

## 불화가스 분리를 위한 중공사막 모듈의 다단 기체분리공정 연구

정수정 · 임주환 · 고희철 · 하성용<sup>†</sup>

(주)에어레인

(2016년 4월 3일 접수, 2016년 4월 22일 수정, 2016년 4월 28일 채택)

### Study on the Multi-stage Hollow Fiber Membrane Modules for SF<sub>6</sub> Gas Separation

Su Jung Jeong, Joo Hwan Lim, Hyung Chul Koh, and Seong Yong Ha<sup>†</sup>

Airrane Co. Ltd, 1108-8, Namchon-ri, Oksan-myeon, Heungdeok-gu, Cheongju-si, ChungCheongbuk-do 28121, Korea

(Received April 3, 2016, Revised April 22, 2016, Accepted April 28, 2016)

**요약:** 다단기체분리 공정을 수행하기 위해 폴리이미드 중공사막 모듈을 제조하여 혼합기체 N<sub>2</sub> : SF<sub>6</sub> = 50 : 50에 대한 기체분리특성을 확인하였다. 제조된 중공사막 모듈은 0.5 MPa에서 stage cut을 조절하여 투과 유량, 농도 등의 성능을 측정하였다. 중공사막 모듈은 1단 분리 테스트에서 N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> 선택도가 높을수록 동일한 stage cut에서 높은 SF<sub>6</sub> 회수율을 얻을 수 있었다. 1단 시험결과에 따라 SF<sub>6</sub> 회수율과 농축농도를 동시에 높이기 위해 2단 기체 분리 테스트 진행함으로써 SF<sub>6</sub> 회수율 95% 이상, SF<sub>6</sub> 회수농도 98% 이상을 농축할 수 있었다.

**Abstract:** Polyimide hollow fiber membrane modules were prepared in order to investigate the process of multi stage gas separation. The modules performance was carried out using 50/50 of N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> mixed gas. The membrane modules has been tested for measuring gas flow rate and concentration under various stage cut at 0.5 MPa. The membrane modules showed a high recovery ratio at the same stage cut as N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> selectivity increased. Two stage process was fulfilled for improving SF<sub>6</sub> recovery ratio and SF<sub>6</sub> concentration. Eventually, two stage process showed higher performance of SF<sub>6</sub> recovery ratio and concentration (SF<sub>6</sub> recovery ratio = 95%, SF<sub>6</sub> conc. = 98%).

**Keywords:** hollow fiber membrane, sulfur hexafluoride (SF<sub>6</sub>), gas separation, recovery ratio, stage-cut

#### 1. 서론

SF<sub>6</sub> 가스는 지구 온난화지수(Global warming potential)가 이산화탄소의 23,900배로 높아 사용에 대한 환경규제가 점차 강화되는 추세이나 비활성 기체로써 물리/화학적으로 안정하고 절연성이 우수하여 반도체/LCD 산업이나 중전기 산업에서 많이 사용되고 있다. 중전기 분야에서 소비되는 SF<sub>6</sub> 가스는 국내 사용량의 80%를 차지하고 있으며 전력기기의 유지, 보수 및 교체 과정에서 폐 SF<sub>6</sub> 가스가 배출된다[1-7]. 공정에서 사용되지 못하고 대기 중에 방출되는 SF<sub>6</sub> 가스는 분리,

농축하여 폐기하거나 회수 및 재사용을 통해 배출량을 감소할 수 있다. 이러한 분리 회수 기술로 막분리법이 있으며 콤팩트한 구성장치, 연속 운전성 및 저에너지 소비 공정 등으로 인해 불화가스 농축공정 도입에 높은 가능성을 보이고 있다[8,9]. 공정에서 발생되는 폐가스는 N<sub>2</sub>, HFCs, PFCs, SF<sub>6</sub> 혼합가스 형태로 배출되는데 분리막을 통과할 경우 질소가 투과되고 다른 불화가스는 분리막 모듈의 배출구를 통해 회수 및 농축할 수 있다. 따라서 막분리 공정 기술을 개발하기 위해서는 공기에 대해 매우 높은 투과특성을 갖는 반면 상대적으로 불화가스에 대해서는 낮은 투과성을 갖는 막소재와 분리막의 개발이 필수적이라 할 수 있다. 또한 막모듈 공

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: [haven@airrane.com](mailto:haven@airrane.com), <http://orcid.org/0000-0002-7358-1120>)

