

PE계 불균질 양이온 교환막의 제조와 특성 :

1. 결합제와 이온교환수지의 비율에 따른 영향

양 현 수 · 조 병 하 · 강 봉 규* · 이 태 원**

충남대학교 공과대학 공업화학과, *한국정수공업(주) 부설연구소, **한국전력 기술연구원
(1996년 8월 12일 접수, 1996년 11월 11일 채택)

Preparation and Characteristics of Heterogeneous Cation Exchange Membrane :

1. Mixing Ratio of Matrix and Ion Exchange Resin

Hyun S. Yang, Byoung H. Cho, Bong K. Kang*, and Tae W. Lee**

Dept. of Industrial Chem., Chungnam Nat'l Univ., Taejon 305-764, Korea

*Hankook Jungsoo Industries Co., Ltd., Research Center

**Korea Electric Power Research Institute

(Received August 12, 1996, Accepted November 11, 1996)

요 약 : 결합제인 LLDPE와 전기화학적 특성을 부여하는 강산성 양이온교환수지를 혼합한 후 글리세롤을 첨가하여 전기탈이온 시스템과 전기투석용 불균질 양이온교환막을 제조하였다. 결합제와 이온교환수지의 무게비율[(60%/40%)/5%, (55%/45%)/5%, (50%/50%)/5%, (40%/60%)/5%]에 따라서 막을 제조하여 각각의 기계적, 전기화학적, 형태학적, 이온투과특성을 고찰하고 상용막과 비교하였다. (50%/50%)/5%의 비율로 제조된 막의 전기화학적 특성은 이온교환용량 1.733meq/g, 운반율 0.96, 막저항 16.08Ω/cm의 값을 나타내어 IONPURE사의 불균질 양이온교환막과 비교해 볼 때 유사한 특성값을 보였고, 이온투과특성에서는 높은 효율을 보였다. 반면에 기계적 특성은 인장강도 62.33kg/cm², 신장율 87.42%, 탄성을 658.53kg/cm²으로 상용막 보다 인장강도는 우수하였지만 신장율과 탄성은 약간 낮은 값을 나타내었다. 모든 특성치에서 (50%/50%)/5%로 제조된 막이 최적의 값을 나타내었다.

Abstract: Heterogeneous cation exchange membrane(HCEM) was prepared with LLDPE(Linear Low Density Polyethylene) as binder, powdered cation exchange resins(diameter $\leq 149\mu\text{m}$) as ion-exchange material and glycerol as additive for electro dialysis and electrodeionization system. The weight ratio of (binder/ion exchange)/glycerol was (60%/40%)/5%, (55%/45%)/5%, (50%/50%)/5% and (40%/60%)/5%. The characterization of prepared HCEM was evaluated on mechanical, electrochemical, morphology and ion permeable properties. It was compared with commercial membrane. Electrochemical properties of HCEM of (50%/50%)/5% were very similar to value of IONPURE(commercial membrane), in which ion exchange capacity, ion transfer number and membrane resistance were to be 1.733meq/g, 0.96 and 16.08Ω/cm, respectively. Ion permeability of the membrane was better than that of IONPURE membrane. Compared with IONPURE membrane, the HCEM had a higher tensile strength and lower elongation and modulus, in which HCEM had tensile strength of 62.33kg/cm², elongation of 87.42% and modulus of 658.53kg/cm². The HCEM of (50%/50%)/5% was optimum combination.

1. 서 론

1950년대에 Juda와 McRae[1-2] 등에 의해 처음 발명된 이온교환막은 선택적으로 이온만을 흡착 및 확산에 의해 투과시키고 용질 및 용매 등은 투과시키지 않는다. 이러한 이온교환막은 현재에는 바닷물의 농축에 의한 소금의 제조, 바닷물의 탈염에 의한 공업용수 및 음료수의 제조, 도금공장의 폐수처리, 식품 및 약품공장에서 사용, 광학, 보일러 용수 등에서 사용되고 있고 전기투석 및 전기탈이온시스템 등에 이용되고 있다.

이온교환막은 그 내부의 고분자구조에 많은 이온화될 수 있는 기(Group)를 가지고 있다. 이들 group 가운데 한 이온종은 고분자 구조물(Polymer matrix)에 고정되어 있고(Fixed ion), 다른 이온종은 이동성이 있으며 고정이온과 정전기적으로 결합하고 있어서 치환가능한 이온(Counter ion)이다. 이 고정이온 때문에 이온교환막은 보통 격막에서는 볼 수 없는 특징을 가지게 된다. 고정 양이온을 가진막은 음이온을 투과시키지만 양이온은 투과하기 어렵고, 고정 음이온을 가진막은 반대로 음이온이 투과하지 못한다. 이러한 이온교환막은 그 용도에 따라 여러 가지 특성이 요구된다. 높은 선택성, 용매 및 비이온 용질의 낮은 투과성, 선택된 투과이온의 확산에 대한 낮은 저항, 높은 기계적 강도 및 내화학성 등이 중요하고, 또한 유독성 물질을 사용하지 않고 저가로 쉽게 제조할 수 있어야 하며 취급시 다루기 쉽고, 공정에서 쉽게 응용할 수 있어야 한다[3-4].

