

미세버블을 이용한 바이오가스 탈황정제 연구

탁봉열¹ · 탁봉식¹ · 김찬규¹ · 민길호¹ · 장춘만^{2†}

¹디에이치엠(주), ²한국건설기술연구원

Desulfurization of Biogas Using Micro Bubble in a Biogas Plant

BONG-YUL TAK¹, BONG-SIK TAK¹, CHAN-GYU KIM¹, GIL-HO MIN¹, CHOON-MAN JANG^{2†}

¹DHM Co. Ltd., 626-5, Bulno-Dong, Seo-Gu, Incheon-Si, 404-270, Korea.

²Environmental Engineering Research Div., Korea Institute of Construction Technology,
Daehwa-Dong 283, Goyangdae-Ro, Ilsanseo-Gu, Goyang-Si, Gyeonggi, 411-712, Korea.

Abstract >> This paper describes the reduction of a hydrogen sulfide (H₂S) generated from a biogas plant. Micro bubble system is adopted to supply air into the water in the reaction chamber, which can increase the contact area of the supplied air to the reserving water. Two stage reaction chambers having two reaction rooms are designed and manufactured to enhance the reduction rate of a hydrogen sulfide. Sodium hydroxide (NaOH) is also considered to get rid of a hydrogen sulfide. Air volume rate to the water in a reaction chamber is maintained between 0.5 and 1.0m³/min. Throughout experimental measurement of the concentration of a hydrogen sulfide by changing the volume of supplied air into the water, reduction rate of a hydrogen sulfide increases as air volume increases. Adding sodium hydroxide to the water with the air supply can reduce effectively a hydrogen sulfide up to 99.5% from biogas. It is noted that a hydrogen sulfide generated by a biogas plant can reduce by supplying micro bubble air and sodium hydroxide effectively.

Key words : Disulfurization(탈황정제), Micro bubble(미세기포), Biogas plant(바이오가스 플랜트), H₂S(황화수소), NaOH(수산화나트륨)

1. 서 론

전 세계는 온실가스 감축을 위하여 다양한 노력을 하고 있으며, 국내에서도 유기성 고농도 폐기물에서 자연 발생하는 CH₄, CO₂등을 인위적으로 포집하는 바이오가스 생산기술이 현장에 적용되고 있다. 유기성 고농도 폐기물을 바이오가스 혐기소화공법에 적용하여 생성된 바이오가스는 재생에너지 생산과 함께 대기 온실가스 확산방지 및 폐수처리에까지 이용

되고 있다.

바이오가스는 메탄(CH₄, 55~65%), 이산화탄소(CO₂, 35~45%), 질소(N₂), 산소(O₂), 황화수소(H₂S), 암모니아(NH₄) 및 기타 휘발성 유기물질(VOCs) 등으로 구성되어 있다^{1,2)}.

그 중에서 황화수소(H₂S)는 농도가 600ppm 이상이면 인체에 해로우며, 모든 금속성 물질을 부식시킨다. 일반 판매용 가스는 황화수소(H₂S) 농도가 4ppm 이하이어야 한다³⁾. 그러나 축산분뇨의 혐기소화 과정에서 생성되는 바이오가스의 경우 황화수소(H₂S) 농도는 4,000~5,500ppm에 이르고 있다.

† Corresponding author : jangcm@kict.re.kr

[접수일 : 2013.8.27 수정일 : 2013.12.19 게재확정일 : 2013.12.31]

Copyright © 2013 KHNES

최근 들어 탈황제 시스템으로 사용되는 기술은 건식 및 습식흡착법이 있다. 건식흡착법은 활성탄, 석회석 및 제이올라이트 등을 흡착제로 사용하고, 습식흡착법으로 석회수, 수산화나트륨(NaOH) 및 회석수 등을 흡착소제로 사용한다. 건식흡착법은 제거효율이 60~95%로 우수하나, 유지관리가 어렵고 제거비용이 많다는 단점이 있다. 한편 습식흡착법은 제거효율이 50~85% 이지만 유지관리 및 비용이 상대적으로 우수한 특징을 갖는다.

독일 등 해외에서는 바이오가스 발생지인 혐기소 화조 상부 또는 가스 저장조에 공기를 부피비로 2~5% 투입시켜 황화수소(H₂S)를 제거하고 있다^{4,5)}. 이 방법은 황화수소 제거효율이 80~99%로 우수할 뿐만 아니라, 유지관리 비용도 적은 장점이 있다. 그러나 메탄가스(CH₄)순도가 낮아지는 단점과 폭발에 대한 위험성이 보고되고 있다⁶⁾.