**Table 1.** Coating Condition for Each Modules

Module No.	Coating Condition
Module 1	PDMS 1% coating in hexane, one time
Module 2	Sylgard 184 1% coating in hexane, one time
Module 3	PDMS 1% coating in hexane, two times
Module 4	Sylgard 184 1% coating in hexane, two times

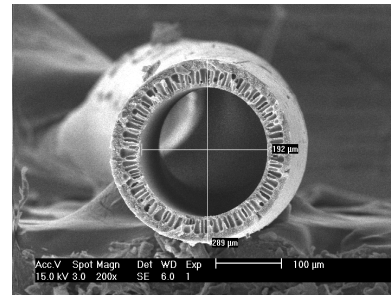
정 구현방법에 따라 분리효율이 달라질 수 있어 적합한 시스템의 개발이 필요하다[10].

미국의 Climate Change Technology Program에 의한 비교연구에 따르면 막분리 공정을 이용한 불화가스 회수공정에서 99% 정도의 회수율을 얻을 수 있으며 공급 기체의 조성 변화에 유리하게 대처할 수 있어서 안정적인 처리기체를 얻을 수 있다고 보고되고 있다. Air liquide사 및 SEMATECH사 등에서는 중공사 형태(hollow fiber type)의 분리막을 이용하여 고농도로 불화가스가 혼합된 기체에 대해 연구한 결과 불화가스를 전량 분리, 회수는 어렵지만 저농도의 불화가스가 혼합된 경우에는 회수 가능성이 높은 것으로 나타나 있으며, 혼합가스 중의 불화가스 농도가 100 ppm 이하일 경우  $C_2F_6 > 99.8\%$ ,  $CF_4 > 83\%$ 의 높은 회수율을 보임을 보고하였다[10-12]. Air liquide사 및 Linde사는 흡착법 및 흡착-분리막 혼성공정을 이용하여 불화가스를 분리, 회수하는 공정을 개발하였고, DE 솔베이사는 분리막법을 이용하여  $SF_6/N_2$  혼합물에서  $SF_6$ 를 분리, 회수하는 공정을 개발하여 보급하고 있다[12,13]. 그러나 일정 농도 이상으로 농축된 불화가스라 할지라도 한번 사용한 불화가스 혼합물을 단일 분리공정만으로 재이용 가능한 순도로 분리하는 것은 기술적으로 어려우므로 복합공정이나 다단공정을 이용하는 것이 기술적으로 현실성이 있다[14-16]. 따라서, 본 연구에서는 불화가스에 대한 질소의 선택도가 높은 중공사막 모듈을 제조하여 혼합기체 조건에서  $N_2/SF_6$  분리 시험을 진행하였으며, 1단 및 2단 기체분리공정에 따른  $SF_6$  기체 성능평가를 수행하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 중공사막 모듈 제작

막 모듈 제작을 위해 이전 특허[17]에 서술한 것과 동일한 방법으로 제조한 폴리이미드 중공사막을 사용하였으며, 중공사막의 PDMS 코팅조건을 변화시켜가며

**Fig. 1.** SEM images of polyimide hollow fiber membrane.**Fig. 2.** Picture of the test module and housing for hollow fiber membrane.

선택도가 다른 4종류의 복합막을 제조하였다. 코팅조건은 Table 1에 나타내었다. Fig. 1에 SEM을 통해 관찰한 중공사막의 내부 단면을 나타내었다. 모듈은 직경 1.5 inch, 길이 12 inch의 하우징에 3800가닥의 중공사막을 에폭시 수지로 potting하여 제작하였으며, 이때 중공사막의 유효 막면적은  $1.24 m^2$ 이었다. 총 4개의 모듈을 제조하여 혼합 기체분리 테스트에 사용하였고, Fig. 2에 제조된 모듈을 나타내었다.

### 2.2. 중공사막의 특성평가

#### 2.2.1. 중공사막 모듈의 순수 기체투과도(Permeance) 측정

중공사막의 기체 투과 특성을 알아보기 위하여  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $SF_6$  단일기체에 대해 순수 기체투과도를 측정하였다. 이때, 도입압력을 0.5 MPa로 유지하였다. 기체 실린더로부터 모듈로 주입된 기체는 중공사막을 투과하여 비눗방울 유량계(Bubble flow meter)로 투과유량을 측정하였다. 각 기체에 대한 투과도(P)는 막면적(A), 주입부와 투과부의 압력차( $\Delta P$ ), 투과량(Q)을 이용하여 식 (1)에 의해 계산하였으며, 기체투과단위(GPU)로 나타내었다. GPU는 식 (2)와 같이 표현한다. 기체투과 선택도( $\alpha$ )는 단일기체 i와 j의 투과도의 비로 결정되며 식 (3)에 의해 계산하였다[18,19].

