

연료전지에의 적용을 위한 혐기성 소화가스의 정제, 고질화 및 메탄개질 기술

배민수¹ · 이종연² · 이종규^{3†}

¹인천환경공단, ²한국환경공단, ³(재)포항산업과학연구원

Process Technologies of Reforming, Upgrading and Purification of Anaerobic Digestion Gas for Fuel Cells

MINSOO BAE¹, JONGYEON LEE², JONGGYU LEE^{3†}

¹R&D Team, Environmental Corporation of Incheon 484 Neungheodaero, Yeonsu-gu, Incheon, Korea

²Dept. of Environmental Energy, Korea Environment Corporation 42 Hwangyeong-ro, Seo-gu, Incheon, Korea

³Energy Research Group, Research Institute of Industrial Science and Technology, 67, Cheongam-ro,
Nam-gu, Pohang-si, Gyeongsangbuk-do, Korea

Abstract >> Biogas is a renewable fuel from anaerobic digestion of organic matters such as sewage sludge, manure and food waste. Raw biogas consists mainly of methane, carbon dioxide, hydrogen sulfide, and water. Biogas may also contain other impurities such as siloxanes, halogenated hydrocarbons, aromatic hydrocarbons. Efficient power technologies such as fuel cell demand ultra-low concentration of contaminants in the biogas feed, imposing stringent requirements on fuel purification technology. Biogas is upgraded from pressure swing adsorption after biogas purification process which consists of water, H₂S and siloxane removal. A polymer electrolyte membrane fuel cell power plant is designed to operate on reformat produced from upgraded biogas by steam reformer.

Key words : 혐기성 소화가스(Anaerobic digestion gas), 정제(Purification), 고질화(Upgrading), 메탄개질(Methane Reforming), 연료전지(Fuel Cell)

1. 서론

유기성폐자원인 하수슬러지 및 음식물쓰레기등이 해양투기 금지로 인해 재생에너지인 바이오가스를 생산하는 육상처리방법인 혐기소화공정이 선호되고 있다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 바이오가스는 천연가

스와 같이 메탄으로 구성되어 있어 바이오천연가스라고 불리기도 한다. 바이오가스를 연료로 사용하여 발생하는 이산화탄소는 자연순환에 의하여 이용되기 때문에 바이오가스를 이용한 에너지시설은 탄소저감 시설로 인정되고 있다¹⁾.

바이오가스를 주요한 에너지원으로 여기고 있는 유럽에서는 거의 모든 유럽 국가를 회원으로 하는 유럽 바이오가스 협회(EBA: European Biogas Association)가 설립되어 바이오가스 연구활동이 활발하게 진행되고 있다. 유럽에서 바이오가스의 고부가가치화를

[†]Corresponding author : bioleegas@naver.com

Received : 2016.3.17 in revised form : 2016.4.12 Accepted : 2016.4.30

Copyright © 2016 KHNES

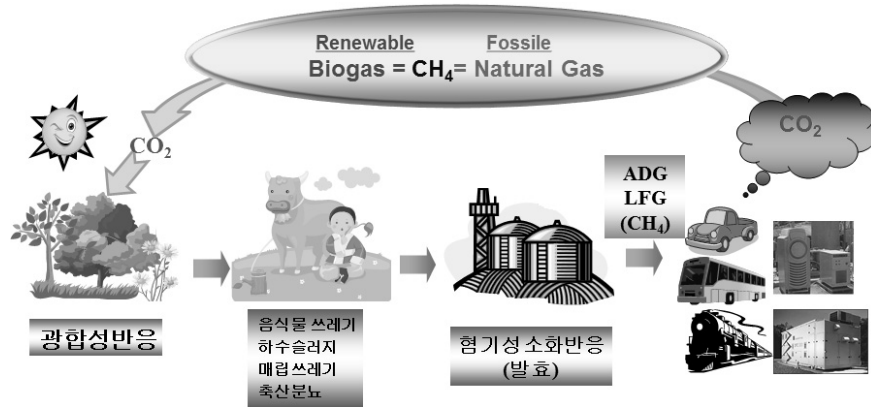


Fig. 1 Biogas Production and Utilization

Table 1 Power Generation Fuel Requirements¹¹⁾

Item	Reciprocating Engine	Turbine	Microturbine	Stirling Engine	Fuel Cell
Input pressure (psig)	0.3-20	200-350	50-75	2.0	15-25
Sulfur (ppm CH ₄)	545-1742	<10,000	25-70,000	2800	<10
Siloxane (ppm CH ₄)	9-44	0.068	Non-detect	0.42	< 1
Halides (ppm CH ₄)	60-491 as Cl	1500 as Cl	200	232 as HCl	< 0.01

위해 국가별 특성에 따라 수송용 연료화 및 도시가스 대체연료로 사용되고 있다.

