

# 화학적 · 생물학적 융합기술을 이용한 바이오가스 중 H<sub>2</sub>S와 CO<sub>2</sub> 동시제거 기술

< 명지대학교 환경생명공학과 이 기 세 >

## I. 연구의 목적 및 필요성

바이오가스를 경제적인 에너지원으로 사용하기 위해서는 바이오가스 중의 메탄의 순도를 높여 발열량을 높이는 바이오가스 업그레이드 기술이 필요하다. CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>가 공존하는 바이오가스에서 CH<sub>4</sub>를 가능한 농축시켜 함량비를 높이려면 CH<sub>4</sub>와는 미반응하면서 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>S를 제거해야 한다.

## II. 연구의 내용 및 범위

바이오가스 중 H<sub>2</sub>S와 CO<sub>2</sub>를 동시에 제거할 수 있는 화학적 흡수산화와 생물학적 고정 기술을 융합한 biogas upgrading 시스템 개발을 목적으로 한다. H<sub>2</sub>S는 Fe(III)EDTA 기반의 흡수/산화 기술로 제거하며, CO<sub>2</sub>는 미세조류가 성장할 때 탄소원으로 섭취하여 바이오매스로 고정한다. H<sub>2</sub>S 제거시 환원생성되는 Fe(II)는 미세조류 광합성에 의하여 발생하는 용존 산소를 이용하여 Fe(III)로 산화시켜 H<sub>2</sub>S 제거에 재순환시킨다.

- H<sub>2</sub>S는 SO<sub>x</sub> 형태가 아닌 회수 및 재활용이 가능한 유리황(S<sup>0</sup>)으로 전환
- 제거된 CO<sub>2</sub>는 추가적인 회수 및 분리정제 단계가 필요 없도록 미세조류 바이오매스로 고정
- H<sub>2</sub>S는 바이오가스 중 90% 이상 제거 목표
- CO<sub>2</sub>는 통상적인 바이오가스 함량 대비 30% 이상 감축

### III. 연구결과

- H<sub>2</sub>S를 제거하기 위한 흡수제로 Fe(III)EDTA를 사용함으로써 H<sub>2</sub>S는 S<sup>0</sup>로 산화되어 유리황으로 전환하는 것이 가능하였다. EDTA는 Fe 이온이 석출/침전으로 손실되는 것을 방지하기 위한 킬레이트제 역할을 한다.
- H<sub>2</sub>S→S<sup>0</sup> 산화시 Fe는 Fe(III)→Fe(II)로 환원되는데 이것을 Fe(II)→Fe(III)로 재산화 시키기 위해서는 O<sub>2</sub>의 공급이 필요하다.
- O<sub>2</sub>의 공급은 별도의 aeration을 하거나 미세조류 배양시 광합성으로 발생하는 발생기 산소를 사용할 수 있다.
- 0.25 vvm의 유량으로 공급되는 500 ppm H<sub>2</sub>S 함유 가스의 처리를 위해서는 pH 8, 10~15 mM Fe(III)EDTA, EDTA/Fe = 1.2~1.5 (10 mM Fe 기준), aeration rate 0.25 vvm 등이 최적 조건이며, 이 조건에서 20시간 이상 동안 97% 이상의 H<sub>2</sub>S를 제거할 수 있다. 이 동안 Fe는 거의 전량 Fe(III) 상태로 존재하므로 별도의 흡수제의 추가가 필요하지 않으며 생성된 유리황 S<sup>0</sup>는 반응 후 반응기로부터 회수 정제할 수 있었다.
- 녹조생물인 *Scenedesmus*를 이용한 single-reactor system에서 0.1 vvm으로 공급되는 CO<sub>2</sub> 5%, H<sub>2</sub>S 0.05%(500 ppm)의 혼합가스를 처리할 때(별도의 aeration 없음) pH 7~8, 초기 세포농도 1 g/L, 10 mM Fe(III)EDTA, EDTA/Fe = 1.5 조건에서 6일 동안 H<sub>2</sub>S는 80% 이상, CO<sub>2</sub>는 40% 이상 안정적으로 제거할 수 있었다.
- H<sub>2</sub>S가 제거되는 동안 별도의 aeration에 의한 산소 공급을 해주지 않았는데도 Fe의 거의 전량이 Fe(III) 형태로 유지되었는데, 이는 미세조류가 성장하면서 발생시키는 광합성 산소에 의하여 Fe<sup>2+</sup> → Fe<sup>3+</sup>의 재산화가 일어나기 때문이다.
- 제거된 CO<sub>2</sub>는 미세조류 성장을 위한 탄소원으로 사용되어 세포의 구성물이나 biomass 내 탄수화물(녹말)로 전환 저장된다.
- 상기 결과를 이용하여 혐기소화 바이오가스 10 m<sup>3</sup>/d 규모의 처리에 대하여 scale-up 설계의 결과, 2mx0.5mx10cm 크기의 평판형 반응기에서 70 L를 working volume으로 사용하면 바이오가스 공급 유량을 0.1 vvm (=7 L/min)으로 2단 운전할 때 H<sub>2</sub>S≈0 ppm, CO<sub>2</sub> 10% 내외로 처리되어 배출될 것으로 계산된다.

### IV. 연구결과의 활용계획

- 연구책임자는 해당 핵심기술을 연구 개발하고 연구기간중 또는 연구종료 후 연구결과를 바탕으로 특허를 출원.

- 기업체 부담금을 지원한 기업체 및 상기 기술의 상용화에 관심이 있는 약취 및 대기 오염방지 전문 업체에 출원한 특허에 대한 사용실시권을 제공.
- 특허 사용실시권자에게 세부기술을 이전하고 파일럿 및 시범운전 사업을 수행할 수 있는 실용화 과제의 수행을 공동 추진.
- 1차적으로 경기도 소재 혐기소화 처리시설이나 매립가스 처리시설의 바이오가스 저장 시설을 대상으로 상기 공정을 도입하기 위한 실증화 사업 추진.