

보안 과제(), 일반 과제(O) / 공개(O), 비공개()발간등록번호(O)
스마트팜 다부처 패키지 혁신기술개발사업 2024년도 최종보고서

발간등록번호

11-1543000-004734-01

가축분뇨 반건식 혐기소화 고도화 및 수소전환 기술 개발

2024.05.28.

주관연구기관 / 고등기술연구원
공동연구기관 / 국립축산과학원
(주)규원테크
한국과학기술연구원
강원대학교 산학협력단
위탁연구기관 / 전남대학교 산학협력단

농 립 축 산 식 품 부
과 학 기 술 정 보 통 신 부
농 촌 진 흥 청
(전문기관)농림식품기술기획평가원
스마트팜연구개발사업단

제출문

제 출 문

농림축산식품부 장관 · 과학기술정보통신부 장관 · 농촌진흥청장 귀하

본 보고서를 “가축분뇨 반건식 혐기소화 고도화 및 수소전환 기술 개발”(개발기간 : 2021. 04. 07 ~ 2023. 12. 31)과제의 최종보고서로 제출합니다.

2024.05.28.

주관연구기관명 : 고등기술연구원	김 선 용
공동연구기관명 : 국립축산과학원	임 기 순
공동연구기관명 : (주)규원테크	김 규 원
공동연구기관명 : 한국과학기술연구원	오 상 록
공동연구기관명 : 강원대학교 산학협력단	장 철 성
위탁연구기관명 : 전남대학교 산학협력단	하 준 석



주관연구책임자 : 고등기술연구원	송 형 운
공동연구책임자 : 국립축산과학원	김 중 권
(주)규원테크	정 만 수
한국과학기술연구원	송 경 근
강원대학교 산학협력단	박 규 현
위탁연구책임자 : 전남대학교 산학협력단	김 수 정

「국가연구개발혁신법」 제17조에 따라 보고서 열람에 동의 합니다.

최종보고서										보안등급		
										일반[√], 보안[]		
중앙행정기관명		농림축산식품부 과학기술정보통신부 농촌진흥청			사업명		사업명		스마트팜다부처패 키지 혁신기술개 발사업			
전문기관명 (해당 시 작성)		농림식품기술기획평가원 스마트팜연구개발사업단			내역사업명 (해당 시 작성)		차세대 융합/원 천기술 연구사업					
공고번호		제농축 2021-86호			총괄연구개발 식별번호 (해당 시 작성)		-					
					연구개발과제번호		421045-03					
기술 분류	국가과학기술 표준분류	EF0609	40%	EF0603	30%	EA0704	30%					
	농림식품과학기술 분류	CA0202	60%	RC0202	30%	RA0406	10%					
총괄연구개발명 (해당 시 작성)		국문	가축분뇨 반건식 혐기소화 고도화 및 수소전환 기술 개발									
		영문	Development of advanced semi-dry anaerobic digestion and hydrogen conversion technologies using livestock manure									
연구개발과제명		국문	가축분뇨 반건식 혐기소화 고도화 및 수소전환 기술 개발									
		영문	Development of advanced semi-dry anaerobic digestion and hydrogen conversion technologies using livestock manure									
주관연구개발기관		기관명	고등기술연구원			사업자등록번호		104-82-04565				
		주소	(우)17180 용인시 처인구 백암면 고안로51번길 175-28			법인등록번호		110171-0008240				
연구책임자		성명	송형운			직위		수석연구원				
		연락처	직장전화	[REDACTED]			휴대전화		[REDACTED]			
			전자우편	[REDACTED]			국가연구자번호		[REDACTED]			
연구개발기간		전체		2021. 04. 07 - 2023. 12. 31(2년 9개월)								
		단계 (해당 시 작성)	1단계	2021. 04. 07 - 2022. 12. 31(1년 9개월)								
			2단계	2023. 01. 01 - 2023. 12. 31(12개월)								
연구개발비 (단위: 천원)		정부지원 연구개발비	기관부담 연구개발비	그 외 기관 등의 지원금				합계			연구개발비 외 지원금	
		현금	현금	현물	현금	현물	현금	현물	현금	현물		합계
총계		3,600,000	50,250	489,750	-	-	-	-	3,650,250	489,750	4,140,000	-
1단계	1년차	1,000,000	8,000	127,500	-	-	-	-	1,008,000	127,500	1,135,500	-
	2년차	1,300,000	21,125	181,125	-	-	-	-	1,321,125	181,125	1,502,250	-
2단계	1년차	1,300,000	21,125	181,125	-	-	-	-	1,321,125	181,125	1,502,250	-
공동연구개발기관 등 (해당 시 작성)		기관명	책임자	직위	휴대전화	전자우편	비고					
							역할	기관유형				
공동연구개발기관		국립축산 과학원	김종곤	농업연구사	[REDACTED]	[REDACTED]	공동	국립연				
		(주)규원테크	정만수	부사장	[REDACTED]	[REDACTED]	공동	중소기업				
		한국과학 기술연구원	송경근	책임연구원	[REDACTED]	[REDACTED]	공동	정부출연 연				
		강원대학교 산학협력단	박규현	부교수	[REDACTED]	[REDACTED]	공동	대학				
위탁연구개발기관		전남대학교 산학협력단	김수정	조교수	[REDACTED]	[REDACTED]	위탁	대학				
참여기업		(주)동해종합 기술공사	배성우	상무	[REDACTED]	[REDACTED]	기타	중소기업				
연구개발담당자 실무담당자		성명	위수빈			직위		연구원				
		연락처	직장전화	[REDACTED]			휴대전화		[REDACTED]			
			전자우편	[REDACTED]			국가연구자번호		[REDACTED]			

이 최종보고서에 기재된 내용이 사실임을 확인하며, 만약 사실이 아닌 경우 관련 법령 및 규정에 따라 제재처분 등의 불이익도 감수하겠습니다.

2024년 02월 29일

연구책임자: 고등기술연구원 송 형 운



주관연구개발기관의 장: 고등기술연구원

김 선 용 (직인)



공동연구개발기관의 장: 국립축산과학원

임 기 준 (직인)



공동연구개발기관의 장: ㈜규원테크

김 규 원 (직인)



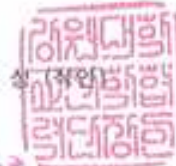
공동연구개발기관의 장: 한국과학기술연구원

윤 서 진 (직인)



공동연구개발기관의 장: 강원대학교 산학협력단

장 철 성 (직인)



위탁연구개발기관의 장: 전남대학교 산학협력단

한 준 범 (직인)



참여기업의 장: 동해종합기술공사

김 승 진 (직인)



농림축산식품부장관 과학기술정보통신부장관 농촌진흥청장 농림식품기술기획평가원장 귀하

< 요약 문 >

사업명	스마트팜다부처패키지 혁신기술개발사업			총괄연구개발 식별번호 (해당 시 작성)	-		
내역사업명 (해당 시 작성)	차세대 융합/원천기술 연구사업			연구개발과제번호	421045-03		
기술 분류	국가과학기술 표준분류	EF0609	40%	EF0603	30%	EA0704	30%
	농림식품 과학기술분류	CA0202	60%	RC0202	30%	RA0406	10%
총괄연구개발명 (해당 시 작성)	가축분뇨 반건식 혐기소화 고도화 및 수소전환 기술 개발						
연구개발과제명	가축분뇨 반건식 혐기소화 고도화 및 수소전환 기술 개발						
전체 연구개발기간	2021. 04. 01. - 2023. 12. 31 (2년 9개월)						
총 연구개발비	총 4,140,000 천원 (정부지원연구개발비: 3,600,000 천원, 기관부담연구개발비 : 540,000 천원, 지방자치단체: 0 천원, 그 외 지원금: 0천원)						
연구개발단계	기초[] 응용[√] 개발[] 기타(위 3가지에 해당되지 않는 경우)[]			기술성숙도 (해당 시 기재)	착수시점 기준(3) 종료시점 목표(5)		
연구개발과제 유형 (해당 시 작성)	-						
연구개발과제 특성 (해당 시 작성)	-						
연구개발 목표 및 내용	최종 목표	가축분뇨 반건식 혐기소화 고도화 및 수소전환 원천기술 확보를 통한 현장 실증 1. 가축분뇨 전처리 및 반건식 혐기소화기술 고도화 - 바이오가스내 메탄함량 63% 이상 2. 수소추출시스템 핵심원천기술 확보 및 성능평가 - 바이오가스내 복합오염물질 (H ₂ S 100 ppb 이하 등) 전처리 - 생산 수소순도 99.9%이상 3. 가축분뇨 활용 고밀도 Bio-SRF 생산 및 전소보일러 시스템 구 축 및 실증 - 고밀도 Bio-SRF (목재펠릿 3급 수준) 4. 혐기소화탈리액 전기화학적 질소저감/회수 시스템 구축 및 실 증 - 고농도 질소 (유입농도 4,000 mg/L) 제거율 90%이상 5. 100 톤/일급 가축분뇨차세대에너지화시스템 설계안 6. 축분 바이오가스 생산 공정별 온실가스 배출량 산출 및 DB화					
	전체 내용	1. 가축분뇨(돈분+우분) 전처리 및 반건식 혐기소화 기술 고도화 - 반건식 고형물 (TS) 7%이상 안정적 혐기소화를 통한 전처리기술 확보 및 바이오가스 생산효율 향상 2. 수소추출시스템 핵심원천기술 확보 및 성능평가 - 수소추출기 적용을 위한 바이오가스내 복합오염물질 전처리기술 (H ₂ S 100 ppb 이하 등) 확립 - 플라즈마-촉매하이브리드 삼중개질 핵심원천기술 확보 - 개질가스 고순도 정제설비 설계 및 최적화 - 통합된 수소추출시스템 구축 및 성능평가 - 생물학적 수소생산 원천기술 확보 3. 가축분뇨 활용 고밀도 Bio-SRF 생산과 전소보일러 시스템 구축 및 실증 - 혐기소화고형물과 가축분뇨 혼합 고밀도성형기술 확립 - 이동형 Bio-SRF 성능 최적화 및 실증 - 200 kW급 축분 Bio-SRF 전소보일러 성능 최적화 및 실증 4. 혐기소화탈리액 전기화학적 질소저감/회수 시스템					

		<ul style="list-style-type: none"> - 혐기소화탈리액 처리 위한 전기투석시스템 개발 - 전기화학적 스트리핑을 통한 질소회수 기술 확보 - 고농도 질소 저감/회수 통합시스템 구축 및 실증 <p>5. 100 톤/일급 가축분뇨 차세대에너지화플랜트 설계안 확보</p> <p>6. 축분 바이오가스 생산 공정별 온실가스 배출량 산출 및 DB화</p>
1단계 (해당 시 작성)	목표	<p>1. 바이오가스 고성능 정제설비 및 150 Nm³-H₂/일급 수소추출시스템 구축 및 운전특성 파악</p> <p>2. 가축분뇨 바이오가스 생산효율 증진 위한 전처리 기술 선정 및 반건식 혐기소화기술 개발</p> <p>3. 이동형 축분고체연료 펠릿성형시스템 및 전소보일러 개발</p> <p>4. 혐기소화탈리액 고농도 질소 저감 및 회수 전기화학적 통합시스템 개발</p> <p>5. 바이오가스 생산 공정별 온실가스 배출량 측정 및 DB 화</p> <p>6. 고온성혐기미생물을 이용한 생물학적 수소 생산</p>
	내용	<p>1. 바이오가스 고성능 정제설비 및 150 Nm³-H₂/일급 수소추출시스템 구축 및 운전특성 파악</p> <ul style="list-style-type: none"> - 바이오가스 정제시스템 및 수소추출시스템 설계 - 플라즈마-촉매개질장치 설계/제작 및 운전특성 파악 <p>2. 가축분뇨 바이오가스 생산효율 증진 위한 전처리 기술 선정 및 반건식 혐기소화기술 개발</p> <ul style="list-style-type: none"> - 가축분뇨 전처리 기술 선정 및 운전 특성 파악 - 반건식 가축분뇨 혐기소화 반응조 제작 및 운전조건 파악 <p>3. 이동형 축분고체연료 펠릿성형시스템 및 전소보일러 개발</p> <ul style="list-style-type: none"> - 축분고체연료 펠릿성형시스템 및 전소보일러 개발 및 운전특성 파악 <p>4. 혐기소화탈리액 고농도 질소 저감 및 회수 전기화학적 통합시스템 개발</p> <ul style="list-style-type: none"> - 전기투석 시스템 시제품 제작 및 성능평가 - 전기화학적 질소회수 장치 기술 개발 <p>5. 바이오가스 생산 공정별 온실가스 배출량 측정 및 DB 화</p> <p>6. 고온성혐기미생물을 이용한 생물학적 수소 생산</p>
2단계 (해당 시 작성)	목표	<p>1. 바이오가스 정제 및 수소추출 통합시스템 운전성능 평가</p> <p>2. 가축분뇨 전처리 및 반건식 혐기소화 기술 최적화</p> <p>3. 축분고체연료 펠릿성형시스템 및 전소보일러 성능 개선 및 현장 실증을 통한 성능평가</p> <p>4. 혐기소화탈리액 고농도 질소 저감 및 회수 전기화학적 통합시스템 현장 실증 및 경제성 평가</p> <p>5. 100 톤/일급 가축분뇨차세대에너지화시스템 설계안</p> <p>6. 바이오가스 생산 공정별 온실가스 배출량 측정 및 DB 화</p> <p>7. 고온성혐기미생물 대사경로 조절을 통한 수소생산수율 증대</p>
	내용	<p>1. 바이오가스 정제 및 수소추출시스템 운전성능 평가</p> <ul style="list-style-type: none"> - 통합시스템 (정제설비+수소추출시스템) 운전 및 성능평가 - 상용급 통합시스템 설계 플랫폼 기술 구축 <p>2. 가축분뇨 전처리 및 반건식 혐기소화 기술 최적화</p> <ul style="list-style-type: none"> - 바이오가스 생산 효율 향상 반건식 혐기소화조 운전조건 최적화 <p>3. 이동형 축분고체연료 펠릿성형시스템 및 전소보일러 성능 개선 및 현장 실증을 통한 성능평가</p> <ul style="list-style-type: none"> - 펠릿성형시스템 및 전소보일러 성능 개선 및 실증 운전 <p>4. 혐기소화탈리액 고농도 질소 저감 및 회수 전기화학적 통합시스템 현장 실증 및 경제성 평가</p> <ul style="list-style-type: none"> - 질소 저감/회수 통합 시스템 현장 실증 및 공정 제어 실증 기술 <p>5. 100 톤/일급 가축분뇨 차세대에너지화플랜트 설계안 확보</p> <p>6. 바이오가스 생산시설 및 부대시설 온실가스 배출량 측정 및 DB 화</p> <p>7. 고온성혐기미생물 대사경로 조절을 통한 수소생산수율 증대</p>

연구개발성과	<ul style="list-style-type: none"> ▷ 150 Nm³-H₂/일급 바이오가스 정제설비 설계, 제작 및 운전특성 분석 ▷ 플라즈마-촉매 개질 시스템 설계 (실험실규모 플라즈마-촉매 개질기 구축 및 개질 특성 평가, 바이오가스 개질반응 수치모델링 포함) ▷ 150 Nm³-H₂/일급 바이오가스 통합 시스템 설계, 구축 및 운전 성능평가 ▷ 바이오가스 생산 증대를 위한 실험실규모 가축분뇨 전처리 장치 설계, 제작 및 활용 ▷ 가축분뇨 전처리 후 혐기소화조 운전 및 바이오가스 생산 ▷ 가축분뇨 건조기 및 건조물 펠릿 전용 보일러 제작 및 실증 (건조 펠릿 열량의 환경부 기준 및 건조 펠릿 전용 보일러효율 KS 표준 달성) ▷ 환경부하 저감과 유용자원 회수를 위한 전기투석 시스템 제작 및 실증 ▷ 바이오가스 생산 시설의 메탄 유출량 측정 및 DB화 ▷ 고온성 혐기미생물 <i>C.bescii</i> 최적 배양조건 (온도, pH, 탄소원) 확인을 통한 고농도 세포배양 공정 및 생물학적 수소 생산 기반 구축 											
연구개발성과 활용계획 및 기대 효과	<ul style="list-style-type: none"> ▷ 가축분뇨를 활용한 반건식혐기소화 기술에 관한 산업재산권 확보 및 기술 이전을 통해 가축분뇨 처리 및 에너지화로 사업화를 추진하고 신재생 에너지 보급 확대 및 온실가스 감축 정책에 기여 ▷ 또한 현재 상용급 수소전환기술은 국내기술에 비해 해외기술 의존도가 높지만, 바이오가스를 이용한 수소전환기술은 아직 전세계적으로 연구 단계로 본 연구 개발을 통한 원천기술을 확보할 경우 기술 국산화는 물론 관련 수소 시장을 선도할 수 있는 기술적 활용도가 높음 ▷ 국내 목재펠릿의 경우 판매가격 중 수송비의 비중이 크지만, 본 이동형 성형시스템은 수송비 비중이 낮아지고, 방역상 축분이 이동된 것을 제한할 수 있으며, 건조되어 성형되는 고품위화를 통해 환경문제 및 민원 해소 가능 ▷ 축분연료를 가지고 개발된 전소 및 혼소보일러는 다른 고체연료를 대체할 수 있으며 면세유 및 면세전기 사용을 줄여서 경제성 효과 및 CO₂ 감축효과가 있으며 국내기술로 개발된 제품을 통해 동남아, 유럽 등으로 수출이 가능 ▷ 고농도 질소 저감을 위한 전기투석 (ED) 모듈은 전 세계적으로 몇 안 되는 상업용 ED 모듈로서, 본 연구 과제를 통해 성공적으로 개발을 완료하여, 관련 기술권을 확보하고 설비에 대한 구조적 안정성을 확보한 막모듈을 개발 및 상용화를 통해 관련 시장을 선도하고자 함 ▷ 혐기소화액의 재활용을 위해 본 연구에서 개발한 전기투석 (ED)를 통해 질소를 농축시키고 이를 전기화학적 암모니아 스트리핑 (Stripping) 기술로 순도 높은 질소로 회수하여 실제 비료 등 재활용이 가능하므로 연관사업 활성화에 기여 ▷ 바이오가스 시설 온실가스배출 측정을 통해 바이오가스 시설의 온실가스 배출량 저감 효과를 제시하여 온실가스/기후변화 관련 정책수립에 활용 											
연구개발성과의 비공개여부 및 사유	공개											
연구개발성과의 등록·기탁 건수	논문	특허	보고서 원문	연구 시설 · 장 비	기술 요약 정보	소프트 웨어	표준	생명자원		화학물	신제품	
연구시설·장비 종합정보시스템 등록 현황	13	7				4		생명 정보	생물 자원		정보	실물
국문핵심어 (5개 이내)	반건식혐기소화		바이오가스			수소생산		바이오고형연료		질소회수		

영문핵심어 (5개 이내)	Semi-dry anaerobic digestion	Biogas	Hydrogen production	Bio-SRF	Nitrogen recovery
------------------	------------------------------------	--------	------------------------	---------	----------------------

< 목 차 >

1. 연구개발과제의 개요
2. 연구개발과제의 수행 과정 및 수행내용
3. 연구개발과제의 수행 결과 및 목표 달성 정도
4. 목표 미달 시 원인분석(해당 시 작성)
5. 연구개발성과 및 관련 분야에 대한 기여 정도
6. 연구개발성과의 관리 및 활용 계획

별첨 자료 (참고 문헌 등)

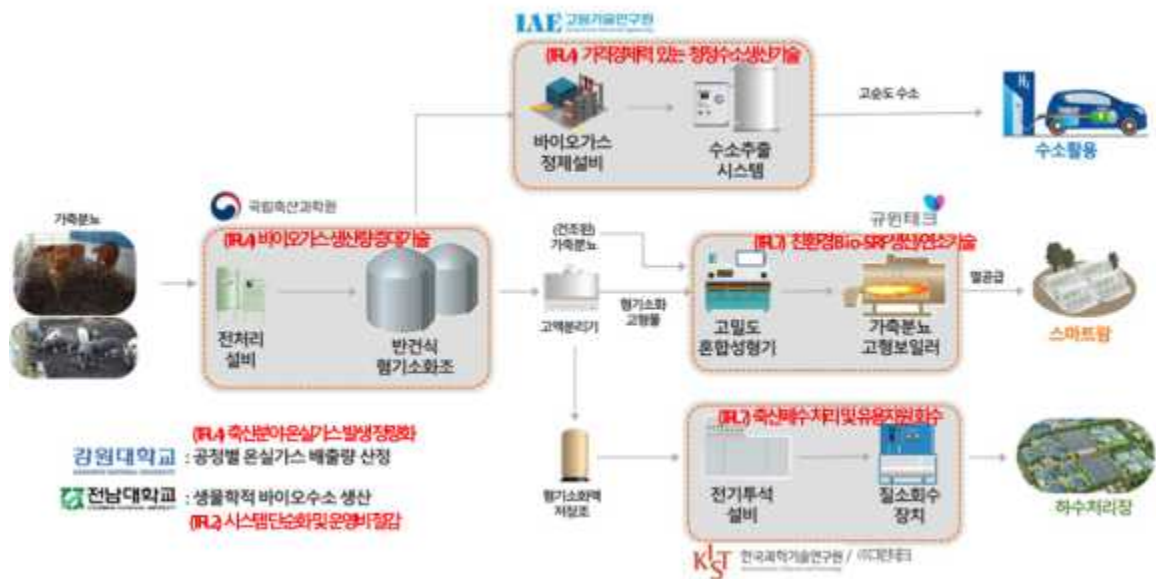
※ 각 항목에서 요구하는 정보를 포함하여 연구개발과제의 특성에 따라 항목을 추가하거나 항목의 순서와 구성을 변경하는 등 서식을 수정하여 사용하거나 별도의 첨부자료 활용이 가능합니다.

1. 연구개발과제의 개요

○ 개발 대상 기술·제품의 개요

▶ 에너지/자원 완전 순환형 차세대 스마트축산모델 개발

- 가축분뇨 반건식 혐기소화 고도화 및 수소전환 기술 개발을 통한 스마트팜 사업에 경제성 확보 및 그린수소의 신규 시장 형성을 위한 차세대 융합 원천기술 확보
- 가축분뇨인 돈분과 우분의 동시 처리 및 에너지화 할 수 있는 반건식 혐기소화 안전운전기술 구축과 생성된 바이오가스를 활용하여 증장기 수소 수요 대응 및 온실가스 저감을 위한 탄소중립의 on-site형 가축분뇨 반건식 혐기소화 고도화 및 수소전환 기술 확립
- 본 연구를 통해 관련 핵심기술을 확보하여 도농 (도시-농촌)복합형 자원순환 및 에너지 활용 위한 가축분뇨 처리 및 재자원화 시스템을 구축



[그림 2] ‘가축분뇨 반건식 혐기소화 고도화 및 수소전환 기술 개발’ 공정도

▶ 본 과제의 핵심원천기술

- (바이오가스 생산량 증대) 가축분뇨 (돈분+우분) 반건식 혐기소화 기술
- (저가 그린수소생산) 바이오가스 직접 개질을 통한 고순도 수소추출시스템 기술
- (친환경 Bio-SRF) 가축분뇨 혼합 고밀도 고형연료 생산 및 전용 보일러 기술
- (축산폐수 처리 및 유용자원 회수) 혐기소화액 전기화학적 질소 저감/회수 기술
- (축산분야 온실가스 발생 정량화) 혐기소화조 및 부대시설 온실가스 배출량 산정 기술
- (시스템 단순화 및 운영비 절감) 생물학적 바이오수소 생산 기술



가축분뇨 반건식 혐기소화 고도화 및 수소전환 기술 개발

개발항목	가축분뇨 반건식 혐기소화기술 고도화		바이오가스 기반 정제 및 수소전환기술			가축분뇨 혼합 연료화기술 및 실증		혐기소화액 질소 저감/회수 기술 및 실증	
하드웨어	돈분과 우분 혼합 가용화 설비	반건식 혐기소화 시스템	탈황 등 불순물 전처리 시스템	삼중개질 고순도 수소추출 시스템	ICT 통합 운전관리 시스템	이동형 가축분뇨 혼합 펠렛성형 시스템	축분 고형연료 보일러	혐기소화액 전기투석 설비	고농도 질소 회수 장치
핵심기술	섬유소 가수분해 효율증진 기술	돈분/우분 혼합 반건식 혐기소화 고도화기술	전처리 시스템 설계기술 전처리 공정 운전 최적화	개질촉매 및 반응기 원천기술 수소추출 설비설계 패키지화 기술	통합공정 운영관리 플랫폼 기술 운전성능 평가 및 진단 기술	이동형 건조/성형 시스템 설계기술 실증 시스템 운영 기술	전용보일러 설계 및 운영기술 화격자 및 자동 재처리 기술	전기투석 질소저감 설비 설계 기술 실증 시스템 운영 기술	고농도 질소의 암모니아 회수기술 통합 시스템 운영 기술

2. 연구개발과제의 수행 과정 및 수행 내용

(1) 주관기관 (고등기술연구원)

1) 국내외 수소추출시스템 현황 분석

- 전 세계적으로 약 37조원 규모의 바이오가스 시장이 형성되어 있으며, 바이오가스의 활용법은 직접 활용(독일 등), 고질화(네덜란드 등) 바이오가스의 다양한 활용 범위와 방법이 넓고 다수의 업체가 존재함.
- 또한, 바이오가스는 재생에너지로서 이를 활용하여 수소를 생산하여 활용함으로써 탄소 중립과 에너지 안보, 기술 국산화 등에 효과로 상용급 수소추출시스템에 대한 상용화 및 사업화가 진행됨으로 관련 기술에 대한 현황 분석을 수행함.

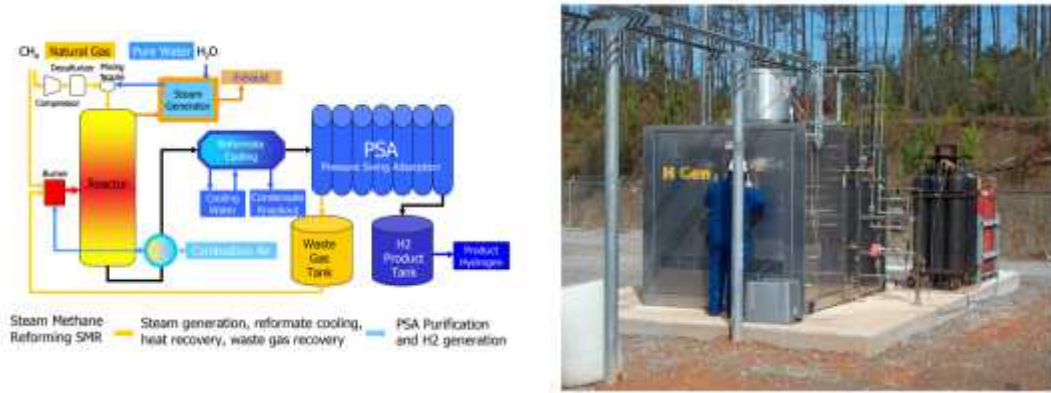
□ 국외 현황

가) Air products (미국)

- Air products는 75년 이상의 수소 생산 및 공급을 진행하면서 쌓은 다양한 know-how를 보유한 수소분야 글로벌 리더로서 수소생산, 공급, 충전소의 모든 영역을 상용화하여 공급하고 있음.
- Air Products는 수소 필요 용량에 따라서 수소공급을 Tube Trailer (TT)를 이용한 공급, 수소추출기, 수소생산 plant, 배관을 통한 공급으로 나누고 있으며, On-site generator 수소추출기는 PHG(Prism Hydrogen Generation)로 수소생산 용량 100, 250, 830 Nm³/hr 3가지 모델을 생산하고 있음.
- 2018년 말까지 전세계 14개국에 69개의 On-site 수소추출기가 설치되어 운전되고 있음. 아직까지는 수소차 이용을 위한 수소생산 보다는 화학, 전자, 제철 산업에 이용 목적으로 설치된 것이 90% 이상임.
- 국내에도 Air products의 제품이 2015년부터 총 8기가 설치되었으며, 8기 모두 전자 산업의 수소공급 목적으로 설치되어 운전되고 있음. 운전 및 유지 보수 모두 Air products에서 진행중
- * 평택 100 Nm³/hr 2기, 250 Nm³/hr 2기, 기흥 250 Nm³/hr 4기

나) AREVA H2Gen (북미)

- AREVA H2Gen 수소 추출기 및 가스 정화 장치를 설계, 제조, 판매중. 이중 수소 추출기에 대한 연구는 20년 이상 지속해왔는데 특히, 황 및 탄소에 내성이 있는 촉매를 연구하여 수소 제조 장치를 구성하였으며, SMR + PSA를 통합한 컴팩트한 수소 제조 장치를 제작하여 공간을 최소화하였으며 실내 및 실외에서 사용 가능하다는 장점이 있음.
- AREVA H2Gen는 50 Nm³/hr 급 수소 제조 장치의 경우 약 2,500시간 동안 촉매 테스트를 진행하였고, 수소 제조 효율을 약 67% 달성하였으며 1500 kg/day 규모의 수소추출기를 연간 500기 생산 시 DOE의 2010년 수소 가격 목표인 \$2.5/GGE를 달성 가능한 것으로 발표하였음.



[그림 3] HGM 모델 Steam methane reformer(SMR) 흐름도 및 SMR & PSA 구성 사진

다) Linde (독일)

- Linde는 330 Nm³/hr의 소용량 개질기부터 200,000 Nm³/hr의 대용량 개질기까지 100기 이상의 다양한 설치 및 운전 실적을 보유한 회사
- 소용량 수소추출기의 구조는 일반적인 수소추출기와 동일하게 유입되는 도시가스 전처리 시스템, SMR, CO-Shift, PSA로 구성되어 있고 폐열회수 장치, DI water 생산 시설과 스팀 생산 시설을 포함하고 있음.
- 특히, Linde의 소용량 수소추출기(330~1,000 Nm³/hr)는 독자적인 SMR 개발을 통해 안정성과 열효율 개선 및 생산비용 절감하면서도 고순도의 수소(99.999+)를 생산 가능. 수소추출기 외적으로도 원격 운영센터에 대한 데이터 연결과 결합된 현장 백업 기능으로 안정성과 신뢰성에서 장점을 나타냄.

라) 오사카 가스 (일본) & 현대로템

- 오사카 가스는 2000년대부터 상용화를 통해서 2018년 기준 일본, 싱가포르, 루마니아 24곳에 35개의 수소추출기를 설치하여 운영하고 있고 장기 운전 데이터를 통해서 안전성이 검증됨.
- 다만 국내 설치 실적은 아직 없으며, 현대로템에서 기술이전을 통해서 동일 모델의 국산화 진행중.
- 현대로템은 국내 충주, 삼척 2곳에 HYSERVE-300 모델 3기를 2021년 상반기에 설치하고 운용하고 있음. 유지보수 인력 및 인프라 또한 현대로템에서 전담하여 진행하고 있으며, 모든 부품 및 소모품 국산화를 통해서 국내 조달이 가능하다는 장점이 있음.
- 오사카가스의 HYSERVE 모델은 reformer 부분의 설계 및 디자인의 차별화로 전체 공정의 열효율을 높이는데 차이가 있음. 오사카가스에서는 개질 효율이 검증된 개발 촉매와 SMR 온도 유지를 위한 고효율 버너, 고성능 열교환 기술, PSA 기술을 통해서 효율 향상과 compact화 된 제품을 개발했다고 강조함. 또한 운전에서 Hot standby mode를 통해서 다양한 수소 소비량 변화에 능동적 대응이 가능하고 최소의 에너지 소비로 대기모드를 유지하고 30분 내 수소 생산모드로 복구가 가능하며 3가지(40, 70, 100%) 부하 운전도 가능함.

마) Mitsubishi (일본)

- 2017년 기준으로 146개 수소추출기 실적을 보유하고 있어 일본 기업에서는 가장 많은 실적을 보유하고 있음. 2015년 기준으로 1,000~50,000 Nm³/hr의 대용량 수소

추출기는 65개의 실적을 보유하고 있으며, TOPSOE type의 200~1,000 Nm³/hr 중 용량 수소추출기는 17개의 실적, 컨테이너 형태의 HyGeia 모델 50~300 Nm³/hr 소 용량 수소추출기는 47개의 실적을 보유함.

- Mitsubishi사의 HyGeia 모델도 기존의 수소추출기와 동일한 구조로 도시가스 전처리 시스템, SMR, CO-Shift, PSA로 구성되어 있고 관련 유틸리티도 큰 차이는 없음. 다만 유입 도시가스의 승온을 위한 열교환부와 SMR이 같은 공간에 배치되어 있는 것이 다른 업체 수소추출기와 차이점으로 판단됨.

□ 국내 현황

가) JNK heaters

- JNK heater는 국내 최초로 상용화 수소수출기 국산화를 진행해 개발 완료하였으며, 지금까지 3차례 국가 과제수행을 통해 확보된 기술로 상용화 수소추출기를 개발하였음. 따라서 설계, 제작, 운전 및 유지보수 관련 인력과 인프라를 보유하고 있고 대부분의 소모품 및 부품 국내 조달이 가능함. 다만 개질기 촉매와 PSA 공정은 외국의 상용제품을 사용하고 있고 아직 외국업체와 같이 5년 이상의 장기 운전 데이터를 보유하고 있지 않아서 안정적 장기 운전 여부와 촉매, PSA 등의 교체 주기 등의 데이터가 부족한 상황임.
- JNK heater의 수소 추출기 제품명은 HHS-250(250 kg/day급), HHS-500(500 kg/day급) 2개의 모델로 JNK heater 모델은 99.995%를 나타내고 있으며, HHS-250 모델을 기반으로 서울 상암충전소에 150 kg/day급 온사이트 수소충전소 구축하여 현재 운전 중이고 창원에도 납품하여 운전 중에 있음.



[그림 4] HHS-250 모델 사진 (250 kg/d 급) 및 구성도

나) WONIL T&I

- 원일티앤아이 수소추출기는 한국에너지기술연구원에서 개발한 것으로 2020년 5월 기술이전을 통해서 설계, 제작 및 운전 기술을 확보함. 본 수소추출기는 탈황기, 개질기, 수성가스 전이반응기, 진공탈착식 정제기 등으로 구성되어 있으며, 고순도 분리 정제를 위해 기존 PSA가 아닌 VPSA(진공탈착식 압력 순환흡착 정제기)를 자체 개발하여 탈착 압력을 낮추고 동시에 분리 효율을 극대화함.

2) 바이오가스 정제설비 구축 및 운전특성 평가

가) 150 Nm³-H₂/일급 바이오가스 정제설비 설계/제작

① 바이오가스 정제설비 설계 개요

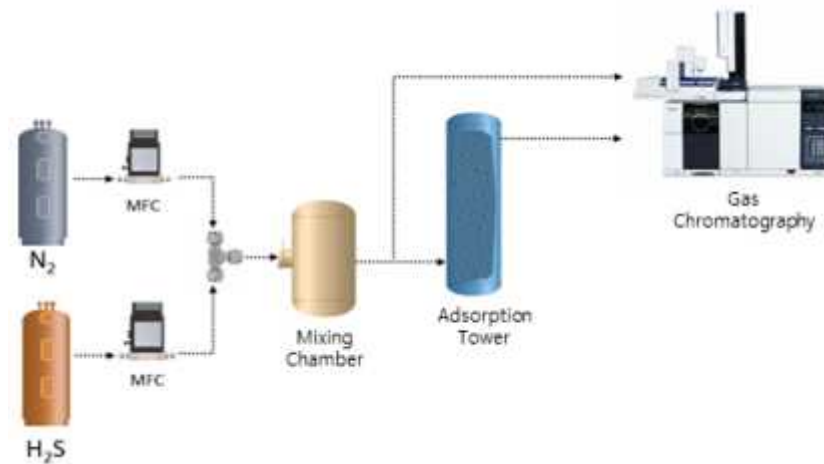
- 가축분뇨에는 황 성분이 포함되어 있어서 혐기성소화 공정의 바이오가스에는 황화수소(H₂S)가 포함되게 됨.

- 황화수소는 가스상 수분과 반응하여 배관 및 기기 부품의 부식을 유발할 뿐 아니라 바이오가스 열량 감소와 악취 등의 문제를 야기할 수 있어 바이오가스의 효율적인 활용을 위해 황화수소 제거를 위한 정제설비의 설치는 필수적임.
- 따라서 실제 황화수소가 포함된 바이오가스를 모사한 가스(이하 모사가스)를 이용하여 바이오가스 중 황화수소 정제설비 구축을 위한 기초실험을 진행하고, 그 결과를 반영한 pilot 규모의 바이오가스 정제설비 설계를 수행함.

② 바이오가스 정제설비 설계를 위한 실험실 규모 기초실험

○ 실험방법

- 바이오가스 정제설비를 설계하는데 있어 유입농도, 상대습도, 그리고 흡착제 사이 공간을 흐르는 공간속도(유량) 변화에 의한 제거 대상 물질인 황화수소 제거능의 차이를 확인하기 위한 기초실험을 수행함.
- 황화수소 정제설비는 상용제품(DeHyS-250, E사)을 흡착제로 사용하여 부피 3.88 mL의 충전층을 구성하고, 질량유량 조절계(Mass Flow Controller, MFC)를 이용하여 황화수소와 질소를 함께 혼합기(mixing chamber)로 혼합 후 기초실험에 필요한 황화수소 농도로 조절하여 흡착탑(adsorption tower)으로 유입되도록 함.
- 흡착탑으로 유입된 가스 농도 대비 유출되는 가스의 농도를 비교하여 흡착제 충전층이 파괴되는 임의의 수준(5% by wt.)을 설정하고 흡착성능을 파악하고자 하였으며, 가스크로마토그래피(Nexis GC-2030, Shimadzu)를 이용하여 가스 중 황화수소 농도를 측정함.
- 기초실험 장치의 구성은 아래 그림과 같음.

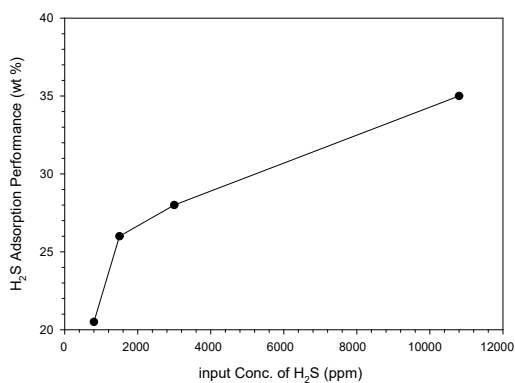


[그림 5] 바이오가스 정제설비 설계를 위한 기초실험장치 구성도

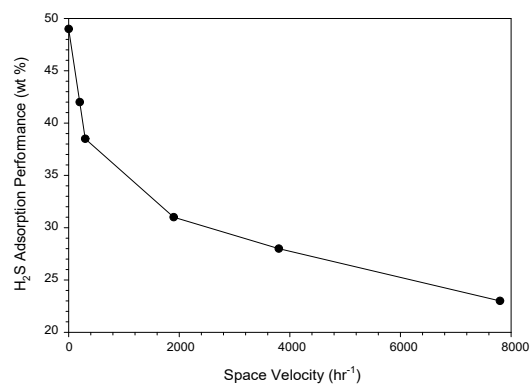
○ 실험결과

- 황화수소 유입농도가 약 800-10,000 ppm까지 증가함에 따라 흡착제에 흡착되는 황화수소의 양은 지속적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 실험조건에서 최대 흡착 성능은 아래 그림4(a)와 같이 35% by wt.으로 확인됨.
- 황화수소를 포함한 모사가스가 흡착제 충전층을 통과하는 공간속도 변화의 경우, 공간속도가 증가함에 따라 충전층 내에서 유체 중 황화수소와 흡착제가 반응하기 위한 충분한 체류시간을 확보하지 못함으로써 아래 그림4(b)와 같이 흡착성능이 급격하게 감소하는 것으로 확인됨.

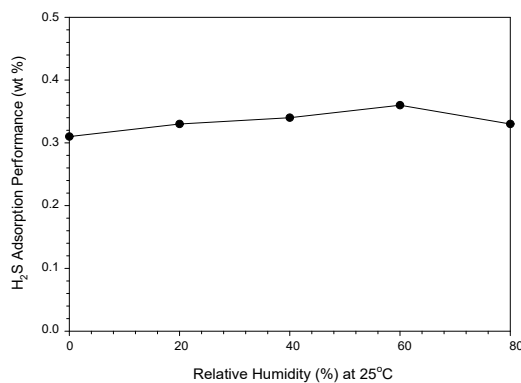
- 실험실 온도인 25°C에서 상대습도를 0-80% 까지 20% 간격으로 변화시키며 흡착제의 황화수소에 대한 흡착능을 확인한 결과 아래 그림4(c)와 같이 상대습도 증가에 따라 황화수소 흡착능은 함께 증가하였으며, 상대습도 60% 이상의 조건에서 다시 흡착능이 감소하는 결과를 확인할 수 있음(모든 실험조건에서 30% by wt. 수준의 흡착능 유지됨).
- 일반적으로 금속계 흡착제의 표면에서는 흡착 대상 물질과 화학적, 물리적 반응이 모두 일어날 수 있으며, 흡착제가 친수성일 경우 수분이 있는 조건에서 화학적 반응을 통해 흡착제 표면 수막이 황화수소를 용해 및 이온화(HS^-) 함으로써 흡착 성능을 증가시킬 수 있음. 다만 본 실험에서 비교적 상대습도가 높았던 조건(>60%)과 같이 일정 수준 이상의 습도로 인해 수분이 과량으로 존재할 경우, 흡착제와 수분의 물리적 반응이 제거 대상 물질인 황화수소와 경쟁흡착 관계를 통해 오히려 흡착 성능을 감소시킨 것으로 판단됨.



(a) 유입농도 변화 흡착성능



(b) 공간속도 변화 흡착성능



(c) 습도 변화 흡착성능

[그림 6] 흡착제 성능 기초실험 결과

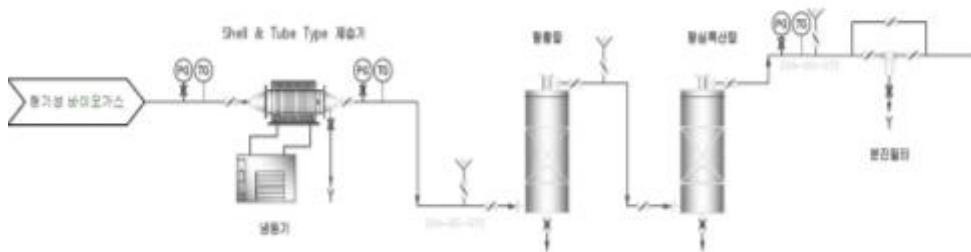
③ 150 Nm³-H₂/일급 바이오가스 정제설비 제작 및 구축

- 본 연구개발에서 목표로 하는 황화수소 농도 500 ppm의 유량 5 Nm³/hr 바이오가스를 황화수소 농도 100 ppb 이하로 정제하기 위한 바이오가스 정제설비를 설계/제작하였으며, 설계 주요 사양은 아래 표와 같음.

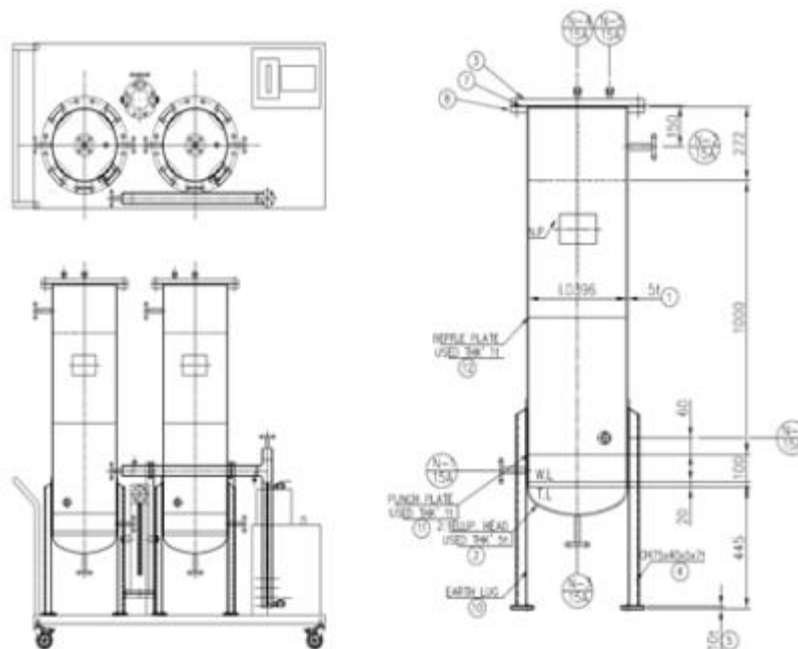
<표 21> 150 Nm³-H₂/일급 바이오가스 정제설비 설계 주요 사양

H ₂ S 유입농도	500 ppm
H ₂ S 출구농도	< 100 ppb
가스공급 유량	5 Nm ³ /hr
유입가스 온도	40℃
흡착제 필요량	60 kg
공간속도	50 h ⁻¹
흡착제 교체주기	180 day

- 바이오가스 정제설비는 제습기(shell & tube type) → 건식탈황탑 → 실록산 제거탑 → 입자제거 필터로 구성하였으며, 제습기에는 냉각기(chiller)를 설치하여 열교환기에 공급되는 냉각수를 통해 수분을 제거할 수 있도록 구성함.



[그림 7] 150 Nm³-H₂/일급 바이오가스 정제설비 공정흐름도



[그림 8] 150 Nm³-H₂/일급 바이오가스 정제설비 상세도면

- 배관 및 흡착탑 내부에는 온도와 압력을 확인할 수 있는 온도 및 압력 게이지를 설치하여 바이오가스 정제설비 운전 중 흡착탑 내부 환경을 모니터링 할 수 있도록 함.
- 탈황탑과 탈실록산탑을 각각 1기씩 설치하고, 탈황탑과 탈실록산탑에는 각각 상용흡

착제(DeHyS-250)와 활성탄을 충전하여 구성함(황화수소 흡착제 충전량 산정 조건 참고).

<표 22> 황화수소 제거를 위한 흡착제 충전량 산정 조건

교체주기 기간 중 총 H ₂ S 유입량	18.7 kg H ₂ S/180 day
흡착제 흡착용량	0.31 kg H ₂ S/kg Adsorbent
흡착제 밀도	600 kg/m ³
흡착제 필요량	60 kg adsorbent(60*1.2=72 kg adsorbent)

- 산정된 흡착제 충전량을 바탕으로 흡착탑의 사이즈를 결정하였으며, 흡착탑 사이즈 결정 과정은 아래 표와 같음.

<표 23> 흡착탑 크기

흡착제 필요량 부피 환산	60 kg adsorbent → 0.1 m ³
흡착탑 지름	0.396 m
흡착제 충전 면적	0.12 m ²
흡착제 충전 높이	0.1 m
공탑속도	0.01 m/s
공간속도	50 h ⁻¹
유입/유출구 직경	11.894 mm
유입/유출 유속	15 m/s

- 황화수소 농도 분석 시 가스크로마토그래피(GC) 운용에 영향을 주지 않도록 약 5 μm 이상의 분진 포집이 가능한 입자제거 필터를 추후 교체가 용이한 카트리지 형태로 적용하였고 탈황탑 내부에는 바이오가스 흐름의 편류를 방지하기 위한 punching plate 및 baffle을 적용하여 설치함.
- 상기 과정을 통해 제작 및 구축된 150 Nm³-H₂/일급 바이오가스 정제설비는 아래 그림과 같음.



[그림 9] 150 Nm³-H₂/일급 바이오가스 정제설비 구축 모습

나) 150 Nm³-H₂/일급 바이오가스 정제설비 운전특성 평가

① 정제설비 유입 바이오가스 농도 변화에 따른 황화수소 제거능 평가

○ 실험 방법

- 앞서 언급한 건식 흡착 방식을 적용한 pilot 규모의 바이오가스 정제설비를 활용하여 실제 바이오가스 내 황화수소 제거 모사에 대한 실험을 수행하였으며 해당 실험에서 는 최대한 현장 조건을 반영하기 위해 별도의 흡착 온도를 조절하지 않고 외기 온도 조건에서 황화수소 제거 효율을 평가함.
- 실제 다양한 유기물의 혐기성소화 과정에서 생산되는 바이오가스 조성은 사용되는 기질과 운전조건에 따라 달라질 수 있으므로 다양한 황화수소 농도에 따른 바이오가 스 정제설비의 운전 효율을 파악하기 위해 가스 중 황화수소 농도를 500-3,500 ppm(N₂ balance)로 변화시키며 정제설비의 황화수소 제거능을 평가함.
- 실험 중 정제설비 내부로 유입되는 유체의 유량은 바이오가스 정제설비 목표 설계 기준인 5 Nm³/hr가 되도록 일정하게 유지하였으며, 정제설비 전·후단에서의 황화수 소 농도를 측정함(전단: C2V-200, Thermo Fisher Scientific; 후단: MAXUM Edition II, Siemens).
- 가스크로마토그래피 분석 시 최초 정제설비 내 흡착층 내부로 실험조건 유체의 흐름 을 2분간 유지하여 흡착층을 흐르는 유체가 정상 상태(steady state)가 되도록 하고 정제설비 후단으로 배출되는 유체 내 황화수소의 농도를 3회 측정(3분 간격)하여 그 평균값으로 정제설비의 황화수소 제거능을 평가함(황화수소 농도 변경 시 흡착탑 내 부를 질소가스로 충분히 퍼징해 준 이후 다시 측정하고자 하는 황화수소 농도를 함 유하는 유체를 흘려 흡착탑 내부를 정상 상태로 한 이후 분석을 수행함).

○ 실험 결과

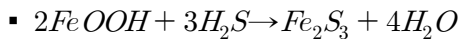
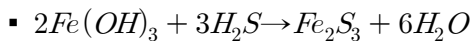
- 바이오가스 정제설비의 황화수소 제거능 평가를 위한 실험 결과는 아래 표와 같음.

<표 24> 황화수소 농도 변화에 따른 바이오가스 정제설비 제거 효율

단위: ppm

H ₂ S 농도		실제 유입 H ₂ S 농도	정제설비 통과 H ₂ S 농도
500	# 1	578.97	N.D.
	# 2	565.04	N.D.
	# 3	563.26	N.D.
	평균	569.09 ± 7.02	-
750	# 1	745.76	N.D.
	# 2	743.69	N.D.
	# 3	747.13	N.D.
	평균	745.33 ± 1.41	-
1,150	# 1	1,151.01	N.D.
	# 2	1,146.98	N.D.
	# 3	1,144.65	N.D.
	평균	1,147.55 ± 2.63	-
1,500	# 1	1,456.11	N.D.
	# 2	1,453.28	N.D.
	# 3	1,458.76	N.D.
	평균	1,456.05 ± 2.24	-
2,500	# 1	2,347.48	N.D.
	# 2	2,381.06	N.D.
	# 3	2,389.69	N.D.
	평균	2,372.74 ± 18.21	-
3,500	# 1	3,399.54	N.D.
	# 2	3,398.13	N.D.
	# 3	3,398.55	N.D.
	평균	3,398.74 ± 0.59	-

- 실험을 실시한 황화수소 유입 농도 범위에서 바이오가스 정제설비 통과 이후 황화수소 농도는 가스크로마토그래피의 검출한계(<0 ppm) 이하로 흡착 제거되는 것이 확인되었으며, 이는 본 연구 과제의 바이오가스 정제설비 설계 기준인 정제가스 내 황화수소 100 ppb 이하 수준을 만족할 수 있는 가능성을 제시한 것으로 판단됨.
- 본 실험에서 바이오가스 정제설비로 유입된 유체에 포함된 황화수소 성분은 아래와 같은 반응식에 의해 충전제로 사용된 수산화철 표면에 침착되어 제거된 것으로 판단됨.



- 실험에 사용된 충전재의 황화수소 흡착능과 바이오가스 정제설비 내 충전된 양을 고려할 경우 바이오가스 설계유량(5 Nm³/hr)과 이에 따른 공간속도(50 h⁻¹) 조건은 정제설비로 유입된 황화수소 대부분이 상기 반응식에 의해 흡착 제거되기에 적절하였던 것으로 판단됨.
- 실험 결과와 설계조건 등을 종합적으로 검토하였을 때 제작된 바이오가스 정제설비는 500 ppm 농도의 황화수소가 바이오가스 설계유량인 5 Nm³/hr로 연속하여 주입될 경우 약 180일까지 황화수소 유출 농도를 <100 ppb 수준으로 유지할 수 있을 것으로 예측됨.

② 정제설비 유입 바이오가스 유량 변화에 따른 황화수소 제거능 평가

○ 실험 방법

- 앞선 바이오가스 정제설비 설계 및 기초실험 결과를 바탕으로 제작된 건식흡착탑(수산화철 충전)을 활용하여 바이오가스 중 황화수소 제거능을 모사하기 위한 외기 온도 조건에서의 황화수소 제거 효율 평가를 수행함.
- 실제 현장에서의 바이오가스 정제설비 설계 과정 중 황화수소를 포함하는 유체의 유량 변화로 인해 야기될 수 있는 공간속도와 유체 체류시간 변화가 제거 대상 물질 흡착능에 미치는 영향을 확인하기 위해 바이오가스 정제설비 내부로 유입되는 유체 (H_2S 농도 ≈ 500 ppm) 유량을 질량유량 조절계를 통해 변화($4-8$ Nm^3/hr , N_2 balance) 시키며 제거 수준을 확인함.
- 실험 중 정제설비 내부로 유입되는 유체 내 황화수소 농도는 약 500 ppm으로 일정하게 유지하였으며, 정제설비 전·후단에서의 황화수소 농도는 가스크로마토그래피를 이용하는 기기분석법을 통해 앞서 서술한 농도 변화에 따른 바이오가스 정제설비의 황화수소 제거능 평가와 동일한 방법과 간격으로 측정함.

○ 실험 결과

- 바이오가스 정제설비로 유입되는 가스의 유량 변화에 따른 황화수소 제거능 평가를 위한 실험 결과는 아래 표와 같음.

<표 25> 황화수소 유량 변화에 따른 바이오가스 정제설비 제거 효율

단위: ppm

유량(Nm^3/hr)		실제 유입 H_2S 농도	정제설비 통과 H_2S 농도
4	# 1	566.19	N.D.
	# 2	554.02	N.D.
	# 3	553.39	N.D.
	평균	557.87 ± 5.89	-
5	# 1	578.97	N.D.
	# 2	565.04	N.D.
	# 3	563.26	N.D.
	평균	569.09 ± 7.02	-
6	# 1	562.50	N.D.
	# 2	573.01	N.D.
	# 3	573.47	N.D.
	평균	569.66 ± 5.07	-
7	# 1	541.27	N.D.
	# 2	537.75	N.D.
	# 3	537.96	N.D.
	평균	538.99 ± 1.61	-
8	# 1	552.04	N.D.
	# 2	552.24	N.D.
	# 3	554.26	N.D.
	평균	552.85 ± 1.00	-

다) 바이오가스 정제설비 현장 실증 평가

① 바이오가스 정제설비 구축 및 현장 실증 평가

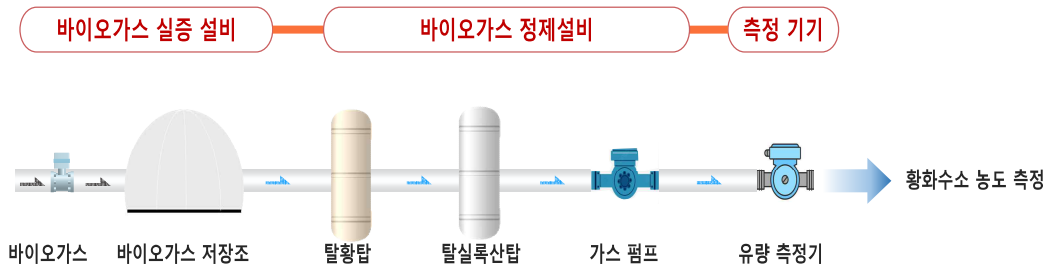
○ 실증 평가 개요 및 목적

- 150 Nm^3-H_2 /일급 바이오가스 정제설비의 현장 실증 평가를 위해 경기도 이천에 위

치한 상용급 바이오가스 플랜트에 연계하여 현장 실증 평가를 진행하였으며 정제설비에 대해 약 10일간 실증 테스트를 통해 성능 확인 및 운전 데이터를 확보하였음.

○ 바이오가스 정제설비 실증 평가 시스템 구성

- 실증 평가 시스템은 바이오가스 저장조, 가스 공급장치, 탈황탑, 탈실록산탑, 가스 분석기로 구성하였으며 현장 구축 사진은 아래 그림과 같음.
- 실증 평가 방법은 실증 플랜트의 바이오가스 저장소로부터 가스 펌프를 이용하여 가스를 공급받고 공급 유량을 측정하였으며 정제설비(탈황탑, 탈실록산탑) 통과 시 가스 분석기를 이용하여 전/후단 황화수소 농도 측정을 통해 제거능을 파악함.



[그림 10] 바이오가스 정제시스템 구성



(a) 바이오가스 플랜트 실증부지 (b) 바이오가스 정제시스템 구축 사진

[그림 11] 바이오가스 실증부지 및 실증 평가 시스템 구축 모습

<표 26> 실증 평가 시스템 기능 및 역할

번호	실험 장비명	모델명	내용
1	탈황 설비	DeHyS-250	바이오가스에 포함되어있는 황화수소 제거
2	탈실록산 설비	DeHyS-250	바이오가스에 포함되어있는 실록산 제거
3	압력계	-	정제설비 시스템의 압력 변화 감지 및 측정
4	온도계	-	정제설비 시스템의 온도 감지 및 측정
5	열교환기	-	정제설비 시스템 내 열교환
6	냉각기	C-WBIL	바이오가스 내 수분 제거
7	가스 펌프	KHC-100S	바이오가스 공급 및 순환
		GM-2	
8	유량 측정기	DC-5C	바이오가스 유량 측정
9	가스검지펌프	GV-100S	황화수소가스 검지관 흡입용
10	직독식 검지관	4LL, 4LT	황화수소 농도 측정
11	가스 분석기	C2V-200	황화수소 농도 측정

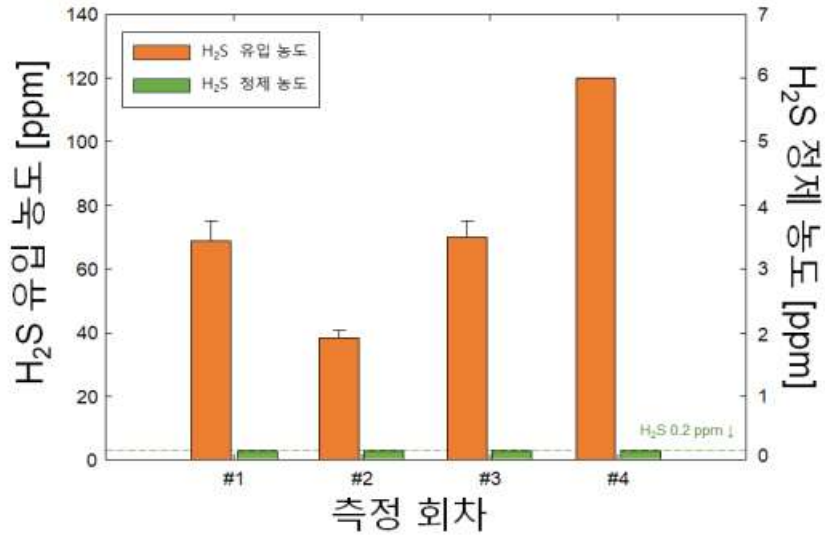
○ 실증 평가 결과

- 실증부지 바이오가스에 포함된 황화수소 농도는 38.3-120 ppm으로 측정되었으며 바이오가스 플랜트 특성상 매일 가축분뇨, 음폐수 조성에 따라 황화수소 농도 차이가 발생하는 것으로 나타났으며, 실험 결과 정제설비를 통과 후 황화수소 농도는 분석기의 검출한계(200 ppb) 미만으로 측정되었음.

<표 27> 실증 평가 결과

(단위 : ppm)

측정 회차	횟수	실증부지 유입 H ₂ S 농도	정제설비 통과 H ₂ S 농도
#1	1	60	N.D.
	2	75	N.D.
	3	75	N.D.
	4	65	N.D.
	평균	68.8 ± 6.5	N.D.
#2	1	40	N.D.
	2	35	N.D.
	3	45	N.D.
	4	40	N.D.
	평균	38.3 ± 2.4	N.D.
#3	1	75	N.D.
	2	75	N.D.
	3	65	N.D.
	4	65	N.D.
	평균	70.0 ± 5.0	N.D.
#4	1	120	N.D.
	2	120	N.D.
	3	120	N.D.
	평균	120 ± 0.0	N.D.



[그림 12] 황화수소 유입 및 정제 농도 실험 결과

② 바이오가스 정제설비 공인분석 시험

○ 바이오가스 정제설비 황화수소 제거 입회 평가

- 바이오가스 정제설비의 황화수소 제거 효율에 대한 공인시험성적서를 발급받았음. 한국산업기술시험원 입회하에 바이오가스 플랜트 실증 시설에서 성능 평가를 진행하였으며 결과는 아래와 같음.



(a) 바이오가스 정제설비 입회평가 진행



(b) 바이오가스 정제설비 공인인증시험성적서

[그림 13] 바이오가스 정제설비 공인 분석 시험 결과

3) 플라즈마-촉매-WGS 개질시스템 구축 및 운전특성 평가


가) 랩스케일 플라즈마-촉매 개질기 구축 및 운전 특성 파악

① 개질 및 전이반응 촉매 선정 및 성능 평가

○ 개질 촉매 선정 개요

- SMR용 촉매로서 Rh, Pd, Ru 등의 귀금속 촉매와 Ni 기반의 비 귀금속계 촉매가 연구되었으나 경제성 측면에서 니켈 기반의 비 귀금속계 촉매가 상용 공정에 널리 이용됨.
- 니켈 기반 촉매는 SMR 반응에서 소결되거나 침적되는 탄소에 의해 비활성화 될 수 있어 물리화학적 단점의 개선을 위해 알루미늄 담체에 담지시킨 촉매가 널리 이용됨.
- 사용된 촉매는 니켈계 고성능 증기 개질 촉매로서 니켈계 촉매는 우수한 활성도와 열적 안정성을 가졌고 강력한 물리적 무결성 및 긴 작동 수명을 가짐. 또한 높은 공간속도에서 작동되며 화학적, 물리적으로 견고한 구조를 가지며 우수한 활성도 덕분에 보다 컴팩트 한 설계가 가능함.
- 지지체로는 고온에서 안정성이 있는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용하고, 카본 침적에 의한 촉매 활성 저하의 문제가 있는 Ni 촉매의 단점을 극복하기 위해 알칼리 금속인 Ca 성분이 포함된 Calcium Aluminate에 Ni을 담지한 HyProgen R-70 촉매를 선정함.

<표 28> 개질 촉매 사양

개질 촉매		
Model	HyProgen R-70	
Type	3.2x3.2 mm Tab	
Mat'l	13-15 wt% Nickel monoxide	
	78-85% Calcium Aluminate	
Density	1.12 g/cc	
Maker	Clariant catalysts(India)	


<표 29> 개질 촉매 특성

Inspection characteristic/-method	Specification	Result
Shipping Density	0.85-1.05	0.90 kg/L
Loss on Ignition at 400°C	<= 5	1.82 %
Strontium	2.0-3.0	2.74 %
Calcium Oxide	10.0-14.0	11.86 %
Sulphur	<= 0.05	0.04 %
Nickel	10.0-12.0	11.62 %
Silicon DiOxide	<= 0.25	0.22
Sodium	<= 0.15	0.12 %
Average crush strength	>= 15	20.4 kg

○ HT WGS 촉매 선정 개요

- HT 촉매는 315-380°C, 대기압과 50 bar 사이에서 작동하는 촉매로 고온 WGS 촉매라고 하는데 CO 전이 반응이 열을 발생시키기 때문에 촉매층 전체에서 온도 상승이 관찰됨.
- 1915년 BASF 과학자 Bosch와 Wild는 고온 WGS 반응에 대한 다양한 촉매를 테스트한 결과 Cr로 안정화된 산화철이 최고의 촉매임을 알아냈고 현재까지 널리 사용되며 촉매 조성의 변화는 거의 없으며 상용화된 Fe₂O₃-Cr₂O₃ 촉매는 Fe가 80-90%, Cr₂O₃가 8-10% 함유되어 있음.
- Fe-Cr 촉매에서 산화철은 HTWGS 반응에 대한 활성 상이며 Cr₂O₃는 안정제(입자의 소결에 저항)로 작용함. Cr₂O₃는 또한 Fe₂O₃의 고유 촉매 활성을 향상시키는 구조적 촉진제(산화환원 효율 향상)로서 기능함.
- Fe-Cr 촉매는 2차 반응이 일어날 수 있는 낮은 H₂O/C 비율에서도 촉매 활성과 선택성을 높이기 위해 Cu를 첨가하여 촉진되어 에너지 절감할 수 있음. Cu 촉진은 메탄 형성을 억제하는 것으로 보이며 Cu가 C-O 분열을 억제하고 철 탄화물 형성을 방지한다고 제안되며 Cu 촉진 촉매는 Fe-Cr-Co 촉매보다 우수한 활성을 보임.
- 사용된 촉매는 6가 크롬을 포함하지 않는 높은 활성 및 열 안정성과 극도의 견고성을 결합한 고온 WGS 상용 촉매로서 Fe₂O₃-Cr₂O₃와 에너지 절감, 촉매 촉진, 철 탄화물 형성 방지, 우수 활성능을 가진 CuO가 결합된 Shift Max 120 촉매를 선정함.

<표 30> HT WGS 촉매 사양

HT WGS 촉매		
Model	Shift Max 120	
Type	3.2x3.2 mm Tab	
Mat'l	85-90 % Diiron trioxide	
	5-8 % Chromium (III) oxide	
	2.5-3 % Chromium trioxide	
	2-2.5 % Copper oxide	
Density	1,100 kg/m ³	
Maker	Clariant catalysts(India)	


<표 31> HT WGS 촉매 특성

Inspection characteristic/-method	Specification	Result
Chromium Oxide	7.0-10.0	8.4%
Sulfur	<= 0.02	0.015%
Copper Oxide	1.5-2.5	2.14%
Ferric Oxide	Balance	86.46%
Chromium(6 ⁺)	<=2.00	1.18%
Loss On Ignition at 540°C	<= 8.00	2.28%
Shipping Density	1.06-1.22	1.16 kg/L
Average Crush Strength	>= 140	170 N

○ LT WGS 촉매 선정 개요

- LT 촉매는 195-225°C, 대기압과 41 bar 사이에서 작동하는 촉매로 저온 WGS 촉매라고 하며 수소와 열을 발생시키면서 CO를 CO₂로 변환하는 수성가스 전이 반응을 위한 저온 시프트 컨버터(LTS)에 사용되고 CO 전이 반응은 열을 발생시키기 때문에 촉매층을 통해 온도 상승이 관찰됨.
- 구리 촉매는 2단계 WGS 반응 이후 CO 농도를 0.5% 미만으로 감소시키고 메탄화 단계를 쉽게 통합하며 아연은 Cu/Cr 촉매의 온도 안정성을 향상시키고 Al₂O₃-ZnO 담지체는 Cu 결정체를 열 소결에 대해 안정화시킬 뿐만 아니라 촉매의 강도를 향상시키고 환원 시 수축을 최소화함.
- 하소된 시료의 촉매 성분들 간의 상호작용이 Cu-rich와 Al-rich Zn 함유 조성물의 시너지로 이어졌으며, Zn-rich 시료의 경우 ZnO가 구리 분산제 역할을 할 수 있다고 제안됨.
- 사용된 촉매는 중간 및 저온 이동을 위한 고급 귀금속 촉매로서 CO 농도를 감소시키는 구리와 Cu 촉매의 온도 안정성 및 촉매의 강도를 향상시키고 Cu의 분산제 역할을 하는 Al₂O₃-ZnO 담지체를 사용한 MDC-007 HT 촉매를 선정함.

<표 32> LT WGS 촉매의 정보

LT WGS 촉매		
Model	MDC-007 HT	
Type	3.2x3.2 mm Tab	
Mat'l	35-45% Copper oxide	
	40-50% Zinc oxide	
	5-15 % Aluminum oxide	
Density	1,100 kg/m ³	
Maker	Clariant catalysts(India)	

<표 33> LT WGS 촉매의 특성

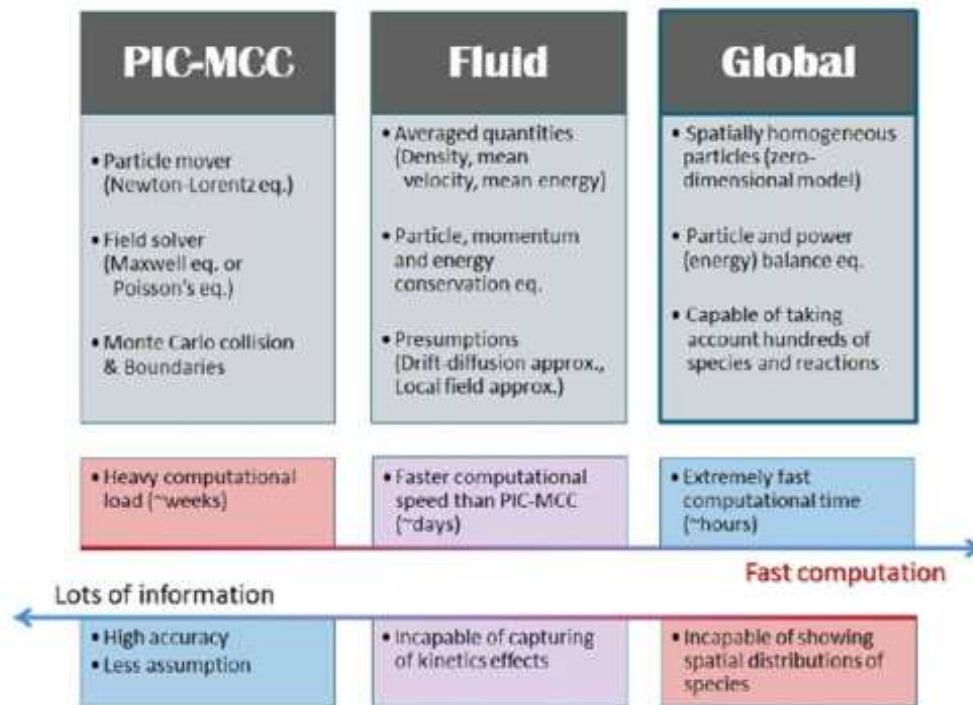
Inspection characteristic/-method	Specification	Result
Copper Oxide	40.0-44.0	42.7%
Zinc Oxide	44.0-50.0	46.8%
Aluminum Oxide	7.5-12.5	10.5%
Sodium	<= 0.06	0.04%
Loss on Ignition at 400°C	7.0-13.0	9.5%
Bulk Density	1.20-1.36	1.33 kg/L
Average Crush Strength	>= 20	29 N

② 바이오가스 플라즈마 개질반응 모델링

○ 플라즈마 모델링 기법 비교

- 플라즈마 반응 모델링을 위한 다양한 접근방법이 존재하며, 아래 그림과 같이 크게 Particle in Cell Monte Carlo Collision Codes(PIC-MCC), Fluid, Global 모델링 방법이 있음.
- PIC-MCC 방법은 플라즈마 상태 형성 및 전자기장 형성으로 인해 개별 전자 입자의 거동과 에너지상태를 예측하고, 이러한 전자와 입자의 충돌에 대한 에너지 전달에 대한 특성을 분석할 수 있음.
- Fluid 방법은 사용자에 따라 1D-3D까지 형상 다변화 할 수 있으나 PIC-MCC 방법에 비해 개별 입자의 충돌 및 에너지전달 예측정확도는 낮지만 3차원 형상의 구조에 따른 가스의 거동을 예측하는데 유리함.
- 마지막으로 Global 방법은 0-D 모델링 방법으로 반응기의 모든 물리량이 국부적인 공간 특성에 관계없이 동일하다는 것으로 각 화학종 및 전자에 대한 보존방정식으로 구성되며 일반적으로 정확도는 앞선 두 방정식에 비해 낮으나 다양한 반응식을 다룰 수 있다는 점에서 장점이 있음.
- 이처럼 각각의 모델링 방법은 각각의 장단점이 있으나 본 과제 수행과 관련하여 분석해 보면 아래와 같음.
 - PIC-MCC 및 Fluid 모델링 방법의 경우 수렴성이 좋지 않아 많은 해석시간이 소요됨.
 - PIC-MCC의 경우 Local 영역에서 분포를 예측하기 위해서 각 화학종 별 전자기적 물성, 확산 등에 대한 물성 정보를 알아야 함.
 - 글로벌 모델링은 다른 열화학적 시스템(촉매개질기, PSA 등)과 연계하는 데 유리함.
 - 글로벌 모델링은 수 백개의 반응식을 계산하더라도 상당히 낮은 해석시간이 소요됨.

- 다른 시스템과 결합된 본 연구의 경우 많은 연구에서 글로벌 접근방법을 이용하기 때문에 글로벌 모델링 방법의 사용이 필요함.



[그림 14] 플라즈마 반응 모델링 기법

○ 지배방정식

- 본 연구에서는 플라즈마에 의한 CH₄, CO₂, H₂O의 개질 반응을 모델링 하기 위해 글로벌 모델링 접근방법을 적용하였고 플라즈마 반응에서 전자가 충돌하여 생기는 다양한 화학종(라디칼, 이온, 전자 등)의 변화를 수치 해석적으로 분석하기 위해 상용 화학반응계산 프로그램인 ANSYS Chemkin 2022 R1을 사용함.
- 플라즈마 반응의 경우 다수의 반응식이 존재하기 때문에 1D-3D 모델링 기법을 사용할 경우 높은 해석 비용을 초래할 뿐만 아니라 공간에 대한 국부적인 변화에 영향을 예측해야 하므로 모든 화학종의 확산계수, 운동에 관한 물리량 등과 같은 추가적인 물리량이 필요함.
- 글로벌 모델링은 0-D 모델링이라도 하며 1D-3D 모델링 방법에서 필요한 추가적인 물리량 없이 다수의 반응식을 고려할 수 있으며 이에 대한 지배방정식은 아래 그림과 같음.

Global mass balance equation

$$\frac{d}{dt}(\rho V) = \dot{m}^* - \dot{m}$$

Species conservation equation

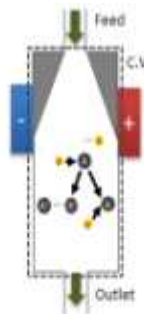
$$\rho V \frac{dY_k}{dt} = \dot{m}^*(Y_k^* - Y_k) + (\dot{\omega}_k V) W_k$$

Gas energy equation

$$\frac{d}{dt}(U_{gas}) = \dot{m}^* \sum_{k=1}^{K_g} Y_k^* h_k^* - \dot{m} \sum_{k=1}^{K_g} Y_k h_k - Q_{loss} + Q_{source}$$

Electron energy equation

$$\frac{d}{dt}(\rho_e V U_e) = \dot{m}^* Y_e^* h_e^* - \dot{m} Y_e h_e + \dot{\omega}_e W_e h_e V - Q_{loss}^{elax} - Q_{loss}^{inel} + Q_{source}^e$$



$$Q_{source} = Q_{source} - Q_{loss}^{heat} - Q_{loss}^{plasma}$$

$$Q_{loss}^{heat} = \sum_{m=1}^M \sum_{i=1}^{K_s} \epsilon_{i,m} \rho_i A_m$$

$$Q_{loss}^{plasma} = \sum_{i=1}^{K_s} \dot{\omega}_e (h_i(T_{ion}) - h_i(T)) V$$

$$Q_{loss}^{elax} = \frac{3VZ\Delta_e}{W_e} (T_e - T) \sum_{i=1}^{K_e} W_e v_{th,i}$$

$$Q_{loss}^{inel} = V \sum_{i=1}^{K_e} \Delta H_{e,i} + Q_{shear}(T_e)$$

ρ : mass density V : reactor volume \dot{m}^* : inlet mass flow rate \dot{m} : outlet mass flow rate Y_k : mass fraction of k th species (* indicates inlet stream)
 $\dot{\omega}_k$: molar rate of production of k th species W_k : molecular weight of k th species U_{gas} : total internal energy (except electron)
 h_k : enthalpy of k th species $Q_{loss} = A h_c (T - T_a)$: heat loss T_a : ambient temperature T : gas temperature Q_{source} : energy deposited into the gas reactor
 ρ_e : electron mass density h_e : electron enthalpy of newly created electrons in the gas-phase $\epsilon_{i,m}$: surface production rate of the i th species on the m th material
 Q_{loss}^{elax} : elastic collisional loss Q_{loss}^{inel} : inelastic collisional loss Q_{source}^e : energy deposited to the electrons
 Q_{loss}^{plasma} : heating of ions in the plasma bulk Q_{loss}^{shear} : accelerating ions through the plasma sheath ϵ_i : energy gained by an ion

[그림 15] 글로벌 모델링 기법의 지배방정식

- 지배방정식은 질량 보존방정식, 화학종 보존방정식, 기체에너지 보존방정식, 전자에너지 보존방정식으로 구성되어 있으며 0-D 모델링이기 때문에 운동량에 관한 지배방정식이 없음. 또한, 대상으로 하는 플라즈마는 저온플라즈마로 전자와 무거운 화학종(분자, 라디칼, 이온 등)의 온도가 다르므로 2가지의 지배방정식을 따로 표현하였음.

○ 글로벌 모델링 방법

- 플라즈마 반응 모델링 구축을 위해 바이오가스의 플라즈마 개질에 대한 다수의 문헌을 검토하였고 본 연구의 대상으로 하는 개질 반응과 가장 관련성 높은 문헌 10개를 아래 표에 요약하였음.

<표 34> 바이오가스 플라즈마 개질반응 관련 문헌

	Method	Kinetic rate	Plasma method	Power [W]			Pressure [atm]	T _e [eV]	T _e [K]	Reactor temp [C]	Flow rate [mL/min]				Flow rate [kg/h]			
				range	SET	Et [J/cm ²]					SEI [eV/nm decade]	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	Total (balance)	CH ₄	CO ₂	H ₂ O
Our study			Gliding arc	1000-3000	3000	14.3	3.43	1 atm			2700	1800	8100	12,000	2.96E-0	5.81E-	7.57E-	1.65E-
Altan et al., (2000)	Modeling and EXP	○	N/A					1.3	10									
Oskan et al (2015)	Modeling and EXP	○	DBD	30-40	45	22.5	5.71	1 atm	1.3	10	0 - 120-120	0						
	EXP Only	X	Gliding arc		218	15.4	3.91	1 atm			800-2000		800-3000					
Miguel et al., (2000)	Modeling and EXP	○	ICP	100-1000	1000	1686.7	425.12	5-40 mTorr			20-40							
Zheng et al., (2014)	Modeling and EXP	X	DBD		56	4.6	1.17	0.12 MPa	1	11600	350,400,450,500	485	243		5.31E-0		2.38E-	7.70E-06
Wang et al., (2018)	Modeling and EXP	○	DBD	30-60	60	72.0	18.28	N/A	2.6	30160	23	25	25					
Sheng (2020)	Modeling and EXP	△	FB-DBD	6-90	90	5.4	1.37	5 kPa			444	556						
Wang, et al (2016)	Modeling and EXP	○	DBD		10	3.0	0.76	N/A		673								
Bei et al., (2019)	Modeling and EXP	○	NFDBD					1 atm										
T. Grass et al., (2009)	Modeling and EXP	○	Microwave	800-1600	800	800	203.1	10, 30, 50	2.6	30160	23-55	77-45		60-120				

- 이 중에서, Okzan et al.(2015)는 대기압 조건에서 바이오가스의 플라즈마 개질 반응을 다루고 있기 때문에 해당 연구의 반응속도식을 본 연구에 적용하였음. 참고로

해당 연구의 화학반응식은 25개, 전자, 라디칼, 이온 등을 포함한 전체 화학종은 18개임.

<표 35> 바이오가스 개질 반응별 반응속도계수

Reaction	Rate constant(k) or cross section(σ)	note	Threshold energy(ϵ_0)
(R1) $CH_4 + e \rightarrow CH_3 + H + e$	σ_1 [cm^2]	CH4 dissociation	8.8 eV
(R2) $CH_2 + O \rightarrow CO + H_2$	5.53×10^{-11} [$cm^3 s^{-1}$]		
(R3) $CH_2 + O \rightarrow CH_2 + H$	1.69×10^{-08} [$cm^3 s^{-1}$]		
(R4) $CH_2^+ + e \rightarrow CH_2 + H$	2.25×10^{-08} [$cm^3 s^{-1}$]		
(R5) $CH_2^+ + e \rightarrow CH + H_2$	7.88×10^{-09} [$cm^3 s^{-1}$]		
(R6) $CH_3 + H \rightarrow CH_2 + H_2$	1.00×10^{-10} [$cm^3 s^{-1}$]		
(R7) $CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$	5.83×10^{-13} [$cm^3 s^{-1}$]		
(R8) $CH_4^+ + H \rightarrow CH_3 + H_2$	1.00×10^{-11} [$cm^3 s^{-1}$]		
(R9) $H + H \rightarrow H_2$	1.44×10^{-14} [$cm^3 s^{-1}$]		
(R10) $CO_2 + H \rightarrow CO + OH$	1.40×10^{-29} [$cm^3 s^{-1}$]		
(R11) $CH + O \rightarrow CO + H$	6.90×10^{-11} [$cm^3 s^{-1}$]		
(R12) $CO_2 + CH \rightarrow 2CO + H$	9.68×10^{-13} [$cm^3 s^{-1}$]		
(R13) $CH_2 + CH_2 \rightarrow C_2H_4$	4.20×10^{-11} [$cm^3 s^{-1}$]		
(R14) $C_2H_2 + H \rightarrow C_2H_3$	2.25×10^{-10} [$cm^3 s^{-1}$]		
(R15) $C_2H_5 + CH_4 \rightarrow C_2H_6 + CH_3$	1.83×10^{-24} [$cm^3 s^{-1}$]		
(R16) $C_2H_6 + e \rightarrow C_2H_5 + H + e$	σ_{16} [cm^2]	C2H6 dissociation	7.45 eV
(R17) $C_2H_5 + e \rightarrow C_2H_4 + H + e$	σ_{17} [cm^2]	C2H5 dissociation	4.45 eV
(R18) $CH_4 + CH \rightarrow C_2H_4 + H$	9.74×10^{-11} [$cm^3 s^{-1}$]		
(R19) $CH_2 + CH_2 \rightarrow C_2H_4 + H$	7.01×10^{-11} [$cm^3 s^{-1}$]		
(R20) $C_2H_5 + O \rightarrow C_2H_4 + OH$	4.40×10^{-11} [$cm^3 s^{-1}$]		
(R21) $CO_2 + e \rightarrow CO + O + e$	σ_{21} [cm^2]	CO2 dissociation	10.84 eV
(R22) $CO_2 + O \rightarrow CO + O_2$	2.01×10^{-10} [$cm^3 s^{-1}$]		
(R23) $CO_2^+ + e \rightarrow CO + O$	2.71×10^{-07} [$cm^3 s^{-1}$]		
(R24) $CH_2 + O \rightarrow H_2CO + H$	1.12×10^{-10} [$cm^3 s^{-1}$]		
(R25) $CH_2 + O_2 \rightarrow H_2CO + O$	5.39×10^{-13} [$cm^3 s^{-1}$]		

- 지배방정식 중 화학종 보존방정식의 k번째 화학종의 생성/소실에 대한 변수($\dot{\omega}_k$)는 아래와 같이 표현할 수 있음.

$$\dot{\omega}_k / W_k = dn_i / dt = \sum_j \left\{ (a_{ij}^{(2)} - a_{ij}^{(1)}) k_i \Pi_l n_l^{a_{lj}^{(1)}} \right\}$$

- 여기서 반응속도계수(k_i)는 비-전자간 충돌반응의 경우 일정한 값을 갖으며 전자 충돌반응의 경우 아래와 같이 충돌반경(σ)의 함수로 나타낼 수 있음.

$$k_i = N_A \int_0^\infty \sigma(\epsilon) v_r f(\epsilon) d\epsilon$$

- 여기서 $f(\epsilon)$ 는 전자에너지에 대한 에너지 분포로 맥스웰-볼츠만 분포 함수를 따른다. 식을 종합해서 정리하면 아래와 같이 수정된 아레니우스 함수 형태로 반응속도 계수를 나타낼 수 있음.

$$k_i = A T_e^\beta e^{-\epsilon_{th}/T_e}$$

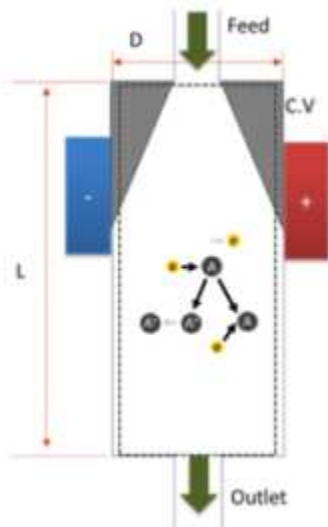
- 표에 나와 있는 각 반응별 반응속도 계수에서 전자 충돌에 대한 반응의 경우 충돌반경의 함수로, 나머지는 일정한 값을 가지게 됨.

○ 해석 조건

- 해석 조건은 아래 표와 같으며 대기압조건에서 인가한 전력은 45 W, 플라즈마 발생

을 위한 가스로 Ar을 1800 mL/min 유량 조건을 적용하였고 CH₄와 CO₂는 140 mL/min으로 고정한 상태로 비율을 변화하며 해석을 수행함.

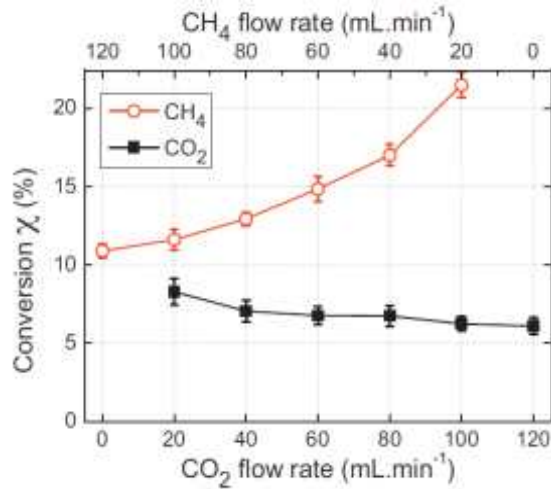
<표 36> 해석 조건



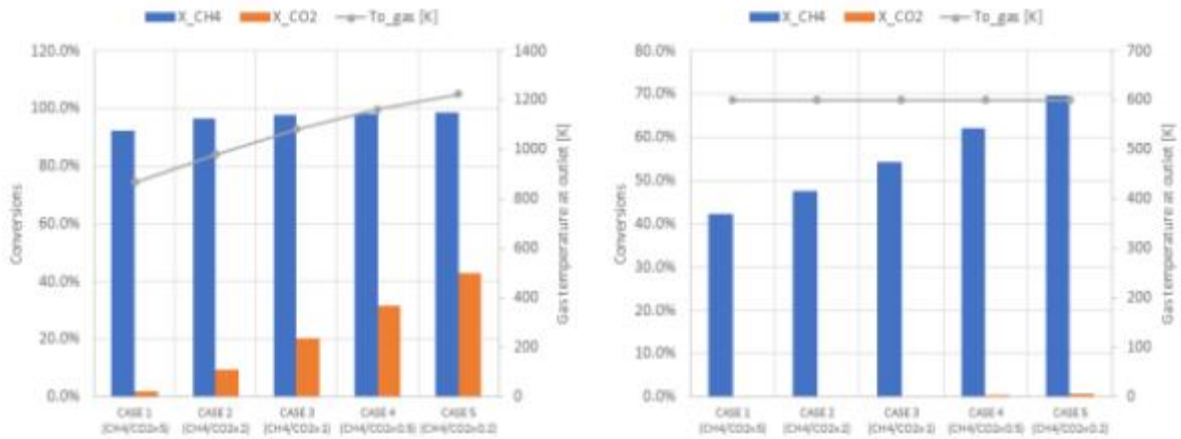
Reference		Ozkan al.,
Reforming	method	DMR
Reactor	dimension	7.07e-7 m ³
	Power	45W
	Pressure	1 atm
Feed	CH ₄	120→20 ml/min
	CO ₂	20→120 ml/min
	H ₂ O	0
	Ar (carrier gas or inert gas)	1800 ml/min
	Total	1920 ml/min

○ 예비 해석 결과

- 참고한 문헌에서 실험 결과는 아래 그림(a)와 같으며 동일한 인가전력 조건에서 CH₄/CO₂ 변화에 따라 CH₄는 10.9-21.5%, CO는 8.3%-6.1%까지 변화함. CH₄/CO₂ 변화에 따라 CH₄, CO₂ 모두 유량이 증가하면 각각의 전환율은 낮아지지만 유량 변화에 따라 CH₄의 전환율 변화는 급격한데 비해 CO₂ 변화의 기울기는 완만하게 관측됨.
- 이는 CH₄의 결합에너지가 약하기 때문에 CH₄ 유량이 감소하면 H₂, CO 등과 같은 형태로 쉽게 전환되는데 반해 CO₂의 결합에너지가 크기 때문에 전환율 변화가 크지 않은 것으로 판단됨.
- 위의 문헌을 참고해서 적용한 글로벌 모델링이 적절히 적용되었는지 살펴보기 위해 간단한 예비해석을 진행하였고 수행한 예비해석 결과는 아래 그림과 같으며 CH₄/CO₂ 투입 비율 변화에 따른 CH₄, CO₂의 전환율과 가스의 출구 온도를 도시함.
- 그림 (b)와 (c)는 가스의 출구 온도를 계산한 경우와 고정값을 적용한 것으로 가스의 출구 온도를 계산하면 고에너지의 전자가 무거운 중(분자, 라디칼, 이온)과 탄성 충돌할 때 에너지 교환을 고려하게 되며, 고정값을 적용하면 에너지 교환을 고려하지 않게 됨.
- 문헌과 비교했을 때 상대적으로 CH₄ 전환율이 너무 높고 경향성 또한 문헌과 다른 것으로 보아 충돌반경이 반응속도 계수로 변화하는 과정에서의 오류가 있을 것을 판단되며, 이 부분은 추가 수정 보완해야 할 것으로 사료됨.



(a) 해석 결과(ozkan et al.,2015)



(b) 해석결과(가스 출구온도 계산)

(c) 해석결과(가스 출구온도 고정)

[그림 16] 예비 해석 결과

③ 바이오가스 촉매개질반응 모델링

○ 지배방정식

- 본 연구에서는 작동유체의 열유동 및 화학종 특성을 수치 해석적으로 분석하기 위해 상용 CFD 프로그램인 ANSYS CFX 2020 R2를 사용하였고 작동유체의 거동에 대해서 정상상태, 비압축성, 3차원 유동해석을 수행하였음. 이때 난류모델은 RANS 방정식(Reynolds Averaged Navier-Stokes Equations) 기반의 k-ε 난류모델을 적용하였으며 이러한 지배방정식은 아래와 같음.

- $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho U_j) = 0$
- $\frac{\partial \rho U_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho U_i U_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\tau_{ij} - \rho \overline{u_i u_j})$
- $\frac{\partial \rho h_t}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho U_j h_t) = -\frac{\partial}{\partial x_i} \left(k \frac{\partial T}{\partial x_i} - \rho \overline{u_j h} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} [U_i (\tau_{ij} - \rho \overline{u_i u_j})] + S_H$
- $\frac{\partial \rho Y_n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho U_j Y_n) = \frac{\partial}{\partial x_j} (D_n \frac{\partial Y_n}{\partial x_j}) + R_f$

- 여기서, ρ는 밀도, t는 시간, U_j는 각 방향 속도성분, p는 압력, τ_{ij}는 응력텐서, S_M

는 운동량 생성항, h_i 는 총 엔탈피, k 는 열전도도, T 는 온도, S_H 는 열 생성항, Y_n 은 화학종 n 에 대한 질량분율, D_n 은 확산계수, R_f 는 화학반응에 따른 생성항을 의미함.

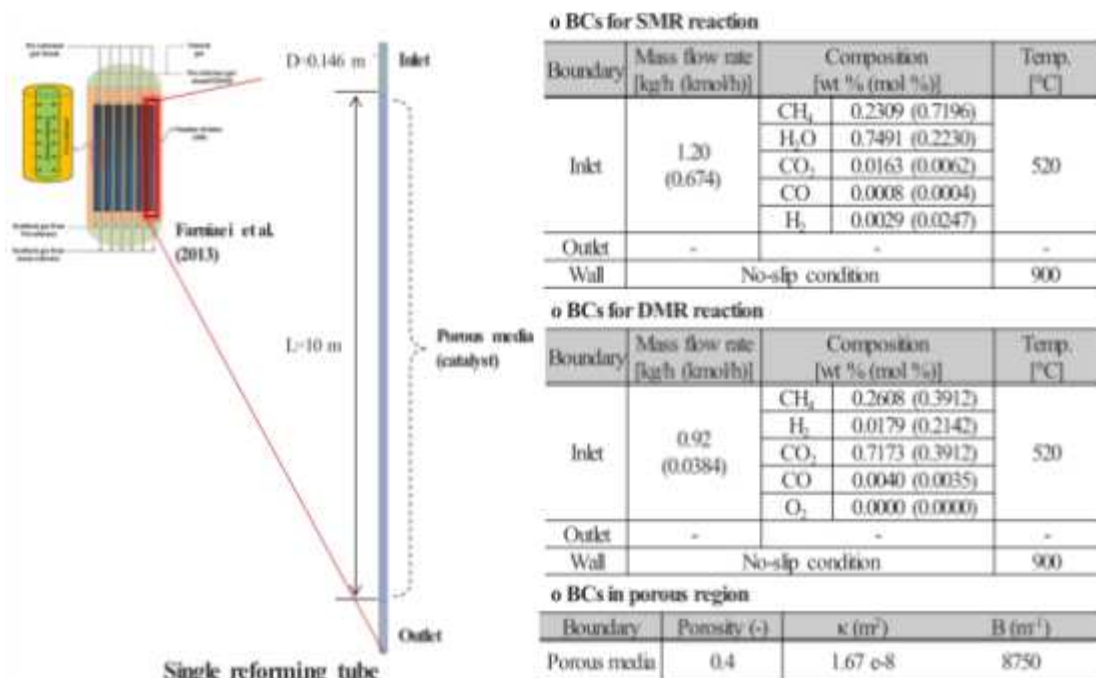
- 이때 미지수인 압력, 각 방향으로 속도성분, 엔탈피는 Reynolds 평균되며 이러한 과정에서 레이놀즈응력항($\overline{\rho u_i u_j}$)과 난류열플럭스항($\overline{\rho u_i h}$)이 생성됨. 이러한 항들을 묘사하기 위해서는 추가적인 난류모델이 필요하여 반응기 수치해석 시 주로 사용되고 있는 $k-\epsilon$ 난류모델을 이용함.
- 개질 반응기 튜브에는 촉매층이 존재하며 이는 유동의 저항으로 작용하는데 이러한 유동의 저항으로 인해 발생하는 압력손실을 해석적으로 표현하기 위해 아래와 같은 방정식(Ergun, 1952)을 이용함.

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150}{d_p^2} \frac{(1-\epsilon_p)^2}{\epsilon_p^3} \mu u_0 + \frac{1.75}{d_p} \frac{(1-\epsilon_p)}{\epsilon_p^3} \rho u_0^2$$

- 여기서, ϵ_p 는 공극률, d_p 는 촉매층 입자의 평균직경, u_0 는 표면유속을 의미하며, 위 식은 단위길이당 압력손실은 우변의 첫 번째 항인 점성저항과 두 번째 항인 관성저항에 의해 계산됨.

○ 해석영역 및 해석조건

- 수소개질공정 시뮬레이션을 하기에 앞서서 SMR 반응 및 DMR 반응을 검증하기 위해 수치해석을 진행하였고 여기에 사용된 해석 도메인 및 해석 조건은 아래와 같음.
- 실제 수소개질 반응기는 관 내부에 촉매가 삽입되어 있는 튜브가 다수 배치되어 있고 상부의 분배관을 통해 합성가스가 각 튜브로 유입되는 형태를 가짐. 본 연구에서 해석 도메인은 단일 개질 튜브를 대상으로 하였고 직경 및 길이는 문헌을 참고하였으며 SMR 반응과 DMR 반응 모두 동일한 해석 도메인을 사용함.



[그림 17] SMR & DMR 반응에 대한 수치해석 조건

- SMR 반응 해석 조건에서 유입 조건의 경우 유입 유량은 전체 유량을 개질튜브 개수 인 300개로 나눠서 단일 개질튜브에 입구조건으로 설정하였고 온도는 520℃로 설정 하였으며, 입구 조성 또한 상용 설비의 개질기 입구 조성을 그대로 적용함. 이때 아래와 같이 정의되는 CH₄/CO₂ 비는 SMR 반응의 경우 3.23, CH₄/CO₂ 비는DMR의 경우 1로 함.

$$\bullet S/Cratio = \frac{\dot{n}_{H_2O}}{\dot{n}_{CH_4}}, \quad CO_2/CH_4 = \frac{\dot{n}_{CO_2}}{\dot{n}_{CH_4}}$$

- DMR 반응 해석 시 유입 조건의 경우 유입 가스의 온도는 동일하게 설정하였으나 유 입 유량은 SMR 유입 조건에서 H₂O를 제외하고 CH₄와 동일한 물질량의 CO₂를 입 구조건에 추가하여 설정함.
- SMR 반응에서 개질의 경우 문헌을 참고하여 아래의 3가지 반응과 반응 속도를 설정 함.

- SMR (Steam methane reforming)



- DSR (Direct steam reforming)



- WGS (Water gas shift reaction)



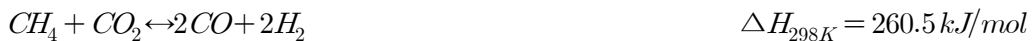
$$\bullet r_1 = \frac{k_1}{P_{H_2}^{3.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_1} \right) \left(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2$$

$$\bullet r_2 = \frac{k_2}{P_{H_2}^{3.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO}}{K_1 K_2} \right) \left(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2$$

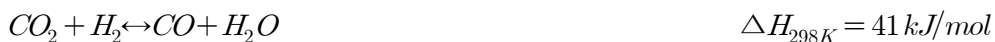
$$\bullet r_3 = \frac{k_3}{P_{H_2}} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_2} \right) \left(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2$$

- DMR 반응의 경우 문헌(Benguerba et al., 2017)을 참고하여 아래의 2가지 반응과 반응 속도 값을 설정함. 여기서 RWGS 반응에 대한 kinetic의 경우 위에서 이미 정의된 WGS 반응의 반대이기 때문에 WGS 반응을 그대로 적용하여도 되지만 두 문헌에서 참고한 kinetic의 형태가 다르고 계수가 다소 차이가 있기 때문에 문헌과 동 등 비교하고자 RWGS 반응에 대한 kinetic을 새로 설정함.

- DMR (Dry methane reforming)



- RWGS (Reverse water gas shift reaction)

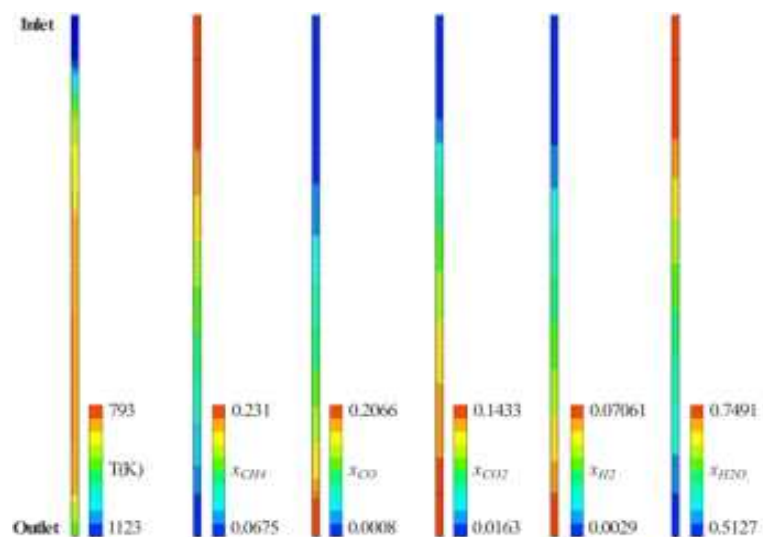


$$\begin{aligned} r_4 &= k_4 \left(\frac{K_{CO_2} K_{CH_4} P_{CO_2} P_{CH_4}}{(1 + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{CH_4} P_{CH_4})^2} \right) \left(1 - \frac{(P_{CO} P_{H_2})^2}{K_4 P_{CH_4} P_{CO_2}} \right) \\ r_5 &= k_5 \left(\frac{K_{CO} K_{H_2} P_{CO_2} P_{H_2}}{(1 + K_{CO} P_{CO_2} + K_{H_2} P_{CH_4})^2} \right) \left(1 - \frac{P_{CO} P_{H_2 O}}{K_5 P_{CO_2} P_{H_2}} \right) \end{aligned}$$

- 또한 실제 공정에서 CO₂가 많은 분위기에서는 CH₄ cracking과 Boudouard 반응에 의해 탄소가 침적되어 촉매층의 활성도를 저해하여 개질 효율을 낮추는 요인으로 작용하지만 본 연구에서는 SMR 및 DMR 반응모델 간의 반응 특성 비교를 목적으로 하였기에 이 두 가지 부반응은 고려하지 않음.

