



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 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](#)

2012年 2月

碩士學位論文

매립가스를 연료로 하는
마이크로가스터빈의 배가스를 활용한
농작물의 이산화탄소 전환에 관한
연구

朝鮮大學校 大學院

環境工學科

吳 一 洪

매립가스를 연료로 하는
마이크로가스터빈의 배가스를 활용한
농작물의 이산화탄소 전환에 관한
연구

A study on the assimilation of crop plant exhaust gas of the
MGT(Micro Gas Turbine) using purified landfill gas.

2012 年 2 月 24 日

朝鮮大學校 大學院

環境工學科

吳 一 洪

매립가스를 연료로 하는
마이크로가스터빈의 배가스를 활용한
농작물의 이산화탄소 전환에 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

2011 年 10 月

朝鮮大學校 大學院

環境工學科

吳 一 洪

吳一洪의 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 金時郁 (印)

委員 朝鮮大學校 教授 田榮男 (印)

委員 朝鮮大學校 教授 李仁化 (印)

2011 年 11 月

朝鮮大學校 大學院

TABLE OF CONTENTS

List of Tables	V
List of Figures	VII
Abstract	X
제1장 서론	1
제2장 이론적 고찰	3
제1절 매립가스 발생 및 조성	3
1. 폐기물 매립층 내에서의 미생물 활동특성	3
2. 매립폐기물의 물질수지 특성	7
3. 매립지가스(혐기성 소화가스) 조성 및 정제 필요성	7
제2절 메탄회수 및 이산화탄소 분리	11
1. 고순도 메탄회수 개념 및 원리	11
2. 내부순환식 다판막 기포탑 반응기를 이용한 혼합가스 분리	13
제3절 마이크로 가스터빈(MGT, Micro Gas Turbine) 발전기	15
제4절 마이크로 가스터빈에 대한 실록산 화합물의 영향	16
제3장 재료 및 방법	17
제1절 내부순환식 다판막 기포탑 반응기의 구성	17
1. Lab. scale	17
2. Pilot scale	19
제2절 Fe-EDTA 액상촉매 제조	22
제3절 매립가스 전처리	24

제4절 마이크로가스터빈(Micro Gas Turbine)	25
제5절 CO ₂ 농도에 따른 유리온실 작물재배	27
1. 유리온실 종류 및 규격	27
2. 작물재배	29
제6절 분석 방법	31
1. 다판막기포탐반응기 메탄함량 분석	31
2. 전처리공정의 실록산 화합물 측정	32
3. 작물의 생장률 분석	34
제4장 결과 및 고찰	39
제1절 매립지가스 마이크로 가스터빈 발전 및 배가스 내 CO ₂ 농작물 전환시스템 연구 결과	39
제2절 반응기를 이용한 매립가스 분리	43
제3절 전처리시스템 측정	48
1. H ₂ S 및 NH ₃ 농도 측정결과	48
2. 전처리시스템 실록산화합물 측정결과	50
제4절 LFG(Land Fill Gas) 가스터빈 발전시스템 운전	52
제5절 이산화탄소 농도에 따른 식물의 성장유무 검증	66
1. CO ₂ 농도 변화에 따른 식물성장 측정 환경요소	66
2. CO ₂ 주입량에 따른 식물의 엽수 및 간장 측정	68
3. 엽록소형광반응 측정	75
4. 광합성량 측정	78
5. 오이/토마토의 무기물 함량 분석	81

제5장 결론85

REFERENCES87

List of Tables

Table 1. Type of microbiological metabolisms.	4
Table 2. Landfill gas fuel conversion specifications for power generation	9
Table 3. Typical constituents found in MSW landfill gas.	10
Table 4. Physical properties of gases found in sanitary landfill.	10
Table 5. Solubility of CO ₂ in water with temperature	12
Table 6. Solubility of CO ₂ in water with temperature	23
Table 7. Solubility of CH ₄ in water with temperature.	23
Table 8. MGT operational conditions.	25
Table 9. Horticulture conditions for plant.	29
Table 10. Siloxane analysis methods and equipment list.	33
Table 11. Analysis results of siloxane concentration in landfill gas (without CH ₄ enrichment reactor operation).	51
Table 12. Analysis results of siloxane concentration in landfill gas (without CH ₄ enrichment reactor operation).	51
Table 13. Equations for fuel index 1 and 2.	54
Table 14. MGT fuel setting values with different fuel type.	54
Table 15. Inlet pressure recommendation with different fuel heating values.	55
Table 16. Maximum concentrations in the greenhouse for plants and humans.	64
Table 17. Unburned hydrocarbon analysis results for different conditions.	64
Table 18. Calculation value of major components in greenhouse with CO ₂ fertilization with MGT exhaust gas.	65
Table 19. The moisture content measurement of the cucumber and tomato.	73
Table 20. The portable fluorometer measurement according to the carbon dioxide density(tomato).	76
Table 21. The portable fluorometer measurement according to the carbon dioxide	

density(cucumber).	76
Table 22. The portable Porometer(Li-1600, Li-Cor) measurement of the cucumber by the CO ₂ concentration.	79
Table 23. The mineral content analysis of the cucumber and tomato.	84

List of Figures

Figure 1. Mechanism on the recovery methane and carbon dioxide.	14
Figure 2. Name of multi panel bubble lift column reactor and flow system.	18
Figure 3. Dimension of pilot scale multi panel bubble lift column reactor. ..	20
Figure 4. The Mutil Panel Bubble Lift Column reactor set up in the landfill. .	21
Figure 5. LFG Cleaning/Pretreatment System for Microturbine	24
Figure 6. Micro Gas Turbine	26
Figure 7. (a) The greenhouse environment control program, (b) The CO ₂ out put hole in the green house.	28
Figure 8. Nutriculture of the cucumber and tomato in green house.	30
Figure 9. Measuring branch length of the tomato.	34
Figure 10. The live weight measurement of the tomato and cucumber.	35
Figure 11. The potable fluorometer measurement of the tomato by he CO ₂ concentration.	36
Figure 12. The potable Porometer(Li-1600, Li-Cor) measurement of the tomato by the CO ₂ concentration.	37
Figure 13. System configuration of Landfill gas-MGT CHP system with CO ₂ fertilization using exhaust gas.	40
Figure 14. Pictures of Landfill gas-MGT(Micro Gas Turbine) CHP pilot plant with CO ₂ fertilization using exhaust gas at Gwang-ju metro sanitary landfill	42
Figure 15. Changes of pH with reaction time in Landfill. Input landfill gas flow rate 12m ³ /min, air flow rate 12m ³ /min.	44
Figure 16. CH ₄ concentration of the inlet gas and outlet gas with reaction time. Input landfill gas flow rate 12m ³ /min, air flow rate 12m ³ /min.	46
Figure 17. CO ₂ concentration of the inlet gas and outlet gas with reaction	

time. Input landfill gas flow rate 12m ³ /min, air flow rate 12m ³ /min.	47
Figure 18. SO ₂ concentration in the exhaust gas (MGT load=30kW, CH ₄ = 51.8%). ..	49
Figure 19. MGT fuel setting prompt.	53
Figure 20. Pictures of exhaust gas sampling (left) and measurement (right). ..	57
Figure 21. CO concentration change during start-up for 10 minutes.	59
Figure 22. NO _x concentration change during start-up for 10 minutes.	59
Figure 23. O ₂ and CO ₂ concentration change during start-up for 10 minutes. ...	59
Figure 24. NO _x concentration change with different MGT load.	61
Figure 25. NO _x concentration change with different MGT load	61
Figure 26. CO concentration change with different MGT load	62
Figure 27. O ₂ and CO ₂ concentration change with different MGT load	62
Figure 28. Figure is the instruments related to the green house operation at Gwang-ju metro sanitary landfill	67
Figure 29. The leaf number measurement of the cucumber according to the CO ₂ injection	69
Figure 30. The leaf number measurement of the tomato according to the CO ₂ injection.	69
Figure 31. The growth length measurement of the cucumber according to the CO ₂ supply.	70
Figure 32. The growth length measurement of the tomato according to the CO ₂ supply.	70
Figure 33. Total biomass of tomatos cultured as a function of carbon dioxide concentration.	72
Figure 34. Total biomass of cucumbers cultured as a function of carbon dioxide concentration..	72
Figure 35. The moisture content measurement of cucumbers and tomatos.	74
Figure 36. The potable fluorometer measurement of the tomato by the CO ₂	

concentration.	77
Figure 37. The potable fluorometer measurement of the cucumber by the CO ₂ concentration.	77
Figure 38. The potable transpiration rate measurement of the tomato by the CO ₂ concentration.	80

Abstract

A study on the assimilation of crop plant exhaust gas of the MGT(Micro Gas Turbine) using purified landfill gas.

By: OH, IL Hong

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

Department of Environmental Engineering,

Graduate School of Chosun University

Land fill gas(LFG) has been utilized for micro gas turbine(MGT) fuel through the purification process. CH₄ and CO₂ simultaneous recovery process has been developed for field plant scale to provide an isothermal, low operating cost method for carrying out the simultaneous removal in landfill gas (LFG) by liquid phase catalyst for introduce into the green house for the purpose of CO₂ rich cultivation of the plants . Methane purification and carbon dioxide stripping by muti panel autocirculation bubble lift column reactor utilizing Fe-EDTA was conducted for evaluate optimum conditions for land fill gas. Reaction rate for H₂S oxidation to elemental surfur, CO₂ stripping and absorption rate, pH change of solution CO₂ stripping and methane recovery rate according to varied inflow air, and flow pattern with solution circulation rate were performed with pilot scale reactor. The reaction is accomplished in the bubble gas-liquid contact system using a water soluble metal complex ion capable of redox in the process gas stream, and has a suitable electropotential for oxidizing the sulfide ion to sulfur and react sulfite ions with hydrogen sulfide ion. Based on inflow rate of LFG as 12m³/min, we designed reactor system for 70% CH₄ and 30% CO₂ gas

introduce into MGT system with H₂S 99% removal efficiency.

The overall efficiency of system based on the enthalpy of methane in the supplied LFG is up to 90% by integrated with 25% of electric generation, 60% of heat recovery from exhaust gas and 5% of input exhaust gas for CO₂ controlling.

The green house was constructed for four different cell for controlling the carbon dioxide concentration from 400 ppm to 1600 ppm by utilizing the exhaust gas and hot water from MGT system. Under the environmental controlled green house system, cucumber and tomatoes cultured with ambient 400ppm, 800ppm, 1200ppm and 1600ppm CO₂ concentration, respectively. For the different CO₂ concentration the growth rate of plant show different results. And there is no inhibition observed for plant culture by the supplied gas quality. Total biomass of plant increased as CO₂ concentration increase, 116.1% and 114.4% of biomass was harvested in 1600ppm green house cell refer to 400 ppm cell cucumber and tomato respectively. Modulate fluorometer was carried out on the plant leaves for analysis of chlorophyll, the results show that in the range of 1200 ppm and 1600ppm the chlorophyll was increase and less environmental stress. For the measurment of photosynthetic efficiencies Porometer was carried out on the plant, based on the obtained results for transevaporation rate and pore resistance, it was suggested that 1600ppm of CO₂ is optimum concentration for plant growth. For comparison of each plant in different cell in the repect of nutritive value, macor and micro inorganic element was analyzed, as CO₂ concentration increase the major nutrient concentration were increase for tomato and cucumber.

제1장 서론

지구온난화에 기여 하고 있는 온실가스의 종류는 이산화탄소, 메탄, 아산화질소, 프레온가스 및 오존 등이 대표적인 물질들로, 그 중 가장 많은 것이 CO₂ 이다. 다음으로 많은 영향을 미치는 가스는 CH₄으로서 CO₂에 비해 21배에 달하는 영향을 미친다. 이에 선진국들이 1997년 기후변화협약의 일환으로 채택한 교토의정서의 발효는 석탄, 석유, 천연가스 등 화석연료에의 과다한 의존구조를 갖고 있는 나라들에게는 대외적으로 큰 불이익으로 작용하게 되었다. 따라서, 최근에는 이들 온실가스를 저감시키기 위한 노력이 경주되고 있는데, 우리나라의 경우, 사용종료 매립지 중 약53.8%가 규모 5,000m³ 이하의 소규모이고, 대부분이 침출수 및 매립가스의 처리에 대한 시설이 없는 비위생 매립지로 이에 대한 체계적인 대책이 절실히 요구되는 실정에 있다¹⁾. 현재 수도권 매립지에서 단순연소에 의한 소각처리법은 에너지 낭비는 물론, 미정제된 연소가스 중 함유된 황 화합물, CO₂ 등의 오염물질이 대기중으로 방출되는 등 2차 오염 유발로 큰 문제가 되고 있다. 따라서 이산화탄소와 메탄 등이 매립지에서 많이 발생되고 있어 이 들 가스의 분리 및 화수를 통한 자원화 활용의 필요성이 대두 되고 있다²⁾.

바이오가스는 매립지에서 일반폐기물의 자연메탄화(바이오가스는 발생 시 회수된다) 또는 발효공정을 통해 발생한다. 모든 종류의 유기성 폐기물은 메탄생산에 사용할 수 있으며, 메탄화 방법이나 적용되는 공정은 폐기물의 종류에 따라 달라진다. 도시하수 슬러지나 공장배수에 의한 바이오가스는 통상 하수처리장에서 생산된다. 가정용 폐기물은 고형폐기물 메탄화시설에서 처리된다. 그리고 유기액체비료나 수확작물에서 발생하는 농업폐기물은 농장규모의 단독 바이오가스 시설에서 처리된다. 바이오가스의 이용방법은 원료물질에 따라서 다르다. 산업하수처리장에서 발생하는 바이오가스는 대부분 시설내의 열에너지 형태로 이용되고, 매립지에서 발생하는 바이오가스는 주로 전기에너지로 변환되어 전력계통에 사용된다. 또한 바이오가스의 생산을 위해 가장 많이 이용되고 있는 원료는 쓰레기처리장의 폐기물이며, 2005년에 4898.9 ktoe 였다. 다음이 하수처리장과 기타원료로 각각 867.8 ktoe 와 1330.8 ktoe 였다. 유럽의 경우 20여 년 전부터 다양한 연구가 시도되어왔다. 국내에서도 매립가스자원화 사업이 환경부훈령(제2001-499호)에 의해 추진되고 있으며, 그 외 에도 런던협약에 의해 하수슬러지나 축산폐기물 등의 해양투기가 2012년부터

금지됨에 따라 바이오가스 사업이 활발하게 진행되고 있다¹¹⁾.

따라서 본 연구에서는 매립지의 혼합가스를 선택적 흡수/분리를 위해 고안된 내부순환식 다판막 기포탑 반응기(특허 제0642653호 혼합가스중에서 불용해성가스를 회수하기 위한 내부순환식 다판막 반응기, 특허 제0734926호 액상 철킬레이트 촉매를 이용한 황화합물 제거 및 메탄과 이산화탄소 분리장치)와 Fe-EDTA 액상촉매(특허 제0343567호 황화수소가스 제거용 철촉매조성물)를 이용하여 매립가스 중 메탄 농축도를 향상시키고자 하였다. 그리고 내부순환식 다판막 기포탑 반응기를 scale up 하여 광주광역시 광역위생매립장에 적용함으로써 매립가스 중의 메탄을 고농도로 농축하여 마이크로가스터빈(MGT)가동하여 전력(30kW)을 생산하고, MGT가동 후 배출되는 폐열(배가스 온도) 및 배가스를 활용한 시스템을 농작물(오이, 토마토) 생육에 필요한 환경요소에 적용함으로써 매립가스를 자원화 함과 동시에 마이크로가스터빈 배가스에서 배출되는 고농도 CO₂를 활용하여 작물의 성장에 미치는 영향을 분석하고자 한다.

제2장 이론적 고찰

제1절 매립가스 발생 및 적용 현장분석

1. 폐기물 매립층 내에서의 미생물 활동특성

폐기물 매립지는 자신이 가지고 있는 자정능력에 의해 무기안정화를 촉진시키므로 일종의 정화조라 할 수 있는데, 일반적으로 폐기물 매립지의 안전화란 매립된 폐기물의 구조적 안정화와 생물화학적인 안정화로 대별할 수 있다.

매립 폐기물 중에 생물분해 가능한 유기물이 함유되면 폐기물은 생물분해를 받아 안정화가 진행된다. 동시에 이 작용에 의해 폐기물은 생물분해를 받아 안정화가 진행된다. 동시에 이 작용에 의해 폐기물의 재료적인 강도도 작아져, 침하 등이 일어나 구조적으로 안정하게 되는 것이다. 이와 같은 생물분해 과정에는 폐기물의 온도, 수분, 산소공급량 등의 인자가 분해속도나 분해 생성물 등에 크게 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다¹⁰⁾.

폐기물주의 미생물은 어떤 물질을 영양원으로서 대사 작용을 하며, 그 대사산물이 다음 미생물의 영양원이 되는 것처럼 견지적으로 영양원이 변화되어 미생물에 이용되는 기질의 구성에 변화가 일어나게 된다. 미생물에 의한 폐기물의 분해 작용은 관여하는 미생물에 의해 호기성분해와 혐기성 분해로 대별할 수 있다.

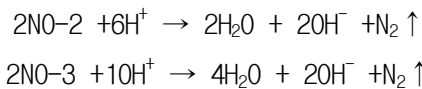
폐기물의 매립초기에는 호기성조건하에서 분해가 급격히 진행하지만 산소가 고갈해 감에 따라 혐기성 분해가 지배적이 된다. 일반적으로 호기성미생물은 혐기성미생물에 비해 유기물분해에 의한 에너지효율이 훨씬 크므로 그만큼 빨리 증식하게 된다. 매립층 내 회기적 분위기하에서는 다양한 호기성미생물에 의한 유기물의 산화분해, 질화세균에 의한 암모니아 및 아질산성 질소, 유황세균에 의한 유황이나 황화수소 등의 산화로 인해 해당물질을 전자공여체, 분자상 산소를 전자수용체로 하는 산화환원반응, 즉 산소호흡에 의해 일어난다. 그 결과 유기물중의 탄소, 질소, 유황계 화합물은 최종적으로 이산화탄소, 질산염이나 황산염 등으로 변환된다. 또한 생성된 에너지를 이용하여 일반 호기성미생물은 중간대사물 등 기본유기물로부터 질화세균이나 유황세균은 탄산동화를 기본으로 세포물질을 합성한다. Table 1에는 미생물의 대사특성 분류를 나타내고 있다^{10,11)}.

Table 1. Type of microbiological metabolisms¹⁸⁾.

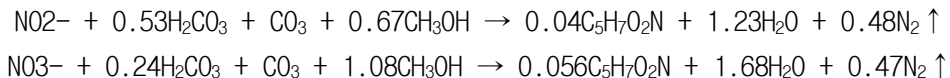
Micro-organism	Carbon Source	Energy Source		Type of Respiration
		Electron Donor	Electron Acceptor	
Aerobic	Organics CO ₂	Organics NH ₃ , NO ₂ , H ₂ S, S ₂ O ₃ . etc	O ₂	Oxygen Respiration
Facultative Anaerobic	Organics	Organics		Oxygen Respiration Anoxic Respiration Fermentation
Anaerobic	Organics	Organics, H ₂ Organics		Anaerobic Respiration Fermentation

혐기적 조건에서 유기물분해의 기본적 과정은 ①고분자물질의 가수분해 ②저급 지방산이나 에탄올로의 분해와, 이들의 초산과 수소로의 분해 ③초산 및 H₂+CO₂로부터의 메탄생성 등의 단계로 이루어져 있으며, 전체를 메탄발효라 일컫는다. 이 같은 과정의 진행조건에 대해서는 수처리 기술 분야에서는 메탄발효가 ORP(Oxidation Reduction Potential)가 약 -200mV이하가 되는 환경에서 활발히 진행하며, 최적온도는 45도씨 이상에서는 53~54도씨(고온발효),이하에서는 37~38도씨(중온발효)에 있으며, 또한 과도한 유기산의 축적(3000~4000mg/l 이상)은 대사를 저해한다. 또한 최종단계의 메탄생성의 최적 pH는 약 7.0~7.5, 균체합성에 불가결한 질소에 대해서는 유기물:N=10~20:1의 범위에서 효율이 좋다고 알려져 있다.