현재 사용되는 이온교환막에는 균질막(Homogeneous Membrane), 반균질막(Semi-homogeneous Membrane), 불균질막(Heterogeneous Membrane)의 3종류가 있고 그 기능에 따라 양이온교환막, 음이온교환막, 양쪽성 이온교환막, 선택적 투과성막, 복합막으로 구별할 수 있다[5-6]. 균질막은 고분자막에 직접 이온성 기(group)를 부착한 것으로 전하가 막 전체에 균일하게 분포되어 있다. 이러한 균질막의 예로는 Styrene-divinyl benzene copolymer를 Sulfonation시키거나 Amination시킨 형태 또는 Poly(tetrafluoro-ethylene), Polyethylene 또는 Polysulfone을 Sulfonation시킨 형태 등이 있다[7]. 이와 같은 균질이온교환막은 일반적으로 합성시 유해한 물질을 사용하게 되고 기존의 고분자를 개질하는 경우에도 화학적 반응 단계를 거쳐야 하기 때문에 제조가

어려운 경우가 많으며 전기화학적 특성과 기계적인 특성을 동시에 만족시키는 것도 용이하지 않다. 또한 균질막은 가교를 시키게 되면 기계적 강도는 증가하게 되지만, 막이 건조하면 재질이 취약해지므로 다루기가 어려운 단점이 있다. 그러나 불균질 이온교환막에 비해 전기저항이 작은 장점이 있다.

불균질 이온교환막은 전기화학적 특성을 부여하는 이온교환수지와 기계적 특성을 부여하는 결합제를 혼합하여 제조한다[8-10]. 일반적으로 불균질막은 제조가 용이하고 결합제로써 PE, PP, PVC, rubber등을 사용함으로 가격이 저렴하며 이온교환수지와 결합제 비율의 조절에 따라 쉽게 특성을 변경시킬 수 있으므로 높은 전기화학적 특성과 기계적 강도를 갖는 이온교환막을 제조할 수 있다.

본 연구에서는 전기투석과 전기탈이온 공정용 불균질 양이온교환막의 개발을 위해 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)과 미분말 양이온교환수지를 비율별로 혼합하여 압출기를 통해 성형한 후, 후처리를 통해 불균질 양이온교환막을 제조하여 막의 형태변화와 전기화학적 특성, 기계적 특성, 전기저항성, 운반율 및 실험실적으로 제작된 투과장치를 통해 이온의 이동특성을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 재료

본 실험에 사용된 재료는 무게평균 분자량(\bar{M}_w)이 100,000정도인 LLDPE(Linear Low Density Polyethylene, 유공)를 결합제로 사용하고 전기화학적 성질을 위해 미분말 상태인 강산성 양이온교환수지(Microlite사 Purelite H⁺형)를 사용하였다. 이때 강산성 양이온교환수지는 수분이 50%이상 함유되어 있으므로 진공건조기로 100°C에서 충분히 건조시킨 후 Ball mill(Kukje)을 사용하여 분쇄하고 Standard sieve로 100~150 μ m의 입자크기의 미분말로 만들어 사용하였다. 또한 막의 제조시 압출기에서의 가공온도를 낮추고 열에 대한 이온교환수지의 안정성과 혼합제(결합제/이온교환수지)의 분산도를 높이기 위한 첨가제로 glycerol(Aldrich)을 사용하였다.

2.2. 양이온교환막의 제조

결합제로 사용된 LLDPE와 미분말 상태인 강산성 양이온교환수지 및 첨가제인 glycerol을 충분히 혼합

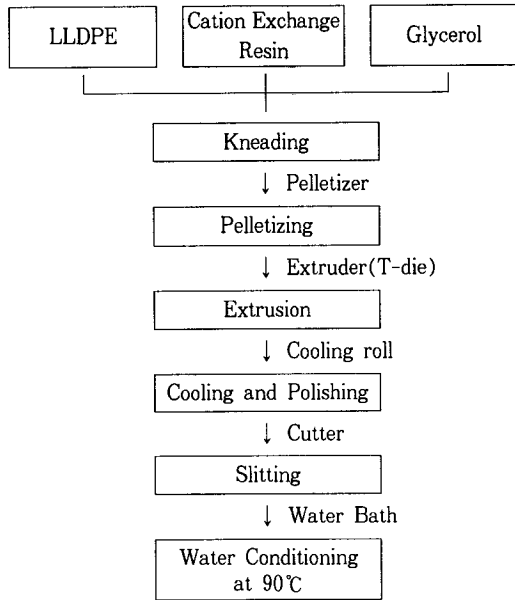


Fig. 1. Schematic diagram of membrane preparation.

한다. 이때의 결합제, 양이온교환수지 및 glycerol의 중량비율(wt%)은 각각 (60%/40%)/5%, (55%/45%)/5%, (50%/50%)/5%, (40%/60%)/5%로 혼합하였다. 완전히 혼합 후에 압출기를 사용하여 압출하고 pelletizer와 twin roll mill을 거쳐 0.5~0.6mm의 sheet형으로 성형하여 Cooling Roll과 Cutter기로 10cm×20cm의 크기의 불균질 양이온교환막을 각각 제조하였다.

제조된 불균질 양이온교환막은 증류수를 사용하여 약 1시간정도로 각각 후처리를 시키고 항온조내에서 90°C로 유지하여 각각의 불균질 양이온교환막을 제조하였다. 본 실험에 관련된 공정도는 Fig. 1에 나타내었다.

2.3. 제조된 불균질막의 기계적·형태학적 특성

기계적 특성으로 인장강도, 신장율, 탄성율을 인장시험기(Instron사의 Series IX Automated Materials Testing System 1.16)로 sheet형일 때의 ASTM D-638에 의해 측정하였다. 각 비율별로 제조된 막의 형태학적 특성은 전자주사현미경(Hitachi 2350)을 이용하고 시편은 액체질소하에서 절단하여 금으로 코팅하고 단면을 200배로 관찰하였다.

