

향류 흐름 중공사 분리막의 메탄 농축 수치해석

서연희·이승민·박성은·정우진·김정훈*·이용택[†]

충남대학교 공과대학 화학공학과, *한국화학연구원 환경자원공정연구센터
(2014년 5월 7일 접수, 2014년 5월 22일 수정, 2014년 5월 25일 채택)

Simulation on Concentration of CH₄ Using Hollow Fiber Membrane Permeator with Countercurrent Flow

Yeonhee Seo, Seungmin Lee, Sungeun Park, Woojin Jung, Jeonghoon Kim*, and Yongtaek Lee[†]

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Chungnam National University 99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

*Environment & Resources Research Center, Korea Research Inst. of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

(Received May 7, 2014, Revised May 22, 2014, Accepted May 25, 2014)

요약: 바이오가스로부터 폴리설폰 분리막을 이용한 메탄 농축 특성을 수치해석 방법으로 분석하였다. 향류 흐름 분리막 공정의 지배 방정식을 유도하고 무차원화 한 후 Compaq Visual Fortran 6.6 소프트웨어를 이용하여 공정모사하였다. 공급 기체의 메탄 몰분율이 0.5인 경우 주어진 전형적 운전조건 상태에서 분리막 길이에 따른 잔류 측의 메탄 몰분율은 시점에서 종점으로 이동하면서 0.5에서 0.8로 증가하였으며 공급유량 대비 잔류유량 비율은 1.0에서 0.57로 감소하였다. 공급 메탄 몰분율을 0.9로 변화시킨 경우 잔류 측의 최종 메탄 몰분율은 0.93으로, 공급대비 잔류유량은 0.91로 증가하였다. 공급 측 압력이 증가하여 투과 측 압력 대 공급 측 압력 비 값이 0.33에서 0.17로 변경될 경우 단 수율이 0.1과 같이 낮은 영역에서는 잔류 측 메탄 농도 변화가 거의 없는 반면, 단 수율이 0.3과 같이 높은 영역에서는 증가함을 확인할 수 있었다. 분리막 면적이 1.14 m²에서 2.57 m²로 증가되면 단 수율의 변화에도 불구하고 잔류 측 메탄 농도가 비교적 높게 유지됨을 알 수 있었다.

Abstract: A numerical analysis was performed for concentration of methane from the biogas using a polysulfone hollow fiber membrane permeator. Governing equations were derived for the countercurrent flow and numerically solved by using the Compaq Visual Fortran 6.6 software. When the methane mole fraction of feed was 0.5, the mole fraction of retentate increased from 0.5 to 0.8; the normalized retentate flow rate to the feed flow rate decreased from 1.0 to 0.57 at the given typical operating condition as the feed gas flowed from the inlet to the outlet of the membrane. As the methane mole fraction of feed was changed to 0.9, the methane mole fraction of retentate became 0.93 and the normalized retentate flow rate was changed to 0.91. When the pressure ratio of the permeate to the feed was varied from 0.33 to 0.17, there was a little difference in the methane mole fraction of retentate for the low stage cut of 0.1, whereas there was a significant increment for the high stage cut of 0.3. The retentate methane mole fraction remained relatively high despite the change of a stage cut as the area of the membrane increased from 1.14 m² to 2.57 m².

Keywords: numerical analysis, countercurrent flow, methane, hollow fiber membrane

1. 서론

현대에 문제가 되고 있는 기후 변화에 심각한 영향을 주는 물질들은 산업화로 비롯된 화석 연료의 과도한 사용으로 발생된 기체들이다. 이산화탄소, 메탄, 아산화질

소, 프레온가스와 같은 물질들이 주요한 인위적 온실기체이며, 교토의정서에 의해 지정되어 감축대상이 된 물질이다. 온실효과를 일으키는 온실기체들 중에 이산화탄소는 주로 에너지사용 및 산업공정에서 발생하고 메탄은 주로 폐기물, 농업 및 축산분야에서, 아산화질소는 주로 산업공정과 비료사용으로 인해 발생되며, 프레온

[†]Corresponding author(e-mail: yltlee@cnu.ac.kr)

가스, 육불화황(SF₆) 등은 냉매 및 세척용도의 사용으로부터 배출된다[1].

여러 온실기체 중에서 이산화탄소와 메탄에 주목할 필요가 있다. 이산화탄소는 다른 온실기체에 비해 대기의 성분 중에 차지하는 절대량이 많기 때문에 문제가 된다. 최근 IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change)는 대기 중의 메탄을 100년 기준으로 이산화탄소에 비교하였을 때 지구온난화지수(global warming potential, GWP)가 34배에 이르는 주요 온실가스라고 발표했다. 이는 메탄이 방출된 후 100년 동안 동일한 배출량의 이산화탄소와 비교했을 때 34배의 온실효과를 나타낼 수 있다는 것을 의미한다[2]. 여러 가지 온실기체 중에서 온실효과에 미칠 수 있는 영향을 퍼센트로 나타내면 수증기 72%, 이산화탄소는 9%, 메탄이 4%이다[3]. 이 중 수증기는 자연적인 온실기체로서 제외하면 이산화탄소에 이어 메탄이 지구온난화 기여도에서 2위를 차지하며 이산화탄소와 함께 메탄의 제어도 반드시 이루어져야 함을 알 수 있다.

