

산(acid) 첨가 용매 추출에 의한 폐버섯배지 회분 감소 및 연료특성 변화

이은지[†] · 오도건 · 김선미 · 박은숙 · 위성국*

(주)유니바이오

503-050 광주광역시 남구 방림동 546-3

*(주)프라임에텍

503-330 광주광역시 남구 진월동 광주대학교 창업보육센터 505호

(2009년 12월 30일 접수, 2010년 2월 23일 채택)

Ash Reduction and the Change of Fuel Properties for Spent Mushroom Substrates by Acid Solution Extraction

Eun-Jee Lee[†], Doh-gun Oh, Sun-Mee Kim, Eun-Suk Park and Sung-Gook We*

Unibio Corporation, 546-3, 2F, Bangnim-dong, Nam-gu, Gwangju 503-050, Korea

Primeetech Inc, Unibio Corporation, Gwangju Univ, Incubator Center 505, Jinwol-dong, Nam-gu, Gwangju 503-330, Korea

(Received 30 December 2009; accepted 23 February 2010)

요 약

농산폐기물인 폐버섯배지의 목재 펠릿 연료화 가능성을 탐색하기 위하여 국내 발생량이 가장 많은 새송이버섯, 팽이버섯, 느타리버섯 폐배지를 대상으로 산(acid) 첨가 용매추출에 의한 회분감소 실험을 수행하였고 이에 따른 연료특성 변화를 탐색하였다. 새송이버섯 폐배지는 초산 2%(w/w), 무수구연산 1%(w/w) 첨가군, 액비 1:8, 추출온도 55 °C, 추출시간 180분의 추출조건에서 무처리군의 회분함유량 8.81%(w/w), 발열량 3,958.3 kcal/kg 대비 각각 3.33%(w/w), 4,219.2 kcal/kg로 성능을 극대화시킬 수 있었으며, 팽이버섯 폐배지는 초산 3%(w/w), 무수구연산 1%(w/w) 첨가군, 액비 1:8, 추출온도 65 °C, 추출시간 180분의 추출조건에서 무처리군의 회분함유량 14.91%(w/w), 발열량 4,190.3 kcal/kg 대비 각각 4.07%(w/w), 4,627.6 kcal/kg로 성능이 극대화되었으며, 느타리버섯 폐배지는 초산 1%(w/w), 무수구연산 1%(w/w) 첨가군, 액비 1:7, 추출온도 65 °C, 추출시간 180분의 추출조건에서 무처리군 대비 회분함유량이 3.31%(w/w)에서 0.59%(w/w)로 감소효과가 극대화되었고 발열량은 4,558.6 kcal/kg 대비 4,216.2 kcal/kg로 감소효과가 최소화됨으로써 성능이 극대화되었다.

Abstract – The ash reduction effects and fuel property changes of spent mushroom substrates by acid solution extraction, and the production possibilities of wood pellet fuel using them were studied. The ash weight of spent *Pleurotus eryngii* substrates was reduced from 8.81%(w/w) to 3.33%(w/w), and calorific value was increased from 3,958.3 kcal/kg to 4,219.2 kcal/kg when extracted with a mixture of Acetic acid 2%(w/w) and Anhydrous citric acid 1%(w/w) in condition of liquid ratio 1:8, extraction temperature 55 °C and extraction time 180 min. The ash weight of spent *Flammulina velutipes* substrates was reduced from 14.91%(w/w) to 4.07%(w/w), and calorific value was increased from 4,190.3 kcal/kg to 4,219.2 kcal/kg when extracted with a mixture of Acetic acid 3%(w/w) and Anhydrous citric acid 1%(w/w) in condition of liquid ratio 1:8, extraction temperature 65 °C and extraction time 180 min. The ash weight of spent *Pleurotus ostreatus* substrates was reduced from 3.31%(w/w) to 0.59%(w/w), and the smallest reduction was in calorific value from 4,558.6 kcal/kg to 4,216.2 kcal/kg when extracted with a mixture of Acetic acid 1%(w/w) and Anhydrous citric acid 1%(w/w) in condition of liquid ratio 1:8, extraction temperature 65 °C and extraction time 180 min.

Key words: Spent Mushroom Substrate, Wood Pellet, Acid Solution Extraction, Ash Reduction, Solid Fuel

1. 서 론

고유가와 교토의정서에 의한 기후변화 대처가 절실한 상황에서 저비용의 신재생에너지 생산 및 조기 성과창출, 온실가스 감축을 위해

폐자원 및 바이오매스 에너지에 대한 관심이 고조되고 있으며, 이의 일환으로 각국에서 가축분뇨 자원화, 농산 바이오매스 에너지화 및 바이오디젤 생산, 수산 및 해양 바이오매스 에너지화, 산림 바이오매스 에너지화 등이 추진되고 있다.

산림 바이오매스 에너지화 부문에서 북미와 유럽을 중심으로 가장 활성화되고 있는 분야가 미활용 목재 및 부산물을 이용한 목재펠

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: lanox@unibio.co.kr

릿연료 산업으로 2006년도 북미지역에서는 80개 이상의 제조업체들이 연간 230만톤의 목재펠릿을 생산하고 있으며, 유럽에서는 300개 이상의 업체가 연간 총 450만톤의 펠릿을 생산하고 있다[1]. 목재 펠릿은 제제 부산물 또는 숲가꾸기 산물 등을 톱밥으로 파쇄한 후 압축해 만든 목재연료를 지칭하는 것으로 기존 목재연료와 비교해 밀도를 약 3배정도 압축해 단위 부피당 발열량을 증가시키고 형태와 크기를 일정하게 해 정량공급이 가능하며 목재성분인 리그닌이 접착제 역할을 해 별도의 첨가제를 사용하지 않고 석탄이나 무정형 목재연료 대비 일산화탄소 및 분진배출량이 적어 친환경 연료로 평가받고 있으며, 연료비가 2009년 7월 기준 경유의 57%, 보일러 등유의 85% 수준인 대체 에너지이다[2].

그러나 목재펠릿의 원재료인 톱밥은 최근 유럽 및 북미에서 목재펠릿의 수요가 급증하면서 원활한 공급이 이루어지지 않고 있으며, 2008년 목재자급률이 11.6% 수준이고[3], 2009년 수요의 70%를 수입에 의존하고 있는 국내의 경우 향후 톱밥 공급에 어려움이 가중될 것으로 전망된다. 또한 국내에서는 서로 다른 다양한 수종들이 소량씩 소비되고 있어 가공이후 발생하는 목재 폐기물의 성상과 품질이 매우 다를 수밖에 없고 향후 목재펠릿연료가 본격적으로 활용되는 시기에는 국내 산지에 자생하고 있는 수목(간벌재)과 잔가지, 초본류와 농산폐기물 또한 원료로 사용될 것으로 전망된다. 따라서 불균질한 원료를 효과적으로 고품질의 펠릿 연료로 생산할 수 있는 기술과 시스템 개발 및 톱밥을 대체할 수 신규 바이오매스 자원의 발굴 및 관련기술의 개발이 절실히 요구되고 있다[1].

폐버섯배지란 버섯을 생산하고 남은 버섯의 배지를 말하며, 구성 성분은 재배버섯의 종류별로 다소 차이가 있으나 일반적으로 톱밥, 비트펄프, 볏짚, 미강, 콘코프(옥수수대 분말), 폐면 등이 일정비율로 구성되어 있고 2005년 기준 발생량이 약 78만 M/T인 풍부한 폐버섯 오매스자원이다. 현재 폐버섯배지는 여러 가지 방법으로 재활용되고 있고 효율적 이용을 위하여 다양한 연구가 이루어지고 있으며, 구체적으로 유기농업과 원예농업에 있어서 퇴비로의 이용[5], 수질개선에의 이용[6], 사료로의 이용[7] 등이 있으나 연료로써 이용하기 위한 연구는 Ryu 등[8]의 연구가 유일하다.

Chae와 Kim[9]에 의하면 팽이버섯균에 의한 수확 전후 리그닌(Lignin) 함량의 변화는 극히 미세하며 약간의 홀로셀룰로오스(Holocellulose) 함량의 감소현상이 나타나고 있으나, 팽이버섯균의 1주기 수확까지의 분해작용은 목질셀룰로오스의 구조나 함량에 있어 큰 변화를 일으키지 않는다고 보고하고 있어 폐버섯배지를 이용하여 목재펠릿연료를 제조할 수 있는 가능성은 높을 것으로 전망된다.

