20	발열량(MJ/kg)	12.85
H	4.84	화학구성성분(wt%)	
N	1.60	Cellulose	54.64
O	53.69	Hemicellulose	32.53
S	0.67	Lignin	12.83

2.1. 열분해장치

Fig. 1 은 본 실험에 사용된 열분해장치의 공정도이다. 반응기는 산화에 강한 stainless로 제작 하였다. 반응기 내부로 유동화 가스가 균일하게 공급될 수 있도록 반응기 하부에 분산판을 설치하였다. 분산판으로부터 10mm 높이에 시료투입구를 설계하여 feeder2와 연결하여 시료를 모래층 중심으로 투입하도록 설계하였다. 분산판 하부에는 냉각된 유동화 가스로 반응기의 온도가 하강하는 것을 방지하기 위해 여유 공간을 두어 충분히 가열되도록 하였으며 온도 센서를 설치하여 온도조절이 가능하도록 하였다. 반응기의 가열은 외부 가열방식이며 가열장치는 전기로 가동된다. 외부가열장치는 1000℃ 이상 가열이 가능하도록 설계하였다. 반응기에는 온도 조절의 중요성을 감안하여 분산판 위에 3개, 하부에 1개 등 4개의 온도 센서를 부착하여 위치에 따른 온도 분포를 확인 할 수 있도록 하였으며 열 공급 장치와 연결하여 반응기의 온도를 조절 할 수 있도록 제작하였다. 반응기 내부로 시료 공급을 위한 시료주입장치는 silo, feeder 1,2로 구성되어있다. Silo는 시료를 반응기로 투입하기 전에 저장하는 곳으로 약 2L의 용량으로 제작하였다. 시료를 silo에 투입시 유입된 공기는 질소를 장시간 주입함으로써 제거 하였다. 시료의 원활한 공급을 위하여 두개의 screw feeder를 사용 하였으면 첫 번째 screw feeder는 silo 하단에 부착되어있으며 시료를 일정하게 공급하는 역할을 한다. 두 번째 screw feeder는 첫 번째 screw feeder에서 일정하게 공급되는 시료를 반응기 내부로 투입하는 기능을 한다. 두 번째 screw feeder에는 물 순환장치가 있어서 반응기로부터의 열 흐름에 의한 시료의 변형을 막을 수 있도록 하였다. 열분해 후 반응기로부터 유출되는 가스에는 미세한 유동층 입자, coke, dust 등이 포함되어있다. 이러한 입자들을 제거하기 위하여 aero-cyclone과 hot filter를 사용하였다. aero-cyclone에서는 약 10마이크론 이상의 입자를 제거하도록 설계하였으며 hot filter에서는 2마이크론의 입자까지 제거하도록 설계하였다. hot filter는 800℃ 이상의 고온에서도 손상되지 않는 세라믹 필터를 사용하였다. Hot filter는 열분해 가스 중에 포함되어있는 액상성분이 filter를 통과하면서 응축되지 않도록 350℃ 이상 유지되도록 외부 가온 방식으로 설계 하였다. 입자분리장치를 거쳐 나온 가스 상 물질의 내부에 존재하는 액상물질을 응축시키기 위한 장치로 heat exchange, intensive cooler를 사용하였다. Heat exchanger는 일반 수돗물을 냉각수로 사용하여 상온으

로 냉각을 시키는 역할을 한다. Heat exchanger를 거친 가스는 intensive cooler를 거쳐 급속냉각이 되는데 냉각수로는 알코올을 사용하며 냉각온도는 최대 -20°C 까지 냉각을 시킬 수 있도록 냉각장치를 제작하였다. 응축장치 하부에는 gas 중에서 응축된 성분을 받을 수 있도록 oil-tank를 설치하였다. cooler 후단에 electrofilter를 설치하여 저온에서 응축되지 못한 가스상 물질내의 tar를 제거하였다.

