

고분자 분리막을 이용한 혼합가스(SF₆/N₂/O₂/CF₄)로부터 SF₆의 회수

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

*한국과학기술연구원 물환경센터, **상명대학교 공업화학과, ***경일대학교 화학공학과
(2010년 11월 27일 접수, 2010년 12월 22일 수정, 2011년 3월 3일 채택)

Recovery of SF₆ gas from Gaseous Mixture (SF₆/N₂/O₂/CF₄) through Polymeric Membranes

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

*Water Environment Center, 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

***Department of Chemical Engineering, Kyungil University, 33 Buhori, Hayang, Gyeongsan-si, Gyeongbuk 712-701, Korea

(Received November 27, 2010, Revised December 22, 2011, Accepted March 3, 2011)

요 약: 중전기의 유지·보수 및 교체 과정에서 절연체로 사용된 SF₆ 가스는 교체 충전과 정제과정에서 유입되는 공기와의 아크 방전에 의해 많은 종류의 부산물(N₂, O₂, CF₄, SO₂, H₂O, HF, SOF₂, CuF₂, WO₃ 등)이 발생된다. 부산물 중에서도 대부분을 차지하는 것이 N₂, O₂, CF₄이며, SF₆가스를 재사용하기 위해서는 이들을 효과적으로 분리·회수하는 공정이 필요하다. 주요 부산물인 N₂, O₂, CF₄와의 분리 효율 측면에서 분리막법은 기존의 흡착, 침냉법에 비하여 상대적으로 높은 효율을 보이고 있어 이에 대한 관심 또한 증가하고 있다. 따라서 본 논문에서는 중전기 산업에서 발생하는 SF₆ 가스 함유 농도 90 vol% 이상의 가스에 대하여 분리막법을 적용하여 N₂, O₂, CF₄와 SF₆ 가스의 온도와 배출유량의 변화에 따른 분리·회수 가능성을 관찰하였다. PSF와 PC 중공사 분리막을 이용하여 고농도 SF₆에 대한 분리·회수 실험 결과, PSF 분리막의 최대 회수율은 압력 0.3 MPa, 온도 25°C, 배출유량 150 cc/min에서 92.7%를 나타내었으며, PC 분리막에서는 압력 0.3 MPa, 온도 45°C, 배출유량 150 cc/min 일 때 74.8%의 최대 회수율을 나타내었다. 또한, 사용된 두 가지 분리막과 운전 조건에서 주요 부산물인 N₂, O₂, CF₄의 최대 제거율은 각각 약 80%, 74%, 그리고 58.9%가 관찰되었다. 이로부터 분리막 공정은 고농도 폐 SF₆ 가스에서 주요 부산물로부터 SF₆의 효과적인 분리 및 회수가 가능한 공정으로 적용할 수 있는 가능성을 파악 할 수 있었다.

Abstract: During the maintenance, repair and replacement process of circuit breaker, SF₆ reacted with input air in arc discharge, which led to the production of by-product gases (eg, N₂, O₂, CF₄, SO₂, H₂O, HF, SOF₂, CuF₂, WO₃). Among these various by-product gases, N₂, O₂, CF₄ is major component. Therefore, the effective separation process is necessary to recycle the SF₆ gas from the mixture gas containing N₂, O₂, CF₄. In this study, the membrane separation process was applied to recycle the SF₆ gas from the mixture gas containing N₂, O₂, CF₄. The concentration of SF₆ gas in gas produced from the electric power industry is over than 90 vol%. Therefore, we made the simulated gas containing N₂, O₂, CF₄, SF₆ which the concentration of SF₆ gas is minimum 90 vol%. From the results of membrane separation process of SF₆ gas from N₂, O₂, CF₄ SF₆ mixture gases, PSF membrane shown the highest recovery efficiency 92.7%, in 25°C and 150 cc/min of retentate flow rate. On the other hand, PC membrane shown the highest recovery efficiency 74.8%, in 45°C and 150 cc/min of retentate flow rate. Also, the highest rejection rate of N₂, O₂, CF₄ is 80, 74 and 58.9% seperately in the same operation condition of highest recovery efficiency. From the results, we supposed the membrane separation process as the effective SF₆ separation and recycle process from the mixture gas containing N₂, O₂, CF₄, SF₆.