폐버섯배지를 목재펠릿연료원료로 사용하는데 있어서 가장 큰 걸림돌은 오염물질로서 폐버섯배지의 전처리를 통한 청정에너지화가 필요하다. 재배버섯의 종류별로 차이는 있으나 폐버섯배지에 함유되어 있는 오염물질중에서 가장 많은 비중을 차지하고 있는 것이 회분이다. 외국과 비교해서 국내에서 발생하는 새송이, 느타리, 팽이버섯 배지는 회분 함량이 10% 내외로 분쇄과정이 필요 없고 발생량

이 풍부하여 사료로서의 이용가치가 상대적으로 높다고 보고하고 있으나[4], 국립산림과학원에서 2009년에 고시한 목재 펠릿 품질규격은 등급에 따라 회분 함유량이 0.7~6.0%로 규정되어 있고 함유 회분의 약 80%는 사용중에 보일러벽과 튜브 표면에 용착하여 열전달을 방해하고 결과적으로 발전효율을 저하시키며, 20%는 비산재로 배출되어 대기오염의 주원인이 되는 것으로 보고되고 있으므로[10], 폐버섯배지를 목재 펠릿 원재료로 이용하기 위해서는 회분함유량을 획기적으로 감소시킬 수 있는 연구가 반드시 선행되어야 한다.

따라서 본 연구에서는 국내에서 발생량이 가장 많은 새송이, 느타리, 팽이버섯 배지를 이용한 목재 펠릿 생산 가능성 탐색을 위해 비가공 폐버섯배지 발열량 및 회분이 국립산림과학원 고시 목재펠릿 품질규격에 부합하는지를 탐색하는 한편, 산(acid) 처리에 의한 회분 감소효율 극대화 조건 도출, 산(acid) 처리가 구성원소와 발열량에 미치는 영향 등 연료 특성에 미치는 영향에 대한 연구를 체계적으로 수행하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

본 연구에 사용된 폐버섯배지는 새송이는 전라남도 장성군 소재 백양사 농협 버섯사업소에서, 팽이는 전라남도 나주시 노안면 소재 호남버섯영농조합법인, 느타리는 전라북도 김제시 백구면 소재 농업개발연구소에서 각각 수거하여 5℃ 냉장보관하면서 사용하였다. 폐버섯배지는 분쇄기로 분쇄하여 체눈크기 3.35 mm의 표준망체로 분리하여 사용하였으며 수거된 각 폐버섯배지의 화학분석, 원소분석 및 발열량 분석결과를 Table 1과 2에 나타내었으며, 주요 무기물구성비를 석탄과 비교하여 Table 3에 나타내었다. 폐버섯배지의 회분 농도는 국립산림과학원고시 목재펠릿 품질 규격 1등급 기준인 함유

Table 1. Proximate and analysis of raw spent mushroom substrates

Spent mushroom substrates	Moisture	Ash*	Lignin**	Holocellulose**
Pleurotus eryngii	53.3	8.81	39.91	63.27
Flammulina velutipes	57.8	14.91	32.45	59.29
Pleurotus osteratus	66.3	3.31	25.35	75.36

*Humidity Content 10%(w/w)

**Humidity Content 2%(w/w)

Table 2. Ultimate analysis of raw spent mushroom substrates

Spent mushroom substrates	Ultimate analysis(wt%)				Calorific value (kcal/kg)
	C	H	N	S	
Pleurotus eryngii	42.86	5.88	2.14	0.71	3958.3
Flammulina velutipes	38.83	5.58	1.44	0.38	4190.3
Pleurotus osteratus	45.23	6.16	0.77	N/D	4558.6

Table 3. Inorganic contents of raw coal and spent mushroom substrate

	Si	Al	Fe	Ca	K	P	Mn
Pleurotus eryngii	3,000	5,000	1,352	48,420	67,020	15,540	279
Flammulina velutipes	5,820	7,700	3,547	149,040	172,200	48,540	777
Pleurotus osteratus	908	2,900	172	4,903	57,460	17,110	181
Raw coal	24,800	12,300	3,383	437	464	86	13

을 10% 기준으로 새송이버섯폐배지(*Pleurotus eryngii*)가 8.81%, 팽이버섯폐배지(*Flammulina velutipes*) 14.91%, 느타리버섯폐배지(*Pleurotus osteratus*)가 3.31%이었으며, 발열량은 새송이 3,958.3 kcal/kg, 팽이 4,190.3 kcal/kg, 느타리 4,558.6 kcal/kg으로 Table 1과 2에서 보는 바와 같이 느타리버섯폐배지의 연료특성이 가장 우수하였다.

폐버섯배지의 회분 감소를 위해 본 실험에 사용된 산 종류는 초산(Duksan Pure Chemical, 99.7%), 무수구연산(Junsei chemical, 99.5%), 불산(Duksan chemical, 50%)이다.

2-2. 추출조건

산(acid) 종류 및 농도에 따른 각 배지의 회분 감소효과를 평가하기 위하여 초산(Duksan Pure Chemical, 99.7%), 무수구연산(Junsei chemical, 99.5%), 불산(Duksan chemical, 50%)을 증류수에 각각 1~5%(w/w) 첨가하여 추출용매를 조성하고 조성된 용매 250 g에 분쇄된 새송이(*Pleurotus eryngii*), 팽이(*Flammulina velutipes*), 느타리(*Pleurotus osteratus*) 버섯폐배지를 각각 50 g 첨가하여 진탕배양기 HB-201SF(한백과학, Korea)를 이용하여 25 °C, 120 rpm으로 24시간 동안 반응시킨 후, 체눈크기 125 μ m의 표준체에 여과하고 열풍건조기 HB-502 M(한백과학, Korea)을 이용하여 55 °C에서 72시간 건조하였으며, 직접회화법에 의해 회분을 분석한 후 함수율을 10%로 환산하여 회분감소효과를 평가하였다.

두종류의 산(acid)을 혼합 첨가하는 경우 상승효과가 나타나는지 여부를 평가하기 위하여 초산(Duksan Pure Chemical, 99.7%), 무수구연산(Junsei chemical, 99.5%), 불산(Duksan chemical, 50%)을 단독으로 처리한 시료중 모든 배지에서 회분감소효과가 가장 좋았던 새송이 2%(w/w), 팽이 3%(w/w), 느타리 1%(w/w)의 초산 처리군에 초산 처리군 다음으로 회분감소효과가 높았던 무수구연산(Junsei chemical, 99.5%)을 1~6%(w/w) 첨가하여 추출용매를 조성하고 조성된 용매 250 g에 분쇄된 새송이(*Pleurotus eryngii*), 팽이(*Flammulina velutipes*), 느타리(*Pleurotus osteratus*) 버섯폐배지를 각각 50 g 첨가하여 진탕배양기 HB-201SF(한백과학, Korea)를 이용하여 25 °C, 120 rpm으로 24시간 동안 반응시킨 후, 체눈크기 125 μ m의 표준체에 여과하고 열풍건조기 HB-502M(한백과학, Korea)을 이용하여 55 °C에서 72시간 건조하였으며, 직접회화법에 의해 회분을 분석한 후 함수율을 10%로 환산하여 회분감소효과를 평가하였으며, 산(acid) 처리가 폐버섯배지의 연료특성에 미치는 영향을 분석하기 위하여 C, H, N, S의 원소분석 및 발열량, 무기물 분석을 수행하였다.

액비변화가 회분감소에 미치는 영향을 평가하기 위하여 세가지 폐버섯배지의 첨가량을 50 g으로 고정하고 회분감소 효과가 가장 좋았던 산(acid) 첨가 용매의 액비를 1:4, 1:5, 1:6, 1:7, 1:8로 변화시켜 진탕배양기 HB-201SF(한백과학, Korea)를 이용하여 25 °C, 120 rpm으로 24시간 동안 반응시킨 후, 체눈크기 125 μ m의 표준체에 여과한 후 열풍건조기 HB-502M(한백과학, Korea)을 이용하여 55 °C에서 72시간 건조하였으며, 직접회화법에 의해 회분을 분석하였고 함수율을 10%로 환산하여 감소효과를 평가하였다.

추출온도와 추출시간이 회분감소에 미치는 영향을 평가하기 위하여 회분감소효과가 가장 우수하였던 산(acid) 첨가 농도와 액비에 의해 조성된 추출용매에 세종류의 배지를 첨가한 후 추출용수조 HB-205W-S4를 이용하여 추출온도 25, 35, 45, 55, 65 °C 추출시간 60분, 120분, 180분, 240분에서 추출한 후 체눈크기 125 μ m의 표준체를 이용하여 여과하였고 여과된 시료를 열풍건조기 HB-502M(한백과학,

Korea)을 이용하여 55 °C에서 72시간 건조하였으며, 직접회화법에 의해 회분을 분석하였고 함수율을 10%로 환산하여 감소효과를 평가하였다.

