

용탈처리와 습식 반탄화에 의한 Empty Fruit Bunch의 연료적 특성 향상¹

공 성 호² · 이 형 우² · 이 재 원^{2,†}

Improvement in The Fuel Characteristics of Empty Fruit Bunch by Leaching and Wet Torrefaction¹

Sung-Ho Gong² · Hyoung-Woo Lee² · Jae-Won Lee^{2,†}

요 약

본 연구에서는 팜 부산물인 Empty Fruit Bunch (EFB)의 연료적 특성을 향상시키기 위해 용탈처리와 습식 반탄화를 연속적으로 수행하였다. 용탈처리는 25~90℃에서 5~30분 수행하였으며, 90℃, 10분 조건에서 55.99%의 가장 높은 회분 감소율을 나타냈다. 회분 감소율은 용탈 시간보다 온도에 따라 영향을 받았다. 용탈처리 후 연속적으로 습식 반탄화를 수행하였으며 반응온도 180~200℃, 반응시간 5~40분에서 실시하였다. 연속처리에 의해 규소를 제외한 대부분의 무기성분은 제거되었으며 회분 감소율은 41.05~63.58%로 나타났다. 특히, 염소, 칼륨, 마그네슘, 인 성분은 80% 이상 제거되었다. 용탈처리 후 200℃, 40분에서 습식 반탄화를 수행한 결과 발열량은 원시료(4390 kcal/kg)와 비교하여 7.96% 증가한 4736 kcal/kg를 나타냈다.

ABSTRACT

In this study, sequential leaching and wet torrefaction were performed to improve the fuel characteristics of empty fruit bunch (EFB). Leaching was carried out at 25~90℃ for 5~30 min. The highest ash removal efficiency of 55.99% was achieved when leaching was performed at 90℃ for 10 min. The ash removal efficiency was dependent more on leaching temperature than time. Wet torrefaction was carried out at 180~200℃ for 5~40 min, following the leaching. Most of the inorganic compounds were removed at removal efficiencies of 41.05~63.58% during sequential leaching and wet torrefaction, while silica remained in the biomass. Chloride, calcium, magnesium, and phosphorus showed more than 80% removal efficiencies. The calorific value of EFB increased to 7.96% (4730 kcal/kg) in comparison to the raw material (4390 kcal/kg) when wet torrefaction was performed at 200℃ for 40 min following leaching.

Keywords : empty fruit bunch, leaching, wet torrefaction, ash

¹ Date Received January 28, 2016, Date Accepted March 14, 2016

² 전남대학교 농업생명과학대학 산림자원학부. Department of forest Products and Technology, Chonnam National University, Gwangju 61186, Republic of Korea

[†] 교신저자(Corresponding author): 이재원(e-mail: ljw43376@chonnam.ac.kr)

1. 서 론

전 세계적으로 기후변화 대응과 에너지 절약을 위해 대체에너지의 개발과 보급이 필수적이다. 그중 바이오매스는 광합성에 의한 이산화탄소 흡수효과와 탄소중립 재료로 국제사회에서 인정받고 있으며, 자원순환 측면에서 재생가능한 친환경적인 자원으로 알려져 있다.

국내 신재생에너지 의무 할당제(Renewable Portfolio Standard, RPS)가 2012년에 도입되면서 산림 바이오매스 에너지 수요가 급증하고 있다. 그중 목질계 바이오매스로 생산된 목재펠릿은 연소 시 석유연소에 비해 NO_x, SO₂ 배출량은 1/12, CO₂ 배출량은 약 1/27의 저감 효과를 가지는 것으로 알려져 있다(Cho, 2015). 뿐만 아니라 기존의 석탄 화력발전소의 설비 개선을 통해 석탄과 혼합하여 사용할 수 있다는 장점을 가지고 있어 사용이 급증하고 있다(Sung *et al.*, 2013).

하지만 목재펠릿은 보급과 산업화에 있어서 여러 가지 문제점을 지닌다. 지구환경 보존을 위해 무분별한 벌채제한 및 자원 보호정책 등으로 인해 목질자원 공급이 제한되고 있다(Kim *et al.*, 2012). 신재생에너지 의무 할당제가 도입되면서 국내 목재펠릿 생산량은 2013년 6.5만 톤에서 2014년 9.6만 톤으로 약 48% 증가되었고 수입량 또한 2013년 48.4만 톤에서 2014년 184.9만 톤으로 증가되었다. 수입량은 2014년을 기준으로 국내 생산량 보다 약 20배 높게 나타났다(Park *et al.*, 2015; Korea Association of Pellet). 따라서 펠릿 생산을 위해 사용되는 목재를 대체하기 위한 자원개발이 요구된다. 목질자원의 수요와 부족한 목질자원에 대응하고자 다양한 목질계 바이오매스에 대한 관심이 증가하고 있다. 대표적인 것이 오일팜 나무에서 팜유를 생산할 때 발생하는 부산물인 Palm Kernel Shell (PKS)와 Empty Fruit Bunch (EFB)이다.

