

## 하수처리장 바이오가스를 이용한 발전시 가스엔진의 고장원인 분석

김길정 · 김래현\*<sup>†</sup>

서울과학기술대학교 에너지환경대학원, 서울과학기술대학교 화공생명공학과\*  
(2016년 10월 28일 접수, 2016년 12월 13일 수정, 2016년 12월 15일 채택)

### Analysis of cause of engine failure during power generation using biogas in sewage treatment plant

Gill Jung Kim, Lae Hyun Kim\*<sup>†</sup>

Graduate School of Energy& Environment, Seoul National University of Science&Technology,  
\*Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Seoul National University of  
Science&Technology

(Received 28 October 2016, Revised 13 December 2016, Accepted 15 December 2016)

#### 요 약

본 연구에서는 실제 난지 하수처리장에서 바이오가스를 연료로 사용하여 발전할 때, 가스엔진에서 발생하는 고장 사례에 대한 조사와 분석을 통해 바이오가스 플랜트의 주요 고장원인을 분석하고, 그 대책을 제시하였다. 바이오 가스엔진에 유입되는 바이오 가스 속의 황화수소와 수분 제거설비의 간헐적인 오작동으로 인한 수분이 바이오 가스엔진의 인터쿨러 부식을 초래하였다. 또한 바이오가스 속의 실록산이 이산화규소와 규산염 화합물을 형성하여 피스톤 표면 및 실린더라이너 내벽의 긁힘과 마모 등의 손상을 유발하였다. 연소실과 배기가스 설비에 부착된 물질들은 황화수소와 다른 불순물질이 결합한 것으로 분석되었다. 이러한 원인으로서는 바이오 가스 속의 고함량(50ppm이상)의 황화수소가 탈황설비에 장기간 공급되었고, 탈황설비내 활성탄의 파괴점 도달에 따른 제거 효율 저하 때문에 황화수소가 엔진으로 유입됨으로써 발생한 것으로 사료된다. 또한, 황화수소는 흡착탑의 실록산 제거용 활성탄 기능을 저하시킴으로써 제거되지 않은 실록산 화합물이 엔진으로 유입되어 다양한 형태의 엔진고장을 유발한 것으로 판단된다. 따라서, 황화수소와 실록산, 수분은 바이오 가스엔진 고장의 주요 원인으로 볼 수 있으며, 이 중 황화수소는 고장을 일으키는 다른 물질과 반응하며, 전처리 공정에 중대한 영향을 미치는 물질로 볼 수 있다. 결과적으로, H<sub>2</sub>S 제거방법의 최적화가 안정적인 바이오 가스엔진 운영을 위한 필수적인 대책으로 사료된다.

**주요어 :** 바이오가스, 가스엔진, 수분, 실록산, 황화수소

**Abstract -** In this study, we analyzed the causes of major faults in the biogas plant through the case of gas engine failure when cogenerating electricity and heat using biogas as a fuel in the actual sewage treatment plant and suggested countermeasures.

Hydrogen sulfide in the biogas entering the biogas engine and water caused by intermittent malfunction of the water removal system caused intercooler corrosion in the biogas engine. In addition, the siloxane in the biogas forms a silicate compound with silicon dioxide, which causes scratches and wear of the piston surface and the inner wall of the cylinder liner. The substances attached to the combustion chamber and the exhaust system were analyzed to be combined with hydrogen sulfide and other impurities. It is believed that hydrogen sulfide was supplied to the desulfurization plant for a long period of time because of the high content of hydrogen sulfide (more than 50ppm) in the biogas and the hydrogen sulfide was introduced into the engine due to the decrease of the removal efficiency due to the breakthrough point of the activated

<sup>†</sup>To whom corresponding should be addressed.

Tel : 02-970-6280 E-mail : lhkim@seoultech.ac.kr

carbon in the desulfurization plant. In addition, the hydrogen sulfide degrades the function of the activated carbon for siloxane removal of the adsorption column, which is considered to be caused by the introduction of unremoved siloxane waste into the engine, resulting in various types of engine failure. Therefore, hydrogen sulfide, siloxane, and water can be regarded as the main causes of the failure of the biogas engine. Among them, hydrogen sulfide reacts with other materials causing failure and can be regarded as a substance having a great influence on the pretreatment process. As a result, optimization of H<sub>2</sub>S removal method seems to be an essential measure for stable operation of the biogas engine.

**Key words** : Biogas, Gas Engine, Water, Siloxane, Hydrogen Sulphate

## 1. 서론

바이오가스는 하수슬러지, 가축분뇨 및 음식물쓰레기 등과 같은 유기성폐기물의 혐기성소화(Anaerobic digestion) 과정에서 발생한다. 유기성 폐기물의 혐기성 소화는 절대적으로 산소가 존재하지 않는 조건하에서 유기물질이 발효되는 과정으로 20세기 초부터 하수슬러지의 안정화를 위한 방법으로 널리 사용되어져 왔다. 이 과정에서 슬러지의 부피저감, 무해화 및 메탄과 이산화탄소를 주성분으로 하는 바이오가스의 에너지 부산물을 얻을 수 있는 장점이 있다.<sup>(1)</sup> 유기성 폐기물의 에너지 생산과정에서 발생하는 이산화탄소는 생물의 성장과정에서 흡수한 것으로 대기 중의 이산화탄소 양을 증가시키지 않는 탄소중립(Carbon neutral)의 특징이 있다.<sup>(2)</sup> 특히 하수슬러지 및 음식물류폐기물 등의 해양투기가 금지됨에 따라 혐기성소화를 통한 에너지화는 환경규제 대응과 대체에너지 생산이라는 일석이조의 효과를 우리에게 가져다 줄 수 있어 기술개발에 노력을 기울이고 있다.<sup>(3)</sup>

바이오가스의 주성분은 메탄(CH<sub>4</sub>, 40~75%)과 이산화탄소(CO<sub>2</sub>, 15~60%)이다. 또한 미량 성분의 불순물인 수분(H<sub>2</sub>O, 5~10%), 황화수소(H<sub>2</sub>S, 0.005~2%), 실록산(Siloxanes, 0~0.02%), 암모니아(NH<sub>3</sub>, <1%), 산소(O<sub>2</sub>, 0~1%), 일산화탄소(CO, <0.6%), 질소(N<sub>2</sub>, 0~2%) 등으로 이루어져 있으며, 바이오가스 연소에 미치는 영향은 Table 1과 같다<sup>(4)</sup>. 바이오가스는 보일러 연료, 가스엔진 및 가스터빈을 이용한 발전 또는 열병합발전, 바이오가스 연료전지 연료 등으로 사용되고 있다<sup>(5)</sup>. 그러나 다양한 폐기물이나 음식물쓰레기 발생 폐수의 혐기성 소화과정에 발생하는 청정연료로 이용하기 위해서는 바이오가스 중에 함유된 대표적인 불순

물인 이산화탄소, 황화수소 및 실록산등을 제거하고 정제하여 사용하거나 이러한 불순물 함유에도 기능을 개선한 가스엔진을 사용하는 연구가 진행되고 있다. 최근에는 국내에서도 정밀하게 정제한 바이오가스를 연료전지의 연료로 공급한 연료전지 발전하는 연구도 진행되나 있다.<sup>(6)</sup> 그러나 정제 비용 증가로 인한 현장에서 이용하는데 다른 연료와의 경제성 측면에서 실용화에 어려움이 있다. 이러한 문제점을 해결하려는 많은 연구가 진행되고 있으며, 해외에서는 바이오가스 정제 방법으로 가스 하이드레이트 결정화에 의한 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>S를 제거하기 위한 기술적 대안 연구도 진행되고 있다<sup>(7)</sup>.

