

# 흡착제를 이용한 매립지가스 내 CO<sub>2</sub> 분리 특성

허려화\*, 유영돈\*\*, 김문현, 김형택, 최익환

## Characterization of CO<sub>2</sub> Separation in Landfill Gas by Using Adsorbent

Ryehwa Heo\*, Youngdon Yoo\*\*, Munhyun Kim, Hyungtaek Kim and Ikhwan Choi

### Abstract

The purpose of this study is to investigate selective adsorption of CO<sub>2</sub> from LFG (Landfill gas) by using commercialized NaX-type zeolite adsorbent under the ambient temperature and pressure. The experiment of CO<sub>2</sub> adsorption was carried out by using simulated LFG. The CO<sub>2</sub> adsorption capacity and separation efficiency of NaX-type adsorbent were investigated by analyzing gas flow rate and gas composition at inlet and outlet of the adsorption reactor. The adsorbed CO<sub>2</sub> were desorbed under decompression condition which 0.5 Torr or by air purge. Through the result to use simulated LFG, when the method of VSA was used, 73.2~75.3 mg of CO<sub>2</sub> was adsorbed per 1 g commercial adsorbent, when the method of air purge was used, 78.4~83.2 mg of CO<sub>2</sub> was adsorbed per 1 g of commercial adsorbent.

### Key words

CO<sub>2</sub> separation(CO<sub>2</sub> 분리), LFG(매립지가스), Adsorbent(흡착제), VSA(진공순환식 흡착), ASA(공기순환식 흡착)

(접수일 2009. 11. 3, 수정일 2009. 12. 24, 게재확정일 2009. 12. 24)

\* 고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터

■ E-mail : herh@iae.re.kr ■ Tel : (031)219-3993 ■ Fax : (031)216-9125

\* 고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터

■ E-mail : ydneyoo@iae.re.kr ■ Tel : (031)219-2686 ■ Fax : (031)216-9125

## 1. 서론

매립지 발생 가스의 조성을 분석하면 주요성분은 CH<sub>4</sub> 45~60%, CO<sub>2</sub> 40~55% 정도이고 그 외 미량의 유해한 휘발성 유기물질 및 악취성분이 발생된다. 쓰레기 매립 장소에서 발생되는 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub> 등은 지구온난화를 가중시키고 지구 환경문제에 대두되기 때문에 세계 각지에서 메탄을 회수하여 이용토록 기술을 개발하고 있다. 유럽과 선진국을 중심으로 하는

청정개발체계(CDM: Clean Development Mechanism) 사업에 대한 대응이 시급한 실정이며, 특히 매립장과 같은 환경기초시설에서의 온실가스 저감기술이 절실히 요구되는 시점이라 할 수 있다. 매립지 발생 가스에서 CO<sub>2</sub>를 선택적으로 분리하면 발열량이 약 9500kcal/Nm<sup>3</sup> 정도인 CH<sub>4</sub>가 주성분인 가스를 얻을 수 있으며, 가스터빈, 스팀터빈, 내연기관 및 보일러의 연료로 사용함으로써 에너지의 효율적 이용에 큰 효과를 기대할 수 있을 뿐만 아니라 환경문제도 해결할 수 있을

것이다.

일반적으로 배가스 내 이산화탄소 분리 방법에는 주로 흡수법, 흡착법, 심냉법, 막분리 등 방법이 있다<sup>(1)</sup>. 흡수법은 이산화탄소를 포함하는 배가스를 흡수제에 접촉시켜 이산화탄소를 분리하는 기술로서, 이미 상업화 되어 많은 가동 실적을 가지고 있어 기술적으로 확보된 기술이지만, 고비용, 고에너지 소비 공정으로 대규모의 장치가 필요한 단점을 가지고 있는 공정이다<sup>(2~4)</sup>. 심냉법은 고농도의 이산화탄소를 함유한 가스를 가압 냉각하여 이산화탄소를 액화 분리하는 기술로 부분적으로 상업화되고 있지만, 가압 냉각을 위해 많은 에너지가 필요한 단점을 가지고 있다<sup>(5)</sup>. 흡착법을 이용해서 이산화탄소를 분리하는 공정은 아직까지 상업화된 경우는 거의 없는 것으로 알려져 있으며<sup>(6,7)</sup>, 흡착제의 재생 방법에 따라 압력순환식 흡착(PSA, Pressure swing adsorption), 온도순환식 흡착(TSA, Temperature swing adsorption) 및 진공순환식 흡착(VSA, Vacuum swing adsorption), 불활성-정화 방법(Inert-purge) 등으로 분류될 수 있으며 또는 상기의 방법을 조합한 다양한 방법이 제시되고 있다<sup>(8)</sup>.

