

## 연료전지 연료가스인 하수처리장 소화가스정제

이종규<sup>†</sup>, 전재호<sup>\*\*</sup>, 박규호<sup>\*\*\*</sup>, 최두성<sup>\*\*\*\*</sup>, 박재영<sup>\*\*\*\*</sup>

\*포항산업과학연구원 환경에너지연구센터, \*\*포항산업과학연구원 연료전지연구단,  
\*\*\*포철산기 연료전지 사업팀, \*\*\*\*포스코파워 연료전지부문

## Anaerobic Digester Gas Purification for the Fuel Gas of the Fuel Cell

JongGyu Lee<sup>†</sup>, JaeHo Jun<sup>\*\*</sup>, KyuHo Park<sup>\*\*\*</sup>, DooSung Choi<sup>\*\*\*\*</sup>, JaeYoung Park<sup>\*\*\*\*</sup>

\**Environmental & Energy Research Center, Research Institute Science & Technology,  
San 32 Hyoja-dong Nam-gu Pohang-si Gyeongbuk 790-600, Korea*

\*\**Fuel Cell Research Center, Research Institute Science & Technology,  
San 32 Hyoja-dong Nam-gu Pohang-si Gyeongbuk 790-600, Korea*

\*\*\**POSMEC, Jangheung-dong Nam-gu, Pohang-si Gyeongbuk 790-714, Korea*

\*\*\*\**POSCOPOWER, 824-22 Dacom Bldg Yeoksam-dong Gangnam-gu Seoul 135-987, Korea*

### ABSTRACT

The Tancheon wastewater treatment plant(WWTP) in Seoul using anaerobic digestion to reduce the outlet sludge produces anaerobic digester gas which contains 65% CH<sub>4</sub> and 35% CO<sub>2</sub>. The gas purification equipment was installed and operated to use Anaerobic Digester Gas(ADG) as a fuel for molten carbonate fuel cell(MCFC). The processes consist of the desulfurizer and the adsorption tower to remove H<sub>2</sub>S and siloxane in the gas. The gas purification equipment removed virtually over 95% of H<sub>2</sub>S and over 99% of siloxane. Results has demonstrated that the fuel cell can produce electrical output and hot water with negligible air emissions of CO, NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub>. The site provides the first opportunity in Korea for demonstrating Molten carbonate fuel cell(MCFC) which the digester gas was applied to the fuel gas.

**KEY WORDS** : biogas(바이오가스), anaerobic digester gas(혐기성소화가스), molten carbonate fuel cell(용융탄산염 연료전지), hydrogen sulfide(황화수소), siloxane(실록세인), gas purification(가스정제)

### 1. 서 론

연료전지는 수소와 산소의 전기화학반응에 의

해 생성되는 화학에너지를 직접 전기에너지로 변  
환시키는 발전장치로서, 기존 열기관들과는 달리  
열역학적인 제한을 받지 않기 때문에 발전효율이  
30%인 기존의 발전장치보다 효율이 높고, 무공해  
및 무소음으로 친환경적인 발전장치로 알려져 있다.

<sup>†</sup> Corresponding author : jglee@rist.re.kr

연료전지는 전해질의 작동온도에 따라 저온형 연료전지와 고온형 연료전지로 구분되고, 고온형 연료전지중에서 제2세대 연료전지로 불리는 용융탄산염연료전지(MCFC)는 다른 연료전지와 함께 높은 발전효율, 높은 환경친화성, 모듈화특성 및 작은 설치공간을 대표되는 장점을 공유하는 동시에 650℃의 고온에서 운전되기 때문에 저온형 연료전지에서 기대할 수 없는 추가적인 장점을 가지고 있다<sup>1)</sup>. 연료전지의 연구개발이 활발하게 진행되면서 연료전지에 공급되는 연료가스의 다양화를 위하여 LNG뿐만 아니라 메탄을 주성분으로 한 바이오가스를 연료로 이용한 연료전지 발전이 활발하게 이루어지고 있다.

하수처리과정에서 발생하는 슬러지는 엄격한 하수처리기준으로 인하여 불가피하게 슬러지량도 증가하고 있으며, 이의 처리는 런던협약 '96의정서에 의하여 환경적으로 건전한 전략이 요구되고 있다.