국내에서는 바이오가스를 활용하기 위해 1980년대 중반부터 하수처리시설(중량하수처리시설 846kW 3대, 1200kW 3대, 탄천하수처리시설 800kW 2대, 1600kW 1대)에서 디젤엔진에 혼소하는 형태의 발전시스템이 운영되어 오다가 운영상의 문제로 비상발전기로 사용되었다. 부산수영 하수처리시설에서 2002년 바이오가스 전소엔진 750kW 1대가 도입되었으며, 이후 제주하수처리시설에서 2005년 가스엔진 375kW 1대, 제천하수처리시설에서 2007년 가스엔진 280kW 1대, 속초하수처리시설에서 2009년 마이크로가스터빈 65kW 6대, 난지물재생센터에 2013년 가스엔진 1500kW 2대 등이 도입되어 운영되고 있다.

현재 국내의 바이오가스 발전설비는 양적으로 도입 초기를 지나 성장기에 진입하고 있으나 축적된 정제설비의 운영기술이 부족하여 발전설비에서 요구하는 연료조건을 충족시키지 못해 자주 운전을 정지하는 현상이 발생하고 있다. 이는 유지관리비용의 증가와 운전 정지에 따른 운영 효율의 감소를 의미한다.

본 연구에서는 난지 물재생센터의 발전설비를 대상

**Table 1.** Biogas impurities and their consequences

Impurities	Possible Impacts
Water	Corrosion in compressors, gas storage tanks and engines due to reaction with H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> and CO <sub>2</sub> to form acids Accumulation of water in pipes Condensation and/or freezing due to high pressure
Dust	Clogging due to deposition in compressors, gas storage tanks
H <sub>2</sub> S	Corrosion in compressors, gas storage tanks and engines Toxic concentration of H <sub>2</sub> S remain in the biogas SO <sub>2</sub> and SO <sub>3</sub> are formed due to combustion, which are more toxic than H <sub>2</sub> S and cause corrosion with water
CO <sub>2</sub>	Low calorific value
Siloxanes	Formation of SiO <sub>2</sub> and microcrystalline quartz due to combustion; deposition at spark plugs, valves and cylinder heads abrading the surface
Hydrocarbons	Corrosion in engines due to combustion
NH <sub>3</sub>	Corrosion when dissolved in water
O <sub>2</sub> /Air	Explosive mixtures due to high concentration of O <sub>2</sub> in biogas
Cl <sup>-</sup>	Corrosion in combustion engines
F <sup>-</sup>	Corrosion in combustion engines

으로 하여 바이오가스를 엔진 발전기의 연료로 사용하는데 있어서 발생하는 고장 발생 현황에 대한 실제 운영자료 및 사례를 통하여 고장원인을 분석하고 주요 원인을 도출하고자 한다.

## 2. 가스엔진의 유해물질

### 2-1 바이오가스 플랜트 공정

바이오가스 플랜트 공정은 혐기성 소화조에서 발생한 바이오가스가 습식탈황설비, 수분제거설비, 필터설비, 건식탈황설비, 탈실록산 설비를 거쳐서 전처리된 후 가스엔진으로 유입된다.<Fig. 1>

### 2-2. 가스엔진 유해물질 유입 함유량 허용기준

유기성 폐기물은 혐기성 미생물(Anaerobes)에 의해 생물학적으로 분해되고, 부산물인 소화슬러지는 퇴비로 재이용되어 토양으로 환원되며, 에너지 생산과정에서 발생하는 이산화탄소는 생물의 성장과정에서 흡수한 것으로 대기 중에 이산화탄소 양을 증가시키지 않는 탄소중립(Carbon neutral)의 특징이 있다.

유기성 폐기물의 혐기성소화(Anaerobic digestion)는 절대적으로 산소가 존재하지 않는 조건하에서 유기

물질이 발효되는 과정으로 20세기 초부터 하수슬러지의 안정화를 위한 방법으로 널리 사용되어져 왔다. 이 과정에서 슬러지의 부피저감, 무해화 및 메탄과 이산화탄소를 주성분으로 하는 바이오가스의 에너지 부산물을 얻을 수 있는 장점이 있어, 최근 음식물류 폐기물, 가축분뇨 등 고농도 유기성 폐기물로부터 바이오가스를 생산하기 위하여 전 세계적으로 활발하게 보급되고 있다.

혐기성소화 공정으로부터 생산되는 바이오가스의 주성분은 메탄(CH<sub>4</sub>)과 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)이고, 미량의 불순물인 황화수소(H<sub>2</sub>S)와 암모니아(NH<sub>3</sub>), 수소(H<sub>2</sub>), 질소(N<sub>2</sub>), 일산화탄소(CO), 실록산(Siloxane), 수분(H<sub>2</sub>O) 등으로 이루어져 있다. 연료성분인 CH<sub>4</sub>을 제외한 바이오가스에 함유된 불순물이 바이오가스 특성에 미치는 영향은 <Table 2>와 같다.<sup>(8)</sup>

1 Nm<sup>3</sup>의 바이오가스는 6 kW의 에너지를 가지고 있으며, 발전효율을 35%로 고려할 경우 2.1 kWh의 전기를 생산할 수 있다. 또한 1 Nm<sup>3</sup>의 바이오가스 당 이산화탄소 4.043 kg CO<sub>2</sub>를 감축할 수 있는 것으로 분석되고 있으며, 바이오가스를 도시가스 배관망에 연결하거나 수송용 연료로 공급할 경우 환경성과 경제성은 더욱 증가하는 것으로 평가되고 있다.

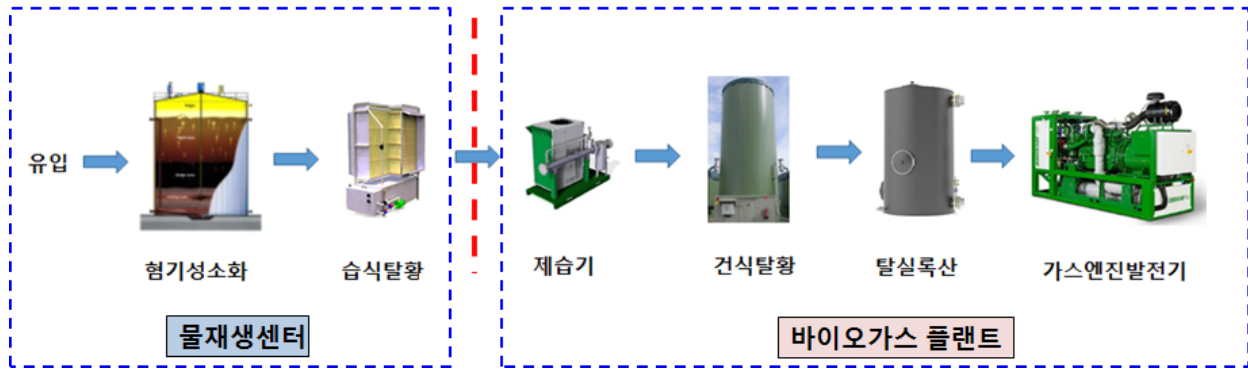


Fig. 1. Biogas cogeneration plant process

Table 2. Hazardous components and effects of biogas

Component	Content	Effect
CO <sub>2</sub>	25-50 vol%	-연료의 열량을 낮춤 -메탄수(methane number)와 엔진의 anti-knock 증가 -습가스상에서 저농도의 탄산형성으로 부식초래
H <sub>2</sub> S	0-0.5 vol%	-설비와 배관 부식 -SOx 발생 -불완전연소시 대기방출 -촉매피독
NH <sub>3</sub>	0-0.5 vol%	-연소시 NOx 발생 -엔진의 anti-knock 증가
Water vapor	1-5 vol%	-설비와 배관부식 -응축수로 인한 계기 오동작 유발 -배관 및 노즐의 결빙
Dust	> 5 $\mu$ m	-노즐막힘
N <sub>2</sub>	0-5 vol%	-열량 낮춤 -엔진의 anti-knock 증가
Siloxanes	0-50 mg/Nm <sup>3</sup>	-연소시 엔진표면에 SiO <sub>2</sub> 형성

2-3. 수분

바이오가스는 소화조나 매립지에서 배출될 때의 온도와 압력에 상응하는 수증기로 포화된다. 온도가 감소하거나 압력이 증가할 때 바이오가스 중의 수증기는 가스배관에서 응축될 수 있다. 바이오가스 배관 중에 액체 상태의 응축수가 고이게 되면 공정의 효율에 악영향을 미친다. 이에 의하여 가스흐름의 유효공간은 감소하고 압력손실이 증가한다. 액체와 기체의 2상 흐름은 불안정하며 이로 인하여 제어 가능한 안정적 운전이 어려워진다. 오염된 물이 배관벽면에 침적될 수 있고 압력손실이 증가된다. 황화수소 및 할로젠화합물

은 물과 함께 산성수용액으로 되어 가스의 수송 및 압축단계에서 배관부품, 임펠러 등의 부식 및 손상원인이 될 수 있으며, 활성탄의 흡착효율을 감소시켜 교체 주기가 짧아져 운전비용이 증가한다<sup>(9)</sup>.

