

역삼투용 CA-CTA 혼합막의 제조 및 투과특성에 관한 연구

김명선 · 이광현 · 민병렬

연세대학교 공과대학 화학공학과
(1990년 6월 13일 접수, 1990년 8월 31일 채택)

A Study on the Preparation of CA-CTA Blended Membrane and Separation Characteristics for Reverse Osmosis Process

M.S. Kim, K.H. Lee and B.R. Min

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Yonsei University

(Received 13 June 1990; accepted 31 August 1990)

요 약

습식법에 의해 역삼투용 CA-CTA 혼합막을 제조하여 그 투과특성을 조사한 후, 상업용 CA 막 및 동일한 조건하에서 제조된 CA 막과 비교하였다.

혼합막의 제조조건으로는 고분자의 조성이 CA 8 wt%, CTA 8 wt%이고 증발시간을 60초로 하여 제조한 막이 가장 우수한 배제율을 나타내었고, 고분자의 조성이 낮아질수록 배제율이 떨어지는 반면 투과량은 증가하였다.

혼합막과 CA 막의 성능을 비교한 결과, 고분자의 조성이 16 wt%이고 증발시간이 60초인 막이 상업용 CA막 및 동일 조건하에서 실험실적으로 제조된 CA막보다 고압에서 더 높은 배제율을 보였으며, 고분자의 조성이 16 wt%이고 증발시간이 30초인 막은 비슷한 배제율에서 더 많은 투과량을 나타내었다.

본 연구에서 제조한 막에 대한 $1/R$ 과 $1/J_v$ 를 도식화하였을 때, 제조한 모든 막들이 Pusch의 선형모델에 잘 적용되었으며, 고분자의 조성이 10 wt%로 가장 낮은 막을 제외하고는 용액-확산모델에도 잘 적용되었다.

Abstract—CA-CTA blended membranes for reverse osmosis were prepared by wet-process and tested for the purpose of determining the separation characteristics. The characteristics of these membranes were compared with those of CA-membrane made at the same condition and commercial it.

Considering the effect for the solution composition of blended membranes, the membrane which had 16 wt% polymer content in the casting solution exhibited highest rejection coefficient. Experimental results showed that rejection coefficient was decreased but permeate was increased with the decreasing of polymer content.

With the result of comparison of blended membranes and CA-membranes, the blended membrane which had 16 wt% polymer content and 60 seconds evaporation period had higher rejection coefficient than commercial and prepared CA-membranes.

When plotting of $1/R$ vs. $1/J_v$ for membranes, data followed the Pusch's linear model and solution-diffusion model except the lowest polymer composition membrane within experimental boundary.

1. 서 론

막(membrane)이란 두 개의 균일상을 분리시키고 있는 상으로, 상의 물리화학적 성질에 의해 물질 및 에너지의 교환속도가 좌우되는 제3의 상이다.

막 분리공정은 상대적으로 낮은 온도(보통 상온)에서 조작이 가능하고, 상변화 등의 열 도입, 방출과정이 필요치 않아 용질의 구조, 특성 및 향기 등의 파괴나 손상없이 물질을 분리, 정제할 수 있는 장점이 있으므로 해수의 담수화, 폐수처리, 반도체 산업의 초순수제조, 산소 및 수소의 농축, 의약품 정제 등 다양하게 응용되고 있다[1-3].

1959년 Reid와 Breton은 특수 조성으로 된 셀룰로오스 아세테이트가 탈염의 막재질로써 효과적임을 발표하였으며, 그 후 Loeb과 Sourirajan(1960, 1962년)이 비대칭형 셀룰로오스 아세테이트막을 제조함으로써, 분리효율이 높고 투과속도가 빠른 상업용막을 제조하는데 성공하였다[2, 4].

비대칭형 막은 용질분리에 유효한 비공성의 표면층과 용매의 투과속도를 빠르게 할 수 있는 다공성의 지지층으로 구성되어 있다[4, 5].

막의 재질에 관한 연구도 계속 진행되어 온도 및 pH에 강한 고분자 재질(polyamide, polysulfone) 및 염에 대한 선택성이 뛰어나고, 기계적 강도가 강한 재질(cellulose acetate)로써의 개선이 이루어지고 있다.

이러한 여러 고분자들 중에서 셀룰로오스를 아세틸화 시킴으로써 만들어지는 셀룰로오스 아세테이트(CA)와 셀룰로오스 트리아세테이트(CTA)는 모두 탈염의 막재질로써 효과적으로 알려져 있다.

특히 CTA는 염 배제능이 뛰어나고 강도, 인장력, 신축성이 좋으며, 가수분해 및 생물학적 저항력이 강하여 주목받고 있는 물질이다[6, 7].

따라서 본 연구에서는 습식법에 의한 CA-CTA 혼합막을 제조하여, 상업용 CA 평판막(SEPA-97, Osmotics Inc., U.S.A.) 및 본 실험실에서 제조된 CA 평판막과 그 배제율 및 투과량을 비교하고, Pusch의 유도식에 적용시켜 봄으로써 막분리 공정을 해수담수화에 활용하기 위한 기초자료를 제시하고자 한다.

