

반탄화 낙엽송 및 백합나무 칩으로 제조한 펠릿의 현미경 관찰과 펠릿의 내구성에 대한 바인더의 영향

박대학* · 안병준** · 김상태* · 이재원*** · 한규성* · 양 인*,†

*충북대학교 목재종이과학과
361-763 충북 청주시 흥덕구 내수동로 52
**국립산림과학원
130-712 서울특별시 동대문구 회기로 57
***전남대학교 산림자원학부
500-757 광주광역시 북구 용봉로 77

(2014년 7월 10일 접수, 2014년 8월 5일 수정본 접수, 2014년 8월 17일 채택)

Microscopic Observation of Pellets Fabricated with Torrefied Larch and Tulip Tree Chips and Effect of Binders on the Durability of the Pellets

Dae-Hak Park*, Byung Jun Ahn**, Sang Tae Kim*, Jae-Won Lee***, Gyu-Seong Han* and In Yang**†

*Department of Wood and Paper Science, College of Agriculture, Life & Environments Sciences, Chungbuk National University,
52 Naesudong-ro, Heungdeok-gu, Cheongju 361-763, Korea

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

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

(Received 10 July 2014; Received in revised form 5 August 2014; accepted 17 August 2014)

요 약

본 연구는 반탄화 처리한 낙엽송 및 백합나무 칩을 이용하여 제조한 펠릿의 내구성에 대한 영향 인자를 조사하기 위하여 펠릿 제조 및 내구성 측정, 그리고 제조된 펠릿의 현미경 관찰을 수행하였다. 또한 반탄화 펠릿의 내구성 향상을 위하여 수분 및 바인더를 첨가하여 펠릿을 제조하고, 이에 대한 내구성을 측정하여 수분 및 바인더가 펠릿의 내구성에 미치는 영향을 분석하였다. 반탄화 낙엽송 및 백합나무 목분으로 제조한 펠릿의 내구성은 무반탄화 펠릿과 비교하여 낮았으며, 반탄화 펠릿의 내구성은 230 °C/30분의 조건에서 가장 높았다. SEM-EDX를 이용한 펠릿의 관찰에서 무반탄화 펠릿의 표면에는 리그닌이 광범위하게 분포하고 있었으며, 반탄화 펠릿에서는 리그닌이 국부적으로 응집하여 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 펠릿 제조시 목분에 수분 첨가는 반탄화 낙엽송 펠릿의 내구성 향상에 기여하였으나, 반탄화 백합나무 펠릿의 내구성은 수분 첨가와 함께 감소하였다. 한편 반탄화 펠릿의 내구성은 바인더의 첨가와 함께 향상되었으며, 리그닌과 단백질이 전분보다 내구성 향상에 효과적인 것으로 조사되었다. 결과를 종합하면, 반탄화 낙엽송 및 백합나무를 이용한 펠릿 제조시 230 °C 이하의 온도와 30분 이하의 조건에서 반탄화 처리하는 것이 펠릿의 내구성 유지를 위한 적절한 반탄화 조건이라 판단된다. 또한 반탄화 처리한 고비중의 목재를 펠릿의 원료로 이용할 경우 내구성 향상을 위하여 원료에 대한 적절한 함수율 조절이, 그리고 저비중 목재는 함수율 조절보다 반탄화 처리 조건의 조절을 통하여 펠릿 제조용 원료로 이용하는 방안이 효과적일 것으로 생각한다.

Abstract – This study was conducted to investigate the effects of several variables on the durability of wood pellets fabricated with torrefied larch (LAR) and tulip tree (TUT) chips. Microscopic observation by scanning electron microscope-energy dispersive X-ray spectrometer was also performed to identify the surface of the wood pellets visually. In addition, torrefied-LAR and TUT pellets were fabricated with the addition of moisture, lignin, starch and protein as binders, and durabilities of the pellets were analyzed statistically. Durabilities of torrefied-LAR and TUT pellets were lower than one of non-torrefied-LAR and TUT pellets. Durabilities of both pellets fabricated with the wood chips, which

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dahadad@naver.com

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

were torrefied with 230 °C and 30 min, were the highest among all torrefaction conditions used in this study. From the microscopic observations, lignin was distributed broadly on the surface of non-torrefied wood pellets, whereas congregated partially on the surface of torrefied wood pellets. Durability of LAR pellets increased with the addition of moisture, but that of TUT pellets was reduced. Addition of binders contributed to increase the durability of LAR and TUT pellets. As a binder, lignin and protein were more effective than starch for improving the durability. In conclusion, mild torrefaction treatment, such as 230 °C and 30 min, might be an optimal condition to minimize the durability reduction of the LAR and TUT pellets. In addition, when torrefied woody materials with high and low specific gravities are used as a raw material for the production of durable wood pellets, it might be required to adjust moisture content and torrefaction conditions of woody materials, respectively.

Key words: Wood Pellets, Durability, Scanning Electron Microscopy, Energy Dispersive X-ray Spectrometer, Binder

1. 서 론

세계적으로 온실가스 감축과 에너지 절약을 위하여 2000년대 초 반부터 산림바이오매스를 이용한 에너지의 사용이 청정연료라는 인식과 함께 확산되고 있다. 산림바이오매스를 이용한 에너지 가운데 목재펠릿은 목재 칩과 비교하여 우수한 착화성 및 연소효율, 용이한 운반 및 보관성, 일정한 형상과 함수율, 연소기의 자동화 가능, 용이한 투입량 및 온도 조절 가능과 같은 장점을 보유하고 있어 국내외적으로 많이 사용되고 있다[1]. 그러나 목재펠릿은 화석연료보다 상대적으로 낮은 에너지 밀도와 장거리 운송 중에 수분에 대한 낮은 저항성으로 최근 네덜란드의 에너지 연구센터에서 반탄화(Torrefaction) 공정이 제시되었다[2]. 반탄화 처리는 200~300 °C의 온도에서 산소의 공급을 차단한 상태로 열처리를 하는 것으로 이에 따라 반탄화 처리한 바이오매스 중에 함유된 수분이 크게 저하되고 에너지 밀도는 상승되고 소수성을 보유하게 된다. 이와 같은 이유로 말미암아 최근 캐나다에서 생산된 반탄화 목재펠릿이 유럽과 아시아에 수출되고 있다[2].

