

분리막을 이용한 혐기성 소화가스로부터 온실가스 회수저감 기술

황철원 · 정창훈*

(주)코아에프엔티

(2011년 6월 20일 접수; 2011년 7월 25일 수정; 2011년 8월 17일 채택)

Capture and Reduction Technology of Greenhouse Gas Using Membrane from Anaerobic Digester Gas

Cheol-Won Hwang, Chang-Hun Jeong*

COA F&T Corporation, Busan 619-961, Korea

(Manuscript received 20 June, 2011; revised 25 July, 2011; accepted 17 August, 2011)

Abstract

The main objective of this experimental investigation was CH₄ recovery from biogas generated in municipal and wastewater treatment plant. The polysulfone hollow fiber membrane was prepared in order to investigate the permeation properties of CH₄ and CO₂. Permeability of CO₂ in Polysulfone membrane was 11-fold higher than of CH₄ gas. A membrane pilot plant for upgrading biogas was constructed and operated at a municipal wastewater treatment plant. The raw biogas contained 66 ~ 68 Vol % CH₄, the balance being mainly CO₂. The effect of the operating pressure of feed and permeate side and feed flowrate on CH₄ recovery concentration and efficiency were investigated with double stage membrane pilot plant. The CH₄ concentration in the retentate stream was raised in these tests to 93 Vol % CH₄.

Key Words : Biogas, Greenhouse gas, Polysulfone, Hollow fiber membrane, CH₄ recovery

1. 서론

기후시스템은 구성 요소들 간의 상호작용에 의하여 수세기 동안 서로 균형을 이루고 있었으나, 산업혁명 이후 인간이 대기의 조성에 지속적인 변화를 주면서 기후시스템에 영향을 끼치게 되었다(임 등, 1996). 산업혁명 이후부터 전세계적 온실가스(GHG) 배출은 계속적으로 늘어났으며 1970년부터 2004년 사이에는 70%까지 증가하였다(IPCC, 2007). 온실가스의 배출원 중 환경 기초시설인 하·폐수처리장 및 매립지 등

에서도 CH₄와 CO₂를 포함하는 많은 양의 온실가스가 배출되고 있으며, 2020년 환경 기초시설에서의 온실가스 발생량은 1998년의 약 2배정도 증가할 것으로 전망된다(한국대기환경학회, 2003). 환경 기초시설에서 발생하는 메탄가스 정제를 통한 자원화는 스웨덴을 포함한 유럽 국가에서 활발하게 진행되고 있으며, 최근에는 각국의 온실가스 감축과 신재생에너지 보급 확대를 위한 바이오연료 보급정책에 따라 국가적인 정책으로 추진되고 있다(차, 2009). 국내에서도 폐기물을 새로운 자원으로 인식하고 ‘물질 회수’에 국한되어 있던 재활용의 프레임워크를 ‘에너지 회수’의 개념으로 확장하고 있으며, 최근 들어 저탄소 녹색성장의 비전 제시 이후 온실가스 감축, 에너지 안보, 에너지

*Corresponding author : Chang-Hun Jeong, COA F&T CO.,
Busan 619-961, Korea
Phone: +82-51-727-8531
E-mail: coafnt@paran.com

효율 등의 정책목표를 강조하는 방향으로 정책을 전환하였다. 이에 환경부에서는 하수처리시설의 높은 에너지 소비량에 대한 대책 마련의 필요성과 에너지 다소비 시설에서 재생산 시설로의 패러다임 전환의 필요성에 따라 “하수처리시설의 에너지 자립화 기본 계획”을 수립하여 현재 추진 중이며, 환경 기초시설에서 발생된 온실가스(CO₂, CH₄)의 분리 회수기술 개발은 시급한 상황이다(환경부, 2010). 환경 기초시설 등 온실가스를 방출하는 여러 공정에 어떤 분리 회수기술을 채택해야 할 것인가 하는 문제는 다양한 인자들을 고려해야 한다. 특히 환경 기초시설 중 매립지와 혐기성 소화조와 같은 혐기성 공정에서 발생하는 부생가스는 화석연료를 사용하는 배출원과 달리 상대적으로 높은 CH₄와 CO₂ 농도를 나타낸다(Lise 등, 2008). 그러므로 이에 적합한 CO₂ 및 CH₄의 회수기술을 개발할 경우 분리 회수된 고순도의 CH₄는 연료전지, 자동차용 연료(CNG), 도시가스, 지역난방 등에 이용 가능하며 분리 회수된 고순도의 액화 CO₂는 수요가 있는 산업현장에 공급하거나 육지 및 해양에 저장함으로써 온실가스 감축에 기여할 수 있다.

