

## 투과특성의 on-line 측정을 위한 투과장치

염 총 균\* · 김 범 식 · 김 철 응 · 김 광 주 · 이 정 민

한국화학연구소, 응용화학사업단, 화학공정연구센터  
(1998년 3월 31일 접수, 1998년 5월 27일 채택)

### Permeation Apparatus for on-line Measurement of the Permeation Characteristics through Dense Polymeric Membranes

C. K. Yeom\*, B. S. Kim, C. U. Kim, K. J. Kim, and J. M. Lee

Chemical Process and Engineering Center, Applied and Engineering Chemistry Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-606, South Korea

(Received March 31, 1998, Accepted May 27, 1998)

**요 약 :** 비다공성막을 통한 투과성분의 투과속도와 투과 조성을 on-line방식으로 측정할수 있는 장치를 개발하였다. 가교폴리비닐알콜막을 통한 물의 투과증발실험을 행하여 이 장치의 효용성을 확인하였다. 투과증발실험에서 투과가 정상상태에 도달하는데 15분미만의 시간이 걸렸으며 측정을 20분이내에 마칠 수가 있었다. 또한 측정된 투과속도 정확성과 신뢰도를 확인하기 위해서 종래의 방법대로 액체질소에 의해 투과물을 일정시간 응축시켜 투과속도를 동시에 측정하여 이를 장치의 record에 표시된 투과속도와 비교한 결과 그 오차가  $\pm 2\%$  이내로 일치하였다. 측정된 시간에 따른 투과속도 곡선으로 부터 3 가지종류의 확산계수  $D_{slope}$ ,  $D_{1/2}$ ,  $D_r$ 를 구하였고 이들이 문헌치와 비교한 결과 비교적 일치함을 보였다. 또한 on-line방식으로 모든 측정이 이루어지므로 종래 방법, 즉 투과물 응축, 가열, 무게측정과정 등에서 발생할 수 있는 실험오차를 줄일수 있기 때문에 정확한 투과특성을 얻을 수가 있다. 본 연구에서 개발한 투과 장치를 사용하여 액체상태의 feed 투과를 효과적으로 분석할 수 있음을 확인하였다.

**Abstract :** A permeation apparatus has been developed which could make the on-line measurements of both flux and permeate composition. Pervaporative experiment of a single component, i.e. water was performed by using poly(vinyl alcohol) membrane crosslinked with glutaraldehyde to confirm the validity of the apparatus. In the experiment, steady-state permeation was obtained in 15 minutes and the measurement could be completed within 20 minutes. A comparison of the on-line measurement was made with the fluxes measured simultaneously by the conventional method in which the permeates were collected by liquid nitrogen. The on-line measurement by the apparatus showed an excellent agreement with the conventional measurement within a difference of  $\pm 2\%$ . From the flux data with operating time, 3 kinds of diffusion coefficients of water  $D_{slope}$ ,  $D_{1/2}$ , and  $D_r$  were determined, which were also coincident with values in a literature. It was confirmed that accurate measurements of fluxes could be obtained from the apparatus.

## 1. 서 론

소위 “용해-확산모델”에 의하면 비다공성 고분자막을 통한 정상상태의 투과는 다음 세 가지 단계, 1)투과분자들의 feed에서 막표면으로의 용해, 2)용해된 투과분자들이 막두께 방향으로의 확산, 3)확산된 투과분자들이 막표면에서 탈착에 의해 지배된다. 막이 충분히 두꺼울 경우 총괄 투과속도는 확산단계에 의해 주로 지배되며 이 경우 이론적인 전개를 단순화시킬 수 있다. 일반적으로 응축가스나 증기 혹은 액체의 확산계수는 막내부에 용해된 이들 분자들이 고분자 사슬의 유동성에 영향을 주는 가스화작용에 의해 발생하는 막의 팽윤상태의 함수가 된다. 즉, 용해된 이들 분자들에 의해 막의 상부면에서 하부면 두께방향으로 이방성 팽윤(anisotropic swelling)일어나 확산계수는 막의 두께위치에 따라 달라진다.