① 수분과 흡착효율

바이오가스의 온도와 습도는 흡착효율에 영향을 준다. 활성탄 흡착탑으로 공급되는 가스는 건조되어야 한다. 그렇지 않을 경우 흡착제는 수분으로 빠르게 포화되어 흡착공정은 선택적으로 이루어지지 않고, 실록산과 황화수소의 흡착효율은 낮아진다. 활성탄의 흡착효

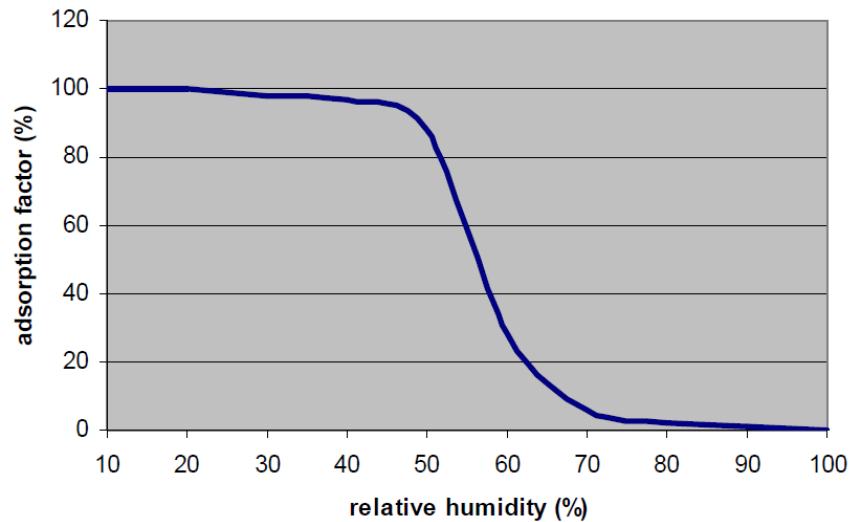


Fig. 2. The influence of gas humidity on active carbon (redrawn from Herdin et al. 2000)

율을 최대 유지하기 위하여 활성탄 흡착탑으로 가스가 공급되기 전에 냉각에 의한 수분제거가 고려되어야 한다. 가스엔진 제조사에서는 냉각단계에서 가스의 온도를 4℃로 떨어뜨린 후 Coalescing filter를 사용하여 수분을 추가적으로 제거하도록 제시하고 있다<sup>(10)</sup>.

Fig. 2에서와 같이 흡착효율을 최대 하기 위해서는 가스의 상대습도를 50% 이하로 낮추어야 한다. 가스의 온도를 10℃ 이하로 냉각을 시켰을 경우 가스를 가온시키지 않으면 상대습도를 50% 이하로 얻기가 어려워 브로워 또는 압축기의 압축열을 이용하여 바이오가스를 가온시켜 흡착이 원활히 이루어지도록 한다. 브로워에서 압축열에 의하여 바이오가스는 약 40℃ 또는 그 이상으로 온도가 상승되어 고온의 상태로 토출되므로 가스는 엔진에 들어가기 전에 냉각기에서 냉각되어야 한다. 정제설비와 엔진발전기의 최적운전을 위하여 20~35℃ 범위의 온도 값으로 감소시키는 것이 필요한데, 이때 엔진의 요구 사양에 맞추어 최대한 높게 설정하는 것이 흡착효율의 증대에 기여한다.

## 2-4 황화수소

황화수소( $H_2S$ )는 분자량이 34g인 무색의 기체로서 계란 썩는 냄새가 나는 대표적인 악취물질로 유독성 가스로 취급된다. 물, 에탄올, 가솔린, 등유 등에 잘 녹으며, 비중은 1.54 g/L(0℃)이고, 녹는점은 -82.9℃, 끓는점은 -60.2℃, 발화점은 260℃이다. 알칼리와 반응하여 수소화물과 황화물의 두 가지 염을 생성하며, 산화물을 잘 환원시키고, 진한 질산 등의 산화제와

는 격렬하게 반응하므로 위험하다. 황화수소는 독성이 강하며, 고농도가스를 많이 흡입하면 합철 산화효소의 파괴로 인하여 세포의 내부호흡이 정지하여 중추신경이 마비되어 실신하거나 호흡정지 또는 질식증상을 일으킬 수 있다. 또한, 황화수소는 점막에 산으로 작용해 눈이나 호흡기계의 점막을 자극하며 심한통증을 유발한다. 1000 ppm 이상에 폭로되면 즉시 급성중독을 일으켜 혼수상태에 빠지거나, 호흡마비로 사망한다<sup>(11)</sup>.

### ① 황화수소의 영향

황화수소는 메탄발효 원료 중에 포함되어 있는 단백질과 아미노산을 구성하는 황과 황산염을 환원하는 황 환원세균 등에 의하여 생성되는 유도가스이고<sup>(12)</sup>, 강한 부식성으로 인해 보일러의 벽면과 엔진의 실린더를 부식시켜 설비가동에 많은 문제를 일으키며, 연소 후 대기 중으로 방출되면 이산화황( $SO_2$ )로 산화하여 산성비의 원인이 되기도 한다<sup>(13)</sup>. 또한 바이오가스를 연료전지의 연료로 공급하는 경우 가스 중에 포함된 미량의 황이 개질 촉매 및 전극의 활성을 저해하기 때문에 반드시 제거해야만 한다<sup>(14-18)</sup>.

황화수소는 물과 반응하여 황산을 형성한다. 황산은 엔진오일의 pH를 낮추어 오일교환의 빈도를 증가시킨다. 황산의 형성은 처리장치에서부터 엔진 실린더와 피스톤과 같은 엔진 내부에 이르기까지 금속 부품을 부식시킬 수 있다. 배관 및 장비가 부식되기 시작하면 바이오가스가 대기로 누출되는 것을 방지위하여 교체되어야 한다. 황이  $H_2S$ 의 형태로 연료가스에 함유되어

엔진으로 유입되면 소량의  $\text{SO}_3$ 와 대부분의  $\text{SO}_2$ 로 변환되어 배기가스로 방출된다.  $\text{SO}_2$ 가 상대적으로 비활성이고 배기가스로 시스템에서 방출되는 동안,  $\text{SO}_3$ 는 배기가스 중의 수증기와 반응하여  $\text{H}_2\text{SO}_3$ 를 형성한다. 배기가스가 이슬점 이하로 냉각되는 경우  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 로 응축되어 열교환기를 부식시킨다. 또한 가스엔진 배기가스 열교환기에 형성된 부착물들은 주로 황산염으로 구성되어 있다. 윤활유에 있는 “ash-forming additives”의 실린더 내에서의 연소는 결과적으로 미세 금속산화물, 인산염과 황산염 입자들이 된다. 황 부착물들은 칼슘(윤활유 연소 잔재물)과  $\text{SO}_3$  혹은  $\text{SO}_4$ 와의 반응에 의해 황산칼슘( $\text{CaSO}_4$ )을 형성하여 배기가스 배출 챔버에서 주로 석출된다. 엔진에 형성되는 침적물들은 실록산에 기인하는 경우가 많지만 침적물의 분석에 의하면 30% 정도는 황이다<sup>(19)</sup>.

