

바이오매스에 바인더 첨가에 따른 폐기물 고품연료 특성 및 환경성평가

이형돈, 조준형, 김인득[†], 김윤수[‡], 오광중*

부산대학교 사회환경시스템공학과
609-735 부산광역시 금정구 장전동 산30

[†]부산광역시 연제구청 환경위생과
611-703 부산광역시 연제구 연제로 2

[‡]코오롱건설 토목사업본부
427-709 경기도 과천시 별양동 1-23 코오롱 타워

(2011년 9월 27일 접수; 2011년 10월 13일 수정본 접수; 2011년 10월 18일 채택)

Environmental Assessment and Characteristic of Refuse Derived Fuel by Mixed Biomass with Binder

Hyung-Don Lee, Joon-Hyung Cho, In-Deuk Kim[†], Yun-Soo Kim[‡], and Kwang-Joong Oh*

Department of Civil and Environmental Engineering, Pusan National University
30, Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan, 609-735, Korea

[†]Busan Metropolitan City Yeonje-gu Environment & Sanitation division
2, Yeonje-dong, Yeonje-gu, Busan 611-703, Korea

[‡]Kolon Engineering & Construction
Kolon Tower, 1-23, Byeoryang-dong, Gwacheon-si, Gyeonggi-do, 427-709, Korea

(Received for review September 27, 2011; Revision received October 13, 2011; Accepted October 18, 2011)

요 약

우리나라는 산림총면적이 전 국토의 64.2%로 목재자원은 지속적으로 생산가능한 중요한 자원이지만 현재 재활용 가능한 폐목재가 분리, 수거되지 않고, 불법매립 및 소각 처리되고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 폐목재에 바이오매스자원인 왕겨와 저품위 무연탄을 혼합 압축하여 고품연료를 제조하였으며, 고품연료 제조 시 바인더와 첨가제의 바인딩효과를 분석하였다. 이때, 고품연료의 물리, 화학적 특성을 분석하였으며, 연료기준치와의 비교를 통해 적합성을 판단하였다. 실험 결과 무연탄 20%, 왕겨 10%에서 최적의 밀도를 보였으며, P.V.A. (Polyvinyl alcohol), 구아검, 당밀 20 wt.%, 전분 10 wt.% 첨가 시 가장 우수한 것으로 나타났다. 대부분의 샘플이 연료 품질기준 4등급인 저위발열량 3,500 kcal/kg을 만족하는 것으로 나타났으며, 아스팔트 첨가 시 12.9%의 내구성 향상이 나타났고, NaOH 5% 쌀겨 첨가 시 최대 5.8%의 내구성이 향상되는 것으로 나타났다.

주제어 : 바인더, 바이오매스, 밀도, 내구성, 고품연료

Abstract : The total area of forest land in Korea is 64.2%, and significant forest resources can continuously be produced. However our country didn't separate the recyclable waste wood and was illegal landfill or incinerated. In this study, waste-wood and rice husk of biomass and low-grade-anthracite made refuse derived fuel by mixing and compressing. In addition, the binding effect of binders and additives were analyzed. Physical and chemical characteristics of manufactured refuse derived fuel were analyzed and evaluated suitability by compared with quality standards. A result of change with compressed and relaxed density, added 20% anthracite and 10% rice husk is optimal density change and average density increased large range when 20 wt.% P.V.A., guar-gum, molasses and 10 wt.% starch were added. All fuel samples be distributed over 3,500 kcal/kg LHV and grade of No. 3-4 fuels appeared. A result of the characteristics of physical and chemical compressed biomass refuse derived fuel with additive, 12.9% of durability improvement appeared when is mixing asphalt and 5.8% of durability improvement appeared when is mixing rice bran by pretreatment of NaOH 5%.

Keywords : Binder, Biomass, Density, Durability, Refuse derived fuel

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kjoh@pusan.ac.kr

1. 서론

우리나라는 산림 총면적이 전 국토의 64.2%(639 만ha)에 달하고 이용 가능한 산림 자원량이 막대하여 지속적으로 생산이 가능하다. 그러나 현재 우리나라에서는 재활용이 가능한 폐목재가 분리, 수거되지 않고 혼합폐기물 형태로 불법으로 매립되거나 소각 처리되고 있으며, 페인트, 기름 등 유해물질을 함유한 폐목재의 부적합한 유통·가공에 의한 환경문제도 야기되고 있다. 따라서 이러한 폐목재의 관리, 처리 및 재활용에 관한 제도적인 개선대책과 폐목재 재활용 활성화를 위한 기술 개발과 지원이 시급한 실정이다. 바이오매스 자원으로 활용 가능한 왕겨는 농촌 어느 곳에서나 쉽게 수집이 가능하고 농산 폐기물의 재활용이라는 측면에서 매우 유용한 재료로서 일반적으로 우리나라에서 생산량이 풍부한 유기물 자재이나, 지금까지 국내에서의 왕겨는 농업용 퇴비, 돈사의 방습제, 용광로 응고방지제 등의 용도로만 사용되어 왔다[1]. 또한 석탄채굴 과정에서 석탄폐석으로 발생하는 저품위 무연탄은 불순물 처리비용이 과다하고 광산별 폐석의 품질이 상이하여 낮은 상품성 때문에 그 처리에 어려움이 있고, 적재·보관장에서 강수 시 산성폐수의 발생으로 인한 농작물 피해와 수중생태계 파괴, 폐석 유실에 따른 도로, 하천 및 농경지 등의 매몰과 산림 훼손 등의 재해 발생 문제가 야기될 수 있다[2,3]. 본 연구에서는 폐기물의 처리와 사용처 범위를 넓히기 위해 폐목재, 왕겨, 저품위 무연탄 3가지를 비율에 따라 고형연료를 제조하였으며, 바인더 및 첨가제를 사용하여 연료의 물리, 화학적 특성을 비교·분석하였고 연료의 품질을 향상시키고 활용처 확보의 다양성을 확립하여 환경성을 만족하는 바이오매스 고형연료의 특성을 연구하였다.

2. 실험재료

2.1. 바이오매스 및 저품위 무연탄

본 실험에서 사용된 주된 바이오매스는 약 2 cm의 chip형태인 1등급 임목폐목재를 채취하여 사용하였으며, 성형 시 균일하고 일정한 크기를 갖은 샘플형태 확보와 실험의 일관성을 유지하기 위해 파쇄기를 이용하여 2차에 걸쳐 분쇄한 후 일정하고 비교적 입자가 고른 분말 형태를 제조하였다. 또한 대체 연료 단독으로 활용하기에는 가치가 떨어지는 왕겨와 발전용, 제련용, 연탄제조용 등으로 사용되는 무연탄 중 활용처 확보 및 처리가 어려운 발열량 3,500 kcal/kg 이하의 품질이 낮은 무연탄을 확보하여 사용하였다. 채취된 무연탄은 2차에 걸쳐 분쇄작업을 실시하여 0.05~0.1 mm의 분말 형태로 제조하였다.

2.2. 바인더 및 첨가제

바인더로는 식품첨가물인 구아검(Guar-gum), 화학합성물 P.V.A.(Polyvinyl alcohol), 공업용 전분, 폐당밀(Molasses)과 첨가제로 유화아스팔트(RSC-4), 쌀겨(Rice bran)를 사용하였다. 쌀겨를 첨가제로서 적용성을 평가하기 위해 건조기에서 105 °C 의 온도로 24시간 건조시키고 NaOH 1, 3, 5% 수용액에 쌀겨

를 3% (w/v) 비율로 첨가한 후 잘 혼합도록 1시간 동안 교반시켰으며, 이 후 건조기에서 80 °C 상태로 4시간 동안 소화시켜 첨가제를 제조하였다[13].

