

연료전지 발전을 위한 바이오가스정제

Biogas Purifying for Fuel cell Power Plant

이종규* · 전재호

Jong-Gyu Lee* · Jae-Ho Jun

포항산업과학연구원(RIST)

(2007년 4월 18일 논문 접수; 2007년 8월 13일 최종 수정논문 채택)

Abstract

Using the anaerobic digester gas as a fuel, fuel cells have the potential to provide significant environmental and economic benefits. A molten carbonate fuel cell power plant was installed in the municipal sewage works of Tancheon in Seoul. The fuel cell unit operates on anaerobic digester gas and provides power and heat for the sewage works. This is the first project of its kind in Korea. This article outlines the experiences of gas purification process with planning, installation and operation. The engineering and installation phase is described regarding to the special features of digester gas, for example impurities in gas composition. Such impurities would be harmful to fuel cells. Operational results from the field test with a gas purification process plant are presented in this paper.

Key words: Anaerobic Digester Gas (ADG), Hydrogen Sulfide, Siloxane, Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)

주제어: 바이오가스, 소화가스, 황화수소, 실록세인, 용융탄산염연료전지

1. 서 론

하수처리과정에서 발생하는 슬러지는 농축조로 보내어져 중력 침전되어 부피를 감소시키고 농도를 높인 후 밀폐된 탱크인 무산소분위기인 소화조에서 슬러지를 가온하여 교반하면 슬러지의 유기물이 분해된다. 혐기성분위기하에서 유기물을 분해할 때 혐기성 세균이나 미생물이 유기물중의 산소 및 아질산염, 질산염, 황산염등 황합물 중의 산소를 이용하여 부산물

로 메탄과 이산화탄소 및 황화수소가 발생한다(김남천 등, 2002).

바이오가스를 연료로 이용하여 발생하는 이산화탄소는 광합성 반응에 의해 생성된 바이오매스에서 발생된다는 점을 고려할 때 순 이산화탄소의 증가는 없는 카본 뉴트럴한 청정에너지이다(Gilzen 등, 2002). 즉, 바이오매스의 생장 기간 동안 이산화탄소는 유기물로 고정화되고 이를 연소시켜거나 분해시키면 이산화탄소가 방출되는 사이클이 반복되어 이산화탄소보다 강력한 지구온난화 물질인 메탄을 연소시켜 대기

*Corresponding author Tel: +82-54-279-6614, FAX: +82-54-279-6309, E-mail: jglee@rist.re.kr (Lee, J.G.)

중에 이산화탄소로 방출하게 된다.

메탄을 주성분으로 한 가연성가스인 바이오가스는 신재생에너지로 분류되어 있으며, 러시아에서 천연가스를 공급받고 있는 유럽은 향후 산업화가 진행중인 중국 및 인도등에서 천연가스의 수요증가에 대비하여 바이오가스로 천연가스의 일부를 대체하기 위한 연구개발이 이루어지고 있다(Landahl, 2003).

국내에서도 하수처리과정에서 발생하는 하수슬러지의 감량화, 무해화 및 발생가스 활용을 위하여 소화조에서 발생하는 소화가스를 연료로 한 가스엔진 열병합발전시스템이 도입되어 운영 중에 있다.

연료전지는 수소와 산소를 연속적으로 공급하면서 화학 반응시켜 직접 전기에너지를 추출하는 시스템으로 화석연료를 사용하는 기존 발전에 비하여 높은 발전효율을 가진 친환경적인 발전시스템이다.

연료전지중 용융탄산염 연료전지는 고온에서의 빠른 전기화학반응과 전극재료를 백금대신 저렴한 니켈 사용을 가능케 하여 경제성에서 유리할 뿐만 아니라, 니켈전극사용으로 백금전극에 피복물질로 작용하는 일산화탄소도 수성가스 전환반응을 통하여 연료로 이용한다.

또한 석탄가스, 천연가스, 바이오가스등 다양한 연료 선택성을 제공해준다(Masahiro, 2002, Dorninger, 2005, Lymberopoulos, 2005).