실록산 제거가 필요한 경우 최적의 실록산 흡착제의 흡착효율을 보장하기 위해서는  $\text{H}_2\text{S}$  농도가 20ppm 이하이어야 한다.  $\text{H}_2\text{S}$ 의 농도는 낮아도 현장에 냄새를 일으키고,  $\text{H}_2\text{S}$ 는 10ppm을 넘는 수준에서 심각한 건강상의 문제를 일으킬 수 있다. 바이오가스에 함유된 수준에서도 노출되면 즉시 죽음에 이를 수 있다.

## 2-5 실록산

유기규소화합물인 실록산(Siloxane)은 메틸기를 포함하고 있는 규소와 산소가 결합한 형태의 화합물을 의미하여, 분자구조상 무기적인 성질과 유기적인 성질을 동시에 갖게 된다. 즉 분자구조상 실록산 결합(Si-O-Si)에 기인하는 무기적 특성으로 내열성, 화학적 안정성, 전기절연성, 내마모성, 광택성 등이 우수하며, 유기적 특성에 의하여 우수한 반응성, 용해성, 작업성을 갖는다. 또한 실록산은 열 및 산화에 대해 강한 화학적 성질로 인해 고온에서도 유용하게 사용될 수 있다. 이러한 실록산은 Polydimethylsiloxane (PDMS)의 고분자물질로서 그 형태에 따라 포괄적으로 오일(Oil), 고무(Rubber), 수지(Resin)의 3가지 기본형으로 구분되고, 사용목적에 따라 변형·배합한 복합물로 제품화되어, 세제, 탈취제, 화장품, 샴푸, 조미료, 식기 등의 생활용품과 접착제, 방수제, 섬유, 부식방지제, 전자 장치 등의 산업용품에 널리 사용되고 있으며, 생활수준의 향상과 산업의 발달로 이용이 지속적으로 증가하고 있다. 실록산은 규소, 산소, 메틸기로 이루어진 선형(L형) 또는 고리형태(D형)의 연결구조를 가지고 있고, 분자구조나 치환기 등에 따라 종류가 다양하며, 혐기

성 소화과정에서 발생하는 바이오가스에 저분자화된 형태로 함유되어 있다<sup>(20-22)</sup>.

### ① 실록산의 영향

바이오가스 중의 실록산은 휘발성이 있어 공기 중 산소와 접촉하여 연소될 때, 열화되어 유리 또는 모래와 유사한 이산화규소( $\text{SiO}_2$ )와 규산염으로 전환되며 점화 플러그, 피스톤, 실린더 헤드 및 엔진 밸브와 같은 엔진 장비의 접촉 표면에 회백색의 불균일한 침적물로 축적된다. 엔진이 꺼지고 냉각되면, 부착물이 벗겨져서 엔진 부품에 축적되어 부품이 본래의 기능을 하지 못하게 한다. 침적물에 의한 부품의 마모 및 손상, 출력저하, 오일이나 부품의 교체주기 및 수명 단축 등으로 연소설비의 효율저하와 유지관리비를 증가시키는 것으로 보고되고 있다<sup>(22-26)</sup>. 또한 점화 플러그 근처에 있는 부착물들은 절연효과를 만들고 전압을 증가시키고 마모를 촉진시키며, 민감한 모터 부품을 따라 형성된 피막으로 인하여 과열에 이르기도 한다. 엔진에서 실록산의 존재는 완전 연소를 억제하여, 일산화탄소(CO) 또는 질소 산화물( $\text{NO}_x$ )의 배출을 증가시킨다. 실록산은  $\text{NO}_x$ 와  $\text{SO}_x$  형성을 막기 위하여 사용된 고가의 연소촉매를 오염시키고 대기배출기준에 이르게 되면 엔진이 정지된다. 일반적으로 바이오가스 중 실록산 농도는 0.1~5 ppm에 이르는 것으로 알려져 있다<sup>(27-29)</sup>.

## 3. 가스엔진 고장 사례 및 원인물질 분석

### 3-1 배기가스 부문

#### 3-1-1 고장사례

<Fig. 3>은 SCR(Selective Catalytic Reduction)설비의 전단과 후단의 차압이 설계기준인 15mmH<sub>2</sub>O 이상이 되어 가스엔진을 정지하고 요소수 교체와 촉매 카트리지를 청소한 후 재가동한 경우와 가스엔진 후단의 배압이 설계기준인 50mmH<sub>2</sub>O 이상이 되어 가스엔진을 정지하고 배기가스 열교환기를 청소한 사례를 보여주는 것으로 이에 대한 원인을 분석하기 위해 배기가스 이물질에 대한 성분을 분석하였다.

#### 3-1-2 사고 원인물질 분석

① 시험방법 : 무기원소 정성·정량 분석 (ICP, CS 분석)

배기가스 부문에서 채취한 시료를 EDX로 정성분석



Fig. 3. SCR  $\Delta P$  increase and Exhaust gas heat exchanger and silencer clogging case

하여 검출된 원소들에 대하여 ICP로 정량분석하였고 C, S 성분은 비분산 적외선 흡수방식으로 분석하였다.

② 시험장비

SEM : NOVA NANO SEM 400(FEI), EDX : INCA, X-STREAM(OXFORD INSTRUMENT),

ICP : IRIS INTREPID II XUV(Thermo elemental, USA)

CS분석 : CS-600 Determinator(LECO)

③ 성분분석 결과

성분분석 결과 주요원인 물질은 황(S)으로 판명되었

**Table 3.** Component analysis result

시험항목		시험결과(%)	산화물 추정(%)	비고
주요 물질	S	23.00	<b>69.00</b>	성분분석은 단일원소 기준으로 밖에 안되며 산화물로 추정시 단일원소의 2~3배정도로 추정함
	Fe	<b>8.06</b>	<b>22.48</b>	
부수 물질	C	0.27	0.54	
	Si	0.08	0.16	
	Al	0.02	0.04	
	Ca	0.19	0.38	
	Co	0.03	0.06	
	Cr	1.81	3.62	
	Cu	0.03	0.06	
	Mn	0.16	0.32	
	Mo	0.18	0.36	
	Na	0.16	0.32	
	Ni	1.26	2.52	
	Ti	0.05	0.10	
	Zn	0.02	0.04	
계	35.32	100		

으며 <Table 3>, 바이오가스 중의 황 성분이 연소 후 황화합물의 형태로 고형화되어 배가스 열교환기 등에 부착되어 배가스의 흐름을 방해하는 것으로 판단된다.

### 3-2 가스엔진 부문

#### 3-2-1 가스엔진 고장사례

<Fig. 4>와 <Fig. 5>는 2013년부터 2015년까지 발생한 바이오가스 엔진의 고장사례를 보여준다. 엔진의 실린더와 피스톤의 소손과 이로 인해 발생한 진동, 정령불량 등에서 오일펌프 부상파손, 캠샤프트 파손 등 고장의 범위가 엔진의 다양한 부위에서 발생하여 고장 원인 분석을 위해 가스엔진의 피스톤과 실린더에서 채취한 시료를 분석하였다.<Table. 4>

#### 3-2-2 사고 원인물질 분석

##### ① 시험방법

- 가스엔진의 피스톤과 실린더에서 채취한 시료를 EDX로 정성 분석하여 검출된 원소들에 대하여 ICP로 분석하였다.

