

## 폴리술폰 중공사막을 이용한 바이오가스 고순도화 고효율 저온 분리 공정

김 세 종\* · 한 상 훈\* · 임 진 혁\* · 이 충 섭\* · 장 원 석\*\* · 김 길 정\*\* · 하 성 용\*,<sup>†</sup>

\*(주)에어레인, \*\*한국지역난방공사

(2022년 4월 20일 접수, 2022년 4월 22일 수정, 2022년 4월 25일 채택)

### Highly Efficient Biogas Upgrading Process Using Polysulfone Hollow Fiber Membrane at Low Temperature

Se Jong Kim\*, Sang Hoon Han\*, Jin Hyuk Yim\*, Chung Seop Lee\*, Won Seok Chang\*\*, Gill Jung Kim\*\*,  
and Seong Yong Ha\*,<sup>†</sup>

\*Airrane Co. Ltd, Cheongju-si 28121, Korea

\*\*Korea District Heating Corporation (KDHC), Seongnam-si 13585, Korea

(Received April 20, 2022, Revised April 22, 2022, Accepted April 25, 2022)

**요약:** 본 연구에서는 폴리술폰 분리막을 이용한 바이오가스 정제 공정으로 고선택성 소재를 이용한 2단 공정의 높은 회수율 및 경제성과 동등한 수준의 회수율을 확보하기 위해 저온 고압의 분리막 공정을 설계하고 평가하였다. 폴리술폰 고분자를 4성분계 도프를 이용하여 비용매 유도 상전이법으로 중공사막을 제조하였다. 기체 분리용 중공사막은 1.6 m<sup>2</sup>의 유효 막면적을 갖는 샘플을 제조하여 상온 및 저온에서 기체 투과 특성을 평가하였다. 제조된 기체분리막 모듈의 온도에 따른 기체 투과 특성을 분석하기 위하여 온도별 단일 기체 투과도를 평가한 결과 이산화탄소와 메탄 투과도는 20°C에서 각각 412, 12.7 GPU이며, -20°C에서는 각각 280, 3.6 GPU로써 이상 선택도는 32.4에서 77.8로 향상되었다. 단일 기체 투과 테스트 후 혼합 기체에 대한 분리 테스트를 진행하였으며, 모듈 1단 구성 및 2단 구성(막 면적비 1:1, 1:2, 1:3)을 통하여 투과 거동을 살펴보았다. 1단 구성에서는 stage-cut이 상승함에 따라 메탄의 농도가 상승하지만, 반대로 회수율은 떨어지는 결과를 나타내었다. 2단 구성 테스트에서는 메탄 농도 97% 기준에서 막 면적비 1:1보다 1:3이 메탄의 회수율이 더 높게 측정되었으며, 공급 기체의 온도가 낮을수록 메탄의 회수율이 높아짐을 확인하였고, 최종적으로 폴리술폰 2단 공정에서 메탄 농도 97%, 회수율 97%의 결과를 달성하였다.

**Abstract:** In this study, the conditions of low temperature and high pressure of biogas upgrading process using polysulfone membrane have been designed and tested to achieve the high recovery and efficiency corresponding to those of the highly selective polymeric materials. Polysulfone hollow fiber membrane with 4-component dope solution was spun via non-solvent induced phase separation. The hollow fiber membrane was mounted into a 1.5 inch housing. The effective area was 1.6 m<sup>2</sup>, and its performance was examined in various operation temperatures and pressures. CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> permeances were 412 and 12.7 GPU at 20°C, and 280 and 3.6 GPU at -20°C, respectively, while the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity increased from 32.4 to 77.8. Single gas test was followed by the mixed gas experiments using single-stage and double stage where the membrane area ratio varied from 1:1 to 1:3. At the single-stage, CH<sub>4</sub> purity increased and the recovery decreased as the stage-cut increased. At the double stage, the area ratio of 1:3 showed the higher CH<sub>4</sub> recovery as decreasing the operation temperature at the same purity of CH<sub>4</sub> 97%. Finally, polysulfone hollow fiber membranes have yielded of both CH<sub>4</sub> purity and recovery of 97% at -20°C and 16 barg.

**Keywords:** biogas upgrading, hollow fiber membrane, gas separation, biomethane, multi-stage process

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: [haven@airrane.com](mailto:haven@airrane.com); <http://orcid.org/0000-0002-7358-1120>)

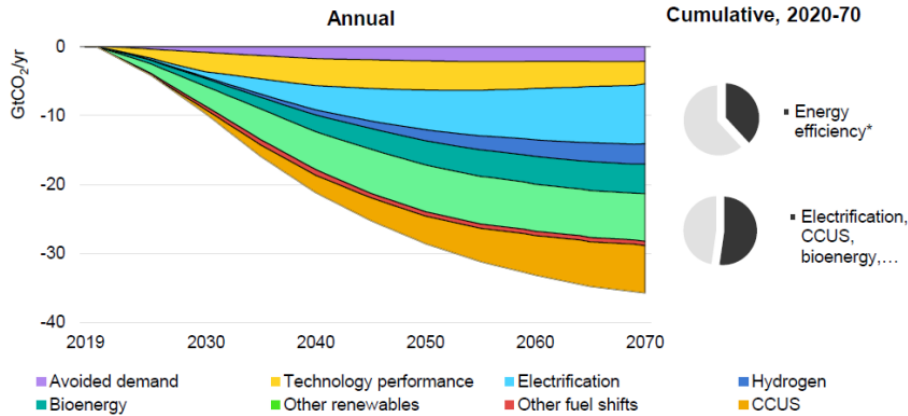


Fig. 1. Cumulative reductions by sector and technologies[1].

