

Hollow Fiber 막모듈을 이용한 CH₄-CO₂ 혼합기체의 분리특성

김진수·안준수*·이승무

연세대학교 공과대학 화학공학과

*대전대학교 공과대학 환경공학과

(1994년 4월 12일 접수, 1994년 11월 6일 채택)

Separation Characteristics of CH₄-CO₂ Gas Mixture through Hollow Fiber Membrane Module

Jin-Soo Kim, June-Shu Ahn*, and Sung-Moo Lee

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Department of Environmental Engineering, Daejin University

(Received April 12, 1994, Accepted November 6, 1994)

요약: 본 연구에서는 hollow fiber 막모듈을 통한 순수 CH₄, CO₂ 기체와 CH₄/CO₂ 혼합기체의 투과 특성을 살펴 보고, 이를 모사값과 비교하여 보았다. 순수 기체의 투과율은 온도에 따라 Arrhenius type으로 증가하였으며, 활성화에너지는 CO₂는 6.61kJ/mol, CH₄는 25.26kJ/mol로 나타났다. 혼합기체의 투과에 있어서 투과부의 유량과 CO₂ 조성, 그리고 배제부의 CH₄ 조성은 cut의 증가에 따라 증가하였다. 분리인자는 5~20 atm의 압력과 cut이 20으로 고정된 상태에서 20~40의 범위에 있었으며, 압력이 증가하고 온도가 감소할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 실험결과와 모사결과는 투과부 유량과 CO₂ 조성의 경우 8% 이내에서, 배제부의 CH₄ 조성의 경우 15% 이내에서 일치하였다.

Abstract: In this study, permeation characteristics of pure CH₄, CO₂ and CH₄/CO₂ gas mixture were examined by permeation experiments through hollow fiber membrane module and experimental results were compared with simulation results. Permeation rate of pure gas increased with increasing temperature in Arrhenius type. Activation energy was 6.61 kJ/mol for CO₂ and 25.26 kJ/mol for CH₄. In the permeation experiment of gas mixture, permeate flow rate and CO₂ concentration in permeate decreased and CH₄ concentration in reject increased with the increase of cut. Separation factor was in the range of 20~40 at 5~20 atm and 20% cut and it increased with pressure and against temperature. Experimental values corresponded to numerical values with the deviation of 8% in permeate flow rate and CO₂ concentration in permeate and 15% in CO₂ concentration in reject.

1. 서 론

매립지 등에서 발생하는 biogas(landfill gas : LFG)는 CH₄와 CO₂를 주성분(대략 CH₄: 50~60%, CO₂: 40~45%)으로 미량의 H₂S, 할로겐화합물, 방

향족화합물 등을 포함하고 있으므로 이들 성분들로 인한 대기오염 및 폭발로 인한 화재의 위험이 있다. 이러한 이유들로 LFG는 단순히 연소시키고 있지만, 이를 분리하여 CH₄를 90% 이상으로 농축시 천연가스에 상당하는 에너지원으로 활용할 수 있으며, 부산

물로 얻는 CO₂는 농축하여 Cl chemistry의 원료 및 기타의 기초화학 원료로 활용할 수 있으므로 보다 유용한 자원으로의 활용을 위하여 LFG로부터 CH₄/CO₂ 분리 기술에 관한 많은 연구가 진행되고 있다[2].

본 연구에서는 hollow fiber 막모듈을 이용하여 CH₄, CO₂ 순수기체와 CH₄/CO₂ 혼합기체의 투과 특성을 살펴보고, 이에 대한 수학적 모델을 전개하여 수치해석적 방법을 이용하여 풀어보고자 한다. 실험에 사용한 막은 재질이 polyimide로 유리전이온도(Tg)가 높은 glassy polymer이다. 실험을 통하여 얻은 결과와 이론적 해석치를 비교함으로써, 수학적 모델의 타당성을 검토하고, 이로부터 hollow fiber 막모듈 설계에 대한 이론적 바탕을 제공하고자 한다.