매립가스(landfill gas)는 매립된 폐기물 중 유기성분이 혐기성 조건에서 미생물에 의해 분해가 되면서 발생된다. 매립가스의 약 99% 가량이 메탄과 이산화탄소로 이루어져있고 40-60%의 비율로 메탄이 존재한다[4]. 이러한 메탄가스는 상업용 천연가스의 주성분으로서 매립장의 쓰레기에서 생성되는 것을 포집하여 고농도로 농축할 경우 대체에너지로서 환경적, 경제적으로 그 영향이 클 것으로 기대된다.

선택투과성 분리막(permeable membrane)을 이용하여 혼합물을 분리하는 것은 증류(distillation), 흡수(absorption), 흡착(adsorption), 추출(extraction), 심냉법(cryogenic) 등과 같은 분리 기술보다 에너지 소모가 적고 분리공정이 단순하고 높은 분리효율을 갖는 등의 장점을 갖고 있다. Kyle 등은 가교된 dimethylsiloxane (PDMS) 막을 합성하여 CO₂, N₂, CH₄의 기체투과도를 실험하였다. 선택적이고 저비용으로 기체 분리가 가능할 것으로 보고한 바 있다. 분리막을 이용한 분리공정은 친환경적이고 저비용, 고효율 공정으로 발전할 가능성이 크다고 사료된다[5].

기체를 분리하기 위한 분리막 모듈 내의 흐름 방식 조작에 따라 병류 흐름(cocurrent flow)과 향류 흐름(countercurrent flow)으로 구분할 수 있다. 병류 흐름은 공급기체와 투과기체가 같은 방향으로 흐르고 향류 흐름은 반대 방향으로 흐른다. 병류 흐름에서는 초기 농

도구배가 향류 흐름보다 더 크지만 분리가 진행될수록 빠르게 감소하여 전달되는 물질의 양이 대폭 감소한다. 그러나 향류 흐름의 경우 입구 부분이나 출구 부분에서의 농도구배 값이 균일하게 유지되기 때문에 투과되는 양이 비교적 일정하게 유지될 수 있다. 이러한 특성 때문에 분리막을 이용한 분리의 경우 향류 흐름을 많이 선택하여 공정설계가 이루어진다[6].

본 논문에서는 이산화탄소에 대한 가소화 저항력이 우수하고 현재 상용화된 중공사막 폴리설폰(polysulfone, PSf)분리막 모듈에 대하여 전산 모사하였다. 메탄 농축 분리막 공정의 전산모사를 위하여 Compaq Visual Fortran 6.6 소프트웨어를 사용하여 유한 차분법(finite difference method)으로 향류 흐름에 대한 메탄의 분리 거동을 예측할 수 있는 전산모사 프로그램을 개발하고자 하였다. 이를 구동하여 향류 흐름의 분리막 모듈 내부 메탄가스 분리 거동 및 공정 변수에 따른 분리 특성을 예측하고자 하였다.

2. 이론적 고찰

중공사 분리막 내부로 매립지 가스의 주성분들인 이산화탄소와 메탄 혼합 기체가 공급되면, 메탄과 이산화탄소의 투과도 차이에 의해 혼합기체로부터 메탄이 분리, 농축될 수 있다. 혼합 기체가 중공사 분리막을 통과함에 따라 연속적으로 분리가 이루어지며, 분리막 내부의 잔류흐름에서 농축된 메탄 기체를 얻을 수 있다. 기체 분리용 고분자막의 메탄 분리거동을 예측하기 위한 중공사 분리막 모듈에 대한 지배 방정식을 유도하는 과정은 아래와 같다.

지배 방정식을 유도함에 앞서 다음과 같은 가정들을 설정하였다. 분리막에 공급되는 기체는 이산화탄소와 메탄으로만 구성되어 있다. 공급기체와 투과기체가 반대 방향으로 흐르는 향류 흐름에서 중공사 분리막 내부 및 외부의 유체는 평류(plug flow) 흐름이며, 축 방향 혹은 반경 방향의 혼합이 존재하지 않는다. 각 기체의 투과도는 기체의 분압에 의존하지 않을 뿐만 아니라 각 기체 간의 상호 작용이 존재하지 않아 일정한 값으로 유지된다. 중공사 바깥쪽(shell side)은 압력 강하가 존재하지 않고 일정하게 유지된다. 공급되는 기체의 점도는 일정하며 농도 분극이 존재하지 않고 압력에 의한 분리막의 기계적 변화가 일어나지 않는다고 가정하였다[7].

Fig. 1은 이산화탄소 분리, 메탄 회수 시스템의 전체

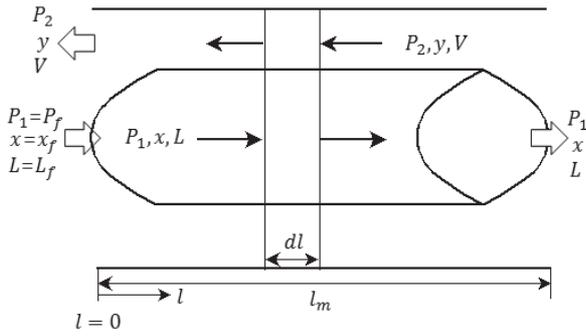


Fig. 1. Flow configuration for countercurrent flow.

