

중공사형 기체분리막 모듈을 이용한 바이오가스의 분리 및 정제

고형철^{***}·하성용^{**}·우승문^{*}·남상용^{*†}·이병성^{**}·이충섭^{**}·최휘문^{***}

*경상대학교 나노신소재공학과 공학연구원, **(주)에어레인, ***아주대학교 환경공학과

(2011년 6월 21일 접수, 2011년 6월 23일 채택)

Separation and Purification of Bio Gas by Hollow Fiber Gas Separation Membrane Module

Hyung Chul Koh^{***}, Seong Yong Ha^{**}, Seung Moon Woo^{*}, Sang Yong Nam^{*†}, Byung Seong Lee^{**}, Chung Seop Lee^{**},
and Whee Moon Choi^{***}

*School of Materials Science and Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju
660-701, Korea

**Airrane Co. Ltd, 217-2, Shinsung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 306-791, Korea

***Environmental Engineering, School of Engineering, Ajou University, Suwon 443-749, Korea

(Received June 21, 2011, Accepted June 23, 2011)

요약: 바이오 가스의 분리와 정제를 위해 셀룰로오스 트리아세이트(CTA) 고분자를 이용하여 중공사형 기체분리막을 상분리법에 의해 제조하고, 제조된 기체분리막을 사용하여 유효 막면적이 0.17 m²인 중공사형 기체분리막 모듈을 제조하였다. 제조된 기체분리막 모듈의 순수 기체투과도를 메탄, 산소, 이산화탄소에 대하여 측정하였다. 메탄의 투과도는 평균 0.46 GPU를 나타내었으며, 이산화탄소의 투과도는 평균 18.52 GPU였으며 이때 $\alpha_{CO_2/CH_4} = 40.4$ 를 나타내어 매우 높은 선택도를 나타내었다. 순수 가스 투과 테스트 후 혼합 가스에 대한 분리 정제 테스트를 4가지 모사가스에 대하여 진행하였으며 1 stage, 2 stage, 3 stage로 기체분리막 모듈을 구성하여 stage cut의 변화에 따른 각 부분에서 발생하는 기체의 농도 및 유량을 측정하였다. 1 stage에서는 stage cut이 상승함에 따라 메탄의 농도가 상승하는 것을 알 수 있었으며, 메탄 회수 효율은 떨어지는 것을 알 수 있었다. 2 stage 테스트에서는 1 stage와 유사한 거동을 보이는 것을 알 수 있었으며 메탄의 회수 효율은 1 stage보다 상승하는 것을 알 수 있었다. 바이오 가스 내에 존재하는 메탄의 손실을 줄이기 위해 3 stage 테스트를 진행하였으며, 그 결과 메탄가스의 손실율을 5% 이내로 줄일 수 있는 모듈의 배열을 찾아내었다.

Abstract: Hollow fiber membrane using CTA polymers were prepared by the phase separation method for the separation and purification of biogas and the hollow fiber gas separation membrane modules with the effective surface area of 0.17 m² were prepared. The pure gas permeation properties of membrane modules for methane, oxygen and carbon dioxide were measured. The permeance of CO₂ and CH₄ were 0.46 GPU and 18.52 GPU, respectively, therefore, the high CO₂/CH₄ selectivity of 40.4 was obtained. The separation and purification test for 4 different simulated mixed gases were carried out after the pure gas test and the gas concentration and flux of the permeate at the various stage-cut were measured from the 1 stage, 2 stage, and 3 stage cascade of membrane modules. In the 1 stage test, the concentration of CH₄ increased as the increase of the stage-cut, while the CH₄ recovery efficiency ratio decreased. In the 2 stage test, the CH₄ recovery efficiency ratio increased compared to the 1 stage. The 3 stage test was employed to reduce the loss of CH₄ in biogas and the result showed less than 5% of CH₄ recovery loss.

Keywords: cellulose triacetate, hollow fiber, gas separation, biogas, methane, carbon dioxide

1. 서론

메탄, 질소, 수소와의 혼합가스로부터 이산화탄소의

제거는 천연가스 분리, 연소배가스 세척, 합성가스 공정 등 여러가지 다양한 응용분야에서 관심을 받고 있다[1-3]. 고분자 분리막은 낮은 가격, 높은 에너지 효율과 같은 여러가지 장점에 의해 많은 관심을 받아 왔다[4,5].

†주저자(e-mail: walden@gnu.ac.kr)

Table 1. Composition of biogas, landfill gas and natural gas

Compounds	Biogas	Landfill gas	Natural gas
Methane (vol-%)	60~70	35~65	89
Other Hydrocarbon (vol-%)	0	0	9.4
Hydrogen (vol-%)	0	0~3	0
Carbon dioxide (vol-%)	30~40	15~50	0.67
Nitrogen (vol-%)	~0.2	5~40	0.28
Oxygen (vol-%)	0	0~5	0
Hydrogen sulfide (ppm)	0~4000	0~100	2.9

고분자 분리막 메커니즘은 용해-확산 투과 메커니즘을 따르며, 그것은 2단계로 구성되어진다 : (1) 고분자로 기체분자의 용해와 (2) 분리막을 통한 기체분자의 확산. 고분자 물질의 적절한 선택은 분리막의 기체분리 성능을 결정하는 매우 중요한 인자이다. 또한 고분자의 화학구조, 결정화도, 모폴로지는 분리막의 투과 특성을 결정하는데 매우 중요한 역할을 한다[6].

바이오 가스는 화석 연료의 고갈로 인하여 대체 에너지원으로 많은 관심을 받고 있다. 또한 신재생 에너지이며, 환경 친화적, 청정하며 저렴한 다목적 연료이다. 그러나 그 자체의 질이 낮아 바이오 가스의 용도는 제한되어 있다. 주성분인 메탄을 제외하더라도 바이오 가스는 이산화탄소, 황화 수소를 필수적으로 함유하고 있다[7]. 게다가, 바이오 가스는 수분이 포화되어 있다. 일반적인 바이오 가스의 조성에 대해 Table 1에 나타내었다. 불연소 가스인 이산화탄소의 존재는 바이오 가스의 열량을 감소시키며, 바이오 가스의 압축과 먼 거리로의 이송에 대하여 경제적이지 못한 결과를 초래한다. 그럼에도 불구하고, 바이오 가스가 충분히 깨끗하다면, 바이오 가스는 천연가스(Natural Gas, NG)와 같은 특성을 가진다[8,9]. 만일 바이오 가스가 압축 천연가스(Compressed Natural Gas, CNG)와 같이 수송수단의 연료로의 사용이 가능하다면 그 잠재력은 엄청나다. 또한 바이오 가스의 수송수단 연료로서의 용도 이외에 국지적인 사용을 위한 소규모 또는 벌크 저장 분야는 매우 큰 잠재적인 시장이다. 그러므로, 실린더에 고압 저장 전에 바이오 가스의 정제는 필수적이다.

천연가스로부터 CO₂와 H₂S를 제거하는 방법은 여러 가지가 있으며 기본적인 메커니즘은 가스 구성물 등의 선택적인 분리이다. 천연가스로부터 CO₂와 H₂S를 분리하는 방법은 물리화학적 흡착, 심냉법, 막분리법이 있다. 그러나 지난 20년동안 멤브레인 공정은 기존에 있

던 분리 공정과 비용과 효율면에서 비교되어 왔으며, 그러나 멤브레인 공정은 매우 단순하고, 재생해야 하는 흡착제가 없다는 것, 여러 가지 응용분야에 스케일업이 간단하다는 것이 장점이다[10,11].

상업적인 기체분리막 시스템은 1970년대 중반 이후로 적용되었으며, 고분자 기체분리막의 대용량 상업화는 1980년 Permea (현 Air Products)에 의해 이루어졌다[12]. 현재 기체분리막 기술의 응용에 있어 가장 중요한 것은 열안정성이 우수하며 고투과성 및 고선택성을 가지는 분리막 소재를 어떻게 얻을 수 있는지가 관건이다[13]. 일반적으로 더 좋은 선택도는 유리상 고분자에 의해 얻어지며, 고무상 고분자보다 더 많은 sieving matrix를 공급한다. 상업적인 기체분리막 제조에 사용되는 전형적인 유리상 고분자는 폴리스ulfon, 셀룰로오스 아세테이트, 폴리이미드 등이다[5,6]. 기체분리막을 이용한 이산화탄소 분리 공정은 흡수, 흡착공정에 비하여 에너지 효율이 뛰어나며, 환경 친화적인 청정공정이며, 소형 분리 설비 및 그 운영이 매우 단순하다는 점 등의 측면에서 많은 장점을 가지고 있다.

특히 셀룰로오스계 고분자는 천연가스로부터의 CO₂의 분리, 바이오 가스 중 메탄 가스의 농축분야에 적용 가능한 중요한 분리막 소재이다[14-16]. 특히, 셀룰로오스계 고분자는 분리막 제조에 있어서 가격은 저렴하며 분리 특성은 매우 우수한 특징을 가지고 있으며 여러 가지 분야에 대하여 많은 연구가 진행되었다[5-7,17].

본 연구에서는 여러 가지 기체분리막 소재 중에서 많은 장점을 가지고 있는 셀룰로오스계 고분자 중 셀룰로오스 트리아세테이트(Cellulose Triacetate, CTA)를 이용하여 상분리법에 의해 중공사형 기체분리막을 제조하고, 제조된 기체분리막을 사용하여 기체분리막 모듈을 제조하고자 하였다.