바이오매스의 반탄화 처리에 대한 해외 연구추세를 보면, Kiel (2011)은 버드나무의 반탄화 처리를 통하여 질량이 감소하고 에너지 밀도가 향상된다는 결과를 보고하였다[3]. Themya사에서는 소나무를 이용한 반탄화 펠릿을 개발하였는데, 이 펠릿의 함수율 및 회분 함량이 1% 미만이었다[4]. Chen과 Kuo(2009)의 대나무와 버드나무를 이용한 연구에서는 낮은 반탄화 조건에 의하여 헤미셀룰로오스의 분해가 일어났으나, 셀룰로오스와 리그닌은 거의 영향을 받지 않는 것으로 보고되었다[5]. 또한 Stelte(2012)는 밀짚을 원료로 반탄화 펠릿을 제조하였으며, 이렇게 제조된 펠릿의 강도 및 밀도는 반탄화 조건이 가혹해짐에 따라 감소하는 것으로 보고하였다[6].

한편 국내의 반탄화 연구동향을 보면 신재생에너지 의무사용제도 도입에 따라 발전소에 목재 칩과 펠릿 사용량이 증가할 것으로 예상되고 있으나, 국내 산림 자원의 부족으로 바이오매스의 해외 의존도가 증가할 것으로 예상됨에 따라 고열량 바이오매스의 개발이 절실히 필요한 시점이다. 따라서 이와 관련된 연구들이 최근 수행되고 있는데, 배(2011)와 김 등(2012)은 각각 열병합발전소의 우드칩 사용에 대한 경제성 분석과 반탄화 우드칩의 열분해 특성과 발열량에 관한 연구, 나 등(2013)은 국내 펠릿생산용 주원료인 낙엽송의 반탄화 처리에 따른 이화학적 성질에 관한 연구, 이 등(2012)은 침엽수 혼합수종의 반탄화 처리를 통한 고에너지 밀도 펠릿 제조용 원료화 가능성에 대한 연구, 박 등(2011)은 반탄화 펠릿의 전반적인 생산기술에 관한 기초적인 연구를 수행하였다[7-11]. 또한 안 등(2013)과 김 등(2015)은 각각 반탄화 처리한 낙엽송 및 백합나무를 이용하여 펠릿을 제조한 후, 펠릿의 연료적 특성을 조사하였다[12,13]. 그러나

이렇게 제조된 반탄화 낙엽송 및 백합나무 펠릿의 내구성이 매우 낮아 이에 대한 추가적인 연구의 필요성을 제기하였으나, 이에 대한 연구는 최근까지 전무한 실정이다.

내구성은 목재펠릿의 강도를 나타내는 지수로 텀블링시험 후에 발생한 부스러기 무게를 습량 기준 백분율로 표기한 것으로 목재펠릿의 품질 및 상품성에 크게 영향을 미친다[14]. 따라서 목재펠릿의 내구성 및 강도 향상을 위하여 여러 인자들에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이 가운데 바인더의 첨가가 목재펠릿의 내구성 향상에 영향을 미치는 것으로 보고되었다. 그 연구에서 바인더로 전분, lignosulfonate와 단백질 등이 주로 연구되었으며, 이와 같은 바인더는 목재 간의 결합력 향상을 위한 접착제 역할을 수행함으로써 내구성을 향상시키는 것으로 보고되었다[1,15-22]. 따라서 반탄화 처리한 산림 바이오매스를 이용한 펠릿에서 바인더의 첨가가 내구성 향상을 위한 하나의 방안이 될 것으로 판단된다.

그러므로 본 연구는 먼저 낙엽송 및 백합나무 펠릿에 대한 전계방출 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy, 이하 FE-SEM) 및 에너지 분산 X-선 분광기(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, 이하 EDX)로 관찰하여 각각 반탄화 펠릿의 표면 및 반탄화 조건에 따른 리그닌의 분포 차이를 확인하기 위하여 수행하였다. 또한 반탄화 낙엽송 및 백합나무 펠릿의 내구성 향상을 위하여 반탄화한 목분에 탄수화물, 단백질, 리그닌을 바인더로 첨가하여 목재 펠릿을 제조한 후, 내구성을 조사하여 바인더가 펠릿의 내구성에 미치는 영향을 조사하였다. 이 결과를 토대로 반탄화 낙엽송 및 백합나무 펠릿의 내구성 향상 방안을 제시하고자 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2-1. 공시재료

본 연구에 사용된 낙엽송(*Larix kaempferi* C., 이하 LAR)과 백합나무(*Liriodendron tulipifera* L., 이하 TUT) 칩은 국립산림과학원으로부터 공급받았다. 반탄화 처리는 500 g의 칩을 반탄화 반응기(주조조기, 광주, 광산구)에 투입한 후, 무산소 조건에서 2 L/min의 속도로 질소가스를 투입하면서 수행하였다. 목재 칩의 반탄화 조건에 따른 펠릿의 내구성 차이를 확인하기 위하여 230 °C, 250 °C, 270 °C의 온도에서 30 min, 50 min, 70 min의 시간으로 반탄화 처리하였으며, 이렇게 처리된 반탄화 칩을 400 mL 용량의 가정용 후드믹서(한일전기, 서울, 영등포구)를 이용하여 분쇄하였다. 이 목분을 8~18 mesh(2.36~1.00 mm)의 표준체로 정선한 후, 펠릿 제조에 사용하였다.

반탄화 LAR 및 TUT로 제조한 펠릿의 내구성 향상을 위하여 바인더로 탄수화물, 단백질, 리그닌을 사용하였는데, 탄수화물은 99%의 감자전분(성진식품, 경기, 광주)을, 단백질은 72%의 단백질을 함

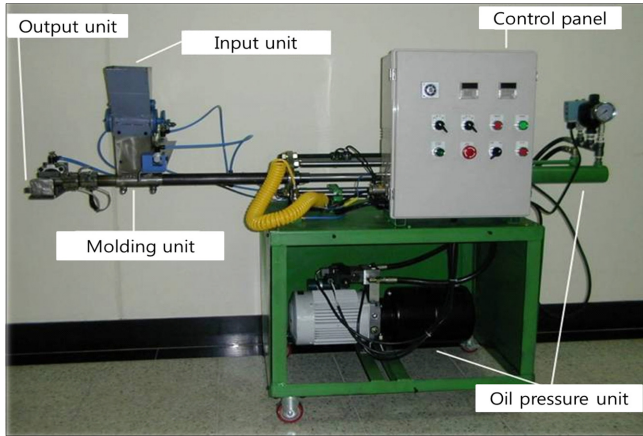


Fig. 1. Image of piston-type pelletizer.

유한 단백질 보충제(Monster Milk, Cytosport, Benicia, CA, USA)를, 리그닌은 99% Alkaline lignin(Tokyo Chem. Ind. Co., Tokyo, Japan)을 구입하여 사용하였다. 반탄화 처리에 따른 시편 표면의 리그닌 정량 분석을 위하여 사용된 과망간산칼륨(KMnO₄)은 화학 실험용 시약으로 비엠하이테크(서울, 구로)에서 구입하여 사용하였다.

