

환경 조화형 바이오매스 수열(水熱)변환법

- 폐기자원 바이오매스로부터 물과 열만으로 유용성분을 분리·회수 -

박 무 현

한국과학기술정보연구원 전문위원

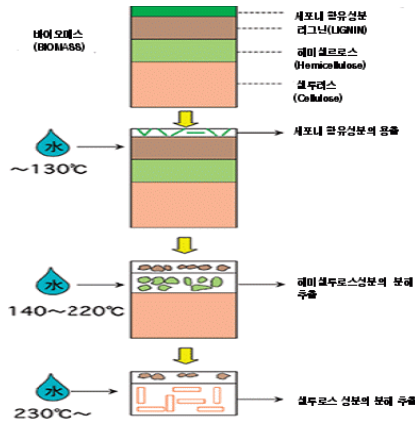
I. 기술개요

본 고에서 소개하고자 하는 기술은 폐기자원(바이오매스)의 분해를 물과 열만으로 유용성분을 분리·회수 이용하는 기술로서, 이는 세계최초로 폐기원의 효율적 이용과 친환경적 자연환경의 유지를 위한 재순환(recycle)이용 기술로, 일본의 산업기술총합연구소의 기초소재연구부문의 riyuki-yamada 박사 등이 2003년 11월에 "바이오매스계 폐기물의 수가용화법의 개발"이란 제목으로 발표한 것으로 이와 유사한 것이 이미 일본국특허청에 등록을 필한 것도 있어 자원과 환경보존을 위하여 효과적으로 발전시켜야 할 기술로 사료되어 종합적으로 소개하고자 한다.

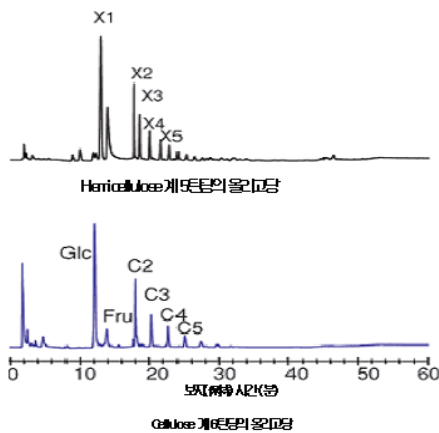
본 기술은 140~300℃의 비교적 저온인 고압열수를 사용하여 난분해성으로 알려진 목재 및 볏짚 등의 농산폐자원으로 생성되는 분쇄물인 섬유분말과 고지(古紙)와 광고지 등을 가수분해하여 재활용하고자 하는 기술로서 이 바이오매스와 물을 밀폐된 내압용기에 넣고 온도를 높이면 단계적으로

바이오매스의 함유성분을 분해 추출시키는 것으로 열수 온도의 상승과 함께 물은 이온화되어 가압열수의 가수분해능이 증가하여 140℃이상부터는 헤미셀룰로오스의 분해가 시작되고, 그 다음 230℃ 이상에서는 보다 안정한 구조를 가진 셀룰로오스의 분해도 시작되어, 각각 5탄당 및 6탄당을 구성단위로 하는 올리고당으로 되며 <그림 1>, 특히 벼의 왕겨나 보릿짚 등의 농산폐기물과 광엽수 목질부 등으로는 140℃부터 220℃의 사이에서 <그림 2>의 크로마토그램에서 볼 수 있는 것과 같이 5탄당의 자이로스(xylose)를 구성단위로 하는 올리고당이 얻어 진다는 것과 230℃이상의 열수에서 얻어지는 분획은 그대로 또는 효소소화법과 조합하여 6탄당의 단당수율을 증가시킨 후 발효시키면 에탄올이나 젖산을 쉽게 얻을 수 있어 각각 클린 에너지, 또는 생분해성 플라스틱 원료로서 이용될 수도 있다는 연구 결과가 있다. 이 수열(水熱)변환 방법은 산이나 알칼리를 사용하지 않고 물만으로 바이오매스를 분해하여 성분을 분리·이용하는 환경 조화형 공정이 된다.

그리고 이 기술의 바이오매스 분해 장치는 공정이 단순하고 환경친화적 이어서 경제적 측면에서도 매우 효과적이므로 음식물 쓰레기 등 공해처리방법으로서도 기대가 큰 기술이 될 수 있다.



