

Donnan 평형과 확산을 이용한 나노여과막의 이온분리에 대한 해석

강상현, 장용근, 이규호*

한국과학기술원 생명화학공학과, 한국화학연구원 분리소재연구센터*

Investigations on Ion Separation of Nanofiltration Membranes by Donnan Equilibrium and Diffusion

Sang Hyeon Kang, Yong Keun Chang, Kew Ho Lee*

Department of Chemical and Molecular Engineering, Korea Advanced
Institute of Science and Technology, *Membranes and Separations
Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology

1. 서론

나노여과막(Nanofiltration membranes)의 이온분리특성에 대한 이해는 해수담수화 및 식품산업 탈염공정 등의 응용분야에서 매우 중요하다. 특히 혼합염내 각 이온들의 투과특성은 매우 복잡하여 많은 연구가 되어왔음에도 불구하고 아직 그 메커니즘이 완전히 규명되지 않았다[1, 2, 3].

막을 통한 이온의 투과를 결정하는 중요한 요소 중의 하나는 막표면에서의 이온의 농도이다. 이것은 막의 하전에 의하여 혹은 농도분극(concentration polarization)에 의해서 bulk 용액내 이온의 농도와 같지 않다.

본 연구는 계면중합에 의해 전형적인 polyamide 막을 제조한 후, 그것과 두 개의 상용화된 나노여과막에서 일어나는 이온분리투과현상을 Donnan 평형과 확산을 이용하여 규명하고자 하였다.

2. 이론

전하를 띠고 있는 표면에 전해질이 접촉하면 막표면전하(C_x^m)로 인해 막표면(C_i^m)과 용액(C_i^f)사이에서의 이온분포가 불균형해진다. 이러한 불균형을 맞추기 위해서 Donnan 평형이 형성된다.

혼합염(Salt mixture)인 경우에 Donnan 평형의 묘사는 단일염(single salt)에 비해 매우 복잡하다. 이를 해결하기 위해 가장 크게 배재(rejection)

되는 이온이 막을 전혀 통과하지 않는다고 가정하면, 혼합염의 Donnan 평형을 비교적 간단하게 묘사할 수 있다. 예를 들어, NaCl과 Na₂SO₄의 혼합염의 경우에 SO₄²⁻ 이온이 막을 전혀 통과하지 않는다고 가정하면, Donnan 평형에 의한 막표면에서 Cl⁻ 이온의 농도는 아래의 식(1)으로 계산할 수 있다.

$$C_{Cl}^m = \frac{-C_x^m + \sqrt{(C_x^m)^2 + 4\{(C_{Cl}^f)^2 + 2C_{SO_4}^f C_{Cl}^f\}}}{2} \quad (1)$$

MgCl₂와 MgSO₄ 혼합염 용액의 경우, 마찬가지로 SO₄²⁻ 이온이 100 % rejection된다고 가정하면, 식(2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$(C_{Cl}^m)^3 + C_x^m (C_{Cl}^m)^2 - \{(C_{Cl}^f)^3 + 2C_{SO_4}^f (C_{Cl}^f)^2\} = 0 \quad (2)$$

그러나, NaCl과 MgCl₂ 혼합염의 경우에는 Mg²⁺ 이온의 100 % rejection을 가정할 수 없다. 따라서 이 경우에는 NaCl과 MgCl₂ 용액에 대한 각각의 Donnan 평형이 계산되었고, 이때의 막표면 전하량은 두 염의 농도차이의 비를 이용하여 계산되었다.

$$C_{Cl}^m \cdot NaCl = \frac{-C_x^m \cdot NaCl + \sqrt{(C_x^m \cdot NaCl)^2 + 4(C_{Cl}^f \cdot NaCl)^2}}{2}, \quad C_{x \cdot NaCl}^m = \frac{C_{NaCl}}{C_{NaCl} + 2C_{MgCl_2}} \quad (3)$$

$$(C_{Cl}^m \cdot MgCl_2)^3 + (C_x^m \cdot MgCl_2) \cdot (C_{Cl}^m \cdot MgCl_2)^2 - (C_{Cl}^f \cdot MgCl_2)^3 = 0, \quad (4)$$

$$C_{x \cdot MgCl_2}^m = C_x^m - C_{x \cdot NaCl}^m$$

3. 실험

Polysulfone을 지지체로 이용한 polyamide(PA) 나노여과막이 계면중합에 의하여 제조되었다. 반응에 이용된 수용액으로는 piperazine 용액이, 비수용액으로는 trimesoyl chloride(TMC)와 isophthaloyl chloride(IPC)가 7:3의 비율로 이용되었다. 실험에 이용된 막으로는 위에서 제조된 PA 막과 두 개의 상용화된 막인 NF45(Dow Co., USA), NTR-729HF(Nitto-Denko Co., Japan)가 이용되었다.