혐기성 소화가스의 고질화(Upgrading)를 위한 CO₂ 제거 기술에는 흡착법, 물리적 흡수법, 화학적 흡수법, 막분리법, 심냉분리법 등이 있다(IEA Bioenergy, 2009; Osoria와 Torres, 2009). 막분리 공정은 흡수법이나 흡착법에 비해 장치규모가 작고 장치비가 저렴하며, 운전이 용이하고 에너지소비가 적으므로 소규모의 이산화탄소의 회수에 비교우위가 있다(김 등, 2005). 기체를 분리하는 여러 가지 방법 중 분리막을 이용한 기체 분리는 막 층 내부에서의 기체 분자의 투과성 즉, 막에 대한 선택적인 가스 투과 원리에 의해 진행된다. 기체 혼합물이 막 표면에 접촉하였을 때 기체 성분은 막 속으로 용해, 확산하게 되는데 이때 각각의 기체 성분의 기체 투과 특성은 막 물질에 대해 서로 다르게 나타난다(김 등, 2007). 기체 분리막으로 이용하기 위해서는 뛰어난 열적, 기계적 안정성을 갖는 고분자를 선택하는 것이 필요하며, 기체 분리막의 실용화를 위해 동시에 높은 투과도와 투과 선택도를 갖는 분리막을 제조하여야 한다(윤 등, 2009). 혐기성 소화 공정의 부생가스 중 CH₄와 CO₂를 분리하기 위하여 많은 연구자들이 새로운 고분자 소재의 개발이나 고분자의 구조와 성능

관계에 대한 연구를 수행하였다(Barbari와 Datwani, 1995; 안과 이, 1996; Harasimowicz, 2007). 막분리 공정의 성능은 고분자 소재뿐 아니라 분리공정의 개선을 통해서도 향상될 수 있으나 혐기성 소화 공정에서 발생된 소화가스를 적용한 실제 Pilot plant 규모의 성능 평가 및 공정 개선 연구는 그 사례가 드물다.

이에 본 연구에서는 환경 기초시설 중 혐기성 소화 공정에서 발생된 CO₂와 CH₄의 분리 회수를 위한 막분리 공정의 최적화를 위해 모의가스를 이용한 단위막의 성능 평가를 하였으며, 단위막의 성능 평가 결과를 바탕으로 막분리 Pilot Plant를 설계·제작하여 현장 적용성을 평가하여 향후 상용화를 위한 최적 운전 인자 도출 및 Scale-up을 위한 설계 자료를 확보하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 중공사막

본 연구에 사용한 분리막은 국내 S사에서 제조된 유리상 고분자인 Polysulfone계 분리막으로 균일 비다공성 구조로 되어 있다. 막의 형태는 중공사형(hollow fiber)이며, 제조된 중공사에는 핀 홀 등의 결함이 존재할 경우 고유의 투과 성능에 영향을 미칠 수 있으므로 방사된 중공사에 실리콘 수지를 코팅하여 제작되었다. 막모듈의 흐름 형은 교차형(cross flow)으로 공급부와 투과부의 기체흐름이 직각을 이룬다. 모의가스를 이용한 성능평가와 하수처리장에서 현장 적용성의 평가를 위한 Field test에서 두 종류의 모듈을 사용하였으며, 그 사양을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Specification of hollow fiber module

Item	Unit	Module 1	Module 2
Effective fiber length	mm	450	450
Fiber internal diameter	mm	0.24	0.24
Fiber outer diameter	mm	0.42	0.42
Number of fibers	ea	8000	16000
Effective area of fibers	m ²	2.71	5.43
Material		Polysulfone	Polysulfone

2.2. 기체 투과 실험 및 단위막의 성능평가

본 연구에서는 분리막의 CO₂와 CH₄의 기체투과도 측정과 고순도의 CH₄ 분리를 위한 최적 압력, 처리가스의 막 통과 유량 등의 최적운전 인자를 산출하기 위해 모의가스를 이용한 CH₄/CO₂의 기체 분리막 성능평가 시스템을 제작하였으며, 시스템의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

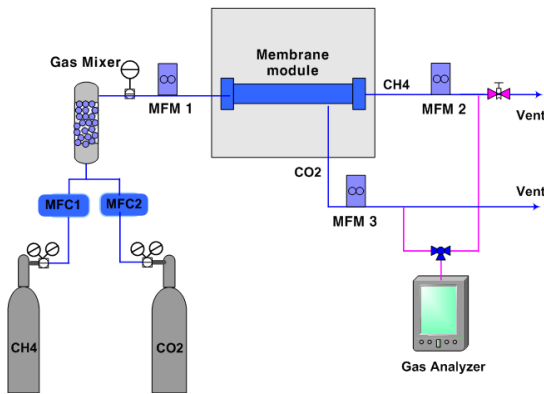


Fig. 1. Schematic diagram of mixture gas separation test.