2.4. 전기화학적 특성[11-12]

2.4.1. 이온교환용량

제조된 각각의 불균질 양이온교환막의 이온교환용량은 다음과 같이 측정하였다. 우선 시료막을 증류수로 세척한 후에 1M HCl용액중에 24시간 이상 침적시킨다. 완전히 H+형으로 평형이된 시료막을 AgNO₃ 용액으로 백색침전이 나타나지 않을 때까지 완전히 세척한 후에 0.1N NaOH 표준용액 200ml 중에 침적시킨다. 6시간이상 평형이 될 때까지 방치시켜 H⁺와 Na⁺를 교환시킨다. 위 용액 200ml 중 50ml를 채취하여 페놀프탈레인 용액을 넣고 0.1N HCl 표준용액으로 적정하고 다음 (1)식에 의해 이온교환용량을 계산하였다.

$$A_R \text{ Total, (meq/g)} = \frac{200N(\text{NaOH}) - (4 \times A_m \ell \times N(\text{HCl}))}{S_d} \quad (1)$$

여기서 N은 노르말 농도이고, A는 0.1N HCl 표준용액의 양이며 S_d는 건조된 막의 중량(g)을 나타낸다.

2.4.2. 함수율

이온교환용량을 측정된 후에 완전히 Na형으로 치환된 시료막의 부착수분을 압지로 닦은 후 밀폐용기에 넣어 무게를 칭량하고 이것을 65°C 진공 건조기에 넣고 건조시켜 수분을 완전히 제거한 후 밀폐용기로 옮겨 상온까지 냉각시킨 후 무게를 칭량한다. 건조 탈수에 의한 질량 감소량을 건조 수지 1g 기준으로 하여 (2)식에 의해 함수율을 측정하였다.

$$\text{Water Content(wt\%)} = \frac{(S_w - S_d)}{S_d} \times 100 \quad (2)$$

여기서 S_w는 젖었을 때 막의 중량(g)이고, S_d는 초기 건조막의 중량(g)을 나타낸다.

2.4.3. 고정이온농도

이온교환용량과 함수율(W)로부터 수지중의 물에 대한 고정이온농도는 (3)식에 의해 계산하였다.

$$A_w = A_R / W \quad (3)$$

여기서 A_w는 고정이온농도이고, A_R은 이온교환용량을 나타낸다.

2.4.4. 전기 저항

불균질 양이온교환막을 1N HCl용액에 침적시킨 후

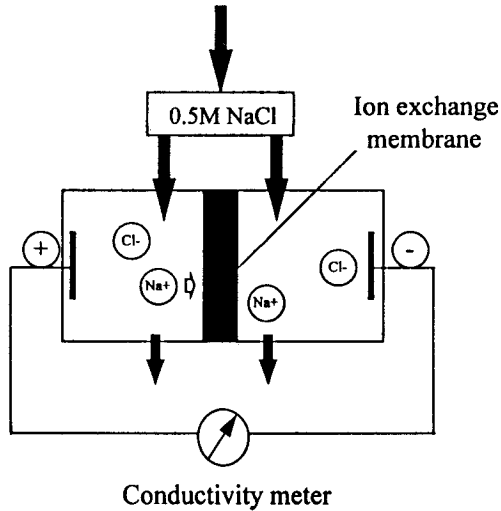


Fig. 2. Schematic diagram showing the test cell used to determine the electrical resistance of ion exchange membrane.

막을 꺼내어 증류수로 충분히 세척한 다음 0.5M NaCl 용액중에 24시간 정도 침적시켜 Na형으로 치환시킨다. 시료막을 꺼내어 건조여지로 양면을 닦은 후에 Fig. 2에서 보는 바와 같이 유효막 면적이 1cm^2 인 2실형 셀에 0.5M NaCl용액을 채우고 주파수 1kHz에서 백금흑 전극을 사용하여 다음(4)식에 의해 계산하였다.

$$R_m = R_1 - R_2 \quad (4)$$

여기서 R_m 는 단위면적당 막의 면적저항, R_1 은 Cell의 총저항이고, R_2 는 막없이 측정된 용액의 저항을 나타낸다.

2. 4. 5. 이온 운반율 측정(Ion Transport Number)

이온의 선택적 투과성은 운반율로 나타낼 수 있으며 Fig. 3에서와 같이 정적운반율로 측정하였다. 용액으로는 양이온, 음이온의 이동도가 거의 같은 KCl 수용액을 0.1 및 0.5M로 조제하여 사용하고 시료막을 0.5M KCl수용액에 2일 이상 막을 침적시킨 후 사용하였다. 농도가 다른 2개의 용액사이에 막을 통한 전위차는 calomel 전극을 사용하여 실온에서 측정하였고 측정된 막전위(E)값으로 다음과 같은 식에 의해 운반율을 구하였다.

$$E = -(2t-1)(RT/F) \ln(a_1/a_{11}) \quad (5)$$

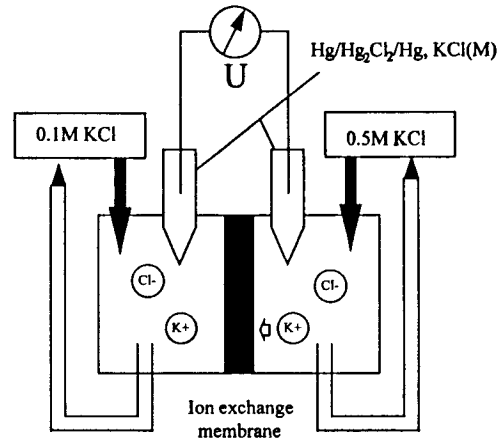


Fig. 3. Schematic diagram of the experimental apparatus used to determine the ion transport number of ion exchange membrane.

여기서 F 는 Faraday상수, t 는 이온 운반율, R 은 기체상수($1.987\text{cal/mol}\cdot\text{K}$), T 는 절대온도, a_1, a_{11} 는 각 Cell에서 이온의 평균활동도이다.

