

이온성 막을 이용한 역삼투압 막 분리 공정에서 전해질 수용액의 투과분리 특성연구

최정환·염충균[†]·이정민·서동수*

한국화학연구원 화학공정연구센터, 충남대학교 재료공학과*
(2001년 2월 8일 접수, 2001년 3월 15일 채택)

A Characterization of the Permeation and Separation of Electrolyte Solutions Through Charged Membranes in the Reverse Osmosis Process

J. H. Choi, C. K. Yeom[†], J. M. Lee, and D. S. Suh*

Chemical Process and Engineering Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-606,
Korea

Department of Materials Engineering, Chung-Nam National University*, Taejon 305-764, Korea
(Received February 8, 2001, Accepted March 15, 2001)

요약 : 이온성 고분자에 비이온성 고분자를 섞어 이온 함량을 조절함으로써 다양한 전하량을 갖는 이온성 막을 제조하였다. 비이온성 고분자로는 폴리비닐알콜, 음이온성 고분자로는 알긴산 나트륨, 양이온성 고분자로는 키토산을 사용하였으며, 이들 이온성 고분자막을 사용하여 여러 전해질 수용액에 대한 투과 및 분리특성을 관찰하였다. 막 내부에 이온성 고분자 함량이 많을수록 친수성 특성을 보였으며, 순수투과 및 용액투과 속도가 증가함을 관찰할 수가 있었고, 또한 투과속도는 막의 팽윤 거동에 의해 결정됨을 확인할 수가 있었다. 용질 배제율의 경우는 막과 투과용질간의 정전기적 인력, 즉 Donnan exclusion에 의해 결정이 되며, 정전기적 인력이 비슷한 경우는 분자체 효과에 의해 분리됨이 관찰되었다.

Abstract : Various charged homogeneous membranes were fabricated by blending of ionic polymer with a non-ionic polymer with different ratios. In this study, sodium alginate, chitosan and poly(vinyl alcohol) were employed as anionic, cationic and non-ionic polymers, respectively. The permeation and separation behaviors of aqueous salt solutions have been investigated through the charged membranes. As the content of ionic polymer increases in the membrane, the hydrophilicity of the membrane increases and pure water flux as well as solution flux increases correspondingly, indicating that the permeation performance through the membrane is determined mainly by its hydrophilicity. Electrostatic interaction between the charged membrane and ionic solute molecules, that is, Donnan exclusion was observed to be attributed to salt rejection to a great deal of extent, and molecular sieve mechanism was effective for the separation of the salt solution under a similar electrostatic circumstance of solutes.

1. 서 론

역삼투압 혹은 나노막 분리 공정에서 이온막의 가

장 중요한 특성 중의 하나는 전해질 수용액상에서 이온 성분을 분리해 내는 능력이다. 전해질 수용액 상에서 이온 성분을 분리해 내는 메카니즘은 i) 분자체

효과 ii) 막과 이온간의 혹은 이온 상호간의 정전기적 효과 iii) 확산도와 용해도의 차이 등으로 볼 수 있다.[1,2]

전해질 수용액에서 이온성 용질을 분리해 내는 구동력으로서 화학 포텐셜 구배와 정전기적 포텐셜 구배가 있다. 먼저 화학 포텐셜 구배가 구동력이 되는 경우로서는 공급액쪽 막 표면에서 투과물들의 선택적인 수축이 일어나고, 이어서 이들이 막을 통해서 선택적으로 확산하게 된다. 이러한 현상은 투과물들이 각기 막에 대해서 다른 용해도와 확산도를 가지기 때문이다. 정전기적 포텐셜 구배가 구동력이 되는 경우로서는 정전기적 성질을 띠는 막을 통해 이온성 용질을 분리하고자 할 때는 막 고유 성질뿐만 아니라 용질과 막간의 정전기적 상호관계가 작용한다. 막과 용질이 동종의 전하를 띠고 있는 경우 서로 척력이 작용하여 용질이 막에 접근하기 어려우며, 막에 가까워질수록 용질농도가 감소하게 된다. 반대로 이종의 전하를 띠는 경우는 막과 용질간에 인력이 작용하여 막에 가까워질수록 용질농도가 증가하게 된다. 즉 막내에서 이종 이온의 농도가 더 높고 동종 이온의 농도는 더 낮아지게 된다. 이런 현상이 용액과 막 사이의 농도 차이를 유발해 확산이동의 구동력이 된다. 그러므로 용질과 반대의 정전기적 성질을 가지는 막은 막오염이 심하게 일어나고 용질배제율도 낮게 나타나며, 용질과 같은 정전기적 성질을 가지는 막은 막오염이 크게 일어나지 않으며 용질 배제율도 높게 된다[3-7]. 위와 같이 이온성 막을 통한 이온의 이동은 Nernst-Planck 식으로 나타내어진다[10].

