

오일팜 바이오매스의 자원화 연구 III

- 오일팜 바이오매스의 반탄화 연구 -

조후승 · 성용주¹ · 김철환[†] · 이경선 · 임수진 · 남혜경 · 이지영² · 김세빈³
접수일(2014년 1월 21일), 수정일(2014년 2월 4일), 채택일(2014년 2월 11일)

Study of Oil Palm Biomass Resources (Part 3)

- Torrefaction of Oil Palm Biomass -

Hu-Seung Cho, Yong Joo Sung¹, Chul-Hwan Kim[†], Gyeong-Seon Lee, Su-Jin Yim,
Hyeo-Gyeong Nam, Ji-Young Lee² and Se-Bin Kim³

Received January 21, 2014; Received in revised form February 4, 2014; Accepted February 11, 2014

ABSTRACT

Renewable Portfolio Standards(RPS) is a regulation that requires a renewable energy generated from eco-friendly energy sources such as biomass, wind, solar, and geothermal. The RPS mechanism generally is an obligatory policy that places on electricity supply companies to produce a designated fraction of their electricity from renewable energies. The domestic companies to supply electricity largely rely on wood pellets in order to implement the RPS in spite of undesirable situation of lack of wood resources in Korea. This means that the electricity supply companies in Korea must explore new biomass as an alternative to wood. Palm kernel shell (PKS) and empty fruit bunch (EFB) as oil palm wastes can be used as raw materials used for making pellets after their thermochemical treatment like torrefaction. Torrefaction is a pretreatment process which serves to improve the properties including heating value and energy densification of these oil palm wastes through a mild pyrolysis at temperature typically ranging between 200 and 300 °C in the absence of oxygen under atmospheric pressure. Torrefaction of oil palms wastes at above 200 °C contributed to the increase of fixed carbon with the decrease of volatile matters, leading to the improvement of their calorific values over 20.9 MJ/kg (=5,000 kcal/kg) up to 25.1 MJ/kg (=6,000 kcal/kg). In particular, EFB sensitively responded to torrefaction because of its physical

• 경상대학교 환경재료과학과/IALS (Dept. of Env. Materials Sci./IALS, Gyeongsang National University, Jinju, 660-701, Korea)

1 충남대학교 바이오소재공학과 (Dept. of Biobased Materials, Chungnam National University, Daejeon, Korea)

2 경상대학교 환경재료과학과 부교수 (Dept. of Env. Materials Sci./IALS, Gyeongsang National University, Jinju, 660-701, Korea)

3 충남대학교 산림환경자원학과 (Dept. of Environment & Forest Resources, Chungnam National University, Daejeon, Korea)

† 교신저자 (corresponding author) E-mail: jameskim@gnu.ac.kr

properties like fiber bundles, compared to PKS and hardwood chips. In conclusion, torrefaction treatment of PKS and EFB can greatly contribute to the implement of RPS of the electricity supply companies in Korea through the increased co-firing biomass with coal.

Keywords: RPS, oil Palm biomass, EFB, PKS, torrefaction, pellet, co-firing

1. 서 론

신재생에너지의무할당제(Renewable Portfolio Standard, RPS)가 2012년에 도입되면서 설비 규모 500 MW 이상인 한국전력의 6개 발전 자회사들은 일정 비율 이상을 신재생에너지로 생산하여야 한다.^{1,2)} 만약 RPS 부여 대상 발전사업자들이 신재생에너지 공급 목표를 달성하지 못하게 된다면 과징금을 물어야 되는 상황이기 때문에 가장 효과적인 신재생에너지원 중의 하나인 목재펠릿의 공급량을 확보하기 위하여 사활을 걸고 있다. 일례로 2013년 9월 산업통상자원부는 RPS 의무공급량을 이행하지 못한 남동발전 등 6개 발전사업자에 대하여 과징금 253억 6천만 원을 부과하였다. RPS를 의무적으로 공급해야 하는 발전사업자들은 2012년 기준 의무발전공급량 대비 64.7%를 이행하는데 그친 상황이라 2013년에는 과징금 부담을 줄이기 위하여 신재생에너지원인 목재펠릿을 최대한 많이 확보하고자 했지만 결코 용이하지 않은 상황이었다. 산업통상자원부의 신재생에너지 활성화 방안(2013년 자료)에 따르면 발전사업자들이 신재생에너지를 생산해야 하는 의무비율은 2012년 2%에서, 2013년 2.5%, 그리고 2022년에는 10%로 크게 상향 조정된다.

국내 서부발전의 태안화력발전소에서는 2013년 9월부터 1, 2, 7, 그리고 8호기에 목재펠릿을 각각 3% 혼소하여 60 MW의 전기를 생산하기로 했다. 이를 위해 필요한 목재펠릿의 양은 매일 18,000톤 (하루 600톤)이다. 이와 같이 국내의 목재펠릿 시장도 매년 성장하고 있지만 국내 수요를 충당하는데 턱 없이 부족한 실정이다. 목재펠릿협회의 자료(2013)에 따르면 2012년 한 해 동안 국내에서 생산된 목재펠릿의 양은 51,848톤이었지만 수입 펠릿의 양은 122,447톤으로 2배가 넘는 양이었다. 2013년의 경우 목재펠릿의 국내 생산량은 2012년과 비슷하지만 수입량은 약 48만 5천 톤 규모로 2012년 대비 4배 가량 증가한 양이다. 이는 발전사업자

들의 RPS 이행에 따른 수요가 급증한 주요 수입 대상 국가는 베트남이 15만 7천 톤으로 가장 많고, 다음으로 캐나다, 말레이시아, 러시아, 인도네시아, 미국 등의 순으로 수입되고 있다. 즉, 국내의 목재펠릿 제조업체의 연간생산능력은 22만 톤을 넘어섰지만 실제 생산된 양은 1/5 수준에 불과하다는 것은 목재펠릿 생산에 이용될 수 있는 가용 목재의 수급이 원활하지 않음을 시사한다. 하지만 정부에서는 2,020년까지 총 100만 톤의 펠릿을 국내에서 생산한다는 계획을 세우고 있지만 원료로 사용되는 목재를 안정적으로 공급받을 수 있는 방안이 마련되지 않는다면 실현이 어려울 수 있다.

