



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2008年 2月

碩士學位論文

내부순환식 다판막 기포탑
반응기와 *Fe-EDTA* 균일질 촉매를
이용한 매립장 발생가스로부터 메탄
/ 이산화탄소 회수에 관한 연구

朝鮮大學校 大學院

環境工學科

宋 振 暎

내부순환식 다판막 기포탑
반응기와 *Fe-EDTA* 균일질 촉매를
이용한 매립장 발생가스로부터 메탄
/ 이산화탄소 회수에 관한 연구

A study on the recovery methane and carbon dioxide from
landfill gas purification by multi panel bubble lift column
reactor utilizing Fe-EDTA liquid catalyst

2008年 2月

朝鮮大學校 大學院

環境工學科

宋 振 暎

내부순환식 다판막 기포탑
반응기와 $Fe-EDTA$ 균일질 촉매를
이용한 매립장 발생가스로부터 메탄
/ 이산화탄소 회수에 관한 연구

指導教授 李仁化

이 論文을 工學碩士 學位申請 論文으로 提出함.

2007年 10月

朝鮮大學校 大學院

環境工學科

宋 振 暎

宋振暎의 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 金時郁 ①

委員 朝鮮大學校 教授 田榮男 ①

委員 朝鮮大學校 教授 李仁化 ①

2007年 11月

朝鮮大學校 大學院

TABLE OF CONTENTS

<i>Table of Contents</i>	I
<i>List of Tables</i>	IV
<i>List of Figures</i>	V
<i>Abstract</i>	VII
제1장 서론	1
제2장 이론적 고찰	3
제1절 매립가스 발생 및 조성	3
제2절 Fe-EDTA 액상축매	7
제3절 메탄회수 개념 및 원리	10
제4절 반응기 내 축매 순환 방식	12
제5절 내부순환식 다관막 기포탑 반응기를 이용한 혼합가스 분리	13
제3장 재료 및 방법	14
제1절 내부순환식 다관막 기포탑 반응기의 구성	14
1. Lab. scale	14
2. Pilot scale	18
제2절 Fe-EDTA 액상축매 제조	21
제3절 분석방법	21
1. 가스 성분분석	21
2. 기타 분석기기	22
제4절 반응장치의 구성	23
1. Lab. scale	23
2. Pilot scale	23

제4장 결과 및 고찰	29
제1절 내부순환식 다판막 기포탑 반응기의 특성	29
1. Lab. scale	29
가. 체류시간 분포곡선(resident time distribution, RTD)	29
나. Bed expansion과 Gas hold-up	29
다. Over flow liquid height에 따른 이산화탄소 흡수율	30
라. 기포의 특성연구	33
2. Pilot scale	36
가. 체류시간 분포곡선(resident time distribution, RTD)	36
나. Bed expansion과 Gas hold-up	41
제2절 Lab. scale 반응기를 이용한 혼합가스 분리	44
1. 메탄농축 및 이산화탄소 흡수/탈기 반응	44
가. 반응기내 Fe-EDTA 촉매의 pH 변화	44
나. 메탄농축 및 이산화탄소 흡수/탈기량	46
다. pH 변화와 메탄농축 및 이산화탄소 흡수/탈기량과의 관계	46
2. 흡수액 간의 이산화탄소 흡수율 비교	52
제3절 Pilot scale 반응기를 이용한 매립가스 분리	56
1. 메탄농축 및 이산화탄소 흡수/탈기 반응	56
가. 반응기 내 Fe-EDTA 촉매의 pH 변화	56
나. 메탄농축 및 이산화탄소 흡수/탈기량	58
다. pH 변화와 메탄농축 및 이산화탄소 흡수/탈기량과의 관계	62
2. 황화수소 제거	64
제5장 결론	65
REFERENCES	67

List of tables

Table 1. Composition of landfill gas in Sotae Landfill.	5
Table 2. Solubility of CO ₂ in water with temperature.	11
Table 3. Solubility of CH ₄ in water with temperature.	11
Table 4. Effect of air flow rate by Lab. scale multi panel bubble lift column reactor.	31
Table 5. Effect of air flow rate by pilot scale multi panel bubble lift column reactor.	31
Table 6. CH ₄ recovery and absorbed CO ₂ concentration and vent II CO ₂ concentration of inlet gas vent column with reaction time.	47
Table 7. Concentrations of CO ₂ with variation liquid and reaction time.	55

List of figures

Figure 1. Mechanism on the recovery methan and carbon dioxide.	13
Figure 2. Demension of multi panel bubble lift column reactor.	15
Figure 3. Photograph of Lab. scale multi panel bubble lift column reactor.	16
Figure 4. Name of multi panel bubble lift column reactor and flow system. ...	17
Figure 5. Dimension of pilot scale multi panel bubble lift column reactor.	19
Figure 6. Photograph of pilot scale multi panel bubble lift column reactor.	20
Figure 7. Schematic diagram of the experimental setup.	25
Figure 8. Photograph of Lab. scale multi panel bubble lift column reactor.	26
Figure 9. Photograph of pilot scale multi panel bubble lift column reactor in landfill.	27
Figure 10. Schematic diagram of the experimental setup in Landfill.	28
Figure 11. Concentrations of CO ₂ with variation over flow liquid height.	32
Figure 12. Typical RTD curve and point by Pilot scale multi panel bubble lift column reactor.	38
Figure 13. Effect of RTD curve on overflow liquid height of different RTD points by multi panel bubble lift column Reactor.	39
Figure 14. Circulation time of RTD curve as Function of air flow rate at different overflow liquid height by multi panel bubble lift column Reactor.	40
Figure 15. Effect of air flow rate and OFLH by pilot scale multi panel bubble lift column reactor.	42
Figure 16. Effect of air flow rate and OFLH by pilot scale multi panel bubble lift column reactor.	43
Figure 17. Changes of pH with reaction time.	45
Figure 18. CH ₄ and absorbed CO ₂ concentration and vent II CO ₂ concentration of inlet gas vent column with reaction time. Input mixed gas volume was 1.0 L/min.	48

Figure 19. CH ₄ and absorbed CO ₂ concentration and vent II CO ₂ concentration of inlet gas vent column with reaction time. Input mixed gas volume was 1.5 L/min.	49
Figure 20. CH ₄ and absorbed CO ₂ concentration and vent II CO ₂ concentration of inlet gas vent column with reaction time. Input mixed gas volume was 2.0 L/min.	50
Figure 21. Concentrations of CO ₂ , CH ₄ and variation pH with variation reaction time.	51
Figure 22. Concentrations of CO ₂ with variation liquid and reaction time.	53
Figure 23. Changes of pH with variation liquid and reaction time.	54
Figure 24. Changes of pH with reaction time in Landfill.	57
Figure 25. CH ₄ concentrations of the inlet gas and vent I with reaction time.	59
Figure 26. CO ₂ concentrations of the inlet gas and vent I with reaction time.	60
Figure 27. Concentration of CO ₂ by landfill and sum of concentration by vent I and vent II with reaction time.	61
Figure 28. Concentrations of CO ₂ , CH ₄ and variation pH with variation reaction time.	63
Figure 29. Desorption of H ₂ S by multi panel bubble lift column reactor.	64

ABSTRACT

A study on the recovery methane and carbon dioxide from landfill gas purification by multi panel bubble lift column reactor utilizing Fe-EDTA liquid catalyst

Song, Jin Young

Advisor : Prof. In Hwa Lee, Ph.D.

Department of Environmental Engineering,
Graduate School of Chosun University

Multi panel bubble lift column reactor was designed and evaluate optimum conditions to recover methane from landfill gas. To evaluate optimum conditions following experiments carried out, RTD analysis for reactor and CO₂ stripping rate dependency on the over flow liquid height, CO₂ stripping rate dependency on the absorbent solutions, CO₂ stripping rate dependency on the temperature of absorbent solutions, CO₂ stripping rate dependency on the inflow aeration rate, CO₂ stripping rate dependency on the ultrasound intensity were examined. From the results of RTD analysis for Lab. scale multi panel bubble lift column reactor, it was known that the 40 mm of over flow liquid height and 1.5 L/min of air flow rate gave the fastest circulating speed of liquid in reactor. In case of Pilot scale multi panel bubble lift column reactor, 40mm of over flow liquid height and 30 L/min of air flow rate gave the fastest circulating speed of liquid in reactor.

In case 45% of CO₂ and 55% of CH₄ was injected into Lab. scale multi panel bubble lift column reactor, 28% of CO₂ and 62% of CH₄ was exhausted. The

component of Landfill gas is 38% of CO₂, 62% of CH₄ and 69ppm H₂S. As it was injected into Pilot scale multi panel bubble lift column reactor, 24% of CO₂ and 72% of CH₄ is thrown off. H₂S was not detected (less than 0.25ppm).

By using city water, Na₂CO₃ solutions and Fe-EDTA, 45% of CO₂ 45% and 55% of was injected in separate. City water throws off 28% of CO₂, Na₂CO₃ solutions emits 27% of CO₂ and Fe-EDTA gives off 27% of CO₂.

제1장 서론

매립가스는 매립된 폐기물의 혐기성 분해과정에서 발생하는 고농도의 메탄을 포함하고 있어서 이를 대체에너지로 활용하고 매립지의 오염물질 및 온실가스 배출을 효과적으로 감축하기 위한 매립가스 자원화에 관심이 대두되고 있다. 매립가스의 자원화를 추진하는 매립지는 전 세계적으로 1,150여개소에 달하는 것으로 알려져 있으나¹⁾, 실제적으로는 훨씬 많은 매립가스 이용시설이 운영되고 있을 것으로 예상되며, 현재 중·소규모 매립장에서 발생하는 가스에 대한 에너지화도 많이 연구되고 있으므로²⁻⁴⁾ 그 수와 규모는 앞으로도 계속 증가할 것으로 예상된다. 국내의 경우에도 수도권 매립지를 비롯하여 서울 난지도, 부산 생곡동, 광주 운정동, 대전 금고동 매립지 등에서도 매립가스 자원화 시설이 설치·운영되고 있다⁵⁾.

매립가스 자원화를 위한 방법으로는 매립가스를 직접 연료로 사용하거나 정제를 통해 압축 또는 액화된 가스 형태의 연료로 공급하는 경우도 있으나 현재는 주로 전력생산에 의한 자원화가 이루어지고 있다. 발전 방식으로는 비교적 작은 규모에 활용되는 가스엔진이나 마이크로터빈이 대부분을 차지하고 있으며, 국내의 경우에도 수도권매립지의 50 MW 규모 스팀터빈방식 이외에는 가스엔진방식을 채택하고 있다⁶⁾.

또한 우리나라는 에너지원의 대외 의존도가 높을 뿐만 아니라 토지자원이 빈약하기 때문에 매립가스 회수이용계획 수립에 있어서, 매립가스의 유효한 이용 측면 이외에도 일본의 경우와 같이 매립부지의 조기 활용 측면도 고려하지 않으면 안된다. 이를 위해서는 매립지에 물리화학적 및 생물학적 정화공법을 최대한 적용하여 가스발생을 극대화하여야 함과 동시에 매립지에서 발생하는 LFG를 적극적으로 활용해야 한다.

매립가스의 효율적 활용을 위해서는 연소 과정에서 부식성 물질을 형성하여 설비의 운영 및 관리를 저해하는 수분과 황화수소를 비롯한 황화합물 등을 제거하여야 한다. 특히 황화수소는 인체, 동식물 및 재산에 커다란 피해를 주는데, 인체에 황화수소가 접촉하게 되면 눈, 코, 호흡기에 심한 통증을 일으키고 불면증 및 식욕부진을 초래하며 다량 흡입할 경우에는 생명이 위태롭다. 또한, 산소와 오존에 의해 산화되어 아황산가스가 생성되며, 아황산가스에 의한 피해와 더불어 수증기나 물과 반응하여 산성비의 원인이 되므로 황화수소의 처리는 환경오염 방지 측면에

서 매우 중요하다^{7,8)}. 또 매립가스 자원화 시설과 배출가스처리 시스템의 효율저하 및 가동중지를 일으키는 중요한 전처리 대상으로도 주목받고 있다. 그러나 국내에서는 매립가스 자원화에 대한 관심과 수요가 증대되고 있음에도 불구하고 매립가스의 전처리에 대한 연구는 부족한 형편이다.

지금까지의 황화수소 처리방법은 저농도의 경우 소각이나 알칼리 용액에 의한 세정, 바이오필터를 이용한 방법에 의존하고 있고, 고농도의 경우 일반적으로 철촉매에 의한 반응법인 습식 세정법이 대표적이다^{9,10)}.

액상촉매를 이용한 황화수소 처리는 공정이 비교적 단순하고 건설비용 및 운전비용이 낮으며 재생이 용이하여 많이 이용되고 있다. 특히 여러가지 대기오염 가스가 혼합되어 있는 경우 2차 공해를 발생하지 않고 가스중의 황화수소를 선택적으로 제거함으로써 황화수소의 처리와 더불어 대기오염방지 효과와 폐가스중의 유용한 성분의 가스를 회수하여 재활용 및 새로운 공정으로 재투입하는 이점도 기대할 수 있다¹¹⁻¹⁴⁾.

본 연구에서는 혼합가스의 선택적 흡수/분리를 위해 고안된 내부순환식 다판막 기포탑 반응기(특히 제0642653호 혼합가스중에서 불용해성가스를 회수하기 위한 내부순환식 다판막 반응기, 특허 제0734926호 액상 철킬레이트 촉매를 이용한 황화합물 제거 및 메탄과 이산화탄소 분리장치)와 Fe-EDTA 액상촉매(특히 제0343567호 황화수소가스 제거용 철촉매조성물)를 이용하여 매립가스 중 황화수소를 연속적으로 제거하고자 하였다. 또, Fe-EDTA 액상촉매가 물을 용매로 하여 제작되었음을 감안하여 이산화탄소와 메탄의 용해도 차이를 이용한 이산화탄소 흡수가능성에 대하여 조사하였고, 반응기의 특성을 이용하여 이산화탄소의 흡수와 탈기가 동시에 일어나게 하여 매립가스의 연속적인 처리 가능성에 관하여 조사하였다. 그리고 내부순환식 다판막 기포탑 반응기를 scale up 하여 실제 매립현장에서 적용함으로써 매립가스중의 황화수소 제거와 더불어 이산화탄소를 분리하여, 정제된 메탄가스를 지역난방연료, 전기발전, 온상재배 및 LNG로의 전환 등 매립가스를 자원화 하는데 필수적인 중간 정제공정의 기초자료로 활용하고자 한다.