투과성분의 확산계수 측정법은 정상상태 투과 [1,2] 및 비정상상태 투과 [3,4-6]를 기초로 한 두가지 방법으로 나눌 수가 있다. 정상상태 투과법은 일반적으로 time-lag법으로 알려져 있으며 이로부터 막두께 평균 확산계수를 구할 수가 있다. 투과속도 및 투과량을 질량분광기에 의해 혹은 하부압력 변화를 측정하여 간접적 혹은 상대적으로 결정할 수 있다. 그러나 이들 측정방법들은 절대값을 갖는 투과속도 측정이 아니며 상대적인 투과속도비를 구한다든지 혹은 막과 친화력이 좋은 투과물, 예를 들면 친수성 막을 통한 물 투과분석에는 문제가 있다. 비정상상태 투과법은 평윤 실험을 기초로 한 흡수법[3,4]과 탈착법[5,6]으로 나누는데 free volume 이론 [7]을 골격으로 하고 있으며 과정이 복잡하고 또한 계산결과는 측정 정확성에 매우 민감하다는 단점이 있다. 또한 이방법의 정확성은 차치하고 이 방법의 단점은 구한 확산계수를 정상상태 투과공정에 적용하기 어려운 것인데 이는 막의 conditioning history가 서로 다르기 때문이다. Yeom과 Huang [8,9]은 정상상태투과법과 free volume이론을 접목시킨 방법을 확립하여 투과성분의 농도의 함수로 표현된 확산계수들을 결정하였으며 각 파라메타를 구하기 위하여 다변수회귀법(multi-variable regression)을 사용하였다. 이 방법 역시 구하는 절차가 번거롭다. 만약 보편적인 투과장치를 이용하여 시간에 따른 투과속도를 측정할 수 있다면 별도의 장치를 사용하지 않고도 확산계수 및 용해계수, 투과속도, 투과물 조성을 동시에 분석할 수 있으며 또한 투과거동 및 kinetics연구에 대한 새로운 해석을 제시할 수 있는 등 다양한 연구를 수행할 수가 있다. 또한 종전에 측정시 번거로움과 긴 측정시간 등의 문제점들을 해결

할 수가 있다.

본 연구에서는 정상상태뿐 아니라 비정상상태에서도 시간에 따른 투과속도와 투과농도를 on-line방식에 의해 측정할 수 있는 장치를 개발하였고 또한 이로부터 확산계수를 계산할 수 있는 방법을 확립하였다. 개발된 장치는 투과증발, 증기투과 뿐아니라 기체분리에 사용할 수 있도록 고안되었다. 장치의 작동여부를 확인하기 위하여 시험적으로 순수성분 즉 물을 사용하여 친수성인 가교폴리비닐알콜막을 통한 투과증발실험을 하였으며 이로부터 시간에 따른 투과속도 및 투과특성을 측정하였다. 본 연구에서는 막을 통한 투과거동 연구보다는 장치의 효용성 확인에 초점을 맞추었다. 향후 실제 혼합물에서의 확산계수 및 분리계수 등의 투과특성 Data를 본 장치를 이용하여 측정할 예정이며 이것은 흡수단계 및 확산단계에서의 coupling 현상을 연구하는데 매우 중요한 자료를 제공할 것으로 사료된다.

## 2. 이 론

시간에 따른 투과속도의 변화를 정확히 측정할 수 있다면 투과물의 확산계수 계산 및 좀더 실질적인 투과거동에 대한 연구가 가능하다. 일반적으로 비다공성 막 내부에서의 시간에 따른 투과성분의 농도변화는 다음과 같은 1차원적인 비정상상태식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1)$$

여기서 C는 막내부에서의 투과성분의 농도이며, t 시간, D 투과성분의 확산계수, x 막두께 방향으로 막내부의 위치이다. 투과거동이 정상상태에 이르면

$$\frac{d}{dx} \left( D \frac{dC}{dx} \right) = 0 \quad (2)$$

이때의 투과속도는 일정해지며 다음과 같은 Fick식으로 표현될 수 있다.

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (3)$$

정상상태 투과실험에서 투과물의 확산계수를 구하는 가장 간단한 방법은 뒷식을 적분하여 식 (3)과 (4)에서 투과성분의 평균확산계수  $D_{ave}$ 는 구할 수 있으나 이 경우 막 양쪽표면에서의 투과성분의 농도를 알아야한다.

$$J = -\frac{1}{l} \int_{C_1}^{C_2} D dC = D_{ave}(C_1 - C_2)/l \quad (4)$$

$$D_{ave} = \frac{\int_{C_2}^{C_1} D dC}{C_1 - C_2} \quad (5)$$

$l$ 은 막두께이고  $C_1$ ,  $C_2$ 는 각각 막상부면 및 하부면에서의 투과물의 농도이다.

