

내부순환식 다판막 기포탑 반응기내의 Fe-EDTA를 이용한 메탄 회수 및 이산화탄소 분리

송진영, 김맹수, 박주영, 한성우, 이인화*
 조선대학교 환경공학과, BK21 바이오가스기반 수소생산 전문인력양성사업팀
 (ihlee@chosun.ac.kr*)

Methane Recovery and Carbon dioxide stripping by multi panel bubble lift column reactor utilizing Fe-EDTA liquid phase catalyst

Jin Young Song, Maeng Soo Kim, Ju Young Park, Sung Woo Han, In Hwa Lee*
 Division of Environmental Engineering, BK21 Team for Biohydrogen Production,
 Chosun University
 (ihlee@chosun.ac.kr*)

서론

매립장에서는 매립된 폐기물의 유기물질이 분해됨에 따라 메탄가스, 이산화탄소와 미량의 유해물질 및 악취성분이 발생된다. 이 중 메탄가스는 적절한 정제 및 분리 과정을 통하여 청정연료로 활용될 수 있음에도 불구하고 그대로 방치됨으로서 대기 중으로 확산되어 주위의 대기환경을 오염시키고 대기 중으로 휘산되는 도중 폭발이나 화재, 토양 내 산소의 고갈로 인한 식물의 고사를 야기하는 등 환경적으로 위대한 물질로 작용하고 있다. 본 연구에서는 매립장 발생가스(Landfill gas, LFG)를 활용하기 위한 방안으로 흡수제에 따른 가스의 용해도 차이를 이용하여 혼합가스 중의 메탄과 이산화탄소를 분리하고자 하였다. 혼합가스의 연속적인 처리를 위하여 분리 및 농축을 하나의 반응기에서 수행할 수 있도록 고안된 내부순환식 다판막 기포탑 반응기를 이용하였다. 본 반응기는 가스의 흡수영역과 탈기영역이 분리된 순환형 반응기로서 기계적인 이송장치 없이 기체의 압력차이에 의하여 흡수액이 순환하도록 설계되었고, 처리 과정 중에 생성되거나 주입된 고형물은 순환과정에서 하부의 호퍼로 침전되어 반응기 내의 스케일 문제를 일으키지 않으며, 순환을 위한 기계장치를 사용하지 않기 때문에 반응기의 내구성을 증가시키고, 전력소모를 최소화 하는 효과가 있다. 이러한 반응기에 황화수소 제거를 위해 사용되는 Fe-EDTA 액상촉매를 흡수액으로 도입하여 메탄과 이산화탄소 혼합가스의 분리 가능성과 그 효율을 제시하고자 하였다.

본론

1. 실험장치

본 실험에서 이산화탄소 분리 및 메탄 회수를 위해 사용한 내부순환식 다판막 기포탑 반응기의 내부는 Fig. 1. 과 같이 네 개의 판막으로 구성되어 있으며, 각 판막사이의 공간을 편의상 column I, II, III, IV로 명명하였으며, 흡수반응과 재생반응을 효율적으로 유지하기 위하여 반응이 일어나는 column I, III 와 순환을 위한 column II, IV의 단면적비가 2 :

1의 비율로 설계되어 있다. 내부순환식 다관막 기포탑 반응기는 column I의 하부에 혼합가스가 주입되고 column III의 하부에 Air가 주입되어 상승하는 bubble과 함께 내부의 액상층매가 상승하게 되고, 상승한 액상층매는 column II와 IV에서 각각 하강하게 된다. column II에서 하강한 액상층매는 column III으로 이동하여 상승하고, column IV에서 하강한 액상층매는 다시 column I으로 이동하여 상승하게 됨으로서 반응기 내부의 액상층매의 순환이 이루어진다. 주입된 기체는 column I과 II 상부의 vent I으로, column III과 IV 상부의 vent II로 각각 배출된다. 이 때 반응기내 유체의 순환속도는 column I과 II 사이, III과 IV 사이의 분리판 상단지점을 기준으로 한 액상수위(Over Flow Liquid Height, OFLH)와 주입되는 기체의 양으로부터 결정된다. 반응기의 재질은 SS(stainless steel)-304이며 반응기 유효높이는 120cm, 총 용적은 20L이다.

