

## 초산섬유소 역삼투막의 제조 및 용존염 분리 특성

김인태·송희열·민병렬\*

건국대학교 공과대학 화학공학과

\*연세대학교 공과대학 화학공학과

(1989년 4월 25일 접수, 1989년 7월 14일 채택)

## Manufacturing of Cellulose Acetate Reverse Osmosis Membrane and Separation Characteristics of Dissolved Salt

I.T. Kim, H.O. Song, and B.R. Min\*

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Konkuk University*

*\*Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Yonsei University*

(Received 25 April 1989; accepted 14 July 1989)

### 요 약

초산섬유소 제막조건 중 고분자 용액의 조성, 용매 증발시간, 수축온도 등을 변화시켜 건·습식법에 의한 평판형 초산섬유소 역삼투막을 제조하고 용존염 분리특성에 관한 것을 연구하였다.

순수 투과계수( $L_p \times 10^5 \text{ cm}^3/\text{Kg}_f \text{ sec}$ )는 용매 증발시간이 40초, 수축온도가 75°C일 때 10.144로 가장 높았으며 용매 증발시간이 80초, 수축온도가 90°C일 때 0.672로 가장 적었다. 또한 Pusch 모델에 의한 용존염 분리특성도 같은 결과를 나타내었다. 제조한 막의 구조를 알기위해 SEM으로 촬영한 결과 sponge 구조를 나타내어 finger like 구조의 SEPA-series 막(Osmonics Inc., U.S.A.)과 대조를 보였다.

용존염 분리특성은 casting 용액 중 Cellulose acetate를 17 wt%, 수축온도를 75°C로 한 1-type 막이  $2.7324 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$ 의 flux에서 69%의 염 배제율을 나타내었다. 또한 Cellulose acetate를 19 wt%, 수축온도를 85°C로 한 9-type 막은  $0.6837 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$ 의 flux에서 98%의 염 배제율을 나타내었다. 위 결과들을 보아 제조된 막은 상업용 CA 막(SEPA-series)보다 우수한 염 배제 성능을 보였다.

**Abstract**—Flat-type Cellulose acetate reverse osmosis membranes were prepared by dry-wet process, changing composition of polymer solution, solvent evaporation period, and shrinkage temperature on its manufacturing conditions.

The pure water permeability coefficient( $L_p \times 10^5 \text{ cm}^3/\text{Kg}_f \text{ sec}$ ) exhibited maximum value of 10.144 with 40 seconds solvent evaporation period and 75°C shrinkage temperature. Whereas the minimum value was 0.672 with 80 seconds solvent evaporation period and 90°C shrinkage temperature. Also the separation characteristics of dissolved salt with the Pusch's model showed similar results. The structure of the membrane was examined with SEM and it showed a sponge structure differing from the finger like structure of the SEPA-series membrane (Osmonics Inc., U.S.A.).

On the separation characteristics of dissolved salt, the 1-type membrane was prepared for 17 wt% Cellulose acetate in the casting solution and 75°C shrinkage temperature, exhibited 69% salt rejection at  $2.7324 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$  flux. And 9-type membrane was prepared for 19 wt% Cellulose acetate and 85°C shrinkage temperature, exhibited 98% salt rejection at  $0.6837 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$  flux. From the above results, the prepared membranes showed better desalination performances than commercial CA membranes (SEPA-series).

## 1. 서 론

막 분리공정은 선택성을 갖는 반투과성 막을 사용하여 기상, 액상의 혼합물질 중 목적물질만을 농도차, 압력차, 전위차 등의 추진력으로 분리하거나 농축, 정제하는 공정으로서 상변화가 없으므로 에너지 소비가 적고 고온 처리가 필요하지 않아 고온에서 파괴되는 많은 유기용질 분리에 효과적이며 선택성이 뛰어나 기존의 방법으로 분리가 어려운 물질 분리가 가능하여 막의 물리·화학적 특성, 분리대상 물질의 특성 및 추진력 등의 삼요소에 의해 각 분야별로 응용되어 사용되고 있다[1-3].

역삼투압공정은 삼투현상을 역으로 이용한 것으로서 선택적 투과성을 갖는 반투막에 의해 분리된 고농도 용액과 저농도 용액 중 고농도측에 삼투압차 이상의 압력을 가하여 고농도의 용매가 반투막을 투과하여 저농도 용액으로 역류되도록 하는 것이다[4, 5].

막은 재질에 따라 유기막 외에 무기막, 금속막, 액막 등으로 구분되며 세공의 크기에 따라 공경이 0.1-10  $\mu\text{m}$  인 세공성 막과 공경이 0.001  $\mu\text{m}$  내외인 비공성 막으로 분류할 수 있다. 비공성 구조막은 물질투과가 막에 대한 용해와 확산에 의해 발생되며 세공성 막은 대류확산에 의해 물질투과가 이루어진다.

역삼투압 분리공정에는 비공성 고분자막이 주로 사용되고 있으며 분리기술의 실용화에 있어서 최대과제는 선택성이 높고 용매의 투과속도가 높은 막을 개발하는 데 있다. 이러한 역삼투막의 특성은 선택도 및 투과도와 같은 기능적 인자와 세공의 크기 및 분포, 막의 두께, 비대칭성 등의 구조적 인자로 구분되는 데 고분자의 선택 및 고분자 용액의 조성, 제조 조건, 열처리 조건 등에 좌우된다[6-9].