2. 이론적 배경

2-1. 고분자 용액

고분자 용액은 분자크기의 차원이 다르며 형태나 구조가 다양하므로 이상용액의 상태와는 많은 차이가

있다. 고분자 용액은 저분자 용액일 때 적용되는 Raoult의 법칙이나 van't Hoff의 법칙을 따르지 않으므로 비리얼 계수가 포함된 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$\Pi = \frac{C}{M} RT (1 + A_c)$$

여기서 Π : 삼투압

M : 분자량

C : 농도

A : 비리얼 계수

위 식은 고분자 용액이 이상용액으로부터 벗어나는 것을 표현한 것으로, 고분자의 형상이나 크기 등을 추정할 수 있다.

2-2. 상분리에 의한 막구조 형성

막구조 형성에 있어서의 상분리란 고분자 용액이 3차원의 macro-molecular network나 겔로써 전이되는 과정으로 정의된다.

상분리는 겔화되기 이전에 분자적으로 균일한 단일상 용액(sol. 1)에서 두 개의 내부 분산된 액상으로 구성되어 있는 분자 집합체인 불균일 용액(sol. 2)으로 전이되거나, sol. 2에서 직접 겔화됨으로써 비롯된다.

다시 말하면 상분리는 다음과 같은 2가지 경로가 가능하다.

1) sol. 1—sol. 2—gel

2) sol. 2—gel

상분리의 핵심은 겔화 이전에 고분자 용액이 2개의 내부분산 액상으로 나타난다는 것이다. 분산상인 sol. 2는 고분자들로 덮인 구형액적이나 micelle들로 구성되어 있다[6, 8]. 비대칭 막은 상분리 과정에서 형성되는 것으로서 sol. 1이 sol. 2로 전이되면서 박막으로 형성된 용액의 대기접촉 표면과 내부에서 용매의 증발차이로 인해 형성된다[9, 10].

막제조시의 일반적인 메카니즘은 다음과 같다.

고분자, 용매 및 팽윤제의 고분자 용액이 박막으로 형성되는 즉시 용매의 증발이 시작된다. 용매의 내부보다는 대기와의 접촉부분이 용매가 빠르게 증발하므로, 표면에 고분자가 응집(agggregation)되면서 표피층이 형성된다(sol. 1—sol. 2). 이 때 팽윤제는 구형의 액적형태로 용액에서 분리되며, 고분자들이 팽윤제 주위로 몰려 2차적인 내부 분산상이 된다.

계속되는 용매의 증발량에 따라 고분자들로 덮인

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_π σ, ω
	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	$J_w = K_1 (\Delta P - \Delta \pi) + K_2 \Delta P C_w$ $J_s = K_2 (C_{sw} - C_{sp}) + K_3 \Delta P C_{sw}$	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	$\frac{1}{1-R} = \frac{1}{1-\sigma} - \frac{\sigma}{1-\sigma}$ $\exp \left[- \frac{J_v (1-\sigma) \Delta x}{P_h} \right]$	

액적형태의 팽윤제는 서로 접근하여 micelle들을 형성하여 1차 겔을 형성한다. Micelle들은 다면체로 변형되고 고분자의 혼합으로 주위의 micelle들로 확산되며 용매와 팽윤제가 완전히 제거되면 다면체의 벽은 붕괴되어 closed cell들은 open cell로 변형된다.

또한 용액-확산모델에서 구하면

$$A = 1$$

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

가 된다.

2-3. 막투과 이론

막을 통한 용질 및 용매의 이동현상을 해석하기 위한 연구가 거의 한 세기 동안 진행되어 왔다. 이러한 막투과 모델들은 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 이동기구에 기초를 둔 모델과 비평형 열역학(non-equilibrium thermodynamics)에 기초를 둔 모델로서 Table 1에 나타내었다.

또한 두 가지 부류를 포함하는 모델로는 Pusch가 유도한 선형모델과 비선형모델이 있다[11-14].

1977년 Pusch는 용질 배제도의 역수($1/R$)와 전체 투과 속도의 역수($1/J_v$) 사이에 다음과 같은 선형관계식을 유도하였다.

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

상수 A, B를 Kedem-Katchalsky 모델로부터 구하면

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

$$B = 1/R_\infty [L_\pi/L_p - (R_\infty)^2] L_p \Pi_f$$

3. 실험

3-1. 막제조

본 실험에서는 온도 및 습도를 용이하게 조절하고 공기의 청정상태를 유지하기 위하여 청정실에서 막을 제조하였다.

박막 형성방법은 Loeb-Sourirajan 형식의 knife casting 방법을 응용하였다. 용액을 혼합하기 위하여 DC-전동기를 사용하였으며 제조된 용액내의 불순물을 제거하기 위하여 stainless steel 316으로 제작된 용기 내부에 삼중 filter를 설치하고 질소가스로 가압(약 0.304 MPa-0.507 MPa)하여 여과하였다. Fig. 1은 용액 여과장치를 도식화한 것이다.

막제조에 사용한 고분자는 셀룰로오스 아세테이트(E-4644, Eastmann Kodak Co., acetyl content 39.8%)와 셀룰로오스 트리아세테이트(E-2314, Eastmann Kodak Co., acetyl content 62.5%)이다.