또한 바이오 가스의 조성파 유사한 여러 가지 기체

Table 2. Composition of simulated gas cylinder

Compounds	Cylinder 1	Cylinder 2	Cylinder 3	Cylinder 4
Carbon dioxide	50	40	35	10
Methane	50	60	60	90

Table 3. Conditions of hollow fiber spinning

Flow rate of dope solution (cc/min)	2.8
Flow rate of bore liquid (cc/min)	1.7
Temp. of dope solution (°C)	80
Temp. of 1 st , 2 nd bath and winding bath (°C)	25
Winding speed (m/min)	24
Air gap (cm)	30

혼합물에 대한 모사 가스를 이용하여 앞서 제조된 기체 분리막 모듈에 의해 그 투과 특성을 알아보고자 한다. 이 때 메탄가스의 정제에 대한 효율 및 그 농도에 대해 시험하고자 한다.

2. 실험

2.1. 실험 재료 및 시약

중공사를 제조하기 위해서 고분자는 Eastman의 CA-435-10 cellulose triacetate (CTA)를 별도의 전처리 없이 사용하였으며, 이를 이용하여 고분자 용액 제조시 사용된 용매로는 BASF사의 1-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP)를 사용하였고, 또한 제조하고자 하는 중공사에 스킨 형성과 동시에 기공형성을 위해 첨가제를 도입하였으며, 1,4-Dioxane (삼전화학)을 별도의 처리없이 사용하였다. 중공사의 제조를 위해 보어 용액으로는 초순수를 사용하였으며, 초순수의 탈기를 위해 100°C 이상으로 끓여서 용존되어 있는 기체를 제거한 후 사용하였다.

혼합가스 투과 농축에 사용된 가스는 4가지 조성을 이용하여 측정하였으며 그 조성은 Table 2에 나타내었다.

2.2. 중공사 분리막의 제조

중공사 제조용 도프용액은 CTA 18 wt%를 NMP/1,4-Dioxane = 72/10 (wt%)의 조성으로 이중자켓이 장착되고 마그네틱 드라이브가 장착되어 외부와 완전히 밀폐된 반응기를 이용하여 제조하였다[17,18]. 도프용액은 80°C로 24시간 이상 교반시켜 균일하게 제조하였고,

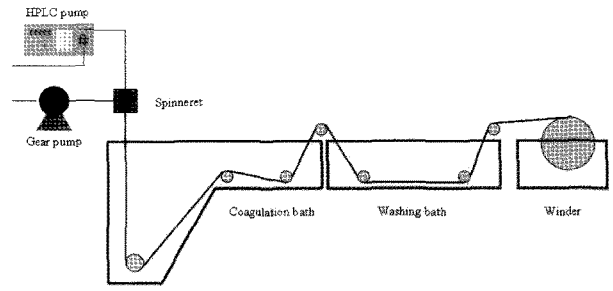


Fig. 1. Schematic diagram of hollow fiber spinning apparatus.

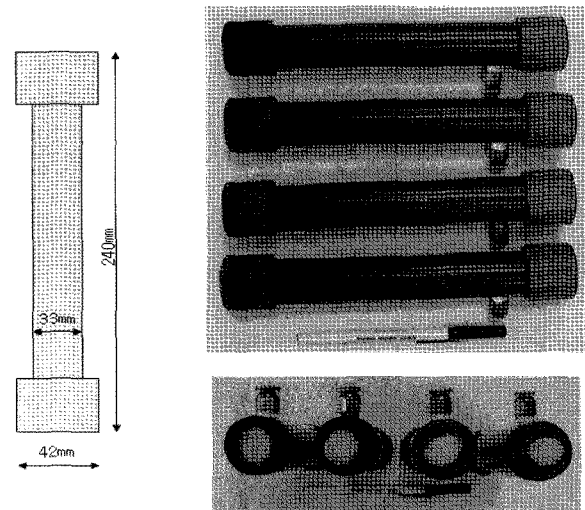


Fig. 2. Photograph of the test module and housing for hollow fiber membrane

기포를 제거하기 위하여 80°C 강제순환건조오븐에서 12시간 동안 탈기시켰다.

중공사의 제조는 이중 상전환법을 이용하여 제조하였으며 본 연구에 사용된 중공사 제조 장치 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 도프용액의 속도는 2.8 cc/min, 보어 용액의 속도는 1.7 cc/min를 유지하며 방사를 진행하였다. 중공사용 방사노즐은 보통 이중노즐로 되어 있으며 중공사의 기본적인 디멘전을 결정하며, 본 연구에 사용된 노즐의 사이즈는 0.2/0.44 mm이다. 에어갭은 30 cm로 고정하여 방사하였다. 중공사 방사시 도프용액의 온도는 80°C를 유지하며 방사를 진행하였다. 중공사의 방사 조건을 Table 3에 정리하여 나타내었다[9].

중공사 방사가 완료된 중공사형 기체분리막은 약 120시간동안 수돗물을 이용하여 세척하였고, 용매치환을 위해 끓는 물에서 약 4시간 동안 열처리를 하여 중

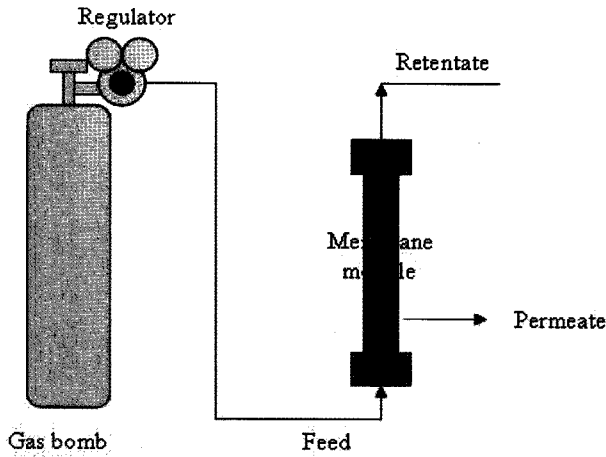


Fig. 3. Experimental apparatus for pure gas test.

공사막의 수축을 방지하였다. 중공사의 건조는 상온에서 약 2일 동안 실시하였다.

2.3. 중공사형 기체분리막의 특성평가

2.3.1. 기체분리막의 모폴로지

제조된 중공사 분리막의 모폴로지 관찰을 위해 주사전자현미경(SEM) JEOL JSM-6380LV (Japan)을 사용하였다. 통상 시료를 준비하는 과정에 따라 SEM 측정 시료를 준비한 후 이온 코팅기(JEOL JFC-1100E)를 이용하여 진공 하에서 200초 동안 10 mA로 금 코팅을 한 후 준비된 시료의 모폴로지를 관찰하였다.

2.3.2. 기체 분리막의 테스트 모듈의 제조

중공사형 기체 분리막 모듈의 제조를 위해 중공사를 900가닥으로 번들링 하였다. Fig. 2에 나타난 것과 같은 하우징에 중공사를 재단하고 투입하여 포팅을 진행하였다. 포팅에 사용된 접착제는 2액형 에폭시 수지를 이용하였다. 모듈 제조에 사용된 기체분리막의 가닥수는 900가닥이며 유효 막면적은 0.17 m²이다. 앞서 제조된 중공사를 이용하여 총 4개의 테스트 샘플을 제조하였다.

2.3.3. 기체분리막의 순수 기체투과도(Permeance) 측정

기본적인 기체투과 특성을 알아보기 위하여 앞서 제조된 테스트용 기체분리막 모듈을 이용하여 순수기체에 대한 기체 투과도를 측정하였으며, 본 실험에서는 산소, 질소, 이산화탄소에 대해 순수 기체 투과 테스트를 진행하였으며 그 기체 투과도는 다음 식에 의해 계

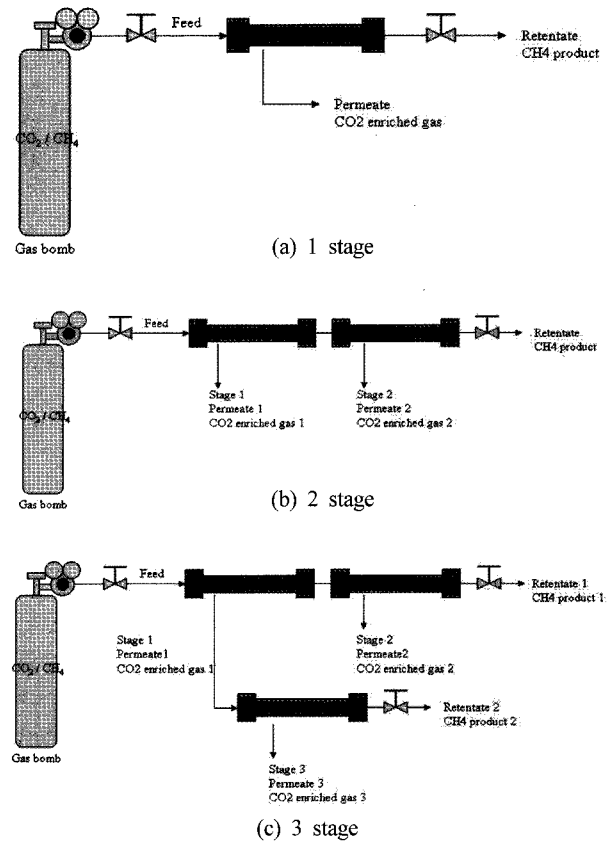


Fig. 4. Schematic diagram for mixed gas separation and purification about multi stage.

산되어진다[19,20].

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

여기서 Q_i는 대한 기준 온도와 압력에서 기체 i에 대한 투과량을 나타내며 ΔP는 중공사의 미치는 압력차이를 나타내며, A는 유효 막면적을 나타낸다. 투과도는 Gas Permeation Unit (GPU)로 표현하며 그 값은 다음과 같다.

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

순수기체에 대한 투과 선택도(a)는 순수기체(99.99% 이상)의 투과도의 비로 결정되며 다음 식으로 표현된다.