막 투과모델에는 비가역 열역학의 Gibb's식 등에 근거한 Kedem-Katchalsky 모델과 Lonsdale, Merten, Riley 등의 Solution diffusion 모델이 있으며 Pusch는 앞의 두 모델에 근거하여 용질 배제율의 역수와 투과 플럭스의 역수로부터 선형관계를 유도하였다.

본 연구는 전·습식법에 의한 초산섬유소 평판막을 제조하여 용존염 분리도가 높은 막을 개발하고 SEPA-series 막(Osmonics Inc., U.S.A.)이 갖는 용질배제율 및 용매 투과량과 비교하여 이를 해수담수화 공정에 활용하기 위한 기초자료를 제시하고, 막 투과기구를 공학적으로 해석하여 주요 특성인자들을 규명하고자 하였다. 또한 제조한 막에 대한 분리물질의 농도, 막에

걸리는 시스템의 압력을 변화시켜 이에 따른 용질배제율과 용매 투과속도를 고찰하고 Pusch 모델에 적용시켜 투과인자들을 해석하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2-1. 상분리

비대칭막은 상분리 과정에서 형성되는 것으로서 균일한 단일상 용액이 gelation 되기 전에 두 개의 분산된 액상인 불균일상 용액으로 전이되면서 용액의 표피층과 내부에서의 증발차이로 인해 형성된다[10, 11].

상분리 공정에 의해 제조된 비대칭막은 고밀도의 매우 얇은 표피층과 다공성의 두꺼운 지지층으로 구분되는 데 표피층의 구조는 막의 성능에 결정적인 역할을 하여 배제율 및 투과속도에 영향을 준다. 지지층의 pore size는 표피층의 pore size보다 10배 이상 크므로 물질분리에는 관계하지 않으나 표피층과 지지층의 구분이 없는 대칭막보다 물질전달 저항이 적기 때문에 투과량 증가에 영향을 준다.

### 2-2. 제조변수

Keating은 세공의 크기에 영향을 주는 super-molecular polymer aggregates의 크기가 용매와 고분자의 무게비(S/P)가 증가할수록 작아지고, 비용매인 팽윤제와 용매의 무게비(N/S)가 감소해도 작아진다고 보고한 바 있다[12].

Sourirajan은 대기의 온도 및 습도는 용매의 증발 속도에 관계하며 온도의 증가와 상대습도의 감소에 따라 공경의 크기가 작아진다고 하며 상대습도는 60% 내외가 적당하다고 하였다. 또 용액의 온도는 용매의 증발속도에 영향을 주는 데 Cellulose acetate-Acetone-Formamide의 경우 0-30°C에서는 큰 영향이 없다고 한다[13].

Film casting 조건에는 대기의 온도 및 습도, 용액의 온도, 용매 증발시간, gelation 온도, 막 두께 등의 변수가 있으며 막이 형성된 후 세공의 크기를 축소시키는 열처리 온도가 역시 주요 변수가 된다[14, 15].

용매 증발시간은 표피층의 초기 상분리에 중요한 역할을 하는 변수로서 표피층의 두께는 증발시간에 비례한다. Gelation은 0°C의 얼음물속에서 하는 데 1차 증발 후 남아있는 용매와 팽윤제는 물과 치환되어 세공을 형성한다. Gelation bath 내에서 상분리는 급속히 이루어지며 온도가 낮을수록 치환속도는 빨라지며 세공

Table 1. Transport models

No.	Model	Equation	Parameter
1	Kedem-Katchalsky	$J_v = L_p(\Delta P - \sigma \Delta \pi)$ $J_s = (1 - \sigma) C_s J_v + \omega \Delta \pi$	$L_p, L_\pi$ $\sigma, \omega$
	Spiegler-Kedem	$J_v = P_L \{ dP/dx - \sigma(d\pi/dx) \}$ $J_s = P_s(dC_s/dx) + (1 - \sigma) C_s J_v$	$P_L$ $P_s$
2	Solution-diffusion	$J_w = - \frac{D_w C_w V_w (\Delta P - \Delta \Pi)}{(RT \Delta x)}$ $J_s = -D_s K_s / \Delta x \Delta C$	$D_w$ $D_s, K_s$
	Solution-diffusion imperfection	$J_w = K_1(\Delta P - \Delta \pi) + K_3 \Delta PC_w$ $J_s = K_2(C_{sw} - C_{sp}) + K_3 \Delta PC_{sw}$	$K_1, K_2, K_3$
3	Pusch; for a Linear Model	$1/R = A + B \cdot 1/J_v$	A, B are determined by K-K model and/or S-D model
	Pusch; for a Nonlinear Model	$\frac{1}{1-R} = \frac{1}{1-\sigma} - \frac{\sigma}{1-\sigma}$ $\exp \left[ - \frac{J_v (1-\sigma) \Delta x}{P_h} \right]$	

의 크기는 증가하게 된다. Gelation 용액이 얼음물이 아닌 경우에는 gelation 용액의 종류와 농도에 따라 용매 및 팽윤제의 치환속도를 조절하여 막의 구조에 영향을 줄 수 있다.

