

## 폴리설폰 중공사막에 대한 산소/질소의 투과도에 미치는 수분의 영향

김진천·김종수·조정식\*·최기석\*\*·이광래

강원대학교 공과대학 화학공학과·대성초저온연구소\*·코오롱 중앙연구소\*\*  
(1999년 2월 2일 접수, 1999년 3월 8일 채택)

### The Effect of Water Vapor on the Permeation of Oxygen/Nitrogen through Polysulfone Hollow-Fiber Membrane

Jin-Cheon Kim, Jong-Soo Kim, Jung-Shik Cho\*, Kie-Seok Choi\*\*, and Kwang-Rae Lee

Dept. of Chemical Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

\*Daesung Cryogenic Research Institute, Wonsidong, Ansan 425-090, Korea

\*\*Kolon Central Research Institute, Mabuk-ri, Yongin, 449-910, Korea

(Received February 2, 1999, Accepted March 8, 1999)

**요 약 :** 폴리설폰 중공사막에 대한 산소와 질소의 투과도에 미치는 수분의 영향에 대한 실험을 수행하였다. 상대습도가 증가할수록 수분을 함유한 산소와 질소의 투과도는 감소하였다. 공급압력  $3\text{kgf/cm}^2$  와 온도  $30^\circ\text{C}$  에서, 상대습도 100%인 산소의 투과도는 건조산소의 투과도보다 20%만큼 감소하였으며, 질소는 14%만큼 감소하였다. 수분을 함유한 산소의 투과도는 운전시간이 경과함에 따라 단조하게 감소하여 정상상태에 도달하였다. 그러나, 질소의 투과도는 일시적으로 증가하였다가 감소하여 정상상태에 도달하였다.

**Abstract :** The effects of water vapor on the permeation rates of oxygen and nitrogen through polysulfone hollow-fiber membrane were investigated. The permeation rates of both  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2$  were decreased significantly owing to the presence of water vapor. The permeation rate of oxygen with 100% relative humidity was reduced by as much as 20%, while the permeation rate of nitrogen decreased by 14% at  $30^\circ\text{C}$  and  $3\text{kgf/cm}^2$  of upstream pressure. The permeation rates of  $\text{O}_2$  were declined monotonously with running time and arrived at steady state values by the presence of water vapor. However, those of  $\text{N}_2$  increased tentatively and then decreased to the steady state.

### 1. 서 론

분리막을 이용한 기체분리 공정으로 공기 중의 산소/질소 분리[1, 2], 암모니아 제조공정, 정유공정, 석유화학공정에서의 수소 회수·농축 분야, 천연가스에서 이산화탄소와 황화수소물 분리·제거, 석유화학공정의 폐가스로부터 유기물(organic vapor)의 분리, 천연가스로부터의 헬륨의 회수, 매립지 가스로부터의

$\text{CO}_2$  분리[3]와  $\text{CH}_4$ 의 농축, 공기의 건조 등이 있다. 이러한 막분리 기술의 응용분야 중에서 공기로부터의 산소와 질소의 분리가 관심의 대상이 되고 있으며, 산소농축공기는 순수한 산소를 꼭 필요로 하지 않는 제철소·발전소 등의 연소분야, 석유화학 공정의 산화반응 분야, 호흡기 환자를 위한 의료분야, 생물공학 분야, 항공기 분야 등에 편리하게 이용될 수 있다.

산소농축공기(oxygen enriched air)는 공기중의 산

소를 농축하는 것이므로, 전처리를 하지 않을 경우에는 수분이 함유되어 있다. 기체분리막 공정에서는 응축성 기체가 소량이라도 들어 있을 경우, 비응축성 기체의 분리막을 통한 투과가 영향을 받게 된다. 즉, 응축성 기체의 존재에 의하여 비응축성 기체의 투과량이 감소된다. 소량의 수분(15mmHg ; 50% R.H.)이 존재하더라도 수소(H<sub>2</sub>)의 투과량은 59% 감소하며, CH<sub>4</sub>는 56% 감소한다고 보고[4]된 바 있다. Koros등[5-6]은 폴리카보네이트 막을 통한 H<sub>2</sub>의 투과량은 20% 감소하였으며, CO<sub>2</sub>는 30% 감소하였다고 보고하였다. 또한, Koros and Chern[6]이 응축성 기체가 함유된 혼합물의 투과에 대한 여러가지 모델(model)에 대하여 분석한 바 있다. 그러므로, 공기중에 함유되어 있는 수분이 질소와 산소의 폴리설폰 중공사막 투과에 미치는 영향을 규명할 필요가 있다.

