Journal of the Korea Organic Resources Recycling Association, 28(4), pp.43-52 (2020)
ISSN 1225-6498 eISSN 2508-3015 https://doi.org/10.17137/korrae.2020.28.4.43

Original Paper

셀룰로오스 아세테이트 중공사 분리막을 이용한 바이오가스 분리에 대한 향류 흐름 모델의 적용성

정상철[a], 권기욱[b], 전미진[b], 전용우[c†]

Suitability of Counter-current Model for Biogas Separation Processes using Cellulose Acetate Hollow Fiber Membrane

Sang-Chul Jung[a], Ki-Wook Kwon[b], Mi-Jin Jeon[b], Yong-Woo Jeon[c†]

(Received: Nov. 24, 2020 / Revised: Dec. 8, 2020 / Accepted: Dec. 8, 2020)

ABSTRACT: As the membrane gas separation technology grows, various models were developed by numerous researchers to describe the separation process. In this work, the counter-current model was compared thoroughly with experimental data. Experimentally, hollow fiber membrane using CA module was prepared for the separation of biogas. The pure gas permeation properties of membrane module for methane, nitrogen, oxygen, and carbon dioxide were measured. The permeance of CO_2 and CH_4 were 25.82 GPU and 0.65 GPU, respectively. The high CO_2/CH_4 selectivity of 39.7 was obtained. the separation test for three different simulated mixed gases were carried out after pure gas test, and the gas concentration of the permeate at various stage-cut were measured from CA membrane module. Results showed that the experimental data agreed with the numerical simulation. A mathematical model has implemented in this study for the separation of biogas using a membrane module. The finite difference method (FDM) is applied to calculate the membrane biogas separation behaviors. Futhermore, the counter-current model can be considered as a convenient model for biogas separation process.

Keywords: Anaerobic digestion, Biogas upgrading, Biogas, Membrane, Counter-currnet flow model

초 록: 멤브레인을 이용한 기체 분리 기술이 발전함에 따라 분리 과정을 설명하기 위해 다양한 수학적 모델을 개발하고 적용해 왔다. 본 연구에서는 셀룰로오스 아세테이트(CA) 중공사 분리막을 제조하여 실험에 사용하였다. 메탄, 질소, 산소 및 이산화탄소 순수가스를 이용하여 투과도를 측정하고, 향류 흐름 모델(Counter-current model)을 적용하여 실험데이터와 비교/해석하였다. CA 막에 대한 이산화탄소와 메탄의 투과도는 각각 25.82 GPU와 0.65 GPU로 나타났다. CO_2/CH_4 선택도는 39.7이었다. 순수가스 테스트 후 세 가지 모의 혼합가스에 대한 분리 테스트를 수행하였으며, 다양한 stage-cut 조건에서 투과된 가스의 농도를 측정하였다. 실험으로 얻은 데이터를 향류 흐름 모델로 비교한 결과 상당히 일치하는 것으로 나타났으며, CA 멤브레인 모듈을 사용한 바이오가스 분리를 수학적

[a] 한국산업기술시험원 환경사업개발센터 선임연구원(Senior Researcher, Environmental New Business Center, Environmental Technology Division, Korea Testing Laboratory)
[b] 한국산업기술시험원 환경사업개발센터 주임연구원(Researcher, Environmental New Business Center, Environmental Technology Division, Korea Testing Laboratory)
[c] 한국산업기술시험원 환경사업개발센터 책임연구원(Principal Researcher, Environmental New Business Center, Environmental Technology Division, Korea Testing Laboratory)
† Corresponding author(e-mail: ywjeon@ktl.re.kr)

모델로 구현할 수 있었다. 또한 유한차분법(FDM)을 적용하여 멤브레인에서 바이오가스의 분리 거동을 유추할 수 있었다. 향후 향류 흐름 모델은 바이오가스 분리 공정을 위한 모델로서 활용 가능할 것으로 기대된다.

주제어: 혐기성 소화, 바이오가스 고질화, 바이오가스, 멤브레인, 향류 흐름 모델

1. 서 론

혐기성 소화로부터 생산된 바이오가스는 주성분 메탄이 약 60-70%를 차지하고 있으며 그 외에 이산화탄소가 약 30-40% 그리고 미량의 황화수소(<4,000 ppm)와 암모니아(<100 ppm)로 구성되어 있다[1]. 바이오가스는 정제(Purification) 및 고질화(Upgrading)를 통해 황화수소, 암모니아, 그리고 이산화탄소 등을 제거함으로써 유용 에너지자원으로 이용이 가능하며 그 정도에 따라 열병합발전(Combined Heat & Power, CHP), 도시가스 연계사용, 또는 압축천연가스(Compressed Natural Gas, CNG)로 활용할 수 있는 큰 장점을 갖고 있다.

국내 바이오가스 시설의 현황을 살펴보면 혐기성 소화 시설에서 바이오가스 생산량은 매년 지속적인 증가에도 불구하고, 미활용률은 전체 생산량 대비 약 23%에 달하며 이용 용도는 시설 내 자체 사용이 전체사용량 대비 약 43%로 가장 높은 비중을 차지하고 있으며, 천연가스와 연계사용은 전체 생산량의 약 18%이며 전력생산량이 약 15%로 재생에너지 산업으로의 시장 확대 방안이 필요한 실정이다[2]. 현재 바이오가스를 재생에너지로서 활용도를 높이기 위하여 정제 및 고질화 기술의 개발과 상용화가 지속적으로 이루어지고 있으며 상용화된 기술을 확대하기 위한 노력이 진행되고 있다.