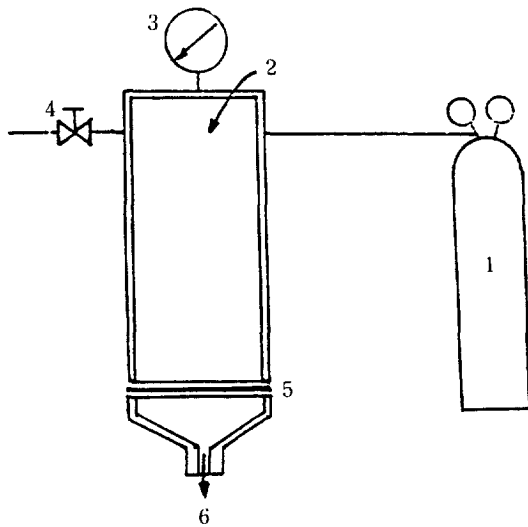


Fig. 1. Schematic diagram of solution filtering apparatus.

1. N₂ gas tank
2. Casting solution in
3. Pressure gauge
4. N₂ gas outlet valve
5. Stainless triple filter, porous plate
6. Filtered solution out

Table 2. Composition of casting solutions

Component	Composition (%)			
	B1	B2	B3	B4
Cellulose acetate	5	6	7	8
Cellulose triacetate	5	6	7	8
Acetone	27	26	25	24
Dioxane	53	52	51	50
Maleic acid	2.8 in all case			
Methanol	7.2 in all case			

본 실험에 사용된 지지천은 직포의 폴리에틸렌 테레프탈레이트로서, 그 기계적 강도와 내화학적성이 우수하여 상업용막(Osmonics Co., U.S.A.)에서 많이 사용되고 있다. 또한 본 실험에서 사용된 지지천은 Osmonics사의 것보다 더욱 조밀하다.

혼합용액의 조성비는 막의 구조 및 성능에 많은 영향을 주는 것으로 본 실험에서는 고분자의 무게비 및 용매의 증발시간을 변화시켜 실험하였다.

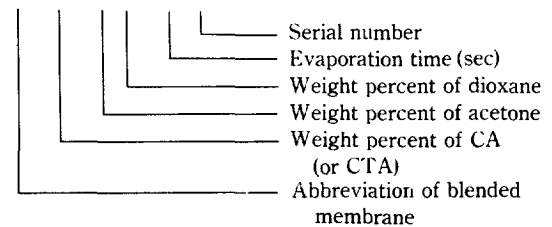
용액의 조성비 및 제조조건은 Table 2, 3에 나타내었으며 Fig. 2에는 각 제조변수들의 연속적인 숫자 표기방법의 예를 나타내었다.

3-2. R-O batch test cell system

Table 3. membrane casting conditions

Condition	B1	B2	B3	B4
Evaporation time (s)	30	30	30	30,60
Shrinkage temp. (°C)	90	90	90	90
Atmosphere temp. (°C)	23~25.5 in all case			
Atmosphere humidity (%)	65 in all case			
Solution temp. (°C)	23~25 in all case			
Gelation temp. (°C)	1~3 in all case			
Gelation time (h)	1 in all case			
Gelation medium	ice cold water in all case			
Shrinkage time (s)	180 in all case			
Membrane thickness (μm)	80~120 in all case			

BM 5 - 2753 - 30 - 1



CA - 1761 - 40 - 85 - 2

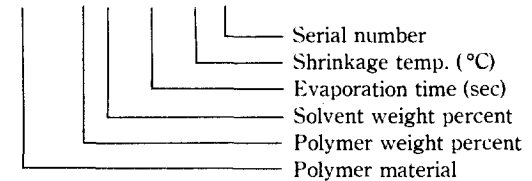


Fig. 2. Indication of membrane numbering.

Table 4. Performance test conditions

Concentration of feed (mg/l)	Pressure (MPa)	Temperature (°C)
3,000	2.027, 3.040 3.546, 4.053	24~25
10,000		
15,000		

제조한 막의 특성을 알아보기 위해 Table 4와 같은 조건에서 투과량과 배제율을 측정하였으며, 실험절차는 다음과 같다.

1. 1.013-4.053 MPa의 압력범위에서 0.507 MPa 단위로 변화시켜 순수의 투과실험을 행하였다.

2. 일정한 온도, 압력 및 농도에서 시간에 따른 투과량 및 배제율을 측정하여, 그 조건에서 정상상태에

Table 5. Comparison of L_p for the different membranes

Membrane	$L_p \times 10^5 (\text{cm/s} \cdot \text{MPa})$
BM5-2753-30-1	30.173
BM6-2652-30-2	28.082
BM7-2551-30-3	23.286
BM8-2450-30-4	21.797
BM8-2450-60-5	18.899
CA1763-40-85-4	33.441
CA1763-60-85-5	29.317
CA1765-40-85-7	27.706
SEPA-97	32.692

도달하는 시간을 측정하였다.

3. 실험자료는 정상상태에 도달한 후에 측정하였다.

4. 각 농도와 압력에 따른 투과액의 질량과 농도를 측정하였다.

5. 투과량은 질량을 측정하여 밀도로 보정하여 부피를 계산하였다.

6. 공급액, 투과액 및 배제액의 농도는 전도도를 측정하여, NaCl 농도-전도도 표준도표를 사용하여 계산하였다.

