

CA저장을 위한 폴리이미드 막 시스템의 질소-산소 분리특성

이호원, 현명택*, 고정삼**
제주대학교 화학공학과, *기계공학과, **원예생명과학부

Nitrogen-Oxygen Separation Characteristics by Polyimide Membrane System for Controlled Atmosphere Storage

Ho-Won Lee, Myung-Taek Hyun* and Jeong-Sam Koh**
*Department of Chemical Engineering, *Department of Mechanical Engineering,
**Faculty of Horticultural and Life Science, Cheju National University*

Abstract

Polyimide membrane system was designed for manufacturing nitrogen-enriched gas, and basic technical data was suggested for applying this system to controlled atmosphere storage. The permeability characteristics of pure oxygen and nitrogen could be explained by dual-mode sorption model. There was substantial decrease in the permeation rates of oxygen, which is the more permeable gas, through the polyimide membrane due to the presence of nitrogen in comparison with pure oxygen. However, the permeation rates of nitrogen was increased by the presence of oxygen. The ideal separation factor was in the range of 5 to 6 in the range of temperature and pressure difference studied, and the separation factor of air was lower than the ideal separation factor. The increase of ideal separation factor with increasing temperature is due to the fact that the activation energy for oxygen is larger than that for nitrogen. Nitrogen concentration decreased rapidly with increasing product recovery, and it was found that this is a major operating factor to obtain nitrogen concentration required for controlled atmosphere storage. A relation equation, by which nitrogen concentration in storehouse can be predicted, was suggested under the establishment of a hypothetical model for controlled atmosphere storage process using polyimide membrane system.

Key words : CA storage, separation, nitrogen, polyimide, membrane

서론

청과물의 신선도를 최대한 유지하면서 장기간 저장하기 위해서는 환경 기체의 조성, 저장 온도 및 습도를 조절하여 저장하는 CA 저장이 필요하다. CA 저장을 위한 환경 기체의 조성은 청과물의 종류에 따라 약간의 차이가 있으나, 기본적으로 산소농도를 2%~9% 이내로 감소시키고 질소농도를 86%~94%로 증가시켜야 한다(1). 이와 같은 농도의 환경 기체를 조성하기 위하여 등유를 연소시키거나 LPG를 산화촉

매무염연소(oxidation catalyst smokeless combustion)시켜 산소를 감소시키고 이산화탄소량을 증가시키는 방법이 주로 사용되고 있다. 산화촉매무염연소 방법은 과량의 이산화탄소가 발생되고 수증기 양을 조절하여야 하는 등의 문제가 발생될 뿐만 아니라 청과물의 신선대사를 촉진하는 에틸렌가스의 발생, 연료비의 과다 지출 및 안전성 등에 문제점이 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위하여 기체 분리막을 이용한 질소 부화 농축 시스템에 대한 관심이 커지고 있으며, 이 방법은 설치 및 운영이 쉽고 에너지 소모가 적어 경제성이 우수한 것으로 보고되고 있다(2).

분리막을 이용한 기체분리 시스템은 운전방법에 따라 도입기체 측을 가압하는 방식과 투과기체 측을

Corresponding author : Ho-Won Lee, Department of Chemical Engineering, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea

감압하는 방식으로 구분되며, CA 저장의 경우 시스템에서 배출되는 기체흐름 중에서 질소기체가 농축된 농축부의 흐름이 이용되므로 가압운전 방법이 적합하다. 따라서 질소부하막 모듈은 내압성과 비 표면적이 큰 중공사막 모듈(hollow fiber membrane module) 형태가 유리하다.

질소 부하용의 최초의 상업용 막 시스템은 1985년 Dow Chem/Generon System사에서 개발한 Generon이라는 시스템이다. 이 시스템은 polyolefine계 중공사막을 사용하여 가압공기를 중공사막 표면에 공급하여 산소, 이산화탄소, 수증기 등을 투과시키고, 중공사막 외측으로 건조된 질소부하 공기를 제조할 수 있는 시스템이다. Monsanto에서는 1979년 polysulfone 다공성 중공사막에 실리콘을 코팅한 복합막(composite membrane) 형태의 prism separator를 개발하여 수소를 비롯한 이산화탄소 및 헬륨의 분리에 사용해 오다가 1983년부터 질소 분리에 적용하기 시작하였으며, 1986년 질소부하 전용 분리막 시스템인 Prism Alpha를 개발하였다. 또한, 일본의 Toyobo사에서는 1987년 cellulose acetate 재질의 중공사막을 가지고 외압 형태의 모듈인 HOLLOSEP을 개발하여 이를 질소발생 장치에 적용하였다.

