

고함수율 농업부산물을 이용한 Bio-coal의 가능성에 대한 연구

김민정 · 박경주 · 이재영*

서울시립대학교 환경공학과

A Study on Possibility of Bio-coal Manufacturing using High Moisture Agricultural by- Products

Min-Jung Kim · Kyoung-Joo Park · Jai-Young Lee*

Department of Environmental Engineering, The University of Seoul

ABSTRACT

The rapid industrial development is facing problem due to energy depletion in Korea. So that, it can be necessary to develop alternative energy sources. Alternative energy like biofuels can be produced by using waste fuel, which is eco-friendly. As we know, the organic waste was banned to dump in landfill and ocean dumping. The most practicable method usually used to reduce organic waste is getting feedstuff or composting, considering the discharge characteristics of agricultural by-products waste treatment were selected. In this study, bio-coal was made using agriculture by product. Bio-coal was prepared by adding 50 g of uniformly mixture into reactor and was carbonized at low temperatures 210, 220, and 230°C. The time of reaction was 1, 2 and 3 hours. Bio-coal approximately was similar to the standard of solid fuels. Other characteristics of fuel were also studied. The experiments which were analyzed were moisture content and calorific value, ash, chlorine, sulfur and heavy metals analysis as mercury, cadmium, lead, arsenic, and chromium. As a result, bio-coal 220°C, 2 hours was the optimal conditions while heating.

Key words : Agricultural by-products, Solid fuel, Bio-coal

1. 서 론

우리나라는 급격한 산업발달을 겪으면서, 에너지 고갈 문제와 환경 파괴 문제를 겪고 있으며 그로인한, 지속가능한 신재생 에너지 개발의 필요성이 대두 되고 있다 (Kim, 2012). 바이오매스로 활용되는 자원으로는 생활폐수, 동물의 분뇨, 음식폐기물 등이 있다(Lee, 2007; Kim, 2013). 그 중에서도 최근 농업부산물의 양은 연간 900만 톤에 육박하면서 농가 뿐만이 아닌 농수산물 대형시장 및 재래시장, 마트에서도 발생하고 있다. 농업부산물이란 농업 생산에서 기본 생산물 이외에 부차적으로 얻는 생산물로서 농산물의 껍질이나 줄기 부분들을 말한다. 본 연구에서는 농업부산물 중에서도 도매시장에서 농산물 처리 시 발생하는 유기성폐기물에 초점을 맞추었다(Choi and Lim, 1998).

현재 도매시장의 농업부산물을 처리하기 위한 방법으로는 폐기물 관리법 『사업장 폐기물 처리 규정』에 의거하여 자체처리가 되지 않고 있어 위탁처리업체에게 위탁하여 퇴비화나 사료화로 처리하고 있다(Gong, 2011). 그러나 처리가 불가피한 농업부산물들이 추가적으로 발생하고 있으며, 이를 이용한 적절한 재이용 또는 에너지 개발 연구가 시급한 실정이다. 최근 신재생 에너지 개발을 위한 여러 방안이 개발 연구 되고 있으며, 특히 국내 폐기물의 발생현황을 고려하여 다수 발생하는 유기성폐기물을 재이용 처리하는 연구가 활발히 진행되고 있다(Choi, 2012).

Bio-coal이란 바이오매스를 탄화하여 만든 고체연료로써, 모든 유기물질로 생성이 가능한 고체 에너지원으로 흔히 불리는 Biochar 중 에너지원으로 사용하는 것들을 Bio-coal이라 명명한다. 또한 Bio-coal은 재생에너지이기 때문에 폐자원을 에너지로써 재활용 하는 것 이외에도 환

*Corresponding author : leejy@uos.ac.kr

Received : 2014. 7. 2 Reviewed : 2014. 11. 9 Accepted : 2014. 12. 6

Discussion until : 2015. 8. 31

경정화까지 가능하며, 탄소격리의 효과를 가지고 있어 온실가스 배출량 및 중금속 흡착제, 토양개량제로써도 활용이 가능하다(Bae and Koh, 2011).