2. 이론적 고찰

2. 1. Glassy Polymer를 통한 기체투과현상

일반적으로 유리전이온도(glass-transition temperature) Tg 이하의 고분자 물질은 glassy polymer로 정의되며, glassy polymer의 gas sorption은 dual-mode sorption model에 의해 잘 설명되어진다. 이 model에 따르면 gas sorption은 Henry의 법칙에 따라 용해되는 것과 Langmuir의 법칙에 따라 microvoids에 흡착되는 두 가지 환경에서 이루어지고 있다.

Henry의 법칙에 의하여 막내에 용해된 투과기체의 농도를 C_H, Langmuir의 법칙에 의하여 막내에 흡착된 투과기체의 농도를 C_L이라 하면, 고분자막 내에 수축된 기체의 평형농도 C_T는 다음과 같이 표현된다[2, 4, 5].

$$C_T = C_H + C_L = k_H \cdot P_F + \frac{C_L' \cdot b \cdot P_F}{1 + b \cdot P_F} \quad (1)$$

여기서

k_H : Henry's constant [mm³(STP)/m³.atm]

P_F : Feed pressure [kg_f/cm²]

C_L' : Langmuir capacity constant [mm³gas(STP)/m³(polymer)]

b : Langmuir affinity constant [MPa⁻¹]

2. 1. 1. 순수기체의 투과

등온에서 두께가 ℓ 인 비공성막을 통한 기체의 1차원적 투과에 있어서의 투과계수(permeability coefficient) P 는 다음 식으로 정의된다.

$$P = \frac{N_s \ell}{(P_F - P_P)} \quad (2)$$

여기서

P : Permeability [mm³(STP) · m/s · m² · Pa]

ℓ : Thickness of membrane [m]

N_s : Diffusion flux through membrane at steady state [m³/m² · s]

P_P : Permeate pressure [kg_f/cm²]

투과과정이 Partial Immobilized Dual-Sorption 메커니즘에 의하여 일어나고 투과부 압력 P_P=0으로 가정하면 순수기체의 permeation rate은 다음과 같이 단순한 형태로 변형된다[6].

$$\frac{P}{\ell} = \frac{N_s}{P_F} = \frac{k_H \cdot D}{\ell} \left[1 + \frac{F \cdot K}{1 + b \cdot P_F} \right] \quad (3)$$

여기서

D : Diffusion coefficient in membrane [m²/s]

F : Ratio of diffusion coefficients D_H and D_o (=D_H/D_o)

K ≡ C_H · b/k_H

2. 1. 2. 혼합기체의 투과

두 성분 혼합기체의 경우, 각 성분에 대한 Henry의 용해는 서로 독립적이고 Langmuir의 흡착은 두 성분이 서로 경쟁력을 갖는다고 생각하면 순수성분에 대한 식(3)에서 전체압력 대신에 A, B 두 성분 각각의 부분압력을 대입함으로써 다음과 같이 일반화할 수 있다[6].

$$\frac{P_A}{\ell} = \frac{k_{H_A} \cdot D_A}{\ell} \left[1 + \frac{F_A \cdot K_A}{1 + b_A \cdot P_F \cdot X_A + b_B \cdot P_F(1 - X_A)} \right] \quad (4)$$

이때 모델상수값들은 순수기체의 투과실험을 통하여 식(3)의 복합상수 k_HD/ℓ, F · K, b를 구하고 이를 식(4)에 대입하여 적용한다[6, 7, 8].

2. 1. 3. 투과계수의 온도 의존성

일반적으로 고분자막을 통한 기체의 투과계수는 다음과 같이 용해도계수와 확산계수의 곱으로 표현되어진다.

$$P = D \cdot S \quad (5)$$

식(5)로부터 P는 D와 S의 함수임을 알 수 있지만 D의 변화에 의한 영향이 S의 변화에 의한 영향보다 일반적으로 훨씬 크다. 확산계수와 용해도계수는 다음식으로 표현할 수 있다[12].

$$D = D_0 \exp(-E_a/RT) \quad (6)$$

$$S = \exp(\Delta S^0/R) \exp(-\Delta H^0/RT) = S_0 \exp(-\Delta H^0/RT) \quad (7)$$