**Table 2.** Gas Permeance (GPU) and selectivity of Hollow Fiber Membrane for Pure Gas Test

Module No.	Permeance (GPUa)			Selectivity	
	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	SF <sub>6</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub>
Module 1	6.4	36.1	0.1	5.7	51.3
Module 2	5.1	30.7	0.08	6.1	61.4
Module 3	5.8	33.8	0.07	5.9	81.6
Module 4	5.2	29.8	0.05	5.8	108.4

<sup>a</sup> 1 GPU = 1 × 10<sup>-6</sup> cm<sup>3</sup> (STP) cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> cmHg<sup>-1</sup>

$$\frac{P}{l} = \frac{Q}{A(\Delta P)t} \quad (1)$$

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

$$\alpha_{i/j} = \frac{Q_i}{Q_j} \quad (3)$$

### 2.2.2. 고분자 중공사막의 혼합기체 투과시험

순수 기체투과 실험결과를 바탕으로 N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> 선택도가 51.3, 61.4, 81.6 및 108.4인 네 종류의 중공사막 모듈을 이용하여 N<sub>2</sub> : SF<sub>6</sub> = 50 : 50 혼합기체를 대상으로 분리시험을 수행하였다. 도입압력을 0.5 MPa로 유지하며 stage cut별로 모듈 테스트를 진행하였다. Stage cut은 특정기체를 필요농도로 도달시키기 위한 공정 변수로 작용할 수 있으며, 실제공정에서 적합한 운전조건을 도출하기 위하여 stage cut을 조정하였다. Stage cut은 공급유량에 대한 투과유량의 비로 식 (4)에 따라 계산하였다. 이때 투과측과 잔류측의 유량과 농도를 측정하였으며, 기체의 농도는 Gas Chromatograph(도남인스트루먼트, DS 6200) Thermal Conductivity Detector (TCD)를 이용하여 분석하였다. 이를 이용하여 식 (5)에 의해 SF<sub>6</sub>의 회수율을 계산하였다[19].

$$\text{Stage cut} = \frac{Q_p}{Q_F} = \frac{Q_p}{Q_P + Q_R} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} SF_6 \text{ Recovery of efficiency}(\%) = \\ \frac{Q_R C_{RSF_6}}{Q_F C_{FSF_6}} \times 100 = \frac{Q_R C_{RSF_6}}{Q_P C_{PSF_6} + Q_R C_{RSF_6}} \times 100 \end{aligned} \quad (5)$$

$Q_F$  : Flow rate of Feed

$Q_P$  : Flow rate of Permeate

$Q_R$  : Flow rate of Retentate

$C_{FSF_6}$  : SF<sub>6</sub> concentration of Feed

$C_{PSF_6}$  : SF<sub>6</sub> concentration of Permeate

$C_{RSF_6}$  : SF<sub>6</sub> concentration of Retentate

### 2.2.3. 중공사막의 2단 모듈 시험

앞서 기체분리 테스트에 사용된 모듈 중 Module 2 ( $\alpha = 61.4$ ), Module 3 ( $\alpha = 81.6$ )을 직렬 연결하여 0.5 MPa의 일정한 압력에서 stage cut을 변화시켜가며 혼합 기체분리 테스트를 진행하였다. 이때, 각 부분의 유량 및 농도를 앞서 언급한 바와 같이 측정하였으며, 이를 이용하여 회수율을 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 중공사막의 순수 기체 투과도(Permeance) 측정

