Korean Chem. Eng. Res., Vol. 50, No. 2, April, 2012, pp. 385-389

단 신

고에너지밀도 펠릿제조를 위한 목재칩 반탄화 특성

이재원 · 김영훈 · 이수민* · 이형우†

전남대학교 농업생명과학대학 산림자원학부
500-757 광주광역시 북구 용봉동 300
*국립산림과학원 녹색자원이용부 바이오에너지연구과
130-712 서울시 동대문구 회기로 57
(2011년 8월 30일 접수, 2011년 10월 27일 채택)

Torrefaction Characteristics of Wood Chip for the Production of High Energy Density Wood Pellet

Jae-Won Lee, Young-Hun Kim, Soo-Min Lee* and Hyoung-Woo Lee†

Department of Forest Products and Technology (BK21 Program), College of Agriculture & Life Sciences, Chonnam National University, 300 Yongbong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea
**Division of Bioenergy, Department of Forest Resources Utilization, Korea Forest Research Institute, 57 Hoegi-ro, Dongdaemun-gu, Seoul 130-712, Korea*
(Received 30 August 2011; accepted 27 October 2011)

요 약

본 연구에서는 소나무 혼합수종을 이용하여 에너지 밀도 증가, 균일한 품질의 바이오매스 제공을 위해 무산소 조건에서 반탄화를 실시하였다. 반응온도는 240, 260, 280 ℃로 하여 30분 동안 반응시킨 후 반탄화 바이오매스 특성을 조사하였다. 침엽수혼합수종의 반탄화는 무처리 바이오매스와 비교하여 발열량이 향상되었음을 확인하였다. 반탄화 온도가 증가할수록 반탄화된 바이오매스의 탄소함량은 최대 46.55%에서 55.73%로 증가하였다. 반면 수소와 산소의 함량은 각각 6.00%에서 5.87%, 30.55%에서 27.21%로 감소하였다. 반탄화 과정에서 주로 헤미셀룰로오스와 휘발성 물질이 제거되었다. 280 ℃에서 30분 동안 반응하였을 때 최대 발열량 5,132 kcal/kg을 나타냈다. 이것은 처리전 바이오매스의 발열량 보다 약 13% 증가하였음을 나타내고 있다. 중량감소율과 에너지수율을 고려하여 비교한 결과 240 ℃에서 30분 동안 처리하였을 때 효과적인 반탄화가 이루어졌다.

Abstract – In this study, torrefaction of mixed softwood chips under anoxic condition was performed to improve energy density and maintain consistent quality of biomass. Characteristics of torrefied biomass depending on reaction time (30 min) and temperature (240, 260, 280 °C) were investigated. Torrefaction of mixed softwood chips significantly improved the heating value compared to that of untreated biomass. As the torrefaction temperature was increased, the carbon content of torrefied biomass increased from 46.55 to 55.73%, while its hydrogen and oxygen contents decreased from 6.00 to 5.87% and from 30.55 to 27.21%, respectively. Most of hemicelluloses and volatile compounds were removed during torrefaction. The highest heating value was 5132 kcal/kg when torrefaction was performed at 280 °C for 30 min. It implied that the heating value increased by 13% compared to that of original biomass. However, the condition of effective torrefaction was at 240 °C for 30 min when weight loss and energy yield was considered.

Key words: Torrefaction, Energy Density, Heating Value, Energy Yield

1. 서 론

최근 지구 온난화 방지책의 일환으로 온실가스의 배출축소와 화석연료를 대체할 수 있는 새로운 에너지 개발의 필요성이 증가하고 있다. 이러한 상황에서 산림바이오매스는 자원의 순환적 이용과 재생산 가능한 청정 에너지원으로 재평가되어 이것을 활용한 대체 에너지의 개발과 보급에 관심이 커지고 있다.