ΔH^0 는 표준용해열로서 일반적으로 작은 값을 가지며, 활성화에너지 E_a 보다 훨씬 작으므로, 식(6), (7)로부터 P를 표현하면 다음의 Arrhenius type으로 변형된다.

$$P = D_0 \cdot \exp(-E_a/RT) \cdot S_0 \cdot \exp(-\Delta H^0/RT) = P_0 \cdot \exp[-\Delta E_a/RT] \quad (8)$$

2. 2. 실관형 막모듈의 수치모사

2. 2. 1. 실관형 막모듈 투과해석의 기본 가정

실관형 막모듈에서의 흐름에 대한 물질수지식을 얻는데 식을 단순화하기 위하여 다음과 같은 가정을 하였다[9, 10].

- ① 도입유량은 shell side 방향이며 등온조건이 유지되어지므로 Joule-Thomson 효과는 무시된다.
- ② shell side 방향의 압력강하는 없다(실험을 통하여 입증됨).
- ③ 투과방향의 농도구배는 없고 도입흐름과 투과 흐름 모두 plug flow 이다(no concentration polarization).
- ④ 막의 투과도(permeability)는 Partial Immobilized Dual-Sorption model식을 따른다.
- ⑤ fiber bore에서의 압력강하는 층류흐름에 대한 Poiseuille의 법칙을 따른다.
- ⑥ 혼합가스의 점도는 조성의 함수로 Wilke eq.을 따른다[11].
- ⑦ 막을 통한 투과는 Fick's law를 따른다.

2. 2. 2. 실관형 막모듈에서의 물질수지

향류흐름에 대한 개략도를 다음의 그림에 나타내었다. 미분체적 요소에 대하여 두 성분 A, B에 대해 Fick's law를 적용하여 보면 다음과 같다[1, 9].

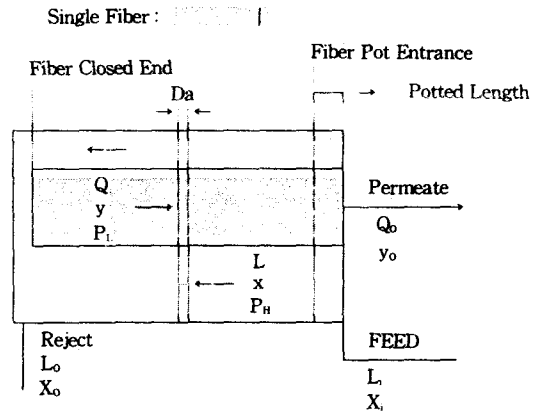


Fig. 1. Notation used for the development of model equations.

$$A \text{ 성분 : } d(yA Q) = (P_A / \ell) (P_H x_A - P_L y_A) da \quad (9)$$

$$B \text{ 성분 : } d(yB Q) = d((1-yA)Q) = (P_B / \ell) (P_H(1-x_A) - P_L(1-y_A)) da \quad (10)$$

여기서 A, B는 압력과 조성의 함수로 Partial Immobilized Dual-mode Sorption model식을 따른다.

식(9)과 (10)를 물질수지식과 아래의 무차원 변수를 이용하여 정리하면 (12), (13)식이 된다[10].

$$Pr = P_L / P_H \quad (11a)$$

$$\alpha = P_A / P_B \quad (11b)$$

$$L' = L / L_0 \quad (11c)$$

$$k = L_0 / (P_H (P_B / \ell)) \quad (11d)$$

$$\frac{dL'}{dx} = -\frac{L'}{x + \alpha / ((1-\alpha) + (Pr-1)/(x-Pr))} = -F1 \quad (12)$$

$$\frac{da}{dL'} = k \frac{1}{\alpha(x-Pr) + (1-x) - Pr(1-y)} = kF2 \quad (13)$$

식(16)과 (17)을 곱하면 다음 식이 얻어진다.