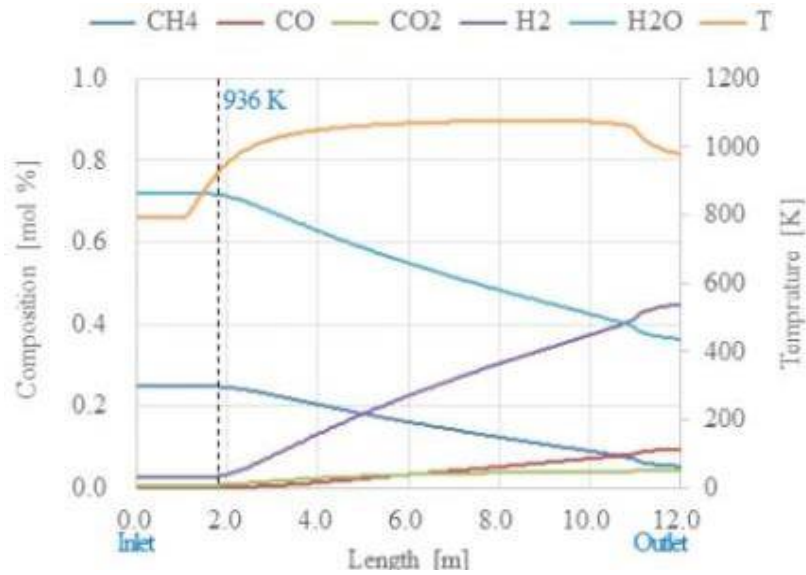
○ 결과 비교 및 분석

- 개질 튜브에서 온도 변화 및 화학종의 몰 분율 변화를 아래 그림과 같이 나타냄. 입구에서는 낮은 온도의 가스는 개질 튜브로 진입하면서 벽면의 온도 경계 조건에 의해 온도가 상승하다 흡열개질 반응에 의해서 토출부에서는 다시 낮아지는 형태를 보임.
- 반응물에 해당하는 CH₄와 H₂O가 감소하고 생성물인 CO, CO₂, H₂가 증가하는 경향이 비교적 잘 관측되고 있음을 확인할 수 있음.



[그림 18] 개질 튜브 내 온도 및 화학종 변화(SMR)

- 개질 튜브 입구부터 출구까지 개질 반응에 따른 화학종 및 온도 변화를 아래와 같이 파악함(전체 길이 12 m에서 튜브 벽면에서 열을 전달되는 영역은 가운데 10 m 해당되는 영역임). 튜브 입구 측에서 1 m 지나간 지점부터 벽면에서 열에너지를 전달 받은 가스는 온도가 상승하게 되고 약 936 K(638°C)에서 개질 반응이 활발하게 일어남.
- 열전달이 끝나는 영역인 11 m 지점에서는 온도가 떨어지기 시작하는데, 이는 반응이 평형상태에 도달하지 않아 계속적으로 흡열반응인 개질 반응이 발생하고 이로 인해 온도가 계속 떨어지고 있는 것으로 판단됨.



[그림 19] 개질튜브 길이에 따른 온도 및 화학종 변화(SMR)

- SMR 개질 반응에 대한 해석기법의 검증을 위해 아래 표와 같이 실증 개질 설비 토출 조성과 해석 결과를 비교하였고, 아래 식으로 정의되는 전환율을 CH₄와 H₂O에 대해서 나타냄.

$$\bullet \quad X_{CH_4} = \frac{\dot{n}_{CH_4,converted}}{\dot{n}_{CH_4,put}}, \quad X_{H_2O} = \frac{\dot{n}_{H_2O,converted}}{\dot{n}_{H_2O,put}}$$

<표 37> SMR 개질 반응기 CFD 해석 결과 비교

단위: kmol/h

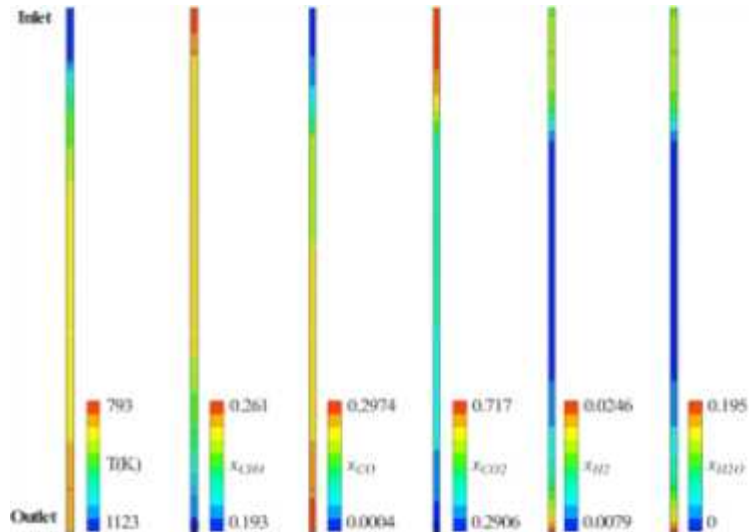
	CFD result	Spec. data	error
ndot_CO ₂	3.91E-03	6.18E-03	36.7%
ndot_CO	8.85E-03	9.03E-03	2.0%
ndot_H ₂	4.24E-02	4.89E-02	13.4%
ndot_CH ₄	5.01E-03	4.71E-03	6.2%
ndot_H ₂ O	3.42E-02	2.78E-02	22.8%

<표 38> 상용설비와 CFD 해석 간 개질 가스 전환율 비교(SMR)

	CFD result	Spec. data
CH ₄	71.1%	74.8%
H ₂ O	36.6%	42.4%

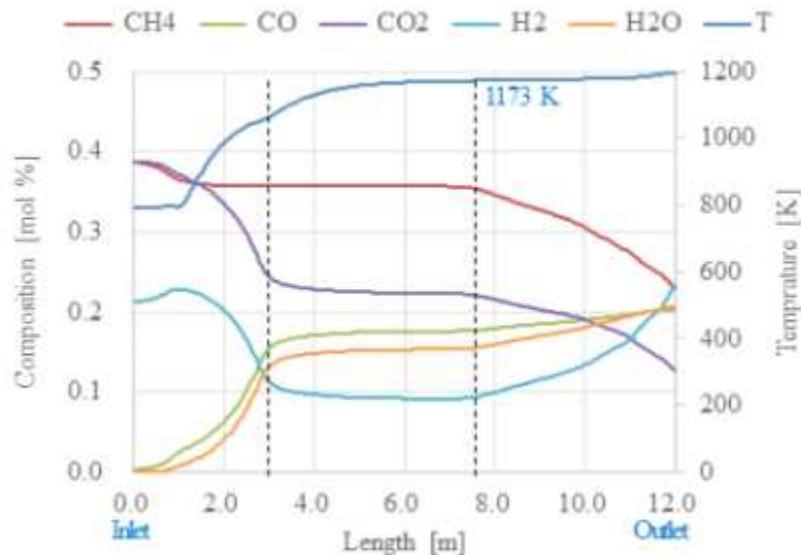
- 상용설비와 CFD 해석 결과 간의 정량적인 값의 차이는 다소 존재하지만 전반적으로 유사한 조성을 보이고 있으며 이를 통해 SMR 개질 반응의 반응 모델링을 정립하였다고 판단할 수 있음.
- 개질 튜브에서 DMR 반응에 의한 온도 변화 및 화학종의 몰 분율 변화를 아래 그림에 나타내었는데 SMR 반응과 차이점은 반응물로 CO₂를 사용하기 때문에 입구 측에서 높은 CO₂ 농도가 점점 낮아짐. 수소의 경우 RWGS 반응에 의해 낮아지다가 튜브 온도가 800℃ 이상에서 DMR 반응이 강하게 일어나 수소 수율이 올라가는 것으

로 판단됨.



[그림 20] 개질 튜브 내 온도 및 화학종 변화 (DMR)

- SMR 반응과 마찬가지로 개질 튜브 입구부터 출구까지 개질 반응에 따른 화학종 및 온도 변화를 아래와 같이 파악함. 튜브 입구 측에서 1 m 지나간 지점부터 CO와 H₂O가 증가하고 CO₂와 H₂가 감소하며, CH₄는 거의 변화가 없는데 이는 DMR 반응을 활발하게 발생하기 위해서는 튜브 내 온도가 낮기 때문에 RWGS 반응이 주로 발생하는 것으로 판단됨.
- 튜브 내 온도가 약 1173 K까지 상승했을 때는 DMR 반응이 활발하게 발생할 수 있는 온도 분위기가 형성되어 CH₄이 소모되고 H₂ 생성이 급격하게 발생함. 마찬가지로, 아직 반응이 평형상태에 도달하지 않았기에 Nu 수를 구하여 전열면적 계산을 통한 튜브 길이를 계산해 줄 필요가 있음.



[그림 21] 개질 튜브 길이에 따른 온도 및 화학종 변화(DMR)

- SMR 개질 반응에 대한 해석기법의 검증을 위해 아래 표와 같이 2개의 문헌 (Benguerbaa et al., 2017, Lee and Lim, 2020)을 참고하였는데 두 문헌에서 개질 효율이 큰 차이를 보이고 있는데 이는 CH₄/CO₂ 비율, 촉매 특성에 따른 것으로 판

단됨.

<표 39> 문헌과 CFD 해석 간 전환율 비교(DMR)

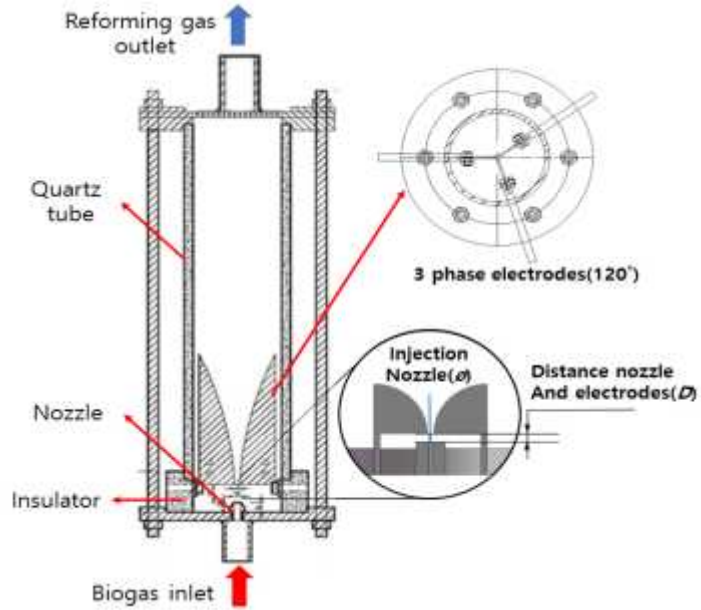
단위: kmol/h

	molar flow rate		conversion rate		
	at outlet	at inlet	CFD	Benguerbaa et al.	Lee and Lim
\dot{n}_{CH_4}	1.50E-02	1.11E-02	26.2%	85%	30~32%
\dot{n}_{CO_2}	1.50E-02	6.09E-03	59.5%	68%	40%
\dot{n}_{H_2}	8.30E-03	1.13E-02	-		
\dot{n}_{CO}	1.32E-04	9.79E-03	-		
\dot{n}_{H_2O}	0.00E+00	9.98E-03	-		

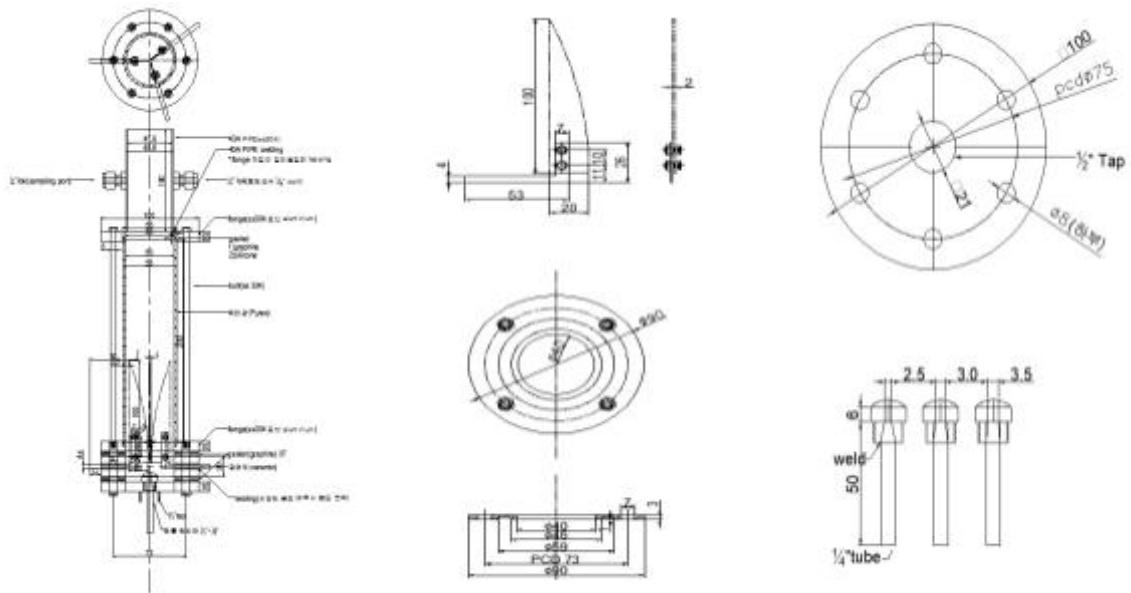
④ 랩스케일 플라즈마-촉매 개질기 설계/제작

○ 랩스케일 플라즈마 개질기 설계/제작

- 랩스케일 플라즈마 개질기는 플라즈마 방전 영역을 확장시키고 개질의 안정성과 적용성 등을 고려하여 3상 글라이딩 아크 방식으로 설계하였으며 플라즈마 발생장치, 개질 반응기, 바이오가스 공급 장치, 배출가스 분석 장치 등으로 구성함.
- 플라즈마 발생장치는 직류 변환을 요구하지 않는 3상 전원공급 장치(교류 전압 : 5 kV, 교류 전류 : 0.6 A)를 선정하였고 개질 반응기는 플라즈마 방전 시 아크 발생 특징을 관찰하기 위해 시인성과 절연성을 고려하여 원통형의 퀴츠(quartz tube)를 적용하였으며 전극은 플라즈마 방전 시 고온 열에 의한 변형을 방지하기 위하여 스테인리스 스틸 재질을 부채꼴 형태로 120도 간격으로 배치함.
- 랩스케일 플라즈마 개질 반응기의 내부 용량은 0.29 L로서 플라즈마 반응 영역 크기는 내경 50 mm, 높이 150 mm로 설계하였고, 플라즈마 방전 전극은 폭 25 mm, 높이 100 mm, 방전 전극의 두께는 2 mm 전극 간 최소 간격은 3 mm로 설정하였으며, 전 전극에서 반응기 내부로 스파크가 형성되는 것을 방지하기 위해 반응기와 3상 전극 사이에 세라믹 재질의 절연판을 적용함.



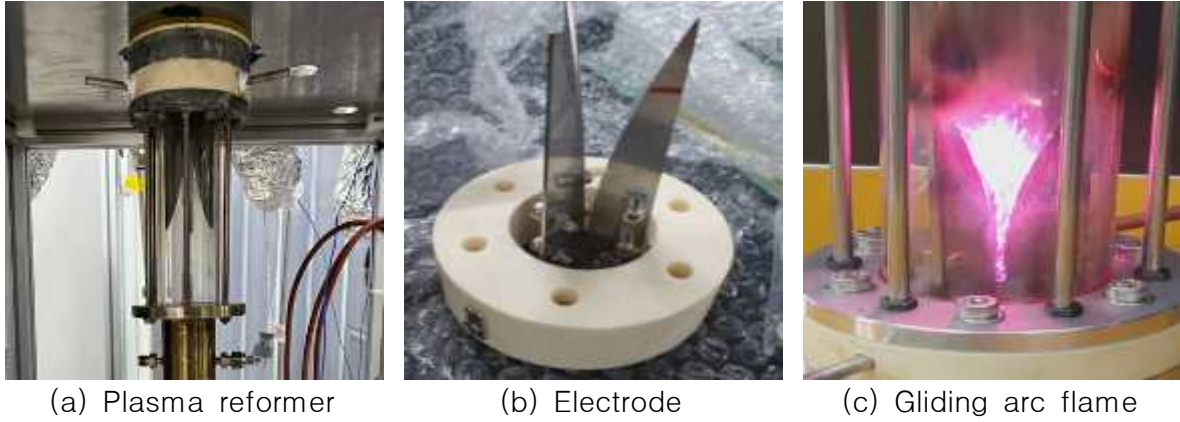
[그림 22] 랩스케일 플라즈마 개질기 설계 개념



(a) Plasma reformer (b) 3 Phase electrode (c) Gas supply nozzle

[그림 23] 랩스케일 플라즈마 개질기 설계 도면

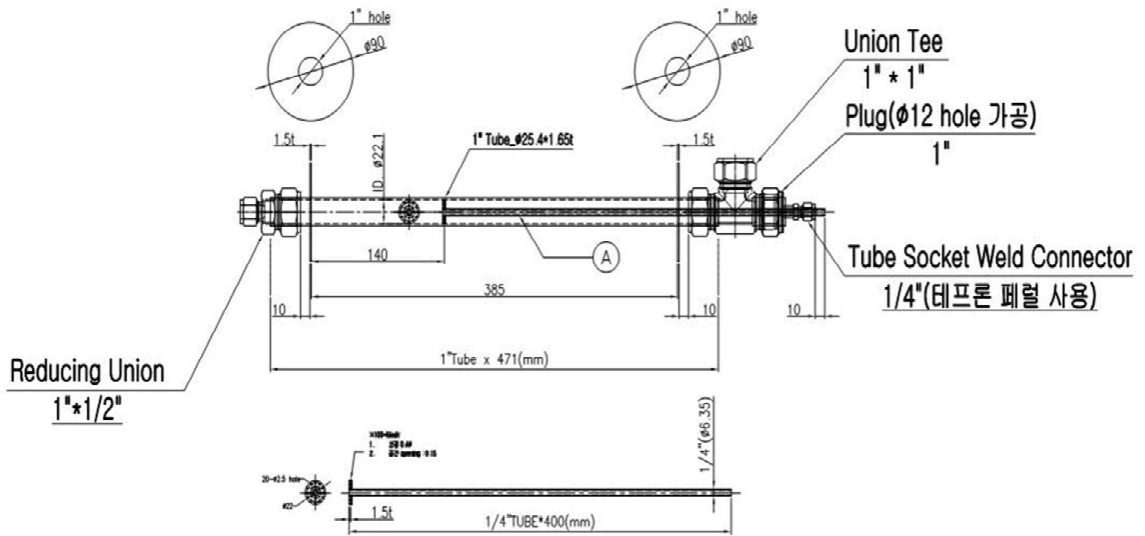
- 쿼츠관 내, 플라즈마 반응부분에서의 바이오가스 체류시간을 최대한으로 늘리기 위해 기존 반응기 형상에서 바이오가스 주입 부분과 플라즈마 개질 후 가스 토출 부분의 방향을 바꿔 개질 가스가 아래 방향으로 흐르도록 배치함.



[그림 24] 랩스케일 플라즈마 개질기, 전극, 글라이딩 아크 화염

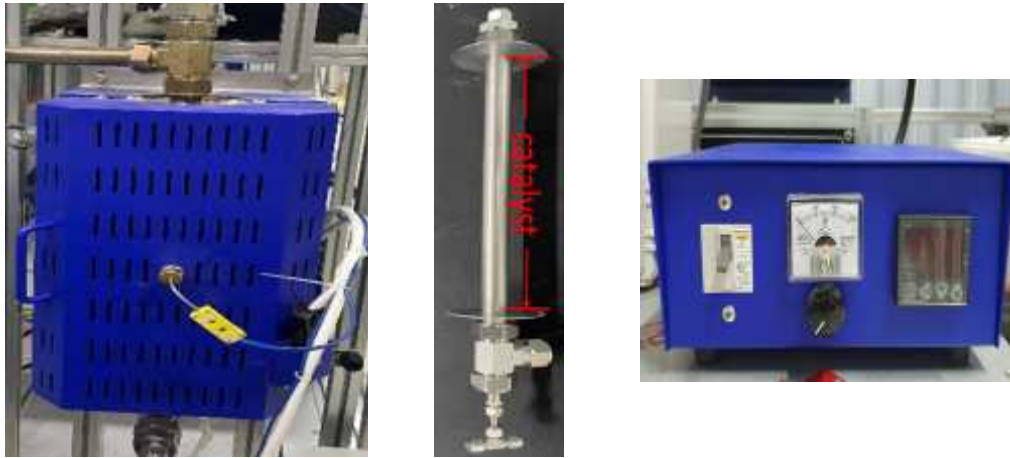
○ 랩스케일 촉매 개질기 설계/제작

- 랩스케일 촉매 개질기는 바이오가스 공급 장치, 촉매 반응기, 전기로, 전기로 온도 컨트롤러, 배출가스 분석 장치 등으로 구성함.
- 촉매 반응기는 직경 1 inch, 높이 471 mm tube로 제작된 촉매 반응기 내부에서 촉매가 밑으로 빠지지 않도록 타공판을 직경 1/4 inch, 높이 400 mm tube 위에 부착했으며 타공판의 위치를 조절할 수 있게 테프론 패를 적용함.



[그림 25] 랩스케일 촉매 개질기 설계 도면

- 특히, 다양한 변수 실험을 위해 촉매층 높이를 조절할 수 있는 구조로 반응기를 설계하였으며 촉매 개질 반응 시 공간속도를 변경하기 위해 feed gas인 바이오가스의 유량은 고정하고 촉매량을 조절하여 공간속도를 변경할 수 있게 설계함.
- 촉매 개질기 온도는 전기로 온도 컨트롤러로 조절하였으며 촉매층 온도를 기준으로 자동 조절함.



(a) Furnace (b) Catalyst pipe (c) Temp Controller

[그림 26] 랩스케일 촉매 개질기

○ 랩스케일 플라즈마-촉매 개질시스템 구축

- 앞서 설명한 촉매 개질기 전단에 플라즈마 개질기를 설치하여 바이오가스 모사가스가 1차적으로 플라즈마 반응 후 촉매 개질기에서 2차 개질 반응이 이루어지도록 플라즈마-촉매 하이브리드 개질기를 구축함.

○ 실험 방법

- 반응기에 공급되는 메탄(CH_4)과 이산화탄소(CO_2)는 바이오가스와 유사한 조건인 6:4(by vol.)를 기준으로 각각의 질량 유량 조절계(Mass Flow Controller, MFC)를 통해 유입량을 조절하였으며, 개질 반응에 사용되는 수증기는 액상의 물이 전기로를 통과하면서 펄스 없이 안정적으로 완전 기화되어 가스혼합기로 공급될 수 있도록 500°C 로 가열된 전기로에 연동펌프(Shenchen Pump YZ1515x, SHENCHEN)를 이용하여 주입하였고 배관 및 혼합기 외부에 라인히터를 설치하여 혼합가스가 응축되지 않도록 설계함.
- 혼합가스 및 플라즈마-촉매 하이브리드 개질기 내부 온도는 데이터 로거를 이용하여 실시간으로 측정함.



(a) Steam generator (b) Controller (c) Data logger

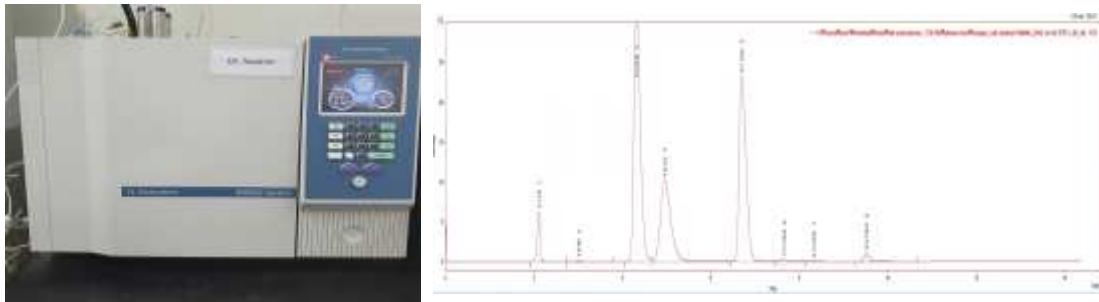
[그림 27] 랩스케일 개질기 주요 설비



[그림 28] 랩스케일 플라즈마-촉매 개질시스템 구축 모습

○ 분석 방법

- 플라즈마-촉매 개질시스템에서 고온으로 배출되는 가스의 정량분석을 위해 반응기 후단으로 일정량의 질소를 주입하였고 실험 조건에 따른 가스의 조성을 위치별로 분석하기 위해 플라즈마 개질기 후단, 촉매 개질기 후단 두 곳에 가스크로마토그래피로 연결되는 샘플링 포트 라인을 각각 구성함.
- 질소를 포함한 배출가스는 응축기 및 냉각기를 통해 수분을 완전 응축 후 총진컬럼 (PORAPAK N 80/100, Supelco / MOL SIEVE 13X 45/60, Supelco)과 열전도도검출기(Thermal Conductivity Detector, TCD), 불꽃이온화검출기(Flame Ionization Detector), 메탄가스 발생기(Methanizer)가 설치된 가스크로마토그래피(YL6500 GC, YOUNGIN Chromass) 내부 샘플링 루트로 유입시켜 개질된 가스의 조성을 연속적으로 분석함.



[그림 29] Gas Chromatography 및 분석화면

⑤ 랩스케일 플라즈마-촉매 개질기 운전특성 평가

○ 랩스케일 플라즈마 개질 실험 조건

- 플라즈마 전력량 변화, S/C 비 변화, 공급유량 변화에 맞춰 실험을 진행하고, 플라즈마 개질기 내 가스의 반응경로는 다음과 같은 반응들로 이루어짐.

i. 메탄 분해의 반응경로

- $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ (1)
- $CH_4 + O \rightarrow CO + 2H_2$ (2)
- $2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2$ (3)



ii. 이산화탄소 분해의 반응경로



iii. CO의 반응경로



- 글라이딩 아크 플라즈마 방전 시 소요되는 전력 공급량은 바이오가스의 플라즈마 개질 공정 전체 에너지 효율에 영향을 미치기 때문에, 전력 공급량과 메탄 전환율 및 수소 수율을 비교함으로써 보다 경제적인 개질 조건을 도출하고자 함.
- 수증기 개질 반응에서 양론적으로 필요한 S/C ratio는 1.0이지만, 이와 같은 반응조건에서 개질을 실시할 경우 Boudouard 반응($2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$)에 의해 coke 생성 반응이 촉진되어 후단 촉매 개질기 내 촉매층에 카본이 침착되어 압력 증가 및 손실, 촉매 수명 저하를 야기할 수 있음.
- 반대로 S/C ratio가 필요 이상으로 클 경우 시스템 내부 열 손실을 야기할 우려가 있어 적절한 S/C ratio를 찾는 것이 요구되므로 플라즈마 개질 반응에서 S/C ratio를 변화하며 향후 촉매 개질 반응 공정과 연계 시 촉매에 미치는 영향을 최소화 할 수 있는 적정 S/C ratio를 찾기 위한 실험을 수행함.
- 플라즈마 개질 반응에서 바이오가스 유량은 에너지 밀도 및 반응물이 플라즈마 영역에 체류시간과 관련이 있어 플라즈마 개질 반응기로 유입되는 바이오가스 유량을 조절하며 개질 효율 (메탄 전환율 및 수소 수율) 변화를 관찰하고, 바이오가스 유량 변화에 따른 플라즈마 개질 특성을 평가함.
- 플라즈마 입력 파워 변화 실험은 동일 S/C ratio 및 유량 하에 1.2~1.75 kW 범위 내에서 조절하고 S/C 비 변화 실험은 동일 플라즈마 입력 파워 및 유량 하에 2.0, 2.5, 3.0으로 조절하고 공급유량 변화 실험은 동일 플라즈마 입력 파워 및 S/C ratio 하에 7.6~17.6 L/min으로 변경함.

<표 40> 랩스케일 플라즈마 개질 실험 조건

Variation	Case	Flow rate(L/m)			Power (kW)	S/C ratio*
		CH ₄	CO ₂	H ₂ O		
Power	1	4.8	3.2	9.6	1.2	2.0
	2	4.8	3.2	9.6	1.5	2.0
	3	4.8	3.2	9.6	1.75	2.0
S/C ratio	4	3.4	2.3	6.9	1.2	2.0
	5	3.0	2.0	7.6	1.2	2.5
	6	2.7	1.8	8.1	1.2	3.0
Flow rate	7	2.1	1.4	4.1	1.2	2.0
	8	2.7	1.8	5.5	1.2	2.0
	9	3.4	2.3	6.9	1.2	2.0
	10	4.8	3.2	9.6	1.2	2.0

S/C ratio : carbon은 CH₄ 기준

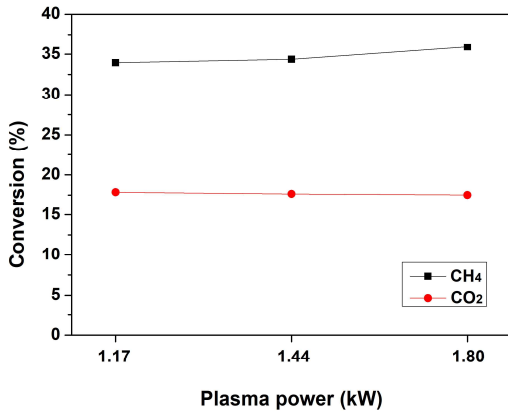
○ 랩스케일 플라즈마 개질기 운전특성 평가

i. 입력 파워 변화 실험 결과

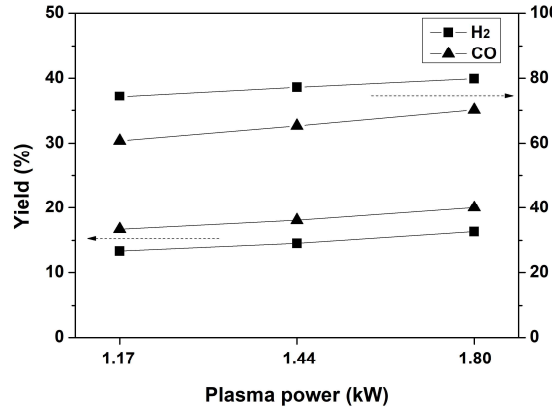
- 입력 파워 변화 실험 결과 H₂/CO ratio는 거의 일정한 것으로 나타났는데 이는 S/C ratio를 동일 값(2.0)에서 실험했기 때문으로 판단됨. H₂/CO ratio 수치가 2보다 작은 것으로 보아 steam reforming도 일어나지만 H₂ 당량이 적은 반응경로 1, 2, 5도 복합적으로 일어남. 또한, CO₂가 분해되어 CO가 생성되므로 H₂/CO ratio가 크게 감소할 수 있다고 판단됨.
- 입력 전압의 변화에 따라 CH₄과 CO₂의 각 전환율은 거의 일정 하지만 메탄 전환율은 입력 파워 증가에 따라 경미하게 증가하는데 이는 H₂와 CO의 수율의 증가에 영향을 줌.
- 하지만 H₂와 CO의 선택도가 100보다 작은 것으로 보아 플라즈마 개질 중 CO와 H₂가 반응한다고 판단되며 이때, CO₂가 분해되는 경향으로 나오기 때문에 CO가 CO₂로 가는 반응보다 카본으로 간다고 생각되며 위 반응식 9, 10, 11을 통해 H₂와 CO가 반응되는 것으로 판단됨.

<표 41> 입력 파워 변화에 따른 H₂/CO ratio 변화

Input Power(kW)	1.2	1.50	1.75
H ₂ /CO ratio	1.92	1.93	1.96



[그림 30] 입력 파워에 따른 CH₄와 CO₂의 전환율



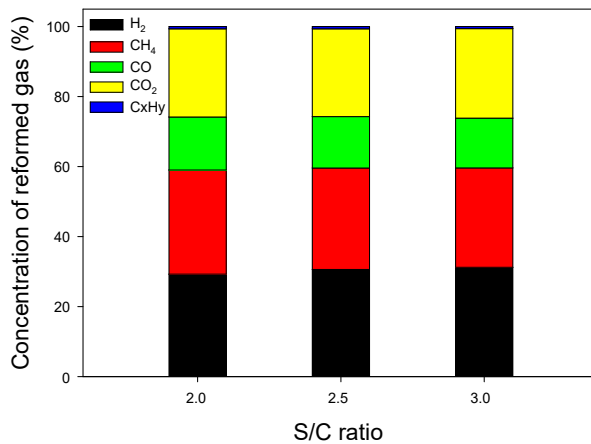
[그림 31] 입력 파워에 따른 H₂와 CO의 수율과 선택도

ii. S/C ratio 변화 실험 결과

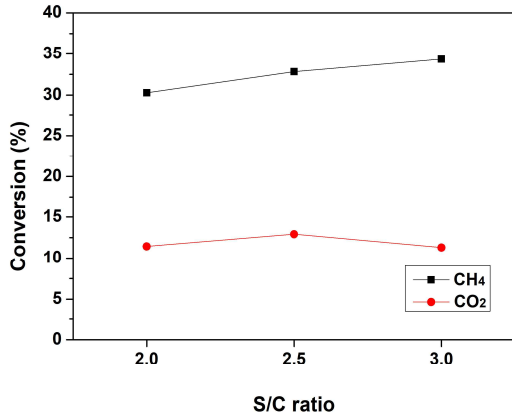
- S/C ratio가 증가함에 따라 H₂/CO 값이 증가하는 것을 확인할 수 있으며 이는 Steam 리포밍 반응이 S/C ratio가 증가에 따라 우세해진다는 것을 알 수 있음.
- S/C ratio가 증가함에 따라 메탄 전환율이 소폭 상승하나 H₂와 CO 수율은 S/C ratio가 클수록 조금 감소하는 것으로 나타남.
- S/C ratio 변화에 따른 플라즈마 개질 후 가스 조성 분석결과 C_xH_y는 전체 가스 조성 중 0.6%로 측정됨.
- CO 선택도는 steam 비중이 높아지면서 WGS 반응도 우세해져 감소하는 것으로 확인되며 WSG 반응에 의해 수소가 더 많이 발생해야 하지만 수소 수율이 줄어드는 것을 확인할 수 있음. 이는 앞서 언급한 CO와 H₂의 반응 또한 S/C ratio가 증가할 수록 유리해지는 것으로 보임.

<표 42> S/C ratio 변화에 따른 H₂/CO ratio 변화

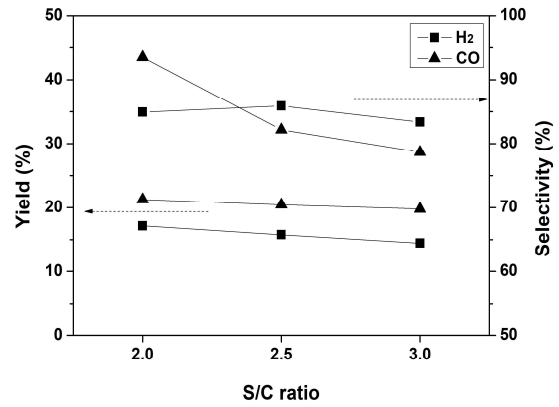
S/C ratio	2.0	2.5	3.0
H ₂ /CO ratio	1.93	2.08	2.19



[그림 32] S/C ratio에 따른 플라즈마 개질 후 가스 조성



[그림 33] S/C ratio에 따른 CH₄와 CO₂의 전환율



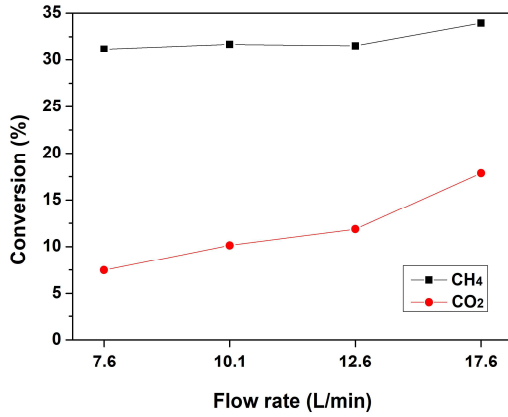
[그림 34] S/C ratio에 따른 H₂와 CO의 수율과 선택도

iii. 가스유량 변화 실험 결과

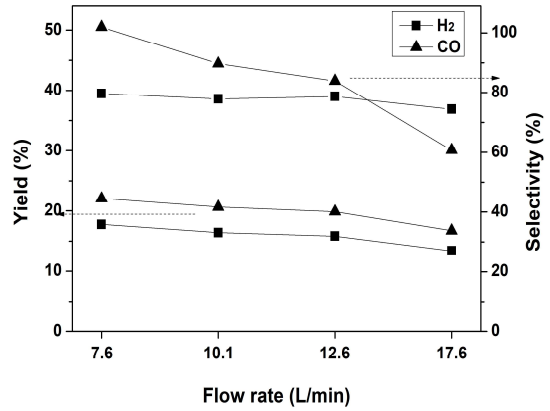
- 가스유량 변화 실험 결과 앞선 입력 파워 변화 실험과 마찬가지로 H₂/CO ratio 수치가 2보다 작은 것으로 확인됨. 이는 S/C ratio가 일정하기 때문에 유량의 변화가 특정 반응 경로를 우세하게 만들 수 없다고 판단함.
- 일정한 플라즈마 파워에서 유량이 증가해 플라즈마의 에너지 밀도가 낮아졌음에도 불구하고 가스 유량이 증가할수록 이산화탄소의 전환율이 증가하는 것을 확인할 수 있음. 이는 유량이 증가할수록 아크의 길이가 길어지게 되므로 활성종과 반응가스의 반응 영역이 확장되어 플라즈마 영역에서의 체류시간이 길어졌기 때문으로 판단됨.
- CH₄와 CO₂의 전환율이 증가했음에도 발생하는 수소와 일산화탄소의 수율은 감소함. 또한, CO의 선택도가 가스의 유량이 증가함에 따라 크게 감소하는 것을 확인함. 이는 WGS 반응보다 반응식 10과 11이 우세하다고 판단할 수 있고 H₂의 선택도가 크게 감소하지 않는 것으로 보아 반응식 10이 우세하게 일어나는 것으로 판단함.
- 즉, 유량이 커질수록 아크 영역도 커지고 온도도 높아짐에 따라 이 반응이 더 가속화된 것으로 아크 영역을 확장하여 체류시간을 늘리는 것이 핵심으로 판단됨.

<표 43> 유량 변화에 따른 H₂/CO ratio 변화

Flow rate (L/min)	7.6	10.1	12.6	17.6
H ₂ /CO ratio	1.93	1.91	1.91	1.92



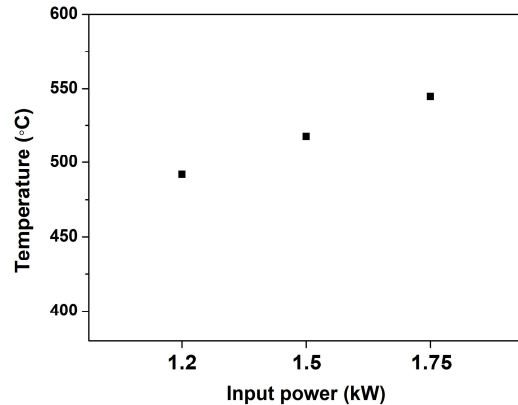
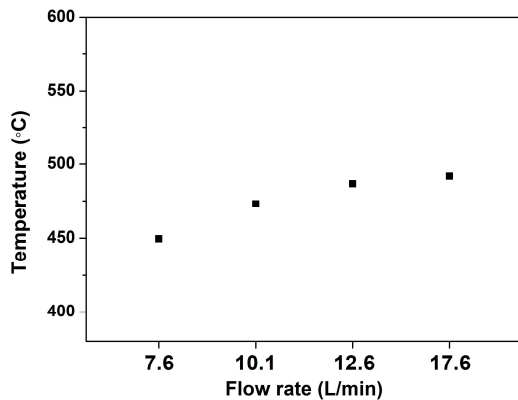
[그림 35] 유량변화에 따른 CH₄와 CO₂의 전환율



[그림 36] 유량변화에 따른 H₂와 CO의 수율과 선택도

iv. 플라즈마 개질기 후단 온도 변화

- 플라즈마 개질기의 다른 효과로 전처리 가스의 온도를 높여 촉매 개질반응에서 필요한 열에너지를 공급할 수 있음.
- 실험 결과 유량이 증가할수록, 입력 파워가 커질수록 플라즈마 개질기 후단의 온도가 증가했고, 입력 파워에 더 크게 영향을 받음.
- 유량이 증가할수록 온도가 올라가는 것은 아크의 길이가 유량이 커짐에 따라 더 길어졌기 때문임.



[그림 37] 유량(입력파워: 1.2 kW)과 입력 파워(유량: 17.6 L/min)에 따른 플라즈마 개질기 후단 온도

- 플라즈마 개질기에서 입력 파워의 증가에 따라 메탄 전환율과 수소 생성량이 증가하여 바이오가스 대비 수소 생산량과 에너지 효율은 약간 증가하지만 수소를 만드는데 필요한 에너지가 커지는 것으로 나타남.
- S/C ratio가 커질수록 steam의 양이 많아져 steam reforming이 우세하여 바이오가스 대비 수소 생산량이 근소하게 증가하지만 과량의 steam으로 인해 에너지 효율의 감소와 에너지 요구량의 증가를 야기함.

<표 44> 각 조건 변화에 따른 H₂ yield to biogas, Energy conversion efficiency, Energy requirement의 값의 변화

Flow rate (L/min)	Input power (kW)			S/C ratio			Flow rate (L/min)			
	1.2	1.5	1.75	2.0	2.5	3.0	7.6	10.6	12.6	17.6
H ₂ yield to biogas (kg-H ₂ /m ³ -bio gas)	0.029	0.031	0.035	0.037	0.038	0.039	0.038	0.035	0.034	0.029
Energy conversion efficiency (%)	18.6	18.9	19.4	21.1	19.9	18.9	17.8	18.7	19.7	18.6
Energy requirement (kJ/mol)	400	453	516	446	527	595	701	576	477	400

○ 랩스케일 촉매 개질 실험 조건

- 바이오가스의 수증기 개질 반응은 다음과 같은 반응들로 이루어짐.

- CH₄ + H₂O ↔ CO + 3H₂ (SMR, steam methane reforming)
- CH₄ + CO₂ ↔ CO + 2H₂ (DMR, dry methane reforming)
- CO + H₂O ↔ CO₂ + H₂ (WGS, water gas shift reaction)

- G. Nahar et al., Hyunjoung Kim et al.의 연구에 따르면, 촉매를 활용한 바이오가스의 수증기 개질 반응은 주로 공간속도는 8000-10000 h⁻¹에서 실험을 수행하여 본 연구에서도 촉매 개질 공간속도를 8000, 10000 h⁻¹로 설정함.

- 촉매 개질 반응에 경제성이 좋은 Ni 촉매를 사용하였는데, Ni을 촉매 활성물질로 사용할 경우, 반응 중 생성된 CO가 Ni 표면에 흡착되어 탄소가 침적되는 Boudouard 반응(2CO ↔ CO₂ + C)이 일어나서 촉매의 활성을 저하시키는 문제가 있어 과량의 수증기를 공급하여 탄소 침적을 방지하고자 최적의 S/C ratio(steam to CH₄ ratio)를 찾는 연구가 수행되고 있음.

- 또한, 필요 이상의 높은 S/C ratio에서는 시스템 내부 열손실을 야기할 수 있고 WGS 반응으로 인해 CO₂가 더 많이 생성되는 문제점이 있음.

- 이에 촉매 개질 반응에서 S/C ratio를 변화하여 개질 반응 성능을 비교하여 향후 플라즈마-촉매 하이브리드 개질 반응 시 탄소 침적 및 수소 생산을 위한 효율을 높일 수 있는 최적의 S/C ratio를 찾기 위한 실험을 수행함.

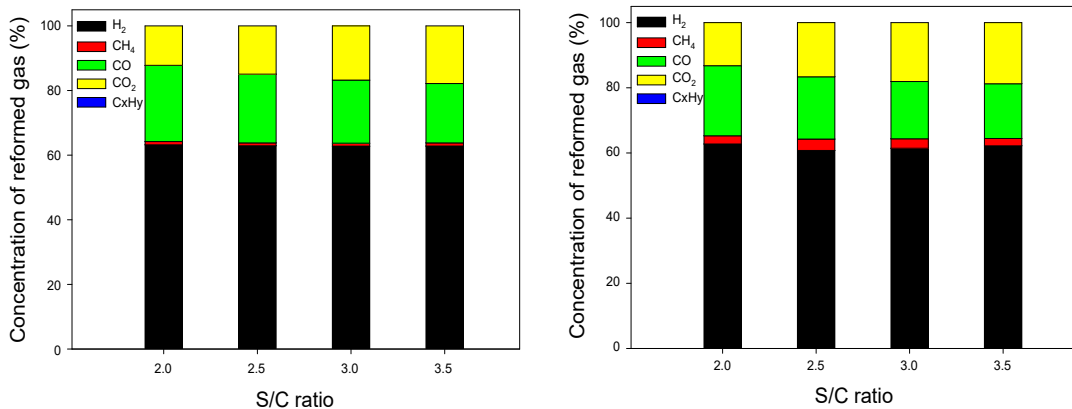
- 실험 조건은 아래 표와 같으며, 촉매층 온도는 800℃로 유지하고 각각의 공간속도 8000, 10000 h⁻¹에서 S/C ratio를 2.0, 2.5, 3.0, 3.5로 변화시키며 개질 특성(메탄 전환율, 이산화탄소 전환율, 수소 선택도 및 수율)을 비교함.

<표 45> 랩스케일 촉매 개질 실험 조건

공간속도 (h ⁻¹)	Flow rate(L/m)			S/C ratio	촉매층 온도 (°C)
	CH ₄	CO ₂	H ₂ O		
8000.	3.4	2.3	6.9	2.0	800
	3.0	2.0	7.6	2.5	
10000	2.7	1.8	8.1	3.0	
	2.4	1.6	8.5	3.5	

○ 랩스케일 촉매 개질기 운전특성 평가

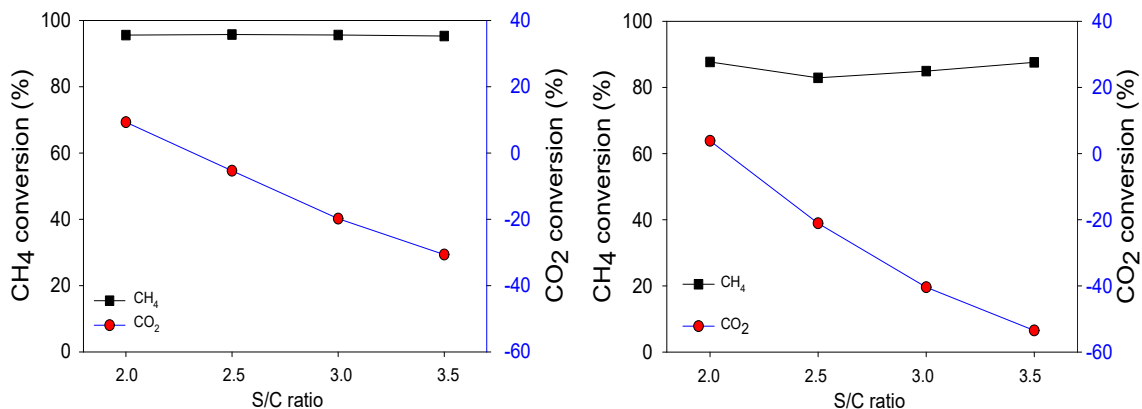
- 랩스케일 촉매 개질 실험을 통해 공간속도 및 S/C ratio 변화에 따른 개질 후 가스 조성분석 결과 플라즈마 개질과 다르게 촉매 개질 후 CxHy는 측정되지 않음.
- S/C ratio 변화에 따라 메탄 전환을 변화 폭은 크지 않지만, 이산화탄소 전환율은 S/C ratio가 커질수록 낮아짐을 확인할 수 있으며, 이는 steam의 양이 증가할수록 WGS 반응이 우세하게 일어나서 CO₂의 양이 feed gas보다 증가한 것으로 판단됨.
- 공간속도 변화에 따른 촉매 개질 특성 확인 결과, 공간속도 8000 h⁻¹에서는 메탄 전환율이 95%로 나타났고, 공간속도 10000 h⁻¹에서는 메탄 전환율이 83~88%로 감소하는 것으로 나타났으며, 이는 공간속도가 10000 h⁻¹일 때 촉매와 feed gas의 접촉 시간이 충분하지 않아 메탄 전환율이 감소한 것으로 판단됨.



(a) GHSV 8000 h⁻¹

(b) GHSV 10000 h⁻¹

[그림 38] GHSV 및 S/C ratio에 따른 촉매 개질 후 가스 조성

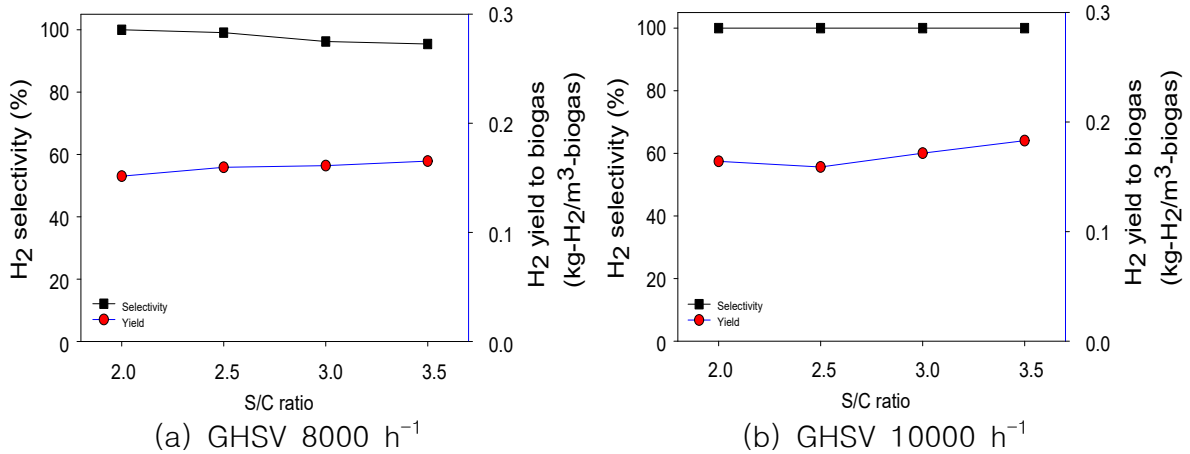


(a) GHSV 8000 h⁻¹

(b) GHSV 10000 h⁻¹

[그림 39] GHSV 및 S/C ratio에 따른 CH₄, CO₂ 전환율

- 아래 그림은 S/C ratio 및 공간속도에 따라 수소 선택도 및 바이오가스대비 수소 수율을 나타냄.
- 각 조건에서 96% 이상의 수소 선택도를 보이고, 바이오가스대비 수소 수율은 S/C ratio가 커질수록 증가하는 경향을 보이는데, 이는 steam이 증가할수록 WGS 반응이 우세해져 CO와 steam이 반응해서 수소를 생성했기 때문으로 판단됨.



[그림 40] GHSV 및 S/C ratio에 따른 H₂ 선택도 및 바이오가스 대비 H₂ 수율

- 아래 표는 GHSV 및 S/C ratio에 따라 생성된 H₂와 CO의 비율을 나타냈으며 촉매 개질 시 SMR 반응이 주로 일어나면 H₂/CO는 3에 가깝고, WGS 반응이 우세하게 일어나면 H₂/CO가 4에 가까워질 것으로 예상됨.
- 촉매 개질 결과 S/C ratio가 2.0일 때, 각각의 공간속도에서 H₂/CO는 3에 가깝게 나타났고 CO₂ 전환율이 양의 값을 가진 것으로 보아 CO₂는 dry reforming에 사용됐고 주로 우세한 반응은 SMR 반응인 것으로 판단됨.
- S/C ratio가 2.5 이상일수록 H₂/CO는 3보다 커지는 영향을 보이는데 이는 과량의 steam으로 인해 WGS 반응이 우세해지면서 CO가 소모되고 CO₂가 추가적으로 발생하였기 때문으로 판단됨.

<표 46> GHSV 및 S/C ratio에 따른 H₂/CO 변화

GHSV(h ⁻¹) / S/C ratio	8000	10000
2.0	2.68	2.92
2.5	2.95	3.18
3.0	3.22	3.49
3.5	3.42	3.70

- 공간속도 8000, 10000 h⁻¹과 S/C ratio 2.0, 2.5, 3.0, 3.5에서 촉매 개질 특성을 비교한 결과 공간속도 10000 h⁻¹에서 메탄 전환율이 낮고, S/C ratio가 증가할수록 이산화탄소 전환율이 낮아지는 경향을 보였기에 이를 개선하고자 플라즈마-촉매 하이브리드 시스템을 적용하여 메탄 전환율과 이산화탄소 전환율을 높이는 연구를 수행함.

○ 랩스케일 플라즈마-촉매 개질 실험 조건

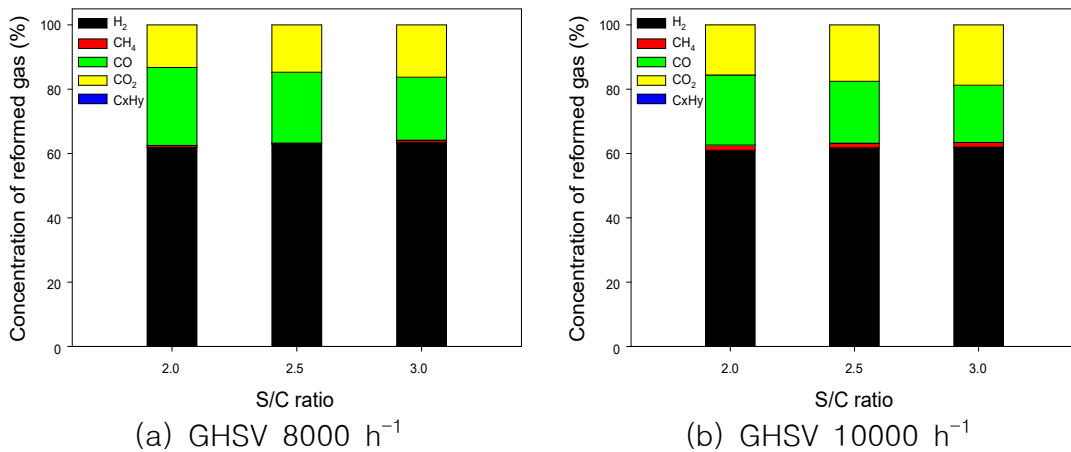
- 플라즈마 개질기에서 바이오가스를 1차로 전처리하고 전체 피드에서의 CH₄와 CO₂의 농도를 낮춰 촉매 개질기로 넣어줌으로써 촉매 개질기의 효율 상승을 기대할 수 있고 플라즈마 개질기에서 나오는 피드의 온도가 예열되어 촉매 개질기의 열에너지 감소를 기대할 수 있음.
- S/C ratio를 2-3으로 조절하여 촉매 개질기와의 하이브리드 시스템에서 적절한 steam 공급 비율을 찾고자 하였으며 촉매층 온도는 800℃로 유지하고 각각의 공간속도 8000, 10000 h⁻¹에서 개질 특성(메탄 전환율, 이산화탄소 전환율, 수소 수율 및 CO 수율)을 비교함.

<표 47> 랩스케일 플라즈마-촉매 개질 실험 조건

공간속도 (h ⁻¹)	Flow rate(L/m)			S/C ratio	플라즈마 파워 (kW)	촉매층 온도 (℃)
	CH ₄	CO ₂	H ₂ O			
8000	3.4	2.3	6.9	2.0	1.2	800
10000	3.0	2.0	7.6	2.5		
	2.7	1.8	8.1	3.0		

○ 랩스케일 플라즈마-촉매 개질기 운전특성 평가

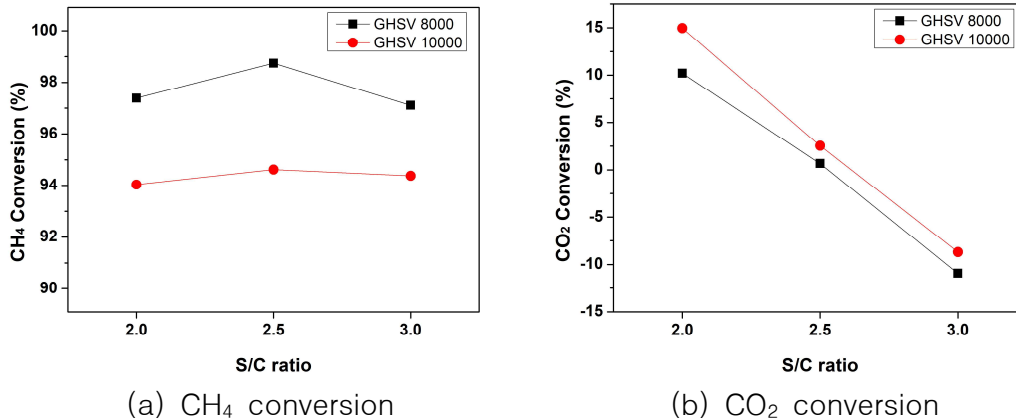
- 랩스케일 플라즈마-촉매 하이브리드 개질 실험을 통해 공간속도 및 S/C ratio 변화에 따른 개질 후 가스 조성분석 결과 플라즈마 1차 개질 후에는 일부 C_xH_y가 발생했지만 2차 촉매 개질 후에는 C_xH_y가 발생하지 않고 모두 H₂, CO, CO₂로 전환된 것을 확인함.



[그림 41] GHSV 및 S/C ratio에 따른 하이브리드 개질 후 가스 조성

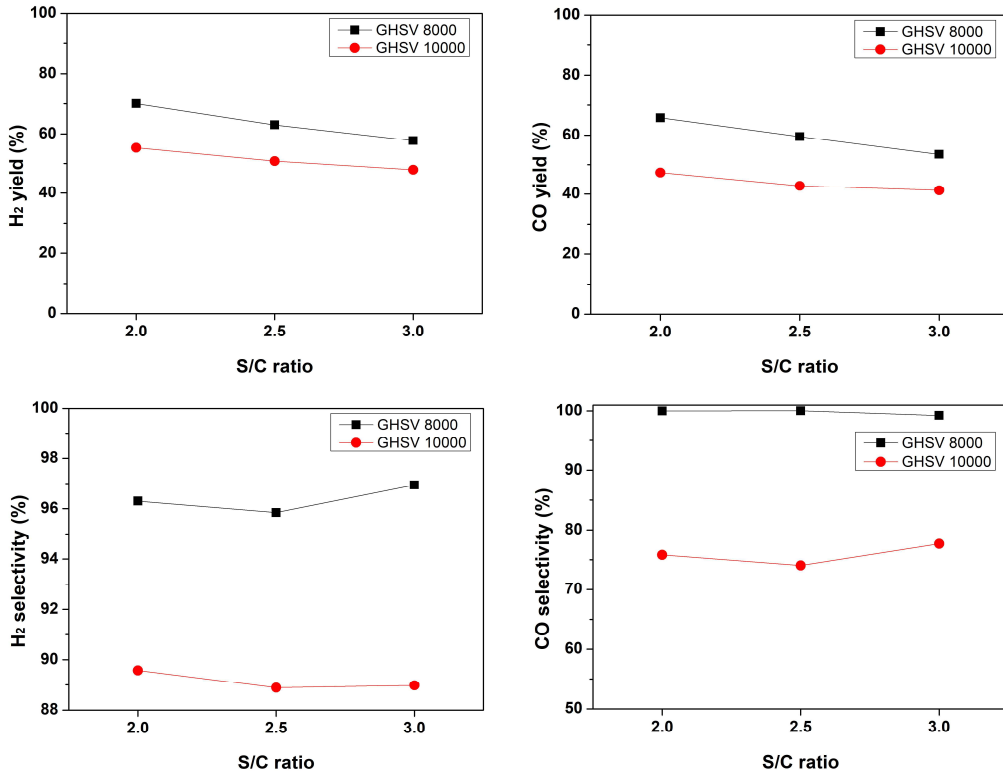
- S/C ratio에 따른 메탄 전환율은 크게 차이가 없지만 공간속도에 대해 차이가 있으며 공간속도 10000 h⁻¹에서 촉매층에서의 체류시간 감소로 메탄 전환율이 떨어짐. 하지만, 촉매 단독(83-88%)으로 개질 했을 때보다 크게 상승한 것을 확인할 수 있으며 이는 촉매 개질기에 바이오가스가 들어가기 전 플라즈마 개질기에서 전처리된 효과임.
- CO₂ 전환율 관련하여 기존 촉매 개질기에서 WGS 반응 때문에 CO₂가 더 생성되는 현상이 있지만 플라즈마 개질기로 전처리를 함으로써 아래 그림과 같이 CO₂의 발생

을 억제하는 효과가 있고 이러한 요인으로 플라즈마 개질기에서 CO₂ 분해로 추측됨. 즉, 1차적으로 플라즈마 개질기에서 분해된 CO₂의 양이 전체적인 상승효과를 보인다고 판단함.



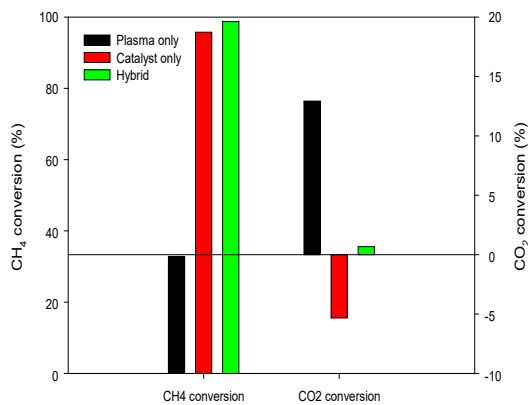
[그림 42] GHSV 및 S/C ratio에 따른 하이브리드 개질 후 CH₄와 CO₂ 전환율

- H₂와 CO 수율은 공간속도 8000 h⁻¹에서 단독 촉매 개질기와 동일한 수준의 값을 보여주는데 이는 플라즈마 개질기에서 미처 처리하지 못한 Feed를 촉매 개질기에서 충분히 전환해 준다고 판단됨. 단, 공간속도가 10000 h⁻¹으로 커질 때, 체류시간이 짧아져 H₂와 CO 수율의 상승효과가 적음.
- 또한, 플라즈마 개질기에서 나온 전처리 가스의 H₂와 CO 선택도가 떨어지는 현상이 있지만 이 전처리 가스가 촉매 개질기로 들어가면 다시 선택도가 상승하는 것을 확인할 수 있음. 이는 플라즈마 개질기에서 CO와 H₂가 반응하여 생성된 C와 H₂O가 촉매 개질기에서 다시 CO+H₂로 전환되었다고 판단되며 이 반응 역시 공간속도가 10000 h⁻¹일 때는 체류시간이 짧아 잘 일어나지 않는 것으로 추측됨.

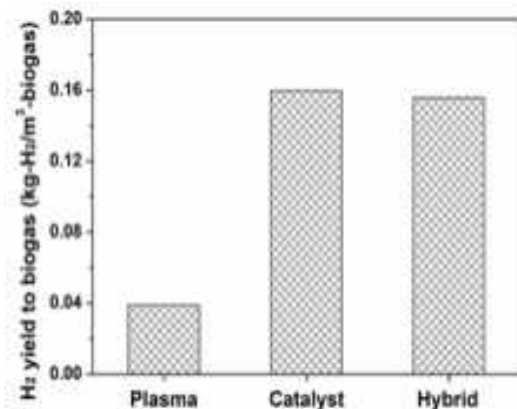


[그림 43] GHSV 및 S/C ratio에 따른 H₂와 CO의 수율과 선택도

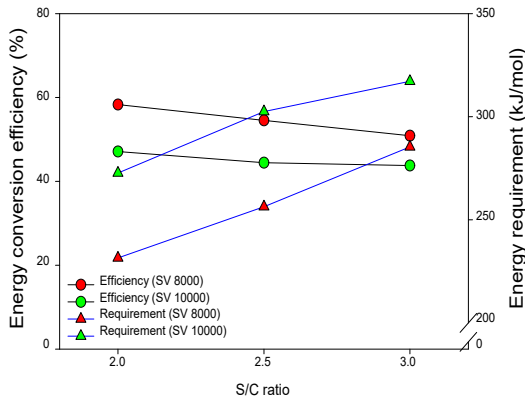
- 플라즈마, 촉매, 플라즈마-촉매 개질기의 바이오가스 대비 수소 생성량은 플라즈마 단독으로 사용 시 메탄 전환율이 낮아 적지만 하이브리드 개질 시 촉매 개질기와 융합되어 좋은 수소 생산량을 보여줌.
- 특히, 촉매 개질기는 S/C ratio 값이 커질수록 수소 생산량이 많지만 S/C ratio가 작을 때 플라즈마 개질기에서 CH₄을 어느 정도 분해하기 때문에 전처리된 바이오가스가 촉매 개질기로 유입될 때 S/C ratio 값이 상승하는 효과를 얻음. 이는 steam의 양을 줄임으로써 에너지 효율의 상승과 에너지 요구량의 감소 효과를 기대할 수 있음.



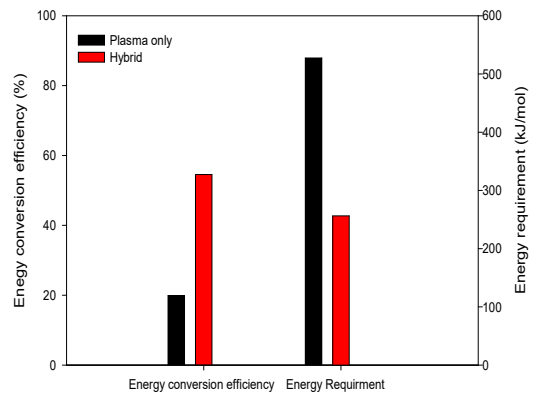
(a) 플라즈마, 촉매, 하이브리드 개질기의 CH₄와 CO₂ 전환율



(b) 플라즈마, 촉매, 하이브리드 개질기의 바이오가스 대비 수소 생성량



(c) GHSV 및 S/C ratio에 따른 하이브리드 개질장치의 에너지 효율



(d) 플라즈마, 하이브리드 개질기의 에너지 효율

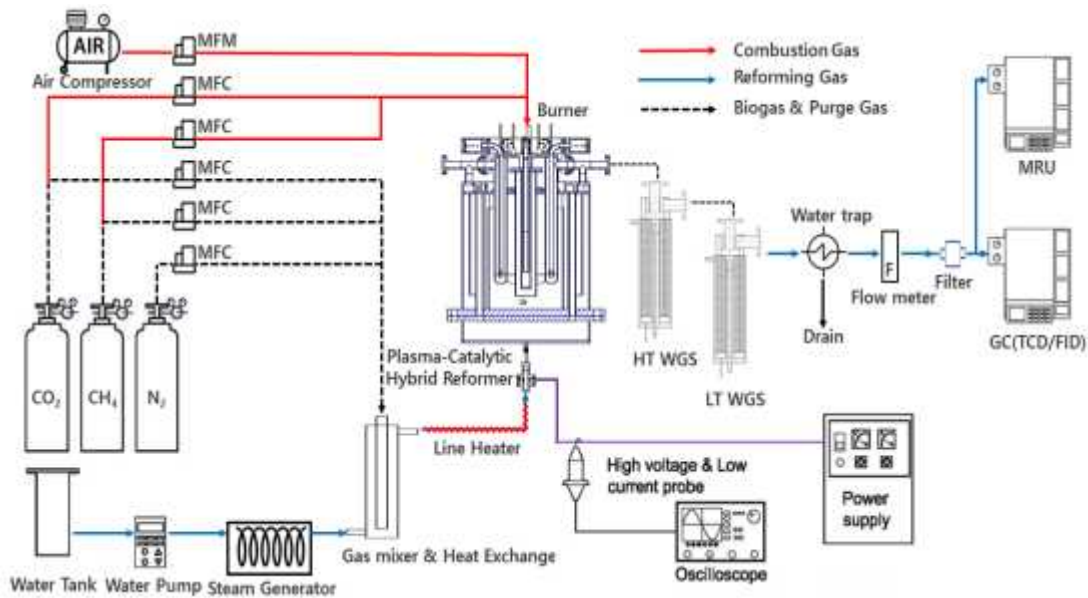
[그림 44] 플라즈마-촉매 하이브리드 개질기 실험 결과

나) 150 Nm³-H₂/일급 수소개질 시스템 설계/제작

① 150 Nm³-H₂/일급 수소개질 시스템 설계

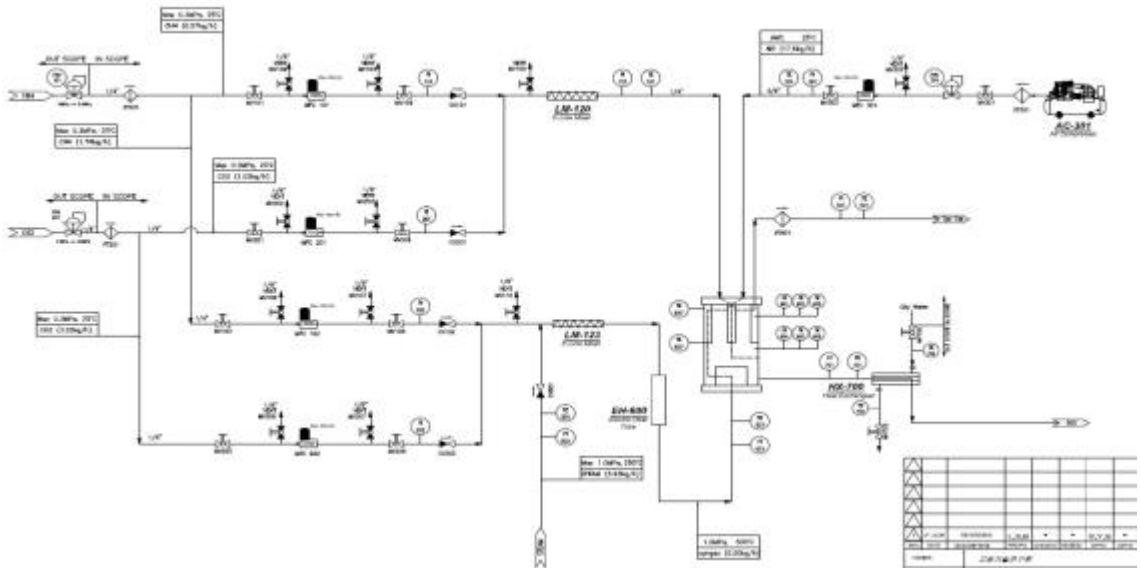
○ 플라즈마-촉매-WGS 개질 공정 설계

- 모델링과 랩스케일 플라즈마-촉매 개질기의 운전결과를 바탕으로 아래 그림과 같이 플라즈마 개질기, 촉매 개질기, 고온/저온 수성가스전이 반응기, PSA로 구성된 150 Nm³-H₂/일급 수소개질 공정을 설계함.

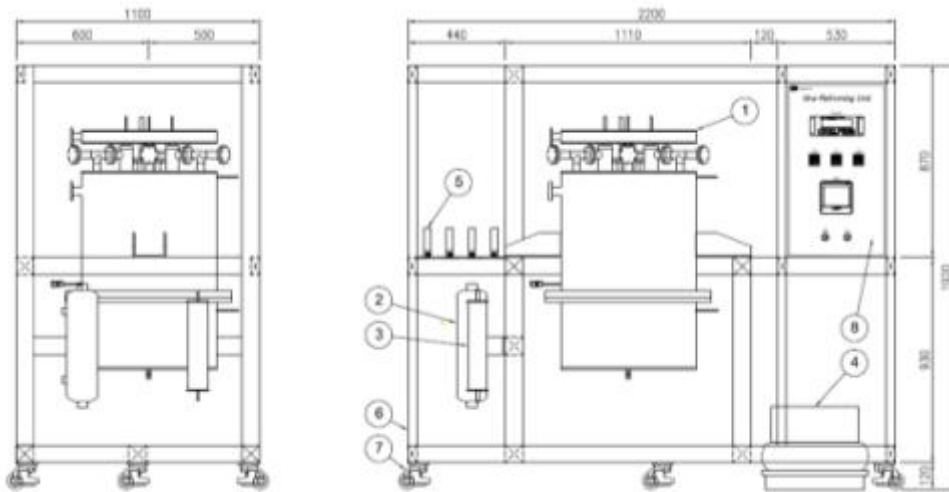


[그림 45] 150 Nm³-H₂/일급 수소개질 시스템 공정도

- 150 Nm³-H₂/일급 플라즈마-촉매 개질기 P&ID와 Lay-out은 아래 그림과 같으며 가스유입 장치, 히터, 플라즈마 개질기, 촉매 개질기, 열교환기, 버너, air compressor, steam generator, 제어시스템 등으로 구성함.
- 플라즈마-촉매 개질기는 고온에서 작동하기 때문에 개질기 외부를 단열재를 이용하여 단열 처리하였으며 고온의 syngas 및 연소배기가스는 외부로 배기 되기 전 열교환기를 통해 온도를 낮춰준 후 배기 되도록 구성함.

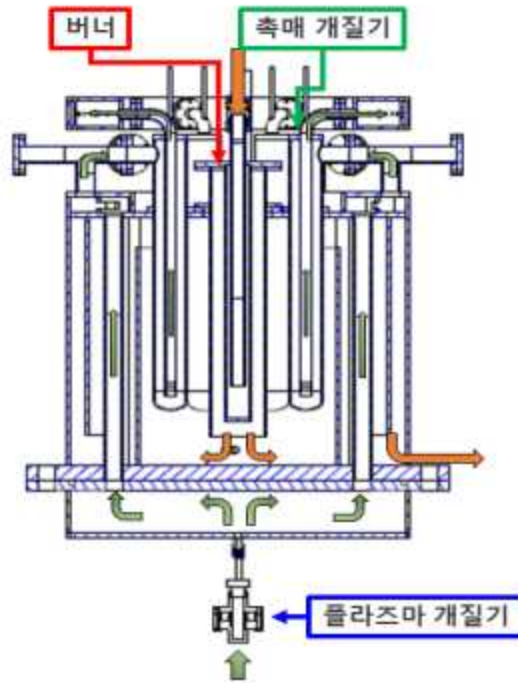


[그림 46] 150 Nm³-H₂/일급 플라즈마-촉매 개질기 P&ID



[그림 47] 150 Nm³-H₂/일급 플라즈마-촉매 개질기 Lay-out

- 150 Nm³-H₂/일급 플라즈마-촉매 개질기 구조는 아래 그림과 같으며, 반응기 하부 플랜지는 플라즈마 반응기가 촉매 반응기 하부로 들어가 연결 가능한 구조로 설계함.
- 개질 반응에 사용되는 수증기는 증류수를 정량펌프(GMXA 0708, ProMinent fluid Korea)를 사용하여 전기로를 통과하면서 펄스 없이 안정적으로 완전 기화되어 가스 혼합기로 공급될 수 있도록 하였고 가스 혼합기를 통해 플라즈마 반응기 하부로 공급되는 외부 라인에 line heater와 electric heater, heat cable을 이용하여 개질 혼합가스가 응축되지 않도록 구성함.



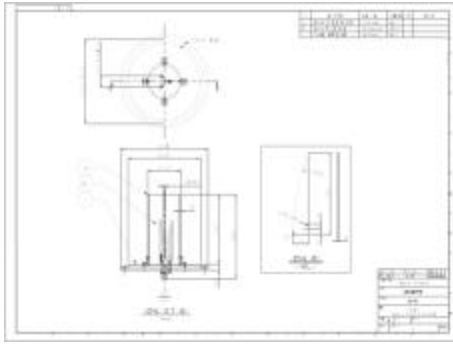
[그림 48] 150 Nm³-H₂/일급 플라즈마-촉매 개질기 구조

○ 플라즈마 개질기 설계/제작

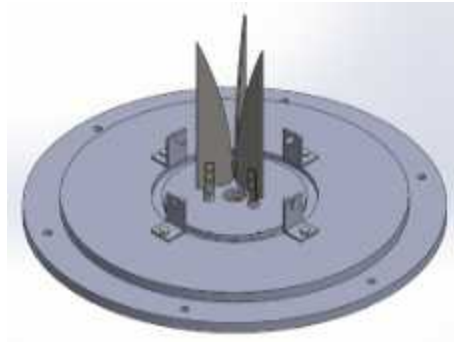
- 플라즈마 개질기는 1차 개질을 통해 촉매 개질기로 들어가는 바이오가스의 CH₄와 CO₂를 일부 분해하며 온도를 올려주는 것이 주 역할로서 2차년도에 개발한 글라이딩 아크 플라즈마를 사용했을 때 CH₄ 전환율 34%, CO₂ 전환율 17%, 가스 온도를 550°C까지 올릴 수 있었고 플라즈마 개질 후 1% 정도의 C₂ 계열 하이드로카본이 생성되지만 촉매개질기에서 재산화되어 CO와 H₂로 전환되는 것을 확인함.
- 이에, 150 Nm³-H₂/일급 플라즈마 개질기도 고전압 인가에 따른 방전 시 선회와류 난류 유동(vortex turbulent flow)으로 인한 반응성을 증대시키기 위해 3상 글라이딩 아크방전(three phase gliding arc discharge) 방식으로 설계함.
- 글라이딩 아크 플라즈마 개질기는 시뮬레이션 및 랩스케일 실험을 통해 얻은 값을 기준으로 외경 130 mm, 높이 250 mm, 부피 3.32 L로 설계하였고 전원공급 시 반응기의 절연성과 단열성을 위해 세라믹(alumina) 튜브를 적용함.
- 3상 전극은 뒤틀림에 의한 이상 방전 현상을 방지하고자 세라믹과 전극의 연결 부위를 장홀로 설계하여 좌우 틀어짐에 따른 이상 방전이 이루어지지 않도록 하였고 폭 30 mm, 길이 150 mm, 두께 2 mm의 부채꼴 형상으로 반응기 내부 중심을 기준으로 120° 간격으로 고정되어 설치되도록 설계/제작함.

<표 48> 150 Nm³-H₂/일급 플라즈마 개질기 설계 조건

Diameter (mm)	Length (mm)	L/D	Electrode length (mm)	Reactor Volume (L)
130	250	2	150	3.32



(a) 플라즈마 개질기 설계도면



(b) 플라즈마 개질기 3D 이미지



(c) 플라즈마 개질기 시작품



(d) 플라즈마 개질기 화염

[그림 49] 150 Nm³-H₂/일급 글라이딩 아크 플라즈마 개질기 설계도면 및 시작품

- 그러나, 150 Nm³-H₂/일 유량을 처리하기 위해 3상 글라이딩 아크 플라즈마 초기 방전 시 3상 전극 날 아래쪽에서 형성된 이온화된 가스가 상부로 전달되면서 저항을 낮춰줘 아크가 위쪽으로 이동하게 해주는데 유량이 증가할수록 이온화된 가스가 빠르게 없어서 아크가 충분히 상승하지 못하고 방전 안정성이 떨어지는 현상이 발생하였으며, 필요한 양의 개질 가스를 안정적으로 방전시키기 위해서 5 kV, 0.6 A 이상의 높은 전압-전류 값이 필요함.(168 L/min air 기준)



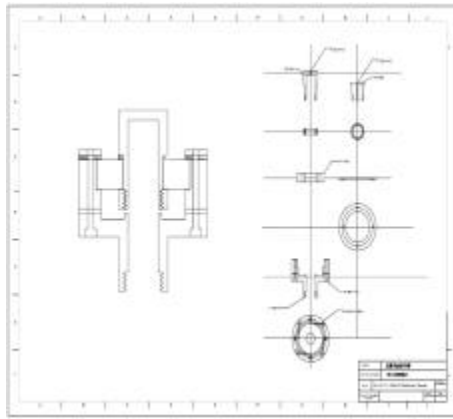
(a) 저유량에서의 아크길이가 최대일 때 방전 모습



(b) 타겟 유량에서의 아크길이가 최대일 때 방전 모습

[그림 50] 유량에 따른 글라이딩 아크 플라즈마 개질기 방전모습

- 또한, 기존 3상 글라이딩 아크 플라즈마는 3개의 전극을 각각 절연하여 분리해줘야 하기 때문에 구조가 복잡하지만 로테이팅 아크 플라즈마는 cathode(-극)와 anode(+극) 2개의 전극만 절연하여 분리하기 때문에 구조가 간단하고 상대적으로 방전 안정성이 높으며 대량 가스를 처리하기 용이하여 위와 같은 문제를 해결하고 에너지를 더 효율적으로 사용하고자 로테이팅 아크 방식의 플라즈마 개질기를 재설계 제작함.



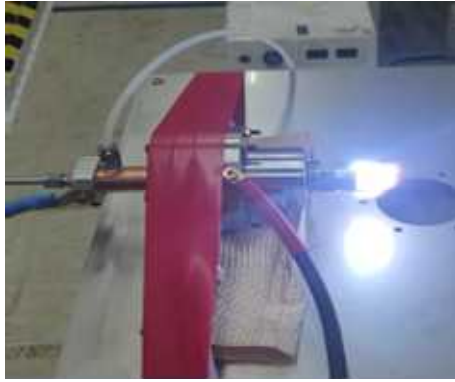
(a) 플라즈마 개질기 설계도면



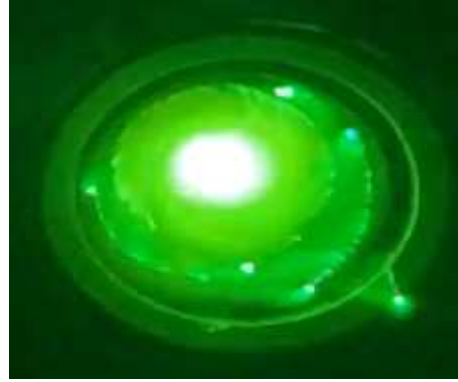
(b) 플라즈마 개질기 시작품

[그림 51] 150 Nm³-H₂/일급 로테이팅 아크 플라즈마 개질기 설계도면 및 시작품

- 방전 메커니즘은 기존 3상 글라이딩 아크 플라즈마 개질기는 초기 방전을 위해 고전압(5 kV이상)을 공급하여 가스를 이온화시키고 이온화된 가스가 전극 날 위로 전달되면서 아크가 이동하고 다음 방전을 위해 고전압이 계속 필요함.
- 그러나, 로테이팅 아크 플라즈마는 초기 방전을 위해 고전압(1000 V 이상)을 이용해 가스를 이온화시키면 이온화된 가스가 cathode 전극 중심에 모이면서 저항이 낮아져 낮은 전압으로도 방전이 가능하여 저전압 고전류를 사용하여 운전이 가능함.
- 플라즈마 토출구에 튜브를 장착하지 않고 방전했을 때, 200-300 V 범위에서 방전이 유지되지만 플라즈마 토출구에 튜브를 연장하고 방전했을 때 500 V에서 방전이 유지되는 것을 확인함. 이는 튜브 내에서 유속이 증가하여 아크가 길어짐에 따라 전압이 증가했고 아크가 길어짐에 따라 분해 효율 및 가스 온도 상승에 긍정적인 효과를 주는 것을 확인함.
- 또한, 전극의 마모로 인한 내구성을 높이기 위해 cathode에 냉각수를 흘려 냉각하고 구조를 평평하게 만들어 아크점이 한 점에 멎히지 않고 고르게 회전하면서 돌 수 있게 설계함.



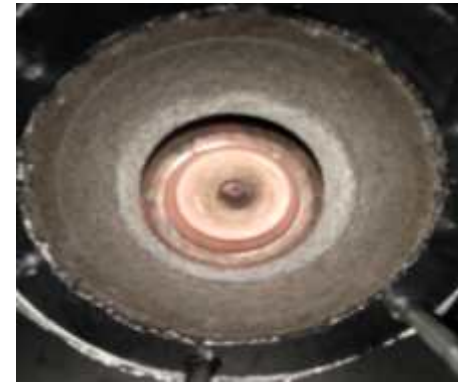
(a) 플라즈마 방전 모습



(b) 아크 회전 모습



(c) 플라즈마 아크 길이연장 모습

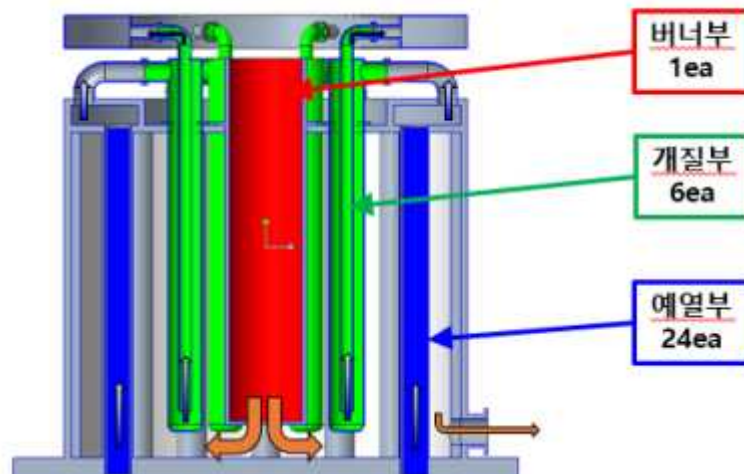


(d) Cathode 전극의 플라즈마 아크점

[그림 52] 150 Nm³-H₂/일급 로테이팅 아크 플라즈마 방전 모습

○ 촉매 개질기 설계/제작

- 150 Nm³-H₂/일급 촉매 개질기는 전체 열에너지 물질 수지에 따라 설계하였으며 촉매 반응의 열원인 버너의 연소배기가스의 열 손실을 최소화하여 열교환 효율을 개선하기 위한 구조로 설계함.
- 반응기의 구성은 버너와 촉매 개질기를 일체형으로 하였으며 아래 그림과 같이 하부에서 공급되는 개질 가스는 24개 채널의 예열부를 따라 열교환후 6개 채널의 촉매 개질기를 통하여 개질이 되는 형태로 설계함. 상부에서 공급되는 연소가스는 버너를 통하여 연소되며 이 후 고온의 연소가스는 촉매 개질기와 예열부를 통과하여 열교환 후 외부로 배기되는 형태로 설계함.

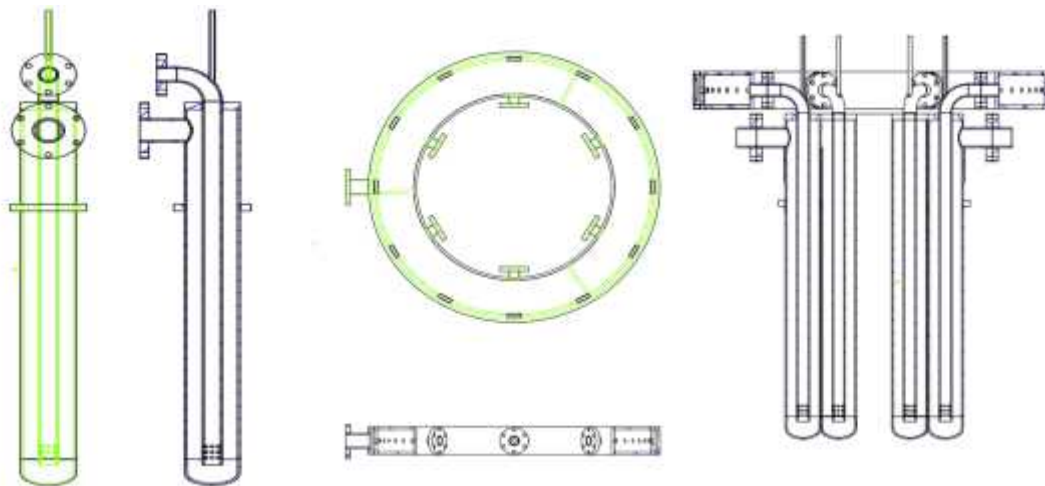


[그림 53] 150 Nm³-H₂/일급 촉매 반응기 구성

- 촉매 개질기는 외경 50 mm, 내경 20 mm, 길이 400 mm의 이중관 형태로 총 6개의 채널로 구성하였고 각 촉매 개질기 외측마다 약 1L Ni-Al 촉매를 충전함. 아래 그림과 같이 외측에 충전되어있는 촉매에 의해 개질 반응을 거친 syngas는 촉매 개질기 관 내부로 유입되어 촉매 반응기 상부의 포집 플레이트에서 포집·배기되는 형태로 설계함.

<표 49> 150 Nm³-H₂/일급 촉매 개질기 설계 조건

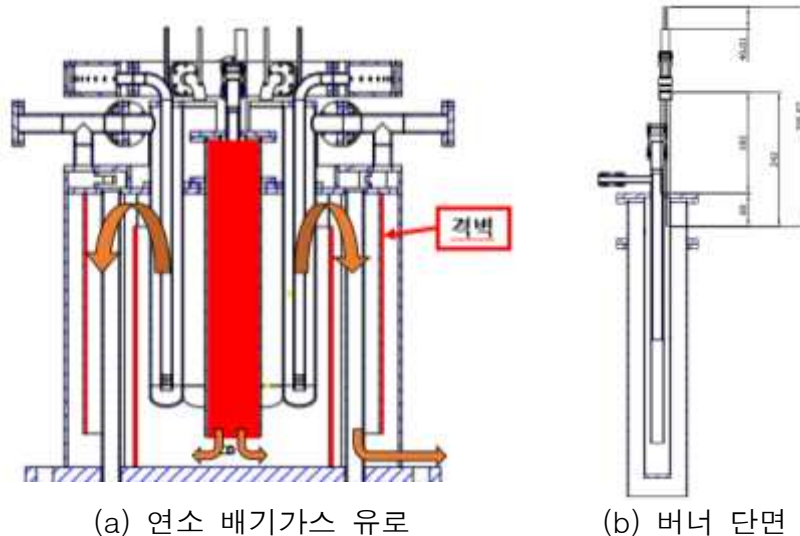
Out Diameter (mm)	In Diameter (mm)	Length (mm)	Reactor number (ea)	Reactor Volume (L/ea)
50	20	400	6	660



(a) 촉매 개질기 형상 (b) Syngas 포집 플레이트 (c) 촉매 개질기 연결부

[그림 54] 150 Nm³-H₂/일급 촉매 개질기 설계도면

- 촉매 개질기 버너는 예혼합 연소와 확산 연소 혼합형의 부분예혼합 연소 형태로 설계하였고 바이오가스 촉매 개질을 위한 목표 열량을 공급하기 위해 연소면적 및 열공 부하를 계산하였으며 외경 3 mm의 열공을 7 mm 간격으로 총 88개를 배치하여 안정적인 화염이 형성될 수 있도록 설계함.
- 버너는 촉매 개질기 중앙부에 배치하였고 연소 후 버려지는 연소배기가스의 폐열을 활용하고자 배기가스 유로에 격벽을 설치하여 다단 열교환이 가능하도록 설계함. 버너 상부에서 공급된 연소가스는 전기스파크에 의해 점화되며 연소배기가스는 유로를 따라 버너 하부로 이동하여 촉매관과 간접열교환을 통해 촉매관에 열량을 공급하도록 구성함.
- 이후 1차 열 교환된 연소가스는 촉매 개질기 외부에 설치된 격벽을 따라 촉매 개질기 전단의 개질가스를 예열한 뒤 외부 열교환기를 통해 냉각하여 배출되도록 구성함.



(a) 연소 배기가스 유로

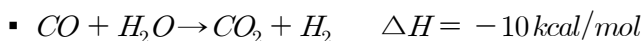
(b) 버너 단면

[그림 55] 150 Nm³-H₂/일급 버너 설계도면

- 촉매 개질기 버너로 공급되는 바이오가스는 MFC를 이용하여 버너부로 정량공급 하였으며 연소반응에 사용되는 연소 공기는 max 9 bar, 1272 L/min 유량 범위까지 공급 가능한 air compressor를 이용하였고 공급된 air는 응축수 트랩과 레귤레이터를 거쳐 needle valve를 이용하여 펄스 없이 공급 유량을 조절하고 제어시스템의 MFM을 이용하여 공급되는 Air의 유량을 파악할 수 있도록 구성함.
- 버너에서 예혼합된 바이오가스와 air는 연소비 1:13~18 비율로 공급되며 염공에서 연소된 연소배기가스는 개질부와 예열부를 거쳐 외부 열교환기를 통해 냉각되어 100°C 이하로 배기될 수 있도록 하였고 촉매 개질 반응을 거친 syngas는 외부 열교환기를 통해 냉각하고 열교환기 후단부 샘플링 포트를 통해 샘플링하여 실시간으로 정량분석이 가능하도록 구성함.

○ 수성가스 전이반응기 설계/제작

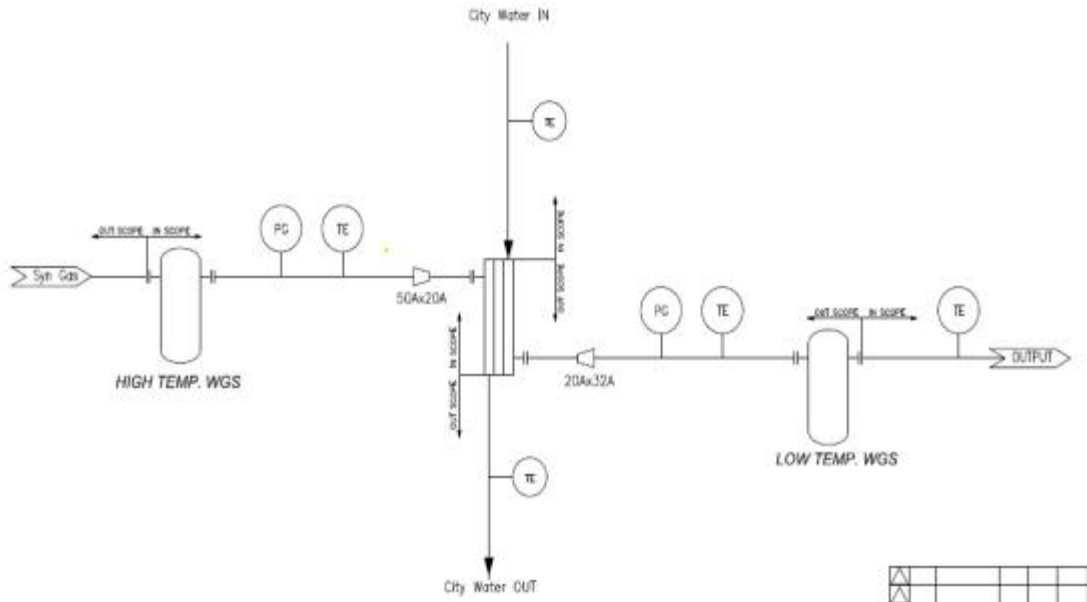
- 수성가스 전이반응기는 고온수성전이반응기(HTS, High Temperature Water Gas Shift)와 저온수성전이반응기(LTS, Low Temperature Water Gas Shift), 열교환기로 구성되어 있으며 대표 반응식은 아래와 같음.



- WGS 반응은 반응 온도별로 반응 속도와 전환율을 가지고 있어 고온용과 저온용의 2 단으로 구성하여 반응할 수 있도록 구성하였으며, 고온용은 Fe-Cr 계열 촉매를 사용하였고 저온용은 Cu-Zn 계열의 상용 촉매를 사용함.
- WGS 반응은 각 반응기별로 발생 반응열의 제거가 반응 효율 향상에 필수적이며 반응열 제거에 용이한 구조로 각 반응기의 반응열을 계산하여 반응기를 설계함. 또한 각 반응기를 거치는 동안 특별한 기체 이송용 장치가 없으므로 각 반응기의 압력손실을 없애기 위해 각 입구의 연결 배관 사이즈를 고려하여 설계함.
- 150 Nm³-H₂/일급 수성가스 전이반응기는 온도센서 19개, 압력센서 4개와 HTS, LTS 발생 반응열 제어를 위한 air MFC로 구성하였고 Lab-view를 이용하여 실시간 분석 가능하도록 하였으며 아래 그림에 P&ID를 나타냄.
- 150 Nm³-H₂/일급 수성가스 전이반응기의 경우 플라즈마-촉매 개질기에서 배기되는

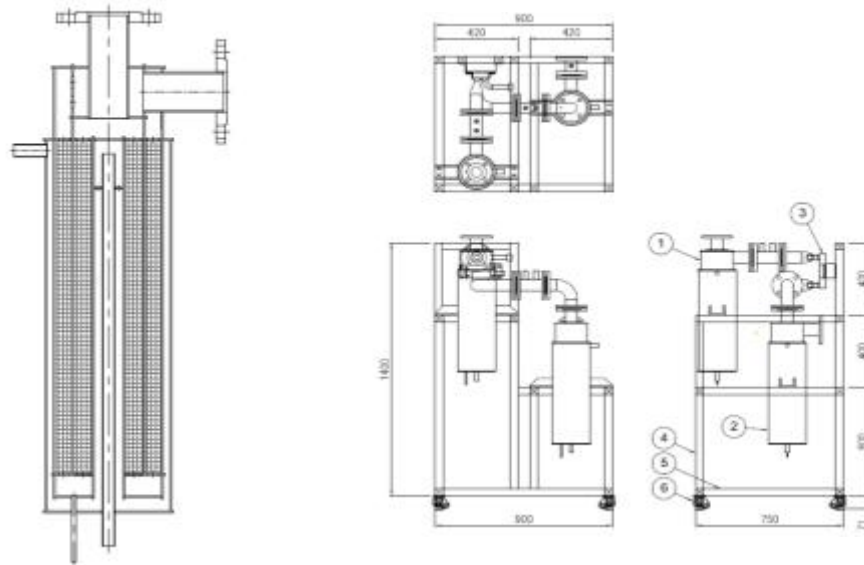
syngas는 HTS 상부로 이동하며 HTS 내부 촉매층과 반응한 뒤 열교환기를 통해 230℃로 감열하여 LTS 상부를 통해 LTS 내부 촉매층과 반응한 뒤 개질이 끝난 Syngas는 외기로 배기되도록 설계함.

- HTS와 LTS에서 발생하는 반응열을 제거하기 위하여 HTS와 LTS 하부에서 air를 MFC를 이용하여 정량 공급할 수 있도록 하였고, 촉매층 외부를 거쳐 열교환된 Air는 syngas와 함께 외기로 배기되도록 구성함.



[그림 56] 150 Nm³-H₂/일급 수성가스 전이반응기 P&ID

- HTS 촉매는 고온 반응 시 촉매가 소결되어 활성을 잃게 되므로 syngas 열교환기를 이용하여 500℃ 이상에서 벤트시키며 400-500℃ 달성 시 valve를 이용하여 HTS로 치환 공급할 수 있도록 설계하였고 HTS를 거친 고온의 syngas는 판형 열교환기를 통해 300℃ 이하로 냉각하여 LTS로 공급하도록 하였으며 각 반응기 출구에 설치된 샘플링 포트를 통해 채집된 샘플 가스는 실시간으로 정량분석이 가능하도록 구성함.
- 150 Nm³-H₂/일급 수성가스 전이반응기는 발열반응이 수반되므로 운전 중 촉매층의 온도를 모니터링 하기 위하여 촉매층의 높이에 따라 총 4개의 온도센서를 등간격으로 설치하여 열에 의한 촉매 비활성화를 방지하도록 하였고 수성가스 전이반응의 발생 반응열을 제거하기 위하여 HTS와 LTS에 각각 Air를 공급할 수 있도록 제어시스템을 구성함.

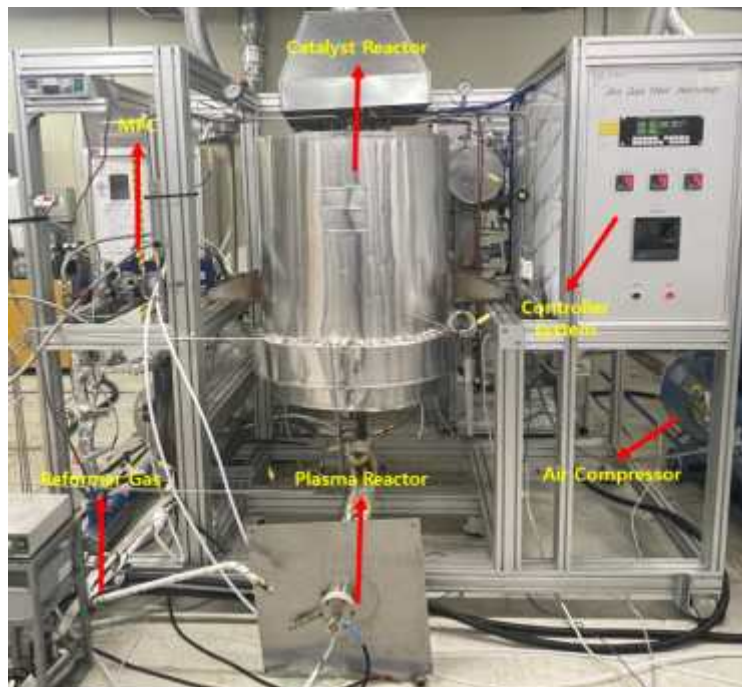


(a) 수성전이반응기 도면 (b) 수성전이반응기 Layout

[그림 57] 150 Nm³-H₂/일급 수성가스 전이반응기 설계도면

○ 150 Nm³-H₂/일급 수소개질 시스템 구축

- 150 Nm³-H₂/일급 플라즈마-촉매-WGS로 구성된 수소개질 시스템은 플라즈마 반응 유닛이 촉매 반응기 하부로 설치되어 플라즈마-촉매 개질기가 일체형으로 연결 가능한 구조로 설계하였으며 개질가스 열교환기 후단과 고온-저온 수성전이 반응기를 연결하여 플라즈마-촉매-WGS 운전을 연계할 수 있도록 제작함.
- 즉, 플라즈마 반응을 통해 1차로 개질된 가스는 예열부를 거쳐 상부 촉매 반응기로 공급되며 촉매 반응기를 거친 2차 syngas는 열교환을 통해 온도조절 후 고온-저온 수성전이 반응기로 순차적으로 공급되며 최종적으로 개질된 가스는 가스크로마토그 래피와 MRU를 이용하여 실시간으로 정량분석 되도록 구성함.