바이오가스의 활용도를 높이기 위해서는 바이오가스의 품질을 높이는 과정이 중요할 뿐만 아니라 생산된 바이오가스에서 메탄의 순도를 높이는 공정도 매우 중요하다. 바이오가스를 고질화하여 바이오메탄을 생산하는 기술로서 일반적으로 분리막(Membrane), 아민수용액을 이용한 흡수법(Absorption), 흡착제를 이용한 가압교대 흡착법(Pressure Swing Adsorption, PSA), 극저온을 이용한 심냉법(Cryogenic) 등이 사용될 수 있다. 바이오가스를 정제 및 고질화하여 얻게 되는 바이오메탄은 화석연료를 대체할 수 있는 에너지원으로 사용할 수 있기 때문에 친환경적인 에너지원으로 각광받고 있다[3].

선택적 투과를 이용하여 기체혼합물을 분리하는 분리막법은 앞서 소개된 다른 분리 기술보다 에너지 소모가 적고 분리 공정이 단순하면서도 높은 분리 효율을 얻을 수 있으며, 유지관리 및 공정 규모 확대(Scale-up)의 수월성 등 여러 장점에 의해 많은 관심을 받고 있다[4].

지난 1980년대 이후 고분자를 이용한 기체분리막이 개발되어 상용화가 시작된 이래로 기체분리막 기술을 확대하기 위하여 투과성 및 선택성을 높이기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다[5]. 일반적으로 기체분리막 재료로 쓰이는 고분자는 고무상(Rubbery)고분자와 유리상(Glassy)고분자로 구성되며, 유리상 고분자가 고무상 고분자에 비해 더 높은 선택도를 얻을 수 있어 폴리설폰(Polysulfone, PSF), 셀룰로스 아세테이트(Cellulose Acetate, CA), 폴리이미드(Polyimide, PI) 등이 주로 적용되고 있다[6,7]. 특히 CA는 이산화탄소와 메탄가스의 분리가 가능한 소재이며, 가격이 저렴하며 우수한 분리특성을 갖고 있어 분리막 소재에 대한 다양한 연구가 진행되었다[8,9,10].

기체분리막의 선택적 분리 메커니즘은 크게 용해(Dissolution)와 확산(Diffusion) 과정을 거친다. 고분자 분리막으로 유입되는 혼합 기체분자는 용해도에 따라 선택적으로 고분자와 접촉하게 되고, 막 내부에서는 확산 과정을 통해 혼합기체 중 확산 속도가 빠른 기체분자가 투과되어 분리된다[11]. 고분자 분리막에 대하여 기체의 투과 특성은 크게 고분자의 구조 및 몰폴로지, 그리고 기체의 흐름방향에 의해 결정된다. 분리막 구조는 대칭 분리막(Symmetric membrane)과 비대칭 분리막(Asymmetric membrane)으로 구분할 수 있다. 대칭 분리막은 막 구조가 균일하며 촘촘한(Dense) 형태를 가지는 분리막을 의미하며, 기

체분자들과 분리막의 촘촘한 정도에 따라 선택도가 결정된다. 비대칭 분리막은 분리막의 한쪽 단면이 얇고 촘촘한 표면으로 구성되고 이를 기공(Porous)을 갖고있는 고분자막이 지지층 역할을 하는 구조인 분리막을 의미한다[12]. 비대칭 분리막의 이방성 구조(Anisotropic structure)는 대칭 분리막의 투과거동과는 다르게 나타난다. 다공성 지지층은 분리막 표면에 투과되는 기체의 다양한 농도구배에 따른 국소 투과(Local permeate)의 혼합을 방지하는 역할을 할 수 있으며, 분리막 외부의 본체 흐름(Bulk flow)에 관계없이 분리막을 투과하는 기체는 분리막 표면과의 교차 흐름(Cross flow)으로 진행될 수 있다. 이와 같은 특성에 의해 분리막 표면에서의 국소 투과물의 혼합이 없이 즉, 농도구배가 비교적 균일하게 유지되기 때문에 분리막의 투과 구동력(Driving force)은 분리막 내외부의 구동 조건(온도, 압력, 조성 등)에 따라 분리효율에 영향을 미친다[13,14].

분리막을 이용한 혼합기체의 분리는 분리막 모듈 내의 혼합기체의 흐름 방식에 따라 병류 흐름(Cocurrent flow)과 향류 흐름(Counter-current flow)로 구분되며 분리막 내외부의 압력 비(Pressure ratio)와 농도에 따라 분리 효율에 큰 영향을 미친다[15]. 병류 흐름에서는 초기 농도구배가 향류 흐름보다 크지만 기체분리가 진행됨에 따라 감소한다. 하지만, 향류 흐름의 경우 농도구배 값이 균일하게 유지되어 순도가 높은 기체를 생산하는 경우 향류 흐름으로 공정설계가 채택된다고 보고하였다[16].

본 연구에서는 바이오가스 고질화를 목적으로 비대칭 구조의 CA 중공사형 기체분리막 모듈을 이용하여 기체분리 실험을 수행하고, 전산모사를 통해 메탄과 이산화탄소의 분리 거동을 실험데이터와 비교하였다. 바이오가스 분리막 공정의 전산모사를 위하여 유한차분법(Finite difference method)을 적용하였으며, 향류 흐름에 대한 비대칭 분리막 모듈 내에서 메탄과 이산화탄소의 분리 거동 및 공정 변수에 따른 분리 특성을 분석하는 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

2.1. CA 중공사 분리막 모듈 기체투과도 (Permeance) 측정

본 연구에서는 메탄과 이산화탄소의 분리를 위해 CA 중공사막을 이용하여 테스트 모듈을 이용하여 실험을 수행하였다. CA 중공사의 몰폴로지는 주사전자현미경(FE-SEM S-4700, Hitachi, Japan)을 사용하여 분석하였다. CA 중공사를 제조하기 위해서 Eastman의 CA를 별도 전처리 없이 사용하였으며, BASF사의 1-Methyl-2-Pyrrolidone(NMP)를 사용하여 고분자 용액을 제조하였다.

