

투과증발공정을 이용한 물-알코올계에 대한 금속이온이 치환된 이온교환막의 염효과 연구

임 지원[†] · 전 지 현

한남대학교 공과대학 화학공학과
(2001년 5월 31일 접수, 2001년 9월 5일 채택)

Salt Effect of Metal Ion Substituted Membranes for Water-Alcohol Systems Using Pervaporation Processes

Ji-Won Rhim[†] · Ji Hyun Jun

Department of Chemical Engineering, Hannam University 133 Ojung-Dong, Daeduk-Gu, Daejeon 306-791, Korea
(Received May 31, Accepted September 5)

요 약 : PVA/SSA-*H*⁺으로 제조된 막은 1가 이온 Li^+ , Na^+ , K^+ , 2가 이온 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , 3가 이온 Al^{3+} 로 치환되었다. 각 금속이온이 치환된 막의 금속이온의 효과를 알아보기 위하여 물-에탄올 및 물-메탄올 혼합용액에 대하여 팽윤도 및 투과증발 실험을 수행하였다. 또한 이들의 치환정도를 알아보기 위해 부분적으로 ESCA 실험을 통하여 알아보았다. 물-에탄올 및 물-메탄올 혼합용액에 대한 팽윤도는 $Li^+ > Na^+ > K^+$ 의 순으로 감소하였는데 이는 금속이온의 'salting-out' 효과에 기인하는 것으로 사료되었으며, 2가 및 3가이온의 경우의 팽윤도 결과는 'salting-out' 효과뿐만 아니라 electrostatic 가교 및 금속이온의 반응성에 의해 좌우되는 것으로 사료되었다. 투과증발실험을 통한 투과도면에서는 물-에탄올 용액에 대해 PVA/SSA- Na^+ 막에서 최소치를 보였다가 PVA/SSA- K^+ 막에서 다시 증가하는 결과를 얻은 반면에 선택도는 반대의 경향을 얻었다. 대표적 분리 결과는 50°C에서 90% 에탄올 수용액에 대하여 투과도는 59 g/m^2hr , 선택도는 44의 값을 얻었다. 물-메탄올 용액에 대해서는 1가이온의 경우 에탄올 용액과 같은 경향의 결과를 얻었으나 2가 및 3가 이온의 경우 팽윤도 실험 결과와 마찬가지로 'salting-out' 효과 그리고 electrostatic 가교 등에 의해 영향을 받는다고 할 수 있다.

Abstract : The hydrogen ions in PVA/SSA membranes were substituted with monovalent metal ions, Li^+ , Na^+ , and K^+ , divalent metal ion forms, Mg^{2+} , Ca^{2+} , and Ba^{2+} , trivalent metal ion forms, Al^{3+} . The effect of exchange with metal ions was investigated through the swelling measurement and pervaporative experiments for water-ethanol and water-methanol mixtures at various operating conditions. In addition, ESCA analysis was carried out to study the substitution of the metal ions in membranes. The swelling ratio decreased in the sequence of Li^+ , Na^+ , and K^+ and this might be due to the 'salting-out' effect while the swelling ratios for divalent and trivalent ion-substituted membranes were affected by the combined effect of salting-out, electrostatic crosslinking and extent of metal ion substitution. For the pervaporation performance, PVA/SSA- Na^+ membrane showed the lowest flux and highest separation factor for all aqueous ethanol solutions. The typical results of the flux, 59 g/m^2hr and the separation factor, 44 were obtained at 50°C for 90% ethanol aqueous mixture. For water-methanol solutions, the PVA/SSA membranes substituted with monovalent metal ions showed the same trend of pervaporation performance as in water-ethanol mixtures. However, for PVA/SSA membranes substituted with divalent and trivalent metal ions, both 'salting-out' and electrostatic effects affected the pervaporative results.

1. 서 론

분리하고자 하는 혼합물과 막소재 간의 복잡한 상호작용력으로 인하여 막소재를 선정 또는 개발은 매우 쉽지 않다. 또한 막소재의 상용화를 이루기 위하여 투과선택 특성을 고려해야 한다. 많은 논문들이 가교, 그래프팅, 블렌딩 등의 개발화 방법을 통하여 막소재 개발에 대한 응용들을 다루고 있다. 특히, 투과도를 증가시키기 위하여 한외여과공정에서 이미 사용된 고분자 막소재의 설폰네이션에 대한 관심이 높아지고 있다.

