

고분자분리막에 관한 연구(Ⅳ) 역삼투용 Cellulose Acetate막의 제조 및 특성

윤 규 식 · 김 종 호* · 탁 태 문

서울대학교 천연섬유학과

*상주산업대 건섬유공학과

(1993년 7월 2일 접수, 1993년 9월 2일 채택)

Studies on the Polymeric Membranes for Separation(Ⅳ) Preparation and Properties of Cellulose Acetate Membranes for Reverse Osmosis

Kyu-Sik Yun, Jong-Ho Kim,* and Tae-Moon Tak

Dept. of Natural Fib. Sci., Seoul Nat'l Univ., Suwon 441-744, Korea

*Dept. of Silk Textile Eng., Sangju Nat'l Poly. Univ., Sangju 742-170, Korea

(Received July 2, 1993, Accepted September 2, 1993)

요 약 : 셀룰로오스 아세테이트(CA) 소재로 역삼투막을 제조하여 각종 제막조건에 의한 막성능에 미치는 영향인자를 조사하였다. 제막 용액조성으로 CA, formamide, acetone과 2-methoxyethanol을 사용하여 평판형 막을 만들고, 투과유속 및 배제율을 측정하였다. 특성 측정 인자로서 고분자 농도, 증발시간, 열처리 온도 및 처리 시간, 조작압력, 공급액의 농도 등을 변화시켜 막에 대한 영향을 연구하였다. 또한 제조된 막을 사용하여 역삼투 모델식에 적용하여 각각의 파라메타를 계산하였다.

Abstract: The CA reverse osmosis membranes were prepared and were studied the effects of parameters in membrane performance. The dope solutions were composed of polymer, formamide, acetone and 2-methoxyethanol. And it was prepared flat type membranes. The membranes were measured flux and rejection. The experimental factors such as polymer concentration, additive type, solvent evaporation period, annealing temperture, and applied pressure were changed to investigate the effects of these on the membranes. And the transport parameters were also calculated at reverse osmosis medel for prepared membranes.

1. 서 론

압력을 분리수단으로 하는 역삼투법은 해수의 담수화, 산업폐수 처리, 초순수 제조에 이용되고 있고, 비교적 소규모의 설비로서 대량의 물을 처리할 수 있

며, 열에너지가 필요 없기 때문에 물리화학적 상변화가 일어나지 않는 특징이 있다.

막투과에 있어 고성능 막의 연구는 용매의 투과성은 크고, 용질의 투과성은 작은 막의 소재를 구하는 것과, 표면의 치밀한 층을 얇게 하는 제막기술의 개

발과 일정 면적당 채울 수 있는 막 표면적을 크게 하는 3가지 방향으로 진행되어 왔다. 표면의 치밀한 층을 얇게 하는 제막요인은 제막용액의 조성, 용매의 증발시간, 제막시 온도와 습도, 응고욕의 온도, 열처리 온도 및 시간 등이 있으며, 각 변수에서 최적의 제막조건을 구하고 있다[1].

본 연구에서는 가공성이 우수하고, 자원이 풍부하고, 경제적인 CA를 소재로 하여 각종 제막조건을 변화시켜 투과유속 및 염의 배제율이 우수한 역삼투막을 제조하였다. 또한 역삼투의 물질투과 수송방정식을 나타내는 여러 모델식을 검토하였고, 이에 적용되는 parameter를 계산하였다.

2. 이론적 배경

제막용액으로 분리막의 형성은 상분리(phase-inversion process) 과정으로 만들어진다[2-5]. 상분리 과정은 다음 두 가지로 대별할 수 있다. 첫째로 제막한 막을 증기상태에서 용매를 증발시키는 과정과, 둘째로 막을 비용매의 응고욕에 침지시키는 과정이다. 증기상에서 제막용액을 고화시키는 것은 대칭적인 다공질 막이 만들어지지만, 응고욕에 겔화시킨 것은 비대칭적인 막을 제조하는데 이용되고 있다.

비대칭적인 막을 만드는 과정은 다음 3가지로 구분된다.

(1) 응고욕에 침지시키기 전에 제막용액의 용매 일부분을 증발시키는 과정이 있다. 막 제조시 고분자, 용매, 첨가제로 구성된 제막용액을 직포상에 유연시키면서 용매의 증발이 일어나게 한다. 혼합용액에서 용매를 증발시키면 용매의 증발은 용액과 공기의 접촉 부분에서 보다 빠르게 증발하여 표면의 용매농도가 감소하여 고분자의 밀도가 증가하게 되어 막의 내부층에 비해 더욱 치밀한 표면층을 형성하게 된다.

(2) 응고욕에서 침지시키면 겔화되면서 고분자 용액의 조성이 변화되는 demixing과정을 한다. 유연한 막을 비용매 응고욕에 침지시키면 경계면에서 고분자 농도는 증가하게 된다. 고분자 용액에 남아 있는 용매와 첨가제가 차지하고 있는 부분에서 확산에 의한 용매와 비용매의 막 내부에서 상호교환이 일어나게 되고, 그 부분에서 다공질 막을 형성하게 된다.

