

폴리아크릴산 막의 역삼투 특성

卓 泰 文

서울대 農大 蠶糸學科

(1983년 7월 26일 접수, 1983년 10월 15일 심사완료)

요약: 폴리아크릴산(PAA)의 역삼투특성을 조사하기 위하여, 막지지대로서 셀룰로오스아세테이트막 사이에 PAA를 고정시켜 실험을 하였다. 2가이온은 1가이온 보다 배제율이 더 높았으며, Donnan 배제설에 定性的으로 一致하는 경향을 보였다. 供給液농도의 감소에 따라 1가이온의 배제율은 크게 증가한 반면, 2가이온인 경우는 급격한 變化를 보여주지 않았다. PAA막에 의한 鹽에 대한 排除率은 壓力, 供給液농도, 이온價 등에 依存한다는 것을 알았다.

1. 서 론

역삼투막에 이용되고 있는 막은 크게 나누어 荷電膜과 非荷電膜으로 分類할 수가 있으며, 그 溶質分離 메카니즘은 서로 다르다. 지금까지의 報告에 의하면, 非荷電膜에 의한 分離機構에 관해서는 많은 說이 있지만¹⁻⁵, 荷電膜인 경우는 一般的으로 荷電에 의한 排除, 즉 Donnan 이온 배제기구에 의한 說로 一致되고 있다⁶⁻⁹.

이러한 荷電膜의 하나로서 다이내믹막(dynamically formed membrane)은, 供給液에 高分子電解質 또는 水和金屬鹽을 첨가하여 加壓함으로써 多孔質上에 電荷를 固定시키는 方法이다. 이것은 막의 形成 및 除去가 容易하며 透過量이 가장 우수한 特徵을 지니고 있으며, 鹽의 排除도 Donnan 이온 排除機構에 의해 說明되고 있다⁹⁻¹¹.

그러나, 다이내믹막을 形成할 때 첨가하는 물질은 항상 溶液中에 노출되기 때문에 多孔質 表面위에 固定되어 있는 荷電量 및 密度를 正確히 評價하기가 어려운 物理化學的인 研究는 거의 되어 있지 않았다.

따라서 本 研究에서는 폴리아크릴산(PAA)막을 2枚의 셀룰로오스 아세테이트(CA)막 사이에

고정시켜, 역삼투법에 의해 壓力鹽의 種類 및 濃도에 따른 배제율을 調査하여, 폴리아크릴산에 의한 역삼투특성과 그 原因究明 및 選擇透過성에 관하여 考察한다.

2. 실험

2-1. 막의 製造

지지체로서 이용된 多孔質膜은 셀룰로오스아세테이트막으로서 그 製法은 Loeb와 Sourirajan¹²이 行한 方法과 유사하다. 제막 溶液의 組成은 CA (Eastman 398-3), acetone, formamide 및 triacetin 各各 24.7, 44.6, 29.7, 및 1.0 wt%이다. 이러한 溶液을 실온에서 깨끗한 유리판 위에 제막하여 45秒間 용매를 증발시킨후, 한시간 이상 氷水에 침지시켜 두어 熱處理 없이 사용하였다.

폴리아크릴산 막은 PAA(M.W. 500,000 以上, Nihonjyaku Co.)를 7wt% 메탄올 溶液으로 造成하여 제막한後, 하루以上 건조시켜 두었다.

以上과 같이 製膜된 것을 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 PAA兩側에 CA의 skin side(密層)을 內側으로 덮어, 역삼투時 PAA가 流出되지 않음을 확인한후 本 實驗에서 사용하였다.

2-2. 逆滲透 測定

이용된 逆滲透裝置는 batch式으로, 濃度分極을 最少化하기 위하여 교반기의 回轉을 1,000 r.p.m 以上으로 하였다. 모든 실험은 溫度 $25^{\circ} \pm 1^{\circ} \text{C}$ 에서의 定常狀態 즉, 所定の 壓力에서의 투과량이 一定하게 유지된 후 투과량 및 배제율을 測定하였다. 배제율은 다음과 같은 式으로 計算하였다.

$$R_{obs} = 1 - C_p / C_o$$

여기서 R_{obs} 는 배제율이며, C_o 및 C_p 는 各 供液(feed solution) 및 透過液(product solution)의 濃度이다.