정상상태 투과로부터 확산계수를 구하는 또 하나의 방법인 "time-lag"법인데 이는 식 (1), (3)을 경계 및 초기조건하에서 적분하고 전개하면 주어진 시간동안 단위면적의 막을 투과한 량  $Q_t$ 를 위한 식을 유도할 수가 있다. 막하부 압력이 매우 작고 또한 막내부에 초기 투과성분농도가 0일 때  $Q_t$ 는 다음과 같이 표현된다 [3].

$$\frac{Q_t}{lC_1} = \frac{Dt}{l^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp(-Dn^2\pi^2 t/l^2) \quad (6)$$

$t$ 가 커지면 정상상태에 도달하게 되며 이 경우 식 (6)는 다음과 같이 간단한 형식의 식이 된다.

$$Q_t = \frac{DC_1}{l} \left( t - \frac{l^2}{6D} \right) \quad (7)$$

즉 위식은 식 (6)의  $Q_t$  vs  $t$ 의 곡선중에 직선부분에 대한 식으로 이 직선을 외삽하여 시간축과 만나는 점을 "time lag"  $\tau$ 라 하며 이는 식 (7)에서  $Q_t$ 가 0가 되는 경우이므로 다음과 같이 주어진다.

$$\tau = \frac{l^2}{6D} \quad (8)$$

그러므로 확산계수  $D$ 를 위 식으로부터 구할 수가 있다.

시간에 따른 투과속도변화를 이용하여 투과물의 확산계수를 구하는 다른 방법은 Watson 등이[10,11] 제시하였는데 이들은 비정상상태식으로 부터 다음과 같은 transient 식을 유도하였다.

$$J/J_s = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2\pi^2 Dt/l^2) \quad (9)$$

여기서  $J$ ,  $J_s$ 는 각각 시간에 따른 투과속도와 정상상태에서의 투과속도이다. 두가지 종류의 응답시간들과 확산계수와의 관계식들을 각각 다음과 같이 유도하여

이들로부터 확산계수를 구하였다.

$$D_{1/2} = \frac{l^2}{7.2t_{1/2}} \quad (10)$$

$$D_{slope} = \frac{l^2}{5.91t_{slope}} \quad (11)$$

이들 응답시간들에 대한 설명은 Fig. 4에서 자세히 설명할 것이다.

### 3. 실험

#### 3.1. 시료

분자량이 50,000 g/gmol, 김화율이 94%인 폴리비닐알콜을 Hayashi (오사카, 일본)에서 구입하였고 25% 함량의 글루탈알데히드와 35% 염산, 아세톤을 Junsei (토쿄, 일본)에서 구입하여 후처리 없이 그대로 사용하였다.

#### 3.2. 분리막제조

폴리비닐알콜을 물에 녹여 10% 고분자 함량을 갖는 캐스팅 용액을 제조하였고 이를 가드너 도포기를 사용하여 유리판에 도포한 후 후드에서 건조하여 폴리비닐알콜막을 제조하였다. 제조된 폴리비닐알콜막을 글루탈알데히드 5% 아세톤 95%, 염산 0.15%로 이루어진 반응용액에 넣어 30°C에서 5시간 반응시켜 가교폴리비닐알콜막을 제조하였다. 막제조에 관한 상세사항은 이미 논문에 발표하였다 [12]. 만들어진 막두께는 28-36  $\mu\text{m}$ 이었다.

#### 3.3 투과장치

투과장치는 기본적으로는 투과증발장치를 보완한 것으로 크게 4부분, 즉 공급액조, 멤브레인셀, 투과특성측정시스템, 투과액 응축조 및 진공펌프 등으로 이루어졌다 [Fig. 1]. 공급액조는 4리터 용량을 갖고 있고 전기히터 및 냉동기 등이 부착되어 있어 공급액 가열 및 냉각기능을 갖추고 있으며 PID(proportional-integral-derivative)조절기에 의해서 공급액의 온도를 5-150°C 범위에서  $\pm 0.2$ °C 정확도로 제어할 수 있다. 공급액조는 완전히 밀봉되어 있어 공급액 증발을 막아주며 또한 질소가스를 사용하여 공급액조의 압력을 2기압 이내로 조절할 수 있다. 공급액 흐름 조절기능을 갖춘 공급펌프에 의해 공급액이 공급액조, 멤브레인셀로 순환되는데 이때의 공급액 흐름은 rotor meter에 의해서 측정된다. 셀안에 장착되어 있는 막의 온도를 일정하게 유지하기 위해서 히팅오븐안에 설치하였으며 또한 막의 투과특성을 측정하기 전에 막의 건조상태를 유지하기 위해서 막 상부면을 질소가스로 purge

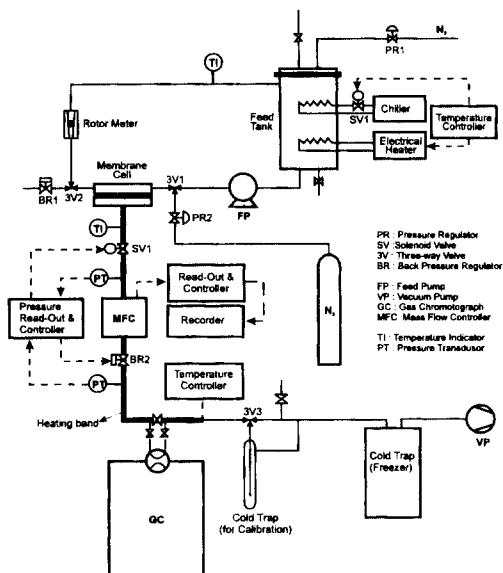


Fig. 1. A schematic presentation of permeation apparatus.