Keywords: sulfur hexafluoride (SF₆), nitrogen (N₂), oxygen (O₂), tetrafluoromethane (CF₄), polymeric membrane, recovery

†주저자(e-mail: yisanghyup@kist.re.kr)

Table 1. Origin of SF₆ Impurities[13]

SF ₆ situation and use	Sources of impurities	Possible impurities
During handling and in service	Leaks and incomplete evacuation	Air, Oil, H ₂ O
Insulating function	Partial discharges: Corona and sparking	HF, SO ₂ , SOF ₂ , SOF ₄ , SO ₂ F ₂
Switching equipment	Switching arc erosion	H ₂ O, HF, SO ₂ , SOF ₂ , SOF ₄ , SO ₂ F ₂ , CuF ₂ , SF ₄ , WO ₃ , CF ₄ , AlF ₃
Internal arc	Melting and decomposition of materials	Air, H ₂ O, HF, SO ₂ , SOF ₂ , SOF ₄ , SO ₂ F ₂ , SF ₄ , CF ₄ Metal dusts, particles, AlF ₃ , FeF ₃ , WO ₃ , CuF ₂

1. 서 론

교토의정서(Kyoto protocol)에서 대두된 6대 온실가스 중 SF₆는 자연발생 가스인 CO₂, N₂O, CH₄와는 다르게 인공적으로 만들어진 가스이다. SF₆ 가스는 비가연성, 비활성, 물리/화학적으로 안정하며, 높은 절연성과 우수한 아크제거 능력을 가지고 있어 주로 중전기 산업, 반도체 제조 공정뿐 아니라 마그네슘과 알루미늄 산업공정에서도 많이 사용되고 있다. 그러나, 산업공정과 제품사용 분야에서 배출되는 SF₆는 CO₂의 23,900배의 지구 온난화 지수(GWP; global warming potential)를 가지고 있어 대기권으로 배출될 경우, 대기권에 3,200년간 머무르며 지구온난화를 유발한다. 또한, 대기권 밖으로 배출될 경우 광분해와 이온반응을 일으켜 높은 독성과 부식성을 지닌 H₂S, SF₄, SOF₄, SO₂F₂, SOF₂ 등의 부산물을 발생시키는 문제점을 가지고 있다[1-8].

SF₆ 가스의 국내 사용량 중 80% 이상은 가스절연개폐기(GIS; gas insulated switchgear), 가스누전차단기(GCB; gas circuit breakers), 가스절연송전선(GIL; gas insulated lines) 등 고압, 초고압 차단기에 절연 가스로 중전기 산업에서 사용되고 있다[3,4]. 중전기 산업에서 사용되는 SF₆ 가스의 경우, 기기의 유지나 보수, 교체 과정에서 폐 SF₆ 가스가 배출되므로 회수나 재사용을 통해 대기 배출량을 감소할 수 있다. 그러나 현재 SF₆의 처리 기술은 심냉분리법(cryogenic capture), 압력순환흡착법(pressure swing adsorption)과 플라즈마 분해법(plasma decomposition)에 국한되어 있다. 심냉분리법의 경우 장치의 규모가 크고 초저온의 발생과 유지로 인해 전력사용비의 부담이 큰 단점이 있고, 압력순환흡착법의 경우에는 탈착과정에서 SF₆ 가스의 누출 가능성이 크다는 단점이 있다. 또한, 플라즈마 분해법의 경우 높은 에너지의 플라즈마가 필요하며 분해 과정 중에 HF,

SO₂, CF₄, H₂S, SF₄, SOF₄, SO₂F₂, SOF₂ 등의 유독성의 분해 부산물이 발생하는 단점이 있다[2,5,9-12]. 그러나, 막분리법(membrane separation)을 사용할 경우 장치의 규모가 작고, 환경친화적이며 저에너지 공정으로 공급기체 조성변화에 대체가 용이하다. 그러므로, 막분리법을 사용한 SF₆가스의 분리·회수가 SF₆의 회수 및 재사용 가능성이 높아 더 효과적이다.

SF₆의 주요 사용 분야인, 중전기 산업에서 배출되는 폐 SF₆ 가스에는 Table 1과 같이 유지나 보수, 교체 과정에서 유입된 공기와 아크발생에 의해 생긴 부산물 등으로 인해 N₂, O₂, CF₄, SO₂, H₂O, HF, SOF₂, SOF₄, SO₂F₂, CuF₂, WO₃, AlF₃ 등이 포함되어 있다[13]. 국제전기 표준회의(IEC; international electrotechnical commission) 가이드라인에 의한 폐 SF₆ 가스의 재사용 규제를 보면 다양한 부산물 중에서 N₂, O₂를 포함한 공기와 CF₄는 3 vol% 이하, SO₂는 50 μL/L 이하로 허용하고 있다[14]. 폐 SF₆ 가스에 포함되어 있는 주요 부산물 중 CF₄ 역시 지구온난화 지수가 CO₂의 6,500배인 온실가스로 대기 중으로 방출될 경우 50,000년간 머무르며 지구온난화를 유발하는 배출 규제 대상 가스이다[15].

