

## 폴리이미드 중공사 막을 이용한 $N_2/SF_6$ 혼합기체 분리에 관한 연구

김대훈 · 김광림\* · 조항대 · 박종수 · 이형근<sup>†</sup>

한국에너지기술연구원

305-343 대전시 유성구 장동 71-2

\*중국 연변과학기술대학교 화학공학과

(2010년 4월 20일 접수, 2010년 8월 16일 채택)

## Study on the Separation of $N_2/SF_6$ Mixture Gas Using Polyimide Hollow Fiber Membrane

Dae-Hoon Kim, Guang-Lim Kim\*, Hang-Dae Jo, Jong-Soo Park and Hyung-Keun Lee<sup>†</sup>

Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Dae-jeon 305-343, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Yanbian University of Science & Technology, China

(Received 20 April 2010, accepted 16 August 2010)

### 요 약

본 연구에서는 고분자 막을 이용하여 6대 온실가스 중 가장 높은 지구온난화지수를 갖는 육불화황(sulfur hexafluoride,  $SF_6$ )의 회수에 관한 연구를 실시하였다. 막 소재로 이미드 계열의 Matrimid 5218 소재를 건/습식 상전이 법을 이용하여 중공사 형태로 제조하고, 표면 실리콘 코팅 후 모듈을 제조하였다. 제조된 중공사 막은 전자주사현미경 관찰을 통하여 외부 표면에 치밀한 선택층과 망상구조의 하부로 이루어진 비대칭 구조를 확인하였다. 막의 기체투과 특성 확인을 위하여 온도와 압력 변화에 따른  $N_2$ ,  $SF_6$  단일 기체투과를 실시하였으며, 운전 조건에 따라서 0.78~1.36 GPU의  $N_2$  투과도와 2.44~5.08의  $N_2/SF_6$  선택도를 나타내었다. 제조된 모듈의 혼합기체 분리거동 관찰을 위하여 10 vol.%  $SF_6$  농도를 갖는  $N_2/SF_6$  혼합기체를 이용하여 온도, 압력, retentate 유량을 달리하여 실시하였으며, 실험을 통하여 압력과 온도 증가 및 retentate 유량 감소에 따라서 회수된 가스 중에  $SF_6$ 의 농도는 증가되어 최고 37.5 vol.%를 나타낸 반면 회수율은 감소되는 경향을 나타내었으며, 동일한 온도와 압력에서 retentate 유량 증가에 따라서  $SF_6$  농도는 감소되는 반면 회수율이 증가하여 최고 89%의 회수율을 나타내었다.

**Abstract** – In this research polyimide, Matrimid 5218, hollow fiber membrane was used to recover sulfur hexafluoride( $SF_6$ ) which is one of the six greenhouse gases from  $N_2/SF_6$  mixture gas. Fibers were spun from using dry-wet phase inversion method. The module was manufactured by fabricating fibers after surface coating with silicone elastomer. The scanning electron microscopy(SEM) studies showed that the produced fibers typically had an asymmetric structure; a dense top layer supported by a sponge-like substructure. The developed module had a permeance of 0.78-1.36 GPU for  $N_2$  with  $N_2/SF_6$  selectivity of 2.44-5.08 at various pressure and temperature. For recovery of  $SF_6$ , a membrane module and 10 vol.%  $SF_6$  from  $N_2/SF_6$  mixture gas was used. The effects of various operating condition such as pressure, temperature, and retentate side flow rate were tested. When pressure and temperature were increased and retentate flow rate was decreased, the  $SF_6$  purity in recovered gas was increased up to 37.5 vol.% with decreasing recovery ratio. When retentate flow rate was increased pressure and temperature was decreased, the  $SF_6$  recovery ratio in retentate side was increased up to 89% with decreasing the  $SF_6$  purity in retentate side.

Key words: Polyimide Membrane, Sulfur Hexafluoride, Green House Gases, Mixture Gas Separation, Hollow Fiber Membrane

### 1. 서 론

$SF_6$ 는 우수한 절연특성으로 초고전압 개폐기 및 차단기에 주로 사용되고 있으며, 그밖에 반도체 공정의 에칭 또는 클리닝 공정과 마그네슘, 알루미늄 생산 공정 등에 사용된다[1]. 우리나라의 경우 사용되는  $SF_6$ 는 전량 수입에 의존하고 있으며, 2007년 관세청 품목

별 수출입 실적자료에서는 2000년부터 2006년까지 수입된  $SF_6$ 의 양이 2,000에서 18,000 ton으로 증가함을 보고한 바 있다.

소비되는 가스의 약 70~80%는 송변전 스위치기어(Gas Insulated Switchgear, GIS)와 배전시스템 등 전력산업에 이용된다. 스위치기어 내에 충전된  $SF_6$ 는 GIS의 정기적 유지관리, 보수 및 시스템 교체과정에서 회수되며, 회수된 가스에 포함되어 있는  $SF_6$ 의 분해 부산물 및 불순물을 허용 농도 이하로 제거 하기위해 저온( $-50^\circ C$ )고압(25 atm)에서  $SF_6$  농축을 실시한다. 하지만 이러한 과정에서 일

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: hkleee@kier.re.kr

부는 공기 중으로 배출되어 대기 중으로 노출된다[2].  $SF_6$ 의 지구온난화지수(Global Warming Potential, GWP)는 23,900으로 6대 온실가스 중에서 가장 높은 수치를 나타내고 있으며, 매우 안정한 특성으로 인하여 대기 중에서 수명은 3200년으로 추정된다[1-3].

최근 유엔기후변화협약 당사국 총회(코펜하겐 회의)에서 우리나라는 개도국으로 자발적인 개도국 감축행동(NAMA)의 목표로 2020년 배출량 전망치(BAU) 기준 30% 감축 목표를 제시하였으며 이에 따라 온실가스 배출 억제를 위한 원천기술 및 기술력확보가 요구된다.

$SF_6$  배출 저감을 위하여 회수, 재생, 정제, 대체물 개발 등에 관한 연구가 현재 진행되고 있으며, 막 분리공정을 이용한  $SF_6$  정제 시스템 연구가 진행되고 있다[1-3,5-7]. 고분자 분리막을 이용한 기체 분리 공정은 막을 경계로 하여 고압 측의 막 계면에서 기체 분자가 용해되고, 용해된 기체분자가 막 내부의 자유부피(free volume)를 통해서 저압 측으로 확산된 후 저압 측의 계면에서 탈리되는 용해-확산 기구(solution-diffusion mechanism)를 통하여 분리가 이루어진다. 이러한 용해-확산 기구는 막으로 용해하는 과정과 막 내부로 확산하는 과정으로 이원화하여 구분할 수 있다. 기체분자가 막 계면으로 용해하는 과정은 막 소재와 기체의 친화력(affinity)에 의해서 지배되고, 막 내부에서 확산은 막을 구성하는 소재의 강직성, 가교도, 결정화도 등 고분자 물성에 의존한다[4].  $N_2/SF_6$  혼합기체 분리의 경우 25 °C에서  $N_2$ (3.6Å)  $SF_6$ (5.02Å)의 큰 운동반경 차(kinetic diameter)를 나타내어 확산속도 차에 의한 분리가 가능하다.