최근에는 바이오가스중 하수처리장에서 발생하는 소화가스중 불순물 정제시스템을 독자적으로 개발하여 소화가스를 연료전지의 연료로 적용한 연구가 보고되고 있다(Stahl, 2005, Krumbeck 등, 2006, Spiegel 등, 2003, Tsutomu 등, 2000).

메탄을 함유한 바이오가스를 연료전지의 연료로 공급하기 위해서는 가스중 함유되어 있는 불순물인 황화수소, 실록세인을 제거해야만 한다.

황화수소는 연료전지내 메탄을 수소로 분리하는 개질촉매 및 전극의 활성을 저해하게 되고, 대기환경 규제물질인 SOx을 발생하게 된다.

소화가스중 실록세인은 고온에서 공기중 산소와 반응하여 실리카(SiO_2)을 형성하게 되어 연료전지내 연료주입구, 개질촉매 및 전극표면에 부착하여 성능 및 수명저하를 초래하게 된다(Tower, 2003). 바이오가스중 함유된 실록세인 특성 및 제거연구는 미국과 독일을 중심으로 활발하게 이루어져 흡착제를 이용한

실록세인 제거공정이 미국의 Applied Filter Technolgy, 독일의 Siloxa Eng. AG에서 판매되고 있다.

하지만 국내에서 가스중 함유된 실록세인에 대한 연구보고는 거의 찾아볼 수가 없는 실정이다.

본 연구에서는 국내에서 처음으로 서울 탄천물재생센타에 250kW급 용융탄산염 연료전지의 연료로서 소화가스를 사용하고 있으며, 연료전지에 청정한 소화가스를 공급하는데 있어서 소화가스 정제공정을 최적화한 필드테스트 결과를 고찰하고자 한다.

2. 가스분석방법 및 가스정제원리

2.1. 소화가스 성분분석 방법

소화가스는 테트라 백(Tetra Bag)을 이용하여 샘플링 하였으며, 성분분석을 위하여 사용한 기기는 가스크로마토그래프로 Varian CP-3800을 이용하였다.

소화가스중 메탄과 이산화탄소분석은 TCD와 Molecular Sieve 5A 캐필러리칼럼을 사용하였으며 황화수소는 PFPD와 GS-GasPro 캐필러리 칼럼을, 실록세인은 FID와 CP-Sil 5CB Low Bleed MS 캐필러리 칼럼을 사용하였다.

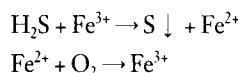
2.2. 가스정제원리

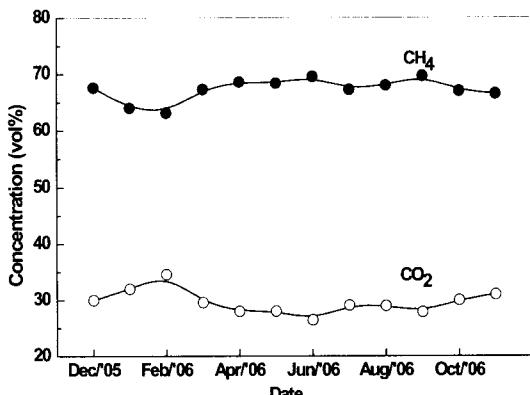
본 연구에서 소화가스중 황화수소를 제거하는 친환경적인 습식 탈황공정과 실록세인을 제거하는 흡착공정으로 구성되어 있다.

황화수소 제거용 탈황제는 MgO 담체에 산화철을 분산시켜 소성하여 만든 분말로서 물과 혼합한 슬러리상태로 탈황탑 상부에서 공급한다.

탈황제인 Fe/MgO 의 Fe^{3+} 가 Fe^{2+} 로 산화되면서 황화수소는 단체 황을 형성하여 하부로 침전하게 되고, 황화수소에 의하여 산화된 Fe^{2+} 는 산화제인 과산화수소에 의하여 Fe^{3+} 로 재생하게 된다(Jung 등, 2003).

