

6. CH₄ 제거 기술(2)

정 순 관

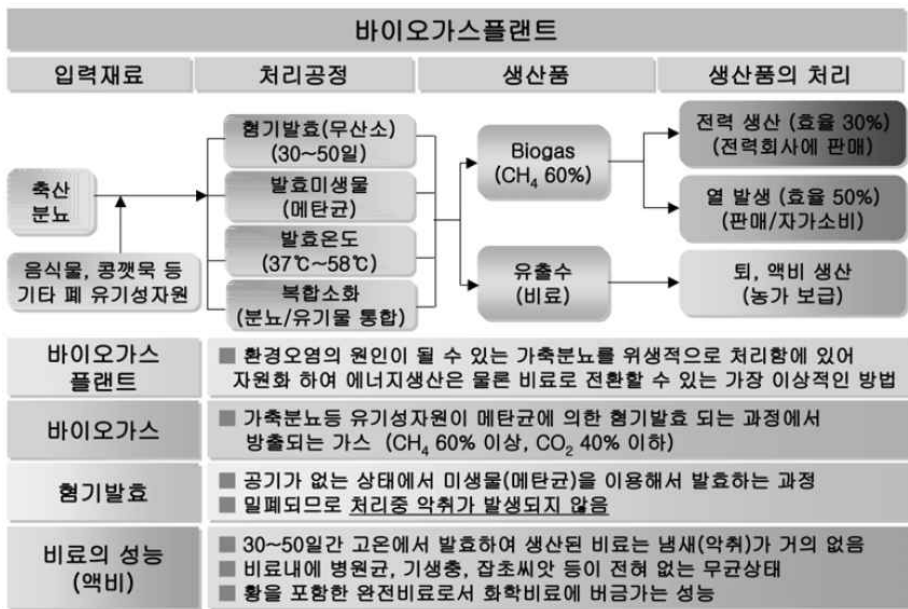
지구온난화 가스 저감을 위한 방편으로써 메탄 이용은 메탄을 연소 물질로써 직접 활용하는 기술과 메탄으로부터 합성가스를 생성한 후 이를 유용한 물질로 전환하는 간접 활용 방법을 들 수 있다. 메탄의 간접 활용 방법은 천연가스로부터 수소를 제조하는 방법이나 합성가스를 만드는 방법(reforming)과 동일한 기술을 적용할 수 있으며 우리나라에서도 많은 연구가 진행된 분야이다. 개질반응에 대한 자료는 각종 문헌을 통해 쉽게 접할 수 있으므로 본고에서는 메탄을 직접 활용하기 위한 분리기술에 대하여 기술하겠다.

메탄을 활용하기 위해 우리나라에 가장 적합한 기술은 폐 음식물 등 유기성 폐기물을 메탄균을 이용하여 혐기 발효시켜 발생하는 바이오가스를 활용하는 방법이다. 바이오가스가 주로 배출하는 영역은 크게 3가지로 나눌 수 있다. 첫 번째 매립지에 매립된 유기물에서 발생하는 매립지 가스(LFG: Landfill Gas)이다. 매립지 가스는 매립지에 가스 포집시설을 설치하여 가스를 포집한 후 정제하여 사용하는데 보통 메탄의 함유량이 약 40~60% 정도이다. 매립지가스에는 황화수소와 실록산(siloxane)이 포함되어 있기 때문에 이를 제거하는 것 역시 매우 중요한 요소 중 하나이다. 음식물 쓰레기를 별도 분리하기 전에는 매립지에 상당량의 유기물이 포함되어 있어 매립지 가스의 생성이 많았으나 1998년부터 음식물 쓰레기를 별도로 분리하는 현 상황에서는 매립지 가스 배출량이 서서히 감소하는 추세이다. 두 번째는 하수처리장에서 하수슬러지의 혐기소화시 발생하는 가스로 매탄가스의 함유량이 40~50% 정도이다. 마지막으로 축산분뇨 및 유기물을 일정지역에 수집한 후 이를 혐기 발효시켜 바이오가스를 생성하는 것으로서 매탄가스 함유량이 약 50~70%로 비교적 높다. 생산량도 투입되는 유기물의 종류에 따라 다르게 나타나며 축산분뇨의 경우는 톤당 약 30Nm³의 바이오가스를 생산할 수 있는 것으로 보고되고 있으며 고농도 음식물의 경우는 약 3배 정도의 생산이 가능한 것으로 알려져 있다.(김금모, “바이오에너지와 바이오가스플랜트 기술현황, 공업화학전망, 11(3), 11~21 (2008)).

