

구리이온 가교화 알긴산 막의 역삼투

김 정 훈 · 김 계 용 · 탁 태 문*

한양대학교 공과대학 공업화학과 · *서울대학교 농과대학 잠사학과

(1986년 11월 17일 접수)

Reverse Osmosis of Alginic Acid-Copper (II) Complex Membranes

Jeong Hoon Kim, Kea Yong Kim, and Tae Moon Tak*

Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

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

(Received November 17, 1986)

요 약 : 알긴산나트륨을 물에 녹여 6 wt% 수용액을 만들고 이를 유리판위에 일정두께로 부은 후 상온에서 완전건조시켰다. 그후 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 수용액에 침지시켜 구리이온가교화 알긴산막을 제조하였다. 실험결과로부터 역삼투특성은 Donnan 배제이론과 잘 일치하고 있었으며 이러한 막은 저농도의 탈염에 적합하다는 것을 알 수 있었다. 60기압, 막두께 29 μm 에서 0.01M NaCl의 경우 88%의 rejection과 $8.9 \times 10^{-3} \text{cc/min} \cdot \text{cm}^2$ 의 flux를 나타냈다.

Abstract : Aqueous 6 wt% sodium alginate solution was prepared, which was cast onto glass plate and dried under constant temp. After this, the glass plate covered with the sodium alginate membrane was dipped into aqueous $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ solution in order to prepare alginic acid-copper (II) complex membrane. From the reverse osmosis experiments of these membranes, permeation characteristics of ionic solution were consistent with Donnan exclusion principle and these membranes were suitable for the desalination of low concentration salt solution. The membrane of 29 μm thickness had a salt rejection of 88% and flux of about $8.0 \times 10^{-3} \text{ml/min} \cdot \text{cm}^2$ at 60 atm in 0.01 M NaCl solution.

서 론

1959년 Reid에 의해 셀로판막이 높은 탈염성을 가지고 있다고 보고되었고, 1960년 Loeb-Sourirajan¹이 실용적인 비대칭 셀룰로오스 아세테이트막을 개발함에 따라 고투과성, 고선택분리능력을 가진 막에 대한 연구가 급속도로 진행되었다. 용액속의 이온이나 저분자를 분리하는데 쓰여지고 있는 역삼투막은 크게 하전막과 비하전

막으로 나눌 수 있다. 비하전막은 투과현상²이 Sourirajan의 preferential sorption capillary flow mechanism, Merten의 solution diffusion mechanism, Leid-Breton의 bound water-hole and algin type diffusion mechanism, water clustering principle³ 등 많은 이론으로 설명되고 있다. 하전막에서 flux는 막의 pore를 통한 viscous type의 flow로, 그리고 염의 rejection은 Donnan exclusion principle^{3,4}로 설명된다. 하전막을

물은 전해질 용액에 넣으면 막과 용액사이의 농도차 때문에 막내부의 counterion은 전해질용액으로 그리고 용액속의 coion은 막으로 이동한다. 이러한 결과 전하의 불균형이 생겨 막은 소위 Donnan potential이라는 전기적인 힘을 띄게 된다. Donnan potential은 더 이상의 coion의 막내부로 침입을, 그리고 counterion의 용액속으로의 침입을 막는다. 전기적 중성의 원리가 항상 성립해야 하므로 coion의 배제는 salt rejection과 같게 된다. 이때 Donnan potential은 막의 하전밀도, 팽윤도, 가교도, 전해질용액의 농도 등에 커다란 영향을 받는다.

이온 가교막에 대해서는 Huang과 Jarvis 등이 polymethacrylic acid가 함유된 copolymer를 다가금속이온으로 이온가교를 시켜 dialysis 실험을⁵ 한것이 시초이며 역시 Huang과 그 동료들이 polyacrylic acid를 이온가교시킬 때 가교조건에 따른 물성변화⁶와 투과현상에 관한연구⁷⁻⁹ 등이 발표되어 있을 뿐이다. 그런데 이온가교막은 제막이 간편하고 막이 하전을 띄기 때문에 강한 극성으로 인해 flux와 rejection이 아주 높다는 장점이 있다. 알긴산나트륨은 천연 수용성 고분자로 값이 아주 저렴하며 측쇄가 -COONa로 되어 있으므로 가교반응이 쉬울 것으로 생각된다.