적인 개략도이다. x 와 y 는 각각 공급 기체와 투과 기체내의 메탄 농도, L 과 V 는 공급 기체와 투과 기체의 몰 유속, P_1 과 P_2 는 공급 기체와 투과 기체의 절대압력을 의미한다. l 은 분리막의 기체 공급 입구로부터의 거리, l_m 은 분리막의 전체 길이를 의미한다,

항류 흐름에서의 시스템 지배 방정식은 총괄 물질 수지식과 메탄, 이산화탄소 미분 물질 수지식으로부터 유도할 수 있었으며, 전산 모사를 위하여 유도된 지배 방정식을 다음과 같은 무차원군을 이용하여 모두 무차원화하였다.

$$\alpha \equiv \frac{(Q/d)_{CO_2}}{(Q/d)_{CH_4}} \quad (1)$$

$$\gamma_1 \equiv \frac{P_1}{P_f} \quad (2)$$

$$\gamma_2 \equiv \frac{P_2}{P_f} \quad (3)$$

$$l^* \equiv \frac{l}{l_m} \quad (4)$$

$$V^* \equiv \frac{V}{L_f} \quad (5)$$

$$L^* \equiv \frac{L}{L_f} \quad (6)$$

$$K_1 \equiv \pi D_{LM} \frac{l_m}{L_f} \left(\frac{Q}{d}\right)_{CH_4} P_f \quad (7)$$

$$K_2 \equiv \frac{128\mu_f R T L_f l_m}{\pi P_f^2 d_i^4} \quad (8)$$

식 (1)의 Q 와 d 는 각각 기체의 투과계수(permeability coefficient)와 표면층(skin layer)의 유효분리막 두께를 나타내고, $(Q/d)_{CH_4}$ 와 $(Q/d)_{CO_2}$ 는 각각 메탄과 이산화탄소의 투과도(permeance)를 의미하며, α 는 기체의 이상 선택도를 나타낸다. 식 (2)와 (3)은 각각 무차원화된 공급측 압력과 투과 측 압력을 나타내며, 무차원화에 사용된 P_f 는 공급기체의 압력을 의미한다. 식 (4), (5)와 (6)은 각각 무차원화된 입구로부터의 거리, 투과 기체와 잔류 기체의 몰유속을 의미하며, L_f 는 공급기체의 몰유속을 나타낸다. K_1 K_2 는 지배방정식 유도 과정에서 얻어지는 무차원군이며 K_1 은 절대 메탄 투과도, K_2 는 분리막 내부의 압력강하를 나타낸다. 단, D_{LM} 은 중공사 분리막의 스킨층 내외부 지름에 대한 로그평균 값을 의미하며, d_i 는 중공사 분리막의 내부 직경을 나타낸다. 또한, μ_f 는 주어진 온도에서의 기체 점도를 의미한다. 정의된 무차원군들을 이용하여 무차원화된 시스템 지배 방정식을 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{dV^*}{dl^*} = -K_1 [(\gamma_1 x - \gamma_2 y) + \alpha \{ \gamma_1 (1-x) - \gamma_2 (1-y) \}] \quad (9)$$

$$\frac{dL^*}{dl^*} = -K_1 [(\gamma_1 x - \gamma_2 y) + \alpha \{ \gamma_1 (1-x) - \gamma_2 (1-y) \}] \quad (10)$$

$$\frac{dx}{dl^*} = -\frac{K_1}{L^*} [(\gamma_1 x - \gamma_2 y) - x \{ (\gamma_1 x - \gamma_2 y) + \alpha \gamma_1 (1-x) - \alpha \gamma_2 (1-y) \}] \quad (11)$$

$$\frac{dy}{dl^*} = -\frac{K_1}{V^*} [(\gamma_1 x - \gamma_2 y) - y \{ (\gamma_1 x - \gamma_2 y) + \alpha \gamma_1 (1-x) - \alpha \gamma_2 (1-y) \}] \quad (12)$$

$$\frac{d\gamma_1}{dl^*} = -K_2 \frac{L^*}{\gamma_1} \quad (13)$$

위 식에서 $\alpha(\gamma_1 x - \gamma_2 y)$ 항은 메탄 투과플럭스(flux)를 의미하며 $\alpha \{ \gamma_1 (1-x) - \gamma_2 (1-y) \}$ 항은 이산화탄

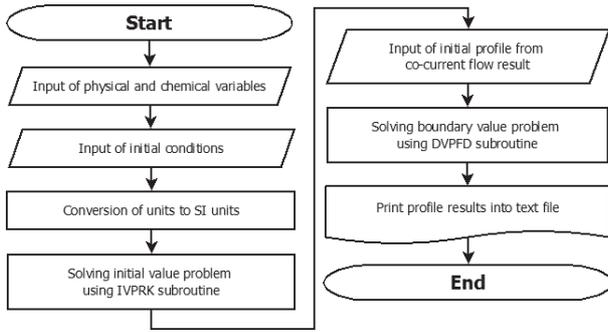


Fig. 2. Flow diagram to solve two points boundary value problem of countercurrent flow.