본 연구에서는 내열성 유리상 고분자이면서 비대칭 구조의 비다공성(nonporous) 폴리이미드 중공사막을 사용하여 질소부하 장치를 설계, 제작하고, 이를 CA 저장에 효과적으로 활용하기 위한 기술적 기본 데이터를 제시하였다. 이를 위하여 순수 산소 및 질소 기체 각각에 대하여 투과속도에 미치는 온도 및 압력차의 영향을 고찰하였고, 이를 공기(산소 21 mol%, 질소 78mol%)의 투과속도와 비교하였다. 또한, 폴리이미드 중공사막에 의한 질소와 산소의 분리 정도를 구명하기 위하여 압력차, 온도 및 stage cut 변화에 따른 분리 인자를 측정하여 계산하였으며, CA 저장에 적합한 질소농도를 효과적으로 조성하기 위한 최적 조업조건을 구명하기 위하여 온도 및 압력차 변화에 따른 농축흐름(concentrate stream) 및 투과흐름(permeate stream)의 질소농도 변화를 해석하였고, 온도 및 압력차 변화에 따른 회수율(product recovery)과 농축흐름의 질소농도 변화와의 관계를 규명하였다.

이론적 배경

기체의 수착 및 투과특성

비다공성막(nonporous membrane)에서의 기체투과 기구(mechanism)는 막을 경계로 하여 고압측 막제면

에 기체분자가 수착 되고, 용해된 기체분자가 고분자 막내의 자유부피(free volume)를 통해서 확산되어 저압 측의 반대계면에서 탈리 되는 용해확산모델(solution-diffusion model)이 적용된다. 또한, 유리상 고분자에서의 기체의 수착은 두 가지 서로 다른 기구에 의해 동시에 일어난다는 소위 dual-mode sorption 모델로서 묘사된다(3,4). 첫 번째 기구는 기체가 고분자 matrix에 정상적으로 용해되어 수착 하는, 즉 Henry의 법칙을 따르는 것과 또 다른 기구는 막내의 자유부피에 기체가 수착 하는, 즉 Langmuir 형태의 수착 특성을 따르는 것이다. 따라서 총 수착, c 는 Henry의 법칙을 따른 수착, c_D 와 Langmuir 형태의 수착 특성에 따른 수착, c_H 의 합으로서 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$c = c_D + c_H \\ = k_D p + \frac{c_H b p}{1 + b p} \dots\dots\dots (1)$$

여기서, k_D 는 Henry 상수($\text{cm}^3(\text{gas})/(\text{cm}^3(\text{polymer})\text{bar})$)이고, c_H 와 b 는 각각 Langmuir 용량상수($\text{cm}^3(\text{gas})/(\text{cm}^3(\text{polymer}))$) 및 친화상수(bar^{-1})이며 p 는 공급부의 압력이다.

한편, 유리상 고분자 막에 수착된 기체의 막을 통한 투과는 Henry의 법칙과 Langmuir의 법칙에 의해 수착된 각각의 기체에 대해 상이한 확산계수를 고려함으로써 막을 통한 총 투과선속(permeate flux), N 을 Fick의 법칙에 의해 다음 식과 같이 나타낼 수 있다(5).

$$N = -D_D \frac{dc_D}{dx} - D_H \frac{dc_H}{dx} \dots\dots\dots (2)$$

여기서, D_D 와 D_H 는 각각 Henry의 법칙에 따라 용해된 성분 및 Langmuir 법칙에 의해 수착된 성분의 확산 계수이며, 헬륨이나 수소와 같은 비응축성 기체를 제외하고는 일반적으로 D_D 는 D_H 에 비해 매우 크다.

투과부의 압력이 무시될 정도로 매우 작은 경우, 유리상 고분자에서의 순수기체의 정상상태 투과도, P 는 식(3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$P = k_D D_D \left(1 + \frac{FK}{1 + bp} \right) \dots\dots\dots (3)$$

여기서, F 와 K 는 각각 D_H/D_D 및 $K = c_H/b/k_D$ 인 무차원수이다.

식(3)에서의 첫 번째 항은 Henry의 법칙 환경 하에

서의 투과 현상, 두 번째 항은 Langmuir의 법칙 환경 하에서의 투과 현상과 관계 있다. 또한, 고압에서 투과도는 $k_p D_D$ 의 극한값에 접근하는데, 이와 같은 특성은 고압에서 Langmuir 법칙에 따른 수축 용량이 포화 되기 때문이다.