2. 5. 투과실험

2. 5. 1. 실험장치

막을 통한 이온의 이동특성을 관찰하기 위하여 실험실적인 투과장치를 제작하였다. 전원은 직류전원(Hanil 303B)을 사용하였고 양극으로는 iridium으로 코팅된 titanium을, 음극으로는 316 stainless steel을 사용하였다. 농축실의 Spacer는 2mm 두께의 아크릴판을 사용하고 희석실에는 3mm 두께의 아크릴판을 사용하였다. 내부 면적(유효 막면적)은 100cm^2 의 홈을 파서 용액이 흐르게 하였다. 지지대 역할은 아크릴판($280 \times 160 \times 15$, mm)을 사용하고 아크릴판 내부는 전극판이 들어갈 수 있도록 홈을 파서 에폭시로 고정하였다. 그리고 전해질 용액의 공급과 원수의 공급은 3개의 미량정량펌프(Gilson miniplus3)를 사용하여 공급하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 전극판 사이에 5개의 spacer와 4개의 이온교환막을 교대로 넣어 stack을 구성한 후 stack의 밀봉을 위해 전극판과 stack을 나사로 양쪽에서 단단히 조였다.

2. 5. 2. 염화나트륨의 이동특성

투과실험에 사용된 원수는 NaCl 수용액을 사용하였고, 전압과 유속을 변화시키면서 생산되는 희석수

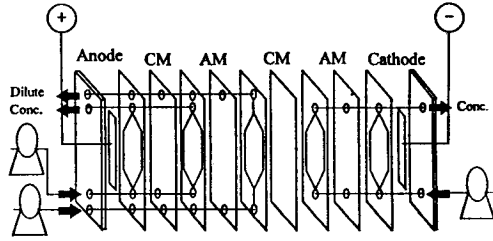


Fig. 4. Experimental apparatus for ion permeability.

와 농축수의 전기전도도와 pH는 각각 전도도 측정장치(TOA Electronics CM-14P), pH meter(METTER TOLEDO 340)를 사용하여 측정하였다. 또한 양이온 교환막과 음이온교환막은 IONPURE사에서 시판되고 있는 막을 사용하고, 제조된 양이온교환막은 투과실험장치의 3번째와 4번째 space 사이에 막을 삽입한

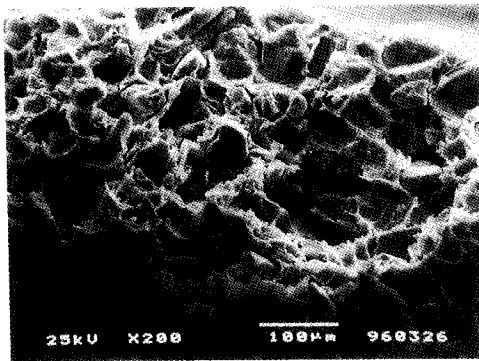
후 25℃의 항온수조 속에서 온도평형에 도달시킨 후 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

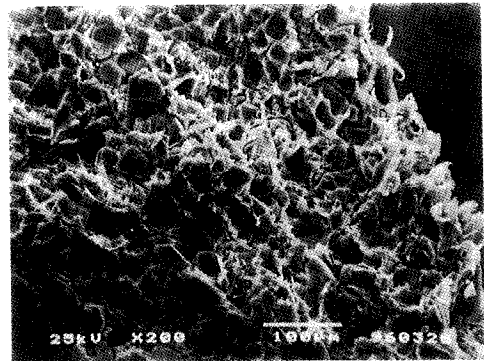
3. 1. 제조막의 형태학적 특성

전기화학적 특성을 부여하는 미분말 양이온교환수지(Microlite사의 Purelite H⁺형)와 기계적 특성을 만족시키기 위한 결합제로써 LLDPE를 사용하여 PE 계 불균질 양이온교환막을 무게비율에 따라 제조한 후 1시간동안 증류수로 후처리하고 건조시켜 각각의 형태학적 특성을 고찰하였다.

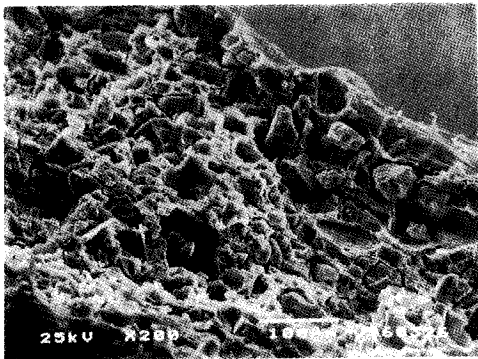
Fig. 5는 200배의 배율로 각 비율에 따른 단면을 촬영한 SEM 사진 결과이다. 결합제인 폴리에틸렌에 미분말상태인 강산성 양이온교환수지의 균일한 분산성을 볼 수 있고, 결합제의 비율이 낮아짐에 따라 이



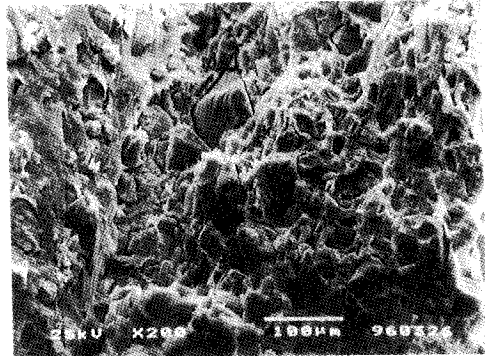
(a) IONPURE



(b) 60:40



(c) 50:50



(d) 40:60

Fig. 5. SEM photograph of the cross section of membrane on ratio of matrix and ion exchange resin.