오일팜 나무는 말레이시아와 인도네시아를 중심으로 재배되고 있으며, 두 나라는 전 세계 팜유 수확면적의 60%를 차지하고 있다. 오일팜 열매(Fresh Fruit Bunch, FFB)에서 20%의 팜유가 생산되며 나머지

80%는 바이오매스 형태로 남게 된다(Cho, 2015; Queiroz *et al.*, 2012). 오일팜 열매 부산물로 EFB, PKS, Palm Kernel Cake (PKC), 종과피섬유(mesocarp fiber) 등이 있다. PKS는 EFB와 비교하여 16.6~20.1 MJ/kg의 높은 발열량을 가지고 있어 그 자체로 활용도가 높다. 이에 따라 PKS는 화석연료를 대체할 수 있어 연료로 그 가치가 증가하고 있으며, 가격 또한 증가하는 추세이다. 하지만 EFB의 높은 함수율(60% 이상)은 발열량에 부정적인 영향을 준다. 그에 따라 EFB 발열량(8.0~18.8 MJ/kg)은 PKS보다 상대적으로 낮다. 따라서 최초 함수율이 높은 EFB 활용에 대한 연구가 필요하다(Cho, 2015; Ahn *et al.*, 2014).

EFB는 목질계 바이오매스 부산물로 평균 50% 이상의 셀룰로오스를 함유하고 있어 고품연료로 활용 가능성이 높다. 하지만 EFB는 높은 수분함량과 회분함량 때문에 직접 고품연료로 활용하기에 적합하지 않으므로 이러한 문제점을 해결하기 위해 특별한 처리방법(용탈처리와 습식 반탄화)이 고려되어야 한다.

일반적으로 용탈은 일부 무기성분의 제거효과와 세척작업을 통한 이물질제거 효과를 가진다. 용매는 주로 증류수를 사용하며, 증류수로 제거되지 않는 무기성분을 제거하기 위해 최근 증류수에 산을 혼합한 용매가 개발되고 있다(Chin *et al.*, 2015).

반탄화는 크게 건식 반탄화(dry torrefaction)와 습식 반탄화(wet torrefaction)로 나뉜다. 건식 반탄화는 무산소 또는 질소 환경에서 비교적 낮은 온도(200~300℃)로 1시간 이내 처리하는 것이 일반적이다. 이에 따라 바이오매스는 수분 및 수산기 제거로 소수성 성질을 가지며, 상대적으로 탄소함량이 증가하여 발열량이 향상된다. 건식 반탄화는 바이오매스에 포함된 수분제거와 동시에 발열량 향상 효과를 가진다. 하지만 건식 반탄화는 증량감소율에 따른 회분함량이 상대적으로 증가하며, 회분은 펠릿 연소 시 부정적인 영향을 주어 회분함량이 높은 바이오매스는 건식 반탄화에 부적절하다(Song *et al.*, 2015). EFB는 목재보다 회분함량이 높으며, 오일을 생산한 후 바이오매스 내에 오일 및 추출물을 포함하고 있어 균일

한 연료 특성을 부여하지 못한다. 이에 대응하여 제시된 방법이 습식 반탄화이다. 습식 반탄화는 촉매를 사용하지 않고 증류수만을 이용하고 건식 반탄화와 비교하여 상대적으로 낮은 온도(180~260℃)에서 1시간 이내로 처리하는 것이 일반적이다(Lynam *et al.*, 2011). 일부의 휘발성 물질과 무기성분 제거로 상대적으로 탄소함량이 증가하여 발열량이 향상된다. 선행연구에 의하면 습식 반탄화는 회분의 구성 성분 중 일부 무기성분을 제거하여, 회분함량을 감소시키는 것으로 알려져 있다(Kambo and Detta, 2015; Bach *et al.*, 2016).

본 연구에서는 오일팜 나무에서 팜유를 생산할 때 발생하는 부산물인 EFB를 이용하여 무기성분 제거를 위한 최적의 용탈조건과 용탈의 유무에 따라 습식 반탄화 효과를 확인하고자 한다. 최종적으로 용탈 처리와 습식 반탄화의 연속처리에 의한 EFB 연료적 특성 향상을 확인하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

본 연구에서는 말레이시아에서 팜유 추출 후 발생된 부산물인 Empty Fruit Bunch (EFB)를 (주)젠닥스로부터 제공받아 공시재료로 사용하였다. EFB는 10% 내외로 기건한 후 5 mm 이하로 분쇄하여 사용하였다.

2.2. 용탈처리

EFB 내의 잔존하는 이물질 및 무기성분을 제거하기 위해 EFB를 증류수(1 : 30 w/w)와 혼합하여 water bath에서 25, 60, 90℃ 조건으로 5, 10, 30분 동안 150 rpm으로 교반하였다. 용탈된 고형바이오매스를 여과하여 분리한 후 보관하였다.

2.3. 습식 반탄화

용탈 처리한 EFB를 증류수와 혼합하여(1 : 8 w/w) 회전식 반응기에서 180, 190, 200℃ 조건으로 5, 10,

20, 40분 동안 150 rpm으로 교반하면서 습식 반탄화를 수행하였다. 목표온도 도달 후 반응시간을 측정하였으며, 반응이 종료된 후 반응기는 100℃ 이하로 냉각시켜 고형바이오매스와 액상가수분해산물로 분리하여 보관하였다.