[그림 58] 150 Nm³-H₂/일급 수소개질 시스템



(a) Power Supply



(b) Catalyst Reformer



(c) Burner



(d) HT WGS



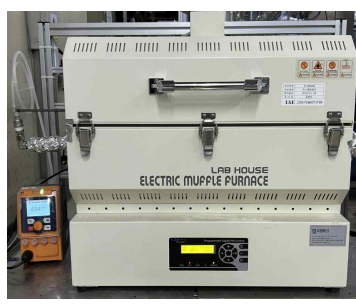
(e) LT WGS



(f) Heat Exchanger



(g) Air Compressor



(h) Steam Generator



(i) Heat Exchanger

[그림 59] 150 Nm³-H₂/일급 수소개질 시스템 주요 설비

○ 제어 및 분석시스템 제작 및 구축

- 150 Nm³-H₂/일급 수소개질 시스템을 종합적으로 운전제어 및 기록하기 위한 제어 시스템을 구축하였는데 실험이 진행됨에 따라 전체적인 상황을 판단하기 위하여 cimon program 및 lab-view를 이용하여 HMI를 통해 실시간 운전 정보 확인이 가능하도록 하였으며 각 부의 온도, 압력 등 주요한 운전 데이터는 제어시스템을 통해 실시간으로 분석 및 저장이 가능하도록 구성함.
- 150 Nm³-H₂/일급 수소개질 시스템 및 버너부에 공급되는 바이오가스 유량은 MFC(VIC-D240, MKP)를 이용하여 제어하였고 버너 연소용 공기는 MFM(TSM-D245, MKP)을 이용하여 정량 공급하였으며, 수성전이 반응기인 HTS와 LTS

발생 발열량 제어도 MFC를 이용하여 air 공급을 통해 통합 제어함.

- 150 Nm³-H₂/일급 각 반응기 및 수소추출 연계 반응기의 각 샘플링 포트에서 채집된 샘플 가스는 칠러(MaXircu CR-22, DAIHAN Scientific)-응축기를 통해 냉각하여 응축수 트랩 및 필터링을 통해 이물질을 제거한 후 가스크로마토그래피(Nexis GC-2030, Shimadzu)와 MRU(NOVA prime, Ecosystem) 분석기를 이용하여 실시간으로 정량 분석함.



(a) 개질시스템 MFC (b) 개질시스템 Controller (c) WGS Air Controller

[그림 60] 150 Nm³-H₂/일급 수소개질 시스템 제어 주요 설비



(a) 칠러-응축기 (b) Gas Chromatography (c) MRU

[그림 61] 150 Nm³-H₂/일급 수소개질 시스템 분석 주요 설비

② 수소가스 품질 및 안전 모니터링 시스템 구축

○ 수소 순도 분석시스템 구축

- 바이오가스를 개질하는 공정에서 발생하는 가스 농도 및 조성을 분석하여 개질 효율과 수소 품질을 평가하기 위하여 가스 분석 시스템 구축은 필수적인데 분석시스템에 사용되는 가스 조성 및 특성을 파악하기 위해 실험실 규모의 기초 실험 및 문헌 조사를 실시하였으며 해당 결과를 바탕으로 분석시스템 설계에 필요한 주요 사양을 결정하여 구축을 진행함.
- 분석시스템 구성은 수분 분석기(AquaVolt, M4500), 산소 분석기(All, GPR-1600), 가스크로마토그래피로 구성하였으며 측정 가스 주입 시 각각의 분석기에서 측정이 이루어지도록 설계하였고 시스템 구성은 아래 그림과 같음.



1. 수분 분석기

- 상부 디스플레이로 단위, 가스 종류 조정 가능
- 가스조절 밸브, 유량 조절밸브, 샘플가스 조절 밸브로 구성
- 안전 유량 범위 5~10 cc/min

2. 산소 분석기

- 중간부 디스플레이로 가스 종류 및 단위 조정 가능
- 압력 2bar 이하 사용

3. 가스크로마토그래피

- PDD, TCD로 구성
- MFC 작동 범위 100 ml/min
- 압력 작동 범위 2bar 유지

[그림 62] 분석시스템 구성

- 운전 특성 및 분석 방법

- i. 바이오가스 개질 특성을 확인하기 위해 먼저 고순도 질소(99.999%)를 이용하여 10 분간 퍼지를 진행함.
- ii. 개질 가스 분석 시 시스템의 유체 흐름을 3분간 유지하여 정상 상태(steady state)가 되도록 하고 수분 및 산소 분석기를 통해 농도 분석을 진행함.
- iii. 분석시스템에 개질 가스를 흘려주어 농도가 시간에 따라 수렴되면 평가를 진행하였고, 데이터 수집 시스템(Data Acquisition System, DAQ)을 이용하여 분석을 진행함.
- iv. 가스크로마토그래피 분석 시 배기가스를 3회 측정하여 평균값으로 수소 순도를 평가함. (작동 조건 변경 시 연결 배관을 충분히 퍼징해준 이후 다시 측정하고자 하는 유체를 흘려 연결 배관 내부를 정상 상태로 만든 후 분석을 수행함)

- 장비 사양 및 작동 사진

i. 수분 분석기

- 수분 분석기의 분석 범위는 0.035-20 ppm이며, 측정 오차는 최대 $\pm 5\%$ 로서 사용 압력 범위는 0.7-204 bar 범위에서 사용 가능하며 측정 농도에 따라 신호를 받아 디스플레이에 표시가 이루어짐.
- 작동 사진은 아래 그림과 같으며 4개의 밸브가 존재하여 퍼지, 측정, 교정 가스를 조절할 수 있고 1번 밸브를 통해 분석 유량을 설정할 수 있으며, 2번 밸브를 통해 측정 후 가스 배출 조절이 가능함. 3번 밸브를 통해 퍼지 되는 유량을 조절할 수 있으며, 4번 밸브를 통해 미세 유입 유량 조절이 가능함. 5번 밸브를 통해 샘플 가스 및 퍼지 가스 유입을 조절할 수 있음.

<표 50> 수분 분석기 사양

항목	내용
분석 범위	0.035-20 ppm
측정 오차(Accuracy)	+/- 5%
전력(Power)	100-240 VAC, 50/60 Hz 2.5 AMP
입구 압력(Inlet Pressure)	0.7 - 204 Bar
출력 신호(Output Signal)	0- VDC or 4-20 mA, RS-232



[그림 63] 수분 분석기 작동 사진

ii. 산소 분석기

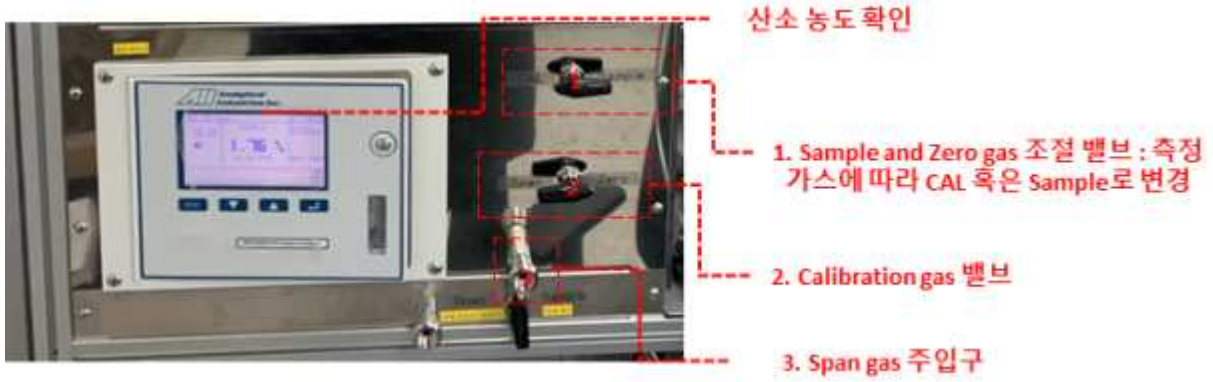
- 산소 분석기 분석 범위는 0-100 ppm, 측정 오차는 $\pm 2\%$, 분석 가스 종류는 산소를 포함한 헬륨, 수소, 이산화탄소 측정이 가능함. 작동 압력 범위는 약 0.3-2 bar 이며, 출력 신호를 받아 디스플레이 및 DAQ로 데이터 전달이 이루어짐.
- 작동 사진은 아래 그림과 같으며 2개의 밸브를 조절하여 퍼지, 측정, 교정 가스 전환이 가능함. 1번 밸브를 통해 가스 측정 및 퍼지 조절이 가능하며, 2번 밸브로 교정 가스 유입을 조절할 수 있음.

<표 51> 산소 분석기 사양

항목	내용
분석 범위	0-10 ppm
측정 오차(Accuracy)	+/- 2%
전력(Power)	100-240 VAC
분석 가스 종류	Helium(He), Hydrogen(H ₂), carbon dioxide(CO ₂)
입구 압력(Inlet Pressure)	0.3-2 Bar vent - atmospheric
출력 신호(Output Signal)	1-5V or 4-20 mA

iii. 가스크로마토그래피

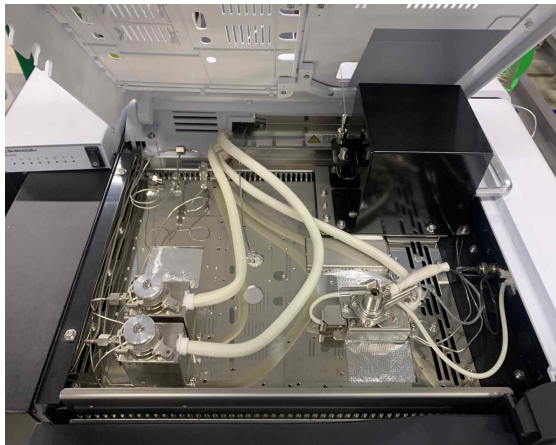
- 가스크로마토그래피 검지기 종류는 총 2가지로 불꽃 이온화식 가스 검지기(FID)와 열전도도 검지기(TCD), 칼럼은 packed column과 capillary column으로 구성되어 있으며 운송 가스는 아르곤을 사용함. 가스크로마토그래피 사양과 검지기 및 칼럼 사진은 아래 표와 그림에 나타냄.



[그림 64] 산소 분석기 작동 사진

<표 52> 가스크로마토그래피 사양

항목	내용
검지기 종류	FID(Flame Ionization Detector) TCD(Thermal Conductivity Detector)
칼럼 종류	Rt-Alumina BOND/KCL(Serial#:1638560) HAYESEP Q(Serial#:28,29)
수송 가스 조절	선형 속도 제어 및 일정 유량 조절 : Max. 1,300 mL/min 압력 제어 Max. 970 kPa
샘플 인젝터	Split/splitless, direct, on-column, temperature vaporizer



(a) 가스크로마토그래피 검지기



(b) 가스크로마토그래피 내부 컬럼

[그림 65] 가스크로마토그래피 검지기 및 컬럼

○ 바이오가스 개질 시 가스 누출 대비 안전 시스템 구축

- 바이오가스 시스템을 제작함에 있어 가스 누출 및 결합 상태를 검사하기 위해 전체 시스템에 대하여 4 bar 이상의 가압 테스트를 진행하였고 추가적으로 안전 시스템을 구축하고자 검지기 및 배기시스템 구축을 완료함.
- 가스 검지기의 경우 개질 시스템에서 배출되는 가스 종류를 파악 후 수소, 일산화탄소, 메탄을 검지할 수 있는 가스검지기(DA-100, GASDNA)를 설치하였으며 실시간으로 모니터링 및 알람이 되도록 컨트롤러를 설치함.
- 해당 검지기는 아래 표와 같이 0-300 ppm 범위의 가스를 검지할 수 있으며, 실험실 내부 배기 시스템을 강화하여 공기 내 체류하는 유해 물질을 외기로 배출할 수

있도록 구축함.

<표 53> 가스 검지기 사양

항목	내용
검지 원리	전기화학식(Electro-Chemical)
검지 방식	대기 확산식(Diffusion)
대상 가스	H ₂ , CO, CH ₄ , CO ₂
검지 범위	0~300 PPM
응답 속도	30초 이내
정확도	+ - 3% / Full scale
외부 출력	4~20 mA/ Full scale
작동 온습도	-20~50°C, 5~95% RH
방폭 승인	Ex d IIC T5 - 가스안전공사



(a) CH₄ 검지기



(b) CO 검지기



(c) H₂ 검지기

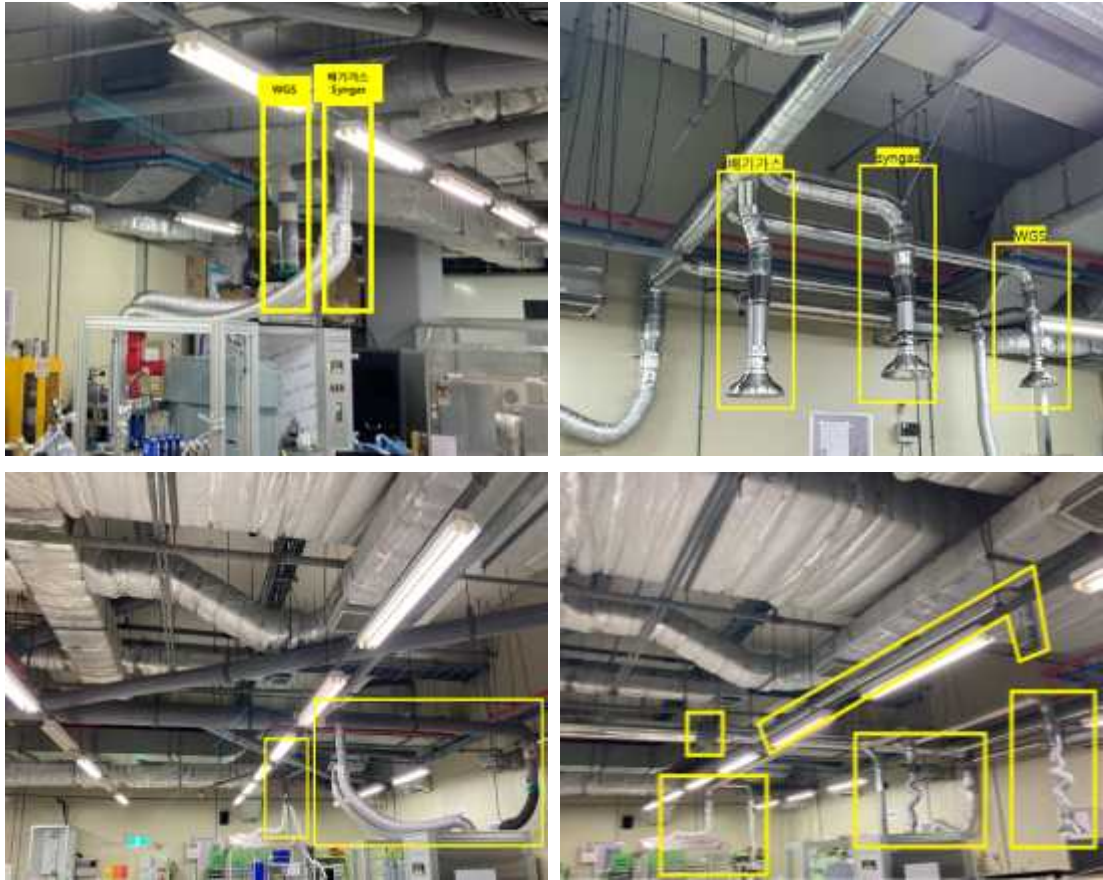


(d) 경보 알람 시스템



(e) 가스 모니터링 시스템

[그림 66] 가스 검지기 설치 사진



(a) Before

(b) After

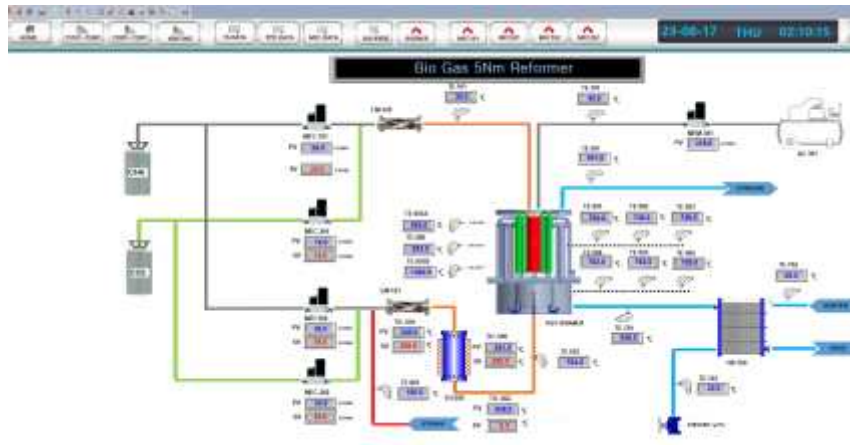
[그림 67] 바이오가스 개질 실험용 배기 시스템

③ IoT 기술 융합 자동 모니터링 및 제어시스템 설계 및 구축

- 150 Nm³-H₂/일급으로 설계된 수소개질 시스템 및 수성가스 전이반응기(WGS) 운영을 위한 제어 및 모니터링 시스템 구축을 진행하기 위해 수소개질 시스템과 수성가스 전이반응기에 대한 제어 및 모니터링, 실험데이터 수집이 필요한 부분을 파악함.
- 수소개질 시스템에 필요한 제어는 가스공급을 위한 MFC 제어, 공급가스 승온을 위한 히터 온도제어, 버너 점화를 위한 Igniter 작동 등이며 그 외 모니터링 부분은 각 위치별 실시간 온도측정과 버너에 공급되는 Air 공급 유량 파악을 위한 MFM (Mass Flow Meter)으로 파악되었고 수성가스 전이반응기는 HTS와 LTS에 공급되는 Air 공급 유량 제어가 필요하였고 모니터링은 각 위치별 온도측정으로 파악되어 제어 및 모니터링 시스템을 통해 코딩 작업을 진행함.

○ 수소개질 시스템

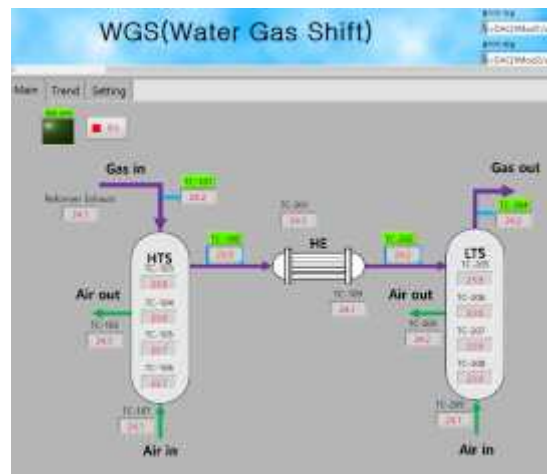
- HMI 운전화면 구성은 크게 온도센서 Tag 별로 실시간 Trend를 확인할 수 있는 폴더, 실시간 데이터 수집확인 폴더, 버너 Igniter 작동 메뉴, MFC 유량제어 메뉴로 구분함.
- 개질기 상부 버너 및 하부 촉매층으로 가스공급(CH₄, CO₂)을 위해 가스별로 유량을 공급할 수 있도록 구분하였으며 개질기 전단 히팅 구간 3곳(밴드히터 1개, 라인히터 2개)에 대한 온도제어를 할 수 있도록 구성함.
- 그 외, 온도센서 설치 위치에 따른 온도 확인과 고온에 배기가스를 냉각시켜 Vent하기 위해 열교환기 In/out 가스 온도를 운전 화면에서 확인할 수 있도록 구성함.



[그림 68] 150 Nm³-H₂/일급 수소개질시스템 HMI 운전화면

○ 수성가스 전이반응기(WGS)

- 수성가스 전이반응기의 경우 총 4개의 폴더로 구분하여 모니터링을 할 수 있도록 하였는데 setting의 경우 온도 채널, 에러, 데이터 수집, 루프 정지 등이 포함되어있으며 Main은 운전화면 모니터링, Trend는 실시간 온도그래프, Air MFC는 공급유량 제어 등으로 구성되어 있음. 반응기별로 공급되는 Air 공급유량 제어 및 온도 모니터링이 가능하도록 채널별로 구분하였으며 각 구역별 실시간 온도그래프를 확인 할 수 있도록 구성함.



[그림 69] 150 Nm³-H₂/일급 수성가스 전이반응기 HMI 운전화면

다) 150 Nm³-H₂/일급 수소개질 시스템 운전 특성 평가

① 150 Nm³-H₂/일급 플라즈마 개질기 운전 특성 파악

○ 실험 방법

- 150 Nm³-H₂/일을 만족하기 위해 촉매 개질 성능과 PSA 회수율을 이용해 feed의 조건을 계산함(SRM 반응: 95%, HTS: 80%, LTS: 92%, PSA 회수율: 80%).
- 계산 결과 S/C ratio 3, CH₄:CO₂=6:4 기준으로 CH₄, CO₂, H₂O (steam)을 각각 36, 24, 108 L/min(25 °C 기준)가 필요하며 유량의 변화와 입력 전력의 변화에 따른 운전 성능을 비교하기 위해 낮은 유량부터 필요한 목표 유량까지 입력 전력을 변화하며 테스트를 진행함.
- Plasma Input Specific Energy Density(SED, kJ/L)[= 입력전력(P) X 60/유량 (F)]를

X 축으로 하여 비교함.

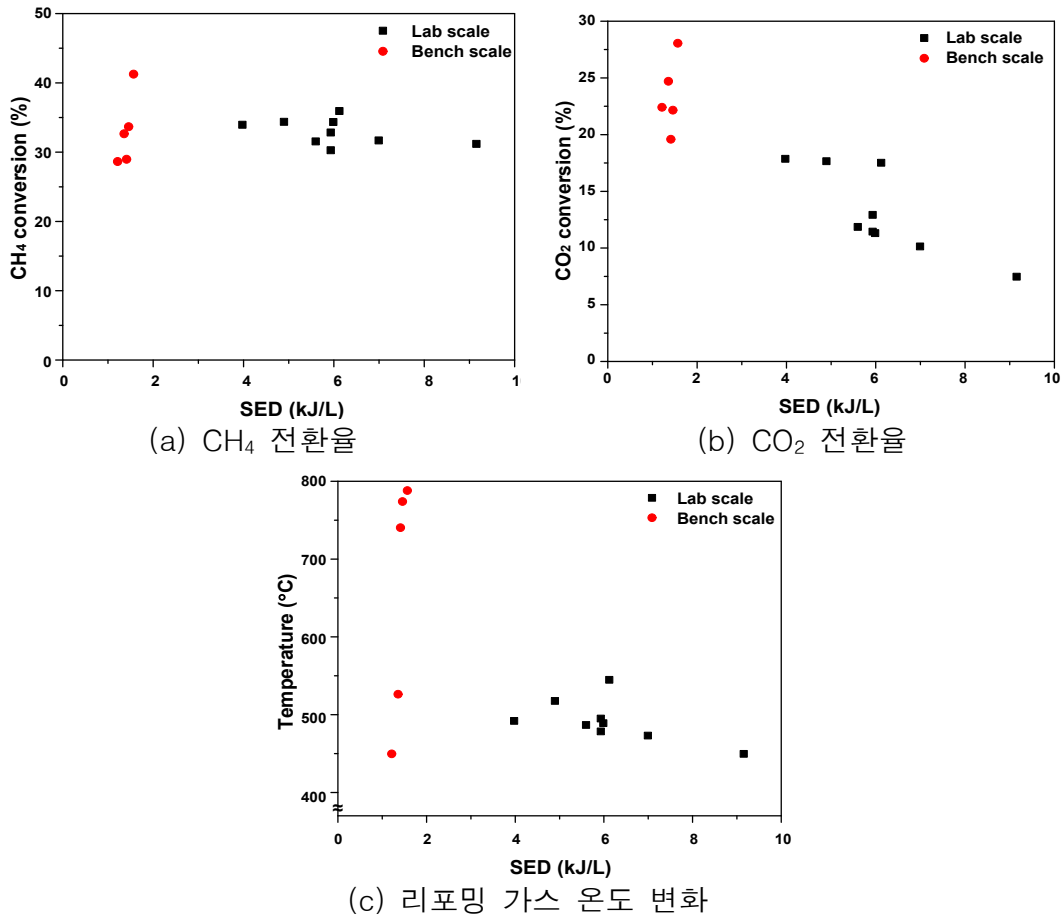
<표 54> 150 Nm³-H₂/일급 플라즈마 개질 실험 조건

case	Flow rate(L/m)			Power (kW)	S/C ratio*
	CH ₄	CO ₂	H ₂ O		
1	36	24	108	3.4	3.0
2	36	24	108	3.8	3.0
3	36	24	108	4.0	3.0
4	36	24	108	4.1	3.0
5	36	24	108	4.4	3.0

S/C ratio: carbon은 CH₄ 기준

○ 실험 결과

- SED가 적을수록 단위 가스에 더 적은 에너지가 소모된다는 것을 의미하는데 랩스케일 플라즈마 개질기(3상 글라이딩아크)와 비교 시 SED가 낮은 쪽에 플로팅 되기 때문에 새로 설계한 로테이팅 아크 플라즈마 개질기는 더 많은 가스를 적은 에너지로 처리가 가능하다는 것을 의미함.
- CH₄ 전환율은 lab scale 플라즈마 개질기와 비교했을 때 42%까지 향상되었고 CO₂ 전환율은 28%까지 향상됨. 특히, 가스 온도가 크게 증가하였는데 이는 기존 글라이딩 아크 방식의 입력 전력은 고전압, 저전류이기 때문에 가스 온도 향상에 큰 도움이 되지 않았지만 로테이팅 아크 방식의 입력 전력은 저전압, 고전류로서 가스 온도 향상에 큰 도움이 되는 것을 확인할 수 있음.
- 리포밍 가스 온도가 800°C 가까이 상승하는 것으로 보아 플라즈마의 입력 전력을 높일 시 가스 온도를 더 높일 수 있어 추후 촉매 개질에서 버너의 연료 사용을 줄일 수 있을 것으로 판단됨.



[그림 70] 150 Nm³-H₂/일급 로테이팅 아크 플라즈마 개질기 운전 성능

② 150 Nm³-H₂/일급 촉매 개질기 운전 특성 파악

○ 실험 방법

- 개질기의 H₂ 생산량은 PSA 수소 회수율을 80%로 산정할 시 187.5 Nm³-H₂/일 이상이 필요하며 시스템 효율을 최대화하기 위해서는 PSA 전단 개질 가스 기준 CO 및 CH₄ 농도를 2% 이하로 하는 것이 필수적이며 이를 최소화하기 위해서는 수증기 개질 공정에서 열효율을 최대화 시키는 것이 중요함.
- 앞서 설명된 통합 버너-수증기 개질기의 경우 바이오가스에서 생성된 폐열을 이용하여 수증기 개질의 공급 열원으로 사용 가능하여 버너와 개질기에 공급되는 바이오가스 양을 최적화 가능하여 이에 대한 연구를 진행함.
- 촉매 개질 시 버너와 개질기에 투입되는 바이오가스의 최적 분배비 도출을 위해 바이오가스 분배비 변화에 따른 CH₄ 전환율과 H₂ 수율 등의 비교 실험을 진행함.
- 버너부에 메탄과 Air를 연소비 1:13~18의 비율로 점차적으로 공급하여 촉매 반응기 평균온도가 500℃를 달성하고 반응기 온도가 안정화되면 수증기를 반응기 내부로 흘려주고 촉매 개질기 평균온도 700℃ 달성 시 CH₄과 CO₂ 공급 후 출구에 설치된 샘플링 포트에서 포집된 가스를 냉각기를 거쳐 수분을 제거한 뒤 TCD와 FID가 설치된 가스크로마토그래피 내부 샘플링 루트로 유입시켜 개질된 가스의 조성 분석을 실시함.
- 촉매 반응기 버너와 개질기에 공급되는 CH₄와 CO₂의 비율은 일반적인 바이오가스 조성을 모사하기 위해 6:4(% v/v)로 설정하였으며 수증기는 500℃로 가열된 전기로에 정량펌프를 이용하여 주입하고자 하는 수증기량을 기반으로 계산된 일정량의 증류수를 공급하여 수증기로 변환 후 개질기에 유입되도록 함.

- 촉매 반응기에 공급된 버너와 개질기의 유량과 분배비는 아래 표와 같이 설정하였으며(3:7~5:5) S/C ratio와 총 공급 유량, 개질기 인입 온도는 3.0과 120 Nm³/일 (바이오가스 기준), 300°C로 고정하여 실험을 진행함.

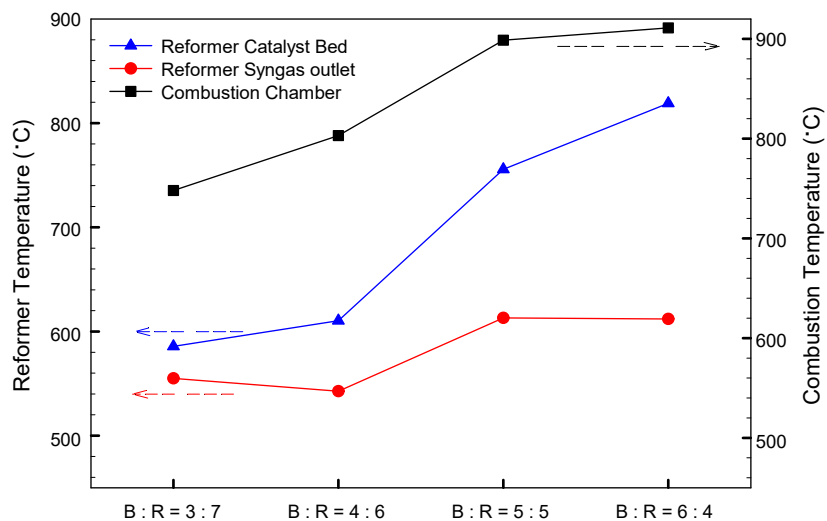
<표 55> 150 Nm³-H₂/일급 촉매 반응기 공급 유량 조건

항목	운전 조건			
	36	48	60	72
버너 공급 유량(Nm ³ /일)	36	48	60	72
개질기 공급 유량(Nm ³ /일)	84	72	60	48
분배비(버너 : 개질기)	3.0 : 7.0	4.0 : 6.0	5.0 : 5.0	6.0 : 4.0

○ 실험 결과

i. 버너와 개질기의 공급유량 분배비 변화에 따른 각 부의 온도 변화

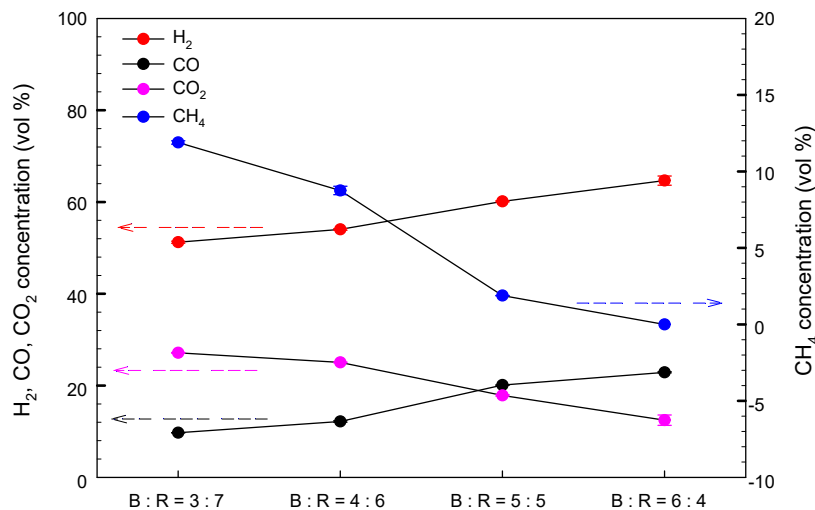
- 촉매 개질기의 최적 분배비에 따른 조성을 파악하기 위해서 개질기 각부의 내부 온도 측정한 결과 버너에 들어가는 바이오가스 공급량이 증가할수록 연소부의 온도와 촉매층 온도가 함께 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 일반적으로 연소량이 증가함에 따라 발열량이 증가되기 때문으로 판단됨.
- 최적 분배비에 따른 Burner:Reformer = 3:7과 4:6 실험 결과 버너의 연소부 온도는 각각 760, 800°C로 나타남. 하지만, 실질적인 개질 반응을 하는 촉매부는 약 600°C 미만으로 충분한 열 공급을 하지 못하는 결과를 보임.
- Burner:Reformer = 5:5의 경우 연소부 온도가 900°C에 근접한 온도를 보이고 촉매부는 760°C 이상의 높은 온도를 보이는 것을 확인하였으며, Burner:Reformer = 6:4의 경우 연소부 온도가 910°C의 높은 온도를 보이고 촉매부는 820°C의 결과를 나타냄.
- Burner : Reformer = 5:5 와 6:4 결과가 612°C의 높은 온도를 보임에 따라 수성가스 전이반응기의 위치 및 반응 가스의 양을 고려하여 개질기 후단의 최적화 온도 선택이 필요함.



[그림 71] 버너와 개질기 공급유량 분배비 변화에 따른 각 부의 온도 비교

ii. 버너와 개질기의 공급유량 분배비 변화에 따른 개질가스 조성 비교

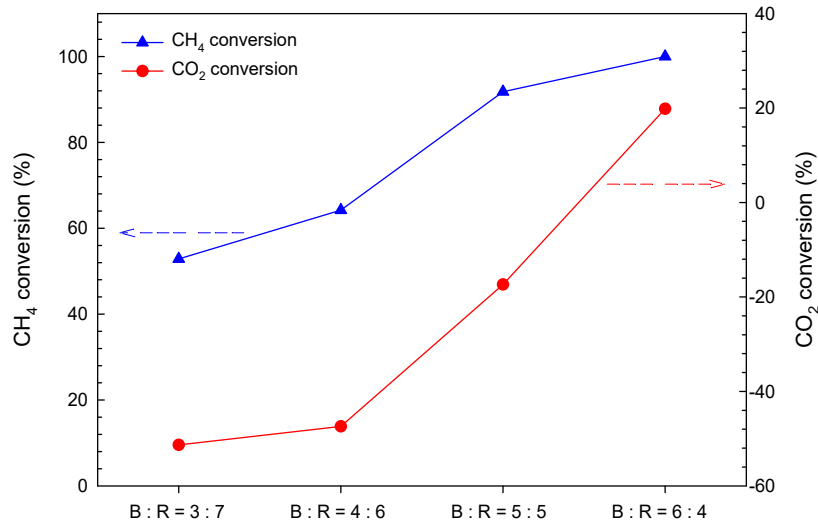
- 버너와 개질기의 공급유량 분배비 변화에 따른 개질가스의 조성 변화를 관찰한 결과 버너에 들어가는 공급량이 증가할수록 CH₄와 CO는 조성 변화가 감소한 것을 확인할 수 있었으며 Burner:Reformer = 5:5에서 1.88 vol%의 CH₄의 급격한 조성 변화를 관찰함. 이는 Ni촉매를 이용한 수증 개질은 700~900℃에서 높은 효율을 보인다고 보고됨.
- 아래 그림과 같은 운전 결과에서 알 수 있듯이 개질기 후면의 CO 농도는 약 20%이며 이를 2% 미만으로 줄이기 위해서는 수성가스전이 같은 방법으로 CO를 CO₂로 전환시켜야 하며 HTS 반응(약 350℃), LTS 반응(200℃)이 원활히 이루어지도록 개질기 후단 열 최적화가 필요함.
- CO₂는 약 10%의 상대적으로 많은 조성 변화를 보이진 않지만 플라즈마-촉매 하이브리드 개질 시 더 높은 CO 조성 변화를 보일 것으로 판단됨.



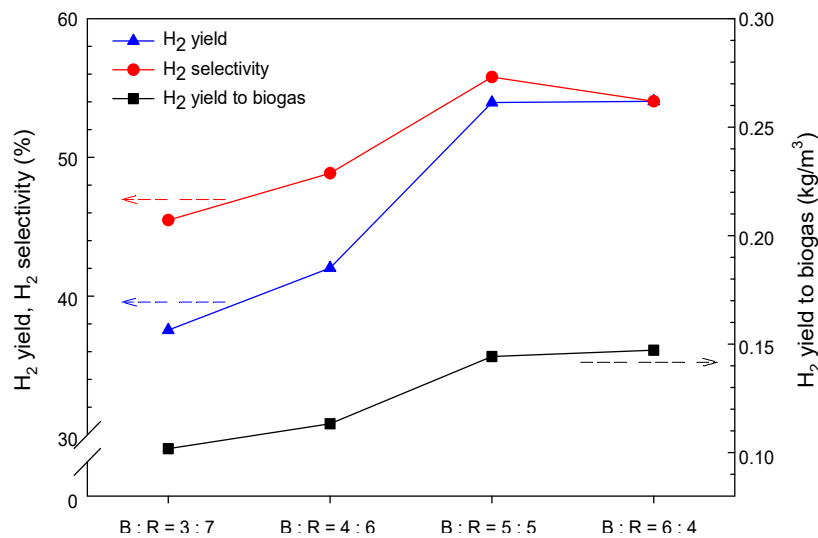
[그림 72] 버너와 개질기 공급유량 분배비 변화에 따른 개질가스 조성 비교

iii. 버너와 개질기의 공급유량 분배비 변화에 따른 개질 효율

- Burner와 Reformer의 공급유량 분배비 변화에 따른 개질 효율 관찰 결과 Burner:Reformer = 5:5 일 때, CH₄ 전환율 91.8%, H₂ 수율 54.0%, CO₂ 전환율 - 17.4%을 나타냄. 반면에 Burner:Reformer = 4:6 일 때, CH₄ 전환율 64.2%, H₂ 수율 42.0%, CO₂ 전환율 - 47.4%를 나타냄.
- 아래 그림과 같은 운전 결과에서 알 수 있듯이 Burner에 들어가는 공급량이 증가할수록 CH₄ 전환율 및 H₂ 수율, H₂ 선택도, 바이오가스에서의 H₂ 수율을 포함하는 개질 효율이 증가하는 것을 확인함. 특히, Burner:Reformer = 5:5 이후부터 CH₄ 전환율 27.6%, H₂ 수율 12.0% 향상되었는데 이는 촉매층 활성화로 개질반응이 향상된 것으로 판단됨.
- Burner에 들어가는 공급량이 감소할수록 CO₂는 반응물 대비 오히려 증가하는 것을 확인하였고 Burner:Reformer = 3:7 일 때, CO₂ 전환율은 - 51.3 %이며, Burner:Reformer = 6:4 이후부터 CO₂ 전환율 19.8%로 향상됨.
- 이는 촉매층 온도가 낮은 범위에서 WGS(Water Gas Shift, WGS) 반응이 보다 활성화 되어 CO₂가 생성되었으며 상대적으로 높은 촉매층 온도인 Burner:Reformer = 6:4 에선 WGS 반응에 비해 건식 개질 반응(Dry Reforming of Methane, DRM), 역수성가스전환(Reverse Water Gas Shift, RWGS) 반응이 활성화 된 것으로 판단됨.



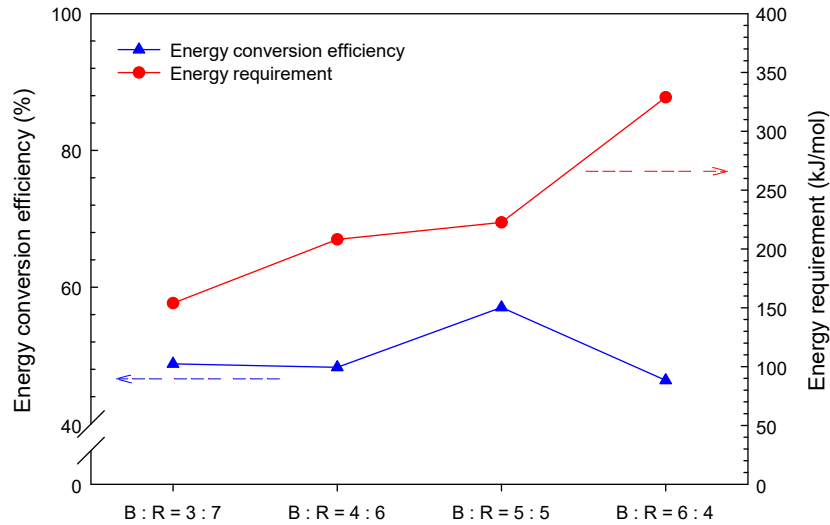
(a) 반응 가스(CH₄, CO₂) 개질 효율 비교



(b) H₂ 개질 효율 비교

[그림 73] 버너와 개질기 공급유량 분배비 변화에 따른 개질 효율 비교

- iv. 버너와 개질기의 공급유량 분배비 변화에 따른 에너지 전환 효율 및 에너지 요구량
- 버너와 개질기의 공급유량 분배비 변화에 따른 에너지 전환 효율 및 에너지 요구량은 Burner:Reformer = 5:5 일 때 에너지 전환 효율 57.0%, 에너지요구량 222.55 kJ/mol을 나타냄. 반면에 Burner:Reformer = 4:6 일 때 에너지 전환효율 48.3%, 에너지 요구량은 208.12 kJ/mol을 나타냄.
 - 아래 그림과 같은 운전 결과에서 알 수 있듯이 Burner에 들어가는 공급량이 증가할 수록 에너지 요구량이 증가하는 것을 알 수 있으며 Burner:Reformer = 6:4에서 328.93 kJ/mol의 급격한 에너지 요구량이 필요한 것을 확인함.
 - 에너지 요구량은 Burner:Reformer = 5:5에서 60%의 근접한 에너지 전환 효율을 보였으며, 높은 에너지 요구량을 보였던 6:4의 경우 상대적으로 5:5보다 낮은 에너지 전환 효율을 보이는 것을 확인함. 이는 열 생성을 위한 연소를 위해 버너로 공급되는 바이오가스가 높아지게 되어 상대적으로 개질기에 공급되는 바이오가스의 양이 줄어들게 되어 에너지 전환 효율이 감소하여 낮은 효율이 나오게 됨.



[그림 74] 버너와 개질기 공급유량 분배비 변화에 따른 에너지 전환 효율 및 에너지 요구량

- 따라서 앞선 결과를 토대로 700℃ 이상의 높은 촉매층 온도를 가지며 최적화된 조성 변화 및 전환율, 90% 이상의 높은 CH₄ 전환율 및 50% 이상의 높은 에너지 전환효율을 갖는 Burner:Reformer = 5:5 기준으로 최적화된 공급유량 분배비를 도출하였으며 H₂ 생산량은 97.2 Nm³/day, CO 생산량은 32.6 Nm³/day이며 WGS 반응 후 약 22.8 Nm³/day(효율 70% 기준)의 추가적인 H₂ 생산량을 기대할 수 있을 것으로 판단됨.

③ 150 Nm³-H₂/일급 수소개질 시스템 운전 특성 평가

○ 실험 방법

- 150 Nm³-H₂/일을 만족하기 위해 플라즈마-촉매-WGS로 구성된 수소개질 시스템을 구축하였고 기존 플라즈마 및 촉매 개질 시스템 결과를 참고하여 실험 조건을 설정함.
- Reformer 유량은 플라즈마 개질기에서 설정한 유량(CH₄: 51.8 Nm³/d, CO₂: 34.6 Nm³/d, H₂O: 155.5 Nm³/d)으로 고정하였고 버너에 들어가는 바이오가스 유량은 촉매 단독 개질 대비 줄어들 것으로 예상하여 버너의 바이오가스 feed 유량과 reformer 바이오가스 feed 유량 비율은 3:7과 4:6으로 실험 조건을 설정함.
- 바이오가스의 CH₄, CO₂ 비와 S/C ratio, steam 및 feed 가스 인입 조건은 촉매 단독 개질 실험과 동일하게 실험함.
- 로테이팅 아크 플라즈마 입력 전력은 5.0 kW로 고정하고 각각의 조건에서 플라즈마 단독 개질, 촉매 단독 개질, 플라즈마-촉매 개질, 플라즈마-촉매-HTS, 플라즈마-촉매-HTS-LTS 개질에 따라 시스템 운전 특성을 비교 평가함.

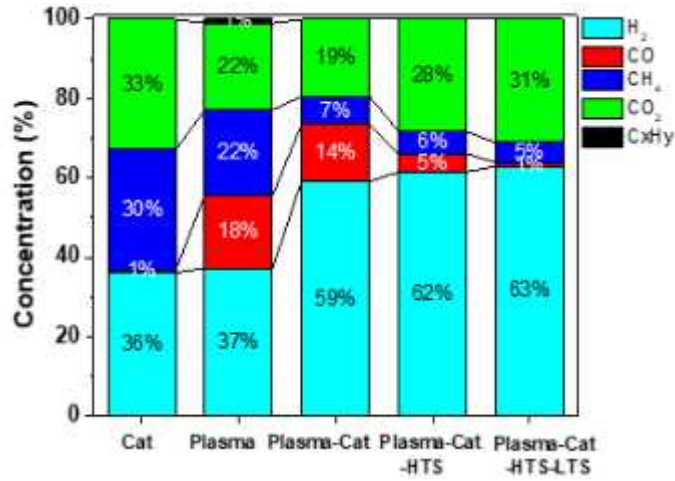
<표 56> 150 Nm³-H₂/일급 플라즈마-촉매-WGS 개질 시스템 실험 조건

Case	Reforming method	Reformer flow rate (Nm ³ /일)	Burner flow rate (Nm ³ /일)	Input power (kW)	S/C ratio
0	Plasma	86		5.0	3.0
1	Cat		36	5.0	
	Plasma-Cat				
	Plasma-Cat-HTS				
	Plasma-Cat-HTS-LTS				
2	Cat		58	5.0	
	Plasma-Cat				
	Plasma-Cat-HTS				
	Plasma-Cat-HTS-LTS				

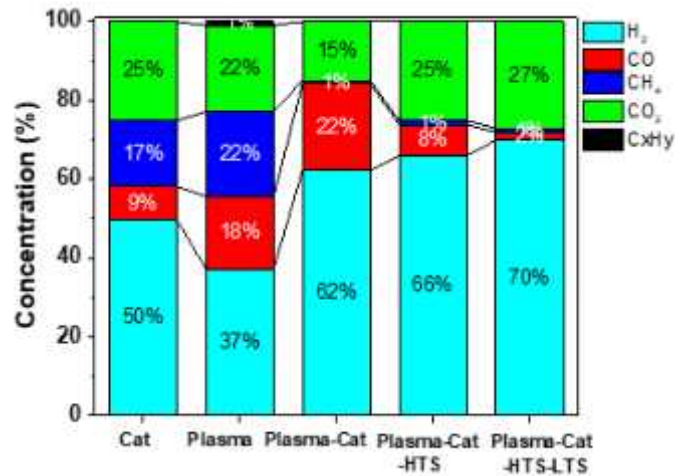
○ 실험 결과

i. 조건에 따른 개질 후 합성가스 조성 변화

- 촉매 단독 개질과 플라즈마 단독 개질 대비 플라즈마-촉매 개질의 경우 H₂ 조성은 증가하고 CH₄과 CO₂ 조성은 감소하였으며, 플라즈마-촉매 개질 후 WGS 반응인 HTS와 LTS 개질을 한 경우 H₂와 CO₂ 조성은 증가하고 CO와 CH₄ 조성은 감소하는 경향을 나타냄.
- 플라즈마 개질을 도입했을 때, 플라즈마에 의해 바이오가스가 전처리되어 CH₄과 CO₂가 일부 분해되는 효과가 있고 HTS와 LTS 개질을 거쳐 WGS 반응으로 이전에 생성된 CO는 감소하고 H₂와 CO₂가 생성됨.
- Reformer 유량을 고정하고 버너 유량은 증가시킨 case 1과 2에서 플라즈마-촉매-HTS-LTS 개질 후 합성가스 조성을 비교하면 H₂는 증가하고 CH₄과 CO₂는 감소하였으며, 각 조건에서 개질 방법에 따른 개질 후 합성 가스 조성을 아래 그림에 나타냄.



(a) Case 1

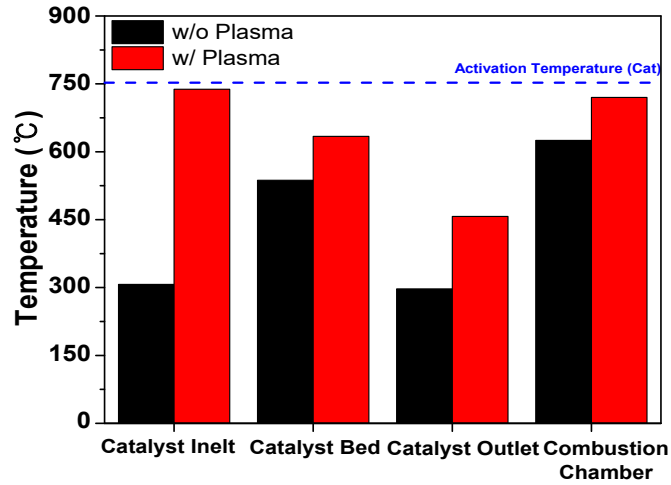


(b) Case 2

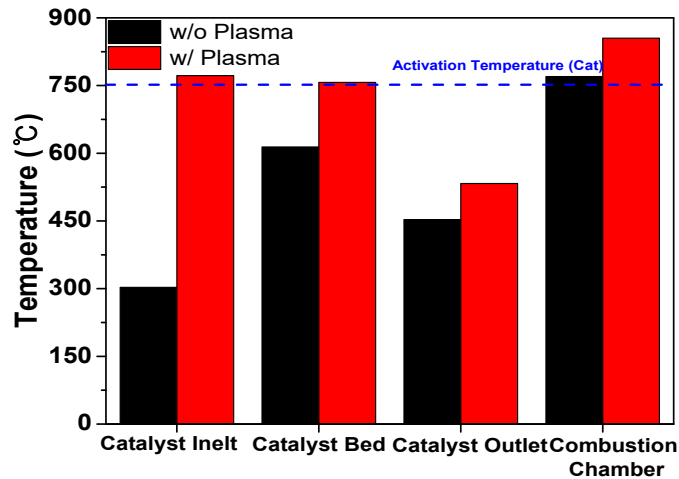
[그림 75] 조건에 따른 개질 후 합성 가스 조성

ii. 조건에 따른 각 흐름의 온도

- Case 1과 2에서 플라즈마 전처리에 따른 촉매 개질기 인입, 촉매층, 촉매 개질기 후단, 연소로 온도를 비교한 결과 Case 1에서 플라즈마 개질을 할 경우 촉매 개질기 인입 온도는 300℃에서 738℃로, 촉매층은 537℃에서 634℃로, 촉매 개질기 후단은 297℃에서 457℃로, 연소로 온도는 625℃에서 720℃로 증가함.
- Case 2에서 플라즈마 개질을 할 경우 촉매 개질기 인입 온도는 300℃에서 772℃로, 촉매층은 614℃에서 757℃로, 촉매 개질기 후단은 453℃에서 533℃로, 연소로 온도는 770℃에서 855℃로 증가함.
- Case 1에서 플라즈마 전처리에 의해 각 흐름에서의 온도가 증가했지만 촉매층 온도는 촉매 활성화 온도인 750℃ 보다 낮은 온도를 나타냈고, case 2에서는 버너 유량의 증가로 촉매층 온도가 750℃ 이상이 되는 것을 확인할 수 있었음.
- 각 case에서 촉매 개질기 인입 온도보다 촉매층 온도가 떨어지는 것은, 플라즈마 개질에 의해 높은 온도로 촉매 개질기에 가스가 들어갔지만, 촉매 개질기 내부 및 촉매층 온도를 유지하기에 버너 유량이 낮기 때문이고 촉매층 온도를 750℃ 이상으로 유지하기 위해선 burner 유량이 58 Nm³/일 이상이 되어야 하는 것으로 파악됨.



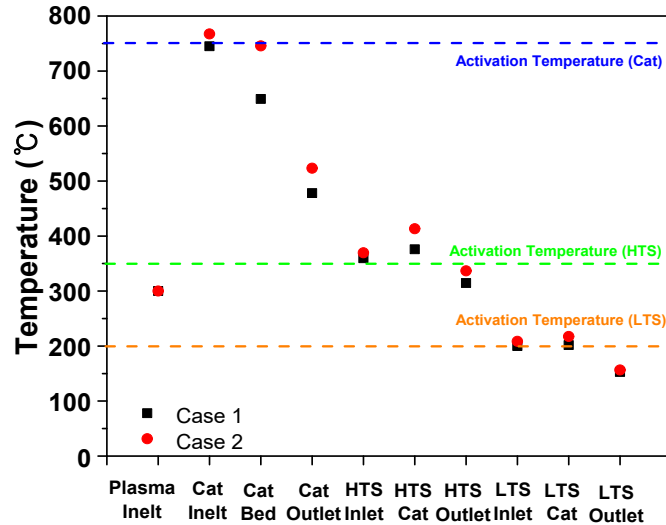
(a) Case 1



(b) Case 2

[그림 76] 플라즈마 전처리에 따른 각 흐름의 온도

- 아래 그림은 각 조건에서 플라즈마 개질기 inlet 온도부터 LTS 후단 온도까지 나타낸 것으로 case 1과 2 모두 플라즈마 개질기 inlet 온도는 300°C로 동일하고 그 후의 흐름에서는 case 2가 1보다 더 높은 온도를 나타냄.
- 촉매층 활성화 온도는 750°C, HTS 활성화 온도는 350°C, LTS 활성화 온도는 200°C이며, case 1에서는 촉매층 온도가 750°C를 달성하지 못했지만 case 2에서는 버너 유량 증가로 공급되는 열량이 증가하여 750°C를 달성함.
- 각 조건에서 HTS와 LTS 촉매층이 inlet 온도보다 높은 것은 WGS 반응이 발열반응이기 때문에 온도가 증가한 것으로 보이며 출구 온도가 낮아진 것은 반응 후 가스가 출구 라인으로 나가는 과정에서 방열에 의해 낮아진 것으로 판단됨.

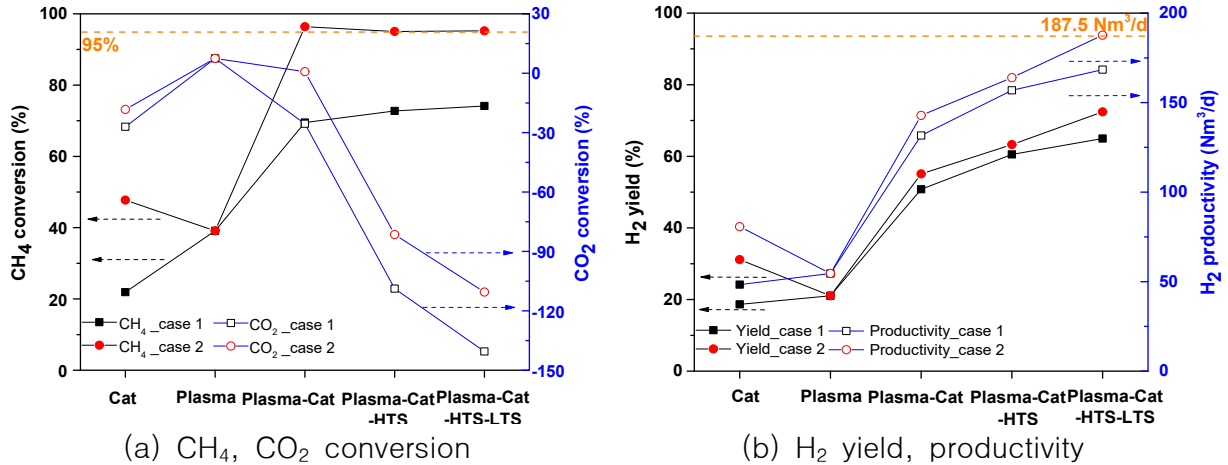


[그림 77] 조건에 따른 각 흐름의 온도

iii. 각 조건에 따른 시스템 운전 특성

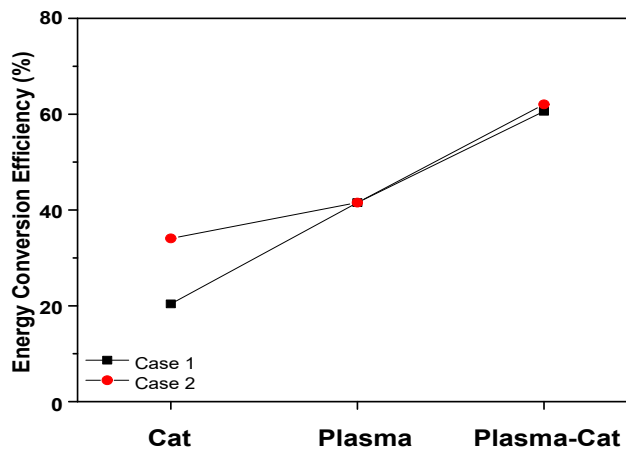
- 각 조건에서 개질 방법에 따라 CH₄ 전환율과 CO₂ 전환율을 비교한 결과 case 1에서 촉매 단독 개질 대비, 플라즈마-촉매 개질 시 CH₄ 전환율이 22%에서 70%로 상승함. 이는 플라즈마 개질에서 CH₄이 일부 전환되었고(전환율 39%), 플라즈마 개질 후 가스 온도가 상승하여 촉매층 온도가 촉매 단독 개질 시 촉매층 온도보다 높기 때문인 것으로 판단됨.
- 또한, 플라즈마 개질로 인해 CO₂도 일부 전환되어 CO₂ 전환율도 촉매 단독 개질 대비 플라즈마-촉매 개질시 상승함. 플라즈마 개질 시 CO₂ 전환율이 양의 값을 나타내지만, 촉매 개질을 거친 후 CO₂ 전환율이 떨어지는 것은 촉매 개질기에서 WGS 반응이 일어났기 때문인 것으로 판단되며, WGS 반응인 HTS와 LTS 개질을 통해 CO가 H₂와 CO₂로 전환되기 때문에 CO₂는 음의 값으로 증가하는 것을 볼 수 있음.
- Case 2에서는 촉매 단독 개질 대비 플라즈마-촉매 개질 시 CH₄ 전환율이 48%에서 96%로 상승했고, CO₂ 전환율은 -18%에서 0.8%로 상승함. 또한, 플라즈마 개질 도입 시 촉매층 온도가 757°C 였기에, 촉매층 활성화 온도를 달성했고, 과제 목표인 CH₄ 전환율 95%를 달성함.
- 각 조건에서 개질 방법에 따른 H₂ 수율과 생산량 계산 결과 case 1에서 H₂ 수율은 촉매 단독 개질 대비 플라즈마-촉매 개질 시 18%에서 51%, HTS 및 LTS 개질 후 65%까지 증가함.
- H₂ 생산량은 촉매 단독 개질 대비 플라즈마-촉매 개질 시 48 Nm³/일에서 132 Nm³/일, HTS 및 LTS 개질 후 168 Nm³/일까지 증가함.
- Case 2에서는 H₂ 수율은 촉매 단독 개질 대비 플라즈마-촉매 개질 시 31%에서 55%, HTS 및 LTS 개질 후 72%까지 증가함.
- H₂ 생산량은 촉매 단독 개질 대비 플라즈마-촉매 개질 시 81 Nm³/일에서 143 Nm³/일, HTS 및 LTS 개질 후 188 Nm³/일까지 증가함.
- H₂ 수율 및 생산량이 촉매 단독 개질 대비 플라즈마 개질을 도입하였을 때 상승한 것은 플라즈마 개질에서 일부 CH₄과 CO₂가 생성되어 H₂가 생성되었고 촉매층 온도 상승으로 인해 H₂ 생산량이 증가한 것이고, HTS 및 LTS 개질을 통해 생성된 CO가 H₂O와 반응하여 H₂를 생산하기 때문인 것으로 판단됨.
- PSA 회수율이 80%라고 가정했을 때, 과제 최종 목표인 H₂ 생산량 150 Nm³/일을 달성하기 위해서는 플라즈마-촉매-WGS 시스템의 H₂ 생산량이 187.5 Nm³/일 이상

이어야 하고 case 2에서 이를 달성함.



[그림 78] 각 조건에서 시스템 운전 성능

- 각 조건에서 촉매 개질, 플라즈마 개질, 플라즈마-촉매 개질의 에너지 전환 효율을 비교한 결과 case 1은 촉매 개질 대비 플라즈마-촉매 개질 시 에너지 전환 효율이 20%에서 61%로 상승했으며, case 2에서는 34%에서 62%로 상승함.
- 이는 플라즈마 개질을 도입하였을 때, 플라즈마 전력이 사용되지만 그에 비해 생성된 H₂ 생산량이 많기 때문에 에너지 전환 효율이 상승한 것으로 판단됨. 이를 통해 플라즈마 개질을 통하여 촉매 단독 개질보다 에너지를 절약하고 운전 성능은 향상시킬 수 있는 것을 알 수 있음.



[그림 79] 각 조건에서 에너지 전환 효율

4) 고순도 수소생산을 위한 정제 시스템 구축 및 운전특성 평가

가) 150 Nm³-H₂/일 급 PSA 정제시스템 설계/제작

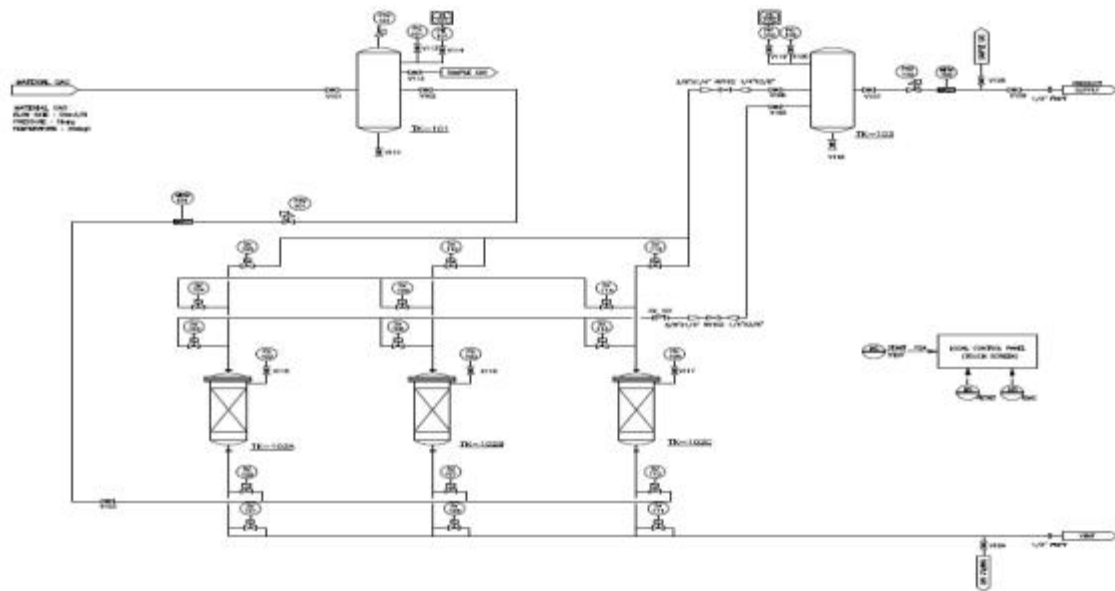
- PSA(Pressure Swing Adsorption) 정제시스템은 플라즈마-촉매 개질시스템에서 생산된 CO, CO₂, N₂, CH₄, H₂ 를 포함한 합성가스를 정제하여 고순도 수소를 생산하기 위한 장치로 흡착분리법 기술을 적용한 정제공정임.
- 99.9%의 수소 순도를 유지 및 수소 회수율 80% 달성을 위하여 흡착식 H₂ 가스 포집 장치를 설계 및 제작, 설치, 최적 공정 운전조건을 도출하고자 하였으며, PSA 정제시스템의 설계 주요 사양은 아래 표와 같음.

<표 57> PSA 정제설비시스템 설계 주요 사양

Syngas input flowrate	Max. 166 L/m
H ₂ output flowrate	Max. 100 L/m
Valve operating media	Compressed dry air
Syngas component	H ₂ : CO ₂ : CO : CH ₄ : N ₂ = 75 % : 20 % : 2 % : 1 % : 2%
Purified H ₂	99.9% 이상
H ₂ recovery	80% 이상

① 150 Nm³-H₂/일 급 PSA 정제시스템 설계

- PSA 정제시스템은 질량유량계측기(Mass Flow Meter, MFM)와 공압식 밸브를 통해 공급된 합성가스는 Feed Tank 1기, Tailgas Tank 3기, Product Tank 1기에서 가압, 생산, 세정, 균압, 탈착의 5개의 공정을 걸쳐 수소를 얻는 방식임.
- 정제된 수소는 수소 저장용기에 저장되며, 흡착된 가스들은 오프가스로 구분되어 배기구로 바로 배출되는데 아래 그림에 본 과제에 적용한 PSA 시스템 공정 구성을 나타냄.



[그림 80] PSA 시스템의 공정 구성

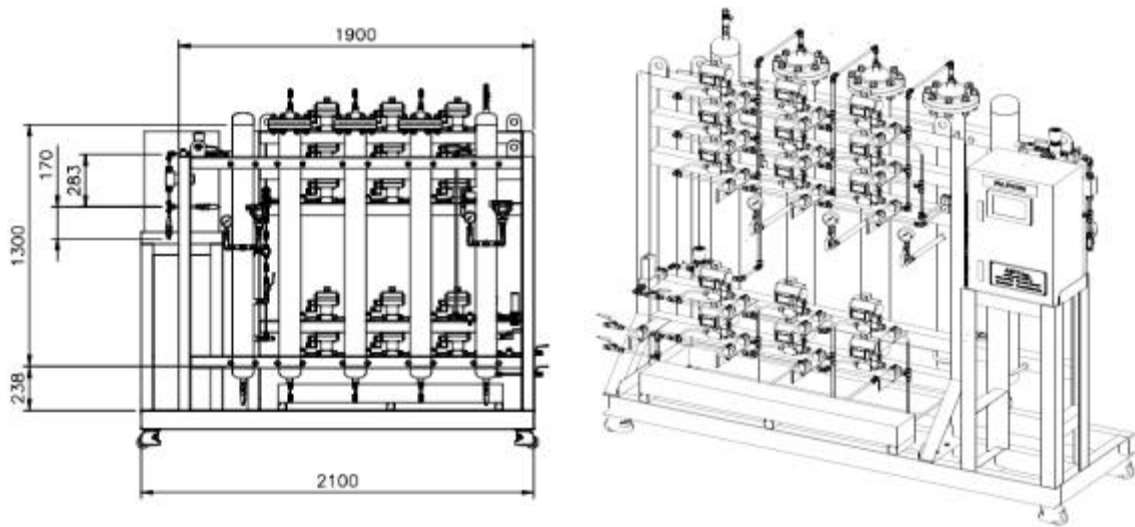
- PSA 설비구성은 크게 Feed Tank, Tail gas Tank, Product Tank로 구분되며 제올라이트계 흡착제는 총 3개의 Tail Gas Tank 내부에 충전되어 수소를 제외한 바이오가스를 흡착할 수 있도록 장치가 구성됨.
- 합성가스를 정제하여 고순도 수소를 생산하기 위하여 흡착제로 활성탄, 제올라이트등 다양한 흡착제를 적용하고 있으며, 본 PSA 정제시스템에서는 흡착탑 내부에 제올라이트계 흡착제인 Zeolite Molecular Sieve를 충전하여 합성가스(CH₄, CO, CO₂, N₂, H₂)중 수소를 제외한 나머지 불순물 가스를 흡착을 통해 고순도 수소를 생산하게 되는데 아래 표에 적용된 흡착제의 사양을 나타냄.

<표 58> PSA 정제시스템 적용 흡착제 사양

Size	1.4-1.7mm
Bulk density	0.62kg/L
Crush strength	2.0x10 N
Moisture content	Under 1%

② 150 Nm³-H₂/일 급 PSA 정제시스템 제작

- 상기 PSA 정제시스템에 대한 설계 사양을 기준으로 제작을 위한 상세설계를 진행하였으며, 본 설비에 대한 dimension은 x, y, z 기준으로 2,100, 700, 1,700 mm으로 압력 운전에 따라 흡착탑에 대한 내압 설계와 배관 및 용기에 대한 수소 취성에 대비하기 위하여 STS 재질을 설계에 반영함. 아래 그림에 설계 도면 및 제작품 사진을 나타냄.



[그림 81] PSA 정제시스템 설계 도면



[그림 82] PSA 정제시스템 제작 사진

나) 모사 바이오가스 활용 PSA 정제시스템 시 운전 특성 파악

- PSA 정제시스템에서 각 밸브는 흡착탑을 통한 가압, 생산, 세정, 균압, 탈착 공정을 수행하기 위하여 12개의 step으로 나눠 밸브의 개폐가 필요한데 밸브의 개폐시간은

각 공정 별 반응시간과 최적의 운전 결과 달성을 고려하여 설정하였으며, 한 사이클 당 총 444초가 소요되며, 한 사이클의 각 step 별 시간은 아래 그림과 같음.

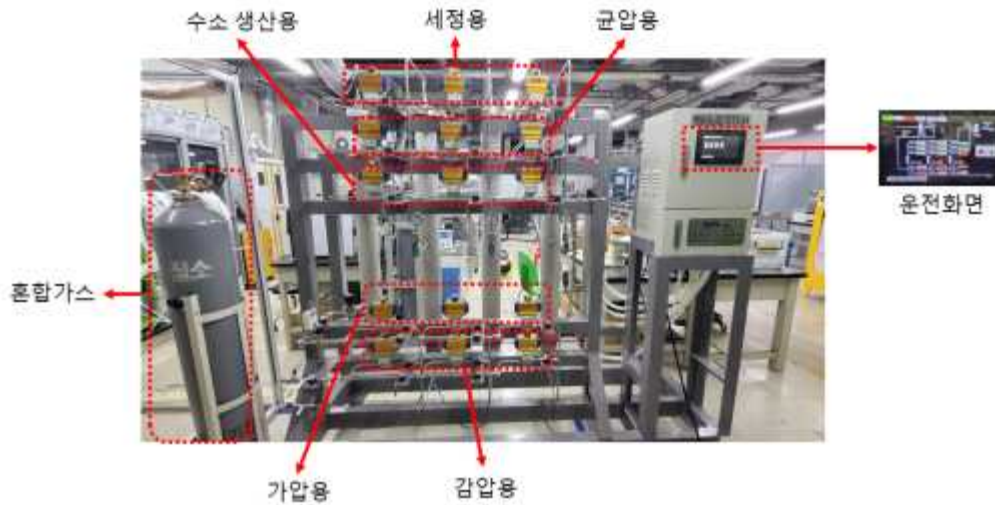
STEP	SOL VALVE SETTING	STEP TIME
STEP01	SV101 SV102 SV103 SV104 SV105 SV106 SV107 SV108 SV109 SV110 SV111 SV112 SV113 SV114 SV115	3.0SEC
STEP02	SV101 SV102 SV103 SV104 SV105 SV106 SV107 SV108 SV109 SV110 SV111 SV112 SV113 SV114 SV115	40.0SEC
STEP03	SV101 SV102 SV103 SV104 SV105 SV106 SV107 SV108 SV109 SV110 SV111 SV112 SV113 SV114 SV115	55.0SEC
STEP04	SV101 SV102 SV103 SV104 SV105 SV106 SV107 SV108 SV109 SV110 SV111 SV112 SV113 SV114 SV115	50.0SEC
STEP05	SV101 SV102 SV103 SV104 SV105 SV106 SV107 SV108 SV109 SV110 SV111 SV112 SV113 SV114 SV115	3.0SEC
STEP06	SV101 SV102 SV103 SV104 SV105 SV106 SV107 SV108 SV109 SV110 SV111 SV112 SV113 SV114 SV115	40.0SEC
STEP07	SV101 SV102 SV103 SV104 SV105 SV106 SV107 SV108 SV109 SV110 SV111 SV112 SV113 SV114 SV115	55.0SEC
STEP08	SV101 SV102 SV103 SV104 SV105 SV106 SV107 SV108 SV109 SV110 SV111 SV112 SV113 SV114 SV115	50.0SEC
STEP09	SV101 SV102 SV103 SV104 SV105 SV106 SV107 SV108 SV109 SV110 SV111 SV112 SV113 SV114 SV115	3.0SEC
STEP10	SV101 SV102 SV103 SV104 SV105 SV106 SV107 SV108 SV109 SV110 SV111 SV112 SV113 SV114 SV115	40.0SEC
STEP11	SV101 SV102 SV103 SV104 SV105 SV106 SV107 SV108 SV109 SV110 SV111 SV112 SV113 SV114 SV115	55.0SEC
STEP12	SV101 SV102 SV103 SV104 SV105 SV106 SV107 SV108 SV109 SV110 SV111 SV112 SV113 SV114 SV115	50.0SEC

[그림 83] PSA 사이클 Step 별 시간 설정 모습

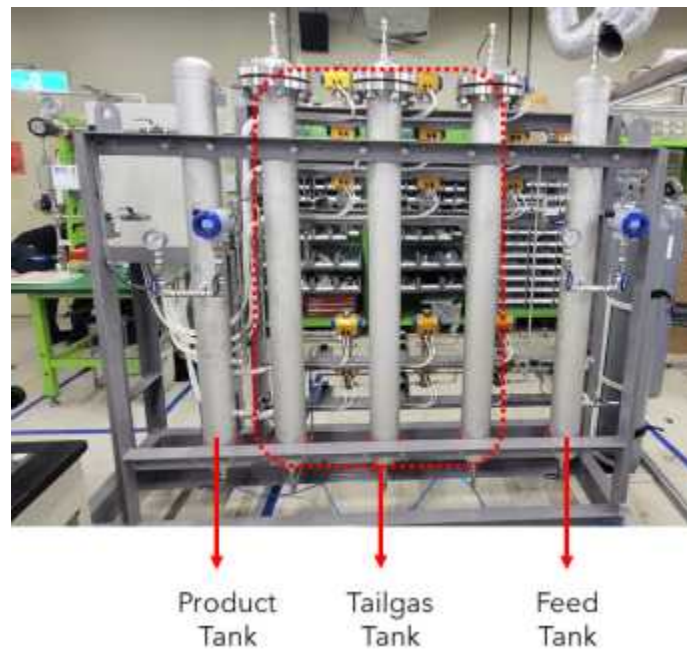
- 150 Nm³-H₂/일 급으로 제작된 PSA 정제시스템의 설비 특성을 파악하고 정제 성능을 파악하기 위해 모사가스를 이용한 시 운전을 진행하였으며 아래 표는 실험용으로 제조한 모사가스 조성을 나타내었고 그림은 구축한 PSA 정제시스템 전면과 후면 주요 구성을 나타낸 것임.

<표 59> PSA 정제 실험용 모사가스 조성

Gas Component	Mole %
H ₂	75.0
CO ₂	20.0
CO	2.0
CH ₄	1.0
N ₂	2.0



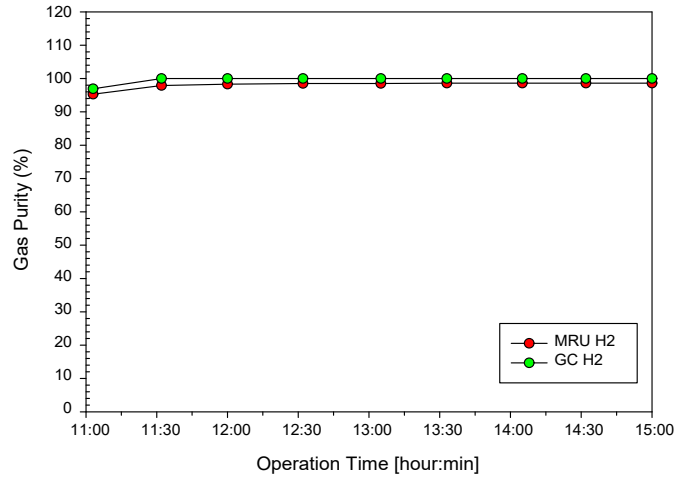
(a) PSA 정제시스템 전면



(b) PSA 정제시스템 후면

[그림 84] PSA 정제시스템 주요 구성

- 시 운전은 Feed Tank 내부압력을 약 7-8 bar로 설정하여 Product Tank와의 압력에 의해 가스가 공급되어 반복적으로 정해진 시퀀스에 따라 밸브가 개폐되어 수소순도를 높이게 되는데 혼합가스 공급 후 약 40-50분이 지난 후 최종배출구에서 가스 샘플링을 통해 GC 및 MRU 분석기기를 이용하여 가스 농도를 분석함.
- 가스 분석 결과 수소 순도는 GC는 100%, MRU는 98%로 측정되었으며 혼합가스에 함유된 CO₂ 20% 및 기타 함유된 가스는 분석 결과 모두 흡착되거나 측정범위보다 낮게 측정되는 것으로 파악되었고 공급유량 변경, 공급가스 순도 등 여러 조건에 운전조건을 설정하여 고순도 수소가 생성될 수 있는 실험 조건을 파악함.



[그림 85] PSA 정제시스템 수소 농도 분석 결과

다) PSA 정제시스템 연계 운전특성 평가

○ PSA 정제시스템 연계 운전 개요 및 목적

- 시 운전을 통해 검증한 PSA 정제시스템을 기존 바이오가스 수소개질시스템과 연계 하였을 때 최종적으로 생산된 수소 순도와 수소 회수율을 통한 PSA 정제시스템의 성능을 확인하였음.
- 바이오가스 모사가스를 공급받아 플라즈마 촉매 하이브리드 개질기 와 WGS 반응을 거친 후 PSA를 통해 최종 정제를 하여 고순도 수소를 추출하는 시스템 연계·구축모습을 나타냄.



[그림 86] PSA 정제시스템 연계 구축 모습

○ 실험 방법

- PSA 정제시스템에 대한 운전 특성 및 성능 평가를 실험을 통해 확인하였으며, 실험 절차와 case 별 PSA 정제시스템으로 유입되는 가스 유량 및 공급가스 조성은 아래와 같음.

- i. 바이오가스 모사가스 공급
- ii. 플라즈마 개질기를 통한 바이오가스 1차 개질
- iii. 촉매 개질기와 WGS 반응을 통한 2차 개질
- iv. 고순도 수소 추출을 위한 PSA를 통한 syngas 정제

v. PSA 안정화 상태 도달 후 GC와 MRU를 통한 case별 최종 가스 분석

<표 60> Case 별 PSA 인입가스 유량

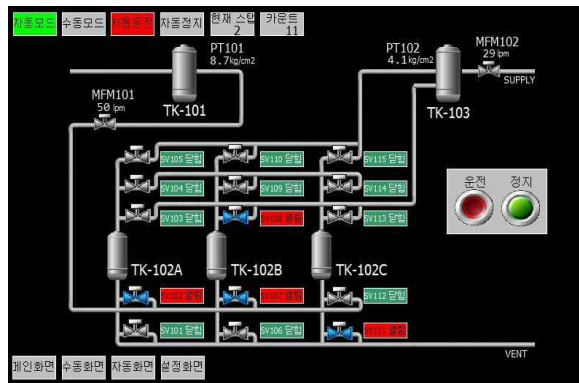
case	PSA 인입가스 유량
1	50 L/m
2	100 L/m
3	150 L/m

<표 61> PSA 정제시스템 공급 가스 조성

Gas Component	Mole %
H ₂	68.1
CO ₂	26.4
CO	2.0
CH ₄	0.9
N ₂	2.6

○ 실험 결과

- PSA 인입 가스 유량별 실험 결과 평균 순도는 100% 이며, 회수율은 80%로 측정되었고 유량이 증가해도 순도와 회수율이 유지되는 경향을 나타냄.
- 플라즈마-촉매-WGS 시스템의 실제 후단 합성 가스 유량은 275.5 Nm³/일이며 그 중 수소 생산량은 187.7 Nm³/일로서 PSA 실험 결과에 따라 플라즈마-촉매-WGS 시스템의 후단 가스를 모두 유입시킨다면, 수소 회수율이 80%이기 때문에 과제 최종 목표인 수소 생산량 150 Nm³/일을 달성할 것으로 판단됨.



(a) PSA 정제시스템 운전 화면



(b) PSA 정제시스템 GC 분석 결과

[그림 87] PSA 정제시스템 운전 화면 및 분석 결과

<표 62> PSA 후단 H₂ purity

Case	Flow rate_syngas (LPM)	#	H ₂ purity (%)
1	50	1	100
		2	100
		3	100
		평균	100
2	100	1	100
		2	100
		3	100
		평균	100
3	150	1	100
		2	100
		3	100
		평균	100

<표 63> Recovery rate

Case	Flow rate _syngas [L/m]	#	H ₂ input flow rate [L/m]	H ₂ output flow rate [L/m]	Recovery Rate [%]
1	50	1	34	29	85
		2	34	27	79
		3	34	27	79
		평균	34	28	81
2	100	1	68	55	81
		2	67	54	80
		3	69	55	80
		평균	68	55	80
3	150	1	102	81	79
		2	104	84	81
		3	102	81	79
		평균	103	82	80

○ PSA 정제 시스템 공인분석 시험 결과

- PSA 정제 시스템의 수소 회수율에 대한 공인시험성적서를 발급받았음. 한국산업기술 시험원 입회하에 수소 회수율 평가를 진행하였으며, 결과는 아래와 같이 회수율 82.19%를 달성함.



(a) PSA 공인분석 입회 평가 모습

시험성적서
(TEST REPORT)

	신청서 번호 : 2019-060301-04-1 Report No. 계약서 (2.14 호) : Order No.	
--	--	--

1. 의뢰처 (Client)
 의뢰처명 (Client) : 고령기술연구원(사) (주) : LG Technology, 연구소, 용인시 처인구 백암면 고령로29번길 52-06
 의뢰처명 (Name of Client) : 0000-0000-0000

2. 시험목적의 품목 (Use of Report)

3. 시험방법(시험)이유명 (Test Reason)
 의뢰처명 (Client Name) : 고령기술연구원
 의뢰처명 (Client Name) : 고령기술연구원
 의뢰처명 (Client Name) : 고령기술연구원
 의뢰처명 (Client Name) : 고령기술연구원

4. 시험일자 (Date of Test) : 2019년 11월 11일 ~ 2019년 11월 11일

5. 시험장소 (Location of Test)
 시험장소명 (Test Location) : 고령기술연구원
 시험장소명 (Test Location) : 고령기술연구원
 시험장소명 (Test Location) : 고령기술연구원

6. 시험결과 (Test Results) - 부속문서

한국산업기술시험원

시험결과 (Test Results)

1. 시험항목 및 방법		
시험 항목	시험방법	
제1항목: 제1항목 (1항목)	항목: 제1항목의 제1항목의 제1항목의 제1항목	
	항목: 제1항목의 제1항목의 제1항목의 제1항목	
제2항목: 제2항목 (2항목)	항목: 제2항목의 제2항목의 제2항목의 제2항목	
	항목: 제2항목의 제2항목의 제2항목의 제2항목	
2. 시험결과		
시험 항목	제1항	제2항
제1항목: 제1항목 (1항목)	항목: 제1항목의 제1항목의 제1항목의 제1항목	항목: 제1항목의 제1항목의 제1항목의 제1항목
	항목: 제1항목의 제1항목의 제1항목의 제1항목	항목: 제1항목의 제1항목의 제1항목의 제1항목
제2항목: 제2항목 (2항목)	항목: 제2항목의 제2항목의 제2항목의 제2항목	항목: 제2항목의 제2항목의 제2항목의 제2항목
	항목: 제2항목의 제2항목의 제2항목의 제2항목	항목: 제2항목의 제2항목의 제2항목의 제2항목

(b) PSA 정제시스템 수소 회수율

[그림 88] PSA 정제시스템 공인분석 시험 결과

(2) 공동기관 (국립축산과학원)

1) 가축분뇨 전처리 기술 선별 관련 국내외 문헌 조사

- 국내외 논문을 활용하여 고형물로부터 바이오가스 생산량 증대를 위한 전처리 방법을 조사하였으며, 가축분뇨, 하수슬러지 등 고형성 유기물을 이용한 혐기소화 시 바이오가스 생산 증대를 위한 전처리 기술은 표 44와 같이 물리적/기계적, 화학적, 열적, 생물학적 방법으로 크게 구분되며 각 방법에 대한 세부기술을 표에 나타내었음.

<표 64> 바이오가스 생산 증대를 위한 고형물 전처리 기술

물리적/기계적 전처리 (Physical/ Mechanical Pretreatment)	화학적 전처리 (Chemical Pretreatment)
<ul style="list-style-type: none"> - 초음파(ultrasonication) - 고압균질화 (High Pressure Homogenization) - 초단파 조사(Microwave Irradiation) - 볼밀(Ball Mill) 	<ul style="list-style-type: none"> - 알칼리 전처리(Alkali pretreatment) - 산 전처리(Acid pretreatment) - 산화 전처리(Oxidation pretreatment (오존, 과산화수소 등))
열적 전처리 (Thermal Pretreatment)	생물학적 전처리 (Biological Pretreatment)
<ul style="list-style-type: none"> - 저온전처리 (Low Temperature Pretreatment) - 고온전처리 (High Temperature Pretreatment) - 동결/해동 전처리 (Freeze/Thaw Pretreatment) 	<ul style="list-style-type: none"> - 호기적 전처리(Aerobic pretreatment) - 혐기적 전처리 (Anaerobic pretreatment) - 효소보조 전처리 (Enzyme-assisted pretreatment)

가) 물리적/기계적 전처리

- 물리적 전처리 방법에 해당하는 기술로 고형입자를 잘게 자르거나 부수는 그라인딩 또는 밀링, 높은 압력을 가하여 고형물 입자의 물리적 특성을 변형시키는 고압균질화 등 기계적 파쇄와 초음파를 가하여 압력파와 공동현상에 의해 고형물을 파괴시키는 초음파 전처리 방법, 극성분자 또는 이온의 쌍극자 회전과 이온성 전도에 의해 온도를 상승시키는 원리를 이용한 초단파(마이크로웨이브)를 활용한 고형물 분해 방법이 있음.

나) 화학적 전처리

- 화학적 방법으로는 산/알칼리 물질에 의한 가수분해와 오존이나 과산화수소와 같이 산화력이 높은 물질을 이용한 산화방법이 있음.

다) 열적 전처리

- 열적 전처리 방법으로는 일반적으로 100℃ 이하의 저온을 이용하는 방법과 100℃ 이상 150~180℃의 고온을 이용한 열처리 방법이 있으며, 냉동과 해동과정을 반복적으로 처리하는 과정에서 고형물의 물리적 특성을 약화시키는 동결/해동 전처리 방

법이 있음.

라) 생물학적 전처리

- 생물학적 전처리 방법은 호기성미생물 또는 혐기성미생물을 이용하는 전처리 방법과 미생물로부터 나오는 가수분해 효소들을 이용하여 고형물 분해를 촉진시키는 방법임.

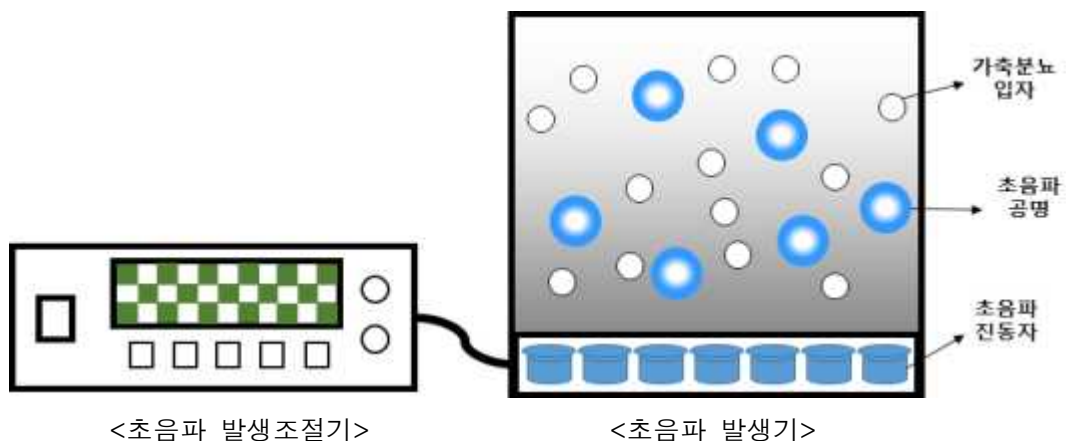
마) 전처리 관련 기술별 장단점

- 최근 여러 전처리방법들을 혼합하여 처리하는 방법도 적용되고 있음.
- 모든 전처리 공정 주요작용은 용존성 유기물 함량을 증가시킴으로써 혐기소화 관여 미생물의 유기물 이용을 더 용이하게 함으로써 혐기소화 효율을 향상시켜 바이오가스 생산을 증가시킴.
- 물리적 처리방법의 경우 높은 초기 투자비와 유지관리비와 많은 에너지가 필요하며, 화학적 처리방법의 경우 전처리 장비의 부식유발 및 중화과정에 대한 후속처리 등 유지관리 비용 상승이 우려됨.
- 생물학적 처리방법의 경우 타 처리방법에 비해 비교적 낮은 온도와 압력 등 전처리 조건에 있어서 안전하고 경제적이지만, 효율이 낮은 단점이 있음.

2) 바이오가스 생산 증대를 위한 실험실규모 가축분뇨 전처리 장치 설계 및 제작

가) 초음파를 이용한 가축분뇨 전처리 장치 설계 및 제작

- 단일 초음파 전처리장치를 이용해 주파수(37KHz, 80KHz, 120KHz, 170KHz) 및 가동 시간 조절이 가능하게 하여 초음파 공동효과를 조절할 수 있도록 설계에 반영하여 제작하였음.
- 그림 88과 같이 초음파의 가동조건을 조절하는 초음파 가동 제어장치와 초음파에 의해 가축분뇨 전처리가 일어나는 초음파 발생장치로 구성하였음.

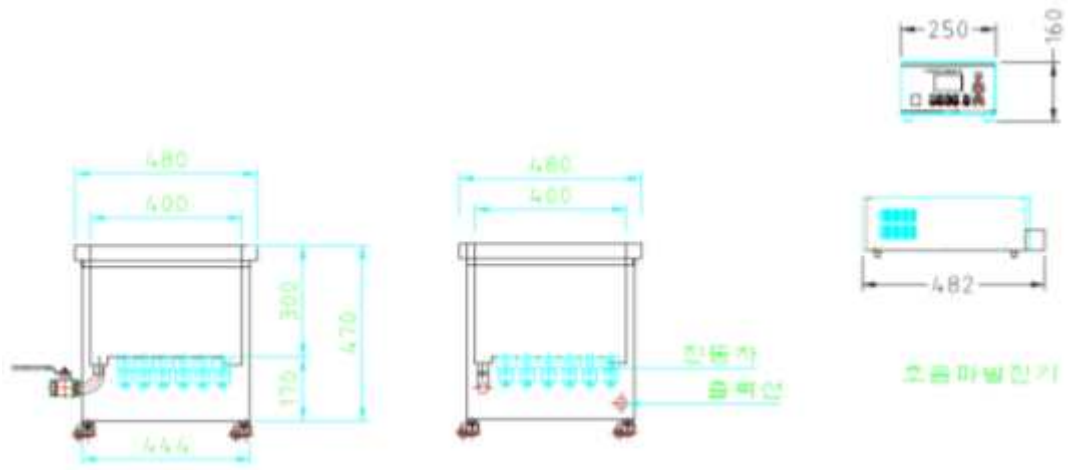


[그림 89] 가축분뇨 초음파 전처리 장치 모식도

- 가축분뇨 혐기소화효율 향상을 목적으로 초음파를 이용한 가축분뇨 전처리 장치를 그림 89와 같이 설계하여 그림 90과 같이 제작하였음.
- 가축분뇨 초음파 전처리 장치는 초음파 주파수 및 강도를 조절할 수 있는 초음파 가동 제어장치와 가동조건에 따라 초음파를 발생하여 가축분뇨를 전처리하는 초음파 발생장치로 구성하였음.
- 가축분뇨 전처리가 일어나는 초음파 발생기 총용량은 48L이고, 유효용적은 30L로 제

작하였으며, 발생기 하부에 37KHz, 80KHz, 120KHz, 170KHz에 해당하는 초음파 진동자를 설치하여 초음파를 발생하게 하였음.

- 전처리 반응은 회분식 반응을 하도록 제작하였으며, 전처리가 끝나고 전처리된 가축분뇨의 배출을 위해 발생기 하부 측면에 배출구를 설치하였음.
- 초음파 가동 제어장치에는 발생장치의 제어를 통해 가동조건의 초음파 주파수 선택, 세기 조절 및 초음파 조사 시간을 조절 할 수 있도록 제작하였음.



[그림 90] 가축분뇨 초음파 전처리 장치설계



(a) 초음파 발생조절기

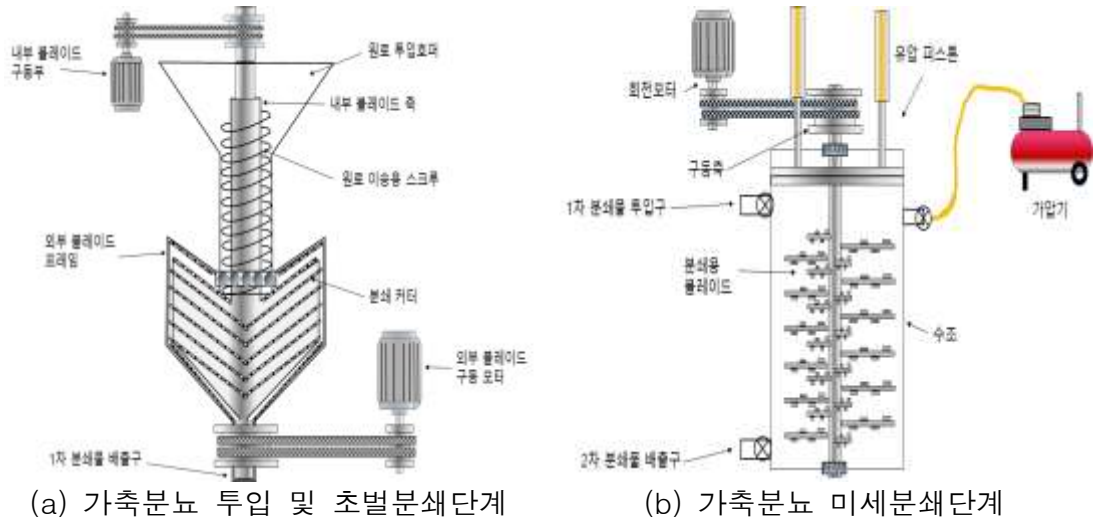


(b) 초음파 발생기

[그림 91] 가축분뇨 초음파 전처리 장치

나) 기계적 파쇄를 이용한 가축분뇨 전처리 장치 설계 및 제작

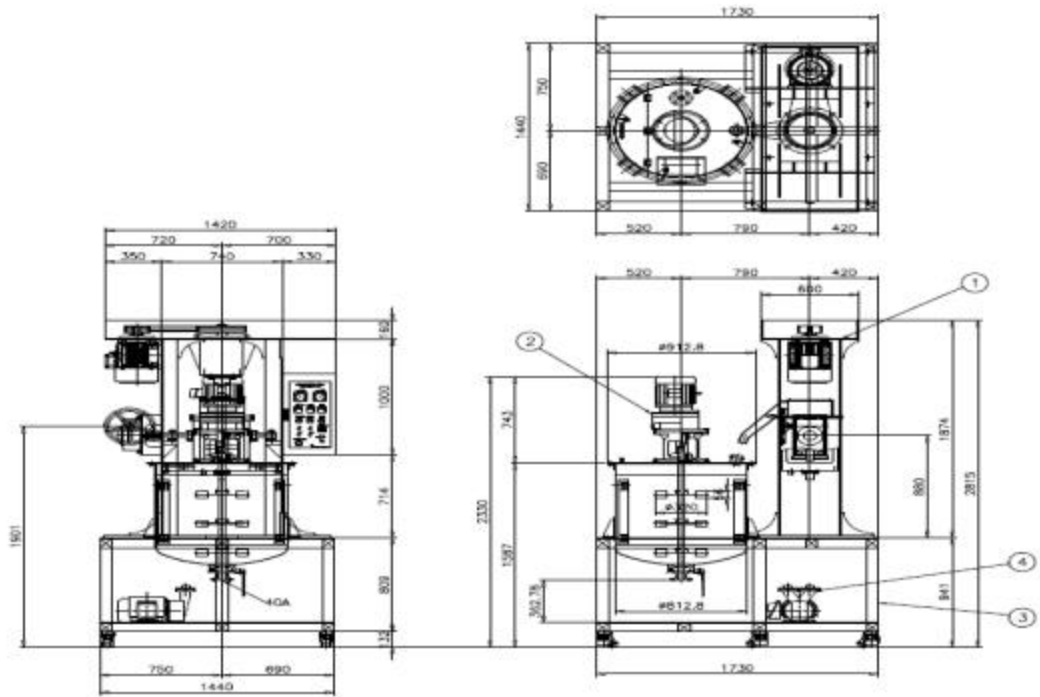
- 우분의 포함된 고형성 유기물질을 효율적으로 분쇄하여 혐기소화의 속도를 좌우할 수 있는 가수분해 효율 향상이 되도록 설계하였음.
- 그림 91과 같이 고형성 가축분뇨의 투입 및 초벌분쇄단계와 미세분쇄 단계로 구성하였음.



(a) 가축분뇨 투입 및 초벌분쇄단계 (b) 가축분뇨 미세분쇄단계

[그림 92] 기계적 파쇄형 가축분뇨 전처리 장치 모식도

- 우분과 같은 깔짚축사에서 발생하는 고히성 가축분의 경우 분뇨이외에 축사 바닥에 깔린 톱밥 또는 왕겨와 같은 섬유물질이 다량 포함되어 있는 깔짚과 혼합되어 있어 이러한 물질의 전처리가 혐기소화의 효율에 영향을 줌.



[그림 93] 기계적 파쇄형 가축분뇨 전처리 장치설계

- 기계적 파쇄형 전처리장치의 설계시 이러한 섬유소계 유기물질의 파쇄 및 분쇄를 효율적으로 하기 위해 그림 93과 같이 가축분뇨의 투입 및 초벌분쇄단계와 미세분쇄 단계로 구분하여 장치를 설계하여 제작하였음.
- 1단계 가축분뇨의 투입 및 초벌분쇄단계에서는 가축분뇨의 1차 파쇄를 위한 본체는 내통과 외통으로 구성되어 있고, 내통과 외통 장치에 동력을 저장하는 회전 구동부, 유기성 물질을 찢개는 분쇄커터, 분쇄 대상물을 분쇄부로 이송하는 스크류 등으로 구성하도록 설계하였음.
- 전처리 대상 가축분뇨는 원료 투입용 스크루를 통해 공급되어지며 이 과정에서 비교

적 큰 입자의 물질이 1차 파쇄되어져 본체로 이동되고, 본체에 해당하는 내통과 외통은 각각 독립적으로 회전하며 각각의 회전 방향과 회전 속도를 조절할 수 있도록 함으로써 내통과 외통사이에서 존재하는 고형상 물질이 연마장치에 의한 분쇄효과를 최대화하도록 하였음.



(a) 1차 초벌분쇄기



(b) 2차 미세분쇄기

[그림 94] 기계적 파쇄형 가축분뇨 전처리 장치

- 1단계 초벌파쇄를 거친 가축분뇨는 2단계 미세 분쇄장치로 이송되어 혐기소화를 위한 가축분뇨로 전처리하게 하였음.
- 2단계 미세분쇄장치는 칼날에 의해 가축분뇨가 전처리되는 용기, 회전로터, 회전로터에 장착하는 다판형 커터, 본체 용기내부에서 상하운동을 하는 압력조절용 피스톤, 피스톤 상부의 기밀장치, 압력조절 안전변, 로터 동력 장치 등으로 구성되도록 설계하였음.
- 믹서기와 같은 원리를 이용하고 본체 내부에 피스톤을 이용해 가압과 상압 조건을 반복시켜 가축분뇨의 물리적 성상의 변화를 유도하도록 설계하여 장치를 제작하였음.

3) 바이오가스 생산 증대를 위한 가축분뇨 전처리 조건 탐색

가) 초음파를 이용한 가축분뇨 전처리 조건 탐색을 위한 실험재료 및 방법

- 초음파를 이용한 가축분뇨 전처리 조건 탐색 연구에 사용된 가축분뇨 전처리 장치는 그림 92의 초음파 전처리장치를 사용하였으며, 전남 D군 소재 양돈농가에서 발생한 돈분슬러리와 전북 N시 소재 한우농가의 깔짚우사에서 발생한 우분을 혼합하여 바이오가스 생산 원료로 사용하였음.
- 혼합된 가축분뇨의 고형물 농도는 소화조 농도 기준 약 10%로 조절하였으며, 혐기소화를 위한 접종액은 충남 청양군 소재 가축분뇨 바이오가스 시설의 혐기소화조 소

화액을 사용하였음.

- 가축분뇨 전처리 및 BMP(biochemical methane potential) 시험을 위해 양돈슬러리와 깔짚우사에서 발생한 우분을 혼합하여 고형물 농도 20%로 조절하였음. 고형물농도 20%의 혼합 가축분뇨를 대상으로 초음파 전처리 장치를 이용하여 초음파 주파수(37KHz, 80KHz, 120KHz, 170KHz) 별 전처리 시간을 각각 30분, 60분, 90분으로 조절하여 전처리 수행 후 BMP 시험을 통하여 메탄 발생량을 측정하였음. (표 45)
- BMP 시험을 위해 가스 채취가 가능한 가지가 달린 500mL 밀폐 실험병을 혐기소화조로 이용하였으며, 실험병에 전처리 가축분뇨와 혐기소화 접종액을 유효용적 300mL로 1:1(w/w)의 비율로 혼합하여 소화조에 주입하였음.
- 혐기소화조는 진탕배양기를 이용하여 35℃로 온도를 조절하였으며, 진탕배양기의 분당회전속도를 100으로 천천히 회전시켜 소화조내 소화액이 교반될 수 있도록 조절하였음.