그러므로, 본 연구에서는 운전이 용이하며 친환경적인 공정인 막분리법을 사용하여 재사용 규제 대상인 N₂, O₂, CF₄와 SF₆가 혼합된 SF₆/N₂/O₂/CF₄ 혼합가스에서 SF₆의 분리 및 회수에 관한 연구를 수행하였다. 폐 SF₆ 가스에 포함되어 있는 SO₂와 H₂O는 고분자 분리막에 손상을 주어 고분자 분리막의 교체시기를 단축시키기 때문에 전처리가 고려되어야 하지만 본 연구에서는 SO₂와 H₂O를 제외한 4종의 SF₆/N₂/O₂/CF₄ 혼합가스에 대해서만 연구하였다. 기체 분리막 공정에서 기체 분리 및 회수에 가장 많은 영향을 주는 주요 운전 조건들은 압력, 온도와 배출 유량의 변화를 들 수 있다. 폐 SF₆ 가스에 가장 많이 포함되어 있는 N₂/SF₆ 혼합가스

Table 2. Some Physical and Thermodynamic Data for Selected Gases

Gas	Kinetic diameter (Å)	Critical temperature (K)	Critical pressure (bar)	Molecular weight (g/mol)
N ₂	3.79	126.2	33.9	28.0
O ₂	3.46	154.6	50.4	31.9
SF ₆	5.12	318.7	37.1	146.1
CF ₄	4.66	227.7	41.4	80.0

Table 3. Characteristics of Polymer Hollow Fiber Membranes

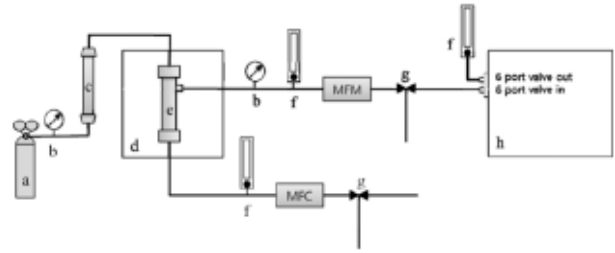
Material	O.D. (μm)	I.D. (μm)	Effective length (cm)	Effective surface area (cm ²)
tetra-bromo Polycarbonate (PC)	108	76	16	1,800
Polysulfone (PSF)	450	295	16	1,800

로부터 SF₆ 가스의 분리·회수연구[16] 결과, 압력 0.3 MPa일 때 회수율이 가장 높다는 연구 결과를 얻었다. 또한, 폴리이미드(PI; polyimide), 폴리설폰(PSF; polysulfone), 테트라-브로모 폴리카보네이트(PC; tetra-bromo polycarbonate) 중공사 분리막을 이용하여 N₂, O₂, CF₄와 SF₆ 각각의 기체에 대한 투과도와 투과선택도 연구[16,17]를 통해 PI 재질의 분리막은 저압에서 낮은 투과도를 나타낸다는 결과를 얻었다. 그러므로, 본 연구에서는 높은 투과성능을 갖는 PSF와 PC 재질의 분리막을 혼합가스 분리실험을 위한 고분자막으로 선택하였다[18]. 이를 이용하여 4종의 SF₆, N₂, O₂, CF₄ 가스가 혼합된 SF₆ 가스에서 SF₆ 가스를 효율적으로 분리할 수 있는 공정 개발을 위하여 동일압력 0.3 MPa에서 배출유량과 온도 변화에 따른 회수된 SF₆의 농도와 회수율을 관찰하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 분리막 및 실험가스

SF₆/N₂/O₂/CF₄ 혼합가스로부터 SF₆의 분리 및 회수 실험에 사용한 고분자 중공사 분리막은 국내·외에서 기체분리막으로 상용화되어 있는 (주)에어레인사의 폴리설폰(PSF; polysulfone) 중공사 분리막과 Generon (MGI)사의 테트라-브로모 폴리카보네이트(PC; tetra-bromo polycarbonate) 중공사 분리막이다. PSF와 PC 중공사 분리

**Fig. 1.** Schematic diagram of experimental apparatus (a; SF₆/N₂/O₂/CF₄ mixture gaseous, b; pressure gauge, c; moisture trap, d; heated oven, e; membrane module, f; flow meter, g; three way valve, h; GC).

막은 유효길이 16 cm, 유효면적 1,800 cm²로 모듈화하여 실험에 사용하였다. SF₆/N₂/O₂/CF₄ 혼합가스는 폐 SF₆ 가스의 재사용 농도 기준이 명시되어 있는 국제 전기 표준회의의 가이드라인을 참고하여 폐 SF₆ 가스의 농도와 같이 94 vol% SF₆, 4 vol% N₂, 1 vol% O₂와 1 vol% CF₄ 가스들로 고압용 실린더에 저장되어 있는 것을 사용하였다[13,14]. 혼합가스에 사용된 SF₆, N₂, O₂와 CF₄ 기체들의 특성은 Table 2에 나타내었다.