### 2-3. 막 투과이론

역삼투 분리공정의 이론적 해석은 비평형 열역학에 근거한 이론들과 투과현상에 근거한 것으로 구분될 수 있는데, Pusch(1977)는 두 가지 이론들로부터 선형 및 비선형 모델을 개발하였는데 Table 1에 각 모델식을 나타내었다[16-20].

Pusch의 선형 모델식에서 용질 배제계수(R)의 역수와 전체 부피 투과속도( $J_v$ )의 역수는 선형관계를 나타낸다.

$$1/R = A + B(1/J_v)$$

Kedem-Katchalsky model로부터 계수 A, B는 다음과 같다.

$$A = 1/R_\infty = 1/\sigma$$

$$B = 1/R_\infty [L_\pi/L_p - (R_\infty)] L_p \pi_f$$

또한 용액 - 확산 모델로부터

$$A = 1$$

$$B = D_s K_s / \Delta X$$

가 된다.

비평형 열역학에 기초한 모델들에서는 막을 black

box로 가정하여 용매와 용질의 이동은 막의 양쪽면의 경계치 조건에 지배된다고 보았다.

이동기구에 기초한 모델들에서는 선택 흡착 - 모세관 유동 모델외에 용액 확산(Solution diffusion) 모델, 불완전 용액 확산(Solution diffusion imperfection) 모델 등이 있는데 막의 구조, 용매와 용질의 확산계수, 마찰계수 및 용해도 등의 물리적 특성을 알아야 한다.

## 3. 실험

### 3-1. 막 제조

본 실험에서 막 제조는 온도, 습도 조절 및 공기 청정이 유지되는 청정실에서 하였다. 막의 casting은 wet coating process에서 가장 보편적으로 사용되고 있는 knife coating 법을 응용하였다.

막 제조에 사용한 Cellulose acetate(E-4644, Eastmann Kodak Co.)는 Acetyl 함유량이 39.8%, 점도는  $3 \pm 1$  sec (ASTM)이다.

역삼투막의 지지물질로는 직포 혹은 부직포의 PET 섬유를 가장 많이 사용하는 데, 본 실험에서 사용한 것은 직포의 PET 섬유로써 상업용 막(Osmonics Inc., U.S.A.)에 사용되는 것보다 조밀한 것을 사용하였다.

혼합 용액의 조성비는 막의 구조에 많은 영향을 주는 것으로 본 실험에서는 용매와 고분자의 무게비(S/P)

Table 2. Composition of casting solution

Solution	Composition			
	B1	B2	B3	B4
Cellulose acetate	17	17	17	19
Acetone	61	63	65	61
Formamide	22	20	18	20

Table 3. Casting condition

Condition	B1	B2	B3	B4
Evaporation time (sec)	40	40,60,80	40,80	40
Shrinkage temp. (°C)	75,85,90	85	85,90	85
Atmosphere temp. (°C)	27-29 in all case			
Atmosphere humidity (%)	65% in all case			
Solution temp. (°C)	27-29 in all case			
Gelation temp. (°C)	1-2 in all case			
Gelation time (hr)	1 in all case			
Gelation medium	ice cold water			
Shrinkage time (sec)	180 in all case			
Membrane thickness ( $\mu\text{m}$ )	95-110 in all case			

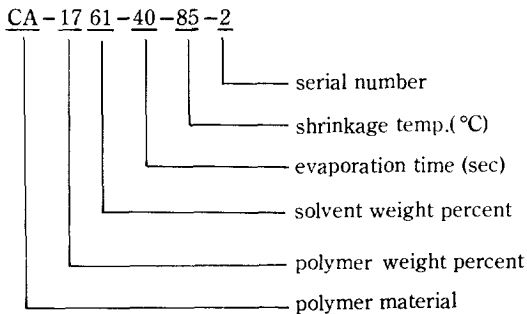


Fig. 1. Indication of membrane numbering.

및 팽윤제와 용매의 무게비(N/S)를 변화시켜 실험하였다. 용액의 조성비 및 제조조건은 Table 2, 3과 같으며 Fig. 1에는 각 제조 변수들의 연속적인 숫자 표기 방법의 예를 나타내었다.

### 3-2. R-O Batch cell system

제조한 막의 성능을 테스트하기 위해 Table 4와 같은 조건에서 용질 배제율과 용매 투과량을 측정하였으며 실험 방법은 아래와 같은 순서로 하였다.

1) 순수 투과계수( $L_p$ )를 구하기 위해 증류수를 사용하였으며, 압력은 5-40  $\text{Kg}_f/\text{cm}^2$  범위에서 5  $\text{Kg}_f/\text{cm}^2$  단위로 변화시켜 순수의 투과량을 측정하였다.

2) 공급액의 NaCl 농도 및 온도를 조절한 후 시간

Table 4. Performance test condition

NaCl Concentration (ppm)	Pressure ( $\text{Kg}_f/\text{cm}^2$ )	Temperature (°C)
10000	15,20,30,40	30-33
15000	20,25,30,40	

에 따른 투과량 및 배제율을 측정하여 정상상태에 도달하는 시간을 측정하였다.

