

# 고분자 중공사 분리막을 이용한 N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> 혼합가스로부터 SF<sub>6</sub>의 분리 및 회수 Separation and Recovery of SF<sub>6</sub> Gas from N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> Gas Mixtures by using a Polymer Hollow Fiber Membranes

이현정\*\*\* · 이민우\* · 이현경\*\* · 이상협\*.<sup>†</sup>  
Hyunjung Lee\*\*\* · Minwoo Lee\* · Hyunkyung Lee\*\* · Sanghyup Lee\*.<sup>†</sup>

\*한국과학기술연구원 환경본부 물환경센터 · \*\*상명대학교 공업화학과  
\*Water Environment Center, Korea Institute of Science and Technology  
\*\*Department of Industrial Chemistry, Sangmyung University

(2010년 6월 30일 접수, 2011년 1월 17일 채택)

**Abstract :** SF<sub>6</sub> (Sulfur hexafluoride) possesses high GWP (Global Warming Potential) as specified by the IPCC (Intergovernmental Panel of Climate Change). Recently, the recovery-separation of SF<sub>6</sub> research area, including permeation properties studies using various membrane's materials and the practical operation of recovery-separation using membrane of waste SF<sub>6</sub> gas is in the initial state. The separation efficiency of a single SF<sub>6</sub> and waste SF<sub>6</sub> mixture was evaluated using a PSF (polysulfone), PC (tetra-bromo polycarbonate) and PI (polyimide) hollow fiber membranes. According to the results of single gases permeation properties, PI membrane has the highest permselectivity of N<sub>2</sub> gas in N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> gas. Under the condition of P=0.5 MPa, the highest concentration of recovered SF<sub>6</sub> is 95.6 vol % in the separation experiment of SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> mixture gas by PC membrane. Under the operation pressure of P=0.3 MPa at a fixed retentate flow rate fixed of 150 cc/min, the maximum recovery efficiency of SF<sub>6</sub> is up to 97.8% by PSF membrane. From the results above, it is thought that the separation and recovery technique of SF<sub>6</sub> gas using membrane will be used as the representative eco-technology in the SF<sub>6</sub> gas treatment in the future.

**Key Words :** Sulfur Hexafluoride (SF<sub>6</sub>), Polymer Hollow Fiber Membrane, Separation, Recovery

**요약 :** SF<sub>6</sub>는 IPCC가 평가한 온난화 지수가 가장 큰 물질이다. 이런 SF<sub>6</sub> 가스의 처리를 위하여 현재는 고에너지의 분해 기술이 사용되고 있지만 최근 분리막을 이용한 분리 및 회수 기술이 주목을 받고 있다. SF<sub>6</sub>가 중간권으로 방출될 경우 광분해 또는 이온 반응을 일으켜 높은 독성과 부식성을 지닌 부산물을 발생시키는 문제점을 가지고 있다. 현재 분리막을 이용한 SF<sub>6</sub> 가스의 회수·분리에 관한 연구 동향을 살펴보면 다양한 분리막 재질에 대한 투과특성연구가 부족하다. 또한, 실제 폐 SF<sub>6</sub> 가스 농도에 대한 연구와 에너지 효율이 높은 운전조건의 분리·회수 연구는 초기단계이다. 그러므로, 본 연구에서는 상용화된 PSF (polysulfone), PC (tetra-bromo polycarbonate)와 PI (polyimide) 중공사 분리막을 사용한 SF<sub>6</sub>, N<sub>2</sub> 단일기체의 투과도 연구 및 폐 SF<sub>6</sub> 가스 농도의 SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> 혼합기체를 사용하여 상용화된 PSF, PC와 PI 중공사 분리막과 운전조건 변화에 따른 SF<sub>6</sub> 가스의 분리·회수 연구를 수행하였다. 고분자 중공사 분리막에 대한 SF<sub>6</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과 특성 실험 결과, N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> 투과선택도는 PI 중공사 분리막이 가장 높고, PC 중공사 분리막이 가장 낮은 결과를 보였다. SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> 혼합기체의 분리 특성연구에서 회수된 SF<sub>6</sub>의 농도를 비교할 경우, PC 중공사 분리막이 0.5 MPa일 때 95.6 vol %로 가장 높았다. SF<sub>6</sub>의 회수율에서는 PSF 중공사 분리막이 운전압력 0.3 MPa, 배출유량 150 cc/min일 때 최대 97.8%로 가장 높았다. 이상의 결과로부터 분리막을 이용한 폐 SF<sub>6</sub> 가스의 분리 및 회수 기술은 향후 SF<sub>6</sub> 가스의 대표적 친환경 기술로 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

**주제어 :** 육불화황 (SF<sub>6</sub>), 고분자 중공사 분리막, 분리, 회수

## 1. 서론

IPCC (Intergovernmental Panel of Climate Change)가 평가한 온난화 지수가 가장 큰 물질인 SF<sub>6</sub> (Sulfur hexafluoride)는 무색, 무취, 무독성의 불연성 가스로 물리·화학적 으로 매우 안정한 가스이다.<sup>1-6)</sup> 또한, 높은 절연성과 우수한 아크 제거 능력을 가지고 있어 전력기기의 절연매체, 마그네슘 주물공정 및 반도체 웨이퍼나 LCD 패널 등 초정밀 제품의 세척과정 등에 널리 사용되고 있다.<sup>5-7)</sup> SF<sub>6</sub>는 전력기기의 절연매체로서 가스절연개폐장치(GIS: Gas Insulated Switchgear), 가스차단기(GCB: Gas Circuit Breaker), 가스절연변압기, 가스절연 송전선로(GIL: Gas Insulated Line)에