Bio-coal의 생성 공법으로는 저온열수가압탄화반응(Hydrothermal carbonization, HTC)을 사용하였다(Mohan et al., 2007). HTC란 고속열분해와는 달리 저온에서, 적은 산소와 함께 반응하는 것으로(Park, 2012), 반응은 완전밀폐 상태에서 이루어지게 되며, 생성 반응시 탈수나 건조 등의 전처리가 필요하지 않으며 저에너지로 고효율을 낼 수 있다는 장점이 있다(Berge et al., 2011).

Bio-coal은 생성시 Bio-gas와 Bio-oil도 함께 생산되며, 국내에서는 가스와 오일에 대한 연구는 비교적 많이 진행되어 왔지만 고형물에 대한 연구는 많이 이루어지지 않고 있다(Kim, 2012). 따라서 본 연구에서는 고품수율인 농업부산물을 이용해 저온열수가압탄화반응을 통하여 생성되는 Bio-coal의 특성을 살펴보았다.

2. 연구방법

2.1. 실험재료

본 연구의 농업부산물은 서울시 대형 농수산물 시장인 가락시장의 폐기물 집하장의 농업부산물을 선정하였다. 농업부산물의 성상은 이파리 부분이 가장 많이 차지 하였으며, 껍질과 줄기 열매부분 순으로 나타났다. 본 연구에서 선정한 농업부산물의 물리적 성상과 비율을 Table 1과 Table 2에 나타내었다. 농업부산물의 수분함량은 84.93%로 높게 나타났으며, 가연분과 회분은 각각 13.30%,

Table 1. Physical properties

Compound		Agricultural by-products
Three component (%)	Moisture content	84.93
	Combustible content	13.30
	Ash content	3.54
Element analysis (%)	C	46.98
	H	5.20
	O	39.79
	N	1.61
	S	0.68
	Ash	5.83

Table 2. The components and mixing ratio of Agricultural by-products

	Leaf part	Fruit	Rind	Stem
Mixing ratio (%)	43	16	22	19

3.54%로 나타났다. 또한, 농업부산물의 원소분석 결과 탄소가 46.98%로 가장 많은 비율을 차지하였고, 그 뒤로 산소, 수소, 질소, 황 순으로 나타났다.

2.2. Bio-coal 생성실험

Bio-coal은 저온열수가압탄화방법을 사용하여, 50g의 시료를 반응기에 넣어 생성하였다(Table 3, Fig. 1). 반응 조건은 반응온도 210, 220, 230°C, 반응시간은 1, 2, 3 시간으로 설정하여 실험하였다. 반응 후 생성된 Bio-oil과 Bio-gas는 감압여과를 통해 분리하여 고체 형태의 Bio-coal을 생성하였다. 이때 승온온도는 분당 6°C로 나타났으며, 실험 조건 온도에 도달 후 1시간을 유지 시켜 탄화하였다(Park, 2012; Mustafa, 2010).

Bio-oil과 Bio-gas는 여과지 whatman NO.53($\phi=110$ mm)을 사용하여 감압 여과해 분리하였으며, 분리된 Bio-coal은 시료병에 담아 아세톤으로 세척하여 건조기에서 105°C로 2시간 건조하였다(Baek, 2012; Kim, 2012).

2.3. 분석방법

Bio-coal의 특성을 평가하기 위해 삼성분, 원소분석, 중금속, 발열량, 전지주사현미경(Scanning electron microscope, SEM)으로 관찰하였다. 삼성분은 수분, 가연분, 회분으로 나누어 측정하였다.

Table 3. Reacter Information

	Reacter
Volume	200 ml
High	26.5 cm
Inner radius	5 cm
Outer radius	8 cm



Fig. 1. Reacter.

Table 4. Analytical methods

Item	Method	Equipment
Three component	Waste official method of analysis	Drying oven (Labtech) Furnance
Element analysis	ASTM (American Society for Testing and Materials)	Thermoelectron corporation, CHNS-O Analyzer
Heavy metal	KS M 0028	ICP-OES (Wpectro Co., Genesis)
Heating Value	KSE 3707	CAL2K ECO
Scanning Electron Microscope	-	S-4800 (HITACHI)

중금속 함량 실험은 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 납(Pb), 크롬(Cr), 비소(As)를 혼합용액으로 하여 원재료의 특성상 농업부산물안의 중금속이 소량일 것이라고 예측하여 각각 0.1 mg/L, 0.5 mg/L, 1 mg/L, 1.5 mg/L, 3 mg/L, 5 mg/L로 조제하여 사용하였다(Table 4).

