한국환경과학회지 제20권(제8호), 1011~1019, 2011 http://dx.doi.org/10.5322/JES.2011.20.8.1011
Journal of the Environmental Sciences

다공성 분리막을 이용한 최적의 Bio-gas 분리인자 도출

이승원 · 정창훈[1] · 김정권*
동의대학교 환경공학과, [1](주) COA F&T
(2011년 5월 9일 접수; 2011년 6월 13일 수정; 2011년 7월 21일 채택)

A Study on the Optimal Conditions of the Biogas Sorting by Using the Polysulfone Membrane

Seung-Won Lee, Chang-Hoon Jeong[1], Jung-Kwon Kim*
Department of Environmental Engineering, Dong-Eui University, Busan 614-714, Korea
[1]COA F&T co.,Ltd, Busan 614-714, Korea
(Manuscript received 9 May, 2011; revised 13 June, 2011; accepted 21 July, 2011)

Abstract

The objective of this research is to evaluate optimal conditions of permeability and selectivity on the polysulfone membrane for efficiency of separation of CH_4 by checking four factors which are temperature, pressure, gas compositions and gas flow rates. When higher pressure was applied at the input, lower efficiency of recovery of CH_4 and higher efficiency of separation of CH_4 were shown. It has the tendency to show lower efficiency of recovery of CH_4 and higher efficiency of separation of CH_4 at the output as higher temperature at input. The lower flow rates make higher efficiency of recovery of CH_4 and lower efficiency of separation of CH_4. Finally, over 90% efficiency for CH_4 separation and recovery conditions are temperature (-5℃), pressure (8 bar), gas composition rate (6:4) (CH_4:CO_2) and gas flow rate (5 ℓ/min). These conditions make higher separation and recovery efficiency such as 90.1% and 92.1%, respectively.

Key Words : Biogas, CH_4 concentration, Recovery efficiency, Green house effect

1. 서 론

1900년대 산업혁명 이전엔 약 280 ppm의 이산화탄소농도가 최근 약 350~390 ppm이상으로 증가하고 있다. 이러한 이산화탄소 농도는 시간의 경과에 따라 증가할 것으로 추정되어 지구온난화현상은 가속화 될 것으로 전망하고 있다(Barbieri 등, 2008; Caravella 등, 2008; Rifkin 등, 2002; Shu 등, 1991; Spillman 등, 1989; Uemiya 등, 1991; Ward 등, 1991). 이러한 온실 가스 중 이산화탄소의 기여도는 약 50% 이상을 차지하고 있으며, 다음으로 메탄이 약 15% 전후를 보이고 있다.

국제사회는 교토의정서를 통하여 각국의 온실가스 감축 이행을 논의 및 실행하고 있다.

이러한 이산화탄소 및 메탄 배출량 감축 방법으로는 산업활동에서의 발생원에 대한 대책, 에너지효율 향상, 온실가스의 흡수원 및 저장원 보호, 신 · 재생에너지 개발 연구 등이 포함된다.

이중 환경에서는 유기성 폐기물을 이용한 바이오가스를 연료화 시키는 방법을 많이 이용하고 있으며(박 등, 2010; 배 등, 2009; 송 등, 2010; 이 등, 2010), 현재 전 세계적으로 CDM(Clean Development Mechanism)

*Corresponding author : Jung-Kwon Kim, Department of Environmental Engineering, Dong-Eui University, Busan 614-714, Korea
Phone: +82-51-890-2077
E-mail: jungkkim@deu.ac.kr

산업이 진행되고 있다. 일반적으로는 혐기성 프로세스에서 발생되는 메탄 및 이산화탄소는 농도에 따라 그 이용가치는 달라진다. 특히 메탄의 경우 연료로서 가치가 없거나 발생량이 적을 경우 대기 중으로 그대로 방출되는 경우가 허다하다. 효율적인 에너지 이용을 위해서는 보다 순도 높은 농도로 회수할 필요가 있다. 1990년대 초반부터 CO_2를 회수하기 위하여 막 분리 연구가 상당히 진행되어 세계적으로 연구가 진행중이다. 그러나 이러한 연구는 환경기초시설인 혐기성 소화조, 매립지 등지에 적용된 예는 거의 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 환경기초시설인 혐기성 소화공정에서 발생하는 CH_4를 고분자막 중 polysulfone 분리 막을 이용해 CO_2와 분리하는 연구를 진행하였다. 이상적이고도 활용성이 뛰어난 기체로 만들기 위한 조건으로 본 연구에서는 유출부 CH_4분리효율을 90%이상이면서 회수효율이 최대인자를 이상적으로 설정, 도출하여 현장 적용 시 적절한 설계 인자를 제공함이 그 목적이다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험장치

본 연구에서 사용된 CO_2와 CH_4혼합 분리장치는 Fig. 1 에 나타내었다. 실험에서는 현재 제품화된 가로 25 ㎝, 세로 5 ㎝ polysulfone 분리막(PFCE 123, ∅ 40×250 ㎜)을 이용하였으며, 가스는 각각 CH_4 99.999%, CO_2 99.999% 고순도 가스를 사용하였다. 또한 본 연구에서 높은 압력(△t 8bar)조건에 각각 25bar 이상인 레귤레이터를 사용하였으며, 실험온도 범위는 -5℃~55℃로서 직경이 ¼ inch STS관을 사용하였다. 그리고 온도변화에 따른 가스 분리 효율을 알아보기 위해 분리막 외부에 온도 조절박스인 드라이 오븐을 설치하였으며, 분리막으로 유입되는 가스의 반응시간을 위해 3 m의 STS관을 드라이 오븐 내부에 설치하였다.