Table 4. Nomenclature of ports at multi stage test

	Port	Content	Item	Symbol
Stage 1	Permeate 1	CO ₂ enriched gas	Flux	Q_{P1}
			Conc.	C_{P1}
	Retentate 1	CH ₄ product	Flux	Q_{R1}
			Conc.	C_{R1}
Stage 2	Permeate 2	CO ₂ enriched gas	Flux	Q_{P2}
			Conc.	C_{P2}
	Retentate 2	CH ₄ product	Flux	Q_{R2}
			Conc.	C_{R2}
Stage 3	Permeate 3	CO ₂ enriched gas	Flux	Q_{P3}
			Conc.	C_{P3}
	Retentate 3	CH ₄ product	Flux	Q_{R3}
			Conc.	C_{R3}

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

2.3.4. 혼합가스의 분리 및 정제

혼합 가스의 분리 및 정제 테스트는 1 stage, 2 stage, 3 stage로 진행하였다. 먼저 1 stage (모듈 1개)를 이용하여 스테이지 컷의 변화에 따라 permeate와 retentate의 유량 및 농도를 측정하였다. 스테이지 컷은 feed flux에 대한 permeate flux의 비로 나타내며 다음 식에 의해 결정되어진다.

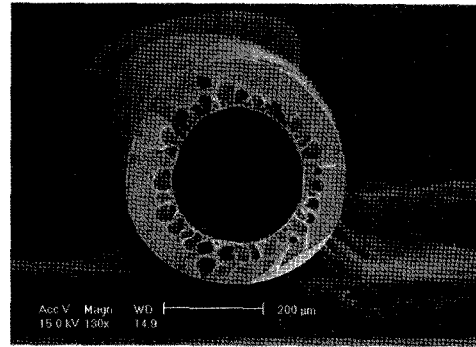
$$Stage\ cut = \frac{Q_{perm}}{Q_{feed}} = \frac{Q_{perm}}{Q_{perm} + Q_{reten}} \quad (4)$$

다단 분리를 진행할 때 각 포트의 명명을 다음 Table 4에 나타내었다. 따라서, 1 stage, 2 stage, 3 stage의 stage cut은 Table 4에 나타낸 것을 이용하여 계산할 수 있다.

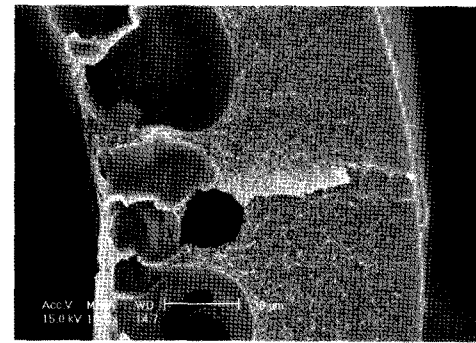
$$Stage\ cut_i = \frac{Q_{perm}}{Q_{feed}} = \frac{Q_{II}}{Q_{II} + Q_{Ri}} \quad (5)$$

CH₄ recovery efficiency, CH₄ recovery loss, CH₄ recycle은 다음 식에 의해 계산되어진다.

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



(a)



(b)

Fig. 5. SEM images of CTA hollow fiber membrane; (a) 130×, (b) 1,000×.

$$CH_4\ recovery\ loss(\%) = \frac{Q_{P3} \times C_{P3}}{Q_f \times C_f} \times 100 \quad (7)$$

$$CH_4\ recycle(\%) = \frac{(Q_{P2} \times C_{P2}) + (Q_{R3} \times C_{R3})}{Q_f \times C_f} \times 100 \quad (8)$$

Permeate, retentate의 유량은 Horibastec의 VP-04 필름 플로우 미터를 사용하였으며, 농도 분석을 위해 도남 인스트루먼트의 GC를 사용하였고, TCD를 이용하여 분리된 가스의 농도를 측정하였다.

혼합가스의 조성은 Table 2에 나타낸 바와 같이 4가지 모사가스를 구매하여 테스트를 진행하였으며 각 조성에 대한 각 포트의 농도 및 유량을 측정하고 그에 따른 효율을 측정하였다.

4가지 가스 조성을 가지고 테스트를 한 이유는 앞서 Table 1에 나타낸 바와 같이 혐기성 소화조, Inadfill gas, CBM (coal bed methane)에서 발생하는 혼합가스와 유사한 가스 조성(CH₄/CO₂)에 대해 테스트하고자

Table 5. Gas Permeance (GPU) and selectivity of hollow fiber membranes for pure gas test

Sample No.	After coating				
	P_{CH_4}	P_{O_2}	P_{CO_2}	α_{O_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}
M-001	0.41	1.68	16.55	4.11	40.51
M-002	0.48	2.07	19.44	4.32	40.54
M-003	0.50	2.19	20.43	4.33	40.51
M-004	0.44	1.94	17.67	4.44	40.41
Average	0.46	1.97	18.52	4.30	40.49

GPU : $10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$.

하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 모폴로지

중공사 표면에 치밀층을 형성시키기 위해서 1,4-dioxane을 첨가하여 앞서 언급한 중공사 방사조건에 의해 제조된 중공사형 CTA 막의 SEM사진을 Fig. 5에 나타내었다. 앞선 보고서에서 언급한 바와 같이 거대 기공을 확인할 수 있었으며 첨가제의 영향으로 막 표면에는 치밀한 스킨층이 형성되었으며 결함은 발견되지 않았다. 첨가제로 1,4-Dioxane을 첨가하였을 경우 중공사의 표면에 치밀한 스킨층이 형성되는 것을 관찰하였으며 기체분리가 가능하기 위한 표면 스킨층의 형성이 이루어진 것을 확인할 수 있었다[19-23].

3.2. 순수 기체투과도(Permeance)

앞서 제조된 4개의 샘플에 대하여 순수 기체투과도를 측정하였다. 모듈 제조전에 PDMS (Polydimethylsiloxane, Sylgard 184)를 사용하여 디핑법으로 코팅을 하였으며, 모듈 제조 후에 4개의 샘플에 대해 각각 순수 가스 투과 실험을 진행하였다. Table 5에 그 결과를 나타내었다.

각 샘플별로 질소의 투과도는 0.41~0.5 GPU, 산소 투과도는 1.68~2.19 GPU, 이산화탄소의 투과도는 16.55~20.43 GPU를 나타내고 있다. 이는 앞서 발표한 순수기체 투과도와 차이가 크지 않음을 알 수 있었다 [19]. 각 샘플별로 순수 기체 투과도가 차이가 나는 이유는 모듈 제조시에 하우징 내부의 환경과 포팅 조건에 의해 실제 모듈의 유효 막면적의 차이로 나타나는 것이

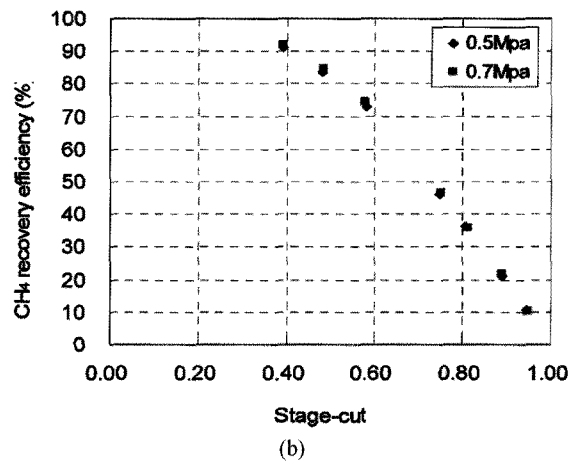
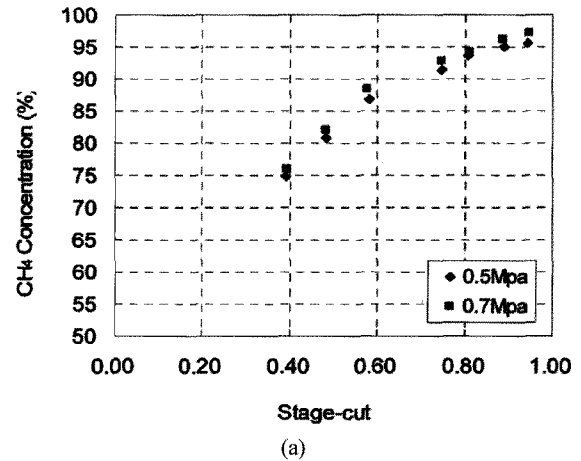


Fig. 6. Results of separation test with 50%CH₄ / 50%CO₂ by 1 stage; (a) CH₄ concentration, (b) CH₄ recovery efficiency.

라 생각된다. 이는 각 모듈에 대해서 각각의 가스에 대한 선택도는 모듈별로 큰 차이가 나지 않는 것을 보면 더 명확하게 알 수 있으리라 사료된다.

각 샘플 모듈의 선택도(α)는 $\alpha_{O_2/N_2} = 4.1 \sim 4.4$, $\alpha_{CO_2/N_2} = 40.4 \sim 40.5$ 의 값을 나타내고 있으며, α_{CO_2/N_2} 는 매우 높은 값을 나타내고 있는 것을 알 수 있었다.

본 실험에서 제조된 중공사형 기체분리막은 질소에 대한 이산화탄소의 선택도가 40 이상의 높은 값을 가지고 있으며, 질소와 메탄의 투과 거동은 매우 유사한 거동을 하므로 이산화탄소, 메탄의 혼합가스의 분리, 정제에 있어 효과가 있으리라고 생각된다.

Table 6. Results of separation and purification of hollow fiber membranes for simulated mixed gas 50%CH₄ / 50%CO₂ in 2 stage

Feed	Feed gas required (L/min)	0.320	0.416	0.589	0.715	0.932
	CH ₄ Recovery efficiency (%)	19.6	44.8	67.5	74.7	81.4
Stage 1	CO ₂ enriched gas (L/min)	0.212	0.243	0.295	0.325	0.353
	CH ₄ Conc. (%)	23.5	19.4	17.3	16.2	14.4
Stage 2	CO ₂ enriched gas (L/min)	0.076	0.078	0.091	0.101	0.127
	CH ₄ Conc. (%)	81.1	67.3	56.0	46.4	37.6
	CH ₄ Product (L/min)	0.032	0.095	0.203	0.289	0.452
	CH ₄ Conc. (%)	98.3	98.3	98.0	95.8	93.9
Stage cut	Stage 1	0.663	0.584	0.501	0.455	0.379
	Stage 2	0.704	0.451	0.310	0.259	0.219
	Total	0.900	0.772	0.655	0.596	0.515

Feed pressure : 0.7 Mpa.

