

다섯 바이오-폐기물로 가스화를 통한 바이오-연료 생산의 엑서지 분석

한국과학기술정보연구원
전문연구위원 김재설
(surlkim@reseat.re.kr)

1. 서론

- 바이오매스의 생산은 제한적이며 산발적으로 분포되어 있다. 이것이 땅이 부족하여 바이오-연료가 식량생산과 경합하기 쉬운 선진국 대부분에서 중요 문제가 된다. 바이오-폐기물은 이 문제를 극복한다. 더구나 바이오-폐기물의 가격은 매우 낮으며 때로는 마이너스이기도 하다.
 - 바이오연료 개발의 문제는 가장 효율적인 전환 경로의 선택이다. 공정 효율은 에너지 효율(즉, 열역학 1법칙)과 엑서지 효율(열역학 2법칙)을 기준으로 비교할 수 있다.
 - 가스화는 연소나 열분해 같은 다른 열적 방법에 비해 더 전환율이 높고 여러 바이오연료로 전환 가능한 합성가스를 생산할 수 있다.
 - 약간 다른 조성의 바이오-폐기물을 “가상” 원료로 적용하였다. 이 다섯 원료는 (A) 목재 및 삼림 폐기물, (B) 풀과 유기질 폐기물, (C) 농업 폐기물, (D) 분뇨와 슬러지 그리고 (E) 도시 고형 폐기물(MSW: Municipal solid wastes)이다. 원료는 57,000kg/h로 고정하였다.

2. 방법론

- 바이오연료 선정:
 - 바이오연료로 SNG, 메탄올, Fischer-Tropsch 연료, 수소, 열과 전력을 선정하였다.
 - 전-처리, 특히 건조는 수분함량을 최적(약 10%)으로 조정하기 위해 필요하다. 그 후에 오는 가스화가 핵심 공정으로 바이오매스는 주

로 CO와 H₂의 혼합물인 소위 합성가스로 전환된다.

- 이 가스에서 주로 H₂S, NH₃와 HCl 등을 제거한다. H₂S는 55℃와 10bar의 MDEA 흡수 시스템에서 제거되고 용액은 110℃ 2bar의 탈기탑에서 재생된다. NH₃는 그 후 공정에서 H₂SO₄ 용액으로 제거된다. HCl 등 할로젠은 사이클론에서 미세먼지 제거 중 나트륨이나 칼슘-기반 흡착제를 주입하여 제거한다.
 - 이 정제단계 후 적절한 양의 과열 수증기를 가하여 수증기-가스전환(WGS: Water-gas shift) 반응기에서 H₂:CO 비율을 조정한다. 출구 가스는 특정 반응기에서 촉매반응을 거쳐 각 바이오연료로 전환된다.
- 주변 조건: 모든 전환 경로에서 공정수와 공기는 25℃와 1bar로 공급된다. MDEA와 H₂SO₄ 같은 화학약품은 40℃와 1bar에서 공급된다. 탈기(H₂S와 CO₂ 제거)와 증류탑에 필요한 열은 외부에서 공급된다. 그 밖의 필요한 열은 공장 내 열-회수로 얻는다.
 - 데이터 부족으로 타르는 고형 탄소로 취급한다. SNG는 최종적으로 66bar로 압축되고 그 밖의 바이오연료는 상압에서 공급된다.
- SNG 생산: SNG 생산의 중요 단계는 전-처리, 가스화, 메탄화와 최종 업그레이드이다.
 - 많은 메탄이 형성되는 Battelle의 간접 상압 수증기 가스화기를 선정하였다. 2개의 독립된 단위로 첫 단위는 700℃에서 바이오매스가 가스와 숯으로 전환되는 상압 유동층 가스화기이며 그 뒤 연소반응기에서 잔여 숯이 가스화에 필요한 열을 발생시킨다.
 - 가스화 된 가스는 냉각, 정제 및 28bar로 압축된 후 메탄화기에서 CO와 CO₂가 H₂와 반응하여 CH₄을 생성한다. 니켈-기반 촉매는 H₂:CO 비를 3으로 조정한다. 그러나 잉여 수증기를 투입하여 탄소 형성을 회피한다.
 - 메탄화 반응은 심한 발열반응이므로 중간 냉각기를 가진 직렬 4개의 반응기로 높은 전환율을 얻는다. CO₂는 MEA 세척시스템에서 제거되고 CH₄은 66bar로 압축되어 가스 그리드에 투입된다.
 - 가스화와 메탄화에서 회수된 열은 과열 수증기 생산에 사용된다. 과열 수증기는 50bar(364℃)에서 0.5bar(81.3℃)로 팽창하여 Rankine 사이클 수증기 터빈에서 전력을 생산한다.