$$da/dx = -kF1 \times F2 \quad (14)$$

2. 2. 3. 실관 내부에서의 압력 강하에 대한 영향

일반적으로 fiber 안에서는 직경이 작은 경우($D_i < 200 \mu m$)에는 압력강하의 영향을 무시할 수 없으며, 실관 내부에서의 투과부 흐름에 의한 압력강하를 Hagen-Poiseuille식에 적용하면 다음과 같이 표현된다[1, 9, 10].

$$\frac{dP_L}{dz} = \frac{-128 \mu Q_s (T/T_s)}{\pi D_i^4 n (P_L/P_s)} \quad (15)$$

여기서

- P_L : Permeate pressure [kg/cm²]
- μ : Viscosity [kg/m · s]
- Q_s : Permeate flow rate [m³(STP)/s]
- D_i : Inside diameter of tube [m]
- n : number of fiber
- 첨자 s : standard conditions (0°C, 1atm)

혼합기체의 점도는 다음의 Wilke eq.으로 계산된다 [11].

$$\mu_m = \frac{\sum X_i \mu_i}{\sum X_{ii}} \quad (16)$$

$$\Phi_{ij} = 8^{-0.5} (1 + M_i/M_j)^{-0.5} (1 + (\mu_i/\mu_j)(M_i/M_j)^{0.25})^2 \quad (17)$$

여기서

- x_i, x_j : mole fraction of species i and j
- M_i, M_j : corresponding molecular weights

한편, 미분면적요소는 다음과 같이 변형된다.

$$da = n\pi Do dz \quad (18)$$

여기서 Do : Outside diameter of tube [m]

식(18)를 식(15)에 대입하면,

$$\frac{dP_L}{dz} = \frac{-128 \mu Q (T/T_s)s}{(n\pi)^2 D_i^4 Do (P_L/P_s)} \quad (20)$$

이제 식(19)에 식(14)을 곱하고, (11a), (11d)를 이용하여 정리하면 (20)식과 같다[9, 10].

$$\frac{dPr}{dx} = k_1 \times F1 \times F2 \times F3 \quad (20)$$

여기서,

$$k_1 = \frac{128 \mu L_o^2 P_s (T/T_s)}{(n\pi)^2 D_i^4 Do P_H^3 (P_B/\ell)} \quad (21)$$

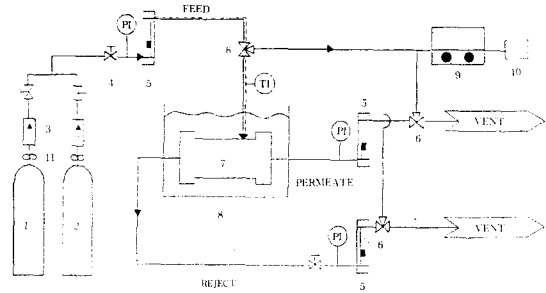
$$F3 = (L^-1)/Pr \quad (22)$$

Fiber 내의 임의의 지점에서의 permeate 농도는 다음과 같다.

$$y = (xL^-1 - x_o)/(L^-1) \quad (23)$$

2. 3. 실관형 막모듈의 모사 프로그램

본 프로그램은 2.2에서 유도된 향류식 실관형 막모듈에 관한 세 개의 미분방정식(식(12), (14), (20))을 4차의 Runge-Kutta방법을 이용하여 수치해석적으로 풀었다. 각 미분방정식은 막의 고압부의



- 1. CO₂ Bomb
- 2. CH₄ Bomb
- 3. Check valve
- 4. Needle valve
- 5. Flowmeter
- 6. Three way valve
- 7. Membrane module
- 8. Water bath
- 9. Gas chromatograph
- 10. Integrator
- 11. Regulator
- : Electric tracing

Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for permeation measurement.

CO₂ 조성에 대한 투과부의 압력, 유량 그리고 막면적의 변화를 나타낸다. 이 식들에 포함되어 있는 P_A, P_B 는 2.1에서 소개된 Partial Immobilized Dual-mode Sorption model식을 따르며 식(4)과 같이 표현된다.