본 연구에서는 국내 K그룹 중앙연구소에서 제조한 폴리설폰 중공사막의 산소농축기기 제조에 대한 기초 실험을 수행하였다. 공기중에는 항상 수분이 포함되어 있으므로 공기중의 수분(water vapor)이 산소 투과도와 질소 투과도에 미치는 영향을 측정하기 위하여 상대습도 및 압력차이에 따른 산소와 질소의 투과도를 측정하고, 건조산소(dry O<sub>2</sub>)와 건조질소(dry N<sub>2</sub>)의 투과도와 비교하였으며, 수분이 산소와 질소의 투과에 미치는 영향과 공정변수인 온도와 압력이 투과도에 미치는 영향에 대한 실험을 수행하였다. 실험으로 직접 측정한 투과도를 이용하여 직접 측정하지 않은 조건에서의 자료를 예측할 수 있는 식을 구하였으며, 이 식을 이용하여 실험하지 않은 범위에서의 투과도에 미치는 공정변수인 압력차 및 온도 영향을 분석하였다.

## 2. 실험

본 실험에서는 국내 K그룹 중앙연구소에서 유리상 고분자(glassy state polymer)인 폴리설폰으로 제조한 중공사막(polysulfone hollow-fiber membrane)을 사용하였으며, 사용한 막모듈의 종류를 Table 1에 수록하였다. Fig. 1에 나타난 바와 같이, 수분을 함유한 기체 및 건조기체의 투과도를 측정하기 위하여, 유입 기체는 중공사막의 안쪽(tube side)으로 공급하고, 투과부(shell side, permeate side)에서의 유체의 흐름은 유입부의 흐름과 반대 방향인 향류(counter-current)형태로 흐르게 하였으며, 투과되지 않은 유체는 배제부(reject side)를 통해 유출되도록 하였다. 유입부, 투과부, 배출부에서의 유량은 질량유량계

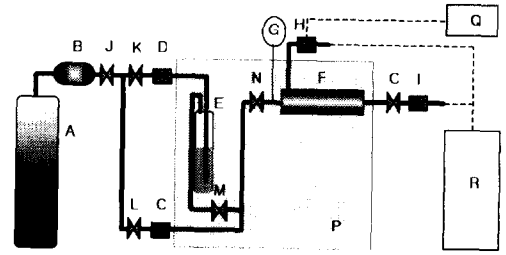


Fig. 1. Schematic-diagram of permeation rate measuring apparatus : (A) gas cylinder, (B) silica gel, (C, D, H, I) mass flow meter, (E) bubbler(water), (F) membrane module, (G) pressure gauge, (I, K, L, M, N)valve, (P) constant temp. bath, (Q) Recorder, (R) G. C.

Table 1. Specification of polysulfone hollow-fiber membrane modules

Module No.	ID of fiber	OD of fiber	Length of module	No. of fibers	Area
#1	320 $\mu$ m	500 $\mu$ m	17.5cm	60ea	165.0 cm <sup>2</sup>
#2	320 $\mu$ m	500 $\mu$ m	8.5cm	100ea	133.5 cm <sup>2</sup>
#3	320 $\mu$ m	500 $\mu$ m	16.3cm	80ea	211.0 cm <sup>2</sup>

(Teledyne Brown Eng. Hastings instruments)를 기록계에 연결하여 각각의 유량을 측정하였으며, 투과부와 배제부 사이의 압력차와 유량은 유입부와 배출부 쪽에 설치된 needle valve를 이용하여 조절하였다. 유입압력은 디지털압력계를 사용하여 측정하였고, 투과부의 압력은 대기압으로 유지하였다.

산소와 질소의 상대습도는 밸브(L)을 이용하여 건조기체의 유량(C)을 조절하고, 증류수가 들어 있는 bubbler를 통과하여 포화기체(gas saturated with water vapor)가 되는 유량(D)을 밸브(K)로 조절하여 공급기체의 수분함량(상대습도, R.H.)을 25% R.H., 50% R.H., 75% R.H., 100% R.H.로 조절하였다. 항온조(Polyscience series 730)를 이용하여 중공사막이 들어 있는 모듈을 일정온도로 유지하였다.