탈황제와 H_2S 와의 반응은 Redox 반응으로 다음과 같다.



Fig. 1. CH₄ and CO₂ content in ADG.

탈황공정을 거쳐 황화수소를 제거한 소화가스는 활성탄 흡착탑에서 실록세인을 제거하게 된다.

가스 중 실록세인 제거방법으로는 흡수, 응축 및 흡착법이 있지만, 탄소계 흡착제를 이용한 흡착법이 초기투자비용, 유지관리 및 제거성능면에서 우수하다고 보고하고 있다(Hagmann 등, 2001).

소화가스 중 실록세인 제거용으로 사용된 활성탄은 조립활성탄이며, 비표면적은 1025m²/g이며, 기공이 micropore로 이루어진 활성탄을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

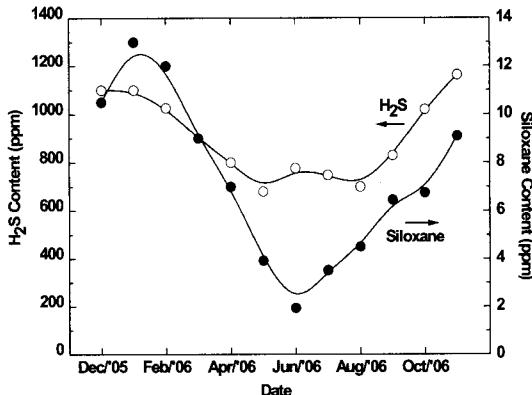
3.1. 소화가스 구성성분

하수슬러지가 혐기성소화조에서 소화반응에 의하여 발생하는 주요성분으로는 Fig. 1에서 보는 바와 메탄과 이산화탄소이고, 메탄이 63-70vol%, 이산화탄소는 27-35vol%를 함유하고 있다.

Fig. 1은 1년 동안 소화가스 중 메탄과 이산화탄소의 함량변화를 보여주고 있으며, 메탄과 이산화탄소의 함량이 소화조의 온도에 영향을 미치는 계절변화에 대하여 크게 변하지 않고 일정함을 나타내고 있다.

소화가스 중 메탄함량변화는 용용탄산염 연료전지의 성능 및 운전특성에 큰 영향을 미치므로 소화가스를 연료전지 연료로 공급하기 위해서는 매탄함량변화가 거의 일정하게 유지하여야 한다.

Berger et al.에 의하면 연료전지에 공급되는 연료중 메탄농도가 변하게 되면 스택내 개질기의 반응열과 전극내 전기화학반응간에 열수지의 제어가 어려워져

Fig. 2. H₂S and siloxane content in ADG.

전극의 수명이 짧아진다고 한다(Berger 등, 1996).

소화가스중 불순물인 황화수소와 실록세인 함량은 Fig. 2에서 보여주고 있으며, 황화수소는 700-1200 ppm의 커다란 농도변화를, 실록세인은 2-13ppm의 농도로 변화하고 있다.

소화가스중 황화수소 및 실록세인 함량이 하절기에 비하여 동절기에 높은 값을 보여주고 있는데, 이는 하절기에는 장마철과 같은 우기로 인하여 하수처리과정에서 발생하는 하수슬러지에 함유된 sulfate와 같은 황화합물 및 실록세인함량이 낮아지기 때문으로 여겨진다.

3.2. 소화가스 정제공정

탄천물재생센타에서 발생하는 소화가스를 대상으로 가스유량을 100Nm³/hr로 한 소화가스 정제공정을 Fig. 3에서 보는 바와 같이 설치하여 운전하였다.

Fig. 3(a)은 소화가스 중 황화수소 및 실록세인을 제거하기 위하여 처음에 설계 및 설치한 가스정제 공정도이고, Fig. 3(b)는 탈황탑과 흡착탑으로 설계한 소화가스 정제공정을 3개월 운전하고 나서 탈황탑에 공급되는 탈황제의 효율증대 및 운영비절감을 위하여 PSU(Pre-Scrubber Unit)을 추가 설치한 가스정제 공정도이다.