본 연구에서는 구리이온가교화 알긴산막을 만들어 투과특성을 Donnan exclusion principle이론으로 검토하고 역삼투막으로서의 사용가능성을 조사하였다.

실험

시 약

알긴산나트륨은 원희무역(주)제품을 그대로 사용하였으며 NaCl, Na₂SO₄, CaCl₂, Cu(NO₃)₂·3H₂O 는 특급시약을 그대로 사용했다.

제 막

알긴산나트륨을 물에 녹여 6wt% 수용액을 만들고 이를 깨끗한 유리판에 300 μm 두께로 제막

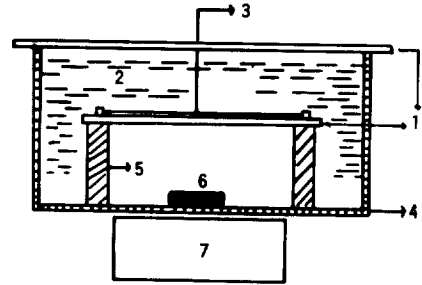


Fig. 1. Ionic crosslinking system.

- ① Glass plate ② Crosslinking Cu(NO₃)₂·3H₂O aqueous solution ③ Membrane ④ St. steel bath
- ⑤ Support ⑥ Magnetic bar ⑦ Magnetic stirrer and hot plate

한 후 상온에서 12시간이상 완전 건조시켰다. 이때 건조시킨 알긴산나트륨을 유리판과 함께 Fig.1과 같은 장치에 넣고 5분간 가교시킨 후 꺼내어 막을 떼어낸 다음 재 침지시켜 이온가교막을 만들었다. 이때 가교용액은 15℃, 0.01~1M 농도의 Cu(NO₃)₂·3H₂O 수용액을 사용했고 전체용액의 농도를 균일하게 해주기 위해 magnetic stirrer로 교반시켰다. 만들어진 막은 녹색이며 투명하였다. 제막후 막을 증류수에 48시간이상 침지시켜 가교화가 안된 Cu(NO₃)₂를 제거한 후 사용했다.

역삼투 실험

Fig. 2는 실험에 사용한 역삼투 test cell이다. 효과적인 막의 면적은 13.85cm²(직경 4.2cm)였다. 농도분극현상을 최소로 해주기 위해 교반속도를 900rpm으로 고정시켰으며 일정온도의 물을 장치에 순환시켜 cell의 온도를 25℃로 유지시켰다. 역삼투는 rejection과 flux가 정상상태에 도달한 후부터 측정하였으며 NaCl 및 기타 염들의 농도는 전도도계로 측정했다.

막의 물성실험

막의 함수율 : 증류수에 담긴 막을 꺼내어 압지로 표면의 물을 제거한 후 젖은 막의 무게를 재고 그 후 vacuum oven에서 20℃, 20mmHg 이하의 조건으로 건조시킨 마른 막의 무게를 재어 다

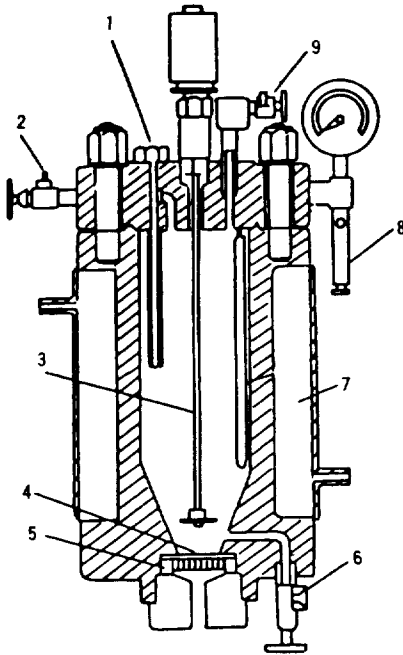


Fig. 2. Schematic diagram of reverse osmosis cell.