7. 제조된 막을 교환한 후 위 실험을 반복 수행하였다.

역삼투막법에서 문제점이 되는 농도분극 현상을 최소화하기 위해 노즐에서의 분사속도를 1000 cm/sec (공급량은 약 80 cc/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

고분자막의 구조 및 투과특성은 크게 두 가지 조건에 좌우되는데 그 하나는 용액의 조성이며, 다른 하나는 막제조시의 여러 변수들이다. 용액의 조성에서 전체 고분자 용액중의 고분자의 질량비가 일정하다면, 용매와 고분자의 질량비(S/P)는 증가할수록, 팽윤제와 용매의 질량비(N/P)가 감소할수록 supermolecular polymer aggregates의 크기가 감소하여 작은 기공이 많이 생긴다[4, 15].

또한 전체 용액중의 고분자의 질량비가 증가할수록 막이 더욱 조밀하게 형성되어 배제율이 증가하는 반면 투과량은 감소한다. CA-CTA 혼합막의 경우 CA와

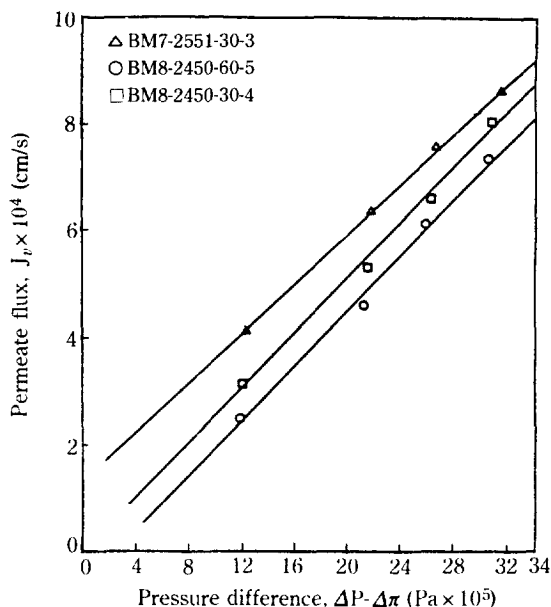


Fig. 3. Relation between $(\Delta P - \Delta \pi)$ vs. J_p at 10000 mg/l.

CTA의 질량비가 1 : 1일 때 그 성능이 가장 우수하다 [4, 16].

4-1-1. 순수 투과도

제조한 막의 성능을 평가하기 위하여 투과량과 염의 배제율을 측정하였으며, 투과성 및 친수성을 평가하기 위하여 압력변화에 대한 순수의 투과량을 측정하여 순수 투과계수(pure water permeability, L_p)를 구하였다.

본 연구에서 제조한 막 중에서 고분자의 조성비가 가장 낮은 BM5-2753-30-1막이 가장 높은 L_p 값을 보였으며 고분자의 조성비가 가장 높고 증발시간이 가장 긴 BM8-2450-80-5막의 L_p 가 가장 작았다. Table 5에는 각 막에 대한 L_p , 본 연구실에서 제조한 CA막 및 역삼투막으로 많이 사용되고 있는 SEPA-97(Osmotics Inc., U.S.A.)의 L_p 값을 나타내었다.

4-1-2. 용액 중 고분자의 조성

고분자막의 조성에서 그 용액의 조성은 막의 성능에 커다란 영향을 미친다. 일반적으로 전체 고분자 용액 중 고분자의 조성이 높을수록 막이 조밀하게 형성되어 염의 배제율이 증가하게 된다. Fig. 3은 조작압력에서 막양쪽용액의 삼투압차를 뺀 구동력(유효 압력차)의 변화에 따른 투과 플럭스를 나타낸 것으로 압력증가에 따라 선형적으로 증가하며, 고분자의 조성이 높을수록 J_p 가 감소함을 알 수 있다.