2.4. 회분 및 원소분석

바이오매스 회분함량은 기존의 방법(TAPPI Standard Method T211-om-02)을 변형하여 775 ± 25℃의 온도에서 6시간 동안 연소시켜 측정하였다. 원소분석은 원소자동분석기 CHN-S (Automatic Elemental Analyzer, Flash 2000)로 측정하였다. 산소의 함량은 식(1)에 의해 계산하였다(Cho *et al.*, 2014).

$$O(\%) = 100 - (C + H + N + S + ash) \dots\dots\dots (1)$$

2.5. 발열량 분석

습식 반탄화 전후 고형바이오매스의 발열량 변화를 관찰하기 위해 열량계(Automatic Isoperibol Calorimeter, Parr 6400, USA)로 측정하였다. 중량감소율과 발열량을 고려한 에너지수율, 에너지밀도를 식(2), (3), (4)에 의해 계산하였다.

$$Mass\ yield(\%) = \frac{M_w}{M_o} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

where M_o and M_w are the mass of solid before and after wet torrefaction.

$$Energy\ yield(\%) = \frac{E_w}{E_o} \times Mass\ yield(\%) \dots\dots\dots (3)$$

where E_o and E_w are the specific energy content of solid before and after wet torrefaction.

$$Energy\ densification = \frac{Energy\ yield(\%)}{Mass\ yield(\%)} \dots\dots\dots (4)$$

2.6. 무기성분 분석

바이오매스에 존재하는 무기성분 분석은 ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer, OPTIMA 7300 DV), IC (Ion Chromatography, DX-600)로 측정하였다.

2.7. 액상가수분해산물 분석

액상가수분해산물에 포함된 당(글루코스, 자일로스, 자일로 올리고머)과 푸르푸랄, 아세트산, 5-hydroxymethyl furfural (HMF), 포름산은 HPLC (Waters e2695, USA)를 이용하여 분석하였다. Aminex 87 H column (300 × 7.8 mm, BIO-RAD)과 Refractive index detector (Waters 2414, USA)를 사용하였다. 이동상으로 5 mM H₂SO₄를 사용하였으며 flow rate는 0.6 ml/min으로 55분 동안 분석하였다. 분석용 시료는 0.45 µm filter를 통과시켜 적절한 희석 배율을 적용하여 분석을 실시하였다. 액상가수분해산물에 포함되어있는 Total Phenolic Compounds (TPC)의 함량은 Folin-Ciocalteu's reagent 방법으로 UV spectrophotometer (SHIMADZU, Japan)를 사용하여 측정하였다(Jeong *et al.*, 2013).

3. 결과 및 고찰

3.1. 용탈처리에 의한 바이오매스 회분함량 변화

용탈처리는 바이오매스를 세척함으로써 이물질 제거효과를 얻을 수 있다. 선행연구에 따르면 EFB를 세척하는 것과 세척하지 않은 것의 회분함량 차이가 발생했으며, 회분함량은 세척 전 12.79%에서 세척 후 4.75%으로 62.86% 감소율을 나타냈다(Kim *et al.*, 2012). 거대역새 분말의 경우 90℃에서 2시간 증류수로 처리했을 때 약 30% 회분 감소율을 나타냈다(Kim *et al.*, 2013). 이것은 회분에 포함된 무기성분 중 일부가 제거되면서 나타난 결과로 판단된다. 본 연구에서 용탈 온도와 시간에 따른 회분함량은

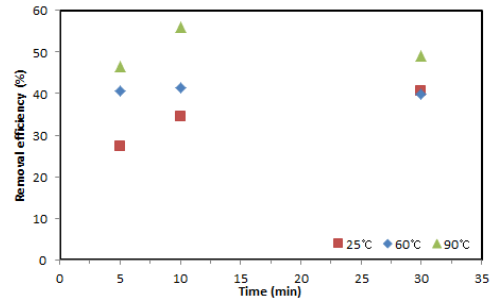


Fig. 1. Removal efficiency of ash in a empty fruit bunch by leaching time and temperature.

1.58~2.61%로 나타났으며, 그 결과는 Fig. 1과 같다. 온도가 증가함에 따라 무기성분이 제거되는 경향을 나타냈으며, 27.30~55.99%의 높은 감소율을 나타냈다. 하지만 시간에 따른 영향은 크지 않았으며, 용탈시간 90℃, 10분에서 최대 감소율을 나타냈다. 회분함량은 반응시간보다 반응온도에 영향을 받았음을 확인하였다. 이는 기존의 연구결과와 일치하였다(Cho *et al.*, 2014). 90℃, 10분 조건에서 최대 회분 감소율(55.99%)을 보였으며, 용탈처리가 무기성분 제거에 효과적이었다. 무기성분 제거 효율과 경제적 측면을 고려할 때 60℃, 5분을 최적의 용탈처리 조건으로 정하였다.

3.2. 습식 반탄화에 의한 바이오매스의 연료적 특성 변화

습식 반탄화 전후 EFB에 대한 회분, 중량감소율, 발열량 결과는 Table 1에 나타냈다. 습식 반탄화 후 회분함량은 1.18~1.91%로 원시료와 비교했을 때 41.05~63.58% 감소하였다. 용탈의 유무에 따라 습식 반탄화 효과의 차이를 나타냈으며, 용탈처리 없이 원시료를 습식 반탄화(180℃-5분, 180℃-10분)한 결과 회분함량은 1.88~1.97%로 나타났다. 같은 조건에서 용탈처리 후 습식 반탄화를 수행했을 때 회분함량은 1.28~1.42%로 용탈처리 후 연속적인 습식 반탄화에 의해 높은 회분제거 효과를 나타냈다. 뿐만 아니라 바이오매스 중량감소율도 용탈처리와 습식 반탄화를 연속적으로 수행했을 때 상대적으로 높았

Table 1. Fuel characteristics of empty fruit bunch by leaching and wet torrefaction