중공사 제조용 도프 용액은 기공 형성을 위해 1,4-Dioxane(삼전화학)을 첨가제로 사용하여 기공을 형성하여 제막하였다. 비용매 상분리(NIPS)를 이용한 건·습식 방사를 통해 비대칭 중공사 멤브레인을 제조하였다. 여러 가닥의 중공사 멤브레인을 케이스 내에 포팅(Potting)하는 멤브레인 모듈는 ㈜에어레인에서 제작하였다. Table 1에 멤브레인 모듈의 특성을 나타내었다.

CA 분리막 테스트 모듈의 성능을 확인하기 위하여 기체투과도의 측정은 Fig. 1과 같은 실험 장치를 이용하여 순수가스(순도 99.999% 이상)에 대한 투과도를 측정하였다. 본 실험에서는 산소, 질소, 메탄, 그리고 이산화탄소에 대한 순수기체 투과 테스트를 진행하였으며 기체 투과도는 다음 식 (1)에 의해 계산하였다[17].

$$P_i^{'} = \frac{V}{\triangle p \cdot A_m} \quad (1)$$

Table 1. Characteristics of Cellulose Acetate Hollow Fiber Membrane Module

Variables	Conditions
Hollow fiber outside diameter (O.D.) (㎛)	390
Hollow fiber inner diameter (I.D.) (㎛)	245
Number of hollow fibers (ea)	980
Effective length (cm)	15
Effective membrane area (cm^2)	1,312.52

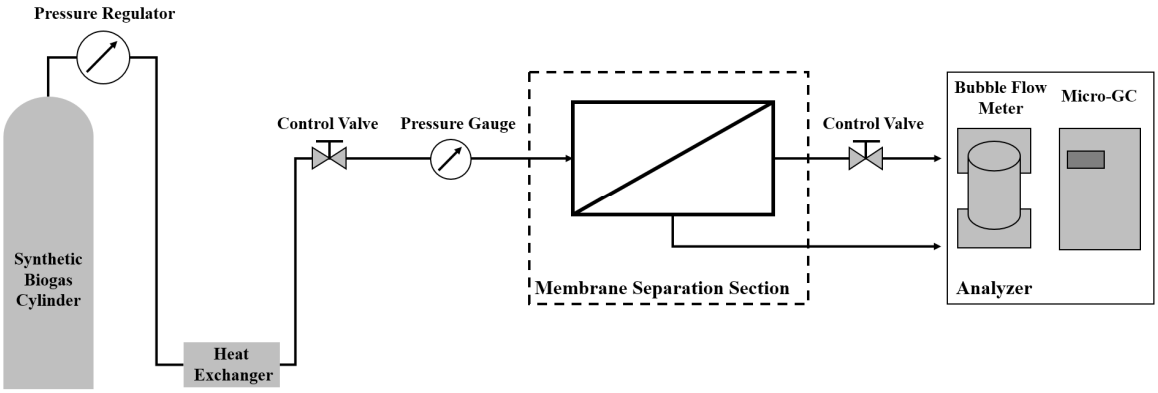

Fig. 1. Schematic of membrane gas separation system.

여기서 V는 기준 온도와 압력에서 기체 i에 대한 투과량을 나타내며 $\triangle p$는 중공내부의 압력차, A_m은 유효 단면적을 나타낸다. 투과도의 단위는 GPU (1×10^{-6} $cm^3(STP)cm^{-2}s^{-1}cmHg^{-1}$)이다. 순수기체에 대한 투과선택도($\alpha^*$)는 무차원 값으로서 투과도의 비를 통해 결정되며 다음 식 (2)로 표현된다.

$$\alpha^* = \frac{P_i^{'}}{P_j^{'}} \tag{2}$$

2.2. 혼합가스의 분리실험

혼합가스의 분리 실험은 바이오가스의 조성과 유사한 모사가스를 이용하였다. 먼저 CA 분리막 모듈을 이용하여 투과분율(Stage-cut)의 변화에 따라 투과부(Permeate)와 잔류부(Retentate)의 유량 및 혼합가스농도를 측정하였다. Stage-cut은 유입부 유량에 대한 투과부 유량의 비로 나타내며 다음 식에 의해 결정된다.

$$\theta = \frac{V_p}{L_f} \tag{3}$$

투과부와 잔류부의 유량은 Bubble flow meter (Gillian Gilibrator 2, Sensidyne, USA)를 사용하였으며, 농도 분석은 Micro-GC(Agilent 490, Agilent Technologies, USA)를 사용하여 측정하였다. 혼합가스의 조성은 메탄/이산화탄소 비 60/40, 65/35, 그리고 70/30의 3가지 모사가스를 이용하여 테스트를 진행하였으며 분리막 모듈의 측정 포트에서 유량과 농도를 측정하고 그에 따른 분리 효율을 분석하였다.

3. 수학적 모델

분리막 내부로 바이오가스의 주성분인 이산화탄소와 메탄 혼합기체가 공급되면, 메탄과 이산화탄소의 투과도 차이에 의해 혼합기체로부터 고순도의 메탄이 생산될 수 있다. 혼합기체가 중공사 분리막을 통과함에 따라 연속적으로 분리가 이루어지며, 분리막 잔류부에서 농축된 메탄을 얻을 수 있다. 기체 분리용 고분자 막의 분리 거동은 지배 방정식(Governing equation)을 사용하였으며, 아래와 같은 가정들을 설정하여 전산모사를 수행하였다[18,19].