반응에 사용된 Fe-EDTA 액상층매의 조성은 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.1M, Na_2EDTA 0.25M, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.5M로 하였다.

2. 실험방법

고순도 CO_2 와 CH_4 를 500mm 길이의 mixing chamber에 50:50vol%로 주입하여 균일하게 혼합하였고, 혼합가스는 column I에 주입하였다. 액상층매에 용해된 CO_2 의 탈기와 액상층매의 순환을 위해 column III에 Air를 주입하였다. 반응기내의 Fe-EDTA액상층매는 혼합가스와 Air의 bubble에 의해 발생하는 bed expansion과 gas holdup에 의한 수위 상승을 감안하여 액상수위(Over flow liquid height, OFLH) 40mm로 양을 조절하였다.

혼합가스와 Air의 양은 서로 동일하게 하였으며 각각의 주입량을 1.5, 2, 3L/min로 조절하여 주입하였다. 배출되는 가스는 vent I과 vent II 모두 30분 간격으로 simazu사의 GC-14B TCD를 이용하여 분석하였다. Column은 hayeSep T를 이용하였으며, GC분석조건은 Oven Temp. 32°C , Injector Temp. 40°C , Detector Temp. 180°C , He flow rate 30ml/min, 분석시간 15분으로 하여 조사하였다. Fe-EDTA 액상층매의 상대 및 CO_2 흡수 정도를 알기 위해 Column II와 IV에 pH 전극을 설치하고 15분 간격으로 측정하였다.

결론

Fig. 3은 vent I에서의 배출가스 성분을 분석한 결과이다. CO_2 가 액상층매에 흡수되어 CH_4 의 농도가 증가하였음을 보여준다. CO_2 배출농도는 시간변화에 따라 층매가 포화되어 감으로 점점 증가하나, 이와 동시에 column III에서 aeration에 의한 CO_2 탈기가 일어남으로(Fig. 4.) 흡수와 탈기가 평형을 이루는 시간 이후로 일정한 농도의 CH_4 가 배출되었다. 조건에 따른 차이는 있으나 약 3시간 경과 후부터 vent I 배출가스 중 CH_4 는 68.5%, 67.3%, 65.4%, CO_2 는 25%, 27.2%, 24.9%의 농도로 일정하게 배출되었다.

vent II에서의 분석결과는 Fig. 4에 나타내었다. column III에서 air의 주입에 따른 CO_2 의 탈기로 vent II에서는 CO_2 와 Air만 배출되어야 하나, 층매의 순환과정중 약 1~4vol%의 CH_4 가 column II에서 III으로 이동하여 vent II로 배출되었다. vent I에서의 CO_2 의 흡수량과 같이 CO_2 탈기량 역시 약 3시간이 경과한 후 19.8%, 19.7%, 17.5%로 일정하게 유지되었다. 흡수량과 탈기량이 동일하게 3시간 이후 변동이 없는 것으로 보아 동시반응이 일어나고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 5에 pH의 변화곡선을 나타내었다. 에서 column II와 IV의 pH가 차이를 보이는 이유는 column II에서는 흡수된 CO_2 로 인하여 감소된 pH가 감지되고, column IV에서는 air의 주입에 의한 CO_2 탈기로 pH가 증가한 후 감지되기 때문인 것으로 사료된다. pH가 감소 후 일정한 값을 유지하게 되는 시간이 조건별로 3시간, 2.5시간, 2시간으로 감소하는 것은 들어가는 혼합가스와 air의 양이 증가됨에 따라 Fe-EDTA 액상층매의 반응기내 순환

속도가 빨라지고 시간당 흡수량 역시 증가되기 때문이다. 각각의 조건에 동일하게 pH 9.0으로 실험을 시작하였고, 7.98, 7.99, 7.97까지 변화한뒤 일정하게 유지 되었다. 추가로 혼합가스의 주입을 멈추고 air만 주입할 경우 약 12시간 경과 후 pH가 9.0으로 상승되었다.