기체의 분리 특성

등온에서 막 두께가 Δx 인 비공성막을 통한 정상 상태 투과도(permeability)는 다음 식과 같이 정의된다.

$$P = \frac{N}{\Delta p / \Delta x} \dots\dots\dots(4)$$

그러나, 비대칭막(nonsymetric membrane)의 경우와 같이 막 두께의 정확한 측정이 어려운 경우 투과도는 다음 식과 같이 투과율(permeation rate)로 표현 될 수 있다.

$$PR = \frac{P}{\Delta x} = \frac{N}{\Delta p} \dots\dots\dots(5)$$

한편, 혼합기체에 있어서 성분 j에 대한 성분 i의 분리특성을 나타내는 매개변수인 분리인자(separation factor), α_{ij} 는 다음과 같이 정의된다(6).

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \dots\dots\dots(6)$$

여기서, x와 y는 각각 공급부와 투과부에서의 각 성분에 대한 몰분율을 나타낸다.

투과부의 압력이 공급부의 압력에 비해 무시될 수 있을 경우 식 (6)은 식 (7)과 같이 두 기체의 투과도 비, 또는 투과율비로서 나타낼 수 있으며, 이를 이상 분리인자(ideal separation factor)라 한다(6).

$$\alpha_{ij}^* = \frac{P_i}{P_j} \dots\dots\dots(7)$$

한편, 분리인자에 영향을 주는 조업변수인 stage cut는 식 (8)과 같이 도입 기체의 유량, Q_i 에 대한 투과 기체의 유량, Q_p 의 비로서 정의된다.

$$\text{Stage cut} = \frac{Q_p}{Q_i} \dots\dots\dots(8)$$

재료 및 방법

막 및 모듈

본 연구에 사용된 막은 일본 UBE사에서 제조된 폴리이미드계 중공사막으로서 수밀층(dense layer)과 다공지지층(microporous support layer)으로 이루어진 비대칭 구조의 비다공성막(nonporous membrane)이다. 폴리이미드는 유리상 고분자로서 기계적 강도가 크고, 고온에 대한 우수한 내열성, 용매에 대한 화학적 안전성을 갖고 있으며, 높은 투과 선택성때문에 기체 분리용으로서 관심을 모으고 있다. 또한, 본 연구에 사용된 폴리이미드 막은 biphenyltetra carboxylic dianhydride와 aromatic diamine의 축합 중합에 의해 제조되었으며, Fig. 1에 나타낸 바와 같이 주쇄에 =N-의 강력한 연결고리와 phenyl ring으로 연결되어 있어 주쇄가 강직하고 주쇄의 분절운동이 제한을 받아서 선택도가 높은 것으로 보고되고 있다.

한편 막모듈은 직경 50mm, 길이 610mm인 알루미늄 재질의 용기 내에 내경 0.3mm, 외경 0.4mm, 유효 길이 610mm인 중공사막이 3,500개 포팅(potting)된 것으로서 이 모듈의 유효면적은 2.33m²이다.

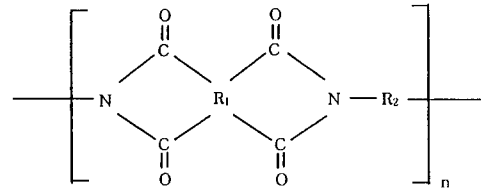


Fig. 1. Structure of polyimide.

실험장치 및 방법

본 연구에 사용한 실험장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 실린더로부터 공급되는 기체(공기, 순수 산소 또는 순수 질소)는 기체 건조용 튜브와 라인 필터를 거친 후 일정 온도 및 압력으로 공급된다. 이때 공급기체는 모듈 내의 중공사 막 내로 도입되고, 투과된 기체는 모듈의 셸(shell) 측으로 배출된다. 본 연구에서는 온도 및 중공사막 내외의 압력차를 각각 10~40℃ 및 2~8bar로 변화시키면서 투과부와 농축부 기체의 농도 및 유량을 각각 측정하였다. 전체 시스템의 온도는 시스템과 외부 공기를 차단하기 위하여 아크릴로 제작된 공간(Fig. 2의 점선으로 표시)을 팬과 히터가 부착된 자동 온도조절기를 사용하여 일정하게 조절하였으며, 일정 온도가 유지되는 것을 확인하기 위하여 공간 내와 배출 기체에 각각 온도 지

시계를 설치하였다. 또한, 막모듈의 압력은 모듈 전후의 압력조절기에 의해 조절하였다.