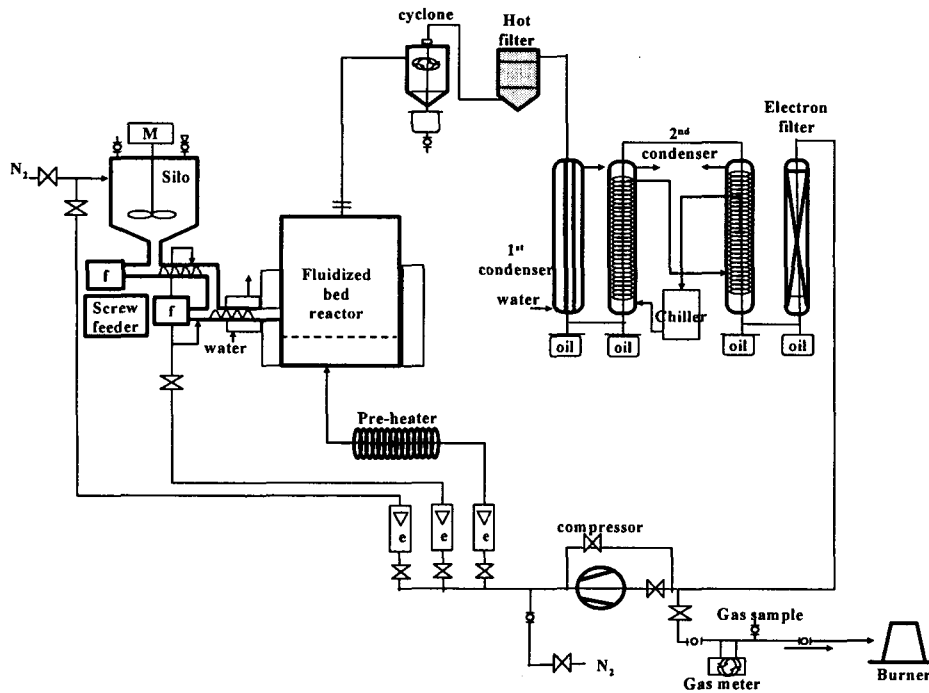


Fig.1 Pyrolysis system

2.2. 열분해 운전조건 결정

본 열분해 실험에 들어가기 전에 기초 실험으로 TGA(Thermogravimetric Analysis) 분석을 행하였다. 이는 각 온도별로 벚짚의 무게 감률이 어떻게 일어나는지를 살펴보기 위한 실험인 동시에 반응온도를 결정하는 실험이다. 그 결과를 살펴보면 벚짚의 열분해 반응은 약 100°C 이하에서 전체 질량의 약 4~5% 정도가 초기에 분해되며, 이 때 중량 감소는 수분 증발에 의한 것이고 $100\sim 140^{\circ}\text{C}$ 에 이를 때까지는 거의 질량 감소가 없음을 알 수 있다. 이후 약 $140\sim 320^{\circ}\text{C}$ 온도 범위에서 급격한 질량 감소가 나타나며 최종적으로 초기량 대비하여 30~40%정도가 잔류물질로 남는다. 특히 DTG 곡선에서 알 수 있듯이 $140\sim 380^{\circ}\text{C}$ 분해 구간에서 단일 피크가 나타나며, 이 구간에서 벚짚의 급격한 분해가 일어나고 있음을 반증하고 있다.

본 연구에서는 위 TGA, DTG 자료와 기존의 문헌을 토대로 하여 반응 온도를 설정하였다. 벚짚의 완전한 열분해를 위해 lignin의 분해 온도가 중요하며 이미 언급되어진 바와 같이 약 600°C 부근에서 상당량의 lignin이 분해되며 실제로 TGA 및 DTG 데이터도 이를 보여주고 있다. 반응 최저온도는 cellulose성분이 완전 분해되고 lignin의 분해 속도도 최고 전, 후의 온도인 약 400°C 부근을 설정하였다. Table.2 본 실험의 조건을 나타냈다.