임 등은[1] 다공성 poly(vinylidene fluoride) 막 위에 플라즈마 중합방법에 의하여 폴리스티렌 막을 설폰네이션 한 후 이를 물-에탄올 혼합물의 투과증발분리에 대하여 조사하였다. 설폰네이션된 폴리스티렌 (SPS) 막의 투과도는 친수성기인 설폰네이션 양을 증가시키에도 불구하고 감소하였는데, 이는 막의 기공의 막힘 현상으로 기인한다고 설명하고 있다. 그러나 나트륨으로 치환된 막인 PSS-Na 막은 치환되지 않은 PSS 막보다 더 큰 투과도를 보였다. 특히, 50°C에서 60 wt%의 에탄올 수용액에 대하여 그래프된 양이 14 mg/cm^2 인 PSS-Na 막은 $6.6 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 의 높은 투과도를 보였다. Chen과 Martin [2]은 methyl *t*-butyl ether/methanol 혼합물의 투과증발 분리를 위해 임 등 [1]과 같이 폴리스티렌 막을 설폰네이션한 후 금속이온인 Na^+ 및 Mg^{2+} 로 치환하여 이를 다시 다공성 알루미늄 지지체 위에 코팅하여 투과실험을 수행하였다. 이 경우 PSS-Mg 막이 선택도 및 투과도에서 PSS-Na 막보다 훨씬 더 좋은 결과를 보였다. PSS-Mg 막의 선택도는 현재까지 문헌에 소개된 어느 막보다도 가장 높은 값을 보였다고 말하고 있다. Chen 등[3]은 알루미늄 다공성 막 위에 PSS-Na 및 PSS-Mg를 코팅한 복합막을 이용하여 에탄올/물 혼합물에 대한 투과증발 연구를 수행하였다. 이 경우 PSS-Na 막이 PSS-Mg 막에 비해 선택도가 높았으며, 설폰네이션이 낮은 막의 선택도가 높은 경우보다 더 컸다고 보고하고 있다. Freger 등[4,5]은 나트륨이 치환된 설폰화된 폴리에틸렌 (SPE)의 투과증발공정에서의 선택적 용해도와 이동현상에 관하여 조사하였다. 물에 대한 용해 선택도는 이온치환능력이 증가함에 따라 증가하고 있으며, 또한 물의 용해능력은 원액 내의 물의 활동도에 의해 주로 결정이 되고 에탄올의 존재는 아주 미미한 효과를 나타낸다고 보고하였다. Cabasso와 Liu[6]는 물-알코올 용액에 대해 Nafion 811 막을 이용하여 투과선택도를 조사하였다. 투과도는 치환되는 알칼리금속에 있어서 $\text{H} > \text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Cs}$ 의 순서로 감소

하는 반면에 선택도는 역순으로 된다고 보고하였다. 또한 같은 막을 이용한 팽윤실험에 있어서 그 경향은 투과도의 경우와 아주 비슷함을 나타내었는데 이를 알칼리 금속의 수화도와 관련을 시키고자 하였다. 또한 Cabasso[7,8] 등은 SPE 막을 이용하여 물-이소프로필알코올 계에 대하여 H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ 등의 금속이온 효과를 연구하였다. 투과도는 SPE- H^+ 로부터 SPE- K^+ 의 순으로 감소하다가 SPE- Cs^+ 은 증가하는 경향을 보여 주었고 반면에 선택도는 그 역의 경향을 나타내었다. 현재까지의 문헌조사로부터 이온교환막에 금속이온을 치환하여 이에 대한 투과선택도에 대한 효과만이 논의되었다.

본 저자의 과거 연구에서 sulfo-succinic acid(SSA)를 가교제로 하여 폴리비닐알코올(PVA)을 가교하여 이온교환막(PVA/SSA)을 개발하였다[9,10]. 이 막은 여러 가지의 물-알코올 혼합물에 대해 성공적으로 투과증발실험을 수행하였다.

본 논문에서는 PVA/SSA 이온교환막을 이용하여 1가 이온 Li^+ , Na^+ , K^+ , 2가 이온 Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , 3가 이온 Al^{3+} 으로 PVA/SSA 막을 치환한 후 물-에탄올 혼합물에 대하여 팽윤실험 및 투과증발 투과도실험을 수행하였다. 그리고 물-에탄올 혼합물에 대하여 1가 이온 Li^+ , Na^+ , K^+ 으로 PVA/SSA 막을 치환한 후 투과증발 및 팽윤실험을 수행하였다. 그리고 제조된 막의 분석을 위하여 ESCA 등이 부분적으로 사용되었다.