3. 결과 및 고찰

3.1. Bio-coal, Bio-oil, Bio-gas 생성 수율

농업부산물을 이용하여 생성된 Bio-coal의 수율은 아래와 같은 식으로 계산하였다(Baek, 2012).

$$Bio-coal\ Yield\ (\%) = \frac{100}{100 - W} \times \frac{Bio-coal(g)}{Feedstock(g)} \times 100 \quad (1)$$

수율이 가장 높은 경우는 230°C에서, 2시간을 반응시켰을 경우 53.5%를 보였으며, 다음으로는 210°C, 220°C에서 2시간 반응 시켰을때로 각각 나타났다(Fig. 2).

수율이 가장 낮은 경우는 220°C, 3시간으로 나타났다. 모든 온도 조건에서 2시간 반응시 가장 생성수율이 높았으며, 1시간 반응 조건에서는 탄화가 제대로 이루어지지 않은 것으로 보인다.

생성된 Bio-oil의 수율(Wet basis)은 무게비율로 계산하였으며, 계산식은 다음과 같다.

$$Bio-oil\ Yield\ (\%) = \frac{Bio-oil(g)}{Feedstock(g)} \times 100 \quad (2)$$

Bio-oil의 생성율은 반응시간이 길어질수록 증가하였다. 반응시간이 길어짐에 따라 시료에 있는 Bio-oil이 더 많이 추출 되어진 것으로 보여진다.

Bio-gas의 수율(Wet basis)은 전체의 양에서 Bio-oil과 Bio-coal을 제외한 값으로 계산하였으며, 계산식은 다음과 같다.

$$Bio-gas + loss\ Yield\ (\%) = 100 - (Bio-oil(\%)) - (Bio-coal(\%)) \quad (3)$$

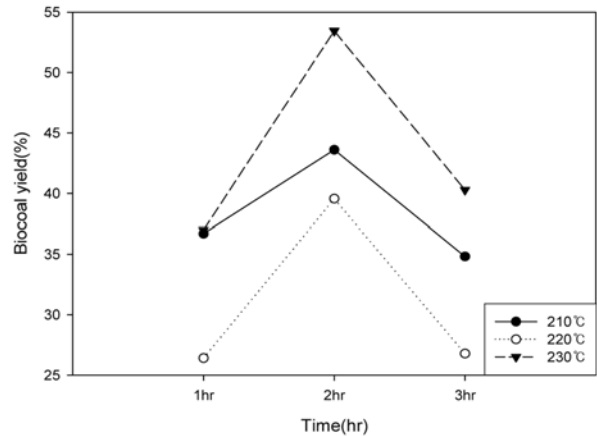


Fig. 2. The yield of Bio-coal.

3.2. 원소분석

Bio-coal과 원재료의 구성성분 파악을 위해 원소분석을 실행하였다. Bio-coal의 원소분석 결과 탄소의 성분이 49~50%로 원재료인 농업부산물에 비하여 15% 가량 높게 나타났으며, 다음으로는 산소의 함량이 36~38%로 나타났다.

수소의 함량은 5% 정도, 질소는 2% 내로 나타났고, 황은 모두 1% 미만으로 나타났다. 구성성분은 Fig. 3에서 나타내었다.

원소분석의 결과 조건 중 230°C에서 탄소가 가장 높은 함량을 보였고, 산소는 조금 줄어들었으며, 다른 원소들의 함량은 큰 차이를 나타내지 않았다.

3.3. 발열량 측정

발열량은 Bio-coal을 건조시켜 고위발열량(Higher Heating Value, HHV)을 측정하였다. 건조시료를 시료용 작은 용기에 0.2~0.7 g 정도 담아 산소의 압력을 2500~3000 kPa가 되도록 준비한 후 발열량을 측정한 결과 고위 발열량 기준원재료의 발열량은 3,000~3,300 kcal/kg 정도로 나타났으며, Bio-coal의 발열량은 3,600~4,200 kcal/kg 까지 다양하게 나타났다.

