J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol.8, No.3, June 1997, 374-381

세라믹-실리콘 복합막의 기체투과 특성

황 승 노 · 양 재 건* · 정 일 현

단국대학교 공과대학 화학공학과, *단국대학교 유기규소 연구소
(1996년 12월 27일 접수, 1997년 3월 19일 채택)

Gas Permeation Properties of the Ceramics-Silicone Composite Membranes

Seung-No Hwang, Jae-Gun Yang*, and Il-Hyun Jung

Dep. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea
*Institute of Org-Silicon Technology, Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea
(Received December 27, 1996, Accepted March 19, 1997)

요 약 : 유리를 원료로 주형법에 의해 세라믹막을 제조하고, sodiumate, S_3-Al, S_3 등의 실리콘 화합물을 침적시켜 세라믹-실리콘 복합막을 제조하여 이에 따른 기체 투과특성에 대해 연구하였다. 제조된 세라믹막과 세라믹-sodiumate 복합막은 다공성 구조임을 알수 있었고 세라믹-S_3-Al과 세라믹-S_3 복합막은 실리콘 화합물의 공극도입에 의한 치밀한 공극구조가 확인되었다. 세라믹막과 세라믹-sodiumate막의 경우 온도가 증가함에 따라 투과속도가 감소하고 압력에 따라 선형적으로 투과속도가 증가하였으며, 세라믹-S_3-Al과 세라믹-S_3 복합막은 온도가 증가함에 따라 투과속도가 증가하는 경향을 보였으며, 상대적으로 투과속도에 미치는 압력의 영향이 적었다. 투과속도는 세라믹막이 가장 빠르게 나타났고, 세라믹-sodiumate, 세라믹-S_3-Al, 세라믹-S_3 복합막 순서였으며, 선택도는 이와 반대 경향을 보였다. 또한 침적을 통한 투과속도를 구하여 실제 복합막의 투과속도와 비교한 결과, S_3가 가장 큰 영향이 있음을 확인하였다. 투과 메카니즘의 변화에서 세라믹막과 세라믹-sodiumate 복합막은 온도에 따라 투과기체의 투과도가 감소하는 Knudsen영역의 투과특성을 보였으나, 세라믹-S_3-Al과 세라믹-S_3 복합막은 이와 반대로 온도에 따라 투과도가 증가하는 activated 확산 메카니즘을 따르는 특성을 보였다.

Abstract : Ceramic membranes are prepared by using molding method of the glass materials, ceramic-silicone composite membranes are synthesized with immersing silicone compound of sodiumate, S_3-Al, S_3 and we investigated the properties of gas permeation. Ceramic membranes and ceramic-sodiumate membranes that has been prepared were identified as porous structure and ceramic-S_3-Al membranes and ceramic-S_3 membranes were showed with dense structure by immersion of silicone compounds. Gas permeation properties through the ceramic membranes and ceramic-sodiumate membranes decreased with increasing temperature and linearly increased with increasing pressure, ceramic-S_3-Al membranes and ceramic-S_3 membranes increased with increasing temperature and pressure effect was low. Permeation rate was found out high value with ceramic membranes and in order of ceramic-sodiumate membranes, ceramic-S_3-Al membranes and ceramic-S_3 membranes, but selectivity reversed in the order. Gas permeation mechanism through the ceramic membranes and ceramics-sodiumate composite membrane decreased with increasing temperature, suggesting an Knudsen diffusion mechanism, but ceramic-S_3-Al composite membranes and ceramic-S_3 composite membranes showed an activated diffusion by which gas permeation rates through the membranes increased with an increase in temperature.

1. 서 론

막을 이용한 기체분리는 다른 기체분리공정에 비해 에너지가 절약되고, 운전이 용이할 뿐아니라, 비용도 적으며, 장치가 간결하다는 장점을 가지고 있다.

현재 연구중이거나 상용화되고 있는 기체분리에는

O_2/N_2, CO_2/CH_4, H_2O/Air 등이 있으며, 그중 산소와 질소의 분리는 공기를 막으로 투과시켜 산소의 순도를 높임으로써 내연기관, 난방용 보일러 및 소각 시스템 등에 적용하면 완전연소와 효율을 증대할 수 있고, 배기 가스 중의 불완전 연소물인 일산화탄소 및 미연소물인 미립자 배출을 줄일 수 있는 한편, 상대적으로 질소의 함량이 적어진 것만큼, 공해물인 질소 산화물의 배출량도 감소시킬 수 있어서 연소과정의 공해도 낮출 수 있다. 또한 농축산소는 의학용, 발효, 양어용으로 이용되며 공기로부터 분리한 질소는 공장인화물 저장조의 불활성기체, 과일 야채보존, 음식물부패방지와 반도체 공정 등에 이용될 수 있다[1, 2].