2. 실험

2.1. 시 약

분자량 50,000, 100% 가수화된 PVA 및 가교제로 사용된 SSA는 Aldrich Co.로부터 구입하였으며, 혼합 용액으로 사용된 에탄올과 메탄올은 Junsei (Tokyo, Japan)의 1급 시약을 사용하였다. 사용된 초순수는 SK Chemical사로부터 구입한 초순수장치를 이용하였다. 또한 본 연구에서 사용한 1가금속화합물은 LiOH , NaOH , KOH , 2가금속화합물은 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 3가금속화합물은 AlCl_3 이었으며, 이들 모두 1급시약을 Aldrich Co.로부터 구입하였다.

2.2. 막 제조

10 wt%의 PVA 수용액을 제조한 후 이를 용해시키기 위하여 90°C에서 6시간 이상을 혼합하면서 가열하였다. 제조사로부터 공급된 25 wt%의 SSA는 10 wt%으로 희석하여 사용하였으며, 사용된 SSA의 양은 PVA에 대한 무게비로 5%이었다. 두 용액은 상온에서 균일한 용액을 얻기 위하여 24시간 이상을 교반하였

고, Plexiglass에 캐스팅하였다. 건조 후 150°C에 조절된 강제순환식 건조기에서 1시간을 반응시켰다. 제조된 막의 두께는 13~15 μm 이었다.

금속이온치환반응은 각각의 금속이온화합물 1 N 수용액에 제조된 PVA/SSA막을 넣은 후 상온에서 24시간 교반하였다. 제조된 막은 투과증발분리에 사용되어질 물-알코올 용액에 24시간 이상 침지시켜 보관하였다.

2.3. ESCA 분석

PVA/SSA막의 $-\text{SO}_3\text{H}$ 에 있는 H^+ 과 금속이온치환으로 인한 화학적 변화와 양을 조사하기 위하여 1487 eV 그리고 300 W에서의 Al K α 조사원이 장착된 ESCA (ESCALAB MK II, V. G. Scientific Co., U. K.)가 사용되었다. 막 표면의 정량적 측정은 carbon 1 S core level의 scan spectra가 사용되었다.

2.4. 팽윤도 측정

Li^+ , Na^+ , K^+ 이 치환된 막의 팽윤실험은 물-에탄올 혼합물에 대하여 순수물, 순수에탄올, 에탄올 농도 80, 90, 95 wt%에 대하여 30°C에서 수행하였고, 1가이온, 2가이온 및 3가이온이 치환된 막에 대해서는 순수메탄올 및 메탄올 농도 50 wt% 용액에 대하여 25°C에서 행하였다. 제조된 균질막은 10 × 50~80 (mm)의 크기로 자른 후 평형상태에 도달할 수 있도록 48시간 동안 측정할 혼합용액에 담갔다. 팽윤된 막은 용액으로부터 꺼낸 후 티슈로 가볍게 닦은 후 가능한 빨리 양 쪽 길이 L 을 Vernier Caliper로 측정하였으며, 건조 후 건조된 막의 길이 L_0 를 측정하였다. 팽윤된 막의 혼합용액에 대한 팽윤도, ϕ 는 다음 식으로부터 구하였다.

$$\phi = \frac{R_L^3 - 1}{R_L^3}, \quad \left(R_L = \frac{L}{L_0} \right)$$

2.5. 투과증발실험

본 연구에서 사용된 막셀과 장치는 Fig. 1과 Fig. 2에 각각 나타내었다. 막의 유효면적은 14.2 cm^2 이었다. 자세한 실험방법에 대해서는 참고문헌 [9]와 [10]을 참조하기 바란다. 물-메탄올 혼합용액에 대해서는 온도 60°C에서 메탄올 농도 50 wt%에 대하여 수행하고, 물-에탄올 혼합용액에 대한 투과증발분리 실험은 에탄올 농도 80, 90 wt%에 대하여 조작온도 30, 40, 50°C에서 수행하였다. 투과액의 분석은 Porapak Q가 장착된 기체크로마토그래피를 이용하였으며, 선택도를 계산하기 위하여 다음의 식이 이용되었다.

