Research Paper

Analysis of Biohydrogen Production Potential from Organic Wastes Generated in Korea

Jimin Kim^{ID} · Seongwon Im^{ID} · Alsayed Mostafa^{ID} · Om Prakash^{ID} · Dong-Hoon Kim^{†ID}

[†]Department of Smart-city Engineering, Inha University, Republic of Korea

(Received August 19, 2021; Revised September 9, 2021; Accepted September 13, 2021)

Objectives : To mitigate greenhouse gas (GHG) emissions, our country is trying to replace fossil fuel to hydrogen (H₂). H₂ has higher energy yield (122 MJ/kg) than other energy sources (natural gas, coal, etc.), and is considered a clean fuel that produces only water upon combustion. The water electrolysis using renewable energy is one of the green-H₂ producing methods, but its unstable characteristics depending on weather condition impede its practical application. Therefore, to establish green-H₂ society, the use of waste and biomass is essential to fulfil the demand.

Methods : In this study, we estimated the biohydrogen potential of organic solid wastes: food waste, livestock manure, and sewage sludge, which are the main feedstock of domestic biogas plant. For the H₂ generation process, dark fermentation (DF) and steam biogas reforming (SBR) were considered.

Results and Discussion : The potential amount of H₂ through DF and SBR was 44,000 ton/y and 675,000 ton/y, respectively. The GHG reducing potential was estimated to be 5 million tons CO₂-eq/year, but it can be lowered down to 2 million tons CO₂-eq/year, considering the energy consumption during H₂ generation process. Among the energy potential of produced H₂, 7% and 60% is required for H₂ production in DF and SBR, respectively.

Conclusion : The expected biohydrogen production was 718,000 ton/y which can account for about 14% of the domestic H₂ production target in 2040 (526 million tons). The main source was livestock manure (86%), and minor fraction was from food waste (10%), and sewage sludge (4%). The GHG reducing potential was estimated to be 2 million tons CO₂-eq/year, considering the energy consumption during H₂ generation process.

Keywords : Hydrogen, Organic wastes, Dark fermentation, Methane steam reforming, Steam biogas reforming

The Korean text of this paper can be translated into multiple languages on the website of <http://jksee.or.kr> through Google Translator.

[†] Corresponding author

E-mail: dhkim77@inha.ac.kr

Tel: +82-32-860-7560 Fax: +82-32-873-7560

© 2021, Korean Society of Environmental Engineers

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

연구논문

국내 유기성폐기물의 바이오수소 잠재량 분석

김지민¹ · 임성원² · 알사예드³ · 프라카시움⁴ · 김동훈^{*1}

인하대학교 스마트시티공학과

목적: 우리나라는 지구온난화의 가속을 줄이기 위해 온실가스 배출량을 저감시키는 방법 중 하나로 화석연료 사용량의 일부를 수소 에너지로 대체하기 위해 지속적으로 노력하고 있다. 수소는 천연가스, 석탄 등의 다른 에너지원에 비해 높은 발열량(122 MJ/kg)을 가지고 있으며 연소 시 온실가스를 배출하지 않는 청정에너지원으로 주목받고 있지만, 현재 국내의 그린수소 생산방법인 재생에너지원을 이용한 수전해 방식은 기후조건에 영향을 받기 때문에 공급량이 불안정하다는 문제점이 있다. 본 연구에서는 수소 생산량을 보완하기 위한 방법으로 폐자원·바이오매스 중 기존 바이오가스화 시설과 연계할 수 있는 유기성폐기물(음식물류폐기물, 가축분뇨, 하수슬러지)로부터 회수 가능한 수소 잠재량을 산정하였고, 이에 따른 온실가스 저감효과를 파악하고자 하였다.

방법: 유기성폐기물로부터 생산할 수 있는 수소 잠재량을 산정하기 위해 유기성폐기물의 국내 연간 발생량과 일반적인 유기물 성상을 이용하여 암발효와 바이오가스 개질 공정을 통해 생산될 수 있는 연간 수소 잠재량을 산정하였으며, 생산된 수소를 화석연료 대체 에너지원으로 사용하였을 때 저감시킬 수 있는 온실가스량을 산출하였다.

결과 및 토의: 유기성폐기물의 연간 발생량과 기초 성상을 이용하여 암발효와 바이오가스 개질공정을 통해 생산될 수 있는 수소량은 각각 연간 4만톤, 67만톤이며, 유기성폐기물 종류별 수소 생산량은 가축분뇨 86%, 음식물류폐기물 10%, 하수슬러지 4%순으로 산정되었다. 총 수소 생산량은 연간 72만톤으로 2040년도 국내 수소생산 목표량의 약 14%를 차지할 수 있다. 생산된 바이오수소의 온실가스 저감으로서의 가치는 총 500만톤 CO₂-eq이다. 수소 제조 공정 시 소모되는 전력에 따른 온실가스 배출량을 고려하면, 암발효의 경우 수소생산전력의 7%, 바이오가스 개질은 60%가 전력으로 소비되어 저감 가능한 온실가스 양은 연간 211만톤 CO₂-eq으로 파악되었다.

결론: 본 연구는 국내 대표적 유기성폐기물로부터 생산 가능한 바이오수소 잠재량을 분석한 최초의 결과로서, 향후 폐자원/바이오매스 활용 그린수소 정책 계획에 적극적으로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

주제어: 수소, 유기성폐기물, 암발효, 메탄 수증기 개질, 바이오가스 개질

1. 서론

석탄, 석유, 천연가스 등의 화석 연료 중심의 에너지 산업구조로 인해 대기 중 온실가스 농도가 증가하여 산업화 이전(1850-1900) 대비 현재 약 1°C(0.8-1.2°C)의 지구 평균 온도가 상승한 것으로 추정되고 있다. 현재 진행되는 속도로 지구온난화가 지속되면 2030-2052년 사이 전 지구 평균 온도는 1.5°C 이상 상승해 이상 고온과 호우 및 가뭄 증가 등의 이상기후가 발생할 가능성이 높아질 것으로 예상된다.¹⁾ 온실가스로 인한 지구온난화의 가속을 줄이기 위해 국제기구인 유엔 기후에서 체결한 1997년 교토의정서와 2015년 채택된 파리협정에 의해 전 세계적으로 온실가스 배출량 감소 목표를 설정하였다. 국내에서도 2050년 탄소중립 목표를 선언하고, 2030년까지 온실가스 예상 배출량인 851백만톤 CO₂-eq의 30%(315백만톤)