2-3. 폴리아크릴산 막에 의한 鹽의 排除率

PAA막에 의한 鹽의 排除率($1 - C_3/C_2$)을 求하기 위하여, Fig. 1에서 보는바와 같이 먼저 各 各의 CA膜만에 의한 배제율을 求할 必要가 있다.

CA-1膜만을 使用하여 逆滲透를 한 結果, 모든 鹽들은 전혀 배제되지 않았기 때문에 C_1 의 濃度, 즉 feed 濃度는 C_2 의 濃도와 같다고 볼 수 있다.

한편, CA-2膜만에 의한 各種 鹽에 대한 排除率은 鹽의 種類에 따라 다르기 때문에 各 鹽에 대한 C_3 와 C_4 濃度の 關係를 檢量할 必要가 있다.

Fig. 2는 CA-2膜만을 이용할 때의 C_3 와 C_4 농도의 關係를 나타낸 例이다.

따라서 透過液의 濃度 C_p ($\equiv C_4$)를 측정하면, C_3 의 濃度は 미리 作成한 檢量線으로부터 용이하게 求할 수가 있으며, PAA막만에 의한 鹽의 排除率 R_A 는 $1 - C_3/C_2$ 로 計算할 수가 있다.

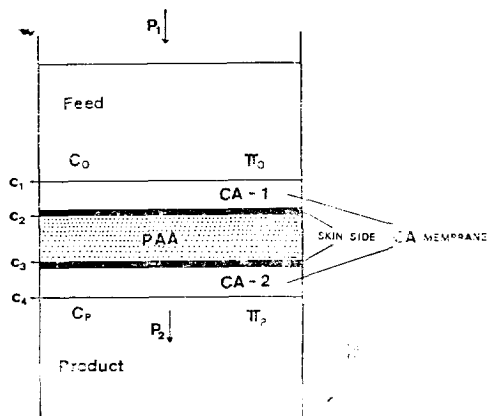


Fig. 1. PAA-CA membrane.

3. 결과 및 고찰

3-1. 各種 鹽에 대한 排除率의 壓力依存性

各種 鹽에 대한 鹽의 배제율을 Fig. 3~7에 나타냈다. 여기서 배제율 R_A 는 PAA膜만에 의한 鹽의 배제를 意味하고, 有效壓力 $\Delta p - \Delta \pi$ 는 加해준 壓力에서의 供給液과 투과액의 滲透壓差($\Delta \pi =$

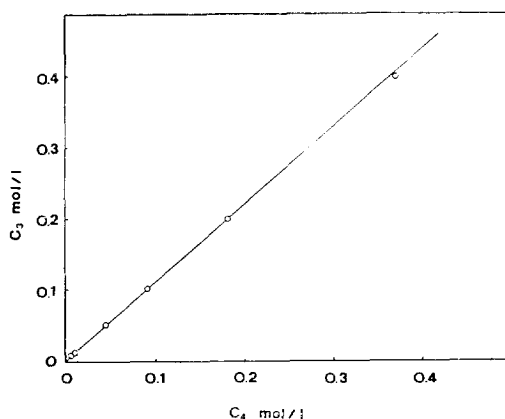


Fig. 2. Relation between C_3 and C_4 for NaCl solutions.

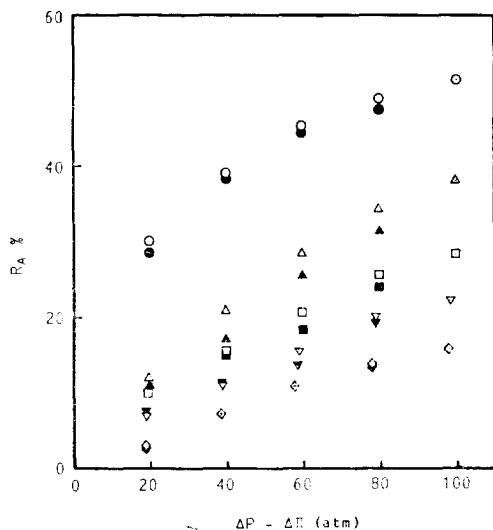


Fig. 3. Rejections by PAA for NaCl solutions.
○ : 0.01mol/l, △ : 0.05mol/l,
□ : 0.1mol/l, ▽ : 0.2mol/l,
◇ : 0.4mol/l,
Solid marks show rejections as descending order of pressure.