Feed gas concentration : 50%CH₄ / 50%CO₂.

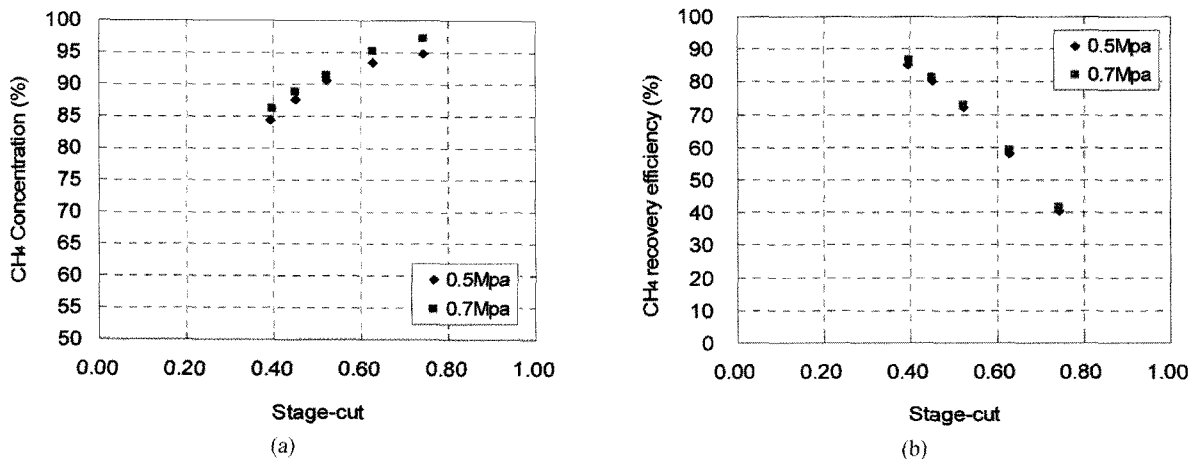


Fig. 7. Results of separation test with 60%CH₄ / 40%CO₂ by 1 stage; (a) CH₄ concentration, (b) CH₄ recovery efficiency.

3.3. 혼합가스 분리 및 정제

3.3.1. 1 stage

4가지 모사 가스에 대해 기체분리막 모듈 1개를 이용하여 분리 테스트를 진행하였다. 첫번째로 CH₄/CO₂ = 50%/50%인 혼합 가스에 대하여 테스트를 진행하였다. 앞서 언급한 바와 같이 stage cut을 변화시켜 가며 분리 테스트를 진행하였으며 feed gas 압력이 0.5, 0.7 Mpa에 대해 각 포트의 유량 및 농도를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 볼 수 있는 바와 같이 feed gas 압력이 0.5 Mpa일 때 stage cut = 0.39에서 CH₄ 농도는 약 75%까지 상승하였으며 stage cut이 상승함에 따라 CH₄ 농도도 상승하여 stage cut = 0.89

에서는 CH₄농도가 95% 이상으로 상승되는 것을 알 수 있었다. 그러나, stage cut이 상승할수록 회수 효율은 점점 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.

feed gas의 압력이 0.7 Mpa인 경우 0.5 Mpa인 경우와 유사한 거동을 보이는 것을 확인할 수 있었으며, CH₄농도 부분에서는 약 1% 정도 더 높은 값을 나타내었다. 회수효율은 압력변화에 대해서 큰 차이가 나지 않는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 압력을 향상시키면 모듈이 처리하는 가스 유량이 증가하게 된다.

Fig. 7에는 CH₄/CO₂ = 60/40인 모사가스의 테스트 결과를 나타내었다. CH₄의 함량이 높아지면서 CH₄ product의 농도가 95%까지 도달하는 stage cut은 상대

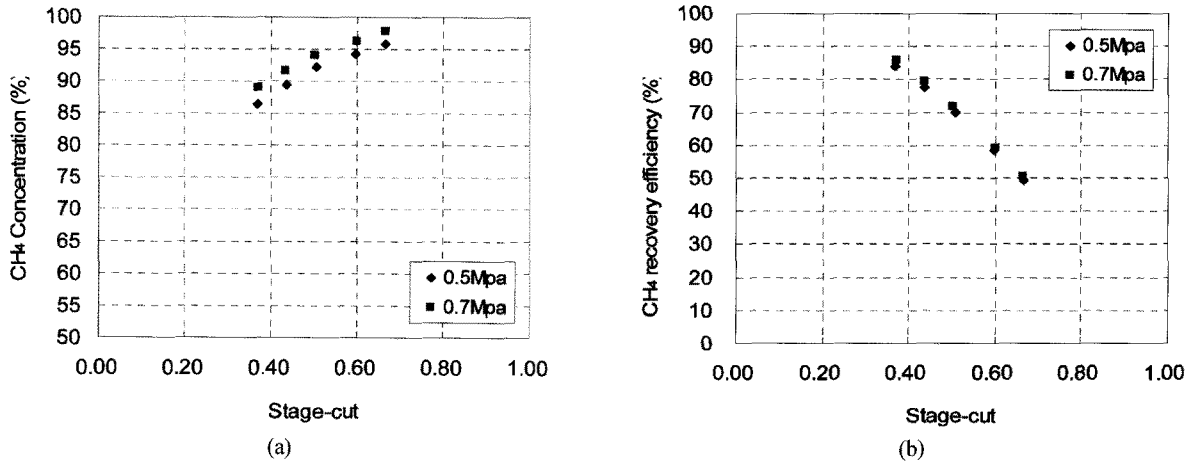


Fig. 8. Results of separation test with 65%CH₄ / 35%CO₂ by 1 stage ; (a) CH₄ concentration, (b) CH₄ recovery efficiency.

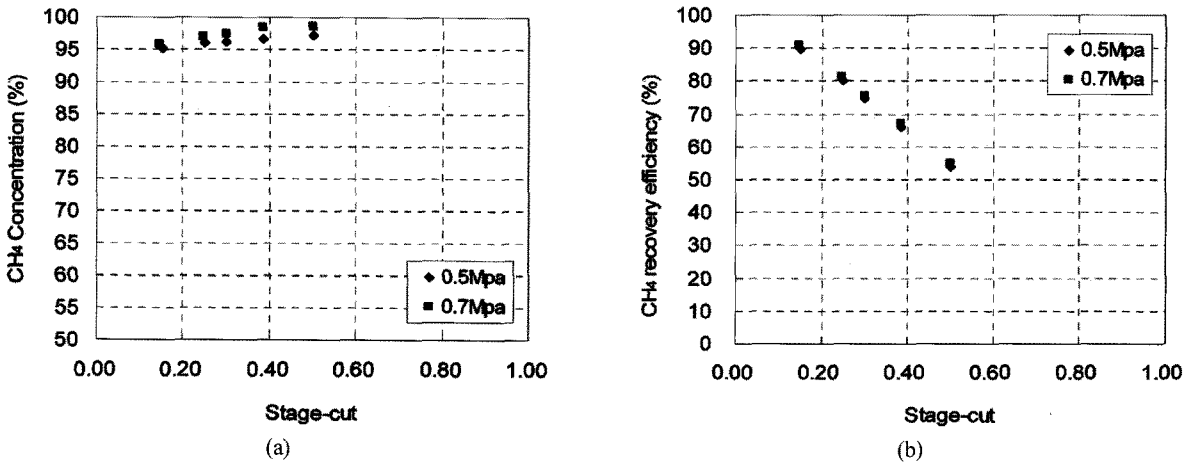


Fig. 9. Results of separation test with 65%CH₄ / 35%CO₂ by 1 stage; (a) CH₄ concentration, (b) CH₄ recovery efficiency.

적으로 낮아지는 모습을 나타내었다. 그러나 그때의 CH₄ recovery efficiency는 상승하는 것을 알 수 있었다.

혼합가스 조성이 CH₄/CO₂ = 65/35, 90/10와 같이 CH₄의 조성이 높아지면 95%에 도달하는 stage cut은 작아지며, 그 때의 회수 효율은 상승하는 것을 알 수 있었다. 압력 높아짐에 따라서 CH₄ product의 농도는 압력이 높아지면 상승되는 것을 CH₄/CO₂ = 50/50과 같이 확인할 수 있었다. Figs. 8~9에 stage cut에 따른 CH₄의 농도변화와 그 때의 CH₄ recovery efficiency를 그래프로 나타내었다.

3.3.2. 2 stage

2 stage로 혼합가스 분리 테스트는 Fig. 4에 나타낸

바와 같이 시스템을 구성하여 테스트를 진행하였으며, 이 때 feed gas 압력은 0.7 Mpa에서 측정하였다. 본 시험은 CH₄/CO₂ = 50/50, 60/40에 대해서만 측정하였으며 모사가스의 CH₄ 함량이 90%에서는 앞서 결과에서 보았듯이 1단으로도 충분히 95% 이상의 농도를 얻을 수 있기 때문에 본 시험을 진행하지 않았다.

우선 CH₄/CO₂ = 50/50의 혼합가스에 대해 측정하였으며 그 결과를 Table 6에 나타내었고, Fig. 10에 total stage cut 변화에 따라 retentate (CH₄ product)와 permeate 1, 2의 농도를 그래프로 나타내었으며, CH₄ recovery efficiency도 total stage cut 변화에 따라 그래프로 나타내었다.