지금까지 개발된 산소와 질소의 분리막은 주로 고분자막이었으나 최근 들어 고분자막에 비해 열적, 화학적 안정성과 기계적 강도가 우수하며 수명이 긴 무기막에 관심이 고조되고 있다. 일반적으로 막의 성능은 분리하고자 하는 기체의 투과도와 선택도로 평가되며, 이 두 가지 인자는 서로 상반된 경향을 보이고 있다.

무기막의 재료로 사용 연구되는 물질은 실리카, 알루미나, 타이타니아, 제올라이트 등의 세라믹과 탄소가 있으며, 팔라듐과 지르코니아 등을 이용한 금속재료가 있다. 일반적으로 무기막은 다공성이고 막과 투과기체 사이의 상호작용이 고분자막보다 약하다. 이것으로 인하여 무기막은 투과도는 높으나 선택도가 떨어지는 약점이 있다. 공극의 크기가 약 20Å~0.1㎛ 범위에서의 다공성 막의 기체 투과는 기체 투과도가 기체 분자량의 제곱근에 반비례하는 Knudsen 법칙에 따르므로 분자량의 차이가 크지 않은 기체들 사이에서는 분리선택도가 매우 낮다[3]. 그러므로 다공성 지지체위에 공극의 크기가 작고 두께가 얇은 필름을 입히므로 써 투과선택도를 증가시키려는 연구가 이루어지고 있다[4].

대표적인 무기막의 제조방법 중 세라믹 재료는 원료 유리(glass)를 사용하여 산(acid)에 의한 침출(leaching)[5]이나 다공성 지지체위에 졸-겔법이나 화학증착법에 의해 얇은 층을 입히는 방법 등에 의해서 제조되고 있으며, 특히 화학증착법에 의한 무기막 제조는 10Å이하로 공극의 크기를 줄일 수 있어 기체의 투과선택도를 높이는 것으로 알려져 있다[6, 7]. 또한 분자체 탄소막(carbon molecular sieve membrane)은 열경화성 고분자의 열분해(pyrolysis)에 의해 제조되며 특히 열분해 온도에 따라 막의 구조와 기체의 투과특성이 다르게 나타난다. Sofer 등[8]은 유기물의 열분해에 의해 제조된 분자체 탄소막을 이용하여 투과 실험한 결과, 질소에 대한 산소의 선택도가 8정도 나타냄을 연구 발표하였다. 팔라듐 금속은 무전해도금법에 의해 막으로 제조되고 있으며 수소에 대하여서만 선택적인 투과성을 가진 것으로 알려져, 고온의 촉매막 반응기에 사용되고 있다[9]. 최근에는 무기막에 유기물질을 도입시켜, 선택도와 투과도를 동시에 향상시키려는 연구가 활발히 진행중이다. Sugawara 등[10]은 산화 알루미늄 필름의 표면에 n-octadecylsiloxane을 도입한 복합막을 제조하였으며, Okubo 등[11]은 다공성 유리막에 tetraethoxysilane으로 공극의 크기를 조절하여 헬륨과 산소의 선택도를 향상시켰다.

본 연구에서는 높은 열적 화학적 안정성을 가지며, 재료구입이 용이한 유리를 사용하여 주형법(molding)에 의해 세라믹막을 제조하고, 제조된 막에 대한 산소와 질소의 투과 특성을 조사하였으며, 또한 여기에 Sodiumate (Trimethylsilyl sodiumate), S_3(Siloxane Sodium Salts), S_3-Al(Aluminum Siloxane Sodium Salts) 등의 실리콘 화합물을 세라믹막의 공극에 침적(immersion)하여 세라믹-실리콘 복합막을 제조한 후, 이에 따른 막의 투과특성과 투과 메카니즘의 변화를 관찰하고자 하였다.

2. 실 험

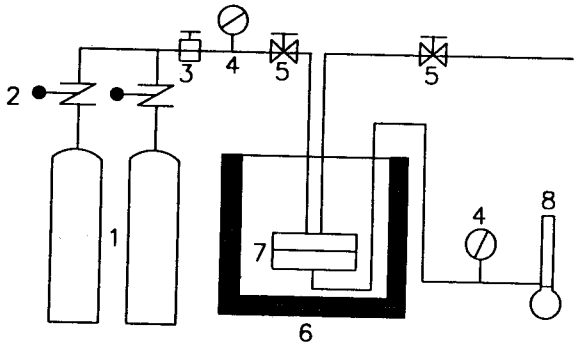
2.1. 실험 장치 및 방법

본 실험에 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같다. 본 실험에서는 상압으로 유지되는 투과부로 기체를 투과시키고, 투과부에 설치된 유량계를 사용해 투과된 기체의 양을 측정하는 방법인 가압법(variable volume method)이 이용되었다. 순수 산소와 질소는 기체 실린더로부터 압력조절기로 조절되어 유입된 후, 압력 게이지를 통해 일정한 압력으로 고정되었다. 고압부로부터 유출된 기체는 투과셀속의 막을 투과하여 상압상태의 투과부로 나오며, 투과된 기체의 양은 비누방울 유량계(bubble flow meter)를 이용하여 측정하였다. 셀내의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 항온조(water bath)를 사용하였다. Fig. 1에서 투과속도와 투과계수는 다음과 같이 식 (1), (2)을 이용하여 계산하였다.