〈그림 1〉 바이오매스(biomass)의 가압열수에 의한 성분분리



〈그림 2〉 분별된 올리고당의 이온 크로마토그램

Ⅱ. 바이오매스로부터 비수용성 다당류의 제조기술

(특허 제3128575호, 일본)

식물성 폐기물인 바이오매스로부터 제조된 셀룰로오스(cellulose)분말을 240℃~340℃의 가압열수(加壓熱水)와 접촉시켜서 가수분해하는 것을 특징으로 하는 비수용성 다당류(非水溶性多糖類)의 제조방법으로 셀룰로오스분말을 <그림 3>의 3 (고정상 반응조)에 충전하여 가압열수를 통과시켜 체류시간이 30초 이하가 되도록 하여 가수분해시킴으로서 생성되는 비수용성다당류 즉 글루코스(glucose)단위 6~25개의 것을 생성시키는 것으로 이 비수용성다당류는 불용성 식물섬유(不溶性食物纖維)로나 의약품의 부형제(賦形劑)로 또는 수용성 올리고당이나 단당류의 제조 원료로 사용할 수 있다.

이 방법에 사용되는 원료셀룰로오스는 D-glucopyranose가 β-1,4 glucoside 결합으로 이어진 선형상의 고분자물질로서 각종 식물체에 함유되어 있는 것이다. 이들 원료시료는 보통 구하기가 용이한 목재섬유를 화학적으로나 기계적으로 처리하여 미분(微粉)화한 것을 사용한다.

제조방법에 있어 반응형식은 특별한 제한은 없으나 <그림 3>의 3 고정상의 반응기(固定床型反應器)에 원료 셀룰로오스분말을 충전하고 이것에 가압열수를 연속적으로 통과시켜 가수분해로 생성된 비수용성다당류를 열수와 함께 계(系)외로 유출시키는 반응형식이다.

이때 가압열수는 240~340℃로 가열시킨 액체상태의 것을 사용하는 것이 필요하다. 이 온도가 240℃이하에서는 가수분해속도가 느려서 실용성이 낮고 340℃를 초과하면 가수분해 반응이 지나쳐 수용성의 올리고당류의 생성량이 많아지면서 퍼프탈(furfural) 등의 2차 가수분해물의 생성량이 많게 되어 비수용성 다당체의 수율이 낮아 경제성에 문제가 발생한다.

실시 예를 들어 상세하게 설명하면 다음과 같다.

장치의 가장 중요한 부분인 고정상형 반응기(固定床型反應器)에 원료 셀룰로오스분말을 충전하고 그것이 유출되지 않도록 양끝을 구멍직경(孔徑)5 μm 의 소결(燒結)필타가 캡핑되어 있는 용량 3.6mℓ의 스테인레스강(SUS316)제 반응기를 사용하였다. 그리고 가압열수는 온도가 소정의 온도로 가열된 염수욕조 중에 설치한 코일상의 금속파이프내로 물을 통과시키므로 반응될 수 있게 하였다.

- 실시 예1: 원료 섬유분말은 100~120 μm 의 미결정(微結晶) 셀룰로오스로서 1.2g를 고정상형 반응기(固定床型反應器)에 충전하고 계(乘)내가 9.8MPa의 내압이 유지되게 한 후 증류수를 10mℓ/min의 속도로 공급하여 가압열수온도가 250℃(A), 270℃(B), 295℃(C) 및 310℃(D)가 되도록 염수욕조 온도를 조절하여 4회의 실험을 하였다. 각각의 실험에서 3분마다 유출물의 시료를 채취하여 실온까지 충분히 냉각시킨 후 G4그라스필터로서 여과하여 석출물(析出物)을 회수하여 건조시켜 그 중량을 측정하였다. 각 가압열수온도에서 통수시간과 충전 셀룰로오스 양을 기준으로 석출물 수율의 관계를 <그림 4>에 그래프로 표시 대비하였다. 열수 온도가 250℃, 270℃ 및 295℃에서는 열수 온도가 높을수록 석출물의 생성량이 증가하고, 295℃의 가압열수를 15분간 통과시킴으로써 18wt%의 석출물(析出物)이 얻어졌다. 그리고 더 높은 310℃의 열수에서는 석출물량은 역으로 감소하였다. 이것은 열수 온도가 지나치게 높으면 가수분해가 수용성 다당체까지 저분자화가 진행되기 때문이라고 생각된다.