3) 실험자료는 정상상태 이후의 값을 취하였다.

4) 압력을 변화시키며 투과액의 질량과 농도를 측정하였다.

5) 투과량은 질량으로 측정된 후 밀도로써 보정하여 부피를 계산하였으며, 농도는 NaCl 농도-전도도 표준도표를 사용하여 계산하였다.

6) 막을 교환한 후 위 실험을 반복 수행하였다.

역삼투막법에서 문제점이 되는 농도분극 현상을 최소화하기 위해 노즐에서의 분사속도를 1000  $\text{cm}/\text{sec}$  (공급량은 약 800  $\text{cc}/\text{min}$ ) 이상으로 하였으며 압력에 따른 막의 compaction을 고려하여 일정한 시간이 지난 후 정상상태가 되었을 때의 값을 취하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. 제조조건에 따른 특성

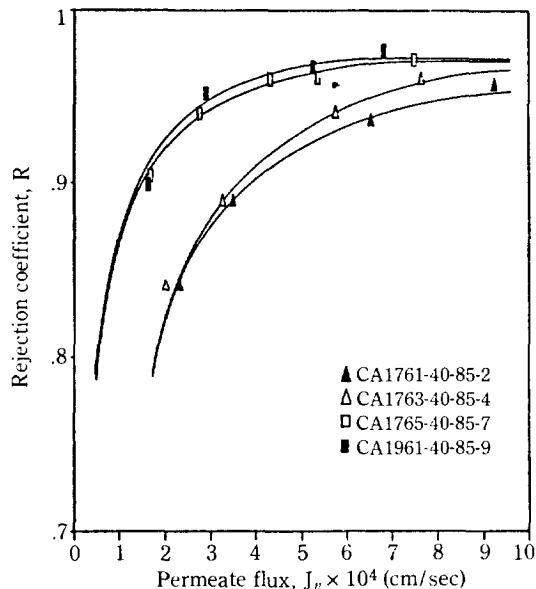
제조 막의 성능 평가는 투과량과 염 배제율을 측정하여 비교하였으며 투과성 및 친수성을 평가하기 위해 압력변화에 대한 순수의 투과량을 측정하여 구한 순수 투과계수(Pure water permeability coefficient,  $L_p$ )를 비교하였다.

본 연구에서 제조한 막 중에서 열처리온도가 가장 낮은 CA1761-40-75-1 막의  $L_p$ 가 가장 높았으며 열처리온도를 90°C로 높이고 증발시간을 80초로 한 CA1765-80-90-8 막의  $L_p$ 가 가장 적었다. Table 5에는 각 막에 대한  $L_p$  및 역삼투막으로 많이 사용되고 있는 SEPA-97(Osmonics Inc., U.S.A.)의  $L_p$ 값을 나타내었다.

고분자 막의 제조에서 고분자의 선택 및 용매, 팽윤제의 조성비는 막의 구조와 성능에 절대적인 영향을 주게 된다. Fig. 2는 Pusch의 비선형 모델로부터 구한 rejection coefficient, R과 total volume flux,  $J_v$ 와의 관계를 나타낸 것으로 고분자를 17wt%를 고정 한 상태에서 팽윤제와 용매의 무게비(N/S)를 변화시킨 결과 팽윤제가 감소할수록 배제율은 증가하였다. 특

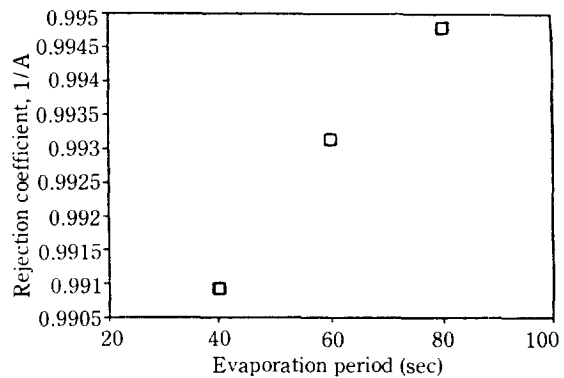
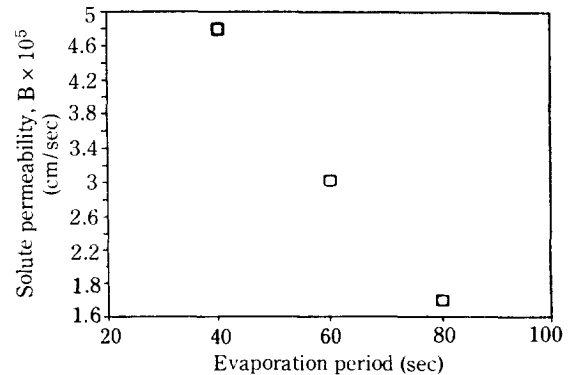
**Table 5. Comparison of  $L_p$  for the different membrane**

Membrane	$L_p \times 10^5$ (cm <sup>3</sup> /Kg <sub>f</sub> sec)
CA1761-40-75-1	10.1441
CA1761-40-85-2	3.1968
CA1761-40-90-3	1.2296
CA1763-60-85-4	3.2794
CA1763-60-85-5	2.875
CA1763-80-85-6	2.136
CA1765-40-85-7	2.717
CA1765-80-90-8	0.672
CA1961-40-85-9	2.539
SEPA 97	3.206