## 3. 이론적 배경

### 3.1. 이상분리인자 (ideal separation factor, $\alpha^*$ )

순수한 두 기체의 투과도의 비율로 정의되는 이상

분리인자 (ideal separation factor :  $\alpha^*$ )는 고분자막과 기체간의 친화도(affinity)에 의해 결정되며, 식(1)과 같이 표현된다. 고분자 분리막을 통한 기체의 이동현상은 고분자 물질에 대한 기체의 용해도와 확산도의 영향을 받으므로, 확산계수 비는 두 기체의 분자 크기의 차이가 반영되는 상대적인 유통성을 나타내고, 용해도의 비는 상대적인 응축성을 반영하는 것이다. 따라서, 이상분리인자는 고분자 물질에 따른 기체의 확산도 비와 용해도 비의 곱에 의해 결정된다.

$$\alpha^* = \left[ \frac{D_i}{D_j} \right] \left[ \frac{S_i}{S_j} \right] = \frac{P_i}{P_j} \quad (1)$$

### 3.2. 분리막을 통한 기체(N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>)의 투과도 및 투과도 예측

분리막 공정에서 순수기체의 막에 대한 Sorption (식2), 확산계수(식3), 투과계수(식4)등이 다음과 같이 표현된다. 온도에 대한 지수형태 (exponential form)로 표시되므로[7], 온도에 의한 영향이 매우 크다.

$$S = S_o \exp(-H_s/RT) \quad (2)$$

$$D = D_o \exp(-E_d/RT) \quad (3)$$

$$P = D_o \exp(-E_d/RT) \cdot S_o \exp(-H_s/RT) \\ = P_o \exp(-E_p/RT) \quad (4)$$

주어진 온도·압력에서 막을 통한 순수기체의 투과도를 알면, 기체 혼합물에 대한 이상분리인자 (ideal separation factor)를 알 수 있으며, 모델링에 의한 전산모사에 의하여 기체혼합물에 대한 분리막의 분리성능을 예측할 수 있다. 그러므로, 실험으로 측정된 투과도를 토대로 하여, 직접 측정하지 않은 온도·압력에서의 투과도를 예측함으로써 공정변수 (온도변화, 압력변화, 공급기체의 조성)에 따른 분리성능을 예측하는 데 이용할 수 있다.

순수 건조기체의 투과율(permeation rate)은 온도 변화에 의한 영향이 매우 크며, 압력변화에 의한 영향은 작으므로 다음과 같이 투과도 예측식을 제안한다.

$$(perm) = (perm)_o \exp(-A/RT) p^n \quad (5)$$

여기서, (perm)은 permeation rate, (perm)<sub>o</sub>은

상수, A는 상수 (cal/gmole), R은 기체상수 (1.9872 cal/gmole °K), T는 절대온도 (°K), p는 압력(atm), n은 상수이다. 온도와 압력에 대해서 비선형적으로 표현된 투과도 예측식의 양변에 로그리즘(log)을 취하여 정리하면 다음과 같은 실험관계식을 얻는다.

$$\ln(perm) = \ln(perm_o) - A/RT + n \ln p \quad (6)$$

온도와 압력에 따른 투과도에 대한 실험치와 다중 선형회귀법(multiple linear regression)을 이용하여 계수 (perm<sub>o</sub>, A, n)를 구할 수 있다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 순수한 건조기체(N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>)의 투과도

공급부의 압력을 1kg/cm<sup>2</sup>~4kg/cm<sup>2</sup>, 온도를 10°C~60°C 범위에서 변화시키면서 순수한 건조산소와 건조질소의 투과율을 측정하였다. 투과부(permeate side)의 압력은 대기압 상태로 유지하였다.

#### 4.1.1. 온도 의존성

산소의 투과율은 측정 온도가 10°C에서 60°C로 증가함에 따라 4배정도 증가하였고(Table 2 참조), 질소는 2배정도 증가하였다(Table 3 참조). 이로부터 질소의 투과율이 산소의 투과율에 비해 온도 의존성이 적은 것을 알 수 있다.

고분자가 열전이 하지 않는 온도 범위 내에서 기체 투과도의 온도 의존성은 식(4)와 같이 표현된다. 투과율의 실험 값과 상호 온도의 반대수(semilog) 직선식을 구하고, 직선의 기울기로부터 산소와 질소의 투과 활성화 에너지(E<sub>p</sub>)를 구하였다(Table 2, 3). 산소의 투과 활성화 에너지(E<sub>p</sub>)가 질소의 투과 활성화 에너지(E<sub>p</sub>) 보다 큰 값을 나타내었으며, 이로부터 산소 투과율의 온도에 대한 의존성이 질소보다 크다는 것을 알 수 있다.

#### 4.1.2. 압력 의존성

순수한 건조산소와 건조질소의 투과율은 압력이 증가함에 따라 약간씩 증가하는 경향을 보였지만 온도에 비하여 그 영향은 아주 작은 것으로 나타났다(Table 2, 3, 4, 5). 이와같이 압력의 증가에 따른 순수기체의 투과율이 약간씩 증가하는 것은 상용으로 판매되고 있는 폴리이미드 증공사막(polyimide hollow fiber membrane)에서도 볼 수 있다[8, 9]. 이러한 압

력의 증가에 따른 순수기체의 투과율이 약간씩 증가하는 것으로 보아 본 실험에서 사용한 폴리설펜 중공사막에 미세공(pinhole)과 같은 결함(defects)이 존재하는 것으로 판단된다.