2-3. 분석

폐버섯배지의 수분은 수분측정기 MB-23(Ohaus, USA), 회분함량은 직접회화법에 의하여 회화로의 온도를 4~5 °C/분의 속도로 250 °C까지 승온하고 60분간 방치한 후 회화로의 온도가 다음 60분간 575 \pm 25 °C가 되도록 승온한 후 120분간 유지하였으며 회화로에서 도가니를 제거하고 5~10분간 대기 중에서 방치한 후, 흡습제가 없는 데시게이터에서 상온까지 냉각시키고 0.1 mg 수준에서 무게를 측정하여 계산하였다. C, H, N, S의 원소분석은 자동원소분석기 vario MACRO (Elementar Analysensysteme GmbH, Germany), 발열량은 자동열량계 AC-350(LECO, USA), 염소 및 무기물 분석은 ED-XRF ARL QUANT'X(Thermo Fisher Scientific, USA)를 이용하여 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 산(acid) 종류와 농도의 영향

액비 1:5, 추출온도 25 °C, 추출시간 24시간의 조건에서 초산(Duksan Pure Chemical, 99.7%), 무수구연산(Junsei chemical, 99.5%), 불산(Duksan chemical, 50%)의 첨가농도에 따른 새송이(*Pleurotus eryngii*), 팽이(*Flammulina velutipes*), 느타리(*Pleurotus osteratus*) 버섯폐배지의 회분함유량 변화는 각각 Fig. 1-3과 같았다.

Fig. 1은 산(acid) 종류 및 농도에 따른 새송이버섯(*Pleurotus eryngii*) 폐배지의 회분함유량 변화를 보여주고 있다. 무수구연산 5%(w/w) 처리군에서 무처리군 회분함유량 8.81% 대비 3.28%가 감소한 5.53%가 함유되어 최대 감소효과를 나타냈으나 초산은 2%(w/w) 이상에서 무수구연산과 불산은 1%(w/w) 이상에서 농도 증가에 따른 유의할만한 수준의 회분감소효과는 관찰되지 않았다. Karen 등 [12]에 의하면 회분 8%의 영국석탄을 대상으로 3시간동안 65 °C에서 불산으로 처리한 후 다시 질산으로 처리하면 0.1% 이하의 회분을 갖는 석탄을 생산할 수 있다고 하였으나 새송이버섯(*Pleurotus eryngii*) 폐배지의 경우 불산 처리군보다는 2%(w/w) 이하의 농도에서 초산 처리군과 무수구연산 처리군의 회분감소효과가 더 좋았다. 이는 Table 3에서 보는 바와 같이 석탄의 경우 Si, Al, Fe의 함유량

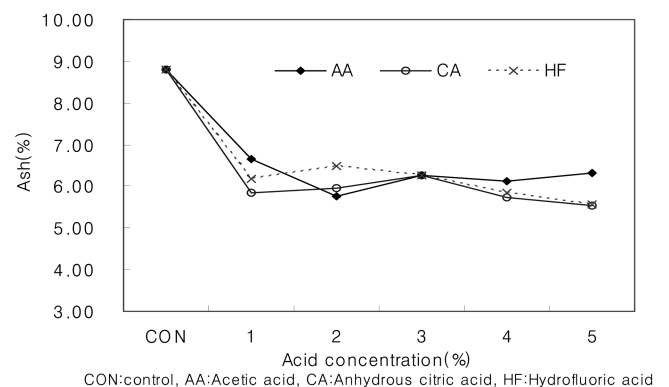


Fig. 1. Ash changes of spent *Pleurotus eryngii* substrates by acid solutions.

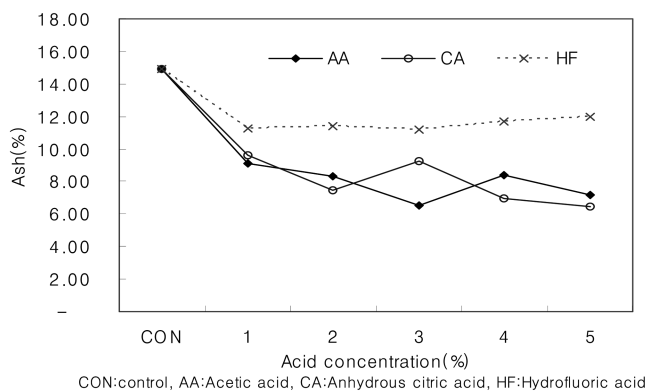


Fig. 2. Ash changes of spent *Flammulina velutipes* substrates by acid solutions.

이 높은 반면, 새송이버섯(*Pleurotus eryngii*) 폐배지의 경우 버섯의 무기물 함유량을 높이기 위하여 배지에 소석회(Lime)를 첨가하여 재배하기 때문에 Ca, K, P의 함유량이 상대적으로 높고 Ca, K의 용해에는 불산보다 초산과 무수구연산이 더 효과적이기 때문인 것으로 판단된다.

팽이버섯(*Flammulina velutipes*) 폐배지의 산(acid) 종류 및 농도에 따른 회분함유량 변화는 Fig. 2와 같았다. 무수구연산 5%(w/w) 처리군에서 무처리군 회분함유량 14.91% 대비 8.49%가 감소한 6.42%가 함유되어 최대 감소효과를 나타내었다. Table 3에서 보는 바와 같이 팽이버섯(*Flammulina velutipes*) 폐배지의 경우 버섯의 무기물 함유량을 높이기 위하여 배지에 폐각을 첨가하여 재배하기 때문에 Ca, K, P의 함유량이 석탄은 물론 세종류의 폐배지에서도 가장 높은 수준이다. Kim[11]에 의하면 초산 3~5%(w/w), 무수구연산 1~3%(w/w)를 첨가한 용매에서 pH 6.8~7.0이 될 때 폐각함유 무기물 용출이 극대화된다고 하였으나, 본 연구에서는 초산은 3%(w/w) 이상에서 무수구연산은 2%(w/w) 이상에서 농도 증가에 따른 유의할만한 수준의 회분감소효과는 관찰되지 않았으며 새송이버섯(*Pleurotus eryngii*) 폐배지와 동일하게 불산 처리군 대비 초산과 무수구연산 처리군이 회분감소에 더 효과적이었다.

Fig. 3은 느타리버섯(*Pleurotus osteratus*) 폐배지의 산(acid) 종류 및 농도에 따른 회분함유량 변화를 보여주고 있다. 초산 1%(w/w) 처리군에서 무처리군 회분함유량 3.31% 대비 2.58%가 감소한 0.73%가 함유되어 최대 감소효과를 보였으나 초산 처리군과 무수구연산

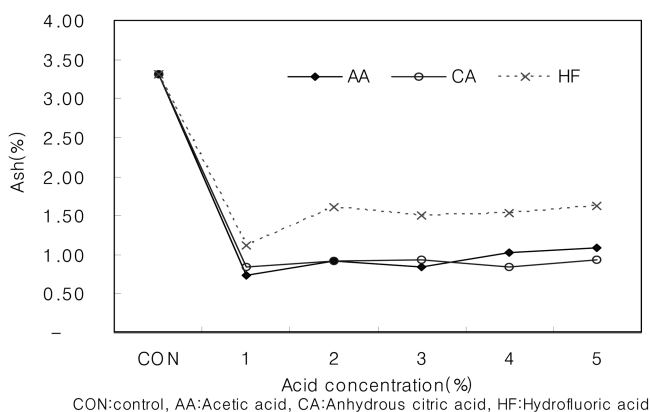


Fig. 3. Ash changes of spent *Pleurotus osteratus* substrates by acid solutions.

처리군의 경우 유사한 수준의 감소효과가 나타났고 새송이버섯(*Pleurotus eryngii*), 팽이버섯(*Flammulina velutipes*) 폐배지와 동일하게 불산 처리군 대비 초산과 무수구연산 처리군이 회분감소에 더 효과적이었으며, 첨가한 세종류의 산(acid) 모두 1% 이상에서 농도 증가에 따른 회분감소효과는 관찰되지 않았다. Table 3에서 보는 바와 같이 느타리버섯(*Pleurotus osteratus*) 폐배지의 경우 무기물 함유량을 높이기 위한 별도의 첨가물은 배지에 첨가되지 않는 것으로 조사되었으나 Ca, K, P의 함유량이 석탄대비 높은 수준으로 새송이와 팽이버섯 폐배지의 경우와 동일하게 불산보다는 초산과 무수구연산 처리군이 Ca, K, P를 용출시키는 데 효과가 있는 것으로 판단된다.

3-2. 산(acid) 혼합첨가의 영향

새송이버섯(*Pleurotus eryngii*) 폐배지의 산(acid) 혼합첨가시 회분 감소효과를 Fig. 4에 나타내었다. 초산 첨가농도를 2%(w/w)로 고정하고 무수구연산을 1~6%(w/w)까지 첨가하였을 때 새송이버섯 폐배지에 대해 초산 2%(w/w) 처리군 대비 추가적인 회분감소효과가 나타나는지에 대한 결과를 나타낸 것이다. 초산에 추가로 무수구연산을 첨가하여 용매를 조성한 경우 회분함유량도 무수구연산 첨가농도에 비례하여 감소하였으나 무수구연산 6%(w/w) 첨가시 회분함유량은 4.77%로 초산 2%(w/w) 단일 첨가군의 5.76% 대비 0.99%의 추가적인 감소효과를 보여 유의할만한 수준의 감소효과는 없다고 판단된다.