2.2. 실험장치 및 실험방법

본 연구에 사용한 기체 분리 실험 장치의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 기체 분리 실험장치는 공급가스 및 외부로부터의 수분 유입을 방지하기 위해 모듈 앞단에 수분제거용 트랩(moisture trap)을 설치하였고, 오븐에 모듈을 장착하여 막의 온도조절 및 중공사막 모듈의 교체가 가능하도록 이루어져 있다. 공급기체의 공급압력을 조절하기 위해 미세압력 조절기를 사용하여 0.3 MPa로 일정하게 유지하였다. 배출 유량은 질량유량제어기(MFC; mass flow controller, MKP TSC-220, Korea)를 사용하여 30 cc/min에서 150 cc/min까지 변화를 주었다. SF₆/N₂/O₂/CF₄ 혼합가스로부터 SF₆ 가스의 분리·회수 변화에 미치는 운전 온도의 영향을 평가하기 위해서 온도는 25~45°C 범위로 변화를 주었다. 분리막을 투과하여 나온 투과물과 분리막 내부에 남아 모듈 외부로 배출되는 배출물 내의 SF₆의 농도는 기체 크로마토그래피(GC; gas chromatography, Agilent 7,890 A, USA)를 이용하여 분석하였다. 고분자 중공사 분리막들의 특성은 주사전자현미경(SEM; scanning electron microscope, HITACHI S-4100, Japan)을 통하여 확인하였고 측정 결과는 Table 3과 Fig. 2에 나타내었다.

Table 4. Ideal Separation factor[16,17] and Real Separation Factor

MEMBRANE		SF ₆ /N ₂		SF ₆ /O ₂		SF ₆ /CF ₄	
		25°C	45°C	25°C	45°C	25°C	45°C
ideal separation factor (α^*)	PC	0.42	0.30	0.12	0.08	1.00	0.96
	PSF	0.04	0.02	0.007	0.005	0.94	0.95
real separation factor (α_{ij})	PC	0.74	0.67	0.72	0.70	1.00	1.00
	PSF	0.41	0.36	0.66	0.59	1.00	1.00

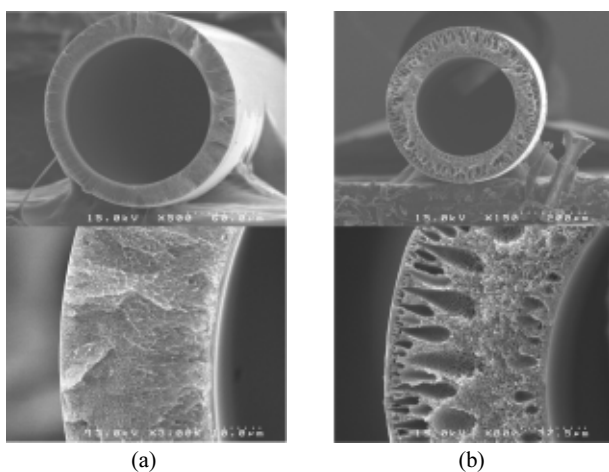


Fig. 2. The SEM images of polymer hollow fiber membranes (a; PC membrane, b; PSF membrane).

2.3. 이론적 배경

2.3.1 회수율과 제거율

기체 분리 실험 장치에서 PSF와 PC 중공사 분리막에 따라 혼합기체로부터 SF₆의 분리·회수를 평가하기 위해 회수율(recovery efficiency, R)과 제거율(rejection, R_j)을 이용하였다. 회수율은 식 (1)에 의해 산출하였다[5].

$$R = \frac{I_R X_R}{I_F X_F} \times 100 = \frac{I_R X_R}{I_P X_P + I_R X_R} \times 100 \quad (1)$$

식 (1)에서, X_F, X_P와 X_R은 각각 공급부와 투과부, 배출부의 SF₆ 농도(vol%)이고, I_F, I_P와 I_R은 각각 공급부, 투과부, 배출부의 유량이다.

또한, 혼합기체의 배출유량 변화에 따라 투과된 N₂, O₂, CF₄의 제거율은 식 (2)에 의해 산출하였다.

$$R_j = \frac{I_P X_P}{I_F X_F} \times 100 = \frac{I_P X_P}{I_P X_P + I_R X_R} \times 100 \quad (2)$$

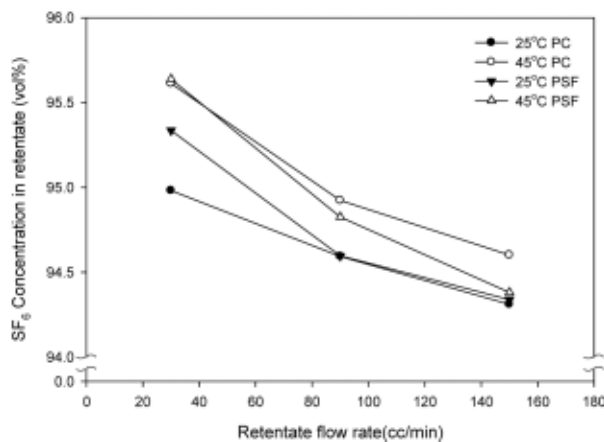


Fig. 3. SF₆ concentration in retentate as a function of retentate flow rate.