시켜주면서 하부면은 진공을 가해주어 잔류 수분 및 휘발성분을 완전히 제거시켜 주었다. 막특성 측정 system은 질량흐름 측정기(MFC, mass flow controller)와 가스크로마토그래피(GC)로 이루어져 있다. 또한 하부line의 이 부분은 히팅밴드로 싸여져 있고 PID 온도조절기에 의해 막 하부쪽 온도를 조절하여 투과물의 응축을 방지하였다. 또한 저압용 back pressure regulator를 사용하여 막 하부압력을 조절하였고 또한 막이 찢어지는 등 비상상태 발생시 하부압력의 갑작스런 변화를 감지하여 자동으로 흐름을 차단시켜주는 솔레노이드 밸브가 장착되어 있어 측정 system을 보호해 준다. 이 측정 system을 통하여 시간에 따른 막 특성들이 on-line 방식으로 측정된다. 사용된 MFC (Brooks, Japan) 는 용량이 1000 SCCM으로써 MFC 양쪽에 걸리는 압력강하를 최소화할 수 있도록 조정되어 있어 낮은 하부압력을 유지할 수가 있다. MFC의 read-out은 디지털로 표시되므로 투과속도가 매우 작을 경우 감지하기가 어렵기 때문에 recorder (7155B Recorder, Hewlett Packard)를 MFC와 직접 연결하여 발생하는 미세한 전압변화조차도 감지될 수 있도록 하였다. 사용된 recorder의 민감도는 최대 0.1 mV/cm 인데 이는 수 Barrer정도의 투과도를 갖는 분리막 분석도 가능한 정도이다. Recorder에 MFC에서 감지된 전압변화가 시간에 따라 기록되는데 이는 다시 투과속도 변화로 전환되어 기록된다. 투과물의 조성을 분석

하기 위해서 FID, TCD 검출기가 장착되어 있는 GC(5890 Series II Plus, HP)가 설치되어 있는데 PoraPak Q 충전제가 들어있는 6피트 길이, 1/8인치 직경의 packed column이 내장되어 있다. 또한 압축공기로 작동되는 자동 injector (6-port valve)가 장착되어 있어 투과물 조성이 on-line방식으로 측정된다. 투과물의 응축을 위하여 cold trap II를 사용하는데 이는 2단계 냉각방식의 급속 냉동기(제이오텍, 한국)가 장착되어 있어 공정 중에  $-70^{\circ}\text{C}$ 의 미만의 온도를 유지할 수 있기 때문에 액체질소를 사용할 필요가 없으며 또한 장기간의 조업실험이 가능하다. 단, cold trap I은 발생 전압변화와 투과속도간의 표준곡선을 만들기 위한 calibration-용으로만 사용하며 액체질소를 사용하여 투과물을 응축시켜 시간당 정확한 투과량을 측정한다. 모든 측정은 4 torr미만의 막하부 압력하에서 이루어졌다. 또한 이 장치는 투과중 발공정뿐아니라 기체분리, 증기투과공정을 수행할 수 있도록 다목적 투과장치로 설계되어 있다.

### 3.4. MFC 전압변화와 투과속도간의 표준곡선

투과가 정상상태에 도달하였을 때에 액체질소를 사용하여 cold trap I에 주어진 시간동안 투과물을 포집한 후 투과속도를 계산하고 이때의 record에 표시된 전압을 기록하였다. 이를 다른 두께의 막을 사용하여 여러 온도에서 행한 후 측정된 투과속도들을 전압크기에 따라 도식하면 Fig. 2와 같은 표준곡선이 만들어졌다. 막두께, 측정온도에 관계 없이 이들은 직선관계를 보이고 있으며 이를 사용하여 MFC에서 측정된 전압을 투과속도로 환산하였다.

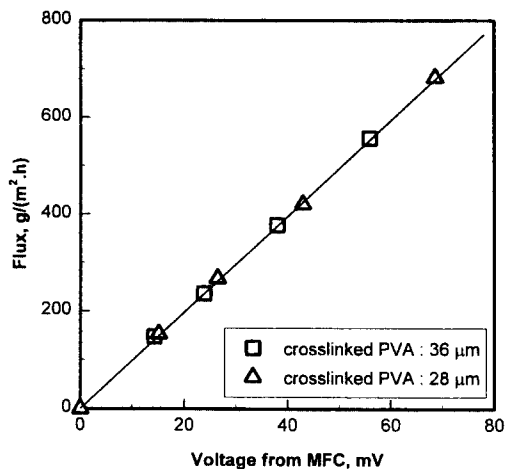


Fig. 2. Relationship of voltage from MFC with flux : membrane = PVA crosslinked with glutaraldehyde, feed = pure water.