더군다나 국내의 펄프용 목재의 수급도 원활하지 않은 상황에서 부족한 목재펠릿 제조용 원료로 국내산 목재를 과량 사용한다면 또 다른 반발을 불러올 가능성이 높다. 전주페이퍼(주)의 경우 (화학)열기계펄프 생산을 위해 국내산 육송(*Pinus densiflora*)을 매년 약 7만 톤 정도 사용하고 있고, 무림 P&P(주)에서는 국내산 활엽수 잡목 칩을 매년 약 34만 톤 정도 사용하고 있고 나머지 약 51만 톤 정도는 태국, 베트남, 인도네시아 등지에서 수입하고 있다. 만약 목재펠릿 제조용 원료가 부족하여 국내산 목재를 과량 사용하게 된다면 제지업체에서는 값 비싼 수입산 목재 혹은 목재 칩을 구입해야만 하고, 이럴 경우 종이 가격의 상승으로 수출경쟁력 약화를 초래하게 될 것이 자명하다. 산림청의 2013년 목재수급전망에 따르면 펄프 제조용과 칩용 원목 수입은 11,304천 m³에 이르지만 국내재는 1,140천 m³에 불과한 실정이다.

RPS 제도 이행은 비단 국내에만 국한된 문제가 아니라 전 세계적 관심 사안이다. 즉, 전 세계적으로 신재생에너지원에 대한 수요가 급증하게 되면 발전사업자들이 가장 쉽게 접근할 수 있는 목재펠릿은 가격이 급등할 가능성이 항상 잠재되어 있다고 볼 수 있다. 따라서 목재펠릿의 가격 급등에 대한 대안으로 목재에만 의존하는 펠릿 생산 방식에서 벗어나 새로운 대체 자원

에 대한 활용 쪽으로 관심을 돌려야 할 시점이다. 그 중 하나가 팜유를 생산할 때 발생하는 부산물인 PKS(Palm Kernel Shell)와 EFB(Empty Fruit Bunch)이다.

오일팜 나무의 경우 말레이시아와 인도네시아를 중심으로 식재량이 빠르게 증가하고 있는데 이들 두 나라가 전 세계 오일팜 수확 면적의 60%를 차지하고 있다. 보통 한 그루의 오일 팜 나무에서 10%의 팜유가 생산되고 나머지 90%는 바이오매스의 형태로 남게 된다. 오일 팜 바이오매스는 PKC(Palm Kernel Cake), EFP, PKS, 중과피 섬유(mesocarp fiber) 등을 포함한다. 보통 1 ha의 오일 팜 농장에서 오일 팜 열매(fresh fruit bunch, FFB)가 20.08톤 정도 수확된다고 가정할 경우 EFP는 4.42톤으로 FFB의 22%, PKS는 1.1톤으로 FFB의 5.5% 정도 발생하는 것으로 알려져 있다.³⁾ 그 외 PKC와 중과피 섬유는 팜유를 추출하고 남는 찌꺼기이기 때문에 PKC의 경우 7-9%, 그리고 중과피 섬유의 경우 4-6%의 팜유가 잔류하고 있어 팜유 공장의 스팀 및 전기 생산을 위한 연료로 재활용된다. 따라서 오일팜 바이오매스 중에서 PKC와 중과피 섬유를 제외한 EFP와 PKS는 활용할 가치가 있는 경제적 자원이 될 수 있다. 말레이시아에서는 2007년 기준 팜유 생산 과정에서 EFB는 약 18백만 톤, 그리고 PKS는 4.5백만 톤이 발생하였다.^{4,5)}

전보^{6,7)}에서 지적한 바와 같이 최초 함유율이 60% 이상인 EFP와 달리 PKS는 그 자체로도 활용도가 높고 수요처가 증가하면서 시장 가격도 \$66-70/톤까지 오른 상황이다. 따라서 초기 함유율이 높은 EFP를 목재를 대체할 수 있는 펠릿용 원료로 활용하기 위한 연구가 매우 시급하다. 그 대안 중의 하나가 재처리 과정에서 EFP에 포함된 수분을 제거하면서 동시에 EFP의 발열량을 높일 수 있는 반탄화(torrefaction) 기술을 적용할 필요가 있다.

반탄화 기술은 리그노셀룰로오스계 바이오매스를 대기압, 무산소 혹은 저산소 상태에서 250-350℃의 온도로 가열하고, 이 과정에서 바이오매스에 포함된 수분과 약간의 휘발성 물질(약 20% 수준)이 제거된다.⁸⁾ 이 과정을 통하여 헤미셀룰로오스의 분자 구조는 파괴되고 셀룰로오스 분자들도 일부 파괴되기 때문에 반탄화된 바이오매스는 부서지기 쉬운 상태로 변하여 쉽게 분쇄되면서 bio-coal로 형태로 전환된다.^{8,9)} 이와 함께 반탄화된 바이오매스는 친수성 상태에서 소수성 상태로

변하게 되고, 산소를 함유한 휘발성 물질들이 제거되면서 발열량은 반탄화 전보다 최소 1.3배 이상 증가하게 되면서 에너지 밀도가 높아진다. 현재까지 다양한 리그노셀룰로오스계 바이오매스에 대한 반탄화 처리와 관련된 연구들이 보고되고 있지만 목재와 오일팜 바이오매스에 대한 반탄화 처리 효과에 대한 비교 연구는 거의 이루어지지 않고 있어 이에 대한 연구가 필요한 시점이다.^{6,9)} 이러한 연구는 발전사업자들이 목재펠릿의 대체 연료를 선정하는데 있어 매우 필요한 기초 자료가 될 수 있다.