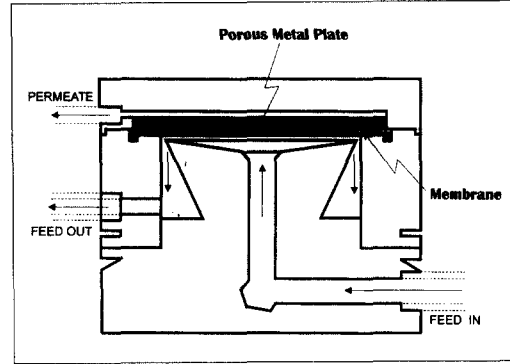
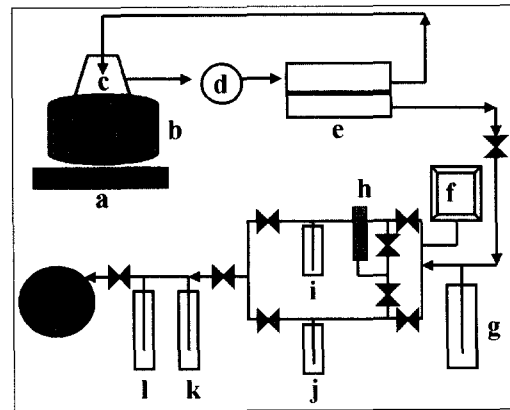


Fig. 1. 본 연구에서 사용된 투과증발막 셀의 구조도.



- a - Stirrer
- b - Temperature Controller
- c - Feed Tank
- d - Micro Pump
- e - Permeation Cell
- f - Vacuum Manometer
- g - Trap
- h - Drying tube
- i, j - Cold traps for collecting sample
- k, l - Cold Traps
- m - Vacuum Pump

Fig. 2. 투과증발장치 개략도.

$$\alpha_{ij} = (y_i/y_j)/(x_i/x_j)$$

여기서 x 원액의 조성을 그리고 y 투과액의 조성을 나타낸다. 그리고 성분 i 는 선택적으로 투과시키는 성분이다.

3. 결과 및 토의

3.1. ESCA 분석

다음의 Table 1은 PVA/SSA 막에 대한 ESCA 분석을 1가 금속이온에 대하여 나타내었다. 금속이온의 크기가 증가함에 따라 막에 포함된 금속이온의 양은 감소하는 경향을 보여주고 있다. 리튬이온의 경우 막

Table 1. 1가 금속이온으로 치환된 PVA/SSA 막의 ESCA 분석 결과

	Li	Na	K	C	O	S
PVA/SSA-Li ⁺	2.176	-	-	73.361	23.209	0.255
PVA/SSA-Na ⁺	-	0.873	-	75.326	22.547	0.254
PVA/SSA-K ⁺	-	-	0.336	78.071	21.328	0.259

표면에 있는 $-SO_3H$ 와 반응함은 물론 막 내부에 확산 침투하여 $-SO_3H$ 의 protons와 반응할 것으로 여겨진다. 그러나 금속이온의 크기가 커짐에 따라 즉, Na나 K의 경우는 이온크기가 커져 막 표면에서는 H^+ 와 치환반응이 일어나나 막내부로의 확산침투가 Li보다 어려워지므로 이들의 막에 있어서의 정량적 양이 Li보다 줄어들게 된다. 이와 같은 경향은 sulfonated polysulfone(PSPS)[11]과 sulfonated poly(ether imide)[12]에서의 경향과 매우 유사한 결과를 보여주고 있다. 또한 2가 및 3가 금속이온에 대해서는 SPS와 SPEI의 결과가 매우 유사한 경향을 나타내므로 본 연구에서의 PVA/SSA의 경우와도 매우 유사할 것으로 예상되어 이에 대한 실험은 생략하였다.

