

바이오가스로부터 온실가스 메탄 회수를 위한 3단 분리막 공정 모사

이 용 택[†]

충남대학교 응용화학공학과

(2018년 8월 6일 접수, 2018년 8월 22일 수정, 2018년 8월 23일 채택)

Simulation on Recovery of Methane Greenhouse Gas from Biogas Using 3 Stage Membrane Modules

Yongtaek Lee[†]

Dept. of Chem. Eng. and Applied Chemistry., Chungnam National University,
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea

(Received August 6, 2018, Revised August 22, 2018, Accepted August 23, 2018)

요 약: 메탄은 중요한 온실가스 중의 하나이며, 바이오가스의 주 성분이다. 이러한 바이오가스로부터 메탄의 몰분율 농도를 0.95 이상으로 회수하기 위하여 폴리설폰 중공사 분리막 모듈을 3단으로 연결하여 회수율을 99% 이상으로 얻을 수 있도록 공정을 설계하고 전산 모사하였다. 수치 해석 시 이산화탄소 투과도와 선택도를 이산화탄소의 부분증기압 함수로 나타내어 전산 모사를 수행하여 정확도를 높이고자 하였다. 공급 기체 압력, 공급 기체 내 메탄 농도, 그리고 분리막 모듈 내 분리막 면적이 클수록, 생성물 내 메탄 몰분율 농도가 증가함을 알 수 있었다. 그러나 생성물 내 메탄 몰분율 농도를 0.95 이상, 동시에 메탄 회수율을 99% 이상 얻기 위해서는 분리막 모듈의 분리막 면적을 적절히 선택하여야 하며, 선정된 분리막 모듈을 다단 공정으로 구성함에도 불구하고 공급 기체 압력, 공급 기체 유속, 그리고 공급 기체 메탄 농도를 제한적 범위 내에서 조절하여야 함을 알 수 있었다.

Abstract: Methane is one of the important greenhouse gases and methane is the major component of the biogas. A multiple stage membrane process was developed and analysed with the numerical analysis so that the mole fraction of methane in the final product could be kept higher than 0.95 and simultaneously the recovery of methane was also maintained higher than 99% from the biogas using 3 polysulfone hollow fiber membrane modules which were properly connected. As the feed pressure of the biogas, the mole fraction of methane in the biogas and the membrane area in the membrane module are increased, the methane mole fraction of the final product are found to be increased. However, a proper membrane area in the module should be carefully selected in order to achieve the satisfactory goal of 0.95 mole fraction of methane and 99% recovery of methane from the biogas. Even if the multiple membrane process is utilized with the properly selected membrane modules, the limited operating ranges have to be applied in the following parameters : the feed pressure, the flow rate, the mole fraction of methane in the biogas to get both the target methane concentration and the recovery rate of methane.

Keywords: greenhouse gas, methane, 3 stage, polysulfone membrane

1. 서 론

기후 변화에 심각한 영향을 주는 온실가스 물질들은 산업화로 인하여 발생된 기체들이다. 이산화탄소, 메탄, 아산화질소, 그리고 프레온포함 가스와 같은 물질들이 중요한 인위적 온실 기체들이며, 교토의정서에 의해 지

정되어 감축 대상이 된 물질이다. 온실 효과를 일으키는 온실가스들 중에 이산화탄소는 주로 에너지 사용 및 산업공정에서 발생하며, 메탄은 주로 음식 폐기물, 농업 및 축산 폐기물로부터, 아산화질소는 주로 산업 공정과 비료 사용으로 인해 발생되며, 프레온가스와 육불화황(SF₆) 등은 냉매 및 세척 혹은 반도체 분야에 사용됨으

[†]Corresponding author(e-mail: ytleec@cnu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0001-7614-5503>)

로써 발생한다[1].

여러 온실가스 중 이산화탄소와 메탄에 주목할 필요가 있다. 이산화탄소는 다른 온실가스에 비해 대기로 방출되는 온실가스 성분 중에 차지하는 절대량이 많기 때문에 관심의 대상이다. 한편, 메탄은 최근 IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change)에서 이산화탄소와 비교하였을 때 지구온난화 지수(global warming potential, GWP)가 28배에 이르며 방출량도 매우 크기 때문에 주요 온실가스라고 발표된 바 있다. 즉, 메탄이 방출된 후 100년 동안 동일한 배출량의 이산화탄소와 비교했을 때 28배의 온실효과를 나타낼 수 있다는 것을 의미한다[2]. 여러 가지 온실가스 중에서 온실 효과에 미칠 수 있는 영향을 퍼센트로 나타내면 수증기는 72%, 이산화탄소는 9%, 메탄이 4%로 알려져 있다[3]. 이 중 수증기는 자연생태계에서 발생하는 온실가스로서 인위적 발생 온실가스에서 제외하면 이산화탄소에 이어 메탄이 지구온난화 기여도에서 두 번째를 차지하며 이산화탄소와 함께 온실가스로서의 메탄 제어도 반드시 이루어져야 함을 알 수 있다.

매립가스(landfill gas)의 주 성분인 메탄은 매립된 음식이나 축산폐기물과 같은 유기폐기물이 혐기성 조건 하에서 미생물에 의해 분해가 되면서 발생된다. 매립가스의 약 99% 가량이 메탄과 이산화탄소로 구성되어 있으며, 이중 40-60%의 비율로 메탄이 존재한다[4].

매립지에서 발생하는 혼합가스로부터 질소화합물, 황화합물, 그리고 이산화탄소 등을 제거함으로써 높은 열량을 갖는 메탄으로만 구성된 가스로 전환시킬 수 있다. 이렇게 만들어진 고열량 가스는 기존의 천연 gas와 혼합하여 사용하거나 압축천연가스(compressed natural gas, CNG) 혹은 액체천연가스(liquified natural gas, LNG) 형태로 변환하여 독자적으로 사용될 수 있다. 즉, CNG나 LNG는 트럭이나 장비에 연료 또는 연소용 연료 형태로 상업적으로 판매 될 수 있다.