1. 서 론

2050년 탄소중립을 목표로 하는 온실가스 감축의무 이행과 해외 공급망 이슈에서 발생하는 유가 상승과 에너지 비용 절감을 위한 석유대체 자원으로 세계적으로 신재생에너지에 대한 관심이 높아지고 있다. 이 중에서도 가용 잠재량을 살펴볼 때 폐자원을 활용한 신재생에너지 생산은 환경 및 경제적 측면에서 가장 중요한 대체 에너지원 중의 하나로 인식되고 있다(Fig. 1)[1]. 국내의 폐자원을 활용한 신재생에너지 중, 특히 음식물쓰레기나 하수슬러지 등과 같은 유기성 폐기물을 이용한 바이오가스화는 재생 자원을 에너지로 이용함으로써 환경파괴를 유발하지 않으며, 다른 재생에너지원에 비해 경제성이 높아 유럽, 미국 등 선진국뿐만 아니라 한국, 일본, 동남아시아 등에서 바이오가스화를 통한 바이오가스 활용이 증가하고 있다[2-4]. 국내 바이오매스의 발생량 및 예상 대체에너지 효과는 113만 toe/년이 발생되지만 현재 에너지로 전환하여 이용되는 비율은 약 3.7%에 불과하며, 현재까지 국내 바이오가스의 활용은 주로 보일러 온수로 사용하거나 가스발전을 통해 전기를 생산하는 기술이 전부이며 이와 같은 기술들은 생산된 에너지 활용지역이 국한되는 문제가 있어 발생된 가스의 일부는 소화시켜 생산된 에너지를 소비하고 있다. 국외에서는 이미 2000년부터 EU 국가를 중심으로 신재생에너지 보급비율 목표달성과 신재생연료 의무 할당제도 도입, 고유가로 인하여 바이오가스를 고품질화(고질화)하여 수송연료 또는 천연가스 배관망에 연계하여 사용하는 기술의 개발 및 사업화가 진행되고 있으며 현재까지 수백 기의 바이오가스 고품질화 플랜트가 설

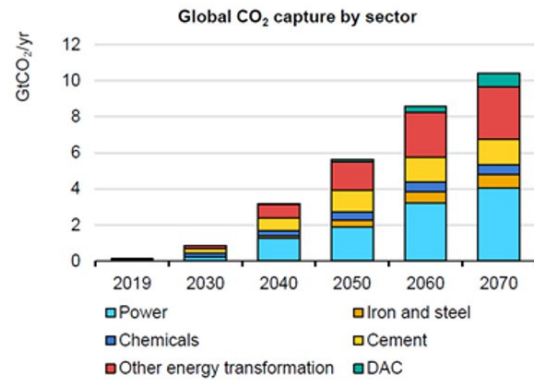


Fig. 2. Collection by emission source in the 2070 net zero emission scenario[7].

치되어 운영되고 있다[5,6](Fig. 2)[7].

바이오가스는 이산화탄소, 메탄 등으로 주로 구성되어 있으며, 미량의 황화수소, 수분 및 실록산이 포함되어 있지만, 정제(Cleaning)와 고질화(Upgrading)를 통해 보일러 및 취사용 연료, 열병합 발전, 차량용 연료 및 도시가스 배관망 공급 등 다양한 형태로 활용할 수 있다. 바이오가스 이산화탄소 분리를 통한 고질화를 위해서는 바이오가스 보유 에너지의 약 3~6%가 소모되지만, 바이오가스 활용에 있어 고질화를 통해 얻게 되는 부가가치가 가장 높아 급격한 증가를 보이고 있다. 상용화된 바이오가스 이산화탄소 분리 기술로는 흡수법, 흡착법, 막 분리법이 있으며, 법적기준, 처리용량, 주변 환경 등을 고려하여 선정하고 있다. 막 분리법은 기존 분리기술인 흡착법, 흡수법, 심냉법 등과 비교하였을 때 상변화를 수반하지 않아 에너지 소비량이 적고, 폐기물이 적게 발생하는 친환경적인 공정으로써, 공정과 설비

가 비교적 단순하며 운전과 유지보수가 간단하고 적은 공간에 설치 가능한 경제적인 장점이 있다[8-11]. 이에 따라 국외 및 국내에서 흡수법과 흡착법 공정에서 막분리법으로 적용 사례가 증가하고 있으며, (주)에어라인에서는 폴리술폰 분리막을 이용한 바이오가스 정제시설의 사업화를 진행하고 있다. 국내에서는 바이오가스 고질화 공정의 운전압력을 고압가스 기준법 이하인 10 barg 이하에서 적용하고 있으나, 국외시장은 20 barg의 운전 압력에서 기존보다 더 높은 순도와 회수율을 동시에 확보할 수 있는 공정까지 요구하고 있어 이에 대한 기술개발이 필요하다.

바이오가스로부터 메탄슬립을 최소화하며 고순도의 바이오메탄을 농축하는 분리막 공정은 2단 및 3단 공정이 가장 일반적이며, 2단 공정은 3단 이상의 공정에 비해 1회의 기체 압축으로 공정 운전이 가능하기에 운전 비용을 최소화 할 수 있는 장점이 있다. 다만 상업적인 2단 공정의 운전을 위해 분리막의 높은 이산화탄소/메탄 선택성이 필요하고 유럽 기준의 메탄슬립을 만족시키기 어려운 경우 3단 공정을 통해 메탄의 회수율을 98% 혹은 99% 이상으로 높일 수 있다. 가장 대표적인 기체분리막 소재로는 폴리이서술폰 및 폴리술폰이 있지만 상온 이산화탄소/메탄 선택도는 35 이하로써 고선택성 폴리이미드계 소재 이산화탄소/메탄 선택도(50 이상)보다 낮기에 3단 운전만 가능하다.