$$R = \left[\frac{\pi}{4} d^2 h \frac{P_b}{76} \frac{273.15}{T} \frac{1}{At}\right] \times \frac{1}{(P_h - P_l)} \quad (1)$$

$$P = R \times l \quad (2)$$

d와 h는 비누방울 유량계의 직경과 비누방울이 이동된 거리이며, t는 이동된 거리 d까지의 비누방울이 걸리는 시간이다. P_b와 T는 각각 대기압과 셀내의 온도를 나타낸다. 선택도는 투과계수의 비인 이상분리인자(P_{O_2}/



1. Gas cylinder
2. pressure regulator
3. On/off valve
4. Pressure gauge
5. Micro valve
6. Water bath
7. Permeation cell
8. Bubble flowmeter

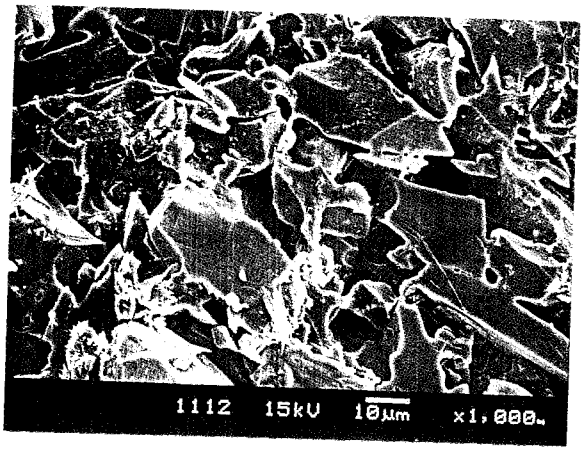
Fig. 1. Schematic diagram for experiment of gas permeation.

PN_2)로 계산하였다. 투과실험조건은 약 40~150 cmHg의 압력과 30~80 ℃의 온도범위에서 수행하였으며, 투과기체의 측정은 정상상태에 도달하도록 충분한 시간이 경과한 후에 수행하였다. 투과셀은 내부판(inlet plate)과 외부판(outlet plate)으로 구성되어 있으며, 막의 하단부에 막의 파손을 방지하기 위해 다공성지지판을 설치하고 O-링을 부착하여 기체의 유출을 방지하였다. 유입된 기체가 투과하는 셀의 유효면적은 10.8 cm^2이었다. 또한 제조된 막의 구조를 확인하기 위하여 분석 기기는 SEM (scanning electron microscopy, JEOL, JSM-5800)를 사용하였다.

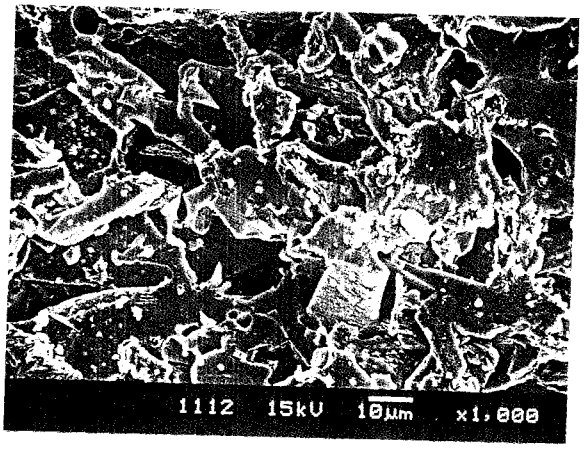
2.2. 분리막의 제조

2.2.1. 세라믹막의 제조

본 실험에서 무기 세라믹막 재료는 주위에서 쉽게 구할 수 있는 음료수병이나 시약병이 사용되었고, 재료내의 불순물인 유기물과 무기물을 제거하기 위해 세척하고, 분쇄기를 이용하여 세라믹 재료를 얻었다. Standard sieve No. 230과 270으로 sieving한 후 세라믹 분말을 물유리(sodium silicate solution)에 반죽하고 미리 준비된 스테인레스 스틸 재질의 주형틀(molding box)을 이용하여 주형하였다. 주형된 세라믹 재료는 상온에서 이틀간 방치된 후 수분을 완전히 제거하기 위해 100 ℃ 오븐에서 3시간 건조 후, 450~500 ℃ 전기로에서 1시간 열처리하여 세라믹막을 제조하였다. 제조된 세라믹막의 두께는 약 3.5 mm였다.



