

고분자 분리막 재질 변화에 따른 O₂, CF₄, SF₆ 투과도 및 투과선택도 특성 변화에 대한 연구

이 현 정^{***} · 이 민 우^{*} · 이 현 경^{**} · 이 상 협^{*†}

*한국과학기술연구원, **상명대학교 공업화학과
(2010년 8월 25일 접수, 2010년 9월 18일 수정, 2010년 9월 20일 채택)

Permeation and Permselectivity variation of O₂, CF₄ and SF₆ through Polymeric Hollow Fiber Membranes

Hyunjung Lee^{***}, Minwoo Lee^{*}, Hyunkyung Lee^{**}, and Sanghyup Lee^{*†}

*Environment Division, Korea Institute of Science and Technology, Hawolgok-dong, Wolsong-gil 5, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

**Department of Industrial Chemistry, Sangmyung University, Hongji-dong, Jongno-gu, Seoul 110-743, Korea

(Received August 25, 2010, Revised September 18, 2010, Accepted September 20, 2010)

요 약: IPCC (Intergovernmental Panel of Climate Change)에서 CO₂의 23,900배에 해당하는 지구온난화지수를 가진 SF₆ (Sulphur hexafluoride) 가스와 중전기 산업에서 아크 발생에 의해 생긴 SF₆의 주요 분해 부산물 중 하나이며 CO₂의 6,300배에 해당하는 지구온난화지수를 가진 CF₄ (Tetrafluoromethane) 가스의 배출에 대한 규제가 적극 검토되고 있다. 본 연구는 O₂, CF₄에 대한 SF₆의 분리·회수의 기초 연구로써, 상용화된 PSF (polysulfone), PC (tetra-bromo polycarbonate)와 PI (polyimide) 고분자 분리막을 사용하여 O₂, CF₄와 SF₆ 가스의 압력과 온도 변화에 따른 투과도 및 투과선택도 연구를 수행하였다. 압력 변화에 따른 O₂의 투과도는 PSF 중공사 분리막에서 압력 1.1 MPa일 때, 37.5 GPU로 가장 높게 나타났고, SF₆와 CF₄의 경우 압력 1.1 MPa에서 PC 중공사 분리막이 각각 2.7 GPU와 2.5 GPU로 가장 높은 투과플럭스를 나타냈다. 온도 변화에 따른 O₂의 투과플럭스는 막의 온도가 45°C일 때, PSF 중공사 분리막이 41.2 GPU로 가장 높게 나타났고, SF₆와 CF₄는 막의 온도가 25°C일 때, PC 중공사 분리막이 각각 2.4 GPU와 2.3 GPU로 가장 높은 투과플럭스를 나타냈다. 압력과 온도 변화에 따른 O₂/SF₆와 CF₄/SF₆의 투과선택도 결과, 높은 단일 기체 투과플럭스를 보인 PSF와 PC 중공사 분리막이 가장 낮은 투과선택도를 나타내고, 가장 낮은 투과플럭스를 보인 PI 중공사 분리막이 가장 높은 투과선택도를 나타냄을 확인할 수 있다.

Abstract: In this study, we tried to observe the permeation on the single O₂, CF₄ and SF₆ gas using a PSF (polysulfone), PC (tetra-bromo polycarbonate) and PI (polyimide) hollow fiber membranes. We also observed the permselectivity on the O₂/SF₆ and CF₄/SF₆. According to the results of single gases permeation for different pressures, PSF membrane has the highest O₂ permeation of 37.5 GPU and PC membrane has the highest SF₆ permeation of 2.7 GPU and the highest CF₄ permeation of 2.5 GPU at 1.1 MPa. According to the results of single gases permeation for different temperatures, PSF membrane has the highest permeation of O₂ at 45°C and PC membrane has the highest permeation of SF₆ and CF₄ at 25°C. From the result of O₂/SF₆ and CF₄/SF₆ permselectivity for different pressures and temperature, the highest permeation and the lowest permselectivity were observed in the PSF and PC membrane. On the contrary, the lowest permeation and the highest permselectivity was observed in the PI membrane.

Keywords: sulphur hexafluoride (SF₆), oxygen (O₂), tetrafluoromethane (CF₄), permeation, permselectivity

†주저자(e-mail: yisanghyup@kist.re.kr)

1. 서 론

초고전압 개폐기, 차단기의 절연체 및 반도체 공정의 식각 가스 등으로 사용되는 SF₆는 무색, 무취, 무독성이며 불연성인 기체로 화학적으로 안정하고, 유전상수가 공기의 2.5배 이상이다. 특히, 아크 방전에 효과적이고 기존 설치 공간을 80% 이상을 줄일 수 있으며 작동소음이 적은 장점이 있어 중전기 산업에 많이 이용된다 [1-4]. 그러나, IPCC (Intergovernmental Panel of Climate Change)에서 발표된 국제 온실가스 인벤토리에 대한 지침의 내용을 보면 산업공정과 제품사용 분야에서 CO₂의 23,900배에 해당하는 지구온난화지수(Global Warming Potential, GWP)를 가진 SF₆ 가스의 배출에 대한 규제가 적극 검토되고 있다. SF₆를 비롯하여 우리나라 산업공정과 제품사용 분야 온실가스 배출량은 2002년 16.9백만 탄소 톤(ton of Carbon)에 비해 30% 정도 증가하여 2010년에 22.1백만 탄소 톤에 이를 전망이다. 유럽, 일본 등 선진국을 비롯하여 전 세계적으로 온실가스 배출량 규제를 시작하였고, 우리나라도 2013년부터 감축일정에 맞추어 배출량 규제를 시작해야 하는 상황이다 [4-6].