Fig. 10(a)에서 CH₄의 농축에 해당되는 CH₄ product (retentate)의 농도변화를 살펴보면 앞의 테스트 결과와

Table 7. Results of separation and purification of hollow fiber membranes for simulated mixed gas 60%CH₄ / 40%CO₂ in 2 stage

Feed	Feed gas required (L/min)	0.268	0.332	0.416	0.581	0.784
	CH ₄ Recovery efficiency (%)	14.8	35.7	53.6	73.0	82.8
Stage 1	CO ₂ enrichedgas (L/min)	0.176	0.186	0.201	0.237	0.256
	CH ₄ Conc. (%)	32.9	31.6	26.3	22.6	20.6
Stage 2	CO ₂ enrichedgas (L/min)	0.068	0.074	0.079	0.084	0.119
	CH ₄ Conc. (%)	86.6	84.1	73.3	57.1	46.2
	CH ₄ Product (L/min)	0.024	0.072	0.136	0.260	0.409
	CH ₄ Conc. (%)	99.1	98.7	98.5	97.9	95.3
Stage cut	Stage 1	0.657	0.560	0.483	0.408	0.327
	Stage 2	0.739	0.507	0.367	0.244	0.225
	Total	0.910	0.783	0.673	0.552	0.478

Feed pressure : 0.7 Mpa.

Feed gas concentration : 60%CH₄ / 40%CO₂.

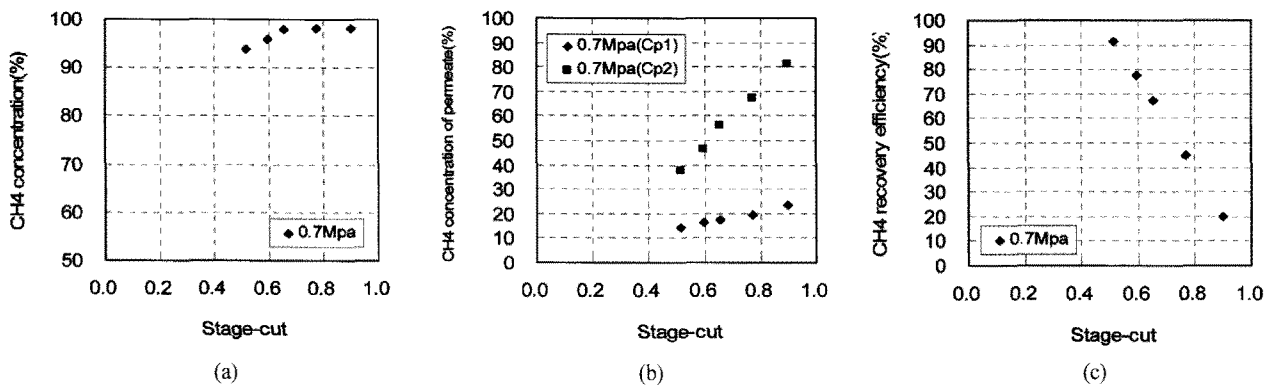


Fig. 10. Results of membrane separation for mixed gas 50%CH₄ / 50%CO₂ by 2 stage (a) CH₄ concentration of product vs stage cut, (b) CH₄ conc. of permeates vs stage cut, (c) CH₄ recovery efficiency vs stage cut.

마찬가지로 total stage cut이 상승하면 CH₄ product의 CH₄ 농도도 향상되는 것을 알 수 있었으며, total stage cut = 0.6에서 95% 이상의 농도를 나타내었다. 또한 retentate 농도와 마찬가지로 stage 1, 2의 permeate의 CH₄의 농도도 상승하는 것을 알 수 있었으며 stage 2의 CH₄ 농도는 stage cut = 0.6~0.65에서 feed gas의 CH₄ 농도와 비슷한 값을 나타내는 것을 알 수 있었으며 이때의 CH₄ recover efficiency는 약 72%이다. CH₄ recovery efficiency는 1 stage 테스트 결과와 마찬가지로 total stage cut이 상승함에 따라 떨어지는 것을 알 수 있었다.

CH₄/CO₂ = 60/40의 혼합가스에 대한 2 stage 분리 결과를 Table 7에 나타내었다. Fig 11에 CH₄ product

(Retentate) 와 Permeate 1, 2의 농도, CH₄ 회수효율을 stage cut 변화에 따라 그래프로 나타내었다. 50/50 혼합가스 테스트와 매우 유사한 경향을 보이는 것을 알 수 있었다. 이 경우 stage cut = 0.48에서 CH₄의 농도가 95% 이상으로 분리 농축되는 것을 알 수 있었다. 또한 stage cut = 0.59에서 permeate 2의 CH₄ 농도가 feed gas의 CH₄ 농도(약 60%)를 나타내었다. 이 때의 CH₄ 회수효율은 약 63%를 나타내었으며 이 때 CH₄ product(retentate)의 CH₄ 농도는 98% 이상을 나타내었다.

3.3.3. 3 stage

2 stage를 이용하여 바이오 가스 분리, 정제 테스트에서 확인한 바와 같이 CH₄ product의 농도를 향상시

Table 8. Results of separation and purification of hollow fiber membranes for simulated mixed gas 50%CH₄ / 50%CO₂ in 3 stage at 0.7 Mpa

Feed	Feed gas required (L/min)	0.326	0.332	0.313	0.319	
	CH ₄ Recovery efficiency (%)	66.8	64.2	68.1	66.8	
	CH ₄ Recovery loss (%)	2.0	2.6	1.7	2.1	
	CH ₄ Recycle (%)	36.37	33.123	33.746	33.057	
Stage 1	CO ₂ enriched gas (L/min)	0.170	0.172	0.152	0.156	
	CH ₄ Conc. (%)	-	-	-	-	
Stage 2	CO ₂ enriched gas (L/min)	0.044	0.050	0.051	0.053	Recycle
	CH ₄ Conc. (%)	64.2	59.0	58.5	57.0	
	CH ₄ Product (L/min)	0.112	0.110	0.110	0.110	Product
	CH ₄ Conc. (%)	97.3	97.0	96.9	96.8	
Stage 3	CO ₂ enriched gas (L/min)	0.070	0.100	0.088	0.096	
	CH ₄ Conc. (%)	4.6	4.3	3.1	3.5	Exhaust
	Vacuum degree (cmHg)	-65.0	-65.0	-65.0	-65.0	
	CH ₄ Product (L/min)	0.100	0.072	0.064	0.060	
	CH ₄ Conc. (%)	31.0	35.3	35.8	37.4	Recycle
	Pressure (Mpa)	0.00	0.02	0.02	0.03	
Stage cut	Stage 1	0.521	0.518	0.486	0.489	
	Stage 2	0.282	0.313	0.317	0.325	
	Stage 3	0.412	0.581	0.579	0.615	
	Total	0.656	0.669	0.649	0.655	

Feed pressure : 0.7 Mpa, Feed gas concentration : 60%CH₄ / 40%CO₂.

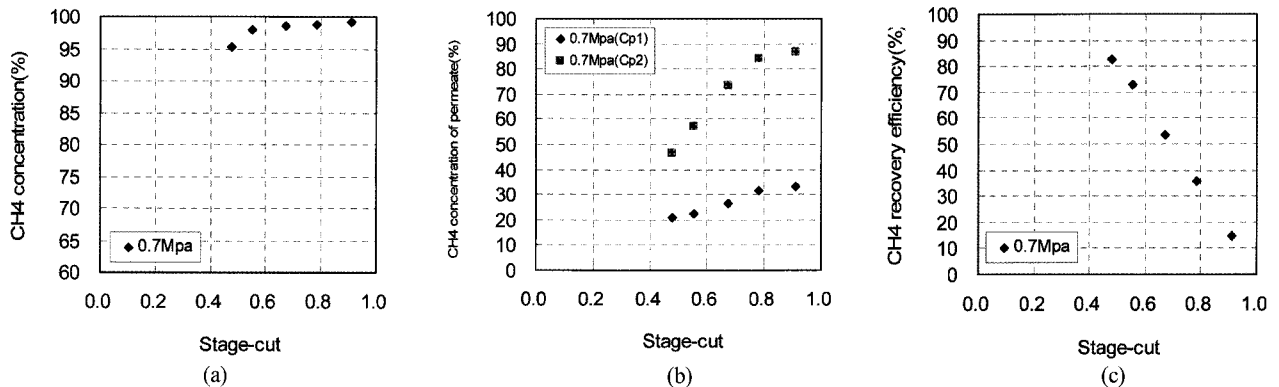


Fig. 11. Results of membrane separation for mixed gas 60%CH₄/40%CO₂ by 2 stage (a) CH₄ concentration of product vs stage cut, (b) CH₄ conc. of permeates vs stage cut, (c) CH₄ recovery efficiency vs stage cut.