우리나라의 하수처리장 슬러지 처리계통은 대부분 농축조→소화조→슬러지→탈수기로 구성되어 있으며, 소화조에 투입되는 슬러지는 혐기성 미생물에 의한 소화반응에 의해 메탄을 주성분으로 한 소화가스(ADG)를 발생하게 된다.

하수처리장의 하수처리공정인 생물학적 처리시스템은 호기성과 혐기성으로 대별된다. 호기성처리는 폐수내의 용존산소를 전자수용체로 이용하는 호기성 미생물에 의해 수행되지만, 혐기성처리는 용존산소나 질산염이온 같은 여타 전자수용체를 이용하지 못하고 유기분자내의 탄소를 전자수용체로 이용하는 혐기성 미생물에 의해 수행된다. 따라서 혐기성 폐수처리시스템은 포기(aeration)가 필요 없으므로 운전비를 줄일 수 있고, 호기성처리에 비해 슬러지 처리비용이 작을 뿐만 아니라, 대체에너지인 메탄가스를 회수할 수 있어 경제적인 측면에서 매력을 갖는 시스템이라고 할 수가 있다<sup>2)</sup>.

혐기성소화는 예전부터 확립 및 발전되어 오고 있는 전통적인 기술로서, 비교적 기온이 온난한 지역에서 액상 및 반고상 폐기물 처리에 이용되었으며, 대부분의 공정에서 고형물함량이 10%이내인 것에 적용되고 있으며, 최근의 기술발전에 의하여

고형물의 25%전후인 고형폐기물에도 적용이 시도되고 있다. 혐기성소화는 활성슬러지공법이 보급되면서 적극적으로 사용되지는 않았으나, 1970년 중반 석유오일쇼크 이후에 회수가스(CH<sub>4</sub>; 60-70%, CO<sub>2</sub>; 30-40%)를 연료로 이용하는 것이 가능하고, 지구온난화가스의 주범인 화석연료인 석유의 대체에너지수단으로서 분뇨와 하수슬러지 뿐만아닌 도시쓰레기와 같은 많은 유기성폐기물로부터 에너지를 회수하는 목적으로 연구가 진행되고 있다. 이와 같이 메탄발효인 혐기성소화의 주된 목적은 폐수 혹은 폐기물처리와 동시에 메탄이라는 에너지를 회수하기 위하여 적용되고 있다.

본 연구에서는 서울 탄천 물재생센터에서 발생하는 소화가스(ADG)를 미국 FuelCell Energy사의 250 kW급 DFC300A인 용융탄산염 연료전지(MCFC)의 연료로 공급하기 위한 연료가스 정제공정을 개발하였으며, 소화가스를 연료로 한 용융탄산염 연료전지의 특성을 고찰하였다.

## 2. 하수처리장 소화가스 특성

Fig. 1은 서울 탄천 물재생센터의 2005년 1년 동안 소화가스(ADG)발생량을 보여주고 있다. 1년 중 2-3월이 최고의 가스발생량을 보여주고 있으며, 그 후 지속적으로 떨어지다가 9월 경에 가장 낮은 가스발생량을 보이고, 다시 증가하는 경향을