### 3.5. 확산계수 계산

MFC로 측정 한 시간에 따른 투과속도 곡선과 이를 적분한 곡선으로부터 각각의 응답시간  $t_{slope}$ ,  $t_{1/2}$ ,  $\tau$ 를 구하여 식 (8), (10), (11)을 사용하여 각각의 확산계수를 구하였다.

## 4. 결과 및 고찰

Fig. 3은 본 연구에서 개발한 장치를 사용하여 여러 조업온도에서 측정 한 물의 투과속도를 조업시간에 따라 도식한 것이다. 본 연구에서 사용한 온도범위에서는 투과가 정상상태에 도달하는데 15분 미만의 시간이 걸렸으며 또한 분석을 위한 투과물 포집이 필요 없으므로 측정을 20분 이내에 마칠 수가 있었다. 또한 측정된 투과속도 정확성과 신뢰도를 확인하기 위해서 cold trap I을 사용하여 종래의 방법대로 액체질소에 의해 투과물을 일정시간 응축시켜 투과속도를 동시에 측정하였고 이를 장치의 record에 표시된 투과속도와 비교한 결과 그 오차가  $\pm 2\%$  이내로 일치하였다. 이 그림에서의 각 투과속도곡선을 나타내는 식은 식 (6)을 시간에 대해 미분하므로써 다음과 같이 얻을 수 있으며

$$J = \frac{dQ_t}{dt} = \frac{DC_1}{l} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n (-Dn^2 \pi^2 t / l^2) \right] \quad (12)$$

또한, 정상상태하에서의 투과속도  $J_s$ 는 다음과 같이 주어진다.

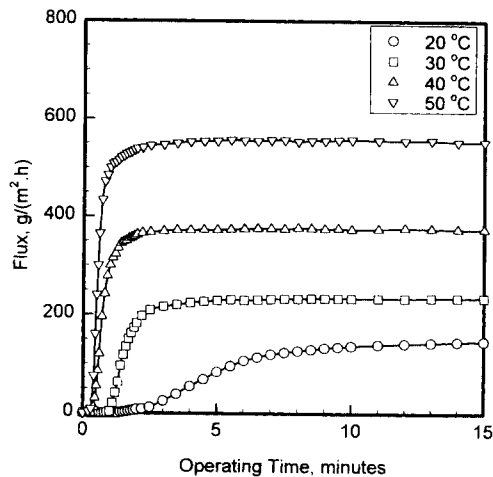


Fig. 3. Fluxes of water against operating time through crosslinked PVA membranes at different temperatures.

$$J_s = \frac{DC_1}{l} \quad (13)$$

(13)은 식 (4)와 동일한 식이 되며 time-lag법으로 구한 확산계수도 식 (5)에서 정의한 평균확산계수이다. 그림에서 온도가 클수록 정상상태에 도달하는 시간이 짧아지며 또한 응답시간이 빨라짐이 관찰된다. 이는 온도가 증가하면 PVA막의 고분자사슬 운동이 활발해지고 또한 친수성인 PVA막에 용해되어 들어오는 물의 양이 많아지고 이것이 가소제 역할을 하여 고분자사슬의 유동성을 증가(가소화작용에 의해)시켜 relaxation 시간이 짧아지기 때문이다. 일반적으로 흡착이론 [13]에 의하면 확산계수를 다음과 같이 설명하기도 하는데

$$D = \frac{\lambda^2}{2\tau_d} \quad (14)$$

$$\tau_d = \tau_o \exp(E/RT)$$

$\lambda$ 는 막내부에서 투과분자의 점프길이,  $\tau_o$ 는 투과분자들이 막내부에 한 위치에 머무는 시간(체제시간),  $\tau_o$ 는 막과 투과분자간의 빈도인자이며, E 막과 투과분자간 인력에 대한 활성화에너지이다. 이 식에서 응답시간이 짧아지기 위해서 투과분자의 점프길이가 길어야 하며 또한 투과분자의 체제시간이 짧아야 한다. 체제시간은 식 (14)에 표현된 바와 같이 온도의 함수로 온도가 증가하면 짧아지며 점프길이는 막의 유동성이 클수록 길어진다. 즉, 응답시간은 온도뿐 아니라 투과성분의 용해도에 의해 영향을 받게된다. 이러한 응답시간은 앞에서 언급한 바와 같이 확산계수와 밀접한 관계가 있으며 따라서 이 경우에 확산계수는 온도뿐 아니라 막내부의 투과성분의 농도의 함수가 된다.