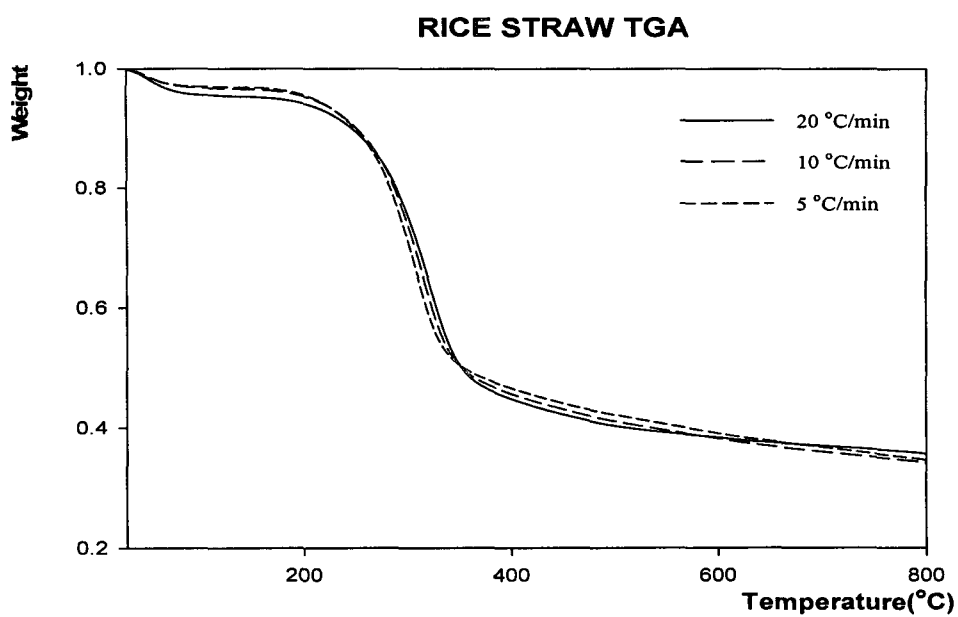


Fig.2 TGA curves of rice straw at 5, 10, and 20°C/min

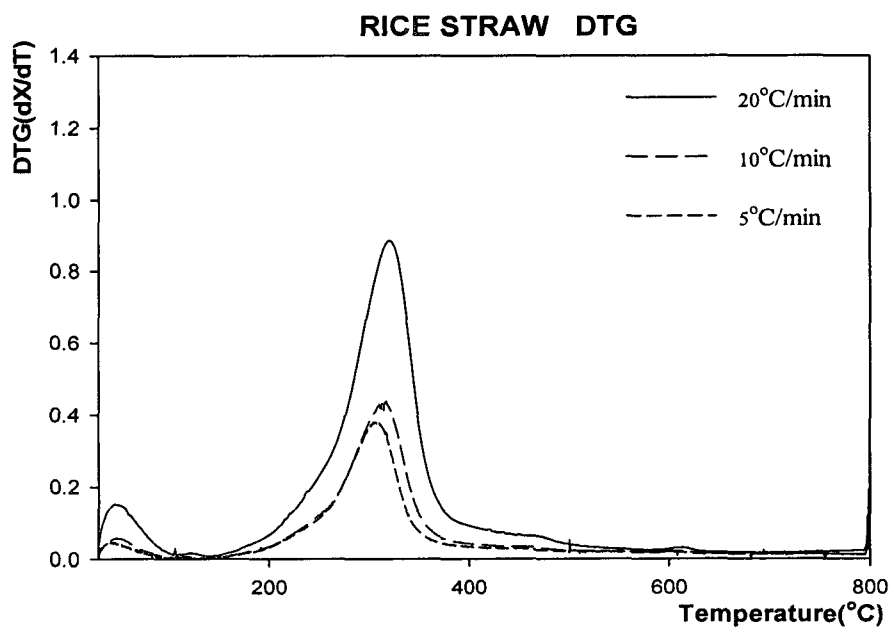


Fig.3 DTG curves of rice straw at 5, 10, and 20°C/min

Table 2. Conditions of lab. scale experiments

	RUN1	RUN2	RUN3
온도(℃)	466	504	579
시료량(g)	200	200	200
시료크기(mm)	5이하	5이하	5이하
운전시간(min)	40	40	40
유동층크기(μm)	380	380	380
유동화유량(L/min)	30	30	30