(3) 고분자용액의 조성이 metastable이 되는 분리 과정이 있다. 응고욕에 침지시키고 확산이 되어

demixing 과정이 된 다음 metastable 구성이 이루어진다. 이러한 공정으로 인해 하부층의 다공이 형성될 뿐만 아니라, 막의 표면층 구조 또한 결정이 일어난다. 응고액에서 막 속에 있는 용매와 첨가제를 완전히 추출하게 되면, 고분자만으로 구성된 open-cell 구조를 가진 분리막이 형성되게 된다.

3. 실험

3.1. 막 소재 및 제조

막 소재는 CA(CA-398-3, Eastman Chemical Co.)로 acetone에 용해시킨 후, 가압형 여과장치를 사용하여 불순물을 제거한 후 실험에 사용하였다. 용매는 acetone(99%, Aldrich)를 사용하였고, 첨가제는 formamide(98%, Aldrich), 2-methoxyethanol(99% Aldrich), methanol(99% Aldrich), Maleic acid(E. P. Hanawa Co.), 1, 4-Dioxane(99% Aldrich)를 이용하였다.

막 제조 조건은 온도 25°C, 상대습도 65±2% 조건인 항온 항습실에서 고분자 및 용매와 첨가제로 조제된 제막용액을 유리판 위에 평평하게 고정시킨 PET 직포에 250μm 폭의 Doctor's knife로 유연시킨 다음, 일정시간 용매 일부를 증발시키고, 3°C 이하인 응고액에 넣어 겔화시켰다(Fig. 1).

3.2. 막 성능 실험

투과장치를 이용하여 NaCl 수용액을 5,000ppm 농도로 만들어 일정 압력으로 정상상태에 도달한 후,

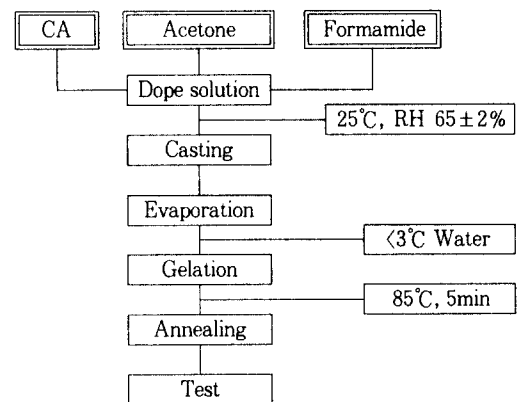


Fig. 1. Scheme of preparation process the asymmetric membranes for reverse osmosis.

투과유속 및 염의 배제율을 측정하였다. 공급액의 유속은 4ℓ/min로 하여 농도 분극현상을 최소화하였다. 염의 배제율은 전도도계를 이용하여 검량선을 만들어 공급액 및 투과액의 농도를 구하였다.

막의 투과유속(Flux) 및 용질배제율(Rejection)은 다음과 같은 식을 이용하였다.

$$\text{Flux}(\ell/\text{m}^2\text{hr}) = \frac{\text{투과유량}(\ell)}{\text{막면적}(\text{m}^2)} \times \text{시간}(\text{hr}) \quad (1)$$

$$\text{Rejection}(\%) = \left(1 - \frac{\text{투과액 농도}}{\text{원액 농도}}\right) \times 100 \quad (2)$$

3.3. 막 구조 관찰

막의 구조는 주사형전자현미경(Hitachi S-510)을 이용하여 관찰하였다. 이때 시료는 제조된 막을 액체질소 속에 동결 건조시켜 적당한 크기로 자른 후, 진공 건조기로 완전히 건조시켜 시료의 단면을 금으로 증착하여 관찰하였다.

4. 결과 및 고찰

막의 투과성능에 영향이 있는 제막 인자는 용매 종류, 제막 용액의 조성비, 첨가제, 용매 증발 시간 등이 있다. 이러한 인자들은 상호간에 밀접한 관계에 있으며, 막의 성질에도 큰 영향을 미친다. 따라서 본 실험에서는 아래와 같이 각 항목으로 나누어 최적 제막 조건을 구하였다.

4.1. 용매에 의한 막 성능

용매 선정에 있어 고분자를 용해시키고, 물과 첨가제에 대한 용해성이 있고, 겔화될 때 다른 첨가제 보다 상대적으로 빠른 속도로 막에서 빠져 나와야 하며, 화학적으로 안정성이 있어야 하며, 가능한 부식성이 없어야 한다. CA에 대한 용매로서는 acetone, DMSO, DMF, dioxane, DMAc, NMP, pyridine, 초산, 개미산 등이 사용된다[6].