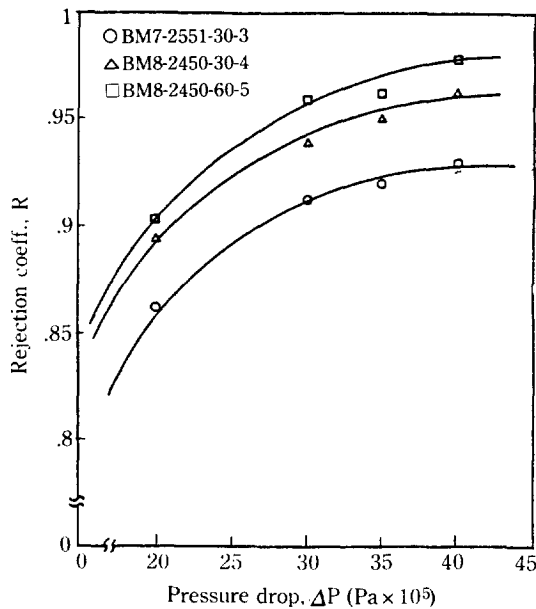
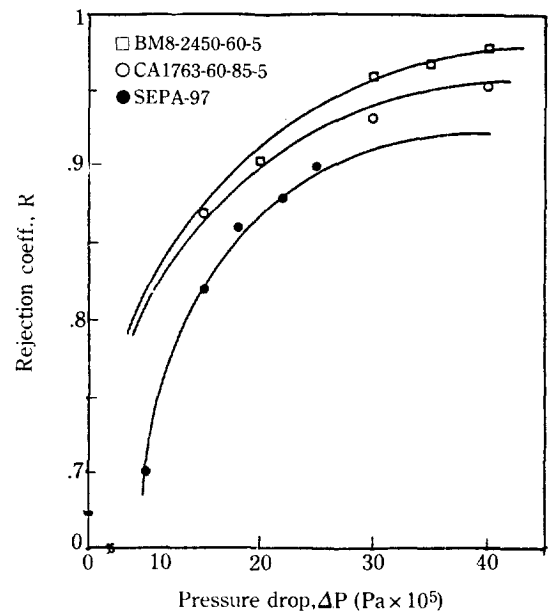
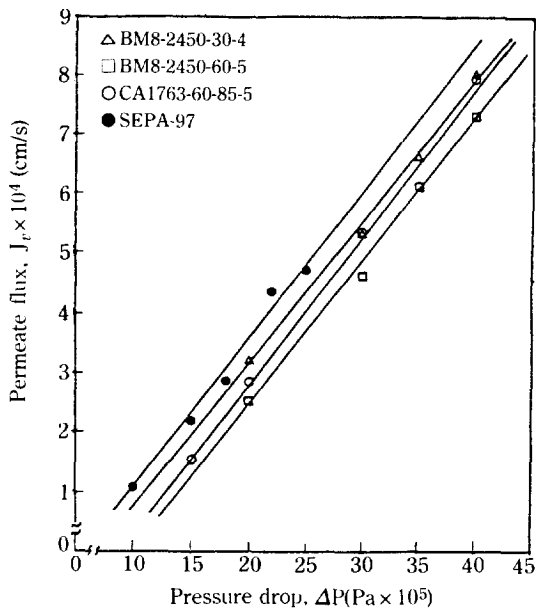

Fig. 4. Relation between ΔP vs. R at 10000 mg/l.

Fig. 6. Comparison of R for CA-CTA blended membrane and CA membrane at 10000 mg/l.

Fig. 5. Comparison of J_p for CA-CTA blended membrane and CA membrane at 10000 mg/l.

Fig. 4는 각 조성의 막에 대하여 압력변화에 따른 배제율의 변화를 나타내었다. 고분자의 조성이 높아짐에 따라 배제율은 높게 나타났으며, 조업압력이 증가함에 따라 배제율도 증가함을 알 수 있었다.

CA-CTA 혼합막과 상업용막 (SEPA-97, Osmonics Inc., U.S.A.) 및 제조한 CA막의 투과량과 배제율을 Fig. 5, 6에 나타내었다. 본 실험실에서 제조한 막과 상업용 막 및 본 실험실에서 제조한 CA막을 비교한 결과, 배제율에 있어서 BM8-2450-60-5막이 가장 높은 배제율을 보였으며 투과량에 있어서는 BM8-2450-60-5, CA1763-60-85-5, BM8-2450-30-4, SEPA-97의 순으로 투과량이 증가함을 알 수 있었다.

4-1-3. 용매의 증발시간

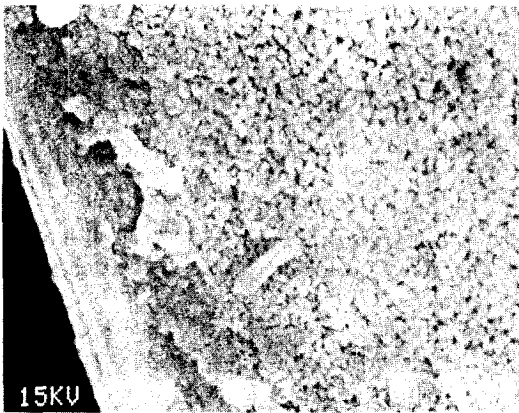
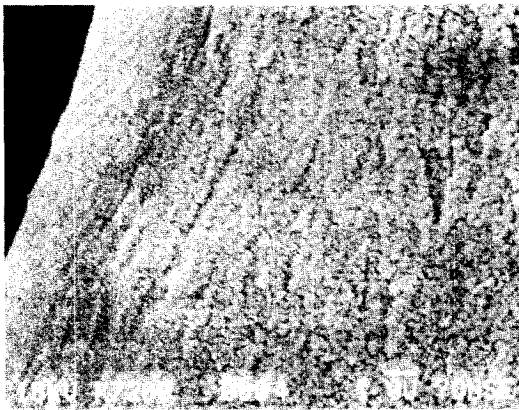
지지천위에 고분자 용액이 박막으로 형성된 직후부터 용매의 증발이 일어나게 되는데 용액과 대기와의 접촉부분에서 bulk 부분보다 더 많은 증발이 일어나므로 표면층(active skin layer)을 형성하여 비대칭막이 이루어진다.