한편 질소화합물(유기성 질소)은 매립층에서 분해되어 NH₄⁻N로 바뀐다. 그 후 매립층의 환경이 호기적 조건에 놓이면 NH₄⁻N는 즉시 NO₃⁻N로 질화된다. 이 과정에서 다음과 같은 두 개의 독립한 반응이 있다.



질화균의 주된 종은 NH₄⁻N를 산화시키는 *Nitrosomonas sp.*, NO₂⁻N를 산화시키는 *Nitrobacter sp.*로 두쪽 모두 그램음성의 호기성간균이다. 이것들은 산소에 의해 질소화합물이 산화를 통해 얻은 에너지로 탄소동화를 하는 화학적 독립영양균으로서 대략 15~40도씨, pH6~9의 범위에서 생육하지만 낮은 pH, 염류농도, 산소 등에 의해 저해를 받는데, 균체합성을 가미하면 다음과 같이 표현할 수 있다[3].



한편 이상의 산화반응과 함께 NO₂⁻N나 NO₃⁻N로부터 N₂O나 N₂로 환원이 일어나지만 이 같은 반응은 일괄하여 탈질이라 일컫는다. 탈질작용은 호흡과정에서 사소 대신에 질산을 이용하는 통성혐기성 미생물에 의해 일어난다.

Nitrosomonas sp



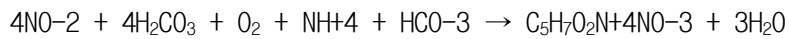
Nitrobacter sp.



Nitrosomonas sp



Nitrobacter sp.



탈질이 일어나기 위해서는 무산소 조건과 함께 전자 공여체로서의 유기기질을 필요로 한다. 유기기질로서 메탄올을 가정하고 균체합성을 무시하며 1mg의 질산성 질소를 탈질 시키기 위해서는 1.90mg의 메탄올을 이론적으로 필요로 하지만, 균체합성을 고려하면 2.47mg의 메탄올이 필요하게 된다. 탈질 반응에서는 질산성 질소 1mg 당 CaCO_3 환산으로 3.57mg의 알카리도가 생성되어 pH가 상승하게 된다. 이는 질화에 있어서 소비되는 알카리도의 1/2에 상당하는 양이다.

2. 매립폐기물의 물질수지 특성

매립 폐기물 중에 함유되어 있는 유기물이나 질소 등의 각종 오염물질은 침투수에 용해되어 매립지가 보유하고 있는 생물학적, 물리화학적 정화에 의해 다양한 물질변환 과정을 거치면서 매립지 밖으로 유출된다. 미국의 메탄가스 회수 계획에서도 회수 가능한 가스량은 화학양론적으로 구해진 발생가스의 이론량의 약 절반 정도로 추정하고 있는 예가 많다. 한편 약 8m³의 모의매립조에 약 6톤의 도시폐기물을 충전 하여 실험한 결과에 의하면 3년간에 소실한 고형분은 혐기성 매립 조에서는 약 10~30%가 가스화, 90~70%가 침출수 중에 용출하며, 호기성 매립 조에서는 90%가 가스화한다는 보고도 있다.

또한 매립 폐기물 중에서 유기성분의 가스화율은 폐기물의 종류는 물론 매립 구조 등에 영향을 받는데, 침출유기물량과 가스화 되는 유기물량의 비는 혐기성매립에서는 7~9 : 3~1, 호기성매립에서는 1~3 : 9~7로 호기성분위기가 강할수록 가스화 되는 유기물량이 많아지는 것으로 조사되었다⁵⁾.

3. 매립지가스(혐기성 소화가스) 조성 및 정제 필요성

매립지가스에는 CH₄, CO₂, N₂, O₂ 이외에 수분, H₂S 및 기타의 황 화합물 그리고 실록산 화합물이 포함되어 있다. 매립지가스의 조성에 따라 에너지 전환 설비 적용성이 크게 영향을 받게 되는데 Table 2는 매립지가스 성분이 미치는 영향을 요약한 것이다. Table 3에 요약된 것과 같이 매립지가스의 다양한 성분들은 에너지 전환 설비의 안정적 운영에 큰 영향을 준다. CH₄는 매립지가스의 발열량을 결정하는 중요한 성분으로 CH₄ 농도가 30% 미만일 경우 가스엔진 또는 가스터빈을 이용한 에너지 전환이 불가능하며 CH₄농도가 높을 경우 에너지 전환 옵션이 다양해 질 뿐 아니라 보조 설비 동력이 감소되는 등 장점이 생긴다. 수분 또한 가스 부피를 증가시키고 압축 동력 등 보조 설비 동력 증가의 원인이 된다. 또한 H₂S 등 다양한 오염물질의 흡착 제거 효율을 떨어뜨린다. 이슬점온도 이하로 가스가 냉각될 경우 수분은 응축되어 부식 환경을 조성하며 액상 형태로 터빈에 유입될 경우 터빈 손상을 유발시킬 수도 있다. NH₃는 대기오염물질인 NO_x로 쉽게 변환되는데 총 NH₃의 약 2/3가 NO_x로 변환된다는 보고가 있기도 하다. H₂S는 금속 부품이 부식을 유발하

거나 SOx 생성의 원인이 된다. 실록산 화합물은 엔진실린더 부품의손상을 일으키거나 퇴적되어 전체 시스템 효율을 감소시킨다. 따라서 일부 성분들은 설비 적용 전에 정제/제거되어야 한다.

Table 2. Landfill gas fuel conversion specifications for power generation¹⁵⁾.

Factors	Effect
CH ₄	<ul style="list-style-type: none"> ■ Low concentration result in combustion instability (high CO emission) and flame off. ■ Low concentration increases compressor power consumption. ■ For MGT fuel, CH₄ content should be over 35%.
Moisture	<ul style="list-style-type: none"> ■ Increase gas volume and compressor power loss. ■ Decrease absorption capacity of absorption material. ■ Cause severe turbine damage and fosters corrosion environment.
H ₂ S	<ul style="list-style-type: none"> ■ Result in metal corrosion. ■ Contaminate lubrication oil of compressors and increase oil change cost. ■ Source of SO_x production.
NH ₃	<ul style="list-style-type: none"> ■ Results in NO production which leads NO_x emission.
Siloxane Compound	<ul style="list-style-type: none"> ■ Damage engine cylinder. ■ Deposite on turbine parts such as turbine recuperator.

Table 3. Typical constituents found in MSW(Municipal solid waste) landfill gas¹⁶⁾.

Component	Percent(%)
CH ₄	45 - 60
CO ₂	40 - 60
N ₂	2 - 5
O ₂	0.1 - 1.0
Sulfides,Bisulfides,Mercaptans,etc	0 - 1.0
NH ₃	0.1 - 1.0
H ₂	0 - 0.2
CO	0 - 0.2
Trace Constituents	0.01 - 0.6
Characteristic	Value
Temperature(°C)	38 - 49
Specific Gravity	1.02 - 1.06
Moisture Content(%)	saturated
High Heating Value(kcal/m ³)	3600 - 4900

Table 4. Physical properties of gases found in sanitary landfill¹⁷⁾.

Gas	Molecular	Density(g/L) at 0°C, latm	Solubility in 100g water
Air	28.97	1.2928	-
NH ₃	17.03	0.7788	89.9g(0°C)
CO ₂	44.00	1.9768	179.7cm ³ (0°C)
CO	28.00	1.2501	3.5cm ³ (0°C)
H ₂	2.016	0.0898	2.1cm ³ (0°C)
H ₂ S	34.08	1.5392	437cm ³ (0°C)
CH ₄	16.03	0.7167	-
N ₂	28.02	1.2507	2.35cm ³ (0°C)
O ₂	32.00	1.4289	4.89cm ³ (0°C)

제2절 고순도 메탄회수 개념 및 원리

1. 고순도 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 CH₄ 함량을 얻을 수 있는 원인은 산 생성 반응조와 메탄 생성 반응조에서 CO₂의 Absorption과 Desorption Mechanism 에 의한 것으로 설명할 수 있다. 즉 반응조 내에 존재하는 gas/liquid 상은 생성된 Biogas 중의 CO₂ 농도에 따라 아주 커다란 영향을 받고 있는데 이중 수중에서 CO₂와 CH₄의 온도에 따른 용해도를 나타낸 것이다. 표에서 볼 수 있듯이 상온에서 CO₂는 CH₄보다 약 40배 물에 더 잘 녹는다. 따라서 CO₂의 충분한 흡수능(Absorption Capacity)을 가진 흡수제를 이용한다면 CO₂와 CH₄의 용해도 차를 이용하여 고순도 메탄회수가 가능하다.^{4,20)}

Table 5. Solubility of CO₂ in water with temperature¹⁹⁾

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

2. 내부순환식 다판막 기포탑 반응기를 이용한 혼합가스 분리

내부순환식 다판막 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.

매립가스 중 주요성분(CO_2/CH_4)이 투입되면 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 배출된다¹⁹⁾.

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

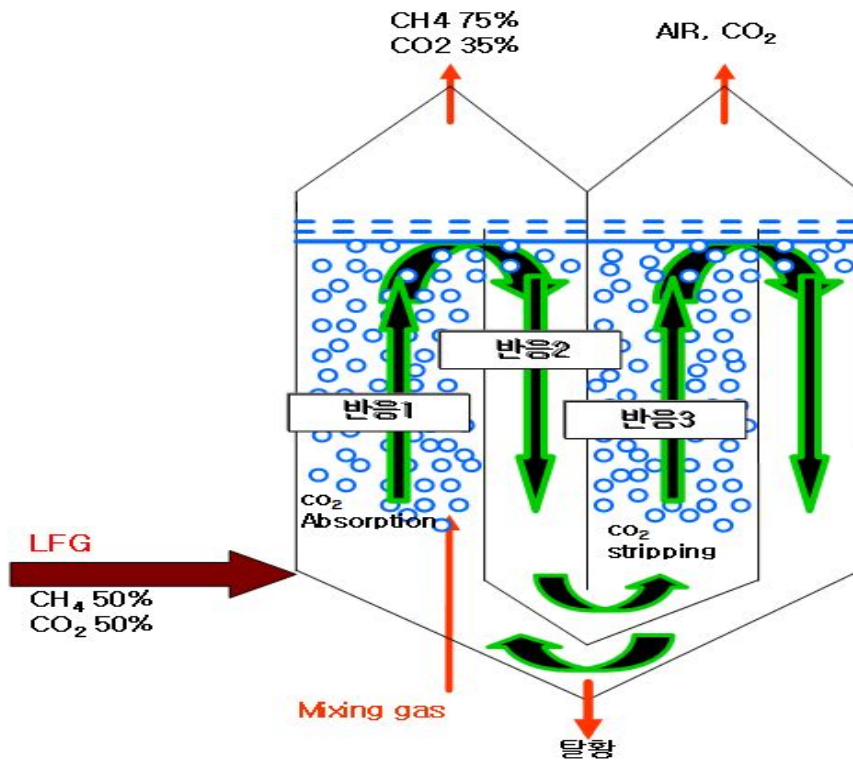


Figure 1. Mechanism on the recovery methane and carbon dioxide.

제3절 마이크로 가스터빈(MGT, Micro Gas Turbine) 발전기

마이크로 가스터빈 발전시스템이란 일반적으로 300kW 미만의 소형가스터빈을 이용한 발전 시스템을 말한다. 일반적인 전기 효율은 25~30%, 열에너지를 이용할 경우 종합효율은 70%에서 최대 94%에 이르는 시스템으로 이용 잠재력이 매우 높은 시스템이라 할 수 있다. 기존의 내연기관의 기어(Gear), 기어박스(Gear Box), 기동모터(Start Mortor)등이 필요하며 여러 부분으로 나누어진 구조로 인해 손실이 증가하고 효율은 감소되었다. 그러나 마이크로 가스터빈은 압축기, 터빈 및 발전기 등 모든 부분이 서로 단일 회전축상에 연결되어 있으므로 기어가 필요 없고, 별도로 기동된다. 일반적으로 25,000rpm 이상의 고속회전과 단순구조로 인한 유지보수의 편리성, 높은 전기부하 추종능력 및 전력 품질 그리고 낮은 배기가스에 따른 환경성 등 다양한 장점을 보유하고 있다. 마이크로 가스터빈은 별도의 냉각 및 윤활시스템이 필요하지 않고, 공랭식 시스템의 장점으로 인해 별도의 냉각수 배관, 펌프, 냉각탑 등이 필요하지 않게 되어 시스템을 간소화 시킬 수 있다. 또한, 별도의 방진 대책을 세울 필요가 없으며, 마이크로 가스터빈의 고온의 청정 배기가스는 흡수식 냉매 운수기 등에 사용할 수 있는 고급열원을 제공한다. 또한, LNG, LPG, Diesel, 메탄, 프로판, 에틸렌, Kerosine, 바이오가스 등 다양한 연료를 사용할 수 있으며, 평균적인 유지보수 주기 약 8,000시간, 오버홀 주기 40,000시간으로 인해 유지보수비를 줄일 수 있다.

제4절 마이크로 가스터빈에 대한 실록산 화합물의 영향

마이크로 가스터빈의 장점은 대기오염물질의 배출이 적고 상대적으로 낮은 열량의 연료로 작동할 수 있다는 것이다. 하지만 마이크로 가스터빈은 상대적으로 효율이 낮다. 또한 마이크로가스터빈은 천연가스나 디젤과 같은 값이 비싼 연료를 이용할 때는 전력생산 비용이 증가하여 매우 불리하게 작용할 수 있으나, 바이오가스 이용 시 연료가격의 중요성이 크지 않기 때문에 마이크로 가스터빈은 바이오가스 이용에 가장 많이 사용될 수도 있을 것으로 보인다. 30~250kW 마이크로 가스터빈을 생산하는 업체인 Capstone사(社)와 Ingersoll Rand사(社)는 미국 내 바이오가스 자원화 시설에 마이크로 가스터빈을 설치 운영하고 있다. 그 과정에서 Capstone사(社)의 마이크로 가스터빈이 바이오가스를 사용 시 몇 달간은 견디지만, 장기간 처리되지 않은 바이오가스를 이용한 결과 피스톤과 연소기관에 실록산 화합물이 쌓여 점진적으로 성능을 상실하는 것으로 나타났다²⁵⁾. 규소산화물이 점점 축적되면서 터빈 Wheel을 멈추게 하고 고장을 유발하여 교체의 문제점을 나타냈다. 이렇게 쌓인 규소산화물은 마이크로 가스터빈의 성능에 영향을 미치거나 작동을 멈추게 하는 원인이 되기 때문에 모든 부품을 최대성능으로 유지하기 위해서는 반드시 교체 되어야 했다.

제3장 재료 및 방법

제1절 내부순환식 다판막 기포탑 반응기 구성

본 실험에서 이산화탄소 분리 및 메탄 회수를 통한 MGT(Micro Gas Turbine)운전을 위해 사용한 내부순환식 다판막 기포탑 반응기의 내부는 Figure 2와 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 다판막 기포탑 반응기는 column I의 하부에 LFG(Landfill Gas)가 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. 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 판막(weir) 상단지점을 기준으로 한 액상수위(overflow liquid height, OFLH)와 폭기되는 기체의 양으로부터 결정된다.

1. Lab. scale

Figure 2는 메탄과 이산화탄소를 분리하기 위한 내부순환식 기포탑 반응기의 반응기의 세부 사진과 유체 흐름도를 나타내었다. Lab 실험을 통해 제작되어진 반응기의 재질은 SS(stainless steel)-304이며, 반응기 유효높이는 120cm, 총 용적은 20L이다.⁵⁾

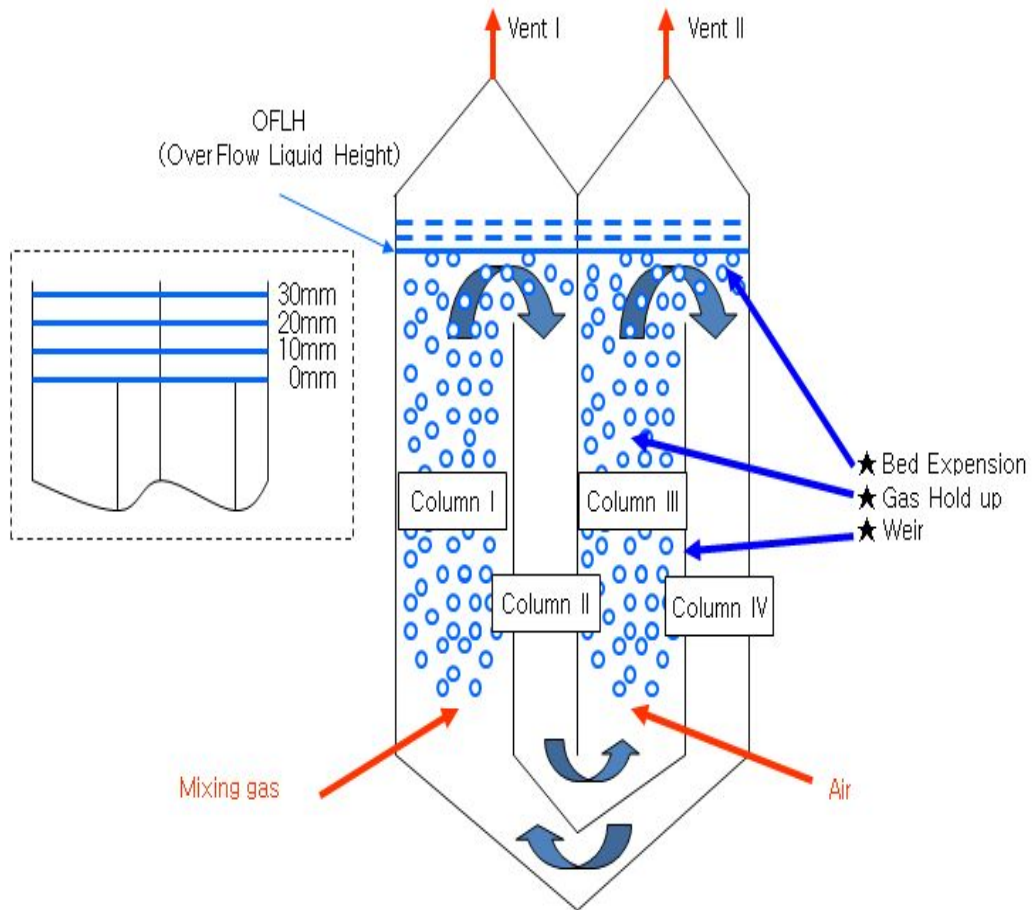


Figure 2. Name of multi panel bubble lift column reactor and flow system.⁵⁾

2. Pilot scale

Figure 3는 Lab Scale을 기반으로 매립장 현장적용을 위한 내부순환식 다판막기 포탑 반응기 제원과 실제 제작된 사진을 나타내었으며, Figure 4는 메탄과 이산화탄소를 분리하기 위한 제어판넬과 메탄농축을 수반하는 부속기계를 나타내었다. 반응기 재질은 SS(stainless steel)-304이며, 반응기 유효높이는 4m, 총용적은 600L이다.

