

액막법에 의한 이온 분리 연구

KAERI

한국 원자력 연구소

제 출 문

소장귀하

본 보고서를 " 액막법에 의한 이온분리 연구 " 과제의 최종
보고서로 제출합니다.

1990년 12월 31일

연구기관명 : 한국원자력연구소

연구책임자 : 강 영 호

연구 원 : 김 정 도

김 경 호

감 수 위 원 : 직 급 : 책 임 연 구 원

성 명 : 유 재 형

요 약 문

I. 제 목

액막법에 의한 이온 분리연구

II. 연구의 목적 및 중요성

본 연구의 목적은 용매추출에 대한 대체공정을 개발하는데 있으며, 이의 개발의 성공은 추출공정의 개선은 물론 액체 폐기물중에 함유되어 있는 중금속이온의 회수 및 처리공정에도 응용될 수 있으므로 안정된 액막의 개발은 매우 중요하다.

III. 연구의 내용 및 범위

본 연구에서는 담체로 Trioctyl Phosphine Oxide를 함유하고 있는 Cellulose Triacetate 막을 통과하는 우라늄이온의 전달실험이 수행되었다. 이 막은 상 전환 방법으로 제조되었는데, 이온의 전달에 영향을 미칠 수 있는 몇가지 요인에 대하여 수행되었다. 막의 안정도 실험은 약 한달간에 걸쳐 수행하였다.

IV. 연구결과 및 활용에 대한 건의

우라늄의 전달에 영향을 미치는 제막의 주요 조건은 가소제의 양, CTA/TOPO의 혼합비, 제막시 중발시간등 이었다. 장시간에 걸친 안정성시험후, 이들 막은 이온전달의 특성에는 큰 변화가 없었다. 본 실험을 통하여 수용액상의 몇가지 중금속의 분리공정에 충분히 응용될 수 있는 유망한 방법이 개발되었으며, 우라늄이외의 다른 중금속이온에 대한 실험도 계속되어 본 방법의 응용가능성을 재확인 하여야 하겠다.

SUMMARY

I. Project Title

Study of Ion Separation through Solid-Supported Liquid Membrane

II. Objective and Importance of the Project

The objective of this study is to develop an alternative process of the conventional solvent extraction process.

The experimental results show that this process can be applied to the treatment of liquid waste containing heavy metal ions.

III. Scope and Contents of the Project

In this study, fluxes of uranyl nitrate ion through the cellulose triacetate membrane containing trioctyl phosphine oxide as a carrier were determined. These membranes were prepared by phase inversion method with several manufacturing factors which may affect the properties of the membranes. And the stability test of these membranes was carried out over the period of one month.

IV. Results and Proposal for Applications

The dominating factors controlling the membrane properties in the preparation process were found to be the amounts of plasticizer, CTA/TOPO ratio, and evaporation time. The result of the stability test ensures that the membrane stability should not be lost during the operation. This preliminary study has demonstrated that the CTA-TOPO membrane seems to be a promising means for separating uranium contained in aqueous solution.

Further experiments for other heavy metals should be also carried out in order to consolidate the applicability of this process.

목 차

제출문	1
요약문	2
Summary	3
제 1 장 서 론	5
제 2 장 본 론	7
제 1 절 이 론	7
제 2 절 실 험	12
1. 막의 제조	12
2. 우라늄 이온의 전달실험	12
제 3 절 결 과	16
1. TOPO와 우라늄이온의 결합반응	16
2. 가소제의 종류	16
3. 가소제의 첨가량	18
4. 증발시간의 영향	21
5. 고분자 농도의 영향	22
6. CTA / TOPO 비의 영향	26
7. 막의 안정성 시험	29
제 3 장 결 론	31
REFERENCE	32
부 록	33

제 1 장 서 론

다성분계 이온을 함유하고있는 수용액으로부터 우라늄이온등 중금속이온을 선택적으로 분리하거나 상대적인 농도를 증가시키기 위해서, 현재는 주로 용매추출법을 이용하고 있으나 용매추출법에는 다음과 같은 단점을 내포하고 있다(1,2). 즉,

- 1) 제3상의 발생, 또는 용매의 수용액에 대한 용해등으로 인하여 고가의 용매가 손실되며,
- 2) 높은 투자비(장치비) 또는 운전경비가 소요될 뿐만아니라,
- 3) 저농도 이온의 회수율 저조

등의 개선점이 많다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 용매와 우라늄함유용액을 교반에 의한 직접적 접촉을 피하고, 경제성을 제고할 수 있는 방법으로 격막형 액막법(solid-supported liquid membrane)에 대한 연구가 '70년대에 Li 등(3~5)과 Cussler 등(6,7)을 중심으로 활발히 이루어 졌다.

그러나 액막법에 의한 추출공정에 대한 수 많은 연구에도 불구하고 아직도 실용화는 이루어지지 않고 있다. 그 이유는 운전중 수용액의 압력차에 의한 액막내의 용매의 손실, 사용시간의 경과에 따른 용매의 손실문제를 해결하지 못하고 있기 때문이다. 즉, 막의 안정성을 확립하지 못했기 때문이다.

한편 '80년대초부터 격막형 액막법과는 다른형태의 제막연구가 이뤄졌다. 즉, Matsuoka 등(8)은 TBP용매를 methylene chloride(dichloromethane)에 녹인 cellulose triacetate(CTA)의 고분자용액에 혼합한 후, 유리판위에서 casting하고 건조시키는 상 전환(phase inversion)방법으로 액막을 제조하였다. 이때 TBP는 고분자사이에 물리적으로 갇혀 있으면서 추출제로써 작용을 한다. 그러나 이와같이 제조한 막은 사용후 약50시간 경과후부터 액막내에 존재하고

있는 TBP의 양이 급격히 줄어들기 시작하여 약 100시간 정도지나후에는 초기 추출제의 양이 약 25%만이 존재하여 액막으로써의 기능을 할 수 없게된다.

또한 Petranek등(9)은 칼슘이온을 선택적으로 측정할 수 있는 전극을 개발하기 위하여 PVC구조체에 활성화 중성담체(active neutral carrier)를 혼합하여 액막을 만드는 방법에 관한 특허를 획득하였고, Sugihra(10)는 아미노산을 분리하기 위하여 PVC구조체에 TBP와 할로겐화 탄화수소를 혼합한 막을 제조하였다.

Sugihara는 또한 회토류 원소를 분리하기 위하여 구조체를 CTA, 담체로 benzoylacetone, dibenzoylmethane등을 사용하였고 가소제를 가하였다(11,12) 이와같이 고분자 지지체의 세공에 담체를 함침시키는 방법 대신에 상변화에 의한 제막방법은 제조공정이 간편한 방법에는 틀림이없겠으나 액상의 담체를 사용하였기 때문에 막의 안정성(지속성)에는 큰 차이가 없었다.

본 연구에서는 우라늄 및 몇 종류의 중금속을 선택적으로 분리할 수 있고 (13,14), 고체상태로 존재하며 낮은 산도에서는 수용액에 잘 용해되지 않는 tri-n-octylphosphine oxide(TOPO)를 추출제로 사용하였다. 구조제로는 CTA를 사용하였고, 가소제를 첨가하여 이온의 전달을 높이려고 하였다.

제 2 장 본 론

제 1 절 이 론

본 실험에서 사용된 막에 존재하는 담체는 고체상태로 존재한다. 이러한 막내에서의 이온의 확산기구는 site-to-site exchanger와 carrier mediated transport로 나눌 수 있다(15). Site-to-site exchange는 전달되는 분자가 고정된 complexing site를 계속해서 jumping하여 물질이 전달되는 방법인데 반하여 carrier mediated transport는 complex가 물체로써 막내를 움직이는 방법이다. 그래서 전달이온의 확산계수는 complexing plasticizer의 mobility와 밀접한 관계가 있다. 그러나 site-to-site exchanger는 complexing agent와 전달이온간의 결합이 즉시 풀어져야 가능하나, 우라늄이온은 추출제와의 반응에서 결합반응보다 해리반응이 느리기 때문에 carrier transport로 보아야 한다. 그런데 TOPO는 uranyl nitrate이온과 결합하여 chelate가 되면 겔상태로 변화하기 때문에 TOPO입자가 막내에서 균일하게 분포되어 있다가 우라늄이온이 함유된 질산용액과 접촉하면 표면에서부터 점차 gel상태로 변화하기 시작하며 TOPO입자 표면에 얇은 피막을 입힌 상태로 된다. 이때 우라늄이온은 이 표면을 따라 반대편으로 전달된다고 생각된다. 즉, 그림 1과 같은 형태로 우라늄이온이 전달된다고 생각된다.

막을 통하여 우라늄이온이 전달될때의 물질전달저항은 다음과 같이 구분할 수 있지만,

- 1) 액막의 한쪽 계면의 수용상 경계층에서의 확산저항
- 2) 추출과정에서 질산우라늄이온과 TOPO의 결합반응 저항
- 3) 액막내에서의 확산 저항
- 4) 역추출과정에서 탄산나트륨과 질산우라늄의 화학반응저항
- 5) 액막의 반대편에서의 수용상 경계층에서의 확산저항

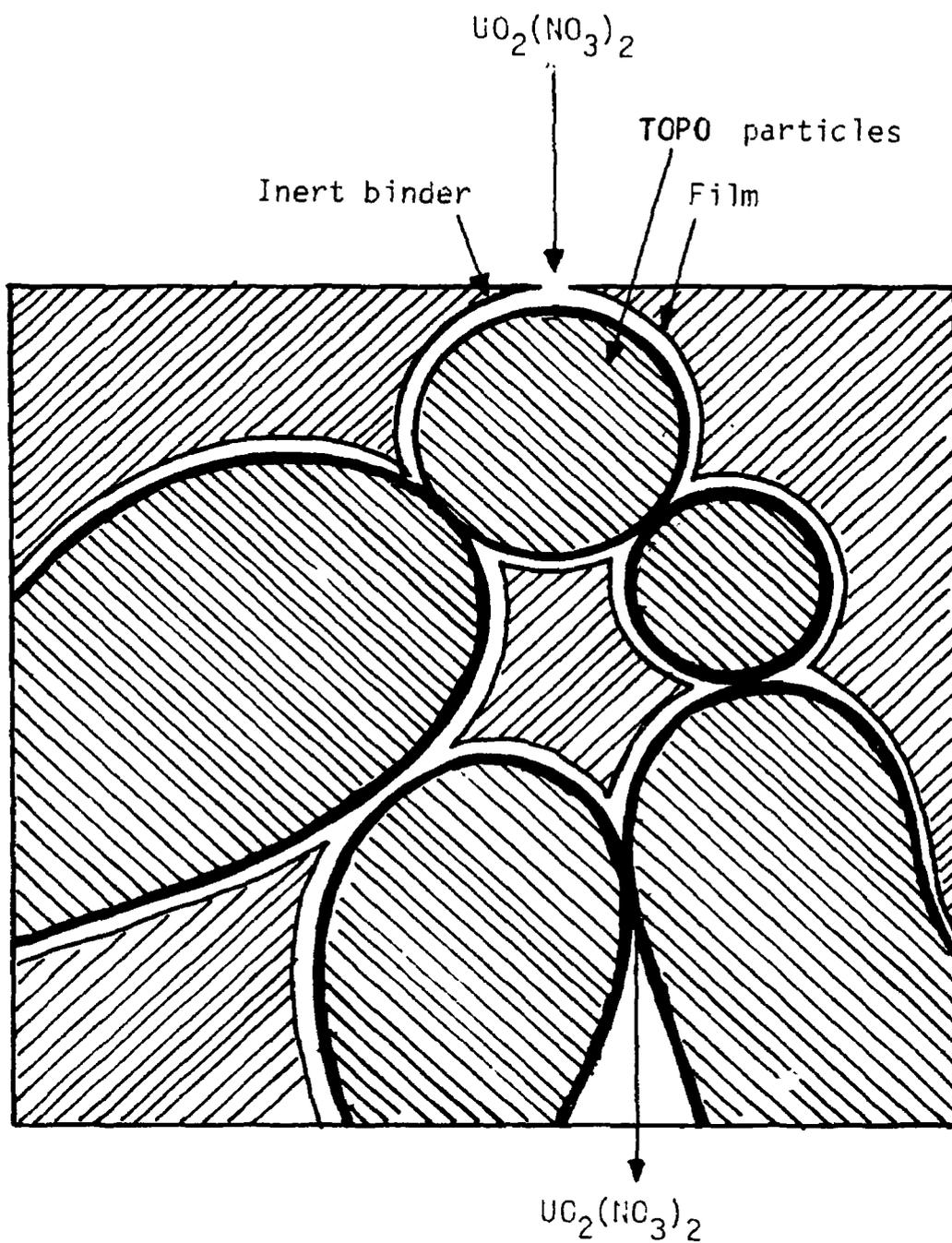
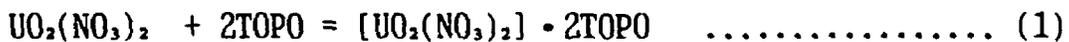


Fig. 1. Schematic structure of a CTA-TOPO membrane.

이온이 액막을 통과하는 정상상태의 flux를 나타내기 위하여 다음과같은 가정을 한다.

- 1) 액막내에서는 항상 linear diffusional profile이 존재한다.
- 2) 용질은 액막내에서 metal carrier complex형태로만 존재한다. 따라서 막내에는 TOPO complex만 존재하고, 수용액중에는 질산우라늄만 존재한다.
- 3) 액상의 교반은 잘 이루어져 막 양면의 농도편극은 무시한다.
- 4) 액상-막 계면에서 일어나는 반응은 복합체가 액막을 통과하는 확산 속도에 비해 매우 빠르게 진행된다.
- 5) TOPO와 질산이온의 반응물의 확산은 복합물의 확산에 영향을 주지 않는다.
- 6) 우라늄이온은 담체에의해서만 전달된다.

Heyn등(16)은 uranyl nitrate의 TOPO에 대한 solvation number가 약 2, 즉, $U(VI) : TOPO = 1 : 2$ 로 반응한다고 하였으므로 반응식은 다음과같이 표시할 수 있다.



여기서, $UO_2(NO_3)_2$ 를 M, TOPO를 R, complex $[UO_2(NO_3)_2] \cdot 2TOPO$ 를 MR이라 하면 (1)식은



가 되며, 평형상수, K, 는

$$K = \frac{[MR]}{[M][R]^2} \quad \dots\dots\dots (3)$$

이 된다.

Fick식에 의해 이온의 flux, J_n , 은

$$J_n = D_{MR} ([MR]_{,0} - [MR]_{,1} / L \dots\dots\dots (4)$$

이 되는데 윗 식에서 D_{MR} 는 막내에서 uranyl nitrate-TOPO complex의 확산 계수이고, L 은 막의 두께이다. 하 첨자 0,1은 각각 산용액 쪽, 알칼리 쪽의 막을 가리킨다. 가정 (4)에 의해 식(4)에서 $[MR]_{,1}$ 은 무시될 수 있으므로

$$J_n = D_{MR} [MR]_{,0} / L \dots\dots\dots (5)$$

와 같이 쓸 수 있다.