**Fig. 2. Relation between  $R$  vs.  $J_p$  with 2, 4, 7, 9 type membranes.**

히 팽윤제: 용매가 18:65인 경우  $J_v$ 가  $7.499 \times 10^{-4}$  cm/sec에서  $R$ 은 97.2%로써 높은 염 배제율을 보였다. 또한 고분자와 용매의 무게비(P/S)를 19:61로 하여 제조한 9-type 막은  $J_v$ 가  $6.837 \times 10^{-4}$  cm/sec일 때  $R$ 은 97.8%로써 17:61로 제조한 2-type 막보다 배제율이 3.8% 증가함을 보여 고분자와 용매의 무게비가 증가할수록 조밀한 막이 형성됨을 알 수 있었다.

Film casting 한 용액을 대기 중에서 증발시키면 대기와 접촉한 표면부터 용매가 증발하게 되고 고분자의 농도가 높아지면서 표면층의 조밀한 부분을 형성하게 된다. Active skin layer에 형성된 pore는 투과량과

**Fig. 3(a). Effect of evaporation period on the rejection coefficient.****Fig. 3(b). Effect of evaporation period on the solute permeability.**

배제율에 영향을 주며 그 두께의 증가에 따라 배제율에 대한 영향은 감소하나 투과량은 상당히 변한다. 용매 증발시간 변화에 대하여 Pusch의 선형모델로부터 구한  $1/A$  및  $B$ 를 Fig. 3에 나타내었는 바, 이는 증발시간에 비례함을 알 수 있었다. 따라서 증발시간에 따른 active skin layer의 변화가 투과량과 배제율에 영향을 주는 것을 알 수 있다.

열처리하는 이미 형성된 막의 공경을 감소시켜 배제율을 높이기 위한 방법으로 Cellulose acetate 막의 경우 보통 85°C 내외에서 행하여지고 있으며, 열처리온도에 따라 배제율을 98% 이상으로 높일 수 있었다. 각 온도도에 대한 투과량과 배제율은 Fig. 4에 나타난 바와 같이 85°C부터는 투과량과 배제율이 모두 완만하게 변하였다.

위 결과들로부터 수축온도가 높아지고 용매 증발시간이 길어질수록 투과량은 감소하는 반면 배제율은 증가함을 알 수 있는 데 수축온도를 90°C, 용매 증발시간을

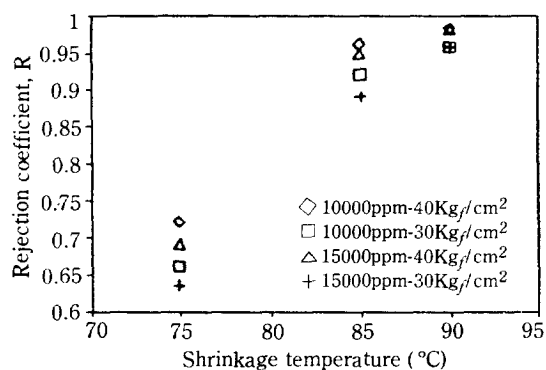


Fig. 4(a). Effect of shrinkage temperature on the rejection coefficient.

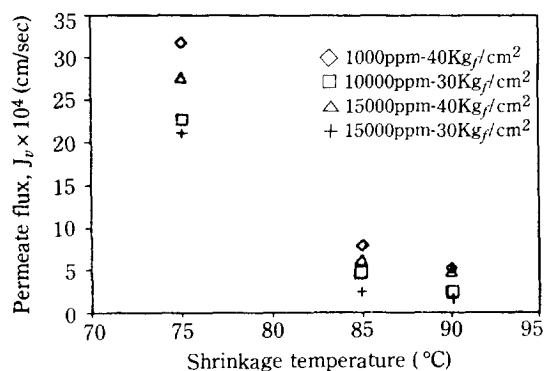


Fig. 4(b). Effect of shrinkage temperature on the permeate flux.

80초로 하여 제조한 8-type 막의 경우  $J_v$  및  $R$  값이 각각  $2.046 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$ , 98.0%로 나타났다.

막의 구조를 관찰하기 위해 SEM(Scanning Electron Microscope)을 사용하여 막의 단면을 촬영하였다. 막에 따라서는 표피층과 지지층 사이에 전이층이 보였으며 막 두께의 대부분을 차지하는 지지층은 막 하부로 갈수록 공경이 커졌으며 SEPA-97 막과는 달리 sponge 구조가 뚜렷하게 나타났다. Fig. 5는 SEPA-97 막의 단면을 촬영한 것으로 표피층 아래부분에 finger-like 구조가 발달하였으며 Fig. 6은 CA1763-40-85-4 막의 단면을 촬영한 것으로 표피층 아래부분에 전이층이 있었고 지지층은 다공성의 sponge 구조를 나타내었다. Fig. 7에 나타난 것과 같이 용질 배제율이 가장 높은 CA1765-80-90-8 막의 표피층이 가장 두껍고 조밀한 것을 알 수 있었다.