3500ppm의 탈황제를 공급하는 탈황탑에서 황화수소를 제거한 탈황제는 탈황탑 하부로 배출되지만, 배출수 유량의 50%를 random packing으로 채워진 PSU로 재공급되어 탈황제를 재사용하였다.

탈황제에 첨착한 Fe는 가스 중 황화수소와 반응하게 되지만, 담체인 MgO는 기공을 가지고 있어 흡착

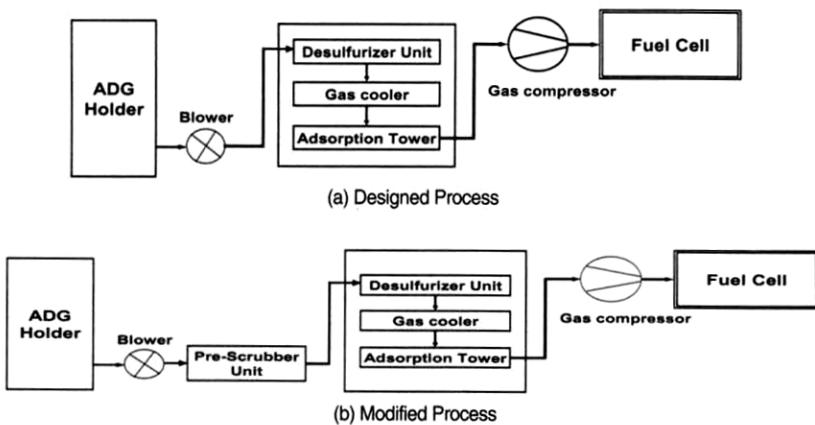


Fig. 3. Biogas Purification Process.

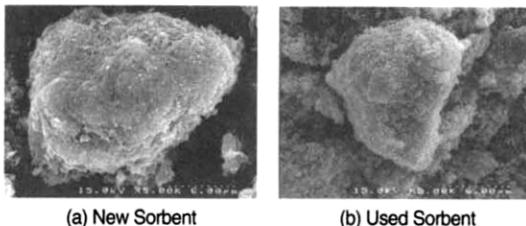


Fig. 4. Surface of Sorbent by SEM.

제 역할도 동시에 가지고 있다.

Fig. 4은 탈황탑에 공급되는 탈황제 및 탈황반응 후 탈황탑 하부로 배출되는 탈황제의 표면을 보여주고 있으며, 사용 후 탈황제 표면에는 여러 성분들이 부착한 솜털 같은 모양을 찾아볼 수 있다.

혐기성 소화반응에 의해 발생하는 바이오가스는 주요성분인 메탄, 이산화탄소이외에도 황화수소, 실록세인 및 미량의 기타성분들을 함유하고 있는 것으로 보고하고 있다.

Fig. 5은 탈황제 표면에 부착된 부착물을 SEM/EDX로 분석한 결과이다. 탈황제를 구성하는 Mg, Oxygen와 Fe 이외에도 Si, S피크를 보여주고 있다.

그러므로 소화가스에는 금속성분인 Si을 함유하고 있음을 알 수 있다. 또한 탈황반응을 거친 탈황제를 공기분위기에서 200°C로 열처리 한 결과, 비표면적 인 3배 정도 증가하였다.

이는 탈황제에 부착한 유기물이 열처리과정에 의해 탄화되어 기공을 형성함으로서 비표면적이 증가한 것으로 판단되어, 소화가스중에는 유기물이 함유되어 있는 것으로 추측된다.