매립지 가스에 다량 포함된 이산화탄소를 제거하는 기술로서 일반적으로 막분리, 분자체(molecular sieve), 아민수용액을 이용한 흡수법 등이 사용될 수 있다. 산소와 질소는 주로 압력차에 의해서 외부에서 매립지 안으로 침투하여 매립지 가스에 포함되기 때문에 매립지를 적절하게 설계하고 운영함으로써 그 양을 제어할 수 있다. 이렇게 메탄가스 이외의 성분들을 제거한 다음 포집하여 얻게 되는 메탄을 고농도로 농축할 경우 대체 에너지로서 사용될 수 있기 때문에 환경적으로나 경제

적으로 그 영향이 매우 클 것으로 기대된다[5].

선택투과성 분리막(permeable membrane)을 이용하여 가스혼합물을 분리하는 것은 기존의 다른 분리 기술보다 에너지 소모가 적고 분리 공정이 단순하고 높은 분리효율을 얻을 수 있으며 스케일 확대의 편리성 등 많은 장점을 갖고 있다. Kyle 등은 가교된 디메틸사이록산(dimethylsiloxane, PDMS) 분리막으로 CO₂, N₂, CH₄의 기체에 대하여 선택적이고 저비용으로 분리가 가능함을 보고한 바 있다[6].

기체를 분리하기 위한 분리막 모듈 내의 흐름 방식 조작에 따라 병류 흐름(cocurrent flow)과 향류 흐름(countercurrent flow)으로 구분할 수 있으나 향류 흐름의 경우 입구 부분이나 출구 부분에서의 농도구배 값이 비교적 균일하게 유지할 수 있어 투과되는 양을 최대로 얻을 수 있는 특성 때문에 분리막을 이용한 분리의 경우 향류 흐름을 선호하여 단일 모듈에 대하여 적용하고, 다단 공정 설계에 이용된다[7,8].

다단 분리막 공정을 이용하여 다양한 기체들을 분리 정제하고자 많은 연구들이 수행된 바 있다. 준공장 규모(pilot scale)의 액화천연가스 연소 후 발생된 1,000 Nm³/day 연도가스(flue gas)로부터 이산화탄소를 분리 회수하고자 4단 공정을 활용하여 순도 99%의 이산화탄소를 90% 이상 회수하고자 실험을 수행하였고 전산모사로 예측한 바 있으며, 성공적으로 분리막 공정을 운전하여 그 결과들을 보고한 바 있다[9]. Baker 등은 질소와 프로필렌 혼합 기체로부터 프로필렌을 회수하기 위하여 다단 공정을 이용하였다. 2단 공정을 이용할 경우 프로필렌의 회수율이 43%이었으나, 3단 공정으로 회수할 경우에는 회수율이 95%로 증가함을 확인하였다. 이후 회수율을 더 높이고자 4단 공정을 사용하였으나 그 결과는 3단 공정과 비교하여 크게 증가하지 않음을 보고한 바 있다. 다단 공정일 경우 소요되는 에너지 비용과 막 면적이 커짐도 함께 확인하였다[10]. Kim 등은 바이오 기체로부터 메탄을 회수하기 위하여 분리막 다단 공정에 대하여 최적화를 시도하여 3단 공정을 제안하였으며 최대 91.3%의 회수율을 얻을 수 있음을 보고하였다. 각각의 기체들에 대한 투과도가 일정하다고 가정하고 전산 모사를 실행한 바 있다[11]. Datta 등은 천연가스로부터 이산화탄소를 분리하기 위하여 2단과 3단 분리막 공정을 제안하였으며, 아민흡수 공정과 비교하여 더 작은 투자비와 운전 비용에서 장점이 있다고 분석하였다. 그들의 실험 결과에 따르면 2단 공정이나

Table 1. Characteristics of Typical Polysulfone Hollow Fiber Membrane Module

Outside diameter of hollow fiber (O.D.) (μm)	400
Inside diameter of hollow fiber (I.D.) (μm)	200
Effective thickness of skin membrane (μm)	1.0
Effective length of hollow fiber (m)	0.36
Effective membrane area (m^2)	1.71
Number of hollow fibers in a module (-)	3800

3단 공정의 경우 비용 차원에서 큰 차이가 없음을 보고 하였다[12].

본 연구에서는 이산화탄소에 대한 가소화 저항력이 우수하고 현재 상용화된 중공사막 중 폴리설펜(polysulfone, PSf) 분리막을 사용하여 회수율을 높이고 자 다단 공정에 재순환 흐름을 적용함으로써 온실가스 메탄의 순도를 95% 이상 그리고 회수율을 99% 이상 얻을 수 있도록 컴퓨터 전산모사 프로그램을 개발하고자 하였다. 모사 결과의 정확도를 높이기 위하여 이산화탄소의 투과도와 선택도를 해당 기체 분압의 함수로 나타내어 사용하였다. 공급되는 혼합기체 공급 유량, 공급 원료 압력, 그리고 분리막 면적 등을 변화하며 설계된 공정 조건에서 최종 농축된 메탄의 순도와 회수율을 예측하고자 하였다.

