

폴리이서설폰 중공사 막을 이용한 N₂/SF₆ 투과거동에 관한 연구

김대훈·안영모·조항대·박종수·이형근[†]

한국에너지기술연구원
(2009년 9월 8일 접수, 2009년 9월 23일 수정, 2009년 9월 23일 채택)

Studies on the N₂/SF₆ Permeation Behaviors Using the Polyethersulfone Hollow Fiber Membranes

Dae-Hoon Kim, Young-Mo An, Hang-Dae Jo, Jong-Soo Park, and Hyung-Keun Lee[†]

Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received September 8, 2009, Revised September 23, 2009, Accepted September 23, 2009)

요약: 본 연구에서는 폴리이서설폰(polyethersulfone, PES) 중공사 막을 이용하여 6대 온실가스에 속하는 육불화황(SF₆)을 질소 중에서 분리하고자 하였다. 제막 조건에 따른 막의 구조와 성능변화를 관찰하기 위하여 다른 비용매(아세톤, 에탄올)와 에어갭(air-gap) 그리고 실리콘 코팅을 통하여 성능변화를 관찰하였으며, 전자주사현미경(scanning electron microscope)을 통하여 구조 변화를 관찰하였다. N₂, SF₆ 단일기체 투과실험에서 제조된 막의 표면 실리콘 코팅을 통하여 최고 7.64의 선택도를 나타내어 3.4배 향상된 결과를 나타내었다.

Abstract: In this research the polyethersulfone hollow fiber membrane was used to separate Sulfur Hexafluoride (SF₆) which is the one of the six greenhouse gases from Air (N₂). The effects of the non-solvent (Acetone, Ethanol) type, air-gap and post-treatment (surface silicon coating) were investigated by the structure and performance of the membranes. The structure change of the membrane was examined by scanning electron microscope. The single gas permeation using N₂, SF₆ through the membrane surface coated with silicon showed maximum 7.64 perm-selectivity improved 3.4 times.

Keywords: polyethersulfone, gas separation, hollow fiber, greenhouse gases, SF₆

1. 서론

SF₆는 우수한 절연특성으로 세계적으로 초고전압 개폐기 및 차단기에 주로 사용되고 있으며, 또한 반도체 생산 공정, 마그네슘 또는 알루미늄 생산 공정 반도체 공정에서 에칭 또는 클리닝 공정 등에도 적용되고 있다. 국내에서는 연평균 약 1,000톤이 수입되고 있고, 이 중 약 70~80%가 송·변전(스위치기어, Gas Insulated Switchgear 또는 GIS)과 배전 분야 등의 전력 관련된 산업에서 이용되고 있다[1]. 스위치기어 내 충전된 SF₆는 GIS의 정기적 유지관리, 보수 및 시스템 교체과정에서 회수되며, 회수된 가스에 포함되어 있는 SF₆의 분해

부산물 및 불순물을 허용 농도 이하로 제거 후, SF₆를 농축하여 재사용한다. 하지만 이러한 과정에서 일부는 공기 중으로 배출되어 대기 중으로 노출된다. SF₆의 경우 지구온난화 지수(GWP)는 23,900으로 6대 온실가스 중에서 가장 높은 수치를 나타내고 있으며, 매우 안정한 특성으로 인하여 대기 중에서 수명은 3,200년으로 추정된다[1-3].

교토의정서에 의한 온실가스 감축국들은 현재 국가 차원에서 주도적으로 온실가스의 감축을 위한 노력이 이루어지고 있으며, 교토의정서가 2005년 발효되면서 지구환경보호 자체에서 벗어나 자국의 경쟁력과 경제 활동 보호를 위한 경제협약으로 발전되고 있다. 우리의 경우 선발개도국으로 부속서 II에 포함될 가능성이 높아 2013~17년 중 온실가스 감축의무 이행이 불가피하

[†]주저자(e-mail : hklee@kier.re.kr)

게 될 것으로 예상된다.

SF₆의 경우 사용 감소나 금지를 위한 회수, 재생, 정제, 대체물 개발 등에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 회수/정제의 한 방법으로 고분자 분리막을 이용한 SF₆ 정제 시스템에 대한 연구가 진행되고 있다[1-3, 6,7].

Yamamoto, Takuma, Kinouchi[2] 등은 폴리이미드(polyimide) 중공사막을 이용한 막 분리 공정에서 SF₆/N₂로부터 99% SF₆를 회수하기 위한 다단공정을 연구하고 있으며, American Air Liquid에서는 고분자 분리막과 응축장치를 이용하여 SF₆/Air 혼합기체 분리 및 회수 장치를 혼합하여 이용하고 있다[3].

막 분리공정은 상(phase)의 변화를 위한 추가적인 에너지가 필요하지 않기 때문에 분리기술 중 에너지를 대폭 절감할 수 있는 기술로서 상온에서 조작이 가능하며, 분리 시 상변화가 수반되지 않아 열에 불안정한 물질의 분리가 가능하여 혼합기체 분리, 기-액 접촉기[12-14], 수처리[15] 등에 많은 응용연구가 진행 중이다. 또한 시스템을 설비하기 위한 장치요소들이 단순 집약적이므로 장치의 콤팩트(compact)화가 용이하며, 운전조작이 간편하고, 운전조건의 변화에도 유연히 대응할 수 있다는 경제적 이점을 갖는다[4].