SF₆는 오존층을 직접 파괴하지는 않지만, 적외선 흡수력이 크고 화학적으로 안정하여 대기권으로 배출될 경우 3,200년간 머무르며 지구온난화를 유발한다. 또한, 전기 절연장치 운전 중 분해에 의해 부식성 및 독성을 가진 CF₄, H₂S, SF₄, SOF₄, SO₂F₂, SOF₂, SO₂, HF 등의 부산물이 발생하게 된다. 이러한 과정을 통해 발생하는 부산물들은 100 ppm 이하이지만 과량으로 발생시 환경뿐만 아니라 인체에도 해로운 영향을 미친다 [1,2,7,8]. 이러한 SF₆의 저감을 위하여 현재의 산업구조를 SF₆의 소비량이 적은 구조로 전환하거나 이를 대체할 새로운 물질을 개발해야 한다. 그러나, 실제 운영되는 산업구조의 규모를 고려할 때 소비량의 조절에 한계를 가지고 있으며 N₂의 대체 절연체로 개발된 SF₆를 대체할 물질을 찾기는 어려운 실정이다. 그러므로, SF₆의 저감을 위한 다른 방안으로는 실제 산업구조 내에서 SF₆의 배출량을 감소시키는 것이 현실적이라고 할 수 있다. 이를 위하여 폐 SF₆ 가스를 배출원으로부터 분리·회수하여 재사용하는 것이 지구온난화 방지를 위한 바람직한 대안이 되는 것이다. 배출원으로부터 폐 SF₆ 가스를 회수하는 방법으로 압력순환흡착법(pressure swing adsorption, PSA)과 분리막법(membrane separation)이

사용되고 있다. 압력순환흡착법은 제올라이트(zeolite), 활성탄(activated carbon)과 같은 분자체의 체거름 작용(screening action)에 의해 SF₆를 흡착하여 회수하지만 탈착과정에서 SF₆의 누출이 발생하는 문제점이 있다. 반면에, 분리막법은 막을 모듈화하여 장치의 규모가 작고 운전이 용이하며 에너지 소비가 적어 친환경적인 청정 공정이다. 또한, 압력순환흡착법에서 필요로 하는 흡/탈착과 같은 재생 공정이 필요치 않아 연속적인 공정이 가능하며, 두 개 이상의 막을 이용하여 직렬 및 병렬의 다단공정이 가능하다 [2,9-13]. 분리막법을 사용한 폐 SF₆ 가스의 분리·회수에 관한 연구는 아직 초기단계이며, 현재까지 연구된 것들은 대부분 N₂/SF₆ 혼합기체에 대한 분리·회수 연구에 국한되어 있다 [2,9-11]. 실질적으로 중전기 산업에서 발생하는 폐 SF₆가스 성분에는 기체 주입과정 및 유지/보수/회수 과정에서 유입된 공기에 의한 N₂ 외에도 O₂와 아크 발생에 의해 생긴 분해 부산물인 CF₄, SO₂가 많이 포함되어 있다. 특히, 주요 분해 부산물인 CF₄는 대기 중으로 방출될 경우 50,000년간 대기 중에 머무르며 지구온난화를 유발하고, CO₂의 6,300배에 해당하는 지구온난화지수(Global Warming Potential, GWP)를 가지고 있다. 폐 SF₆가스의 분리·회수 연구에서 SF₆와 N₂, O₂, CF₄의 분리연구가 중점적으로 진행되어야 하는 이유는 IEC (International Electrotechnical Commission) 가이드라인에 의하면 N₂, O₂를 포함한 공기와 CF₄는 3 vol% 이하, SO₂는 50 μL/L 이하일 때 폐 SF₆가스의 재사용을 허가하기 때문이다. 또한 현재 폐 SF₆ 가스의 분리·회수에 관한 연구에서 고분자 분리막을 사용한 O₂, CF₄, SO₂에 대한 SF₆의 분리 연구 역시 초기단계이다 [14,15].

그러므로, 본 연구는 O₂, CF₄에 대한 SF₆의 분리·회수의 기초 연구로써, 상용화된 고분자 분리막을 사용하여 O₂, CF₄와 SF₆ 가스의 압력과 온도 변화에 따른 투과도 및 투과선택도 연구를 수행하였다. 분해 부산물 중 SO₂는 독성 가스로 고분자 분리막에 흡착되어 막에 손상을 주기 때문에 전처리 공정에 의해 처리되어 고분자 분리막을 이용한 본 연구에서는 고려되지 않았다. N₂에 대한 투과도는 상용화된 고분자 분리막을 사용하여 N₂/SF₆ 혼합기체로부터 SF₆가스의 분리·회수연구 결과를 통해 이미 보고된 적이 있다 [16]. 연구에 사용된 기체 분리막 소재로는 상용화되어 시판되고 있는 중공사 분리막 중에서 높은 내압성과 내구성을 갖는 폴리설폰(polysulfone, PSF), 테트라-브로모 폴리카보네이트

Table 1. Characteristics of Polymer Hollow Fiber Membranes

| Material | O.D. (μm) | I.D. (μm) | Effective length (cm) | Effective surface area (cm ²) |
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------------------|---|
| Polysulfone (PSF) | 450 | 295 | 16 | 1,800 |
| tetra-bromo Polycarbonate (PC) | 108 | 76 | 16 | 1,800 |
| Polyimide (PI) | 303 | 176 | 16 | 1,800 |

