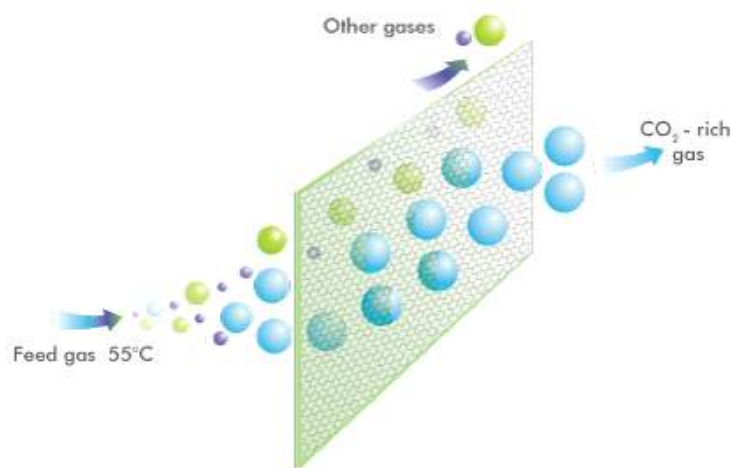


7. CH₄ 제거 기술(3)

정 순 관

바이오가스 중 메탄 혹은 이산화탄소를 분리막을 이용하여 제거 할 수 있다. 분리막은 상전이가 없기 때문에 에너지 절감 효과가 뛰어나며, 장치가 간단하고, 운영비가 적게 소요되며, 모듈화를 통해 scale-up 하기 쉬운 장점이 있다. 그러나 장기간 운전에 대한 내구성이 취약하기 때문에 이를 증진시키기 위한 많은 연구개발이 진행 중이다.



[그림 7-1] 분리막을 이용한 이산화탄소 제거 모식도.

(CO2CRC, www.co2crc.com.au)

다양한 종류의 분리막이 CO₂/CH₄ 분리에 사용될 수 있으며 이를 분리막 재료를 기준으로 분류하면 고분자 분리막(polymeric membrane), 무기 분리막(inorganic membrane), 혼합 분리막(mixed membrane)으로 나눌 수 있다. 고분자 분리막은 적용 방법에 따라 가스 투과막(gas permeation membrane), 수송 촉진막(facilitated transport membrane), 기-액 막 접촉 반응시스템에 사용되는 비대칭막(asymmetric microporous membrane)으로 세분화 할 수 있다.

가장 많이 사용되는 분리막은 치밀 고분자 분리막(dense polymeric membrane)을 들 수 있다. 일반적으로 non-porous 고분자 분리막을 통과하는 가스 분자는 용해확산(solution-diffusion)모델을 따른다. 용해확산 모델에서 선택도(selectivity)는 분리막 구조를 가스 분자가 통과할 수 있는 kinetic diameter에 영향을 받는다. CO₂의 kinetic diameter는 0.33nm이며 CH₄의 kinetic diameter는 0.38nm로 알려져 있다. 그러나 투과도(permeability)는 기체 용해도(gas solubility)에 영향을 받는다. 용해도에

영향을 주는 주요 인자는 투과되는 가스가 응축 정도인데 임계온도(critical temperature)로 나타낼 수 있는 응축(condense)정도는 $T_{c,CO_2} = 304K$, $T_{c,CH_4} = 191K$ 로 CO_2 가 상대적으로 크기 때문에 분리막에서 CO_2 가 더 쉽게 투과될 수 있는 것이다. 치밀 고분자막으로 사용되는 고분자는 polyimide, cellulose acetate, polysulfone, polyethersulfone, polycarbonate 등이 주로 사용되고 있다. CO_2/CH_4 분리에 있어서는 polyimide와 cellulose acetate 두 종류가 주로 사용된다. CO_2/CH_4 분리에 분리막을 이용하여 가장 크게 상용화되어 있는 공정은 UOP의해 개발된 것이다. UOP는 천연 가스중 38.8% 포함되어 있는 CO_2 를 22%이하로 낮추기 위해 분리막 공정을 적용하고 있다(William I. Echt et. al., Integration of membrane into natural gas process, UOP a Honeywell Company, 2008). 현재까지 보고된 고분자막의 CO_2/CH_4 적용 결과는 다음 [그림 7-2]와 같다. 결과에서와 같이 우수한 내화학적, 열 및 기계적 안정성이 큰 polyimide분리막이 선택도도 높기 때문에 CO_2/CH_4 혼합가스 분리에 가장 적합한 것으로 보고되고 있다.