키기 위해 stage cut을 높이면 CH₄ 회수 효율은 떨어지는 것을 Figs. 10~11에서 확인할 수 있었으며 또한 stage cut이 약 0.6 근처에서는 두번째 stage의 permeate의 CH₄ 농도는 거의 feed의 CH₄ 농도와 비슷한 값을 가지는 것을 알 수 있었으며, 이는 매우 높은

농도로 배출되어 버려지는 것으로 CH₄의 손실율을 높게 된다. 두 종류의 모사 가스(CH₄ 50%, 60% 가스)를 테스트한 결과 CH₄의 손실을 줄이기 위해서는 버려지는 가스의 회수(recycle)가 필수적이라 생각하였으며, Fig. 4의 (c)와 같이 모듈 구성을 3 stage로 하여 테스트

Table 9. Results of separation and purification of hollow fiber membranes for simulated mixed gas 50%CH₄ / 50%CO₂ in 3 stage at 0.9 Mpa

Feed	Feed gas required (L/min)	0.493	0.455	0.467	0.577	0.547	0.554	
	CH ₄ Recovery efficiency (%)	67.1	60.5	59.3	48.1	50.5	49.0	
	CH ₄ Recovery loss (%)	0.8	0.9	0.9	1.7	2.9	4.0	
	CH ₄ Recycle (%)	34.0	35.5	36.3	49.4	45.5	42.7	
Stage 1	CO ₂ enriched gas (L/min)	0.248	0.242	0.250	0.353	0.315	0.319	
	CH ₄ Conc. (%)	-	-	-	-	-	-	
Stage 2	CO ₂ enriched gas (L/min)	0.074	0.072	0.075	0.082	0.090	0.095	Recycle
	CH ₄ Conc. (%)	52.4	55.7	57.0	52.0	48.7	45.5	
	CH ₄ Product (L/min)	0.171	0.141	0.142	0.142	0.142	0.140	Product
	CH ₄ Conc. (%)	96.7	97.6	97.5	97.7	97.3	97.1	
Stage 3	CO ₂ enriched gas (L/min)	0.064	0.092	0.098	0.101	0.130	0.170	
	CH ₄ Conc. (%)	3.1	2.4	2.2	4.8	6.1	6.6	Exhaust
	Vacuum degree (cmHg)	-65.0	-65.0	-65.0	-65.0	-65.0	-65.0	
	CH ₄ Product (L/min)	0.184	0.150	0.152	0.252	0.185	0.149	
	CH ₄ Conc. (%)	24.5	27.1	27.7	39.6	43.6	50.4	Recycle
	Pressure (Mpa)	0.00	0.02	0.03	0.05	0.10	0.15	
Stagecut	Stage 1	0.503	0.532	0.535	0.612	0.576	0.576	
	Stage 2	0.302	0.338	0.346	0.366	0.388	0.404	
	Stage 3	0.258	0.380	0.392	0.286	0.413	0.533	
	Total	0.653	0.690	0.696	0.754	0.740	0.747	

Feed pressure : 0.9 Mpa, Feed gas concentration : 50%CH₄ / 50%CO₂.

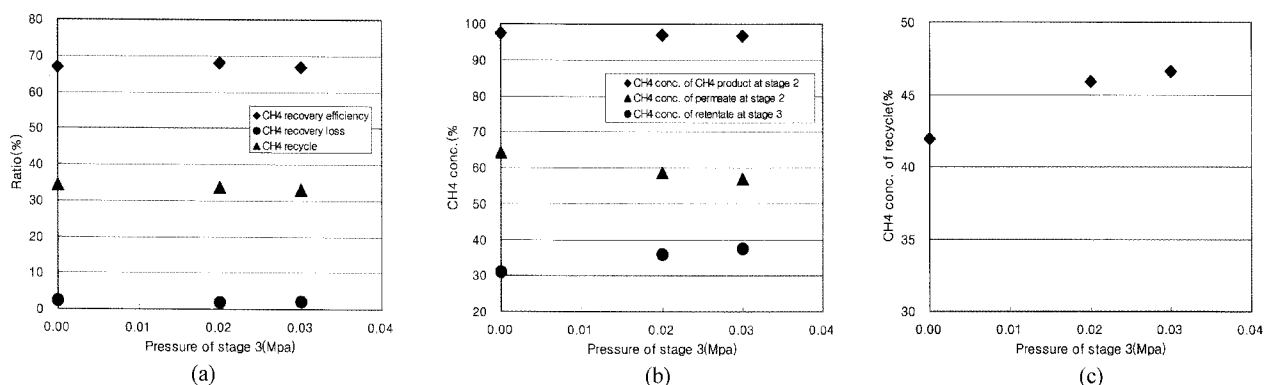


Fig. 12. Results of membrane separation for mixed gas 50%CH₄/50%CO₂ by 3 stage at 0.7 Mpa : (a) Ratio vs pressures of stage 3, (b) CH₄ conc. of each port vs pressure of stage 3, (c) CH₄ conc. of recycle vs pressure of stage 3.

를 진행하였다.

3.3.3.1. 50%CH₄/50%CO₂ 모사 가스의 3 stage test

Feed 압력을 0.7 Mpa로 고정하고 3 stage test를 진행

하였으며 그 결과를 Table 8에 나타내었다. Table 8에 나타낸 바와 같이 stage 2의 retentate인 CH₄ product의 CH₄ 농도는 96% 이상의 높은 농도값을 가지는 것을 확인할 수 있었으나, 회수하여 메탄가스 발생원으로 순

Table 10. Results of separation and purification of hollow fiber membranes for simulated mixed gas 60%CH₄ / 40%CO₂ in 3 stage at 0.7 Mpa

Feed	Feed gas required (L/min)	0.460	0.468	0.450	0.443	0.429	0.432	
	CH ₄ Recovery efficiency (%)	58.0	57.0	59.7	60.4	61.3	60.4	
	CH ₄ Recoveryloss (%)	1.1	1.8	2.0	2.3	4.6	7.8	
	CH ₄ Recycle (%)	40.8	39.5	40.4	39.5	32.4	27.4	
Stage 1	CO ₂ enrichedgas (L/min)	0.244	0.244	0.225	0.214	0.199	0.189	
	CH ₄ Conc. (%)	-	-	-	-	-	-	
Stage 2	CO ₂ enrichedgas (L/min)	0.049	0.057	0.057	0.061	0.064	0.077	Recycle
	CH ₄ Conc. (%)	60.0	57.3	55.9	54.2	48.7	44.7	
	CH ₄ Product (L/min)	0.167	0.167	0.168	0.168	0.166	0.166	Product
	CH ₄ Conc. (%)	96.0	95.9	95.9	95.6	95.0	94.4	
Stage 3	CO ₂ enrichedgas (L/min)	0.042	0.070	0.073	0.081	0.112	0.128	
	CH ₄ Conc. (%)	7.4	7.2	7.4	7.7	10.6	15.9	Exhaust
	Vacuum degree (cmHg)	-66.0	-66.0	-66.0	-66.0	-66.0	-66.0	
	CH ₄ Product (L/min)	0.202	0.174	0.152	0.133	0.087	0.061	
	CH ₄ Conc. (%)	41.1	45.0	50.8	54.1	60.1	60.2	Recycle
	Pressure (Mpa)	0.00	0.02	0.03	0.05	0.10	0.15	
Stage cut	Stage 1	0.530	0.521	0.500	0.483	0.464	0.438	
	Stage 2	0.227	0.254	0.253	0.266	0.278	0.317	
	Stage 3	0.172	0.287	0.324	0.379	0.563	0.677	
	Total	0.637	0.643	0.627	0.621	0.613	0.616	

Feed pressure : 0.7 Mpa, Feed gas concentration : 50%CH₄ / 50%CO₂.

환되는 stage 2의 permeate와 stage 3의 retentate의 메탄 농도값이 낮아서 발생원으로 회수시키면 발생원의 농도를 낮추어 계속해서 연속 운전을 하게되면 CH₄ product의 농도가 낮아질 것으로 생각된다. 이런 이유 때문에 stage 3에서 retentate 쪽에 플로우 미터를 장착하여 stage 3에 걸리는 압력을 조절하였다. Table 8에 나타낸 것과 같이 0.0, 0.02, 0.03 Mpa의 압력을 stage 3에 걸어서 테스트를 진행하였다. Feed gas의 압력이 낮아서 stage 1에서 투과되는 유량이 작아 stage 3에 걸리는 압력을 0.3 Mpa 이상 상승시키는데 어려움이 있었다. Stage 3에 걸리는 압력이 상승함에 따라, stage 2의 retentate인 CH₄ product의 메탄 농도는 96% 이상의 고농도로 일정하게 농축되는 것을 확인하였다. 그리고, stage 2의 permeate (recycle)의 메탄농도는 조금씩 감소하여 stage 3에 걸리는 압력이 0.03 Mpa일 때 57%를 나타내었다. 그러나 stage 3에서 순환되는 retentate의 CH₄ 농도는 stage 3에 걸리는 압력이 상승함에 따라 점

차적으로 상승하여 37.45%를 나타내었으며 순환되는 것을 합친 평균 CH₄ 농도는 47%로 feed 가스의 CH₄ 농도와 유사한 값에 도달하였으며 이 비율은 33% 이상을 나타내었다. Stage 3에 걸리는 압력이 0.03 Mpa 이하에서는 순환되는 가스의 메탄 농도가 낮아서 메탄 손실율이 35% 정도이며 stage 3에 걸리는 압력이 0.03 Mpa일 경우 순환율이 33%이며 이 때 메탄의 손실율은 2.14% 정도로 측정되었다.

Stage 1에서 permeate 1의 유량을 증가시키기 위해 feed gas의 압력을 0.9 Mpa로 상승시켜 테스트를 진행하였다. Table 9에 압력 0.9 Mpa에서 테스트한 결과를 나타내었다. feed gas의 압력을 상승시키면서 모듈의 처리량을 나타내는 feed gas의 양이 증가하였으며 압력 0.9 Mpa에서는 0.7 Mpa에서와 유사한 경향을 나타내었다. Table 7에 나타낸 바와 같이 Stage 2의 retentate인 CH₄ product의 CH₄농도는 96% 이상의 높은 농도값을 가지는 것을 확인할 수 있었다. Table 6에 나타낸

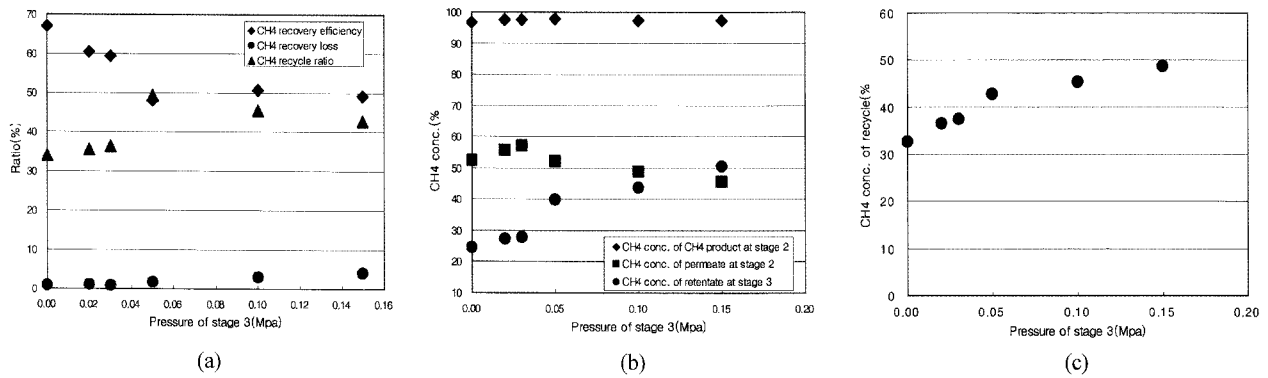


Fig. 13. Results of membrane separation for mixed gas 50%CH₄/50%CO₂ by 3 stage at 0.9 Mpa : (a) Ratio vs pressures of stage 3, (b) CH₄ conc. of each port vs pressure of stage 3, (c) CH₄ conc. of recycle vs pressure of stage 3.

