

병류흐름 중공사 분리막에 의한 메탄 분리 수치해석

이승민* · 서연희* · 강한창* · 김정훈** · 이용택*†

*충남대학교 화학공학과
305-764 대전광역시 유성구 대학로 99
**한국화학연구원

305-600 대전광역시 유성구 가정로 141
(2014년 8월 25일 접수, 2014년 10월 17일 수정본 접수, 2014년 10월 21일 채택)

Numerical Analysis for Separation of Methane by Hollow Fiber Membrane with Cocurrent Flow

Seungmin Lee*, Yeonhee Seo*, Hanchang Kang*, Jeonghoon Kim** and Yongtaek Lee*†

*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

**Korea Research Institute of Chemical Technology, 141 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

(Received 25 August 2014; Received in revised form 17 October 2014; accepted 21 October 2014)

요 약

폴리설폰 분리막을 이용한 바이오 메탄 가스 농축 특성을 이론적 방법으로 분석하였다. 병류 흐름 분리막 공정의 지배 방정식을 유도하고 Compaq Visual Fortran 6.6 소프트웨어를 이용하여 유도된 비선형 상미분 방정식을 수치 해석하였다. 공급 메탄 몰분율이 0.7로 주어진 전형적 운전조건에서 분리막 입구로부터 출구로 이동하면서 잔류 측 메탄 몰분율은 0.7에서 0.76로 증가하였고 공급유량 대비 잔류유량 비는 1에서 0.79로 감소하였다. 공급 메탄 몰분율 또는 공급 압력이 증가할수록 잔류 측 메탄 몰분율은 증가하였다. 분리막 길이를 고정된 상태에서 분리막 면적이 감소하거나 투과 측 압력 대 공급 측 압력 비가 증가함에 따라 잔류 측 메탄 몰분율이 감소함을 확인하였다. 총 투과 분율이 증가할수록 잔류 측 메탄 몰분율은 증가하였고 메탄 회수율은 감소함을 관찰할 수 있었다.

Abstract – A theoretical analysis was carried out to examine the concentration behavior of methane from a biogas using a polysulfone membrane. After the governing equations were derived for the cocurrent flow mode in a membrane module, the coupled nonlinear differential equations were numerically solved with the Compaq Visual Fortran 6.6 software. At the typical operating condition of mole fraction of 0.7 in a feed stream, the mole fraction of methane in the retentate increased to 0.76 while the normalized retentate flow rate to the feed flow rate decreased from 1 to 0.79. When either the mole fraction of methane in a feed increased or the pressure of the feed stream increased, the methane mole fraction in the retentate increased. On the other hand, it was found that as either the membrane area decreased or the ratio of the permeate pressure to the feed pressure increased, the methane mole fraction in the retentate decreased. In case that the stage cut increased, the methane mole fraction in the retentate increased while the recovery of methane slightly decreased.

Key words: Cocurrent, Polysulfone Membrane, Numerical Analysis, Methane

1. 서 론

온실가스는 지구 온난화에 큰 영향을 미치며, 이로 인한 해수면 상승, 사막화 등 기후 변화의 폭이 심해질 뿐 아니라 생태계를 위협하는 동시에 사회적, 경제적으로 어려움을 가중시키고 있다[1].

온실가스는 이산화탄소, 메탄, 이산화질소, 수소불화탄소, 과불화

탄소, 육불화황 등으로 구성되어 있다, 그 중 메탄은 이산화탄소와 같은 양을 놓고 본다면 온실가스 효과 면에서 약 21배 크다고 보고된 바 있다[2]. 이에 따라 1992년 6월 브라질에서 유엔 기후변화 협약을 통해 기후변화 대응 및 온실가스 감축 등이 천명되었다. 1997년 채택된 교토의정서에 따르면 기후변화의 주범인 온실가스를 2008년부터 2012년까지 1990년 수준 대비 월 평균 5.2% 감축하기 위해 이산화탄소 배출 감소가 국제적으로 시행되었다. IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) 제5차 보고서(2013년 9월)에 따르면 1880년부터 2012년 까지 평균 기온은 0.85 °C, 해수면은 110년간 19 cm 상승하였고, 지속적으로 환경에 영향을 주게 된다면 2100년에는 지구의 평균기온은 3.7 °C, 해수면은 63 cm 상승하게 된다[3,4].

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ytleee@cnu.ac.kr

‡이 논문은 공주대학교 박규영 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

우리나라는 가파른 경제 성장으로 경제 활동 규모가 커지면서 온실가스 배출도 빠른 속도로 증가하여 그 배출량은 6억 2천만 톤으로 매년 증가하는 추세이다. 이산화탄소를 시간당 400 톤을 배출하며, 메탄의 경우 시간당 110 톤을 배출한 것으로 보고된 바 있다[5]. 매립지에서 발생한 폐기물은 혐기성 조건에서 미생물에 의해 분해가 되며 메탄과 이산화탄소의 총 함량이 99% 이상으로 이루어져 있다. 그 중 40~60%의 비율로 메탄이 존재한다[6]. 메탄 한 분자당 온실효과에 미치는 영향은 이산화탄소 한 분자보다 크다. 따라서 메탄에 의한 온실효과를 줄일 수 있는 메탄 방출 감축과 관련된 정책 논의 및 메탄 분리 회수 기술 개발이 한층 가속화될 필요가 있다.