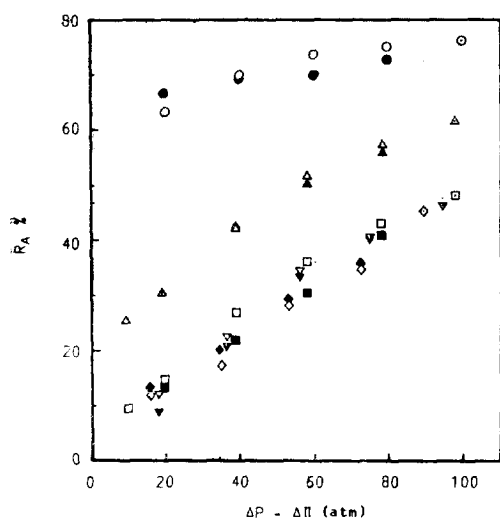


Fig. 4. Rejection by PAA for Na_2SO_4 solutions.

○ : 0.01mol/l, △ : 0.05mol/l,
□ : 0.1mol/l, ▽ : 0.2mol/l,
◇ : 0.4mol/l,

Solid marks show rejections as descending order of pressure.

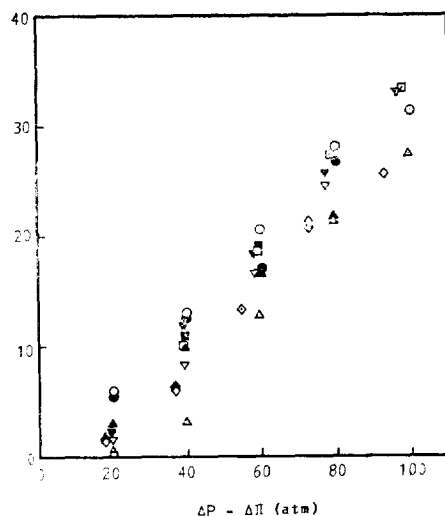


Fig. 6. Rejections by PAA for MgCl_2 solutions.

○ : 0.01mol/l, △ : 0.05mol/l,
□ : 0.1mol/l, ▽ : 0.2mol/l,
◇ : 0.4mol/l,

Solid marks show rejections as descending order of pressure.

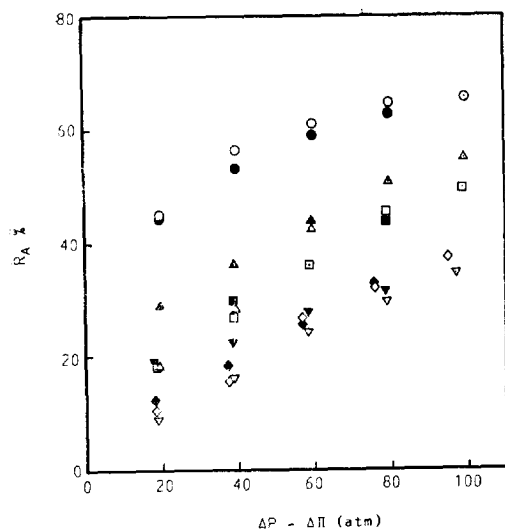


Fig. 5. Rejections by PAA for CaCl_2 solutions.

○ : 0.01mol/l, △ : 0.05mol/l,
□ : 0.1mol/l, ▽ : 0.2mol/l,
◇ : 0.4mol/l,

Solid marks show rejections as descending order of pressure.

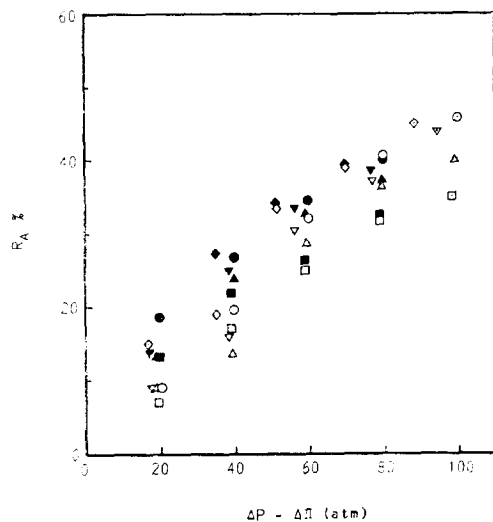


Fig. 7. Rejections by PAA for MgSO_4 solutions.