- | | |
|-----------------------|-----------------------------|
| 1. Thermometer | 2. N ₂ gas valve |
| 3. Stirrer shaft | 4. Membrane |
| 5. Millipore membrane | 6. Discharge valve |
| 7. Water-jacket | 8. Relief valve |
| 9. Inlet valve | |

음과 같이 표시했다.

water content(%)=

$$\frac{\text{weight of wet membrane} - \text{weight of dry membrane}}{\text{weight of dry membrane}}$$

×100

막의 구리함량 : 일정량의 건조시킨 막을 muffle furnace에 넣고 20℃부터 850℃까지 천천히 가열한 후 850℃에서 900℃ 사이에서 한시간동안 유지시켜 완전 산화시켰다. 생성된 CuO의 양으로부터 구리의 양을 계산하였다. 구리의 양은 건조막의 무게에 대한 구리의 백분율로 표시했다.

막의 두께 : Thickness gauge로 측정하였다.

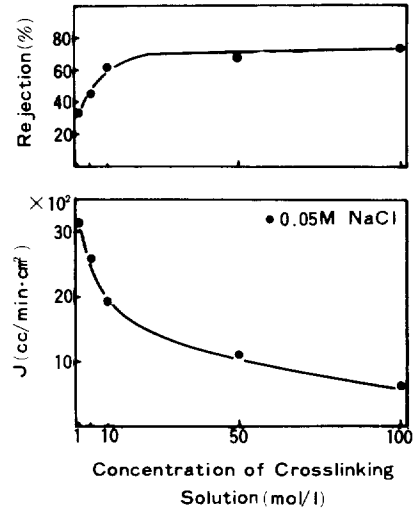


Fig. 3. Effect of concentration of crosslinking Cu (NO₃)₂·3H₂O solution on the salt rejection and flux. Crosslinking time : 24hr. Applied pressure : 60 atm.

결과 및 고찰

제막조건

투과에 미치는 가교용액의 농도의 영향

15℃의 Cu(NO₃)₂·3H₂O 수용액의 농도를 0.01M에서부터 1M까지 변화시키면서 24시간동안 반응시켜 만든 막의 rejection과 flux를 Fig.3에 나타냈다. 1M 이상의 농도에서는 지나친 가교화로 막이 brittle하여 부스러지기 때문에 실험이 불가능했다. Fig.3에서 가교용액중의 Cu(NO₃)₂의 농도가 증가할수록 rejection이 증가하고 flux는 감소하는 것을 알 수 있다. 0.01M 이하의 농도에서는 기울기의 변화가 크고 그이상의 농도에서는 완만해지는 것을 알 수 있다. 이러한 막의 투과 특성을 자세히 규명해 보기 위해 각 농도에서 만든 막의 두께와 흡수율 및 구리함유를 등에 대한 역삼투실험 결과를 Table 1에 표시했다. Table 1에서 보는 바와 같이 가교용액의 농도가 증가함에 따라 구리함유율이 증가하는 것을 알 수 있다. 구리함유율은 막의 가교도를 나타내는데 가교도

Table 1. Effect of Concentration of Crosslinking $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Aqueous Solution on the Properties and Reverse Osmosis Results

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ solution (mole/l)	Membrane thickness (μm)	Water content(%)	$\text{Cu}(\text{II})$ content(%)	$J(10^{-3}\text{cc/min} \cdot \text{cm}^2)$	Rejection(%)
0.01	120~123	680	12.3	30.9	34.9
0.05	81~84	370	13.3	27.3	46.2
0.1	45~47	220	14.9	19.6	61.8
0.5	29~30	62	15.8	11.1	68.8
1.0	29	56	16.2	6.5	72.8

* Crosslinking time : 24 hr.