Table 4에 산(acid) 혼합 첨가에 따른 종류별 무기물 함유량 변화를 나타내었다. 새송이버섯 폐배지의 주성분인 Ca, K, P, Fe이 현저하게 감소하였으나 무수구연산 2%(w/w) 이상 첨가군에서는 감소비율이 현저하게 줄어드는 것을 알 수 있으며, Si, Al은 감소되지 않았거나 시료에 따라 오히려 증가되는 것을 알 수 있었다. Kim[11]에 의하면 초산 3~5%(w/w)과 구연산 1~3%(w/w)를 혼합 첨가한 경우 굴 폐각이 함유하고 있는 Ca, K, P를 용출시키는 효과를 상승시킨다고 하였으나, 본 연구 결과로 볼 때 초산과 무수구연산의 혼합첨가에 따른 추가적인 회분감소 효과는 미미한 것으로 판단되며, 용매에 첨가되는 산(acid)의 농도는 초산 2%(w/w)에 무수구연산 1~2%(w/w)를 첨가하는 것이 바람직하다고 판단된다.

Fig. 5는 팽이버섯(*Flammulina velutipes*) 폐배지의 산(acid) 혼합 첨가시 회분감소효과를 보여주고 있다. 초산 첨가농도를 3%(w/w)로 고정하고 무수구연산을 1~6%(w/w)까지 첨가하였을 때 팽이버섯 폐배지에 대해 초산 3%(w/w) 처리군 대비 추가적인 회분감소효과가

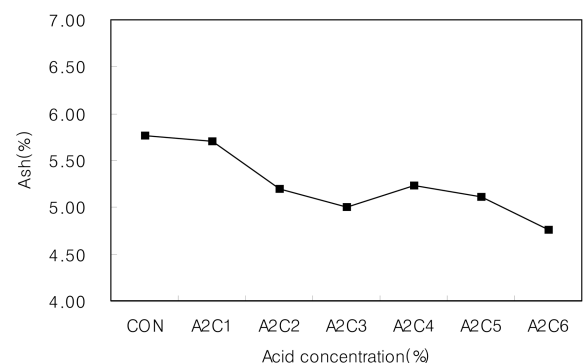


Fig. 4. Ash changes of spent *Pleurotus eryngii* substrates by acetic acid and anhydrous citric acid solutions.

Table 4. Inorganic content changes of spent *Pleurotus eryngii* substrates

	Si	Al	Fe	Ca	K	P	Mn
CON	3,000	5,000	1,352	48,420	67,020	15,540	279
A2C1	3,980	5,900	993	39,113	28,540	9,270	116
A2C2	3,170	4,100	847	35,335	24,890	7,980	109
A2C3	3,160	5,700	912	33,073	22,350	7,790	93
A2C4	3,350	6,200	939	34,389	25,490	8,620	106
A2C5	3,150	8,900	818	32,235	23,340	8,110	88
A2C6	3,200	5,600	883	31,868	23,600	7,710	86

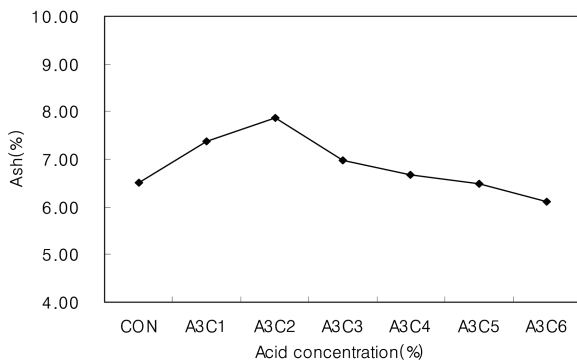
unit:ppm

CON:Raw spent *Pleurotus eryngii* substrates

A2C1:Acetic acid 2%+Anhydrous citric acid 1%, A2C2:Acetic acid 2%+Anhydrous citric acid 2%

A2C3:Acetic acid 2%+Anhydrous citric acid 3%, A2C4:Acetic acid 2%+Anhydrous citric acid 4%

A2C5:Acetic acid 2%+Anhydrous citric acid 5%, A2C6:Acetic acid 2%+Anhydrous citric acid 6%



CON:Acetic acid 3%

A3C1:Acetic acid 3%+Anhydrous citric acid 1%, A3C2:Acetic acid 3%+Anhydrous citric acid 2%

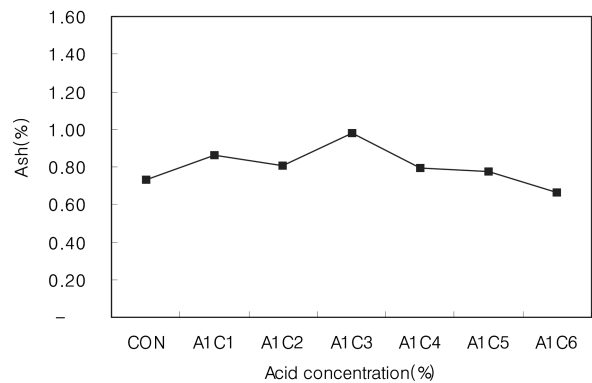
A3C3:Acetic acid 3%+Anhydrous citric acid 3%, A3C4:Acetic acid 3%+Anhydrous citric acid 4%

A3C5:Acetic acid 3%+Anhydrous citric acid 5%, A3C6:Acetic acid 3%+Anhydrous citric acid 6%

Fig. 5. Ash changes of spent *Flammulina velutipes* substrates by acetic acid and anhydrous citric acid solutions.

나타나는지에 대한 결과를 나타낸 것이다. 초산 3%(w/w)에 추가로 무수구연산을 첨가하여 용매를 조성한 경우 무수구연산 6%(w/w) 첨가군의 회분함량은 6.11%로 초산 3% 단일 첨가군의 6.50% 대비 0.39%의 추가적인 감소효과를 보여 유의할만한 수준의 감소효과는 없다고 판단된다.

Table 5에 산(acid) 혼합 첨가에 따른 팽이버섯폐배지의 종류별 무기물 함유량 변화를 나타내었다. 팽이버섯 폐배지의 주성분인 Ca, K, P, Fe이 현저하게 감소하였으나 무수구연산 2%(w/w) 이상 첨가군에서는 감소비율이 현저하게 줄어드는 것을 알 수 있으며, Si, Al, Mn은 감소되지 않았거나 유의할 만한 수준의 감소효과는 없었다.



CON:Acetic acid 1%

A1C1:Acetic acid 1%+Anhydrous citric acid 1%, A1C2:Acetic acid 1%+Anhydrous citric acid 2%

A1C3:Acetic acid 1%+Anhydrous citric acid 3%, A1C4:Acetic acid 1%+Anhydrous citric acid 4%

A1C5:Acetic acid 1%+Anhydrous citric acid 5%, A1C6:Acetic acid 1%+Anhydrous citric acid 6%

Fig. 6. Ash changes of spent *Pleurotus osteratus* substrates by acetic acid and anhydrous citric acid solutions.

Kim[11]에 의하면 초산 3~5%(w/w)와 무수구연산 1~3%(w/w)를 혼합 첨가한 경우 굴 폐각이 함유하고 있는 Ca, K, P를 용출시키는 효과를 상승시킨다고 하였으나, 본 연구 결과로 볼 때 초산과 무수구연산의 혼합첨가에 따른 추가적인 회분감소 효과는 미미한 것으로 판단되며, 팽이버섯 폐배지의 회분감소를 위한 용매에 첨가되는 산(acid)의 농도는 초산 3%(w/w)에 무수구연산을 무첨가 하거나 혹은 1~3%(w/w)를 첨가하는 것이 바람직하다고 판단된다.

느타리버섯(*Pleurotus osteratus*) 폐배지의 산(acid) 혼합첨가시 회분감소효과를 Fig. 6에 나타내었다. 초산 첨가농도를 1%(w/w)로 고

Table 5. Inorganic content changes of spent *Flammulina velutipes* substrates

	Si	Al	Fe	Ca	K	P	Mn
CON	5,820	7,700	3,547	149,040	172,200	48,540	777
A3C1	7,720	7,400	1,917	48,600	52,520	18,960	170
A3C2	7,780	7,500	2,051	52,990	59,300	21,450	209
A3C3	6,760	6,100	1,876	44,840	50,970	19,080	175
A3C4	6,630	7,900	1,746	43,150	50,800	18,830	181
A3C5	6,270	9,200	1,584	43,050	52,300	19,170	172
A3C6	6,080	8,400	1,613	39,850	47,990	18,170	162

unit:ppm

CON:Raw spent *Flammulina velutipes* substrates

A3C1:Acetic acid 3%+Anhydrous citric acid 1%, A3C2:Acetic acid 3%+Anhydrous citric acid 2%

A3C3:Acetic acid 3%+Anhydrous citric acid 3%, A3C4:Acetic acid 3%+Anhydrous citric acid 4%

A3C5:Acetic acid 3%+Anhydrous citric acid 5%, A3C6:Acetic acid 3%+Anhydrous citric acid 6%