- 분리막 모듈 내 중공사 외부측 (Shell-side) 압력 변화는 무시하였다.
- 분리막 모듈은 정상상태(Steady-state)로 작동하며 공급 기체와 투과 기체가 반대 방향으로 흐르는 향류 흐름이다. 중공사 분리막 내부 및 외부의 유체는 평류 흐름(Plug flow)이다.
- 공급되는 기체의 점도는 일정하며, 농도 분극이 존재하지 않고 압력에 의한 분리막의 기계적 변화가 일어나지 않는다.

Fig. 2에 보인 향류흐름모델은 투과부와 잔류부 흐름의 방향이 서로 반대인 모델이다. 투과 흐름이 중공사 내부에서 외부로 이루어지는 이성분계에 대한 분리막 모듈 내부의 전체적인 계략도이다.

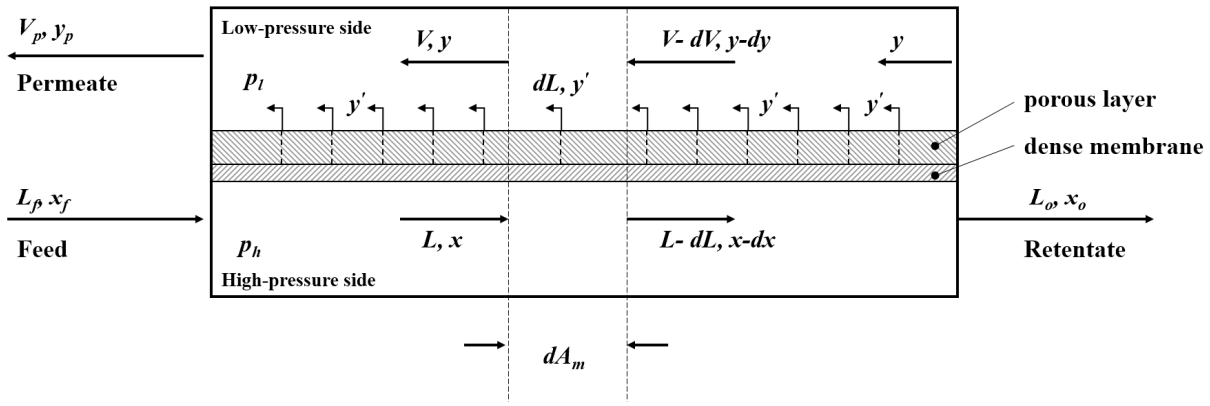

Fig. 2. Flow diagram for counter-current flow with asymmetric membrane.

분리막 모듈 내 혼합기체에 대한 전체 물질수지는 다음과 같다.

$$L_f = L_o + V_p \tag{4}$$

여기서, x와 y는 각각 공급 기체와 투과 기체내의 농도이고 L_f는 분리막 모듈로 유입되는 유량, cm^3(STP)/s, L_o는 잔류부 유량, cm^3(STP)/s, 그리고 V_p는 투과부 유량, cm^3(STP)/s을 나타낸다. 식 (4)를 성분 i에 관한 물질수지식으로 표현하면 다음과 같다.

$$L_f x_f = L_o y_p + V_p x_o \tag{5}$$

혼합기체 성분 i와 j의 분리 거동에 대한 지배방정식은 다음과 같다.

$$\frac{dV_i}{dA_m} = \frac{d(V_p y')}{dA_m} = (\frac{P_i'}{t})(p_h x_o - p_l y') \tag{6}$$

$$\frac{dV_j}{dA_m} = \frac{d[V_p(1-y')]}{dA_m} = (\frac{P_j'}{t})[p_h(1-x_o) - p_l(1-y')] \tag{7}$$

여기서 t는 분리막 두께이며, 식 (6)와 (7)를 이용하여 투과농도 y_p와 잔류농도 x_o와의 관한 관계식을 얻을 수 있다.

$$\frac{y'}{1-y'} = \frac{\alpha^*[x_o - \gamma y']}{(1-x_o) - \gamma(1-y')} \tag{8}$$

여기서 $\gamma = p_l/p_h$는 압력비를 나타내며, p_h는 공급부의 압력, p_l는 투과부의 압력을 나타낸다. 유한차분법을 사용하기 위해 Fig. 2와 같이 dA_m 증가분의 구간 k에서 물질수지식은 다음과 같다.

$$dL = L_k - L_{k+1} \tag{9}$$

dL, L_k, 그리고 L_{k+1}은 각각 투과부의 유량 증가분, 유입 유량 증가분, 그리고 잔류부로 이동하는 유량 증가분을 나타낸다.

국소 투과분율 y'_k는 다음 식 (10)으로부터 계산된다.

$$y'_k = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \tag{10}$$

여기서 $a = 1-\alpha^*$, $b = -1+\alpha^*+1/\gamma+x_k/\gamma(\alpha^*-1)$, 그리고 $c = \alpha^* x_k/\gamma$ 이며, 유한차분의 평균 국소 투과분율 $y'_{avg} = (y'_k + y'_{k+1})/2$로 계산하였다[20].