막 분리공정은 상(phase) 변화를 수반하지 않아 추가적인 에너지가 필요하지 않기 때문에 에너지를 대폭 절감할 수 있는 기술로 상온에서 조작이 가능하고, 열적 안정성이 낮은 물질의 분리가 가능하여 혼합기체 분리, 기-액 접촉기[8,9], 수처리[11] 등에 많은 응용 연구가 진행 중이다. 또한 시스템을 설비하기 위한 장치요소들이 단순 집약적이므로 콤팩트(compact)한 공정이 가능하며, 조작이 간편하고, 모듈화를 통한 운전조건 및 처리용량 변화에도 유연히 대응할 수 있다는 경제적 이점을 갖는다[4].

본 연구에서는 제막이 용이하고 우수한 내열성 및 높은 기체투과선택도를 갖는 Matrimid 5218 소재를 이용하여 중공사 막을 제조하고, 제조된 막의 모듈화를 통하여  $N_2/SF_6$  혼합기체 분리를 실시하였다. 실험은 운전 압력, 온도 및 retentate 유량 조절에 따른 분리능 변화를 관찰하였다.

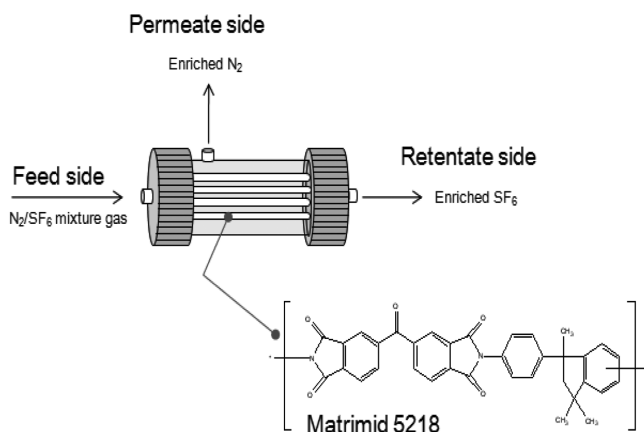


Fig. 1. Schematic diagram of  $N_2/SF_6$  mixture gas separation using polymeric membrane module.

Fig. 1에 본 연구에 사용된 Matrimid 5218 구조 및 모듈을 통한 혼합기체 분리 모식도를 나타내었다. 실험에 사용된  $N_2/SF_6$ 는 GIS 내에서  $SF_6$  회수과정에서 발생하는  $N_2/SF_6$ 의 조성과 같은 10 vol.%  $SF_6$  혼합기체를 이용하였으며, 분리 시 운전 조건에 따른 retentate에서  $SF_6$  농도 및 회수율 변화를 관찰하였다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. 중공사 막 제조

도프용액(dope solution)을 제조하기 위하여 5(6)-amino-1-(4'-aminophenyl)-1,3-trimethylindane(Matrimid 5218, Ciba Specialty Chemicals, USA) 시료를 80 °C에서 3일간 건조한 후 용매로 N-methyl- pyrrolidone (NMP, Merck, Germany)와 비 용매로 에탄올(SAMCHUN PURE CHEMICAL co., ltd., Korea)을 무게비로 각각 26, 60, 14% 첨가하고 상온에서 기계식 교반기를 이용하여 130~140 rpm 속도로 2일간 교반하였다. 교반과정에서 생성된 기포를 탈기하기 위하여 50 °C 저장탱크에서 하루 동안 방치하였다. 제조된 도프용액은 방사온도와 동일한 50 °C에서 점도(LVDV-PRO, BK instrument, Denmark)를 측정하였다.

중공사 막 제조를 위하여 건-습식 상전이법[8-10]을 이용하여 제조하였으며 중공사 막 제조 공정도를 Fig. 2에 도식하였다. 제조된 도프용액은 높은 점도를 나타내어 용이한 도프용액 이송과 빠른 상전이를 유도하기 위해 50 °C를 유지하였다.

도프용액은 기어펌프(gear pump)를 사용하여 공급하고, 이 때 90 micron 라인 필터(line-filter)를 설치하여 균일한 도프용액이 공급될 수 있도록 하였으며, 내부 응고제(internal coagulant)는 증류수와 NMP를 5:95의 무게비로 혼합하여 백동이 없는 HPLC 정량펌프(Series II pump, Lab Alliance, USA)를 통하여 공급하였다. 중공사 방사를 위해 0.15/0.9 mm의 내/외부 직경을 갖는 이중관형 노즐(spinneret)을 이용하였으며, 이 때 air gap은 1 cm로 유지하였다. Air gap은 노즐과 1차 응고조 사이의 간격을 나타낸다.

노즐을 통하여 방사된 중공사는 1차 응고조로 침적되어 상전이 과정을 거치며, 2차 응고조에서 세척과정을 거친 후 와인더(winder)에 권취한 후 잔여 용매의 제거를 위하여 흐르는 물에서 7일간 세척을 실시하고, 40 °C의 공기 순환식 오븐에서 7일간 건조하였다.

중공사 막 구조확인을 위하여 전자주사현미경(Scanning Electron Microscopy, S-4700, Hitachi)으로 표면 및 단면 구조를 관찰하였다. 중공사 막 단면 관찰을 위하여 완전히 건조된 중공사 수 가닥을 증

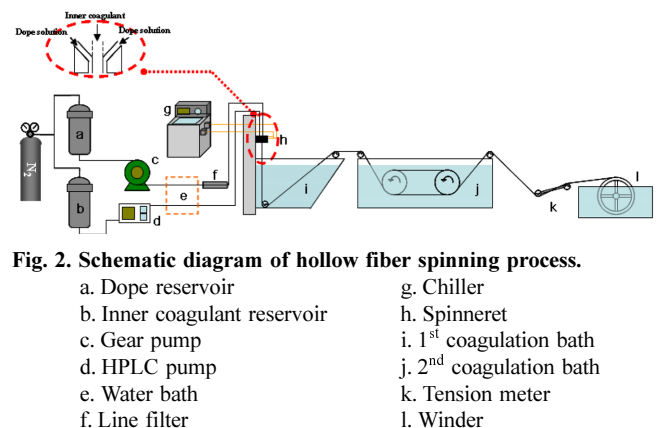


Fig. 2. Schematic diagram of hollow fiber spinning process.