2-2. 펠릿 제조 및 내구성 측정

분쇄/정선된 목분을 피스톤형 성형기에 넣고 펠릿을 제조하였는데, 성형기의 제조 조건은 1,500 kgf/cm²의 압력, 180 °C의 온도, 3분의 성형시간으로 조절하였다. 피스톤형 성형기는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 원료 투입부(input unit), 원통형 싱글 다이(지름 0.7cm × 길이 120 cm), 경화 강철대, 금형부(molding unit), 유압부(oil pressure unit), 성형 온도 및 시간 조절부(control panel) 및 펠릿 사출부(output unit)로 구성되어 있다. 이 성형기를 이용한 펠릿의 제조 공정은 먼저 금형부의 온도, 성형 압력 및 시간을 원하는 조건까지 조절한 후, 펠릿 내구성의 실험 오차를 최소화하기 위하여 1 g의 목분을 원료 투입부에 넣었다. 경화 강철대의 3회 왕복으로 목분을 금형부로 밀어 최대압력을 가하고 3분 후에 사출부로부터 성형된 하나의 펠릿을 제조하였다. 이렇게 제조된 펠릿의 평균 직경 및 길이는 각각 7 mm와 20 mm로 측정되었으며, 실험실 내에서 최소 24시간 방치한 후 내구성 실험에 사용하였다.

제조된 펠릿의 내구성 측정은 국립산림과학원 고시 “목재펠릿 품질규격”에 기술된 방법에 의거한 간의방법에 따라 수행하였다[14]. 즉, 제조된 5개의 펠릿을 직경 3.15 mm의 표준체 위에서 거르고 표준체 위에 남은 펠릿의 무게를 0.01 g 수준까지 측정된 후, 내구성 시험기에 넣고 분당 50회로 총 10분간 텀블링을 수행하였다. 텀블링이 완료된 펠릿을 다시 표준체로 걸러내고 잔류한 펠릿의 무게를 측정하였으며, 내구성 실험 전과 후의 펠릿 무게 차이를 백분율로 환산하여 내구성 값을 구하였다.

2-3. 전자 현미경 관찰 및 리그닌 정량분포 분석

반탄화 조건에 따른 목재 칩과 펠릿 표면의 차이를 시각적으로 확인하기 위하여 각 조건에서 반탄화 처리한 목재 칩과 이를 이용하여 제조한 펠릿의 표면을 전계방출 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy, 이하 FE-SEM)으로 관찰하였다. 목재 칩은 반탄화 시편을, 펠릿은 0.2 g의 목분을 상기의 펠릿제조 조

건과 동일한 방법으로 제조한 후 현미경 관찰에 사용하였다. 현미경 관찰에 앞서 목재 칩과 펠릿은 100±5 °C에서 24시간 완전건조를 실시하였으며, 이렇게 준비된 시편을 양면 탄소 접착테이프를 사용하여 금속 stud에 올려 고정시키고, 백금을 20 nm의 두께로 sputter-coating을 실시하여 FE-SEM(Supera 55VP: Carl Zeiss, Oberkochen, Germany)을 이용하여 관찰하였다.

무반탄화 및 반탄화 칩 그리고 각각을 이용하여 제조한 펠릿 표면의 리그닌 분포를 조사하기 위하여 에너지 분산 X-선 분광기(Energy Dispersive X-ray spectrometer, 이하 EDX, XFlash 4000; Bruker AXS Microanalysis, Berlin, Germany)를 사용하였다. 먼저 목재 칩을 razor blade로 0.5 × 0.5 × 0.5 cm³ 치수의 시편으로 절삭하고, 이 시편을 100±5 °C의 오븐에서 24시간 완전건조를 실시한 후, 2% KMnO₄ 용액에 2시간 동안 침지하였다. 이 시편을 증류수를 이용하여 3-4회 세척하고 기건 및 전건 처리한 후, EDX 분석용 시편으로 사용하였다. 펠릿 시편의 경우, 분쇄/정선된 목분을 상기와 같은 방법으로 KMnO₄를 이용하여 염색 및 세척을 실시하였으며, FE-SEM 관찰용 시편과 동일하게 펠릿을 제조한 후, EDX 분석용 시편으로 사용하였다. EDX 분석은 X-선의 출사각도를 35°로 조정하였으며, 발생된 2차 X-선을 검출기로 포집한 후, 그 값을 CPS(count per second) 단위로 측정하여 목재 칩 및 펠릿 표면에 존재하는 리그닌의 분포 및 정량분석을 실시하였다[23].

2-4. 바인더-첨가 펠릿의 제조 및 내구성 측정

반탄화 처리에 의한 목분의 낮은 함수율(3%)이 펠릿의 내구성에 부정적인 영향을 미치는 것으로 판단되어 수분 첨가를 통하여 반탄화 처리한 목분의 함수율을 10% 및 15%로 조절하였다. 반탄화 처리 목분의 함수율 조절은 미리 무게가 측정된 양의 3% 함수율의 반탄화 처리 목분을 tray에 얇은 층으로 올리고, 이 tray를 저울에 다시 올려 원하는 양의 수분을 분무기로 분사하였다. 이렇게 함수율이 조절된 목분을 지퍼백에 넣은 후, 최소 24시간 동안 보관하였으며 이를 이용하여 펠릿을 제조하였다. 다음으로 2.2절에서 명시한 방법과 동일한 조건에서 펠릿 제조 및 이 펠릿에 대한 내구성을 측정하였다.

내구성 측정 결과에 따라 목분의 함수율을 10%로 고정된 후, 바인더로 리그닌, 전분, 단백질 보충제를 목분의 전건무게를 기준으로 2 wt%를 첨가하여 상기와 동일한 조건에서 펠릿의 제조 및 내구성을 측정하여 반탄화 목분으로 제조한 펠릿 제조에 있어 바인더의 첨가가 내구성에 미치는 영향을 조사하였다.