실험기간동안 CO_2와 CH_4의 가스조성비를 적절히 유지하기위해 가스 레귤레이터 후단에 가스량 조절기인 MFC(Mass Flow Controller)를 각각 설치하였으며, 그리고 각각의 가스를 혼합하기 위해 가스혼합기를 설치하였다.

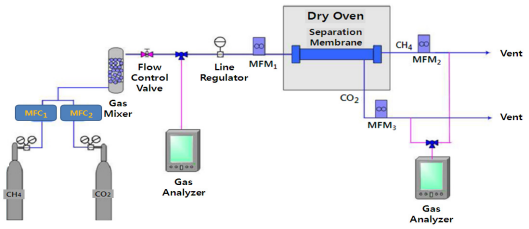

Fig. 1. Schematic diagram of experimental equipment.

2.2. 실험방법

본 실험에서 사용한 장치를 Fig. 1에 나타낸것과 같이 순도 99.999%인 CH_4 및 CO_2가스가 레귤레이터를 통해 방출되면 MFC(Mass Flow Controller)에서 각 단위조건의 유량을 조절하며 일정한 비율의 유량은 가스 믹서를 통해 다시 혼합하였다. 이후 발생되는 가스를 T밸브를 이용하여 가스 분석기인 GA2000 (Geotechnical Instruments, GA5.3-Flow Pod for Gas Analyser)을 이용하여 단위 인자 성분비를 측정한다. 최종 체크된 유량은 MFM_1(Mass Flow Meter)을 통해 중복 확인 후 온도 조절용 박스인 건조기 안의 polysulfone 분리막 시스템의 전체적 길이는 가로 2 m, 세로 0.5 m 규모인 Lab. Scale로 상온 및 상압에서 CO_2와 CH_4를 분리하였다. 이후 각각의 유량을 MFM_2, MFM_3에서 확인 후 GA2000을 통해 분석하였다.

이러한 과정의 실험에서 먼저 장치 설치 후 N_2가스로 누출되는 부분을 점검하고, 시험가동을 하였다. 그리고 압력, 유량, 가스 혼합기, MFC, MFM 등을 점검을 하였으며, 그 이후 각 인자별로 예비실험을 3일간 실시하였다.

실제 실험에서는 각 단위 실험별 5분 이상 하였으며, 충분한 시간이 지난 후 실험을 시작하였다. 또한 실험값의 오차를 줄이기 위해 각 단위 실험 당 5번의 반복실험을 하였다. 샘플링은 테프론백(3 ℓ)을 이용하여 각각 사용하였으며, 1회 사용 후 N_2가스로 세척 후 다시 사용하였다. 그리고 실험에 앞서 N_2 가스로서 누출검사를 실시하였으며, 각 장치 인자별 3일간 예비실험을 통하여 점검을 하였다.

본 실험의 운전인자는 Table 1과 같다.

Table 1. Experimental conditions

Items	Contents
Gas mixing rate	CH_4:CO_2(4:6,5:5,6:4)
Temperature	-5℃~55℃
Pressure	4bar, 6bar, 8bar
Flow rate	3, 5, 10 ℓ/min

3. 결과 및 고찰

3.1. CH_4과 CO_2의 비가 4:6 일 때 조건

3.1.1. 유량 3 ℓ/min

Fig. 2와 3은 유량 3 ℓ/min, CH_4:CO_2 혼합비가 4:6일 때의 온도별 압력변화에 따른 CH_4 분리효율의 결과를 나타내었다. Fig.2에서 압력 4bar일 때 CH_4분리효율은 79.5~88.7%, 6bar는 89.0~94.2%, 8bar는 92.7~95.4%로 본 연구에서는 압력이 4bar에서 8bar로 2배 증가됨에 따라 CH_4분리효율은 6.3%정도 높아짐을 알 수 있었으며, 전체적으로 압력이 커질수록 CH_4분리효율 역시 높아지는 경향을 나타내었다. 또한 회수율은 Fig.3에서 알 수 있듯이 4bar에서 29.6~92.8%, 6bar는 47.1~74.2%, 8bar는 39.8~61.8%로 압력이 낮을수록 회수율이 좋은 것을 알 수 있었다. 여기서 온도에 대한 회수율의 변화는 온도가 높을수록 회수율이 떨어지는 경향을 나타내었다. 이는 온도가 올라갈수록 기체 활성도가 높아져 투과도가 떨어지는 현상을 나타내는 것으로 판단된다.

따라서, 본 연구에서 설정한 조건인 MFM_2에서의 CH_4분리효율이 약 90% 이상이면서 회수율이 90%에 가장 높게 근접하는 조건을 검토하였다. 그 결과 Table 2에 나타낸 것처럼 6bar의 경우 5℃에서 CH_4분리효율 92.0%와 69.0%의 회수율을 나타내어, 회수율이 90%에는 못 미치지만 본 조건에서 가장 이상적인 것으로 나타났다.

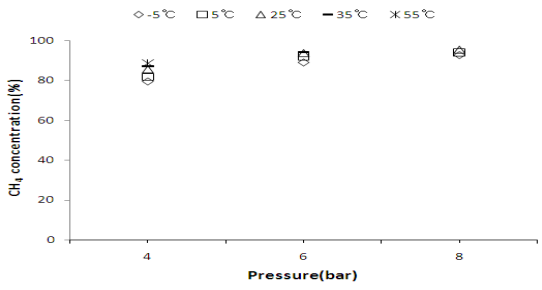

Fig. 2. Tendency of separation efficiency at gas concentration ratio of CH_4:CO_2 4:6 and gas flow rate of 3 ℓ/min.