고형 연료로서의 바이오매스의 이용은 목재의 이용 중 가장 일반적인 형태로서 아직도 세계 각지에서 널리 이용되고 있다. 상품화된 고형연료로는 칩의 형태로의 이용이 일반적이지만, 최근에는 수송비용과 이용편의성 등의 이점 때문에 고밀도화 한 목재펠릿의 이용이 점차 늘고 있다. 오일쇼크가 있었던 1970년대 이후 이들 고밀도화 연료가 개발되기 시작한 후 현재 북미와 유럽을 중심으로 가정용 및 산업용으로의 이용량이 꾸준히 증가하고 있으며, 일본에서도 1980

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: dryingeng@paran.com

년대 초 이후 재차 펠릿연료에 대한 관심이 높아지고 있다. 최근에는 고밀도화 연료를 이용하여 산업용 또는 가정용의 열 생산 외에도 열병합발전에 이르기까지 그 규모가 점차 확대되고 있어, 목재펠릿 연료의 경우 현재 북미지역과 스웨덴에서 각각 연간 70만 톤 정도 소비되고 있는 것으로 알려지고 있다[1].

또한 목재펠릿 연료는 목재 폐기물 또는 산림잔재를 원료로 사용할 수 있고, 국내에서 생산, 소비를 할 수 있다는 점에서 눈길을 끌고 있으며, 자원 활용의 차원에서도 재생가능하며 친환경적이라는 점에서 유용한 이용법이 될 수 있다.

목재펠릿은 숲 가꾸기나 제재소 등에서 발생하는 부산물을 톱밥으로 분쇄한 후 고압으로 압축, 성형하여 생산한 바이오 연료로, 온실가스와 대기오염물질을 적게 배출하기 때문에 저탄소 녹색성장에 적합한 친환경 대체에너지원이다. 이것은 크기가 작고 표준화되어 있어 운반이나 이동작업이 매우 용이할 뿐만 아니라, 연소실로의 공급을 자동화할 수 있다. 그리고 다른 연료와 달리 발화성이 낮기 때문에 운송과정에 있어 특별한 설비나 장비를 필요로 하지 않는다. 또한 아황산가스를 비롯한 배출되는 유독가스의 양이 적으며, 회분 발생량도 펠릿 무게의 0.5~2.0%에 지나지 않는다. 이외에도 크기가 작아 투입량에 의한 온도조절이 자유로워 안전하다. 이런 이유로 최근 목재펠릿을 연료로 이용하기 위한 연구가 활발하게 진행되어 왔다[2-4].

하지만 산림 부산물만으로 제조한 목재펠릿의 발열량은 4,500 kcal/kg으로 등유의 1/2밖에 되지 않는다. 등유와 같은 발열량을 가지기 위해서는 중량으로 2배, 외관 용적으로는 약 3배의 양이 필요하게 된다. 목재펠릿의 공급이 현재 등유배달과 같은 시스템이라면 공급되는 양적 차이가 큰 문제가 될 것으로 생각되기 때문에 목재펠릿의 에너지밀도를 향상시키는 것이 중요하다[1].

현재 목재연료는 낮은 에너지 밀도, 높은 수송비용, 타 연료 대비 경제성 제고 문제, 흡습으로 인한 저장 문제, 부족한 목재자원, 수종과 형상에 따른 성형 문제, 다양한 바이오매스 활용 문제, RPS제도(Renewable Portfolio Standards; 신재생에너지 발전 의무비율할당제) 등의 다양한 문제점을 갖고 있다[2,3]. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로 반탄화에 대한 연구가 진행되고 있다[2,4,5]. 반탄화는 바이오매스를 고온의 무산소 조건에서 처리하는 것으로 목재의 수산기를 감소시켜 소수성 성질을 갖게 하여 저장이나 이동에서 흡습으로 인하여 발생하는 문제점을 해결할 수 있으며 발열량 향상으로 고효율의 반탄화 펠릿을 제조할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 국내수종의 목재칩을 이용하여 반응온도와 시간에 따라 반탄화 처리를 수행하여 물리, 화학적 특징 및 연료로서 이용가능성을 조사하였다. 뿐만 아니라 중량감소율과 에너지 수율을 고려한 최적의 반탄화 조건을 탐색하였다. 반탄화는 반응이 진행되는 동안 중량감소와 에너지 수율 감소를 가져온다. 바이오매스의 과도한 중량감소 또는 에너지 수율 감소는 고밀도 펠릿을 제조하는데 적합한 조건을 제공하지 못한다. 따라서 중량감소율과 에너지수율 감소를 고려한 최적의 반탄화 조건 탐색이 필요하다.