4.1.3. 이상분리인자 ( $\alpha^*$ )

식(1)과 같이 순수한 두 기체의 투과도 비로 정의되는 이상분리인자는 막의 재료인 고분자와 기체간의 친화도(affinity)에 따라 특정한 값으로 나타난다. 순수한 산소와 질소간의 이상분리인자는 투과실험을 수행한 온도, 압력 범위에서 2~4정도의 값(Module #1)을 나타내었다(Table 2, 3). 이상분리인자가 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이는 이유는 산소의 투과율이 질소의 투과율보다 온도 의존성이 크기 때문이다. 이상분리인자의 압력에 대한 변화는 압력이 증가함에 따라서 감소하는 이유는 중공사막에 존재하는 미세공을 통한 산소와 질소의 투과 때문인

Table 2. Permeation rate and apparent activation energy for permeation of O<sub>2</sub> [ $\times 10^{-7}$  cc(STP) / cm<sup>2</sup> · sec · cmHg]

$\Delta p$	1kg/cm <sup>2</sup>	2kg/cm <sup>2</sup>	3kg/cm <sup>2</sup>	4kg/cm <sup>2</sup>
10°C	1.1064	1.1773	1.2742	1.3348
30°C	1.8170	1.9478	2.0678	2.1036
40°C	2.4426	2.5275	2.6245	2.6876
50°C	3.1480	3.2214	3.3348	3.4332
60°C	4.0007	4.0884	4.2261	4.3524
$E_p$ (kcal/mol)	10.6316	10.6316	10.7443	10.9728

(Remark) : module #1

Table 3. Permeation rate and apparent activation energy for permeation of N<sub>2</sub> [ $\times 10^{-7}$  cc(STP) / cm<sup>2</sup> · sec · cmHg]

$\Delta p$	1kg/cm <sup>2</sup>	2kg/cm <sup>2</sup>	3kg/cm <sup>2</sup>	4kg/cm <sup>2</sup>
10°C	0.4579	0.5399	0.5700	0.6359
30°C	0.5696	0.6558	0.7162	0.7838
40°C	0.7374	0.7754	0.8190	0.8837
50°C	0.8563	0.8956	0.9754	1.0172
60°C	1.0586	1.1036	1.1678	1.2272
$E_p$ (kcal/mol)	2.2002	2.0172	2.1617	2.1054

(Remark) : module #1

것으로 판단된다. 또한, 폴리설펜 막의 산소와 질소간의 이상분리인자가 일반적으로 5~6정도이지만, 본 실험에서 2~4정도를 나타내는 것도 중공사막에 존재하는 미세공에 기인하는 것으로 판단된다.

4.2. 순수 건조기체의 투과도 예측

주어진 실험조건에서 직접 측정된 자료를 이용하여, 측정하지 않은 조건에서의 자료를 예측하여 활용하는 것이 필요하다. 온도와 압력에 따른 투과도에 대한 실험치로부터 계수 ( $perm_o, A, n$ )을 다중선형 회귀법(multiple linear regression)으로[10] 구하여 투과도 식에 대입하면 다음과 같다.

4.2.1. 건조 산소(O<sub>2</sub>)의 투과율 (permeation rate) 예측식

$$\begin{aligned}
 (perm) &= (perm_o) \exp(-A/RT) p^n \\
 &= (2.721 \times 10^{-4}) \\
 &\quad \exp(-4.60262 \times 10^3/RT) p^{0.0871502} \quad (7)
 \end{aligned}$$

4.2.2. 건조 질소(N<sub>2</sub>)의 투과율(permeation rate) 예측식

$$\begin{aligned}
 (perm) &= (perm_o) \exp(-A/RT) p^n \\
 &= (2.79855 \times 10^{-6}) \\
 &\quad \exp(-2.70423 \times 10^3/RT) p^{0.1609417} \quad (8)
 \end{aligned}$$

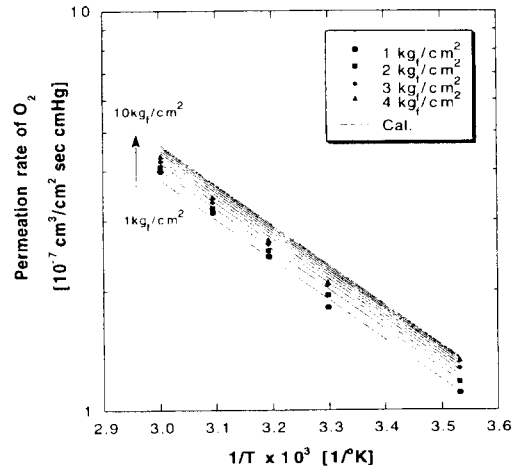


Fig 2. The temperature dependence of O<sub>2</sub> permeation rate.