고분자 분리막을 이용한 기체분리 공정은 막을 경계로 하여 고압측 막 계면에서 기체 분자가 용해되고, 용해된 기체분자가 막 내부의 자유부피를 통해서 확산하여 저압측의 반대계면에서 탈리되는 용해-확산 기구(solution-diffusion mechanism)가 적용된다. 이러한 용해-확산 기구는 막으로 용해하는 과정과 막 내부로 확산하는 과정으로 이원화하여 구분할 수 있다. 기체 분자가 막 계면으로 용해하는 과정은 막 소재와 투과기체 간의 친화력에 의해서 지배되고, 막 내의 확산과정은 막을 구성하는 소재의 강직성, 가교성, 결정화도, 분자간력 등 고분자 물성에 의존한다[4].

본 연구에서는 막 소재로서 높은 유리상전이온도(T_g = 225°C)를 갖는 소재로서 제막이 용이하고 높은 기계적 강도와 내화학성을 나타내는 폴리이서설폰(polyethersulfone, PES)을 선정하였으며[5,8-11,17,18], 중공사막 제조를 위하여 건/습식 상전이 법(dry/wet phase inversion method)을 이용하여 에어갭(air-gap)의 변화에 따른 중공사 막의 N₂/SF₆ 단일 기체 투과거동을 관찰하고자 하였다. 또한 제조된 막의 후처리(post-treatment)로 표면 실리콘 코팅을 실시하여 막 표면에 존재하는

흠집(defect) 등을 제거하여 재현성 및 투과-선택도(perme-selectivity)를 향상시키고자 하였다.

2. 실험

2.1. 재료

막 소재로 사용한 PES (Ultrason® E6020P, BASF, Germany)의 평균분자량(M_w)은 51,000이었다. 용매로는 N-methylpyrrolidone (NMP, Merck, Germany)을 사용하였으며, 비용매로는 99.5% 아세톤과 99.9% 에탄올(SAMCHUN PURE CHEMICAL Co., Ltd., Korea)을 각각 사용하였다. 제조된 막의 실리콘 코팅을 실시하기 위하여 Poly-dimethylsiloxane (PDMS, Sylgard 184, Dow-corning)를 사용하였으며, 실리콘 소재의 농도조절을 위하여 Hexane (n-Hexane, 95.0%)을 이용하였다. 단일 기체 투과를 위하여 고순도의 N₂, SF₆ (각각 99.999%, Safetygas, Korea)를 이용하였다.

2.2. 중공사 막 제조 및 실리콘 코팅

폴리이서설폰에 존재하는 잔류수분을 제거하기 위하여 80°C에서 3일 이상 건조를 실시한 후에 용매(NMP)와 비용매(EtOH 혹은 Acetone)로 구성된 용액에 상온에서(~30°C) 30분 간격으로 소량씩 첨가해 균일한 용액을 제조하고자 하였으며, 교반은 기계식 교반기(IKA RW20 digital, IKA®, USA)를 이용하여 200~250 rpm으로 2일 동안 교반하여 도프용액을 제조하였다. 제조된 도프 용액을 균일한 용액으로 제조하기 위하여 325 mesh (43 micron) 스테인레스 필터를 이용하여 여과하여 균일한 도프용액을 제조하였다. 제조된 용액의 점도를 측정하기 위하여 30°C에서 Brookfield viscometer (model ; LVDV-II PRO)를 사용하여 측정하였다.

방사 전 도프용액에 존재하는 기포를 제거하기 위하여 스테인레스 저장탱크에 하루 이상 방치하여 기포를 완전히 제거한 후에 방사를 실시하였다.

중공사막을 제조하기 위하여 고분자 용액의 상-분리 이론을 바탕으로 한 건-습식 방사법을 이용하여 제조하였다(Fig. 1). 내부 응고제로는 물과 NMP를 일정비로 혼합하여 사용하였으며, 0.15-0.3-0.9 mm의 직경을 갖는 노즐(spinneret)을 이용하여 방사를 실시하였다. 도프 용액은 맥동이 없는 기어펌프(gear pump)를 사용하여 공급하고 외부 응고제는 HPLC 정량펌프를 이용하여 일정량을 공급하였다.

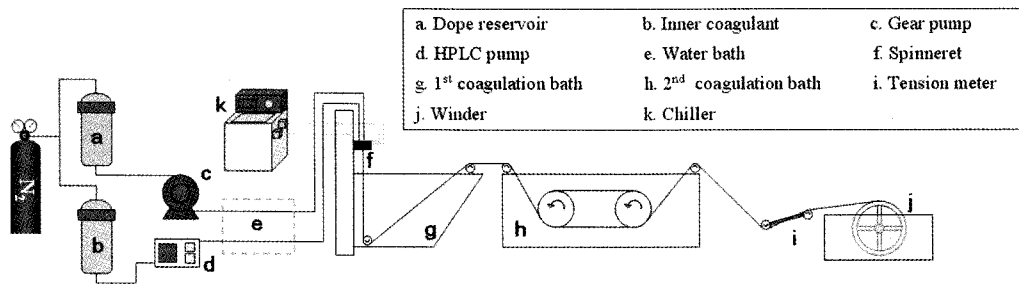


Fig. 1. Schematic of hollow fiber spinning process.