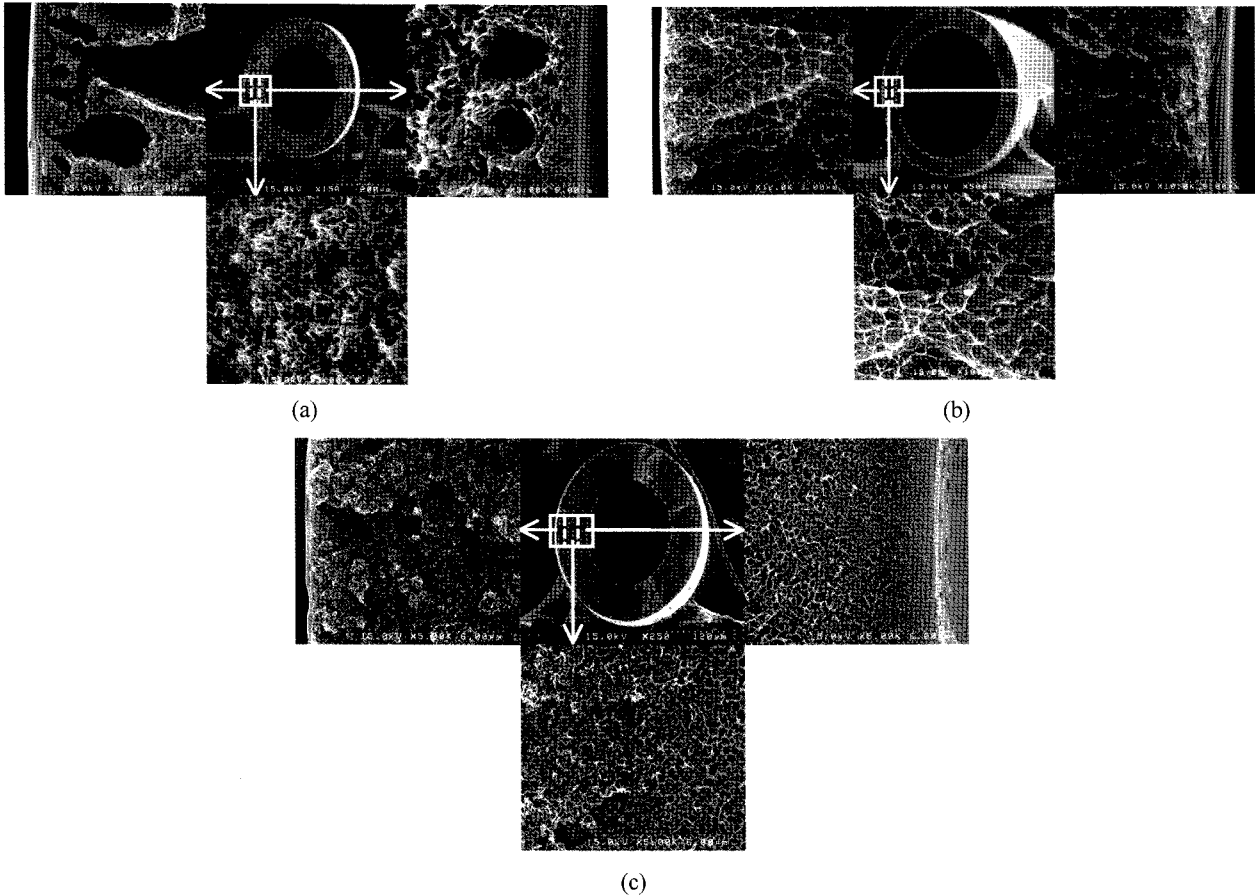


Fig. 1. The SEM images of polymer hollow fiber membranes; (a) PSF membrane, (b) PC membrane, (c) PI membrane.

(tetra-bromo polycarbonate, PC)와 폴리이미드(polyimide, PI) 재질의 것을 사용하였으며, 이를 이용하여 압력과 온도 변화에 따른 SF₆와 O₂, CF₄의 투과도 특성을 실험하였다. 또한 O₂/SF₆, CF₄/SF₆의 투과선택도와 기존 N₂/SF₆ 투과선택도[16]에 대한 연구결과를 비교하였다.

2. 실험

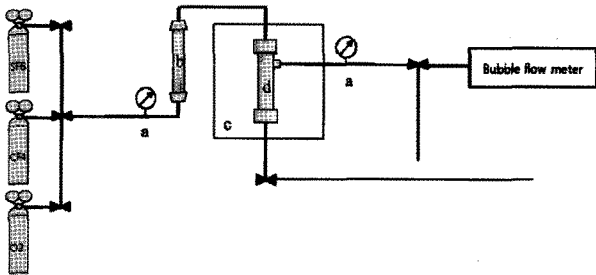
2.1. 분리막 및 실험재료

O₂, CF₄와 SF₆ 가스의 투과도 특성 실험에 사용한 고분자 중공사 분리막은 국내·외에서 시판되고 있는 유

리상 고분자인 A사의 폴리설펜(polysulfone, PSF) 중공사 분리막, B사의 테트라-브로모 폴리카보네이트(tetra-bromo polycarbonate, PC) 중공사 분리막, 그리고 C사의 폴리이미드(polyimide, PI) 중공사 분리막이다. 고분자 중공사 분리막들의 특성은 주사현미경(Scanning Electron Microscope, SEM : HITACHI S-4100, Japan) 분석을 통하여 확인하였고 측정 결과는 Table 1과 Fig. 1에 나타내었다. O₂, CF₄와 SF₆ 단일 기체는 순도 99.999% 이상으로서, 고압용 실린더에 저장되어 있는 것을 사용하였다. 또한, O₂, CF₄와 SF₆ 기체의 특성은 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Some Physical and Thermodynamic Data for Selected Gases

| Gas | Kinetic diameter (Å) | Critical temperature (K) | Critical pressure (bar) | Molecular weight (g/mol) |
|-----------------|----------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|
| O ₂ | 3.46 | 154.6 | 50.4 | 31.99 |
| SF ₆ | 5.12 | 318.7 | 37.1 | 146.1 |
| CF ₄ | 4.66 | 227.7 | 41.4 | 80.01 |

**Fig. 2.** Schematic diagram of experimental apparatus (a : pressure gauge, b : flow meter, c : moisture trap, d : heated oven, e : membrane module, f : three way valve, g : MFC, f : MFM, i : GC).

2.2. 실험장치 및 실험방법

본 연구에 사용한 기체 투과 실험 장치의 모식도를 Fig. 2에 나타내었다. 기체 투과 실험장치는 오븐에 모듈을 장착하여 막의 온도를 조절하였고, 중공사막 모듈의 교체가 가능하도록 이루어져 있다. 단일 기체의 공급압력을 조절하기 위해 미세압력 조절기를 사용하였고, 모듈 앞 단에 수분제거용 트랩(moisture trap)을 설치하여 수분이 유입되는 것을 방지하였다. 배출부에는 니들 밸브(needle valve)를 설치하여 기체가 배출부로 배출되지 못하도록 하였으며, 투과부에는 압력계와 기체유량계를 설치하여 투과된 기체의 압력과 유량을 측정하였다. 단일기체의 투과도 변화에 미치는 온도의 영향을 평가하기 위해서 온도는 25~45°C까지 변화를 주었다. 또한, 압력의 영향을 평가하기 위해서 공급압력은 0.3~1.1 MPa까지 변화를 주었다.

