

비대칭구조의 폴리에서설편 기체분리용 중공사막의 제조 및 이를 이용한 CO₂/CH₄ 분리특성

박성률^{*,**} · 안효성^{*} · 김정훈^{*,†}

*한국화학연구원 그린화학연구단 환경자원연구센터, **과학기술연합대학원대학교 청정화학 및 생물학
(2011년 12월 3일 접수, 2011년 12월 28일 수정, 2011년 12월 28일 채택)

Preparation of Asymmetric PES Hollow Fiber Gas Separation Membranes and Their CO₂/CH₄ Separation Properties

Sung-Ryul Park^{*,**}, Hyoseong Ahn^{*}, and Jeong-Hoon Kim^{*,†}

*Environment and Resources Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, 19 Sinseongno, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

**Green Chemistry and Environmental Biotechnology, University of Science and Technology, Gwahangno, Yuseong-Gu, Daejeon 305-333, Korea

(Received December 3, 2011, Revised December 28, 2011, Accepted December 28, 2011)

요약: 매립지나 유기성폐기물의 혐기성소화에서 발생하는 바이오 메탄가스 혼합물에서 이산화탄소를 제거하고 고농도의 메탄을 연료로 정제하는 기술은 온실가스의 저감과 신재생에너지 개발의 두 가지 장점을 함께 가지고 있다. 고분자 소재를 이용한 분리막기술은 메탄의 분리에 경제적으로 적용될 수 있는 기술이다. 본 연구에서는 이산화탄소/메탄의 선택도가 50, 이산화탄소의 투과도가 3.4 barrer로 알려진 폴리에서설편[1]을 고분자 소재로 사용하고, 비용매 첨가제로 폴리에서설편을 잘 팽윤시키는 아세톤의 함량을 달리하여 비대칭 중공사막을 제조하였다. 아세톤의 함량 9 wt%, 방사높이 10 cm, 4 wt% PDMS 코팅을 거친 폴리에서설편 중공사막은 이산화탄소 투과도 36 GPU 및 이산화탄소/메탄 선택도 46의 우수한 성능을 나타내었다. 최적조건의 비대칭 폴리에서설편 중공사막을 이용하여 제조된 모듈의 이산화탄소/메탄 순수가스 및 혼합가스 투과특성을 압력, 유입조성의 변화에 따라 관찰하여 분리막 공정을 구성한 결과 10 atm의 압력조건에서 95%의 메탄을 58%의 회수율로 얻을 수 있는 것으로 나타났다.

Abstract: Huge amount of CH₄ mixtures has been emitted from landfills and organic wastes via anaerobic digestion. The recovery of high purity CH₄ from these gases has two merits: reduction of green house gases and production of renewable fuels. Membrane technology based on polymeric materials can be used in this application. In this study, asymmetric gas separation hollow fiber membranes were fabricated to develop the membrane-based bio-gas purification process. Polyethersulfone (PES) was chosen as a polymer materials because of high CO₂ permeability of 3.4 barrer and CO₂/CH₄ selectivity of 50[1]. Acetone was used as a non-solvent additive because of its unique swelling power for PES and highly volatile character. The prepared PES hollow fiber showed excellent separation properties: 36 GPU of CO₂ permeance and 46 of CO₂/CH₄ selectivity at optimized preparation conditions: 9wt% acetone content, 10cm air-gap and 4wt% PDMS coating processes. With the PES hollow fiber membranes developed, mixed CO₂/CH₄ test was done by changing various operating conditions such as pressures and feed compositions to meet the highest recovery of CH₄ with 95% purity. High CH₄ recovery of 58 wt% was observed at 10 atm feed pressure for the 50 vol% of CO₂ in CO₂/CH₄ mixture.

Keywords: polyethersulfone, CO₂, CH₄, membrane, bio gas

† 교신저자 (e-mail: jhoonkim@kRICT.re.kr)

1. 서 론

지구의 온도는 인류의 관측 이래 지속적으로 상승하고 있고, 대기 중 이산화탄소의 농도 또한 증가하고 있다[2]. 온실가스 중 지구온난화지수(GWP)가 21이고, 이산화탄소 다음으로 많은 양을 배출하는 것이 메탄이다. 바이오가스 중의 메탄은 폐기물의 혐기성 분해 또는 유기물의 혐기성 소화 등을 거쳐 발생되며 전체 바이오가스의 0.4~0.6의 몰분율을 차지하고 있는 것으로 알려져 있다[3-5]. 메탄이 약 88%를 차지하는 천연가스의 발열량이 10,500 kcal/Nm³이므로 바이오가스의 분리정제는 온실가스의 제거와 더불어 메탄을 정제하여 에너지로 재사용할 수 있는 이상적인 방법이다[5,6]. 또한, 바이오가스는 이미 존재하는 탄소를 효과적으로 순환하여 연료로 재사용할 수 있다는 점에서 주목받고 있다[8-10].

이러한 바이오가스를 분리정제하는 공정에는 흡수법(absorption), 흡착법(adsorption), 심냉법(cryogenics), 그리고 막분리법(membrane) 등이 있다. 이 중 흡수공정의 경우 기술의 성숙도가 가장 높으며, 특히 물 흡수법의 경우 이미 스웨덴 등 많은 나라들이 바이오가스의 정제에 사용하고 있고 미국의 경우 바이오가스를 정제하는 흡착공정이 상용화 중에 있다. 그러나 흡수공정이나 흡착공정은 널리 상용화가 되어 있지만 장치플랜트비가 고가이며 운영비가 비싸므로 소형의 바이오가스 발생지에는 경제성이 떨어지는 것이 현실이다[11-15]. 이에 따라 소규모 바이오가스 발생지에 대체 공정으로 부상되는 것이 고분자 분리막을 이용한 막분리 공정이다. 막분리법의 경우 기존의 분리 공정에 비해 장치가 작고, 에너지 소비가 적으며, 운전 및 유지 관리가 용이하고, scale-up이 매우 용이하며, 환경 친화적이고 원격조정이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 또한 적용하고자 하는 바이오가스의 양에 따라 분리막 모듈을 증감시킴으로써 플랜트의 용량에 맞게 변화시킬 수 있으며 성능의 정확한 예측이 가능하다[16-18].