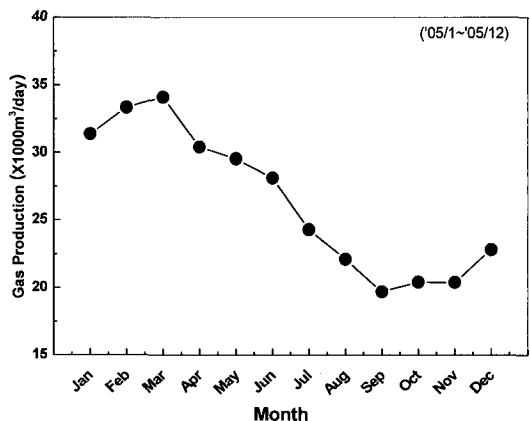


Fig. 1 Gas Production of ADG in Tanchon WWTP

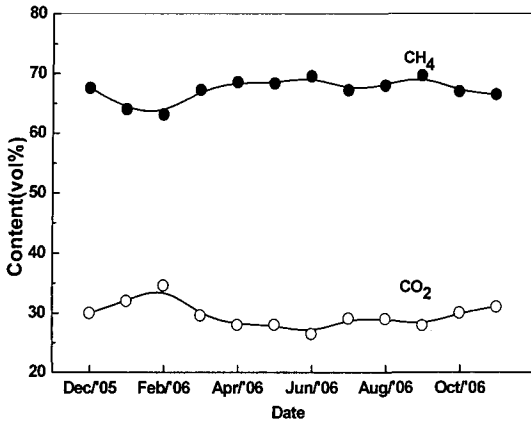


Fig. 2 Trend of CH<sub>4</sub> & CO<sub>2</sub> Content in ADG

보여주고 있다. 이는 소화조에 투입되는 슬러지중 유기성 고형물농도의 차이에 의한 것으로 여겨진다. 보고된 자료에 의하면 유기물 종류에 따라 가스 발생량에 차이가 있어서 유기물 kg당 400-600 리터이고, 유기성 폐기물 1톤당 100-120 m<sup>3</sup>의 가스가 발생한다<sup>3)</sup>.

Fig. 2는 소화가스(ADG)의 주요성분인 메탄과 이산화탄소의 함량변화를 보여주고 있다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 가스발생량이 최고점과 최소점을 보이고 있으면서 매월 변동하고 있지만, 소화가스의 주요성분인 메탄과 이산화탄소의 함량은 거의 일정한 수준을 보여주고 있다. 하지만, 연료전지 연료가스인 소화가스(ADG)중 메탄함량이 변하게 되면 연료전지 메탄개질공정에서 S/C비율을 적절하게 조절하기 어려워 발생전력이 낮아지게 되고, 촉매로 구성된 메탄개질공정에 카본침적으로 인해 메탄의 수소전환을 저해하게 된다. 또한, 연료전지 스택의 에너지 발란스에 영향을 미치게 되어 연료전지 운전을 어렵게 하게 된다<sup>4)</sup>.

Fig. 3에서 소화가스 중 황화수소는 700-1200 ppm의 커다란 농도변화를, 실록세인은 2-13 ppm의 농도변화를 보여주고 있다. 황화수소는 연료전지 전극과 개질촉매의 활성을 저해하여 메탄의 수소로의 개질반응을 떨어뜨리게 되고, 실록세인은 메탄개질공정을 구성하는 촉매 및 연료전지 전극

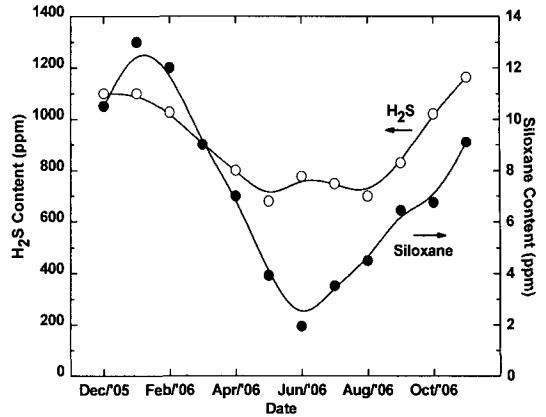


Fig. 3 Trend of H<sub>2</sub>S & Siloxane Content in ADG

표면에 실리카를 형성하게 되어 연료전지수명에 영향을 미치는 것으로 보고하고 있다<sup>5-7)</sup>.

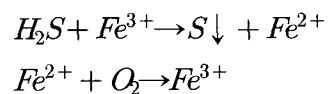
소화가스 및 매립가스와 같은 바이오가스 중 함유된 실록세인 특성 및 제거연구는 미국과 독일을 중심으로 활발하게 이루어져 실록세인 제거공정이 상업화되고 있지만<sup>8-9)</sup>, 국내에서 바이오가스에 실록세인이 함유되어 있다는 연구결과를 찾아볼 수가 없었다.

### 3. 소화가스(ADG) 정제공정

#### 3.1 황화수소 제거원리

소화가스 중 황화수소를 제거하기 위한 탈황제는 MgO담체에 산화철을 분산시켜 소성하여 만든 분말로서 입경은 평균 20-30 μm이고, 물과 혼합한 슬러리상태로 탈황탑에 공급한다.