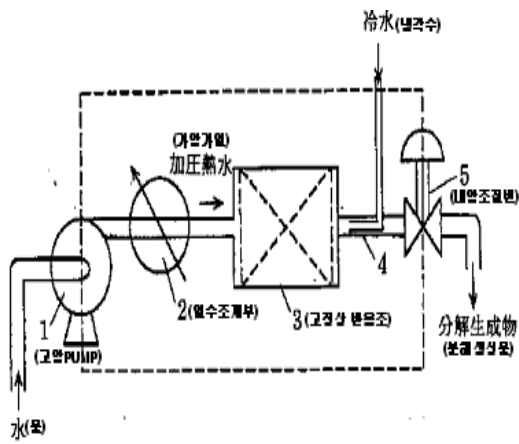
실시예1의 석출물을 비행시간형 질량분석계(TOS/MS)에 의해 Mass spectrum을 나타내었다<그림 5>.

A는 250℃, B는 270℃, C는 295℃, D는 310℃의 경우이다. 모든 온도에서 얻어진 석출물(析出物) 모두 글루코스단위 10~25개로 이루어진 다당

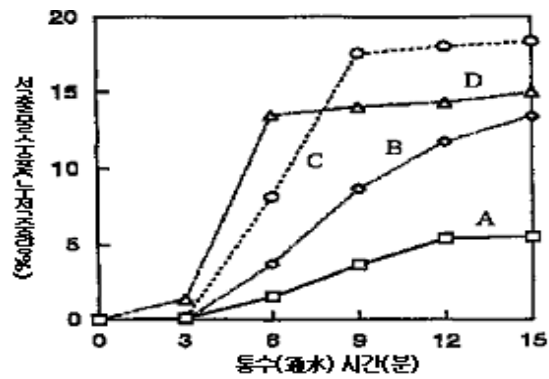
류 이었으나, 열수온도가 250℃에서는 글루코스단위 10~12개가 제일 많고, 310℃에서는 글루코스단위 6개로 된 다당류가 제일 많았다. 열수 온도가 높을수록 저 중합도의 다당류가 많이 생성되고 열수 온도의 제어에 따라 다당류의 중합도 분포의 조절이 가능하다는 것을 알 수 있다.

- 실시 예2: 실시 예1과 같이 미세한 결정 섬유소분말 1.2g을 고정상형 반응기(固定床型反應器)에 충전하고 system내의 압력을 9.8MPa로 설정한 후 온도 295℃의 열수를 각각 5.0mℓ/min(A), 7.5mℓ/min(B), 10.0mℓ/min(C) 및 15.0mℓ/min(D)의 속도로 유통시켜서 4회 실험을 하여 실시 예1과 같이 처리를 하였다. <그림 6>에 각 열수 유량별 수율은 통수시간과 충전 셀룰로오스량을 기준으로 산출하여 추출물량의 수율 관계를 그래프로 나타내었다. 열수 유량이 많을수록 석출물 수율이 높게 되는 것을 보여주고 있다. 그리고 열수량이 5.0mℓ/min(A)과 15.0mℓ/min(B)의 경우에 석출물의 TOS/MS에 의한 Mass Spectrum을 <그림 7>에 표시하였다. 이 그림으로부터 열수유량은 석출물 수량에 큰 영향을 미치나 다당류의 중합분포에는 크게 영향을 미치지 않는 것을 알았다. 그래서 셀룰로오스분말이 충전된 상태에서 반응기 내에서 열수의 체류시간은 열수유량이 15mℓ/min경우에 약 8초, 7.5mℓ/min경우에 약 16초이다. 그래서 석출물 수율을 올리기 위하여서는 체류시간이 15초 이하가 되게 열수유량을 조절하는 것이 바람직하다.