2.3. 실험재료 특성

3가지 폐기물의 기초 삼성분, 저위발열량, 원소분석 결과를 Table 1에 나타내었으며, 폐목재의 저위발열량은 3,890 kcal/kg, 왕겨 3,690 kcal/kg, 저품위 무연탄 3,240 kcal/kg로 나타났다. 특히 폐목재와 왕겨의 경우 고형연료 품질기준인 3,500 kcal/kg 이상을 만족하였고, 일반적인 목재의 열량 범위에 포함되는 수준인 것으로 나타났으나, 무연탄의 경우 품질기준 이하를 보여, 고형연료 제조 시 기준치 이상을 만족하기 위한 적절한 혼합비의 결정이 필요할 것으로 사료된다.

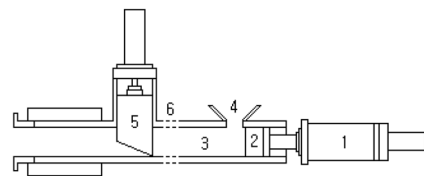
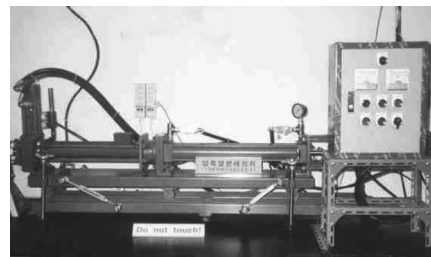
3. 실험장치 및 방법

3.1. 압축실험장치

본 실험에 사용된 압축기는 Figure 1과 같이 크게 피스톤부,

Table 1. Proximate and ultimate analysis of waste samples

Components		Waste wood	Low-grade anthracite	Rice husk
Proximate analysis (%)	Moisture	6.6	4.3	8.1
	Combustible matter	92.6	77.0	80.6
	Ash	0.8	18.7	11.3
LHV (kcal/kg)		3,890	3,240	3,690
Ultimate analysis (Dry basis, wt.%)	C	42.2	43.1	44.1
	H	6.92	1.57	3.56
	O	34.56	16.00	29.88
	N	0.27	0.56	0.74
	S	0.028	0.34	0.093



- 1. Compression Cylinder
- 2. Piston
- 3. Compression Tube
- 4. Hopper
- 5. Gate Cylinder
- 6. Water Outlet

Figure 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

유압실린더부, 압축부의 세부분으로 나뉘며, 압축관의 성상은 stainless steel 재질의 양끝이 70 mm의 나사선방식으로 처리되어 탈착이 가능하게 하였다. 수분배출을 위해 3 mm 구멍을 관경 따라 95개 만들었으며, 압축기의 부피는 325.2 cm³, 압축관 내로 시료의 고른 주입이 가능하게 하였다. 이때 유압모터는 3마력, stroke는 1,000 mm이고 압력은 0~100 kgf/cm²까지 조절이 가능하도록 하였으며 제어판넬은 on/off 및 상하 기동장치, limit switch, 압력조절장치 등으로 구성되어있어 자동조절이 가능하도록 설계하였다.

3.2. 실험방법

3.2.1. 압축실험

압축실험은 폐기물과 각각의 바인더, 첨가제를 비율에 따라 교반기로 혼합한 후, 압축기 내 샘플 투입구로 투입하고 압축 실험하였으며, 이 때 압축압력은 80 kgf/cm²으로 고정하여 실시하였다. 또한 투입된 샘플 압축 시 각각의 바인더와 폐기물의 응집이 일정하고 고르게 되도록 체류시간은 5분으로 설정하였으며, 이 후 고형연료 배출구에서 수작업으로 샘플을 수거하였다. 전체적인 실험의 조건 및 변수를 Table 2에 나타내었다.

3.2.2. 고형연료 특성분석

화학적 특성 중 삼성분 분석은 폐기물공정시험법에 의해 수분은 시료의 일정량을 110 °C 상태로 dry oven에서 건조시킨 후, 황산데시케이터안에 넣고 방냉한 후 항량으로 무게를 정밀히 달아 측정하였다. 가연분은 600 ± 25 °C 상태로 전기로에서 3시간 강열한 후 황산데시케이터 안에서 방냉한 후 그 무게를 달아 휘발된 값을 측정하였으며, 회분의 경우 전체중량에서 수분과 가연분을 뺀 나머지 값이며, 삼성분은 모두 5회 측정하여 평균값을 계산하였다. 원소분석(C, H, O, N, S)을 위해 시료를 2 mm 이하로 파쇄 하였으며, 샘플 완전건조 후 Perkin-Elmer 240 C Elements Analyzer와 LECO CHNS 932로 사용하여 분석하였으며, 발열량은 Bomb calorimeter (PARR 1261)를 사용하여 분석하였다. CI 분석은 입자의 균일성을 확보하기 위해 샘플 크기를 1 mm 이하로 파쇄한 후 국제적으로 널리 사용되고 있는 ASTM D2361-02 규격을 이용한 측정법을 사용하여 분석하였다. 또한 중금속 분석의 경우 고형연료 품질기준에 명시되어 있는 납, 카드뮴, 비소, 크롬항목을 미국 EPA에서 채택한 TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)분석 방법을 사용하여 ICP-OES (ACTIVA, JY HORIVA)로 분석하였으며, 수은은 Mercury analyser (DMA80,

Milestone)를 사용하여 분석하였다[2].

고형연료 압축 공정 시 압축특성에 영향을 줄 수 있는 샘플의 밀도는 고형연료의 물리적 특징을 잘 나타내는 중요한 인자이다. 고형연료 샘플의 밀도에 따라 연료의 부피에 따른 발열량 값이 증가하며, 밀도가 1,100 kg/m³ 이상의 우수한 고형연료는 표면 균열이 작고 품질이 우수하여 운반, 저장 및 처리 시 매우 유리하다. 본 연구에서 사용된 고형연료의 밀도(ρ_c , kg/m³)는 압축밀도(Compressed density)와 완화밀도(Relaxed density)로 다음 식 (1)~(3)과 같이 계산하였다[4,5].

$$V_c = \pi R^2 L \quad [m^3] \tag{1}$$

$$\rho_c = \frac{M_c}{V_c} \quad [kg/m^3] \tag{2}$$

$$\rho_{r_{72}} = \frac{M_{r_{72}}}{V_{r_{72}}} \quad [kg/m^3] \tag{3}$$

압축밀도는 압축 직후의 질량과 부피를 계산하여 구한 밀도이며, 완화밀도는 일반적으로 수거한 샘플을 상온(25 °C)에서 24시간~최대 일주일 동안 자연 상태에서 건조시킨 후 그 질량과 부피를 계산하게 되며[6], 본 실험에서는 72시간을 기준으로 분석하였다. 내구성은 고형연료의 수송 및 저장 시 샘플 간의 충돌과 마모현상으로 인한 균열과 부서짐[6] 등이 발생하기 때문에 중요한 고형연료의 물리적 특성 중 하나로 본 연구에서는 ASAE Standard method, S269.4 (ASAE 1996)[8,9]에서 제시하고 있는 표준시험법을 참고하여 실험을 실시하였으며, 고형연료 샘플을 텀블링(Tumbling)하여 텀블링 후의 샘플무게(m_{pa})와 텀블링 전의 샘플무게(m_{pb})의 비로 계산하였다[10-12].

$$Durability(Du) = \frac{m_{pa}}{m_{pb}} \times 100 \tag{4}$$

또한 본 연구에서는 각 변수 별로 고형연료의 등급을 설정하였으며, 그 기준을 Table 3에 나타내었다. 품질기준을 1~6등급까지 나누어 설정하였으며, 1등급 연료의 품질은 압축밀도 1200 kg/m³ 이상, 완화밀도 1100 kg/m³ 이상, 내구성 97% 이상으로 품질 기준을 설정하였다.