일반적으로 중/소규모의 분리 공정들 중에서는 PSA공정과 VSA 공정을 가장 널리 사용하고 있다. PSA 공정은 가압 상태에서 흡착하고, 상압상태에서 재생하는 공정이며, 매립가스에서 발생한 가스 내 이산화탄소를 분리하기 위해서는 포집된 매립지가스를 가압하여야 한다. 그러나 실제 매립지가스를 압축하여 고압으로 만드는 방법도 비용이 많이 소요되는 공정으로 알려져 있다. VSA 방법은 상온, 상압 조건에서 이산화탄소를 흡착하고, 진공상태에서 이산화탄소를 탈착하는 방법이다. 제올라이트 흡착제를 이용하여 공기 중의 산소를 분리하는 공정 연구에서는 PSA 공정보다 VSA 공정을 이용하였을 경우, 회수율과 생산성이 높고, 에너지 소비가 적다는 결과를 발표하고 있다<sup>(9)</sup>.

본 연구에서는 실험실 규모로 상온, 상압에서 CO<sub>2</sub>를 흡착하고, 진공감압 조건에서 흡착제를 재생하는 VSA 방법을 적용하여 흡착제를 이용하여 매립지 발생 모사가스 내 CO<sub>2</sub> 분리 실험을 수행하였다. 즉 매립지 발생 가스와 조성이 비슷한 모사가스 내의 CO<sub>2</sub>를 분리하기 위하여, 제올라이트 계 흡착제를 이용하여 상압조건에서 CO<sub>2</sub>를 흡착한 후, 흡착탑을 진공 감압하여 CO<sub>2</sub>를 탈착하는 CO<sub>2</sub> 분리 특성에 대해서 연구하였다. 또한, 불활성 정화 방법으로 공기로 흘러 보내어 흡착제에 흡착된 CO<sub>2</sub>를 탈착하는 특성을 연구하였으며, PSA, VSA

공정과 대비하여 ASA(Air swing adsorption)공정이라고 명명하였다.

## 2. 매립지 발생 모사가스 내 CO<sub>2</sub> 흡착 분리실험

### 2.1 CO<sub>2</sub> 분리용 흡착제

본 연구에서는 미국 U사에서 상업용 판매하고 있는 상용 흡착제를 매립지 발생 가스 내의 CO<sub>2</sub> 분리용 흡착제로 사용하였고, 흡착제의 분석결과를 나타낸 Table 1을 보면, 사용된 흡착제의 주성분은 NaX-Zeolite이고, 비표면적이 418 m<sup>2</sup>/g이고 평균 pore 직경이 0.76인 것을 확인하였다.

### 2.2 CO<sub>2</sub> 분리 시스템

본 연구는 매립지 발생 가스 내의 CO<sub>2</sub> 분리특성 연구를 위하여, VSA 방법을 적용한 매립지 발생 모사가스 내에서의 CO<sub>2</sub> 흡착 및 탈착 실험을 수행하였다.