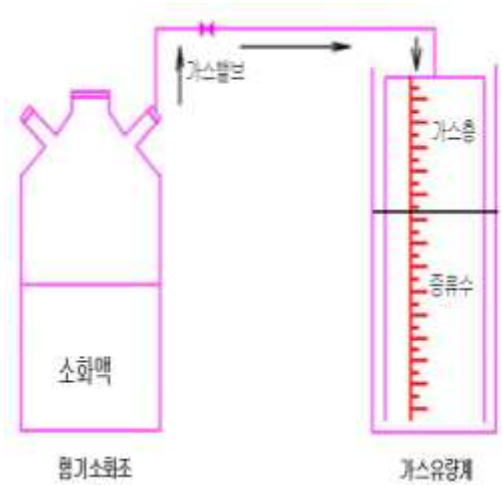
<표 65> 초음파전처리 조건에 따른 가축분뇨의 BMP 시험 조건

시험구	B	C	I-1	I-2	I-3
	식종액 (Blank)(B)	혼합가축분뇨 + 식종액	전처리 혼합가축분뇨 + 식종액	전처리 혼합가축분뇨 + 식종액	전처리 혼합가축분뇨 + 식종액
전처리 조건	무처리	무처리	37KHz 30분	37KHz 60분	37KHz 90분

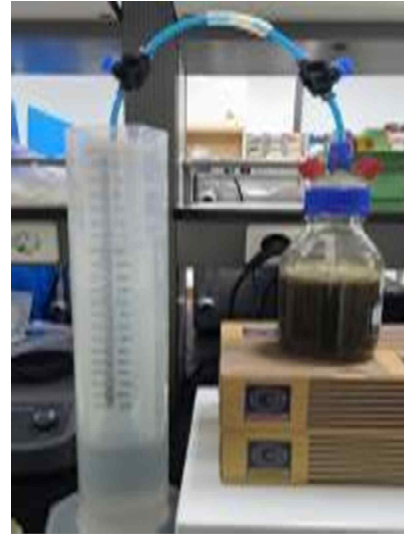
시험구	II-1	II-2	II-3	III-1	III-2
	전처리 혼합가축분뇨 + 식종액	전처리 혼합가축분뇨 + 식종액	전처리 혼합가축분뇨 + 식종액	전처리 혼합가축분뇨 + 식종액	전처리 혼합가축분뇨 + 식종액
전처리 조건	80KHz 30분	80KHz 60분	80KHz 90분	120KHz 30분	120KHz 60분

시험구	III-3	IV-1	IV-2	IV-3
	식종액 (control)(C)	전처리 혼합가축분뇨 + 식종액	전처리 혼합가축분뇨 + 식종액	전처리 혼합가축분뇨 + 식종액
전처리 조건	120KHz 90분	170KHz 30분	170KHz 60분	170KHz 90분

- 그림 94와 같이 소화조에서 발생하는 가스를 증류수에 잠겨진 가스저장조로 이송시켜 가스에 의해 저장조의 포집덤펀개가 올라오는 양을 통해 발생하는 가스량을 확인하였으며, 저장조의 가스를 테들러 백을 이용하여 포집한 후 GC를 이용하여 메탄함량을 분석하였음.
- 혐기소화액은 실험초기와 실험종료 후 시료를 취하여 pH, TS, VS, TKN, NH₄-N을 수질오염 공정시험법을 통하여 분석하였으며, COD는 Cr법(DR6000, Hach)으로 분석하였음.



(a) BMP시험 개요도



(b) BMP 시험 사진

[그림 95] 전처리된 가축분뇨의 BMP 시험

- 가스성분분석은 GC(TCD)를 이용하여 메탄 및 이산화탄소 함량을 분석하였으며, 분석컬럼으로 60/80 Carboxen 1000(Agilent Technologies, USA)을 사용하였음.
- 메탄 및 이산화탄소의 함량을 분석하기 위한 GC의 column, injector 및 detector의 온도는 각각 150℃, 200℃, 150℃이며, carrier gas는 He을 사용하였음.

나) 초음파를 이용한 가축분뇨 전처리 조건 탐색 실험결과

○ 가축분뇨 성상 분석

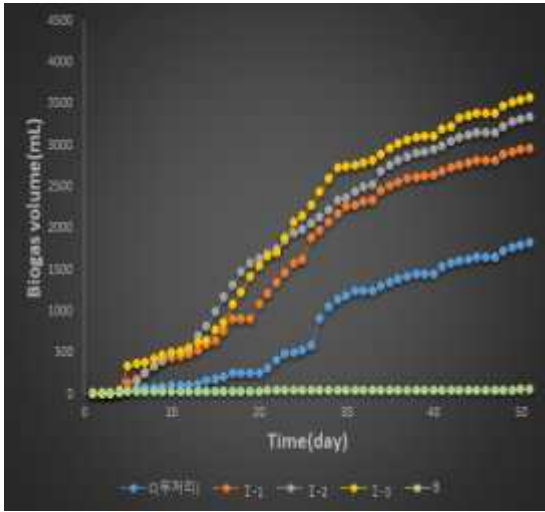
- 표 46은 초음파 전처리 시험에 사용한 돈분슬러리와 한우분 및 혼합분뇨의 특징을 나타내었다. 돈분슬러리와 한우분뇨의 혼합분뇨의 pH는 7.88이었으며, TS 15.7%, CODcr 118,500 mg/L, TKN 0.41%, NH₄-N은 1,206 mg/L 이었음.

<표 66> 초음파 전처리 실험에 사용된 가축분뇨 특성

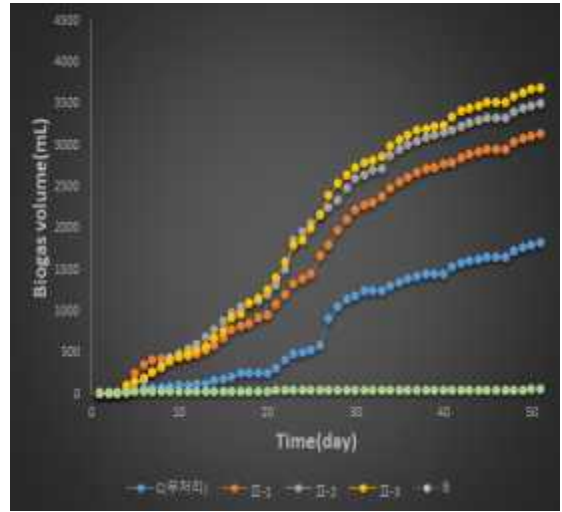
	돈분슬러리	한우분	반건식혐기소화원료 (돈분슬러리, 한우분 혼합분뇨)
pH	8.1	7.45	7.88
TS(%)	11.2	29.7	15.7
VS/TS(%)	86.8	88.0	81.6
CODcr(mg/L)	87,100	267,116	118,500
TKN(%)	0.164	1.261	0.41
NH ₄ -N(mg/L)	1,739	369.8	1,206

○ 초음파 주파수 및 조사 시간에 따른 바이오가스 생산 비교

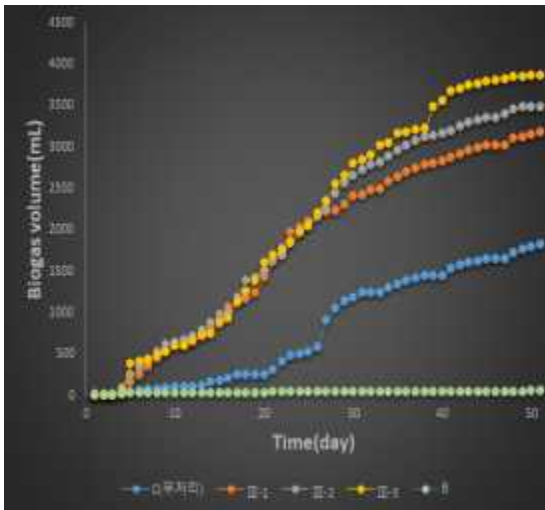
- 그림 95는 가축분뇨 초음파 전처리 장치의 초음파 주파수(37KHz, 80KHz, 120KHz, 170KHz)와 주파수별 처리시간(30분, 60분, 90분)에 따라 전처리 한 후 BMP 시험 동안 발생된 바이오가스 누적량을 나타낸 결과임.



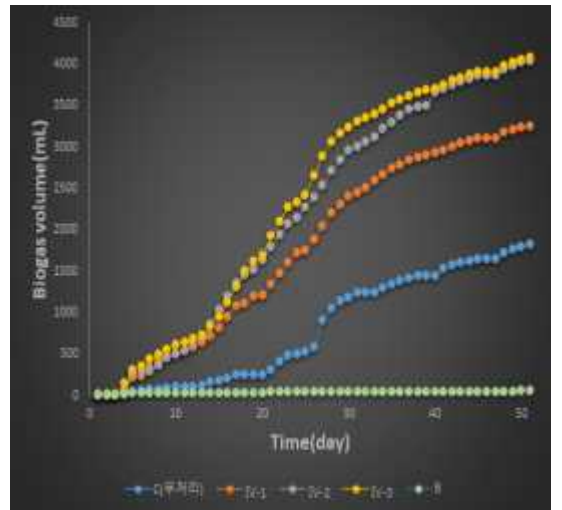
(a) 초음파 주파수 : 37KHz



(b) 초음파 주파수 : 80KHz



(c) 초음파 주파수 : 120KHz



(d) 초음파 주파수 : 170KHz

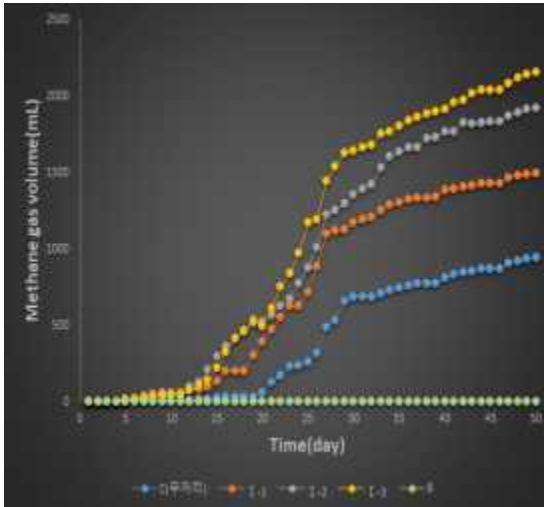
[그림 96] 가축분뇨 초음파 전처리 후 BMP 시험동안 발생한 누적 바이오가스량

- 그림 95 (a)는 37KHz, 그림 95 (b)는 80KHz, 그림 95 (c)는 120KHz, 그림 95 (d)는 170KHz의 초음파로 전처리 후 BMP 시험동안 바이오가스 발생 결과임.
- 초음파 전처리가 이루어진 조건이 무처리구에 비해 최소 약 60%이상 바이오가스 생산량이 증가하였으며, 초음파 주파수가 커질수록 바이오가스 생산량이 증가하였음.
- 또한 시험에 적용된 모든 초음파 주파수에서 처리시간이 길어질수록 바이오가스 생산이 증가함을 확인하였음.
- 가장 많은 바이오가스를 생산한 조건은 170KHz, 90분의 전처리 조건에서 시험기간 동안 4,084mL의 바이오가스를 생산하였으며, 무처리구(1827mL)에 비해 약 120% 이상 바이오가스 생산량이 증가하였음.

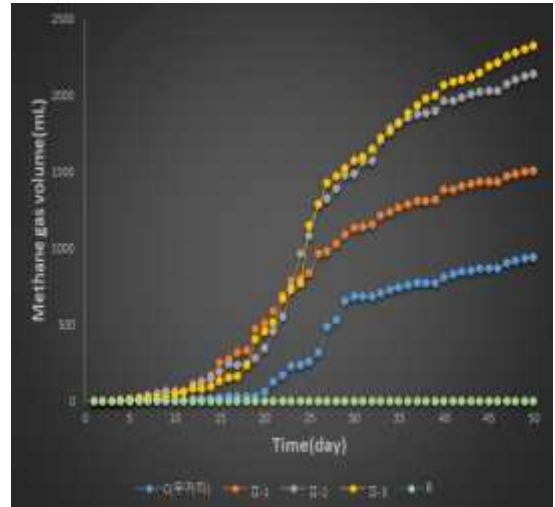
○ 초음파 주파수 및 조사 시간에 따른 메탄가스 생산 비교

- 그림 96은 가축분뇨 초음파 전처리 장치의 초음파 주파수(37KHz, 80KHz,120KHz,170KHz)와 주파수별 처리시간(30분, 60분, 90분)에 따라 전처리 한 후 BMP 시험동안 발생된 메탄가스 누적량을 나타낸 결과임.
- 그림 96 (a)는 37KHz, 그림 96 (b)는 80KHz, 그림 96 (c)는 120KHz, 그림 96 (d)는 170KHz의 초음파로 전처리 후 BMP 시험동안 메탄가스 발생 결과를 나타냄.
- BMP 시험기간 중 메탄가스 누적발생량은 바이오가스 누적 발생량과 유사한 결과를

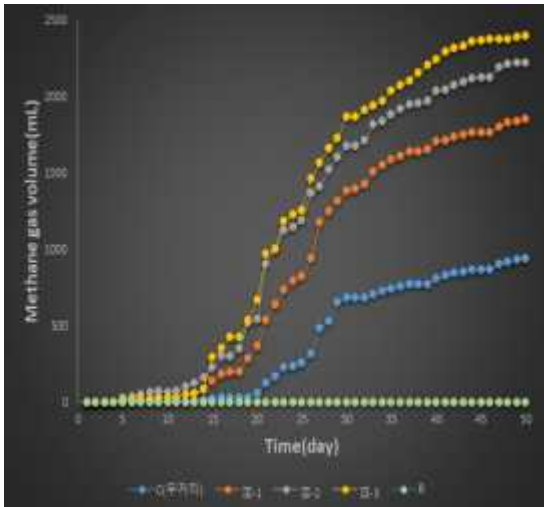
보였으며, 바이오가스 중 메탄가스 함량은 최대 약 65%를 나타냄.



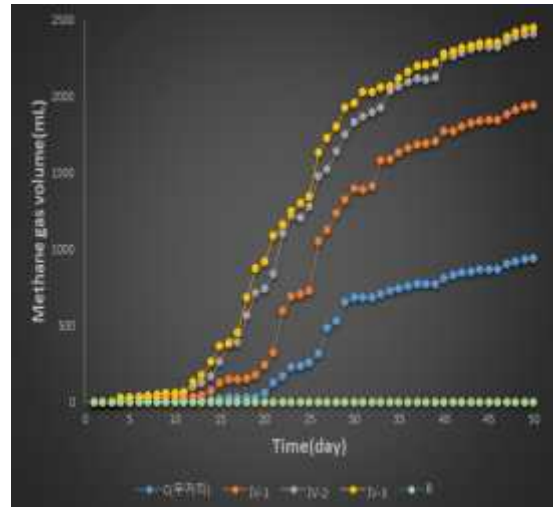
(a) 초음파 주파수 : 37KHz



(b) 초음파 주파수 : 80KHz



(c) 초음파 주파수 : 120KHz

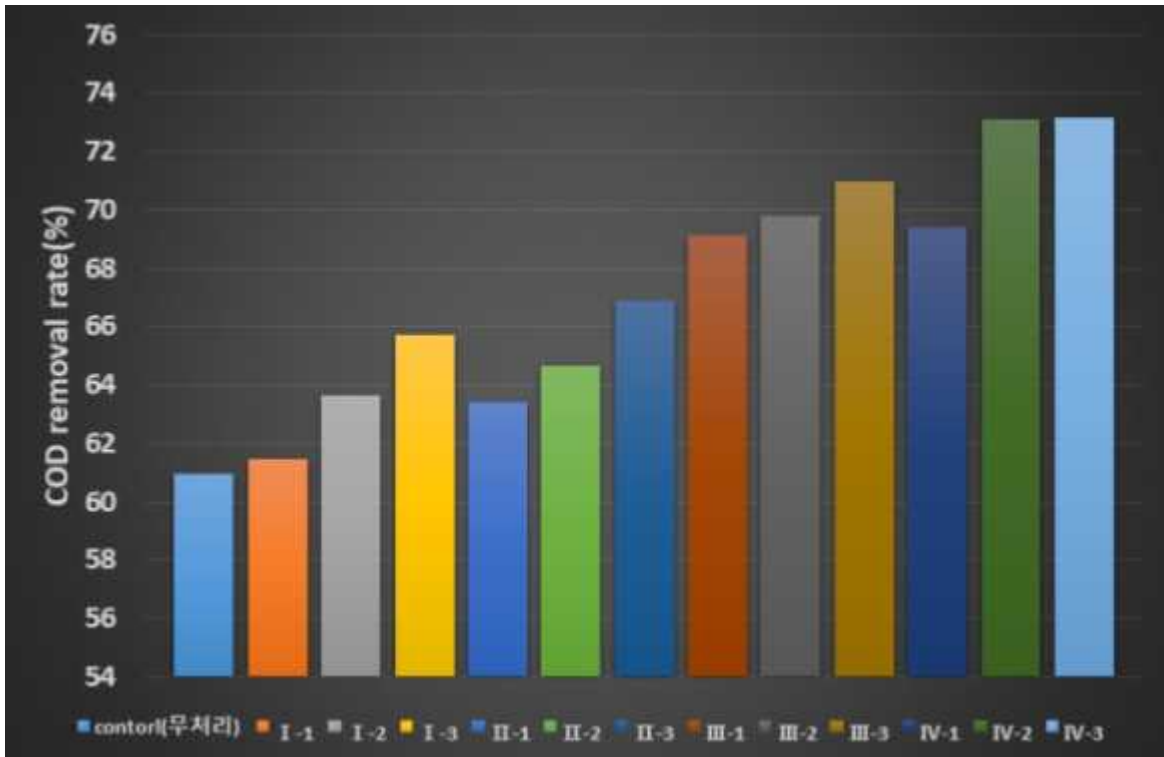


(d) 초음파 주파수 : 170KHz

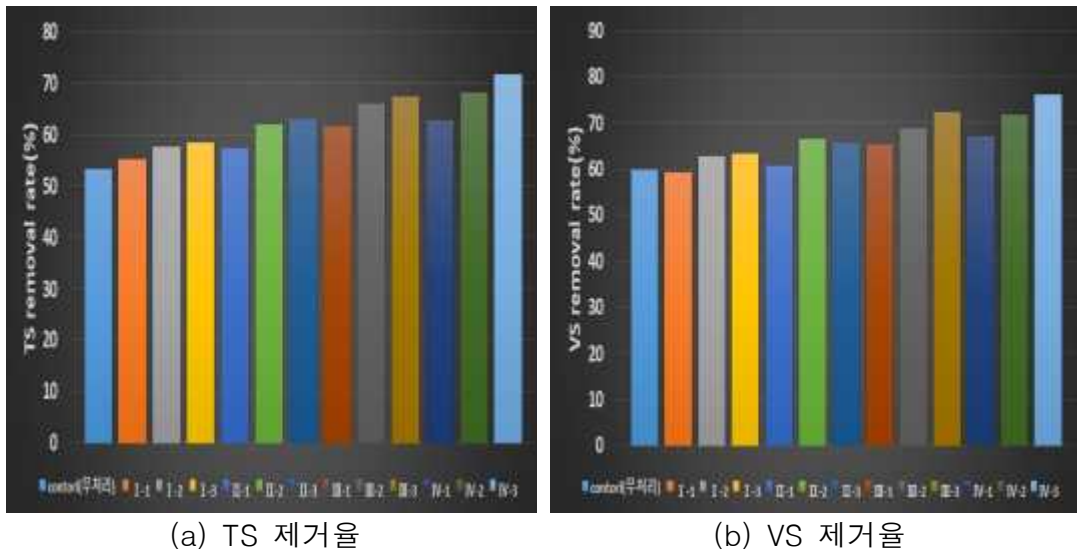
[그림 97] 가축분뇨 초음파 전처리 후 BMP 시험동안 발생한 누적 메탄가스양

○ 초음파 주파수 및 조사 시간에 따른 BMP 시험 후 가축분뇨 성상 변화

- 그림 97은 가축분뇨 초음파 전처리 장치의 초음파 주파수(37KHz, 80KHz, 120KHz, 170KHz)와 주파수별 처리시간(30분, 60분, 90분)에 따라 전처리 한 후 BMP 시험을 통한 COD_{Cr} 제거율을 나타냄.
- 초음파 주파수와 처리시간이 커질수록 혐기소화과정에 의한 COD_{Cr} 제거율이 증가하였으며 무처리구의 경우 60%의 COD_{Cr} 제거율을 나타낸 반면 170KHz, 90분 초음파 처리조건인 경우 73%의 COD_{Cr} 제거율을 보여 가장 많은 COD가 제거되었음.
- 가축분뇨 초음파 전처리 장치의 초음파 주파수(37KHz, 80KHz, 120KHz, 170KHz)와 주파수별 처리시간(30분, 60분, 90분)에 따라 전처리 한 후 BMP 시험을 통한 TS 및 VS 제거율을 그림 98 (a)와 (b)에 각각 나타냄.



[그림 98] 가축분뇨 초음파 전처리 후 BMP 시험을 통한 CODcr 제거 효율



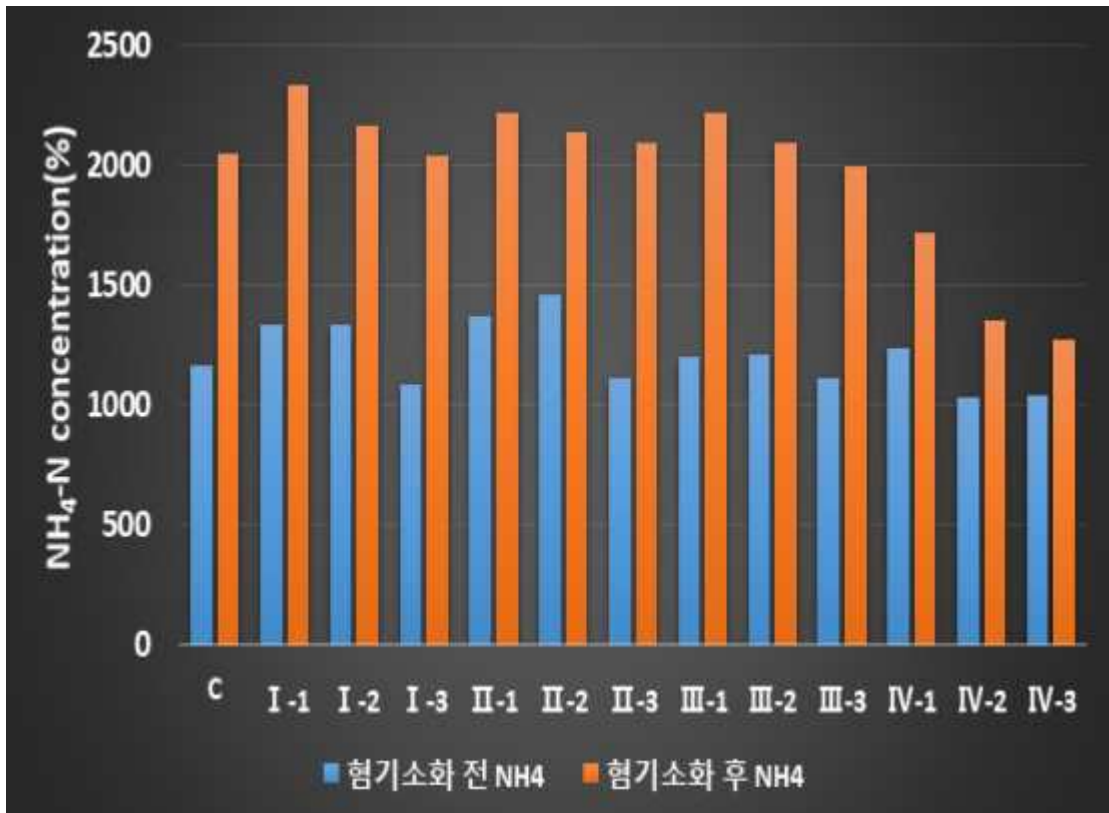
(a) TS 제거율

(b) VS 제거율

[그림 99] 가축분뇨 초음파 전처리 후 BMP 시험을 통한 TS 및 VS 제거 효율

- 무처리구의 TS 제거율은 53%이었으며, 가장 높은 TS 제거율은 170KHz, 90분 초음파 처리조건에서 72%의 제거율을 보였음.
- VS의 경우 무처리구에서 60%의 제거율을 보였으며, 가장 높은 VS 제거율은 TS와 같은 조건인 170KHz, 90분 초음파 처리조건에서 76%의 VS 제거율을 보였음.
- TS 및 VS 제거효율 모두 CODcr 제거효율과 유사하게 초음파 주파수와 처리시간이 커질수록 제거율이 증가하였음.
- 바이오가스 및 메탄발생량, COD·TS·VS 제거율 결과에서 알 수 있듯이 초음파 전처리에 의해 가축분뇨 내 고형물이 무처리구에 비해 더 분해됨에 따라 혐기소화과정이 보다 더 용이하게 진행되어 바이오가스 및 메탄가스 발생이 증가되고, 가축분뇨 내 유기물 분해가 더 잘 되는 것을 알 수 있었음.

- 그림 99는 가축분뇨 초음파 전처리 장치의 초음파 주파수(37KHz, 80KHz, 120KHz, 170KHz)와 주파수별 처리시간(30분, 60분, 90분)에 따라 전처리 한 후 BMP 시험 전후의 NH₄-N의 농도변화를 나타냄.
- 일반적으로 혐기소화 과정에서 가축분뇨내 유기성 질소가 분해됨에 따라 혐기소화가 진행될수록 NH₄-N의 농도는 증가하였음.
- 본 연구에서도 그림 100에서 보는 바와 같이 시험초기에 비해 BMP 시험이 종료된 후 모든 시험구에서 소화액내 암모니아성 질소가 증가하는 양상을 나타내었으며, 발생된 암모니아의 농도가 혐기소화를 저해할 정도는 아닌 것으로 나타남.



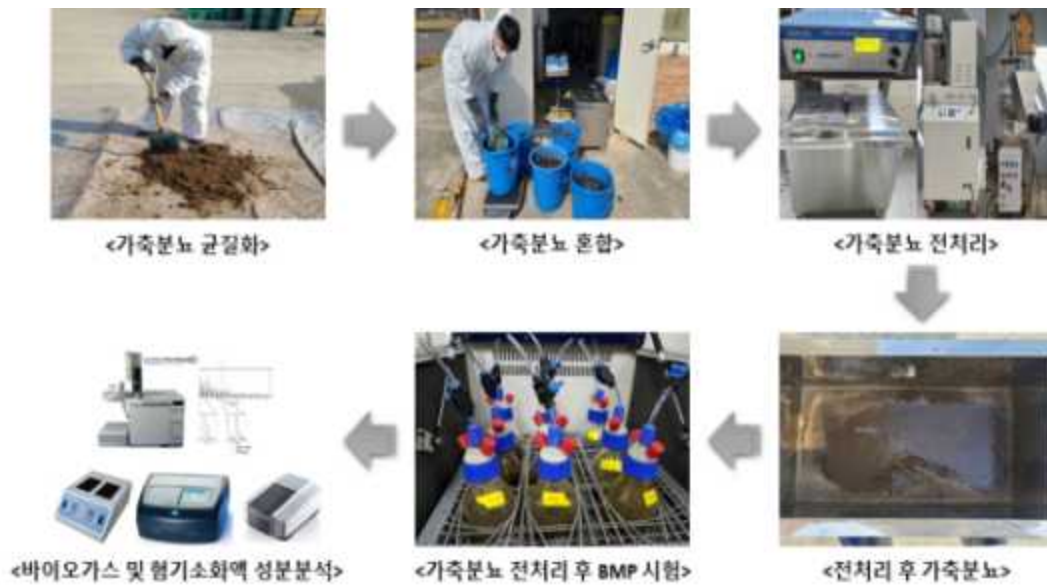
[그림 100] 가축분뇨 초음파 전처리 후 BMP 시험전후의 NH₄-N의 농도변화

다) 기계적 파쇄를 이용한 가축분뇨 전처리 조건 탐색을 위한 실험재료 및 방법

- 기계적 파쇄를 이용한 가축분뇨 전처리 조건 탐색 연구에 사용된 가축분뇨 전처리 장치는 그림 93의 기계적 파쇄 전처리장치를 사용하였으며, 전남 D군 소재 양돈농가에서 발생한 돈분슬러리와 전북 N시 소재 한우농가의 깔짚우사에서 발생한 우분을 혼합하여 바이오가스 생산 원료로 사용하였음.
- 혼합된 가축분뇨의 고형물 농도는 소화조 농도 기준 약 10%로 조절하였으며, 혐기소화를 위한 접종액은 충남 청양군 소재 가축분뇨 바이오가스 시설의 혐기소화조 소화액을 사용하였음.
- 가축분뇨 전처리 및 BMP(biochemical methane potential) 시험을 위해 양돈슬러리와 깔짚우사에서 발생한 우분을 혼합하여 고형물 농도 20%로 조절하였음. 고형물농도 20%의 혼합 가축분뇨를 대상으로 기계적 파쇄 전처리장치의 초벌 파쇄기에서 멧돌 형태의 밀링분쇄기를 이용하여 90rpm으로 1차 파쇄한 가축분뇨를 미세분쇄기에 주입한 후 미세파쇄기 내 칼날을 1400rpm으로 5분, 10분, 15분 동안 회전하여 가축분뇨를 전처리 한 뒤 BMP 시험을 통하여 메탄 발생량을 측정하였음. (표 47)
- 또한 초음파 전처리 효과와 기계적 파쇄 전처리 효과를 비교하기 위해 초음파 전처

리에서 바이오가스 생산이 우수한 조건인 170KHz, 60분으로 전처리한 경우와 기계적 파쇄 전처리 실험조건(초벌 파쇄기에서 맷돌 형태의 밀링분쇄기를 이용하여 90rpm으로 1차 파쇄한 가축분뇨를 미세분쇄기에 주입한 후 미세파쇄기 내 칼날을 1400rpm으로 1분, 20분 동안 회전하여 가축분뇨를 전처리 한 조건)으로 BMP 시험을 통하여 메탄 발생량을 측정하여 비교하였음. (표 48)

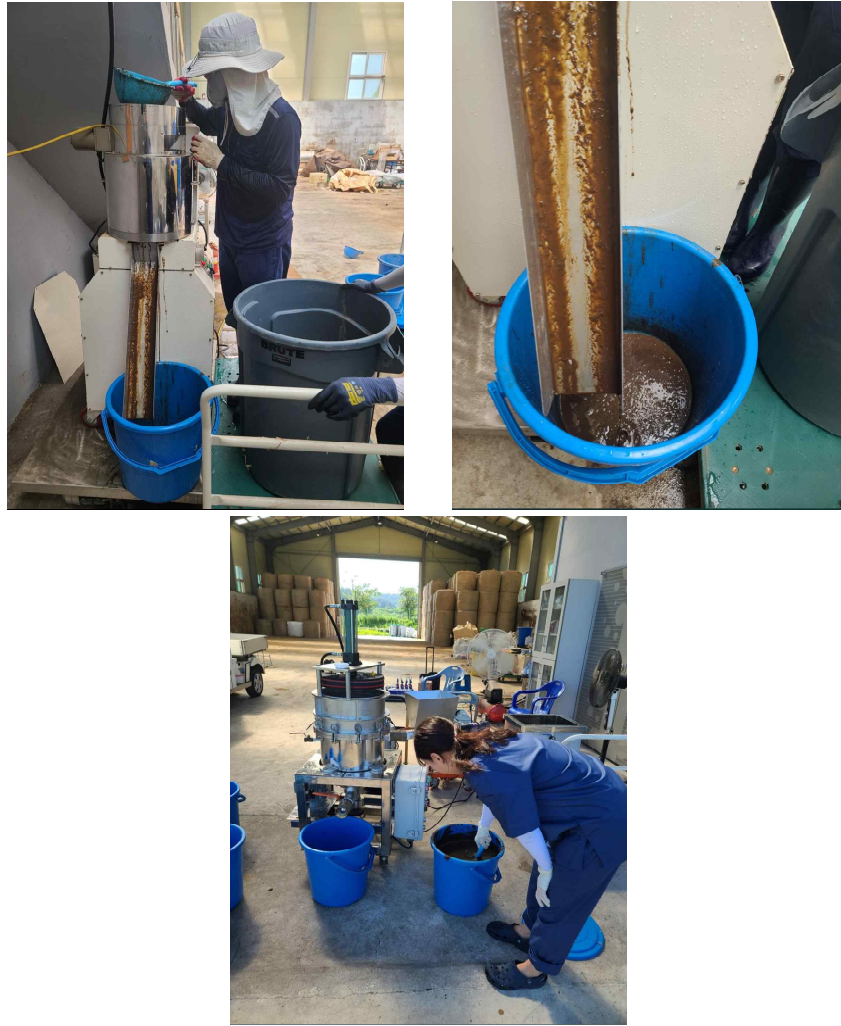
- BMP 시험을 위해 가스 채취가 가능한 가지가 달린 500mL 밀폐 실험병을 혐기소화조로 이용하였으며, 실험병에 전처리 가축분뇨와 혐기소화 접종액을 유효용적 300mL로 1:1(w/w)의 비율로 혼합하여 소화조에 주입하였음.
- 혐기소화조는 진탕배양기를 이용하여 35℃로 온도를 조절하였으며, 진탕배양기의 분당회전속도를 100으로 천천히 회전시켜 소화조내 소화액이 교반될 수 있도록 조절하였음.



[그림 101] 가축분뇨 전처리 효과확인을 위한 가축분뇨 BMP 시험 과정



[그림 102] 가축분뇨 초음파 전처리과정



[그림 103] 가축분뇨 기계적 파쇄 전처리과정

<표 67> 기계적 파쇄 전처리를 위한 가축분뇨의 BMP 시험 조건

	Blk	C	MT5	MT10	MT15
시험구	식중액 (Blank)	혼합가축분 뇨 + 식중액	전처리 혼합가축분뇨 + 식중액	전처리 혼합가축분뇨 + 식중액	전처리 혼합가축분뇨 + 식중액
전처리 조건	무처리	무처리	기계적파쇄 (미세파쇄기 5분)	기계적파쇄 (미세파쇄기 10분)	기계적파쇄 (미세파쇄기 15분)

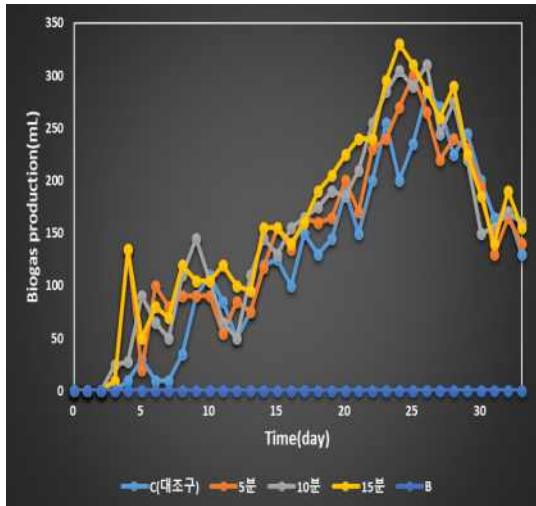
<표 68> 기계적 파쇄 전처리와 초음파 전처리 효과 비교를 위한 가축분뇨의 BMP 시험 조건

	Blk	C	UST	MT1	MT20
시험구	식중액 (Blank)	혼합가축분 뇨 + 식중액	전처리 혼합가축분뇨 + 식중액	전처리 혼합가축분뇨 + 식중액	전처리 혼합가축분뇨 + 식중액
전처리 조건	무처리	무처리	170KHz 60분	기계적파쇄 (미세파쇄기 1분)	기계적파쇄 (미세파쇄기 20분)

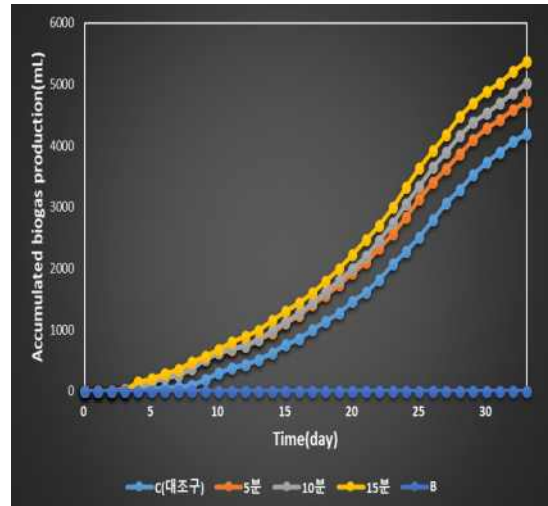
라) 기계적 파쇄를 이용한 가축분뇨 전처리 조건 탐색을 위한 실험결과

○ 가축분뇨 기계적 파쇄 전처리 시간에 따른 BMP 시험시 바이오가스 및 메탄발생

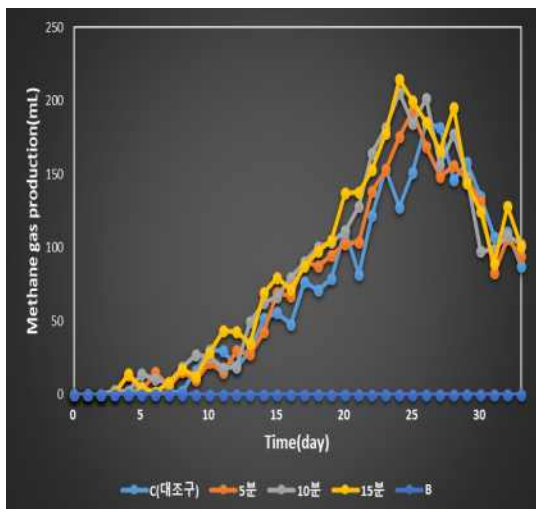
- 그림 103은 기계적 파쇄 전처리 시간을 5분, 10분, 15분으로 달리하였을 때 BMP 시험 결과임.
- 혐기소화가 진행됨에 따라 바이오가스 및 메탄가스 발생량이 점차 증가함을 확인하였으며, 바이오가스 중 메탄 함량 또한 초기 10% 이하의 함량에서 실험이 진행되는 동안 계속 증가되고 있음을 관찰하였음.
- 또한 결과에서 보듯이 파쇄시간이 시간이 길어짐에 따라 바이오가스 생산량 및 메탄 발생량이 서서히 증가하는 것을 확인하였음.



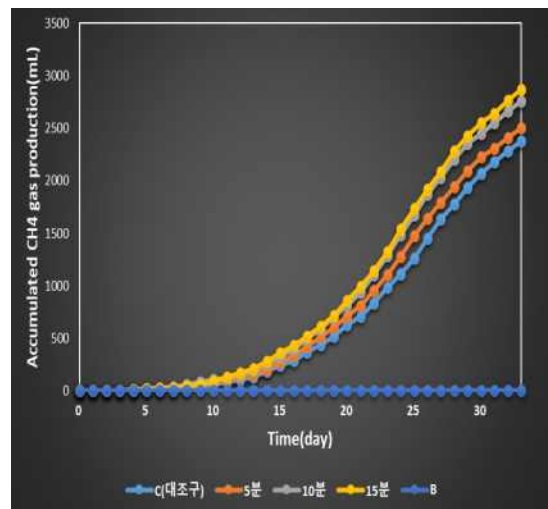
(a) 일일 바이오가스 발생량



(b) 바이오가스 누적 발생량



(c) 일일 메탄가스 발생량



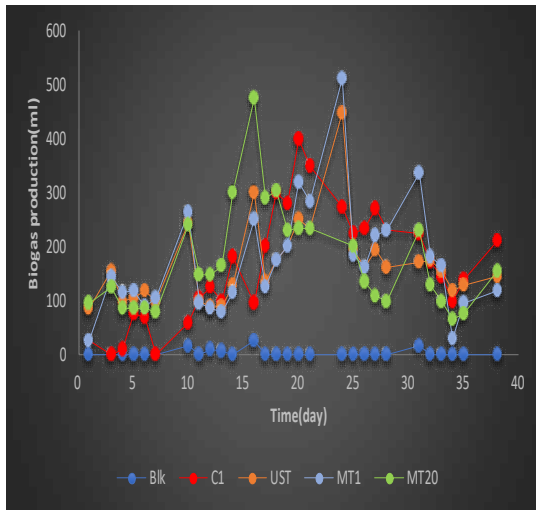
(d) 메탄가스 누적 발생량

[그림 104] 가축분뇨 기계적 파쇄 전처리 시간에 따른 BMP 시험 결과

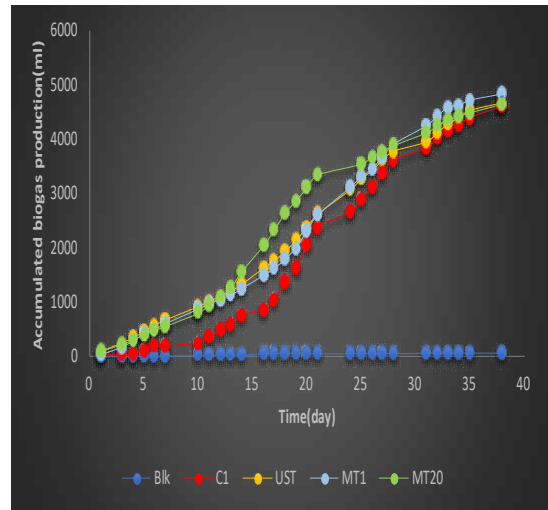
○ 가축분뇨 초음파 전처리와 기계적 파쇄 전처리 효과 비교

- 그림 104는 기계적 파쇄 전처리 시간을 1분, 20분으로 달리하였을 때 BMP 시험 결과이며, 무처리구와 초음파 처리(170KHz, 60분) 시험 결과와 비교하여 나타내었음.
- 혐기소화가 진행됨에 따라 바이오가스 및 메탄가스 발생량이 점차 증가함을 확인하였으며, 무처리구에 비해 초음파 전처리와 기계적 전처리 과정을 거친 혐기소화조에서 바이오가스 및 메탄 가스 발생량이 증가하는 것을 알 수 있었음.
- 170KHz, 60분 초음파 전처리조건과 기계적 파쇄 시간 1분의 조건과 유사한 결과를

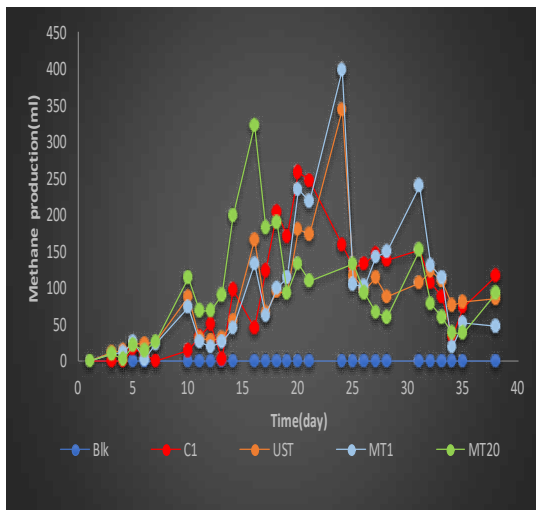
얻었으며, 기계적 파쇄 20분 수행시 혐기소화 과정이 시작된 후 10일이 지난 뒤 다른 시험구에 비해 바이오가스 생산 속도가 증가하는 것을 알 수 있었음.



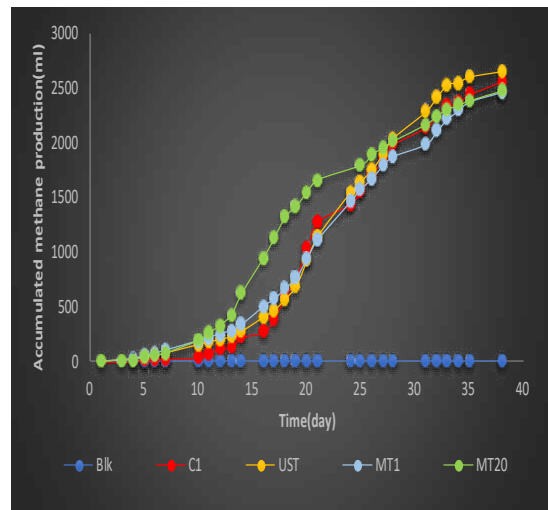
(a) 일일 바이오가스 발생량



(b) 바이오가스 누적 발생량

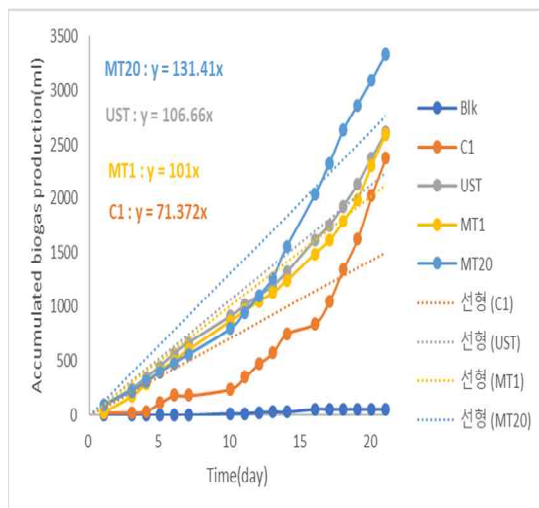


(c) 일일 메탄가스 발생량

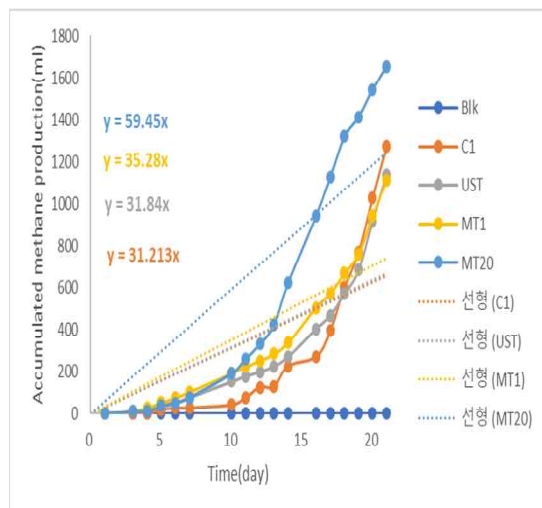


(d) 메탄가스 누적 발생량

[그림 105] 가축분뇨 초음파 전처리와 기계적 파쇄 전처리 효과 비교



(a) 바이오가스 누적 발생량



(b) 메탄가스 누적 발생량

[그림 106] 가축분뇨 전처리에 따른 바이오가스 및 메탄가스 발생 속도

마) 초음파 전처리와 기계적 파쇄 전처리 동시효과를 위한 실험재료 및 방법

- 초음파 전처리와 기계적 파쇄 전처리 동시효과 확인하기 위한 연구에 사용된 가축분뇨 전처리 장치는 그림 91과 94의 초음파 전처리장치와 기계적 파쇄 전처리장치를 사용하였으며, 전남 D군 소재 양돈농가에서 발생한 돈분슬러리와 전북 N시 소재 한우농가의 깔짚우사에서 발생한 우분을 혼합하여 바이오가스 생산 원료로 사용하였음.
- 혼합된 가축분뇨의 고형물 농도는 소화조 농도 기준 약 10%로 조절하였으며, 혐기소화를 위한 접종액은 충남 청양군 소재 가축분뇨 바이오가스 시설의 혐기소화조 소화액을 사용하였음.
- 초음파 전처리 효과와 기계적 파쇄 전처리를 모두 처리하였을 경우 효과를 알아보기 위해 기계적 파쇄 전처리 실험조건(초벌 파쇄기에서 멧돌 형태의 밀링분쇄기를 이용하여 90rpm으로 1차 파쇄한 가축분뇨를 미세분쇄기에 주입한 후 미세파쇄기 내 칼날을 1400rpm으로 20분, 30분 동안 회전하여 가축분뇨를 전처리 한 조건)으로 전처리 한 후, 초음파 전처리에서 바이오가스 생산이 우수한 조건인 170KHz, 60분으로 전처리한 가축분뇨 시료를 이용하여 BMP 시험을 통하여 메탄 발생량을 측정하였음. (표 49)
- BMP 시험을 위해 가스 채취가 가능한 가지가 달린 500mL 밀폐 실험병을 혐기소화조로 이용하였으며, 실험병에 전처리 가축분뇨와 혐기소화 접종액을 유효용적 300mL로 1:1(w/w)의 비율로 혼합하여 소화조에 주입하였음.
- 혐기소화조는 진탕배양기를 이용하여 35℃로 온도를 조절하였으며, 진탕배양기의 분당회전속도를 100으로 천천히 회전시켜 소화조내 소화액이 교반될 수 있도록 조절하였음.

<표 69> 기계적 파쇄 전처리를 통한 가축분뇨의 BMP 시험 조건

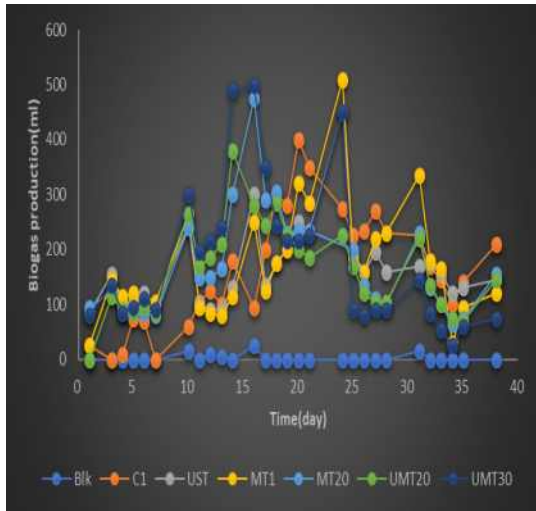
시험구	Blk	C	UMT20	UMT30
	식종액 (Blank)	혼합가축분뇨 + 식종액	전처리 혼합가축분뇨 + 식종액	전처리 혼합가축분뇨 + 식종액
전처리 조건	무처리	무처리	기계적파쇄 (미세파쇄기 20분) + 초음파 전처리 (170KHz, 60분)	기계적파쇄 (미세파쇄기 30분) + 초음파 전처리 (170KHz, 60분)

바) 초음파 전처리와 기계적 파쇄 전처리 동시효과 실험결과

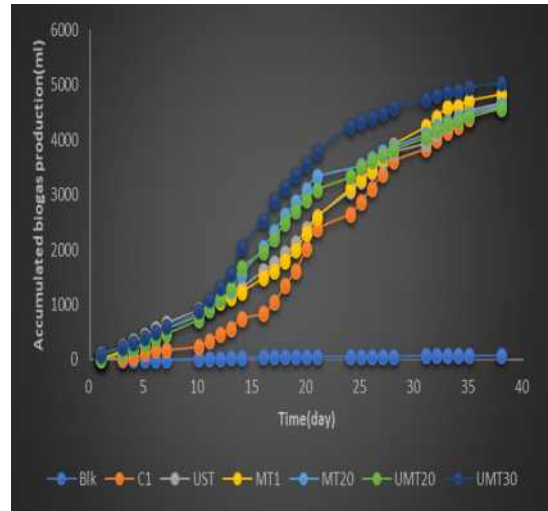
- 초음파 전처리와 기계적 파쇄 전처리 동시처리 후 시간에 따른 BMP 시험시 바이오가스 및 메탄발생
 - 그림 106은 초음파 전처리와 기계적 파쇄 전처리 동시처리 했을 경우 BMP 시험 결과임.
 - 앞에서 언급한 전처리효과와 유사하게 전처리 처리시간이 증가할수록 바이오가스 및 메탄발생량이 점차 증가함을 확인하였으며, 기계적 파쇄 후 초음파를 이용한 전처리를 수행하였을 경우(기계적파쇄 30분, 초음파 170kHz, 60분)가 초음파(초음파 170kHz, 60분) 및 기계적 파쇄(기계적파쇄 1분)만으로 전처리 하였을 경우에 비해

바이오가스 메탄발생 속도가 빠르게 나타났음.

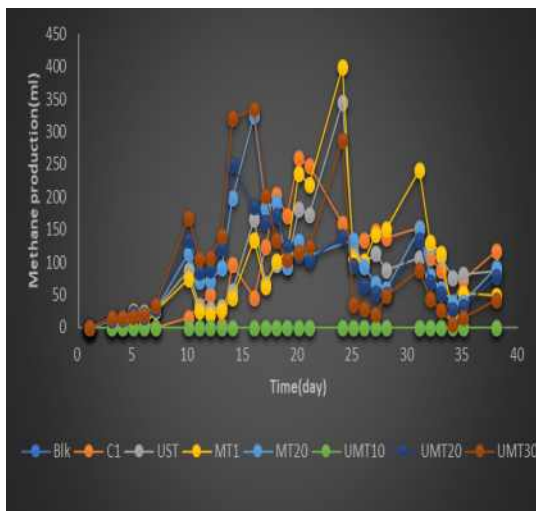
- 또한 기계적 파쇄 후 초음파를 이용한 전처리를 수행하였을 경우(기계적파쇄 20분, 초음파 170kHz, 60분)와 기계적 파쇄 시간 20분일 경우의 경우 바이오가스 및 메탄생산 속도는 유사한 것으로 나타났음.
- 바이오가스 생산 수율에 있어서도 미처리구의 경우 1kg VS당 약 0.05m³의 바이오가스를 생산하였으며, 초음파만 처리한 경우 미처리구와 비슷한 0.05m³/kg VS의 바이오가스를 생산한 반면 기계적 파쇄 후 초음파 전처리의 경우 최대 0.18m³/kg VS의 생산수율이 향상되었음.



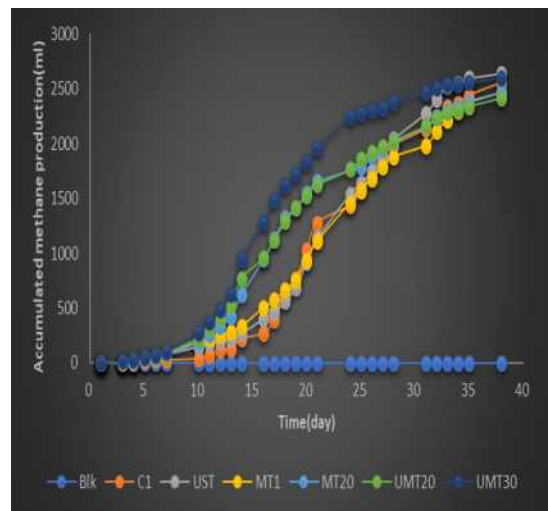
(a) 일일 바이오가스 발생량



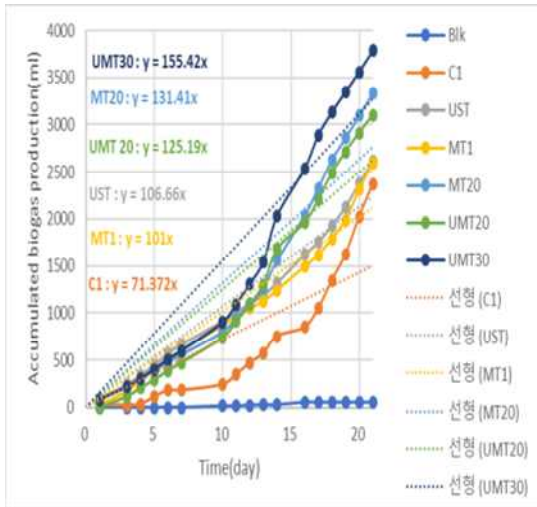
(b) 바이오가스 누적 발생량



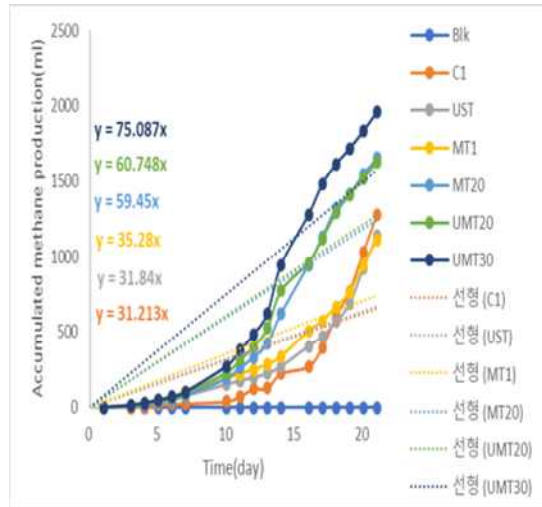
(c) 일일 메탄가스 발생량



(d) 메탄가스 누적 발생량



(e) 바이오가스 발생 속도



(f) 메탄가스 발생 속도

[그림 107] 가축분뇨 기계적 파쇄 전처리 후 초음파 전처리 동시처리 효과 BMP 시험 결과

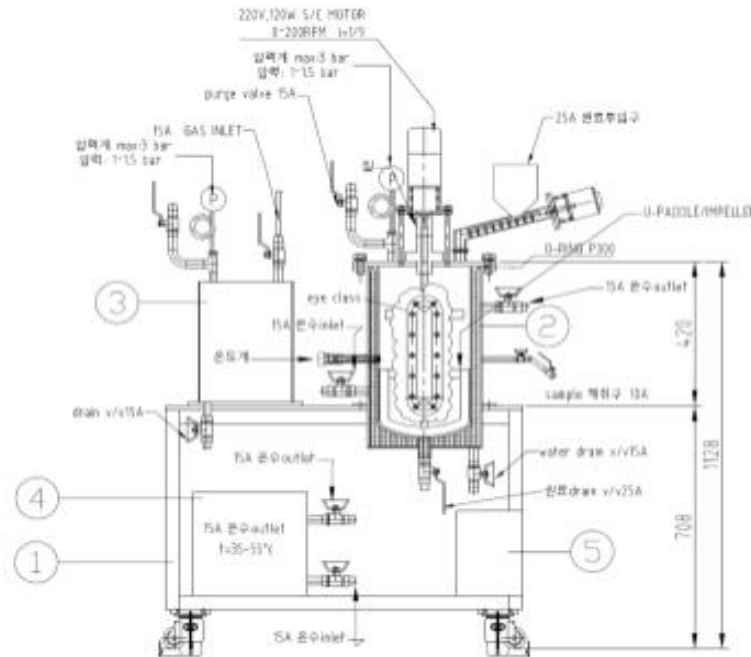
4) 가축분뇨 전처리 후 실험실규모(20L) 혐기소화조를 이용한 바이오가스 생산

가) 가축분뇨 전처리를 이용한 실험실규모(20L) 회분식 반건식 혐기소화 실험방법

○ 가축분뇨 전처리를 이용한 실험실규모 회분식 반건식 혐기소화를 위한 연구에 사용된 가축분뇨 전처리 장치는 그림 2-3의 초음파 전처리장치를 사용하였으며, 소화조의 온도에 따른 바이오가스 및 메탄 생산효과를 조사하였음.

○ 실험실규모(20L) 반건식 혐기소화 반응기

- 실험실규모 반건식 혐기소화 반응기는 유효용적 20L크기의 원통형 반응기 형태이며, 반응기 상부에 모터가 설치되어 반응기 내부 교반이 가능하며, 온도조절이 가능하도록 설계되어 제작되었음. (그림 107)



[그림 108] 실험실규모(20L) 가축분뇨 반건식 혐기소화 반응기 모식도

○ 본 연구에 사용된 가축분뇨는 전남 D군 소재 양돈농가에서 발생한 돈분슬러리와 전북 N시 소재 한우농가의 깔짚우사에서 발생한 우분을 혼합하여 바이오가스 생산 원료로

사용 하였음.

- 혼합된 가축분뇨의 고형물 농도는 소화조 농도 기준 약 10%로 조절하였으며, 혐기소화를 위한 접종액은 충남 청양군 소재 가축분뇨 바이오가스 시설의 혐기소화조 소화액을 사용하였음.
- 가축분뇨 전처리 및 회분식 반건식 혐기소화 실험방법
 - 양돈슬러리와 깔짚우사에서 발생한 우분을 혼합하여 고형물 농도 20%로 조절하였다. 고형물농도 20%의 혼합 가축분뇨를 대상으로 초음파 전처리 장치를 이용하여 170KHz, 60분으로 전처리 수행 후 전처리물을 소화조에 주입하였으며, 가축분뇨 전처리물이 투입된 소화조에 혐기소화 접종액을 가축분뇨 전처리물과 1:1의 비율로 혼합한 뒤 소화조내 공기를 질소가스로 치환하여 산소를 제거한 후 혐기소화 온도(C(무처리, 35℃), 30, 35, 40℃)에 따른 회분식 혐기소화 시험을 통한 바이오가스 및 메탄 발생량 측정하였음.
 - 실험실규모 반건식 혐기소화 반응기에서 발생된 바이오가스발생량 측정은 반응기 옆에 부착된 저장조의 가스배출구에 설치된 가스유량계(W-NK-1B, SINAGAWA)를 이용하여 측정하였으며, 가스분석은 저장조의 가스를 테들러 백을 이용하여 포집한 후 GC를 이용하여 메탄함량을 분석하였다.
 - 혐기소화액은 실험기간중 주기적으로 시료를 취하여 pH, TS, VS를 수질오염 공정시험법을 통하여 분석하였으며, COD는 Cr법(DR6000, Hach)으로 분석하였으며, 바이오가스내 가스성분 분석 조건은 BMP 시험방법과 동일한 방법으로 분석하였음.

나) 가축분뇨 전처리를 이용한 실험실규모(20L) 회분식 반건식 혐기소화 실험결과

○ 가축분뇨 성상 분석

- 표 50은 초음파 전처리 시험에 사용한 돈분슬러리와 한우분 및 혼합분뇨의 특징을 나타내었음.

<표 70> 실험실규모 가축분뇨 전처리 실험에 사용된 가축분뇨 특성

	돈분슬러리	한우분	반건식혐기소화원료 (돈분슬러리, 한우분 혼합분뇨)
pH	8.75	9.18	8.15
TS(%)	1.98	32.29	19.81
VS/TS(%)	84.19	88.25	81.62
CODcr(mg/L)	18,080	160,300	121,500
TKN(%)	0.34	2.19	1.43
NH ₄ -N(mg/L)	3,034	82.2	1,299

○ 실험실규모(20L) 혐기소화 반응기

- 그림 108은 실험실규모(20L) 혐기소화 반응기를 나타내었으며, 유효용적은 20L이고, 원통형 반응기로 제작되었으며, 반응기 내부 온도 조절을 위한 온수를 순환하기 위해 반응기 외부에 2중 water jacket으로 구성되어 있음.
- 반응기의 온도조절은 반응기 하단에 별도로 설치된 water bath 내부에 히터를 설치하여 온수를 생성한 후 온수를 반응기 외부의 2중 water jacket으로 투입할 수 있도록 하였으며, 반응기 측면에 온도센서를 설치하여 이 센서에 의해 water bath내 온수가 반응기 외부로 공급되어 순환될 수 있도록 구성하였음.
- 반응기 내부에는 모터를 이용하여 교반할 수 있도록 구성하였으며, 반건식 조건에서 발효조내 혼합이 용이한 소화조 설계에 초점을 맞춰 설계에 반영하였고, 교반 속도는 인버터에 의해 조절이 가능하도록 하였음.
- 또한 반응기 측면에 시료채취가 가능하도록 시료채취구를 설치하여 시료분석에 이용하도록 구성하였음.
- 반응기 상단부분에 압력계를 설치하고, 일정압력에서 가스가 외부로 배출되도록 안전밸브를 설치하였으며, 배출된 가스는 따로 구성된 가스저장조에 저장되도록 구성하였음.

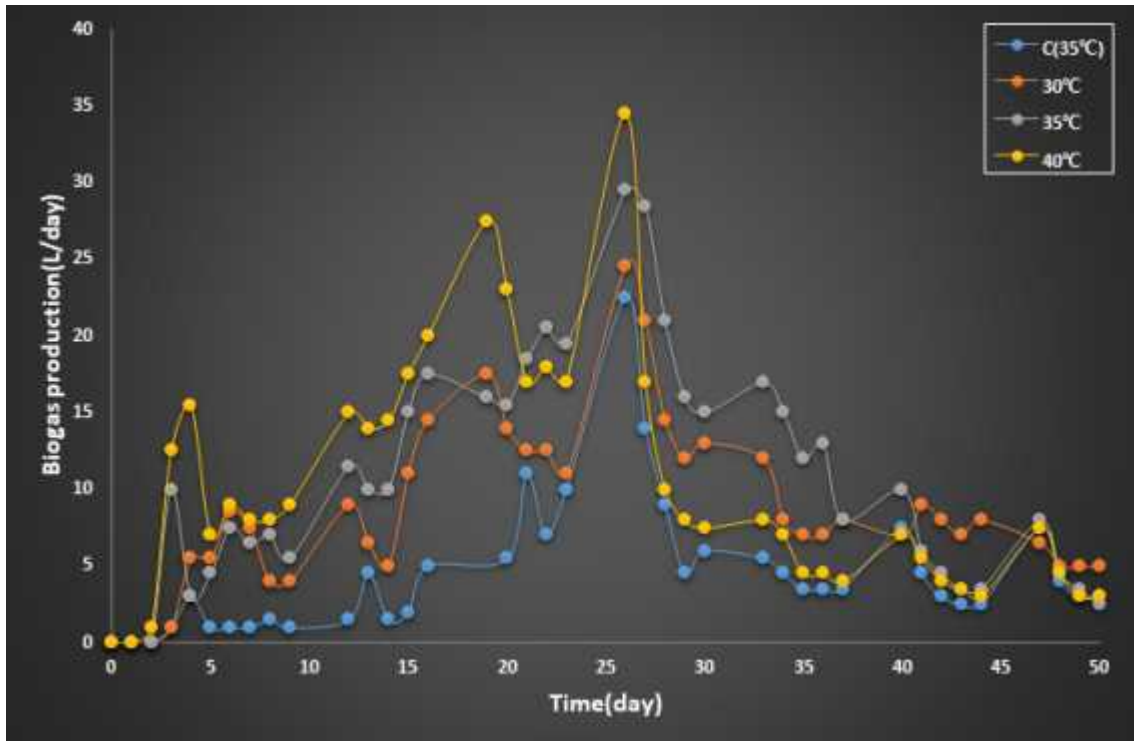


[그림 109] 실험실규모(20L) 반건식 혐기소화조

○ 초음파 전처리 후 혐기소화 온도에 따른 바이오가스 생산량 변화

- 그림 109는 초음파 전처리 장치를 이용하여 170KHz, 60분으로 전처리 수행 후 혐기소화 온도(C(무처리, 35°C), 30, 35, 40°C)에 따른 회분식 혐기소화 시험을 통한 일일 바이오가스 생산량을 나타내었음.
- 혐기소화의 온도가 증가함에 따라 시험개시 초기 및 중기의 바이오가스 생산량이 높게 나타났으며, 중후반부로 진행될수록 상대적으로 소화온도가 낮은 소화조에서의 바이오가스 생산량이 더 많은 것을 알 수 있었음.

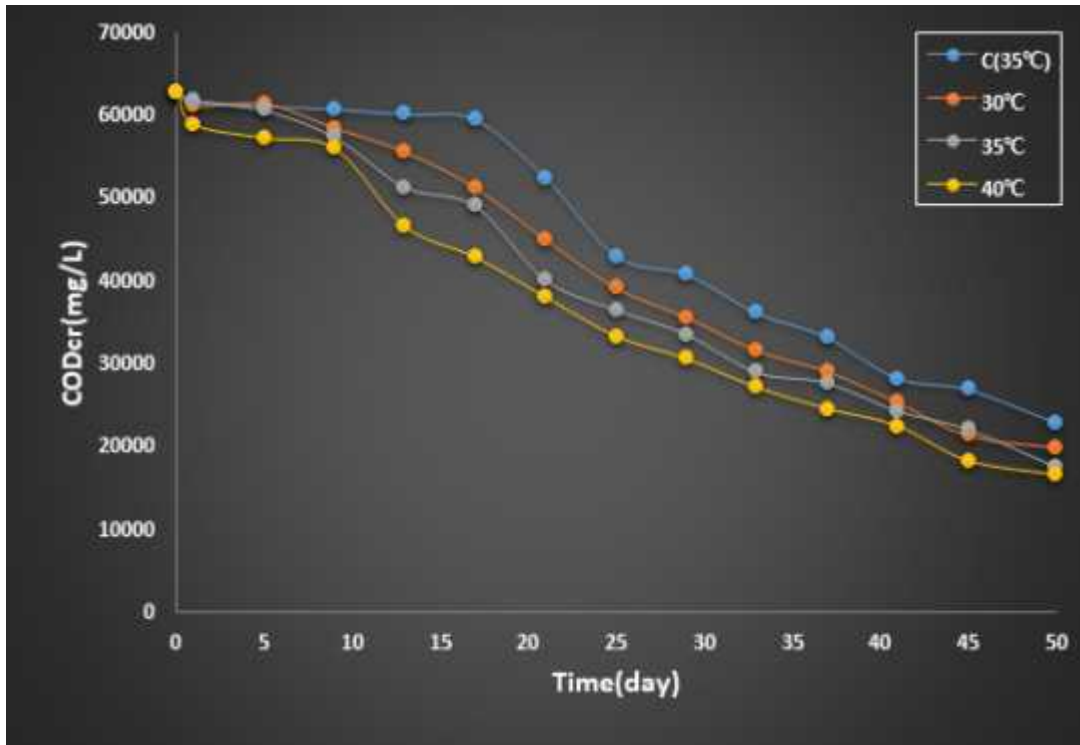
- 이러한 결과로 미루어 볼 때 온도가 높을수록 가축분뇨 내 유기물을 이용한 바이오 가스 생산이 빨리 이루어지며, 혐기소화 후반부로 진행될수록 상대적으로 많은 유기 물이 남아 있는 낮은 온도의 소화조에서 바이오가스 생산량이 증가되는 것으로 사료 됨.
- 혐기소화 기간 중 바이오가스 내 메탄가스 함량은 최고 65%로 나타났음.



[그림 110] 가축분뇨 초음파 전처리 후 혐기소화 온도에 따른 바이오가스 생산량 변화

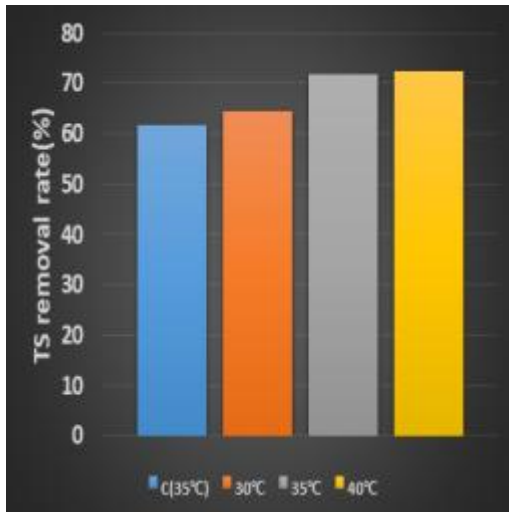
○ 초음파 전처리 후 혐기소화 온도에 따른 COD 변화

- 그림 110은 초음파 전처리 장치를 이용하여 170KHz, 60분으로 전처리 수행 후 혐기소화 온도(C(무처리), 35°C), 30, 35, 40°C)에 따른 회분식 혐기소화 시험 동안 소화액의 COD 변화를 나타내었음.

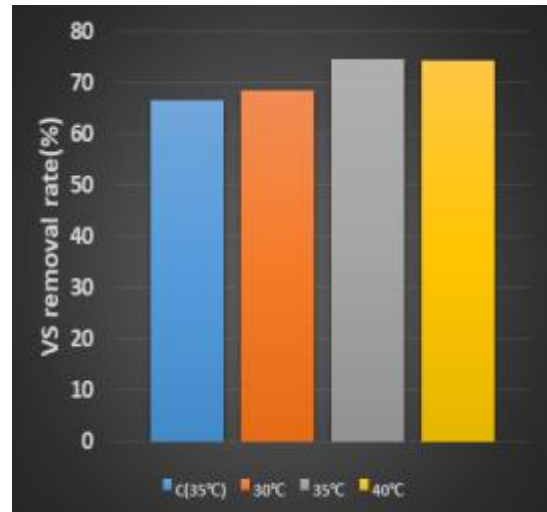


[그림 111] 가축분뇨 초음파 전처리 후 혐기소화 온도에 따른 CODcr 변화

- 30~40℃ 구간의 소화온도에서는 40℃에서 가장 빠른 COD 제거가 일어나 50일 동안의 소화기간 동안 약 73.5%의 COD가 제거되었으며, 다음으로는 35℃, 30℃, 무처리구의 순으로 각각 71.9%, 68.2%, 63.2%의 제거율을 보였음.
 - 바이오가스 생산과정과 유사하게 COD 제거양상도 온도가 높을수록 잘 분해되었으며, 전처리가 된 가축분뇨가 혐기소화시 바이오가스 및 COD 제거가 용이하였음.
- 초음파 전처리 후 혐기소화 온도에 따른 TS 및 VS 변화
- 그림 111은 초음파 전처리 장치를 이용하여 170KHz, 60분으로 전처리 수행 후 혐기소화 온도(C(무처리), 35℃), 30, 35, 40℃)에 따른 회분식 혐기소화 시험 후 소화액의 TS 및 VS 제거율을 나타내었음.



(a) TS 제거율



(b) VS 제거율

[그림 112] 가축분뇨 초음파 전처리 후 혐기소화 온도에 따른 TS 및 VS 제거 효율

- TS 및 VS 제거효율 또한 초음파 전처리 조건에서 무처리에 비해 우수하였으며, 35°C이상에서 효과적으로 제거되었음.
- 이상의 결과들로 미루어 보아 초음파 전처리는 혐기소화 공정에 효과가 있으며, 중온 소화시 효율적인 바이오가스 생산 및 유기물 제거를 위해 35°C에서 40°C정도로 소화조 온도를 유지하는 것이 좋을 것으로 판단됨.

5) 가축분뇨 전처리 후 100L/일 연속식 혐기소화조 운전

가) 가축분뇨 전처리 후 100L/일 연속식 혐기소화조 운전 방법

- 가축분뇨 전처리 후 100L/일 연속식 혐기소화를 위한 연구에 사용된 가축분뇨 전처리 장치는 그림 90과 91의 초음파 전처리장치와 기계적 파쇄 전처리장치를 사용하였으며, 전남 D군 소재 양돈농가에서 발생한 돈분슬러리와 전북 N시 소재 한우농가의 깔짚우사에서 발생한 우분을 혼합하여 바이오가스 생산 원료로 사용하였음.
- 혼합된 가축분뇨의 고형물 농도는 소화조 투입 농도 기준 약 10%로 조절하였으며 (표 51), 혐기소화를 위한 접종액은 충남 청양군 소재 가축분뇨 바이오가스 시설의 혐기소화조 소화액을 사용하였음.
- 반건식 혐기소화조의 연속식 운전을 위한 가축분뇨 전처리는 초음파 전처리 효과와 기계적 파쇄 전처리를 모두 처리하였으며, 기계적 파쇄 전처리 실험조건(초벌 파쇄기에서 멧돌 형태의 밀링분쇄기를 이용하여 90rpm으로 1차 파쇄한 가축분뇨를 미세분쇄기에 주입한 후 미세파쇄기 내 칼날을 1400rpm으로 30분 동안 회전하여 가축분뇨를 전처리 한 조건)으로 전처리 한 후, 초음파 전처리에서 바이오가스 생산이 우수한 조건인 170KHz, 60분으로 전처리한 가축분뇨 시료를 혐기소화조에 투입하였음.

<표 71> 가축분뇨 전처리 후 연속식 반건식 혐기소화에 사용된 가축분뇨 특성

	돈분슬러리	한우분	반건식혐기소화원료 (돈분슬러리, 한우분 혼합분뇨)
pH	8.75	9.18	8.91
TS(%)	1.98	32.29	10.18
VS/TS(%)	84.19	88.25	83.18
CODcr(mg/L)	18,080	160,300	60,500
TKN(%)	0.34	2.19	0.41
NH ₄ -N(mg/L)	3,034	82.2	1,566

○ 100L/일 연속식 혐기소화조 운전

- 유효용적 25L 크기의 혐기소화 반응기 4기를 이용하여 가축분뇨 3.34L/일 가축분뇨를 투입하여 약 30일의 체류시간으로 소화조를 운전하였음.
- 가축분뇨의 투입은 오전과 오후 2차례로 나누어 투입하였으며, 유효용적 25L 크기의 혐기소화 반응기 4기를 이용하여 35℃의 소화조 온도를 유지하며, 3.34L/일 가축분뇨를 투입하여 약 30일의 체류시간으로 소화조를 운전하였음.
- 반건식 혐기소화 반응기에서 발생된 바이오가스 발생량 측정은 반응기 옆에 부착된 저장조의 가스배출구에 설치된 가스유량계(W-NK-1B, SINAGAWA)를 이용하여 측정하였으며, 가스분석은 저장조의 가스를 데들러 백을 이용하여 포집한 후 GC를 이용하여 메탄함량을 분석하였음.
- 혐기소화액은 실험기간 중 주기적으로 시료를 취하여 pH, TS, VS를 수질오염 공정시험법을 통하여 분석하였으며, COD는 Cr법(DR6000, Hach)으로 분석하였으며, 바이오가스내 가스성분 분석 조건은 BMP 시험방법과 동일한 방법으로 분석하였음.

나) 가축분뇨 전처리 후 100L/일 연속식 혐기소화조 운전 결과

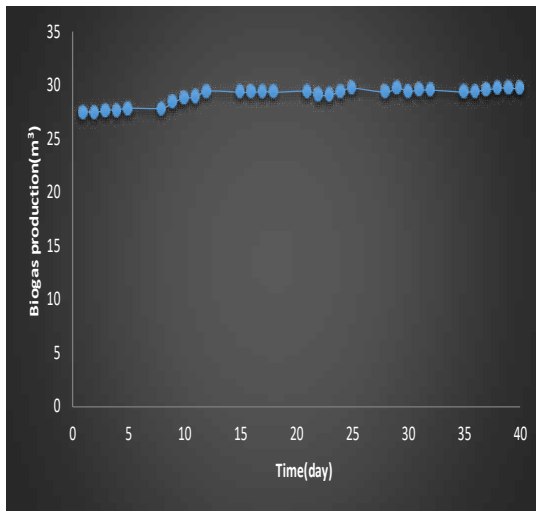
○ 100L/일 연속식 혐기소화조 운전 시 바이오가스 및 메탄 생산 결과

- 그림 112는 기계적 파쇄 전처리 실험조건(초벌 파쇄기에서 멧돌 형태의 밀링분쇄기를 이용하여 90rpm으로 1차 파쇄한 가축분뇨를 미세분쇄기에 주입한 후 미세파쇄기 내 칼날을 1400rpm으로 30분 동안 회전하여 가축분뇨를 전처리 한 조건)으로 전처리 한 후, 170KHz, 60분으로 초음파 전처리한 가축분뇨를 3.34L/일 투입하여 약 30일의 체류시간으로 혐기소화조를 운전한 결과를 나타내었음.
- 그림 112 (a)와 (b)는 기계적 파쇄와 초음파로 전처리된 가축분뇨를 혐기소화하였을 때 일일 발생하는 바이오가스와 메탄가스의 발생량을 나타낸 결과이다. 소화조가 안정화 되고 난 후 40일의 운전기간 동안 바이오가스는 27 m³ ~ 29.8 m³를 매일 생산하였으며 평균적으로 29.8 m³/d 의 바이오가스를 생산하였다. 이 때 바이오가스내 메탄 함량은 평균 59.2%이었으며, 최대 함량의 경우 65%까지 나타내었다. 메탄 가스 발생량의 경우 소화조 운전 초기인 안정화 초기단계에는 메탄 함량이 42~50%대로 낮아 생산된 바이오가스에 비해 메탄 발생량은 높지 않았으나 소화조가 완전히 안정화 된 이후에는 메탄함량이 60%이상 유지되어 평균적으로 17.3 m³/d 의 메탄

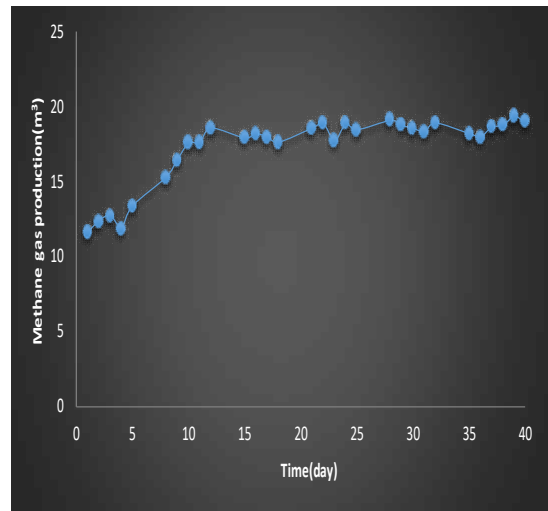
가스를 생산하였음.

○ 100L/일 연속식 혐기소화조 운전 시 혐기소화액 분석 결과

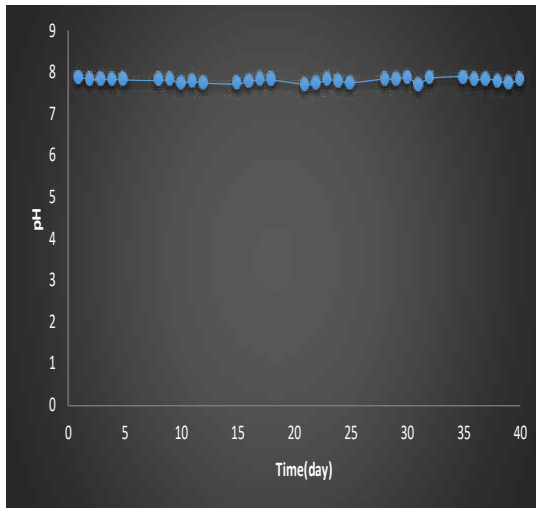
- 그림 112 (c)와 (d)는 기계적 파쇄와 초음파로 전처리된 가축분뇨를 혐기소화하였을 때 배출된 소화액의 pH와 COD 변화를 나타낸 결과이다. 혐기소화조로 배출되는 유출수의 평균 pH는 7.8정도로 큰 변화없이 안정적으로 유지되었으며, 유출수의 COD 또한 평균 8324 mg/L로 약 86.2%의 제거율로 안정적으로 유지되었음.
- 따라서 기존 돈분슬러리만을 대상으로 하는 습식소화 공정에서 가축분뇨 전처리 기술을 활용함으로써 고형물 농도 약 10%에 해당하는 우분을 포함한 돼지분뇨 슬러리의 혼합분뇨로부터 바이오가스 생산의 가능성을 확인하였으며, 향후 가축분뇨를 활용한 바이오가스 생산에 우분의 적용 가능성을 확인하였음



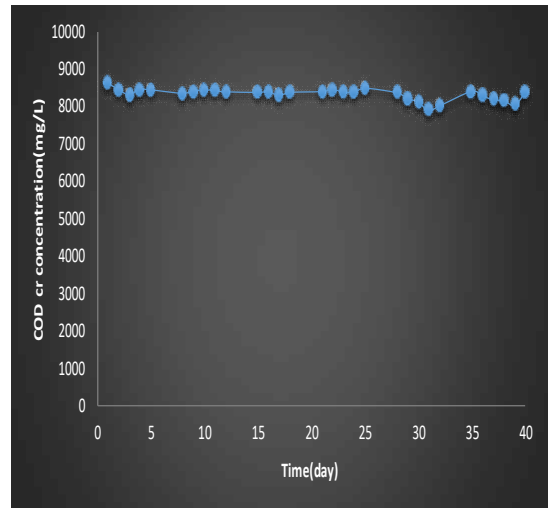
(a) 일일 바이오가스 발생량



(b) 일일 메탄가스 발생량



(c) 혐기소화조 일일 pH 변화



(d) 혐기소화조 일일 COD 변화

[그림 113] 가축분뇨 전처리 후 연속식 혐기소화조 운전 결과

(3) 공동기관((주)규원테크)

[1차년도]

1) 혐기소화 고형물 건조 시스템 개발

가) 건조하기 위한 열용량 계산

혐기소화 고형물 : 함수율 70%, 무게 1.5톤 → 건조목표 함수율15%

구분	건조전 혐기소화물	건조후 혐기소화물	비고
사진			
함수율	70%	15%	

M7 = 건조전 혐기소화물.(70%) M2 = 건조후 혐기소화물(15%) M= 함수율
건조전 혐기소화물 무게 1.5ton

$$\frac{M_7}{M+M_7} = 0.7 \qquad \frac{M_2}{M+M_2} = 0.15$$

$$M1 + M7 = 1.5$$

$$M7-M2 = 1.05 - 0.0794 = 0.9706\text{kg/h}$$

물 1kg을 증발하기 위한 증발잠열은 539kcal/kg 임으로

$$0.9706 \times 539 = 523,153 \text{ kcal/kg 필요함}$$

24시간 이내 건조하기 위해서는 523,153/ 24 =21,798kcal/h 필요함

∴ 건조기 효율 70% 가정시 31,400kcal/h의 열용량이 입열되어야 된다고 계산됨

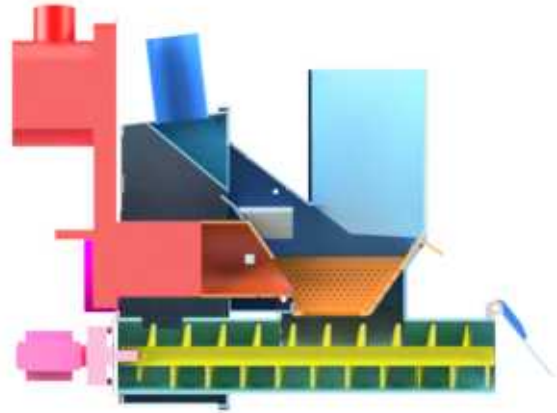
나) 축분 건조기 설계

- 건조기는 축산분뇨 축분연료 및 혐기소화물을 건조하기 위해서는 기존의 미생물발효 형태의 콤포스트를 사용하기가 힘들며, 이는 미생물의 활성화를 위해 건조물의 함수율을 맞추어서 콤포스트에 공급해야 하기 때문에 별도 건조물과 섞든지 1차 건조를 해서 넣어야 하는 번거러움과 건조열로 농사용 전기를 사용해서 하는 방법으로 전기비 상승 및 온실가스 감축에는 도움이 되지않는 조건임.
- 이에 함수율이 높은 혐기소화물을 건조할수 있는 건조기를 개발하여 성형을 하고자 함.
- 건조기는 구조상 가축분뇨 저장조와 연소부, 집진부로 나누어져 설계되었으며 아래의 구조와 같음.

제품 3d 단면도 1



제품 3d 단면도 1



제품 3d 단면도 1



제품 3d 단면도 1



축분건조 최적화설계



진동모터(스크린 배쉬망)
 > 가축분뇨 건조저장조(호퍼)



호퍼(온도 및 습도센서적용_자동토출)



축분스크류



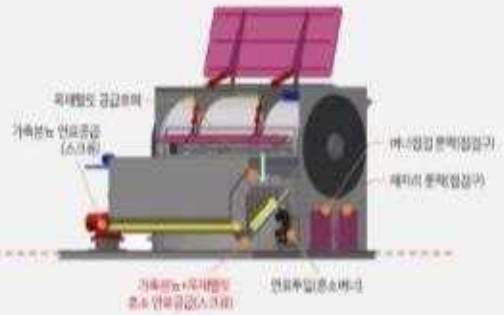
연소로 내부 스크류
 > 비산재(ASH) 자동청소장치



온풍공급(방열회수)



1



연료투입(혼소버너)

> 가축분뇨와 목재펠릿을 섞어서 연료로 사용

점검구(버너점검문짝 / 재처리문짝)



3

4

원심집진기(ID FAN)

> 배기가스, 축분연료 습공기 배출용



5

혼소버너 화격자 청소

> 화격자 재청소 자동장치

> 청소가 용이한 버너헤드 및 화염가이드 탈부착 가능



6

① 설계사양

구분		역할	제원
축분교반기		<ul style="list-style-type: none"> 축분 슬러지를 투입하여 교반하는 장치 	<ul style="list-style-type: none"> 재질 : STS 304 6.0t 사이즈 : $\Phi 1,150 \text{ mm} \times 3,120 \text{ mm}$ 체적 : 3.18 m^3 전열면적 : 14.2 m^2 관수용량 : 약 355 ℓ
버너 방식		<ul style="list-style-type: none"> 목재펠릿과 건조슬러지를 혼소하여 열원발생 장치 도가니식, 자동스크류 ASH 처리 	<ul style="list-style-type: none"> 버너 재질: STS 304 5T 화상면적 : 0.24 m^2
공기량	F.D	<ul style="list-style-type: none"> 전단에서 공기를 압입하는 부품 	<ul style="list-style-type: none"> 모델명 : KC-8215EJM-3(기름버너송풍기) 풍량 : m^3/min, 풍압: mmAq
	I.D	<ul style="list-style-type: none"> 집진후단에서 공기를 유인하는 부품 	<ul style="list-style-type: none"> TBS-S3735T(3HP) 삼상(380V/60Hz) 풍량: $3,120 \text{ m}^3/\text{min}$, 풍압: 320 mmAq
버너연료 공급 모터		<ul style="list-style-type: none"> 싸일로에서 공급된 연료를 버너로 공급하는 장치 	<ul style="list-style-type: none"> 단상(220V/60Hz) 25W 감속모터를 통한 연료공급 방식
점화장치		<ul style="list-style-type: none"> 연소전 자동착화시키는 장치 	<ul style="list-style-type: none"> 등유 오일버너: $21,000\text{kcal/h}$
ASH 재처리		<ul style="list-style-type: none"> 자동으로 연소실내부의 재를 처리하는 장치 	<ul style="list-style-type: none"> 감속모타 : 200W 삼상(380V/60Hz) 감속비 200:1 스크류 방식
전열면 청소		<ul style="list-style-type: none"> 대류전열면 재가 퇴적되는 것을 방지하는장치 	<ul style="list-style-type: none"> 수동처리 (전열면 청소구 부착) 3개소
집진방식		<ul style="list-style-type: none"> 먼지 저감을 방지하기 위해 원심식 제거 장치 	<ul style="list-style-type: none"> 30 CMM 용량의 원심식 집진장치
안전장치		<ul style="list-style-type: none"> 건조기 안전장치 	<ol style="list-style-type: none"> 비점화시안전장치 : CDS 화염안전장치 역화방지장치 : 드롭슈터, 바이메탈온도 센서 교반기과열안전장치 : 동체내부 과열방지 과부하방지 : 교반기- 인버터 적용 ID팬 - 인버터 적용

② 실제 제작한 제품 테스트 사진

<p>정면사진</p>	<p>후면사진</p>
	
<p>좌측면</p>	<p>우측면</p>
	
<p>버너사진</p>	<p>교반기 내부 사진</p>
	



○ 건조된 건조물 분석 결과

구분	테스트 결과	비고
함수율	15.8%	
ash	13.7%	
저위 발열량/고위 발열량	3240/3530	kcal/kg
c	50.2	
H	4.3	
O	24.43	
N	16.3	
S	0.68	

○ 이천 혐기소화물 탈수 케익 건조물 연료 공인시험 결과



REPORT OF ANALYSIS

REPORT NO. : KR201-0019584 DATE : Nov. 24, 2021
 RECEIPT NO. : EE21-11-784 Page(1)/(1)Pages
 CLIENT : KYUWONTECH. CO., LTD.
 95, Songnaegongdan-gil, Namsan-myeon, Gyeongsan-si, Gyeongsangbuk-do, Korea
 DESCRIPTION OF GOODS : 원분슬러지
 SOURCE OF SAMPLE : Submitted from KYUWONTECH. CO., LTD.
 DATE OF SAMPLE RECEIPT : Nov. 19, 2021
 LOCATION OF TEST : Permanent Testing Lab On Site Testing
 (Address : 34, Yongam-gil, Chongryang-eup, Ulju-gun, Ulsan, Korea)
 PERIOD OF ANALYSIS : Nov. 19, 2021 ~ Nov. 24, 2021

TEST ITEM	UNIT	TEST RESULT	TEST METHOD
Moisture (As received basis)	mass %	15.8	Notification No.2020-219 by Ministry of Environment (10.27.2020.)
Volatile matter (As received basis)	mass %	54.7	
Ash (As received basis)	mass %	13.7	
Carbon (Dry basis)	mass %	50.2	
Hydrogen (Dry basis)	mass %	4.3	
Nitrogen (Dry basis)	mass %	3.1	
Sulfur (Dry basis)	mass %	0.68	
Ash (Dry basis)	mass %	16.3	
Gross calorific value (As received basis)	kcal/kg	3 530	
Net calorific value (As received basis)	kcal/kg	3 240	
Fixed carbon (As received basis)	mass %	15.8	
Oxygen (Dry basis)	mass %	24.43	

- END OF REPORT -

Except where explicitly agreed in writing, all work and services performed by Intertek is subject to our standard Terms and Conditions. Intertek's responsibility and liability are limited to the Terms and Conditions which can be obtained at the reverse side of this page or at <http://www.intertek.com/Intertek/Download.aspx?ItemID=1149> for English and <http://www.intertek.com/Intertek/Download.aspx?ItemID=1147> for Korean. This report is made solely on the basis of your instructions and/or information and materials supplied by you and provided as accurately as the tested sample(s) are truly representative of the sample source. The report is not intended to be a recommendation for any particular course of action, you are responsible for acting on your own on the basis of the report results. Intertek is under no obligation to refer to or repeat any data or circumstances which are outside the specific instructions received and accepts no responsibility to any parties whatsoever, following the issue of the report, for any matters arising outside the agreed scope of the work. This report does not discharge or release you from your legal obligations and duties to any other person. You are the only one authorized to permit copying or distribution of this report (and then only in its entirety). Ask each third party to whom this report may be circulated only on the consent of the report user or their own risk.

Tested by Deok Woo Kim



Technical Manager, Eung Yong Lee

This Report of Analysis is not related to the scope of Korea Laboratory accreditation scheme.

Intertek Kimsco Co., Ltd. Ulsan Testing Center.
 34, Yongam-gil, Chongryang-eup, Ulju-gun, Ulsan, Korea
 Tel +82 52 257 6752, Fax +82 52 276 6792
 www.intertek.com, Email cbakorulsanlab@intertek.com

ITC-QP-Form 17-03 Rev.No.00

2019.10.15.



※ You can verify the forgery and authenticity by the barcode at the end of this document.

○ 이천 혐기소화물 탈수 케익 건조물 물성치

pH	D.W	TS	VS	FS	TKN	NH ₄ ⁺ -N
	%	mg/L				
9.15	71.76	282,439	259,387	23,052	8,204	3,662
9.3	82.03	179,702	162,466	17,236	7,059	3,655

③ 돈분 혐기성 소화물 펠릿 성형 제조 시스템

○ 시간당 200kg/h 이상 돈분 혐기성 소화물 펠릿 성형기

8mm 성형 다이 와 롤러



성형 시스템 설치 사진



돈분 혐기성 소화물 건조상태

펠릿 성형제품



다) 축분전용보일러 설계/개발

○ 돈분 혐기소화 펠릿을 연소할수 있는 보일러 시스템 설계/구축 및 실증시스템 설계인
자 도출

- 정격용량 : 200kWth (172,000kcal/h 보일러 시스템 구축)
- 온수보일러 효율 85%이상
- 연료소모량 : 70kg/h 이하
- 연료 발열량 : 3,000kcal/kg 이상

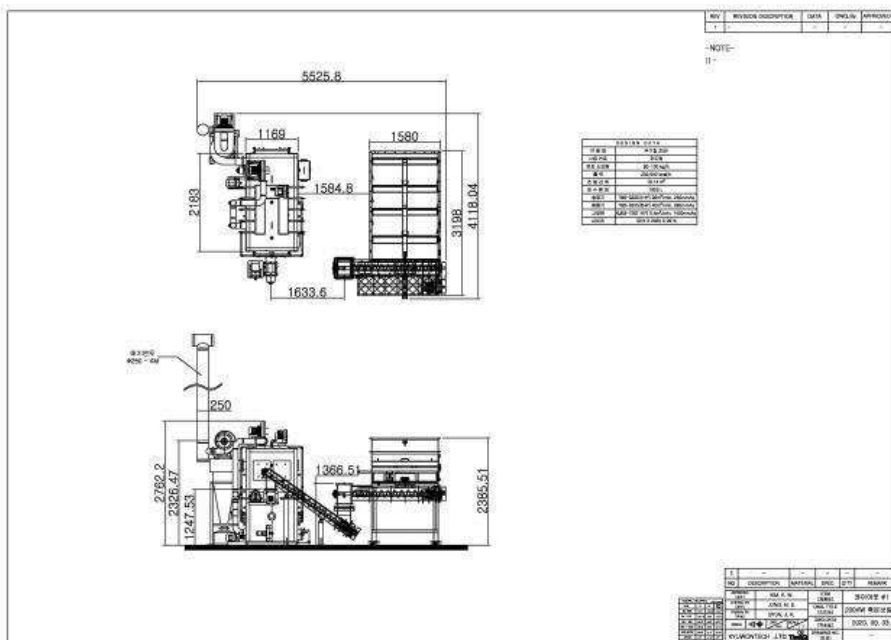
○ 무빙그레이트 화격자 시스템 설계

- 재함량이 10%내외로 많은 고회분 고회연료의 경우 무빙그레이트 방식으로 설계하여
BOTTOM ash 처리가 용이하도록 설계, 제작
- 수냉식 내화 연소실 설계
- NI -CR 합금 주물 그레이트 설계
- 고온공기 공급을 위한 열전달 구조 설계
- 1,2,3차 공기비에 따른 연소특성 분석 및 테스트

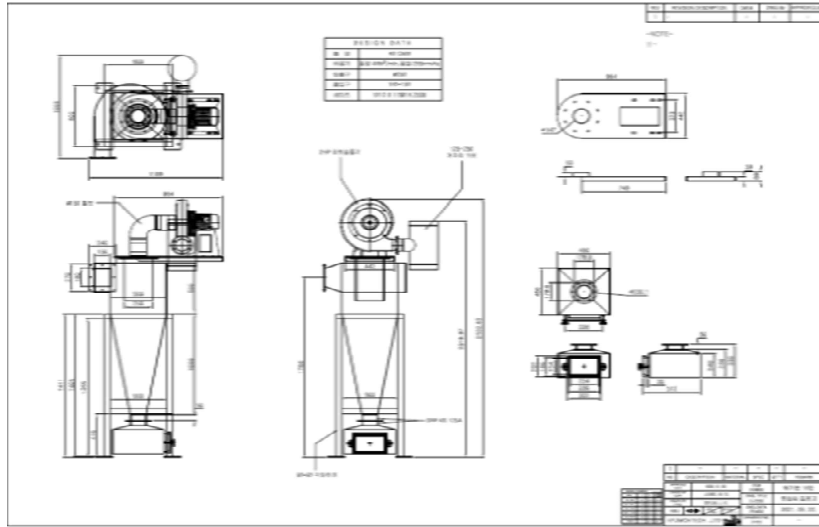
○ 높은 점화온도를 이용한 완전 연소 유도 및 초기점화기술개발

- 초기 점화를 원활히 하기 위해 전기히터 점화보다는 기름점화방식을 적용하여 초기
점화 실패를 줄임
- 점화이후의 완전 연소를 위해 연소실 내부는 내화조로 설계하고 반전식으로 화염을
구성하여 화염온도를 850도 이상 유지하여 완전연소되도록 설계

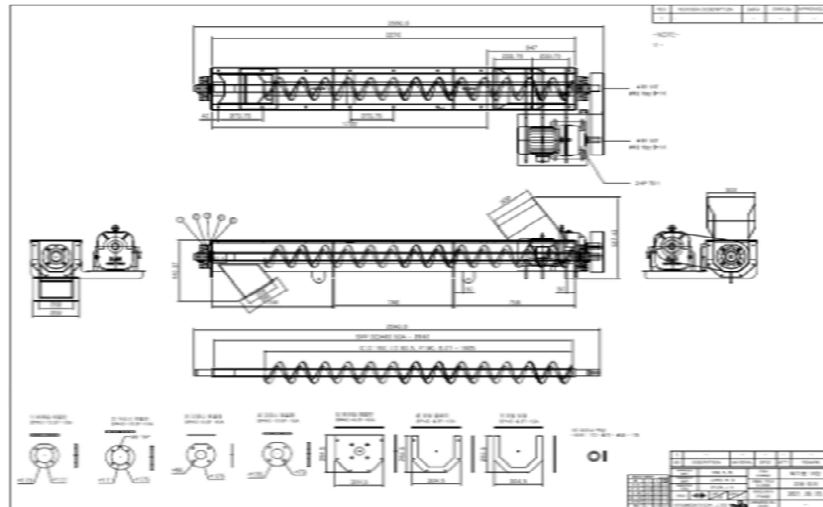
○ 보일러 레이아웃(제품)



○ 원심식 집진기








○ 이송스크류



① 보일러 제품 사진

<p>보일러 + 저장조</p>	<p>보일러 정면 사진</p>
	
<p>후면 감시창 -연소중 / 집진기</p>	<p>재 박스</p>
	
<p>화격자 청소장치</p>	<p>기름 점화버너</p>
	
<p>1차 공기/2차공기</p>	<p>연소실 온도센서</p>
	

<p>연소사진</p>	<p>연소분석 및 온도타점</p>
	
<p>돈분연료사진</p>	<p>연료무게 로드셀적용</p>
	
<p>연소실 내부 발생 재</p>	
	

② 보일러 설계사양

구분		역할	제원
동체(열교환기)		<ul style="list-style-type: none"> 버너에서의 열원을 열교환하는 핵심 부품, 보일러 효율과 관계함 	<ul style="list-style-type: none"> 재질 : 화실,외피등 stph 6.0, 6.0t 연관 spp 50A 사이즈 : 1850*3040*2240 연소실실 체적: 0.89 m³ 전열면적: 18.14m² 관수용량: 1655ℓ 열흐름 : 횡형 반전식 3pass 방식
버너 방식		<ul style="list-style-type: none"> 돈분협기성 소화물 펠릿 을 연소하는 핵심부품 자동점화, 이송장치, 송풍기, 화염감지장치등을 포함함 	<ul style="list-style-type: none"> 무빙그레이트 화격자형 5단 방식, 1,3,5단고정, 2,4단이동화격자 링크캠 사양 : stroke:200mm (90W 모터 감속비 400:1) 화격자 재질 : 주물 화격자 8.0t 내화 케스타블 재질 : HATC-180 화상면적 : 0.547m²
공기량	FD(1차)	<ul style="list-style-type: none"> 버너 하부 1차 연소 공기를 압입하는 부품 	<ul style="list-style-type: none"> TBS-3235(1HP) 1개 삼상(380V/60Hz) 풍량 :26m³/min, 풍압:265mmAq
	FD(고압)	<ul style="list-style-type: none"> 연소로 측면에서 화염 측면으로 2차 고압 연소공기를 압입하는 부품 	<ul style="list-style-type: none"> KJB3-750(1HP) 1개 삼상(380V/60Hz) 풍량 :3.4m³/min, 풍압:1400mmAq
	I.D	<ul style="list-style-type: none"> 집진후단에서 공기를 유인하는 부품 	<ul style="list-style-type: none"> TBS-33245T(2HP) 삼상(380V/60Hz) 풍량: 40m³/min, 풍압: 285mmAq
버너수평연료 공급 모터		<ul style="list-style-type: none"> 싸일로에서 공급된 연료를 버너로 공급하는 장치 	<ul style="list-style-type: none"> 1마력 60: 1 삼상(380V/60Hz) 감속모타를 통한 연료공급 방식
점화장치		<ul style="list-style-type: none"> 연소전 자동착화시키는 장치 	<ul style="list-style-type: none"> 기름버너(등유) : 17,000 kcal/h 1개
ASH 재처리		<ul style="list-style-type: none"> 자동으로 연소실내부의 재를 처리하는 장치 	<ul style="list-style-type: none"> 감속모타 : 0.5HP 삼상(380V/60Hz) 감속비 100:1 (체인 스프로킷 방식) 스크류 방식
전열면 청소		<ul style="list-style-type: none"> 수동청소 	
집진방식		<ul style="list-style-type: none"> 먼지 저감을 방지하기 위해 원심식 제거 장치 	<ul style="list-style-type: none"> 40CMM 용량의 원심식 집진장치
안전장치		<ul style="list-style-type: none"> 보일러의 안전장치 	<ol style="list-style-type: none"> 비점화시안전장치 : CDS 화염안전장치 연료공급모터 과부하 : EOCR 과부하 감지 배풍기 모터 과부하 : 인버터제어 역화방지장치 : 드롭슈터 동체과열안전장치 : 동체내부 온도센서 연료막힘감지: 모터 EOCR 과부하 감지

③ 보일러 성능시험

○ 연료소비량 시험

성능 시험은 KS B 8901 2015 기준에 따라 자체 성능시험을 진행함.

a) 시험조건 : 보일러의 상태는 보일러에 점화한 후 연료 소비량이 가장 많은 상태로 함.

b) 측정방법 : 보일러에 점화 후 연소가 안정되었을 때를 시험 개시 시간으로 하고 시험 개시 시간과 시험 종료 시간의 연료저장장치 또는 연료저장장치를 포함한 기기의 무게를 측정함. 다만, 시험 전 무게를 측정하기 전에 연료저장장치에 연료를 1/2 이상 채운 후 무게 변화율을 측정하고 2회 측정 시에도 동일한 방법으로 측정함. 시험은 30분 이상 연소하여 그때의 무게를 구하고, 이 측정을 2회 이상 반복하여 연속 측정된 값의 차가 1.5% 이하가 되었을 때의 산술 평균값을 구하여 연료 소비량을 산출함.

