

## 나노여과의 이온 분리 특성에 관한 연구

강상현 · 이은교 · 장용근<sup>†</sup>

한국과학기술원 화학공학과 및 생물공정연구센터  
(1999년 4월 1일 접수, 1999년 5월 11일 채택)

### A Study on the Characteristics of Ion Separation by Nanofiltration

Sang Hyeon Kang, Eun Gyo Lee and Yong Keun Chang<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering and BioProcess Engineering Research Center, KAIST, Taejeon 305-701, Korea  
(Received 1 April 1999; accepted 11 May 1999)

#### 요 약

나노여과막(NTR-729)의 이온 투과 특성을 유사 정상상태가 가능한 회분식 실험을 통하여 규명하였다. NaCl, MgSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 배제율 측정을 통하여 나노여과막의 정전기적 특성을 알아내는 방법을 제시하였으며, 이 방법을 통해 NTR-729가 음전하를 띠고 있음을 확인하였다. 따라서 배제율은 음이온이 양이온보다 높았으며, 이가 음이온이 일가 음이온보다 높았다. 일정 압력하에서 농도에 따른 flux의 변화는 삼투압차에 의하여 결정되고, 배제율의 변화는 가리움 효과의 영향보다는 이온에 대한 투과상수의 변화가 주 요인임을 알 수 있었다. 일가 이온과 이가 이온의 혼합 용액에서 각 이온들의 배제율은 막과의 반발력이 가장 큰 이가 음이온에 의하여 지배되며, 일가 음이온의 투과는 양이온의 투과에 의해서도 영향을 받는 것으로 해석할 수 있었다. 이러한 이유 때문에 혼합 용액에서의 특정 이온의 투과 특성은 단일염 용액내에 있을 때와는 전혀 다를 것으로 추정된다.

**Abstract** – Ion separation characteristics of a nanofiltration membrane, NTR-729 were experimentally investigated. A method for determining membrane surface charge was proposed on the basis of the rejection data for NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub> and MgSO<sub>4</sub> solutions. It was found that the NTR-729 membrane was negatively charged. Thus, the rejections of anions by this membrane were higher than those of cations, and the rejections of divalent anions were higher than those of monovalent anions. It was found that the change in solution flux with concentration was governed by the osmotic pressure difference under a constant pressure. It was also found that the major factor for the rejection change with concentration was not the shielding effect exerted by coexisting cations but an increase in solute permeability. It was postulated that in mixed-salt solutions, the rejection of each ion was governed by divalent anions and the permeation of monovalent anions was also affected by that of cations, and that the permeation characteristics of an ion in a mixed-salt solution could be quite different from those in a single-salt solution.

Key words: Nanofiltration, Ion Separation Characteristics, Salt Mixture

#### 1. 서 론

압력-구동 막공정(pressure-driven membrane process)의 하나인 역삼투(reverse osmosis, RO)막의 개발은 바닷물로부터 식용수를 생산하는 공정을 가능하게 하였으며 현재 RO 기술에 의해 성공적으로 식용수를 생산하고 있다. 그러나, 역삼투막은 높은 압력을 요구하고 투과속도가 낮으므로 고순도의 용수 생산 이외의 다가 이온의 제거나 유기산의 정제 등에는 적합하지 않다. 따라서 이러한 목적을 위해 역삼투막과 한외여과(ultrafiltration, UF)막의 중간적인 성격을 띠고 있는 막의 개발이 시작되었는데[1], 이를 나노여과(nanofiltration)막이라고 한다. 이러한 막은 느슨한 역삼투(loose RO)막, 저압 역삼투막(low-pressure RO)막, 혹은 조밀한 한외여과(dense UF)막이라고 불리었

나, 후에 나노여과(nanofiltration)막으로 명명되었다. 나노여과막의 이론적인 분획 분자량은 200 Da이며 이것은 pore 크기로 1 nm에 해당한다. 조압압력은 70-200 psi로 역삼투막에 비해 매우 낮다[2].

일반적으로 나노여과는 200-500 Da 범위의 분획분자량(molecular weight cut-off, MWCO)을 가지므로 이보다 큰 단백질, 미생물 등의 거대분자들을 효과적으로 제거할 수 있다[3]. 이러한 작은 분획분자량을 이용하여 호수로부터 식용수를 생산하기 위한 박테리아의 제거[4], 산업 폐수의 재활용을 위한 염료 제거[5] 등의 산업분야에 응용되고 있다.