(a)



(b)

Fig. 2. Scanning electron microscopy of membranes. (a) Ceramics (b) Ceramics-sodiumate

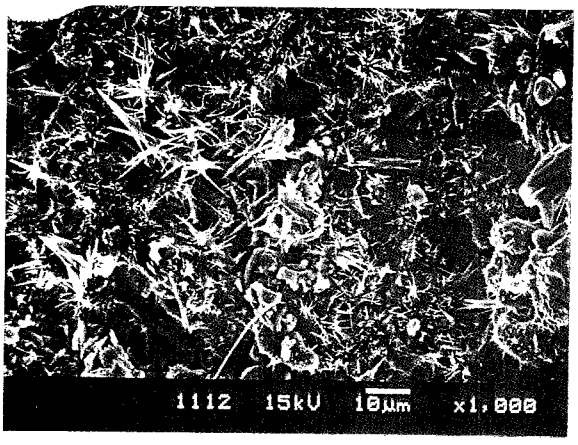
2.2.2. 세라믹-실리콘 복합막의 제조

주형법에 의해 제조된 세라믹막에 침적(immersion) 물질로는 본 실험실에서 소장하고 있는 실리콘 화합물인 Sodiumate(Trimethylsilyl sodiumate), S_3(Siloxane Sodium Salts), S_3-Al(Aluminum Siloxane Sodium Salts)를 사용하였다. 모든 시료를 용매 isopropyl alcohol (50 wt%)에 용해시킨 후 가열판(hot plate)에 의해 표면이 활성화된 세라믹막을 침적물이 있는 용기에 5분간 방치한 후 120 ℃ 오븐에서 1시간 동안 반응시켜 세 가지 세라믹-실리콘 복합막을 제조하였다.

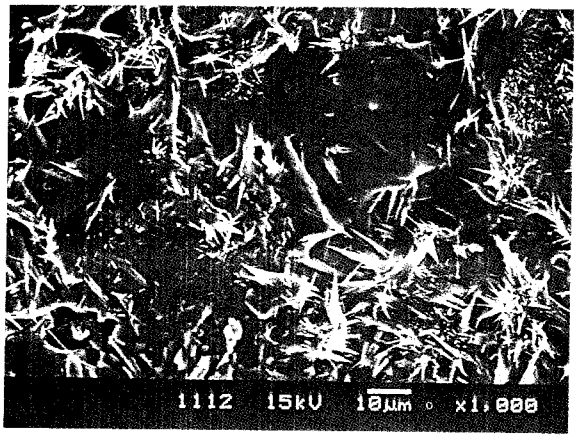
3. 결과 및 고찰

3.1. 세라믹막과 세라믹-실리콘 복합막의 특성 비교

Fig. 2는 주형법에 의해 제조된 세라믹막과 sodiumate의 침적에 의해서 제조된 복합막의 단면에 대한 SEM



(a)



(b)

Fig. 3. Scanning electron microscopy of membranes. (a) Ceramics-S_3-Al (b) Ceramics-S_3

사진 결과이다. 그림에서처럼 세라믹막과 세라믹-sodiumate 복합막 두 경우 모두 불규칙한 공극과 입자가 연속적으로 나열되어 있는 다공성 구조임을 확인할 수 있다.

Fig. 3에는 S_3-Al와 S_3의 침적에 의해서 제조된 세라믹-실리콘 복합막의 SEM 사진 결과이다. Fig. 2에서의 두 가지 막의 경우와 다르게 실리콘 화합물이 공극내에 효과적인 도입으로 세라믹막의 공극에 실리콘 화합물이 침적됨을 확인할 수 있으며, 특히 S_3-Al보다 S_3의 침적에 의해서 제조된 복합막이 더욱 치밀한 구조를 가지고 있음을 알 수 있고, 두 가지 막 모두 방사선 모양의 유기물이 공극에 잘 발달되었음을 알 수 있다. 이는 실리콘 화합물 구조적의 차이에 의해서 기인된 것으로 sodiumate는 단분자 물질이고 S_3-Al와 S_3는 반복단위를 가지고 있는 최소 올리고머(oligomer)상태의 물질이므로 S_3-Al와 S_3의 침적이 세라믹막의 구조를 더욱 치밀하게 만들었다고 할 수 있다. 이것으로 S_3-Al와 S_3가 sodiumate보다 더 효과적인 침적물임을 알 수 있었다.

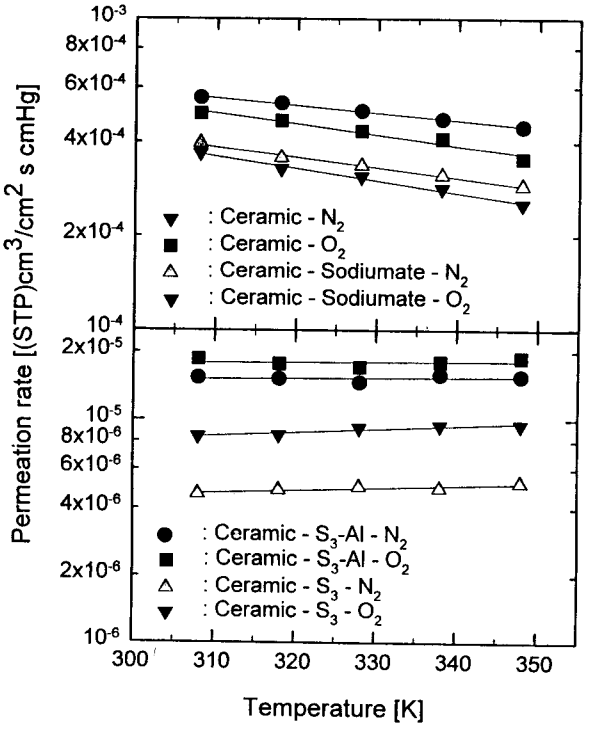


Fig. 4. Permeation rate in the ceramics and ceramics-silicone composite membranes with different temperature at 76 cmHg.