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} - \frac{z_i c_i d_i}{RT} F \frac{d\psi}{dx} \quad (1)$$

이 식에서 보는 바와 같이 이온성 막을 통한 이온성 용질 분리의 거동은 이온성 용질의 크기에 따른 확산도의 차이와 막과 용질간의 친화력 등에 의한 용해도 차이 등이 분리에 기여를 하는 화학적 포텐셜 구배와 막과 이온성 용질간의 반발력, 인력 등이 분리에 기여하는 정전기적 포텐셜 구배에 영향을 받을 수 있다[2,3].

본 실험에서는 이온성 고분자인 알긴산 나트륨(sodium alginate) 혹은 키토산(chitosan)에 비이온성 고분자인 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol)을 각각 다른 함량으로 첨가하여 여러 전하량을 갖는 이온성막을 제조하였다. 즉 이온 종류와 함량이 다른 막을 통하여서 각각 전하와 전자가 다른 염 수용액들에 대한 투과속도, 용질 배제율을 살펴봄으로서 막 전하와 용

질 전하 사이의 상호관계를 고찰하였다.

2 실험

2.1. 시약 및 재료

이온성 막을 제조하기 위해서 폴리비닐알콜(Mw=65,000, Junsei)과 알긴산 나트륨, 키토산(Showa chemical)을 특급시약으로 사용하였다. 폴리비닐알콜의 가교를 위해 글루타알데히드와 산 촉매로 염산을 사용하였고, 알긴산 나트륨의 가교를 위해서는 염화칼슘을 사용하였으며, 또한 키토산의 가교를 위해서는 글루타알데히드와 황산이 사용되었다[8,9]. 투과실험에 사용된 이온성 용질들은 Na_2SO_4 , MgSO_4 , NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 1급 시약을 사용하였다. 사용한 물은 탈이온화한 초순수를 사용하였다.

2.2. 막의 제조

음이온성 일체형막 제조를 위해 먼저 폴리비닐알콜 10 wt% 용액과 알긴산 나트륨 2.5 wt% 용액을 초순수를 사용하여 제조한다. 도포용액을 제조한 뒤, 여과하여 용해되지 않은 불순물들을 제거한다. 제조된 도포 용액을 수평이 맞춰진 유리판 위에다 가드너 도포기를 이용하여 폴리비닐알콜/알긴산 나트륨 함량이 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90이 되도록 각각을 혼합시킨 것을 적당한 두께로 도포한다. 도포된 용액이 건조된 후, 가교반응 용액에 1시간 썩 담궈둔다. 폴리비닐알콜의 가교를 위해서는 글루타알데히드/염산/아세트의 비율이 7/0.15/92.85인 용액과 반응시켰고, 끈이어 알긴산 나트륨의 가교를 위해 염화칼슘/물의 비율이 1.5/98.5인 용액과 반응시켰다. 가교가 끝난 후, 제조된 막을 초순수를 사용하여 2~3회 세척해줌으로서 미 반응물들을 제거하였다.

