

VOCs의 분리 및 회수를 위한 PEI-PDMS 중공사 복합막의 내용매성 및 기체 투과 특성

김 세 중^{*,**} · 이 충 섭^{*,***} · 고 형 철^{*} · 하 성 용^{*} · 남 상 용^{*,†} · 임 지 원^{***} · 최 휘 문^{****}

^{*}(주)에어레인, ^{**}경상대학교 나노신소재공학과,
^{***}한남대학교 화학공학과, ^{****}아주대학교 환경공학과
(2012년 2월 14일 접수, 2012년 2월 28일 수정, 2012년 2월 28일 채택)

Solvent Resistance and Gas Permeation Property of PEI-PDMS Hollow Fiber Composite Membrane for Separation and Recovery of VOCs

Se Jong Kim^{*,**}, Chung Seop Lee^{*,***}, Hyung Chul Koh^{*}, Seong Yong Ha^{*}, Sang Yong Nam^{*,†},
Ji Won Rhim^{***}, and Whee Moon Choi^{****}

^{*}Airrane Co. Ltd, 217-2, Shinsung-dong, Yusung-gu, Daejeon 306-791, Korea

^{**}School of Nano and Advanced Materials Engineering, Engineering Research Institute,
Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

^{***}Department of Chemical Engineering & Nano-Bio Technology, Hannam University, Daejeon 305-811, Korea

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

(Received February 14, 2012, Revised February 28, 2012, Accepted February 28, 2012)

요 약: VOCs의 분리 및 회수를 위해 PEI 고분자를 이용하여 상분리법으로 중공사 지지체 분리막을 제조하였고 PDMS 고분자를 코팅하여 PEI-PDMS 중공사 복합막을 제조하였다. 제조된 기체 분리막의 특성을 알아보기 위하여 산소와 질소를 이용하여 순수 기체 투과도를 측정하였으며, xylene, ethyl benzene, toluene, cyclohexane을 이용하여 stage cut과 feed 농도 변화에 따른 투과성능을 측정하였다. 또한 VOCs에 대한 내용매성을 알아보기 위하여 DMA을 이용하여 용매 함침 시간에 따른 stress-strain 특성을 알아보았다. 산소와 질소의 순수 투과도는 각각 63 GPU와 30 GPU를 나타내었고, stage cut이 증가할수록 permeate VOCs 농도는 감소하는 경향을 나타내었다. Recovery efficiency의 경우 permeate 농도와는 반대로 state cut이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. DMA 인장 테스트 결과 stress는 11.93 MPa, strain은 13.52%로 측정되었다.

Abstract: To separate and recover of VOCs, supporting membranes using PEI were prepared by phase separation method and it was coated with PDMS to prepare PEI-PDMS hollow composite membrane. To investigate characteristic of prepared membrane, pure gas permeability was measured using oxygen and nitrogen, the stage cut and permeance property with feed concentration were evaluated using xylene, ethyl benzene, toluene and cyclohexane. Also, to check solvent resistance on VOCs, stress-strain property of membrane with immersion time in solvent were measured by DMA. The permeance value of O₂ and N₂ showed 63 GPU and 30 GPU respectively. Permeated VOCs concentration was decreased with increasing stage cut. But, conversely, recovery efficiency that was increased with increasing stage cut. As a result of DMA test, the stress and strain were 11.93 MPa and 13.52%, respectively.

Keywords: polyetherimide, poly(dimethylsiloxane), hollow fiber, VOCs, gas separation, membrane

1. 서 론

산업이 고도화됨에 따라 여러 공업 분야에서 각종 유

기용제 및 휘발성 유기용매(volatile organic compounds, VOCs)의 사용이 점차적으로 늘어나고 있다. 그러나 이러한 VOCs는 사용 후 질소 혹은 공기로 희석된 상태로 대부분 대기 중으로 방출되고 있으며, 이는 대기오염을

[†]교신저자(e-mail: walden@gnu.ac.kr)

악화시킬 뿐 아니라 경제적으로 막대한 손실이 아닐 수 없다. 따라서 최근 환경 문제와 결부되어 이와 같은 VOCs를 대기 중으로부터 분리/회수하거나 또는 대기 중으로의 방출을 원천적으로 막는 기술들이 여러 분야에서 광범위하게 연구되고 있다[1].

현재는 VOCs를 소각방법에 의해 열분해처리 시키는 것이 가장 일반적인 기술이다. VOCs 처리기술은 발생원으로부터 배출되는 유기증기를 제거하거나 회수하는 방법들을 일컬으며 처리기술의 종류는 기존의 방법에 의해 처리하는 소각(열산화, 촉매산화), 흡착, 응축, 흡수 등의 기존 기술과, 비교적 최근에 국내·외로 활발히 연구가 진행되고 있는 분리막, bio-필터, 자외선 산화, 플라즈마 등의 단일 기술 및 이들 기술들의 조합 형태인 하이브리드 기술들로 크게 구분할 수 있다.