3. 결과 및 고찰

3.1 Mass balance

벚짚의 열분해 실험에서 생성물의 분포는 반응온도, 반응시간, 유동매체등 다양한 요인들에 의해서 달라진다. 본 실험에서는 온도에 변화에 따른 생성물의 특성을 보고자 하였다. 벚짚의 열분해 실험결과 Fig 4. 와 같은 결과를 얻었다. 열분해 온도가 높아질수록 gas의 생성량이 증가하였으며 오일과 char의 양은 감소하였다. 최대 oil 생성량은 약 43%를 나타냈다. 열분해 온도가 높아질수록 가스의 발생량이 증가하는 것은 유기물질의 2차 반응에 의한 것이다.⁸⁾ 벚짚을 열분해 해서 얻은 bio-oil은 목재를 열분해 한 것보다 적게 발생했으며 이는 목재보다 유기물질이 적게 포함되어 있기 때문이며 ash 성분에 많은 양의 금속물질을 포함하고 있기 때문이다. 벚짚의 금속성분은 촉매 분해 작용을 통해 생성된 bio-oil을 가스로 분해하기 때문에 bio-oil 생성을 감소시킨다.

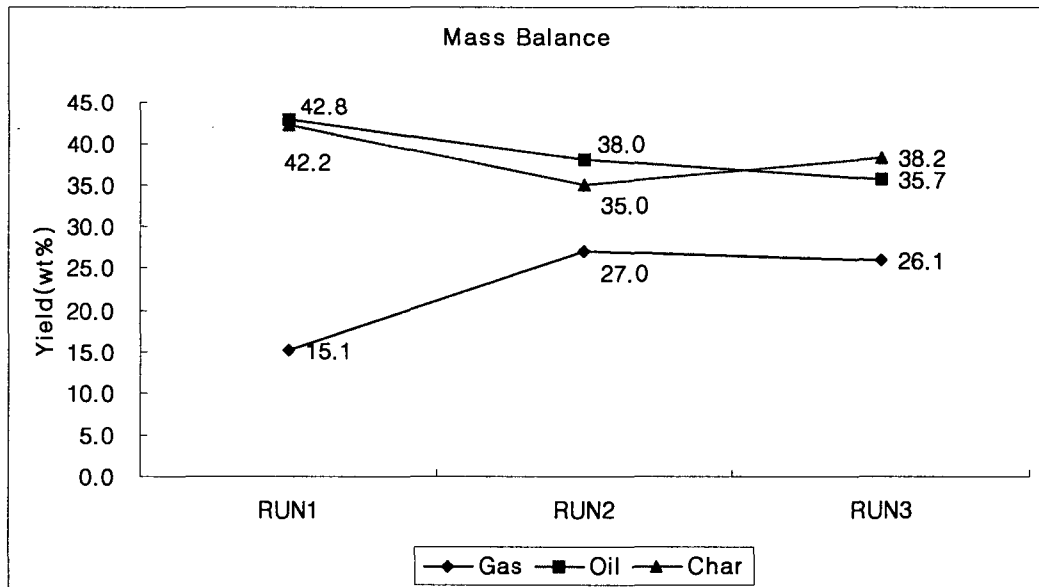


Fig. 4 Product distribution with temperature

3.2 가스

Fig. 5는 생성가스의 주성분들의 발생량을 나타내었다. 각각의 실험에서 생성된 가스는

CH₄, CO, CO₂와 ethene과 ethane 같은 hydrocarbon으로 구성되었다. Fig. 5에서 온도가 상승할수록 CH₄와 CO의 발생량이 증가하였다. 그와 반대로 CO₂의 생성량은 감소하였다.