그리고 양이온성 일체형막 제조는 음이온성막과 같은 방법으로 막을 제조했는데, 알긴산 나트륨대신 키토산을 같은 양 첨가하였으며, 가교용액으로는 글루타알데히드/황산/아세트의 비율이 7/0.5/92.5인 용액을 사용했다. 가교 반응 시간은 역시 1시간이었고, 가교가 끝난 후, 제조된 막을 초순수를 사용하여 2~3회 세척해줌으로서 미 반응물들을 제거하였다[8,9].

2.3. 팽윤율의 측정

이온막과 이온성 용질사이의 상호 영향력을 알아보기 위해서 팽윤율을 측정하였다. 각각의 막을 적당한 크기로 잘라 순수와 투과실험에 사용된 용액에 담가 평형에 도달하기까지 1일 이상 팽윤 시켰다. 팽윤이

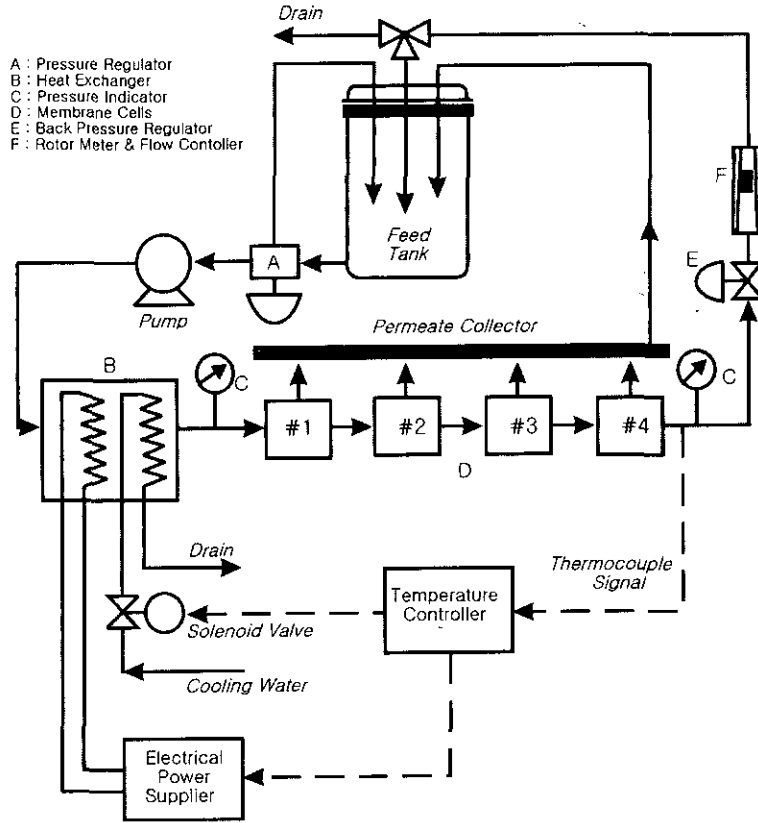


Fig. 1. A schematic representation of a reverse osmosis test apparatus.

완전히 이루어지면 각각의 막을 유리판 위에서 신속히 그 길이를 측정하고, 측정이 끝난 후 진공오븐 안에서 완전히 건조시킨 후 그 길이를 다시 측정했다. 팽윤율은 다음의 식에 의해 구했다.

$$\text{팽윤율 (swelling ratio)} = \frac{S_w - S_d}{S_d} \quad (2)$$

여기서 S_w 는 팽윤시의 길이, S_d 는 건조시의 길이를 나타낸다.