2. 전산모사

Compaq Visual Fortran 6.6 프로그램을 사용하여 전산 모사를 수행하였다. Table 1에 전산 모사에 사용한 폴리설펜 중공사막 분리막 모듈에 대한 특성을, Table 2에 전산 모사에 사용한 기본적인 운전 조건들을 나타내었다. 기체 투과 거동 프로그램에서 사용한 메탄과 이산화탄소의 투과도는 혼합 기체 투과 실험으로부터 얻은 결과를 사용하였다. 이산화탄소의 투과도와 선택도를 다음 식 (1)과 식 (2)와 같이 혼합 공급 기체 내의 이산화탄소 분압의 함수로 나타내었으며, 주어진 이산화탄소 분압에서 얻어진 이산화탄소 투과도와 선택도로부터 메탄의 투과도를 식 (3)을 이용, 산출하여 전산 모사에 사용하였다.

$$Q_{CO_2} = 116.0357 + 110.7483 \times (x_{CO_2} \times P) - 3.45 \times (x_{CO_2} \times P)^2 \quad (1)$$

Table 2. Operating Conditions for Recovery of Methane Using Cascade Multiple Membrane System

Concentration of methane in feed stream (%)	50~80
Flow rate of feed stream (L/min)	10~100
Length of hollow fiber membrane (m)	0.36
Area of membrane in module (m^2)	1.71~3.42
Operating temperature (K)	298.15
Pressure of feed stream (atm)	5, 10, 15
Pressure of permeate stream (atm)	1

$$\alpha_{CO_2/CH_4} = 54.6768 - 11.443 \times (x_{CO_2} \times P) + 0.7495 \times (x_{CO_2} \times P)^2 \quad (2)$$

$$Q_{CH_4} = Q_{CO_2} \alpha_{CO_2/CH_4} \quad (3)$$

식 (1)과 식 (3)에 나타낸 Q_{CO_2} 와 Q_{CH_4} 는 각각 이산화탄소와 메탄의 투과도를 GPU 단위로 나타낸 값이며, $1 GPU = 10^{-6} \text{ cm}^3(STP)/(cm^2 \cdot s \cdot cmHg)$ 와 같다. 또한 x_{CO_2} 는 공급 기체 내의 이산화탄소 몰분율을, P 는 atm 단위로 나타낸 공급 기체의 압력을 나타낸다. 식 (2)에 나타낸 α 는 선택도를 의미하며 무차원 값이다. 이러한 투과도를 사용한 단위 모듈에 대한 전산모사는 본 연구 그룹에서 발표한 전산모사 방법에 따라 수행하였다[13].

다단 분리막 공정으로서 설계한 3단 공정에 대한 개략적인 단위 분리막 모듈들의 배치와 재순환 흐름을 포함한 모듈간 흐름들을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 1단 분리막 잔류 기체는 2단 분리막 공급 기체로 사용되며, 2단 잔류 기체를 메탄이 농축된 생산물로 얻고, 2단 투과 기체를 1단 공급 기체로 재순환(recycle)시켜 2단 투과 기체 내에 함유된 메탄을 회수하여 원료 공급 기체와 함께 1단 분리막에 공급한다. 또한, 1단 투과 기체를 3단 분리막에 공급 기체로 공급하여 투과시킨 다음 투과 기체는 대기 중으로 배출하고, 메탄이 농축된 잔류 기체는 1단 공급 기체로 보내어 혼합한 다음 1단 공급 기체로 사용하여 메탄의 회수율을 높이고자 하였다.

Fig. 2에 3단 분리막 공정에 대한 컴퓨터 프로그램 계산 흐름도를 나타내었다. 구체적 흐름도에 대한 설명은 다음과 같다. 첫 번째 계산 과정은 순수 공급 기체가 1단으로 들어가 향류 흐름으로 계산한 다음, 1단 잔류 측은 2단, 투과 측은 3단 공급 기체로 각각 보낸다.

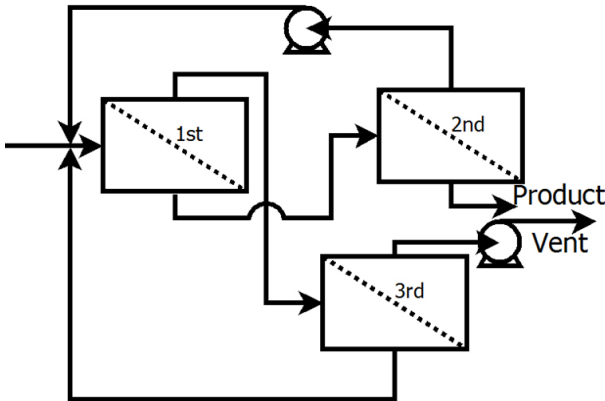


Fig. 1. Schematic layout of cascade membrane modules for recovery of methane.

2단으로 보내진 기체의 흐름량과 농도를 기준으로 1단과 동일한 방법으로 수치 해석되고, 2단 잔류물은 생성물로, 투과 측은 1단으로 재순환된다.

3단으로 공급된 기체도 1단과 동일한 방법으로 수치 해석되고, 메탄이 농축된 잔류 측은 1단으로 재순환되고 투과 측은 버린다. 두 번째 계산에서는 재순환된 기체들과 순수 공급 기체를 합하여 1단 분리막으로 공급된다. 이와 같은 계산 과정들이 반복되며, 3단 공급 유량을 기준으로 전 계산값과 현 계산값의 차이를 전 계산값으로 나눈 절대오차가 10^{-3} 보다 작으면 반복 계산을 멈추고 2단 잔류 측 최종 메탄 순도가 목표값인 95% 이상을 만족하는가를 판단한다. 메탄 순도가 목표값을 만족하면 계산을 멈추고 결과를 출력한다. 만일 메탄 순도가 목표값을 만족하지 못하면 1단으로 공급되는 순수 공급 기체의 유량을 일정량 변화시켜 다시 위와 같은 계산 과정을 반복하여 메탄 순도가 목표값을 만족할 때까지 반복 계산한다.