의 증가에 따라 막의 두께와 함수율이 감소경향을 나타내고 있다. 즉 가교도가 증가하면 막내부의 하전밀도도 증가하게 된다. 결과적으로는 Donnan potential이 증가하게 되고 따라서 rejection도 증가한다고 할 수 있다. 이같은 결과는 Donnan potential이 팽윤도에 반비례하고 가교도에 비례한다는 사실과¹⁰ 잘 일치하고 있다.

투과에 미치는 가교시간의 영향

가교시간이 막의 rejection과 flux에 미치는 영향을 Fig. 4에 표시했다. Fig.4에서 보는 바와 같이 rejection은 초기부터 2시간까지 급격히 증가하고 6시간 이후는 거의 일정한 경향을 보였다.

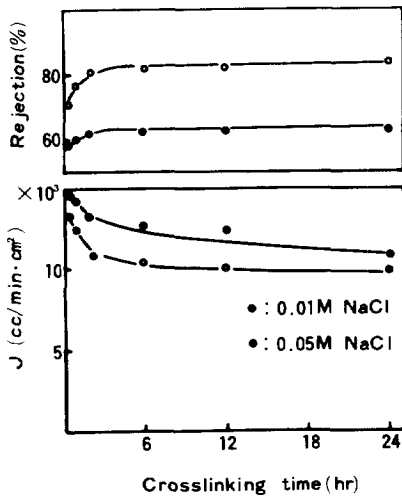


Fig. 4. Effect of crosslinking time on the salt rejection and flux. Concentration of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aqueous solution : 0.1M, applied pressure : 60 atm.

또한 flux는 2시간까지 급격히 감소하고 6시간 이후에는 조금씩 감소하였다. 이 결과는 가교화 반응이 시간에 따라 증가하는 것을 의미하는 것인데 약 6시간정도까지는 rejection을 결정짓는 표면층의 가교가 거의 완료되고 그 후부터는 내부가교반응이 일어나는 결과때문에 6시간이상 가교반응을 시킨 막의 rejection은 거의 일정한 경향을 나타내는데 비해 flux는 감소하는 경향을 나타내게 된다고 생각된다. 이것은 동일조건에서 제막된 막이 막의 두께에 상관없이 일정했던 실험결과와 일치한다.

투과에 미치는 가교온도의 영향

Table 2에 가교온도에 따른 막의 물성과 역삼투실험결과를 나타냈다. 60℃때보다 15℃인 때가 막의 가교도를 나타내는 구리함유율이 높았다. 즉 가교온도가 높으면 가교가 저하된다는 사실을 알 수 있다. 가교도가 낮아도 rejection이 증가한 것은 60℃에서 2시간동안 가교시킬때 열처리가 진행되었기 때문이라고 생각된다

투과에 미치는 열처리의 효과

투과온도에 따른 막의 rejection과 flux를 Fig.5

Table 2. Effect of Temperature of Crosslinking Bath

Crosslinking Temperature (℃)	Water Content (%)	$\text{Cu}(\text{II})$ Content (%)	J ($10^{-3}\text{cc/min} \cdot \text{cm}^2$)	Rejection (%)
15℃	220	14.4	21.6	61.5
60℃	198	13.7	19.4	64.2

* Concentration of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aqueous solution : 0.1M. crosslinking time : 2 hr.

