수세정에 의한 바이오가스 중 이산화탄소의 제거 효율

Water Scrubbing of Carbon Dioxide for Improving Calorific Values of Biogass

심재훈*·홍성구(한경대)·권순국(서울대)
Shim, Jae Hoon*·Hong, Seong Gu·Kwun Soon Kuk

Abstract

Biogas produced from anaerobic digestion processes has about 60% of methane and about 40% of carbon dioxide. Raw biogas can be used in internal combustion engines either spark ignition or diesel engines. Since the gas has relatively low calorific values, engine power also is lower than rated power values. Modified engines or biogas-specific engines have been utilized in order to increase efficiency. Another option is gas cleansing for increasing its calorific values. A couple of European countries adopted this approach in using biogas for one of transportation fuels, such as CO_2 scrubbing with water or special solutions. This study reports the results of water scrubbing for reducing CO_2 concentration. In 2.5m-high PVC pipe accepting water, CO_2 reduction rates were investigated. When flow rate of CO_2 and air mixture was about 5 LPM, CO_2 concentration was decreased up to 70%. Higher calorific biogas through water scrubbing is expected to be applied to various commercial engines without costly modification.

Ⅰ. 서 론

이산화탄소의 분리는 천연가스정제, 암모니아 합성공장의 수소가스정제, 바이오가스 정제 등과 같이 주로 생산가스의 품질향상을 위해 이산화탄소를 제거하는 개념에서 이루어져 왔다. 하지만 이산화탄소는 1990년대이래 환경보존에 대한 관심이 증대하고 있는 시점에서 지구 온난화의 주요 원인으로 밝혀진 물질로 이의 제거 및 회수와 재활용방법이 활발하게 연구되고 있다.(산업자원부, 2000) 또한 폐기물의 처리과정에는 이산화탄소 등의 온실가스의 대기방출이 있을 수 있다. 특히 산업화된 국가에서는 그 비율이 높으므로 폐기물처리활동이 매우 중요한 온실가스 배출원이 되고 있다.(한국에너지연구원, 2002)

산업화된 국가의 폐기물에서 나오는 가스 대부분 매립지가스(LFG)이다. 매립지가스 조성은 바이오가스와 비슷하며, 바이오에너지로 활용을 위해서는 이산화탄소 제거를 하거나 바이오가스에 적합하게 제작된 엔진을 이용해야한다.

이산화탄소를 제거하는 방법의 종류에는 물리화학적으로 이산화탄소와 결합력이 있는 흡수제를 이용하여 흡수-탈거의 반복공정으로 이산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡수분리, 흡착재료를 통과하여 흡착·제거하는 흡착분리, 이산화탄소만을 선택적으로 투과시켜는 막을 사용하는 막분리법, 원료가스를 가압·냉각하여 이산화탄소를 액화시켜 분리하는 심냉분리법, 에너지소모, 공정설비 및 운전비, 그리고 분리효율 등을 고려 해보면 경제성이 낮다는 단점들을 보완하기 위해서 만들어진 혼성분리법이 있다.

본 연구에서는 바이오가스를 연료로 활용하는 측면의 이산화탄소의 제거 즉, 바이오가스 정제에 초점을 맞추었다. 바이오가스는 도시가스나 석유등의 화석연료와는 달리 carbon neutal한 청정에너지다. 바이오가스는 메탄의 농도가 약 60%(나머지 약 40%는 이산화탄소)로 낮아 도시가스와 비교하여 발열량이 낮고, 황화수소 등의 불순물에 의한 기기의 손상, 열화의 문제도 있어 정제가 필수적이며, 특히 바이오가스내에 함유된 이산화탄소는 가스의 열량을 떨어뜨린다.

2005년 한국농공학회 학술발표회 논문집(2005년 10월 28일)

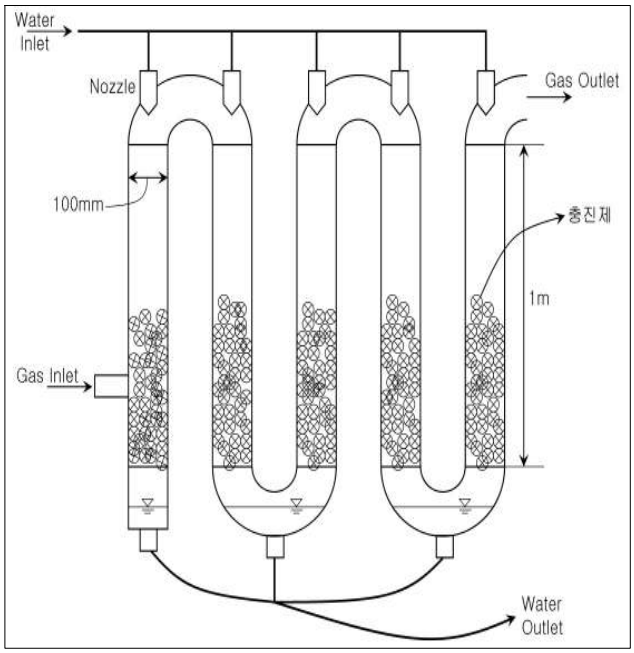
이산화탄소를 제거함에 있어 이산화탄소가 물에 녹는 성질을 이용하여 물리적인 흡수분리법으로 선택하였다. 본 연구에서는 수세정을 위한 장치를 제작하여 이산화탄소를 포함하는 혼합기체의 유량조절조건별로 이산화탄소 농도변화를 분석하였다.