이 투과속도 곡선으로부터 두가지의 응답시간  $t_{slope}$ ,  $t_{1/2}$ 을 구할 수가 있는데 예로써 이를 30°C에서 얻은 투과속도곡선에 Fig. 4와 같이 표시하였다.  $t_{slope}$ 은 비정상상태 투과곡선에서 가장 큰 기울기 및 갖는 직선을 긋고 이 기울기가 정상상태의 투과곡선의 기울기 및 시간축과 각각 교차하는 시점들의 사이의 시간으로 정의한다.  $t_{1/2}$ 는 정상상태 투과속도의 1/2에 도달하는데 걸리는 시간이다. 식 (10), (11)을 사용하여 이들 응답시간으로부터 각각의 확산계수를 구하여 Table 1과 Fig. 7에 나타내었다.

또한 time-lag법에 의해 확산계수를 구하기 위해 Fig. 3의 투과속도 곡선을 시간에 따라 적분한 곡선이 필요한데 이를 Fig. 5에 나타내었다. 여기서 적분은 trapezoidal rule을 사용하였다. 이들 적분곡선의 기울기가 투과속도가 되며 정상상태 투과범위에서의 기울기는 식 (13)이 된다. 이 그림에서도 온도가 증가할수

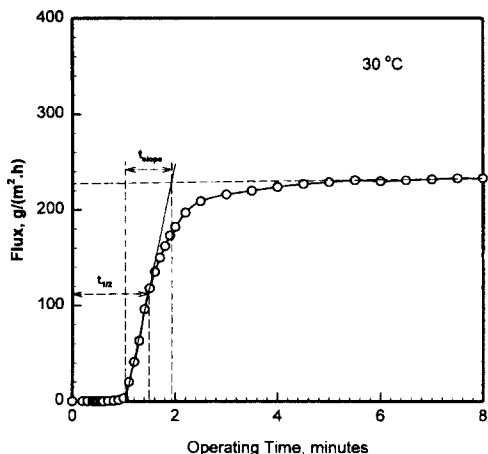


Fig. 4. Determination of response times from a water flux curve measured at 30 °C.

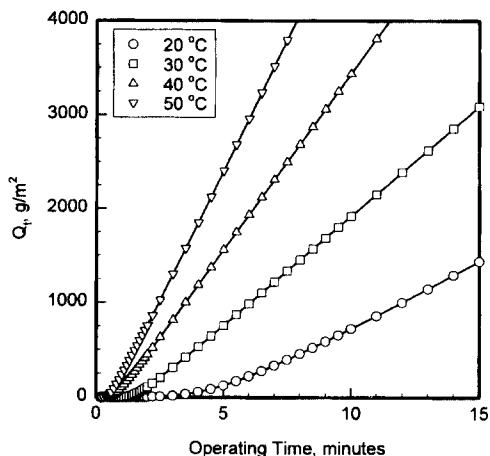


Fig. 5. Accumulated amount of water permeated through a unit area of crosslinked PVA membrane for a period of time  $t$  at different temperatures.

록 응답시간인 time lag가 짧아진다. Time lag를 구하는 방법을 30 °C에서 구한 적분곡선을 예로 사용하여 Fig. 6에서 도식적으로 설명하였다. 구한 time lag를 사용하여 식 (8)로부터 각각의 확산계수를 구하여 Table 1과 Fig. 7에 표시하였다.

대체로 세가지 확산계수 중  $D_{1/2}$ 의 값이 가장 낮는데 그 이유는 다음과 같다. 투과물은 응축성의 증기상 물이어서 낮은 하부압력하에서도 막을 투과한 투과물 일부는 막하부쪽 진공벽에 흡착이 되기 때문에 비정상상태 투과단계에서 응답속도가 느려진다. 이러한 투

Table 1. Response Times and the Calculated Diffusion Coefficients of Pure Water through Cross-linked PVA Membranes : Membrane Thickness = 36  $\mu$ m.

Temp. (°C)	Response time (sec)			Diffusivity ( $\times 10^{12}$ ), $m^2/sec$		
	$t_{slope}$	$t_{1/2}$	$\tau$	$D_{slope}$	$D_{1/2}$	$D_{\tau}$
20	305.50	287.00	295.00	0.72	0.63	0.73
30	54.85	87.00	80.00	4.00	2.07	2.70
40	31.15	41.14	37.20	7.04	4.38	5.81
50	22.53	31.35	25.20	9.73	5.74	8.57

\* 가교폴리비닐알콜막에 대한 물의 확산계수의 문헌치 [12]

상부면:  $1.047 \times 10^{-10}$ , 하부면:  $2.037 \times 10^{-12}$   $m^2/sec$  (측정온도 = 35 °C)