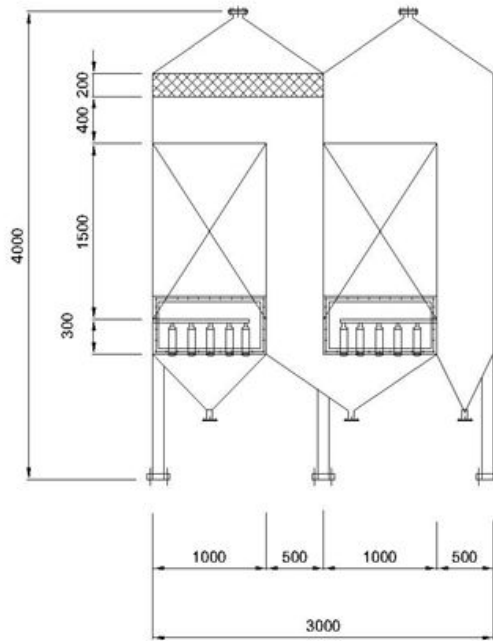
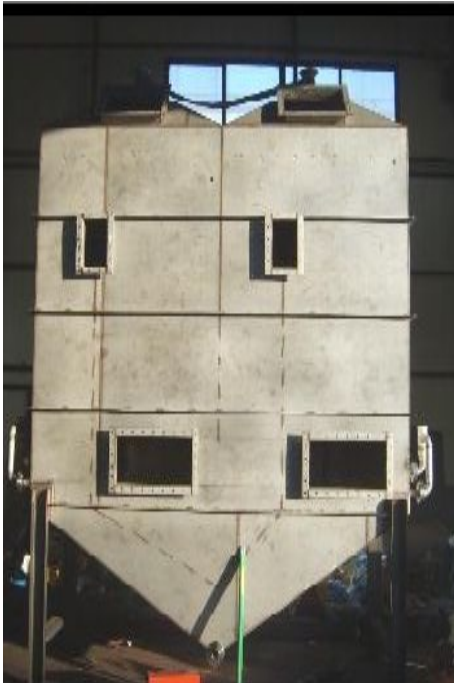


Figure 3. Demension of multi panel bubble lift column reactor(unit : mm).



(a)



(b)



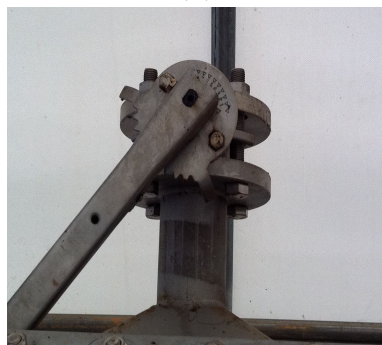
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure 4. The Mutil Panel Bubble Lift Column reactor set up in the landfill (a) Landfill gas control panel, (b) Landfill gas rootblower, (c) a differential pressure gauge, (d) oxygen input device, (e) methane outlet (f) carbon dioxide outlet.

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 제조하였다.⁸⁾

Table 6. 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 7. 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

제3절 매립가스 전처리

매립장의 매립지가스(Land Fill Gas)는 다판막기포탑반응기를 통해 나온 가스들을 전처리 하여 이용한 30kW급 마이크로 터빈 발전시스템의 연료화 정제/전처리 시스템이고, 그 구성은 가스 압축기, 온라인 실시간 매립지가스 성분분석기, 매립지 가스 냉각장치, 불순물(H_2S , Siloxane, 수분) 제거장치 및 관련 열교환기 등 부대설비로 이루어지며 세부장치가 Figure 5의 공정흐름도와 같다.

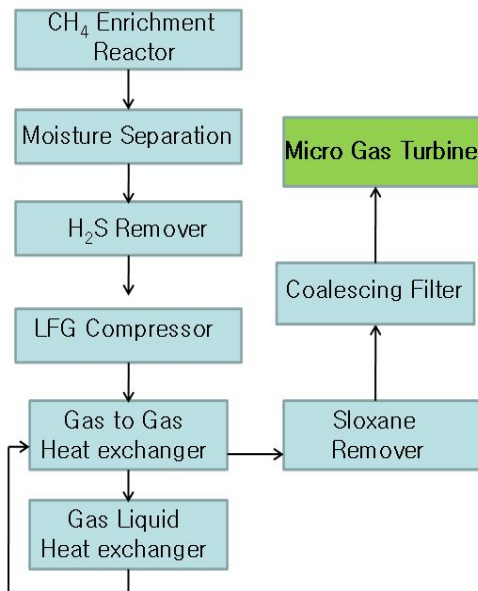


Figure 5. LFG Cleaning/Pretreatment System for Microturbine

제4절 마이크로가스터빈(Micro Gas Turbine)

본 연구에서는 다판막기포탑반응기로 메탄을 농축시켜 메탄의 농축도를 50%에서 70%까지 향상시켜 전처리를 통해 불필요한(실록산, H₂S, 암모니아, 수분 등)요소들을 처리한 후 70%의 농축된 메탄을 투입시켜 발전기를 가동하였다. 마이크로가스터빈은 Capstone사의 30kW급 MGT C30을 사용하였고 터빈의 출력을 90,000rpm까지 가동하여 30kW의 전력을 생산하도록 설정하였으며 배가스 온도가 275℃로서 폐열을 활용하여 유리온실의 난방으로 사용하고 연소 후 배가스(CO₂)는 식물생장의 실험인자로 사용하였다.

Table 8. MGT operational conditions

MGT-C30 HPNG-LFG Operational Condition								
		capacity	pressure	temp	content	pipe size(in)	remark	
In	LFG		16 Nm ³ /h	55psig	15~30 °C	*	1	457MJ/hr
	Water	Instant		0.35~0.5 5MPa	< 35 °C	soft water	1	
		Steady						
	Water	Instant						
	Boiler	Steady	72L/h					
Electricity		15L/h	220V					
Out	Exhaust Gas		0.3kg/s	127mmH ₂ O	110~340°C	CO ₂ :5.3% H ₂ O:21.3% N ₂ :66.0 % O ₂ :7.4%	10	
	Steam		10~14kg/h					
	Drain	Boiler	10~14L/h		< 100°C	pH 7	2	
	Electricity		30kW	380V			CVT150 sq*2	
Network	Phone Line		ADSL or optical fiber(only for DFC300A),fixed IP address					



Figure 6. Micro Gas Turbine (MGT C30, Capstone社 America)

제5절 CO₂농도에 따른 유리온실 작물재배

본 연구에서는 매립장에서 배출되는 메탄가스를 포집하여 액상촉매반응기로 처리 후 마이크로터빈(MGT)에 투입하여 전기를 생산하고 전기 생산 후 배출되는 온수, 열원, 이산화탄소 등을 활용하여 운영된다. 농작물은 양액으로 재배되고 양액은 재순환되어 사용할 수 있는 기술을 활용하여 유리온실자체에서도 유출수를 제로화 하여 궁극적으로 매립장의 가스, 태양에너지, 양액을 이용하였다.

1. 유리온실 종류 및 규격

식물 재배 관련 시설로서 제1재배실은 일반 대기하에서 재배하고 제2재배실~제4재배실은 마이크로가스터빈(MGT)의 배가스 및 온수를 이용하여 온도 및 실내 이산화탄소 농도를 800~1600ppm 하에서 재배가능하도록 설계하였다.

주요설비로는 온실내에 4개의 재배실이 분리되어 각각 28m² x 4 =112 m² 구성되었고 제어실은 33 m² 이다. MGT배기가스 도입부는 20Nm³/h 의 MGT 배가스를 도입하여 일부는 일반 대기하에서 재배하는 제1재배실(400ppm)을 제외한 나머지 온실에 투입하여 NETA FIM(NMC-PRO CLIMATE, NETA FIM) 유리온실 제어프로그램을 통해 CO₂투입량을 각각 800ppm(제2유리온실), 1200ppm(제3유리온실), 1600ppm(제4유리온실)으로 자동제어 하도록 유리온실내로 투입시키고 일부는 외기로 배출하는 시설로 설계하였다. 이때 MGT에서 배출되는 가스는 85℃내외 이고 이산화탄소 농도는 5.3%, 수증기는 21.3%로 주입된다. 유리온실 내 일정한 실내 온도제어를 위하여 MGT 배가스 주입량과 온수 순환량이 조절되도록 하였다. 또한 온수도입부 및 방열판은 MGT에서 발생하는 온수를 제1유리온실부터 제4유리온실로 도입하여 유리온실내에 방열판을 통하여 유리온실내의 온도를 제어하도록 하였다. 재배장치는 식물을 재배 할 수 있도록 베드를 설치하고 양액을 도입하여 재배하도록하고, 양액공급기는 베드에 양액을 시간별 유량별로 자동 공급하고 제어 및 구동부는 유리온실내의 온도, 습도, 일사량 등의 물리량을 측정하고 제어하는 장비 및 이에 따른 데이터를 컴퓨터에 축적하도록 설계하였다. CO₂를 측정하기위한 탄산가스검출기는 실내용으로 0~5000ppm 범위 4set를 설치하였다.

NMC-Pro Climate	test_1	test_2	test_3	test_4
Alarm	On	Off	Off	Off
Date	23—10	23—10	23—10	23—10
Time	11:17	11:17	11:17	11:17
Temperature	25.2	—	—	—
Humidity %	74.6	—	—	—

The screenshot shows the NMC-Pro Climate software interface. On the left is a 'PROGRAM' menu with options: Vent, Screen, Heating, Misting, Fan and Pad, Air Circulation, Co2, Crop Protection, and Light. The main window is titled '천창' (Vent) and contains a table with columns 1 through 6. A 'Rad Influence' sub-window is open, showing a table with 'Radiation' and 'Temp. influence' values.

		1	2	4	5	6
▶ Period	구간 선택	On	Off	On	Off	Off
Active	작동 상태	Yes	No	No	No	No
Start hh:mm	시작 시간	07:00				
Top temp °C	천창 온도	20.0				
Side temp °C	측창 온도	28.0				
Rad Influence	일사 영향					
Hum Influence	습도 영향					
Wind Influence	풍속 영향					
Cooling hh:mm	냉각 시간	00:00				
Heat up hh:mm	가열 시간	00:00				

계산된 수치/상태		
▶ Calculated top vent temperature °C	계산된 천창 온도	20.0
Calculated side vent temperature °C	계산된 측창 온도	28.0
Limitation	작동 제한 표시	None

(a)



(b)

Figure 7. (a) The greenhouse environment control program (NMC-PRO Climate, Netafim), (b) The CO₂ output hole in the green house.

2. 작물 재배

가. 재배작물 선정 및 재배

재배에 사용될 품종은 이산화탄소 농도에 따른 작물 수확 계량이 용이한 오이(장형낙합)와 방울토마토(꼬꼬)로 선정했다. 재배에 사용된 정식일과 재식거리 재배방법은 아래 Table 9와 같다. 이산화탄소 농도에 따른 작물생육 결과, 작물 생산성, 이산화탄소 전환율 등을 중점적으로 조사하였다.

시험포위치는 유리온실 1동을 4개동으로 분리하여 사용하며 각각의 재배동은 대기중의 이산화탄소 농도(400ppm)를 유지하는 대조군과 800~1600ppm의 이산화탄소 농도를 조절하여 재배한다. 시험온실규모는 시험구는 28m²× 4개동 이다. 재식거리는 180mm이며, 재식주수는 총 오이(장형낙합)60주, 방울토마토(꼬꼬) 60주(오이 15주 × 4동, 방울토마토15주 × 4동)로 재배하였다.

Table 9. Horticulture conditions for plant

Day	Plant Spacing	Cultivation Method	Note
January 3th (2011)	180mm × 18cm	Nutrient Solution Culture (coconut peat)	Nutrient Injection System(6time/day)



Figure 8. Nutriculture of the cucumber and tomato in green house.

제6절 분석방법

1. 다관막기포탐반응기 메탄함량 분석

현장에서의 CO₂와 CH₄ 농도의 측정은 CO₂/CH₄ analyser(Smaduk hi-tech corp.)를 사용하였다. CO₂/CH₄ analyser의 시료흡입 pump는 400ml/min 로 조정하였고 시료흡입 3분 후 안정화된 값을 각각의 농도 값(%)으로 하였다. 또한 가스포집팩을 이용하여 gas chromatography(Shimadzu 2010) 측정을 병행하여 분석하였다.

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.

2. 전처리공정의 실록산 화합물 측정

실록산 화합물은 Activated Carbon(Granular)을 이용하여 제거하는데 온라인 분석이 거의 어려워 메탄올 임핀징 방법을 이용한 샘플링 후 GC-MS를 이용하여 분석을 수행한다.

분석을 위한 시료 채취는 아래 과정에 의해 수행되었다.

① 두 개의 impinger에 각각 10mL씩 흡수액(메탄올)을 충전한 후 ICE BOX의 도입부와 배출부에 가스튜브를 이용하여 연결한다. 단, 첫 번째 impinger에 충전하는 메탄올은 회수율 측정을 위한 표준물질을 일정 농도로 희석하여 제조된 메탄올을 사용한다.

② 두 개의 impinger는 teflon 캡을 하여 시료채취시 기밀을 유지하고 ICE BOX는 얼음을 채워 온도를 4±0.5℃로 유지하도록 한다.

③ 가스펌프 및 유량계를 이용하여 impinger로 유입되는 매립가스의 유량을 조절한다. 포집유량은 100mL/min 로 4시간동안 24L 가량의 가스를 포집한다.

④ 포집이 완료되면 impinger에 스크류캡을 씌워 밀폐하고 분석하기 전까지 계속 4±0.5℃로 냉각·보존하여 실험실로 옮긴다. 이 흡수액은 가능한 즉시 분석한다.

또한 분석에 사용된 GC-MS를 비롯한 분석 방법은 Table 10에 요약된 바와 같다.

Table 10. Siloxane analysis methods and equipment list.

GC	Shimadzu 2010	
MS	Shimadzu 2010plus	
Column	DB-1 (60m x 0.32mm x 3 μ m)	
Carrier Gas and Flow	He(99.999%), 1.0ml/min	
Temperature Program	Temperature Program 50°C(2min) \rightarrow 10°C/min \rightarrow 250°C (4min)	
MS Condition	Mode	EI(electron ion)
	Electron Energy	70ev
	Detection Mode	SIM mode

3. 작물의 생장률 분석

가. 오이/토마토의 생육조사

유리온실내에 토마토와 오이의 모종반입 후 각 온실별로 주 1회 총8주 동안 엽수(개) 및 간장(cm)을 측정하였다. 측정된 작물의 온실별 엽수(개), 간장(cm)의 평균값을 산출하여 성장적지표로 활용한다. 한 작물당 총 엽수 측정할때는 지름 3cm 이하의 작은 과총엽은 엽수에 포함시키지 않았다. 또한 한 작물당 간장(생장길이)은 이상줄기가 발생하게 되면 마디 사이는 현저하게 짧아지고, 잎이 생기며 결가지가 원가지의 길이 보다 길어지게 되는데 이때 총 간장은 원가지를 기준으로 산출하였다.



Figure 9. Measuring branch length of the tomato.

나. 오이/토마토의 생체중 측정

각 온실별 CO₂농도를 400~1600ppm 주입 후 수확된 과실의 개수 및 생체중을 전기적 지시저울(CAS SW-02)를 사용하여 측정하였다. 각 온실별(총 4동의 유리 온실) 재배주수는 오이15주, 토마토15주로 재배하였으며 토마토는 측지를 제거하고 과실을 포함한 생체중량을 측정하였다. 오이는 생장 길이 30cm를 기준으로 수확하여 과실의 수와 생체중을 측정하였다.

분리된 온실에 이산화탄소 주입농도를 400ppm, 800ppm, 1200ppm, 1600ppm으로 약56일간 토마토와 오이를 재배한 결과를 분석하였다.



Figure 10. The live weight measurement of the tomato and cucumber.

다. 엽록소형광반응 측정

광합성은 식물의 매우 기본적인 대사과정이다. 엽록소 형광지표인 F_v/F_m (F_v : 변동형광 값, F_m : 최대형광 값) 을 측정하면 광합성효율을 알 수 있다. 광합성 이외의 다른 주요기능의 장애는 바로 광합성 기능의 장애로 나타나기 때문에 형광유도과정의 측정으로부터 몸속의 이상을 청진기로 조사하듯이 식물의 건강상태를 진단하였다. 유리온실에서 이산화탄소 농도를 400, 800, 1,200, 1,600ppm으로 각각 공급하여 재배중인 방울토마토 ‘꼬꼬’ 품종과 오이 “장형낙합” 품종에 대하여 엽록소 형광 반응값을 Modulate Fluorometer(OS5-FL, Opti-sciences사)를 이용하여 각 온실마다 성장중인 토마토와 오이의 중간단계에 성장하고 있는 잎을 기준으로 각 온실별 오이/토마토 총15주 중 8주째에 잎을 측정하였다.



Figure 11. The portable fluorometer measurement of the tomato by the CO_2 concentration.

라. 광합성량 측정

유리온실에서 이산화탄소 농도를 400, 800, 1200, 1600ppm으로 각각 재배중인 방울토마토 ‘꼬꼬’ 품종과 오이 “장형낙합” 품종에 대하여 기공저항값, 증산량을 Porometer(Li-1600, Li-Cor사)의 광합성량 측정기를 이용하여 각 온실별 3회를 측정하였다. 측정시 엽온, 상대습도, 기공저항, 증산량, 실내온도를 같이 측정하여 분석하였다.



Figure 12. The portable Porometer(Li-1600, Li-Cor) measurement of the tomato by the CO₂ concentration.

마. 식물의 성장특성 분석

(1) 다량원소(Macro-nutrient element) 분석

다량원소와 미량원소의 분석을 위해 질소(N)는 식품공전에 따라 총질소법(세미마이크로킬달법), 금속류(Fe, Si, Zn, Mo, Mn, Ca, Cu, B)는 회화법을 통해 ICP/OES(PerkinElmer, 5300DV), 이온류는 수질자동분석기 (SKALAR; SAN++), 수분은 상압가열건조법을 통해 분석을 실시했다.

(2) 미량원소(Micro-nutrient element) 분석

필수무기원소들은 식물조직 내의 상대적인 농도에 따라 흔히 다량원소와 미량원소로 분류된다. 미량원소에는 염소(Cl), 철(Fe), 붕소(B), 망간(Mn), 나트륨(Na), 아연(Zn), 구리(Cu), 니켈(Ni), 몰리브덴(Mo)이 포함 된다. 따라서 이러한 미량원소의 분석을 위해 회화법 ICP/OES (PerkinElmer ; 5300DV)으로 분석을 실시하였다.

제4장 결과 및 고찰

제1절 매립지가스 마이크로 가스터빈 발전 및 배가스 내 CO₂ 농작물 전환시스템 연구 결과

앞서서 설명된 바와 같이 관련 기술을 분석하고 현장 최적화 설계를 거친 후 매립지가스 마이크로 가스터빈 및 배가스 내 이산화탄소 농작물 전환시스템이 광주광역시 위생매립장 부지에 설치되었다. 시스템 구성은 Figure 13에 나타난 바와 같으며 매립지가스 추출, CH₄ 농축을 동반한 매립지가스 전처리, 마이크로 가스터빈 열병합발전 및 유리온실 내 배가스 주입을 통한 이산화탄소 시비 등의 세부 공정으로 구분될 수 있다. 각 세부 시스템은 단계에 맞게 제작 및 설치되었으며 종합적인 시험 운전을 통해 각 부분의 성능을 실험 하였다.