○ : 0.01mol/l, △ : 0.05mol/l,
□ : 0.1mol/l, ▽ : 0.2mol/l,
◇ : 0.4mol/l,

Solid marks show rejections as descending order of pressure.

$\Delta\pi_o - \Delta\pi_p$)를 減해준 값이다. 壓力의 증가와 더불어 鹽에 대한 배제율이 증가하는 現象을 볼 수 있다. 荷電膜에서의 배제율에 對한 壓力依存性은 주로 壓力에 의한 膜의 pore容積 또는 含水率의 變化에 기인한다고 볼 수 있다. Van Heuren¹³ 등은 膜中の 水分率과 관련지어 壓力의 증가에 따라 膜에 存在하는 固定된 荷電濃도가 증가한다고 報告하였다.

本연구에서 사용한 PAA膜은 水溶性 高分子 電解質이므로 壓力에 의한 脫水現象이 현저하다고 볼 수 있다. 따라서 壓力이 증가하면 할수록, 膜의 壓密化(membrane compaction)現象에 의해 膜中に 存在하는 水分率이 감소되어, 結果적으로 荷電濃도가 증가되어 鹽에 대한 배제율이 증가한다고 사료된다.

3-2. 배제율 및 투과량의 濃度依存性

Fig. 8~12는 各種 무기염에 대한 濃도변화에 따른 배제율 및 투과량을 나타낸 것이다. 여기서 투과량(J , Flux)은 CA와 PAA가 합쳐진 막에서의 투과량을 의미한다. 주어진 壓力에서의 鹽의 배제율 및 투과량은 濃도 0.01~0.4mol/l

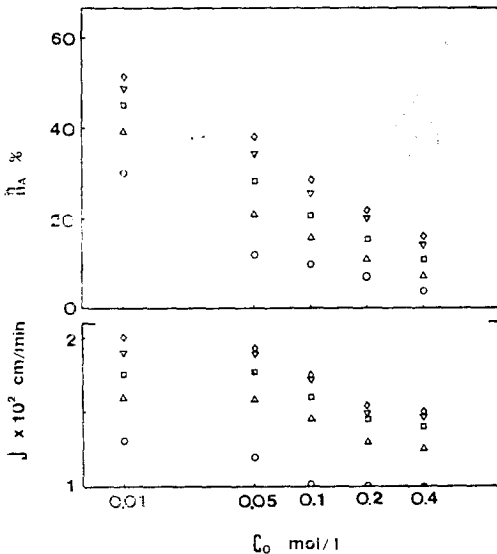


Fig. 8. Concentration dependence of rejection and flux for NaCl.
○ : 20atm, △ : 40atm, □ : 60atm,
▽ : 80atm, ◇ : 100atm.

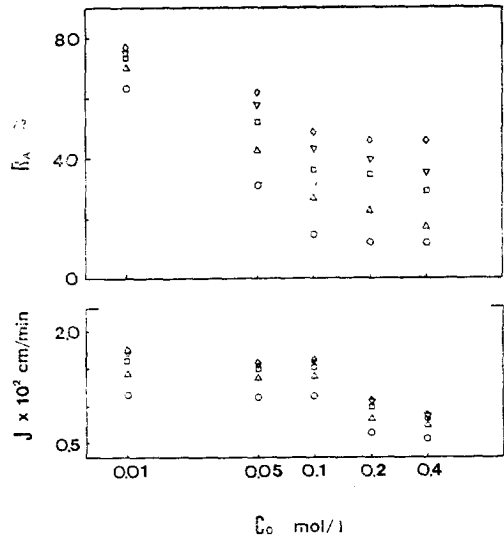


Fig. 9. Concentration dependence of rejection and flux for Na_2SO_4 .
○ : 20atm, △ : 40atm, □ : 60atm,
▽ : 80atm, ◇ : 100atm.

