

중화약품과 마이크로버블 장치를 이용한 폐수처리장 바이오가스 처리

정재억·정용준^{*†}

부산가톨릭대학교 방사선학과

*부산가톨릭대학교 환경공학과

Biogas Treatment from Wastewater Treatment Plant by Micro-bubble Generation System with Neutralization Chemicals

Jae-Ouk Jung·Yong-Jun Jung^{*†}

Department of Radiological Science

**Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan, Busan 46252, Korea*

(Received : 28 January 2021, Revised : 8 February 2021, Accepted : 9 February 2021)

요약

폐수처리장에서 발생하는 바이오가스 중의 황화수소를 처리하기 위하여 습식스크리빙 장치가 적용되었다. 유입 H₂S의 농도가 5,000mg/L 이상에서 DIWS 장치에 물만을 사용할 경우 25%의 제거율을 나타내어 후속으로 소각처리 공정이 도입되어야만 98% 이상의 제거율을 나타냈다. 유입 H₂S의 농도가 5,000mg/L일 때 CH₄과 CO₂는 각각 8.7%와 28.6% 감소하여 배출되었다. DIWS 장치에 중화약품으로 Na₂CO₃와 NaOH를 사용하였을 때 pH가 11.2~11.5를 유지하면서 H₂S는 97.2% 제거되었다.

핵심용어 : 마이크로버블, 바이오가스, 중화약품, 폐수처리장, 황화수소

Abstract

DIWS system was introduced to remove hydrogen sulfide from the biogas of wastewater treatment plant. In the case of using water into the DIWS system more than 5,000mg/L of hydrogen sulfide, 25% of H₂S removal efficiency was shown and required such further treatment process as incineration which was obtained more than 98%. When the inflow of hydrogen sulfide was 5,000mg/L, CH₄ and CO₂ were effectively discharged and the reduction was 8.7% and 28.6%, respectively. When such neutralization chemicals as Na₂CO₃ and NaOH were introduced into the DIWS system, H₂S was removed more than 97.2% keeping pH in the range of 11.2 to 11.5.

Key words : Biogas, Hydrogen sulfide, Microbubble, Neutralization chemicals, Wastewater treatment plant

[†]To whom correspondence should be addressed.
Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan
E-mail: yjjung@cup.ac.kr

• **Jae-Ouk Jung** Department of Radiological Science, Catholic University of Pusan, Busan 46252, Korea / Doctor's course(kimjungp@naver.com)
• **Yong-Jun Jung** Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan, Busan 46252, Korea / Professor(yjjung@cup.ac.kr)

1. 서 론

혐기성소화 공정으로부터 생산되는 바이오가스의 주성분은 CH₄(53-70%), CO₂(30-47%), H₂S를 비롯하여 NH₃, N₂, CO등의 미량가스를 함유한다. 특히 H₂S는 메탄발효 원료 중에 포함되어 있는 단백질과 아미노산을 구성하는 황과 황산염을 환원하는 황환원세균 등에 의하여 생성되는 유도가스로 강한 부식성에 기인하여 설비가동에 많은 문제를 일으킴과 동시에 연소 후 대기 중으로 배출되면 SO₂로 산화하여 산성비의 원인 뿐만 아니라 연료전지의 연료를 공급할 경우 미량의 황이 개질 촉매 및 전극의 활성을 저해하므로 반드시 제거해서 사용해야만 한다(Kim and Kim, 2016).

배연탈황 공정은 흡수제의 형태에 따라 습식과 건식, 반응생성물로부터 흡수제의 회수여부에 따라 재생법과 비재생법으로 분류할 수 있지만, 전 세계적으로 가장 많이 상용화되어 있는 처리공정은 재생 습식 석회석-석고 공정으로 전체 설치용량의 80%이상을 차지하고 있는 것으로 보고되고 있다(Park et al., 2000).

습식 배연탈황법은 석회석을 분쇄하여 물과 함께 혼합해 알칼리성 슬러지 형태로 배기가스와 접촉시켜 기상의 SO₂를 기액 반응을 통해 흡수하는 방법이다(Lim et al., 2019).

SO₂ 흡수반응은 중화반응으로 물과의 반응에서 HSO₃⁻ 또는 SO₃²⁻가 생성되고 산소와 반응하여 SO₄²⁻로 산화되는데 흡수액내 생성되는 HSO₃⁻ 및 SO₃²⁻의 비율은 pH에 의존한다(Kim et al., 2019).