감축목표를 수립하였다.^{2,3)}

이와 같은 목표를 이루기 위한 전략 중 하나로 국가적인 차원에서 에너지 경제구조를 화석연료에서 수소 위주의 에너지 경제로 전환시키는 것을 목표로 하는 ‘수소 경제’를 도입시키기 위해 노력하고 있다. 수소는 천연가스, 디젤, 석탄 등의 다른 에너지원에 비해 높은 발열량(122 MJ/kg)을 가지고 있으며 연소 시 이산화탄소 등의 온실가스를 배출하지 않는 청정에너지원으로 각광받고 있다.⁴⁾ 특히 재생에너지로 생산하는 ‘녹색 수소(Green Hydrogen)’의 비중을 2040년까지 총 수소 생산량의 70%로 높이려는 계획을 가지고 있다. 하지만 현재 국내 수소 생산의 약 99%가 천연가스, LPG 등을 이용한 회색수소(Grey Hydrogen) 생산 방식이며, 수전해와 폐자원/바이오매스를 이용한 친환경 수소 생산방식은 상용화되어있지 않다.⁵⁾ 전 세계적으로 수소 생산 원료의 96%를 화석 연료(천연가스

48%, 석유 30%, 석탄 18%)가 차지하고, 수전해를 이용한 수소 생산은 4%, 폐자원/바이오매스를 이용한 수소 생산은 미비한 실정이다.⁶⁾ 따라서 현재의 수소 생산방식은 대부분 화석연료로부터 생산되어 생산과정에서 발생된 이산화탄소를 포집하는 과정 없이는 청정에너지로 인정받기 어렵기 때문에 생산 과정에서 온실가스가 생산되지 않는 그린 수소의 비중을 높이는 것이 중요하다.

환경친화적인 수소 생산방법의 생산 원료로는 크게 물(수전해)과 폐자원/바이오매스 등의 재생자원으로 나눌 수 있다. 그린 수소로서의 수전해는 태양열, 풍력 등으로 생산된 재생에너지원으로부터 공급되는 전기로 물을 분해해 수소를 생산하는 Power to Gas (P2G) 기술로서 국내에서는 현재까지 재생에너지 생산이 날씨 등에 영향을 받아 에너지 공급이 안정적이지 않기 때문에 생산량이 일정하지 않다는 문제가 발생한다.^{7,8)} 한편, 폐자원/바이오매스는 배출량이 일정하며, 환경오염물질을 처리한다는 장점이 있으며 현재 국내 연구 현황으로는 가스화 공정 파일럿 개발 단계, 발효공정은 핵심 요소 개발중으로 알려져 있다.⁹⁾ 특히 바이오매스 중에서도 수분 함량이 많은 유기성폐기물을 이용하게 된다면 기존 바이오가스화 시설과 연계해 수소를 생산할 수 있다.

폐자원/바이오매스를 이용한 수소 생산방법으로는 일반적으로 1) 열화학적 전환(가스화반응) 2) 생물학적 발효(바이오수소)로 나눌 수 있다. 열화학적 전환 방법은 바이오매스가 고온/고압에서 산소 또는 증기와 만나 수소를 포함한 합성가스를 생성하는 가스화 반응을 주로 이용하며, 촉매 이용 시 750-950℃, 촉매 미이용 시에는 1,250℃ 이상의 온도에서 반응이 진행된다. 하지만 이 기술은 수분 함량이 적음(<60%) 고체 바이오매스를 원료로 사용했을 때 적합한 기술로서 음식물쓰레기와 같은 유기성폐기물에 적용하기에는 적합하지 않다.¹⁰⁾ 생물학적 발효는 미생물을 이용하여 수소를 생산하는 방식으로 조류 또는 광합성 미생물이 빛을 이용하는 광합성반응을 통해 수소를 생산하는 광발효와 빛이 없이 혐기성 조건에서 혐기성 균주가 수소를 생산하는 암발효, 미생물전해전지(Microbial electrolysis cell)로 나뉘게 된다.¹¹⁾ 광발효와 미생

물전해전지 기술은 높은 수소 전환율(yield)을 얻을 수 있지만, 빛에너지와 전자를 효율적으로 얻기 위해 넓은 표면적의 반응기 또는 전극이 필요함에 따른 비경제성과 열역학적으로 비가역적 반응에 기인한 낮은 수소 생산속도에 따라 실용화에는 한계가 있는 상황이다. 한편, 암발효는 열역학적으로 가역적인 반응으로서 수소 전환율은 낮지만, 생산속도가 매우 빠르다는 장점이 존재한다.¹²⁾ 또한 암발효 공정 이후 바이오가스화 공정을 통해 유기성폐기물 처리과정에서 생산된 바이오가스에 포함된 메탄을 이용한 수소 생산 방법도 적용시킬 수 있다. 메탄을 수소로 전환하는 방법으로는 수증기 개질반응, 부분 산화반응, 열분해, 이산화탄소 개질반응 등이 사용되며, 수증기 개질 반응이 가장 경제적이고 상용화되어있는 공법으로 알려져 있다.¹³⁻¹⁵⁾

본 연구에서는 재생에너지원이며 환경친화적인 수소 생산 원료인 유기성폐기물을 이용해 1) 암발효 공정 2) 바이오가스화 + 메탄 수증기 개질 공정(바이오가스 개질 공정)의 순서로 수소를 생산하며(Fig. 1), 연간발생량 및 원료 성상과 각 기술별 수소 생산효율을 이용해 수소 생산량을 산정해 국내 목표 생산량에 기여할 수 있는 잠재량을 산출하였다. 또한 수소생산의 첫 번째 공정인 암발효의 가온, 교반, 펌프 이용과 바이오가스 개질의 가온, 가스 압력 상승, 냉각 등에 의해 소모되는 에너지를 통해 생산 공정에서 발생하는 온실가스양을 고려하여 생산된 수소를 화석연료를 대체한 에너지원으로 사용했을 때 저감시킬 수 있는 온실가스 저감량을 알아보았다.