식 (3)을 양쪽 막-용액계면에 적용하면

$$K = [MR]_{,0} / [M] [R]^2 = [MR]_{,1} / [M] [R]_2 \dots\dots\dots (6)$$

와 같게 된다. 그런데 막내의 담체의 총량, \dot{C} , 는

$$\dot{C} = [R]_{,0} + 2[MR]_{,0} \dots\dots\dots (7)$$

이므로 (7)식을 (3)식에 대입하면

$$K = [MR]_{,0} / [M]_{,0} \{ \dot{C} - 2[MR]_{,0} \}^2 \dots\dots\dots (8)$$

이 된다. $[MR]$ 의 양이 \dot{C} 에 비하여 매우 적다면

$$K = [MR]_{,0} / [M]_{,0} \{ \dot{C} - 4[MR]_{,0} \} \dots\dots\dots (9)$$

또는

$$[MR]_{,0} = \frac{K [M]_{,0} \dot{C}}{1 + 4K [M]_{,0}} \dots\dots\dots (10)$$

이 된다. (10)식을 (5)식에 대입하면 다음과 같다.

$$J_n = D_{MR} \left(\frac{K [M]_{,0} \dot{C}}{1 + 4K [M]_{,0}} \right) / L \dots\dots\dots (11)$$

한편, 식(3)에서 액막중의 complex의 농도 $[MR]$ 의 값은 측정할 수 없으므로 분배계수로 환산하여 간접적으로 계산하여야 한다. 추출계수는 유기상에 추

출된 이온의 농도와 액상에 잔류된 이온의 농도비로 나타난다.

$$\text{Extraction coefficient} = E_a^\circ = \frac{\text{concentration in organic phase}}{\text{concentration in aqueous phase}}$$

이 관계를 위에서 서술한 내용과 관계지우면

$$[MR] = E_a^\circ [M] \dots\dots\dots (12)$$

와 같이 표시된다. 그러면 (3)식은

$$K = E_a^\circ / [M] \dots\dots\dots (13)$$

와 같다.

제 2 절 실험

1. 막의 제조

막의 구조제로 사용된 cellulose acetate(평균분자량 72,000 ~74,000, triacetylcellulose, CTA)와 추출제로 사용한 trioctylphosphine oxide(TOPO)는 Fluka제품이었다. CTA는 cellulose acetate, polyamide에 비하여 사용할 수 있는 산도 및 자유염소이온범위가 넓다. 또한 PVC, PE, PP, PTFE등도 구조제로 사용할 수 있겠으나 이들 고분자들은 소수성이므로 수용액과 접촉성이 양호하지 않으므로 CTA보다 우라늄이온의 흡착능력이 나쁠 것이다. CTA와 TOPO를 dichloromethane(mehtylene chloride)에 녹여 가소제를 첨가하고 완전히 혼합한 후, 유리판위에서 casting하고 용매를 일부증발시킨다. 증발시간이 경과하면 비용매인 물에담가 잔여용매를 제거한다. 막의 제조과정은 그림 2와 같다.

2. 우라늄이온의 전달실험

전달실험에 사용된 산용액은 불순물의 영향을 거의 무시할 수 있는 순수한 우라늄을 질산에 녹여 산도를 조절하였으며, 알칼리용액은 탄산나트륨용액을 사용하였다.

본 실험에 사용된 장치는 그림 3과 같이 제조된 액막을 컬럼 끝에 고정시켰다. 용액은 300rpm이상으로 교반하여 농도편극현상을 최대한 감소시켰다. 막의 제조특성에 관한 실험으로는 가소제의 종류, 가소제의 첨가량, 고분자의 농도, 고분자와 추출제의 비, 증발시간및 막의 안정성에 대한 실험을 수행하였다.

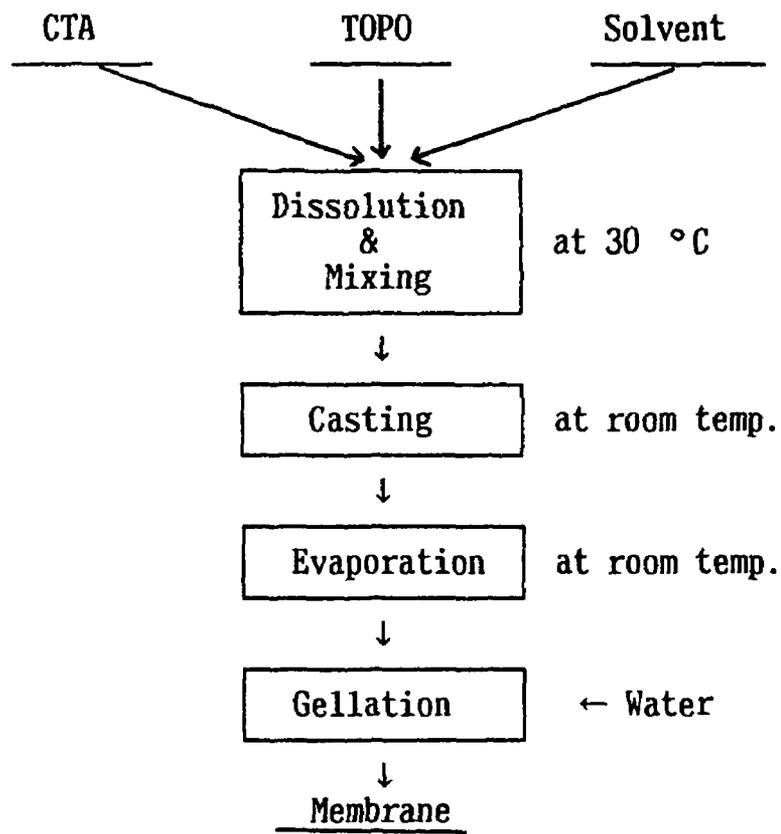


Fig. 2. Procedure of membrane preparation

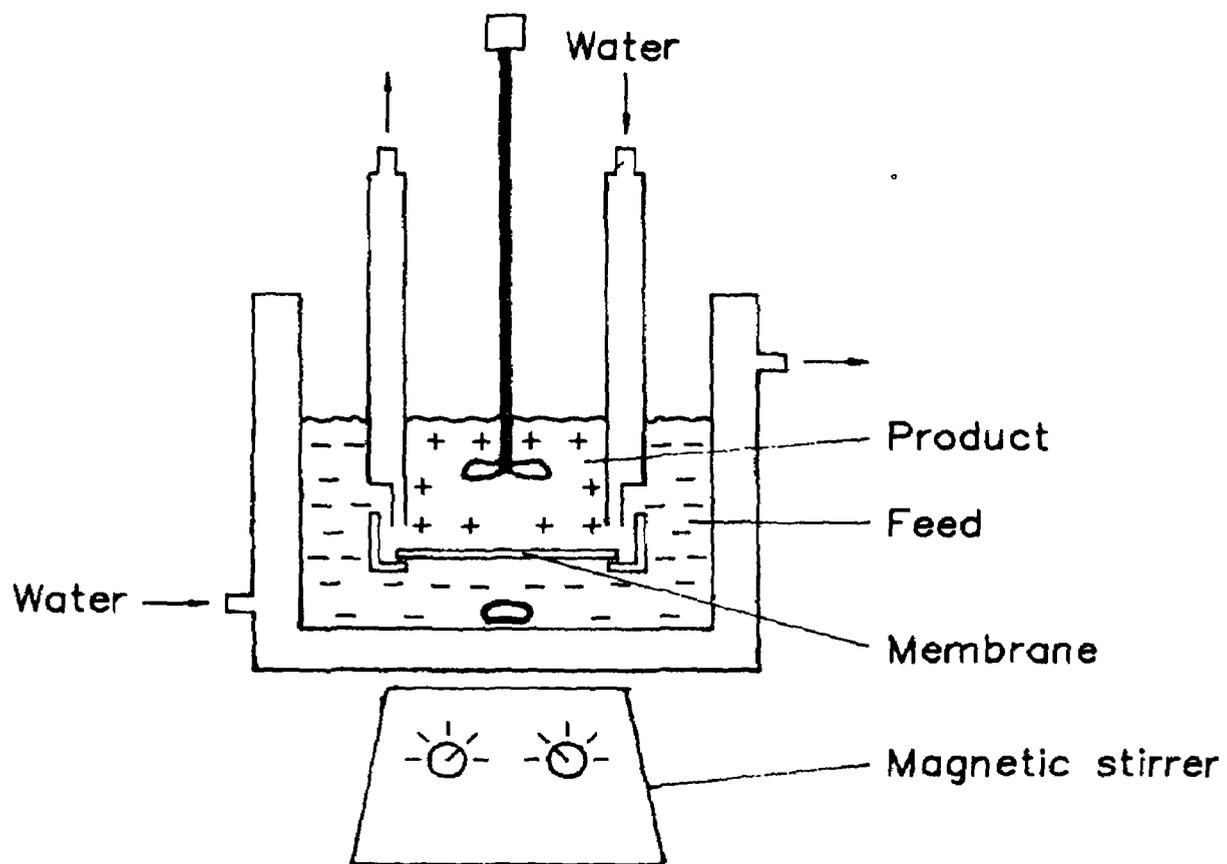


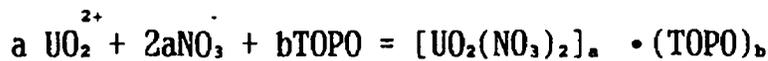
Fig. 3 . Experimental apparatus.

우라늄이온은 정상상태에서 전달된다고 가정하여 전달 실험전에 막을 질산
우라늄 용액에 충분한 시간동안 담가두어 막내에 우라늄이 존재하도록 하여
우라늄이온의 확산이 정상상태에 도달할때까지 경과되는 time lag를 없게 하
였다.

제 3 절 결 과

1. TOPO와 우라늄이온과의 결합반응

Tri-n-octyl phosphine oxide {[CH₃(CH₂)₇] PO, C₂₄H₅₁OP, M.W. 386.65}는 단독으로 사용된 경우는 아주 드물고 주로 DEHPA / TOPO 혼합물을 사용하여 상승효과를 얻기 위하여 사용되는 경우가 있음은 위에서 서술한 바와 같다. Heyn등(16)은 uranyl nitrate 의 TOPO 에 대한 solvation number 가 약 2, 즉 U(VI):TOPO =1:2로 반응한다고 하였다.



TOPO는 악티나이드이온의 추출뿐만 아니라 질산 또는 염산용액중에서 다음과 같은 이온과 반응할 수 있다(13, 14)

- in HNO₃(1 ~ 7M) ; Au, Bi(III), Cr(VI), Hf(IV), Mo(VI), Sb(III),
Sn(II, IV), Th(IV), Zr(IV)
- in HCl (1 ~ 7M) ; As(V), Fe(III), Hg(II), In(III), Nb(V)

2. 가소제의 종류

가소제는 수지와 배합되어 폴리머분자의 분자간 응집력을 저하시킴으로써 적당한 탄성을 및 유연성을 부여하는 한편, 용융점도를 저하시켜 수지의 가공성을 향상시킨다. 가소제의 분자는 폴리머분자와 폴리머분자사이에 들어가 폴리머와 가소제사이의 용매화로 폴리머 분자가 지끼리의 분자간응집력이 줄어들고 그로 인하여 segment의 회전이 용이하게 된다. 따라서 가소제를 첨가함으로써 용융점성, 그라스전이온도, 탄성율, 연화점, 내 압축성등의 모든 성질이 떨어지고, 반대로 유연성, 신축성, 내충격성등의 성질이 증가하여 가공

이 용이하게 된다. 즉, 가소제를 첨가함으로써 molecular segment의 유동성을 증가시키고 계의 유리전이온도를 감소시키는데 유리온도이상에서는 polymeric network안에서 가소제분자의 유동성이 증가하기 때문에 이온의 이동성이 크게 증가하게 된다.

본 실험에서 사용된 가소제는 Tris(2-n-butoxy ethyl phosphate), Tri-n-butyl phosphate, Diethyl phthalate, Dimethyl phthalate, 2-nitro-phenyl octyl ether이었으며, CTA의 혼합량의 50%를 가하였다.

각각의 가소제의 종류에 따른 우라늄이온의 전달속도는 표 1에 제시된 바와 같다. 표에서 3번째 컬럼의 수치는 우라늄이 함유되어 있는 산 용액에서 우라늄이온의 감소경향을 나타낸 것이고, 4번째 컬럼의 수치는 막을 통과하여 알칼리 용액에 전달된 우라늄이온의 양을 나타낸 것이다.

여기에서 여러 가소제중에서 Tris-n-butoxy ethyl phosphate(TBET)를 가소제로 사용했을 경우, 우라늄이온의 전달량이 가장 많았음을 알 수 있었다. 이것은 가소제중에 인산이 포함되어 있기 때문인 것으로 생각된다. 즉, TBET와 같이 인산기가 포함되어 있는 Tri-n-butyl phosphate의 경우가 타 가소제의 경우보다 이온의 전달량이 많이 나타났으며, 이는 인산화합물이 우라늄과 결합하는 성질이 있기때문에 산용액중에서 이온을 빨리 추출하여 막내부에서 형성되는 linear diffusional profile의 기울기를 가파르게 하기 때문이라고 생각된다.

본 연구에서는 일단 TBET를 가소제로 선택하여 계속되는 실험을 수행하였다.

Table 1. Fluxes of Uranyl nitrate ion across the cellulose Triacetate membrane containing TOPO and several plasticizers

No.	Plasticizer	Flux, Feed x10 mol/min, cm ²	Flux, Product x10 mol/min, cm ²
1	Tris-2-n-butoxy ethyl phosphate(TBET)	3.29 - 5.19	1.34 - 3.20
2	Tri-n-butyl phosphate(TBP)	1.55 - 4.18	0.71 - 2.45
3	Diethyl phthalate(DEP)	1.4 - 3.73	1.36 - 2.23
4	Dimethyl phthalate(DMP)	1.49 - 3.28	0.50 - 2.07
5	2-nitro phenyl octyl ether (NPOE)	1.95	0.98

3. 가소제의 첨가량

범용 고분자에는 제품에 신축성을 주기 위하여 항상 가소제를 가한다. PVC의 경우를 예로 들면 가소제를 5% 정도 가하였을 때의 제품을 경성 PVC, 30%의 가소제를 가하였을 때의 제품을 연성 PVC라 한다.