막분리 성능평가 시스템은 시료가스 제조부, 막분리부, 분석부로 나누어져 있다. 시료가스 제조부는 고순도인 CH₄(99.95%), CO₂(99.9%) Bombe 가스를 이용하여 시험 조건에 따라 적정 농도, 유량, 압력의 시료 가스를 제조하기 위한 부분으로 고압 실험을 위해 고압용 Gas Regulator (25bar이상)를 사용하였으며, 적정 농도와 유량의 시료가스 제조를 위해 가스 유량 조절계(MFC, Mass Flow Controller)를 사용하였다. MFC 후단에 Gas Mixer를 설치하여 각각의 MFC를 통과한 CH₄와 CO₂가 완전 혼합된 후 막분리 공정으로 유입되게 하였다. 온도변화에 따른 가스 분리 효율을 알아보기 위해 분리막을 Temperature Controller 내부에 설치하였다. 분리 공정을 통과한 가스상의 CH₄와 CO₂의 유량을 측정하기 위해 가스 유량 측정계(MFM, Mass Flow Meter)를 설치하였으며, 막투과 전·후의 CH₄와 CO₂ 농도 측정을 위해 현재 매립장 등의 환경기초시설에서 혐기성 소화가스의 측정에 범용적으로 사용하고 있는 GA2000을 사용하였다.

기체의 투과도는 다음과 같은 식(1)에 의해 계산된다.

$$P = \frac{Q}{A \cdot \Delta P \cdot t} \quad (1)$$

여기에서 Q는 표준온도와 압력하에서의 기체 투과량이며, A는 유효 막면적, ΔP는 막의 상부와 하부에 걸리는 압력차이, t는 투과시간이다. 기체의 투과도는 GPU(1GPU = 10⁻⁶cm³(STP) · cm⁻² · s⁻¹ · cmHg⁻¹) 단위로 나타낸다.

선택도는 분리하고자하는 두 혼합기체의 투과도 비로써 나타내며, 이상적인 투과선택도(α*)는 분리막에 단일 기체를 통과시켜 측정간 각 기체의 투과도 비로 나타낸다. 기체 B에 대한 기체 A의 이상적인 투과선택도는 식(2)와 같다(안 등, 2009; 김 등, 2008).

$$\alpha_{A/B}^* = \frac{P_A}{P_B} \quad (2)$$

2.3. 막분리 Pilot Plant의 제작 및 운전

단위막 성능평가 결과를 반영하여 부산환경공단 남부사업소의 소화조에 Pilot Plant를 설치하여 CH₄와 CO₂의 분리 성능평가를 수행하였다. Fig. 2는 남부사업소에 설치된 Pilot Plant의 공정도를 나타낸다. Pilot Plant는 목표 유량과 압력의 소화가스를 막분리 공정으로 공급하기 위한 가압시스템, 2단으로 구성된 막분리부, 그리고 압력, 유량, 가스 농도 등의 측정을 위한 측정부로 이루어져 있다. 혐기성 소화 공정에서 발생된 소화가스는 수분제거 장치와 H₂S 제거 장치를 통과한 후 가스 저장 탱크에 저장되며, 수분제거 장치를 1단계 더 거친 후 Pilot Plant로 유입된다. 분리막 공정에서 수분의 경우 그 투과도가 매우 높아 CO₂와 경쟁적 투과 관계에 있고 분리막 모듈에서 응축이 일어나는 경우 막모듈의 투과특성이 급격히 저하되거나 막모듈의 손상을 야기할 수 있기 때문에 수분을 제거하는 공정을 반드시 거쳐야한다. 본 연구에서는 가압시스템의 전·후단에 4단의 Line Filter와 용해식 드라이어를 이용하여 분리막 모듈로 유입되는 수분을 제거하였다. 막분리 공정의 공급 압력은 분리막의 한계 내구압력과 가압시스템의 경제성을 고려하여 8bar의 압력으로 소화가스를 공급할 수 있게 설계·제작되었으며, 콤프레

