다단 중공사 막 분리에 의한 음폐수 소화가스의 메탄 회수 Methane Recovery from Food Waste Digestion Gas by Multi Stage Hollow Fiber Membrane

최근희 · 천승규*

Keun-Hee Choi · Seung-Kyu Chun[†]

서울과학기술대학교 에너지환경대학원

Graduate School of Energy & Environment, Seoul National University of Science & Technology

(Received March 23, 2018; Revised May 11, 2018; Accepted May 18, 2018)

Abstract : CH₄ recovery experiments were conducted using polysulfone hollow fiber gas separation membranes. In the experiment conducted using synthetic gas (60 mol % CH₄ and 40 mol % CO₂) in a single module at pressures of 0.5 and 0.7 MPa, the concentration of CH₄ in the produced gas was over 98%. However, the CH₄ recovery rate was low at under 40%. In comparison, under two stage recirculation, CH₄ recovery rates improved to 76.8% (0.5 MPa) and 79.1% (0.7 MPa) at a membrane area ratio of 1:1 (stage 1 versus stage 2). Recovery rates further improved to 85.0% (0.5 MPa) and 86.1% (0.7 MPa) at a membrane area ratio of 1:2. In the experiment using food waste water digestion gas, in which the concentration of CH₄ in the produced gas was maintained at over 98%, membrane area ratios of 1:1:0:1 and 2:1:0:1 among three branching form and a four stage branching form produced relatively high recovery rates. Meanwhile, the most desirable gas production per unit membrane area was achieved at a three stage series connection compare to the case of four and three stage branching form.

Key Words : Food Waste, Digestion Gas, Methane, City Gas, Hollow Fiber Membrane

요약 : 폴리스ulfone계 중공사 기체 분리 막에 의한 음폐수 소화가스내 메탄(CH₄) 회수 실험을 하였다. CH₄ 60 mol %, 이산화탄소(CO₂) 40 mol %의 조제가스 실험에서 단일 모듈 사용시 공급압력 0.5 MPa와 0.7 MPa에서 생산 가스의 CH₄ 농도는 98% 이상이였으나 회수율은 40% 미만으로 낮았다. 반면, 2단 재순환 방식의 경우 1단과 2단의 막 모듈 면적비 1:1에서 회수율은 0.5 MPa와 0.7 MPa에서 각각 76.8%, 79.1%, 면적비가 1:2인 경우는 각각 85.0%와 86.1%로 크게 개선되었다. 음폐수 소화가스를 대상으로 생산 가스내 CH₄ 농도 98%이상을 유지하면서 다단 모듈방식으로 실험한 결과, 4단 분지형과 3단 분지형 중 막 모듈 면적비 1:1:0:1과 2:1:0:1이 상대적으로 높은 CH₄ 회수율을 보였다. 반면 단위 막 면적당 생산 가스량은 3단 직렬방식이 3단 및 4단 분지형에 비하여 높게 나타났다.

주제어 : 음폐수, 소화가스, CH₄, 도시가스, 중공사 막

1. 서론

음식물류 폐기물의 자원화 과정에서 발생하는 고농도의 폐수(음폐수)^{1,2)}는 대부분 혐기성 소화를 통해 처리되고 있다. 이 과정에서 발생하는 바이오가스는 60% 이상의 CH₄를 함유하고 있어³⁾ 천연가스와 그 조성이 유사하기 때문에 난방용 보일러나 전력생산용 등으로 활용될 수 있으며, 최근에는 적절한 전처리⁴⁾를 통해 천연가스 버스의 연료나 도시가스 망 공급 등의 고부가 이용 사례가 늘고 있다. 바이오가스의 전처리는 산화철, 황철 등을 이용하여 수분, 황화수소,⁵⁾ 각종 휘발성 유기화합물⁶⁾을 제거하는 것이 가능하나, 40% 가까이 차지하는 CO₂를 제거하여 연료의 품질기준에 부합하는 CH₄ 농도를 획득하는 데에는 막 분리기술의 활용이 유용하다.^{7,8)} 막 분리의 경제성을 확보하기 위해서는 생산가스의 CH₄ 농도와 회수율이 적정수준이상 되어야 하며, 이를 위해서는 막 분리 기술의 적용시 순도와 회수율간의 상호 반비례적인 성격의 한계^{9,10)}를 극복해야 하는 어려움이 있다. 즉, 연료품질기준이 가지는 최소 순도 요건

이상에서 최대의 CH₄ 회수율을 확보하기 위해서는 막의 분리특성을 고려한 막 모듈의 배치, 압력, 온도 등 다양한 운전요소들 간 최적의 조합을 찾아야 한다.¹¹⁾

그동안 CO₂와 CH₄의 분리는 천연가스나 바이오가스 정제와 관련한 분야에서 막 소재의 개발 및 운전변수와 관련하여 다양하게 진행되어 왔다. 그러나 CO₂와 CH₄의 고효율 분리성능의 막 자체의 개발은 상당한 시간과 비용이 소요되어야 하며, 운전변수와 관련한 연구 역시 CH₄의 농도와 회수율을 모두 극대화하는 것에는 한계가 있다. 따라서 막 분리에 의한 CH₄의 농도는 사용목적에 따른 농도기준을 고정변수로 하고 최대한의 회수율을 찾아내는 방법이 동 기술의 사업화에 좀 더 현실적이라 할 수 있다.