본 실험에서는 가소제를 막의 구조제인 CTA의 0 ~ 200% 범위 내에서 변화시켜 가하여 막을 제조하여, 우라늄이온의 전달량을 측정하였는데 그 결과는 그림 4 및 그림 5와 같다. 그림 4는 산용액쪽의 우라늄이온의 감소량을 나타낸 것이고, 그림 5는 알칼리용액쪽의 우라늄이온의 증가량을 표시한 것이다. 두 그림에서 보면 가소제를 CTA중량의 약 30%를 가할 때까지는 가소제의 첨가량에 비례하여 우라늄이온의 전달량이 급격히 증가하게 되나, 그후 첨가량이

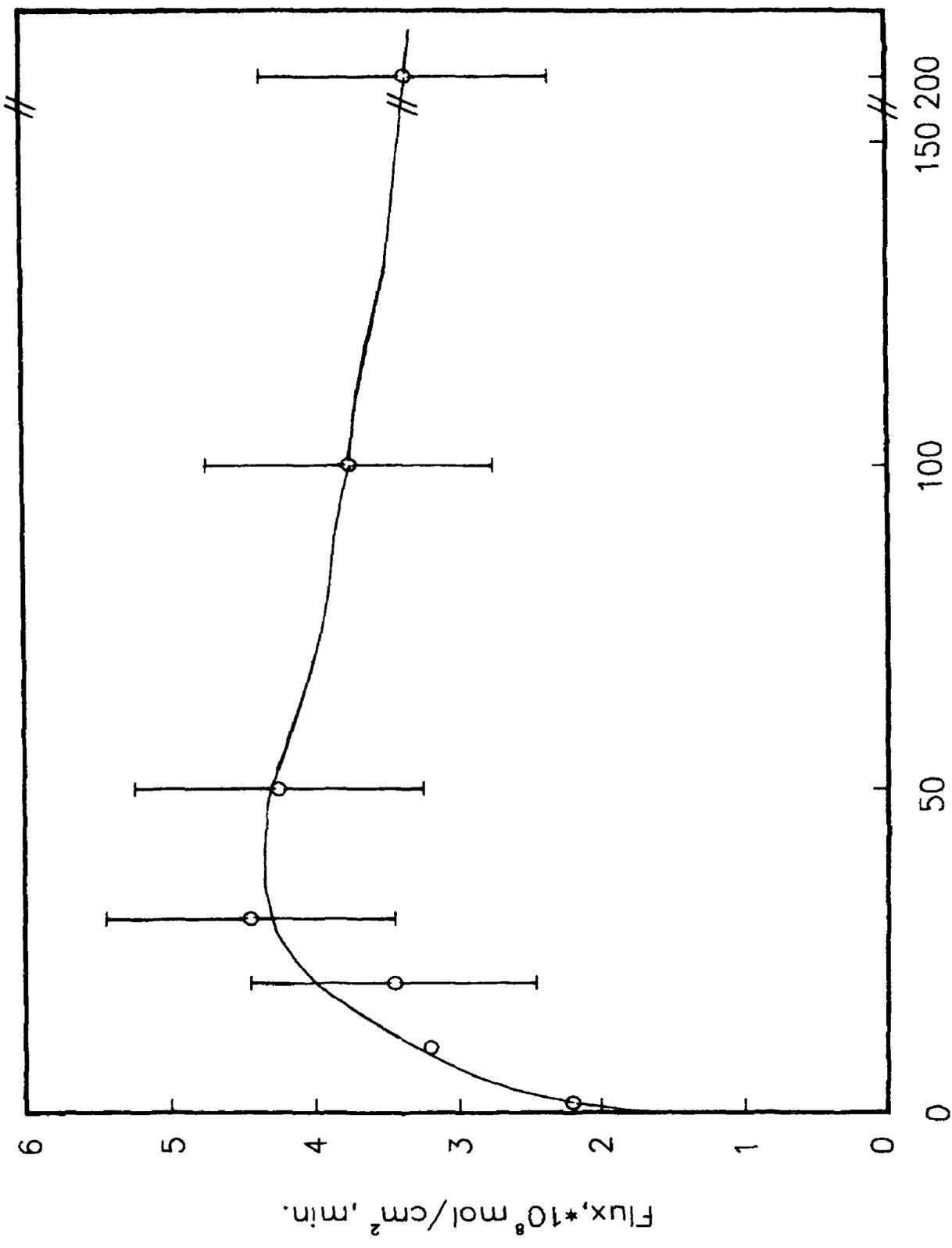


Fig. 4 . Effect of plasticizer on uranium flux(Feed side)

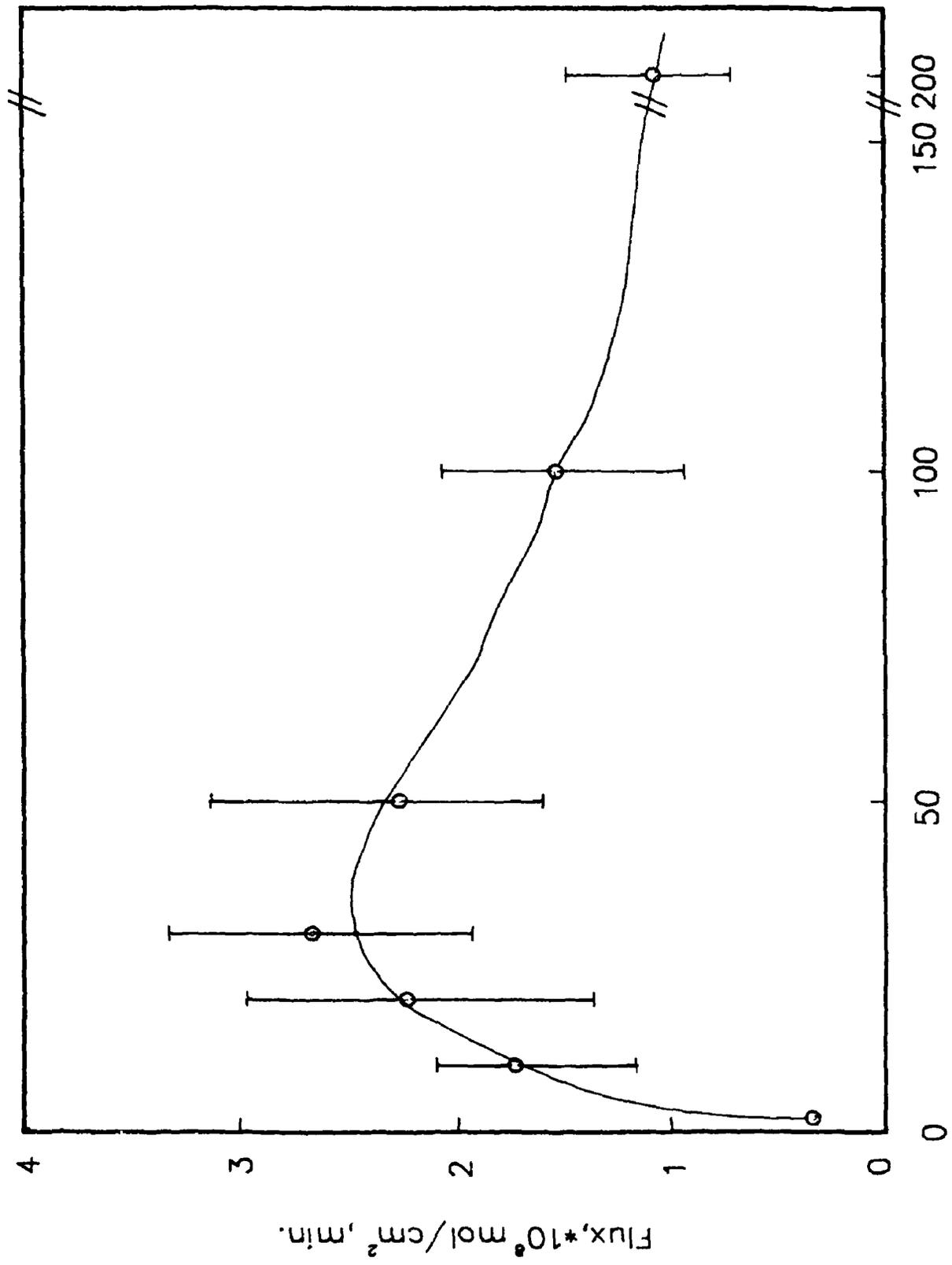


Fig. 5 . Effect of plasticizer on uranium flux(Product side)

50%이상이 되면 가소제의 증탕에 따라 우라늄이온의 전달량이 점차 감소하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 그림 5에서 더욱 뚜렷이 나타났다. 최대의 우라늄이온의 전달량은 첨가되는 가소제의 양이 30 ~ 40%일때 나타났다. 이는 가소제의 첨가로 인하여 액막의 친유성은 감소하지만, 과탕의 가소제 사용은 막의 생성시 TOPO입자를 석출시키기 때문에 막이 형성된 후의 막내의 TOPO 양은 실제적으로는 감소한 결과를 초래하기 때문이라고 생각된다.

4. 증발시간의 영향

혼합유기물의 반죽을 공기중에 방치하면 용매가 증발하여 막의 상부로부터 고화가 시작되어 막이 형성하게 된다. 막의 형성단계를 구분하면 다음과 같다.

- 혼합유기물 용액 (casting solution)의 turbidity를 거의 관찰할 수 없고, 대기의 수증기가 용해하게 된다. 이 단계는 대개 0 ~ 20분 이내로서 non-porous skin layer 와 finger-like sub-structure가 생긴다.
- transitional 단계로서 turbidity가 급격히 증가하고 용액의 상분리 진행이 관찰됨. 20~30분 정도의 증발시간이 경과된 시점이며, 초기의 미성숙, 성숙되는 세공이 존재함.
- turbidity 가 거의 일정함. casting후 30분 경과후이며, 막의 구조는 sponge structure이며 상분리가 포화.

증발분위기는 대개 25 °C ~ 50 °C, 상대습도 50%이며, 막의 증발시간은 막의 구조에 큰 영향을 미친다. 일정시간동안 증발시킨 막을 물등의 non-solvent에 넣으면 증발이 중지하게 되고 아직 증발되지않은 용매는 물속으로 침출되어

나오게 된다. casting에서 침출과정까지의 시간이 5분이내이면 early stage leaching이라하며, 그림 6과 같이 표면에는 dense part가 형성되는데, dense part의 세공의 크기는 약 0.01 ~0.05 μm 이다.

dense part는 polymer-solvent용액이 증발에의해 solvent를 잃을때 polymer의 농도는 점점 증가하게되며 gelation이 일어나게되므로 dense part가 형성된다. substructure(기층구조)는 비교적 세공의 크기가 큰 구조를 가지며, 투과막으로 사용될때 물질전달 속도를 지배하지 않고 finger-like structure형태를 가지며 dense part의 지지체로서의 역할을 하게된다. 증발시간을 길게하여 침출시키면 last stage leaching이라 하여 막의 구조는 substructure가 없는 net work structure가 된다. 일반적으로 증발시간이 증가되면 pore size가 증가하게되며 30분이 경과하면 pore size의 변화가 없다.

그림 7에서 보면 증발시간의 증가에 따라 우라늄이온의 전달속도는 점차 감소하는 경향을 나타낸것은 이미 예상한 바와 같았다.

5. 고분자의 농도의 영향

용매에대한 고분자의 농도는 porosity, thickness, mean pore radius, permeability에 영향을 미치게되며, 일반적으로 8~10%범위에서 용해시킨다. 만약, 고분자의 농도가 4%이하이면 기계적 강도가 아주약해 막으로서의 기능을 발휘하지 못하게 된다. 고분자의 농도가 증가하게 되면 기계강도 및 elongation도 증가하게 된다.