소 투과플럭스를 나타낸다. 식 (11)과 (12) 우변의 두 번째 항에 나타난 중괄호{ } 전의 x 와 y 는 메탄 물질 수지식을 미분하는 과정에서 발생된 항이다.

식 (12)는 분리막의 단위 길이(dl^*) 당 투과 측의 메탄 농도 변화를 의미한다. 본 연구에서 조작하는 변수의 범위를 고려하여 레이놀즈 수(Reynolds number)를 계산하였을 때 층류에 속하므로 중공사 막 내부를 흐르는 기체의 내부 압력 강하를 식 (13) Hagen-Poiseuille 식으로 나타내었다.

이들 미분 수지식 중 식 (12)는 $l^* = 1$ 인 지점에서 우변의 분모항이 0이므로 직접 사용이 불가능하다. $l^* = 1$ 에서의 미분 물질 수지식은 L'Hopital rule을 이용하여 유도할 수 있으며 다음과 같은 식을 얻을 수 있다[8].

$$\frac{dy}{dl^*} \Big|_{l^*=1} = \frac{\{\gamma_1(y-1-\alpha y)\} \frac{dx}{dl^*} + \{(y-1)x - \alpha(x-1)y\} \frac{d\gamma_1}{dl^*}}{\gamma_2(y-\alpha y-1)} \quad (14)$$

항류 흐름은 두 지점 경계값 문제(boundary value problem at two points)이기 때문에 식 (9)~(13)을 해석하기 위하여 $l^* = 0, 1$ 에서의 경계조건을 설정해야 한다. 두 가지 경계 조건 중 $l^* = 0$ 인 지점에서의 공급 측 변수들의 경계값은 다음과 같다.

$$x = x_f \quad (15)$$

$$L^* = 1 \quad (16)$$

$$P_1 = P_f \quad (17)$$

또한, $l^* = 1$ 인 지점에서의 경계값은 다음과 같다.

$$V^* = 0 \quad (18)$$

$l^* = 1$ 에서의 마지막 경계 조건인 y 는 메탄의 십자 흐름(cross flow)에 의해서 형성된 농도로 가정하여 사용할 수 있으며, 투과 측 물질유 = 메탄 투과량/전체 투과량으로 정의되고[9], 결과적으로 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$y = \frac{\{(\alpha-1)(\gamma_1 x + \gamma_2) - \alpha \gamma_1\} + \sqrt{\{(1-\alpha)(\gamma_1 x + \gamma_2) + \alpha \gamma_1\}^2 + 4\gamma_1 \gamma_2 x(\alpha-1)}}{2\gamma_2(\alpha-1)} \quad (19)$$

3. 전산 모사

공급기체와 투과기체가 서로 반대 방향으로 흐르는 항류 흐름의 경우는 두 지점의 경계값 문제로서 미분방정식을 수치 해석해야 한다. 즉 이 방법으로 $l^* = 0, 1$ 에서의 주어진 경계값을 만족하는 해를 구하여야 하는데, 거리에 따른 전 변수의 계산 초기 값을 예측하여 대입하여야 한다. 이때 전 변수의 초기 값으로서 병류 흐름으로 구한 값을 사용하고 다음 단계의 변수 값을 계산하여 일정한 수렴 값에 도달하면 계산을 멈추게 된다[10].

Compaq Visual Fortran 6.6 소프트웨어를 사용하여 모사 프로그램을 코딩하였으며, 프로그램의 흐름도는 Fig. 2와 같다.

전산모사에 사용한 폴리설폰 중공사 모듈의 특성은 Table 1과 같다. 특히, 메탄의 투과도는 Table 1의 중공사 분리막 모듈을 사용하여 측정된 값이며, 이 값을 이용하여 산출된 이상 선택도 값을 전산모사에 사용하였다. 공정 변수의 전형적 조건으로서 1.71 m²(중공사막 개수 = 3,800개)의 막 면적을 갖는 한 개의 모듈에 투과 측 압력을 대기압으로 고정하고 공급 측 압력을 실험범위 중간값인 607.95 kPa으로 선정하여 사용하였다. 공정 온도는 298.15 K이고 메탄의 몰분율이 0.5인 혼합가스 10 L/min를 분리막 모듈에 공급한다. 부피유속은 공정의 온도와 압력에 따라 이상기체 상태방정식을 이용하여 몰 유량으로 전환된다. 분리 특성에 영향을 줄 수 있는 공정 변수를 변화시켜서 이산화탄소 분리, 메

Table 1. Characteristics of Polysulfone Hollow Fiber Module

Variables	Conditions
Membrane material	Polysulfone
Permeance of methane (GPU)	7.18
Ideal selectivity of carbon dioxide to methane	33.08
Hollow fiber outside diameter (O. D.) (μm)	400
Hollow fiber inner diameter (I. D.) (μm)	200
Effective thickness (μm)	1.0
Number of hollow fibers (-)	3800
Effective length (m)	0.36
Effective membrane area (m ²)	1.71