2.4. 투과 실험

Fig 1의 역삼투압 투과테스트 장치를 이용하여 제조한 이온성 막의 투과 실험을 수행하였다. 공급용액은 Na_2SO_4 , MgSO_4 , NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 용액을 2000 ppm 농도로 만들어 사용하였다. 온도는 30°C ., 압력은 30 kgf/cm^2 의 운전 조건에서 실험을 수행하였으며, 공급액과 투과액의 농도 측정은 전기 전도도 측정기 (YSI Model34, USA)를 이용했다. 이 실험장치를 통

해 투과액을 일정 시간동안 채취하여 투과 속도와 용질 배제율을 얻을 수 있었다. 용질 배제율은 다음의 식에 의해 얻을 수 있었다.

$$\text{용질 배제율 (Rejection, \%)} = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (3)$$

여기서 C_f 와 C_p 는 공급액과 투과액의 용질농도를 나타낸다

3. 결과 및 고찰

3.1. 공급용액의 pH

Fig 2에서는 공급용액으로 사용된 전해질 수용액들에 대한 pH특성을 나타낸 것으로 사용된 모든 전해질 수용액들이 산성을 띠고 있음을 보여주고 있다. 공급용액들 중에 Cl 기를 가진 용질들이 SO_4^{2-} 기를 가진 용질들보다 더욱 더 산성을 띠었으며, 이들 용액들 간의 pH 차이 때문에 이들 용액들에 대한 음이온성

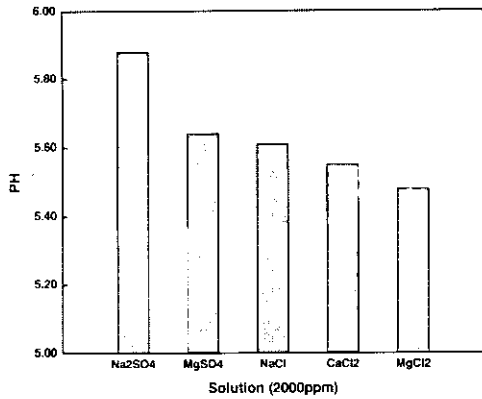


Fig. 2. pH of feed solutions at 2000 ppm of solution content(Na₂SO₄, MgSO₄, NaCl, MgCl₂, CaCl₂).

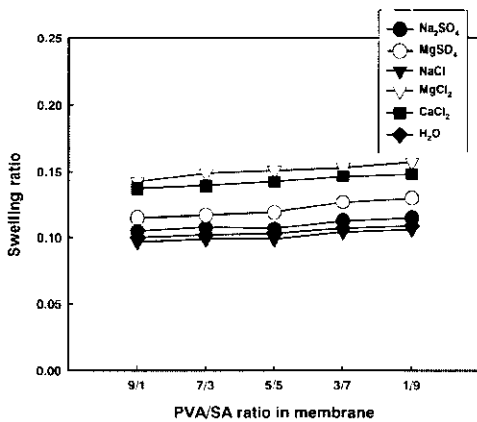


Fig. 3. Swelling ratios of PVA/SA membrane in H₂O and various feed solutions at ambient temperature ; solute concentration in feed = 2000 ppm, PVA = Poly (vinyl alcohol) SA = Sodium alginate.

막과 양이온성막의 팽윤 거동의 차이를 야기할 가능성이 있었다.

3.2. 음이온성막의 투과 속도 및 분리거동

비이온성인 폴리비닐알콜에 음이온성인 알긴산 나트륨의 첨가량을 각기 달리 하여 이온 함량비가 다른 음이온성막을 제조하였고, 이들 막을 사용하여 여러 전해질 수용액에 대한 투과 실험을 수행하여 이들의 투과분리 거동을 고찰하였다.

Fig 3에 보이듯이 음이온성막의 팽윤 거동은 막 내의 이온 함량이 증가함에 따라 팽윤율의 증가를 나타

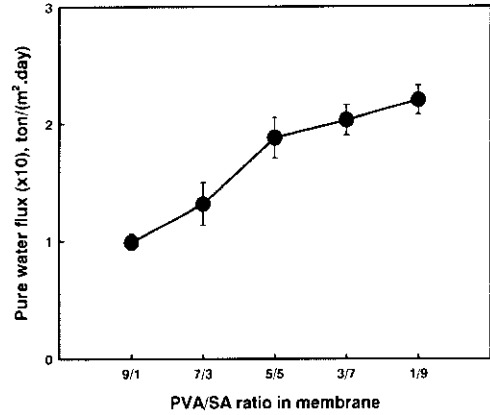


Fig. 4. Pure water flux of PVA/SA membrane at 30°C and a feed pressure of 30 kgf/cm²