투과되는 본체유량과 투과분율은 각 면적의 증가분 dA_m에서의 국소유량 dL과 국소 투과분율 y'의 합으로 계산되어 진다.

$$V_p = \sum \Delta V_p \tag{11}$$

$$y_p = \frac{\sum y'_{avg} \Delta V_p}{V_p} \tag{12}$$

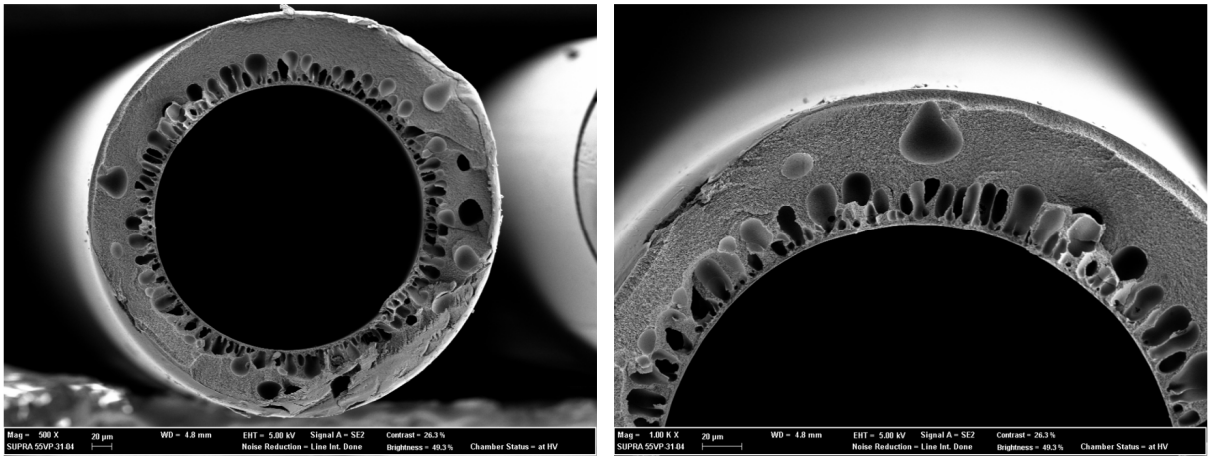

Fig. 3. SEM images of CA hollow fiber asymmetric membrane.

Table 2. Gas Permeance (GPU) and Selectivity of CA Hollow Fiber Membrane for Pure Gas Test

P'_{N_2}	P'_{O_2}	P'_{CO_2}	P'_{CH_4}	$\alpha^*_{O_2/N_2}$	$\alpha^*_{CO_2/CH_4}$
0.72	3.02	25.82	0.65	4.19	39.72

항류흐름의 면적과 투과 구동력은 식 (13)과 (14)에 의해 각각 계산된다.

$$\frac{\Delta V_p y'_{avg}}{\Delta A_m} = (P_i'/t)p_h(x-\gamma y')_{avg} \quad (13)$$

$$(x-\gamma y')_{avg} = [(x_k-\gamma y'_k)+(x_{k+1}-\gamma y'_{k+1})]/2 \quad (14)$$

전산모사를 위해 투입부의 유량, 조성, 압력, 순수기체에 대한 투과도에 따른 분리 거동을 유한차분법을 통해 계산하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. CA 중공사 몰폴로지

비대칭구조의 중공사의 단면을 확인하기 위해 CA 막의 SEM 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 앞서 언급한 바와 같이 표면층이 촘촘하게 형성되었으며 이를 지지하는 기공층을 확인할 수 있었다. 막 표면에 결함은 없었으며, 혼합기체의 분리가 가능하기 위해 표면층의 형성을 확인할 수 있었다.

4.2. 순수가스 투과도

CA 중공사 분리막 모듈에 대하여 순수기체의 투과도를 측정하였으며 그 결과는 Table 2에 정리하였다.

CA 분리막 모듈의 선택도(α^*)는 $\alpha^*_{O_2/N_2}=4.19$와 $\alpha^*_{CO_2/N_2}=35.86$의 값을 나타내었으며, 이산화탄소와 질소의 선택도가 매우 높은 값을 나타내고 있는 것을 확인할 수 있었다. CA 중공사 분리막은 질소에 대한 이산화탄소의 선택도가 40 이상의 높은 값을 갖고 있으며, 메탄과 질소의 선택도는 $\alpha^*_{CH_4/N_2}=0.90$으로 투과비가 유사하다. CA 중공사 분리막은 메탄에 대한 이산화탄소의 투과비가 $\alpha^*_{CO_2/CH_4}=39.72$으로 효과적인 분리 효율을 나타내는 것으로 확인되었다.

4.3. 혼합기체의 분리

분리막 면적에 따른 이산화탄소 투과 거동에 대한 전산모사 결과에 대한 유효성 검사를 Fig. 4에 나타내었다. 유입부 압력은 7 bar, 유량은 2.6 L/min, 그리고 투과측 압력을 1 bar로 실험에 근거하여 일정하다고 가정하였다. 그리고 메탄 농도가 60%인 메탄/이산화탄소 혼합기체에 대한 무차원화된 면적에 따른 이산화탄소 투과율을 나타내었다. 순수기체

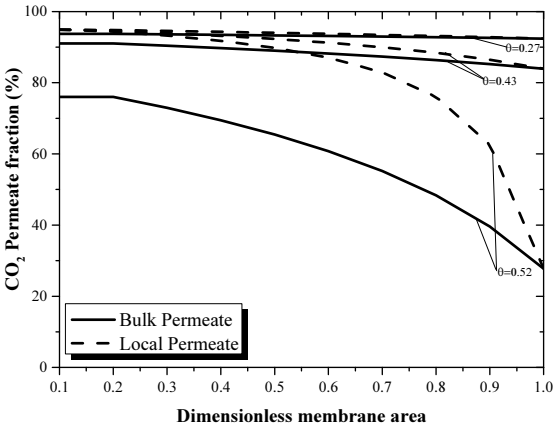

Fig. 4. CO_2 Permeate fraction as a function of the dimensionless membrane area.