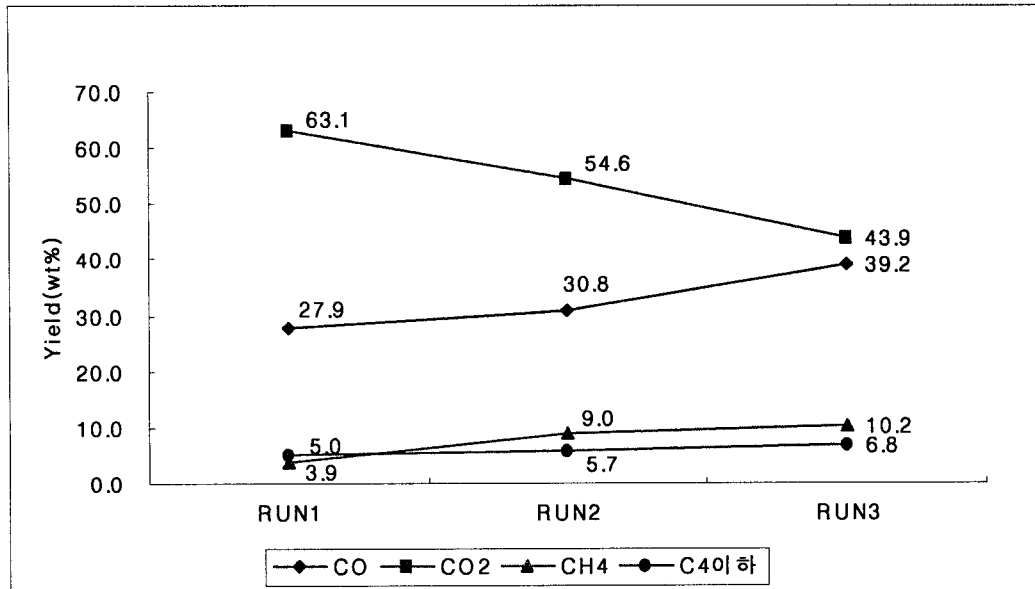


Fig. 5 Gas composition with respect to reaction temperature.

3.3 Bio-oil

실험결과 발생한 bio-oil은 상등액과 tar로 상분리가 되었다. Tar의 대부분은 bio-oil 회수 장치에서 전량 회수 하는 것이 불가능하여 일부를 채취하여 상등액 성분과 같이 특성분석을 하였다. 각 실험에서 발생한 bio-oil의 특성은 Table 3에 나타냈다. 상등액의 수분함량은 81wt%에서 88wt%까지 나타났다. 이것은 tar성분이 완전히 분리되기 때문이다. Bio-oil의 발열량은 상등액과 tar를 구분하였으며, 운소 분석 결과를 이용하여 Dulong 식으로 계산하였다. 계산한 결과 상등액은 3MJ/kg에서 4.6MJ/kg의 발열량을 보였으며 tar는 92MJ/kg에서 95MJ/kg의 열량을 보였다. 상등액에서 낮은 발열량을 보이는 것은 bio-oil의 상분리가 일어나 대부분의 수분이 상등액에 분포함으로 산소의 함량이 높게 나타났기 때문이다.

Table 3. Characteristics of the bio-oil

원소	RUN1		RUN2		RUN3	
	상등액	tar	상등액	tar	상등액	tar
C(wt%)	9.34	60.89	6.61	65.22	4.84	68.05
H(wt%)	9.57	7.43	10.28	6.98	2.81	6.9
N(wt%)	0.26	2.32	0.25	2.39	1.05	3.65
O(wt%)	68.45	24.05	77.27	21.28	71.10	20.37
S(wt%)	0	0	0	0	0	0
발열량(MJ/kg)	4.624	26.980	3.128	92.620	-	95.739
수분(wt%)	81.6	-	88	-	86.8	-
pH	4.08	-	4.44	-	4.40	-

Bio-oil의 분석을 위해 GC-MS장치를 이용하였다. Table 4와 Table 5는 bio-oil의 GC-MS분석결과를 나타낸 것이다. 온도가 상승할수록 Phenol과 alkylated phenol류의 함량이 증가하였다.

Table 4. Compound identified by GC-MS in bio-oil(1)