국내·외로 VOCs 처리기술 중 가장 많이 사용되고 있는 기술을 소각기술과 흡착기술이다. 소각기술은 초기 설치비용이 많이 들고 유입부의 VOCs의 농도가 낮은 경우에는 보조연료를 사용해야 하므로 운영비도 많이 들어서 일반적으로 저감효율은 높지만 경제성 측면에서는 불리한 기술이다. 흡착기술은 대기 중으로 방출되는 VOCs를 가장 쉽게 처리할 수 있다는 장점이 있지만, 시간에 따른 효율의 급격한 감소가 가장 큰 단점으로 지적되고 있다.

한편, VOCs에 대한 기존 처리기술들의 단점을 최소화하고 경제성 면에서도 유리하여 기존 기술들을 대체할 잠재력을 지닌 처리신기술 중 분리막을 이용한 방법은 설치비와 운영비가 저렴하고, scale-up 또는 scale-down이 용이하며, 무엇보다도 2차 오염물질을 배출하지 않으며 에너지 소비율도 낮다는 장점이 있다[2-4].

따라서 본 연구에서는 VOCs 분리 및 회수를 위해서 분리막 공정을 선택하였다. 분리막의 제조가 용이하고 유기용매에 대한 내용매성이 있는 polyetherimide(PEI)를 사용하여 상전이 공법으로 중공사형 지지체 분리막을 제조하였고, poly(dimethyl siloxane) (PDMS)를 코팅하여 중공사 복합막을 제조하였다. 제조된 중공사 복합막을 이용하여 VOCs에 대한 내용매성 및 기체투과성능을 측정하였다.

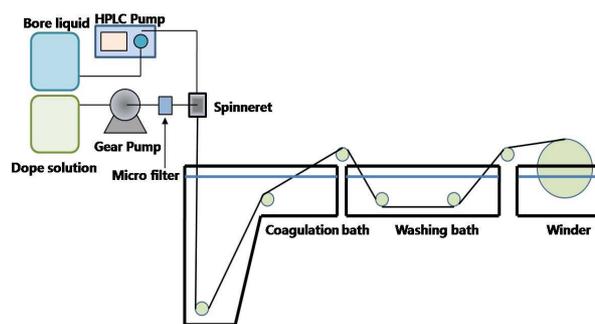


Fig. 1. Schematic diagram of hollow fiber spinning apparatus.

2. 실험

2.1. 실험 재료 및 시약

본 연구에서는 VOCs에 대한 내용매성을 갖고 고투과성 지지체를 제조하기 위하여 PEI (SABIC의 Ultem® 1000)를 사용하였다. 공기 중에 노출된 소재는 고유한 물성을 얻기 위하여 60°C 순환건조 오븐에서 24시간 이상 건조하였다. 복합막 개발을 위한 코팅물질로는 PDMS (Sylgard 184)가 사용되었다. 또한 용매로는 N,N-dimethyl-acetamide (DMAc)를 사용하였으며, 첨가제로 tetrahydrofuran (THF)와 alcohol을 사용하였다. 중공사를 제조하기 위하여 사용된 bore용액은 증류수를 이용하였다. VOCs 분리 테스트에 사용된 xylene, ethyl benzene, toluene, cyclohexane은 aldrich에서 구매를 하였다.

2.2. 중공사 복합막의 제조

본 연구의 지지체 중공사를 제조하는 기본 제조공정은 Fig. 1과 같으며, 30 wt%의 PEI/DMAc 고분자 조성으로 중공사를 제조하였다[5].

복합막 제조를 위한 코팅물질로 PDMS를 이용하였다. PDMS는 유기물에 대한 투과선택도가 우수하며 분리막 공정 중의 하나인 투과증발 및 증기투과공정을 통한 VOCs를 제거 및 회수 등의 분리공정에 많이 이용되고 있다. 이와 같은 PDMS 분리막 공정의 투과메카니즘으로는 용해-확산(solution-diffusion) 모델에 의해 이루어지는 것으로 알려져 있다[6,7]. PDMS는 n-hexane에 5 wt%로 용해하여 코팅용액을 제조하였고, PEI 지지체 중공사에 코팅하여 복합막을 제조하였다.