또한 미세(또는 마이크로 미세)버블은 오존의 용해효율 향상⁷⁾, 수중 용존산소 공급효율 향상⁸⁾ 및 기체용해효과 향상⁹⁾ 등 다양한 분야에서 적용되고 있다.

본 연구에서는 바이오가스 플랜트 실증평가를 통하여 생성되는 황화수소(H₂S)의 효율적인 제거를 위하여, 세척수와와의 반응 접촉시간을 늘려주는 미세기포 및 수산화나트륨을 이용한 황화수소 제거율 특성을 고찰하였다.

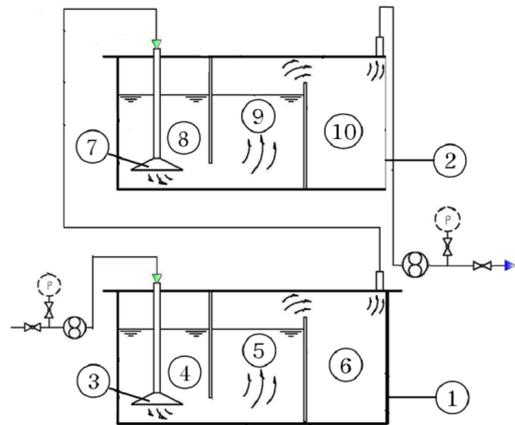
2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

본 연구에서는 유기성폐기물 처리를 위한 혐기소화공정에서 발생하는 황화수소(H₂S)를 효율적으로 제거하기 위한 실험장치를 개발하였으며, 바이오가스의 공기량과 수산화나트륨(NaOH)의 농도를 변화시켜 바이오가스에 포함되어 있는 황화수소(H₂S)의 제거량을 평가하였다. 바이오가스에 포함된 황화수소를 제거하기 위하여 Fig. 1에서와 같이 2단계 반응



Fig. 1 Reaction chambers



1: first reaction chamber, 2: second reaction chamber, 3: first micro bubble tube, 4: first reaction room, 5: second reaction room, 6: first gas reserving tank, 7: second micro bubble tube, 8: third reaction room, 9: fourth reaction room, 10: second gas reserving tank

Fig. 2 Layout of experimental apparatus

기를 설계하여 적용하였다. 즉 1단계 반응기에서 1차적으로 황화수소를 제거한 바이오가스를 2단계 반응기에서 추가하여 정제하는 과정을 거치게 된다. 각 반응기의 내부 구성도는 Fig. 2에 나타난다.

각각의 반응기에는 2단 반응조 및 가스체류조가 있으며, 투입가스와 저류액과의 접촉면적과 체류시간을 증가시키기 위하여 투입관의 말단에 미세기포 분사장치를 설계하여 적용하였다. 실험조건 및 용량을 Table 1에 나타낸다. 반응조의 유량은 125 리터(liter)이며, 블로어는 고압특성을 갖는 재생형 블로어

Table 1 Conditions of experiments

Conditions	value
Water volume in a reaction chamber	125liter
Pressure rise of a blower	1,500mmAq
Flowrate of a blower	1.5m ³ /min
Bubble size	0.015mm
Acidity of water	PH 7
Concentration of NaOH	98%



Fig. 3 Picture of micro bubble

(regenerative blower)를 사용하였다.

미세기포를 생성하는 미세산기관은 디스크형 세라믹 산기관(남경테크 OZ-10L사용)을 적용하였으며, 저류액은 오염이 없는 중성물(pH 7)을 사용하였다. Fig. 3에 미세기포의 발생모습을 나타낸다.

2.2 실험방법

본 연구에서는 바이오가스에 포함되어 있는 황화수소의 제거율을 평가하기 위하여, Table 2에서와 같이 바이오가스 공급량, 수산화나트륨 농도, 산기관 기포 크기 및 바이오 가스와 물의 접촉시간을 고정 변수로 하였다. 기포크기는 CCD(charge-coupled device) CAMERA(모델명: VA-8MC-M16)로 산기관에서 발생하는 미세기포(micro bubble)를 촬영하여 결정하였다. 물속에 수산화나트륨의 공급량 및 미세기포분사장치를 통한 공기공급량을 Table 3과 같이 각각 변화시켜 가면서 실험을 하였다.