제2장 이론적고찰

제1절 매립가스 발생 및 조성

매립지에서는 매립된 폐기물이 혐기성 미생물들에 의해 분해되면서 메탄가스 및 이산화탄소를 포함한 매립가스가 발생된다. 매립 층 내에서 미생물의 분해활동은 매립층내 조건에 따라 변화된다^{15,16)}. 다양한 종류의 폐기물들이 매립지에 매립되지 만 실제 매립가스로 전환 가능한 폐기물은 셀룰로오스나 단백질 그리고 지질과 같은 고분자 물질로 구성된 유기성 폐기물이다. 폐기물 종류에 따라 이들 고분자 물질의 구성 비율은 서로 다르다. 또한, 각 고분자 물질에 대한 미생물의 기질 친화도도 서로 다르기 때문에 매립 폐기물의 분해속도 및 분해 정도는 폐기물 종류에 따라 차이가 난다. 일반적으로 폐음식물류의 분해속도가 가장 빠르고 폐종이류, 폐섬유류, 폐목재류의 분해속도가 다소 느리다¹⁷⁾.

매립 폐기물의 종류는 지역적(예 : 선진국 혹은 후진국, 지방 혹은 도시) 혹은 시간적(예 : 시대변화 혹은 계절적 차이) 등의 이유로 인해 계속해서 변화된다. 이러한 변화는 폐기물 내 존재하는 고분자 물질의 비율을 변화시키고 결국에는 매립지 내부에서의 혐기성 분해과정을 변화시켜 발생하는 가스의 조성 및 발생량의 변화를 유발시킨다^{15,16,18)}.

보통 메탄의 발생량을 예측하기 위해서 IPCC 지침서에 제시된 Tier 2 방법으로 매립지에 반입된 폐기물의 발생량 및 성상을 조사하고, 이를 통해 각각의 변수를 도출한다^{28,29)}.

$$Q_{CH_4} = L_0 \times M_t \times \exp(-kc) - \exp(-kt) \quad (1)$$

여기서,

Q_{CH_4} = 어느 특정년도에서의 메탄 발생율(m^3/yr)

k = 메탄발생속도상수(yr^{-1})

L_0 = 메탄배출계수(m^3/ton -폐기물)

M_t = 매립기간 동안의 평균 연간 매립량(ton/yr)

t = 최초 매립된 시점으로부터의 경과시간(yr)

c = 매립 종료 후의 경과시간(yr)

평균적으로 매립 가스는 유기성 폐기물이 산소가 없는 상태에서 박테리아에 의해 혐기발효 되어 발생된다. 메탄은 매립 후 6개월 정도 지나서부터 발생되기 시작하여 매립 후 1~2년이 경과하면 가스의 생성과 유기성 폐기물의 분해가 정상상태에 도달하여 50~60%의 메탄과 30~40%의 이산화탄소가 약 20~30년 동안 발생한다. 시간의 경과에 따라 발생하는 LFG의 조성을 다음과 같이 5단계로 구분할 수 있다¹⁹⁾.

1단계에서는 짧은 시간 동안 매립시에 혼입된 공기 중의 산소로 인하여 호기성 미생물에 의한 발효가 일어나서 유기성 물질이 섞여서 이산화탄소가 생성되고 산소는 급격히 없어진다.

2단계에서는 호기성 상태에서 혐기성 상태로 전환하는 단계로서 산 생성 박테리아(acidogenic bacteria)가 주로 활동하여 유기물을 가수분해하여 알콜, 이산화탄소, 암모니아, 수소 등을 생성한다. 탈질 작용으로 질소가 생성되고, 이산화탄소 발생이 활발하여 농도가 최대치를 보이고 메탄가스는 발생되지 않는다.

3단계에서는 메탄생성 박테리아(methanogenic bacteria)가 자라면서 메탄의 농도가 올라가고, 수소는 메탄 생성 박테리아가 소비하므로 이 단계의 초기에 급격히 감소하며, 이산화탄소도 줄어든다. 일반적으로 3단계 과정은 매립 후 최소 6개월이 경과되어야 시작된다.

4단계에서는 가스의 생성과 유기물의 분해가 정상상태에 도달하여 55~60%의 메탄과 35~40%의 CO₂가 발생하는데, 매립 후 1~2년이 경과한 후에 나타난다. 4단계에 도달한 매립가스의 조성은 Table 1에 나타낸 바와 같이 55~60% CH₄, 35~40% CO₂, N₂, O₂, 그리고 미량의 H₂S, NH₃, CFCs, VOC 등으로 이루어져있다¹⁹⁾.

5단계에서는 매립층내의 내압이 낮아져서 공기가 매립층내로 침투하여 메탄 발생이 감소하고 이산화탄소 농도도 떨어진다.

Table 1은 본 연구에서 이용한 소태매립장의 매립가스 분석결과를 나타낸 것이다³³⁾.

Table 1. Composition of LFG in Sotae Landfill.(unit : ppm)

Group	component	LFG
Sulfur	COS(carbonly sulfide)	3.61
	H ₂ S	133.58
	CS ₂ (carbon disulfide)	12.31
	CH ₂ SH(ethyl mercaptan)	47.69
	C ₂ H ₅ SH(ethyl mercaptan)	0.5
	n-propyl mercaptan	ND
	i-propyl mercaptan	ND
	n-butyl mercaptan	ND
	i-butyl mercaptan	ND
	t-butyl mercaptan	ND
	CH ₃ SSCH ₃ (dimethyl disulfide)	ND
	(CH ₃) ₂ S(dimethyl sulfide)	ND
	C ₄ H ₄ S(thiophene)	ND
	Tetra hydro thiophene	ND
	Methyl enthyl sulfide	ND
Other high M.W. sulfur		
Heavy Hydrocarbon	Heptane	2.63
	Methyl cyclohexane	2.25
	3-Methyl heptane	ND
	2,3-Dimethyl heptane	ND
	Ethyl benzene	ND
	Nonane	1.29
	Decane	0.91
	Limonene	5.12
	Undecane	ND

※ ND : Not Detected.

Group	component	LFG
BTX	Benzene	2.39
	Xylene(o, m, p)	6.61
	Toluene	6.61
Siloxanes	Hexamethylcyclotrisiloxane	
	Decamethylcyclopentasiloxane	3.43
	Decamethyltetrasiloxane	
Halogen	Methylene chloride	ND
	Chlorobenzene	ND
Others(%)	CO	0
	CO ₂	36.1
	N ₂	8.87
	H ₂	0.4
	O ₂	2.73
Akane&Olefins	CH ₄	45.8
	C ₂ H ₂ (acetylene)	
	C ₂ H ₄ (ethylene)	
	C ₂ H ₆	
	C ₃ H ₄ (propyne)	
	C ₃ H ₆ (propylene)	
	C ₃ H ₈	
	C ₄ H ₈ (butylene)	
	i-C ₄ H ₁₀	210.48
	n-C ₄ H ₁₀	328.62
	i-C ₅ H ₁₂	64.15
	n-C ₅ H ₁₂	10.9
	n-C ₆ H ₁₄ (hexane)	9.50
Light hydrocarbon		

* ND : Not Detected.

제2절 Fe-EDTA 액상촉매

Fe-EDTA 액상촉매를 이용한 황화수소 제거 공정은 철-킬레이트 화합물을 기본으로 하는 액상촉매를 황화수소(H₂S)와 아황산가스(SO₂)가 동시에 존재하는 가스 흐름과 접촉시켜 황화수소와 황산가스를 액상으로 흡수한 후 이온화하고 이들 이온을 촉매의 산화반응과 환원반응을 이용하여 고체 황 형태로 황을 회수하여 폐가스를 정화하는 공정이다. 공정이 매우 간단하여 고정투자비용이 작고 촉매에 의한 연속운전이 가능하여 운전비용이 적다는 장점이 있다³⁴⁾.

공정에서 사용되는 Fe-EDTA 액상촉매의 역할은 황화수소와 아황산가스를 액상으로 흡수하는 작용과 흡수된 가스성분이 액상에서 해리되어 이온형태로 존재하게 되며 이를 산화 및 환원시켜 고체 황으로 전환시키는 것이다. 즉 황화수소는 용존 산소와 아황산가스이온에 의하여 산화되어 고체 황으로 전환되고 아황산가스 이온은 산화제로 쓰여 자신은 환원되어 결국 고체 황으로 전환된다. 공정상에서 기체 액체 접촉시 흡수와 반응이 순간적으로 일어나며, 미세한 입자의 고체 황이 생성된다. 생성된 고체 황은 반응시간이 경과됨에 따라 결정성장이 이루어져 보다 큰 입자로 성장되어 중력에 의하여 침전될 수 있다. 이때 입자의 성장속도 및 입자크기를 증가시키기 위하여 응집제를 사용할 수 있다³⁵⁾.

황화수소 반응의 첫단계는 기상의 황화수소와 아황산가스가 액상으로의 흡수이다. 이때 기상의 농도와 액상의 농도는 Henry 법칙에 따른다.

Absorption step



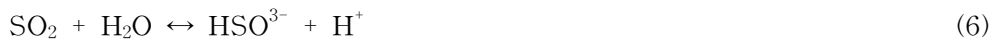
액상으로 흡수된 성분은 평형상수에 따라 액상에서 이온화하여 각각의 이온으로 존재하며, 이온의 존재 비는 pH에 의존하게 된다.

Ionization step

황화수소의 경우(25°C, 1 atm)

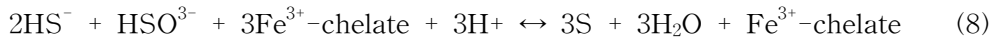


이산화황의 경우



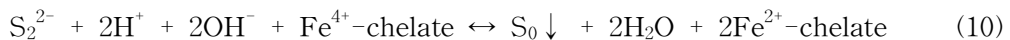
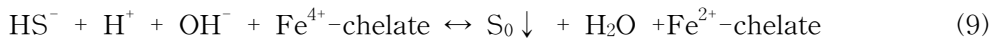
Reaction step

1차 해리된 황화수소 이온은 아황산 이온과 식 (8)과 같이 진행되고 반응 결과로서 황과 물이 생성된다. 이때 촉매는 전자의 공급과 활성화 에너지를 낮추어 주는 역할을 하여 이 반응에서는 proton(H^+)이 소모된다.



용액 중에 HSO_3^- 이온이 소모되어 HS^- 이온만이 존재할 경우에는 식 (9), (10)과 같은 반응을 통하여 황이 생성된다.

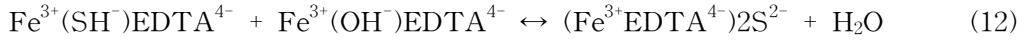
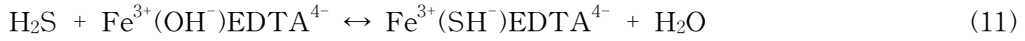
수용액 중의 이온들은 3가의 촉매로부터 전자를 공급받아 산화되어 고체 황으로 침전한다. 환원된 철은 2가 형태로 변화되고 재생과정을 통하여 3가 철로 산화된다.



Fe-EDTA계 에서 pH 7이상에서는 Hydroxy-Fe-EDTA가 반응에 참여한다고 하는 보고¹³⁾와 일차반응이 일어난다고 가정하면 본 반응에서의 반응 기작은 식 (11)

~(13)과 같이 제시할 수 있다.

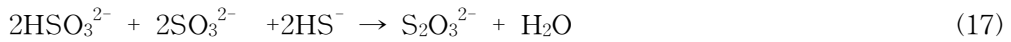
Reaction Mechanism



철 킬레이트 촉매의 재생반응은 식 (14)와 같다.



부반응으로 다음과 같은 반응을 통하여 Thiosulfate가 생성된다.



제3절 메탄회수 개념 및 원리

일반적으로 상 분리된 2단계 혐기성 반응조(phase separation anaerobic digestion) 운전시 메탄 반응조에서 함량이 높은 메탄(70~75%)이 일반적으로 생성되는데 이렇게 높은 메탄 함량을 얻을 수 있는 원인은 산 생성 반응조와 메탄생성 반응조에서 이산화탄소의 absorption과 desorption mechanism에 의한 것으로 설명할 수 있다. 즉 반응조 내에 존재하는 gas, liquid 상은 생성된 bio gas 중의 이산화탄소 농도에 따라 아주 커다란 영향을 받고 있는데 이는 수중에서 이산화탄소와 메탄의 용해도 차에 기인된 것으로 설명할 수 있다. Table 2와 Table 3은 이산화탄소와 메탄의 온도에 따른 용해도를 나타낸 것이다. Table 2와 Table 3에서 볼 수 있듯이 25°C, 1 atm에서 CO₂는 CH₄보다 약 140배 물에 더 잘 용해된다. 따라서 CO₂의 충분한 흡수능(absorption capacity)을 가진 흡수제를 이용한다면 CO₂와 CH₄의 용해도 차를 이용하여 고순도 메탄회수가 가능하다^{4,20}.

현재 Fe-EDTA 액상축매는 이산화탄소 흡수제로서 사용되고 있지는 않으나 물을 용매로 하여 제조하였기 때문에 이산화탄소의 흡수를 기대할 수 있고, 고순도의 메탄을 요구하지 않는 발전시설의 경우, 황화수소제거를 위한 전처리 공정에서의 메탄농축 및 이산화탄소 분리는 그 활용방안에 따라 의미가 있다하겠다.

Table 2. Solubility of CO₂ in water with temperature.

Temperature (K)	Solubility (q)
273.15	0.335
278.15	0.277
283.15	0.231
288.15	0.197
293.15	0.169
298.15	0.145
303.15	0.126
313.15	0.097
323.15	0.076

※ q = kg carbon dioxide dissolved by 100 kg of water at a total pressure of 101325 N/m²

Table 3. Solubility of CH₄ in water with temperature.

Temperature (K)	Solubility (q)
273.15	0.003
278.15	0.003
283.15	0.002
288.15	0.002
293.15	0.002
298.15	0.001
303.15	0.001
313.15	0.001
323.15	0.001

※ q = weight of gas in 1 kg dissolved by 100 kg of water at the indicated temperature and total pressure of 101325 N/m²

제4절 반응기 내 촉매 순환 방식

현재 개발되어 있는 기체 주입방식은 기체의 공급방식과 유체와 기체의 접촉방향에 따라 여러 가지가 있다. 기체의 공급방식에 따라 공기구동식(air driven type), 벤투리식(venturi type), 고속폭기식(high speed aeration type) 등이 있으며 이중 공기 구동식이 동력손실이 가장 적고 비교적 효율도 높다²²⁾. air compressor를 통해 발생된 기체를 bubble 생성기를 통해 액체 속으로 공급하는 air driven type의 경우 기체와 액체의 접촉방향에 따라 향류 접촉식(counter current type)과 병류 접촉식(parallel current type)이 있다.