우라늄이온의 전달량은 고분자의 농도가 증가할수록 점차 감소함은 그림 8에서 보는 바와 같다. 그런데 본 실험에서 제조하여 사용한 막을 우라늄이온

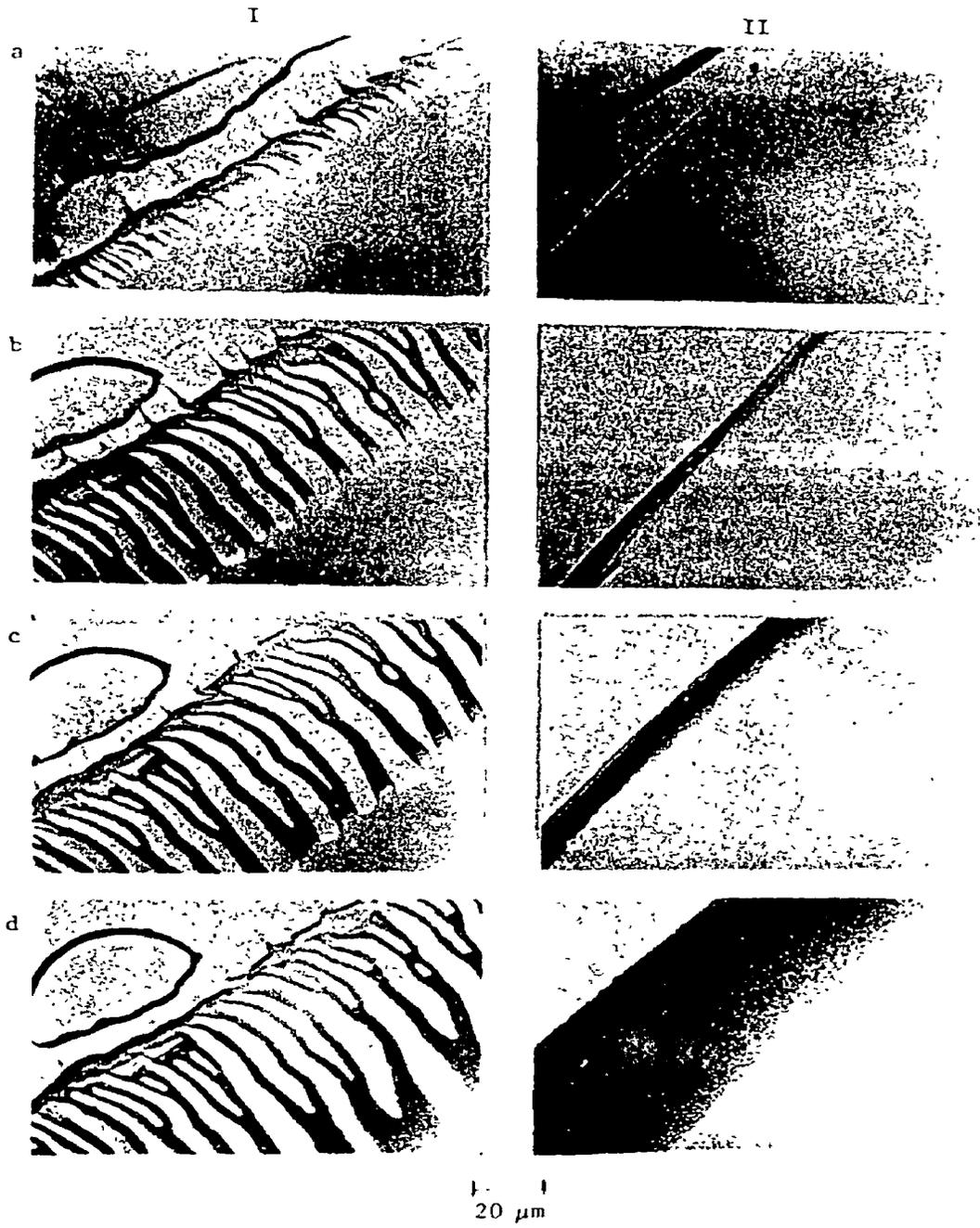
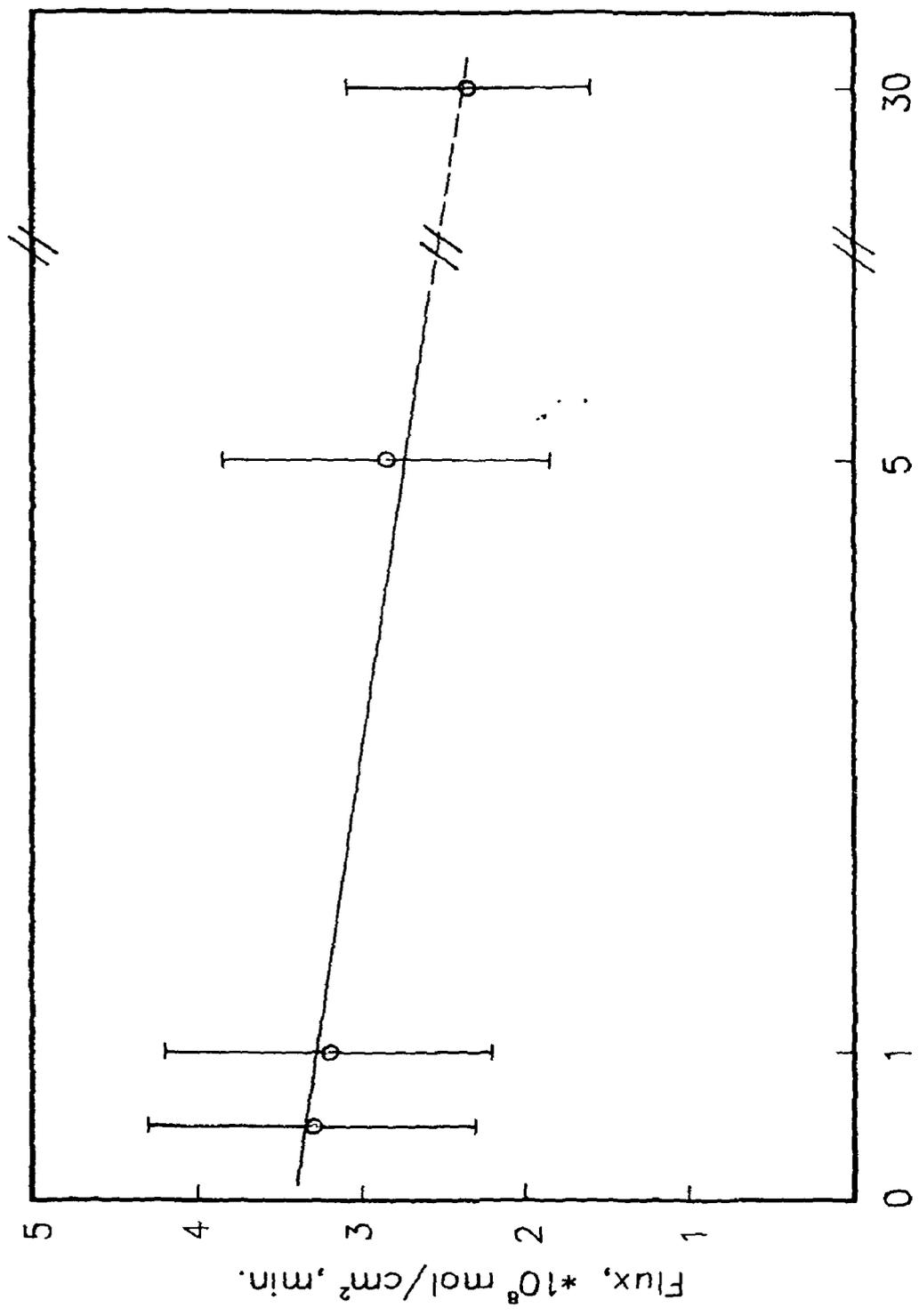


Fig. 6. Photo-micrographs of the casting/precipitant interphase at (a) the beginning of the precipitation and after (b) 12 sec., (c) 24 sec., and (d) 5 min. series I giving a "finger"-type structure and series II giving a "sponge"-type structure.



Evaporation time, min.

Fig. 7 . Effect of evaporation time on uranium flux

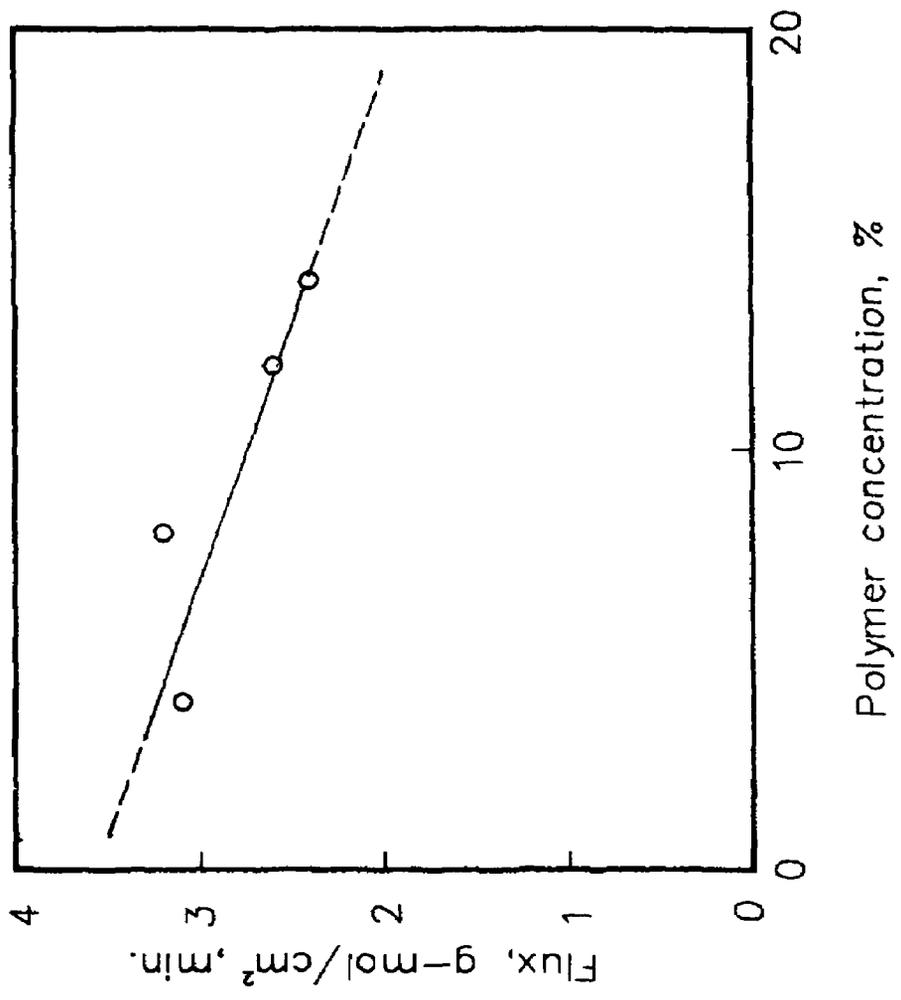


Fig. 8. Effect of polymer concentration on uranium flux

은 TOPO입자 표면에 형성된 젤층을 통하여 전달되기 때문에 전달속도가 막의 porosity, mean pore radius 등의 영향을 받지 않는다고 가정하면 그림과 같이 고분자의 농도 증가에 따라 전달량이 감소하는 경향을 보이는 것은 주로 막의 두께때문이라고 생각된다. 즉, 고분자용액의 점도가 증가하면 막의 두께가 증가하기 때문이다(17). 한편, 고분자의 농도가 4%이하 일때는 막이 형성되지 않았으며, 고분자의 농도가 4%이상 일때는 고분자가 충분히 용해되지 않았다.

6. CTA/ TOPO비의 영향

담체를 함유한 액막을 이온이 통과할 때, 이온이 한 계면에서 다른 계면으로 계속해서 이동해야 전달이 이루어지기 때문에 액막내에서의 담체의 연결성은 이온 전달에 있어 매우 중요한 함수가 될 것이다.

그림 9 및 그림 10에서 보면 TOPO의 양이 CTA의 양에 비하여 약 절반 이하인 경우는 이온의 전달이 거의 이루어 지지 않음을 볼 수 있으며, TOPO/CTA의 비가 0.5이상에서는 TOPO양의 증가에 따라 전달량의 급격한 증가를 나타내었다. 즉, 0.5이하에서는 막의 종단면을 따라 TOPO의 입자가 거의 연결되지 않았기 때문일 것이며, 이온의 전달은 막의 고유특성인 passive diffusion에 의해서만 이루어 진다고 볼 수 있다. TOPO의 양이 CTA의 양의 0.5 ~ 1.0범위에서 TOPO의 증가에 따라 전달량이 증가하는 것은 위에서 기술한 액막의 종단면을 따라 TOPO입자의 연결이 점차 좋아지기 때문이라고 생각된다. TOPO의 첨가량이 CTA의 첨가량을 초과하였을 때는 용매증발후 침출시 많은 양의 TOPO입자가 석출되는 것을 관찰할 수 있었기 때문에 실험에서 제외시켰다.

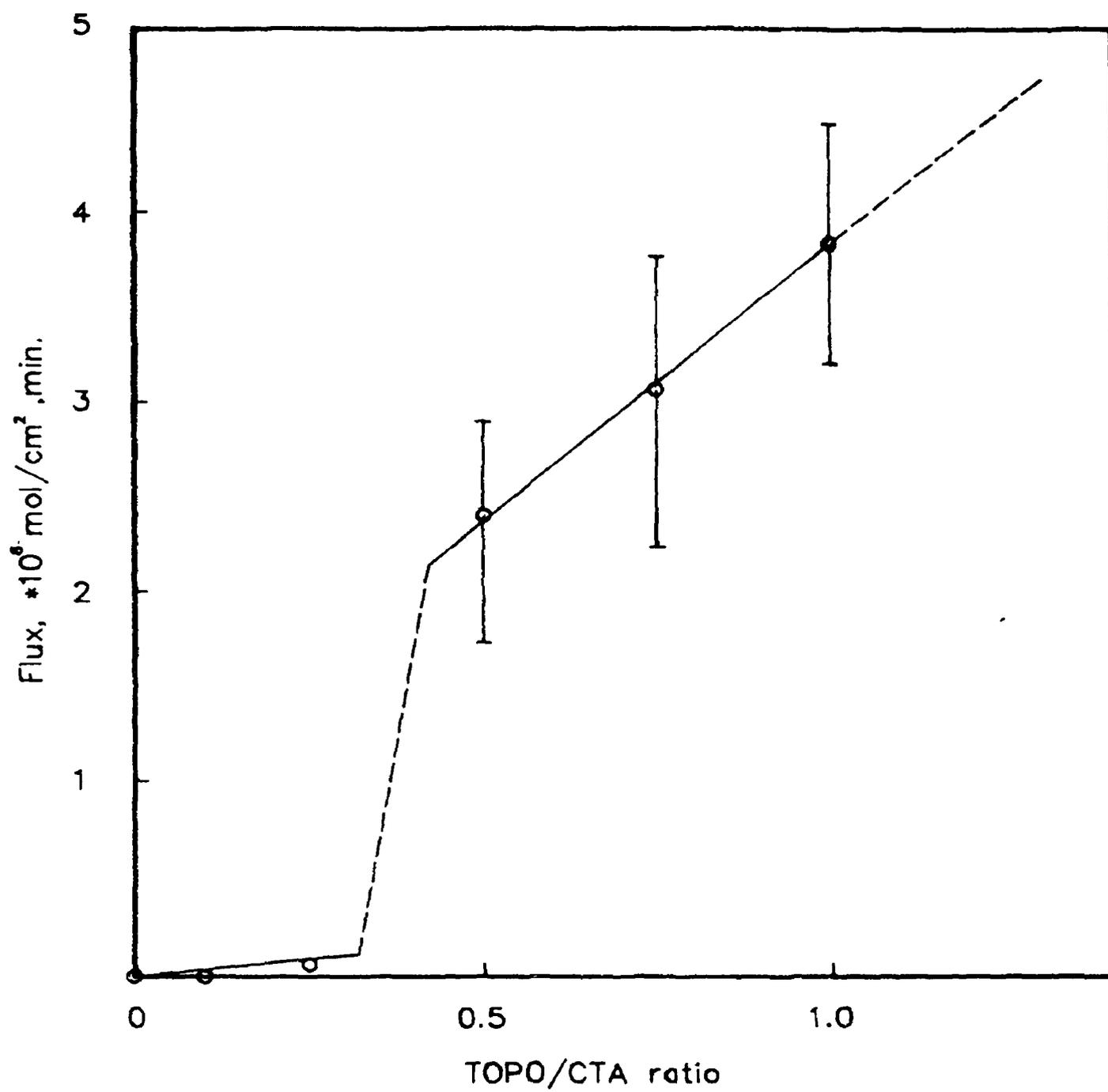


Fig. 9 . Effect of TOPO/CTA ratio on uranium flux(Feed side)