Table 1. Fabrication Conditions of Hollow Fiber Membranes

Spinning parameter	Samples number	
	KSM01	KSM02 series
Dope composition (wt%)	PES:NMP:Acetone = 30:35:35	PES:NMP:EtOH = 30:55:15
Dope flow rate (cc/min)	4.6	3.8
Bore fluid composition (wt%)	NMP : Water =	
Bore flow rate (cc/min)	7 : 3	1 : 1
Bore flow rate (cc/min)	1.23	0.95
Spinneret temperature (°C)	25 ± 1	
Air gap (cm)	20	2/5/10/15/20

방사된 도프용액은 1차 응고조와 2차 응고조를 거친 뒤에 권취기에 권취하였다. 방사된 중공사막은 잔여 용매를 제거시키기 위하여 30°C에서 7일간 세척조에서 세척한 후 항온 건조실에서 40°C, 7일간 건조를 실시하였다.

본 연구에서는 표면 선택층의 두께변화에 따른 영향을 관찰하기 위하여 1차 응고조와 노즐 사이에 존재하는 에어갭을 2~20 cm로 각각 변화 시켜가면서 막을 제조하였다.

후처리로 제조된 중공사 막의 표면에 실리콘 코팅을 실시하여 막의 표면 선택층에 존재하는 흡집 등을 제거하여 막의 분리능이 저하되는 것을 방지하고자 하였다. 막의 표면 실리콘 코팅을 실시하기 위하여 n-hexane에 3%로 실리콘을 희석하였으며, Dip-coating 법을 이용하여 상온에서 5분간 코팅을 실시하였다. 실리콘 코팅 전/후의 기체 투과도, 압력에 대한 영향 그리고 재현성 테스트를 통하여 비교를 실시하였다.

2.3. 제조된 막의 구조 및 단일 기체 투과 거동

제조된 막의 에어갭 변화에 따른 내/외부 구조 변화 및 실리콘 코팅 전/후의 변화를 관찰하기 위하여 전자 주사현미경(Scanning Electron Microscopy, Model S-

4700, Hitachi)을 이용하여 확인하였다.

본 연구에 이용된 막의 기체 투과거동 관찰을 위하여 N₂와 SF₆ 단일 기체를 이용한 투과를 실시하였다. 기체 분리막의 분리성능은 투과도(permeability)과 선택도(selectivity)에 의해 결정된다. 투과도는 기체가 분리막을 투과하는 속도로서, 분리막의 물리/화학적 특성, 투과기체의 성질(크기, 모양, 극성), 분리막과 기체의 상호작용의 함수이다. 분리막의 특성과 기체의 성질은 분리막을 통과하는 기체의 확산 특성을 결정한다. 또한 분리막과 기체의 상호작용은 분리막에 대한 기체의 흡착도(또는 용해도)와 연관된다. 분리막을 통한 기체의 투과도(P)는 흡착도(또는 용해도, S)와 확산계수(D)의 곱으로 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$P = S \cdot D \tag{1}$$

여기서 흡착도(또는 용해도)는 일정 압력과 온도에서 분리막 표면에 대한 기체의 평형 흡착량(또는 용해량)의 척도이고 확산계수는 기체가 막을 통과하는 속도의 척도이다.

우수한 기체 분리막은 특정 기체에 대해 큰 투과도와 선택도를 동시에 가져야 한다. 선택도는 특정 성분 기체가 타 성분 기체에 비해 나타내는 투과 속도차의 척

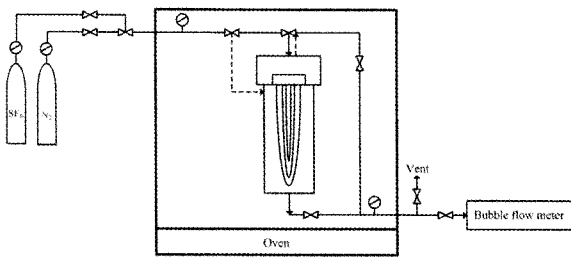


Fig. 2. Schematic of gas permeation system.

도이다.

투과-선택도(α)는 분리막에 단일 기체를 통과시켜 측정한 각 기체의 투과율 비로 정의된다. 즉, 기체 j에 대한 기체 i의 투과선택도(α_{ij})는 식 (2)와 같이 정의된다.