- 메탄올: 1000°C와 1bar의 유동층 산소 가스화기로 CH₄ 형성을 최소화하고 CO와 H₂의 함량을 높인다. 정제된 합성가스는 25bar로 압축된 후 WGS 반응기(Cu/Al₂O₃ 촉매)에서 H₂:CO 비가 2로 조정된다.
 - 그 후 합성가스는 77bar와 200°C에서 가동되는 CuO-ZnO-Al₂O₃ 촉매 반응기에서 탄소산화물이 수소화 반응에 의해 메탄올이 형성된다. CO와 CO₂의 전환율은 각각 15%와 3%에 불과하므로 미-반응 가스를 재순환시켜 전환효율을 높인다.
 - 약 10%의 가스는 통합된 Brayton 및 Rankine 사이클에서 열과 전력을 생산한다. Brayton 사이클은 연소실, 가스터빈과 Rankine에 열을 공급하는 열교환기로 되어 있다. Rankine 사이클은 50bar와 364°C의 과열 수증기를 생산하여 터빈에서 0.5bar로 팽창된다.
 - 메탄올(90 무게%)은 상압 증류탑에서 가스 및 물과 분리된다. 최종 메탄올 순도는 98.4에서 98.7 무게% 범위이다.

- Fischer-Tropsch 연료: 900°C의 상압 공기 유동층 가스화기를 사용한다. 출구 가스는 정제단계에 들어가기 전에 55°C, 1bar로 냉각된다.
 - H₂: CO 비를 2.13으로 조절하기 위하여 특수 WGS 반응기가 필요하다. 공정은 전반적으로 발열반응이며 반응기에서 회수된 열은 WGS 공정과 건조 공정에 필요한 수증기를 발생시킨다. 조성이 조절된 합성가스는 Co-바탕의 촉매가 들어있는 Fischer-Tropsch 반응기로 들어간다. 이 반응기는 260°C와 23bar에서 가동되며 1회 통과 전환율은 80%이다.
 - 생성물은 냉각되어 잔여가스와 분리된 탄화수소는 응축한다. 디젤(C₉-C₂₂)과 왁스(C₂₃⁺) 성분은 서로 다른 증류탑에서 회수한다.
 - 가스 냉각에서 회수한 열은 Rankine 사이클에서 전력생산에 쓰인다. 가벼운 탄화수소는 연소시켜 전력을 생산한다.

- 수소: 수증기 가스화기를 사용하며 정제 공정은 SNG 생산과 비슷하다. 정제된 가스는 수증기를 추가하여 35bar, 850°C에서 가동되는 개질기(Ni-바탕 촉매)에서 탄화수소와 CH₄는 CO와 H₂로 전환된다.
 - 개질 뒤 고온과 저온 전환 반응기에서 CO와 H₂로의 전환이 최대화된다. 고온과 저온반응기는 각각 30bar, 435°C 및 25bar, 220°C에서 가동되며 Fe₃O₄-Cr₂O₃(고온)과 ZnO-CuO(저온)촉매를 사용한다.
 - 가스는 압력스윙흡착(PSA: Pressure Swing Adsorption) 공정으로 정화된다. 흡착과 탈착이 번갈아 일어나는 두 흡착탑의 연속운전으로 약

85%의 H₂가 회수되며 순도 99%가 달성된다.

- 열과 전력: 900°C의 상압공기 가스화기를 사용한다. 가스는 55°C로 냉각되며 회수된 열은 Rankine 사이클에서 팽창된다.
- 그 뒤 가스정제 후 가스는 Brayton 사이클과 Rankine 사이클로 구성된 복합 사이클로 들어간다. 단일 팽창터빈을 사용하는 Brayton에서 1200°C와 15bar에서부터 1bar와 605°C로 팽창이 일어난다.
- 제2 Rankine 사이클은 364°C로 중간 가열한다. 첫째 터빈은 50에서부터 25bar로, 둘째 터빈은 0.5bar와 81.3°C로 각각 팽창한다.