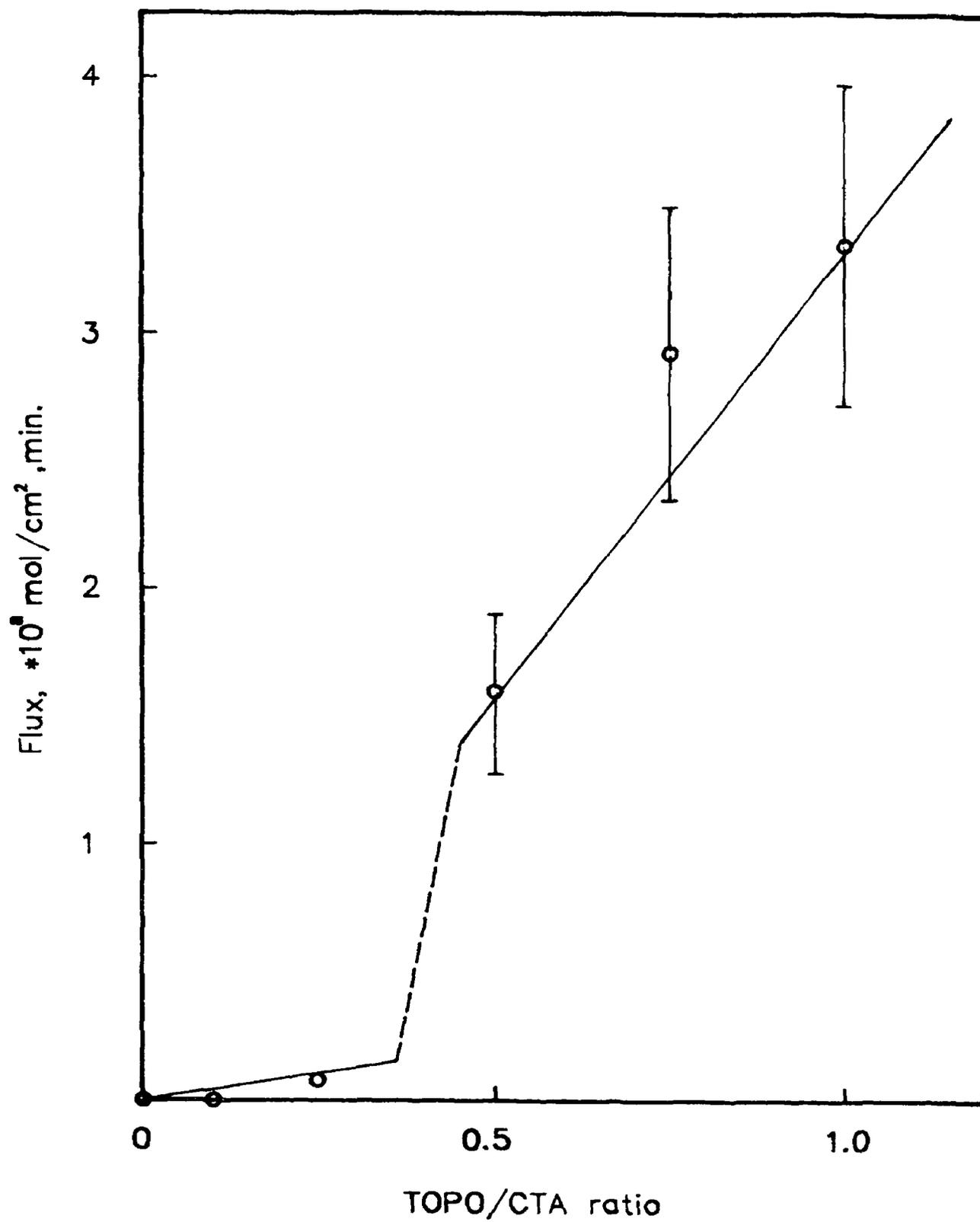


Fig.10. Effect of TOPO/CTA ratio on uranium flux(Product side)

7. 막의 안정성시험

1970년대부터 시작되어온 유화형 액막(liquid surfactant membrane) 및 격막형 액막(solid-supported liquid membrane)에 의한 이온 분리연구는 실험실적으로는 상당한 기술을 확보하고 있지만, 아직 까지도 상용화가 이루어지지 않고 있다. 그 이유는 운전시간이 경과함에 따라 막내의 추출제가 손실되는 등 막의 안정성이 매우 나쁘기 때문이다. 그래서 1980년대에는 또다른 액막법에 대한 연구가 시작되어왔다. 즉, 고분자를 추출제와 함께 용매에 용해하여 상전환(phase inversion) 방법으로 막으로 만드는 실험을 일부의 연구자들이 수행하여왔으나, 이 방법도 아직까지 막의 안정성을 해결하지 못하고 있다.

본 실험에서는 막의 안정성시험을 약 30일동안 수행하였다. 우라늄이온의 전달실험은 3 ~ 4일 간격으로 수행하였으며, 전달 실험과 실험기간 사이는 용액을 계속교반하여 실제 실험조건과 같게 하였다. 결과는 그림 11에서 보는 바와 같이 실험기간내에서의 우라늄이온의 전달속도는 거의 일정하였다. 단지 초기의 우라늄의 전달속도가 이후의 전달속도보다 약간 빠르게 나타난 것은 시간이 경과함에 따라 표면의 TOPO가 미량 유출되어 산용액쪽에서 추출이 덜 이루어진 것으로 생각된다.

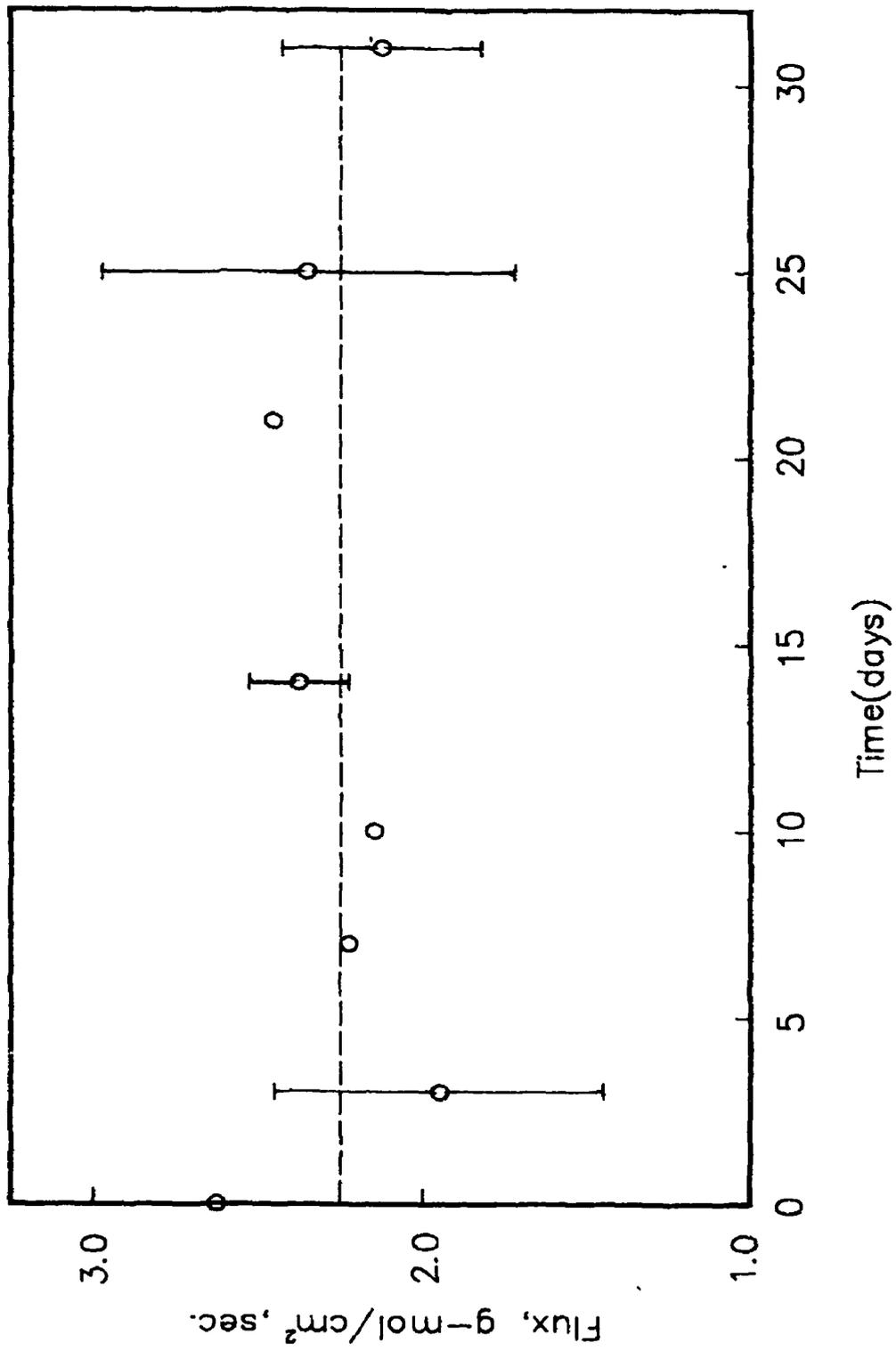


Fig.11. Long-term operation

제 3 장 결 론

기존의 액막법 및 solvent polymeric membrane의 단점인 액막내의 추출제의 손실문제를 획기적으로 해결할 수 있는 방법을 개발하였다. 즉, 추출제인 tri-n-octyl phosphine oxide(TOPO), 구조제인 cellulose triacetate(CTA)를 용매에 녹여 상 전환방법으로 제조된 액막으로 우라늄의 전달실험을 수행한 결과, 뛰어난 막의 안정성을 보였다. 액막을 통과하는 이온의 전달에 영향을 주는 제막 조건에 대하여는 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 가소제는 보통 인산기가 포함된 가소제를 사용할때 다른 가소제를 사용하였을 때보다 전달효과가 높았다. 본 실험에서는 tris(2-butoxy ethyl) phosphate(TBET)의 경우가 가장 효과적이었다.
- 가소제를 구조제인 CTA의 약 30%를 첨가할때까지는 전달속도가 가소제의 함량에 따라서 급격히 증가하나, 그 이후부터는 점점 감소되는데 이는 가소제를 과량 사용하였을 경우 막의 생성과정에서 TOPO를 석출시키기 때문이라고 생각된다.
- 막의 제조시 증발시간을 길게하면 이온의 전달속도가 감소하였으며 30 ~60 초 정도에서 안정된 막을 제조할 수 있었다.
- TOPO의 혼합량이 CTA의 절반이하가 되면 전달이 이루어 지지 않았으며, 0.5 ~1.0 이상에서는 TOPO의 증가에 따라 전달속도가 빨라졌다. 이것은 액막의 종단면의 TOPO입자의 연결성 때문이다.
- 30일동안 막의 안정성시험을 수행한 결과, 실험 기간내에서의 우라늄이온의 전달속도는 거의 일정하였다.

본 결과는 막의 제조조건에 대한 전달량을 측정한 결과이며, 계속하여 수용액의 성질에 따른 전달량의 변화, 다른 중금속이온의 투과효과에 대한 연구가 수행되어야 하겠다.

References

1. R.C. Meritt, The extractive metallurgy of uranium, USAEC, pp 182-215(1971).
2. J.W.Clegg and D.D. Foley, Uranium ore processing, Addison-Wesley Pub. Co., pp 237- 267(1958).
3. N.N. Li, US-pat-3,410,794(1968).
4. N.N.LI, AIChE.J., 17, 459(1971).
5. N.N.Li, Ind. Eng. Proc. Des. Dev., 10, 215(1971).
6. E.L.Cussler, AIChE.J., 17(6), 1300(1971).
7. E.L.Cussler. AIChE. J., 26(1), 430(1980).
8. H.Matsuoka et al, J. Mem. sci., 7, 11-19(1980).
9. J.Petranek et al, US-pat-4,379,041(1983).
10. M.Sugiura, US-pat-4,464,498(1984).
11. M. Sugiura, Sep, sci, and Tech., 22(11) 2263-2268(1987).
12. M.Sugiura and M. Kikkawa, J. Mem. sci., 42, 47-55(1989).
13. B.Martin et al, J.Inorg. nucl. chem., 21,96(1961).
14. C.A. Horton and J.C.White, Anal. chem., 30(31), 1779(1958).
15. Y.Egozy and S.Weiss, J. Inorg. nucl. chem., 33,1451(1971).
16. A.H.A. Heyn and Y.D.Soman, J.Inorg. Nucl. Chem., 26, 287(1964).
17. H.H.Schwarz and H.G.Hicke, J.Mem. Sci., 46, 325(1989).
18. R.E.Kesting, Material Science of Synthetic Membranes, chap 7, pp 131 ~ 164(1985)
19. 화학공학특론, 한국화학공학회, pp 24 ~ 44(1987)
20. 화학공업과 기술, 8권 4호, 한국화학공학회, 390 ~396(1990)

부

부

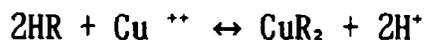
목 차

I. 액막의 전달기구	35
II. 액막법과 용매추출법의 비교	40
III. 상 전환법	46
IV. Experimental Results	51
V. 막 분리방법의 종류	53

I. 액막의 전달기구

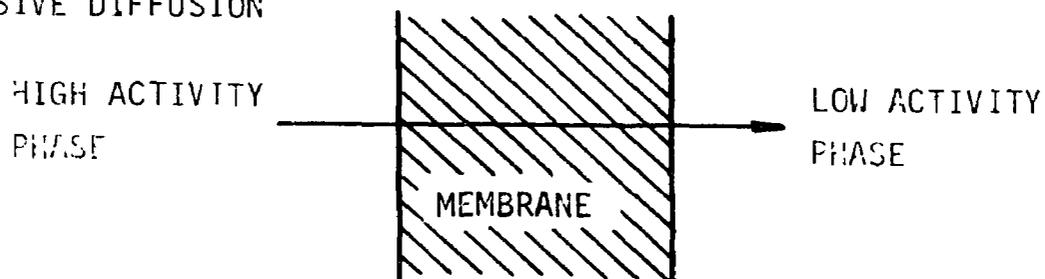
그림 12에서 보는 바와같이 액막에 의하여 3가지 확산이 일어난다. 그림 12A는 농도구배 또는 열역학적 활동도 차이에 의한 passive diffusion이다. 그림 12B는 촉진전달(facilitated transport)에 대한 예인데, 이 과정에서 전달되어지는 분자(permeant)와 결합하는 carrier agent는 액막상에 녹아있다. 그림에서 hemoglobin이 산소를 전달하는 carrier로 작용한다. 액막의 좌편(upstream)에서 hemoglobin이 액막의 우편(downstream)으로 확산되어 간다. 좌편에서 역반응이 일어나 산소를 잃고 다시 확산 귀환한다.

그러나 커플링이동(coupled transport)에서는 담체가 분자종과 커플링(coupling)한다. 이 커플링 때문에 만약 제2의 결합분자종의 농도(또는 화학 포텐셜)구배가 크다면 제 1의 결합 분자종은 농도(화학 포텐셜)구배를 거슬러 이동된다. 그림 12C는 permeant Cu와 H에 대하여 carrier agent HR과의 결합 전달을 나타낸 것이다. 담체는 다공성 막의 세공을 채우고 있는 유기 물질이다. 양쪽의 액막-용액 경계면에서는 평형이 이루어진다.