Table 1은 CA에 대해 용매로 acetone과 dioxane, DMF로 조성된 제막용액으로 제조된 결과를 나타낸 것이다. 표에서 보는 바와 같이, 용매로서 acetone과 DMF로 조성된 막은 투과유속은 컸으나 염의 배제율은 낮은 결과를 얻었다. CA에 대하여 acetone과 formamide의 비를 변화시킬 경우에는 높은 배제율을 얻을 수 있었다. formamide는 수소 결합력이 높고 CA에 대해 높은 친화력을 가지고 있다. 응고욕에 유

연한 막을 침지시킬 때 acetone의 증발로 치밀한 표면층을 형성하고, formamide는 물과 수소결합을 형성하여 물에 의한 응고작용은 약하게 되므로 상전환 과정은 지체되고, 이로 인한 하부구조의 porosity는 증가하여 비대칭구조의 막을 형성된다고 생각된다. acetone과 formamide의 조성에서 첨가제를 넣을 경우 투과유속을 높이는 방향으로 실험하였다.

4.2. 제막용액 조성비에 의한 막 성능 변화

고분자의 농도에 따른 막의 투과유속 및 염의 배제율에 대하여 용매 비율을 변화시켜 제조된 막의 성능을 측정한 결과를 Table 2에 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이, CA농도가 증가할수록 투과유속은 감소한 반면, 염의 배제율은 높아지는 결과를 얻었다. 이와 같은 폴리머 농도가 증가할수록 응고욕에서 겔화될 때 폴리머 상호간의 응집이 보다 커져 막이 치밀해져 나타나는 결과라고 볼 수 있다. 본 실험에서는 막의 투과유속 및 염의 배제율로 보아 폴리머 농도가 18~20%가 가장 적당함을 알았다. 따라서 이후 실험에서는 폴리머 농도를 일정하게 고정하여 실험하였다.

일정한 CA농도에서 용매와 첨가제의 비를 변화시

Table 1. Performance of CA Membranes Prepared with Solvents in the Casting Solution

Polymer (wt%)	Solvent (wt%:wt%)	Additive (wt%)	Annealing (°C-min)	Flux (ℓ/m ² h)	Rejection (%)
Acetone:DMF					
20	40:40		88-5	86	30
	60:20		88-5	42	25
25	45:30		85-5	22	66
	30:45		85-5	38	50
Acetone Formamide					
20	56	24	85-5	24	99
	52	28	85-5	25	98
25	30	45	85-5	23	99
Acetone:DMF					
25	45:30		85-5	27	77
	30:45		85-5	17	57

- Thickness : 250μm
- Applied pressure : 600 psig
- Feed solution flow rate : 4 ℓ/min
- Feed solution : aq. NaCl solution 5,000ppm
- Solution evaporation period : 30 sec

Table 2. Performance of CA Membranes Prepared with Casting Solution; CA-Acetone-Formamide

CA (wt%)	Acetone (wt%)	Formamide (wt%)	Flux (1/m ² h)	Rejection (%)
17	47	36	47	48
	53	30	59	48
	59	24	45	79
18	46	36	45	90
	52	30	36	97
	58	24	33	97
19	49	32	45	90
	58	23	33	97
20	45	35	32	92
	54	26	24	98
22	52	26	19	99
	50	28	23	96
24	47	29	14	98

켜 제조된 막 성능을 보면, 첨가제의 양이 상대적으로 증가할수록 투과유속은 증가한 반면, 배제율은 약간 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 현상은 팽윤 작용을 하는 formamide의 양이 많으면 막이 젤화되는 과정에 있어 막 내부에 있는 CA 분자간의 간격이 커져 막 내부의 porosity가 증가하기 때문이다. 그러나 CA의 양이 첨가제에 비해 상대적으로 증가하게 되면, 위의 현상과는 반대로 젤화가 일어나는 동안 고분자의 양이 상대적으로 많으므로 막 내부의 고분자의 밀도가 증가하여 막 내부는 더욱 치밀해져 배제율은 높아지고 투과유속은 감소하게 된다. Table 2에 나타난 결과로 보아 CA:acetone:formamide의 비가 18:52:30으로 조성된 역삼투막이 우수한 결과를 보였다.

4.3. 첨가제에 의한 영향

막의 porosity를 크게 하는 목적의 하나로서 이용되고 있는 첨가제는, 폴리머와 용매계로 구성되어 있는 제막용액에 혼합이 잘 되어야 하고, 응고액에 대하여 용해성이 있어야 한다. 또한 다른 성분과 화학 반응을 일으켜서도 안 되며, 응고액 중에 침지시 막으로부터 쉽게 나와야 한다. 이러한 첨가제는 적절한 하층 구조를 형성시키고 있다. 막을 응고욕에 넣었을

Table 3. Performance of CA Membranes Prepared with Additives in Casting Solution

CA (wt%)	Acetone (wt%)	Additive I* (wt%)	Additive II** (wt%)	Flux (1/m ² h)	Rejection (%)
18	52	30		36	97
		30	Ma 2	157	69
		30	Ma 4	764	23
		30	MMNO 2	33	96
		30	MMNO 4	63	75
		30	ME 2	39	98
		30	ME 4	46	92
		30	MT 2	25	98