순서도에 표기된 IIISTEP은 반복 계산 횟수, SYH(1,1)은 1단 공급 유량, SYH(1,2)는 1단 투과 유량, SYH(1,3)은 1단 잔류 유량, SYH(1,4) 1단 공급 농도, SYH(1,5)는 1단 투과 농도, SYH(1,6)은 1단 잔류 농도를 나타낸다. 또한 SYH(2,1)은 2단 공급 유량, SYH(2,2)은 2단 투과 유량, SYH(2,3)은 2단 잔류 유량, SYH(2,4)는 2단 공급 농도, SYH(2,5)은 2단 투과 농도, SYH(2,6)은 2단 잔류 농도를 의미한다. 그리고 SYH(3,1)은 3단 공급 유량, SYH(3,2)은 2단 투과 유량, SYH(3,3)는 3단 잔류 유량, SYH(3,4)는 3단 공급 농도, SYH(3,5)은 3단 투과 농도, SYH(3,6)은 3단 잔류 농도를 의미한다. 또한 CSYH(3,1)은 반복 계산시 오차 계산을 위해 지정되는

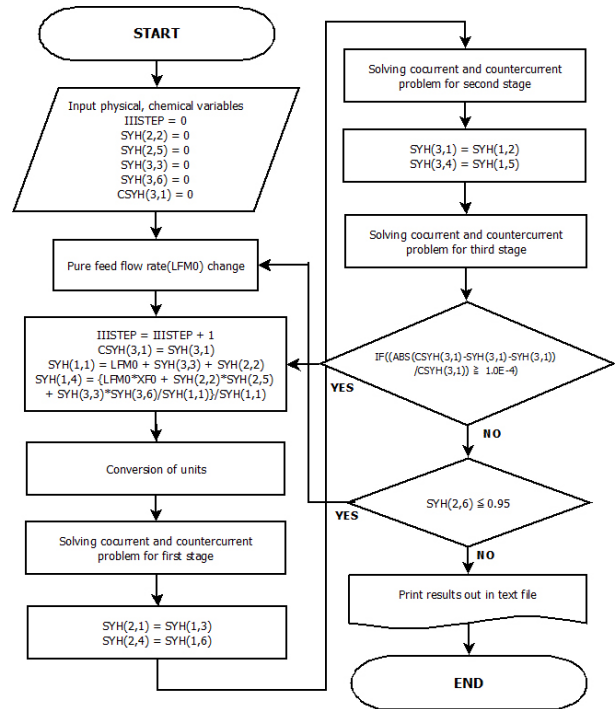


Fig. 2. Flow chart of computer program for the three stage membrane process.

2단 공급 유량의 직전 계산값을 의미하며, LFM0는 1단 순수 공급 유량을 XF0는 1단 순수 공급 기체의 농도를 나타낸다. 부피 유속은 공정의 온도와 압력에 따라 이상기체 상태방정식을 이용하여 몰 유속으로 전환되며, 분리 특성에 영향을 줄 수 있는 공정 변수를 변화시키며 최종 생성물 내의 메탄의 분리 농축 특성을 해석하고자 하였다. 메탄 회수율은 순수 원료 공급 기체 중의 메탄 몰 수 중 최종 생성물 내에 함유된 메탄 몰 수의 비율로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 공급 기체 압력 변화에 따른 잔류 측 메탄 분리 거동

공급 기체의 압력 변화에 따른 최종 제품 내의 메탄 농도 변화와 회수율을 공급 기체 유량의 함수로 각각 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 3단 분리막 공정에 사용된 각 분리막 모듈의 면적을 1.71 m^2 로 고정하였으며, 공급 기체의 메탄 몰분율은 0.75, 온도는 298.15 K로 유지하였다. 1단과 2단의 공급 측 압력은 5, 10, 15 atm으로 바꾸어 공급하였으며, 투과 측 압력은 1 atm으로

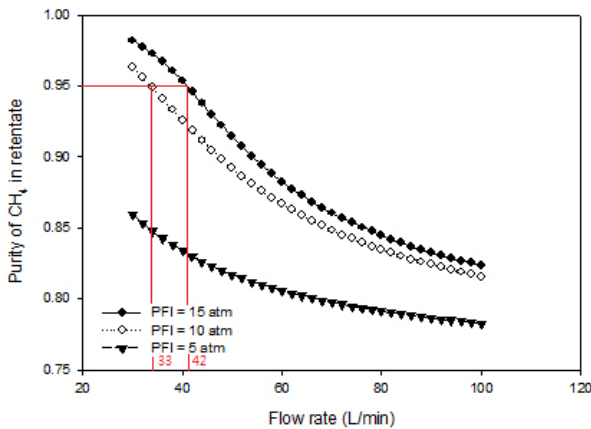


Fig. 3. Mole fraction of CH_4 in retentate versus feed flow rate with various feed pressures: CH_4 mole fraction in feed = 0.75, 1st stage and 2nd stage $P_1 = 5, 10, 15$ atm, $P_2 = 1$ atm, 3rd stage $P_1 = 1$ atm, $P_2 = 0.02$ atm, $L_f = 30 \sim 100$ L/min, $l_m = 0.36$ m, $A = 1.71$ m^2 , $T = 298.15$ K.