다중선형회귀법에 의하여 구한 투과도 예측식을 이용하여 실험으로 측정하지 않은 다른 온도, 압력에서의 투과도를 예측할 수 있으며, 이를 Fig. 2, 3, 4, 5에 나타내었다. 이들 그래프에서 알 수 있듯이 압력이 높아짐에 따라 압력증가가 산소와 질소의 투과도에 미치는 영향이 점차 감소함을 알 수 있으며, 온도가 증가함에 따라 투과도에 미치는 영향이 점점 커짐을 알 수 있다.

### 4.3. 수분함량이 순수 기체 투과도에 미치는 영향

#### 4.3.1. 수분함량에 따른 투과도의 변화

일정온도(30°C)와 일정압력 차이 ( $\Delta p=3, 6, 9$

$kg/cm^2$ )에서 수분을 함유한 산소의 투과율이 상대습도(relative humidity) 변화와 운전시간에 따른 투과율의 변화를 측정하였다 (Table 4 참조). 수분을 함유한 질소의 투과실험은 일정온도(30°C)와 일정압력 차이 ( $\Delta p=6, 8 kg/cm^2$ )에서 상대습도 변화 및 운전시간에 따른 투과율의 변화를 측정하였다 (Table 5 참조).

수분함량에 따라 건조산소 및 건조질소의 경우보다 투과도가 현저히 감소하였으며, 상대습도가 높을수록 투과도가 많이 감소하였다. 산소의 경우(Table 4), 배제부와 투과부의 압력차이 ( $\Delta p$ )가  $3 kg/cm^2$ , 온도 30°C에서 상대습도가 25%, 50%, 75%, 100%인 산소

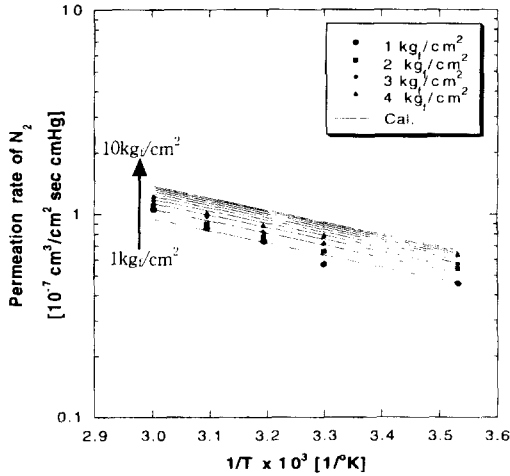


Fig. 3. The temperature dependence of N<sub>2</sub> permeation rate.

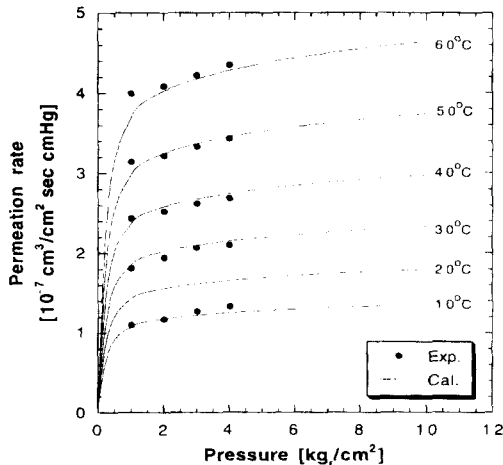


Fig. 4. The permeation rate of O<sub>2</sub> according to pressure difference and temperature.

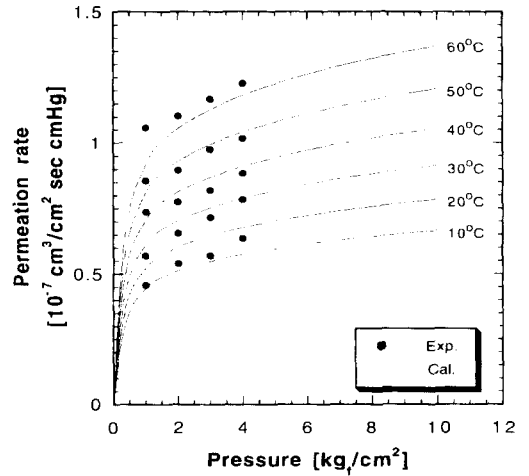


Fig. 5. The permeation rate of N<sub>2</sub> according to pressure difference and temperature.