사용되는데, 기기의 유지/보수 관리 및 처리 과정에서 폐 SF<sub>6</sub> 가스가 발생하게 된다. SF<sub>6</sub>가 대기 중으로 방출될 경우 대류권과 성층권에 3,200년간 머무르며 지구온난화를 유발하고 더 나아가 중간권으로 방출될 경우 광분해 또는 이온 반응을 일으켜 높은 독성과 부식성을 지닌 부산물을 발생시키는 문제점을 가지고 있다.<sup>3,5)</sup>

현재로서는 온실가스의 주범인 이산화탄소에 비해 적은 양이 배출되고 있으나 오존층 파괴물질의 대체물질로서 SF<sub>6</sub>의 이용이 증가하고 있는 실정이다.<sup>8)</sup> 한국의 경우 SF<sub>6</sub> 가스 배출현황을 살펴보면 1995년 6,300 ktCO<sub>2</sub>에서 2003년 17,400 ktCO<sub>2</sub>로 매년 약 22.0% 증가를 나타내어 지속적으로 증가하는 추세를 알 수 있다.<sup>9)</sup> 그러므로, SF<sub>6</sub>의 지속되

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: yisanghyup@kist.re.kr Tel: 02-958-6945 Fax: 02-958-5839

는 가격 상승과 대기 중으로 방출되는 온실 가스 감축 의무를 이행하기 위하여 배출되는 폐 SF<sub>6</sub> 가스를 회수·분리·정제하여 산업적으로 재사용하는 것이 생산비용의 절감과 지구온난화 방지 측면에서 바람직한 대안이라 할 수 있을 것이다.

현재 SF<sub>6</sub> 가스의 회수·분리·정제에 관한 특허와 연구 논문의 발표동향을 살펴보면, 1987년부터 2007년까지 국내에 공개된 특허는 16개에 불과하고 연구 논문의 경우 대부분 플라즈마를 사용한 분해 및 압력순환흡착법(pressure swing adsorption, PSA)을 이용한 처리 연구에 집중되어 있다.<sup>5,6,10-13</sup> SF<sub>6</sub>의 처리를 위하여 플라즈마 기법을 사용할 경우 높은 독성 물질이 발생하며, 압력순환흡착법은 탈착과정에서 SF<sub>6</sub>의 누출이 발생하는 단점이 있다. 반면에, 분리막법(membrane separation)은 설비의 규모가 작아 장치비가 저렴하며, 운전이 용이하고 공급 기체의 조성변화에 유연히 대응할 수 있으며 에너지비가 적은 환경친화적인 공정으로 이용할 수 있다.<sup>6,14-16</sup> 분리막법을 사용한 SF<sub>6</sub>의 분리·회수 연구들은 대부분 질소 분리막을 사용하여 폐 SF<sub>6</sub> 가스로부터 SF<sub>6</sub>를 회수하고 있다.<sup>6,15</sup> 이러한 이유는 전력기기의 절연매체로 사용되는 SF<sub>6</sub>가 유지/보수 관리 및 처리 부분에서 발생될 때 N<sub>2</sub>를 포함하고 있기 때문이다.<sup>17</sup> 현재 분리막을 이용한 SF<sub>6</sub>에 관한 연구로 유럽에서는 탄소분자체막(carbon molecular sieve membrane)과 제올라이트막을 사용한 투과특성 평가에 그쳐있어 다양한 분리막 재질에 대한 투과특성연구가 부족하다.<sup>10</sup> 또한, 일본의 O. Yamamoto et al.는 폴리이미드(polyimide, PI)막을 사용하여 N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>에서 SF<sub>6</sub> 20 vol % 이하의 혼합기체와 에너지 효율이 낮은 고온, 고압 조건에서 SF<sub>6</sub> 분리연구가 진행되고 있으나, 실제 폐 SF<sub>6</sub> 가스 농도에 대한 연구와 에너지 효율이 높은 운전조건에서의 분리·회수 연구는 초기단계이다.<sup>6,10</sup>

그러므로, 본 연구에서는 다양한 재질의 상용화된 고분자 분리막을 사용한 SF<sub>6</sub>, N<sub>2</sub> 단일기체의 투과도 연구 및 폐 SF<sub>6</sub> 가스 농도의 SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> 혼합기체를 사용하여 다양한 재질의 상용화된 고분자 분리막과 운전조건 변화에 따른 SF<sub>6</sub> 가스의 분리·회수 연구를 수행하였다. 기체 분리막 소재로는 높은 내압성과 내구성을 갖는 설펜계, 카보네이트계, 그리고 이미드계를 선정하였다.<sup>14,15</sup> 현재 국내·외에서 상용

화되어 시판되고 있는 중공사 분리막 중에서 폴리설펜(polysulfone, PSF), 테트라-브로모 폴리카보네이트(tetra-bromo polycarbonate, PC)와 폴리이미드(polyimide, PI) 재질의 것을 사용하여 공급압력과 운전 온도 변화에 따른 SF<sub>6</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과 특성을 실험하였다. 또한, 고분자 중공사 분리막에 대한 단일기체의 투과도와 투과선택도 연구결과를 기초로 SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> 혼합기체의 분리 특성을 비교하였고, 동일 조건에서 고분자 분리막 재질에 따른 분리인자(separation factor)가 회수된 SF<sub>6</sub>의 농도 변화에 미치는 영향을 분석하였으며, 각각의 경우에 있어 SF<sub>6</sub>의 회수율과 미회수율을 비교하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 고분자 중공사 분리막에 대한 SF<sub>6</sub>와 N<sub>2</sub> 단일기체의 투과 특성 실험