• Annealing : 85°C, 5min

• Additive I* : formamide

• Additive II**

– Ma : maleic acid

– Me : 2-methoxyethanol

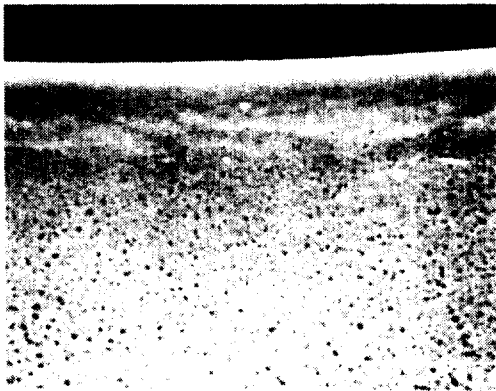
– MMNO : 4-methylmorpholine N-oxide

– MT : methanol

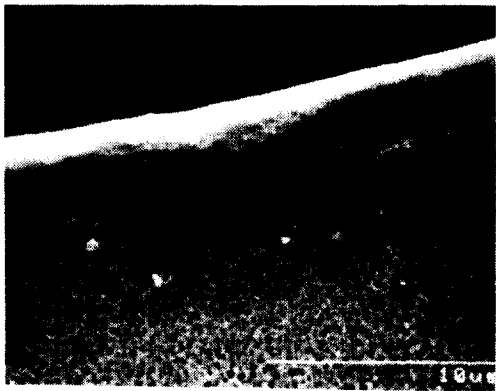
때 먼저 용매가 확산하기 시작하여 젤화가 개시되고 첨가제가 최후에 나오기 때문에 젤화가 종료될 때까지 하부 구조에서의 첨가제는 고분자쇄를 분산시킨 상태를 유지하게 된다. 이렇게 하여 최종적으로 얻어진 막은 대단히 얇고 비교적 치밀한 층과 다공질인 하층구조로 형성되는 CA와 물과의 일종의 젤이 형성되는 것이다.

Table 3은 제2의 첨가제를 넣었을 때의 막 성능을 나타낸 것이다. 표를 보면 CA:acetone:formamide의 중량 비율을 18:52:30인 조건에서 2-methoxyethanol 2g을 넣었을 경우 배제율은 비슷하고 투과유속은 약간 증가하였다. 첨가제로 methanol을 넣었을 경우는 배제율은 큰 변화가 없었고 투과유속은 낮아졌다. 이것은 acetone과 비슷한 증기압을 가지는 methanol을 증발과정에서 증발시키고 응고욕에 침지시킬 경우, 증발량이 상대적으로 많아져 2-methoxyethanol을 넣은 경우보다는 더욱 치밀한 구조를 형성시킨다고 생각된다.

Fig. 2은 제2의 첨가제(2-methoxyethanol)가 있을 경우와 없을 경우의 막의 전자현미경 사진을 나타낸 것이다. 사진에서 보는 바와 같이, 첨가제가 존재함에 따라 막의 porosity가 증가한 것을 볼 수 있다.



(a) CA 18wt%, acetone 52, formamide 30.



(b) CA 18wt%, acetone 52, formamide 30, methoxyethanol 2.

Fig. 2. SEM of cross-sections of CA membranes prepared with casting solutions in the case of additive(magnification 5,000:1).

4. 4. 용매 증발시간에 의한 막 성능 변화

제막용액을 겔화되기 전 제막용액 중의 용매를 증발 시키게 되면, 용매가 증발할수록 막의 표면에서 용매의 농도가 감소하게 됨에 따라 고분자 밀도가 증가하게 되어 막의 표면층은 치밀해지고 하부층은 다공성인 구조를 형성하게 된다. 용매 증발이 많게 되면 막 전체의 고분자 농도가 커지고 비교적 치밀한 구조를 형성하게 되어 투과유속은 낮아지게 되고 배제율은 높아진다. 따라서 투과유속과 배제율이 높은 분리막을 제조하기 위해서 용매 증발시간을 조절해야 한다[7].

Fig. 3은 본 실험에서 최적 조건으로 선정된 CA:

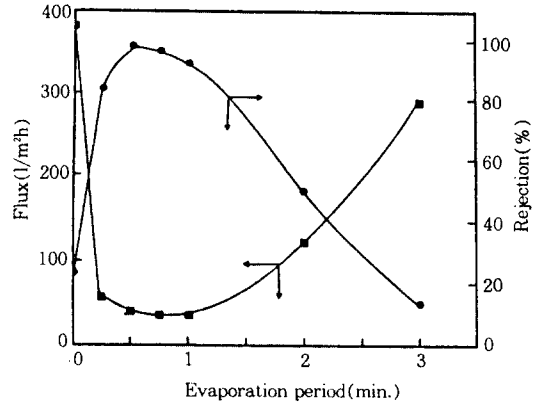


Fig. 3. Effect of solvent evaporation period on the membrane performance. * membrane; CA 18wt%, acetone 52wt%, formamide 30wt%, methoxyethanol 2g

