

## PE계 불균질 양이온 교환막의 제조와 특성： 2. 후처리에 따른 특성 변화

양현수·조병하·김웅기·이창소\*

충남대학교 공과대학 공업화학과, \*한국정수공업(주) 부설연구소  
(1996년 9월 9일 접수, 1996년 12월 2일 채택)

### Preparation and Characteristics of Heterogeneous Cation Exchange Membrane: 2. Characteristics Change on Post-treatment

Hyun S. Yang, Byoung H. Cho, Woong K. Kim, and Chang S. Lee\*

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

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

(Received September 9, 1996, Accepted December 2, 1996)

**요약 :** LLDPE와 미분말 상태인 강산성 양이온 교환 수지를 사용하여 입출기를 통해 막상으로 성형한 후 종류수와 NaCl 포화 수용액상에서 후처리하여 불균질 양이온 교환막을 제조하고 특성화하였다. 종류수 및 NaCl 포화 수용액 중에서 후처리를 통하여 양이온 교환 수지 입자가 함수, 팽윤되어 폴리에틸렌과 이온 교환 수지 사이에 cavity가 발생하며 동시에 양이온 교환 수지의 팽윤 압력에 의해 결합제에 큰 힘이 작용하기 때문에 폴리에틸렌에 micro-crack이 생성되므로 전기 화학적, 물리적 특성 값이 향상되었다. 또한 후처리 시간 30분과 후처리 온도 90°C에서 최적의 조건을 갖는 우수한 불균질 양이온 교환막이 제조되었다.

**Abstract:** Heterogeneous cation exchange membrane consisting of cation exchange resin particles (diameter of less than 149 $\mu$ ) which are finely dispersed in a polyethylene matrix, were produced as forms of sheet. The characteristics were measured after treating hot water or saturated sodium chloride. When membranes were treated with hot water or saturated sodium chloride, cation exchange resin particles swell and expand pushing away the polyethylene matrix of membranes. The above treatment results the formation of narrow cavities between a cation exchange resin particles and polyethylene matrix, and the formation of fine micro-cracks on the polyethylene matrix. Thus, we were obtained good physical and electrochemical properties. On the treatment with hot water or saturated sodium chloride, the optimum conditions for good heterogeneous cation exchange membrane were treatment time of 30min and treatment temperature of 90°C.

### 1. 서 론

현재 폐수의 수질 규제 강화와 수질원 부족 등으로 인하여 산업 폐수, 도시 생활 폐수의 고차원적인 수

처리 방법 중의 하나로써 이온 교환막을 이용한 연구 개발이 활발히 진행되어 왔다. 이온 교환막을 이용한 전기투석이나 전기탈이온 공정은 상 변화가 없는 분리 기술로써 전해질을 함유한 수용액으로부터 전해질

을 연속적으로 농축 및 탈염시켜 제거하기에 유용한 방법으로 널리 알려져 있다[1-2]. 이를 공정에 사용되는 이온 교환막은 1950년대에 Juda와 McRae[3-4] 등에 의해 처음 발명된 균질 이온 교환막으로써 초기에 주로 해수 농축을 목적으로 스티렌-디비닐벤젠 공중합체계 균질 이온 교환막을 중심으로 연구되어 왔지만, 현재에는 균질 이온 교환막뿐만 아니라 불균질 이온 교환막도 꽤 넓게 사용되어지고 있다. 일 반적으로 전기투석에 사용되는 이온 교환막은 양이온과 음이온을 선택적으로 교환하는 균질막인 반면에, 전기탈이온 공정에서는 선택적 이온 교환 성질을 만족하면서 동시에 그 이온들을 투과시킬 수 있는 불균질막을 주로 사용한다. 따라서 전기탈이온 시스템은 기존의 전기투석과 전해 원리를 병용하는 시스템으로서 전해질을 함유한 물질, 특히 교질 용액을 투석할 때에 불균질막을 통하여 직류 전류를 흐르게 하여 탈 염, 농축, 정제, 세척 분리, 초순수의 제조 등에 이용된다[5-6].

균질 이온 교환막은 하나의 고분자가 전기 화학적 성질과 물리적 성질을 모두 만족해야 하는 반면에 불균질 이온 교환막은 전기적 특성을 부여하는 고분자와 물리적 특성을 부여하는 고분자가 각각 사용되므로 균질 이온 교환막에 비해 성능이 우수하고 제조가 용이하다. 그러나 막의 전기저항이 상대적으로 균질 이온 교환막보다 높고 팽윤(Swelling)이 커질 경우에 기계적 강도가 취약해질 수 있는 단점이 있다[7].