분획 분자량과 함께 나노여과막이 가진 가장 큰 특징 중의 하나는 극성 분자들에 대해 다양한 배제율(rejection)을 나타낸다는 것이다. 이것은 막 표면의 전하에 의해서 나타나는 현상으로 이가 이온에 대해서는 95%이상의 높은 배제율을 나타내고 일가 이온에 대해서는 막의 특성에 따라 다양한 배제율을 나타낸다. 따라서 이러한 분리특성

<sup>†</sup>E-mail : ychang@sorak.kaist.ac.kr

을 이용하는 탈염(desalination)에 대한 많은 연구들이 수행되고 있다 [2]. 또한, 나노여과막이 가지는 이온 분리 특성을 가장 잘 활용한 예로 아미노산과 펩타이드를 선택적으로 분리하는 연구가 있다. 아미노산과 펩타이드는 pH에 따라 다양한 해리도를 나타내므로 용액의 pH를 조절함으로써 원하는 아미노산과 펩타이드를 선택적으로 분리할 수 있었다[6]. 이뿐만 아니라 용수의 재활용을 위한 sulfate, calcium [7] 등과 같은 hardness의 제거와 아세트산[9], 유산[10] 등의 유기산 정제에도 응용되고 있다. 그러나 이러한 응용분야의 개척에도 불구하고 나노여과막의 이온 분리 특성을 지배하는 정확한 원리는 아직 알려져 있지 않다. Rios와 Sarrade[11]는 나노여과막의 이온 분리 특성을 알아보기 위하여 양전하를 띠고 있는 막과 음전하를 띠고 있는 막을 통해 여러 가지 이온들을 투과시켜 그 특성을 관찰하고 그에 대한 모델을 제시하였다. 그러나 이들이 사용한 막은 일반적인 나노여과막에 비해서 이가 이온의 배제율이 낮았고 농도변화에 대한 데이터의 오차범위가 커서 정확한 거동을 파악할 수 없었다.

따라서 본 연구에서는 다양한 이온들이 나노여과막을 투과할 때 나타나는 배제율과 flux를 관찰하여 이온 농도와 이온들간의 상호 영향이 막의 투과 특성에 미치는 영향을 규명하였다.

## 2. 이론적 배경

압력-구동 막공정의 분리 특성은 일반적으로 배제율과 flux로 나타낸다. 배제율은 고유 배제율(intrinsic rejection)과 겉보기 배제율(observed rejection)로 나누어지며 각각 다음의 식으로 표현된다.

$$R_{int}[\%] = \text{고유 배제율} = (1 - C_p/C_m) \times 100 \quad (1)$$

$$R_{obs}[\%] = \text{겉보기 배제율} = (1 - C_p/C_f) \times 100 \quad (2)$$

$C_p$ 는 투과액의 농도를 나타내며  $C_m$ 은 feed 쪽 막표면에서의 feed 농도,  $C_f$ 는 feed 용액의 농도를 나타낸다. 그러나, 막표면에서의 feed 농도  $C_m$ 은 실험을 통해 측정하기가 쉽지 않으므로 용액의 배제율은 주로 겉보기 배제율로 나타낸다.

한편, flux는 일정시간 정해진 막 면적을 투과하는 용매와 용질의 양을 나타내는데, 나노여과막에 대한 flux를 정확히 표현할 수 있는 식은 아직 개발되어 있지 않다. 따라서 나노여과막과 가장 유사한 역삼투막에 적용되는 solution-diffusion model을 사용하여 flux를 표현하는 것이 가장 보편적인 방법이다.

$$J_s = A(\Delta P - \Delta \pi) \quad (3)$$

$$J_s = B(C_f - C_p) \quad (4)$$

여기서  $J_s$ 와  $J_v$ 는 각각 용매와 용질의 flux,  $\Delta P$ 는 막의 양단에 걸리는 압력차(psi),  $\Delta \pi$ 는 삼투압차(psi)를 나타낸다. A, B는 각각 용매와 용질의 투과상수(permeability constant)로 확산계수(diffusivity)와 용해도(solubility)의 곱에 대한 함수이다. 삼투압차는 이상용액으로 가정 한 식 (5)에 의해 근사적인 값을 추정할 수 있다.

$$\Delta \pi = RT(C_f - C_p) \quad (5)$$

여기서 R은 기체상수(L · psi/K · mol), T는 절대 온도(K)이다. 위의 식들로부터 알 수 있는 사실은 조압 압력과 용액간의 삼투압차에 따라 막의 flux가 변하고, 막 양단의 농도차에 의해 용질의 flux가 변한다는 것이다.

용액의 농도가 매우 낮은 경우에는 식 (6)과 같이 용액의 flux,  $J_{tot}$ 를 용매의 flux로 생각할 수 있다.

$$J_{tot} = J_v + J_s = J_v \quad (\because J_v \gg J_s) \quad (6)$$

투과상수 A, B를 상수로 가정하고 식 (3)-(6)으로부터 주어진 feed 농

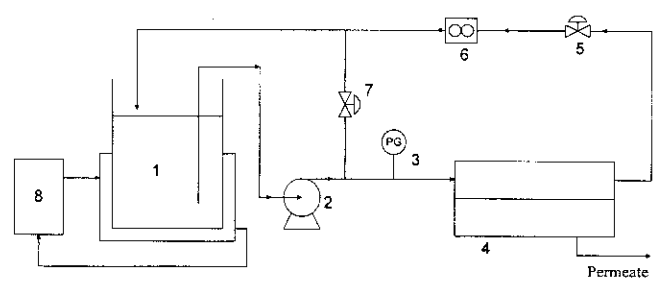


Fig. 1. Schematic diagram of nanofiltration equipment.