본 연구에서는 음폐수의 혐기소화시 발생하는 바이오가스를 도시가스 공급용으로 정제하기 위한 실험을 진행하였다. 즉, 바이오가스내 포함된 약 60%의 CH₄를 막분리를 통해 도시가스 공급 수준인 CH₄ 98% 이상의 생산가스를 얻기 위해 폴리스ulfone 소재의 중공사 막^{12,13)}을 제조하여 실험하였다. 해당 막의 CH₄와 CO₂의 분리특성을 조제 가스를 통해

[†] Corresponding author E-mail: skchun@seoultech.ac.kr Tel: 02-970-6880 Fax: 02-970-6800

실험을 한 후 이를 반영하여 음폐수에서 발생하는 실 소화 가스를 대상으로 복수의 단배지 및 단별 막 모듈의 면적비를 변화시키면서 98% 이상의 생산가스 CH₄ 농도에서 각각의 CH₄ 회수율을 분석·평가하였다. 막 분리의 특성과 효율을 평가하는 지표로 투과분율(stage cut), 선택도(selectivity), 투기도(permeance) 등 여러 가지 방법들이 사용되고 있으나¹⁴⁾ 본 연구에서는 연구결과와 현장 활용성과 이해의 용이성을 위하여 회수 CH₄의 순도, CH₄ 회수율, 투과가스의 재순환율, 단위 막 모듈 면적당 정제가스 생산율 등의 평가지표를 사용하였다.

2. 실험방법

2.1. 분리막 모듈 제작

폴리술폰은 열가소성 플리스틱의 한 종류로서 디페닐렌술폰이 반복적으로 연결된 고분자이다.¹⁵⁾ 폴리술폰은 물리화학적 안정성과 넓은 사용 가능 온도범위 그리고 다양한 형태의 막 제조를 용이하게 할 수 있는 장점을 가지고 있기 때문에 가스 분리 막의 소재로서 상업적으로 가장 많이 사용되고 있고, 본 실험에서도 폴리술폰을 제조용 막 소재로 하였다. 제작된 막을 충전하여 독립된 단위 모듈을 만드는 방식에는 중공사 모듈, 나선형 모듈, 봉투형 모듈 등의 유형이 있으며 이중에서 막 충전밀도가 높고 현장에서 많이 적용되고 있는 중공사 모듈방식을 선택하였다.

실험용 폴리술폰 소재의 중공사 기체 분리용 막 모듈은 전문 제조사에 의뢰하여 제작하였다.¹⁶⁾ 모듈 제작시 하우징 내에 중공사막이 충전된 비율인 충전밀도는 중요 제작기준으로 식 (1)로 표현된다. 충전밀도가 너무 낮으면 모듈의 크기에 비해 성능이 낮고, 너무 높으면 포팅과정에서 어려우며 기체의 흐름이 원활하지 않을 수 있다.¹⁷⁾ 일반적인 범위는 30~60%이며 본 연구에서는 45%로 조절하였다.

Fig. 1. Cross section photograph of fabricated hollow fiber membrane by an electron microscope.

Table 1. Specifications of gas separation membrane module for experiment

Specification		Module name	
		MC-1507P	MC-1512A
Fiber	DMA analysis*	Stress (MPa)	11.94
		Strain (%)	13.52
	Size	O.D. (μm)	420
		I.D. (μm)	260
Module	Dimension (mm)		55 (φ) × 220 (L) 55 (φ) × 365 (L)
	Scale	Weight (kg)	0.6 0.9
		Area (m ²)	0.6 1.2
		Piping connection diameters (mm)	6.4 6.4
	Material of components		Cap (AL), Housing (AL), Hollow fiber (Polysulfone), Potting materials (Epoxy), Sealing O-Ring (NBR)
Operation condition	Max. Press. (MPa)		1.0
	Max. Temp. (°C)		50.0

* Dynamic Mechanical Analyzer analysing condition: Pre-load force (0.001 N), Isothermal Temp. (30°C), Soak time (5 min), Force ramp rate (1.0 N/min), Upper force limit (18.0 N)

$$PD = \frac{A_f \times N}{A_h} \times 100 \quad (1)$$

여기에서 PD는 충전밀도, A_f는 중공사막의 단면적, N는 중공사막의 가닥수, A_h는 하우징의 단면적이다.

Fig. 1은 제작된 분리막의 단면모습이며 Table 1은 이렇게 제작된 분리막 및 하우징된 모듈의 사양이다.