하지만 유리상 고분자 소재는 기체 투과에 대해 비평형 열역학적 거동을 따르며, 이산화탄소와 메탄의 투과도는 온도에 따라 크게 영향을 받는다. 이산화탄소/메탄 선택도는 온도가 상승함에 따라 낮아지는 반면 온도가 내려가면 투과도는 감소하나 선택도가 올라가므로, 낮은 온도에서 분리막 공정을 설계 및 운전하면 소재의 낮은 선택도를 높여 분리 효율 및 회수율을 향상시킬 수 있다. 저온 공정은 연소배가스 이산화탄소 포집공정 뿐만 아니라 바이오가스 정제 공정에서도 일부 선행 연구가 진행된 바 있으나 고선택성 소재를 이용한 2단 공정의 회수율과 회수농도를 동시에 만족하기는 어려우며, 이에 따라 높은 회수 농도와 회수율을 가지는 2단 공정 조건을 개발하고자 저온 및 고압 운전을 동시에 수행하여 기체분리막 공정의 성능을 향상시키고자 하였다. 본 연구에서는 폴리술폰 분리막의 저온 및 고압 공정 연구를 통해 높은 회수율과 농도를 만족하는 2단 공정의 운전 조건을 확인하고자 하였다.

## 2. 실 험

### 2.1. 실험 재료 및 시약

본 연구에서 사용된 증공사 분리막은 솔베이스의 폴리술폰(Udel® P-3500)을 50°C 순환건조오븐에서 수분을 건조한 뒤 사용하였으며, 고분자 용액 제조 시 사용된 용매로는 BASF사의 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP)를 사용하였다. 또한 제조하고자 하는 증공사 분리막의 외부 표면의 스킨층 형성을 위하여 tetrahydrofuran (THF, 삼전화학)와 에탄올(EtOH, 삼전화학)을 별도 처리 없이 사용하였다. 증공사 제조를 위한 보어 용액으로는 초순수를 사용하였으며, 초순수의 탈기를 위하여 100°C 열처리 후 상온으로 온도를 떨어뜨려 사용하였다. 분리막의 기체 투과 특성 평가를 위하여 이산화탄소와 메탄(99.99%, 대덕가스)를 사용하였으며, 혼합 기체의 조성은 이산화탄소:메탄=40%:60%의 모사가스를 사용하여 측정하였다.

### 2.2. 증공사 분리막 제조

증공사 분리막 제조용 도프 용액은 비용매 유도 상전이(Nonsolvent-induced Phase Separation, NIPS)법을 이용하여 증공사 막을 제조하였다. 폴리술폰 고분자를 24시간 교반하여 4성분계 폴리술폰 도프용액을 제조하고 70°C에서 24시간 이상 탈기하여 도프 내에 잔기포를 제거하였다. 본 연구에서는 Fig. 3과 같은 구성으로 이루어진 방사 장치를 이용하여 증공사막을 제조하였으며, 도프용액의 속도는 3.0 cc/min, 보어용액의 속도는 2.0 cc/min, 에어갭 30 cm 조건으로 방사하였다. 이때 방사에 사용된 기어펌프, 노즐의 온도는 70°C를 유지하였으며, 응고조의 온도는 50°C를 유지하였다. 권취된 증공사막은 48시간 수세 후 상온 건조하여 최종 증공사막을 제조하였다. 제조된 증공사 분리막의 모폴로지는 Field-Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM, philips XL30S FEG)를 이용하여 관찰하였다.

### 2.3. 분리막 모듈 제조

제조된 증공사 분리막을 2종의 하우징에 삽입하고 양단에 2액형 에폭시 수지를 혼합, 주입하고 상온에서 48시간 경화 후 포팅면을 절단하여 분리막 모듈을 제조하였다(Fig. 4). 제조된 모듈의 유효 막면적은 1.6 m<sup>2</sup>이며, 모듈 제조에 사용된 증공사 및 분리막 모듈의 특성을 Table 1에 정리하였다.

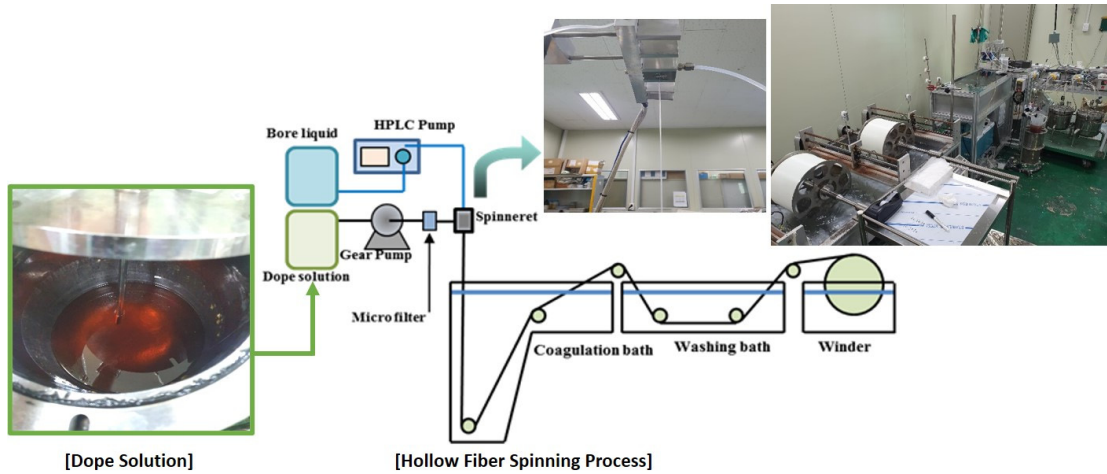


Fig. 3. Schematic diagram of hollow fiber spinning apparatus.