acetone:formamide의 양을 18 : 52 : 30 비율에서 2-methoxyethanol 2g을 첨가한 제막용액을 가지고 용매 증발시간에 의한 염의 배제율에 관한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이, 막용액을 유연시킨 후 즉시 응고액에 겔화시킨 막의 배제율은 극히 낮은 결과를 얻었다. 이러한 현상은 용매의 증발이 거의 없으므로 인하여 고분자 밀도가 낮아서 겔화 과정 중에 막의 표면층에 치밀한 구조가 형성되지 못했기 때문이라 생각된다. 또한 용매 증발초기에서의 막 성능은 큰 변화를 보여 주고 있지는 않으나, 증발시간이 더욱 길어짐에 따라 투과유속은 큰 증가를 보이는 반면, 염의 배제율은 떨어지는 결과를 얻었다. 이러한 현상은 용매가 증발함에 따라 막의 표면에 formamide의 농도가 높아져 막의 porosity가 증가했기 때문이라 사료된다. 또한 막의 기계적 강도를 높이기 위하여 사용하는 PET 직포상에, 제막용액이 시간이 길어짐에 따라 직포 내로 스며들어가 막의 표면이 불균일해짐이 관찰되는 것으로 보아, 염의 배제율이 훨씬 떨어지는 원인의 하나라고 보여진다. 따라서 본 결과로부터 용매 증발 시간은 30초 내외에서 좋은 결과가 나타남을 알았다.

4. 5. 열처리 온도 및 시간에 의한 막 성능의 변화

Kunst 등 [8]은 높은 온도에서 열처리를 하게 되면 CA의 side-chain에 있는 분자간 수소결합이 분자 내 수소결합으로 변화하고, CA의 분자쇄가 압축된

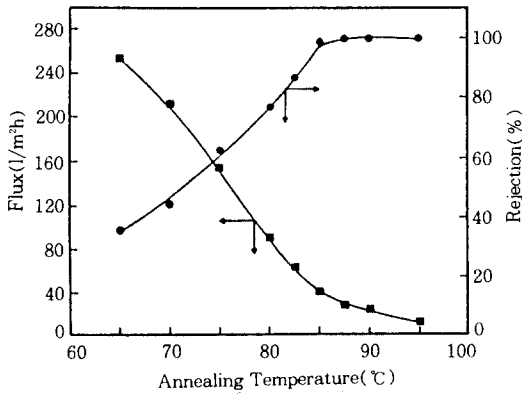


Fig. 4. Effect of annealing temperature on the membrane performances.

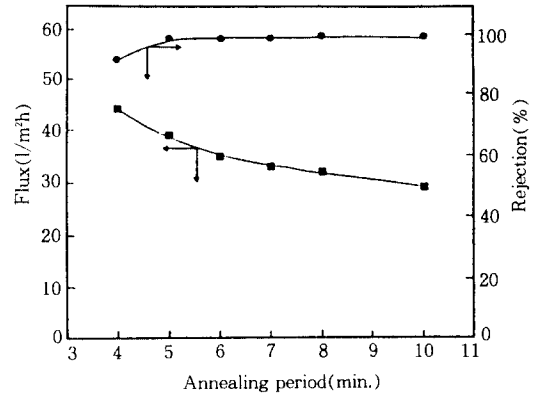


Fig. 5. Effect of annealing period on the membrane performances.

상태로 되어 표면층의 pore 크기를 감소시킨다고 하였다. Chan 등[9-10]은 수축에 의한 pore의 전체 수는 변화하지 않고 pore의 평균 크기가 감소한다고 하였다. Strathmann 등[11]은 열처리를 하면 수축으로 인해 porosity가 감소하고, 고분자의 결정화가 증가하여 고분자 사슬의 운동성을 감소시켜 염의 배제율이 높아진다고 보고하였다.

본 실험에서는 CA : acetone : formamide : 2-methoxyethanol을 18 : 52 : 30 : 2으로 조성된 제막용액으로부터 제조된 막을 열처리 온도에 의한 막 성능에 미치는 영향에 관하여 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 온도를 상온에서 95°C로 변화시켜 처리한 막에 대한 투과유속 및 배제율의 결과를 보면, 80°C 이상에서 열처리한 막은 온도에 따라 매우 민감하게 막 성능에 영향을 미치는 것을 보여주고 있다. 85°C 이상에서는 염 배제율은 거의 변화는 보여주지 않았지만, 투과유속은 감소하여 열처리 온도가 높을수록 투과유속은 감소하는 경향을 보였다.

한편 85°C 이상에서 열처리 시간을 변화시켜 제조된 막의 투과유속 및 염의 배제율의 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 열처리 시간이 5분 이상에서는 투과유속은 완만하게 감소하는 반면, 염의 배제율은 변화가 없었다. 따라서 85°C에서 CA가 충분한 수축이 일어나기 위해서는 5~8분 범위이면 충분한 효과가 있다고 생각된다.

이상의 결과를 토대로 본 실험에서는 CA를 주로 사용하여 Table 4에 요약한 것과 같이 용액의 조성비와 제막조건이 일정한 막을 만들어 CA-10, CA-20, CA-30, CA-40의 명칭으로 성능에 관하여 측정

Table 4. Preparation Conditions For Permeation Characteristics Experiments

Condition	CA-10	CA-20	CA-30	CA-40
CA (wt %)	18	18	18	18
Acetone	52	52	52	52
Formamide	30	30	30	30
2-methoxyethanol	-	2	4	-
methanol	-	-	-	2
Membrane thickness	250µm			
Evaporation period	30sec.			
Water bath	< 3°C			
Annealing	85°C, 5min			

하였다.