메탄을 분리 농축할 수 있는 다양한 기술 중 고분자 분리막을 이용한 기술 개발이 최근 많은 관심의 대상이 되고 있다. 분리막 기술의 경우 특별히 단위 부피당 매우 큰 막 면적을 중공사 분리막을 통하여 구현할 수 있을 뿐만 아니라 공비혼합물(azeotrope)의 분리에도 유용하게 활용될 수 있는 것으로 알려져 있다. 폴리스일론 고분자 소재를 이용하여 비교적 용이하게 중공사 분리막을 생산할 수 있는 장점도 존재한다. 이러한 폴리스일론 중공사 분리막으로 구성된 단위 모듈 내에는 수천 개에서 수만 개의 중공사들이 평행으로 충전되게 된다. 일반적으로 혼합 기체로부터 특정 성분의 기체를 분리 농축하기 위하여 공급 기체와 투과 기체의 흐름 방향을 같은 방향으로 설계하거나 상호 반대 방향으로 설계할 수 있으며, 각각을 병류(cocurrent) 흐름과 향류(countercurrent) 흐름이라고 부른다[7]. 병류의 경우 초기값 문제(initial value problem)로 이론적 해석이 용이한 반면, 향류는 두 지점 경계값 문제(two point boundary value problem)로 해석이 용이하지 않다[8].

본 연구에서는 Fig. 1에 나타난 것처럼 분리막 모듈에 대하여 공급 기체를 중공사 분리막의 내부로 공급하고 투과된 기체는 몸통(shell) 측에서 공급 기체와 같은 방향으로 흐르도록 병류 흐름으로 설계하였다. 해석이 향류흐름보다 용이할 뿐만 아니라 실제 모듈 설치 시 연결 관의 배치 등 많은 장점이 존재하기 때문에 병류 흐름을 우선적 설계 대상으로 고려하였다. 중공사 분리막 내부의 메탄과 이산화탄소의 농도 그리고 압력을 흐름 방향 길이의 함수로 나타낼 수 있는 물질 수지를 작성하여 미분방정식들을 도출하고, 전산모사 프로그램을 개발하고자 하였다. 이렇게 개발된 전산모사 프로그램을 개인용 컴퓨터에 로딩된 Compaq Visual Fortran 6.6 소프트웨어를 사용하여 구동함으로써 분리막 모듈 내의 메탄 분리 농축 거동을 예측하고자 하였다.

2. 이론적 고찰

중공사 분리막 내부로 이산화탄소와 메탄 혼합 기체가 공급되면, 각 기체의 투과도 차이에 의해 혼합 기체로부터 메탄이 분리 농축된다. 공급 기체와 투과 기체의 진행 방향이 동일한 흐름인 병류 흐름

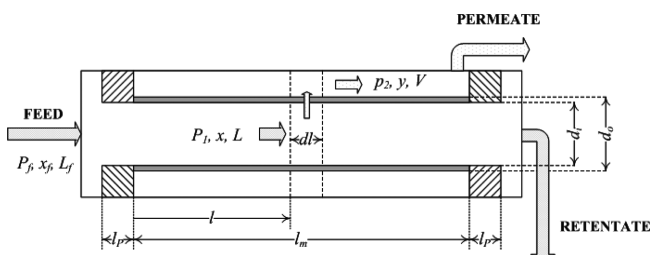


Fig. 1. A flow configuration for cocurrent flow.

에서 중공사 분리막 내/외부의 유체는 병류(plug flow)로 흐르며, 축 방향이나 반경 방향으로 혼합(mixing) 현상이 발생하지 않는다고 가정한다. 중공사 분리막 바깥 쪽(shell side)의 압력은 일정하게 유지되며, 분리막 내/외부 압력에 의한 분리막의 기계적 변화가 일어나지 않으며, 각 기체의 투과도는 기체의 분압에 따라서 바뀌지 않고 상호 간섭 현상도 없다고 가정한다. 분리막 표면에서의 농도 분극이 존재하지 않는다고 가정하면 병류 흐름 공정 지배 방정식을 아래와 같이 유도할 수 있다.

Fig. 1은 분리막 모듈 내에서 공급 기체와 투과 기체가 같은 방향으로 흐르는 병류 흐름의 전체적 개략도이다. P_1 , x , 그리고 L 은 각각 중공사막 내부로 흐르는 공급 기체의 압력, 메탄 몰분율, 그리고 몰유속을 나타낸다. 또한 p_2 , y , 그리고 V 는 각각 분리막을 투과하여 포집된 투과측 기체의 압력, 메탄 몰분율, 그리고 몰유속을 의미한다. l 은 중공사막의 기체 공급 입구로부터의 거리를 나타내며, l_m 은 전체 길이를 의미한다.

병류 흐름의 총괄 물질 수지식, 메탄과 이산화탄소 물질 수지식을 사용하여 메탄의 분리 거동을 예측할 수 있는 시스템 지배 방정식을 유도하였다. 지배방정식을 아래에 나타낸 무차원군들을 사용하여 무차원화함으로써 전산모사 시 간편하게 프로그램화 할 수 있었다.