Ⅱ. 재료 및 방법

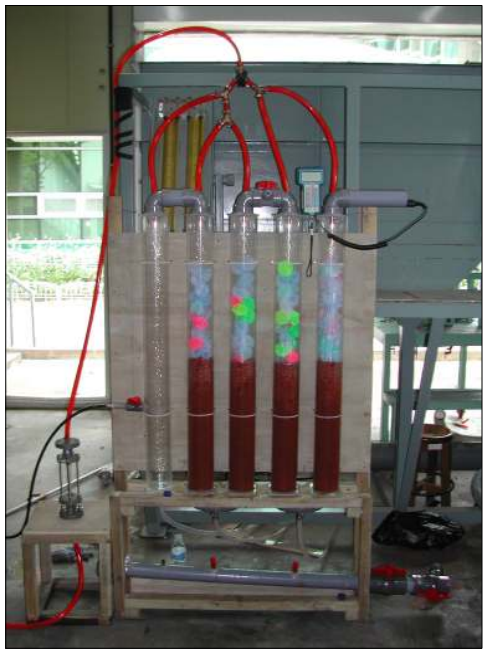
이산화탄소(CO_2)는 순도 99%를 사용하였고, 공기를 주입은 1.5KW 고압송풍기(DTB-403, 3φ, 60Hz, 230/380V, 2P)를 사용하였다. 유량계는 공기주입을 위해서 Air Flow Meter(2～20LPM, 1atm, 20℃)를사용하였고 세정수(물)를 주입하기 위해서 Water Flow Meter(2～2.5LPM)를 사용하였다. CO_2의 정확한 유입유량을 측정하기 위해서 MFC(Mass Flow Controller, Gas : CO2, CH4, Range : 20slm(max.))를 사용하였다. CO_2측정장치는 DCS CO_2측정 모듈(0～20%)과 가스텍 GV-100S형 진공식 기체채취기를 함께 사용하였다. 세정수는 일반 수돗물을 사용하였으며 충진제는 세탁기에 넣어 이용하는 3～4cm직경의 플라스틱재질로 만들어진 구형 충진물을 이용하였다.

1. 세정탑 제작

처음 설계 시에는 흡착과 분리를 동시에 할 수 있도록 설계하였지만 세정탑의 특성을 알기 위하여 1차 적으로 CO_2분리에만 중점을 두어 1차 실험을 위하여 접촉면적을 늘리고 체류시간을 늘리기 위한 설계를 하여 제작하였다. 이때 관의 구경은 100mm이고 높이는 1m이었고 5개의 아크릴관을 병렬로 연결하여 제작하였다. 또 각각의 관 상부에는 분사노즐을 설치하였고 이산화탄소의 흐름을 방해하지 않기 위해서 세정수는 유입 후 바로 하부의 밸브를 통해 유출되도록 하였다. 충진제의 경우 직경이 아주 작은 난석을 이용하여 각각 50cm 씩 주입하였다.