습식 스크러버 공정을 이용하여 선박에서 배출되는 배기가스내 존재하는 NO_x제거를 평가한 연구에서도 화학적인 방법으로 높은 제거율을 보고하였다(Kim et al., 2015).

DIWS(Dip Injection Wet Scrubber)는 침액식 세정설비로 장치내 수중에서 강제 분사된 공기가 장치내의 아토타미저와 충돌하면서 10 μm이하의 마이크로버블로 발생되어 가스내 불순물과의 반응을 통하여 정화된 공기가 배출되는 원리를 이용한 장치이다(Jung and Jung¹, 2020).

DIWS로 철강산업 공정의 산세조 발생 염화수소를 제거(Kim et al., 2015)하였고, 고농도 암모니아 공장 폐수(Jung and Jung, 2016)를 처리하였으며, 하수처리장 바이오가스의 황화수소 제거(Jung and Jung¹, 2020) 및 제지공정 소성로 배기 오염물질 처리(Jung and Jung², 2020) 연구 결과도 보고되었다.

본 연구에서는 폐수처리장의 혐기성 소화조를 대상으로 DIWS장치에서 발생하는 마이크로버블을 활용하여 흡수세정과 공기 산화로 CH₄가스 속에 포함된 H₂S 및 CO₂가스 처리 특성을 평가하였다. 순수 물만 사용하였을 경우와 별도의 소각로를 가동하였을때의 제거율 및 중화제로 NaOH와 Na₂CO₃를 사용하였을 때 H₂S의 처리 특성을 비교하였다.

2. 연구방법

2.1 연구 시설 현황

본 연구는 진분을 제조하는 공장에서 배출되는 폐수처리장을 대상으로 혐기성 소화공정에서 발생하는 바이오가스를 처리하기 위하여 DIWS장치를 이용하였다.

혐기성 소화조의 용량은 각각 1,055m³ 용량 1set, 1,206m³ 용량 1set, 800m³용량 4set로 수처리공정에서 발생하는 슬러지를 차집하여 처리하도록 구성하였다.

2.2 처리 시설

Fig. 1에 나타난 바와 같이 3개의 혐기성 소화조에서 발생하는 바이오가스가 탈황 설비로 유입되고 있는데, 본 연구에서는 3개의 DIWS 반응조를 운영하면서 바이오가스를 처리하고 있다. 정상시는 공업용수만으로 H₂S가스를 용해하여 배출하도록 하고 있지만, 공업용수의 사용량이 많아 슬러지 발생량 증가로 인한 배출 가스의 농도가 5,000mg/L가 초과할 경우는 Table 1에 나타난 바와 같은 약품을 사용한다.

Table 1은 본 연구에서 사용된 바이오가스 성분에 따른 바이오가스내의 H₂S, CO₂, CH₄ 함량을 표시하였다. 현장 운영에서 배출 가스의 농도가 5,000mg/L를 초과할 경우에는 NaOH, FeCl₃, Na₂CO₃ 와 같은 약품을 사용하고 있어 각 약품의 소요량을 표시하였으며, 정상시 물 만으로 처리할 경우의 사용량도 함께 정리하였다.

본 연구에 사용된 3개의 DIWS 장치 유입 전단과 후단에 Gas trap을 설치하여 배출가스를 포집한 후 가스 분석기(Testo 350XLK, NO/NO₂/SO₂ analyzer)와 GC(Aglient 7890A)로 가스 농도를 분석하였으며, 논문에 제시된 데이터는 공증을 위해 국가공인기관에 의뢰하여 분석한 결과를 토대로 해석하였다.

DIWS 장치내 저류된 물 또는 희석약품 용액은 Fig. 2에 표시한 바와 같이 강제로 공기를 분사하여 생성되는 10 μm이하의

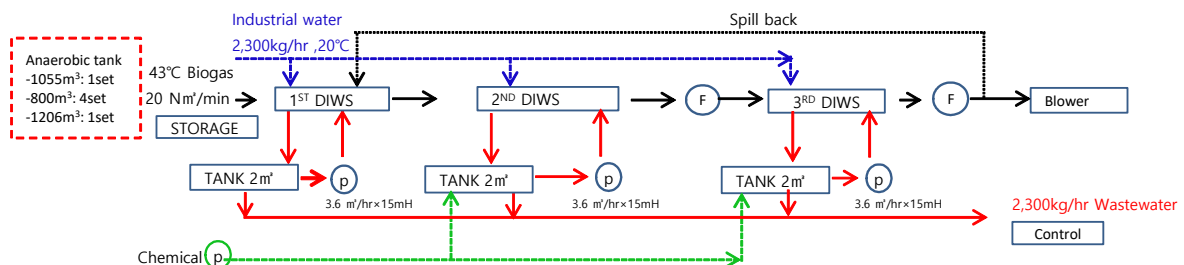


Fig. 1. Schematic of biogas treatment flow with DIWS.