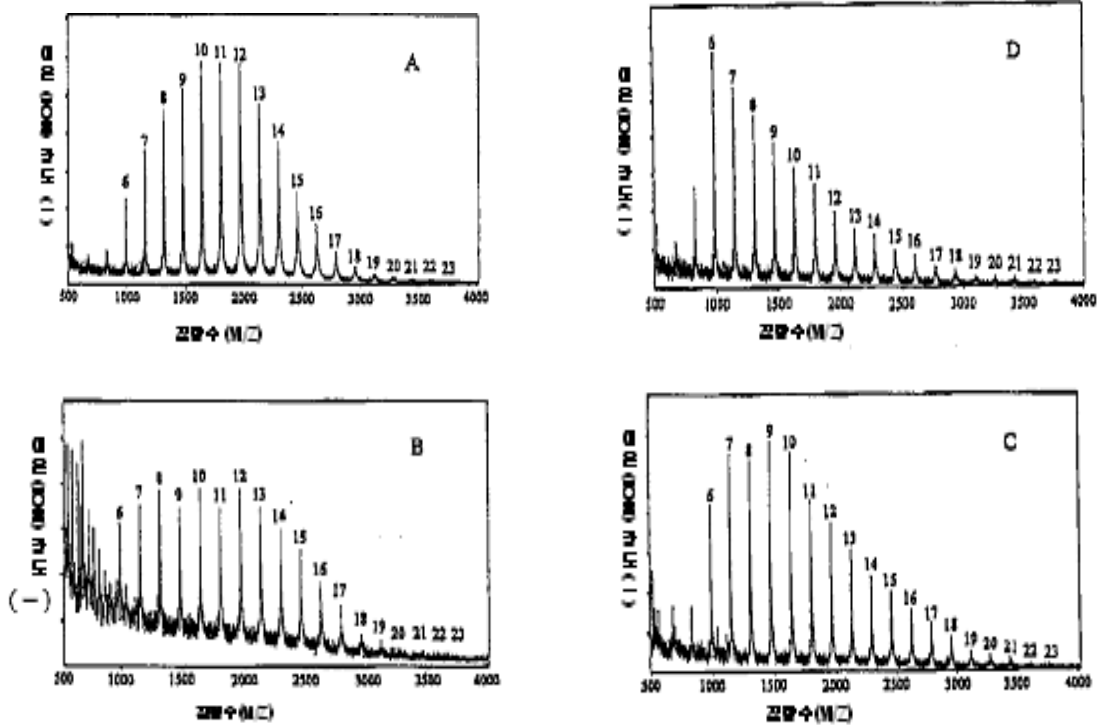
이상의 실시예의 결과로서 원료 셀룰로오스분말을 고정상형 반응기에 충전하여 270℃~310℃의 온도에서 압력이 그 증기압 이상인 6~12MPa 정도의 가압열수를 반응기내에서의 체류시간이 15초 이하가 되는 유량으로 흘려보내고 그 다음 신속하게 냉각함으로써 글루코스 6~25개로 이루어지는 비수용성 다당체를 높은 수율의 석출물로 얻을 수 있다.



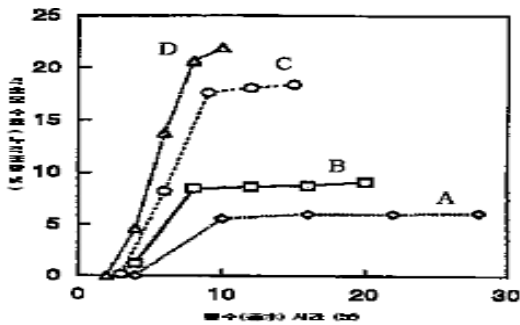
〈그림 3〉 비수용성 다당체의 생산 반응 system 개략도



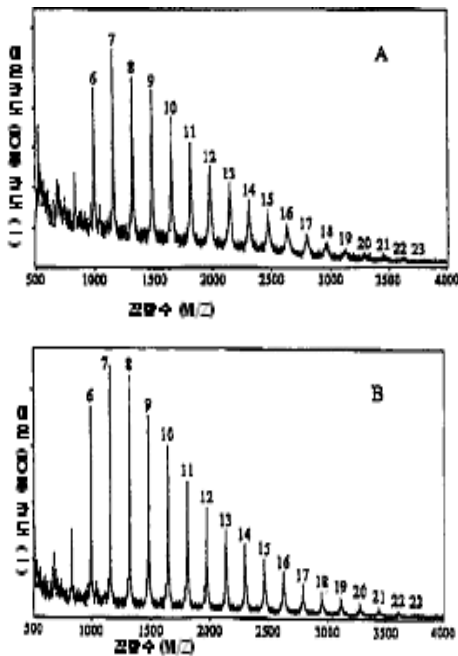
〈그림 4〉 실시예1의 가압열수온도에서 통수시간과 석출물 수율



〈그림 5〉 실시예1에서 얻어진 석출물의 질량분석계(TOS/MS)에 의한 Mass Spectrum (A, B, C, D)