(a) IONPURE (b) 60:40 (c) 50:50 (d) 40:60

Table 1. Mechanical Properties of Prepared Heterogeneous Membrane

Matrix/IER Ratio	Stress at Auto Break (kg/cm ²)	%Strain at Auto Break (%)	Modulus (kg/cm ²)
IONPURE	51.11	182.8	967.6
60:40	111.5	119.57	794.03
55:45	87.42	100.68	721.65
50:50	62.33	87.42	658.53
40:60	16.42	18.05	140.38

은교환수지가 다량으로 분포되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 전기화학적 특성 및 기계적 특성과도 관련이 있다. 즉, 이온교환수지가 결합체에 많이 분포됨에 따라서 전기적 특성치인 이온교환용량, 함수율, 고정이온농도, 전기저항, 운반율이 향상되지만 기계적 특성이 취약하게 된다. 그렇지만 전기투석이나 전기탈이온 시스템에 사용되는 이온교환막은 압력의 영향이 거의 미치지 않기 때문에 기계적강도 보다는 높은 전기화학적 특성이 필요하게 되고 이에 따라서 가능한 한 이온교환수지를 다량으로 첨가하는 것이 전기화학적 특성을 향상시키는데 도움이 된다.

3.2. 기계적 특성

Table 1에는 결합체와 이온교환수지를 비율에 따라 제조한 후 막의 기계적 강도들을 비교한 결과이다. 60:40으로 제조된 불균질 막의 인장강도, 신장율, 탄성율은 각각 111.5kg/cm², 119.59%, 794.03kg/cm²을 보였으며 40:60으로 제조된 막은 16.42kg/cm², 18.05%, 140.38kg/cm²을 나타내었다. 제조된 막의 비율별 기계적 특성을 비교해 볼 때 이온교환수지의 비율이 증가함에 따라 기계적 특성치가 감소되는 경향을 관찰할 수 있다. 즉, 기계적 특성을 부여하기 위

해 사용된 LLDPE의 함량이 감소되어져 물성값이 낮아진 것으로 판단된다. 또한 LLDPE가 가장 많이 함유된 60:40의 막이 IONPURE사에서 제조된 막보다 인장강도는 우수하지만 신장율과 탄성율이 다소 낮은 값을 나타내었는데 이는 결합체의 기본 물성차이의 결과라고 생각된다. 60:40으로 제조된 막의 기계적 강도는 매우 우수하였지만 전기투석 및 전기탈이온 시스템에서 사용되는 불균질막은 기계적 특성보다는 전기화학적 특성이 매우 중요한 인자이므로 전기화학적 특성치가 가장 높은 40:60으로 제조된 막이 적합하다고 할 수 있다. 그러나 40:60으로 제조된 막은 제조의 어려움뿐만 아니라 낮은 기계적 강도를 가지므로 50:50으로 제조된 막이 최적의 값으로 판단되었다.

3.3. 전기화학적 특성

Table 2에는 제조된막의 전기화학적 성질인 이온교환용량, 함수율, 고정이온농도, 막저항, 운반율 및 본 실험과 동일한 방법으로 측정된 IONPURE사의 상용막의 전기화학적 성질을 나타내었다. 이온교환용량, 함수율, 고정이온농도, 운반율은 되도록 높은 것이 실용상 유용한데 이는 결합체에 분포되어 있는 이온교환수지의 함량을 증가시킴으로써 가능하다. 또한 막의 저항은 되도록 낮은 것이 실용상 유리한데, 이것은 이온교환수지의 함량을 증가시키는 것과 동시에 막의 두께와도 관련이 있다. 막의 두께가 증가할수록 막저항이 높아짐으로 가능한 두께를 줄여야 한다. 위의 결과에서 40:60의 비율로 제조된 막의 특성이 전기화학적 특성에서 가장 우수하지만 기계적 특성이 취약하기 때문에 40:60의 막보다는 50:50으로 제조된막이 IONPURE사의 상용막과 매우 유사한 전기화학적 특성치를 보임으로써 상용화가 가능할 것으로 사료된다.

Table 2. Electrochemical Properties of Prepared Heterogeneous Membrane

Matrix/IER Ratio	Cation Exchange Capacity (meq/g)	Water Content (%)	Fixed Ion Concentration	Membrane resistance (Ω/cm ²)	Ion Transport Number	Thickness (mm)
IONPURE	1.650	39.13	4.217	16.08	0.98	0.63
60:40	1.011	24.80	4.077	136.71	0.84	0.60
55:45	1.621	38.10	4.255	36.71	0.90	0.63
50:50	1.733	40.33	4.297	16.08	0.96	0.64
40:60	2.101	44.31	4.742	8.65	0.99	0.59

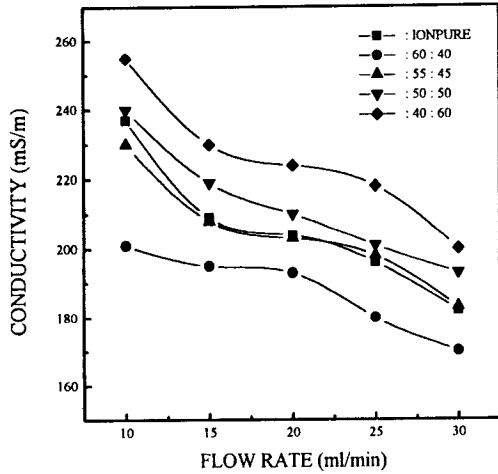


Fig. 6. a) Changes of conductivity on flow rate in the cathode compartment.

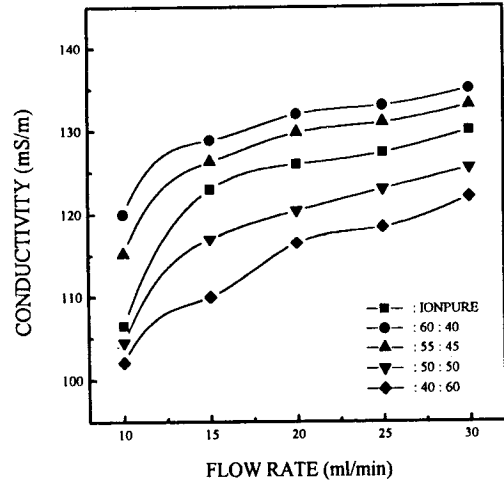


Fig. 6. c) Changes of conductivity on flow rate in the dilute compartment.