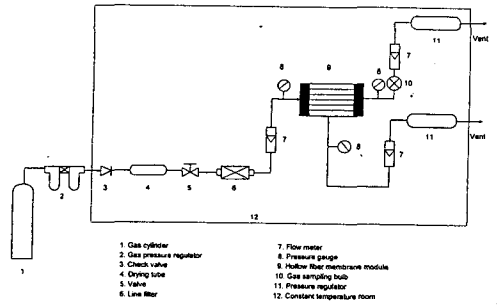


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

사용된 산소, 질소 및 공기는 모두 99.99%의 초순도 기체를 사용하였으며, 산소의 농도는 산소분석기 (ILLINOIS instruments, model3600, USA)를 사용하여 측정하였고, 질소 농도는 측정된 산소 농도와 물질수지(mass balance)로부터 구하였다.

결과 및 고찰

투과 및 분리 특성

순수 산소 및 질소 기체의 투과율에 대한 온도의 영향을 살펴보기 위하여 온도 변화에 따른 각 순수 기체 투과율의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 여기서, 투과율의 단위는 GPU로 나타내었으며, 1GPU는 $10^6 \text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2 \text{s cmHg})$ 이다. 온도의 증가에 따라 각 순수 기체 투과율은 증가하였으며, 투과율과 절대온도와의 관계는 다음과 같은 Arrhenius의 관계식으로 표현될 수 있음을 알 수 있었다.

$$Q = Q_0 \exp(-E_p/RT) \dots\dots\dots(9)$$

이 관계식으로부터 구한 산소의 투과 활성화에너지 (activation energy)는 질소의 투과 활성화에너지보다 4.2 배 큰 값을 나타내었으며, 이와 같은 투과 활성화에너지의 차이로 인해 산소의 투과율이 질소의 투과율에 비해 온도의 영향을 많이 받음을 알 수 있었다.

질소와 산소의 혼합기체인 공기에 대하여 압력차 변화에 따른 투과율을 측정하고, 이를 순수 기체에 대한 투과율과 비교하여 Fig. 4에 나타내었다. 여기서, 실선과 점선은 각각 순수 산소와 질소 기체의 투과율 변화, 즉 polyimide 막내의 미세공에 대한 경쟁적 수착 특성을 무시한 투과율 변화를 나타낸다. 순수기체의 투과율은 압력차 증가에 따라 서서히 감소하나 그 감

소율은 감소하였는데, 이와 같은 투과특성은 polyimide 고분자막 내의 수착 특성 중 Langmuir 환경 하에서의 경쟁적 투과 특성에 의해 투과율이 감소한다는 dual-mode sorption 모델의 투과특성을 따르는 것으로 판단된다. 한편, 공기 중의 산소의 투과율은 순수 산소기체의 투과율보다 감소하나, 공기 중의 질소의 투과율은 순수 질소기체의 투과율보다 오히려 증가하였는데, 이는 산소기체의 quadrupole moment 특성으로 인해 용이하게 수착된 산소 기체가 질소기체의 수착을 증가시키기 때문으로 판단된다(9).

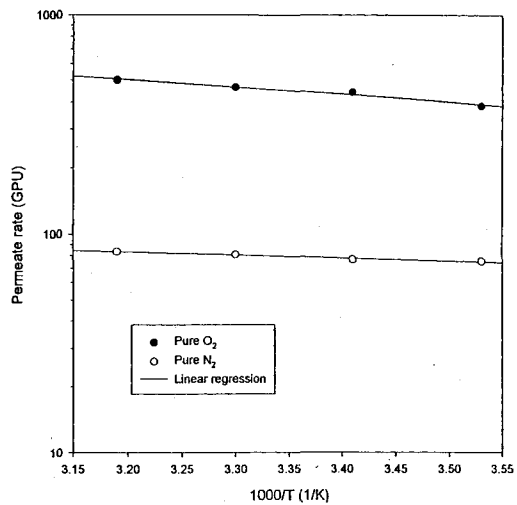


Fig. 3. Temperature dependence of pure oxygen and nitrogen gas permeation rate($\Delta P=4\text{bar}$).

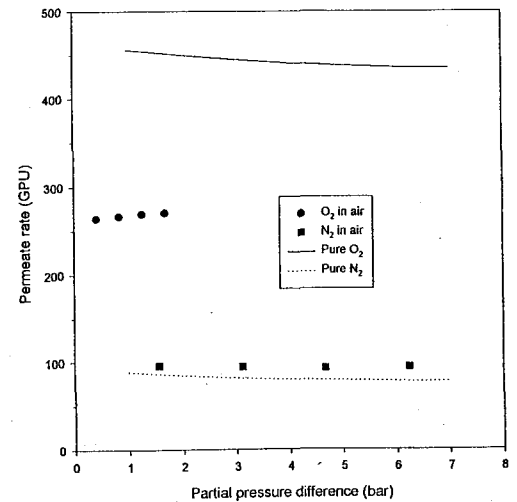


Fig. 4. Effect of pressure difference on permeate rate for pure oxygen, pure nitrogen and air at 20°C.