기-액 향류접촉식 기포탑의 경우 액체를 상부에서 공급하여 하부로 배출시키고, 공기는 하부에서 발생시켜 상부로 배출시킴으로서 기·액을 상향·하향으로 접촉시키는 방식으로, 전통적인 기포탑의 장점인 기체와 액체상간의 접촉효과가 좋고, 열 및 물질전달 효과가 탁월하다는 장점을 그대로 유지하면서 기포에 작용하는 부력에 대하여 액체의 향류 흐름의 특성을 이용할 수 있으므로, 유동입자의 밀도가 액체보다 작은 경우나 다공성의 입자 그리고 미소입자 등의 사용에도 그 용도를 확장시킬 수 있을 뿐 아니라 고체입자의 마모를 최소화 할 수 있다는 장점도 있다. 또한, 기체의 체류량을 획기적으로 증가시킬수 있는 공정이 가능하기 때문에 다양한 분야에서 그 응용성이 뛰어나다는 장점이 있다^{23-25,32)}.

병류 접촉식은 bubble 생성기를 수중에 설치하여 상승하는 공기에 의해 액체를 동반상승시키는 방식으로 액상이 연속상이어서 액체혼합, 기·액간 물질전달속도가 큰 장점이 있고, 별도의 액송펌프가 필요하지 않아 향류 접촉식에 비해 유지관리가 용이한 장점이 있어 활용도가 높다. 일반적으로 향류접촉식의 경우 기체흡수나 불활성 고체충전물이 존재하는 기·액 반응계에서는 향류를 사용하고, 고체반응물 또는 촉매반응계에서는 병류접촉식을 사용한다.

본 실험에서의 내부순환식 다관막 기포탑 반응기의 경우 액상이 연속적인 순환을 하며 혼합가스를 분리하고, 촉매반응계에서의 액체혼합 등이 필요하므로 병류 접촉식을 이용하였다²⁶⁾.

제5절 내부순환식 다관막 기포탑 반응기를 이용한 혼합가스 분리

내부순환식 다관막 기포탑 반응기는 두 개의 가스 주입구와 두 개의 가스 배출구를 가지고 있으며, 액체는 반응기 전체를 순환하도록 되어있다. 가스 주입구에는 각각 혼합가스와 공기를 주입하고, 주입된 가스는 서로 혼합되지 않고 각각의 가스 배출구를 통해 배출된다.

혼합가스(CO_2/CH_4)가 주입되면 촉매와 접촉하여 CO_2 가 일정량 흡수된 후 CH_4 와 흡수되지 않은 CO_2 가 함께 배출된다. CO_2 를 흡수한 촉매는 반응기 내부를 순환하여 주입되는 공기와 접촉하게 되고 CO_2 가 탈기되어 공기와 함께 배출된다.

위의 과정을 통해 CO_2 의 흡수와 탈기가 각각 다른 위치에서 이루어짐으로서 CO_2 와 CH_4 의 분리가 가능하다.

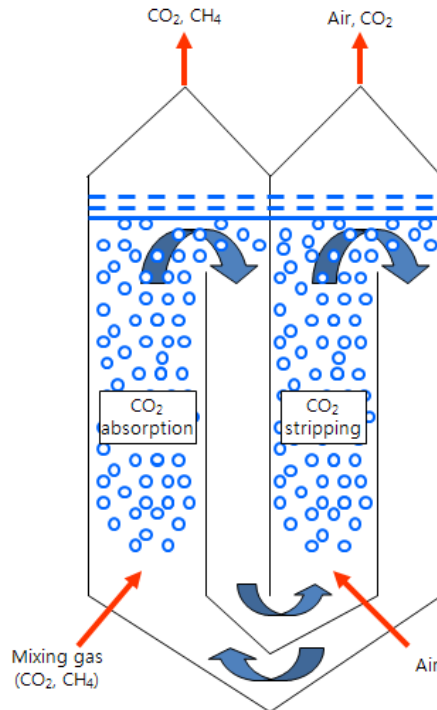


Figure 1. Mechanism on the recovery methane and carbon dioxide.

제3장 재료 및 방법

제1절 내부순환식 다관막 기포탑 반응기의 구성

본 실험에서 이산화탄소 분리 및 메탄 회수를 위해 사용한 내부순환식 다관막 기포탑 반응기의 내부는 Figure 2와 같이 네 개의 관막으로 구성되어 있으며, 각 관막사이의 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 이산화탄소와 메탄의 혼합가스가 주입되고 column III의 하부에 air가 bubble 형태로 주입된다. 주입된 bubble은 액상층매 내에서 상승하고, 이에 따라 내부의 액상층매가 함께 상승하게 된다. 이는 일반 병류 접촉식의 원리와 같다. 이때 기체가 액상층매내에 머무는 현상을 gas hold-up이라 하며, gas hold-up에 따라 수위가 상승되는 효과를 bed expansion이라 하였다. 이와 같이 상승한 액상층매는 column II와 IV에서 하강하게 된다. column II에서 하강한 액상층매는 column III으로 이동하여 상승하고, column IV에서 하강한 액상층매는 반응기 하단부를 거쳐 다시 column I으로 이동 후 상승하게 됨으로서 반응기 내 액상층매의 전체 순환이 이루어진다.

주입된 기체는 column I과 II 상부의 vent I으로, column III과 IV 상부의 vent II로 각각 배출된다. 이 때 액상층매의 순환속도는 column I과 II 사이, III과 IV 사이의 관막(weir) 상단지점을 기준으로 한 액상수위(overflow liquid height, OFLH)와 폭기되는 기체의 양으로부터 결정된다.

1. Lab. scale

Figure 2는 실험에 이용한 Lab. scale 내부순환식 다관막 기포탑 반응기 제원과 실제 제작된 사진을 나타내었으며, Figure 3과 Figure 4는 메탄과 이산화탄소를 분리하기 위한 내부순환식 기포탑 반응기의 반응기의 세부 사진과 유체 흐름도를 나타내었다. 반응기의 재질은 SS(stainless steel)-304이며, 반응기 유효높이는 120cm, 총 용적은 20L이다.

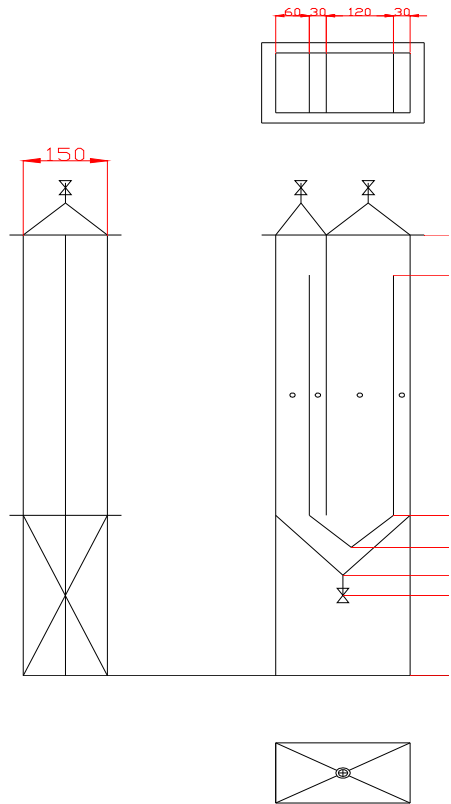


Figure 2. Demension of multi panel bubble lift column reactor(unit : mm).

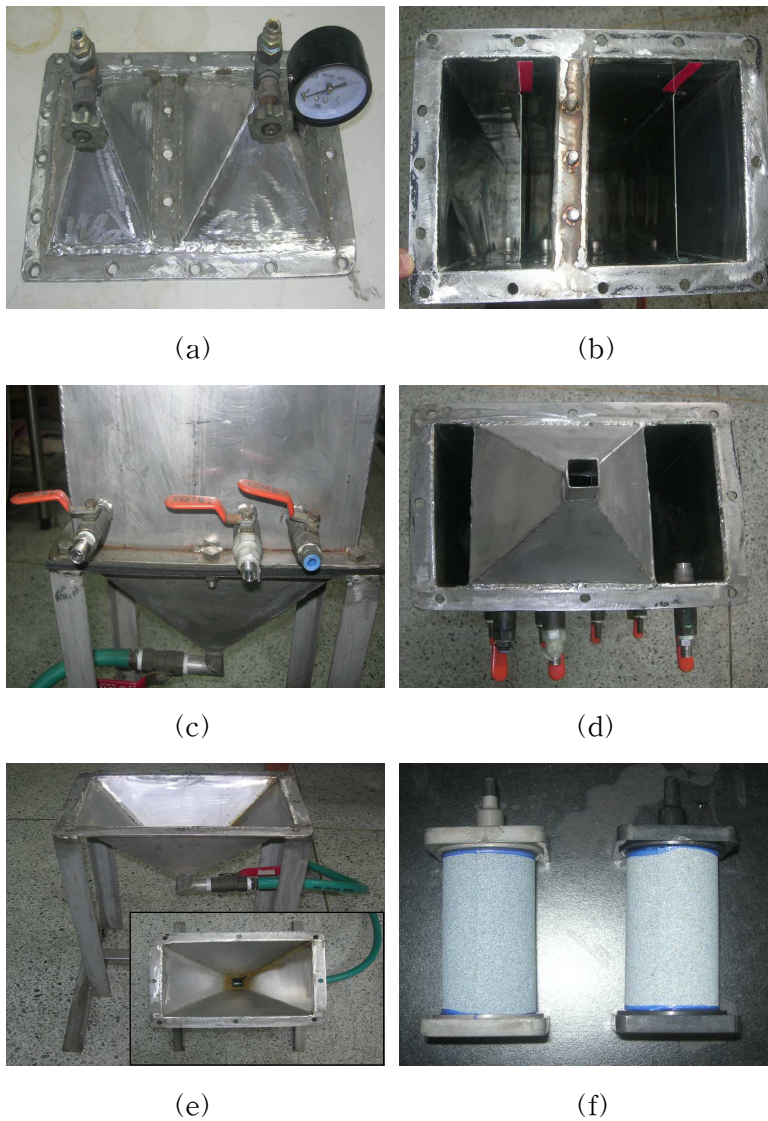


Figure 3. Photograph of Lab. scale multi panel bubble lift column reactor.

- (a) a cover separates from vent gas
- (b) inside of reactor
- (c) inject gas position
- (d) the lower end of reactor
- (e) a supporting structure
- (f) sintered glass ball

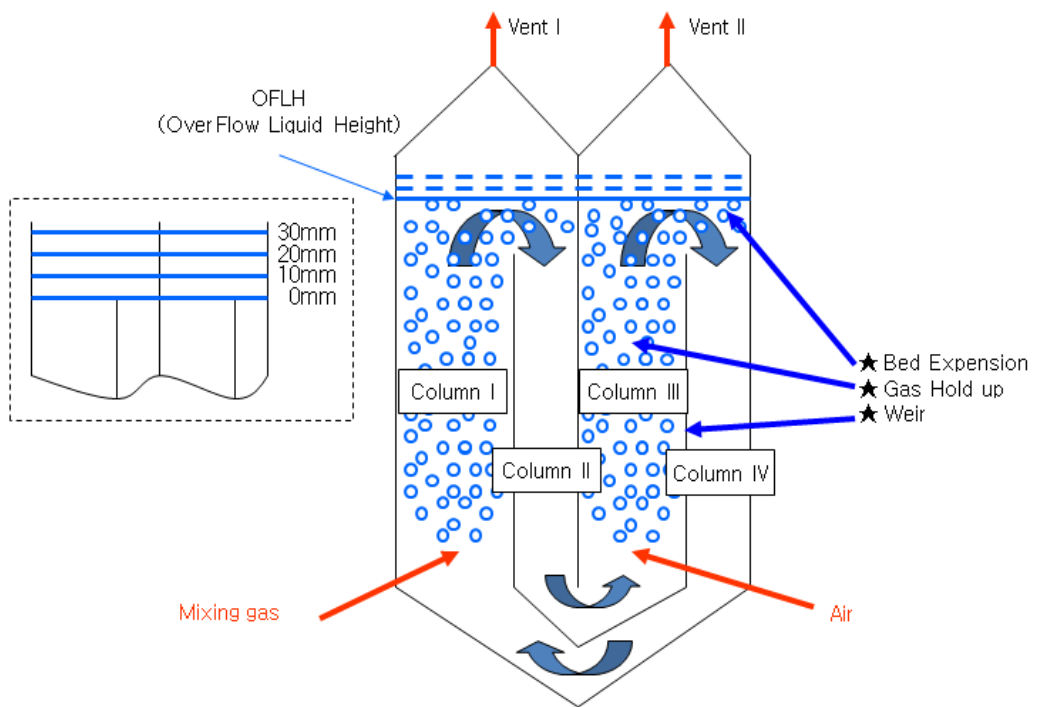


Figure 4. Name of multi panel bubble lift column reactor and flow system.

2. Pilot scale

본 연구에서는 내부순환식 다판막 기포탑 반응기의 현장적용을 위해 Pilot scale 의 반응기를 제작하였다. 기본적인 반응기의 구조는 Lab. scale 반응기와 같이 네 개의 판막(weir)으로 구성되어 있으며, 각 부위의 명칭도 Lab. scale 반응기와 동일하게 하였다. 즉 각 판막사이의 공간은 column I, II, III, IV 로 명명하였고, 상부의 가스 배출구는 각각 vent I, II 라 명명하였다.

Pilot scale 반응기는 Lab. scale 반응기를 운전하면서 나타난 몇 가지 단점을 보완하여 제작 되었다. 먼저 내부를 관찰할 수 있는 창을 부착하였고, bed expansion 에 의한 수위상승을 이용하기 위해 출구쪽 길이를 2배로 연장하였다. 흡수와 재생이 일어나는 column I, III와 순환을 위한 column II, IV의 단면적 비는 2 : 1로 설계하였다. Pilot scale 내부순환식 다판막 기포탑 반응기의 재질은 SS(stainless steel)-304이며, 반응기 유효높이는 150m, 총용적은 200L이다.

Figure 5는 반응기 제원을 도시하였으며, Figure 6은 제작한 Pilot scale 반응기의 사진이다.