제조된 중공사막 모듈의 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub> 순수가스 투과도 및 선택도를 Table 2에 나타내었다. 기체 선택도는 반올림하여 소수점 1자리까지만 나타내었다. 각 모듈별로 N<sub>2</sub>의 투과도는 5.2~6.4 GPU, O<sub>2</sub>의 투과도는 30~36 GPU, SF<sub>6</sub>의 투과도는 0.05~0.1 GPU를 나타내고 있다. 측정된 결과로부터 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도는 5.7~6.0, N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> 선택도는 51.3, 61.4, 81.6 및 108.4이었다. O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도는 비교적 일정한 값을 갖는데 반해 N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> 선택도는 1.2~2배까지 차이를 보였다. 이때 모듈로부터 분리되어 나오는 SF<sub>6</sub>의 유량은 13.5~35 cc/min이었으므로 측정에 어려움이 없었으며 선택도의 차이를 보이는 것이 분명하다고 판단되었다. 각각 Module 1, Module 2, Module 3, Module 4로 명명된 모듈은 Module 1에서 Module 4로 갈수록 높은 N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> 선택도를 나타내었다. 이러한 이유는 N<sub>2</sub> 기체 투과도에 비해 SF<sub>6</sub>의 투과도가 현저히 낮은 값을 갖기 때문에 각 모듈별로 N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> 선택도 차이를 보이는 것이다. 이는 투과가스의 kinetic diameter의 차

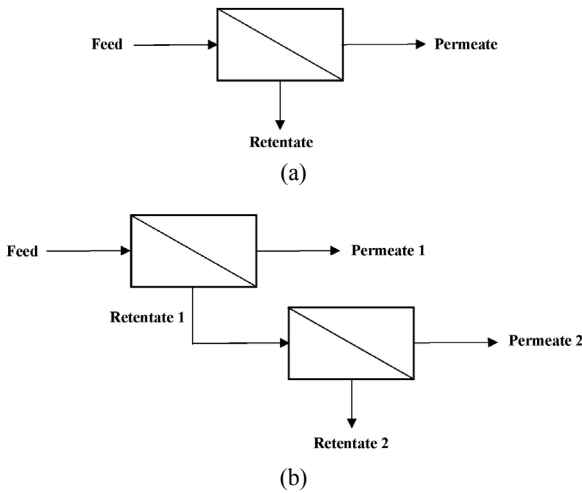


Fig. 3. Schematic diagram of (1) 1 stage and (2) 2 stage serial test apparatus of this study.

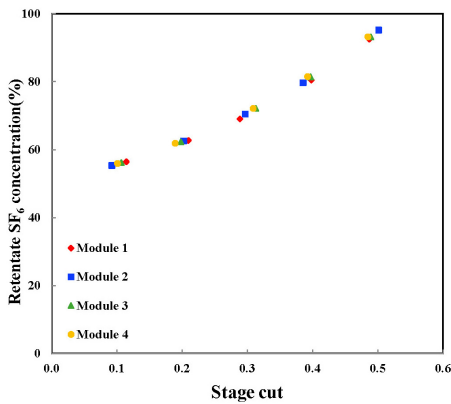


Fig. 4. Retentate SF<sub>6</sub> concentration according to the stage cut (1 state).

이에 기인한다고 판단되는데 O<sub>2</sub>는 3.46 Å, N<sub>2</sub>는 3.64 Å, SF<sub>6</sub>는 5.5 Å의 kinetic diameter를 가지므로 상대적으로 O<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 kinetic diameter 차이보다는 N<sub>2</sub>와 SF<sub>6</sub>의 kinetic diameter의 차이가 커서 코팅조건에 따른 선택도 변화가 보다 민감하다고 판단된다.

3.2. 중공사막의 혼합기체 투과시험

3.2.1. 1단 모듈 시험

1단 모듈 시험의 개략도를 Fig. 3 (a)에 나타내었다. Fig. 4는 0.5 MPa에서 Stage cut에 따른 잔류부 SF<sub>6</sub> 농도를 나타낸 것이다. 잔류부 SF<sub>6</sub> 농도는 일정한 압력에서 Stage cut이 증가할수록 높아지는 경향을 보였다. 이는 stage cut이 증가함에 따라 도입가스 중 투과되는 가스의 유량이 증가하기 때문으로 사료된다. 즉, SF<sub>6</sub> 가스

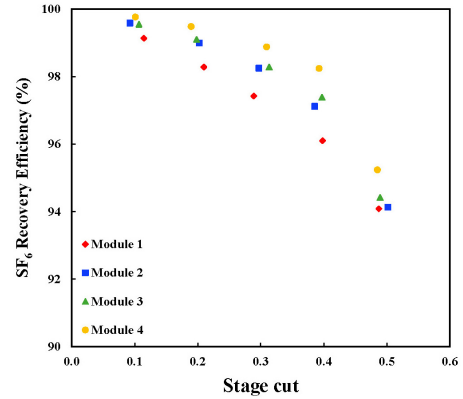


Fig. 5. SF<sub>6</sub> recovery efficiency according to the stage cut (1 stage).