[Figure 1] 1차 세정탑 설계

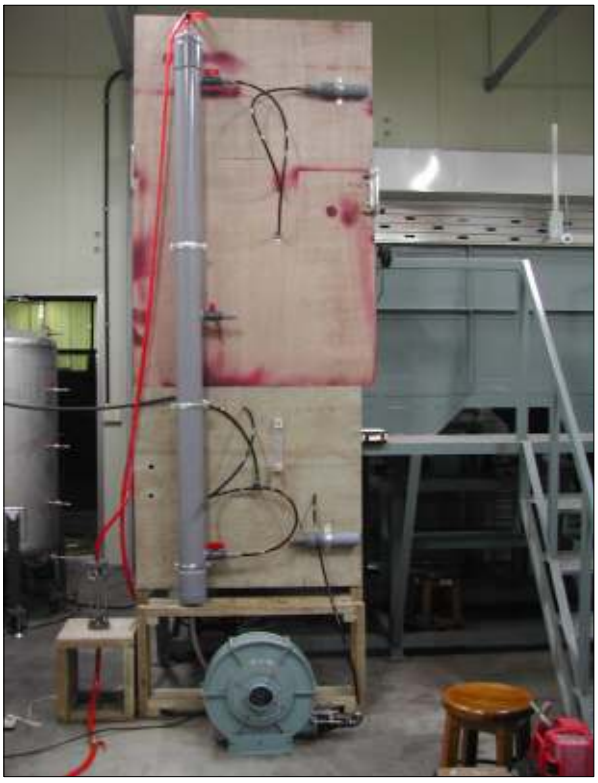


[Figure 2] 1차 세정탑 제작

실험 결과 유출부에 밸브를 통해서 이산화탄소의 흐름을 방해하지 않기 위해서 유출량을 조절하는 것이 용이하지 않았고, 충진제를 난석으로 사용하여 공극이 너무 미세해져 압력손실이 발생

하는 것을 볼 수 있었다. 이로서 접촉면적과 접촉시간은 늘릴 수 있지만 이산화탄소의 흐름이 불규칙적이고 농도측정이 용이하지 않다는 결론을 내려 이러한 점들을 보완하여 수정 제작하였다.

수정 제작한 세정탑은 병렬로 구부러지는 곳을 없이하고 일직선으로 제작하였다. 관의 구경은 1차에서와 마찬가지로 100mm, 높이는 2.5m로 하여 제작하였다. 1차 때와는 다르게 PVC관을 이용하여 제작하였으며 상부에 분사노즐을 설치하였고, 1차 때와 마찬가지로 이산화탄소의 흐름을 방해하지 않기 위해서 유입 후 바로 하부의 밸브를 통해 유출되도록 하였다. 또 1차 때에 충진제를 직경이 작은 난석을 사용하여 압력손실이 유발되는 것을 확인하여 일반가정에서 쓰이는 구형충진물를 사용하여 2m 높이로 충진 하였다.



[Figure 3] 2차 세정탑 제작

질소 등의 다른 기체를 사용하지 않고 이산화탄소와 공기를 사용하여 주입하였다. 공기는 송풍기를 이용하여 Air Flow Meter를 통과시켜 유량을 조절하였으며, 이산화탄소는 정확한 농도측정을 위하여 MFC를 통하여 조절하였다. 세정수 또한 1차 때와 마찬가지로 수돗물을 사용하였고, 배출구로 가스의 유출을 방지하기 위하여 호스를 물 수위만큼 높여서 가스유입구 아래쪽으로 일정한 수위를 유지하게 하였다.

2. 수세정

물리 화학적으로 이산화탄소와 결합력이 있는 흡수제를 이용하여 흡수-탈거의 반복공정으로 이산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡수분리법중 세정수에 의한 흡수를 하는 물리적인 방법을 기본으로 하였다. 공기와 이산화탄소를 동일한 압력에서 공기유량과 세정수의 유량은 일정하게 고정하

고 이산화탄소의 유량을 변화시켜 농도를 변화시키면서 측정하였다. 측정 시에는 세정탑 안에 남아있을 수 있는 기체들을 제거하기 위해 약 3~5분 정도의 안정화시간을 두고 측정하였다. 측정은 주입구, 중간부, 유출부의 3곳의 이산화탄소 농도를 측정하여 제거효율을 구하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 이산화탄소 제거실험 1

실험시 대기온도는 25℃이였으며, 세정수의 온도는 22℃, 공기유량을 20LPM, 이산화탄소의 유량을 0.5 ~3.0LPM으로 변화를 주면서 각각의 이산화탄소 농도마다 세정수의 유량을 1.5LPM, 2.5LPM 조건에서 측정하였다.

[Table 1] Removal efficiency of Carbon dioxide (experiment #1)

NO.	Air Flow rate (LPM)	CO2 Flow rate (LPM)	Water Flow rate (LPM)	Input Conc. CO_2 (%)	Output Conc. CO_2 (%)	Removal efficiency (%)
1	20	0.5	1.5	4.3	3.8	11.63
2	20	0.5	2.5	4.3	3.7	13.95
3	20	1.0	1.5	8.3	7.4	10.84
4	20	1.0	2.5	8.2	6.5	20.73
5	20	1.5	1.5	10.9	10.3	5.50
6	20	1.5	2.5	11.9	10.1	15.13
7	20	2.0	1.5	13.9	13.0	6.47
8	20	2.0	2.5	14.6	12.5	14.38
9	20	2.5	1.5	18.0	15.9	11.67
10	20	2.5	2.5	18.0	15.8	12.22
11	20	3.0	1.5	20이상	18.2	*
12	20	2.0	2.5이상	14.6	8.9	39.04
13	20	2.0	2.5이상	8.2	5.4	34.15

* 계산불가(O.K.)