축산분뇨, 음식물 등 폐 유기성자원을 이용한 바이오가스 플랜트에 대한 개략도 및 간단한 공정 구성에 대한 그림은 다음과 같이 제시되었다. 그림에서와 같이 생성된 바이오가스를 가장 손쉽게 이용할 수 있는 방법은 분리 정제한 후 이를 전력 혹은 열 발생용으로 사용하는 것이다. 따라서 바이오가스 중에 포함된 메탄이외의 성분을 효율적으로 제거하는 것이 메탄 활용도를 극대화 시킬 수 있는 것이다.

〈표 6-1〉 바이오가스 조성

가스조성	바이오가스(%) (축산분뇨, 음식물 등)	매립지가스(%)
CH ₄	50~70	40~60
CO ₂	25~45	30~50
CO	0~0.3	-
N ₂	1~5	3~5
H ₂	0~3	-
H ₂ S	0.1~0.5	0.01
O ₂	Traces	-



[그림 6-1] 바이오가스 플랜트 개념 구성 (김금모, “바이오에너지와 바이오가스플랜트 기술현황, 공업화학전망, 11(3), 11~21, 2008).

바이오가스의 정제 방법은 흡착법, 흡수법, 막분리법으로 크게 분류할 수 있다. 바이오가스는 메탄이 주성분이고 이산화탄소가 불순물로 존재하는데 바이오가스에서 이산화탄소를 분리하여 제거하면 메탄의 순도를 높일 수 있으며 이는 단위 부피당 에너지함량을 높이기 때문에 발전이나 스팀 생산 등에 직접 이용할 수 있다. 또한 바이오 가스에 수분이 포함되어 있으면 저장과 수송과정에서 장비의 부식을 유발하고 에너지 함량도 감소하기 때문에 이의 제거 역시 필요하다.

흡착법을 이용한 가스상 물질의 제거는 다른 공정에 비해 낮은 유지비, 쉬운 운전, 적은 에너지 요구량이 장점인 것으로 알려져 있다. 여러 흡착방법 중 PSA (Pressure Swing Adsorption)법은 흡착제의 기체 흡착량 차이를 이용하여 분리하는