황화수소는 탈황제인 Fe/MgO와 접촉하게 되어 Fe<sup>3+</sup>가 Fe<sup>2+</sup>로 산화되면서 황화수소가 단체 황으로 전환되고, 황화수소에 의하여 산화된 Fe<sup>2+</sup>는 산화제인 과산화수소에 의하여 Fe<sup>3+</sup>로 재생하게 된다<sup>10)</sup>. 즉, 탈황제와 황화수소와의 반응은 Redox반응으로 다음과 같다.



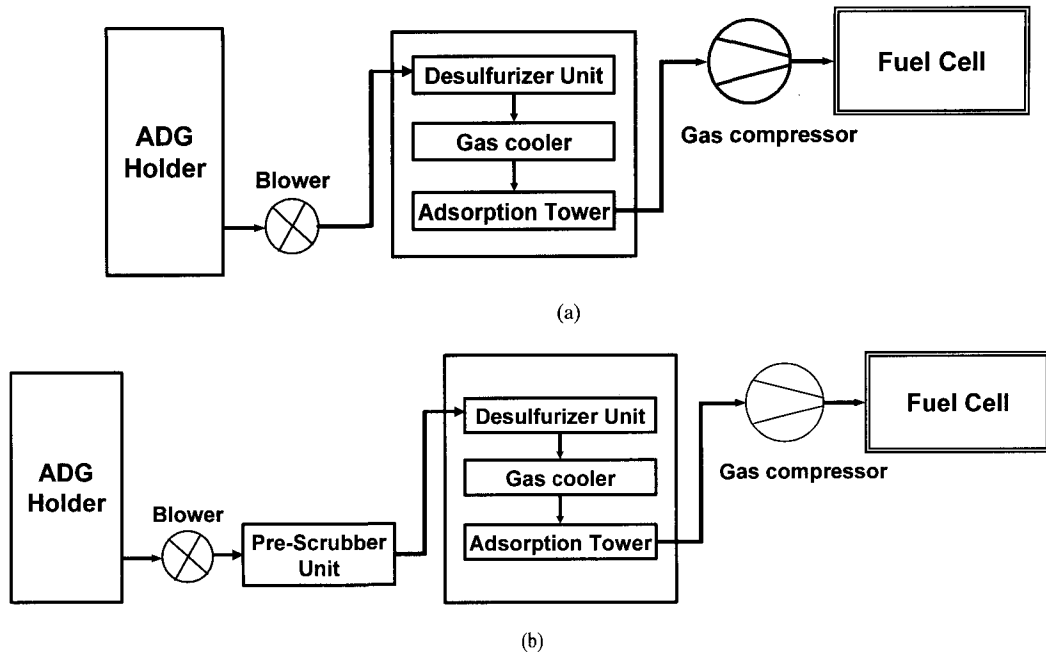


Fig. 4 Biogas Purification Process  
a) Designed Process b) Modified Process

### 3.2. 실록세인 제거원리

실록세인(Siloxane)은 실리콘과 산소 및 메틸기의 체인으로 된 유기화합물로서이다. 실록세인의 전형적인 제거방법은 흡수, 응축 및 흡착법등이 있다. 보고된 자료에 의하면<sup>11)</sup>, 실록세인 제거방법 중 흡착법이 초기투자비용, 유지보수비용 및 제거 효율이 뛰어나 상업화되고 있다.

그러므로 본 연구에서는 탈황탑에서 황화수소를 제거한 후 가스 중 실록세인은 활성탄을 충전한 활성탄 흡착탑에서 제거하였다. 비표면적은 1025 m<sup>2</sup>/g이고, micropore로 구성된 조립활성탄을 사용하였다.

### 3.3 소화가스 정제공정도

Fig. 4은 서울 탄천물재생센터에 설치 및 운전한 100 Nm<sup>3</sup>/hr급 소화가스 정제공정을 보여주고 있다. Fig. 4 (a)은 소화가스 중 황화수소 및 실록세인을 제거하기 위하여 처음에 설계 및 설치한 가스정제 공정도이고, Fig. 4 (b)는 탈황탑과 흡착

탑으로 설계한 소화가스 정제공정을 3개월 운전하고 나서 탈황탑에 공급되는 탈황제의 효율증대 및 운영비절감을 위하여 PSU(Pre-Scrubber Unit)를 추가 설치한 가스정제 공정도이다. 탈황탑에서 황화수소를 제거한 탈황제는 탈황탑 하부로 배출되지만, 일부가 PSU로 재공급되어 탈황제를 재사용하였다.