고정하였다. 3단에 대한 공급 측 압력은 1 atm으로, 투과 측 압력은 0.02 atm으로 유지하였다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 공급 유량이 30 L/min에서 100 L/min으로 증가할수록 잔류 측 생성물 내 메탄 물분율이 서서히 감소함을 알 수 있다. 즉 공급 압력이 5 atm인 경우 주어진 조건에서 0.86에서 0.78로 감소하였다. 이는 공급 기체의 유속이 증가하면 모듈 내 기체의 체류 시간이 감소하게 되고 투과도가 큰 이산화탄소의 투과량이 감소하게 되고 결과적으로 잔류 측 이산화탄소량이 상대적으로 많아져 잔류 측 메탄 물분율이 감소하는 것으로 생각된다. 동일한 공급 유속인 30 L/min의 경우 공급 측 압력이 5 atm에서 10 atm과 15 atm으로 증가시키면 잔류측 최종 메탄 물분율이 0.86에서 각각 0.97과 0.99로 크게 증가함을 알 수 있다. 이는 압력이 높을수록 투과도가 큰 이산화탄소의 공급 측 분압이 커지고, 그 결과로 투과 구동력이 증가하여 이산화탄소 투과량이 대폭 증가할 것으로 판단된다. 따라서 잔류 측에 남은 이산화탄소 양이 상당히 감소한 반면, 투과도가 작은 메탄의 투과량은 거의 일정한 수준을 유지할 것으로 판단된다. 그 결과 잔류 측 메탄 물분율이 크게 증가한 것으로 사료된다. 또한, 공급 기체 압력이 5 atm인 경우 공급 유량 전 범위에서 투과되는 이산화탄소의 양이 적어 최종 메탄의 물분율이 목표값인 0.95에 미치지 못함을 알 수 있다. 그러나 공급 기체 압력이 10 atm과 15 atm인 경우 각각 기체 공급 속도가 33 L/min 이하에서, 그리고 42 L/min 이하에서 목표값인 메탄 물분율

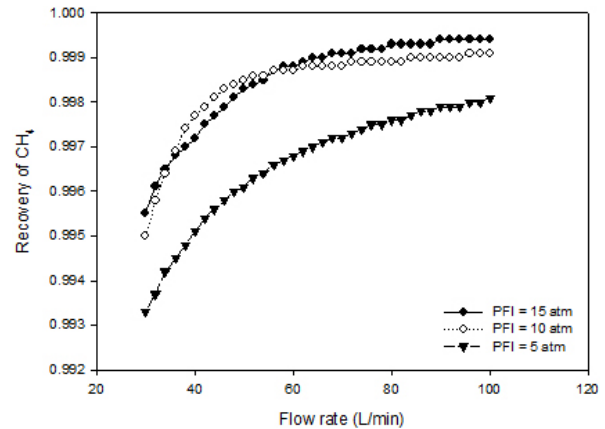


Fig. 4. Recovery of CH_4 versus feed flow rate with various feed pressures: CH_4 mole fraction in feed = 0.75, 1st stage and 2nd stage $P_1 = 5, 10, 15$ atm, $P_2 = 1$ atm, 3rd stage $P_1 = 1$ atm, $P_2 = 0.02$ atm, $L_f = 30 \sim 100$ L/min, $l_m = 0.36$ m, $A = 1.71$ m^2 , $T = 298.15$ K.

0.95를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 따라서 압력이 이처럼 높은 경우라고 해도 목표값을 얻을 수 있는 유속이 매우 제한적임을 알 수 있다. 따라서, 공정 운전 시 최종 제품 내 메탄의 물분율을 얻기 위해서 공급 기체 유속을 적절히 조절하여야 함을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 Fig. 3과 동일 조건에서 얻은 메탄의 회수율 결과를 나타낸 것이다. 공급 유량이 증가함에 따라 메탄의 회수율이 증가함을 알 수 있으며, 전 공급 유량 범위에서 공급 기체의 압력과 무관하게 모두 목표값인 메탄 회수율이 0.99를 상회하는 것을 알 수 있다. 이는 공급 유량이 증가하면 투과도가 작은 메탄의 체류 시간이 감소하고 이로 인하여 메탄 투과 유량도 감소할 것으로 판단된다. 따라서 결과적으로 잔류하는 메탄량이 증가하여 회수율이 증가하는 것으로 사료된다. 한편, 공급 측 압력이 15 atm이나 10 atm에서 5 atm으로 감소하면 동일 공급 유속 조건에서 메탄 회수율이 소폭 감소함을 알 수 있다. 이 또한 예상되는 결과로서 회수율은 3단에서 투과 배출되는 메탄의 양에 따라 결정됨을 알 수 있다. 공급 기체의 압력이 낮은 경우 1단 투과 기체가 3단의 공급 기체로 사용된다. 1단에서의 공급 기체 압력이 낮은 경우 투과 기체 중 이산화탄소의 양이 공급 기체의 압력이 큰 경우보다 상대적으로 작고 따라서 투과 측 메탄 농도가 커질 것으로 예상된다. 구동력으로 작용하는 메탄의 분압차가 커지게 되고 이로 인하여 3단 투과 측으로 투과되는 메탄의 양도 증가할 것으로 예측된다. 따라서 결과적으로 회수율이 감소하는 것

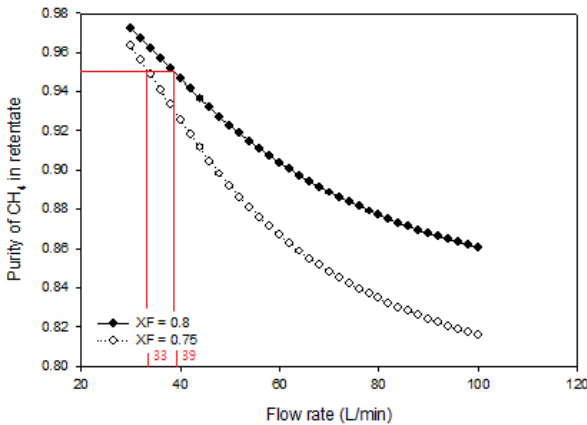


Fig. 5. Mole fraction of CH₄ in retentate versus feed flow rate with two different CH₄ mole fraction in feed gas: 1st stage and 2nd stage P₁ = 10 atm, P₂ = 1 atm, 3rd stage P₁ = 1 atm, P₂ = 0.02 atm, L_f = 30~100 L/min, l_m = 0.36 m, A = 1.71 m², T = 298.15 K.