Compound	RUN1		RUN2		RUN3	
	상등액	tar	상등액	tar	상등액	tar
Phenol	3.48	1.19	7.63	4.21	8.12	5.36
2-ethyl-Phenol	-	-	0.41	0.43	0.44	-
2-methoxy-Phenol	3.36	-	2.34	0.86	0.35	-
2-methoxy-4-methyl-Phenol	0.92	-	0.69	0.79	-	-
2,6-dimethoxy-Phenol	2.18	-	1.1	1.39	-	-
2-methyl-Phenol	1.26	0.52	1.85	1.91	1.82	1.78
2,5-dimethyl-Phenol	-	-	0.39	-	-	-
2,4-dimethyl-Phenol	0.61	-	-	0.72	0.63	-
4-methyl-Phenol	-	1.13	-	-	-	-
3-methyl-Phenol	2.64	-	4.31	4.48	3.96	6.49
3,5-dimethyl-Phenol	-	-	0.4	-	-	-
4-ethyl-Phenol	0.9	0.86	1.32	4.44	0.89	5.71
2,3-dimethyl-Phenol	-	-	0.24	0.79	0.24	-
2,4,6-trimethyl-Phenol	-	-	-	0.34	-	-
2,6-dimethyl-Phenol	-	-	0.18	0.32	0.22	-
3-Ethylphenol	0.61	-	0.62	1.37	0.46	2.28
3-Methyl-5-ethylphenol	-	-	-	0.19	-	-
4-ethyl-3-methyl-Phenol	-	-	-	0.58	-	-
2-Methoxy-5-methylphenol	-	-	-	-	0.13	-
4-ethyl-2-methoxy-Phenol	1.17	-	-	-	-	-
2-methoxy-4-(1-propenyl)-(E)-Phenol	-	-	-	0.41	-	-
2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-Phenol	0.06	-	0.02	-	-	-
2-Methoxy-4-vinylphenol	1.88	0.68	0.59	2.83	-	-
2-methoxy-Benzeneethanol	-	-	0.94	1.27	-	-
2-hydroxy-3-methyl-2-Cyclopenten-1-one	6.05	-	5.2	0.43	2.66	-
2-Cyclopenten-1-one	2.25	-	-	-	1.7	-
2-methyl-2-Cyclopenten-1-one	2.37	-	2.57	0.37	2.54	-
2,3-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one	-	-	-	0.54	1.15	-
3-methyl-2-Cyclopenten-1-one	2.53	-	2.6	0.86	1.11	-
3-Ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	1.38	-	1.08	0.19	0.87	-
2-methyl-1,4-Benzenediol	-	-	0.59	0.62	1.03	6.86
1,2-Benzenediol	3.13	-	3.32	0.59	3.2	8.75
4-methyl-1,2-Benzenediol	-	-	1.47	0.55	1.6	5.69
3-methyl-1,2-Benzenediol	-	-	-	-	0.97	3.95
2,6-dimethyl-1,4-Benzenediol	0.23	-	0.21	-	0.39	-
4-ethyl-1,3-Benzenediol	-	-	0.14	0.64	-	9.53

Table 5. Compound identified by GC-MS in bio-oil(2)

Compound	RUN1		RUN2		RUN3	
	상등액	tar	상등액	tar	상등액	tar
2-ethyl-Pyridine	0.18	-	0.22	-	0.19	-
Pyridine	0.51	-	0.7	-	0.87	-
2,4-dimethyl-Pyridine	0.29	-	-	-	0.51	-
2,6-dimethyl-Pyridine	-	-	0.68	-	0.26	-
2,4,6-trimethyl-Pyridine	-	-	0.06	-	0.03	-
4-methyl-Pyridine	-	-	0.35	-	-	-
3-methyl-Pyridine	0.45	-	-	-	0.74	-
2-methyl-Pyridine	-	-	0.8	-	1	-
2,3-dimethyl-Pyridine	0.17	-	0.24	-	-	-
3,5-dimethyl-Pyridine	-	-	0.54	-	-	-
2,3,6-Trimethylpyridine	-	-	0.09	-	-	-
4-hydroxy-3-methoxy-Benzaldehyde	0.55	-	0.32	-	0.1	-
4-hydroxy-3,5-dimethoxy-Benzaldehyde	0.04	-	-	-	-	-
2,3,5-trimethyl-Furan	-	-	-	-	0.37	-
5-methyl-2(5H)-Furanone	0.43	-	0.44	-	0.14	-
5-methyl-2(3H)-Furanone	0.54	-	-	-	-	-
2-Furanmethanol	-	-	0.83	-	0.23	-
5-methyl-2-Furancarboxaldehyde	2.83	-	3.35	-	3.2	-
1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-Ethanone	0.23	-	0.07	-	-	-
1-(2-furanyl)-Ethanone	0.85	-	1.31	0.16	1.46	-
1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-Ethanone	0.15	-	0.1	-	-	-
5-(hydroxymethyl)-2-Furancarboxaldehyde	0.56	-	-	-	-	-
4,4'-(1-methylethylidene)bis-	-	0.49	-	-	-	-
2,3-dihydro-1H-Inden-1-one	-	-	-	-	0.72	-
3-Hydroxy-2-methyl-4h-pyran-4-one	0.35	-	0.25	-	-	-
Cyclopentanone	-	-	-	-	0.9	-
3-methylphenyl ester Acetic acid	-	-	-	-	0.08	-
Hydroquinone	-	-	-	-	-	3.97
Azulene	-	-	-	0.37	-	-
4-(1-methylethyl)-2-Cyclohexen-1-one	-	-	0.16	-	0.16	-
2H-Pyran-2-one	-	-	0.1	-	0.24	-
2,3-Dimethylhydroquinone	0.34	-	0.16	-	-	-
Pyrocatechol diacetate	-	-	-	-	0.16	-
4-Ethylcatechol	0.75	-	0.71	-	1.08	-
2,5-Dimethylhydroquinone	-	-	-	-	0.09	-
3-Ethyl-3-hexene	-	-	0.27	-	-	-
1,4-Dihydrophenanthrene	0.23	-	-	-	-	-