Table 6. Inorganic content changes of spent *Pleurotus osteratus* substrates

unit:ppm

	Si	Al	Fe	Ca	K	P	Mn
CON	908	2,900	172	4,903	57,460	17,110	181
A1C1	606	5,750	69	1,867	11,830	4,800	43
A1C2	457	3,800	69	1,668	9,770	5,160	33
A1C3	809	4,800	80	1,894	12,950	5,930	41
A1C4	428	3,090	69	1,328	9,220	4,700	27
A1C5	590	3,280	69	1,381	9,830	4,770	30
A1C6	611	3,630	71	1,323	7,780	4,220	24

CON:Raw spent *Pleurotus osteratus* substrates

A1C1:Acetic acid 1%+Anhydrous citric acid 1%, A1C2:Acetic acid 1%+Anhydrous citric acid 2%

A1C3:Acetic acid 1%+Anhydrous citric acid 3%, A1C4:Acetic acid 1%+Anhydrous citric acid 4%

A1C5:Acetic acid 1%+Anhydrous citric acid 5%, A1C6:Acetic acid 1%+Anhydrous citric acid 6%

정하고 무수구연산을 1~6%(w/w)까지 첨가하였을 때 느타리버섯 폐배지에 대해 초산 1%(w/w) 처리군 대비 추가적인 회분감소효과가 나타나는지에 대한 결과를 나타낸 것이다. 초산에 추가로 무수구연산을 첨가하여 용매를 조성한 경우 회분감소량은 초산 1%(w/w)에 무수구연산 6% 추가 첨가군의 회분함량이 0.66%로 초산 1%(w/w) 단독 첨가군의 0.73% 대비 0.07%의 추가적인 감소효과를 보여 무수구연산 첨가에 의한 추가적인 회분감소효과는 미미하다고 판단된다.

Table 6에 산(acid) 혼합 첨가에 따른 종류별 무기물 함유량 변화를 나타내었다. 느타리버섯 폐배지 회분의 주성분인 Ca, K, P이 현저하게 감소하였으나 무수구연산 2%(w/w) 이상 첨가군에서는 감소비율이 현저하게 줄어드는 것을 알 수 있으며, Si, Mn은 첨가농도에 비례하여 소폭 감소하였으나, Al은 오히려 증가되는 경향을 나타내었다.

Kim[11]에 의하면 초산 3~5%(w/w)와 구연산 1~3%(w/w)를 혼합 첨가한 경우 굴 폐각이 함유하고 있는 Ca, K, P을 용출시키는 효과를 상승시킨다고 하였으나, 본 연구 결과로 볼 때 초산과 무수구연산의 혼합첨가에 따른 추가적인 회분감소 효과는 미미한 것으로 판단되며 용매에 첨가되는 산(acid) 첨가량은 초산 1%(w/w)에 무수구연산을 무첨가하거나 1~2%(w/w) 첨가하는 것이 바람직 한 것으로 판단된다.

3-3. 액비가 회분감소에 미치는 영향

새송이버섯(*Pleurotus eryngii*) 폐배지에 대한 산(acid) 첨가 용매의 액비가 회분감소에 미치는 영향을 Fig. 7에 나타내었다. 초산 2%(w/w)와 무수구연산 1%(w/w)를 첨가한 용매의 중량을 배지중량의 4~9배까지 변화시키고 추출온도 25 °C에서 24시간 추출 후 여과하여 직접 회화법으로 회분함유량을 분석하였다. 액비가 증가하는 것에 비례하여 회분함유량도 감소되었으며 1:8의 액비에서 3.97%, 1:9의 액비에서 3.84%로 1:9의 액비에서 최대 감소효과를 보였으나 1:8 이상의 액비에서는 회분감소효과가 둔화되는 것을 알 수 있었다.

Fig. 8은 산(acid) 첨가 용매의 액비가 팽이버섯(*Flammulina velutipes*) 폐배지의 회분감소에 미치는 영향을 보여주고 있다. 초산 3%(w/w)와 무수구연산 1%(w/w)를 첨가한 용매의 중량을 배지중량의 4~9배까지 변화시키고 추출온도 25 °C에서 24시간 추출 후 여과하여 직접 회화법으로 회분함유량을 분석하였다. 액비가 증가하는 것에 비례하여 회분함유량도 감소되었으며 1:8의 액비에서 4.78%, 1:9의 액비에서 4.77%로 1:9의 액비에서 최대 감소효과를 보였으나 1:8 이상의 액비에서는 회분감소효과가 둔화되는 것을 알 수 있었다.

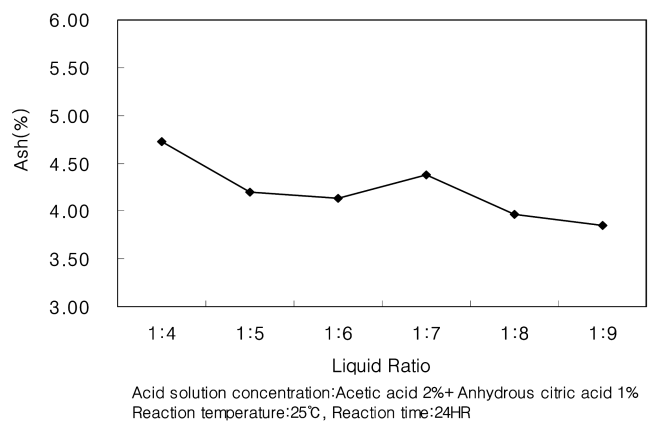
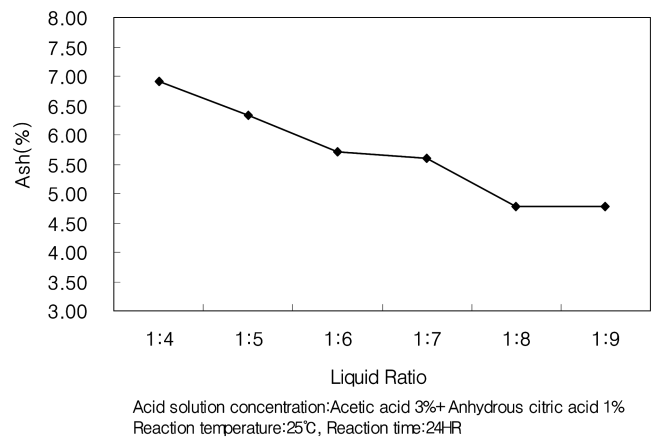
Fig. 7. Ash changes of spent *Pleurotus eryngii* substrates by liquid ratio.Fig. 8. Ash changes of spent *Flammulina velutipes* substrates by liquid ratio.

Fig. 9는 산(acid) 첨가 용매의 액비가 느타리버섯(*Pleurotus osteratus*) 폐배지의 회분감소에 미치는 영향을 보여주고 있다. 초산 1%(w/w)와 무수구연산 1%(w/w)를 첨가한 용매의 중량을 배지중량의 4~8배까지 변화시키고 추출온도 25 °C에서 24시간 추출 후 여과하여 직접 회화법으로 회분함유량을 분석하였다. 액비가 증가하는 것에 비례하여 회분함량도 감소되었으며 1:7의 액비에서 0.41%, 1:8의 액비에서 0.40%로 1:8의 액비에서 최대 감소효과를 보였으나 1:7 이상의 액비에서는 회분감소효과가 둔화되는 것을 알 수 있었다.

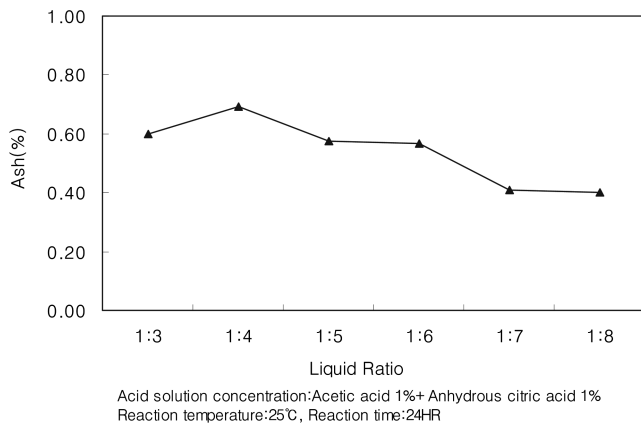


Fig. 9. Ash changes of spent *Pleurotus osteratus* substrates by liquid ratio.