2. 분석방법

2.1. 국내 주요 유기성폐기물 배출량

유기성폐기물에는 목재, 농축산부산물, 유기성산업폐수 등도 포함될 수 있지만, 본 연구에서는 국내 바이오가스화 플랜트에 주로 공급되고 있는 음식물류폐기물, 가축분뇨, 하수슬러지만을 고려하였다.^{16,17)} 각 유기성폐기물의 발생량은 2019년 기준 자원순환정보시스템에서 발표한 ‘전국 폐기물 발생 및 처리현황’¹⁸⁾의 음식물류폐기물 분리배출 발생량, 환경부에

Fig. 1. Schematic diagram of biohydrogen production from organic wastes.

Table 1. Annual domestic organic wastes production and their average properties.

	Units	Food waste ^{18,22)}	Pig slurry ^{19,23)}	Cattle manure ^{19,24)}	Chicken manure ^{19,25)}	Sewage sludge ^{20,26,27)}
Annual generation	ton/y	5,224,683	22,222,248	22,851,845	9,965,552	4,221,384
TS	kg/m ³	132	70	300	400	180
VS	kg/m ³	125	45	235	230	130
COD	kg/m ³	200	85	350	270	220

서 발표한 ‘가축분뇨 발생 및 처리현황’ 통계자료¹⁹⁾에서 돈분, 한육우, 젓소, 돼지, 닭·오리의 분뇨 발생량, 환경부의 ‘하수도 통계’의 연간 하수케이크 발생량²⁰⁾의 통계자료를 인용하였으며, 각 유기성폐기물의 연간 발생량과 성상(volatile solid (VS), chemical oxygen demand (COD))을 **Table 1**에 제시하였다. 음식물류폐기물은 다른 유기성폐기물에 비해 고농도의 고형물 및 유기물 함량을 나타내고 있으며 계절별로 농도가 달라져 총 고형물(Total solid (TS))의 경우에는 약 18%에서 25%까지도 나타나며²¹⁾, 본 연구에서는 Kim (2021)의 논문을 참고하여 휘발성고형물(Volatile Solids, VS) 농도 125 kg/m³, COD 200 kg/m³의 성상을 이용하였다.²²⁾ 가축분뇨는 저장 상태에 따라 농도 범위가 상당히 넓게 나타나고 돈분의 경우 대부분 액상 슬러리 상태로 저장되므로 상대적으로 TS, COD 농도가 낮게 나타나며, 계분과 우분의 경우 톱밥, 왕겨 등의 깔개의 종류에 따라 농도가 달라지며, TS농도가 상대적으로 높게 나타난다. 돈분, 우분, 계분의 각 성상은 기존 문헌에 따라 VS 45, 235, 230 kg/m³, COD 85, 350, 270 kg/m³을 이용하였다.²³⁻²⁵⁾ 하수슬러지의 경우 하수처리과정에서 발생한 슬러지를 탈수시켜 생성된 함수율 80%대의 슬러지 케이크를 Svensson et al. (2018)의 성상을 참고하여 VS 130 kg/m³, COD 220 kg/m³의 농도를 이용하여 수소와 바이오가스 생산량을 산정하였다.^{26,27)}

2.2. 유기성폐기물을 이용한 바이오수소생산 방법

2.2.1. 암발효

암발효는 혐기 발효 미생물을 이용해 빛이 없는 혐기 조건에서 유기물을 혐기성 소화과정인 가수분해(Hydrolysis) 단계, 산 생성(Acidogenesis) 단계, 아세트산 생성(Acetogenesis) 단계, 메탄 생성(Methanogenesis) 단계 총 4단계 중 메탄생성 단계 전까지만 진행시켜 수소를 생산하는 방법으로 대표적인 미생물로는 클로스트리디움(Clostridium)과 장내세균(Enteric bacteria) 등이 있다.²⁸⁾ 이론적으로 1 몰(mol)의 포도당(glucose)이 모두 수소로 전환될 때 최대 12 몰이 생산될 수 있지만(식 (1)), 열역학적 관점에서 아세트산(Acetate)이 주된 생성물이거나 가정할 때 생산될 수 있는 최대 수소 생산량은 4 몰이며(식 (2)) 부티르산(Butyrate)이 주된 생성물일 때 최대 수소 생산량은 2 몰이다(식 (3)). 이를 고려해 보았을 때 1 g COD당 수소 전환효율은 16%-33%으로 계산될 수 있다. 하지만, 유기성

폐기물의 경우 탄수화물(Carbohydrate), 단백질(Protein), 지방(Lipid) 등의 고분자 유기물로 구성되어 있고, 단백질과 지방에서의 수소생산 잠재량은 탄수화물에 비해 매우 낮다.²⁹⁾ 이에 따라 일반적으로 이용되는 수소전환율의 단위는 “mol H₂/mol hexose”이며, 탄수화물의 함량에 따라 유기성 폐기물의 수소 잠재량은 크게 다르게 된다. 음식물류폐기물의 탄수화물 함량이 30-60% 정도로 가장 높으며³⁰⁾ 가축분뇨와 하수슬러지는 10% 미만으로 낮다.³¹⁻³³⁾ 따라서, 기존 문헌에 따르면, 유기성폐기물에 함유된 전체 COD 기준 수소전환율은 음식물류폐기물, 가축분뇨, 슬러지가 각각 7.0-9.0%³⁴⁻³⁶⁾, 1.5-2.5%^{37,38)}, 0.5-2.5%^{39,40)}이며, 본 연구에서는 평균값을 사용하여 다음의 식 (4)를 통해 연간 수소 생산량을 계산하였다(**Table 2**).

$$H_2 \text{ production (kg/y)} = \text{Waste production (ton/y)} \times \text{COD (kg COD/m}^3\text{)} \times \text{H}_2 \text{ Conversion (\%)} \times 1 \text{ kg H}_2\text{/8 kg COD} \quad (4)$$

2.2.2. 바이오가스 개질

유기성폐기물로부터 생산 가능한 바이오가스양을 알아보기 위해, 본 연구에서 활용한 바이오가스화 효율은 국내 바이오가스 기술 수준(**Table 2**)과 암발효 공정에서 생산되는 수소 생산량을 고려하여 산정하였다. 음식물류폐기물의 바이오가스 효율의 경우 ‘통합처리 바이오가스화 시설의 기술지침서’

Table 2. General biogas yield of organic wastes via anaerobic digestion process.