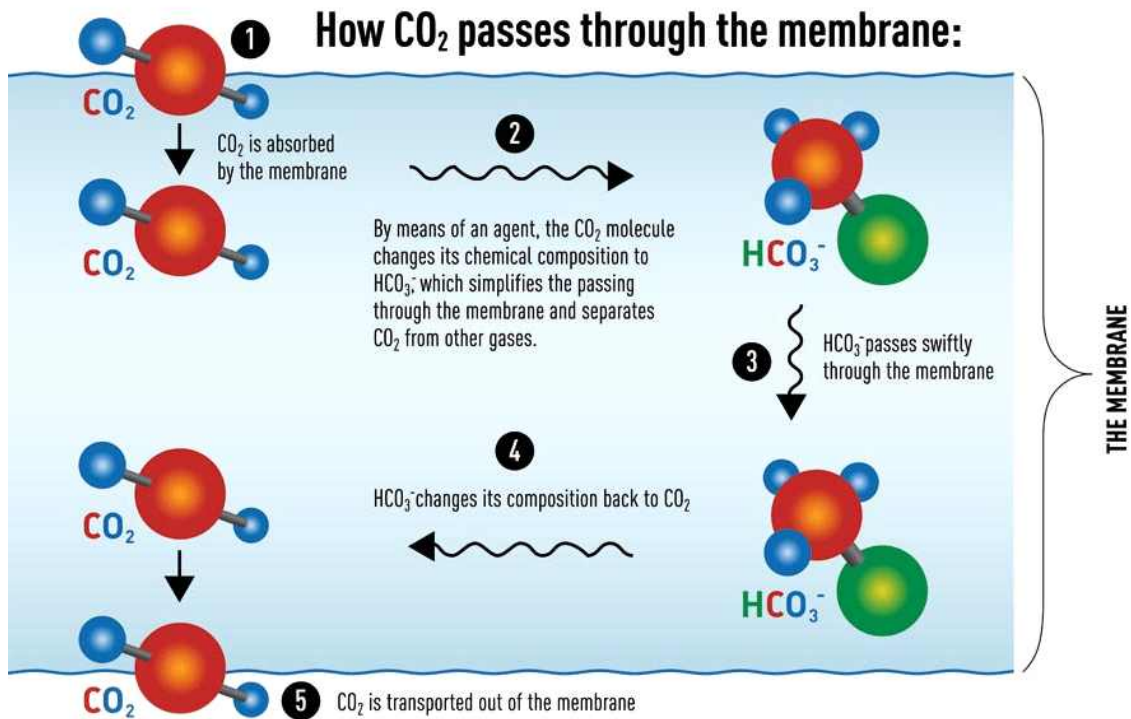
Membrane material	Membrane type	Pressure (bar)	Temperature (°C)	CO ₂ permeances/permeabilities		Selectivity (CO ₂ /CH ₄)
				Value	Units ^{a,b,c}	
6FDA-BAPAF	Dense	30	21	24.6	GPU	22.78
6FDA-DAP	Dense	30	21	38.57	GPU	77.82
6FDA-DABA	Dense	30	21	26.3	GPU	46.96
6FDA-1.5-NDA	Dense	10	35	22.6	Barrer	49
6FDA-durene/mPDA (50:50)	Dense	10	35	84.6	Barrer	29.9
6FDA-durene	Dense	10	35	458	Barrer	16.1
Matrimid® 5218	Dense	34.5	35	10	Barrer	35.71
Matrimid® 5218	Dense	1.1	20-25	28.5	GPU	50
Matrimid® 5218 (fluorinated)	Dense	1.1	20-25	18.7	GPU	93.5
Poly(dimethylsiloxane) PDMS	Dense	2-4	23	3800	Barrer	3.17
Polycarbonate (PC)	Dense	20	30	2	Barrer	27.2
Polyamides	Dense	2	35	11	Barrer	36.3
DMAEMA-PEGMEMA	Dense	2	35	24.3	GPU	12.5
6FDA-DAT	Asymmetric	7	20	59	GPU	40
6FDA-DAT	Asymmetric	2	35	55	GPU	60
6FDA-DAT (crosslinked)	Asymmetric	2	35	32	GPU	55
PSf	Asymmetric	5	25	80.7	GPU	40.2
Matrimid®	Asymmetric	15	20	11	GPU	67
Matrimid®/P84 blend	Asymmetric	8	35	11.5	GPU	35
Cellulose acetate	Asymmetric	8	35	2.5	GPU	20
Cross-linked PI/PES	Dual layer	6	23	28.3	GPU	101
PBI/Matrimid® blend and PSf	Dual layer	10	35	4.81	GPU	41.81
Matrimid®/PES	Dual layer	10	22	9.5	GPU	40

[그림 7-2] 고분자막의 CO_2/CH_4 분리 특성.