#### 4-2. Pusch 모델에 의한 해석

Pusch의 선형모델로부터 기율기 B와 절편 A를 구

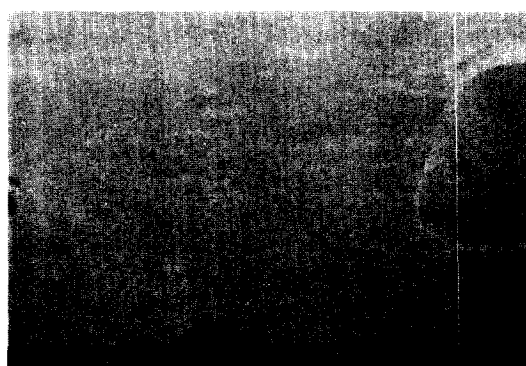
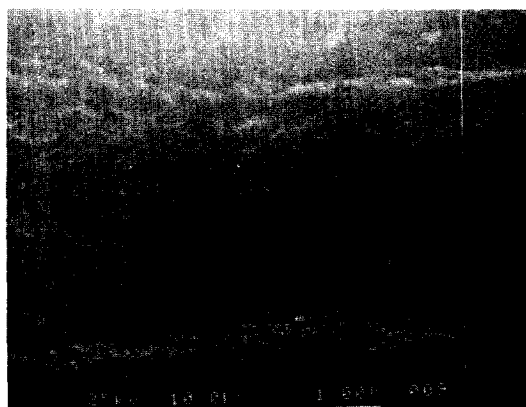
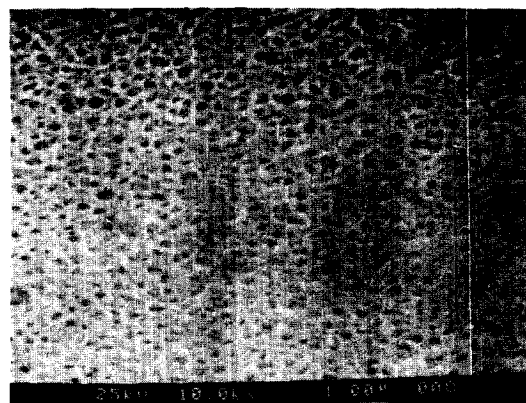


Fig. 5. SEM photomicrograph of cross section of SEPA-97 membrane (Upper side).



(a) Upper side



(b) Bottom side

Fig. 6. SEM photomicrograph of cross section of CA1763-40-85-4 membrane.

하였으며 Spiegler-Kedem 모델로부터 유도한 Pusch의 비선형 모델로부터 반사계수,  $\sigma$ 와 local solute permeability,  $P_s$ 를 구하였다.



Fig. 7. SEM photomicrograph of cross section of CA1765-80-90-8 membrane (Upper side).

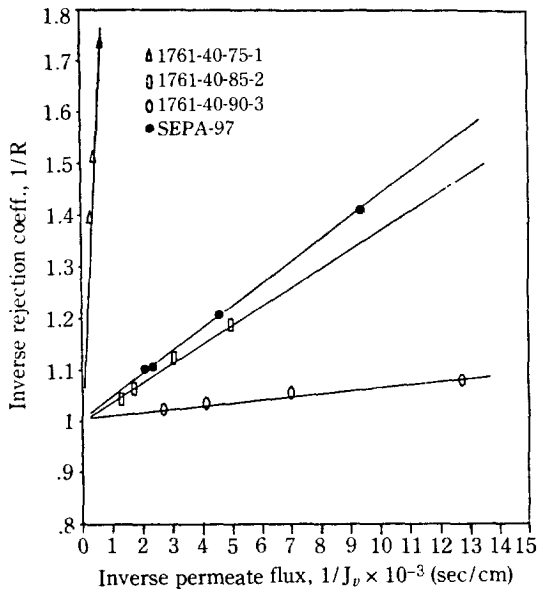


Fig. 8. Relation between  $1/R$  vs.  $1/J_p$  with 1, 2, 3 type membranes.

Fig. 8은 SEPA-97 막과 열처리온도를 변화시켜 제조한 막에 대하여 선형 모델로부터 구한  $1/R$  대  $1/J_p$ 를 도시한 것으로 선형관계를 나타내었으며 A 값이 1에 근접한 것으로 보아 Solution diffusion 모델에 일치함을 확인할 수 있었다. 그러나 열처리온도가 75°C인 1-type 막은 NaCl 10,000 ppm, 15,000 ppm에서 각각 0.941, 0.879로 나타나 Solution diffusion 모델과 상이하며 B 값이 다른 막에 비하여 상당히 큰 것으로 나타났다. 따라서 Solution diffusion 모델은 pore size가 큰 막에 대하여서는 투과현상을 설명하는 데 제한점이 있다고 사료된다.

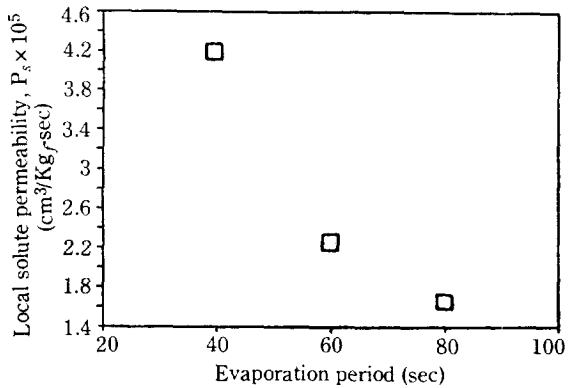


Fig. 9. Effect of evaporation period on the local permeability.