Fig. 5와 Fig. 6에는 공기의 분리특성을 나타내는 분리인자를 이상분리인자와 비교하여 압력차 및 조업온도의 변화에 따라 각각 나타내었다. 수행한 압력 및 온도 범위 내에서 이상분리인자는 5에서 6 사이의 값을 나타내었으며, 공기의 분리인자는 이상분리인자보다 작은 값을 나타내었다. 온도 증가에 따라 이상분리인자는 산소와 질소간의 투과 활성화에너지 차로 인해 증가하나, 공기의 분리인자는 온도변화에 따라 거의 일정하였다. 이와 같은 현상들은 polyimide 고분자 내의 미세공 내에서의 단순한 경쟁적 특성뿐만 아니라 혼합기체 내에서의 산소와 질소기체의 비이상성에 기인하는 것으로 판단된다.

Fig. 7에는 압력차 변화에 대하여 stage cut 변화에 따른 공기의 분리인자 변화를 나타내었다. 분리인자는 stage cut 증가에 따라 급격히 감소하였으며, Fig. 5에서 고찰한 바와 같이 작은 stage cut 값에서 압력차가 증가할수록 분리인자는 큰 값을 나타내나, stage cut가 증가할수록 압력차에 의한 차이는 거의 없어짐을 알 수 있다. 또한, Fig. 8에는 각 온도 변화에 대하여 stage cut 변화에 따른 공기의 분리인자 변화를 나타내었다. 앞의 결과와 동일하게 stage cut 증가에 따라 분리인자는 급격히 감소하나, Fig. 6에서 고찰한 바와 같이 stage cut와는 관계없이 온도변화에 따른 분리인자의 변화는 없었다. 이와 같이 압력차 및 온

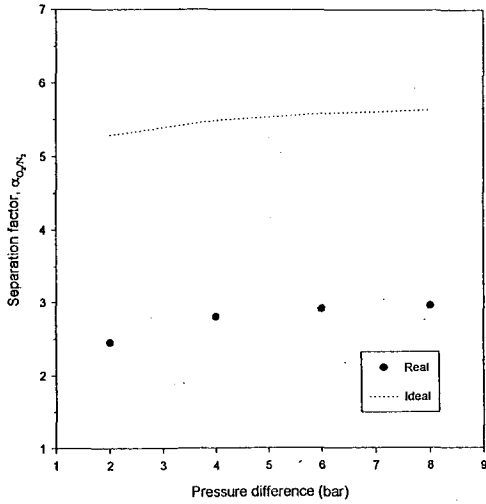


Fig. 5. Pressure difference dependence of separation factor ($T=30^{\circ}\text{C}$, stage cut=0.5).

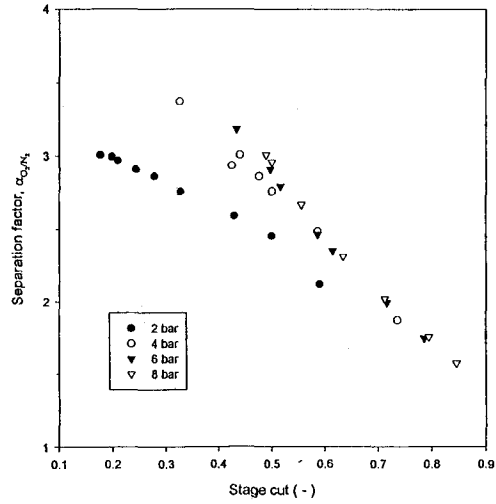


Fig. 7. Stage cut dependence of separation factor at 20°C for different pressure difference.

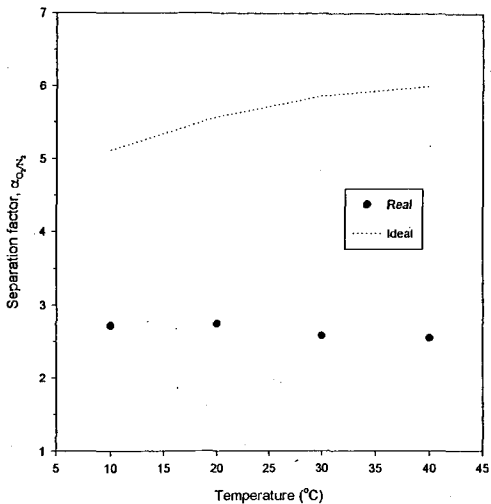


Fig. 6. Temperature dependence of separation factor ($\Delta P=4\text{bar}$, stage cut=0.5).