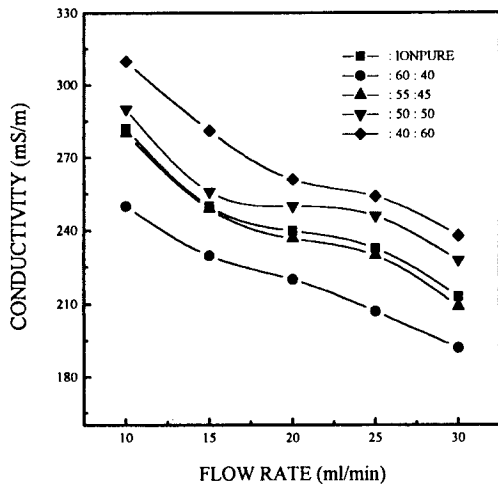


Fig. 6. b) Changes of conductivity on flow rate in the anode compartment.

관찰할 수 있다. 음극실과 양극실에서 유속이 10ml/min일 때 농축효율이 가장 높은 값을 나타냈고, 음극실에서 상용막이 10ml/min일 때 237mS/m의 전기전도도를 보인 반면에 전기화학적 특성과 기계적 특성에서 최적의 비율인 50:50으로 제조된 막은 240mS/m의 값을 보임으로써 상용막보다 비교적 높은 농축효율을 보였다. 또한 양극실에서도 마찬가지로 상용막보다 다소 높은 농축효율을 보였다. 탈염실의 전기전도도는 Fig. 6 c)에서 보는 바와 같이 유속이 증가함에 따라서 전기전도도는 증가하였고, 50:50으로 제조된 막이 상용막 보다 높은 회석효과를 나타내었다.

3. 4. 투과실험

3. 4. 1. 유속에 따른 염화나트륨의 이동특성

탈염실과 농축실로 된 투석실에서 유속에 따른 이온투과실험을하여 NaCl의 이동특성을 살펴보고 이 결과를 상용막과 비교하였다. 원수로는 150mS/m의 전도도를 가지는 NaCl용액을 사용하고 전압은 정전압으로 10V에서 실험하였다. 이때의 유속에 따른 음극실 용액의 전도도와 양극실 용액의 전기전도도는 Fig. 6 a), b)에 나타내었다. 음극실 및 양극실의 전기전도도는 유속이 증가함에 따라서 감소하는 것을

Fig. 7 a), b)는 양극실과 음극실의 pH를 나타내었다. 초기 원수의 pH를 6.0으로 조절하고 유속에 따라 양극실과 음극실의 pH값을 관찰한 결과 음극실에서는 용액이 염기성을 나타내었고, 양극실에서는 산성을 나타내었다. 이런 현상은 전극실에서 물의 전기분해로 인하여 H⁺이온과 OH⁻이온이 발생하고, 음이온 교환막을 통해 Cl⁻이온이 음극실로 이동하기 때문에 전극실에서 NaOH가 생성되어 염기성의 용액으로 변화된 것으로 생각된다. 또한 양극실에서도 마찬가지로 전기분해로 H⁺와 OH⁻가 발생하고, 양이온 교환막을 통해 Na⁺이온이 이동되므로 HCl생성에 의해 산성을 나타낸 것으로 사료된다. 음극실에서 pH 변화는 유속이 감소됨에 따라 강염기성을 나타내고, 양극실에서는 강산성을 나타내어 전기전도도의 결과

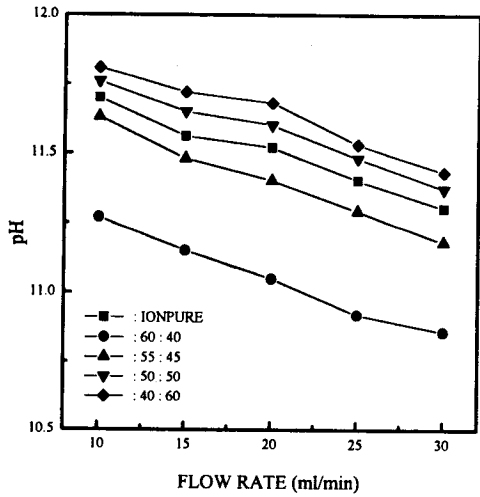


Fig. 7. a) Changes of pH on flow rate in the cathode compartment.

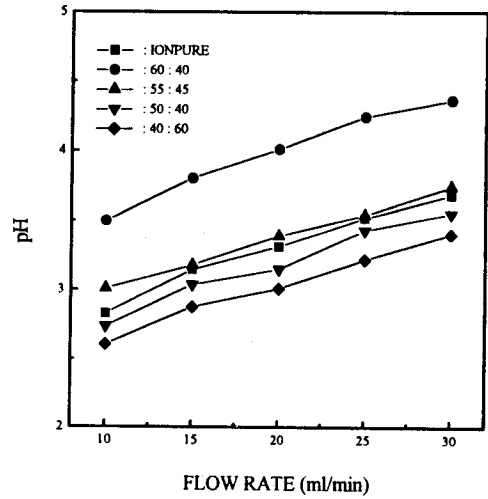


Fig. 7. c) Changes of pH on flow rate in the dilute compartment.