Table 2. Operating Conditions for Numerical Analysis

Variables	Conditions
Mole fraction of methane in feed stream	0.50~0.90
Flow rate of feed stream (L/min)	10~100
Pressure of feed stream (kPa)	202.605~1,114.575
Pressure of permeate stream (kPa)	101.325
Area of hollow fiber membrane module (m ²)	1.14~2.57

탄 농축 특성을 해석하였다. 공정 변수 변화 범위를 Table 2에 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 분리막 길이에 따른 메탄 분리 거동

Fig. 3에 공급측 압력 607.95 kPa, 투과 측 압력 101.325 kPa을 유지하고 298.15 K의 메탄 물분율이 0.50인 메탄/이산화탄소 혼합가스 10 L/min을 분리막 모듈에 공급하였을 때 분리막 길이에 따른 공급 및 투과 측의 메탄 농도와 유량 변화 그리고 분리막 내부의 압력강하를 각각 무차원화된 값으로 나타내었다. 메탄 투과도와 기체 이상 선택도는 Table 1에 나타낸 일정한 값으로 사용되었고 이 사항은 본 논문의 모든 결과에

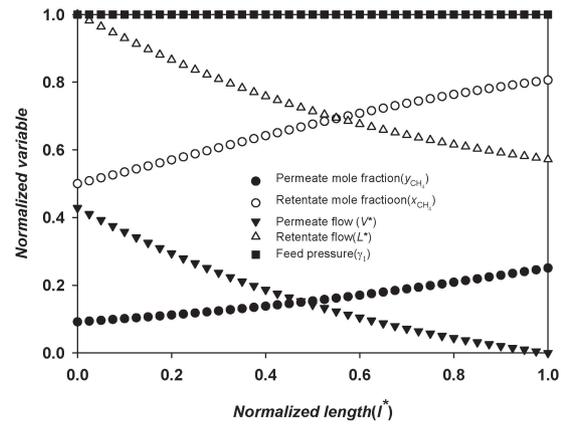


Fig. 3. Normalized variable versus normalized length with countercurrent flow pattern : Mole fraction of CH₄ in feed = 0.5, P₁ = 607.95 kPa, P₂ = 101.325 kPa, L_f = 10 L/min, l_m = 0.36 m, A = 1.71 m², T = 298.15 K, α = 33.08.

동일하게 적용되었다.

투과 기체가 출구 쪽으로 이동할수록(l* = 1에서 l* = 0으로) 투과 측 메탄 물분율은 0.25에서 0.09으로 감소하고 투과 측 무차원화된 유량은 0에서 0.43으로 증가한다. 그 이유는 투과 측 시작점에서 출구 쪽으로 갈수록 이산화탄소를 선택적으로 더 많이 투과시키는 막의 특성상 이산화탄소의 투과 증가량이 메탄의 증가량보다 크므로 투과 측의 무차원화된 유량은 점점 증가하고 메탄의 농도는 감소하는 것으로 사료된다. 반대로 잔류 측의 메탄 물분율은 잔류 측의 시점(l* = 0)으로부터 종점(l* = 1)으로 이동하면서 0.5에서 0.8로 증가하였으며 무차원화된 유량은 1.0에서 0.57으로 감소하였다. 이 경우 혼합기체의 전체유량은 이산화탄소와 메탄이 투과 측으로 투과함으로써 점차 감소하고 메탄이 이산화탄소보다 투과되는 정도가 더 작으므로 잔류 측의 메탄농도는 증가하는 것으로 판단된다. 또한, 압력은 분리막 내부에서 거의 일정하게 유지됨을 알 수 있었으며, 이는 공급 기체의 짧은 거리 이동으로 인하여 압력강하가 매우 작게 발생된 것으로 판단된다.

4.2. 메탄 공급 농도에 따른 잔류 측 메탄의 분리 거동

Fig. 4에 공급물의 메탄 농도 변화에 따른 투과 측과 잔류 측의 메탄 농도 및 유량변화 거동을 나타내었다. 면적이 1.71 m²의 모듈에 공급 측 압력과 투과 측 압력을 각각 607.95, 101.325 kPa로 유지하며 혼합물을 10 L/min로 공급하고 운전 온도를 278.15 K로 고정하고

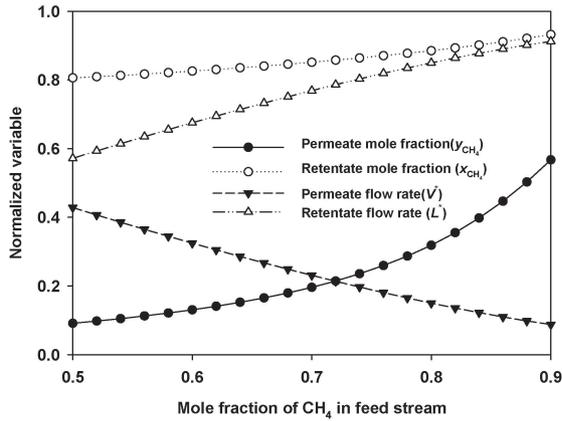


Fig. 4. Normalized variable versus mole fraction of CH₄ in feed stream with countercurrent flow pattern : $P_1 = 607.95$ kPa, $P_2 = 101.325$ kPa, $L_f = 10$ L/min, $A = 1.71$ m², $T = 298.15$ K, $\alpha = 33.08$.