국내에서 유기성폐자원의 혐기성 소화반응에 의해 발생하는 바이오가스는 주로 전기 생산을 위한 가스엔진 발전용 연료로 사용되고 있으며, 유럽 국가와 같이 바이오가스의 고부가가치를 위해 수송용 연료 및 도시가스 대체연료로 사용되고 있다^{2,3)}.

연료전지는 주로 천연가스를 연료로 하는 연료전지발전시스템이 개발되어 보급되고 있지만, 천연가스의 가격에 따라 연료전지의 보급에 막대한 장애를 초래하고 있어, 연료다변화 측면에서 천연가스 이외에 바이오가스, 석탄가스등을 사용하는 연료전지발전시스템이 개발되고 있다. 연료전지 연료로서 천연가스 이외에 다른 어떤 연료에 비해 재생에너지인 바이오가스를 연료로 사용하는 연료전지 적용연구가 전 세계적으로 진행되고 있다^{4,9)}.

국내에서는 서울 탄천하수처리장에 바이오가스를 연료로 사용하는 용융탄산염 연료전지를 국내 처음

으로 개발하였고, 부산 강변하수처리장에서는 바이오가스와 천연가스를 혼합한 연료를 기반으로 하는 상업시설인 용융탄산염연료전지 발전소가 가동 중에 있다.

국외에서는 미국 King County하수처리장에 세계 최대 규모의 바이오가스 기반 용융탄산염 연료전지 발전소가 상업 운전 되고 있고, 또한 미국의 Fuel cell energy사는 캐나다의 매립장에서 발생하는 매립가스를 정제하여 용융탄산염 연료전지 연료로 공급하는 프로젝트를 진행 중에 있다¹⁰⁾.

바이오가스를 연료전지 연료로 사용하기 위해서는 바이오가스 중에 함유된 대표적인 불순물인 황화수소 및 실록산을 제거해야 한다. Table 1에서 보는 바와 같이 바이오가스를 연료로 사용하는 발전기 종류에 따른 연료중 성분에 대한 허용함량을 보여주고 있다. 연료전지는 다른 발전기에 비해 매우 엄격한 불순물 허용량을 보여주고 있어, 바이오가스의 고도정제기술이 필요하다.

바이오가스는 메탄과 이산화탄소로 구성되어 있으며, 대표적인 불순물인 황화수소 및 실록산등을 함유하고 있다. 이외에도 바이오가스에는 할로겐 화합물, 휘발성 유기화합물, 암모니아, 중금속, 황화합물 등을 미량 함유하고 있다¹²⁻¹⁶. 연료전지의 연료인 바이오가스 중에 함유된 황화수소, 실록산과 같은 불순물은 연료전지의 피독 물질로 작용하여 연료전지의 성능 및 수명을 단축시킨다¹⁷.

바이오가스 중 황화수소 제거기술은 철을 주 원료로 하는 탈황흡착제인 Sulfatreat, Sulfur-Rite 및 Media-G2, SOXSIA의 적용연구가 보고되었고¹⁸⁻¹⁹, 최근에 개발되어 상용화된 SulfurTrap에 대한 연구가 보고되고 있다²⁰. 한편 유럽에서는 탈황 미생물을 이용한 습식 탈황기술인 Biotrickling filter을 개발하여 바이오가스 탈황에 확대보급하기 위한 연구가 진행되고 있다.

바이오가스 중 실록산은 연료전지에 피독 물질로 작용하기 때문에 흡착제의 물리적 특성과 실록산 흡착제거 성능과의 관계를 보여주고 있다²¹⁻²³.