SF<sub>6</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과 특성 실험에 사용한 고분자 중공사 분리막은 국내·외에서 시판되고 있는 유리상 고분자인 (주)에어레인사의 폴리설펜(polysulfone, PSF) 중공사 분리막, Generon (MGI)사의 테트라-브로모 폴리카보네이트(tetra-bromo polycarbonate, PC) 중공사 분리막, 그리고 Air Products사의 폴리이미드(polyimide, PI) 중공사 분리막이며, 유효 길이 16 cm, 유효면적 1,800 cm<sup>2</sup>로 모듈화하여 실험에 사용하였다. 고분자 중공사 분리막들의 특성은 주사현미경(Scanning Electron Microscope, SEM : HITACHI S-4100, Japan)분석을 통하여 확인하였고 측정 결과는 Table 1과 Fig. 1에 나타내었다. 단일 기체는 순도 99.999% 이상의 N<sub>2</sub>와 SF<sub>6</sub>로 고압용 실린더에 저장되어 있는 것을 사용하였다. 기체

Table 1. Characteristics of PSF, PC, PI hollow fiber membrane

Material	O.D.( $\mu\text{m}$ )	I.D.( $\mu\text{m}$ )	Effective surface area (cm <sup>2</sup> )
Polysulfone (PSF)	450	295	1,800
tetra-bromo Polycarbonate (PC)	108	76	1,800
Polyimide(PI)	303	176	1,800

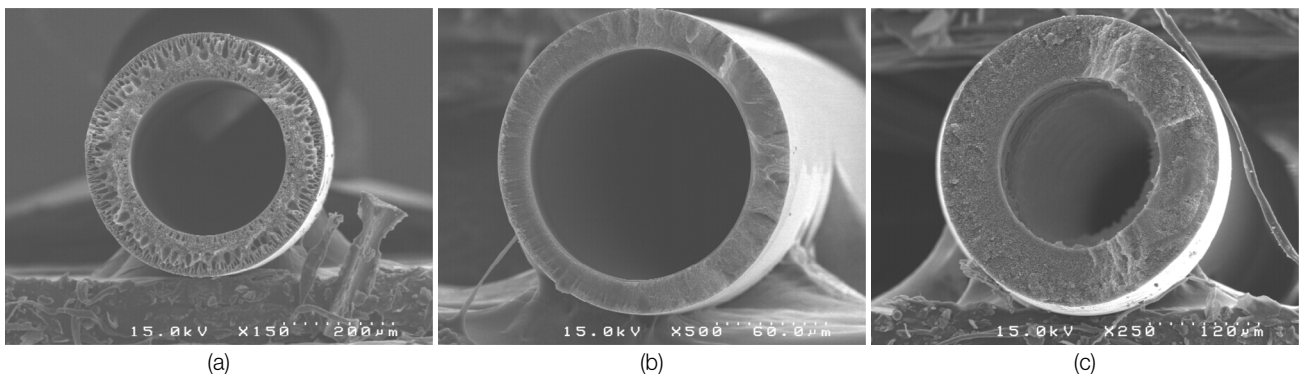
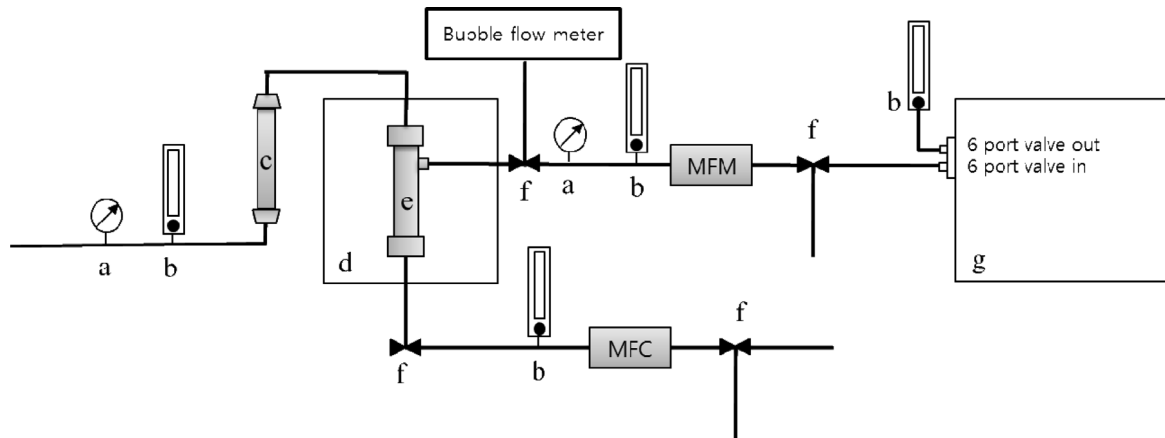


Fig. 1. The SEM images of Polymer Hollow Fiber membranes ((a) PSF membrane, (b) PC membrane, (c) PI membrane).



(a ; Pressure gauge, b ; Flow meter, c ; Moisture trap, d ; Heated oven, e ; membrane module, f ; Three way valve, g ; Gas chromatography)

Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

투과 실험 장치는 단일기체 투과 특성 실험 및 혼합기체 분리 특성 실험에 사용이 가능하고, 중공사막 모듈이 변경되어도 실험을 수행할 수 있도록 설계하였다(Fig. 2). 막의 온도는 25°C에서 45°C, 공급압력은 0.3 MPa에서 1.1 MPa로 증가시켜가면서 SF<sub>6</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과도를 각각 측정하였다.