Organic waste type	Biogas yield (m ³ CH ₄ /kg COD)	Ref.
Food waste	0.19-0.30	41)
Pig slurry	0.14-0.28	
Cattle manure	0.13-0.20	44)
Chicken manure	0.19-0.33	
Sewage sludge	0.06-0.18	41)

Table 3. Electricity consumption and GHG emission for operating each process, and its efficiency for hydrogen production.

Units		DF		SBR	
Electricity consumption	kWh/m ³	Pump	1.8	Heating	0.9
		Mixing	1.8	Compression, Cooling etc.	0.4
		Total	3.6	Total	1.3
Hydrogen production	kg H ₂ /m ³	2		0.14	
GHG emission	kg CO ₂ -eq/kg H ₂	0.83		4.15	

와 본 연구의 음식물류폐기물의 성상을 이용해 산정된 평균값은 0.24 m³CH₄/kg COD이지만⁴¹⁾, 암발효 단계에서 8%의 COD가 수소로 전환되어 남은 92%의 COD(184 kg/m³)에서 바이오가스가 생산될 수 있다. 따라서 암발효 공정을 반영한 바이오가스 효율은 0.22 m³CH₄/kg COD(0.24 m³CH₄/kg COD × 0.92)으로 산정되었다. 같은 방법으로 본 연구에서 사용한 바이오가스 효율은 돈분 0.20 m³CH₄/kg COD, 우분 0.16 m³CH₄/kg COD, 계분 0.26 m³CH₄/kg COD, 하수슬러지 0.12 m³CH₄/kg COD를 기준으로 바이오가스 생산량을 산정하였다.

메탄가스(CH₄)를 수소로 전환하는 방법으로는 메탄 수증기 개질 공법을 적용하였다. 메탄 수증기 개질 공법은 주로 700℃ 이상의 고온 조건에서 촉매(Ni, Pt, Rh, Ru 등⁴²⁾)를 이용해 메탄을 수증기와 반응시켜 수소를 생산시키는 반응이다(식 (5-7)). 이론적으로 메탄 1 몰당 최대 수소 4 몰이 생산 가능하지만 일반적인 실규모 이상의 연구에서 70%의 효율을 가지므로 메탄의 수소 전환율을 2.8 mol H₂/mol CH₄ 가정하여 수소 생산량은 아래의 식 (8, 9)을 이용하여 산정하였다.⁴³⁾

$$\begin{aligned} \text{CH}_4 \text{ production (m}^3\text{CH}_4\text{/y)} = \\ \text{Waste production (ton/y)} \times \text{COD (kg COD/m}^3\text{)} \times \\ \text{Biogas Conversion (m}^3\text{CH}_4\text{/kg COD)} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \text{H}_2 \text{ production (kg/y)} = \\ \text{CH}_4 \text{ production (m}^3\text{CH}_4\text{/y)} \times 2.8 \text{ mol H}_2\text{/mol CH}_4 \times \\ 2 \times 10^{-3} \text{ kg H}_2\text{/mol H}_2 \div 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{CH}_4\text{/mol CH}_4 \end{aligned} \quad (9)$$

2.3. 온실가스 저감량 산정

유기성폐기물로부터 생성된 수소를 화석연료 대체 에너지원으로 사용해 전력을 생산했을 때 저감되는 온실가스 양과 수소생산 공정에서 소모되는 에너지를 통해 발생하는 온실가스를 차감하여 전체 공정에서의 온실가스 저감량을 산정하였다.

화석연료를 대체한 효과로 저감되는 온실가스를 산정하기 위해서는 수소의 발열량(33.3 kWh/kg H₂)과 발전효율(45%)^{45,46)},

앞서 계산한 암발효와 바이오가스 개질 과정에서 생산된 수소의 연간 발생량을 통해 수소를 이용하여 얻을 수 있는 연간 전력량을 구할 수 있다. 국내 온실가스 배출계수(0.46 kg CO₂-eq/kWh)⁴⁷⁾, 기존 에너지를 이용해 1 kWh를 생산할 때 발생하는 온실가스로, 이를 이용하게 되면 수소를 에너지원으로 이용함으로써 저감될 수 있는 온실가스량을 구할 수 있다.

암발효 공정에서 고려한 에너지 소모량은 ‘음폐수 바이오가스화 시설 운영관리 기술’의 산발효조 기기 규격을 참고해⁴⁸⁾, 800톤 규모 이상의 산발효조 운전시 이용되는 전력을 산정하였다. 가온에서 이용되는 에너지는 수소연료전지 발전을 통해 얻어지는 열에너지(수소 발열량의 약 30%)로 인해 전량 회수가 가능하며, 펌프, 교반기에 사용되는 전력만을 산정해 아래 Table 3에 나타내었다. 이를 통해 총 소모 에너지는 유입폐기물 1 m³당 3.6 kWh가 사용되며, 수소 생산량은 음식물류폐기물을 기준으로 산정해 유입수 1 m³당 2 kg이 생산되어 1 kg의 수소를 생산하기 위해서는 0.83 kg CO₂-eq의 온실가스가 발생하게 된다.