이 때 용매의 증발시간을 늘여주거나 줄여줌으로써 표면층의 두께를 조절할 수 있다. 표면층에 형성된 조밀한 기공(pore)은 배제율에 많은 영향을 주게 되는데 그 증가에 따라 배제율의 증가 및 투과량의 감소를 확인할 수 있었다. Table 6에는 증발시간이 30초, 60초일 때의 CA-CTA 혼합막 및 CA막의 투과 특성을 비교해 놓았다. 표에 의하면 증발시간이 긴 BM8-2450-60-5막이 증발시간이 짧은 BM8-2450-30-4막보다 배제율이 더 높음을 알 수 있었다. 또한 증발시간이 같은 CA1763-60-85-5막보다 배제율이 더 높게 나타났으며

Table 6. Characteristics of various membranes

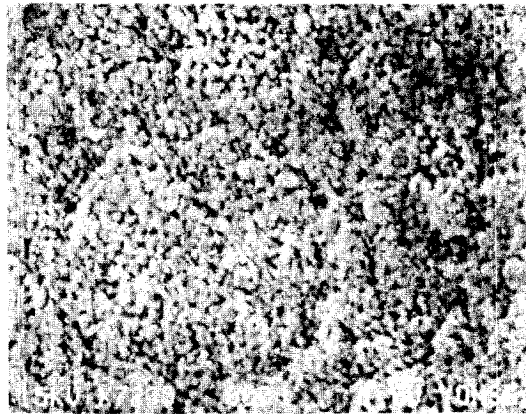
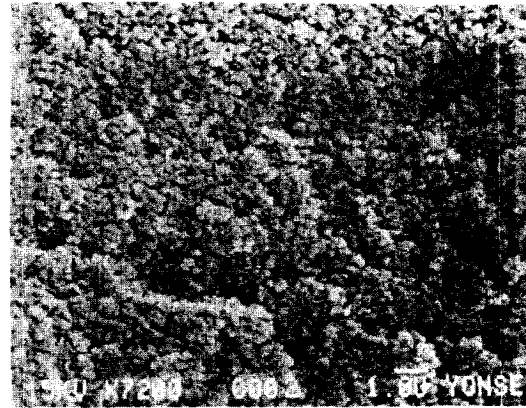
Membrane	BM8-2450-30-4	BM8-2450-60-5	CA1763-60-85-5
Evaporation time(s)	30	60	60
$L_p \times 10^5$ (cm/s·MPa)	21.797	18.899	29.317
Rejection coeff. (R)	0.963	0.979	0.953

(at 4.053 MPa, 10000 mg/l NaCl solution)

**Fig. 7. SEM photomicrograph of BM8-2450-30-4 membrane.****Fig. 8. SEM photomicrograph of BM8-2450-60-5 membrane.**

이는 shrinkage temperature의 차에 의한 영향도 있지만 CA-CTA 혼합막이 CA막보다 배제효율이 우수하기 때문인 것으로 사료된다.

4-1-4. 막의 구조

**Fig. 9. SEM photomicrograph of BM6-2652-30-2 membrane.****Fig. 10. SEM photomicrograph of BM7-2551-30-3 membrane.**

막의 구조를 확인하기 위한 방법으로 SEM(Scanning Electron Microscope)을 사용하였다. 막의 표면층의 세공은 확인할 수 없었으나 막의 단면은 그 구조를 확인할 수 있었다. Strathmann 등은 막의 최종 구조 형성은 침전 속도에 영향을 받는다고 하였다. 즉, 침전 속도가 빠르면 finger like 구조가 나타나며, 침전 속도가 늦으면 sponge like 구조가 나타난다. 또한 침전 속도가 아주 늦어지면 막의 구조는 대칭형이 된다. 일반적으로 finger like 구조보다는 sponge like 구조가 염의 배제율에 있어 그 성능이 뛰어나다[9, 17]. Fig. 7과 8로부터 막의 단면의 형태는 모두 sponge 구조를 나타냄을 알 수 있었고 Fig. 9와 10에서는 제조용액 중 고분자의 조성이 많아질수록 기공의 크기는 점차적으로 작아짐을 알 수 있었다. Fig. 11은 SEPA-97막의 단면을

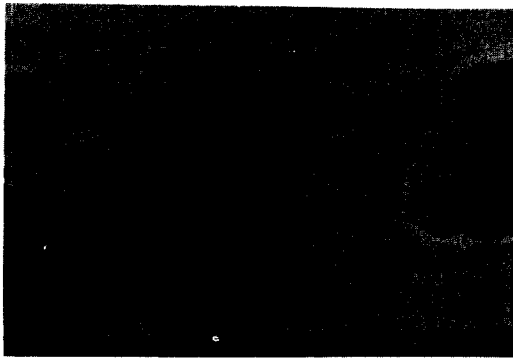
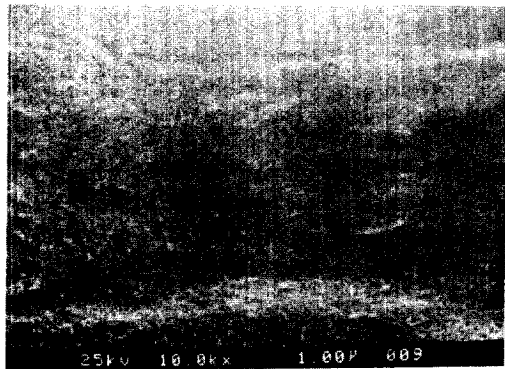
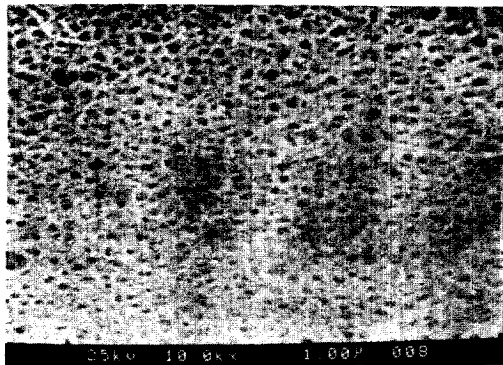


Fig. 11. SEM photomicrograph of cross section of SEPA-97 membrane (Upper side).