2.2. 막 분리특성 실험

중공사 모듈은 최소 수백 개 이상의 중공사를 모듈용기에 압밀해 넣고 한쪽에서 혼합가스를 가압하여 공급하며, 이때 개별 폴리술폰 소재의 막에 존재하는 미세한 공극들을 통해 CO₂는 투과되고 CH₄는 중공사의 내부에 잔존하여 혼합가스 공급방향의 반대쪽으로 통과되어 나오게 된다.

이러한 혼합가스의 막에 의한 분리에는 분리대상 가스 분자의 크기와 직접적으로 관계된 막의 미세 공극의 크기 외에도 다양한 물리화학적 요인들이 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.¹⁸⁾ 따라서 가스 분리 막의 분리특성은 일차적으로 막의 소재와 막 제조방식이 영향을 미치게 된다. 그러나 혼합가스의 분리 특성에는 이러한 막의 소재, 막 모듈 제작방식, 대상 가스의 종류 외에도 막 모듈의 단수, 단별 막 면적비,^{19,20)} 운전압력과 온도^{21,22)} 등의 여러 설계 및 운전 변수 역시 중요한 영향을 미친다. 따라서 회수 가스의 사용 목적에 따라 고정 및 가변 공정 변수를 정하여 실험할

Fig. 2. Configuration of experimental system for membrane gas separation using synthetic biogas (a) single stage, (b) 2 stage series connection.

필요가 있다.

본 연구에서는 막의 종류는 Table 1의 막으로 그리고 운전온도는 소화가스의 막 모듈내 유입온도를 고려하여 25℃, 공급가스의 압력은 국내 압축기들이 일반적으로 막 분리 공정에 있어서 상한을 0.8 MPa로 적용하고 있는 점을 감안하여 0.5 MPa와 0.7 MPa의 두 가지로 하였다. 실험을 위한 막 모듈 배치는 Table 1의 막 모듈을 Fig. 2(a)의 단단 모듈과 Fig. 2(b)의 2단 직렬 방식 두 가지로 하였다. 이 가운데 2단 직렬 방식은 1단과 2단의 분리 막 면적 비율을 1:1과 1:2의 경우로 나누어 실험하였다. 또한 막 모듈의 출구 쪽에는 노즐을 설치하여 개폐도 조절을 통해 공급 가스량을 변화시킬 수 있도록 하였다. 실험용 가스는 가스제조사에 의뢰하여 40 mol % CO₂와 60 mol % CH₄의 모사가스를 주문 제조하여 사용하였다.

2.3. 다단 막 분리 실험

막 특성실험 결과를 반영하여 막 모듈 배치방식에 따른 바이오가스내 CH₄의 분리효율을 파악하기 위한 실험장치를 Fig. 3과 같이 구성하였으며, 각 부분의 구체적 사양은 Table 2와 같다. 실험에 사용할 바이오가스는 A사에서 운영하는 6,000 m³/일의 음폐수 혐기성 소화조에서 생산되는 탈황처리된 소화가스로서 이를 다시 활성탄 필터를 사용하여 막 모듈의 유입조건으로 2차 정제하였다. 공급 바이오가스는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 왕복동 타입의 압축기로 압축한 후 필터를 거쳐 레귤레이터에서 압력을 조절하였으며, 압력과 온도를 측정한 뒤 분리 막 모듈로 공급하였다. 막 분리 특성 실험과 다단 막 분리 실험에서의 CO₂와 CH₄의 농도 측정은 소화가스, 매립가스 등의 측정에 사용되는 포터블 측정기인 Biogas 5000 (Geotech, 영국)에 의하였다.

Fig. 3. Configuration of experimental system for multi stage membrane separation.

Table 2. Specifications of equipments for multi stage membrane separation

Components		Specification
Facility size		1,000 mm (W) × 800 mm (H) × 400 mm (D)
Con-necting port	Inlet gas	8 mm tube type
	CH ₄ recovery, Recycle, CO ₂ exhaust	6 mm tube type
Compressor		Oil-less, piston type, 220 V 60 Hz Free flow : 80 LPM, Max. 0.9 MPa Surrounding Temp. : 15~45 °C
Power supply		220 V, 60 Hz, single phase power
Membrane module		PVC case, MC-1006P 4ea
Gas tubing		6 mm urethane tube
Filter (PF, MF)		Auto Drain Type, Pre (5 µm)+Micro (0.3 µm), 0~50 °C, 0.3~1 MPa
Regulator (R0)		Stainless, Max outlet pressure 1.5 MPa
Pressure gauge (P0, P1, P2, P3)		Stainless steel, 0~0.1 MPa
Temp. indicator (T0, T1)		0~80 °C
Flow meter	(F1, F2, F3)	Ball flow meter, CH ₄ balance Max. 10 LPM
	(F4)	Ball flow meter, CO ₂ balance Max. 10 LPM
Inlet gas condition		Siloxane under 10 mg/m ³ , H ₂ S under 3 ppm, Dew point under -20 °C
Ope-rating condition	Pressure	0.5~0.8 MPa
	Temp.	15~45 °C
	Surrounding Temp.	15~45 °C
	Pressure of inlet gas	0.001~0.003 MPa

3. 결과 및 고찰

3.1. 막 분리특성 실험

Fig. 4는 Fig. 2(a)와 같이 막 모듈 한 개에 대한 공급가스 유량 변화에 따른 분리실험 결과이다. 공급가스량은 압축

Fig. 4. The variation of CH₄ concentration and recovery rate according to gas flow rate at one stage membrane module.