- |                   |                       |
|-------------------|-----------------------|
| 1. Feed tank      | 5. Valve              |
| 2. Feed pump      | 5. Flow meter         |
| 3. Pressure gauge | 7. Bypass valve       |
| 4. Membrane stack | 8. Cooling water bath |

도, 온도, 압력차 하에서의 permeate 농도를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$C_p = \frac{J_s}{J_v} = \frac{-\left(\Delta P + \frac{B}{A} - RTC_f\right) + \sqrt{\left(\Delta P + \frac{B}{A} - RTC_f\right)^2 + 4RT\frac{B}{A}C_f}}{2RT} \quad (7)$$

식 (7)에서와 같이 permeate 농도  $C_p$ 는 압력, feed 농도, 온도의 함수이고 일정 압력과 온도에서는 feed 농도  $C_f$ 만의 함수로 표현된다.

## 3. 재료 및 방법

### 3-1. 나노여과

나노여과장치로는 일본 Nitto-Denko사의 모델 C10-T를 사용하였고 막으로는 역시 동회사의 제품인 NTR-729를 사용하였다. 모듈은 평판형이고 막면적은 60 cm<sup>2</sup>이었다. 압력의 영향을 살펴본 실험을 제외하고는 120 psi의 일정 압력하에서 실험하였고, 유량은 0.4 L/min로 유지하였다. 일반적인 막공정은 연속공정으로 이루어져 있으나, lab scale에서 이러한 연속 실험의 수행은 많은 어려움이 있다. 따라서 본 연구에서는 Fig. 1에서와 같이 회분식 실험을 수행하되 초기 feed 용액의 양을 permeate 유량에 비해 충분히 큰 3 L를 사용하였다. 이렇게 함으로써 feed 용액 중의 이온들과 용매가 막을 통하여 permeate로 빠져 나가더라도 feed 용액 중의 이온 농도가 거의 변하지 않아 이른바 연속실험에서나 가능한 정상상태와 매우 가까운 상태로 실험을 행하였다. 또한, feed 용액 온도는 항온조를 이용하여 30 °C로 일정하게 유지하였다.

나노여과막이 stack에 정확하게 위치하였는지를 확인하기 위해서 0.2% MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 용액을 이용하여 배제율이 95% 이상을 나타내는지 확인하였다. 그런 후에 막이 정상상태의 flux를 가지도록 하기 위해 0.1% NaOH 용액과 초순수를 이용하여 flux가 변하지 않을 때까지 세척을 반복하였다.

### 3-2. 이온 분석

이온의 분석에는 conductivity meter detector(Waters Co., 미국)가 장착된 Ion Chromatography(Waters Co., 미국)를 사용하였고, 분석 column으로는 양이온의 경우 동사의 IC-PAK Cation M/D column을, 음이온의 경우에는 IC-PAK HR column을 사용하였다.

## 4. 결과 및 토의

### 4-1. 압력의 영향

일반적인 나노여과막의 분리 특성은 NaCl과 MgSO<sub>4</sub>에 대한 배제

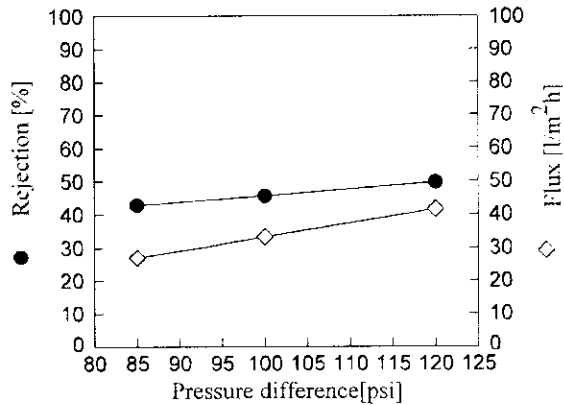


Fig. 2. Effects of pressure on rejection and flux of 0.2% NaCl solution.

율과 flux로 표시된다. NaCl은 일가 이온의 대표적인 예로,  $\text{MgSO}_4$ 는 이가 이온의 대표적인 예로 쓰인다.

NTR-729 막에 대한 이온 분리 특성을 알아보기 위하여 통상적인 나노여과의 조압범위인 85 psi에서 120 psi로 압력을 변화시키면서 0.2% NaCl 용액과  $\text{MgSO}_4$  용액에 대한 배제율과 flux를 측정하였다. 그 결과 압력이 증가함에 따라 NaCl의 배제율과 용액의 flux는 각각 42.8%에서 49.6%와 27 L/m²h에서 42 L/m²h로 증가하였다(Fig. 2). 식 (3)과 (4)에서도 알 수 있듯이 압력의 증가는 물의 flux를 증가시키지만, 이온의 flux에는 크게 영향을 미치지 않으므로 전체적으로 배제율과 flux가 증가하게 된다.  $\text{MgSO}_4$ 의 경우에도 압력이 증가함에 따라 용액의 flux가 26 L/m²h에서 42 L/m²h로 증가하였다(Fig. 3). 그러나  $\text{MgSO}_4$ 의 배제율은 96% 이상으로 매우 높았으며 따라서 압력에 의한 증가 현상은 뚜렷하게 관찰되지 않았다.