본 연구는 음식물쓰레기 발생폐수의 혐기성 소화 과정에 발생하는 바이오가스 중에 함유된 대표적인 불순물인 황화수소 및 실록산을 정제하고 난후, 정제한 바이오가스를 연료전지의 연료로 공급한 연료전지 발전기술이다.

2. 실증시설 현황

2.1 바이오가스 정제 및 고질화 시설

바이오가스 플랜트에서 생산되는 바이오가스는 수분으로 포화되어 있으며, 또한 바이오가스를 연료로 사용하기 위해서는 반드시 제거해야할 대표적인 불순물인 황화수소 및 실록산을 함유하고 있다. 그러므로 본 연구에서는 바이오가스 중에 함유된 수분, 황화수소 및 실록산을 제거하기 위한 바이오가스 정제시설을 설계 및 제작하였다. 바이오가스 중 수분은 냉각방식에 의하여 제거하였고, 황화수소 및 실록산

을 활성탄과 같은 흡착제를 충전한 흡착탑을 이용하여 제거하였다. 또한 바이오가스에는 메탄 및 이산화탄소를 각각 70%, 30% 함유하고 있어 바이오가스중 메탄의 고품질화를 위하여 PSA (Pressure Swing Adsorption)을 이용하여 바이오가스 중 메탄함량을 95% 이상 농축하도록 바이오가스 고질화장치인 PSA을 설계 및 제작하여 운전하였다.

2.2 개질가스 제조시설

바이오가스 정제 및 고질화 장치인 PSA에서 생산된 바이오가스 중 메탄이 95%이상 함유된 바이오메탄으로부터 수소를 제조하기 위하여 수증기 개질방식에 의하여 수소를 제조하는 수증기 메탄개질기를 설계 및 제작하여 운전하였다.

본 연구에서 사용한 5 kW급 PEMFC연료전지에 필요한 수소를 생산하는 연료처리장치는 수증기 메탄 개질반응기(Steam methane reformer)와 수성가스 전이반응기(Water gas shift reactor)가 일체형으로 구성되어 있다. 수성가스 전이반응기는 온도분포에 따라 HTS (High Temperature shift)와 LTS (Low Temperature Shift)로 구성되어 있다. 또한, PEMFC의 피독 성분인 일산화탄소를 제거하기 위하여 CO선택산화반응기로 구성하였다.

2.3 연료전지 발전시설

수소제조장치인 수증기 메탄개질기에서 생산된 수소는 연료전지의 연료로 공급하여 연료전지로부터 전기를 생산하였다. 본 연구에서 사용한 연료전지는 저온형인 5 kW급 고분자 전해질 연료전지(PEMFC: Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)이다.

Fig. 2는 바이오가스를 연료로 하는 연료전지 발전시설의 사진이고, Fig. 3은 바이오가스 기반의 연료전지 발전시설의 모식도이다. 바이오가스를 연료전지 연료로 공급하는 공정도는 바이오가스 정제, 바

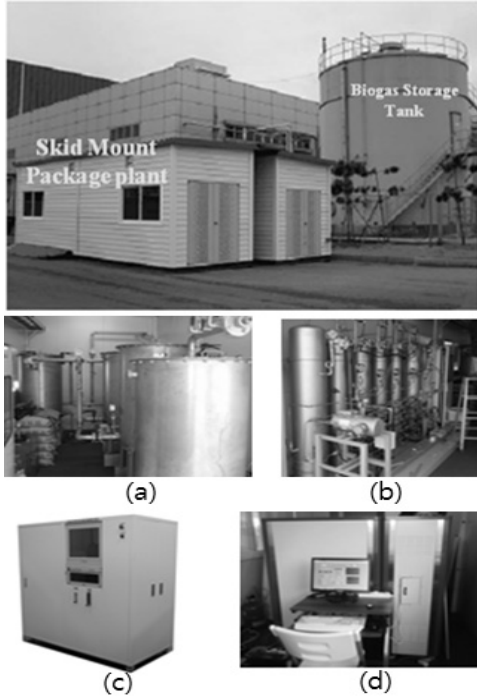


Fig. 2 Skid Mount package plant
 (a) adsorption tower (b) PSA
 (c) biogas reformer (d) PEM Fuel cell

이오가스 고질화, 수소제조 및 연료전지로 구성된 바이오가스 기반 연료전지 발전이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 바이오가스 정제

Fig. 4는 바이오가스 플랜트에서 발생하는 바이오가스중 주요성분인 메탄 과 이산화탄소의 함량을, 또한 불순물인 황화수소와 실록산의 함량을 보여주고 있다. 바이오가스 중 불순물인 황화수소를 흡착제거하기 위한 황화수소 흡착탑은 최대의 황화수소함량인 1300 ppm을 기준으로 흡착탑의 흡착제 교체주기를 1개월로 설계 및 제작하여 1 ppm의 황화수소를 함유한 바이오가스를 얻었다.