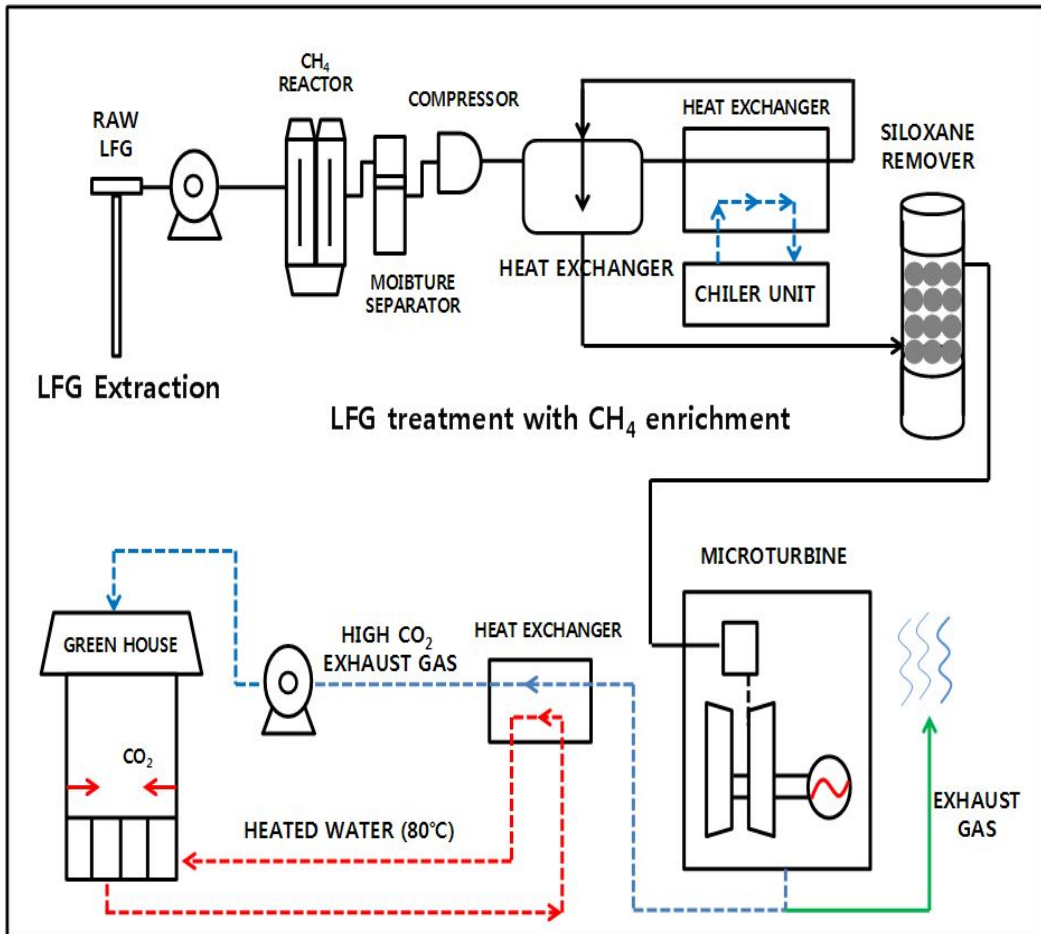


Figure 13. System configuration of Landfill gas-MGT CHP system with CO₂ fertilization using exhaust gas.

광주광역시 광역위생매립장에 설치된 파일럿 플랜트의 전경 및 세부 공정별(농축 반응기, 실록산 화합물의 제거 및 압축 등을 담당하는 매립지가스 전처리시스템, 이산화탄소 시비용 유리온실 그리고 제어 화면)의 사진은 Figure 14에 나타난 바와 같다. 각 세부 공정은 최대한 컴팩트하면서 최적성능을 구현할 수 있도록 하였으며 모든 설비는 제어용 컴퓨터 2대로 제어 및 감시될 수 있도록 하였다. 특히 원격 운전 및 무인 운전이 가능한 마이크로 가스터빈의 특성을 최대한 살려 현장에 설치된 통신망을 통해 적절한 소프트웨어가 설치될 경우 전체 시스템의 원격 제어가 가능하도록 한 것 또한 큰 특징이라 할 수 있다. 본 장에서는 설치된 반응기를 통한 메탄농축, 매립지가스 마이크로 가스터빈 및 배가스 내 이산화탄소 농작물 전환시스템의 시험 운전 특성 분석 및 성능 평가 결과를 나타내고자 한다.

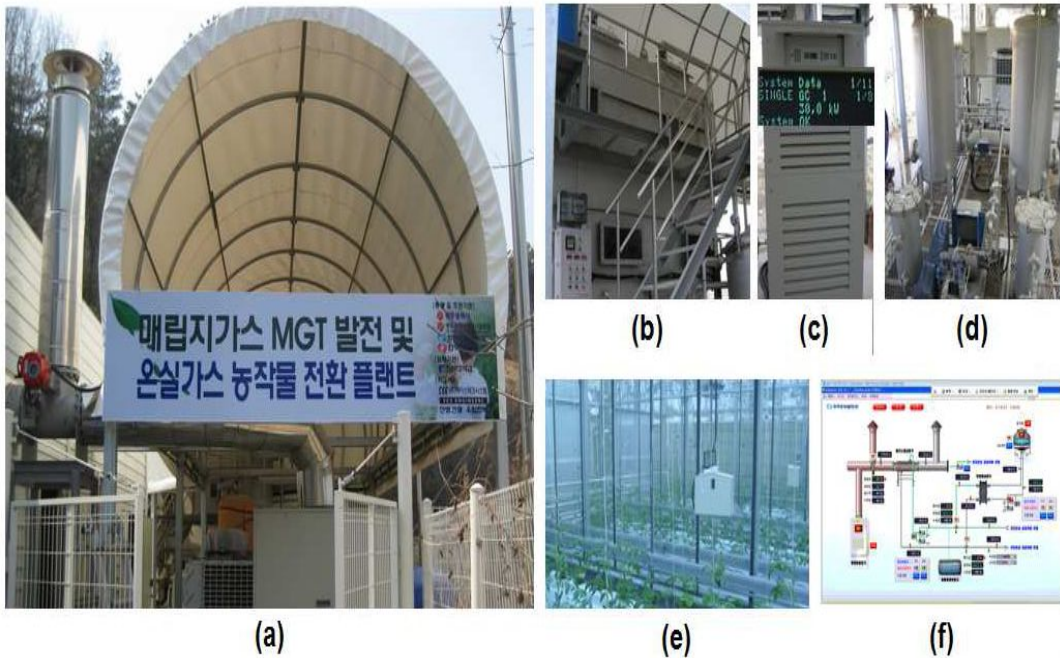


Figure 14. Pictures of Landfill gas-MGT(Micro Gas Turbine) CHP pilot plant with CO₂ fertilization using exhaust gas at Gwang-ju metro sanitary landfill (a) view from front gate, (b) CH₄ enrichment reactor, (c) MGT power generator, (d) Landfill gas pretreatment system, (e) greenhouse with CO₂ fertilization and (f) screen of monitoring and control .

제2절 반응기를 이용한 매립가스 분리

1. 메탄농축 및 이산화탄소 흡수/탈기 반응

내부순환식 다판막 기포탑 반응기와 Fe-EDTA 촉매의 매립장에서 적용하기 위하여 연속적으로 반응기를 운전하였다.

가. 반응기 내 Fe-EDTA 촉매의 pH 변화

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

Figure 15에 의하면 반응초기에는 Fe-EDTA와 매립가스 중의 이산화탄소가 반응하여 pH 9.0에서 급격히 감소하였으며, 약6시간 이후부터는 pH 7.7~ 7.8로 안정되었다. 이러한 결과는 이산화탄소의 흡수와 탈기가 평형을 이룬 것으로 볼 수 있다.

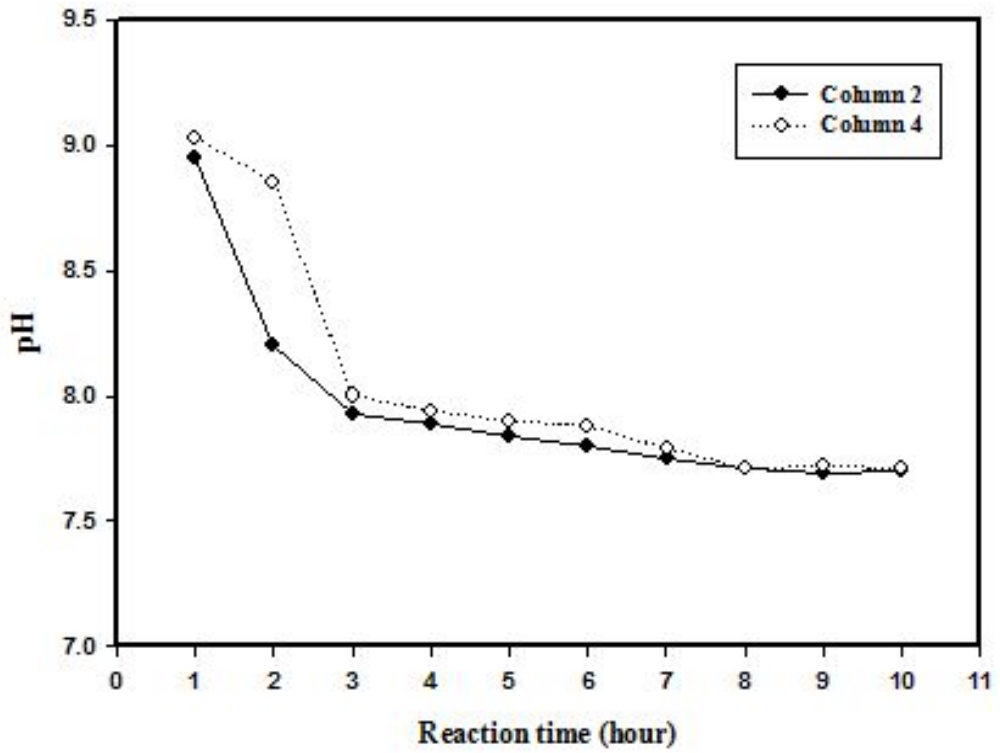


Figure 15. Changes of pH with reaction time in Landfill. Input landfill gas flow rate $12\text{m}^3/\text{min}$, air flow rate $12\text{m}^3/\text{min}$.

나. 메탄농축 및 이산화탄소 흡수/탈기량

Pilot scale 내부순환식 다판막 기포탑 반응기를 활용하여 Fe-EDTA 액상촉매에 의한 실제 매립가스의 반응시간에 따른 이산화탄소의 흡수량과 탈기량을 확인하기 위한 실험을 수행하였다. Column I에 12m³/h으로 매립가스를 주입하였고, Column III에 12m³/h으로 air를 주입하였다. 매립가스와 액상촉매가 반응하고 나온 vent I의 유출가스와 Column I에 주입한 매립가스중의 CO₂와 CH₄의 농도를 비교한 결과를 Figures 16~17에 나타내었다. 그 결과 평균 43.8% 농도로 주입되는 이산화탄소는 Fe-EDTA에 흡수되었다가 약2시간 이후부터 급격히 CO₂가 감소하여 3시간째는 29.2%가 유출되었다. CO₂가 흡수됨에 따라 혼합가스내 CH₄의 농도는 증가하였고, 평균 55.4%으로 주입된 CH₄는 vent I에서 평균 67.8%의 농도로 배출되었다. 즉 주입된 매립가스가 반응기를 통과하면서 이산화탄소의 농도는 감소하고, 메탄농도는 증가하는 것을 알 수 있었다.

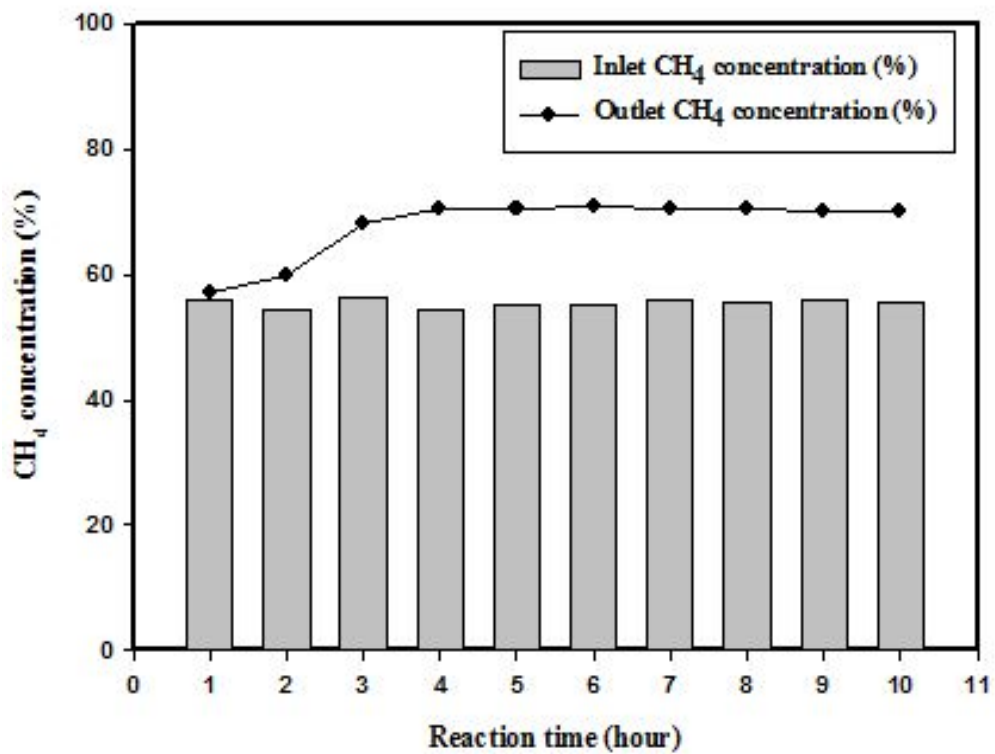


Figure 16. CH₄ concentration of the inlet gas and outlet gas with reaction time. Input landfill gas flow rate 12m³/min, air flow rate 12m³/min.

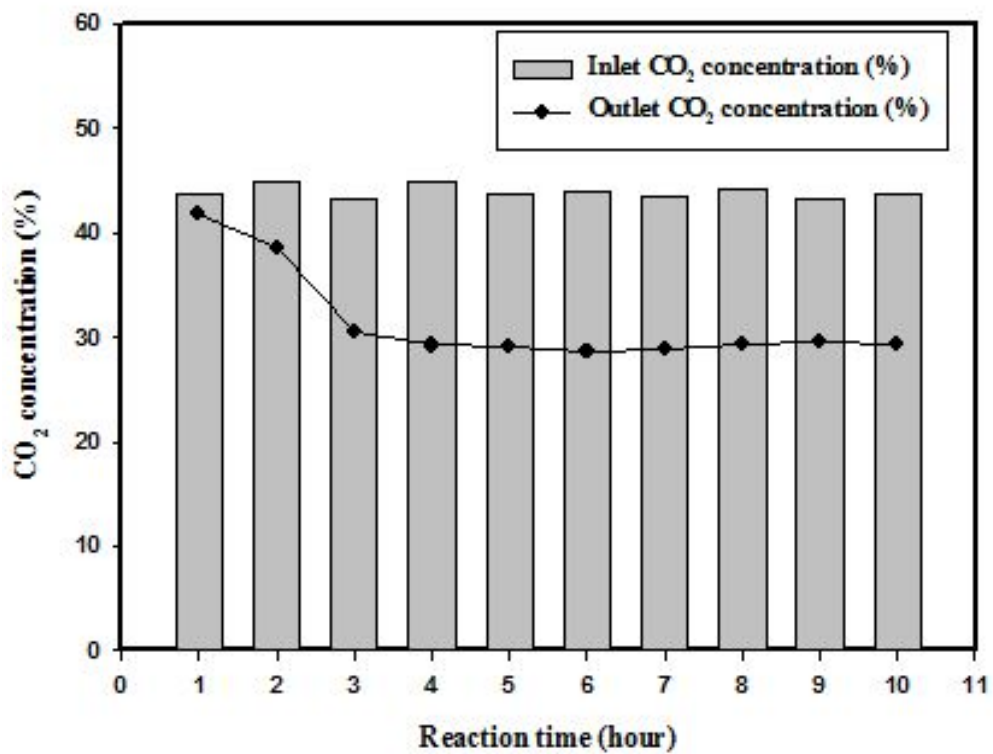


Figure 17. CO₂ concentration of the inlet gas and outlet gas with reaction time. Input landfill gas flow rate 12m³/min, air flow rate 12m³/min.

제3절 전처리시스템 측정

매립지가스 전처리시스템은 앞서 설명한 바와 같이 매립지가스 내에 포함된 H_2S , NH_3 , 수분 및 실록산 화합물을 제거하고 원동기가 요구하는 조건에 맞게 압축하여 공급해 주는 시스템이다. 따라서 매립지가스 전처리시스템의 성능은 이들 성분들의 제거 효과로 평가할 수 있다. 연료 가스 분석은 MGT 입구 바로 전단에서 Mamos-400 장치를 이용하여 수행하였는데 실록산 화합물의 경우 온라인 측정이 불가능하므로 입구 및 출구에서 메탄올임핀징 방법에 의해 샘플링 한 후 GC-MS로 주요 실록산 화합물을 분석하였다.

1. H_2S 및 NH_3 농도 측정 결과

현장 데이터 취득 결과에 따르면 최종 연료 가스 내의 H_2S 및 NH_3 은 거의 검출되지 않았다. 두 성분 모두 0~2ppm 수준의 농도만 검출됨으로서 대부분의 H_2S 와 NH_3 가 제거 되었음을 알 수 있다.

또한 Figure 18에 나타난 바와 같이 MGT 배가스 내 SO_2 농도 또한 측정 장비의 zero drift 범위인 $\pm 0.0\%$ 인 2ppm에 크게 못 미치는 0.0~0.4ppm 이하로 검출되어 연료 매립지가스 내 H_2S 가 거의 제거되었다는 점을 다시 확인할 수 있었다. NO_x 농도 또한 2ppm미만으로 분석되어 NH_3 가 거의 제거되었음을 확인할 수 있었다.

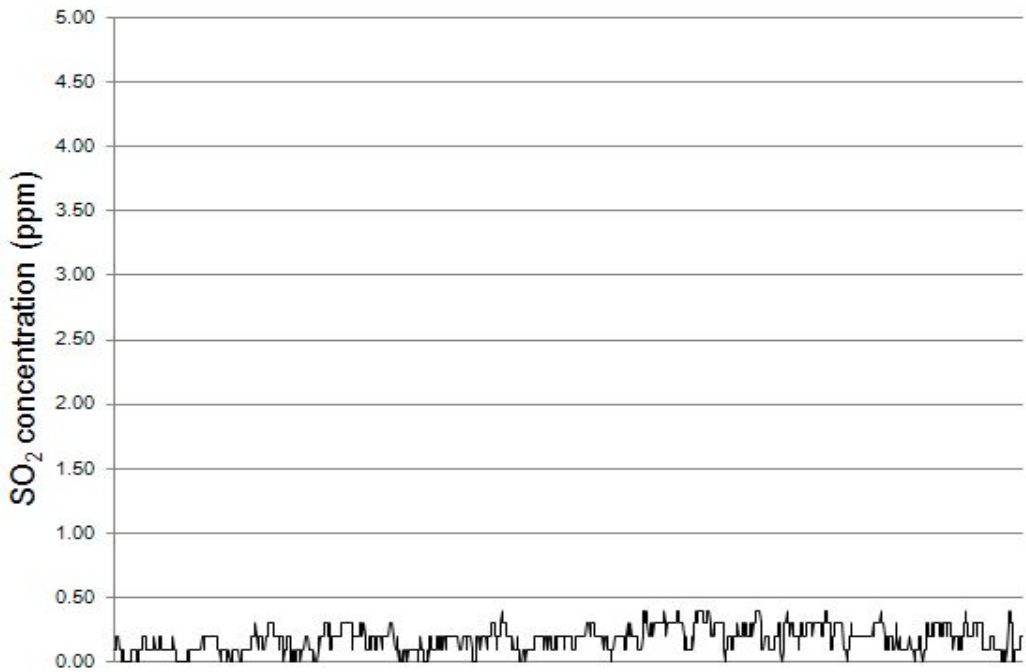


Figure 18. SO₂ concentration in the exhaust gas (MGT load=30kW, CH₄= 51.8%).