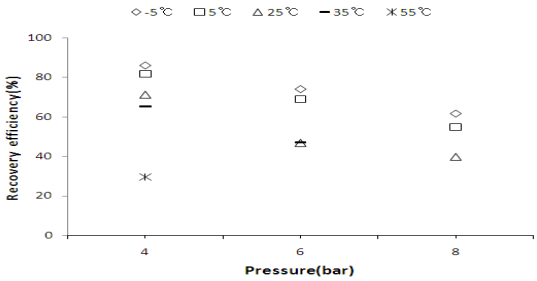

Fig. 3. The results of recovery efficiency at MFM_2.

3.1.2. 유량 5 ℓ/min

유량 5 ℓ/min, CH_4 및 CO_2의 혼합비가 4:6일 때의 온도별 압력변화에 따른 CH_4분리효율 및 CH_4 회수율을 Fig. 4 및 5에 나타내었다. MFM_2에서의 CH_4분리효율은 4bar에서 온도에 대한 압력변화는 65.1~78.6%, 6bar는 77.9~92.2%, 8bar는 81.9~95.3%로 압력이 커질수록 선택도가 높아져 CH_4분리효율 역시 높아지는 경향을 나타내었다. 또한 회수율은 4bar에서 74.7~97.7%, 6bar는 55.3~97.4%, 8bar는 33.4~94.2%로 역시 3 ℓ/min 조건과 유사하게 압력이 낮을수록 투과도가 높아져 회수율이 좋은 것을 알 수 있었다.

본 연구에서 MFM_2에서 설정 요구하는 조건에 근접하는 부분은 8bar 25℃일때 91.8%의 CH_4분리효율과 68.9% 회수율이 가장 이상적인 조건으로 판단된다.

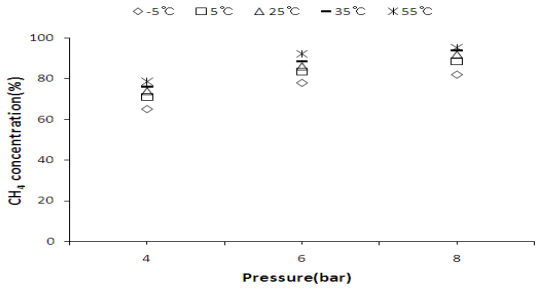

Fig. 4. Tendency of separation efficiency at gas concentration ratio of CH_4:CO_2 4:6 and gas flow rate of 5 ℓ/min.

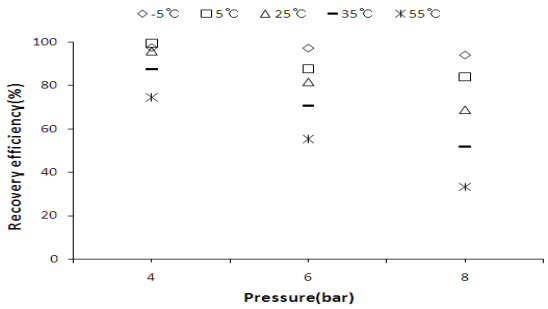

Fig. 5. The results of recovery efficiency at MFM_2.

3.1.3. 유량 10 ℓ/min

유량 10 ℓ/min, CH_4 및 CO_2의 혼합비가 4:6일 때의 온도별 압력변화에 따른 CH_4분리효율 및 회수율을 Fig. 6 및 7 에 나타내었다. 압력변화에 따른 CH_4성분 경향은 3 ℓ/min 및 5 ℓ/min과 같이 10 ℓ/min에서도 높게 나타났다. 유량비 역시 앞 조건과 동일한 경향을 나타내었으나, 압력 8bar, 35℃에서 각각 79.1%및 89.0% 정도의 높은 분리효율 및 회수율을 나타내었다. 따라서, 환경기초시설의 초기 CH_4 및 CO_2의 혼합비가

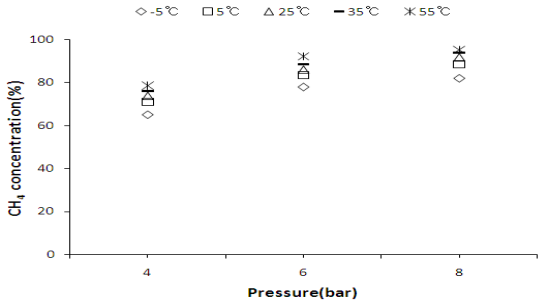

Fig. 6. Tendency of separation efficiency at gas concentration ratio of CH_4:CO_2 4:6 and gas flow rate of 10 ℓ/min.

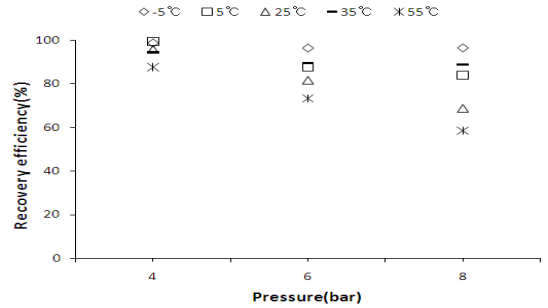

Fig. 7. The results of recovery efficiency at MFM_2.

4:6정도인 점을 고려한다면 유량10 ℓ/min, 압력 8bar, 온도 35℃정도가 이상적인 조건으로 생각되어 진다. 전체 조건의 압력비에서 CH_4분리효율은 54.1～83.6%로 그리고, 회수율 범위는 58.5～98.7%로 전체 실험조건 중 가장 높게 조사되었다.