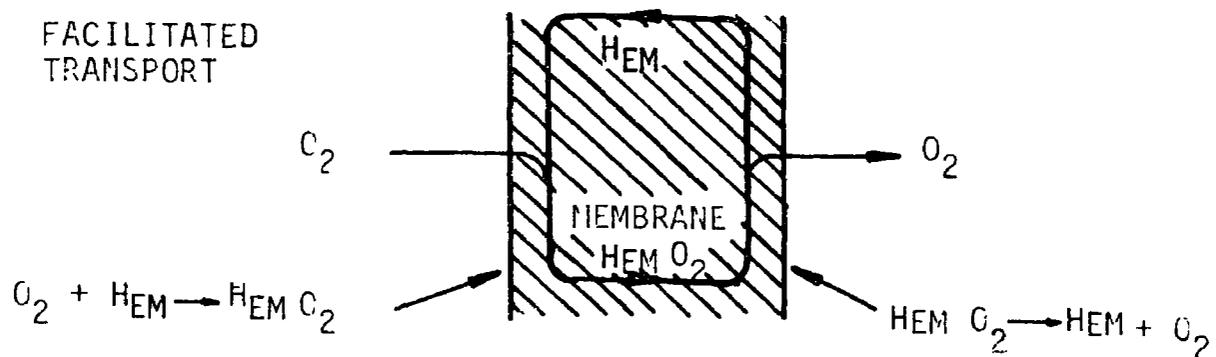


그림의 좌편(upstream interface)경계면에서는 구리이온이 담체와 반응하면서 수소이온을 방출한다. 중성금속 착화합물(neutral copper complex), CuR 는 낮은 pH가 유지되고 있는 downstream interface로 확산 이동한다. 그속에서 역반응이 일어나는데 구리이온이 방출되고 수소이온이 치환된다. 다시 중화된 담체 HR은 좌편으로 이동되어 위와 같은 이동을 계속 반복한다. 이 결합이동 과정에 의해 대신 이온이 농도구배를 거슬러 농축되기 때문에 때로는 이 과정을 chemical pump 라고도 한다.

(A) PASSIVE DIFFUSION



(B) FACILITATED TRANSPORT



(C) COUPLED TRANSPORT

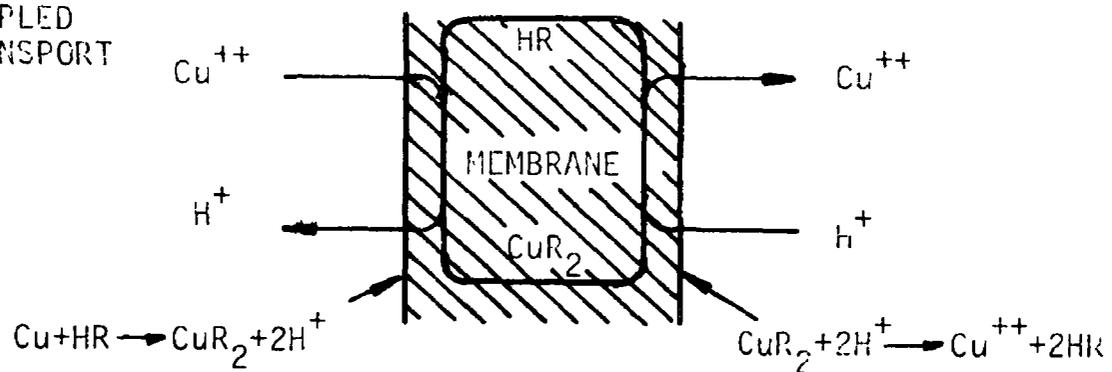


Fig. 12. Liquid membrane diffusion processes.

용액중의 금속이온이 액막을 통과하여 역추출 용액으로 전달되는 공정을 다음과 같이 구분할 수 있다.

제 1 단계

=====

금속이온이 수용액-액막 경계면을 확산에 의해 통과한후 담체(carrier)와 결합 반응한다. 반응할 때 수소이온(H^+)은 수용액으로 방출되거나(counter-transport), 음이온은 금속이온과 같이 막중의 담체와 결합한다(co-transport).

제 2 단계

=====

Metal carrier complex가 막 내를 확산에 의하여 이동한다. 확산을 일으키는 기전력은 추출면과 역추출면의 양쪽 용액에 존재하는 chemical species 의 chemical potential의 차이이다.

제 3 단계

=====

액막-역추출 계면에서 metal carrier complex가 역추출 반응을 일으켜 금속이온을 방출한다. 이때 수소 이온이 금속이온과 치환하여 막으로 들어 가거나(counter-transport), 음이온을 금속이온과 같이 역추출 용액중으로 방출한다(co-transport).

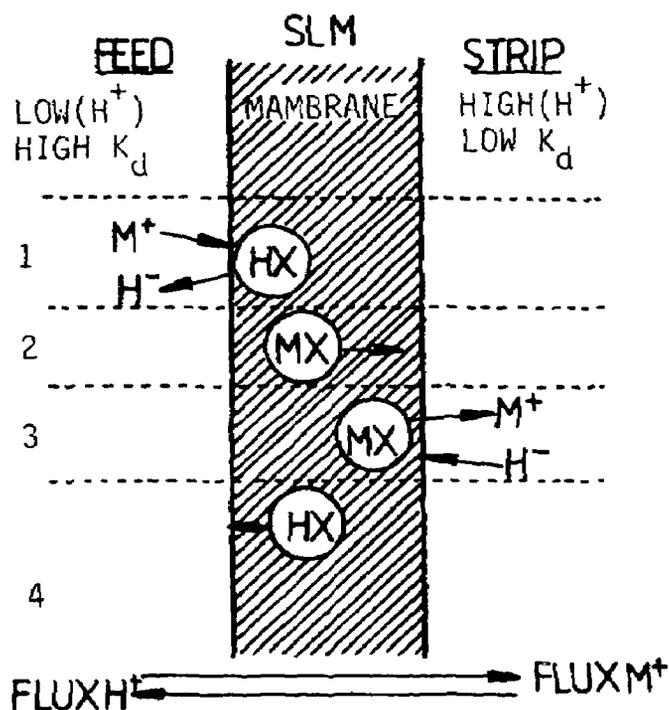
제 4 단계

=====

금속 이온을 잃은 담체가 막내에서 침출모액쪽으로 확산되어 돌아가며, 다시 1단계 반응이 반복된다.

이들 4 단계를 도시하면 그림 13과 같이 나타낼 수 있다. 그림에서 R은 담체, H^+ 는 수소이온, M^+ 는 금속이온을 표시한다. 용액의 산도가 충분히 높아 금속이온이 수소 이온과 더불어 액막중의 담체와 결합하면 co-transport(그림 13A), 금속이온과 음이온이 교환된 형태이면 counter-transport(그림 13B)라 한다. 막내에서 metal carrier complex의 운동은 수소이온과 반응할때 얻어지는 반응 에너지에 의한다. 즉, 이 공정은 pH 농도에 크게 좌우되기 때문에 수용액의 산도가 역추출 용액의 산도보다 높을 때 반응이 일어난다.

COUNTER-TRANSPORT



CO-TRANSPORT

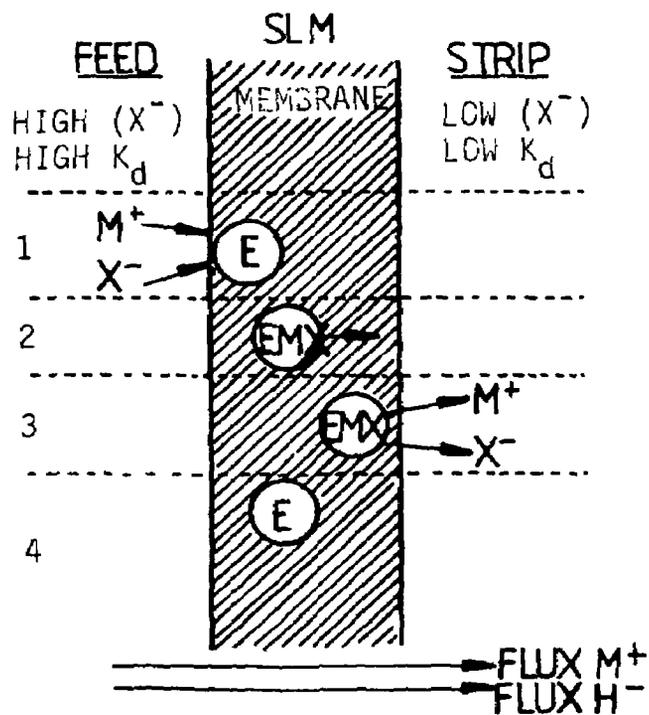


Fig. 13. Mechanism of SLM operation.

II. 액막법과 용매추출법의 비교

1) 용매추출법

용매추출이라 함은 다성분계 용액으로부터 특정성분의 이온을 분리하는 공정으로서 추출과 역추출의 두단계로 구분된다. 경우에 따라서 추출과 역추출 공정사이에 산세척공정을 포함시켜 우라늄 등의 특정이온과 함께 추출된 불순물을 제거하여 제품의 순도를 높이거나, 역추출 후 용매 재생공정을 붙여 역추출공정에서 완전히 제거되지 않은 불순물을 없게하여 순수한 용매를 추출공정으로 재순환 시키기도 한다.

추출 단계에서는 유기용매가 대상물질을 함유하고있는 수용액과 접촉되어 특정이온과 선택적으로 반응한다. 반응생성물인 용매는 chloride, nitrate, carbonate 등이 포함된 용액과 만나면 우라늄이온을 다시 수용액상으로 전달하여 준다.

추출장치는 우라늄 정련공정에서 대개 mixer-settler를 사용한다. 수용액 중의 우라늄은 1단의 mixer-settler과정을 거침으로써 충분히 회수할 수 없기때문에 4~5단으로 이루어진 추출장치에서 혼합 정치과정을 반복함으로써 완전히 회수되며, 수용액과 용매의 흐름은 향류식이다.

조업상 고려되어야할 사항은 액상유탕/유기상의 유탕비 (advance ratio) 유기상 / 액상의 혼합비(O/A ratio), 유기상/액상비를 조절하기 위한 유기상의 재순환탕, 교반시간, 정체시간 등이다.

용매는 추출제, 희석제, modifier로 혼합되어있다. 추출제의 선택은 추출계수 saturation capacity, 이온의 선택성, 수용액에 대한 용해성, 경제성이 고려되어야 하는데 우라늄 정련에서는 3차아민을 사용한다.

회석제는 수용액에 대한 용해성, 상분리성, 가연성, 독성, 경제성, 추출제 및 uranium complex의 용해성 등이 고려되어야 한다. 이런점을 만족시키는 회석제로는 kerosene이 있다. 이외에 제3상의 발생을 억제하고, 추출제가 회석제에 잘 용해될 수 있도록 tridecanol 등의 고가 알콜을 첨가한다.

그림 14에는 용매추출 및 역추출의 일반적인 개념도가 제시되어 있다. mixer-settler에는 교반기 또는 유체수송펌프 등 구동부분이 많아 에너지 소비가 많고 방폭형 모터를 사용하지 않으면 증발된 용매증기 때문에 화재에 대한 위험성이 항상 존재한다.

2) 격막형 액막법

격막형 액막법에 의한 추출의 기본 개념은 용매추출법과 동일하다. 단지 추출장치로서 hollow fiber module 을 사용한다는 점이 다르다.

사용될 수 있는 막으로는 cellulose acetate, cellulose nitrate, ethylene vinyl alcohol copolymer, polycarbonate, polyolefins, polyesters, silicones, polyethers, polyvinyl chloride, polysulfone, polyethylene, polypropylene, polytetrafluoroethylene 등 많이 개발되어 있지만, 수용액 또는 용매의 특성에 따라 선택되어야 한다. 우리나라 정련에서 사용할 수 있는 재질로는 P.E., P.P., P.T.F.E.가 있다.

세공의 형태에 따라 symmetric과 asymmetric membrane이 있는데, 격막형 액막법에는 symmetric membrane이 사용된다.

Hollow fiber는 가는 실모양이기 때문에 다발 형태로 고정시켜 사용해야 하는데 module의 설계에 고려되어야 할 사항은 membrane spacing, packing density, Size, 막의 투과성, module의 길이 등이다.

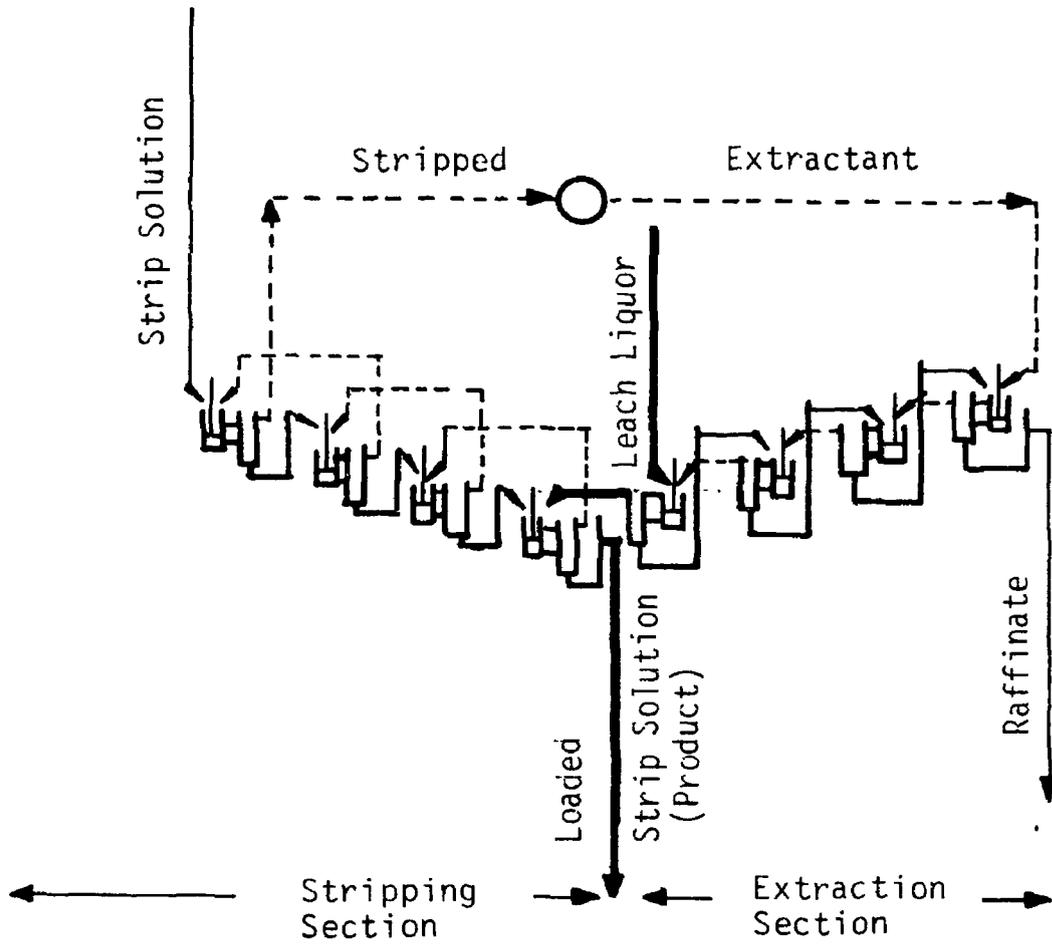


Fig. 14. Flow diagram for 4 extraction stages and 4 stripping stages.

Hollow fiber module (cartridge)는 다음과 같이 구성되어 있다.

- Cylindrical shell

강화 유리섬유, 알루미늄, 스테인레스 스틸을 사용할수 있으며 시험규모로는 lucite도 가능하다.

- Fiber module

Hollow fiber bundle이 차지하는 용적은 70~80% 정도로하고 shell과 같은 방향으로 배열한다.