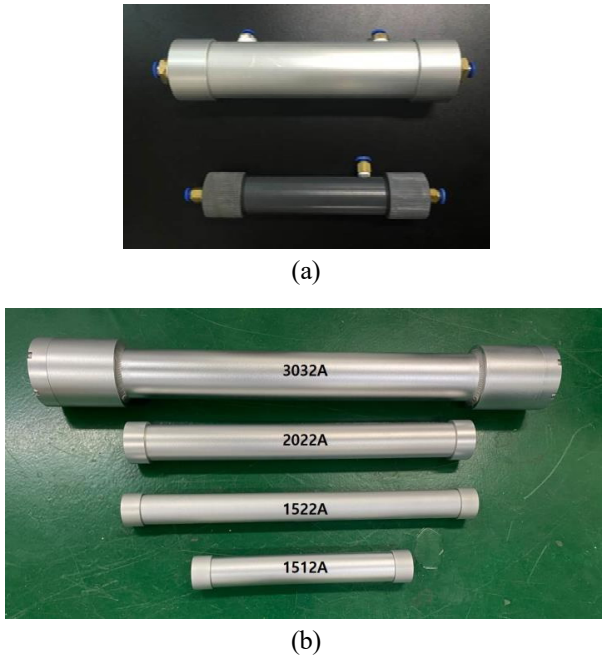


Fig. 4. Hollow fiber membrane test modules. (a) Small size modules, (b) Middle size modules.

Table 1. Characteristics of Hollow Fiber Membrane and Membrane Module

	1006P	1512A
O.D. (mm)	0.30	0.30
I.D. (mm)	0.18	0.18
Number of hollow fiber membrane (ea)	1,500	6,000
Effective length (mm)	100	280
Effective membrane area (m <sup>2</sup> )	0.14	1.6

2.4. 기체 투과도 분석

2.4.1. 단일기체 투과특성 분석

단일기체 기체투과도의 측정은 Fig. 5와 같이 구성되어 측정하였으며 고압용 실린더에 저장되어 있는 고순도(99.99%)의 이산화탄소와 메탄을 이용하여 각 기체의 투과속도를 측정하였다. 공급 온도를 달리하여 -20°C에서 20°C까지 공급 압력 0.5 MPa로 기체를 주입하여 모듈을 투과하는 기체의 유량을 비눗방울 유량계 (bubble flow meter)로 측정하였다. 각 기체에 대한 투과도(P)는 주입부와 투과부의 압력차(ΔP), 막면적(A), 투과량(Q)을 측정하여 아래의 식 (1)으로 각 기체의 투과도를 계산하였고, 투과도의 단위로 식 (2)에 나타낸 GPU로 표현하였다. 또한 식 (3)에 따라 단일기체 i와 j의 투과도의 비를 이용하여 선택도를 계산하였다 [12, 13].

$$\frac{P}{l} = \frac{Q_i}{(\Delta P)A} \tag{1}$$

$$GPU = 1 \times 10^{-6} \frac{cm^3(STP)}{cm^2 \cdot sec \cdot cmHg} \tag{2}$$

$$\alpha = \frac{(P/l)_i}{(P/l)_j} \tag{3}$$

온도에 따른 단일기체의 투과도를 이용하여 아래의 Arrhenius-Van't Hoff 관계식으로부터 온도 변화에 따른 폴리술폰 분리막의 이산화탄소 및 메탄에 대한 활성화 에너지를 식 (4)를 이용하여 계산하였다. P<sub>0</sub>는 실험

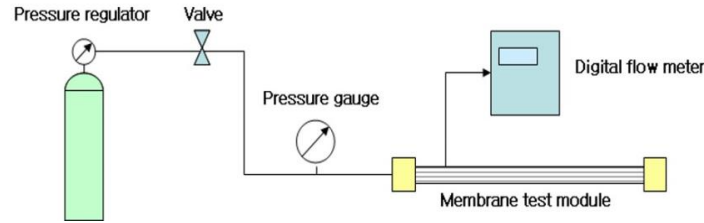


Fig. 5. Schematic diagram of single gas test apparatus.

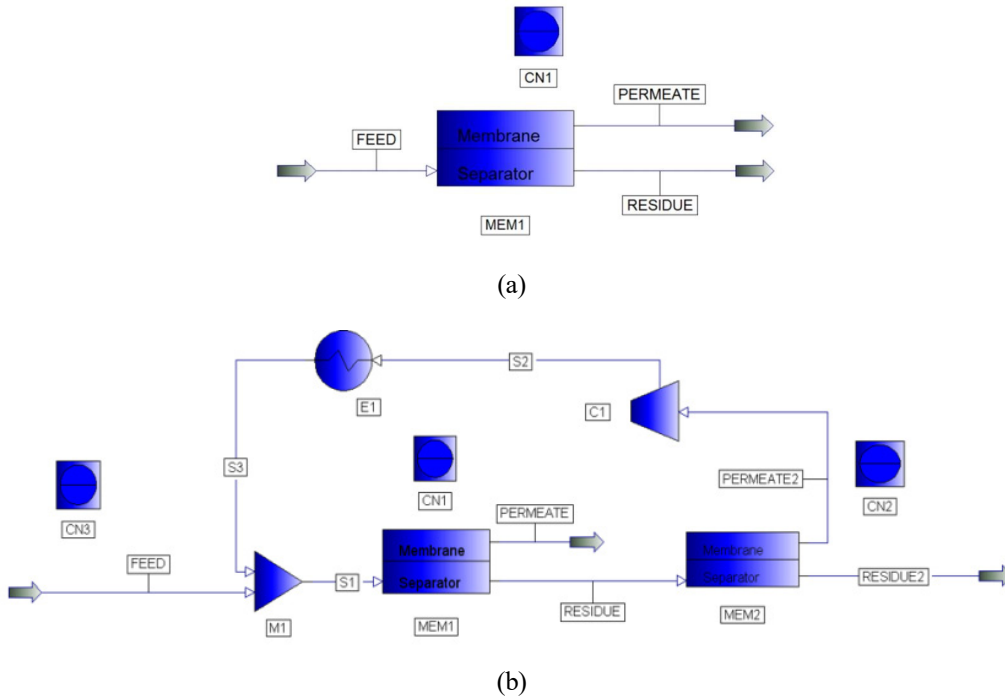


Fig. 6. Schematic diagram of mixed gas test apparatus. (a) 1-stage, (b) 2-stage.