##### ② 시험장비

SEM : NOVA NANO SEM 400(FEI),  
EDX : INCA, X-STREAM(OXFORD INSTRUMENT),  
ICP : IRIS INTREPID II XUV(Thermo elemental, USA)

##### ③ 성분분석결과

가스엔진 이물질 성분분석결과 칼슘복합원소가 50%, 황복합원소가 40%로 분석되었다<Table 4>. 정수장의 수처리제로 사용되는 PAC(Poly Aluminum Chloride, 무기응집제)가 칼슘성분을 함유하고 있으나 난지 물재 생센터는 PAC를 사용하지 않아 일시적인 원인물질 유입으로 칼슘성분이 증가한 것으로 판단된다. 황화수소를 함유한 바이오가스가 엔진에 공급되어 인터쿨러의 핀 부식을 초래하는 현상이 나타났다. 또한 실록산이 포함된 바이오가스가 이산화규소와 규산염 화합물을 피스톤 및 실린더라이너에 굽힘을 유발하였다.





Fig. 4. Engine attached equipment failure case

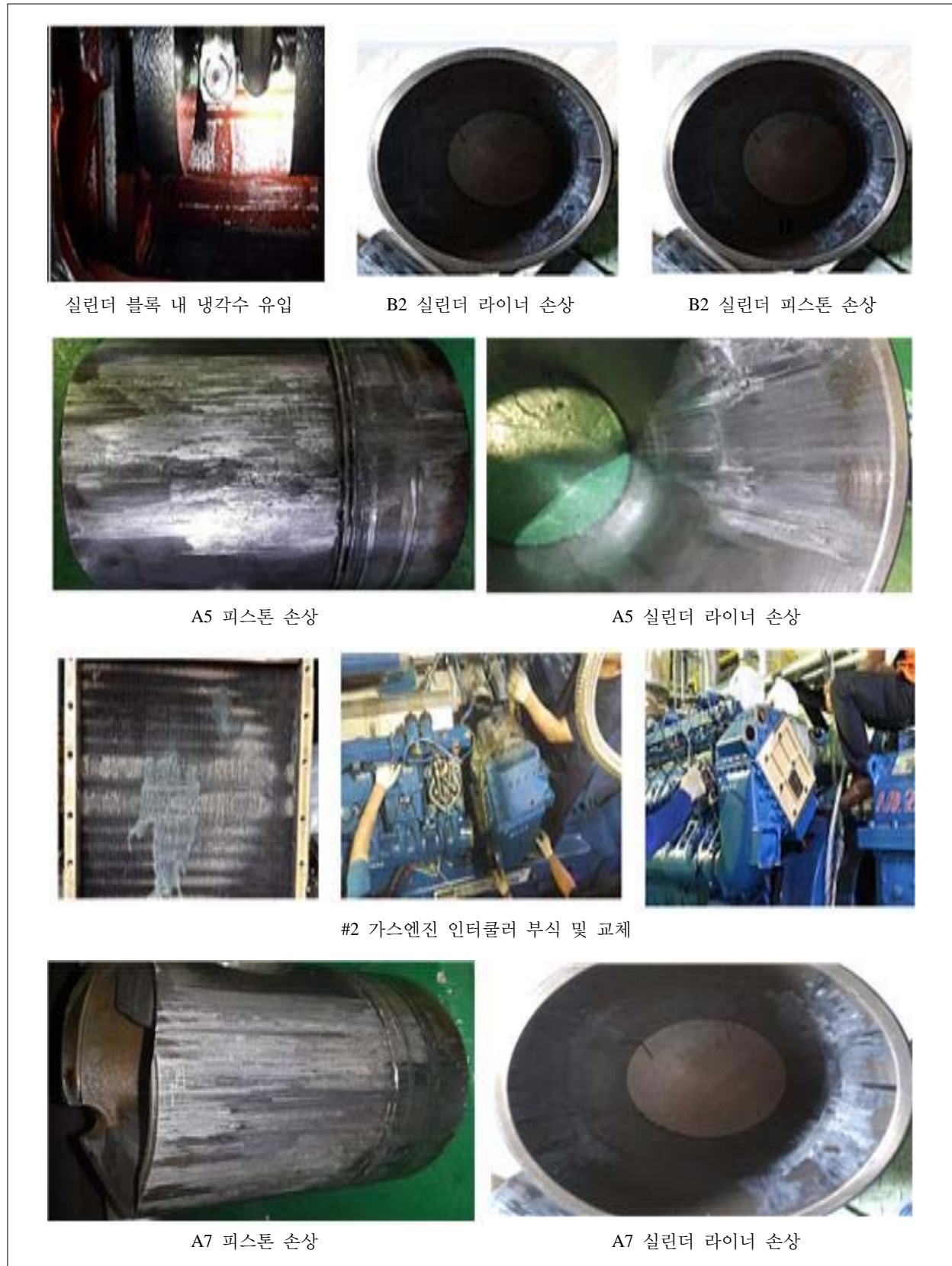
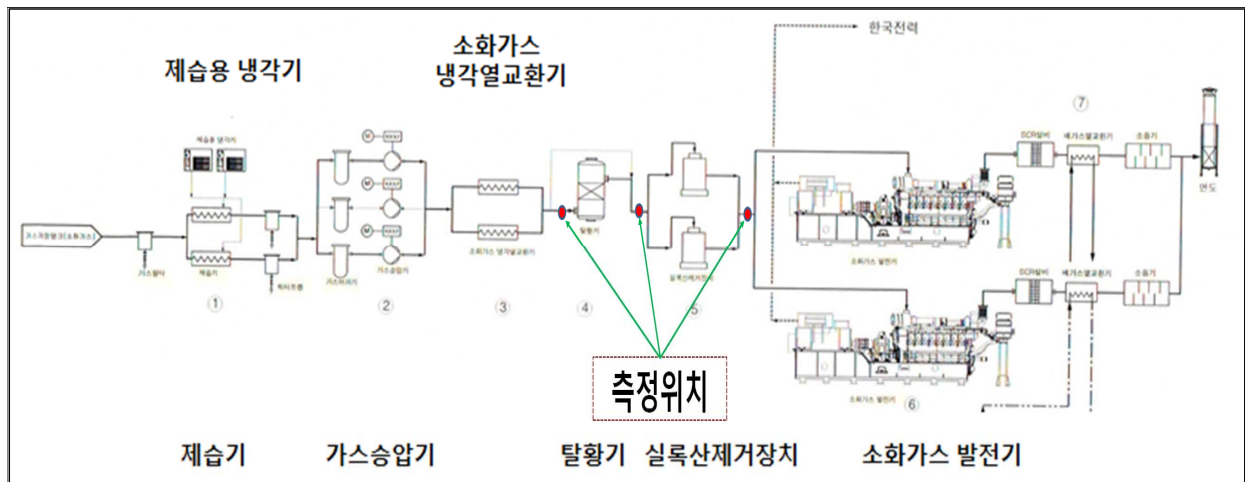


Fig. 5. Engine block internal failure example

**Table 4.** Component analysis result by ICP

시험항목	시험결과(%)	
	단일원소	복합원소
Ca(칼슘)	30.5	51.85
Na(나트륨)	1.48	2.52
Zn(아연)	0.84	1.43
S(황)	22.6	38.4
C(탄소)	2.03	3.45
기타	0.93	2.35



**Fig. 6.** Measuring location of Biogas component

### 3-3 난지 물재생센터 바이오가스 분석

#### 3-3-1 실록산 및 황화수소 분석

##### ① 시험방법

난지 물재생센터에서 바이오가스 플랜트로 공급하는 바이오가스 시료를 탈황탑 전단(인입단), 탈황탑 후단, 실록산탑 후단에서 채취<Fig. 6>하여 용매흡수법 및 GC/MS로 분석하였다.