<그림 6> 실시 예2에서 각 열수 유량에서 통수 시간과 석출물 수율



<그림 7> 실시 예2에서 얻어진 2종(A, B)의 열수 유량별 석출물의 질량분석계(TOS/MS)에 의한 Mass Spectrum

III. 수용성 올리고당 및 단당류의 제조기술

(특허-제3041380호, 일본)

셀룰로오스를 원료로 하여 수용성올리고당과

단당류를 단시간 내에 높은 효율로 제조하는 방법을 제공하는 것이다. 셀룰로오스분말을 200~300℃로 가열한 가압열수와 접촉시켜서 가수분해한 후 다시 효소분해하는 것을 특징으로 하는 단당류의 제조방법이다.

-실시 예1: <그림 8>에서 반응기(7)의 양단을 구멍직경(孔徑) 5 μ m의 은도금한 니켈제 소결(燒結) 필터(孔徑5 μ m)로서 뚜껑 내용적 3.6m³의 스텐레스 철강제 고정상형 반응기를 사용하여 그 안에 입자 크기 100~120 μ m의 미결정(微結晶) 셀룰로오스분말 1.5g을 충전하고 system계내를 9.8MPa로 설정하고 그 다음에 질소분배에 의해 질소가스 1.9MPa를 보내어 가압한 후 증류수 9.5m³/min을 공급하여 반응을 시켰다. 반응기 상부로부터 유출된 열수를 2.2m³/min으로 보내지는 냉각수와 접촉시켜서 급냉 한 후에 다시 냉각기에서 30℃ 부근까지 냉각시켰다. System계 내압을 9.8MPa에 달하여 압력밸브로부터 물이 유출하기 시작할 때를 기준으로 하여 일정 간격으로 생성물을 회수하여 그 중에 수가용분(水可溶分)과 단당류를 정량하였다. 가압열수의 온도를 260℃로 한 때의 결과를 그래프로 하여 <그림 9>에서 표시하였다. <그림 9>에서 곡선A는 수가용분(水可溶分) 생성량, 곡선B는 그 중의 단당류(單糖類) 생성량이다.

<그림 10>은 수가용분의 고속액체 크로마토그램이고 이 그림에서 나타낸 것에 수가용분은 올리고당류(피크 5~10), 단당류(11) 및 퍼프랄(Furfural) 등 약간의 당 2차분해물(12,13)로 구성되어 있다. 그래서 <그림 10>의 수가용분 중에 단당류 이외는 대부분이 올리고당이다. 이것에 따라 고정상형 반응기에 셀룰로오스 분말을 충전하여 이것에 가압열수를 흘려 생성된 수가용분을 꺼내어 바로 냉각하여 2차 분해를 억제함으로써 올리고당이 높은 수율로 얻어지게 되는 것을 보이고 있다. <그림 11>은 수가용분(水可溶分)의 생성속도에 미치는 가열온도의 영향을 나타낸 그래프이다. 이 그림에서 240℃이상의 가열에 의한 생성속

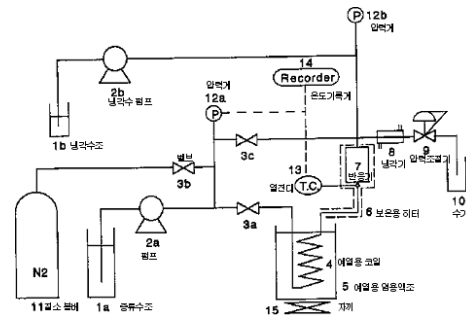
도는 현저하게 증대하나 300℃를 초과하는 가열은 필요하지 않는 것이 알려졌다. 또 가열온도의 상승은 반응속도를 증대시키나 동시에 퍼프랄(Furfural) 등의 2차 분해물의 생성량도 증대하기 때문에 올리고당을 생성하기 위한 가열온도로서는 240~280℃의 가압열수이면 최대 20분간의 가열 유통으로 셀룰로오스는 거의 대부분 수가용화된다.