3-4. 추출온도와 추출시간이 회분감소에 미치는 영향

새송이버섯(*Pleurotus eryngii*) 폐배지의 추출온도 및 추출시간이 회분감소에 미치는 영향을 Fig. 10에 나타내었다. 폐배지와 초산 2%(w/w)와 무수구연산 1%(w/w)를 첨가한 용매를 1:8(w/w) 액비 조건에서 추출온도는 25~65 °C, 추출시간은 60~240분으로 변화시키고 추출한 후 여과하여 직접회화법으로 회분함유량을 분석하였다. 추출 온도 25, 35, 45 °C에서는 추출시간이 증가하더라도 유의할만한 수준의 회분감소효과는 관찰되지 않았으며, 추출 온도 55, 65 °C에서는 추출시간 180분까지는 추출시간의 증가에 비례하여 회분이 감소하였으나 180분 이상에서는 오히려 회분함유량이 증가하는 현상이 발생하였다. 이는 추출시간의 증가에 따라 회분뿐만 아니라 폐배지를 구성하고 있는 기타성분도 동반하여 용출되는데 기인하는 것으로 추측된다. Karen 등[12]에 의하면 회분 8%의 영국석탄을 대상으로 3시간 동안 65 °C에서 불산으로 처리한 후 다시 질산으로 처리하면 0.1% 이하의 회분을 갖는 석탄을 생산할 수 있다고 하였으나 비트펄프, 볏짚, 미강 등 식물유래 바이오매스가 주성분인 버섯배지로부터 회분을 용출시키는 데 있어서는 석탄과는 달리 55 °C 이상의 높은 온도는 회분 이외의 성분을 동반 용출시키기 때문에 적합하지 않은 것으로 판단된다.

팽이버섯(*Flammulina velutipes*) 폐배지의 추출온도 및 추출시간이 회분감소에 미치는 영향을 Fig. 11에 나타내었다. 폐배지와 초산

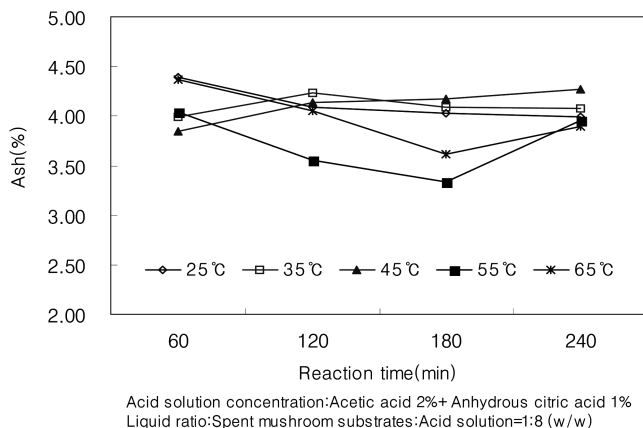


Fig. 10. Ash changes of spent *Pleurotus eryngii* substrates by extraction temperature and time.

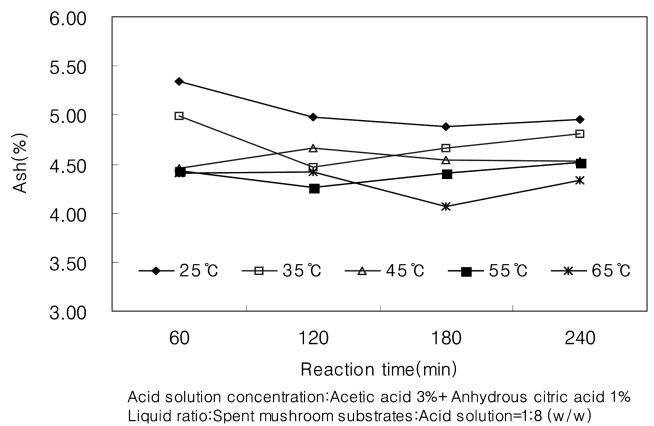


Fig. 11. Ash changes of spent *Flammulina velutipes* substrates by extraction temperature and time.

3%(w/w)와 무수구연산 1%(w/w)를 첨가한 용매를 1:8(w/w) 액비 조건에서 추출온도는 25~65 °C, 추출시간은 60~240분으로 변화시키고 추출한 후 여과하여 직접회화법으로 회분함유량을 분석하였다. 추출 온도 25, 35, 45 °C에서는 추출시간이 증가하더라도 유의할만한 수준의 회분감소효과는 관찰되지 않았으며, 추출 온도 55 °C에서는 추출시간 120분 이상에서 65 °C에서는 추출시간 180분 이상에서 오히려 회분함유량이 증가하는 현상이 발생하였다. 이는 추출시간의 증가에 따라 회분뿐만 아니라 초산에 용출되는 리그닌(Lignin) 및 기타 성분이 같이 용출되기 때문인 것으로 추측된다[13]. 따라서 팽이버섯 폐배지로부터 회분을 용출시키는 조건은 추출 온도 65 °C에서 180분간 추출하는 것이 바람직하다고 판단된다.

느타리버섯(*Pleurotus osteratus*) 폐배지의 추출온도 및 추출시간이 회분감소에 미치는 영향을 Fig. 12에 나타내었다. 폐배지와 초산 1%(w/w)와 무수구연산 1%(w/w)를 첨가한 용매를 1:7(w/w) 액비 조건에서 추출온도는 25~65 °C, 추출시간은 60~240분으로 변화시키고 추출한 후 여과하여 직접회화법으로 회분함유량을 분석하였다. 추출 온도 25, 35, 45 °C에서는 추출시간 240분에서 추출 온도 55 °C에서는 추출시간 120분에서 회분함유량이 급격히 감소하였으며, 65 °C에서는 추출시간 180분까지 추출시간에 비례하여 회분이 감소하였으나 240분 이상에서는 완만한 감소현상을 나타내었으며, 새송이버섯이나 팽이버섯 폐배지와는 달리 모든 추출 온도에서 추출시간의 증가

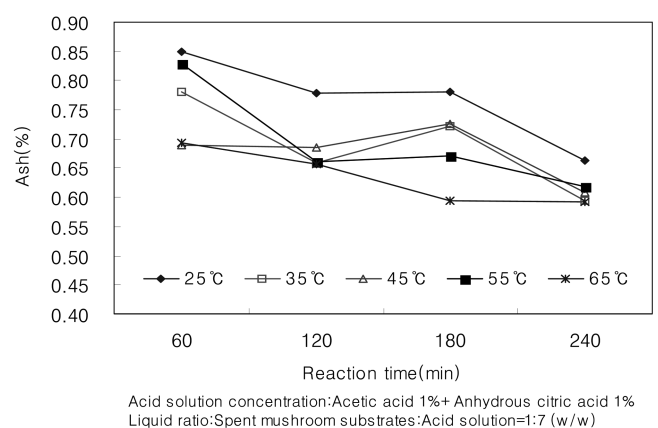


Fig. 12. Ash changes of spent *Pleurotus osteratus* substrates by extraction temperature and time.

Table 7. Ultimate analysis of spent *Pleurotus eryngii* substrates by acid sloution extraction

Item Concentration	Ultimate analysis(wt%)				Calorific value (kcal/kg)
	C	H	N	S	
CON	42.86	5.88	2.14	0.71	3958.3
A2C1	42.83	5.78	1.74	0.40	4219.2
A2C2	43.61	5.72	1.60	0.33	4053.5
A2C3	42.40	5.53	1.65	0.33	4038.2
A2C4	42.28	5.59	1.67	0.33	3998.2
A2C5	42.21	5.44	1.60	0.31	3915.4
A2C6	41.76	5.45	1.55	0.31	3898.9

CON:Raw spent *Pleurotus eryngii* substrates.

A2C1:Acetic acid 2%+Anhydrous citric acid 1%, A2C2:Acetic acid 2%+Anhydrous citric acid 2%.

A2C3:Acetic acid 2%+Anhydrous citric acid 3%, A2C4:Acetic acid 2%+Anhydrous citric acid 4%.

A2C5:Acetic acid 2%+Anhydrous citric acid 5%, A2C6:Acetic acid 2%+Anhydrous citric acid 6%.

에 따른 회분증가현상은 나타나지 않았다. 이는 Table 1에 나타난 바와 같이 초산에 용출되는 리그닌(Lignin)의 함유량이 적어 추출온도 및 추출시간의 영향이 적고 첨가되는 산의 농도가 비교적 낮기 때문인 것으로 추측되며[13], 따라서 느타리버섯 폐배지로부터 회분을 감소시키기 위한 최적 추출조건은 추출온도 65 °C, 추출시간 180분이 바람직하다고 판단된다.

3-5. 산(acid) 처리가 폐버섯배지의 연료특성에 미치는 영향

새송이버섯(*Pleurotus eryngii*) 폐배지의 산(acid) 처리에 의한 연료특성 변화를 탐색하기 위하여 원소분석 및 발열량 분석을 실시하였으며 그 결과를 Table 7에 나타내었다. Table 7의 원소분석에 의하면 무처리군 폐배지에 비하여 산(acid) 첨가 용매에 의해 추출한 시료의 C와 H는 유의할 만한 수준의 증가나 감소현상이 나타나지 않았으나 N과 S는 농도 증가에 비례하여 미량 감소함을 알 수 있다. 산(acid) 처리 배지의 발열량은 초산 2%(w/w), 무수구연산 1%(w/w) 혼합 처리군의 경우 무처리군 대비 260.9 kcal/kg이 향상되었으나 초산 2%(w/w)에 무수구연산 2%(w/w) 이상 추가 첨가군에서는 농도 증가에 비례하여 감소하였는데 이는 초산과 무수구연산의 첨가농도가 일정농도 이상일 경우 무기물의 용출과 함께 발열성분인 리그닌(Lignin) 및 기타 유기물의 용출량도 증가하기 때문으로 추측된다[13].

