

## 전기투석공정을 위한 Poly(ethylene)과 poly(tetrafluoroethylene)다공성 필름을 이용한 가교된 poly(vinylbenzyl trimethyl ammonium chloride)복합막 제조

이정수<sup>\*</sup>\*\*\*, 장봉준<sup>\*</sup>, 김정훈<sup>\*+</sup>, 이수복<sup>\*\*</sup>, 강 호<sup>\*\*\*</sup>  
한국화학연구원 환경에너지센터<sup>\*</sup>, 한국화학연구원 바이오리파이너리센터<sup>\*\*</sup>,  
충남대학교 환경공학과<sup>\*\*\*</sup>

## Crosslinked poly(vinylbenzyl trimethyl ammonium chloride)-impregnated poly(ethylene) and poly(tetrafluoroethylene) composite membranes using for electrolysis process

Jung soo lee<sup>\*\*\*\*</sup>, Bong-Jun Chang<sup>\*</sup>, Jeong-Hoon Kim<sup>\*</sup>, Soo-bok Lee<sup>\*\*</sup>, Ho Kang<sup>\*\*\*</sup>  
Environment & Energy Research Center, Korea Research Institute of  
Chemical Technology<sup>\*</sup>, Biorefinery Research Center, Korea Research  
Institute of Chemical Technology<sup>\*\*</sup>, Department of Environmental  
Engineering, Chungnam National University<sup>\*\*\*</sup>

### 1. 서론

급속한 산업발달과 인구의 증가로 인하여 하천 및 지하수의 오염이 큰 문제가 되고 있다. 그 중에서도 농어촌지역의 지하수에는 이온성물질로 녹아 있는 질산성질소( $\text{NO}_3\text{-N}$ )는 지하수에 있는 경우 거의 분해 제거되지 않아 수십 년 동안 존재하게 된다. 이러한 질산성 질소가 다량 포함된 음용수를 유아나 산모가 마실 경우 청색증을 일으켜 급속한 사망에 이르게 되며 이에 따라서 약 10 mg/L이하의 농도로 강력한 규제를 하고 있다. 특히, 국내에서는 주로 농어촌 지역에 배설물, 질소 비료 과다사용 등으로 인해 질산성 질소가 지하수와 하천에 다량 유입되어 존재하고 있다. 이렇게 지하수나 하천으로 다량 유입되어 상수도의 혜택을 거의 받지 못하고 지하수나 마을 간이 상수도에 의존하여 생활하고 있는 농·어촌 소규모

마을의 약 200만 명의 인구에게는 심각한 위협이 되고 있다.

이러한 질산성 질소오염을 해결하기 위하여 전통적으로 증류법, 이온교환수지를 이용한 이온교환법, 생물학적 탈질 방법 등이 적용되고 있다. 그러나 증류법은 에너지비용이 많이 들고, 이온교환수지법은 2차 오염 및 운전이 용이하지 않으며, 생물학적인 방법은 운전이 어렵고 장시간 걸리는 문제점을 가지고 있다. 역삼투막을 이용한 막여과법은 최근에 많이 적용되고 있으나 이 공정은 고압펌프를 사용하므로 소규모 처리장에서 톤당 처리비용이 1000-500원 이상으로 많이 든다. 고(高)투과성 나노여과막을 사용하는 경우엔 질산성 질소를 규제치 이하로 완전히 제거하는 데 어려움이 있다. 그에 반해 이온교환막을 이용한 전기투석공정은 정수처리와 관리의 효율성, 처리비용의 경제성이 좋고, 규제치 측면에서도 가장 유력하게 적용되고 있다. 이와 같은 이온교환막을 이용한 전기투석공정은 전극물 사이에서 양이온 및 음이온교환막을 설치하는 방법으로 톤당 100 원 이하로 저렴하게 소규모 장소에 다량의 깨끗한 물을 공급할 수 있으며, 반영구적으로 사용할 수 있다는 점에서 각광을 받고 있다. 이에 수자원공사에서 외산의 전기투석공정을 도입하여 농어촌에 음용수 공급의 경제성을 평가중에 있다.