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

2.3. 중공사 복합막의 특성평가

2.3.1. 중공사 복합막의 모폴로지

제조된 중공사 분리막의 모폴로지를 확인하기 위하여 전자주사현미경(JEOL JSM-6390LV, Japan) (SEM)으로 관찰하였다. SEM 분석을 위한 샘플은 건조된 중공사 분리막을 단면 구조가 파괴되지 않도록 액체 질소에 넣어 부러뜨린 후 금속판에 고정시키고 이온 코팅기(JEOL JFC-1100E)를 이용하여 진공 하에서 금 코팅을 하여 준비되었다.

2.3.2. 중공사 복합막의 테스트 모듈의 제조

중공사형 기체분리막의 투과도를 측정하기 위해서는 테스트에 적합한 모듈을 제조하는 것이 필수적이다. Fig. 2에 나타낸 것과 같이 중공사형 기체 분리막 테스트 모듈을 제조하였다. 테스트 모듈은 중공사막을 300가닥씩 번들링하여 하우징에 장착하고 양끝을 에폭시수지로 potting하였다. 이 때 중공사막의 유효길이는 13 cm이며 유효면적은 857 cm²이다.

2.3.3. 중공사 복합막의 순수 기체투과도(Permeance) 측정

기본적인 기체투과 특성을 알아보기 위하여 앞서 제조된 테스트용 기체분리막 모듈을 이용하여 순수기체에 대한 기체 투과도를 측정하였다. 본 실험에서는 질소와 산소에 대해 순수 기체 투과 테스트를 진행하였으며 그 기체 투과도는 다음 식에 의해 계산된다.

$$\frac{P}{l} = \frac{Q_i}{A \times \Delta P \times t}$$

여기서 Q_i는 기준 온도와 압력에서 기체 i에 대한 투과량을 나타내며, ΔP는 분리막 전후단의 압력차, A는 유효 막면적, t는 측정 시간을 나타낸다. 투과도는 Gas Permeation Unit (GPU)로 표현하며 그 값은 다음

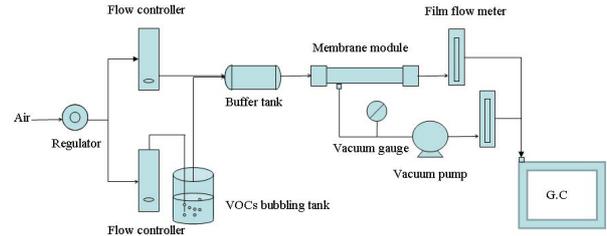


Fig. 3. Experimental apparatus for VOCs gas test.

과 같다.

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

순수 기체에 대한 투과 선택도(α)는 순수 기체 (99.99% 이상)의 투과도의 비로 결정되며 다음 식으로 표현된다[8,9].

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

2.3.4. 중공사 복합막의 VOCs 투과성능 측정

제조된 중공사 복합막의 VOCs 투과성능 측정을 위하여 대표적인 VOCs 용매인 xylene, ethyl benzene, toluene, cyclohexane을 선정하였다. 중공사 복합막 테스트 모듈은 Fig. 3과 같은 장치를 이용하여 측정하였다. VOCs 투과 성능 평가장치는 크게 VOCs 발생장치와 분리막 투과장치로 구성되어 있다. Feed, retentate, permeate의 각각 유량은 HORIBASTEC의 VP-4 flow meter를 이용하여 측정하였으며, 농도는 Donnam Instruments의 DS 6200 Gas chromatography를 이용하였다. 이때 column은 capillary를 사용하였고 Detector는 F.I.D.를 이용하였다.

중공사 복합막 모듈은 순수기체투과 측정에 이용하였던 모듈과 동일한 것을 이용하였으며 성능 측정은 VOCs의 종류별로 stage cut과 feed 농도 변화에 따른 permeate, retentate의 농도, VOCs의 회수율을 측정하였다[10].

$$stage\ cut = \frac{Flow\ rate\ of\ permeate}{Flow\ rate\ of\ feed}$$

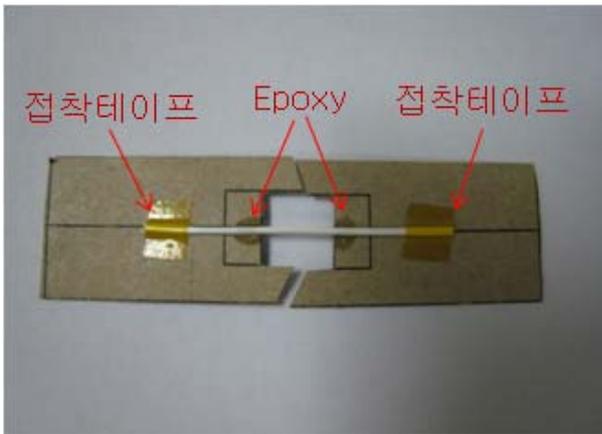


Fig. 4. The hollow fiber membrane sample for dynamic mechanical analysis test.