에 대한 투과도 및 이상 선택도는 Table 2에 나타낸 값으로 사용하였으며 이를 이용하여 본 연구에서는 메탄/이산화탄소 혼합기체에 대한 분리 실험 결과와 전산모사 결과를 비교하였다.

앞에서 구현한 혼합기체의 분리 모델과 실험데이터들을 검증하기 위해 혼합기체의 메탄 농도 60%, 65%, 그리고 70%인 3가지 모사 바이오가스에 대한 분리 실험과 비교하였다. 먼저, 메탄 농도 60% 모사가스에 대하여 비대칭 중공사 분리막에 대한 향류 흐름 모델을 이용하여 모사를 수행하고 투과부 및 잔류부 조성 그리고 메탄의 회수율을 stage-cut에 따른 실험 결과와 비교하여 Fig. 5에 나타내었다. 분리 실험 결과에서 확인할 수 있듯이 stage-cut이 0.4 부근에서 메탄의 농도가 80% 이상 상승하였으며 stage-cut이 상승함에 따라 메탄 농도도 증가하여 stage-cut이 0.73에서 메탄 농도가 98%까지 상승되었다. 이와는 반대로 stage-cut이 증가할수록 메탄 회수율은 낮아지는 결과를 얻었다.

Fig. 5(a)에서 잔류부의 메탄 농도에 대한 실험데이터와 모사결과는 평균 오차범위 1.26%로 실험데이터와 거의 일치함을 확인할 수 있었다. 투과부의 이산화탄소 농도에 대한 실험데이터와 모사결과는 stage-cut이 0.5 영역에서 오차범위가 약 7% 이내이지만, 그 외 영역의 오차범위는 2% 이내였다. 평균 오차범위는 3.2%로 실험데이터와 유사한 결과를 확인할 수 있었다. Stage-cut에 따른 실험 결과와 이에

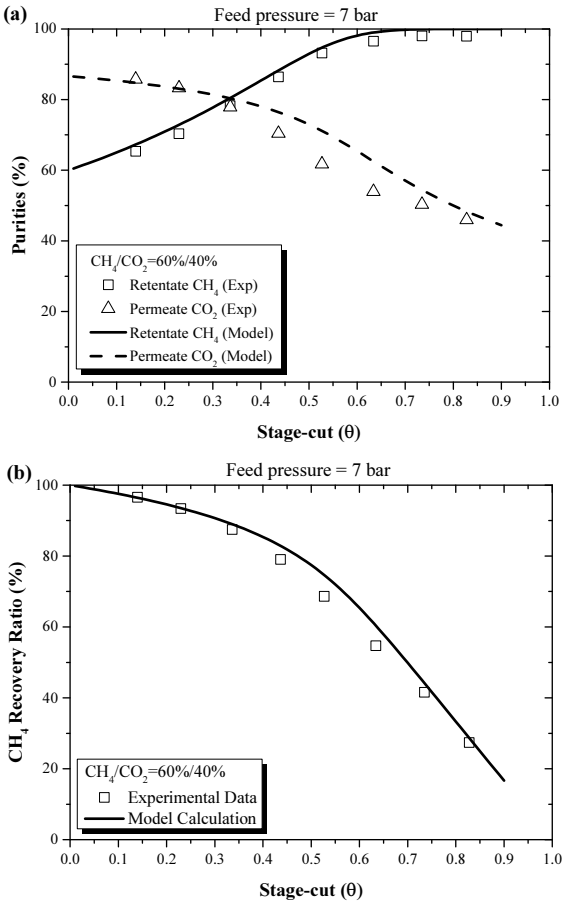

Fig. 5. Comparison of model results with experimental data for CH_4/CO_2=60%/40%; (a) Purities, (b) CH_4 recovery ratio.

상응하는 모사결과는 Table 3에 나타내었다.

Fig. 5(b)는 동일 조건에서 stage-cut 변화에 따른 메탄 회수율 결과를 나타낸 것이다. Stage-cut이 증가할수록 고순도의 메탄을 얻을 수 있지만, 회수율 감소가 확인되었다. 메탄 회수율에 대한 실험데이터와 모사결과는 평균 오차범위 2.0% 이내로 실험데이터와 거의 일치함이 확인되었다.

Fig. 6에서는 메탄 농도 65% 모사가스에 대한 실험데이터와 모사결과에 대한 비교 결과를 나타내었다. 메탄의 함량이 높아지면서 잔류부에서의 메탄 농도가 97%까지 도달하는 stage-cut은 0.65로 메탄 함량이 60%인 실험 결과와 비교하였을 때 상대적으로 낮아지는 경향을 나타내었다.

Fig. 6(a)에서 잔류부의 메탄 농도에 대한 실험데이터와 모사결과는 평균 오차범위 1.8%로 실험데이

Table 3. Results of Comparison between Experimental Data and Model Calculation for CH_4/CO_2=60%/40%

Feed Gas	Classification	Stage-cut							
		0.14	0.23	0.34	0.44	0.53	0.63	0.73	0.83
CH_4 (%)	Exp. Data	65.33	70.32	78.27	86.42	93.17	96.53	98.01	97.93
	Computed	67.28	72.21	79.96	87.74	94.26	98.91	99.90	99.93
CO_2 (%)	Exp. Data	85.76	83.28	77.88	70.41	61.75	53.92	50.3	45.95
	Computed	84.74	83.07	80.53	76.77	71.62	62.85	54.76	48.78