① 연료 소비량을 다음 식으로 산출함.

$$l_s = \frac{A - B}{t \times 1000}$$

여기에서

IS : 실측 연료 소비량(kg/h)

A : 시험 개시 시의 무게(g)

B : 시험 종료 시의 무게(g)

t : 시험 시간(h)

② ①의 실측 연료 소비량으로부터 표시 연료 소비량과의 차를 다음 식으로 산출함.

$$\Delta l_s = \frac{l_s - l_s O}{l_s O} \times 100$$

여기에서

Δl_s : 표시 값과 실측 값의 차(%)

IS : 실측 연료 소비량(kg/h)

ISO : 표시 연료 소비량(kg/h)

○ 연료 소비량 시험



○ 출력시험

a) 시험시간 : 시험시간은 연소를 시작하여 기기가 열적평형상태가 얻어질 때 까지 적어도 2시간 이상 연소 후 난방출구온도 및 환수완도 차이가 일정한 상태에 도달하였을 때부터 측정을 실시함. 측정은 30분 이상 2회 측정하여 평균값을 사용함. 다만 각각에 대하여 측정 시 계속 또는 1분을 초과하지 않는 주기로 난방공급 및 환수 온도와 난방 공급 및 환수온도와 공급수량을 측정하여 평균값을 산출함.

b) 시험조건

① 시험 조건은 그림3 또는 이와 동등한 장치로 하여 제조자에 의해 주어진 설정상태에서 연료 소비량이 가장 많은 사용 상태로 하고, 난방 출구 온도는 $(80 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ 로 연속하여 얻어질 수 있도록 하고, 난방 환수구 온도는 난방 출구 온도보다 15K~20K 낮게 조절함.

② 난방 배관 내의 수압은 대기 차단식의 경우 100kPa(제조자가 지정하는 사용 수압이 이보다 높을 경우는 그 지정하는 압력)의 수압으로 흐르게 하고, 대기 개방식의 경우 시스템에 물을 채운 상태에서 시험한다. 다만, 난방·온수 겸용에는 온수 공급을 중지하여야 함.

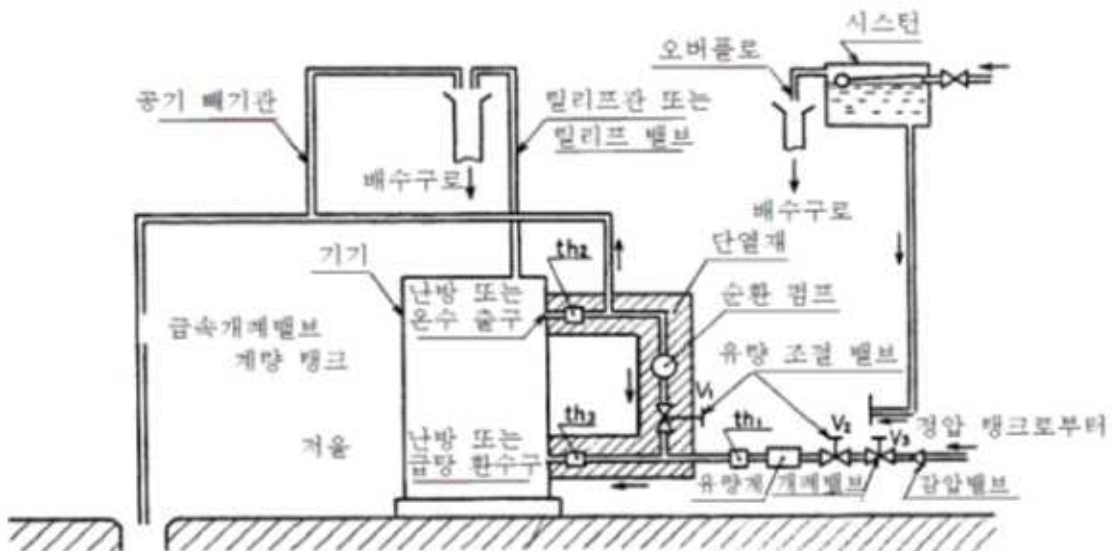
c) 시험방법

① 시험방법은 조절 밸브 V1 및 V2를 열고 순환 펌프를 연속 운전하면서 조절 밸브 V2를 조절하여 난방 환수구와 난방 출구 온도를 조절하고, 안정된 때부터 시험을 실시함.

② 유량(Gh)은 그림 3과 같이 유량계법을 사용하여 측정함.

③ 급수 방법은 그림 3과 같이 시스템 또는 정압 탱크의 어느 것을 사용하여도 됨.

④ 그림 3의 단열 부분은 충분히 단열시키든가 또는 단열성이 풍부한 배관을 사용하여 가능한 방열이 적어야 함.



[그림 114] 난방출력 및 온수출력 시험장치(유량계법) 대기 차단식

- 효율시험

a) 시험 조건 : 시험 조건은 난방출력 시험의 a), b), c)에 따름.

b) 계산식 : 난방효율은 다음 식으로 산출함.

$$\eta = \frac{H \times 3600}{l_s \times H_h} \times 100$$

여기에서

η : 난방효율(%)

H : 난방출력(kW)

Hh : 연료의 총발열량(KJ/kg)

ls : 연료 소비량(kg/h)

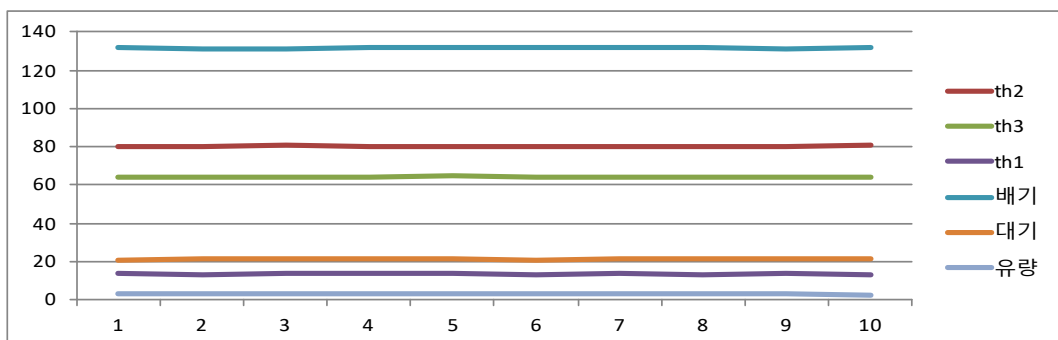
비고 1 연료 소비량의 측정은 연료 소비량 시험에 규정하는 방법에 따라 산출함,

비고 2 열효율 시험은 같은 조건에서 2회 이상 실시하여 연속 2회 열효율 값의 차가 2회 평균값의 5% 이하가 되었을 때, 이 산출 평균값을 가지고 규정하는 열효율의 값으로 함.

○ 보일러 성능시험 결과

- 시험테이타(1회 시험)

시간 (분)	연료 저량(kg)	보일러 출수 TH2 (°C)	보일러 환수 TH3 (°C)	보일러 급수 TH1 (°C)	배기 온도 (°C)	대기 온도 (°C)	유량 (m3/h)	출력 (kcal/h)
0	1524	80.1	64.5	13.5	131.1	21.1	3.15	209,790
10	1513.7	80.2	64.1	13.5	131.2	21.2	3.17	211,439
20	1503.4	80.2	64.3	13.5	131.2	21.3	3.5	233,450
30	1493.1	80.4	64.4	13.5	131.3	21.1	3.16	211,404
40	1482.8	80.4	64.1	13.5	131.3	21.2	3.15	210,735
50	1472.5	80.5	64.3	13.5	131.4	21.1	3.14	210,380
60	1462.2	80.4	64.2	13.5	131.2	21.2	3.16	211,404
70	1451.9	80.4	64.5	13.5	131.3	21.1	3.15	210,735
80	1441.6	80.3	64.1	13.5	131.4	21.1	3.16	211,088
90	1431.3	80.2	64.4	13.5	131.2	21.2	3.14	209,438
100	1421	80.1	63.9	13.5	131.3	21.3	3.14	209,124
110	1410.7	80.4	63.7	13.5	131.4	21.3	3.16	211,404
120	1400.4	80.5	64.1	13.5	131.3	21.2	3.16	211,720
평균	123.6	80.3	64.2	13.5	131.3	21.2	3.18	212,470.1

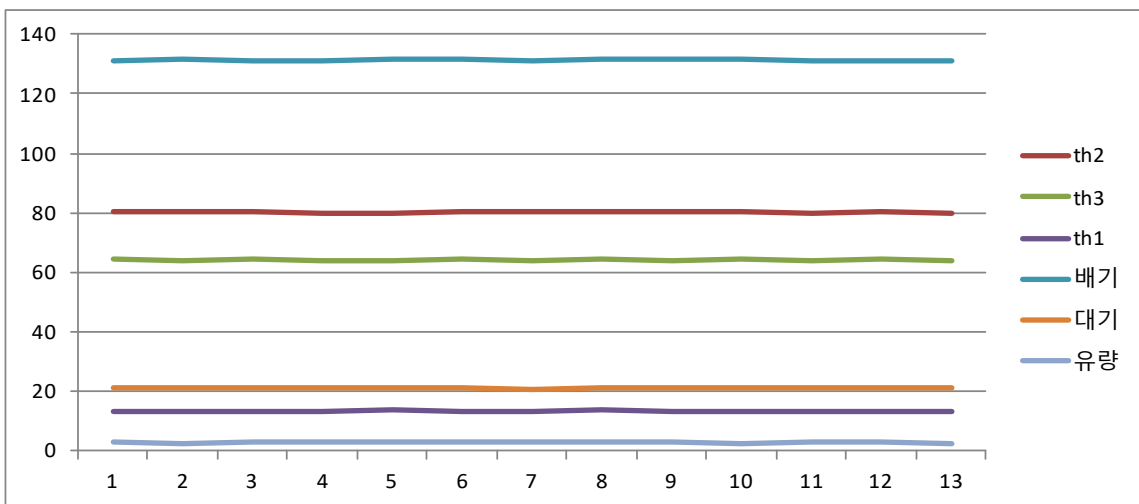


- 보일러 출력 : (열교환기 입구-열교환기 출구)x유량(ℓ) =
 $(80.3-13.5) \times 3.18 \times 1000 = 212,424 \text{ kcal/h} = 247.0 \text{ kW}$

- 효율 : 보일러 출력 / (연료 소모량 x 고위발열량) = $212,424 / (75.3 \times 3240) = 87.0\%$

○ 2회 측정 데이터

시간 (분)	연료 저울(KG)	보일러 출수 TH2 (°C)	보일러 환수 TH3 (°C)	보일러 급수 TH1 (°C)	배기 온도 (°C)	대기 온도(°C)	유량 (m3/h)	출력 (kcal/h)
0	1400.4	80.3	64.5	13.5	131.1	21.1	3.15	210,420
10	1390	80.2	64.1	13.5	131.5	21.1	3.14	209,438
20	1379.7	80.3	64.3	13.4	131.2	21.2	3.16	211,404
30	1369.5	79.9	64.1	13.5	131.3	21.1	3.17	210,488
40	1359.1	80.1	64.1	13.6	131.6	21.1	3.15	209,475
50	1348.8	80.5	64.7	13.5	131.4	21.1	3.16	211,720
60	1338.5	80.2	64.2	13.5	131.2	21	3.16	210,772
70	1328.2	80.2	64.3	13.6	131.7	21.1	3.17	211,122
80	1317.9	80.3	64.1	13.5	131.4	21.5	3.15	210,420
90	1307.4	80.5	64.4	13.4	131.6	21.2	3.14	210,694
100	1296.9	80	63.9	13.3	131.3	21.2	3.15	210,105
110	1286.5	80.4	64.3	13.5	131.2	21.2	3.16	211,404
120	1276.3	79.7	64.2	13.5	131.3	21.2	3.14	207,868
평균	124.1	80.2	64.2	13.5	131.4	21.2	3.15	210,410.0



- 보일러 출력 : (열교환기 입구-열교환기 출구)x유량(m3) =
 $(80.2-13.5) \times 3.15 \times 1000 = 210,105 \text{ kcal/h} = 244.3 \text{ kW}$

- 효율 : 보일러 출력 / (연료 소모량 x 저위발열량) = $210,105 / (73.6 \times 3240) = 88.1\%$

○ 평균측정 최종 값

구분	연료소비량(kg/h)	출력(kW)	효율(%)	비고
1회	75.3	247.0	87.0	
2회	73.6	244.3	88.1	
평균	74.45	245.65	87.55	

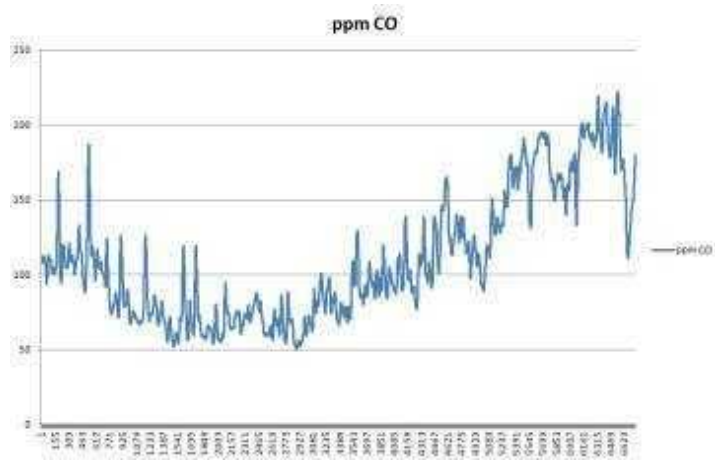
○ 연소 측정 평균 데이터



O₂ 평균 : 11.08%



CO₂ 평균 : 9.58%



CO 평균 : 109.56ppm 환산시 118mg/m3

[2차년도]

1) 축분건조기 건조성능 검증

- 축분건조 1호기 현장설치를 통한 내구성 및 건조성능 검증
 - 설치장소 : 경기도 화성시 우정읍 호곡리 272-4 아침목장
 - 면적 : 2000 m², 젖소 100두

설치현장



제품 설치



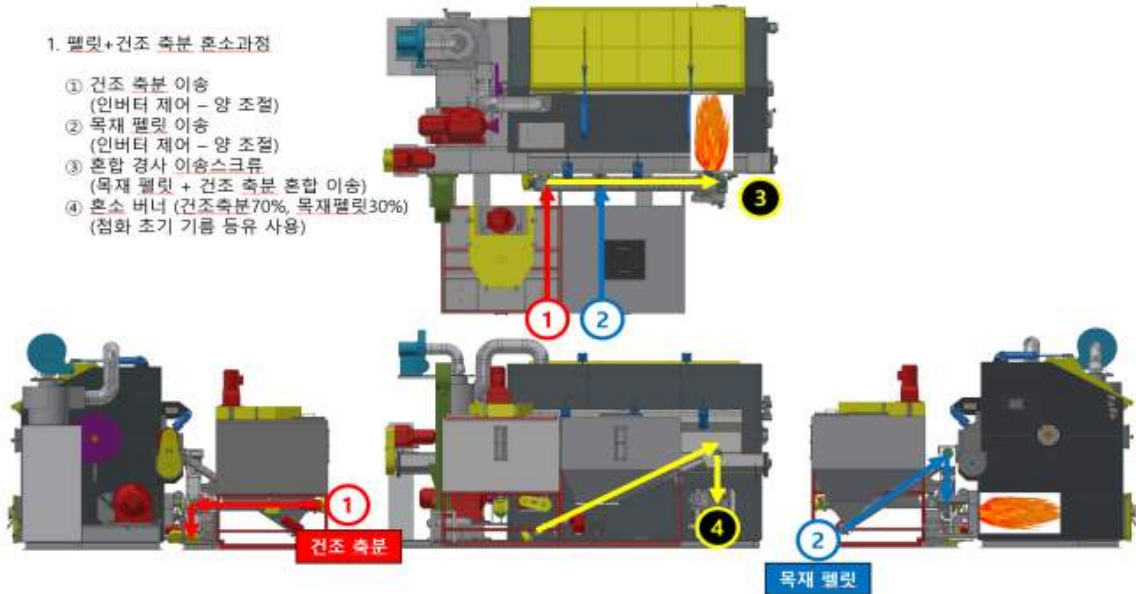
2) 축분건조 2호기 설계

- 축분배출시 배출되는 먼지 및 원활한 배출을 위해 밀폐형 스크류타입으로 변경
- 연료 혼합호퍼가 적어서 건조물을 전체 적재하기가 힘들어서 목재펠릿과 축분펠릿을 두 개로 나누고 축분펠릿은 별도 톤백으로 받을수 있도록 설계 변경
- 축분펠릿과 목재펠릿 혼소를 위한 별도 혼합이송장치 설치
- 혼합연료를 연소할수 있는 버너 구조 개선 및 축분 패들 내구성 개선을 위한 패들 개선

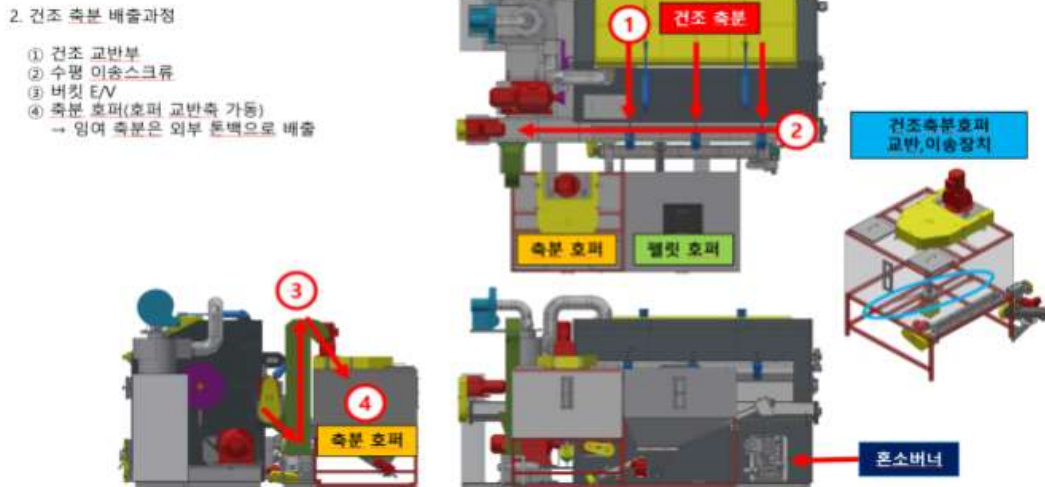
가) 3D 모델링

3D 모델링 - ISO뷰	
	
3D 모델링 - ISO뷰	우측면
	
버너 3D 모델링 - 단면뷰	교반축 3D 모델링 - ISO뷰
	

나) 축분 혼소 설명



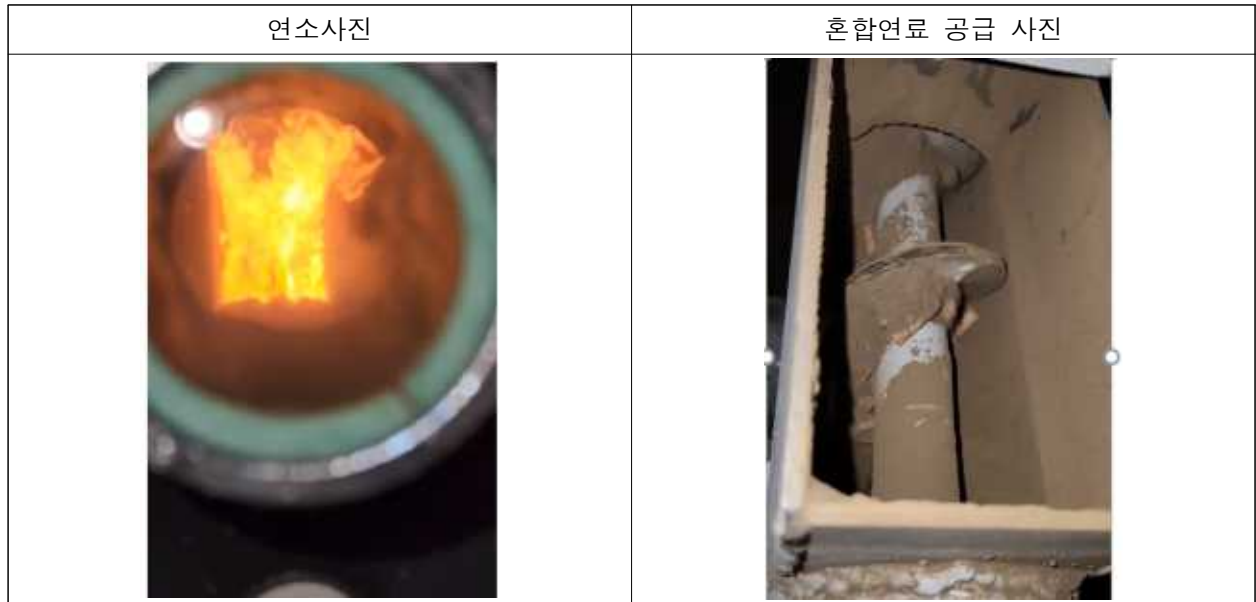
○ 축분 건조물 배출 설명



○ 제어판넬 터치설정 화면

버너 화격자 청소 및 팬속도설정	연료공급량 설정화면	메인 설정화면

○ 연소사진 및 혼합 연료 투입사진



다) 제품 세부 사양

구분	역할	제원
축분교반기	<ul style="list-style-type: none"> 축분 슬러지를 투입하여 교반하는 장치 	<ul style="list-style-type: none"> 재질 : STS 304 6.0t 사이즈 : $\Phi 1,462 \text{ mm} \times 3,048 \text{ mm}$ 체적 : 5.07 m^3 전열면적 : 10.3 m^2 관수용량 : 약 457 l
버너 방식	<ul style="list-style-type: none"> 목재펠릿과 건조슬러지를 혼소하여 열원발생 장치 화격자 무빙그레이트 방식, 자동 ASH 처리 	<ul style="list-style-type: none"> 버너 재질: STS 304 5T 화상면적 : 0.103 m^2
공기량	F.D	<ul style="list-style-type: none"> 모델명 : KC-8215EJM-3(기름버너송풍기) 풍량 : m^3/min, 풍압: mmAq
	I.D	<ul style="list-style-type: none"> TBS-S3245T(2HP) 삼성(380V/60Hz) 풍량: $2,400 \text{ m}^3/\text{min}$, 풍압: 285 mmAq
버너연료 공급 모터	<ul style="list-style-type: none"> 버너에서 화실까지 연료를 이송시키는 장치 	<ul style="list-style-type: none"> 삼성(380V/60Hz) 0.4kW 모터를 사용하는 스크류 연료공급 방식
호퍼연료 공급 모터	<ul style="list-style-type: none"> 호퍼에서 버너까지 연료를 이송시키는 장치 	<ul style="list-style-type: none"> 삼성(380V/60Hz) 0.4kW 모터를 사용하는 스크류 연료공급 방식
축분호퍼 연료 브레이커 모터	<ul style="list-style-type: none"> 축분 응고를 막기 위한 장치 	<ul style="list-style-type: none"> 삼성(380V/60Hz) 2.2kW 모터를 사용하는 브레이커 회전방식
점화장치	<ul style="list-style-type: none"> 연소 전 자동 착화시키는 장치 	<ul style="list-style-type: none"> 등유 오일버너: $21,000 \text{ kcal/h}$
전열면 청소	<ul style="list-style-type: none"> 대류전열면 재가 퇴적되는 것을 방지하는 장치 	<ul style="list-style-type: none"> 수동처리(전열면 청소구 부착) 4개소

구분	역할	제원
집진방식	◦먼지 저감을 위해 원심식 제거 장치	◦40CMM 용량의 원심식 집진장치
안전장치	◦ 건조기 안전장치	◦비점화시안전장치 : CDS 화염안전장치 ◦역화방지장치 : 드롭슈터 바이메탈온도센서 ◦교반기과열안전장치 : 동체내부 과열방지 ◦과부하방지 : 교반축 모터 EOCR 적용 ID FAN 인버터 적용 ◦ICT 모니터링 시스템 - 교반축 모터, ID FAN 정상가동 소비전력 모니터링 - 각 부위별 온도센서 온도값 모니터링

라) 축분건조 1호기, 2호기 사양 비교

구분	1호기	2호기	변경 내용
건조부 규격	◦Φ1,150mm * 3,120 mm	◦Φ1,462mm * 3,048mm	◦용량 증대
건조부 용량	◦3m³	◦5m³	◦용량 증대
1회 투입량(부피)	◦약 2m³/회	◦약 3m³/회	◦건조 용량 증대
교반축 모터	◦5.7kW(7.5HP)	◦7.5kW(10.0HP)	◦건조 용량 증대
ID FAN	◦2.3kW(3.0HP)	◦1.5kW(2.0HP)	◦최적화
버너 재처리 스크류 모터	◦15W	◦삭제	◦버너 타입 변경
투입, 배출 실린더	◦AIR Φ80, Φ63	◦AIR Φ100, Φ100	◦용량 증대에 따른 사양 증대
호퍼 연료 스크류 모터	◦0.75kW(1.0HP) - 1EA	◦0.37kW(0.5HP) - 3EA	◦호퍼 타입 변경
건조 축분 배출 스크류 모터	◦없음	◦2.2kW(3.0HP)	◦배출 구조 변경
버킷 엘리베이터	◦없음	◦0.37kW(0.5HP)	◦배출 구조 변경

○ 축분건조 1호기, 2호기 사양변경 상세내용

- 1회 건조용량이 작아 실용성 문제 발생.
- 건조용량 증대에 따른 축분 건조기 크기와 구조, 전열면적, 버너 등 변경

- 목재펠릿 호퍼, 건조축분 호퍼 연료 공급 시스템 변경(투입 비율 조정 가능)
- 교반축 구조 및 제작방법 변경(블레이드 조립타입 → 용접타입 : 내구성 증대)

마) ICT 모니터링 시스템 적용

- 외부 설치전 시험실에서 축분건조 진행시 NH3, TVOC, 각종 온도 부위 자동 측정하여 모니터링할수 있도록 시스템 구비하여 테스트 진행

ICT 모니터링 - 메인 모듈	소비전력 측정 장치-판넬 적용	대기온도, 습도, 암모니아(NH ₃), TVOC - 측정 센서
		
습공기 온도 - 센서 모듈	화실 온도, 역화 온도 - 센서 모듈	배기가스 온도, 온수 온도 - 센서 모듈
		

<p>화실 온도센서 - 건조기 화실 옆면 적용</p>	<p>역화 온도센서 - 버너 수평 스크류 적용</p>																											
																												
<p>습공기 온도센서 - 습공기 배출 덕트 적용</p>	<p>온수 온도센서 - 팽창탱크 적용</p>																											
																												
<p>배기가스 온도센서 - 배기가스 덕트 적용</p>	<p>ICT 모니터링 화면 - 1</p>																											
	<p>[규원테크] 관리 시스템</p> <p>현재 측정값 - 합체</p> <table border="1" data-bbox="962 1529 1241 1659"> <thead> <tr> <th>센서명</th> <th>현재값(유효: 그래프)</th> <th>알림발생 시간</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>온도</td> <td>22.54 °C</td> <td></td> </tr> <tr> <td>습도</td> <td>23.44 %</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <p>현재 측정값 - 규원</p> <table border="1" data-bbox="962 1704 1241 1966"> <thead> <tr> <th>센서명</th> <th>현재값(유효: 그래프)</th> <th>알림발생 시간</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>온도</td> <td>10.64 °C</td> <td></td> </tr> <tr> <td>습도</td> <td>26.4 %</td> <td></td> </tr> <tr> <td>암모니아</td> <td>0.1 ppm</td> <td></td> </tr> <tr> <td>TVOC</td> <td>201 ppm</td> <td></td> </tr> <tr> <td>이산화탄소</td> <td>424 ppm</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	센서명	현재값(유효: 그래프)	알림발생 시간	온도	22.54 °C		습도	23.44 %		센서명	현재값(유효: 그래프)	알림발생 시간	온도	10.64 °C		습도	26.4 %		암모니아	0.1 ppm		TVOC	201 ppm		이산화탄소	424 ppm	
센서명	현재값(유효: 그래프)	알림발생 시간																										
온도	22.54 °C																											
습도	23.44 %																											
센서명	현재값(유효: 그래프)	알림발생 시간																										
온도	10.64 °C																											
습도	26.4 %																											
암모니아	0.1 ppm																											
TVOC	201 ppm																											
이산화탄소	424 ppm																											

ICT 모니터링 화면 - 2	ICT 모니터링 화면 - 3																																																									
<p>현재 측정값 - 교반기</p> <table border="1"> <tr><th>센서명</th><th>현재값(플릭 그래프)</th><th>일일발생 시간</th></tr> <tr><td>전력(교반기)</td><td>0.02 kW</td><td></td></tr> </table> <p>현재 측정값 - FAN</p> <table border="1"> <tr><th>센서명</th><th>현재값(플릭 그래프)</th><th>일일발생 시간</th></tr> <tr><td>전력(FAN)</td><td>0.02 kW</td><td></td></tr> </table> <p>현재 측정값 - 습공기</p> <table border="1"> <tr><th>센서명</th><th>현재값(플릭 그래프)</th><th>일일발생 시간</th></tr> <tr><td>온도</td><td>11.53 °C</td><td></td></tr> </table> <p>현재 측정값 - 역화</p> <table border="1"> <tr><th>센서명</th><th>현재값(플릭 그래프)</th><th>일일발생 시간</th></tr> <tr><td>온도</td><td>10.81 °C</td><td></td></tr> </table> <p>현재 측정값 - 배기가스</p> <table border="1"> <tr><th>센서명</th><th>현재값(플릭 그래프)</th><th>일일발생 시간</th></tr> <tr><td>온도</td><td>12.65 °C</td><td></td></tr> </table>	센서명	현재값(플릭 그래프)	일일발생 시간	전력(교반기)	0.02 kW		센서명	현재값(플릭 그래프)	일일발생 시간	전력(FAN)	0.02 kW		센서명	현재값(플릭 그래프)	일일발생 시간	온도	11.53 °C		센서명	현재값(플릭 그래프)	일일발생 시간	온도	10.81 °C		센서명	현재값(플릭 그래프)	일일발생 시간	온도	12.65 °C		<p>현재 측정값 - 온수</p> <table border="1"> <tr><th>센서명</th><th>현재값(플릭 그래프)</th><th>일일발생 시간</th></tr> <tr><td>온도</td><td>10.5 °C</td><td></td></tr> </table> <p>현재 측정값 - 화실</p> <table border="1"> <tr><th>센서명</th><th>현재값(플릭 그래프)</th><th>일일발생 시간</th></tr> <tr><td>온도</td><td>15.55 °C</td><td></td></tr> </table> <p>장치 설정값</p> <table border="1"> <tr><th>장치명</th><th>현재값</th><th>설정시간</th></tr> <tr><td>규원-1</td><td>꺼짐</td><td>10월21일 12시08분</td></tr> <tr><td>규원-2</td><td>꺼짐</td><td>10월21일 12시08분</td></tr> <tr><td>규원-3</td><td>꺼짐</td><td>08월16일 11시01분</td></tr> <tr><td>규원-4</td><td>꺼짐</td><td>08월16일 11시01분</td></tr> </table>	센서명	현재값(플릭 그래프)	일일발생 시간	온도	10.5 °C		센서명	현재값(플릭 그래프)	일일발생 시간	온도	15.55 °C		장치명	현재값	설정시간	규원-1	꺼짐	10월21일 12시08분	규원-2	꺼짐	10월21일 12시08분	규원-3	꺼짐	08월16일 11시01분	규원-4	꺼짐	08월16일 11시01분
센서명	현재값(플릭 그래프)	일일발생 시간																																																								
전력(교반기)	0.02 kW																																																									
센서명	현재값(플릭 그래프)	일일발생 시간																																																								
전력(FAN)	0.02 kW																																																									
센서명	현재값(플릭 그래프)	일일발생 시간																																																								
온도	11.53 °C																																																									
센서명	현재값(플릭 그래프)	일일발생 시간																																																								
온도	10.81 °C																																																									
센서명	현재값(플릭 그래프)	일일발생 시간																																																								
온도	12.65 °C																																																									
센서명	현재값(플릭 그래프)	일일발생 시간																																																								
온도	10.5 °C																																																									
센서명	현재값(플릭 그래프)	일일발생 시간																																																								
온도	15.55 °C																																																									
장치명	현재값	설정시간																																																								
규원-1	꺼짐	10월21일 12시08분																																																								
규원-2	꺼짐	10월21일 12시08분																																																								
규원-3	꺼짐	08월16일 11시01분																																																								
규원-4	꺼짐	08월16일 11시01분																																																								

○ ICT 모니터링 약취 및 TVOC 측정결과

주위온도 20.7도 암모니아 0.4ppm	습도 74.9% TVOC 460ppb
	

<표 72> 약취물질 항목과 배출허용기준

구분	측정위치	배출허용기준 (희석배수)		엄격한 배출허용기준의 범위 (희석배수)	
		공업지역	기타 지역	공업지역	기타 지역
복합약취	배출구	1000 이하	500 이하	500 ~ 1000	300 ~ 500
	부지경계선	20 이하	15 이하	15 ~ 20	10 ~ 15

구분	분석대상 항목		배출허용기준 (ppm)		엄격한 배출허용기준의 범위 (ppm)
			공업지역	기타 지역	공업지역
지정악취	암모니아	암모니아	2 이하	1 이하	1 ~ 2
	휘발성유기화합물 (7종) TVOC	스타이렌	0.8 이하	0.4 이하	0.4 ~ 0.8
		톨루엔	30 이하	10 이하	10 ~ 30
		자일렌	2 이하	1 이하	1 ~ 2
		메틸에틸케톤	35 이하	13 이하	13 ~ 35
		메틸아이소부틸케톤	3 이하	1 이하	1 ~ 3
		뷰틸아세테이트	4 이하	1 이하	1 ~ 4
		i-뷰틸알코올	4.0 이하	0.9 이하	0.9 ~ 4.0

- 시험결과 암모니아는 0.4ppm으로 기준치 이하이며, TVOC 또한 대부분 기준이하로 측정됨.

바) 축분건조 2호기 - 건조 시험 내역

① 돈분(원심분리 - 이화축산 제공) 1차 건조 시험

- 돈분 약 1.9ton, 물 약 0.7ton, 총 무게 약 2.6ton, 함수율 80% 이상
- 1회로 : 버너 → 내부 물질 연관 → 건조기 내부 → 원심집진기 → 배기가스 덕트
- 건조 소요시간 : 41시간
- 건조 돈분 : 865kg, 함수율 : 15.5%

돈분(이화축산 - 원심분리) - 건조 전		돈분 + 물 혼합(함수율 80% 이상)	
			
건조 중 - 1	건조 중 - 2	건조 중 - 3	건조 중 - 4
			

<p>건조 중 - 5</p>	<p>건조 완료 - 1</p>
	
<p>건조 완료 - 2</p>	<p>목재펠릿 + 건조돈분 혼소 불꽃</p>
	
<p>1회로 배기가스</p>	<p>사용 연료 - 목재 펠릿</p>
	
<p>사용 연료 - 건조 돈분</p>	
	

<돈분> 건조실험

DATA : 2022.06.29

◆ 건조 전 돈분 무게 : 1,894kg, 물 투입량 : 683kg, 총 무게 : 2,578kg, 함유율 : 71.1%(함수율 측정기 정확하지 않음, 재산으로 확인 시 80%이상)

날짜	시간	문수 온도(°C)	건조로 온도(°C)	연소로 온도(°C)	INLET 온도(°C)	배기 온도(°C)	모터(A)	비고	
6/29	9:30	31.9	32.1	28.3	29.7	31.9	7	점화 : 초기연료 20초, 열량 100% 3/10/3000	
	9:40	32	32.1	33.3	75	39.8		문수 : 열량 3/16/3000, 문분 3/14/2000	
	9:50	35.6	33.8	309.3	81	41.8		연료 조절 : 열량 3/15/3000, 문분 3/13/2000	
	10:00	41.8	35.8	251.8	82.7	43	7	연료 조절 : 열량 3/14/3000, 문분 3/16/2000	
	10:20							정지 : 연료과다	
	10:30	57.8	38.9	199.5	85.3	46		재점화 연료 조절 : 열량 2/10-25/2500, 문분 2/15-30/2000	
	12:15	90.3	47.4	313.9	113.6	58	6.8	고온도달 연료 조절 : 열량 3/10-25/3000, 문분 2/15-30/2000	
	13:00	84.1	46.8	110	76.3	51.7	6.9		
	13:18	80.6	46	96.9	70.6	50.5		재점화	
	13:30	80.8	46.7	134.9	85.8	54.1		재점화 연료 조절 : 열량 3/10-25/3000, 문분 2/12-25/2000	
14:05	83	46.9	290.7	110.1	59.1		문수 세출하면서 지속연소 TEST 진행		
14:30	90.1	48.5	293	114.3	60.3		고온도달		
15:00	80.5	48.8	119.9	82.3	55		재점화		
15:16	85	47.8	351	118.1	60.5		고온감속(속분 100% 공급 2/100/2000)		
15:23								고온도달 실패, 불막힘	
15:40	79.8	47.9	114.7	80.4	54.7			점화	
15:55								고온감속(속분 100% 공급 2/100/2000)	
16:00	88.1	47.5	181.3	91	56.3			고온도달 실패, 불막힘	
16:15								점화	
16:47								점화	
17:05	90	47.4	238.2	102.5	58	7.2		고온도달	
17:21	80.4	47.6	128.2	82.4	54.5			재점화	
17:36	90.1	47.5	357	114.4	60.3			고온도달	
18:30	79.7	44.5	138.5	78.1	52.6			재점화	
18:47	90	44.7	358	110.3	57.8	7.3		고온도달, 간헐적 90도 역동 연료량 증대 연료 조절 : 열량 3/16-15/3000, 문분 2/20-40/2000	
19:35	80.7	44.9	87.1	86.5	50	7.8			
19:53	90	45.7	345.4	110.8	58			점화가능	
6/30	1:32							문건중 연소실패 : 배너 재 이상점검, 고온도달 실패로 대상	
	8:20	58.2	48.2	51.4	35.8	51.5	8.5	점화 : 열량 3/16-15/3000, 문분 2/20-40/2000	
	8:50	81.8	48	418.4	118.5	56.9			
	9:00	89.5	49.3	237.6	117	50.4			
	9:01	90	49.5	211.9	115.8	56.4		고온도달	
	10:00	80.7	49.9	75	89.1	50.8		재점화	
	10:17	90.1	48.7	394.5	124.7	59.7		고온도달	
	11:13	80.8	50.1	78.9	88.6	50.9	9.2	재점화 : 연료소모량 측정 시작	
	11:30	88.8	48.6	167.9	96.8	55.7		고온감속 실패	
	12:00								재점화
	12:25	88.6	50.3	201.1	101.8	55.8		고온감속 실패	
	13:03	80.6	47	80.2	63	50.1	9.5	재점화	
	13:22	88.3	48.8	182.2	93	53.8		고온감속 실패	
	13:47	79.3	46.5	89.1	71.8	51.1		고온감속 시작문도 재설정 : 문수 설정값의 -5°C → -2°C 연료 조절 : 열량 3/10-20/3000, 문분 2/15-30/2000	
	14:04	85.6	46.6	187.2	93.3	53.9	9.8	실패	
	14:14	80.5	46.7	122.8	83.6	52.5		재점화	
	14:24	90	47.1	312.9	118.7	57.3	9.6	고온도달 연료 조절 : 열량 3/10-20/3000, 문분 2/16-30/2000	
	14:44	80.4	48.1	106.8	81.7	53.1	9	재점화	
	15:05	90.2	48.9	257.9	119.9	58.4		고온도달	
15:24	80.3	48.5	109.4	83.1	53.6	10	재점화		
15:42	90	49.1	353.1	125.5	60.8	10.5	고온도달		
16:05	80.5	49.1	105.9	82.4	54	11	재점화		
16:23	90.4	49.7	381.5	128.1	62.3	11	고온도달 고온감속 시작문도 재설정 : 문수 설정값의 -2°C → -1°C 연료 조절 : 열량 3/10-20/3000, 문분 2/16-30/2000, 문수문도설정 90/250/430		
17:25	80.7	48	77.9	66.4	50.8	11	재점화		
17:47	90	49.3	300.8	117.9	58.6	11	고온도달		
18:41	80.5	47.2	77.1	85.2	49.8	12	재점화		
19:02	90	49	320.1	129.7	59.1	12	고온도달		
19:53	80.6	45.3	76.5	85.8	50.6	13	재점화		
20:24	89.5	48.8	191.5	107.2	56.8	9.3	고온도달 달성전후.		
7/1	8:22	80.5	58.6	128.6	84.9	5.85	9	재점화	
	8:59	90	59.1	320	128	61.8	9	고온도달	
	9:28	80.5	58.4	129.8	88.6	59.5	9	재점화	
	10:01	90	57.9	338	127.2	60.5	9	고온도달	
	10:25	86.1	57.8	158.8	85.3	50.2		건조 종료	

◆ 건조 후 돈분 무게 : 865kg(-1,713kg), 함유율 : 15.5%(55.0%)

◆ 총 건조 소요시간 : 41h

◆ 열적 시간당 사용량 : 7.83kg, 문분 시간당 사용량 : 1.22kg, 시간당 입열량 : 26,887kcal

◆ 열적 총 사용량 : 321kg, 문분 총 사용량 : 50kg, 총 입열량 : 1,102,395kcal

② 돈분(원심분리 - 이화축산 제공) 2차 건조 시험

- 돈분 약 1.9ton, 물 약 0.7ton, 총 무게 약 2.6ton, 함수율 80% 이상

- 2회로 : 버너 → 내부 물질 연관 → 원심집진기 → 배기가스 덕트

건조기 내부 습공기 별도의 유로로 자연 배출

- 건조 소요시간 : 48시간

- 건조 실험 실패 : 건조기 내부의 습공기를 자연적으로 배출해서는 건조 어려움.
강제 배출 팬을 설치해서 추후 실험 예정.

1~2회로 가변덕트 적용	목재펠릿 + 건조돈분 혼소 불꽃
	
돈분 + 물 혼합(함수율 80% 이상)	건조 시험 실패
	
건조기 내부 습공기 자연 배출	
	




③ 한우분(맛뜨락 제공) 건조 시험

- 한우분 약 1.2ton, 물 약 0.7ton, 총 무게 약 1.9ton, 함수율 80% 이상
- 2회로 : 버너 → 내부 물질 연관 → 원심집진기 → 배기가스 덕트

건조기 내부 습공기 별도의 유로로 강제 배출(FAN)

- 건조 소요시간 : 36시간
- 건조 돈분 : 716kg, 함수율 : 17.8%

한우분(맛뜨락) - 건조 전	한우분 + 물 혼합(함수율 80% 이상)
	
건조 중 - 1	건조 중 - 2
	
건조 완료 - 1	건조 완료 - 2
	

<p>건조 한우분 - 축분 호퍼 이송</p>	<p>목재펠릿 + 건조돈분 혼소 불꽃</p>
	
<p>ICT 모니터링</p>	<p>ICT - 교반기 전류 데이터</p>
	
<p>2회로 배기가스</p>	<p>2회로 건조기 내부 습공기 배출</p>
	

2회로 덕트 적용



건조기 내부 습공기 강제배출 팬



<한우분> 건조실험

◆ 건조 전 한우분 무게 : 1,212kg, 물 투입량 : 708kg, 총 무게 : 1,920kg, 함수율 : 80% 이상

날짜	시간	온수 온도(°C)	건조로 온도(°C)	연소로 온도(°C)	비고	
10/3	13:14	32.4	32.6	28.1	목재펠릿, 건조축분연료 2/14/2000 공급, ID FAN 41Hz, 화력자 1/1800	
	14:00	43.4	37.8	275.1		
	15:00	61.4	44.3	327.6		
	15:30	71.7	46.9	360.1		
	16:00	74.9	49.2	356.8		
	17:00	77.6	54.3	337.5		
	18:00	75.9	54.8	323.4		
	—					
10/4	1:40				기름버너 에러(11.5시간)	
	7:00				고반축 고반 종료(송풍건조 5시간)	
	—				유지보수	
10/5	14:30	31.7	25.2	28.6	점검	
	15:30	45.7	39.4	234.6		
	16:30	63.1	45.1	270.8		
	17:30	78.7	50.8	302.3		
	18:30	89.4	53.1	229.9		
	18:48	90	53.4	277.9		고온도달
	19:39	80	55.3	97.2		재점검
	—					
24:00				연소 종료(9.5시간)		
—						
10/6	8:30				송풍건조 종료(8.5시간)	

◆ 건조 후 한우분 무게 : 716kg(-1,204kg), 함수율 : 17.8%(-62.2%)

◆ 총 건조 소요시간 : 연소 시간 21시간 + 송풍건조 13.5시간

④ 돈분(슬러리 - 경산시 농업기술센터 제공) 건조 시험

- 돈분 약 2.0ton, 부피 약 2.0m³, 함수율 95% 이상
- 돈분 건조 약취로 인해 건조기 내부 습공기를 화실로 넣어 연소시킴(3회로)
- 3회로 : 버너 → 내부 물질 연관 → 원심집진기 → 배기가스 덕트

건조기 내부 습공기 별도의 유로로 강제 배출(FAN) → 화실 → 동일 경로

- 건조 소요시간 : 72시간
- 건조 돈분 : 240kg, 함수율 : 23%

돈분 슬러리 투입	돈분 슬러리(함수율 95% 이상)
	
건조 중 - 1	건조 중 - 2
	
건조 중 - 3	건조 중 - 4
	

건조 완료 - 1	건조 완료 - 2
	
3회로 - 건조기 내부 습공기 → 화실 공급	버너 - 습공기 공급으로 인한 재 응고
	

- 4가지 방법으로 건조시험을 한 결과

건조방법	장점	단점
1. 1회로 : 연소가스가 건조부내 드럼을 통과한후 굴뚝을 통해 배출되는 구조	건조효율은 높음	악취발생 및 먼지발생, 굴뚝백연발생
2. 2회로 자연배출방식 연소가스는 굴뚝으로 배출 드럼내 건조축분가스는 자연배출	굴뚝배출연기 및 악취, 먼지 발생줄음	건조효율 낮음- 실패
3. 2회로 강제 배출방식 연소가스는 굴뚝으로 배출되고 드럼내 건조물의 습가스는 별도팬으로 강제배출	굴뚝배출연기 및 악취, 먼지 발생줄음	건조효율 양호
4. 2회로 강제 배출방식 + 건조습가스 연소실내 공급 연소가스는 굴뚝으로 배출되고 드럼내 건조물 습가스는 별도팬으로 강제배출하여 연소실로 재투입	굴뚝배출연기 및 악취, 먼지 발생줄음 돈분악취현저히 저하 암모니아수치 3.5ppm → 0.4ppm	건조효율 양호

3) 축분고체 연료 성형기 능력시험

<p>축분성형기 (플렛다이형)</p>	<p>생산영상</p>																																															
	<p>축분 생산동영상</p> 																																															
<p>생산펠릿</p>	<p>연료 성적서 (함수율 15.8% 3240kcal/kg)</p>																																															
	 <table border="1"> <thead> <tr> <th>TEST ITEM</th> <th>UNIT</th> <th>TEST RESULT</th> <th>TEST METHOD</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Moisture (As received basis)</td> <td>mass %</td> <td>15.8</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Volatile matter (As received basis)</td> <td>mass %</td> <td>52.7</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ash (As received basis)</td> <td>mass %</td> <td>13.7</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Carbon (Dry basis)</td> <td>mass %</td> <td>50.2</td> <td rowspan="5">Net Position No.2000-219 By Ministry of Environment (19.11.2020.)</td> </tr> <tr> <td>Hydrogen (Dry basis)</td> <td>mass %</td> <td>4.3</td> </tr> <tr> <td>Nitrogen (Dry basis)</td> <td>mass %</td> <td>0.2</td> </tr> <tr> <td>Sulfur (Dry basis)</td> <td>mass %</td> <td>0.89</td> </tr> <tr> <td>Ash (Dry basis)</td> <td>mass %</td> <td>13.8</td> </tr> <tr> <td>Gross calorific value (As received basis)</td> <td>kJ/kg</td> <td>5,530</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Heat carbonic value (As received basis)</td> <td>kJ/kg</td> <td>5,240</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Fixed carbon (As received basis)</td> <td>mass %</td> <td>13.6</td> <td rowspan="2">Crudation</td> </tr> <tr> <td>Charger (Dry basis)</td> <td>mass %</td> <td>34.43</td> </tr> </tbody> </table>	TEST ITEM	UNIT	TEST RESULT	TEST METHOD	Moisture (As received basis)	mass %	15.8		Volatile matter (As received basis)	mass %	52.7		Ash (As received basis)	mass %	13.7		Carbon (Dry basis)	mass %	50.2	Net Position No.2000-219 By Ministry of Environment (19.11.2020.)	Hydrogen (Dry basis)	mass %	4.3	Nitrogen (Dry basis)	mass %	0.2	Sulfur (Dry basis)	mass %	0.89	Ash (Dry basis)	mass %	13.8	Gross calorific value (As received basis)	kJ/kg	5,530		Heat carbonic value (As received basis)	kJ/kg	5,240		Fixed carbon (As received basis)	mass %	13.6	Crudation	Charger (Dry basis)	mass %	34.43
TEST ITEM	UNIT	TEST RESULT	TEST METHOD																																													
Moisture (As received basis)	mass %	15.8																																														
Volatile matter (As received basis)	mass %	52.7																																														
Ash (As received basis)	mass %	13.7																																														
Carbon (Dry basis)	mass %	50.2	Net Position No.2000-219 By Ministry of Environment (19.11.2020.)																																													
Hydrogen (Dry basis)	mass %	4.3																																														
Nitrogen (Dry basis)	mass %	0.2																																														
Sulfur (Dry basis)	mass %	0.89																																														
Ash (Dry basis)	mass %	13.8																																														
Gross calorific value (As received basis)	kJ/kg	5,530																																														
Heat carbonic value (As received basis)	kJ/kg	5,240																																														
Fixed carbon (As received basis)	mass %	13.6	Crudation																																													
Charger (Dry basis)	mass %	34.43																																														

- 축분성형기 생산능력 : 323kg/h : 200kg/h 이상 생산됨
- 축분 발열량 : 3,000kcal/kg 이상됨, 회분 16.3%이하

4) 축분전용보일러 설계/개발 변경


가) 보일러 신규 버너

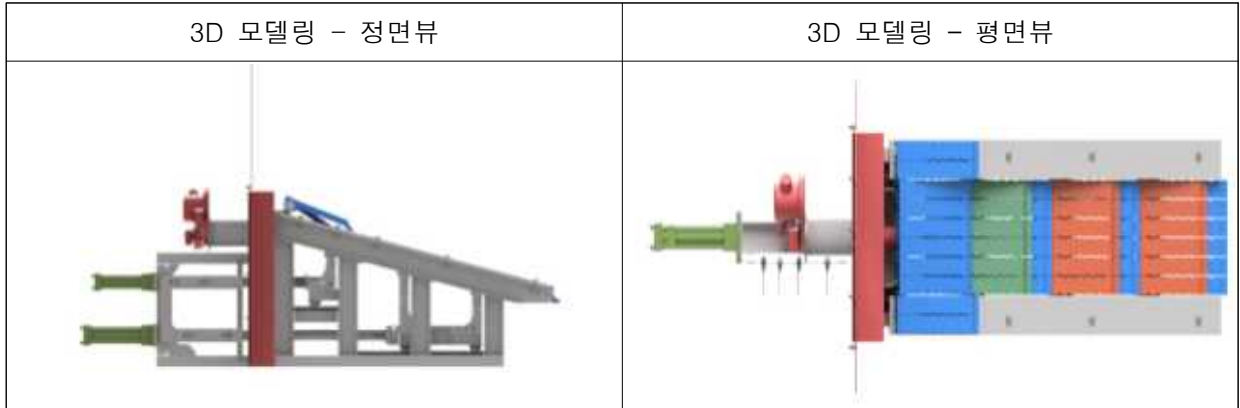
- ① 화격자 무빙그레이트 이동방식 변경 : 모터 캠 방식 → 유압실린더 방식
 - 기존 모터 캠 방식은 캠 회전의 특정 구간에서만 급격하게 화격자가 이동함.

- 그로인해 축분 펠릿 연소가 불안정해지며 연소 분석값 또한 불안정해짐
- 일관적인 화격자 무빙그레이트 이동을 위해 유압실린더 적용

② 신규 화격자 적용

- 기존 화격자 : 5단*4열, 총 22개
- 신형 화격자 : 7단*6열, 총 42개
- 동일 면적에 소형 화격자를 많이 적용함으로써, 1차 공기 흡의 개수 증대와 많은 단 수로 축분 펠릿이 조금 더 고르게 펼쳐짐으로써 연소 성능 향상

기존 : 모터 캡 방식	변경 : 유압실린더 방식
	
기존 : 화격자	변경 : 신규 화격자
	
3D 모델링 - 정면뷰	3D 모델링 - 평면뷰
	



나) 보일러 설계 변경사항

구분	역할	제원
버너 방식	<ul style="list-style-type: none"> ◦돈분 혐기성 소화물 펠릿을 연소하는 핵심부품 ◦자동점화, 이송장치, 송풍기, 화염감지장치 등을 포함함 	<ul style="list-style-type: none"> ◦무빙그레이트 화격자형 ◦7단 방식, 1, 3, 5, 7단고정 2, 4, 6단 이동 화격자 ◦유압실린더 사양 : $\Phi 50 \times 150$ stroke $\Phi 63 \times 200$ stroke ◦화격자 재질 : 주물 화격자 8.0t ◦내화 케스타블 재질 : HATC-180 ◦화상면적 : 0.511 m²

다) 보일러 시험



FD 팬 3마력	연료공급모터(1/2마력)	재처리모터(1/2마력)
		
로드셀 저울	원심식집진장치/ID팬 5마력 고온용	2차 공기 팬
		
점화 기름 버너	화염감시창	
		

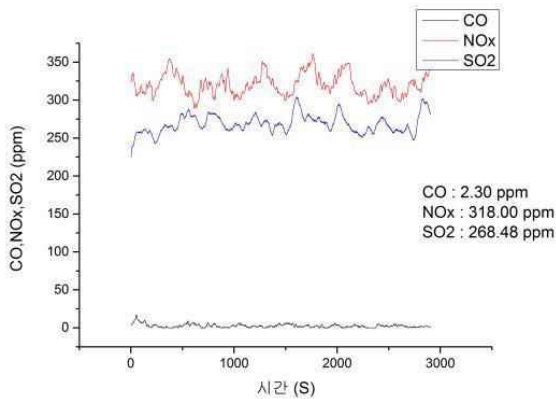
○ 축분고체연료 보일러 성능테스트

시 험 항 목		단 위	시 험 결 과
난방 출력		kW	244.86
		kcal/h	210580.03
난방 효율		%	89.2
투입 연료		-	돈분슬러지 축분고체연료
연료 소모량	돈분고체연료	kg/h	72.86
연료저위발열량	돈분고체연료	Kcal/kg	3,530
			3,240

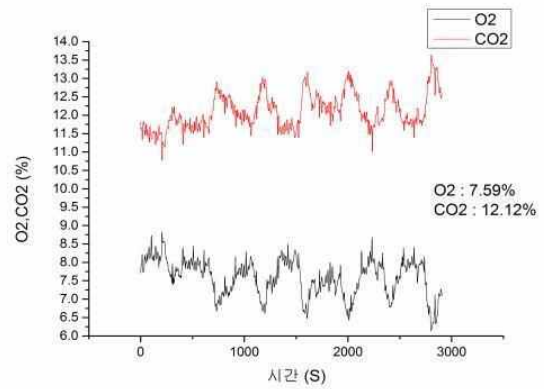
구분	시험결과		
연료소모량(kg/h)	72.86	유량(kg/h)	3,397
입구온도	19.23	출구온도(°C)	81.22

- 연소특성

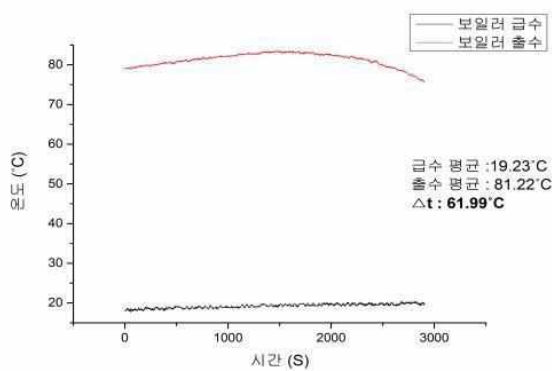
O ₂ (%)	7.59	NO _x (PPM)	318
CO(PPM)	2.3	SO ₂ (PPM)	268.48
연소실 온도(°C)	1016.12		



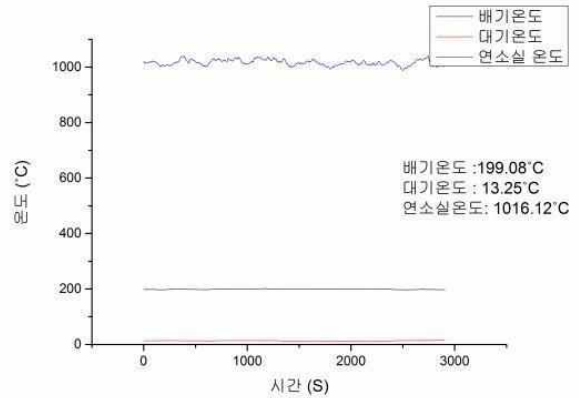
(a) CO, NO_x, SO₂ 그래프



(b) O₂, CO₂ 그래프



(c) 급수·출수 온도 그래프



(d) 배기·대기·연소실 온도 그래프

[그림 115] 축분고체연료 보일러 성능테스트

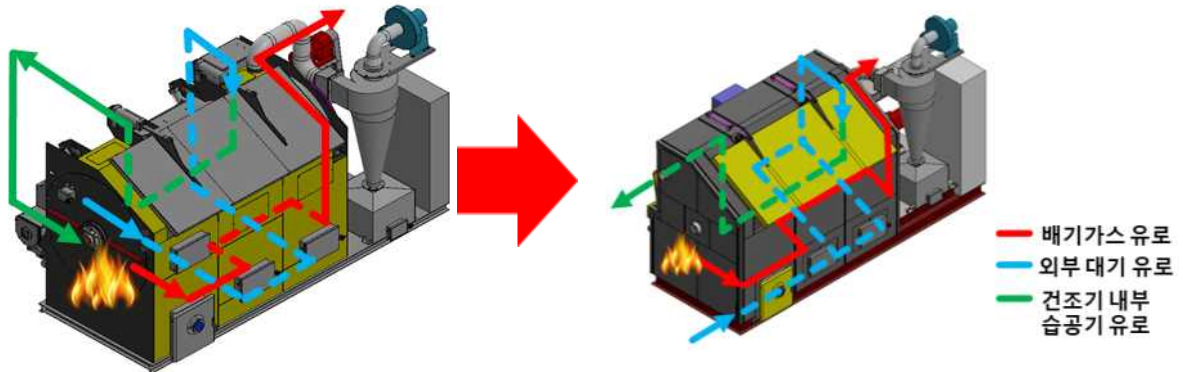
[3차년도]

1) 가축분뇨 및 혐기소화 고형물을 이용한 축분 펠릿 성형시스템 개설 및 보일러 성능 개선

가) 가축분뇨 건조기 및 보일러 성능 개선

① 연소가스 유로 변경

- 배기가스 유로 유지(버너 → 물질 연관 → 원심집진기 → 배기연도)
- 건조기 내부 습공기 배출 유로 변경
(외부 대기 유입 → 연소가스 열교환 → 건조기 내부 → 연소실)
- 본체의 연소가스 열교환을 통해 가열된 공기를 건조기 내부로 투입(건조효율상승)
- 기존에 배출되는 습공기 연소실로 투입하였으나 외부로 배출



○ 돈분(함수율90%이상) 건조 실험 진행

- 건조기 내부 습공기 → 연소실 투입
- 실험 사진



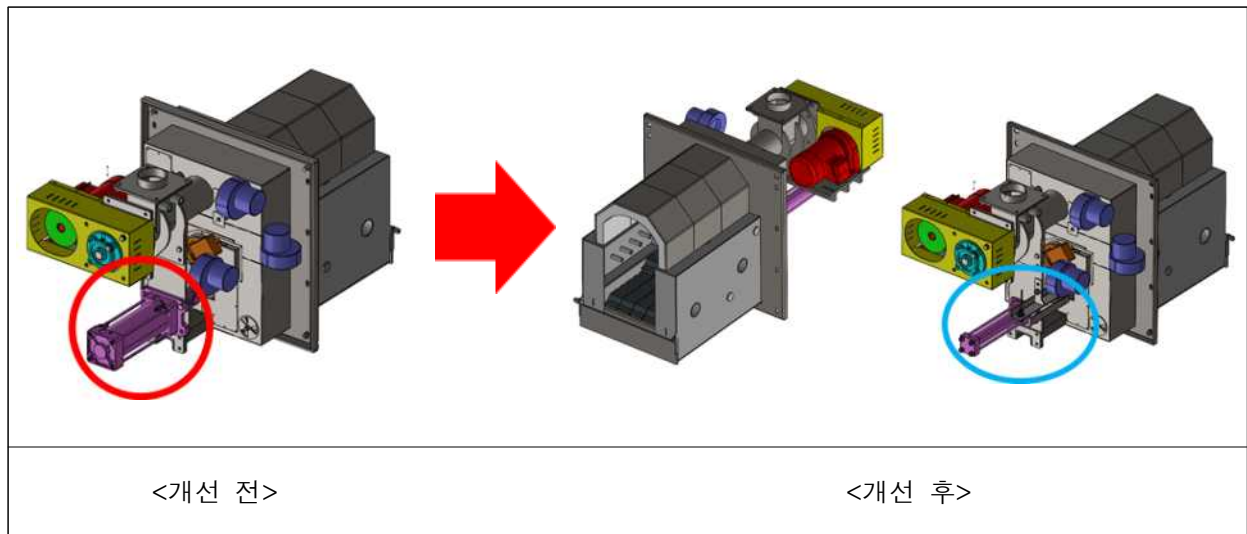
<습공기 - 연소실 투입>



<돈분 - 건조 전>

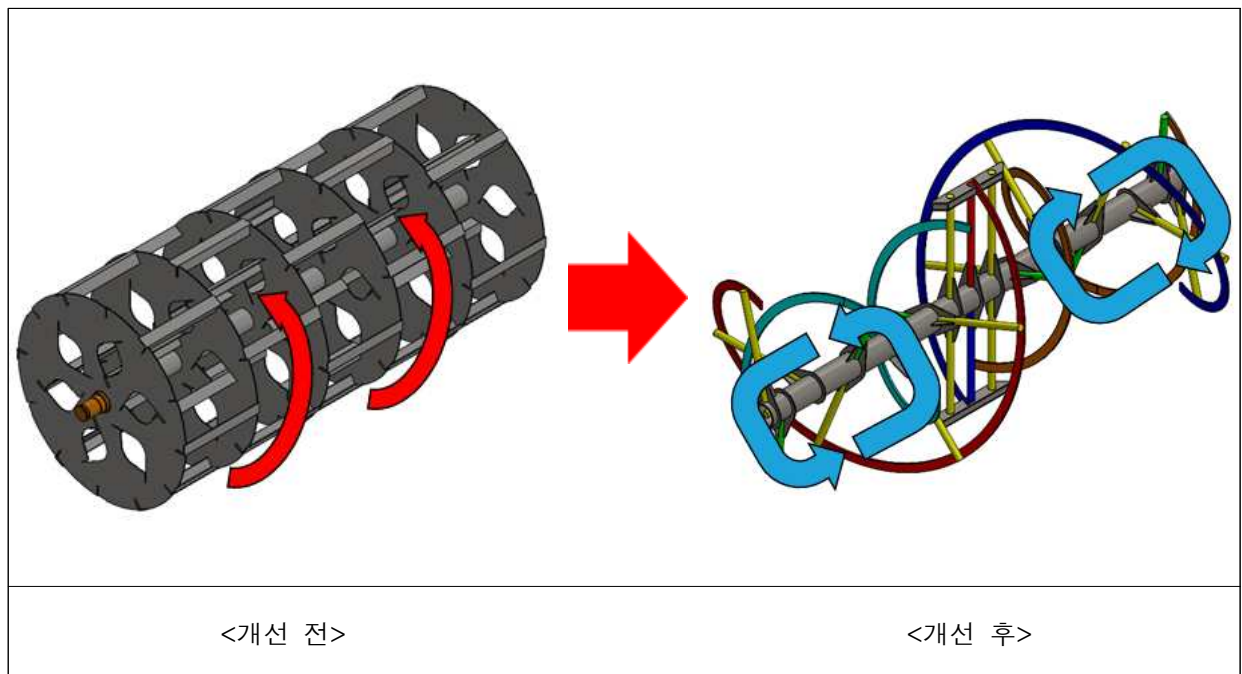


- 실험 결과
 - 악취 제거에는 도움이 되나, 다량의 수증기로 인해 배기가스 운무가 발생되고 건조기 내부에는 ASH와 수증기의 결합으로 결정이 생성되어 장비에 악영향을 미침
- 최종결론
 - 건조기 내부 습공기는 외부로 배출되도록 설계 변경
- ② 건조기 내부 공기 투입 방식 변경
 - 건조시 발생하는 습공기가 본체 조립부의 미세한 틈새로 빠져나오는 문제발생으로 건조기 내부 습공기를 흡입, 배출하는 방식으로 변경
 - ID FAN(터보 고온용 SUS : 1HP) 적용
- ③ 버너 화격자 타입 변경
 - 기존 SUS 용접 화격자에서 Ni-Cr 합금 주물 화격자로 변경
 - 축분 전소 전용 화격자로 내구성 증대
 - 1차 공기 흡 개수 증대로 연소 안정성 증대
- ④ 버너 연소 구간 내구성 개선
 - 내벽 SUS판으로 제작했으나 오랜시간 화염에 노출됨으로 열변형발생
 - 화염에 노출되는 구간에 내화물 적용
- ⑤ 버너 화격자, 재처리 장치 작동 방식 변경
 - 모터 캠 회전 방식에서 유압실린더로 변경
 - 회전 운동을 직선 왕복으로 변환 할 때, 볼 BUSH 내구성 저하 및 화격자 일정 간격 가동 불가로 모터 → 에어실린더 → 유압실린더로 변경함.(전, 후진 방향으로만 힘 반영), 화격자 일정 간격 가동 가능
 - 유압실린더 위치 검출을 위해 근접 센서 적용



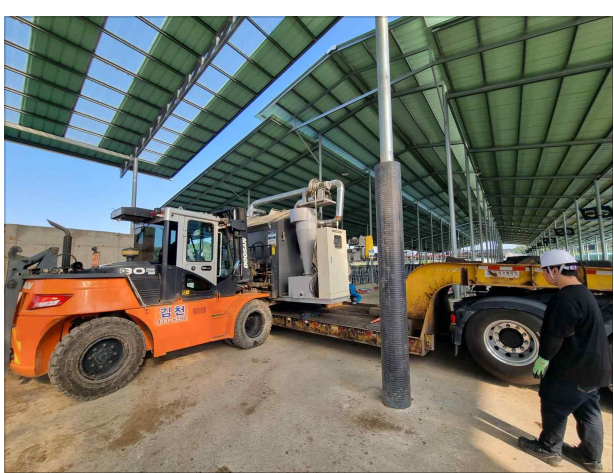
⑥ 교반축 형상 개선

- 기존 수평 패들 회전방식 (교반축이 받는 부하가 크고, 구조적으로 건조기 내부 하단에 건조물이 압축되어 쌓여서 교반축 회전을 방해함(브레이크 역할))
- 스크류 패들 회전방식으로 변경
- 건조물을 좌, 우, 상, 하 방향으로 고르게 교반 가능
- 건조물을 들어올리는 방식이 아닌 좌, 우로 밀어주는 방식으로 교반축 부하가 상당부분 해소
- 구조적으로 문제가 되던 건조물 압출 문제 해소



나) 가축분뇨 건조기 현장 설치 및 건조 시험 진행

- ① 현장 설치(대호목장 - 경북 김천시 어모면)



<장비 이송>



<현장 설치 - 전면부>

<현장설치 - 후면부>

② 시험사진



<축분 투입>

<연소 불꽃>

<연료 공급>



<건조기 내부>



<건조 진행 - 주간>



<건조 진행 - 야간>



<습공기 배출>



<건조기 내부 - 야간>



<제어 화면>



<배기 가스>



<건조완료>



<버너 상태>



<건조 축분>

<건조 축분 배출>

<톤백 보관>

③ 시험데이터

축분건조 2호기 - 현장 실증 1회차								
장소 : 김천대호목장								
사용연료 : 8mm목재펠릿								
일자	시간	온수온도	건조로온도	연소로온도	배기온도	습공기온도	모터전류	기타
04/17	15:30	14.7	18.9	12.6	22	20	8.5A (물투입40분 7.55A) 함수율81.8%	
스키드로더 3버킷 + 물 40분 공급 = 함수율 81.8% 약 1.2m ³								
	16:00	32.3	22.9	320.4	88	26	7.4A	
	16:30	42.2	28.2	354.5	106	34	7.4A	
	17:00	56.1	34.4	317.8	110	42	6.9A	
	17:30	63.7	42.8	333.6	110	52	6.7A	
	18:00	71	46.5	304.9	112	58	6.6A	습조기 출입구
	18:30	75.9	49.7	259.8	114	62	6.6A	습조기 배출구
	19:00	79.1	53.4	353.6	116	64	6.9A	습조기 배출구
	19:30	81.3	55.8	289.1	112	68	7.0A	습조기 배출구
	20:00	82.9	56	263.8	104	70	7.5A	습조기 배출구
40/18	8:00	92.1	50.4	93.2	60	56	7.3A	온도상한
(비)	8:30	85.5	46.3	409.4	78	52	7.2A	점화 중
	9:00	91.3	45.4	104.6	62	50	7.1A	고온 도달
	9:30	84.1	43.1	420.4	60	48	7.2A	점화중
	10:00	95.6	41.8	151	86	50	7.0A	고온 도달
	10:30	88.7	40.4	82.3	44	46	7.0A	고온 도달
	11:00	95.6	40.1	159.8	80	48	7.2A	고온 도달
	11:30	92.8	39.3	99.4	54	48	7.1A	고온 도달
	12:00	86	38.6	78.5	40	48	7.2A	고온 도달
	13:00	88.7	39.8	77.4	46	50	7.1A	고온 도달
	13:30	90.7	39.2	323.9	88	50	6.9A	연소중
	14:00	95.3	40.4	143.1	74	50	6.7A	고온 도달
	14:30	84.1	40.8	93.8	40	50	6.8A	재점화
	15:00	91.4	40.6	315.4	86	52	7.0A	시험종료 23.5H
최종 건조시간 23.5H / 함수율 81.8% → 26.4%(-55.4%) / 부피 약 1.2m ³ → 0.4m ³								

축분건조 2호기 - 현장 실증 2회차

장소 : 김천대호목장

사용연료 : 8mm목재펠릿 + 건조축분(대호목장 1회차 건조분)

일자	시간	온수온도	건조로온도	연소로온도	배기온도	습공기온도	모터전류	기타
스키드로퍼 3버킷 + 물 투입 = 함수율 80% 이상(측정기기 이상)							7.92A(물 투입전) / 7.56A(물 투입후)	
04/19	10:30	32.1	21.3	21.4	22	26	7.2A	점화
	11:00	39.5	25.8	245.1	86	30	7.5A	혼소
	12:00	49.5	30.3	309.4	92	36	7.4A	혼소
	13:30	79.7	43.2	376.4	108	52	7.4A	혼소
	14:00	84.9	48.4	378.4	104	60	7.4A	습공기 배출 중
	14:30	87.8	53.3	336.0	104	62	7.3A	습공기 배출 중
	15:00	89.4	53.7	339.4	94	64	7.2A	습공기 배출 중
	15:30	93.1	58	355.9	98	68	7.3A	습공기 배출 중
	16:00	94.1	57	163.3	80	70	7.4A	고온 도달
	16:30	86.3	59.4	424.0	86	70	7.2A	재점화
	17:00	89.7	61.2	334.2	90	70	7.1A	습공기 배출 중
	17:30	91.0	62.8	338.9	92	72	7.0A	습공기 배출 중
	18:00	93.2	64.1	253.4	96	74	7.0A	습공기 배출 중
	18:30	87.3	62.9	364.1	94	74	7.2A	재점화
	19:00	87.9	63.6	364.4	98	76	7.2A	습공기 배출 중
	19:30	88.3	64.3	285.4	96	78	7.4A	
증발량이 급속적으로 증가하여 온수온도가 떨어짐. 연소 화력은 동일함.								
	20:00	89.4	65.3	359.0	102	78	8.0A	고온 도달
04/20	8:00	94.7	53.8	100	64	54	8.2A	고온 도달
	8:30	91.4	53.9	76.4	48	54	8.0A	재점화
	9:00	85.2	54.2	63.1	44	52	8.3A	고온 도달
	9:30	95.5	53.8	117.9	78	54	8.0A	고온 도달
	10:00	88.8	54.5	71.6	50	50	7.6A	재점화
24H	10:30	90.6	53.4	385.4	88	50	8.0A	고온 도달
	11:00	93.4	51.5	90.3	44	52	7.6A	고온 도달
	11:30	87.9	51.2	71.1	44	52	8.0A	재점화
	12:00	91.9	50.1	376.4	90	52	8.0A	건조 종료 26.0H
26H	12:30	93.3	49.3	87.2	58	52	7.6A	

④ 축분 건조 테스트 결과

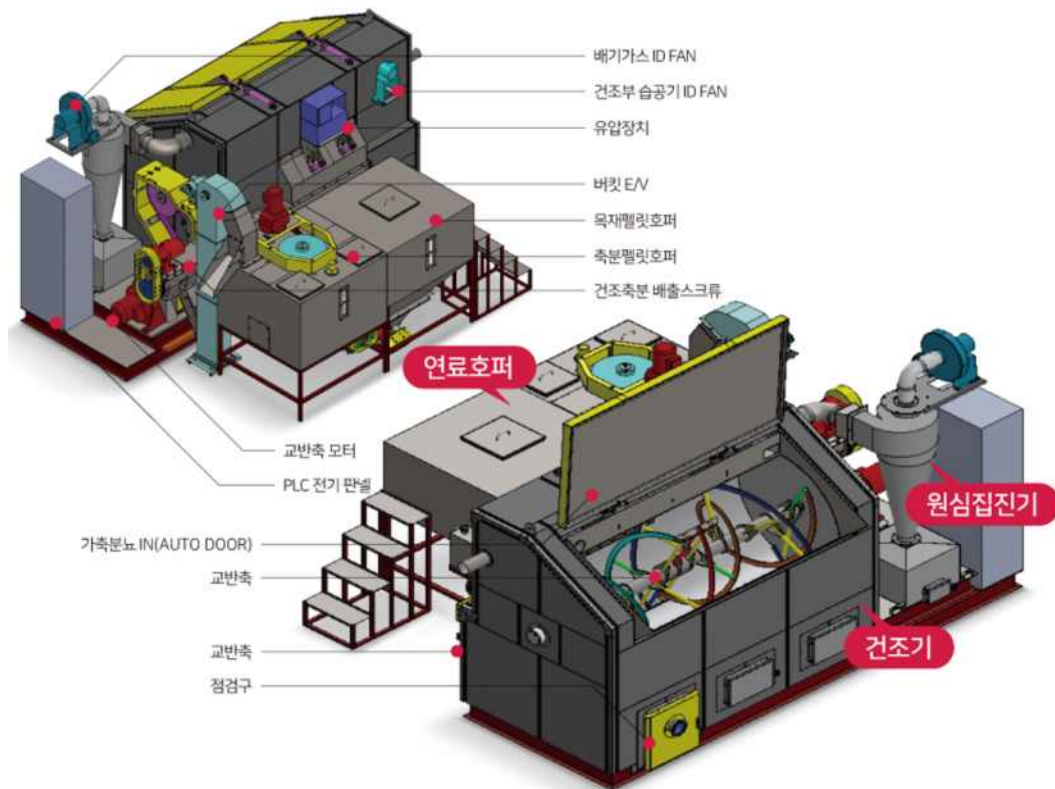
No.	축분 투입량 (ton)	물 투입 (ton)	함수율 (%)	건조 후 함수율 (%)	함수율 변화 (%)	총 건조 시간 (h)	축분 건조량 (ton)	수분 증발량 (ton)
1차	1.5	0.5	81.8	26.4	-55.4	23.5	0.49	1.51
2차	1.7	0.5	82.4	27.8	-54.6	26	0.54	1.66

※ 현장 요청에 따라 축분+물 추가하여 건조시험을 진행함.

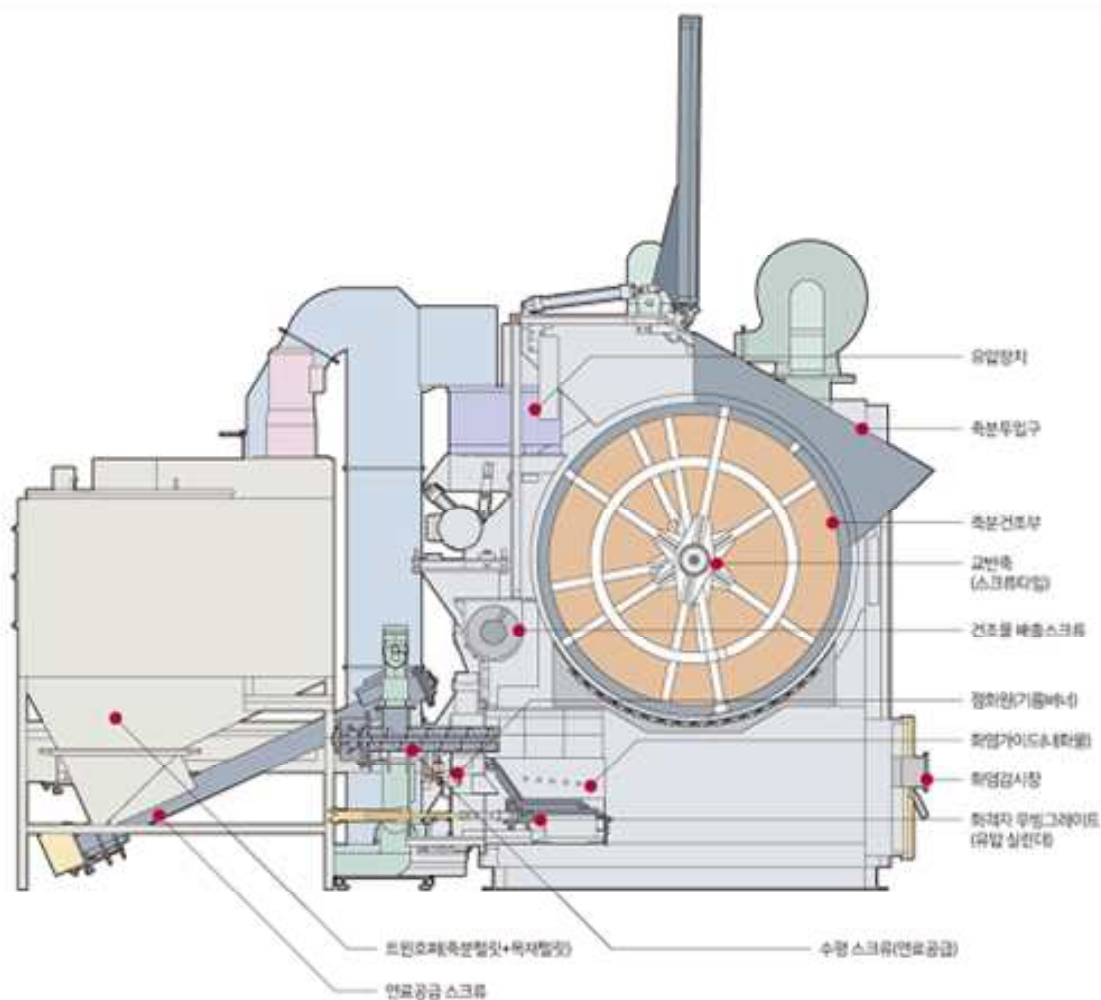
다) 가축분뇨 건조기 최종 사양

① 가축분뇨 건조기 사양

구분	사양	구분	사양
건조부 규격	Ø1,450x3,048L (MAT'L:ALL SUS304)	버너 화격자 작동	유압실린더 Ø40
건조부 용량	약 3.0m ³ /회 (건조부 용량의 60%)	투입 게이트	유압실린더 Ø40
1회 투입량 (부피)	5.0m ³	배출 게이트	유압실린더 Ø40
구동방식	모터구동	목재펠릿 호퍼 스크류 / 용량	0.37kW(0.5HP) / 1.96m ³
교반축 모터	7.5kW(10.0HP)	건조 축분 호퍼 스크류 / 용량	0.37kW(0.5HP) / 1.96m ³
원심집진기 ID FAN	1.5kW(2.0HP)	혼합 연료공급 스크류	0.37kW(0.5HP)
버너용량	60,000kcal/h	건조 축분 배출 스크류	2.2kW(3.0HP)
버너 송풍기-1	37W	습공기 배기 FAN	0.75kW(1.0HP)
버너송풍기-2	69W	버킷엘리베이터	0.37kW(0.5HP)
버너 수평연료공급	0.37kW(0.5HP)	1회 건조시간	1일 (함수율 60%→30% 건조)
유압 파워유닛	2.2kW(3.0HP)	본체중량 / 호퍼중량	약 7.0ton / 약1.2ton



- 축분펠릿과 목재펠릿 연료를 혼소하여 이용, 열에너지와 열풍을 동시 사용하여 고속 건조
- 함수율과 상관없이 건조가 가능한 고효율 건조 기술
- 반건식 원심집진을 통한 미세먼지 저감 및 악취해소 기술
- 축분 투입과 배출이 가능한 횡형타입의 획기적인 구조 기술
- 목재펠릿과 축분연료의 연소된 재를 자동배출할 수 있는 자동재처리기술이 적용이 된 버너
- 건조축분 및 축분펠릿, 목재펠릿 적용으로 전기에너지 비용 저감
- 인버터를 사용하여 소모 전력 저감
- 탄소중립 에너지를 사용하여 온실가스 감축
- PLC제어를 통한 자동화 운전이 가능하고, 사용상의 변경이 쉬움
- 첨단 안전장치가 적용되어 안전하고 편리함



<p>축분건조 버너</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 주물 화격자 무빙그레이트 버너 - 버너용량 60,000 kcal/h - 화염가이드 내화물 처리 - 자동재처리 기술 적용 	
<p>축분 스크류</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 스크류 타입의 교반축 - 스테인레스 재질 - 함유율 90%이상 축분 투입가능 	
<p>트윈호퍼 연료 공급장치</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 건조 축분을 연료 자동연료공급 시스템 - 목재펠릿, 축분펠릿을 적정 비율로 혼합 연소하기 위한 연료 공급장치 	

② 가축분뇨 건조기 장점

- 국내 최초 건조 축분을 연료로 사용
 - 건조된 축분을 연료로 재사용하여 건조에 소요되는 에너지 비용 절감.
 - 고속 발효기(컴포스트) 대비 에너지 비용이 60%이상 절감.
- 국제 최초 열원을 이용한 소형 건조기
 - 발효열이 아닌 축분을 연소시킨 열을 직접 이용하여 건조함으로써 함수율 90%이상 인 축분도 투입 및 건조가 가능.
 - 연료로써 사용 가능한 10%수준까지 최단시간에 건조 가능한 고효율 건조기로 약 200두 규모의 축사에 최적화되어 있음.
- 전 공정 자동운전
 - PLC제어를 통해 전 공정이 자동으로 운전가능.
 - 사용이 쉽고 편리한 건조기로 개별 수동 운전이 가능.

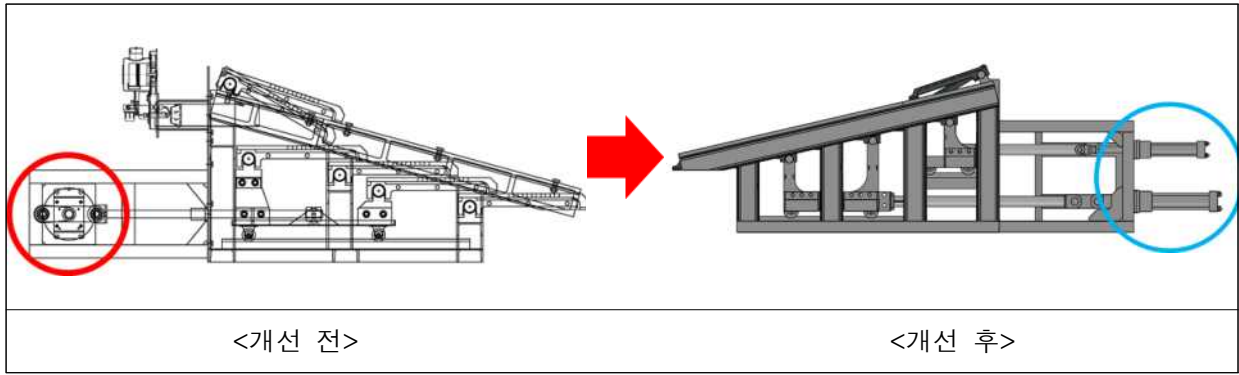
③ 발효건조기 & 컴포스트 비교

구분	축분발효건조기	컴포스트
제품사진		
장단점 비교	1 함수율에 상관없이 건조가능함	함수율이 높으면 건조가 되지않음(60%이하)
	2 소모전력이 12kW로 낮음	소모전력이 40kW대(80m ³ 형)
	3 설치공간이 적음	설치공간이 많이 필요함
	4 설치기간이 짧고, 설치 시 별도 기초공사 및 1차 전기공사가 필요하지 않음	설치 기초토목공사가 필요하고 설치공사가 기간이 1주정도로 오래걸리며, 1차 전기수전 비용이 많이 듦(kW당 8만원)
	5 온수 사용이 가능(추가 선택사양)	온수사용이 불가능

라) 축분 보일러 성능개선

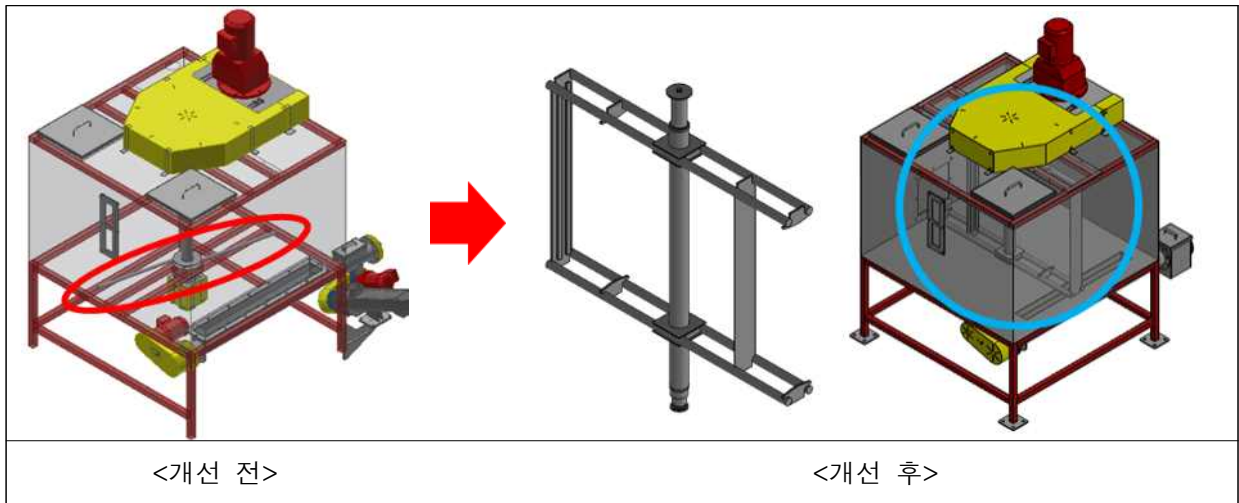
① 무빙그레이트 버너 개선

- 모터 → 유압실린더로 변경(화격자 일정 간격으로 가동)

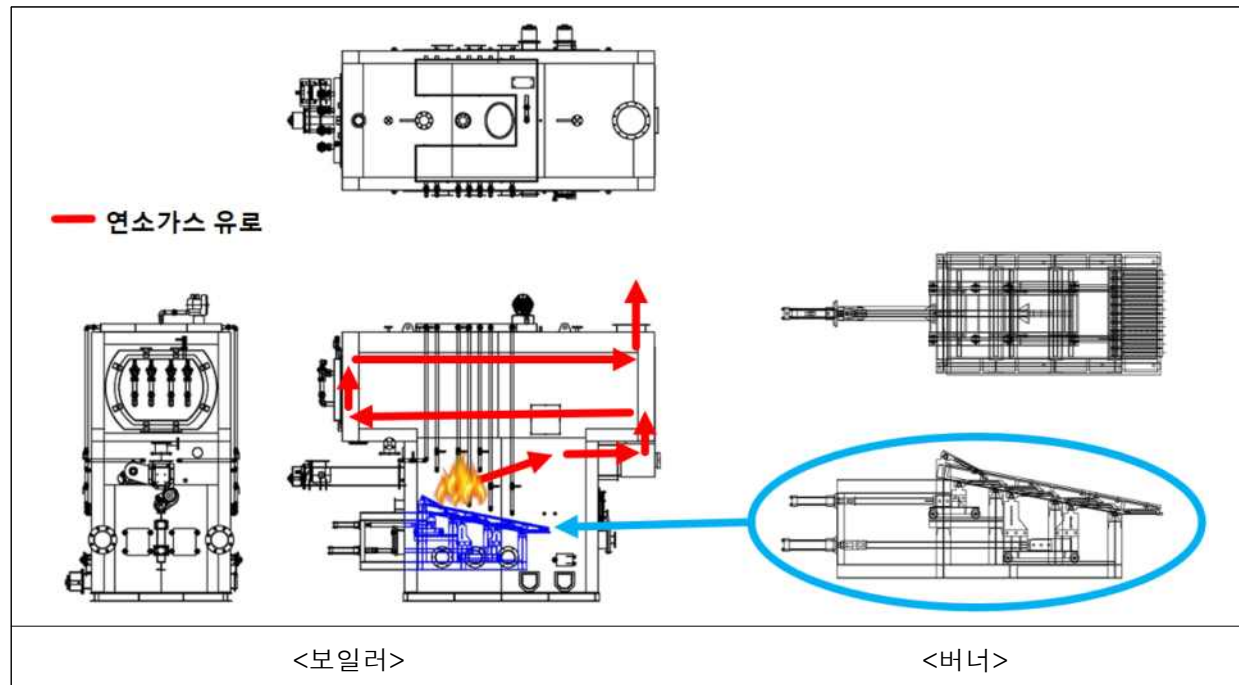


② 가루 축분 호퍼 성능 개선

- 교반축 보강 설계(원활한 Bridge 현상 해소 및 내구성 증대)





③ 600kW 축분전소보일러



○ 무빙그레이트 연소기 개선

- 2차년도에 설계한 1차 연소기로 시험한 결과, 연료의 특성상 ash가 20%이상이고, 열량이 3000kcal/kg 이하시 화격자의 화상 면적 및 연소실의 분위기 온도가 낮음

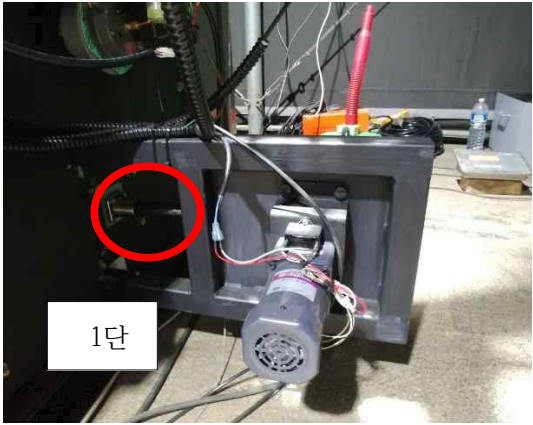

로 인한 축분펠릿을 완전 연소하기 위한 버너 구조개선이 필요하여 버너의 화상면적 증가 및 연소실의 구조 개선을 통해 보일러의 출력 증가와 연소성능을 개선함.

	기 존	개 선
버너 그레이트	 4단 4열 화격자	 7단 8열 화격자
화격자 면적 열부하	면적 열부하 $= \frac{\text{부하}}{\text{화격자 면적}} = \frac{200KW_{th}}{0.52m^2}$ $= \frac{172,000kcal/h}{0.52m^2}$ $= 330,769kcal/m^2 \cdot h$	면적 열부하 $= \frac{\text{부하}}{\text{화격자 면적}} = \frac{200KW_{th}}{0.90m^2}$ $= \frac{172,000kcal/h}{0.90m^2}$ $= 191,111 kcal/m^2 \cdot h$
연소 특성	O ₂ : 10~12% 대 CO : 200~400ppm 대	O ₂ : 6~9% 대 CO : 0~ 30ppm 대

○ 연소실 개선

	기 존	개 선
연소실		
내부	- 버너 측면부만 내화벽돌로 조적하고 연소실은 내화벽돌을 하지 않고 수실로 되어 있는 구조	- 버너가 위치한 연소실 전체가 내화 벽돌로 조적된 구조
구조 / 체적	1. CURRENT 연소 흐름 2. 연소실 체류시간 짧음 3. 연소실 온도 평균 : 750~870도 4. 화격자 아래 재 청소가 힘들	1. CO-CURRENT 연소흐름 2. 연소실 체류시간이 김 3. 연소실 온도 평균 : 850~1100도 4. 화격자 아래 재청소가 가능하도록 스크류 추가함

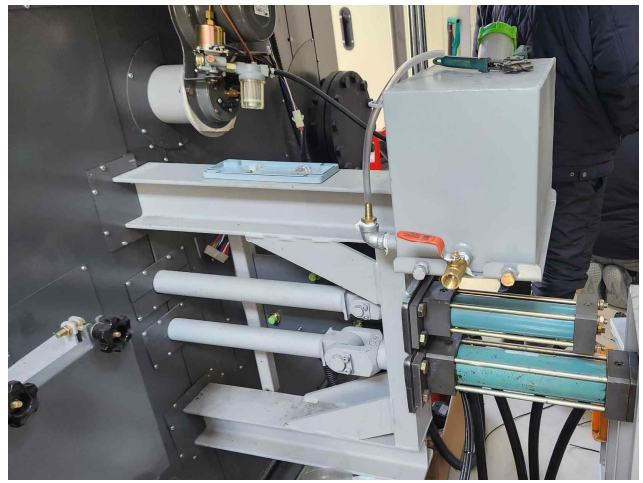
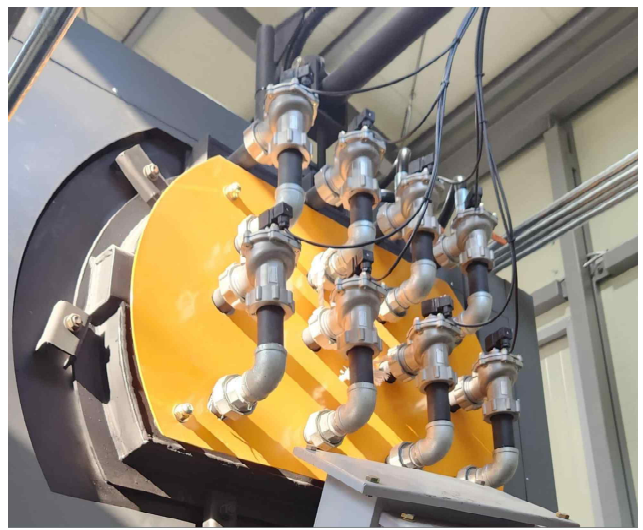
○ 버너 화격자 청소 시스템 개선

	기 존	개 선
화격자 청소	 <p>1단</p>	 <p>2단</p>
비 교	<ul style="list-style-type: none"> - 2, 4단을 감속모터를 활용하여 무빙시킴 - 실린더 한 개로 무빙을 하다 보니 연료 분산이 힘들어서 10시간 이상 가동시 연소성능이 떨어지는 현상 발생함 	<ul style="list-style-type: none"> - 유압 실린더를 구동하여 2단, 4, 6단으로 2개 구간 개별로 운전함 - 화격자 상부의 연료를 분산할수 있으며 연소속도를 제어하여 연소성능이 개선됨

○ 전열면 청소 장치 개선

	기 존	개 선
연 관	 <p>- 연관사이즈 : 50A</p>	 <p>- 연관사이즈 : 50A</p>
비 교	<ul style="list-style-type: none"> - 슐밸브 : 연관 10EA 	<ul style="list-style-type: none"> - 슐밸브 : 연관 8개 청소 개선 효과

○ 2차 최종 개선품





축분연료

축분재

화실내 커링커재

2) 축분 연료 전소용 보일러 성능 시험 결과

○ 연료 성적서



REPORT OF ANALYSIS

REPORT NO. : KR201-0023297 DATE : Jun. 14, 2023
 RECEIPT NO. : EE23-06-504 Page(1)/(1)Pages
 CLIENT : KYUWONTECH. CO., LTD.
 86, Gongdan 11-ro, Jillyang-eup, Gyeongsan-si, Gyeongsangbuk-do, Republic of Korea
 DESCRIPTION OF GOODS : 6 mm 우분 펠릿
 SOURCE OF SAMPLE : Submitted from KYUWONTECH. CO., LTD.
 DATE OF SAMPLE RECEIPT : Jun. 09, 2023
 LOCATION OF TEST : Permanent Testing Lab On Site Testing
 (Address : 3F, 28, Techno saneop-ro 81beon-gil, Nam-gu, Ulsan, 44776, Korea)
 PERIOD OF ANALYSIS : Jun. 09, 2023 ~ Jun. 14, 2023

TEST ITEM	UNIT	TEST RESULT	TEST METHOD
Carbon (Dry basis)	%	37.0	ISO 16948:2015
Hydrogen (Dry basis)	%	5.2	
Oxygen (Dry basis)	%	28.18	Calculation
Nitrogen (Dry basis)	%	2.8	ISO 16948:2015
Sulfur (Dry basis)	%	0.56	ISO 16994:2016
Total moisture (As received basis)	%	7.2	ISO 18134-1:2022
Ash (Dry basis)	%	25.1	ISO 18122:2022
Gross calorific value (As received basis)	kcal/kg	3 525	ISO 18125:2017
Net calorific value (As received basis)	kcal/kg	3 234	
Volatile matter (Dry basis)	%	58.8	ISO 18123:2023
Fixed carbon (Dry basis)	%	16.1	Calculation

- END OF REPORT -

Except where explicitly agreed in writing, all work and services performed by Intertek is subject to our standard Terms and Conditions. Intertek's responsibility and liability are limited to the Terms and Conditions which can be obtained at the reverse side of this page or at <http://www.intertek.com/WorkArea/DownloadAsset.aspx?id=51343> for English and <http://www.intertek.com/WorkArea/DownloadAsset.aspx?id=51547> for Korean. This report is made solely on the basis of your instructions and / or information and materials supplied by you and provide no warranty on the tested sample(s) be truly representative of the sample source. The report is not intended to be a recommendation for any particular course of action, you are responsible for acting as you see fit on the basis of the report results. Intertek is under no obligation to refer to or report upon any facts or circumstances which are outside the specific instructions received and accepts no responsibility to any parties whatsoever, following the issue of the report, for any matters arising outside the agreed scope of the works. This report does not discharge or release you from your legal obligations and duties to any other person. You are the only one authorized to permit copying or distribution of this report (and then only in its entirety). Any such third parties to whom this report may be circulated rely on the content of the report solely at their own risk.