3.2. 온도와 압력에 따른 세라믹막과 세라믹-실리콘 복합막의 기체투과 특성 비교

Fig. 4는 일정압력에서 온도에 따른 세라믹막과 세라믹-실리콘 복합막에서의 산소와 질소의 투과속도를 나타낸 것으로 세라믹막과 sodiumate 침적에 의해서 제조된 복합막는 온도에 따라 투과속도가 감소하는 경향을 나타냈으며 질소의 투과속도가 산소의 투과속도보다 빠르게 나타났다. 반면 S_3-Al과 S_3침적에 의해서 제조된 복합막중 세라믹-S_3-Al막은 온도에 따라 변화가 없었으며 세라믹-S_3막은 약간 증가하는 경향을 나타냈다. 또한 산소의 투과속도가 질소의 투과 속도보다 크게 나타났다. 이러한 투과기체의 온도에 따른 영향과 투과속도로 미루어 세라믹막과 세라믹-sodiumate 복합막에서의 투과기구는 기체의 평균자유행로가 공극의 직경보다 클 때 일어나는 Knudsen 확산이 지배적임을 예측할 수 있다. 세라믹-S_3-Al 복합막과 세라믹-S_3 복합막의 경우는 실리콘 화합물의 효과적인 도입으로 막의 공극크기가 감소되어 투과기체와 복합막의 상호작용을 증가시켜, 이와 반대의 거동을 나타냈다고 할 수 있다.

Table 1. Comparisons of the Permeation Rate in the Ceramics and Ceramics Silicone Composite Membranes with Different Temperature at 76 cmHg

Temperature [K]	Permeation rate [(STP) $cm^3/cm^2 \cdot s \cdot cmHg] \times 10^{-6}$							
	Ceramic		Ceramic -sodiumate		Ceramic -S_3-Al		Ceramic-S_3	
	N_2	O_2	N_2	O_2	N_2	O_2	N_2	O_2
308	556	493	397	368	15.4	18.6	4.63	8.38
318	534	468	357	329	15.2	18.7	4.83	8.52
328	504	434	338	311	14.6	17.1	5.00	9.19
338	474	411	314	285	15.8	18.0	4.92	9.43
348	447	354	290	256	15.6	18.8	5.22	9.48

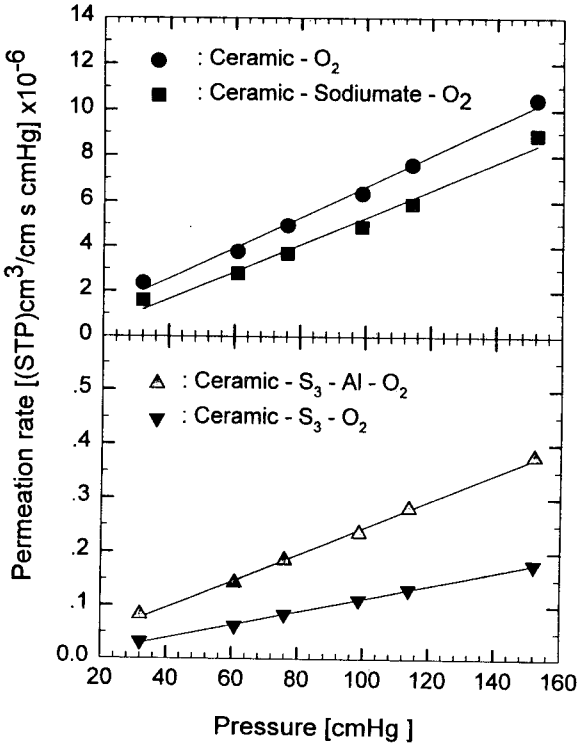


Fig. 5. Pressure dependence of the permeation rate of permeation gas in the ceramics and ceramics-silicone composite membranes at 308.15K.

또한 Table. 1에서 처럼 투과속도는 세라믹막이 가장 높은 값을 나타냈고, sodiumate, S_3-Al, S_3의 침적에 의해서 제조된 복합막의 순서로 나타났으며 특히 세라믹-S_3막은 세라믹막에 비해 투과속도가 온도에 따라 40~50 $cm^3/cm^2 \cdot s \cdot cmHg$정도 감소했음을 알 수 있다.