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

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

$$\gamma_2 \equiv \frac{p_2}{P_f} \quad (3)$$

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

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

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

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

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

Q 는 분리막 물질에 따라 결정되는 기체의 투과계수(permeability coefficient)를, d 는 분리막 표면층에 형성된 스킨층 두께를 나타낸다. 이들의 조합인 $(Q/d)_{CH_4}$ 과 $(Q/d)_{CO_2}$ 는 메탄과 이산화탄소 기체의 투과도(permeance)를 의미하며, α 는 기체의 이상 선택도(ideal selectivity)를 나타낸다. D_{LM} 은 중공사 분리막 스킨층 내외부 지름의 로그 평균 지름을 나타내고, d_i 는 중공사 내부 지름을 의미한다. 하첨자 f 는 초기 공급 기체 상태를 표시한다. 앞서 작성된 무차원군을 이용하여 무차원화된 시스템 지배 방정식을 유도하면 다음과 같은 식들로 나타낼 수 있다.

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

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

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

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

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

식 (13)은 Hagen-Poiseuille 식을 사용하여 유도하였다. 이들 미분 수지식 중 식 (10)은 $l^*=0$ 인 지점에서 우변의 분모항이 0이므로 직접 사용이 불가능하다. 따라서 L'Hopital rule과 메탄의 십자 흐름(cross flow)을 이용하여 $l^*=0$ 인 지점에서 사용할 수 있는 식 (14)를 얻을 수 있다[9].

$$\left. \frac{d\gamma_1}{dl^*} \right|_{l^*=0} = \frac{(1-y+\alpha y)\gamma_1 \frac{dx}{dl^*} + \{(1-y)x + \alpha y(1-x)\} \frac{d\gamma_1}{dl^*}}{2(\gamma_1 x - \gamma_2 y) + 2\alpha\gamma_1(1-x) + \gamma_2(1-y)(1-2\alpha) + \alpha\gamma_2 y} \quad (14)$$

식 (9)~(14)를 이용하기 위해 $l^*=0$ 지점에서의 각 변수 초기 값을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

$$L = L_f \quad (16)$$

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

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

$l^*=0$ 의 초기 조건인 메탄의 농도는 십자 흐름에 의해서 투과측물분율 = 메탄투과량/전체투과량으로 가정하여 식 (19)와 같이 구하여 사용하였다[10,11].

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

3. 전산모사

5차 Runge-Kutta-Verner 방법을 사용하여 위에서 구한 비선형 상미분 지배 방정식을 해석 할 수 있다. Compaq Visual Fortran 6.6 프로그램을 사용하여 전산모사를 수행하였다. Table 1에 전산모사에 사용된 폴리스ulfone 중공사 분리막 모듈에 대한 기본적인 특성들을 나타내었다. 이러한 모듈을 사용하여 실험적으로 측정된 메탄의 투과도는 $7.18 \text{ mol/Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{sec}$ 이었으며, 이산화탄소 투과도를 메탄 투과도로 나눈 기체 이상 선택도 값으로 47을 사용하였다. 중공사 분리막의 투과 특성과 시스템 지배 방정식을 이용하면 분리막을 통한 메탄의 분리 거동을 예측할 수 있다.

Table 1. Characteristics of polysulfone hollow fiber module

Variables	Conditions
Hollow fiber O. D. (μm)	400
Hollow fiber I. D. (μm)	200
Effective thickness (μm)	1.0
Number of hollow fibers	3800
Effective length (m)	0.36
Effective membrane area (m^2)	1.72

Table 2. Operating condition for numerical analysis

Variables	Conditions
Mole of methane in feed stream	0.5~0.90
Flow rate of feed stream (L/min)	10~100
Area of hollow fiber membrane module (m^2)	1.12~2.26
Permeate pressure (kPa)	20.265~101.325
Feed pressure (kPa)	202.65~1,114.575

메탄 분리 거동 예측 시 필요한 혼합 기체의 초기 공급 메탄물 분율을 선정하고 메탄 투과 구동력(driving force)인 투과 측과 공급 측의 압력비(γ_2)를 결정하여 전산 모사하였다. 전산 모사를 통해 분리막 길이에 따른 투과 측과 분리막 내부의 메탄 물분율, 물유량, 중공사 분리막 내부의 압력 변화를 무차원으로 계산할 수 있으며, 이를 근거하여 공급 기체 유량 대비 투과된 기체 유량비인 총 투과 분율(stage cut, V^*)을 산출할 수 있다. 운전 조건을 변화시키면 총 투과 분율도 따라서 변하게 된다. 이렇게 얻을 수 있는 총 투과 분율을 함수로 사용하여 잔류 측 메탄 물분율과 메탄 회수율(recovery, ψ)을 해석하고자 한다. 메탄 회수율은 식 (20)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\psi = \frac{L \times x}{L_f \times x_f} \times 100 \quad (20)$$

기본적으로 1.72 m^2 의 막 면적을 지닌 모듈에 Table 2에 나타낸 바와 같이 분리 특성에 영향을 줄 수 있는 여러 운전 변수를 조작하여 모듈에 공급하였으며, 그 변수에 따른 메탄의 분리 특성을 해석하였다. 공급 유량은 공정의 온도와 압력에 따라 이상기체 상태방정식을 이용하여 물 유량으로 바꾸어 프로그램에 입력될 수 있도록 하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 분리막 길이에 따른 잔류 측 메탄 분리거동

분리막 길이 변화에 따른 잔류 측의 메탄 농도 및 총 물유량 등을 예측함으로써 분리막 모듈에 의한 메탄 분리 공정을 설계할 수 있다. Fig. 2는 1.72 m^2 면적의 분리막 모듈에 공급 압력 607.95 kPa, 투과