Table 1. Conditions of Dynamic Mechanical Analysis Test

Test condition	Value
Preload	0.001 N
Isothermal temperature	30.00°C
Soak time	5.00 min
Force ramp rate	5.00 N/min
Upper force limit	18.00 N

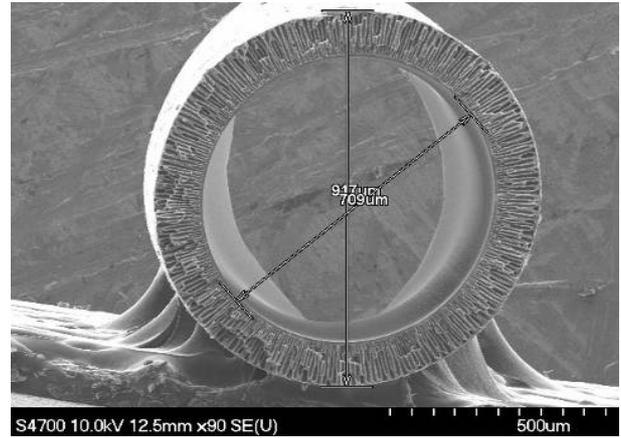
$$\text{Recovery efficiency (\%)} = \frac{\text{Amounts of component A in permeate}}{\text{Amounts of component A in feed}} \times 100$$

Stage cut 변화에 따른 투과 성능을 측정하기 위한 feed 농도는 200 ppm이며, 공급 압력은 대기압, permeate의 압력은 75 cmHg로 맞추었다. VOCs의 농도에 따른 성능을 측정하기 위해서 stage cut을 0.1로 고정시키고, 공급 농도를 200 ppm에서 2,000 ppm까지 변화시켜가며 측정하였다.

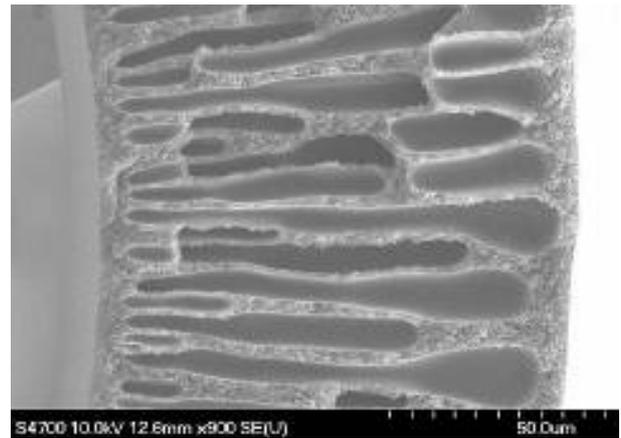
2.3.5. 중공사 복합막의 VOCs 내용매성 테스트

PEI 중공사막이 VOCs 용매에 대하여 내용매성이 우수한 성능을 나타내는지 알아보기 위하여 앞서 선정된 xylene, ethyl benzene, toluene, cyclohexane을 이용하여 내용매성 테스트를 하였다.

내용매성 테스트는 분리막의 용매 함침 시간에 따른 DMA (dynamic mechanical analysis)의 stress-strain curve와 SEM을 통하여 막의 물성과 변형도 및 모폴로지를 관찰하였다. 테스트는 용매 함침 전부터 용매 함침 100일까지의 물성을 측정하였다. DMA 측정용 중공사



(a)



(b)

Fig. 5. SEM images of PEI hollow fiber supported membrane; (a) × 90, (b) × 900.

사 시편은 Fig. 4에 나타내었고, DMA 실험 조건은 Table 1에 나타내었다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 중공사 복합막의 모폴로지

제조된 PEI 중공사 지지체막의 모폴로지 및 표면을 SEM을 이용하여 확인하였고 Fig. 5에 나타내었다. 중공사막의 내경과 외경은 각각 710 μm와 910 μm였다. 막의 단면을 확대한 사진을 보면 막 내부에서부터 발달한 macrovoid가 막 외부까지 길게 발달한 것을 확인할 수 있다. 이는 중공사 지지체막을 방사 시 빠른 상분리를 유도하여 응고제와 용매의 빠른 치환으로 나타난 것이라 할 수 있다. 그리고 막의 내부와 외부 끝부분은