Table 1. Operating condition

Biogas	Gas content		Chemical(kg/hr)			Water (m ³ /hr)
	%	kg/hr	NaOH	FeCl ₃	Na ₂ CO ₃	
H ₂ S	0.5	9.11	10.71	21.72	28.39	2,222
	0.9	16.39	19.29	39.10	51	4,000
CO ₂	38	895.7	1,629	-	-	519,362
CH ₄	60	514.3	-	-	-	-
Etc	1.5	-	-	-	-	-

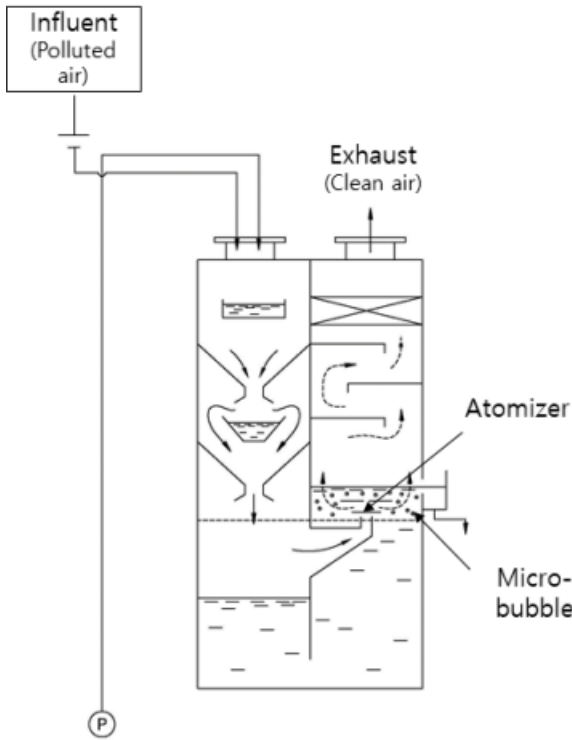


Fig. 2. DIWS treatment system.

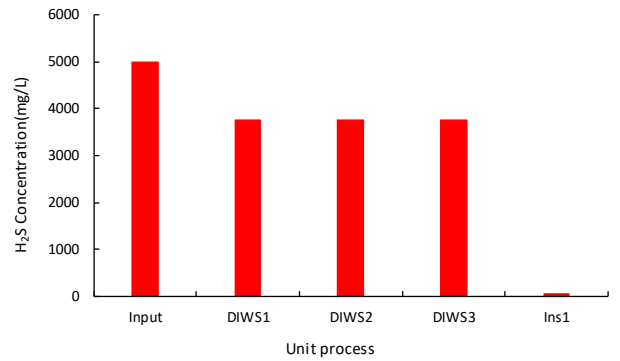
마이크로버블 입자가 유입되는 바이오가스내의 H₂S, CH₄, CO₂ 입자들과 충돌하도록 유도하여 포집하도록 구성하였다. DIWS 장치내에서 정화된 공기는 외부로 배출되고, 발생된 마이크로 버블은 장치내 주변의 순환수를 일정한 방향으로 선회하도록 회전시키는 구조로 되어 있다(Jung et al., 2015, Jung and Jung², 2020).