Table 2 Types of experimental variables

Variable types	Variable name
Fixed variables	Feeding volume of bio-gas:1.3m ³ /min
	Concentration of hydrogen sulfide:4.252ppm
	Bubble size : 0.015mm
Variable variables	Volume ratio of NaOH to water
	Feeding air volume through micro bubble tube

Table 3 Value of variable variables for experiments

Variable types	Experimental numbers					
	1	2	3	4	5	6
Feeding ratio of NaOH to water, %	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
Feeding air volume through micro bubble tube, m ³ /min	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0

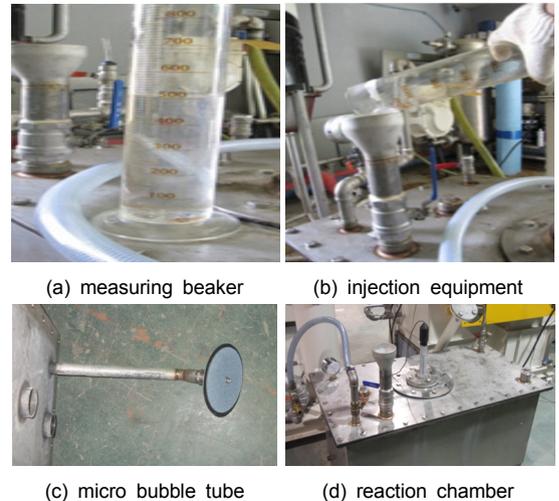


Fig. 4 Injection equipment of NaOH

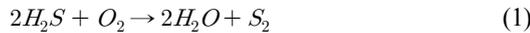
수산화나트륨의 공급량은 Fig. 4와 같이 계량용 비이커 및 공급장치를 별도로 장착하였다. 6가지 실험조건에 대하여 각각 5회의 반복실험을 하였다. 실험은 바이오가스를 1단계 반응기를 통과시키면서 1, 2차 반응조에서 황화수소를 제거한 후, 2단계 반응기에서도 1단계 반응기와 같은 방법으로 황화가스를 정제한다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 실 규모 바이오가스 플랜트에서 생성되는 바이오가스 내의 황화수소를 제거하기 위하여 미세기포 발생장치를 통한 공기 및 수산화나트륨 공급량 변화를 통하여 황화수소 제거율을 고찰하였다.

3.1 미세기포 공급장치를 통한 공기공급량 변화

먼저 반응조 내에 미세기포 발생장치를 설치하여 이 장치로 미세공기량을 Table 4와 같이 변화시켜가면서 황화수소의 제거율을 관찰하였다. 본 실험에서 투입된 산소는 식 (1) 및 (2)의 화학적 과정을 거치게 된다.



미세기포 공급장치를 통해 공급된 공기량에 대한 산성도(pH)도는 단순히 공기만을 공급하였기에 일정함을 알 수 있다.

세척수 물 125 리터에 농도 4,252ppm 황화수소가 포함된 바이오가스를 1.3m³/min 투입하는 고정인자 조건에서, 미세기포 공급장치를 통한 공기공

급량 만을 가변인자로 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0 m³/min 로 증가시켜 가면서 황화수소 제거율 변화를 관찰하였다.

미세기포 공급장치를 통한 공기공급량에 따른 출구측의 황화수소 농도 및 제거율을 Fig. 5에 나타낸다. 미세기포 공급장치를 통한 공기공급량을 0.5m³/min에서 1.0m³/min까지 증가시켜 투입할수록 황화수소(H₂S)의 제거효율은 48.7%에서 96.7%로 증가함을 알 수 있다. 즉 미세기포 공급장치를 통해 미세기포로 물에 공기를 공급하는 것으로도 황화수소의 농

Table 4 pH of water by feeding air

Variable types	Experimental numbers					
	1	2	3	4	5	6
Concentration of H ₂ S at inlet, ppm	4,252					
Feeding air volume through micro bubble tube, m ³ /min	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
pH	7.0					

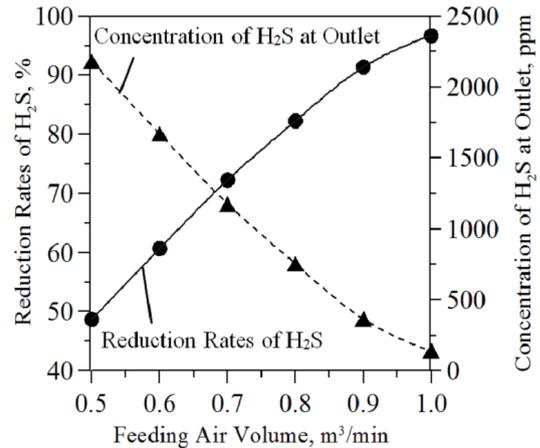


Fig. 5 Results obtained by air bubble feeding to the water

도가 96% 이상 제거할 수 있음을 알 수 있었다.