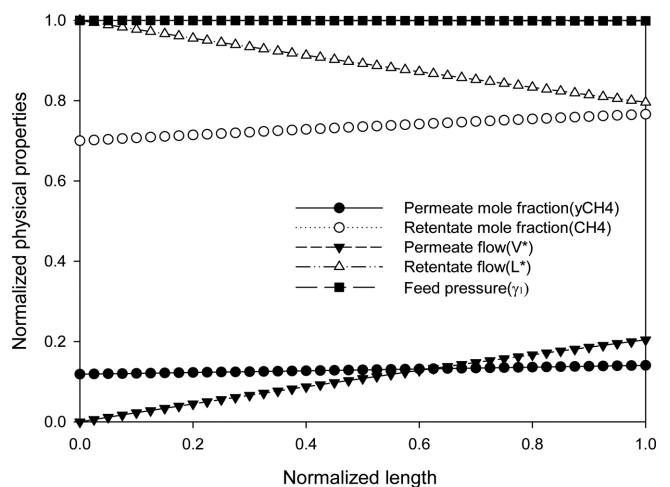


Fig. 2. Normalized physical properties versus normalized length with cocurrent flow pattern: $x_f = 0.7$, $L_f = 28 \text{ L/min}$, $T = 298.15 \text{ K}$, $A = 1.72 \text{ m}^2$, $P_1 = 607.95 \text{ kPa}$, $p_2 = 101.32 \text{ kPa}$.

측 압력을 101.325 kPa로 고정한 상태에서 298.15 K의 메탄 물분율이 0.7인 혼합가스 28 L/min을 분리막 모듈에 공급하였을 때의 투과 측과 분리막 내부 잔류 측의 메탄 물분율, 몰유량 그리고 분리막 내부의 압력 강하 등을 무차원 값으로 나타낸 전산 모사의 직접적인 결과이다.

무차원 분리막 길이(l^*)가 0에서 1로 증가함에 따라 투과 측 메탄 물분율은 0.11에서 0.14으로 몰유량은 0에서 0.2로 증가하였다. 분리막 내부로 배출되는 잔류 측 혼합 기체의 메탄 물분율은 0.70에서 0.76으로 증가하지만 몰유량은 1에서 0.79로 감소하였다. 분리막 내부의 압력은 거의 일정하게 유지되는 것을 알 수 있다. 공급된 기체가 분리막 입구에서 출구로 갈수록 분리막 선택도의 특성상 이산화탄소가 메탄보다 더 많이 투과됨으로써 잔류 측 메탄 물분율은 증가하고 공급된 기체의 일부분은 분리막 외부로 투과함으로써 투과 측 몰유량도 증가한다. 단위시간당 이동량인 플럭스로 인해 투과 측 메탄 물분율은 서서히 증가하는 것으로 사료된다.

4.2. 공정변수에 따른 잔류 측 메탄 분리거동

메탄 분리 특성에 영향을 미치는 공정 변수로 공급 기체 내 메탄 물분율, 공급 압력, 투과 측 압력을 공급 측 압력으로 나눈 무차원 압력비, 분리막의 면적을 선정하였고, 이들 공정변수가 잔류 측 메탄 물분율에 미치는 영향을 살펴보았다.

4.2-1. 공급 메탄 물분율의 영향

공급 유량은 28 L/min이고 절대 온도 278.15 K, 막 면적 1.72 m² 그리고 공급 압력 607.95 kPa일 경우 공급 기체의 메탄 물분율 변화에 따른 잔류 측 메탄 물분율을 Fig. 3에 나타내었다. 투과 측과 공급 측 압력비가 0.17일 경우 공급 측 메탄 물분율이 0.5에서 0.9로 증가함에 따라 잔류 측 메탄 물분율은 0.62에서 0.91로 선형적으로 증가하였다. 분리막 특성 상 주어진 메탄 물분율 범위 내에서 이산화탄소 투과량이 메탄 투과량보다 크기 때문에 잔류 측 메탄 물분율은 공급 메탄 물분율보다 클 것으로 예상되며, 따라서 전반적으로 잔류 측 메탄 물분율이 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 또한 잔류 측과 공급 측의 메탄 물분율 차이를 나타내는 물분율 상승폭도 공급 메탄 물분율이 증가함에 따라 점점 감소함을 확인할 수 있다. 이는 상대

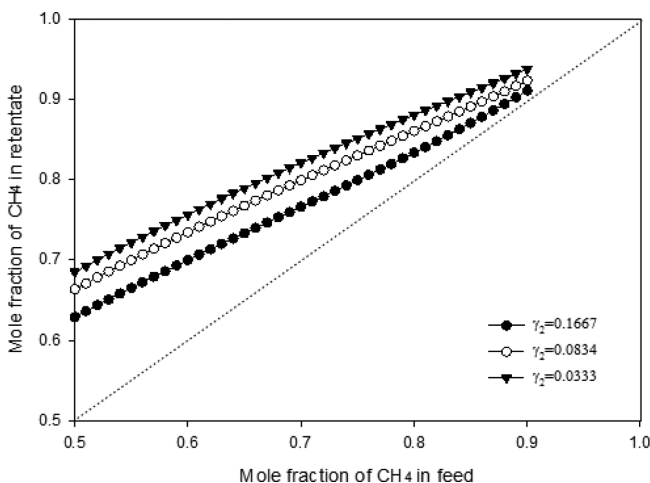


Fig. 3. Effect of mole fraction of CH₄ in feed on mole fraction of CH₄ in retentate with different pressure ratios: $L_f = 28$ L/min, $T = 298.15$ K, $A = 1.72$ m², $P_1 = 607.95$ kPa.