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

투과된 기체의 투과도는 식 (3)을 이용하여 나타낸다.

$$Q = \frac{P}{l} = \frac{N}{\Delta p} = \frac{V}{A(\Delta p)t} \quad (3)$$

여기에서,

Q ; permeance (cm³(STP)/cm² · sec · cmHg)

P ; permeability (cm³(STP)/cm · sec · cmHg)

N ; permeation flux (cm³(STP)/cm² · sec)

Δp ; pressure difference (cmHg/cm)

V ; calibrated permeate volume (cm³)

A ; total membrane area (cm²)

t ; permeate time (sec)

이 때, 투과도(Q)는 비대칭 중공사 막의 정확한 선택층의 두께를 알 수 없기 때문에 본 연구에서는 막 두께를 배제한 GPU (Gas Permeation Unit)로 환산하여 나타내었다.

투과도의 측정은 Fig. 2에서 보는 것과 같이 중공사 막을 U자 형태로 고정하여 공급되는 기체의 공급 압력을 모두 고르게 받을 수 있도록 한다. 그리하여 투과되어 나오는 기체의 유량을 측정하여 투과유량을 얻게 된다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폴리이서설폰 중공사 막 제조

고 투과 및 분리 특성을 나타내는 중공사 막을 얻기 위하여 제조된 도프용액 중의 비용매를 아세톤과 에탄

Table 2. Morphology characteristics of fabricated PES HF membranes

Sample No.	Air-gap (cm)	Diameter (μm)		Viscosity (cP) at 30°C
		Outer	Inner	
KSM01	20	685	413	23,500
KSM02a	2	789	416	
KSM02b	5	786	413	
KSM02c	10	799	427	20,280
KSM02d	15	775	415	
KSM02e	20	791	418	

올로 각각 제조하였다. Wang[8,10] 등의 폴리이서설폰을 이용한 기체 분리막 제조에 관한 연구에서 비용매 (Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, water)에 따른 CO₂, He, O₂, N₂ 기체의 투과특성 및 구조 변화에 관한 연구에서 물과 에탄올이 높은 투과도 및 선택도를 나타내었으며, 내부 응고제로 용매인 NMP와 비용매인 물을 이용하였을 때 향상된 결과를 얻게 된다고 발표한다. 첨가된 비용매는 막의 제조 시 용액의 상전이 속도에 영향을 미쳐 제조된 중공사 막의 내/외부 및 중간층의 구조에 내부 응고제와 함께 지대한 영향을 미치게 된다.

본 연구에서는 에탄올을 비용매로 사용한 막의 에어갭 변화에 따른 영향을 관찰하기 위하여 에어갭을 2/5/10/15/20 cm로 변화시켜 제조하였으며, 각각 KSM02 a-e로 명명하였다. Table 2는 제조된 도프 용액의 점도와 막의 내/외부 직경을 나타낸 것이다. 제조된 막의 내/외부 직경의 경우 아세톤을 비용매로 사용한 막에서 상대적으로 작은 막의 직경을 나타내고 있다. Wang 등 [8,16]은 도프용액 중에 첨가된 비용매의 막 내/외부로 확산 속도 차에 의하여 막의 두께, 직경 및 하부 구조에 영향을 미치게 되며 아세톤과 같이 휘발성을 나타내는 물질의 경우 외부로의 확산이 커져 막 구조에 큰 영향을 미친다는 연구결과를 발표한바 있다. 그리하여 본 연구에서의 경우 아세톤 사용된 도프용액을 이용한 방사에서 용매의 외부로 확산이 크게 나타나 막의 직경이 감소된 현상을 나타냈을 것으로 생각된다.

3.2. 제조된 막의 구조 특성

Fig. 3은 전자주사현미경을 통하여 관찰한 이미지를 나타내고 있다. Fig. 3(a)의 KSM01의 경우 내/외부 표면에 지상구조가 발달되었으며, 중간층에서는 스폰지구조가 발달된 것을 알 수 있다. Fig. 3(b)의 경우 막 전