- |                              |                                     |
|------------------------------|-------------------------------------|
| a. Dope reservoir            | g. Chiller                          |
| b. Inner coagulant reservoir | h. Spinneret                        |
| c. Gear pump                 | i. 1 <sup>st</sup> coagulation bath |
| d. HPLC pump                 | j. 2 <sup>nd</sup> coagulation bath |
| e. Water bath                | k. Tension meter                    |
| f. Line filter               | l. Winder                           |

**Table 1. Fabrication conditions of hollow fiber membrane**

Dope composition	
Matrimid 5218	26 wt.%
NMP	60 wt.%
Ethanol	14 wt.%
Coagulation bath composition	
Air gap	1 cm
Internal coagulant	water/NMP : 5/95 wt.%
Outer coagulant	Tap water
Injection rate of dope solution	3.0 ml/min
Injection rate of internal coagulant	1.0 ml/min
Winding-up speed	10 m/min
Coagulation bath temperature	15 °C

류수에 2시간 동안 완전히 침적시킨 후 액체 질소를 이용하여 냉각시킨 상태에서 막을 구부려 깨뜨린 후 본래의 단면 상태를 유지할 수 있도록 하였으며 상온에서 건조 후 관찰하였다.

완전히 건조된 중공사 막은 표면 defect 및 pin-hole에 의한 분리능 저하 영향을 배제하기 위해 polydimethylsiloxane(PDMS)를 이용하여 막의 외부 표면에 실리콘 코팅 후 모듈(module)로 제작하여 실험을 실시하였다.

## 2-2. N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> 단일 및 혼합기체 투과

혼합기체 분리에 앞서 N<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub> 단일기체 투과를 통하여 온도와 압력 변화에 따른 투과거동을 확인하였다. 본 연구에 사용된 투과 분리 장치도를 Fig. 3에 나타내었다. 단일기체 투과를 위하여 retentate의 흐름을 막고 99.999%의 N<sub>2</sub>와 99.98%의 SF<sub>6</sub>(SAFETY GAS, Korea)를 각각 공급하고 Fig. 2의 P<sub>1</sub>에서 나타내는 압력을 막 상/하부 압력차(P)로 하였다.

투과된 기체의 투과도는 식 (1)을 이용하여 나타냈다.

$$P = \frac{V(STP)}{A(\Delta p)t} \quad (1)$$

여기서, P: permeance [GPU] (cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>2</sup>·sec·cmHg)  
Δp: pressure difference (cmHg)

V: calibrated permeate volume (cm<sup>3</sup>)

A: effective area (cm<sup>2</sup>)

t: permeate time (sec)

투과된 기체의 선택도(α)는 분리막에 단일 기체를 통과시켜 측정된 각 기체의 투과도 비로 정의된다. 즉, 기체 j에 대한 기체 i의 선택도(α<sub>ij</sub>)는 식 (2)와 같이 정의된다.

$$\alpha_{ij} = P_i / P_j \quad (2)$$

혼합기체 분리는 10 vol.% SF<sub>6</sub> 농도를 갖는 N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> 혼합기체를 사용했으며, 이때 온도, 압력, retentate 유량 변화에 따른 분리거동을 관찰하였다. 온도조절은 공기 순환식 오븐을 이용하여 모듈과 공급 가스의 온도 평형이 이루어진 후 실험을 실시하였다. 일정한 압력에서 retentate 유량 변화를 위하여 후단 압력 조절기(back pressure regulator)를 이용하였다. 본 연구의 온도, 압력, retentate 유량에 대한 운전 조건을 다음 Table 2에 나타냈다.

막을 통하여 투과된 기체의 유량은 bubble flow meter를 이용하여 측정하고, 분리된 가스 중에 SF<sub>6</sub> 농도를 측정하기 위해 연속식 SF<sub>6</sub> 분석기(SF6-1000, predicta, USA)를 이용하여 농도를 측정하였다.

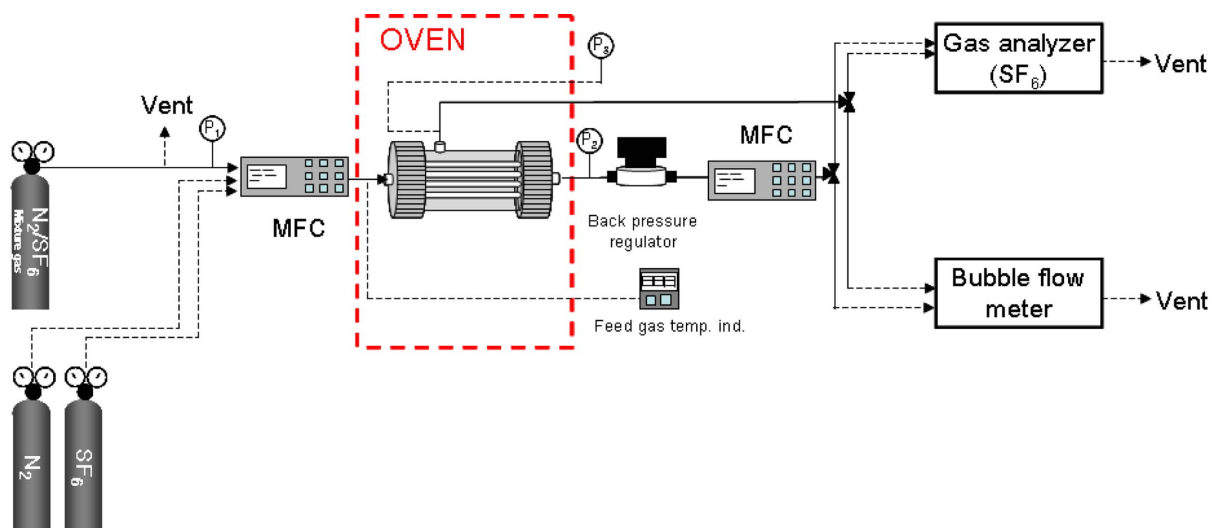
일정 온도/압력에서 retentate 유량에 따른 투과 유량 변화를 관찰하기 위해 다음 식 (3)의 stage cut으로 나타내었다.

$$\text{Stage cut}(\theta_p) = \frac{\text{Permeate side flowrate [cc/min]}}{\text{Total feeding flow rate [cc/min]}} \quad (3)$$

분리계수(II)는 혼합기체 분리 시 공급 측(feed-side)과 투과 측(permeate-side)에서 각 기체의 조성 변화로 식 (4)로 정의된다.

**Table 2. Experimental conditions for mixture gas separation**

Experimental conditions	
Controlled retentate flow rate	20 / 50 / 100 / 200 cc/min
Feed pressure	3 / 5 / 7 / 10 kg <sub>f</sub> /cm <sup>2</sup>
Temperature	25 / 35 / 45 °C
N <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub> mixture gas composition	
N <sub>2</sub>	89.7 vol.%
SF <sub>6</sub>	10.3 vol.%

**Fig. 3. Experimental apparatus with single module.**

$$\Pi = [C_i/C_j]_P/[C_i/C_j]_F \quad (4)$$

여기서  $C_i$ 와  $C_j$ 는 혼합기체 중의  $i, j$  성분의 농도를 나타내며  $F$ 는 공급 측,  $P$ 는 투과 측을 나타낸다.