Table 2. Experimental variables and conditions

Variables	Conditions
Anthracite and rice husk mixing ratio	10, 20, 30%
Residence time	5 min
Compression pressure	80 kgf/cm ²
Binder mixing ratio	5, 10, 20, 30 wt. %
Fraction largeness of waste wood	5, 15, 35, 60, 100 mesh
Addictive mixing ratio	5 wt. %

Table 3. Physical properties and conditions of the samples used in this study

Grade	Durability (%)	Compressed density (kg/m ³)	Relaxed density (kg/m ³)
No. 1	> 97%	> 1200	> 1100
No. 2	90~97%	1100~1200	1000~1100
No. 3	80~90%	1000~1100	900~1000
No. 4	70~80%	900~1000	800~900
No. 5	60~70%	800~900	700~800
No. 6	< 60%	< 800	< 700

4. 실험결과 및 고찰

4.1. 혼합율에 따른 압축실험

4.1.1. 밀도변화

압축압력 80 kgf/cm² 조건에서 저품위 무연탄과 왕겨를 10~30% 혼합 후, 바인더를 각각 5, 10, 20, 30 wt.% 혼합한 후 밀도 변화를 분석하였으며, 바인더별 밀도변화와 대표샘플을 Figure 2와 Figure 3에 나타내었다. 먼저 P.V.A.와 구아검 첨가 시 갈라짐과 균열이 거의 보이지 않아 연료형태와 강도가 우수하였으며, 전체적으로 무연탄의 첨가비율이 높아질수록 밀도가 상승하였고, 900~1300 kg/m³의 밀도를 보여 최소 4등급에서 최대 1등급의 품질을 기대할 수 있을 것으로 사료된다. 반면

왕겨 첨가 시 무연탄에 비해 평균밀도가 낮은 것으로 나타났으며, 이는 입자가 고른 무연탄에 비해 왕겨의 경우 부피가 커 압축 공정 시 입자 사이의 공극률의 차이에 의해 첨가비율에 따른 밀도가 감소한 것에 기인하는 결과이다. 또한 무연탄 혼합 시 완화밀도는 압축밀도에 비해 15~20% 감소한 반면, 왕겨 혼합 시 약 6.5~8% 감소한 것으로 나타나, 왕겨혼합연료가 무연탄혼합연료에 비해 상온상태 보관 시 유리할 것으로 판단되며, 전체적으로 연료품질과 경제성측면을 고려할 때, 각각의 바인더 혼합비는 20 wt.%가 최적의 조건으로 나타났다. 바인더로 전분과 당밀 첨가 후 밀도를 분석한 결과, 당밀 첨가의 경우 갈라짐과 균열이 다소 존재하였으며, 전분 첨가 시 표면균열이 더 증가한 형태를 나타내었다. 전분 10~20 wt.%에서

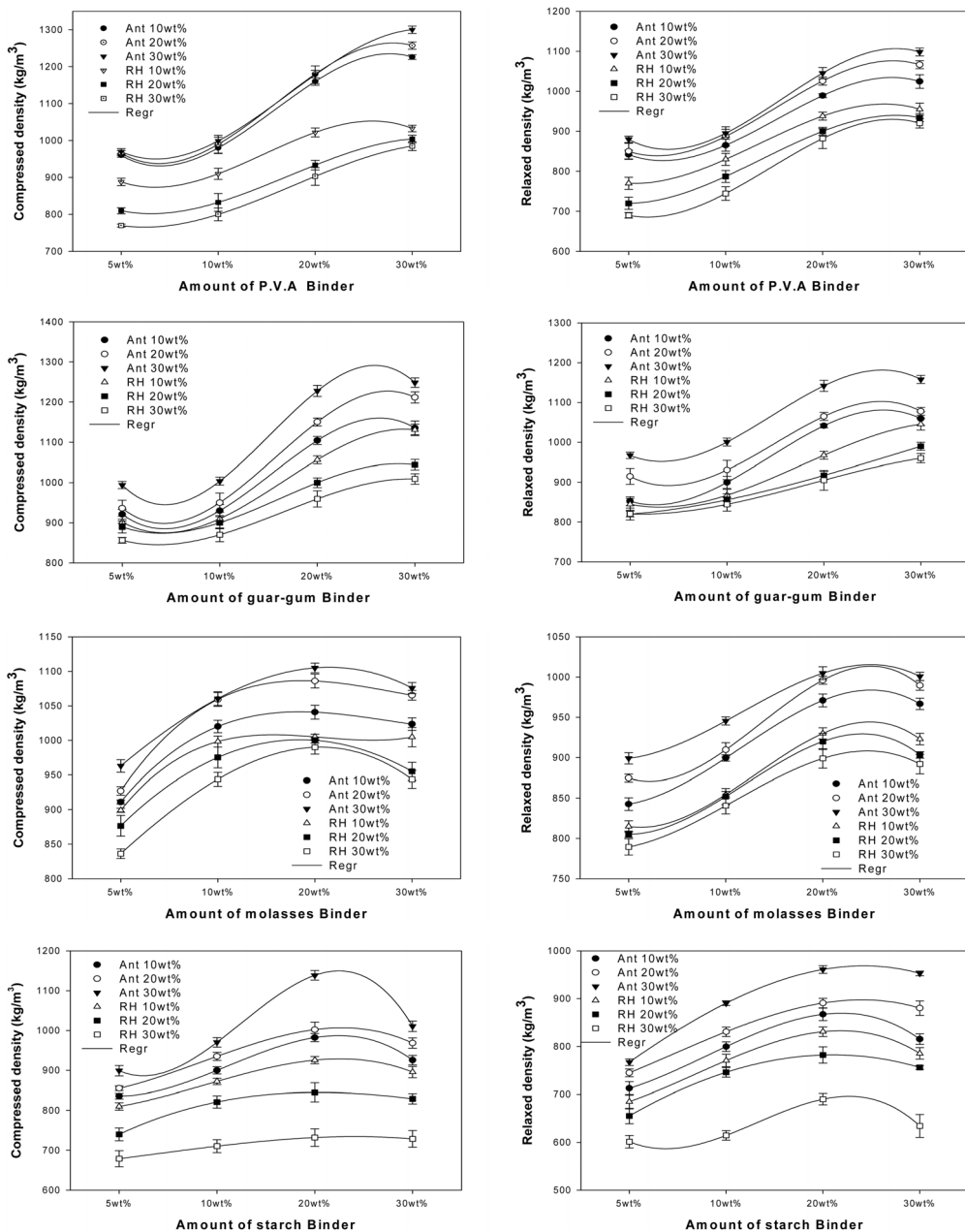


Figure 2. Densities of a each 10~30% anthracite and rice husk with respect to the amount of each binder (Ant : Anthracite, RH : Rice Husk).