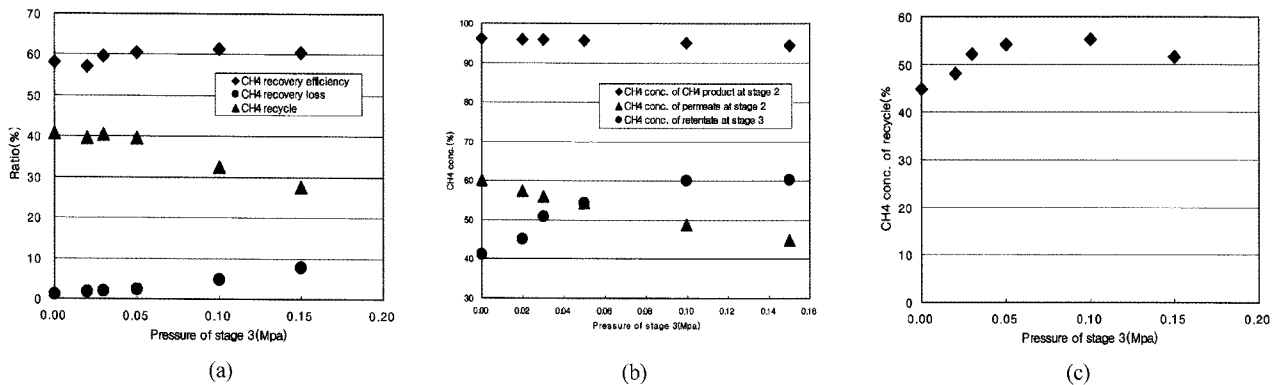


Fig. 14. Results of membrane separation for mixed gas 60%CH₄ / 40%CO₂ by 3 stage at 0.7 Mpa : (a) Ratio vs pressures of stage 3, (b) CH₄ conc. of each port vs pressure of stage 3, (c) CH₄ conc. of recycle vs pressure of stage 3.

것과 같이 0.02, 0.03, 0.05, 0.1, 0.15 Mpa의 압력을 stage 3에 걸어서 테스트를 진행하였다. Stage 3에 걸리는 압력이 상승함에 따라, stage 2의 retentate인 CH₄ product의 메탄 농도는 97% 이상의 고농도로 일정하게 농축되는 것을 확인하였다. 그리고, stage 2의 permeate (recycle)의 메탄농도는 조금씩 감소하여 stage 3에 걸리는 압력이 0.15 Mpa일 때 45.5%를 나타내었다. 그러나 stage 3에서 순환되는 retentate의 CH₄ 농도는 stage 3에 걸리는 압력이 상승함에 따라 점차적으로 상승하여 50.4%를 나타내었으며 순환되는 것의 평균 CH₄ 농도는 49%로 Feed 가스의 CH₄ 농도와 유사한 값에 도달하였으며 이 비율은 42% 이상을 나타내었다. Stage 3에 걸리는 압력이 0.15 Mpa 이하에서는 순환되는 가스의 메탄 농도가 낮아서 메탄 손실율이 50% 정도이며 stage 3에 걸리는 압력이 0.15 Mpa일 경우 순환율이 43%이며 이 때 메탄의 손실율은 4% 정도로 측정되었다. 압력이 상승하면서 처리량이 모듈의 가스 처리량인

Feed gas의 유량이 증가하였으며 0.7 Mpa인 경우와 비교하면 순환되는 가스의 비율이 상승하였으며 상대적으로 CH₄ product의 비율은 감소하였다.

3.3.3.2. 60%CH₄/40%CO₂ 모사 가스의 3 stage test

모사가스 CH₄/CO₂ = 60/40에 대하여 3 stage 테스트를 진행하였다. 우선 feed gas 압력 0.7 Mpa에서 진행하였으며 그 결과를 Table 10에 나타내었다. Stage 1에서 stage cut을 0.6 이하로 낮게 맞추어 CH₄ product의 농도가 95~96%를 나타내었다. CH₄ product의 농도를 97% 이상으로 농축하기 위해서는 stage cut을 0.6 이상으로 맞추어야 할 것으로 사료된다. 이보다 앞서 진행된 테스트와 같이 stage 3에서 retentate 쪽에 플로우 미터를 장착하여 stage 3에 걸리는 압력을 조절하였다. Table 10에 나타낸 것과 같이 0.0, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1, 0.15 Mpa의 압력을 stage 3에서 변화시켜가며 테스트를 진행하였다. Fig. 14(b)에 나타낸 바와 같이 Stage 3

Table 11. Results of separation and purification of hollow fiber membranes for simulated mixed gas 60%CH₄ / 40%CO₂ in 3 stage at 0.9 Mpa

Feed	Feed gas required (L/min)	0.695	0.684	0.685	0.687	0.677	0.650	
	CH ₄ Recovery efficiency (%)	57.7	59.1	59.6	60.6	61.1	62.1	
	CH ₄ Recoveryloss (%)	0.8	1.0	1.1	1.6	2.5	3.7	
	CH ₄ Recycle (%)	42.3	40.3	40.1	38.4	36.1	34.1	
Stage 1	CO ₂ enrichedgas (L/min)	0.360	0.341	0.336	0.330	0.313	0.279	
	CH ₄ Conc. (%)	-	-	-	-	-	-	
Stage 2	CO ₂ enrichedgas (L/min)	0.085	0.090	0.093	0.096	0.103	0.115	Recycle
	CH ₄ Conc. (%)	54.6	52.0	50.8	49.1	45.7	41.8	
	CH ₄ Product (L/min)	0.250	0.253	0.256	0.261	0.261	0.256	Product
	CH ₄ Conc. (%)	96.2	95.9	95.8	95.7	95.0	94.6	
Stage 3	CO ₂ enrichedgas (L/min)	0.063	0.079	0.079	0.095	0.127	0.141	
	CH ₄ Conc. (%)	5.2	5.4	6.1	7.3	8.2	10.5	Exhaust
	Vacuum degree (cmHg)	-65.0	-65.0	-65.0	-65.0	-65.0	-65.0	
	CH ₄ Product (L/min)	0.297	0.262	0.257	0.235	0.186	0.138	
	CH ₄ Conc. (%)	43.8	45.3	45.8	47.4	53.5	61.5	Recycle
	Pressure (Mpa)	0.00	0.02	0.03	0.05	0.10	0.15	
Stagecut	Stage 1	0.518	0.499	0.491	0.480	0.462	0.429	
	Stage 2	0.254	0.262	0.266	0.269	0.283	0.310	
	Stage 3	0.175	0.232	0.235	0.288	0.406	0.505	
	Total	0.640	0.630	0.626	0.620	0.614	0.606	

Feed pressure : 0.9 Mpa, Feed gas concentration : 60%CH₄ / 40%CO₂

에 걸리는 압력이 상승함에 따라, stage 2의 retentate인 CH₄ product의 메탄 농도는 95%의 고농도로 일정하게 농축되는 것을 확인하였다. 그리고, stage 2의 permeate (recycle)의 메탄농도는 stage 3의 압력이 0.0 Mpa 일 때 60%에서 조금씩 감소하여 stage 3에 걸리는 압력이 0.15 Mpa일 때 44%를 나타내었다. 그러나 stage 3에서 순환되는 retentate의 CH₄ 농도는 stage 3에 걸리는 압력이 상승함에 따라 41%부터 점차적으로 상승하여 stage 3의 압력이 0.15 Mpa에서 60%를 나타내었으며 순환되는 것을 합친 평균 CH₄ 농도는 55%로 Feed 가스의 CH₄ 농도와 유사한 값에 도달하였으며 이 순환비율은 32% 이상을 나타내었다. 이 때 메탄의 손실율은 Fig. 14(a)에서 확인할 수 있듯이 stage 3의 압력이 0.1 Mpa일 때 약 4~5% 정도로 측정되었다.