-실시예2: 실시예1에서 얻어진 수가용분(水可溶分)을 포함한 수용액 중의 수분을 감압 증류로서 제거하여 건조시료를 조제하여 효소분해용 시료로 사용하였다. pH4.5의 구연산완충액을 사용하여 효소분해용 시료농도 15mg/ml의 수용액을 조제하고 그 중에서 1ml를 취하여 50℃로 보존한 반응셀(反應cell)에 옮겼다. 이것에 같은 구연산 완충액으로서 조제한 농도 200mg/ml의 셀룰라제(cellulase) 현탁액 0.1ml를 가하여 효소분해를 개시하였다.

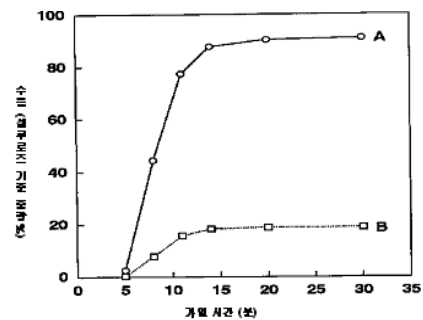
반응셀(反應cell)로부터 일정시간마다 0.1ml씩 시료 액을 채취하여 미리 준비된 0.2N-NaOH수용액 0.1ml를 넣어둔 시료관에 주입하여 효소반응을 실행시켰다. 그 후 0.2N-HCl수용액 0.1ml를 가하여 중화한 후 현탁액을 원심분리하여 상침액(上澄液)을 채취하여 다시 이온교환수로서 3배로 희석 후 고속액체 크로마토그래피법에 의하여 분석해 생성된 당류의 글루코스량을 구하였다. <그림 12>에서 260℃의 가압열수처리로서 얻어진 수가용분(水可溶分)의 효소분해반응에 의해 글루코스 생성 실험결과를 보여주고 있다. 그 결과 효소반응처리 전의 수가용분(水可溶分) 중에는 이미 글루코스가 일부 생성되어 있기 때문에 여기에서는 시액 중의 글루코스량으로부터 초기의 글루코스량을 제하면 효소분해처리만에 의해 생성된 글루코스량과 효소분해시간과의 관계를 Plot하여 곡선A로 나타내었다. 또 비교하기 위하여 2당의 Cellobiose의 효소분해 결과를 곡선B로, 미처리 셀룰로오스의 효소분해 결과를 곡선C로 표시하였다.

이 <표 12>로부터 알 수 있는 것과 같이 본 처리에서 얻어진 수가용분(水可溶分)으로부터 글루

코스 생성속도(곡선A)는 미처리 셀룰로오스의 글루코스 생성속도(곡선C)와 비교하면 매우 빠르고 2당의 Cellobiose의 글루코스 생성속도(곡선B)에 가까웠다. 이상의 시험결과에서 알 수 있는 것과 같이 셀룰로오스를 단시간에 고수율로 수용성 올리고당류로 전환하는 것이 가능하고 또 그 올리고당류를 함유한 수가용분은 효소분해처리에 의하여 빠르게 단당화(單糖化)가 되는 것을 알았다.