기 압력 0.5 MPa의 경우 2.5 L/min부터 4.9 L/min까지 그리고 0.7 MPa의 경우는 3.3 L/min부터 6.5 L/min까지이다. 그림에서 보듯 0.5 MPa와 0.7 MPa 모두 공급유량을 증가시키면 CH₄의 회수율은 높아지나 생산된 CH₄의 농도가 낮아지고 있다. 즉, 0.5 MPa의 경우 공급가스 유량 2.5 L/min일 때 생산가스의 CH₄ 농도는 98.7%이며, 이 경우 CH₄의 회수율은 37.9%에 불과하였다. 0.7 MPa의 경우 유량 2.6 L/min에서 농도는 98.8%이었고, 회수율은 38.9%이다.

가스 분리 막의 경우 막의 종류에 따라 차이는 있으나 공통적으로 특정 분리대상 목적가스의 회수율과 순도는 반비례하는 특성을 보인다. 이는 어떤 분리 막도 특정 분리대상 가스만을 100% 투과 또는 잔류토록 할 수는 없기 때문이며, 혼합액체에서 특정 성분을 증류하여 정제하기 위해 동성분의 비등점에 온도를 맞추어도 하나의 증류탑으로 100%의 순도로 정제할 수 없는 원리와 동일하다. 따라서 증공사내 잔류 CH₄의 순도를 높이려면 CO₂가 함께 증공사내에 잔류하지 못하도록 CO₂의 투과율을 높여야 하고, 이때 CH₄도 CO₂와 함께 투과되는 양이 늘어나므로 CH₄의 회수율은 낮아질 수밖에 없다. 본 연구에서 사용된 막의 경우도 단단 방식에 의한 때에는 생산가스내 CH₄의 농도는 유량을 줄임으로써 달성할 수 있으나 매우 낮은 회수율로 인해 실제 현장에 적용할 수는 없다. 따라서 98% 이상의 CH₄ 농도에서 만족할 만한 수준의 CH₄ 회수율을 확보하기 위해서는 복수 단 사용, 투과 가스 재순환, 막 면적의 확대가 필요하다.

공정설계시 재순환 대상 투과 가스와 재순환 비율을 어떻게 정하는가는 시스템의 경제성에 영향을 미칠 수 있다. 복수의 막 모듈을 거칠 경우, 투과 가스량은 줄어들고 투과 가스내 CH₄의 농도는 증가하는 경향이 있다. 따라서 앞단에서 투과된 낮은 CH₄ 함량의 다량의 가스를 재순환 할 경우 전체 막 분리시스템의 처리 대상 가스량이 증가되는 문제가 있다. 따라서 초기 단의 투과가스는 배가스로 처리 또는 별도의 병렬 단을 추가하여 재 분리 후 분리된 가스를 재순환 하는 것이 바람직하다. 반면 후단의 분리 막 모듈의 경우 투과 가스량은 줄어들고 CH₄의 농도가 높은 경향이 있으므로 여기에서 투과된 가스는 직접 재 순환하는 것이 재순환 가스량과 막 모듈의 수를 줄일 수 있는 장점이 있다.

Fig. 5는 Fig. 1(b)와 같이 막 모듈을 직렬로 두 개 연결하고 두 번째 막 모듈의 투과 가스는 첫 번째 막 모듈로 재순환한 경우로서, 1단과 2단의 막 면적비를 1:1과 1:2의 두 가지로 하여 실험한 결과이다. 두 경우 모두 가스압축기를 각각 0.5 MPa와 0.7 MPa로 유지하되 2번째 막 모듈의 출구 쪽 밸브로 유량을 조절하여 다섯 가지의 공급 유량에 대하여 실험하였다. Fig. 5(a)에서 보는 것처럼 막 면적비 1:1 보다 1:2의 경우 제2단에서의 투과 가스량의 비율이 높아지지만, 두 경우 모두 제1단의 유량이 제2단 보다 많았다. 투과 가스내 CH₄의 농도에 있어서는 Fig. 5(b)와 같이 제1단 보다 제2단이 훨씬 높았으며 제2단 막 면적비 변화에 따른 차이는 유량과 달리 크지 않았다. Fig. 5(c)는 유량과 농도를

Fig. 5. The characteristics of penetrated gas at two stage gas separation membrane module.