SF<sub>6</sub>는 N<sub>2</sub>보다 투과속도가 낮은 기체로 retentate에서 SF<sub>6</sub>의 회수가 이루어지고 투과되는 SF<sub>6</sub>는 손실로 나타난다. 실험을 통하여 운전 조건에 따른 SF<sub>6</sub>의 회수율은 다음의 식 (5)로 정의하였다.

$$\text{Recovery ratio}(\%) = \frac{\text{Retentate side (flow rate} \times \text{SF}_6 \text{ conc.)}}{\text{Feedside (flow rate} \times \text{SF}_6 \text{ conc.)}} \quad (5)$$

실험의 정확성을 확인하기 위하여 실험조건에 따른 분리결과를 물질수지식을 이용하여 permeate와 retentate에서 유량 및 SF<sub>6</sub>, N<sub>2</sub> 농도와 공급된 기체의 유량 및 농도를 비교하였으며, 98% 이상의 정확도를 나타내었다.

### 3. 실험 결과

#### 3-1. 중공사 막 제조

본 연구에서는 건-습식 상전이 법을 이용하여 기체분리용 중공사 막을 제조하였다. 노즐을 통하여 방사된 도프용액은 air gap을 통하여 용매증발 단계(evaporation step)를 거치게 된다. 용매는 막의 외부로 확산되고 용해된 고분자도 함께 이동하여 막의 외부 표면에서 고분자 농도가 증가된다. 이러한 과정에서 막 표면에 치밀한 구조를 갖는 선택층(selective layer)을 형성하고, air gap 증가에 따라 용매증발시간 증가로 선택층의 두께가 증가하는 경향을 나타낸다.

Air gap을 지난 중공사는 1차 응고조의 물로 들어가 완전한 상전이 단계를 거친다. 막 내부의 경우 내부 응고제와 도프용액의 용매 간의 교환을 거치면서 상전이가 발생되며 내부 응고제의 조성에 따라 상전이 속도가 달라진다.

Matrimid 5218 소재는 polysulfone, polyethersulfone 등의 소재에 비해 매우 빠른 상전이 속도와 높은 점도 특성을 갖는다. 본 연구에서는 용매와 비 용매를 첨가하여 빠른 상전이를 유도하였다. 제조된 도프용액의 점도는 50에서 52,000 cP를 나타내었다.

Koros 등[12]은 Matrimid 5218 소재를 이용하여 도프용액 성분과 조성, 방사조건 및 후처리에 따른 기체투과 거동에 관한 연구를 실시하였다. 중공사 방사 온도가 투과거동에 미치는 영향을 실험한 결과 25 °C에서 방사를 실시할 경우 누슨(Knudsen) 흐름의 투과 거동을 나타냈으며, 방사온도를 50 °C로 할 경우 치밀한 선택층이 형성되면서 air gap에 따라 용해-확산 기구(solution-diffusion mechanism)에 의한 투과도와 선택도의 양립관계(trade-off)를 나타내었다.

본 연구에서는 방사를 위하여 도프용액 및 노즐의 온도를 50 °C로 유지하였으며, 1 cm의 air gap 조건에서 방사를 실시하였다. Fig. 4는 제조된 중공사 막의 구조 특성을 보여준다. 제조된 중공사 막의 단면 이미지를 통하여 외부 표면의 치밀한 구조를 갖는 선택층과 망상 구조로 이루어진 하부의 비대칭구조가 형성되었음을 알 수 있다. 막의 외경과 내경은 각각 481 μm와 278 μm로 약 100 μm의 막 두께를 갖는다. 표면 이미지를 통하여 치밀한 표면이 형성된 것을 알 수 있다. 하지만 그림에서 보는 것과 같이 표면에 nuclei growth 같은 불균일한 표면을 확인할 수 있으며, 이로 인한 defect 또는 pin-hole과 같은 막 성능 저하 요소 제거를 위해서 표면 실리콘 코팅을 실시하였다.

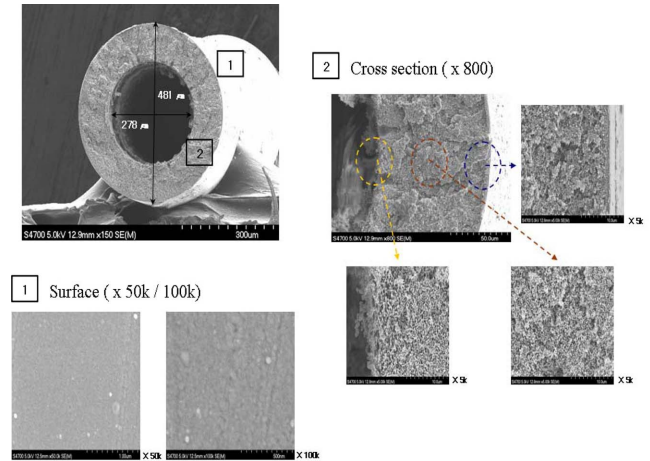


Fig. 4. SEM photos of fabricating membrane.

이렇게 제조된 막은 15 cm 길이와 0.6578 m<sup>2</sup>의 유효단면적을 갖는 모듈로 제조하여 실험을 실시하였다.

#### 3-2. 단일기체 투과

혼합기체 분리에 앞서 N<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub> 단일기체 투과를 통하여 온도와 압력 변화에 따른 투과거동을 확인하였다. Fig. 5는 실험을 통하여

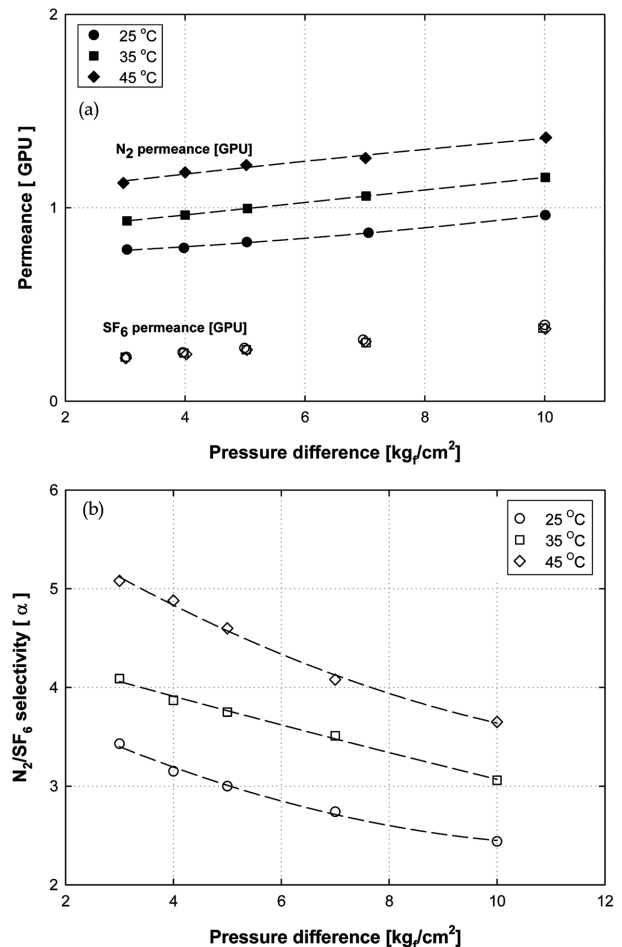


Fig. 5. The results of N<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub> single gas permeation as functions of pressure difference and temperature; (a) N<sub>2</sub>(close symbol), SF<sub>6</sub>(open symbol) permeance, (b) N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> selectivity.