상용화된 고분자 중 폴리에서설폰은 230°C의 높은 유리전이 온도를 지니고 있어 열에 안정하며 숯포닐기 양쪽에 배치된 벤젠고리에 의해 전자의 이동이 용이하므로 바이오가스 내에 미량 포함되어 있는 H₂S에 대해서도 화학적으로도 매우 안정하다. 또한 고분자의 구조상 매우 견고하여 산소/질소 및 이산화탄소/메탄의 선

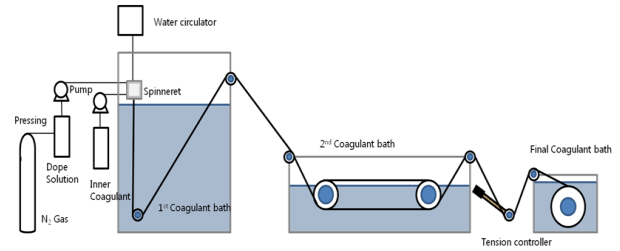


Fig. 1. Schematic diagram of spinning process of hollow fiber membranes.

택도가 뛰어날 뿐만 아니라 이산화탄소의 투과도 및 가소화 저항성이 우수한 것으로 알려져 있다[19,20]. 하지만 폴리에서설폰의 높은 산소/질소 선택도에도 불구하고 낮은 투과도로 인하여 상용화되지 못하였고, 제조조건, 온도, 압력, 농도 및 stage-cut 등의 운전 조건에 따른 연구가 일부만이 이루어졌다[21]. 따라서 본 연구에서는 비용매첨가제 양의 변화를 바탕으로 이산화탄소/메탄 분리용 최적 성능의 중공사막을 제조하였고, 제조된 중공사막을 이용하여 중공사막 모듈을 제조하였으며, 이를 이용하여 온도, 압력, stage-cut의 변화에 따른 이산화탄소/메탄 혼합가스 분리실험을 통해 바이오가스의 고질연료화 가능성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 폴리에서설폰 중공사막의 제조

실험에 사용된 폴리에서설폰 중공사막은 방사용액(dope solution)의 제조, 건-습식 상전이법(dry-wet phase inversion process)을 통한 방사(spinning), 잔류용매 제거, 건조, 코팅의 과정을 통하여 제조되었으며 방사과정을 Fig. 1에 간략하게 나타내었다.

폴리에서설폰(4100P, sumitomo chemical, Japan) 분말은 제조사의 권유에 따라 140도에서 6시간 이상 건조하여 수분을 충분히 제거한 후 사용하였다. 용매로 사용된 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP, 99.5%) 및 비용매 첨가제로 사용된 아세톤(99.5%)은 각각 덕산화학 및 삼전순약공업에서 구매하여 전처리 없이 사용하였다.

방사용액의 조성은 Table 1에 나타난 바와 같이 아세톤의 비율을 달리하여 충분히 건조된 폴리에서설폰 분말(37wt%)을 NMP/아세톤의 조성(wt%)이 각각 60/3 (D-1), 54/9 (D-2), 38/15 (D-3)로 이루어진 용매에 녹여 제조하였다. 제조 시 기계식 교반기와 항온조를 이용하여

Table 1. Composition of Dope Solutions from D-1 to D-3

Name	Polymer (wt%)	NMP (wt%)	Acetone (wt%)
D-1	37	60	3
D-2	37	54	9
D-3	37	38	15

여 균일한 성상을 갖도록 하였다. 각 방사용액은 불순물의 제거를 위해 120 mesh의 다공성 금속 필터를 통과 시킨 후 기포의 제거를 위해 하루 동안 감압하여 기포를 부상시켜 제거한 후 사용하였다. 내부응고제(bore fluid)는 NMP와 2차 증류수를 80 : 20 wt%의 비율로 충분히 혼합한 후 사용하였다. 방사용액은 정량 주입을 위하여 기어펌프(gear pump)를 사용하였고 내부 응고제는 HPLC 정량펌프를 사용하였다. 방사노즐은 외경, 560 μm과 내경, 275 μm의 노즐을 사용하였으며 항온 순환수조를 이용하여 노즐 내부에 물을 순환시켜 노즐의 온도를 일정하게 조절하였다.

상전이 방법은 건-습식 상전이공정을 이용하였으며, 휘발성이 좋은 비용매첨가제 아세톤(bad solvent)과 휘발성이 나쁘지만 폴리이서설폰을 잘 녹이는 강한 용매인 NMP(good solvent)를 이용하여 건층(dry phase)에서 비용매첨가제의 휘발에서 기인하는 선택층(selective skin layer)의 두께 차이를 방사높이(air-gap)의 변화를 통해 조절하여 얻고자 하였다. 1차 응고조를 통과한 중공사막은 표면의 흠집(defect)을 최소화하기 위하여 수조(water bath) 속에서 권취되도록 2차, 3차 응고 및 수세조를 설치하였다.

2.2. 실리콘 코팅

충분히 건조된 중공사는 기체의 투과도가 매우 뛰어나고 유리상 고분자의 중공사막 제조 시 발생할 수 있는 흠집(defect)을 보완하여 줄 수 있는 것으로 알려진 고무상 고분자인 polydimethylsiloxane (PDMS, Sylgard-184, Dow chemical, USA)을 선행연구에서 수행되었던 최적 조건을 참조하여 95%의 헥산(hexane, samchun pure chemical, Korea)에 4wt%로 희석하여 침지시켜 코팅(dip coating)하였다. 수직으로 설계된 코팅 장치를 지나면서 120°C에서 2액형인 PDMS가 완전하게 가교되도록 유도하였다.

