

전해질 용액에 대한 막분리 특성

김선일*

조선대학교 화학공학과

(sibkim@chosun.ac.kr*)

Characteristics of Membrane Separation on Electrolyte Solution

Sun-Il Kim*

Dept. of Chemical Engineering, Chosun University

(sibkim@chosun.ac.kr*)

서론

최근 전하를 띠는 막 제조기술의 급속한 발전으로 다양한 분리기능을 갖는 막이 제조되어 광범위하게 이용되고 있다. 나노막은 막 기술 가운데 가장 흥미있는 분리공정 중의 하나이며[2], 역삼투와 한외여과 사이의 분리특성을 갖는다. 나노막은 역삼투막과 비교할 때 낮은 압력에서도 높은 플럭스를 얻을 수 있으며, 무기이온과 유기분자의 두 가지 체류 특성을 동시에 고려하여 적용할 수 있다. 수용액으로부터 중금속 착물의 분리, 해수로부터 황산이온의 분리, 음용수 및 연수에 대해 적용할 수 있다. 막은 흔히 어떤 분자량을 갖는 유기물질을 90% 이상 체류시킬 수 있는 분획 분자량으로 특성 지을 수 있으나, 이는 전하를 띠지 않은 막의 체류 특성을 대략적으로 평가할 때 만 가능하다. 또한 막과 동일한 전하의 이온은 전기적 반발력에 의해 막을 통과하지 못하며, 막 분리 메카니즘은 sieve 효과뿐만 아니라 전하 효과에 의하여 분리가 일어난다. 막이 음 전하를 띠면 음 전하 밀도가 높고, 양 전하 밀도가 낮은 전해질의 제거에 매우 효과적이라 할 수 있으나, 전하를 띠지 않은 용질에 대해서는 낮은 제거율을 보인다. 약산이나 약염기 그룹을 함유한 고분자 막의 전하는 pH에 의해 영향을 받게 되므로 용액의 pH를 조절하여 중성으로 하거나, 음 및 양 전하를 띠게 하여 분리효율을 높일 수 있다. 따라서 본 연구에서는 유기분자의 체류 특성에 대하여 알아보기 위하여 네 종류의 나노막에 대해서 Stokes diameter를 분자 크기의 함수로써 비교하였으며, 나노막의 분리특성에 미치는 인자의 영향을 조사하기 위하여 서로 다른 세 가지 전해질에 대해 pH와 압력을 변화시키면서 실험을 수행하여 비교하였다.

실험

유기분자의 체류 특성에 대하여 알아보기 위하여 유효면적 0.0044 m^2 인 막을 사용하여 유입유량 $0 \sim 1000 \text{ L/h}$, 온도 25°C 및 압력 15 bar 로 운전하였다. 막은 분획분자량(MWCO)을 평가하기 위하여 세공크기의 범위가 넓은 막을 선택하였다. NF 70, NTR 7450 및 Zirfon은 중성 pH에서 음전하를 갖는 반면에 UTC-20은 양전하를 갖는다. Table 1에 이 실험에서 사용한 화합물들의 크기변수로서 Stokes diameter 및 분자량을 나타내었다.

나노막의 분리특성에 미치는 인자의 영향을 조사하기 위하여 서로 다른 세 가지 전해질에 대해 pH와 압력을 변화시키면서 재순환 회분식 모드로 막분리 실험을 수행하였다. 이 실험에 사용된 막은 표면적이 7.5 m^2 인 Filmtec Co.의 NF45이며, pore size $2 \sim 5 \text{ nm}$ 의 친수성 막이다. Sodium chloride (NaCl), sodium sulphate (Na_2SO_4) 및 magnesium chloride (MgCl_2)의 세 가지 모델 전해질을 제조하여 사용하였다. NaCl에 대한 몰분율은 $1.9\text{E-}3 (=105.5 \text{ mol/m}^3)$ 에서 $8.0\text{E-}5 (=4.4 \text{ mol/m}^3)$ 까지로 하였으며, Na_2SO_4 와 MgCl_2 에 대한 농도는 $3.5\text{E-}3 (=19.4 \text{ mol/m}^3)$ 정도로 유지하였다. 나노막의 운전압력은 $30 \sim 1400 \text{ kPa}$ 의 범위를 적용하였다.