3.2. 팽윤도 실험 결과

Fig. 3은 30°C에서 5% SSA를 포함하는 PVA/SSA 막을 1가 금속이온인 Li^+ , Na^+ 와 K^+ 으로 치환하여 에탄올 50%의 수용액에서 팽윤도를 측정된 결과를 보여주고 있다. 원리적으로 유기화합물이 포함된 수용액 내에서 이온교환물질에 의한 선택적 물의 흡수도는 'salting-out' (수용액 내에서 유기화합물질에 대한 이온에 의한 전기적 배제, 또는 전해질 수용액 내에 있는 유기화합물질의 용해도 감소)에 의하여 설명이 가능해진다[4]. 이온교환 물질에 의하여 물과 같은 극성 용매에 대한 흡수는 본질적으로 금속이온과 같은 무기이온들의 물에 의해 둘러싸게 되는 정도라고 말할 수 있다. 알려진 바와 같이 유기용매는 물보다 훨씬 더 낮은 정도로 무기이온들을 둘러싸게 된다. 물분자들은 먼저 이온들의 영향력이 가장 강한 첫 번째 셸을 차지하게 되며 반면에 유기분자들은 분자핵으로부터 멀리 있는 셸에 위치하게 된다. 즉, 무기이온과 물 간의 상호작용력이 미치지 않는 셸에 있게 된다. 예상한 바와 같이 본 연구에서 제조된 PVA/SSA 막은 무기이온 그룹을 형성하여 앞서 설명한 것처럼 유기물질보다는 물과 우선 강한 상호작용력을 지니게 되므로 순수 에탄올에 대한 팽윤도는 다른 조성에 비해 가장 낮은 값을 지니게 된다. 동일한 막으로 순수 에탄올에 대하여 60°C에서 측정된 팽윤도가 14.1%를 나

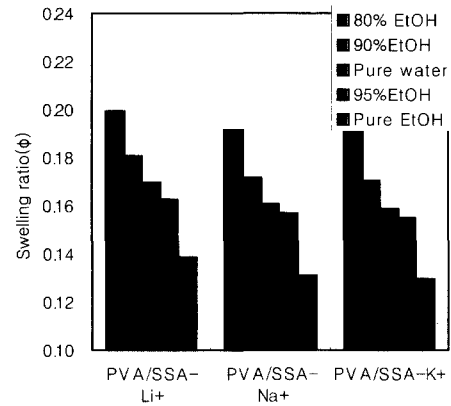


Fig. 3. 온도 30°C에서 물-에탄올 용액에 대한 1가 이온이 치환된 PVA/SSA 막의 팽윤도.

Table 2. 금속이온의 크기

금속이온	Li^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Ba^{2+}	Al^{3+}
이온직경	0.059	0.102	0.138	0.072	0.100	0.136	0.053

* unit = nm

타내므로[9] 온도에 의한 영향(온도가 증가함에 따라 자유부피의 증가로 인한 팽윤도의 증가의 일반적 경향)을 감안했을 경우 낮은 온도에서도 비슷한 팽윤도를 나타내는 것은 금속이온의 치환에 의한 영향이라고 사료된다. 그리고 원액의 물의 조성이 증가함에 따라 팽윤도가 증가함은 본 연구에서 사용된 이온교환막에 의해서도 같은 경향을 나타낸다는 것은 유기물질의 분자들과 물 분자들과의 경쟁적 관계에서 물분자들이 많아짐에 따라 무기이온들과의 결합할 수 있는 기회가 더 많아지기 때문이라 사료된다. 그러나 순수물에 대한 팽윤도는 에탄올 농도가 90%와 95% 사이에 놓이는데 이는 앞서 설명한 바와 같이 물분자와 유기분자들과 금속이온의 상호작용력에서 경쟁적 관계에 의해 기인하는 것으로 사료되며, 이와 같은 결과는 물-에탄올-Na-SPE막[4]과 물-이소프로필알코올-Nafion 811막(여러 알칼리 금속이 치환된)[6]의 결과와 매우 유사하다.

그리고 또한 그림에서 보여지는 바와 같이 팽윤도는 금속이온의 크기가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보여주고 있다. 리튬이온의 크기가 다음 Table 2에서도 보여지듯이 1가 이온 중 가장 작으므로 PVA/SSA 막 내부로 침투하여 $-SO_3H$ 의 H^+ 와 반응을 일으키나 반면에 칼륨이온은 이온크기가 커져 리튬이온의 경우보다 막 내부로 침투하기가 어렵기 때문에 리튬이온의 반응도보다 떨어질 것으로 예상되고, 주로