3.1.4. 온도변화에 따른 CH4분리효율 및 회수효율

온도변화에 따른 CH_4분리효율 및 회수효율은 Table 2, 3에서 보는바와 같이 5bar에서 -5℃～55℃로 온도가 변화함에 따라 최대

Table 2. The results of CH4 separation efficiency according to the temperature and pressure at gas flow ratio CH4:CO2 4:6

(unit : %)

Flow rate (ℓ/min)		Temperature(℃) -5	5	25	35	55
3	4bar	79.5	81.8	85.6	87.1	88.7
	6bar	89.0	92.0	93.7	94.2	-
	8bar	92.7	94.1	95.4	-	-
5	4bar	65.1	71.0	73.7	76.2	78.6
	6bar	77.9	83.5	86.0	88.5	92.2
	8bar	81.9	88.5	91.8	94.0	95.3
10	4bar	54.1	56.8	58.4	60.1	62.7
	6bar	64.3	66.3	71.1	73.1	75.3
	8bar	71.5	73.9	78.5	79.1	83.6

Table 3. The results of CH_4 recovery efficiency under different experimental conditions at gas flow ratio CH_4:CO_2 4:6

(unit : %)

Flow rate (ℓ/min)		Temperature(℃) -5	5	25	35	55
3	4bar	92.8	88.6	71.3	65.3	29.6
	6bar	74.2	69.0	46.9	47.1	-
	8bar	61.8	54.9	39.8	-	-
5	4bar	97.7	96.4	95.8	87.6	74.7
	6bar	97.4	87.7	81.7	70.8	55.3
	8bar	94.2	84.1	68.9	51.7	33.4
10	4bar	98.7	98.0	96.4	94.7	87.8
	6bar	96.5	96.1	92.4	89.5	73.4
	8bar	96.5	96.1	90.3	89.0	58.5

14.3%의 CH_4분리효율이 증가하는 등 온도증가에 따라 CH_4분리효율이 높아짐을 알 수 있었으며, 또한 압력이 낮아지면 온도에 대한 농도 변화 폭이 커짐을

알 수 있었다.

반면, CH_4회수율의 경우 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 특히 고온인 55℃인 경우 감소폭이 상당히 큰 것으로 나타났다.

3.2 CH_4과 CO_2의 비가 5:5 조건

3.2.1. 유량 3 ℓ/min

유량 3 ℓ/min, CH_4 및 CO_2의 혼합비가 5:5일 때의 온도별 압력변화에 따른 CH_4분리효율 및 CH_4 회수율을 Fig. 8 및 9에 나타내었다. MFM_2에서의 CH_4분리효율은 4bar에서 82.3~93.2%, 6bar는 89.7~94.9%, 8bar는 93.6~97.6%로 CH_4:CO_2 혼합비인 4:6의 4bar, 6bar 및 8bar에 비해 분리효율이 0.5~4.5%정도 높은 것으로 나타났다.

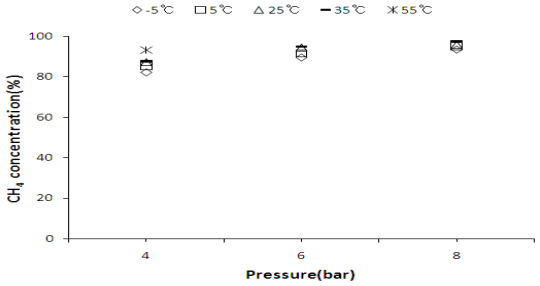

Fig. 8. Tendency of separation efficiency at gas concentration ratio of CH_4:CO_2 5:5 and gas flow rate of 3 ℓ/min.

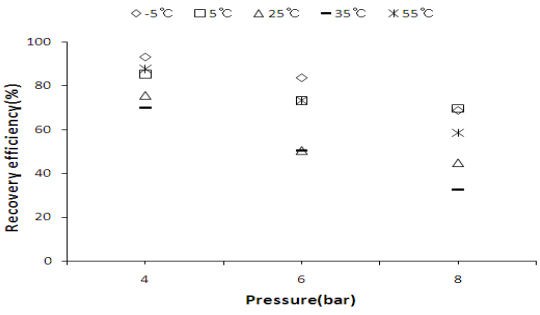

Fig. 9. The results of recovery efficiency at MFM_2.

또한 경제성 평가에 해당하는 회수율은 4bar에서 31.1~93.3%, 6bar는 50.6~83.7%, 8bar는 32.5~68.6%로 역시 CH_4:CO_2 혼합비 4:6의 4bar, 6bar 및 8bar에 비해 0.5~9.5% 높은 분리효율을 나타내었다. 전체적으로는 동일한 경향으로 압력이 낮을수록 투과율이 높아져 회수효율이 향상되었다.

이 중 본 연구에서 설정, 요구하는 조건에 근접하는 부분은 MFM_2에서 CH_4분리농도 및 회수율이 6bar의 -5℃에서 89.7% 및 83.7%인 것으로 나타났다.

3.2.2. 유량 5 ℓ/min

유량 5 ℓ/min, CH_4 및 CO_2의 혼합비가 5:5일 때의 온도별 압력변화에 따른 CH_4분리효율 및 CH_4회수율을 Fig. 10 및 11에 나타내었다. MFM_2에서의 CH_4분리효율은 4bar에서 온도에 대한 분리효율변화는 72.1~84.6%, 6bar에서 82.9~92.9%, 8bar의 86.4~95.3%로 압력이 커질수록 CH_4분리효율 역시 높아지는 경향을 나타내었다. 또한 회수율은 4bar에서 74.4~98.1%, 6bar는 40.9~96.2%, 8bar는 34.3~93.3%로 6bar 및 8bar에서 회수율이 80% 후반에서 96.2%까지 발생하여 충분한 가능성을 보였다.