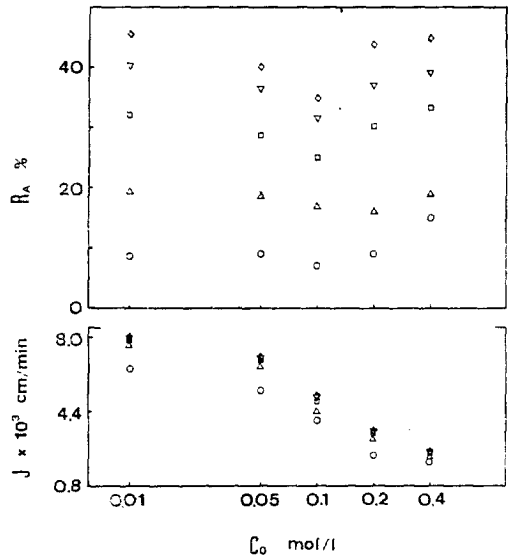


Fig. 10. Concentration dependence of rejection and flux for CaCl_2 .
○ : 20atm, △ : 40atm, □ : 60atm,
▽ : 80atm, ◇ : 100atm.

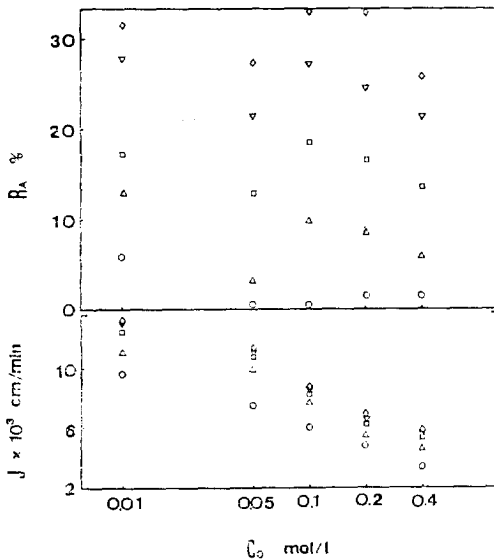


Fig. 11. Concentration dependence of rejection and flux for MgCl_2 .
○ : 20atm. △ : 40atm. □ : 60atm.
▽ : 80atm. ◇ : 100atm.

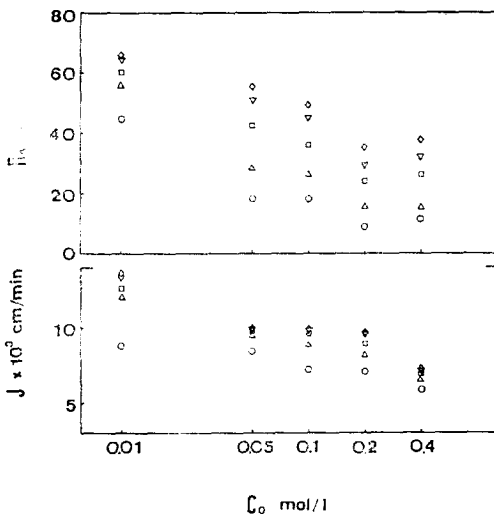


Fig. 12. Concentration dependence of rejection and flux for MgSO_4 .
○ : 20atm. △ : 40atm. □ : 60atm.
▽ : 80atm. ◇ : 100atm.

범위에서 공급액의 농도가 증가할 수록 감소하는 경향을 보여준다. 이러한 경향은 이온교환막에서 기대되는 이온배척기구(ion-exclusion mech-

anism)와 定性的으로 一致한다. 이러한 사실은 다음식에 나타난 多價電解質 溶液($B_n^{m+}A_n^{n-}$)에서의 Donnan 平衡관계로부터 알 수 있다.

$$A_i^m(A_i + X/n)^n = (r_{Bo}/r_{Bi})^n (r_{Ao}/r_{Ai})^m$$

$$(mC_o)^{m+n} = K(mC_o)^{m+n} \quad (1)$$

$$\text{但 } K \equiv (r_{Bo}/r_{Bi})^n (r_{Ao}/r_{Ai})^m$$

여기서 C_o 는 供給液의 濃度, m, n 은 이온價, r 는 活動度係數, X 는 膜中에 存在하는 水分容積에 대한 固定된 荷電濃度, A 와 B 및 添字 i 와 o 는 各各 陰이온과 陽이온 및 膜과 溶液相態를 意味한다.

이와같이 공급액의 농도가 낮아지게 되면, 막중에 存在하는 co-ion(A_i)의 농도가 적어지게 되어 결과적으로 배제율이 증가하는 要因이 된다.

