

## 용적투과 장치에 의한 실리콘 막에서 기체 확산 계수의 측정

민병희, 이우태\*<sup>1</sup>  
 호남석유화학(주), 전남대학교 응용화학공학부<sup>1</sup>  
 (wtlee@chonnam.ac.kr\*)

Measurement of Gas Diffusion Coefficient in Silicone Membrane  
 by the Volumetric Permeability Apparatus

Byung Hee Min, Woo Tai Lee\*<sup>1</sup>  
 Honam Petrochemical Corporation,  
 Faculty of Applied Chemical Engineering Chonnam National University<sup>1</sup>  
 (wtlee@chonnam.ac.kr\*)

서론

고분자 막의 기체 투과성을 평가하는 방법으로 현재 고진공 투과장치를 사용하고 있다. 이 장치는 기체투과계수, 확산계수, 용해도계수의 정확한 값을 얻는데는 유용하다. 그러나 이 장치는 값이 비싸고 조작법이 복잡하며 측정시간이 오래 걸린다는 단점이 있다. 그러므로, 보다 간편한 저진공투과장치가 사용되고 있으나 정확한 확산계수를 얻는데는 부적합하다. 반면, 용적투과 장치는 조작이 간편하고 측정시간이 빠르며 투과측 농도 분석이 가능하다는 장점이 있다. 그렇지만 용적투과장치로 확산계수를 측정한 연구는 극소수에 불과하다.

최근 Lee등은 용적법을 이용한 확산계수의 평가에 신뢰할 수 있는 연구결과를 보여주었다.

본 연구는 기체확산계수를 측정하는데 간단하고 실용적인 용적투과장치의 적용성을 알아보고 막내 농도 분포의 초기편차에 따른 영향을 실험적으로 비교 검토하였다. 그리고 기체확산계수의 측정에 있어서 온도 압력 및 기체에 따른 초기 설정 조건등을 고찰하였다.

이론

비정상상태 투과식

기체가 막을 투과할 때 초기의 비정상상태에서 기체확산식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

이 때 경계조건은,

$$C = C_1 \quad (x=0, t \geq 0), \quad C = C_2 \quad (x=L, t \geq 0), \quad C = f(x) \quad (0 < x < L, t=0) \quad (2)$$

여기서 1과 2는 각각 공급측과 투과측을 말한다. Daynes에 의하면 이 경우에 있어서 농도에 대한 표현은 다음과 같다.

$$C = C_1 + (C_2 - C_1) \left( \frac{x}{L} \right) + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_2 \cos n\pi - C_1}{n} \times \sin \left( \frac{n\pi x}{L} \right) \exp \left( - \frac{Dn^2 \pi^2 t}{L^2} \right) \\ + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \left( \frac{n\pi x}{L} \right) \times \exp \left( - \frac{Dn^2 \pi^2 t}{L^2} \right) \times \int_0^L f(x)' \sin \left( \frac{n\pi x}{L} \right) dx' \quad (3)$$

만일, 막에 있어서 기체농도분포  $f(x)$ 가 상수  $C_3$ 라면 투과 적산량  $Q$ 는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$Q = A \int_0^t J(x=L) dt = \frac{AD(C_1 - C_2)}{L} \times \left[ t - \frac{L^2}{6D} \cdot \frac{C_1 + 2C_2 - 3C_3}{C_1 - C_2} \right. \\ \left. \times \left\{ 1 + \frac{12}{\pi^2} \times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^2}{n^2} \times \exp \left( - \frac{Dn^2 \pi^2 t}{L^2} \right) \right\} \right] \quad (4)$$

$A$ 는 막면적이다.  $t$ 가 무한대일 때 식(4)은 다음 식(5)에 접근한다.

$$Q = \frac{AD(C_1 - C_2)}{L} \times \left( t - \frac{L^2}{6D} \times \frac{C_1 + 2C_2 - 3C_3}{C_1 - C_2} \right) \quad (5)$$

식(5)을  $t$ 와  $Q$ 의 관계로 도시하였을 때 직선부분의 연장선과  $t$ 축의 절편을 time-lag  $\theta$ 로 정의하면, 다음과 같이  $D$ 와의 관계로 나타낼 수 있다.

$$\theta = \frac{L^2}{6D} \cdot \frac{C_1 + 2C_2 - 3C_3}{C_1 - C_2} \quad (6)$$

만일 막이 고무상태라면  $C$ 는 다음과 같이 표현된다.