Table 6. Comparison of A and B from Pusch's linear model

Membrane serial No.	Conc. (ppm)	A	B $\times 10^5$ (cm/sec)	Correlation Coeff.
1	10000	0.9141	136.69	0.9797
	15000	0.8797	113.49	0.9888
2	10000	0.9949	3.97	0.9965
	15000	0.9764	4.659	0.9997
3	10000	1.0136	0.53	0.9901
	15000	1.00865	0.5405	0.99319
4	10000	1.0001	4.36	0.9998
	15000	1.0091	4.840	0.9818
5	10000	1.0325	1.81	0.9924
	15000	1.0069	3.036	0.9605
6	10000	1.0103	1.46	0.9951
	15000	1.00524	1.5518	0.9992
7	10000	1.0063	1.64	0.9951
	10000	1.0057	0.37	0.9666
9	10000	0.9945	1.88	0.9873
	15000	0.99172	2.088	0.97396
SEPA 97	10000	1.0304	4.3198	0.9978
	15000	1.7017	4.7566	0.9995

비선형 모델식에서  $\sigma$ 와  $P_s$ 는 Marquardt 법을 이용한 비선형 회귀분석 프로그램으로 구하였으며 용매 증발시간에 대한  $P_s$ 를 Fig. 9에 나타내었는 바 증발시간에 따라 비례적으로 증가하였으며 이는 순수 투과계수  $L_p$ 와 선형 모델로부터 구한 B 값과 같은 경향을 나타내었다. Fig. 2는 비선형 모델식에서 구한 R과  $J_p$ 를 표시한 것으로  $J_p$ 가 증가할수록 R도 극한값( $R_\infty$ )에 접근하게 되는 데 pore size가 큰 1-type 막을 제외한 나머지는 모두 선형 모델로부터 구한  $1/A$  값과 비슷하였으며 이는 Pusch, Soltanish 등의 실험결과와 일치

**Table 7. Comparison of  $\sigma$  and  $P_s$  from Pusch's nonlinear model**

Membrane serial No.	feed Conc. (ppm)	$\sigma$	$P_s(P_h/\Delta x)$
1	10000	0.92880	$1.02255 \times 10^{-3}$
	15000	0.82916	$7.68449 \times 10^{-4}$
2	10000	1.0404	$4.81319 \times 10^{-5}$
	15000	1.05679	$4.96808 \times 10^{-5}$
3	10000	0.98869	$6.78356 \times 10^{-6}$
	15000	0.98424	$5.27893 \times 10^{-6}$
4	10000	0.99695	$4.19835 \times 10^{-5}$
	15000	0.97409	$4.41691 \times 10^{-5}$
5	10000	0.96470	$2.27436 \times 10^{-5}$
	15000	0.97109	$2.56368 \times 10^{-5}$
6	10000	0.99464	$1.73008 \times 10^{-5}$
	15000	0.99140	$1.55832 \times 10^{-5}$
7	10000	0.98534	$1.55987 \times 10^{-5}$
	10000	0.99816	$4.32679 \times 10^{-6}$
9	10000	0.99713	$1.56747 \times 10^{-5}$
	15000	0.99007	$1.48736 \times 10^{-5}$

하였다. Pusch의 선형 및 비선형 모델로부터 구한 계수값을 각각 Table 6, 7에 나타내었다.

## 5. 결 론

건·습식법에 의한 평판형 초산섬유소 역삼투막을 제조하여 용존염 분리특성에 대한 제조변수의 영향을 고찰하고 Pusch 모델에 적용한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제조한 막에 대한 순수 투과계수 ( $L_p \times 10^5 \text{ cm}^3/\text{Kg} \cdot \text{sec}$ )는 1-type 막이 10.14로 가장 높았으며 8-type 막이 0.67로 가장 낮았고 Osmonics사의 막 (SEPA-97)은 3.21로 4-type 막의 3.28과 비슷한 값을 보였다. NaCl 10,000 ppm 용액의 경우 Pusch 선형 모델식으로 구한 A와 B 값은 SEPA-97이 각각  $1.0304$ ,  $4.32 \times 10^{-5} \text{ cm/sec}$ 이며 4-type 막은  $1.0001$ ,  $4.36 \times 10^{-5} \text{ cm/sec}$ 로 배제물과 투과량 모두 높은 값을 나타내었다.

2. Cellulose acetate를 17 wt%로 고정된 상태에서 Acetone의 함유량을 61, 63, 65 wt%씩 변화시킨 경우 61, 63 wt%에서는 비슷한 염 배제율을 보였으나 65 wt%에서는 이들보다 3-4% 높은 97%로 나타났으며, Acetone을 61 wt%로 하고 Cellulose acetate를 19 wt%로 증가시킨 경우 98%의 높은 배제율을 나

타내었다.

3. 용매의 증발시간이 증가함에 따라 배제율도 증가하였으며 투과량은 상대적으로 감소하였는데, 이는 증발시간에 따른 막의 active skin layer 두께 증가에 기인하는 것으로 SEM에 의한 촬영에 의해서도 확인할 수 있었다.