바이오가스 개질의 경우 Mihn et al. (2018)을 참고해⁴⁹⁾ 50 Nm³ H₂/h 급 반응기를 기준으로 가온, 바이오가스 압력 증가(압축) 및 냉각기 등에 사용되는 에너지를 고려하였다. 이때, 가온 에너지의 약 40%는 냉각공정에서 회수되는 열을 이용할 수 있으며, 37%는 수소 발전으로 인해 생산되는 열에너지를 이용해 사용할 수 있는 것으로 가정하였다. 따라서 Table 4의 가온에너지는 열회수를 제외한 순수하게 소모되는 가온에너지를 나타내었다. 바이오가스 1 m³당 1.3 kWh의 에너지가 소모되며, 바이오가스 1 m³당 생산되는 수소 양은 0.14 kg으로 산정되어 수소 1 kg 생산시 발생하는 온실가스량은 4.15 kg CO₂-eq이다. 암발효와 바이오가스 개질(메탄 수증기 개질)에서의 온실가스 발생량(Table 3)과 식 (10)을 이용하여 수소생산과정에서의 총 온실가스 발생량을 구할 수 있다. 최종적으로 절감되는 온실가스 양은 식 (11)과 같이 수소를 에너지원으로 사용함으로써 절감할 수 있는 온실가스양에서 수소생산과정에서 발생하는 온실가스량을 제외시켜 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{GHG}_{\text{Production}} \text{ (kg CO}_2\text{-eq/y)} = \\ \text{H}_2 \text{ production by DF (kg H}_2\text{/y)} \times 0.83 \text{ kg CO}_2\text{-eq/kg} \\ \text{H}_2 + \text{H}_2 \text{ production by SBR (kg H}_2\text{/y)} \times 4.15 \text{ kg} \end{aligned}$$

Table 4. Expected total biohydrogen production from organic wastes via dark fermentation process.

Organic waste type	Annual generation (ton/year)	COD (ton COD/year)	H ₂ production (ton COD/year)	H ₂ production (ton/year)	Total H ₂ production (ton/year)
Food waste	5,224,683	1,044,937	83,595	10,449	
Livestock manure	55,039,645	12,577,736	251,555	31,444	43,635
Sewage sludge	4,221,384	928,704	18,574	1,741	

Table 5. Expected total biohydrogen production from organic wastes via anaerobic digestion and stream biogas reforming process.

Organic waste type	Annual generation (ton/year)	Biogas production (m ³ CH ₄ /year)	H ₂ production (ton/year)	Total H ₂ production (ton/year)
Food waste	5,224,683	229,886,052	57,472	
Livestock manure	55,039,645	2,357,063,286	589,266	674,598
Sewage sludge	4,221,384	111,444,538	27,861	

$$CO_2\text{-eq/kg } H_2 \quad (10)$$

$$GHG_{Reduction} \text{ (kg } CO_2\text{-eq/y)} = \text{Annual } H_2 \text{ production (kg } H_2\text{/y)} \times 33.3 \text{ kWh/kg } H_2 \times 0.45 \times 0.46 \text{ kg } CO_2\text{-eq/kWh} - GHG \text{ production (kg } CO_2\text{-eq/y)} \quad (11)$$

3. 결과

3.1. 수소 생산량

3.1.1. 암발효 수소 생산량

암발효를 통해 생산된 수소의 연간 생산량은 **Table 2**에 명시되어 있는 유기성폐기물의 연간 생산량과 COD농도를 통해 연간 생성되는 전체 COD양을 구한 후 각 유기성폐기물의 수소 생산효율을 통해 전환된 수소의 총 COD양을 구할 수 있다. 그 후 수소는 1 몰당 16 g COD에 해당하므로, 1 g COD 당 0.125 g의 수소가 생산된다. 따라서 식 (4)의 계산방법을 통해 각 유기성폐기물의 수소 생산량을 구하면 음식물류폐기물의 경우 연간 발생량은 5백만톤, COD 농도가 200 g/L이므로 음식물 쓰레기의 총 COD는 연간 104만톤으로 8%의 COD가 수소로 전환되어 수소의 COD양은 연간 8만톤이며 1 g의 수소가 8 g의 COD를 가지므로 총 1만톤의 수소를 생산할 수 있다. 동일한 과정을 통해 각 유기성폐기물의 수소 생산량은 가축분뇨로부터 연간 3.1만톤, 슬러지 연간 0.2만톤의 수소가 생산된다. 따라서 유기성폐기물을 기질로 암발효를 통해 연간 4.4만톤의 수소를 생산할 수 있다(**Table 4**).

3.1.2. 바이오가스 개질 수소 생산량

각 유기성폐기물의 연간 발생량, 물질 성상 및 바이오가스 생산효율을 통해 바이오가스 생산량을 추정한 결과 음식물류폐기물의 바이오가스 생산효율은 0.22 m³ CH₄/kg COD로 총 연간 230백만 m³ CH₄ (104만톤 COD/년 × 0.22 m³ CH₄/kg COD)의

바이오가스가 생산되며, 가축분뇨 2,357백만 m³ CH₄, 하수슬러지 111백만 m³ CH₄의 메탄이 생산된다. 따라서 총 연간 바이오가스 생산량은 2,698백만 m³ CH₄으로 모든 바이오가스를 메탄 수증기 개질 공정을 통해 수소를 생산한다면, 70%의 메탄 전환율에 의해 메탄 1 몰당 수소 2.8 몰을 생산할 수 있어 바이오가스 개질 공정을 통해 연간 67만톤(2,698,393,876 m³ CH₄/년 × 2.8 mol H₂/mol CH₄ × 1 mol CH₄/22.4 L CH₄ × 2 g H₂/mol H₂)의 수소를 생산할 수 있다(**Table 5**).

3.2. 온실가스 저감량

유기성폐기물 수소 생산과정에서 발생하는 온실가스량은 음식물류폐기물, 가축분뇨, 하수슬러지의 경우 각각 연간 25만톤 CO₂-eq (10,449톤 H₂/년 × 0.83 kg CO₂-eq/kg H₂ + 57,472톤 H₂/년 × 4.15 kg CO₂-eq/kg H₂), 247만톤 CO₂-eq, 12만톤 CO₂-eq이다. 유기성폐기물로부터 생성된 수소는 재생 가능한 에너지원으로 국내 기존 에너지 생산방법을 대체해 사용하게 된다면, 수소연료전지를 통해 수소의 저위발열량 (LHV)인 33.3 kWh/kg H₂의 45%의 효율로 전력생산이 가능하다. 따라서 각 유기성폐기물로부터 생산된 수소로 얻을 수 있는 전력량은 음식물류폐기물의 경우 연간 1,018 GWh (67,921톤 H₂/년 × 33.3 kWh/kg H₂ × 0.45), 가축분뇨 연간 9,301 GWh, 하수슬러지 연간 444 GWh를 생산 가능하다. 이로부터 저감될 수 있는 온실가스량은 음식물류폐기물, 가축분뇨, 하수슬러지 각각 연간 47만톤 CO₂-eq (1,018 GWh/년 × 0.46 kg CO₂/kWh), 427만톤 CO₂-eq, 20만톤 CO₂-eq으로 산정된다. 식 (11)을 이용해 유기성폐기물 수소생산을 통해 실제 저감될 수 있는 온실가스 양은 음식물류폐기물, 가축분뇨, 하수슬러지 각각 연간 22만톤 CO₂-eq, 180만톤 CO₂-eq, 9만톤 CO₂-eq으로 총 저감시킬 수 있는 연간 온실가스량은 211만톤 CO₂-eq으로 기대되며 유기성폐기물을 이용한 수소 생산공정에서 소모되는 에너지를 재생에너지원으로 대체하게 된다면 저감할 수 있는 온실가스량은 500만톤 CO₂-eq으로 산정