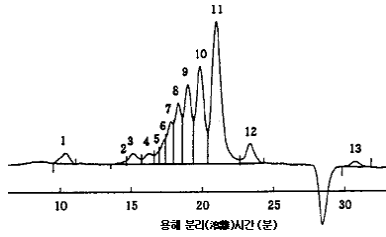


<그림 8> 수용성 올리고당 및 단당류 생산 공정 개략도

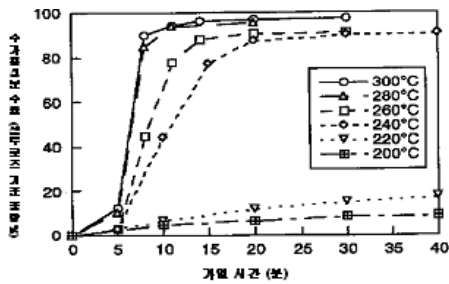


A: 수가용성분량, B: 단당류량

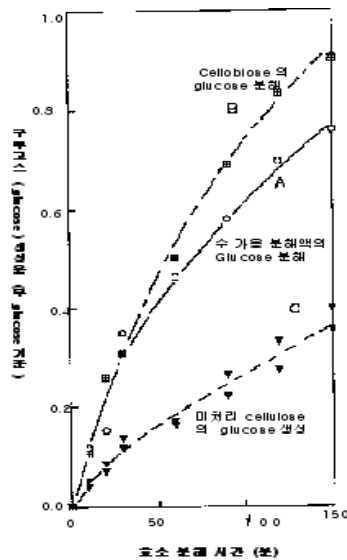
<그림 9> System계 내압을 9.8MPa에 달하여 일정간격으로 생성물을 회수하여 그 중에 함유된 수가용분과 단당 (가압열수의 온도 : 260℃)



<그림 10> 수가용분의 고속액체 크로마토그램
(그림의 피크 5~10은 올리고당류, 11은 단당류, 12,13는 퍼프랄(Furfural) 등의 2차분해물)



<그림 11> 수가용분의 생성속도에 미치는 가열 온도의 영향



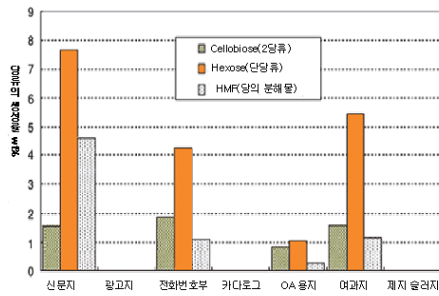
<그림 12> 각 단계별 시료의 처리반응에 따른 글루코스 생성결과

IV. 폐기 난분해성 고지(古紙)의 재활용 기술

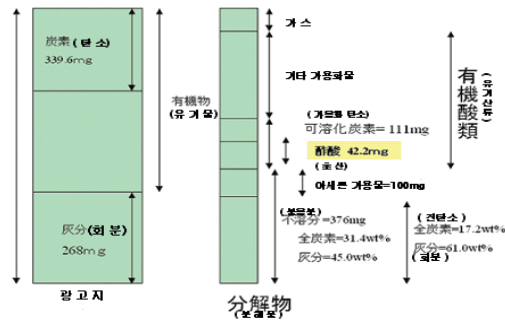
본 기술은 200~300℃의 비교적 저온인 고압열수를 사용하여 난분해성으로 알려진 고지와 특히 광고지를 가수분해하여 재활용하고자 하는 기술로 회수된 고지(古紙)는 현재로서는 일반적으로 재생지로 재활용이 되나 고지(古紙)의 질이 열화된 것이나 첨가물이 많이 사용된 것은 재생이 곤란하여 대부분 이용하지 않고 있는 실정이다. 이들 폐기 고지(古紙)는 그 처리가 어렵다. 소각이나 산 분해 등의 방법으로 처리하고 있으나, 공해발생의 문제가 수반되고 있다. 이와 같은 문제점을 해결한 것이 물을 용매로 하여 300℃, 60초 조건에서 여러 가지 고지(古紙)의 가압열수에 의한 가수분해 시험 결과를 <그림 13>에서 보여주고 있다.

신문지나 여과지와 같이 펄프에 가까운 지질은 글루코스(glucose)를 주성분으로 하는 당류가 생성되는데 반하여, 광고지, 재생 사무용지, 제지공장 슬러지(sludge)로부터는 거의 당류가 생성되지 않으나, 5.2%의 과산화수소를 용매로 하여 275℃, 30분의 조건에서는 <그림 14>에 표시한 것과 같이 유기산(초산)과 아세트산에 가용성분인 유분(油分) 및 불용잔사로 분해되는 것을 알 수 있다.

광고지 등이 당화되기 어려운 원인을 검토한 결과, 이는 제지 과정에서 지질향상을 위하여 첨가되고 있는 탄산칼슘이 펄프당화분해를 저해하기 때문인 것을 알았다. 이와 같이 가압 열수법은 당화와 분해가 어려운 바이오매스 자원에서도 저분자화가 가능하며 수열(水熱)가스화의 원료나 메탄 발효원료 등으로 전환이 가능하므로, 앞으로 자원 순환형 재활용 사이클 구축에 기여할 수 있게 될 것이다.