불균질 이온 교환막은 크게 미세 불균질막(Micro-heterogeneous Membrane)과 거대 불균질막(Macro-heterogeneous Membrane)으로 구분할 수 있다. 미세 불균질 이온 교환막은 활성이 없는 고분자 결합체 속에서 이온 교환 수지 단량체를 중합시키는 방법으로 복잡한 화학적 단계를 거치므로 제조가 어렵다. 반면에 거대 불균질 이온 교환막은 조밀한 상부 구조를 가진 막을 이온 교환 수지와 결합제 및 용매의 혼합 혼탁액 속으로 통과시켜서 막 표면에 수지와 결합제를 코팅한 후 건조기에서 용매를 제거하고 프레스로 압력을 가하여 이온 교환막을 얻는 방법이다. 예를 들어 스티렌-디비닐벤젠계 이온 교환 수지와 polyvinylidenefluoride(PVDF) 결합제를 N-methyl pyrrolidone(NMP) 등의 용매를 이용하여 혼탁액 속으로 polypropylene막을 통과시켜 코팅하여 이온 교환막을 만든다. 그러나 이 방법도 제조가 어려우며 화학약품을 사용하므로 환경적인 문제가 발생한다.

거대 불균질 이온 교환막을 만드는 다른 방법으로는 이온 교환 수지와 결합제에 첨가제를 혼합하여 압출기를 이용하여 막을 형성한 후 물 속에서 활성화 및 후처리함으로써 이온 교환막을 제조하는 방법으로 균질 이온 교환막과 미세 불균질 이온 교환막에 비하여 제조가 용이하며 이온 교환 수지와 결합제의 비율 조절 및 후처리에 따라서 쉽게 특성을 변경시킬 수 있고 매우 경제적인 장점이 있다[8].

본 연구에서는 전기탈이온 공정에 사용할 수 있는 거대 불균질 양이온 교환막의 개발을 위해 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)과 미분말 강산성 양이온 교환 수지를 혼합하고 첨가제로 glycerol을 넣어 압출기를 통해 성형한 후 중류수 및 포화 NaCl 수용액을 사용하여 후처리 시간과 온도에 따라 각각의 전기 화학적, 물리적, 형태학적, 비저항, 이온 운반율의 특성 변화를 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 불균질 양이온 교환막의 제조

물리적 특성을 부여하는 결합제로 LLDPE(Linear Low Density Polyethylene, 유공)와 전기 화학적 성질을 위해 미분말 상태인 강산성 양이온 교환 수지 (Microlite사 Purelite H<sup>+</sup>형) 및 막의 제조시 압출기에서의 가공 온도를 낮추고 열에 대한 이온 교환 수지의 안정성과 혼합계(결합제/이온 교환 수지)의 분산도를 높이기 위한 첨가제로 glycerol(Aldrich)을 넣고 충분히 혼합하였다. 이때의 중량 비율은 (결합제 50wt% / 양이온 교환 수지 50wt%)/glycerol 5wt%로 하였다. 완전히 혼합 후에 single screw 압출기(신성 프라기연)와 2mm 두께의 rod die를 사용하여 압출하고 pelletizer를 통과시켜 5mm 두께의 균일한 pellet으로 만들었다. 이 혼합 pellet을 다시 압출기와 T die를 거쳐 twin roll mill로 0.5~0.6mm의 sheet형으로 성형하고 Cooling Roll과 Cutter기로 10cm×20cm의 크기의 불균질 양이온 교환막을 제조하였다.

### 2.2. Water Conditioning

제조된 불균질 양이온 교환막을 중류수 및 NaCl 포화 수용액을 사용하여 항온조내에서 후처리 시간과 온도에 따라서 처리하여 각각의 불균질 양이온 교환막을 얻었다. 본 실험에 관련된 장치는 Fig. 1에 나타내었다.

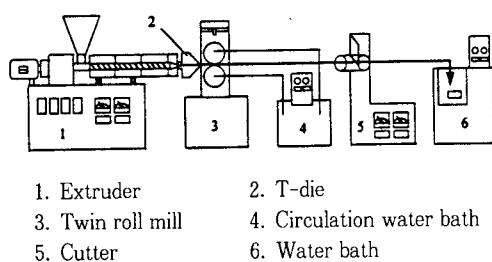


Fig. 1. Scheme of preparation apparatus of heterogeneous cation exchange membrane.