공급 메탄 농도를 몰 분율 0.5에서 0.9까지 변화시키며 전산모사하였다. 투과 측 메탄 농도는 공급 메탄 몰분율이 0.5일 경우 0.09이며 공급되는 메탄의 농도가 커질수록 증가하여 공급 메탄 몰분율이 0.9일 때 0.57까지 증가함을 알 수 있다. 투과 측 무차원화된 유량의 경우는 0.43에서 0.09로 점점 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 공급 기체 내의 메탄 농도 증가가 투과 구동력을 증가시켜 메탄 투과 양의 증가가 예상되지만 이산화탄소를 선택적으로 투과시키는 막이므로 투과된 메탄의 증가량은 크지 않을 것으로 예상된다. 그러나 메탄 농도의 증가로 인하여 상대적으로 이산화탄소의 구동력은 크게 낮아지며 투과된 이산화탄소의 양도 급격히 작아지게 될 것으로 판단된다. 결과적으로 공급 기체로부터 투과되는 전체량은 공급 메탄 농도가 높아질수록 감소하고 투과되는 메탄의 양은 소폭 증가하여 투과 측 메탄 농도가 증가한 것으로 사료된다. 공급물의 조건에 따라 최종적으로 농축된 잔류 측 메탄의 농도를 비교해 볼 필요가 있다. 공급물의 메탄 몰분율이 0.5일 때 잔류 측의 메탄 몰분율은 0.80로 약 0.3 정도 증가하였고 공급 측 메탄 몰분율이 0.9일 때는 0.93으로 약 0.03 정도 증가하였다. 공급되는 메탄의 농도가 작을수록 농축되는 정도가 큰 이유는 농도가 낮아 메탄의 투과 구동력이 작기 때문에 투과되는 메탄의 양이 작을 것으로 예상된다. 그러나 상대적으로 공급측 이산화탄소의 농도는 커져 투과되는 양이 증가하여 이러한 결과로 잔류 측에 메탄이 높은 농도로 농축될 것으로 사료된다. 잔류 측의 무차원화된 유량은 메탄 공급 몰

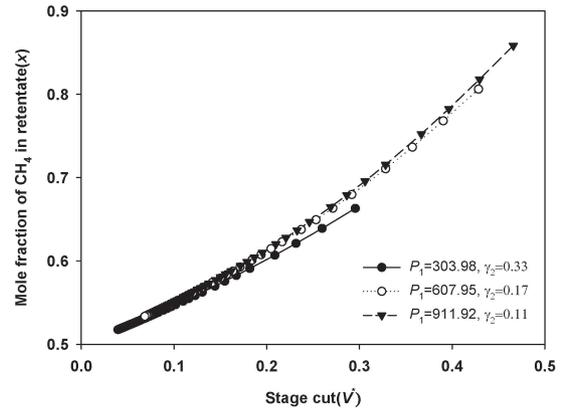


Fig. 5. Effect of stage cut on mole fraction of CH₄ in retentate with different pressure ratios : $P_2 = 101.325$ kPa, $A = 1.71$ m², $T = 298.15$ K, $x_f = 0.5$, $\alpha = 33.08$.

분율이 0.5와 0.9인 경우 각각 0.57, 0.91의 값을 나타내었다. 이는 공급측의 메탄 몰분율이 0.5인 경우 투과되는 메탄과 이산화탄소 양을 비교하면 이산화탄소의 높은 농도로 인하여 이산화탄소의 대량 투과가 예상되어 잔류량은 크게 감소할 것으로 판단된다. 한편 메탄 몰분율이 0.9인 경우 메탄 투과량은 소폭 증가할 것으로 판단되나 이에 반하여 이산화탄소 투과량은 구동력의 큰 감소로 인하여 대폭 감소할 것으로 예상되며 결과적으로 잔류되는 양은 전체적으로 크게 증가할 것으로 판단된다. 이처럼 공급측 메탄 농도 변화가 잔류 측 유량에 크게 영향을 미침을 알 수 있다.

4.3. 총 투과 분율에 따른 잔류 측 메탄 농도의 영향

막 분리 공정에서 중요한 변수 중의 하나인 단 수율 (stage cut, V^*)은 공급물 중 투과물로 회수되는 총 투과 분율로 정의된다. 이러한 단 수율은 막 내외의 압력차, 각 성분의 투과도, 공급물 조성과 유량, 막의 면적 등 여러 변수들에 따라 달라진다.