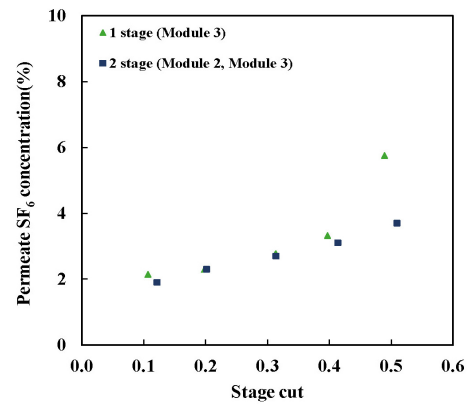
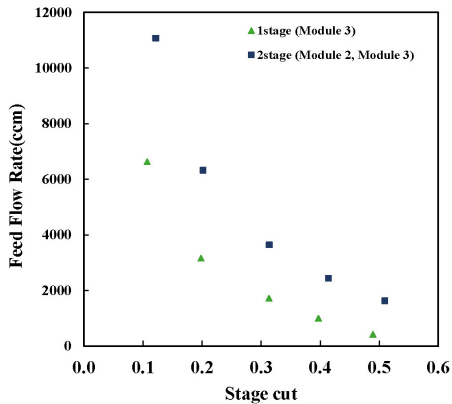


Fig. 6. Permeate SF<sub>6</sub> concentration according to the stage cut (1 stage and 2 stage).

보다 상대적으로 높은 투과성을 갖는 N<sub>2</sub> 가스의 투과량이 증가함을 나타내며, 이에 따라 잔류부 SF<sub>6</sub> 가스의 농도는 증가하는 것이다.

Fig. 5는 stage cut에 따른 SF<sub>6</sub> 회수율을 나타낸 그래프이다. Stage cut이 낮을수록 SF<sub>6</sub> 회수율은 증가하는 경향을 보였다. SF<sub>6</sub> 회수율은 앞서 말한 바와 같이 잔류부 SF<sub>6</sub>의 총량을 모듈로 공급한 SF<sub>6</sub>의 총량으로 나눈 값으로 설명할 수 있다. 각각의 모듈에 따라 살펴본 바로는 N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> 선택도가 높을수록 동일한 Stage cut에서 더 높은 SF<sub>6</sub> 회수율을 나타내었고, stage cut 0.5일 때 최대 SF<sub>6</sub> 회수율은 95%이었다. 이는 높은 선택성을 가지는 분리막이 보다 높은 회수율을 가질 수 있다는 것이며 이는 다단 공정을 구성할 때 recycle 유량이 줄 수 있어 전체 공정의 에너지 소모를 줄일 수가 있다. 이때 stage cut은 모듈 내에 일정압을 가져가며 공급량을 변화시켜가며 측정하였는데 공급유량의 조절은 분리막



**Fig. 7.** Feed flow rate according to the stage cut (1 stage and 2 stage).

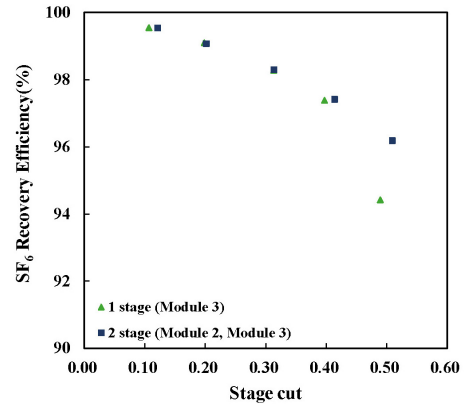
후단의 control valve를 조정함으로 행하였다.

Fig. 6은 stage cut에 따른 투과부 SF<sub>6</sub> 농도를 나타낸 그래프이다. Stage cut이 증가할수록 SF<sub>6</sub>의 농도는 4.5~6.1% 범위로 증가하였다. 일정한 압력하에서 stage cut이 증가하면 일정 공급기체 중에서 투과도가 높은 질소의 공급이 충분이 이루어지지 못하기 때문에 충분한 질소투과를 하지 못해 상대적으로 SF<sub>6</sub> 농도가 상승하는 것으로 판단된다.