2. 전처리 시스템 실록산화합물 측정 결과

Table 11는 CH₄ 농축 반응기 미가동시 매립지가스 내 실록산 화합물을 전처리시스템 입구와 출구에서 1차 측정된 결과를 표로 나타낸 것이다. 먼저 전처리 전 매립지가스 내 실록산 화합물 농도는 55.77mg/m³ 이었는데 이전 연구들에 의해 밝혀진 것과 같이 D4, D5가 전체 실록산 화합물 농도의 98% 가량을 차지하여 가장 높은 비중을 차지하는 것으로 나타났다.

전처리시스템을 거친 후 매립지가스 내 실록산 화합물 농도는 0.52mg/m³ 으로 처리 전에 비하면 99.07%가 제거되어 전처리시스템의 실록산 화합물 제거 성능은 양호한 것으로 나타났으며 성분별 제거율은 거의 90%를 넘었다. L2의 경우 100%의 제거율을 보였으나 L4, L5의 제거율은 상대적으로 낮은 것으로 나타났다. 이는 활성탄이 선형 실록산 화합물(L계)보다 환형 실록산 화합물(D계)의 제거에 적합하다는 선행 연구 결과와 일치한다. 그러나 이들 두 성분의 전체 비중이 각각 0.27%, 0.11%로 낮아 전체 제거율에는 큰 영향을 미치지 못하였다.

Table 12는 CH₄ 농축 반응기 가동시 매립지가스 내 실록산 화합물을 전처리시스템 입구와 출구에서 1달 시차를 두고 2차 측정된 결과를 표로 나타낸 것이다. 입구 농도 및 각 성분의 비중은 큰 차이를 보이지 않았다. 2차 측정에서 L2~L4의 경우 모두 불검출 되는 것으로 나타났으나 불검출 한계 등을 고려할 경우 역시 큰 차이로 볼 수는 없을 것으로 보인다. 제거율은 2차 측정에서 다소 높아졌다. 특히 사항으로는 L5의 경우 1, 2차의 경우 모두 낮게 나왔다는 점이다. 2차에 걸친 매립지가스 내 실록산 화합물 분석 결과를 바탕으로 할 때 광주광역시 위생매립장에 설치된 전처리시스템의 핵심 공정인 실록산 화합물 제거 설비의 제거 성능은 99% 이상으로 아주 우수함을 알 수 있었다.

Table 11. Analysis results of siloxane concentration in landfill gas.
(without CH₄ enrichment reactor operation)

	Type	Input Concentration (mg/m ³)	Output Concentration (mg/m ³)	Specific Gravity (%)	Removal Efficiency (%)
Siloxane Compound Type	L2	0.53	NONE*	0.95	100.00
	L3	0.21	0.02	0.38	90.48
	L4	0.15	0.04	0.27	73.33
	L5	0.06	0.06	0.11	0.00
	D4	16.92	0.08	30.34	99.53
	D5	37.90	0.33	67.96	99.13
	계	55.77	0.52	100.01	99.07

* NONE : Under 0.01mg/m³

Table 12. Analysis results of siloxane concentration in landfill gas
(with CH₄ enrichment reactor operation)

	Type	Input Concentration (mg/m ³)	Output Concentration (mg/m ³)	Specific Gravity (%)	Removal Efficiency (%)
Siloxane Compound Type	L2	0.63	NONE*	1.18	100.00
	L3	0.18	NONE*	0.34	100.00
	L4	0.12	NONE*	0.22	100.00
	L5	0.05	0.03	0.09	40.00
	D4	14.23	0.04	26.67	99.72
	D5	38.13	0.18	71.47	99.53
	계	53.35	0.25	100	99.53

* NONE : Under 0.01mg/m³

제4절 LFG(landfill gas) 가스터빈 발전시스템 운전

1. 매립지가스 마이크로 가스터빈 열병합발전시스템 설치 및 커미셔닝

매립지가스 마이크로 가스터빈(MGT) 분산발전시스템에서의 커미셔닝이라 함은 시스템의 설계의도에 따라 시스템이 성능을 발휘할 수 있도록 각 세부 시스템은 물론 전체 시스템의 계획, 설계, 시공, 성능 시험을 확인하는 과정을 의미한다. 그 외에도 본 커미셔닝에는 매립지가스 MGT 제작사와의 성능 보증 계약과도 관련이 있다. 설치 환경이 제작사에서 제시한 MGT의 적용 조건에 부합하는지를 점검하고 추후 발생하는 고장 사고의 책임 소재를 분명히 하는데도 목적이 있다 하겠다.

본 연구의 매립지가스 MGT 분산발전시스템 커미셔닝은 원동기인 MGT 제작사(Capstone 社)의 절차에 준하여 성공적으로 이루어졌으며 관련 내용은 아래와 같다.

가. LFG 마이크로 가스터빈 발전시스템 커미셔닝 절차 및 결과

커미셔닝은 서류 제출을 통해 현장의 시스템 구축에 문제가 없음을 검증 받고 실제 분산발전시스템을 운전하는 과정을 거치게 된다. 매립지가스 MGT 발전시스템의 운전에는 MGT 제어 및 감시 프로그램의 설치와 프로그램을 통해 MGT를 현장 상황에 맞게 설정하여 안정적인 운전이 가능하도록 하는 과정이 포함되어 있다.

MGT의 설정은 주로 사용되는 연료와 관련이 되어 있는데 특히 매립지가스를 사용하는 경우 이 설정은 안정적인 운전에 보다 큰 영향을 미친다. MGT의 설정에서 연료와 관련되어 연료 주입 제어에 영향을 주는 부분은 fuel index 1,2와 입구 압력 레귤레이터 두 부분이 있다.

먼저 fuel index는 Figure 19와 같이 MGT 연료 설정 화면에서 설정을 하게 되어 있는데 MGT가 공장에서 출하되는 경우 천연가스로 설정되는데 그대로 MGT를 운전하는 경우 초기 점화는 되지만 연료 관련 fault를 발생하고 cooldown 되어버린다. 적절한 fuel index의 입력은 연료 안정성 범위에서 여유를 가지고 MGT가 운전될 수 있게 함은 물론 질소산화물의 배출을 최소화한다. Fuel index 1은 연료밀도와 에너지함유량과 관계가 있고 fuel index 2는 질량기반의 연료가스 고위발열량 값에 비례하는 특성을 가지는데 각각의 index를 구하는 식은 Table 13와 같다. 또한 Table 14는 일반적인 MGT 연료의 비중, 발열량, fuel index 값을 요약한 것이다.

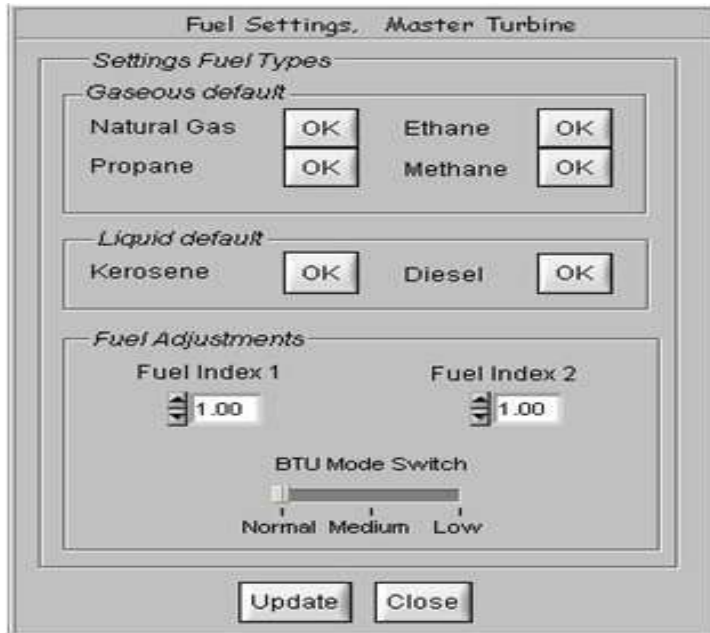


Figure 19. MGT fuel setting prompt

Table 13. The fuel formula for fuel index 1 and 2.

Type	Fuel Formula
Fuel index 1	$SG \times (1,327/HHV)^2$
Fuel index 2	$HHV / (1,688/SG)$

SG : The specific gravity about the air of the fuel gas.

Table 14. MGT fuel setting values with different fuel type.

Fuel	SG	HHV	FuelI1	FuelI2	BTU Switch
Natural Gas	0.613	1,039	1.00	1.00	Normal
Methane	0.554	1,013	0.95	1.08	Normal
Ethane	1.049	1,792	0.58	1.01	Normal
Propane	1.562	2,592	0.41	0.98	Normal
Digester Gas (max)	0.959	672	3.74	0.41	Low
Digester Gas (avg)	0.909	607	4.34	0.40	Low
Digester Gas (min)	0.862	363	11.49	0.25	Low
Landfill Gas (max)	1.004	674	3.90	0.40	Low
Landfill Gas (avg)	0.973	496	6.96	0.30	Low
Landfill Gas (min)	0.995	355	13.94	0.21	Low

광주광역시 광역위생매립장에서 발생하는 매립지가스의 경우 Table 14의 Landfill Gas(avg)와 유사하므로 커미셔닝 중에는 fuel index 1에는 6.96 fuel index 2에는 0.30의 값을 입력하였으며 BTU switch는 medium으로 하였다.

또한 MGT는 같은 출력에 대해 필요한 메탄의 양을 입력 받아야 하므로 매립지가스의 메탄 함량에 따라 입력 매립지 가스량은 변하게 된다. 이 때 입력 가스량의 적절한 조절을 위해서는 입력 연료의 요구 압력값이 메탄 함량에 따라 달라진다. 즉, 메탄 함량이 낮을수록 매립지가스의 MGT 입력값이 커져야 연료 밸브를 통해 조절할 수 있는 연료 유량범위를 충분히 확보할 수 있다. Table 15는 매립지가스 발열량에 따른 입구 압력 조건을 나타낸다. 광주광역시 광역위생매립장의 경우 매립지가스 내 CH₄ 함량이 40~60% 정도의 범위에서 변화한다. 따라서 입구 압력 설정 값이 상대적으로 낮으면서 CH₄ 함량이 한계농도 이하로 감소할 경우 MGT가 안정화되지 못하여 fuel fault와 함께 cooldown 되는 현상을 볼 수 있었다. 따라서 현장의 연료 압력은 약 78psi(5.5kgf/cm²)으로 설정하여 연료 압력 저하에 의한 운전 정지를 예방하고자 하였다.

Table 15. Inlet pressure recommendation with different fuel heating values.

Higher Calorific Value (BTU/scf)	Inlet Pressure (psig)
700-1200	40-55
600-700	50-60
500-600	55-65
450-600	60-70
400-450	65-75
350-400	70-80

나. 매립지가스 마이크로 가스터빈 배가스 분석 결과

MGT가 가진 다양한 장점들 중 환경적인 관점에서 조명을 받는 점은 오염물질의 배출수준이 낮다는 것이다. 특히 NOx 배출 수준은 모든 운전 조건에 있어 9ppm 미만으로 유지될 수 있다는 점은 가스엔진 또는 대형 가스터빈에 비해 큰 장점으로 꼽힌다. 그러나 제작사가 제시하는 오염물질 배출 수준은 정격 운전 시에만 해당되며 특히 매립지가스와 같이 열량이 낮은 연료를 사용하는 경우에는 직접적인 적용이 더욱 어렵다. 따라서 본 연구에서 적용하는 매립지가스 MGT 발전시스템의 특성을 보다 자세히 파악하기 위해 다양한 조건에 대한 MGT 배가스 분석을 수행하였다. 특히 배가스 분석 결과는 MGT 배가스를 이용한 이산화탄소 시비 공정의 적합성을 좌우하기 때문에 매우 중요하다고 할 수 있다. MGT 배가스 분석을 위해 Figure 20과 같이 MGT 연도에서 배가스를 샘플링하여 연속 측정을 수행하였다. NOx 배출수준이 기타 발전시스템에 비해 매우 낮은 점을 감안하여 최대 측정 범위를 25ppm 미만으로 설정할 수 있는 Horiba사의 PG-250 배가스 분석 장치를 중심으로 분석시스템을 구성하였으며 측정일마다 교정을 수행하여 실험 결과의 정확도를 높이고자 하였다. 또한 매 3시간 측정 후 퍼지 및 드레인을 수행하기도 하였다.



Figure 20. Pictures of exhaust gas sampling (left) and measurement (right).

(1) 마이크로 가스터빈 기동 시 배가스 분석

Warm-up 된 상태의 MGT에 기동 신호를 공급하는 경우 실제 전력 생산 시점까지 걸리는 시간은 약 30초 이상이며 최대 출력 시점에서 운전이 안정되기까지는 시간이 다소 소요된다. 화염이 점화되고 리큐퍼레이터에 의한 열교환에 의해 연소가 안정화 되는데도 어느 정도의 시간은 필요하다.

Figures 21 ~ 23는 기동 후 10분간 배가스 내 NO_x, CO, O₂ 및 CO₂ 농도를 측정한 결과를 그래프로 표시한 것이다. Figure 21는 기동 초기 CO 농도가 10분 간 변화하는 경향을 나타낸 것이다. 그래프에서 나타난 것과 같이 CO 농도는 기동 초기 한번 피크를 기록한 이후 지속적으로 증가하는 것으로 나타났다. 이는 기동 초기 배가스에 의한 입구 공기 가열 효과 미비 등에 따른 연소 불안정에 의한 것으로 보이며 그래프에 표시된 것은 아니지만 연소실 조건이 안정화 되면서 CO도 감소하여 안정화되는 것으로 나타났다. 또한 Figure 23에 나타난 것과 같이 초기 O₂ 농도와 CO₂ 농도의 변화는 다른 방향으로 나타났다. 배가스 내 CO₂ 농도는 초기 증가하여 최대값(5.29%)을 기록한 후 감소하여 약200초 소요 후 안정화되었고 O₂ 농도는 반대로 초기 감소하여 최소값(14.81%)을 기록한 후 증가하여 안정화되었다. 이는 MGT 기동 시 화염 안정화를 위해 공연비가 상대적으로 낮은 상태로 연소가 일어나고 안정적 점화 후 공연비를 다시 높이는 운전 방식이 취해짐을 나타낸다고 할 수 있다. 그리고 그에 대한 영향으로 연소 온도 또한 높아지고 결과적으로 Figure 22에 나타난 것과 같이 NO_x 농도 또한 운전 초기 최대 20ppm까지 나온 뒤 안정화 되는 것으로 나타났다. O₂ 농도는 18% 정도로 석탄화력 등 기타 발전설비에 비해 매우 낮은 것을 볼 수 있는데 이는 MGT 내의 연소가 매우 희박한 상태에서 이뤄지기 때문이며 결과적으로 NO_x배출 농도가 매우 낮게 된다

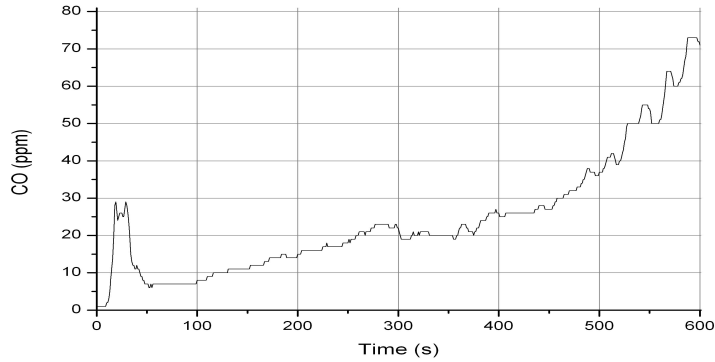


Figure 21. CO concentration change during start-up for 10 minutes.
(CH₄ content=47.1%)

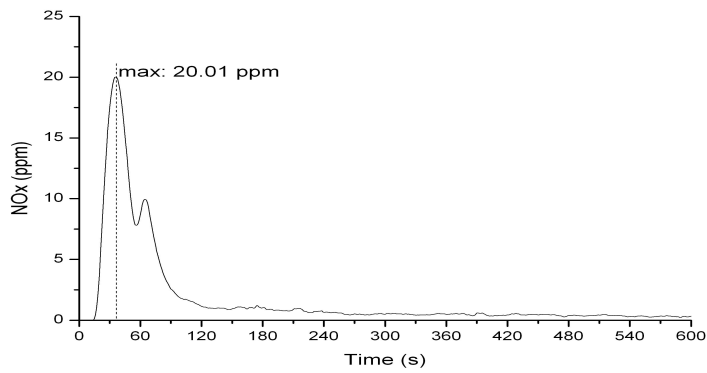


Figure 22. NOx concentration change during start-up for 10 minutes.
(CH₄ content=47.1%)

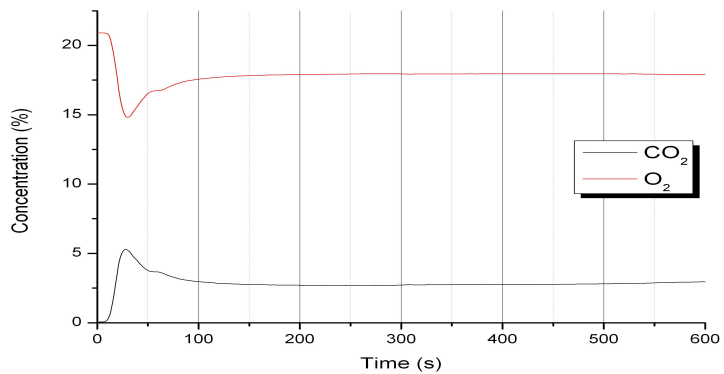


Figure 23. O₂ and CO₂ concentration change during start-up for 10 minutes.
(CH₄ content=47.1%)

(2) 운전조건 변화에 따른 배가스 분석

MGT의 운전 특성 뿐만 아니라 배가스의 품질 또한 다양한 조건에 영향을 받는다. 가장 크게 영향을 주는 요소로는 매립지가스 내 CH_4 농도와 MGT부하를 들 수 있다. MGT 제작사 규격에 따르면 CH_4 농도가 최저 35%인 경우까지 MGT의 운전이 가능하지만 실제 운전상에서는 CH_4 농도가 높을수록 MGT의 운전과 전체 효율이 높아진다. 매립지가스의 주요 성분은 CH_4 과 CO_2 인데 CO_2 는 연료를 희석하는 효과를 가지므로 화염 안정성이 순수 CH_4 이 연료인 경우에 비해 떨어진다.

매립지가스 내 CH_4 농도 변화에 따른 배가스 영향을 보기위해 CH_4 농도가 56.2~58.5%인 경우에 대해 MGT 부하에 따른 배가스 분석을 수행하였다. Figures 24 ~ 27는 해당 조건에 대한 NO_x , CO 그리고 O_2 및 CO_2 농도가 MGT 부하에 따른 변화를 그래프로 나타낸 것이다. 전체적인 경향은 CH_4 농도가 낮을 때와 유사하게 나타났다. NO_x , CO, O_2 그리고 CO_2 농도의 MGT 부하변동에 따른 변화경향은 변화가 없었다. NO_x 와 CO_2 농도는 MGT 부하증가 시 증가하는 경향을 나타냈으며, CO와 O_2 농도는 MGT 부하증가에 따라 감소하는 경향을 보였다.