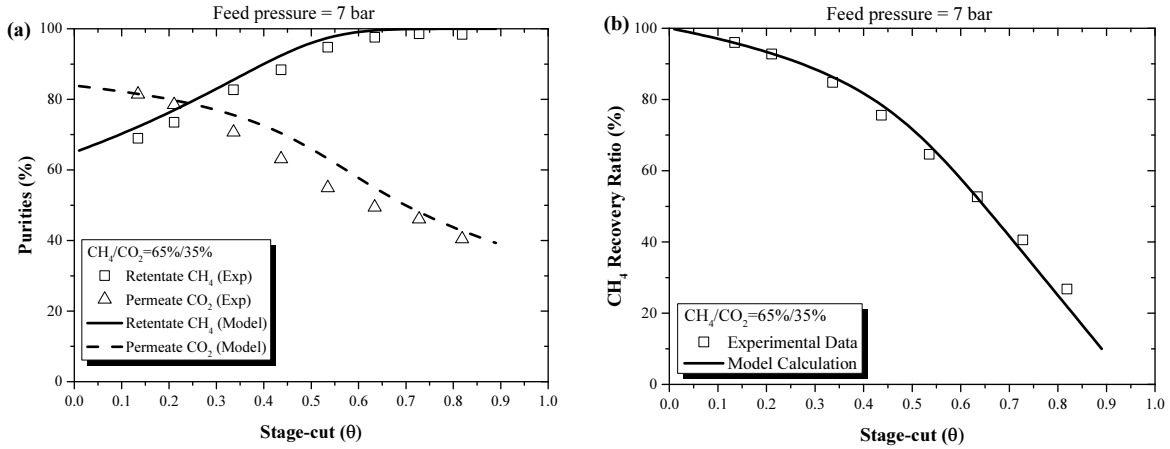

Fig. 6. Comparison of model results with experimental data for CH_4/CO_2=65%/35%; (a) Purities, (b) CH_4 recovery ratio.

Table 4. Results of Comparison between Experimental Data and Model Calculation for CH_4/CO_2=65%/35%

Feed Gas	Classification	Stage-cut							
		0.13	0.21	0.34	0.44	0.54	0.63	0.73	0.82
CH_4 (%)	Exp. Data	68.96	73.53	82.73	88.38	94.76	97.56	98.56	98.42
	Computed	71.97	76.90	85.11	92.01	97.61	99.50	99.95	99.98
CO_2 (%)	Exp. Data	81.46	78.49	70.68	63.10	54.92	49.43	46.06	40.43
	Computed	81.65	79.78	75.41	70.18	62.78	55.26	47.93	72.68

터와 일치함이 확인되었다. 투과부의 이산화탄소 농도에 대한 실험데이터와 모사결과는 약 2.8% 이내로 실험데이터와 거의 일치하였다. Stage-cut에 따른 실험 결과와 이에 상응하는 모사결과는 Table 4에 나타내었다. Fig. 6(b)는 동일 조건에서 stage-cut 변화에 따른 메탄 회수율 결과를 나타낸 것이다. 메탄 회수율에 대한 실험데이터와 모사결과는 평균 오차범위 1.2%로 실험데이터와 거의 일치함이 확인되었다.

Fig. 7에서는 메탄 농도 70% 모사가스에 대한 실험데이터와 모사결과에 대한 비교 결과를 나타내었다. 앞선 실험결과와 마찬가지로 메탄의 함량이 높아지면서 잔류부에서의 메탄 농도가 97%까지 도달하는 stage-cut은 0.54로 나타났다.

Fig. 7(a)에서 잔류부의 메탄 농도에 대한 실험데이터와 모사결과는 평균 오차범위 1.8%로 실험데이터와 일치함이 확인되었다. 투과부의 이산화탄소 농도에 대한 실험데이터와 모사결과는 약 2.1% 이내인 결과를 얻었다. Stage-cut에 따른 실험결과와 이에 상응하는 모사결과는 Table 5에 나타내었다. Fig. 7(b)는 stage-cut 변화에 따른 메탄 회수율 결과를 나타

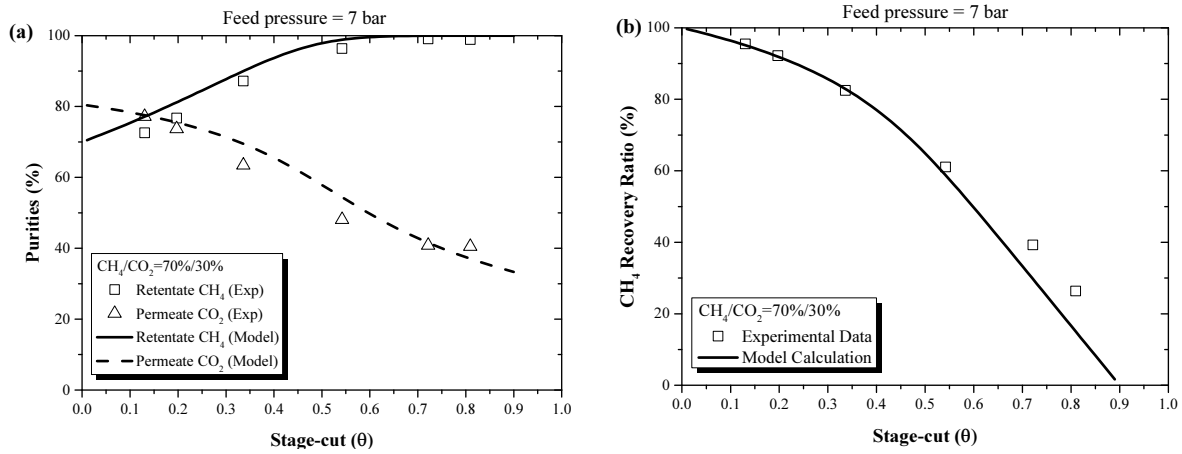

Fig. 7. Comparison of model results with experimental data for CH_4/CO_2=70%/30%; (a) Purities, (b) CH_4 recovery ratio.