적인 상수이며,  $E_a$ 는 기체투과에 대한 활성화 에너지,  $R$ 은 기체상수이다.

$$P = P_0 \exp(-E_a/RT) \tag{4}$$

2.4.2. 혼합기체 투과특성 분석

혼합기체의 투과시험은 실제 바이오가스 분리 공정에서 증공사막 모듈을 적용하기 위한 모의시험이라 할 수 있다. 운전온도, 운전압력, 투과부 유량 및 농도, 잔류부 유량 및 농도, stage-cut, 회수율(recovery efficiency) 등이 운전조건의 주요인자가 될 수 있다.

본 연구에서는 Fig. 6에 나타난 장치 모식도와 같은 구성으로 주입기체의 주입부에 압력계를 장착하고 투

과부에는 질량유량계(mass flow meter, MFM)를 장착하여 유량을 측정하였으며, 잔류부에는 100 LPM 급의 질량 유량 제어기(mass flow controller, MFC)를 장착하여 stage-cut을 조절하면서 1단 분리막 모듈 테스트를 실시하였다(Fig. 7). 이때 막 모듈로 주입되는 혼합가스는 이산화탄소:메탄=40%:60% 조성으로 이루어진 고압용 실린더에 저장된 혼합가스를 사용하였으며, stage-cut별로 product의 메탄 농도와 회수율을 측정하였다. 이산화탄소, 메탄의 농도 분석을 위한 장치는 도남인스트루먼트의 GC 분석기를 이용하였다. Stage-cut은 일정한 운전온도, 운전압력에서 모듈의 투과량( $Q_{Permeate}$ )을 모듈에 공급된 기체의 유량( $Q_{Feed}$ )으로 나눈 값으로 식 (5)에 표현한 바와 같으며 분리막 모듈 제조 및 공정



Fig. 7. Photograph of the Mixed gas permeation system.

설계에 주요한 설계 인자로 이용될 수 있다. 메탄 회수율은 주입부와 잔류부의 메탄 유량 및 농도의 비로 표현되며 식 (6)에 의해 계산하였다[14].

$$Stage\ cut = \frac{Q_{perm}}{Q_{feed}} = \frac{Q_{perm}}{Q_{perm} + Q_{reten}} \quad (5)$$

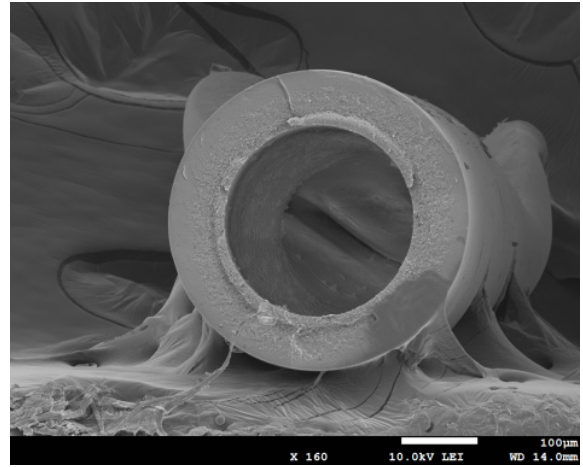
$$CH_4\ recovery\ efficiency(\%) = \frac{Q_{R2} \times C_{R2}}{Q_f \times C_f} \times 100 \quad (6)$$

막 면적비를 달리하여 1:1, 1:2, 1:3로 구성하여 공급 압력 16 barg, product 메탄의 농도 97%를 기준으로 온도별 메탄의 회수율을 측정하였다. 또한 2단 구성 중 막 면적비 1:3을 선정하여 product 메탄의 농도 97%를 기준으로 온도별, 압력별 메탄 회수율을 평가하였다.

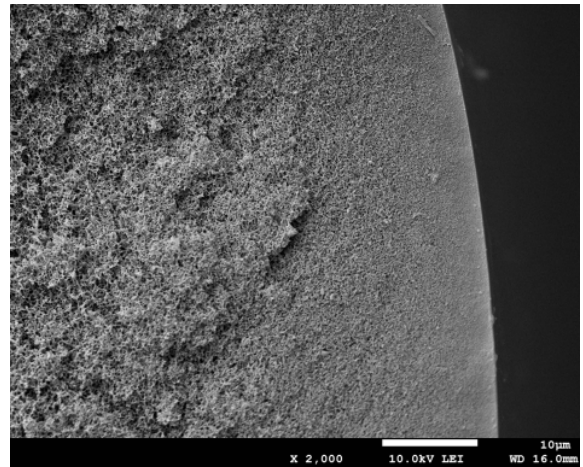
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 증공사 분리막의 구조 분석

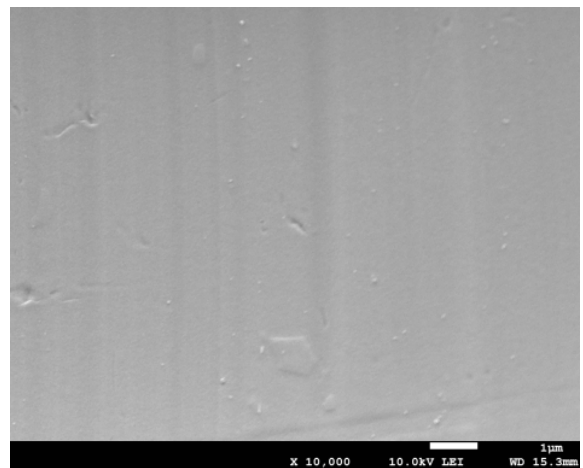
제조된 기체 분리용 증공사 분리막의 단면의 구조를 분석하기 위한 FE-SEM 사진을 Fig. 8에 나타내었다. 고분자와 용매, 첨가제의 비율을 조절하여 거대기공이 없는 증공사 분리막을 제조하였으며, 증공사의 외경은 0.3 mm, 내경 0.18 mm, 벽두께 0.06 mm로써 내부에서



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. Cross-section and surface SEM images. (a) Cross-section (x160), (b) Cross-section (x2,000), (c) Surface (x10,000).