2.3. 단일기체의 투과도 및 투과선택도

기체의 투과도와 선택도는 분리막 소재와 투과 기체의 물리·화학적 특성에 의해 결정되며, 이것은 기체 분리막의 성능을 결정한다. 기체의 투과도(Permeability, P)는 식 (1)과 같이 확산계수(Diffusion coefficient, D)와 용해계수(Solubility coefficient, S)의 곱으로 표현된다.

$$P = D \cdot S \quad (1)$$

식 (1)은 Graham에 의해 제안된 고분자 분리막을 통한 기체분자의 용해·확산 메커니즘에 따른 기본식이 다. 고분자막 내에서의 확산은 기체 분자의 크기와 단면 형태 및 고분자 분리막의 자유부피에 영향을 받는다. 용해도는 투과 기체와 고분자 분리막의 상호작용, 기체의 응축도와 분자의 극성에 영향을 받을 뿐만 아니라 온도와 압력에도 영향을 받는다. 이와 같이 고분자 분리막의 투과도는 온도, 압력, 기체의 초기 조성 등 공정 변수들에 영향을 받는 확산계수와 용해계수에 의해 쉽게 변할 수 있다.

기체의 투과플럭스(Permeance)가 실용적인 고분자 분리막의 기체 투과특성 결과 비교에 막 소재의 고유한 투과도(Permeability)보다 더 많이 사용되므로 본 연구에서는 식 (2)를 이용하였다.

$$Q = \frac{P}{l} = \frac{N}{\Delta p} = \frac{V}{A(\Delta p)t} \quad (2)$$

여기에서, Q 는 투과플럭스($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$), P 는 투과율(permeability, $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$), N 은 투과유량(permeation flux, $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$), Δp 는 막을 통해 생기는 압력 차이(transmembrane pressure difference, cmHg/cm), V 는 투과 부피(calibrated permeate volume, cm^3), A 는 막의 유효면적(membrane effective surface area, cm^2), t 는 투과 시간(permeate time, sec)을 나타내는 것이다. 그러나, 본 연구에서 사용된 PSF, PC, 그리고 PI 중공사 분리막은 Fig. 1의 결과에서 보듯이 비대칭 구조로서 선택층의 두께를 정확히 측정하는 것이 불가능하므로 막 두께를 배제한 GPU (Gas Permeation Unit)를 이용하였다[17-19].

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

투과선택도는 고분자 중공사 분리막에 단일 기체를 통과시켜 측정된 각 기체의 투과플럭스의 비이며, 식

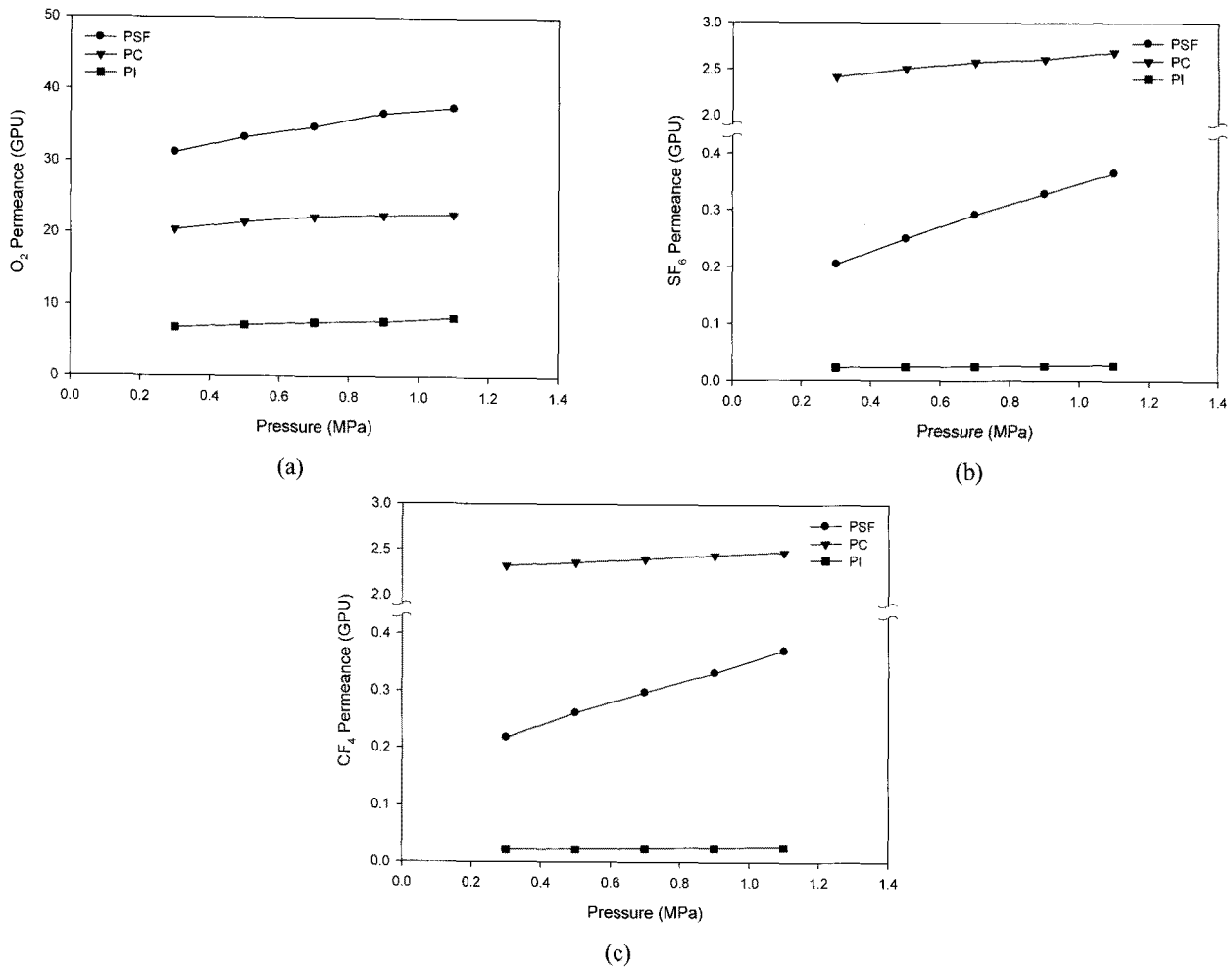


Fig. 3. Singl gas permeance on polymer hollow fiber membranes as a function of pressure at 25°C, (a) O₂, (b) SF₆, (c) CF₄.