공급 실제 CH₄의 투과량이다. 그림에서 보듯 막 면적비 1:2의 경우 제1단과 제2단의 투과 가스내 CH₄ 농도는 유사한 반면 제2단의 투과가스 유량증가로 인해 CH₄ 투과량도 크게 증가하고 있다.

Fig. 6은 Fig. 4의 실험에서 0.5 MPa와 0.7 MPa에서 공급 가스량 변화에 따른 생산 가스내 CH₄ 농도와 CH₄의 회수율을 나타낸 것이다. 1단과 2단의 면적비가 1:1인 Fig. 6(a)

Fig. 6. CH₄ concentration and recovery rate of product gas at two stage membrane gas separation (the membrane area of stage 1 vs. stage 2 is 1:1 (a) and 1:2 (b)).

의 경우 0.5 MPa에서는 공급 가스 4.4 L/min일 때 CH₄ 농도 98.4%, CH₄ 회수율 76.8% 그리고 0.7 MPa에서는 공급 가스 6.6 L/min일 때 CH₄ 농도 98.7%, CH₄ 회수율 79.1%이었다. 1단과 2단의 면적비가 1:2인 Fig. 6(b)는 0.5 MPa에서 공급 가스량 6.4 L/min일 때 CH₄ 농도 98.0%, CH₄ 회수율 85% 그리고 0.7 MPa에서는 공급 가스량 10.4 L/min일 때 CH₄ 농도 98.1%, 회수율 86.1%이었다. 생산 가스내 CH₄의 농도는 두 경우가 거의 유사하며, CH₄ 회수율은 막 면적비 1:2의 경우가 다소 높았다. 막 면적을 늘리려면 그만큼 막 모듈을 많이 사용해야한다. 그러나 Fig. 6에서 보듯 공급유량이 늘어날 경우 CH₄의 순도가 급격히 낮아진다는 점을 감안할 때 이는 막 면적 증가 대 처리 가능한 공급 가스량 사이의 균형의 문제이다. 막 면적비 1:2의 경우 1:1의 경우에 비해 막 면적은 1.5배 증가하였으나 반면 공급가스 처리량은 약 두 배이다. 따라서 막의 분리특성과 가격 등 여러 요소를 감안하여 적절한 선까지의 막 면적비 증가를 고려해야 할 것이다.

3.2. 다단 막 분리 실험 결과

막의 분리특성 실험을 통해 복수단의 적용과 투과 가스에 대한 재순환 그리고 막 면적비의 변화에 따른 생산 가스의

Fig. 7. Three types of membrane module combination for CH₄ recovery from biogas.

CH₄ 농도와 회수율이 영향을 받음을 확인하였고, 이를 반영하여 실제 다양한 단 구성 및 단별 막 모듈의 면적비 적용에 따른 생산가스의 CH₄ 및 회수율을 파악하기 위한 실험을 하였다.

막 분리특성 실험결과를 바탕으로 바이오가스를 대상으로 하는 분리실험의 막 모듈 배치방식은 Fig. 7과 같다. 그림에서 보는 바와 같이 막 모듈은 3단 직렬, 3단 분지형 그리고 4단 분지형의 세 가지로 하였다. 3단 직렬방식은 Fig. 7(a)와 같이 S1, S2, S3, S4의 막 면적비 1:1:1:0, 1:2:1:0, 1:1:2:0, 3단 분지형은 Fig. 7(b) S1, S2, S3, S4의 막 면적비 1:1:0:2, 1:1:0:1, 2:1:0:1, 그리고 Fig. 7(c)의 4단 분지형은 S1, S2, S3, S4의 막 면적비 1:1:1:1로 하였다. 3단 직렬방식의 S1 투과 가스를 제외한 모든 단계에서의 투과 가스는 직접 재순환 하였다. 실험은 3일에 걸쳐 수행하였으며 각 막 면적 조합 비율별로 두 시간이상 연속 실험하였고, 모든 경우에 생산 가스내 CH₄의 농도가 98% 이상이 되도록 운전하였다.

Table 3은 이렇게 진행한 실험결과이며, Fig. 8은 각 단별 막 면적비에서의 생산 가스의 비율, CH₄ 농도, CH₄ 회수율,

투과 가스의 재순환율을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 모든 막 모듈 조합 실험결과와 회수된 CH₄ 농도는 98.2%~99.0% 사이였다. 그러나 CH₄ 회수율은 막 모듈 조합방식에 따라 차이가 있다. 3단 직렬의 세 가지 방식은 분지형에 비하여 회수율이 낮았는데 각각 80.6%, 85.9% 그리고 87.2%로 나타났다. 또한 3단 분지형 가운데 1:1:0:2 역시 85.2%로 낮은 회수율을 보였다. 3단 직렬방식 중 1:1:1:0의 경우가 회수율이 가장 낮고 총 공급가스 대비 생산가스의 비율도 53.4%로 가장 낮은 것은 막 모듈의 면적 자체가 나머지 막 모듈 조합방식의 75%인 것도 원인으로 판단된다.