3.3char

Char의 원소분석결과를 이용하여 발열량을 계산한 결과 운전조건에 따라 17MJ/kg에서 19MJ/kg의 발열량이 나타났다. Table 6은 char의 원소분석결과를 나타낸 것이다.

Table 6. Characteristics of the char

	RUN1	RUN2	RUN3
C(wt%)	44.54	53.22	51.21
H(wt%)	1.95	1.81	2.16
N(wt%)	0.79	0.89	0.87
O(wt%)	2.94	7.11	9.33
S(wt%)	0	0	0
발열량(MJ/kg)	17.351	19.334	18.749

4. 결론

고품질의 bio-oil을 얻기 위하여 본 연구에서는 유동층 반응기를 사용하였으며 char 제거를 위하여 cyclone과 hot filter를 사용하였다. 그 결과 bio-oil을 최대로 얻을 수 있는 온도는 450℃에서 500℃사이 인 것을 알 수 있었다. 본 실험에서 얻어진 bio-oil은 diesel 연료로 사용이 가능하다. 직접연료로 사용이 가능하며 다른 연료들과 혼합하여 사용하는 것도 가능하다. Bio-oil에는 황 성분이 없기 때문에 SOx같은 환경오염물질의 배출을 막을 수 있다. GC-MS 분석을 통해 bio-oil의 성분을 분석한 결과 phenol과 alkylated phenol류, cyclopenten류등의 다양한 화학물질이 생성되었고 온도가 상승 할수록 phenol과 alkylated phenol류, cyclopenten의 함량이 증가하였다. 이는 정제나 추출을 통해 화학물질 원료로서 사용이 가능하다는 것을 보여준다. 생성 가스는 대부분 CO, CO₂와 CH₄로 구성되었다. CO, CH₄와 다른 가스성분은 열분해 온도가 높아질수록 생성량이 증가하는 것으로 나타났다. Char의 고위발열량은 17MJ/kg에서 19MJ/kg로서 에너지원으로 사용되어질 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2004년도 서울시립대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었음

5. 참고문헌

1. American Chemical Society, 1981: Biomass as non fossil fuel source, ACS Symposium series 144, ISB 0-8412-0599-x, American Chemical Society, 564
2. Peter M., 2002 : Energy production from biomass(part1) overview of biomass, bioresource Technology, 87, 37-46
3. Whittaker R. H. and Likens G. E., 1975 : Primary productivity of the biosphere, H, Leith and R.H. Whittaker, (Eds.), Springer, Verlag, New York
4. Hohenstein W.G. and Wfight L.L., 1994 : Biomass energy production in the United

- states an overview, *Biomass and Bioenergy*, 6(3) 161-173
5. Dti/ETSU, 2000 : Establishing biomass heating in the UK. Phase 2
 6. Klass D. L., 1993 : Fossil fuel consumption and atmospheric CO₂, *Energy Policy* 21(11), 1076-1078
 7. American Chemistry Society, American Institute of Chemical Engineers, Chemical Manufactures Association, Council for Chemical Research, and Synthetic Organic Chemical Manufactures Association, 1996 : *Technology vision 2000*, American Chemical Society, Washington, D.C
 8. Bradbury A.G.W., Sakai, Y. and Shafizadeh, F. 1979 : *J. Appl. Polym. Sci* 23, 3271