

# 낙엽송재의 화학적 조성 및 연료적 특성에 대한 반탄화 조건의 영향<sup>1</sup>

김 상 태<sup>2</sup> · 이 재 정<sup>3</sup> · 박 대 학<sup>2</sup> · 양 인<sup>2</sup> · 한 규 성<sup>2</sup> · 안 병 준<sup>3,†</sup>

## Effect of Torrefaction Condition on The Chemical Composition and Fuel Characteristics of Larch wood<sup>1</sup>

Sang Tae Kim<sup>2</sup> · Jae-Jung Lee<sup>3</sup> · Dae-Hak Park<sup>2</sup> · In Yang<sup>2</sup> · Gyu-seong Han<sup>2</sup> ·  
Byoung Jun Ahn<sup>3,†</sup>

### 요 약

본 연구는 낙엽송을 이용한 반탄화 펠릿의 제조 가능성을 확인하기 위하여 수행하였다. 낙엽송 칩을 230, 250, 270℃ 및 30, 50, 70분의 조건에서 반탄화 처리를 각각 실시하였으며, 반탄화 낙엽송 칩의 함수율, 수분흡착률, 발열량, 회분을 측정하여 각 조건에 대한 반탄화 조건의 영향을 분석하였다. 또한 반탄화 낙엽송 칩의 표면을 광학현미경, FE-SEM, SEM-EDXS를 이용하여 관찰하였다. 낙엽송 시편의 리그닌 함량은 반탄화 온도 및 시간 증가와 함께 증가한 반면, 전섬유소 함량은 감소하였다. 함수율은 반탄화 처리하지 않은 칩과 비교하여 급격히 감소하였으며, 수분흡착률은 반탄화 온도가 높을수록 감소하였다. 낙엽송의 발열량 및 회분함량은 반탄화 온도가 높아짐에 따라 증가하였으나, 반탄화 낙엽송 펠릿의 내구성은 무반탄화 낙엽송 펠릿과 비교하여 현저히 낮았다. 낙엽송 칩의 단면을 광학현미경 및 FE-SEM으로 관찰한 결과 반탄화 조건이 강해질수록 재색의 농색화 및 세포벽의 부분적 붕괴를 확인할 수 있었으며, SEM-EDXS 분석을 통하여 반탄화에 따른 리그닌의 분포 확산 및 양의 증가가 확인되었다. 결과를 종합하면, 연료적 특성의 측면에서 270℃/50분이 낙엽송의 최적 반탄화 조건인 것으로 판단되나, 낙엽송 반탄화 펠릿의 내구성 결과에 따르면 230℃/30분과 같이 반탄화 처리조건이 강하지 않은 경우에 대하여 고려할 필요성이 있을 것으로 생각한다.

### ABSTRACT

This study was conducted to investigate the potential of torrefied larch wood as a raw material of pellets. First of all, larch chip was torrefied at the temperatures of 230, 250 and 270℃ for 30, 50 and 70 min. Secondly, moisture content, moisture absorption, higher heating value and ash content of the torrefied chip were measured to examine the

<sup>1</sup> Date Received May 5, 2014, Date Accepted May 27, 2014

<sup>2</sup> 충북대학교 농업생명환경대학 목재종이과학과. Department of Wood and Paper Science, College of Agriculture, Life & Environments Sciences, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

<sup>3</sup> 국립산림과학원 임산공학부 화학미생물과. Division of Wood Chemistry & Microbiology, Department of Forest Products, Korea Forest Research Institute, Seoul 130-712, Korea

<sup>†</sup> 교신저자(Corresponding author) : 안병준(e-mail: bjahn@forest.go.kr)

effects of torrefaction conditions on the fuel characteristics of larch. Thirdly, surfaces of the torrefied chip were observed by light microscope (LM), field emission scanning microscope (FE-SEM) and SEM-energy dispersive spectroscopy (EDXS). With the increases of torrefied temperature and time, contents of lignin increased and those of hemicellulose reduced. Moisture content of torrefied larch chip was greatly lower than that of non-torrefied chip. Moisture absorption of the torrefied chip decreased as torrefaction temperature increased. As torrefaction temperature increased, higher heating value and ash content of larch chip increased. However, durability of torrefied-larch pellets was remarkably lower comparing to non-torrefied-larch pellets. When surface of larch chip was observed by LM and FE-SEM, surface color and cell wall of the chip was getting darker and more collapsed with the increases of torrefaction conditions. Through the analysis of SEM-EDXS, distribution and quantity of lignin existing on the surface of larch chip increased with the increases of torrefied conditions. In conclusion, 270°C/50 min might be an optimal condition for the torrefaction of larch with the aspect of fuel characteristics, but torrefaction condition of 230°C/30 min should be considered according to the durability of torrefied-larch pellets.

**Keywords :** pellet, torrefaction, fuel characteristic, moisture absorption, field emission scanning microscope, SEM-EDXS

## 1. 서 론

급속한 산업화에 의한 화석에너지 소비의 증가와 이에 따른 환경오염에 대한 우려, 그리고 기후변화 협약의 규제를 위한 대응책의 일환으로 태양열, 풍력, 조력, 바이오매스 등과 같은 신재생에너지에 대한 사용과 관심이 커지고 있는 상황에서, 자원의 순환적인 이용 및 재생산이 가능한 바이오매스가 청정 에너지원으로 새롭게 인식되며 이것을 활용한 대체 에너지의 개발과 보급이 확산되고 있다(Lee *et al.* 2011).

목질계 바이오매스는 이산화탄소와 태양에너지를 이용한 광합성 과정을 통하여 목질 자원으로 저장되는 효과적인 에너지 보관시스템이다(Han 2008). 목질계 고체 바이오연료 가운데 가장 많이 사용되는 펠릿은 톱밥이나 대팻밥 등에 고온 및 고압을 적용시켜 작은 구멍으로 배출되어 만들어지는 것으로, 펠릿의 제조 원리는 비교적 간단하며, 크기는 동물사료의 크기와 비슷하다. 또한 펠릿은 에너지 밀도가 높고, 저장 및 수송이 용이한 관계로 운송비용이 크게 절감되어 지속적으로 사용량이 증가하고 있다(Ahn *et al.* 2013). 최근 북미지역과 스웨덴에서 고밀도화 연료를 이용하여 산업용 또는 가정용의 열 생산 외에 열병합 발전에 이르기까지 그 규모가 점차 확대되고 있으며, 그 양은 각각 연간 70만 톤 정도 소비

되고 있는 것으로 추산되고 있으며, 일본에서도 1980년대 초 이후 재차 펠릿연료에 대한 관심이 높아지고 있는 실정이다. 우리나라의 경우 2008년 말부터 상업적인 펠릿 생산이 시작되어 주택용 펠릿보일러 및 난로, 농업용 펠릿온풍기 및 펠릿보일러 등의 원료로 사용되고 있으며, 최근에는 발전소의 연료로 사용이 고려되고 있는 상황이다(Han 2012). 그러나 국내 목재펠릿의 운송 및 보관비용의 대한 부담이 여전히 존재하고 있어 장거리 운송 및 보관에 유리한 고열량 고밀도의 목질계 바이오매스 연료 개발이 필요한 실정이다(Park *et al.* 2011).