CH₄ 회수율은 3단 분지형 중 막 모듈 면적비 1:1:0:1과 2:1:0:1이 각각 93.6%, 95.2%, 그리고 4단 분지형이 95.7%로 높았다.

각 막 모듈의 조합실험에서 재순환율이 높을수록 CH₄의 회수율이 높았는데, CH₄ 회수율을 높이기 위해서는 투과 가스의 재순환이 필요하나, 그 비율은 가능한 작은 것이 공정 운영에 부담이 적다. 투과 가스 재순환율은 3단 직렬방식은 28.9%~31.3%이었고, 반면 회수율이 높게 나타나는 3단 분

Table 3. The experimental results of multi stage gas membrane separation at each membrane area ratio

Type	MR		BG	G_in	S1_o	S1_p	S2_r	S2_p	S3_r	S3_p	S4_o	S4_r
3 stage series type	1:1:1:0	FR	12.4	17.4	5.8	11.6	2.8	8.9	2.3	6.6	-	-
		FP		100.0	33.2	66.8	15.9	50.9	12.9	38.0	-	-
		MC	64.2	65.6	27.2	84.6	55.4	93.8	79.7	98.6	-	-
	1:2:1:0	FR	16.4	23.8	6.6	17.2	5.6	11.6	1.8	9.8	-	-
		FP		100.0	27.7	72.3	23.6	48.7	7.5	41.2	-	-
		MC	62.8	63.7	24.0	82.7	54.0	96.6	86.1	98.5	-	-
	1:1:2:0	FR	15.0	22.3	5.7	16.5	3.0	13.5	4.2	9.3	-	-
		FP		100.0	25.8	74.2	13.6	60.6	19.0	41.6	-	-
		MC	63.2	63.0	23.5	82.3	44.7	90.8	72.9	99.0	-	-
3 stage branch type	1:1:0:1	FR	6.3	12.8	5.5	7.3	3.5	3.9	-	-	2.5	3.0
		FP		100.0	42.7	57.3	27.1	30.3	-	-	19.2	23.5
		MC	62.0	62.7	32.3	84.9	70.0	98.2	-	-	10.6	49.9
	1:1:0:2	FR	7.1	12.2	4.9	7.4	3.5	3.9	-	-	3.3	1.6
		FP		100.0	39.7	60.3	28.7	31.6	-	-	26.6	13.1
		MC	62.2	66.5	38.2	86.9	74.5	98.2	-	-	20.3	74.6
	2:1:0:1	FR	9.0	17.7	8.8	8.9	3.1	5.8	-	-	3.2	5.7
		FP		100.0	49.9	50.1	17.5	32.6	-	-	17.9	31.9
		MC	64.3	58.3	31.3	88.1	68.1	98.8	-	-	9.1	43.7
4 stage branch type	1:1:1:1	FR	9.5	19.8	6.5	13.3	4.8	8.6	2.6	5.9	3.6	2.9
		FP		100.0	32.8	67.2	24.1	43.1	13.3	29.9	18.3	14.5
		MC	64.3	56.3	23.6	72.9	38.1	92.3	78.5	98.4	7.2	44.3

* MR: Areal ratio of each membrane module, BG: Feeding biogas (L/min)
* FR: Flow rate (L/min), FP: Flow proportion (%), MC: CH₄ concentration (%)

Fig. 8. The CH₄ concentration, recovery, and other analysis results at each combination of membrane module.

지형과 4단 분지형은 50% 내외로 높았으며, CH₄ 회수율이 가장 높은 4단 분지형은 재순환율도 51.8%로 가장 높았다. 다만, 3단 분지형 가운데 1:1:0:2는 재순환율이 41.5%로 상대적으로 높았음에도 CH₄ 회수율이 저조하였다. 3단 분지형에서 1:1:0:2는 CH₄ 회수율과 생산 가스 비율이 낮고 투과 가스의 재순환율도 상대적으로 높아 모든 막 모듈 조합 방식 중에서 가장 바람직하지 못한 것으로 나타났다. 이는 일반적으로 직렬형과 분지형 등 막 모듈 배치방식에 관계

없이 재순환율 증가를 통해 회수율을 개선할 수는 있으나 막 모듈 면적의 배치방식을 각 단별로 어떻게 하는가도 중요한 설계변수가 됨을 의미한다고 할 수 있다.

막 분리 공정에 있어서 막 모듈의 수를 줄이고 단위 막 면적당 처리 가스량이 많은 것이 유리하다. 다만, 이는 막 모듈의 가격과 처리 가스량의 증대에 따른 막의 수명 변화, 회수된 CH₄의 목표 순도, 폐기해야 할 투과 가스량, 폐기 가스의 처리방법 등 시설운영의 경제성에 미치는 여러 변

Fig. 9. The product and off gas production rate at each combination of membrane module.