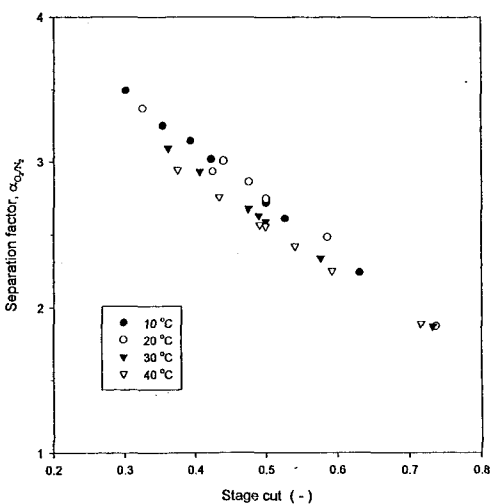


Fig. 8. Stage cut dependence of separation factor for different temperature ($\Delta P=4\text{bar}$).

도 변화에 따른 분리인자와 비교할 때, stage cut 변화에 따라서 분리인자가 매우 민감하게 변화함을 알 수 있었고, 따라서 본 시스템의 조업에서 stage cut는 매우 중요한 조업변수임을 판단할 수 있다.

한편, 압력차 변화에 따른 투과부와 농축부의 질소 농도 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 투과부와 농축부에서의 질소농도는 온도 변화에 비하여 압력차 변화에 큰 영향을 받았으며, 압력차를 증가시키에 따라 투과부의 질소농도는 감소하는 반면에 농축부에서의 질소농도는 서서히 증가하였다.

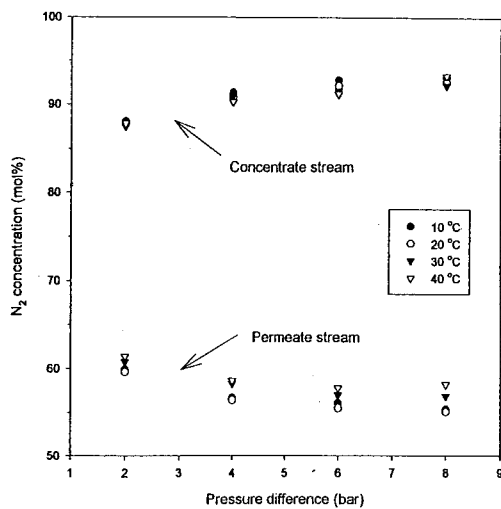


Fig. 9. Nitrogen concentration in concentrate and permeate stream versus pressure difference (stage cut=0.5).

CA 저장고에 도입되는 기체는 시스템에서 배출되는 기체흐름 중에서 질소기체가 농축된 농축부의 흐름이 이용되고, 앞에서 고찰한 바와 같이 공기의 분리인자는 stage cut의 변화에 가장 민감하게 변화하므로 식(10)과 같이 정의되는 제품회수율과 농축부에서의 질소농도와의 관계를 규명할 필요가 있다. Fig. 10과 Fig. 11에 각 온도 및 압력차에 대하여 제품회수율과 농축부에서의 질소농도와의 관계를 나타내었다. 동일한 제품회수율에 대하여 온도변화에 따른 질소농도의 변화는 거의 없었고, 압력차가 증가할수록 질소농도는 소량 증가하지만, 제품회수율이 증가함에 따라 농축부의 질소농도는 급격히 감소하였다. 이로 부터 제품회수율은 CA저장고에서 요구되는 질소농도를 얻기 위한 가장 중요한 설계인자임을 알 수 있었다. 본 실험조건에서 제품회수율을 50% 이하로 조업할 경우 90% 이상의 질소농도를 얻을 수 있었고, 제

품회수율을 25% 이하로 조업할 경우는 98% 이상의 질소농도를 얻을 수 있었다.

$$\text{Product recovery}(\%) = (1 - \text{stage cut}) \times 100 \quad (10)$$

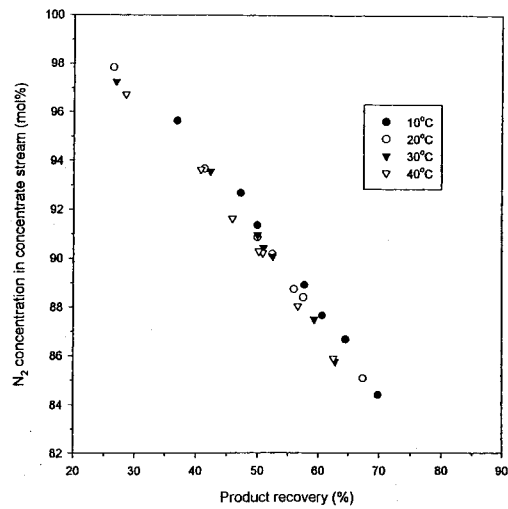


Fig. 10. Nitrogen concentration in concentrate stream versus product recovery for different temperature ($\Delta P=4\text{bar}$).