○ 효율 분석:

- 엑서지 분석: Kotas가 정의한 엑서지 효율(Ψ_{ex})로 효율을 비교한다. 공정의 엑서지 효율은 사용한 엑서지(E_{input})에 대한 출력 엑서지(E_{output})의 비율로 계산된다. 표준 화합물의 비(比)-화학적 엑서지($\varepsilon_{ch,mix}$)는 Szargut 등의 엑서지 표에서 취하였고 바이오매스나 폐기물 같은 비-표준 화합물 ($\varepsilon_{ch,biowaste}$)은 같은 저자의 β -법으로 계산하였다. 표준물질의 물리적 엑서지는 Barin의 비열 다항식 상관관계를 사용하여 계산하였다.
- 비가역성(엑서지 손실): 모든 전환 경로의 엑서지 손실은 바이오-폐기물 전-처리에서 최종 연료 업그레이드까지 각 공정에서 입구와 출구의 각 성분의 엑서지의 차이로 얻었다.
- 에너지 효율: 에너지 효율(Ψ_{HHV})을 계산하여 엑서지 분석과 비교하였다. 에너지 효율은 사용한 에너지와 출력 에너지의 비이다.

3. 결과 및 검토

- 무게 전환 수율: 무게 전환 수율은 kg-바이오연료/kg-바이오매스로 정의된다. 메탄올 생산이 원료에 관계없이 가장 높았다. 그 뒤를 SNG와 Fischer-Tropsch가 따랐고 수소생산이 가장 낮았다.
- 이는 수소는 H 원자만 전환되나 SNG와 Fischer-Tropsch 연료는 C-H 결합이, 메탄올은 C-H-O 결합이 전환되기 때문으로 설명할 수 있다.

- 원료별로 목재 폐기물(원료A), 농업-폐기물(원료C)과 도시-폐기물(원료 E) 순으로 탄소와 수소함량이 높아 수율도 높다.
- 엑서지 효율: 다음 경우를 비교한다. (a): 외부열과 전력생산의 엑서지 손실을 포함하지 않는다. (b): 외부열은 효율 60%로 생산된다고 가정한다. (c): 외부열과 전력은 각각 효율 60%와 45%(즉, 열-병합 사이클)로 생산된다고 생각한다.
- 경우(a)에서 SNG 생산이 가장 효율적이며 열과 전력생산이 가장 효율이 낮다. 수소 공정이 둘째로 엑서지 효율적이다. 이 공정은 미-전환 가스로부터 전력과 열 회수가 많다. 메탄올 공정은 Fischer-Tropsch 공정에 비해 약간 엑서지 효율이 높다.
 - 외부열 생산 효율을 포함한 경우(b)에서 바이오연료 경로의 전반적인 엑서지 효율은 1.5% 감소된다. 바이오연료는 전력생산보다 더 열-집약적이어서 외부열 생산이 효율에 더 큰 충격을 준다.
 - 경우(b)에서도 SNG가 가장 엑서지 효율이 높고 열-전력이 가장 낮다. 수소, 메탄올 및 Fischer-Tropsch 공정이 그 뒤를 따른다.
 - 경우(c)에서 전력생산의 비효율성으로 말미암아 일반적으로 엑서지 효율은 3.7% 감소된다. 낮은 압력에서 압축되는 SNG는 전반적 효율이 가장 낮아 경우(a)에 비교해 6.7% 감소한다. 수소 공정도 비슷하다. 중간 압력인 Fischer-Tropsch 공정에서 4.5% 범위이다.
 - 메탄올 공정은 Fischer-Tropsch 공정보다 압력이 높고 공기분리 공장으로 상당한 전력을 소비한다. 따라서 엑서지 효율은 5.6%가 된다.
 - 건조된 원료(A와 C)가 역시 선호된다. 그러나 가장 건조된 원료(A)가 항상 제일 우수한 것은 아니다. 원료 A에서 가장 많은 바이오연료가 생산되지만 압축부문과 수증기 발생 및 바이오-폐기물 원료에 높은 엑서지 투입을 상쇄하지 못하는 것이 이유로 보인다.
- 비가역성: 가스화기가 엑서지 손실의 주 기여자이다. 열-병합발전 사이클도 엑서지 손실에 중요한 몫을 차지한다.
- 정제단계(H_2S , NH_3 와 CO_2 제거)도 비가역성의 중요한 발생원이다. 정제 공정의 비가역성은 황 함량이 높은 바이오-폐기물(원료 D와 E)에 특히 중요하다. 수분함량이 높은 원료(특히 D)에 건조 공정은 효율성을 낮춘다.