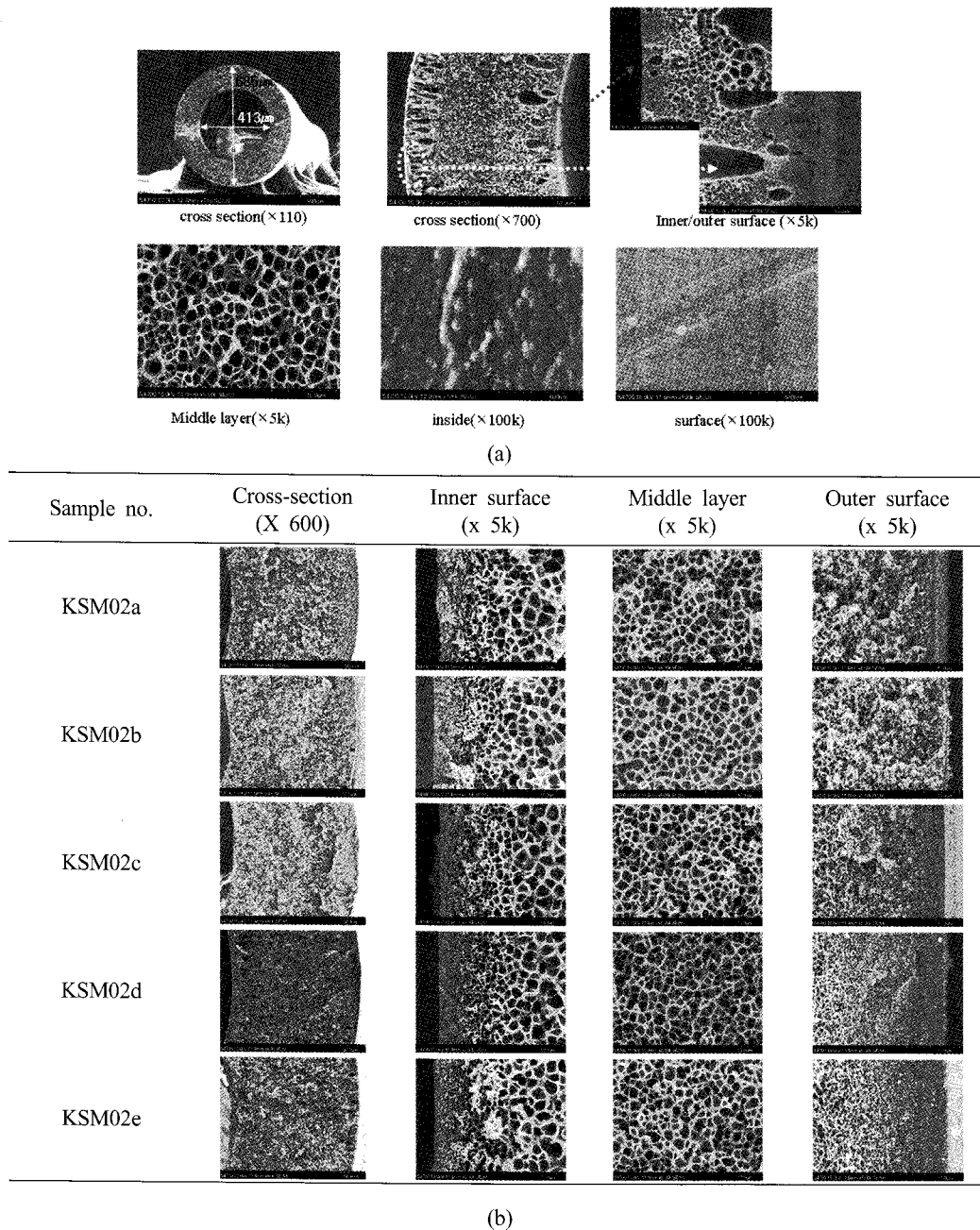


Fig. 3. The SEM images of fabricated (a) KSM01 & (b) KSM series HF membranes.

반에서 망상 구조가 발달된 것을 알 수 있으며, 에어갭이 증가함에 따라서 외부 표면에 지상구조가 점차 형성되어지는 것을 알 수 있다. 또한 에어갭의 증가는 막의 외부표면 층의 두께가 점차 증가되어지는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향으로 막의 투과도는 에어갭의 증가와 함께 투과도 감소의 결과를 나타낼 것으로 생각된다.

비대칭 막 구조를 갖는 증공사 막의 경우 표면 선택층의 두께는 제조된 막의 투과도에 영향을 미치게 된

다. 이는 용해-확산 모델 중의 막 내부로 확산되는 기체의 속도가 막의 두께와도 관련성을 가지기 때문이다. 이러한 선택층의 두께는 방사 단계에서 에어갭 중에서 발달하게 되는데, 방사된 용액은 상-분리 단계를 거치기 전 단계에 내부 응고제와 막의 내부 또는 중간층에 존재하는 용매와 용매 교환이 발생되어 막의 구조를 결정하게 되고, 표면의 경우 대기중으로 용매의 확산이 발생되어지게 되는데, 이때 용해된 고분자들이 함께 막의

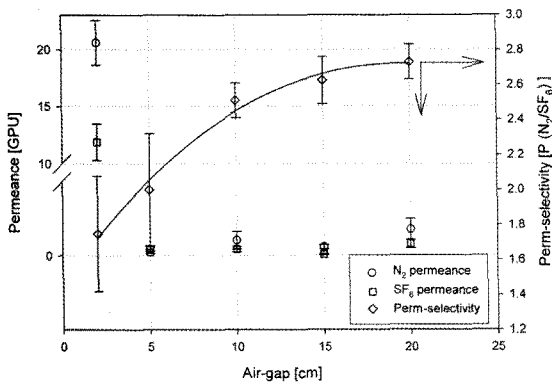


Fig. 4. The values of permeance & perm-selectivity as a function of air-gap (at 30°C, ΔP = 4 atm).

표면으로 이동하여 농도차가 발생되기 때문에 결과적으로 표면에서 상대적으로 높은 고분자 농도를 나타낸다[5].