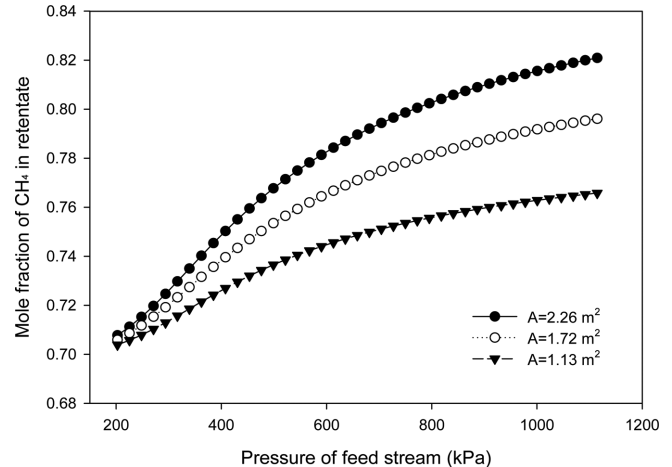


Fig. 4. Effect of feed pressure on mole fraction of CH₄ in retentate with different membrane areas: $x_f = 0.7$, $L_f = 28$ L/min, $T = 298.15$ K, $p_2 = 101.32$ kPa.

적으로 이산화탄소의 투과 구동력인 이산화탄소 분압차가 점점 작아짐에 따라 투과되는 이산화탄소의 양도 함께 감소할 것으로 예상되고, 결과적으로 메탄 물분율 상승폭이 감소하는 것으로 판단된다. 투과 측 압력을 공급 측 압력으로 나눈 압력비 값이 0.17에서 0.03으로 변경시킴에 따라 전형적인 공급 물분율이 0.7인 경우 잔류 측 메탄 물분율이 0.76에서 0.82로 증가함을 볼 수 있다. 투과 구동력으로 작용한 각 기체의 분압차가 커짐에 따라 투과된 기체량의 증가가 예상되고, 분리막 특성 상 상대적으로 이산화탄소의 투과 증가량이 더 커질 것으로 예측된다. 이로 인하여 잔류 측 메탄 물분율이 더 증가하게 된 것으로 판단된다.

4.2-2. 공급 압력의 영향

공급 압력 변화에 따른 잔류 측 메탄 물분율 Fig. 4에 나타내었다. 분리막 면적은 1.72 m²의 경우, 공급 기체 내 메탄 물분율 0.70, 공급 유량 28 L/min, 절대 온도 298.15 K이며 투과 측과 공급 측 압력비 0.17로 공급하였다. 공급 압력이 202.65 kPa에서 1114.57 kPa으로 증가할수록 잔류 측 메탄 물분율은 0.70에서 0.80으로 증가하는 것을 예측할 수 있다. 공급 측 압력을 증가하면 공급된 각 기체 분압이 증가한다. 결과적으로 이산화탄소 투과 구동력인 분압차가 증가하여 투과 측으로 더 많이 투과됨으로써 잔류 측 메탄 물분율은 더 크게 나타난 것으로 판단된다. 막의 면적을 2.26 m²으로 넓힐 경우, 1.72 m²보다 잔류 측 메탄 물분율이 더 크게 나타났다. 이는 분리막 내부로 공급된 혼합 기체가 투과 측으로 투과할 수 있는 막의 면적이 커짐으로써 더 많은 양의 이산화탄소가 투과됨으로써 잔류 측 메탄 물분율이 높게 나타난 것으로 사료된다.

4.2-3. 공급 유량의 영향

공급 기체 내 메탄 물분율 0.7, 절대온도 298.15 K, 막 면적 1.72 m², 공급 압력 607.95 kPa이고 투과 측 압력이 일정한 조건에서 공급 유량을 10 L/min에서 100 L/min으로 증가함에 따른 잔류 측 혼합 기체 내 메탄 물분율 Fig. 5에 나타냈다. 투과 측과 공급 측 압력비가 0.17일 때 잔류 측 메탄의 물분율은 0.83에서 0.72로 감소한다. 이는 공급된 혼합 기체가 분리막 내부에 머무는 체류 시간 감소이 짧은 것으로 판단되며, 결과적으로 투과도가 큰 이산화탄소가 투과될 시

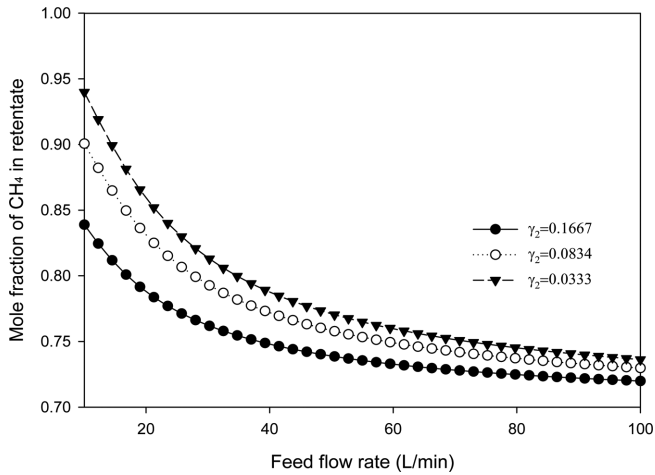


Fig. 5. Effect of feed flow rate on mole fraction of CH₄ in retentate with different pressure ratios: $x_f=0.7$, $T=298.15$ K, $A=1.72$ m², $P_1=607.95$ kPa.