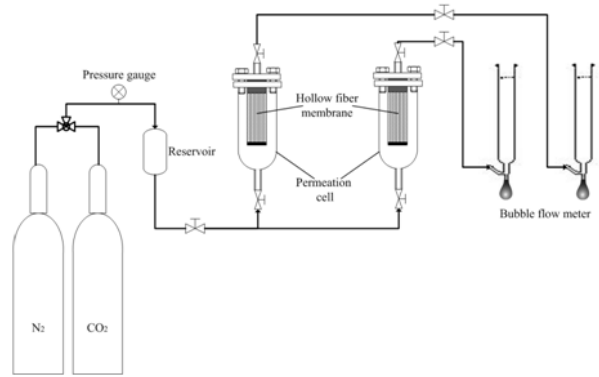


Fig. 2. Schematic diagram of pure gas permeation test.

2.3. 폴리이서설폰 중공사막의 순수가스 투과특성평가

제조된 폴리이서설폰 중공사막은 30 cm의 길이로 절단하여 10가닥이 하나의 시편(test cell)으로 제조되었다. 방사된 중공사가 모두 균일한 성능을 나타내는지 확인하기 위하여 제조된 중공사막의 여러 부분에서 채취한 중공사막으로 3개의 시편을 구성하였다. 준비된 각각의 시편의 중공사막 끝부분은 접착제(epoxy)로 막아(dead-end) 순수가스(pure gas)의 투과도와 선택도 측정 시 순수하게 투과되어 나가는 기체의 속도만을 이용하여 측정할 수 있도록 가공되었다. 분석에 사용된 순수 가스 투과특성평가 장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다.

각 시편은 투과 실험 장치를 이용하여 순수한 이산화탄소(99.9%)와 메탄(99.9%)의 투과량을 bubble flow meter를 이용하여 측정하고, 공급 압력, 막면적, 투과량을 투과도(permeance)로 계산하여 기체의 투과도 비를 이용하여 이상선택도를 구하였다. 공급측 및 투과측의 압력은 게이지압으로 표시하였다. 비대칭구조로 제조된 폴리이서설폰 중공사막의 투과도(P/L)_i는 비대칭 중공사막의 유량단위인 GPU (1GPU = 1 × 10⁻⁶ cm³(STP)/(cm² · s · cmHg)로 계산되었다. 이상선택도(Ideal selectivity, $\alpha_{A/B}$)는 투과도의 비를 기준으로 계산되었다.

중공사막의 표면과 절단면의 구조 및 외경과 내경은 전자주사현미경(Scanning Electron Microscopy, TESCAN, Czech Republic)으로 분석하였다. 200~400배의 저배율에서 절단면 전체를 분석하고 측정 툴을 이용하여 내경과 외경을 분석하였다. 절단면의 구조와 선택층의 경우는 고배율에서 정확한 분석이 되도록 하였다.

2.4. 폴리이서설폰 중공사막 모듈의 제조

폴리이서설폰 중공사막 모듈은 CO₂/CH₄ 순수가스

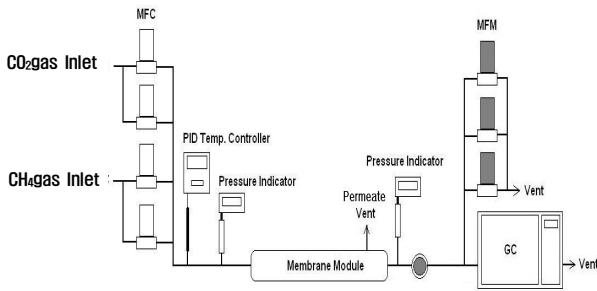


Fig. 3. Schematic diagram of CO₂/CH₄ mixed gas separation system.

테스트를 통하여 얻어진 최적 조건(D-2 방사용액, 방사높이 10 cm, 4 wt% PDMS 코팅) 폴리이서설폰 중공사막을 사용하여 중공사막이 모듈과 결합이 없이 완전히 접착되도록 제조하였다. 기체 분리막의 경우엔 일반적으로 모듈 외경의 40%를 중공사막으로 채우게 된다. 이에 따라서 제조된 320 μm 의 외경을 가진 폴리이서설폰 중공사막의 경우 외경 5 cm의 모듈의 40%에 해당하는 중공사막 6,000가닥을 채워 모듈의 길이 36 cm을 계산한 결과 막면적은 1.8 m²로 나타났다.

2.5. 혼합가스 분리실험

혼합가스 분리실험 장비는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 정량주입을 위한 MFC (mass flow controller, MKS, USA)와 투과측과 잔류측의 유량측정을 위한 MFM (mass flow meter, Line tech, Korea) 및 농도측정을 위한 가스크로마토그래프(gas chromatograph, GC, Donam instrument 6000D, Korea) 그리고 압력조절을 위한 BPR (back pressure regulator, Tescom, Korea)로 구성되었다. 유입부분(feed side)과 투과부분(permeate side) 및 잔류부분(retentate side)의 압력 및 온도를 지시계(PID controller)로 확인할 수 있게 하였다. 공급측 및 투과측의 압력은 게이지압으로 표시하였다. 대상 기체는 순수 CH₄ (99.995%, 중앙산업가스)와 CO₂ (99.9%, 중앙산업가스)를 사용하였다. 혼합가스의 비율은 각 MFC의 유입비율에 따라 조절 가능하게 구성되었다. 혼합가스 분리실험은 바이오가스의 CH₄와 CO₂의 비를 참고하여 50 : 50의 몰분율로 공급조성을 구성하고, 상온(25°C)과 저온(10°C)에서 1, 4, 7, 10 기압의 다양한 압력조건 하에서 공급유량을 달리하여 중요한 공정변수인 stage-cut ($\theta = \frac{Q_{perm}}{Q_{feed}}$)의 변화에 따라 잔류측 및