### 2.3. 제조막의 특성평가

#### 2.3.1. 물리적 특성[9]

물리적 특성은 ASTM D-638에 의하여 시편을 만들어 인장 시험을 하였으며, 기기는 인장시험기(Instron사의 Series IX Automated Materials Testing System 1.16)를 사용하고 두께, 인장강도, 신율 및 탄성을 실온에서 측정하였다. 측정 오차를 줄이기 위해 각각의 샘플은 5회씩 측정하여 그 평균값을 얻었다.

#### 2.3.2. 형태학적 특성

증류수 및 포화 NaCl 수용액으로 후처리된 막의 형태학적 특성은 전자주사현미경(Hitachi 2350)을 이용하고 시편은 액체질소로 급냉하여 파단시켜 그 파단면을 금으로 코팅한 다음 단면을 관찰하였다. 이때의 배율은 200, 2000배이며 가속전압은 25KV였다.

#### 2.3.3. 전기화학적 특성[10-11]

제조된 불균질 양이온 교환막의 전기화학적 특성은 이온 교환 용량, 함수율, 고정 이온 농도 등으로 나타낼 수 있다. 이온 교환 용량은 시료막을 증류수로 세척한 후에 1M HCl 용액 중에 24시간 이상 침적시킨다. 완전히  $H^+$ 형으로 평형이 된 시료막을  $AgNO_3$  용액으로 백색 침전이 나타나지 않을 때까지 완전히 세척한 후에 0.1N NaOH 표준 용액 200ml 중에 침적시킨다. 6시간 이상 평형이 될 때까지 방치시켜  $H^+$ 와  $Na^+$ 를 교환시킨다. 위 용액 200ml 중 50ml를 채취하여 페놀프탈레인 용액을 넣고 0.1N HCl 표준 용액으로 적정하여 구하였다. 함수율은 이온 교환 용량을 측정한 후에 완전히  $Na^+$ 형으로 치환된 시료막의 부착 수분을 압지로 닦은 후 밀폐 용기에 넣어 무게

를 칭량하고 이것을 진공 건조기에 넣고 건조시켜 수분을 완전히 제거한 후 밀폐 용기로 옮겨 상온까지 냉각시킨 후 무게를 칭량하여 구하였다. 건조 탈수에 의한 질량 감소량을 건조 수지 1g 기준으로 계산한다. 고정 이온 농도는 이온 교환 용량과 함수율  $W(g H_2O/g dry-membrane)$ 로부터 구하였다.

#### 2.3.4. 제조막의 비저항 측정[12-13]

제조된 불균질 양이온 교환막의 전기전도도는 다음과 같이 측정하였다. 먼저 시료막을 1N HCl 용액에 침적시킨 후 막을 꺼내어 증류수로 충분히 세척한 다음 0.5M NaCl 용액 중에 24시간 정도 침적시켜  $Na^+$ 형으로 치환시킨다. 시료막을 꺼내어 건조 여지로 양면을 닦은 후에 유효 막면적이  $1cm^2$ 인 2실형 셀에 0.5M NaCl 용액을 채우고 주파수 1000Hz에서 백금 흑 전극과 전도도 측정기(TOA Electronics CM-5S)를 사용하여 측정하였다( $R_1$ ). 다음으로 시료막을 꺼내어 0.5M NaCl 용액의 양극간 전기저항을 측정하고( $R_2$ ), 막의 전기저항  $R$ 을  $R_1-R_2$ 로부터 구하였다. 그리고, 시료막의 전기저항 측정 부분의 두께(d)를 마이크로미터로 측정하여 비저항  $[(R_1-R_2)/d]$ 을 계산하였다.

#### 2.3.5. 이온 운반율 측정(Ion Transport Number)[12-13]

이온의 선택 투과성은 막전위를 측정하여 이온 운반율을 나타낼 수 있으며 가장 간편한 방법인 정적운반율로 실험하였다. 용액으로는 양이온, 음이온의 이동도가 거의 같은 KCl 수용액을 0.1 및 0.5M으로 제조하여 사용하고, 시료막을 0.5M KCl 수용액에 2일 이상 침적시킨 후 사용하였다. 농도가 다른 2개의 용액 사이에 막을 통한 전위차는 calomel 전극을 사용함으로써 측정하였고 측정한 막전위(E)값으로 다음 식에 의해 운반율을 구하였다.