가장 높은 발열량은 220°C, 2 hr에서 생성한 Bio-coal에서 나타났다(Fig. 4).

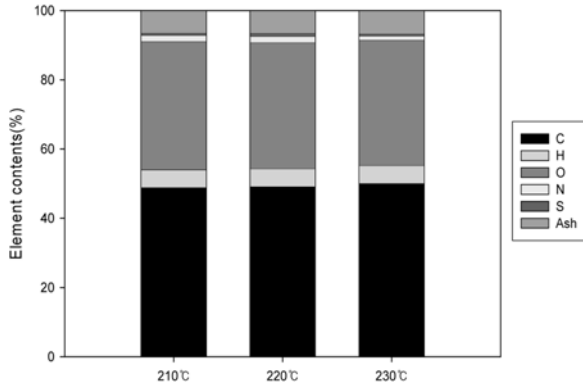


Fig. 3. The result of element analysis of Bio-coal.

3.4. 삼성분

삼성분은 Bio-coal의 성상을 알아보는 실험으로 수분, 가연분, 회분으로 나누어 측정하였다. 함수율은 105 ± 5°C의 건조기에서 한 시간 건조시킨 후 데시케이터 안에서 식힌 뒤 용기의 무게를 측정하고, 시료를 담아 다시 무게를 측정하였다. 다음 105 ± 5°C의 건조기에서 4시간 동안 건조시킨 다음 무게를 측정하여 다음의 식을 통해 계산하였다.

$$\text{수분함량}(\%, C_w) = \frac{w_2 - w_3}{w_2 - w_1} \times 100$$

가연분 분석은 600 ± 25°C에서 30분간 가열 한 도가니를 데시케이터 안에서 식힌 다음 무게 측정하였다. 이후 건조시킨 시료를 2 mm 이하로 파쇄하여 도가니에 담아 무게를 측정한다. 이 시료에 25% 질산암모늄용액을 가한 뒤 600 ± 25°C에서 3시간 동안 가열한 후 다시 데시케이터 안에서 식혀 그 무게를 측정하고 다음 식을 통해 가연분 함량을 계산 한다.

$$\text{가연분 함량}(\%) = (100 - C_w) \times \frac{(w_5 - w_6)}{(w_5 - w_4)}$$

회분은 전체에서 수분과 가연분 값을 제외하여 구하였다.

$$\text{회분}(\%) = 100 - C_w(\%) - \text{가연분}(\%)$$

삼성분 분석결과 원재료인 농업부산물의 수분함량은 84%, 가연분은 12%, 회분은 4%로 측정되었으며, 생성된 Bio-Coal의 수분함량은 4%, 가연분은 88%, 회분은 8%로 나타났다(Fig. 5).

3.5. 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 분석

생성한 Bio-coal의 표면 관찰을 위해 SEM을 사용하였다.

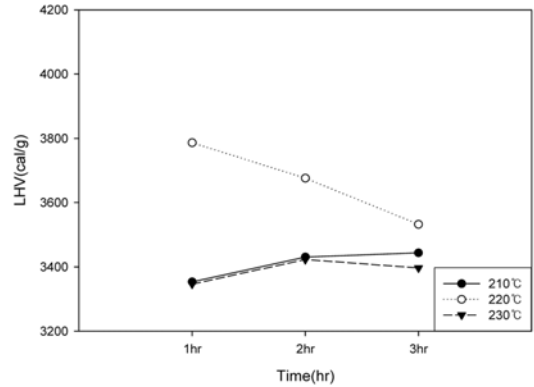
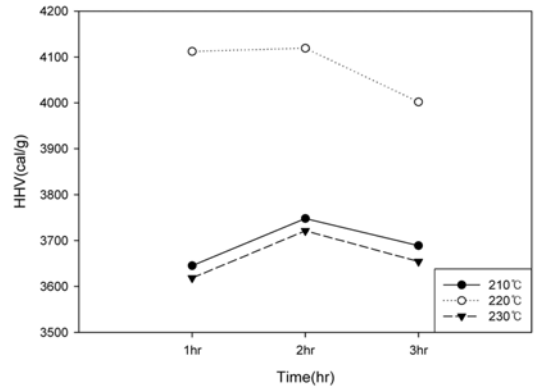


Fig. 4. The result of caloric value of Bio-coal.