따라서, MFM_2에서의 설정조건에 근접하는 것으로는 CH_4 회수율은 25℃, 8bar에서 77.2%로 가장 높은 것으로 나타났다.

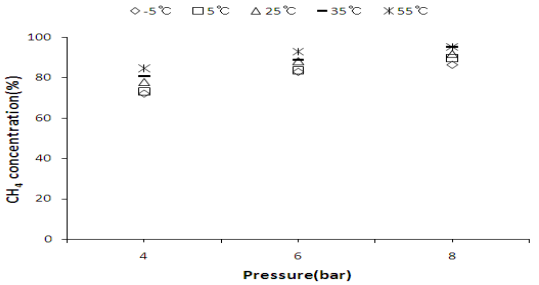

Fig. 10. Tendency of separation efficiency at gas concentration ratio of CH_4:CO_2 5:5 and gas flow rate of 5 ℓ/min.

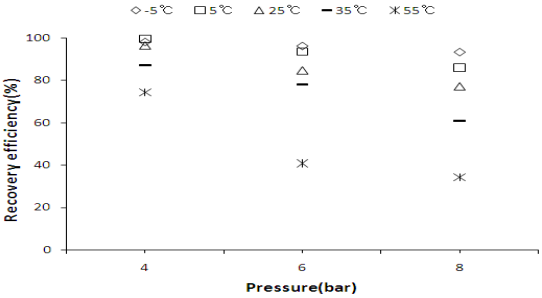

Fig. 11. The results of recovery efficiency at MFM_2.

3.2.3. 유량 10 ℓ/min

유량 10 ℓ/min, CH_4 및 CO_2 혼합비 가 5:5일 때의 온도별 압력변화에 따른 CH_4분리효율 및 회수율을 Fig. 12 및 13에 나타내었다. 10 ℓ/min에서는 압력 및 온도 모든 조건에서 CH_4 분리효율이 63.2%~87.2%로 낮게 분석되었으나, 회수율은 76.6~98.6%로 비교적 높게 나타났다. 특히 8bar 35℃에서 CH_4분리효율 84.1%, 회수율 85.8%로 향후 분리막 2단 처리 시스템을 적용한다고 가정한다면 높은 분리효율 및 CH_4회수도 가능할 것으로 예상된다.

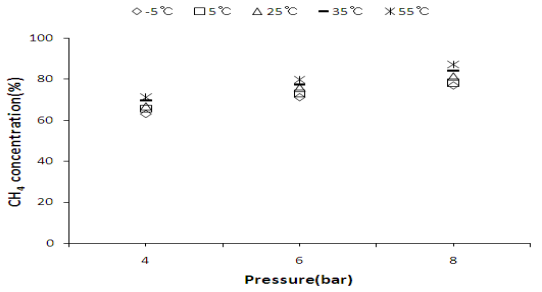

Fig. 12. Tendency of separation efficiency at gas concentration ratio of CH_4:CO_2 5:5 and gas flow rate of 10 ℓ/min.

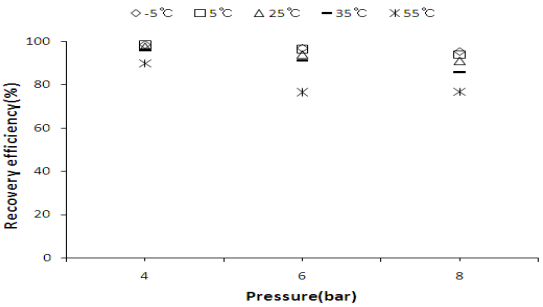

Fig. 13. The results of recovery efficiency at MFM_2.

3.2.4. 온도변화에 따른 CH_4분리효율 및 회수효율

온도변화에 따른 CH_4분리효율 및 회수효율은 Table 4 및 5에서 보는바와 같이 유량 5 ℓ/min, 4bar에서 -5℃~55℃로 변화함에 따라 최대 12.5%의 CH_4분리효율이 증가하는 등 온도증가에 따라 CH_4분리효율이 높아짐을 알 수 있었으며, 또한 압력이 낮아지면 온도에 대한 농도 변화 폭이 커짐을 알 수 있었다. 그러나 CH_4회수율의 경우 온도가 증가함에 따라 역시 고온에서 급격하게 감소하는 경향을 보였다.

Table 4. The results of CH_4 separation efficiency according to the temperature and pressure at gas flow ratio CH_4:CO_2 5:5

(unit : %)

Flow rate (ℓ/min)		Temperature(℃)				
		-5	5	25	35	55
3	4bar	82.3	85.3	87.2	87.7	93.2
	6bar	89.7	91.6	94.5	94.9	-
	8bar	93.6	95.0	95.9	97.6	-
5	4bar	72.1	73.3	77.9	80.7	84.6
	6bar	82.9	83.6	88.3	88.8	92.9
	8bar	86.4	89.7	91.9	95.3	95.3
10	4bar	63.2	65.6	66.8	69.6	71.3
	6bar	71.3	73.0	75.8	77.3	79.8
	8bar	76.9	78.3	81.3	84.1	87.2

Table 5. The results of CH_4 recovery efficiency under different experimental conditions at gas flow ratio CH_4:CO_2 5:5

(unit : %)