먼저, 상온 상압조건에서 상용흡착제의 CO<sub>2</sub> 흡착 특성 CO<sub>2</sub> 탈착 특성을 규명하기 위한 실험실 규모 CO<sub>2</sub> 분리 장치를 설계 제작하여, 매립지 발생 모사가스를 대상으로 CO<sub>2</sub> 흡착/탈착 실험을 수행하였다. 이러한 개념으로 설계된 실험실 규모 CO<sub>2</sub> 분리 시스템 구성도는 Fig. 1에 나타내었으며, CO<sub>2</sub> 흡착

Table 1. Analysis of adsorbent

Bulk density (kg/m <sup>3</sup> )	609	
BET surface area(m <sup>2</sup> /g)	418	
Average pore diameter (Å)	0.76	
Maximum pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	0.16	
Composition (wt.%)	Na <sub>2</sub> O	19.15
	MgO	2.05
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.55
	SiO <sub>2</sub>	46.95
	K <sub>2</sub> O	0.24
	CaO	0.77
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.31
	CuO	0.17
	Si/Al	1.59

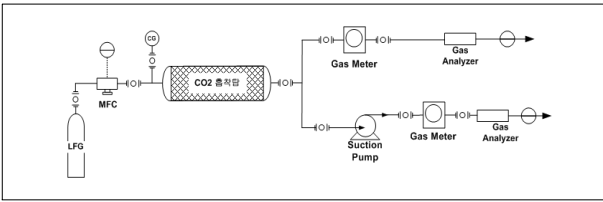


Fig. 1 Schematic diagram of lab-scale CO<sub>2</sub> separation system.

탑 직경 5cm, 길이 50cm로 설계 제작 되었다. 매립지 발생 모사가스는 MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 유량을 0.5Nm<sup>3</sup>/hr로 상용흡착제가 충전 된 CO<sub>2</sub> 흡착탑에 일정하게 공급하였다. CO<sub>2</sub> 흡착탑 후단으로 배출되는 가스 유량은 건식가스 유량계(일본 SINAGAWA사, DC-2A모델)를 이용하여 측정하였고, 가스 조성은 가스 분석기(독일 MRU사, DELTA 1600-S)를 이용하여 분석하였다. 매립지 발생 모사가스 내 CO<sub>2</sub> 흡착 실험을 중지한 후, 흡착탑 후단에 설치된 진공펌프를 가동하여 흡착제에 흡착된 CO<sub>2</sub> 탈착실험을 수행하였다.

### 2.3 CO<sub>2</sub> 분리 실험 방법

매립지 발생 가스 내 CO<sub>2</sub> 농도는 매립 폐기물의 성상, 매립지 특성 등에 따라 다르지만, 일반적으로 주요성분은 CH<sub>4</sub> 40~55%, CO<sub>2</sub> 45~60% 정도이고 그 외 미량의 성분들이 존재하는 것으로 알려져 있다. 실험실 규모 CO<sub>2</sub> 분리 실험에서는 실제 매립지 발생 가스 조성과 유사하게 CO<sub>2</sub> 농도가 40%, CH<sub>4</sub> 농도 60%인 매립지 발생 모사가스를 제조하여 사용하였다. 실험실 규모 CO<sub>2</sub> 분리 장치를 이용한 CO<sub>2</sub> 흡착 분리 실험에서는 모사가스 0.5Nm<sup>3</sup>/hr를 흡착제가 충전 된 흡착탑에 공급하였다. 흡착탑 후단에서 배출되는 가스 내 CO<sub>2</sub> 농도가 8%가 되는 시점을 흡착이 완료되는 조건으로 하였다. 이에 대한 이유는 공급되는 매립지 발생 모사가스 내의 CO<sub>2</sub> 농도가 40%로, 공급된 모사가스 내의 CO<sub>2</sub> 농도의 80%까지 CO<sub>2</sub>를 제거하는 시점을 흡착 완료 조건으로 하였기 때문이다. 매립지 발생 모사가스 공급 중지 후, VSA 방법을 적용한 탈착 실험에서는 흡착탑 후단에 설치된 진공펌프를 작동하여 탈착 실험을 진행하였으며, 탈착시간은 진공펌프를 가동하는 시점부터 진공펌프 작동을 중지하는 시점까지의 시간으로 정하였고, 실험실 규모 CO<sub>2</sub> 분리 실험에서는 탈착조건을 동일하게 하기 위하여 30분으로 하였다. ASA 방법을 적용한 탈착 실험에서는 흡착탑 전단으로 공기를 20분간 주입하여 CO<sub>2</sub>를 탈착하였다.