투과측의 메탄과 이산화탄소의 농도와 유량을 측정함으로써 회수대상기체의 농도와 회수율을 확인하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제조조건(아세톤 첨가량, 방사높이, 실리콘 코팅)에 따른 폴리이서설폰 중공사막의 순수기체를 적용한 투과도 및 선택도변화

아세톤의 첨가에 따른 CO₂, CH₄의 투과특성 변화를 방사높이를 달리하여 PDMS coating 전후로 비교하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 (a)에서 보는 바와 같이 PDMS로 코팅하기 이전의 PES 중공사막은 아세톤의 함량이 3 wt%에서 9 wt%, 15 wt%로 증가함에 따라 방사높이 1 cm에서 CO₂와 CH₄의 투과도는 66 GPU에서 17 GPU 및 16 GPU에서 1 GPU로 감소하였다. Fig. 4의 (b)에서 나타난 바와 같이 코팅 이후에도 CO₂ 투과도가 53 GPU에서 12 GPU로 CH₄는 2 GPU에서 0.3 GPU로 감소하였다. 아세톤 함량이 9 wt%일 경우 CO₂/CH₄ 선택도는 Fig. 4 (c)에서 나타나는 바와 같이 방사높이가 1 cm에서 10 cm로 변경되었을 때 코팅 이전 5에서 14로 증가하였고 (d)에 나타난 바와 같이 코팅 이후에는 23에서 46으로 증가하였다. 이는 비점이 낮은 비용매 첨가제 아세톤이 휘발되어 비공성인 선택층을 형성하였기 때문인 것으로 판단된다[20]. Fig. 4에 나타난 바와 같이 방사높이가 10 cm인 경우, 아세톤의 함량이 3 wt% (D-1)에서 9 wt% (D-2)로 증가할수록 코팅 전, 후 모두 투과도의 감소와 선택도의 증가가 관찰되었지만, 15 wt%의 아세톤을 포함하는 D-3의 경우에는 CO₂/CH₄의 선택도가 감소하는 것을 관찰 할 수 있었다. 이는 Fig. 5에서 나타난 바와 같이 아세톤 9 wt%를 포함하는 D-2 중공사막의 방사높이가 1 cm에서 10 cm로 높아짐에 따라 선택층이 200 nm로 명확하게 형성되는 반면, 15 wt%의 아세톤 첨가량은 선택층 형성에 충분한 휘발시간을 갖지 못하고 중공사의 외표면에 남아 있기 때문에 오히려 선택도가 감소하였을 것으로 해석된다. 즉, 휘발되지 못한 아세톤이 아세톤과 친화성이 강하지 않은 외부용매인 물과 만나면서 선택층의 형성을 저해한 것으로 판단된다. 본 연구의 실험조건에서는 9 wt%의 아세톤을 대상으로 10 cm의 방사높이에서 방사한 뒤 PDMS 코팅을 거친 중공사막이 가장 우수한 선택도를 나타내는 것으로 관찰되었다. 이에 따라 향후

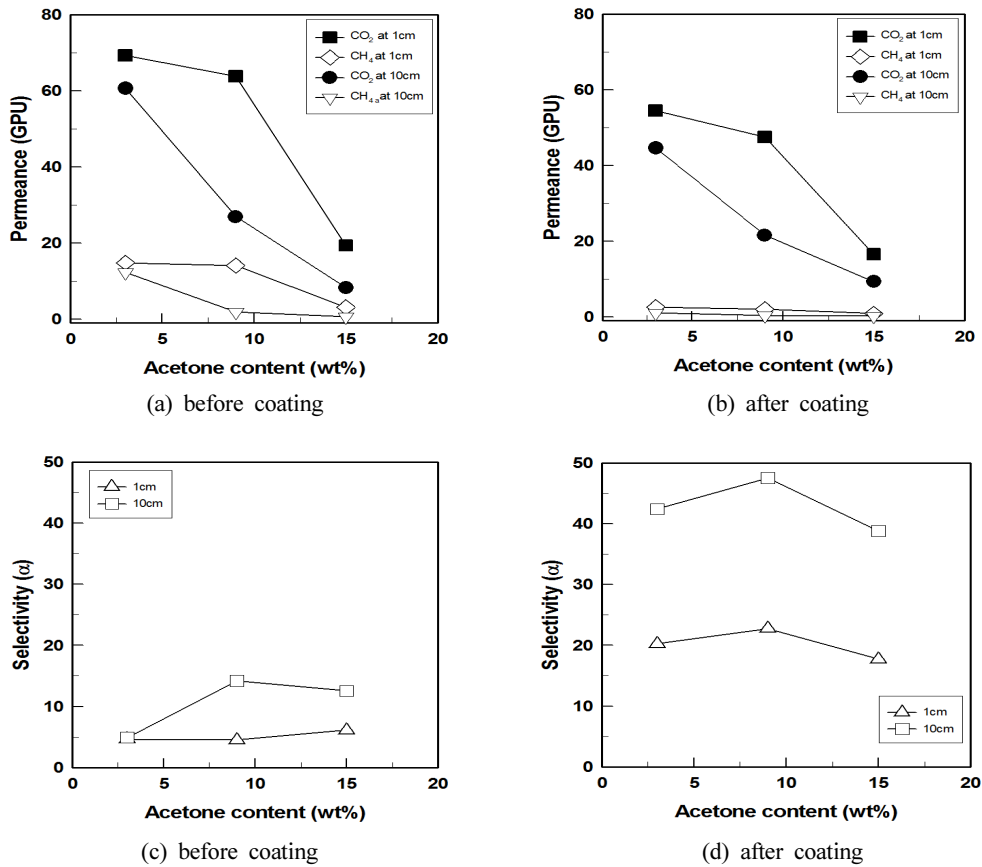


Fig. 4. The effect of acetone content on permeance and selectivity at different spinning height before coating and after coating.