또한, 실록산을 제거하기 위한 흡착탑은 최대 10 ppm을 기준으로 실록산 흡착제거용 흡착탑을 제작하여 운전하였다. 바이오가스 중 불순물인 황화수소와 실록산의 제거효율은 99%이상이며, 0.1 ppm의

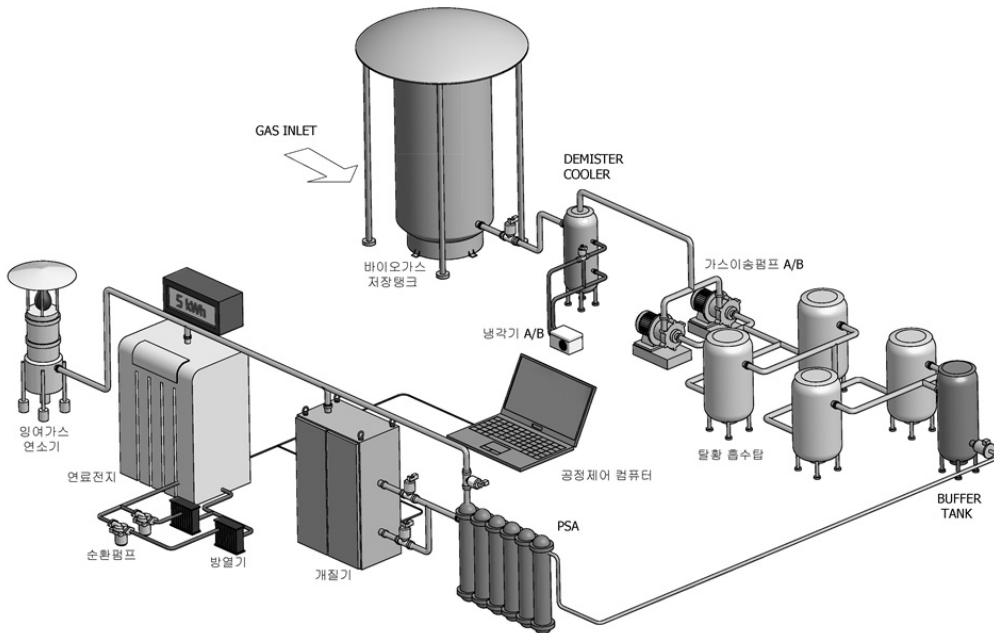


Fig. 3 Diagram of fuel cell power plant using biogas

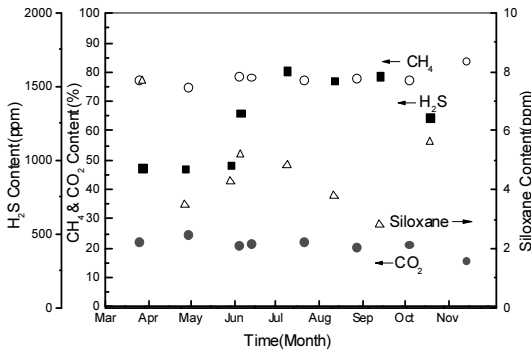


Fig. 4 Composition of biogas

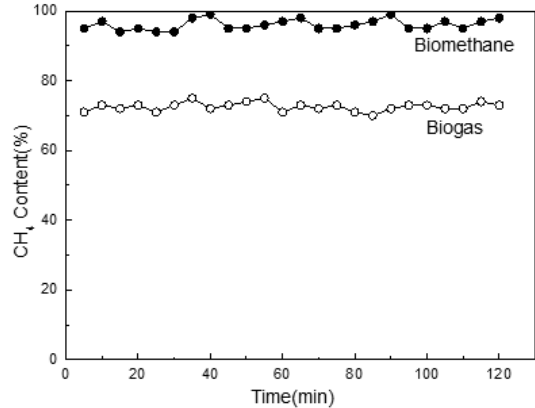


Fig. 6 Content of CH₄ in Biogas and Biomethane

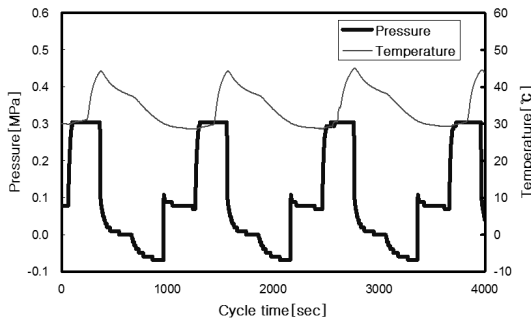


Fig. 5 Temperature and pressure profile in PSA bed

실록산을 함유한 정제 바이오가스를 얻었다.

바이오가스 중 불순물을 제거한 후에 바이오가스를 PSA장치에 공급하여 바이오메탄을 생산하였다. Fig. 5는 바이오가스 중 메탄이 PSA의 흡착탈착과정의 온도와 압력변화를 보여주고 있다.

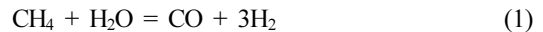
흡착제에 대한 기체흡착은 발열반응으로서 바이오가스 중 메탄이 흡착되면서 흡착열이 발생하여 흡착시 최대 45°C이며, 탈착과정에서 흡착탑에 공급되는 바이오가스 온도인 30°C로 떨어지면서 흡착과 탈착과정이 반복됨을 알 수 있다.