Fe-EDTA를 이용한 혼합가스 분리실험결과 조건에 따라 차이는 있으나 CH₄가 약 70%까지 농축되었고 동시에 CO₂가 탈기됨을 확인하였다.

참고문헌

1. S. I. Kim, A study on the selective methane recovery from landfill gas, Division of Environmental Engineering, Chosun University, Gwang-ju(2005).
2. I. H. Lee, J. Y. Song, J. Y. Park, S. W. Han, 내부순환식 다판막 기포탑 반응기의 유체 흐름 특성에 관한 연구, Autumn Conference on The Korean Journal of Chemical Engineering, 227(2006)
3. I. H. Lee, J. Y. Song, J. Y. Park, S. W. Han, MEA(monoethanolamine)를 이용한 이산화탄소 분리 및 메탄회수에 관한 연구, Autumn Conference on The Korean Journal of Chemical Engineering, 181(2006)

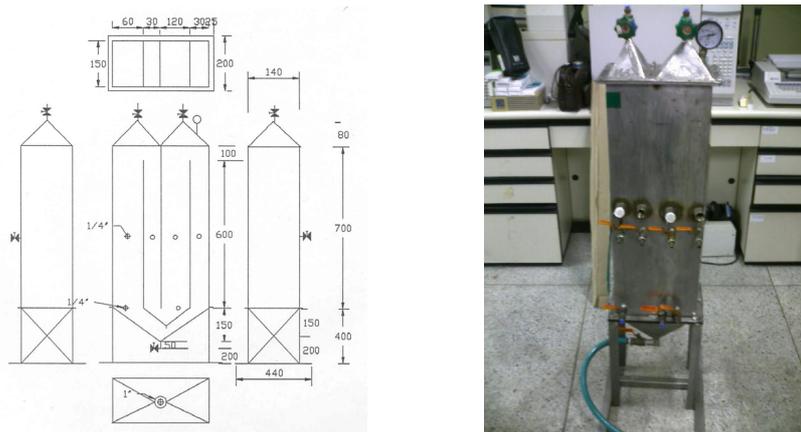


Fig.1. Dimension of multi panel bubble lift column reactor(unit : mm).

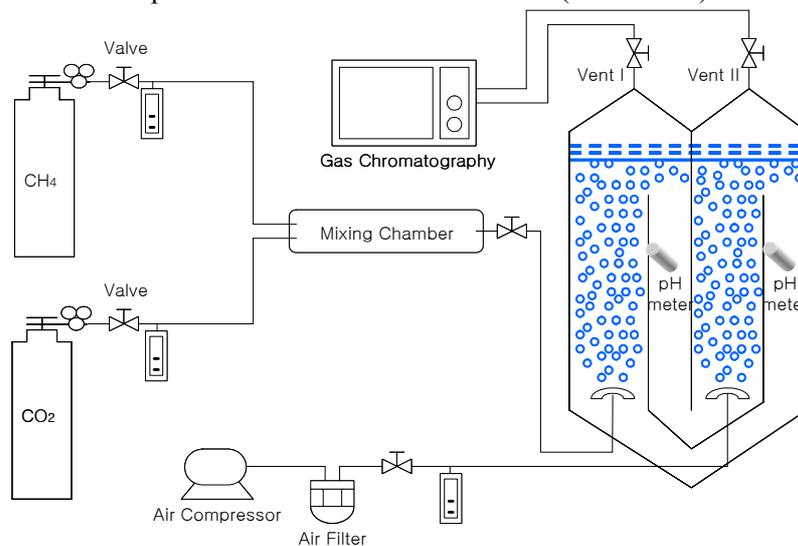


Fig.2. Schematic diagram of the experimental setup.