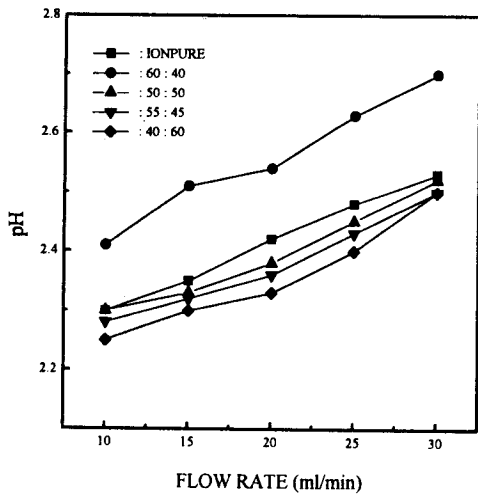


Fig. 7. b) Changes of pH on Flow rate in the anode compartment.

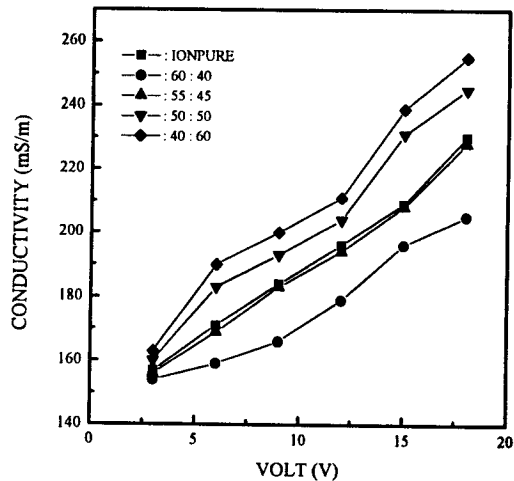


Fig. 8. a) Changes of conductivity on volt in the cathode compartment.

와도 일치한 것을 관찰할 수 있다. 탈염실의 pH는 Fig. 7 c)에서 보는 바와 같이 유속이 감소됨에 따라 산성으로 변화되었다. 이런 현상은 희석실에서 음이온 교환막을 통해 이동하는 Cl^- 이온 보다 양이온 교환막을 통해 이동되는 Na^+ 이온의 이동효율이 높기 때문이라고 생각된다. 즉, 양이온교환막이 음이온 교환막보다는 이온투과성능이 우수하다고 생각되고, 전극의 재질 또한 영향을 미친 것으로 생각된다.

3. 4. 2. 전압에 따른 염화나트륨의 이동특성

Fig. 8. a), b)는 전압의 증가에 따른 음극실과 양극실의 전기전도도를 측정한 결과이다. 원수로는 유속실험에서의 용액을 그대로 사용하고 유속은 30ml/min으로 실험하였다. 농축실의 전기전도도는 전압이 증가함에 따라 증가하는 것을 볼 수 있다. 음극실과 양극실에서의 전기전도도는 모두 18V에서 가장 높은 농축효율을 보였고, 유속실험에서와 마찬가지로 상용막보다 50:50으로 제조된 막의 농축효율이 우수

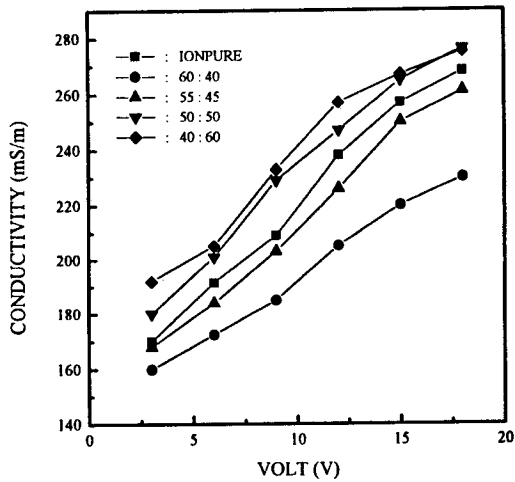


Fig. 8. b) Changes of conductivity on volt in the anode compartment.

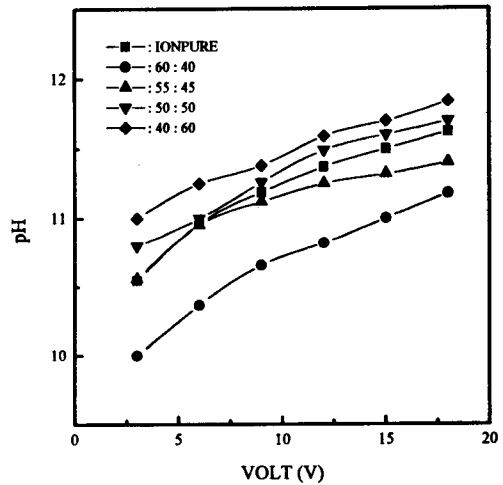


Fig. 9. a) Changes of pH on volt in the cathode compartment.

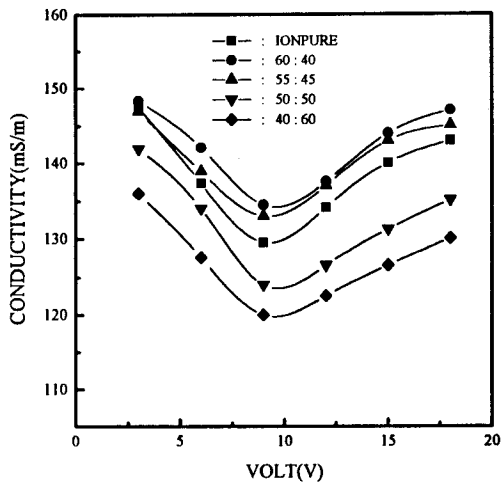


Fig. 8. c) Changes of conductivity on volt in the dilute compartment.