3. 연구결과

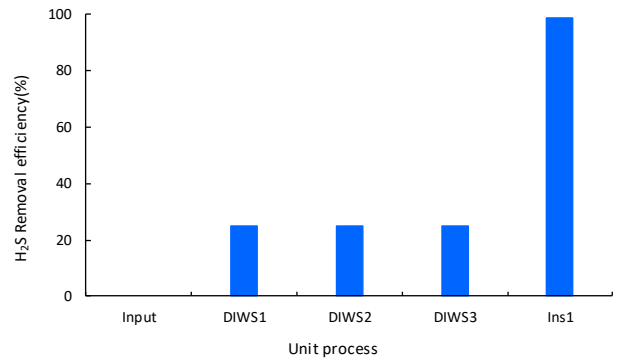
3.1 물 사용에 의한 바이오가스 처리

Fig. 3은 혐기성소화 공정에서 배출되는 바이오가스를 3단으로 구성된 물만 채워진 DIWS 장치로 유입시켜 마이크로버블로 산화시키면서 H₂S의 농도 변화와 제거 효율을 관찰한 결과이다.

유입 H₂S의 농도가 5,000mg/L일 때 DIWS 각 단을 통과하더라도 일정한 농도인 3,750mg/L로 배출되어 제거율이 25%로 일정하였고, 후속 공정으로 소각 처리를 하였을 때 75.3mg/L을 나타내어 98.5%까지 제거되었다.



(a)



(b)

Fig. 3. Monitoring of (a) initial 5,000mg/L of H₂S concentration and (b) removal efficiency with water.

Fig. 4는 유입 H₂S의 농도가 9,000mg/L일 때 DIWS 각 단을 통과하더라도 일정한 농도인 6,750mg/L로 배출되어 제거율이 25%로 일정하였고, 소각 처리를 하였을 때 132mg/L을 나타내어 98.5%가 제거된 결과를 나타낸 것이다.

하수처리장을 대상으로 DIWS를 활용하여 운전 조건의 변화에 따른 황화수소의 제거율을 평가한 연구에서 장치 유입전 평균 1,400mg/L의 H₂S는 334mg/L으로 배출되어 76.1%의 감소율을 나타낸 연구 결과(Jung and Jung, 2020)와 비교하여 제거효율이 감소하였다. 이는 유입 H₂S의 농도와 DIWS에 사용된 물의 양의 차이에 의한 산화력의 차이에 기인한 것으로 분석된다. DIWS 장치는 순수 물만으로도 마이크로버블에 의한 산화력을 기대할 수 있었지만, 고농도의 H₂S를 제거하기 위해서는 별도의 중화약품이 필요한 것으로 나타났다 (Tsang et al., 2015).

Fig. 5는 유입 H₂S의 농도가 5,000mg/L일 때 DIWS 각 단을 통과할 때의 CH₄과 CO₂의 제거율을 정리한 것이다. CH₄

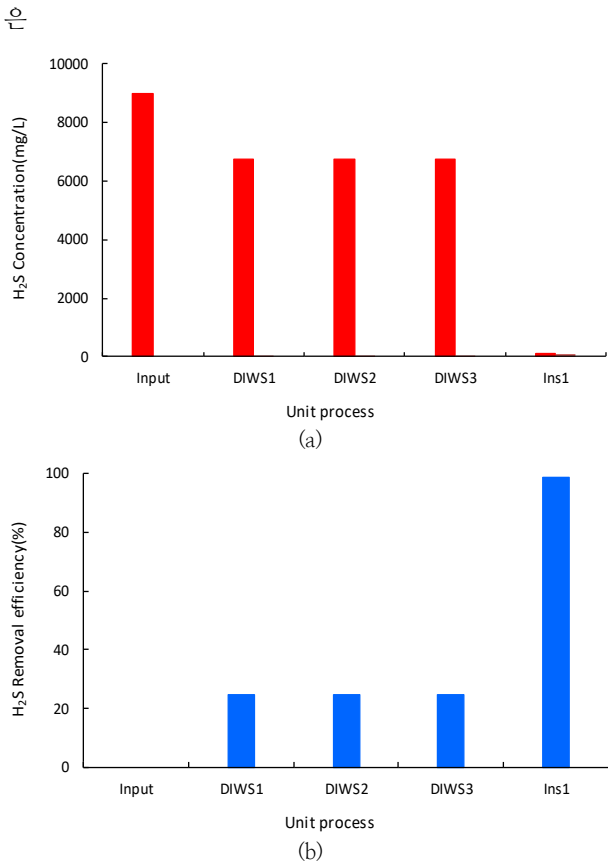


Fig. 4. Monitoring of (a) initial 9,000mg/L of H₂S concentration and (b) removal efficiency with water.