3.3. 제조된 막의 기체투과 거동 관찰

Fig. 4에 KSM02 중공사 막의 에어갭변화에 따른 N₂, SF₆ 단일기체 투과도를 관찰하였다. 실험결과 에어갭 2cm에서는 N₂, SF₆의 투과도는 각각 20 GPU, 11-16 GPU의 투과도를 나타내었으며 재현성 실험을 통하여 약 15%의 오차를 나타내었다. 에어갭이 증가함에 따라서 N₂와 SF₆의 투과도는 최고 8~9배 정도의 감소된 투과도를 나타낸 반면 투과도 오차 범위는 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 막의 표면 선택층의 두께가 증가할수록 흡집 등의 영향으로부터 점차 자유로워지는 경향을 나타낸 결과라고 할 수 있다. 투과-선택도의 경우 4기압 조건에서 에어갭이 증가함에 따라서 선택도는 점차 증가되는 경향을 나타내어 에어갭 20 cm에서 최고 2.7의 선택도를 나타내었다. 이는 에어갭이 증가함에 따라서 막의 표면이 균일하면서 치밀한 구조가 형성되어짐에 따른 결과로서 막의 제조 조건을 달리함에 따라서 투과도 및 투과-선택도의 변화가 가능하다는 것을 알 수 있었다. 하지만 80% 이상 감소된 투과도에 비하여 약 50% 정도 증가된 투과-선택도는 실제 공정에서 막의 효율을 떨어뜨리는 결과를 낳게 될 것이다.

3.4. 실리콘 코팅을 통한 기체 투과거동 관찰

앞선 KSM02 중공사 막의 N₂, SF₆ 단일 기체 투과 실험을 통하여 에어갭이 증가함에 따라서 막의 표면이 점차 균일하게 형성되어지나 투과도가 급격히 감소되는 것을 실험을 통하여 관찰하였다. 그리하여 제조된 막의 표면 선택층에 실리콘 코팅을 실시하여 향상된 투

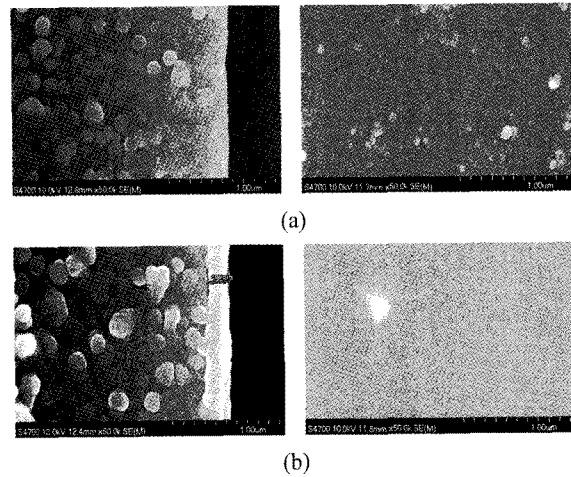


Fig. 5. The SEM images of KSM01 HF membrane (a) before & (b) after surface silicone coating (left : cross-section, right : surface).

과-선택도를 얻고자 하였다.

Fig. 5는 실리콘 코팅 전/후의 변화를 전자주사현미경을 통하여 관찰한 이미지이다. 그림에서 보는 것과 같이 KSM01 중공사 막의 표면에 실리콘 코팅을 통하여 막의 표면에 약 200 nm 정도의 실리콘 층이 형성된 것을 알 수 있었으며, 막 표면 전체를 통하여 균일하게 형성되어졌다. 하지만 이러한 코팅층은 일부 막의 표면을 통하여 흡수되었기 때문에 정확한 두께를 얻기에는 어려움이 있다.

코팅 전/후의 막의 기체 투과 거동을 관찰하기 위하여 N₂, SF₆ 단일 기체 투과를 실시하였다. 실험은 실리콘 코팅된 막의 내구성을 확인하기 위하여 제조 조건을 일정하게 고정하고 조업압력을 4~15기압까지 증가시켜 가면서 실험을 실시하였으며, 코팅 처리된 막을 cKSM01로 명하여 Fig. 6(a-b)과 Table 3에 비교하여 나타내었다.

Fig. 6(a)는 실리콘 코팅 전/후의 N₂/SF₆의 압력 변화에 따른 투과거동을 나타내고 있다. KSM01 막의 경우 압력이 증가함에 따라서 N₂와 SF₆의 투과도는 4~7 GPU, 2.3~3.61 GPU로 각각 증가되어 막의 표면에 코팅을 실시함에 따라서 cKSM01 중공사 막의 투과도는 4기압차에서 4.27에서 1.51로 코팅 전보다 약 64% 감소된 투과도 나타내었으며, SF₆의 경우 압력 변화에 따라 84~89%의 투과도 감소를 나타내었다.

또한 KSM01의 경우 압력이 15기압까지 증가함에 따라서 선형적인 투과도 증가를 나타내고 있을 것을 알 수 있으며, cKSM01의 경우 조업 압력 7기압 이후에서 점차 가소화 현상이 발생되는 것을 확인할 수 있었다.