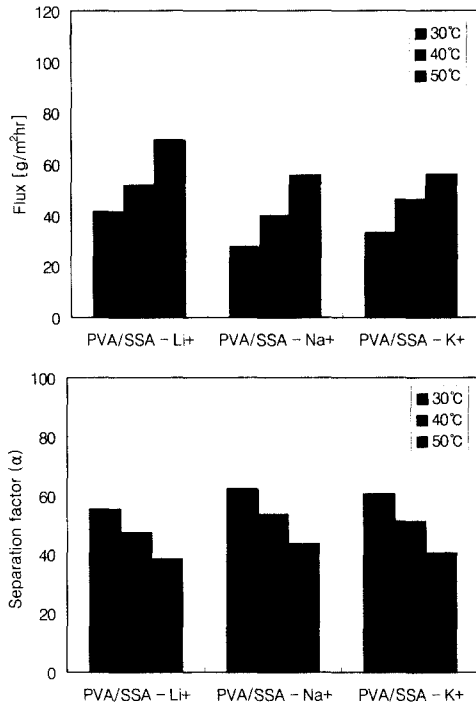


Fig. 4. 온도에 따른 1가 금속이온이 치환된 PVA/SSA 막의 90% 에탄올 수용액에 대한 투과선택도.

막 표면에 있는 $-SO_3H'$ 와 반응이 일어날 것으로 보인다. 리튬이온과 물간의 상호작용력이 다른 이온들에 비해 크기 때문에 이로 인해 PVA/SSA-Li' 막의 경우가 팽윤도가 크게 되는 것으로 여겨진다. 그러므로 팽윤도는 다음과 같은 순서로 나타나게 된다 : $Li' > Na' > K'$.

다음의 Fig. 4는 순수 메탄올 및 50% 메탄올 수용액에 대하여 에탄올 용액의 경우와 마찬가지로 5% SSA가 함유된 PVA/SSA 막을 이용하여 25°C에서 팽윤도를 측정된 결과이다. 1가 이온에 대한 팽윤도 결과는 에탄올 용액의 경우와 같은 경향을 보여주고 있으나, 2가 및 3가 이온에 대한 결과는 전혀 다른 경향을 보여주고 있다. 2가와 3가 이온에 대해서는 막 표면에 electrostatic 가교로 인하여 1가 이온보다 팽윤도가 낮을 것으로 예상하였으나, 이온에 따라 치환되지 않은 PVA/SSA 막보다 더 큰 팽윤도를 보여 주고 있다. Electrostatic 가교는 2가 이온의 경우 2개의 $-SO_3H'$ 기와 반응이 이루어지기 때문에 반응이 금속이온 주위에 $-SO_3H'$ 기가 2개 이상이 존재하지 않으면 반응이 일어나기가 매우 어려워지기 때문에 금속이온의 치환도가 낮아질 수 있기 때문에 팽윤도 결과가 치

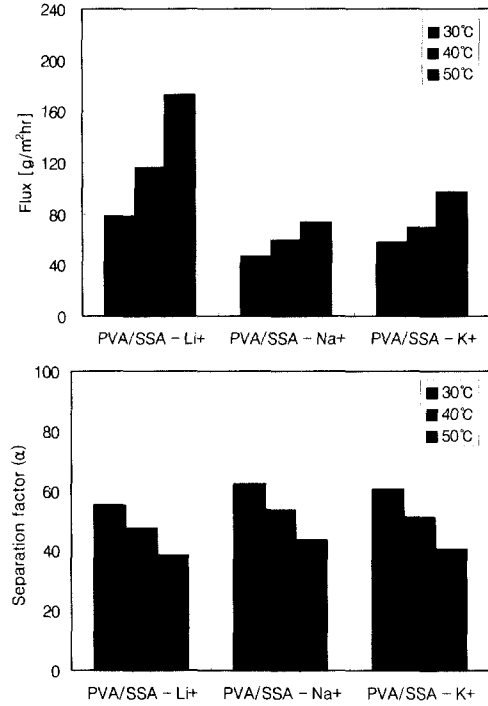


Fig. 5. 온도에 따른 1가 금속이온이 치환된 PVA/SSA 막의 80% 에탄올 수용액에 대한 투과선택도.

환되지 않은 PVA/SSA 막의 팽윤도보다 커지게 되는 것으로 사료된다. 그러나 금속이온의 반응성에 따라 팽윤도 결과는 달라질 수 있어 본 연구의 경우에는 반응성이 Ca^{2+} 의 경우가 제일 크다고 할 수 있다.

3.3. 투과증발 실험 결과

앞서 설명한 바와 같이 무기금속이온들은 유기화합물보다 물과 매우 강하게 상호작용을 하므로 이와 같은 막들은 유기수용액의 투과증발 공정을 통한 탈수공정에 사용되어질 수 있는 잠재력을 지니고 있다. 투과증발 실험이 물-에탄올, 물-메탄올 혼합용액에 대하여 PVA/SSA 이온교환막을 이용하여 적용되었다.