4. 막의 수축온도가 증가할수록 pore size는 감소하여 배제율이 증가하였으며 85°C 이상에서는 완전한 증가를 나타내었다.

5. 본 실험에서 제조한 막과 SEPA-97 막을 Pusch의 선형 모델에 적용한 결과  $1/R$  대  $1/J_v$ 가 선형관계를 나타내어 Pusch 모델은 본 연구에서 제조한 막과 SEPA-97 막의 분리특성을 해석하기에 적합하였다.

## 감 사

본 연구를 위하여 연구비를 지원해 준 한국과학기술원에 감사드립니다. 또한 본 연구는 부분적으로 한국과학재단의 연구지원에 의하여 이루어졌음을 밝혀둡니다.

## NOMENCLATURE

- A : intercept of the line  $1/R$  vs.  $1/J_v$
- B : slope of the line  $1/R$  vs.  $1/J_v$  [cm/sec]
- $C_p$  : permeate flow concentration of solute [ppm]
- $C_w$  : solute concentration at membrane wall [ppm]
- $D_s$  : diffusivity of the solute [ $\text{cm}^2/\text{sec}$ ]
- $D_w$  : diffusivity of the water [ $\text{cm}^2/\text{sec}$ ]
- $J_s$  : solute flux [cm/sec]
- $J_v$  : total volume flux [cm/sec]
- $J_w$  : water flux [cm/sec]
- K : mass transfer coefficient [cm/sec]
- $K_s$  : partition coefficient [cm/sec]
- $L_p$  : pure water permeability coefficient [ $\text{cm}^3/\text{Kg} \cdot \text{sec}$ ]
- $L_\pi$  : osmotic permeability coefficient of the membrane [ $\text{cm}^3/\text{Kg} \cdot \text{sec}$ ]
- P : pressure [ $\text{Kg}/\text{cm}^2$ ]
- $\Delta P$  : pressure difference across the membrane [ $\text{Kg}/\text{cm}^2$ ]
- $P_h$  : local hydraulic permeability [ $\text{cm}^4/\text{Kg} \cdot \text{sec}$ ]
- $P_s$  : local solute permeability [ $\text{cm}^3/\text{Kg} \cdot \text{sec}$ ]
- R : rejection coefficient
- $R_\infty$  : rejection coefficient at infinite flux
- $\bar{V}_w$  : partial molar volume [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]
- $\Delta x$  : membrane thickness [ $\mu\text{m}$ ]



## Greek Letters

- $\pi$  : osmotic pressure [ $\text{Kg}/\text{cm}^2$ ]  
 $\Delta\pi$  : osmotic pressure across the membrane [ $\text{Kg}/\text{cm}^2$ ]  
 $\sigma$  : reflection coefficient  
 $\omega$  : solute permeability coefficient [ $\text{g}/\text{Kg}, \text{sec}$ ]

## REFERENCES

1. Mears, P.: "Membrane separation Process", Elsevier Scientific Publishing (1976).
2. Lacey, R.E. and Loeb, S.: "Industrial Processing with Membranes", Wiley-Interscience, New York (1972).
3. Belfort, G.: "Synthetic Membrane Process", Academic Press (1984).
4. Min, B.R.: Ph.D. Thesis, SUNY, Buffalo (1983).
5. Sourirajan, S.: "Reverse Osmosis", Academic Press (1970).
6. Sourirajan, S. and Matsuura, T.: "Reverse Osmosis/Ultrafiltration Process Principles", National Research Council of Canada (1985).
7. Kesting, R.E.: *J. Appl. Poly. Sci.*, **17**, 1771 (1973).
8. Bungay, P.M.: "Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications", D. Reidel Publishing (1986).
9. Lloyd, D.R.: "Materials Science of Synthetic Membranes", ACS (1985).
10. Wijmans, J.G., Baaij, J.P.B., and Smolders, C.A.: *J. Membranes Sci.*, **14**, 263 (1983).
11. Bokhorst, H., Altena, F.W., and Smolders, C.A.: *Desalination*, **38**, 349 (1981).
12. Kesting, R.E.: "Synthetic Polymeric Membranes", 2nd ed., John Wiley and Sons (1985).
13. Sourirajan, S.: "Reverse Osmosis and Synthetic Membranes", National Research Council of Canada (1977).
14. Kunst, B. and Sourirajan, S.: *J. Appl. Poly. Sci.*, **14**, 723 (1970).
15. Ohya, H. and Sourirajan, S.: *J. Appl. Poly. Sci.*, **15**, 705 (1971).
16. Katchalsky, A. and Curran, P.F.: "Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics", Harvard University Press (1965).
17. Hwang, S.T.: "Membranes in Separations", John Wiley and Sons (1975).
18. Lonsdale, H.K., Merten, V., and Riley, R.L.: *J. Appl. Poly. Sci.*, **9**, 134 (1965).
19. Pusch, W.: *Ber Bunsenges Phys. Chem.*, **81**(3), 269 (1977).
20. Pusch, W.: *Ber Bunsenges Phys. Chem.*, **81**(3), 864 (1977).