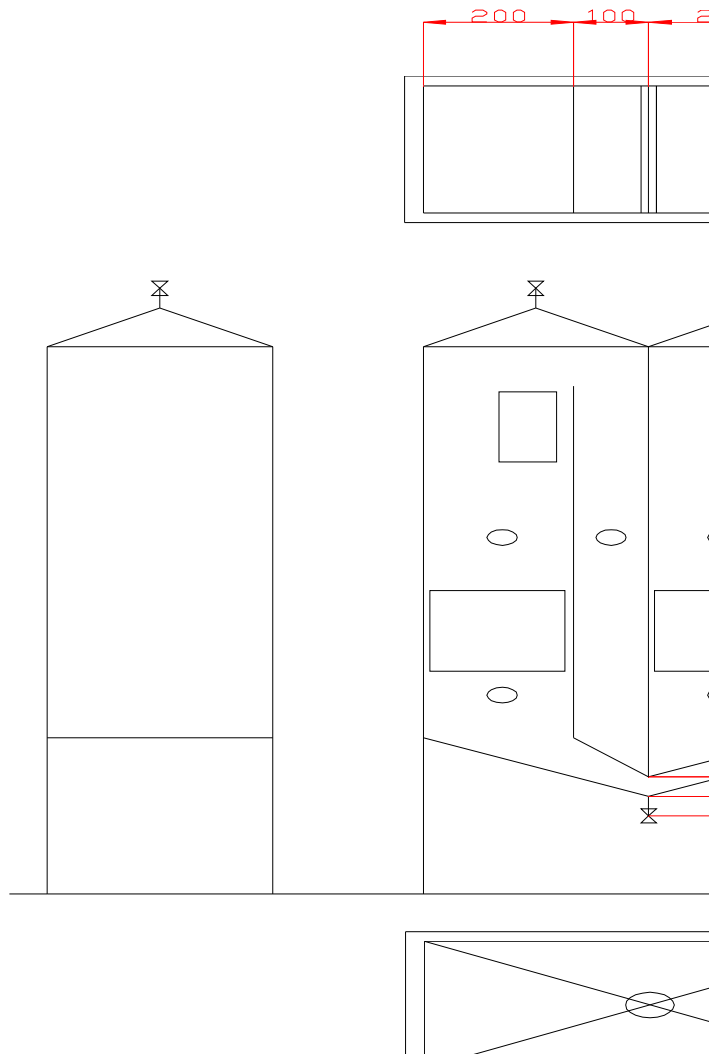
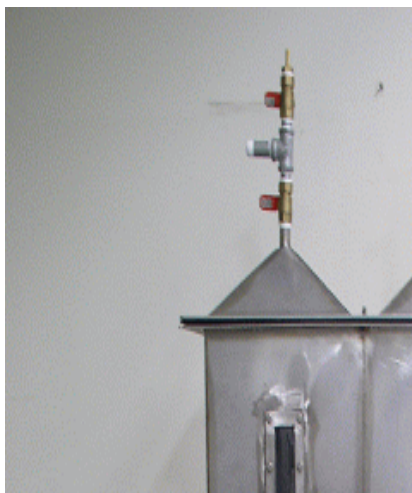


Figure 5. Dimension of pilot scale multi panel bubble lift column reactor (unit : mm).



(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 6. Photograph of Pilot scale multi panel bubble lift column reactor.

(a) pilot scale multi panel bubble lift column reactor

(b) check valve for liquid catalyst (c) window for check to OFLH

(d) inject gas position and windows for liquid catalyst movement

제2절 Fe-EDTA 액상축매 제조

Fe-EDTA 액상축매는 철염 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 을 완전히 용해시킨 후 킬레이트인 Na_2EDTA 를 넣고 Fe-EDTA의 철 킬레이트 착염을 생성시킨 다음 안정화제로서 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 를 넣어 완전 용해 시킨 다음 Na_2CO_3 을 넣어 pH를 9.0까지 조절하여 제조하였다. 사용 시약인 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 은 Lab. scale 내부순환식 다판막 기포탑 반응기의 경우 Junsei chemical 사의 1급 시약과 증류수를 사용하였고, Pilot scale 반응기의 경우는 현장적용을 감안하여 공업용 시약과 상수(city water)를 사용하였다. 반응에 사용할 Fe 농도는 0.1 mol/L을 기준으로 하여 제조하였고, 철 킬레이트와 Na_2EDTA 는 1 : 2.5 mol/L 비율로 하여 제조하였다³⁶⁾.

제3절 분석방법

1. 가스 성분분석

반응기에 주입되는 혼합가스(CH_4/CO_2)의 농도는 gas chromatography(Shimadzu GC-14B)를 사용하여 분석하였다. TCD(thermal conductivity detector)를 장착한 packed column에 충전물로 HayeSep T(100/120 mesh, 10ft × 1/8")를 사용하였고 분석조건은 oven temp. 32°C 등온으로 injector temp. 40°C, detector temp. 180°C, 전류는 100mA로 고정하였으며 운반가스로는 30 mL/min He(99.999%) 가스를 사용하였고, 분석시간은 15 분으로 하였다.

현장에서의 CO_2 와 CH_4 농도의 측정은 CO_2/CH_4 analyser(Smaduk hi-tech corp.)를 사용하였다. CO_2/CH_4 analyser의 시료흡입 pump는 400 ml/min 로 조정하였고 시료흡입 3분 후 안정화된 값을 각각의 농도 값(%)으로 하였다. 또, 가스포집관과 가스포집팩을 이용하여 gas chromatography(Shimadzu GC-14B) 측정을 병행하여 분석하였다.

황화수소 분석은 50 ppm 이상의 경우 Gastec사의 검지관 4LL(1~60 ppm), 4H(100~2000 ppm) 등을 사용하여 측정하였고, 반응에 의해 제거된 황화수소는 황화수소 측정기(Komyo Mb-500, Japan, 0~50ppm)를 이용하여 분석하였다.

2. 기타 분석기기

반응시간의 경과와 주입되는 가스의 농도에 따른 Fe-EDTA 액상촉매의 안정성과 상태를 조사하기 위하여 Istek사 Model-430C pH meter로 촉매의 pH 변화를 관찰하였고, 이를 촉매 및 흡수제의 CO₂ 흡수능을 확인하기 위한 지표로서도 사용하였다. 반응기의 특성을 연구하기 위해 Suntex사의 Model Sc-17A 전기전도도 측정기를 사용하였고, RS232C cable을 이용해 컴퓨터와 연결하여 1초당 전기전도도 변화값을 기록하였다.

제4절 반응장치의 구성

1. Lab. scale

본 연구의 실험장치는 Figure 7에 나타낸 바와 같이 내부순환식 다관막 기포탑 반응기에 Fe-EDTA 액상촉매를 이용하여 혼합가스(CH_4/CO_2)를 분리하는 공정이다. Fe-EDTA의 황화수소 처리는 기존의 연구 중 Fe-EDTA 착물을 이용한 황화수소 제거의 최적반응 조건(1995)³⁵⁾에서 이미 연구된 바 있다. 따라서 본 연구에서는 Fe-EDTA 액상촉매가 CH_4 농축 및 CO_2 분리를 위한 것으로 Lab. scale에서는 H_2S 를 배제하고 실험을 수행하였다. 반응조의 column I에는 순도 99.9%의 CO_2 와 CH_4 를 mixing chamber에 45% : 55%의 비율로 혼합하여 주입하였다. Figure 8에 서와 같이 길이 500 mm 직경 50 mm로 제작된 mixing chamber는 각 가스가 주입되는 부분의 방향을 달리하여 주입 초기에 혼합이 일어나게 제작하였다. column III에는 액상촉매의 순환과 용해된 CO_2 의 탈기를 위해 compressure와 flow meter를 이용하여 air를 주입하였다. 반응 후 배출되는 가스는 gas chromatography를 이용하여 측정하였으며, 반응이 일어나는 동안 pH 변화를 측정하여 Fe-EDTA 액상촉매의 상태를 관찰하였다.

2. Pilot scale

현장실험은 광주광역시 동구 소태동 매립장에서 실시하였다. 메탄의 함량이 50% 이상이고, 황화수소가 50 ppm 이상이며, 가스의 자연 발생량이 0.2 m/s 이상인 포집구를 선택하였고, 포집구 주변에 컨테이너 박스에 반응기를 설치하여 실험을 수행하였다(Figure 9).

실제 매립가스를 이용한 현장실험의 구성도는 Figure 10과 같다. 매립가스를 유도하기 위한 주름관은 내경이 220Φ, 길이는 10m인 것을 사용하였다. 주름관 설치시 약 3%의 경사각을 두어 응축수가 생성되면 포집구 안으로 흘러가도록 설치하였다²⁰⁾. 주름관에 의해 유도된 매립가스는 vacuum pump를 사용하여 column I에 30 L/min로 주입하였고, column III에는 compressor를 이용하여 30 L/min의 air를

주입하였다.

가스의 성분분석은 CO₂/CH₄ analyser를 이용하였고, 가스를 포집병에 담아 GC분석을 추가로 실시하였다. 또, H₂S analyser와 검지관을 이용하여 황화수소를 분석하였다.

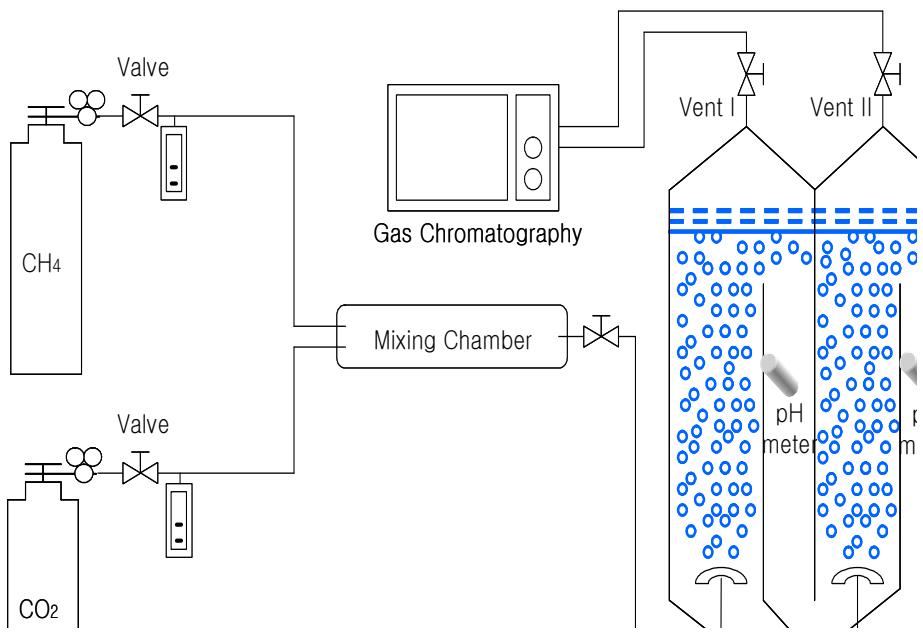


Figure 7. Schematic diagram of the experimental setup.

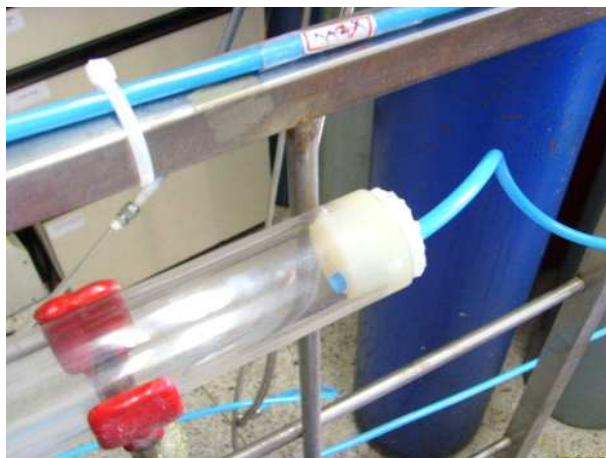
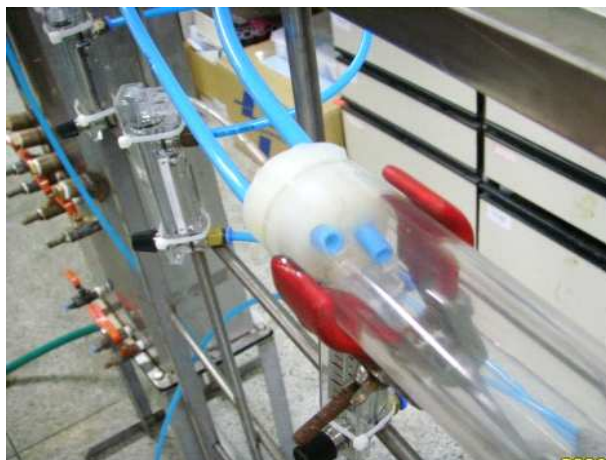


Figure 8. Photograph of Lab. scale multi panel bubble lift column reactor.



Figure 9. Photograph of pilot scale multi panel bubble lift column reactor in landfill.

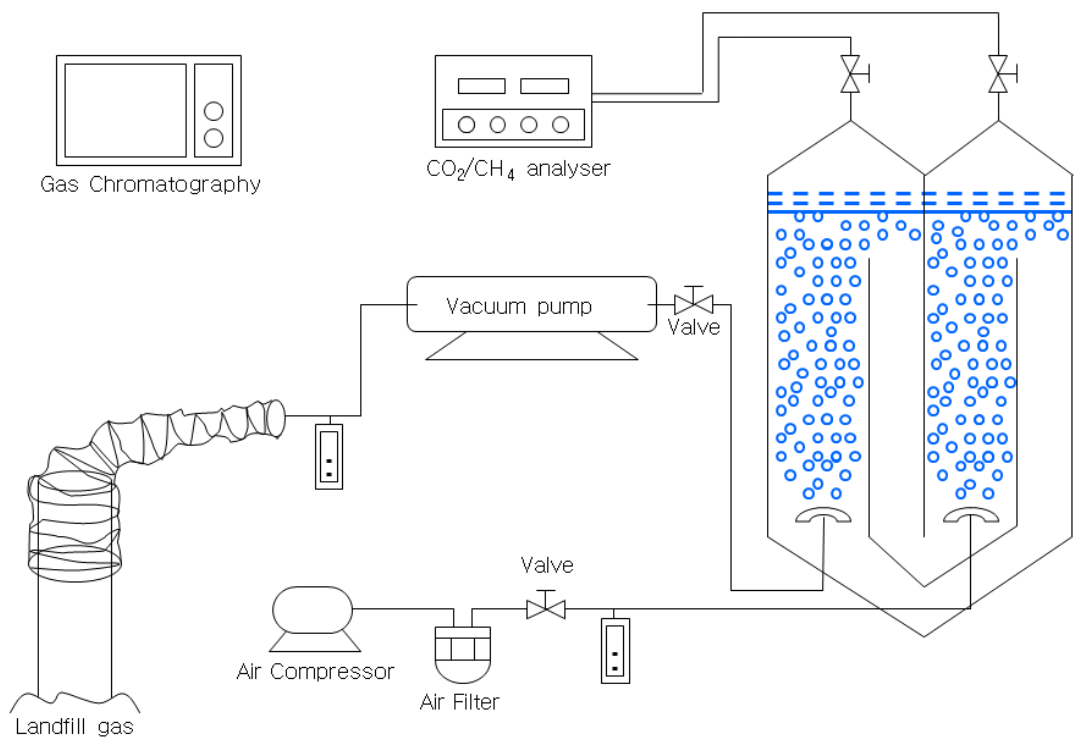


Figure 10. Schematic diagram of the experimental setup in Landfill.