(Y. Zhna et. al., “Current status and development of membranes for CO_2/CH_4 separation: A review”, International Journal of Greenhouse Gas Control, 12, 84-107, 2013).

분리막은 투과도와 선택도가 서로 대립되는(trade-off) 관계에 있다. 투과도가 높으면 선택도는 낮을 수밖에 없고 선택도가 높으면 투과도가 낮은 특성을 보인다. 이를 극복할 수 있는 수송촉진막은 투과도를 만족하면서 높은 선택도를 얻을 수 있기 때문에 최근에 많은 관심을 받고 있는 분야다. 수송촉진막은 다음 [그림 7-3]과

같이 분리막 기공내에 투과하고자 하는 가스와 가역적으로 반응할 수 있는 매질이 들어있는 분리막이다. 수송촉진막은 고분자막의 용해확산에 의한 기체 투과와 다른 매질에 의한 투과가스의 이송을 도와주는 메커니즘이 결합된 형태이다. 투과시키고자 하는 가스는 먼저 분리막에 용해된 후 기공내 매질을 통하여 반대편으로 확산된다.

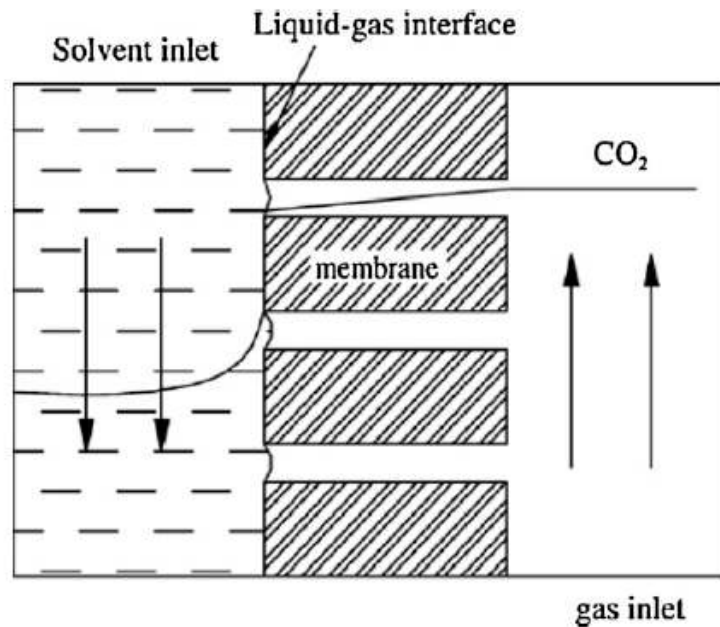


[그림 7-3] 수송촉진막 원리 개략도.

(Norwegian University of Science and Technology (NTNU), www.ntnu.no/gemini)

수송촉진막 매질로 아민흡수제를 사용할 경우 6절에서 기술한 것과 같이 CO₂가 carbamate 혹은 bicarbonate로 전환된다. 매질이 존재하지 않을 경우보다 CO₂가 쉽게 수화되고 수화된 bicarbonate 혹은 carbamate가 농도 차에 의해 확산하기 때문에 더 많은 CO₂의 투과와 함께 선택도를 높일 수 있다. J. Huang 등은 PVA에 poly(allyamine)과 AIBA-K를 사용한 수송촉진막을 이용하여 110°C에서 CO₂/N₂ 선택도 493, 투과도 6,196 Barrers의 높은 값을 보인다고 주장하였다(J. Huang et. al., "Carbon Dioxide Capture Using a CO₂-Selective Facilitated Transport Membrane", Ind. Eng. Chem. Res. 47, 1261-1267, 2008).