4. 6. 압력 변화에 의한 막 성능 변화

증류수를 이용 압력 변화에 대한 막의 투과유속을 Fig. 6에 나타내었다. 압력의 감소에 따라 PWP (pure water permeation)는 감소하는 경향을 보여주고 있다. 그림에 나타난 기울기는 투과모델식의 순수 투과계수(Lp)라 한다. 5,000ppm NaCl수용액을 사용하여 정상상태 도달 후 조작압력을 50~600psi로 변화시켜 측정된 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 압력이 높아짐에 따라 배제율 또한 증가하였다. 이것은 염의 막 내부로의 확산 투과는 압력에 무관하고, 용매인 물은 압력에 비례하기 때문에 압력의 증가에 따라 투과액의 농도는 작아지기 때문에 결과적으로 압력의 증가에 따라 염의 배

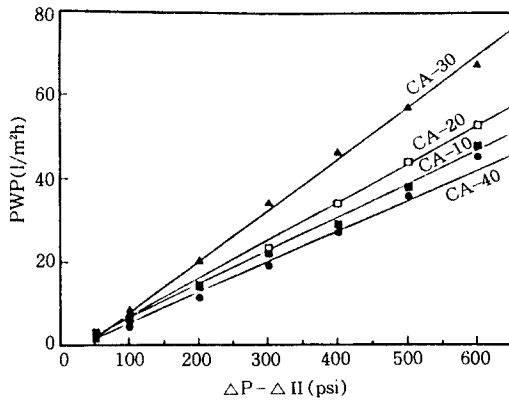


Fig. 6. Pure water permeation of CA membranes as a function of applied pressure.

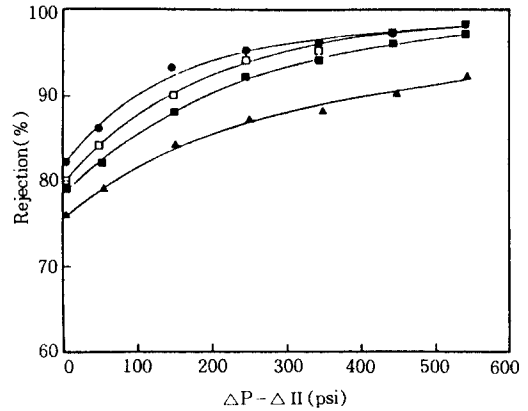


Fig. 7. Rejection of CA membranes as a function of pressure difference($\Delta P - \Delta \pi$).

*feed solution : aq. 5,000ppm NaCl

제올 또한 증가한다고 생각된다. 또한 Fig. 7의 가로 좌표에 나타낸 수치는 유효압력을 의미하는 것인데, 이것은 막을 사이에 두고 투과액과 공급액의 삼투압 차이는 약 60psi 정도가 되어 막표면은 $\Delta P - \Delta \pi$ 차이 만큼의 압력이 작용을 하게 된다. 작용하는 압력 $\Delta P - \Delta \pi$ 과 배제율의 관계와 작용하는 압력(ΔP)과 배제율의 관계는 비슷한 경향으로 나타났다.

5. 역삼투막의 투과 이론

유체와 압력의 관계에서 현상론적 비가역적인 열역학 관점에서 막 사이로 전기적인 흐름이 없을 때 다음과 같은 식을 사용된다.

$$J_v = L_p \Delta P + L_{pd} \Delta \pi \quad (3)$$

$$J_d = L_{dp} \Delta P + L_{dd} \Delta \pi \quad (4)$$

$$J_{dp} = L_{pd} \quad (5)$$

선형적인 상관관계에서 식 (5)를 Onsager의 상반정리라 한다. 분리막 연구에 있어 기본적 요인에 대한 지식은 수송현상을 쉽게 이해할 수 있게 한다. 이런 기본적 요인중에 반발계수(σ)는 Straverman[13]에 의하면

$$\sigma = -L_{pd}/L_p = (\Delta P/\Delta \pi) \langle J_v = 0 \text{ 일 때} \rangle \quad (6)$$

가 되며, σ 는 막의 투과선택성에 중요한 요인이 된다. 반발계수(σ)는 용질의 막투과로 구할수 있다. 만약 $\sigma=1$ 이라면 막 사이로 용질의 투과는 없고 막은 반투과성 막의 역할을 한다. $\sigma=0$ 일 때는 인접된 용

액에 용매와 용질의 같은 농도의 비율로 존재한다. 역삼투공정에서 최대 배제도는 (R_{max})는 σ 와 관련되어 있고, 일반적으로 $\sigma \leq R_{max}$ 가 된다.

Kedem-Katchalsky[14]는 열역학적인 비가역 과정과 선형적인 현상론적 관계에서 다음식을 유도하였다.

$$J_v = L_p(\Delta P - \sigma \pi) \quad (7)$$

$$J_s = w \Delta \pi + (1 - \sigma) J_v \bar{C}_s \quad (8)$$

5. 1. Pusch[15]의 선형모델

Pusch은 용질 배제도 $1/R$ 과 총 부피투과량 $1/J_v$ 사이의 선형관계를 다음과 같은 식을 유도하였다.