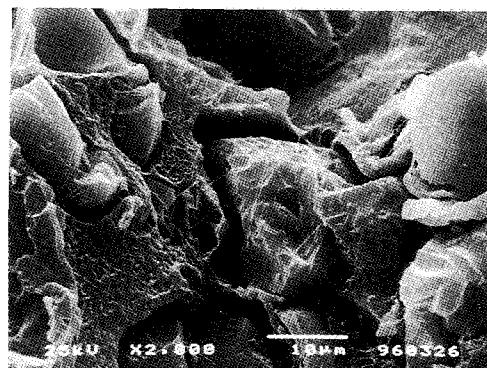
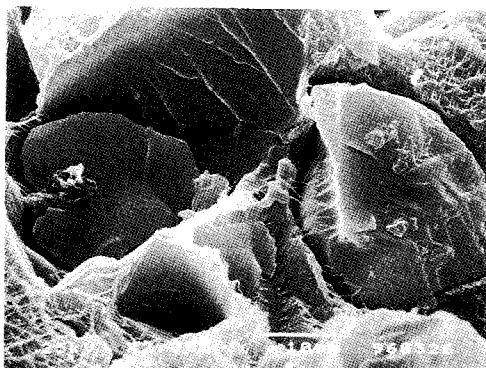
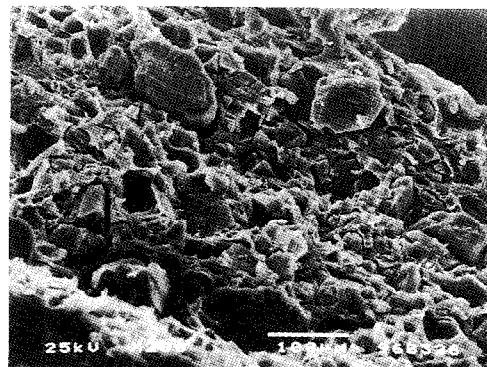
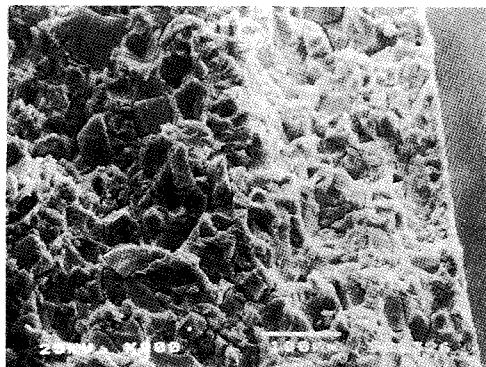
$$E = -(2t-1)(RT/F) \ln(a_L/a_H)$$

여기서 F는 Faraday 상수,  $a_L$ ,  $a_H$ 는 각 Cell에서 이온의 평균 활동도이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 제조막의 형태학적 특성

폴리에틸렌과 미분말 강산성 양이온 교환 수지를 압출하여 막상으로 성형한 후 시편을 증류수와 NaCl



**Fig. 2.** SEM photograph of the cross section of membrane before treatment.

포화 수용액으로 후처리를 하고 각각의 형태학적 특성을 고찰하였다.

Fig. 2, 3, 4는 각각 후처리 전의 막, 종류수 및 NaCl 포화 수용액으로 후처리한 막의 건조 상태를 나타내며 200, 2000배의 배율로 단면을 촬영한 SEM 사진 결과이다. 후처리 전의 막과 종류수 및 NaCl 포화 수용액으로 후처리를 하였을 때의 형태학적 특성을 살펴보면, 후처리된 막에 cavity가 형성된 것을 관찰할 수 있다. 이와 같은 현상은 폴리에틸렌계 불균질 양이온 교환막에서 소수성의 애틸렌 충과 친수성인 이온 교환 수지 입자 사이에 형성된다. 즉, 종류수 및 NaCl 포화 수용액으로 후처리를 할 때 결합제인 폴리에틸렌층 중에 존재하는 강산성 양이온 교환 수지가 팽윤함으로써 큰 힘이 작용하기 때문에 폴리에틸렌과 이온 교환 수지의 계면에 cavity가 발생한 것으로 생각된다. 이와 같은 cavity가 형성되지 않으

**Fig. 3.** SEM photograph of the cross section of membrane after treatment with hot water.

면 폴리에틸렌이 전기 절연체이기 때문에 막을 통한 이온의 이동이 불가능하게 된다. 또한 막의 비저항이  $980\Omega\text{-cm}$ 로 큰 후처리 전의 막은 폴리에틸렌층중에 이온이 이동할 수 있는 cavity가 거의 없고, 종류수 및 NaCl 포화 수용액 중에서 후처리한 막은 폴리에틸렌층과 양이온 교환 수지의 입자 계면에 따라 이온이 이동할 수 있는 cavity가 형성되며 동시에 이온 교환 수지의 팽윤에 의해 생기는 압력 때문에 폴리에틸렌층 중에서 다수의 미세한 micro-crack이 생성된 것을 볼 수 있다.