Fig. 5는 투과속도에 미치는 압력의 영향을 확인하기 위하여, 일정온도에서 세라믹막과 세라믹-실리콘 복합막의 압력 증가에 따른 산소의 투과속도를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 세라믹막과 세라믹-실리콘 복합막은 압력의 증가에 따라 선형적으로 투과속도가 증가하였으며, 압력 증가에 따른 투과속도의 기울기로 미루어보아 세라믹-S_3-Al막과 세라믹-S_3막이 세라믹막과 세라믹-sodiumate 복합막에 비해 상대적으로 압력의 증가에 따른 투과속도에 미치는 영향이 적었음을 알 수 있었다. 이러한 이유는 세라믹막의 공극에 S_3-Al, S_3가 도입이 미세공극을 발달시켰기 때문이다.

3.3. 세라믹-실리콘 복합막에서 침적물질에 따른 기체 투과 특성 변화

Fig. 6은 세라믹-실리콘 복합막에서 침적물질에 따른 투과속도의 영향을 알아보기 위해서 산소에 대한 세라믹막과 세라믹-실리콘 복합막에서의 투과속도의 비를 일정압력에서 온도에 따라 나타낸 것으로서, 온도의 증가에 따라 세 가지 막의 경우 모두 일정한 값을 나타냈으며 세라믹-sodiumate 복합막의 경우 온도에 따라 0.6~0.7, 세라믹-S_3-Al 복합막과 세라믹-S_3 복합막의 경우는 0에 가까운 값을 나타냄으로써 침적물질중 S_3-Al와 S_3가 sodiumate에 비해 상대적으로 복합막에서 침적에 의한 영향이 큼을 알 수 있었다.

침적부분만의 투과속도는 세라믹-실리콘막의 투과속도와 세라믹막의 투과속도의 값에 의해서 구할 수 있는데, Table. 2는 세라믹-실리콘 복합막에서의 실제 투과속도와 (3)식으로 계산된 침적분분만의 투과속도를 산소에 대해 일정압력에서 온도에 따라 나타낸 것이다[12]. R_{COM}, R_{CER}, R_{IMM}은 각각 복합막의 투과속도, 세라믹막의 투과속도, 침적부분을 통한 투과속도를 나타낸다.

$$\frac{1}{R_{COM}} = \frac{1}{R_{CER}} + \frac{1}{R_{IMM}} \quad (3)$$

세라믹-sodiumate 복합막의 경우 실제 투과속도와 침적물질만을 통한 투과속도의 차이가 크며, 세라믹-S_3-Al

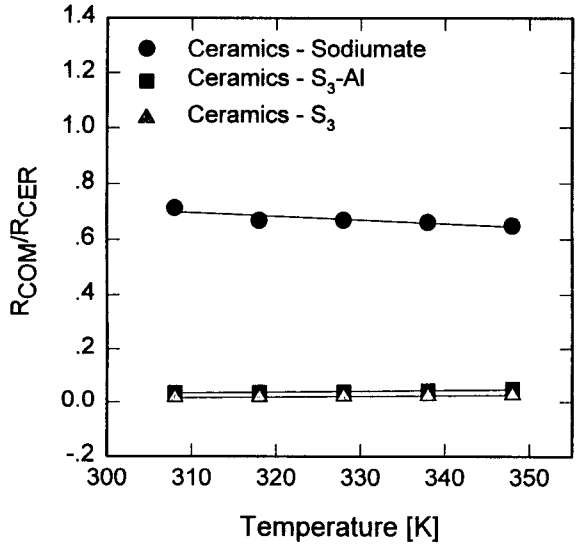


Fig. 6. Changes in $R_{composite}/R_{ceramics}$ with different temperature at 76 cmHg.

Table 2. Comparisons of the Permeation Rate Through the Actual Part and the Immersion Part in the Composite Membranes at 76 cmHg

Temperature [K]	Permeation rate $[(STP)cm^3/cm^2 \cdot s \cdot cmHg] \times 10^{-6}$					
	Ceramic-Sodiumate		Ceramic-S_3-Al		Ceramic-S_3	
	R_{com}	R_{imm}	R_{com}	R_{imm}	R_{com}	R_{imm}
308	368	1458	18.6	18.6	8.38	8.52
318	329	1102	18.7	17.8	8.52	8.68
328	311	1092	17.1	17.1	9.19	9.38
338	285	929	18.0	18.1	9.43	9.65
348	256	898	18.8	18.1	9.48	9.73

복합막은 거의 같은 값을 나타내었다. 세라믹-S_3 복합막은 침적물질만을 통한 투과속도가 약간 큼을 알 수있다. 온도에 따른 영향은 세가지막 모두 실제 투과속도에 경향과 동일한 경향을 나타냈다. 이러한 결과로부터 침적물질의 종류에 따라서 세라믹-실리콘 복합막에서 투과특성의 미치는 영향이 크게 나타남을 알 수있다.