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_{max}} + \left(\frac{L_{tr}}{L_p} - \sigma^2 \right) \left(\frac{1 - R_{max}}{1 - \sigma} \right) \frac{L_p \pi_{feed}}{R_{max} J_v} \quad (9)$$

이 식은 다른 모델에 무관하게 비가역 과정의 열역학적 원리에서 얻은 것을 압력과 압력 변화없이 합성막 과정의 역삼투에 적용한다.

R_{max} 와 σ 의 관계는 다음과 같은 식으로 유도하였다.

$$R_{max} = 1 - (1 - \sigma) \frac{C_{s, max}}{C_s} \quad (10)$$

여기서 $C_{s, max}$ 는 극한 J_v 에서 평균 염농도를 나타낸다. Pusch와 Riley[16]에 의하면 R_{max} 는 항상 σ 보다 크게 나온다는 사실에서 σ 는 압력에 의존적이라 하였다. 또한 투과계수를 결정하기 위해서 상기 식의 C_s 값은 고정되어야 한다. 근사적으로 $C_s \approx C_s^0$ 로 생각하

면, 식에서 $R_{max} = \sigma$ 가 된다. 또한 이것은 Spiegler-Kedem[17] 비선형 관계와 일치하고 있다.

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_{max}} + \left(\frac{L_d}{L_p} - R_{max} \right) \frac{L_p \pi_{feed}}{R_{max} J_s} \quad (11)$$

이 관계를 이용하여 투과인자가 결정되면 압력변화에 따른 함수로 J 와 R 을 구하여 L_d , L_p , σ 를 계산한다. $k_s = 1 - \sigma = 1 - R_{max}$ 이라 가정하여 각각의 parameter인 L_d , L_p , σ 와 k_s '을 구한 값을 Table 5에 요약하였다.

5. 2. Pusch의 비선형모델

역삼투에서는 막을 사이로 높은 농도와 압력 차이로 선형관계는 부적절하다. 일반적으로 역삼투인 경우 막표면 농도에 비해 투과액의 농도는 대단히 작기 때문이다. 또한 막 내부의 농도 구배는 매우 큼으로 인하여 Pusch[15]의 선형관계가 잘 적용되지 않는 범위에서의 투과현상에 대한 해석을 Spiegler[18] 모델로 다음과 같은 식을 유도하였다. 식(2)와 (3)을 변형시키고 막을 세분화하여 농도의 차이가 작게 된 부분에 적용시켜 이것을 전체 막 두께 방향으로 적분하여 다음과 같은 식을 유도하였다.

$$J_s = P_w(dP/dX - \sigma d\pi/dX) \quad (12)$$

$$J_s = P_s dC_s/dX + (1 - \sigma) \bar{C}_s J_s \quad (13)$$

P_2 , P_s , σ 는 상수이며 위치에 무관하다고 가정하고, 적분식을 경계면에 대해 적분하면 다음과 같은 식을 얻는다.

$$\frac{\sigma R}{\sigma(1-R)} = \exp\left\{-\frac{(1-\sigma)J_s d}{P_s}\right\} \quad (14)$$

이 관계에서 J_s 가 무한대로 갈 때 $R \Rightarrow \sigma$ 에서 $R_{max} = \sigma$ 라 하고 가정하면,

$$\frac{1}{1-R} = \frac{1}{1-\sigma} - \left(\frac{\sigma}{1-\sigma}\right) \exp\left\{-J_s(1-\sigma)\frac{d}{P_s}\right\} \quad (15)$$

위에 나타난 식은 근사적으로 풀어 이 모델에서 나타난 P_s/d 와 σ 를 Table 6에 각각 구하였다.

이상의 결과에서 본 것과 같이, 여러 모델식을 본 실험실에서 제조된 막을 이용하여 성능실험을 측정해 대입해 각각의 parameter를 구하여 보았다. L_p 값은 용해-확산모델이 전반적으로 약간 높은 값을 나타냈다. σ 의 값은 Pusch의 선형모델과 Pusch의 비선형모델에서 얻을 수 있었다. 여기에서 용질의 반발계

Table 5. Parameters of Pusch's Linear Model

Membrane	Aq. NaCl (ppm)	π' (psi)	$L_p \times 10^2$ ($\ell/m^2h/psi$)	$\sigma=R_{max}$	L_d/L_p	K_s ($1-R_{max}$)
CA-10	5,000	60.4	5.9	0.987	0.976	0.013
CA-20	5,000	60.4	6.0	0.991	0.984	0.009
CA-30	5,000	60.4	7.9	0.923	0.855	0.077
CA-40	5,000	60.4	4.5	0.975	0.953	0.025

Table 6. Transport Parameters of Pusch's Non-linear Model

Membrane	Aq. NaCl (ppm)	π' (psi)	σ	$P_s/d \times 10^3$ (ℓ/m^2h)
CA-10	5,000	60.4	0.983	7.29
CA-20	5,000	60.4	0.994	6.52
CA-30	5,000	60.4	0.933	4.67
CA-40	5,000	60.4	0.995	5.57

수인 σ 는 거의 1에 가까운 값을 보여 주어 막의 selectivity가 우수함을 알 수 있다.