Fig. 6은 PSA에 공급되는 바이오가스 중 메탄함량과 생산된 바이오메탄의 순도를 보여주고 있다. 바이오가스 중 불순물을 제거한 후에 PSA에 공급되는 바이오가스 중 메탄함량은 약 70%이며, 생산된 바이오메탄의 순도는 95%이상임을 보여주고 있다.

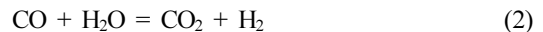
3.2 개질가스

바이오가스를 원료로 하여 PSA에서 생산된 바이오메탄으로부터 연료전지에서 요구하는 순도의 수소 (> 70%)를 생산하기 위하여 다음과 같은 개질반응식을 이용하여 수소를 생산하였다.

수증기 개질반응(Steam Reforming)



수성 가스화 반응(Water shift reaction)



CO선택 산화반응(Preferential Oxidation)



Fig. 7은 바이오메탄으로부터 수소를 생산하는 개질기의 운전온도를 보여주고 있다. 수증기 개질기인 SMR (Steam Reformer)은 약 500°C 이고, 수성가스화 반응기인 고온전이반응기(HTS : High Temperature Shift)는 SMR과 거의 유사한 온도범위에서 운전되었으며, 저온전이반응기(LTS : Low Temperature Shift)은 약 230°C 에서 운전하였다.

고분자전해질 연료전지에서 요구하는 연료가스 중 일산화탄소의 함량을 충족하기 위하여 일산화탄

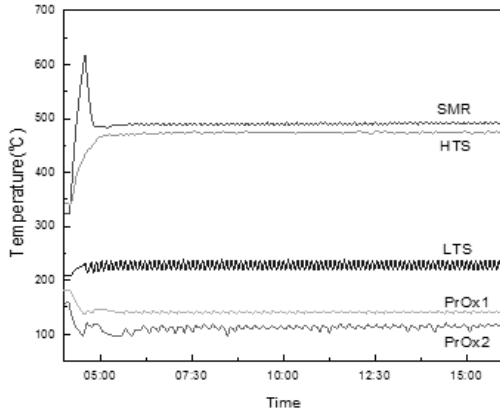


Fig. 7 Operation temperature of reforming plant

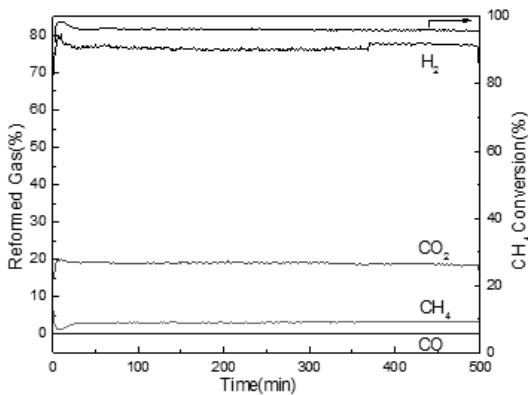


Fig. 8 Content of Reformed gas

소는 CO선택 산화반응기(PROX : Preferential Oxidation)에서 공기를 공급하여 이산화탄소로 전환하였다.