측정된 결과를 보여준다.

압력 증가에 따라  $N_2$ ,  $SF_6$  투과도는 모두 증가되는 경향을 나타내고 있다.  $N_2$ 의 경우 25 °C에서 압력 증가에 따라 0.78에서 0.96 GPU로 23% 증가된 투과도를 나타내었으며,  $SF_6$ 의 경우 0.23~0.39 GPU로 69% 증가된 투과도를 나타내어 선택도는 3.43에서 2.44로 29% 감소되는 경향을 보였다. 압력 변화에 따라 투과물의 용해도 계수는 확산도 계수보다 큰 변화를 나타내어 압력 증가에 따라 용해도 계수에 영향을 받는  $SF_6$ 의 투과도가 상대적으로 큰 투과도 증가를 나타내었으며 결과적으로 선택도 감소를 나타내었다 [13,16].

투과 온도 증가에 따라  $N_2$ 의 투과도는 증가하는 반면  $SF_6$ 의 투과도는 소폭 감소하는 경향을 나타냈다. 투과 압력 10  $kg/cm^2$ 에서 온도 증가에 따라  $N_2$  투과도는 0.96에서 1.36 GPU로 41% 증가된 투과도를 나타낸 반면,  $SF_6$ 의 경우 0.39에서 0.37 GPU로 0.05% 감소된 투과도를 나타내어 선택도는 2.4에서 3.6으로 50% 증가되었다.

비 다공성 고분자 막을 통한 기체의 투과는 용해도와 확산도 계수에 의존하는 용해-확산 기구를 통하여 투과속도 차이를 갖는다 [14-16]. 이러한 투과도 변화를 활성화 에너지(activation energy)로 보면 투과도에 대한 활성화 에너지  $\Delta E_p$ 는 확산에 대한 활성화 에너지  $\Delta E_D$ 와 열 수축(heat of sorption)의  $\Delta H_S$ 의 합으로 나타난다[14]. 확산도 계수는 온도 증가에 따라 증가하여  $\Delta E_D$ 는 양의 값을 나타낸다. 반면에 용해도 계수의 경우  $He$ 나  $H_2$ 와 같은 가벼운 기체를 제외하고 온도 증가에 따라 감소하여  $\Delta H_S$ 는 음의 값을 나타낸다[15].

Fig. 6에서 보는 것과 같이  $N_2$ 의 경우 온도 증가에 따라 투과도 증가를 나타내며, 15.5 kJ/mol K의 활성화 에너지를 나타낸다. 반면에  $SF_6$ 의 경우 소폭의 투과도 감소를 나타내어 -0.915 kJ/mol·K를 나타낸다. 이를 통하여 온도 변화에 따른  $N_2$ 의 투과는 확산에 지배되며,  $SF_6$ 의 경우 용해도에 의존한 투과를 나타낼 수 있다.

$SF_6$ 는 낮은 임계온도(45.5 °C) 및 임계압력(38.3  $kg/cm^2$ )으로  $CO_2$ 와 같은 응축성(condensable) 가스이다. 막을 통한 응축성 가스의 투과는 막 내부에 존재하는 자유부피(free volume)에서 압력 증가에 따라 응축이 발생되어 용해도가 급격히 증가되고 이는 투과도 증가경향으로 나타난다. 하지만 온도 증가에 따라 용해도의 급격한 감소를 나타내어 비응축성(non-condensable) 가스( $N_2$ ,  $CH_4$  등)에 비하여 상대적인 투과도 감소 경향을 나타낸다[15].

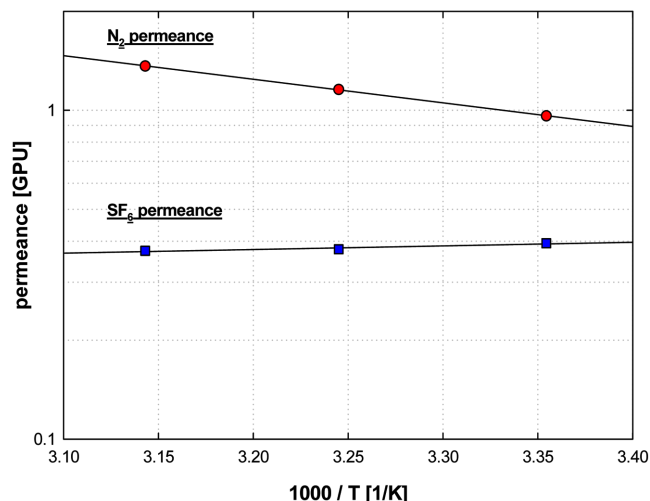


Fig. 6. Arrhenius plot of  $N_2$  and  $SF_6$  at 10  $kg/cm^2$ .

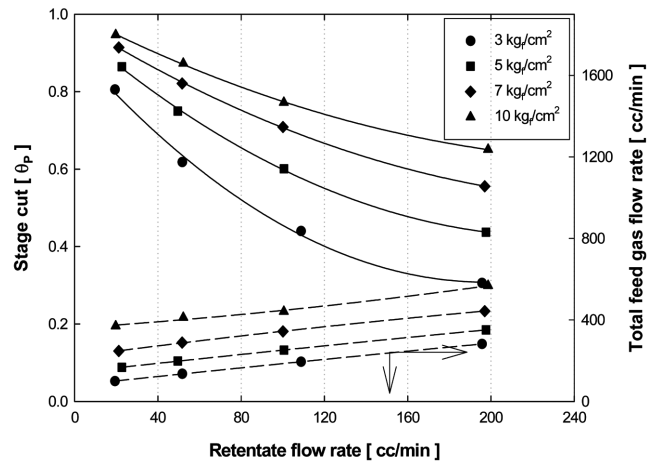


Fig. 7. Stage cut and total feed gas flow rate according to pressure difference and retentate flow rate at 45 °C.