Fig. 5는 소화가스 정제공정 전경사진을 보여주고 있다.

### 3.4 필드테스트 결과

소화가스 정제공정에서 단위공정의 기능을 탈황탑은 황화수소를, 흡착탑은 실록세인을 제거하도록 설계하였지만, 탈황제의 이용을 증대 및 운영비 절감을 위하여 PSU를 추가로 설치하였다.

Fig. 6은 소화가스정제의 단위공정별 제거효율을 보여주고 있다. 탈황탑에서 배출되는 탈황제를 재사용하는 PSU에서 황화수소는 10%, 실록세인은 30%를 제거하고 있으며 탈황탑은 황화수소를

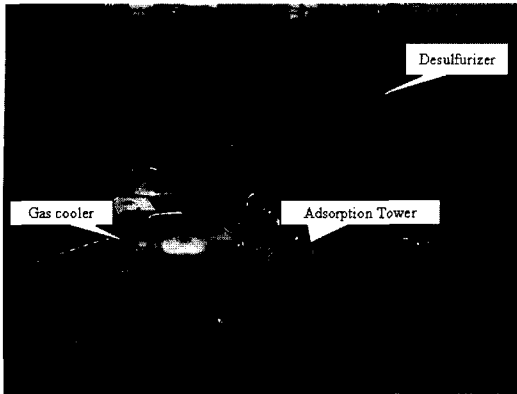


Fig. 5 Photography of Gas Purification Process

85%, 실록세인은 19%를 제거하고 있고, 흡착탑에서는 황화수소를 4%, 실록세인 50%를 제거하고 있다. 탈황탑의 주된 기능인 황화수소 제거 이외에도 실록세인이 제거되는 것은 기공을 가지고 있는 탈황제의 담체인 MgO에 기인한 것으로 여겨진다. 탈황탑 하부에서 배출되는 탈황제를 재사용하는 PSU에서 황화수소 및 실록세인을 제거함으로써, 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.

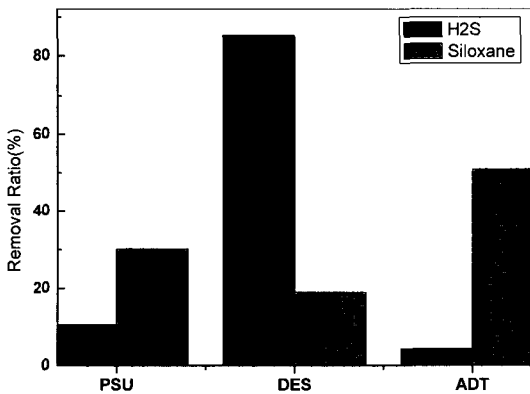


Fig. 6 Removal ratio of unit process  
PSU; Pre-Scrubber Unit, DES; Desulfurizer  
ADT; Adsorption Tower

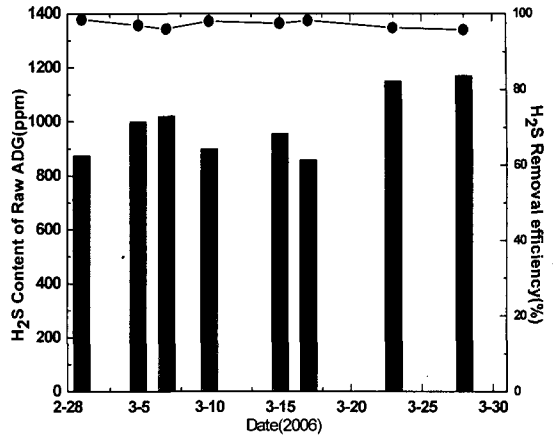


Fig. 7 H2S content and Removal efficiency

Fig. 7과 8은 소화가스 정제공정의 황화수소 및 실록세인 유입농도 및 정제효율을 보여주고 있다. 가스정제공정에 유입되는 소화가스 중 황화수소 농도는 800-1200 ppm을, 정제효율은 95% 이상을 보여주고 있다. 또한, 실록세인 농도는 10-25 ppm을, 정제효율은 99% 이상을 보여주고 있다.