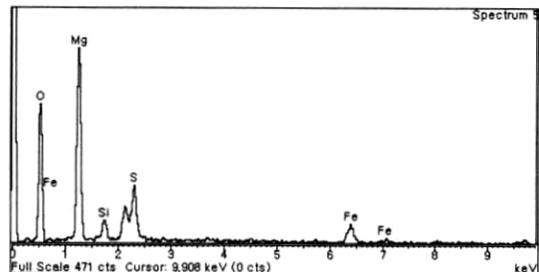


Fig. 5. Components attached on the sorbent.

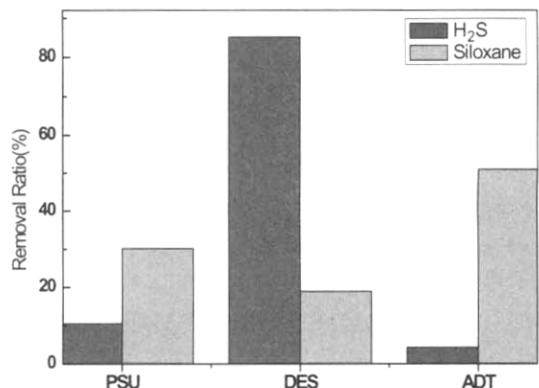


Fig. 6. Removal ratio of unit process. PSU; Pre-Scrubber Unit, DES; Desulfurizer, ADT; Adsorption Tower.

Fig. 6에서는 소화가스정제의 단위공정별 제거효율을 보여주고 있다.

탈황탑에서 배출되는 탈황제를 재사용하는 PSU에서는 황화수소는 10%, 실록세인은 30%를 제거하고 있으며 탈황탑은 황화수소를 85%, 실록세인은 19%

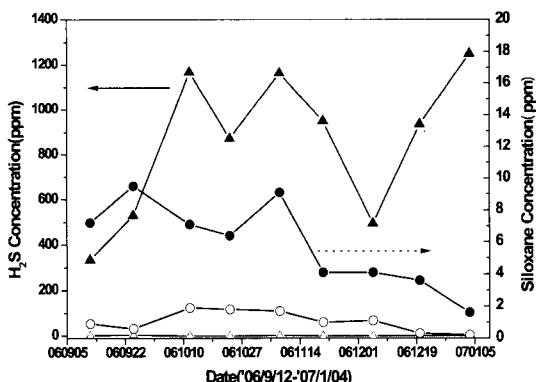


Fig. 7. H₂S and Siloxane content (Closed: Raw ADG, Open: Clean ADG).

를 제거하고 있고, 흡착탑에서는 황화수소를 4%, 실록세인을 50%를 제거하고 있다. 초기에 소화가스 정제공정에서 단위공정의 기능을 탈황탑은 황화수소를, 흡착탑은 실록세인을 제거하도록 설계하였지만, 탈황제의 이용율을 증대하고 운영비 절감을 위하여 PSU를 설치 및 운전한 결과, PSU에서도 황화수소 및 실록세인을 제거하게 되었다. 그러므로 탈황탑 및 흡착탑에 유입되는 황화수소 및 실록세인 함량이 낮아짐에 따라 탈황제 공급량 및 흡착제 교체주기를 증가시킬 수 있었다. 즉, 탈황제 공급량과 흡착제 교체주기를 설계치 대비 20~30% 정도 감소 및 증대시킬 수가 있었다.

Fig. 7은 소화가스정제공정에 유입되는 소화가스와 정제한 청정소화가스중 황화수소 및 실록세인 함량을 보여주고 있다. 소화가스 정제공정에 유입되는 가스중 황화수소 및 실록세인 농도가 변하고 있지만, 소화가스 정제공정 최적화를 통하여 청정소화가스를 연료전지에 연료로 공급할 수가 있었다.

Fig. 8은 소화가스 정제공정 전경사진을 보여주고 있다.

청정한 소화가스를 사용하는 연료전지는 전기와 온수를 생산하고 있으며, 발생되는 전기인 200~220kWh은 하수처리장에 공급되고 있으며, 60~70의 온수는 소화조 가온용으로 공급하고 있다. 또한, 연료전지를 4000시간 운전 후 배가스에는 CO, NOx, SO₂가 1ppm이하로 함유하고 있다.