##### ② 시험장비 및 조건

- 시험장비 : Agilent Technologies US 6890 GC/5973N MSD
- 시험조건
  - Injector 온도 : 250℃
  - Detector 온도 : 280℃
  - 오븐 온도 : 70℃ ---> 200℃(2min)

- 압력 : 15.63 psi
- 유량 : 11.6ml/min

##### ③ 성분분석결과

<Table 5>와<Table 6>은 2013년 8월부터 2014년 6월까지 <Fig. 6>에 표시한 측정위치에서 6차례에 걸쳐서 실록산과 황화수소를 측정한 결과를 보여준다. 실록산은 D4, D5 성분만 검출되었고, 황화수소 성분과 실록산 성분의 함량은 대체로 비례하였다. 탈황설비 인입에 비해 탈황 후단이 실록산 함량이 낮은 것은 탈황설비 활성탄에서 실록산을 일부 제거하고 있음을 보여준다<Table 5>. 또한 실록산 성분이 실록산탑 후단이 탈황탑 후단보다 높은 경우는 탈황설비의 활성탄이 과포화점을 넘어 실록산 설비가 황화수소를 흡착하게 되어 실록산 제거기능을 못하고 있음을 알 수 있다<Table 6>.

Table 5. Concentration variation of siloxane with measuring location

(단위 : mg/Nm<sup>3</sup>)

측정일자	위치	탈황인입단					탈황탑후단(실록산탑 전단)					실록산탑 후단(가스엔진 인입)										
		성분	L2	D3	L3	D4	L4	D5	L5	L2	D3	L3	D4	L4	D5	L5	L2	D3	L3	D4	L4	D5
2013.8.31	1차	0	0	0	0.713	0	1.1479	0	0	0	0	0.7944	0	1.2414	0	0	0	0	0.9254	0	1.6589	0
	2차	0	0	0	0.5911	0	1.3047	0	0	0	0	0.5932	0	1.2861	0	0	0	0	0.6763	0	1.5019	0
	3차	0	0	0	0.3055	0	0.2607	0	0	0	0	0.3397	0	0.2284	0	0	0	0	0.4874	0	0.1549	0
	평균	0	0	0	0.5365	0	0.9044	0	0	0	0	0.5757	0	0.9186	0	0	0	0	0.6963	0	1.1052	0
2013.11.20	1차	0	0	0	1.5487	0	1.6162	0	0	0	0	1.3761	0	2.5958	0	0	0	0	1.5287	0	2.7866	0
	2차	0	0	0	5.1216	0	0.3129	0	0	0	0	2.0054	0	0.1137	0	0	0	0	2.976	0	0.1713	0
	3차	0	0	0	0.7159	0	0.0505	0	0	0	0	0.7655	0	0.0698	0	0	0	0	0.7718	0	0.1015	0
	평균	0	0	0	2.4620	0	0.6598	0	0	0	0	1.3823	0	0.9264	0	0	0	0	1.7588	0	1.0198	0
2014.2.6	1차	0	0	0	3.5254	0	0.0793	0	0	0	0	2.608	0	0.5636	0	0	0	0	2.7115	0	1.1968	0
	2차	0	0	0	1.4544	0	0	0	0	0	0	2.4516	0	0.2343	0	0	0	0	2.293	0	0.3663	0
	3차	0	0	0	1.1156	0	0	0	0	0	0	2.3167	0	1.0865	0	0	0	0	1.4491	0	0.3235	0
	평균	0	0	0	2.0318	0	0.0264	0	0	0	0	2.4587	0	0.6281	0	0	0	0	2.1512	0	0.6288	0
2014.4.25	1차	0	0	0	3.24	0	2.9232	0	0	0	0	3.6273	0	2.0777	0	0	0	0	2.4286	0	2.5694	0
	2차	0	0	0	2.5474	0	2.139	0	0	0	0	1.0734	0	2.0546	0	0	0	0	2.9856	0	2.1714	0
	3차	0	0	0	0.796	0	0.121	0	0	0	0	0.8563	0	0.0854	0	0	0	0	0.7884	0	0.1955	0
	평균	0	0	0	2.1944	0	1.7277	0	0	0	0	1.8523	0	1.4059	0	0	0	0	2.0675	0	1.6454	0
2014.05.18	1차	0	0	0	1.7452	0	2.0687	0	0	0	0	2.3777	0	1.9656	0	0	0	0	2.1545	0	2.1319	0
	2차	0	0	0	1.8633	0	1.8211	0	0	0	0	2.1008	0	1.6577	0	0	0	0	2.1287	0	1.7533	0
	3차	0	0	0	0	0	0.1588	0	0	0	0	0.6528	0	0.0764	0	0	0	0	0.5669	0	0.0873	0
	평균	0	0	0	1.2028	0	1.3495	0	0	0	0	1.7104	0	1.2332	0	0	0	0	1.6167	0	1.3241	0
2014.06.09	1차	0	0	0	4.691	0	8.337	0	0	0	0	3.988	0	6.355	0	0	0	0	3.712	0	5.341	0
	2차	0	0	0	1.36	0	4.067	0	0	0	0	2.71	0	7.328	0	0	0	0	1.377	0	3.524	0
	3차	0	0	0	1.675	0	2.015	0	0	0	0	1.877	0	1.877	0	0	0	0	2.544	0	0.196	0
	평균	0	0	0	2.5753	0	4.8063	0	0	0	0	2.8583	0	5.1866	0	0	0	0	2.5443	0	3.0203	0

**Table 6.** Concentration variation of hydrogen sulfide with measuring location

(단위 : ppm)

측정일자	구분	탈황인입단	탈황탑후단(실록산탑 전단)	실록산탑 후단(가스엔진 인입)
2013.08.31	1차	63	0	0
	2차	83	0	0
	3차	99	0	0
	4차	85	0	0
	5차	78	0	0
	6차	97	0	0
	7차	69	0	0
	평균	82	0	0
2013.11.12	1차	190	100	50
	2차	190	100	50
	3차	180	100	50
	4차	150	90	50
	5차	140	90	50
	6차	90	50	30
	7차	75	40	25
	평균	145	81	43
2014.2.6	1차	140	0	0
	2차	110	0	0
	3차	120	0	0
	4차	150	0	0
	5차	180	0	0
	6차	180	0	0
	7차	150	0	0
	평균	147	0	0
2014.04.25	1차	50	8	4
	2차	40	3	0
	3차	50	10	4
	4차	40	13	4
	5차	50	12	8
	6차	40	11	6
	7차	40	12	8
	평균	44	9	4
2014.05.18	1차	19	0	0
	2차	19	0	0
	3차	19	0	0
	4차	19	0	0
	5차	19	0	0
	6차	19	0	0
	7차	19	0	0
	평균	19	0	0
2014.06.09	1차	150	0	0
	2차	130	0	0
	3차	100	0	0
	4차	80	0	0
	5차	50	0	0
	6차	50	0	0
	7차	50	0	0
	평균	87	0	0