반탄화란 무산소 상태에서 200~300°C의 열을 가하여 바이오매스 내에 존재하는 수분 및 저열량의 acetic acid, formic acid, propanoic acid, butanoic acid 등의 carboxylic acid 성분 등이 제거됨으로써 고열량 성분의 함량이 증가하고 결과적으로 단위 중량당 포함하고 있는 에너지를 증가시키는 처리를 의미한다(Ahn *et al.* 2013). 예를 들면, 발열량은 기존 목재의 16.75~18.00 MJ/kg에서 20.4~22.7 MJ/kg으로 증가하고, 겉보기밀도는 목재펠릿의 500~600 kg/m<sup>3</sup>보다 향상된 750~850 kg/m<sup>3</sup>으로 측정되어 무게 대비 운송 및 저장 비용을 절감할 수 있다. 또한 반탄화 처리에 의한 함수율 저하로 건조비용 감소 및 수월한 연소, 흡습성 저하, 용이한 취급성, 계절적 영향성 저하 등과 같은 추가적인 장점을 보유하게

된다(Park *et al.* 2011). 그러나 반탄화 공정의 추가에 따른 생산비용 상승으로 경제성이 반탄화 목재펠릿 제조의 상용화에 걸림돌이 되고 있어 기술적, 그리고 경제적인 측면을 고려한 반탄화 조건을 탐색하는 여러 연구 및 시도가 유럽과 미국을 중심으로 진행되고 있다(Almeida *et al.* 2010; Lipinsky *et al.* 2002; Peng 2012; Prins 2006; Shang 2012). 예를 들면, Andritz (오스트리아), Thermya/Areva (프랑스), Rotawave (영국), SunCoal (독일), AVA-CO<sub>2</sub> (스위스), New Biomass Energy (미국) 등과 같은 대기업에서 효율적인 반탄화 펠릿의 제조를 위한 여러 연구가 진행되고 있으며, 현재 바이오매스를 이용한 반탄화 펠릿의 생산량은 연간 20만 톤 정도로 추산되고 있다(Ahn *et al.* 2013). 최근 국내에서도 반탄화 펠릿 제조에 대한 연구가 진행되고 있으나, 상기 선진국과 비교하여 기술 개발수준이 미미한 실정이다.

따라서 본 연구는 국내 목재펠릿 생산에 있어 많이 사용되고 있는 낙엽송 칩을 반탄화 처리한 후, 화학적 및 연료적 특성을 분석하였으며, 아울러 반탄화 낙엽송 칩을 이용하여 펠릿을 제조하고 이 펠릿의 품질을 측정하였다. 이 결과를 통하여 낙엽송의 반탄화 펠릿 제조용 원료화 가능성을 확인하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 공시재료 및 반탄화 처리

국립산림과학원으로부터 공급받은 낙엽송(*Larix kaempferi* C.) 칩 500 g을 (주)건조기술(자체제작)에서 제작된 반응기에 넣고 반탄화 처리를 실시하였다. 낙엽송 칩의 반탄화 처리는 2 l/min. 속도로 질소가스를 반응기 내로 투입하면서 산소가 없는 상태에서 수행하였으며, 230℃, 250℃, 270℃의 온도 및 30분, 50분, 70분의 시간으로 반탄화 처리를 수행하였는데, 이는 반탄화 조건에 따른 연료적 특성의 차이를 확인하기 위함이었다(Peng 2012).

이렇게 제조된 각각의 반탄화 시료를 400 ml 용량의 가정용 후드믹서(한일전기, HMF-3260s)로 분쇄한 후, 18 mesh의 표준체를 통과한 시료는 리그닌/

전섬유소 함량 및 연료적 특성을 조사하기 위하여 사용되었으며, 8~18 mesh (2.36~1.00 mm)의 표준체에 남은 시료는 펠릿 제조에 사용하였다.

전계방출 주사전자현미경(Field emission - Scanning electron microscopy, 이하 FE-SEM) 관찰 및 에너지분산 X-선 분광기(Energy dispersive X-ray spectrometer, 이하 EDXS) 분석을 위하여 사용된 과망간산 칼륨(KMnO<sub>4</sub>)은 화학 실험용 시약으로 비엠타이테크(서울, 구로)에서 구입하여 사용하였다.

### 2.2. 리그닌/전섬유소 함량 및 연료적 특성 분석

공시재료의 리그닌 및 전섬유소 함량은 A.O.A.C.에 기술된 방법에 의거하여 측정하였다(AOAC 1990). 함수율, 발열량, 회분함량은 국립산림과학원 고시 “목재펠릿 품질규격”에 기술된 방법에 의거하여 측정하였다(KFRI 2013). 수분흡착률은 반탄화 조건에 따른 시편의 수분흡착량 차이를 조사하기 위하여 실시하였는데, 먼저 함수율 측정 방법과 마찬가지로 72시간 동안 105 ± 3℃의 오븐에서 시편을 전건시킨 후, 데시케이터에서 상온까지 냉각시켜 무게를 측정하였다. 이 시편을 48시간 동안 상온의 실험실에서 방치한 후, 무게의 차이를 측정하여 수분흡착률을 얻었다. 발열량은 전건된 1 g의 시료를 Parr instrument Co.의 열량계(6400 Automatic Isoperibol calorimeter, Moline, Illinois)에 넣어 측정하였다.

### 2.3. 펠릿 제조

가정용 믹서로 분쇄한 후, 8~18 mesh (2.36~1.00 mm)의 표준체에 남은 목분 1 g을 피스톤 타입의 성형기에 넣고 펠릿을 제조하였다(Lee *et al.* 2011). 펠릿의 성형조건은 150 MPa 압력, 180℃ 온도 그리고 3분간의 시간으로 조절하였다. 제조된 펠릿의 평균 직경과 길이는 반탄화 조건에 따라 다양한 것으로 측정되었다.

## 2.4. 펠릿의 내구성 측정

내구성 실험은 국립산림과학원의 기술된 방법에 의거한 간이시험 방법으로 수행하였다. 자세히 설명하면, 제조된 펠릿 5 g을 8 mesh (3.15 mm)의 표준 체로 걸러낸 후, 0.01 g까지 무게를 측정하였다. 이렇게 무게가 측정된 펠릿을 내구성 실험기에 넣고, 분당 50회전으로 10분간 총 500회의 텀블링을 실시하였다. 텀블링을 종료시킨 후, 다시 8 mesh의 표준 체로 걸러내고, 표준체에 잔류하는 펠릿 무게를 측정하였다. 텀블링 실험 전 및 후의 무게 차를 이용하여 내구성을 구하였으며, 실험적 오차의 최소화를 위하여 3회 반복실험을 실시하였다.