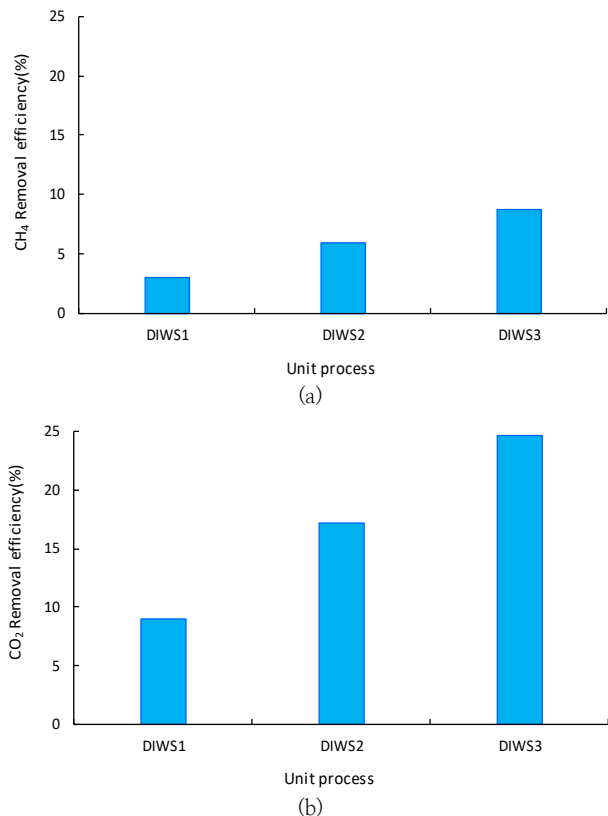


Fig. 5. (a) CH₄ and (b) CO₂ removal efficiency through each step

of DIWS. 60%가 유입되어 54.8%가 배출됨에 따라 8.7%로 감소하여 마이크로버블 산화에 따라 기화되었고, CO₂는 38%가 유입되어 28.6%가 배출되어 기화한 것으로 나타났다. DIWS 장치에서 배출되는 처리수에 마이크로버블 형태로 흡수되어 있던 CH₄ 가스가 DIWS 저장조에서 기화되어 회수되므로 바이오가스의 개질 효율이 향상될 것으로 기대할 수 있다.

3.2 약품 사용에 의한 바이오가스 처리

DIWS 장치를 활용하여 순수 물만으로 산화하였을 때의 낮은 H₂S 제거율을 향상시키기 위한 방안으로 습식 탈황장치에서와 같은 약품 주입(Seo et al., 2016)을 검토하였다.

Fig. 6은 Na₂CO₃를 사용하여 3단의 DIWS장치로 유입되는 Biogas내의 H₂S의 제거율을 정리한 것이다. 4차례의 실험 결과를 평균 한 유입 H₂S의 농도는 5,116mg/L, 평균 유출 농도는 115mg/L로 나타나 97.2%의 제거율을 나타냈다. 약품처리 없이 순수 물만 사용한 후 소각 처리까지 실시하였을 때의 98.5% 제거율과 유사하여 별도의 소각 설비가 필요하지 않은 것으로 나타났다.

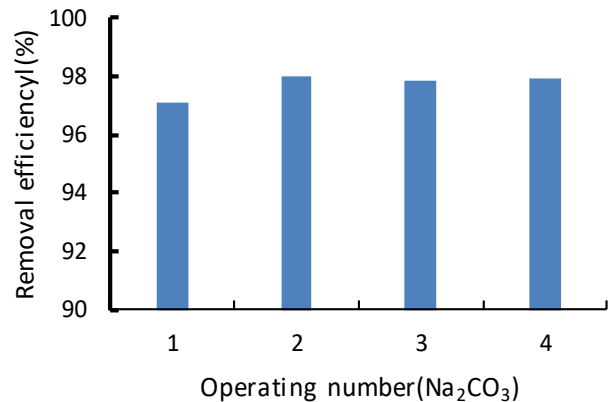


Fig. 6. H₂S removal efficiency with Na₂CO₃ addition

Fig. 7은 NaOH를 사용하여 Biogas내의 H₂S의 제거율을 정리한 것이다. 4차례의 실험 결과를 평균 한 유입 H₂S의 농도는 5,706mg/L, 평균 유출 농도는 108mg/L로 나타나 98.1%의 제거율을 나타냈다. Na₂CO₃보다 약간 높은 H₂S의 제거율을 나타내어 소각처리의 효과까지 가능한 것으로 분석되었다.