앞서 언급한 바와 같이 국내의 발전사업자들은 2012년부터 RPS제도 이행과 함께 목재펠릿과 같은 신재생에너지를 사용할 수밖에 없는 상황이 되었다. 하지만 목재펠릿의 성상은 화력발전소에서 사용되는 역청탄과 너무 다르기 때문에 일반적으로 미분탄 보일러에서는 목재펠릿과 혼소할 경우 2-3%만, 유동층 보일러에서는 10-20%까지 혼소가 가능하다. 국내의 대형 발전용 보일러에서는 주로 미분탄 연소방식을 사용하기 때문에 목재펠릿의 사용량을 늘리기에는 한계가 있다. 따라서 화력발전소와 같이 목재펠릿이나 목재 칩을 혼소용으로 선택한 발전사업자들은 반탄화시킨 바이오매스의 사용을 신중하게 고려해 볼 필요가 있다. 반탄화된 바이오매스는 석탄과의 호환성이 우수하기 때문에 미분탄 보일러에서도 10-30%까지 혼소량을 늘릴 수 있어 RPS제도의 이행 목표를 상향 조정할 수 있다.^{10,11)}

결론적으로 용도가 너무나 다양한 목재의 활용도를 높이기 위해서는 펠릿 제조에 사용되는 목재의 사용량을 줄이고, 목재를 대체할 수 있는 리그노셀룰로오스계 바이오매스의 사용이 매우 필요한 시점이다. 또한 국내 발전사업자들의 RPS제도 이행 목표치의 상향 조정을 위하여 단순한 목재펠릿에만 의존한 혼소 방식을 지양하고 반탄화시켜 제조한 bio-coal의 사용을 위한 연구가 필요하다. 따라서 말레이시아와 인도네시아 등지를 중심으로 대량 발생하고 있는 팜유 부산물인 EFB와 PKS의 활용도를 높이고, 발전사업자들의 RPS제도 추가 이행에 도움이 될 수 있도록 EFP와 PKS에 대한 반탄화 기술 적용에 관한 연구를 수행하였다. 즉, 반탄화 처리를 통하여 오일팜 바이오매스의 발열량을 증가시키고 동시에 에너지 밀도를 높이기 위한 최적의 조건을 탐색하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

반탄화 실험을 위해 인도네시아 팜유 추출 및 정제 공정에서 부산물로 발생하는 EFB와 PKS를 사용하였다(Fig. 1 참조). EFB는 변패로 인하여 고함수율 상태(약 60% 이상)로 국내로 반입될 수 없기 때문에 함수율 약 10% 수준으로 자연 건조시켜 들여온 것을 사용하였다.



Fig. 1. EFB and PKS used for torrefaction.

그리고 비교 실험을 위해 국내산 참나무(*Quercus variabilis*) 칩을 사용하여 반탄화 실험에 이용하였다.

2.2 반탄화

경상대학교 펄프종이신소재연구실에서 제조한 반탄화 장치를 이용하여 준비된 시료들을 반탄화 시키는

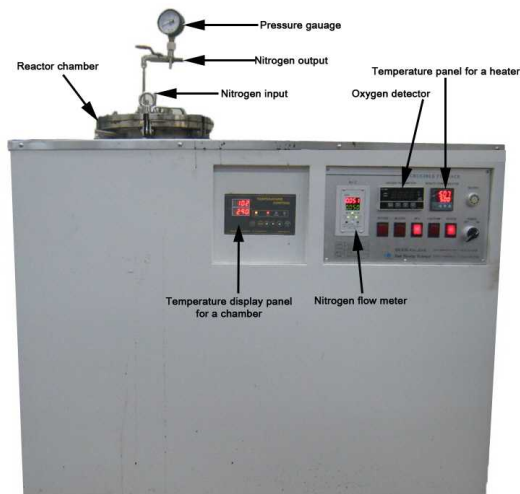


Fig. 2. Torrefaction device.

데 이용하였다(Fig. 2 참조). 반탄화 장치의 반응조 내부를 무산소 상태로 만들기 위해 사용된 불활성 가스는 질소를 사용하였고, 질소 가스가 반응조 내부로 통과 시 유량은 0.05 L/min되게 조절하였다. 반응조 내부의 승온 속도는 10 °C/min이고, 반탄화 온도는 200, 250, 300 °C까지 승온시킨 후 그 온도에서 각각 30분, 60분 동안 반탄화 시켰다.

2.3 펠릿 품질 특성 분석

2.3.1 연소 특성

EFB와 PKS를 반탄화시킨 후 반탄화 전후 연소 특성을 알아보기 위하여 열중량분석(Thermal Gravimetric Analysis, TGA)을 하였다. 열중량분석기(SDT Q600, TA, USA)는 반응기 내부 직경이 20 mm이다. 저울의 정확도는 1 µg이며 모든 조건에서 사용된 가스는 질소를 사용하였고, 그 유량은 100 mL/min으로 연소반응 시 확산저항 영역을 벗어날 수 있도록 충분히 공급하였다. 열중량 분석 시 승온 속도가 미치는 영향을 파악하기 위해 승온 속도 5 °C/min 하에서 실험을 수행하였으며, 각 실험을 통해 온도에 따른 시료 무게 감량값 및 DSC (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 값을 구하였다.

2.3.2 발열량 분석

EFB와 PKS를 반탄화시킨 후 반탄화 전후의 발열량 측정은 자동 열량계(Parr 6400, Germany)로 시료를 연소시키는 동안의 온도 상승을 측정하고, 시료 1 g에 대한 cal나 J (at 20 °C) 값을 구하여 발열량을 측정하였다. 시료는 1 mm 금속망 체를 통과하는 크기로 조정된 후 발열량을 측정하였다.