#### 4.2. 이온 투과 특성을 통한 막표면 전하의 규명

작은 크기의 이온에 대한 다양한 분리능을 가지고 있는 나노여과막은 막 표면을 구성하는 재질에 의해 생기는 전하가 분리 특성을 결정하는 중요한 역할을 하게 된다. 그러나, 이러한 막 표면 구성물질은 나노여과막을 제조하는데 있어 가장 중요한 부분이므로 관련된 정보를 얻는 것이 쉽지 않다. 따라서 사용하고 있는 막의 정전기적 특성을 파악하는 것은 용액의 분리 특성을 해석하는데 매우 중요하다.

양전하 또는 음전하를 띤 막이 가지는 여러 가지 이온의 투과 특성 실험을 통해 양전하를 띤 막은 양이온을, 음전하를 띤 막은 음이온을 더 많이 반발한다는 연구결과가 보고되었다[11, 12]. 본 연구에서는 이와는 반대로 같은 몰농도의 4종류의 이온염(NaCl,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,

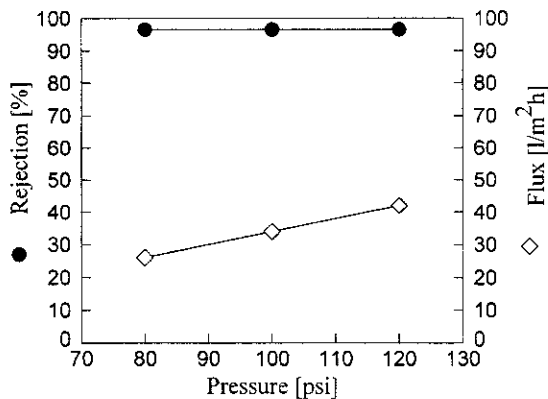


Fig. 3. Effects of pressure on rejection and flux of 0.2%  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  solution.

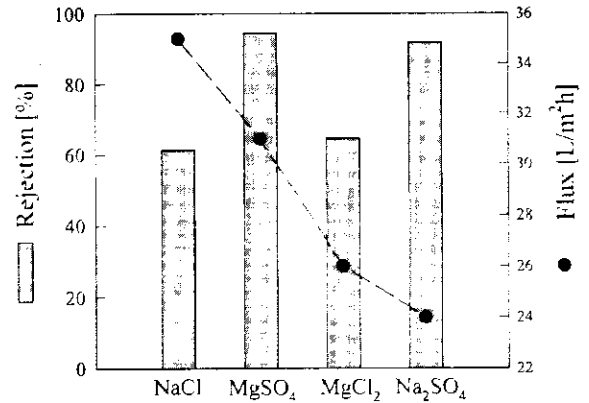


Fig. 4. Flux and rejection for various salt solutions at 0.06 M.

$\text{MgSO}_4$ ) 각각에 대한 실험을 행한 후, 그 결과를 해석하여 NTR-729 나노여과막이 가지고 있는 정전기적 특성을 규명하고자 하였다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 같은 몰농도에서의 배제율과 flux가 이온 종류에 따라 다른 결과를 나타내었다. 이것은 막이 가지고 있는 전하와 이온들 사이의 반발력과 투과도 차이에 의한 것으로 생각된다.  $\text{MgSO}_4$ 가 NaCl보다 높은 배제율을 보이는 이유는 막이 가지고 있는 전하가 일가 이온보다는 이가 이온을 더 많이 반발한다는 것을 의미하며, 같은 이가 양이온을 가진  $\text{MgSO}_4$ 와  $\text{MgCl}_2$ 의 경우에  $\text{MgSO}_4$ 가 더 높은 배제율을 보이는 현상으로부터 동반 음이온에 의한 영향이 크다는 것을 알 수 있다. 그러나, 같은 이가 음이온을 가진  $\text{MgSO}_4$ 와  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 의 경우에 두 종류의 염이 모두 높은 배제율을 보이는 것으로 보아 이가 양이온보다는 이가 음이온과 막 전하와의 반발이 이온의 투과를 결정하는 주요 변수임을 알 수 있다. 이와 같은 결과를 종합하여 볼 때, NTR-729 나노여과막이 음전하를 띠고 있음을 알 수 있었다.

#### 4.3. 단일염의 농도에 따른 투과 특성 변화

NTR-729 나노여과막의 이온 농도 변화에 따른 투과 특성을 알아보기 위하여 NaCl,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 의 농도를 0.002, 0.02, 0.04, 0.06 M로 변화시키면서 실험을 행하였다(Fig. 5-7). 그 결과, 모든 경우에 농도가 높아질수록 배제율과 flux가 작아지는 현상을 관찰할 수 있었다.