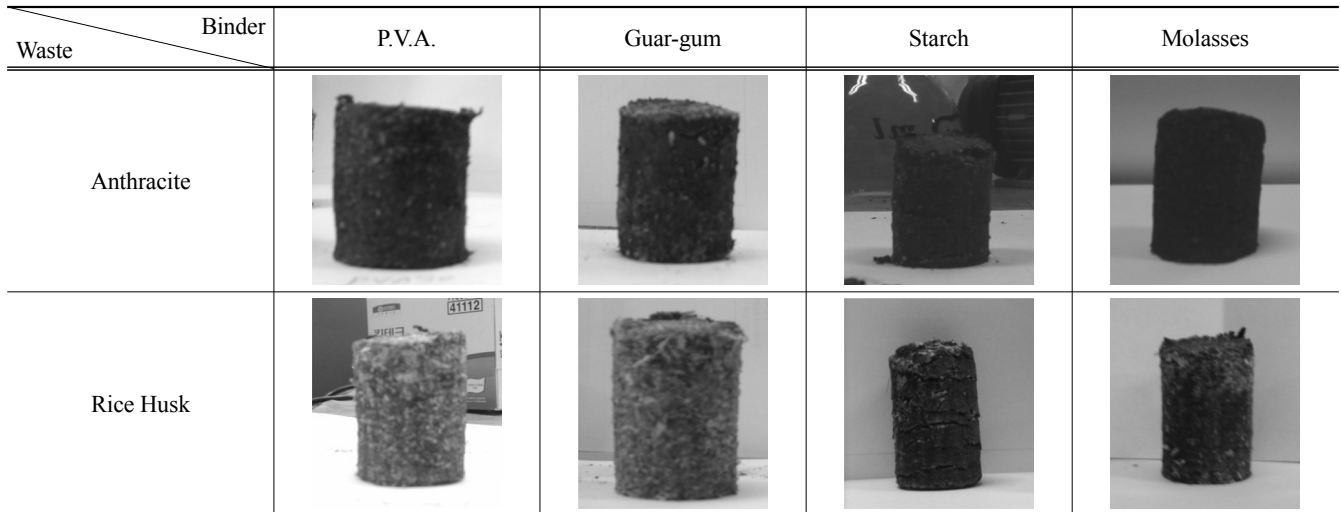


Figure 3. Fuel sample image mixed with each binder.

최대 밀도를 보였고 일정 비율 이상 첨가비율을 높일수록 바인딩 효과가 감소하는 경향이 나타났다. 또한 당밀첨가의 경우 전분과 비교 시 밀도가 상승하였으나, 그 값은 P.V.A., 구아검에 미치지 못하였으며, 20 wt.% 첨가 시 최대밀도 1105 kg/m³를 나타내어, 최적의 첨가비율로 나타났다.

4.1.2. 내구성 실험

Figure 4에 바인더 별 내구성 실험 결과를 나타내었으며, 전체적으로 P.V.A. > 구아검 > 당밀 > 전분으로 내구성이 우수한 것으로 나타났다. P.V.A. 첨가 시 두 샘플 모두 98% 이상으로 내구성 1등급을 만족하였고 바인더를 첨가하지 않은 단독샘플에 비해 최대 46% 내구성이 향상되었으며, 구아검 첨가 시 94.5~96%로 1등급기준에는 미치지 못하였으나, 최대 44%가 상승되는 효과가 나타났다. 반면, 당밀과 전분 첨가 시 두 평균 내구성이 82.9%, 76.2%로 각각 3등급과 4등급의 내구성을 갖고 있는 것으로 나타났으며, 최대 38%, 32%의 내구성 증가에 기

인하는 것으로 나타났다. 특히 텀블링 후 형태는 당밀의 경우 샘플표면이 갈라짐에 따라 균열이 생기고 가루 등이 표면에 달라붙는 등의 상태였으며, 전분의 경우 샘플이 두 조각으로 쪼개지거나 부서짐 등의 현상 나타나 연료품질은 다소 떨어지는 경향을 보였다. 또한 압축밀도 변화에 따른 내구성 결과와의 상관계수를 Figure 5에 나타낸 결과, 0.9 이상의 높은 상관도를 나타내었으며, 이는 밀도가 높고 바인딩 상태가 양호한 연료의 제조는 비례적으로 내구성의 증가에도 효과가 있는 것을 보여주는 것이다.

4.1.3. SEM 분석

저품위 무연탄, 왕겨를 각각 20%, 10% 혼합한 Biomass 고형연료에 바인딩 효과가 우수한 P.V.A.와 구아검 첨가에 따른 연료의 표면 SEM 사진을 Figure 6에 나타내었다. SEM 사진을 분석해보면, 저품위 무연탄과 두가지 바인더가 같이 결합되어 폐목재 표면에 붙어있는 것으로 확인되었으며, 평균

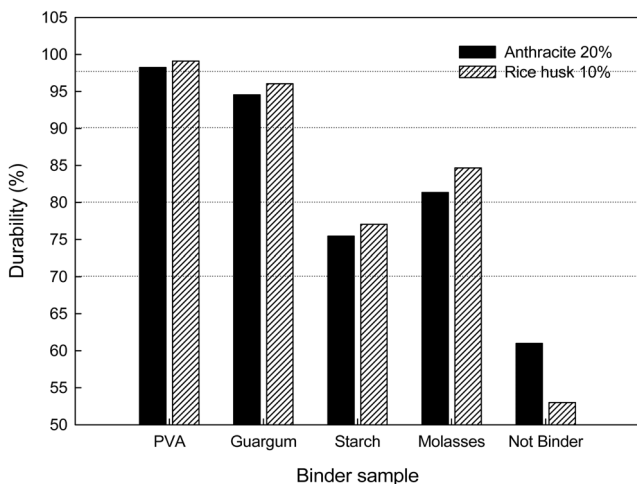


Figure 4. Durability of a 20% anthracite and 10% rice husk with respect to the binder sample.

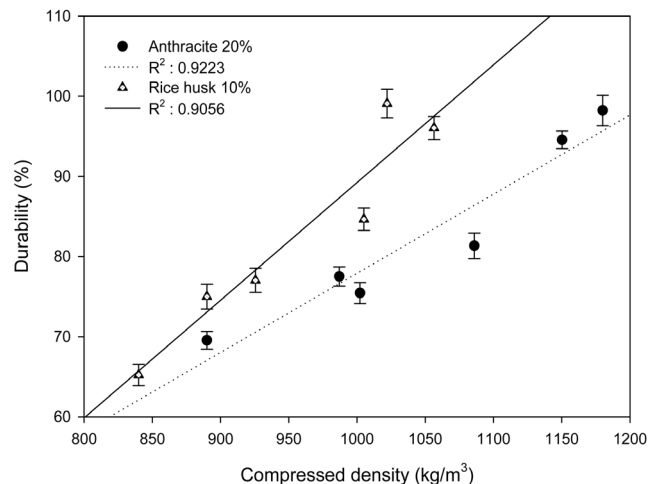


Figure 5. Durability of a 20% anthracite and 10% rice husk with respect to the compressed density.