Treatment condition	Ash (%)	Degradation rate (%)	Calorific value (kcal/kg)	Energy yield (%)	Energy density	
Control	3.24 (0.34)	-	4389 (11.99)	-	-	
Leaching	2.73 (0.18)	-	4386 (12.43)	-	-	
Leaching and wet torrefaction	180℃ 5 min	1.28 (0.05)	15.32 (1.60)	4476 (18.32)	86.42	1.02
	180℃ 10 min	1.42 (0.11)	19.07 (1.90)	4485 (13.41)	82.76	1.02
	180℃ 20 min	1.18 (0.11)	23.77 (1.78)	4507 (14.98)	78.32	1.03
	180℃ 40 min	1.28 (0.35)	26.08 (0.97)	4538 (2.53)	76.48	1.03
	190℃ 5 min	1.37 (0.08)	22.40 (2.07)	4485 (12.13)	79.33	1.02
	190℃ 10 min	1.46 (0.28)	23.69 (1.10)	4500 (6.29)	78.29	1.03
	190℃ 20 min	1.19 (0.07)	28.81 (0.69)	4562 (10.17)	74.03	1.04
	190℃ 40 min	1.40 (0.40)	30.55 (1.72)	4617 (12.56)	73.11	1.05
	200℃ 5 min	1.91 (0.41)	27.99 (0.46)	4518 (0.36)	74.16	1.03
	200℃ 10 min	1.66 (0.29)	29.79 (1.84)	4546 (11.62)	72.77	1.04
	200℃ 20 min	1.81 (0.28)	31.54 (1.76)	4649 (5.51)	72.56	1.06
	200℃ 40 min	1.42 (0.06)	32.71 (1.33)	4736 (14.95)	72.64	1.08
	Wet torrefaction	180℃ 5 min	1.88 (0.13)	13.63 (1.24)		
180℃ 10 min		1.97 (0.35)	16.61 (0.87)			

* The parentheses contains the standard deviation with the analysis repeated three times.

으며, 이것은 용탈처리가 회분제거 및 습식 반탄화에 긍정적인 효과를 나타내고 있음을 의미한다.

습식 반탄화 정도가 증가할수록 중량감소율과 발열량은 상대적으로 증가하였다. 중량감소율은 200℃, 40분 조건에서 최대 32.71%를 나타냈으며, 발열량은 모든 반응조건에서 국내 바이오 고형연료제품 (Biomass-Solid Refuse Fuel, BIO-SRF) 품질기준 (≥ 3000 kcal/kg)을 충족하였다. 뿐만 아니라 목재 펠릿규격 1등급(≥ 4300 kcal/kg)에 상회하는 값을 나타냈다. 최근 첨가제를 혼합하여 고형연료 품질을 향상시키는 연구가 이루어지고 있다. 그중 목재 펠릿 제조 시 첨가제로 목타르 10%를 첨가한 경우 4800 kcal/kg의 발열량을 나타냈으며, 미첨가(4630 kcal/kg)했을 때보다 3.7% (170 kcal/kg) 증가한 것으로 알려졌다(Ahn and Lee, 2014). 첨가제를 혼합하였을 때 발열량 증가와 비교하여 습식 반탄화 시 원시료(4390 kcal/kg)에 비해 7.96% (346 kcal/kg) 증가한 4736 kcal/kg을 나타내고 있어 첨가제를 혼합하는 것보다 높은 발열량 증가율을 나타냈다. 이는 습식 반탄화 후 바이오매스 내에 일부 휘발성물질 제거로 인

해 상대적으로 고정탄소 함량의 증가와 헤미셀룰로오스의 일부가 분해되어 셀룰로오스와 리그닌의 함량이 상대적으로 증가하여 발열량이 향상되었다(Chen *et al.*, 2012; Bach *et al.*, 2015). 하지만 헤미셀룰로오스 분해에 따른 중량감소는 원료가 가지는 에너지의 손실을 의미하기 때문에 습식 반탄화 효율은 중량감소를 고려한 에너지수율로 비교할 수 있다. 에너지수율을 비교한 결과 상대적으로 낮은 습식 반탄화 조건에서 80% 이상의 수율을 나타냈으며, 200℃, 20분 조건에서 72.56%로 가장 낮은 수율을 나타냈다. 이것은 중량감소가 발열량 증가 보다 촉진되어 나타난 것으로 사료된다(Pala *et al.*, 2014). 전반적인 에너지밀도는 1.02~1.08로 효율적인 에너지원으로 판단된다(Cho *et al.*, 2014). 에너지밀도는 온도와 시간에 비례하여 증가하였으며, 상대적으로 높은 온도에서 반응시간의 영향을 받고 있음을 확인하였다. 회분함량과 중량감소율(25~30%)을 고려하여 180℃-40분, 190℃-20분, 200℃-5분 조건을 선택하여 원소분석 및 무기 성분 분석을 실시하였으며, 시간에 대한 영향을 확인하고자 주어진 온도에서 시간에 따라 분석하였다.