(4)와 같이 정의된다.

$$\alpha_{i/j} = \frac{Q_i}{Q_j} \quad (4)$$

여기에서, Q_i 와 Q_j 는 각각 단일기체 i 와 j 의 투과플럭스 이고, $\alpha_{i/j}$ 는 기체 j 에 대한 기체 i 의 투과선택도이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 단일기체의 투과도

3.1.1. 공급압력의 영향

Fig. 1에서 확인한 바와 같이 PSF, PC 및 PI는 유리상 고분자 재질의 비다공성 치밀형 중공사막이다. 유리상 고분자는 고분자 사슬의 경직도와 밀집도가 높고 자유

부피가 작아 확산으로 인한 투과도는 감소하지만 선택도는 향상시키므로 혼합 기체의 분리에 적합한 소재이다. 이러한 특성의 고분자 중공사 분리막을 이용하여 폐 SF₆ 가스의 성분가스에 대한 각각의 투과도를 실험하였다. 일정온도 25°C에서 압력 변화에 따른 PSF, PC 및 PI 중공사 분리막에 대한 단일기체 O₂, SF₆, CF₄의 투과도 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 (a)에서 알 수 있듯이, 압력 변화에 따른 O₂의 투과도 결과는 동일 압력 1.1 MPa에서 PSF 중공사 분리막이 37.5 GPU로 가장 높게 나타났으며, PI 중공사 분리막이 8.2 GPU로 가장 낮게 나타났다. 또한, Fig. 3의 (b)와 (c)에서 보듯이, 압력 변화에 따른 SF₆와 CF₄의 투과도 결과는 동일 압력 1.1 MPa에서 PC 중공사 분리막이 각각 2.7 GPU와 2.5 GPU로 가장 높았으며, PI 중공사 분리막이 각각 0.027 GPU와 0.026 GPU로 가장 낮게 나타

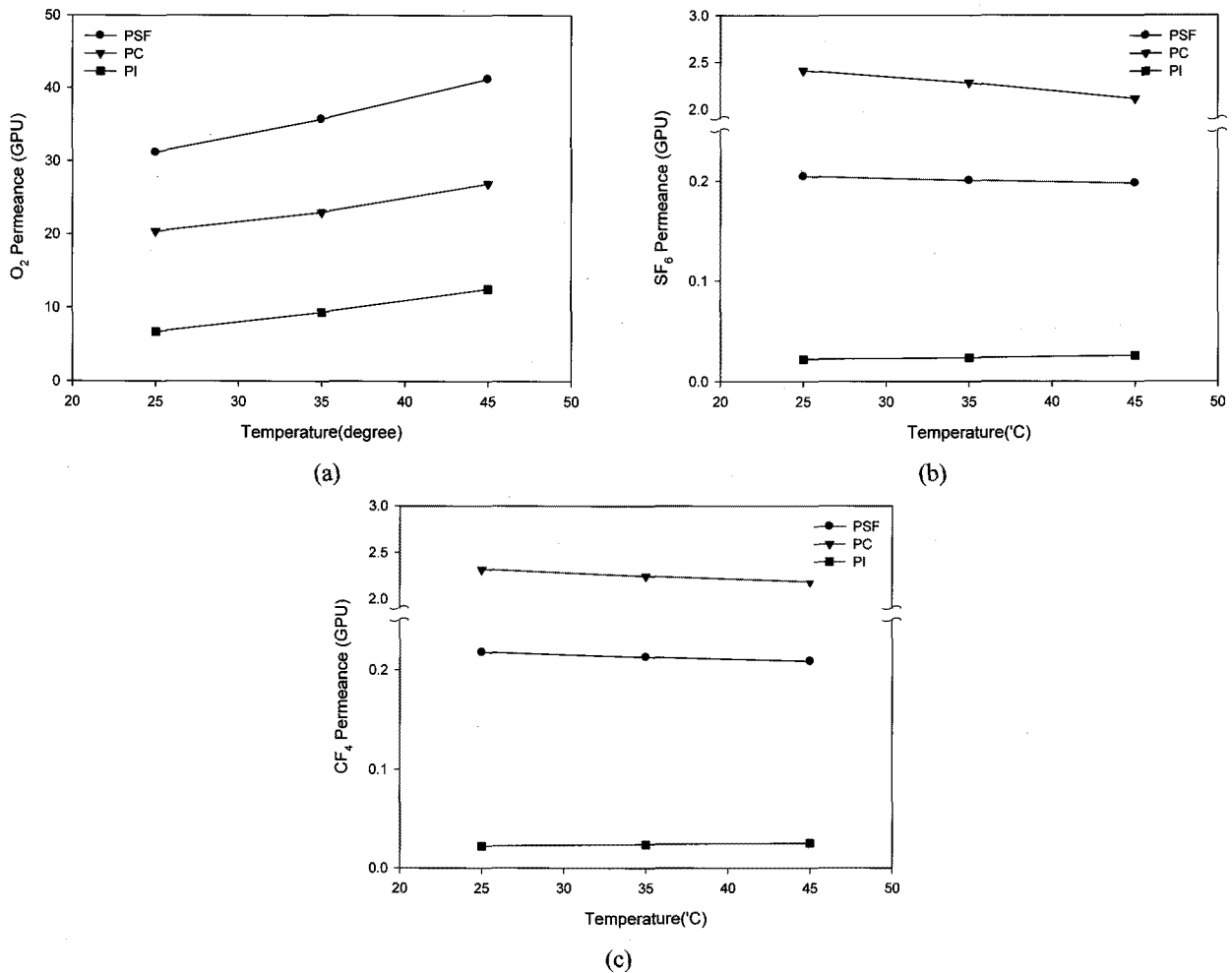


Fig. 4. Singl gas permeance on polymer hollow fiber membranes as a function of temparature at 0.3 MPa, (a) O₂, (b) SF₆, (c) CF₄.

났다. 위의 결과에서 보듯이 압력변화에 따른 단일기체의 투과도는 고분자 중공사 분리막과 기체의 특성에 따라 각기 조금씩 다른 결과를 보여준다. Fig. 3에서 O₂, SF₆와 CF₄ 모두 PSF, PC 및 PI 중공사 분리막에 대해서 압력이 높아질수록 투과도가 소폭 증가하는 양상을 보여주었다. 이것은 압력이 높아질수록 기체가 응축을 하게 되고 고분자 막표면에 수착이 쉬워져서 투과도의 증가를 유발하게 되는 것이다.