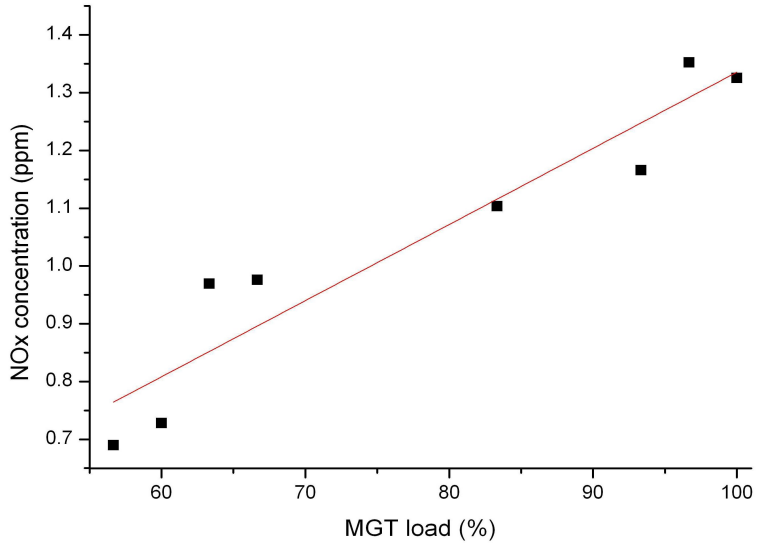


Figure 24. NOx concentration change with different MGT load (at $O_2=15.0\%$, CH_4 content= 47.1%)

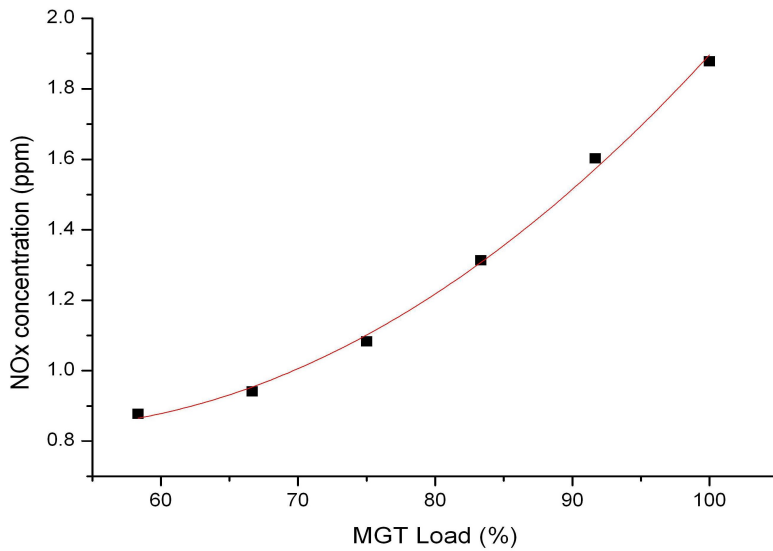


Figure 25. NOx concentration change with different MGT load (at $O_2=15.0\%$, CH_4 content= $56.2\sim 58.5\%$)

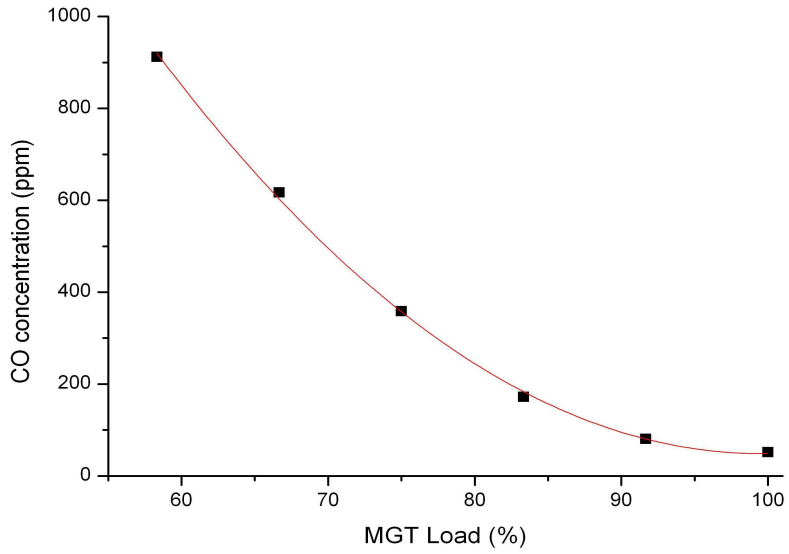


Figure 26. CO concentration change with different MGT load (at $O_2 = 15.0\%$, CH_4 content=56.2~58.5%)

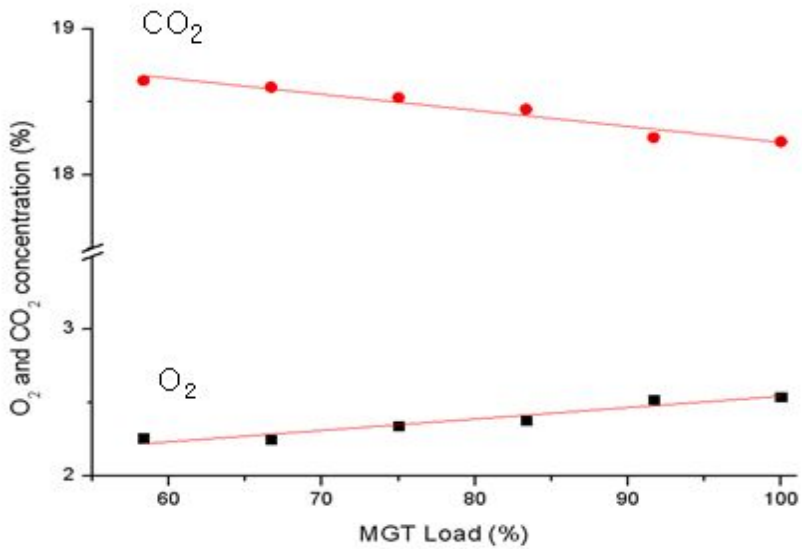


Figure 27. O_2 and CO_2 concentration change with different MGT load (at CH_4 content=56.2~58.5%)

(3) 매립지가스 마이크로 가스터빈 배가스의 이산화탄소 적용 가능성 분석

앞서 살펴 본 것과 같이 매립지가스를 연료로 하는 MGT 배가스 내 오염물질 함유량은 낮은 것으로 파악되었다. 그러나 배가스 내 이산화탄소를 이용하여 유리온실 내 이산화탄소 시비를 적용할 경우 배가스 내 대상 오염물질 항목은 물론 기준 농도도 차이가 나기 때문에 보다 면밀한 조사가 필요하다. 식물 성장 또는 유리온실 내 작업 환경과 관련된 다양한 가스의 농도 한계를 요약하면 Table 16와 같다.

각 성분의 최대 허용 농도가 넓은 범위에 걸쳐 있는 것은 자료의 다양성에 기인하는 것으로 본 연구에 직접 적용은 어렵지만 참고 자료로서 활용은 가능할 것으로 보인다. 특히 NO_x 허용 농도의 경우 일부 잡지에서는 0.01~0.5ppm으로 매우 넓은 범위의 값을 한계 농도로 설정하기도 하였으나 하한값으로 네덜란드 원예 연구소에서 제시한 장기노출 시의 NO₂ 최대 허용 농도인 0.1ppm을 채택하는 것이 보다 신뢰성 있는 것으로 판단된다.

식물 또는 사람에게 영향을 주는 요소들 중 가장 중요한 C₂H₄ 농도에 대한 분석결과(PerkinElmer ARNEL 사 GC 이용)는 Table 16에 요약된 바와 같다.

대기 중 CO₂ 농도가 390ppm이고 배가스 내 CO₂ 농도가 26,000ppm 이며 본 연구에서 구현하는 CO₂ 시비에 따른 유리온실 내 최대 CO₂ 농도가 1,600ppm임을 감안하면 대기와 MGT 배가스의 혼합 비율은 0.953:0.047 가량(매립지가스 내 CH₄ 농도=55.7%, MGT 출력= 98~100%)이 된다. 이 비율에 대해 대기와 배가스가 혼합된다는 가정 하에 각종 성분들의 유리온실 내 농도를 계산하면 Table 17와 같다. 또한 Table 18에 나타난 것과 같이 계산된 유리온실 내 각 성분 농도는 허용 한계 농도를 거의 만족시키는 것으로 나타났다. CO₂, CO 및 NO_x 농도는 허용 한계 농도의 하한값을 하회하여 식물 성장에 주는 영향이 거의 없다고 평가할 수 있다. 단, C₂H₄ 농도 최대값이 허용한계 농도 최저값인 8ppb를 다소 상회하지만 MGT 출력 90%에서 이미 C₂H₄ 가 검출되지 않았다는 점과 불검출 한계를 고려할 경우 C₂H₄ 의 허용한계 또한 만족시킨다고 봐도 무방할 것으로 보인다. 실제 네덜란드에서 상용화되어 판매 및 적용 중인 엔진 배가스이용 CO₂ 시비 시스템 규격 중 C₂H₄ 농도가 200ppb로 불검출 한계와 일치한다는 점 또한 이를 뒷받침한다.

종합하면 본 연구에서 매립지가스 MGT 발전시스템에서 배출되는 배가스를 활용한 유리온실 내 CO₂ 시비의 기술적 타당성은 확보되었다고 결론지을 수 있다. 특히 배가스의 정제 공정이 전혀 가미되지 않았음에도 각종 문헌에서 언급된 성분들의 허용 한계농도를 모두 만족시킬 수 있다는 사실을 통해 농업분야의 생산성 증대를 위한 CO₂ 시비에 있어 매립지가스 MGT 시스템을 본 연구에 적용할 수 있었다.

Table 16. Maximum concentrations in the greenhouse for plants and humans.

Component	Maximal Allowable Concentration(ppm)	
	Plant	Human
C ₂ H ₄	0.008~0.5	5
SO ₂	0.1~0.5	2
NO _x	0.1~0.5*	25~30
C ₃ H ₆	10~50	-
CO	100~500	50
CO ₂	2,000~30,000	5,000

* 0.01~0.5 ppm으로 한계 농도를 설정하는 자료도 있으나 네덜란드 원예연구소에서 제시하는 NO₂한계 농도인 0.1ppm을 하한값으로 설정하는 것이 보다 신뢰성 있는 것으로 판단됨.

Table 17. Unburned hydrocarbon analysis results for different conditions.

Average Methane Concentration	MGT Load (%)	THC (ppm)	CH ₄ Concentration (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)
44.7 %	50	700	545.7	11.8
	75	296	221.7	7.1
	100	23	16.4	1.2
55.7 %	75	129	102.7	3.0
	90	34	28.2	Not Detected
	98	16	13	Not Detected

Table 18. Calculation value of major components in greenhouse with CO₂ fertilization with MGT exhaust gas.

	CO ₂ (ppm)	O ₂ (%)	C ₂ H ₄ (ppb)	CO (ppm)	NO _x (ppmc)
Atmosphere Concentration	390	20.90	0	0	0
Exhaust Gas Concentration	25,000	18.23	200*	23.82	0.87
Green House Concentration (Result of calculation)	1,600	20.77	9.4*	1.13	0.04
Maximal Allowable Concentration	2,000~30,000	-	8~500	50	0.1~0.5

* C₂H₄ 불검출 한계가 0.2ppm이므로 각 경우의 C₂H₄ 농도 최대값을 의미함

제5절 이산화탄소 농도에 따른 식물의 성장유무 검증

1. CO₂ 농도 변화에 따른 식물성장 측정 환경요소

제 1 재배실은 일단 대기 하 CO₂ 농도(400ppm)에서 재배를 하고 제 2, 3, 4 재배실은 마이크로가스터빈의 배가스 및 온수를 이용하여 온도 및 실내 CO₂ 농도를 800 ~ 1600ppm 하에서 재배를 한다 각 온실의 온도, 습도, 일사량이 거의 일정하도록 유지하여 CO₂를 제외한 환경적요소를 동일하게 해준다. 단 채광상태가 각 온실마다 일정하지 않아 각 온실마다 투광등(300W) 2EA를 설치하여 채광량을 일정하게 유지하도록 설정하였다. 투입된 양액은 전기전도도 1.5ds/m 내외, pH6.0 과 온도 22℃ ~ 27℃ 유지해주었다.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

Figure 28. Figure is the instruments related to the green house operation at Gwang-ju metro sanitary landfill (a) CO₂ propagation device, (b) floodlighting, (c) CO₂ sensor(EE82-5C6, Elektronik), (d) humidity sensor(RHS-10 plus), (e) floodlighting and moving fan control panel and (f) nutrient supplying control panel.

2. CO₂ 투입량에 따른 식물의 엽수 및 간장 측정

가. 오이와 토마토의 엽수/간장 측정

(1) 오이와 토마토의 엽수 측정

2011년 1월 3일 ~ 2월 26일까지(56일) 각 온실별 식물의 총 엽수(개)를 7일을 주기로 총 8회 측정하고 각 온실에서 재배된 15개의 모종의 엽수를 측정해 온실마다 평균값을 산정하였으며, 엽수 측정시 지름 3cm 이하의 작은 과총엽은 엽수에 포함시키지 않았다. 또한 모종을 반입하여 재배시 초기의 엽수개수가 동일한 품종을 선택적으로 선별하여 재배하였다.

CO₂ 투입량에 따른 식물의 성장율을 측정하는 간단한 지표로서 오이와 토마토의 엽수를 측정한 결과 Figures 29~30에서 보면 오이와 토마토의 엽수는 2주차까지 CO₂ 시비에 따른 별다른 차이점을 발견할 수 없었지만 3주차 때 부터 CO₂ 농도가 1200ppm, 1600ppm 일 때 오이와 토마토의 엽수가 증가하는 경향을 보이기 시작해 측정한 8주차까지 CO₂ 농도가 높을수록 오이와 토마토의 엽수가 증가하는 경향을 보였다.

(2) 오이와 토마토의 간장 측정

오이와 토마토의 간장(cm) 측정시 이상줄기가 발생하게 되면 마디 사이는 현저하게 짧아지고, 잎이 생기며 결가지가 원가지의 길이 보다 길어지게 되는데 이때 총 간장은 원가지를 기준으로 측정하였다. Figures 31~32에서 보는바와 같이 오이와 토마토의 간장 또한 3주차 때 부터 대기압의 CO₂ 농도(400ppm) 보다 1200ppm, 1600ppm 에서 8~9cm 정도 높은 성장률의 차이가 보이며 8주차 때 까지 CO₂ 시비 농도가 높을수록 간장의 길이가 증가하는 경향성을 보였다.

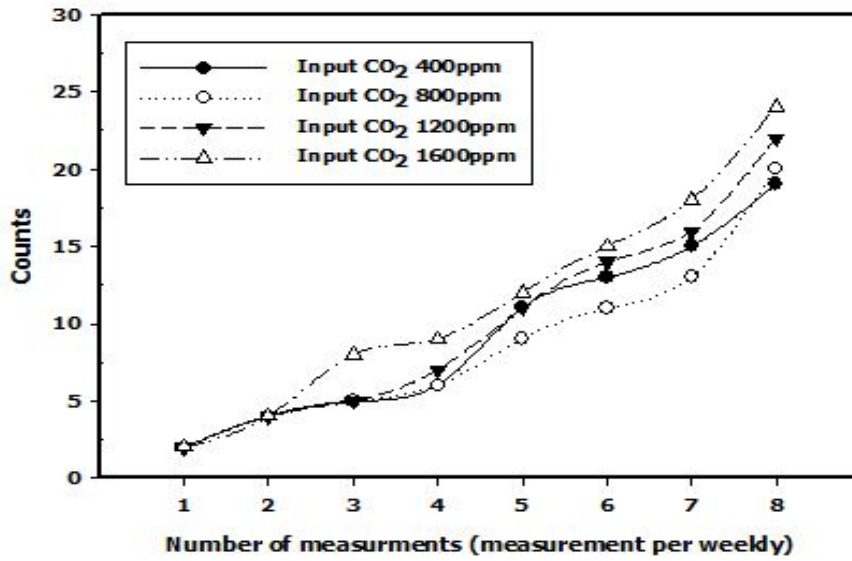


Figure 29. The leaf number measurement of the cucumber according to the CO₂ injection.

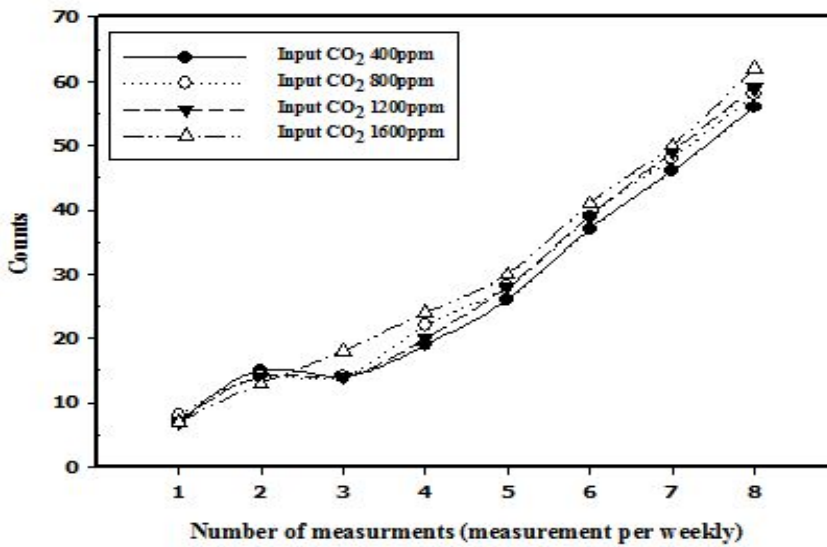


Figure 30. The leaf number measurement of the tomato according to the CO₂ injection.

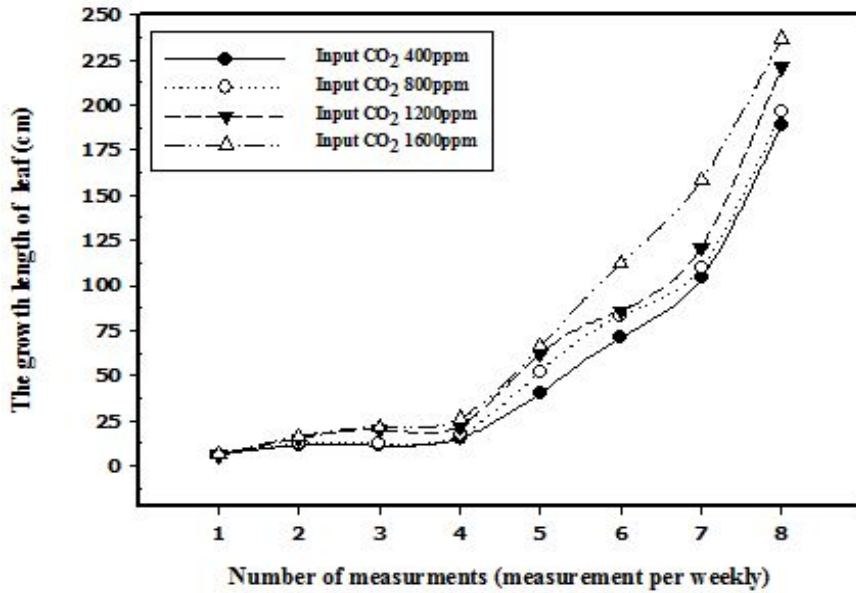


Figure 31. The growth length measurement of the cucumber according to the CO₂ supply.