## 3. 매립지 발생 모사가스 내 CO<sub>2</sub> 흡착 분리 연구 결과 및 고찰

### 3.1 매립지 발생 모사가스 내 CO<sub>2</sub> 흡착실험

본 연구에서는 매립지 발생 가스 내의 CO<sub>2</sub> 흡착 분리 특성을 파악하기 위하여 매립지 발생 모사가스를 이용하여 CO<sub>2</sub> 분리 특성 실험을 수행하였으며, 실험조건은 Table 2에 나타내었다.

상용흡착제를 이용하여 매립지 발생 모사가스 내 CO<sub>2</sub>를 상온, 상압 조건에서 흡착하고, 0.5 Torr 진공도 조건에서 흡착된 CO<sub>2</sub>를 탈착하는 반복 실험 결과는 Table 3과 Fig. 2에 나타내었고, 공기를 퍼지하여 흡착된 CO<sub>2</sub>를 탈착하는 반복 실험 결과는 Table 3과 Fig. 3에 나타내었다.

VSA 탈착 방법을 적용한 CO<sub>2</sub> 흡착/탈착 반복 실험 결과로부터 매립지 발생 모사가스 내 CO<sub>2</sub> 흡착 시간은 7.4~7.6분 정도이고, 흡착을 시작하여 초기 수십초 동안은 상용흡착제가 CO<sub>2</sub> 뿐만 아니라, CH<sub>4</sub> 성분도 흡착하는 것으로 나타났다. VSA 탈착 방법을 적용한 CO<sub>2</sub> 흡착/탈착 실험 결과로부터 상용흡착제 1g당 약 73.2~75.3mg 정도의 CO<sub>2</sub>를 흡착하고, CH<sub>4</sub>는 약 5.6~7.6mg 정도 흡착하는 것으로 나타났으며, 흡착탑 후

Table 2. Condition of experiment

구분	VSA 방법	ASA 방법
모사 매립지가스 내 CO <sub>2</sub> 농도	40	
매립지 발생 모사가스 유량 (Nm <sup>3</sup> /hr)	0.5	
SV (1/hr)	500	
흡착온도 (°C)	25	
흡착 압력 (atm)	1	
평균 탈착 시간 (min)	30	
탈착 조건	진공도 0.5 Torr	공기유량 2 LPM

Table 5. Result of CO<sub>2</sub> separation experiment

탈착 방법	구분	1	2	3
VSA 방법	흡착시간 (min)	7.6	7.5	7.4
	mg-CO <sub>2</sub> /g-흡착제	75.3	73.9	73.2
	mg-CH <sub>4</sub> /g-흡착제	7.6	7.2	5.6
ASA 방법	흡착시간(min)	8.5	8	8.3
	mg-CO <sub>2</sub> /g-흡착제	83.2	78.4	82.8
	mg-CH <sub>4</sub> /g-흡착제	6.6	7.1	6.9

단 배출 가스 내 CH<sub>4</sub> 농도는 96% 이상으로 나타났다.

ASA 탈착 방법을 적용하여 공기를 퍼지하여 흡착된 CO<sub>2</sub>를 탈착하는, CO<sub>2</sub> 흡착/탈착 반복 실험 결과로부터 매립지 모사 가스 내 CO<sub>2</sub> 흡착 시간은 8~8.5 분 정도이고, 흡착을 시작하여 초기 수십초 동안은 상용흡착제가 CO<sub>2</sub> 뿐만 아니라, CH<sub>4</sub> 성분도 흡착하는 것으로 나타났다. 공기를 퍼지하여 흡착된 CO<sub>2</sub>를 탈착하는 방법을 적용한 CO<sub>2</sub> 흡착/탈착 실험 결과로부터 상용 흡착제 1g당 약 78.4~83.2mg 정도의 CO<sub>2</sub>를 흡착하고, CH<sub>4</sub>는 약 6.6~7.1mg 정도 흡착하는 것으로 나타났으

며, 흡착탑 후단 배출 가스 내 CH<sub>4</sub>의 농도는 97% 이상인 것으로 나타났다. 이로부터 ASA 탈착 방법을 적용하였을 경우, VSA 탈착 방법을 이용하였을 때보다 상용 흡착제의 CO<sub>2</sub> 흡착성능이 다소 향상 된다는 것을 확인 할 수 있다.