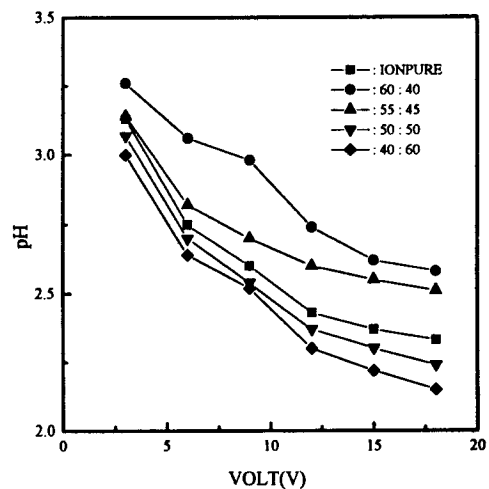


Fig. 9. b) Changes of pH on Volt in the Anode Compartment.

하였다. Fig. 8. c)에서는 탈염실의 전압에 따른 전도도를 나타낸 것이다. 일반적으로 전압이 증가할수록 전기전도도는 감소되지만 9V부터 농축이 된 것을 관찰할 수 있다. 이런 현상은 탈염실의 전압이 9V에서 한계전류밀도가 나타난 것으로 생각된다. 또한 회석실에서도 50:50으로 제조된 불균질양이온교환막이 상용막과 비교해 볼 때 우수한 막투과성능을 보였다.

Fig. 9 a), b)는 양극실과 음극실의 전압에 따른 pH변화를 나타내었다. 유속에 따른 pH변화와 마찬가지로 음극실에서는 용액이 염기성을, 양극실에서는

산성을 나타내었다. 음극실에서 pH변화는 전압의 증가에 따라서 강염기성을 나타내고, 양극실에서는 강산성을 나타내었다. 이것은 전압의 증가와 더불어 전극실의 Cl^- 이온이 음극실로 이동되었고, Na^+ 이온이 양극실로 활발히 이동된 결과라고 생각된다. Fig. 9 c)에는 탈염실의 전압변화에 따른 pH변화를 나타내었다. 전압이 증가함에 따라서 산성용액으로 변화되었는데 이런 현상은 유속에 따른 탈염실의 pH변화와 비슷한 결과로 생각된다.

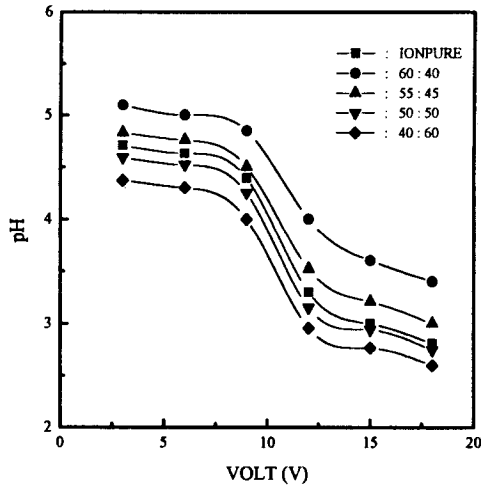


Fig. 9. c) Changes of pH on volt in the dilute compartment.

따라서 위의 모든 실험을 통해 상용막과 제조된 이온교환막을 비교해 볼 때 50:50의 무게 비율로 제조된 막이 상용막과 비슷한 결과를 보였으며 전기화학적 특성과 기계적 특성을 동시에 만족하였다.

4. 결 론

결합제로 LLDPE와 전기화학적 특성을 주는 양이온교환수지를 사용하여 불균질 양이온교환막을 제조한 후 증류수로 후처리하여 막의 형태학적, 기계적, 전기화학적 특성에 관해 관찰하고, 투과실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 결합제인 LLDPE의 함량이 증가할수록 기계적 특성이 향상되어 60:40으로 제조된 불균질 양이온막이 가장 높은 기계적 특성을 나타내었다.
2. 강산성 양이온교환수지의 함량이 증가할수록 전기화학적 특성이 향상되어 40:60으로 제조된 막이 가장 높은 전기화학적 특성을 나타내었다.
3. 결합제가 무게비율 50% 이상에서는 낮은 전기화학적 특성을 나타내고, 이온교환수지가 50% 이상에

서는 낮은 기계적 특성을 나타내므로 기계적 특성과 전기화학적 특성을 동시에 만족할 수 있는 최적의 불균질 막은 50:50으로 제조된 막이었다.

4. 상용되는 IONPURE사의 불균질 양이온교환막과 비교한 결과 기계적, 전기화학적, 투과실험에서 우수한 성능을 보임으로써 상용화의 가능성을 보였다.

감 사

본 연구는 한국전력 연구원의 중소기업육성 연구과제에 의해서 수행되었으며, 한국정수 공업주식회사와 한국전력 연구원의 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. W. Juda and W. A. McRae, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1044(1950).
2. W. Juda and W. A. McRae, U. S. Pat. 2,636,851 (1953).
3. R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes", John Wiley Sons, New York(1985).
4. D. Noble Richard and S. Alexander Stern, "Membrane Separations Technology"(1995).
5. 八幡屋 正, "イオン交換膜", 共立出版社, 東京 (1982).
6. 中恒正辛 編, "膜學實驗法", 喜多見書房, 東京 (1984).
7. Georges Belfort, "Synthetic Membrane Process" Academic Press(1984).
8. Giuffrida, "Heterogeneous Membrane and Method" PCT Int. Appl WO 94. 06,850 (1994).
9. E. Molau Gunther, *J. membr. Sci.* **8**, 309(1981).
10. 田村紀義, 恒花秀武, "ポリプロピレン系不均質陽イオン交換膜" 日化, **2**, 284(1976).
11. George P. Simon, *Desalination*, **59**, 61(1986).
12. T. Sata and R. Izou, *Colloid and Polymer Sic.*, **256**, 757(1978).