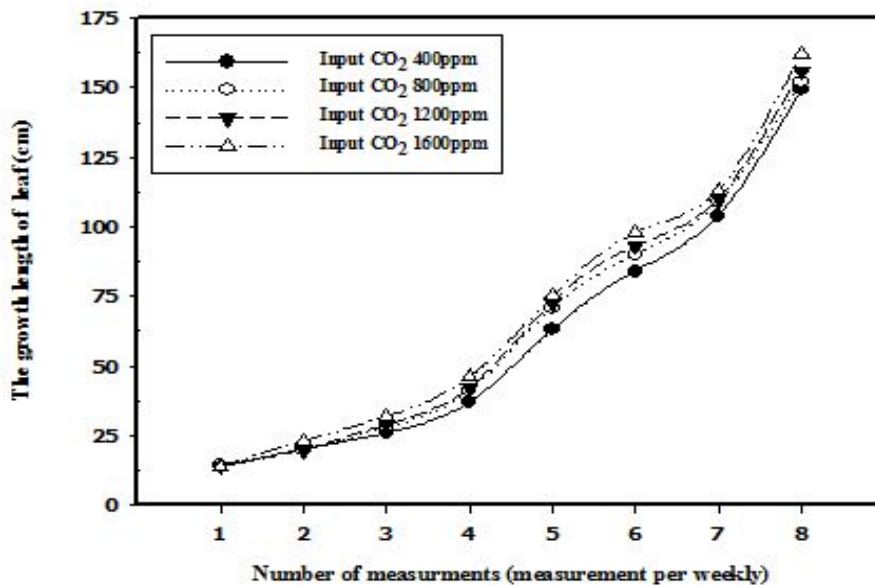


Figure 32. The growth length measurement of the tomato according to the CO₂ supply.

(2) 오이와 토마토의 생체중 측정

분리된 온실에 이산화탄소 주입농도를 400ppm, 800ppm, 1200ppm, 1600ppm으로 56일간 토마토와 오이를 재배한 결과 토마토의 경우 일반 대기농도인 400ppm의 경우 수확한 토마토의 총 중량이 7,334g이었으며 1600ppm의 경우 8,388g으로 14.4% 증가하였다. 수확한 오이의 경우 400ppm에서 6,512g에서 1600ppm의 경우 7,560g으로 16.1%의 중량 증가를 보였다. Figures 33~34에서 평균중량을 알아본 결과 토마토와 오이 두 종의 식물 모두 이산화탄소량이 증가하면서 바이오매스량이 증가하는 경향을 보였다. 토마토와 오이의 경우 800ppm에서 1200ppm 사이에서는 큰 중량 차이를 보이지 않으나 1600ppm에서 다시 중량이 증가하는 것으로 나타났다.

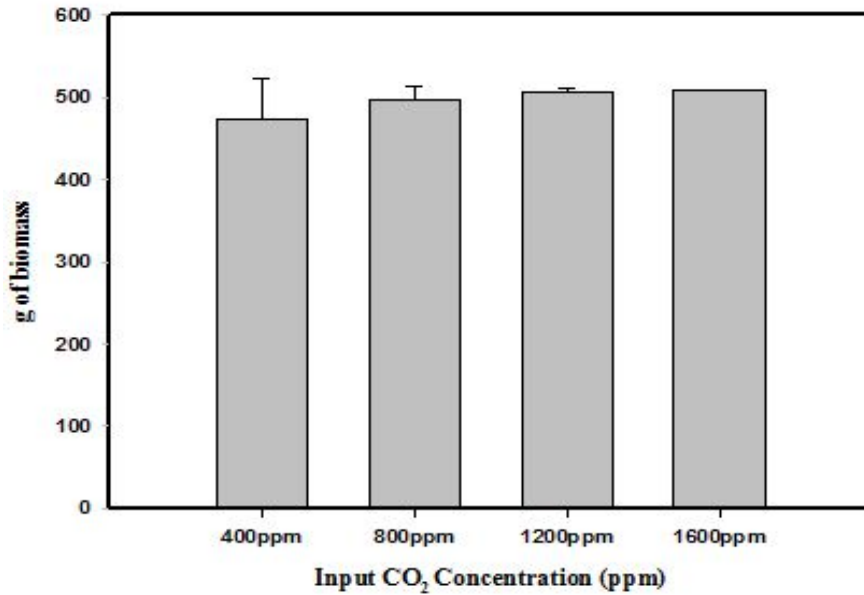


Figure 33. Total biomass of tomatoes cultured as a function of carbon dioxide concentration.

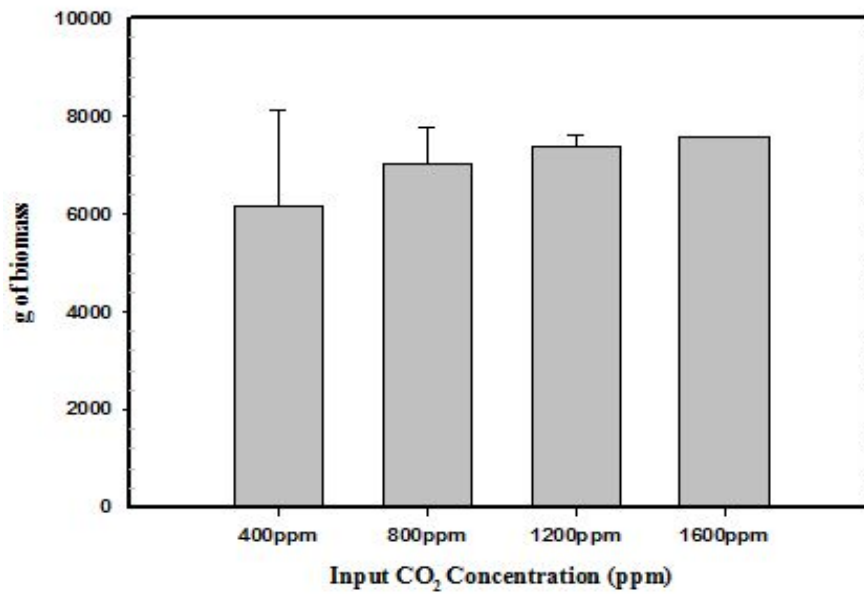


Figure 34. Total biomass of cucumbers cultured as a function of carbon dioxide concentration.

(3) 오이와 토마토의 수분함량 측정

각 유리온실 CO₂ 농도별 수분함량을 측정하기 위해 각 유리온실에 CO₂ 주입량에 따라 온실별 sample을 3개씩 채취하여 평균값을 산출하여 table 과 같은 결과 값을 얻을 수 있었다. 수분함량의 산출은 $\{(\text{칭량병} + \text{시료무게}) - (\text{건조 후 무게})\} / (\text{칭량병} + \text{시료무게}) - (\text{칭량병 무게}) \} \times 100$ 으로 산출하였다²⁰⁾.

오이와 토마토는 CO₂ 주입량이 400ppm에서 1600ppm으로 갈수록 수분함량이 높은 결과값을 보였다. 수분함량이 높을수록 칼슘의 함량이 높다는 것으로 보았을 때 CO₂ 주입을 1600ppm 재배된 작물이 수분함량이 가장 높다는 것은 칼슘의 함량이 높아 물을 보존하고, 작물을 튼튼히하며 세포를 팽창하는 역할이 다른 실험군 보다 우수함을 알 수 있다.

Table 19. The moisture content measurement of the cucumber and tomato.

Plnat	CO ₂	Sample Weight (g)	Bottle Weight (g)	Bottle + Sample (g)	Dry Weight (g)	Moisture Content (%)
Cucumber	400ppm	0.9978	11.1425	12.1403	12.1262	1.41
	800ppm	1.0344	10.9213	11.9557	11.9342	2.08
	1200ppm	0.9859	11.1982	12.1841	12.1548	2.97
	1600ppm	1.0353	10.9984	12.0337	11.9955	3.69
Tomato	400ppm	1.0140	11.1975	12.2115	12.1956	1.57
	800ppm	1.0014	11.1454	12.1468	12.1201	2.67
	1200ppm	1.0005	11.3354	12.3359	12.2995	3.64
	1600ppm	1.0043	11.2017	12.2060	12.1616	4.42

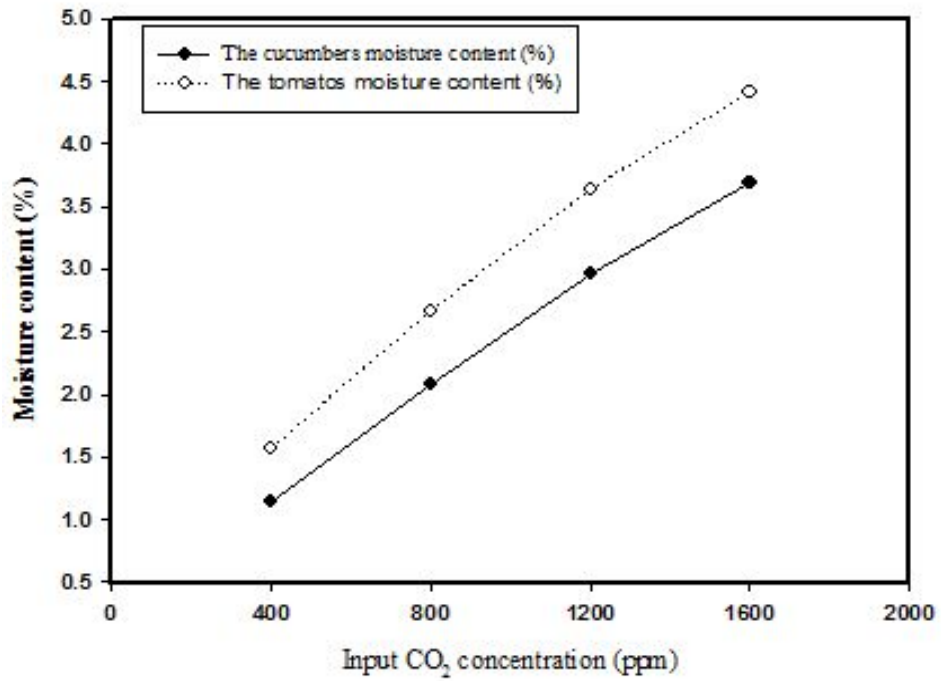


Figure 35. The moisture content measurement of cucumbers and tomatos (stem and leaf).

3. 엽록소형광반응 측정

엽록소형광반응 측정은 CO₂농도별 오이와 토마토의 초입을 기준으로 8개 식물을 측정하였다. 측정 시 잎의 암반응조건을 만들어 주기위해 암반응집계를 이용하여 약15분간 암반응 상태를 만들어 주어 엽록소 형광 측정장비인 Modulate Fluorometer(OS5-FL, Opti-sciences사)를 이용하여 측정하였고, 광합성이 안정된 가장 낮은 에너지 상태 즉 기저상태(ground state)에 있는 명반응상태에서 엽록소 분자가 빛을 흡수하여 들뜬상태(excited state)의 분자(Chl)로 전이 될 때의 형광 값을 알 수 있었다.

엽록소 형광반응(Fv/Fm) 측정결과 CO₂ 400ppm 주입조건인 작물(오이, 토마토)에서 다른 농도에 비해 형광 반응 값이 다소 낮은 것으로 보아 환경적인 스트레스를 다른 CO₂농도 주입작물에 비하여 영향을 받은 것으로 사료되며 광합성흡수율도 낮은 것으로 나타났다. 1200ppm과 1600ppm에서 빛의 흡수율에 따른 엽록소의 전이가 양호한 것으로 판단되며, 환경적인 스트레스 또한 다른 농도에 비하여 다소 적은 것으로 보여 졌다(Tables 20 ~ 21).

Table 20. The potable fluorometer measurement according to the carbon dioxide density(tomato).

(Fv / Fm)

Number CO ₂								
	1	2	3	4	5	6	7	8
400ppm	0.754	0.841	0.786	0.838	0.840	0.830	0.832	0.832
800ppm	0.838	0.832	0.851	0.844	0.845	0.849	0.851	0.844
1200ppm	0.859	0.840	0.851	0.854	0.858	0.857	0.846	0.841
1600ppm	0.861	0.848	0.851	0.856	0.859	0.854	0.853	0.852

※ Fv/F_M= 최대형광 값에 대한 변동형광 값의 비율
 Fv= F_M-F_o, F_M=최대형광 값 , F_o=초기형광 값

Table 21. The potable fluorometer measurement according to the carbon dioxide density(cucumber).

(Fv / Fm)

Number CO ₂								
	1	2	3	4	5	6	7	8
400ppm	0.810	0.815	0.788	0.815	0.816	0.789	0.799	0.787
800ppm	0.831	0.807	0.835	0.812	0.808	0.834	0.821	0.825
1200ppm	0.838	0.828	0.839	0.822	0.824	0.816	0.824	0.821
1600ppm	0.854	0.842	0.846	0.839	0.832	0.824	0.844	0.839

※ Fv/F_M= 최대형광 값에 대한 변동형광 값의 비율
 Fv= F_M-F_o, F_M=최대형광 값 , F_o=초기형광 값

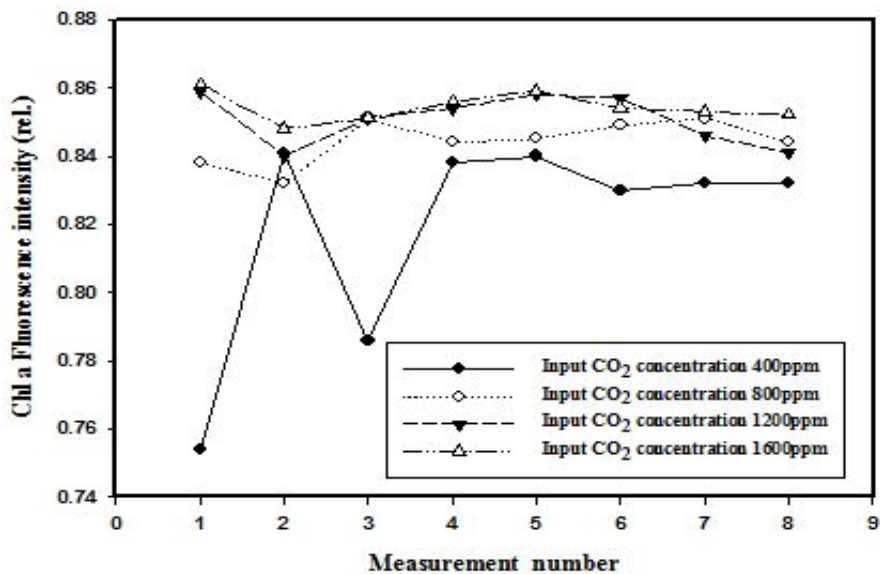


Figure 36. The potable fluorometer measurement of the tomato by the CO₂ concentration.

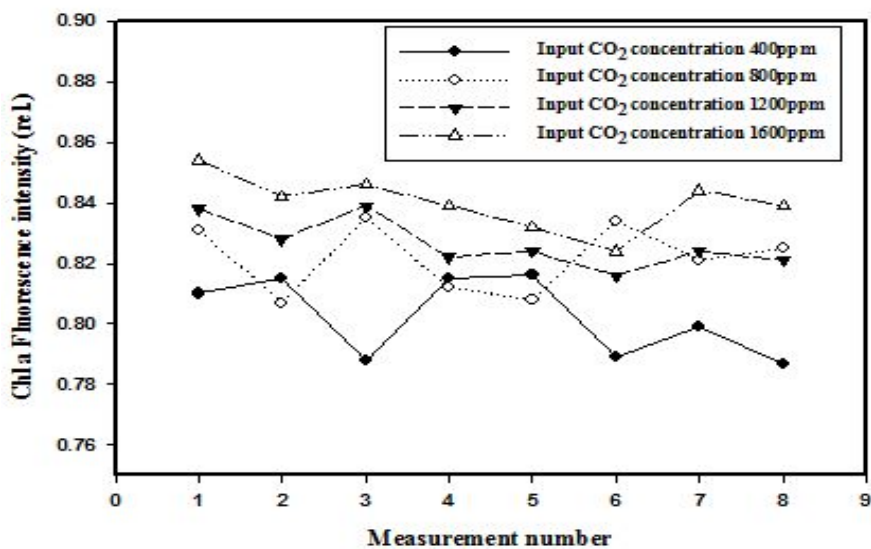


Figure 37. The potable fluorometer measurement of the cucumber by the CO₂ concentration.

4. 광합성량 측정

식물은 광합성에 의한 물질생산이므로 광합성의 기작을 알아보기 위해 식물의 증산량을 Porometer(Li-1600, Li-Cor社)를 이용하여 방울토마토 “꼬꼬” 품종의 기공저항 및 증산량을 측정한 결과 CO₂ 400ppm 처리를 제외한 처리에서 이산화탄소 시비농도가 높을수록 기공저항이 급격히 높아졌으며 1,600ppm에서는 평균 14.5sec/cm 로 가장 높았다. 증산량은 반대로 이산화탄소 농도가 높은 1,600ppm에서 가장 작은 값을 보였으며 800ppm에서 가장 높은 값을 보였다. 그러나 800ppm보다 400ppm에서 기공저항이 높았던 이유는 400ppm 처리온실이 대기온도가 다른 처리 온실에 비하여 5~6℃ 정도 높았던 이유로 판단되었다. 이러한 결과로 볼 때 방울토마토에서는 이산화탄소 800ppm을 시비하였을 때 환경조건에 대한 스트레스가 가장 적고 증산이 원활하게 이루어져 광합성 효율이 높은 것으로 판단되었다. Figure 38에서 나타난 결과와 같이 기공저항과 증산량의 측정결과 400ppm, 1200ppm, 1600ppm 처리에서는 기공저항 측정값이 증산량 측정값 보다 높은 값을 보인 반면, 800ppm 처리에서는 기공저항 측정값이 증산량 측정값보다 낮음을 보였다. 따라서 기공저항, 증산량, 엽록소 형광 반응값을 이용한 광합성 효율로 볼 때 방울토마토 ‘꼬꼬’ 품종에 대한 이산화탄소 시비농도는 800ppm이 가장 적절한 농도로 판단되었다.

Table 22. The portable Porometer(Li-1600, Li-Cor) measurement of the cucumber by the CO₂ concentration.

CO ₂	Nmber of measurement	Leaf Temperature (°C)	relative humidity (%)	Radiation (lux)	Stomatal Resistance (sec/cm)	Stomatal Transpiration (μmol H ₂ O m ⁻² s ⁻¹)	Indoor Temperature (°C)
400ppm	1	27.1	41.2	1050	7.75	1.969	26.2
	2	32	34.4	849.9	9.72	2.294	31.2
	3	33.5	37.2	979.9	9.01	2.588	32.2
800ppm	1	29	33.2	1070	4.07	4.704	27.6
	2	30.1	36.8	1020	4.61	4.264	28.0
	3	29.5	38	1010	5.34	3.431	28.4
1200ppm	1	28	43.2	869	5.66	2.728	27.1
	2	28.8	45.2	869.9	7.04	2.260	27.5
	3	28.2	27.2	919.9	7.41	2.681	27.3
1600ppm	1	26.7	35.6	819.9	13.1	1.244	26.2
	2	28.7	36	800	15.5	1.167	28.0
	3	29	35.6	789	14.8	1.266	28.2

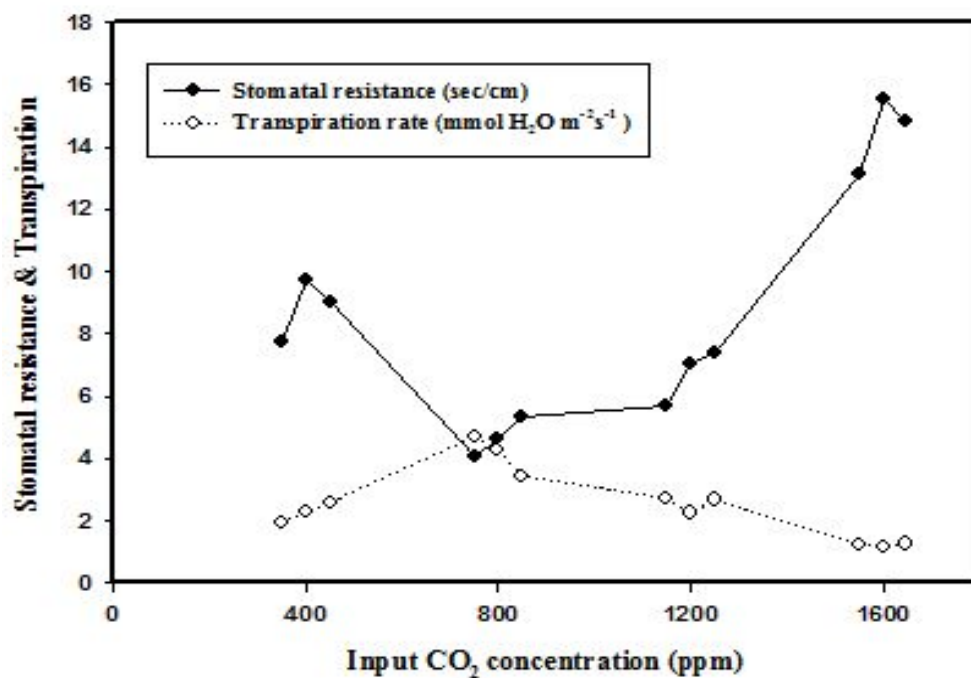


Figure 38. The potable transpiration rate measurement of the tomato by the CO₂ concentration.