제4장 결과 및 고찰

제1절 내부순환식 다관막 기포탑 반응기의 특성

1. Lab. scale

가. 체류시간 분포곡선(resident time distribution, RTD)

Lab. scale 내부순환식 다관막 기포탑 반응기의 체류시간 분포곡선은 “매립가스로부터 메탄의 선택적 흡수에 관한 연구(2005)”에서 다음과 같이 조사 되어 있다²⁷⁾.

액상수위 40 mm 이후에는 순환속도에 큰 변화가 없었으며, 40 mm에서 유체순환속도가 가장 빨랐다. 유체의 순환시간은 공기 주입속도 0.5~1.5 L/min 사이에서 직선적으로 증가하다가 주입속도가 2.5 L/min 이후에는 거의 변화가 없었다. 즉 액상수위가 40 mm 이상에서 공기 주입량이 많을수록 순환속도가 빨라짐을 알 수 있었다²⁷⁾.

나. Bed expansion과 Gas hold-up

액체에 가스가 bubble 형태로 주입되면 가스가 액체에 머무는 시간(gas hold-up)에 따라 OFLH가 증가하게 된다. OFLH의 증가는 반응기 내부 액상층매의 순환속도를 증가 시킨다. 순환속도의 변화는 혼합가스와 액상층매의 반응시간에 변화를 주기 때문에 gas hold-up에 따른 OFLH의 변화를 관찰하고, 액상층매와 가스의 최적 주입량을 알아보기 위한 실험을 수행하였다. “매립가스로부터 메탄의 선택적 흡수에 관한 연구(2005)”에서는 초기 OFLH를 10, 20, 30, 40 mm로 하여 RTD point와 OFLH사이의 관계가 직선적이라는 것을 확인하였다. 본 연구에서는 위 실험의 재현과 더불어 OFLH의 초기값을 0, -20 mm 로 조절하고 column I과 column III에 주입되는 air의 양을 각각 달리 할 때, weir 위로 증가되는 수위를 조사하였다. 그 결과 OFLH가 0 mm 일 경우 column I에 5 L/min, column III에 10 L/min를

주입하였을 때, OFLH가 -20 mm 일 경우에는 column I 에 10 L/min, column III 에 15 L/min를 주입하였을 때 순환속도가 가장 빨랐다. Table 4와 5에 공기주입량과 OFLH 변화에 따른 실험 결과를 나타내었다. OFLH가 -20 mm 일 때 0 mm에 비해 gas hold-up 효과가 더 커짐을 알 수 있었다. 이는 OFLH가 낮을수록 주입 가능한 air 양이 증가함을 의미한다. 그러나 RTD curve의 조사 결과에서 액상수위의 감소가 순환속도에 영향을 주므로 최적 조건을 확인하여 조절하여야 한다²⁷⁾.

다. Over flow liquid height에 따른 이산화탄소 흡수율

앞서 실험한 결과에 따라 초기 OFLH의 변화는 액상층매의 순환속도에 변화를 일으키고, 이는 반응시간에 영향을 미치므로, 혼합가스 처리에 있어서의 초기 OFLH의 영향을 확인하였다(Figure 11). 주입되는 이산화탄소의 양을 0.75 L/min로 고정하고 10, 20, 30, 40, 50 mm 로 OFLH를 변화시켜 배출되는 이산화탄소의 양을 측정하였다. 그 결과 초기 OFLH가 낮을수록 이산화탄소의 흡수율이 감소함을 알 수 있었다. 주입 가스량에 따른 RTD 와 이산화탄소 흡수량을 고려할 때 초기 OFLH는 40 mm가 적당함을 확인하였다.

Table 4. Effect of air flow rate by Lab. scale multi panel bubble lift column reactor(Over flow liquid height 0 mm).

Column I Column III (L/min)	5 L/min		10 L/min	
	vent I(mm)	vent II(mm)	vent I(mm)	vent II(mm)
2.5 L/min	70	20	-	-
5 L/min	70	35	over	30
10 L/min	75	45	over	55
15 L/min	-	-	over	70

※ - : Don't illuminate

Table 5. Effect of air flow rate by Pilot scale multi panel bubble lift column reactor(Over flow liquid height -20 mm)

Column I Column III (L/min)	5 L/min		10 L/min		15 L/min	
	vent I (mm)	vent II (mm)	vent I (mm)	vent II (mm)	vent I (mm)	vent II (mm)
2.5	40	10	-	-	-	-
5	50	10	90	10	-	-
10	50	20	90	35	90	30
15	-	-	90	45	over	50
20	-	-	-	-	over	60

※ - : Don't illuminate

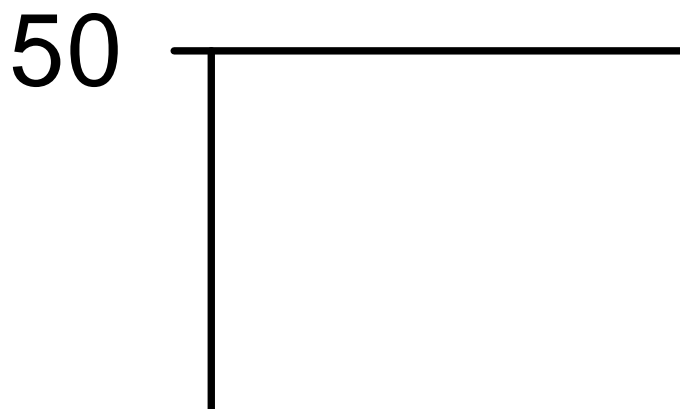


Figure 11. Concentrations of CO₂ with variation over flow liquid height(mm).

라. 기포의 특성 연구

내부순환식 다관막 기포탑 반응기 내부의 유체 흐름의 특성이 Laminar flow의 형태를 따름을 확인하고, 반응기를 scale up하여 현장적용시 활용하고자 무차원수를 확인하였다.

레이놀즈수의 식은 다음과 같다.

$$Re = \frac{\rho dv}{\mu} \quad (18)$$

여기서

Re : 레이놀즈수

ρ : 유체의 밀도

d : 대표적길이

v : 유체의 속도

μ : 유체의 점도(점성도)

$Re < 2300$ 이면 층류

$2300 < Re < 4000$ 이면 전이 영역

$Re > 4000$ 이면 난류

반응기의 구조가 직사각형 유로임을 감안하여 수력학적 직경 d_h (hydraulic diameter)를 사용한다. 수력학적 직경은 원형 혹은 비원형 도관이나 파이프의 기하학적 직경과 같지 않고, 다음의 일반식으로 계산할 수 있다.

$$d_h = 4 A / p \quad (19)$$

여기서

d_h = 수력학적 직경 (mm)

A = 도관의 단면적 (mm^2)

p = 실제 유체가 차지하고 있는 단면의 둘레 (mm)

식 (19)에 의해 직사각형의 도관이나 파이프의 수력학적 직경은 다음과 같이 계산된다.

$$d_h = 2 a b / (a + b) \quad (19)$$

여기서

a = 도관의 폭/높이 (mm)

b = 도관의 높이/폭 (mm)

위의 식을 이용하여 Lab. scale 내부순환식 다판막 기포탑 반응기의 레이놀즈수를 구해보았다. RTD curve로부터 얻어진 유체순환의 시간과 이동거리를 이용하여 유속을 계산하였다. 각 column 간의 수력학적 직경(D_h)과 유속(v)이 다르므로 column 별 레이놀즈수를 각각 계산하였다. 밀도와 점성도의 값은 25°C 1 atm의 물이라고 가정하였다.

구분	$D_h(\text{mm})$	$v(\text{cm}/\text{sec})$
column I	$d_{h1} = 2 \times 60 \times 30 / (60 + 30) = 40$	$v_1 = 12.2$
column II,IV	$d_{h2} = 2 \times 30 \times 30 / (30 + 30) = 30$	$v_2 = 24.5$
column III	$d_{h3} = 2 \times 120 \times 30 / (120 + 30) = 48$	$v_3 = 6.1$
$\rho = 0.99705 \text{ g}/\text{cm}^3(25^\circ\text{C} \text{ 물의 밀도})$ $\mu = 0.8937 \text{ g}/\text{sec.cm}(25^\circ\text{C} \text{ 물의 점성도})$		

$$Re_1 = \frac{0.99705 [g/cm^3] \times 4 [cm] \times 12.2 [cm/sec]}{0.8937 [g/sec.cm]} = 41$$

$$Re_2 = \frac{0.99705 [g/cm^3] \times 3 [cm] \times 24.5 [cm/sec]}{0.8937 [g/sec.cm]} = 109$$

$$Re_3 = \frac{0.99705 [g/cm^3] \times 4.8 [cm] \times 6.1 [cm/sec]}{0.8937 [g/sec.cm]} = 32$$

Pilot scale 내부순환식 다관막 기포탑 반응기의 레이놀즈수를 계산하였다.

구분	D_h (mm)	v (cm/sec)
column I, III	$d_{ha} = 2 \times 100 \times 300 / (100 + 300) = 150$	$v_a = 30$
column II, IV	$d_{hb} = 2 \times 200 \times 300 / (200 + 300) = 240$	$v_b = 15$
$\rho = 0.99705 \text{ g/cm}^3$ (25°C 물의 밀도) $\mu = 0.8937 \text{ g/sec.cm}$ (25°C 물의 점성도)		

$$Re_a = \frac{0.99705 [g/cm^3] \times 15 [cm] \times 30 [cm/sec]}{0.8937 [g/sec.cm]} = 502$$

$$Re_b = \frac{0.99705 [g/cm^3] \times 24 [cm] \times 15 [cm/sec]}{0.8937 [g/sec.cm]} = 401$$

위의 결과로 볼 때 내부순환식 다관막 기포탑 반응기 내부의 전체적인 유체흐름은 층류라는 것을 알 수 있다. 유체의 흐름이 층류로 이루어짐에도 불구하고 RTD curve가 T_5 이후 안정되어 완전 혼합의 형태를 보이는 것은, 전체적인 흐름은 층류이지만 기포가 주입되는 column I 과 III에서 부분적 난류가 일어나기도 하고, 물질전달이 이루어지기 때문인 것으로 사료된다.

2. Pilot scale

가. 체류시간 분포곡선(resident time distribution, RTD)

Pilot scale 내부순환식 다관막 기포탑 반응기 특성을 알아보기 위하여 반응기의 RTD(Resident Time Distribution) 곡선을 조사하였다. 반응기 특성연구는 Lab. scale 반응기와 동일하게 수행하였다. 즉, 탈이온수를 채운 반응기의 column I의 중간부에 0.5 M KCl 10 mL를 tracer로서 주입하여 column IV의 상층부에서 측정된 전기전도도 값으로부터 RTD 곡선을 Figure 12에 나타내었다. Figure 12에서 주된 곡선의 일반적인 모양은 큰 peak와 작은 peak로 이루어져 있으며, 각 지점의 위치를 $T_0 \sim T_5$ 까지 부여하였다. Figure 11은 pilot scale의 RTD 곡선 결과로서 RTD 곡선은 Lab. scale 반응기의 RTD곡선과는 차이를 보인다. Lab. scale의 경우는 T_5 가 확실한 굴곡을 보이며, 포인트를 형성하지만 Pilot scale의 경우는 T_5 의 point가 명확하지 않다. 이는 더 많은 양의 공기가 주입되고, 주입된 공기가 반응기 내부의 액체와 혼합되는 공간이 더 넓고, laminar flow 조사결과에 따라 더 높은 값의 레이놀즈 수를 갖기 때문인 것으로 사료된다.

공기량과 반응기 내의 액상수위와 column III에서 주입되는 공기량을 변화시켜 얻은 RTD 곡선으로부터 액상수위에 따른 순환속도 변화와 공기주입량에 따른 순환속도변화 결과를 Figure 13과 Figure 14에 나타내었다. Figure 13의 결과를 보면 OFLH 변화와 각 RTD point 변화는 OFLH가 0 mm 인 경우 공기 주입에 따른 gas hold-up에 의한 흐름에 RTD가 생성되었을 때 가장 느린 순환흐름을 보이며, 0 mm 보다 클 경우 T_1 에서 T_4 까지의 시간이 짧아진다. 이와 같은 실험 결과로부터 tracer의 순환시간을 구하기 위하여 $T_3 - T_1$ 를 air flow rate를 증가시키고 OFLH를 변화시키며 순환시간의 경향을 조사한 결과를 Figure 14에 나타내었다. Lab. scale 반응기의 경우는 RTD 곡선이 좀 더 뚜렷한 경향을 가지고 있어 $T_4 - T_2$ 를 1 cycle로 확인하였으나²⁷⁾, Pilot scale 반응기의 RTD curve에서는 T_4 와 T_5 point를 정확히 설정할 수가 없어 $T_3 - T_1$ 을 1 cycle time 으로 설정하였다.

이러한 결과로부터 내부순환식 다관막 기포탑 반응기의 흐름특성은 다음과 같다.

첫째, OFLH가 40 mm 이상부터는 순환속도에 큰 변화가 없었으며, 40 mm 일 때 가장 빠른 순환속도를 보였다. 둘째, 유체의 순환시간은 공기 주입속도가 20 L/min 이상부터는 큰 변화가 없었다. 즉, OFLH가 40 mm일 때 공기 주입속도가 20 L/min 이상으로 증가하면 순환속도의 변화가 미미하다는 것을 알 수 있었다.

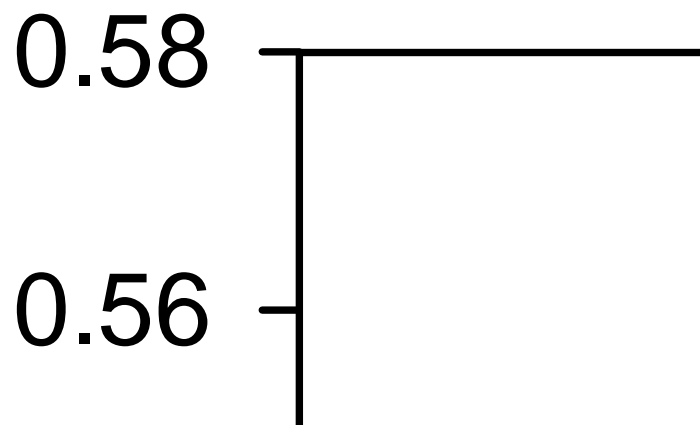


Figure 12. Typical RTD curve and point by Pilot scale multi panel bubble lift column reactor.