$$C = S p \quad (7)$$

따라서 식(6)을 식(7)에 의해 평형압력으로 나타내면 다음 식(8)과 같다.

$$\theta = \frac{L^2}{6D} \left\{ 1 + (1-k) \left( \frac{3r}{1-r} \right) \right\} \quad (8)$$

여기서  $r$ 는 압력비( $p_2/p_1$ )이고,  $k$ 는 막의 내면과 외면사이의 기체분포( $p_3/p_2$ )의 초기편차에 대한 parameter이다.  $p_3$ 는  $C_3$ 에 해당하는 가상의 평형압력이다.  $k=1$ 의 경우에 있어서 식(8)은 다음 식(9)으로 된다.

$$\theta = \frac{L^2}{6D} \quad (9)$$

따라서  $D$ 는  $L$ 과  $\theta$ 로부터 계산될 수 있다.

막에서의 기체 탈착

막내기체의 탈착은 Fick의 제 2법칙을 따르고 경계조건을 다음과 같이 놓으면

$$C = C_2 \quad (x=0, t \geq 0) \\ C = C_2 \quad (x=L, t \geq 0) \\ C = (C_2 - C_1)(x/L) + C_1 \quad (0 < x < L, t = 0) \quad (10)$$

$$C_3(x, t) = C_2 + \frac{2(C_1 - C_2)}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \times \sin \left( \frac{n\pi x}{L} \right) \exp \left( - \frac{Dn^2 \pi^2 t}{L^2} \right) \quad (11)$$

$$\overline{C_3}(t) = S p_3(t) = \int_L^0 C_3(x, t) dx / \int_L^0 dx$$

$$= C_2 + \frac{4(C_1 - C_2)}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \times \exp\left(-\frac{D(2n-1)^2 \pi^2 t'}{L^3}\right) \quad (12)$$

$$\theta(\tau) = \frac{L^2}{6D} \left[ 1 - \frac{12}{\pi^2} \frac{1}{(2n-1)^2} \times \exp\left(-\frac{D(2n-1)^2 \pi^2 \tau}{L^2}\right) \right]$$

$$= \theta_{\infty} \left[ 1 - \frac{12}{n^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \times \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 \tau}{6\theta_{\infty}}\right) \right] \quad (13)$$

$$k = 1 + \frac{4}{\pi^2} \left( \frac{1}{r} - 1 \right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 \tau}{6\theta_{\infty}}\right) \quad (14)$$

### 결과 및 고찰

Fig.1은  $k$ 가 1이 아닐 때 각 기체에 대한  $\theta$ 와  $3r/(1-r)$ 의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서  $\theta_{\infty}$ 는  $3r/(1-r)$ 와 관계없이 막내 기체농도 분포가 평형이 된다는 것을 나타낸다. Fig.2는 정상상태에서 측정된 확산계수의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 확산계수는 온도에 대해 직선관계가 얻어진다. 본 실험에서 얻은 실험값은 점선으로 나타낸 다른 문헌치와 거의 일치한다.

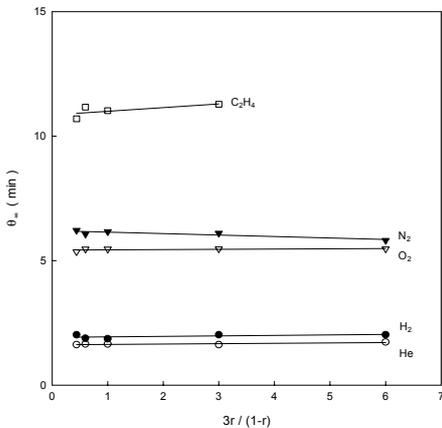


Fig. 1. Relationships between time lag and  $3r/(1-r)$

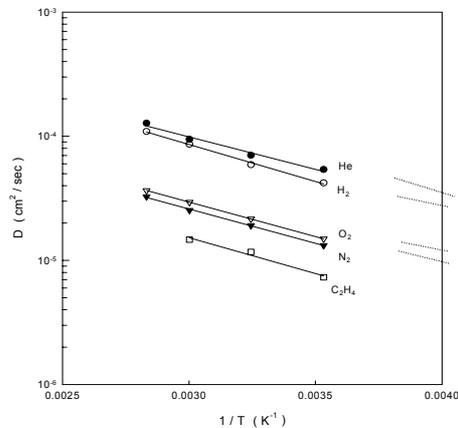


Fig. 2. Temperature dependence of the Diffusion coefficients.