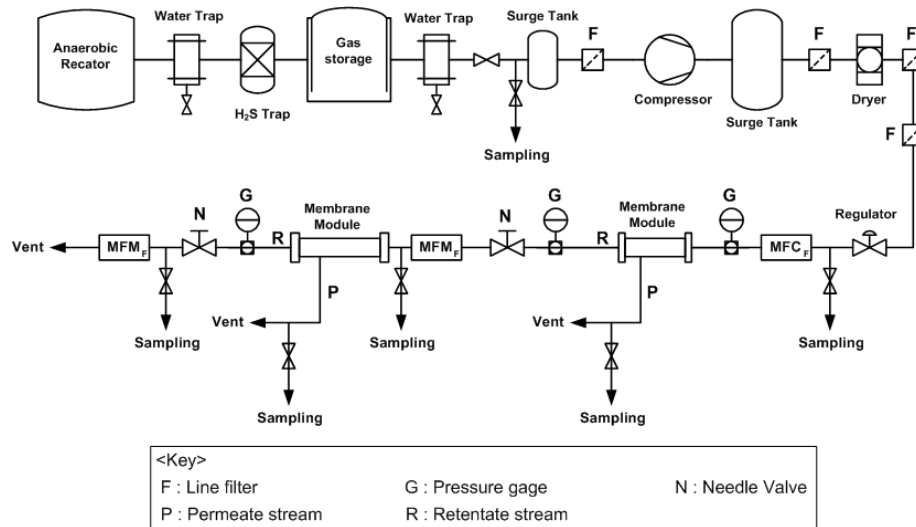


Fig. 2. Schematic diagram of membrane pilot plant for upgrading biogas in a municipal wastewater treatment plant.

서의 On/Off에 따른 압력의 변화를 방지하기 위해 콤프레셔의 전·후단에 Surge Tank를 설치하였다.

막분리부는 2단으로 구성되어 있으며, 가스 압력 조절기(Gas Regulator)와 가스 유량 조절계(MFC)를 이용하여 일정 압력과 유량의 소화가스를 1단계 막분리 공정으로 공급한다. 1단계 분리막을 통과한 잔류층 기체는 2단계 분리막으로 유입되며, 2단계 분리막을 통과후 잔류 층에서 고농도의 CH₄로 회수된다. 1단계 분리막과 2단계 분리막의 잔류 층에 니들밸브를 설치하여 1단계와 2단계 분리막의 압력을 일정 압력으로 조절하였으며, 분리막의 전·후단에 압력계이지를 설치하여 분리막 전·후단의 압력을 측정하였다. 분리막의 투과층과 잔류층 유량을 측정하기 위해 가스 유량 측정계(MFM)를 설치하였으며, 가압 전단, 가압 후단, 1단계 분리막 잔류층, 1단계 분리막 투과층, 2단계 분리막 잔류층, 2단계 분리막의 투과층에 샘플링 밸브를 설치하여 각 지점의 가스 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CO₂와 CH₄ 기체에 대한 투과 실험

본 연구에 사용된 Module 1 분리막을 사용하여 CO₂와 CH₄ 기체에 대해 각각의 투과도를 측정하였으며, 20°C에서 막의 상부와 하부의 압력차를 6bar로 조절하

여 수행한 실험결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Gas permeation properties of module 1 membrane

Membrane	Temp.(°C)	ΔP(bar)	Permeance (GPU)		Selectivity (P _{CO2} /P _{CH4})
			P _{CO2}	P _{CH4}	
Module 1	20	6	92.7	8.4	11.1

ΔP : Pressure difference GPU : 10⁻⁶cm³(STP) · cm⁻² · s⁻¹ · cmHg⁻¹

비다공성막에서의 기체투과기구는 막을 경계로 하여 고압측 막계면에 기체분자가 용해하고, 용해한 기체분자가 막내부의 자유부피를 통해서 확산하여 저압측의 반대계면에서 탈리하는 용해-확산모델(Solution-diffusion model)이 적용된다(이와 장, 1996). 고분자 막에 있어서 투과기체의 응축성은 아주 중요한 인자가 되는데, 높은 임계온도를 갖는 기체는 더욱 응축성이 크게 되며 고분자에 잘 용해된다(김 등, 2008). 고분자 내에서 확산도는 동력학적 직경이나 임계부피와 같은 분자크기와 밀접한 연관이 있다. 일반적으로 분자의 크기가 클수록 고분자막 내의 확산도는 작아지게 된다(Park과 Benny, 2007). Table 3은 CH₄와 CO₂의 물리적 특성을 나타내며, 높은 임계온도를 갖는 CO₂는 응축성이 크기 때문에 고분자 막에 잘 용해·흡수되며, CH₄와 비교하여 상대적으로 동역학적 직경(Kinetic diameter)이 작으므로 높은 투과도를 나타낸다. 또한 CH₄

는 CO₂와 같이 용해성이 크지 않으며 상대적으로 큰 극성을 갖기 때문에 대체적으로 낮은 투과도를 갖게 된다.

로 일반적인 Polysulfone의 투과 선택도인 20보다 낮은 값을 나타낸다(Barbari와 Datwani, 1995; 이와장, 1996).