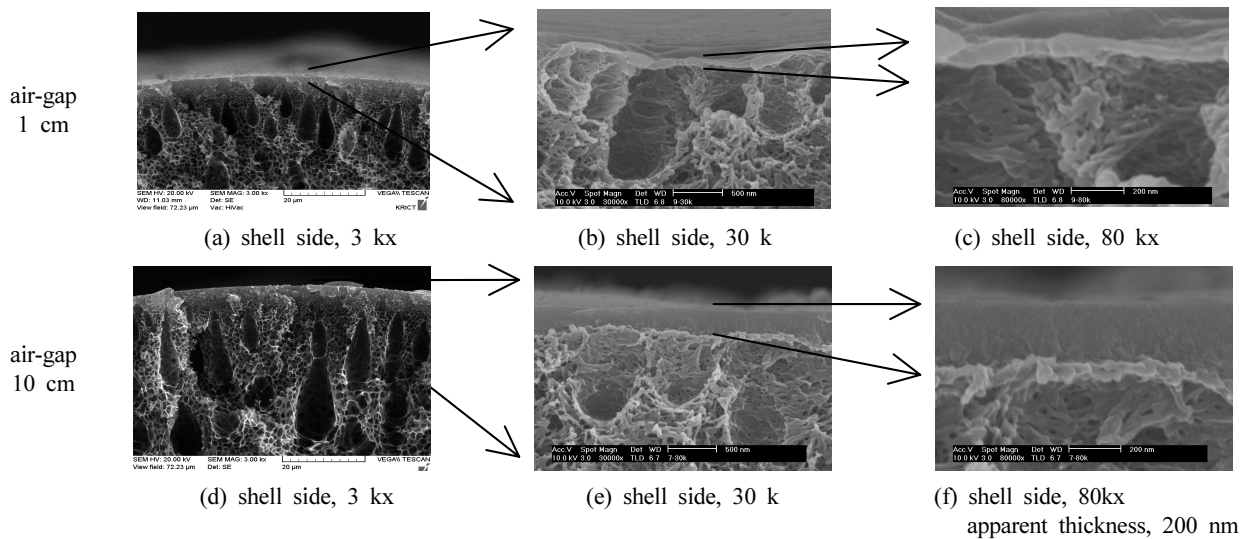


Fig. 5. SEM images of shell side of PES fibers as spun at air-gaps of 1cm and 10cm with D-2 dope solutions.

의 연구에는 가장 우수한 선택도를 가진 9%의 제조조건에서 제조된 중공사막을 이용하여 공정조건에 따른

순수기체 및 혼합기체의 분리특성에 관한 연구를 수행하였다.

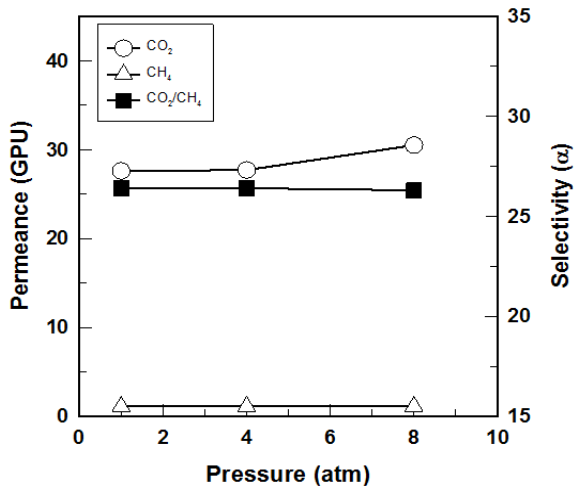


Fig. 6. The effect of pressure and temperature differences on permeance and selectivity at 10°C.

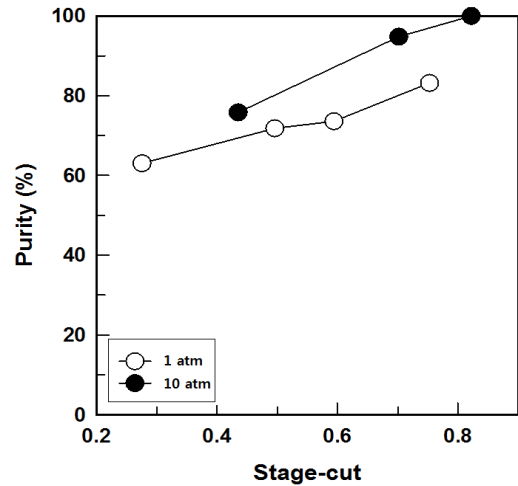
3.2. PES 중공사막의 순수기체를 적용한 공정조건(유입기체의 온도와 압력)에 따른 투과도 및 선택도 변화

아세톤 9 wt%를 함유하는 D-2 방사용액을 10 cm의 방사높이에서 방사하여 4 wt%의 PDMS 코팅을 거친 중공사막은 CO₂/CH₄ 선택도가 46으로 가장 우수하였다. 유입기체의 온도와 압력의 변화에 따른 공정조건의 변화에 따라 제조된 폴리에테르설폰 중공사막의 순수기체 투과특성을 Fig. 6에 나타내었다. 유입기체의 압력이 1, 4, 8 atm으로 증가함에 따라 CO₂의 투과도는 증가하였지만 CH₄의 투과도는 미미하게 증가하며 선택도는 압력이 증가함에 따라 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 이는 압력이 높아짐에 따라 고분자막에 대한 용해도가 높은 극성기체인 이산화탄소의 경우는 가스화현상이 나타나지만 메탄의 경우는 거의 비극성의 기체이므로 막에 대한 용해도가 낮은데 기인하는 것으로 판단된다.