2. 실 험

2-1. 공시재료

침엽수 혼합수종을 (주)풍림에서 구입하여 칩의 크기를 3~10 mm, 10~30 mm로 구분하여 기건하였다. 바이오매스는 반탄화 처리전 105 ℃에서 24시간 건조하여 전건상태로 유지하였다.

2-2. 반탄화 공정

반탄화를 위한 장치는 Fig. 1과 같다. 목재칩은 전건상태를 유지하였으며 반응기에 전건중량 500 g의 칩을 투입하여 교반과 동시에 가열하여 반응을 개시하였다. 초기 20분 동안 200 ℃까지 온도를 증가

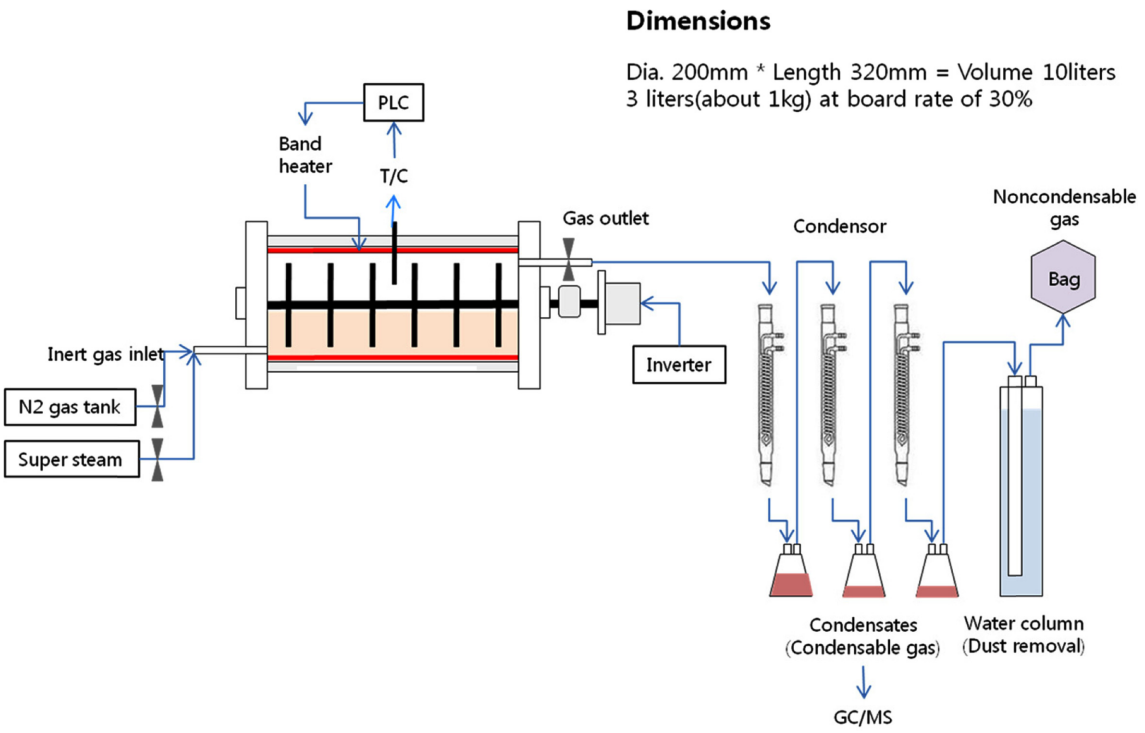

Fig. 1. Design of torrefaction reactor.

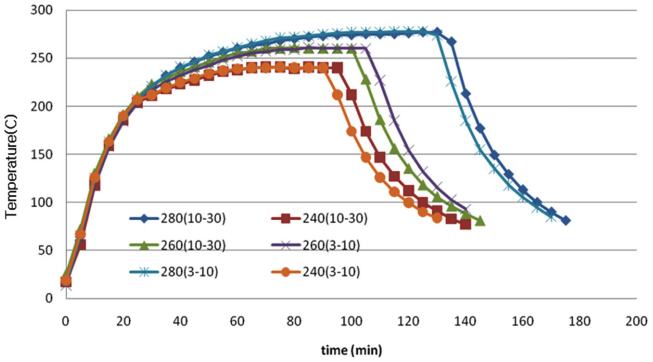

Fig. 2. Typical temperature profile during torrefaction.