Fig. 5는 90% 에탄올 수용액에 대하여 조작온도 30, 40 및 50°C에서의 투과도 및 선택도 결과를 나타내고 있다. 투과도의 경우 PVA/SSA-Na' 막에서 최소치를 보이다가 다시 증가하는 경향을 보여주고 있다. Nafion 811과 같은 대개의 이온교환막의 경우 투과도는 금속양이온의 크기가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이는[6] 반면에 선평화된 폴리에틸렌막의 경우는 본 연구의 결과와 같은 경향을 보여주고 있다[4]. 즉, 투과도는 알칼리 금속 중 K' 이온까지는 증가하다

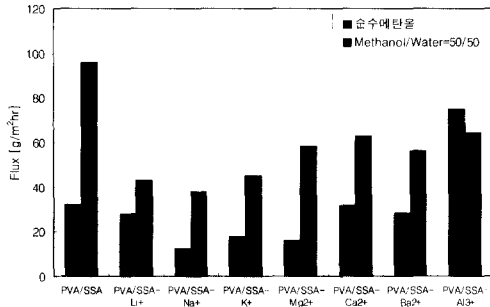


Fig. 6. 온도 25°C에서 물-메탄올 용액에 대한 각종의 금속이온이 치환된 PVA/SSA 막의 팽윤도.

가 C_s 에서 감소하고 있다. 일반적으로 'salting-out' 효과로 인하여 금속이온이 치환된 이온교환막이 치환되지 않은 막에 비해 투과도는 떨어지게 된다. 본 연구실의 과거 연구에 의하면[9] 5% PVA/SSA 막의 투과선택도는 90% 에탄올 수용액에 대하여 60°C에서 약 270 g/m²hr과 30의 결과를 보이는 반면에 PVA/SSA-Li⁺ 막은 같은 용액에 대해 50°C에서 약 70 g/m²hr 및 39의 투과선택도를 보여주고 있다. 이와 같은 금속이온이 치환된 막에 대한 투과도의 감소와 선택도의 증가는 'salting-out' 효과로 기인한다고 할 수 있다. PVA/SSA 막 자체는 막 표면 및 내부에 -SO₃H⁻기를 함유하고 있으므로 금속이온들이 막 내부로 확산침투하여 -H⁺와 반응이 일어나게 된다. 막 내부에 있는 금속이온들은 막에 의해 흡수된 물을 통하여 막 내부로 이동한 에탄올의 투과를 방해한다. 대표적 투과선택도는 PVA/SSA-Na⁺ 막이 50°C에서 투과도 59 g/m²hr, 선택도 44를 나타내었다.

다음의 Fig. 6은 80% 에탄올 수용액에 대한 투과도 및 선택도를 보여주고 있는데 90% 에탄올 수용액의 경우와 같은 경향을 나타내고 있다.

Fig. 7은 5% PVA/SSA 막을 이용하여 조작온도 50°C에서 순수 메탄올 및 50% 메탄올 수용액에 대한 투과증발분리 결과를 치환된 금속이온들에 대하여 투과도만을 나타내고 있다. 치환되지 않은 PVA/SSA 막은 순수 메탄올 및 50% 메탄올 수용액에 대하여 각각 32 g/m²hr 및 39 g/m²hr을 보여주는 반면에 1가금속이 치환된 막의 경우 현저하게 감소하는 결과를 얻을 수 있었는데 이는 에탄올에서 설명한 바와 같이 'salting-out' 효과에 기인한다고 할 수 있다. 또한 2가 및 3가 이온의 경우는 팽윤도 실험 결과와 비슷하게 좀 더 복잡한 결과를 보여주고 있으나 모두 'salting-out' 효과로 인하여 원래의 투과도보다는 현저한 감소를 나타내고 있다. 그러나 팽윤도 실험 결과에서는

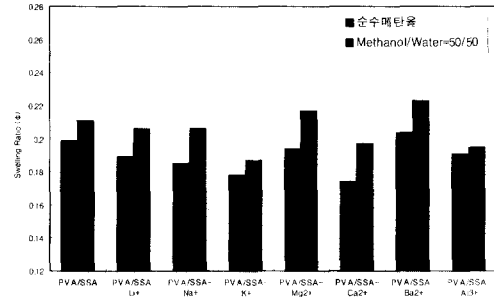


Fig. 7. 각종의 금속이온이 치환된 PVA/SSA 막에 대한 순수 메탄올 및 50% 메탄올 수용액에 대한 투과도.