저위 및 고위 발열량은 발열량, 수소 중량(%), 그리고 수분 중량(%)을 각각 측정한 후 아래의 식으로 계산하였다.

$$H_{hv} = H_d \times \left(1 - \frac{W}{100}\right) \quad (1)$$

$$L_{hv} = H_d - 600 \times \left(\frac{9H}{100} + \frac{W}{100}\right) \quad (2)$$

H_{hv} = 고위 발열량 (kcal/kg)

L_{hv} = 저위 발열량 (kcal/kg)

H_d = 열량계로 측정한 발열량 (kcal/kg)

H = 수소 중량(%)

W = 수분 중량(%)

2.3.3 회분 분석

활엽수 칩, EFB, 그리고 PKS를 반탄화시킨 후 반탄화 전후의 회분 분석은 국립산림과학원의 “목재펠릿 품질 규격”에 근거하여 분석하였다. 분석용 도가니에 0.1 mg까지 무게를 측정한 원료를 넣고 회화로에서 $575 \pm 25^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 연소시킨 후 감량을 기록한 후 아래의 식 (3)에 근거하여 회분 함량을 계산하였다.

$$A_{dm} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \times \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad (3)$$

A_{dm} = 전건 시료의 회분(건량기준)

m_1 = 도가니의 무게

m_2 = 도가니 + 시료의 무게

m_3 = 도가니 + 회분의 무게

M_{ad} = 시료의 함수율(기건 기준).

2.3.4 공업분석

반탄화 전후 EFB와 PKS의 고유 수분, 고정탄소, 회분, 그리고 휘발분을 측정을 위해 한국산업규격 KS E 3705를 근거하여 공업분석기(Leco company TGA701)를 이용하여 분석하였다. 일반적으로 연소용 연료는 수분+회분+휘발분+고정탄소=100으로 계산되며, 수분, 회분, 그리고 휘발분의 분석 결과를 이용하여 고정탄소를 계산할 수 있다.

4.5-5.0 mg의 시료를 $60^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도와 질소 유량 30 mL/min로 조정된 후 $50-110^\circ\text{C}$ 로 가열하였다. 그 후 110°C 에서 5분간 등온 상태를 유지한 후 동일한 질소 유량에서 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 950°C 까지 가열한 후 등온 상태에서 3분간 유지시켰다. 그리고 나서 퍼지 가스(purge gas)를 질소에서 산소로 전환시키고 산소 유량 30 mL/min에서 15분 더 등온(950°C) 상태를 유지시켰다.

2.3.5 열중량분석

원료별 열분해 특성을 알아보기 위하여 열중량분석(Thermal Gravimetric Analysis, TGA)을 하였다. 열중량분석기(SDT Q600, TA, USA)는 반응기 내부 직경이 20 mm이다. 저울의 정확도는 1 μg 이며 모든 조건에

서 사용된 가스는 질소를 사용하였고 그 유량은 100 mL/min으로 연소반응 시 확산저항 영역을 벗어날 수 있도록 충분히 공급하였다. 열중량 분석 시 승온 속도가 미치는 영향을 파악하기 위해 승온 속도 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 하에서 실험을 수행하였으며, 각 실험을 통해 온도에 따른 시료 무게 감량값 및 DTA (Differential Thermogravimetric Analysis, DTA) 값을 구하였다.

2.3.6 원소분석

반탄화 처리 시료의 원소분석은 원소분석기(Leco company Model CHNS-932)를 사용하였다. 시료를 1 mm 금속망 체를 통과하는 크기로 잘게 부순 후 100 mg을 취하여 원소분석기를 이용하여 탄소(C), 수소(H), 질소(N), 그리고 황(S) 함량을 측정하였다. 산소 함량은 아래의 식 (4)를 사용하여 계산하였다.

$$O(\%) = 100 - C(\%) - H(\%) - N(\%) - S(\%) - \text{ash (dry)}(\%) \quad (4)$$

2.3.7 질량수율, 에너지수율, 에너지 밀도 계산

EFB와 PKS, 그리고 활엽수 칩에 대해 반탄화 전후의 질량을 측정된 후 아래의 식 (5)에 의해 각 시료의 질량 수율(mass yield)을 계산하였다. 또한 발열량 측정에서 얻어진 반탄화 전후의 고위 발열량(H_{hv}) 값을 이용하여 아래의 식 (6)과 같이 에너지 수율(energy yield)을 계산하였다. 최종적으로 질량 수율과 에너지 수율을 이용하여 반탄화 전후의 에너지 밀도(energy density)를 식 (7)과 같이 계산하였다.

$$\text{Mass yield}(\%) = \frac{\text{Mass of solid after torrefaction}}{\text{Mass of solid before torrefaction}} \quad (5)$$

$$\text{Energy yield}(\%) = \frac{H_{hv} \text{ of solid after torrefaction}}{H_{hv} \text{ of solid before torrefaction}} \times \text{mass yield}(\%) \quad (6)$$

$$\text{Energy densification} = \frac{\text{Energy yield}}{\text{Mass yield}} \quad (7)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 원료별 반탄화 전후 성상 변화

리그노셀룰로오스계 바이오매스는 전건 중량 기준

으로 약 80%의 휘발성 물질과 20%의 고정 탄소를 포함하고 있다. 반탄화 과정 동안 리그노셀룰로오스계 바이오매스는 열화학적 변화를 겪으면서 휘발성 물질의 일부가 제거되고 헤미셀룰로오스의 분자가 깨지게 된다. 결국 반탄화 이후에는 셀룰로오스와 리그닌만 남게 되면서 숯과 같은 탄화 산물이 생성된다. Fig. 3은 EFB와 PKS, 그리고 참나무 칩을 200℃, 250℃, 그리고 300℃에서 반탄화시켰을 때 외부 형상 변화를 보여 주고 있다. 참나무 칩의 경우 반탄화 온도가 200℃에서 300℃로 증가면서 검은 바탕의 색상이 더욱 짙어졌다. PKS의 경우에는 색상 자체가 흑갈색을 띠고 있어 반탄

화가 진행되면서 더 검게 변하기는 하지만 반탄화 온도에 따른 색상 변화는 뚜렷하게 나타나지 않았다. 반면에 참나무 칩과 PKS와는 달리 EFB는 가는 섬유 형태로 되어 있기 때문에 200℃의 반탄화 온도에서도 민감하게 반응하여 색상 자체가 완전 탄화된 형태로 매우 검게 변했다.