## 2.2. 고분자 중공사막에 대한 SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> 혼합기체의 분리 특성 실험

SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> 혼합기체의 분리 실험에 사용한 중공사 분리막은 단일 기체 투과도 실험에 적용한 PSF, PC, 그리고 PI 중공사 분리막을 동일하게 사용하였다. Fig. 2의 기체 실험 장치를 사용하여 막의 온도는 25°C로 일정하게 유지하였고, 공급압력은 0.3 MPa와 0.5 MPa로 미세압력조절장치를 사용하여 조절하였다. 공급되는 혼합기체 내 SF<sub>6</sub>는 충전기에서 발생하는 폐 SF<sub>6</sub>의 농도와 같은 93 vol% 이하로 유지하였고 배출 유량은 질량유량제어기(Mass Flow Controller, MFC: MKP TSC-220, Korea)를 이용하여 30 cc/min에서 150 cc/min로 변화를 주었다. 압력과 배출 유량의 변화에 따라 분리막을 투과하여 나온 투과물과 분리막 내부에 남아 모듈 외부로 배출되는 배출물 내의 SF<sub>6</sub>의 농도는 GC (Gas Chromatography : Agilent 7890 A, USA)를 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 고분자 중공사 분리막에 대한 SF<sub>6</sub>와 N<sub>2</sub> 단일기체의 투과 특성

분리막의 물리·화학적 특성과 투과 기체의 특성에 의해 결정되는 투과도와 선택도는 기체 분리막의 분리 성능을 결정한다. 기체의 투과도(Permeability, P)는 식 (1)과 같이 확산도(Diffusivity, D)와 용해도(Solubility, S)의 곱으로 표현된다.

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

고분자막에서의 확산도는 기체분자가 얼마나 빠르게 침투해서 막을 통과하여 이동하는지를 나타내는 동적 계수이며, 기체분자 크기 및 고분자의 물리·화학적 특성에 영향을 받는다. 용해도는 막 표면에 평형상태에 이를 때까지 흡착되는 기체의 양을 나타내는 열역학적 계수이며, 고분자막과 기체분자들간의 친화성 및 유리전이온도에 따라 그 값이 달라진다. 고무상일 때는 기체의 용해도가 낮고 Henry의 법칙에 따르지만, 유리상일 때는 고분자 사슬의 운동성이 제한되기 때문에, 존재하고 있는 미세기공에 기체분자가 수착되어 비선형 등온수착을 나타낸다.<sup>18,19)</sup> 기체의 투과도는 온도에 따라 변하는 확산도와 용해도의 영향을 받으므로 온도는 투과도에 중요한 영향을 주는 인자이다. 이에 본 연구에서는 고분자의 성질 및 온도, 압력변화에 따른 SF<sub>6</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과도를 실험하였다. 기체의 투과 특성 결과는 실용적인 고분자 분리막의 기체 투과 특성 비교에 많이 사용되는 투과플럭스(Permeance), 식 (2)를 이용하였다.

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

여기에서, Q는 투과플럭스(permeance, cm<sup>3</sup> (STP)/cm<sup>2</sup>·sec·cmHg), P는 투과율(permeability, cm<sup>3</sup> (STP)/cm·sec·cmHg), N은 투과유량(permeation flux, cm<sup>3</sup> (STP)/cm<sup>2</sup>·sec), Δp는 막을 통해 생기는 압력 차이(transmembrane pressure difference, cmHg/cm), V는 투과 부피(calibrated permeate volume, cm<sup>3</sup>), A는 막의 유효면적(membrane effective surface area, cm<sup>2</sup>), t는 투과 시간(permeate time, sec)이다. 그러나, 본 연구에서 사용된 PSF, PC, 그리고 PI는 Fig. 1과 같이 비대칭 구조(asymmetric)로서 선택층의 두께를 정확히 측정하는 것이 불가능하므로 막 두께를 배제한 GPU (Gas Permeation Unit)를 이용하였다.<sup>15)</sup>

**Table 2.** Permeance and Permselectivity for Polymer hollow fiber membranes

membrane	T(°C)	ΔP (MPa)	PSF		PC			PI		
			Permeance (GPU)	Perm selectivity	Permeance (GPU)	Perm selectivity	Permeance (GPU)	Perm selectivity		
25	0.3	4,8270	0,2044	23,615	5,6757	2,4103	2,3548	0,9740	0,0222	43,874
	0.5	5,3849	0,2494	21,591	6,0433	2,5015	2,4159	1,0149	0,0233	43,558
	0.7	5,9714	0,2919	20,457	6,3079	2,5723	2,4522	1,0285	0,0248	41,472
	0.9	6,3842	0,3291	19,399	6,5044	2,6086	2,4934	1,0519	0,0262	40,149
	1.1	6,8341	0,3662	18,662	6,6137	2,6844	2,4638	1,0691	0,0275	38,876
35	0.3	6,8062	0,2004	33,963	6,1618	2,2797	2,7029	1,2692	0,0237	53,553
	0.5	7,4957	0,2430	30,847	6,7829	2,3104	2,9358	1,4086	0,0246	57,260
	0.7	8,2911	0,2856	29,030	7,0116	2,3626	2,9677	1,4674	0,0260	56,438
	0.9	8,7873	0,3177	27,659	7,2296	2,3996	3,0128	1,5199	0,0278	54,673
	1.1	9,3019	0,3566	26,085	7,3564	2,4666	2,9824	1,6023	0,0298	53,768
45	0.3	8,8345	0,1975	44,732	7,0601	2,1093	3,3471	1,8178	0,0259	70,185
	0.5	10,0916	0,2391	42,207	7,6675	2,1604	3,5491	2,0448	0,0263	77,749
	0.7	10,8337	0,2785	38,900	7,9492	2,2057	3,6039	2,1901	0,0280	78,218
	0.9	11,6050	0,3115	37,255	8,1720	2,2320	3,6613	2,3043	0,0295	78,112
	1.1	12,2150	0,3466	35,242	8,2952	2,2971	3,6112	2,3803	0,0311	76,537