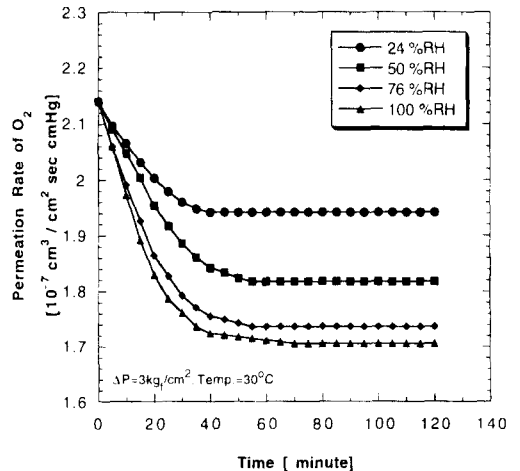


Fig. 6. The effect of water vapor on O<sub>2</sub> permeation rate with time.

의 투과도는 건조한 산소 투과도 보다 각각 9.3%, 15.1%, 18.8%, 20.3% 만큼 감소하였다(Fig. 6). 압력차이( $\Delta p$ )가  $6 \text{ kg/cm}^2$  일 경우, 건조한 산소 투과도 보다 각각 11.4%, 15.5%, 18.3%, 19.1% 만큼 감소하였다(Table 4, Fig. 7). 질소의 경우(Table 5), 동일한 온도( $30^\circ\text{C}$ ) 및 상대습도 25%, 50%, 75%, 100% 에서 압력차이( $\Delta p$ )가  $6 \text{ kg/cm}^2$  일 경우 건조한 질소 투과도보다 각각 8.5%, 10.4%, 13.1%, 14.5%만큼 감소하였다(Fig. 8). 압력차이( $\Delta p$ )가  $8 \text{ kg/cm}^2$  일 경우 건조한 질소 투과도보다 각각 8.5%, 10.3%, 12.2%, 13.7%만큼 감소하였다(Fig. 9).

따라서, 수분을 함유한 공기중의 산소/질소를 분리

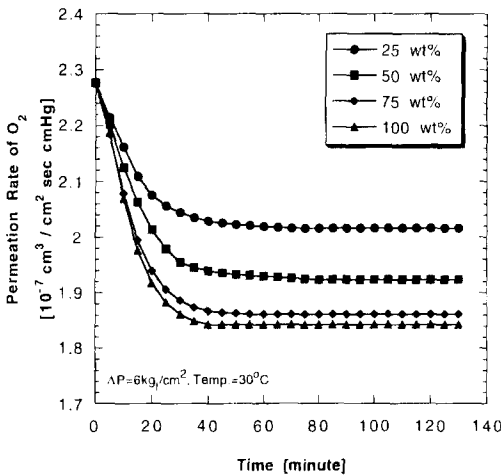


Fig. 7. The effect of water vapor on  $\text{O}_2$  permeation rate with time.

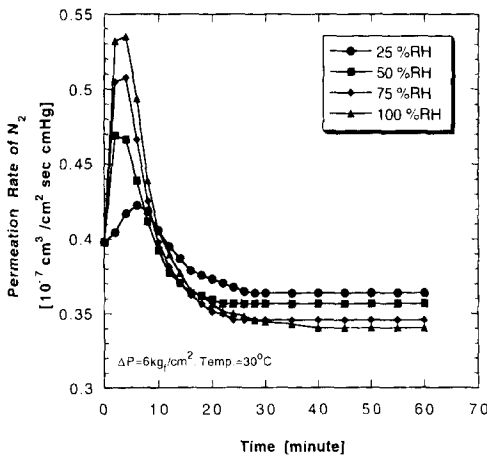


Fig. 8. The effect of water vapor on  $\text{N}_2$  permeation rate with time.

하여 농축산소를 얻고자할 경우 산소의 투과도 감소율이 질소 투과도 감소율보다 크므로 이상분리인자 (ideal separation factor)가 건조한 경우보다 상대습도 25%, 50%, 75%, 100%에서 각각 3.2%, 5.8%, 5.9%, 5.4% 감소하였다.

#### 4.3.2. 수분함량이 투과도가 정상상태에 도달하는 시간에 미치는 영향

수분을 함유한 산소와 질소의 투과도가 정상상태에 도달하는 시간에 미치는 영향을 알기 위하여, 일정한 온도, 압력차이( $\Delta p$ ), 수분함량에서 시간에 따른 투과도를 측정하였다.