식 (2)에서, X_F, X_P와 X_R은 각각 공급부와 투과부, 배출부의 N₂, O₂, CF₄ 농도(vol%)이고, I_F, I_P와 I_R은 각각 공급부, 투과부, 배출부의 유량이다.

2.3.2. 이상분리인자와 실제분리인자(Ideal Separation Factor & Real Separation Factor)

이상분리인자(ideal separation factor, α^*)는 분리막에서 순수한 두 기체의 투과도의 비로 정의되며, 단일 기체를 통과시켜 측정된 각 기체의 투과도 값을 이용하여 식 (3)과 같이 표현된다.

$$\alpha^* = \frac{Q_i}{Q_j} \quad (3)$$

식 (3)에서, Q_i와 Q_j는 각각 단일기체 i와 j의 투과도를 나타낸다.

실제분리인자(real separation factor, α_{ij})는 혼합기체에서 기체 j에 대한 기체 i의 분리 특성을 나타내는 매개변수로 정의되며, 식 (4)와 같이 표현된다.

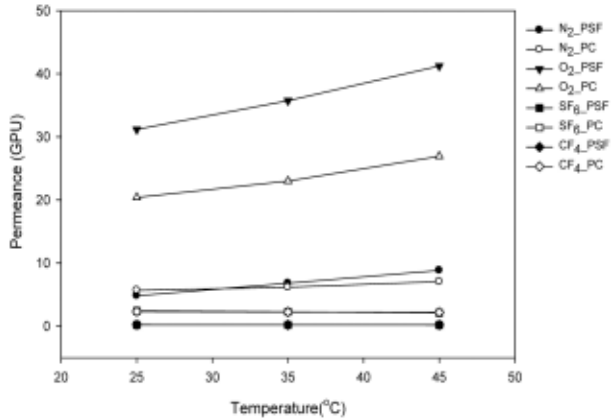


Fig. 4. Single gas permeance as a function of temperature[16,17].

$$\alpha_{i/j} = \frac{[y_i/y_j]}{[x_i/x_j]} \quad (4)$$

식 (4)에서, x와 y는 각각 공급부와 투과부에서의 각 성분에 대한 몰분율을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 배출 유량 변화에 따른 회수된 SF₆의 농도(vol%)와 회수율

Fig. 3은 압력 0.3 MPa에서 배출유량에 따른 PSF, PC 중공사 분리막에 대한 회수된 SF₆의 농도(vol%) 변화를 나타낸 결과이다. 동일압력, 동일온도에서 배출 유량이 증가함에 따라 PSF와 PC 중공사 분리막 모두 회수된 SF₆의 농도(vol%)는 감소하였다. 배출유량이 증가함에 따라 공급되는 기체의 막내 체류시간이 감소하게 되고 SF₆의 분리효율이 낮아졌기 때문인 것으로 사료된다. 동일한 배출유량에서 회수된 SF₆의 농도(vol%)는 온도가 높아질수록 증가하였다. PSF 중공사 분리막의 경우에는 온도 45°C, 배출유량 30 cc/min일 때 회수된 SF₆는 95.64 vol%로 가장 높았고, PC 중공사 분리막은 95.61 vol%로 가장 높았다. 온도 증가에 따른 투과부의 N₂와 O₂의 투과도 증가로 인해 투과부의 유량은 증가하고, 배출부로 배출되는 N₂와 O₂의 농도는 감소하여 회수된 SF₆의 농도가 증가하였기 때문이다. PC 중공사 분리막의 경우, 온도 증가에 따른 회수된 SF₆의 농도(vol%)가 크게 증가하고 있다. 반면에, PSF 중공사 분리막에서의 온도 의존성은 PC 중공사 분리막에 비해

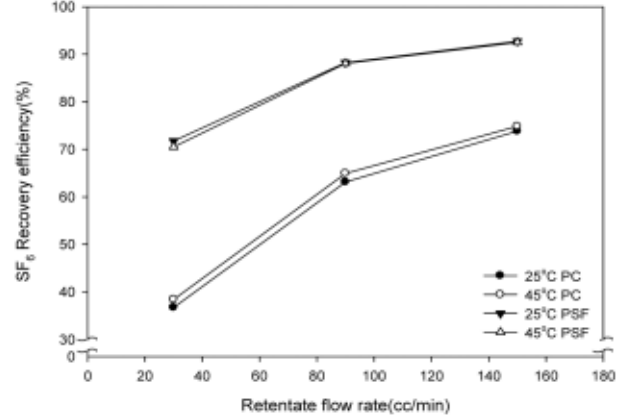


Fig. 5. SF₆ recovery efficiency as a function of retentate flow rate.

크지 않았다. 온도 변화에 따른 N₂, O₂, SF₆와 CF₄ 기체의 이와 같은 현상은 단일 기체 투과도 연구[16,17] 결과와도 일치하고 있다. Fig. 4에서 보면 PSF와 PC 중공사 분리막에서 N₂와 O₂의 투과도는 온도 증가에 따라 크게 증가하는 것으로 나타나고 있다. 반면에, SF₆와 CF₄ 기체는 온도 증가에 따라 투과도 변화가 거의 없었다.