Fig. 7은 세라믹과 세라믹-실리콘 복합막에서의 온도에 따른 선택도를 나타낸 것으로 투과속도의 경향에서와 다른 세라믹-S_3 복합막, 세라믹-S_3-Al 복합막, 세라믹-sodiumate 복합막, 세라믹막의 순서로 나타났으며, 가장 큰 값을 나타낸 세라믹-S_3 복합막의 경우 온도에 따라 대략 1.8~1.9의 값을 나타냈다. 점선은 세라믹-실리콘 복합막에서의 침적부분만의 선택도를 나타내는데 세라믹-S_3-Al 복합막과 세라믹-S_3 복합막은 실제 복합

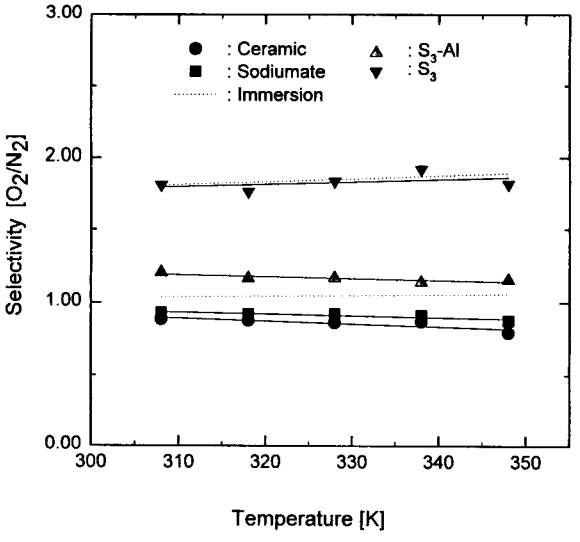


Fig. 7. Selectivity in the ceramics and ceramics-silicone composite membranes with different temperature at 76 cmHg.

막에서의 선택도와 비교해 거의 같은 값을 나타나고 있고, 세라믹-sodiumate 복합막의 경우는 상대적으로 큰 차이를 보이고 있다. 이는 세라믹-실리콘 복합막에서 투과속도뿐만 아니라 침적에 따른 영향이 선택도에도 크게 나타난다고 할 수있다.

3.4. 세라믹-실리콘 복합막에서의 기체투과 기구변화

Fig. 8은 일정압력에서 산소에 대한 세라믹막과 세라믹-실리콘 복합막의 투과계수를 일정압력에서 온도에 따라 Arrhenious 식을 이용하여 나타낸 결과이며, 그림에서처럼 온도에 따른 투과계수가 선형적으로 잘 일치함을 알 수있다. 이 기울기로부터 세라믹-S_3-Al 복합막과 세라믹-S_3 복합막의 산소에 대한 투과 활성화 에너지를 구하였다.

Table. 3에는 Fig. 8에서 구한 세라믹-실리콘 복합막의 투과 활성화 에너지와 산소의 투과속도, 선택도를 총괄적으로 나타내었다. 앞에서의 온도에 따른 투과특성이나 투과기체의 투과특성을 고려해 볼 때, 주형법에 의해서 제조된 세라믹막과 세라믹-sodiumate 복합막의 투과기구는 Knudsen 확산에 따름을 확인할 수 있으며 이와 반대로 온도의 영향과 투과 활성화 에너지를 고려해 볼 때 세라믹-S_3-Al 복합막과 세라믹-S_3 복합막은 온도에 따라 활성화되는 activated 확산이 지배적임을 확인할 수 있다. 이는 앞서 제시했듯이 본 실험에서 제조된 세라믹막의 공극에 S_3-Al와 S_3가 효과적으로 침적됨으로 인해 세라믹막의 공극 크기가 감소되어 침적물질과 투

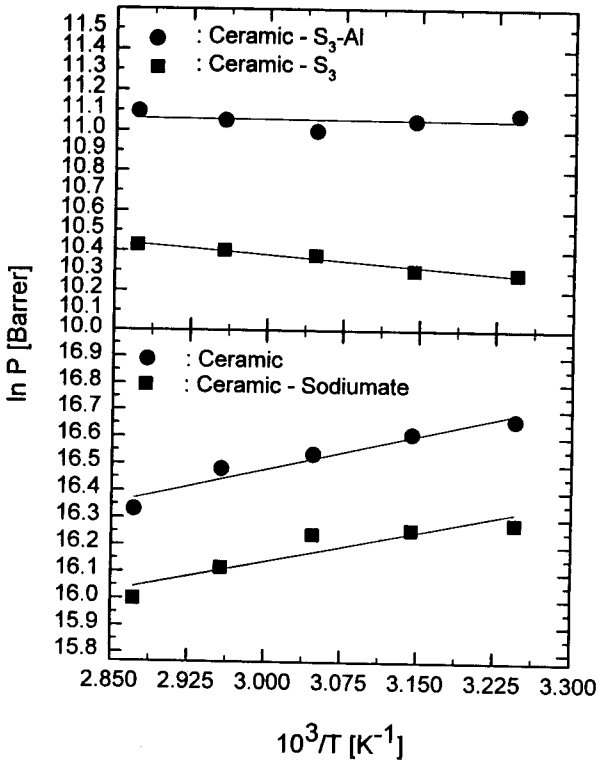


Fig. 8. Arrhenius plot of oxygen permeation in the ceramics and ceramics-silicone composite membranes at 76 cmHg.