3.1.2. 온도의 영향

Fig. 4는 일정 압력 0.3 MPa에서 온도 변화에 따른 PSF, PC 및 PI 중공사 분리막에 대한 단일기체 O₂, SF₆, CF₄의 투과도 결과이다. Fig. 4의 (a)에서, O₂는 막의 온도가 45°C일 때, PSF 중공사 분리막이 41.2 GPU로 가장 높은 투과도를 나타냈고, PI 중공사 분리막이

12.5 GPU로 가장 낮은 투과도를 나타내어 온도가 증가할수록 투과도가 증가함을 확인할 수 있었다. 반면에, SF₆와 CF₄는 막의 온도가 25°C일 때, PC 중공사 분리막이 각각 2.4 GPU와 2.3 GPU로 가장 높은 투과도를 나타냈고, PI 중공사 분리막이 각각 0.022 GPU와 0.022 GPU로 가장 낮은 투과도를 나타내어 온도가 증가할수록 투과도가 소폭으로 감소하거나 변화가 없음을 확인할 수 있었다. O₂, SF₆와 CF₄의 동력학적인 분자크기(kinetic diameter)는 각각 3.46 Å, 5.13 Å와 4.66 Å으로 O₂의 분자크기가 SF₆와 CF₄에 비해 상대적으로 작다. 기체의 분자 크기가 작기 때문에 고분자막 내의 확산이 빠르며[21,22], 고분자막의 단위부피당 수착되는 기체의 농도가 높아져서 큰 투과도 값을 나타내게 된다. 또한, 온도 변화에 민감하게 반응하여 SF₆와 CF₄에 비해 큰 폭의 투과도 증가를 보여준다.

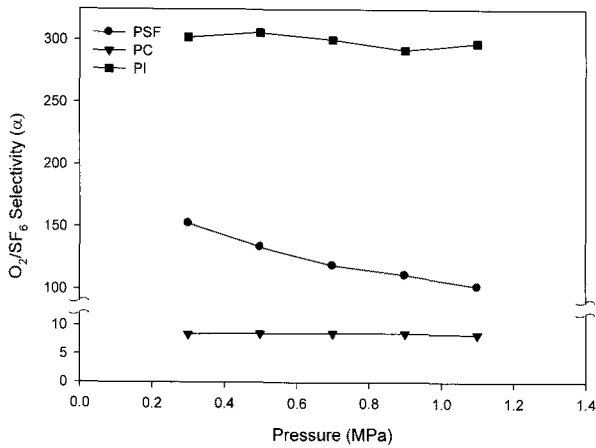


Fig. 5. Permselectivity of O₂/SF₆ on polymer hollow fiber membranes as a function of pressure at 25°C.

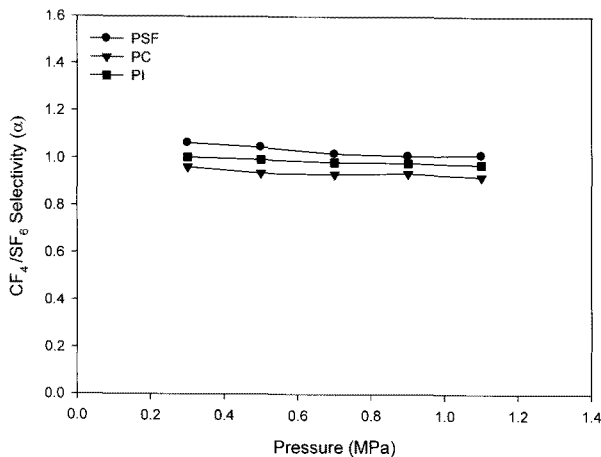


Fig. 6. Permselectivity of CF₄/SF₆ on polymer hollow fiber membranes as a function of pressure at 25°C.

3.2. O₂/SF₆, CF₄/SF₆에서의 SF₆에 대한 투과선택도
3.2.1. 공급압력의 영향

Fig. 5와 6은 일정 온도 25°C에서 각각 압력 변화에 따른 Fig. 3의 O₂, SF₆ 및 CF₄의 투과도 결과를 식 (4)에 대입하여 얻은 O₂/SF₆와 CF₄/SF₆의 투과선택도 결과이다. Fig. 5에서 보듯이, PSF 중공사 분리막에서 SF₆에 대한 O₂의 투과선택도는 압력이 증가할수록 감소함을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 압력의 증가에 따른 투과도 증가율에서 SF₆가 O₂의 투과도 증가율보다 높기 때문이다. 비슷한 투과도 증가율을 보이는 PC와 PI 중공사 분리막은 압력 변화에 따른 투과선택도의 변화가 거의 없음을 확인할 수 있다. Fig. 3의 결과에서 보듯이, PSF, PC 및 PI 중공사 분리막에서 압력 변화에 따른 비슷한 투과도 값을 가진 SF₆와 CF₄는 Fig. 6의

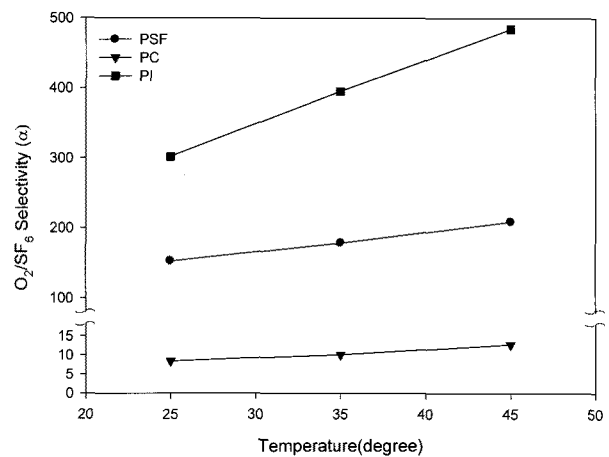


Fig. 7. Permselectivity of O₂/SF₆ on polymer hollow fiber membranes as a function of temperature at 0.3 MPa.