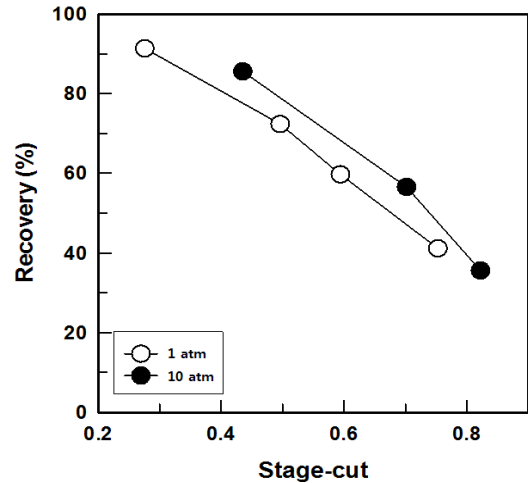
3.3. PES 중공사 소형모듈의 혼합기체를 적용한 공정 조건에 따른 메탄의 순도 및 회수율 변화

3.3.1. 유입기체의 압력조건의 변화에 따른 메탄 순도 및 회수율 변화

본 실험에 사용된 폴리에테르설폰 중공사막 모듈은 9 wt%의 아세톤을 함유한 방사용액과 10 cm의 방사높이에서 제조되어 4wt%의 PDMS 코팅을 거쳐 CO₂/CH₄ 선택도가 46으로 가장 높은 중공사막을 사용하여 제조



(a) CH₄ purity



(b) CH₄ recovery

Fig. 7. The effect of pressure differences on recovery and purity of CH₄ as function of stage-cut at 10°C.

된 중공사막 모듈을 사용하였다. Fig. 7에 제조된 중공사 모듈을 이용한 10°C에서 50 : 50 몰분율의 CH₄ : CO₂의 조성비를 가지는 공급가스를 대상으로 stage-cut을 0에서 1사이로 조절하며 압력조건에 따라 잔류측 CH₄의 농도와 회수율의 변화를 나타내었다. Stage-cut이 0에서 1에 가까울수록 잔류측 CH₄의 농도는 1 atm에서 63, 72, 74, 83%, 10 atm에서 76, 95, 99%로 높아지고 CH₄의 회수율은 1 atm에서 91, 72, 60, 41%, 10 atm에서 86, 57, 36%로 각각 낮아지는 특징을 나타내었다. 이는 stage-cut이 0에서 1에 가까울수록 투과측으로 흐르는 유량이 커지므로 순수가스 이상선택도에서

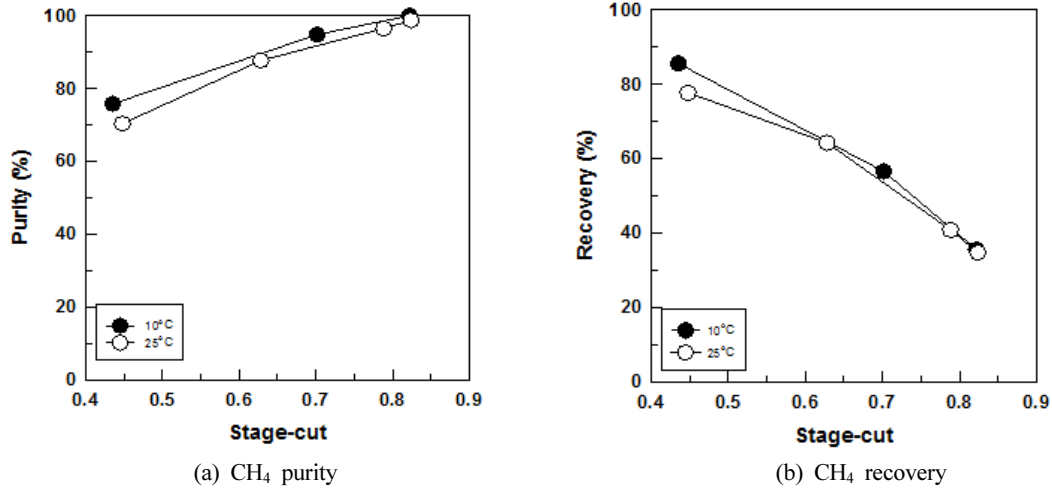


Fig. 8. The effect of temperature on recovery and purity of CH₄ as function of stage-cut at 10 atm.

보인 것처럼 CO₂가 CH₄보다 투과도가 높으므로 투과측으로 CO₂가 더 많이 투과되므로 잔류측의 CH₄ 농도가 높아지는 것으로 설명될 수 있다. 압력변화에 따른 투과특성은 Fig. 7에서 나타난 바와 같이 stage-cut이 0.5일 때 CH₄의 농도와 회수율은 1 atm에서 71%와 70%인 것으로 나타났으며, 10 atm에서는 80%와 78%로 관찰되었다. Stage-cut이 0.7인 경우 압력이 1 atm에서 10 atm로 상승함에 따라 CH₄의 회수율과 농도는 82%, 46%에서 95%, 56%로 10 atm에서의 잔류측 CH₄의 농도와 회수율이 높게 나타남을 관찰하였다. 이는 압력의 상승에 따라 투과되는 유량은 농도차에 비례하고 농도는 헨리상수와 분압의 곱이므로 분압의 상승에 따라 농도차가 커지므로 투과측으로 더 많은 CO₂가 투과되어 잔류측의 CH₄의 농도와 회수율이 상승하는 것으로 판단된다.

3.3.2. 유입기체의 온도조건의 변화에 따른 투과측의 메탄 순도 및 회수율 변화

Fig. 8에 10 atm하에 10°C와 25°C에서 stage-cut의 변화에 따른 CH₄ 농도와 회수율을 (a)와 (b)에 각각 비교하여 나타내었다. 공급온도가 10, 25°C 모두 stage-cut이 증가함에 따라 잔류측 CH₄의 농도는 증가하고, 회수율은 감소하는 것으로 관찰되었다. Stage-cut이 0.5일 경우 10°C에서 25°C로 온도가 상승함에 따라 CH₄의 농도는 83%에서 75%로, 회수율은 79%에서 74%로 낮아졌으며, stage-cut이 0.7인 경우 10°C에서 25°C로 온도가 상승함에 따라 CH₄ 농도는 95%에서 92%로, 회수

율은 58%에서 53% 나타낸 것으로 보아 운전 온도가 낮은 경우에 더 높은 농도와 회수율을 얻을 수 있는 것으로 나타났다. 이는 온도의 상승에 따라 용해도는 변하지 않으나 확산도가 높아지는 것으로 투과측으로 투과되는 유량이 증가함에 따라 잔류측의 CH₄의 농도와 회수율이 낮아지는 것으로 판단된다.