시켜 예열하였고 이후 30분 동안 반탄화 목표온도(240, 260, 280 ℃)에 도달하게 하였다(Fig. 2). 각각의 목표온도에서 반응시간은 30분을 유지하였으며 반응이 종료된 후 100 ℃ 이하로 냉각시킨 후 반탄화된 칩을 반응기로부터 분리하였다. 반응시간은 기존의 연구결과를 바탕으로 설정하였다[7,8]. 반응시간 동안 생성된 가스는 냉각 시스템을 거쳐 응축가스와 비응축성 가스로 구분하였으며 응축가스에 포함된 성분은 GC/MS로 분석하였다. 반응기간 동안 질소가스를 2 ml/min 속도로 반응기 내로 흘려 보내 지속적으로 반응기 내의 산소를 제거하여 무산소 상태를 유지하였다.

2-3. 원소 및 열량 분석

공시재료 및 반탄화 처리 시료의 원소분석은 CE Instruments Inc.(Rodano, Italy)의 EA 1110 원소분석기를 사용하여 수행하였다. 1.5 mg의 전건시료를 1,014 ℃ 온도의 회화로에서 연소시킨 후 석영관 내의 구리층을 통과시키면서 조성 원소별로 CO_2, N_2, H_2O, SO_2 기체로 전환하였으며, 이 혼합 기체들을 gas chromatography column에 통과시키면서 분리한 후 열전도검출기(Thermal Conductivity Detector)에 의하여 전기신호로 정량적으로 변환하였다. 발열량은 시료 0.5 g을 열량계(6400 Automatic Isoperibol calorimeter, Parr Instrument Inc., Moline, Illinois)에 넣고 국립산림과학원에서 고시한 "목재펠릿 품질규격"에 기술된 방법에 의하여 측정하였다[6].

2-4. 화학성분 및 응축성 가스분석

공시시료와 반탄화 시료의 홀로셀룰로오스 함량은 Wise 법(1946)으로 측정하였고 리그닌 함량은 72% 황산가수분해법(TAPPI method T222 om-88)에 의해 정량하였다. 비응축성 가스 분석을 위해서 열탈착식 가스크로마토질량분석기(TD-GC-MSD: Gerstel TDS2 - Agilent 6890N - Agilent 5975)를 이용하였다. HP-VOC(60.0 m×320 μm×1.8 μm) column, He carrier gas를 사용하여 oven 초기온도 50 ℃에서 5분 간 유지하고 5 ℃/min씩 상승시켜 220 ℃에 이르게 한 후 10분 간 유지하였다. 최종 250 ℃까지 상승시켜 5분간 유지하였다. Split ratio는 30:1로 하였고, mass range는 35~350 m/z이고, EI mode로 분석하였다. 얻어진 시료 peak의 mass data와 표준 library data와 비교하여 peak의 화합물 구조를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 원소분석 및 발열량

반탄화 전후의 목재칩 원소분석 및 발열량 결과는 Table 1과 같다. 처리전 침엽수 혼합수종은 탄소 46.55%, 수소 6.00%, 질소 0.19%, 산소 30.55%로 구성되어 있으며 반탄화 조건에 따라 조성의 차이를 나타냈다. 반탄화 온도가 증가할수록 탄소, 질소의 함량은 증가하였으며 수소와 산소는 다소 감소하는 경향을 나타냈다. 이것은 반탄화 과정에서 수산기가 감소하였음을 간접적으로 나타내고 있다. 수산기의 감소는 바이오매스를 소수성 상태로 만들어 운반이나 저장에서 발생되는 문제점을 해결하게 한다. 칩의 크기에 따라서 원소함량 및 발열량은 큰 차이를 나타내지 않았다. 탄소의 함량은 발열량에 가장 큰 영향을 미치는 원소로 탄소 함량의 증가는 발열량 증가를 예측할 수 있다. 280 ℃에서 30분 동안 반탄화를 수행하였을 경우 약 55%의 탄소 함량을 나타냈으며 반탄화전과 비교하여 약 22% 정도 증가하였다. 발열량은 10~30 mm 칩 크기로 280 ℃, 30분 처리하였을 때 5,132 kcal/kg으로 가장 높은 발열량을 나타냈으며 이것은 처리전 바이오매스 발열량 4,530 kcal/kg과 비교하여 약 13% 증가한 수준이다.