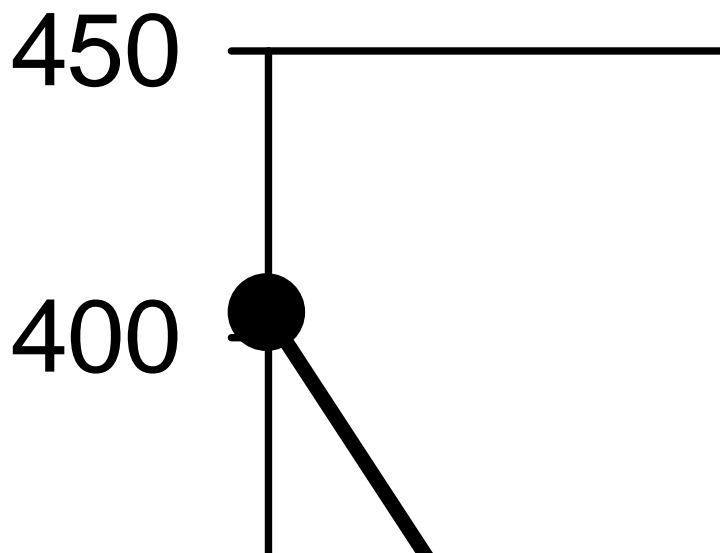


Figure 13. Effect of RTD curve on over flow liquid height of different input air volume by multi panel bubble lift column Reactor.

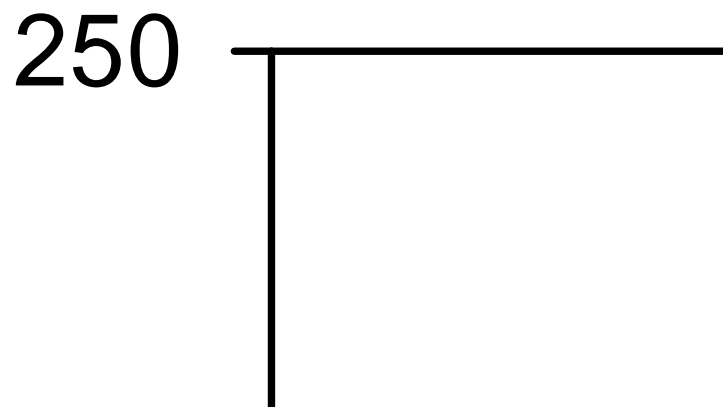


Figure 14. Circulation time of RTD curve as Function of air flow rate at different overflow liquid height by multi panel bubble lift column Reactor.

나. Bed expansion과 Gas hold-up

액체에 가스가 bubble 형태로 주입되면 gas hold-up에 따라 액상수위가 증가하게 된다. gas hold-up에 따른 OFLH의 변화를 관찰하고 이에 따라 액상층매와 가스의 최적 주입량을 알아보기 위하여 실험을 수행하였다.

Figure 15는 column I과 column III에 주입되는 공기량을 동일하게 조절하여 실험을 수행하였고, Figure 16은 column I에 주입되는 혼합가스의 양이 액상층매의 순환에 영향을 미치지 않을 정도로 낮을 경우, 반응기의 OFLH의 변화와 순환 가능성을 확인하고자 column III에만 공기를 주입한 결과이다.

OFLH가 0 mm 이상일 경우 주입되는 공기량에 관계없이 액상층매의 순환이 일어났으며, column I 과 III에 공기를 주입한 경우에는 주입량이 각각 20 L/min 이상일 때 OFLH에 관계없이 액상층매의 순환이 이루어졌다. column III에만 공기를 주입한 경우 주입량이 40 L/min 이상일 때 OFLH에 관계없이 액상층매의 순환이 일어났다.

Figure 15. Effect of air flow rate and OFLH by pilot scale multi panel bubble lift column reactor.

Figure 16. Effect of air flow rate and OFLH by pilot scale multi panel bubble lift column reactor.

제2절 Lab. scale 내부순환식 다관막 기포탑 반응기를 이용한 혼합가스 분리

1. 메탄농축 및 이산화탄소 흡수/탈기 반응

가. 반응기내 Fe-EDTA 촉매의 pH 변화

흡수액의 수소이온농도는 pH meter에서 간단히 측정할 수 있기 때문에 일반적으로 pH는 이산화탄소 흡수가 진행되지 않은 흡수액에 대하여 진행된 흡수액의 지표로 이용할 수 있다²⁷⁾. 따라서 pH 측정은 이산화탄소 흡수가 진행되는 동안 흡수액의 상태를 알아보기 위한 방법이지만, 흡수액의 이산화탄소 농도를 분석하기 위해서는 수중에서 이산화탄소가 bicarbonate, carbonate 등으로 해리되어 측정이 어렵고 시간이 많이 소요된다는 문제점을 가지고 있다. 따라서 산업현장 같은 실질적인 공정에서는 pH나 ORP가 초기의 활성 상태를 측정하기 위한 간단한 측정 지표가 되기 때문에 pH 측정의 의미가 있다. 또 Fe-EDTA는 pH 7~10 범위에서 활성을 갖고, 그 이하가 되면 액상촉매의 활성이 낮아지므로³⁶⁾ 액상촉매의 상태확인을 위해서도 pH 측정은 필수적이다.

Figure 17은 이산화탄소 흡수시 반응시간에 따른 pH 변화를 나타낸 것이다. 혼합가스의 주입량을 1.5 L/min로 하고 공기주입량은 1.5 L/min, OFLH는 40 mm로 하여 column II와 column IV에서 15분 간격으로 pH를 측정하였다. 그 결과 반응시간이 지속됨에 따라 이산화탄소의 용해가 진행되면서 흡수액에 대한 해리반응으로 pH가 9.1에서 8.0까지 감소하고, 반응 180분 이후부터는 이산화탄소가 흡수액에 포화된 후 column I에서의 흡수와 column III에서의 탈기반응이 일정하게 나타나기 때문에 더 이상의 pH 변화를 관찰할 수 없었다. Column II와 IV의 pH가 다른 값을 보이는 이유는 column I에서의 CO₂ 흡수과정이 일어나기 때문에 pH가 더 낮아지고, column III에서는 CO₂ 탈기가 일어나기 때문에 더 높은 pH 값을 갖는 것으로 사료된다.

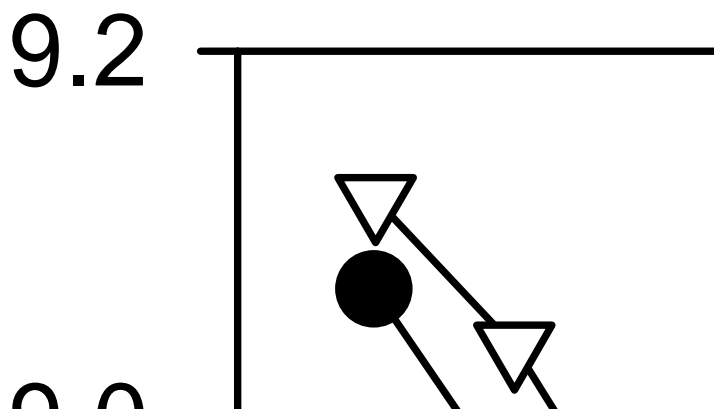


Figure 17. Changes of pH with reaction time. Mixing gas flow rate 1.5 L/min
(CO₂ : CH₄ = 45 : 55 vol%), OFLH 40 mm

나. 메탄농축 및 이산화탄소 흡수/탈기량

내부순환식 다관막 기포탑 반응기의 반응시간에 따른 메탄농축 및 이산화탄소 흡수/탈기량을 확인하기 위하여 column I 에 CH₄와 CO₂를 각각 0.5 L/min 씩 주입(총 주입량 1.0 L/min)하였으며 column III에는 air를 1.0 L/min 주입하였다. 또 공기주입량과 흡수율의 관계를 확인하기 위해 CH₄와 CO₂를 각각 0.75 L/min(총 주입량 1.5 L/min)와 air 1.5 L/min, 1.0 L/min(총 주입량 2.0 L/min)와 air 2.0 L/min를 주입하여 실험을 수행하였다. Vent I에서의 이산화탄소 흡수율과 vent II에서의 이산화탄소 탈기량의 관계를 Figure 18, 19, 20에 나타내었다. 반응초기에는 이산화탄소의 흡수량이 높고 탈기량은 낮았으나 240분 이후부터는 흡수량과 탈기량이 비슷한 값을 보였다. 이는 반응기 내부에서 이산화탄소 흡수와 탈기가 동시에 일어남으로서 같은 값을 유지시킴을 알 수 있었다. 그러나 혼합가스 및 air의 주입량이 증가함에 따라 탈기율보다 흡수율이 높아짐을 알 수 있는데, 이는 gas 주입량이 1.5 L/min 일때와 2 L/min 일때 촉매의 순환시간의 차이 즉, 반응시간이 크게 변화된 것에서 비롯된 것이라 사료된다.

다. pH 변화와 메탄농축 및 이산화탄소 흡수/탈기량과의 관계

반응시간에 따른 pH변화와 이산화탄소의 탈기량을 확인한 결과를 Figure 21에 나타내었다. 반응시간이 지속됨에 따라 pH가 9.0에서 8.0까지 감소하는 것을 확인할 수 있었으며 210분 이후 pH가 일정해지면서 이산화탄소 배출량도 일정해지기 시작하였다. vent II에서도 이산화탄소가 탈기에 의해 유출됨으로써 재생된 Fe-EDTA는 다시 column I 과 II로 순환하여 흡수됨으로 반응기 내에서 흡수와 재생반응이 반복되는 것을 알 수 있었다.

Table 6. CH₄ recovery and absorbed CO₂ concentration and vent II CO₂ concentration of inlet gas vent column with reaction time.

Input gas (L/min)	time (min)	input		vent I		vent II	abs. CO ₂ (%)
		CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	
1.0	30	45.2	54.8	7.2	84.5	3.7	37.9
	60	45.1	54.9	8.7	81.4	4.4	36.3
	90	45.1	54.9	11.7	79.7	6.0	33.4
	120	45.1	54.9	15.9	76.4	9.5	29.1
	150	44.9	55.1	20.2	72.6	14.0	24.7
	180	45.0	55.0	22.9	69.5	16.7	22.1
	210	45.0	55.0	23.0	68.9	16.4	22.0
	240	45.0	55.0	21.4	61.1	18.1	23.5
	270	45.1	54.9	26.9	65.9	19.7	18.1
	300	45.0	55.0	25.6	68.5	19.8	19.3
1.5	30	45.1	54.9	8.0	84.1	2.9	37.0
	60	45.0	55.0	9.6	81.2	4.3	35.3
	90	44.9	55.1	13.2	78.9	7.0	31.7
	120	45.0	55.0	17.9	74.7	11.8	27.0
	150	45.1	54.9	23.0	70.2	15.0	22.0
	180	45.1	54.9	25.3	68.7	17.4	19.7
	210	45.0	55.0	26.7	66.8	18.6	18.3
	240	45.0	55.0	26.2	66.2	18.6	18.8
	270	44.9	54.1	27.0	67.3	18.7	17.9
2.0	30	45.0	55.0	10.6	80.0	2.5	34.3
	60	45.0	55.0	12.7	78.1	4.2	32.2
	90	44.9	55.1	16.1	74.8	7.5	28.8
	120	45.0	55.0	21.3	69.1	13.5	23.7
	150	45.1	54.9	23.8	66.5	16.2	21.2
	180	45.0	55.0	25.3	65.7	17.6	19.6
	210	44.9	55.1	24.9	66.7	16.7	20.0
	240	45.1	54.9	25.3	65.4	17.2	19.7
	270	45.2	54.8	25.0	65.3	16.8	20.2
	300	45.0	55.0	24.9	65.3	16.5	20.0

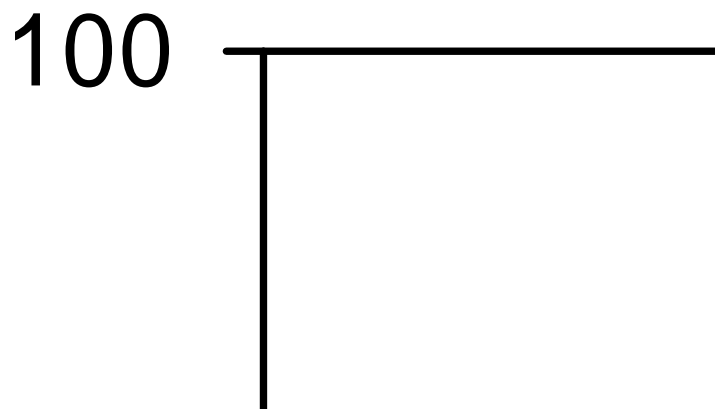


Figure 18. CH₄ and Absorbed CO₂ concentration and vent II CO₂ concentration of inlet gas vent column with reaction time. Input mixed gas volume was 1.0 L/min.

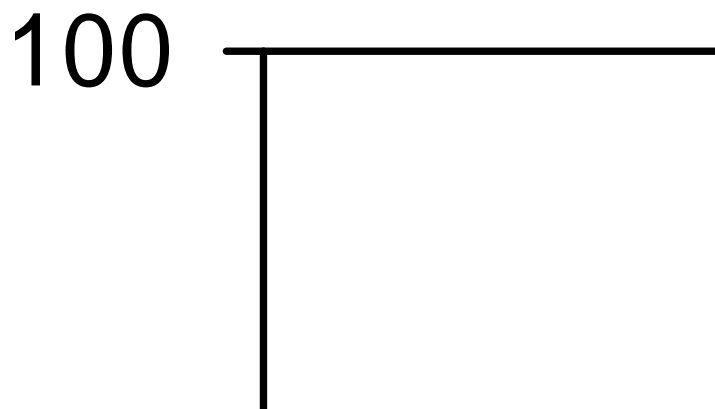


Figure 19. CH₄ and absorbed CO₂ concentration and vent II CO₂ concentration of inlet gas vent column with reaction time. Input mixed gas volume was 1.5 L/min.

