

일반강연 I-7

PVA/SA, PVA/CS 이온성 막의 전해질 수용액에서의 이온분리 특성 연구

최정환, 염충균, 이정민, 서동수*

한국화학연구소 화학공정연구센터, 충남대학교 재료공학과*

Characterisation of ionic solute separation of PVA/SA, PVA/CS charged membrane in electrolyte solutions

J.-H.-Choi, C. K. Yeom, J. M. Lee, D. S. Suh*

Chemical Process and Engineering Center, Korea Research Institute of
Chemical Technology, Department of materials Engineering,
Chung-Nam National University*

1. 서론

나노막의 가장 중요한 특성중의 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.

전해질 수용액에서 이온성 용질을 분리해 내는 구동력으로는 화학 포텐셜 구배와 정전기적 포텐셜 구배가 있다. 먼저 화학 포텐셜 구배가 구동력이 되는 경우로서는 공급액쪽 막 표면에서 투과물들의 선택적인 수착이 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 막으로서 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. 또한 용질과 반대의 정전기적 성질을 가지는 막은 막오염이 심하게 일어나고 용질배제율이 낮게 나타나며, 용질과 같은 정전기적 성질을 가지는 막은 막오염이 크게 일어나지 않으며 용질배제율이 높게 된다.

위와 같이 이온성 막을 통한 이온의 이동은 Nernst-Planck 식으로 나타내어진다.

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

본 실험에서는 중성막인 PVA(Polyvinyl alcohol)와 이온성 막인 SA(Sodium alginate)와 CS(Chitosan)을 각각 비율을 달리 하여 첨가해서 막을 제조하였다. 제조된 막으로 양이온과 음이온의 전자가 다른 염들의 수용액에 대한 투과속도, 용질배제율을 살펴봄으로서 막 전하와 용질 전하사이의 상호관계를 고찰하였다.

2. 실험

1) 제막

① 음이온성 일체형막

먼저 PVA(1500) 10wt% 용액과 SA(sodium alginate) 2.5wt% 용액을 초순수를 사용하여 제조한다. 도포용액을 제조한 뒤, 여과하여 용해되지 않은 불순물들을 제거한다. 제조된 도포 용액을 수평이 맞춰진 유리판 위에다 Gardner 도포기를 이용하여 PVA/SA 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 담귀둔다. PVA의 가교를 위해서는 GA(glutaraldehyde)/HCl/아세톤의 비율이 7/0.15/92.85인 용액을 사용하고, SA의 가교를 위해서는 CaCl₂/물의 비율이 1.5/98.5인 용액을 사용한다. 가교가 끝난 후, 제조된 막을 초순수를 사용하여 2~3회 세척해줌으로서 미반응물들을 제거하였다.

② 양이온성 일체형막

PVA(1500) 10wt% 용액과 CS(chitosan) 2.5wt%(1.5wt% 아세트산 첨가)용액을 초순수를 사용하여 제조한다. 다음은 음이온성막 제조와 같이 PVA/CS 함량이 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90이 되도록 각각을 혼합시켜 도포용액을 제조한 후 유리판에 적당한 두께로 도포한다. 도포된 용액이 건조된 후, 가교반응 용액에 1시간 담귀둔다. 가교용액은 GA/H₂SO₄/아세톤의 비율이 7/0.5/92.5인 용액을 사용했다. 역시 가교가 끝난 후, 제조된 막을 초순수를 사용하여 2~3회 세척해줌으로서 미반응물들을 제거하였다.

2) 막 투과실험

제조된 막의 투과 실험은 본 실험실의 RO 테스트 장치를 이용하여 수행하였으며, 실험에 사용된 용액은 Na₂SO₄, MgSO₄, NaCl, MgCl₂, CaCl₂으로서 2000ppm 농도로 만들어 사용하였다.

실험 조건은 30℃의 온도와 30kgf/cm²의 압력하에서 수행되었다.

3. 결과 및 토론

본 실험에서는 중성을 띠는 PVA막에다 이온성인 SA와 CS의 함량을 각기 달리 한 막을 제조하여, 각기 다른 전하와 전자가를 가진 염 수용액에 대한 투과속도와 용질배제율을 알아보았다.

먼저 SA의 함량이 다른 음이온성막을 사용하여 양이온과 음이온의 전자가의 비가 1:2, 2:2, 1:1, 2:1, 2:1인 Na₂SO₄, MgSO₄, NaCl, MgCl₂, CaCl₂의 용액의 용질배제율을 조사한 결과, 양이온의 전자가가 작을수록, 음이온의 전자가가 클수록 높은 용질배제율을 나타냈고, 전자가가 동일한 MgCl₂, CaCl₂의 경우에는 이온 분자의 크기가 큰 CaCl₂가 높은 용질배제율을 보였다.

막 내부에 이온성분인 SA의 함량이 증가함에 따라서 전하효과에 따른 용질배제율이 더 확실하게 나타났으며, 투과량에 있어서는 이온 성분들에 따른 극성의 증가로 인해 친수성이 좀 더 향상되어져서 투과량이 증가되었다.

다음으로 여러 CS함량을 갖는 양이온성 막을 사용하여 상기 염 수용액에 대한 투과속도, 배제율을 조사한 결과, 음이온성을 띤 막이 전자가 차이에 따른 용질배제율을 나타내는 거동과 반대의 경향성을 보였다. 앞서 말한 바와 같이 막에 함유된 이온 성분과 용액속의 동종의 이온 전자가가 클수록 용질배제율은 커지고, 이종의 이온 전자가가 클수록 용질배제율은 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 결론적으로 양이온, 음

이온성막에 상관없이 PVA함량이 클수록 이온 크기가 큰 염들이 큰 배제율을 보이는 즉, 분자체 효과가 분리에 큰 기여를 하며, 막에 이온성 고분자 함량이 클수록 분자체 효과보다는 막과 용질간의 상호 정전기적 인력이 분리에 매우 중요한 영향을 끼친다.

4. 참고문헌

1. C.K.Yeom, S.H.Lee, J.H.Lee, J.Membr.Sci, 169(2000) 237~247
2. T.Tsuru, M.Urairi, S.I.Nakao, S.Kimura, J.Chem.Eng.Jpn 24(1991) 518

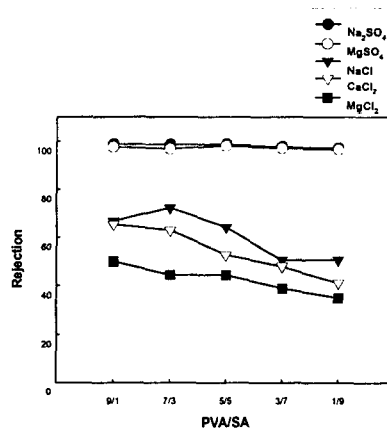


Fig 1. Rejection at various solute type (PVA/SA)

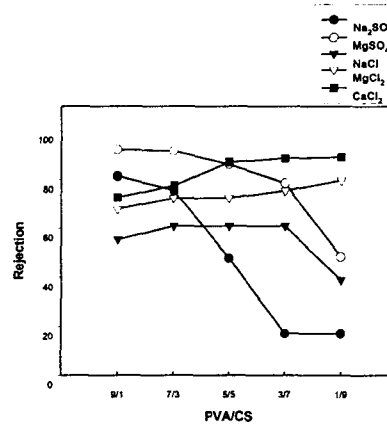


Fig 2. Rejection at various solute type (PVA/CS)