또한 투과량은 공급액의 농도가 증가할 수록 감소하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 일반적인 경향으로 농도가 증가함에 따라 膜에서의 溶質分子의 粘性의 증가 및 滲透壓으로 인하여 溶媒 즉, 물을 移動시키는 추진력이 감소가 되기 때문이라 여겨진다.

한편 2:1型 電解質에 대한 농도의존성은 약간의 차이는 있었지만 대체적으로 급격한 變化는 보이지 않았다. 이러한 현상과 유사한 결과가 여러 연구자에 의해서도 관측되곤 하였지만^{8,14}, 이러한 현상은 2價이온과 카르복시基와의 강한 相互作用으로 인한 結果라 여겨진다. 다시 말하면, 이러한 상호작용은 PAA의 荷電數를 감소시키지만, 카르복시基의 팽윤 또한 억제시키기 때문에 結果적으로 荷電密度가 증가하는 要因이 된다고 볼 수 있다. 따라서 염의 농도가 증가하면 할 수록, 팽윤되는 PAA分子가 억제되기 때문에 농도에 따른 배제율의 변화가 그다지 없다고 사료된다.

3-3. 各種 鹽에 대한 배제율의 비교

Fig. 13은 所定의 壓力과 濃度에서 5종류의 鹽에 대한 배제율을 비교한 것이다. 一般的으로 2價 co-ion인 鹽은 1價 co-ion인 鹽 보다 배제율이 높다. 例를 들면, Na_2SO_4 는 NaCl 에 비해 배제되기 쉽다. 한편, 2:1型 電解質인 경우는 1:2型 電解質에 비해 낮은 배제율을 나타내고 있다. 이러한 특징은 Donnan說(eq.1 참조)에서도 잘

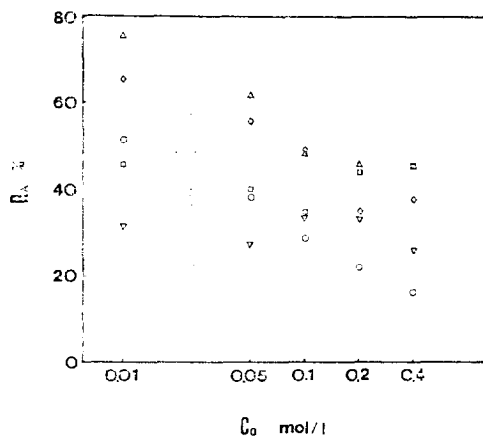


Fig. 13. Comparison of rejections for different salt solutions at 100atm.

● : NaCl, △ : Na₂SO₄, ■ : CaCl₂,
▽ : MgCl₂, ◇ : MgSO₄.

説明해 주고 있다. 그러나 高濃度에서의 CaCl₂인 경우, 어느 鹽보다 높은 배제율을 보여주고 있다. 이러한 현상은 Ca²⁺와 COO⁻간의 강한 상호작용으로 인하여 膜에 存在하는 水分량이 감소되어 荷電密度가 증가하기 때문에 배제율이 높아졌다고 사료된다.

Wall과 Drenan¹⁵은 알칼리土金屬鹽의 存在下에 polyacrylate鎖의 침전現象에 대하여, 2價 陽이온에 의해 架橋 또는 complex를 形成하기 때문이라 提案하였다. 또한 Flory와 Osterheld¹⁶는 粘度測定을 한 結果, 荷電된 카르복시基와 2價 陽이온간의 강한 靜電氣의 相互作用으로 인한 現象이라 説明하였다.

따라서 鹽의 농도가 증가함으로써 PAA膜중에 있는 水分량 또는 pore容積이 감소가 되는 것은 타당하다고 볼 수 있으며, 固定된 荷電 site (COO⁻)와 2價 陽이온간의 강한 相互作用은 항상 PAA膜의 脫水現象이 일어나기 때문에 膜中の 荷電密度가 높아지는 것은 당연하다고 볼 수 있다. 이러한 效果는 2價 陽이온인 鹽이 1價 陽이온 鹽에 비해 低壓에서 高壓의 順으로 測定한 값보다 高壓에서 低壓의 順으로 測定한 배제율이 더 높다는 사실을 보아도 이러한 현상을 명확히 뒷받침 해 주고 있다. (Fig. 3~7 참조)