Table 5. Results of Comparison between Experimental Data and Model Calculation for CH_4/CO_2=65%/35%

Feed Gas	Classification	Stage-cut					
		0.13	0.20	0.34	0.54	0.72	0.81
CH_4 (%)	Exp. Data	72.59	76.74	87.19	96.38	99.1	99.0
	Computed	77.11	80.73	89.61	98.80	99.97	99.98
CO_2 (%)	Exp. Data	77.16	73.69	63.47	48.09	40.80	40.50
	Computed	77.56	75.42	69.26	54.54	41.09	37.04

낸 것이다. 메탄 회수율에 대한 실험데이터와 모사 결과는 평균 오차범위 2.8%로 나타났다.

5. 결 론

본 연구에서는 CA 중공사형 기체분리막 모듈을 이용하여 순수기체 투과 실험과 분리 실험을 진행하였다. 순수기체 투과 실험결과 GPU는 $P'_{CO_2}=25.82$와 $P'_{CH_4}=0.65$로 나타내었으며 선택도는 $\alpha^*=39.72$로 바이오가스 내 메탄과 이산화탄소를 효과적으로 분리할 수 있음을 확인하였다. 바이오가스와 조성이 유사한 혼합가스 분리 실험결과 stage-cut이 상승함에 따라 메탄의 순도가 높아지는 결과를 얻었지만 상대적으로 메탄의 회수율은 감소하였다. 또한, 향류 흐름 공정에서의 메탄 분리 거동 특성을 예측하기 위해 시스템 지배방적식을 유도하였다. 유한차분법을 이용한 전산모사를 실험데이터와 비교하여 정확성을 평가한 결과, 실험데이터와 모사결과는 평균 오차범위가 3% 이내로 일치함을 보였다. 이러한 전산모사 결과는 바이오가스 내 메탄/이산화탄소를 분리하여 고순도의 바이오메탄을 제조하기 위한 분리막 모듈 설계 및 공정 개발의 기초자료로서 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 한국에너지기술평가원의 에너지기술개발사업(과제번호: 20183010092750)과 (과제번호: 20194110200010)와 지하공간 활용 도시기반 복합플랜트 실증연구 사업(과제번호: 20UGCP-B157945-01)의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. Petersson, A. and Wellinger, A., “Biogas upgrading

technologies-developments and innovations", IEA Bioenergy Task 37. pp. 4~6. (2009).
2. Ministry of Environment, 2014 The Status of Energy Facility Using Organic Wastes, pp. 4~6. (2015).
3. Weiland, P., "Biogas production: Current state and perspectives", Appl. Microbiol. Biotechnol., 85, pp. 849~860. (2010).
4. Scholz, M. Melin, T. and Wessling, M., "Transforming biogas into biomethane using membrane technology", Renew. Sustain. Energy Rev., 17, pp. 199~212. (2013).
5. Baker, R. W., "Future directions of membrane gas separation technology", Ind. Eng. Chem. Res., 41(6), pp. 1393~1411. (2002).
6. Stern, S. A., "Polymers for gas separation: the next decade", J. Membr. Sci., 94(1), pp. 1~65. (1994).
7. Robenson, L. M., "Polymer membranes for gas separation", Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 4(6), pp. 549~552. (1999).
8. Elling, D. L., Althouse, J. B. and McCandless, F. P., "Concentration of methane from mixtures with carbon dioxide by permeation through polymeric films", J. Membr. Sci., 6, pp. 259~263. (1980).
9. Osada, Y. and Nakagawa, T., Membrane Science and Technology, Marcel Dekker, NewYork. (1992).
10. Okamoto, K., Fujii, M., Okamyo, S., Suzuki, H., Tanaka, K. and Kita, H., "Gas separation properties of poly ether imide segmented copolymer", Macromolecules, 29, pp. 6950~6956. (1995).
11. Koh, H. C., Ha, S. Y., Woo, S. M., Nam, S. Y. and Lee, B. S., "Separation and purification of biogas by hollow fiber gas separation membrane module", 21(2), pp. 177~192. (2011).
12. Porter, M. C., Handbook of industrial membrane technology, United States, (1989).
13. Pan, C. Y., "Gas separation by permeators with high-flux asymmetric membranes", AIChE Journal, 29(4), pp. 545~552. (1983).
14. Blaisdell C. T., Kammermeyer K. "Counter-current and co-current gas separation", Chem. Eng. Sci., 28(6), pp. 1249~1255. (1973).
15. Yang, D., Ren, H., Li, Y. and Wang, Z., "Suitability of cross-flow model for practical membrane gas separation processes", Chem. Eng. Res. Des., 117, pp. 376~381. (2017).
16. Seo, Y., Lee, S., Park, S., Jung, W., Kim, J. and Lee, Y., "Simulation on concentration of CH4 using hollow fiber membrane permeator with counter-current flow", Membrane Journal, 24(3), pp. 223~230. (2014).
17. Basu, S., Khan, A. L., Cano-Odena, A., Liu, C., Vankelecom, I. F. J., "Membrane-based technologies for biogas separations". Chem. Soc. Rev.. 39(2), pp. 750~768. (2010).
18. Weller, S., Steiner, W. A., "Separation of gases by fractional permeation through membranes", J. Appl. Phys., 21, pp. 279~283. (1950).
19. Weller, S., "Engineering aspects of separation of gases: Fractional permeation through membranes", Chemical Engineering Progress, 46. (1950).
20. Geankoplis C. J., Transport process and separation process principle, 4th ed., Prentice hall, University of Minnesota. (2003).