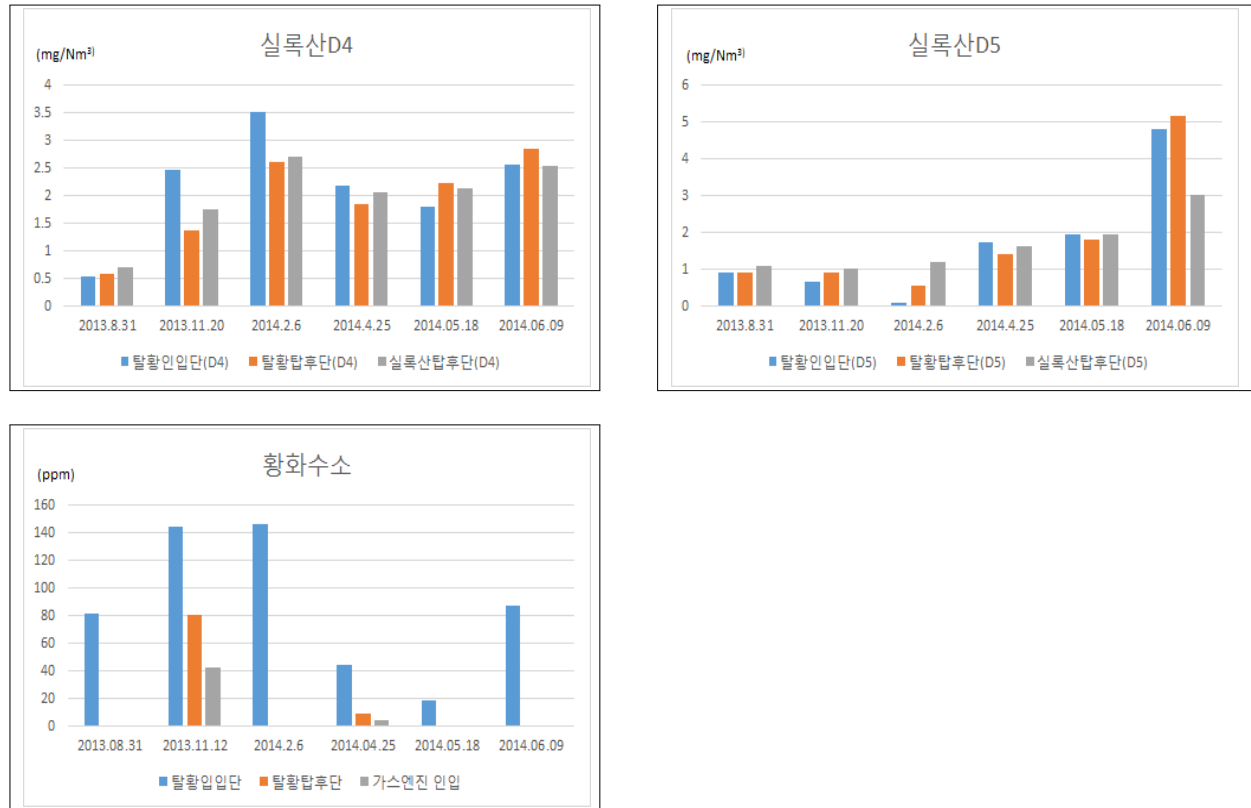


Fig. 7. Concentration variation of impurity component with plant operation time

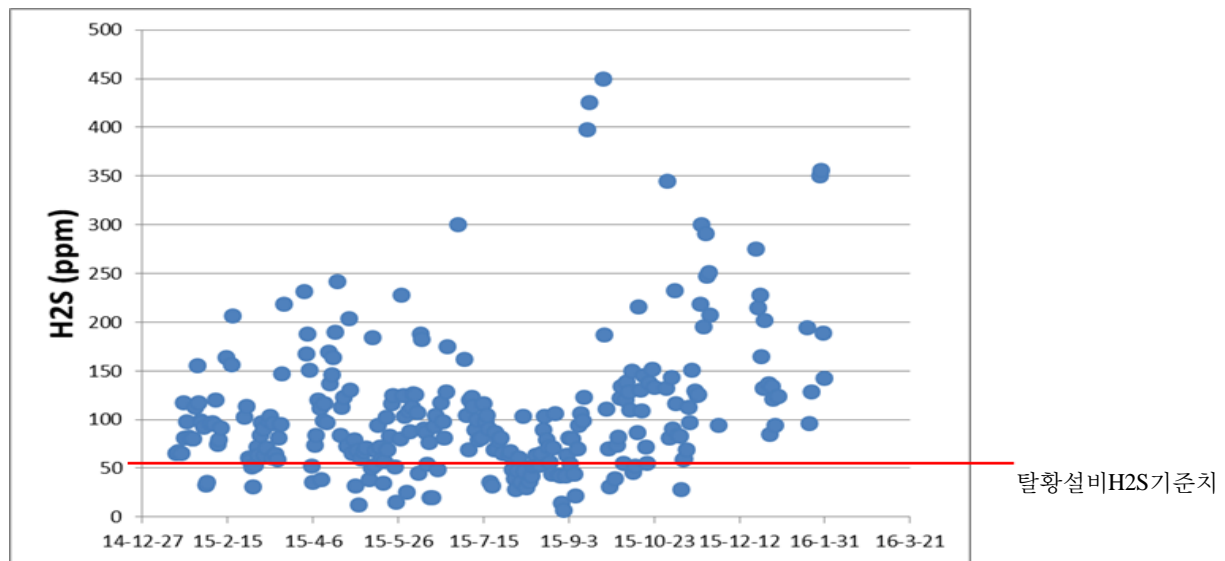


Fig. 8. Concentration variation of hydrogen sulfide in biogas

<Fig. 7>은 2013년 8월부터 2014년 6월까지 <Fig. 6>에 표시한 측정위치에서 6차례에 걸쳐서 실록산과 황화수소를 측정된 결과를 그래프로 나타낸 것으로 바이오가스에 포함된 황화수소와 실록산의 발

생량이 일정하지 않음을 알 수 있다.

### 3-3-2 바이오가스 황화수소 측정

난지 물재생센터에서 생산되는 바이오가스의 황화

수소 함량을 1일 3회, 15개월 동안 포터블 측정장비를 이용하여 측정한 결과 공급되는 황화수소의 값이 탈황설비의 황화수소 설계기준치를 대부분상회하는 것을 알 수 있다.<Fig.8> 따라서 황화수소 발생량에 대비한 제거방법 또는 탈황설비 운영방법의 최적화가 필요하다.

- 측정장비 : GV-100S, Gastec / Gasalert Micro 5, BW Technologies

### 3-4 분석결과 고찰 및 검토

이상의 분석 결과로부터 난지 물재생센터에서 공급되는 바이오가스에 포함된 불순물의 함량이 일정하지 않아 발생량 예측이 어렵다는 것을 알 수 있다<Fig. 7>. 실록산은 D4, D5 성분만 검출되었고, <Table 5> 황화수소 성분과 실록산 성분의 함량은 대체로 비례하였다. 탈황설비 인입에 비해 탈황 후단이 실록산 함량이 낮은 것은 탈황설비 활성탄에서 실록산을 일부 제거하고 있음을 보여준다. 또한 실록산 성분이 실록산탑 후단이 탈황탑 후단보다 높은 경우는 탈황설비의 활성탄이 파괴점을 넘어 실록산 설비가 황화수소를 흡착하게 되어 실록산 제거기능을 못하고 있음을 알 수 있다<Table 6>.

연소실과 배기가스 설비에 부착된 물질들은 황화수소와 다른 불순물질이 결합한 것으로 분석되었다.

이러한 원인으로는 바이오 가스 내 기준치이상(50ppm이상)의 황화수소가 탈황설비에 장기간 공급되었고, 탈황설비 내 활성탄의 파괴점 도달에 따른 제거 효율 저하로 인해 황화수소가 엔진으로 유입됨으로써 발생한 것으로 사료된다. 또한, 황화수소는 실록산 제거용 흡착탑의 실록산 제거용 활성탄 기능을 저하시키고, 제거되지 않은 실록산 화합물이 엔진으로 유입되어 다양한 형태의 엔진고장을 유발한 것으로 판단된다. 이러한 결과로 부터 유추해 볼 때 황화수소와 실록산, 수분은 바이오 가스엔진 고장의 주요 원인으로 볼 수 있다. 결과적으로, 황화수소 제거방법의 최적화가 안정적인 바이오 가스엔진 운영을 위한 필수적인 대책으로 사료된다.

## 4. 결론

본 연구에서는 바이오가스를 연료로 사용하는 바이오 가스엔진에서 발생하는 고장사례에 대한 분석을 통해 바이오 가스 플랜트의 고장원인을 분석하고 주요 원인을 도출하였다. 바이오 가스엔진의 실제 운영 자

료 및 고장사례 조사를 수행하여 잦은 트러블과 고장의 원인을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 바이오 가스엔진에 유입되는 바이오 가스 속의 황화수소와 수분제거설비의 간헐적인 오작동으로 인한 수분이 바이오 가스엔진의 인터쿨러 부식을 초래하였다.