으로 사료된다. 하지만, 주어진 조건에서 모든 공급 기체 압력과 공급 유량에서 모두 메탄 회수율 목표값인 0.99보다 큰 값으로 나타났기 때문에 Fig. 3의 해석에서 기술한 바와 같이 메탄의 농도를 목표값인 0.95 이상 얻기 위해서 공급 유속을 적절하게 조절할 필요가 있음을 다시 확인할 수 있다.

3.2. 공급 물분율에 따른 잔류 측 메탄 분리 거동

공급 물분율을 변화시키면서 최종 생산 기체 내의 메탄 농도 및 회수율을 변화를 공급 기체 유량 함수로 각각 Fig. 5과 Fig. 6에 나타내었다. 이 경우에도 다른 조건들은 모두 일정하게 유지된 상태에서 최종 기체 내 메탄 순도가 95% 이상이고 회수율이 99%를 만족할 수 있는 공정 조건을 조사하고자 하였다. 이 경우 3단 분리막 공정에 사용된 각 분리막 모듈 면적을 1.71 m²으로 고정하였고, 온도는 298.15 K로 일정하게 유지하였다. 1단과 2단의 공급 측 압력을 10 atm으로 고정하였으며, 투과 측 압력을 1 atm으로 일정하게 유지하였다. 3단에 대한 공급 측 압력은 1 atm, 투과 측 압력은 0.02 atm으로 고정하였다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 공급 유량이 30 L/min에서 100 L/min으로 증가할수록 공급 기체 내 잔류 측 생성물 메탄 물분율이 두 다른 메탄 농도에 관계없이 모두 서서히 감소함을 알 수 있다. 이에 대한 해석은 앞부분에서 자세하게 해석하였기 때문에 설명을 생략하고자 한다. 다만, 동일한 공급 유속인 33 L/min의 경우 공급 측 메탄 물 농도가 0.75에서 0.8

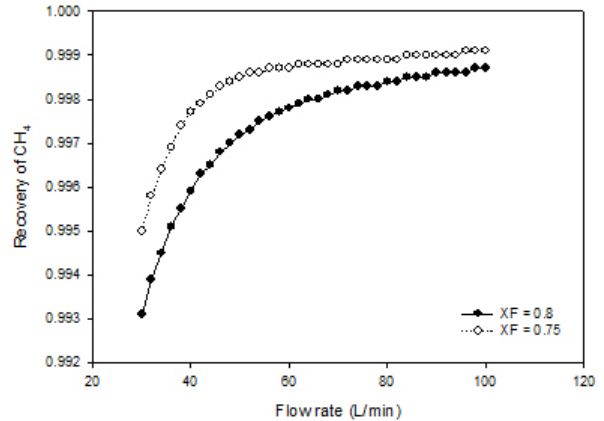


Fig. 6. Recovery of CH₄ versus feed flow rate with two different CH₄ mole fraction in feed gas: 1st stage and 2nd stage P₁ = 10 atm, P₂ = 1 atm, 3rd stage P₁ = 1 atm, P₂ = 0.02 atm, L_f = 30~100 L/min, l_m = 0.36 m, A = 1.71 m², T = 298.15 K.

증가되면 잔류측 최종 메탄 물분율이 0.95에서 0.96로 소폭 증가함을 알 수 있다. 이는 예상되는 결과로서 공급 측 메탄 농도가 작은 경우 투과도가 큰 이산화탄소의 공급 측 분압이 커지고, 그 결과로 투과 구동력 증가로 이산화탄소 투과량이 상대적으로 메탄 농도가 큰 경우와 비교하여 더 클 것으로 판단된다. 한편, 투과도가 작은 메탄의 투과량은 거의 비슷한 수준을 유지할 것으로 사료된다. 그 결과 잔류 측 메탄 물분율이 상대적으로 크게 증가함으로써 공급 측 메탄 농도가 많이 차이가 나더라도 최종 생산품 내 메탄 농도는 크게 차이가 나지 않은 것으로 사료된다. 그러나, 공급 기체 내 메탄의 물 농도가 0.75와 0.8인 경우 각각 기체 공급 속도가 33 L/min 이하에서, 그리고 39 L/min 이하에서 목표값인 메탄 물분율 0.95를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 따라서 공급 기체 내 메탄 물 농도가 낮은 경우보다 큰 농도의 경우가 목표값인 0.95 이상을 얻을 수 있는 유속이 좀 더 커서 공급 기체 유속을 좀 더 키울 수 있는 장점이 있다고 할 수 있다.

Fig. 6은 Fig. 5와 동일 조건에서 얻을 수 있는 메탄 회수율 결과를 나타낸 것이다. 공급 유량이 증가함에 따라 메탄의 회수율이 증가함을 알 수 있으며, 전 공급 유량 범위에서 공급 기체 내 메탄 농도와 무관하게 메탄 회수율이 모두 0.99보다 큼을 알 수 있다. 그러나 공급 측 메탄 농도가 더 클 경우 동일 공급 유속 조건에서 메탄 회수율이 약간 작음을 알 수 있다. 이러한 현상도 예측되는 결과로서 회수율은 3단의 분리막을 투과

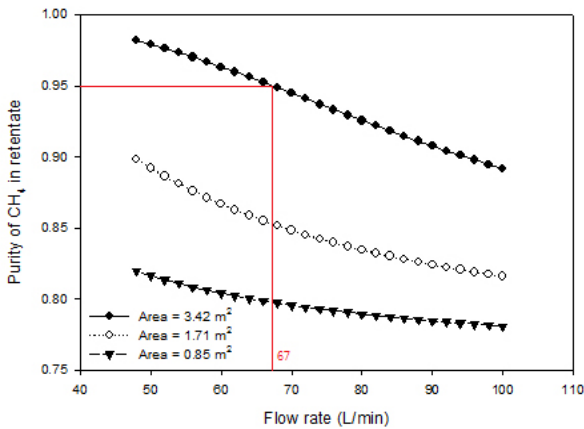


Fig. 7. Mole fraction of CH_4 in retentate versus feed flow rate with various membrane areas: CH_4 mole fraction in feed = 0.75, 1st stage and 2nd stage $P_1 = 10$ atm, $P_2 = 1$ atm, 3rd stage $P_1 = 1$ atm, $P_2 = 0.02$ atm, $L_f = 30 \sim 100$ L/min, $l_m = 0.36$ m, $T = 298.15$ K.