내고 있다. 이는 막 내에 함유된 이온 성분이 증가함에 따라 친수 성질이 증가하게 되고, 이것이 막의 팽윤 거동을 결정하게 된 것이라 여겨진다. 또한 좀 더 산성인 조건에서 팽윤율의 증가를 보이고 있는데, 이는 음이온성막은 산성에서 쉽게 이온화되어지며 그에 따라 친수성의 증가를 가져왔기 때문이다. Fig 4는 음이온성막의 순수 투과도를 여러 번 측정하여 이것의 평균값과 오차범위형태로 나타낸 그림인데, 여기서도 막 내에 함유된 이온성분 함량이 증가할수록 순수 투과도가 증가하는 것을 보이고 있다. 이는 막 내의 이온 함유량이 증가함에 따라 막의 성질이 비극성에서 극성쪽으로 서서히 바뀌게 되고 이에 따라서 극성을 지닌 물과의 친화력, 즉 친수성이 높아지게 된다. 결국 막의 친수성이 증가됨에 따라 순수의 투과량이 증가하게 된다. 즉 막의 팽윤 거동은 공급용액의 pH와 연관이 있었으며, 이온 성분함량에 따라서도 영향을 받는다는 것을 알 수 있었으며, 순수 투과도에 있어서도 역시 이온 성분 함량에 따른 막의 친수성의 변화에 따라서 순수 투과도가 변화하는 것을 볼 수가 있었다. Fig 5는 음이온성막의 순수투과도(J_0)에 대한 용액 투과도(J)의 비로서 투과 속도를 비교한 그림인데 여기서 보이는 J/J_0 가 앞선 보인 팽윤 거동과 같은 경향성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. J/J_0 값은 전체적으로 이온 함량의 증가에 따라 증가하는 경향을 보였다. 이것에서 추론할 수 있는 바는 막의 투과 거동은 팽윤 거동에 의해서 결정되어지는 것을 알 수가 있었고, 팽윤 거동은 공급용액의 종류와 농도에 의해 변화되어지는 pH와 막에 함유된 이온 성분의 양에 따라 결정 되어진다는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 막의 이온 함량이 많아짐에 따라 친수성이 증가하

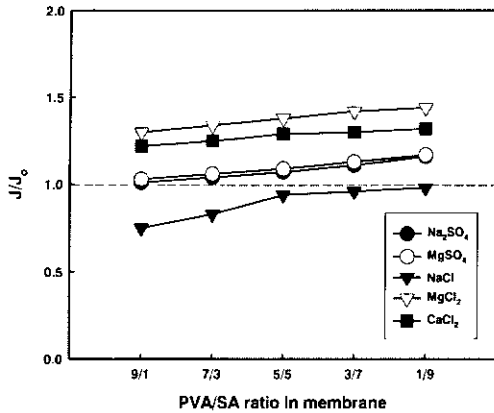


Fig. 5. Flux ratios of PVA/SA membrane at 30°C and a feed pressure of 30 kgf/cm²; J= solution flux, J₀=pure water flux, solute concentration in feed= 2000 ppm.

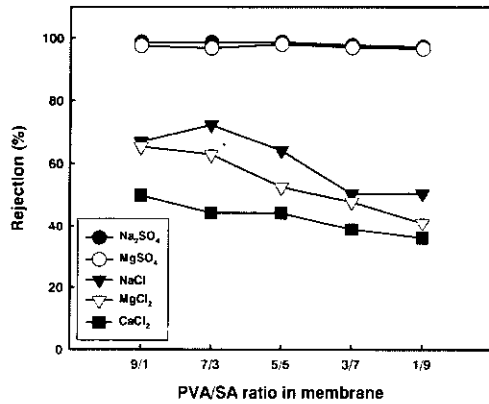


Fig. 6. Rejections of various salt solution through membrane with the composition of the membrane at 30°C and a feed pressure of 30 kgf/cm²

게 되며 이것이 순수 투과 및 용액 투과 속도의 증가를 불러왔다.