Flow rate (ℓ/min)		Temperature(℃)				
		-5	5	25	35	55
3	4bar	93.3	85.3	75.6	70.2	31.1
	6bar	83.7	73.3	50.4	50.6	-
	8bar	68.6	69.7	44.8	32.5	-
5	4bar	98.1	96.7	96.6	87.2	74.4
	6bar	96.2	93.6	84.8	78.1	40.9
	8bar	93.3	86.1	77.2	61.0	34.3
10	4bar	98.6	98.4	97.5	96.0	89.8
	6bar	97.0	96.4	94.0	91.2	76.6
	8bar	95.4	94.0	91.1	85.8	76.7

3.3. CH_4과 CO_2의 비가 6:4 조건

3.3.1. 유량 3 ℓ/min

현재 환경기초시설(소화조, 매립장 등)에서 발생하는 평균 바이오가스 비와 유사한 CH_4 및 CO_2 혼합비 6:4일 때의 온도별 압력변화에 따른 CH_4분리효율 및 CH_4 회수율을 Fig. 14 및 15에 나타내었다. 분리막 투과 후 CH_4성분농도는 4bar에서 85.1~95.2%, 6bar 89.7~95.4%, 8bar 94.0~97.5%로 CH_4이 고농도 일 때 분리효율이 크게 향상됨을 알 수 있었다. 회수율 또한 4bar에서 37.0~89.8%, 6bar는 53.0~84.7%, 8bar는 48.8~73.1%로 역시 앞선 조건인 CH_4:CO_2 혼합비 5:5 및 4:6의 3 ℓ/min에 비해 분리효율이 향상되어 환

경기초시설에서의 적용가능성을 예상할 수 있었다.

따라서, 본 연구의 설정조건에 근접한 MFM_2에서의 CH_4 분리효율 및 회수율은 -5℃ 6bar에서의 89.7% 및 84.7%로 나타났다.

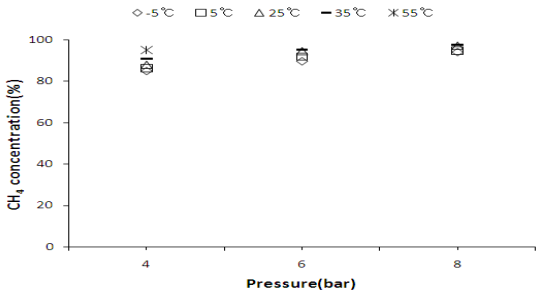

Fig. 14. Tendency of separation efficiency at gas concentration ratio of CH_4:CO_2 6:4 and gas flow rate of 3 ℓ/min.

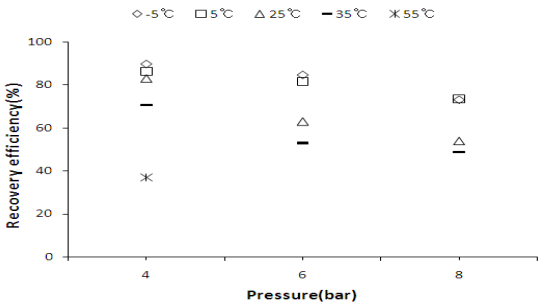

Fig. 15. The results of recovery efficiency at MFM_2.

3.3.2. 유량 5 ℓ/min

유량 5 ℓ/min, CH_4 및 CO_2 혼합비 가 6:4일 때의 온도별 압력변화에 따른 CH_4분리효율 및 회수율을 Fig. 16 및 17에 나타내었다. MFM_2에서의 4bar에서 전체 온도에 대한 CH_4분리효율은 78.7~87.0%, 6bar는 85.0~95.3%, 8bar는 90.1~97.2%로 CH_4 및 CO_2 혼합비 4:6 및 5:5의 같은 조건에 비해 3.1~13.6% 및 2.1~6.1% 정도 분리효율이 높은 것을 알 수 있었다. 회수율은 4bar에서 75.4~99.7%, 6bar는 54.0~96.3%, 8bar는 35.6~90.1%로 CH_4 및 CO_2 혼합비 4:6의 4bar에 비해 0.7~2.0% 높은 회수율을 나타냈으나, 6bar 및 8bar에서 1.1~1.3% 및 2.1~7.8%로 예측과 다른 결과인 낮은 회수율을 나타내었다. 그리고 CH_4 및 CO_2 혼합비 5:5와 비교하면 4bar및 6bar에서 1.0~1.6% 및 0.1~13.1% 높은 회수율을 나타냈으나, 8bar에서는 1.2~8.7% 낮은 결과를 나타내었다.

위의 결과를 바탕으로 최적의 CH_4분리효율 및 회수율은 -5℃ 8bar에서의 각각 90.1% 및 90.1%로서 본 연구에서 설정한 조건에 상당히 부합하는 최적의 조건으로 판단되어지며 향후 환경기초시설에 막분리 처리시스템을 적용 할 경우 적용 가능한 인자로서 생각되어진다. 또한, 환경기초시설에 설치할 경우 겨울철의 경우에도 CH_4분리 및 회수를 위해서 보온을 위한 운영비는 저감될 것으로 판단되나 -10℃이하의 추가 실험을 통해 보다 확실한 결과의 검토가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

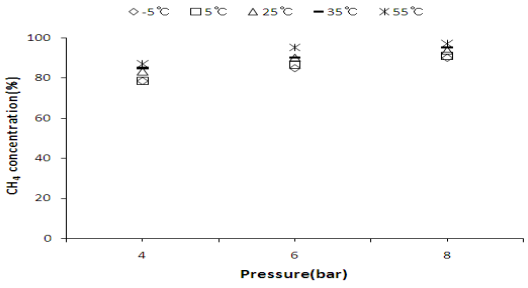

Fig. 16. Tendency of separation efficiency at gas concentration ratio of CH_4:CO_2 6:4 and gas flow rate of 5 ℓ/min.