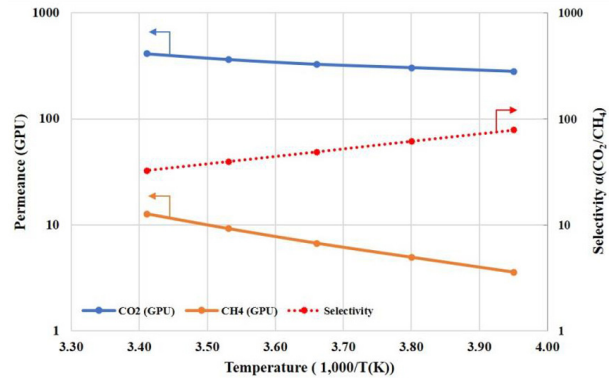
**Table 2.** Single Gas Permeance and Selectivity according to Feed Gas Temperature

Temperature (°C)	Permeance (GPU)		Selectivity $\alpha$ (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
-20	280	3.58	78.2
-10	304	4.95	61.4
0	327	6.71	48.7
10	363	9.2	39.5
20	412	12.7	32.4

외부 층으로 갈수록 단면의 구조가 첨가제의 영향으로 치밀한 스킨층이 형성됨을 확인하였다. 핑거형 거대 기공 구조가 발달할수록 중공사 분리막의 인장강도와 같은 물성이 낮아지기 때문에 본 연구에서는 스폰지형 구조를 가지는 중공사 분리막을 제조함으로써 보다 높은 운전 압력에서 내구성을 가지도록 하였다[15]. 중공사 분리막의 표면은 기공이 없는 defect-free한 표면임을 확인하였다.

3.2. 단일 기체 투과 거동 평가

제조된 기체 분리용 중공사 분리막의 단일 기체 투과 거동을 살펴보기 위하여 이산화탄소와 메탄에 대한 투과도를 측정하였으며, -20°C부터 20°C까지 측정압력 0.5 MPa에서 온도 변화에 따른 투과 거동 결과를 표 Table 2에 나타내고 Fig. 9에 도식화 하였다. 문헌상 공지된 폴리술폰 소재의 기체투과도는 이산화탄소 4.6~6.1 barrer, 메탄 0.18~0.4 barrer 및 이산화탄소/메탄 선택도 약 22~29의 값을 나타내며, 본 실험에서 제조된 중공사 분리막은 이산화탄소/메탄 선택도가 소재 고유의 값과 유사한 결과를 나타냄으로써 defect-free 중공사막임을 확인하였다. 제조된 기체분리막 모듈은 20°C에서 이산화탄소와 메탄의 기체투과도가 각각 412, 12.7 GPU를 나타내었고, -20°C에서 이산화탄소와 메탄의 기체투과도는 각각 280, 3.6 GPU로 감소하였다. 이때 선택도  $\alpha$ (이산화탄소/메탄)는 20°C에서 32.4, -20°C에서 77.8을 나타내었다. 20°C에서 온도를 점차 감소시킴에 따라 투과도는 감소하는 경향을 나타내었고, 반대로 선택도는 증가하는 trade-off 경향을 나타내었다. 본 실험에서 제조된 기체 분리용 중공사 분리막은 저온(-20°C)에서 이산화탄소의 투과도는 32% 감소한 반면, 이산화탄소/메탄의 선택도가 상온(20°C)에서의 선택도보다 약 2.4배 더 높은 값을 나타내고 있다.



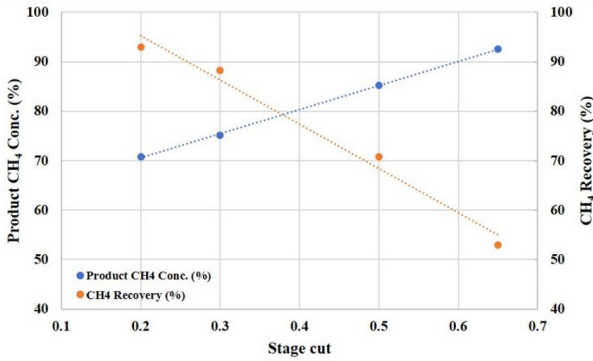
**Fig. 9.** Single Gas Permeance and Selectivity according to Feed Gas Temperature.

측정된 온도에 따른 투과도 값을 바탕으로 폴리술폰 중공사 분리막이 갖는 이산화탄소와 메탄에 대한 활성화 에너지 값을 계산하고, 이를 통하여 온도가 감소함에 따라 선택도가 증가하는 이유를 분석하였다. 두 기체의 온도에 따른 투과도의 이산화탄소의 활성화 에너지는 약 2.531 KJ/mol, 메탄은 약 8.437 KJ/mol로 도출되었으며, 저온에서 이산화탄소/메탄 선택도가 증가하는 것은 온도가 내려감에 따라 더 높은 활성화 에너지를 가지는 메탄이 투과도 감소폭이 증가하는 것에 기인한다. 이 이유는 폴리술폰 중공사 분리막이 이산화탄소와 메탄에 대하여 가지는 활성화 에너지 값의 차이 때문으로, 메탄은 온도가 내려감에 따라 활성화 에너지가 이산화탄소보다 더 많이 들어가게 되고 따라서 온도가 내려갈수록 이산화탄소와 메탄의 선택도는 더 증가하게 되는 것이다. 따라서 혼합가스의 분리, 정제에 있어서 저온공정이 더 효율적으로 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