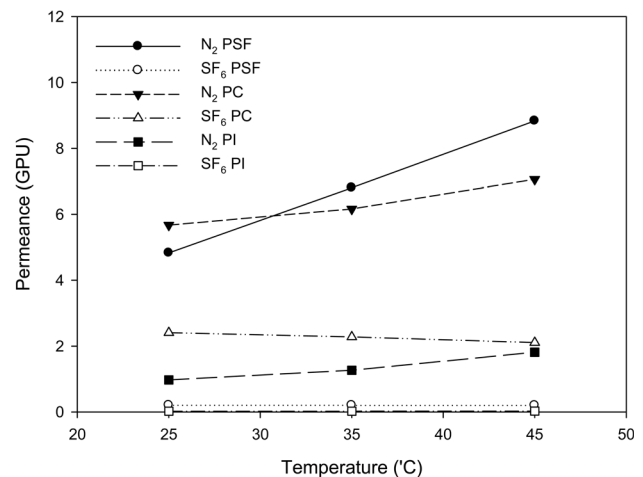
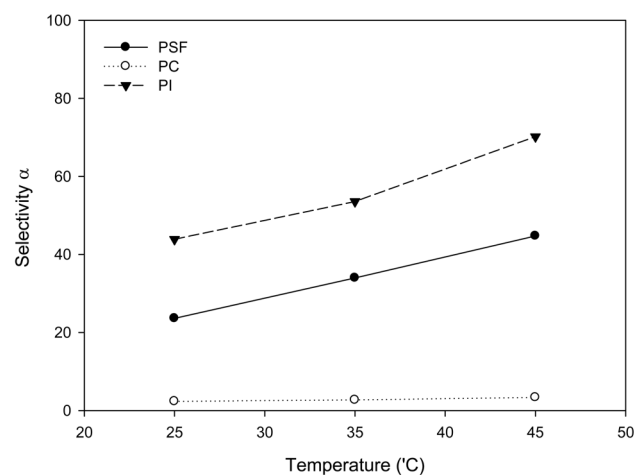
$$GPU = 1 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^3 (\text{STP})}{\text{cm}^2 \text{ sec cmHg}} \quad (3)$$

투과선택도는 고분자 중공사 분리막에 단일 기체를 통과하여 측정된 각 기체의 투과플럭스의 비로 식 (4)와 같이 정의된다.

$$a_{ij} = \frac{Q_i}{Q_j} \quad (4)$$

Table 2는 막의 온도와 공급압력 변화에 따른 PSF, PC 및 PI 중공사 분리막에 대한 단일 기체 투과플럭스와 투과선택도 값을 나타낸 것이다. 일정 온도에서 PSF, PC, 그리고 PI 분리막에 대한 N<sub>2</sub>와 SF<sub>6</sub>의 투과플럭스는 압력이 증가함에 따라 선형적인 증가를 나타내는데, 이는 고분자 중공사 분리막에 미세공이 존재하여 기체의 점성 흐름이 발생하기 때문이다.<sup>20,21)</sup> PC 분리막의 경우 투과플럭스 증가와 동시에 N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>의 투과선택도의 증가를 확인할 수 있었는데, 이와 같은 현상은 압력 증가에 따른 N<sub>2</sub>와 SF<sub>6</sub>의 투과플럭스 증가율이 동일하기 때문이다. 반면, PSF와 PI 분리막의 경우에는 투과플럭스 증가에 비해 N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>의 투과선택도가 감소하였는데, 이와 같은 현상은 압력 증가에 따른 N<sub>2</sub>의 투과플럭스 증가율이 SF<sub>6</sub>의 증가율보다 낮기 때문에 발생한다. Table 2의 데이터를 이용하여 0.3 MPa의 일정 압력에서 온도 변화에 따른 PSF, PC 및 PI 중공사 분리막에 대한 단일 기체 투과플럭스와 투과선택도를 각각 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 3에 도시된 바와 같이 N<sub>2</sub>의 투과플럭스는 온도가 25 °C에서 45 °C로 증가함에 따라 PSF 중공사 분리막에 대해서는 2.5배, PC 중공사 분리막에 대해서는 1.5배, PI 중공사

**Fig. 3.** Permeance of N<sub>2</sub> and SF<sub>6</sub> for Polymer Hollow Fiber membranes.**Fig. 4.** Permselectivity of N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> for Polymer Hollow Fiber membranes.

분리막에 대해서는 2.4배 정도 증가하는 양상을 나타냈다. 반면, SF<sub>6</sub>의 투과플럭스는 PSF와 PC 중공사 분리막에서는 감소하였고, PI 중공사 분리막에서는 약간 증가하였다. 고분자 중공사 분리막의 경우, 온도변화에 따른 N<sub>2</sub>와 SF<sub>6</sub>의 투과플럭스 차이가 나타나는 것은 N<sub>2</sub>가 SF<sub>6</sub>보다 온도 의존성이 크기 때문이다. 온도변화에 따른 고분자 중공사 분리막의 N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> 투과선택도는 Fig. 4에 나타난 것과 같이 PSF, PC와 PI 중공사 분리막 모두 온도가 증가함에 따라 증가하였다.

고분자 중공사 분리막에 대한 SF<sub>6</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과 특성 실험 결과, N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> 투과선택도는 PI 중공사 분리막이 가장 높고, PC 중공사 분리막이 가장 낮은 결과를 보였다. 이와 같은 결과는 유리전이 온도가 높은 유리상 고분자일수록 투과선택도가 높기 때문이다.<sup>19)</sup>

### 3.2. 고분자 중공사막에 대한 SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> 혼합기체의 분리 특성

#### 3.2.1. 회수된 SF<sub>6</sub>의 농도와 회수율

Fig. 5의 (a)와 (b)는 운전압력 0.3 MPa와 0.5 MPa에서 PSF, PC, 그리고 PI 중공사 분리막에 대한 93 vol % SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> 혼합기체의 배출유량에 따른 회수된 SF<sub>6</sub>의 농도와 회수율과

의 상관관계를 나타낸 것이다. 회수된 SF<sub>6</sub>의 농도는 배출부로 나온 기체를 포집하여, GC로 분석하였고, SF<sub>6</sub>의 회수율은 식 (5)를 이용하였다.

$$R = \frac{I_R \gamma_R}{I_F \gamma_F} \times 100 = \frac{I_R \gamma_R}{I_P \gamma_P + I_R \gamma_R} \times 100 \quad (5)$$

식에서, I<sub>F</sub>, I<sub>P</sub>와 I<sub>R</sub>은 각각 공급부, 투과부와 배출부의 SF<sub>6</sub>의 농도이고, γ<sub>F</sub>, γ<sub>P</sub>, γ<sub>R</sub>은 각각 공급부, 투과부와 배출부의 유량이다.