(a) Upper side



(b) Bottom side

Fig. 12. SEM photomicrograph of cross section of CA 1763-40-85-4 membrane.

촬영한 것으로 표피층 아래부분에 finger like 구조가 발달하였으며 Fig. 12는 CA1763-40-85-4 막의 단면을 촬영한 것으로 표피층 아래부분에 전이층이 있었고 지지층은 다공성의 sponge 구조를 나타내었다.

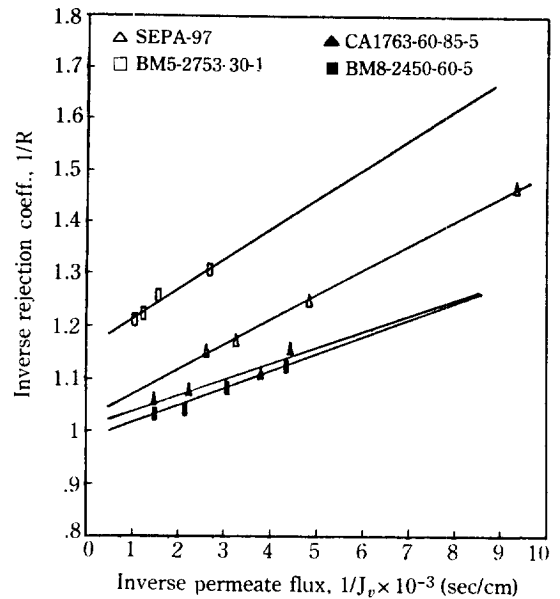


Fig. 13. Relation between $1/R$ vs. $1/J_p$ with various membranes.

Table 7. Comparison of A and B from Pusch's linear model

Membrane serial no.	Concentration (mg/l)	A	$B \times 10^5$ (cm/sec)	Correlation coefficient
BM5-2753-30-1	3000	1.0995	0.9226	0.9923
	15000	1.1572	0.5718	0.9563
BM6-2652-30-2	3000	0.9679	1.0821	0.9938
	15000	0.9893	0.8927	0.9821
BM7-2551-30-3	3000	0.9739	0.8271	0.9911
	10000	0.9952	0.6758	0.9910
	15000	1.0269	0.4231	0.9948
BM8-2450-30-4	3000	0.9773	0.4616	0.9921
	10000	0.9817	0.4373	0.9920
	15000	0.9691	0.5169	0.9979
BM8-2450-60-5	3000	0.9807	0.3141	0.9998
	10000	0.9768	0.3262	0.9928
	15000	0.9782	0.3302	0.9834
CA1763-40-85-4	10000	1.0001	4.36	0.9998
	15000	1.0091	4.840	0.9818
CA1763-60-85-5	10000	1.0325	1.81	0.9924
	15000	1.0069	3.036	0.9605
CA1765-40-85-7	10000	1.0063	1.64	0.9951
	10000	1.0304	4.3198	0.9978
SEPA-97	15000	1.7017	4.7566	0.9995

4-2. Pusch의 유도식에 의한 해석

Fig. 13은 제조한 BM8-2450-60-5, BM5-2753-30-1

막과 SEPA-97막 및 제조한 CA1763-60-85-5 막의 각각에 대하여 Pusch의 선형 모델로부터 $1/R$ 과 $1/J_o$ 를 도식화한 것으로 그 기울기가 B가 되며 $1/R$ 축의 절편이 A가 된다. 상수 B의 물리적인 의미가 국부 용질 투과도이므로 막의 특성이 배제율이 높은 고밀도의 막일수록 작은 값이 나오게 된다. 또한 A값이 1에 근접할수록 용액-확산모델에 잘 일치함을 나타낸다.

본 실험에서는 BM5-2753-30-1 막이 다소 벗어나는 경향을 보이지만 다른 막들은 1에 근접하는 것으로 보아 용액-확산모델에 잘 맞음을 확인하였다.

Table 7에는 각각의 막에 대한 Pusch의 선형 모델로부터 구한 A, B값 및 선형 상관 계수를 수록해 놓았다.

5. 결 론

습식법에 의한 평판형 역삼투용 셀룰로오스 아세테이트-셀룰로오스 트리아세테이트 혼합막을 제조하고, 여러 변수에 따른 용존염의 분리특성을 실험하여 상용막 및 같은 실험장치로 제조한 셀룰로오스 아세테이트 평판막과 비교한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전체 고분자 용액중의 고분자의 질량비가 높을수록 염의 배제율이 높아졌으며, CA와 CTA의 질량비가 각각 8 wt%이고 용매 증발시간을 60초로 하여 제조한 막이 가장 높은 배제율을 보였다.