한편, MgCl₂는 CaCl₂에 비해 배제되기가 어려

운 反面, 투과량은 주어진 壓力 및 농도에서 前者가 後者보다 더 많은 것을 알 수 있다. 週期律配列에 있어서 2價 陽이온에 대한 水分의 水和能은 위로 올라갈 수록 더 커지게 되며, 분자량이 작은 Mg염은 Ca염에 비해 더 親水性이 크다는 사실이 알려져 있다¹⁷. 또한 Ikegami 등¹⁸은 水溶液에서의 카르복시基와 陽이온과의 Complex의 水和에 관하여, Mg-PAA가 Ca-PAA보다 더 親水性이 강하다는 사실을 報告하였다. 이러한 理由로 보아 MgCl₂는 CaCl₂에 비해 투과량은 큰 反面, 이로 인하여 荷電密度가 감소되어 배제율이 낮아지게 된다고 볼 수 있다.

以上 各種 鹽의 종류, 농도, 壓力의 變化에 따른 PAA膜의 特性에 관하여 조사 검토한 結果, 膜의 荷電密度의 壓力 및 농도의존성이 이러한 膜의 배제율을 決定하는 重要한 要因이 된다는 사실을 알 수 있다.

또한 이온價의 영향으로서 SO₄²⁻가 다른 이온보다 배제율이 높다는 사실로 보아, 다이내믹膜을 形成하는 폴리아크릴산이 黃酸이온을 함유한 排水의 처리에 應用될 수 있다는 것을 시사하고 있다.

附記: 본 연구는 1982年度 한국과학재단의 후원에 수행된 것으로 심심한 사의를 표한다.

Reference

1. S. Sourirajan, Reverse Osmosis, Academic press, N.Y. (1970).
2. U. Merten, ed., Desalination by Reverse Osmosis, M.I.T. Press, Cambridge, Mass. (1966).
3. O. Kedem and A. Katchalsky, *J. Gen. Physiol.*, **45**, 143 (1961).
4. K.S. Spiegler, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1408 (1958).
5. A. Katchalsky and P.F. Curran, Non-equilibrium Thermodynamics in Biophysics, Harvard Univ. Press, Cambridge, Mass. (1965).
6. J. G. Mckelvey, K. S. Spiegler and H. R. J.

- Wyllie, *Chem. Eng. Prog., Symp. Ser.*, **55**, 199 (1959).
7. L. Dresner and K. A. Kraus, *J. Phys. Chem.*, **67**, 990 (1963).
 8. S. B. Sachs and H. K. Lonsdale, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 797 (1971).
 9. P. Hoornaert, C. Lefebvre, and A. Van Haute, *Desalination*, **11**, 315 (1972).
 10. G. B. Tanny and J. S. Johnson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 289 (1978).
 11. S. Antoniou and J. Springer, *Desalination*, **32**, 47 (1980).
 12. S. Loeb and S. Sourirajan, *Adv. Chem. Ser.*, **38**, 117 (1963).
 13. J. W. Van Heuven and R. K. Bloebaum, *Desalination*, **14**, 229 (1974).
 14. Y. Ozari, G. Tanny, and J. Jagur Grodzinski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 555 (1977).
 15. F. T. Wall and J. W. Drenan, *J. Polym. Sci.*, **7**, 83 (1951).
 16. P. J. Flory and J. E. Osterheld, *J. Phys. Chem.*, **58**, 653 (1954).
 17. R. P. Hopkins, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 2258 (1955).
 18. A. Ikegami and N. Imai, *J. Polym. Sci.*, **56**, 133 (1962).

Reverse Osmotic Characteristics of Polyacrylic Acid Membrane.

Tae-moon Tak

Dept. of Sericulture, College of Agriculture. Seoul National University.

(Received July 26, 1983 ; Accepted October 15, 1983)

Abstract: Polyacrylic acid membrane which was sandwiched by cellulose acetate membranes was prepared and tested in reverse osmosis. Salt rejection was found to be a function of pressure, feed concentration, and ionic valence. It is qualitatively in agreement with a Donnan exclusion theory. Rejections of monovalent counter-ion salts increased strongly with decreasing concentration, while those of divalent counter-ion salts are not so sharp against decreasing concentration. Salts of divalent co-ion are more highly rejected than those of monovalent co-ion. It was found that salt rejections were connected with a change of pore volume or water content in membrane caused by pressure, feed concentration, and valence of ions.