Fig. 5는 배출유량에 따른 PSF, PC 중공사 분리막에 대한 SF₆의 회수율을 나타낸 결과이다. PSF 중공사 분리막에서 SF₆의 회수율은 배출유량이 증가할수록 증가하였다. 반면에, 온도 증가에 따라 SF₆의 회수율은 소폭 감소하거나 비슷한 값을 나타내었다. 고농도 SF₆ 혼합가스의 분리·회수 결과, PSF 중공사 분리막의 최대 회수율은 0.3 MPa의 일정 압력에서 온도 25°C, 배출유량 150 cc/min일 때 92.7%를 나타내었다. 그리고, PC 중공사 분리막의 SF₆의 회수율은 배출유량과 온도가 증가할수록 증가하였고, 0.3 MPa의 일정 압력에서 온도 45°C, 배출유량 150 cc/min일 때 74.8%의 최대 회수율을 나타내었다. PSF 중공사 분리막의 회수율이 높은 것은 Table 4에서 보듯이, PC 중공사 분리막에 비해 PSF 중공사 분리막의 N₂, O₂, CF₄에 대한 SF₆의 실제분리인자가 PC 중공사 분리막보다 더 작아서 혼합가스의 분리능이 높기 때문이다. 그러므로, PSF와 PC 중공사 분리막의 고농도 SF₆ 혼합가스 회수율 비교 결과로부터 혼합가스에서 SF₆를 회수하기 위한 공정으로 PSF 중공사 분리막의 성능이 PC 중공사 분리막보다 우수함을 알 수 있다.

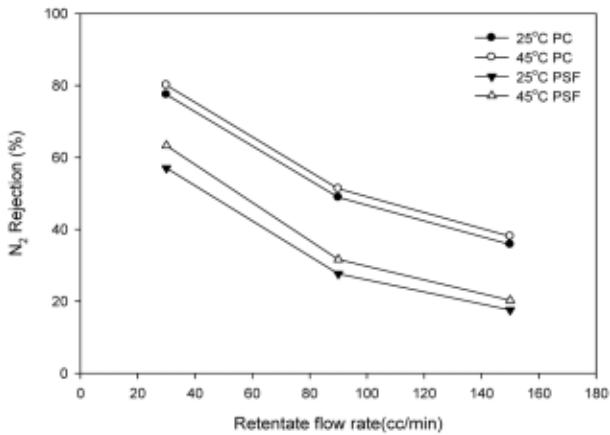


Fig. 6. N₂ rejection as a function of retentate flow rate.

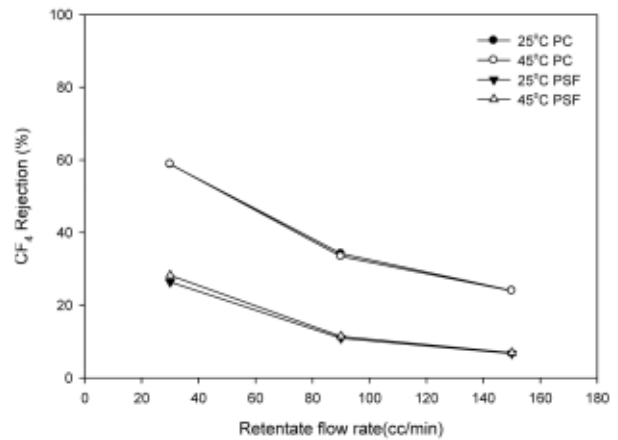


Fig. 8. CF₄ rejection as a function of retentate flow rate.

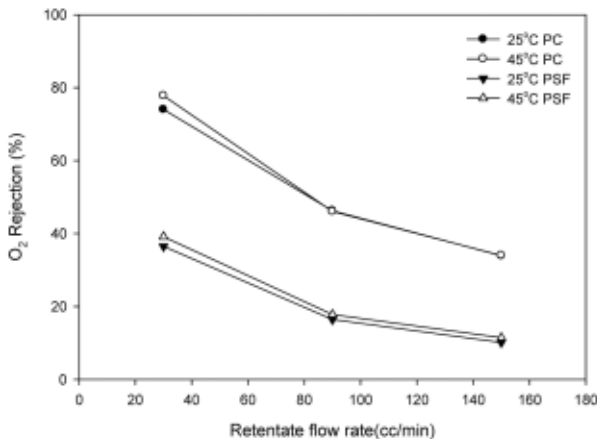


Fig. 7. O₂ rejection as a function of retentate flow rate.