수를 감안해서 결정해야 한다. Fig. 9은 각 막 모듈 조합방식별 단위 막 면적 당 생산 가스와 투과 가스의 양을 나타낸 것이다. 막 단위 면적당 처리율로만 보면 3단 직렬형이 3.67~4.10 L/m²/min로 가장 컸고, 또한 Fig. 8에서와 같이 재순환율도 적어 가장 경제적인 수 있다. 그러나 투과 가스량이 클 경우 CH₄의 회수율이 떨어질 뿐만 아니라 배 가스에 대한 처리문제도 존재한다. 즉, 3단 직렬의 처리해야 할 단위 막 모듈 면적당 배 가스 발생량 역시 2.39~3.21 L/m²/min로 높다. 3단 분지형과 4단 분지형은 3단 직렬방식에 비하여 단위 막 모듈 면적당 CH₄ 생산량이 적게 나타나고 있으나 처리해야 할 배 가스 발생비율도 함께 적은 특성이 있다. 3단 분지형과 4단 분지형 만을 대상으로 비교하면 막 모듈 면적비 2:1:0:1가 생산 가스 2.4 L/m²/min, 투과 가스 1.3 L/m²/min 그리고 4단 분지형의 경우는 생산 가스 2.5 L/m²/min, 투과 가스 1.5 L/m²/min로서 가장 바람직한 것으로 판단된다. 이 가운데 1:1:0:2의 경우는 단위 면적당 투과 배 가스량은 나머지의 경우와 비슷하나 CH₄ 생산량은 매우 저조하여 앞서 Fig. 8에서의 분석결과와 마찬가지로 바람직하지 않았다.

바이오가스를 대상으로 현장에 정제시설을 설치할 경우 정제하여 생산하려는 CH₄의 순도를 감안하여 시설을 설계하여야 한다. 과도한 CH₄ 순도에 목표를 둘 경우 막 모듈의 수와 재순환율을 높여야 하고, 이는 시설비와 운영비의 상승을 초래한다. 또한 막 모듈을 투과하여 최종 배 가스로 처리해야 할 양 역시 적절한 처리방안과 비용을 감안해야 할 것이다. 따라서 생산가스의 CH₄ 농도, 회수율, 시설비와 운영비라는 네 가지 주요 요소를 종합적으로 감안할 때 총 7가지의 막 모듈 조합방식 가운데 3단 직렬방식의 경우는 CH₄ 순도가 높게 요구되지 않고 경제적인 적절한 배 가스 처리대책이 있을 경우 유리할 것으로 보이며, 3단 및 4단 분지형의 경우는 CH₄ 순도가 특히 높게 요구되는 경우에 적합한 방식으로 판단된다.

4. 결론

폴리술폰 재료의 중공사 기체 분리 막을 이용하여 음폐수 소화가스의 CH₄ 회수를 위한 실험을 하였으며, 실험결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 조제가스 사용실험에서 단일 모듈 적용시 공급압력(유량) 0.5 MPa (2.5 L/min)와 0.7 MPa (2.6 L/min)에서 생산 가스의 CH₄ 농도는 각각 98.7%와 98.8%이었으나 회수율이 각각 37.9%와 38.9%로 매우 저조하였다.
- 2) 2단 직렬 재순환 방식에서는 CH₄ 농도는 단단 실험의 경우와 유사한 반면, 1단과 2단 막 모듈 면적비 1:1에서는 회수율은 각각 76.8%와 79.1%, 면적비가 1:2인 경우는 85%와 86.1%로 크게 개선되었다.
- 3) 음폐수 소화조 바이오가스를 대상으로 생산 가스내 CH₄ 농도 98% 이상을 유지하며 수행한 단단 모듈 실험결과, 4단 분지형과 3단 분지형 가운데 1:1:0:1과 2:1:0:1이 상대적으로 높은 CH₄ 회수율을 보였고, 이중 4단 분지형의 1:1:1:1이 95.7%로 가장 높았다.
- 4) 반면, 단위 막 면적당 생산 가스량에 있어서는 세 가지 형태의 3단 직렬형이 3.67~4.10 L/m²/min로서 3단 및 4단 분지형에 비하여 크게 나타났다.

실험결과를 종합할 때 음폐수 소화가스를 도시가스 공급용으로 정제하기 위하여 본 연구에서 제조된 중공사 기체 분리 막을 사용할 경우, 초 고순도의 CH₄ 생산을 위해서는 막 면적비를 1:1:0:2를 제외한 3단 분지형과 4단 분지형의 막 분리 방식의 적용이 그리고 단위 막 모듈 면적당 생산성 측면에서는 3단 직렬 방식이 바람직할 것으로 판단되었다.