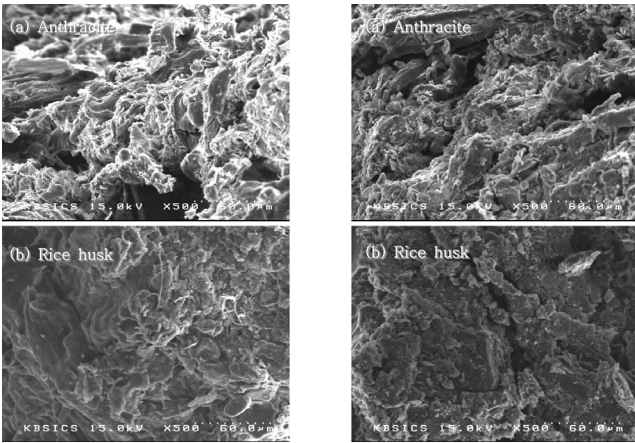


Figure 6. SEM pictures of refuse derived fuel by compressed biomass with (a) P.V.A. and (b) Guar-gum.

적으로 고르고 미세한 입자분포를 가진 무연탄이 폐목재 표면에 전반적으로 고르게 결합되어, 무연탄의 함량이 증가할수록 폐목재와의 결합력이 상승되는 것으로 판단하였다. 또한 왕겨의 경우 폐목재 표면에 바인더가 같이 섞여 결합되는 형태를 보였으나, 그 결합구조가 무연탄에 비해 조밀하지 못한 특징이 나타났다.

4.1.4. 입자크기에 따른 밀도변화

저품위 무연탄과 왕겨를 각각 20%, 10%로 고정한 후 폐목재를 5, 15, 35, 60, 100 mesh로 sieving 후 각 바인더 첨가 시 폐목재 입자크기에 따른 밀도 변화를 분석하였다. 먼저 무연탄 혼합 시 입자크기 별 압축밀도의 변화를 Figure 7에 나타내었으며, 그림에서 알 수 있듯이 P.V.A.와 구아검의 경우 입자크기 35 mesh까지 밀도가 지속적으로 상승하였다. 또한 밀도 변화율은 5~35 mesh 변화 시 최대 8.9%가 증가한 것으로 나타났다, 35 mesh 이상에서는 밀도가 다소 감소하는 경향을 보여 35 mesh에서 최고의 성형상태를 보였으며, 일정한 입자크기에 따라 연료의 부서짐 및 균열 등이 차이가 있어, 고형연료 제조 시 바인더 별 파쇄공정, 선별 등의 전처리과정이 필요 할 것으로 판단된다. 반면 전분과 당밀 첨가 시 폐목재 입자크기가 15 mesh일 때, 전분은 최대 7.8%, 당밀 8.6%가 증가하여 가장 큰 폭의 변화를 보였으며, 두가지 바인더 모두 35 mesh까지 밀도가 지속적으로 증가하는 것으로 나타났다.

폐목재에 왕겨 10% 혼합 시 입자크기 별 압축밀도의 변화를 Figure 8에 나타내었다. 구아검 첨가 시 최대밀도 1067 kg/m³을 나타내었고, P.V.A.는 구아검과 비슷한 경향을 보였으며, 전체적으로 무연탄 혼합 시에 비해 낮은 밀도를 나타내었다. 특히 P.V.A.와 구아검을 첨가 했을 경우 샘플크기가 15~35 mesh로 변화될 때, 그 밀도의 증가폭이 가장 큰 것으로 나타나, 고품질의 연료를 얻기 위해서는 35 mesh 이상으로 파쇄 후 고품질의 고형연료를 생산해 낼 수 있을 것으로 판단된다. 반면, 당밀과 전분은 각각 35 mesh에서 1005 kg/m³, 900 kg/m³의 최대 밀도값을 보였으나, 그 이상에서는 증가폭이 미미하였다. 따라서 당밀을 첨가한 고품질의 고형연료를 얻기 위해서는 35

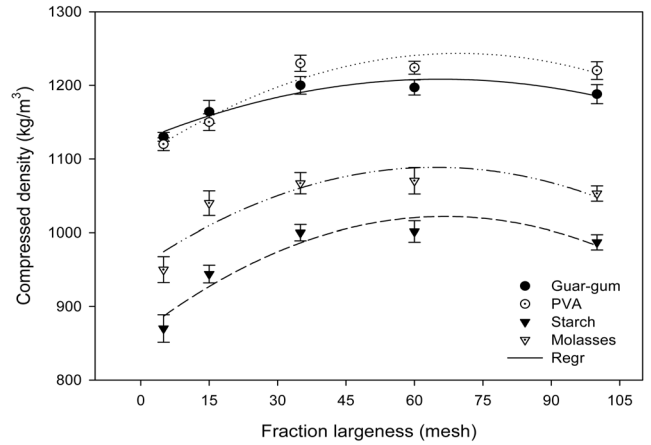


Figure 7. Compressed density of a 80% waste-wood and 20% low grade anthracite with respect to the fraction largeness.

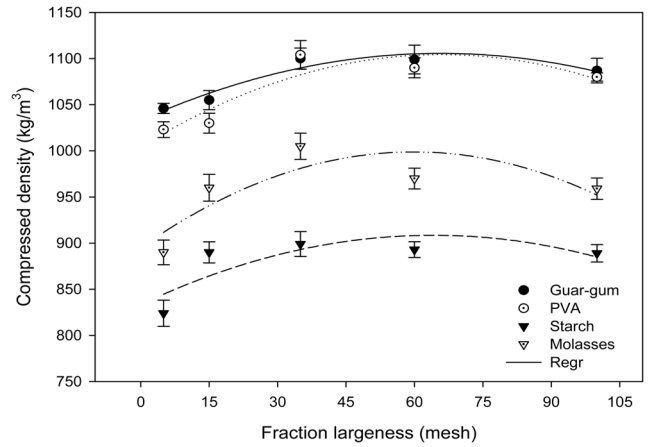


Figure 8. Compressed density of a 90% waste-wood and 10% rice husk with respect to the fraction largeness.

mesh 샘플이 적당할 것으로 판단되며, 전분의 경우 15~35 mesh 사이의 입자크기가 최적의 조건으로 판명되었다.

4.2. 고형연료화 특성

4.2.1. 공업분석

비율에 따라 저품위 무연탄 및 왕겨의 혼합에 바인더를 각각 혼합하여 압축한 경우 삼성분 분석결과를 Table 4에 나타내었다. 바인더 첨가 비율에 관계없이 저품위 무연탄 혼합율을 높였을 경우 회분함량 증가에 따라 가연분과 수분이 비율적 감소를 보였으나 그 정도는 미미하였으며, 왕겨 혼합비 증가에 따라 수분과 회분은 증가하고 가연분은 감소하는 경향을 보였다. 무연탄에 P.V.A. 30 wt.% 첨가 시 회분함량이 21.57%로 기준치를 초과하는 것으로 나타났으며, 왕겨에 P.V.A. 20, 30 wt.% 첨가 시 수분함량이 10.9~12.1%로 기준치 10%를 초과하여 함수율 조절을 위한 처리과정이 필요할 것으로 판단된다. 전체적으로 무연탄 10~20%, 왕겨 10% 혼합 시 모두 고형연료기준을 충족하였고 구아검의 경우 기준치를 모두 만족하는 것으로 나타났다. 이는 구아검 자체 회분함량이 0.64%로 낮고,