### 3-3. 혼합기체 분리

#### 3-3-1. 압력 변화에 따른 분리거동

혼합기체 분리는 10 vol.%  $SF_6$  농도를 갖는  $N_2/SF_6$  혼합기체를 단일모듈을 이용하여 실시하였다. 기체의 흐름은 향류흐름(counter current)을 갖도록 하고 back pressure regulator를 이용해 retentate 유량을 제어함으로써 stage cut을 달리하였으며, 이때 압력과 온도를 달리하여 분리능의 변화를 관찰하였다. Fig. 7은 조업온도 45 °C에서 retentate 유량과 압력변화에 따른 공급기체의 유량과 stage cut의 변화를 보여준다. 동일한 압력조건에서 retentate 유량 증가를 위해서 공급유량이 증가되는 것을 보여준다. 또한 동일한 retentate 유량에서 운전 압력 증가에 따라 stage cut이 증가되었으며, retentate 유량 증가에 따라 stage cut은 감소되었다. 이는 식 (3)을 통하여 투과되는 기체보다 공급되는 기체의 변화율이 크게 나타난다는 것을 알 수 있다. 실제로 조업 온도 45 °C, 투과압력 10  $kg/cm^2$ 에서 retentate 유량을 20~200 cc/min으로 증가했을 때, 투과된 유량의 변화는 340~370 cc/min으로 retentate 유량변화보다 상대적으로 낮은 변화율을 보였다.

이러한 결과를 투과도로 환산하여 분리계수 변화와 함께 Fig. 8에 나타냈다. 동일한 운전조건에서 운전 압력 증가에 따라 투과도는 증가하여 0.9~1.3 GPU를 나타내고 있으나 분리계수는 감소하는 경향을 나타낸다. 투과되는 혼합기체의 투과도는 실제 분리공정에서 큰 의미를 갖지는 않는다. 하지만 이러한 결과를 통하여 운전조건을 달리함에 따라 투과도 변화뿐만 아니라 분리거동 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 분리계수는 혼합기체 중 상대적으로 빠른 투과속도를 나타내는 기체의 공급 측과 투과 측에서 농도 변화를 나타내며, 본 연구의 경우  $N_2$ 의 농도 변화를 나타낸다. Fig. 8에 나타낸 분리계수의 변화를 보면 운전압력 증가에 따라 분리계수는 감소하는 반면 retentate 유량 증가에 따라 분리계수 증가 결과를 보여준다. 압력 증가에 따른 분리계수의 감소는 단일기체 투과 결과에서 나타낸 것과 같이 압력 증가에 따라  $SF_6$  투과도 증가율이  $N_2$ 보다 높게 나타난 결과와 같은 경향을 나타냈다.

Fig. 9는 retentate에서  $SF_6$ 의 농도와 회수율의 변화를 보여준다. 동일한 조건에서 운전 압력 증가와 retentate 유량 감소에 따라 retentate에서  $SF_6$ 의 절대 농도는 증가하여 운전 압력 10  $kg/cm^2$ 에서 retentate 유량을 20 cc/min으로 조절하였을 때, 최고 37.5 vol.%의  $SF_6$  농도

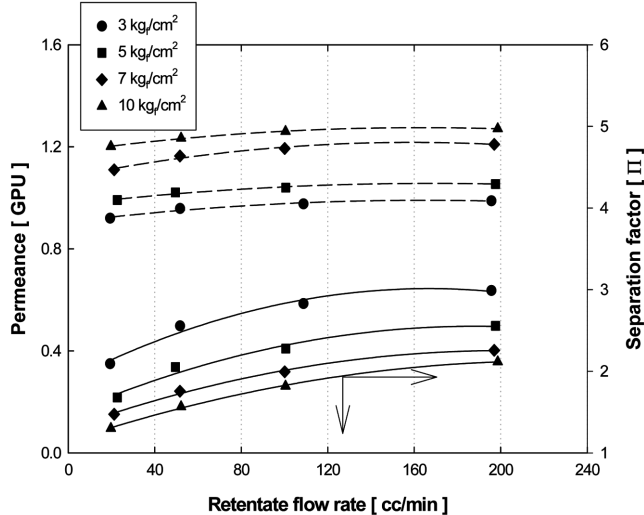


Fig. 8. Permeance and separation factor according to pressure difference and retentate flow rate at 45 °C.

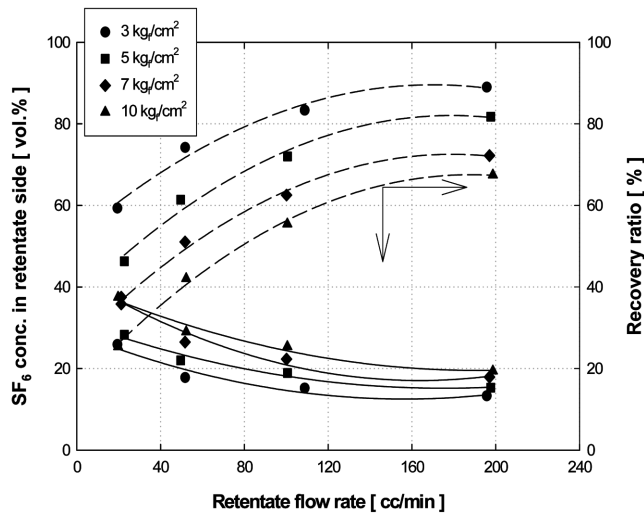


Fig. 9. SF<sub>6</sub> concentration in retentate side and recovery ratio according to pressure and retentate flow rate at 45 °C.

를 나타낸다.

Ho 등[13]의 연구에서 일정 압력에서 stage cut이 낮을 때 투과 측에서는 상대적으로 높은 투과속도를 나타내는 투과물의 순도가 높아지나, stage cut 증가에 따라 투과 기체들의 막에 대한 추진력 (driving force) 증가로 강제 투과가 이루어져 retentate에서 낮은 투과속도를 갖는 기체가 농축된다고 언급한 바 있다. 이를 통하여 운전 압력 증가와 retentate 유량 감소는 막을 통한  $N_2$ 와  $SF_6$ 의 추진력을 증가시켜 retentate에서  $SF_6$ 의 농도 증가와 회수율이 감소되는 현상을 설명할 수 있다.

Retentate 유량 증가에 따른 분리계수의 증가는 혼합기체 중 상대적으로 빠른 투과속도를 나타내는  $N_2$ 의 농도가 90 vol.%로 높고 막 내부에서 공급되는 기체의 선평도 증가로 혼합기체 분리시간이 감소되어 결과적으로  $SF_6$ 의 투과가 제한되기 때문에 회수율은 증가하나  $SF_6$ 의 농도는 감소된다.