Table 2. Elemental analysis of empty fruit bunch by leaching and wet torrefaction

Condition	Elemental composition (wt%)					
	C	H	O	N	S	
Control	43.35	6.09	46.75	0.45	0.12	
Leaching	45.61	6.07	45.09	0.35	0.16	
Leaching and wet torrefaction	180℃ 5 min	46.52	5.74	45.44	0.36	0.41
	180℃ 20 min	47.47	5.71	44.96	0.48	0.19
	180℃ 40 min	48.00	6.10	44.13	0.38	0.11
	190℃ 5 min	47.00	5.78	45.40	0.31	0.14
	190℃ 20 min	47.12	5.87	45.26	0.41	0.15
	190℃ 40 min	48.25	5.73	44.08	0.39	0.15
	200℃ 5 min	46.82	6.01	44.73	0.40	0.13
	200℃ 20 min	48.74	5.85	43.10	0.39	0.12
	200℃ 40 min	49.91	5.88	42.23	0.46	0.11

Table 3. Elemental composition of empty fruit bunch depending on countries and regions

Source of empty fruit bunch				Elemental composition (wt%)					
				C	H	N	S	O	
Malaysia	North east	Kelantan	Uemura <i>et al.</i> , 2011	45.53	5.46	0.45	0.04	43.40	
			Sabil <i>et al.</i> , 2013	44.60	5.48	0.37	0.18	49.37	
	South west	Perak	Chan <i>et al.</i> , 2015	43.62	4.03	1.96	0.17	50.22	
			Selangor	Idris <i>et al.</i> , 2015	44.03	6.40	1.65	0.17	47.75
				This study	43.35	6.09	0.45	0.12	46.75
Indonesia	This study			43.51	6.01	0.74	0.16	45.30	

3.3. 바이오매스의 원소분석

습식 반탄화 전후의 EFB에 대한 원소분석 결과는 Table 2와 같다. 습식 반탄화 전 EFB의 탄소함량은 원시료, 용탈처리 바이오매스에서 각각 43.35%, 45.61%로 나타났으며, 용탈처리로 일부 무기성분이 제거되어 탄소함량이 다소 증가하였다(Kim *et al.*, 2013). 습식 반탄화에 의해 탄소함량은 7.31~15.13% 증가하였으며, 시간과 온도에 따라 영향을 받았다. 산소함량은 2.80~9.67% 감소하였으며, 수소함량은 비슷하거나 소량 감소하였다. 습식 반탄화에서 탄소함량의 증가는 무기성분과 일부 휘발성물질이 제거되어 상대적으로 증가한 결과이다(Bach *et al.*, 2016).

습식 반탄화 전후 EFB의 질소 함량은 0.31~0.48%, 황 함량은 0.11~0.41%로 나타났다. 질소, 황

및 염소 등은 고형바이오매스 연료의 품질과 관련하여 대기오염을 유발하는 유해물질로 제한되고 있다. 이들은 연소 중에 질소산화물과 황산화물의 형태로 대기 중으로 방출된다. 국내 바이오 고형연료제품 품질기준에서 황 함량은 0.6% 이하로 제한되고 있다. 따라서 본 연구에서 나타난 용탈처리와 습식 반탄화 연속처리에 의해 얻어진 바이오매스의 황 함량은 바이오 고형연료제품 품질기준에 충족한다(Korea Ministry of Environment, 2014). 하지만 질소와 황 함량은 목재펠릿 품질규격과 비교했을 경우 높은 값을 가지고 있다(Korea forest service, 2015).

이러한 연구 결과에 대한 원인을 확인하기 위해 국가별, 지역별 EFB 원소분석을 비교한 결과를 Table 3에 나타냈다. 질소함량은 0.37~1.96%의 넓은 범위를 나타냈으며, 국가별, 지역별 차이를 보였

Table 4. Changes of inorganic contents in empty fruit bunch by leaching and wet torrefaction (Unit: ppm)

Condition	K	Mg	Fe	Cu	Zn	P	Na	Ca	Si	Cl	
Control	12830.00	890.70	1683.00	9.00	15.60	3329.00	94.50	536.80	141.00	2818.03	
Leaching	4569.00	616.50	819.20	5.10	11.40	1459.00	47.00	485.60	150.50	418.35	
Leaching and wet torrefaction	180℃ 5 min	390.50	146.43	317.97	3.57	4.60	281.17	28.17	549.77	233.47	8.99
	180℃ 20 min	233.17	56.80	408.17	5.67	7.77	279.07	29.67	315.05	283.13	11.29
	180℃ 40 min	232.80	38.20	344.40	4.60	3.50	390.20	18.70	128.10	139.90	6.31
	190℃ 5 min	271.00	71.50	476.40	4.77	9.77	293.57	31.97	458.60	327.27	9.87
	190℃ 20 min	229.70	36.10	326.40	5.20	3.70	422.00	19.20	178.00	198.80	7.19
	190℃ 40 min	212.57	31.10	344.93	7.27	3.47	282.17	33.17	334.35	437.37	11.34
	200℃ 5 min	213.10	35.50	356.80	4.00	4.00	411.30	19.80	118.20	176.00	6.86
	200℃ 20 min	202.63	29.20	340.83	7.07	5.40	282.37	31.87	313.37	395.03	13.86
	200℃ 40 min	197.03	28.40	322.80	7.23	3.83	310.47	33.03	316.03	421.30	11.46

Table 5. Changes of inorganic contents in liquid fraction by leaching and wet torrefaction (Unit: ppm)

Condition	K	Mg	Fe	Cu	Zn	P	Na	Ca	Si	Cl	
Leaching	167.13	0.55	0.60	N.D	N.D	178.30	6.20	0.20	1.45	70.62	
Leaching and wet torrefaction	180℃ 5 min	512.00	52.10	8.20	N.D	N.D	137.20	13.15	72.90	35.85	36.09
	180℃ 20 min	549.00	62.80	13.75	N.D	N.D	140.30	13.80	99.35	43.80	44.87
	180℃ 40 min	592.00	69.10	21.60	N.D	N.D	260.10	8.45	51.80	26.90	45.90
	190℃ 5 min	546.00	61.80	12.30	N.D	N.D	137.30	13.25	97.75	40.10	43.76
	190℃ 20 min	569.00	67.20	19.90	N.D	N.D	260.45	9.05	49.30	25.50	46.00
	190℃ 40 min	557.50	66.65	27.20	N.D	N.D	139.00	13.20	110.60	53.95	51.47
	200℃ 5 min	579.50	66.40	14.65	N.D	N.D	253.50	9.60	65.20	27.10	45.66
	200℃ 20 min	559.50	66.95	25.40	N.D	N.D	137.75	14.30	116.30	53.15	51.62
	200℃ 40 min	563.00	66.70	26.95	N.D	N.D	134.65	13.95	127.05	59.10	43.19

* ND means not detectable.