측정 결과 유입유량, 유입농도와 관계없이 평균 12%내외의 제거효율을 보여주고 있다. 그러나 약간의 차이지만 같은 유입조건에서 세정수의 유량이 늘어나면 제거효율도 커지는 것을 알 수 있었다. 또 12,13의 실험결과에서도 보여주듯이 세정수를 다량 유입시키면 제거효율이 2배 이상 좋아지는 것을 알 수 있다. 이로서 알 수 있듯이 같은 조건이라도 충분한 양의 세정수를 주입한다면 좀더 제거효율을 높일 수 있을 것이다.

2. 이산화탄소 제거실험 2

- 공기유량을 30LPM, 50LPM으로 하고 이산화탄소농도는 1LPM~2.5LPM으로 조정하여 실험하였지만 이산화탄소가 전혀 제거되지 않는 것을 알 수 있었다. 실험조건에서 기체유량이 너무 많으면 압력손실도 많아지고 체류시간이 짧아져 세정수에 의해서 흡착될 수 있는 시간없이 바로 유

출부로 빠져나오는 것을 알 수 있었다.

3. 이산화탄소 제거실험 3

실험시 대기온도는 24.2℃, 습도는 69.7~70%이였다. 첫 번째 실험과 두 번째 실험의 결과를 통해서 유량이 너무 많으면 체류시간이 짧아져서 이산화탄소가 제거되지 않는 것을 알 수 있었다. 이에 유량을 적게 하여 이산화탄소 제거실험을 하였다. 공기유량을 5LPM, 10LPM으로 하고 이산화탄소의 유량을 0.4~0.8 LPM으로 변화를 주어 농도변화를 측정하였다. 세정수의 유량은 2.4LPM으로 고정을 하였다.

[Table 2] Removal efficiency of Carbon dioxide (experiment #3)

NO.	Air Flow rate (L/M)	CO2 Flow rate (L/M)	Water Flow rate (L/M)	Input Conc. CO_2(%)	Midde Conc. CO_2(%)	Output Conc. CO_2(%)	Removal efficiency(%)
1	10	0.4	2.4	9.1	7.6	6.9	24.18
2	10	0.6	2.4	13.9	9.4	7.9	43.18
3	5	0.3	2.4	10.3	3.0	4.0	61.16
4	5	0.4	2.4	12.0	4.0	4.8	60.00
5	5	0.8	2.4	22.0	10.8	5.5	75.00

유입 유량을 줄인 결과 제거효율을 많이 높일 수 있었다. 공기의 유량을 10LPM으로 하여 측정하는 경우와 5LPM으로 하여 측정하는 경우가 약 2.5~3배의 차이를 보이는 것을 알 수 있었다. 공기유량 5LPM, 이산화탄소 유량 0.8LPM인 경우 제거효율이 75%를 나타내고 있다. 실제 바이오가스 중 이산화탄소의 농도는 대략 40%이므로 적정한 가스유량과 세정수의 유량조건에서 충분한 제거효율을 기대할 수 있는 것이다.

Ⅳ. 결 론

본 연구의 주요 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 일정가스유량조건에서 세정수유량을 증가시키면 좀더 제거효율이 높아지는 것으로 나타났다.

2. 세정탑 내부에 접촉면적을 늘이기 위한 충진제는 난석과 같이 입자가 너무 작은 것은 압력손실과 기체흐름을 방해하므로 너무 작지 않으면서 충분한 접촉면적을 확보할 수 있는 구모양의 충진제를 사용한다면 제거효율이 높아질 것이다.

3. 실험조건에서 가스유입유량이 너무 많으면 압력손실이 많아지고 체류시간이 짧아져 세정수에 의해서 흡수되지 않고 농도변화가 거의 없는 상태로 유출되는 것으로 나타났다.

4. 직경 100mm에 높이 2.5m의 세정탑에서 유입 유량을 5LPM 수준으로 낮춘 결과 최고 75%까지 제거효율을 나타냈다. 이는 세정탑의 크기와 유량조절을 적절히 한다면 실제 바이오가스에서도 수세정이 충분히 가능성이 있다고 판단된다.

참고문헌

1. 산업자원부, 2000, CO2회수를 위한 에너지절감형 복합공정에 과한 연구
2. 산업자원부, 2003, 화력발전소에서 CO2의 분리회수 및 전환기술의 Demo Plant적용연구
3. 산업자원부, 2001, 공해저감에너지공정기술개발
4. 대체에너지개발보급센터, 2005, 대체에너지원별 기술자료, 에너지관리공단
5. C. N. Murray, 1971, The solubility of gases in distilled water and sea water-Ⅳ. Carbon dioxide, Deep-Sea Research

2005년 한국농공학회 학술발표회 논문집(2005년 10월 28일)