3.2. 배출유량 변화에 따른 N₂, O₂, CF₄ 제거율

Table 4는 온도 변화에 따른 단일 기체 투과도 연구 [16,17] 결과로부터 얻은 이상분리인자 값과 혼합가스 분리 실험을 통해 얻은 실제분리인자 값을 나타낸 것이다. PSF와 PC 중공사 분리막의 이상분리인자는 온도가 증가함에 따라 감소하는데 N₂와 O₂의 온도 의존성이 SF₆에 비해 높기 때문이다. 그러므로, 온도가 증가할수록 N₂와 O₂에 대한 SF₆의 분리능은 증가한다. 반면에, SF₆/CF₄는 1에 가까운 값을 나타내어 분리가 어렵다. 혼합가스로부터 얻은 실제분리인자도 온도가 증가함에 따라 감소하였다. 그러나, 이상분리인자에 비해 높은 값을 나타내었다. 이것은 혼합기체에서 단일 기체의 투과 속도가 다른 기체에 의해 영향을 받기 때문인 것으로 생각된다[22]. 이와 같은 현상은 Figs. 6~8에 나타난 온도 변화에 따른 PSF, PC 중공사 분리막에 대한 N₂,

O₂, CF₄ 제거율로도 확인할 수 있다. Figs. 6과 7에서 보듯이, 0.3 MPa의 일정 압력에서 온도 45°C, 배출유량 30 cc/min일 때, N₂는 63.3%, O₂는 39.1%로 PSF 중공사 분리막에서 가장 높은 제거율을 나타내었고, PC 중공사 분리막은 N₂는 80%, O₂는 74%로 가장 높은 제거율을 나타내었다. N₂와 O₂의 제거율은 배출유량이 증가할수록 감소하지만, 온도가 증가하면서 PSF와 PC 중공사 분리막 내에 수축되는 농도가 증가하고 배출부로 배출되는 농도보다 투과부로 투과되는 농도가 높아져 제거율이 증가하였다. Fig. 8의 CF₄ 제거율 또한, 0.3 MPa의 일정 압력에서 온도 45°C, 배출유량 30 cc/min 일때, PSF 중공사 분리막은 28.2%, PC 중공사 분리막은 58.9%로 가장 높은 제거율을 나타내었다. CF₄의 제거율도 배출유량이 증가할수록 감소하지만, 온도의 변화에는 거의 비슷한 값을 나타내었다. PSF와 PC 중공사 분리막에서 온도 변화에 따른 투과도의 변화가 거의 없는 CF₄의 특징이 혼합기체 내에서도 동일하게 작용하였다. N₂, O₂, CF₄ 제거율 결과로부터, 동일 조건에서 PC 중공사 분리막이 PSF 중공사 분리막보다 더 높은 제거율을 나타내었다. 이와 같은 현상은 PC 중공사 분리막의 N₂, O₂, CF₄에 대한 SF₆의 실제분리인자(Table 4)가 PSF 중공사 분리막보다 높아 분리능은 낮지만 동일 조건에서 투과부의 유량이 상대적으로 높아 식 (2)에 의해 더 높은 제거율을 나타내었다.

반면에, PSF 중공사 분리막의 회수율이 가장 높게 나타났던 온도 25°C, 배출유량 150 cc/min에서 N₂, O₂, CF₄ 제거율은 각각 17.6, 10.2, 6.7%로 가장 낮은 제거율을 나타내었다. 또한, PC 중공사 분리막에서도 회수

율이 가장 높게 나타났던 운전 조건인 온도 45°C, 배출 유량 150 cc/min에서 N₂, O₂, CF₄ 제거율은 각각 38.1, 34.0, 24.0%로 가장 낮은 제거율을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 PSF, PC 중공사 분리막을 이용하여 배출유량과 온도의 함수로써 고농도 SF₆ 혼합가스로부터 SF₆의 분리 및 회수에 대해 연구하였다. 실험 결과를 바탕으로 회수된 SF₆의 농도(vol%)와 회수율 및 N₂, O₂, CF₄ 제거율을 비교하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 고농도 SF₆ 혼합가스로부터 SF₆의 분리·회수 실험 결과, 일정 압력(0.3 MPa) 하에서 온도 45°C, 배출 유량 30 cc/min일 때 PSF 중공사 분리막은 95.64 vol%, PC 중공사 분리막은 95.61 vol%로 각각 가장 높은 농도(vol%)를 나타내었다.

2) 일정 압력(0.3 MPa) 하에서 온도 25°C, 배출유량 150 cc/min일 때 PSF 중공사 분리막은 92.7%의 최대 회수율을 나타내었다. 반면에, PC 중공사 분리막은 온도 45°C, 배출유량 150 cc/min일 때 74.8%의 최대 회수율을 나타내었다.

3) 일정 압력(0.3 MPa) 하에서 온도 45°C, 배출유량 30 cc/min일 때 PSF 중공사 분리막의 경우 N₂, O₂, CF₄ 제거율은 각각 63.3, 39.1, 28.2%의 최대 제거율을 나타내었고, PC 중공사 분리막에서 N₂, O₂, CF₄ 제거율은 각각 80, 74, 58.9%로 최대 제거율을 나타내었다.