6. 결 론

셀룰로오스 아세테이트를 소재로 평판형 역삼투막을 제조하여 각종 제막조건에 의한 막 성능에 미치는 영향을 조사하였다. 제막시 투과 특성 영향요인으로 고분자 농도, 용매의 종류, 첨가제의 종류 및 양, 증발 시간이 있고, 막 특성 실험의 영향요인으로 열처리 온도 및 처리시간, 조작압력, 공급액의 농도, 공급액의 종류 등에 의해 투과성능이 달라진다.

본 실험을 통하여 다음과 같은 제막조건을 얻었다.

1. CA에 대해 용매로 acetone을 사용하고 첨가제로 formamide을 사용한 혼합용매로 만든 막이 다른 용매를 사용한 것보다 성능이 우수하였다. 제막용액의 조성은 CA 18wt%, acetone 52wt% formamide 30wt%로 한 것이 투과유속이 $36\ell/m^2hr$, 염 배제율은 97%이었다.

2. 제2의 첨가제 사용은 2-methoxyethanol과 methanol을 각각 혼합용매에 넣은 결과 2-methox-

methanol 2wt%을 넣으면 투과유속은 $39\text{l}/\text{m}^2\text{hr}$ 이고, 염 배제율은 98%이었다. 또한 methanol의 첨가는 투과유속을 감소시켰다.

3. 계막 후 열처리를 할 경우 온도가 높아질수록 더욱 치밀한 구조가 되어 투과유속은 감소하고 염배제율은 높아졌다. 열처리 시간은 5~8분 범위에서 일정한 투과성능을 보였다. 따라서 온도가 85°C 에서 5분 처리한 막이 우수하였다.

4. 제조된 막을 이용하여 투과 방정식의 계수를 구하였다. Pusch의 선형과 비선형 모델에서 반발계수(σ)의 값이 1에 가까워 selectivity가 우수하였다.

감 사

본 연구는 상공자원부 공업기반 기술개발사업의 일환으로 수행된 것에 대하여 감사드립니다.

기호설명

Cs	: salt concentration with porous sublayer (ppm)
d	: membrane thickness
Js	: solvent flux($\text{l}/\text{m}^2\text{hr}$)
Jv	: volume flux($\text{l}/\text{m}^2\text{hr}$)
kS	: transport parameter for diffusive solute flux
Ld	: osmotic permeability of membrane ($\text{l}/\text{m}^2\text{hr} \cdot \text{psi}$)
Ldp, Lpd	: coupling coefficient
Lp	: hydrodynamic permeability of membrane($\text{l}/\text{m}^2\text{hr} \cdot \text{psi}$)
Ps	: local salt permeability
Pw	: local water permeability
R	: rejection
w	: solute permeability coefficient
ΔP	: pressure difference(psi)
$\Delta \pi$: osmotic pressure difference(psi)
σ	: reflection coefficient
'	: high pressure side

참고 문헌

1. M. Cheryan, "Ultrafiltration handbook" Technomic Pub. Co., New Holland(1986).
2. J. G. Wijmans, J. P. B. Bssij, and C. A. Smolders, *J. of Membrane Sci.*, **14**, 263(1983).
3. L. Broens, F. W. Altena, C. A. Smolders, and D. M. Koechen, *Desalination*, **32**, 33(1980).
4. A. J. Reuvers, J. W. A van den Berg, and C. A. Smolder, *J. of Membrane Sci.*, **34**, 45(1987).
5. A. J. Reuvers and C. A. Smolder, *J. of Membrane Sci.*, **34**, 67(1987).
6. 大矢晴彦, 逆浸透法 限外濾過法 I, 辛書房(1976).
7. R. E. Kesting, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 663(1965).
8. B. Kunst and P. Goran, *J. Colloid Interface Sci.* **87**, 575(1982).
9. K. Chan, T. Matsuura, and S. Sourirajan, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **23**, 124(1984).
10. T. D. Nguyen, K. Chan, T. Matsuura, and S. Sourirajan, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **23**, 501(1984).
11. H. Strathmann, P. Scheible, and R. W. Baker, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 811(1971).
12. E. Glueckauf, in Proceedings of the First International Symposium on Water Desalination, Oct 3-9, 1965, Vol. 1, OSW, U. S. Department of the Interior, Washington, D. C., 143-156(1967).
13. A. J. Staverman, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **70**, 344(1951).
14. O. Kedem and A. Katchalsky, *Biochim. Biophys. Acta.*, **27**, 229(1958).
15. W. Pusch, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **81**, 269(1977).
16. W. Pusch and R. Riley, *Desalination*, **14**, 389(1966).
17. K. S. Spiegler and O. Kedem, *Desalination*, **1**, 311(1966).
18. K. S. Spiegler, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1409(1958).