Tested by Deok Woo Kim



Technical Manager, Jeong Ho Kim

This Report of Analysis is not related to the scope of Korea Laboratory accreditation scheme.

Intertek Kimsco Co., Ltd. Ulsan Testing Center.

3F, 28, Techno saneop-ro 81beon-gil, Nam-gu, Ulsan, 44776, Korea

Tel +82 52 257 6752, Fax +82 52 276 6792

www.intertek.com, Email cbakorulsanlab@intertek.com

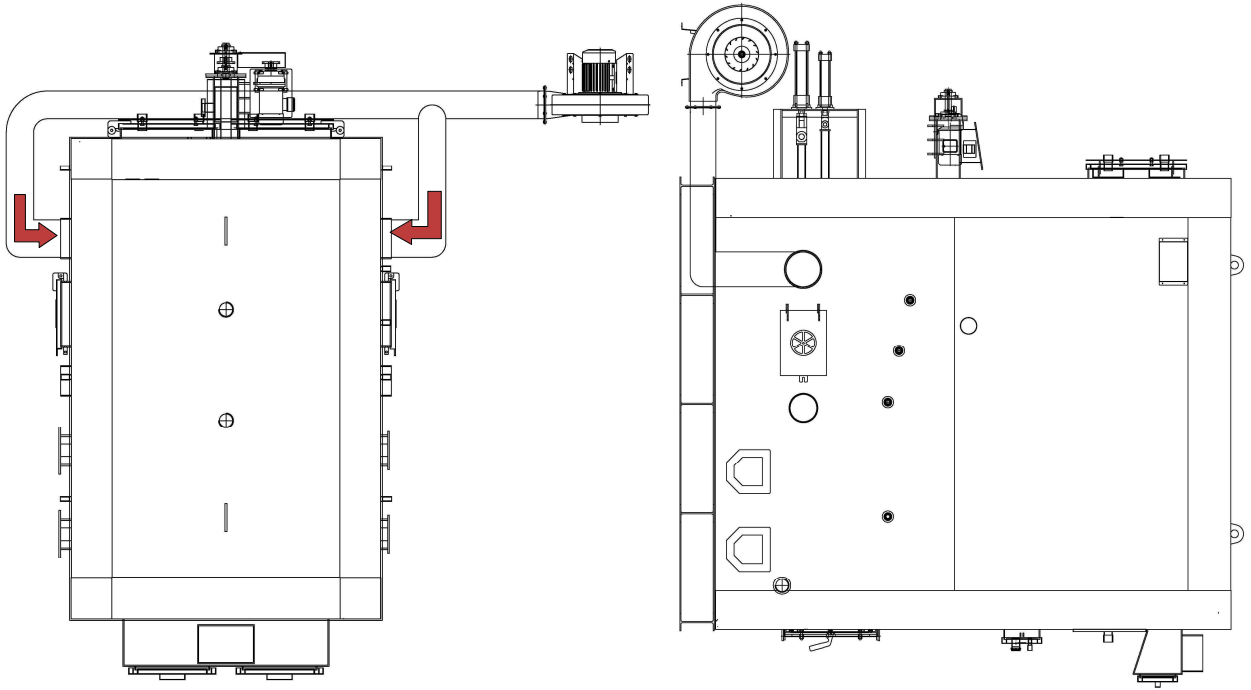
ITC-QP-Form 17-03 Rev No.00

2019.10.15.

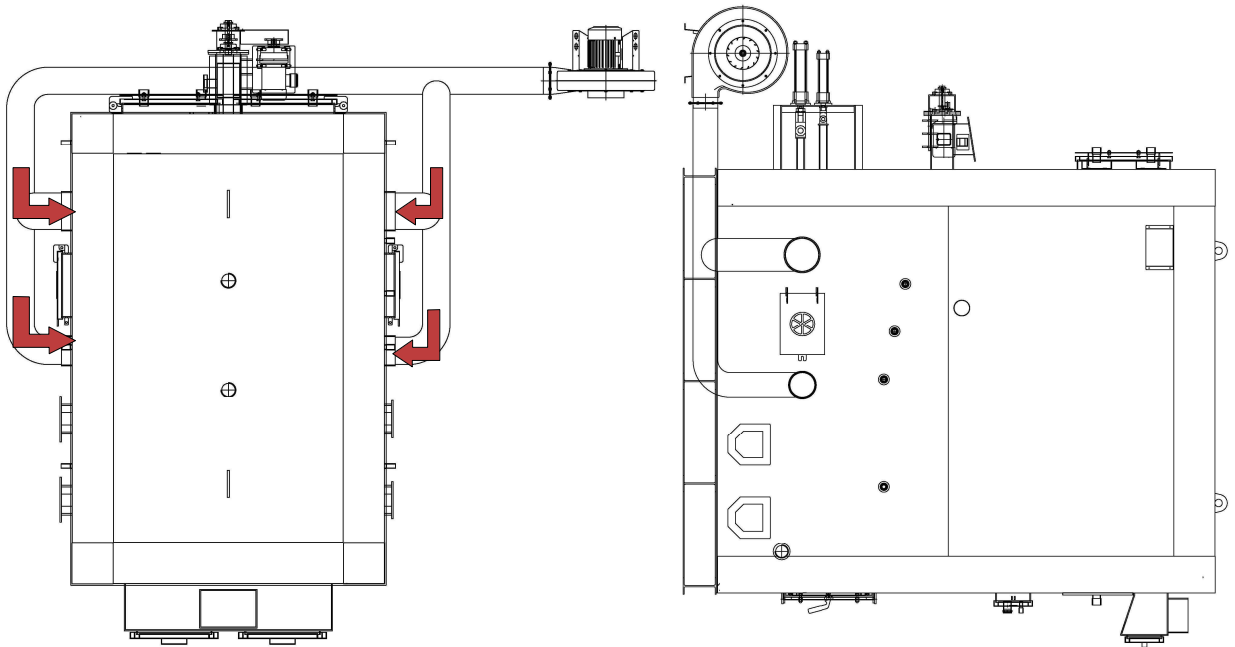


※ You can verify the forgery and authenticity by the barcode at the end of this document.

○ 1차 공기량 변경 및 화격자 틈새 조정에 따른 연소특성분석



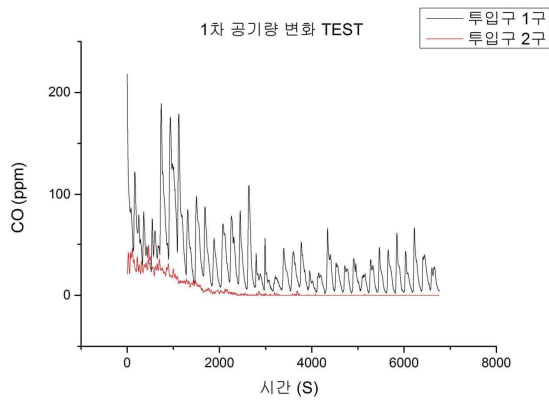
[그림 116] 1차 공기량 변경 전 도면



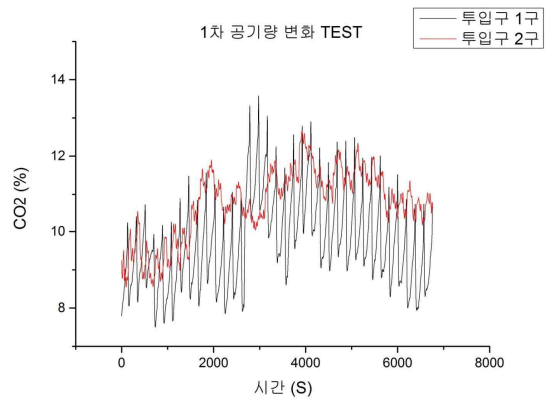
[그림 117] 1차 공기량 변경 후 도면

<표 73> 연소특성 분석자료

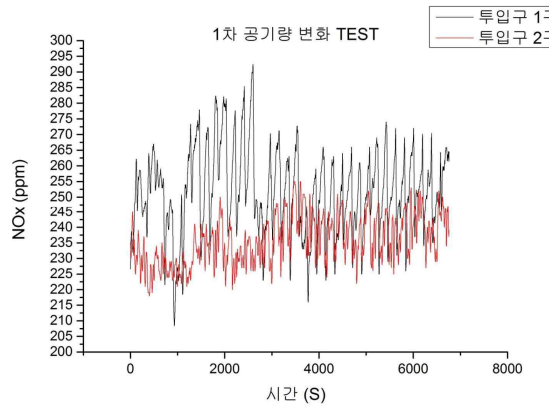
구분	연소가스	1차 공기량 변경 전	1차 공기량 변경 후
연소특성	O ₂ %	10.94	9.87
	CO PPM	33.99	5.81
	NO _x PPM	250.03	235.82
	CO ₂ %	9.72	10.76



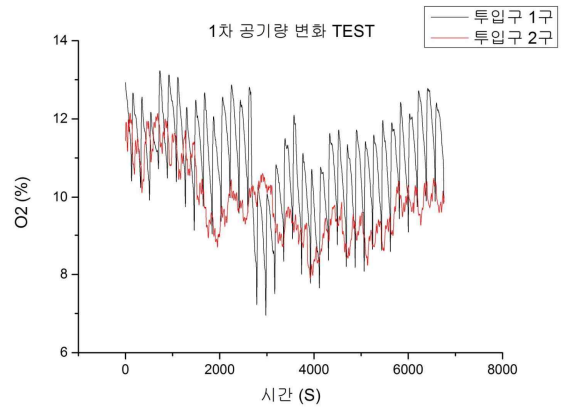
(a) CO 그래프



(b) CO₂ 그래프



(c) NO_x 그래프



(d) O₂ 그래프

[그림 118] 1차 공기량 변화

- 최종 사진

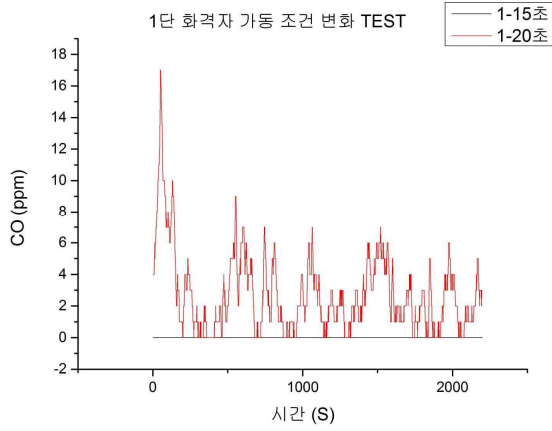


[그림 119] 공기량 변화 TEST 사진

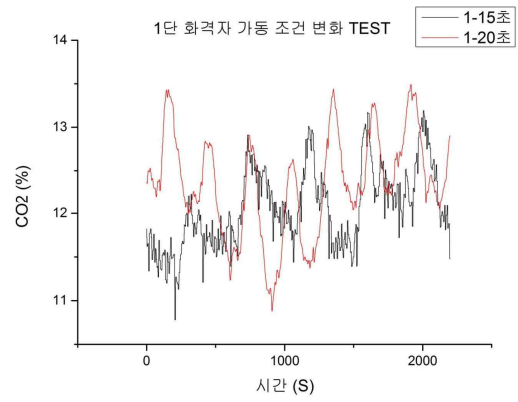
- 유압실린더 가동 조건에 따른 연소특성 분석

<표 74> 유압실린더 가동 조건에 따른 연소특성 분석

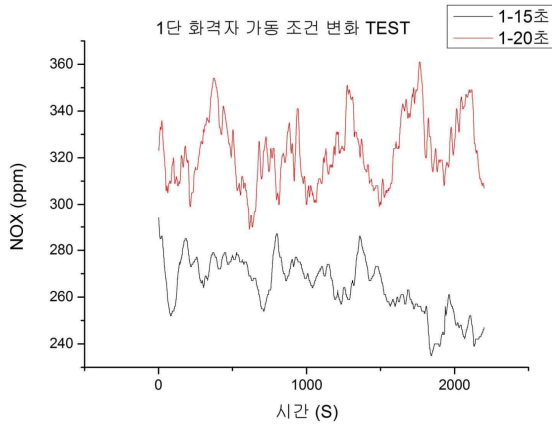
구분	1차 시험	2차 시험	비고
1차 실린더	가동 1초 정지 15초	가동 1초 정지 20초	
2차 실린더	가동 1초 정지 50초	가동 1초 정지 50초	
O ₂ %	8.24	7.61	
CO PPM	0	2.93	
NO _x PPM	264.67	322.67	
CO ₂ %	12.07	12.34	
연소실 온도	988.69	1017.42	



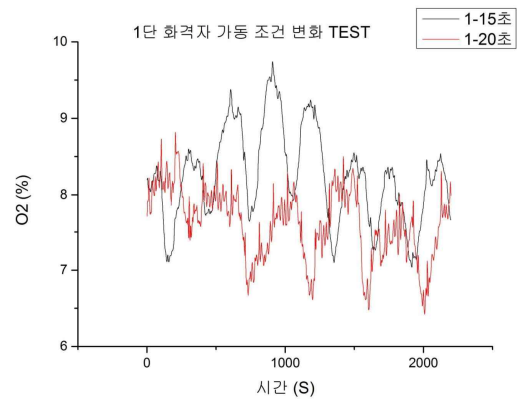
(a) CO 그래프



(b) CO₂ 그래프



(c) NO_x 그래프



(d) O₂ 그래프

[그림 120] 1단 화격자 가동 조건 변화



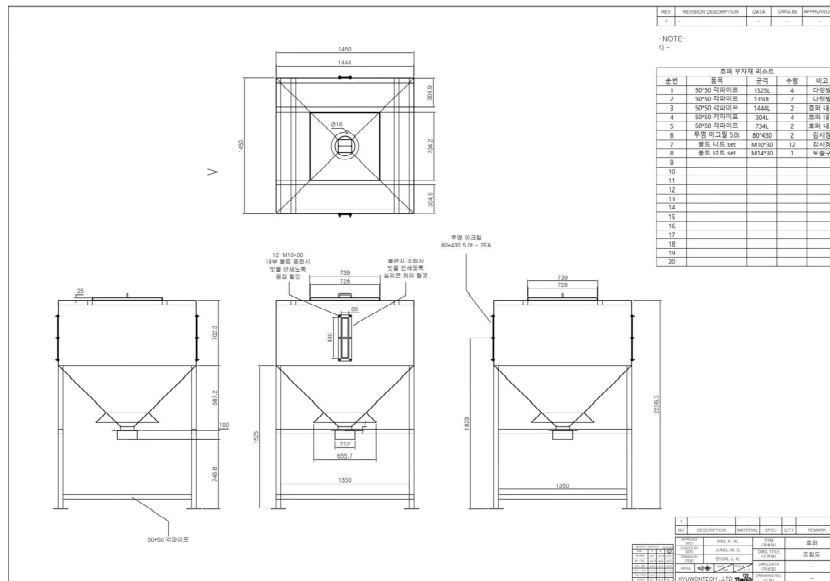
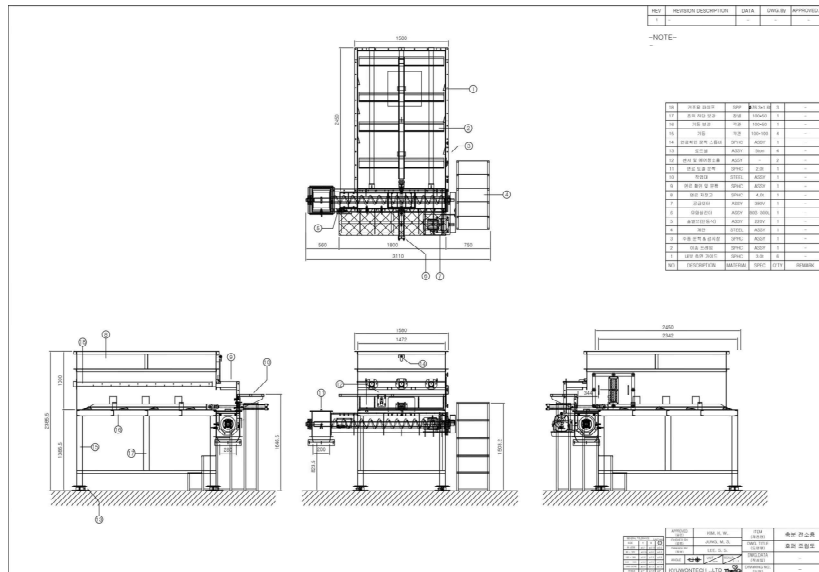
[그림 121] 화격자 가동조건 변화 TEST

- 2차 제품 자체 성능 테스트
 - 시험실: 규원테크 야외시험실
 - 시험 사진
 - 연료 성적서 우분연료 : 저위발열량 - 3,234kcal/kg

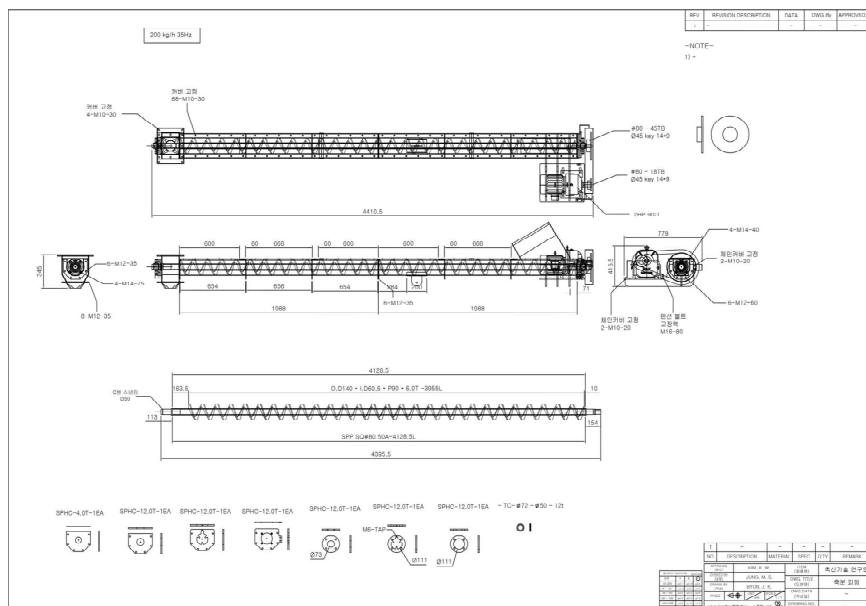
<표 75> 유압실린더 가동 조건에 따른 연소특성 분석

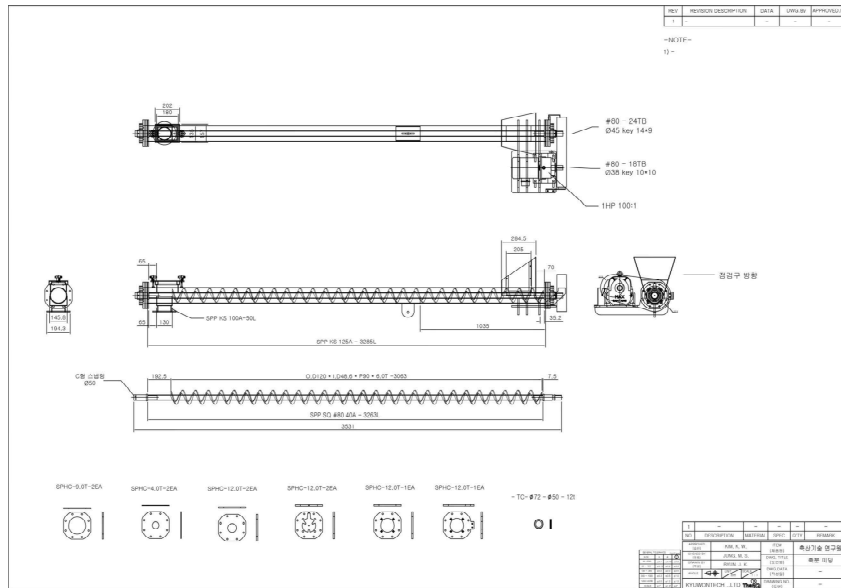
구분	시험결과		
연료소모량(kg/h)	88.27	축분발열량(kcal/kg)	3,234
입구온도/출구온도(℃)	19.23/81.22	유량(kg/h)	3397
출력(KW)	244.86	효율(%)	87.71
연소특성			
O ₂ (%)	7.59	NO _x (PPM)	318
CO(PPM)	2.3	SO ₂ (PPM)	268.48
연소실 온도(℃)	1016.12		

- 호퍼 도면

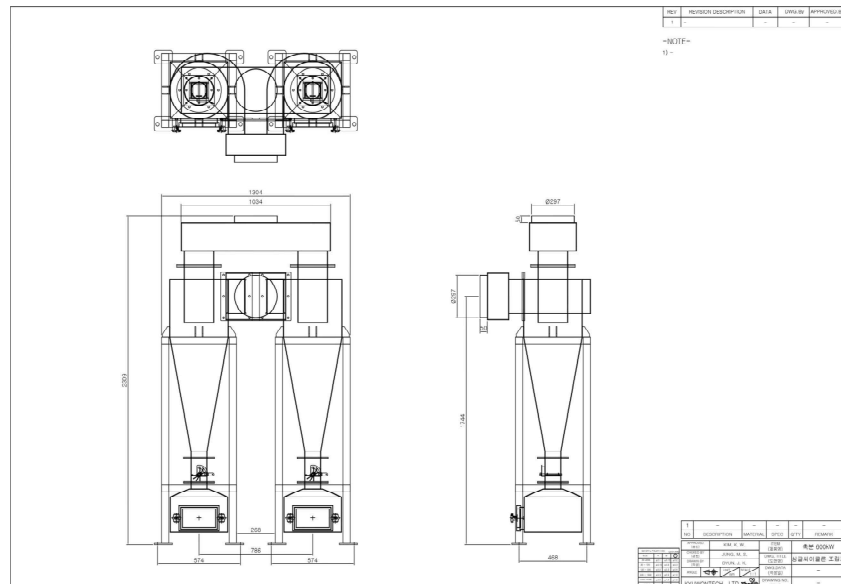


- 피딩장치 도면

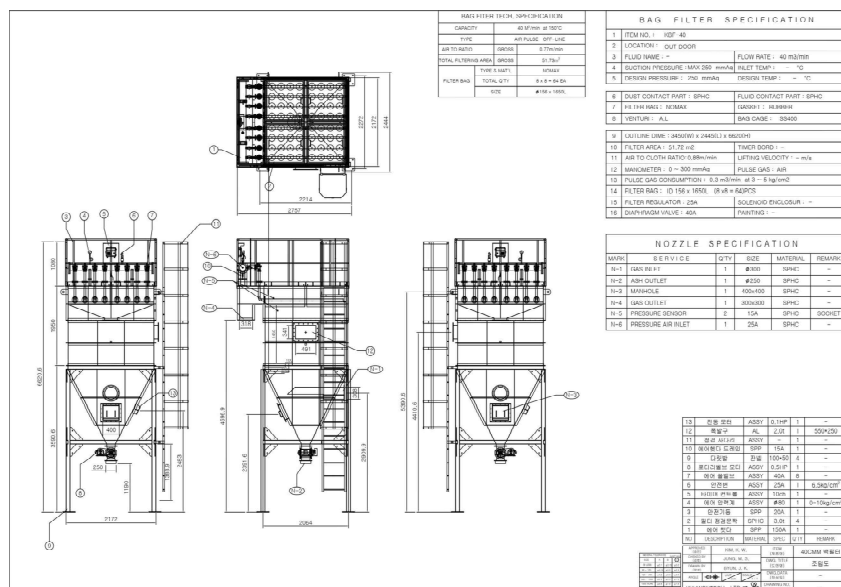


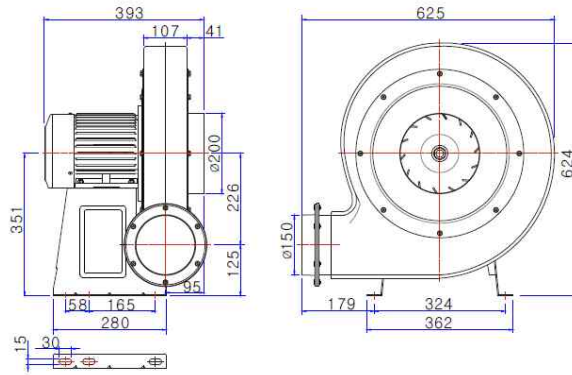


- 싱글사이클론 도면



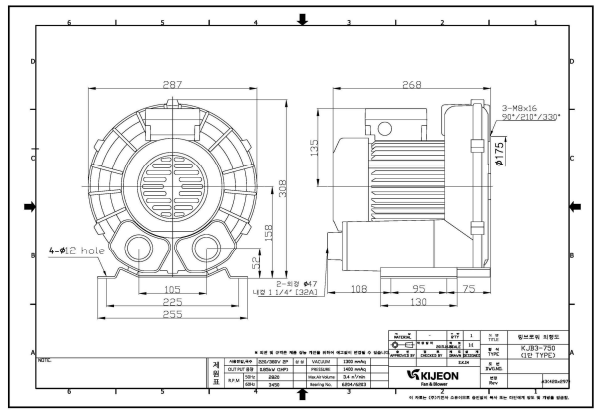
- 백필터 도면





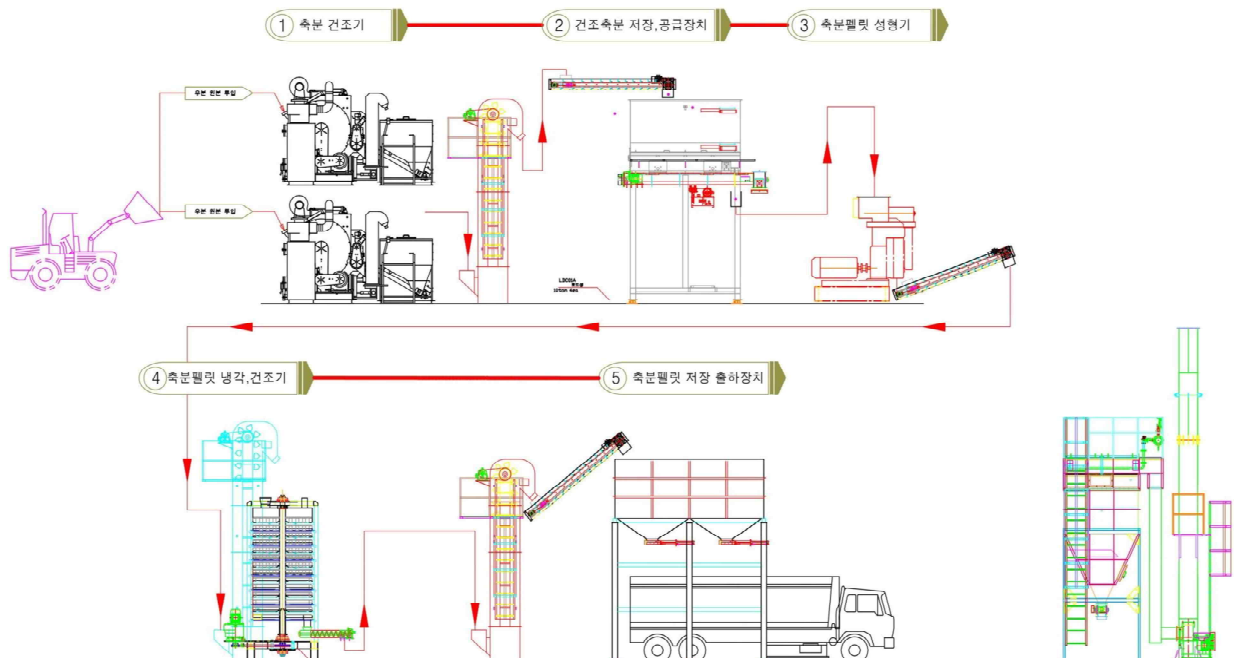
[그림 124] FD FAN

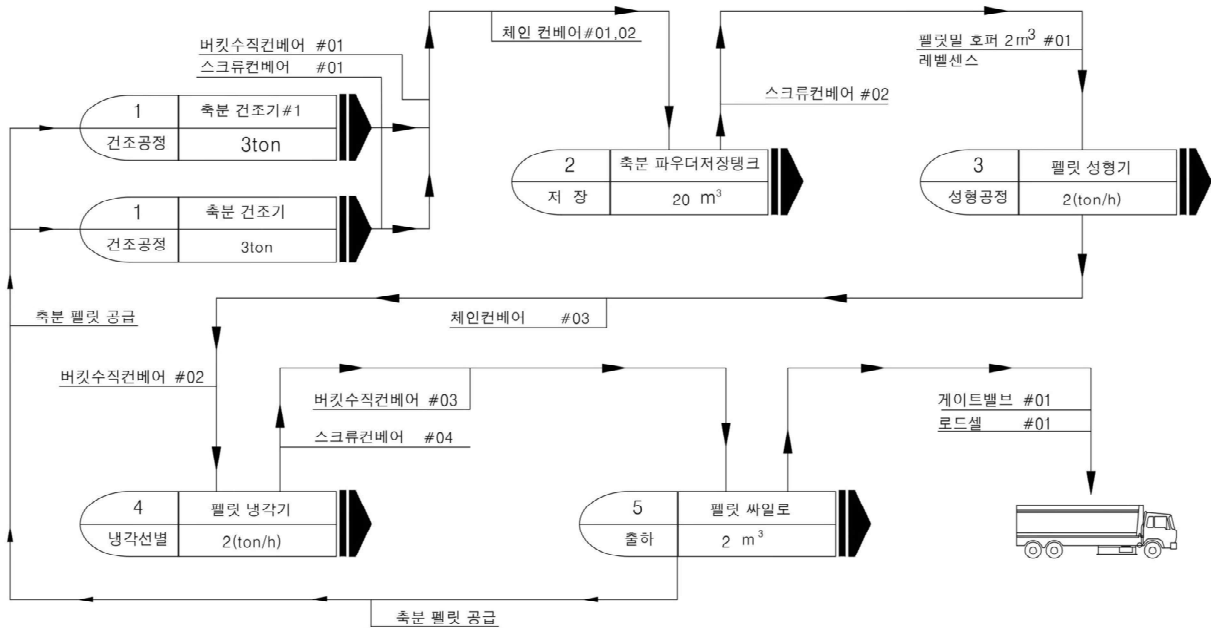
- 2차 공기 : 0.75kw , 고압링블러워, 2480mmq, 3.5m3/min



[그림 125] 고압링블로워

4) 100톤/일급 가축분뇨 처리에 대한 고형연료 성형 플랜트 및 연소보일러 설계
(가축분뇨 혐기 소화물이 100톤/일 처리 후 6톤정도 발생 추정하여, 설계 기준으로 성형플랜트 통합시스템 구축)





구분	역할	제원	
축분건조기	◦ 발생된 가축분뇨를 교반건조장에서 건조	처리량	6ton/day
		규격	(5m ³ , 10HP) * 2대
건조축분 저장.공급장치	◦ 교반건조장에서 이송기를 통해 이동된 건조축분 저장. ◦ 저장된 건조축분은 일정량으로 펠릿 성형 공정으로 이송	적재량	20m ³
		배출	유압식, 스크류
		규격	5hp, 3hp
축분펠릿 성형기	◦ 건조된 축분 펠릿성형	생산능력	1ton/h
		형식	ring die
		규격	100kW
축분펠릿 냉각.건조기	◦ 펠릿 성형기에서 성형된 축분펠릿을 다단 냉각 건조기에서 2차 건조 및 냉각을 통하여 함수율을 20%이하로 낮춘다.	이송량	1ton/h
		규격	3.5kW
축분펠릿 저장.출하장치	◦ 완성된 축분펠릿은 출하호퍼로 이송되어 저장 및 출고	적재량	2m ³
		배출	공압 gate v/v
		배출높이	4.5M

(4) 공동기관 (한국과학기술연구원)

1) 전기투석 시스템 개발

가) 처리 대상 폐수 특성 분석

① 가축분뇨 에너지화 시설 개요

○ 가축분뇨 에너지화 시설(경기도 이천시 소재)

- 처리용량 : 가축분뇨 70톤/일, 음폐수 29톤/일

- 처리공정 : 2단 혐기성 소화 → 가스 → 바이오가스 발전 → 소화액 → 액비화



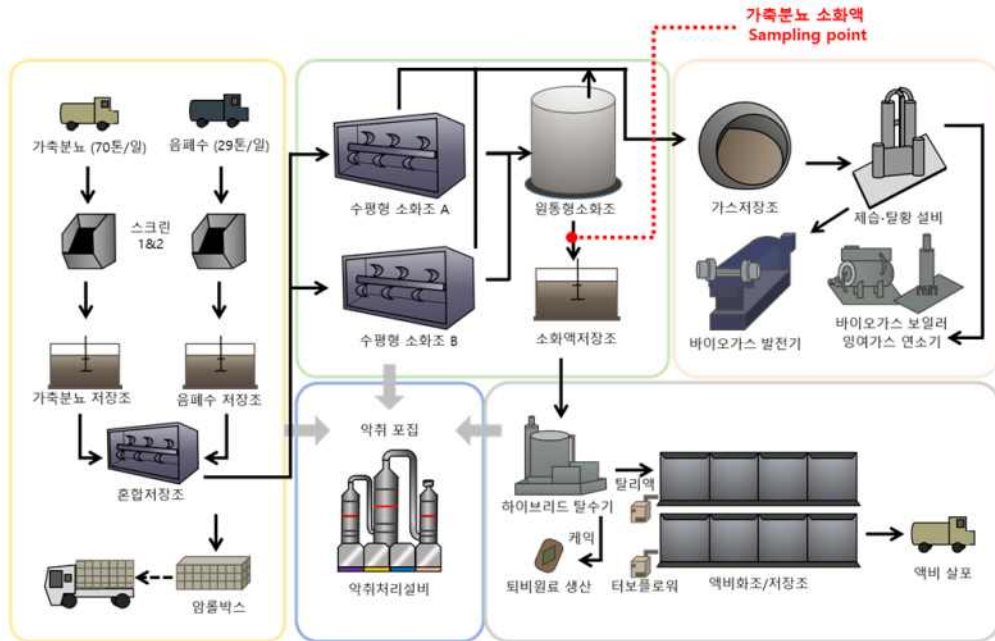
[그림 126] 통합공정 파일럿 플랜트 설치 부지(경기도 이천 소재)

② 가축분뇨 소화액 특성

○ 가축분뇨 소화액 특성 분석을 위한 시료 채취

- 2단 소화조 소화액 및 하이브리드 탈수기 유출수를 대상으로 시료 채취 및 분석을 수행함.

- 하이브리드 탈수기는 간헐적 운전함.



[그림 127] 가축분뇨 에너지화 시설 공정 및 시료 채취 지점



[그림 128] 혐기성 소화액 시료 채취

○ 가축분뇨 소화액 분석 결과

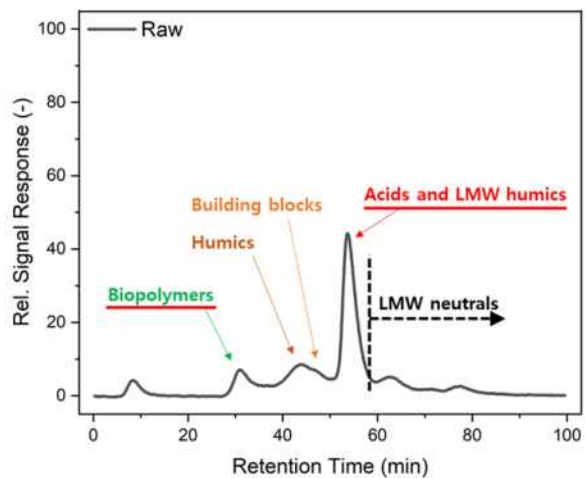
- 전기전도도 : 평균 41 mS/cm으로 이온성 물질 함유량이 매우 높기 때문에 전기투석 적용시 높은 분리 효율을 얻을 수 있는 반면, 수산화물 생성에 의한 막오염 발생과 효율 저하 극복을 위한 세정 방법 등의 대비가 필요함.
- 암모니아 : 평균 $\text{NH}_4\text{-N}$ 5,200mg/L으로 하수슬러지 소화조에 비하여 2배 이상 높은 수준임.
- 양이온 : K^+ 3,436 > Na^+ 1,605 > Mg^{2+} 231mg/L → 이온화 경향이 높은 K^+ , Na^+ 함유량이 높음.
- 음이온 : Cl^- 4,293 > $\text{PO}_4\text{-P}$ 85 → 가축 사료 및 음폐수에 기인한 Cl^- 의 함유량이 높았으며 처리 대상 시료가 혐기성 소화액이므로 질소산화물 NO_2^- , NO_3^- 과 황산화물 SO_4^{2-} 은 검출되지 않음.

<표 76> 가축분뇨 소화액 특성

구분	측정 항목	평균	범위
현장측정	pH	8.5	8.1 ~ 9.3
	Conductivity (mS/cm)	41	40 ~ 43
고형물	TS (mg/L)	23,850	21,500 ~ 26,250
	VS (mg/L)	11,233	10,500 ~ 11,800
	SS (mg/L)	14,250	11,000 ~ 17,100
유기물	COD _{cr} (mg/L)	17,607	10,767 ~ 22,544
질소	T-N (mg/L)	5,791	5,400 ~ 6,050
	NH ₄ -N (mg/L)	5,188	4,887 ~ 5,500
인	T-P (mg/L)	398	186 ~ 745
	PO ₄ -P (mg/L)	85	42 ~ 127
음이온	Cl ⁻ (mg/L)	4,293	-
	NO ₂ ⁻ (mg/L)	N.D	-
	NO ₃ ⁻ (mg/L)	N.D	-
	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	N.D	-
양이온	Na ⁺ (mg/L)	1,605	-
	Mg ²⁺ (mg/L)	231	-
	K ⁺ (mg/L)	3,436	-
	Ca ²⁺ (mg/L)	26	-

○ 가축분뇨 소화액 중 DOC 성분 분석

- 혐기성 소화액 전기투석 유입 시, 용존성 유기물에 의한 이온교환막 오염 가능성 평가를 위한 혐기성 소화액 중의 DOC 함유량을 분석함.
- 분석 방법 : LC-OCD(Liquid Chromatography-Organic Carbon Detection)
- 소화액 DOC 분석결과 : 친수성 DOC(99.9%)>>소수성 DOC(미검출)
- 친수성 DOC 중 막오염 원인물질로 Biopolymer, Humics 등으로 분류할 수 있으며 현장 장기운전시 막오염 원인 규명과 세정방법 결정시 활용할 계획임.



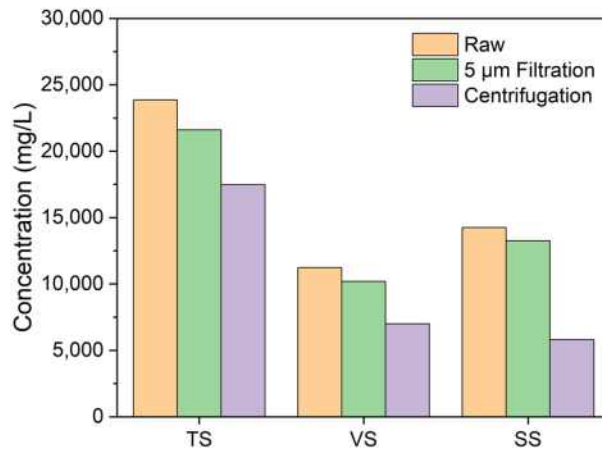
[그림 129] 액체크로마토그래피-유기탄소 검출기와 원수의 LC-OCD 분석 결과

<표 77> 혐기성 소화액의 LC-OCD 분석 결과

Parameter		Size (dalton)	Raw (ppm)	
DOC	Hydrophobic	Hydrophobic	N.D	
	Hydrophilic	Total	-	538.8
		Biopolymers	> 20,000	63.9
		Humics	20,000 ~ 1000	191.0
		Building blocks	300 ~ 500	45.1
		Acid and LMW humics	< 350	109.5
		LMW neutrals	< 350	129.3

③ 처리 대상 폐수 전처리 평가

- 혐기성 소화액의 암모니아를 전기투석으로 제거시, 이온교환막 오염을 경감시키기 위한 전처리로 원심분리와 미세여과 방법을 검토하였음.
- 원심분리 : 2,500 rpm에서 30분 원심분리 전처리 후 고형물 분석
- 미세필터(세공크기 5 μ m) → 전처리후에도 5 μ m 이하의 미세 부유물질이 5,000 mg/L 이상으로 막공극 막힘 발생 가능성 높음.
- 일일 1톤 처리 공정에 적용 시 전처리 비용 등을 고려하여 간단한 협잡물 제거 수준의 전처리를 우선 적용함.



[그림 130] 전처리 방법에 따른 수질 비교

나) 전기투석 모듈 제작 및 암모니아 제거 성능 평가

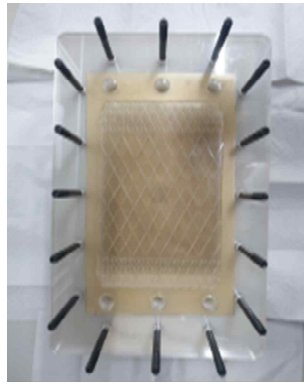
① 프로토타입 전기투석 모듈 제작

○ 암모니아 제거를 위한 전기투석 장치(Lab-scale) 설계 및 제작

- 모듈 타입 : 평판형 적층 타입
- 유효 막면적 : 0.0308m²/plate (0.16mW x 0.22mL)
- 이온교환막 : Fumatech 사(CEM/FKS-PET-130, AEM/FAS-PET-130)



(a) 전극조립

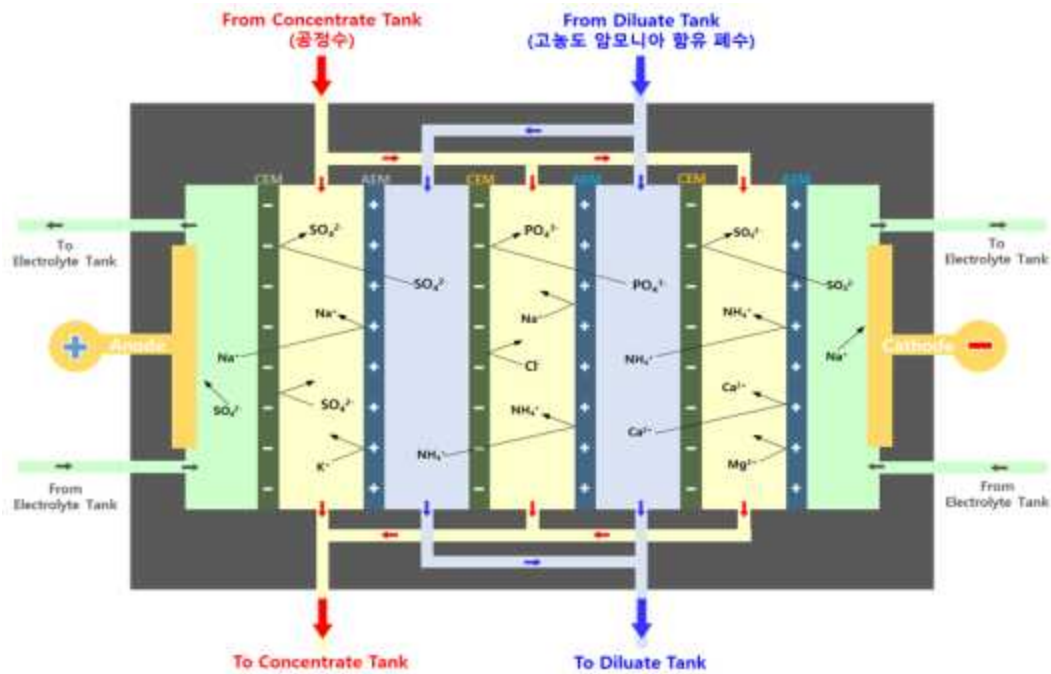


(b) 이온교환막 적층



(c) 전기투석 모듈 완성

[그림 131] 프로토타입 전기투석 장치

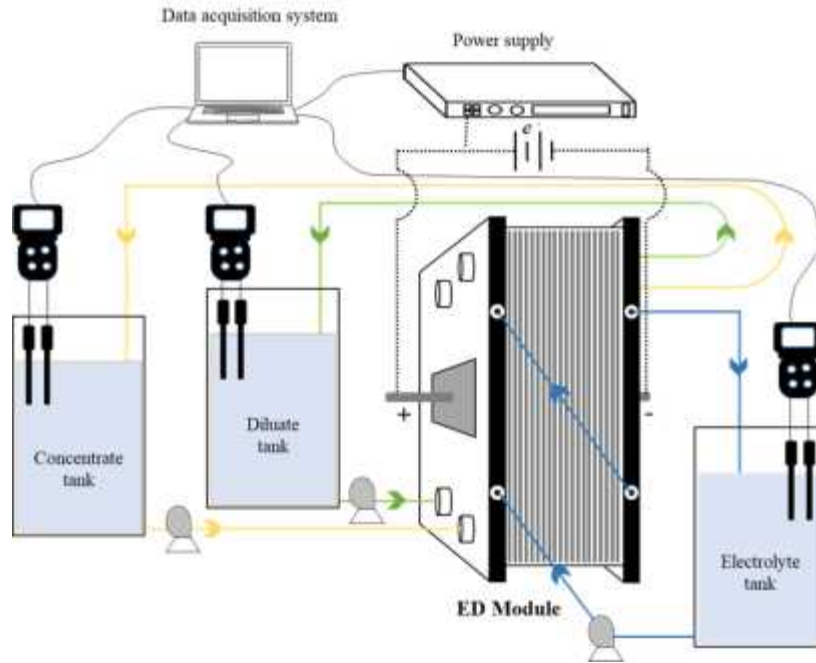


[그림 132] 전기투석 시스템 개념도

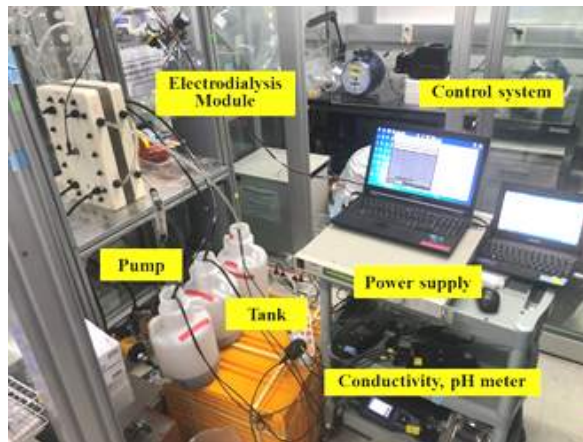
② 전기투석 모듈의 암모니아 제거 성능 평가

○ 암모니아 제거를 위한 전기투석 시스템 구성

- 전기투석 모듈 : 프로토타입 전기투석 4 pairs 모듈 (0.1232 m²/module)
- 전원공급 장치 : 정전류/정전압 방식 선택 가동(전류 0 ~ 24 A, 전압 0 ~ 100 V)
- 운전방식 : 회분식 반응조(희석조, 농축조, 전극액조 각 2L)
- 순환유량 : 순환유량 1.5 L/min (희석, 농축, 전극액 흐름 동일)
- 운전 데이터 수집 : 전압, 전류, pH, Conductivity

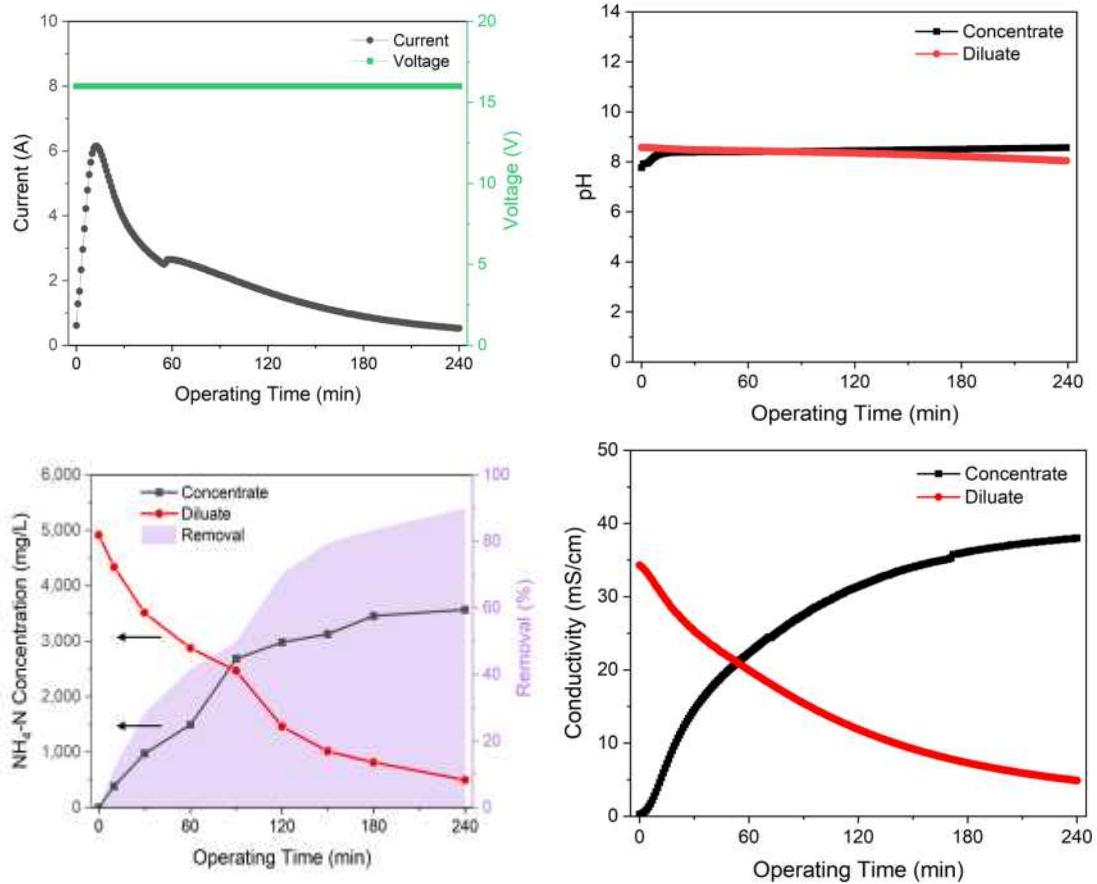


[그림 133] 전기투석 시스템 구성도



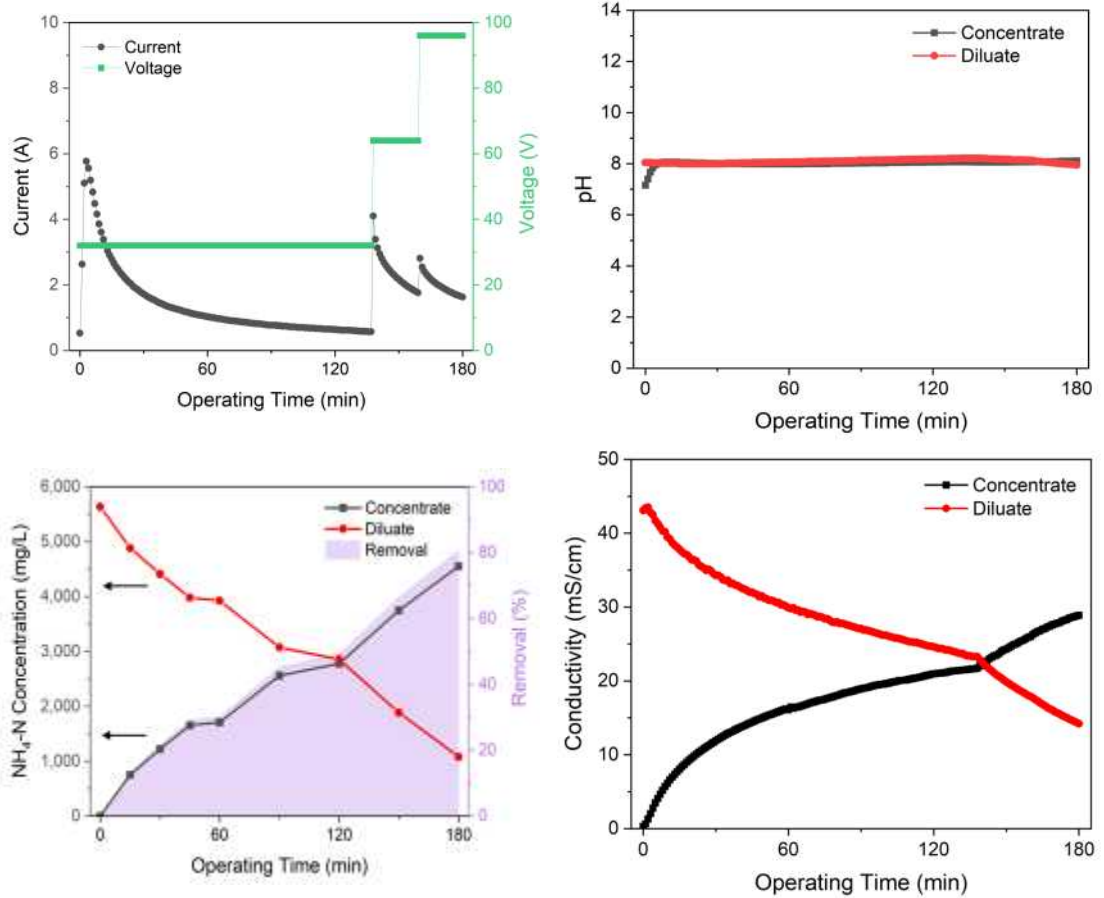
[그림 134] 전기투석 시스템을 이용한 실험 세팅

- 실패수 전기투석 암모니아 제거 성능 평가
 - 운전 데이터 수집 : 전압, 전류, pH, Conductivity
 - 전기투석 모듈 : 프로토타입 전기투석 4 pairs 모듈 (0.1232m²/module)
 - 전원 공급 : 16V 정전압 운전(4 V/pair x 4pairs)
 - 반응조 구성 : 희석조(소화액 2L), 농축조(수도수 2L), 전극액(4wt% Na₂SO₄ 2L)
 - 순환 유량 : 순환 유량 1.5L/min (희석, 농축, 전극액 흐름 동일)
 - 혐기성 소화액 전기투석 결과, 고농도 암모니아성 질소 4,912mg N/L에서 목표 제거율 90% 달성하였음. 암모니아 제거율 목표 1단계인 85%와 2단계 90%를 달성하는 성과임.
 - 전기투석 pair 당 4V 전압 인가에서 목표 암모니아 제거량을 달성하였으며 현장 운전에서는 처리시간 단축과 안정성을 고려한 운전 인자를 확보하고자 함.



[그림 135] 암모니아 제거 성능 평가 (pair 당 4V)

- pair 당 8V에서 16V 그리고 24V의 총 32, 64, 96V의 가변 전압으로, 180 min 운전 을 진행하였음.
- 실제 현장에서는 원수의 성상이 매일 달라지기 때문에, 연속 운전 시, 다양한 전압으 로 전기투석을 진행할 필요가 있음.
- 따라서 가변 전압 상황에서의 처리 효율과 성능을 관찰하기 위해 테스트를 진행함.
- 가변 전압을 이용한 전기투석 모듈의 암모니아 제거 플럭스는 약 27.1 g/m²hr로 pair 당 4V 실험에서의 암모니아 제거 플럭스 24.4 g/m²hr에 비해 약 10% 증가한 것으로 나타남.
- 실제 현장에서 부하가 높은 원수의 유입 시, 전압을 높여 대응할 수 있을 것으로 판 단함.

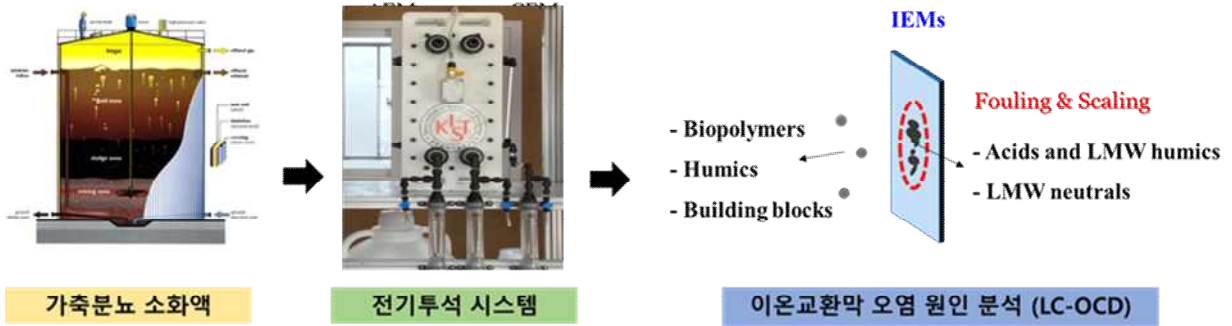


[그림 136] 암모니아 제거 성능 평가 (가변전압)

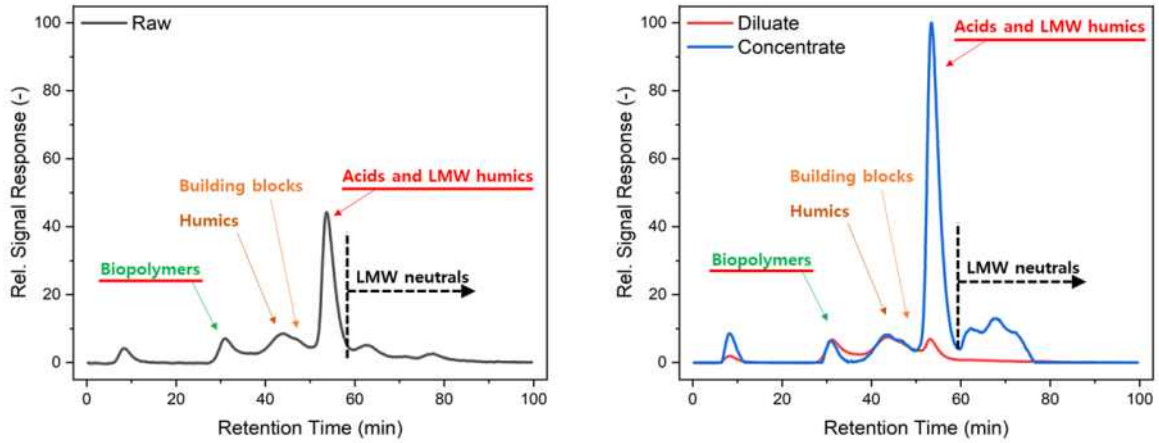
③ 실패수 적용 시 이온교환막 오염 및 세정 방법

○ 실패수 중 이온교환막 오염원인 물질 분석

- 혐기성 소화액 중 용존 유기물을 성분별로 분류하여 이온교환막 오염 원인물질을 파악하고자 LC-OCD(Liquid Chromatography–Organic Carbon Detection, DOC-LABOR System Model 8) 분석을 수행하였음.
- 혐기성 소화액 원수, 전기투석 농축수, 희석수 중의 용존 유기물질을 분석한 결과, 고분자 물질인 바이오폴리머(분자량 > 20,000), 휴믹 물질(1,000 ~ 20,000), 빌딩 블럭(300 ~ 500)의 차이가 크게 나타나지는 않음.
- 반면, 저분자 물질인 산성 물질과 저분자 휴믹 물질과 중성 물질(분자량 350 이하)은 농축조>원폐수>희석조 순으로 높았음.
- 이는, 고분자 물질은 이온교환막을 통과하지 못하고 저분자 물질과 일부 하전성이 있는 acids 물질이 희석조에서 농축조로 이동한 것으로 판단됨.
- 혐기성 소화액은 고농도 유기성 고형물을 다량 함유하고 있어 전기투석 시 유기물질에 의한 막오염이 예상되며 이를 극복하기 위한 운전 방법과 세정 방법을 고려해야 함.
- 따라서, 전기투석 운전 후 음이온교환막, 양이온교환막에 부착된 용존 유기물을 분석하였으며, 이때 탈착은 초음파 방식을 적용하였음.



[그림 137] 이온교환막 오염 원인 분석

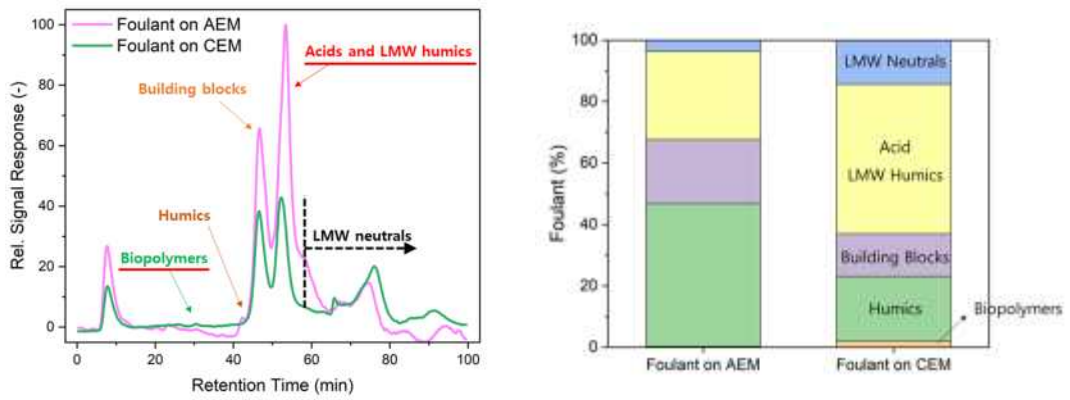


[그림 138] 혐기성 소화액 전기투석 희석조 및 농축조 LC-OCD 분석

<표 78> 전기투석 희석조 및 농축조 용존유기물 분류

Parameter		Raw (ppm)	Diluate (ppm)	Concentrate (ppm)	
DOC	Hydrophobic	N.D	N.D	N.D	
	Hydrophilic	Total	538.8	230.0	915.2
		Biopolymers	63.9	59.6	38.6
		Humics	191.0	123.8	131.5
		Building Blocks	45.1	22.6	83.7
		Acid and LMW humics	109.5	23.7	255.9
		LMW neutrals	129.3	0.2	405.5

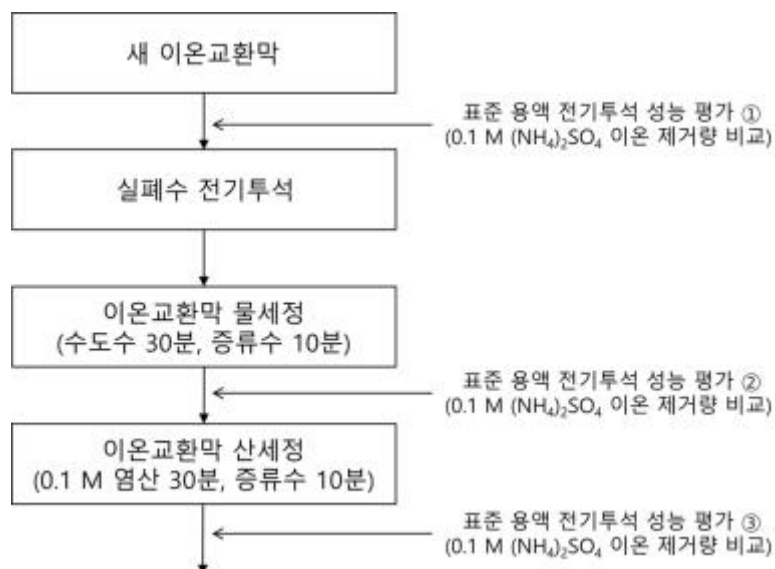
- 양이온교환막과 음이온교환막에 부착된 용존 유기물을 분석한 결과, 바이오폴리머와 휴믹 물질은 거의 검출되지 않음.
- 이는 고분자 물질에 의한 이온교환막의 파울링 유발보다는 저분자 물질에 의한 이온교환막 오염이 더 큰 영향을 미칠 것으로 판단함.
- 반면, 빌딩 블록과 산성 물질과 저분자 휴믹 물질은 양이온 교환막에서 더 많은 파울링을 유발한 것으로 판단됨.



[그림 140] 이온교환막 오염 유발 물질 구분을 위한 막 표면 유기탄소 분석

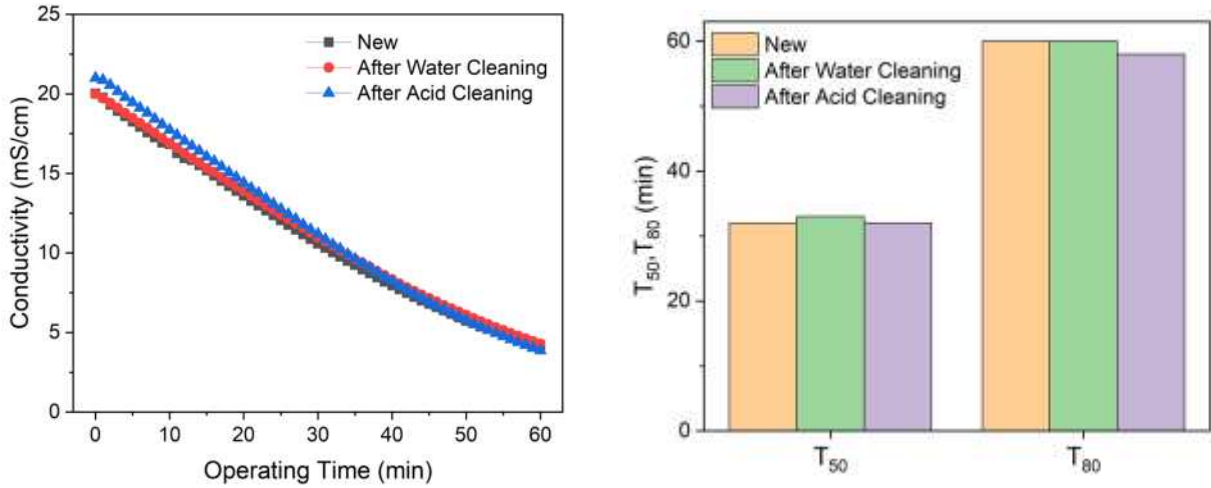
○ 이온교환막 오염 제어를 위한 세정 방법 평가

- 혐기성 소화액은 고농도 유기성 고형물을 다량 함유하고 있어 전기투석 시 유기물질과 고형 물질에 의한 막오염 발생 시 원인물질 제거가 가능한 세정 방법을 적용해야 함.
- 세정 방법 평가는 실패수 전기투석 전후의 표준용액(0.1M (NH₄)₂SO₄)의 이온제거 성능 즉, 전기전도도 감소량을 비교함으로써 전기투석 효율의 회복율을 T₅₀(전기전도도 감소량이 50%가 되는 시간), T₈₀(전기전도도 감소량이 80%가 되는 시간)으로 비교 평가하였음.
- 물세정 방법은 전기투석 실험이 종료된 후 희석조, 농축조, 전극액조에 채워진 용액을 수도수로 교체하고 30분 동안 세정하였음.
- 이후 증류수로 10분간 마무리 세척을 하여 후속 실험에 이온의 영향을 최소화하였음.
- 산세정 방법은 실험이 종료된 후 수도수가 아닌 0.1M 염산을 넣고 30분 동안 세정하였고, 이후 물세정 방법과 동일하게 증류수로 10분간 마무리 세척을 진행함.



<그림 141> 세정 방법 도출을 위한 실험 과정

- 세 실험 모두 T_{50} 은 32~33분에 도달하였으며 T_{80} 은 58~60분에 도달한 것으로 보아 SS가 약 14,000mg/L로 매우 높은 대상 폐수를 사용하여도 물로 충분히 막 세정이 가능한 것으로 판단됨.
- 추후 실제 현장에서 장기 운전을 통해 효과적인 세정 방법을 도출하고 세정 빈도를 제시할 예정임.



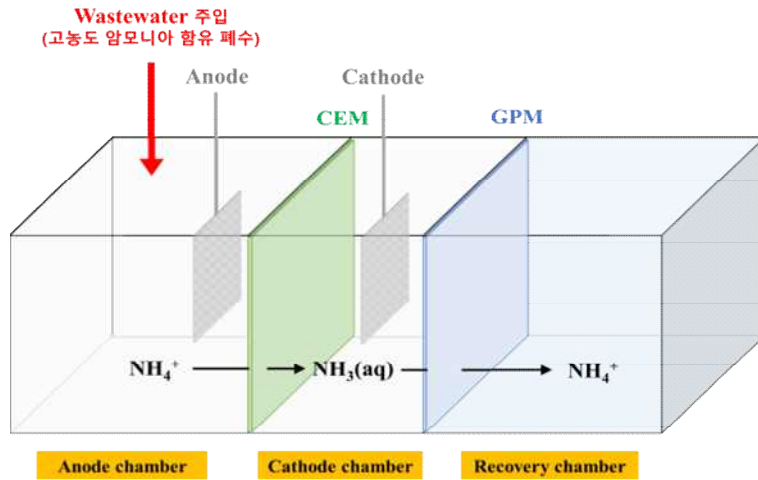
[그림 142] 세정 방법에 따른 전기투석 세정 효과 T_{50} , T_{80}

다) 암모니아 회수 시스템 제작 및 성능 평가

① Electro-Stripping 기술 개발

○ Electro-Stripping 기술 개요

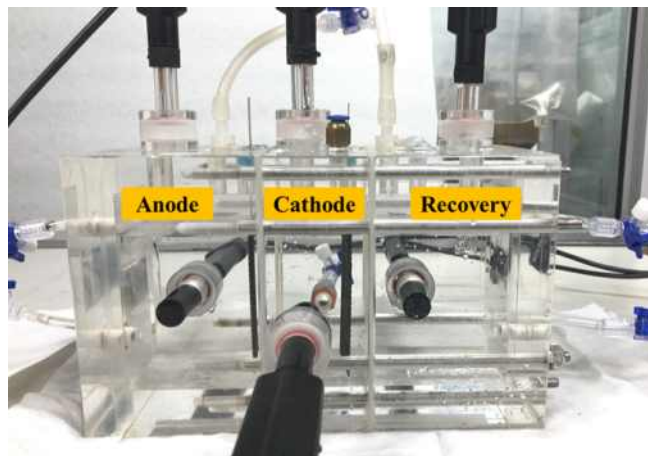
- 전기화학적 암모니아 회수 기술은 혐기성 소화액으로부터 전기투석을 이용하여 분리/농축된 고농도 암모니아를 pH 조정 약품 없이 회수하는 전기화학적 암모니아 회수 기술임.
- Anode가 위치한 Anode 챔버는 물의 산화반응을 통해 H^+ 를 생산하여 낮은 pH를 유도하며 암모니아는 암모늄 이온으로 전환되고, Cathode가 위치한 Cathode 챔버에서는 물의 환원반응을 통하여 OH^- 를 생산하여 높은 pH를 유도하여 암모늄 이온을 $NH_{3,aq}$ 상태로 전환시켜 가스투과막을 통과할 수 있도록 하는 역할을 함.
- Anode 반응(물분자 산화) : $2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_{2,g}\uparrow + 4e^-$
- Cathode 반응(물분자 환원) : $2H_2O + 4e^- \rightarrow H_{2,g}\uparrow + 4OH^-$
- Electro-Stripping 기술의 효율평가는 전류밀도의 영향과 고농도 암모니아 원수 주입 지점(Anode 챔버 vs. Cathode 챔버)에 따른 영향을 비교하여 평가하고자 함.



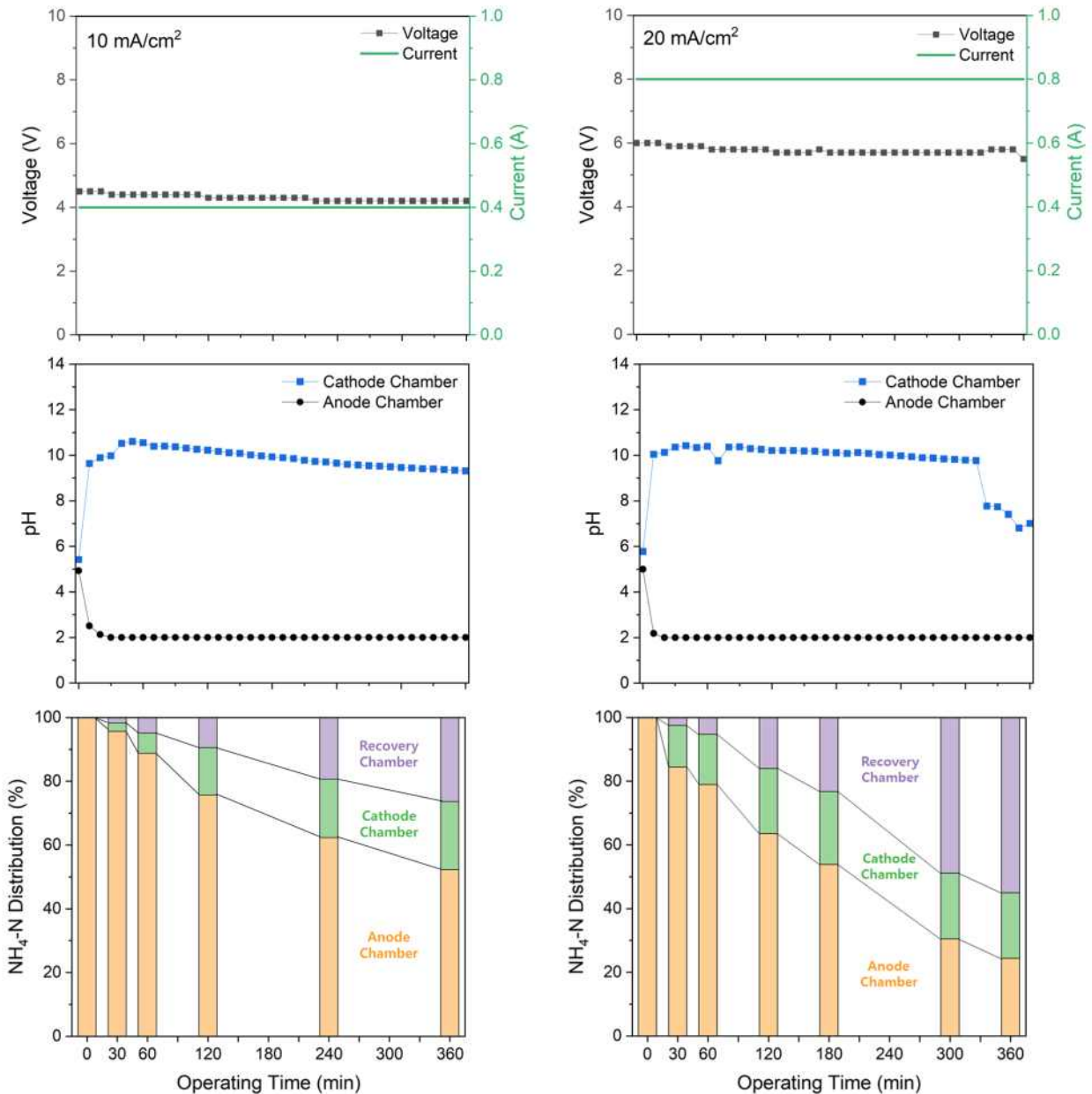
[그림 143] 대상 폐수를 Anode 챔버로 주입 시 개념도

○ 전류 밀도에 따른 암모니아 회수율 평가

- 장치의 구성은 Anode, Cathode, Recovery 3개의 챔버와 양이온교환막(CEM), 가스 투과막(GPM) 2개의 막으로 구성되며 직류전원 공급장치에서 정전류 방식으로 운전 됨.
- 원수 유입 지점 : Anode 챔버
- 운전 조건 : 정전류 방식 (10, 20mA/cm²)
- 막 설치 : 양이온교환막(CEM/FKS-PET-130), 가스투과막 (PTFE045LD0A, Pall Inc.)
- Electro-Stripping 암모니아 회수에서 전류밀도의 영향을 분석한 결과, 전류밀도 10, 20mA/cm² 조건에서 전압은 각각 4.4V, 5.7V 수준으로 안정적임.
- pH 변화는 10, 20mA/cm² 조건에서 10~20분 이내에 Anode pH<2, Cathode pH<10 목표 조건에 도달하였으며, 이는 Anode, Cathode 반응이 정상적으로 작동하고 있음을 나타냄.
- 전류밀도에 따른 암모니아 회수율을 분석한 결과, 전류밀도 10, 20mA/cm² 조건에서 암모니아 회수율은 각각 23%, 42%이며, 이는 암모늄 이온이 이온교환막을 투과하고 pH 조정 후 가스투과막을 통과하는 2단계 이동에 기인한 것으로 판단됨.



[그림 144] 고농도 암모니아 회수를 위한 Electro-Stripping 장치 구성

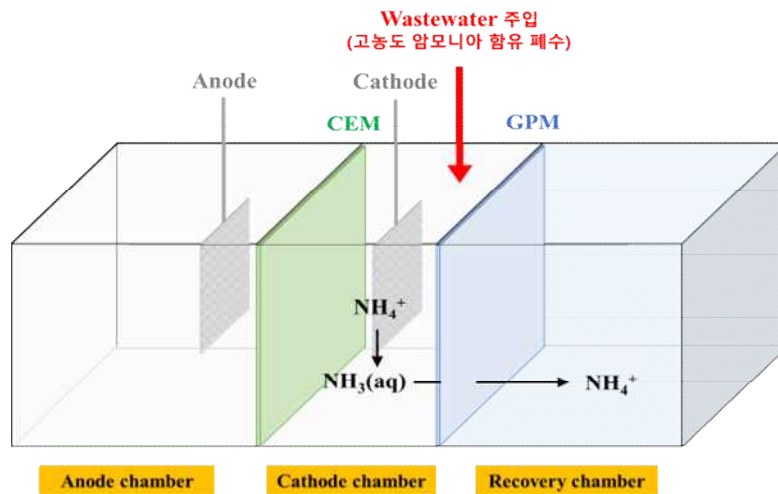


[그림 145] 전류 밀도에 따른 전압, pH 및 암모니아 회수율

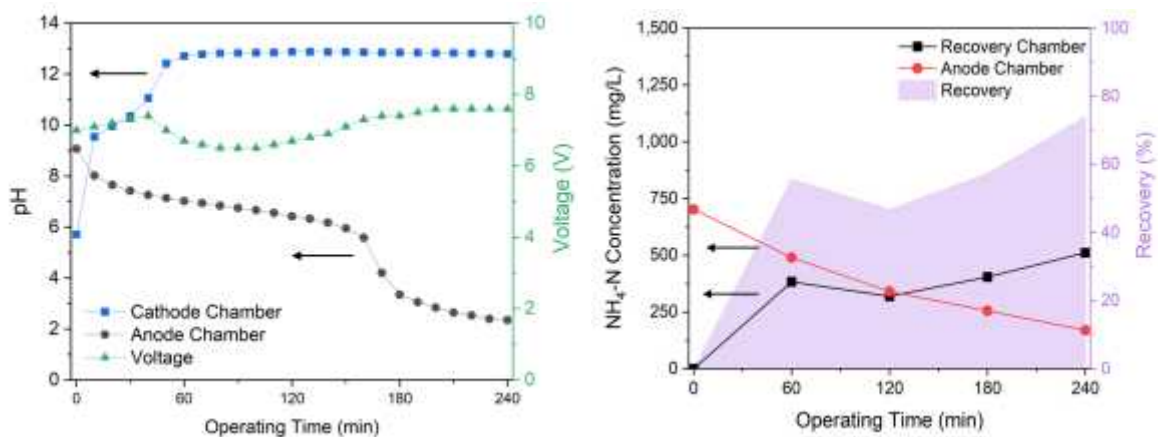
○ 원수 유입 위치에 따른 암모니아 회수율 평가

- 장치의 구성은 Anode, Cathode, Recovery 3개의 챔버와 양이온교환막(CEM), 가스 투과막(GPM) 2개의 막으로 구성되며 직류전원 공급장치에서 정전류 방식으로 운전 됨.
- 원수 유입 지점 : Cathode 챔버
- 운전 조건 : 정전류 방식 20mA/cm²
- 막 설치 : 양이온교환막(CEM/FKS-PET-130), 가스투과막(PTFE045LD0A, Pall Inc.)
- Electro-Stripping 암모니아 회수 효율을 높이기 위한 방법으로 원수의 주입지점을 Anode에서 Cathode로 변경함.
- Anode 챔버에서 양이온교환막, 가스투과막을 모두 통과해야 회수되었던 이전 실험과는 달리 Cathode 챔버에서 높아진 pH로 인해 NH₃(aq) 상태로 가스투과막을 통과하면 Recovery 챔버에서 암모늄 이온을 회수하는 개념임.
- 원수를 cathode 챔버에 직접 주입한 결과, 60분내에 pH가 12까지 도달하며 암모늄 이온의 이동단계가 줄어들어 실험 4시간 만에 암모니아 회수율이 약 80%에 도달함.

- Electro-Stripping 기술을 통해 약품 주입 없이 $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3(\text{aq})$ 를 유도할 수 있으며 암모니아 제거/회수 통합 시스템을 설계에 반영하였음.



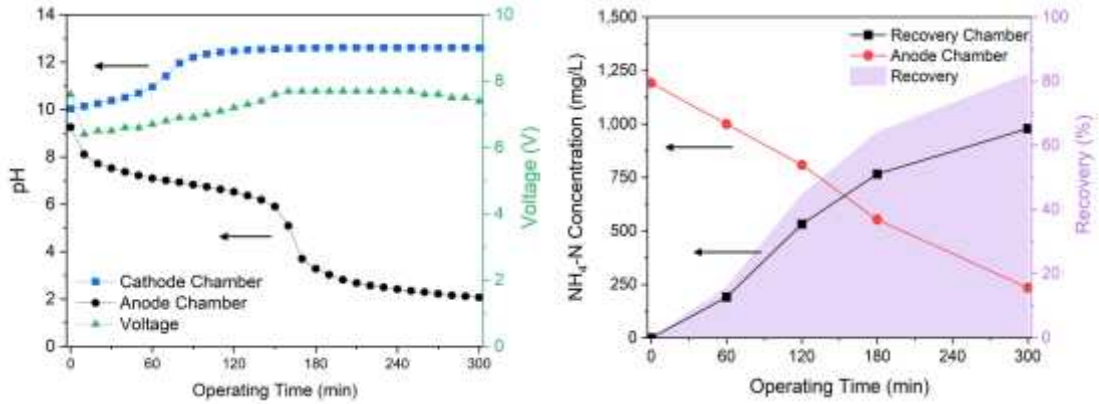
[그림 146] 대상 폐수를 Cathode 챔버로 주입 시 개념도



[그림 147] 전극 배치를 Cathode로 변경 후 전압, pH 및 암모니아 회수율

○ 실폐수 대상 암모니아 회수율 평가

- 암모니아 합성폐수 테스트 결과를 바탕으로 혐기성 소화액을 전기투석으로 3회 농축한 암모니아 농축수에 대한 회수 실험을 수행함.
- Anode 챔버에는 Na_2HPO_4 6 wt%를 사용하였으며 암모니아 회수 챔버에는 0.2M H_3PO_4 주입함.
- $\text{NH}_4\text{-N}$ 농도는 합성폐수 대상 실험에서보다 2배 높았으나 6시간 만에 회수율은 80%에 도달하였음.
- 실폐수에서 Recovery 챔버의 암모니아 회수는 300 min 이후 약 82.2%로 1단계 목표 회수율 75%와 2단계 목표 회수율 80%를 달성함.



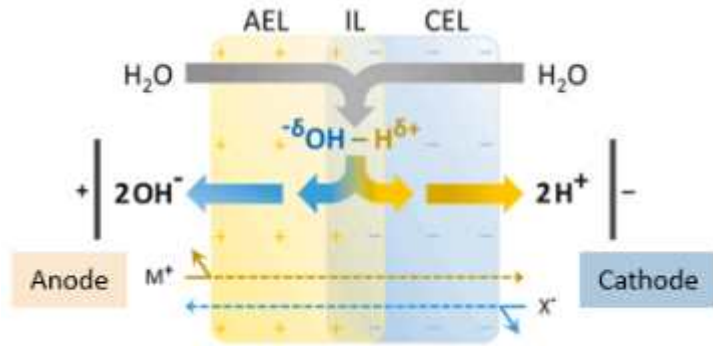
[그림 148] 실페수 대상 실험에서의 전압, pH 및 암모니아 회수율

라) 암모니아 제거 및 회수 시스템 개선

① 바이폴라 전기투석을 이용한 암모니아 제거 및 회수 기술 개발

○ 바이폴라 전기투석(BMED) 특성

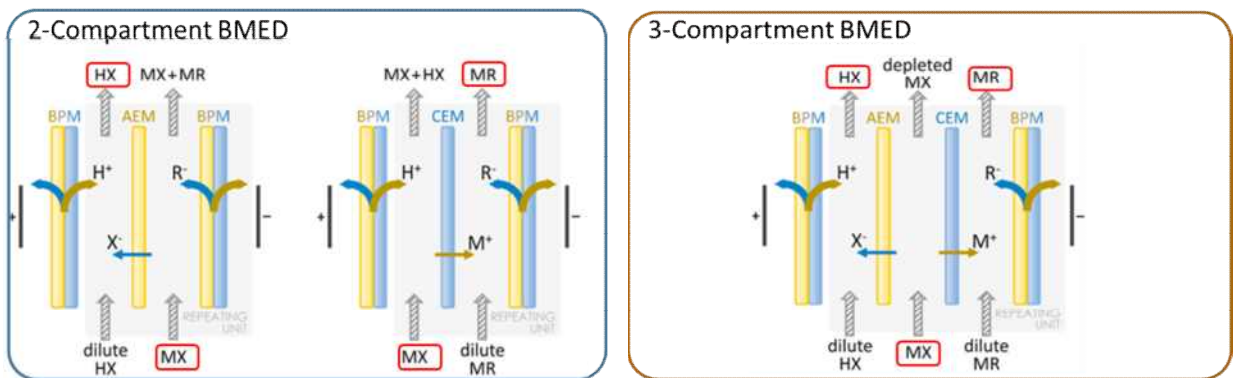
- 혐기성 소화액의 암모니아 제거 및 회수를 위해 실험실 규모 전기투석 시스템 실험을 통하여 혐기성 소화액으로부터 암모니아의 분리 및 제거 성능을 확인하였고, 암모니아가 분리 농축된 전기투석 농축수를 Electro-Stripping(ES)을 이용하여 암모니아의 회수 가능성을 확인함으로써 ED-ES 통합 시스템이 혐기성 소화액으로부터 암모니아 효율적으로 제거하고 회수할 수 있음을 확인하였음.
- 그러나 ED-ES 통합 시스템의 경우 전기투석을 통하여 암모니아의 분리/제거 후 암모니아 회수를 위해서는 농축수의 pH를 올리기 위하여 다시 ES를 적용하여야하므로, 이중으로 전기에너지를 사용하여야 하는 단점이 발생하여 이를 개선할 필요가 있음.
- 아래 그림에서와 같이, 바이폴라막은 양이온교환층과 음이온교환층이 결합된 형태인 역방향 바이어스(바이폴라막의 양이온 교환층이 음극을, 음이온 교환층이 양극을 향하고 있는 상태) 조건에서 물 분자를 수소 이온(H⁺)과 수산화 이온(OH⁻)으로 분해하여 산과 염기를 생산하므로 pH가 쉽게 조절이 가능한 특성을 가지고 있음.
- 이러한 특성으로 바이폴라 전기투석은 낮은 에너지로 빠르게 물을 분해시켜 염을 포함하고 있는 폐수에서 물질을 분리/농축하며 동시에 화학 약품의 첨가나 다른 부산물의 발생 없이 산/염기를 생산할 수 있는 장점이 있음.
- 따라서 기존의 ED-ES 통합 시스템에서와 같이 전기투석을 통하여 암모니아를 우선 분리/농축하고 다시 암모니아 회수를 위해 ES를 통하여 pH를 올리는 이중으로 전기 에너지를 소비하는 단점을 극복하고자, 바이폴라막을 사용하는 바이폴라 전기투석을 적용하여 암모니아의 분리 농축과 동시에 회수를 위한 pH 조절까지 동시에 가능한 바이폴라 전기투석을 개발하여 개선을 시도하였음.
- 이를 통하여 1m³/day 규모의 통합공정 파일럿 시스템에서는 암모니아를 제거하고 회수하는 통합공정으로서 바이폴라막을 결합한 바이폴라 전기투석(BMED)과 막접촉기(MC)를 적용하였음. (BMED-MC)



[그림 149] 바이폴라막의 원리

○ 바이폴라 전기투석의 구성

- 바이폴라 전기투석의 채널 구성은 바이폴라막과 음이온교환막(AEM), 양이온 교환막 (CEM)을 사용하여 목표 회수 물질에 따라 자유롭게 2-Compartment와 3-Compartment로 구성할 수 있음.
- 2-Compartment는 폐수에서 양이온 또는 음이온을 한쪽만으로 회수가 가능하며, 모듈 적층이 간편하며 사용하는 분리막의 숫자가 적어 비용이 줄어드는 장점이 있으나 Feed의 pH가 변화되어 처리 후 폐수의 pH를 조정해야하는 단점이 존재함.
- 3-Compartment는 폐수에서 양이온과 음이온을 동시에 구분하여 회수가 가능하나, 모듈 적층이 복잡하며 사용하는 분리막의 숫자가 많아 비용이 증가하는 단점이 있지만 고순도의 염을 동시에 회수할 수 있으며 Feed의 pH가 변화되지 않아 처리 후 폐수의 pH를 조정할 필요가 없는 장점이 있음.
- 따라서, 시스템에서 목표 회수 물질과 연구자의 목적에 알맞은 구성 선택이 필요하며, 효과적인 질소 저감/회수 통합 시스템 개발을 위해 실험실 규모 테스트를 구성별로 수행하였음.



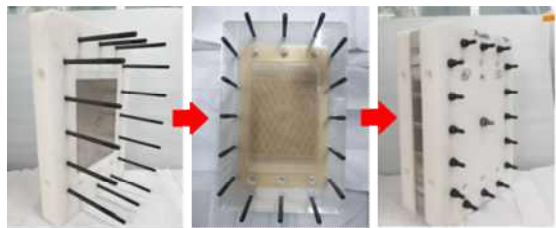
[그림 150] 바이폴라 전기투석 구성별 개념도

② 바이폴라 전기투석 시스템 성능 평가

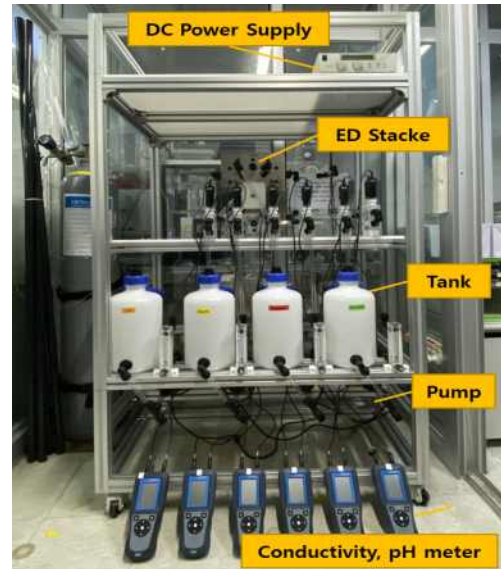
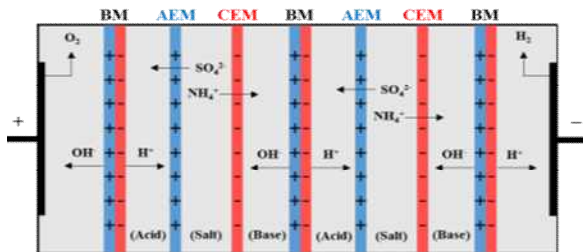
○ 바이폴라 전기투석 장치 구성

- 바이폴라 전기투석 시스템에서 사용된 모듈은 평판형 적층 타입이며, 채널의 두께는 3mm로 구성하여, 고형물이 있음에도 안정적인 운영이 가능하게 하였음.
- 이온교환막은 Mega사의 양이온/음이온교환막(RALEX® Membrane AMHPP)과 바이폴라막(RALEX® MEMBRANE BM 3.1)을 사용하였음.
- 유효 막면적은 0.0308m²/plate(0.16m×0.22m)이며, 각각의 막 두께는 약 0.65mm ~ 0.7mm임.

- 전원공급 장치는 정전류/정전압 방식(EX 200-12 series, ODA, 전류 0~24A, 전압 0~100V)을 선택적으로 가동할 수 있는 파워 서플라이를 사용하였으며, 본 실험에서는 효율에 따라 정전압 방식으로 pair 당 4~6V의 전압을 인가하였음.
- 암모니아 분리/농축을 측정하기 위해 회분식 공정으로 운전하였으며, 각 탱크(Acid, Feed, Base, Electrolyte)의 용량은 2L로 순환 유량은 1.5L/min으로 운전하였음.
- 운전 데이터는 인가된 전압 및 전류와 각 탱크의 pH, Conductivity를 측정하였으며, 분광광도계(HACH, DR-2800)를 사용하여 암모니아의 농도를 측정하였음.
- 용액은 실험 구성에 맞게 황산소듐 0.1M과 황산암모늄 0.1M을 사용하였으며, 전극액은 황산소듐 4wt%로 제작하였음.



1. 전극조립 2. 이온교환막 적용 3. 전기투석 모듈 완성



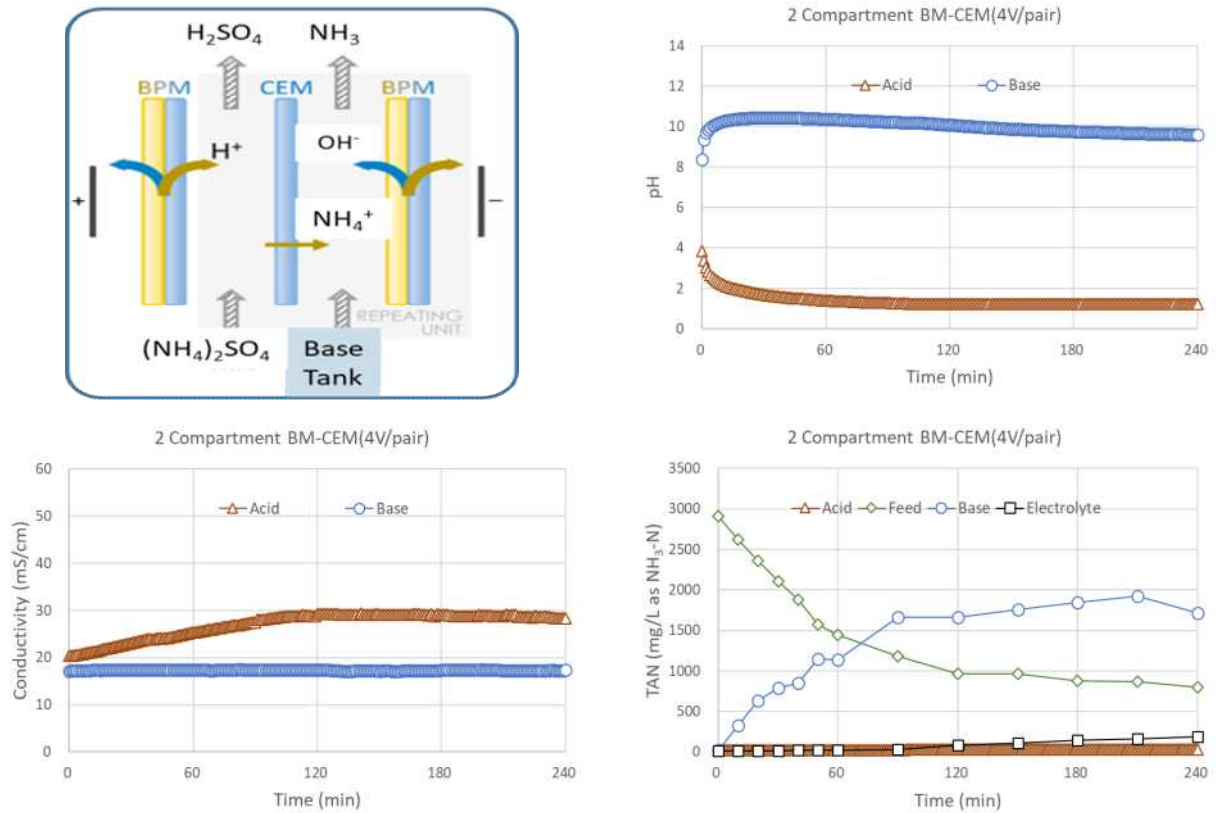
[그림 151] 실험실 규모 바이폴라 전기투석 시스템 set-up

○ 2-Compartment 바이폴라 전기투석 (BM-CEM)

- 바이폴라막과 양이온교환막을 사용한 2-Compartment의 실험에서는 NH_4^+ 가 양이온교환막을 통해 Base 탱크로 넘어가고, 바이폴라막에서 물 분해에 의하여 생성된 OH^- 로 인해 넘어온 NH_4^+ 은 Base 탱크에서 NH_3 로 존재함. ($\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \Rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$)
- 바이폴라막에서 물분해에 의해 생성된 H^+ 로 인해 Acid 탱크에서의 pH는 4에서 1.22까지 낮아졌고($2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \Rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$), Base 탱크에서의 pH는 분해된 OH^- 로 8에서 12.78까지 증가하다가 최종적으로 9.44로 유지되었음.
- 이는, Acid 쪽의 H^+ 증가하면서 NH_4^+ 의 이동이 제한되면서 H^+ 가 함께 넘어왔기 때문에 pH는 시간이 지남에 따라 감소하였다가 일정함을 확인할 수 있음.
- Base 탱크의 Conductivity는 NH_4^+ 가 CEM을 통하여 이동 즉시 OH^- 와 반응하여 전기전도도에 영향을 주지 않는 NH_3 로 변하여 전기전도도에는 큰 영향이 없었음.
- 마찬가지로, 실험 시간 60분까지는 빠르게 NH_4^+ 가 이동하다가 H^+ 증가에 따라 NH_4^+ 보다 H^+ 가 먼저 이동하였기 때문에 pH가 감소하면서 NH_4^+ 의 이동이 작아짐을 암모니아 농도를 통해 확인할 수 있음.