간이 상대적으로 작아 투과량이 적을 것으로 사료된다. 결과적으로 분리막 모듈 출구에서의 메탄 물분율은 입구 물분율인 0.7과 비교하여 약간 더 농축한 0.72로 배출됨을 알 수 있다. 공급 유량 28 L/min에서 압력비가 0.17에서 0.03로 감소함에 따라 잔류 측 메탄 물분율은 0.76에서 0.82로 증가하였다. 이는 투과 측 압력과 공급 측 압력의 분압차 증가에 따라 더 많은 이산화탄소가 투과될 것으로 판단되고, 그 결과 메탄은 잔류 측에 더 농축된 상태로 남아 메탄 물분율이 커진 것으로 생각된다.

4.3. 총 투과 분율에 따른 메탄 분리거동

메탄 물분율 0.7, 절대 온도 298.15 K, 공급 압력 607.95 kPa 상태로 혼합 기체를 공급하고 투과 측 압력 101.32 kPa로 유지한 상태에서 총 투과 분율이 증가할 때 투과 측과 잔류 측 메탄 물분율과 회수율 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 총 투과 분율이 0.06에서 0.5로 증가함에 따라 잔류 측 메탄 물분율은 0.71에서 0.84로 선형적으로 증가한 반면, 회수율은 0.96에서 0.62로 감소하였다. 총 투과 분율이 증가함은 투과 측으로 훨씬 더 많은 기체가 투과되었다는 것을 의미하며 분리막 특성 상 공급된 혼합 기체 내 이산화탄소는 메탄보다 막

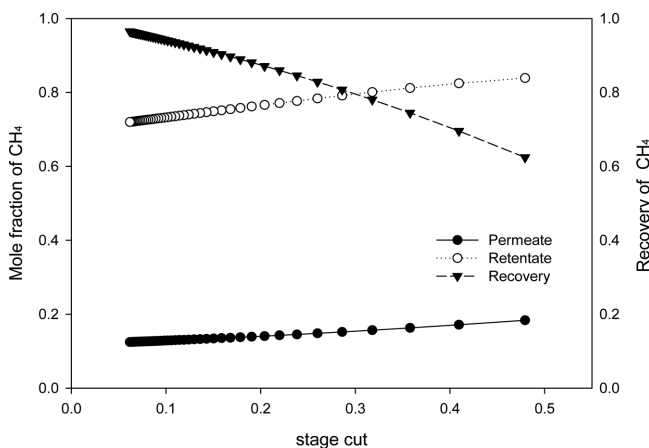
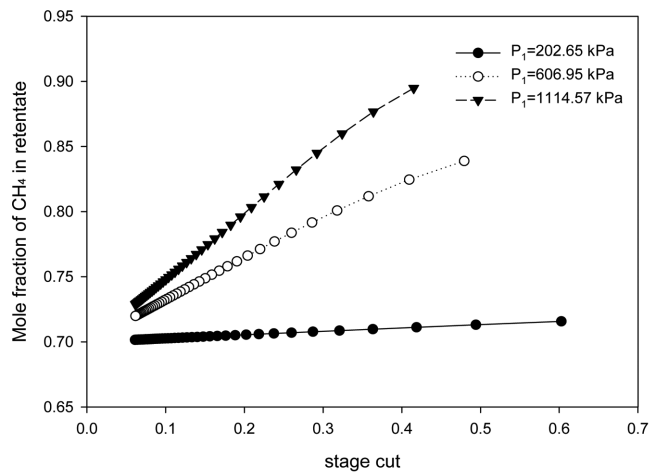


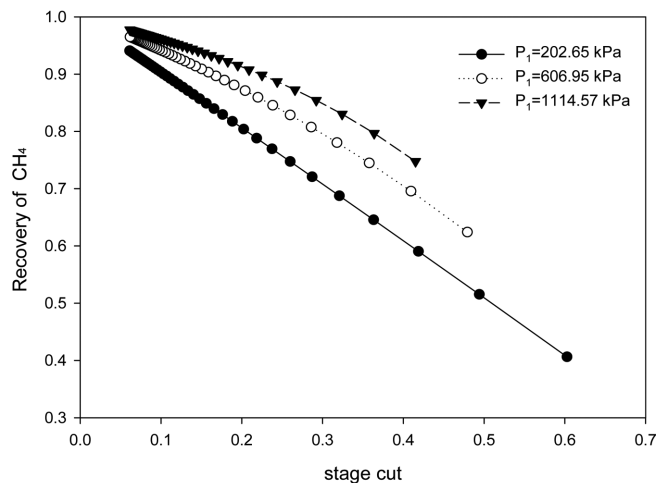
Fig. 6. Recovery and mole fraction of CH₄ in permeate and retentate side in terms of stage cut: $x_f=0.7$, $T=298.15$ K, $A=1.72$ m², $P_1=607.95$ kPa, $p_2=101.32$ kPa.

투과도가 더 크기 때문에 투과 측으로 더 많은 양이 투과하였을 것으로 예측된다. 결과적으로 총 투과 분율이 증가함에 따라 잔류 측 메탄의 물분율이 증가할 것으로 사료된다. 한편, 회수율은 0.96에서 0.62로 감소함을 알 수 있다. 총 투과 분율의 증가는 투과된 이산화탄소 량의 대폭 증가를 의미하며, 그 결과 잔류 측 메탄 농도 증가로 인한 메탄 투과 구동력이 증가할 것으로 예상된다. 따라서 메탄의 투과량도 많아질 것으로 예측되며, 결과적으로 잔류 측에 남은 메탄 량의 감소로 인하여 메탄 회수율이 감소된 것으로 사료된다.