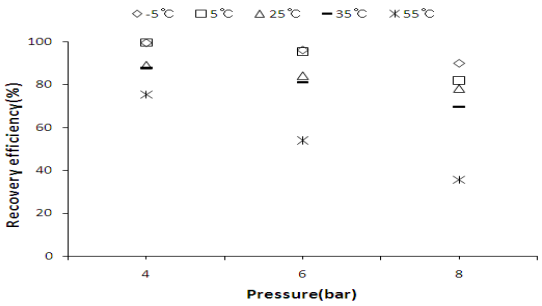

Fig. 17. The results of recovery efficiency at MFM_2.

3.3.3. 유량 10 ℓ/min

유량 10 ℓ/min, CH_4 및 CO_2 혼합비 가 6:4일 때의 온도별 압력변화에 따른 CH_4분리효율 및 회수율을 Fig. 18 및 19에 나타내었다. 10 ℓ/min에서는 모든 조건에서 압력비의 CH_4분리효율이 70.9%~88.4%로 낮게 분석되었으나, 회수율은 78.1~98.1%로 높게 나타났으며, 특히 8bar 35℃에서 CH_4분리효율 85.0%,

회수율 82.1%로 향후 분리막 2단 처리 시스템을 적용한다면 고농도의 CH_4회수가 가능할 수 있을 것으로 예상된다.

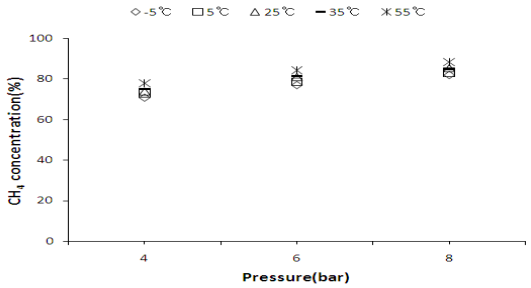

Fig. 18. Tendency of separation efficiency at gas concentration ratio of CH_4:CO_2 6:4 and gas flow rate of 10 ℓ/min.

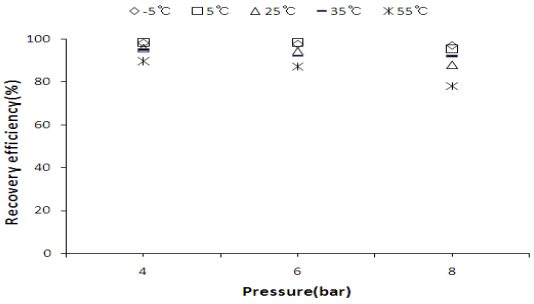

Fig. 19. The results of recovery efficiency at MFM_2.

3.3.4. 온도변화에 따른 CH_4분리효율 및 회수효율

온도변화에 따른 CH_4분리효율 및 회수효율은 Table 6 및 7에서 보는바와 같이 유량 5 ℓ/min, 6bar

Table 6. The results of CH_4 separation efficiency according to the temperature and pressure at gas flow ratio CH_4:CO_2 6:4

(unit : %)

Flow rate (ℓ/min)		Temperature(℃)				
		-5	5	25	35	55
3	4bar	85.1	86.4	87.9	90.9	95.2
	6bar	89.7	91.9	84.5	95.4	-
	8bar	94.0	94.7	97.1	97.5	-
5	4bar	78.7	78.7	83.4	85.0	87.0
	6bar	85.0	86.7	90.1	92.1	95.3
	8bar	90.1	91.1	93.7	95.2	97.2
10	4bar	70.9	72.9	73.8	75.1	78.0
	6bar	77.0	78.7	80.9	81.5	84.4
	8bar	81.9	83.0	85.3	85.0	88.4

Table 7. The results of CH_4 recovery efficiency under different experimental conditions at gas flow ratio CH_4:CO_2 6:4

(unit : %)

Flow rate (ℓ/min)		Temperature(℃)				
		-5	5	25	35	55
3	4bar	89.8	86.4	83.0	70.7	37.0
	6bar	84.7	81.7	63.0	53.0	-
	8bar	73.1	73.7	53.9	48.8	-
5	4bar	99.7	99.6	89.0	87.8	75.4
	6bar	96.3	95.4	84.1	81.1	54.0
	8bar	90.1	82.0	78.1	69.8	35.6
10	4bar	98.1	98.4	95.9	95.1	89.7
	6bar	97.5	98.4	94.4	92.4	87.2
	8bar	96.9	95.5	88.1	82.1	78.1

에서 -5℃~55℃로 변화함에 따라 최대 10.3%의 CH_4 분리효율이 증가하는 등 온도증가에 따라 CH_4분리효율이 높아짐을 알 수 있었으며, 또한 압력이 낮아지면 온도에 대한 농도 변화 폭이 커짐을 알 수 있었다. 그러나 CH_4회수율의 경우 온도가 증가함에 따라 역시 고온에서 급격하게 감소하는 경향을 보였다.

4. 결 론

환경기초시설에서 발생하는 바이오가스 중 중 · 저농도의 CH_4을 polysulfone 분리막 시스템을 이용하여 CH_4분리농도 및 회수율 인자를 연구한 결과는 아래와 같다.