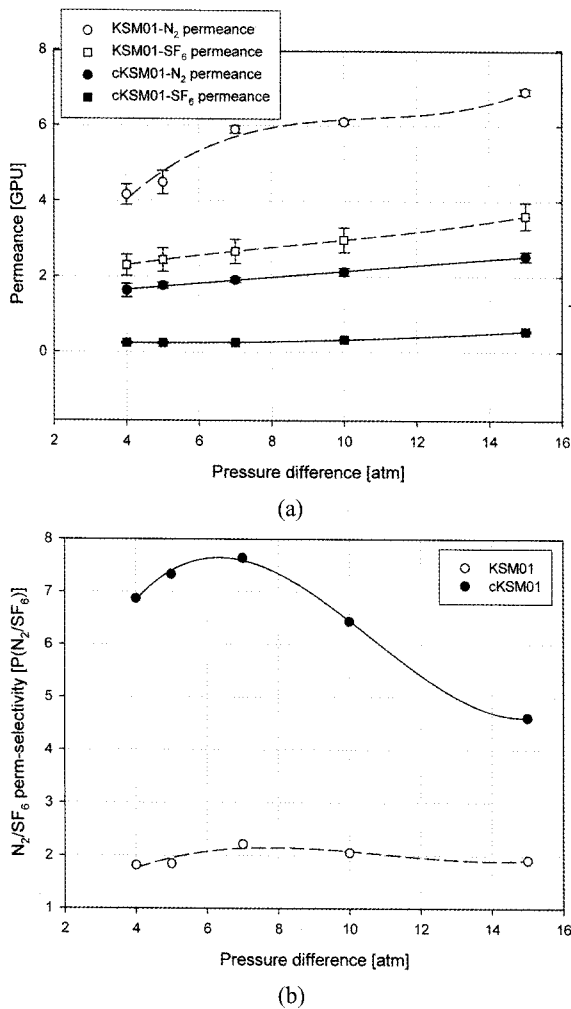


Fig. 6. The N₂/SF₆ single gas permeance & perm-selectivity of KSM01 HF membrane according to the pressure difference and post-treatment (silicone coating) at 30°C. (a) single gas permeance, (b) N₂/SF₆ perm-selectivity.

투과-선택도의 경우 4기압차에서 SF₆에 대한 N₂의 선택도는 2에서 7 이상으로 200% 이상 향상된 결과를 나타내어 투과도의 감소보다 선택도가 상대적으로 크게 향상된 것을 확인하였다.

표면에 코팅된 실리콘(PDMS) 소재는 대표적인 고무상 고분자로서 고 투과성을 갖는 반면에 O₂/N₂ 선택도는 약 2 정도를 나타내어(PES의 경우 5.5~6.5) N₂/SF₆ 분리에서도 유사한 범위의 선택도를 갖게 될 것이다. 그리하여 본 실험에서 나타난 7 이상의 선택도는 PDMS 소재에 의하여 나타난 결과이기 보다 PDMS에 의하여 막 표면에 존재하는 흡집 등과 같은 저해 요소들의 영향이 감소되어 폴리이서설폰이 N₂와 SF₆에 대하여 갖는 고유의 선택도를 나타낸 결과라 할 수 있다.

Table 3. The Results of N₂/SF₆ Single Gas Permeance and Perm-selectivity by the KSM01 & cKSM01 HF Membranes

Sample No.	ΔP (atm)	Avg. Permeance (GPU)		Perm-selectivity
		N ₂	SF ₆	
KSM01	4	4.16 ± 0.27	2.30 ± 0.28	1.81
	5	4.49 ± 0.31	2.44 ± 0.31	1.84
	7	5.90 ± 0.10	2.66 ± 0.32	2.22
	10	6.10 ± 0.05	2.97 ± 0.33	2.05
	15	6.90 ± 0.08	3.61 ± 0.35	1.91
cKSM01	4	1.63 ± 0.18	0.24 ± 0.02	6.87
	5	1.76 ± 0.07	0.24 ± 0.02	7.33
	7	1.91 ± 0.06	0.25 ± 0.01	7.64
	10	2.13 ± 0.10	0.33 ± 0.01	6.44
	15	2.54 ± 0.13	0.55 ± 0.02	4.61

압력이 증가함에 따라서 cKSM01 중공사 선택도는 급격하게 감소되는 것을 Fig. 6(b)를 통하여 알 수 있다. 이는 고무상의 실리콘 소재가 압력에 노출됨에 따라서 코팅층의 내구성 감소 및 가소화현상에 의한 것으로 생각되며, 반면에 실리콘 코팅을 통하여 투과도 오차 범위는 10~14%를 나타낸 반면 실리콘 코팅을 통하여 8% 이하로 감소되어 재현성이 크게 향상되었음을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 폴리이서설폰(PES)을 중공사 막 소재로 하여 대표적인 온실가스이면서 비활성 기체인 SF₆를 질소 중에서 분리하고자 하였다.

1) 비용메가 막의 구조 및 분리능에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 아세톤(KSM01)과 에탄올(KSM02)을 각각 첨가하여 제조된 막에서 상전이 속도에 따른 막의 외경의 차이를 나타내었으며, 에어갭(air-gap)이 증가함에 따라서 막의 표면 선택층이 점차 치밀해지는 것을 전자주사현미경을 통하여 확인하였다.

2) KSM02 중공사 막을 이용하여 에어갭 변화에 따른 N₂, SF₆ 투과거동을 관찰한 결과 에어갭이 증가함에 따라서 재현성 및 막의 투과-선택도는 소폭 증가하는 반면 투과도가 크게 감소하여 에어갭이 막의 투과거동에 크게 효과적이지 않다는 것을 확인 하였다.