3.2 미세기포 공급장치를 통한 공기 및 수산화나트륨 공급량 변화

두 번째로 먼저 반응조 내의 미세기포 공기장치를 통한 공기공급과 동시에 수산화나트륨을 추가하여 황화수소의 농도변화를 살펴보았다. 공기 및 수산화나트륨 투입량은 Table 5에 나타내며, 수산화나트륨 첨가에 따른 물의 산성도 값도 변화함을 알 수 있다. 본 실험에서 투입된 산소 및 수산화나트륨은 식 (1), (2) 및 다음의 (3), (4)의 화학적 과정을 거치게 된다.

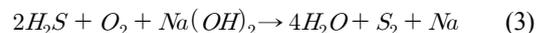


Table 5 pH of water by feeding air and NaOH

Variable types	Experimental numbers					
	1	2	3	4	5	6
Concentration of H ₂ S at inlet, ppm	4,252					
Feeding air volume through micro bubble tube, m ³ /min	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
Feeding ratio of NaOH to water, %	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
pH	8.5	8.6	8.7	8.8	8.9	9.0

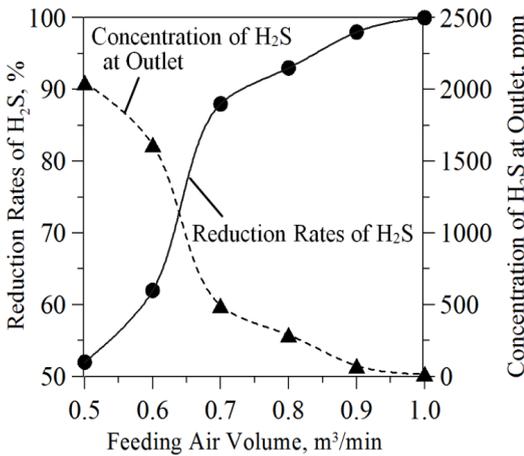
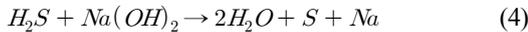


Fig. 6 Results obtained by the feeding of air bubble and NaOH to the water



순수한 물(H₂O) 125 리터에 수산화나트륨(NaOH)을 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0% 부피비로 증가시키며 혼합하여 세척수로 사용하고, 미세기포 공급장치를 통한 공기공급량을 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0m³/min 증가시켜 가면서 실험하였다. 또한, 농도 4,252ppm 정도 되는 황화수소(H₂S)가 포함된 바이오가스를 1.3m³/min 투입시켜 황화수소(H₂S)제거율 변화를 관찰하였다.

미세기포 공급장치를 통한 공기공급량을 0.5m³/min에서 1.0m³/min까지 증가시킬수록 황화수소(H₂S)의 제거효율은 Fig. 6과 같이 51.8%에서 99.5%로 증가됨을 알 수 있다. 그림에서와 같이 황화수소 제거율

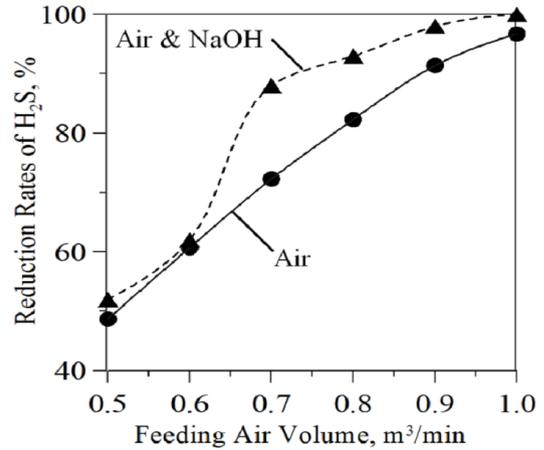


Fig. 7 Comparisons of reduction ratio of H₂S between the feeding of air bubble and air bubble plus NaOH to the water

은 공기공급량이 0.6~0.7m³/min 구간에서 증가 폭이 크며, 이후에는 공기공급량이 증가할수록 상승폭이 감소하였다.

Fig. 7은 반응조 내의 미세기포 공기장치를 통한 공기공급량에 따른 공기단독 및 수산화나트륨 추가에 의한 황화수소 제거효율을 비교하여 나타낸다.