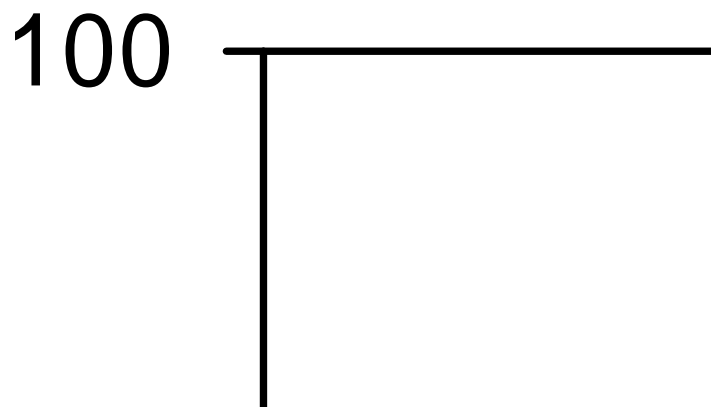


Figure 20. CH₄ and absorbed CO₂ concentration and vent II CO₂ concentration of inlet gas vent column with reaction time. Input mixed gas volume was 2.0 L/min.

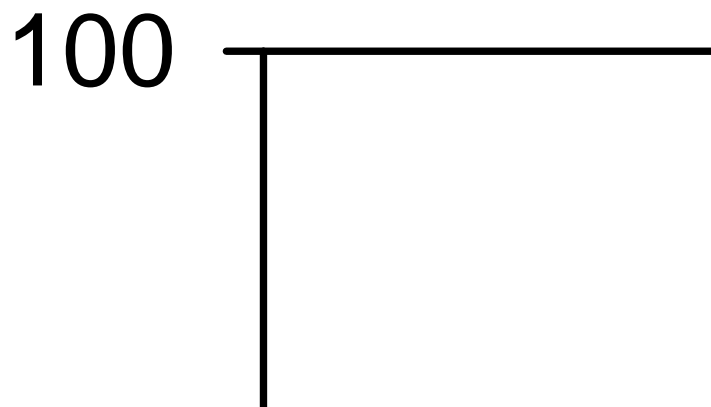


Figure 21. Concentrations of CO₂, CH₄ and variation pH with variation reaction time. : mixing gas flow rate 1.5 L/min (CO₂ : CH₄ = 45 : 55 vol%), OFLH 40 mm

2. 흡수액간의 이산화탄소 흡수율 비교

Figure 19에서 Fe-EDTA 액상촉매의 경우 혼합가스가 1.5 L/min일때, 평균 16%의 CO₂를 흡수하였다. 이러한 Fe-EDTA 액상촉매의 CO₂ 흡수능이 용매인 물의 역할인지, 초기 pH / pH 변화에 따른 것인지, Fe-EDTA의 역할인지에 대한 확인을 위하여 pH 4.0과 pH 9.0의 물과 pH 9.0의 tris buffer solution을 이용하여 CO₂ 분리 실험을 수행하였다.

Figure 22와 Figure 23은 흡수액간의 이산화탄소 흡수 및 pH 변화를 나타낸 결과이다. pH 4.0의 물은 상수를 이용하였다. 이 경우 15분만에 column I에서의 CO₂ 흡수와 column III에서의 CO₂ 탈기가 균형을 이루었고, 평균 14%의 CO₂를 흡수하였다.

또 Fe-EDTA 액상촉매의 초기 pH가 9.0 이었으므로 동일 pH에서 반응을 수행하기 위해 상수에 Na₂CO₃를 첨가하여 pH를 9.0으로 조절하여 실험을 수행하였다. 이 결과 180분 동안 pH가 5.7까지 감소하였고, 이 후 안정되어 pH가 일정하게 유지되었다. pH가 안정됨에 따라 column I에서의 CO₂ 흡수와 column III에서의 CO₂ 탈기가 균형을 이루었고, 평균 15%가 흡수됨을 확인할 수 있었다. 상수를 이용하였을 경우 모두 반응 초기에 pH가 반응 15분 후에 각각 5.7, 3.7까지 급격히 하락하였으며 이는 Fe-EDTA의 pH 변화와 상이하므로, CO₂의 흡수와 pH의 관계를 확인하기 위하여 pH 9.0의 tris buffer solution을 이용하여 동일한 조건으로 실험을 수행하였다. 그 결과 pH 9.0의 tris buffer solution은 반응 시작 후 약 60분 경과시 pH가 7.3까지 떨어졌으며 CO₂는 평균 16%를 흡수하였다.

Fe-EDTA 액상촉매와 pH 4.0 및 pH 9.0의 상수, pH 9.0의 tris buffer solution을 이용하여 CO₂ 흡수율을 비교한 결과를 vol%가 아닌 무게단위로 환산하여 조사한 결과를 Table 7에 나타내었다. Fe-EDTA 액상촉매의 경우 분당 0.5 g을 흡수하였고, pH 9.0의 tris buffer solution이 분당 0.5 g을 흡수하였으며, pH 4.0과 pH 5.0의 상수는 각각 분당 0.4 g, 0.45g을 흡수하였다.

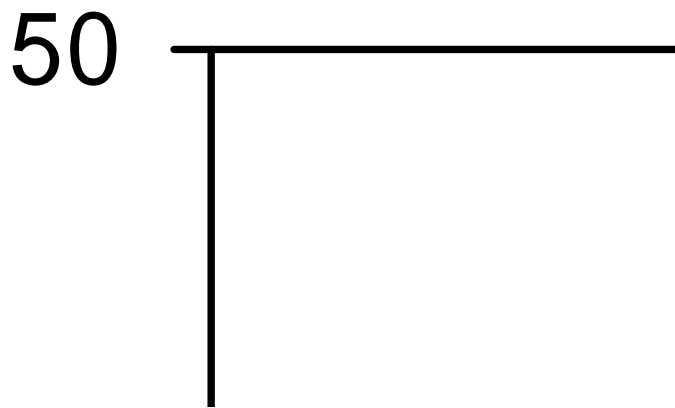


Figure 22. Concentrations of CO_2 with variation liquid and reaction time. Input mixing gas flow rate 1.5 L/min, air flow rate 1.5 L/min, OFLH 40 mm, pH control Na_2CO_3

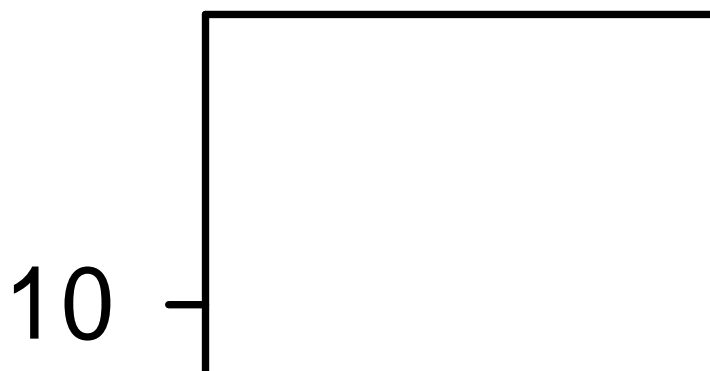


Figure 23. Changes of pH with variation liquid and reaction time. Mixing gas flow rate 1.5 L/min ($\text{CO}_2 : \text{CH}_4 = 45 : 55$ vol%), OFLH 40 mm

Table 7. Concentrations of CO₂ with variation liquid and reaction time.

Reaction time (min)	Absorbed CO ₂ (g/min)			
	water(pH 9.0)	water(pH 4.0)	Fe-EDTA (pH 9.0)	tris buffer solution(pH 9.0)
5	0.928	0.769	1.083	1.054
30	0.524	0.609	1.034	0.972
60	0.497	0.477	0.940	0.543
90	0.432	0.457	0.777	0.521
120	0.461	0.453	0.609	0.502
150	0.451	0.429	0.536	0.508
180	0.447	0.409	0.498	0.524
210	0.457	0.432	0.505	0.521
240	0.446	0.428	0.517	0.519
270	0.475	0.414	0.504	0.520
300	0.456	0.435	0.514	0.515
330	0.452	0.401	0.484	0.525

제3절 Pilot scale 반응기를 이용한 매립가스 분리

1. 메탄농축 및 이산화탄소 흡수/탈기 반응

내부순환식 다관막 기포탑 반응기와 Fe-EDTA 촉매의 매립현장에서의 적용가능성을 확인하기 위하여 35일동안 연속으로 반응기를 운전하였다.

가. 반응기 내 Fe-EDTA 촉매의 pH 변화

Fe-EDTA 촉매는 산성 상태에서 황색을 띄고 중성과 염기성에서 붉은적색을 띤다. Pilot scale 반응기 제작시 하부에 창을 내어 가시적인 촉매의 색변화를 통해 촉매의 상태를 확인 할 수 있게 하였으며, 매립가스에 의한 액상촉매의 변화를 정확히 조사하기 위하여 pH를 측정하였다.

Figure 24에 의하면 반응초기에는 Fe-EDTA와 매립가스 중의 이산화탄소가 반응하여 pH 9.1에서 급격히 감소하였으며, 약 5일 이후부터는 pH 7.7~7.9로 안정되었다. 이러한 결과는 이산화탄소의 흡수와 탈기가 평형을 이룬 것으로 볼 수 있다.

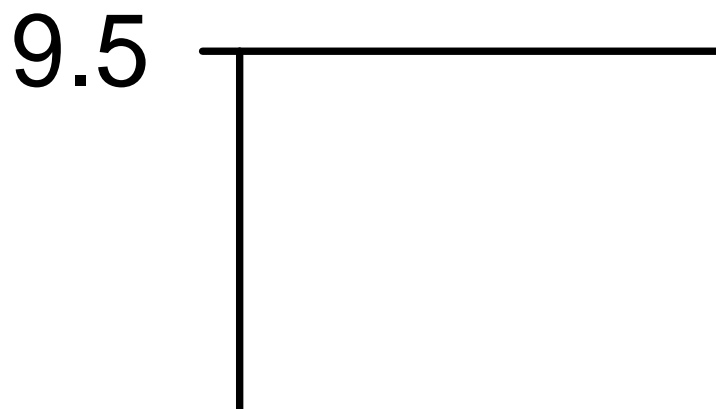


Figure 24. Changes of pH with reaction time in Landfill. Input landfill gas flow rate 30 L/min, air flow rate 30 L/min.

나. 메탄농축 및 이산화탄소 흡수/탈기량

Pilot scale 내부순환식 다관막 기포탑 반응기를 활용하여 Fe-EDTA 액상촉매에 의한 실제 매립가스의 반응시간에 따른 이산화탄소의 흡수량과 탈기량을 확인하기 위한 실험을 수행하였다. column I에 30 L/min으로 매립가스를 주입하였고, column III에 30 L/min으로 air를 주입하였다. 매립가스와 액상촉매가 반응하고 나온 vent I의 유출가스와 column I에 주입한 매립가스중의 CO₂와 CH₄의 농도를 비교한 결과를 Figure 25에 나타내었다. 그 결과 평균 38%의 농도로 주입되는 이산화탄소는 Fe-EDTA에 흡수되다가 약 3시간 이후부터 28%가 유출되었고 10일 이후부터는 23~28%가 유출되었다. CO₂가 흡수됨에 따라 혼합가스 내 CH₄의 농도는 증가하였고, 평균 65%로 주입된 CH₄는 vent I에서 평균 75%의 농도로 배출되었다. 즉 주입된 매립가스가 반응기를 통과하면서 이산화탄소의 농도는 감소하고, 메탄가스의 농도는 증가하는 것을 알 수 있다.

Figure 26은 실제 매립가스에서 발생하는 이산화탄소의 주입농도와 내부순환식 다관막 기포탑 반응기 내로 유입시켰을 때 배출되는 이산화탄소 농도를 비교한 결과이다. 주입되는 이산화탄소의 농도는 평균 38%이었고, 반응기를 통과하여 vent I으로 배출된 이산화탄소의 농도는 평균 24.6%이었으며, aeration을 통해 탈기된 vent II에서의 이산화탄소 농도는 14.8%이었다. vent I과 vent II에서 배출된 이산화탄소의 농도의 합은 Figure 27과 같이 주입된 매립가스중의 이산화탄소 농도와 유사함을 확인할 수 있으며, 이에 따라 흡수와 탈기가 연속적으로 일어나는 것을 알 수 있다.

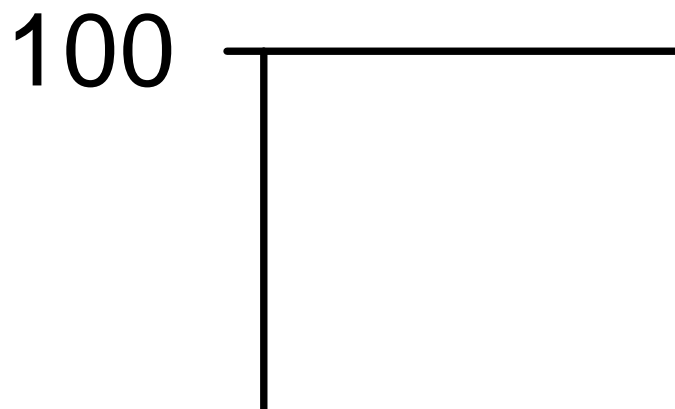


Figure 25. CH₄ concentrations of the inlet gas and vent I with reaction time.
Input landfill gas flow rate 30 L/min, air flow rate 30 L/min.

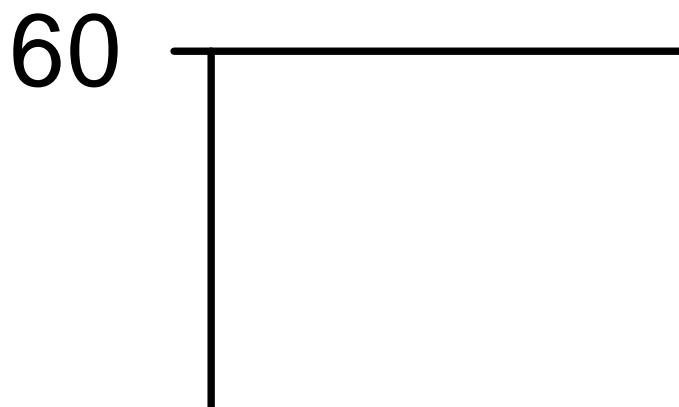


Figure 26. CO₂ concentrations of the inlet gas and vent I with reaction time.
Input landfill gas flow rate 30 L/min, air flow rate 30 L/min.

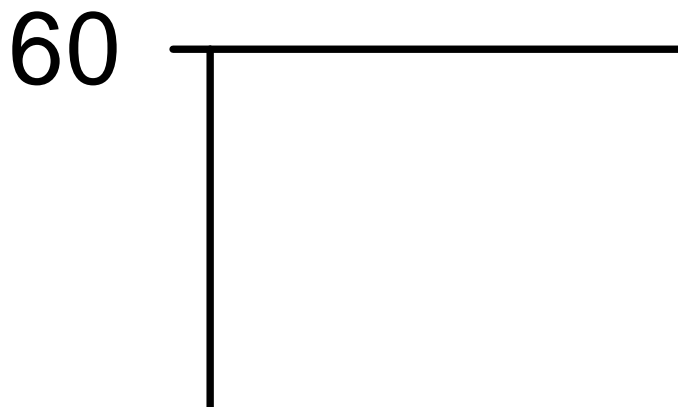


Figure 27. Concentration of CO₂ by landfill and concentration by sum of vent I and vent II with reaction time. Input landfill gas flow rate 30 L/min, air flow rate 30 L/min.