## 2.5. 현미경 관찰

반탄화 조건에 따른 낙엽송 칩의 표면 특성을 시각적으로 확인하기 위하여 무반탄화 및 반탄화 낙엽송 칩을 광학현미경으로 관찰하였다. 먼저 반탄화 칩을 razor blade로 1.5 cm × 1.5 cm 크기의 박편으로 절삭한 후, 광학 현미경(Nikon Eclipse 801, Tokyo, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

FE-SEM 관찰은 Lee *et al.* (2011)에 의하여 수행된 방법에 따라 관찰하였으며, 반탄화 조건에 따른 리그닌의 분포 및 함량 차이를 조사하기 위하여 에너지 분산 X-선 분광기(Energy dispersive X-ray spectrometer, 이하 EDXS, X-Flash 4000, Bruker AXS Microanalysis, Berlin, Germany)로 관찰하였는데, 이 방법은 Lee *et al.* (2013)과 같은 방법으로 수행하였다.

## 2.6. 실험설계 및 통계학적 분석

낙엽송의 반탄화 온도(230, 250, 270℃) 및 시간(30, 50, 70분)을 실험인자로 하여 화학적 조성(리그닌, 전섬유소)과 연료적 특성(함수율, 수분흡착률, 발열량, 회분함량, 내구성) 결과를 통계학적으로 분석하였다(3 × 3 다원변량분석). 이렇게 얻은 결과 값을 SAS (Statistical Analysis System) 프로그램을 이용하

여 통계학적 분석을 수행하였다. 또한, 각 결과 값에 대한 개별 인자들의 영향은 분산분석을 통해 조사되었으며, 통계학적으로  $p < 0.05$  수준에서 영향을 받았을 경우 Fisher's LSD (Least Significant Different: 최소유의차) 검정을 위하여 다중비교 방법 중에 가장 많이 사용되는 Student t-test에 의하여 각 평균값 간의 차이가 유의한지 추가적으로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 화학적 조성

낙엽송의 리그닌과 전섬유소 함량을 측정한 결과는 Table 1과 같다. 무반탄화 낙엽송의 리그닌 및 전섬유소 함량은 각각 31.05%와 63.68%로 Na *et al.* (2013)에 의하여 분석된 결과와 큰 차이를 나타내지 않았다. 낙엽송의 반탄화 처리는 무반탄화 낙엽송과 비교하여 리그닌 함량을 증가시켰고, 전섬유소 함량은 감소시켰다. 또한 반탄화 낙엽송의 리그닌 함량은 반탄화 온도 및 시간의 증가와 함께 증가하였고, 전섬유소 함량은 감소하였다(Lee *et al.* 2013). 이와 같은 결과는 반탄화 처리에 따라 낙엽송에서 휘발성 추출물이 먼저 연소되어 제거되고, 반탄화 온도 및 시간의 증가와 함께 전섬유소가 분해되어 나타난 결과라 판단된다.

반탄화 온도에 따른 리그닌 함량은 230, 250, 270℃에서 각각 35.00, 41.15, 51.88%로 그리고 30, 50, 70분의 반탄화 시간에서 각각 40.32, 42.98, 43.73%로 증가하였다. 전섬유소의 함량은 반탄화 온도 및 시간의 증가와 함께 감소하였다(230℃: 63.45%, 250℃: 57.09%, 270℃: 45.15% ; 30분: 63.45%, 50분: 57.09%, 70분: 45.15%). 결과를 종합하면, 리그닌과 전섬유소의 함량은 230℃에서 반탄화 시간의 연장과 함께 큰 차이는 없었으나, 250℃ 이상의 온도에서는 반탄화 시간의 영향을 받았다. 이 결과로부터 낙엽송에서 전섬유소의 분해는 반탄화 시간과 관계없이 250℃ 이상에서 주로 일어나는 것으로 생각한다(Table 1).

**Table 1.** Lignin and Holocellulose Contents of Torrefied Larch Chip

Torrefied conditions		Lignin (%)	Holocellulose (%)
Temperature	Time		
Non-torrefied		31.05 ± 1.07	63.68 ± 2.32
230℃	30 min	34.38 ± 0.35	63.76 ± 1.86
	50 min	35.13 ± 0.85	63.52 ± 1.09
	70 min	35.49 ± 0.93	63.07 ± 0.98
250℃	30 min	38.74 ± 0.30	58.68 ± 0.38
	50 min	41.73 ± 0.88	56.88 ± 0.96
	70 min	42.99 ± 0.60	55.71 ± 1.34
270℃	30 min	47.83 ± 0.57	49.12 ± 1.03
	50 min	52.09 ± 0.68	44.17 ± 1.14
	70 min	55.72 ± 0.28	42.16 ± 0.49

**Table 2.** Fuel Characteristic of Torrefied Larch Chip Depending on the Torrefaction Conditions

Torrefaction condition		Moisture content (%)	Moisture absorption (%)	High heating value (MJ/kg)	Ash content (%)
Temperature	230℃	1.22 <b>A</b>	3.85 <b>B</b>	19.90 <b>C</b>	0.36 <b>A</b>
	250℃	1.34 <b>A</b>	2.87 <b>A</b>	21.00 <b>B</b>	0.39 <b>A</b>
	270℃	2.64 <b>B</b>	2.79 <b>A</b>	21.70 <b>A</b>	0.52 <b>B</b>
Time	30 min	2.23 <b>B</b>	3.22 <b>A</b>	20.70 <b>A</b>	0.33 <b>A</b>
	50 min	1.77 <b>AB</b>	3.16 <b>A</b>	20.90 <b>A</b>	0.44 <b>B</b>
	70 min	1.20 <b>A</b>	3.13 <b>A</b>	20.90 <b>A</b>	0.50 <b>C</b>

The same letters in each column mean that the average values do not differ significantly at p = 0.05 (least significant difference test).

### 3.2. 연료적 특성

#### 3.2.1. 함수율

낙엽송 칩의 함수율은 무반탄화 낙엽송 칩의 함수율(5.05%)과 비교하여 반탄화 처리에 의하여 급격하게 감소하였다. 한편 Table 2에서 보는 바와 같이, 230℃와 250℃의 반탄화 온도에서 함수율의 차이는 없었으나(p = 0.35), 270℃에서 증가하였다(p = 0.01). 이는 반탄화 온도가 270℃로 증가하면서 낙엽송 칩 표면의 함수율이 급격히 저하되어 대기 중의 수분이 낙엽송 칩의 표면에 응축되어 나타난 결과라 추정된다. 반탄화 시간에 따른 함수율은 30분보다 70분에서 낮았는데, 이는 반탄화 시간이 연장됨에 따라 탄

화층의 깊이가 낙엽송 목편 내로 진행되면서 소수성이 증가하면서 함수율이 낮아진 것으로 판단된다.

반탄화 온도와 시간의 상호영향을 보면, 230℃와 270℃의 반탄화 온도에서는 반탄화 시간에 따른 함수율의 변화는 없었으며, 250℃에서는 30분에서 50분으로 반탄화 시간을 연장하였을 때 함수율이 감소하는 것으로 나타났다(Fig. 1). 이 결과를 종합하면, 230℃ 또는 250℃/50분에서의 반탄화 처리가 낙엽송의 함수율을 효과적으로 낮출 수 있는 최적의 조건이라 생각한다.