### 3.2 CO<sub>2</sub> 탈착 실험

탈착과정에서 배출되는 CO<sub>2</sub>의 활용성을 평가하기 위해서는 먼저 탈착되는 CO<sub>2</sub>의 특성 파악이 요구된다. 탈착 되는 가스 내 CO<sub>2</sub> 량을 확인하기 위하여 탈착하는 동안 배출 되는 가스 유량은 건식가스 유량계를(일본 SINAGAWA사, DC-2A모델) 이용하여 측정하였고, 가스 조성은 가스 분석기(독일 MRU사, DELTA 1600-S)를 이용하여 분석하였다. 모든 탈착 실험 시간은 30분으로 고정하여 진행 하였지만, 탈착 배출되는 가스 유량 및 가스 조성을 분석기가 감지할 수 있는 결과만 분석하여 탈착 특성을 분석하였다. 탈착 과정에서 각 가스성분들의 질량 유량을 확인하기 위하여 식 (1)을 이용하여 계산 하였다.

$$\dot{m}_i = Y_i \times \dot{Q} \times M_i \div 22.4 \quad (1)$$

여기서,

$\dot{m}_i$  : i성분 가스 질량 유량(g/min)

$Y_i$  : i성분 가스 몰 분율

$\dot{Q}$  : 배출가스 유량(L/min)

$M_i$  : i성분 가스 몰 분자량(g/mol)

22.4 : 표준상태 기체 몰체적(L/mol)

VSA 방법을 적용한 CO<sub>2</sub> 탈착 실험 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 0.5 Torr 감압조건에서 30분간 진공탈착 실험 결과로부터, 흡착된 가스는 진공 펌프를 가동 시작하여 10분 이내에 거의 대부분 탈착되며, 탈착 시작 후 3분 이내에 배출가스 중에 CH<sub>4</sub>가 일부 포함되어 있지만, 그 후에는 99%이상의 CO<sub>2</sub>가 배출되는 것으로 나타났다.

불활성-정화 탈착 방법을 적용한 CO<sub>2</sub> 탈착 실험 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 공기를 2L/min 조건으로 30분간 진공탈착 실험 결과로부터 VSA 탈착 방법과 마찬가지로 흡착된 가스는 초기 10분 이내에 거의 대부분 탈착되며, 탈착 시작 후 2~3분 이내에 배출가스 중에 CH<sub>4</sub>가 일부 포함되어 있지

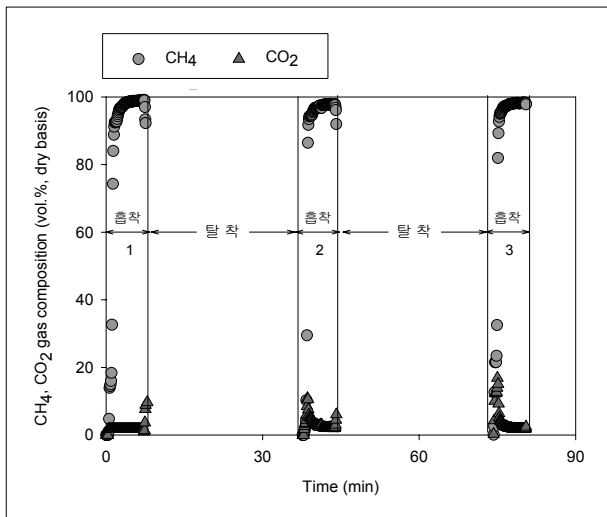


Fig. 2 Gas composition from CO<sub>2</sub> separation experiment by using VSA method.