본 실험에서는 이러한 전기투석공정에 핵심기술요소로 사용되는 이온교환막 중에 음이온 교환막을 제조하고자 하였다. 즉 음이온기를 도입할 수 있는 vinylbenzyl chloride(VBC)와 가교제로 divinylbenzene(DVB), 하전기의 도입량의 조절을 위한 Styrene(ST)을  $\alpha, \alpha$ -Azobis(isobutyronitrile)(AIBN) 개시제와 함께 다양한 비율로 혼합용액을 제조한 후 다공성 지지체인 상업화된 poly(ethylene), poly(tetrafluoroethylene) 다공성막에 함침 및 열중합 가교시켜 Poly(VBC/PE), Poly(VBC/PTFE) 복합막을 생성한 다음 trimethylamine(TMA)을 이용하여 음이온교환기인 암모늄염 ( $-N(CH_3)_3^+$ )을 생성하였다. 이러한 음이온교환막 제조 과정 중 ST/VBC/DVB의 비율에 따른 막의 팽윤도, 전기저항 및 이온교환용량을 조사하여 A사의 상용화 음이온교환막과 성능을 비교 평가함으로써 전기투석공정의 적용가능성을 연구하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 음이온교환막 제조

먼저 상업화된 다공성 PE 또는 PTFE 막을 지지체로 하여 ST/VBC/DVB/(AIBN)의 혼합 용액에 함침 후 2장의 유리판에 넣고 오븐

에서 중합하여 복합막을 만든 후 이를 TMA와 Acetone의 혼합액에 24시간 침적시켜 아민화시켰다. 그 과정을 Fig. 1에 나타냈다. 후에 증류수로 여러 번 세척하여 과량 아민을 제거 하였다.

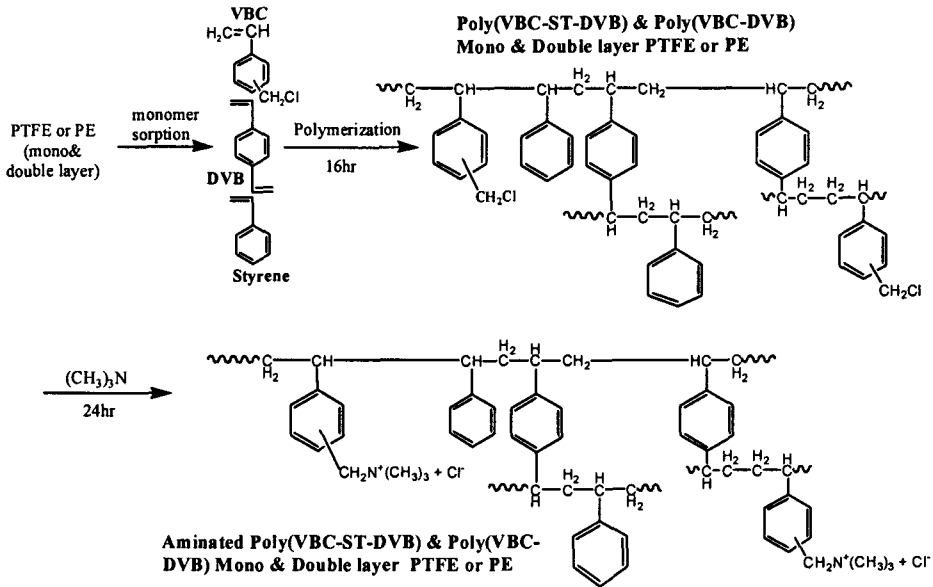


Fig. 1. Schematic representation of the preparation of the anionic exchange composite membranes.

## 2-2. 함수율 측정(water uptake)

제조한 아민화된 복합막을 증류수에 팽윤시켜 물의 함유율을 통하여 간접적으로 복합막의 가교도를 살펴보았다. 먼저 제조한 아민화된 복합막을 물에 24hr 이상 침적시켜 충분히 막을 증류수에 Swelling시켜 표면에 물기를 닦아내고 늘어난 무게를 측정한다. 이것을 24시간동안 120℃의 진공 오븐에 건조시킨 후 건조무게를 측정하였다.

함수율은 (1)과 같은 식으로 계산한다.

$$\text{유기용매(또는 물) 함유율} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{wet}} \times 100 \quad (1)$$

여기서  $W_{wet}$ 는 팽윤된 막의 무게,  $W_{dry}$ 는 건조된 막의 무게를 각각 나타낸다.