2-5. 실험설계 및 통계학적 분석

낙엽송 및 백합나무 칩의 반탄화 처리 온도(230 °C, 250 °C, 270 °C)와 시간(30 min, 50 min, 70 min)이 펠릿의 내구성에 미치는 영향을 다원변량분석(3 × 3)을 이용하여 통계학적으로 분석하였다. 한편 펠릿 제조에 있어 반탄화 목분의 초기함수율(무첨가, 10%, 15%)이 낙엽송 및 백합나무 펠릿의 내구성에 미치는 영향을 통계학적으로 분석하였다. 다음으로 반탄화 목분의 함수율을 10%로 고정된 상태에서 리그닌, 전분, 단백질을 첨가하여 펠릿을 제조하였으며, 이렇게 제조된 펠릿의 내구성을 측정하여 내구성 향상에 바인더 종류가 미치는 영향을 분석하였다. 상기 분석 결과가 p < 0.05 범위에 있을 경우 Fisher's LSD(least significant different: 최소유의차) 검정을 이용한 Student t-test를 통하여 각 평균값 간의 차이가 유의한지를 추가적으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 반탄화 처리 조건에 따른 펠릿의 내구성 차이

반탄화 낙엽송(이하 LAR) 목분으로 제조한 펠릿의 내구성은 무반탄화 LAR 펠릿(98.9%)보다 전반적으로 크게 낮았다. 이는 LAR의 반탄화 처리에 따른 함수율 감소로 목분 간의 접착을 담당하는 것으로 알려진 리그닌 성분이 충분히 가소화되지 않아 나타난 결과라 추정된다[22]. 한편 반탄화 LAR 펠릿의 내구성에 대한 반탄화 온도의 영향을 보면, 230 °C, 250 °C, 270 °C 반탄화 LAR 펠릿의 내구성은 각각 73.9%, 52.7%, 45.0%로 반탄화 처리 온도가 230 °C에서 250 °C로 증가함에 따라 내구성은 감소하였으며($p=0.01$), 250 °C와 270 °C 간에는 차이가 없었다($p=0.06$). 이와 같이 반탄화 온도의 증가가 반탄화 LAR 펠릿의 내구성에 부정적인 영향을 미치는 이유는 반탄화 온도의 증가와 함께 LAR 표면에 존재하는 수산기 간의 에테르 결합이 증가하고 결과적으로 LAR 목분 간에서 발생할 수 있는 수소결합과 같은 자가결합(auto-adhesion)이 감소하여 나타난 결과로 추정된다. 다음으로 반탄화 시간에 따른 펠릿의 내구성 차이를 보면, 30분에서 내구성이 가장 높았으며($p=0.01$), 50분과 70분 간에는 차이가 없었다($p=0.07$). 상기 결과들로부터 온화한 조건(230 °C/30분)에서 반탄화 처리한 LAR 목분으로 제조한 펠릿의 내구성이 가장 높았으며, 그 이상의 조건에서 반탄화 처리한 목분으로 제조한 펠릿의 내구성 간에는 차이가 없는 것을 확인할 수 있었다.

반탄화 백합나무(이하 TUT)로 제조한 펠릿의 내구성은 무반탄화 TUT로 제조한 펠릿의 내구성(98.5%)보다 낮았다. 이는 반탄화 처리에 따른 TUT 조직의 연화로 내구성 실험 과정에서 미세분 발생량이 증가하여 나타난 결과라 생각한다. 한편 230 °C, 250 °C, 270 °C 반탄화 TUT로 제조한 펠릿의 내구성은 각각 95.6%, 95.3%, 92.4%로, 230 °C 반탄화 TUT 펠릿의 내구성이 270 °C 반탄화 TUT 펠릿보다 높았으며($p=0.02$), 230 °C와 250 °C($p=0.39$) 그리고 250 °C와 270 °C의 반탄화 TUT로 제조한 펠릿의 내구성에서는 차이가 없었다($p=0.08$). 이와 같은 결과는 안 등(2013)의 논문에서 언급한 바와 같이 270 °C의 반탄화 온도에서 hemicellulose의 분해가 주로 발생하면서 내구성의 저하가 크게 일어난 것으로 추정된다[24]. 한편, 반탄화 시간은 TUT 펠릿의 내구성에 영향을 미치지 않는 것으로 조사되었다(30/50분: $p=0.12$, 30/70분: $p=0.12$, 50/70분: $p=0.47$). TUT 펠릿의 내구성 측정 결과를 종합하면, 반탄화 온도의 상승에 따른 반탄화 TUT 펠릿의 내구성 감소는 반탄화 처리에 의한 TUT의 화학적 조성(특히 hemicellulose) 변화에서 기인한 것으로 판단된다.

3-2. 펠릿 표면의 전자현미경 관찰

Fig. 2은 무반탄화/반탄화 LAR 목분으로 제조한 펠릿에서 목분 표면 및 목분 간의 결합 부분을 FE-SEM과 SEM-EDX로 관찰한 결과이다. 이 그림에서 밝은 색의 점은 염색 시약 내에 함유된 망간과 결합된 리그닌을 나타내는 것으로 무반탄화-LAR 펠릿의 목분 표면에서는 리그닌이 광범위하게 분포하고 있었으며, 반탄화-LAR 펠릿에서는 리그닌이 국부적으로 응집하여 존재하는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 펠릿에서 목분 간의 결합 부분을 관찰한 결과 리그닌이 주로 결합부분에 분포하고 있었는데, 상기의 결과들은 펠릿 제조 과정에서 높은 열에 의하여 LAR 표면 내에 존재하는 리그닌 성분이 가소화되어 결합 부위로 이동하면서 나타난 것으로 추정된다[23]. 이와 같은 추론을 확인하기 위하여 LAR 펠릿 표면에 존재하는 리그

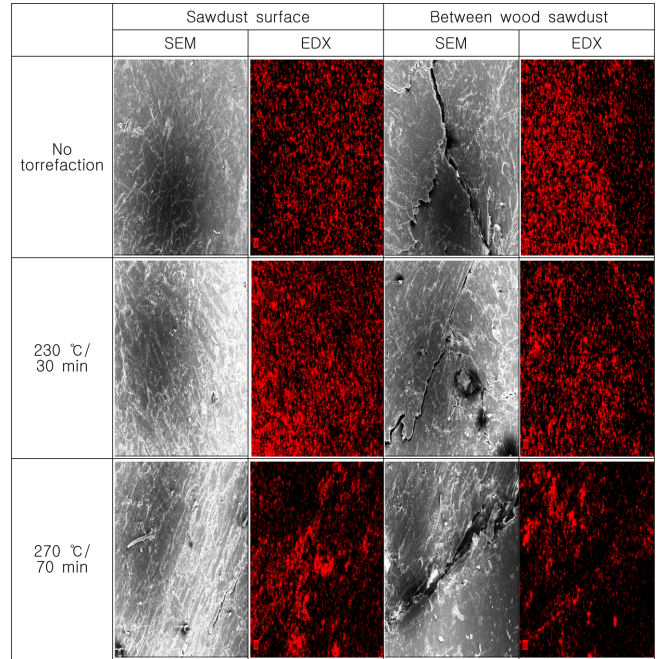


Fig. 2. Scanning electron microscopic (SEM) images of outer surface of wood pellets fabricated with non-torrefied and torrefied larch chip. SEM images (left) and corresponding SEM-EDX (energy dispersive X-ray spectrometer) maps (right) were taken on the same area of the pellets. Bright red spots mean the existence of lignin (Bars = 100 μ m).