다. 황 함량은 북동부지역을 제외하고 남서부지역에서 0.17~0.18% 범위의 일정한 함량을 보였다. 인도네시아 또한 0.16%를 나타내 국가별 차이보다는 지역별 차이를 나타냈으며, 이것은 토양이나 수질에 의한 것이라 사료된다. 뿐만 아니라 질소 및 황 함량의 차이는 팜유를 추출 및 정제 과정에서 발생하는 바이오매스 부산물의 품질관리 여부인 것으로 판단된다. 따라서 향후 오일팜 바이오매스 부산물을 고품질 바이오연료 자원으로 활용하기 위해서는 자원 발생 현장에서 제품에 대해 철저한 품질관리와 황과 질소 제거에 대한 연구가 필요하다(Ahn *et al.*, 2014).

3.4. 바이오매스의 무기성분

습식 반탄화 전후 EFB 내의 무기성분 함량을 조사하였다. 무기성분 중 칼슘은 펠릿 연소 시 클링커 (clinker)나 슬래그(slag)를 발생시키는 주요 원인으로 알려졌다. 이것은 또한 발열량에 부정적인 영향을 준다(Ahn *et al.*, 2013). 연소는 철을 부식시켜 펠릿 연소기의 기계적 결함을 유도한다(Lee *et al.*, 2010). 습식 반탄화 전후 EFB의 무기물 분석결과는 Table 4, 5와 같다. 고품질바이오매스에서 주요성분은 칼륨, 인, 염소, 철, 마그네슘 순으로 다량 존재하고 있음을

Table 6. Sugar and inhibitors in hydrolysate during wet torrefaction of empty fruit bunch

(Unit: g/l)

		Glucose	Xylose	Furfural	Xylo-oligomer	Acetic acid	Formic acid	HMF	TPC	pH
Leaching and wet torrefaction	180℃ 5min	N.D	0.40 (0.02)	0.58 (0.02)	5.70 (0.68)	0.46 (0.04)	N.D	N.D	1.30 (0.03)	4.45
	180℃ 10min	N.D	0.54 (0.01)	0.63 (0.01)	6.21 (0.67)	0.60 (0.02)	N.D	N.D	1.40 (0.01)	4.42
	180℃ 20min	N.D	1.03 (0.03)	0.85 (0.01)	7.72 (0.15)	0.82 (0.01)	N.D	N.D	1.82 (0.04)	4.09
	180℃ 40min	N.D	3.10 (0.07)	1.83 (0.03)	5.48 (0.48)	1.24 (0.03)	0.25 (0.03)	0.07 (0.03)	3.01 (0.07)	3.84
	190℃ 5min	N.D	0.75 (0.04)	0.72 (0.02)	8.50 (0.29)	0.71 (0.02)	N.D	N.D	2.26 (0.06)	4.27
	190℃ 10min	N.D	1.50 (0.06)	1.03 (0.03)	9.07 (0.82)	0.93 (0.02)	0.06 (0.02)	N.D	2.81 (0.06)	4.08
	190℃ 20min	N.D	3.32 (0.09)	1.90 (0.01)	6.48 (0.21)	1.18 (0.03)	0.24 (0.02)	N.D	4.16 (0.11)	3.80
	190℃ 40min	N.D	2.44 (0.12)	4.01 (0.08)	N.D	1.71 (0.03)	0.55 (0.02)	0.10 (0.00)	4.74 (0.23)	3.58
	200℃ 5min	N.D	2.34 (0.04)	1.30 (0.04)	8.54 (0.38)	1.06 (0.02)	0.16 (0.03)	N.D	4.60 (0.14)	3.86
	200℃ 10min	N.D	3.99 (0.03)	2.39 (0.10)	2.66 (0.40)	1.36 (0.01)	0.31 (0.03)	N.D	4.82 (0.08)	3.65
	200℃ 20min	N.D	2.08 (0.08)	3.97 (0.13)	N.D	1.79 (0.05)	0.55 (0.02)	0.17 (0.05)	5.56 (0.07)	3.51
	200℃ 40min	0.13 (0.01)	0.63 (0.02)	4.05 (0.13)	N.D	2.15 (0.05)	0.61 (0.02)	0.41 (0.03)	6.11 (0.24)	3.51
Wet torrefaction	180℃ 5min	N.D	0.24 (0.01)	0.54 (0.01)	4.05 (0.04)	0.59 (0.01)	N.D	N.D	1.31 (0.08)	5.21
	180℃ 10min	N.D	0.31 (0.02)	0.59 (0.01)	5.64 (0.06)	0.74 (0.02)	N.D	N.D	1.50 (0.06)	4.60

* The parentheses contains the standard deviation with the analysis repeated three times.

* ND means not detectable.