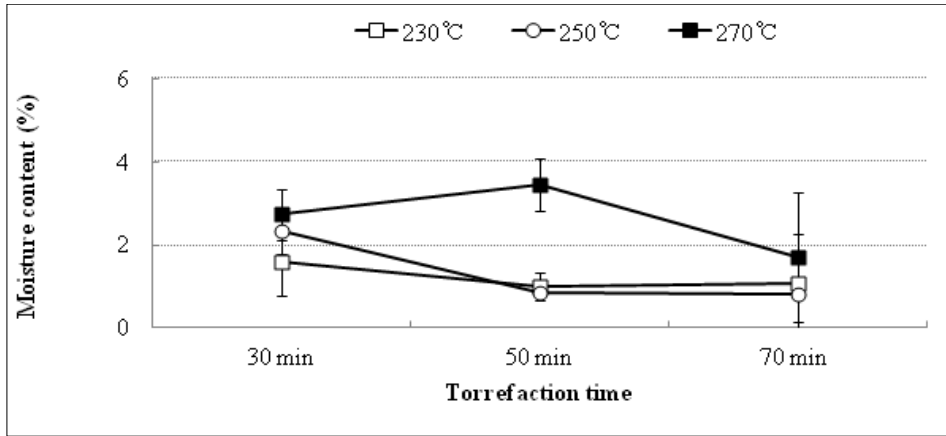


Fig. 1. Interaction effect of torrefaction temperature and time on the moisture content of torrefied larch chip.

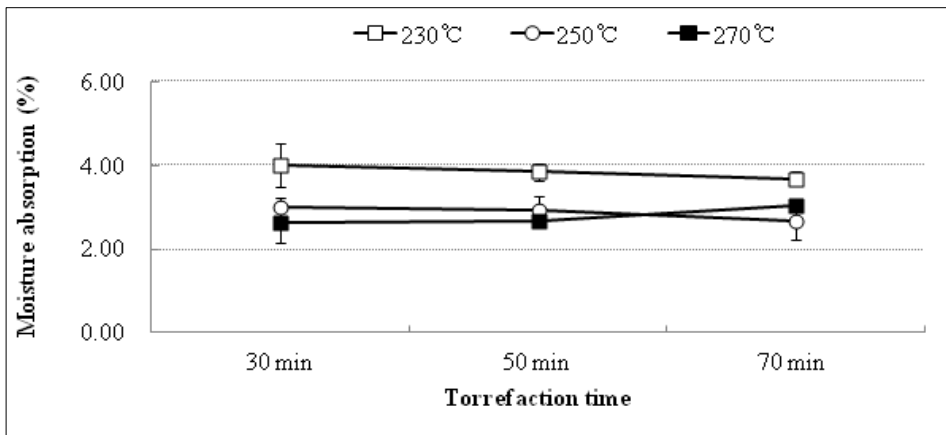


Fig. 2 Interaction effect of torrefaction temperature and time on the moisture absorption of torrefied larch chip.

### 3.2.2. 수분흡착률

낙엽송 칩의 반탄화 온도 및 시간에 따른 수분흡착률의 변화를 Table 2에 나타내었다. 반탄화 온도가 230°C에서 250°C로 높아짐에 따라 감소하였으며 ( $p = 0.01$ ), 250°C와 270°C의 수분흡착률 차이는 없었다( $p = 0.33$ ). 이는 반탄화 온도가 높을수록 칩 표면의 탄화층 형성이 증가함으로써 소수성이 증가하여 나타난 결과라 생각한다. 한편 반탄화 칩의 수분흡착률은 반탄화 시간에 영향을 받지 않는 것으로 나타났다(30분/50분:  $p = 0.34$ , 30분/70분:  $p = 0.30$ ,

50/70분:  $p = 0.42$ ).

Fig. 2는 각 반탄화 온도에서 반탄화 시간에 따른 낙엽송 칩의 수분흡착률 변화를 나타낸 것이다. 230°C와 250°C의 반탄화 온도에서 수분흡착률은 반탄화 시간의 영향을 받지 않았는데, 270°C의 반탄화 온도에서는 50분에서 70분으로 반탄화 시간을 연장시켰을 때 수분흡착률이 증가하였다. 이는 반탄화 낙엽송 칩의 경우 270°C 50분에서부터 리그닌 분해와 함께 셀룰로오스가 많이 노출되어 수분흡착률이 증가한 것으로 추정되며, 이 추론의 이유는 3.4 현미경

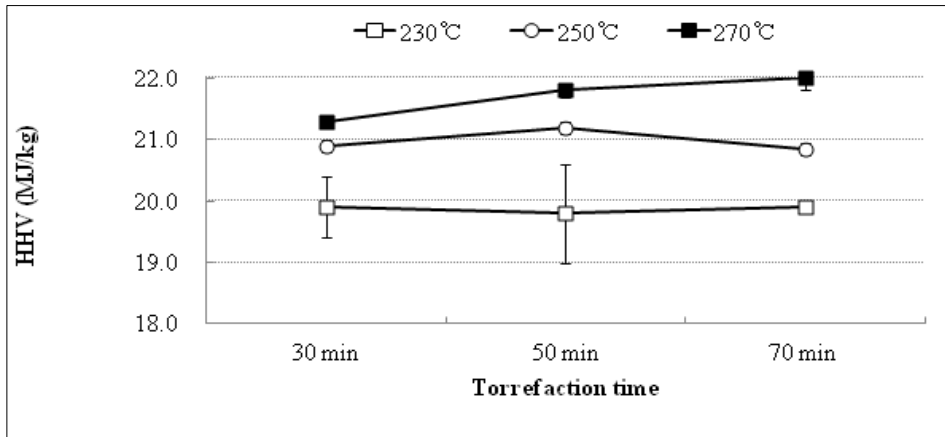


Fig. 3. Interaction effect of torrefaction temperature and time on the higher heating value of torrefied larch chip.

적 관찰에 제시하였다.

### 3.2.3. 발열량

반탄화 낙엽송의 발열량은 무반탄화 낙엽송의 발열량(19.00 MJ/kg)보다 매우 높았다(Table 2). 또한 반탄화 온도가 증가함에 따라 낙엽송의 발열량은 점진적으로 증가하였다(230/250°C:  $p = 0.01$ , 250/270°C:  $p = 0.01$ , 250/270°C:  $p = 0.01$ ). 이는 반탄화 처리에 의하여 낙엽송에 존재하는 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, acetic acid, methanol, 기타유기물 등이 제거되고, Table 2에서 보는 바와 같이 전섬유소보다 발열량이 높은 리그닌 함량이 증가함으로써 발열량이 상승한 것으로 판단된다. 그러나 반탄화 낙엽송의 발열량은 반탄화 시간의 영향을 받지 않았다(30/50분:  $p = 0.15$ , 50/70분:  $p = 0.44$ , 30/70분:  $p = 0.10$ ). 따라서 낙엽송의 발열량 향상을 위한 반탄화 시간의 연장은 불필요할 것으로 생각한다.