막표면의 성분과 전하량을 구하기 위해서 FT-IR(EQUINOX-55, BRUKER Co., Germany)과 Zeta-potential analyzer(ELS-8000, Otsuka Co., Japan)가 이용되었다.

혼합염 용액으로는 NaCl/Na₂SO₄, NaCl/MgCl₂, MgCl₂/MgSO₄가 각각 이용되었고, 두 염에 공통된 이온의 농도가 항상 0.1 M이 되도록 유지하면서 상대적인 농도를 바꾸어 실험하였다. MgSO₄/Na₂SO₄는 모든 이온이 높은 배제율을 보일 것으로 예상되어 제외되었다.

투과장치로는 3개의 막이 series로 연결된 투과 cell을 이용하여 동시에

test되었고, 막면적은 19.6 cm², 압력은 200 psig, 유량은 0.6 L/min, 온도는 25 °C가 이용되었다.

4. 결과 및 토론

FT-IR과 zeta-potential 측정결과 PA막과 NF45는 거의 같은 성질을 가지는 막임을 알 수 있었으며, NTR-729HF막은 두 막에 비해 표면전하가 10배정도 높은 것으로 나타났다. 이런 표면전하량의 차이로 인하여 혼합염 용액내 각 이온의 투과 현상이 현저한 차이를 나타내었다.

혼합염 용액에서 이온의 투과는 막표면 농도가 가장 낮은 이온에 의하여 결정된다. NaCl/Na₂SO₄ 용액내 Cl⁻ 이온, Cl⁻ (NaCl/Na₂SO₄)과 NaCl/MgCl₂ 용액내 Na⁺ 이온, Na⁺ (NaCl/MgCl₂)이 이에 해당된다. 이들의 거동을 살펴본 결과, NF45의 경우에는 두 이온 모두 농도가 감소함에도 불구하고, rejection이 감소하였다 (Fig 1, 2). 특히, Cl⁻ (NaCl/Na₂SO₄)의 rejection이 Na⁺ (NaCl/MgCl₂)보다 더 현격하게 감소하였다. NaCl/Na₂SO₄ 혼합용액의 경우, Donnan equilibrium에 의해서 SO₄²⁻ 이온은 Cl⁻ 이온을 pumping 한다. 따라서 Cl⁻ 이온의 rejection이 SO₄²⁻ 이온의 농도증가와 함께 감소한다. 그러나, NaCl/MgCl₂ 혼합염의 경우에 Mg²⁺ 이온은 Na⁺ 이온을 pumping 하지 않는다. 대신 막표면에서의 Cl⁻ 이온의 농도가 MgCl₂의 증가와 함께 증가한다. 이러한 Cl⁻ 이온의 증가는 Na⁺ 이온의 투과를 더욱 유리하게 하므로 비록 그 경향성이 작지만 rejection이 감소하게 된다.

한편, NTR-729HF의 경우에는 Na⁺ (NaCl/MgCl₂)의 rejection 감소가 Cl⁻ (NaCl/Na₂SO₄)보다 더 급격하게 나타났다 (Fig. 3, 4). 이것은 NTR-729HF의 높은 표면전하로 인하여 NaCl/Na₂SO₄ 혼합염내 SO₄²⁻ 이온의 Cl⁻ 이온 pumping 효과가 현격히 줄어든 대신, NaCl/MgCl₂ 혼합염내 Na⁺ 이온의 막표면 농도는 크게 증가하였기 때문이다.