Table 4. Comparison with three components of fuel mixed with 10~20 wt.% binder with respect to the waste sample ratio

Waste content [%]	Binder content [wt.%]	Proximate Analysis [%]			Heating value (kcal/kg)	Elementary Composition [%]							
		Moisture	Combustible matter	Ash		C	H	N	S	O			
Anthracite	10	P.V.A.	20	8.54	84.32	7.13	4,770	51.1	8.23	1.2	0.029	15.45	
			30	9.86	79.80	10.34	4,840	47.6	7.89	5.25	0.020	15.00	
		Guargum	20	6.51	85.33	8.17	4,420	45.3	5.51	0.22	0.04	19.67	
			30	7.24	84.02	8.74	4,220	42.1	4.69	0.2	0.086	19.86	
		Starch	20	7.99	82.46	9.55	4,320	50.1	5.11	0.27	0.045	19.1	
			30	8.93	82.45	8.62	4,310	42.7	5.81	0.25	0.033	19.13	
	Molasses	20	8.61	79.46	11.93	4,340	46.7	6.36	2.0	0.30	17.89		
		30	9.16	81.34	9.50	4,260	41.6	6.68	2.8	0.17	15.6		
	20	P.V.A.	20	8.02	79.08	12.91	4,690	46.8	6.50	1.7	0.054	18.33	
			30	9.30	77.91	12.79	4,910	51.3	7.55	7.86	0.056	18.04	
		Guargum	20	5.92	82.80	11.28	4,150	42.8	4.59	0.24	0.045	17.42	
			30	6.45	80.10	13.45	4,220	40.6	5.16	0.22	0.054	16.34	
		Starch	20	7.61	78.29	14.10	4,270	46.2	4.62	0.35	0.11	17.59	
			30	8.30	76.88	14.82	4,370	43.1	5.32	0.56	0.057	16.74	
	Molasses	20	8.10	79.53	12.37	4,210	44.1	4.95	1.5	0.46	20.45		
		30	8.92	79.11	11.97	4,230	42.9	5.61	2.1	0.42	21.40		
	30	P.V.A.	20	7.77	73.32	18.92	4,650	45.8	6.19	3.82	0.077	15.67	
			30	8.63	69.80	21.57	4,650	45.7	6.41	3.88	0.042	14.56	
		Guargum	20	4.39	80.69	14.92	4,230	44.6	5.42	0.35	0.073	18.56	
			30	4.21	79.28	16.51	4,230	42.4	4.64	0.58	0.1	14	
		Starch	20	6.81	73.50	19.68	4,300	43.6	5.94	0.27	0.04	17.98	
			30	7.31	73.95	18.74	4,190	41.1	4.58	0.34	0.071	16.42	
	Rice Husk	10	P.V.A.	20	8.80	87.51	3.69	4,710	47.0	5.77	0.64	0.020	18.56
				30	9.96	83.01	7.02	4,960	49.6	7.16	0.63	0.031	14.01
Guargum			20	8.09	88.46	3.44	4,490	47.4	6.54	0.20	0.027	13.56	
			30	8.85	87.35	3.79	4,460	45.4	6.53	0.37	0.030	17.56	
Starch			20	9.10	87.44	3.46	4,440	41.8	6.24	0.43	0.019	13.11	
			30	9.25	87.23	3.52	4,400	46.4	6.93	1.09	0.029	20.98	
Molasses		20	9.50	78.05	12.45	4,380	46.6	6.58	2.81	0.17	24.33		
		30	11.55	80.34	8.11	4,300	46.4	7.07	2.45	0.10	22.11		
20		P.V.A.	20	9.39	85.56	5.05	4,690	48.8	6.85	0.84	0.020	16.77	
			30	10.97	80.75	8.29	4,890	51.9	7.59	0.35	0.010	14.37	
		Guargum	20	8.54	86.66	4.79	4,400	45.8	6.45	0.23	0.041	17.05	
			30	9.04	85.85	5.11	4,400	45.8	6.31	0.35	0.030	15.54	
		Starch	20	9.71	86.85	3.44	4,360	45.5	6.11	1.08	0.034	13.44	
			30	9.80	85.45	4.75	4,310	45.9	6.94	0.20	0.025	24.78	
Molasses		20	10.10	77.60	12.30	4,300	45.4	5.79	1.19	0.28	22.12		
		30	12.26	78.41	9.33	4,190	46.7	6.44	2.79	0.20	16.74		
30		P.V.A.	20	10.52	83.47	6.02	4,750	48.3	7.86	3.22	0.050	16.34	
			30	12.12	78.82	9.06	4,840	44.5	7.31	0.31	0.050	17.49	
		Guargum	20	9.67	84.64	5.69	-	-	-	-	-	-	
			30	9.95	84.36	5.69	-	-	-	-	-	-	
		Starch	20	10.93	83.90	5.17	-	-	-	-	-	-	
			30	11.29	82.64	6.07	-	-	-	-	-	-	
Molasses		20	11.20	76.77	12.03	-	-	-	-	-	-		
		30	12.75	77.12	10.13	-	-	-	-	-	-		

Table 5. Metal contents in typical samples (unit : mg/kg)

Waste ratio	Binder	Cd	Pb	As	Cr	Hg	Cl(%)
Anthracite 20%	Guar-gum 20 wt. %	N.D	N.D	N.D	0.07	0.03893	N.D
Rice husk 10%		N.D	N.D	N.D	0.01	N.D	N.D
Anthracite 20%	P.V.A 20 wt. %	N.D	N.D	N.D	0.07	0.00782	N.D
Rice husk 10%		N.D	N.D	N.D	0.01	N.D	N.D

약 1% 함수율 조건에서 점도가 3,000 cps로 높아, 낮은 함수율 조절에도 높은 결합력을 보여 수분과 회분량 모두 기준치 이하를 충족할 수 있는 유리한 조건을 갖고 있기 때문에 기인하는 결과로 사료된다. 전분 첨가 시 왕겨를 30%를 제외하고 수분과 회분함량이 기준치 이하를 나타내었으며, 무연탄의 경우 모든 샘플이 기준치를 만족하는 것으로 나타났으나, 무연탄 30% 혼합 시 회분함량이 최대 19.68%로 높게 나타나, 연소 후 처리 비용 등을 고려한다면, 무연탄 혼합비는 20% 내외로 결정되어야 할 것으로 판단된다. 또한 당밀 첨가의 경우, 왕겨와 혼합 시 전체적으로 수분함량이 9.5~12.74%로 기준치 10%를 초과하는 것으로 나타났으나, 회분함량의 경우 무연탄 30% 혼합 시를 제외하고 모두 만족하는 것으로 나타나 연료로 사용가능하다고 판단된다.