반탄화 낙엽송에서 반탄화 온도별 반탄화 시간에 따른 발열량 차이를 분석한 결과, 230°C에서는 반탄화 시간의 증가에 따른 발열량의 차이는 없었다(Fig. 3). 그러나 250°C에서는 반탄화 시간을 30분에서 50분으로 연장시켰을 때 발열량이 증가하였다가, 70분에서 다시 감소하였다. 270°C의 반탄화 온도에서는 반탄화 시간의 연장과 함께 발열량이 계속 증가하였

다. 따라서 250°C/50분 또는 270°C에서 낙엽송의 반탄화 처리가 발열량 향상을 위한 최적 조건이라고 판단된다.

### 3.2.4. 회분

낙엽송의 반탄화 처리에 따른 회분함량 측정 결과는 Table 2와 같다. 반탄화 온도에 대한 영향의 경우, 230°C 및 250°C보다 270°C의 온도에서 회분함량이 높았는데, 이는 270°C의 반탄화 온도에서 물질수지(mass balance) 량이 크게 감소하면서 상대적으로 회분함량이 증가한 것으로 추정된다(230/250°C:  $p = 0.13$ , 250/270°C:  $p = 0.01$ , 230/270°C:  $p = 0.01$ ). 반탄화 시간에 따른 회분함량의 변화를 보면, 30분, 50분, 70분으로 증가할수록 회분함량이 증가하였는데, 이는 반탄화 온도와 회분함량의 상관관계와 같이 반탄화 시간의 증가에 따른 물질수지량의 감소에서 기인한 결과라 생각한다(30/50분:  $p = 0.01$ , 30/70분:  $p = 0.01$ , 50/70분:  $p = 0.03$ ).

낙엽송에 대한 반탄화 온도와 시간의 상호영향을 Fig. 4에 나타내었다. 230°C에서 시간에 따른 회분함량의 차이는 없었으며, 250°C 및 270°C의 경우 30분에서 50분으로 반탄화 시간을 연장하였을 때 회분함량의 차이는 없었으나, 70분의 반탄화 시간에서는 회분함량이 증가하였다. 이와 같은 결과는 250°C 및

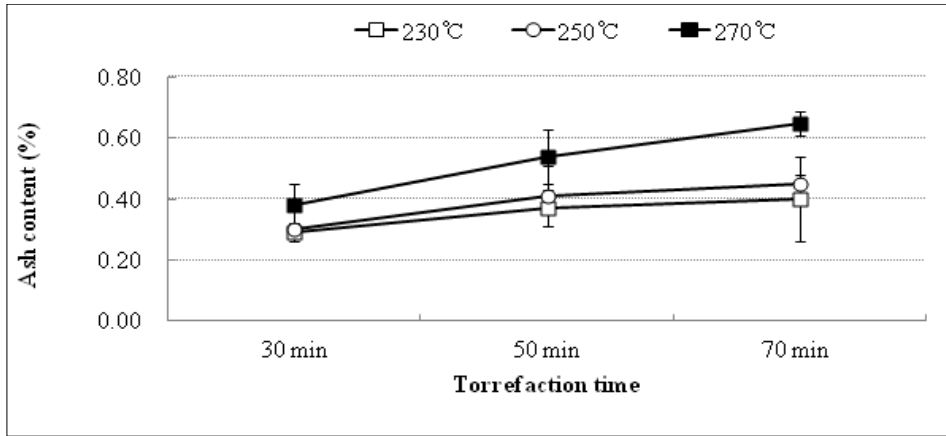


Fig. 4. Interaction effect of torrefaction temperature and time on the ash content of torrefied larch chip.

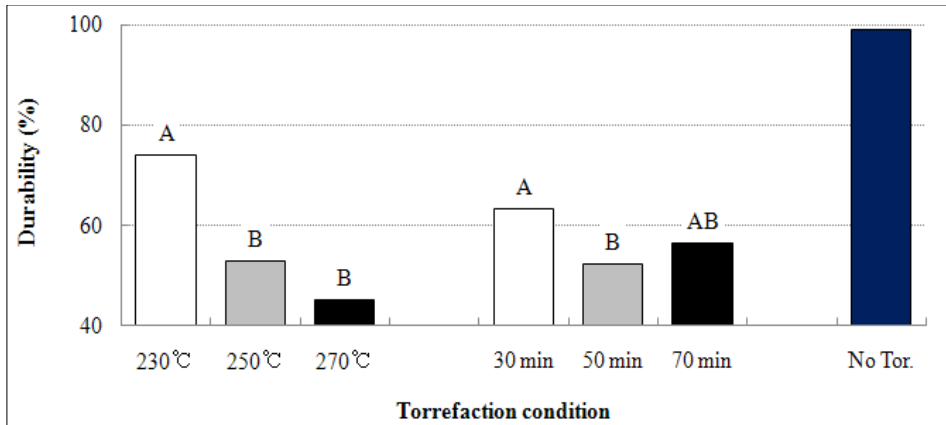


Fig. 5. Effect of torrefaction temperature and time on the durability of pellets fabricated with torrefied larch chip.

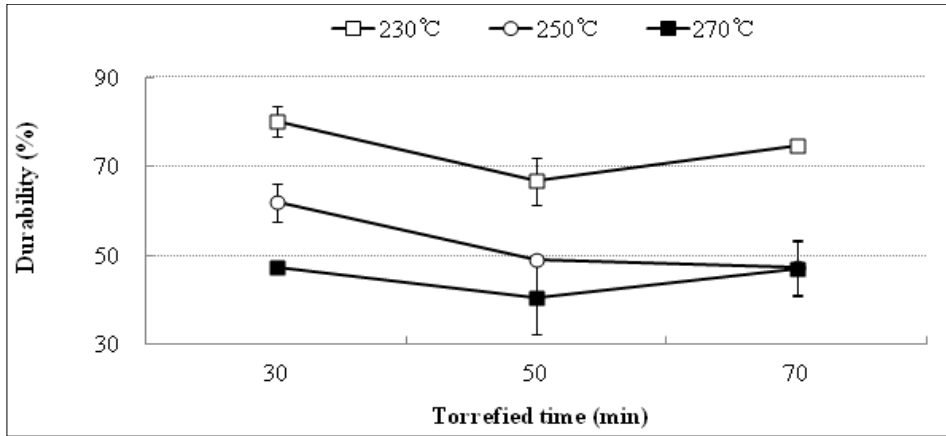
270°C의 반탄화 온도에서 50/70분간 반탄화한 시편의 전섬유소 및 리그닌의 분해가 많이 발생하여 나타난 것으로 생각한다(Table 1).