확인하였으며, 중금속물질은 검출되지 않거나 소량 존재하였다. 이와 같은 결과는 회분을 재사용할 경우 그 범위가 확대될 것이라 판단된다(Sung *et al.*, 2013). 용탈처리 후 무기성분 제거 효율을 살펴보면, 바이오매스 내의 잔존하는 무기성분이 전반적으로 감소하는 경향을 나타냈다. 용탈과정에서 칼륨, 철, 인, 나트륨, 염소는 50% 이상 감소하였으며, 염소는 85.15%로 가장 높은 감소율을 나타냈다. 용탈처리와 습식 반탄화를 연속적으로 처리하였을 때 대부분의 무기성분이 감소하는 것을 확인하였다. 칼륨, 마그네슘은 습식 반탄화 온도와 시간에 영향을 받았다. 하지만, 다른 무기성분은 습식 반탄화에서 제거되었지만 온도와 시간에 영향을 받지 않았다. 이것은 일정한 온도 이상에서는 무기성분이 충분히 제거될 수 있음을 의미한다. 용탈처리와 습식 반탄화의 연속적인 처리에 의해 염소(99.5~99.78%), 칼륨(96.96~98.46%), 마그네슘(83.56~96.81%), 인(87.32~91.62%)은 대부분 제거되었다. 규소의 경우 습식 반탄화에 의해 소량 제거되었지만 중량감소율에 의해 상대적으로 증가하였다. 용탈과정에서 낮은 감소율을 나타낸 마그네슘과 칼슘은 습식 반탄화에서 각각 96.81%, 77.98%의 높은 감소율을 나타냈으

며, 상대적으로 높은 온도에서 효율적으로 제거됨을 확인하였다. 습식 반탄화 과정에서 아세트산 함량 증가에 의한 pH 감소(Table 6)로 무기성분 제거가 촉진되었을 것으로 사료된다(Chin *et al.*, 2015). 상대적으로 높은 pH에서 제거되는 규소는 용탈처리와 습식 반탄화에서 효과적으로 제거되지 않았다(Chin *et al.*, 2015). 따라서 규소 함량이 적고, 염소, 칼륨, 마그네슘, 인을 다량 함유하고 있는 바이오매스에 용탈처리와 습식 반탄화가 무기성분을 제거하는데 효과적일 것이라 판단된다. 용탈처리 및 습식 반탄화에서 유래된 액상산물에서 무기성분 함량이 증가하는 경향을 보여 대부분의 무기물이 제거되었음을 확인하였다.

3.5. 습식 반탄화 후 액상가수분해산물 분석

습식 반탄화 후 액상가수분해산물 분석결과는 Table 6와 같다. EFB 액상가수분해산물의 주요 성분은 자일로 올리고머로 나타났으며, 190℃, 10분 조건에서 9.07 g/L로 가장 높았다. 이것은 습식 반탄화에 의해 헤미셀룰로오스가 선택적으로 분해되었음을 의미한다(Chen *et al.*, 2012). 습식 반탄화 정도가 증가

할수록 자일로스 함량은 감소하면서 자일로스 최종 분해산물인 푸르푸랄의 함량이 증가하였다. 리그닌 분해산물로 예상되는 TPC는 습식 반탄화 정도가 증가함에 따라 증가하였다. pH는 습식 반탄화 온도와 시간이 증가할수록 감소하였는데 이것은 바이오매스 분해산물에서 유래된 유기산의 축적에 의한 것으로 사료된다(Nurdiawati *et al.*, 2015). 용탈처리 없이 습식 반탄화 액상가수분해산물에서 상대적으로 헤미셀룰로오스 분해산물이 낮은 농도로 검출되었다. 이것은 용탈처리에 의해 바이오매스 가수분해 효율이 증가되었음을 나타낸다.

4. 결 론

본 연구에서 목질자원의 대체자원으로 EFB를 용탈처리, 습식 반탄화하여 고품연료로 활용 가능성을 확인하였다. 연속적으로 용탈처리와 습식 반탄화를 수행하여 무기성분 변화와 바이오매스 연료적 특성 향상을 확인하였다. 용탈처리 조건 60℃, 5분에서 회분함량은 40.67% 감소하였다. 용탈처리 유무에 따라 습식 반탄화의 효과는 차이를 나타냈으며 용탈처리를 할 경우 습식 반탄화에 긍정적인 영향을 주었다. 습식 반탄화에 의해 발열량 증가(7.96%)와 회분함량 감소(63.58%)와 같은 연료적 특성이 향상되었다. 용탈처리와 습식 반탄화로 바이오매스에 포함된 대부분의 무기성분이 제거됨을 확인하였으며, 특히 염소, 칼륨, 마그네슘, 인이 효과적으로 제거되었다. 따라서 EFB의 용탈처리와 습식 반탄화에 의한 고품연료 제조는 목재펠릿을 대신하는 고밀도 고품연료 활용에 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