3. 실험장치 및 방법

본 실험에서 사용한 기체투과 실험장치를 Fig. 2에 나타내었다. 본 실험에서 사용한 막모듈은 UBE Industries, Ltd 에 의하여 개발되고 상용화되어 있는 Polyimide hollow fiber의 test module로서 실관의 내경은 170 μ m, 외경은 400 μ m, 유효막면적은 0.1m²이며 막모듈의 길이는 352.5mm이다. 사용된 기체는 순도 99.95%의 CO₂와 99.995%의 CH₄로 고압(250kg/cm²)용 bomb에 저장되어 있다. Bomb로부터 일정압력으로 나오는 기체는 electric tracing을 통과하면서 일정온도(50, 60, 70°C)로 유지되어 같은 온도의 항온조 안에 있는 막모듈로 들어가며 입구에 설치된 온도지시계로 도입부의 온도를 측정하였으며, 적용압력은 1~20atm이었다. 혼합실험의 경우, feed의 조성은 CH₄ 60%, CO₂ 40%에 대하여 실험하였으며, 배재부 및 투과부의 조성은 G.C. (Model : HP 5890, Column : Porapak Q 6 ft)를 이용하여 분석하였다

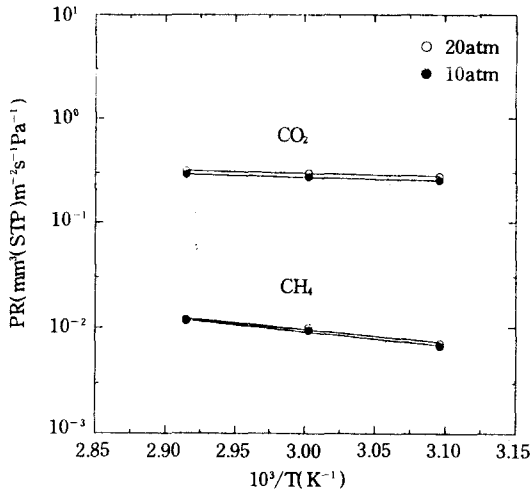


Fig. 3. Effect of temperature on permeation rate for pure CO₂ and CH₄.

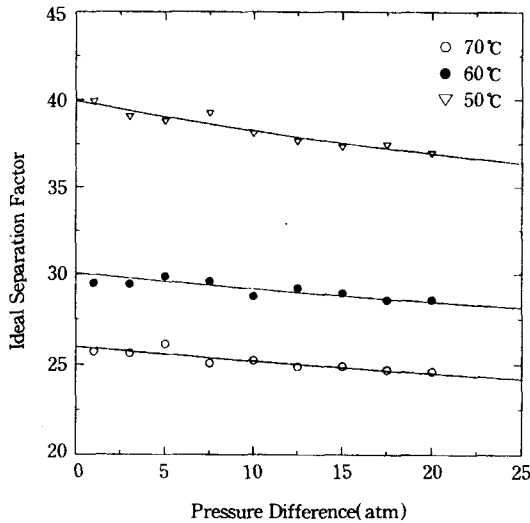


Fig. 4. Effect of pressure difference on ideal separation factor.

4. 실험결과 및 고찰

4. 1. 순수기체의 투과실험

CH₄/CO₂ 혼합기체의 분리 투과특성을 알아 보고 이를 modelling하기 위하여 순수기체의 투과실험을 행하여 온도, 압력의 영향을 알아 보았다. Batch 상