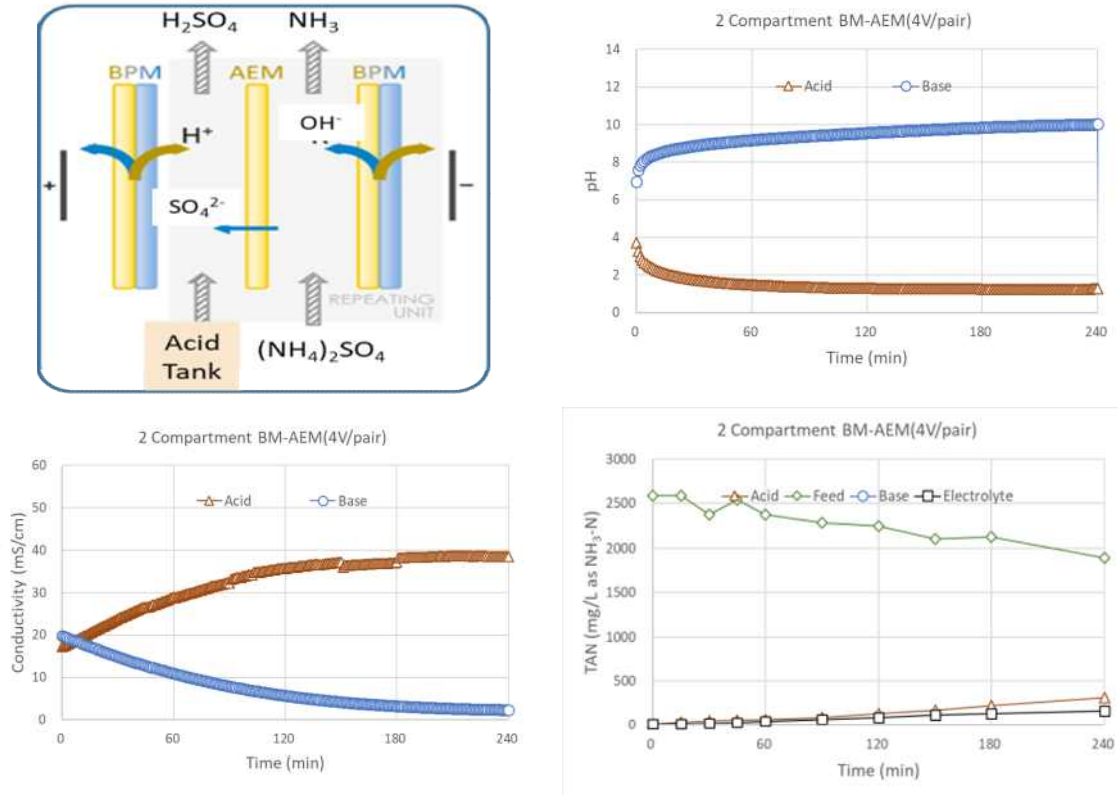
○ 2-Compartment 바이폴라 전기투석(BM-AEM)

- 바이폴라막과 음이온교환막을 사용한 2-Compartment의 실험에서는 SO_4^{2-} 가 음이온교환막을 통해 Acid 탱크로 넘어가고, 바이폴라막에서 분해된 H^+ 와 반응하여 넘어온 SO_4^{2-} 는 Acid 탱크에서 H_2SO_4 로 존재함. ($2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \Rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$)



[그림 152] 2-Compartment 바이폴라 전기투석(BM-CEM) 성능 평가

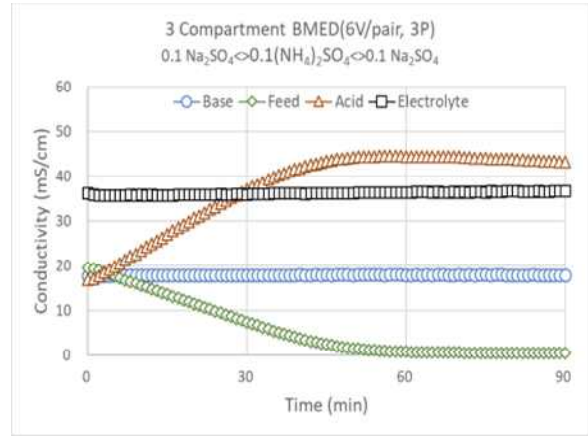
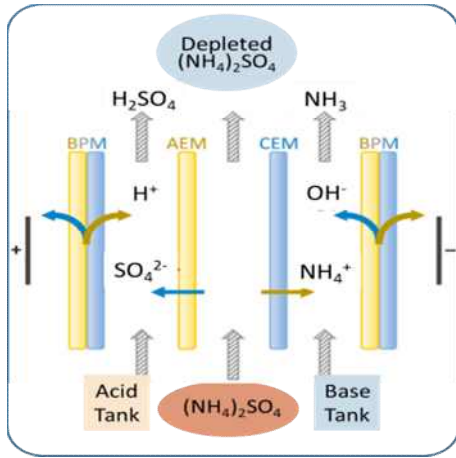
- Acid 탱크에서 만들어진 H_2SO_4 로 인해 pH는 4에서 1.26까지 낮아졌고, Base 탱크에서는 바이폴라막에서 분해된 OH^- 로 인해 pH가 7에서 12.74까지 증가하다가 최종적으로 10.02로 유지되었음.
- 이는 NH_4^+ 와 OH^- 가 만나 NH_3 로 바뀌었고($\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$), 바이폴라막에서 분해된 OH^- 가 일부 Acid 탱크로 넘어가기 때문에 pH가 감소하였다가 일정함을 확인할 수 있음.
- Base 탱크의 Conductivity는 바이폴라 전기투석과 양이온교환막(BM-CEM) 구성과 다르게 감소하였는데, SO_4^{2-} 는 음이온교환막을 통해 Acid 탱크로 이동하고 동시에 NH_4^+ 는 NH_3 로 변함에 따라 전기전도성의 이온 농도가 감소하기 때문임을 확인할 수 있음.
- 240분 이후 Feed의 암모니아 농도가 감소함을 확인할 수 있는데, 이는 NH_3 가 시간 경과에 따라 Acid 탱크로 일부 확산 유입됨에 따른 것으로 Acid 탱크에서의 암모니아 농도가 다소 증가한 것을 통하여 확인할 수 있음.



[그림 153] 2-Compartment 바이폴라 전기투석(BM-AEM) 성능 평가

○ 3-Compartment 바이폴라 전기투석

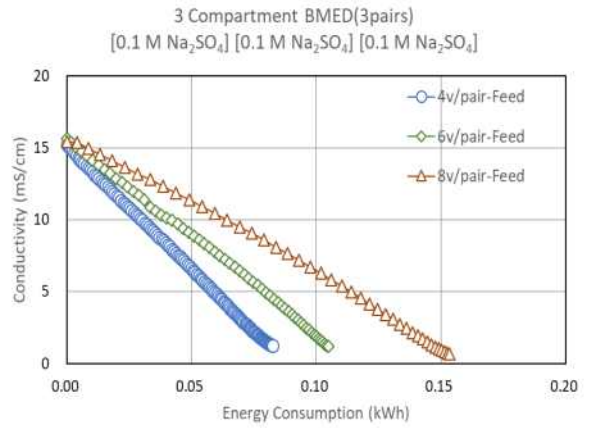
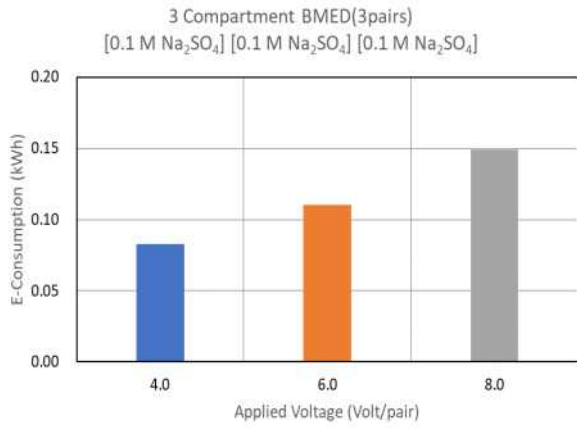
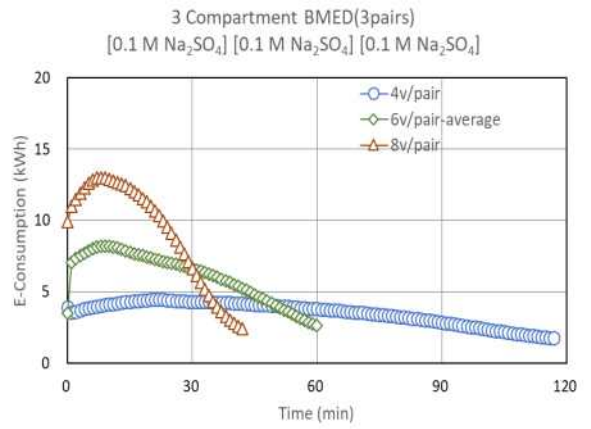
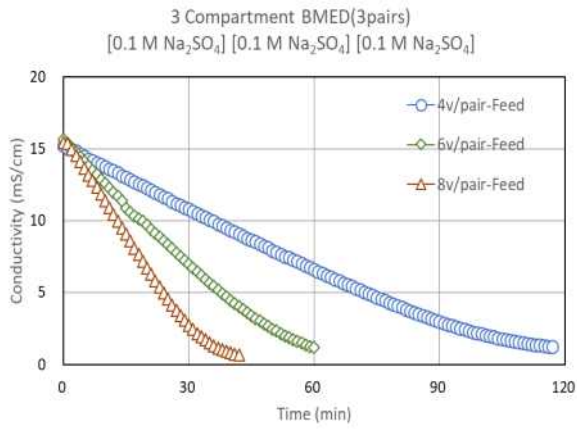
- 앞서, 2-Compartment의 두가지 구성을 통해 각 탱크에서의 pH, Conductivity를 통해 암모니아의 이동을 확인하였으며, 이온의 빠른 분리 및 제거를 위해 pair당 전압을 4V에서 6V로 증가시키고 3-Compartment의 구성을 사용하여 실험을 진행하였음.
- Feed 탱크에서 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 로 해리되어 각각 음이온교환막과 양이온교환막을 통해 Acid 탱크와 Base 탱크로 이동하여 원하는 물질을 분리할 수 있음.
- Acid 탱크에서는 넘어온 SO_4^{2-} 와 바이폴라 멤브레인에서 분해된 H^+ 를 만나 H_2SO_4 가 되고, Base 탱크에서는 넘어온 NH_4^+ 와 바이폴라막에서 분해된 OH^- 를 만나 NH_3 로 존재함.
- Pair당 전압을 6V로 증가시켰기 때문에 60분까지 이온의 이동이 빠르게 일어났으며, Feed의 Conductivity는 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 가 Acid와 Base 탱크로 이동하여 이온 농도가 감소함에 따라 낮아짐을 확인할 수 있음.
- Acid 탱크는 이동한 SO_4^{2-} 로 인해 Conductivity가 증가하다가 안정해졌으며($\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \Rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$), Base 탱크는 넘어온 NH_4^+ 가 즉시 NH_3 로 변하기 때문에 Conductivity는 일정함을 확인할 수 있음. ($\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \Rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$)
- 3-Compartment는 산과 알칼리 생성이 별도의 구획에서 진행되며 양이온과 음이온이 별도의 구획으로 분리되므로, 처리된 폐수의 pH의 변화가 없어 pH를 조절할 필요 없이 배출이 가능한 장점이 있음.



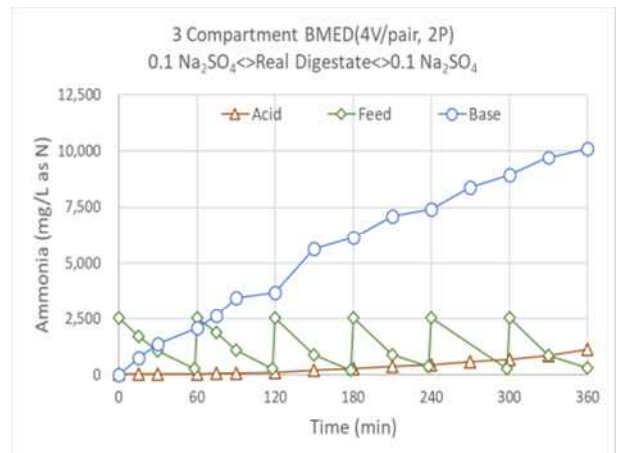
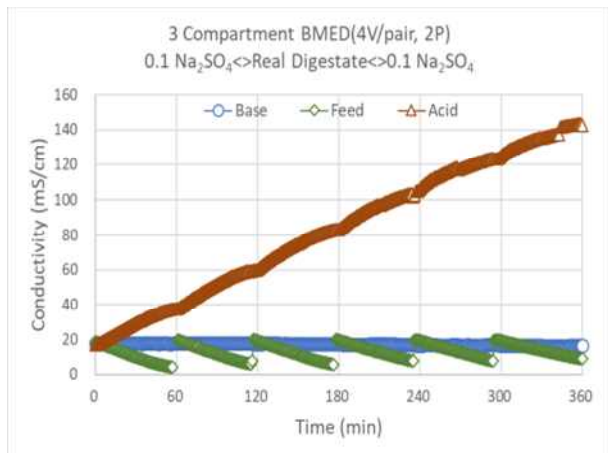
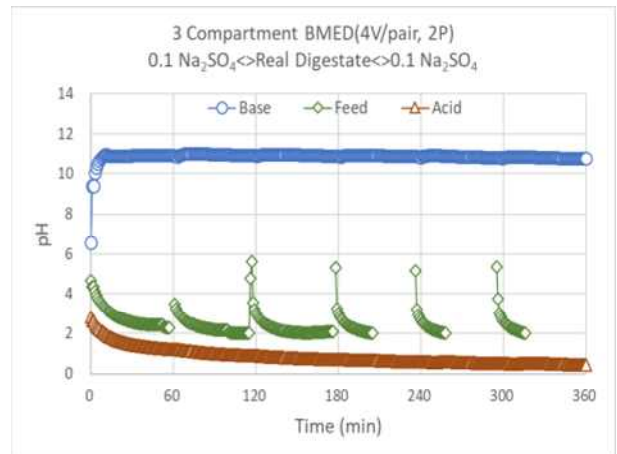
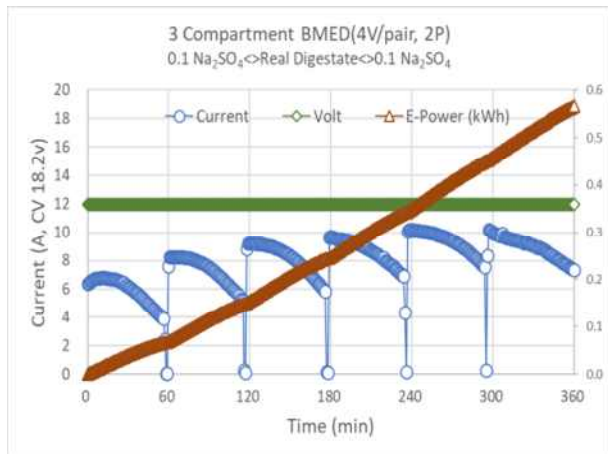
[그림 154] 3-Compartment 바이폴라 전기투석 성능 평가

○ 3-Compartment 바이폴라 전기투석 인가전압에 따른 효율 테스트

- 3-Compartment 바이폴라 전기투석에서 전압에 따른 효율을 확인하기 위해 4/6/8V 를 인가하여 Conductivity의 변화량을 비교하였으며, 90% 이상의 제거율을 기준으로 운전을 종료하였음.
- 4V에서는 120분, 6V에서는 60분, 8V에서는 45분 정도에서 90% 이상의 제거율에 도달하여 전압이 올라감에 따라 이온의 분리 및 제거가 빠른 것으로 판단됨.
- 가장 높은 전압인 8V에서 이온의 분리 및 제거는 제일 빠르지만 에너지 사용량이 초기 10분에서 최대 13kWh까지 증가하였다 급속히 감소하며, 반면 4V에서는 5kWh 이내에서 120분 동안 유지됨.
- 전압이 증가하면 에너지 소모량이 증가하지만 이온의 분리 및 제거가 빠르고, 전압이 감소하면 에너지 소모량은 낮출 수 있지만 이온의 분리 및 제거가 느려져 운전 시간이 길어질 수 있으므로 경제적인 관점에서 적정 운전전압을 고려할 필요 있음.
- 암모니아의 고농축 가능성을 확인하기 위하여 운전전압 4V에서 6번의 Feed-Draw 반복 실험을 통하여 암모니아의 고농축 가능성을 검토하였으며 최대 10,000mg/L까지의 암모니아 농축이 가능함을 확인함.
- 추후 파일럿 규모 테스트에서도 이와 같은 비교를 통해 최적의 운전 조건을 도출하고, 초기 투자비(처리시간/유효막면적)와 유지관리비용(소요 전력)을 계산하여 플랜트 규모 대비 운영비를 고려할 계획임. (일반적으로 3.5~12kWh/kg-N specific energy consumption이 사용되며, 1톤/일 소화액 처리 시 필요 동력은 0.75~2.5kW임.)



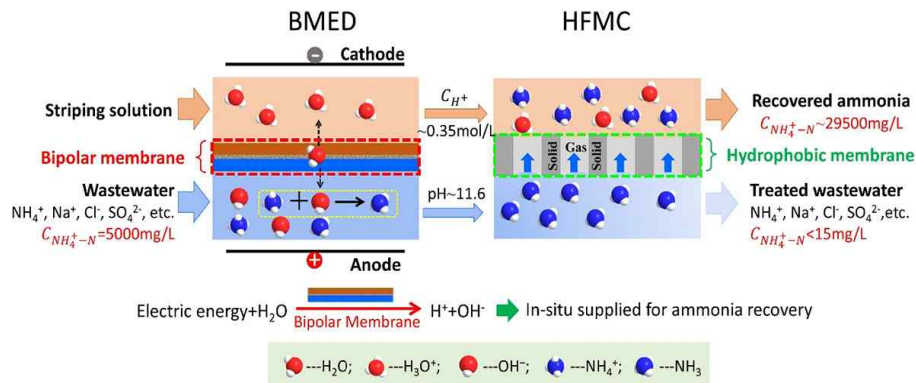
[그림 155] 전압별 Conductivity와 에너지 소비량 비교를 통한 효율 계산



[그림 156] 3-Compartment 바이플라 전기투석 Feed-Draw 반복 장기 테스트

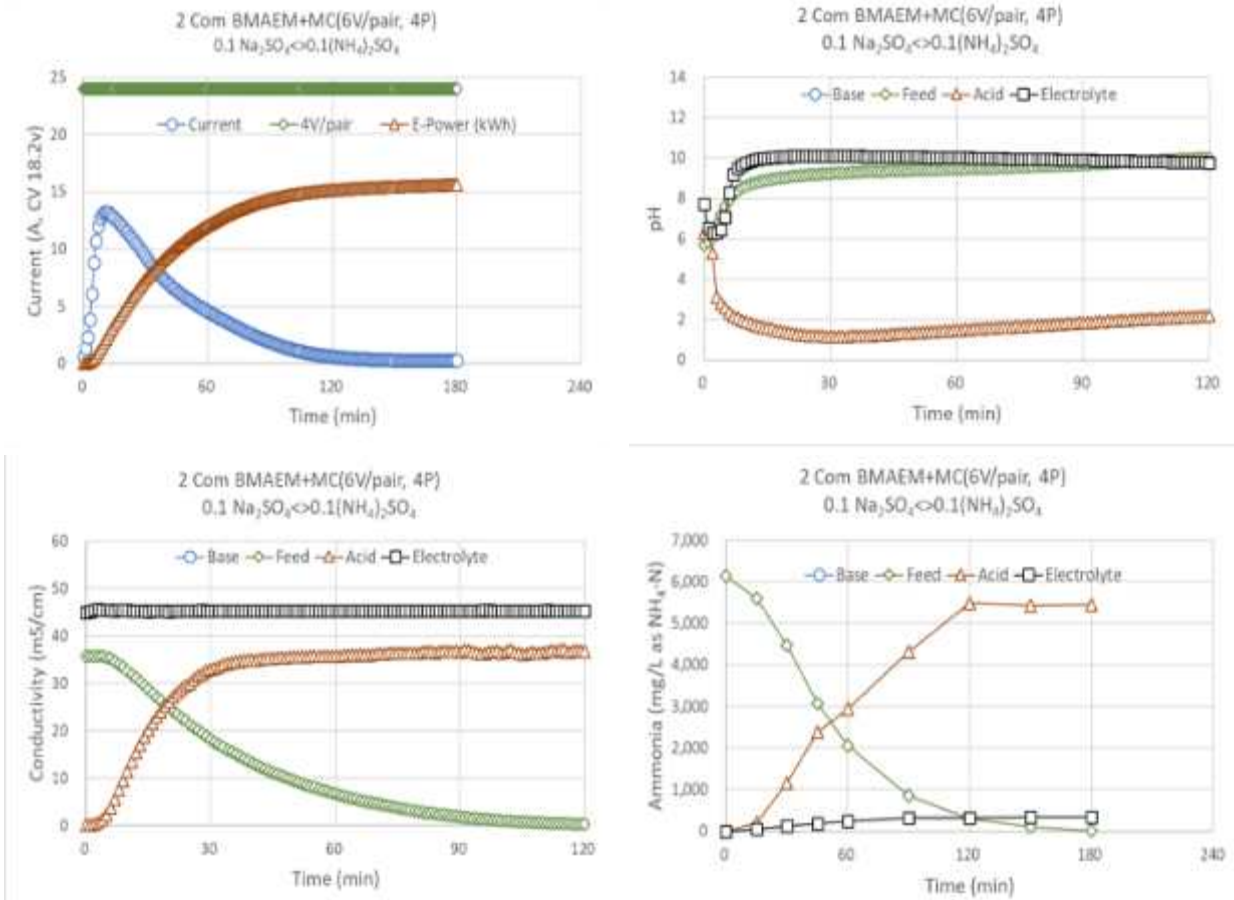
○ 막접촉기(MC, Membrane contactor) 결합을 통한 암모니아 회수 테스트

- 아래와 그림과 같이, 암모니아 회수를 위해 바이폴라 전기투석에서 농축된 암모니아를 선택적으로 회수하고자 막접촉기를 결합하였으며, 막접촉기는 평막형 가스분리막(PTFE045LDOA, Pall Inc.)으로 바이폴라 전기투석과 동일한 용량의 모듈을 결합하여 암모니아 회수 성능을 테스트하였음.
- 특히 막접촉기의 암모니아 회수용액으로서 바이폴라 전기투석에서 생성된 acid 탱크의 산용액을 직결하여 활용함으로써 선택적 암모니아 회수를 위한 추가적인 산용액의 공급이 필요 없는 장점을 가짐.
- 경제적인 암모니아 회수를 위하여 BMED-MC 결합형 시스템은 암모니아 분리 성능이 안정적이고 우수했던 2-Compartment 바이폴라 전기투석(BM-AEM)으로 진행하였으며, 효율을 올리기 위하여 전압을 6V/pair로 상향하여 인가하였음.
- 초기 10분 안에 전류가 최대 13V까지 증가하다가 시간이 지남에 따라 점차 감소하였으며, 이는 암모니아 이동이 초기에 빠르게 이동함을 확인할 수 있음.
- Acid 탱크에서 pH는 바이폴라막에서 분해된 H⁺로 인해 pH가 낮은 산용액을 생성하기 때문에, Base 탱크에서의 암모니아를 가스분리막을 통해 NH₄⁺ 형태로 선택적으로 회수가 가능하였음.
- 따라서, 가스분리막을 통해 회수된 NH₄⁺로 인하여 Acid 탱크에서 Conductivity가 30분까지 증가하다가 일정함을 확인할 수 있으며, 실제로 암모니아를 측정해보면 기존 Feed 대비 약 90%의 암모니아를 회수할 수 있음을 확인하였음.
- 최종적으로, 1m³/day 규모 파일럿 플랜트에서는 Pre-test를 통해 경제적이며 최적의 운전 조건으로 도출된 2-Compartment 바이폴라 전기투석(BM-AEM)과 평막형 막접촉기(MC)를 결합한 구성(BMED-MC)으로 하여 목표인 질소 제거율 90% 이상, 암모니아성 질소 회수율 80% 이상을 달성하고자 계획하였음.



Haiyang Yan et al., Chemical Engineering Science, 2020.

[그림 157] 암모니아 회수를 위한 개념도(BMED + MC)



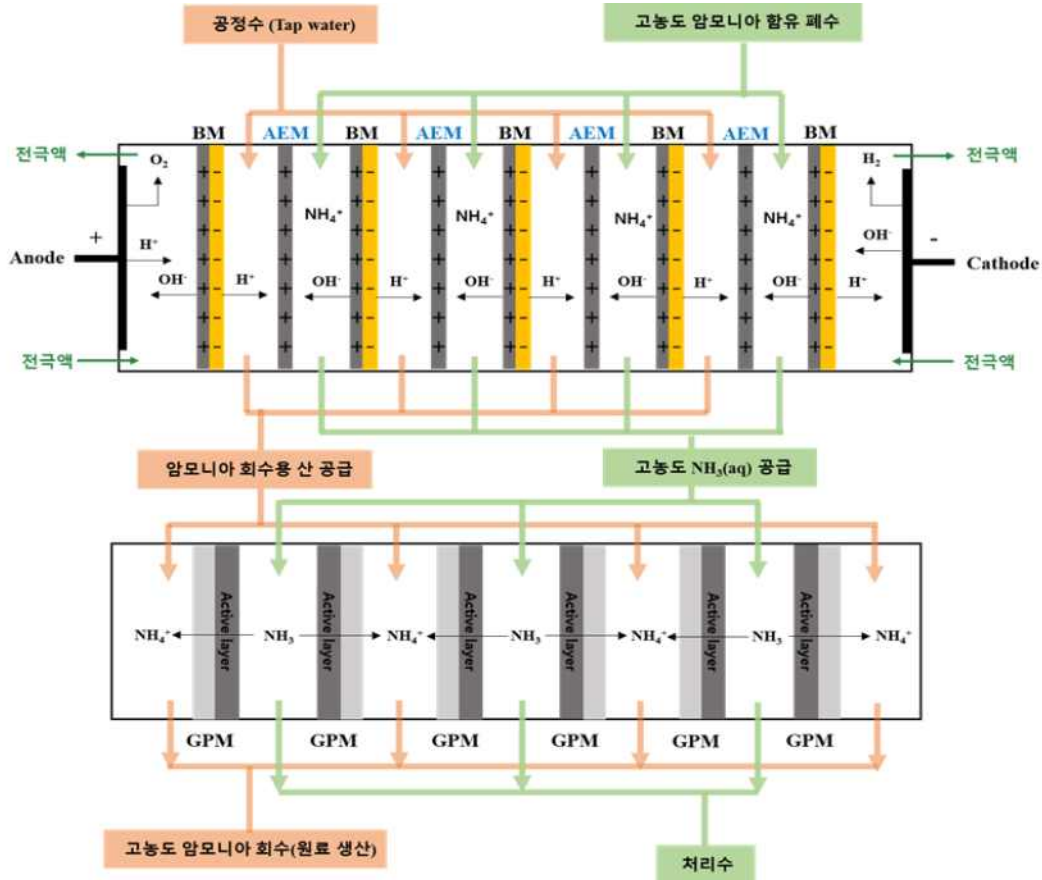
[그림 158] 2-Compartment 바이폴라 전기투석 + 막접촉기 암모니아 회수 테스트

○ BMED-MC를 이용한 암모니아 제거/회수 시스템

- 본 시스템은 바이폴라 전기투석을 통하여 암모니아를 분리/농축함과 동시에 pH 조절 및 암모니아 회수용 산을 생산하는 일체형 시스템과 암모니아 회수 모듈을 추가로 직렬로 연결한 암모니아 회수 통합 시스템이며, Electro-Stripping 기술에서 전극반응을 이용한 pH 조정방식에서 바이폴라막을 이용하는 pH 조정 방식으로 고효율화하는 것을 특징으로 함.
- 모든 실험은 정전압 방식으로 진행되었으며 pair 당 6V 총 24V를 인가하였음. 전극액으로 4% Na₂SO₄ 용액을 사용하였음.
- 반응조 working volume은 Acid 챔버, Base 챔버, 전극액조는 모두 각 2L였으며, 순환 유량은 모든 반응조에서 1.5 L/min로 운전하였음.



[그림 159] 암모니아 농축/회수 통합 시스템 공정도



[그림 160] 암모니아 농축/회수 통합시스템 모듈 개념도

○ BMED-MC 암모니아 회수 시스템 성능 평가

- 암모니아 농축/pH 조절 일체형 시스템의 전압/전류에 따른 기본적인 이온 거동 및 pH 변화 정도를 파악하기 위해 전해질로 0.1M Na₂SO₄를 이용하여 전압변화에 따른 [H⁺][OH⁻] 생산능 즉, pH 변화를 평가하였음.
- 모듈은 2 pair로 구성되어 있으며, pair 당 전압을 2V부터 5V(총 4V부터 10V)까지 인가하였으며 전압별로 pH 변화를 측정함.
- 일반적으로 20°C에서 pH 8 이하에서는 암모니아가 대부분(90% 이상) NH₄⁺ 형태로 존재하며, pH 10.5 이상에서는 NH₃ 형태로 전환되는 것에 근거하여, 목표 pH를 Acid 챔버는 pH 2, Base 챔버는 pH 12 이상으로 설정하였고 이에 도달할 때까지 실험을 진행함.

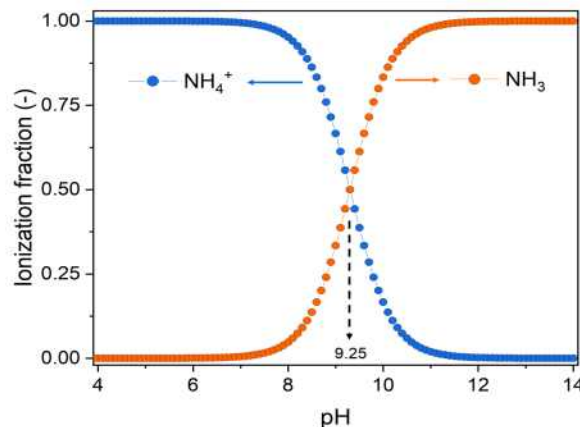
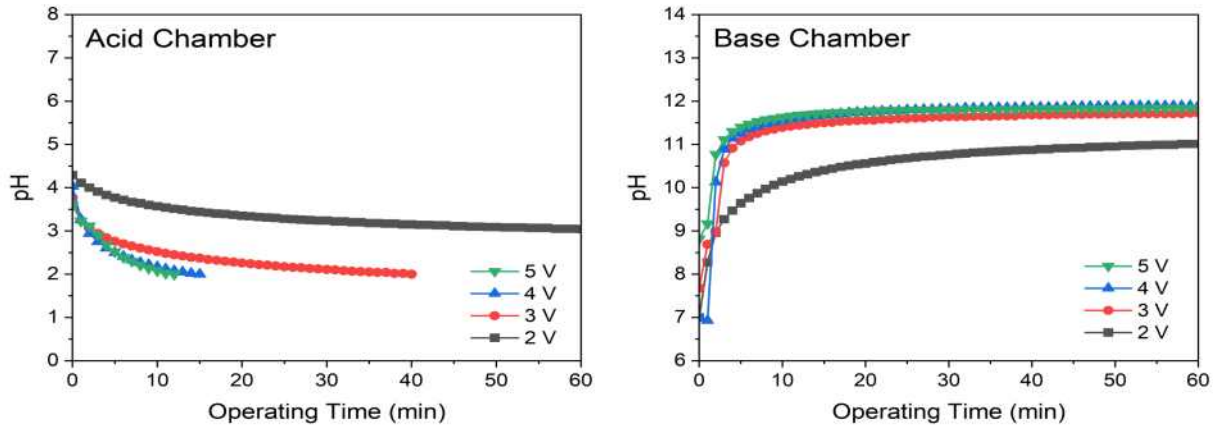


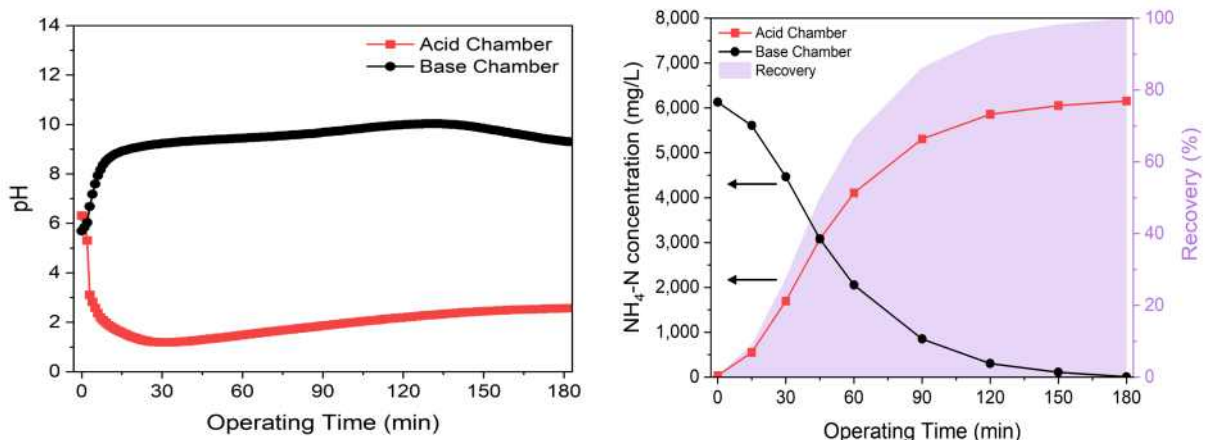
그림 161 NH₄⁺의 단양성자산 이온화분율, pK_a= 9.25

- BMED-MC 암모니아 회수 시스템의 경우, 인가 전압이 높아질수록 acid 챔버, base 챔버 모두 초기 pH 변화 속도가 증가하는 것을 관찰할 수 있음.
- Pair 당 4V 이상에서는 60 min 이전에 Acid 챔버의 목표 pH<2를 달성하였으며, 4V/pair 32 min, 5V/pair 22 min 소요됨.
- 따라서, 전압 조절을 통해 실제 파일럿 플랜트 운영 시 체류 시간, 처리 효율 모두 조절이 가능할 것으로 판단됨.



[그림 162] Acid, base 챔버에서의 pH

- BMED-MC 암모니아 회수 시스템에 6V/pair를 이용하여 실험을 진행한 결과, Acid 챔버 pH는 9min 만에 pH2 이하로 낮아졌으며 Base 챔버에서는 NH_4^+ 가 NH_3 로 전환될 수 있는 조건인 $\text{pH}>9.5$ 로 지속적으로 상승하는 모습을 보임.
- 초기 암모니아성 질소 농도가 약 6,000mg N/L 이상으로 매우 높았던 것을 고려할 때, 120 min 이전에 목표 제거량인 90%를 달성하였고, 90min 이전에 목표 회수량인 80%를 달성함.
- 제거와 회수가 동시에 이뤄지는 공정이라는 점을 감안할 때, 목표 제거/회수량을 동시에 달성하는데 걸리는 시간은 최대 120min이라고 판단할 수 있음.
- 기존의 전기투석 공정과 비교하여, 암모니아 처리에 있어 매우 우수한 효율의 공정이라는 결론을 도출함. 이후에는 실패수와 현장에서 적용을 통해 SS가 높은 조건의 폐수에서의 평가를 진행하고자 함.

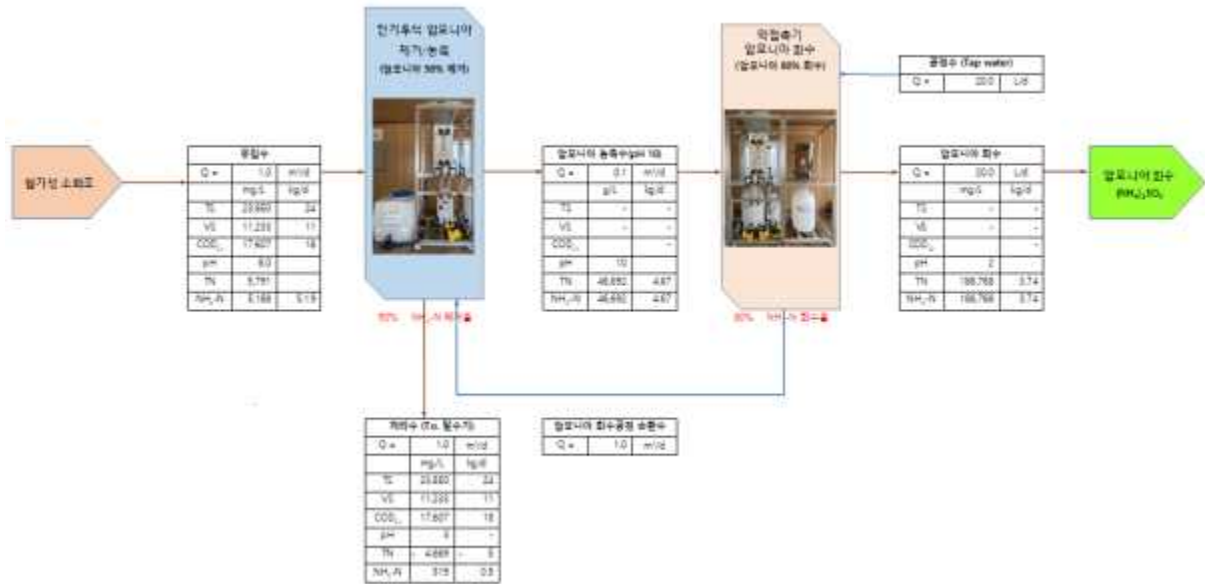


[그림 165] <BMED-MC 시스템의 암모니아 회수 성능>

마) 현장 실증 설계 및 파일럿 플랜트 제작/설치

① 가축분뇨 소화액 암모니아 제거/회수 통합공정 설계

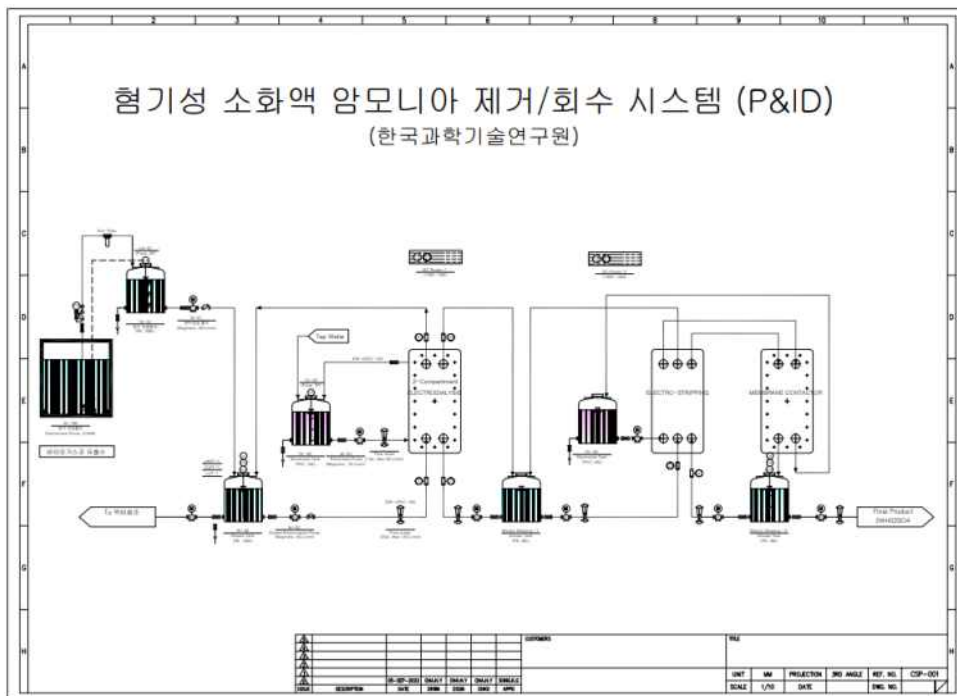
○ 가축분뇨 소화액 암모니아 제거/회수 통합공정 물질수지 검토



[그림 168] 1m³/day 규모 가축분뇨 소화액 암모니아 제거/회수 통합공정 물질수지

○ 가축분뇨 소화액 암모니아 제거/회수 통합공정 설계

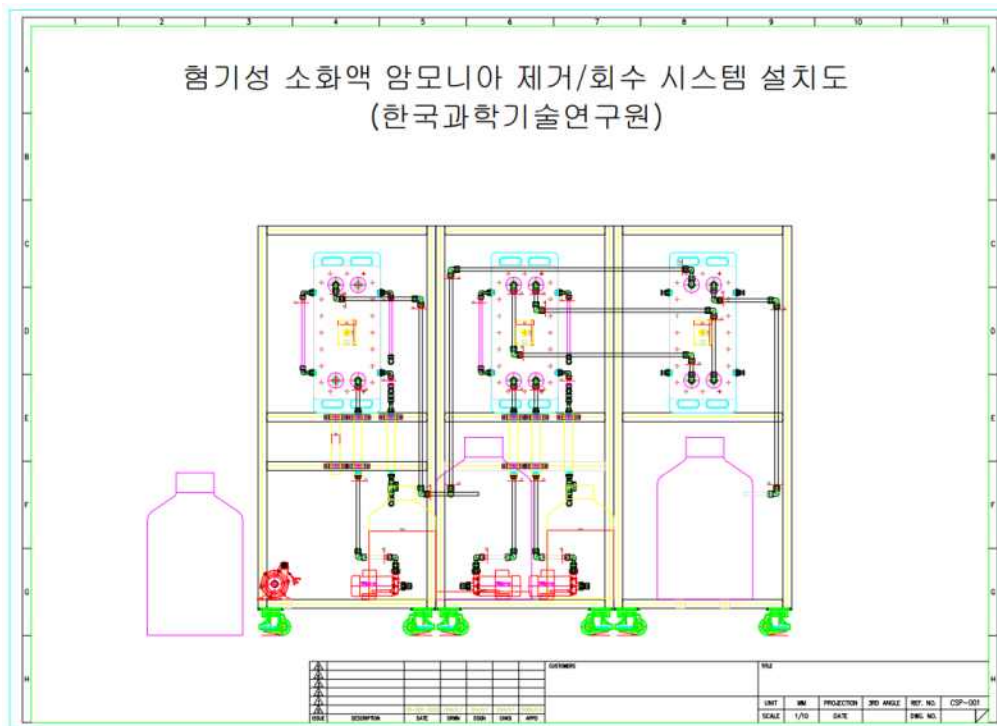
- 유입농도 : 혐기성 소화액 현장 실페수 농도 적용
- 전기투석 암모니아 투과 flux : 실페수 결과 적용
- 정전압방식 : 5V/pair



[그림 169] 1m³/day 규모 가축분뇨 소화액 암모니아 제거/회수 통합공정 P&ID

② 암모니아 제거/회수 통합공정 파일럿 플랜트 제작 설치

○ 암모니아 제거/회수 통합공정 파일럿 플랜트 제작



[그림 170] 암모니아 제거/회수 통합공정 파일럿 플랜트 설치도



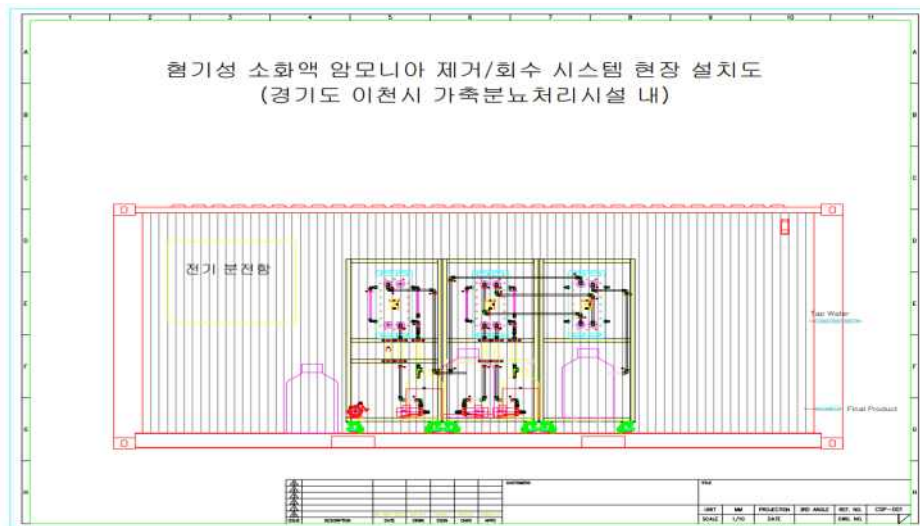
[그림 171] 현장에 설치된 암모니아 농축/회수 일체형 시스템의 모습

○ 통합공정 파일럿 플랜트 설치

- 파일럿 플랜트 설치 위치 : 가축분뇨 에너지화 시설, 경기 이천 소재
- 파일럿 플랜트 설치를 위해 암모니아 제거/회수 통합 시스템이 적용 가능한 경기도 이천시 가축분뇨에너지자원화처리시설(농업회사법인 제이케이이앤이)을 테스트베드로 선정하고, 테스트베드 내에 암모니아 제거/회수 시스템 파일럿 플랜트를 설치함.



[그림 172] 파일럿 플랜트 설치 위치 및 전경



[그림 173] 암모니아 제거/회수 시스템 파일럿 플랜트 도면

2) 질소 저감/회수 통합 시스템 현장 실증 및 최적 운영 기술 개발

가) 질소 저감/회수 통합 시스템 현장 실증 (1m³/day 규모)

① 1m³/day 규모 파일럿 플랜트 현장 실증

○ 파일럿 플랜트 운영을 위한 실험 설계

- 가축분뇨 소화액 대상 암모니아 제거/회수 통합공정 시스템을 2차년도에 설계하여 1m³/day 규모 파일럿 플랜트를 경기도 이천 소재의 가축분뇨 에너지 자원화 처리 시설(농업회사법인 제이케이인애이)에 설치를 완료하였음.
- 목표 달성을 위해 다음과 같은 순서를 통해 실험을 설계하였음.

- 1) 배관 최적화 및 계측기 이상 유무 검토
- 2) Tap-water 대상으로 모듈 및 배관 Leaking test 수행
- 3) 저농도 암모니아 폐수 대상, Pre-test 안정성 테스트 수행
- 4) 고농도 암모니아 폐수 대상, 현장 실증 테스트 수행
- 5) 현장 실증 운전을 통한 최적 운전 조건 도출 (유량, 전압, 전류 등)
- 6) 최적 운영 기술 개발 (Acid 전처리 등)
- 7) 최종 목표 달성(질소 제거율 90%/회수율 80%)을 위한 장기간 운전 테스트
- 8) 현장 데이터를 통한 운영 최적화 피드백 및 경제성 평가

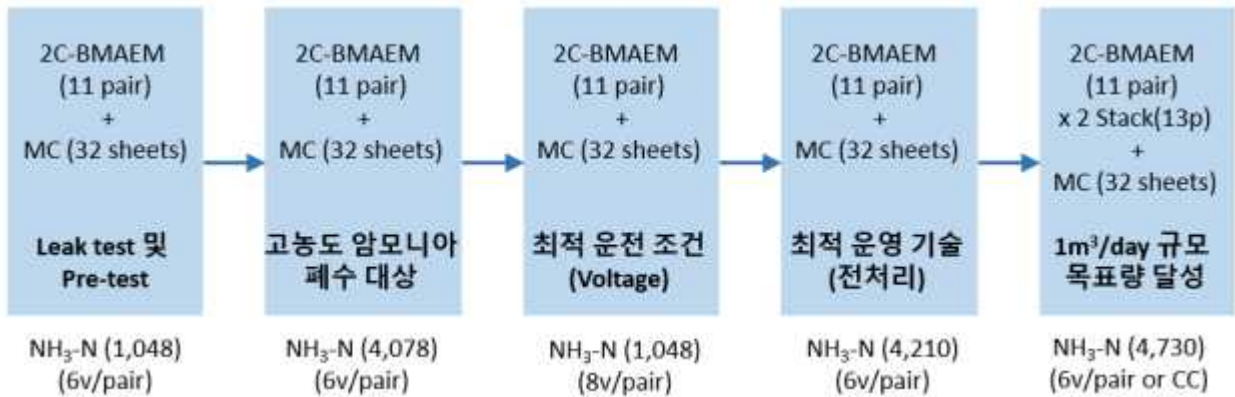


그림 174 파일럿 플랜트 최적 운영 기술 도출을 위한 실험 설계

○ Pre-test 및 안정성 테스트

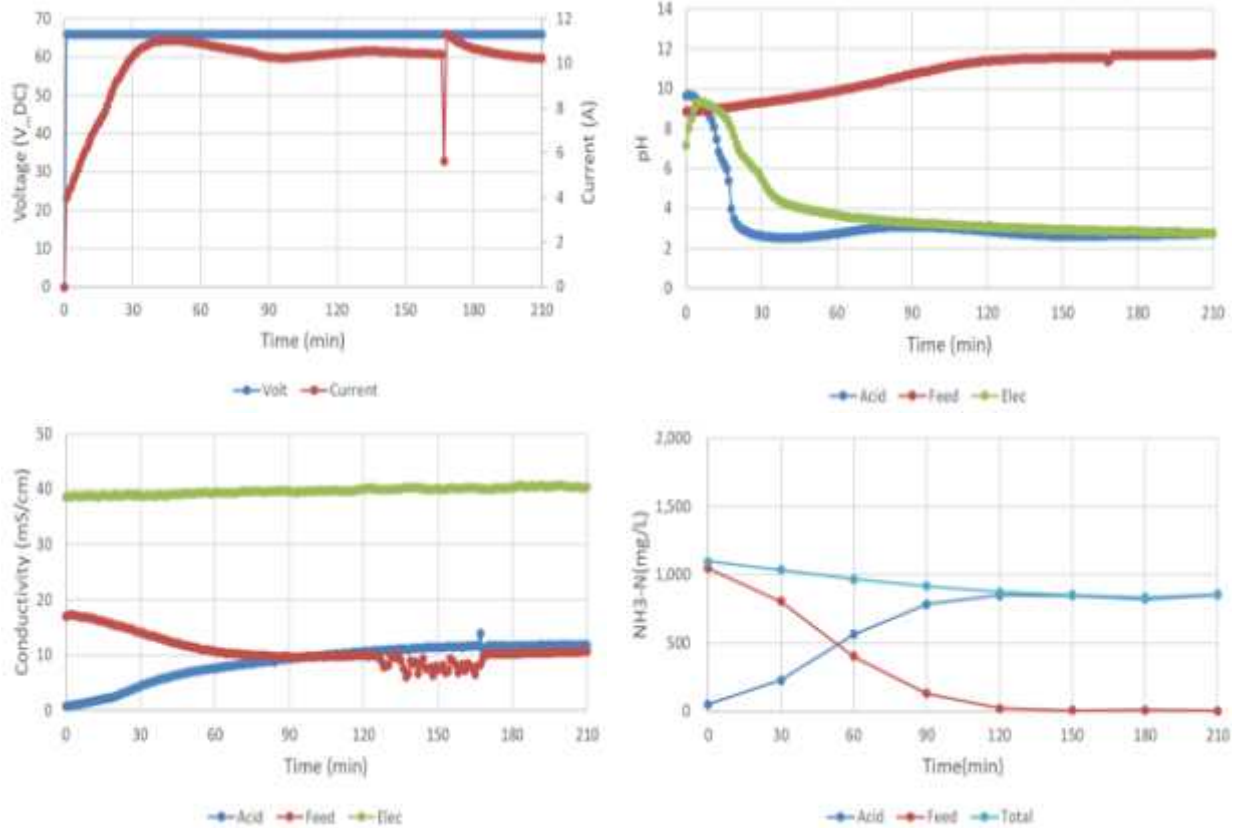
- 설치된 파일럿 플랜트에서 배관을 최적화하고 계측기 이상 유무 검토를 위해 Tap-water와 저농도 암모니아 폐수(1,000mg/L) 대상으로 Pre-test를 수행하였음.
- 구성은 안정성 평가를 위해 먼저 정전압 실험으로 2-Compartment 바이폴라 전기 투석(BM-AEM) 구성에서 6V/pair를 인가하여 진행하였음.

	모듈			비고
모듈	평판 적층형 (채널 3mm) x 11 Pair			전류, 전압, pH, Conductivity 데이터를 저장할 수 있도록 계측기를 구성함.
유효 막면적	Pair 당 0.0584m ²			
인가 전압	6V * 11 Pair = 66V			
	Acid	Feed	Electrolyte	
탱크 용량	70L	70L	20L	
유량	45LPM	45LPM	10LPM	
채취량	50mL			



[그림 175] 1m³/day 규모 파일럿 플랜트 시스템 현장 설치 사진

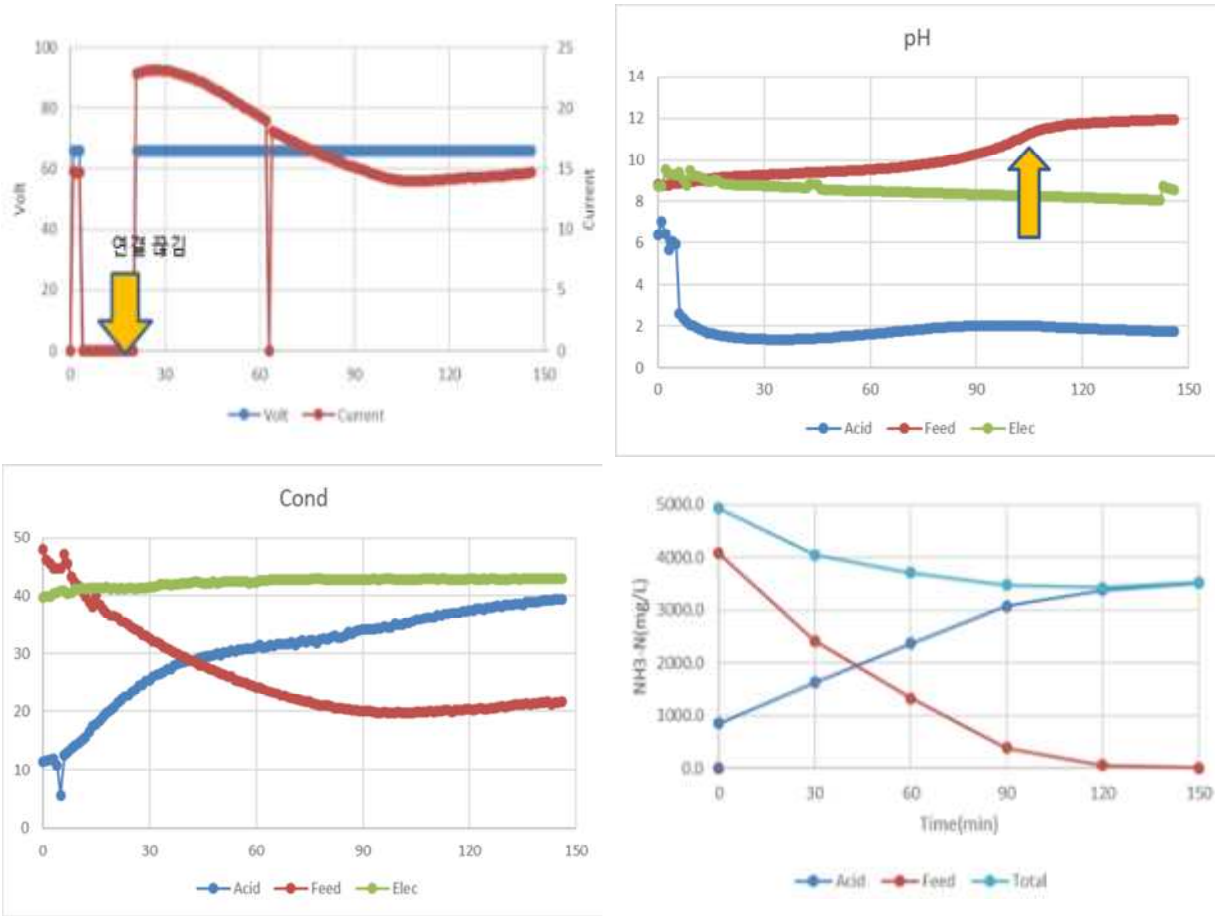
- 초기 30분까지 전류가 빠르게 올라가다가(11A) 그 이후로는 안전하게 운전되었으며, pH는 Acid 탱크에서 바이폴라막에서 분해된 H⁺로 인하여 pH가 낮아지다가 일정해졌음.
- 이는 Feed 탱크에서의 Conductivity는 낮아지고 Acid 탱크에서의 Conductivity는 높아져 암모니아가 Acid 탱크로 이동하여 낮은 pH에서 NH₄⁺로 회수되고 있음을 확인할 수 있음.
- 암모니아성 질소를 측정하였을 때, 120분에서 모든 암모니아가 Feed에서 제거되었음을 확인할 수 있으며, Conductivity가 120분 이후 떨어지지 않고 약 10mS/cm에서 일정한 이유는 폐수에 남아있는 기존 이온 물질로 판단할 수 있음.



[그림 176] 저농도 암모니아 폐수 (1,000mg/L) 대상 안정성 테스트

○ 고농도 암모니아 폐수 대상 현장 실증 테스트

- 동일한 실험 조건에서 고농도 암모니아 폐수(4,000~5,000mg/L)를 대상으로 현장 실증 테스트를 수행하였음.
- 고농도 암모니아 폐수 대상으로 전류는 초기 30분 동안 최대 24A까지 올라갔다가, 90분 이후로 안전하게 운전이 되었음.
- pH는 Acid 탱크는 바이폴라막에서 분해되는 H⁺의해 낮아졌으며, 90분 이후에 pH가 올라가는 이유로는 Feed 탱크의 NH₄⁺가 NH₃로 모두 변환(NH₄⁺+OH⁻⇒NH₃+H₂O)된 후 회수됨에 따라 바이폴라막에서 발생하는 OH⁻로 인해 올라가는 것으로 판단할 수 있음.
- Conductivity에서도 마찬가지로 Feed tank에서 90분 이후에는 변화가 없으며, 암모니아성 질소를 측정해보았을 때, 90분 이후부터 Total 암모니아가 90% 이상 제거되었음을 확인할 수 있음.

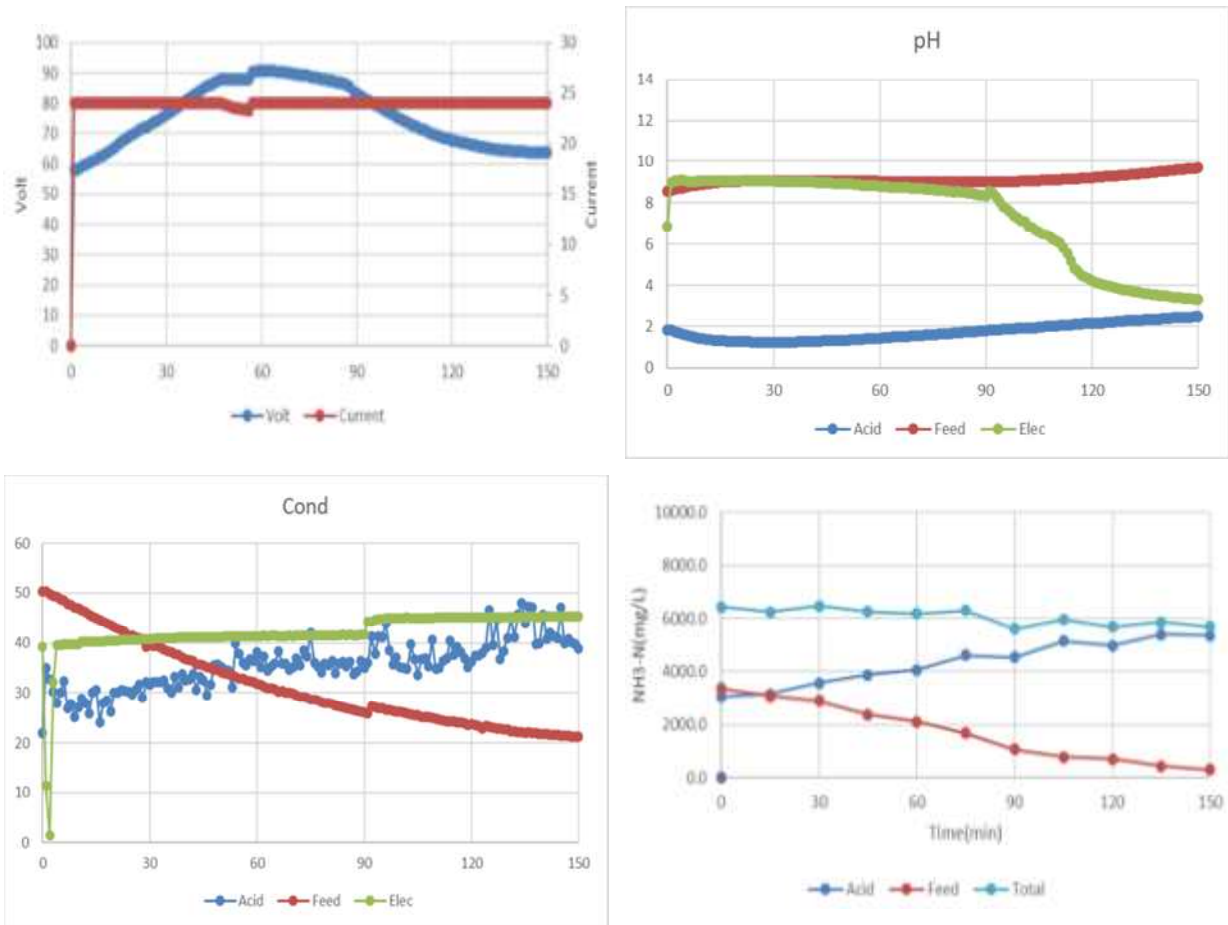


[그림 177] 고농도 암모니아 폐수 (5,000mg/L) 대상 현장 실증 테스트

② 질소 저감/회수 통합 시스템 최적 운영 기술 개발

○ 전압 변경을 통한 최적 운전 조건 도출

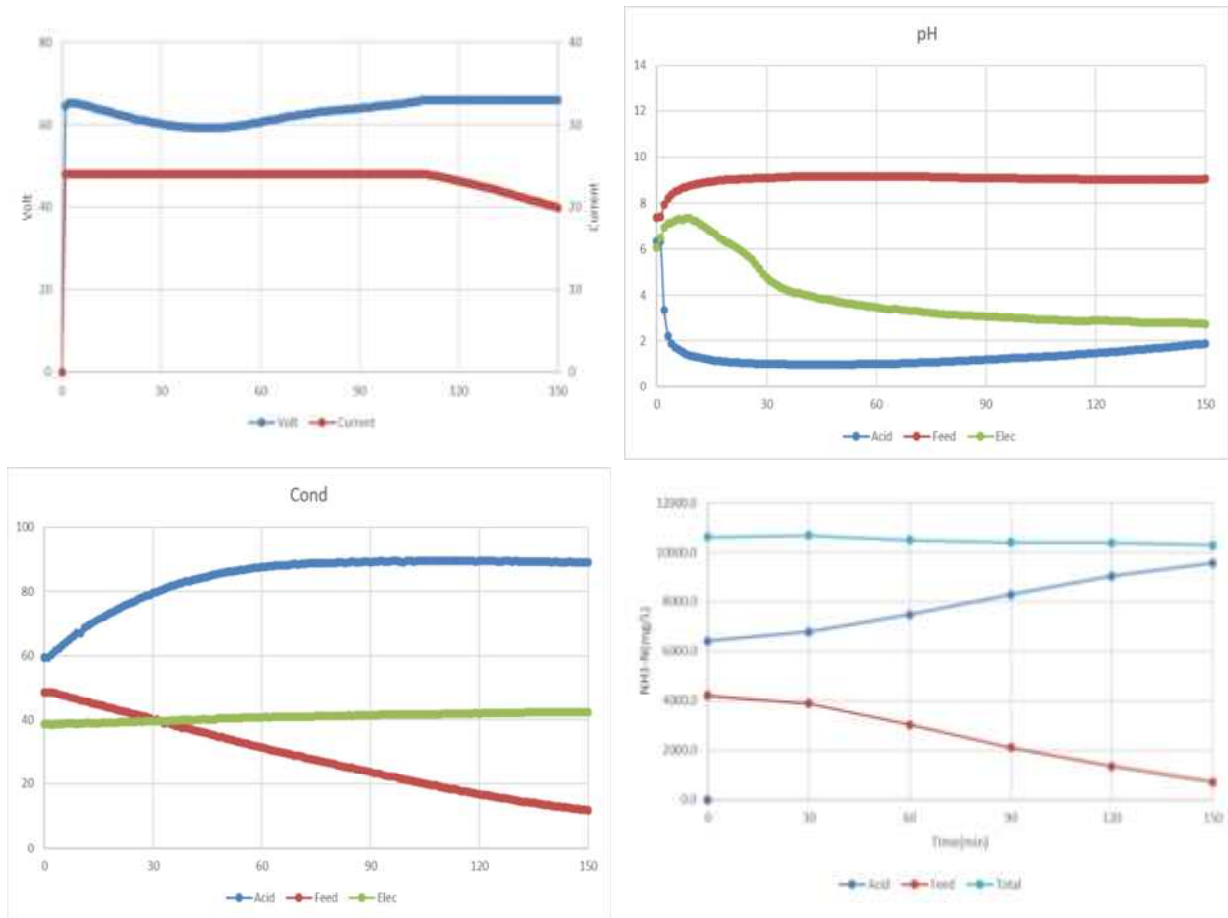
- 바이폴라 전기투석 시스템에서 전압에 따른 효율을 평가하기 위하여, 기존 6V/pair에서 8V/pair로 전압을 상승하여 인가하였음.
- 8V/pair를 인가하였을 때, 현장에서 사용하고 있는 Power supply의 전류 용량을 초과하여 정전압(66V) 모드에서 정전류(80A) 모드로 운전이 되었음.
- 초기 60분은 전압이 60V에서 90V까지 증가하였다가 다시 60V로 떨어지면서 150분 이후에 안정적으로 운전되었음.
- 바이폴라막에서 분해되는 H⁺에 의해 Acid 탱크의 pH는 2에서 유지되었으며, 바이폴라막에서 분해되는 OH⁻와 NH₄⁺가 반응하여 Feed 탱크의 pH는 암모니아가 제거될 동안 일정하게 유지되었으며, 이는 Conductivity를 통해서도 확인할 수 있음.
- 랩규모 테스트에서 높은 전압을 인가하면 효율이 증가함을 증명하였으나, 기존 6V/pair의 조건에서보다 제거 속도가 늦어짐을 확인하였음.
- 제거가 속도가 늦어지는 주된 요인으로는 장기간 운전에서 발생하는 막오염 현상으로 판단되며, 막오염 현상을 지연할 수 있는 기술들을 적용하였음.



[그림 178] 최적 운전 조건 도출(6V/pair → 8V/pair)을 위한 실증 테스트

○ Acid 전처리를 통한 최적 운영 조건 도출

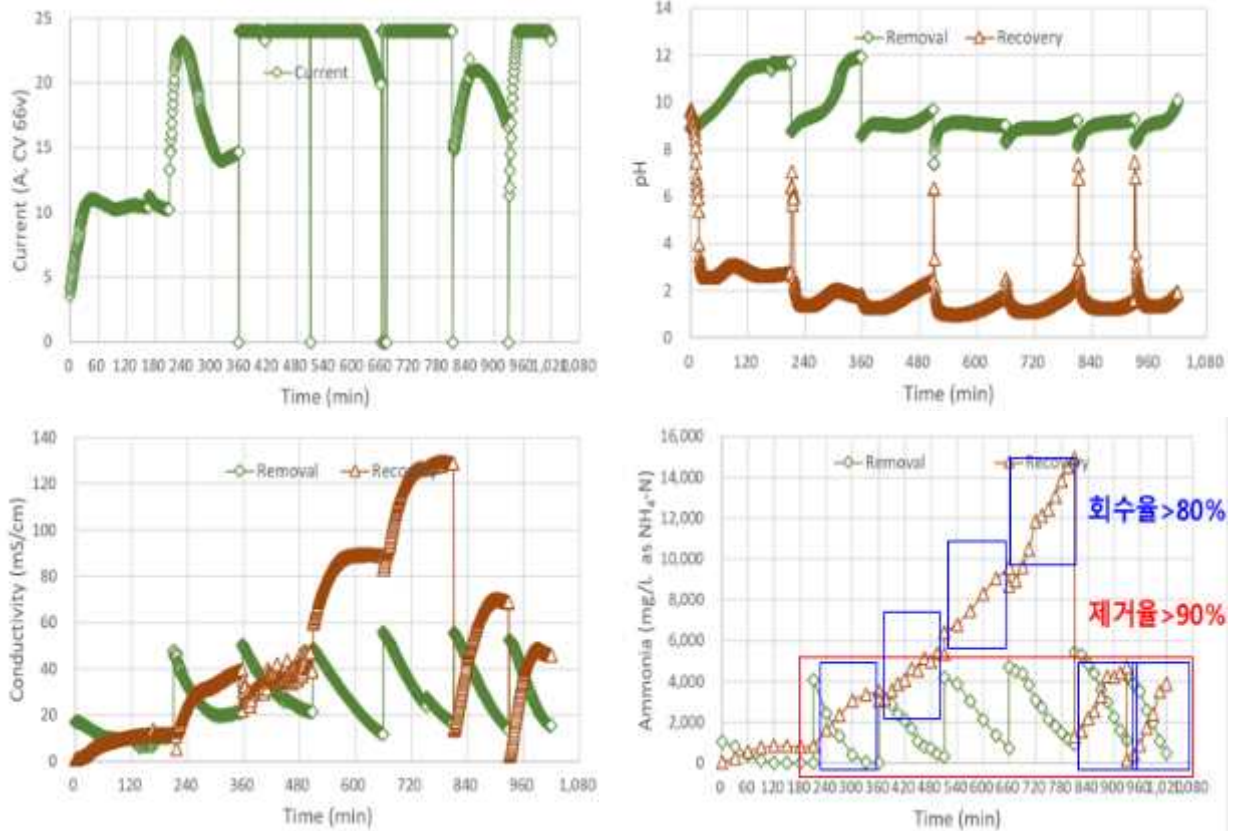
- 폐수 중의 중탄산이온(HCO_3^-)을 이산화탄소(CO_2)로 전환 제거하기 위해 산(HCl)을 주입하여 폐수를 전처리 하는 방법임. 그로 인해, Acid 탱크의 pH를 낮게 유지하여 암모니아 이동 속도를 향상시키는 목적임.
- Acid 전처리 후 전기전도도 증가로 인해 초기 전압이 빠르게 올라갔으며, 150분까지 안정적으로 운영이 되었고, 각 탱크의 pH 변화도 초기에 빠르게 변하여 안정적인 운전이 가능하였음.
- Feed 탱크의 Conductivity는 암모늄 이온이 암모니아로 전환 회수됨에 따라 감소하였으며, 이는 암모니아성 질소 분석에서도 90% 이상의 암모니아가 회수됨을 확인할 수 있음.
- 따라서, 위와 같이 성능을 향상시킬 수 있는 운전 기술들(높은 전압 인가, Acid 전처리)을 통해서 최종 목표 달성을 위한 테스트에서는 플라싱과 산세정을 통해 이온교환막의 안정성을 확보하고 Acid 전처리를 수행하여 높은 효율로 안정적으로 운전하고자 하였음.



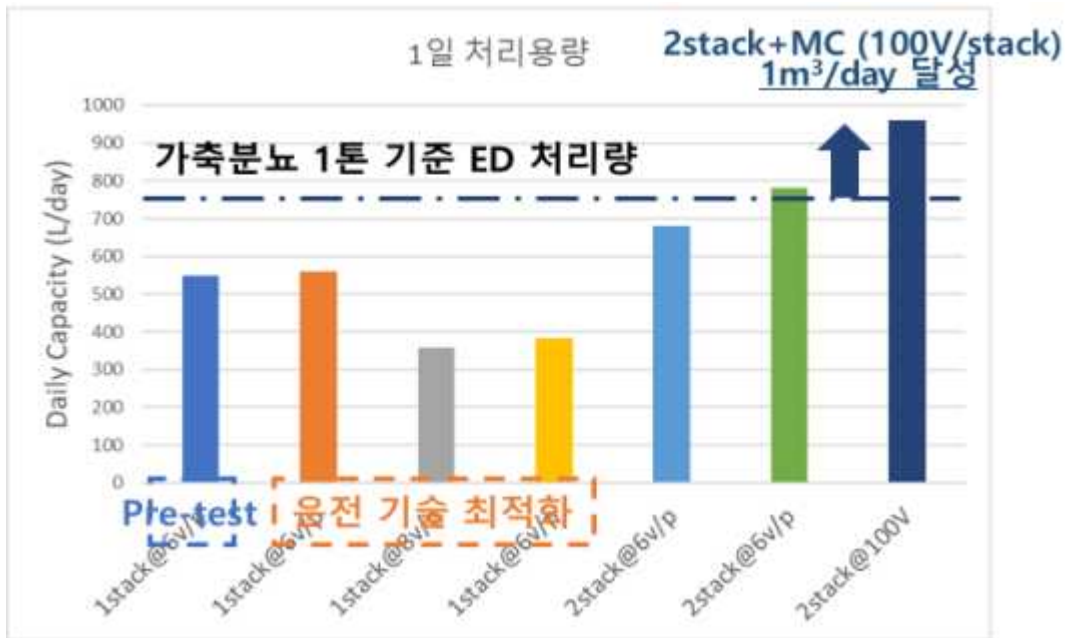
[그림 183] 운영 최적화를 위한 전처리(Acid Pretreatment) 실증 테스트

○ 최종 목표 달성을 위한 BMED-MC 통합공정

- 가축분뇨 소화액 대상 파일럿 플랜트 바이폴라 전기투석 시스템에서 질소를 제거하고 회수하기 위하여 막접촉기(26pair)를 결합한 질소 제거/회수 통합공정을 구축하였음.
- BMED-MC 통합공정 성능을 평가하기 위하여 장시간 테스트를 수행하였으며, 앞서 최적화된 운전 기술들(정전류 최대전압, Acid 전처리)을 적용하고, 처리용량 목표를 달성하고자 바이폴라 전기투석 모듈 1개를 추가 구성하여 2stack 모듈(24pair)로 운전하였음.
- Removal 탱크에서 암모늄 이온이 OH^- 와 반응할 동안 일정하게 유지되다가 ($\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \Rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$), 암모니아 제거가 끝나면 pH는 바이폴라막에서 발생하는 OH^- 로 인하여 증가하였음.
- Recovery 탱크에서 낮은 pH를 유지하여 막접촉기에서 암모니아 가스를 회수할 수 있었으며, Conductivity 그래프도 암모니아 이동에 따라 변화하였음.
- 최종적으로, 고농도 암모니아 폐수(4,000~5,000mg/L)에서 제거율을 90% 이상 달성하였고, 각 제거에 대한 암모니아 회수율을 80% 이상을 BMED-MC 통합공정을 통해 달성하였음.
- 또한, 적층 모듈(2stack)을 활용하여 1일 처리용량($1\text{m}^3/\text{day}$) 목표를 달성하였으며, 현장 데이터를 토대로 경제성 평가 및 $100\text{m}^3/\text{day}$ 규모의 설계안을 수행하였음.



[그림 184] 최종 목표 달성(질소 제거율 90%/회수율 80%)을 위한 연속 운전 테스트



[그림 185] 혐기소화 탈리액 대상 질소 제거/회수 1m³/day 규모 달성

③ 질소 저감/회수 통합 시스템 경제성 평가

○ 기존 공정 대비 BMED-MC 통합공정 경제성 평가

- 생애주기비용(Life Cycle Cost: LCC)을 기존 암모니아 처리 공정들(생물학적처리, 암모니아 스트리핑)과 비교하여 BMED-MC 통합공정 경제성 평가를 수행하였음.
- LCC 분석은 설계단계에서부터 건설공사비 및 시설의 수명 기간 전체에 걸친 유지관리비용까지 포괄하는 개념임. 비용 항목의 정의가 어느 정도 가능한 설계단계에서 가장 많이 활용되며, 설계 대안 중 최적의 대안을 선정하는 수단으로 활용될 수 있음.

- 주요 비용을 경제수명의 범위에 걸쳐 시간적 등가 환산한 값으로 각 공정의 총LCC (원/ton)는 다음 표와 같으며, BMED-MC 통합공정에서 6,985원/ton 기준으로 질소저감 및 회수가 가능하고 기존 공정 대비 약 50% 이상의 경제성을 확보할 수 있음.

기존 공정 대비 BMED-MC 통합공정 경제성 평가					
(단위 : 백만원)					
구분		생물학적처리	암모니아 스트리핑	전기투석공정 (BMED+MC)	비 고
		[생물학적 고도처리]	[약품 화학반응]	[전기화학반응]	
순공사비	토목공사	1,500.0	-	-	동일함으로 가정
	기계공사	4,062.0	1,078.0	2,250.0	
	전기/계장공사	-	-	180.0	
	기술사용료	-	-	-	
	시운전비	-	-	-	
	계	5,562.0	1,078.0	2,430.0	
유지 관리비	전력비	196.30	62.60	220.00	암모니아 자원화
	약품비	244.97	581.12	-	
	슬러지처리비	165.00	68.00	-	
	개보수비	48.12	10.78	112.50	
	소모품비	-	-	180.00	
	이약	-	-	105.23	
	계	654.4	722.5	407.3	
총LCC [원/ton]	[원]	13,238	9,477	6,985	
	[%]	100.0%	71.6%	52.8%	

[그림 186] 기존 공정 대비 BMED-MC 통합공정 경제성 평가

기존 공정 대비 LCC 비교



[그림 187] 기존 공정 대비 BMED-MC 통합공정 LCC 비교

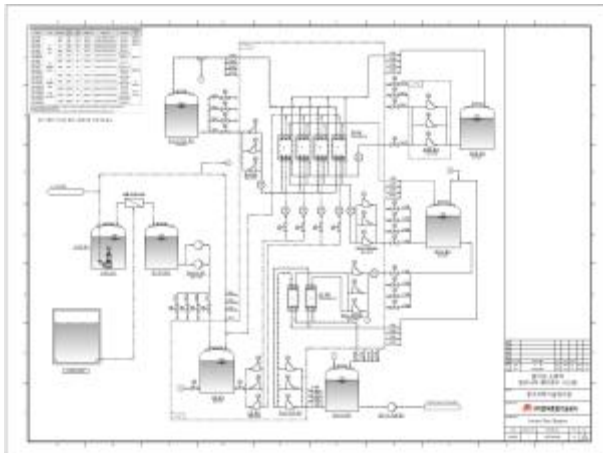
나) 질소 저감/회수 통합 시스템 설계안 도출 (100m³/day 규모)

① 질소 저감/회수 통합시스템 설계

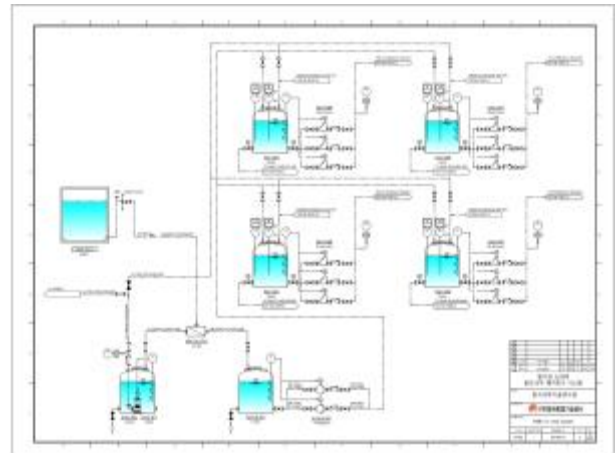
- 설계 기준 : 계열당 20톤/day * 4계열
- 계열 구성 : 바이폴라 전기투석 모듈 5톤/day * 4EA + 막접촉기(MC) 모듈 10톤/day * 2EA
- 모듈 크기 : 바이폴라 전기투석 모듈 (2000 x 800 mm)과 MC 모듈 (1800 x 600mm)이며, 각 모듈은 40pair로 설계하였음.
- 인가 전압 : 6V * 40pair = 240V (6V/pair)

○ 질소 저감/회수 통합시스템 P&ID

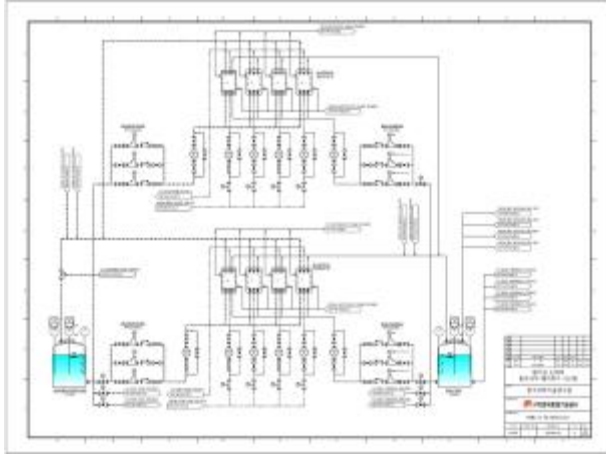
- 설계된 100m³/d 규모 질소 저감/회수 통합시스템을 활용하여 가축분뇨 내의 암모니아를 제거/회수하여 재활용함으로써 폐기물에서 유가 자원의 자원화를 기대할 수 있으며, 사업화 모델에 연계하여 산업폐수처리 시장에 새로운 파생시장을 창출할 수 있음.



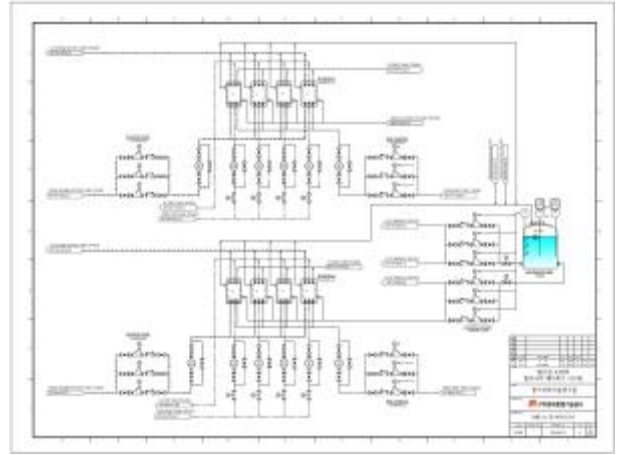
(Flow Diagram)



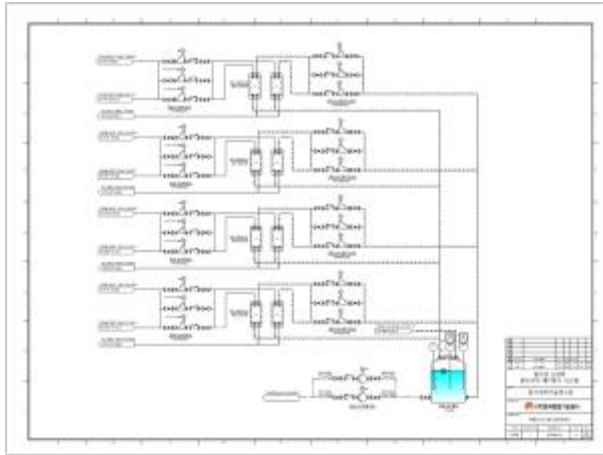
(Feed system)



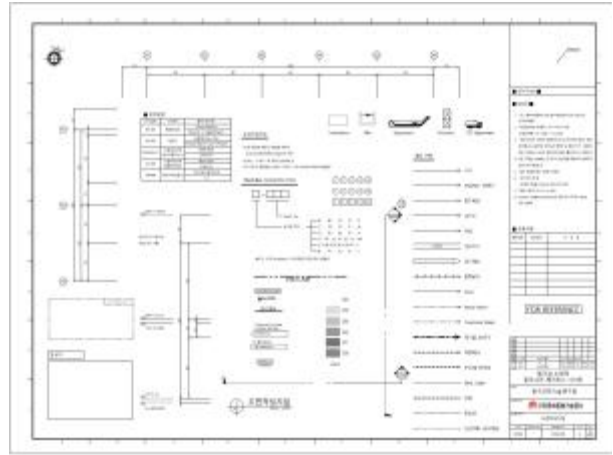
(ED Module 배치도 1)



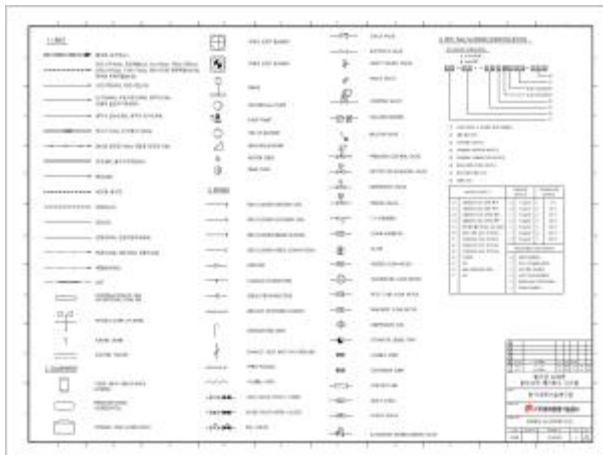
(ED Module 배치도 2)



(MC Module 배치도)



(도면 작성 지침)



(Symbol & Legend 1)

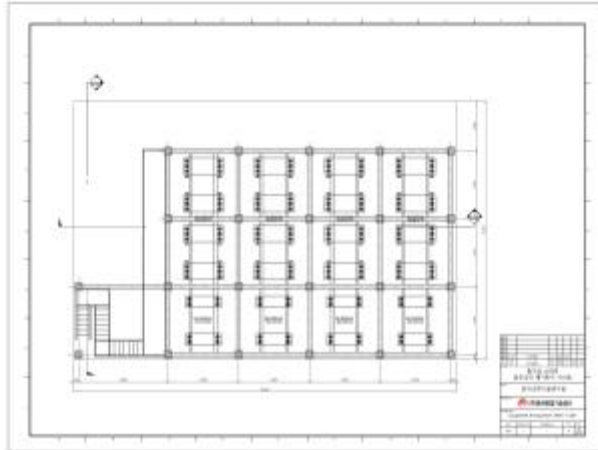


(Symbol & Legend 2)

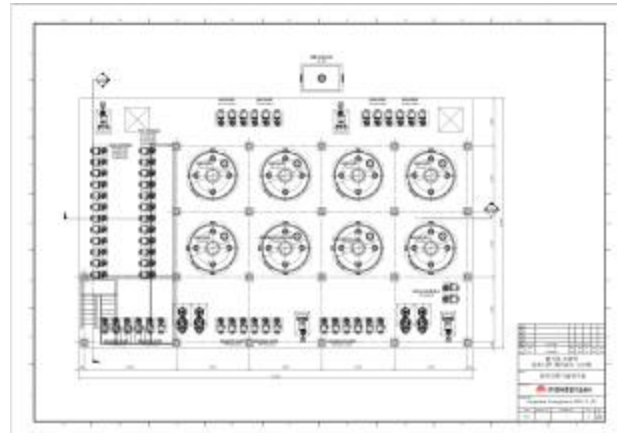
[그림 188] 질소 저감/회수 통합 시스템 P&ID (100m³/day 규모)

○ 질소 저감/회수 통합시스템 평단면도

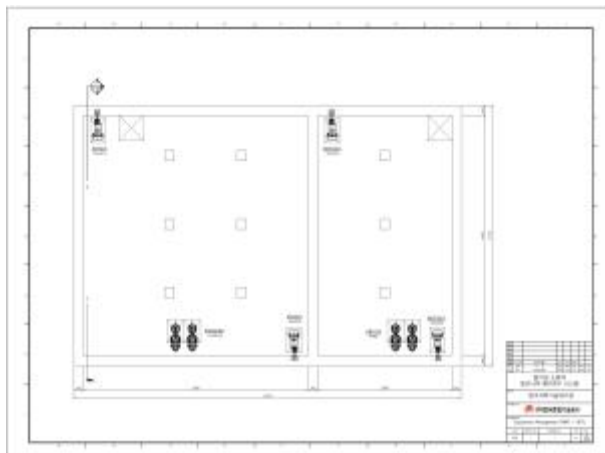
- 100m³/d 규모 반건식 혐기소화 시스템용 혐기소화 탈리액 대상 질소 저감/회수 통합 시스템 (75m³/d 규모) 설계안을 도출하였음.



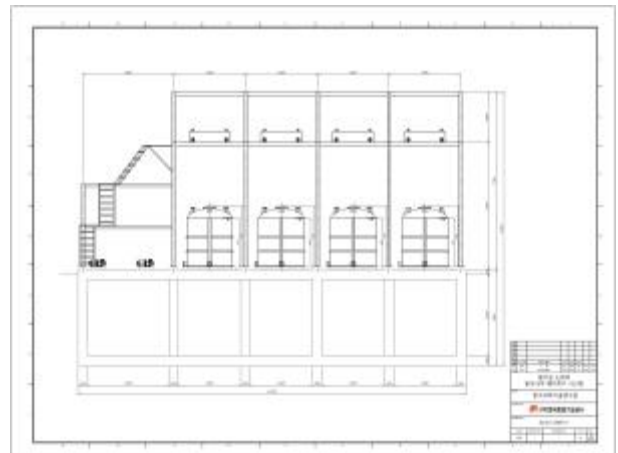
(1층 View)



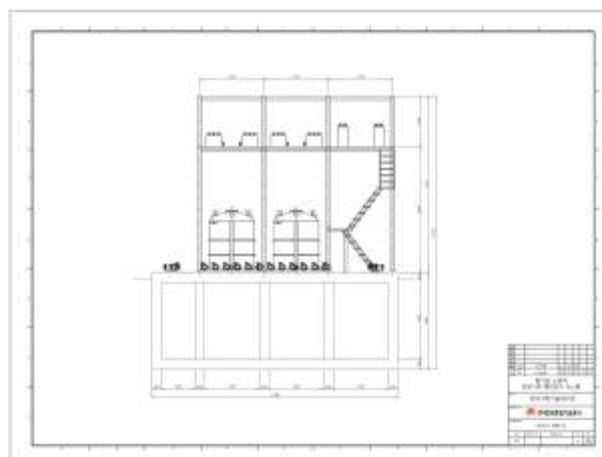
(2층 View)



(바닥 View)



(전면 View)



(측면 View)

[그림 189] 질소 저감/회수 통합 시스템 평단면도 (100m³/day 규모)

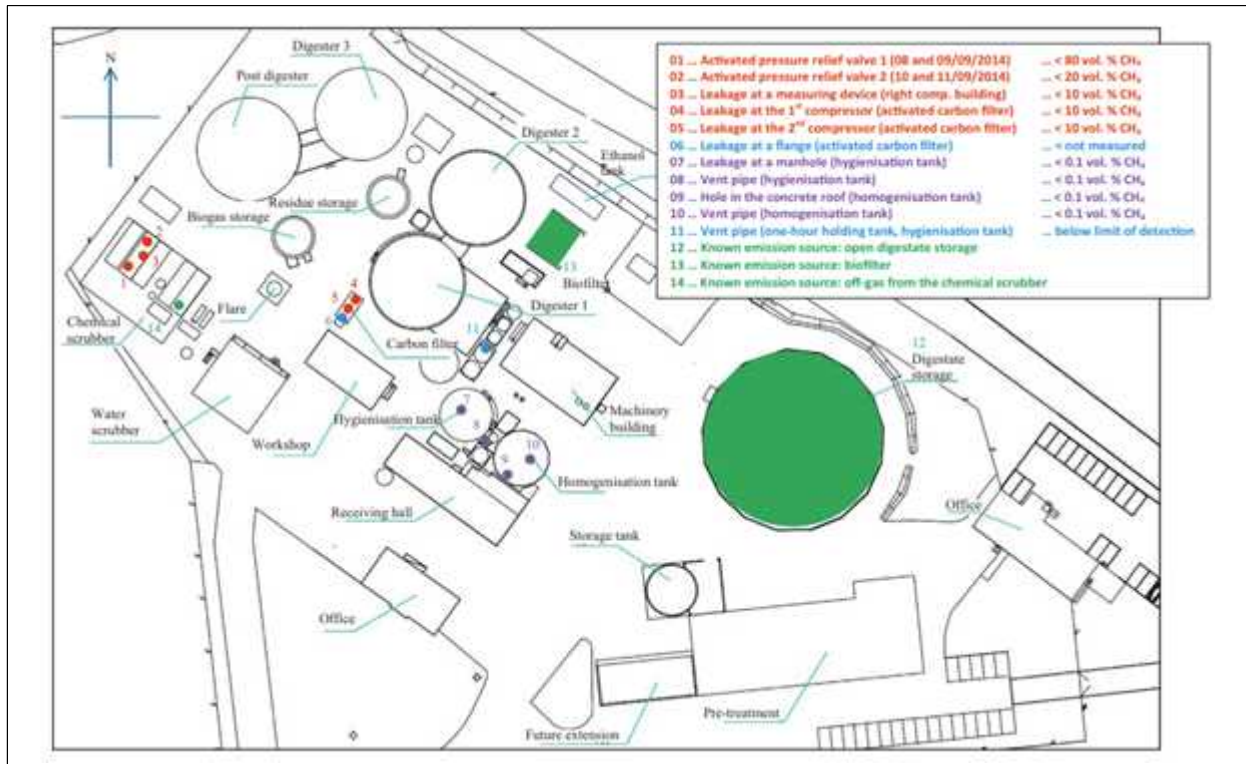
(5) 공동기관 (강원대학교 산학협력단)

1) 바이오가스 시설에서의 CH₄ 누출원(Leakage source) 자료조사

가) 바이오가스 시설에서의 CH₄ 누출원(Leakage source)

- 아래와 같이 바이오가스 시설 관련 문헌을 통해 바이오가스가 누출이 될 수 있는 주요 위치 부분을 확인하고, 이를 기반으로 바이오가스 시설 공정에 대한 이해를 돕고 샘플링이 필요한 부분을 확인하고자 함.
- Reinelt T, et al. “Comparative use of different emission measurement approaches to determine methane emissions from a biogas plant.” 자료에 따르면 아래의 누출원 및 누출장소를 확인할 수 있음.

누출장소	누출원
Feedstock storage and feeding area	<ul style="list-style-type: none"> ○ 원료(가축분뇨 등)의 투입 작업 과정에서 누출(leakage/fugitive)
Biogas production area	<ul style="list-style-type: none"> ○ 소화조/가스저장조 <ul style="list-style-type: none"> - Gas safety release valve들의 작동 조건이 적절하지 않을 때 발생가능하며 이 경우 많은 누출을 예상할 수 있음 - 바이오가스 생산 chamber 등의 유지 보수 ○ 가축분뇨 및 음식물 쓰레기 등 원료 살균처리 작업 과정에서 누출 ○ 가스 배관 및 작업
소화액 분리 및 저장	<ul style="list-style-type: none"> ○ 고액분리/탈수과정 ○ 액체/고체저장조 : 저장조의 디자인, 소화액 처리법/분해율에 따라 누출
바이오가스 이용	<ul style="list-style-type: none"> ○ 현장 연소 : 발전기/보일러 등에서 불안전연소 ○ 품질향상 및 이송 <ul style="list-style-type: none"> - 도시가스 등으로 사용 시 필요한 처리공정(습기·황·이산화탄소 등 제거, 열량증가 등) 및 이송과정 ○ off-gas : 이산화탄소 제거 과정 중 발생 ○ Flaring : 불안전연소/비연소



[그림 190] 바이오가스 플랜트의 CH₄ 누출 장소(Reinelt et al (2017))

- 자료 중 빨간색으로 표시된 부분에서 메탄의 누출이 많이 이루어지고 있음을 확인할 수 있음.
- 파란색 부분은 측정이 되지 않거나, 검출 한계 미만으로 매우 미미한 배출량이 측정되는 부분임.
- 보라색 부분은 0.1 % 정도의 메탄의 누출이 있는 곳, 초록색은 누출 부분이 아님.

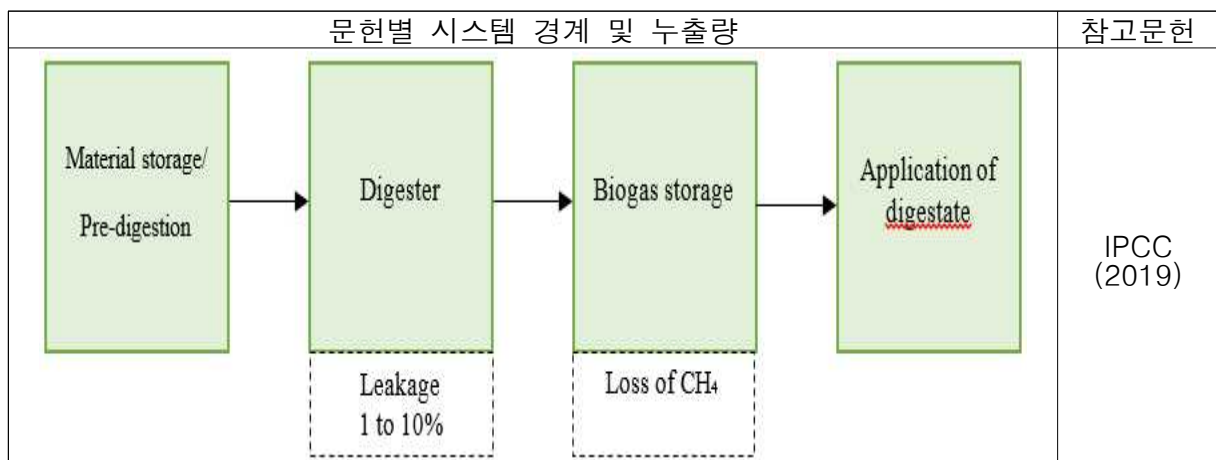
나) 문헌별 biogas 시설의 CH₄ 누출(leakage) 자료

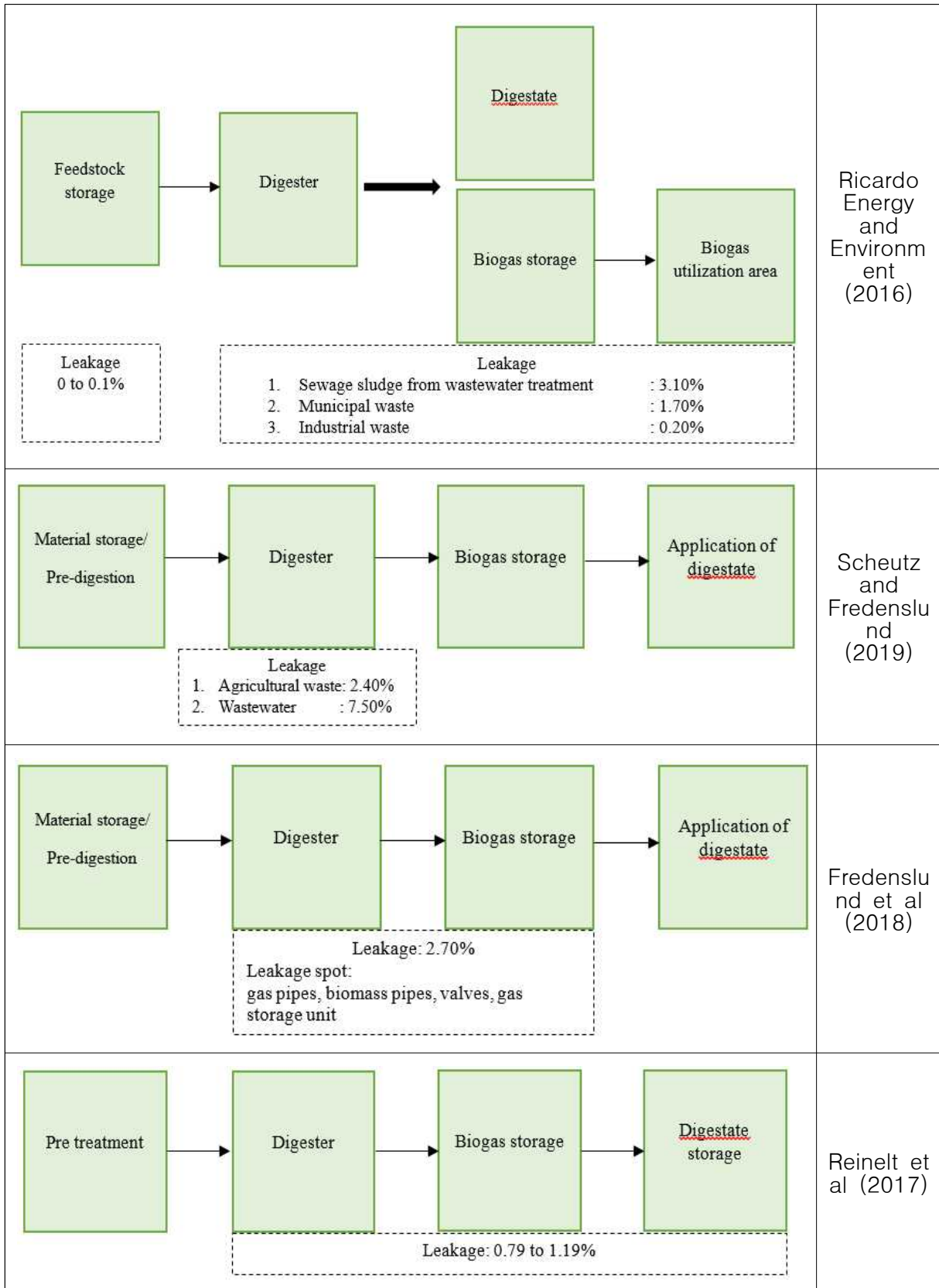
<표 79> 바이오가스 시설에서 CH₄ 누출 (leakage)

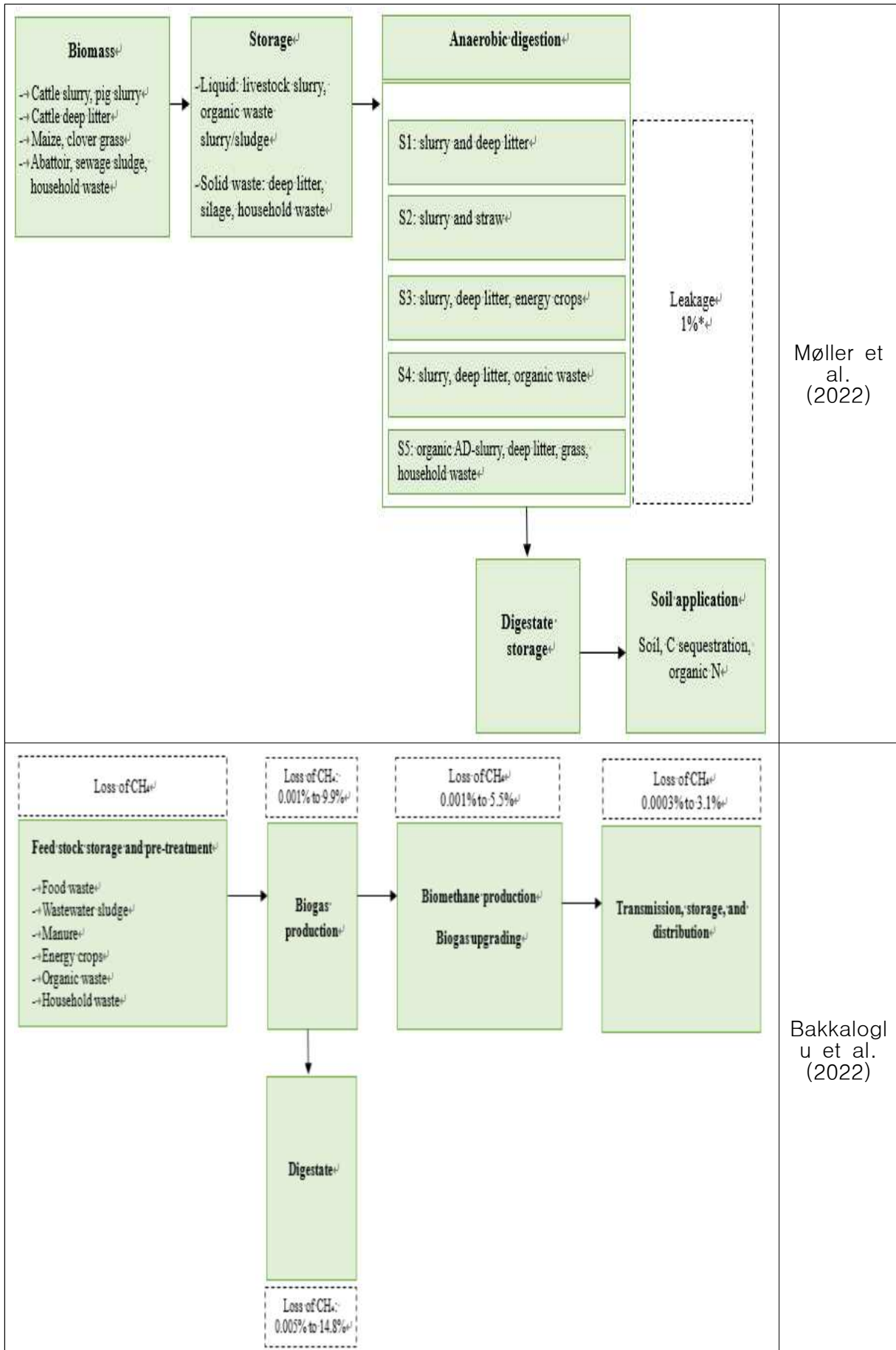
Type of waste	Leakage (%)		Source of leakage in biogas system	Reference
	Min	Max		
	0	10.00	- Digester	IPCC (2019)
Sewage sludge from wastewater treatment		3.10	- Biogas production area (digester)	Ricardo Energy and Environment (2016)
Municipal waste		1.70	- Digestate separation and storage area	
Industrial waste		0.20	- Biogas utilization area	
Agricultural waste		2.40	- Biogas plant	Scheutz and Fredenslund (2019)
Wastewater		7.50	- Digester	Fredenslund et al (2018)
Agricultural waste, wastewater treatment		2.70	- Storage tank	
			- Gas pipes	
			- Biomass pipes	

		- Valves		
		- Gas storage unit		
Biowaste	0.79	1.19	- Biogas plants	Reinelt et al. (2017)
Agricultural waste	1	Biomass storage		Møller et al. (2022)
		Storage		
		Anaerobic digester		
		Digestate storage		
Food waste		1.3		
Animal manures, food waste, organic fraction of MSW		6.8		
Food waste		0.02		
Commercial food waste		0.4		
Poultry manure and energy crops		5.6	Estimated for a range of source release heights, ground level to take into consideration any pipe, pump, or valve leakages at lower levels	Bakkaloglu et al. (2021)
Maize sludge		3.4		
Vegetable out grades		8.1		
Grass silage		0.3		
Maizesilage & cattle manure		3.2		
Animal slurries, maize, and grass silage		7.9		
Food waste, wastewater sludge, manure, energy, crops, organic waste, household waste	0.005	14.8	Digestate storage	
	0.001	9.9	Biogas production	
	0.001	5.5	Biogas upgrading area	Bakkaloglu et al. (2022)
	0.0003	3.1	Fugitive and vents from substrate storage	

다) 문헌별 biogas 시설의 시스템 경계 및 누출량







라) Biogas 시설 CH₄ leakage 조사

○ Biogas 시설은 기본적으로 밀폐식 시스템



[그림 191] 경기도 이천시에 소재한 바이오가스 생산 시설

- 경기도 이천에 소재한 가축 분뇨를 활용한 바이오가스 생산시설에서 1차년도에는 Path laser 장비를 활용하여 메탄(CH₄)의 누출량을 확인하였고, 2차년도에는 Point laser 방식의 장비를 활용하여 메탄(CH₄)과 아산화질소(N₂O) 배출량을 측정함.
- 온실가스 측정방법으로 1차적으로는 레이저 장비(Path laser)를 활용하여 측정을 하였으나, 2차적으로는 현장 이동형 실측 장비(Point laser)를 활용하여 실시간 모니터링으로 데이터를 측정함.
- 시설 내 공기를 흡입하여 공기질 개선장치로 이송하여 처리하기 때문에 내부 시설에서의 누출은 공기질 개선장치에서 측정함.
- 공기질 개선장치 탈취탑에서 산과 염기를 처리하여 암모니아 및 황화수소의 발생을 제거하여 산과 염기가 장비 내부로 들어가면 장비의 부식이 진행될 수 있으므로 탈취탑으로 바로 들어가는 out 공기를 측정함.
- 외부 시설의 누출은 누출장소에서 직접 측정해야 함.