PVA/SSA-Mg²⁺ 및 -Ba²⁺막의 경우 PVA/SSA-Ca²⁺막의 경우 보다 팽윤도가 더 컸으나 투과도는 더 작은 결과를 나타내고 있는데 이는 아마도 일부 치환된 2가 이온들의 electrostatic 가교로 인하여 용해도 효과보다는 kinetic 효과가 더 큰 것으로 기인한다고 추측되어진다.

4. 결 과

PVA/SSA-H⁺ 막은 금속이온으로 치환된 형태의 막으로 전환시켰으며, 이 때 사용된 금속이온들은 1가로서 Li⁺, Na⁺, K⁺, 2가로서 Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, 3가로서 Al³⁺가 사용되었다. 금속이온이 치환된 이온교환막은 팽윤도 및 투과증발 실험을 통하여 금속이온의 효과에 대하여 조사되어졌고, 금속이온 존재 여부 실험은 ESCA를 이용하였고 이로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) ESCA 분석으로부터 치환된 리튬 금속이온의 양은 다른 금속이온에 비하여 매우 컸으며 이는 금속이온의 크기에 의해 기인하며, 따라서 막 내부로의 확산침투가 다른 금속이온보다 더 용이했던 것으로 사료된다.

(2) 물-에탄올 혼합용액에 대한 팽윤도는 다음과 같은 순서로 감소하는 결과를 얻었다 : PVA/SSA-Li⁺ > PVA/SSA-Na⁺ > PVA/SSA-K⁺. 또한 순수 메탄올 및 50% 메탄올 수용액에 대한 팽윤도 실험 결과는 1가이온의 경우 물-에탄올 혼합용액과 같은 경향의 결과를 얻을 수 있었는데 이는 'salting-out' 효과에 기인하는 것으로 사료된다. 그러나 2가 및 3가 이온에 대한 메탄올 용액에 대한 팽윤도 결과는 'salting-out' 효과뿐만 아니라 electrostatic 가교도 또는 금속이온의 반응성에 의해 좌우되는 것으로 사료된다.

(3) 모든 물-에탄올 혼합용액에 대하여 PVA/SSA-

Na^+ 막에서 투과도를 최소화할 보였다가 PVA/SSA- K^+ 막에서 다시 증가하는 결과를 얻었다. 이에 반하여 선택도는 예측했던 바와 같이 반대의 경향을 얻었다. 대표적 분리 결과는 50°C에서 90% 에탄올 수용액에 대하여 투과도는 $59 \text{ g/m}^2\text{hr}$, 선택도는 44의 값을 얻었다. 물-메탄올 용액에 대해서는 1가이온의 경우 에탄올 용액과 같은 경향의 결과를 얻었으나 2가 및 3가 이온의 경우 팽윤도 실험 결과와 마찬가지로 'salting-out' 효과 그리고 electrostatic 가교 등에 의해 영향을 받는다고 할 수 있다.

참 고 문 헌

1. Chang-Do Ihm and Son-Ki Ihm, *J. Membrane Sci.*, **98**, 89-96 (1995).
2. Wen-Jang Chen and Charles R. Martin, *J. Membrane Sci.*, **104**, 101-108 (1995).
3. Wen-Jang Chen, Pilar Aranda and Charles R. Martin, *J. Membrane Sci.*, **107**, 199-207 (1995).
4. V. Freger, E. Korin, J. Wisniak, and E. Korngold, *J. Membrane Sci.*, **128**, 151-162 (1997).
5. V. Freger, E. Korin, J. Wisniak, and E. Korngold, *J. Membrane Sci.*, **133**, 255-267 (1997).
6. Israel Cabasso and Zhong-Zhou Liu, *J. Membrane Sci.*, **24**, 101-119 (1985).
7. Israel Cabasso, Zhong-Zhou Liu, and Todd Makenzie, *J. Membrane Sci.*, **28**, 109-122 (1986).
8. Israel Cabasso, Emmanuel Korngold, and Zhong-Zhou Liu, *J. Polym. Sci.: Polym. Lett.*, **23**, 577-581 (1985).
9. Ji-Won Rhim, Choong-Kyun Yeom, and Sun-Woo Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1717-1723 (1998).
10. Ji-Won Rhim and Youn-Kook Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1699-1707 (2000).