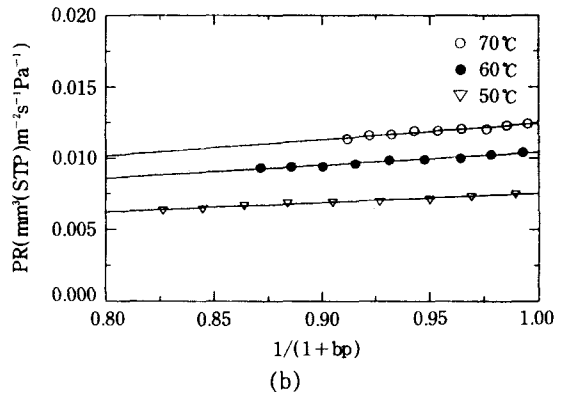
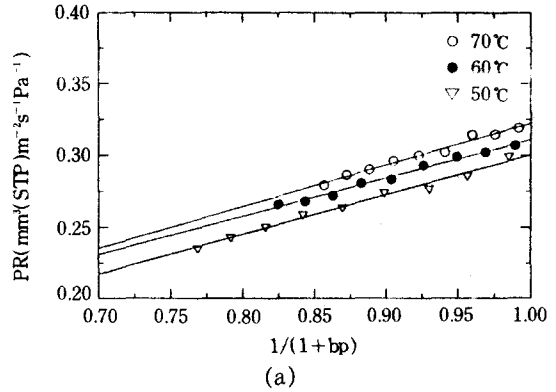


Fig. 5. Regression of permeation rate of CO₂(a) CH₄(b).

태를 유지하며 온도 50°C, 60°C, 70°C에서 압력은 1~20atm 범위내에서 실험하였다.

Fig. 3은 온도의 증가에 따른 투과율(permeation rate)을 Arrhenius type으로 plot한 것인데 그 기울기로부터 각 기체에 대한 활성화에너지를 구할 수 있으며, 평균적으로 CH₄는 25.26 kJ/mol이었고, CO₂는 6.61 kJ/mol로 나타났다. 즉, CH₄의 온도의존성이 CO₂보다 큰 것을 알 수 있다. 이런 이유로 Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 온도의 증가에 따라 이상 분리인자가 크게 감소하고 있음을 알 수 있었다.

순수기체에 대한 Dual-Sorption 모델식 (3)에서의 모델 복합상수 kHD/ℓ , FK , b 는 최소자승법(least square method)을 이용, 구하여 Table 1에 나타내었다. 순수기체에 대한 Dual-Sorption 모델의 적용성을 알아보기 위하여 Fig. 5에 PR을 $1/(1+b \cdot p)$ 에 대하여 나타내었고, 그림에서 보듯이 순수기체에 대하여 모델식이 매우 잘 적용됨을 알 수 있다.

Table 1. Determination of Dual-sorption Model Parameters

Gas	Temp.	kHD/ℓ		
		[mm ³ (STP) · m ⁻² · sec ⁻¹ · Pa ⁻¹]	FK	b [MPa ⁻¹]
CO ₂	50℃	0.03362	7.874	0.1484
	60℃	0.03450	8.050	0.1049
	70℃	0.03500	8.185	0.825
CH ₄	50℃	0.001441	4.184	0.10360
	60℃	0.001698	5.114	0.07281
	70℃	0.001849	5.691	0.04771

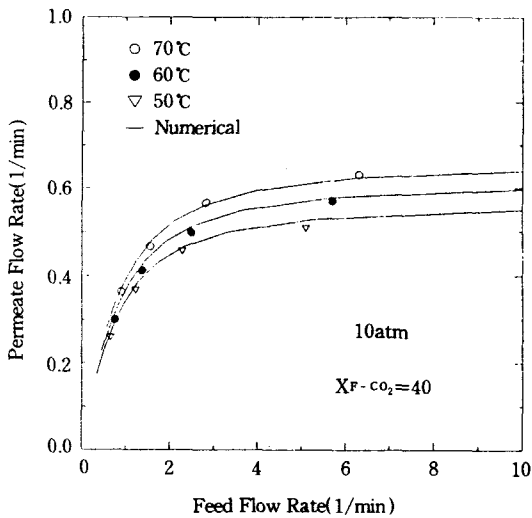


Fig. 6. Effect feed flow rate on permeate flow rate according to temperature change.

4. 2. 혼합기체의 투과에 있어서 모사결과와 실험결과
의 비교

CH₄ 60%, CO₂ 40%의 혼합기체의 분리에 있어서 실험결과와 모사결과를 비교하여 보았다. 비교 결과 실험값과 모사값이 투과부 유량과 투과부 CO₂ 조성의 경우 8% 이내에서, 배제부의 CO₂ 조성의 경우 15% 이내에서 일치하였다. 오차의 원인으로는 모델식을 단순화하기 위한 많은 가정들에서 비롯된 것으로 사료된다.