- Feed water header, distributer tube

- Tube sheet

그림 15에는 hollow fiber module형태가 나타나 있다.

수용액은 hollow fiber의 가느다란 내부를 흐르면서 벽면의 세공에 함침되어있는 추출제에 의해 금속이온이 제거된다.

운전중 주의해야할 점은 세공내에 포함되어 있는 용매의 손실을 항상 점검해야 하며 용매가 손실되면 다시 충전시켜 주어야한다. 한번의 충전으로 약 200일 정도 운전이 가능하다. 이밖에 운전조건으로는 유입수의 압력손실, 편극정도 등이다. 그림 16에는 개념적인 조업방법이 제시되어 있다.

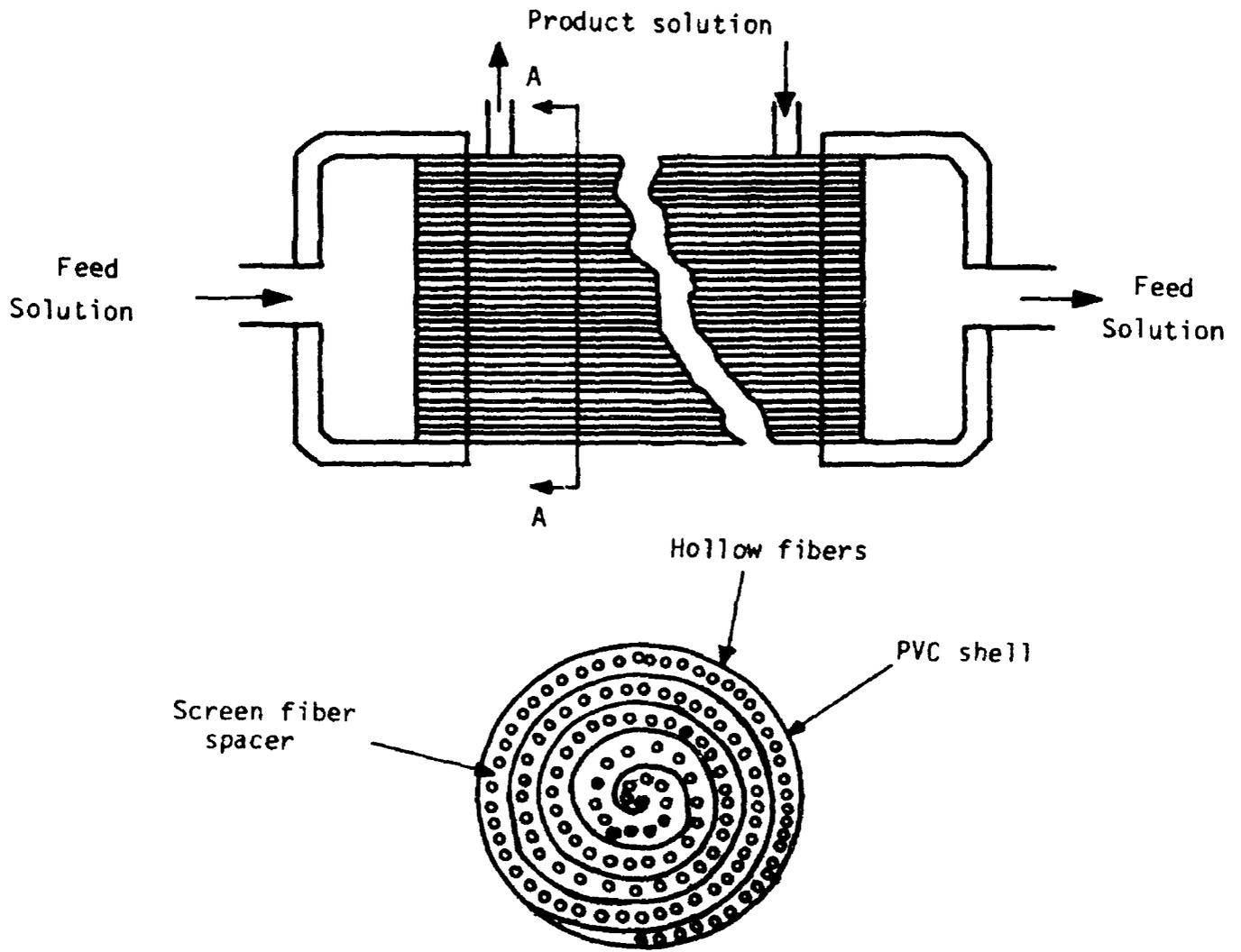


Fig. 15. Schematic representation of a hollow-fiber module.

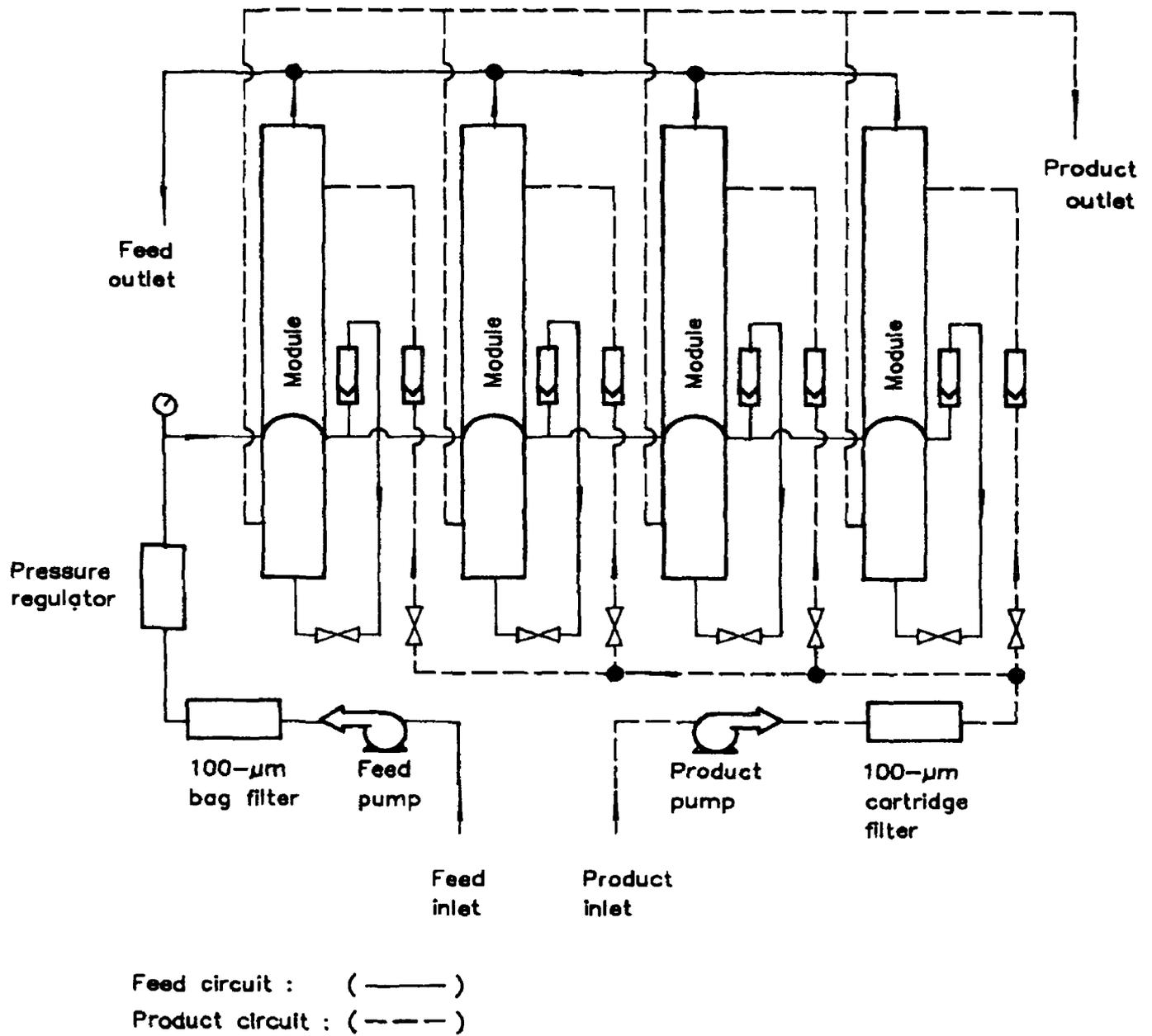


Fig.16. Schematic diagram of hollow fiber module unit.

III. 상 전환법 (Phase Inversion)(18)

상 전환이란 고분자용액(용매가 연속상)이 팽윤된 3차원적 거대분자 막(network)이나 겔(폴리머가 연속상)로 변화되는 과정을 말한다.

1. 상 전환 기구

상전환은 전형적으로 고분자 물질이 균일한 단일상(single phase) 용액(Sol I)이 상호 분산된 두 비균일, 불안정 용액(Sol II)으로 변화하고, 마지막으로 gel상태로 변화함을 말한다 (Sol I→Sol II→Gel). 이때 Sol II는 겔의 형성에 대한 출발점이라고 할 수 있다(Sol II →Gel). Sol II는 고분자로 덮여있는 방울 또는 미셀(micelle)로 이루어져 있다.

미셀내부와 연속상에서의 조성은 상 전환과정의 변화에 의존한다. 마지막 상 변환막의 구조와 기능은 주로 Sol II를 조정해서 조절할 수 있다. 겔로 변화한 후에는 단지 막의 구조에 부차적인 영향을 준다. Sol II는 한 상이 두 상으로 분리될때 또는 두상이 단일 상으로 재 결합되지 못하게 할때 존재한다.

2. 습식 상 전환법

습식 법은 점성이 큰 고분자용액이 비용매 겔화조에 침적(immersion)하기 전에 부분 증발시키거나, 비용매 겔화조에 곧바로 담그는 상 변화공정이다.

침적에 의하여 잔여 용매 또는 세공형성자(poreformer)는 비 용매와 교환된다. 습식공정용액은 완전히 겔화 될 수 있도록 비용매에 침적하는 순간에 비교적 점도가 높아야 한다(> ~10,000). 용액이 너무 유동적일때는 겔은 비용매의 무게 또는 침적중에 교환작용에 의해 파손될 수 있다.

비 용매성 겔화물질의 효과는 주조용액의 어느 성분에 의해서 영향을 받을 수 있다. Cellulose 와 acetone이 포함되어 있는 주조 용액에서 약한 비 용매성 세공형성자인 ethanol의 농도를 증가하면 막의 세공도는 증가한다.

Table II. Effect of swelling agent(ethanol) on the membrane water content

No.	Mixed solvent		Mambrane water content wt-%
	Ethanol mole-%	Acetone mole-%	
1	20	80	50.7
2	30	70	50.3
3	40	60	53.4
4	46.6	53.4	61.2
5	50	50	65.8

세공 형성자가 비 용매성이므로 ethanol농도의 증가에 의해 용액삼용성은 감소한다. Ethanol의 농도를 증가하면 용액은 겔화 직전에 도달한다.

Formamide와 같은 용매형 세공형성자 농도의 cellulose acetate막의 성질에 대한 영향은 다음의 표와 같다.

Table III. Properties of and Gels from Acetone-Formamide solutions of CA

Formamide concentration (mole percent)	Thickness (μm)	Wet wt.	Water flux (cm^3/day)
		Dry wt.	
0	36	1.71	no flow
10	43	2.10	"
20	46	3.01	26
30	74	3.44	128
40	86	3.90	384
50	94	4.40	1320

Acetone과 formamide가 용매이기 때문에 보다더 휘발성인 이세톤의 증발로 인하여 증발점이 높은 formamide만 남게 되는데, 이것은 증발함에 따라서 CA 막을 가소화한다. 두께, 세공도, 투과율이 동시에 증가하는 것은 formamide의 강한 수소 결합력 때문이며 CA에 대한 강한 친화력 때문이다.

물의 젤화조에 침적한 후 물이 formamide와 수소결합을 이루기 때문에 탈용 매는 아주 늦다. 그래서 강한 비용매로써의 물의 역할은 감소된다.

젤화의 온도도 역시 역삼투막의 구조와 기능에 영향을 주는 것은 아래 표와 같다.

Table IV. Gelation-bath temperature effects

Drying time, min.	Wet thickness of unheated membrane mm x 10 ²	Gravimetric swelling ratio of unheated membrane, wet wt/dry wt	Rate of water transport, mL/(cm ²)(day)		Salt retention %
			Deionized water feed	0.6 M NaCl feed	
0	9.2	2.85	84	50	98.6
10	14.0	3.80	83	50	97.1
25	22.8	5.80	90	58	90.1
40	31.0	6.98	118	74	81.1

1. Casting solution composition : cellulose acetate, 22.2 ; acetone, 66.7 g; water 10.0 g; ZnCl₂, 5.0 g

온도를 높이면 젤화가 빨라지고 세공의 크기, 팽윤과 투과도가 증가되며 선택도는 감소한다.

비용매물질에 침적하기전에 증발(건조)시간을 증가시키면, cell의 크기, 세공도가 감소하며 따라서 투과율도 다음 표와 같이 감소한다.

Table V. Drying time effects

Drying time, min.	Wet thickness of unheated membrane mm x 10 ²	Gravimetric swelling ratio of unheated membrane, wet wt/dry wt	Rate of water transport, mL/(cm ²)(day)		Salt retention %
			Deionized water feed	0.6 M NaCl feed	
1	13.9	2.88	116	72	98.0
3	12.2	2.98	84	50	98.6
5	10.2	2.65	86	54	98.8
10	8.5	2.41	80	50	96.3
20	5.8	1.75	72	50	75.1
30	5.3	1.60	50	36	71.5

1. Casting-solution composition cellulose acetate, 22.2 g; acetone 667 g; water 10.0 g ; ZnCl₂, 5.0 g

2. Drying time - interval between casting at -11 °C and immersion into gelation bath (0 °C)

비용매조에서의 용매의 농도가 증가함에 따라 투과선택도는 처음에는 증가 하지만 표면층에 가해지는 stress때문에 또는 표면의 팽윤 및 재 견고성때문에 나중에는 감소한다. 물 같은 강한 비용매에 cellulose acetate의 주조 용액을 침적하면 skinned membrane이 형성되기도 한다. 그러므로 skin이 없는 막이 요구될 때에는 주조용액을 어느 용매가 있는 비 용매에 침적하여야 한다. 그와같이 어떤 공정에 의해 skinned membrane이 필요할 때는 표면은 nonsolvent/solvent에 침적하여 제거하기도 한다.

다공성 막을 열처리하면 공극부피가 적어지고 투과율이 적어진다. 세공이 일반적으로 적어지기 때문에 투과 선택도는 증가한다. 열처리는 어느면에서 연속적이며, 어느면에서는 불연속적효과가 있다. 연속적 효과는 온도를 높임으로써 물의 함량과 공극부피를 줄인다. 비연속적인 효과의 예는 cellulose acetate막을 유리전이온도인 68.6°C 이상으로 높이면 투과선택도(염 배제)의 뚜렷한 증가를 얻을 수 있다.