Fig. 5의 결과에서 알 수 있듯이, 고분자 중공사 분리막에서는 운전압력이 증가하고 배출유량이 감소할수록 회수되는 SF<sub>6</sub>의 농도가 증가하게 된다. 동일 배출유량에서 압력에 따른 회수된 SF<sub>6</sub>의 농도를 보면 PSF 중공사 분리막은 0.3 MPa에서 93.5 vol %, 0.5 MPa에서 95.5 vol %로 증가하였고, PC 중공사 분리막도 0.3 MPa에서 95.2 vol %, 0.5 MPa에서 95.6 vol %로 약간 증가하였다. 반면에, PI 중공사 분리막은 0.3 MPa와 0.5 MPa에서 93.0 vol %로 거의 변화가 없었다. Fig. 5의 결과에서, PI 중공사 분리막은 공급된 SF<sub>6</sub>와 회수된 SF<sub>6</sub>의 농도가 동일하였고 회수율이 100%로 나타났다. 그 이유는 단일 기체 투과플럭스 연구의 결과를 통해 알게 된 PI 중공사 분리막이 저압조건에서 단일 기체의 투과플럭스가 PSF와 PC 중공사 분리막에 비해 매우 낮게 나타난다는 사실에 기인한다. 이러한 이유로 상대적으로 투과플럭스가 높은 N<sub>2</sub> 기체가 적게 포함되어 있는 높은 농도의 SF<sub>6</sub> 혼합기체를 분리하고자 할 때, 저압조건에서 배출유량이 높을수록 기체의 막내 체류시간이 적어지게 된다. 그러므로, 혼합기체의 분리가 쉽게 이루어지지 않고 투과유량이 발생하지 않게 되어 공급기체가 배출부로 모두 배출된다.

반면에, PSF와 PC 중공사 분리막의 경우에 있어서는 운전압력과 배출유량이 반비례관계를 갖는데 운전압력이 높을수록 공급되는 혼합기체의 유량은 증가하게 되고 공급되는 기체의 막내 체류시간이 감소하기 때문이다. 이때, 배출유량을 제어하여 배출유량이 감소하게 되면 기체 체류시간은 증가하고 이로 인하여 투과부 내의 N<sub>2</sub>의 농도는 증가하게 된다. 그러므로 압력이 높을 때 배출유량이 낮을수록 회수된 SF<sub>6</sub>의 농도가 높게 나타나는 것이다.

고분자 중공사 분리막에서 SF<sub>6</sub>의 회수율은 운전압력이 감소하고 배출유량이 증가할수록 증가한다. 그 이유는 운전압력이 높고 배출유량이 낮은 조건에 비해 회수된 SF<sub>6</sub>의 농도는 상대적으로 낮지만 공급유량 대비 투과 유량이 낮아 전체 SF<sub>6</sub>의 회수율은 증가하게 되는 것이다. PSF 중공사 분리막의 경우, 운전압력 0.3 MPa, 배출유량 150 cc/min 일 때 회수율이 최대 97.8%를 나타내었다.

#### 3.2.2. 분리인자와 미회수율

Fig. 6의 (a)와 (b)는 운전압력 0.3 MPa와 0.5 MPa에서 PSF, PC, 그리고 PI 중공사 분리막에 대한 93 vol % SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>

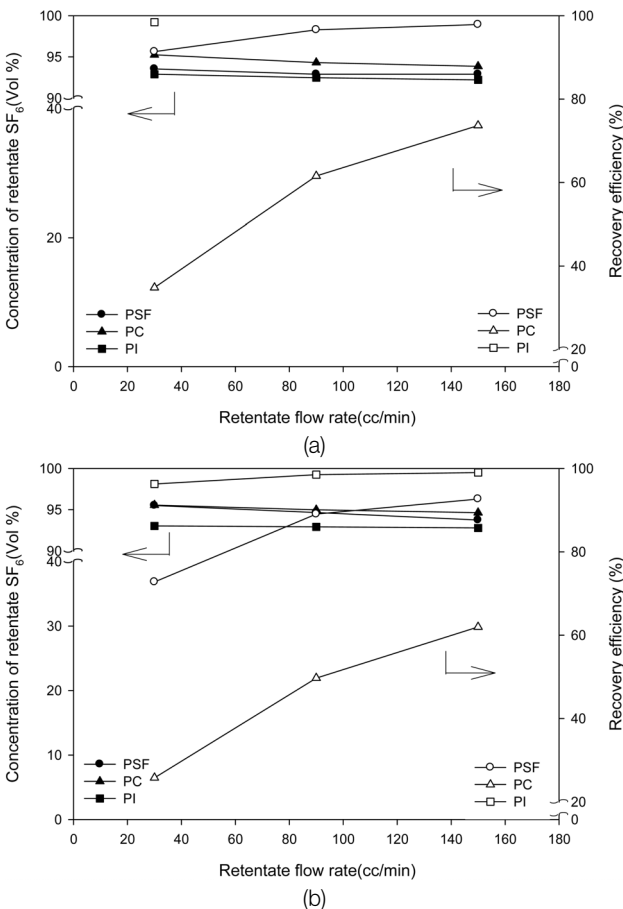


Fig. 5. Concentration of retentate SF<sub>6</sub> and Recovery efficiency as a function of retentate flow rate (a ; T=25°C, ΔP=0.3 MPa, b ; T=25°C, ΔP=0.5 MPa).