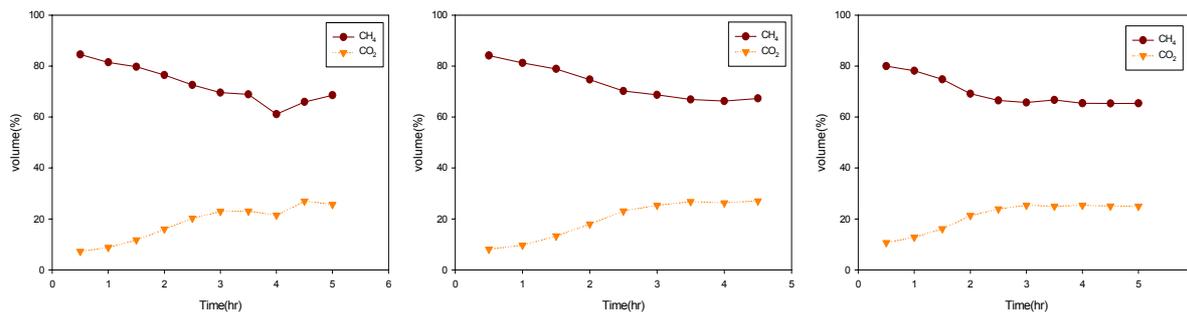


Fig.3. Outlet gas concentrations of the inlet gas vent I with reaction time(1.5, 2, 3L/min)

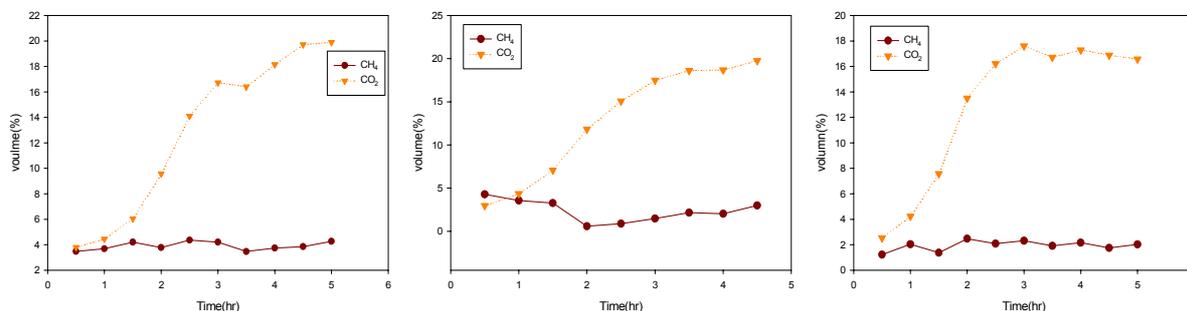


Fig.4. Outlet gas concentrations of the inlet gas vent II with reaction time(1.5, 2, 3L/min)

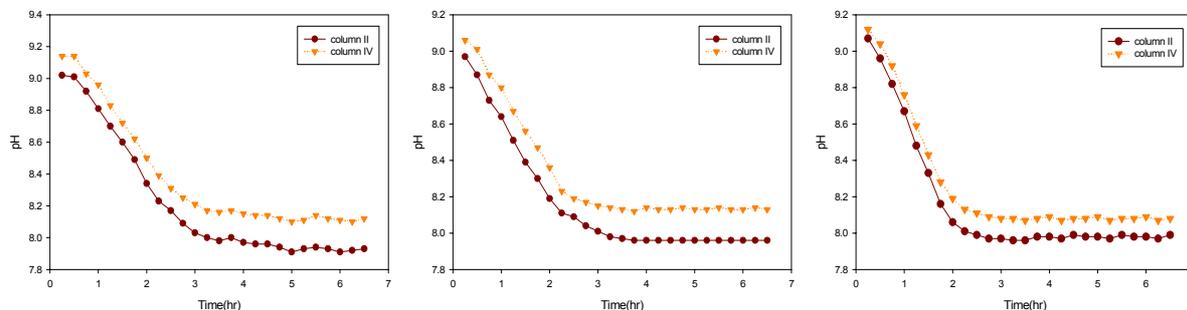


Fig.5. Changes of pH as a function of reaction time at 1.5, 2, 3 L/min mixed gas(CO₂ 50%, CH₄ 50%) input rate and 1.5, 2, 3 L/min air input rate