3) KSM01 중공사 막 표면 실리콘 코팅을 통하여 막의 코팅 전/후의 투과거동 및 압력 변화에 따른 내구성을 관찰한 결과, 막의 투과도는 4.16~6.90 GPU에서

1.63~2.54 GPU로 61~66% 감소율을 나타낸 반면 투과-선택도는 7기압 조건에서 2.22에서 7.64로 3.4배 향상된 결과를 나타내었으며, 압력이 증가함에 따라서 실리콘 소재의 내구성 감소 및 가소화 현상으로 선택도가 점차 감소되는 결과를 얻었다.

본 연구를 통하여 실리콘 코팅을 통한 제조된 막의 표면 후처리가 막의 분리능을 크게 향상 시킬 수 있음을 확인하였으며 향상된 투과도와 선택도를 통하여 막 분리 공정을 이용한 Air (N₂)/SF₆ 분리의 가능성을 확인 할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. L. V. D. Zel, "Complete Field Assessment of SF₆ (Sulfur Hexafluoride) and On-Site Reclamation of Contaminated Gas - Results of Field Trials and Research Update (report)", *Electric Power Research Institute*, October (2002).
2. O. Yamamoto, T. Takuma, and M. Kinouchi., "Recovery of SF₆ from N₂/SF₆ Gas Mixture by Using a Polymer Membrane", *IEEE Electrical Insulation Magazine*, **18**, 32 (2002).
3. American Air Liquid, "Method and Apparatus for Separation of SF₆ from CF₄/Air-Containing Gas Stream", *US patent*, **US 6,389, 845 B1**, May 21 (2002).
4. The Membrane Society of Korea, "Membrane Separation - basic", pp. 297-306, *Freedom academy*, Korea (1996).
5. T. S. Chung, S. K. Teoh, and X. Hu, "Formation of ultrathin high-performance polyethersulfone hollow-fiber membranes", *J. Membr. Sci.*, **133**, 161 (1997).
6. K. Shiojiri, Y. Yanagisawa, A. Yamasaki, and F. Kiyono, "Separation of F-gases (HFC-134a and SF₆) from gaseous mixtures with nitrogen by surface diffusion through a porous Vycor glass membrane", *J. Membr. Sci.*, **282**, 442 (2006).
7. J. H. Kim, J. W. Rhim, and S. B. Lee, "Research Trend of Membrane Technology for Separation of Carbon Dioxide from Flue Gas", *Membrane Journal*, **12**, 121 (2002).
8. D. Wang, K. Li, and W. K. Teo, "Highly permeable polyethersulfone hollow fiber gas separation membranes prepared using water as non-solvent additive", *J. Membr. Sci.*, **176**, 147 (2000).
9. J. J. Qin and T. S. Chung, "Effects of orientation relaxation and bore fluid chemistry on morphology and performance of polyethersulfone hollow fibers for gas separation", *J. Membr. Sci.*, **229**, 1 (2004).
10. D. Wang, K. Li, and W. K. Teo, "Polyethersulfone hollow fiber gas separation membranes prepared from NMP/alcohol solvent systems", *J. Membr. Sci.*, **115**, 85 (1996).
11. Q. Yang, T. S. Chung, M. Weber, and K. Wollny, "Rheological investigations of linear and hyperbranched polyethersulfone towards their as-spun phase inversion membranes differences", *Polymer*, **50**, 524 (2009).
12. H. H. Park, B. R. Deshwal, H. D. Jo, W. K. Choi, I. W. Kim, and H. K. Lee "Absorption of nitrogen dioxide by PVDF hollow fiber membranes in a G-L contactor", *Desalination*, **243**, 52 (2009).
13. H. H. Park, B. R. Deshwal, I. W. Kim, and H. K. Lee, "Absorption of SO₂ from flue gas using PVDF hollow fiber membranes in a gas-liquid contactor", *J. Membr. Sci.*, **319**, 29 (2008).
14. B. R. Park, J. W. Rhim, S. Y. Lee, T. S. Hwang, and H. K. Lee, "Membrane Surface Modification through Direct Fluorination for Gas-Liquid Contactor", *Membrane Journal*, **17**, 345 (2007).
15. M. Ulbricht, "Advanced functional polymer membranes", *Polymer*, **47**, 2217 (2006).
16. D. Wang, K. Li, and W. K. Teo, "Polyethersulfone hollow fiber gas separation membranes prepared from NMP/alcohol solvent system", *J. Membr. Sci.*, **115**, 85 (1996).
17. J. H. Kim, W. I. Sohn, S. H. Choi, and S. B. Lee, "Preparation of Asymmetric Polyethersulfone Hollow Membranes for Flue Gas Separation", *Membrane Journal*, **15**, 147 (2005).
18. S. H. Choi, J. H. Kim, B. S. Kim, and S. B. Lee, "Multi-stage Membrane Process for CO₂ Separation from Flue Gas Using PES Hollow Fiber Membrane Modules", *Membrane Journal*, **15**, 310 (2005).