Fig.3은 막에서 기체 농도가 외부압력으로 정의된 평형농도 보다 큰 경우 즉  $k > 1$ 일때로 제한하였다. Fig.3은 온도  $35^\circ\text{C}$  압력차  $33\text{Kg/cm}^3$ 에서 산소의 투과 곡선을 standing time  $\tau$ 의 변화에 따라 도시한 것이다. 여기서 standing time은 막내 기체의 농도가 평형상태에 도달할때까지의 시간으로 정의 하였다. 각 곡선의 직선 부분의 기울기 즉 투과계수는  $\tau$ 에 관계없이 일정하다. 그러나 곡선부분은  $\tau$ 의 증가에 따라 오른쪽으로 이동하였다. 막이 오랜동안 어떤 기체에 놓여 있다면 time lag  $\theta$ 는 가장 큰 값을 나타낸다. 그것은  $k=1$ 에서 얻은 값과 일치한다. 그러므로  $\theta$ 의 변화는  $D$ 의 실제 변화가 아니라 (8) 식에서의 비평형 기간으로 해석 할수 있다. Fig.4는 산소에 대해  $\theta/\theta_{\infty}$ 와  $\tau/\theta_{\infty}$ 의 관계를 도시한 것이

다. 그림에서  $\theta_\infty$ 의 3배 되는  $\tau$ 에서  $\theta/\theta_\infty$ 는 1이 되며 막내의 평균압력 역시 같은 시간에 대기압이 되어서 평형상태에 도달했다. 실험 데이터는 식(13)의 이론과 잘 일치하였다.

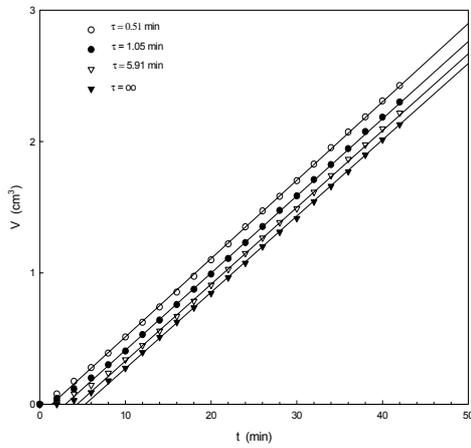


Fig. 3. Effect of the standing time on the integral permeation curves for oxygen at 35°C

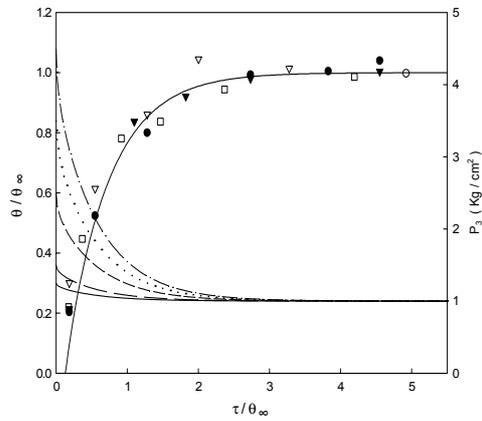


Fig. 4. Relationship between time lag and standing time for oxygen at 35°C. The decay curves were calculated for the hypothetical equilibrium pressure in membrane.

Fig.5는  $\tau$ 와 Lennard -Jones 분자직경의 자승에 대하여 도시 한 것이다. 그림에서 데이터가 직선으로부터 다소 흩어져 있는 것은 분자 직경의 정의에 의한 차이 때문에 발생하였다고 생각된다. 그러므로 어떤 기체에 대한 분자 직경을 안다면  $\tau_\infty$ 를 예측할수 있으며 그 값으로부터 정확한 확산계수를 얻을수 있다.

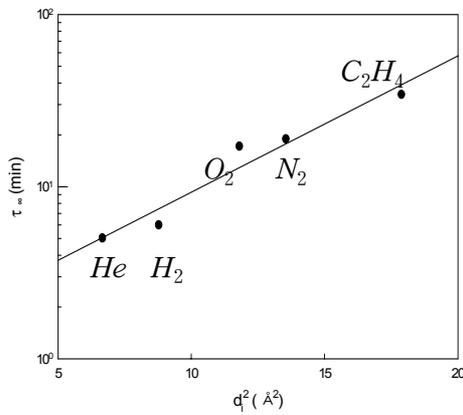


Fig. 5. Lennard -Jones diameter dependence of the standing time at 35°C.