리그노셀룰로오스계 바이오매스가 반탄화 처리 이후 완전 탄화된 형태로 된다면 리그닌이 완전 분해되어 분쇄 후 펠릿을 만들게 될 때 성형에 문제가 될 수 있어 리그노셀룰로오스계 바이오매스별로 적정 반탄화 온도를 설정하는 것이 매우 중요하다.

			
Before torrefaction	Hardwood chip after torrefaction		
			
Before torrefaction	PKS after torrefaction		
			
Before torrefaction	EFB after torrefaction		
	200℃	250℃	300℃

Fig. 3. Change of oil palm wastes and hardwood chips before and after torrefaction for 30 minutes.

Table 1. Elemental analysis of hardwood chip and oil palm wastes before and after torrefaction for 30 minutes

Raw Materials	Torrefaction temp (°C)	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)	O(%)	Ash (%)
Hardwood chip	0	50.0	6.3	0.1	0	42.5	0.02
	200	52.8	6.1	0.07	0	40.7	0.3
	250	67.8	4.7	0.12	0	26.6	0.8
	300	73.5	3.8	0.17	0	21.8	0.8
EFB	0	42.7	5.6	0.93	0	46.3	4.5
	200	61.5	4.4	0.92	0	26.6	6.6
	250	62.5	4.0	1.08	0	24.1	8.3
	300	67.8	3.6	0.91	0	19.1	8.6
PKS	0	45.7	5.9	0.39	0	46.5	1.6
	200	59.4	5.1	0.47	0	31.7	3.3
	250	66.2	4.3	0.56	0	25.9	3.1
	300	65.2	3.5	0.62	0	25.5	5.2
Sub-bituminous coal		79.0	5.3	1.5	0.2	10.0	4.0

3.2 원료별 반탄화 전후 구성 원소 및 회분 변화

반탄화 전후 활엽수 칩, EFB, 그리고 PKS의 원소분석 결과를 Table 1에 요약하였다. 리그노셀룰로오스계 바이오매스의 종류에 관계없이 반탄화 진행되면서 탄소 함량은 증가하고 수소와 산소 함량은 감소하였다. 반탄화 온도가 증가할수록 수소와 산소의 함량 감소는 더 크게 일어났다. 결과적으로 H/C와 O/C와 같은 원소비(atomic ratio)가 온도 증가와 함께 감소하였다. 질소 함량은 예외적으로 큰 변화 없이 일정한 수준으로 유지되었다.

Van Krevelen diagram 상의 탄소, 수소, 그리고 산소의 분자비 곡선인 Fig. 4는 반탄화된 바이오매스의 원소 조성 변화가 아역청탄(sub-bituminous coal) 쪽으로 이동하는 것을 보여준다.¹²⁾ 수소와 산소의 손실은 물 분자, CO, 그리고 CO₂의 형성에 기인한다. 즉, 250°C 이상의 온도에서 반탄화된 목재 칩, EFB, 그리고 PKS는 화력발전소에서 사용되는 아역청탄의 성상으로 변했음을 의미하는 것이다(Fig. 4의 타원 참조). 보통 화력발전소에서 석탄과 목재펠릿을 혼소할 경우 목재펠릿의 화학적 성상이 석탄과 크게 다르기 때문에 목재펠릿을 적정 비율 이상으로 사용한다면 보일러 표면에 클링커(clinker)나 슬래그(slag) 발생을 야기하여 보일러의 수명을 단축시키는 원인이 된다. 이로 인해 RPS제

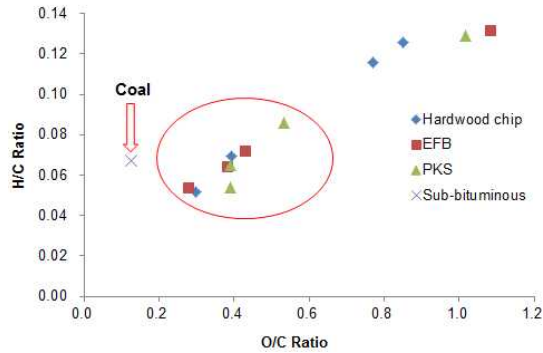


Fig. 4. Van Krevelen diagram.

도의 의무 이행을 위해 목재펠릿이나 목재 칩의 혼입량을 더 늘리려고 해도 늘릴 수 없는 원인이 되고 있다. 따라서 이러한 한계를 극복할 수 있는 대안은 목재펠릿이나 목재 칩을 그대로 사용하기 보다는 반탄화와 같은 가공처리를 거쳐 리그노셀룰로오스계 바이오매스를 bio-coal로 변환시키는 것이다.

3.3 반탄화 전후의 공업분석 결과 비교

반탄화 전후의 오일팜 바이오매스와 활엽수 칩의 고정탄소, 휘발분, 고유수분, 그리고 회분 함량의 변화를 측정하여 Table 2에 나타내었다. 공업분석의 결과를 통해 보면 활엽수 칩과는 달리 PKS와 EFB는 반탄화 전과 비교하여 반탄화와 함께 회분 함량이 크게 증가하

Table 2. Proximate analysis of lignocellulosic biomass before and after torrefaction

Raw Materials	Residence time, min	Torrefaction temp (°C)	Inherent moisture (%)	Volatile matter (%)	Ash (%)	Fixed Carbon (%)
Hardwood chip		Before	9.16	76.91	0.26	13.68
		200	1.21	78.5	0.34	19.95
		250	0.92	45.41	0.68	52.99
		300	2.61	34.51	0.79	62.09
EFB	30	Before	8.77	78.97	4.88	7.78
		200	4.11	57.55	4.80	33.54
		250	5.78	40.01	10.66	43.55
		300	5.30	34.51	9.30	62.09
PKS		Before	12.39	65.91	1.55	20.15
		200	0.05	63.36	1.77	34.82
		250	3.47	43.69	5.41	47.42
		300	0.26	38.70	5.06	55.98
Hardwood chip		Before	9.16	76.91	0.26	13.68
		200	1.34	77.52	0.33	20.81
		250	1.85	35.52	0.8	61.82
		300	2.28	34.82	0.77	62.13
EFB	60	Before	8.77	78.97	4.88	7.78
		200	2.14	48.03	6.55	43.29
		250	1.35	35.59	8.28	54.78
		300	1.73	30.52	8.62	59.12
PKS		Before	12.39	65.91	1.55	20.15
		200	0.28	66.75	3.31	29.66
		250	0.41	54.53	3.06	42.0
		300	0.65	37.29	5.21	58.86