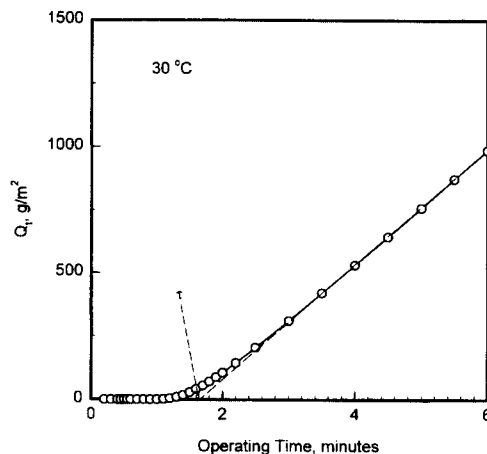


Fig. 6. Determination of time lag from a steady state permeation obtained at 30 °C.

과물의 흡착정도는 측정온도가 낮거나 혹은 공급액 온도(조업온도)보다 하부쪽 온도가 낮을수록 커지게 된다. 따라서 비정상상태하에서 평가된  $D_{1/2}$ 가 가장 낮으며 또한 조업온도가 커질수록 일정한 온도(30 °C)를 유지한 하부온도의 상대적인 크기는 낮아지게 되므로 흡착 정도가 커져서 다른 확산계수와와의 차이가 커짐이 이 그림에서 관찰된다. 가교온도 40 °C에서 글루탈알데히드로 가교시킨 폴리비닐알콜막 막상부면과 하부면에서의 35 °C에서 측정한 물 확산계수에 관한 문헌치 [12]는 Table 1 아래에 표시되어 있는데 본 연구에서 측정한 막두께 평균 확산계수를 문헌치와 비교할 경우 비슷하거나 약간 작은 정도이다. 정상상태

하에서의 투과속도를 온도에 대해 Arrhenius도식을 할 경우 Fig. 8과 같은 직선이 얻을 수가 있었으며 이 직선의 기울기로부터 투과활성화에너지를 구하였는데 그 값이 8.16 kcal/mole이었다. 이는 앞에 문헌에서 사용한 막의 활성화에너지 (10 kcal/mole)보다 작는데 이는 본 연구에서 사용된 막의 가교도가 더 작음을 의미한다. 이 문헌에서 막의 가교도가 작을수록 상부면에서의 확산계수는 커지고 하부면에서의 확산계수는 작아짐이 관찰되었는데 이를 감안한다면 본 연구에서 측정된 확산계수는 문헌치와 일치한다.

이상과 같이 본 연구에서 개발한 투과 장치를 사용하여 액체상태의 feed 투과를 효과적으로 분석할 수

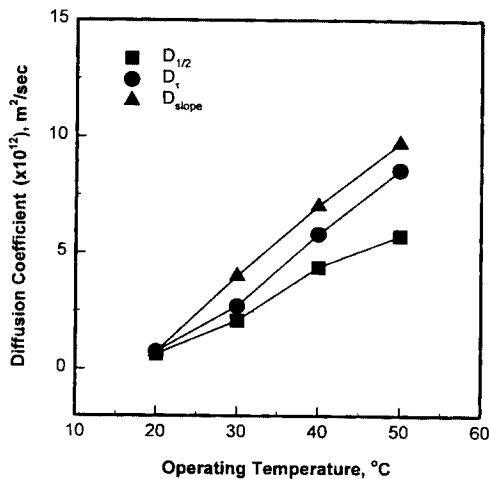


Fig. 7. Diffusion coefficients of water determined from different response times.

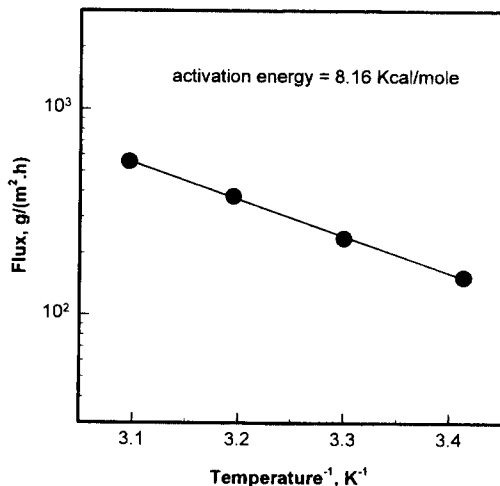


Fig. 8. Arrhenius plot of water flux against temperature.

있음을 확인하였다. 또한 on-line방식으로 모든 측정이 이루어지므로 종래 방법, 즉 투과물 응축, 가열, 무게측정과정에서 발생할 수 있는 실험오차를 줄일 수 있기 때문에 정확한 투과특성을 얻을 수가 있다. 현재 이 장치에 대한 특허출원 중이며 또한 이 투과 장치를 증기투과 및 기체분리에도 계속 적용 실험할 예정이다.