5. 오이/토마토의 무기물 함량 분석

가. 다량원소(Macro-nutrient element) 분석

K(칼륨)분석결과 오이는 CO₂주입농도가 400ppm 보다 800ppm일 때 칼륨(K)이 약간 감소하는 경향이 있으나 CO₂농도가 높은 1200ppm, 1600ppm 일 때는 증가하는 경향이 있다. 그러나 토마토는 CO₂농도가 높을수록 증가하는 경향이 보였다. 오이와 토마토는 1600ppm에서 칼륨(K)이 가장 높은 결과 값을 보임에 따라 칼륨의 함량을 볼 때 CO₂주입 1600ppm에서 분열조직의 생장이 가장 크다는 것을 알 수 있었으며, 광합성 작용에서 탄산가스 고정효소의 합성을 촉진하고 엽육 중에서 탄산가스의 확산적 저항을 감소시키며 여러 가지 종류의 효소 반응계를 활성화시켰다고 볼 수 있다. 또한 광합성 산물의 전류를 촉진시키며 저장물질의 이동에도 유효하게 작용했다고 판단된다.

질소(N)의 분석결과 오이와 토마토에서 각각 질소가 감소하는 경향을 보이거나 CO₂를 주입한 1200ppm, 1600ppm에서는 오이와 토마토의 질소함량이 고농도로 증가할수록 전반적으로 증가함을 보였다. CO₂를 800ppm으로 주입한 온실에서 질소가 낮은 이유는 다른 온실에 반해 유리온실 실내온도가 1~2°C 높아서 이러한 결과가 나온 것으로 판단된다. 따라서 1600ppm으로 CO₂를 주입한 오이와 토마토의 높은 질소함량을 볼 때 1600ppm농도의 온실에서 아미노산, 단백질 핵산 등 중요한 유기화합물의 구성 필수원소로서 무기태에서 유기태 전환이 활발함을 알 수 있다.

칼슘(Ca)의 엽 분석 결과 오이의 경우 1200ppm(4169.4mg/kg)에서 가장 낮은 함량을 보이며, 1600ppm(5506.8mg/kg)에서는 가장 높은 함량을 보였다. 토마토의 경우 800ppm에서 다른 군보다 Ca함량(1519.4mg/kg)이 약간 높게 나오나 거의 비슷한 수준임을 알 수 있다. 그러나 1600ppm에서 오이의 Ca함량이 높다는 것은 식물세포의 신장과 분열이 활발했으며, 막구조를 유지하는 기능과 세포내 물질을 보존하는 기능이 더 유리하다는 것을 알 수 있다.

마그네슘(Mg)은 식물의 엽록소분자의 구성 원소로서 약 15~20%를 차지하며 엽록소의 한 가운데 위치하고 있다. 식물조직에서 마그네슘은 70%이상이 확산성이며 무기이온으로서 말산염 및 시트르산과 결합되어 있고, 비확산성 음이온으로서는 옥살산 및 펙틴산과 결합되어 있다.

Mg 엽분석 실험결과 오이와 토마토의 CO₂주입농도가 400ppm의 대기압의 농도에서 1600ppm의 고농도로 갈수록 증가하는 결과 값을 확인할 수 있었다. 또한 오이의 CO₂주입농도 1600ppm(433.5mg/kg)에서 높은 Mg함량을 알 수 있었다. 따라서 1600ppm에서의 오이와 토마토는 광합성 작용과 인산화 과정을 활성화함에 있어서 모든 효소에 보조인자로 작용이 더 활발하며, 에너지 전이물질 및 피로인산 구조의 가교형성 등에 관여하는 기능이 더 활발한 것으로 판단된다.

황(S)은 몇 가지 아미노산의 중요구성 성분이며 단백질이나 폴리펩타이드 중에서 다이설파이드 결합을 형성한다. 대사중의 SH기의 필수작용은 효소작용에 직접 관여한 것이다. 황은 또 비타민중 바이오틴, 지아민, 비타민 B1 등의 주요 성분이고 또 양파와 마늘 같은 작물의 휘발성 향의 성분이기도하다. SO₄ 분석결과 오이는 CO₂ 주입량 400ppm에서 SO₄함량이 625.1mg/kg에서 CO₂ 주입량1600ppm 일 때 738.8mg/kg으로 증가했으나 토마토의 경우 오히려 CO₂농도가 400ppm에서 증가하였다 감소하는 경향을 보였다. 토마토의 경우는 SO₄²⁻의 공급의 방해가 이루어 졌다고 판단된다.

인(P)의 엽 분석 결과 오이와 토마토는 CO₂농도가 높을수록 증가하는 경향을 보여 1600ppm일 때 오이와 토마토의 P(인)의 함량은 각각 1062.6mg/kg, 700.2mg/kg 이 측정 되었다. 인의 함량이 높다는 것은 인산은 광합성에서 광인산화 반응과 전자전달에 관여하며 또 동화산물의 전류와 단백질 합성에도 영향을 준다고 할 수 있다. 또한 인은 작물의 열매가 잘 맺게 하는 영양성분으로서 1600ppm에서 전반적으로 열매가 많이 생산되는 것으로 판단된다.

나. 미량원소(Micro-nutrient element) 분석

나트륨 (Na)의 엽 분석 결과 오이와 토마토는 CO₂농도가 높을수록 감소하는 경향을 보였다. CO₂농도가 400ppm 일 때 오이의 Na함량이 70.4mg/kg이었으며 토마토는 111.6mg/kg으로 오이함량에 약1.6배 정도 높은 함량을 보였고, CO₂농도가 1600ppm 일 때 오이의 Na함량이 46.5mg/kg이었으며 토마토는 85.2mg/kg으로 오이함량에 약 1.8배 정도 높은 함량을 보이고 있다. CO₂농도가 높을수록 Na함량이 낮은 경향을 보이고 있으며 나트륨은 염해의 원인이 되므로 대체적으로 낮게 유지가 되는 것이 바람직하다고 할 수 있다.

철이 결핍되면 엽록소가 형성되지 않으며 마그네슘과는 달리 반드시 생장이 왕성한 어린잎부터 먼저 나타난다. 증상은 보통 식물의 엽맥과 엽맥 사이에 황백화 증상이 나타나며 어린잎은 완전히 백화 된다. 곡류에서는 잎위 상하로 노란줄과 녹색줄이 번갈아 그어져 있다.

특히 Fe이 부족하면 엽록체의 그라나의 수와 크기가 현저히 감소되어 광합성 작용을 방해한다. 미량원소 중 Fe의 엽 분석 결과 400ppm에서 오이의 Fe함량은 16.6mg/kg이며 토마토는 15mg/kg이고 1600ppm 일 때의 오이는 24mg/kg, 토마토는 21mg/kg으로 Fe의 함량은 비슷한 수준을 보이고 있다. 또한 오이의 Fe함량은 1600ppm은 400ppm에 비하여 7.4mg/kg이 더 많고, 토마토는 6mg/kg이 더 많이 함유된 것으로 나타났다. 따라서 철은 특히 엽록소 생합성의 중요한 필수 원소이므로 1600ppm에서 엽록소가 가장 많이 형성되어 광합성이 활발히 진행되었음을 짐작할 수 있다.

Mn(망간)의 엽 분석 결과 400ppm에서 오이의 Mn함량은 19.3mg/kg이며 1600ppm에서 15.7mg/kg으로 농도가 높을수록 감소하는 경향을 보이거나 토마토의 경우 400ppm ~1200ppm까지 Mn함량은 함량이 크게 차이나지 않으며 오히려 1600ppm에서 감소한 경향을 보이고 있다.

Si(규소)의 엽분석 결과 CO₂ 400ppm농도의 경우 오이와 토마토의 규소함량은 각각 63.3mg/kg, 70.7mg/kg으로 비슷한 함량을 보이며 CO₂ 농도가 높아질수록 규소함량이 증가하는 경향을 보이며 오이의 경우 1600ppm에서 가장 높은 규소함량(142.5mg/kg)이 측정되었다. 또한 토마토도 1600ppm에서 규소함량(165.4mg/kg)이 가장 높게 측정되었으나 CO₂ 농도가 높아질수록 규소함량이 증가하는 경향을 보였

다. 1200ppm에서 감소하다 1600ppm에서 다시 증가하였다. 따라서 규소는 작물의 기계적지지, 세포벽강화 및 기공의 저항성을 높여주어 생물 살균제에 의한 바이오메스 활동을 감소시키는 주요기능으로 보아 오이와 토마토의 1600ppm에서 주효능이 있다는 것을 알 수 있다.

B(붕소)의 엽분석결과 CO₂농도 400ppm에서 오이와 토마토의 붕소 함량은 각각 6mg/kg, 2.6mg/kg으로 다소 차이가 있으며 오이의 경우 붕소함량이 1600ppm에서 6.5mg/kg, 토마토의 경우 1600ppm에서 3.8mg/kg으로 가장 높은 함량이 측정 되었다.

Table 23. The mineral content analysis of the cucumber and tomato.

(mg/kg)

	CO ₂	Na	K	Ca	Mg	Si	SO ₄	P	Fe	Mn	Zn	B	Cu	Mo
C U C M B E R	400ppm	70.4	6597.3	4953.9	301.8	63.3	625.1	889.6	16.6	19.3	16.9	6.0	1.1	31.2
	800ppm	69.9	5467.9	4961.2	342.5	107.9	688.9	969.1	16	17.4	13.8	5.9	1.0	25.5
	1200ppm	53.2	8706.4	4169.4	333.4	111.7	731.5	951.6	18.3	16.4	14.6	6.1	1.2	33.0
	1600ppm	46.5	9905.3	5506.8	433.5	142.5	738.8	1062.6	24	15.7	14.8	6.5	1.1	13.4
T O M A T	400ppm	111	7223.6	1460.2	226.2	70.7	1697.3	620.8	15	7.4	6.8	2.6	1.3	26.1
	800ppm	100	8829	1519.4	236.7	100.8	1737.5	632.5	17.6	8.0	8.2	3.7	1.1	8.6
	1200ppm	92.4	9323.2	1429.4	257.1	92.4	1704.1	621.7	18.2	7.6	7.5	3.7	1.0	14.2
	1600ppm	85.2	12385.3	1398.3	285.5	165.4	1312.1	700.2	21	5.8	6.2	3.8	1.0	12.4

제5장 결론

본 연구에서는 매립가스로부터 메탄을 회수 및 정제하기 위하여 내부순환식 다판막 기포탑 반응기를 설계하고 Lab. scale을 기초로 하여 Pilot scale의 반응기를 광주남구광역위생매립장에 설치하였다. 이에 따라 메탄농축반응기의 최적반응조건을 도출하기 위하여 주입되는 공기량 및 혼합가스량에 따라 정제되는 메탄의 농도에 대한 실험을 수행하였다. 또한 메탄농축반응기를 통과한 가스에 대해 전처리시스템을 동시에 가동하여 실록산화합물 제거에 대한 결과 분석을 수행함과 동시에 마이크로가스터빈(MGT)을 통한 전력생산(30kW)과 MGT 가동 후 발생한 배가스를 이용하여 유리온실온도 제어 및 유리온실에 CO₂시비를 통한 작물(오이, 토마토)의 생장률을 측정한 결과를 요약하면 다음과 같이 결론을 내릴 수 있다.

- 1) 매립가스가 반응기를 통과한 후 CO₂가 흡수됨에 따라 혼합가스내 CH₄의 농도는 증가하였고, 평균 55.4%으로 주입된 CH₄는 평균 67.8%의 농도로 배출되었다. 즉 주입된 매립가스가 반응기를 통과하면서 이산화탄소의 농도는 감소하고, 메탄 농도는 증가하는 것을 알 수 있었다.
- 2) 유입되는 CH₄ 52%에 해당하는 효율을 예측한 결과 총63kW의 전력효율을 예측할 수 있었다. 유입되는 전력 63kW중 발전기(MGT)에서 전력 30kW를 소모하며, 유리온실(22.3kW), 외기배출(10.7kW)로 사용되어 유리온실과 발전기에 사용되는 전체효율은 85%이다.
- 3) 마이크로가스터빈(MGT) 가동시 열효율 측면에서 전력생산 25%, 열회수 60%, 배기가스 투입에 의한 열회수 5%이상으로 최대 90%이상의 열효율을 확인하였다.
- 4) 전처리 시스템의 최종 연료 가스 내의 H₂S 및 NH₃은 거의 검출 되지 않았다. 두 성분 모두 0~2ppm 수준의 농도만 검출됨으로서 대부분의 H₂S와 NH₃가 제거되었음을 알 수 있었다.
- 4) 전처리시스템을 거친 후 매립지가스 내 실록산 화합물 농도는 0.52 mg/m³ 으로 처리 전에 비하면 99.07%가 제거되어 전처리시스템의 실록산 화합물 제거 성능은 양호한 것으로 나타났다

- 5) 본 연구에서 구현하는 CO₂ 시비에 따른 유리온실 내 최대 CO₂ 농도가 1,600ppm임을 감안하면 대기과 MGT 배가스의 혼합 비율은 0.953 : 0.047 가량(매립지가스 내 CH₄ 농도=55.7%, MGT출력=98~100%)이 된다. 이 비율에 대해 대기과 배가스가 혼합된다는 가정 하에 각종 성분들의 유리온실 내 농도를 계산하면 계산된 유리온실 내 각 성분 농도는 허용 한계 농도를 만족시키는 것으로 나타났다.
- 6) 분리된 온실에 이산화탄소 주입하여 56일간 토마토를 재배한 결과 일반 대기농도인 400ppm의 경우 수확한 총 바이오메스량이 7,334g 이었으며 1600ppm의 경우 8,388g으로 대기중 농도에서 재배한 것에 비하여 14.4% 증가하였다.
- 7) 오이의 경우 400ppm에서 수확한 총바이오메스량은 6,512g이었고 1600ppm의 경우 7,560g으로 400ppm의 CO₂농도에서 재배한 것에 비해 16.1%의 바이오메스량의 증가를 보였다. 토마토와 오이 두 종의 식물 모두 CO₂시비량이 증가하면서 바이오메스량이 증가하는 경향을 보였다.

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, 안종수, 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. Kim Sun Il, "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", Chosun Uni, Env. pp.10-11(2007)
6. 수도권매립지관리공사, "국내 매립가스 자원화시설 현황 및 기술 사례집, pp.3-85(2006)
7. 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)
8. 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)
8. marmur, J., "A procedure for the isolation of deoxyribonucleic acid from microorganisms", J. Mol. Biol., Vol. 3, pp. 208-218(1961).
9. "The status of Claus sulfur recovery process", Surfur, Nov.-Dec., pp.3-10(1991).
10. 고병수, 정진도, 김장우, 최경식, 윤천성, "Y매립지에서 발생하는 온실가스(CO₂, CH₄) 발생량에 관한 연구, PLS, 09, pp. 482-486(2005)
11. 이성호, 문동현, 조대섭, "생활폐기물 매립지의 매립가스 자원화에 관한 연구" 환경과학논집, 8(1), pp.203-214(2003)

12. Borgwardt, R.H., and Roache, N.F., "Reaction of H₂S and Sulfur with limestone particles", *Ind. Eng. Chem., Col.* 23(4), pp. 742-747(1984)
13. 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)
14. 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)
15. Capstone Turbine Corporation, Technical Reference, Capstone Model C30 Performance. <http://capstoneturbine.com>.
16. 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).
17. Schugar, H.J., Hubbard, A.T., Anson, F.C. and Gray, H.B., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 90(1), pp. 71 (1969)
18. Hartley, W., Craig, R.S., and Sapiro, R.H. UK, Ltd. Ger., 1,091,696. Oct., 27 (1960)
19. Christensen, T. H., Cossu, R. and Stegmann, R., "Landfilling of waste", *Biogas*, E&FN SPON Press(1996)
20. Eric Senior, "Microbiology of landfill sites", CRC Press(2004)
21. Meraz, R. L., Vidales, A. M. and Dominguez, A. "Afractical-like kinetics equation to calculate landfill methane production, *Fuel*, Vol. 83, pp. 73-80(2004)
22. H. S. Cho, J. Y. Kim, et. al., "A study on characteristics of landfill gas production from each refuse components", *J. Korea Society of Waste Management*, 24(3), pp. 226-233(2007)
23. 김종남, "매립가스 활용기술", *ETIS 분석지*, 22, pp.17-32(2003)
24. 이인화, "Fe-EDTA계 액상촉매를 이용한 유화수소 제거에 관한 연구, *J Korea Env. Eng.* 25(2), pp.415-423(1995)
24. 강호, 박병곤, 진창숙, "Air stripping을 이용한 고순도 메탄회수 공정개발", *J. Korea Env. Eng.* 25(2), pp. 155-156(1999)

25. 박상욱, 류정환, 이성수, 황경선등, “알칼리 용액이 포함된 에멀션에서의 이산화탄소의 흡수반응 특성” , HWAHAK KONGHAK, 35(4), pp.476-484(1997)
26. 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)
27. 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)
28. Chen, S., "Theoretical and Experimental Investigation of Foam separation applied to aquaculture", Ph. D. Thesis, Cornell Univ., USA(1991)
29. Kim, B.J., J.H. Lee, S.K. Kim, G. Yi and K.H. Suh, "The removal of aquacultural wastes by foam separator from sea water-III. The effect of superficial air velocity", HWAHAK KONGHAK, 39, pp. 123-129(2001)
30. Suh, K. H., et. al., "Performance of parallel current air driven type foam separator in a pilot-scale recirculating aquaculture system", J. Korean Fish. Soc. 35(2), pp. 140-145(2002)
31. IPCC, "Good practice guidance and uncertainty management in national greenhouse gas inventories", Chapter 5-waste(2000)
32. 김종남, 정미희, 범희태, 박종호, 한상섭, 조순행 등, “매립지가스로부터 고순도 메탄 분리” , J. Korea Society of Waste Management, 11(4), pp. 602-608 (1994)
33. 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)
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)

저작물 이용 허락서

학 과	환경공학과	학 번	20107112	과 정	석사
성 명	한글 : 오 일 홍 한문 : 吳 一 洪 영문 : OH Il Hong				
주 소	광주광역시 광산구 소촌동 라인1차 126동 306호				
연락처	E-mail : love25t@paran.com				
논문제목	한글 : 매립가스를 연료로 하는 마이크로가스터빈의 배가스를 활용한 농작물의 이산화탄소 전환에 관한 연구				
	영문 : A study on the assimilation of crop plant exhaust gas of the MGT(Micro Gas Turbine) using purified landfill gas.				
<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;">2011 년 월 일</p> <p style="text-align: center;">저작자 : 오 일 홍 (인)</p> <p style="text-align: center;">조선대학교 총장 귀하</p>					