Fig. 8은 바이오메탄을 연료로 하여 개질장치에서 생산된 개질가스의 조성을 보여주고 있다. 개질 가스 중 수소는 70%이상이고, CO₂는 20%미만이었으며, CH₄은 2%을 함유하고 있다.

Table 2는 연료전지에 공급되는 개질가스의 조성을 보여주고 있다. 바이오가스를 정제한 후 PSA에서 생산된 바이오메탄(20 L/min)의 일부는 개질기의 승온을 위한 연료로 공급되고, 나머지는 수소생산을 위해 개질기에 공급하였다.

수증기 개질반응기인 SMR의 S/C (Steam to Carbon Ratio)비율은 천연가스 개질기의 S/C비율과 거의 동

Table 2 Performance of steam reformer

Flow rate (liter/min) of biogas	10	
S/C ratio	3.0	
Composition of product gas (vol.%, dry basis)	H ₂	73
	CO ₂	19.5
	CH ₄	2.0
	CO	< 10ppm
CH ₄ conversion (%)	> 95	
Fuel processing efficiency (% , LHV)	85	

일한 비율로 유지하여, 개질가스중 수소함량은 73%, 메탄전환율은 95%이었으며, 저위발열량 기준으로 연료이용률은 85%을 보여주고 있다.

3.3 연료전지 발전

본 연구에서 사용한 연료전지는 작동온도가 낮고 기동정지가 용이한 고분자 전해질막 연료전지(PEMFC)를 사용하였다. 고분자전해질막 연료전지는 출력밀도가 높고 저온에서 작동하기 때문에 가정용 코제너레이션시스템이나 자동차용 연료전지에 적합하도록 연구개발이 진행되고 있다.

고분자전해질막 연료전지의 전력발생은 공급되는 수소와 산소가 연료전지 스택내부의 셀을 구성하는 전극의 표면에 코팅된 백금을 촉매에 의해 수소와 산소가 반응하여 전력을 발생시키고, 동시에 작동온도에 근접한 온수가 생산된다. 그러므로 고분자전해질막 연료전지의 총 효율은 연료인 수소와 산소의 반응에 생산되는 전력효율 및 수소와 산소반응에 의해 생산되는 온수의 열량 정도를 합산하여 연료전지의 총 효율을 계산하였다.

본 연구에 적용한 고분자전해질막 연료전지의 연료로는 바이오가스의 정제, 고질화 및 개질반응을 통해 생산되는 수소를 함유한 개질가스를 공급하였고, 산소는 대기 중의 공기를 공급하였다. 대기 중의 공기를 연료전지공급에 있어 대기 중 부유하고 있는 분진 및 대기오염물질이 연료전지에 공급되지 않도록