Table 6. Total reduction of GHG emission of dark fermentation and steam biogas reforming process through biohydrogen production from organic wastes.

Type		Food waste	Livestock manure	Sewage sludge
DF	H ₂ production (ton/year)	10,449	31,444	1,741
	H ₂ power production (kWh/year)	156,583,750	471,193,430	26,093,694
	GHG reduction (ton CO ₂ -eq/year)	71,936	216,471	11,988
	GHG emission (ton CO ₂ -eq/year)	8,673	26,099	1,445
	Total GHG reduction (ton CO ₂ -eq/year)	63,263	190,372	10,542
SBR	H ₂ production (ton/year)	57,472	589,266	27,861
	H ₂ power production (kWh/year)	861,210,622	8,830,148,337	417,499,099
	GHG reduction (ton CO ₂ -eq/year)	395,649	4,056,658	191,803
	GHG emission (ton CO ₂ -eq/year)	238,507	2,445,453	115,624
	Total GHG reduction (ton CO ₂ -eq/year)	157,142	1,611,205	76,180
Total GHG reduction (ton CO ₂ -eq/year)			2,108,705	

Table 7. Summary of biohydrogen production and GHG reduction using dark fermentation and steam biogas reforming process for treating organic wastes.

Organic waste type		Units	DF	SBR	Total
H ₂ production	Food waste		10,449	57,472	
	Livestock manure	ton/year	31,444	589,266	718,233
	Sewage sludge		1,741	27,861	
GHG reduction	Food waste		63,263	157,142	
	Livestock manure	ton CO ₂ -eq/year	190,372	1,611,205	2,108,705
	Sewage sludge		10,542	76,180	

된다(Table 6).

4. 고찰

본 연구에서 분석한 유기성폐기물을 이용한 수소 생산량 및 수소생산 시 절감할 수 있는 온실가스량은 유기성폐기물인 음식물류폐기물, 가축분뇨, 하수슬러지의 연간발생량과 일반적인 성상을 암발효와 바이오가스 개질 공정에 적용하였고 각 공정 운전으로 인해 발생하는 온실가스 배출량을 고려하여 Table 7과 같은 최종적인 결과를 도출하였다.

암발효를 통해 유기성폐기물로부터 생산될 수 있는 수소의 양은 가축분뇨(72%), 음식물류폐기물(24%), 하수 슬러지(4%) 순으로 많은 것으로 나타났으며, 생산되는 총 수소는 연간 약

4만톤으로 많은 양은 아니지만 매우 친환경적이고 에너지가 적게 드는 수소 생산방법으로 타 생물학적 발효 공정에 비해 기술적 완성도가 높아서 상용화가 실현될 것으로 판단된다. 특히 암발효 후 남는 유기산들은 메탄소화가 아닌 석유화학제품, 바이오플라스틱 등의 재료로 활용이 가능하므로 바이오리파이너지 개발 시에도 핵심이 될 수 있는 공정이다.⁵⁰⁾ 바이오가스 개질을 통해서도 가축분뇨(87%), 음식물류폐기물(9%), 하수 슬러지(4%)순으로 연간 약 67만톤의 수소생산이 가능해, 유기성폐기물로부터 생산될 수 있는 수소 총량은 연간 약 72만톤으로 2040년 국내 수소 생산 목표량인 526만톤의 약 14%를 차지할 수 있다. 또한 유기성폐기물을 이용한 수소생산으로 기존의 에너지원을 대체하여 사용할 경우 저감될 수 있는 온실가스의 양은 암발효를 통해 연간 26만톤 CO₂-eq,

바이오가스 개질을 통해 연간 184만톤 CO₂-eq으로 총 211만톤 CO₂-eq의 온실가스를 저감시킬 수 있다. 또한 생산과정에서 이용되는 에너지를 재생에너지로 공급하게 된다면 저감될 수 있는 온실가스는 500만톤 CO₂-eq으로 증가하게되며 공정 자체에서 발생하는 이산화탄소는 탄소중립이고, 생산과정에서 재생에너지를 이용했기 때문에 그린수소로 인정받을 수 있을 것으로 기대된다.

하지만 현재 발표된 ‘수소 기술개발 로드맵’에서 2019년도 수소 생산분야 정부 R&D 투자금액 또한 물분해 184억원, 연료이용 45억원으로 예년대비 증가한 반면, 폐자원/바이오매스는 순감한 것으로 보아 현재 국내에서의 폐자원/바이오매스의 관심도가 감소한 것으로 보인다. 이는 ‘수소 경제 활성화 로드맵’에 따르면 국가에서 고려하고 있는 친환경 수소는 그린수소인 해외 생산수소와 수전해와 화석연료를 원료로 하는 수소 생산방식인 그레이수소에서 발생하는 이산화탄소를 제거한(CCS) 블루수소로 한정되어 있어 그 외의 친환경 CO₂-free 수소 공급에 대한 구체적인 기준이 규정되어 있지 않기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 유럽연합(EU)의 “CertifHy 프리미엄 수소” 확정 방식⁵¹⁾과 같이 현재 단계에서는 완전한 그린수소만을 목표로 하는 것이 아니라 폐자원/바이오매스를 통한 저탄소 수소생산 방식을 도입하는 방식도 고려한다면 2040년 국내에서 목표로 하고있는 그린수소 생산량인 368만톤의 약 20%에 해당하는 수소가 생산 가능할 것으로 예상된다. 따라서 기술 연구뿐만 아니라 정책 연구 또한 진행된다면 유기성폐기물을 통해 친환경 수소 생산방식을 통한 수소 생산량 확보를 더욱 빨리 현실화할 수 있을 것으로 기대된다.