3.3.3. 유입기체의 농도변화에 따른 투과측의 메탄 순도 및 회수율 변화

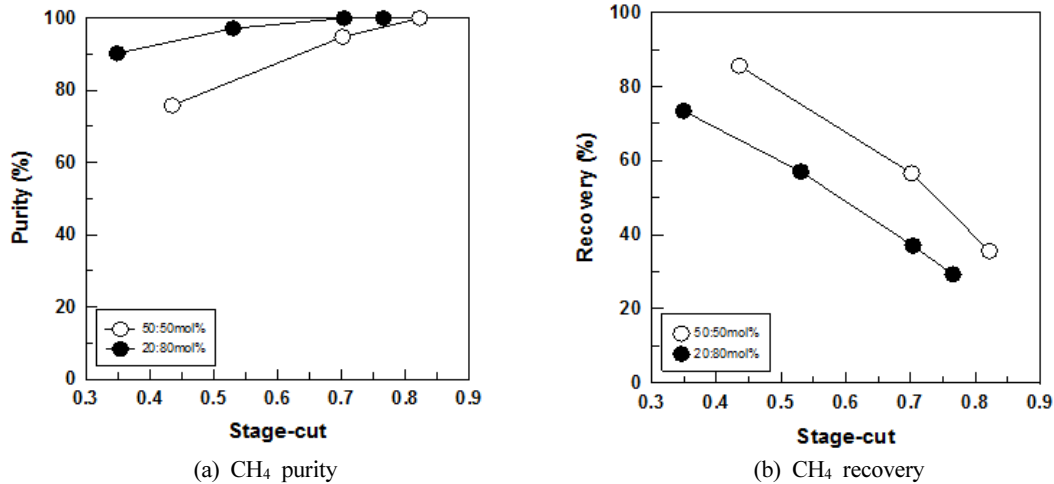
Fig. 9에 유입성상의 변화에 따른 잔류측 CH₄의 농도와 회수율을 나타내었다. 온도 10°C, 공급압력 10 atm에서 유입성상을 CO₂ : CH₄ 20 : 80과 50 : 50 몰분율로 조절하고, stage-cut을 0에서 1까지 변화시키며 CH₄의 농도와 회수율을 관찰하였다. 50 : 50 몰분율의 유입조성을 갖는 경우, stage-cut이 증가함에 따라 CH₄의 농도는 76%에서 100%로 증가하지만 회수율은 86%에서 36%로 감소하는 것으로 나타났다. 80 : 20 몰분율인 경우에도 stage-cut의 증가에 따라 CH₄의 농도는 90%에서 100%로 증가하였지만 회수율은 73%에서 29%로 감소하는 것으로 나타났다. 또한, 온도조건과 압력조건이 같을 때 유입조성의 CH₄ 함량이 높을 경우 회수율은 낮아지는 것으로 관찰되었다.

3.4. 폴리이서설폰 중공사모듈을 이용한 50 : 50 몰분율의 메탄혼합기체의 CH₄ 고순도화 분리막 공정 설계

폴리이서설폰 중공사막 모듈을 이용한 실험결과를 바탕으로 단일 분리막 모듈 정제 시스템을 설계하기 위

Table 2. System Configuration of CH₄ Purification Membrane Process at 25°C

Feed pressure (atm)	Feed composition (CH ₄ : CO ₂)	Feed flow rate (L/min)	CH ₄ purity (%)	Flow rate of CH ₄ in retentate (L/min)	Recovery (%)	Stage
7	5:5	3.5	95	1.1	58.3	1
10	5:5	5.5	95	1.6	55.4	1

**Fig. 9.** The effect of feed composition on recovery and purity of CH₄ as function of stage-cut at 10 atm.

한 정보를 Table 2에 각각 나타내었다. Table 2에서 나타낸 바와 같이 25°C, 7 atm에서 3.5 L/min의 공급유량을 50 : 50 몰분율의 공급조성으로 운전한 결과 단일모듈 분리정제 공정의 경우 CH₄의 순도 95%, 회수율 58.3%인 것으로 나타났으며, 압력조건이 10 atm일 경우 5.5 L/min의 공급유량에서 CH₄의 순도 95% 및 회수율 55.4%를 나타내었다.

4. 결 론

현재 상용화 되지 않았지만 기체 분리특성이 뛰어난 것으로 알려진 폴리이서설폰 고분자를 NMP를 용매로 사용하고 비용매 첨가제로 아세톤의 비율을 조절하면서 방사용액을 제조하였고 방사높이 및 속도 조건을 변화시킨 후 실리콘 코팅을 거쳐 중공사막을 제조하였다. 제조된 중공사막의 CO₂/CH₄ 선택도를 관찰하여 최적의 중공사 제조조건을 확립하였다. 아세톤 함량 9wt%인 D-2 중공사막의 CO₂/CH₄의 선택도는 PDMS 코팅 전 5에서 코팅 후 46으로 상승하였고, 투과도는 CO₂와 CH₄ 각각 코팅 전 66, 16 GPU에서 코팅 후 36 및 1

GPU로 나타났다. 아세톤의 함량이 15 wt%로 증가하면 아세톤 함량 과다로 선택도가 감소함을 확인하였다. 폴리이서설폰 D-2 중공사막은 실리콘 코팅을 거친 이후 공급압력이 1, 4, 8 atm으로 증가함에 따라 CO₂의 투과도가 23에서 38 GPU로 상승하였고 CH₄의 투과도는 0.5에서 1 GPU로 증가하였으며 CO₂/CH₄ 선택도는 46에서 42로 감소하였지만 압력에 따른 변화가 거의 없는 것으로 판단된다.