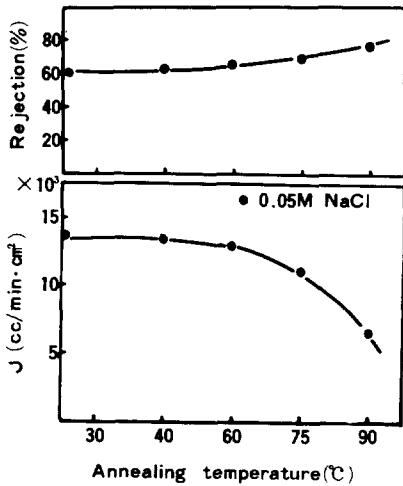


Fig. 5. Effect of annealing temperature on the salt rejection and flux. Concentration of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aqueous solution : 0.1M, cross-linking time : 24hr., annealing time : 0.5hr., applied pressure : 60 atm.

에 나타났다. 40°C까지는 rejection 과 flux의 변화가 거의 없었지만 고온으로 갈수록 rejection은 증가하고 flux는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 가교된 막이 열처리과정에서 결정화가 일어나서 함수율이 감소된 반면 막의 하전밀도는 증가하여 Donnan potential이 증가했기 때문이라고 생각된다. 이와 같은 경향은 비하전막인 셀룰로오스 아세테이트막에서도¹¹ 볼 수 있다.

투과조건

투과에 미치는 투과액의 온도의 영향

Fig. 6에 투과액의 온도상승에 따른 rejection과 flux의 변화를 나타냈다. Fig.5에서 알 수 있는 바와 같이 이 막은 열처리 효과가 있으므로 이 영향을 배제하기 위하여 90°C에서 30분간 열처리를 한 다음 용액의 제거실험을 하였다(Fig. 6). 온도가 상승할수록 flux는 증가하고 rejection이 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 투과액의 온도가 상승함에 따라 삼투압의 증가로 인해 효과적인 압력(가해준 압력-삼투압)이 감소되어 막을 팽윤시키고 투과액의 밀도와 점도의 감소로 막내부의 투과계수가 커졌기 때문¹²이라고 생각된다.

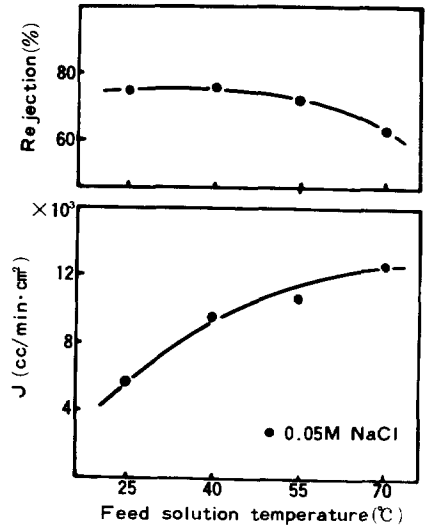


Fig. 6. Effect of temperature of feed solution on the salt rejection and flux. Concentration of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aqueous solution : 0.1M, crosslinking time : 24hr., annealing time : 0.5hr., annealing temperature : 90°C.

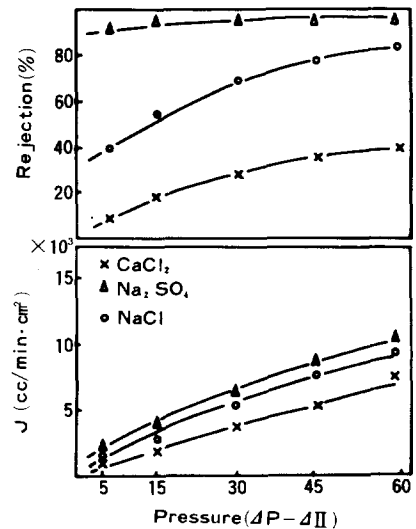


Fig. 7. Effect of pressure on the rejection and flux of the various salts. Concentration of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aqueous solution : 0.1M, crosslinking time : 24hr.