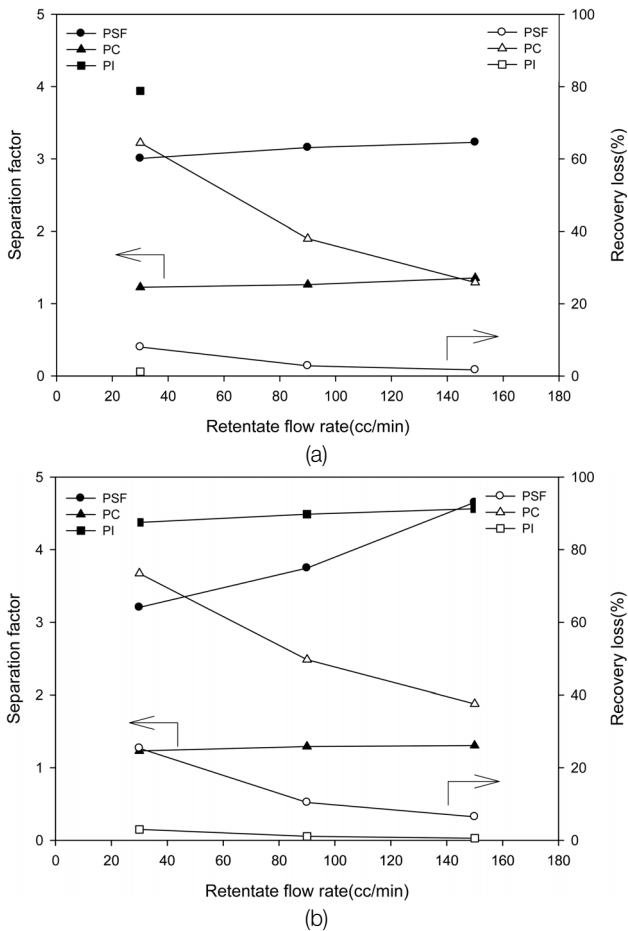


Fig. 6. Separation factor and Recovery loss as a function of retentate flow rate (a ;  $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta P=0.3\text{ MPa}$ , b ;  $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta P=0.5\text{ MPa}$ ).

혼합기체의 배출유량에 따른 분리인자와 미회수율과의 관계를 나타낸 것이다. 분리인자와 미회수율을 구하는데 사용된  $\text{SF}_6$ 와  $\text{N}_2$ 의 농도는 투과부로 나온 기체를 GC로 분석하여 계산하였고,  $\text{SF}_6$ 의 미회수율은 식 (6)을 이용하였다.

$$R_L = \frac{I_{P\gamma P}}{I_{F\gamma F}} \times 100 = \frac{I_{P\gamma P}}{I_{P\gamma P} + I_{R\gamma R}} \times 100 \quad (6)$$

분리인자는 압력과 배출유량이 증가할수록 증가하게 되는데, PC 중공사 분리막은 압력변화에 따른 분리인자의 증가율이 크지 않아 압력변화에 의한 분리효율은 다른 고분자 중공사 분리막에 비해 떨어진다(Fig. 6). PC 중공사 분리막의 분리인자 증가율이 크지 않은 것은 유리전이 온도가 낮은 유리상 고분자일수록 투과선택도가 낮기 때문이다.<sup>19)</sup> 분리인자와 미회수율과의 관계를 보면, 분리인자 값이 증가할수록  $\text{SF}_6$ 의 미회수율은 감소하게 된다. 그 이유는 투과부에서  $\text{SF}_6$ 와  $\text{N}_2$ 의 분리가 잘 이루어져 투과부로 유입되는  $\text{SF}_6$ 의 양이 감소하기 때문이다.

Fig. 5의  $\text{SF}_6$ 의 회수율과 Fig. 6의  $\text{SF}_6$ 의 미회수율 결과에서 알 수 있듯이, 회수율과 미회수율은 반비례관계를 나타

낸다. 또한, 배출부의 회수율과 투과부의 미회수율을 통해 공급된  $\text{SF}_6/\text{N}_2$  혼합기체의 손실이 발생하지 않음을 확인할 수 있다. 그러므로, 고분자 중공사 분리막을 통한  $\text{SF}_6/\text{N}_2$  혼합기체의 분리 특성 실험 공정 상의 문제점은 없음을 확인할 수 있었다.

## 4. 결론

본 연구에서는 PSF, PC와 PI 고분자 중공사 분리막을 사용하여  $\text{SF}_6$ 와  $\text{N}_2$ 의 투과 특성 연구를 실험하였고, 투과 실험을 통해 얻은 기초 연구 결과를 바탕으로  $\text{SF}_6/\text{N}_2$  혼합기체의 분리 특성연구를 진행하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 고분자 중공사 분리막에 대한  $\text{SF}_6$ 와  $\text{N}_2$ 의 투과 특성 실험 결과, PSF, PC 및 PI 중공사분리막에 대해서  $\text{N}_2$ 의 투과플럭스가  $\text{SF}_6$ 의 투과플럭스보다 높게 나타나  $\text{N}_2/\text{SF}_6$  혼합기체 분리에 사용 가능함을 확인할 수 있었다. 또한,  $\text{N}_2/\text{SF}_6$  투과선택도는 PI 중공사 분리막이 가장 높고, PC 중공사 분리막이 가장 낮은 결과를 보였다.