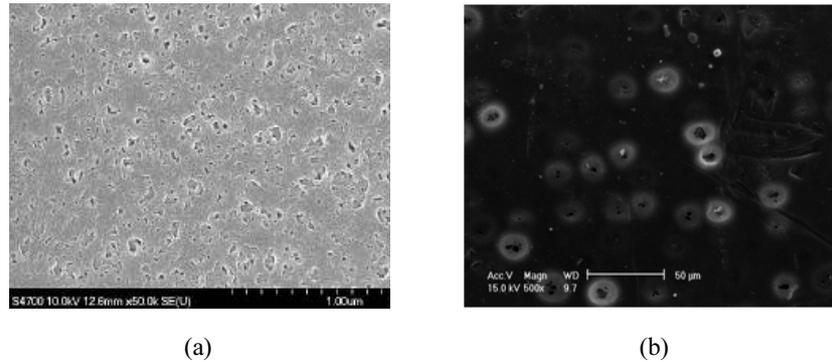


Fig. 6. SEM images of PEI hollow fiber supported membrane; (a) inner surface, (b) outer surface.

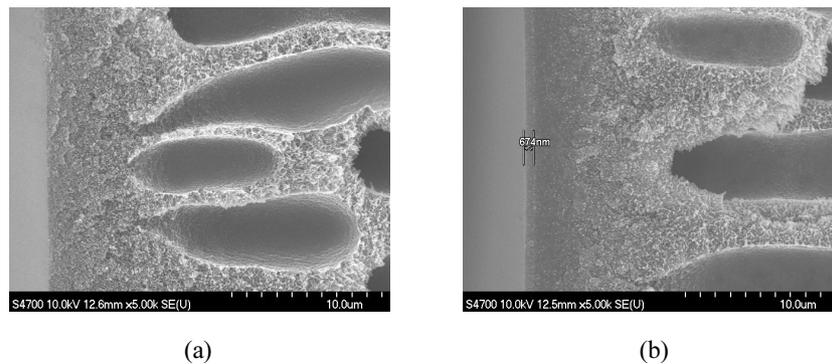


Fig. 7. SEM images of PEI-PDMS hollow fiber composite membrane; (a) Non coated, (b) Composite membrane.

Table 2. Gas Permselective Properties of Pei Hollow Fiber Supported Membrane and Pei-Pdms Hollow Fiber Composite Membrane

Material	P _{O₂} (GPU)	P _{N₂} (GPU)	α_{O_2/N_2}
PEI	45,000	49,450	0.91
PEI-PDMS	63	30	2.1

Operating conditions : 1 bar at 25°C.

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

일정한 두께의 스펀지 구조의 층이 형성된 것을 확인할 수 있었다[11-13]. Fig. 6은 PEI 지지체 중공사막의 내부 표면과 외부 표면을 나타내었다. 그림에서와 같이 내부 표면에는 skin층이 형성되어있으며 매우 작은 pore들이 분포하고 있음을 확인할 수 있었고, 외부 표에도 skin층이 형성하고 있으나 macrovoid의 분포로 외부 skin층의 기체 투과 저항은 매우 작을 것으로 사료된다. Fig. 7은 PEI 지지체 중공사막에 PDMS 코팅 전과 후의 내부 단면을 확대한 사진이다. 그림에서와 같이 코팅 후 내부 단면에 코팅층이 형성된 것을 확인할 수 있다. 또한, 코팅층의 두께는 약 670 nm로 측정될 수 있으나, 이는 내부 표면위로 코팅된 두께이며 내부

표면안쪽으로 스며들어서 경화된 코팅층의 두께는 판단하기 힘들다.

3.2. 중공사 복합막의 순수 기체투과도

Table 2는 PEI 지지체 중공사막과 PEI 지지체에 PDMS를 코팅한 경우의 순수 기체투과도를 나타내었다. 제조된 PEI 지지체 중공사막은 25°C, 1 bar에서 질소와 산소의 투과도를 측정하였고, 각각 49,450 GPU와 45,000 GPU를 나타내었다. 또한, 산소/질소 선택도는 0.91의 값을 나타내었다. 산소/질소의 선택도로부터 제조된 중공사막들은 Knudsen 확산에 의해 기체 투과가 이루어짐을 예측할 수 있다. Knudsen 확산의 경우 막의