① 1차년도 측정 (FDL-7, 레이저 메탄 검지기)

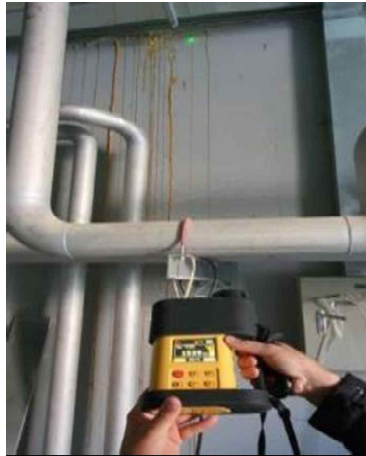

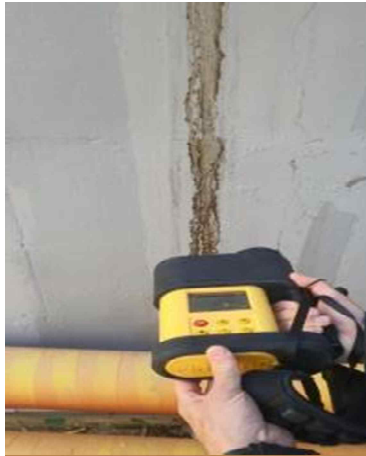
○ 원료 투입장

- 원료저장소 내부의 CH₄ 농도가 높지만 내부에 공기 흡입구를 설치하여 외부에 설치한 공기질 개선장치로 이송하기 때문에 원료 투입장 내부로 누출되지는 않음

		
<p>가축분뇨 원료 저장소 내부 (1,230ppm*m), (거리 2.572m)</p>	<p>가축분뇨 원료 저장소 뚜껑 닫은 후 (5ppm*m), (거리 1.013m)</p>	<p>가축분뇨 원료 저장소에서 원료 혼합저장고 이동 파이프 (9ppm*m), (1.684m)</p>
		
<p>원료 혼합조에서 혐기소화조 이동 파이프 1 (4ppm*m), (2.270m)</p>	<p>원료 혼합조에서 혐기소화조 이동 파이프 2 (3ppm*m)</p>	<p>원료 혼합조 벽면 (9ppm*m), (1.283m)</p>
		
<p>원료 혼합조 및 혐기소화조 지하 (9ppm*m)</p>	<p>원료 혼합조 및 혐기소화조 지하 (11ppm*m)</p>	

○ 혐기소화조 및 발전기

- 혐기 소화조 벽면, 발전기에서 누출되는 CH₄ 농도가 높음

		
혐기소화조 벽면 (1,539ppm*m),(거리 2.475m)	발전기 및 메탄블로워 (13,496ppm*m),(거리4.636m)	혐기소화조 외부 벽면 (9ppm*m)

○ 원료투입실 및 수평식 혐기소화조 건물 2층

- 발전기 및 CH₄ blower에서 누출되는 CH₄ 농도가 높음

		
혐기소화조 2층 측정기 (10ppm*m), (2.946m)	혐기소화조 2층 (11ppm*m), (2.947m)	원료 투입실 및 혐기소화조 2층 바닥면 (13ppm*m)
		
원료 투입구 배기구 (12ppm*m)	혐기소화조 및 발전기 환풍구 (9ppm*m)	발전기 및 메탄블로워 벽면 (371ppm*m), (5.994m)

○ 가스저장고

- 주요 CH₄ 누출 포인트 없음

	
<p>가스저장소 창문 (7ppm*m)</p>	<p>가스저장고 표면 (6ppm*m)</p>
	
<p>가스저장소 유지 에어펌프 (8ppm*m)</p>	

○ 2단 수직형 혐기소화조

- 주요 CH₄ 누출 포인트 없음

		
<p>수직형 혐기소화조 가스 운반 파이프 (8ppm*m)</p>	<p>수직형 혐기소화조 벽면 (9ppm*m)</p>	<p>수직형 혐기소화조 옥상 교반기 (3ppm*m)</p>

	
<p>수직형 혐기소화조 확인용 문 (6ppm*m)</p>	<p>수직형 혐기소화조 메탄 가스 배출 파이프 (10ppm*m)</p>

○ 액비 저장고 및 2층 기계실, 탈취탑 주변
- 주요 CH₄ 누출 포인트 없음

	
<p>액비저장고 외부 벽면 (9ppm*m), (1.892m)</p>	<p>액비 저장고 2층 탈취 탑 파이프 (8ppm*m)</p>
	
<p>액비 저장고 2층 탈취 약품 처리장 (8ppm*m)</p>	<p>액비 저장고 2층 탈취 약품 처리통 (10ppm*m)</p>
	
<p>액비 저장고 블로워 기계실 (11ppm*m)</p>	<p>액비 저장고 2층 정화 가스 배출탑 (10ppm*m)</p>

② 2차년도 측정 (실시간 Point laser CH₄ / N₂O 분석기)

○ 바이오가스 인벤토리 실험방법

- 경기도 이천시 소재한 JKE nE 바이오가스 시설에서 샘플링을 진행 2차년도에는 Point laser 방식의 장비를 활용하여 2주일에 1번씩 오후 12시부터 그 다음날 오후 12시까지 24시간 동안 메탄(CH₄)과 아산화질소(N₂O) 배출량을 측정함.
- 온실가스 측정방법에는 바이오가스 생산 시설이 완전 밀폐시설이므로 하나의 챔버라고 가정하여 Open chamber 방식을 사용하였음.
- Open chamber 측정 방법의 경우 Closed chamber와 달리 외부 공기와 챔버 공기와의 교환이 허용되고 챔버의 내부와 외부의 농도차가 작음. → 따라서 매우 정확한 분석장비가 필요함.
- 현장 이동형 실측 장비의 경우 Point laser 방식을 사용하는 장비에 적합하며, 연속측정이 가능하여 시간적인 효과를 볼 수 있음.
- 메탄과 아산화질소 발생에 영향을 미치는 샘플 성상을 확인하기 위하여 가스 생성을 위해 투입되는 원수, 음폐수, 그리고 처리 후의 액비 샘플을 무균 채수병 1L를 사용하여 채취함.
- 가축 등에 대한 일시 이동중지 명령이 있는 경우를 제외하면, 매일 오전 7시부터 수시로 음폐수 및 가축분뇨 기질들이 유입되며, 액비의 경우 주변 작물들을 키우기 위한 비료로 사용되고 있음.
- 하루 100톤/일 (돼지 20,000두)에 해당하는 에너지화 시설.



<차량용 이동식 CH₄ / N₂O 장치 설치>

- 차량에 레이저 CH₄ / N₂O 실시간 측정 장치를 설치하여 Port 3개를 사용하여 공기 입기와 배기의 차이 계산을 하고, 외부 공기를 통하여 대기 중의 농도와 내부로 유입되는 입기의 공기 차이를 비교하여 실험을 진행하였음.
- 바이오가스 생산시설 특성상 시설 내의 모든 공기를 흡입하여 공기질 개선장치로 이송하기 때문에, 공기질 개선장치의 배기 공기를 채취함.
- 공기질 개선장치 탈취탑에서 산과 염기를 처리하여 암모니아 및 황화수소의 발생을 제거하여 산과 염기가 장비 내부로 들어가면 장비의 부식이 진행될 수 있으므로 탈취탑으로 바로 들어가는 out 공기를 측정함.
- 바이오가스 시설의 배기(탈취) 풍량은 120m³/min으로 상시 유지가 되어 있으며, 공기가 들어가는 입기는 9시부터 18시까지 120m³/min으로 유지가 되고, 18시 이후부터는 60m³/min 으로 유지됨.

- 가축분뇨를 이용하다보니 이동제한에 걸리거나 하는 불가피한 상황에서는 기질의 유입이 불가능함. 이러한 경우에는 입기는 24시간 60m³/min로 작동을 하지만, 배기의 풍량은 120m³/min으로 상시 유지함.

○ 바이오가스 생산 시설에서 배출되는 CH₄과 N₂O 측정 및 계산

- LGR(Los Gatos Research)의 CH₄과 N₂O 분석기를 통해서 정밀 분석이 가능하며, 이를 통해서 Open chamber 방법에 적합한 실험장비가 필요하며, 메탄과 아산화질소를 실시간으로 동시에 측정해주며 수분 또한 증발시키면서 분석을 진행해줌. 배기, 입기, 외부공기 3곳을 5분 간격으로 샘플링을 진행함.
- CH₄과 N₂O의 배출량 계산 방법

$$Flux = \frac{FR \times \Delta c}{A}$$

- 위 식에서 Flow rate(FR)은 풍량(공기량) (m³/s), A는 바이오가스 시설의 면적(m²), Δc는 바이오가스 시설에 들어가기 전의 CH₄과 N₂O 농도(주변 농도; 배경농도)와 바이오가스 시설 통과 후 포집한 CH₄과 N₂O를 포함한 공기의 농도 차이임.
- Δc 계산

$$\Delta c = \frac{(c_{out} - c_{in}) \times P \times M}{T \times R}$$


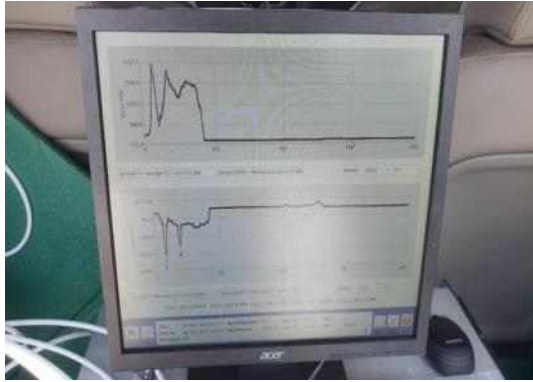
- 위 식에서 c_{out}은 바이오가스 배기에서 측정되는 챔버 통과 후 포집된 CH₄과 N₂O 농도 (ppm), c_{in}은 바이오가스 시설의 입기 속 CH₄과 N₂O 농도 (챔버주변 농도; 배경농도)(ppm), P는 공기압(Pa), M은 CH₄과 N₂O의 분자량, T는 바이오가스 시설 주변 온도의 절대온도(K), 그리고 R은 유니버설가스상수(8.314×10³ Pa m³/kmol/K) 임.

○ 바이오가스 생산 시설에서 배출되는 CH₄과 N₂O 측정 사진



- 바이오가스 시설의 가스 이동은 A → B → C → D → E 순서로 이동함.

○ A.-1 원료 투입장

	
<p>분뇨 투입구</p>	<p>분뇨 투입구 부분 농도 측정 값 (최대 4,000~5,000ppm)</p>

- 원료저장소 내부의 CH₄ 농도가 높지만 내부에 공기 흡입구를 설치하여 외부에 설치한 공기질 개선장치로 이송하기 때문에 원료 투입장 내부로 누출되지는 않음.

○ A.-2, 3 분뇨 저장고 및 수평형 혐기저장소 우측면 (2~3ppm)

- 누출 부분 없음.

	
<p>수평 혐기소화조 우측면</p>	<p>지하실 분뇨 저장소</p>

○ B. -3 발전기 + 수평형 혐기저장소 좌측면

	
<p>수평형 혐기저장소 좌측면 펌프</p>	<p>수평 혐기소화조 좌측면 배관</p>

○ 수평형 혐기저장소 좌측면 (200~400ppm)

- 누출 부분 없음. 여기서 농도가 측정되는 이유는 Blower에서 누출이 있는데 방 전체가 밀폐되어 있기 때문에 농도가 측정이 되고 있음.

○ B.-1, B.-2 발전기와 Blower (1,000~1100ppm)



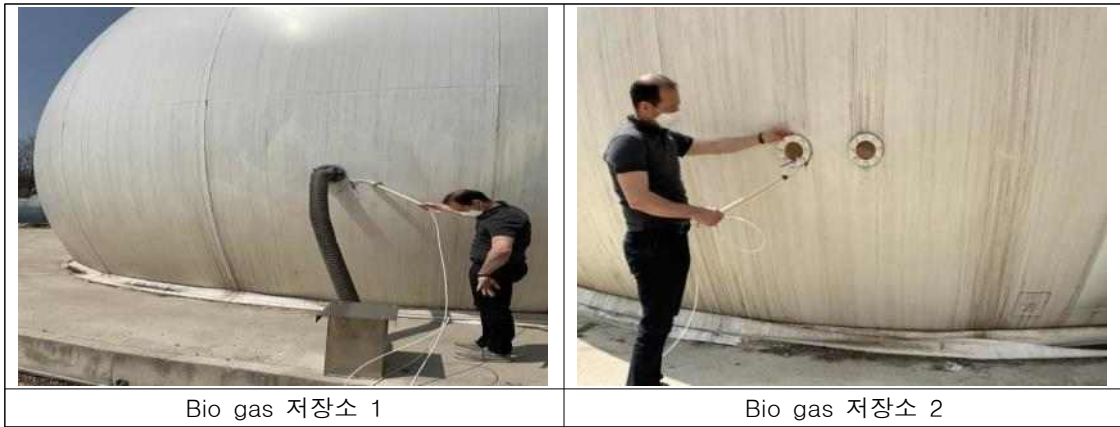
- 발전기로 공기를 넣어주는 Blower에서 누출이 있는데 방 전체가 밀폐되어 있기 때문에 농도가 측정이 되고 있음.

○ 발전기 Blower 외벽 + CH₄ 저장소 파이프라인



- Blower에서 누출이 있고, 방에서 밖으로 빠져나가는 유일한 벽면으로 가스의 누출이 측정이 되고 있음.

○ C. Bio gas 저장소 (2~3ppm)



- 실제 바이오가스가 저장되는 가장 중요한 부분으로 가스 누출은 없음.

○ D. 수직형 혐기소화조 (2~4ppm)



- 누출 부분 없음.

○ E - 2, E - 4 액비저장조 좌측 우측 파이프라인



- 가스 배관에서 일시적으로 측정이 되었으나, 지속적인 누출은 없음.

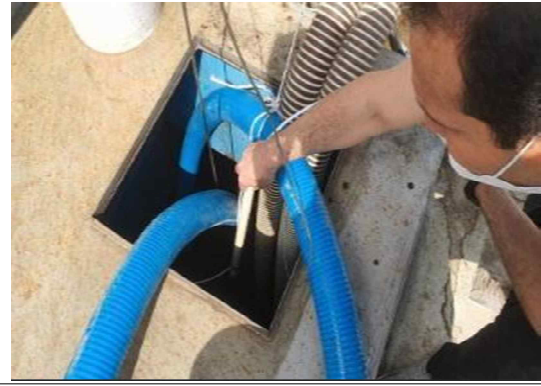
○ E - 3.액비저장조 액비 가져가는 곳

- 액비 저장조는 항상 닫혀있기 때문에 누출되지 않으나, 측정을 위해서 열어서 측정을 진행함.

○ E.-1 액비저장조 2층 내부 공기 배출 탈취탑



액비저장조 120ppm



액비저장조 120ppm



탈취탑 1번 120~130ppm

탈취탑 2번 110~130ppm

탈취탑 3번 110~130ppm

- 바이오가스 생산 시설의 모든 공기를 외부로 내보내는 배출 및 탈취탑 농도 측정 현재 탈취탑 1번을 배기 공기 측정에 사용하고 있으며, 2번, 3번은 각각 산처리, 염기 처리를 하는 곳으로 측정 시 장비의 부식 우려가 있음.

○ E. -5 2층 액비조 기계실 공기 입기 장치



2층 액비저장조 기계실 2~3ppm

- 바이오가스 생산 시설 중 액비저장조에 폭기를 위해 공기를 넣어주는 입기 장치로 공기 누출은 없음.

○ 그 외 부분 온실가스 배출량 누출 측정 실험

- 발전기가 있는 방에서 Blower에서 누출이 있고, 방이 밀폐되어 있으므로 방 내부에서 누출이 측정이 300~500ppm정도 되고 있음. 그 외의 부분에서는 누출 없음.



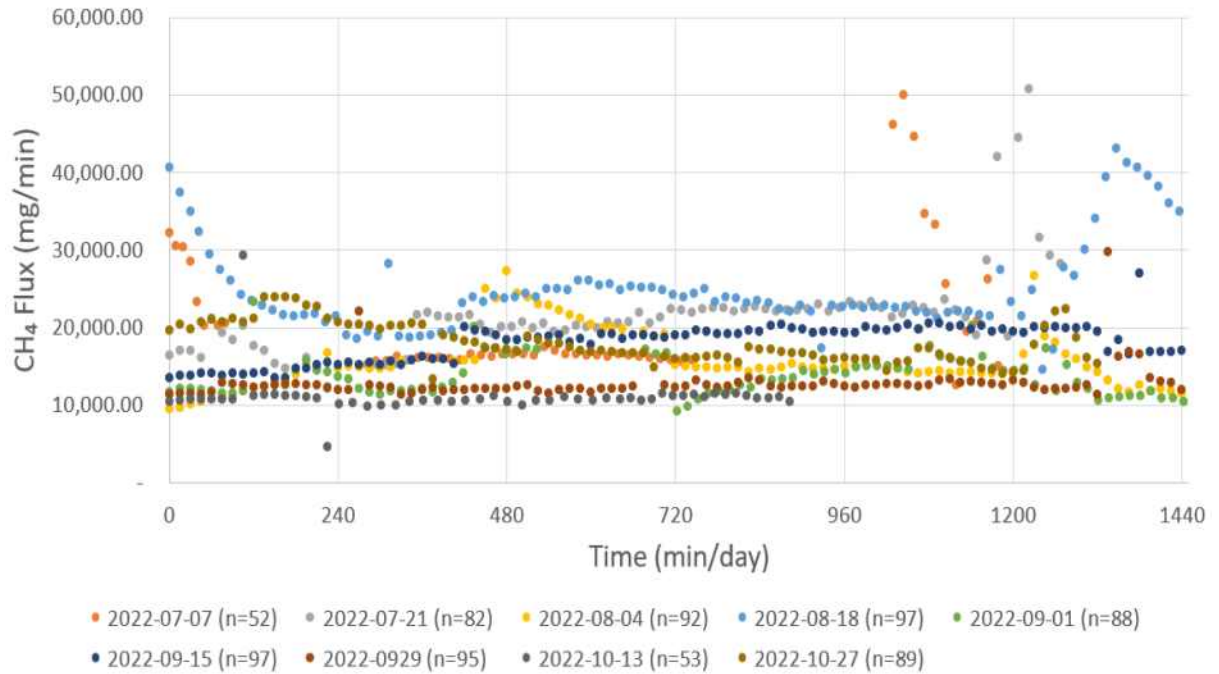
발전기방 내부 누출 측정 1
(500ppm)

발전기 방 내부 누출 측정 2
(300ppm)

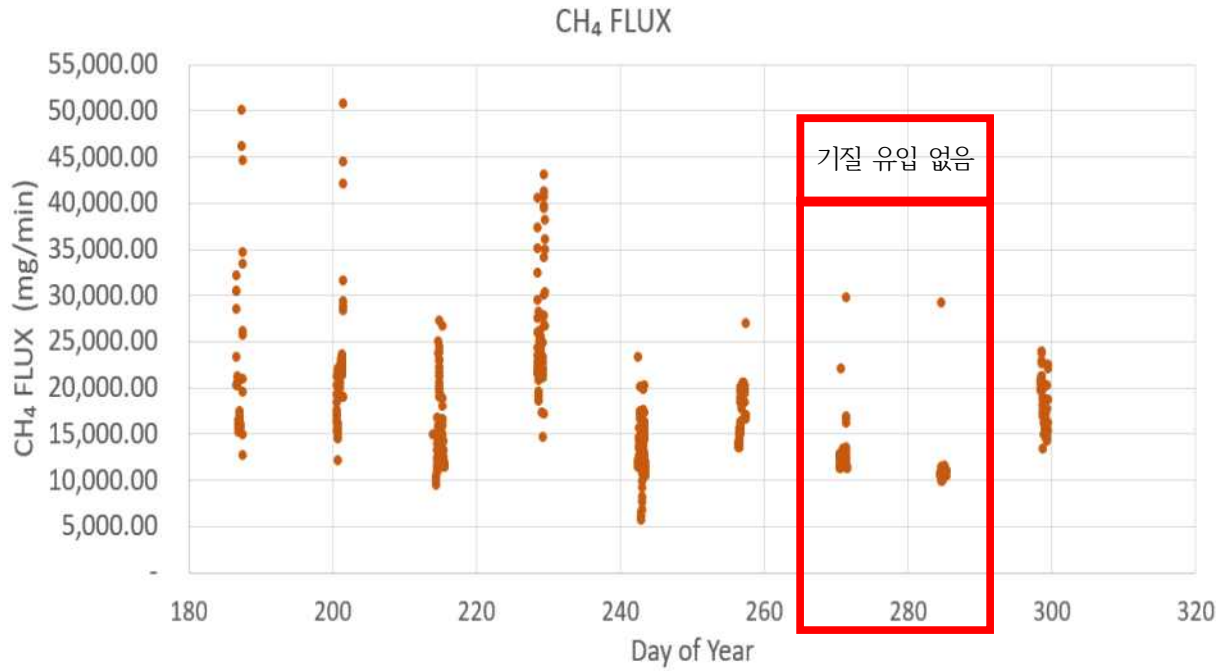
수평형 혐기소화조 누출부위 측정
(2-3ppm)

○ 바이오가스 생산 시설의 온실가스 배출량 측정 결과

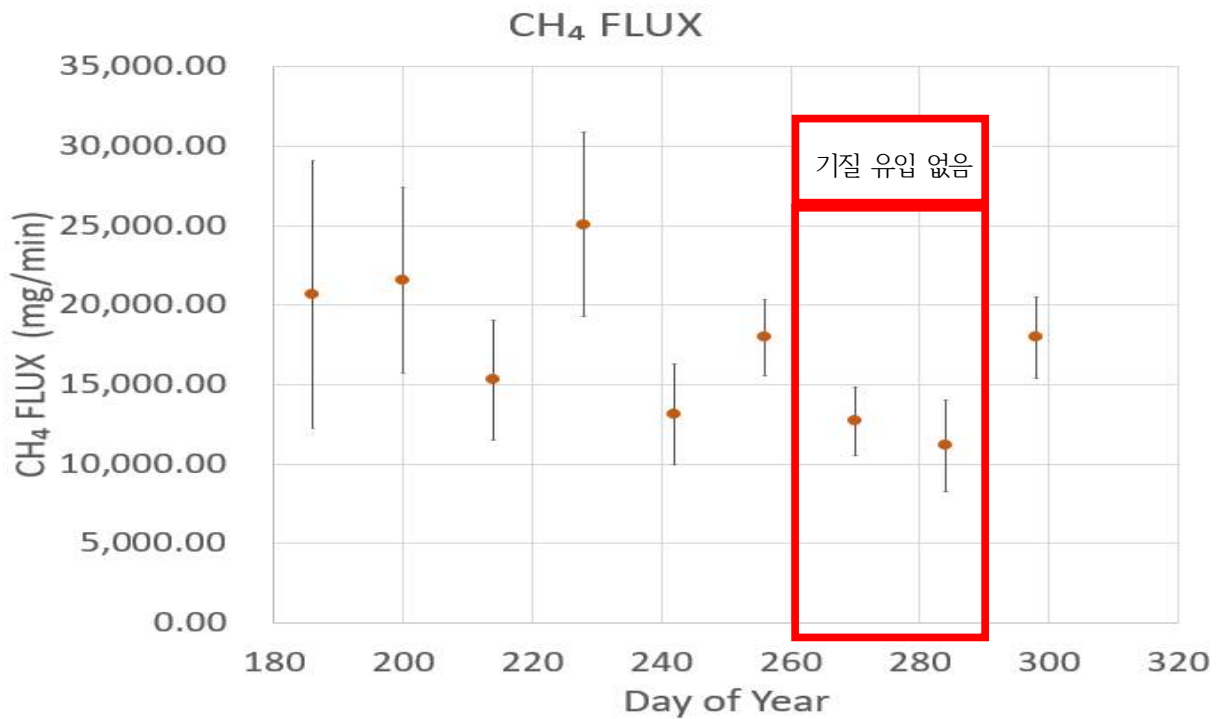
CH₄ Flux



[그림 192] 바이오가스 생산 시설의 일별 시간에 따른 메탄 배출량 변화



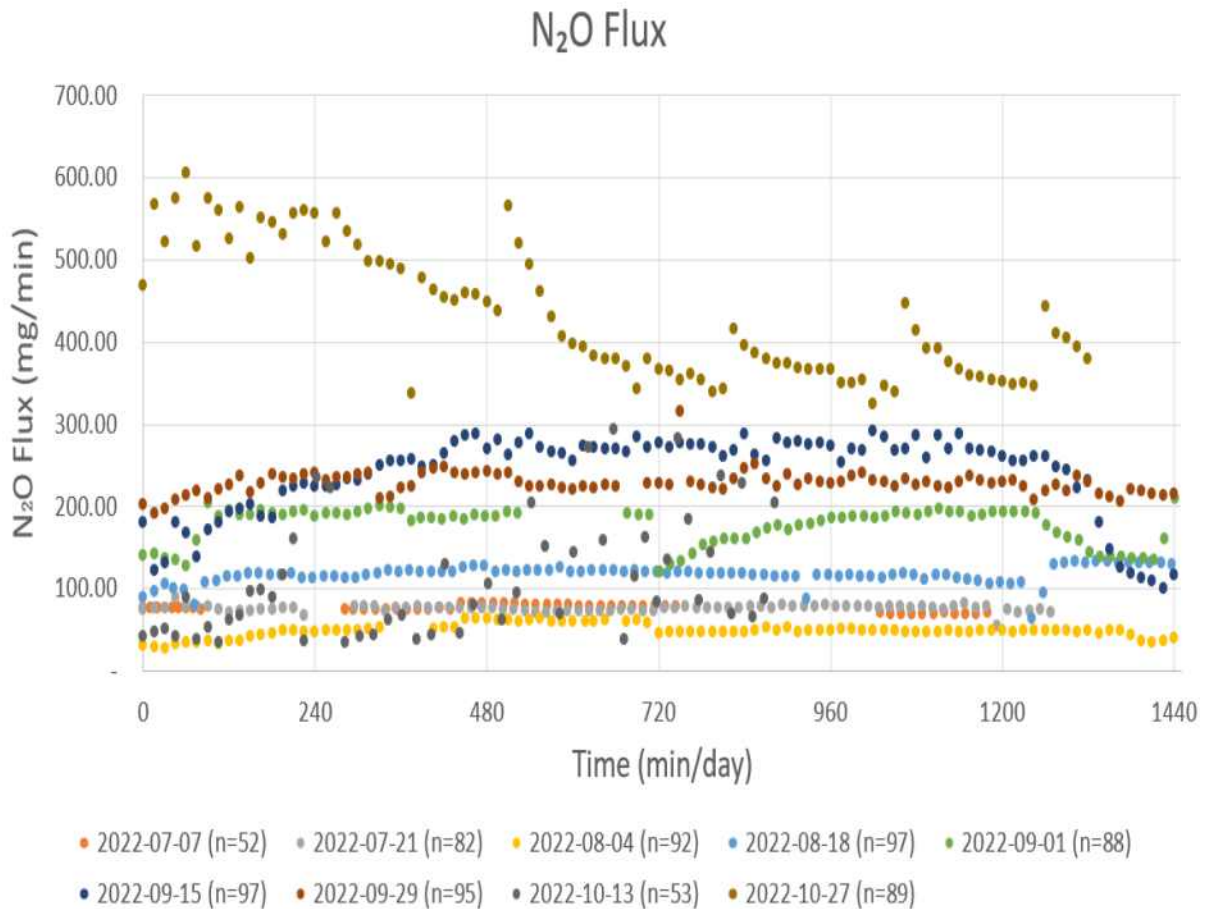
[그림 193] 바이오가스 생산 시설의 시간에 따른 메탄 배출량 변화



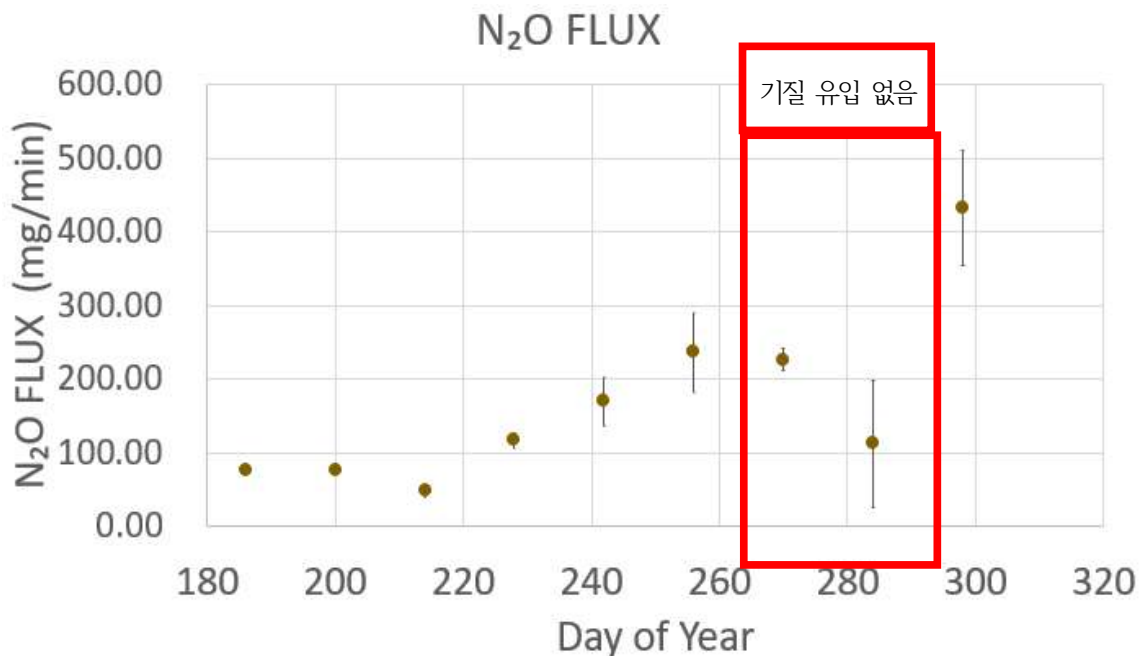
[그림 194] 바이오가스 생산 시설의 시간에 따른 일평균 메탄 배출량 변화

- Day of Year (DOY) 첫째 날, 15시부터 18시 30분 입기의 풍량을 120m³/min에서 61m³/min으로 낮추기까지 CH₄ 은 평균 28,172.79±4,607.24 mg/min 발생, 탈취탑의 풍량은 120m³/min으로 상시 유지.
- 18시 30분 이후로 입기의 풍량을 120m³/min → 60m³/min로 낮춘 후 CH₄ 은 평균 16,113.35±845,24 mg/min 으로 배출량이 43% 줄어듦. 들어가는 공기의 양이 줄면서 농도가 줄어든 것으로 판단됨.
- DOY 첫째 날, 다시 입기의 풍량을 60m³/min에서 120m³/min로 높인 후 CH₄ 은 평균 29,885.28±12,894.80 mg/min 로 배출량이 배출량이 57% 증가함.

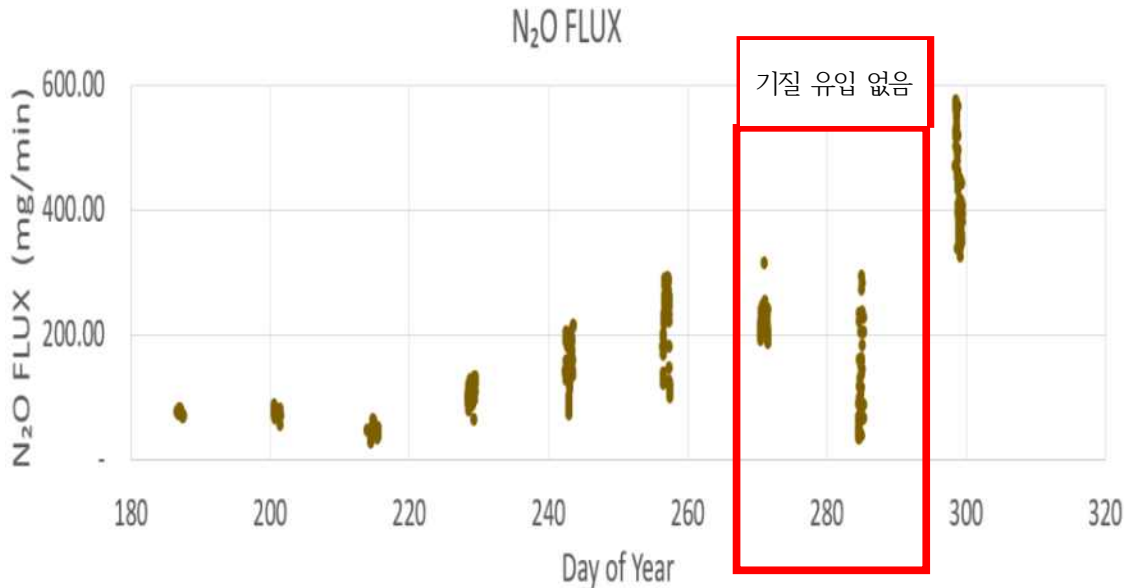
- DOY 첫째 날, 이후 CH₄ 의 농도 변화 정도는 17,000 - 25,000 mg/min 정도 사이의 범위에서 측정이 되고 있으며, 기질 유입이 없었던 DOY 270, 284의 경우 메탄의 발생 농도가 각각 27%, 36%정도 덜 발생하였음.



[그림 195] 바이오가스 생산 시설의 일별 시간에 따른 아산화질소의 배출량 변화



[그림 196] 바이오가스 생산 시설의 시간에 따른 일평균 아산화질소의 배출량 변화



[그림 197] 바이오가스 생산 시설의 시간에 따른 아산화질소의 배출량 변화

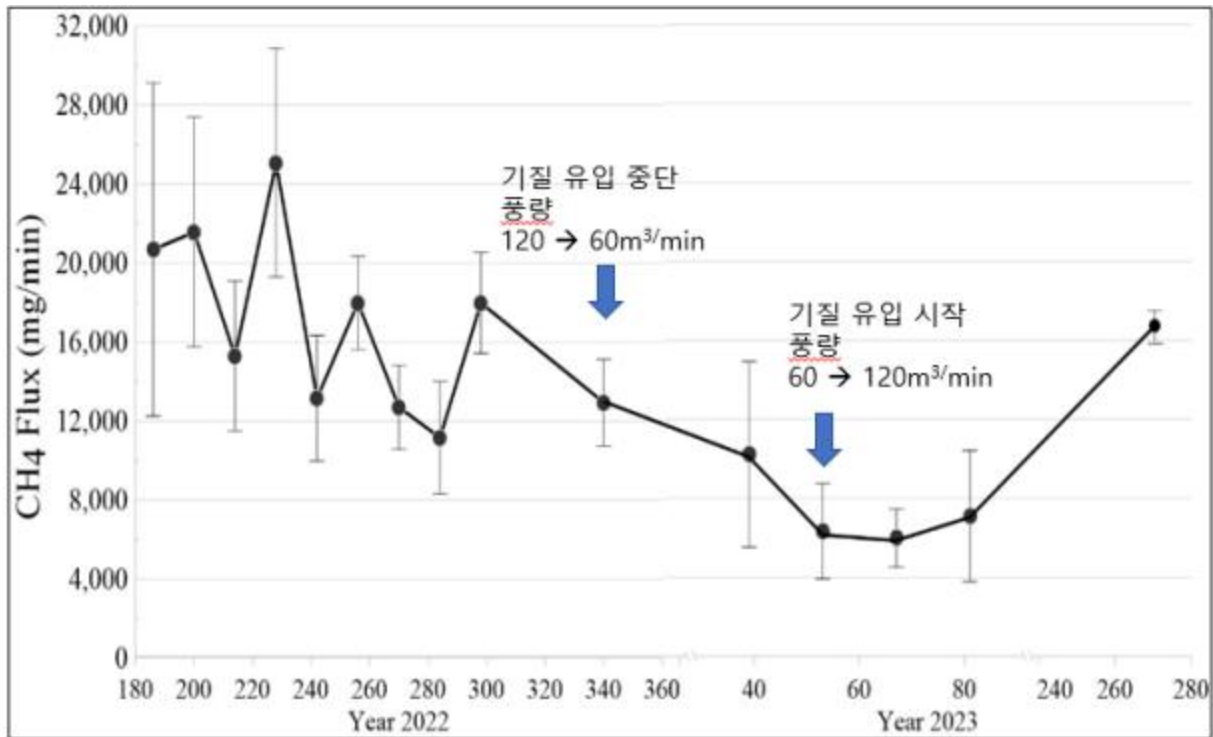
- DOY 186-215까지는 N₂ O 배출량이 48.44 - 76.32 mg/min 범위로 발생하였으나, DOY 228 이후로 평균 N₂ O 배출량이 186-215의 평균 N₂ O 배출량 66.89 mg/min에 비해 3.22배 증가하였음.
- N₂ O 배출량이 228일 이후로 증가한 원인에 대해서는 추가적인 문헌 조사 및 분석이 필요함.

③ 3차년도 측정 (실시간 Point laser CH₄ / N₂O 분석기)

○ 바이오가스 인벤토리 및 누출량 측정 실험방법

- 경기도 이천시에 소재한 JKE nE 바이오가스 시설에서 샘플링을 진행 3차년도에는 기질이 다시 유입되기 시작하는 시점인 2월부터 실측 실험을 다시 진행하였음.
- Point laser 방식의 장비를 활용하여 2주일에 1번씩 오후 12시부터 그 다음날 오후 12시까지 24시간 동안 메탄(CH₄)과 아산화질소(N₂ O) 배출량을 측정하는 것은 2차년도와 동일하게 진행하였음.
- 온실가스 측정방법에는 바이오가스 생산 시설이 완전 밀폐시설이므로 하나의 챔버라고 가정하여 Open chamber 방식을 사용하였음.
- 3차년도에는 바이오가스 시설을 전체 시설에서의 배출량과 혐기소화조에서의 Leakage 2가지 형태로 구분하여 현장에서 실측하는 값을 2006 IPCC Guideline (GL)으로 계산한 값과 비교하여 바이오가스 시설에서의 국가 온실가스 배출량 인벤토리를 구축하는 기초자료를 제공하고자 함.
- 메탄과 아산화질소 발생에 영향을 미치는 샘플 성상을 확인하기 위하여 가스 생성을 위해 투입되는 원수, 음폐수, 그리고 처리 후의 액비 샘플을 무균 채수병 1L를 사용하여 채취함.
- 바이오가스 시설에서 샘플링한 가축분뇨와 음폐수, 그리고 액비의 성분 분석을 바탕으로 하여, 현장의 메탄과 아산화질소 배출량의 변화 원인을 추적하는데 이용하고자 함.
- 2023년 3월까지 기질의 유입이 없어 공기 주입기의 공기 주입량을 60m³/min으로 24시간을 가동하였음.
- 바이오가스 시설에서의 온실가스는 가축분뇨와 음폐수를 저장하는 저장고와 액비를

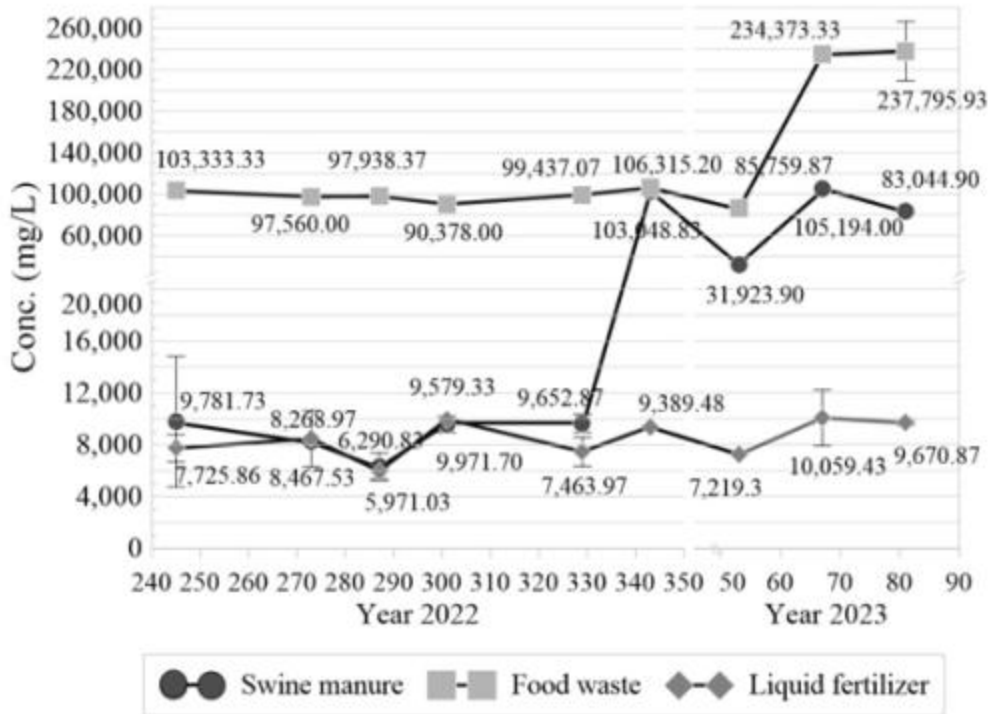
저장하는 액비 저장고에서 발생하여 탈취탑으로 이동이 됨. 이에 해당하는 배출량과 발전기실에서의 바이오가스 누출량을 종합하여 전체 배출량으로 환산함.



[그림 198] 3차년도 바이오가스 생산 시설의 시간에 따른 일평균 메탄 배출량 변화

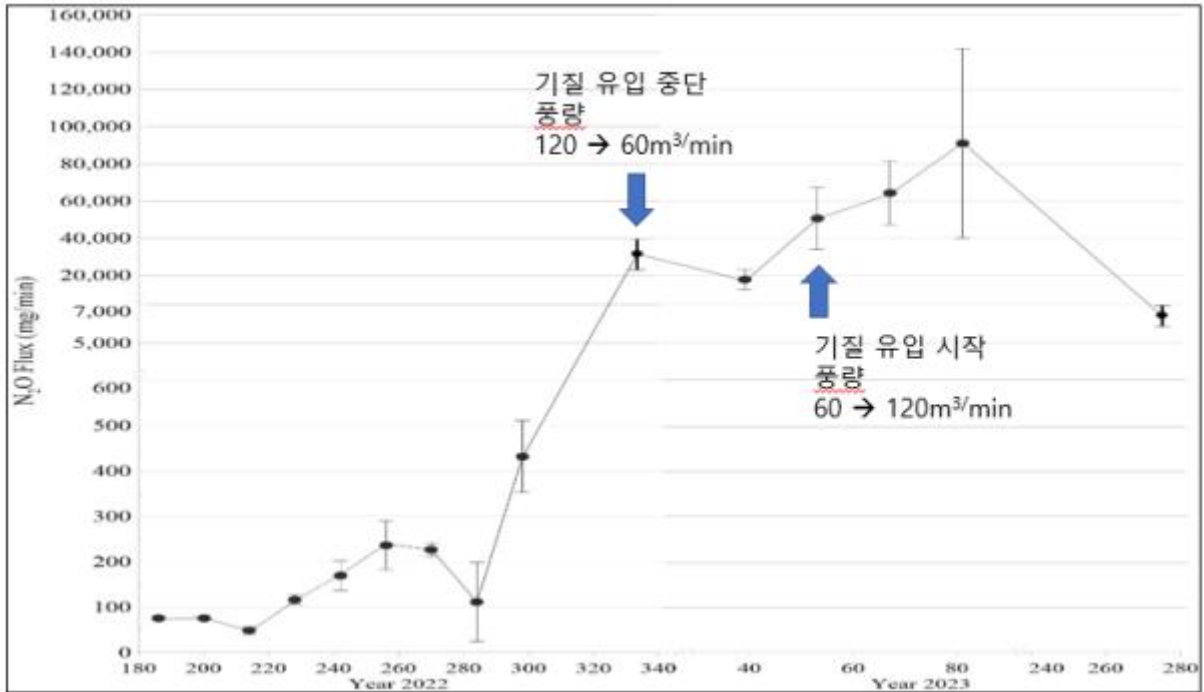
- 바이오가스 시설의 온실가스 배출량 중 가축분뇨와 음폐수의 기질 투입부와 액비 저장고에서 발생하는 부분을 탈취탑에서 측정된 실험으로 바이오가스 시설에서의 메탄 발생량과는 상관이 없는 배출량에 해당함.
- DOY 330일 이후로 입기의 풍량을 120m³/min -> 60m³/min로 낮춘 후 CH₄ 은 평균 7,420.87±2,974.00 mg/min 으로 배출량이 42% 줄어들음. 들어가는 공기의 양이 줄면서 농도가 줄어든 것으로 판단됨.
- 2023년 DOY 50일 이후로 기질을 다시 투입해줌으로써 가축분뇨의 총 고형물의 값이 증가하면서 마지막 측정일에 메탄 발생량이 다시 증가하는 것으로 확인이 됨.
- 이후 기질이 다시 가득찬 3차년도 DOY 267일의 경우 메탄의 배출량이 2.18배 증가한 16,217.19 mg/min으로 다시 증가하는 것을 확인할 수 있었음.
- 음폐수 및 액비의 경우는 값의 변화가 크게 없었으며, 실질적으로도 메탄 발생량에 크게 기여하지 않는다는 것을 확인할 수 있음.

Chemical oxygen demand (COD)



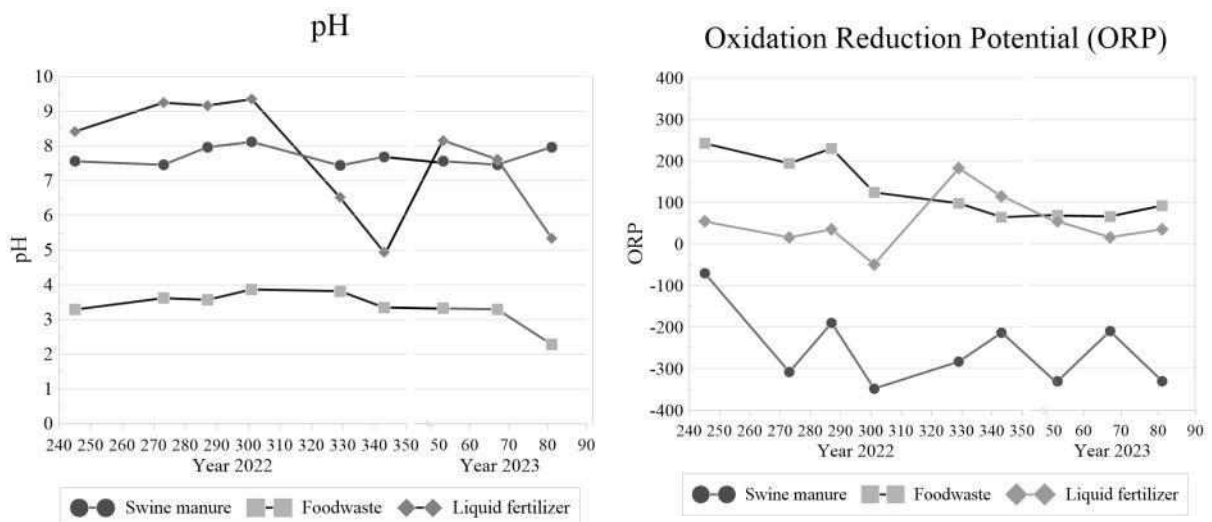
[그림 199] 3차년도 시간에 따른 가축분뇨, 음폐수, 액비의 COD 변화

- 혐기소화 과정에서 미생물들이 가축분뇨와 음폐수의 유기물을 분해함으로써 유기물이 가스로 전환이 일어남. 화학적 산소요구량이 낮다는 의미는 가스로 전환이 잘 이루어져 혐기소화의 효율이 높다는 것을 의미함.
- DOY 330일 이후로 화학적 산소요구량이 증가한다는 의미는 기질이 부족하여 화학적 산소요구량은 증가하고 메탄 발생량은 감소하는 것을 확인할 수 있었음. 액비의 경우는 값의 변화가 크게 없었으며, 실질적으로도 메탄 발생량에 크게 기여하지 않는다는 것을 확인할 수 있음.



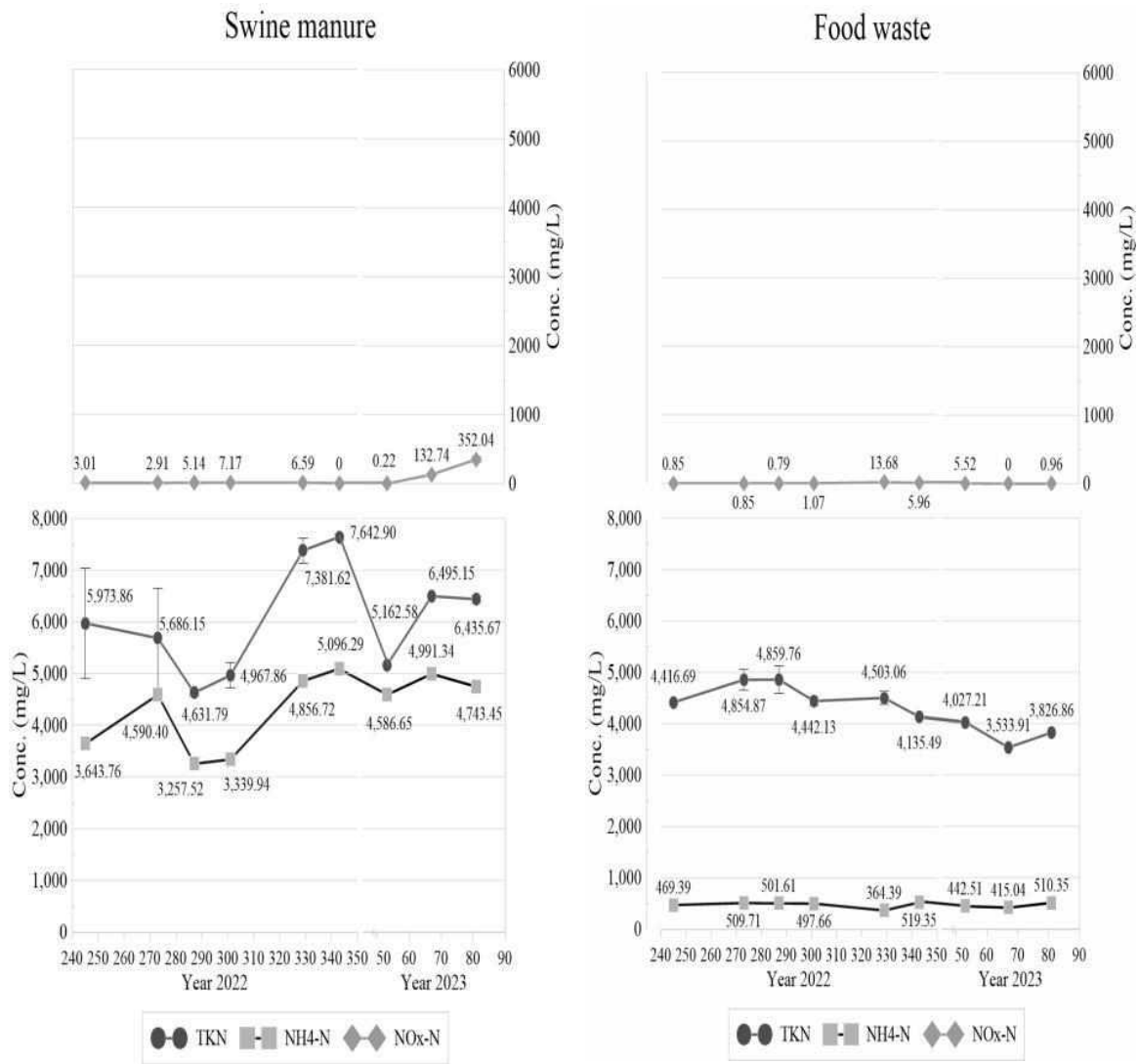
[그림 200] 3차년도 바이오가스 생산 시설의 시간에 따른 일평균 아산화질소 배출량 변화

- N₂O 배출량이 DOY 300일 이후로 꾸준히 증가를 하게된 원인은 폭기량을 절반 수준으로 줄이면서 액비화조의 산소 공급이 줄어들었기 때문으로 사료됨.
- 기질 유입이 이루어지고 암모니아 발생량은 다소 증가하고, 아산화질소의 배출량이 1/15수준으로 감소하는 것을 확인할 수 있었음. 바이오가스 시설에서의 온실가스 배출량의 주 원인은 기질 유입 이후 지속적으로 증가하는 아산화질소라는 것을 확인할 수 있었으며, 폭기의 양도 매우 중요하지만, 기질의 유출입 관리도 매우 중요하다는 사실을 확인할 수 있었음.



[그림 201] 시간에 따른 가축분뇨, 음폐수, 액비의 pH와 산화환원전이 값의 변화

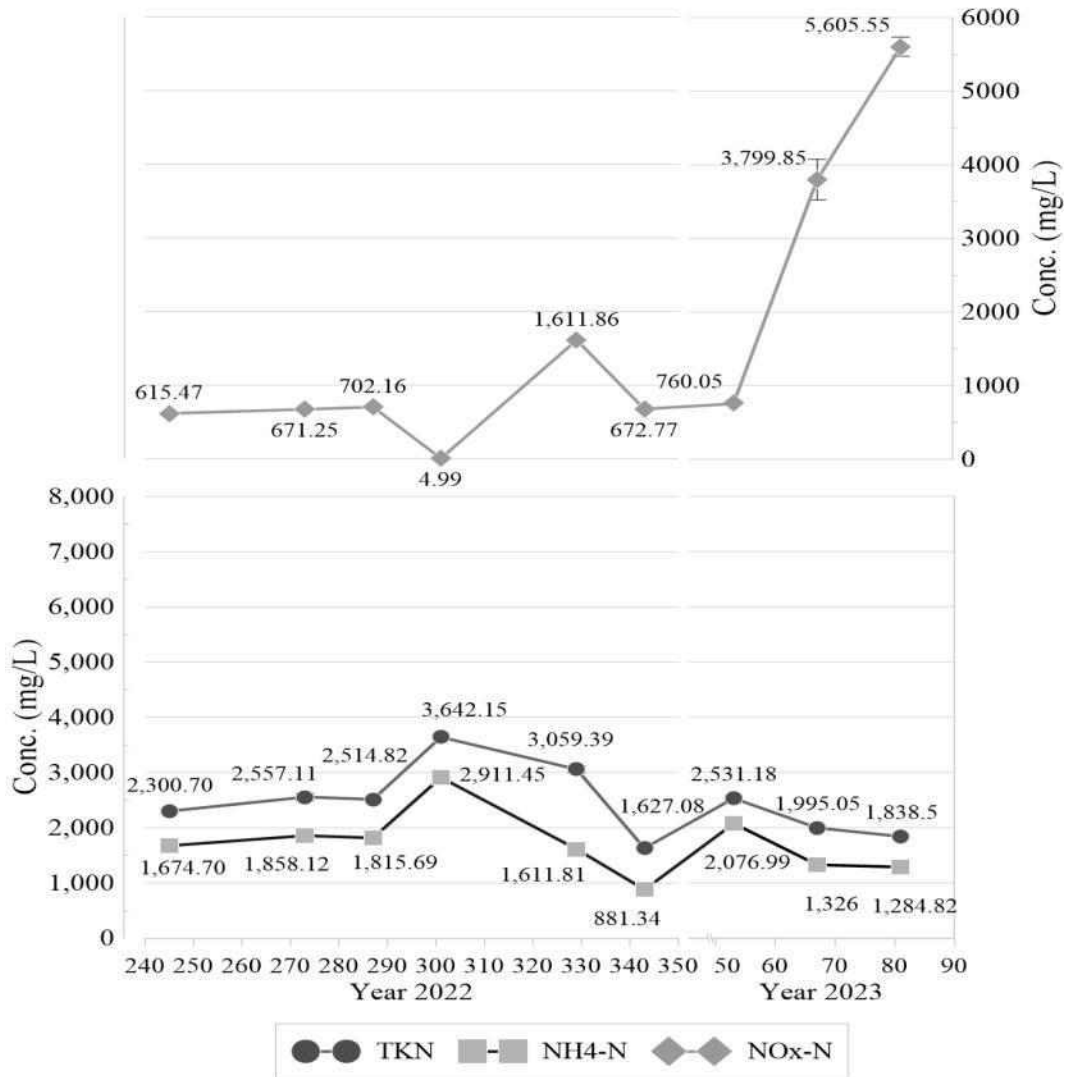
- pH의 값은 가축분뇨와 음폐수의 경우 거의 일정한 값을 보이는 반면, 액비의 경우 점차 줄어드는 것을 확인할 수 있음.



[그림 202] 시간에 따른 가축분뇨, 음폐수의 질소 성상의 변화

- 질소성분의 변화의 경우 가축분뇨와 음폐수는 총질소의 농도의 변화의 범위가 각각 4,500 - 7,600 mg/L, 3,500 - 5,000 mg/L 사이의 범위로 크게 변화가 없이 일정한 것을 볼 수 있음.
- 암모니아의 농도는 가축분뇨의 경우 3,000 - 5,000 mg/L의 범위에서 크게 변화가 없고 NOx의 농도 또한 0 - 350mg/L 수준으로 매우 낮게 유지되는 것으로 확인됨.
- 음폐수의 경우는 암모니아의 농도가 300 - 550 mg/L 수준으로 매우 낮게 발생하는 것을 확인할 수 있었고, NOx 0 - 14 mg/L 수준으로 매우 낮게 유지되는 것으로 확인할 수 있음.
- 이러한 결과를 바탕으로 가축분뇨와 음폐수는 공기를 주입해주는 폭기 과정이 일어나기 이전에는 아산화질소의 배출량에는 크게 영향을 미치지 못하는 것으로 사료됨.

Liquid fertilizer



[그림 203] 시간에 따른 액비의 질소 성상의 변화

- 액비의 경우 총질소량은 2,000 - 4,000 mg/L 사이로 질소의 함량은 음폐수와 가축 분뇨 중에서 가장 낮은 값을 보임. 암모니아 이온의 농도는 DOY 300일 이후로 pH가 8 이하로 낮아지면서 농도가 급격히 낮아지고, 반면에 NOx의 농도가 증가하는 것을 확인할 수 있음.
- DOY 320일 이후 폭기의 양이 120m³/min에서 60m³/min 절반 수준으로 감소하면서 NOx의 농도가 DOY 320일 이전에 비하여 3.76배 증가한 것을 확인할 수 있었음.
- 액비의 pH가 줄어듦으로써 암모니아의 발생량이 점차 줄어든 것을 의미하며, 반대로 질산화의 과정이 원활하게 이루어져 NOx의 농도가 증가하는 것을 의미함.
- 질산화 과정이 원활히 이루어지는 과정에서 폭기의 양을 절반 수준으로 줄인 DOY 320일 이후로 NOx의 농도가 증가하면서 그의 부산물인 아산화질소 역시 증가하게 되어 3차년도에는 아산화질소 발생량이 14.85배정도 증가한 것을 확인할 수 있었음.

○ 바이오가스 시설 Blower Leakage 측정법 정리

- 바이오가스 시설 중 발전기로 메탄가스를 공급해주는 Blower pump에서 발생하는 Leakage를 정량화하기 위하여 실험을 설계함.



[그림 204] 누출이 발생하고 있는 Blower 부분 사진

- 이천에 위치한 바이오가스 시설 중 발전기실에 있는 blower 부위에서 누출이 있어 정확한 누출량을 파악하기 위하여 실험을 준비함.
- 아래 길이가 1m, 옆면 0.6m, 높이가 0.7m인 챔버를 설치하고 (0,42m³ 부피) 4,500m³/h의 시로코팬을 사용하여 외부 공기를 챔버 내부로 넣어주고, 챔버 내부 공기를 1,200m³/h 시로코팬을 설치하여 챔버 내부에 양압 상태로 유지하여 배출량 측정을 진행함.
- Blower pump에서 나오는 가스 누출량과 그 풍량을 직접적으로 측정하는 것이 불가능하기 때문에 Open chamber 방식을 사용.



[그림 205] 누출이 발생하고 있는 Blower에 챔버 제작 사진

<표 81> 2006 IPCC GL과 현장 실측 데이터의 온실가스 CH₄ 와 N₂O 배출량 비교

구분		CH ₄ (kgCH ₄ /year)		N ₂ O (kgN ₂ O/year)	
		2006 GL	실측 데이터	2006 GL	실측 데이터
총 바이오가스 생산량		6,339	733,650	N/A	N/A
바이오가스 시설에서의 배출량	1. 원료 투입구	31,697	7,656.58	-	-
	2. 혐기소화조	317	3,514	-	-
	3. 액비화조 (폭기 처리조)	-	-	1,068	7,341.69
총 온실가스 배출량 (1+3) + 혐기소화 누출량 (2) (Leakage)		32,014	11,170.58	1,068	7,341.69
혐기소화조의 누출량 (2) %		5%	0.48%	N/A	N/A

- 현장의 바이오가스 시설에서 온실가스 배출은 크게 2가지 형태로 구분이 됨. 첫 번째, 원료를 투입하는 부분 (1) + 액비를 폭기시키는 폭기조 (3)가 탈취탑으로 연결되어 온실가스가 배출이 되는 형태. 두 번째는 혐기소화조 (2)에서의 가스 누출량에 해당됨. 가스가 누출되지 않는 것이 가장 이상적인 조건이지만, 실제 2006 IPCC Guideline (GL)에서 0-10% 정도의 누출을 예측하고 기본값으로 5%를 가정하여 사용을 함.
- 이천 바이오가스 시설에서의 온실가스 배출량은 2006 IPCC GL 기준 32,014 kgCH₄ /year 배출하였고, 현장 실측을 하였을 경우 11,170.58 kgCH₄ /year로 2006 IPCC GL로 계산을 하는 경우 온실가스 배출량이 2.86배 높게 계산이 되어 배출량이 과하게 나오는 것처럼 보고될 수 있음.
- 혐기소화조에서의 가스 누출량의 경우 현장에서의 가스 누출량이 3,514 kgCH₄ /year로 총 메탄 생산량의 0.48%에 해당하는 가스 누출이 현장에서 발생하고 있었으며, 가스 생산량 대비 누출량이 매우 낮다는 것을 확인할 수 있었음.

<표 82> 2006 IPCC GL과 현장 실측 데이터의 온실가스 배출량 이산화탄소 환산값 비교

구분	온실가스 배출량 환산값 (kgCO ₂ -eq/year)	
	2006 IPCC GL	실측 데이터
CH ₄ 배출량 환산값	800,350.00	279,264.50
N ₂ O 배출량 환산값	318,264.00	2,195,962.00
총 온실가스 배출량	1,118,614.00	2,475,226.50

- 이천 바이오가스 시설에서의 온실가스 배출량은 2006 IPCC GL 기준 메탄 발생량은 800,350 kgCO₂-eq/year로 실측 데이터인 279,264.50 kgCO₂-eq/year보다 2.86배 더 많은 온실가스를 배출하였으나, 아산화질소의 경우 현장 실측을 폭기량을 120m³/min에서 60m³/min으로 줄이고 나서 배출량이 148배 증가하였음.
- 2006 IPCC GL로 계산을 하는 경우에 비해 실측 데이터가 아산화질소 배출량이 6.89배 더 많은 온실가스 배출량이 배출이 되기 때문에, 총 온실가스 배출량에서 실

측 데이터가 2006 IPCC GL 계산량보다 2.21배 더 많은 온실가스를 배출하였음.

- 현장에서의 온실가스 배출량을 줄이기 메탄가스보다 아산화질소의 발생량을 줄이기 위한 방안 모색이 필요할 것으로 사료됨.

마) Digestate 이용에 따른 아산화질소 배출 변화

○ 가축분뇨의 요소분해효소(urease)

- 뇨에 있는 요소(urea)가 분뇨에 있는 요소분해효소와 섞이게 되면 약 20시간 내에 뇨 내의 urea가 완전히 분해
- 가축분뇨를 소화한 digestate에도 요소분해효소가 존재하기 때문에 토양에 digestate를 살포할 경우 토양에 있는 urea, 또는 토양에 살포한 urea 성분 비료의 분해가 가속화 되어 암모니아 배출이 증가되며 이후 아산화질소(N_2O)의 생성에 간접적 영향을 주게 됨

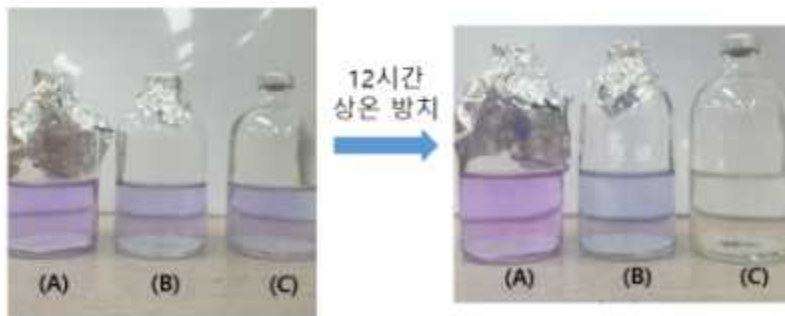
○ 가축분뇨의 요소분해효소 억제를 통한 간접적 아산화질소 배출 감소

- N-(n-butyl) thiophosphoric triamide (NBPT)를 사용하여 요소의 암모니아 분해 저해
- NBPT를 사용할 경우, 요소의 분해에서 발생하는 암모니아의 휘발을 85% 이상 감소 가능

(6) 위탁기관 (전남대학교 산학협력단)

1) *C. bescii* 고온 혐기 배양 공정 구축

- *C. bescii* 배양을 위한 혐기 조건을 구축할 수 있는 아르곤 가스 치환 장치 설치
- Resazurin 시약을 이용한 혐기 환경 확인을 통하여 해당 장치가 적절히 설치되었음을 확인



(A) 멸균 안 한 배지 3시간 방치 후
(B) 멸균 후 세럼바틀에 분주한 배지
(C) 멸균 후 아르곤 가스 치환한 배지

[그림 206] 아르곤 치환 장치를 이용한
배양 공간 내 혐기 치환

2) 수소 생산용 후보균 *C. bescii* 균주의 확보

가) 다음의 유전정보를 가진 *C. bescii* 균주를 확보

- JWCB001: DSMZ6725 wild type (ura⁺/5-FOAS)
- JWCB018: Δ pyrFA Idh::ISCbe4 Δ cbe1 (ura⁻/5-FOAR)
- JWC116: Δ pyrFA Idh::ISCbe4 Δ cbe1 CIS1::PS-layerSPCelA-Acel0614 (E1) CIS2::PS-layerSPCelA-Acel0615 (GuxA) (ura⁻/5-FOAR)
- JWC121: heterologous xylanase + beta-xylosidase 발현 균주

나) 확보한 균주의 배양가능여부 확인(defined medium(LOD),complex medium (LOC))



(A) Defined liquid medium (LOD)에서 배양한 *C. bescii* 균주

(B) Complex liquid medium (LOC)에서 배양한 *C. bescii* 균주

- 확보한 *C. bescii* 균주의 배양 가능 확인

<표 83> LOD 배지 조성

Defined liquid medium				
				<i>Adjust values in blue as needed</i>
				<i>Reagents in red are optional</i>
Total volume:			1000 mL	
Component	Stock	Final conc.	Vol./Amt.	√
Cbe partial base salts	50 X	1 X	20 mL	
trace minerals (SL-10)	1000 X	1 X	1 mL	
resazurin	5 mg/mL	0.25 µg/mL	50 µL	
Cbe vitamin mix	2000 X	1 X	0.5 mL	
maltose	10 %	0.5 %	50 mL	
uracil	20 mM	40 uM	2 mL	
MOPS	209.26 g/mol	40 mM	8.3704 g	
dH ₂ O		fill to	1000 mL	
<i>Add in fume hood while monitoring pH:</i>				
cysteine hydrochloride		1 g/L	1 g	
sodium bicarbonate (NaHCO ₃)		1 g/L	1 g	
<i>Adjust pH to 6.8 with 8M NaOH (~500µL)</i>				
Make aliquots into sterile serum bottles.				
Cap & seal bottles. Degas headspace with 5 quick cycles of vacuum/argon.				

<표 84> LOC 배지 조성

Complex liquid medium				
				<i>Adjust values in blue as needed</i>
				<i>Reagents in red are optional</i>
Total volume:			100 mL	
Component	Stock	Final conc.	Vol./Amt.	√
Cbe partial base salts	50 X	1 X	2 mL	
trace minerals (SL-10)	1000 X	1 X	0.1 mL	
resazurin	5 mg/mL	0.25 µg/mL	5 µL	
Cbe vitamin mix	2000 X	1 X	0.05 mL	
maltose	10 %	0.5 %	5 mL	
Yeast Extract	10 %	0.1 %	1 mL	
Casein	10 %	0.2 %	2 mL	
uracil	20 mM	40 uM	0.2 mL	
dH ₂ O		fill to	100 mL	
<i>Add in fume hood while monitoring pH:</i>				
cysteine hydrochloride		1 g/L	0.1 g	
sodium bicarbonate (NaHCO ₃)		1 g/L	0.1 g	
<i>Adjust pH to 6.8 with 8M NaOH</i>				
Make aliquots into sterile serum bottles.				
Cap & seal bottles. Degas headspace with 5 quick cycles of vacuum/argon.				

Cbe Partial Base Salts (50X)			
Component	Amount		
MgCl ₂ x 6H ₂ O	16.5 g	33	66
KCl	16.5 g	33	66
NH ₄ Cl	12.5 g	25	50
CaCl ₂ x 2H ₂ O	7 g	14	28
KH ₂ PO ₄	0.68 g	1.36	2.72
dH ₂ O	q1000 mL	q2000mL	q4000mL

<표 85> Trace element 조성

Trace element SL-10 (1000X)	
Component	Amount
HCl (25%; 7.7M)	10 mL
FeCl ₂ x 4H ₂ O	1.5 g
ZnCl ₂	70 mg
MnCl ₂ x 4H ₂ O	100 mg
H ₃ BO ₃	6 mg
CoCl ₂ x 6H ₂ O	190 mg
CuCl ₂ x 2H ₂ O	2 mg
NiCl ₂ x 6H ₂ O	24 mg
Na ₂ MoO ₄ x 2H ₂ O	36 mg
dH ₂ O	q1000 mL

<표 86> Vitamin mix 조성

Vitamin Mix (from 141) (100X)	
Component	Amount
Biotin	2 mg
Folic acid	2 mg
Pyridoxine HCl	10 mg
Thiamine HCl x 2H ₂ O	5 mg
Riboflavin	5 mg
Nicotinic acid	5 mg
D CaPentothenate	5 mg
Vitamin B12	0.1 mg
p-aminobenzoic acid	5 mg
Lipoic acid	5 mg
dH ₂ O	q1000 mL

Vitamin Mix (from 141) (2000X)	
Component	Amount
Biotin	40 mg
Folic acid	40 mg
Pyridoxine HCl	200 mg
Thiamine HCl x 2H ₂ O	100 mg
Riboflavin	100 mg
Nicotinic acid	100 mg
D CaPentothenate	100 mg
Vitamin B12	2 mg
p-aminobenzoic acid	100 mg
Lipoic acid	100 mg
dH ₂ O	q1000 mL

3) C. bescii 배양 공정 최적화

* 기본 배양 조건

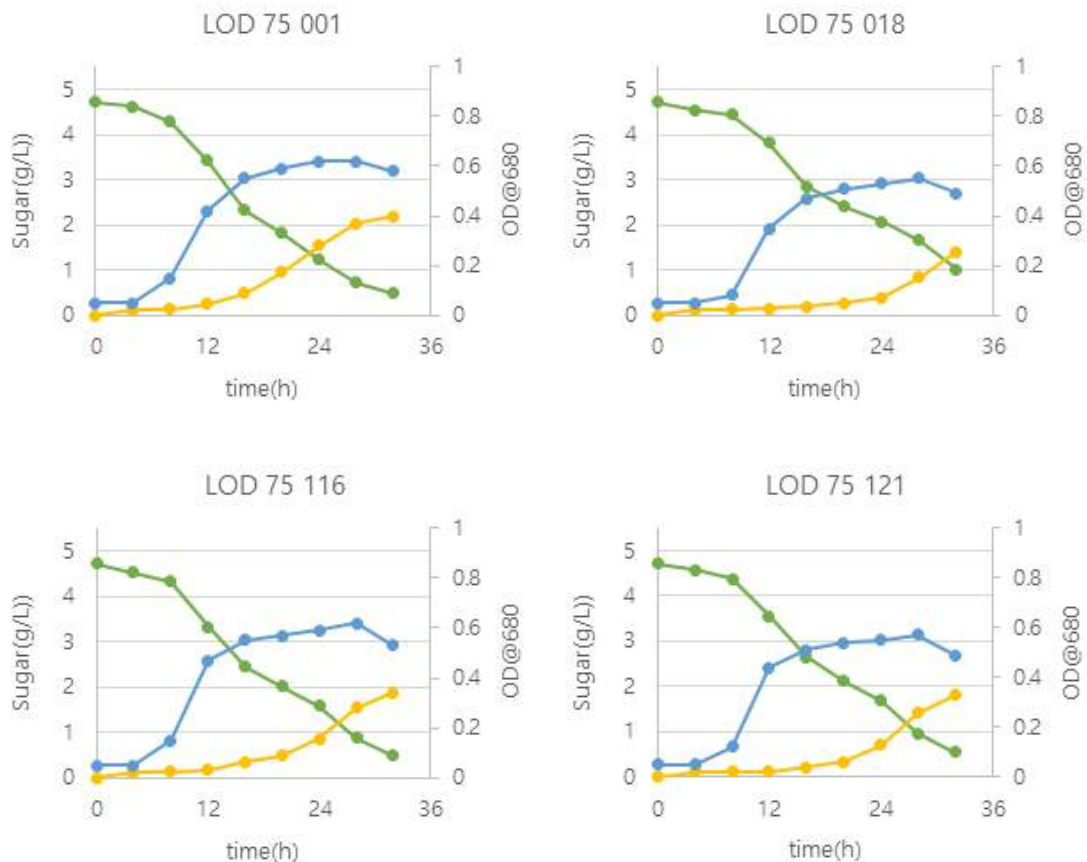
- Seed-culture: -80°C 보관된 glycerol cell stock 100μL를 5 g/L maltose를 함유한 LOD 20 mL에 접종. 24시간동안 65°C에서 정치 배양.
- Pre-culture: Seed culture 100μL를 5 g/L maltose를 함유한 LOD 20 mL에 접종. 24시간동안 65°C에서 정치 배양.
- Main culture: Pre-culture 500μL를 5 g/L maltose 또는 5 g/L cellobiose를 함유한 LOD 20 mL에 접종. 28시간동안 65°C 또는 75°C에서 150 rpm의 교반 속도로 배양하며 샘플링.

- C. bescii의 배양 공정 최적화를 위하여 균주, 기본 배지, 탄소원, 배양온도에 따른

배양을 수행

가) 균주 비교: *C. bescii* (CB) 001, CB018, CB116, CB121

- 4종류의 유전형을 가진 *C. bescii*의 균주 비교를 위하여 5 g/L maltose LOD 배지, 75도, 150 rpm 조건에서 배양 수행
- 균주간 당소모 속도 및 세포 성장에 유의적 차이는 보이지 않음.



Green line, sugar (maltose); Blue line, Optical Density (OD) at 680 nm for monitoring cell growth; Orange line, glucose produced from maltose

[그림 207] 확보한 4종의 *C. bescii* 균주 간 발효 양상 비교

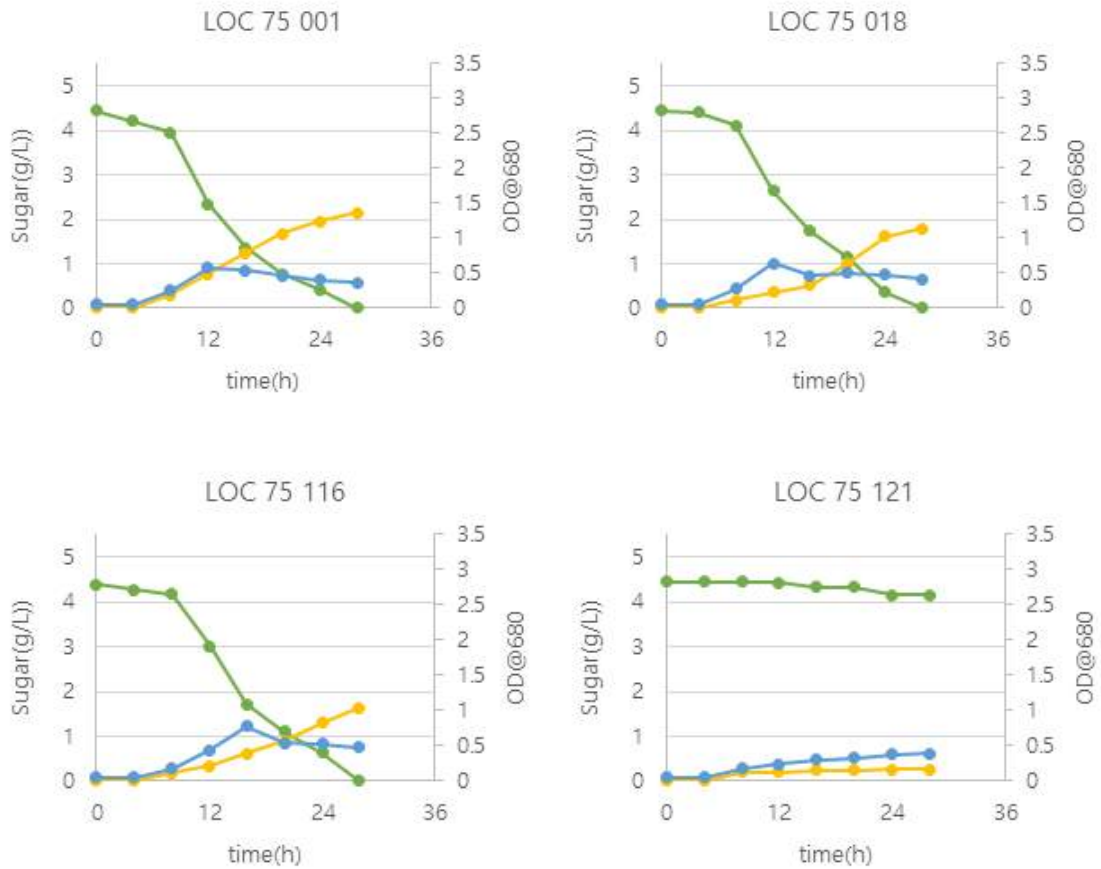
나) 배지 최적화 (LOD vs. LOC)

- Defined medium과 Complex medium의 비교를 위하여 4종의 *C. bescii*의 균주를 5 g/L maltose LOC 배지, 75도, 150 rpm 조건에서 배양 수행
- LOD 배지에서는 세포가 OD=0.6까지 원활하게 성장한 반면, LOC 배지에서는 세포가 OD=0.5 이하로 자람
- 따라서 LOD 배지가 LOC 배지보다 *C. bescii* 균주 배양을 위해 적합함을 확인

다) 탄소원 최적화

- maltose 외에 다른 이당류인 cellobiose의 소모를 통한 세포 성장의 가능성을 확인하기 위하여 4종의 *C. bescii*의 균주를 5 g/L cellobiose LOD 배지, 75도, 150 rpm 조건에서 배양 수행
- maltose를 이용하는 경우, 4.5 g/L의 당을 소모하여 OD=0.6으로 성장한 반면,

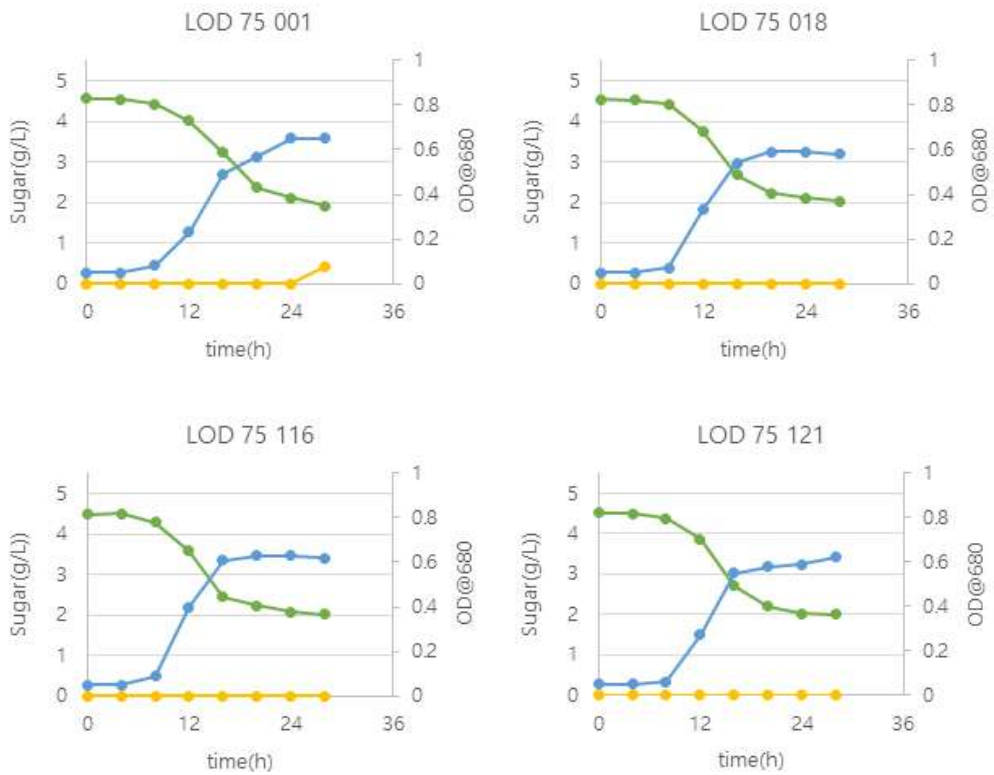
cellobiose를 이용하는 경우, 2.5 g/L의 cellobiose를 소모하여 OD=0.7까지 세포가 성장함.



Green line, sugar (maltose); Blue line, Optical Density (OD) at 680 nm for monitoring cell growth; Orange line, glucose produced from maltose

[그림 208] LOC 배지에서서의 4종의 *C. bescii* 균주의 발효 양상

- 이는 maltose의 경우, 당이 세포 성장 이외에 단당류인 glucose로 분해되는 경향을 보였는데 이는 *C. bescii* 균주 내부에서 분해 효소로 인한 것으로 판단됨. 반면 cellobiose의 경우, 단당류인 glucose로의 분해가 거의 일어나지 않음을 확인. 따라서 cellobiose가 *C. bescii* 균주 배양에 적합한 탄소원임을 확인.

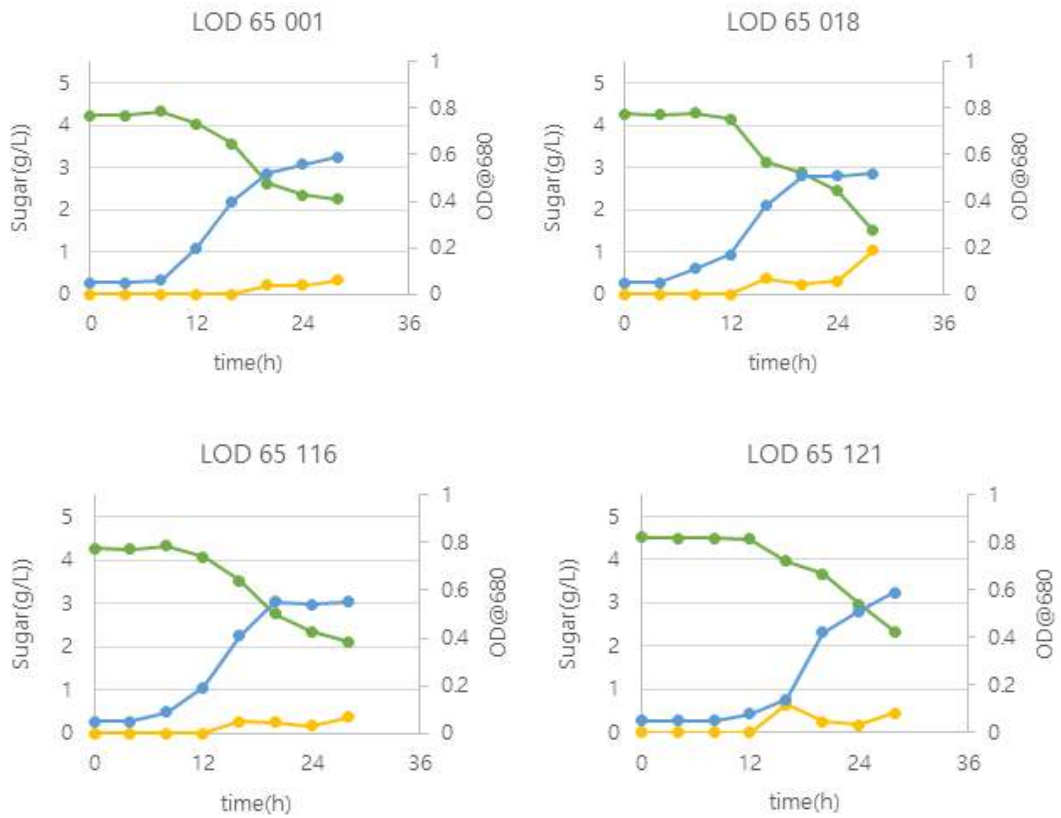


Green line, sugar (cellobiose); Blue line, Optical Density (OD) at 680 nm for monitoring cell growth; Orange line, glucose produced from maltose

[그림 209] 5 g/L cellobiose을 탄소원한 배양 조건에서 *C. bescii* 발효 양상

라) 온도 최적화

- *C. bescii* 온도 최적화를 위하여 65도의 배양온도에서 세포 성장을 확인
- 75도에서 배양한 경우, 4.5 g/L의 maltose를 소모하여 OD=0.6으로 성장한 반면 (그림 3) 65도에서 배양한 경우, 2-2.5 g/L의 maltose를 소모하여 OD=0.5-0.6까지 성장함. 75도의 경우, 65도보다 빠른 세포 성장률을 보임.



Green line, sugar (maltose); Blue line, Optical Density (OD) at 680 nm for monitoring cell growth; Orange line, glucose produced from maltose

[그림 210] 5 g/L maltose LOD 배지, 65도, 150 rpm 조건에서 배양

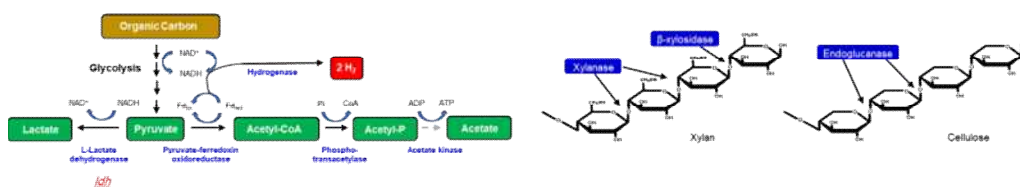
- 균주 비교: 4종의 균주 모두 비슷한 세포 성장률을 보임.
- 배지: Defined medium인 LOD에서 더 높은 세포 성장률을 보임.
- 탄소원: cellobiose가 *C. bescii*의 세포 성장에 더 적합함.
- 온도: 75도에서의 배양이 *C. bescii* 세포 성장에 도움을 줌.

4) *C. bescii*를 이용한 벗집 당화액으로부터 수소 생산

가) 수소 생산 균주의 수소 생합성 경로 및 당화 효소 발현

JWCB001: DSMZ6725 wild type (ura⁺ /5-FOAS)

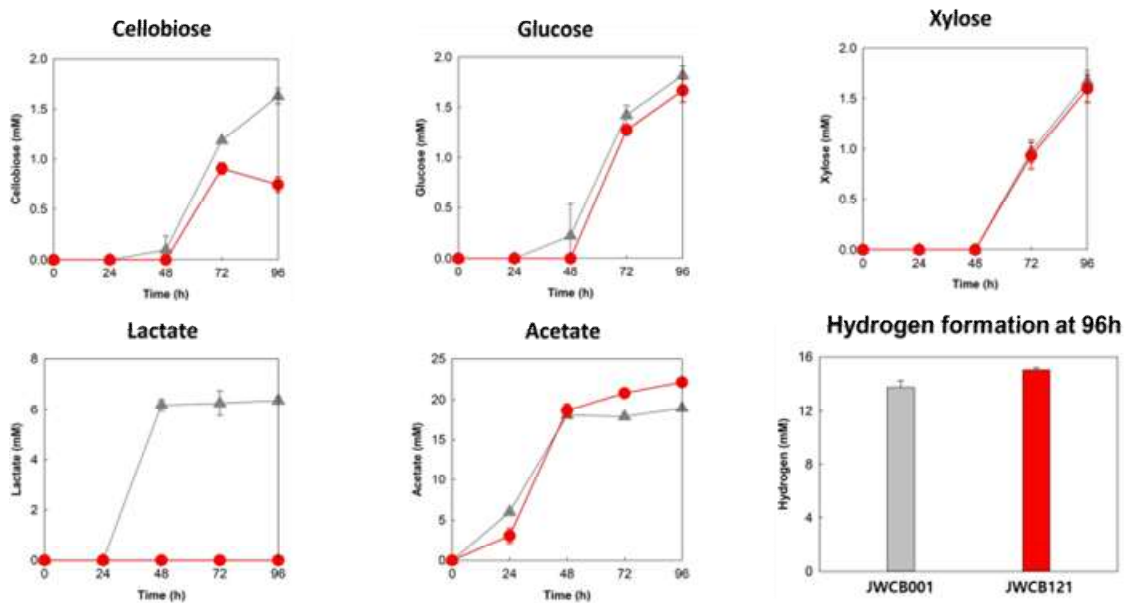
JWCB121: Δ pyrFA *ldh::ISCbe4* Δ cbe1 + endoglucanase + heterologous xylanase + beta-xylosidase (ura⁻ /5-FOAR)



나) 24시간 발효 후 수소 생산량 및 잔여 당, 부산물 생성 비교

Strains	Cellobiose initial	Cellobiose final	Glucose	Cellobiose catabolized	Lactate	Acetate	Hydrogen	CR (%)	$Y_{H/C}$
JWCB001	29.21	15.99	12.18	7.13	4.14	5.91	9.06	83	1.27
JWCB121	29.74	23.36	0	6.38	0	12.41	10.46	85	1.64

다) 96시간 발효 및 수소 생산 양상 확인



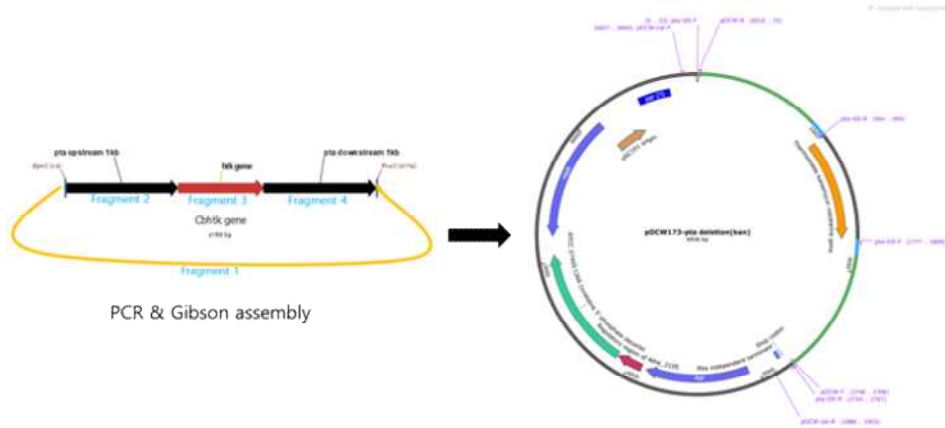
라) 96시간 발효에 따른 당화 및 수소 생산(mM) 수율 확인

Strains	Lactate	Acetate	Hydrogen
JWCB001	6.36 ± 0.14	18.93 ± 0.21	13.77 ± 0.51
JWCB121	0	22.15 ± 0.50	15.05 ± 0.15

5) 합성생물학 기반 *C. bescii* 균주의 유전자 도구 및 회로 기술 구축

가) *C. bescii* 유전체 편집을 위한 유전자 도구 시스템 구축

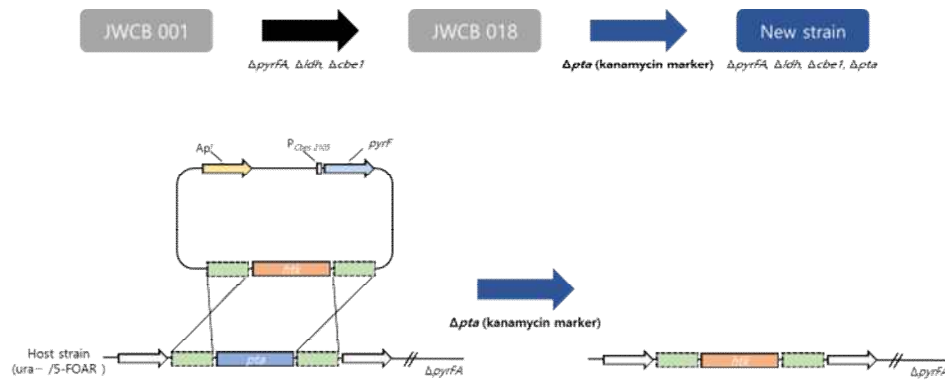
- 항생제(kanamycin) 마커를 암호화 하는 유전자(htk) 탐색 및 합성
- 목표 유전자 발현용 벡터(pDCW173-pta-Kan) 구축



[그림 213] 고온성 kanamycin 마커 유전자 함유 발현용 벡터 모식도

나) 유전자 과발현을 위한 합성 프로모터 개발 및 유전자 회로 기술 개발

- 수소 외 부산물 생성에 관여하는 유전자 pta 유전자 파쇄를 위한 유전자 회로 구축
- pta 유전자 발현 약화를 위한 합성 프로모터 개발 및 도입



6) *C. bescii*를 이용한 우분에서 바이오수소 생산

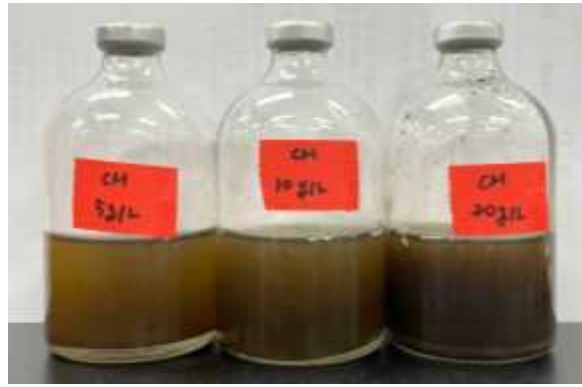
가) *C. bescii* 배양용 우분 포함 배지의 최적화

○ 축산과학원에서 제공한 우분 확보

- 우분의 형태: 멸균 건조 우분(혐기발효 후 발생한 우분을 멸균 후 파쇄. 이후 건조하여 사용)

○ 우분 포함 *C. bescii* 배양법 구축

- 균주: JWCB018
- Seed-culture: 20 mL LOD 배지 (탄소원으로 5 g/L maltose 함유) 공급, 75도에서 12시간 배양
- Pre-culture: 20 mL LOD 배지 (탄소원으로 5 g/L maltose 함유) 공급, 75도에서 24시간 배양
- Main-culture: 50 mL LOD 배지 (5-20 g/L 멸균 건조 우분) 공급, 75도, 150 rpm 에서 15일간 배양
- 배양 조건: 혐기 조건 유지 (100 mL serum bottle에 배지 준비 후 혐기치환)



나) 공급 받은 우분 샘플의 특성 분석

○ Total Solid (TS), Volatile Solid (VS)

- TS

(1) TS (총 고형물) 측정					
TS (mg/L)	=	(37.3266 - 37.0838)g	X	$\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}}$	= 2428 mg/g
		0.1 g			

- 배양 전 TS: 2459 mg/g

- 15시간 배양 후 TS: 2428 mg/g

- VS

(4) VS(휘발성 고형물) 측정					
VS (mg/L)	=	(37.3266 - 37.1215)g	X	$\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}}$	= 2051 mg/g
		0.1 g			

- 배양 전 VS: 1859 mg/g

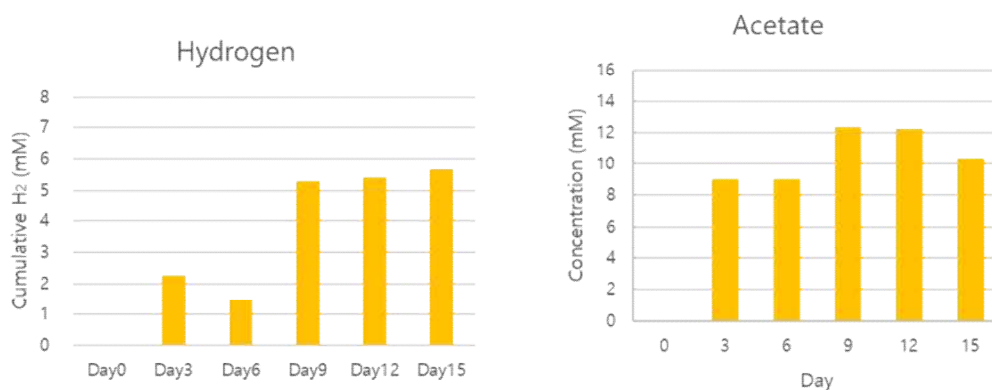
- 15시간 배양 후 VS: 2051 mg/g

다) 우분을 탄소원으로 한 *C. bescii*를 이용한 바이오수소 생산

- 우분을 탄소원으로 하여 5 mM 바이오수소 생산

- 우분 유래의 유기물로부터 바이오수소 생산 가능성 확인

- 추후 발효를 위한 우분 전처리 공정의 최적화 및 배양법 개선이 요구됨



뒷면지

주 의

1. 이 보고서는 농림축산식품부·과학기술정보통신부·농촌진흥청에서 시행한 “스마트팜 다부처 패키지 혁신기술개발사업”의 “가축분뇨 반건식 혐기소화 고도화 및 수소전환 기술 개발” 연구개발과제 최종보고서입니다.
2. 이 연구개발 내용을 발표하는 때에는 반드시 농림축산식품부·과학기술정보통신부·농촌진흥청((재)스마트팜연구개발사업단)에서 시행한 “스마트팜 다부처 패키지 혁신기술개발사업”의 “가축분뇨 반건식 혐기소화 고도화 및 수소전환 기술 개발” 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.