음이온성막의 분리 거동은 각각 다른 전하와 전자가 가진 5개의 염 수용액의 투과 실험을 통해 측정되었는데, 이들은 Na₂SO₄, MgSO₄, NaCl, MgCl₂, CaCl₂로서 양이온과 음이온의 전하의 비가 1:2, 2:2, 1:1, 2:1, 2:1이다. 먼저 이들 음이온성막에서 co-ion인 음이온의 전하가 큰 Na₂SO₄, MgSO₄ 등의 용질들이 상대적으로 음이온의 전하가 작은 MgCl₂, CaCl₂ 용질들보다 높은 배제율을 보이고 있다. 이는 co-ion의 전하가 클수록 막과의 반발력이 더 크게

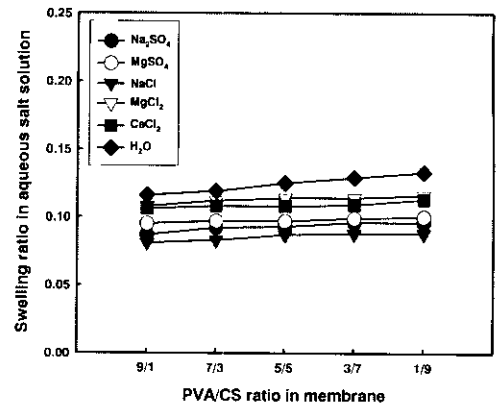


Fig. 7. Swelling ratios of PVA/CS membrane in H₂O and various feed solutions at ambient temperature; solute concentration in feed = 2000 ppm, PVA: Poly(vinyl alcohol) CS: Chitosan.

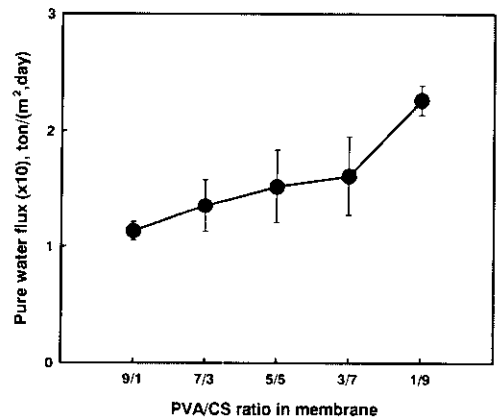


Fig. 8. Pure water flux of PVA/CS membranes at 30°C and a feed pressure of 30 kgf/cm²

작용하며 그에 따라 막 쪽의 이온의 농도가 낮아지게 된다. 반대로 counter-ion의 전하가 큰 경우에는 낮은 용질 배제율을 보이는데 이것은 막과의 인력이 크게 작용하여 막 쪽의 이온의 농도가 높아지기 때문이다. 이와 같은 이유 때문에 2가의 양이온을 가진 MgCl₂, CaCl₂ 등이 1가의 양이온을 가진 Na₂SO₄보다 용질배제율이 크게 낮게 나타나고 있었다. 또한 co-ion의 전하가 같은 Na₂SO₄, MgSO₄의 경우에는 counter-ion의 전하가 작은 Na₂SO₄가 더 작은 인력을 받기 때문에 좀 더 높은 용질배제율을 보였다. 한편 전하와 전자가 같은 형태인 MgCl₂, CaCl₂의 경우엔 이온의 크기가 큰 CaCl₂가 높은 용질 배제율

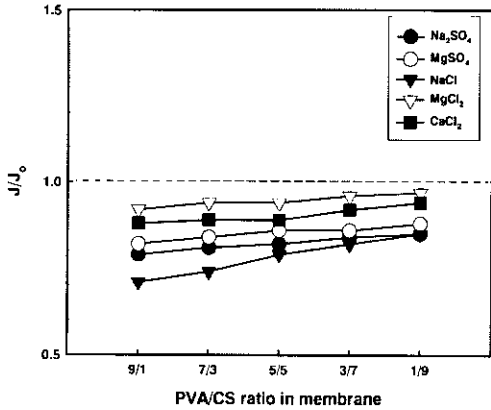


Fig. 9. Flux ratios of PVA/CS membrane at 30°C and a feed pressure of 30 kgf/cm²; solute concentration in feed = 2000 ppm.