농도가 높아짐에 따라 배제율이 감소하는 현상은 식 (7)에 의하여 일부 설명이 가능하나, 그 보다는 Table 1에서 볼 수 있듯이 농도가 높아짐에 따라 용질의 막에 대한 용해도 증가로 인한 용질의 투과상수, B가 큰 폭으로 증가하는 것이 주 요인인 것으로 생각된다. 이를 보다 명확히 설명하기 위하여 식 (7)에 Table 1의 A, B 값의 평균값

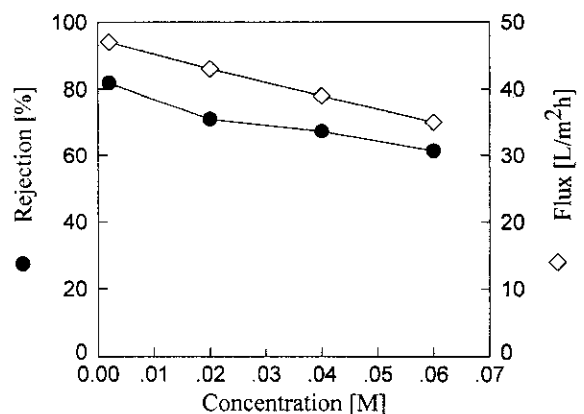
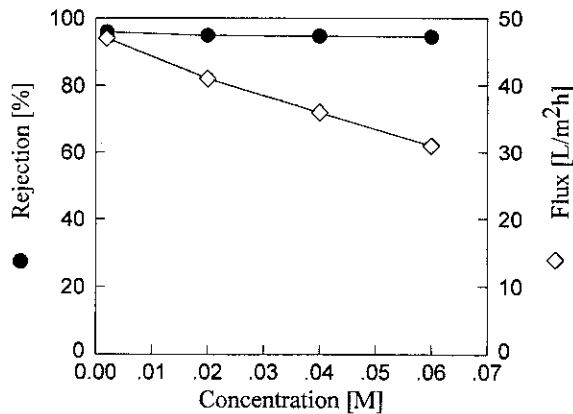
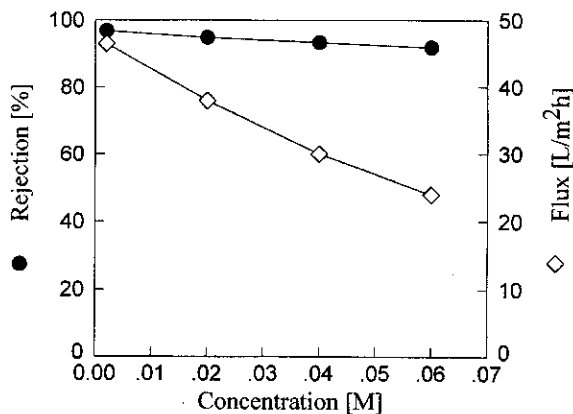


Fig. 5. Effects of NaCl concentration on rejection and flux.

Table 1. A, B values for NaCl solutions at varying concentrations

NaCl concentration[M]	A	B
0.002	0.396	11.75
0.02	0.392	17.38
0.04	0.390	19
0.06	0.376	22.10
Mean*	0.388	17.56

\* used for the estimation in Fig. 8.

Fig. 6. Effects of  $MgSO_4$  concentration on rejection and flux.Fig. 7. Effects of  $Na_2SO_4$  concentration on rejection and flux.

을 사용하여 배제율을 예측하여 본 결과(Fig. 8), 농도가 높아짐에 따라 배제율이 감소하는 현상을 어느 정도 예측할 수는 있었으나, 실제 관찰 결과와는 많은 차이를 나타내었다. 따라서 향후 이러한 농도 효과를 잘 나타내기 위해서는 투과상수 A, B의 농도에 대한 함수관계를 반영할 수 있는 모델의 개발이 요구된다.

본 실험에서처럼 압력이 일정하고 농도에 따른 투과상수 A의 변화가 거의 없을 경우(Table 1), 식 (3)에 의하여 용액의 flux는 삼투압차에 의해 결정되는데, 삼투압차는 feed 중의 이온 농도가 높고 배제율이 클수록 증가한다. Fig. 5부터 7에서 보는 바와 같이 같은 이온염의 경우 농도가 증가할수록 삼투압차가 커지므로 용액의 flux가 감소하는 현상을 관찰할 수 있었다. 각 이온염의 농도에 따른 삼투압차가 Table 2에 정리되어 있다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 같은 feed 농도에서 이온염의 종류가 달라지면 용액의 flux가 달라지는 현상이 관찰되었는데, 이것은 삼투압차가 단순히 feed 중의 이온 농도뿐만 아니라 배제율에 의해서도 영향을 받기 때문이다. 일례로 같은 이온 농도에서 용액의 flux는, 높은 배제율에 의해 생기는 삼투압차가 더 큰  $MgSO_4$

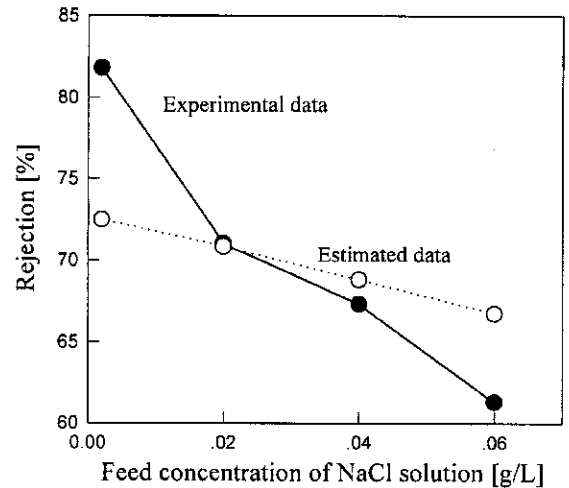


Fig. 8. Correlation of NaCl rejection vs. feed concentration of NaCl solution.