Table 3. Physical properties of CH₄ and CO₂

	Critical Temperature (°C)	Normal boiling point (°C)	Kinetic diameter (Å)
CH ₄	-82.1	-162	3.8
CO ₂	31.0	-79	3.3

우수한 기체분리막은 특정 기체에 대해 높은 투과도와 선택도를 동시에 가져야 한다. 실험결과 본 연구에 사용된 분리막의 경우 CO₂와 CH₄의 투과 선택도가 11

3.2. 모의가스를 이용한 단위막 성능평가 결과

막분리 공정의 공정변수는 유입 가스조성비, 가스 압력, 온도, 공급 유량 등이며, 현재 혐기성 소화조에서 발생하는 평균적인 바이오가스 농도(CH₄ : CO₂ = 6 : 4)에서 Module 1 중공사막의 압력변화에 따른 분리막의 잔류층 CH₄의 회수농도와 회수율을 평가하여 각각 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3에서 막분리 공정의 공급 가스의 압력이 증가할수록 잔류층에 회수되는 CH₄의 농도는 증가한다. 이는 압력증가에 따라 CO₂

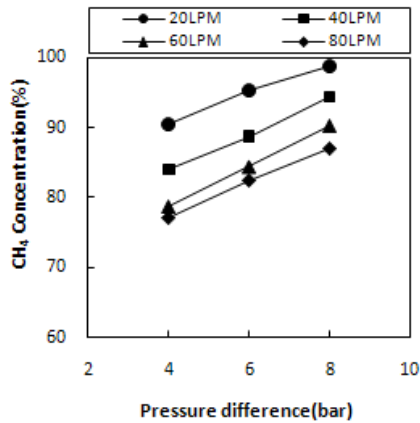


Fig. 3. Recovery concentration of CH₄ as a function of pressure difference. (Membrane : Module 1)

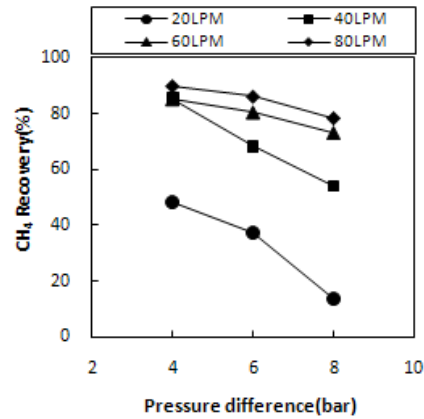


Fig. 4. Recovery efficiency of CH₄ as a function of pressure difference. (Membrane : Module 1)

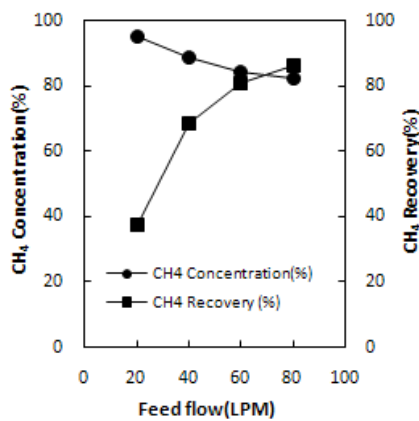


Fig. 5. Recovery concentration and efficiency of CH₄ as a function of feed flow. (Membrane : Module 1, ΔP : 6bar)

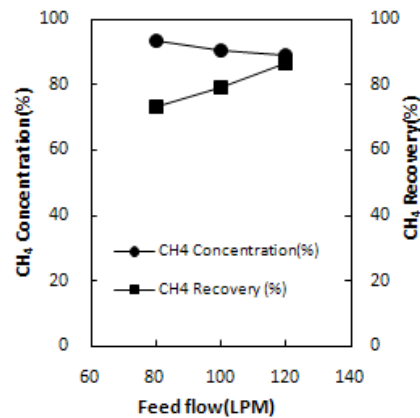


Fig. 6. Recovery concentration and efficiency of CH₄ as a function of feed flow. (Membrane : Module 2, ΔP : 6bar)

가스의 투과량 증가에 의해 상대적으로 잔류층의 CH₄ 농도가 증가된 것으로 사료된다.

Fig. 4는 공급 압력 증가에 따른 잔류층 CH₄의 회수율을 변화를 나타내며 공급 압력이 증가함에 따라 잔류층 CH₄의 회수율은 감소한다. 이는 압력이 증가함에 따라 CO₂ 가스의 투과와 함께 CH₄의 투과량도 증가되었기 때문으로 여겨진다. 막의 성능평가 결과 막분리 공정의 CH₄의 회수농도와 회수율은 반비례 관계가 있기 때문에 목표하는 CH₄ 회수농도와 회수율을 얻기 위해서는 최적의 운전 인자의 도출이 필요하다.