석회석-석고 습식 배연탈황 공정이 SO₂ 제거율을 향상시키기 위해 많이 적용(Seo et al., 2016)되고 있지만, 강제 산화 동력 비용과 물때와 막힘 현상 등이 발생할 문제점이 있다. 이에 따라 마이크로버블을 발생시킬 수 있는 DIWS장치와 결합한 알칼리성 용액의 흡수제를 이용할 경우에는 고유황 가스에서도 98% 이상의 높은 제거율을 나타낼 수 있었다.

Fig. 8은 DIWS 반응조에 주입한 Na₂CO₃와 NaOH의 약품에 따른 pH 변화를 나타낸 것이다. Na₂CO₃와 NaOH 모두 DIWS 반응조내에서의 pH는 큰 변화없이 11.2~11.5정도를 유지하는 것으로 나타났다. 모사 탈황설비 운전에서 pH가 높을수록 SO₂ 제거율에 영향을 미치는 연구 결과(An et al., 2007)와 비교했을 때 DIWS 장치는 중화약품을 주입하더라도

pH 변화가 없는 특징을 파악할 수 있었다.

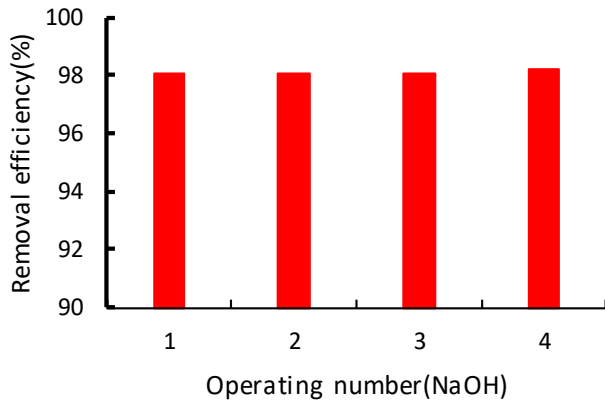


Fig. 7. H₂S removal efficiency with NaOH addition

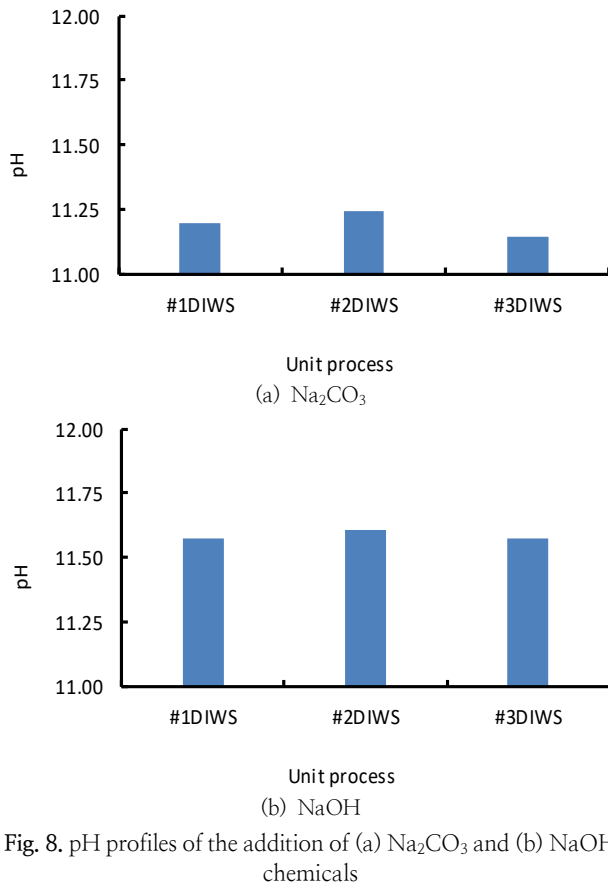


Fig. 8. pH profiles of the addition of (a) Na₂CO₃ and (b) NaOH chemicals

4. 결 론

DIWS장치를 이용하여 폐수처리장의 혐기성 소화조에서 발생하는 바이오가스중에 포함된 H₂S처리 특성을 평가한 결과는 다음과 같다.

1) 유입 H₂S의 농도가 5,000mg/L와 9,000mg/L일 때 물 만으로 처리할 경우 H₂S의 제거율은 각각 25%, 후속으로 소각 처리를 병행할 경우 98.5%까지 제거되었다.