### 3.3. 펠릿 내구성

무반탄화 및 반탄화 낙엽송 펠릿의 내구성 측정 결과는 Fig. 5와 같다. 무반탄화 낙엽송 펠릿의 내구성이 98.85%인 반면, 반탄화 처리한 낙엽송 펠릿의 내구성은 57.16%로 크게 감소하였다. 이는 낙엽송의 반

탄화 처리에 따른 함수율 감소로 목분 간의 접촉을 담당하는 것으로 알려진 리그닌 성분이 충분히 가소화되지 않아 나타난 결과라 추정된다(Kaliyan and Morey 2009). 내구성에 대한 반탄화 온도의 영향을 보면 230°C에서 내구성이 73.83%로 가장 높았으며, 온도가 높아질수록 내구성이 감소할 하였으며, 250°C와 270°C 간의 차이는 나타나지 않았다(230/250°C:  $p = 0.01$ , 230/270°C:  $p = 0.01$ , 250/270°C:  $p = 0.06$ ). 이와 같이 반탄화 온도의 증가에 따라 제조된 펠릿의 내구성 감소하는 이유는 반탄화 온도의 증가와 함께





**Fig. 6.** Interaction effect of torrefaction temperature and time on the durability of pellets fabricated with torrefied larch chip.

낙엽송 표면의 수산기 간 에테르 결합이 증가하고 결과적으로 목분 간의 수소결합과 같은 자가결합 (auto-adhesion)의 감소에서 기인한 것으로 추정된다. 다음으로 반탄화 시간에 따른 펠릿의 내구성의 차이를 확인한 결과, 30분에서의 내구성이 가장 높았으며, 50분에서는 가장 낮은 것으로 조사되었는데(30/50분:  $p = 0.01$ , 30/70분:  $p = 0.06$ , 50/70분:  $p = 0.07$ ), 이 결과로부터 30분의 반탄화 시간은 50분 및 70분보다 낙엽송 표면 내에 존재하는 수산기 간의 에테르 결합이 적게 발생한 것으로 추정된다.

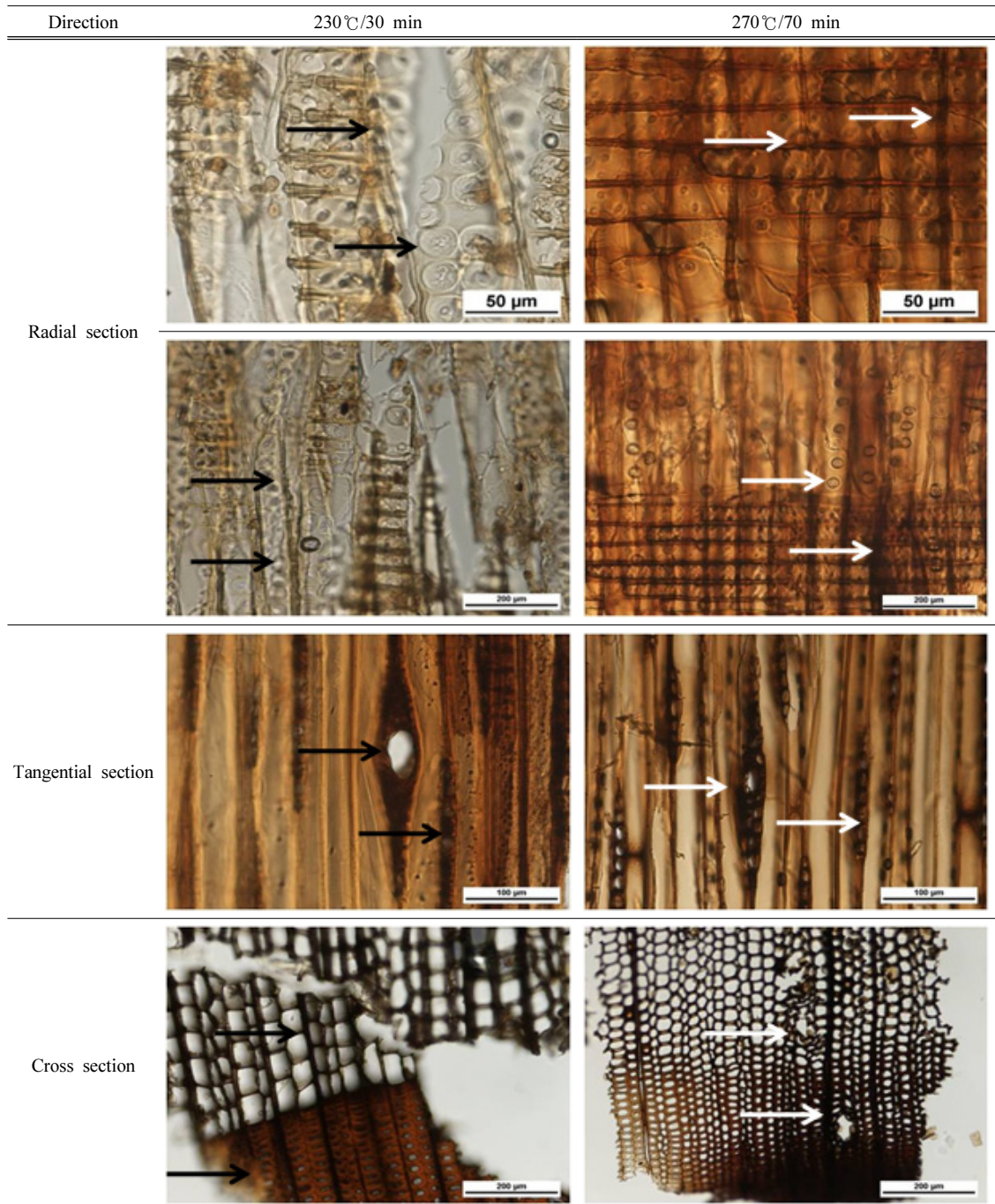
Fig. 6는 반탄화 낙엽송으로 제조한 펠릿의 내구성에 대한 반탄화 온도 및 시간의 상호영향을 나타낸 것이다. 230, 250, 270°C의 반탄화 온도에서 30분 간 반탄화시킨 낙엽송으로 제조한 펠릿의 내구성이 가장 높았으며, 50분에서는 감소하였다. 그러나 반탄화 시간을 70분으로 연장하였을 때 50분의 반탄화 낙엽송 펠릿보다 높거나 차이가 없었다. 이는 반탄화 시간의 연장과 함께 낙엽송 시편의 탄화층이 내부로 진행됨에 따라서 비중이 낮아져 압밀화 과정에서 목분 간에 접근이 용이하여 접착력이 향상되어 나타난 것으로 추정되며, 이 추론을 확인하기 위하여 각 조건에서 제조된 펠릿의 겉보기밀도를 측정하거나 또는 현미경 관찰이 필요할 것으로 생각한다. 반탄화 낙엽송 펠릿의 내구성 결과를 종합하면, 낙엽송에 대

한 최적 반탄화 조건은 230°C/30분이라 판단된다.