을 나타냈다. 이는 이온성막의 분리 메카니즘 중 분자 체 효과에 의한 것으로 이온의 크기가 큰 용질이 더 높은 용질 배제율을 보이는 것에 부합되는 것이다. 음이온의 전자가가 큰 Na₂SO₄, MgSO₄의 경우에 있어서 음이온성인 알긴산 나트륨의 함량이 증가할수록 반발력의 증가로 인해 용질배제율이 점차로 증가할 것으로 예상했으나 오히려 조금씩 감소하는 경향을 보이는데, 이것은 이온 함량이 증가함에 따라 평윤도가 증가되면서 막 구조가 느슨하게 되어 물의 투과 속도가 함께 증가하는데, 이 때 높은 물 투과 속도로 인하여 이온 용질의 일부가 함께 끌려 투과되는 현상, 즉 물의 drag effect 현상 때문인 것으로 사료된다.

3.3. 양이온성막의 투과 속도 및 분리거동

폴리비닐알콜에 양이온성 고분자인 키토산을 역시 첨가량을 달리해서 이온 함량이 다른 양이온성막을 제조하였고, 이들 막을 사용하여 여러 전해질 수용액에 대한 투과실험을 하였다. 먼저 양이온성막의 평윤을 측정에 있어서 용액에서의 평윤율이 순수에서의 평윤율보다 낮게 나타남이 보였다. 이는 용액들이 산성인 조건에서 음이온 용질들과 양이온성막간에 중화작용이 일어나 착화물화될 가능성이 크며, 이에 따라 전체적으로 평윤율이 줄어든 것으로 보인다. 이 양이온성막의 순수 투과도도 역시 이온 함량이 증가함에 따라 증가되는 경향성을 보였는데 이것도 마찬가지로 막의 성질이 이온 함량이 늘어남에 따라 비극성에서 극성쪽으로 서서히 바뀌어지면서 극성을 띤 물과의 친화적 성질이 더 높아진 것이라 여겨진다. Fig 9는 양이온성막의 순수 투과도(J₀)에 대한 용액 투과도(J)

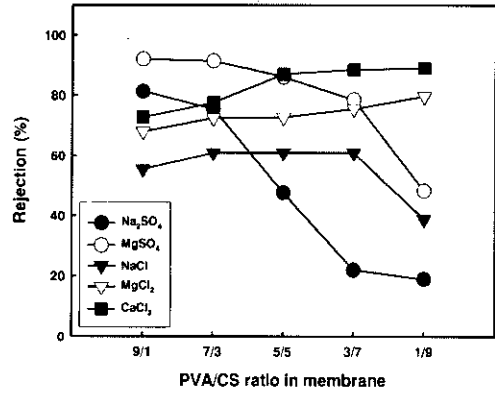


Fig. 10. Rejections of various salt solution through membrane with the composition of the membrane at 30°C and a feed pressure of 30 kgf/cm².

의 비로서 투과 속도를 비교한 그림인데 여기서도 J/J₀가 앞선 보인 평운 거동과 같은 경향성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. J/J₀ 값은 전체적으로 이온 함량의 증가에 따라 증가하는 경향을 보였고 이것은 음이온성막에서 보이는 것과 같은 경향성이었다. 이로써 역시 양이온성막의 투과 속도도 평운거동에 의해 결정됨을 알 수 있었고, 막의 이온성에 상관없이 투과 속도와 평운 거동은 밀접한 관련이 있음을 보여주는 것이라 여겨진다.