결과와 같이 압력 변화에 상관없이 0.9~1.06 사이의 투과선택도 값을 나타내었다. Fig. 6의 CF₄/SF₆의 투과선택도 결과를 통해 PSF, PC 및 PI 중공사 분리막에서 SF₆와 CF₄의 선택적 분리가 어렵다는 것을 확인할 수 있다. O₂/SF₆와 CF₄/SF₆의 투과선택도 결과를 보면 단일 기체 투과도에서 상대적으로 가장 높은 투과도를 보인 PSF와 PC 중공사 분리막이 가장 낮은 투과선택도를 나타내었고, 가장 낮은 투과도를 보인 PI 중공사 분리막이 가장 높은 투과선택도를 나타냄을 확인할 수 있었다. 이것은 투과도와 선택도의 상관관계를 나타내는 통계적으로 고투과성 고분자는 선택도가 낮아지고, 고선택성 고분자는 투과도가 낮아지는 trade-off 관계로 설명할 수 있다[20,22].

3.2.2. 온도의 영향

Figs. 7과 8은 일정 압력 0.3 MPa에서 각각 온도 변화에 따른 Fig. 4의 O₂, SF₆ 및 CF₄의 투과도 결과를 식 (4)에 대입하여 얻은 O₂/SF₆와 CF₄/SF₆의 투과선택도 결과이다. Fig. 7에서 보듯이, PSF, PC 및 PI 중공사 분리막에서 SF₆에 대한 O₂의 투과선택도는 온도가 증가할수록 증가함을 확인할 수 있다. Fig. 4의 온도 변화에 따른 투과도 증가율을 보면, PI 중공사 분리막의 투과선택도가 가장 높은 이유는 O₂가 온도 증가에 따라 투과도 증가율이 SF₆보다 크기 때문이다. 반면에, O₂의 투과도가 가장 컸던 PSF 중공사 분리막은 SF₆의 투과도가 소폭 감소하여 상대적으로 낮은 투과선택도를 보였다. Fig. 8의 PSF, PC 및 PI 중공사 분리막에서 온도 변화에 따른 CF₄/SF₆의 투과선택도는 Fig. 6의 결과와

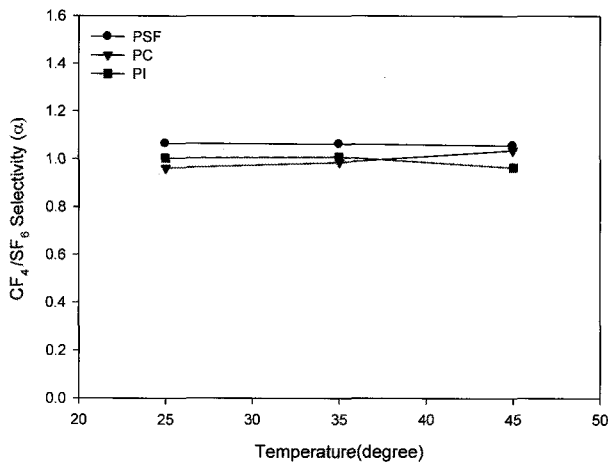


Fig. 8. Permselectivity of CF_4/SF_6 on polymer hollow fiber membranes as a function of temperature at 0.3 MPa.

비슷한 경향으로 온도 변화에 따른 비슷한 투과도 값을 가진 SF_6 와 CF_4 의 투과도 결과로 인해 온도 변화에 상관없이 0.9~1.06 사이의 투과선택도 값을 나타내었다. PSF, PC 및 PI 중공사 분리막에서 온도 변화에 따른 O_2/SF_6 와 CF_4/SF_6 의 투과선택도 결과도 압력 변화에 따른 투과선택도 결과에서 보인 trade-off 관계로 설명할 수 있다[20,22].

Table 3에서는 Figs. 5~8의 결과를 종합하여 SF_6 에 대해 O_2 , CF_4 의 투과선택도가 가장 높은 조건을 선택하여 기존 연구결과 중 동일 조건의 N_2/SF_6 투과선택도와 비교하였다. N_2/SF_6 와 O_2/SF_6 의 투과선택도는 N_2 , O_2 및 SF_6 단일기체의 투과도가 낮은 PI 중공사 분리막에서 가장 높은 투과선택도를 확인 할 수 있었고, CF_4/SF_6 는 PSF, PC 및 PI 중공사 분리막에서 거의 비슷한 투과선택도를 확인할 수 있다. PI 중공사 분리막을 사용하여 저압 고온 조건에서 운전할 경우, SF_6 에 대한 N_2 와 O_2 의 투과선택도를 높일 수는 있지만 전체 공정의 투과도는 낮게 유지되어 시간당 회수율이 낮아질 수 있다. CF_4/SF_6 의 투과선택도는 PSF, PC 및 PI 중공사 분리막에서 압력과 온도 변화에 상관없이 0.9~1.06 투과선택도 값을 보이지만, 단일기체의 투과도 값을 식 (4)에 대입한 값이므로 혼합가스의 분리에서는 선택도에 차이가 생길 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 PSF, PC와 PI 고분자 중공사 분리막을 사용하여 O_2 , SF_6 와 CF_4 의 압력과 온도 변화에 따른

Table 3. Permselectivity of Polymer Hollow Fiber Membranes ($T = 45^\circ C$, $\Delta P = 0.3$ MPa)

| Membrane | N_2/SF_6 [16] | O_2/SF_6 | CF_4/SF_6 |
|--------------------------------|-----------------|------------|-------------|
| PSF (polysulfone) | 44.7 | 208 | 1.06 |
| PC (tetra-bromo polycarbonate) | 3.35 | 12.7 | 1.04 |
| PI (polyimide) | 70.2 | 484 | 0.965 |

투과 특성에 대하여 연구하였고, 이를 통해 얻은 결과를 바탕으로 O_2/SF_6 와 CF_4/SF_6 의 투과선택도를 확인하였다. 또한 기존 연구결과와의 N_2/SF_6 투과선택도 결과와 비교하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 압력 변화에 따른 O_2 의 투과도는 PSF 중공사 분리막에서 압력 1.1 MPa일 때, 37.5 GPU로 가장 높게 나타났고, SF_6 와 CF_4 의 경우 압력 1.1 MPa에서 PC 중공사 분리막이 각각 2.7 GPU와 2.5 GPU로 가장 높은 투과도를 나타냈다. 압력변화에 따른 단일기체의 투과도는 고분자 중공사 분리막과 기체의 특성에 따라 각기 조금씩 다른 결과를 보여주는데, O_2 , SF_6 와 CF_4 모두 PSF, PC 및 PI 중공사 분리막에 대해서 압력이 높아질수록 투과도가 소폭 증가하였다.