3.3. 혼합 기체 투과 거동

3.3.1. Stage-cut에 따른 1단 공정 혼합 기체 분리 성능

Fig. 10은 혼합 기체에 대해 기체분리막 모듈 1개를 이용하여 stage-cut에 따른 혼합기체의 투과 거동을 나타내었다. 공급되는 혼합 기체의 압력은 5 barg, 공급 온도는 20°C로 고정하였으며, stage-cut의 변화에 따른 product 메탄의 농도와 메탄의 회수율의 상관관계에 대해서 확인하였다. Stage-cut이 높아짐에 따라 product 메탄의 농도는 선형적으로 증가하였으며, 반대로 메탄의 회수율은 감소하는 경향을 나타내었다. Stage-cut이 0.2에서 0.65로 증가함에 따라 retentate 메탄의 농도는

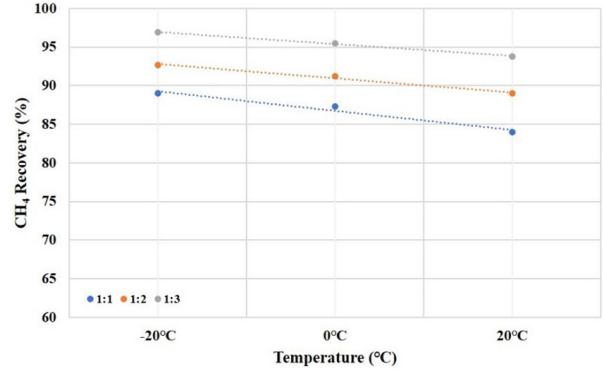


**Fig. 10.** Product CH<sub>4</sub> concentration and recovery as a function of stage-cut.

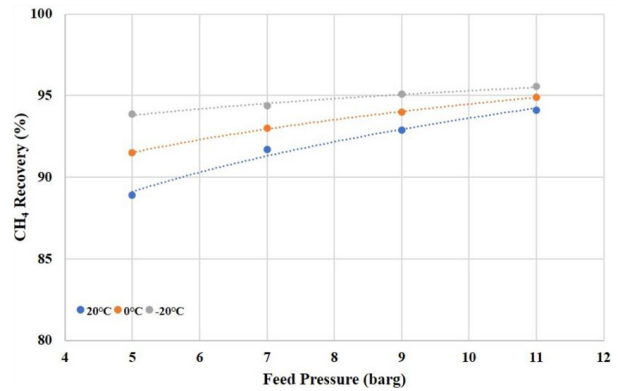
70%에서 92.6%로 증가하였고, 메탄 회수율은 93%에서 53%로 감소하는 경향을 보였다. 이는 stage-cut이 작아질 경우 더 많은 양의 feed 기체가 공급되었을 때 증공사 내부의 유속이 빨라지면서 투과량 대비 더 많은 retentate 유량이 흐름에 따라 메탄의 회수율이 감소하고, 반면 stage-cut이 높을수록 공급 유량이 감소하게 되고 따라서 공급 기체 중 이산화탄소가 투과부 측으로 분리되는 농도가 높아지게 되므로, product의 메탄 농도가 높아지게 되는 것으로 판단된다.

3.3.2. 막 면적비에 따른 혼합 기체 분리 성능

막 면적비에 따른 혼합 기체의 분리 성능을 측정하기 위하여 동일한 막 면적을 가지는 모듈을 제조하여 2단 직렬구조로 연결하되 1:1, 1:2, 1:3의 면적비에 따른 온도별 분리 성능을 측정하였다. 테스트 조건은 공급 기체의 압력은 16 barg, product 메탄의 농도는 97% 기준으로 메탄의 회수율을 평가하였다. Fig. 11에서 알 수 있듯이 각 단의 막 면적비가 1:1에서 1:3으로 증가함에 따라 온도별 메탄의 회수율은 증가하는 경향을 보이고 있다. -20°C의 경우 1:1에서 1:3으로 막 면적비가 증가함에 따라 메탄 회수율은 89%에서 97%로 증가되었고, 20°C의 경우 1:1에서 1:3으로 막 면적비가 증가함에 따라 메탄 회수율은 84%에서 94%로 증가됨을 확인하였다. 분리막 모듈의 1단과 2단의 stage-cut은 막 면적비 1:1에서 0.4, 0.22였으며, 1:3에서는 0.3, 0.42로 1단 모듈에서의 stage-cut은 감소하는 반면, 2단 모듈에서의 stage-cut은 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 막 면적비가 1:1에서 1:3으로 증가할수록 1단 모듈의 투과량은 감소하고, 2단 모듈로 공급되는 혼합 기체의 양이 증가하게 되어 1단 투과부로 투과되는 메탄의 농도는 줄어



**Fig. 11.** CH<sub>4</sub> recovery at 97% CH<sub>4</sub> concentration according to the total membrane effective area in 2-stage membrane process.



**Fig. 12.** CH<sub>4</sub> recovery at 97% CH<sub>4</sub> concentration according to the feed gas temperature (Membrane effective area ratio 1:3).

들게 되고, 반대로 2단 모듈의 product 메탄의 농도가 증가하게 되는 것이다. 따라서 전체 공정에서 메탄의 회수율은 막 면적비가 증가함에 따라 증가하는 결과가 나타나게 되었다.