압력과 염의 종류가 투과에 미치는 영향

투과압력에 따른 염들의 rejection과 flux를 Fig.7에 나타냈다. 투과압력은 염들의 농도에 따른 삼

투압의 변화를 보정해준 값이다. 압력증가에 비례하여 rejection과 flux도 증가한다. 이것은 전형적인 하전막에서 보는 현상인데 압력의 증가로 막이 압밀화되어 막내부의 수분율이 감소하고 막의 하전밀도가 높아져 Donnan potential이 증가했기 때문이라고 생각된다. 또한 염의 농도가 0.01M일 때 rejection은 Na_2SO_4 , NaCl , CaCl_2 순으로 감소하고 있다. 이런 결과는 다음과 같은 다가전해질($\text{Bn}^{m+}\text{Am}^{n-}$)에서의 Donnan 평형관계식⁴으로부터 충분히 예측할 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{Ai}^m(\text{Ai} + \text{X}/n)^n &= (\gamma_{\text{Bo}}/\gamma_{\text{Bi}})^n (\gamma_{\text{Ao}}/\gamma_{\text{Ai}})^m \\ &\quad (\text{mC}_0)^{m+n} \\ &= K \cdot (\text{mC}_0)^{m+n} \end{aligned}$$

$$\text{단, } K \equiv (\gamma_{\text{Bo}}/\gamma_{\text{Bi}})^n (\gamma_{\text{Ao}}/\gamma_{\text{Ai}})^m$$

여기서 C_0 는 공급액의 농도, m , n 은 이온값 γ 는 활동도계수, X 는 막내에 존재하는 수분부피에 대한 고정된 하전농도이다. 그리고 A 와 B 및 첨자 i 와 o 는 각각 음이온과 양이온 및 막과 용액상태를 의미한다.

이 식에서 알 수 있는 바와 같이 counterion 즉, 양이온의 valence가 감소하거나 coion 즉, 음이온의 valence가 증가하면 막내부의 coion의 농도가 감소함으로써 salt rejection이 증가한다. 이러한 사실은 셀룰로오스 아세테이트막과 같은 비하전막에서 2가 알칼리금속이온이 1가 알칼리금속이온보다 제거가 잘 되는 (CaCl_2 가 NaCl 보다 제거가 잘 된다는) 사실^{12,13}과 대조된다고 생각된다. Na_2SO_4 가 다른 염들보다 높은 rejection을 나타내는데 이것은 SO_4^{2-} 이온과 음이온으로 하전된 막과의 강한 정전기적인 반발에 의한 것이라고 생각된다.

염의 농도가 투과에 미치는 영향

세가지 염들의 농도변화에 따른 막의 rejection과 flux를 Fig. 8에 나타냈다. 투과실험에 사용된 막의 가교조건은 15°C, 1M농도, 6시간이다. 이와 같은 조건으로 만들어진 막은 brittle하지 않고 배제율도 높았다. Na_2SO_4 와 NaCl 의 경우 0.01M일때 97%와 88%라는 높은 rejection을

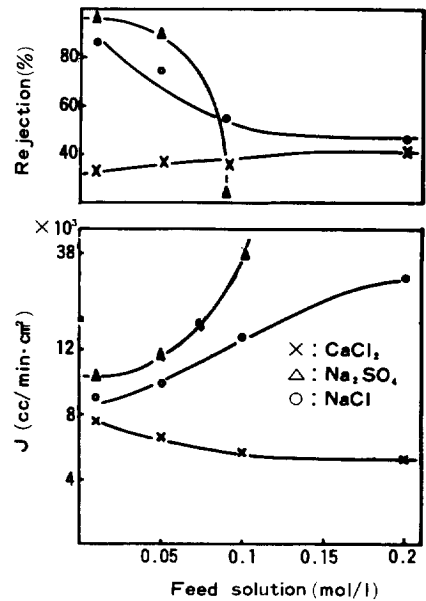


Fig. 8. Effect of concentration of various salts on the rejection and flux. Concentration of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aqueous solution: 1M, cross-linking time: 6hr., applied pressure($\Delta P - \Delta \pi$): 60 atm.