4.2.2. 발열량 분석

전체적으로 무연탄 혼합양이 증가할수록 발열량이 감소하는 것으로 나타났으며, 이는 무연탄의 초기발열량이 3,240 kcal/kg으로 낮은 것에 기인하는 결과이다. 또한 무연탄 혼합비율 증가 시 수분 감소, 저위발열량 감소 및 회분함량이 증가하여 연소효율과 연소 후 처리비용 상승 등이 예상됨에 따라 무연탄 첨가비율은 최대 20 wt.%로 결정되는 것이 적당하다고 판단된다. P.V.A.를 첨가한 샘플은 무연탄 혼합비율에 관계없이 4,500 kcal/kg 이상을 나타내어, 발열량 3,890 kcal/kg의 폐목재 기준으로 880 kcal/kg의 발열량 증가를 나타내었고, 품질기준 3등급을 만족하였다. 구아검, 전분, 당밀의 경우 모든 샘플에서 4,000 kcal/kg 이상의 4등급 연료기준을 충족하였고 연료의 품질기준에는 적합한 것으로 나타나 연료화가 가능할 것으로 판단된다. 특히 P.V.A.는 필름 및 섬유 등을 형성하는 비닐에스테르 계열의 전구체 합성에 의해 제조되는 과정에서 생성되는 합성 고분자물질로서 연소성이 우수한 특징을 갖고 있어 직접적인 발열량 증가에 기여했을 것으로 판단된다. 전체적으로 모든 샘플이 발열량 기준치를 만족하여 연료로서 활용가능하나, 앞선 3성분 분석 등을 통해 고품질의 연료 조건을 파악한 후 최적의 혼합비를 통한 연료가능성을 파악하는 것이 중요하다.

4.2.3. 중금속 및 Cl 분석

최적의 혼합 비율로 나타난 왕겨 10%, 무연탄 20% 혼합시료에 바인딩 효과가 우수한 P.V.A., 구아검 20 wt.% 첨가하여 제조된 대표샘플에 대해 중금속분석을 실시한 결과를 Table 5에 나타내었다. 카드뮴, 납, 비소는 발견되지 않았으며, 크롬의 경우 무연탄 첨가 샘플 2종에서 0.07 mg/kg, 왕겨 첨가 샘플

2종에서 0.01 mg/kg이 나타났으나, 품질기준을 만족하였다. 또한 수은의 함량은 무연탄 혼합샘플의 경우 구아검 첨가 시 0.03893 mg/kg, P.V.A. 첨가 시 0.00782 mg/kg으로 분석되었으나, 기준치는 모두 만족하였다. 전체적으로 바인더 종류에 상관없이 무연탄 첨가샘플에서 크롬과 수은이 소량 검출되었고 이는 무연탄 자체 내에 포함된 중금속 함량에 영향을 받은 것으로 판단되나, 기준치는 만족하였다. 또한 Cl 함량은 염소 농도 품질기준인 0.5% 미만으로 1등급 품질기준을 만족하여, 환경적인 측면을 모두 만족하는 것으로 나타나, 고형연료로서 활용 가능할 것으로 판단된다.

4.3. 첨가제 혼합 시 연료화 특성

4.3.1. 내구성변화

첨가제로 유화아스팔트, NaOH 1, 3, 5%로 각각 전 처리한 쌀겨를 혼합하고 이때 각 바인더 종류별 내구성을 비교 분석하였다. 먼저 무연탄 첨가 샘플의 내구성 변화를 Figure 9에 나타낸 결과, 구아검, P.V.A.에 첨가제의 효과를 크게 기대할 수 없으나, 전분의 경우 첨가제 추가 전 75.4%에서 유화아스팔트 첨가 시 86.55%로 약 12.9% 내구성이 향상되는 효과를 나타내었으며, NaOH 5% 수용액에 처리한 쌀겨의 경우 80%로 약 5.8% 내구성이 상승되는 것으로 나타났다. 또한 당밀은 아스팔트 첨가 시 최대 5.1% 내구성이 향상되었고, 쌀겨를 첨가 했을 경우, 내구성이 약간 상승하였으나 그 차이는 크지 않았다. 따라서

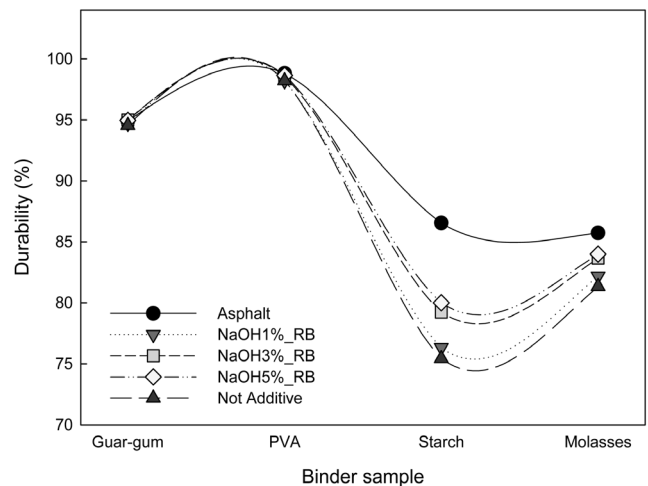


Figure 9. Durability of a 80% waste-wood and 20% anthracite with respect to the Binder sample (NaOH_RB : NaOH_Rice Bran).

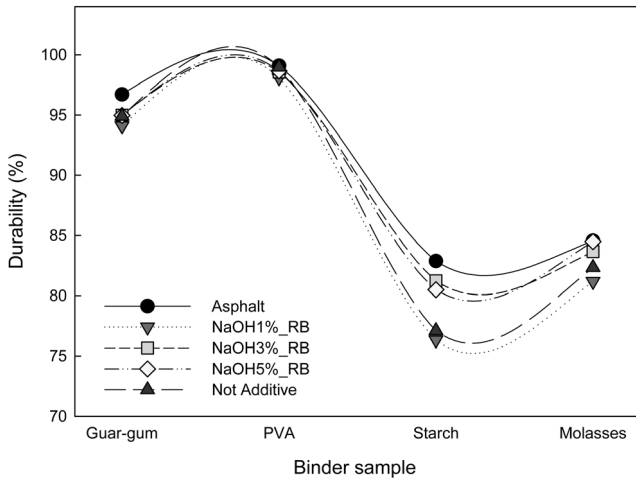


Figure 10. Durability of a 90% waste-wood and 10% rice husk with respect to the Binder sample (NaOH_RB : NaOH_Rice Bran).

전분에 아스팔트를 첨가제로 사용 시, 내구성 상승효과로 인한 고품질 연료로서 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

한편, 왕겨연료에 추가적으로 각각의 첨가제 혼합 시 내구성 변화율을 Figure 10에 나타내었다. 구아검에 아스팔트 첨가 시 1.87% 내구성 상승이 나타났고, 쌀겨 첨가 시 증감이 미미하였으며, P.V.A.와 당밀의 경우 큰 상승효과를 볼 수 없었다. 또한 전분의 경우 아스팔트 첨가 시 82.9%, NaOH 3% 쌀겨 첨가 시, 81.2%로 내구성이 약간씩 상승한 것으로 나타났으나, 전체적으로 첨가제에 의한 내구성 상승효과가 크지 않은 것으로 나타났다.