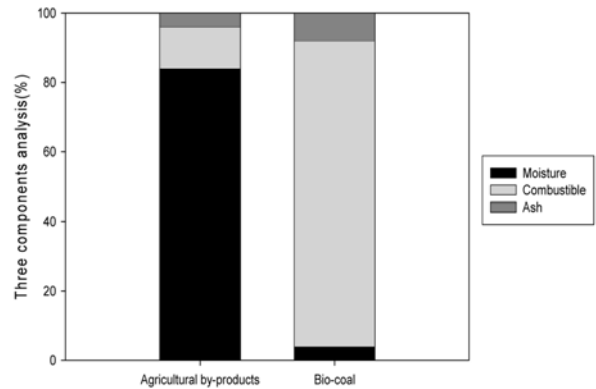


Fig. 5. The components analysis of Agricultural by-products and Bio-coal.

건조시킨 원재료인 농업부산물의 표면은 일정하지 못한 모습을 보였다. 일반적으로 Bio-coal을 형성하게 되면 표면이 구형의 형태를 가지게 된다. 결과적으로, 농업부산물을 반응 시킨 Bio-coal의 표면은 원재료에 비하여 구형의 모양이 많이 보이며 탄화가 잘되었음을 알 수 있다(Fig. 6).

3.6. 중금속 함량

생성된 Bio-coal의 중금속 함량을 알아보기 위한 실험

Table 5. Heavy metals analysis of Agricultural by-products

(Unit: mg/L)

	Cr	Cd	Hg	Pb	As
Standard*	70.0	5.0	0.6	100	5.0
Agricultural by-products	0.5235	0.0615	N.D	0.52875	N.D
210°C	0.549	0.06075	N.D	0.5535	N.D
220°C	0.516	0.0585	N.D	0.5205	N.D
230°C	0.4935	0.06075	N.D	0.49725	N.D

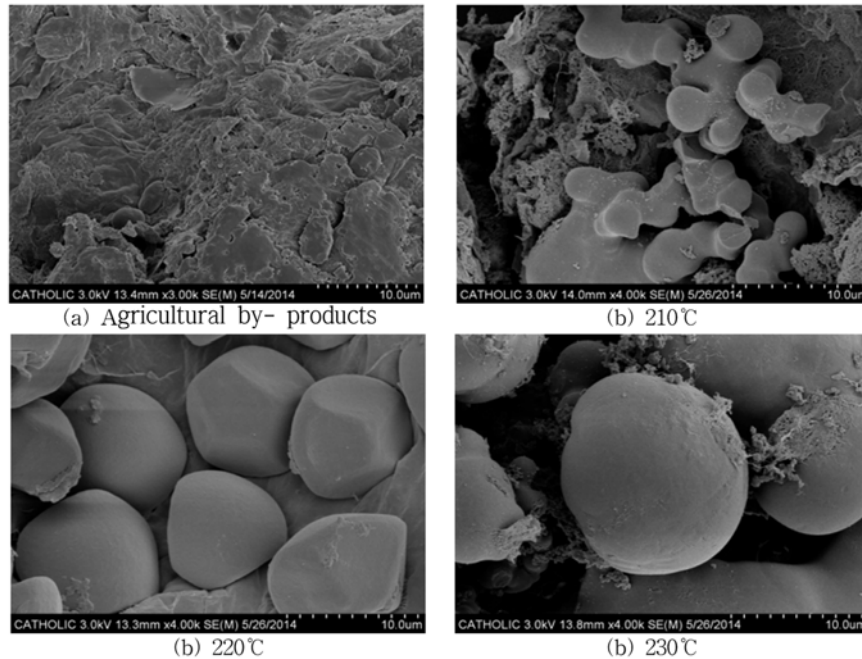


Fig. 6. The scanning electron microscope images of Bio-coal.

을 수행한 결과 바이오고형연료에서 제시한 기준치와 비교하였을 때 전 항목에서 함량을 미달하였으며, 농업부산물 특성상 중금속을 거의 함유하지 않을 것으로 예측한 것과 같은 결과가 나왔다(Table 5).