Fig. 9는 소화가스 정제공정에 유입되는 소화가스 와 정제한 청정 소화가스 중 황화수소 및 실록세인 함량을 보여주고 있다. 소화가스 정제공정에 유입되는 가스 중 황화수소 및 실록세인 농도가 변하고 있지만, 소화가스 정제공정 최적화를 통하

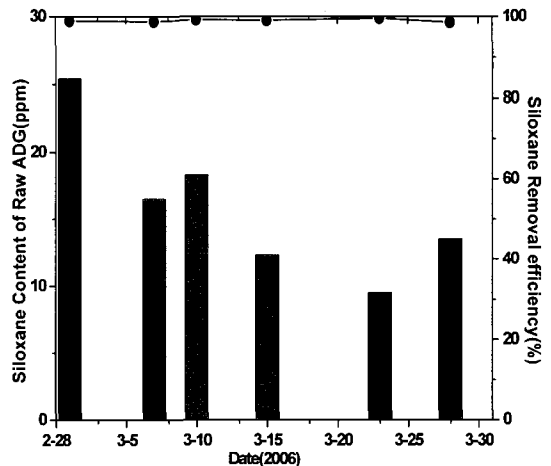


Fig. 8 Siloxane content and removal efficiency

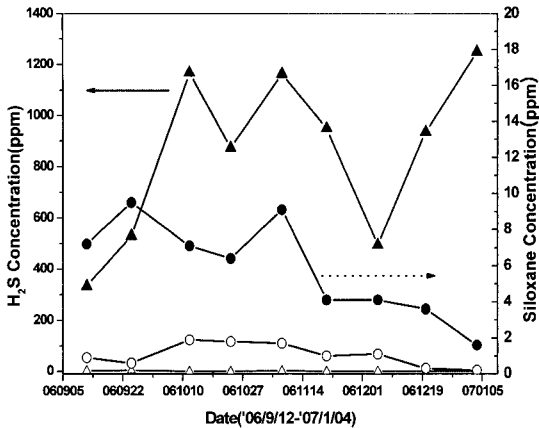


Fig. 9 H<sub>2</sub>S and Siloxane content (Closed; Raw ADG, Open; Clean ADG)

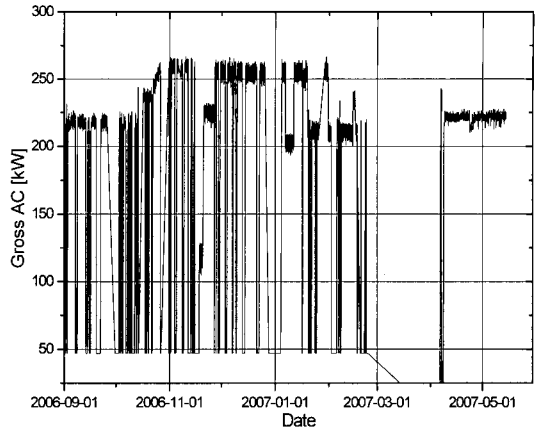


Fig.10 Operational results of MCFC on ADG

여 청정 소화가스를 연료전지에 연료로 공급할 수가 있었다.

#### 4. 연료전지 운영현황

Fig. 10은 소화가스를 연료로 한 연료전지의 운전결과를 보여주고 있다. 연료전지 발생전력의 많은 피크를 보여주고 있는데, 이는 소화가스 정제과정 및 가스컴프레샤로 구성된 연료공급시스템의 비정상적인 운전과 소화가스 연료에 대한 연료전지의 운전 미숙으로 여겨진다.

즉, 연료공급시스템의 비정상적인 운전이 70~80%를, 소화가스 연료를 사용하는 연료전지 운전미숙이 나머지를 차지한다. '07년 3월은 연료공급시스템인 가스컴프레샤의 비정상적인 운전에 기인한 것이다. 6개월간 연료공급시스템 및 연료전지의 최적화를 달성한 후 '07년 4월경부터 연료전지가 균일하게 전력을 생산하고 있음을 보이고 있다.