4.3.2. 고품질 연료 품질기준평가

내구성 분석에서 우수한 조건으로 판단된 아스팔트, NaOH 5% 쌀겨를 각각 5 wt.%첨가한 대표샘플에 대한 저위발열량과 중금속분석 결과를 Table 6에 나타내었다. 전체적으로 아스팔트를 첨가한 샘플의 경우 4,900~5,210 kcal/kg로 최소 410 kcal/kg에서 최대 590 kcal/kg까지 8.04~11.78%의 발열량이 증가되었다. 이러한 발열량 상승 요인은 석유원유 성분 중 휘발성 유분이 증발하였을 때 잔류물로 남는 아스팔트가 대부분 탄소로 구성되어 있어, 첨가 시 연료의 성분과 조성 변화로 인해 발열량 상승 요인에 직접 기인했기 때문이다. 전체적으로 연료품질 2등급 기준인 5,500 kcal/kg 이상은 만족하지 못하나, 무연탄의 최소 발열량인 4,500 kcal/kg 이상을 상회하는 것으

로 나타났으며, 연료의 열량측면에서 무연탄을 대체할 수 있고, 우드펠릿, 브리켓 등을 대체할 연료로서 잠재적 활용가능성이 있는 것으로 판단된다. 반면 NaOH 5% 수용액으로 처리한 쌀겨를 첨가제로 사용했을 경우, 저위발열량이 4,400~4,790 kcal/kg으로 첨가제를 사용하지 않은 기존 샘플과 비교 시 저위발열량이 약간 상승하는 경향을 보이나, 큰 차이는 없는 것으로 나타났다. 중금속 분석 결과, 크롬의 경우 무연탄 첨가 시 0.05, 0.07 mg/kg, 수은 0.0109, 0.0151 mg/kg이 나타났으나 기준치 이하를 보였으며, Cl 함량의 경우 아스팔트 첨가 후 농도가 약간 증가하였으나 환경기준을 만족하여 대체연료로 활용이 가능한 것으로 판단된다.

5. 결론

본 연구는 바이오매스 자원 중 폐목재에 왕겨, 저품위 무연탄을 혼합하여 고품질 연료 제조 시 바인더와 첨가제 혼합에 따른 연료화 특성에 관한 실험을 실시하였으며, 각 변수별 물리적·화학적 특성을 비교분석한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 압축실험결과, 무연탄 20%, 왕겨 10% 혼합 시 최적의 밀도를 보였으며, 바인더 별 밀도는 P.V.A., 구아검, 당밀, 전분 순으로 우수하였고 각 바인더별 최적의 첨가비율은 20 wt.%로 나타났다. 삼성분 분석 결과, 회분기준을 만족하기 위해 무연탄 첨가비를 30% 이하로 결정해야할 것으로 판단되며, 왕겨혼합 시 고품질 연료로서 활용을 위해 바인더 종류에 따른 첨가비와 함수율 조절을 위한 전처리 과정이 필요할 것으로 판단되었다.
- 2) 연료품질 및 환경성분석결과, 바인더 조건과 관계없이 모든 샘플에서 저위발열량 4,000 kcal/kg 이상으로 4등급 이상의 연료로서 활용 가능한 것으로 나타났으며, 중금속분석결과 모두 기준치를 하회한 것으로 나타나 환경성을 만족하였다. 또한 입자크기분포에 따른 연료품질분석결과, 폐기물과 바인더 특성에 맞는 각각의 입자크기에 따라 연료의 품질이 차이를 보일 수 있어 각각의 투입원료에 맞는 파쇄 등의 전처리 과정을 통해 연료품질을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.
- 3) 첨가제 첨가 시 물리·화학적 특성을 분석한 결과, 아스팔트 첨가 시 탄소함량 증가로 인해 발열량이 상승하였고, 내구성 향상에 효과적인 것으로 나타났다. 특히 쌀겨 첨가 시 전분을 혼합한 연료의 낮은 내구성을 상승시키는 효과를 가져왔

Table 6. Low heating value of typical samples

Waste ratio (%)	Binder (wt.%)	Low heating value (kcal/kg)			Additive (wt.%)	Metal contents (mg/kg)					
		Not additive	Asphalt	NaOH 5% Rice bran		Cd	Pb	As	Cr	Hg	Cl(%)
Anthracite 20%	Guar-gum 20 wt.%	4,420	5,010	4,400	Asphalt 5 wt.%	N.D	N.D	N.D	0.05	0.0109	0.02
Rice husk 10%		4,400	4,900	4,470		N.D	N.D	N.D	0.01	N.D	0.03
Anthracite 20%	P.V.A. 20 wt.%	4,690	5,210	4,770		N.D	N.D	N.D	0.07	0.0151	N.D
Rice husk 10%		4,690	5,100	4,790		N.D	N.D	N.D	0.01	N.D	0.02

으며, 환경 기준치를 만족하여 3~4등급 연료로서 활용이 가능한 것으로 판단되었다.

감사

이 논문은 환경부의 「폐기물에너지화·자원화 전문인력양성사업」으로 지원되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Kim, K. S., Choi, H. C., Bae, Y. J., Ahn, J. H., and Cho, H. L., "Adsorption Property of Rice-hull Activated Carbon," *J. KSWQ SEP.*, **13**(3), 293-298 (1997).
2. Oh, K. J., Lee, H. D., Seo, J. B., Jeon, S. B., and Cho, S. W., "Pyrolytic Reaction Characteristics of a Mixed Fuel of Municipal Solid Wastes and Low-grade Anthracite," *Korean Soc. Environ. Eng.*, **32**(11), 1046-1053 (2010).
3. Cho, S. W., and Oh, K. J., "A Study on the Compression and Characteristics of Municipal Solid Waste for Thermoselect Process," *Korean J. Environ. Health Soc.*, **25**(1), 56-59 (1999).
4. Jaan, K., Priit, K., Aare, A., Viktor, L., Peter, K., Lubomir, Š., and Ülo, K., "Determination of Physical, Mechanical and Burning Characteristics of Polymeric Waste Material Briquettes," *Estonian J. Eng.*, **16**(4), 307-316 (2010).
5. Milos, M., and Peter, K., "Influence of Structural Parameters in Compacting Process on Quality of Biomass Pressings," *J. Appl. Math.*, **3**(3), 87-96 (2010).
6. Chin, O., and Siddiqui, K. M., "Characteristics of Some Biomass Briquettes Prepared under Modest Die Pressures," *Biomass and Bioenergy*, **18**(3), 223-228 (2000).
7. Thomas, M., and Van der Poel, A., "Physical Quality of Pelleted Animal Feed 1. Criteria for Pellet Quality," *Anim. Feed Sci. Technol.*, **61**(1-4), 89-112 (1996).
8. ASAE S269.4, "Cubes, Pellet and Crumbles-definitions and Methods for Determining Density, Durability, and Moisture Content," *ASAE Standards*, 525-527 (1998).
9. Michael, T., Fabienne R., Peter, D. J., Hans, H., and Thorsten, B., "Comparative Study of Durability Test Methods for Pellet and Briquettes," *Biomass and Bioenergy*, **30**(11), 964-972 (2006).
10. Tabil, L., and Sokhansanj, "Process Conditions Affecting the Physical Quality of Alfalfa Pellets," *Appl. Eng. Agric.*, **12**(3), 345-350 (1996).
11. Colley, Z., Fasina, O. O., Bransby, D., and Lee, Y. Y., "Moisture Effect on the Physical Characteristics of Switchgrass Pellets," *Transactions of the ASABE*, **49**(6), 1845-1851 (2006).
12. Karen, F., Vida, S., and Jim, S., "Fuel Pelletization with a Binder: Part I-Identification of a Suitable Binder for Spent Mushroom Compost-coal Tailing Pellets," *Energy & Fuels*, **23**(6), 3195-3202 (2009).
13. Zhang, X., Xu, D., Xu, Z., Cheng, Q., "The Effect of Different Treatment Conditions on Biomass Binder Preparation for Lignite Briquette," *Fuel Proc. Technol.*, **73**(3), 185-196 (2001).