였다. PKS는 반탄화 온도와 반응시간에 따라 반탄화 전 1.6%에서 1.8-5% 수준으로, 그리고 EFB는 반탄화 전 4.9%에서 4.8-10.7% 수준으로 증가하였다. 결론적으로 오일팜 바이오매스의 회분 함량은 반응시간 보다는 반응온도에 더 민감하게 영향을 받는 것으로 판단되었다.

고정탄소의 경우에도 반탄화와 함께 가파르게 증가하였는데, PKS의 경우에는 반탄화 전 약 20%에서 30-57%로, EFB는 반탄화 전 약 8%에서 34-59%로, 그리고 활엽수 칩은 반탄화 전 약 14%에서 20-62%까지 증가하였다. 이것은 반탄화 처리하는 동안 리그노셀룰로오스계 바이오매스가 받는 열에너지에 의해 휘발성 물질들이 제거되면서 상대적으로 고정탄소의 함량이 증가하는 것에 기인한다. 휘발성 물질은 활엽수 칩과 PKS의 경우 200°C에서는 반탄화 전보다 큰 차이를 보이지 않았지만 250°C부터는 반탄화 전보다 33-55%까지 감소하였다. 하지만 EFB는 반응온도 200°C에서부

터 휘발성 물질이 빠르게 감소하는 경향을 보였는데, 이는 원료의 성상이 활엽수 칩과 PKS와는 달리 섬유상 형태로 되어 있기 때문인 것으로 보인다. 연료 효율성 면에서 본다면 EFB는 고정탄소와 회분 함량을 중심으로 비교하였을 때 250°C 이상의 고온 상태에서 반탄화 시키기 보다는 200°C 정도의 온도에서 30분 정도로 짧은 시간 안에 반탄화 시키는 것이 더 바람직한 것으로 판단되었다.

3.4 원료별 반탄화 전후의 발열량 변화

리그노셀룰로오스계 바이오매스를 연료로 사용할 때 가장 큰 걸림돌은 낮은 발열량이다. 반탄화 전에는 활엽수 칩은 19.4 MJ/kg(=4,624 kcal/kg), PKS는 19.8 MJ/kg(=4,258 kcal/kg), 그리고 EFB는 16.9 MJ/kg(=4,048 kcal/kg)이었다. Fig. 5는 활엽수 칩, EFB, 그리고 PKS를 30분과 60분 동안 각각 반탄화시킨 후 고위발열량 변화를 나타낸 그래프이다. 하지만 반탄화

과정을 거치면서 PKS와 EFB는 반탄화 온도 200℃에서부터 발열량이 23 MJ/kg(=5,500 kcal/kg) 이상으로 크게 상승하여 250℃와 300℃에서 반탄화 전 발열량에 비해 약 1.5배 이상 증가하였고, 활엽수 칩의 경우에는 250℃부터 발열량이 28 MJ/kg(=6,700 kcal/kg) 수준으로 크게 향상되었다. 참고로 아역청탄의 발열량은 19.3-26.8 MJ/kg(4,600-6,400 kcal/kg)이다.

반탄화 반응시간을 30분과 60분으로 달리하였을 때 발열량의 차이는 크게 나타나지 않았기 때문에 30분 정도의 반응 시간이면 반탄화 효과를 얻는데 충분한 시간인 것으로 판단되었다. 그리고 반탄화 온도의 경우 250℃에서 300℃로 높일지라도 발열량 상승효과가 거의 나타나지 않았다. 반탄화 과정에서 가스상(gaseous phase) 단계인 액화 과정 동안 CO, CH₄, 그리고 CO₂가 가장 많이 제거되고, 그 외 물 분자와 응축된 유기물질이 제거된다. 반탄화 온도를 온도 더 높게 되면 리그노셀룰로오스계 바이오매스로부터 CO와 CH₄의 생성이 주로 일어나는 반면에 CO₂ 함량은 줄어든다. 반탄화 반응 시간이 길어지면 더 높은 반탄화 온도에서와 마찬가지로 가스상 생성물의 조성과 유사한 효과를 나타낸다.¹³⁻¹⁵⁾

결론적으로 반탄화 처리와 함께 발열량이 증가하는 것은 Van Krevelen diagram¹²⁾(Fig. 4 참조)에서 살펴본 바와 같이 탄소 함량의 증가와 함께 산소 함량의 감소에 기인함을 알 수 있다. 오일팜 바이오매스에 대한 반탄화 처리는 RPS제도를 이행해야 하는 발전사업자들 입장에서 반탄화를 시키지 않은 목재펠릿만을 사용하는 것 보다 더 많은 신재생에너지를 사용할 수 있기 때문에 반탄화 처리에 드는 추가 비용을 상쇄하고도 영적 이익을 올릴 수 있을 것으로 판단된다. Bergman

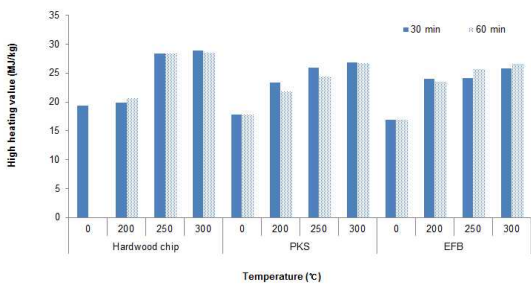


Fig. 5. Calorific value of hardwood chips and oil palm wastes before and after torrefaction under different residence time.