Stage 1에서 permeate 1의 유량을 증가시키기 위해 feed gas의 압력을 0.9 Mpa로 상승시켜 테스트를 진행하였다. Table 11에 압력 0.9 Mpa에서 테스트한 결과

를 나타내었다. 앞서서와 같이 Feed gas의 압력을 상승시키면서 모듈의 처리량을 나타내는 Feed gas의 양이 증가하였으며 압력 0.9 Mpa에서는 0.7 Mpa에서와 유사한 경향을 나타내었다. Table 11에 나타낸 바와 같이 Stage 2의 retentate인 CH₄ product의 메탄 농도는 95% 이상의 높은 농도값을 가지는 것을 확인할 수 있었다. Table 6에 나타낸 것과 같이 0.02, 0.03, 0.05, 0.1, 0.15 Mpa의 압력을 stage 3에 걸어서 테스트를 진행하였으며 앞서 테스트한 0.7 Mpa에서와 비슷한 결과를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 CTA 중공사형 기체 분리막을 상전환 법에 의해 제조한 후 이를 이용하여 중공사형 기체분리막 모듈을 제조하였다. 제조된 모듈을 이용하여 순수가스 투과 테스트를 진행하였다. 그리고 바이오 가스화

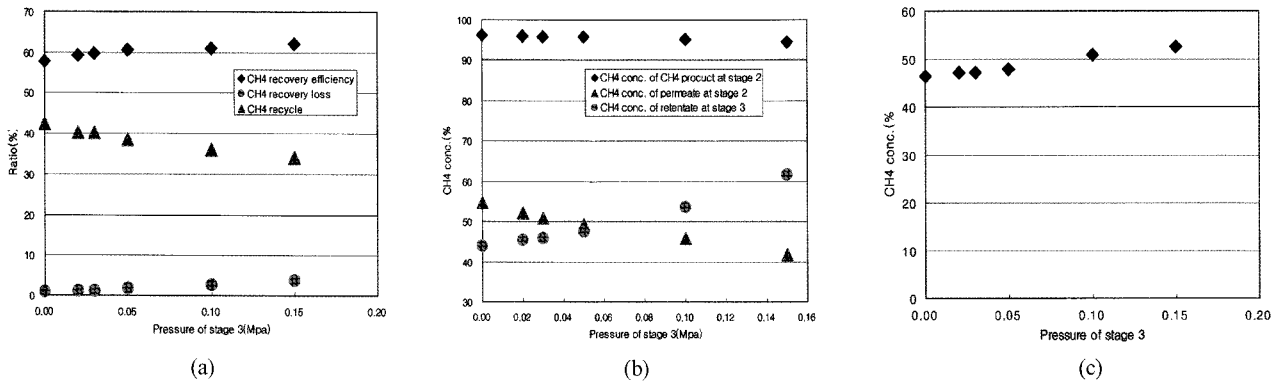


Fig. 15. Results of membrane separation for mixed gas 60%CH₄/40%CO₂ by 3 stage at 0.9 Mpa : (a) Ratio vs pressures of stage 3, (b) CH₄ conc. of each port vs pressure of stage 3, (c) CH₄ conc. of recycle vs pressure of stage 3.

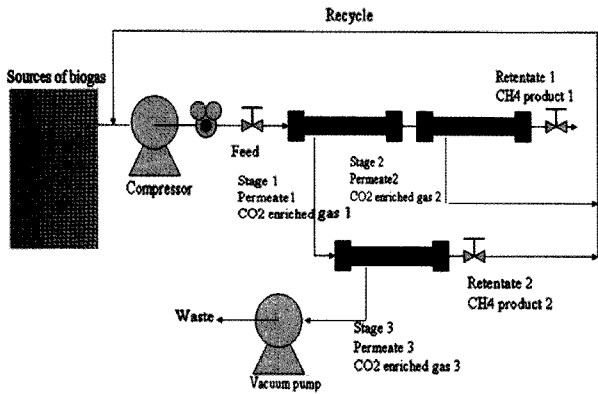


Fig. 16. Schematic diagram for bio gas separation and purification by multi stage recommended by this study.

조성이 비슷한 모사가스 4가지에 대하여 혼합가스 분리 테스트를 진행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 상전환법에 의해 중공사형 기체분리막을 제조하였으며, 이를 이용하여 유효 막면적 0.17m²인 중공사형 기체분리막 모듈을 제조하였다.

2) 제조된 중공사형 기체분리막 모듈을 이용하여 순수기체 투과테스트를 진행하였으며, 기체 투과 테스트 결과 $P_{CH_4} = 0.46$, $P_{CO_2} = 18.52$ GPU 투과도를 나타내었으며 $\alpha_{CO_2/CH_4} = 40.4$ 로 매우 우수한 기체분리 성능을 가진 중공사형 기체분리막을 제조할 수 있었다.

3) 바이오 가스와의 조성이 유사한 4가지 종류의 혼합가스(CH₄/CO₂ = 50/50, 60/40, 65/35, 90/10)에 분리 정제 테스트를 1 stage, 2 stage, 3 stage에 대해 진행하였다.

4) 1 stage로 혼합가스 분리 및 정제 테스트 결과 stage cut이 상승하면 CH₄ product (retentate)의 농도는 상승하였으며 1 stage에서도 95% 이상의 고농도를 얻

을 수 있었으며, 상대적으로 CH₄ recovery efficiency는 감소하였다. 또한 feed gas의 압력이 상승하면 CH₄ product의 농도는 상승하였으며, CH₄ recovery efficiency는 큰 변화없이 비슷한 값을 나타내었다.

5) 2 stage 혼합가스 분리 및 정제 테스트 결과 1 stage에서 보다 더 낮은 stage cut에서 97% 이상의 고농도 CH₄ product를 얻을 수 있었다. 또한 stage cut = 0.65 근처에서 CH₄ recovery efficiency = 60% 내외의 값을 얻었다. 또한 permeate 2와 retentate 3에서 배출되는 가스의 CH₄ 농도가 높은 것을 알게 되었으며, 이의 순환에 의해 CH₄ recovery loss를 줄일 수 있는 3 stage의 모듈을 cascade 하였다.

6) CH₄ recovery loss를 감소시키기 위하여 3 stage 테스트를 진행하였으며 테스트 결과 CH₄ recovery loss를 5% 이내로 줄일 수 있는 모듈 배열을 도출하였고 그것을 Fig. 16의 모듈 배열을 제안한다.

7) 분리막 기술을 이용한 bio gas의 분리 및 정제의 응용에 대한 가능성이 매우 높은 것을 확인하였으며, 신재생 에너지의 분리 및 정제 효율을 높일 수 있는 방법을 찾았다.

감 사

본 연구는 중소기업청 기술혁신개발사업 과제번호 S1072363로 지원된 연구이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. Car, C. Stropnik, W. Yave, and K. Peinemann,

- “Pebax/polyethylene glycol blend thin film composite membranes for CO₂ Separation : performance with mixed gases”, *Sep. Purif. Technol.*, **62**, 110-117 (2008).
2. V. I. Bondar, B. D. Freeman, and I. Pinnau, “Gas transport properties of poly(ether-b-amide) segmented block copolymers”, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **38**, 2051 (2000).
 3. V. I. Bondar, B. D. Freeman, and I. Pinnau, “Gas sorption and characterization of poly(ether-b-amide) segmented block copolymers”, *J. Polym. Sci. Part B*, **37**, 2463 (1999).
 4. S. Basu, A. L. Khan, A. Cano-Odena, C. Liu, and I. F. J. Vankelecom, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 750 (2010).
 5. S. A. Stern, “Polymers for gas separation : the next decade”, *J. Membr. Sci.*, **94**, 1 (1994).
 6. L. M. Robeson, “Polymer membranes for gas separation”, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **4**, 549-552 (1999).
 7. S. S. Kapdi, V. K. Vijay, S. K. Rajesh, and R. Prasad, “Biogas scrubbing, compression and storage: perspective and prospectus in Indian context”, *Renew. Energy*, **30**, 1195 (2005).
 8. L. V. A. Truong and N. Abatzoglou, “A H₂S reactive adsorption process for the purification of biogas prior to its use as a bioenergy vector”, *Biomass and Bioenergy*, **29**, 142 (2005).
 9. 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).
 10. W. H. Lin and T. S. Chung, “Gas permeability, diffusivity, solubility and aging characteristics of 6FDA-durene polyimide membranes”, *J. Membr. Sci.*, **186**, 183 (2001).
 11. R. W. Baker, “Membrane Technology and Applications”, McGraw-Hill, New York, 301-392 (2000).
 12. R. W. Baker, “Future directions of membrane gas separation technology”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1393 (2002).
 13. H. Lin and B. D. Freeman, “Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide)”, *J. Membr. Sci.*, **239**, 105 (2004).
 14. D. L. Ellig, J. B. Althouse, and F. P. McCandless, “Concentration of methane from mixtures with carbon dioxide by permeation through polymeric films”, *J. Membr. Sci.*, **6**, 259 (1980).
 15. D. R. Paul and Yu. P. Yampol'skii, “Polymeric Gas Separation Membranes”, *CRC Press*, BocaRaton (1994).
 16. Y. Osada and T. Nakagawa, “Membrane Science and Technology”, *Marcel Dekker*, NewYork (1992).
 17. K. Okamoto, M. Fujii, S. Okamoto, H. Suzuki, K. Tanaka, and H. Kita, “Gas Permeation Properties of Poly ether imide segmented copolymer”, *Macromolecules*, **29**, 6990 (1995).
 18. S. W. Yoon, B. S. Lee, B. S. Lee, S. I. Cheong, and J. W. Rhim, “Gas Permeation Properties of Sulfonated 6FDA-based Polyimide Membranes”, *Membrane Journal*, **19**, 237 (2009).
 19. H. C. Koh, S. Y. Ha, and S. Y. Nam, “Preparation and Properties of Hollow Fiber Membrane for Gas Separation Using CTA”, *Membrane Journal*, **21**, 98 (2010).
 20. 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”, *Membrane Journal*, **20**, 304 (2010).
 21. I. Pinnau and B. D. Freeman, “Formation and modification of polymeric membranes”, *American chemical society, washington, DC, Membr. Sci.*, **744**, 1 (1999).
 22. M. Dr. Heinz-Joachim, and F. Elizabeth, “Modified membrane”, *Australian patent office AU2002214802B2*, 0725 (2002).
 23. J. Phattaranawik, R. Jiratananon, and A. G. Fane, “Effect of pore size distribution and air flux on mass transport in direct contact membrane distillation”, *J. Membr. Sci.*, **215**, 75 (2003).