그러나, 아주 소량의 중금속은 운반이나 생성과정에서 노출되었을 수도 있다고 보여진다.

4. 결 론

본 연구를 통하여 저온 열수가압탄화반응을 이용하여 생성된 Bio-Coal의 특성 평가 연구에 관하여 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1. 농업부산물을 이용하여 생산한 Bio-coal의 생성수율은 230°C, 2시간에서 53.5%의 가장 높은 수율을 보였으며, 수율이 가장 낮은 경우는 220°C, 3시간으로 나타났다. 모든 온도 조건에서 2시간 탄화하였을 때의 생성수율이 가장 높아, 적정 탄화시간은 2시간으로 나타났다.

2. 원소분석결과 탄소의 함량은 평균적으로 46.98%로 나타났으며, 다음으로는 산소가 40.78%로 나타난 반면, 황은 아주 미미한 수치로 발생하였다. 최대탄소의 함량은 57%인 것으로 나타났다,

3. Bio-coal의 바이오매스화를 위한 발열량의 측정 결과 원재료의 발열량은 3,000 kcal/kg로 나타났으며, 생성된 Bio-coal의 발열량은 220°C, 2시간에서 최대 4,200 kcal/kg로 나타났다.

4. 삼성분 분석 결과 원재료의 함수율이 84%인 것에 비하여, 생성된 Bio-coal의 함수율은 3% 이내로 측정되었으며, 가연분의 함량은 원재료보다 Bio-coal의 함량이 6배 가량 높은 수치를 나타내었다.

5. 중금속 함량 측정 결과 크롬, 카드뮴, 수은, 납 및 비소의 함량을 측정한 결과 생성된 Bio-coal의 중금속은 거의 존재하지 않았으며, 바이오고형연료 기준에 모두 부합하였다.

연구 결과 고함수율의 농업부산물로 생성한 Bio-coal은

에너지원으로써의 가치가 있다고 판단되었으며, 추후 실용화를 위한 경제성 연구가 필요할 것이다.

사 사

본 연구는 “2013년 서울시립대학교 교내 학술 지원”으로 지원받은 과제입니다.

References

- Bae, S. and Koh, E., 2011, Lead and Zinc Sorption in Biochar of Cabbage using Hydrothermal Carbonization, *Kor. Soc. Environ. Anal.*, **14**(4), 228-233.
- Baek, Y., 2012, The characteristics of the Bio-char with the food and wood waste, Master's degree dissertation, Department of Environmental Engineering, University of Seoul, 21-22.
- Berge, N.D., Ro, K.S., Mao, J., Flora, J.R.V., Chappell, M.A., and Bae, S., 2011, Hydrothermal Carbonization of Municipal Waste Streams, *Environ. Sci. Tech.*, **45**(13), 5696-5703.
- Choi, C. and Lim, N., 1998, A Study on the Treatment of Vegetables waste, Chung-Ang university, 28-31.
- Choi, Y., 2012, characteristics of the biochar produced from waste biomass for improvement of acidic soils, Kwangwon university, 14-18.
- Gong, M., 2011, A study on Characteristics of Organic Wastes and Resources in the Agricultural & Marine Wholesale Market, University of Seoul, 16-21.
- Kim, H., 2012, A Study on the Characteristics of Biochar with the Sludge Sewage by Low Temperature Hydrothermal Carbonization, University of Seoul, 1-4.
- Kim, U., 2013, Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant Miscanthus, Korea university, 8-16.
- Lee, J., 2007, Production of Fuels from an Agricultural by-Product Biomass, Kongju National University, 16-24.
- Mohan, D., Pittman, C.U., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., Steele, P.H., Alexandre-Franco, M.F., Gomez-Serrano, V., and Gong, H., 2007, Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production, *J. Coll. Interf. Sci.*, **310**(1), 57-73.
- Mustafa K. Hossaina, Vladimir Strezov., 2010, Agronomic properties of wastewater sludge biochar and bioavailability of metals in production of cherry tomato (*Lycopersicon esculentum*), **78**(9), 1167-1171.
- Park, G., 2012, Optimization and Application of Biochar Generated from Swine Manure using Hydrothermal Carbonization, University of Seoul, 28-36.