이러한 결과를 바탕으로 D-2 방사용액을 이용하여 방사높이 10 cm에서 제조된 기체 분리막을 대상으로 막면적 1.8 m²의 모듈을 제조하여 공정조건에 따른 바이오가스 메탄의 회수공정을 연구하였다. 바이오가스 및 천연가스의 조성 및 유사한 대상기체를 이용한 혼합기체 분리실험을 수행한 결과 CO₂/CH₄의 혼합기체가 stage-cut이 0에서 1에 가까울수록 CH₄의 농도는 높아지고 회수율은 낮아지는 특성을 관찰할 수 있었으며, 공급압력이 증가하거나 운전 온도가 낮아질수록 높은 농도와 회수율을 얻을 수 있는 것으로 나타났다. 또한, 공급기체의 CH₄의 농도가 높을수록 회수율이 낮게 나타나는 것으로 관찰되었다. 혼합기체 분리실험 결과를

종합하여 연료로 사용이 가능한 고순도의 CH₄를 포함하는 바이오가스 분리막 정제공정을 설계한 결과 단일 분리막에서 95%의 CH₄ 순도를 58.3%에서 만족하는 공정이 25°C, 7 atm에서 설계되었다. 본 연구를 통해서 온도, 압력, 유입조성의 변화에 따라 폴리이서설폰 중공사막의 CO₂/CH₄ 혼합가스 투과특성을 관찰하였으며 고순도 1단 분리막 정제공정을 구성할 수 있었다. 향후 고분자 기체 분리막의 막소재 및 제조조건 개선과 분리공정의 전산 모사가 이루어진다면 바이오가스 및 천연가스 분리 응용분야에 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. M. Mulder, "Basic principal of membrane technology", 2nd edition, pp. 313-321, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands (2003).
2. Davis Guggenheim, "An inconvenient truth", Documentary film, Lawrence Bender Productions, U.S.A. (2006).
3. Korea Energy Management Corporation, "Review of global technology for climate change", Seminar for greenhouse gas reduction, February 14, Daejeon, Korea (2007).
4. U. S. Environmental Protection Agency, "Global Anthropogenic Emissions of Non-CO₂ Greenhouse Gases 1990-2020", Office of atmospheric programs climate change division, U.S.A. (2006).
5. S. Cavenati, C. A. Grande, and A. E. Rodrigues, "Upgrade of Methane from Landfill Gas by Pressure Swing Adsorption", *Energy & Fuels*, **19**, 2545 (1993).
6. M. Yang and T. Kerr, "International Methane Partnership Fighting Climate Change", International Energy Agency, France (2007).
7. Ministry of Environment, "Master plan on action for climate change", (2008).
8. R. E. Buxbaum and T. L. Marker, "Hydrogen transport through non-porous membranes of palladium-coated niobium, tantalum and vanadium", *J. Membr. Sci.*, **85**, 29 (1993).
9. G. Kastros, T Stergiopoulos, I. M. Arabatzis, G. K. Papadokostaki, and P. Falaras, "A solvent-free polymer/inorganic oxide electrolyte for high efficiency solid-state dye-sensitized solar cells", *J. Photochemical Photobiology*, **149**, 191 (2002).
10. J. M. Carrasco, J. T. Bialasiewicz, R. C. P. Guisado, and J. I. León, "Power-Electronic Systems for the Grid Integration of Renewable Energy Sources: A Survey", *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, **53**, 1002 (2006).
11. J. P. Ciferno, T. E. Fout, A. P. Jones, and J. T. Murphy, "Capturing carbon from existing coal-fired power plant", *Chem. Eng. Prog.*, April, 33 (2009).
12. E. Drioli and M. Romano, "Progress and new perspectives on integrated membrane operations for sustainable industrial growth", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 1277 (2001).
13. M. Simmonds, P. Hurst, M. B. Wilkinson, C. Watt, and C. A. Roberts, "A study of very large scale post combustion CO₂ capture at a refining & petrochemical complex", 6th International Conference on Green house Gas control Technology, October 1, Kyoto, Japan (2002).
14. M. J. Tuinier, M. van Sint Annaland, G. J. Kramer, and J. A. M. Kuipers, "Cryogenic CO₂ capture using dynamically operated packed beds", *Chem. Eng. Sci.*, **65**, 114 (2010).
15. L. I. Eide, M. Anheden, A. Lyngfelt, C. Abanades, M. Younes, D. Clodic, A. A. Bill, P. H. M. Feron, A. Rojey, and F. Giroudiere, "Novel capture processes", *Oil & Gas Science & Technology*, **60**, 497 (2005).
16. S. Alexander Stern, "Polymers for gas separations: the next decade", *J. Membr. Sci.*, **94**, 1 (1994).
17. J. Hao and P. A. Rice, "Upgrading low-quality natural gas with H₂S- and CO₂-selective polymer membranes: Part II. Process design, economics, and sensitivity study of membrane stages with recycle streams", *J. Membr. Sci.*, **320**, 108 (2008).
18. A. F. Ismail and N. Yaacob, "Performance of treated and untreated asymmetric polysulfone hollow fiber membrane in series and cascade module

- configurations for CO₂/CH₄ gas separation system”, *J. Membr. Sci.*, **275**, 151 (2006).
19. Y. Li, C. Cao, T. S. Chung, and K. P. Pramoda, “Fabrication of dual-layer polyethersulfone (PES) hollow fiber membranes with an ultrathin dense-selective layer for gas separation”, *J. Membr. Sci.*, **245**, 53 (2004).
20. M. Mulder, “Basic Principles of Membrane Technology”, 1st edition, pp. 138-147, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands (1996).
21. D.-H. Kim, Y.-M. An, H.-D. Jo, J.-S. Park, and H.-K. Lee, “Studies on the N₂/SF₆ permeation behaviors using the polyethersulfone hollow fiber membranes”, *Membrane Journal*, **19**, 244 (2009).