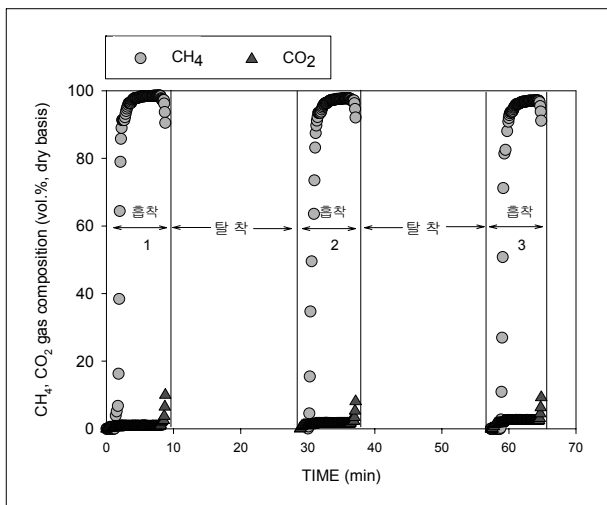


Fig. 3 Gas composition from CO<sub>2</sub> separation experiment by using ASA method.

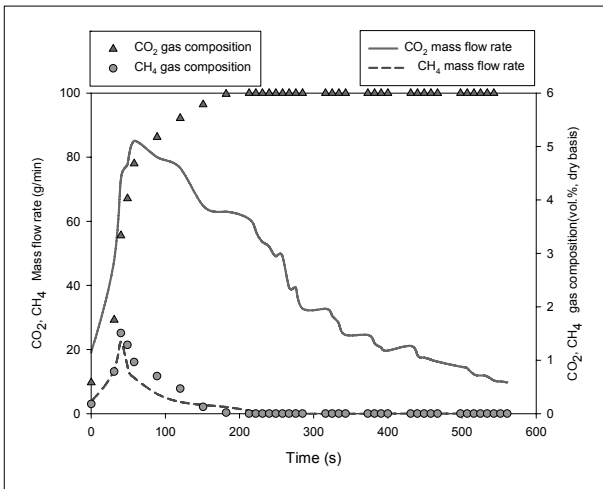


Fig. 4 Gas composition from CO<sub>2</sub> desorption by using VSA method.

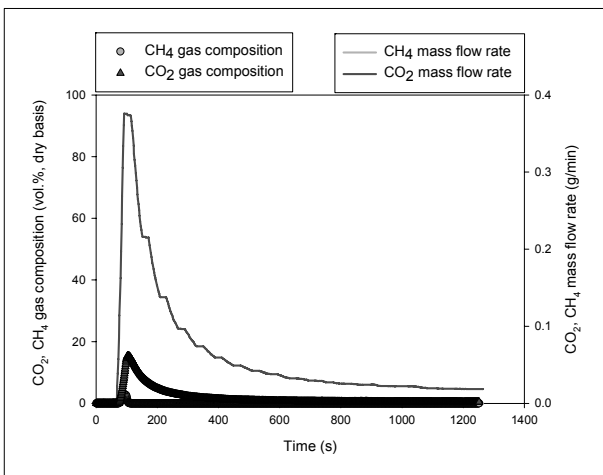


Fig. 5 Gas composition from CO<sub>2</sub> desorption by using ASA method.

만, 그 후에는 99%이상의 CO<sub>2</sub>가 배출되는 것으로 나타났다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 매립지 발생 가스 내의 CO<sub>2</sub>를 흡착법에 의한 분리 특성을 파악하기 위하여, VSA 탈착 공정 및 ASA 탈착 공정을 적용한 실험실 규모 CO<sub>2</sub> 흡착 분리 시스템을 이용하여 매립지 발생 모사가스 내 CO<sub>2</sub> 흡착 분리 연구를 수행하였다.

상용 흡착제는 상온, 상압 조건에서 모사가스 내의 CO<sub>2</sub>를 흡착하고, VSA 탈착 공정을 적용하여 탈착 진공도가 0.5

Torr인 경우 흡착제 단위 g당 약 CO<sub>2</sub>를 73.2~75.3mg 흡착하였고, ASA 탈착 방법을 적용하여 공기로 퍼지하여 탈착 할 경우, 흡착제 단위 g당 약 CO<sub>2</sub>를 78.4~83.2mg 흡착하였다.

VSA 탈착 공정 및 ASA 탈착 공정을 적용하여 흡착된 CO<sub>2</sub>를 탈착 할 경우, 탈착 시작 후 초기에 배출가스 중에 CH<sub>4</sub>가 일부 포함되어 있지만, 그 후에는 99% 이상의 CO<sub>2</sub>가 배출되어 고 순도의 CO<sub>2</sub> 가스를 생산 할 수 있을 것으로 예상된다.