1) 온도가 상승 할수록 기체활성도가 높아져 CH_4 회수율은 떨어지는 것으로 나타났다.
2) 유량 3 ℓ/min일 때의 CH_4 분리효율 및 회수율은 CH_4 및CO_2 혼합비 6:4일 때 6bar, 5℃에서 91.9% 및 69.0%로 가장 높은 분리 농도 및 회수율을 나타내었다. 유량 3 ℓ/min 조건에서는 연구에서 설정한 조건에 근접한 CH_4농도 및 회수율은 없는 것으로 나타났다. 이는 유입유량이 막 용량에 비해 적어 CH_4분리농도는 다른 조건에 비해 높게 나타났으나, 전체적으로 회수율이 떨어지는 경향을 나타내는 것이라 판단된다.
3) 유량 5 ℓ/min에서 CH_4 분리효율 및 회수율의 최적인자는 CH_4 및 CO_2 혼합비 6:4일 때 8bar, -5℃에서의 90.1% 및 90.1%로 본 연구조건인 분

리농도 및 회수율 90%를 만족하는 것으로 나타났다. 따라서, 위 결과를 토대로 scale-up된 환경기초시설 막분리 시스템을 설치한 현장에서는 CH_4의 충분한 분리 및 회수가능성이 있을 것으로 생각된다. 또한 -5℃에서도 충분한 CH_4 분리효율을 나타내어 겨울철 보온유지 및 시설유지비를 크게 줄일 수 있을 것으로 판단된다.

4) 유량 10 ℓ/min일 때의 CH_4 분리효율 및 회수율의 최적인자는 CH_4:CO_2 혼합비 6:4일 때 8bar, 55℃의 88.4% 및 78.1%로 나타났으며, 본 연구조건에는 미흡 되었다. 그러나 CH_4 및 CO_2 혼합비 6:4, 유량10 ℓ/min 일 때 8bar, 35℃의 85.0% 및 82.1%, 가스비(CH_4:CO_2) 5:5일 때 8bar, 35℃의 84.1% 및 85.8% 의 경우는 향후 적절한 2단 분리막 처리시스템을 적용한다면 높은 CH_4 분리효율 및 회수율도 얻을 수 있을 것으로 생각되어진다.

5) 혐기성과정에서 유기물분해에 의한 CH_4 및 CO_2 생성이 4:6, 5:5 및 6:4의 행태로 진행한다면, 혼합비 4:6 및 5:5의 경우는, 유량10 ℓ/min, 압력 8bar, 온도 35℃ 그리고, 6:4의 경우는 5 ℓ/min, 8bar, -5℃조건이 CH_4분리효율 및 회수를 위한 이상적인 조건이라 여겨진다.

감사의 글

본 연구는 차세대 핵심환경기술개발사업의 일환으로 한국환경산업기술원의 지원 및 2010년도 동의대학교 교내연구비에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

민병무, 2009, 연소 후 이산화탄소 포집기술 현황, 한국공업화학회지, 12(1), 15-29.

박우균, 정항배, 권순익, 채규정, 박노백, 2010,돈분 슬러리 성상에 따른 최적 바이오가스 회수, 한국환경농학회지, 29(2), 197-205.

배우근, 이영만, 2009, 페놀화합물이 폐수처리 미생물의 성장 및 바이오가스 생산에 미치는 영향, 한국폐기물자원순환학회지, 26(2), 175-182.

송선호, 엄체윤, 허광범, 이남훈, 이채영, 2010, 유기성폐기물의 혐기성 소화가스 중에 함유된 실록산 농도의 특성, 한국폐기물자원순환학회지, 27(4), 348-355.

오민, 박준용, 노승효, 홍성욱, 2009, 이산화탄소 분리를 위한 Pd-Ag 분리막 공정의 CFD모사, 한국공업화학회, 20(1), 104-108.

이창근, 2009, 이산화탄소 포집기술 최신 개발 현황, 한국공업화학회지, 12(1), 30-42.

이택홍, 김재영, 장세훈, 이효석, 최익환, 2010,바이오가스의 CH_4, CO_2의 분리방법 연구, 한국수소 및 신재생에너지학회논문집, 21(1), 72-79.

Barbieri, G., Scura, F., Lentini, F., De Luca, G., Drioli, E., 2008, A novel model equation for the permeation of hydrogen in mixture with carbon monoxide through Pd-Ag membranes, Sep. Purif. Technol., 61(2), 217-224.

Caravella, A., Barbieri, G., Drioli, E., 2008, Modelling and simulation of hydrogen permeation through supported Pd-alloy membranes with a multicomponent approach, Chem. Eng. Sci., 63(8), 2149-2160.

Li, N. N., Ho, W. S. W., Fane, A. G., Matsuura, T., 2008, Advanced membrane technology and applications, John Wiley & Sons, Inc, New Jersey.

Rifkin, J., 2002, The hydrogen economy, Wiley & Sone, New York.

Shu, J., Grandjean, B. P. A., van Neste, A., Kaliaguine, S., Can, J., 1991, Catalytic palladium-based membrane reactors, Chem. Eng. Sci., 69, 1036.

Spillman, R. W., 1989, Economics of gas separation membranes, Chem. Eng. Sci., 85, 41-62.

Srinivasan, R., Auvil, S. R., Burban, P. M., 1994, Elucidation the mechanism(s) of gas transport in poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne](PTMSP) membranes, J. Membrane Sci., 86(1-2), 67-86.

Uemiya, S., Matsuda, T., Kikuchi, E., 1991, Hydrogen permeable palladium-silver alloy membrane supported on porous ceramics, J. Membrane Sci., 56(3), 315-325.

Ward, T. L., Dao, T., 1999, Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes, J. Membrane Sci., 153(2), 211-231.