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 pellets. *Journal of The Korean Wood Science & Technology* 41(6): 475-489.
- Ahn, B.J., Han, G.S., Choi, D.H., Cho, S.T., Lee, S.M. 2014. Assessment of the biomass potential recovered from oil palm plantation and crude palm oil production in Indonesia. *Journal of The Korean Wood Science & Technology* 42(3): 231-243.
- Ahn, B.J., Lee, S.M. 2014. Evaluation the fuel characteristics of wood pellets fabricated with wood tar and starch as an additive. *Journal of The Korean Wood Science & Technology* 42(3): 318-326.
- Bach, Q.V., Tran, K.Q., Skreiberg, Ø., Trinh, T.T. 2015. Effects of wet torrefaction on pyrolysis of woody biomass fuels. *Energy* 88: 443-456.
- Bach, Q.V., Tran, K.Q., Skreiberg, Ø. 2016. Hydrothermal pretreatment of fresh forest residues: Effects of feedstock pre-drying. *Biomass and Bioenergy* 85: 76-83.
- Chan, Y.H., Yusup, S., Quitain, A.T., Tan, R.R., Sasaki, M., Lam, H.L., Uemura, Y. 2015. Effect of process parameters on hydrothermal liquefaction of oil palm biomass for bio-oil production and its life cycle assessment. *Energy Conversion and Management* 104: 180-188.
- Chen, W.H., Ye, S.C., Sheen, H.K. 2012. Hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse via wet torrefaction in association with microwave heating. *Bioresource Technology* 188: 195-203.
- Chin, K.L., H'ng, P.S., Paridah, M.T., Szymona, K., Maminski, M., Lee, S.H., Lum, W.C., Nurliyana, M.Y., Chow, M.J., Go, W.Z. 2015. Reducing ash related operation problems of fast growing timber species and oil palm biomass for combustion applications using leaching techniques. *Energy* 90: 622-630.
- Cho, H.S., Sung, Y.J., Kim, C.H., Lee, G.S., Yim, S.J., Nam, H.G., Lee, J.Y., Kim, S.B. 2014. Study of oil palm biomass resources (part III). *Journal of Korea TAPPI* 46(1): 18-28.
- Cho, H.S. 2015. Exploration of the alternative wood resources for pellets through torrefaction of oil

- palm biomass. M.D. Thesis. Gyeongsang National University, Jinju, Korea.
- Idris, J., Shirai, Y., Anduo, Y., Ali, A.A.M., Othma, M.R., Ibrahim, I., Husen, R., Hassan, M.A. 2015. Improved yield and higher heating value of biochar from oil palm biomass at low retention time under self-sustained carbonization. *Journal of Cleaner Production* 104: 475-479.
- Jeong, S.Y., Lee, H.J., Lee, J.W. 2013. Recovery of catalyst used in oxalic acid pretreatment of empty fruit bunch(EFB) and bioethanol production. *Journal of The Korean Wood Science & Technology* 41(6): 507-514.
- Kambo, H.S., Detta, A. 2015. Comparative evaluation of torrefaction and hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for the production of solid biofuel. *Energy Conversion and Management* 105: 746-755.
- Kim, D.S., Sung, Y.J., Kim, C.H., Kim, S.B. 2012. Effect of pre-treatments on the oil palm EFB fiber. *Journal of Korea TAPPI* 44(6): 36-42.
- Kim, J.Y., Oh, S., Hwang, H., Moon, Y., Choi J.W. 2013. Evaluation of primary thermal degradation feature of *M.sacchariflorus* after removing inorganic compounds using distilled water. *Journal of The Korean Wood Science & Technology* 41(4): 276-286.
- Korea Association of Pellet.
- Korea forest service. 2015. The quality standard of wood pellet.
- Korea ministry of environment. 2014. The quality standard of biomass-solid refuse fuel.
- Lee, J.S., Park, H.H., Yu, J.E. 2010. Stability evaluation on measuring water-soluble chlorid anions from iron artifacts. *Journal of conservation science* 26(4): 337-406.
- Lynam, J.G., Coronella, C.J., Yan, W., Reza, M.T., Vasquez, V.R. 2011. Acetic acid and lithium chloride effects on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 102(10): 6192-6199.
- Nurdiawati, A., Novianti, S., Zaini, I.N., Nakhshinieva, B., Sumidab, H., Takahashi, F., Yoshikawa, K. 2015. Evaluation of Hydrothermal Treatment of Empty Fruit Bunch for Solid Fuel and Liquid Organic Fertilizer Co-Production. *Energy Procedia* 79: 226-232.
- Pala, M.m., Kantarli, I.C., Buyukisik, H.B., Yanik, J. 2014. Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation. *Bioresource Technology* 161: 255-262.
- Park, D.H., Ahn, B.J., Kim, S.T., Lee, J.W., Han, G.S., Yang, I. 2015. Microscopic observation of pellets fabricated with torrefied Larch and Tulip tree chips and effect of Binders on the durability of the pellets. *Korean Chemical Engineering Research* 53(2): 224-230.
- Queiroz, A.G, França, L., Ponte, M.X. 2012. The life cycle assessment of biodiesel from palm oil ("dendê") in the Amazon. *Biomass and Bioenergy* 36: 50-59.
- Sabil, K.M., Aziz, M.A., Lai, B., Uemura, Y. 2013. Effects of torrefaction on the physiochemical properties of oil palm empty fruit bunches, mesocarp fiber and kernel shell. *Biomass and Bioenergy* 56: 351-360.
- Song, D.Y., Ahn, B.J., Gong, S.H., Lee, J.J., Lee, H.W., Lee, J.W. 2015. Production of high-density solid fuel using torrefied biomass of Larch wood. *Journal of The Korean Wood Science & Technology* 43(4): 381-389.
- Sung, Y.J., Kim, C.H., Cho, H.S., Sim, S.W., Lee, G.S., Cho, I.J., Kim, S.B. 2013. Study of oil palm biomass resources (part I). *Journal of Korea TAPPI* 45(1): 13-20.
- Uemura, Y., Omar, W.N., Tsutsui, T., Yusup, S.B. 2011. Torrefaction of oil palm wastes. *Fuel* 90(8): 2585-2591.