2) 바이오가스 속의 실록산이 이산화규소와 규산염 화합물을 형성하여 피스톤 표면 및 실린더라이너 내벽의 긁힘과 마모 등의 손상을 유발하였다.

3) 연소실과 배기가스 설비에 부착된 물질들은 황화수소와 다른 불순물질이 결합한 것으로 분석되었다.

이러한 원인으로는 바이오 가스 내 기준치이상(50ppm 이상)의 황화수소가 탈황설비에 장기간 공급되었고, 탈황설비 내 활성탄의 파괴점 도달에 따른 제거 효율 저하로 인해 황화수소가 엔진으로 유입됨으로써 발생한 것으로 사료된다. 또한, 황화수소는 실록산 제거용 흡착탑의 실록산 제거용 활성탄기능을 저하시키고, 제거되지 않은 실록산 화합물이 엔진으로 유입되어 다양한 형태의 엔진고장을 유발한 것으로 판단된다. 따라서, 황화수소와 실록산, 수분은 바이오 가스엔진 고장의 주요 원인으로 볼 수 있으며, 이 중 황화수소는 고장을 일으키는 다른 물질과 반응하며, 전처리 공정에 중대한 영향을 미치는 물질로 볼 수 있다. 결과적으로, 황화수소 제거방법의 최적화가 안정적인 바이오 가스엔진 운영을 위한 필수적인 대책으로 사료된다.

또한 바이오가스의 성분분석결과 바이오가스에 포함된 불순물의 함량이 결정되는 변수가 다양하여 그 발생량을 정량적으로 예측하는 것이 현실적으로 어려움이 상존하므로 바이오가스엔진의 운영 최적화를 목표로 하는 황화수소 처리방법에 대한 실증적인 연구가 수행되어야 할 것으로 판단된다.

## 감 사

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 일반과제 연구비 지원으로 수행되었습니다.

This study was financially supported by Seoul National University of Science & Technology.

## REFERENCES

1. Jung, Y. K., 2007, Sludge into biosolids processing, disposal and utilization, Dongwha Techno-

- logy.
2. Yoon, J. S., 2010, Analysis of GHG reduction potential and policy effects of energy conversion from waste resources in Korea, Doctor thesis, University of Seoul, Korea.
  3. Kim, Y. J. and Kang, Y. T., 2009, Study on biogas purification technologies, Proceedings of the SAREK 2009 Winter Annual Conference, pp. 694-699.
  4. 수도권매립지공사, 2013, Biogas중의 황화합물 및 실록세인 정제를 위한 흡착제의 흡착특성 연구, pp.20-21
  5. Ryckebosch, E., Drouillon, M. and Vervaeren, H., 2011, Techniques for transformation of biogas to biomethane, *Journal of Biomass & Bioenergy*, Vol. 35, pp. 1633-1645.
  6. Montanari, T., Finocchio, E., Salvatore, E., Garuti, G., Giordano, A., Pistarino, C., Busca, G., 2011, CO<sub>2</sub> separation and landfill biogas upgrading: A comparison of 4A and 13X zeolite adsorbents, *Energy*, Vol. 36, pp. 314-319.
  7. Bae, M. S., Lee, J. Y., Lee, J. G., 2016, Process Technologies of Reforming, Upgrading and Purification of Anaerobic Digestion Gas for Fuel Cells, *Transactions of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 27, No. 2, pp. 135-143
  8. Beatrice Castellani, Federico Rossi, Mirko Filippini, Andrea Nicolini, 2014, Hydrate-based removal of carbon dioxide and hydrogen sulphide from biogas mixtures : Experimental investigation and energy evaluations *Journal of Biomass and Bioenergy* pp. 330-338
  9. Bae, J. G., 2011, Biogas to energy technologies, Korea Environment Corporation.
  10. Tower, P. and Wetzel, J., 2006, Removing siloxanes from a gas stream using a mineral based adsorption media. Pat. US20060000352 A1.
  11. Bae, J. H., 2010, Wastes to energy : Biogas production and utilization, Dong wha Technology.
  12. Bae, J. K., 2008, Technology of Biomass and Biogasification, A-Jin.
  13. Truong, L.V.A. and Abatzoglou, N., 2005, A H<sub>2</sub>S Reactive Adsorption Process for the Purification of Biogas prior to Its Use as a Bioenergy Vector, *Biomass Bioenergy*, Vol. 29, No. 2, pp. 142-151.
  14. Lee, J. G., Jun, J. H., Park, K. H., Choi, D. S. and Park, J. Y., 2007, Anaerobic Digester Gas Purification for the Fuel Gas of the Fuel Cell, *Transactions of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 18, No. 2, pp. 164-170.
  15. Pepply, B. A., 2006, Biomass for fuel cell; A technical and Economic Assessment, *Inter. J. Green Energy*, Vol. 3, pp. 15-19.
  16. Choi, D. Y., Jang, S. C., Ahn, B. S. and Choi, D. K., 2006, H<sub>2</sub>S Adsorption Characteristics of KOH Impregnated Activated Carbons, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, Vol. 17, No. 3, pp. 280-285.
  17. BC Innovation Council, 2008, Feasibility study - Biogas upgrading and grid injection in Fraser Valley, British Columbia.
  18. Steve, M. Z., 2003, Removal of hydrogen sulfide from biogas using cow-manure compost, Master of Science Thesis, Cornell University, USA.
  19. Friedhelm, H., Gunther, W., Matthias, S., Susanne, C., 2010, D14: Report on the optimised CHP use in agricultural biogas plants and increased degree of efficiency, GE Jenbacher.
  20. Seo, D. C., Yun, S. K., Kim, M. J., Oh, I. K., Kwon, S. K., Song, S. S. and Chun, S. K., 2007, Determination of organic silicon compounds(siloxanes) in landfill gas, *J. Korea Society of Waste Management*, Vol. 24, No. 5, pp. 391-399.
  21. Seo, D. C., Song, S. S. and Won, J. C., 2009, Removal of volatile organic silicon compounds (siloxanes) from landfill gas by adsorbents, *J. Korean Society of Environ. Engineers*, Vol. 31, No. 9, pp. 793-802.
  22. Song, S. S., 2009, Characterization and adsorptive removal methods of siloxanes in landfill gas, Doctor thesis, Inha University, Korea.
  23. Hayes, H. C., Graening, G. J., Saeed, S. and Kao, S., 2003, A summary of available analytical methods for the determination of siloxanes in biogas, SWANA 26th Annual Landfill Gas Symposium, Tampa, Florida, US.
  24. Schweigkofler, M. and Niessner, R., 1999, Deter-



- mination of siloxanes and VOC in landfill gas sewage gas by canister sampling and GC-MS/AES analysis, *Environ. Sci. & Technol.*, Vol. 33, No. 20, pp. 3680-3685.
25. Wheless, E. and Pierce, J., 2004, Siloxanes in landfill and Digester gas update, 27th Annual Landfill Gas Symposium Proceedings, SWANA (Solid Waste Association of North America), San Antonio, Texas, US, pp. 22-25.
  26. Environmental Agency, 2002, Guideline on gas treatment technologies for landfill gas engine, Environmental Agency, Bristol, UK.
  27. Vesterager, N. and Matthiesen, D., 2004, Advanced prediction, monitoring and controlling of anaerobic digestion processes behaviour towards biogas usage in fuel cells, WP 8. 2nd Progress and Assessment Report, Available online.
  28. Häusler, T. and Schreier, W., 2005, Analyse siliziumorganischer verbindungen im deponiegas sowie co-messungen zur brandfrüherkennung, Verlag Abfall aktuell-Brand 16-Stillegung und Nachsorge von Deponien, pp. 241-249.
  29. Beese, J., 2007, Betriebsoptimierung der motorischen gasverwertung durch den einsatz von gasreinigungsanlagen; Siloxa Engineering AG, Presentation at Deponiegas 2007 FH Trier Germany.