Table 2. Osmotic pressure difference for feed solutions at varying concentrations

Feed concentration[M]	Osmotic pressure difference[psi]		
	NaCl	$MgSO_4$	$Na_2SO_4$
0.002	1.2	1.5	2.3
0.02	10.3	14.2	20.7
0.04	19.9	28.2	41.2
0.06	26.9	42.0	61.1

Table 3. Osmotic pressure difference for various salts(0.06 M)

Difference of osmotic pressure[psi]	
NaCl	26.9
$MgSO_4$	42.0
$MgCl_2$	43.3
$Na_2SO_4$	61.1

용액이 NaCl 용액보다 작았다. 한편, 같은 염농도와 비슷한 배제율을 가지는  $MgSO_4$  용액과  $Na_2SO_4$  용액의 경우에도 상당한 flux 차이를 관찰할 수 있었는데, 이것은  $Na_2SO_4$ 의 해리후 이온 농도가  $MgSO_4$ 보다 더 높아 삼투압차가 커지기 때문이다(Table 3).

#### 4-4. 가리움 효과(Shielding Effect)

이온들이 음전하를 띠고 있는 막을 투과할 때 막의 표면에 양이온이 먼저 접근하고 그 다음에 음이온들의 층(layer)이 형성되는 이중층(double layer)이 생기게 된다. 따라서 특정 이온염의 투과 특성은 일단 양이온의 종류에 의해서 결정된다. 그러나 양이온은 음이온과 이온평형(ion equivalence 또는 ion neutrality)을 이루어야 하므로 단독으로 막을 투과할 수 없다. 양이온이 막을 투과하기 위해서는 동량의 전하를 갖는 음이온을 동반해야 하므로 막 전하와 음이온간의 반발력 차이도 양이온의 투과를 결정하는 중요한 요소가 된다. 따라서 막이 가진 음전하의 밀도에 비해 양이온의 농도가 작을 때는 막 전하가 충분히 음이온을 반발할 수 있으므로 배제율이 크지만, 양이온의 농도가 커지면 막 전하를 가리는 정도가 커져서 음이온에 대한 막전하의 반발력이 작아지므로 배제율이 작아지게 된다. 이러한 현상을 가리움 효과(shielding effect)라고 한다. 농도 증가에 따라 배제율이 감소하는 현상을 설명하기 위한 방안으로 이러한 가리움 효과가 언급되어 왔다[9, 13, 14].

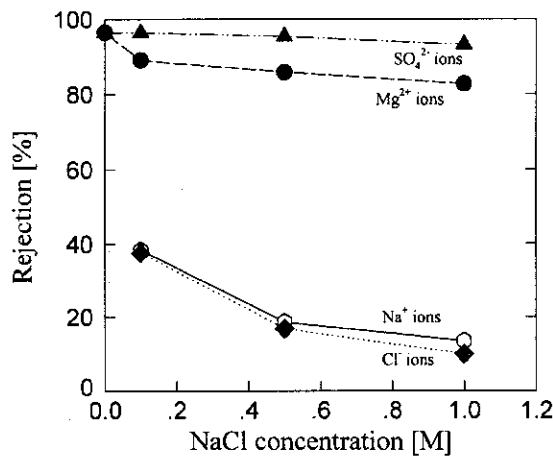


Fig. 9. Rejection of ions in mixed solutions of NaCl and MgSO<sub>4</sub>.

실제로 가리움 효과에 의한 영향을 관찰하기 위해서 일정한 농도 (0.01 M)의 MgSO<sub>4</sub>와 여러 농도(0.0, 0.1, 0.5, 1.0 M)의 NaCl이 녹아 있는 혼합용액의 투과 특성을 관찰하였다(Fig. 9). 단일염에 대한 실험과 마찬가지로 Na<sup>+</sup> 이온과 Cl<sup>-</sup> 이온은 NaCl의 농도가 높아짐에 따라 배제율이 감소하였다. 한편 Mg<sup>2+</sup> 이온은 NaCl의 농도가 높아질수록 96.2%부터 82.7%까지 배제율의 감소를 나타내었으며 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온은 96.2%부터 93.1%까지의 배제율 감소를 나타내었다. 막의 가리움 효과가 지배한다면 NaCl의 농도 증가에 따라 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온의 배제율이 급격히 감소해야 하지만, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온의 배제율 감소가 그다지 크지 않은 것으로 보아 음전하를 띤 막에 대한 양이온의 가리움 효과는 미미하다는 것을 알 수 있었다. 따라서 농도 변화에 따른 배제율의 감소는 가리움 효과보다는 앞에서 언급한 용해도 증가에 따른 이온의 투과속도 증가에 더 큰 영향을 받는 것으로 생각된다.