닌의 정량분석을 수행한 결과, 무반탄화, 230 °C/30분, 270 °C/70분 반탄화 LAR 펠릿에서 각각 0.82 \pm 0.13%, 0.70 \pm 0.18%, 1.47 \pm 0.28%로 조사되었다. 무반탄화와 230 °C/30분-반탄화 펠릿 간의 리그닌 양에는 차이가 없었으나($p=0.09$), 반탄화 조건을 270 °C/70분으로 하였을 때 리그닌 양은 증가하였다($p=0.01$). 이와 같은 결과는 3.1.에서 언급한 바와 같이 고온의 반탄화 처리에 의하여 LAR 표면 내에 존재하는 hemicellulose 성분이 분해되면서 리그닌 성분이 상대적으로 증가하여 나타난 것으로 판단된다[13]. 이 결과를 토대로 LAR에 존재하는 리그닌 분포의 변화가 펠릿의 내구성에 영향을 미치는 것으로 생각한다.

다음으로 무반탄화/반탄화 TUT 목분으로 제조한 펠릿에서 목분 표면과 목분 간의 결합 부분을 FE-SEM 및 SEM-EDX로 관찰한 결과는 Fig. 3과 같다. LAR 펠릿의 관찰 결과와 유사하게 무반탄화 TUT 펠릿에서 리그닌이 표면에 고르게 분포하였으며, 반탄화 TUT 펠릿에서는 부분적으로 응집된 리그닌의 분포를 관찰할 수 있었다. 이는 상기에서 언급한 바와 같이 펠릿 제조시 적용된 높은 열에 의한 리그닌의 가소화에서 기인한 결과라 생각한다. 한편 무반탄화, 230 °C/30분, 270 °C/70분 반탄화 TUT 펠릿 표면에 존재하는 리그닌 양은 각각 0.98 \pm 0.43%, 0.91 \pm 0.32%, 0.96 \pm 0.38%로 반탄화 여부 및 반탄화 조건에 영향을 받지 않았다(무반탄화-230 °C/30분: $p=0.29$; 230 °C/30분-270 °C/70분: $p=0.37$). 그러나 무반탄화 TUT 펠릿의 내구성은 98.52%로 94.91%의 내구성을 나타낸 230 °C/30분 반탄화 TUT 펠릿과 94.92%의 내구성을 가진 것으로 조사된 270 °C/70분 반탄화 펠릿보다 높았다. 이 결과들을 토대로 TUT에 존재하는 리그닌 분포 및 양 외에 펠릿의 내구성에 미치는 여러 인자들이 상호적으로 영향을 미치는 것으로 판단된다. 따라서 목분의 함수율 조절

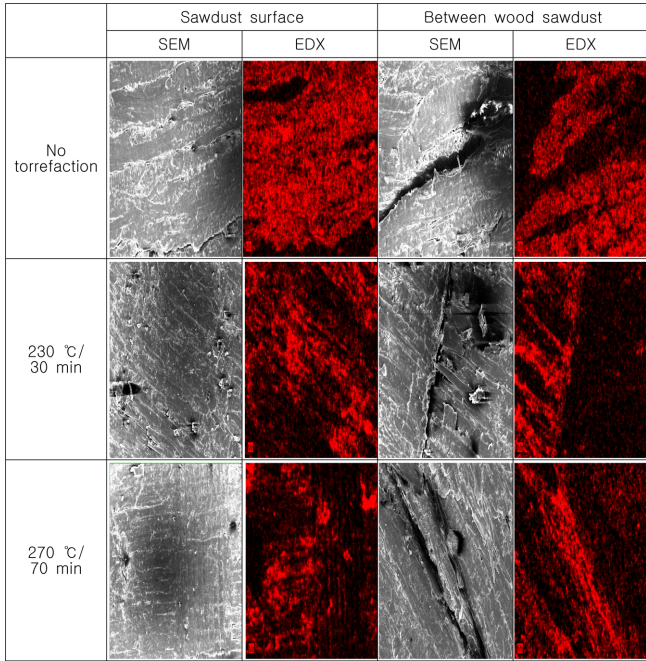


Fig. 3. Scanning electron microscopic (SEM) images of outer surface of wood pellets fabricated with non-torrefied and torrefied tulip tree chip. SEM image (left) and corresponding SEM-EDX (energy dispersive X-ray spectrometer) maps (right) were taken on the same area of the tulip tree pellets. Bright red spots mean the existence of lignin (Bars = 100 μm).

및 펠릿 제조시 바인더의 첨가가 펠릿의 내구성 향상에 미치는 영향에 대하여 추가적인 실험을 수행하였으며, 그 결과는 다음 절에서 기술하였다.

3-3. 반탄화 펠릿의 내구성 향상 인자

3-3-1. 목분 함수율

함수율(무첨가, 10%, 15%)을 조절한 목분으로 제조한 펠릿의 내구성을 측정된 결과는 Fig. 4와 같다. 반탄화 LAR 펠릿의 내구성은 목분의 함수율 증가와 함께 향상되었는데, 이는 비중이 높은 LAR 목분의 함수율 증가로 목재 조직이 충분히 연화됨에 따라 펠릿 제조의 압밀화 과정에서 목분 간의 접근도가 향상되어 나타난 결과라 생각한다[20]. 반면 반탄화 TUT 목분에 수분을 첨가하여 제조한 펠릿의 내구성은 감소하였는데, 이는 비중이 낮은 TUT의 경우 반탄화

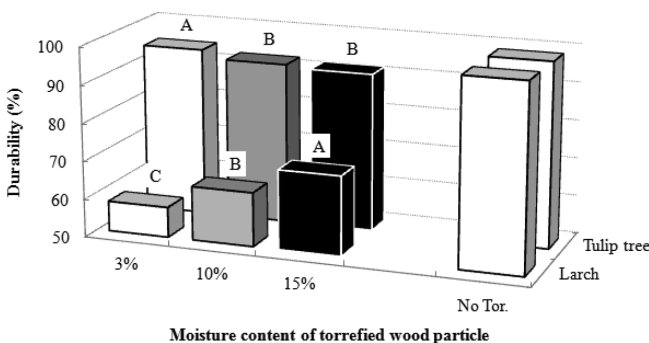


Fig. 4. Durabilities of larch and tulip tree pellets fabricated with sawdust adjusted to moisture contents of 2%, 10% and 15%.