2)  $\text{SF}_6/\text{N}_2$  혼합기체의 분리 특성연구 결과, 회수된  $\text{SF}_6$ 의 농도는 운전압력이 증가하고 배출유량이 감소할수록 증가하게 된다. 동일 배출유량에서 압력에 따른 회수된  $\text{SF}_6$ 의 농도를 보면 PSF 중공사 분리막은 0.3 MPa일 때 93.5%에서 0.5 MPa일 때 95.5 vol%로 증가율이 가장 높았으나 동일조건에서 회수된  $\text{SF}_6$ 의 농도를 비교할 경우, PC 중공사 분리막이 0.5 MPa일 때 95.6 vol%로 높은 농도의  $\text{SF}_6$  가스 회수가 목적인 공정에서는 PC 중공사 분리막을 사용하는 것이 적합하다.

3)  $\text{SF}_6$ 의 회수율은 운전압력이 감소하고 배출유량이 증가할수록 증가하게 된다. PSF 중공사 분리막의 경우, 운전압력 0.3 MPa, 배출유량 150 cc/min일 때 회수율이 최대 97.8%를 나타내었으나, 동일 조건에서 PC 중공사 분리막은 회수율이 73%이므로, 고회수율이 목적인 공정에서는 PSF 중공사 분리막을 사용하는 것이 적합하다.

4) 회수율과 미회수율은 반비례관계를 나타내며, 배출부의 회수율과 투과부의 미회수율을 통해 공급된  $\text{SF}_6/\text{N}_2$  혼합기체의 손실이 발생하지 않음을 확인할 수 있다. 그러므로, 고분자 중공사 분리막을 통한  $\text{SF}_6/\text{N}_2$  혼합기체의 분리 특성 실험 공정 상의 문제점은 없음을 확인할 수 있었다.

## 사사

본 연구는 2010년도 자원순환 및 산업에너지기술개발보급 사업 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 2009501020001A).

KSEE

## 참고문헌

1. Nakicenovic, N., Alcamo, J. and G. Davis, de Vries, "Special Report on Emissions Scenarios: 2000," *Intergovernmental Panel on Climate Change-Complete online versions*(2001).
2. Newton Paciornik, Kristin Rypdal, "Draft 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories," *Intergovernmental Panel on Climate Change*, **1**, pp. 1.1~1.5(2006).
3. Montzka, S. A. and Fraser, P. J., "Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002, Controlled Substances and Other Source Gases," *World Meteorological Organization (WMO)*, pp. 1.22~1.61(2003).
4. 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*, pp. 4.3~4.6(2005).
5. Wen-Tien Tsai, "The decomposition products of sulfur hexafluoride (SF<sub>6</sub>): Reviews of environmental and health risk analysis," *J. Fluorine Chem.*, **128**(11), 1345~1352(2007).
6. Yamamoto, O., Takkuma, T. and Kinouchi, M. "Recovery of SF<sub>6</sub> from N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> gas mixtures by using a polymer membrane," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, **18**(3), 32~37(2002).
7. Cashion, S. P., Ricketts, N. J. and Hayes, P. C., "Characterisation of protective surface films formed on molten magnesium protected by air/SF<sub>6</sub> atmospheres," *J. Light Metals*, **2**(1), 37~42(2002).
8. Electric Technology Research Association, "SF<sub>6</sub> Recycling Guide: Standards for handling SF<sub>6</sub> gas in the power industry," *Denki-Kyodo-Kenkyu (Electric Cooperative Research)*, **54**(3), (1998).
9. KEMCO, "An analysis on the emissions from petrochemical industry and consumption of HFCs, PFCs and SF<sub>6</sub>," KEMCO-2005-32-Y, pp. 9~49(2005).
10. 이상협, 최종기획보고서, "지구온난화 저감을 위한 SF<sub>6</sub> Gas Recycling 시스템 기술개발," 지식경제부, pp. 12~52(2009).
11. Ye-Fen Wang, Minliang Shih, Cheng-Hsien Tsai, Perng-Jy Tsai, "Total toxicity equivalents emissions of SF<sub>6</sub>, CHF<sub>3</sub>, and CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> decomposed in a RF plasma environment," *Chemosphere*, **62**(10), 1681~1688(2006).
12. Kurte, R., Heise, H. M. and Klockow, D., "Quantitative infrared spectroscopic analysis of SF<sub>6</sub> decomposition products obtained by electrical partial discharges and sparks using PLS-calibrations," *J. Molecular Structure*, 565~566, 505~513(2001).
13. Federico Pepi, Andreina Ricci, Marco Di Stefano, Marzio Rosi, "Sulfur hexafluoride corona discharge decomposition: gas-phase ion chemistry of SOF<sub>χ</sub><sup>+</sup> (χ=1-3) ions," *Chem. Phys. Lett.*, **381**(1-2), 168~176(2003).
14. 김정훈, 임지원, 이수복, "온실기체 분리회수를 위한 막분리기술 연구 동향," *멤브레인*, **12**(4), 121~142(2002).
15. 김대훈, 안영모, 조항대, 박종수, 이형근, "폴리이서설폰 중공사 막을 이용한 N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> 투과거동에 관한 연구," *멤브레인*, **19**(3), 244~251(2009).
16. Paul, D. R. and Yurip. Yampol'skii, "Polymeric gas separation membranes," CRC Press, pp. 209~271(1994).
17. International Standard, "Guidelines for the checking and treatment of sulfur hexafluoride (SF<sub>6</sub>) taken from electrical equipment and specification for its re-use," *International Electrotechnical Commission*, IEC 60480 Second edition(2004).
18. 한국막학회, "막분리 기초", 자유아카데미, pp. 291~354(1996).
19. Marcel Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology," Kluwer Academic Publishers, pp. 22~70, pp. 210~415(1996).
20. 조정식, 김종수, 이광래, "폴리설폰 중공사막에 대한 산소와 질소의 수차 및 투과특성," *멤브레인*, **9**(1), 25~35(1999).
21. Chung, I.-J., Lee, K.-R. and Hwang, S.-T. "Separation of CFC-12 from Air by Polyimide Hollow-Fiber Membrane Module," *J. Memb. Sci.*, **105**(3), 177~185(1995).