하여 배출되는 메탄의 양에 따라 결정되기 때문에 공급 기체 내 메탄 농도가 큰 경우 1단 투과 기체 내 메탄 투과량은 더 크고, 이산화탄소 투과량은 더 작을 것으로 예상되어 그 결과로 메탄 농도가 더 클 것으로 예상된다. 이 투과 기체가 3단의 공급 기체로 사용되기 때문에 3단 투과 측으로 투과되는 메탄의 양도 증가할 것으로 예측된다. 따라서 이로 인하여 결과적으로 배출되는 메탄 양이 증가할 것으로 사료되며, 그 결과 메탄 회수율이 감소한 것으로 사료된다. 그러나, 주어진 공정 조건에서 모든 기체 공급 유속에서 모두 메탄 회수율 목표값인 0.99보다 큰 값으로 나타났기 때문에 동시에 메탄 물분율 목표값인 0.95 이상을 얻을 수 있는 기체 공급 유속으로 조절하여야 함을 확인할 수 있다.

3.3. 분리막 면적에 따른 잔류 측 메탄 분리 거동

분리막 면적을 변화시키면서 최종 메탄 생성물의 순도와 회수율을 유량 변화의 함수로 Fig. 7과 Fig. 8에 각각 나타내었다. 공급 측 메탄 물분율 농도를 0.75로 고정하여 공급하였으며, 온도는 298.15 K로 일정하게 유지하였다. 1단과 2단의 공급 측 압력을 10 atm으로 고정하였으며, 투과 측 압력을 1 atm으로 일정하게 유지하였다. 3단에 대한 공급 측 압력은 1 atm, 투과 측 압력은 0.02 atm으로 고정하였다. 1단부터 3단 분리막 모듈 면적은 모두 일정하며, 이러한 분리막 모듈을 0.85 m^2 , 1.71 m^2 , 그리고 3.42 m^2 으로 증가시키며 전산 모사를 수행하였다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 기체

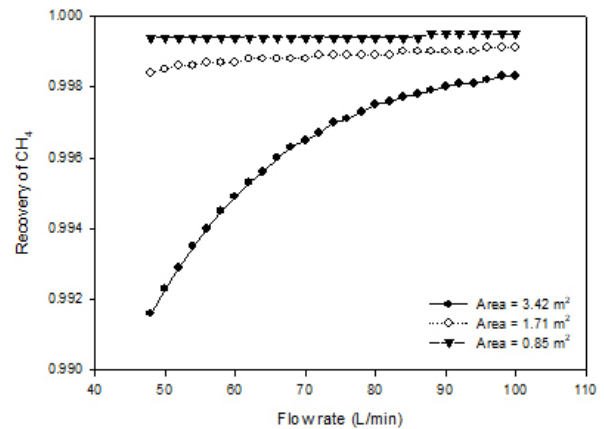


Fig. 8. Recovery of CH_4 in retentate versus feed flow rate with various membrane areas: CH_4 mole fraction in feed = 0.75, 1st stage and 2nd stage $P_1 = 10$ atm, $P_2 = 1$ atm, 3rd stage $P_1 = 1$ atm, $P_2 = 0.02$ atm, $L_f = 30 \sim 100$ L/min, $l_m = 0.36$ m, $T = 298.15$ K.

공급 유속이 67 L/min의 경우 분리막 면적을 0.85 m^2 에서 3.42 m^2 로 증가시키면 최종 생성물 내 메탄 물분율 농도가 0.80에서 0.95로 크게 증가함을 알 수 있다. 이는 두 경우 모두 공급 기체 압력이 동일하기 때문에 이산화탄소와 메탄의 투과 구동력은 거의 일정할 것으로 예상된다. 그러나 분리막 면적이 커지면 투과도가 상대적으로 메탄보다 큰 이산화탄소의 한 단의 투과량이 대폭 증가할 것으로 예상되고, 따라서 잔류 측 흐름 내의 투과가 잘 안되는 메탄의 농도는 크게 증가할 것으로 예측된다. 그 결과로 분리막 면적이 증가하면 전산 모사 결과에서 볼 수 있듯이 최종 메탄 물분율 농도가 크게 증가할 것으로 판단된다. 또한, 단일 모듈 내 분리막 면적이 3.42 m^2 인 경우를 제외하면 동일한 운전 조건에서 분리막 면적이 0.85 m^2 와 1.71 m^2 로 작은 경우에는 목표 메탄 순도인 0.95 물분율을 얻을 수 없다는 사실을 확인할 수 있다. 분리막 면적이 3.42 m^2 인 경우에도 기체 공급 유속이 67 L/min보다 크게 되면 원하는 메탄 순도를 얻지 못하기 때문에 각별히 운전상 주의를 기울여야 할 것으로 판단된다.