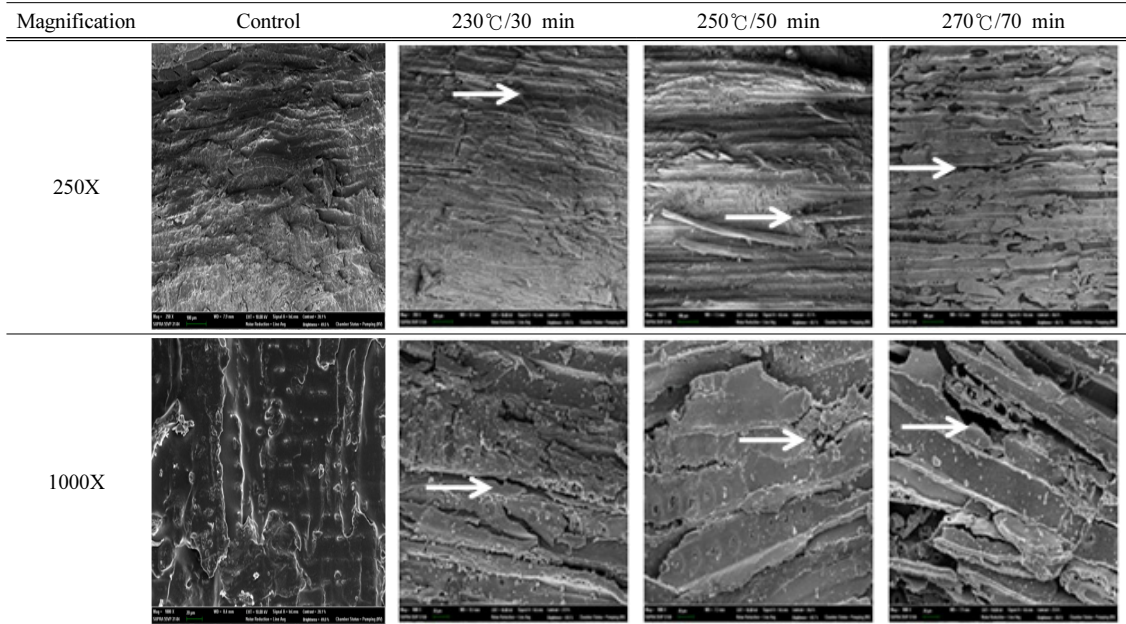
### 3.4. 현미경적 관찰

Fig. 7은 광학현미경을 이용하여 230°C/30분, 270°C/70분으로 반탄화시킨 낙엽송 시편의 방사, 접선, 횡단면을 관찰한 것이다. 방사단면의 경우 반탄화 온도의 상승과 함께 재색 및 벽공/방사조직의 농색화를 확인할 수 있었으며, 접선단면 또한 반탄화 온도의 증가에 의한 재색 및 방사조직의 농색화를 확인할 수 있었으며, 또한 단열/방추형 방사조직의 부분적 붕괴도 확인할 수 있었다. 횡단면의 경우 반탄화 온도의 상승과 함께 추재의 농색화 및 춘재 조직의 부분적 붕괴가 확인되었다. 반탄화에 따른 낙엽송 칩의 해부학적 차이를 FE-SEM을 이용하여 관찰한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 반탄화 온도 및 시간의 증가와 함께 세포내강 내의 물질 기화로 인한 세포구조의 입체화와 세포벽의 부분적 붕괴를 확인할 수 있었으며, 270°C/70분으로 반탄화 처리된 시편에서 230°C/30분으로 반탄화 처리된 시편보다 세포벽의 붕괴 및 세포벽 간 부분적 분리도 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

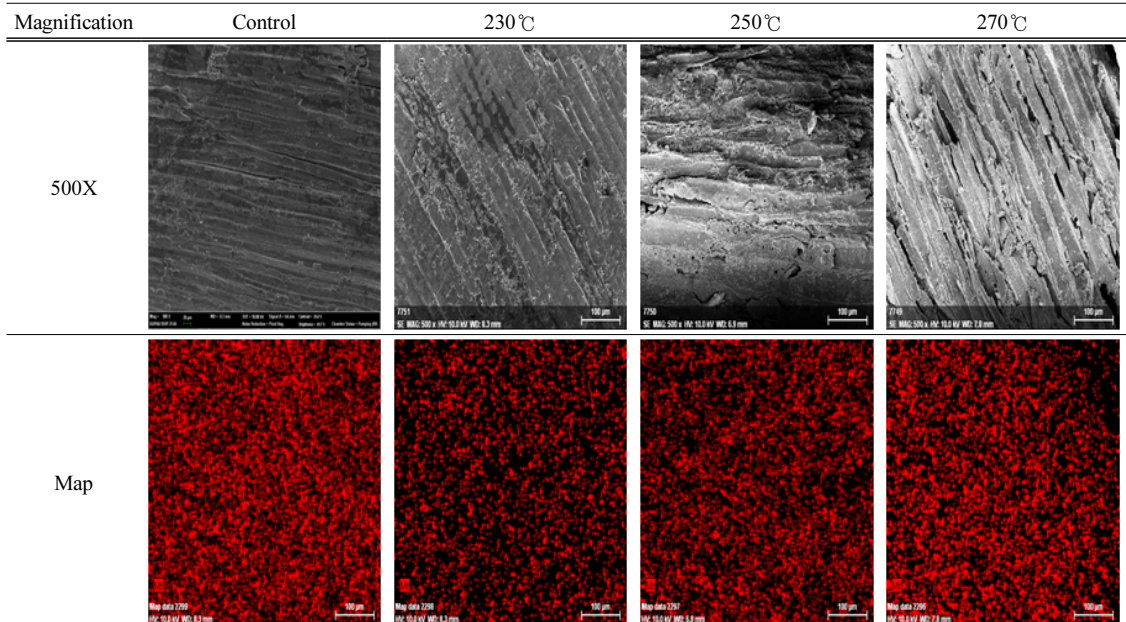
반탄화 조건에 따른 낙엽송 시편의 리그닌 분포 및 양을 분석하기 위하여  $KMnO_4$ 로 각 시편을 염색



**Fig. 7.** Light microscopic images of the outer surface of torrefied larch chips observed by field emission optical microscope.



**Fig. 8.** Scanning electron microscopic images of outer surface of control and torrefied larch chip observed by field emission scanning electron microscopy (250X bars = 100 μm, 1000X bar = 20 μm).



**Fig. 9.** Scanning electron microscopic (SEM) images of outer surface of control and torrefied larch chip. SEM image (left) and corresponding SEM-EDXS maps (right) were taken on the same area of the torrefied larch chip. Bright red spots mean the existence of lignin (Bars = 100 μm).