1단 모듈 시험 결과, stage cut이 증가하면 잔류부의 SF<sub>6</sub> 농도가 상승하고 SF<sub>6</sub> 회수율은 하강하는 현상을 보이며, stage cut에 따른 잔류부의 SF<sub>6</sub> 농도와 SF<sub>6</sub> 회수율은 두 변수 사이에서 나타나는 전형적인 trade-off 관계를 가지는 것을 알 수 있었다. 즉, Stage cut이 0.1 미만일 경우 도입가스 대비 투과가스의 양이 적어 잔류부 SF<sub>6</sub> 가스의 농축이 어려웠고, stage cut이 0.5 이상이면 잔류 불화가스의 농도를 90% 이상 얻을 수 있는 반면 회수율은 95% 이상 얻기 어려웠다. 이에 따라 SF<sub>6</sub> 회수율과 SF<sub>6</sub> 농축농도를 동시에 충족시키기 위하여 2단 모듈 시험을 진행하였다.

### 3.2.2. 2단 모듈 시험

앞에서 언급한 바와 같이 분리막을 1단으로 사용하였을 경우 공급기체의 조성이 N<sub>2</sub> : SF<sub>6</sub> = 50 : 50인 혼합기체를 대상으로 stage cut 0.5에서 SF<sub>6</sub> 회수율 95%, SF<sub>6</sub> 농축농도 90%가 얻어졌다. 이 연구에서는 SF<sub>6</sub>가 상업적인 가치를 갖는 농도가 97%이기 때문에 분리공정이 가치를 가지기 위해선 SF<sub>6</sub>를 98% 이상으로 농축하는 것이 필요하다고 판단하였다. 이렇게 농축된 SF<sub>6</sub>는 insulation용으로 변압기에 주입될 수 있는 농도이다.

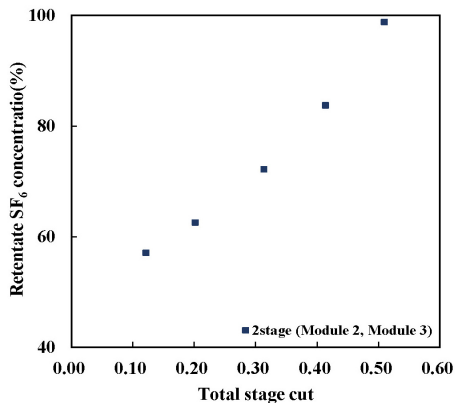


**Fig. 8.** SF<sub>6</sub> recovery efficiency according to the stage cut (1 stage and 2 stage).

하지만 stage cut을 크게 가져가면 회수율이 떨어져 고가의 SF<sub>6</sub>가스의 손실이 심해지게 된다. 따라서 1단 혼합가스 투과 시험의 결과에 따라 SF<sub>6</sub> 회수율과 농축농도를 공히 높이기 위한 방법으로 동일압력 0.5 MPa에서 2단 모듈 시험을 진행하였다. 이때 사용한 모듈은 SF<sub>6</sub>에 대한 N<sub>2</sub>의 선택도가 각각 61.4, 81.6인 Module 2, Module 3이었다. Fig. 3 (B)에 직렬로 연결된 2단 모듈 시험의 개략도를 나타내었다.

Fig. 7은 stage cut에 따른 주입유량 그래프를 나타낸 것이다. 2단 공정에서 증공사막 유효막면적이 2배로 증가하면서 막모듈의 처리량 또한 증가한 것을 알 수 있다. 특히, stage cut 0.5에서 2단 모듈을 통한 주입유량이 4배 많아진 것은 stage cut이 증가함에 따라 투과부 유량이 동시에 증가하여 나타난 현상으로 보여진다. 이때의 투과부 SF<sub>6</sub> 농도를 Fig. 5에 1단 모듈시험과 비교하여 나타내었다. 2단 공정 중 1단의 투과측 농도는 1.8~2.8%, 2단의 투과측 농도는 2.0~6.1%를 나타내었고, 투과측 기체를 합쳐 계산한 총 투과되는 SF<sub>6</sub> 농도는 1.9~3.7%로 1단 모듈 시험보다 낮은 농도를 얻을 수 있었다. 따라서 단순히 막면적을 2배로 증가시킨 것보다 처리량이 2배 증가한 것을 알 수가 있는데 이는 투과부로 투과속도가 빠른 기체를 제거하고 잔류부의 기체의 농도를 높이는 농축공정인 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 부화에서도 관찰되는 현상이다. 반대로 투과부의 기체를 농축하는 경우에는 오히려 이번 투과실험과 같은 직렬연결이 오히려 불리하다.