Table 3. Permeation Properties of Oxygen in the Ceramics Membrane and Ceramics-Silicone Membranes at 308 K and 76 cmHg

Membrane	O_2 Permeation rate [(STP)$cm^3/cm^2 \cdot s \cdot cmHg] \times 10^{-6}$	Selectivity [O_2/N_2]	Activation energy [Kcal/mol]
Ceramic	493	0.95	—
Ceramic-Sodiumate	368	0.98	—
Ceramic-S_3-Al	18.6	1.2	0.01
Ceramic-S_3	8.38	1.8	1.1

과기체들의 상호작용이 큰 영향을 주어, 세라믹-S_3-Al 복합막과 세라믹-S_3 복합막에서는 이와 다른 투과 특성을 나타냈다고 할 수있다. 또한 세라믹-S_3 복합막은 침적물질 중 세라믹막의 공극에 가장 효과적으로 도입되어 질소에 대한 산소의 선택도를 증가시켰다고 할 수 있다.

4. 결 론

유리를 재료로 주형법에 의해서 제조된 세라믹막과 실리콘 화합물 중 sodimate의 침적에 의해서 제조된 복합막은 SEM 사진 결과로부터 불규칙한 입자로 이루어진 다공성 구조임을 알 수 있었고, S_3-Al 와 S_3의 침적에 의해서 제조된 복합막은 실리콘 화합물이 효과적으로 공극에 도입되어 세라믹막에 비해 치밀한 구조를 형성함을 알 수 있었다. 또한 제조된 세라믹막과 세라믹-sodimate 복합막은 온도에 따라 투과속도가 감소하고 압력에 따라 선형적으로 투과속도가 증가하였으며, 세라믹-S_3-Al 복합막과 세라믹-S_3 복합막은 온도에 따라 투과 속도가 증가하고 상대적으로 투과속도에 미치는 압력의 영향이 적었다. 선택도는 세라믹-S_3 복합막이 1.8~1.9로 가장 큰 값을 나타냈다. 또한 세라믹-실리콘 복합막에서 침적부분만의 투과속도와 선택도를 실제 복합막과 비교한 결과 복합막에서의 투과특성이 실리콘 화합물의 침적에 의해서 크게 영향을 받고 있음을 확인할 수 있었다. 온도와 압력에 대한 기체투과 특성을 고려 했을 때 세라믹막과 세라믹-sodiumate 복합막은 Knudsen확산이 지배적이며, 세라믹-S_3-Al 복합막과 세라믹-S_3 복합막은 온도에 따라 기체의 투과가 활성화되는 activated 확산 메카니즘을 따르는 특성을 보였다.

사 용 기 호

A : effective membrane area [cm^2]
d : diameter of bubble flowmeter [cm]
h : bubble displacement [cm]
l : membrane thickness [cm]
P : permeability coefficient [(STP)$cm^3 \cdot cm/cm^2 \cdot s \cdot cmHg$]
P_b : atmospheric pressure [cmHg]
P_h : upstream pressure [cmHg]
P_l : downstream pressure [cmHg]
R : permeation rate [(STP)$cm^3/cm^2 \cdot s \cdot cmHg$]
T : temperature [K]
t : bubble displacement time [s]

참 고 문 헌

1. W. S. Winston ho and K. Sirker, "Membrane Handbook," Van Nostrand Reinhold(1992).

2. S. G. Kimura and W. R. Browall, *J Mem. Sci.*, **29**, 69(1986).
3. R. D. Noble, "Membrane Separations Technology Principles and Applications," Elsevier Science, B. V.(1995).
4. M. Mulder, "Basic principles of Membrane Technology," Kluwer A. P.(1991).
5. M. Bhandarkar, A. B. Shelekhin, A. G. Dixon and Y. H. Ma, *J Mem. Sci.*, **75**, 221(1992).
6. R. J. R. Ulhorn, K. Keizer and A. J. Burggraaf, *J Mem. Sci.*, **66**, 271(1992).
7. C. E. Megris and J. H. E. Glezer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1293(1992).
8. J. E. Koresh and A. Sofer, *Sep. Sci. and Tech.*, **18**, 723(1983).
9. M. Sheintuch and R. M. Dessau, *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 535(1996).
10. S. Sugawara, M. Konno and S. Saito, *J Mem. Sci.*, **41**, 313(1989).
11. T. Okubo and H. Inoue, *J Mem. Sci.*, **42**, 109 (1989).
12. T. Okubo and H. Inoue, *AIChE J.*, **35**, 845 (1989).