공정이며, 에너지의 소모가 작고 운전이 간편한 이점이 있기 때문에 가스 분리공정에서 많이 응용되고 있다 (조우람 등, “PSA를 이용하여 CH₄/CO₂/N₂ 혼합가스 중에서 메탄의 분리”, 청정기술 17(4) 389-394, 2011). PSA는 흡착의 원리를 이용한 분리 공정으로 흡착제를 사용하여 CH₄과 CO₂의 흡착속도의 차이를 이용하여 분리하는 시스템이며 질소제거 PSA와 같은 원리를 이용하고 있다. 즉, 흡착속도가 빠른 CO₂는 흡착제에 흡착되고 흡착속도가 느린 CH₄은 흡착되지 않고 회수된다. 흡착의 원리를 이용해서 기체 분리를 가능하게 한 요인은 흡착제의 각 기체에 대한 선택도 차이 때문이며 일반적으로 사용되는 흡착제의 종류는 활성탄, zeolite, silica gel, carbon molecular sieve, zeolite molecular sieve 등이 있다. 이 공정은 기본적으로 가압단계(Pressurization step), 흡착단계(adsorption step), 감압단계(blowdown step), 정화단계(purge step)로 이루어지며, 목적 성분의 회수율과 순도에 따라 추가적인 단계가 도입된다. 지금까지 도시가스, 석유가스 석탄가스 등에서 이용되어 이미 확립된 기술이며 가스압축기에서의 승압은 다른 방식과 비교해서 0.1~0.2MPa로 저압 상태로 흡착제를 재생시키기 때문에 신속한 압력 증감이 가능하다. 따라서 주기 시간을 단축할 수 있으므로, 소규모에서 중규모에 이르는 시설용량의 혼합기체 분리 및 정제에 사용할 수 있다. 또한 수분의 동시 제거가 가능하며 상압재생방식도 가능하다. 그러나 다른 방식에 비해 메탄회수율이 낮고 siloxane에 대해서는 별도의 제거 장치가 필요한 것이 단점이다. 최적의 운전을 위해서는 흡착제의 선택, P/F ratio(amount of purge flow/ amount of feed flow), 흡착단계시간(adsorption step time), 공급유량(feed flow rate), 흡착압력(adsorption pressure) 등을 고려하여야 하며 주요기기는 흡착탑, 진공펌프, 가스압축기 등으로 구성된다 (이지영 등, “바이오메탄 정제공법에 대한 고찰”, 대한환경공학회 2008 춘계학술연구발표회 논문집, 572-575, 2008).



[그림 6-2] PSA를 이용한 이산화탄소 제거
(CO2CRC, www.co2crc.com.au)

습식법은 이산화탄소를 제거하는 공정 중 가장 상용화에 근접한 공정으로 다량의 이산화탄소를 배출하는 석탄화력발전소, 제철공정, 시멘트 산업 등을 대상으로 많은 연구개발이 진행 중이다. 이러한 습식 공정을 바이오가스 중 이산화탄소 분리에 이용할 수 있다. 습식공정은 다음 [그림 6-3]과 같이 이산화탄소를 흡수하는 흡수탑과 이산화탄소를 흡수한 흡수제를 재생하는 재생탑으로 구성되어 있다. 습식공정은 이산화탄소를 포집할 수 있는 흡수제의 특성에 따라 공정이 변하며 일반적으로 아민 계열 흡수제(MEA, DEA, MDEA, AMP 등), 암모니아, 탄산칼륨, 아미노산 등의 흡수제가 사용되고 있다. 습식공정에 사용되는 모든 흡수제는 높은 이산화탄소 흡수능(CO₂ absorption capacity), 빠른 흡수속도(CO₂ absorption rate), 낮은 재생에너지, 낮은 휘발도 및 부식성, 열화물(heat stable salt) 생성이 작아야 한다. 흡수제의 특성에 따라 포집된 이산화탄소는 carbamate 혹은 bicarbonate를 형성한다. 일반적으로 carbamate를 형성하는 흡수제는 이산화탄소 흡수속도가 빠르며, bicarbonate를 형성하는 흡수제는 흡수속도는 느리나 높은 흡수능, 낮은 재생에너지 특성을 보인다. carbamate를 형성하는 1,2차 아민에 대한 이산화탄소 포집 메커니즘은 다음과 같다. 1차, 2차 알카놀아민 수용액과 이산화탄소의 carbamate 생성반응은 Caplow와 Danckwerts에 의해 제안되었다. 이들은 용액 속에 들어간 이산화탄소가 아민과 빠르게 직접적으로 반응하여 중간체인 쌍극성 이온(zwitterion)을 생성한다고 보고하였다.



생성된 쌍극성 이온은 용액 속에 들어있는 염기(RNH₂, H₂O, OH⁻)와 매우 빠르게 반응하여 탈양성자화(deprotonation)되면서 carbamate를 생성한다.