Fig. 5에 단 수율이 잔류 측 메탄 농도에 미치는 영향을 나타내었으며 동시에 공급압력 변수의 효과를 도시하였다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 단 수율이 증가할수록 잔류 측 메탄 농도가 점점 커짐을 알 수 있다. 전형적인 예로서 투과 측과 공급측의 압력비 γ_2 가 0.33인 경우 단 수율이 0.04에서 0.30으로 증가함에 따라 잔류 측 메탄 농도는 0.52에서 0.66으로 커졌다. 이는 분리막의 기체 투과 특성으로부터 예측 가능할 것으로 사료된다. 즉, 단 수율의 증가는 분리막을 투과한 총 기체 양이 증가하였음을 의미하며, 그중 투과된 이산화탄소 증가량

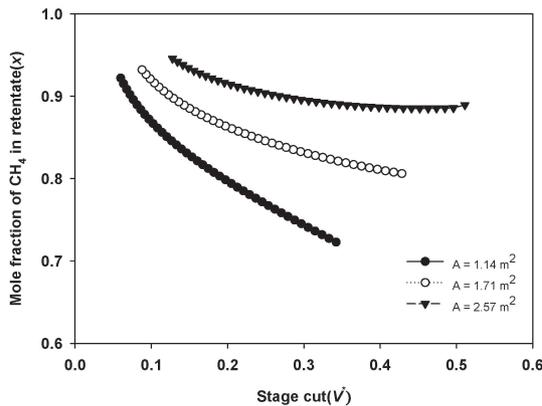


Fig. 6. Effect of stage cut on mole fraction of CH₄ in retentate with different membrane areas : $P_1 = 607.95$ kPa, $P_2 = 101.325$ kPa, $L_f = 10$ L/min, $T = 298.15$ K, $x_f = 0.5 \sim 0.9$, $\alpha = 33.08$.

은 투과된 메탄의 증가량에 비하여 현저히 클 것으로 예상된다. 따라서 잔류 측에 남게 되는 이산화탄소 양이 상대적으로 작게 되고 그 결과 메탄 농도가 커질 것으로 판단된다. 한편, γ_2 의 값이 0.33에서 0.17로 감소할 경우 단 수율이 0.1과 같이 낮은 영역에서는 잔류 측 메탄 농도 변화가 아주 미미한 반면, 단 수율이 0.3과 같이 높은 영역에서는 잔류 측 메탄 몰분율이 0.66에서 0.68로 증가함을 확인할 수 있다. 단 수율이 작은 경우 각 성분들의 부분 압력 차이로 인한 플럭스가 압력비가 0.33에서 0.17로 바뀌어도 큰 차이를 나타내지 않을 것으로 예상되며, 결과적으로 잔류 측의 메탄 농도 변화도 크지 않을 것으로 예측할 수 있다. 그러나 단 수율이 큰 경우는 투과된 각 성분의 양들이 커지기 때문에 압력비가 동일하게 변화하면 같은 이유로 이산화탄소의 투과된 양의 변화 정도가 메탄의 투과 변화량보다 훨씬 클 것으로 판단된다. 결과적으로 잔류 측 메탄 농도는 단 수율이 작은 경우보다 더 높게 나타날 것으로 생각된다.

Fig. 6에 단 수율이 잔류 측 메탄 농도에 미치는 영향을 분리막 면적 변수로 나타내었다. 이 경우는 공급 측 압력, 투과 측 압력 그리고 공급 유량을 고정시키고 공급 기체 메탄 몰 농도를 0.5에서 0.9로 증가시키면서 단 수율을 산출하였다. 공급기체의 메탄 몰 농도를 0.5에서 0.9로 증가시킨 결과 분리막 면적이 1.14 m²인 경우 단 수율은 0.34에서 0.06으로, 1.71 m²인 경우 단 수율은 0.43에서 0.09로, 2.57 m²인 경우 단 수율은 0.51에서 0.13으로 모두 감소함을 알 수 있다. 이것은 공급 기체 내의 메탄 농도 증가가 이산화탄소의 농도를 감소

시켜 이산화탄소의 투과 구동력이 감소하고 결과적으로 투과된 총 몰 수의 대부분을 차지하는 이산화탄소의 투과량이 작을 것으로 예상되며 이로 인하여 단 수율이 감소하는 것으로 판단된다. 면적에 따른 잔류 측 메탄의 농도를 비교해보면 분리막 면적이 1.14 m²에서 2.57 m²로 증가할수록 단 수율에 따른 잔류 측 메탄 농도가 비교적 높고 변화 기울기가 작아지는 것을 확인할 수 있다. 이는 분리막 길이는 고정하고 중공사막 개수로 면적을 변화시켰기 때문에 같은 공급 조건에서 각 중공사막으로 공급되는 몰 유량이 감소하여 잔류 시간이 증가하게 된다. 이러한 경우 기체가 분리막에 용해되고 확산될 확률이 높아져 메탄과 이산화탄소의 투과량이 모두 증가하지만 분리막의 특성상 이산화탄소 투과 증가량이 메탄 투과 증가량보다 커지므로 분리막 면적이 크면 단 수율의 변화에도 잔류 측 메탄 농도가 비교적 높게 유지되는 것으로 사료된다.