다. pH 변화와 메탄농축 및 이산화탄소 흡수/탈기량과의 관계

반응시간에 따른 pH변화와 메탄농축 및 이산화탄소의 탈기량을 확인한 결과를 Figure 28에 나타내었다. 반응시간이 지속됨에 따라 pH가 9.0에서 7.7까지 감소하는 것을 확인할 수 있었으며 만 1일 이후 pH가 일정해지면서 이산화탄소 배출량도 일정해지기 시작하였다. vent II에서도 이산화탄소가 탈기에 의해 유출됨으로써 재생된 Fe-EDTA는 다시 column I 과 II로 순환하여 흡수됨으로 반응기 내에서 흡수와 재생반응이 반복되는 것을 알 수 있었다.

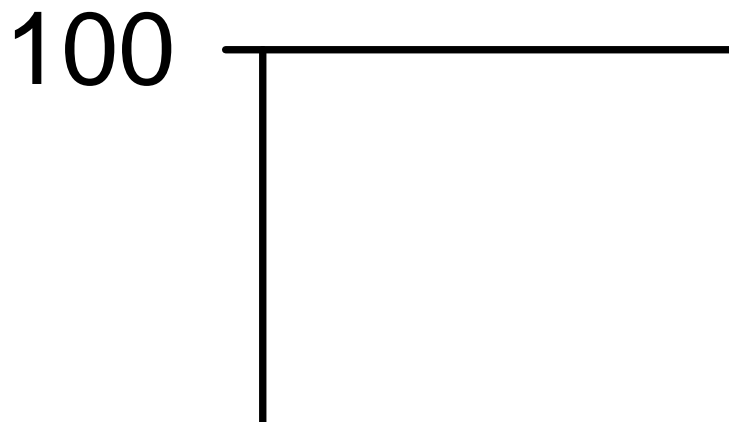


Figure 28. Concentrations of CO₂, CH₄ and variation pH with variation reaction time. : Input landfill gas flow rate 30 L/min, air flow rate 30 L/min.

2. 황화수소 제거

Figure 28은 pilot scale 내부순환식 다판막 기포탑 반응기를 활용한 Fe-EDTA 액상촉매에 의한 매립가스중의 황화수소의 제거율을 나타낸 결과이다. 주입되는 황화수소의 농도는 65~75 ppm 으로 평균 69 ppm 이었으며, 내부순환식 다판막 기포탑 반응기를 통과한 뒤 vent I 에서 배출되는 가스중의 황화수소는 0.25 ppm 미만으로 제거효율이 99.996% 임을 확인 할 수 있었다.

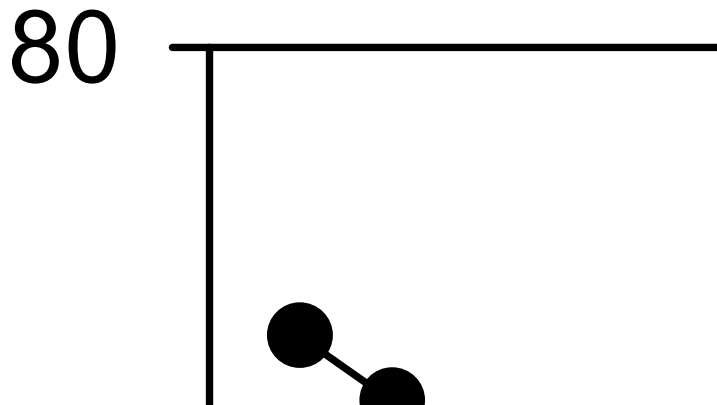


Figure 29. Desorption of H_2S by multi panel bubble lift column reactor.

제5장 결론

본 연구에서는 매립가스로부터 메탄을 회수 및 정제하기 위하여 내부순환식 다관막 기포탑 반응기를 설계하고 최적반응조건을 도출하였다. 최적반응조건을 도출하기 위하여 반응기내 RTD해석, 액상수위, 액상축매, 주입되는 공기량 및 혼합가스량에 따라 정제되는 메탄의 순도와 이산화탄소의 흡수/탈기량에 대한 실험을 수행하였다.

매립장 현장 실험을 위하여 내부순환식 다관막 기포탑 반응기를 scale up 하여 제작하였으며, 이를 실제 적용하여 매립장에서 의 활용가능성과 매립가스 활용을 위한 전처리 설비로서의 기초자료를 마련하고자 하였다. 이에 따른 결과를 요약하면 다음과 같이 결론을 내릴 수 있다.

- 1) RTD해석을 통한 내부순환식 다관막 기포탑 반응기 내의 유체 흐름 특성은 Lab. scale 반응기의 경우 액상수위 40 mm와 공기주입속도 2.5 L/min에서 흡수액의 순환속도가 가장 빠르게 나타났다. Pilot scale 반응기의 경우는 OFLH가 40 mm일 때 공기 주입속도가 20 L/min 이상으로 증가하면 순환속도의 변화가 미미하다는 것을 알 수 있었다.
- 2) 액상수위 변화에 따른 이산화탄소의 흡수량은 액상수위가 높을수록 증가 하였으나 gas hold-up에 의한 bed expansion과 OFLH의 증가를 고려하여 Lab. scale 반응기와 Pilot scale 반응기 모두 40 mm 가 효과적임을 확인하였다.
- 3) Lab. scale 반응기의 경우 혼합가스를 1.5 L/min로 주입할 때 210분 경과 후 pH가 9.0에서 8.0까지 감소하고, 메탄은 주입량의 10%가 농축되었으며, 이산화탄소는 주입량의 16%를 흡수/탈기 하였다.
- 4) Fe-EDTA 액상축매와 pH 4.0 및 pH 9.0의 water, pH 9.0의 tris buffer solution을 이용하여 CO₂ 흡수율을 비교한 결과 Fe-EDTA 액상축매가 분당 0.5 g을 흡수하였고, pH 4.0의 water가 분당 0.4 g을 흡수하였으며, pH 9.0의 water은 분당 0.45 g을 흡수하였고, tris buffer solution은 분당 0.5 g을 흡수하였다.

5) 위와 같이 최적반응조건을 도출하여 반응기를 운전한 결과 매립가스의 경우 pilot scale 반응기에 주입되는 메탄의 농도가 평균 65% 일 때 반응 후 배출되는 메탄의 농도는 평균 75%이었고, 이산화탄소의 농도는 주입되는 매립가스 중의 이산화탄소 농도보다 평균 10% 감소되었다.

REFERENCES

1. Willumsen, H. "Landfill gas recovery plants: Looking at types and numbers worldwide", *Waste management world*, July-August, pp. 125-133(2004)
2. 이덕생, 안중수, 김수생, "쓰레기 매립지의 LFG 포집, 정제, 활용에 따른 최적화 개발에 관한 연구", *J. Korea Society of Waste Management*, 11(4), pp. 602-608(1994)
3. 이준홍, 문동호, 김재원, "수도권 매립지에 반응되는 쓰레기의 성상 및 물리·화학적특성", *J. Korea Society of Waste Management*, 17(3), pp. 363-369(2000)
4. 이승무, 윤진만, 안준수, 이명환 등, "고분자막을 통한 매립가스 분리에 관한 연구", *J. Korea Society of Waste Management*, 9(2), pp. 251-259(1992)
5. 수도권매립지관리공사, "국내 매립가스 자원화시설 현황 및 기술 사례집, pp.3-85(2006)
6. D. C. Seo, et. al., "Determination of organic silicon compounds(siloxanes) in Landfill gas", *J. Korea Society of Waste Management*, 24(5), pp. 391-399(2007)
7. marmur, J., "A procedure for the isolation of deoxyribonucleic acid from microorganisms", *J. Mol. Biol.*, Vol. 3, pp. 208-218(1961).
8. "The status of Claus sulfur recovery process", *Surfur*, Nov.-Dec., pp.3-10(1991).
9. Borgwardt, R.H., and Roache, N.F., "Reaction of H₂S and Sulfur with limestone particles", *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 23(4), pp. 742-747(1984)
10. Kwand-Hee Lim, Wang Zhi Ping, "Treatment of waste-air containing hydrogen sulfide and ammonia using a bio filter", *Applied Chemistry*, Vol. 9, No. 1, pp.213-216(2005)
11. Kaliva, A.N., and Smith, J.W., "Oxidation of low concentrations of hydrogen sulfide by air on fixed activated carbon bed", *Can. J. Chem. Eng.*, Vol. 61(3), pp. 208-212(1983)
12. Wubs, H.J., and Beenackers, A.A.C.M., "Kinetics of H₂S absorption into aqueous ferric solutions of EDTA and HEDTA", *AIChE J.*, Vol. 40, pp.

433-444(1994).

13. Schugar, H.J., Hubbard, A.T., Anson, F.C. and Gray, H.B., J. Am. Chem. Soc., Vol. 90(1), pp. 71 (1969)
14. Hartley, W., Craig, R.S., and Sapiro, R.H. UK, Ltd. Ger., 1,091,696. Oct., 27 (1960)
15. Christensen, T. H., Cossu, R. and Stegmann, R., "Landfilling of waste", Biogas, E&FN SPON Press(1996)
16. Eric Senior, "Microbiology of landfill sites", CRC Press(2004)
17. Meraz, R. L., Vidales, A. M. and Dominguez, A. "Afratical-like kinetics equation to calculate landfill methane production, Fuel, Vol. 83, pp. 73-80(2004)
18. H. S. Cho, J. Y. Kim, et. al., "A study on characteristics of landfill gas production from each refues components", J. Korea Society of Waste Management, 24(3), pp. 226-233(2007)
19. 김종남, "매립가스 활용기술", ETIS 분석지, 22, pp.17-32(2003)
- . 이인화, "Fe-EDTA계 액상촉매를 이용한 유화수소 제거에 관한 연구, J Korea Env. Eng, 25(2), pp.415-423(1995)
20. 강호, 박병곤, 진창숙, "Air stripping을 이용한 고순도 메탄회수 공정개발", J. Korea Env. Eng, 25(2), pp. 155-156(1999)
21. 박상욱, 류정환, 이성수, 황경선등, "알칼리 용액이 포함된 예멸선에서의 이산화탄소의 흡수반응 특성", HWAHAK KONGHAK, 35(4), pp.476-484(1997)
22. Suh, K.H., B.J. Kim and I.G. Jeon, "Design and development of integrated recirculating aquaculture system", J. Korean Fish. Soc., 34, pp. 70-76(2001)
23. Suh, K.H. and M.G. Lee, "Treatment of aquacultural recirculating water by foam separation-I", Characteristics of protein separation. J. Korean. Fish. Soc., 28, pp. 599-606(1995)
24. Chen, S., "Theoretical and Experimental Investigation of Foam separation applied to aquaculture", Ph. D. Thesis, Cornell Univ., USA(1991)
25. Kim, B.J., J.H. Lee, S.K. Kim, G. Yi and K.H. Suh, "The removal of aquacultural wastes by foam sepaeator from sea water-III. The effect of superficial air velocity", HWAHAK KONGHAK, 39, pp. 123-129(2001)

26. Suh, K. H., et. al., "Performance of parallel current air driven type foam sepaerator in a pilot-scale recirculating aquaculture system", J. Korean Fish. Soc. 35(2), pp. 140-145(2002)
27. Kim Sun Il, "A study on the selective methane recovery from landfill gas", Chosun Uni, Env. pp.22-25(2005)
28. IPCC, "Good practice guidance and uncertainty management in national greenhouse gas inventories", Chapter 5-waste(2000)
29. 고병수, 정진도, 김장우, 최경식, 윤천성, "Y매립지에서 발생하는 온실가스 (CO₂, CH₄) 발생량에 관한 연구, PLS, 09, pp. 482-486(2005)
30. 이성호, 문동현, 조대섭, "생활폐기물 매립지의 매립가스 자원화에 관한 연구" 환경과학논집, 8(1), pp.203-214(2003)
31. 김종남, 정미희, 범희태, 박종호, 한상섭, 조순행 등, "매립지가스로부터 고순도 메탄 분리", J. Korea Society of Waste Management, 11(4), pp. 602-608 (1994)
32. S. M. Son, S. H. Kang, et. al., "Characteristics of bubble flow behavior in a Gas-liquid countercurrent bubble column bioreactor", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 43, No. 2, April, pp. 272-277(2005)
33. 한국중부발전(주), "광주광역시 동구위생매립장 발전사업 타당성 연구 용역 보고서"(2006)
34. J. M. Cha, G. S. Cha, I. W. Lee, "Removal of Hydrogen Sulfide by Fe-EDTA, Fe-NTA Aqueous Homogeneous Catalysts", J. of KSEE Vol. 17. No. 9, pp. 897-905(1995)
35. S. G. Jin, J. M. Cha, I. W. Lee, S. J. Yoon, S. W. Kim, "Optimum conditions for Removal of hydrogen sulfide using Fe-EDTA complex", J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, Vol. 7, No. 1, February pp. 177-185(1996)
36. Borgwardt, R.H., and Roache, N. F., Reaction of H₂S and sulfur with limestone particles", Ind. Eng. Chem., Vol 23(4), pp. 742-747(1984)

저작물 이용 허락서

학 과	환경공학과	학 번	20067097	과 정	석사
성 명	한글 : 송 진 영 한문 : 宋 振 暎 영문 : Song Jin Young				
주 소	광주광역시 남구 진월동 삼익 105동 308호				
연락처	E-mail : newnovel@nate.com				
논문제목	한글 : 내부순환식 다판막 기포탑 반응기와 Fe-EDTA 균일질 촉매를 이용한 매립장 발생가스로부터 메탄 / 이산화탄소 회수에 관한 연구				
	영문 : A study on the recovery methane and carbon dioxide from landfill gas purification by multi panel bubble lift column reactor utilizing Fe-EDTA liquid catalyst				
<p>본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건 아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.</p> <p style="text-align: center;">- 다 음 -</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함. 2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집과 형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함. 3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함. 4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함. 5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함. 6. 조선대학교는 저작물 이용의 허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음. 7. 소속 대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함. <p style="text-align: center;">동의여부 : 동의(○) 반대()</p> <p style="text-align: center;">2007 년 월 일</p> <p style="text-align: center;">저작자 : 송 진 영 (인)</p> <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">조선대학교 총장 귀하</p>					