5. 결론

본 연구에서는 재생자원인 유기성폐기물로부터 생산될 수 있는 그린수소의 양과 이에 따라 저감될 수 있는 온실가스 양을 분석해보았다. 암발효를 통해 생산될 수 있는 수소의 양은 연간 약 4만톤(음식물류폐기물 1.0만톤, 가축분뇨 3.1만톤, 하수슬러지 0.2만톤), 바이오가스 개질을 통해 생산되는 수소는 연간 67만톤(음식물류폐기물 5.7만톤, 가축분뇨 59.0만톤, 하수슬러지 2.8만톤)으로 산정되었다. 유기성폐기물 종류별 수소 생산량은 가축분뇨가 86%로 가장 높게 나타나며 음식물류폐기물 10%, 하수슬러지 4%순으로 나타났다. 생산된 수소의 총량은 연간 72만톤으로 2040년 국내 수소생산 목표량인 526만톤의 14%, 그린수소 생산 목표량인 368만톤의 20%를 충족할 수 있는 것으로 파악되었다. 유기성폐기물을 이용해 생산된 수소의 발전으로부터 얻을 수 있는 총 온실가스 저감량은 연간 500만톤 CO₂-eq으로 나타났으며, 수소 제조 공정 시 소요되는 에너지로 인해 배출되는 온실가스의 양을 차감하면 최종적으로 연간 211만톤 CO₂-eq(암발효 26만톤 CO₂-eq,

바이오가스 개질 184만톤 CO₂-eq)의 온실가스 저감이 가능할 것으로 예상된다.

Acknowledgement

이 논문은 2021년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2021 R1A2C2013341).

References

1. IPCC, Global warming of 1.5°C SPM, (2018).
2. GOV. KR., The revised national roadmap for greenhouse gas reduction by 2030, (2018).
3. Ministry of Environment, Ministry of environment carbon neutral action plan 2021, (2021).
4. F. Vendruscolo, Biohydrogen production from starch residues, *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 8(12), 1356e1362(2014).
5. GOV. KR., Road mobility in hydrogen economy, (2019).
6. A. Arregi, M. Amutio, G. Lopez, J. Bilbao, M. Olazar, Evaluation of thermochemical routes for hydrogen production from biomass: A review, *Energy conversion and management*, 165, 696-719(2018).
7. J. A. Kwon, Y. J. Shin, D. Y. Shin, Y. M. Kim, C. H. Park, S. J. Hwang, G. U. Gil, D. H. Lim, Enhanced reaction of renewable hydrogen energy production using platinum-based nanoclusters, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 41(12), 686-694(2019).
8. S. H. Park, J. Y. Ryu, G. Sohn, Techno-economic analysis (TEA) on hybrid process for hydrogen production combined with biomass gasification using oxygen released from the water electrolysis based on renewable energy, *KIGAS*, 24(5), 65-73(2020).
9. Ministry of Environment, KEITI, Analysis of hydrogen energy technology, (2020).
10. W. Zhang, Automotive fuels from biomass via gasification, *Fuel processing technology*, 91(8), 866-876(2010).
11. K. R. Kim, S. J. Sim, Biological hydrogen production technology-present and future, *News & Information for Chemical Engineers*, 27(4), 414-420(2009).
12. T. H. Kim, B. S. Lim, H. S. Park, Y. M. Yun, Enhanced bio-hydrogen production from pretreated microalgal waste, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 41(9), 494-500(2019).
13. H. G. Song, Y. N. Chun, Biogas reforming conversion character on microwave-heating carbon receptor, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 42(2), 40-46(2020).
14. K. C. Mondal, S. R. Chandran, Evaluation of the economic impact of hydrogen production by methane decomposition with steam reforming of methane process, *International journal of hydrogen energy*, 39(18), 9670-9674(2014).
15. S. Sharma, S. Basu, N. P. Shetti, T. M. Aminabhavi,