- 메탄올 생산의 경우 공기분리 공정의 상대적 비가역성은 전 바이오-폐기물 처리 공정의 2%에 불과하다.
- 에너지 효율: 에너지 효율은 엑서지 효율 분석에서 얻은 값보다 높다. 이 현상은 바이오매스의 엑서지를 계산하는데 사용한 β -값이 1보다 높아 최종 효율을 감소시키는 것으로 설명할 수 있다. 수소 공정이 SNG 공정보다 더 에너지 효율적으로 나타난다.
- 민감도 분석: HHV와 β -값이 모든 경로에서 엑서지 효율 편차에 미치는 영향은 크지 않다(약 2%의 변화). Barin-식의 계수로 인한 오차는 평균 1.1에서 3.18% 사이로, 3.18% 오차를 적용해도 엑서지 효율의 변화는 거의 없다.
 - 가스화기에 대한 가정도 편차를 유발할 수 있다. 바이오매스 가스화 반응은 평형에 도달한다고 가정하였는데 실제 가동은 몇 분 또는 초로 제한된다. 낮은 온도의 수증기 가스화에서 평형 모델은 H_2 와 CO 의 수율을 과대평가하고 CO_2 , CH_4 와 타르의 형성을 과소평가 한다. 실제 타르, 메탄과 숯의 전환은 비-평형 반응이며 반응속도에 제약된다.

4. 결론

- 본문은 여러 바이오-폐기물에서 몇 가지 바이오연료 또는 열과 전력을 생산하는 공정의 무게 전환과 엑서지 분석 결과를 제시하였다.
 - 무게 전환을 핵심 파라미터로 할 때 원료 바이오-폐기물에 관계없이 메탄올(그 뒤를 SNG, Fischer-Tropsch 순서로 따름)이 가장 우수했다.
 - 엑서지 효율은 SNG 생산이 가장 선호되며 그 뒤를 수소생산이 따른다. 메탄올과 Fischer-Tropsch 연료생산은 비슷하다. 열과 전력생산은 가장 엑서지 효율이 낮다.
 - 엑서지 분석은 가스화가 항상 가장 높은 엑서지 손실 공정임을 보여준다. 전력생산과 정제단계도 그 손실에 중요한 몫을 한다.

출처 : Sues, A., Jurascik, M., Ptasinski, K., "Exergetic evaluation of 5 biowastes-to-biofuels routes via gasification", *Energy*, 35, 2010, pp.996~1007

◁ 전문가 제언 ▷

- 본문은 바이오-폐기물의 가스화로 얻은 합성가스를 사용하여 여러 바이오연료를 만들 때 에너지 효율(열역학 1법칙 기준)과 엑서지 효율(열역학 2법칙 기준)을 비교한 것으로 우리나라의 바이오-폐기물 처리와 자원화에도 참고가 될 것으로 보인다. 이들 바이오연료는 합성천연가스(SNG), 메탄올, Fischer-Tropsch 연료, 수소 그리고 열과 전력이다.
- 바이오매스에서 에너지 회수에는 본문에서 취급한 열적 처리방법과 생물학적 처리방법이 있다. 생물학적 처리방법은 반응속도가 느려 몇 개월까지 소요되는 경우도 있다. 더구나 목재 등 바이오매스의 주성분인 섬유질과 리그닌을 분해하지 못하는 단점이 있다. 따라서 본문에서 적용한 가스화가 가장 이 문제를 극복하는데 적합하다.
- 본문은 목적 바이오연료에 따라 수증기 가스화(습식 가스화)와 산소 또는 공기 가스화(건식 가스화)를 적절히 적용하였다. 이 공정은 생물학적 공정에 비해 매우 빠르나 용량이 커야 경제성을 가지는 단점이 있다. 바이오-폐기물은 에너지 밀도가 작아 장거리 운반에 불리함으로 넓은 지역을 대상으로 원료를 수집할 수 없다. 따라서 바이오매스의 가스화는 가용 원료의 양에 좌우되는데 본 연구가 경제성 분석까지 연장되어야 비로소 이 공정의 경쟁력이 평가될 수 있을 것이다.
- 기술적으로 엑서지(exergy)는 한 시스템이 주변과 열역학적 평형에 도달할 때까지 연속된 가역과정을 통하여 할 수 있는 최대의 일의 양으로 정의된다. 그러나 이 에너지를 모두 인간이 사용할 수 있는 것은 아니다. 실제로 인간이 사용할 수 있는 에너지를 엑서지로 정의할 수 있으나 이 엑서지도 '평형에 이를 때까지'와 '가역적 과정'이라는 인간이 극복할 수 없는 조건이 포함되어 있다.
- 그럼에도 불구하고 에너지 효율을 계산할 때 열역학 1법칙에 의한 에너지 효율보다는 이 엑서지 효율을 취함이 더 현실적이다. 에너지 보존 법칙(열역학 1법칙)에 의한 에너지 효율은 마찰열이나 아주 낮은 온도의 방출 같은 소위 무효 에너지도 계산에 중요하게 나타난다. 그러나 엑서지 효율은 실제로 인간에게 유효한 에너지만 따지기 때문이다.