Fig. 8은 stage cut에 따른 SF<sub>6</sub> 회수율을 비교하여 나타낸 것이다. 1단과 마찬가지로 2단 시험에서 stage cut이 감소함에 따라 SF<sub>6</sub> 회수율이 증가하는 현상을 보였



**Fig. 9.** Retentate SF<sub>6</sub> concentration according to the total stage cut (2 stage).

으며, 1단 시험과 비교하여 stage cut 0.1~0.5에서 SF<sub>6</sub> 회수율은 모두 95% 이상이었다. 이는 1단에서 회수된 55~95% 농도의 SF<sub>6</sub> 가스가 2단 모듈로 주입되면서 stage cut이 증가함에도 불구하고 높은 SF<sub>6</sub> 회수율을 나타낸 것이다.

Fig. 9은 2단 시험의 전체 stage cut에 따른 잔류부 SF<sub>6</sub> 농도를 나타낸 그래프이다. Stage cut이 증가함에 따라 SF<sub>6</sub> 농축농도는 증가하였으며 1단 모듈 시험과 같은 현상으로 설명할 수 있다. 즉, stage cut이 증가함에 따라 N<sub>2</sub> 가스의 투과량이 증가하고 2단 모듈로 공급되는 N<sub>2</sub> 가스의 농도가 상대적으로 감소하여 잔류부 SF<sub>6</sub> 가스의 농축농도가 증가하는 것이다. 따라서 1단 분리부를 지나 2단 모듈을 통해 농축된 SF<sub>6</sub>의 농도는 98.8%로 매우 높은 값을 나타내었다.

2단 모듈을 직렬로 연결하여 stage cut을 조정된 결과, stage cut 0.5에서 SF<sub>6</sub> 회수율 95% 이상을 얻음과 동시에 SF<sub>6</sub> 농축농도 98% 이상을 충족할 수 있었다. 따라서 이번 실험에서 목적하였던 공급기체의 조성이 N<sub>2</sub> : SF<sub>6</sub> = 50 : 50인 혼합기체를 대상으로 stage cut 0.5에서 SF<sub>6</sub> 회수율 95%, SF<sub>6</sub> 농축농도 98% 이상의 결과를 얻었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 SF<sub>6</sub>를 선택적으로 분리할 수 있는 중공사막 모듈을 제조하여 N<sub>2</sub> : SF<sub>6</sub> = 50 : 50 혼합기체 조건에서 SF<sub>6</sub> 분리성능을 확인하였다. 중공사막 모듈을 이용하여 N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> 선택도 차이에 의한 회수율과 회수농

도를 확인하였고, 1단 모듈 및 2단 모듈 시험을 통해 다단분리 공정의 효율성을 고찰하였다.

1단 모듈 시험에서 N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> 선택도가 높을수록 동일한 stage cut에서 높은 SF<sub>6</sub> 회수율을 나타내었고, 최대 95%의 회수율을 얻을 수 있었다. SF<sub>6</sub> 회수율과 SF<sub>6</sub> 농축농도를 95% 이상으로 동시에 충족시키기 위하여 2단 직렬 시험을 진행하였고, stage cut 0.5일 때 95% 이상의 높은 SF<sub>6</sub> 회수율을 얻음과 동시에 잔류부 SF<sub>6</sub> 가스를 98% 이상의 농도로 농축할 수 있었다. 본 연구 결과, 2단 분리공정에서 95% 이상의 회수율, 97% 이상의 회수농도로 분리회수하기 위해서는 2단 이상의 다단 기체 분리공정이 유리하며, 이때 사용된 모듈의 N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> 선택도가 60 이상의 값을 가지는 것을 사용하는 것이 유리함을 알 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 Non-CO<sub>2</sub> 온실가스 저감기술개발 사업의 지원을 받았습니다.