Fig. 8은 Fig. 7과 동일 조건에서 얻은 메탄 회수율을 보여준다. 분리막 면적이 0.85 m^2 에서 3.42 m^2 로 증가하면 동일 공급 유속 조건에서 메탄 회수율이 대폭 감소함을 알 수 있다. 이는 분리막 면적이 증가하면 투과도가 작은 메탄이라도 모듈 내 체류 시간이 증가하고 그 결과 투과되는 시간이 증가하게 된다. 이로써 메탄 투과량이 증가하는 결과를 얻게 될 것이다. 동시에 분

리막 내에서 다량의 이산화탄소가 투과 측으로 빠져 나가기 때문에 그 결과로 메탄이 농축되고, 이에 따라 메탄 분압이 증가하여 메탄 투과량이 커질 것으로 예상할 수 있다. 이러한 두 현상으로 인하여 투과되어 이후 배출되는 메탄의 총량이 증가하여 회수율이 크게 감소한 것으로 해석할 수 있다. 그러나 공급 기체 유속이 크게 증가하면 분리막 면적 크기에 따른 메탄 회수율은 큰 차이가 없는 것을 볼 수 있다. 이는 유량이 증가하면서 막면적이 증가하더라도 투과 측으로 메탄이 투과되는 양이 체류 시간 감소로 상대적으로 작아 회수율이 비슷하게 나타나는 것으로 사료된다. 그러나 어느 분리막 면적에서도 회수율은 모두 목표값인 99% 이상을 주어진 조건에서 얻을 수 있기 때문에 회수율 차원에서는 모두 만족할 만한 결과를 얻을 수 있음을 확인할 수 있다. 따라서, 회수율보다는 최종 생산물 내 메탄 물분율 농도를 0.95 이상 얻기 위해서 필요한 분리막 면적과 공급 기체 유속을 적절히 조절할 필요가 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

메탄에 대한 분리 특성이 우수한 폴리설폰 중공사 분리막 모듈을 다단계로 연결하여 바이오가스로부터 메탄을 분리 농축 회수할 수 있는 다단계 분리막 공정을 설계하였으며, 메탄 분리 거동 특성을 해석하고자 Compaq Visual Fortran 6.6 소프트웨어를 이용하여 전산 모사를 수행하였다. 이러한 전산 모사를 통하여 각 공정 변수들이 생성물 내의 메탄 순도와 메탄 회수율에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

(1) 공급 기체 유속이 증가하면 막을 통해 투과될 수 있는 이산화탄소 투과량이 감소하여 잔류 측 메탄 물분율이 감소함을 확인할 수 있었으며, 투과되어 배출되는 총 메탄 량이 상대적으로 감소하여 회수율이 증가하는 현상을 확인할 수 있었다.

(2) 공급 기체의 압력이 증가하면 이산화탄소의 투과 구동력이 커지기 때문에 이산화탄소 투과량이 메탄 투과량보다 상대적으로 매우 크기 때문에 생성물이 잔류 측 메탄 물분율이 증가함을 알 수 있었다. 또한, 회수율도 3단 공급 기체로 사용되는 1단 투과 측 기체 내 메탄 농도가 감소하여 결과적으로 회수율이 증가함을 확인할 수 있었다.

(3) 공급 기체 내의 메탄 농도가 증가하면 생성물 내

메탄 농도도 증가하나, 공급 측 메탄 농도 증가율에 비하여 생성물 내 메탄 농도는 상대적으로 소폭 증가함을 확인할 수 있었다.

(4) 생성물 내 메탄 물분율 농도를 0.95 이상으로 얻으며, 동시에 메탄 회수율을 99% 이상 얻기 위해서는 분리막 모듈의 분리막 면적을 적절히 선택하여야 하며, 선정된 분리막 모듈을 다단 공정으로 구성함에도 불구하고 공급 기체 압력, 공급 기체 유속, 그리고 공급 기체 메탄 농도를 제한적 범위 내에서 조절하여야 함을 알 수 있었다.

감 사

이 연구는 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었음.

Reference

1. <http://www.nobel.or.kr/science-story/chemistry-science-story/326.htm>, August 3 (2018).
2. IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report, Contribution of Working Groups I, II, and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.). Box 3.2, Table 1, Geneva, Switzerland, p. 87 (2015).
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>, August 3 (2018).
5. U.S. Environmental Protection Agency, "LFG Energy Project Development Handbook", pp. 3.1-3.17, Landfill Methane Outreach Program (2017).
6. 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).
7. Y. Seo, S. Lee, S. Park, W. Jung, J. Kim, and Y.

- Lee, "Simulation on concentration of CH₄ using hollow fiber membrane permeator with counter-current flow", *Membr. J.*, **24**, 223 (2014).
8. I. Song, H. Ahn, Y. Lee, H. Jeon, Y. Lee, J.-H. Kim, and S.-B. Lee, "Numerical analysis for separation of carbon dioxide by hollow fiber membrane with cocurrent flow", *Membr. J.*, **16**, 204 (2006).
 9. S.-H. Choi, J.-H. Kim, and Y. Lee, "Pilot-scale multistage membrane process for the separation of CO₂ from LNG-fired flue gas", *Sep. Purif. Technol.*, **110**, 170 (2013).
 10. R. W. Baker, J. G. Wijimans, and J. H. Kaschemekat, "The design of membrane vapor-gas separation system", *J. Membr. Sci.*, **151**, 55 (1998).
 11. K. H. Kim, K. J. Baik, I. W. Kim, and H. K. Lee, "Optimization of membrane process for methane recovery from biogas", *Sep. Sci. Technol.*, **47**, 963 (2012).
 12. A. K. Datta and P. K. Sen, "Optimization of membrane unit for removing carbon dioxide from natural gas", *J. Membr. Sci.*, **283**, 291 (2006).
 13. G. H. Cha, J. H. Kim, and Y. Lee, "Simulation of CH₄/CO₂ separation process using 2-stage hollow fiber membrane modules", *Membr. J.*, **26**, 365 (2016).