Fig. 6은 도입부 유량에 따른 투과부 유량을 나타낸 것인데, 온도가 증가하고, 압력이 증가함에 따라 투과부 유량이 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 온도가 증가할수록 투과율이 증가하기 때문이며, 여기서 기울기인 도입부 유량에 대한 투과부 유량의 비

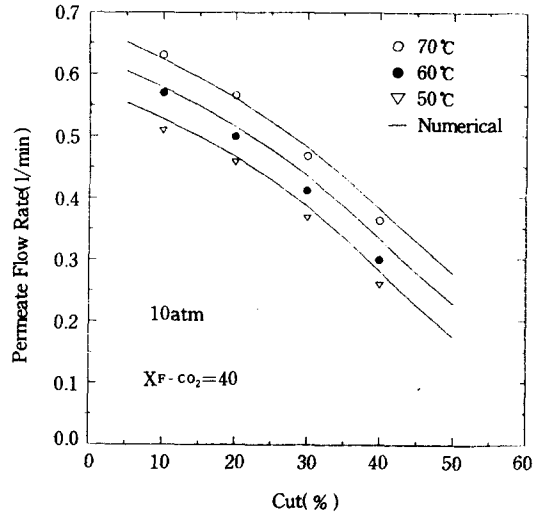


Fig. 7. Effect o cut on permeate flow rate according to temperature change.

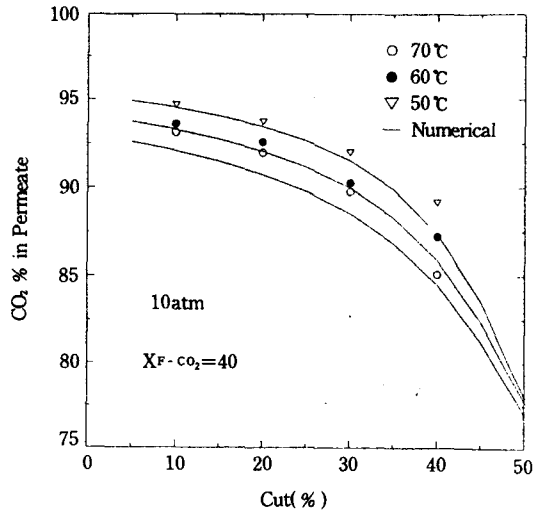


Fig. 8. Effect o cut on CO₂ % in permeate according to temperature change.

는 cut으로 정의되며, Fig. 7에서 보듯이 cut (기울기)이 증가할수록 투과부의 유량은 감소함을 알 수 있다.

Fig. 8은 cut에 따른 투과부에서의 CO₂ 조성 변화를, Fig. 9는 배제부쪽에서의 CH₄ 조성 변화를 나타내었다. 온도가 증가할수록 활성화 에너지가 큰 CH₄의 투과 속도가 상대적으로 커져 투과부에서의 CO₂ 조성과 배제부의 CH₄ 조성은 감소하였다.

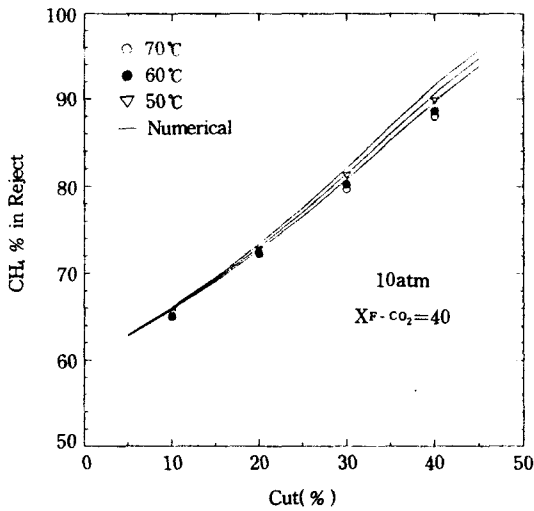


Fig. 9. Effect of CH₄% in reject on cut according to temperature change.