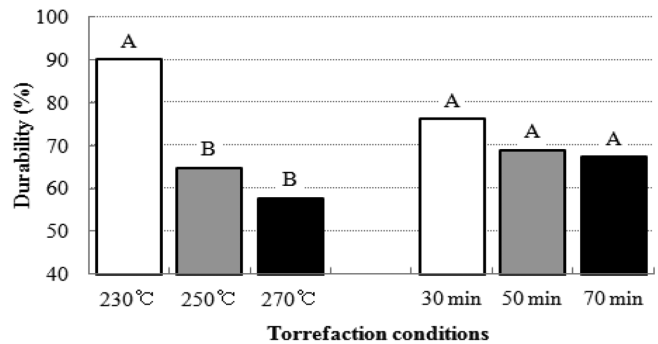
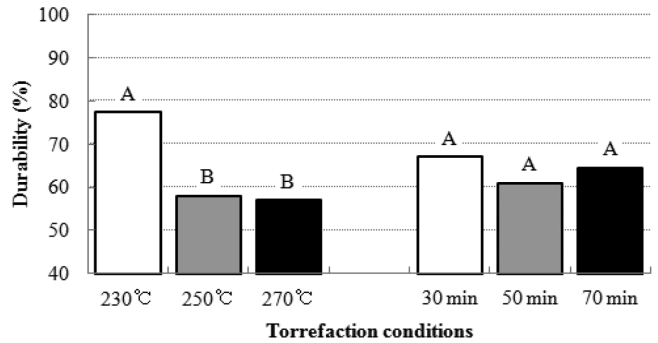
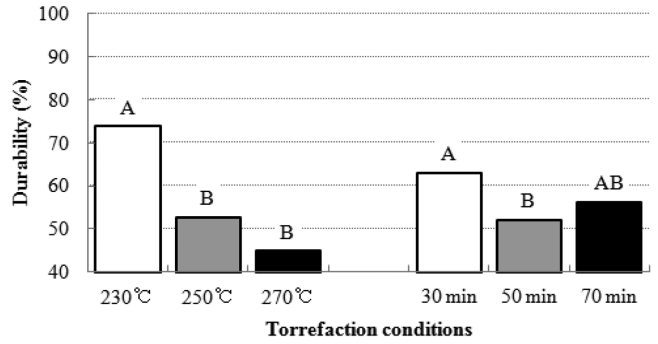


Fig. 5. Effects of torrefied temperature and time on the durability of larch pellets. Each pellet was fabricated with sawdust adjusted to moisture contents of 2% (top), 10% (middle) and 15% (bottom). Same capital letters on the column are not significantly different from each other at the 5% level.

처리가 내부까지 진행되어 조직이 약화됨에 따라 내구성 측정 단계에서 미세분 발생량이 증가하여 나타난 결과라 추정된다. 상기 결과를 종합하면, 반탄화 처리한 고비중의 목재를 펠릿의 원료로 이용할 경우 내구성 향상을 위하여 원료에 대한 적절한 함수율 조절이, 그리고 저비중 목재는 함수율 조절보다 반탄화 처리 조건의 조절을 통하여 펠릿 제조용 원료로 이용하는 방안이 효과적일 것으로 생각한다.

한편 각 함수율 조건에서 반탄화 LAR 및 TUT 펠릿의 내구성에 대한 반탄화 조건의 영향을 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. 먼저 LAR의 경우 모든 함수율에서 230 °C 반탄화 LAR 펠릿의 내구성이 250 °C 및 270 °C 반탄화 LAR 펠릿보다 높았는데, 이는 250 °C 이상의 온도에서 반탄화 처리시 목재 내의 hemicellulose 성분의 분해로 목재 조직이 약화되어 나타난 결과로 판단된다. 한편 반탄화 시간은 모든 목분의 함수율 조건에서 반탄화 LAR 펠릿의 내구성에 영향을 미치지 않았거나 또는 시간의 연장과 함께 감소하는 경향을 보였다(Fig. 5). 다음으로 반탄화 TUT 펠릿의 경우 반탄화 LAR 펠릿의 내구성 결과와 같이 230 °C 반탄화 TUT 목분을 이용하여 제조

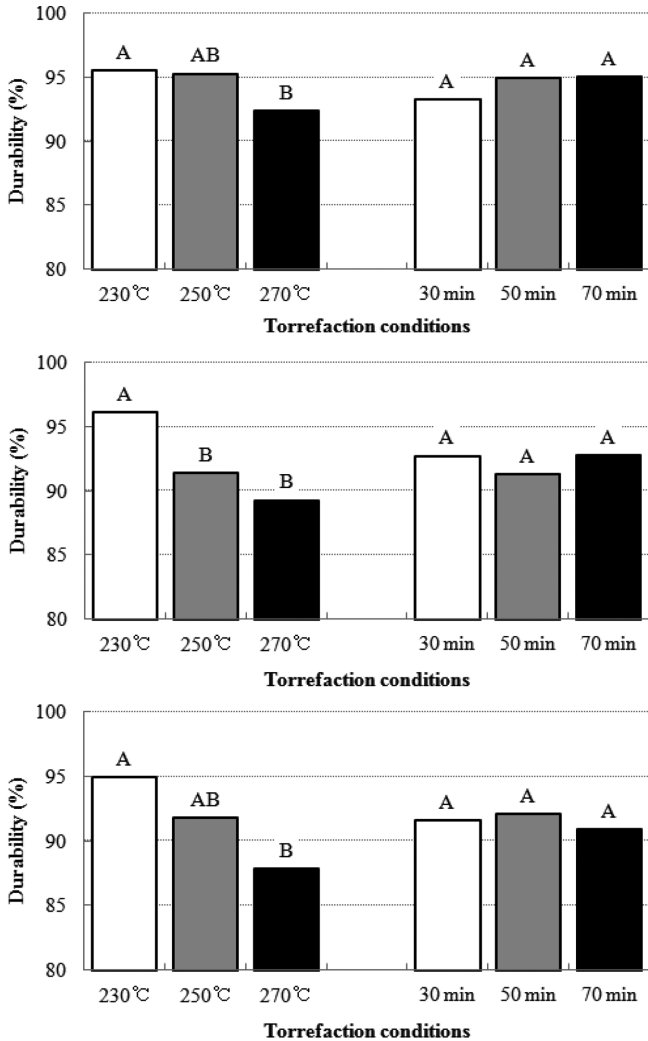


Fig. 6. Effects of torrefied temperature and time on the durability of tulip tree pellets. Each pellet was fabricated with sawdust adjusted to moisture contents of 2% (top), 10% (middle) and 15% (bottom). Same capital letters on the column are not significantly different from each other at the 5% level.