2) 온도 변화에 따른 O_2 의 투과도는 막의 온도가 45 °C일 때, PSF 중공사 분리막이 41.2 GPU로 가장 높게 나타나 온도가 증가할수록 투과도가 증가함을 확인할 수 있었다. 반면에, SF_6 와 CF_4 는 막의 온도가 25°C일 때, PC 중공사 분리막이 각각 2.4 GPU와 2.3 GPU로 가장 높은 투과도를 나타내어 온도가 증가할수록 투과도가 소폭으로 감소하거나 변화가 없음을 확인할 수 있었다.

3) 압력과 온도 변화에 따른 O_2/SF_6 와 CF_4/SF_6 의 투과선택도 결과를 보면 단일 기체 투과도에서 상대적으로 가장 높은 투과도를 보인 PSF와 PC 중공사 분리막이 가장 낮은 투과선택도를 나타내고, 가장 낮은 투과도를 보인 PI 중공사 분리막이 가장 높은 투과선택도를 나타냄을 확인할 수 있었다. 이것은 투과도와 선택도의 상반관계를 나타내는 통계적으로 고투과성 고분자는 선택도가 낮아지고, 고선택성 고분자는 투과도가 낮아지는 trade-off 관계로 설명할 수 있다.

감 사

본 연구는 2010년도 자원순환 및 산업에너지기술개발보급사업 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평

가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다
(No. 2009501020001A).

참 고 문 헌

1. W.-T. Tsai, "The decomposition products of sulfur hexafluoride (SF₆): Reviews of environmental and health risk analysis", *J. Fluor. Chem.*, **128**(11), 1345 (2007).
2. O. Yamamoto, T. Takkuma, and M. Kinouchi, "Recovery of SF₆ from N₂/SF₆ gas mixtures by using a polymer membrane", *IEEE Electrical Insulation Magazine*, **18**(3), 32 (2002).
3. S. P. Cashion, N. J. Ricketts, and P. C. Hayes, "Characterisation of protective surface films formed on molten magnesium protected by air/SF₆ atmospheres", *J. Light Metals*, **2**(1), 37 (2002).
4. 최대기, 온실가스(HFC, PFC, SF₆)저감대책에 관한 기획 연구, 최종보고서, 산업자원부, 101 (2000).
5. N. Nakicenovic, J. Alcamo, and G. Davis, de Vries, "Special Report on Emissions Scenarios: 2000", Intergovernmental Panel on Climate Change-Complete online versions, http://www.grida.no/publications/other/ipcc_sr/?src=/climate/ipcc/emission/ (2001).
6. S. Eggleston, L. Buendia, K. Miwa, T. Ngara, and K. Tanabe, "2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories", **3**, <http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/vol3.html>, April (2007).
7. S. A. Montzka and P. J. Fraser, "Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002, Controlled Substances and Other Source Gases", World Meteorological Organization (WMO), 1.22~1.61 (2003).
8. U.S. Climate Change Technology, "4.3.3 Semiconductors and Magnesium: Recovery and Recycle", U.S. Climate Change Technology Program - Technology Options for the Near and Long Term, 4.3~4.6 (2005).
9. G. Dagan, G. Agam, V. Krakov, and L. Kaplan, "Carbon membrane separator for elimination of SF₆ emissions from gas-insulated electrical utilities", in Proc. of the EPA Conference on SF₆ and Environment Emission Reduction Strategies, SanDiago, California, 1~5 (2000).
10. M. Toyoda, H. Murase, T. Inohara, H. Naotsuka, A. Kobayashi, K. Takano, and K. Ohkuma, "Application of pressure swing adsorption to SF₆ separation and liquefaction from SF₆/N₂ mixtures", 2000 IEEE Power Engineering Society Winter Meeting, **2000WM-475**, 2156 (2000).
11. D.-H. Kim, Y.-M. An, H.-D. Jo, J.-S. Park, and H.-K. Lee, "Studies on the N₂/SF₆ permeation behaviors using the polyethersulfone hollow fiber membranes", *Membrane Journal*, **19**(3), 244 (2009).
12. H. M. Ettouney, H. T. El-Dessouky, and W. A. Waar, "Separation characteristics of air by polysulfone hollow fiber membranes in series", *J. Membr. Sci.*, **148**, 105 (1998).
13. D. R. Paul and Y. Yampol'skii, "Polymeric gas separation membranes", CRC Press, 209 (1994).
14. International Standard, "Guidelines for the checking and treatment of sulfur hexafluoride (SF₆) taken from electrical equipment and specification for its re-use", International Electrotechnical Commission, IEC 60480 Second edition (2004).
15. International Standard, "Specification of technical grade sulfur hexafluoride (SF₆) for use in electrical equipment", International Electrotechnical Commission, IEC 60376 Second edition (2005).
16. H. J. Lee, M. W. Lee, H. K. Lee, and S. H. Lee, "Separation and recovery of SF₆ gas from N₂/SF₆ gas mixtures by using a polymer hollow fiber membranes", *Korean Society of Environmental Engineers*, submitted.
17. Y. Yampolskii, I. Pinnau, and B. Freeman, "Material science of membranes for gas and vapor separation", John Wiley & Sons, Ltd., 1 (2006).
18. D. T. Clausi and W. J. Koros, "Formation of defect-free polyimide hollow fiber membranes for gas separations", *J. Membr. Sci.*, **167**, 79 (2000).
19. A. F. Ismail, B. C. Ng, and W. A. W. Abdul Rahman, "Effects of shear rate and forced convection residence time on asymmetric polysulfone membranes structure and gas separation perfor-

- mance”, *Sep. Purif. Technol.*, **33**, 255 (2003).
20. L. M. Robeson, “Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes”, *J. Membr. Sci.*, **62**, 165 (1991).
21. J.-H. Kim, J. W. Rhim, and S.-B. Lee, “Research trend of membrane technology for separation of carbon dioxide from flue gas”, *Membrane Journal*, **12(3)**, 121 (2002).
22. S. H. Han, H. B. Park, and Y. M. Lee, “Recent technology trends of polymeric gas separation membranes”, *Polymer Science and Technology*, **19(4)**, 284 (2008).