Table. 1. Concentration on the membrane surface by Donnan Equilibrium

NaCl/Na ₂ SO ₄					
NF45			NTR-729HF		
C _{Cl} ⁻ [M]	C _{Cl} ^m [M]	C _m ^{Na⁺} [M]	C _{Cl} ⁻ [M]	C _m ^{Cl⁻} [M]	C _m ^{Na⁺} [M]
0.10	0.0905	0.110	0.1	0.0481	0.208
0.08	0.0800	0.100	0.08	0.0400	0.200
0.06	0.0681	0.0881	0.06	0.0314	0.191
0.04	0.0540	0.0740	0.04	0.0220	0.182
0.02	0.0358	0.0558	0.02	0.0116	0.172

NaCl/MgCl ₂					
NF45			NTR-729HF		
C _{Cl} ⁻ [M]	C _{Cl} ^m [M]	C _m ^{Na⁺} [M]	C _{Cl} ⁻ [M]	C _m ^{Cl⁻} [M]	C _m ^{Na⁺} [M]
0.10	0.0905	0.110	0.1	0.0481	0.208
0.08	0.0912	0.0884	0.08	0.0572	0.166
0.06	0.0918	0.0663	0.06	0.0663	0.125
0.04	0.0924	0.0442	0.04	0.0755	0.0832
0.02	0.0931	0.0221	0.02	0.0846	0.0416

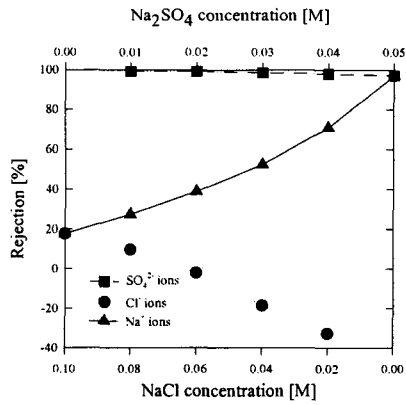


Fig. 1. Rejection of ions in a mixed-salts solution of NaCl and Na₂SO₄ by NF45 membrane

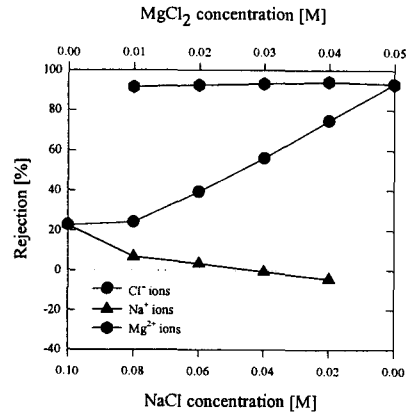


Fig. 2. Rejection of ions in a mixed-salts solution of NaCl and MgCl₂ by NF45 membrane

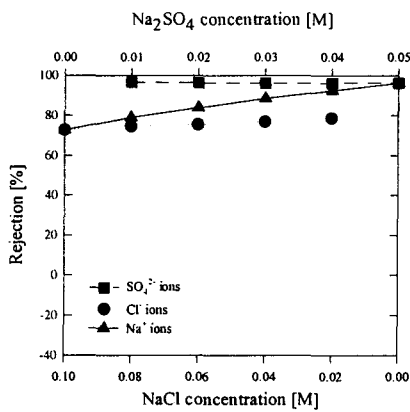


Fig. 3. Rejection of ions in a mixed-salts solution of NaCl and Na₂SO₄ by NTR-729HF membrane

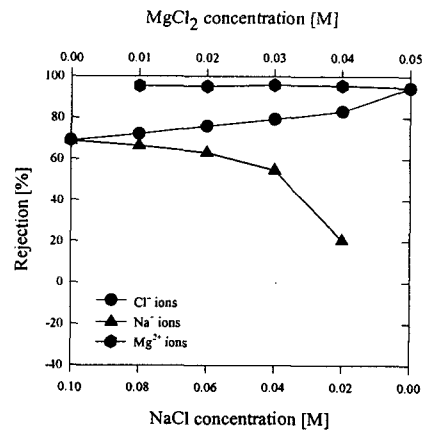


Fig. 4. Permeation of ions in a mixed-salts solution of NaCl and MgCl₂ by NTR-729HF membrane

5. 참고문헌

1. S. Alami-Younssi, A. Larbot, M. Persin, J. Sarrazin and L. Cot, *J. Membrane Sci.*, **102**, 123-129 (1995)
2. T. Tsuru, M. Urairi, S.I. Nakao and S. Kimura, *J. Chem. Eng. Japan*, **24**, 518-524 (1991)
3. J.M.M. Peeters, J.P. Boom, M.H.V. Mulder and H. Strathmann, *J. Membrane Sci.*, **145**, 199-209 (1998)