나타냈으며 염농도가 증가함에 따라 rejection이 급격히 저하하는 것을 알 수 있다. 이것은 앞의 Donnan 평형식에서 예측할 수 있다. Donnan potential은 막의 하전밀도와 용액의 이온농도에 큰 영향을 받는다는 사실 즉 용액속의 counterion의 증가와 막내부의 counterion의 감소에 따라 Donnan potential이 감소되면 이온의 rejection이 떨어지게 된다는 사실로부터 충분히 예측할 수 있다. CaCl_2 의 경우는 농도가 증가하면 rejection은 증가하고 flux는 감소하는데 이것은 Ca^{++} 이온과 막내부에 하전된 $-\text{COO}^-$ 이 이온가교¹⁴가 되어서 함수율 또는 pore부피가 감소하여 하전밀도가 증가하였기 때문이라고 생각된다. 또한 NaCl 과 Na_2SO_4 의 경우 flux는 NaCl 보다 Na_2SO_4 가 더 많고 고농도로 갈수록 용액의 viscosity가 증가함에도 불구하고 flux가 더욱 크게 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 결과는 고농도로 갈수록 Donnan potential이 떨어져 막을 투과하

는 Na^+ 이온의 양이 상대적으로 많아지면서 막 내부의 Cu^{++} 보다 Na^+ 양이 많아져 $-\text{COO}-\text{Cu}-\text{OOC}-$ 의 불용화상태에서 water soluble한 $-\text{COONa}$ 상태로 치환되었기 때문¹⁵이라고 생각된다.

결 론

구리이온가교화 알긴산막을 제조하여 역삼투막으로서의 이온제거실험을 한 결과, 높은 압력과 낮은 농도에서 비교적 우수한 제거율을 나타냈다. 60 atm, 막두께 29 μm 에서 0.01 M의 Na_2SO_4 와 NaCl 은 각각 97%, 88%의 높은 rejection과 $10.5 \times 10^{-3} \text{ ml/min} \cdot \text{cm}^2$, $8.9 \times 10^{-3} \text{ ml/min} \cdot \text{cm}^2$ 의 높은 flux를 나타냈다. 역삼투 특성은 하전막에서의 Donnan 배제이론과 잘 일치하였다. 본 실험에서 제조된 구리이온가교화 알긴산막은 투과압력을 60atm 이상으로 하고 투과액의 농도를 0.01 M 이하로 한다면 Donnan potential의 증가로 salt rejection이 증가하게 되며 또한 막의 해리현상을 방지할 수 있다. 초순수제조에 좋은 결과를 가져올 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. S. Sourirajan, "Reverse Osmosis" Loges Process, London 1970.
2. 大矢晴彦著, "逆浸透法·限外濾過法" p.14, 辛

書房 1976.

3. R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes", p.221 McGraw-Hill, 1971.
4. 花井哲也著, "膜とイオン", p.183, 化學同人 1980.
5. R. Y. M. Huang and N. R. Jarvis, *J. Polym. Sci. Symp.*, **41**, 117(1973).
6. A. Habert, R. Y. M. Huang, and M. Charies, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 89(1979).
7. A. Habert, M. Charies, and R. Y. M. Huang, *ibid*, **24**, 801(1979).
8. J. M. Dickson, D. R. Lloyd, and R. Y. M. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1341(1979).
9. R. Y. M. Huang, C. J. Gao, and J. J. Kim, *ibid*, **28**, 3063(1983).
10. R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes" p.183 McGraw-Hill, 1973.
11. S. Sourirajan, *J. Appl. Polym. Sic.*, **9**, 663,1873 (1965).
12. S. Sourirajan, "Reverse Osmosis" p.14, 46. Loges. Process. London (1970).
13. C. E. Reid and E. J. Breten, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 133(1939).
14. J. W. Van Hevven and R. K. Bloebaum, *Desalination*, **14**, 229(1974).
15. A. Ikegami and N. Imai, *J. Polym. Sci.*, **56**, 133(1962).