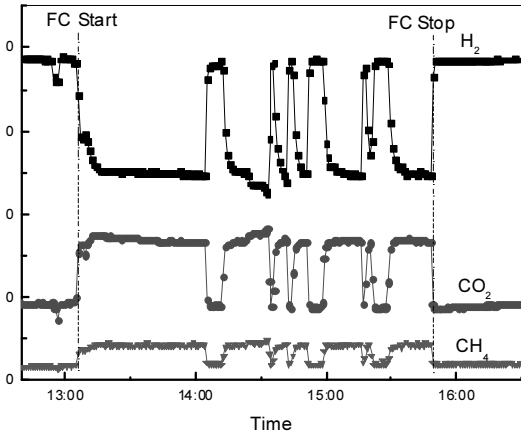


Fig. 9 Concentration of Fuel composition according to Fuel cell start and stop

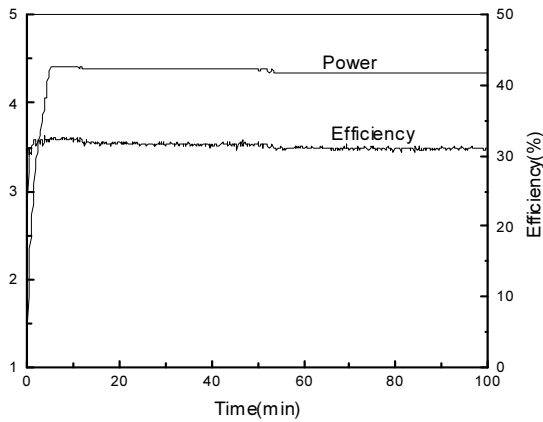


Fig. 10 Efficiency and Power of fuel cell fed Biogas

록 분진 필터 및 대기오염물질저감 필터 등이 요구되어 설치 및 가동하였다. 연료전지에 공급되는 물은 송도사업소에서 발생하는 재생수를 사용하였는데, 수 중에 다량의 부유물질을 함유하고 있어 부유물질 제거를 위한 부직포와 같은 1차 필터를 사용하여 공급하였다.

Fig. 9는 연료전지의 작동상황에 따라 연료인 개질가스의 조성변화를 보여주고 있다. 메탄개질기로부터 수소를 약 75%이상 함유한 개질가스는 연료전지의 운전 및 정지에 따라 개질가스의 조성이 변화됨을 보여주고 있다.

Fig. 10은 혐기성 소화조에서 발생하는 바이오가스를 연료로 공급하여 연료전지발전시스템의 전기발전효율과 전력발생량을 보여주고 있다.

본 연구에 적용한 고분자전해질막 연료전지의 전력발생효율은 약 37%와 65°C의 온수의 열량을 합산하여 약 75~80%의 연료전지의 총 효율을 보여주었다.

4. 결 론

본 연구는 음식물발생폐수의 혐기성 소화반응에 의해 발생하는 바이오가스 중에 함유된 불순물을 제거한, 정제 바이오가스를 고질화 및 개질가스를 제조한 후, 연료전지에 공급한 바이오가스 기반 연료전지 발전시스템에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 음식물쓰레기 발생폐수의 혐기성 소화반응으로 발생하는 바이오가스 중 대표적인 불순물인 1000 ppm의 황화수소 및 10 ppm의 실록산을 함유하는 가스를 흡착방식을 적용하여 각각 10 ppm, 0.1 ppm을 함유한 바이오가스를 제조 할 수 있었다.
- 2) 바이오가스로부터 메탄을 농축하기 위해 흡착방식의 PSA를 설계 및 운전하여 95% 이상의 메탄을 함유한 바이오메탄을 제조할 수 있었다.
- 3) 바이오메탄으로부터 스팀개질반응을 이용하여 70% 이상의 수소를 함유한 개질가스를 얻었으며, 고분자전해질막 연료전지에 연료로 공급하여 37%의 전기효율을 얻었다.

후 기

본 연구는 한국에너지기술평가원 신재생에너지 핵심기술개발 사업(No. 20153010130460)의 일환으로 수행되었습니다.