본 연구로부터 매립지 발생가스 내 CO<sub>2</sub>를 분리한 가스 내 CH<sub>4</sub>의 농도는 96% 이상으로 에너지의 효율적 이용에 큰 효과를 기대할 수 있을 뿐만 아니라 환경문제도 해결 할 수 있을 것으로 판단된다.

#### 후 기

본 연구는 환경부 차세대 핵심기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

#### References

- [1] Y. Huang, S. Rezvani, 2008, "Techno-economic study of CO<sub>2</sub> capture and storage in coal fired oxygen fed entrained flow IGCC power plants", Fuel Process Technol, Vol. 89, No. 1, pp. 916-925.
- [2] B. Thitakamol, A. Veawab, A. Aroonwilas, 2007, "Environmental impacts of absorption-based CO<sub>2</sub> capture unit for post-combustion treatment of flue gas from coal-fired power plant", Greenhouse Gas Control, Vol. 1, No. 1, pp. 318-342.
- [3] M. Mofarahi, Y. Khojasteh, H. Khaledi, A. Farahnak, 2008, "Design of CO<sub>2</sub> absorption plant for recovery of CO<sub>2</sub> from flue gases of gas turbine", Energy, Vol. 33, No. 1, pp. 1311-1319.
- [4] T. Yagi, H. Shibuya, T. Sasaki, 1992, "Application of chemical absorption process to CO<sub>2</sub> recovery from flue gas generated in power plants", Energy Conver Manage, Vol. 33, No. 1, pp. 349-355.
- [5] L. Dragos, O. Nada, C. Flueraru, N. Scarlat, 1996, "Romanian research for CO<sub>2</sub> recovery", Energy Conver Manage, Vol. 37, No.1, pp. 923-938.

- [6] J. Zhang, P. A. Webley, P. Xiao, 2007, "Effect of process parameters on power requirements of vacuum swing adsorption technology for CO<sub>2</sub> capture from flue gas", Energy Convert Manage, Vol. 48, No.1, pp. 1715-1732.
- [7] 유영돈 외, 2008, "폐기물 가스화를 통해 얻어진 합성가스 내에서의 CO<sub>2</sub> 분리특성 연구", 2008년도 춘계 한국에너지기후

변화학회, pp. 193-198.

- [8] 김재창 외, 淸文閣, 2008, "이산화탄소 포집 및 저장기술", pp. 98.
- [9] 이상진 외, 2004, "공기 분리를 위한 O<sub>2</sub> PSA공정과 VSA 공정의 설계 및 성능 비교", Clean technology, Vol. 6, No. 2, pp. 101-109.

### 허려화



1999년 중, 연변대학교 응용화학과 이학사  
2002년 중, 연변대학교 유기화학 이학석사  
2008년 아주대학교 에너지학과 공학박사

현재 고등기술연구원 연구원  
(E-mail : herh@iae.re.kr)

### 유영돈



1985년 경희대학교 기계공학과 공학사  
1988년 KAIST 기계공학과 공학석사  
1994년 KAIST 기계공학과 공학박사

현재 고등기술연구원 연구위원보  
(E-mail : ydnyoo@iae.re.kr)

### 김문현



2001년 수원과학대학 전문학사  
2003년 고등기술연구원 입사

현재 고등기술연구원 선임연구원  
(E-mail : kmunhyun@iae.re.kr)

### 김형택



1976년 연세대학교 화학학과 학사  
1983년 미, 펜실베이니아 주립대학  
지구시스템공학과 공학석사  
1985년 미, 펜실베이니아 주립대학  
지구시스템공학과 공학박사

현재 아주대학교 에너지시스템학부 정교수  
(E-mail : htkim@ajou.ac.kr)

### 최익환



1989년 인하대학교 경영대학원 석사  
2005년 한국에너지기후변화학회 현 감사  
2007년 정부지정 한국 에너지진단 전문기관 협회  
회장

현재 삼환이엔테크(주) 대표이사  
(E-mail : sh@shentech.co.kr)