3-2. 반탄화 바이오매스의 화학성분

목재성분 중 헤미셀룰로오스는 열에 의해 가장 쉽게 분해되고 다음으로 셀룰로오스, 리그닌의 순서로 분해된다. 헤미셀룰로오스의 분해는 200 ℃ 이상에서 시작되며 분해산물로 다양한 단당류 및 유기산(actic acid, formic acid 등) 등이 발생한다[7,8]. 240~280 ℃에서 반탄화 후 헤미셀룰로오스를 포함한 전섬유소의 함량은 Table 2와 같이 온도가 증가함에 따라 감소하였다. 전섬유소 함량은 76.16%에서 57~58%로 감소하였으며 칩 크기에 따라 큰 차이를 나타나지 않았다. 이것은 주로 비교적 낮은 온도에서 쉽게 분해되는 헤미셀룰로오스 감소에 의한 것으로 사료된다[9]. 280 ℃ 이상에서는 셀룰로오스 분해가 시작되며 리그닌 분해는 300 ℃ 이상에서 이루어진다. 따라서 본 연구에서 사용된 반탄화 온도에서는 셀룰로오스와 리그닌 분해는 거의 진행되지 않았으며 리그닌 함량이 반응온도가 증가함에 따라 증가한 이유는 헤미셀룰로오스의 감소에 따른 상대적인 증가로 사료된다. 이와 같은 결과는 Milosavljevic and Suuberg의 연구결과와 일치하였다[10]. 함수율은 반탄화 온도가 증가함에 따라 6%에서

Table 1. Elemental compositions and heating value of torrefied biomass

Condition	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)	Heating value (kcal/kg)
Raw material	46.55±0.06	6.00±0.05	30.55±0.13	0.19±0.01	4530±30
240, 3-10 mm	52.81±0.12	6.37±0.15	31.38±0.11	0.17±0.01	4917±45
240, 10-30 mm	53.08±0.15	6.13±0.08	29.89±0.04	0.10±0.01	4949±45
260, 3-10 mm	54.13±0.04	6.11±0.05	28.72±0.23	0.11±0.01	5016±12
260, 10-30 mm	53.78±0.01	6.15±0.04	29.22±0.08	0.10±0.00	4988±35
280, 3-10 mm	55.73±0.05	5.97±0.08	28.06±0.13	0.11±0.00	5056±25
280, 10-30 mm	55.32±0.12	5.87±0.10	27.21±0.14	0.08±0.00	5132±31

Table 2. Chemical composition of torrefied biomass

Condition	Holocellulose (%)	Lignin (%)	Ash (%)	Moisture content (%)	Weight loss (%)
Raw material	76.16±0.24	27.57±0.52	0.45±0.01	6.65±0.12	–
240, 3-10 mm	63.63±0.45	31.37±0.80	0.67±0.02	1.02±0.00	8.82±0.16
240, 10-30 mm	63.57±0.23	31.91±0.14	0.74±0.01	1.59±0.07	8.30±0.23
260, 3-10 mm	58.16±0.32	35.91±0.24	0.63±0.01	0.90±0.05	10.24±0.15
260, 10-30 mm	59.74±0.15	34.5±0.38	0.61±0.01	1.41±0.02	10.02±0.12
280, 3-10 mm	58.56±0.13	43.59±0.61	0.72±0.01	0.85±0.03	21.17±0.34
280, 10-30 mm	57.38±0.10	43.73±0.40	0.91±0.01	0.10±0.04	20.64±0.42

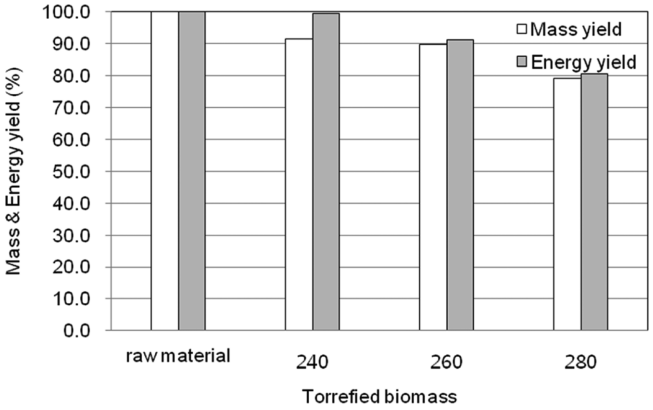

Fig. 3. Effect of torrefied temperature on mass and energy yields of torrefied biomass.