References

1. JongGyu Lee, JaeHo Jun, KyuHo Park, DooSung Choi, JaeYoung Park, “Anaerobic Digester Gas Purification for the Fuel Gas of the Fuel Cell”, Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 18, No. 2, 2007, p.164.
2. Young-Kwan Lim, Joung-Min Lee, and Choong-Sub Jung, “The Status of Biogas as Renewable Energy”, Appl. Chem. Eng., Vol. 23, No. 2, 2012, p. 125.
3. Kwang Seok Oh, Kyo Sung Lee, Tae Bum Yoon, Ki Dong Kim, and Young Sam Oh, “Biogas as a Transport Fuel : Cleaning & Upgrading Technology”, KIC News, Vol. 16, No. 2, 2013, p. 49.
4. N. de Arespachaga, C. Valderrama, C. Mesa, L. Bouchy, J.L. Cortina, “Biogas deep clean-up based on adsorption technologies for Solid Oxide Fuel Cell applications” Chemical Engineering Journal Vol. 255, No. 1, 2014, p. 593.
5. N. de Arespachaga, C. Valderrama, C. Peregrina, C. Mesa, L. Bouchy, J.L. Cortina, “Evaluation of a pilot-scale sewage biogas powered 2.8 kW Solid Oxide”, Journal of Power Sources, Vol. 300, 2015, p. 325.
6. Roberto Bove, Piero Lunghi, “Experimental comparison of MCFC performance using three different biogas types and methane” Journal of Power Sources, Vol. 145, 2005, p. 588.
7. N. de Arespachaga, C. Valderrama, C. Peregrina, A. Hornero, L. Bouchy, J.L. Cortina, “On-site cogeneration with sewage biogas via high-temperature fuel cells: Benchmarking against other options based on industrial-scale data”, Fuel Processing Technology, Vol. 138, 2015, p. 654.
8. V. Scholz and J. Ellner, “Use of Biogas in Fuel Cells - Current R&D” Journal of Sustainable Energy & Environment Special Issue, 2011, p. 11.
9. Wojciech M. Budzianowski, Izabela Chasiak, “The expansion of biogas fuelled power plants in Germany during the 2001–2010 decade: Main sustainable conclusions for Poland”, Journal of Power Technologies, Vol. 91, No. 2, 2011, p. 102.
10. Ben Messenger, “Trigeneration Project Using Landfill Gas Powered Fuel Cells”, <https://waste-management-world.com/a/trigeneration-project-using-landfill-gas-powered-fuel-cells>
11. D. Thimsen, “Assessment of Fuel Gas Cleanup Systems for Waste Gas Fueled Power Generation” EPRI(Electric Power Research Institute), 2006.
12. D. Papadias, S. Ahmed and Kumar, R. “Biogas Impurities and Cleanup for Fuel Cells: A Technical and Economic Analysis for a Molten Carbonate Fuel Cell System”, 2012 Fuel Cell Seminar & Exposition.
13. Mohammad Farooque, Anthony Leo, Anthony Rauseo and Jin-Yun Wang, 2015, “Efficient and ultra-clean use of biogas in the fuel cell - the DFC experience”, Energy, Sustainability and Society, 5:11.
14. S. Rasi, J. Lantela, J. Rintala, “Trace compounds affecting biogas energy utilisation – A review” Energy Conversion and Management, Vol. 52, 2011, p. 3369.
15. D. D. Papadias, S. Ahmed, R. Kumar, “Fuel quality issues with biogas energy-An economic analysis for a stationary fuel cell system”, Energy, Vol. 44, 2012, p. 257.
16. Mona Arnold, “Reduction and monitoring of biogas trace compounds”, <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2009/T2496.pdf>
17. K. Haga, S. Adachi, Y. Hiratori, K. Itoh, K. Sasaki, “Poisoning of SOFC anodes by various fuel impurities”, Solid State Ionics, Vol. 179, 2008, p. 1427.
18. N. Abatzoglou, S. Boivin, “A review of biogas purification processes” Biofuels, Bioprod. Bioref. Vol. 3, 2009, p. 42.
19. Laura Bailon Allegue, Jørgen Hinge, “Biogas upgrading Evaluation of methods for H₂S removal”, Danish Technological Institute, 2014.
20. Alptekin, G., Jayaraman, A. Schaefer, M. “Sulfatrap

- Sorbents for Effective Sulfur Removal for Fuel Cells: Dimethyl Sulfide, Mercaptan and COS Adsorption”, AIChE 2014 Annual Meeting, Atlanta, GA, November 18, 2014.
21. P. Gison, S. Galli, G. Monteleone, “Siloxanes removal from biogas by high surface area adsorbents”, Waste Management, Vol. 33, 2013, p. 2687.
 22. Alba Cabrera-Codony, Miguel A. Montes-Morán, Manuel Sánchez-Polo, Maria J. Martín, and Rafael Gonzalez-Olmos, “Biogas Upgrading: Optimal Activated Carbon Properties for Siloxane Removal”, Environ. Sci. Technol. Vol. 48, 2014, p. 7187.
 23. Sangchul Nam, Wan Namkoong, Jeong-Hee Kang, Jin-Kyu Park, Namhoon Lee, “Adsorption characteristics of siloxanes in landfill gas by the adsorption equilibrium test”, Waste Management, Vol. 33, 2013, p. 2091.