5. 결론

이산화탄소에 대한 분리 투과 특성이 우수하고 이미 중공사막으로 상용화되어 사용되고 있는 폴리설폰 중공사 분리막을 사용하는 항류 흐름 공정의 메탄 분리 거동 특성을 예측하기 위한 시스템 지배 방정식을 유도하였다. 유도된 지배방정식을 해석하고자 Compaq Visual Fortran 6.6 소프트웨어를 사용하여 유한 차분법으로 전산모사 프로그램을 코드화하였다. 개발된 프로그램을 사용하여 메탄 투과 거동 및 농축 특성에 대한 공정변수 영향을 전산 모사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 분리막 길이에 따라 투과 측의 메탄 몰 농도는 처음 지점에서 마지막 지점으로 갈수록 감소하고 전체 투과 유량은 증가하는 반면 잔류 측 메탄의 농도는 증가하고 전체 잔류 유량은 감소하였다.
- 2) 공급 메탄 몰분율을 0.50에서 0.90으로 변화시킨 경우 투과 측 메탄 농도는 증가하고 투과 측 유량은 감소하는 경향을 나타내었다. 반대로 공급 메탄 몰분율이 증가하면 잔류 측의 메탄 농축 정도가 감소하였고 잔류 측의 유량은 증가하였다.
- 3) 압력비 γ_2 가 일정할 경우 단 수율이 증가함에 따라 잔류 측 메탄 농도는 점점 커짐을 알 수 있다. 한편, γ_2 의 값이 작을수록 단 수율이 낮은 영역에서는 잔류

측 메탄 농도 변화가 아주 미미한 반면, 높은 영역에서는 잔류 측 메탄의 농도인 물 분율 값이 증가함을 확인할 수 있었다.

4) 공급 메탄 농도가 증가할수록 단 수율이 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 분리막 면적이 증가되면 공급 기체의 분리막 내의 잔류 시간이 커지기 때문에 주어진 단 수율 범위에서 잔류 측 메탄 농도가 비교적 높게 유지됨을 알 수 있었다.

이러한 전산모사 예측 결과는 메탄/이산화탄소 바이오 가스를 분리, 정제하여 고농도의 메탄가스를 제조하기 위한 선택적 분리막 모듈 설계 및 공정 개발의 기초 자료로서 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

사용기호

A	: Effective membrane area [m^2]
d	: Effective thickness of skin layer [m]
K_1	: Dimensionless constant
K_2	: Dimensionless constant
l	: Active length of hollow fiber [m]
l_m	: Total length of hollow fiber [m]
l^*	: Dimensionless length of hollow fiber
L	: Local feed flow rate [mol/sec]
L_f	: Initial feed flow rate to the permeator [mol/sec]
L^*	: Dimensionless local feed flow rate
V	: Local permeate flow rate [mol/sec]
V^*	: Dimensionless local permeate flow rate
P_f	: Inlet feed pressure [kPa]
P_1	: Pressure of feed stream [kPa]
P_2	: Pressure of permeate stream [kPa]
Q	: Permeability coefficient [$mol \cdot m/m^2 \cdot s \cdot kPa$]
x	: Local mole fraction of CH_4 on the feed side
x_f	: Mole fraction of CH_4 at the feed entry
y	: Local mole fraction of CH_4 on the permeate side
α	: Ideal selectivity
γ_1	: Feed pressure ratio
γ_2	: Permeate pressure ratio

감 사

본 연구는 환경부 차세대 에코이노베이션 기술개발 사업의 non-CO₂ 온실가스 저감기술개발 연구과제(과제 번호 1485009612)의 연구비 지원에 의해 수행된 결과이며 이에 감사드립니다.

Reference

1. http://ko.wikipedia.org/wiki/%EC%98%A8%EC%8B%A4_%EA%B8%B0%EC%B2%B4, April 15 (2014).
2. IPCC Fifth Assessment Report, Table 8.7, Chapter 8, p. 8-58, June 7 (2013).
3. J. T. Kiehl and K. E. Trenberth, "Earth's annual global mean energy budget", *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, **78**, 197 (1997).
4. <http://www.energyjustice.net/lfg/>, April 15 (2014).
5. K. Berean, J. Z. Ou, M. Nour, K. Latham, C. Mcsweeney, D. Paull, A. Halim, S. Kentish, C. M. Doherty, A. J. Hill, and K. Kalantar-zadeh, "The effect of crosslinking temperature on the permeability of PDMS membranes : evidence of extraordinary CO₂ and CH₄ gas permeation", *Sep. Purif. Technol.*, **122**, 96 (2014).
6. http://en.wikipedia.org/wiki/Countercurrent_exchange, April 15 (2014).
7. I. H. Song, H. S. Ahn, Y. J. Lee, H. S. Jeon, Y. T. Lee, J. H. Kim, and S. B. Lee, "Numerical analysis for separation of carbon dioxide by hollow fiber membrane with cocurrent flow", *Korean Membr. J.*, **16**, 204 (2006).
8. A. Sengupta and K. K. Sirkar, "Ternary gas mixture separation in two-membrane permeators", *AIChE J.*, **33**, 529 (1987).
9. M. Sidhoum, A. Sengupta, and K. K. Sirkar, "Asymmetric cellulose acetate hollow fibers : studies in gas permeation", *AIChE J.*, **34**, 417 (1988).
10. I. H. Song, H. S. Ahn, Y. J. Lee, H. S. Jeon, Y. T. Lee, J. H. Kim, and S. B. Lee, "Analysis of carbon dioxide separation with countercurrent flow in hollow fiber membrane by numerical analysis", *Korean Membr. J.*, **16**, 252 (2006).