1%로 급격하게 감소하였다. 함수율의 감소는 반탄화의 전형적인 특징으로 저장 및 운반에 영향을 미치는 인자로 알려져 있다[11,12]. 회분의 함량은 반탄화 반응온도가 증가함에 따라 소량 증가하였는데 이것은 중량감소율에 따른 상대적인 증가이다. 리그닌 함량의 증가는 최종적으로 발열량 증가를 유도한다[13,14]. 리그닌의 주요 결합형태인 ether 결합과 C-C 결합은 C-O나 C-H 결합보다 높은 에너지를 포함하고 있어 에너지 밀도를 향상시키는 역할을 한다[9,15]. 따라서 리그닌 함량의 증가와 산소, 수소함량의 감소가 발열량 증가에 직접적인 영향을 주었다.

10~30 mesh에 해당하는 바이오매스의 중량감소율과 발열량을 고려하여 에너지 수율을 측정한 결과 Fig. 3과 같다. 반탄화가 진행되면 중량감소율과 발열량이 증가한다. 하지만 효율적인 반탄화 조건을 탐색할 때 발열량의 증가에는 중량감소율을 고려해야 한다. 높은 발열량을 나타냈음에도 불구하고 처리전 바이오매스에 비해 많은 부분의 바이오매스를 손실하였다면 효율적인 반탄화가 이루어지지 않았음을 의미한다. 따라서 질량수율과 에너지수율을 고려하였을 때 그 차이가 클수록 반탄화가 효율적으로 이루어졌음을 나타내고 있다. 침엽수혼합수종의 경우 240 ºC에서 30분 동안 반탄화하였을 때 질량수율(약 89%)과 에너지수율(약 91%)로 그 차이가 가장 컸다. 반면 280 ºC에서는 가장 높은 발열량을 나타냈지만 많은 부분의 바이오매스 손실을 동반하였다. 따라서 질량수율(약 79%)과 에너지수율(약 81%)의 차이가 거의 없어 반탄화 처리 효과가 미미하였다.

3-3. 응축성 가스분석

반탄화 과정중에 생성되는 응축성가스 성분은 Table 3과 같다. 칩 크기에 따라 차이를 나타내지 않았다. 240 ºC에서는 주로 휘발성 성분이 제거되어 di-limonene, alpha pinene와 같은 추출성분이 주를 이루었으며 온도가 증가하면서 추출성분보다 acetic acid, 2-furancarboxaldehyde와 같은 헤미셀룰로오스로부터 유래된 분해산물이 대부분을 차지하였다. 이와 같은 결과는 Mani의 연구결과와 일치하였다[7].

4. 결 론

본 연구에서는 고효율 펠릿 제조를 위해 국내산 침엽수 혼합수종을 이용하여 반탄화를 수행하였으며 반탄화 바이오매스의 특성을 조사하였다. 240, 260, 280 ºC에서 30분 동안 반탄화를 수행한 결과 280 ºC에서 가장 높은 발열량과 중량감소율을 나타냈다. 바이오매스를 구성하는 대부분의 헤미셀룰로오스가 반탄화 과정에서 분해되었으며 셀룰로오스와 리그닌은 거의 분해되지 않고 남아있었다. 함수율과 회분함량의 변화는 반탄화의 전형적이 특징과 일치하였다. 반탄화 과정에서 결합수, 헤미셀룰로오스등의 제거로 반탄화 바이오매스의 탄소 함량은 증가, 수소와 산소의 함량은 감소하는 경향을 나타냈다. 발열량은 280 ºC에서 처리하였을 때 최대 13% 증가하였다. 하지만 중량감소율을 고려할 경우 바이오매스의 중량 손실이 크기 때문에 효율적인 반탄화 처리 조건에 만족하지 못했다. 따라서 침엽수 혼합수종의 경우 240 ºC와 같이 온화한 조건에서 처리하였을 때 질량수율과 에너지수율에 적합한 반탄화 조건임을 확인하였다.