Table 1. Stokes radius and molecular weight of organic materials

Molecule	Stokes diameter(nm)	M.W	Molecule	Stokes diameter(nm)	M.W
Methanol	0.51	32.04	Benzonitrile	0.95	103.13
Isopropanol	0.79	60.11	Benzylalcohol	0.95	108.15
Methylethylketon	0.83	72.12	Xylose	a	150.13
Ethylacetate	0.86	88.12	Galactose	0.73	180.16
Aniline	0.83	93.13	Neutral red	1.30	288.87
Phenol	0.75	94.11	Malachite green	1.26	329.48
Cyclohexane	0.91	98.15	Patent blue	a	543.68
Methylmetacrylate	0.93	100.13	Congo red	2.65	696.68
Isobuthylmethylketon	1.00	100.16	a = no data available		

결과 및 토론

유기분자의 체류 특성은 작은 분자량에 대해서는 일정한 경향성을 띄지 않았으며, NTR 7450의 경우 점차적으로 증가하였으나, NF 70과 UTC-20은 급격한 증가를 보였다. Stokes diameter는 Wilke-Chang의 상관관계를 이용하여 결정하였으며, Stokes diameter에 대한 체류곡선을 Fig. 1에 나타내었다.

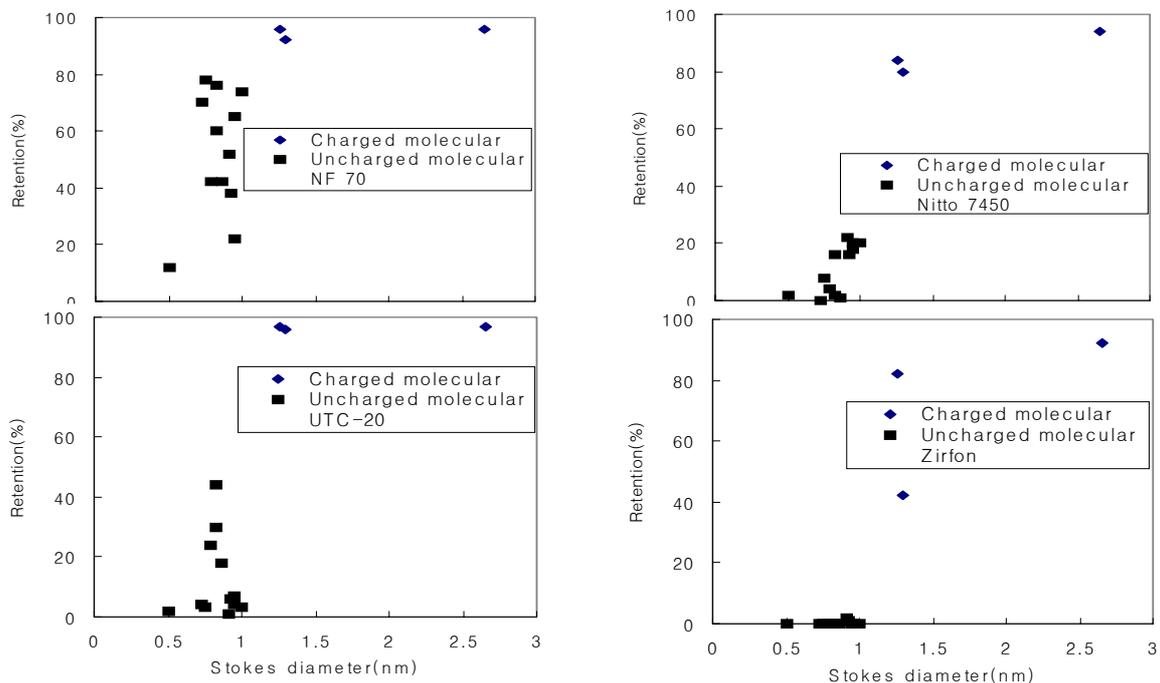


Fig. 1. Retention as a function of Stokes diameter for NF 70, NTR 7450, UTC-20 and Zirfon.