Fig. 5는 공급 압력 6bar조건에서 Module 1 중공사막의 유량변화에 따른 잔류층 CH₄의 회수농도와 회수율을 나타내며, 60LPM의 유량에서 84.4%의 회수농도와 80.68%의 회수율을 나타내며 이때의 Stage-cut (투과유량/공급유량)은 0.37을 나타내었다. Module 1 단위막의 성능평가 결과, 낮은 선택도로 인해 1단 분리막만을 적용시 높은 CH₄의 회수농도와 회수율을 동시에 만족하기는 어려울 것으로 여겨지므로, 2단 분리막의 적용을 위해 Module 2 중공사막을 이용하여 CH₄의 회수농도를 증가시키기 위한 실험을 수행하였다. Module 1 중공사막의 잔류층 회수농도와 Stage-cut을 고려하여 공급가스의 조성비를 CH₄: CO₂ = 8: 2, 공급 압력 6bar 조건에서 유량 변화에 따른 회수농도 실험을 하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 2단 분리막 공정을 적용시 Module 2 중공사막으로 유입되는 가스 유량이 80LPM과 100LPM 조건에서 각각 93.4%와 90.4%의 회수농도를 나타내었다.

3.3. 막분리 Pilot Plant의 성능평가 결과

단위막 성능평가 결과를 반영하여 200LPM의 소화

가스를 처리하기 위한 막분리 Pilot Plant를 부산환경공단 남부사업소의 소화조에 설치하여 공정변수에 따른 성능평가를 수행하였다. Fig. 7은 부산환경공단 남부사업소에 설치된 2단 막분리 공정이다. 사진에서 보이는 것처럼 1단계 막분리 공정은 Module 1 중공사막 3개를 병렬로 연결하였으며, 2단계 막분리 공정은 Module 2 중공사막 1개를 1단계 막분리 공정의 잔류층에 연결하였다. 가압시스템의 전·후단에 4단의 Line Filter와 용해식 드라이어를 이용하여 분리막 모듈로 유입되는 수분을 제거하였고 Surge Tank를 설치하여 가압에 따른 압력변화를 방지하였다.

Pilot Plant의 성능평가를 위해서는 기본적인 공정 조건들을 설정해야한다. 주된 공정조건은 공급측 압력, 1단계 막분리 공정의 잔류층 압력, 2단계 막분리 공정의 잔류층 압력으로 다음의 세가지 압력조건에서 유량에 따른 성능평가를 수행하였다. Case 1) 공급측 압력 4bar / 1단계 막분리 공정의 잔류층 압력 4bar / 2단계 막분리 공정의 잔류층 압력 4bar로 유지, Case 2) 공급측 압력 5bar / 1단계 막분리 공정의 잔류층 압력 5bar / 2단계 막분리 공정의 잔류층 압력 5bar로 유지, Case 3) 공급측 압력 6bar / 1단계 막분리 공정의 잔류층 압력 6bar / 2단계 막분리 공정의 잔류층 압력 6bar로 유지하였다. 실험기간 동안 공정으로 유입된 소화가스의 CH₄와 CO₂ 농도는 각각 66 ~ 68%와 32 ~ 34%였다. Table 4 ~ 6은 Case 1 ~ Case 3의 압력 조건에서 유량에 따른 1단계 막분리 공정의 투과 CO₂ 농도, 투과유량, 2단계 막분리 공정의 잔류 CH₄ 농도, 잔류유량, CH₄의 회수율을 나타낸다. 동일 공급 유량에서 공정압력의 증가에 따라 CH₄의 회수농도는 증가하며, Case 3에서 모든



Fig. 7. Photograph of membrane pilot plant for upgrading biogas in a municipal wastewater treatment plant.

Table 4. Effect of pressure difference on separation of biogas(Case 1)

	Feed flow (LPM)	[CH ₄] _{Feed} vol%	Permeate stream(1st Membrane)		Retentate stream(2nd Membrane)		
			CO ₂ vol%	Q _{perm} (LPM)	CH ₄ vol%	Q _{Ret} (LPM)	Recovery(%)
Case 1	120	66.3	79.70	26.74	84.90	77.85	83.08
	150	66.5	81.00	31.46	84.10	100.14	84.43
	200	66.1	83.10	34.80	81.00	144.40	88.48

Table 5. Effect of pressure difference on separation of biogas(Case 2)

	Feed flow (LPM)	[CH ₄] _{Feed} vol%	Permeate stream(1st Membrane)		Retentate stream(2nd Membrane)		
			CO ₂ vol%	Q _{perm} (LPM)	CH ₄ vol%	Q _{Ret} (LPM)	Recovery(%)
Case 2	120	66.7	78.40	32.80	90.00	69.76	78.44
	150	67.5	79.10	40.60	89.70	89.87	79.62
	200	66.3	82.20	50.90	86.90	127.14	83.32

Table 6. Effect of pressure difference on separation of biogas(Case 3)

	Feed flow (LPM)	[CH ₄] _{Feed} vol%	Permeate stream(1st Membrane)		Retentate stream(2nd Membrane)		
			CO ₂ vol%	Q _{perm} (LPM)	CH ₄ vol%	Q _{Ret} (LPM)	Recovery(%)
Case 3	120	66.8	77.20	37.10	92.50	64.19	74.07
	150	66.3	78.60	48.60	92.20	81.77	75.81
	200	66.2	80.30	61.04	90.50	115.93	79.24

유량 조건에서 2단계 분리막의 잔류층 CH₄의 회수농도는 90% 이상을 유지하였다. 단위막의 성능평가 결과와 동일하게 CH₄의 회수농도와 회수율은 trade-off 관계에 있으며, Case 3의 200LPM 조건에서 CH₄의 회수농도와 회수율은 각각 약 90%와 약 80%를 나타낸다.