수분을 함유한 산소의 투과도는 점점 감소하여 정상상태에 도달하였다. 온도  $30^\circ\text{C}$ , 압력차이( $\Delta p$ )  $3 \text{ kg/cm}^2$ ,  $6 \text{ kg/cm}^2$  에서 수분함량(상대습도, relative humidity)이나 압력차이에 관계없이 약 30~40분만에 정상상태에 도달하였다(Fig. 6, 7).

질소의 경우, 산소의 경우와는 달리 초기에 일시적으로 투과도가 증가하였다가 점차 감소한 후 정상상태에 도달하였으며, 온도  $30^\circ\text{C}$ , 압력차이( $\Delta p$ )  $6 \text{ kg/cm}^2$ ,  $8 \text{ kg/cm}^2$  에서 약 20~30분만에 정상상태에 도달하였으며(Fig. 8, 9), 상대습도가 높아질수록 정상상태에 도달하는 시간이 길었다. 초기에 일시적으로 투과도가 증가하는 이유를 알기 위해서는 다른 측면에서의 실험이 필요할 것으로 판단된다.

#### 4.3.3. 수분을 함유한 기체의 투과도에 미치는 압력차이( $\Delta p$ )의 영향

수분을 함유한 산소의 경우, 압력차이( $\Delta p$ )가

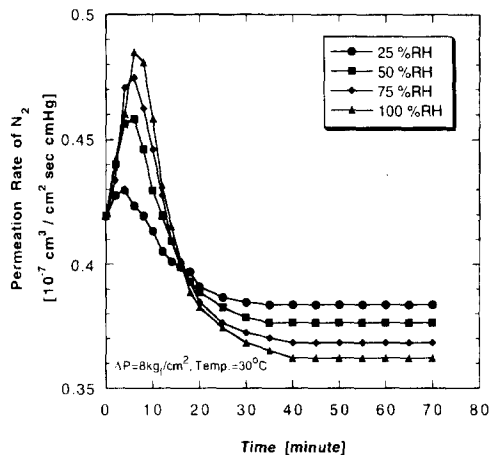


Fig. 9. The effect of water vapor on  $\text{N}_2$  permeation rate with time.

6kg/cm<sup>2</sup> 일 때의 산소의 투과도가 3 kg/cm<sup>2</sup> 일 때 보다 상대습도 25%, 50%, 75%, 100%에서 각각 3.8%, 5.8%, 7.1%, 8.0% 더 크게 나타났다 (Table 4).

수분을 함유한 질소의 경우에도 압력차이(Δ*p*)가 8 kg/cm<sup>2</sup> 일 때 정상상태에서의 투과도가 6 kg/cm<sup>2</sup> 일 때 보다 상대습도 25%, 50%, 75%, 100%에서 각각 5.4%, 5.5%, 6.6%, 6.4% 더 크게 나타났다(Table 5). 이는 건조산소 및 건조질소의 투과도가 압력의 영향을 받는 것과 유사하게 수분이 함유되어 있을 경우에도 압력차(Δ*p*)에 영향을 받는 것으로 나타난다. 이러한 압력의 증가에 따른 투과율의 증가는 폴리설펜 중공사막에 미세공(pinhole)과 같은 결함(defects)이 존재하기 때문인 것으로 판단된다.

**Table 4.** Permeation rate of O<sub>2</sub> at 30 °C [x10<sup>-7</sup> cc(STP)/cm<sup>2</sup> · cmHg]

Pressure difference (Δ <i>P</i> ) [kg/cm <sup>2</sup> ]	Permeation rate of O <sub>2</sub> at various relative humidity					Remark
	dry O <sub>2</sub>	25%R.H.	50%R.H.	75%R.H.	100%R.H.	
3	2.1403	1.9418	1.8177	1.7370	1.7060	#2 Module
6	2.2768	2.0162	1.9231	1.8611	1.8425	
9	2.3512	2.0927	-	-	-	

**Table 5.** Permeation rate of N<sub>2</sub> at 30 °C [x10<sup>-7</sup> cc(STP)/cm<sup>2</sup> · cmHg]

Pressure difference (Δ <i>P</i> ) [kg/cm <sup>2</sup> ]	Permeation rate of N <sub>2</sub> at various relative humidity					Remark
	dry N <sub>2</sub>	25%R.H.	50%R.H.	75%R.H.	100%R.H.	
6	0.3979	0.3639	0.3567	0.3457	0.3403	#3 Module
8	0.4195	0.3837	0.3765	0.3684	0.3622	

**5. 결 론**

(1) 폴리설펜 막에 의한 산소의 투과율은 측정 온도가 10°C에서 60°C로 증가함에 따라 4배정도 증가하였고, 질소는 2배정도 증가하였으며, 산소의 투과 활성화 에너지(*E<sub>p</sub>*)가 질소의 투과 활성화 에너지(*E<sub>p</sub>*) 보다 큰 값을 나타내었다. 이로부터 산소 투과율의 온도에 대한 의존성이 질소보다

크다는 것을 알 수 있다.