Zirfon 막에 대한 전하의 영향은 뚜렷하게 나타났다. 중성 분자인 raffinose는 낮은 체류를 나타내었으며, 음 전하를 띠는 patent blue, eosine 및 congo blue는 높은 체류를 나타내었고, neutral red나 malachite green과 같은 양 전하를 띠는 분자들은 같은 크기의 중성 분자들 보다 매우 낮은 체류를 보였다. 음 전하를 띠는 NF 70에 대한 전하의 영향은 아주 적은 것으로 나타났다. 중성 pH에서 neutral red(양 전하)와 높은 pH에서 neutral red(음 전

하)의 체류 정도 차이는 적었으며, malachite green(양 전하)은 maltose(중성) 보다 다소 낮은 체류를 보였을 뿐 큰 차이는 없었다. 이것은 분자크기에 의해 영향을 받는 NF 70에 대한 체류특성은 전하의 영향이 크지 않음을 나타내며, UTC-20에 대해서도 유사한 경향을 보였다. 분자크기에 의해 영향을 받는 UTC-20에 대한 체류특성은 neutral red 분자의 양전하가 사라지는 pH 11에서 다소 낮아짐으로써 UTC-20이 양전하를 띠는 막이라는 사실을 나타내었다. NTR 7450에 대한 체류특성은 음전하를 띠는 분자의 경우 중성 분자에서 보다 매우 높게 나타남으로써 NTR 7450이 음전하를 띠는 막이라는 사실을 확인할 수 있었다. 또한 전하를 띠거나, 띠지 않은 분자의 체류 정도 차이는 NF 70 및 UTC-20의 경우 보다 더 크게 나타났다. 일반적으로 막 세공 크기 보다 작은 크기 분자의 체류특성은 전하에 대한 영향이 크다. 막 전하의 정전기적 상호작용 때문에 체류가 증가하거나 감소할 수 있으며, 한 성분이상의 용액들의 상호작용은 더욱 복잡하다. 분자크기가 동일한 경우의 체류특성은 막 세공크기 및 전하에 대하여 최소의 영향을 받으며, sieve effect에 의해 결정된다.

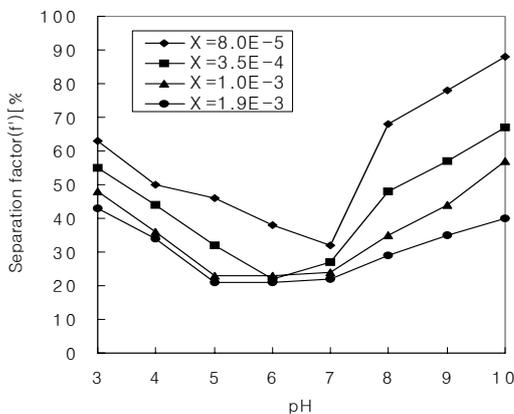


Fig. 2. Evolution of the intrinsic separation factor versus pH for different concentrations [NaCl, $\Delta P=1,000\text{kPa}$].

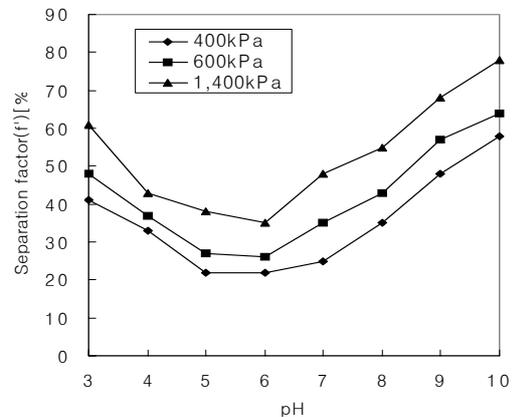


Fig. 3. Evolution of the intrinsic separation factor versus pH factor for different pressures [NaCl, $X=3.5E-4$].

Fig. 2와 3에 나타낸 바와같이 NaCl의 최소 분리는 등전점(pI)에서 일어났다. pH가 pI 이상일 때 NF45는 음전하를 띠며, pH가 증가함에 따라 분리는 급속하게 증가되었다. pH가 pI 이하일 때 NF45는 양으로 하전 되었으며, pH가 감소함에 따라 분리는 증가되었다.

Fig. 4에 나타낸 것처럼 Na_2SO_4 에 대한 pH의 의존성은 NaCl에서와는 다르게 나타났으며, Na_2SO_4 의 고유 분리 인자는 막의 압력에 관계없이 pH가 감소함에 따라 모두 감소하였다. pI 이하에서 pH에 따른 분리의 감소는 pI 이상에서 보다 더 심하게 나타났다. 염기 환경에서 주어진 막의 압력에 대한 pH의 영향은 압력이 낮을수록 더욱 커진다. Fig. 5에 나타낸 것처럼 전해질 형태(MgCl_2)에서의 pH에 대한 고유 분리인자는 낮은 pH와 높은 pH에서 모두 감소하였으며, 최대의 분리는 pI 근처에서 일어났다.