5. 결 론

Hollow fiber 막모듈을 이용한 CH₄, CO₂ 순수기체와 CH₄/CO₂ 혼합기체의 투과 실험을 통하여 분리 특성을 살펴 보고, 물질수지식과 Dual-mode sorption model식을 기초로 하여 hollow fiber 막모듈에서의 혼합기체 분리의 모사 프로그램을 작성, 이를 이용하여 구한 모사결과와 투과실험을 행하여 얻은 실험결과를 비교, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 순수기체의 투과율은 온도의 증가에 따라서는 Arrhenius type으로 증가하였으며 투과과정의 활성화에너지는 CO₂는 평균 6.61 kJ/mol이었고 CH₄는 25.26kJ/mol이었다. 기체의 투과현상은 Partial Immobilized Dual-mode sorption 모델에 잘 적용되었다.

2. 물질수지식을 기초로 얻은 미분방정식을 4차의 Runge-Kutta법으로 수치해석하여 프로그램을 작성, 풀이한 모사값과 실험값을 비교한 결과, 투과량과 투과부 CO₂ 농도의 경우 8% 이내에서, 배제부 CO₂ 농도의 경우는 15% 이내에서 일치하는 결과를 얻었다.

3. Cut이 증가함에 따라 투과부의 유량과 CO₂ 조성은 감소하고, 배제부의 CH₄ 조성은 증가하는 경향을 보였다.

기 호 설명

- b : Langmuir affinity constant[MPa⁻¹]
- C_L' : Langmuir capacity constant [mm³gas(STP)/m³(polymer)]
- D : Diffusion coefficient in membrane[m²/s]
- D_i : Inside diameter of tube[m]
- D_o : Outside diameter of tube[m]
- F : Ratio of diffusion coefficients D_H and D_o (= D_H/D_o)
- ℓ : Thickness of membrane[m]
- k_H : Henry's constant[mm³(STP)/m³ · atm]
- N : Diffusion flux through membrane[m³/m² · s]
- P_F, P_L : Feed pressure[kg/cm²]
- P_P : Permeate pressure[kg/cm²]
- P_i : Permeability of i component[mm³(STP) · m/s · m² · Pa]
- Q : Permeate flow rate[m³(STP)/s]
- L : Flow rate on the feed side of the membrane [m³(STP)/s]
- μ : Viscosity[kg/m · s]
- a : Membrane area[m²]
- T : Temperature[K]
- n : number of fiber

Subscript

- A : Penetrant gas CO₂
- B : Penetrant gas CH₄, less soluble gas
- H : Henry's law mode
- L : Langmuir's law mode

참 고 문 헌

1. S. T. Hwang and K. Kammermeyer, "Membrane in separations," Wiley, N. Y.(1975).
2. W. S. Winston Ho and Kamallesh K. Sirkar, "Membrane Handbook," pp. 18~53 (1992).
3. R. T. Chern, W. J. Koros et al., *J. Memb. Sci.*, **15**, 157 (1983).
4. E. Sada, H. Kumazawa, and P. Xu, *J. Polym. Sci.*, **28**, 113(1990).
5. E. Sada and H. Kumazawa, *J. Polym. Sci.*, **26**, 1035 (1988).

6. D. R. Paul and W. J. Koros, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 675 (1976).
7. K. Haraya, K. Obata, and N. Itoh, *J. Memb. Sci.*, **41**, 23, (1989).
8. W. J. Koros and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Polym. Physics Ed.*, **16**, 1947 (1978).
9. R. T. Chern, W. J. Koros, and P. S. Fedkiw, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 4, 1015 (1985).
10. Salvatore Giglia, Benjamin Bikson, and Jerry E. Perrin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 6, 1241 (1991)
11. R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, "The properties of gases and liquids," McGraw-Hill, N.Y. (1987).
12. P. M. Bungay, H. K. Lonsdale, and M. N. de Pinho, "Synthetic Membranes : Science, Engineering and Applications," Nato ASI Series, pp 66~81 (1983)