한 펠릿이 가장 높은 내구성을 보였으며, 반탄화 시간은 내구성에 영향을 미치지 않았다(Fig. 6). 상기 결과를 토대로 반탄화 LAR 및 TUT를 이용한 펠릿을 제조시 230 °C 이하의 온도와 30분 이하의 조건에서 반탄화 처리하는 것이 펠릿의 내구성 유지를 위한 적절한 반탄화 조건이라 생각한다.

3-3-2. 바인더 첨가

반탄화 목분으로 제조한 펠릿의 내구성 향상을 위하여 목분의 전건무게 기준 2 wt%의 바인더를 첨가하였는데, 이 제조 과정에서 바인더의 접착 효과를 증폭시키기 위하여 함수율을 10%로 조절한 목분을 사용하였다. 먼저 반탄화 LAR 펠릿의 경우 바인더를 첨가하지 않고 제조한 펠릿의 내구성은 64.17%로 측정된 반면, 리그닌(이하 LG), 전분(이하 ST), 단백질보충제(이하 PR)를 첨가하여 제조한 LAR 펠릿의 내구성은 각각 90.4%, 80.5%, 92.6%로 바인더의 사용에 따른 내구성의 증가를 확인할 수 있었다(Fig. 7). 반탄화 TUT 펠릿의 내구성도 바인더 무첨가 펠릿의 93.0%에서 LG-, ST-, PR-첨가 TUT 펠릿의 95.9%, 93.1%, 97.0%로 각각 증가하는 경향을 보였다

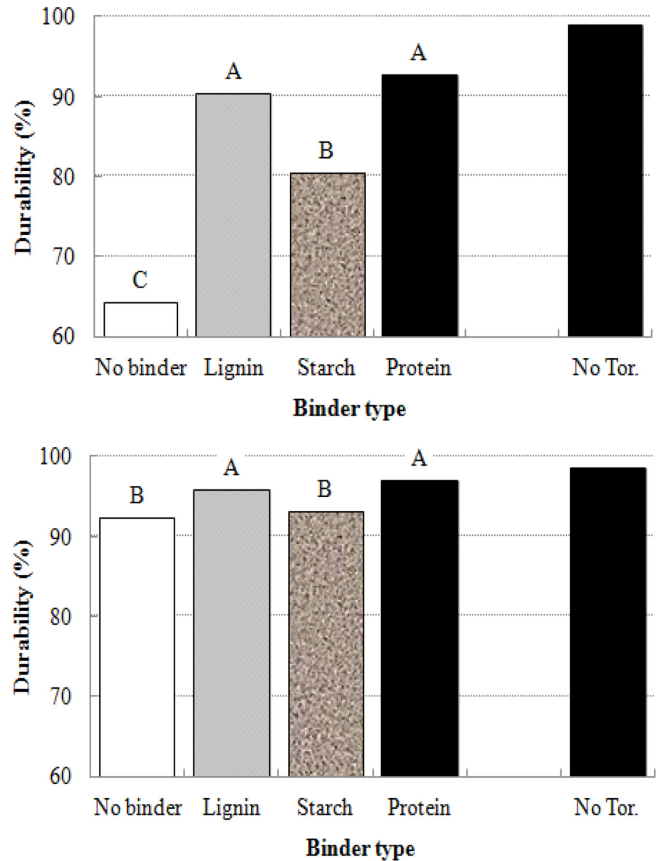


Fig. 7. Effect of binder type on the durability of larch (top) and tulip tree (bottom) pellets. Same capital letters on the column are not significantly different from each other at the 5% level.

(Fig. 7). 상기와 같이 바인더와 함께 제조된 펠릿의 내구성 증가는 바인더가 목분 간의 결합을 위한 접착제 역할을 수행함으로써 기인한 것으로 생각한다[22].

다음으로 반탄화 펠릿의 내구성에 대한 바인더별 차이를 확인한 결과, LG 및 PR을 첨가하여 제조한 반탄화 LAR 펠릿의 내구성 간에는 차이가 없었으나($p=0.07$), ST를 첨가하여 제조한 펠릿보다 높았다($p=0.01$). 반탄화 TUT 펠릿의 내구성도 반탄화 LAR 펠릿과 마찬가지로 LG- 및 PR-첨가 펠릿에서 ST-첨가 펠릿보다 높았으며 ($p=0.01$), 두 바인더 간에는 차이가 없었다($p=0.16$). 펠릿의 내구성 향상을 위한 LG, PR, ST의 사용은 여러 연구들을 통하여 보고되었으며, 결과적으로 LG, PR, ST와 함께 제조한 펠릿의 내구성 증가는 당연한 결과라 생각한다. 그러나 ST-첨가 펠릿의 내구성이 LG- 및 PR-첨가 펠릿보다 낮은 이유는 ST가 펠릿 내에서 바인더로써 역할을 수행하기 위하여 젤라틴화가 이루어져야 하는데 목분의 낮은 함수율(10%)로 인하여 젤라틴화가 충분히 일어나지 않아 발생한 결과라 판단된다. 따라서 LG 및 PR을 펠릿 제조시 바인더로 사용하거나, ST 이용시 목분의 함수율 조절이 필요할 것으로 판단된다[20,24-25].

4. 결 론

본 연구에서는 먼저 여러 조건에서 반탄화 처리한 LAR과 TUT를 이용하여 펠릿을 제조하였으며, 이 펠릿에 대한 내구성을 측정하였다. 또한 이 펠릿의 FE-SEM과 SEM-EDX 관찰을 통하여 반탄화 조

건에 따른 펠릿의 표면 및 결합 부분의 차이를 분석하였다. 아울러 반탄화 목분을 이용하여 제조한 펠릿의 내구성 향상을 위하여 수분 및 바인더를 첨가하여 펠릿을 제조하였으며, 이 결과를 통하여 수분 및 바인더의 첨가가 반탄화 펠릿의 내구성에 미치는 영향을 조사하였다.