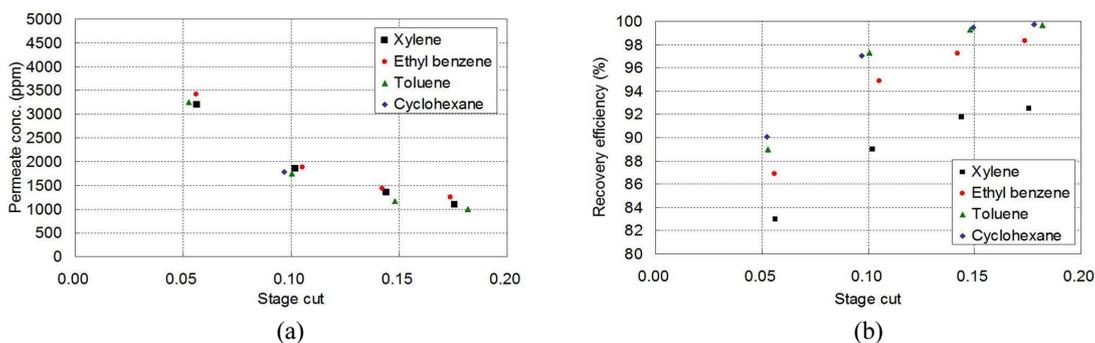


Fig. 8. The effect of stage cut on VOCs permeate concentration and recovery efficiency.

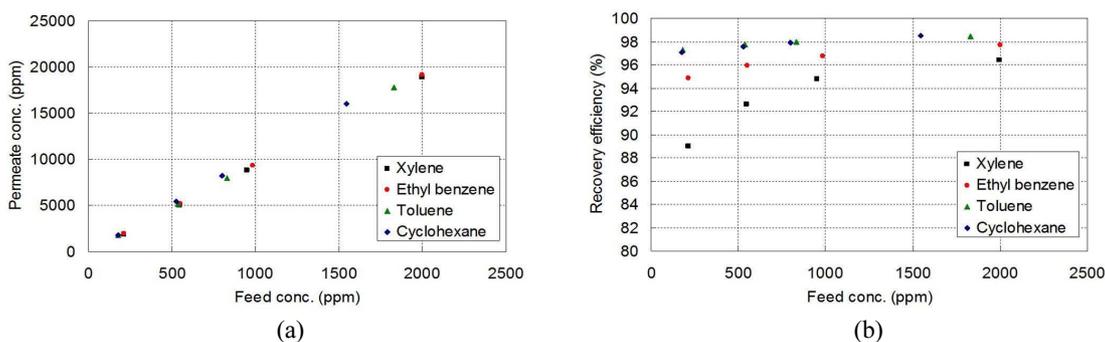


Fig. 9. The effect of VOCs feed concentration on permeate concentration and recovery efficiency.

기공이 기체 분자의 평균 자유 확산 경로보다 작을 때 발생하며 좁은 기공 채널 안에서의 기체 분자의 유동성은 표면에서 확산되는 분자의 충돌을 통해 일어난다. 일반적인 기체 투과에 있어 추진력은 기체의 부분압력에 의해 일어나는 반면 knudsen 확산은 압력구배나 농도에 의해 발생한다. 기체의 상대적인 투과 속도는 분자량의 제곱근에 반비례하며 knudsen 확산에 의하면 산소/질소 분리에 있어 질소 기체 분자가 우선적으로 투과된다[14,15].

PDMS로 코팅한 중공사 복합막의 산소, 질소 투과도는 각각 63 GPU와 30 GPU의 값을 나타내었으며, 산소/질소 선택도는 2.1의 결과를 보이고 있다. 이는 PEI가 빠른 상전이 속도로 인해 skin층 형성이 용이하며 불균일한 defect가 거의 없이 일정한 구조를 나타낸 결과로 보인다.

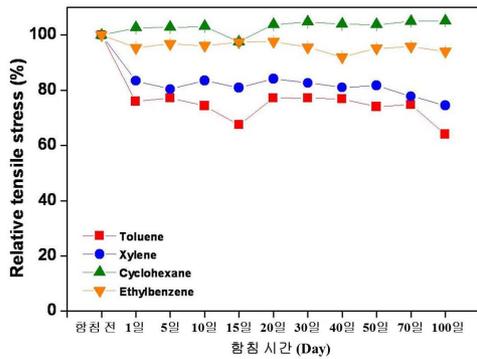
3.3. 중공사 복합막의 VOCs 투과 성능 측정

Fig. 8은 stage cut에 따른 permeate의 VOCs 농도와 VOCs의 성분별 회수 효율을 나타내었다. 결과에서와 같이 stage cut이 증가할수록 permeate VOCs의 농도는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 stage cut이 증가하

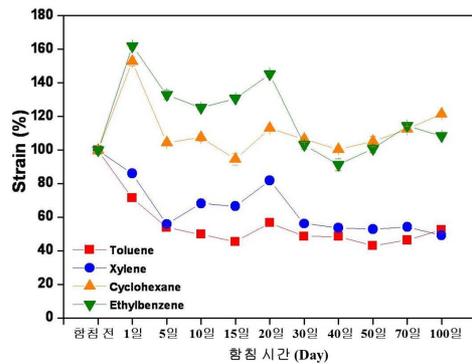
면 모듈에 공급되는 feed양이 감소되어 상대적으로 stage cut이 적을 때보다 permeate VOCs의 농도가 낮아지게 된다. stage cut이 0.17에서는 feed 농도대비 약 5~7배 농축되는 결과를 확인할 수 있으며 stage cut이 감소할수록 permeate 농도는 증가하여 stage cut 0.05 부근에서는 약 14~17배 농축되는 결과를 나타내었다.