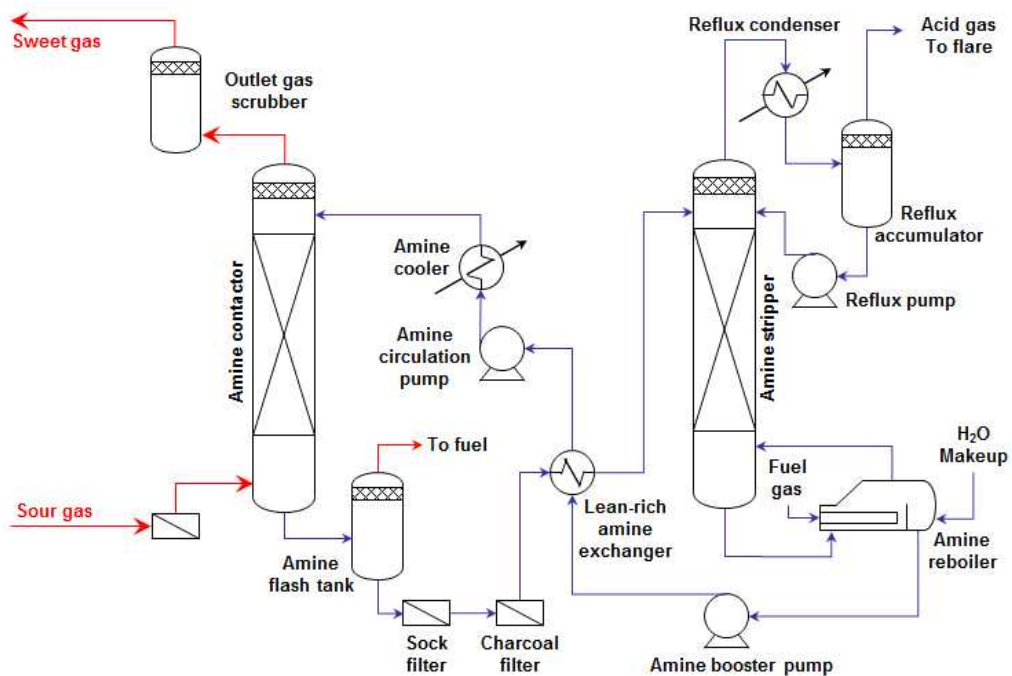


식 (1)의 반응은 2분자 사이의 2차 반응으로 속도 결정단계이며, 식 (2)~(4)의 반응은

순간적으로 일어난다. 이 때 두 가지 반응의 진행 정도는 알카놀아민의 구조에 따라 다르며, 특히 질소원자 주위에 있는 치환기의 부피 크기(bulkiness)에 큰 영향을 받는다. 질소원자 주위의 치환기 크기가 클수록 치환기의 입체장애(sterically hindrance)가 커진다. 따라서 질소원자에 이산화탄소의 접근이 어려워져 식 (1)의 반응이 일어나기 어려워지므로 반응속도가 느려진다.

흡수탑은 기-액 접촉을 증진시키기 위하여 random packing 이나 structured packing이 사용되며 상압, 40~60°C 조건에서 운영된다. 이산화탄소를 포집한 흡수제를 재사용하기 위해서는 재생공정을 거쳐야 하며 일반적으로 100~140°C 범위에서 운영된다. 그 외 두 반응기 사이의 효과적인 물질 및 열전달과 가열 및 냉각을 위한 주변장치로 구성되어 있다.

흡수법을 이용한 가스 분리는 가장 많은 상용화 실적을 보이는 공정이다. 그러나 다른 공정에 비해 흡수제 재생에 사용되는 에너지가 과다한 단점이 있다. 또한 이를 바이오가스 분야에 적용하기 위해서는 고농도 CO₂에 대한 평가가 수행되어야 한다. 기존 흡수공정은 대부분 15% 내외의 CO₂ 농도를 함유한 석탄화력발전소 배가스를 대상으로 연구가 수행되었다. 그러나 고농도의 CO₂ 조건하에서는 흡수제와 CO₂가 반응하여 입자상 물질을 형성할 수 있고 이는 흡수제의 손실 및 충전탑의 압력강하를 증가시키기 때문에 이에 대한 검증이 필요로 한다.



[그림 6-3] 습식 아민 공정 개략도.