반탄화 LAR 및 TUT 펠릿의 내구성은 무반탄화 펠릿과 비교하여 낮았으며, 온화한 조건에서 반탄화 처리한 시편을 이용하여 제조한 펠릿의 내구성이 높았다. 이 펠릿들의 SEM-EDX 관찰을 통하여 무반탄화 펠릿의 표면에서는 리그닌이 광범위하게 분포하고 있었으며, 반탄화 펠릿에서는 리그닌이 국부적으로 응집하여 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 펠릿 표면에 존재하는 리그닌의 정량분석 결과, LAR 펠릿에서는 270°C/70분에서 반탄화한 시편을 이용하여 제조한 펠릿에서 가장 높았으나, TUT 펠릿에서는 반탄화 여부 및 조건에 영향을 받지 않았다. 반탄화 LAR 펠릿의 내구성은 목분의 함수를 증가와 함께 향상되었으나, 반탄화 TUT 목분에 수분을 첨가하여 제조한 펠릿의 내구성은 오히려 감소하는 경향을 보였다. 한편 반탄화 펠릿의 내구성은 바인더의 첨가와 함께 향상되었으며, 바인더별 내구성 향상 정도는 ST보다 LG 및 PR의 영향이 큰 것으로 조사되었다. 결과를 종합하면, 반탄화 LAR 및 TUT를 이용한 펠릿 제조시 230°C 이하의 온도와 30분 이하의 조건에서 반탄화 처리하는 것이 펠릿의 내구성 유지를 위한 적절한 반탄화 조건이라 판단된다. 또한 반탄화 처리한 고비중의 목재를 펠릿의 원료로 이용할 경우 내구성 향상을 위하여 원료에 대한 적절한 함수율 조절이, 그리고 저비중 목재는 함수율 조절보다 반탄화 처리 조건의 조절을 통하여 펠릿 제조용 원료로 이용하는 방안이 효과적일 것으로 생각한다.

감 사

본 연구는 국립산림과학원 연구과제(FP0900-2010-01) 및 지식경제부 에너지자원 인력양성 사업 “바이오에너지핵심기술연구센터”의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- Li, Y. and Liu, H., “High-pressure Densification of Wood Residues to form An Upgraded Fuel,” *Biomass Bioenerg.*, **19**, 177-186(2000).
- Peng, J. H., “A Study of Softwood Torrefaction and Densification,” Lambert Academic Publishing, 1-10(2013).
- Kiel, J., “Energy research Centre of the Netherlands,” European Pellet Conference(2011).
- Chauvin, H., “Torrefaction-Fast Continuous Biomass Depolymerisation System,” *Thermya*(2009).
- Chen, W. H. and Kuo, P. C., “A Study on Torrefaction of Various Biomass Materials and its Impact on Lignocellulosic Structure Simulated by Thermogravimetry,” *Energy*, **35**, 2580-2586(2010).
- Stelte, W., Jonas, D., Niels P. K. N. and Hans, O. H., “Densification Concepts for Torrefied Biomass,” International Energy Agency Bioenergy(2012).
- Bas, S. H., “A Study on the Economic Analysis and Optical Project Model of Woodchip Cogeneration Systems,” *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(4), 1023-1028(2011).
- Kim, K. S., Choi, E. A., Ryu, J. S., Lee, Y. P., Park, J. Y., Choi, S. H. and Park, S. J., “A Study on Pyrolysis Characterization and Heating Value of Semi-carbonized Wood Chip,” *Appl. Chem. Eng.*, **23**(5), 440-444(2012).
- Na, B. I., Ann, B. J., Jo, S. T. and Lee, J. W., “Optimal Condition of Torrefaction for the High-density Solid Fuel of Larch,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(6), 739-744(2013).
- 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.*, **50**(2), 385-389(2012).
- Park, S. J., “Development of Torrefaction Process for Production of High Heating Value Torrefacted Pellet,” *Korea Forest Service*, 15-28(2011).
- Ahn, B. J., Chang, H. S., Cho, S. T., Han, G. S. and Yang, I., “Effect of the Addition of Binders on the Fuel Characteristics of Wood Pellet,” *J. Mokchaekonghak*, **41**(6), 475-489(2013).
- Kim, S. T., Park, D. H., Yang, I., Han, G. S. and Ahn, B. J., “Effect of Torrefaction Condition on the Chemical Composition and Fuel Characteristics of Larch,” *J. Mokchaekonghak*, **43**(1), 122-134(2015).
- Korea Forest Research Institute, “Standard of Wood Pellet,” KFRI No. 2013-5, Seoul, Republic of Korea(2013).
- Lehtikangas, P., “Quality Properties of Pelleted Sawdust, Logging Residues and Bark,” *Biomass Bioenerg.*, **20**, 351-360(2014).
- Obernberger, I. and Thek, G., “Physical Characterization and Chemical Composition of Densified Biomass Fuels with Regard to Their Combustion Behaviour,” *Biomass Bioenerg.*, **27**, 653-669(2004).
- Stakl, M., Granstrom, K., Berghel, J. and Renstorm, R., “Industrial Process for Biomass Drying and Their Effects on the Quality Properties of Wood Pellets,” *Biomass Bioenerg.*, **27**, 621-628(2004).
- Mani, S., Tabil, L. G. and Sokhansanj, S., “Effects of Compressive Force, Particle Size and Moisture Content on Mechanical Properties of Biomass Pellets From Grasses,” *Biomass Bioenerg.*, **20**, 648-654(2006).
- Bergstrom, D., Israelsson, S., Ohman, M., Dahlqvist, S., Gref, R., Boman, C. and Wasterlund, I., “Effects of Raw Material Particle Size Distribution on the Characteristics of Scots Pine Sawdust Fuel Pellets,” *Fuel Process. Technol.*, **89**, 1324-1329(2008).
- Kim, H., Lu, G., Li, T. and Sadakata, M., “Binding and Desulfurization Characteristics of Pulp Black Liquor in Biocoal Briquettes,” *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1607-1612(2002).
- Briggs, J. L., Maier, D. E., Watkins, B. A. and Behnke, K. C., “Effects of Ingredients and Processing Parameters on Pellet Quality,” *Poultry Science*, **78**, 1464-1471(1999).
- Kaliyan, N. and Morey, R. B., “Factors Affecting Strength and Durability of Densified Biomass Products,” *Biomass Bioenerg.*, **33**, 337-359(2009).
- Lee, S. M., Ahn, B. J., Choi, D. H., Han, G. S., Jeong, H. S., Ahn, S. H. and Yang, I., “Effects of Densification Variables on the Durability of Wood Pellets Fabricated with *Larix kaempferi* C. and *Liriodendron tulipifera* L. Sawdust,” *Biomass Bioenerg.*, **48**, 1-9(2013).
- Ahn, B. J., Yang, I., Kim, S. T. and Park, D. H., “Potential of Torrefied Tulip-tree for the Production of Solid Bio-fuels,” *J. of The Korean Society for New and Renewable Energy*, **9**(4), 40-50(2013).
- Stevens, C. A., “Starch Gelatinization and the Influence of Particle Size, Steam Pressure and Die Speed on the Pelleting Process,” Ph. D. dissertation, KS: Kansas State University, Manhattan (1987).