그림에서 알 수 있듯이 미세버블에 의한 공기공급량이 0.6m³/min 이하에서는 두 경우의 제거효율 차가 미미하나, 투입공기량이 커질수록 수산화나트륨에 의한 황화수소 제거율이 증가된다. 본 실험조건에서는 공기공급량이 0.7m³/min에서 두 경우에 의한 차가 최대가 되며, 공기공급량을 더 늘리면 차는 줄어들음을 알 수 있다. 즉 공기공급량이 0.7m³/min에서 황화수소 제거율이 72.3%에서 88%로 21.7% 상대적으로 수산화나트륨에 의한 저감효과가 우수함을 알 수 있다.

이상으로부터 전 공기공급량영역에서 공기단독으로 미세기포에 의한 미세버블공급보다는 적당량의 수산화나트륨의 투입이 황화수소제거에 효과적임을 알 수 있다.

7. 결 론

본 연구에서는 유기성폐기물 처리공법인 혐기소화공정에서 생성되는 바이오가스에 포함된 농도 4,252 ppm인 황화수소(H₂S)를 반응기 세척수에 미세버블 공기 및 수산화나트륨을 이용하여 제거하는 실험적 연구를 수행하였으며, 결과는 아래와 같다.

- 1) 바이오가스 내 황화수소의 효율적인 제거를 위하여 gas와 세척수와의 접촉시간을 늘려주는 미세버블에 의한 공기주입으로 96.7%의 제거효율을 얻을 수 있었다.
- 2) 수산화나트륨에 의한 황화수소의 제거특성을 평가하기 위하여, 미세버블에 의한 공기주입과 함께 적정량의 수산화나트륨을 세척수에 첨가시켜 최대 99.5%로의 제거효율을 얻을 수 있었다.
- 3) 황화수소 제거를 위하여 수산화나트륨을 세척수에 공기와 함께 추가하는 것이 황화수소제거에 효과적임을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 환경부 ‘글로벌탑 환경기술개발사업(과제번호 : GT-11-B-02-008-4)’에 사업 및 한국에너지기술평가원(지식경제부, 과제번호 : 2011T100200371) 지원으로 수행한 연구결과입니다.

References

1. Syed, M., Soreanu, G., Falletta, P. and Béland, M., "Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes: a review," *Canadian Biosystems Engineering*, Vol. 48, No. 2, 2006, pp. 2.1-2.14.
2. Malhautier, L., Gracian, C., Roux, J.C., Fanlo, J.L. and Le Cloirec, P., "Biological treatment process of air loaded with an ammonia and hydrogen sulfide mixture, *Chemosphere*," Vol. 50, No. 1, 2003, pp. 145-153.
3. Lambert, T.W., Goodwin, V.M., Stefani, D. and Stroscher, L., "Hydrogen sulfide (H₂S) and sour gas effects on the eye. A historical perspective," *Science of the Total Environment*, Vol. 367, No. 1, 2006, pp. 1-22.
4. Arogo, J., Zhang, R., Riskowski, G. and Day, D., "Hydrogen sulfide production from stored liquid swine manure: a laboratory study," *Transactions of the ASAE*, Vol. 43, No. 5, 2000, pp. 1241-1245.
5. Truong, L.V.A. and Abatzoglou, N., "A H₂S reactive adsorption process for the purification of biogas prior to its use as a bioenergy vector," *Biomass and Bioenergy*, Vol. 29, No. 2, 2005, pp. 142-151.
6. Meeyoo, V., Lee, J., Trimm, D. and Cant, N., "Hydrogen sulphide emission control by combined adsorption and catalytic combustion, *Catalysis Today*," Vol. 44, No. 1-4, 1998, pp. 67-72.
7. Jin-Hoon Kim and Jong-Ho Park, "A Study on the Microbubble Characteristics of Ozone to Improve Dissolution Efficiency," *Journal of Fluid machinery*, Vol. 12, No. 6, 2009, pp. 47-53.
8. Kyuhan Kim, Kihee Lee, and Chongkun Pyun, "Field Investigation of the Water Quality Environments in the Lagoon," *Proceeding of autumn conference of Korean Society for Marine Environment and Energy*, 2005, pp. 152-157.
9. T. K. Kwon, M. Yu, K. T. Kim, B. D. Jin, "Evaluation of Physiological Response during Full-bath using Micro Bubble," *Proceeding of spring conference of Korea Society of Precision Engineering*, 2012, pp. 901-902.