의 연구⁹⁾에 따르면 일반 펠릿과 반탄화된 톱밥으로 제조한 펠릿의 경제성을 비교하였을 때 초기 투자비용은 반탄화된 펠릿 제조에 더 많이 소요되지만 에너지 비용으로 환산하였을 경우 반탄화된 펠릿이 더 경제적이었다. 하지만 Bergman은 RPS 이행에 따른 추가적인 비용 절감 부분을 고려하지 않았기 때문에 원료 구입비용이 저렴하고 반탄화된 오일팜 바이오매스를 사용하면 RPS 이행에 따른 경제적 이익과 함께 훨씬 더 경제적인 이익을 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

3.5 질량수율, 에너지 수율, 그리고 에너지 밀도 비교

Fig. 6은 200℃, 250℃, 그리고 300℃에서 30분과 60분 동안 반탄화를 시킨 활엽수 칩, PKS, 그리고 EFB의 질량수율과 에너지 수율 변화를 보여 준다. 바이오매스의 종류와 관계없이 각각의 반탄화 온도와 시간별로 에너지 수율은 질량 수율보다 더 크게 나타났다. 특히 반탄화 온도가 높아질수록 질량수율과 에너지 수율의 차이는 더 크게 벌어지는 것을 확인할 수 있다. 반탄화 반응 시간이 30분에서 60분으로 증가하면 질량수율이나 에너지 수율에 있어서 큰 차이를 보이지 않았지만, 활엽수 칩의 경우 PKS와 EFB와는 달리 반응시간이 30분에서 60분으로 증가하였을 때 250℃이상의 온도에서 질량수율과 에너지 수율 모두에서 급격한 감소 현상이 발생하였다. 이는 질량 수율이 에너지 수율에 비례적으로 영향을 미치지 때문에 고온과 긴 반응시간이 활엽수 칩에 포함된 수분과 휘발성 물질, 그리고 헤미셀룰로오스의 과량 제거를 일으켜 급격한 감소를 초래한 것으로 사료된다.

PKS와 활엽수 칩의 질량수율은 반탄화 온도가 200℃에서 250℃로 높아지면 그 감소폭이 가장 크게 일어났는데, 이는 앞서 살펴본 바와 같이 250℃에서 발열량이 크게 상승하는 것을 의미한다. 질량수율의 감소는 앞서 살펴본 바와 같이 반탄화 과정에서 생성되는 수분을 포함하여 가스상 성분들이 제거되기 때문이다. 가스상 성분들은 별도 처리를 거쳐 에너지원으로 이용이 가능하다.

EFB는 다른 두 원료에 비하여 반탄화 온도별로 질량수율의 감소폭이 크게 일어나지 않았다. 이는 EFB의 원료 형태가 섬유상으로 되어 있어 낮은 온도에서도

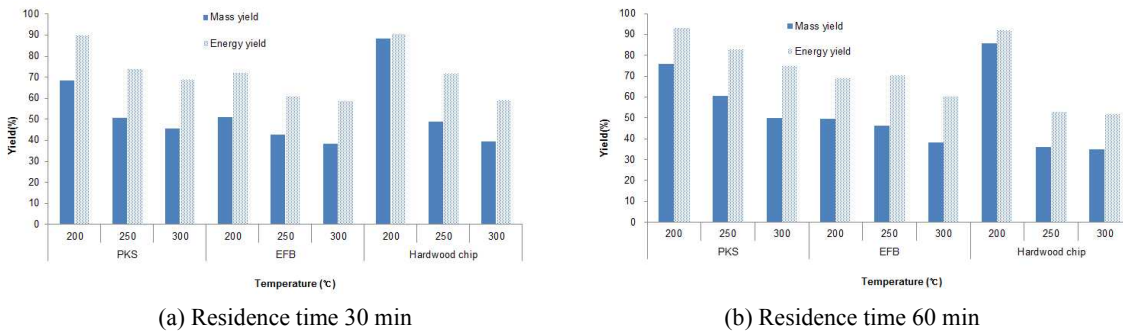


Fig. 6. Mass yield and energy yield of different torrefied biomass.

쉽게 열적 변형이 일어나 반탄화에 민감하게 반응하기 때문에 온도 차이에 따른 질량수율의 차이가 크지 않게 된다.

결론적으로 리그노셀룰로오스계 바이오매스의 경우 질량수율이 에너지 수율에 비해서 더 크게 감소하기 때문에 효율적인 에너지원이 될 수 있는 것이다. 이와 같은 사실은 에너지 밀도(energy densification)의 계산을 통해서도 쉽게 알 수 있다.

Fig. 7은 상이한 반탄화 온도와 반응 시간에 따른 오일팜 바이오매스와 활엽수 칩의 에너지 밀도를 비교한 그래프이다. 에너지 밀도가 1이상이 된다면 원료 투입량 대비 에너지 효율이 매우 떨어짐을 의미하기 때문에 반탄화의 경제성 확보를 위해서는 1 이상의 에너지 밀도를 갖는 것이 매우 중요하다. 반탄화 후에는 활엽수 칩을 비롯해서 PKS와 EFB 모두 1 이상의 에너지 밀도를 갖는다. 이러한 사실은 반탄화 공정의 이점을 직접적으로 보여주는 사례라 할 수 있는데 리그노셀룰로오스계 바이오매스가 반탄화된 바이오매스로 변하면서 화학적 에너지의 전이가 크게 일어나면서 연료로서의 성질이 개선되는 것이라 할 수 있다. 특히 PKS와 EFB

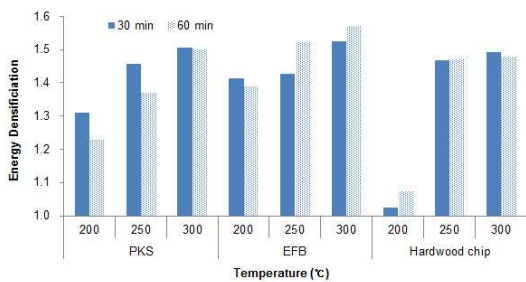


Fig. 7. Energy densification of different torrefied biomass.