Case 1~ Case 3의 평가 결과를 바탕으로 CH₄의 회수농도와 회수율을 증가시키기 위한 시스템적 고찰을 하였다. 막분리 공정에서 회수농도와 회수율을 증가시키기 위한 가장 용이한 방법은 막의 투과도와 선택도를 높이는 방법이나 시스템적 고찰을 통해 상대적으로 낮은 투과선택도를 나타내는 분리막을 이용해 CH₄의 회수농도와 회수율을 높이는 실험을 수행하였다. CH₄의 회수율을 높이기 위한 방법으로 2단계 분리막의 투과 유량을 1단계 분리막의 공급 유량으로 재순환시키는 방법을 사용하였으며, 이를 위해서는 2단계 분리막의 투과 농도를 1단계 공급 가스 농도와 유사한 농도로 유지시켜야 한다. CH₄의 회수농도를 높이기 위해서는 동일 유량 조건에서 막분리 공정의 공급 압력을 증가시키면 되나 공급 압력을 증가시 CH₄의 회수율은 감소

하게 된다. 또한 공급 압력의 증가시 가압 시스템의 비용 증가와 가압에 따른 운영비의 증가, 막분리 시스템의 내압성능의 향상을 위한 설치비 또한 증가된다. Case 3의 압력 조건에서 2단계 분리막의 잔류층 CH₄의 회수농도를 증가시키기 위해 1단계 분리막의 투과층을 감압(-0.7bar)하여 1단계 분리막의 Stage-cut을 증가시켰다. Table 7은 1단계 분리막의 투과층을 상압조건으로 유지하였을 때(Case 4)와 감압(-0.7bar)하였을 때(Case 5)의 1단계 분리막과 2단계 분리막의 투과 및 잔류층 CH₄ 농도를 나타내었다. Case 4와 Case 5에서의 2단계 분리막의 잔류층 CH₄ 농도는 각각 91.0%와 93.2%로 감압조건에서 회수된 CH₄의 회수농도가 2% 정도 증가하였으며, 2단계 분리막의 투과층 CH₄ 농도는 46.9%에서 59.4%로 증가하였다. Case 5의 실험 결과에 따라 감압조건에서 2단계 분리막의 투과층 유량을 1단계 분리막의 공급 유량으로 재순환하였을 때 막분리 공정의 유입 농도의 변화는 1% 이내였다.

Table 7. Effect of pressure reduction on 1st membrane permeate stream

	[CH ₄] _{Feed} vol%	1st Membrane		2nd Membrane	
		[CH ₄] _{ret} vol%	[CH ₄] _{Perm} vol%	[CH ₄] _{ret} vol%	[CH ₄] _{Perm} vol%
Case 4	67.0	83.7	22.1	91.0	46.9
Case 5	67.5	88.7	24.1	93.2	59.4

4. 결론

본 연구에서는 혐기성 소화 공정에서 발생하는 부생가스로부터 CH₄를 회수하기 위한 막분리 공정의 개발을 위해 Polysulfone 막을 이용한 CO₂와 CH₄의 투과 특성을 평가하였으며, 모의가스를 이용한 단위막의 성능평가 결과를 반영하여 막분리 Pilot Plant를 설계·제작하여 부산환경공단 남부 사업소의 소화조에 설치하여 공정변수에 따른 성능평가를 수행하였다.

- 1) 우수한 기체분리막은 특정 기체에 대해 높은 투과도와 선택도를 동시에 가져야 한다. 본 연구에 사용된 분리막의 경우 CO₂와 CH₄의 투과 선택도가 11로 일반적인 Polysulfone의 투과 선택도인 20보다 낮은 값을 나타내었다.
- 2) 단위막의 성능평가 결과, 막분리 공정의 CH₄의 회수농도와 회수율은 반비례 관계에 있기 때문에 목표하는 CH₄ 회수농도와 회수율을 얻기 위해서는 최적의 운전 인자의 도출이 필요하다. 단위막의 성능평가에서 낮은 선택도로 인해 1단 분리막의 적용시 높은 CH₄의 회수농도와 회수율을 동시에 만족하기는 어려울 것으로 여겨지므로, 2단 분리막의 적용을 위한 시험결과 CH₄의 회수농도는 2단계 분리막으로 유입되는 가스유량이 80LPM과 100LPM 조건에서 각각 93.4%와 90.4%의 회수농도를 나타내었다.
- 3) 막분리 Pilot Plant의 Field Test 결과 200LPM의 유량 조건에서 1단계 막분리 공정과 2단계 막분리 공정의 공정 압력을 각각 6bar로 설정시 2단계 분리막의 잔류측 CH₄의 회수농도는 90%이상을 유지하였다. 단위막의 성능평가 결과와 동일하게 CH₄의 회수농도와 회수율은 trade-off 관계에 있으며, Case 3의 200LPM 조건에서 CH₄의 회수농도와 회수율은