#### Reference

1. E. Preisegger, R. Durschner, W. Klotz, C. A. Konig, H. Krahlung, C. Neumann, and B. Zahn, "Non-CO<sub>2</sub> greenhouse gases: scientific understanding, control and implementation; Life cycle assessment electricity supply using SF<sub>6</sub> technology", pp. 391, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1999).
2. W. T. Tsai, "The decomposition products of sulfur hexafluoride (SF<sub>6</sub>): Reviews of environmental and health risk analysis", *J. Fluorine Chem.*, **128**, 1345 (2007).
3. O. Yamamoto, T. Takuma, A. Kawamura, K. Hashimoto, N. Hatano, and M. Kinouchi, "SF<sub>6</sub> gas recovery from SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> mixtures using polymer membrane", in *Gaseous Dielectrics IX*, pp. 555-560, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, NY (2001).
4. S. J. Lee, J. S. Lee, M. W. Lee, J. W. Choi, and

- S. H. Kim, "Separation of sulfur hexafluoride (SF<sub>6</sub>) from ternary gas mixtures using commercial polysulfone (PSf) hollow fiber membranes", *J. Membr. Sci.*, **452**, 315 (2014).
5. 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", *Atmos. Environ.*, **30**, 1621 (1996).
6. 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. Geophys. Res.*, **98**, 499 (1993).
7. H. Lee, M. Lee, H. Lee, and S. Lee, "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", *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **33**, 47 (2011).
8. H. J. Lee, M. W. Lee, H. K. Lee, H. S. Choi, and S. H. Lee, "Recovery of SF<sub>6</sub> gas from Gaseous Mixture (SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>) through Polymeric Membranes", *Membr. J.*, **21**, 23 (2011).
9. S. J. Lee, J. S. Lee, M. W. Lee, J. W. Choi, and S. H. Kim, "Separation of sulfur hexafluoride (SF<sub>6</sub>) from ternary gas mixtures using commercial polysulfone (PSf) hollow fiber membranes", *J. Membr. Sci.*, **452**, 313 (2014).
10. S. E. Nam, A. Park, and Y. I. Park, "Separation and Recovery of F-gases", *Membr. J.*, **23**, 190 (2013).
11. O. Yamamoto, T. Takkuma, and M. Kinouchi, "Recovery of SF<sub>6</sub> from N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> gas mixtures by using a polymer membrane", *IEEE Electr. Insul. Mag.*, **18**, 32 (2002).
12. W. T. Tsai, H. P. Chen, and W. Y. Hsien, "A review of uses, environmental hazards and recovery/recycle technologies of perfluorocarbons (PFCs) be mission from the semiconductor manufacturing process", *J. Loss Prevent. Proc. Ind.*, **15**, 65 (2002).
13. M. Toyoda, H. Murase, T. Inohara, H. Nadsuka, A. Kobayashi, K. Takano, and K. Ohkuma, "Application of Pressure Swing Adsorption to SF<sub>6</sub> Separation and Liquefaction from SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> Mixtures", *IEEE Electr. Insul. Mag.*, **3**, 2156 (2000).
14. T. Beppu, "New Alternative Gas Process Feasibility Study for PFC Emission Reduction from Semiconductor CVD Chamber Cleaning", *Greenhouse Gas Control Technologies - 6th International Conference, Volume II*, 1269 (2003).
15. T. Pulles and A. van Amstel, "An overview of non-CO<sub>2</sub> greenhouse gases", *J. Integr. Environ. Sci.*, **7**, 3 (2010).
16. 2010 ISMI Semiconductor Greenhouse Gas (GHG) Reporting Rule Survey Results, International SEMATECH manufacturing Initiative (2010).
17. Airrane Co. Ltd, "Method for preparation of carbon molecular sieve hollow fiber membrane precursor, and carbon molecular sieve hollow fiber membrane precursor and carbon molecular sieve hollow fiber membrane manufactured thereby", KOR Patent, 10-1562307 (2015).
18. K. H. Seong, J. S. Song, H. C. Koh, S. Y. Ha, M. H. Han, and C. H. Cho, "Effect of carbonization conditions on gas permeation of methyl imide based carbon molecular sieve hollow fiber membranes", *Membr. J.*, **23**, 335 (2013).
19. C. S. Lee, E. H. Cho, S. Y. Ha, J. T. Chung, and J. W. Rhim, "Multi-stage process study of PEI-PDMS hollow fiber composite membrane modules for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixed gas separation", *Membr. J.*, **23**, 4 (2013).