는 200°C의 온도로 반탄화시키면 에너지 밀도가 1.3-1.6이 되어 매우 효율적이 에너지 전환이 일어난다. 반면에 활엽수 칩의 경우에는 200°C의 반탄화 온도에서는 1이 조금 넘는 수준이었고, 250°C 이상에서 1.5 이상으로 에너지 밀도가 상승하였다는 것은 오일팜 바이오매스에 비하여 더 높은 온도에서 활엽수 칩을 반탄화를 시킬 필요가 있음을 의미하는 것이다.

4. 결론

RPS제도 이행으로 발전사업자들은 신재생에너지의 사용량을 늘려야 한다. 하지만 목재 자원이 부족한 국내에서는 목재펠릿의 수입에 크게 의존할 수밖에 없는 상황이기 때문에 발전사업자들은 목재를 대체할 수 있는 원료를 모색하여야 할 시점이다. 그 중 하나가 팜유 추출 과정에서 매우 많이 발생하는 오일팜 바이오매스인 EFB와 PKS이다. EFB와 PKS는 분쇄 후 그대로 펠릿으로 만들어 사용하기 보다는 무산소 상태에서 200-300°C의 온도로 반탄화시켜 사용하면 석탄과의 혼소량을 증가시키는데 기여할 수 있다. 현재 석탄과 혼소되고 있는 목재펠릿은 석탄과 물리화학적 성상이 매우 다르기 때문에 혼소량을 늘리기에는 한계가 있다. 따라서 석탄과 유사한 성상을 갖는 bio-coal의 사용에 대한 관심이 높아지고 있다. EFB의 경우 200°C에서 반탄화시켰을 때 20.9 MJ/kg(=5,000 kcal/kg) 이상의 발열량을 갖는 연료로 전환되었다. PKS와 활엽수 칩은 250°C 이상의 온도에서 반탄화시켰을 때 25.1 MJ/kg(=6,000 kcal/kg) 이상의 발열량을 갖는 bio-coal로 만들어 졌다. 연료로서의 가치를 평가할 수 있는 에

너지 밀도의 경우 200℃ 이상의 온도에서 반탄화시키면 PKS와 EFB는 1.3-1.6, 그리고 활엽수 칩은 250℃ 이상의 온도에서 약 1.5 수준의 큰 에너지 밀도를 나타내었다. 이상의 결과로 볼 때 오일팜 바이오매스인 PKS와 EFB는 원료 그 자체로 사용하기 보다는 반탄화 처리를 하여 사용한다면 석탄과의 혼소량을 늘리는데 기여할 수 있을 뿐만 아니라 RPS제도 이행에도 큰 도움이 될 것으로 예상된다.

사 사

이 연구는 2013년 산림청 ‘산림과학기술개발사업 (과제번호: S111212L070120)’의 지원에 의해 수행된 연구입니다.

Literature Cited

- Kim, H.J. and Kim, Y.K., Comparison between renewable portfolio Standards and Feed-in Tariffs as Support Mechanisms for Renewable Energy, *Journal of the Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers* 46(5): 625-634(2009).
- Change, H.S., Choi, K.R., and Kim, S.D., Conditions to introduce the Renewable Portfolio Standards in Korea, *Jr. of Energy Engineering* 14(2): 82-97(2005).
- Abdullan N. and Sulaiman, F., Chapter 3. The Oil Palm Wastes in Malaysia, *Biomass Now - Sustainable Growth and Use*, Matovic, M.D. (ed.), INTECH, pp75-100 (2013).
- Sumanthi, S., Chai, S.P., and Mohamed, A.R., Utilization of oil palm as a source of renewable energy in Malaysia, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12: 2404-2421 (2008).
- Sulaiman, F., Abdullah, N., Gerhauser, H., and Shariff, A., An outlook of Malaysian energy, oil palm industry and its utilization of wastes as useful resources, *Biomass & Bioenergy* 35: 3775-3786 (2011).
- Sung, Y.J., Kim, C-H, Cho, H-S, Kim, S-H, Sim, S-W, Yim, S-J, Lee, J-Y and Kim, S-B, Study of Oil Palm Biomass Resources (Part 1), *Journal of KTAPPI*, 45(1): 13-20(2013).
- Sung, Y.J., Kim, C-H, Cho, H-S, Kim, S-H, Sim, S-W, Yim, S-J, Lee, J-Y and Kim, S-B, Study of Oil Palm Biomass Resources (Part 2), *Journal of KTAPPI*, 45(1): 42-51(2013).
- Keppejan, J., Sokhansanj, S., Melin, S., and Madrali, S., Status overview of torrefaction technologies, *IEA Bioenergy Task 32 report*, Dec., 2012.
- Bergman, P.C.A., Combined torrefaction and pelletization, *The TOP Process*, ECN Biomass, July, 2005.
- 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, “Biocoal”, *ECN Biomass*, July, 2005.
- Ryu, J-S, Kim, K-S, and Park S-J, A study of combustion characteristics of wood biomass for cogeneration plant, *Appl. Chem.* 22(3): 296-300 (2011).
- Van Krevelen, D.W., Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal, *Fuel*, 29: 269-84(1950).
- Prins, M.J., Ptansinski, K.J. and Janssen, F., Torrefaction of wood, Part 1. Weight loss kinetics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.77: 28-34(2006).
- Prins, M.J., Ptansinski, K.J. and Janssen, F., Torrefaction of wood, Part 2. Analysis of products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 77: 35-40(2006).
- Kongkeaw, N. and Patumsawad, S., Thermal upgrading of biomass as a fuel by torrefaction, 2011 2nd International Conference on Environmental Engineering and Applications, IPCBEE vol.17, pp38-42.
- Cocchi, M., Global wood pellet industry, market and trade survey, 2011 IEA Bioenergy Report, pp. 1-8.