팽이버섯(*Flammulina velutipes*) 폐배지의 산(acid) 처리에 의한 연료특성 변화를 탐색하기 위하여 원소분석 및 발열량 분석을 실시하였으며 그 결과를 Table 8에 나타내었다. Table 8의 원소분석에 의하면 무처리군 폐배지에 비하여 산(acid) 첨가 용매에 의해 추출한 시료의 C는 초산 2%(w/w), 무수구연산 1%(w/w) 혼합처리군의 경우 증가하였으며 발열량도 437.6 kcal/kg 상승하였다. 이는 무처리 폐배지가 함유하고 있는 폐각의 무기물이 용출되면서 탄소 및 발열성분의 상대적 증가로 나타났기 때문으로 판단된다. 그러나 초산 2%(w/w)에 무수구연산 2%(w/w) 이상 추가 첨가군에서는 농도 증가에 비례하여 탄소성분 및 발열량이 감소함을 알 수 있으며, N, H, S 또한 유의할만한 수준의 감소효과는 나타나지 않았으나 농도 증가에 비례하여 미량 감소되었다. 초산 2%(w/w)에 추가로 무수구연산 2%(w/w) 이상 첨가한 군에서 농도증가에 비례하여 발열량이 감소하는 이유는 새송이버섯 폐배지의 경우와 동일하게 초산과 무수구연산의 농

Table 8. Ultimate analysis of spent *Flammulina velutipes* substrates by acid solution extraction

Item Concentration	Ultimate analysis(wt%)				Calorific value (kcal/kg)
	C	H	N	S	
CON	38.83	5.58	1.44	0.38	4190.3
A3C1	45.08	6.13	1.39	0.23	4627.9
A3C2	44.58	6.05	1.34	0.24	4490.9
A3C3	44.01	5.87	1.33	0.22	4447.2
A3C4	44.05	5.93	1.22	0.21	4377.6
A3C5	43.60	5.79	1.22	0.22	4332.0
A3C6	43.27	5.80	1.21	0.22	4257.1

CON:Raw spent *Flammulina velutipes* substrates

A3C1:Acetic acid 3%+Anhydrous citric acid 1%, A3C2:Acetic acid 3%+Anhydrous citric acid 2%

A3C3:Acetic acid 3%+Anhydrous citric acid 3%, A3C4:Acetic acid 3%+Anhydrous citric acid 4%

A3C5:Acetic acid 3%+Anhydrous citric acid 5%, A3C6:Acetic acid 3%+Anhydrous citric acid 6%

도가 일정농도 이상일 경우 무기물의 용출과 함께 발열성분인 리그닌(Lignin) 및 기타 유기물의 용출량도 증가하기 때문으로 추측되며, 발열량 향상효과는 새송이버섯 폐배지의 260.9 kcal/kg 대비 437.6 kcal/kg으로 산처리에 의한 발열량 향상효과가 더 높게 나타났다. 이는 새송이버섯폐배지에 첨가되는 소석회보다 팽이버섯폐배지에 첨가되는 폐각이 초산과 무수구연산에 더욱 쉽게 용출되어 회분감소효과 크기 때문인 것으로 추측된다.

느타리버섯(*Pleurotus osteratus*) 폐배지의 산(acid) 처리에 의한 연료특성 변화를 탐색하기 위하여 원소분석 및 발열량 분석을 실시하였으며 그 결과를 Table 9에 나타내었다. Table 9의 원소분석에 의하면 무처리군 폐배지 대비 C, H, N 모두 유의할만한 수준의 증가나 감소현상은 나타나지 않았으며 S는 검출되지 않았다. 발열량은 초산 1%(w/w)와 무수구연산 1%(w/w) 혼합 처리군에서 4216.2 kcal/kg로 무처리군 대비 342.4 kcal/kg 감소되었으며, 초산 1%(w/w)와 무수구연산 5%(w/w) 혼합 처리군에서 최대 546.3 kcal/kg이 감소되었으나 이는 농도증가에 비례하는 감소효과로 판단하기 어려웠다. 새송이나 팽이버섯배지 대비 회분함유량이 상대적으로 낮은 느타리버섯 폐배

Table 9. Ultimate analysis of spent *Pleurotus osteratus* substrates by acid solution extraction

Item Concentration	Ultimate analysis(wt%)				Calorific value (kcal/kg)
	C	H	N	S	
CON	45.23	6.16	0.77	N/D	4558.6
A1C1	46.13	5.83	0.50	N/D	4216.2
A1C2	46.32	5.94	0.44	N/D	4240.7
A1C3	45.75	6.00	0.48	N/D	4054.8
A1C4	45.97	5.92	0.47	N/D	4204.4
A1C5	44.90	5.60	0.49	N/D	4012.3
A1C6	45.12	5.79	0.41	N/D	4215.4

CON:Raw spent *Pleurotus osteratus* substrates

A1C1:Acetic acid 1%+Anhydrous citric acid 1%, A1C2:Acetic acid 1%+Anhydrous citric acid 2%

A1C3:Acetic acid 1%+Anhydrous citric acid 3%, A1C4:Acetic acid 1%+Anhydrous citric acid 4%

A1C5:Acetic acid 1%+Anhydrous citric acid 5%, A1C6:Acetic acid 1%+Anhydrous citric acid 6%

지의 경우 1% 이하의 낮은 농도에서도 초산과 무수구연산이 Ca, K, P 등의 무기물 감소에는 효과적인 것으로 판단되나 감소되는 무기물 함량 대비 발열성분인 리그닌(Lignin) 및 기타 유기물의 용출량도 증가하여 회분감소와 함께 발열량도 감소하는 것으로 추측된다.

4. 결 론

본 연구는 국내에서 발생하는 페버섯배지중 가장 발생량이 많은 새송이버섯, 팽이버섯, 느타리버섯 폐배지를 대상으로 국립산림과학원 고시 제2009-2호 “목재 펠릿 품질규격”에서 규정하고 있는 회분 함유량 6% 이하, 발열량 4,040kcal/kg 이상의 목재펠릿연료 제조가 능성을 탐색하기 위하여 화학분석, 원소분석, 발열량 분석을 수행하였고 분석결과 세종류의 폐배지 모두가 “목재 펠릿 품질규격”을 초과하는 것으로 나타난 회분함유량을 감소시키기 위하여 초산(Acetic acid), 무수구연산(Anhydrous citric acid), 불산(Hydrofluoric acid)의 첨가량 및 액비, 반응온도 및 시간이 회분 및 연료특성에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

액비 1:5, 반응온도 25 °C, 반응시간 24시간의 조건에서 초산(Acetic acid), 무수구연산(Anhydrous citric acid), 불산(Hydrofluoric acid)을 각각 1~5% 첨가하여 세종류 폐배지에 대한 회분감소효과를 평가한 결과 새송이버섯 폐배지의 경우 무처리군 8.81% 대비 초산(Acetic acid) 2%(w/w) 첨가군이 5.97%로 가장 효과적인 것으로 나타났으며, 팽이버섯 폐배지는 무처리군 14.91% 대비 초산(Acetic acid) 3%(w/w) 첨가군이 6.50%로 가장 효과적이었고 느타리버섯 폐배지는 무처리군 3.31% 대비 초산(Acetic acid) 1%(w/w) 첨가군이 0.73%로 가장 효과적으로 나타나 세가지 종류의 산(acid) 중에서 초산(Acetic acid) 첨가가 페버섯배지의 회분감소에 가장 효과적이었다.

초산(Acetic acid)과 무수구연산(Anhydrous citric acid)의 혼합첨가에 의한 회분감소실험에서는 새송이버섯 폐배지는 초산(Acetic acid) 2%(w/w)에 무수구연산(Anhydrous citric acid) 6%(w/w) 추가 첨가군이 4.77%로 팽이버섯 폐배지는 초산(Acetic acid) 3%(w/w)에 무수구연산(Anhydrous citric acid) 6%(w/w) 추가 첨가군이 6.11%로 가장 효과적이었으나 유의할 만한 수준의 감소효과는 없다고 판단되며, 느타리버섯 폐배지는 초산(Acetic acid) 1%(w/w)에 무수구연산(Anhydrous citric acid) 6%(w/w) 추가 첨가군이 0.66%로 가장 효과적이었으나 세종류의 배지 모두에서 무수구연산(Anhydrous citric acid)의 혼합첨가에 의한 유의할 만한 수준의 추가적인 회분 감소효과는 없었으며, 초산에 추가적으로 무수구연산(Anhydrous citric acid)을 1%이상 첨가한 군에서는 농도에 비례하여 발열량이 감소하여 1%이상의 추가 첨가는 바람직하지 않았다.