VOCs 성분별 회수율은 공급되는 VOCs 성분의 총량에 대해 permeate로 회수한 총량을 비율로 나타낸 것으로 permeate 농도의 경우와는 반대로 stage cut이 증가함에 따라 VOCs 회수율은 같이 증가하는 경향을 보이고 있다. 또한, VOCs 성분별로 cyclo hexane의 회수율이 가장 높았으며 stage cut이 0.5 부근에서 약 90%의 회수율을 나타내었으며, stage cut 0.18 부근에서 99% 이상의 결과를 나타내었다. VOCs의 성분별 회수율은 cyclohexane > toluene > ethyl benzene > xylene 순으로 나타났으며, stage cut이 약 0.12 이상의 모든 성분에 대하여 회수율이 90% 이상이 됨을 확인할 수 있었다.

VOCs의 공급 농도에 대한 투과 성능을 확인하기 위하여 stage cut 0.1에서 permeate의 VOCs 농도와 그 때의 VOCs 성분별 회수 효율을 확인하여 Fig. 9에 나타내었다. 공급농도를 200 ppm에서 2,000 ppm까지 증가



(a)



(b)

Fig. 10. Mechanical property change of membrane with immersing time of VOSs solvent.

시킴에 따라 permeate의 농도는 약 1,800 ppm에서 19,000 ppm까지 공급농도에 비해 약 9배정도 농축되어 선형적으로 증가하는 경향을 보이고 있다. 그리고 이때의 VOCs 성분별 회수율은 공급농도가 200 ppm에서 2,000 ppm까지 증가함에 따라 약 89~98% 이상까지 증가하는 경향을 보이고 있다. 또한, 성분별로는 공급농도 200 ppm에서의 결과를 나타낸 Fig. 9와 같이 cyclohexane이 가장 높은 회수율을 나타내었으며 xylene이 가장 낮은 회수율을 보이고 있다. 이는 투과 속도의 차이로부터 나타난 현상이라고 사료된다[10].

3.4. 중공사 복합막의 VOCs 내용매성 테스트

VOCs 용매에 함침 시간에 따른 DMA 인장강도 테스트 결과를 Fig. 10에 나타내었다. (a)는 함침 시간에 따른 stress 값을, (b)는 함침 시간에 따른 strain값을 나타내었다. 측정 결과 Stress값은 11.93 MPa, Strain값은 13.52%로 측정되었다. 함침 전의 값을 100%로 하였을 때, cyclo hexane과 ethyl benzene의 경우 시간이 지남

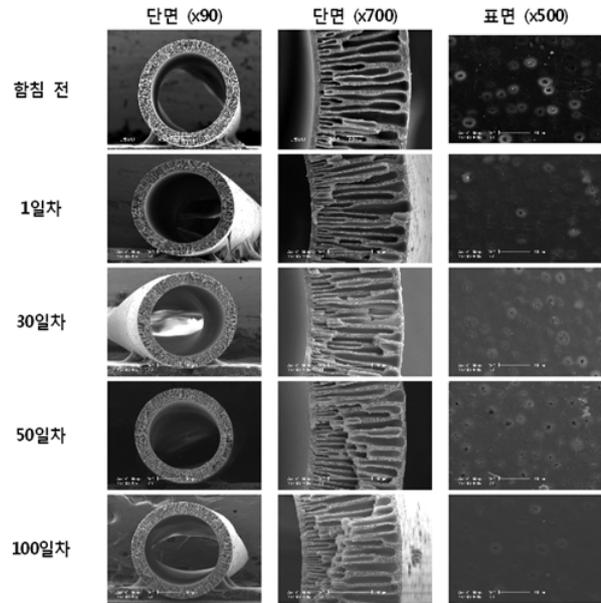


Fig. 11. Morphological change of membrane with immersing time of VOSs solvent.