Fig. 8. Photography of Gas Purification Process.

4. 결 론

소화가스를 연료로 한 연료전지 발전에 있어서 소화가스 정제공정 최적화를 통하여 다음과 같은 결론을 얻게 되었다.

- 1) 연료전지의 연료성분인 메탄은 소화가스에 65% 정도 함유하고 있으며, 황화수소와 실록세인은 각각 700~1200ppm, 2~13ppm을 함유하고 있다.
- 2) 소화가스 정제공정중 탈황탑 전단에 탈황제를 재사용하는 PSU를 설치함으로서 탈황제 이용율을 최적화할 수 있었다.
- 3) PSU 설치로 인하여 탈황제 공급량과 흡착제 교체주기를 20~30% 정도 감소 및 증대시킬 수가 있었다.
- 4) 연료전지발전에서 전기는 200~220kWh의 전기를, 60~70°C의 온수를 생산하도록 청정마이오가스를 공급하였다.

후 기

본 연구사업은 산업자원부의 지원 하에 수행되고 있는 "250kw급 MCFC 실증연구를 통한 기반기술구축"의 아낌없는 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. 김남천, 유기영, 안중우, 김영준, 허관, 정연구, 배재근, (2002) 협기성 소화공정에 의한 바이오가스화의 기술원리 및 응용, *폐기물자원화*, **10**(1), pp. 7-23.
2. H.J. Gilzen (2002) Anaerobic digestion for sustainable development; a natural approach, *Wat. Sci. Tech.*, **45**(10), pp. 321-328.
3. G. Landahl (2003) *Biogas as Vehicle Fuel*, Trendstter Report No. 2003: 3.
4. W. Masahiro (2002) The implementation of MCFC power generation stations utilizing gasified coal as fuel, 電力技術研究所 技術開発ニュース, **95**, pp. 21-22.
5. K.Dorninger (2005) Natural- and biogas: basic energy source for stationary fuel cells, 3rd BFC NET Workshop, Austria.
6. N.Lymeropoulos (2005) Fuel cells and their application in bio-energy, EESD Contact No. NNE5-PTA-2002-003/1, February.
7. K. Stahl (2005) 5 years operation of a PCS2C fuel cell on Anaerobic digester gas, 2005 Fuel Cell Seminar, Palm Springs.
8. M. Krumbeck, T. Klinge, B.D ding, (2006) First European fuel cell installation aith anaerobic digester gas in a molten carbonate fuel cell, *J. Power Sources*, **157**, pp. 902-905.
9. R.J. Spiegel, J.L. Preston (2003) Technical assessment of fuel cell operation on anaerobic digester gas at the Yonkers, NY, wastewater treatment plant, *Waste Management*, **23**, pp. 709-717.
10. S. Tsutomu, K. Nobuyuki, O. Masahiro (2000) Fuel cell power plant running on Anaerobic digester gas, 東芝レビューアー, **55**(6), pp. 15-19.
11. P. Tower (2003) New Technology for removal of siloxanes in digester gas results in lower maintenance costs and air quality benefits in power generation equipment, WEFTEC⁰³ 78th Annual Technical Exhibition and Conference, October, pp. 2-9.
12. K.D. Jung, O.S. Joo, S.H.Cho, S.H. Han (2003) Catalytic wet oxidation of H₂S to sulfur on Fe/MgO catalyst, *Applied Catalysis A*, **240**(1-2), pp.235-241.
13. M. Hagmann, E. Hesse, P. Hentschel, T. Bauer (2001) Purification of Biogas-Removal of volatile silicones, in Proceedings Sardinia 2001, 8th International Waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, Italy, pp. 641-644.
14. R.J. Berger, E.B.M. Doesburge, J.G. van Ommen, J.R.H. Ross (1996) Ni catalysts for internal reforming in molten carbonate fuel cells, *Applied Catalysis A*, **143**(2), pp. 343-365.