액비가 페버섯배지의 회분감소에 미치는 영향에 있어서 모든 페버섯배지에서 액비가 상승함에 비례하여 회분 감소효과도 상승하였으나 새송이버섯과 팽이버섯 폐배지는 1:8, 느타리버섯 폐배지는 1:7 이상에서 회분감소효과가 현저히 둔화되었다.

추출온도 및 추출시간이 페버섯배지의 회분감소에 미치는 영향에 있어서 새송이버섯 폐배지는 추출온도 25, 35, 45 °C에서는 추출시간이 증가하더라도 유의할 만한 수준의 회분감소효과는 관찰되지 않았으며, 추출온도 55, 65 °C에서는 추출시간 180분까지는 추출시간의 증가에 비례하여 회분이 감소하였으나 180분 이상에서는 오히려 회분함유량이 증가하는 현상이 발생하였으며, 팽이버섯 폐배지는 새송이버섯 폐배지와 유사하게 추출온도 25, 35, 45 °C에서는 추출시

간이 증가하더라도 유의할 만한 수준의 회분감소효과는 관찰되지 않았고 추출온도 55 °C에서는 추출시간 120분 이상에서 65 °C에서는 추출시간 180분 이상에서 오히려 회분함유량이 증가하는 현상이 발생하였다. 느타리버섯 폐배지는 추출온도에서 25 °C, 35 °C, 45 °C에서는 추출시간 240분에서 추출온도 55 °C에서는 추출시간 120분에서 회분함유량이 급격히 감소하였으며, 65 °C에서는 추출시간 180분까지 추출시간에 비례하여 회분이 감소하였으나 240분 이상에서는 완만한 감소현상을 나타내었으며, 새송이버섯이나 팽이버섯 폐배지와는 달리 모든 추출온도에서 추출시간의 증가에 따른 유의할 만한 수준의 회분증가현상은 나타나지 않았다.

산(acid) 처리에 의한 회분감소가 페버섯배지의 연료특성에 미치는 영향을 평가한 결과 새송이버섯 폐배지는 무처리군 폐배지에 비하여 산(acid) 첨가 용매에 의해 추출한 시료의 C와 H는 유의할 만한 수준의 증가나 감소현상이 나타나지 않았으나 질소 및 황 성분은 농도 증가에 비례하여 미량 감소함을 알 수 있다. 산(acid) 처리 배지의 발열량은 초산 2%(w/w)와 무수구연산 1%(w/w) 혼합 첨가군에서 무처리군 대비 260.9 kcal/kg이 향상되었으나 초산 2%(w/w)에 추가로 무수구연산을 2%(w/w) 이상 첨가한 군에서는 농도 증가에 비례하여 감소하였는데 이는 초산과 무수구연산의 농도가 일정농도 이상일 경우 무기물의 용출과 함께 발열성분인 리그닌(Lignin) 및 기타 유기물의 용출량도 증가하기 때문으로 추측된다. 팽이버섯 폐배지의 탄소성분은 초산 3%(w/w)와 무수구연산 1%(w/w) 혼합 첨가군에서는 증가하였으며 발열량도 437.6 kcal/kg 상승하였다. 그러나 초산 3%(w/w)에 무수구연산을 2%(w/w) 이상 추가 첨가한 군에서는 농도 증가에 비례하여 탄소성분 및 발열량도 감소하였으며, N, H, S 또한 유의할 만한 수준의 감소효과는 나타나지 않았다. 느타리버섯 폐배지는 C, H, N 모두 유의할 만한 수준의 증가나 감소현상은 나타나지 않았으며 S는 검출되지 않았다. 발열량은 초산 1%(w/w)와 무수구연산 1%(w/w) 혼합 처리군에서 4,216.2 kcal/kg로 무처리군 대비 342.4 kcal/kg 감소되었으며, 초산 1%(w/w)에 무수구연산 5%(w/w) 처리군에서 최대 546.3 kcal/kg이 감소되었으나 이는 농도증가에 비례하는 감소효과로 판단하기 어려웠다.

본 연구결과에서 알 수 있듯이 페버섯배지는 초산과 무수구연산 처리에 의해 “목재 펠릿 품질규격”에서 규정하고 있는 회분함유량 6%이하, 발열량 4,040 kcal/kg 이상의 품질확보가 가능하고 대량생산에 의해 매일 규칙적인 양이 발생되며 저가에 원활한 공급이 가능하여 원재료 수급난이 예상되는 목재펠릿연료시장의 원재료 수급에 일조할 수 있을 것으로 전망되며, 향후 페버섯배지를 이용하여 목재펠릿연료를 대량생산함으로써 농업용 난방 수요 및 화력발전 원료로 사용함으로써 발전효율을 높일 수 있을 뿐만 아니라 교토의정서에 의한 온실가스 감소에 일조할 수 있을 것이다.

감 사

본 연구는 농림수산물부에서 시행한 농림기술개발사업의 지원으로 이루어진 것으로 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Lee, H. W. and Kim, J. J., “Demonstrations of Boilers and Manufacturing Process for Wood Pellet Fuel,” Korea Ministry of Korean Chem. Eng. Res., Vol. 48, No. 3, June, 2010

- Knowledge Economy, GOVP1200946963, 1-262(2008).
2. <http://www.cafe.naver.com/pellet/2185>.
3. http://www.forest.go.kr/html/kor/commom/_print/foa_study.html.
4. Kim, Y. I., Bae, J. S., Jung, S. H., Ahn, M. H. and Kwak, W. S., "Yield and Physiochemical Characteristics of Spent Mushroom (*Pleurotus eryngii*, *Pleurotus osteratus* and *Ammulina velutipes*) Substrates According to Mushroom Species and Cultivation Types," *Korean J. Soc. Sci. Technol.*, **49**(1), 740(2007).
5. Ehaliotis, C., Georgios, I. Z. and Karavitis, P., "Residues and by-products of Olive-oil Mills for Root-zone Heating and Plant Nutrition in Organic Vegetable Production," *Scientia horticulturae*, **106**, 293-308(2005).
6. Stark, L. R. and Williams, F. M., "The Roles of Spent Mushroom Substrate for the Mitigation of Coal Mine Drainage," *Compost Science and Utilization*, **2**(4), 84-94(1994).
7. Adamovic, M., Grubi, G., Milenkovic, I., Jovanovi, R., Proti, R., Sretenovi, L. and Stoievi, L., "The Biodegradation of Wheat Straw by *Pleurotus Ostreatus* Mushrooms and Its Use in Cattle Feeding," *Animal Feed Science Technology*, **71**, 357-362(1998).
8. Ryu, C., Finney, K., Sharifi, V. N. and Swithenbank, J., "Pelletised Fuel Production from Coal Tailings and Spent Mushroom Compost - Part I," *Fuel Process. Technol.*, **89**(3), 269-275(2008).
9. Chae, J. K. and Kim, Y. S., "Reutilization of Enokitake Cultural Waste as Cultivating Substrates for Production of Shiitake, *Lentinus Edodes* and Enokitake, *Flammulina Velutipes*," Korea Ministry of Food, Agriculture, Forestry and Fisheries, 1-113(2000).
10. Biomass Co-firing - An Efficient Ways to Reduce Greenhouse Gas Emissions, European Bioenergy 2003, September, Finland(2003).
11. Kim, K. B., "Nutritional Drink of Containing Extracts Oyster Shells and Method and Manufacturing Thereof," KS Patent Application No. 10-1999-11773(1999).
12. Steel, K. M. and Patrick, J. W., "The Production of Ultra Clean Coal By Chemical Demineralization," *Fuel*, **80**, 2019-2023(2001).
13. Kim, M. K., Choi, D. H. and Choi, I. G., "Characteristics of Fermented Wood and Pig Manure," *J. Kor. For. En.*, **24**(2), 1-9(2005).
14. Bae, J. S., "Basic Evaluation on Feed-Nutritional Value of Spent Mushroom substrate as Roughage Source for Ruminants," Konkuk university(2005).
15. Park, B. K., Lee, B. G. and Lee, G. Y., "Application of Lignin(I). Preparation of Active Carbon and It's Adsorptivity," *J. Korean. Chem. Soc.*, **20**(2), 153-157(1976).
16. Jung, W. J., Lee, H. W., Yoo, I. S. and Kim, W. S., "The Extraction of Lignin and Production of Vanillin from Rice Straw," *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **5**(1), 81-86(1990).
17. Lee, L. S., Cha, H. W., Park, J. D., Jang, D. J. and Kim, S. H., "Physicochemical Properities of Mushroom(*Flammulina velutipes*) Cultivated with Green Tea," *J. Korean. Soc. Food. Sci. Nutr.*, **37**(2), 190-194(2008).
18. Lee, S. H. and Kim, S. D., "Technology for the Preparation of Ash-free Coal from Low Rank Coal(LRC)," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(3), 443-450(2008).
19. Lee, S. H., Kim, S. D., Jeong, S. K., Rhim, Y. J., Kim, D. H. and Woo, K. J., "Ultrasonic Effect on the Extraction of Ash-free coal from Low Rank Coal," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(3), 555-560(2008).