#### 4.5. 이온들의 상호작용에 따른 투과 특성 변화

이온쌍을 이루고 있는 몇 가지 염들의 투과 특성을 바탕으로, 쌍을 이루고 있는 이온들이 섞여 있는 용액이 나노여과막을 투과할 때 나타내는 특성을 살펴보기 위해서 NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액과 NaCl/MgSO<sub>4</sub> 용액에 대한 실험을 행하였다.

NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에 대한 실험의 경우에는 Na<sup>+</sup> 이온의 양을 0.1 M로 일정하게 하고 Cl<sup>-</sup> 이온과 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온의 상대적인 농도를 변화시키면서 이에 따른 투과 특성을 관찰하였다. 이 실험을 통하여 확인

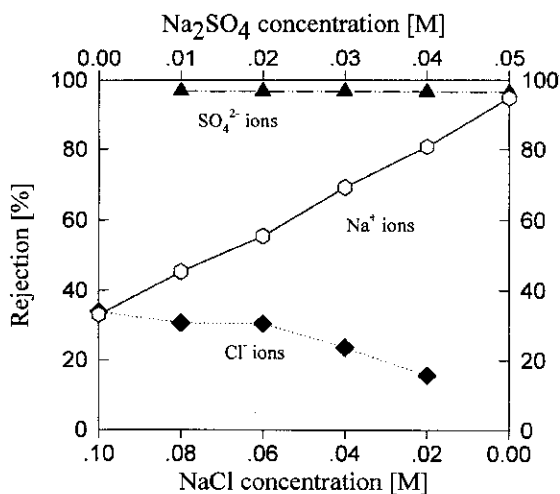


Fig. 10. Rejection of ions in mixed solutions of NaCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

할 수 있었던 사실은 각 이온들이 원래의 쌍으로서가 아니라, 개별적인 특성을 가지고 막을 투과한다는 것이었다. 즉, 각 이온염들이 각각의 쌍으로 작용을 한다면, 앞에서 언급했던 단일염에 대한 농도변화 실험의 결과를 볼 때 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온의 배제율은 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 농도가 변하더라도 거의 변화가 없어야 하고, Cl<sup>-</sup> 이온의 배제율은 NaCl의 농도가 감소할수록 높아져야 한다. 그러나, Fig. 10에서 보는 바와 같이 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온의 배제율은 예상했던 것처럼 높았지만, Cl<sup>-</sup> 이온의 배제율은 예상과는 달리 NaCl 농도가 낮아지는데도 불구하고 감소하는 현상이 관찰되었다. 이는 이온들간의 이온 평형에 의한 투과 특성 때문에 나타나는 현상으로, 혼합용액에서의 이온들의 투과는 반발력이 가장 큰 이가 음이온에 의해서 전체적인 배제율이 지배되며 양이온의 투과가 일가 음이온의 투과에 영향을 미친다는 것을 의미한다. 다시 말해 높은 배제율을 유지하는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온의 양이 많아질수록, 막과의 반발력이 없음에도 불구하고 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온에 묶여 투과하지 못하는 Na<sup>+</sup> 이온의 양도 많아지게 되므로 Na<sup>+</sup> 이온의 배제율은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온의 농도가 증가할수록 커지게 된다. 이렇게 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온과 평형을 이루고 남는 작은 양만큼의 Na<sup>+</sup> 이온이 반발력이 약한 Cl<sup>-</sup> 이온과 이온평형을 이루며 막을 투과하게 된다. 따라서 Cl<sup>-</sup> 이온의 배제율은 농도가 작아짐에도 불구하고 감소하는 현상이 나타나게 되는 것이다.

한편 막의 가리움 효과의 영향을 관찰하기 위한 실험에서도 위와 유사한 결과를 관찰할 수 있었는데, Fig. 9에서 볼 수 있듯이 Mg<sup>2+</sup> 이온의 배제율이 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온의 배제율보다 낮고 Na<sup>+</sup> 이온의 배제율이 Cl<sup>-</sup> 이온의 배제율보다 높게 나타났다. 이것은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온과의 이온평형이, NaCl의 농도가 증가함에 따라 Mg<sup>2+</sup> 이온을 대신하여 Na<sup>+</sup> 이온의 일부와 이루어지기 때문이다. 다시 말해 Na<sup>+</sup> 이온은 농도가 증가할수록 Mg<sup>2+</sup> 이온을 대신하여 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온과 이온평형을 이루게 되고 이로 인해 자유로워진 Mg<sup>2+</sup> 이온이 반발력이 약한 Cl<sup>-</sup> 이온과 함께 막을 투과하기 때문에 원래의 쌍을 이루고 있던 이온들의 배제율이 서로 다르게 나타나는 것이다.