## 5. 결론

비다공성막을 통한 투과성분의 투과속도와 투과 조성을 on-line방식으로 측정할 수 있는 장치를 개발하였다. 이 장치의 효용성을 확인하기 위하여 가교폴리비닐알콜막을 통한 물의 투과증발실험을 20~50 °C에서 행하였다.

투과증발실험으로부터 시간에 따른 투과속도를 측정하였으며 사용한 온도범위에서는 투과가 정상상태에 도달하는데 15분 미만의 시간이 걸렸으며 측정을 20분 이내에 마칠 수가 있었다. 또한 측정된 투과속도 정확성과 신뢰도를 확인하기 위해서 cold trap I을 사용하여 종래의 방법대로 액체질소에 의해 투과물을 일정시간 응축시켜 투과속도를 동시에 측정하여 이를 장치의 record에 표시된 투과속도와 비교한 결과 그 오차가  $\pm 2\%$  이내로 일치하였다.

측정된 시간에 따른 투과속도 곡선으로부터 3 가지 종류의 응답시간  $t_{slope}$ ,  $t_{1/2}$ , time lag  $\tau$ 를 계산하고 각각의 확산계수  $D_{slope}$ ,  $D_{1/2}$ ,  $D_t$ 를 구하였다. 이 중에 투과물 일부가 진공 line벽에 흡착으로 인하여 응답시간이 느려져  $D_{1/2}$ 가 가장 작은 값을 보였다. 또한 본 연구에서 측정된 확산계수를 문헌치와 비교한 결과 비교적 일치함을 보였다. 이상과 같이 본 연구에서 개발한 투과 장치를 사용하여 액체상태의 feed 투과를 효과적으로 분석할 수 있음을 확인하였다. 또한 on-line방식으로 모든 측정이 이루어지므로 종래 방법, 즉 투과물 응축, 가열, 무게측정 과정 등에서 발생할 수 있는 실험오차를 줄일 수 있기 때문에 정확한 투과특성을 얻을 수가 있다.

## 기호설명

- C : permeant concentration in a membrane [ $g/m^3$ ]
- $C_1, C_2$  : permeant concentrations at the feed surface and permeate surface of a membrane, respectively [ $g/m^3$ ]
- D : diffusion coefficient of permeant [ $m^2/sec$ ]

$D_{ave}$	: average diffusion coefficient across membrane [ $m^2/sec$ ]
$D_{slope}, D_{1/2}, D_{\tau}$	: diffusion coefficients determined from response times $t_{slope}, t_{1/2}$ , and $t_{\tau}$ , respectively [ $m^2/sec$ ]
$E$	: activation energy of permeant-polymer physical bonds [kcal/mole]
$J$	: flux at time $t$ [ $g/m^2 \cdot h$ ]
$J_s$	: flux at steady state condition [ $g/m^2 \cdot h$ ]
$l$	: membrane thickness [m]
$Q_t$	: permeating amount per unit area for a given period of time [ $g/m^2$ ]
$t$	: operating time [sec]
$t_{slope}, t_{1/2}$	: response times [sec]
$x$	: a distance in membrane from feed surface [m]
$\lambda$	: jump length of permeant molecules [m]
$\tau$	: time lag [sec]
$\tau_d$	: dwell time at each adsorption site in membrane [sec]
$\tau_o$	: frequency factor of the bonds between permeant and polymer [sec]

## 참고 문헌

1. P. Aptel, J. Cuny, J. Jozefowicz, G. Morel and J. Neel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 351 (1974).
2. R. Y. M. Huang and V. J. C. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 2615 (1968).
3. J. Crank, "*The Mathematics of Diffusion*", 2nd Ed., Oxford University Press, Oxford (1975).
4. J. Crank and G.S. Park, "*Diffusion in Polymers*", Academic Press, New York, NY (1968).
5. D. W. McCall, *J. Polym. Sci.*, **26**, 151 (1957).
6. M. Fels and R.Y.M. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 523 (1970).
7. H. Fujita, *Adv. Polym. Sci.*, **3**, 1 (1961).
8. C. K. Yeom and R. Y. M. Huang, *J. Memb. Sci.*, **67**, 39 (1992).
9. C. K. Yeom and R. Y. M. Huang, *J. Memb. Sci.*, **68**, 11 (1992).
10. J. M. Watson and P. A. Payne, *J. Memb. Sci.*, **49**, 171 (1990).
11. J. M. Watson, G. S. Zhang and P.A. Payne, *J. Memb. Sci.*, **73**, 55 (1992).
12. C. K. Yeom and K. H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1271 (1996).
13. J. H. de Boer, "*The Dynamical Character of Adsorption*", Oxford University Press, Oxford (1968).