2. 본 실험에서 제조한 혼합막과 상업용 막인 SEPA-97 및 같은 실험장치로 제조한 CA막을 비교한 결과, 배제율에 있어서 CA와 CTA의 조성을 각각 8 wt%로 하고 증발 시간을 60초로 하여 제조한 BM8-2450-60-5 막이 가장 높은 배제율을 보였으며 투과량에 있어서는 BM8-2450-60-5, CA1763-60-85-5, BM8-2450-30-4, SEPA-97의 순으로 투과량이 증가함을 알 수 있었다. 비교한 CA 막의 고분자의 조성은 17 wt%인 반면, 본 실험에서 제조한 혼합막의 고분자의 조성이 16 wt%로서 더 낮았던 것을 고려하면, CTA의 염에 대한 분리 성능이 CA의 분리 성능보다 높은 것으로 사려된다.

3. 용매의 증발시간이 증가함에 따라 배제율은 증가한 반면 투과량은 상대적으로 감소하였다. 이는 증발 시간에 따른 막의 active skin layer두께 증가에 기인하는 것으로 SEM에 의한 촬영에 의해서도 확인할 수 있었다.

4. 본 실험에서 제조한 CA-CTA 혼합막과 SEPA-97막 및 같은 실험장치로 제조한 CA막을 Pusch의 선형 모

델에 적용시켜 도식화한 결과, $1/R$ 대 $1/J_o$ 가 선형관계를 나타내어 Pusch의 모델은 본 연구에서 제조한 CA-CTA 혼합막과 CA막 및 SEPA-97 막의 분리 특성을 해석하기에 적합하였으며, 고분자의 질량비가 가장 낮은 BM5-2753-30-1 막을 제외하고는 용액-확산모델에도 잘 일치하였다.

감 사

본 연구는 '89년도 연세대학교 교내연구비의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

NOMENCLATURE

A	: intercept of the line $1/R$ vs. $1/J_o$
B	: slope of the line $1/R$ vs. $1/J_o$
CA	: abbreviation of cellulose acetate
CTA	: abbreviation of cellulose triacetate
C_o	: bulk concentration of solute [mg/l]
C_w	: wall concentration of solute [mg/l]
C_p	: permeate flow concentration of solute [mg/l]
D_s	: effective diffusivity of the solute [cm^2/sec]
D_w	: diffusivity of water in the membrane [cm^2/sec]
J_o	: total volume flux [cm/sec]
K_s	: partition coefficient of the solute
L_p	: pure water permeability coefficient [cm/sec·MPa]
L_π	: osmotic permeability of the membrane [cm/sec·MPa]
ΔP	: pressure difference across the membrane [MPa]
R	: rejection coefficient
R_∞	: rejection coefficient at infinite volume flux
Δx	: membrane thickness [μm]

Greek Letters

π	: osmotic pressure [MPa]
Π_{feed}	: osmotic pressure of the feed [MPa]
σ	: reflection coefficient
ω	: solute permeability coefficient [g/sec·MPa· cm^2]

REFERENCES

1. Mears, P.: "Membrane Separation Processes", Elsevier Scientific Publishing Co., chap. 1, 2 (1976).
2. Sourirajan, S.: "Reverse Osmosis", Academic Press (1970).
3. Sourirajan, S. and Matsuura, T.: "Reverse Os-

- mosis/Ultrafiltration Process Principles", National Research Council of Canada (1985).
4. Sourirajan, S.: "Reverse Osmosis and Synthetic Membranes", National Research Council of Canada, chap. 1, 2 (1977).
5. Strathmann, H., Scheible, P. and Baker, B.W.: *J. Appl. Poly. Sci.*, **15**, 811 (1971).
6. Kesting, R.E.: "Synthetic Polymeric Membranes", 2nd ed., John Wiley and Sons (1985).
7. Joshi, S.V.: *Desalination*, **38**, 349 (1981).
8. Kesting, R.E.: "Synthetic Polymeric Membranes", McGraw Hill, New York (1971).
9. Bungay, P.M., Lonsdale, H.K. and de Pinho, M.N.: "Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications", D. Reidel Publishing Co., chap. 2, 39 (1983).
10. Bokhorst, H., Altena, F.W. and Smolders, C.A.: *Desalination*, **38**, 349 (1981).
11. Lonsdale, H.K., Merten, V. and Riley, R.L.: *J. Appl. Poly. Sci.*, **9**, 134 (1965).
12. Katchalsky, A. and Curran, P.F.: "Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics", Harvard Univ. Press (1965).
13. Pusch, W.: "Ber Bunsenges Phys. Chem.", **81**(3), 269 (1977).
14. Pusch, W.: "Ber Bunsenges Phys. Chem.", **81**(3), 864 (1977).
15. Kunst, B. and Sourirajan, S.: *J. Appl. Poly. Sci.*, **14**, 723 (1970).
16. Sedlacek, B. and Kahovec, J.: "Synthetic Polymeric Membranes", Walter de Gruyter, Berlin New York (1987).
17. Koenhen, D.M., Muder, M.H.V. and Smolders, C.A.: *J. Appl. Poly. Sci.*, **14**, 1317 (1971).