따라서 여러 종류의 염들이 존재할 때 특정 이온의 투과 특성은 해당이온을 포함하는 단일염에 대한 실험결과로부터 예측할 수 없으며, 함께 존재하는 다른 이온들의 종류와 농도에 따른 상호영향을 고려하여 예측해야 한다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 NTR-729 막을 이용하여 나노여과막의 이온 분리 특성을 연구하였다. NaCl, MgSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 배제율을 관찰함으로써 나노여과막의 정전기적 특성을 규명하는 방법을 제시하였으며, 이 방법을 통하여 NTR-729 나노여과막이 음전하를 띠고 있음을 알 수 있었다. 이온의 배제율은 음이온이 양이온보다 높았으며, 이온 세기가 클수록 더 높은 값을 나타내었다. 또한, 이온의 농도가 높아질수록 배제율이 낮아졌는데, 이는 막에 대한 이온의 용해도 증가에 따른 투과상수의 증가가 가장 큰 요인인 것으로 결론지을 수 있었다. 반면 여러 문헌에서 보고되어온 막의 가리움 효과는 농도 증가에 대한 배제율 감소에 그다지 큰 영향을 미치지 않는 것으로 관찰되었다.

용액의 flux는 압력에 의하여 큰 영향을 받았으며 압력의 증가는 용질보다 용매의 flux를 선택적으로 증가시켜 결과적으로 배제율을 증가시키는 것으로 나타났다. 한편, 일정 압력하에서 용액의 flux는 삼투압차가 클수록 작아지는 것으로 관찰되었는데, 삼투압차는 이온의 농도와 배제율이 높을수록 크므로 농도가 높고 배제율이 클수록 낮은 flux를 나타내었다.

여러 이온염들을 섞어 놓은 혼합용액의 경우에는 각 이온들이 원래의 쌍으로 작용하지 않고 개별적인 이온의 특성을 가지고 행동하며 막과의 반발력이 가장 큰 이가 음이온에 의하여 전체적인 배제율이

지배된다는 것을 알 수 있었다. 또한, 양이온의 투과가 일가 음이온의 투과보다 선행하며, 이러한 이유 때문에 혼합용액에서 특정 이온들의 투과 특성은 단일염 용액내에 있을 때와는 전혀 다를 수 있음을 알 수 있었다.

위의 실험결과 중 NaCl 농도변화에 대한 배제율을 solution-diffusion model을 통하여 예측해 본 결과, 투과상수의 큰 변화로 인해 관찰한 값을 정확히 예측할 수 없었다. 따라서 나노여과막의 농도 변화에 대한 투과 특성을 정확히 예측할 수 있는 모델의 개발이 필요할 것으로 생각된다.

### 사용기호

A	: solvent permeability constant [mol/m <sup>2</sup> ·h·psi]
B	: salt permeability constant [m/h]
C <sub>f</sub>	: feed concentration in bulk [mol/L]
C <sub>m</sub>	: salt concentration on the membrane [mol/L]
C <sub>p</sub>	: permeate concentration [mol/L]
J <sub>s</sub>	: salt flux [mol/m <sup>2</sup> ·h]
J <sub>tot</sub>	: solution flux [mol/m <sup>2</sup> ·h]
J <sub>v</sub>	: solvent flux [mol/m <sup>2</sup> ·h]
P	: pressure [psi]
R	: ideal gas constant [L·psi/mol·K]
R <sub>int</sub>	: intrinsic rejection [%]
R <sub>obs</sub>	: observed rejection [%]
T	: temperature [K]

### 그리스 문자

$\pi$  : osmotic pressure [psi]

### 참고문헌

1. Cadotte, J., Forester, R. and Kim, M.: *Desalination*, **70**, 77(1988).
2. Cheryan, M.: "Ultrafiltration and Microfiltration Handbook," Technomic Publishing Co., Inc., New Holland Avenue, 4(1998).
3. Watson, B. M. and Hornburg, C. D.: *Desalination*, **72**, 11(1989).
4. Eresson, B. and Hallberg, M.: *Desalination*, **108**, 129(1996).
5. Chen, G., Chai, X., Yue, P. and Mi, Y.: *J. Membrane Sci.*, **127**, 93 (1997).
6. Tsuru, T., Shotou, T., Nakao, S. and Kimura, S.: *Sep. Sci. Tech.*, **29**, 971(1994).
7. Turek, M. and Gonet, M.: *Desalination*, **108**, 171(1996).
8. Gaubert, E., Barnier, H., Nicod, L., Favre-reguillon, A., Fos, J., Guy, A., Bardot, C. and Lemaire, M.: *Sep. Sci. Tech.*, **32**, 2309(1997).
9. Han, I. S. and Cheryan, M.: *J. Membrane Sci.*, **107**, 107(1995).
10. Jeanet, R., Maubois, J. L. and Boyaval, P.: *Enz. Micro. Tech.*, **19**, 614 (1996).
11. Rios, G. M. and Sarrade, S. J.: *AIChE Journal*, **42**, 2521(1996).
12. Chaufer, B., Rabiller-Baudry, M., Guillard L. and Daufin, G.: *Desalination*, **104**, 37(1996).
13. Linde, K. and Jonsson, A.: *Desalination*, **103**, 223(1995).
14. Wadley, S., Brouckaert, C. J., Baddock, L. A. D. and Beukley, C. A.: *J. Membrane Sci.*, **102**, 163(1995).