### 2-3. 이온교환용량(IEC) 시험

제조된 고분자막의 IEC는 적정법 중의 하나인 Mohr법을 이용하여 아래의 식(2)로부터 계산하였다. 먼저 아민화된 복합막의 건조된 막 무게를 측정 한 후, 1.0M NaCl용액에 침적하여 아민기  $N^+(CH_3)_3Cl^-$  형태로 완전히 치환시킨 후 다시 0.5M  $Na_2CO_3$ 용액에 침적시켜  $N^+(CH_3)_3CO_3^-$ 로 치환하여 이 용액에 중 크롬산칼륨(5%)을 1~3방울 정도 떨어뜨려 막에서 떨어져 용액 중에 분포하고 있는  $Cl^-$ 를  $AgNO_3$ 로 적갈색 침전이 발생할 때 까지 적정하여 소모된  $AgNO_3$ 의 양(ml)으로 아래의 식에 의해 IEC 값을 알 수 있다.

$$\text{이온교환 능력(IEC)} = \frac{V_{AgNO_3} C_{AgNO_3}}{m_{dry}} \text{ (meq/g)} \quad (2)$$

여기서  $m_{dry}$ 는 건조된 막의 무게,  $V_{AgNO_3}$ 는 소모된  $AgNO_3$ 의 양,  $C_{AgNO_3}$ 는 적정에 사용된 용액( $AgNO_3$ )의 농도를 각각 나타낸다.

### 2-4. 막 저항(impedance) 측정

막 저항을 측정하기 위하여 제조된 복합막을 0.5M NaCl에 24h동안 침적시킨 뒤 LCR tester (Reactance Capacitor Resistor tester, Hioki Model 3522)로 저항(Z)을 측정하였다. 이렇게 구한 막의 저항 값을 이용하여 막의 전기저항 MER값을 구하는 식(3)은 아래와 같다.

$$MER = Z \cos \theta \cdot \text{area} \quad (3)$$

## 3. 결과 및 고찰

Membrane	IEC (meq/g)	Water content (wt%)	R ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
95/5	4.2	25	0.274
90/10	4.08	14.1	0.333
85/15	3.84	12.5	0.387
80/20	3.69	4.0	0.536
AMX	2.5	22.1	4.68

Table 1. Physical and electrochemical resistance properties of the aminated poly(VBC-DVB)/PE composite membranes

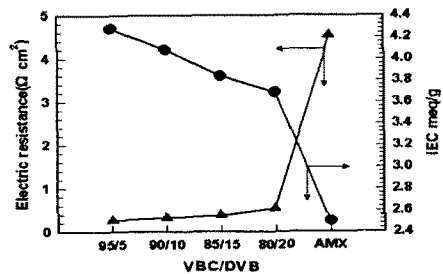


Fig. 2. IEC and electrochemical resistance properties of the aminated poly(VBC-DVB)/PE composite membranes.

다음 Table. 1과 Fig. 2는 지지체를 PE로 하여 제조한 막과 상용화 막인 AMX의 함수율과 IEC, 저항 값을 나타낸 것이다. VBC의 함량이 적을수록, 가교제인 DVB의 함량이 높을수록, 함수율과 이온교환용량은 감소하는 경향을 보였으며, 저항 값은 반대로 DVB의 함량이 많을수록 증가하는 경향을 보였다. 이것으로 보아 가교도가 증가할수록 사슬 간에 자유 공간이 좁아져 아민기가 붙을 수 있는 기회가 줄어들므로써 음이온 교환기를 적게 포함하기 때문이라고 볼 수 있으며, 막의 전기저항 값 또한 가교도에 의해 결정되는 것을 알 수 있다. 위의 제조된 막과 상용화된 막을 비교해 볼 때 전기저항은 두께가 두꺼울수록 증가하는 경향을 보였고, (상용화 막의 두께: 120um, 제조한 막의 두께: 30um ) 제조된 막은 상용화된 A사의 AMX(IEC:2.5meq/g, 저항:4.68 $\Omega$ cm<sup>2</sup>)보다 더 높은 이온교환용량(4.2~3.69meq/g) 및 아주 낮은 전기저항(0.274 ~ 0.536 $\Omega$ cm<sup>2</sup>)의 좋은 결과를 보였다.

#### 4. 참고문헌

1. Kyeong-Ho Yeon, Seung-Hyeon Moon, Removal of nitrate drinking water by electro dialysis, Dept. of Environ. Sci. & Eng., K-JIST, Kwangju, Korea
2. Henryk Herman, Robert C.T. Slade\*, John R. Varcoe, The radiation-grafting of vinylbenzyl chloride onto poly(hexafluoropropylene-co-tetrafluoroethylene) films with subsequent conversion to alkaline anion-exchange membranes: optimisation of the experimental conditions and characterisation Chemistry, The University of Surrey, Guildford GU2 7XH, UK Received 7 February 2003; accepted 1 April 2003