공급 기체 내 메탄 물분율 0.7, 절대 온도 298.15 K, 막 면적 1.72 m² 그리고 투과 측 압력을 대기압으로 고정한 상태에서 공급 압력을 변화시키며 총 투과 분율이 잔류 측 메탄 물분율과 회수율에 미치는 영향을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)에서 한 예로 공급 측 압력이 607.95 kPa 일 때 총 투과 분율이 0.06에서 0.5로 증가함에 따라 잔류 측 메탄 물분율이 0.71에서 0.84로 증가함을 알 수 있다. 이는 앞 부분에서도 설명하였듯이 총 투과 분율의 증가는 총 투과량 대부분을 차지하는 이산화탄소 투과량의 증가를 의미하고, 결과적으로 잔류 측 메탄 물분율이 커질 것을 예측할 수 있다. 공급 측 압력이 증가할수록 잔류 측 메탄 물분율의 기울기가 증가함을 관찰할 수 있다. 투과 측 압력이



(a) Mole fraction of CH₄ in retentate versus stage cut.



(b) Recovery of CH₄ vs. stage cut

Fig. 7. Effect of feed pressure on concentration of CH₄ in retentate and recovery of CH₄ with different feed pressures: $x_f=0.7$, $T=298.15$ K, $A=1.72$ m², $p_2=101.32$ kPa.

고정된 상태에서 공급 측 압력이 증가하면 투과 구동력으로 작용하는 각 기체의 분압 차가 커지게 되고, 따라서 동일한 총 투과 분율임에도 불구하고 분리막의 기체 투과 특성 상 투과된 이산화탄소의 양이 공급 측 압력이 낮은 경우에 비하여 현저히 클 것으로 예상된다. 따라서 잔류 측에 남은 이산화탄소 양이 상대적으로 적을 것으로 예측되고 이로 인하여 잔류 측 메탄의 물분율이 크게 나타난 것으로 사료된다.

Fig. 7(b)에 Fig. 7(a)와 동일 운전 조건에서 전산 모사하여 총 투과 분율 변화에 따른 메탄의 회수율 변화 추이를 공급 압력 변수로 나타내었다. 공급 압력이 607.95 kPa인 경우 총 투과 분율이 0.06에서 0.5로 증가함에 따라 메탄 회수율이 0.96에서 0.62로 감소함을 알 수 있다. 총 투과 분율 증가는 투과되는 두 기체의 양이 증가하였음을 의미하며, 이 중 이산화탄소 투과량 증가가 대부분을 차지할 것으로 예상된다. 그러나 이산화탄소 투과 증가량에는 미치지 못하더라도 메탄의 투과량도 소폭 증가할 것으로 예측된다. 따라서 결과적으로 잔류 측에 남은 메탄량이 감소할 것으로 판단되고, 이로 인하여 메탄의 회수율도 작아질 것으로 사료된다. 또한 Fig. 7(b)로부터 총 투과 분율이 일정한 상태에서 공급 측 압력이 클수록 메탄의 회수율이 더 크게 나타남을 관찰할 수 있다. 이러한 현상도 예측 가능할 것으로 사료된다. 즉 공급 측 압력이 증가하면 두 기체 모두 투과 구동력의 증가가 예상되고, 이로 인하여 투과량 증가가 예상된다. 다만, 두 기체의 증가된 투과량을 비교하면 분리막의 기체 선택도 면에서 이산화탄소의 증가된 투과량이 훨씬 클 것으로 판단된다. 따라서 동일한 총 투과 분율을 구성하는 이산화탄소의 비율이 더 크게 나타나고, 이로 인하여 메탄의 구성 비율은 상대적으로 작을 것으로 사료되며, 결과적으로 잔류 측 메탄량이 커지게 되어 메탄의 회수율이 커지는 것으로 판단된다.

5. 결 론

메탄을 분리, 회수하기 위하여 메탄에 대한 분리 특성이 우수한 폴리스일론 중공사 분리막을 사용하여 메탄 분리 거동 특성을 이론적으로 예측하고자 하였다. 중공사 분리막 내 공급 기체와 투과 기체가 병류로 흐르는 공정에 대한 시스템 지배 방정식을 유도하였으며, 이를 사용한 공정 모사 프로그램을 Compaq Visual Fortran 6.6 소프트웨어를 이용하여 개발하였다. 이렇게 개발한 프로그램을 사용하여 메탄 투과거동에 대한 각 변수가 미치는 영향을 전산 모사하였다.

(1) 분리막 입구로부터 출구 지점으로 이동할수록 분리막 선택도의 특성상 이산화탄소가 많이 투과됨으로써 잔류 측 메탄 물분율은 증가하였으며 공급된 기체의 일부분은 외부로 투과함으로써 잔류 유량은 감소하였다.

(2) 공급 기체의 메탄 물분율이 증가할수록 이산화탄소 투과량이 메탄 투과량보다 크기 때문에 잔류 측 메탄 물분율이 증가한다. 그리고 투과 측 압력 감소로 인해 압력 비가 작아질수록 각 기체의 분압차가 커지고 투과된 기체량이 증가한다. 상대적으로 이산화탄소의 투과 증가량이 더 커지고 이로 인하여 잔류 측 메탄 물분율이 증가하였다.