에 따라 그 값이 거의 변화 없이 유지되는 반면, toluene과 xylene의 경우 함침 1일차에 물성이 약 20% 저하되었지만, 그 후 시간이 지남에 따라 그 값이 변화 없이 유지되는 것을 알 수 있었다. Fig. 11은 함침 시간에 따른 모폴로지를 관찰한 결과이다. 함침 전 모폴로지와 비교하였을 때 모폴로지의 차이가 없고 표면에서 나타나는 특징 변화 또한 관찰되지 않았다. 따라서 PEI-PDMS 중공사 복합막은 VOCs 용매에 대해 내용매성을 가지는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 VOCs의 분리 및 농축을 위해 PEI 고분자를 이용하여 상분리법으로 중공사 지지체 분리막을 제조하였고 PDMS 고분자를 코팅하여 PEI-PDMS 중공사 복합막을 제조하였다. 제조된 기체 분리막의 특성을 알아보기 위하여 순수 기체와 VOCs 용매의 투과 성능을 측정하였고, VOCs에 대한 내용매성을 알아보기 위하여 인장강도를 측정하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 상분리법에 의해 제조된 PEI 지지체 중공사 분리막에 PDMS를 코팅하여 PEI-PDMS 복합막을 제조하였고, 유효 막 면적 857 cm²인 중공사형 기체 분리막 모

들을 제조하였다.

2) 제조된 중공사형 기체 분리막 모듈을 이용하여 순수 기체 투과 테스트를 진행하였으며, 기체 투과 테스트 결과 PDMS코팅 전 $P_{O_2} = 45,000$ GPU, $P_{N_2} = 49,450$ GPU, 선택도 $\alpha_{O_2/N_2} = 0.91$ 이며, PDMS코팅 후 $P_{O_2} = 63$ GPU, $P_{N_2} = 30$ GPU, 선택도 $\alpha_{O_2/N_2} = 2.1$ 의 기체 분리 성능을 가졌다.

3) VOCs에 대한 투과 성능을 알아보기 위하여 VOCs 용매 중 xylene, ethyl benzene, toluene, cyclohexane을 선정하여 stage cut 및 recovery를 측정하였고, 그 결과 stage cut이 증가할수록 permeate VOCs의 농도는 감소하였고, 반대로 recovery efficiency는 증가하는 결과를 얻을 수 있었다.

4) VOCs 용매의 함침 시간에 따른 내용매성 테스트는 함침 시간에 따른 stress 및 strain을 측정하였다. 그 결과 cyclohexane과 ethyl benzene은 시간이 지남에 따라 거의 변화 없이 유지되는 반면, toluene과 xylene은 함침 1일차에 물성이 20% 저하되었지만, 그 후 시간이 지남에 따라 변화 없이 유지되는 것을 알 수 있었다. 모폴로지 또한 함침시간 동안 변화 없이 유지됨을 알 수 있었다.

감 사

This work was supported by the Industrial Strategic technology development program, 10037435, Development of vapor permeation membrane process plant for recovery of VOCs from the vent stream of petroleum-chemical processes funded by the Ministry of Knowledge Economy (MKE, Korea).

참 고 문 헌

1. S. H. Lee, C. K. Yeom, H. Y. Song, and J. M. Lee, "Influence of Concentration Polarization Phenomenon on the Vapor Permeation Behavior of VOCs/N₂ Mixture Through PDMS Membrane", *Membrane Journal*, **11**, 1 (2001).
2. R. Atkinson, "Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x", *Atmos. Environ.*, **34**, 12 (2000).
3. Y. M. Kim, S. Harrad, and R. M. Harrison, "Concentrations and sources of vocs in urban domestic and public microenvironments", *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 6 (2001).
4. M. J. Ruhl, "Recover VOCs via adsorption on activated carbon", *Chem. Eng. Prog.*, **89**, 7 (1993).
5. S. Y. Ha, "Preparation method of gas separation membrane and gas separation membrane prepared therefrom", KR Patent 1008356550000, May 30 (2008).
6. S. A. Stern, "Polymer for gas separation : the next decade", *J. Membr. Sci.*, **94**, 1 (1994).
7. L. M. Robeson, "Polymer membranes for gas separation", *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **4**, 549 (1999).
8. 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).
9. 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).
10. H. C. Koh, S. Y. Ha, S. M. Woo, S. Y. Nam, B. S. Lee, C. S. Lee, and W. M. Choi, "Separation and purification of bio gas by hollow fiber gas separation membrane module", *Membrane Journal*, **21**, 2 (2011).
11. I. Pinnau and B. D. Freeman, "Formation and modification of polymeric membranes", *J. Membr. Sci.*, **744**, 1 (1999).
12. M. Dr. Heinz-Joachim and F. Elizabeth, "Modified membrane", Au Patent 2002214802B2, July 25 (2002).
13. 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).
14. P. Pandey and R. S. Chauhan, "Membrane for gas separation", *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 6 (2001).
15. W. J. Koros and G. K. Fleming, "Membrane-based gas separation", *J. Membr. Sci.*, **83**, 1 (1993).