2) 유입 H₂S의 농도가 5,000mg/L일 때 CH₄와 CO₂는 각각 8.7%와 28.6% 감소하여 배출되었다.

3) DIWS장치에 중화약품으로 Na₂CO₃와 NaOH를 사용할 경우 H₂S의 제거율은 97.2%와 98.1%를 나타냈고, pH는 큰 변화없이 11.2~11.5정도를 유지하였다.

References

- An, HS, Park, SS, Kim, KH, Kim, YH (2007). A study on optimization of spray type flue gas desulfurization (FGD) system, J. Korean Ind. Chem., 18(1), pp.29-35.
- Kim, GJ, Kim, LH (2016). Analysis of cause of engine failure during power generation using biogas in sewage treatment plant, J. of Energy Engineering, 25(4), pp.13-29 [Korea literature]. [<https://doi.org/10.5855/ENERGY.2016.25.4.013>]
- Kim, JG, Lee, JY, Park, BH, Choi, JS(2015). The simultaneous removal of NO_x using wet scrubber. J. of Korean Oil Chemists' Soc., 32(2), pp.296-301 [Korea literature]. [<http://dx.doi.org/10.12925/jkocs.2015.32.2.296>]
- Kim, SH, Hong, BU, Lee, JW, Cha, WS, Kim, KJ, Moon, BK(2019). Evaluation of SO₂ absorption efficiency for calcined oyster shell slurry using a simulated spray type-flue gas desulfurization (FGD) system: A comparative study with limestone slurry. Econ. Environ. Geol., 52(2), pp.119-128 [Korea literature]. [<https://dx.doi.org/10.9719/EEG.2019.52.2.119>]
- Kim, YJ, Jung, JO, Jung, YJ (2015). Hydrochloric acid gas removal from iron and steel industry using micro-bubbles of a dip injection wet scrubber system. J. Wet. Res., 17(1), pp.75-79 [Korea literature] [<http://dx.doi.org/10.17663/JWR.2015.17.1.075>]
- Jung, JO, Jung, YJ (2016). Industrial wastewater treatment containing high concentration of ammonia with low energy micro-bubble reactor. J. Wet. Res., 18(3), pp.286-291 [Korea literature] [<http://dx.doi.org/10.17663/JWR.2016.18.3.286>]
- Jung, JO, Jung, YJ(2020)¹. Hydrogen sulfide removal of biogas from sewage treatment plant with micro-bubble generation system. J. of Wetlands Research, 22(4), pp.239-244 [Korea literature]. [<https://doi.org/10.17663/JWR.2020.22.4.239>].
- Jung, JO, Jung, YJ(2020)². Treatment of exhaust pollutants from a lime kiln of paper-mill with micro-bubble system. J. of Env. Sci. Int., 29(11), pp.1025-1032 [Korea literature]. [<https://doi.org/10.5322/JESI.2020.29.11.1025>].
- Jung, YJ, Jung JO, Kim, YJ (2015). Treatment of hydrochloric acid from regeneration and scrubber system of cold rolling mill plant with micro-bubble. J. Wet. Res., 17(2), pp.118-123 [Korea literature] [<http://dx.doi.org/10.17663/JWR.2015.17.2.118>]
- Lim JH, Choi, YY, Kim, GY, Song, HJ, Kim, JH(2019). Modeling of wet flue gas desulfurization process for

- utilization of low-grade limestone. Korean Chem. Eng. Res., 57(5), pp.743-748 [Korea literature]. [<https://doi.org/10.9713/kcer.2019.57.5.743>]
- Park, SS, Hong, JP, An, YM, Park, SY, Eun, HM(2000). Operating results of 200MW-scale wet limestone based FGD system. J. of KSEE., 22(8), pp.1407-1416 [Korea literature]
- Seo, SK, Chu, YS, Shim, KB(2016). A study on the application with limestone sludge at limestone-gypsum wet flue gas desulfurization process. J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 25(5), pp.44-49 [Korea literature]. [<http://dx.doi.org/10.7844/kirr.2016.25.5.44>]
- Tsang, YF, Wang, L, Chua, H(2015). Simultaneous hydrogen sulphide and ammonia removal in a biotrickling filter: Crossed inhibitory effects among selected pollutants and microbial community change. Chemical Engineering J, 281, pp.389-396 [<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.107>]