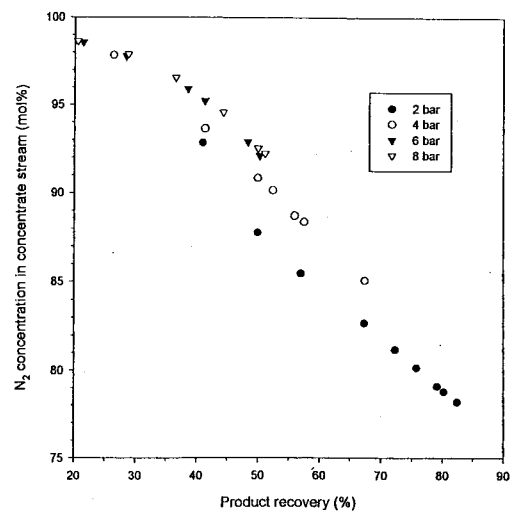


Fig. 11. Nitrogen concentration in concentrate stream versus product recovery for different pressure difference ($T=20^\circ\text{C}$).

Polyimide 막 시스템을 이용한 CA저장 공정의 예시

앞의 실험결과를 기초로 하여 polyimide 막 시스템을 CA 저장에 적용할 때, 요구되는 저장고의 기체

농도를 조성하기 위한 막 시스템의 조업시간을 산출하기 위하여 Fig. 12와 같은 흐름도를 가정하였다. 여기서, Q_r 와 x_r 는 각각 도입공기의 유량과 질소농도, Q_p 와 x_p 는 투과부의 유량과 질소농도, Q_c 와 x_c 는 농축부의 유량과 질소농도, x 는 저장고에서의 질소농도이며, 막 시스템에 도입되는 공기의 유량 및 저장고의 부피는 각각 $100\text{m}^3/\text{day}$ 및 200m^3 으로 가정하였다.

저장고 내의 기체는 저장고에 도입되는 기체와 완전 혼합이 된다는 가정 하에 저장고에 대한 물질수지를 취하면 식 (11)과 같고, 변수분리법을 이용하여 식 (11)의 해를 구하면 식 (12)와 같다. 단, 식 (12)에서의 x_0 는 저장고의 초기 질소농도이다.

$$Q_c x_c - Q_c x = V \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (11)$$

$$\frac{x_c - x}{x_c - x_0} = \exp\left(-\frac{Q_c}{V} t\right) \dots\dots\dots (12)$$

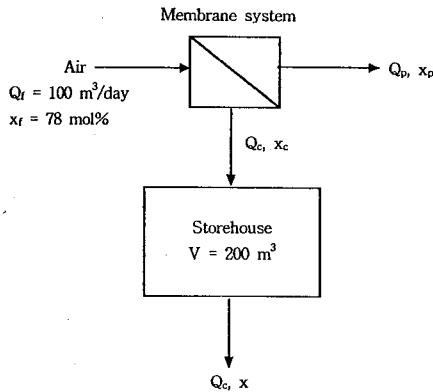


Fig. 12. Flow diagram of CA storage using polyimide membrane system.

앞에서 고찰한 바와 같이 제품회수율은 CA 저장고에서 요구되는 질소농도를 얻기 위한 가장 중요한 설계인자이다. 따라서 온도 및 압력차를 각각 20°C 및 4bar 로 고정하고, 제품회수율을 $0.5(\text{case } 1)$, $0.41(\text{case } 2)$, $0.26(\text{case } 3)$ 로 달리하여 시간 변화에 따른 저장고의 질소농도 변화를 식 (12)로부터 계산하고, 이를 Fig. 13에 도시하였다. 이때 저장고 도입농도(농축부 농도)는 실험으로부터 측정된 질소농도로서 case 1, 2 및 3의 값은 각각 0.9088 , 0.9367 , 0.9785 이다. 윤(10)의 실험결과에 의하면 제주산 온주 밀감

의 CA저장에서 적절한 질소기체의 조성은 $89\text{mol}\%$ 전후이다. 따라서 저장고의 질소기체의 조성을 $90\text{mol}\%$ 로 할 때 필요한 막식 시스템의 조업시간을 비교하면 초기 조업의 경우(저장고 초기의 기체조성이 공기의 조성인 $78\text{mol}\%$ 인 경우)에는 case 2, 3, 1의 순서로, $90\text{mol}\%$ 로 조성한 저장고의 기체조성이 $88\text{mol}\%$ 로 떨어진 경우에는 case 3, 2, 1의 순서로 조업시간이 단축됨을 알 수 있다.