4) PSF 중공사 분리막의 회수율이 가장 높았던 온도 25°C, 배출유량 150 cc/min에서 N₂, O₂, CF₄ 제거율은 각각 17.6, 10.2, 6.7%로 가장 낮은 제거율을 나타내었다. 또한, PC 중공사 분리막에서도 회수율이 가장 높았던 온도 45°C, 배출유량 150 cc/min에서 N₂, O₂, CF₄ 제거율은 각각 38.1, 34.0, 24.0%로 가장 낮은 제거율을 나타내었다.

5) PSF와 PC 중공사 분리막의 고농도 SF₆ 혼합가스로부터 SF₆의 분리·회수 결과, 혼합가스에서 SF₆의 회수율을 위한 공정으로 PSF 중공사 분리막의 성능이 PC 중공사 분리막보다 우수하게 나타났다.

감 사

본 연구는 2010년도 폐자원 에너지화 및 non-CO₂ 온

실가스사업 환경부의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다.

참 고 문 헌

1. E. Preisegger, R. Durschner, W. Klotz, C. A. König, H. Krahling, C. Neumann, and B. Zahn, "Non-CO₂ greenhouse gases: scientific understanding, control and implementation; Life cycle assessment electricity supply using SF₆ technology", pp. 391, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1999).
2. W.-T. Tsai, "The decomposition products of sulfur hexafluoride (SF₆) : Reviews of environmental and health risk analysis", *J. Fluorine Chemistry*, **128(11)**, 1345 (2007).
3. M. Maiss, L. P. Steele, R. J. Francey, P. J. Fraser, R. L. Langenfelds, N. B. A. Trivett, and I. Levin, "Sulfur hexafluoride- A powerful new atmospheric tracer", *Atmospheric Environment*, **30(10/11)**, 1621 (1996).
4. M. K. W. Ko, N. D. Sze, W.-C. Wang, G. Shia, A. Goldman, F. J. Murcray, D. G. Murcray, and C. P. Rinsland, "Atmospheric sulfur hexafluoride: sources, sinks and greenhouse warming", *J. Geophysical Research*, **98(D6)**, 10,499 (1993).
5. 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).
6. 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 (2003).
7. 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 (2005)
8. 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).

9. S. Lee, "Development of SF₆ Gas Recycling System for Global Warming Reduction", *Ministry of Knowledge Economy*, 12 (2009).
10. Y.-F. Wang, M. Shih, C.-H. Tsai, and P.-J. Tsai, "Total toxicity equivalent emissions of SF₆, CHF₃, and CCl₂F₂ decomposed in a RF plasma environment", *Chemosphere*, **62(10)**, 1681 (2006).
11. R. Kurte, H. M. Heise, and D. Klockow, "Quantitative infrared spectroscopic analysis of SF₆ decomposition products obtained by electrical partial discharges and sparks using PLS-calibrations", *J. Molecular Structure*, 505, 565 (2001).
12. F. Pepi, A. Ricci, M. D. Stefano, and M. Rosi, "Sulfur hexafluoride corona discharge decomposition : gas-phase ion chemistry of SOF_χ⁺ (χ = 1-3) ions", *Chemical Physics Letters*, **381(1-2)**, 168 (2003).
13. 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).
14. International Standard, "Specification of technical grade sulfur hexafluoride (SF₆) for use in electrical equipment", *International Electrotechnical Commission*, IEC 60376 Second edition (2005).
15. S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, and H. L. Miller, "Climate Change 2007 : The Physical Science Basis", *IPCC Fourth Assessment Report (AR4)*, <http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/wg1/ar4-wg1-chapter2.pdf> (2007).
16. H. Lee, M. Lee, H. Lee, and S. Lee, "Separation and Recovery of SF₆ Gas from N₂/SF₆ Gas Mixtures by using a Polymer Hollow Fiber Membranes", *Kor. Soc. Environ. Eng.*, submitted.
17. H. Lee, M. Lee, H. Lee, and S. Lee, "Permeation and Permselectivity variation of O₂, CF₄ and SF₆ through Polymeric Hollow Fiber Membranes", *Membrane Journal*, **20(3)**, 249 (2010).
18. J. Kim, J. Rhim, and S. Lee, "Research trend of membrane technology for separation of carbon dioxide from flue gas", *Membrane Journal*, **12(3)**, 121 (2002).
19. S. H. Han, H. B. Park, and Y. M. Lee, "Recent technology trends of polymeric gas separation membranes", *Polym. Sci. Technol.*, **19(4)**, 284 (2008).
20. R. W. Baker, "Membrane technology and applications", pp. 15-86, McGraw-Hill, New York, NY (2000).
21. M. Mulder, "Basic principles of membrane technology", pp. 22-70, pp. 280-415, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1996).
22. R. T. Chern, W. J. Koros, E. S. Sanders, and R. Yui, "Second component' effects in sorption and permeation of gases in glassy polymers", *J. Membr. Sci.*, **15(2)**, 157 (1983).