결론

분획 분자량은 크기 변수의 함수로써 체류곡선 모델링을 묘사하는데 이용되지만, 분자의 기하학적 특성을 나타낼 수 없기 때문에 체류에 관한 극성의 영향은 통계학 분석을 적용하여 알 수 있었다. 높은 쌍극자 모멘트를 갖는 분자는 비극성 분자 보다 더 낮은 체류를 보였다. 전하에 의존하지 않는 막에 대한 쌍극자는 정전기적 상호작용에 의해 설명할 수 있으며, 유기분자의 체류 거동은 전하의 영향을 받는다는 것을 알 수 있었

다. 주어진 막에 대한 염 제거율은 용액의 pH, 투과플럭스 및 주입농도에 의존하였다. 고유분리인자는 막표면 전하에 관계없이 투과플럭스가 증가함에 따라 증가하였다. 음전하를 띠는 막의 유입 농도에 대한 고유 분리인자의 의존성은 매우 크게 나타났으며, 중성과 양 전하를 띠는 막에서는 완만한 변화를 보였다. 전해질 형태에서의 pH에 대한 고유 분리인자는 낮은 pH와 높은 pH에서 모두 감소하였으며, 최대의 분리는 pI 근처에서 얻어짐으로써, 나노막의 분리특성은 전해질의 형태와 pH에 의해서 결정됨을 알 수 있었다.

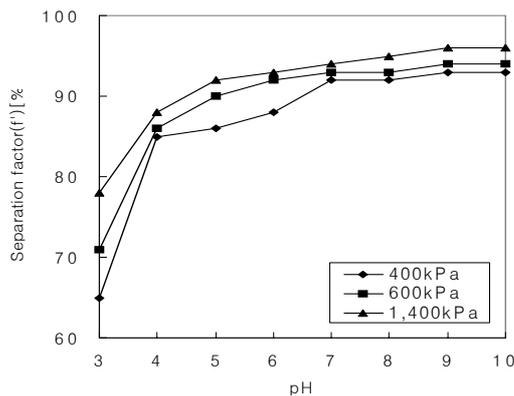


Fig. 4. Dependency of the intrinsic separation factor on pH for Na_2SO_4 [Na_2SO_4 , $X=3.5\text{E-}4$].

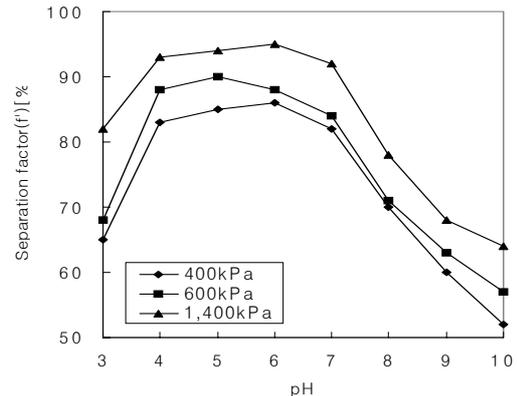


Fig. 5. Dependency of the intrinsic separation factor on pH for MgCl_2 [MgCl_2 , $X=3.5\text{E-}4$].

참고 문헌

1. W.R. Bowen, H. Mukhtar, *J. Membr. Sci.*, **112**, 263(1996).
2. J. Owen, M. BandI, J.A. Howell, S.J. Churchouse, *J. Membr. Sci.*, **102**, 77(1995).
3. L.P. Raman, M. Cheryan, N. Rajagopalan, *Chem. Eng. Prog.*, **90**(3), 68(1994).
4. B.D. Mitchell, W.N. Deen, *J. Colloid Interface Sci.*, 113(1996).
5. X.L. Wang, T. Tsuru, M. Togoh, S.I. Nakao, S. Kimura, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **28**(2), 186(1995).
6. R. Rautenbach, A. Bessieres, I. Rogissart, P. Aimar, V. Sanchez, *J. Membr. Sci.*, **103**, 105(1995).
7. A. Yaroshchuk, E. Staude, *Desalination*, **86**, 115(1992).