각각 약 90%와 약 80%를 나타내었다. 이는 단위막의 성능 평가와 매우 유사한 값으로, Pilot Plant의 공정 설계와 제작이 단위막의 성능 평가 결과를 잘 반영한 것으로 판단된다.

- 4) 막분리 공정의 회수농도와 회수율을 증가시키기 위한 가장 용이한 방법은 막의 투과도와 선택도를 높이는 방법이며, 국내외의 많은 연구기관에서 투과도와 선택도가 높은 막소재의 개발을 위한 연구 중에 있다. 본 연구에서는 상대적으로 낮은 투과 선택도를 나타내는 분리막을 이용하여 CH₄의 회수농도와 회수율을 높이기 위한 시스템적 고찰을 수행하였다. 1단계 분리막의 투과측을 감압하여 2단계 분리막의 잔류측 CH₄ 농도를 93% 이상으로 증가시킬 수 있었으며, 2단계 분리막의 투과측 CH₄ 농도를 약 60%까지 증가시켜 1단계 분리막의 공급 유량으로 재순환이 가능하게 하였다.

감사의 글

본 연구는 차세대핵심환경기술개발사업의 일환으로 한국환경산업기술원의 지원에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- 김재창, 김준모, 박진원, 왕수균, 이관영, 이영무, 이창하, 정석호, 홍원희, 2008, 이산화탄소포집 및 저장기술, 청문각.
- 이규현, 장재화, 1996, Membrane separation, 자유이카데미.
- 임경택, 배도용, 신남철, 1996, 지구환경과학, 동화기술.
- 차진선, 2009, non-CO₂ 온실가스 기술개발 동향 및 전망, 환경정보, 31(382), 18-21.
- 한국대기환경학회, 2003, 환경 기초시설에서 발생하는 온실가스 배출량 조사.
- 환경부, 2010, 하수처리시설 에너지 독립선언-에너지자립화 기본계획.
- Ahn, J. S., Lee, S. M., 1996, A study on the separation characteristics of CH₄-CO₂ mixed gas by polyimide hollow fiber membrane, Hwahak konghak, 34(6), 675-682.
- An, Y. M., Kim, D. H., Jo, H. D., Seo, Y. S., Park, Y. S., Lee, H. K., 2009, The permeation behaviors of

- H₂S/CH₄ using polyimide hollow fiber membrane, *Membrane J.*, 19(4), 261-267.
- Appels, L., Baeyens, J., Degreve, J., Dewil, R., 2008, Principles and potential of anaerobic digestion of waste activated sludge, *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 755-781.
- Barbari, T. A., Datwani, S. S., 1995, Gas separation properties of polysulfone membranes treated with molecular bromine, *J. Membr. Sci.*, 107, 263-266.
- Harasimowicz, M., Orluk, P., Zakrzewska-Trznadel, G., Chmielewski, A. G., 2007, Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment, *J. of Hazardous Materials*, 144, 698-702.
- IEA Bioenergy, 2009, Biogas upgrading technologies developments and innovations.
- IPCC, 2007, Climate change 2007 : Synthesis report.
- Kim, J. H., Sohn, W. I., Choi, S. H., Lee, S. B., 2005, Preparation of asymmetric polyethersulfone hollow fiber membranes for flue gas separation, *Membrane J.*, 15(2), 147-156.
- Kim, J. H., Hong, S. K., Park, S. J., 2007, Predictive thermodynamic model for gas permeability of gas separation membrane, *Korean Chem. Eng. Res.*, 45(6), 619.
- Osoria, F., Torres, J. C., 2009, Biogas purification from anaerobic digestion in a wastewater treatment plant for biofuel production, *Renewable Energy*, 34, 2164-2171.
- Park, H. B., Benny, D. F., 2007, Gas separation properties and their applications of high permeable amorphous perfluoropolymer membranes, *Membrane J.*, 17(2), 81-92.
- Yoon, S. W., Lee, B. S., Lee, B. S., Cheong, S. I., Rhim, J. W., 2009, Gas permeation properties of sulfonated 6FDA-based polyimide membranes, *Membrane J.*, 19(3), 237-243.