IV. Experimental results(Feed side)

No.	Plasti- cizer, %	Evaporation time, min.	Casting temp. °C	TOPO/CTA ratio	Poly. conc. %	Flux x10 ⁸ mol/min, cm ²
1	200	1	23	1	8	2.19 - 4.16
2	100	1	23	1	8	2.57 - 4.7
3	50	1	23	1	8	3.24 - 5.19
4	30	1	23	1	8	3.06 - 5.83
5	20	1	28	1	8	2.19 - 4.45
6	10	1	28	1	8	3.21
7	50	1	29	0	4	0
8	50	1	29	0.1	4.5	0
9	50	1	29	0.25	5	0.83
10	50	1	29	0.5	6	1.78 - 2.98
11	50	1	29	0.75	7	2.26 - 3.71
12	50	0.5	29	1	8	2.19 - 4.2
13	50	1	29	1	8	2.19 - 4.11
14	50	5	29	1	8	1.78 - 3.76
15	50	30	29	1	8	1.58 - 3.0
16	0	1	23	1	8	1.06 - 3.19
17	50	1	20	1	4	3.1
18	50	1	20	1	12	2.57
19	50	1	20	1	14	2.47

V. Experimental Results(long-term operation)

Time (day)	1	3	7	10	14	21	25	31
Flux $\times 10^9$ mol/min, cm ²	3.22	2.25	2.22	2.14	2.52	2.46	2.94	2.41
	1.97	1.53			2.19		1.67	1.84

V. 막 분리방법의 종류(19,20)

1. 역삼투막(Reverse Osmosis)

역삼투막은 이온 및 분자의 크기가 10 \AA 이내의 용질을 분리하는 막으로써 용존염을 약 99%까지 제거할 수 있다. 이 막은 공경이 10 \AA 내외이고 세공이 거의 존재하지 않으므로써 비공성막이며, 이온은 유기고분자가 형성하고 있는 micelle간의 간격을 통하여 투과가 행해진다. 역삼투압법에서는 dielectric 계수가 낮기때문에 용존염이 막에 잘 흡수되지 않고 고압에서는 (800 ~1,500 psig) 용매인 물이 유효압력차($\Delta p - \Delta \pi$)에 비례하여 투과되고 용존염은 유효압력차가 아닌 삼투압차에 비례하여 투과되므로 물이 용존염에 비하여 잘 투과되기 때문에 분리효과가 상승된다.

합성고분자막은 1950년대까지 개발된 역삼투막은 투과도가 낮아 경제성 나빠 실용화되지 못하다가, Loeb와 Sourirajan이 cellulose acetate막을 유리온도이상인 $70 - 90 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 열처리하여 염의 투과속도를 현저히 감소시켜 염배제율이 아주 높고 물의 투과속도를 높인 막을 개발하면서 산업화가 가능하게 되었다. 이들이 개발한 막은 상부의 조밀한 층과 하부의 다공성 지지체의 두 부분으로 구분되어 있다. 조밀층은 두께가 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 인 활성층으로써 실제적으로 물질전달을 지배한다. 하부의 지지층의 물질전달은 거의 무시할 수 있을 정도이며, 단지 상부구조를 지지해준다. 또한 비대칭구조의 막을 다공성 지지체 위에 활성층을 도포한 복합막도 개발되어 있다. 초기에는 질산 셀룰로스를 지지체로 사용하였으나, 후에 미세한 공경을 가진 polysulfone막을 지지체로 사용하였다. 이 지지층위에 cellulose acetate로 된 얇은 균질필름을 도포하였다. 막제조시에는 다공성 지지체를

겔층으로 마스킹하여 지지층의 기공으로 폴리머용액이 침투되는 것을 방지하여야한다. 고분자로는 polyamide, poly(ethyl amide), poly(ether urea), polybenzimidazolone 등이 있다.

상 전환법(phase inversion method)에 의해 제조된 비대칭막은 그 공경의 크기와 형태가 다른데, 이것은 casting용액의 조성 및 제막조건에 따른다. 이같은 비대칭막과 복합막의 역삼투 실험에 의한 투과특성은 완전히 활성층의 투과성질에 의해 지배된다. 비대칭막의 재료로는 polyamide, polysulfone, polyvinylidene fluoride, polyacrylonitrile공중합체등이 있다.

역삼투막의 주 용도는 해수로부터 담수나 순수를 제조하는 것으로, 순수 제조시에는 제조된 순수의 염의 농도가 낮아야 하며(< 500 ppm) 제조유량이 많아야 한다($1,100 \sim 400,000$ M³). 즉, 염의 배제율과 투과속도가 커야 한다. 장치로는 spiral wound, plate and frame, tube, hollow fiber module 등이 있다.

2. 한외여과막(Ultrafiltration)

한외여과법으로는 혼합물중에 존재하는 분산물등을 정제할 때, 또는 용액으로부터 oligomer나 고분자를 정제할 때 사용되는 방법이다. 막의 공경은 $20 \sim 500 \text{ \AA}$ 범위이며, 분리할 수 있는 macromolecule나 콜로이드 입자의 크기는 $10 \sim 1000 \text{ \AA}$ 에 달한다. 이 방법은 역삼투압법과 유사한 분리조작으로써 압력차를 분리 추진력으로 사용한다. 사용되는 압력차는 대개 $10 \sim 100$ psig범위인데, 이는 분자량이 큰 입자는 상대적으로 삼투압이 낮기 때문에 삼투압 이상의 압력을 가하는데 고압을 요하지 않는다. 역삼투압은 막과 용존염과의 상

관성에 의해 주로 지배되는데 반하여, 한외여과막은 용질의 크기 및 공경의 크기에 거의 지배된다.

대표적인 cellulose acetate막의 제조법은 다음과 같다. 즉, cellulose acetate 25 wt.%를 acetone 45 wt.%, formamide 30 wt.%에 녹여 고분자용액을 만든다. 이 용액을 진공에서 degassing한후, 유리판 위에서 두께 100 ~200 μm 로 casting한다. 수초동안의 용매증발을 거쳐 수조에서 sol-gel전이가 일어나도록 침적시킨다. 생성된 막을 물에 충분한 시간동안 담가놓아 잔여 용매를 침출해 낸다. 보통 팽윤제인 formamide의 양을 많게하면 open structure를 갖고 다공성이 높아 진다.

3. 정밀여과막(Ultrafiltration)

이 방법은 0.1 ~ 10 μm 크기의 용질을 분리하는 것으로써, 이때 사용되는 막은 공경이 약 0.01 ~ 10 μm 정도이고 세공도는 약 80 %정도이다. 막의 재질로는 cellulose계통이나 nylon, PVC, polytetrafluoroethylene(PTFE) 등이 쓰인다.

정밀여과과정에서 추진력은 압력차로써 표시되는데 일반적으로 10 ~ 100 psig이다. 정밀여과란 물질의 크기에 의한 분리조작으로써 분리효과는 막의 공경과 분리대상물질의 크기에 의한다. 분리되는 물질의 크기가 작아도 전부 막을 통과하는 것은 아니며, 때로는 물질이 막에 흡착되거나 세공부근에서 입체장애(Steric hindrance)에 의해 투과가 일어나지 않을수도 있다. 정밀여과 공정의 가장 큰 문제는 막의 표면에서 콜로이드물질의 침착현상으로써 여과의 효과를 저하시키는데, 이는 막을 교체하거나 재생시켜 막기능을 원상으로 회복시켜야 한다.

4. 기체분리막(Gas separation)

유기고분자막에 의한 기체투과는 기체의 분압차, 각 기체의 막에 대한 용해도 및 막내에서의 기체의 농도구배에 의해 이루어진다. 이때 막에 대한 각 기체의 용해도차와 막내에서의 확산계수의 차는 기체분리에 결정적인 요소로 작용한다. 유기고분자막 이외에도 팔라듐(Pd)금속막을 이용한 수소분리, 액체막을 이용한 기체 분리등 그 응용분야는 계속적인 증가 추세를 보이고 있으며, 이는 폐 개스의 재생, 공급기체의 조성조절 및 연소효율을 향상시키는 산소부화동 산업에너지 절감에 기여를 할 것이다.

5. 투과증발막(Pervaporation)

투과증발법은 막으로의 액체혼합물의 흡착, 막을 통한 선택적인 확산이나 흐름 그리고 증기상으로 탈착이 이루어진다. 이 방법은 공비조성물과 같은 유기액체혼합물을 분리하기 위한 미세공 Vycor 유리막과 막간의 압력강하차에 의하여 행하여진 이래 효율이 높고 조작이 간단할 뿐만아니라 단일상 선택도가 우수하고 증류나 추출같은 기존의 평형조작보다 그 성능이 우수한 것으로 판명되었다. 위에서와 같은 잇점에도 이 방법은 장치비가 고가이고 장치조립이 복잡할 뿐만아니라 조작비가 많이 들고 막의 안정성때문에 아직까지 산업화가 이루어지지 않고있다. 그러나 액체투과조작은 탄화수소 혼합물이나 공비혼합물 및 수질오염혼합물을 분리하기 위한 공정으로 유망한 방법이다.

- 유기용제-물 혼합물의 탈수

대부분의 투과증발막연구는 이 분야에 많이 집중되어 있다. 독일의 GFT사의 응용이 대표적으로 물에 대해 극히 높은 투과율과 유기용제에 대해 극히 낮은 투과율을 갖는다. 일반적으로 유기용제에는 알콜류, 케톤류, 에테르

류, 에스테르류등이다. 에틸 알콜-물은 약 96%의 에틸 알콜농도에서 등비혼합물이 생성되어 에너지의 소비가 커지므로 막을 이용하여 에너지의 소비를 크게 줄일 수 있다. GFT사에서는 다공성 PAN막에 polyvinyl alcohol을 코팅하여 막을 제조하고 있으며, 영국의 BP사의 Kalsep은 PAA를 코팅하여 막을 제조하고 있다. 이 외에 일본의 Toray, Daicel사등에서도 상업화에 근접한 결과를 보이고 있다. 막의 소재로는 polyamide, chitosan, acrylonitrile등을 사용하고 있다.

- 미량의 유기물-물 중 탈용제

물속에 녹아있는 소량의 유기물을 소수성 막을 통하여 분리하는 공정이다. 에틸 알콜의 농도가 6~10%가 되는 농도에서의 탈용매 투과증발 분리는 경제적으로 매우 중요하여 bioreactor중에 삽입시켜 바로 알콜을 농축시킬 수 있다. 이 외에 PTFE위에 NVP를 방사선 조사에 의해 grafting시킨 막에 의한 알콜-알칸류 분리, 물-알콜 분리에 이용된 예가 있으며 이성질체 용액의 분리에 이용될 수가 있다.

6. 확산투석법(Dialysis)

확산투석법에는 공업용과 인공신장등에 이용되는 의료용이 있다. 의료용 투석막은 혈액등의 체액중에서 대사노폐물을 분리시키므로 생체적합성이 좋아야 할 뿐만아니라 응혈현상도 일어나지 않아야 한다. Cellulose acetate, cellophane, cellulose계열의 고분자막이 인공신장 막으로 주로 사용되고 있으며, 이온교환막이 공업용 확산투석막으로 사용된다. 확산투석막에서는 처리액측과 반대측의 물 또는 투석액을 계속적으로 흘러 보내어 막 양측액의 농도차에 의해 대상물질이 분리된다.

7. 전해투석막(Electrolytic dialysis)

전해투석막은 전기투석법과 같이 이온교환막을 사용하고, 추진력으로 전위차를 이용한다. 양극과 음극사이에 양이온 교환막을 넣고 양극에 NaCl 용액을 공급하면, Na 양이온은 음극으로 끌려 양이온 교환막을 투과하여 음극실로 간다. 이 양이온은 음극실에서 물의 전해에 의해서 생성된 OH 음이온과 결합하여 NaOH가 생성된다. 한편, Cl 음이온은 양이온 교환막을 투과할 수 없으므로 양극실에 남게되고 음극에서는 음 전하를 상실하여 Cl₂ 기체로 된다. 이와같이 NaCl 용액은 전해되어 NaOH와 Cl₂ 로 된다. 이 경우 양이온 교환막은 Cl 음 이온이 음극실로 확산되어 이미 생성된 NaOH와 반응하여 NaCl이 생성되는 것을 방지한다.

이온교환막을 이용하는 전해법은 염류의 전해뿐만 아니라 전해이온의 치환, 전해 산화 환원 및 제반 전해 유기합성에도 이용되고 있다.

8. 이온 교환막 연료전지(Ionexchange membrane fuel cell)

양이온교환막의 양측을 다공성 금속막을 전극으로 하여 압착시켜 연료전극의 수소, 산소전극에 산소 또는 공기를 공급하면 연료극에서는 H₂가 H⁺와 전자로 분리되어 H⁺는 양이온 교환막을 투과하여 산소전극에 도달한다. 산소전극에서는 H⁺가 공급되어 1/2 O₂와 전자를 받아 H₂O를 생성한다. 이때 기전력(E°)의 이론치는 1.23 V 이다. 이온교환막 연료전지에서는 막중의 H⁺은 추진력인 전기화학반응에 의해 확산되고, 이 확산된 수소이온은 산소전극에서 화학반응을 일으킨다. 이 연료전지의 원형은 1964년 미국의 제미

니 계획에 의해 처음으로 채택되었으며, 현재에는 이에 대한 개량연구가 수행되어 그 성능 및 경제성이 많이 향상되었으므로 장차 오염이나 소음이 없는 직접발전방식으로서의 응용이 기대된다.

9. 액막(Liquid membrane)

액막법은 추출과 역추출을 단일 장치에서 동시에 수행할 수 있는 분리조작으로써, 기존의 용매추출법이나 이온교환법의 단점을 보완하기 위한 연구로 출발하였다. 여기서의 액막이란 유기 추출제로 구성된 얇은 막을 말하며, 이 막은 분리대상물질에 대한 선택적 용해도를 가지고 있다.

액막에는 다공성 지지체에 추출제를 함침시킨 격막형 액막법(Solid-supported liquid membrane)과 계면 활성제에 의해 에멀전(Emulsion)이나 평막 형태로 된 계면활성액막(Liquid surfactant membrane)으로 대별된다. 최근에는 solvent polymeric membrane에 대한 연구가 수행되기도 한다.

이 방법은 탄화수소 혼합물의 분리, 기체혼합물의 분리, 폐수처리, 금속 이온의 분리 및 정제에 대한 응용연구가 수행되고 있다.

액막법에 의한 이온 분리 연구

1991年 1月 5日 印刷

1991年 1月 25日 發行

發行人 韓 錫 淳

發行處 韓國 原子力 研究所

大田直轄市 儒城區 德津洞 150

印刷所 新 友 社

믿는마음 지킨약속 다져지는 신뢰사회