양이온성막에 있어서 이온의 분리 거동은 음이온성막에서의 분리 거동과 확연히 다른 경향성을 나타내었는데, 먼저 co-ion인 양이온의 전자가가 큰 MgCl₂, CaCl₂들이 상대적으로 양이온의 전자가가 작은 Na₂SO₄보다 높은 용질 배제율을 나타냈고, 반대로 counter-ion의 관점에서는 음이온의 전자가가 작은 MgCl₂, CaCl₂들이 상대적으로 음이온의 전자가가 큰 MgSO₄보다 높은 용질배제율을 보였다. 또한 전하와 전자가가 같은 MgCl₂, CaCl₂의 비교에서는 역시 이온 용질의 크기가 큰 CaCl₂가 높은 용질 배제율을 나타냈다. 또한 이들 분리 거동은 양이온 성분의 함량이 적은 막에서는 이온 용질의 크기에 따라 분리되어지는 분자 체 효과의 경향성이 보였지만, 양이온 성분의 함량이 큰 막에서는 정전기적 효과에 의한 분리의 경향성이 확연하게 나타났다.

이들의 분리 거동은 앞서 말한 Nernst-Planck 식이나 Donnan exclusion으로 나타나는 이론상의 이온성 막을 통한 이온 분리 거동에 잘 부합되어지는 것으로 여겨진다.

4. 결 론

비이온성인 폴리비닐알콜에 음이온성인 알긴산 나트륨 혹은 양이온성인 키토산의 함량을 각기 달리 첨가해서 제조한 이온성막을 통한 전해질 수용액의 투과 실험시 나타나는 투과분리 거동을 분석한 결과 다음의 결론을 도출해 낼 수 있었다.

투과 속도측면에서는 막 내부에 이온 성분이 증가할수록 막의 친수 성질의 증가로 인해 순수 투과 및 용액 투과 속도가 증가하였고, 또한 투과 속도는 막의 팽윤 거동에 의해 결정되었다.

용질 배제율의 경우는 막과 이온 용질의 전하가 같은 co-ion의 경우 전자가 높을수록, 막과 이온 용질의 전하가 다른 counter-ion의 경우 전자가 낮을수록 용질 배제율이 높아졌다.(정전기적 효과) 또한 전하와 전자가 같은 용질들의 분리에 있어서는 이온의 크기가 큰 용질의 배제율이 높아졌다.(분자체 효과)

그리고 막 내의 이온 함량이 증가할수록 전하 효과에 따른 분리 거동의 경향성이 뚜렷하게 나타났다.

참 고 문 헌

1. C. K. Yeom, S. H. Lee, and J. H. Lee, *J. Membr. Sci.*, **169**, 237-247 (2000).
2. J. M. M. Peeters, J. P. Boom, M. H. V. Mulder, and H. Strathmann, *J. Membr. Sci.*, **145**, 199-209 (1998).
3. T. Tsuru, M. Urairi, S. I. Nakao, and S. Kimura, *J. Chem. Eng. Jpn* **24**, 518-524 (1991).
4. T. Tsuru, S. I. Nakao, and S. Kimura, *J. Membr. Sci.*, **108**, 269-278 (1995).
5. C. K. Yeom, C. U. Kim, B. S. Kim, K. J. Kim, and J. M. Lee, *J. Membr. Sci.*, **156**, 197-210 (1999).
6. M. S. Hall, D. R. Lloyd, and V. M. Starov, *J. Membr. Sci.*, **128**, 39-53 (1997).
7. W. R. Bowen and H. Mukhtar, *J. Membr. Sci.*, **112**, 263-274 (1996).
8. C. K. Yeom, C. U. Kim, B. S. Kim, K. J. Kim, and J. M. Lee, *J. Membr. Sci.*, **143**, 207-218 (1998).
9. C. K. Yeom and K. H. Lee, *J. Membr. Sci.*, **109**, 257-265 (1996).
10. M. Mulder, "Basic Principle of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherland (1996).