연료전지에서 생산되는 전력은 하수처리장에 공급되고 있으며, Fig. 10에서 보는 바와 같이 200~220 kW이다. 또한, 연료전지를 3000시간 운전 후 연료전지 배가스 분석결과, CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>가 1 ppm이하이며, 배열을 회수하여 생산되는 온수(= 75°C)는 소화조 가온용으로 공급되고 있다.

#### 5. 결 론

- 1) 평균 65%정도 메탄을 함유한 소화가스를 연료전지 연료로 사용하기 위해 소화가스 중 불순물인 황화수소와 실록세인은 각각 700~1200 ppm, 2~13 ppm이 함유되어 있다.
- 2) 소화가스 정제공정은 95%이상의 황화수소 정제율과 99%이상의 실록세인 정제효율을 보이면서 연료전지에 청정한 소화가스를 공급할 수가 있었다.
- 3) 소화가스를 연료로 한 연료전지를 3000시간 운전한 후 연료전지의 배가스 중에는 CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>가 1 ppm이하로 함유되어 있다.
- 4) 국내에서 처음으로 바이오가스인 소화가스를 연료로 한 용융탄산염 연료전지(MCFC)를 설치하여 200~220 kWh의 전력을 생산하고 있으며, 배열을 회수하여 60~70°C의 온수를 만들어 소화조 가온용으로 공급되고 있다.
- 5) 화석연료인 LNG를 연료로 한 연료전지는 연료가격이 연료전지 확대보급에 장애요인으로 작용할 것으로 여겨지지만, 재생에너지인 바이오가스는 연료공급시스템의 기술 확보를 통하여 연료전지의 상업화를 촉진하게 될 것이다.

#### 후 기

본 연구사업은 산업자원부의 지원 하에 수행되고 있는 "250 kw급 MCFC 실증연구를 통한 기반 기술구축"의 일부분으로, 이에 대한 아낌없는 지원에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- 1) 이충곤, 안교상, 박성연, 서혜경, 임희천, "용융탄산염 연료전지의 스택구조와 온도특성" 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 15, No. 1, 2004, pp. 54-61.
- 2) 김동민, "혐기성 소화-2상분리에 관하여" 한국폐기물학회지, Vol. 2, 1985, pp. 45-57.
- 3) 김남천, 유기영, 안중우, 김영준, 허관, 정연구, 배재근, "혐기성 소화공정에 의한 바이오 가스화의 기술원리 및 응용", J. of KOWREC, Vol. 10, No. 1, 2002, pp. 7-23.
- 4) S. Freni and G. Maggio, "Energy balance of different internal reforming MCFC configurations", International Journal of Energy Research, Vol. 21, No. 3, 1998, pp. 253-264.
- 5) R. Dewil, L. Appels and J. Baeyens, "Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes" Energy Conversion and Management, Vol. 47, 2006, pp. 1711-1722.
- 6) T. M. McCarthy, "Nutzung von Biogas:Probleme und LÖsungen für Spurenbestandteile" Wasser · Abwasser, vol. 139, No. 4, 1998, pp. 204-207.
- 7) 山田昭捷, 竹尾義久, "シロキサンに着目下し脱硝・脱臭 觸媒の劣化" 下水道協會誌, Vol. 32, No. 389, 1995, pp. 76-87.
- 8) Siloxa Engineering AG Homepage, [www.siloxa.de](http://www.siloxa.de)
- 9) Applied Filter Technology Homepage, [www.appliedfiltertechnology.com](http://www.appliedfiltertechnology.com).
- 10) K. D. Jung, O. S. Joo, S. H. Cho and S. H. Han, "Catalytic wet oxidation of H<sub>2</sub>S to sulfur on Fe/MgO catalyst" Applied Catalysis A, Vol. 240, 2003, pp. 235-241.
- 11) M. Hagmann, E. Hesse, P. Hentschel and T. Bauer, "Purification of Biogas-Removal of volatile silicones" Proceedings Sardinia 2001, 8th International Waste Management and Landfill Symposium, pp. 641-644.