Table 3. Various compounds present in the non-condensable gases generated during torrefaction of biomass

	240 ºC		260 ºC		280 ºC	
1	dl-limonene	14.8%	acetic acid	19.3%	acetic acid	36.7%
2	alpha pinene	12.5%	2-Furancarboxaldehyde	6.4%	2-Furancarboxaldehyde	6.8%
3	2-beta pinene	5.8%	dl-limonene	5.8%	2,3-Butanedione	5.3%
4	2,3-Butanedione	4.0%	alpha pinene	4.3%	2-Butenal	3.2%
5	Furfural	3.8%	2,3-Butanedione	3.3%	1,2-Ethanediamine	2.4%

감 사

본 연구는 2010년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 신재생에너지기술개발사업 연구과제입니다(2010302090040).

참고문헌

1. Obernberger, I. and Thek, G., "The Pellet Handbook: The Production and Thermal Utilization of Biomass Pellets," IEA Bioenergy(2010).
2. Mani, S., Tabil, L. G. and Sokhansanj, S., "Effects of Compressive Force, Particle Size and Moisture Content on Mechanical Properties of Biomass Pellets," *Biomass Bioenerg.*, **30**(7), 648-654(2006).
3. Sokhansanj, S., Mani, S., Turhollow, A. F. and Kumar, A. "Large Scale Production, Collection and Supply of Switchgrass(*Panicum virgatum L.*)-Visioning a Mature Technology," *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, **3**, 124-141(2009).
4. Chen, W. and Kuo, P., "Torrefaction and Co-torrefaction Characterization of Hemicelluloses, Cellulose and Lignin as Well as Torrefaction of Some Basic Constituents in Biomass," *Energy*, **36**, 803-811(2011).
5. Repellin, V., Govin, A., Rolland, M. and Guyonnet, R., "Modelling Anhydrous Weight Loss of Wood Chips During Torrefaction in a Pilot Kiln," *Biomass Bioenerg.*, **34**, 602-609(2010).
6. Korea Forest Service, 2009. The quality standard of wood pellet. No. 2009-2.
7. Mani, S., "Integrating Biomass Torrefaction with Thermo-chemical Conversion Processes," In: Proceedings of The 2009 AIChE Annual Meeting Nashville, TN(2009).
8. Chen, W. and Kuo, P., "A Study on Torrefaction of Various Biomass Materials and Its Impact on Lignocellulosic Structure Simulated by a Thermogravimetry," *Energy*, **35**, 2580-2586(2010).
9. Bergman, P. C. A., Boersma, A. R., Zwart, R. W. R. and Kiel, J. H. A., "Torrefaction for Biomass Co-firing in Existing Coal-fired Power Stations," ENC-C-05-013 The Netherlands, Energy Research Center of the Netherlands(2005).
10. Milosavljevic, I. and Suuberg, E. M., "Cellulose Thermal Decomposition Kinetics: Global Mass Loss Kinetics," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**(4), 1081-1091(1995).
11. Sadaka, S. and Negi, S. "Improvements of Biomass Physical and Thermochemical Characteristics Via Torrefaction Process," *Environmental Progress & Sustainable Energy,* **28**, 427-434(2009).
12. Felfri, F. F., Luengo, C. A., Suarez, J. A. and Beaton, P. A. "Wood Briquette Torrefaction," *Energy for Sustainable Development,* **9**, 19-22(2005).
13. Shafizadeh, F., Sarkanen, K. V. and Tillman, D. A., "Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and Lignins," Academic Press, *Am. Chem. Soc.*, New York(1976).
14. Lehtikangas, P., "Quality Properties of Pelletised Sawdust, Logging Residues and Bark," *Biomass Bioenerg.*, **20**(5), 351-360(2001).
15. Prins, M. J., Ptasinski, K. J. and Janssen, F. J. J. G., "More Efficient Biomass Gasfication Via Torrefaction," *Energy*, **31**, 3458-3470(2006).