KSEE

References

1. Yun, Y. M., Cho, S. K., Jeong, D. Y., Lee, E. J., Huh, K.

- Y., Shin, D. H., Lee, C. K. and Shin, H. S., "Influence of Performance and Microbial Community by Internal pH Control on Anaerobic Digestion of Food Waste Leachate," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **35**(8), 571~572(2013).
2. Bae, J. H. and Lee, E. Y., "Status and Perspectives of Methane Recovery Technologies from Organic Wastes," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **Special Feature**, 862~864(2008).
3. Vita, A., Italiano, C., Previtali, D., Fabiano, C., Palella, A., Freni, F., Bozzano, G., Pino, L. and Manenti, F., "Methanol synthesis from biogas: A thermodynamic analysis," *Renew. Energy*, **118**, 674(2018).
4. Angelidaki, I., Treu, L., Tsapekos, P., Luo, G., Campanaro, S., Wenzel, H. and Kougias, P. G., "Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives," *Biotechnol. Adv.*, **36**, 452~466(2018).
5. Miltner, M., Makaruk, A. and Harasek, M., "Review on available biogas upgrading technologies and innovations towards advanced solutions," *J. Clean. Prod.*, **161**, 1330~1331(2017).
6. Nilsson Pålédal, S., Arrhenius, K., Moestedt, J., Engelbrektsson, J. and Stensen, K., "Characterisation and treatment of VOCs in process water from upgrading facilities for compressed biogas (CBG)," *Chemosphere*, **145**, 425(2016).
7. Khan, I. U., Othman, M. H. D., Hashim, H., Matsuura, T., Ismail, A. F., Rezaei-DashtArzhandi M. and Wan Azelee, I., "Biogas as a renewable energy fuel - A review of biogas upgrading, utilisation and storage," *Energy Convers. Manag.*, **150**, 282~283(2017).
8. Buonomenna, M. G. and Bae, J., "Membrane processes and renewable energies," *Renew. Sust. Energy Rev.*, **43**, 1347~1390(2015).
9. Nemestóthy, N., Bakonyi, P., Szentgyörgyi, E., Kumar, G., Nguyen, D. D., Chang, S. W., Kim, S. H. and Bélafi-Bakó, K., "Evaluation of a membrane permeation system for biogas upgrading using model and real gaseous mixtures: The effect of operating conditions on separation behaviour, methane recovery and process stability," *J. Clean. Prod.*, **185**, 44~51(2018).
10. Haider, S., Lindbräthen, A. and Hägg, M. B., "Techno-economical evaluation of membrane based biogas upgrading system: A comparison between polymeric membrane and carbon membrane technology," *Green Energy Environ.*, 223~224(2016).
11. Scholz, M., Alders, M., Lohaus, T. and Wessling, M., "Structural optimization of membrane-based biogas upgrading processes," *J. Membr. Sci.*, **474**, 1~2(2015).
12. Belaissaoui, B., Claveria-Baro, J., Lorenzo-Hernando, A., Zaidiza, D. A., Chabanon, E., Castel, C., Rode, S., Roizard, D. and Favre, E., "Potentialities of a dense skin hollow fiber membrane contactor for biogas purification by pressurized water absorption," *J. Membr. Sci.*, **513**, 238~239(2016).
13. Zulhairun, A. K., Subramaniam, M. N., Samavati, A., Ramli, M. K. N., Krishparao, M., Goh, P. S. and Ismail, A. F., "High-flux polysulfone mixed matrix hollow fiber membrane incorporating mesoporous titania nanotubes for gas separation," *Sep. Purif. Technol.*, **180**, 14~15(2017).
14. Shin, M. S., Jang, D. S. and Lee, Y. G., "A Study of the Effect of the Permeability and Selectivity on the Performance of Membrane System Design," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **38**(12), 658(2016).
15. Powell, C. E. and Qiao, G. G., "Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases," *J. Membr. Sci.*, **279**, 13~14(2006).
16. Wan, C. F., Yang, T., Lipscom, G. G., Stookey, D. J. and Chung, T. S., "Design and fabrication of hollow fiber membrane modules," *J. Membr. Sci.*, **538**, 96~105(2017).
17. Zhang, J., Li, J. D., Duke, M., Hoang, M., Xie, Z., Groth, A., Tun, C. and Gray, S., "Influence of module design and membrane compressibility on VMD performance," *J. Membr. Sci.*, **34**, 442(2013).
18. Pandey, P. and Chauhan, R. S., "Membranes for gas separation," *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 856~859(2001).
19. Chun, S. K., "Research on the Methane Recovery from Landfill Gas by Applying Nitrogen Gas Separator Membrane," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **35**(8), 588(2013).
20. Kwon, S. J., Hwang, S. W. and Binns, M., "Economic response models for membrane design," *J. Membr. Sci.*, **544**, 299~301(2017).
21. Kim, K. H., Ingole, P. G. and Lee, H. K., "Membrane dehumidification process using defect-free hollow fiber membrane," *Inter. J. Hydro. Energy*, **42**, 24209~24210(2017).
22. Lee, H. J., Lee, M. W., Lee, H. K. and Lee, S. H., "Separation and Recovery of SF₆ Gas from N₂/SF₆ Gas Mixtures by using a Polymer Hollow Fiber Membranes," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **33**(1), 50~51(2011).