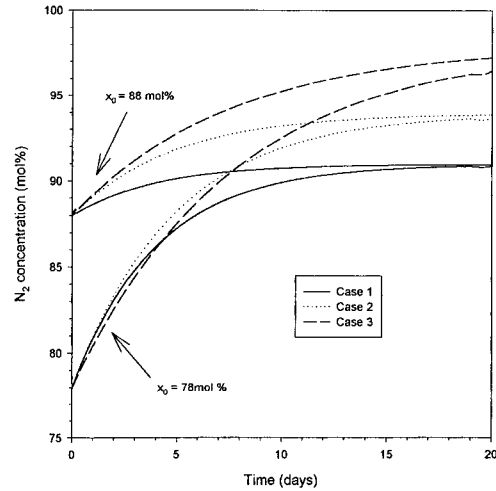


Fig. 13. Nitrogen concentration changes in storehouse as a function of operating time.

요 약

폴리이미드 고분자막을 사용한 질소부하 장치를 설계하고, 이를 CA 저장에 활용하기 위한 기술적 기본 데이터를 제시하였다. 순수 산소 및 질소의 투과 특성은 dual-mode sorption 모델로서 설명될 수 있었으며, 공기 중의 산소의 투과율은 공기 중에 존재하는 질소의 영향으로 순수 산소의 투과율에 비해 크게 감소하나, 공기 중의 질소의 투과율은 산소의 영향으로 순수 질소의 투과율에 비해 증가하였다. 수행한 압력 및 온도 범위 내에서 이상분리인자는 5에서 6 사이의 값을 나타내었으며, 공기의 분리인자는 이상분리인자보다 작은 값을 나타내었다. 산소의 투과 활성화에너지가 질소의 투과 활성화에너지보다 커서 이상분리인자는 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 제품회수율이 증가함에 따라 농축부의 질소농도는 급격히 감소하였으며, 이로부터 제품회수율은 CA 저

장고에서 요구되는 질소농도를 얻기 위한 주요 조업 인자임을 알 수 있었다. Polyimide 막 시스템을 이용한 CA 저장 공정의 가상적인 모형을 설정하고, 시스템의 조업시간에 따른 저장고의 질소농도를 예측할 수 있는 관계식을 제시하였다.

감사의 글

이 논문은 1997년도 교육부 학술연구조성비(농업과학)에 의하여 수행된 결과 중의 일부이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 오상열, 최기석 (1994) 기체분리막의 응용, 멤브레인, 4(1), 63-77.
2. 김성철 (1996) 막분리시스템 보급을 위한 정책연구에 대한 최종보고서, 통상산업부.
3. Barrer, R.M., Barrie, J.A. and Slater, J. (1958) Sorption and diffusion in ethyl cellulose. *Nature*, 140, 106-109.
4. Michales, A.S., Vieth, W.R., Barrie, J.A. (1963) Diffusion and solution of gases in polyethylene terephthalate. *J. of Appl. Phys.*, 34(1), 13-21.
5. Chan, A.H., Koros, W.J., Paul, D.R. (1978) Analysis of hydrocarbon gas sorption and transport in ethyl cellulose using the dual mode sorption/partial immobilization models. *J. of Mem. Sci.*, 3, 117-126.
6. King, C.J. (1971) Separation Processes. McGraw-Hill, New York, U.S.A.
7. Barbari, T.A., Koros, W.J., Paul, D.R. (1989) Polymeric membranes based on bisphenol for gas separations. *J. of Mem. Sci.*, 42, 69-77.
8. Koros, W.J. and Chern, R.T. (1987) Separation of gaseous mixtures using polymer membranes. In Rousseau, R.W.(Editor), "Handbook of Separation Process Technology", John Wiley & Sons, New York, U.S.A.
9. Hirschfelder, J.O., Curties, C.F. and Bird, R.B. (1964) Molecular Theory of Gases and Liquids. McGraw-Hill, New York, U.S.A.
10. 윤창훈 (1991) 제주산 온주밀감의 CA저장에 관한 연구, 한국농화학회지, 34, 14-20.

(1998년 7월 11일 접수)