### 3-3-2. 온도 변화에 따른 분리거동

조업온도 변화에 따른 분리거동 변화를 관찰하기 위해 운전 압력을

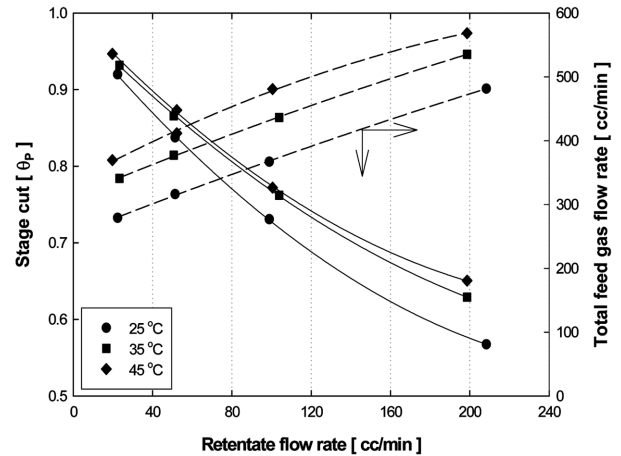


Fig. 10. Stage cut and total feed gas flow rate according to temperature and retentate flow rate at 10 kgf/cm<sup>2</sup>.

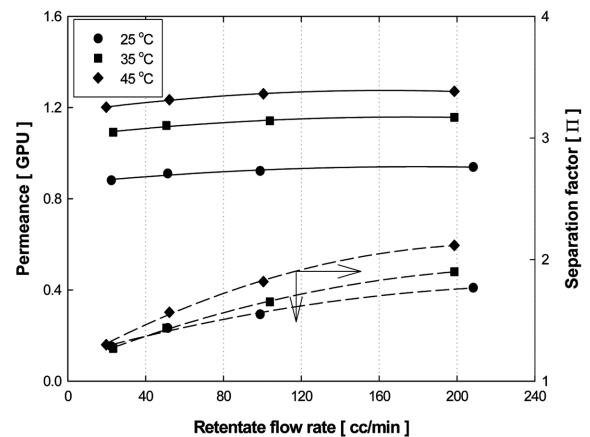


Fig. 11. Permeance and separation factor according to temperature and retentate flow rate at 10 kgf/cm<sup>2</sup>.

10 kgf/cm<sup>2</sup>로 일정하게 유지하고 조업 온도를 25, 35, 45 °C로 변화시켜 혼합기체 분리를 실시하였다.

Fig. 10은 온도와 retentate 유량 변화에 따른 공급유량 및 stage cut 변화를 나타낸다. 동일한 온도에서 retentate 유량 증가에 따라 stage cut은 급격히 감소되고, 일정한 retentate에서 온도 증가에 따라 stage cut은 2~10% 증가되었다. 또한 Fig. 11에서 보는 것과 같이 조업온도와 retentate 유량 증가에 따라 투과도와 분리계수 모두 증가되는 결과를 나타내며 이러한 결과는 Fig. 9의 압력 변화에 따른 투과도 감소와 상반된 결과를 보여준다. 온도와 retentate 유량 증가는 분리계수 증가에 기인한다는 것을 그림을 통하여 알 수 있다. 앞선 단일 기체투과 실험에서 온도 증가에 따라  $N_2$ 의 투과도는 증가하나  $SF_6$ 의 투과도는 소폭 감소되어  $N_2/SF_6$  선택도가 증가하는 결과를 보였었다. 이러한 결과를 통하여 혼합기체 분리 시 온도 증가에 따라  $N_2$ 의 선택적 투과가 이루어지며, retentate 유량이 증가 될수록 즉 stage cut이 감소될수록 막을 통한 투과물의 추진력이 감소로 분리계수가 큰 차이를 나타낸다[13].

Fig. 12는 온도와 retentate 유량 변화에 따른 회수된 가스 중에  $SF_6$  농도와 회수율의 관계를 보여준다. Retentate 유량이 20 cc/min 일 때, 25 °C에서 22 vol.%로 2.2배 증가된 농도를 나타낸다. 조업 온도 증가에 따라  $SF_6$ 의 농도는 증가하여 45 °C에서 37.5 vol.%로

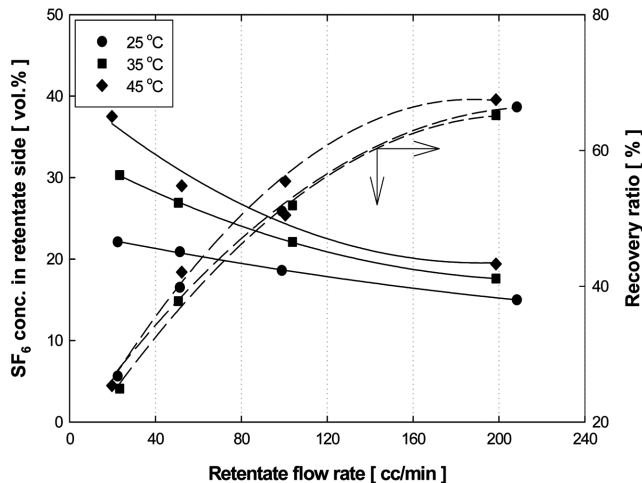


Fig. 12.  $\text{SF}_6$  purity in retentate side and recovery ratio according to temperature and retentate flow rate at  $10 \text{ kg/cm}^2$ .

약 3.8배까지 증가된다. 이때 회수율은 26.7%와 25.3%로 약 5%의 감소를 나타낸다. 동일한 온도에서 retentate 유량 증가에 따라  $\text{SF}_6$  절대 농도는 감소하는 경향을 나타내는 반면 회수율은 급격한 증가를 나타낸다. 압력과 온도가 각각  $10 \text{ kg/cm}^2$ 과  $45^\circ\text{C}$ 일 때, retentate 유량을 20에서  $200 \text{ cc/min}$ 으로 변화함에 따라 회수율은 25%에서 67%로 급격히 증가되는 것을 알 수 있다. 이를 통하여  $\text{SF}_6$ 의 회수율은 retentate의 유량 변화에 지대한 영향을 받는 것을 알 수 있다. 실험을 통해 조업온도를 증가 시킬수록 큰 회수율의 변화 없이 retentate에서  $\text{SF}_6$  농도를 높일 수 있는 효율적인 조건임을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

6대 온실가스 중 가장 높은 지구 온난화지수를 갖는  $\text{SF}_6$  가스의 회수를 위하여 폴리이미드계열의 Matrimid 5218 소재를 이용하여 운전 조건에 따른 분리능의 변화를 관찰하였다.

(1) 건/습식 상전이 법을 이용하여 중공사 막을 제조하고 전자주사현미경 관찰을 통하여 표면의 치밀한 선택층과 망상구조의 비대칭구조를 확인하였다. 제조된 중공사 막의 defect나 pin-hole의 영향을 배제하기 위해 표면 실리콘 코팅을 실시하고,  $0.6578 \text{ m}^2$ 의 유효 단면적을 갖는 모듈을 제조하였다.