3.3.3. 막 면적비 1:3에서 공급 온도에 따른 압력별 메탄 회수율 측정

분리막 공정의 1단과 2단의 막 면적비를 1:3으로 설정하고, 운전압력을 5, 7, 9, 11 barg로 증가시킴에 따라 product 메탄 농도 97%를 만족하는 온도에 따른 메탄의 회수율 변화를 관찰하였다. Fig. 12에서 나타난 것처럼 압력이 5 barg에서 11 barg로 높아짐에 따라 메탄의 회수율은 89%에서 94%로 증가하였으며(20°C 기준) 온도가 상온 20°C에서 저온 -20°C로 내려갈수록 메탄의 회수율 역시 94%에서 95.5%로 증가하는 경향을 나



타내었다(11 barg 기준).

#### 4. 결 론

본 연구에서는 바이오가스 분리를 위한 분리막 개발 및 다단 분리 공정 적용을 위한 실증 연구를 진행하였다. 폴리술폰 고분자 소재를 이용하여 기체 분리용 중공사 분리막을 개발하여 단일 기체에 대한 투과 거동을 살펴보고, 혼합 기체에서 2단 분리막 공정을 이용하여 각 조건별 메탄의 회수율 및 농도를 분석하여 가장 최적의 조건을 확인하였으며 얻어진 결론은 다음과 같다.

1) 제조된 기체 분리용 중공사 분리막은 유효면적이  $1.6\text{m}^2$ 인 모듈로 제조되었으며 순수 기체 투과 테스트 결과  $20^\circ\text{C}$ 에서 이산화탄소 및 메탄 투과도는 각각 412, 12.7 GPU이며,  $-20^\circ\text{C}$ 에서는 각각 280, 3.6 GPU를 나타내었다. 이산화탄소와 메탄의 선택도는 32.4에서 77.8로 증가함을 확인하였다.

2) 혼합 기체를 이용하여 분리 테스트를 진행한 결과 1단 공정에서는 stage-cut이 높아짐에 따라 메탄의 농도는 증가하지만, 회수율은 감소하는 trade-off 관계를 확인하였다.

3) 2단 공정에서는 1단과 2단의 막 면적비를 변화시켜가며 온도에 따른 메탄의 회수율 변화를 관찰하였으며, 막면적비가 1:1에서 1:3으로 높아질수록 메탄의 회수율은 높아짐을 확인하였다. 또한 공급 기체의 온도가 낮을수록 메탄의 회수율은 높아짐을 확인하였다.

4) 2단 공정 중 막 면적비 1:3의 경우 공급 압력을 증가시켜가며 온도에 따른 메탄의 회수율을 관찰하였으며, 공급 압력이 높아질수록 메탄의 회수율 역시 높아지고, 공급 온도가 낮아질수록 회수율이 높아짐을 확인하였다.

5) 본 연구를 통하여 막 면적비, 공급 압력, 공급 온도의 변화가 분리 성능에 큰 영향을 미치는 것을 확인하였으며, 실제 바이오가스 분리공정에 적용하기 위한 최적 조건은 막 면적비 1:3에서 공급 압력 16 barg, 공급 온도  $-20^\circ\text{C}$ 에서 메탄의 회수율 97%와 농도 97%의 성능을 나타냄을 확인하였다.

#### 감 사

본 연구는 중소벤처기업부 규제자유특구혁신사업육

성(R&D) 사업 (바이오가스 기반 수소생산·활용 실증, P0020120) 연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### Reference

1. IEA, Energy Technology Perspective (2015).
2. T. P. Barnett, J. C. Adam, and D. P. Lettenmaier, "Potential impacts of a warming climate on water availability in snow-dominated regions", *Nature*, **438**, 303 (2005).
3. G. A. Meehl, W. M. Washington, W. D. Collins, J. M. Arblaster, A. Hu, L. E. Buja, W. G. Strand, and H. Teng, "How much more global warming and sea level rise?", *Science*, **307**, 1769 (2005).
4. J. T. Kiehl and K. E. Trenberth, "Earth's annual global mean energy budget", *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, **78**, 197 (1997).
5. U.S. Environmental Protection Agency, "LFG Energy Project Development Handbook", pp. 3.1-3.17, Landfill Methane Outreach Program (2017).
6. A. A. A. C. Esteves, M. S. S. Lopes, P. M. C. Nunes, and J. P. B. Mota, "Adsorption of natural gas and biogas components on active carbon", *Sep. Purif. Technol.*, **62**, 281 (2008).
7. KEEI, World energy market insight, **17-12** (2017).
8. A. Meisen and X. Shuai, "Research and development issues in CO<sub>2</sub> capture", *Energ. Convers. Manage.*, **38**, S37 (1997).
9. H. Yang, Z. Xu, M. Fan, R. Gupta, R. B. Slimane, A. E. Bland, and I. Wright, "Progress in carbon dioxide separation and capture: A review", *J. Environ. Sci.*, **20**, 14 (2008).
10. C. A. Scholes, G. W. Stevens, and S. E. Kentish, "Membrane gas separation applications in natural gas processing", *Fuel*, **96**, 15 (2012).
11. B. K. Sea, Y. I. Park, and K. H. Lee, "Membrane Separation for CO<sub>2</sub> Emission Control", *Hwahak Konghak*, **41**, 415 (2003).
12. H. C. Koh, S. Y. Ha, and S. Y. Nam, "Preparation and Properties of Hollow Fiber Membrane for Gas Separation Using CTA", *Membr. J.*, **21**, 98 (2010).
13. S. J. Kim, S. M. Woo, H. Y. Hwang, H. C. Koh,

- S. Y. Ha, H. S. Choi, and S. Y. Nam, "Preparation and Properties of Chlorine- Resistance Loose Reverse Osmosis Hollow fiber Membrane", *Membr. J.*, **20**, 304 (2010).
14. G. H. Cha, J. H. Kim, and Y. Lee, "Simulation of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> separation process using 2-stage hollow fiber membrane modules", *Membr. J.*, **26**, 365 (2016).
15. H. Strathmann, K. Kock, P. Amar, and R. W. Baker, "The formation mechanism of asymmetric membranes", *Desalination*, **16**, 179 (1975).