- Waste-to-energy nexus for circular economy and environmental protection: recent trends in hydrogen energy, *Science of The Total Environment*, 713, 136633(2020).
16. C. H. Kim, K. Y. Ko, J. K. Lee, H. G. Chung, Screening of effective media for black soldier fly larvae used in food waste treatment, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 42(10), 463-471(2020).
17. Ministry of Trade, Industry and Energy, Korea Energy Agency, 2018 New & renewable energy white paper, (2019).
18. Korea resource recirculation information system, Domestic waste generation and treatment 2019, (2020).
19. Ministry of Environment, Statistics of livestock manure generation and treatment trend 2019, (2020).
20. Ministry of Environment, Statistics of sewerage 2019, (2020).
21. Ministry of Environment, The technology manual of food waste biogas plant, (2016).
22. S. Kim, Development of anaerobic digestion technology for production of high calorific biogas via autogenerative pressure and hydrogen supplementation, Inha Univ. master's thesis, (2021).
23. S. Im, Reducing greenhouse gases and odor emissions, and preserving biogas potential of livestock manure by improving storage method, Inha Univ. doctoral dissertation, (2020).
24. S. Im, S. O. Petersen, D. Lee, D. H. Kim, Effects of storage temperature on CH₄ emissions from cattle manure and subsequent biogas production potential, *Waste management*, 101, 35-43(2020).
25. C. J. Busato, C. Da Ros, R. Pellay, P. Barbierato, P. Pavan, Anaerobic membrane reactor: Biomethane from chicken manure and high-quality effluent, *Renewable Energy*, 145, 1647-1657(2020).
26. J. R. Park, D. H. Lee, K. H. Kim, Evaluation of bio-drying process of sewage sludge using mathematical model of heat and mass balance: effect of temperatures of supplied air and exhaust gas, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 42(11), 580-591(2020).
27. K. Svensson, O. Kjølraug, M. J. Higgins, R. Linjordet, S. J. Horn, Post-anaerobic digestion thermal hydrolysis of sewage sludge and food waste: Effect on methane yields, dewaterability and solids reduction, *Water research*, 132, 158-166(2018).
28. J. Y. Lee, Hydrogen production from organic wastes by co-culture or two phase system of dark and photo fermentative microorganisms, Kyungpook National Univ. doctoral dissertation, (2010).
29. M. Okamoto, T. Miyahara, O. Mizuno, T. Noike, Biological hydrogen potential of materials characteristic of the organic fraction of municipal solid wastes, *Water Science and Technology*, 41(3), 25-32(2000).
30. H. S. Hafid, A. R. Nor'Aini, M. N. Mokhtar, A. T. Talib, A. S. Baharuddin, M. S. U. Kalsom, Over production of fermentable sugar for bioethanol production from carbohydrate-rich Malaysian food waste via sequential acid-enzymatic hydrolysis pretreatment, *Waste management*, 67, 95-105(2017).
31. D. N. Miller, V. H. Varel, In vitro study of the biochemical origin and production limits of odorous compounds in cattle feedlots, *Journal of Animal Science*, 79(12), 2949-2956(2001).
32. H. Miao, S. Wang, M. Zhao, Z. Huang, H. Ren, Q. Yan, W. Ruan, Codigestion of Taihu blue algae with swine manure for biogas production, *Energy Conversion and Management*, 77, 643-649(2014).
33. S. H. Kim, S. K. Han, H. S. Shin, Feasibility of biohydrogen production by anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(15), 1607-1616(2004).
34. D. H. Kim, S. H. Kim, K. Y. Kim, H. S. Shin, Experience of a pilot-scale hydrogen-producing anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) treating food waste, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(4), 1590-1594(2010).
35. S. Jang, D. H. Kim, Y. M. Yun, M. K. Lee, C. Moon, W. S. Kang, S. S. Kwak, M. S. Kim, Hydrogen fermentation of food waste by alkali-shock pretreatment: microbial community analysis and limitation of continuous operation, *Bioresource technology*, 186, 215-222(2015).
36. Z. Shi, L. Zhang, H. Yuan, X. Li, Y. Chang, X. Zuo, Oyster shells improve anaerobic dark fermentation performances of food waste: Hydrogen production, acidification performances, and microbial community characteristics, *Bioresource Technology*, 335, 125268(2021).
37. Y. Wang, Y. Zhang, L. Meng, J. Wang, W. Zhang, Hydrogen—methane production from swine manure: Effect of pretreatment and VFAs accumulation on gas yield, *Biomass and Bioenergy*, 33(9), 1131-1138(2009).
38. Y. Xing, Z. Li, Y. Fan, H. Hou, Biohydrogen production from dairy manures with acidification pretreatment by anaerobic fermentation, *Environmental Science and Pollution Research*, 17(2), 392-399(2010).
39. L. Guo, J. Zhao, Z. She, M. Lu, Y. Zong, Effect of S-TE (solubilization by thermophilic enzyme) digestion conditions on hydrogen production from waste sludge, *Bioresource technology*, 117, 368-372(2012).
40. Y. Yin, J. Wang, Fermentative hydrogen production from waste sludge solubilized by low-pressure wet oxidation treatment, *Energy & Fuels*, 30(7), 5878-5884(2016).
41. Ministry of Environment, Technical manual of co-digestion biogas plant, (2016).
42. S. K. Ryi, J. Y. Han, C. H. Kim, H. Lim, H. Y. Jung, Technical trends of hydrogen production, *Clean Technol.*, 23(2), 121-132(2017).
43. A. Effendi, K. Hellgardt, Z. G. Zhang, T. Yoshida, Optimising H₂ production from model biogas via combined steam reforming and CO shift reactions, *Fuel*, 84(7-8), 869-874(2005).
44. National Institute of Animal Science, A comparison of domestic livestock manure biogas plant, (2010).
45. National Research Council, The hydrogen economy: opportunities, costs, barriers, and R&D needs, National

- Academies Press, pp. 240(2004).
46. I. Staffell, D. Scamman, A. V. Abad, P. Balcombe, P. E. Dodds, P. Ekins, N. Shah, K. R. Ward, The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system, *Energy & Environmental Science*, 12(2), 463-491(2019).
 47. Korea Environment Corporation, Ministry of Environment, ETS Insight (Climate change & Carbon market), (2020).
 48. Sudokwon Landfill Site Management Corp., Food waste leachate biogas plant operation and management technology, (2021).
 49. D. P. Minh, T. J. Siang, D. V. N. Vo, T. S. Phan, C. Ridart, A. Nzihou, D. Grouset, Hydrogen production from biogas reforming: An overview of steam reforming, dry reforming, dual reforming, and tri-reforming of methane, *Hydrogen Supply Chains*, 111-166(2018).
 50. M. S. Kim, J. G. Na, M. K. Lee, H. Ryu, Y. K. Chang, J. M. Triolo, Y. M. Yun, D. H. Kim, More value from food waste: Lactic acid and biogas recovery, *Water research*, 96, 208-216(2016).
 51. CertifHy, <https://www.certify.eu/>, (2017).

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Authors and Contribution Statement

Jimin Kim

Department of Smart-city Engineering, Inha University, M.S. Student, ORCID[®] 0000-0001-8599-5120: Data analysis, Methodology, Visualization, Writing - original draft

Seongwon Im

Department of Smart-city Engineering, Inha University, Ph.D., ORCID[®] 0000-0002-2734-8555: Conceptualization, Methodology, Writing - review and editing

Alsayed Mostafa

Department of Smart-city Engineering, Inha University, Ph.D. Student, ORCID[®] 0000-0002-3727-6954: Data analysis, Writing - review and editing

Om Prakash

Department of Smart-city Engineering, Inha University, Ph.D. Student, ORCID[®] 0000-0002-9005-1148: Data analysis, Writing - review and editing

Dong-Hoon Kim

Department of Smart-city Engineering, Inha University, Associate Professor, ORCID[®] 0000-0002-0471-9982: Conceptualization, Resources, Project administration, Supervision, Writing - review and editing