한 후, SEM-EDXS를 이용하여 관찰한 결과는 Fig. 9와 같다. 무반탄화, 230℃/30분-, 250℃/50분-, 270℃/70분-반탄화 낙엽송 표면의 리그닌 양은 각각 10.72% ( $\pm$  2.46%), 13.85% ( $\pm$  4.32%), 8.88% ( $\pm$  2.39%), 11.80% ( $\pm$  2.66%)로 230℃에서 반탄화 처리한 시편에서는 무반탄화 시편보다 리그닌 함량이 크게 증가하였으며, 250℃에서 감소하였다가 270℃에서 다시 증가하였다. 이와 같은 결과는 Table 1에서 보는 바와 같이 반탄화에 따른 리그닌 함량의 증가와 밀접한 관련이 있는 것으로 생각한다. 그러나 반탄화 조건의 증가에 의한 리그닌 분포 및 정량 분석 결과는 반탄화 시편의 리그닌 함량과 상이한 결과를 나타내었는데, 이는 230℃에서 헤미셀룰로오스의 분해, 250℃에서 리그닌의 분해, 270℃에서 셀룰로오스의 분해로 인하여 나타난 것으로 추정된다 (Table 1). 이 추론에 대한 입증을 위하여 폭넓은 조건에서 반탄화시킨 낙엽송 시편에 대한 SEM-EDXS 분석이 필요할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구는 국내 대표적인 수종인 낙엽송에 대한 반탄화 펠릿 원료화 가능성을 확인하기 위하여 수행하였다. 먼저 온도(230, 250, 270℃)와 시간(30, 50, 70분)을 달리하여 낙엽송 칩에 대한 반탄화 처리를 실시하였으며, 반탄화 조건에 대한 화학적 조성 차이 및 연료적 특성의 차이를 조사하기 위하여 각 반탄화 조건에서 리그닌 및 전섬유소 함량과 함수율, 수분 흡착률, 발열량, 회분함량을 각각 측정하였다. 또한 반탄화 조건에 대한 해부학적 구조와 리그닌 분포를 확인하기 위하여 광학현미경과 전자현미경 등을 이용하여 반탄화 칩의 표면을 관찰하였다.

1) 반탄화 시편의 리그닌 함량은 반탄화 온도 및 시간의 증가와 함께 증가하였으며, 전섬유소 함량은 반탄화 시간과 관계없이 250℃에서 감소되었다.

2) 낙엽송 칩의 함수율은 230 및 250℃의 반탄화 온도에서 저하되었으며, 반탄화 시간의 연장과 함께 감소되었다.

3) 반탄화 처리에 따른 낙엽송 칩의 수분흡착률 및 발열량은 온도가 증가할수록 감소하였으나, 시간에 의한 영향은 받지 않았다.

4) 반탄화 낙엽송 칩의 회분함량은 230℃/30분에서 가장 낮았으며, 온도와 시간이 증가할수록 증가하는 경향을 보였다.

5) 반탄화 낙엽송으로 제조한 펠릿의 내구성은 전반적으로 무반탄화 낙엽송 펠릿보다 크게 낮았으며, 반탄화 온도 및 시간의 증가와 함께 감소하였다.

6) 낙엽송 칩의 방사단면, 접선단면, 횡단면을 광학현미경으로 관찰한 결과, 반탄화 처리에 의한 재색의 농색화를 확인하였으며, 반탄화 조건이 증가함에 따라 농색화의 정도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. FE-SEM을 이용한 관찰에서 반탄화 조건이 가혹해짐에 따라 낙엽송 표면의 세포벽 붕괴 및 세포벽간 부분적 분리 정도가 증가하는 경향을 보였으며, SEM-EDXS를 통한 낙엽송 칩 표면의 리그닌을 정량 분석한 결과, 반탄화 처리에 의하여 리그닌의 분포가 확산되고 양이 증가하는 것으로 나타났다.

상기의 결과를 종합하면, 낙엽송의 최적 반탄화 조건은 연료적 특성을 고려하면 270℃/50분이 적합한 것으로 생각하며, 반탄화 낙엽송으로 제조한 펠릿의 내구성 결과 측면에서 230℃/30분이 최적 조건이라 판단된다. 결론적으로 반탄화 처리된 낙엽송은 일반 목재보다 연료적 특성을 고려하여 높은 에너지 밀도를 보유한 고체 연료의 원료로서 사용이 가능할 것으로 판단되나, 반탄화 낙엽송 펠릿의 내구성이 매우 낮아 이에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각한다.

#### REFERENCES

- Ahn, B.J., Chang, H.S., Cho, S.T., Han, G.S., Yang, I. 2013. Effect of the addition of binders on the fuel characteristics of wood pellet. *Journal of The Korean Wood Science and Technology* 41(6): 475-489.
- Ahn, B.J., Yang, I., Kim, S.T., Park, D.H. 2013. Potential of torrefied tulip-tree for the production

- of solid bio-fuels. Journal of The Korean Society for New and Renewable Energy 9(4): 40-50.
- Almeida, G., Brito, J.O., Perre, P. 2010. Alterations in energy properties of eucalyptus wood and bark subjected to torrefaction: The potential of mass loss as a synthetic indicator. Bioresource Technology 101: 9778-9784.
- Association of Official Analytical Chemists. 1990. Analytical Methods for Chemical Composition, 15th Ed. Academic Press Inc., Gaithersburg, USA.
- Han, G.S. 2008. Wood Pellet and Green Growth. In: Symposium for developing wood pellets industry - Wood Pellet industries for the Era of Low-carbon and Green Growth. ABC NURI, Cheongju, Republic of Korea.
- Han, G.S. 2012. Trend and outlook of wood pellet industry. Prospectives of Industrial Chemistry 15(6): 54-55.
- Kaliyan, N. and Morey, R.V. 2009. Factor affecting strength and durability of densified biomass products. Biomass Bioenergy 33: 337-359.
- Korea Forest Research Institute. 2013. Standard of Wood Pellet, KFRI No. 2013-5, Seoul, Republic of Korea.
- Lee, S.M., Choi, D.H., Cho, S.T., Nam, T.H., Han, G.S., Yang, I. 2011. Effects of various factors on the durability of pellets fabricated with *Larix kaempferi* C. and *Liriodendron tulipifera* L. sawdust. Journal of The Korean Wood Science and Technology 39(3): 258-268.
- Lee, S.M., Lee, A.R., Ahn, B.J., Kim, Y.S., Yang, I., Cho, S.T. 2013. Effect of diluted H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH treatment on chemical composition of larch and yellow poplar. Mokchae Konghak 41(4): 358-373.
- Lee, S.M., Ahn, B.J., Choi, D.H., Han, G.S., Jeong, H.S., Ahn, S.H., Yang, I. 2013. Effect of densification variables on the durability of wood pellets fabricated with *Larix kaempferi* C. and *Liriodendron tulipifera*, L. sawdust. Biomass Bioenergy 48: 1-9.
- Lipinsky, E.S., James R.A., Thomas B.R. 2002. Enhanced wood fuels via Torrefaction. Fuel Chemistry Division Preprints 47(1): 408-410.
- Na, B.I., Ahn, B.J., Cho, S.T., Lee, J.W. 2013. Optimal condition of torrefaction for the high-density solid fuel of larch (*Larix kaempferi*). Hwahakkonghak 51(6): 739-744.
- Park, S.C., Song, M.H., Leem, W.H., Lee, Y.S., Lee, M.G., SIN, D.H., Kim, K.H. 2011. Development of Torrefaction Process for Production of High Heating Value Torrefied Pellet. Korea Forest Service, Daejeon. Republic of Korea.
- Peng, J.H. 2012. A study of softwood torrefaction and densification for the production of high quality wood pellets. Ph.D. Thesis, University of British Columbia, Canada.
- Prins, M.J. 2006. Torrefaction of wood.: Part 1. Weight loss kinetics. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 77: 28-34.
- Shang, L. 2012. Changes of chemical and mechanical behavior of torrefied wheat straw. Biomass Bioenergy 40: 63-70.