(3) 막 면적이 줄어들수록 적은 양의 이산화탄소가 투과하여 잔류하는 메탄 물분율은 감소하였으며, 막 면적이 고정된 상태에서 공급 측 압력이 증가함에 따라 투과 구동력인 분압차가 증가하여 이산화탄소가 투과 측으로 더 많이 투과함으로써 잔류 측 메탄 물분율은 증

가하였다.

(4) 공급 유량이 커질수록 분리막 내부 체류 시간의 감소로 인해 이산화탄소가 투과될 시간이 작아 투과량이 적다. 따라서 잔류 측 메탄의 물분율은 미소하게 증가하였다.

(5) 일정한 총 투과 분율에서 투과 측 압력 대 공급 측 압력 비가 커질수록 투과 구동력인 분압 차가 커질 것이고 따라서 잔류 측 메탄 물분율과 회수율은 증가하였다. 일정한 투과 측 압력 대 공급 측 압력 비에선 총 투과 분율이 증가할수록 이산화탄소 투과량이 증가함에 따라 잔류 측 메탄 물분율은 증가하나 메탄의 투과량 증가로 회수율은 감소하였다.

감 사

본 연구는 환경부 차세대 에코이노베이션 기술개발 사업의 non-CO₂ 온실가스 저감기술개발 연구과제(과제 번호 1485009612)의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

Nomenclatures

A	: Effective membrane area [m ²]
d _i	: Inside diameter of hollow fiber [μm]
D _{LM}	: Log mean diameter of hollow fiber [μm]
K ₁	: Constant defined in eqn. (7)
K ₂	: Constant defined in eqn. (8)
l	: Active length of hollow fiber [m]
l _m	: Total length of hollow fiber [m]
l*	: Dimensionless length of hollow fiber defined in eqn. (4)
L	: Local feed molar flow rate [mol/min]
L _f	: Fresh feed molar flow rate to the permeator [mol/min]
L*	: Dimensionless local feed molar flow rate defined in eqn. (6)
P _f	: Inlet feed pressure [kPa]
P ₁	: Pressure of feed stream [kPa]
p ₂	: Pressure of permeate stream [kPa]
R	: Gas constant [cm ³ ·kPa/mol·K]
(Q/d) _{CO₂}	: Permeability of CO ₂ through membrane [mol/m ² ·sec·Pa]
(Q/d) _{CH₄}	: Permeability of CH ₄ through membrane [mol/m ² ·sec·Pa]
T	: Absolute temperature [K]
V	: Local permeate molar flow rate [mol/min]
V _f	: Fresh permeate molar flow rate [mol/min]
V*	: Dimensionless local permeate molar flow rate defined in eqn. (5)
x	: Mole fraction of CH ₄ in the feed
x _f	: Mole fraction of CH ₄ at the feed entry
y	: Mole fraction of CH ₄ in the permeate
y _f	: Mole fraction of CH ₄ at the permeate entry

Greek Letters

α	: Ideal selectivity defined in eqn. (1)
γ ₁	: Pressure ratio defined in eqn. (2)
γ ₂	: Pressure ratio defined in eqn. (3)
μ _f	: Gas mixture viscosity [Pa·sec]

- π : Ratio of the circumference of a circle to its diameter
 ψ : Recovery of CH₄ defined in eqn. (20)

References

1. Seo, B. K., Park, Y. I. and Lee, G. H., "Membrane Separation for CO₂ Emission Control," *Korean Chem. Eng. Res.*, **41**(4), 415-425 (2003).
2. Yeon, S. H., Seo, B. K., Park, Y. I. and Lee, G. H., "Carbon Dioxide Recovery Using Membrane Contactor-Stripper Hybrid Process," *Korean Chem. Eng. Res.*, **39**(6), 709-714(2001).
3. IPCC Fifth Assessment Report, Chapter **12**, 1096-1099(2013).
4. IPCC Fifth Assessment Report, Chapter **13**, 1179-1190(2013).
5. Yeon, S. H., Seo, B. K., Lee, K. S., Park, Y. I. and Lee, G. H., "Carbon Dioxide Absorption of Alkanolamine Aqueous Solution in PVDF and PP Hollow Fiber Membrane Contactor," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**(8), 787-792(2002).
6. <http://www.energyjustice.net/lfg/>.
7. <http://terms.naver.com/entry.nhn?docId=1606905&cid=50313&categoryId=50313>
8. Seo, Y. H., Lee, S. M., Park, S. E., Jeong, W. J., Kim, J. H. and Lee, Y. T., "Simulation on Concentration of CH₄ Using Hollow Fiber Membrane Permeator with Countercurrent Flow," *Membrane J.*, **24**(3), 223-230 (2014).
9. Boucif, N., Sengupta, A. and Sirkar, K. K., "Hollow Fiber Gas Permeator with Countercurrent or Cocurrent Flow : Series Solutions," *I&EC Fundam.*, **25**, 217-228(1986).
10. Sengupta, A. and Sirkar, K. K., "Ternary Gas Mixture Separation in Two-Membrane Permeators," *AIChE J.*, **33**, 529-539(1987).
11. Sidhoum, M., Sengupta, A. and Sirkar, K. K., "Asymmetric Cellulose Acetate Hollow Fibers: Studies in Gas Permeation," *AIChE J.*, **34**, 417-425(1988).