(2) 제조된 모듈의 온도와 압력 변화에 따른 기체투과거동 관찰을 위해  $25\sim 45^\circ\text{C}$ 와  $3\sim 10 \text{ kg/cm}^2$  범위에서  $\text{N}_2$ ,  $\text{SF}_6$ 의 단일 기체투과거동을 관찰을 통해  $\text{N}_2$ 의 경우  $0.78\sim 1.36 \text{ GPU}$ 의 투과도를 나타냈으며  $\text{SF}_6$ 의 경우  $0.22\sim 0.39 \text{ GPU}$ 의 투과도 범위를 나타내어  $2.44\sim 5.08$ 의 선택도 범위를 나타냈다. 실험에서 압력 증가에 따라  $\text{SF}_6$  투과도 증가율이 상대적으로 크게 나타났으며 조업 온도 증가에 따라  $\text{N}_2$  투과도 증가율이 상대적으로 크게 나타났다. 이를 통해 압력 증가에 따라 선택도 감소경향을 나타냈으며, 온도 증가에 따라 선택도 증가경향을 확인하였다.

혼합기체 분리를 위해  $10 \text{ vol.}\%$   $\text{SF}_6$  농도를 갖는  $\text{N}_2/\text{SF}_6$  혼합기체를 이용하여 분리실험을 실시하였다. 실험은 단일 모듈을 이용하여 조업온도, 압력 및 retentate 유량 변화를 통해 운전 조건을 달리 하여 조건에 따른 stage cut, 투과도,  $\text{SF}_6$  농도 변화를 통해 retentate

에서  $\text{SF}_6$  절대 농도와 회수율의 관계를 확인하였다.

(3) 일정한 조업온도에서 운전 압력과 retentate 유량 변화에 따른 분리능 변화를 관찰하였다. 일정한 온도와 retentate 유량에서 압력 증가에 따라 retentate에서  $\text{SF}_6$ 의 절대 농도는 증가하는 경향을 나타냈으며, 조업 온도  $45^\circ\text{C}$ , retentate 유량을  $20 \text{ cc/min}$  그리고 운전 압력  $10 \text{ kg/cm}^2$  조건에서, 최고  $37.5 \text{ vol.}\%$ 를 나타낸 반면 회수율 감소 경향을 나타냈다. 동일한 압력에서 retentate 유량 증가에 따라  $\text{SF}_6$ 의 농도는 감소되나 회수율의 급격한 증가로  $45^\circ\text{C}$ ,  $3 \text{ kg/cm}^2$  그리고 retentate 유량  $200 \text{ cc/min}$  조건에서 최고 89%를 나타내어 회수에 유리한 조건임을 확인하였다.

(4) 일정한 운전 압력과 retentate에서 조업온도 변화에 따른 분리능 변화를 관찰하였다. 일정한 retentate 유량에서 조업 온도 증가에 따라  $\text{SF}_6$  농도 증가경향을 나타냈으며, 이때 회수율은 5% 이내의 감소를 나타냈다. 이를 통해 조업 온도를 증가시키에 따라  $\text{N}_2$ 의 선택적 투과가 이루어져 혼합기체 분리에 유리한 조건임을 확인하였다. 단일모듈을 통한 다양한 운전조건에서  $\text{N}_2/\text{SF}_6$  혼합기체 분리 결과를 이용하여 향후 다단 분리 적용 시  $\text{SF}_6$  농축과 회수율 증가를 위한 운전 조건을 확보할 수 있었다.

#### 참고문헌

1. Zel, L. V. D., "Complete Field Assessment of  $\text{SF}_6$  (Sulfur Hexafluoride) and On-Site Reclamation of Contaminated Gas - Results of Field Trials and Research Update," *Electric Pow. Res. Inst.*, October 14(2002).
2. Yamamoto, O., Takuma, T. and Kinouchi, M., "Recovery of  $\text{SF}_6$  from  $\text{N}_2/\text{SF}_6$  Gas Mixture by Using a Polymer Membrane," *IEEE Electr. Insul. Mag.*, **18**(3), 32-37(2002).
3. Li, Y. E., "Method and Apparatus for Separation of  $\text{SF}_6$  from  $\text{CF}_4$ /Air-Containing Gas Stream," US patent No. 6,389, 845 B1(2002).
4. Kang, Y. S., Kim, B. S., Nam, S. J. and Lee, K. H., "Membrane Separation - basic," Freedom academy, Seoul(1996).
5. Shiojiri, K., Yanagisawa, Y., Yamasaki, A. and Kiyono, F., "Separation of F-gases( $\text{HFC-134a}$  and  $\text{SF}_6$ ) from Gaseous Mixtures with Nitrogen by Surface Diffusion Through a Porous Vycor Glass Membrane," *J. Membr. Sci.*, **282**, 442-449(2006).
6. Kim, J. H., Rhim, J. W. and Lee, S. B., "Research Trend of Membrane Technology for Separation of Carbon Dioxide from Flue Gas," *(Korean) Membr. J.*, **12**(3), 121-142(2002).
7. Kim, D. H., An, Y. M., Jo, H. D., Park, J. S. and Lee, H. K., "Studies on the  $\text{N}_2/\text{SF}_6$  Permeation Behavior Using the Polyethersulfone Hollow Fiber Membranes," *(Korean) Membr. J.*, **19**(3), 244-251(2009).
8. Park, H. H., Deshwal, B. R., Jo, H. D., Choi, W. K., Kim, I. W. and Lee, H. K., "Absorption of Nitrogen Dioxide by PVDF Hollow Fiber Membranes in a G-L Contactor," *Desalination*, **243**, 52-64(2009).
9. Park, H. H., Deshwal, B. R., Kim, I. W. and Lee, H. K., "Absorption of  $\text{SO}_2$  from Flue Gas Using PVDF Hollow Fiber Membranes in a Gas-liquid Contactor," *(Korean) Membr. J.*, **319**, 29-37(2008).
10. An, Y. M., Kim, D. H., Jo, H. D., Seo, Y. S., Park, Y. S. and Lee, H. K., "The Permeation Behaviors of  $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$  Using Polyimide Hollow Fiber Membranes," *(Korean) Membr. J.*, **19**(4), 261-267(2009).

11. Ulbricht, M., "Advanced Functional Polymer Membranes," *Polymer*, **47**, 2217-2262(2006).
12. Carruthers, S. B., Ramos, G. L. and Koros, W. J., "Morphology of Integral-Skin Layer in Hollow-Fiber Gas-Separation Membranes," *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 399-411(2003).
13. Ho, W. S. Winston, and Sirkar, K. K., "Membrane Handbook," Van Nostrand Reinhold, NY(1992).
14. Kim, J. H., Hong, S. K. and Park, S. J., "Predictive Thermodynamic Model for Gas Permeability of Gas Separation Membrane," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **45**(6), 619-626(2007).
15. Mohammadi, T., Moghadam, M. T., Saeidi, M. and Mahdysfar, M., "Acid Gas Permeation Through Poly(Ester Urethane Urea) Membrane," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 7361-7367(2008).
16. Wilks, B. and Rezac, M. E., "Properties of Rubbery Polymers for the Recovery of Hydrogen Sulfide from Gasification Gases," *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 2433-2444(2002).