- (2) 순수한 건조산소와 건조질소의 투과율은 압력이 증가함에 따라 약간씩 증가하는 경향을 보였지만 온도에 비하여 그 영향은 아주 작았다. 압력의 증가에 따라 순수기체의 투과율이 약간씩 증가하는 것으로 보아 본 실험에서 사용한 폴리설펜 중공사막에 미세공(pinhole)과 같은 결함(defects)이 존재하는 것으로 판단된다.
- (3) 순수한 산소와 질소간의 이상분리인자는 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 이는 산소의 투과율이 질소의 투과율보다 온도 의존성이 크기 때문이다. 이상분리인자가 압력이 증가함에 따라서 감소하는 이유는 중공사막에 존재하는 미세공을 통한 산소와 질소의 투과 때문인 것으로 판단된다.
- (4) 다중선회회귀법에 의하여 구한 투과도 예측식을 이용하여 실험으로 측정하지 않은 다른 온도, 압력에서의 투과도를 예측하였다. 압력이 높아짐에 따라서 압력증가가 산소와 질소의 투과도에 미치는 영향이 점차 감소하였으며, 온도가 증가함에 따라서 투과도에 미치는 영향이 점점 커짐을 알 수 있었다.
- (5) 수분함량에 따라 건조산소 및 건조질소의 경우보다 투과도가 현저히 감소하였으며, 상대습도가 높을 수록 투과도가 많이 감소하였다. 상대습도가 100%인 산소의 경우, 건조한 산소 투과도 보다 약 20% 만큼 감소하였다. 질소의 경우, 약 14%만큼 감소하였으며, 초기에 일시적으로 투과도가 증가하는 이유를 알기 위해서는 다른 측면에서의 실험이 필요할 것으로 판단된다.

**감 사**

본 논문은 에너지기술개발과제(“연소제어용 산소부화동축시스템 개발”)의 위탁과제(“중공사막 모듈의 설계기술 개발”)로 수행된 결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

**사 용 기 호**

- A* activation energy for permeation [cal/gmol]
- E<sub>d</sub>* activation energy for diffusion [cal/gmol]
- E<sub>p</sub>* activation energy for permeation [cal/gmol]
- H<sub>s</sub>* heat of sorption [cal/gmol]
- p* pressure [atm]

$\Delta p$	pressure difference [ $\text{kg}_f/\text{cm}^2$ ]
$P_i$	permeability [Barrer = $10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ ]
$perm$	permeation rate [ $\text{cc}(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ ]
$R$	gas constant [ $1,9872 \text{ cal/gmole} \cdot ^\circ\text{K}$ ]
$S$	solubility coefficient [ $\text{cc}(\text{STP})/\text{cc polymer} \cdot \text{cmHg}$ ]
$T$	temperature [ $^\circ\text{K}$ ]
$\alpha^*$	ideal separation factor
$D$	diffusion coefficient [ $\text{cm}^2/\text{sec}$ ]
$D_0$	preexponential factor
$P_0$	preexponential factor
$perm_0$	constant
$S_0$	Preexponential factor

### 참 고 문 헌

1. W. J. Koros, G. N. Smith, and V. Stannett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 159 (1981).
2. D. R. Paul, *J. Polym. Sci.*, **A2**, **7**, 1811 (1969).
3. D. R. Paul and W. J. Koros, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 675 (1976).
4. D. G. Pye, H. H. Hoehn, and M. Panar, *J. Applied Polymer Sci.*, **20**, 287 (1976).
5. W. J. Koros, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 981 (1980).
6. W. J. Koros, R. T. Chern, V. Stannett, and H. B. Hopfenberg, *J. Polymer Sci.: Polymer Physics Ed.*, **19**, 1513 (1981).
7. L. M. Costello and W. J. Koros, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 2707 (1992).
8. K. R. Lee and S. T. Hwang, *J. Membrane Sci.*, **73**, 37 (1992).
9. I. J. Chung, K. R. Lee, and S. T. Hwang, *J. Membrane Sci.*, **105**(3), 177 (1995).
10. J. B. Riggs, *An Introduction to Numerical Methods for Chemical Engineers*, 2nd Ed., Texas Tech University Press (1994).