〈그림 13〉 여러 가지 고지(古紙)의 가압열수(加壓熱水)처리로 생성된 당류의 량 대비



〈그림 14〉 광고지를 가압열수 처리한 때의 물질 수지

의 재활용을 위한 연구는 산업화의 발전정도에 따라 그 연구실적도 비례하고 있는 실정이다. 국내 DB인 KISTI의 BIST에 나타난 것만도 '91년 이래 27건이며 FSTA를 비롯한 외국의 DB에는 매우 많이 나타나고 있다. 그러나 그 대부분이 미생물을 이용하는 발효방법이나 산 가수분해법 등이 대부분이다. 본 고에 소개하는 가압 열수에 의한 가수분해 방법은 찾아보기 어려웠다. 이 가압열수에 의한 가수분해물의 이용방법은 미생물을 이용한 발효방법이나 산 가수분해방법 및 소각처리방법 등에 비하여 처리속도나 에너지소비 및 친환경적 효과 면에서 매우 효과적인 것으로 평가된다. 관련 연구 보고서의 건수로는 한국과학기술정보연구원 DB의 BIST에 나타난 국가별 연구논문 건수로 보면 <표 1> 미국이 80% 수준이다. 연도별로는 큰 진폭이 없으나, 95, 96, 97년에 많이 발표되는 경향을 보여주고 있다 <표 2>. 그러나 그 중에는 가압열수에 의한 처리와 관련된 보고서는 없었다.

〈표 1〉 국가별 연구보고 실적(BIST/KISTI)

국별	계	한국	일본	미국	영국
건수	27	3	1	20	3

〈표 2〉 연도별 연구논문발표 현황(BIST/KISTI)

연도별	계	2008	2002	2001	2000	1997	1996	1995	1994	1991
건수	27	2	1	-	3	6	4	8	2	1

V. 국내외 연구 및 기술 정보 동향

1. 연구 동향

폐기 바이오매스(생물폐기자원: biomass) 자원

〈표 3〉 특허출원 동향(KUPA/KISTI)

연도별 국가별	계	2002	2001	2000	1999	1998	1997	1996	1995	1994	1993 이전
한국	41	2	9	4	6	4	6	2	1	1	6
일본	7	1	1	1	3		1				
미국	5		1			1	2				1
불란서	3					2			1		
대만	1	1									
독일	4					1			1		2
계	61	4	11	5	9	8	9	2	3	1	9

2. 특허출원 동향

폐기물 바이오매스의 분해와 재활용에 대한 특허 동향을 한국과학기술정보연구원 DB의 KUPA를 통하여 검색해 본 바 총 61건이었으며 그 중에는 외국인이 출원한 것이 20건으로 30%를 점하고 있어 앞으로 바이오매스와 관련된 자원이용과 공해처리에 외국기술의 시장점유율이 높아질 것으로 보인다<표 3>. 그리고 본 기술내용과 관련된 가압열수에 의한 난분해성 고지(古紙)와 목재 및 농산폐기 섬유자원의 친환경적 분해 이용에 가압열수이용기술은 미국(USPA)에서도 출원이 없었으나, 일본(JEPA)에서만 2건을 검색할 수 있었다.

본 고에서 소개한 폐기자원(바이오매스)의 분해를 물과 열만으로 유용성분을 분리·회수 이용하는 기술은 본 고에 소개된 것이 세계최초의 기술

로 사료되며, 이는 우리가 앞으로 효과적으로 발전시켜 활용하여야 할 기술로 사료된다.

참고문헌

1. T. Sakaki, M. Shibata, T. Sumi, S. Yasuda : Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 41, No. 4, 661-665 (2002)
2. 坂木, 柴田, 三木, 廣末 : 特許 第3041380号 「水溶性オリゴ糖類及び単糖類の製造方法」
3. 坂木, 柴田, 三木 : 特許 第3128575号 「非水溶性多糖類の製造方法」
4. <http://www.aist.go.jp/aist/산업기술연구원/최신기술연구결과/바이오매스폐기물의 가용화법의 개발>
5. <http://kisti.re.kr/DB/BISTYKUPA/JEPA/USPA>