분리막을 이용한 다른 활용방안은 기-액 막접촉기(gas-liquid membrane contactor)이다. CO₂ 흡수제와 결합된 중공사 기-액 막접촉기 (hollow fiber gas-liquid membrane contactor)는 CO₂ 제거에 매우 유용하게 적용될 수 있는 잠재력을 가지고 있다. 기-액 막 접촉기에서 CO₂는 분리막의 기공을 통해 흡수제 방향으로 확산되고 아민과 같은 흡수제에 흡수된다. 미세기공 크기가 조절된 분리막을 사용할 경우 기존 충전탑 형태의 흡수공정 대비 기-액 접촉면적을 매우 크게 확대할 수 있어 compact한 공정을 구현할 수 있다. 또한 충전물이 포함된 흡수탑에서 많이 나타나는 flooding, foaming, entrainment 등을 피할 수 있다. 분리막 접촉기는 물질전달 저항이 작으며 큰 접촉면적을 갖기 때문에 가스 투과 플럭스가 매우 큰 장점이 있다. 중공사막을 이용하여 막접촉기를 구성할 경우 기존 흡수탑 대비 약 30배의 효율이 좋다고 Cussler등은 주장하였다(Cussler, E.L., “Membrane Processes in Separation and Purification”, Kluwer Academic, Boston. 1994). 결과적으로 기존 흡수탑과 재생탑 크기를 65% 정도 줄일 수 있으며 가격도 25% 이상 절감할 수 있다고 하였다.



[그림 7-4] 막 접촉기 개념도.

(Yang, Y. et. al., “The influence of nano-sized TiO₂ fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane” Journal of Membrane Science 288, 231-238, 2007).

각 분리막은 재질에 따라 다음과 같이 다른 특성을 보인다. 따라서 바이오가스

중 CO₂/CH₄ 분리에 적용할 수 있는 최적의 분리막은 각 조업조건에 따라 설정하여야 한다.

Polymer type	Membrane type	Energy consumption (pressure and temperature)	Permeability	Selectivity	Chemical absorbent	Cost
Polymeric	Gas permeation membrane	Normal-high	Low-good	Low-good	X	Normal-high
Polymeric	Facilitated transport membranes	Normal	Good	Good	X	Normal
Polymeric	Hollow fiber membrane contactor	Low	High	High	✓	Low
Inorganic	Inorganic membranes	High	High	High	X	High
Hybrid	Mixed matrix membranes	Normal-high	Good	Good	X	Normal-high

[그림 7-5] 분리막 종류에 따른 일반적 특성 비교.

(Y. Zhna et. al., “Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: A review”, International Journal of Greenhouse Gas Control, 12, 84-107, 2013).

분리막을 선정하는 기준중 하나는 조업 압력에 따라 구분하는 것이다. 고압의 경우 가스 분리막이 유용하며 저압의 경우 기-액 막 접촉기가 유리하게 사용될 수 있다. 예로 enhanced oil recovery를 위한 조건은 CO₂ 농도가 50%가 넘고 압력이 140 기압 정도 되기 때문에 가스 분리막이 유용하게 적용될 수 있다. 중공사막을 적용한 기-액 막 접촉기는 높은 선택도를 갖기 때문에 낮은 CO₂ 농도를 가진 천연가스 정제에 사용할 경우 CO₂만을 제거하여 제품으로 판매되는 탄화수소의 손실이 작아 천연가스 정제에 유용하게 이용할 수 있다. 그러나 실용화에 확대 적용되기 위해서는 다음과 같은 한계를 극복하여야 한다. 치밀 고분자막은 투과도와 선택도에 대한 trade-off 문제와 CO₂에 의해 분리막이 가소화(plasticization)되는 현상을 뛰어넘어야 한다. 수송촉진막은 분리막 기공에 들어있는 흡수제의 기화를 방지하여야 한다. 또한 유입가스에 포함된 수분을 전처리(preconditioning)하여야 하는 문제도 해결해야 하는 과제 중 하나이다. 기-액 막 접촉기는 분리막 기공의 젖음(wetting)현상과 흡수제와 접촉한 면의 형상 변화 방지 기술을 개발하여야 한다.

또한 재질에 관계없이 분리막을 상용화하기 가장 큰 장애는 내구성이 부족하다는 것이다. 따라서 향후 개발되어야 할 분리막은 높은 온도, 압력에 대한 내구성, 가소화되지 않는 재질, 오랜 기간 사용에 대한 내구성이 확보되어야 한다. 또한 높은 선택도를 갖으면서 높은 투과도를 보이는 분리막이 개발되어야 한다.