Fig. 3, 4를 비교해 볼 때 NaCl 포화 수용액으로 후처리한 막의 cavity는 약  $1.0\mu\text{m}$ 인데 반하여 종류수로 후처리한 막의 cavity는 약  $2.0\mu\text{m}$ 이었다. 이와 같은 결과는 이온 교환 수지가 전해질 수용액 중에 침적되면 전해질 용액의 농도에 의해 용적이 변화되는 것을 의미한다. 즉, 강산성 양이온 교환 수지 입자의

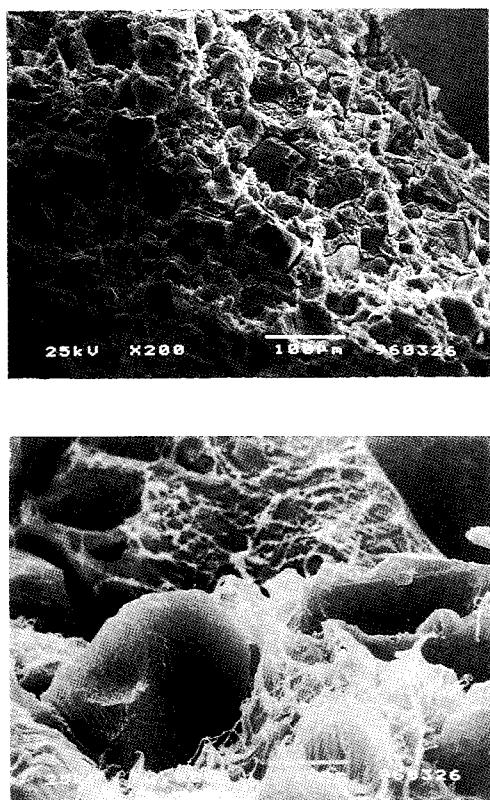


Fig. 4. SEM photograph of the cross section of membrane after treatment with saturated NaCl solution.

팽윤은 NaCl 포화 수용액 중에 침적되어 팽윤이 제어됨으로 종류수로 후처리한 막보다 cavity가 작게 되는 것을 알 수 있다. 위의 결과로써 전기탈이온 공정용 이온 교환막뿐만 아니라 고농도 수용액의 전기 투석에 사용되는 이온 교환막의 제조도 가능할 것으로 예상된다.

### 3.2. 물리적 특성

Table 1에는 제조된 막을 종류수 및 NaCl 포화 수용액 속에서 후처리 시간에 따른 물리적 특성들을 비교한 결과이다. 종류수에서 30분 동안 후처리시킨 후 인장강도, 신장율, 탄성율은 각각  $61.58 \text{kg/cm}^2$ , 84.64 % 및  $661.81 \text{kg/cm}^2$ 의 값을 보였으며, NaCl 포화 수용액에서는 각각  $76.66 \text{kg/cm}^2$ , 66.31 %,  $1000.24 \text{kg/cm}^2$ 의 값을 나타냈다. 이것은 후처리 전의  $26.41 \text{kg}/\text{cm}^2$ ,

$\text{cm}^2$ , 48.24 % 및  $432.10 \text{kg}/\text{cm}^2$ 의 값들과 비교할 때 매우 우수한 것으로 나타났다. 즉, 불균질막의 기계적 강도는 종류수 및 NaCl 포화 수용액에서 후처리시 인장강도, 신율, 탄성율이 모두 증가한 것을 볼 수 있고, 후처리 시간이 경과함에 따라서 계속적으로 증가하였다. 그러나 30분 이상에서는 큰 변화가 관찰되지 않았다. 이는 압출기를 사용함으로써 1차원적으로 배향이 된 막이 30분 이상에서 후처리시 3차원적으로 배재 배열을 한 것으로 생각된다.

또한 종류수와 NaCl 포화 수용액으로 후처리한 막의 물리적 특성을 비교해 볼 때, 종류수로 후처리한 막보다 높은 값을 나타내었고, 인장강도와 탄성율은 낮은 값을 나타내었다. 이는 NaCl 포화 수용액 중에서 후처리를 하면 결합제에 분포되어 있는 강산성 양이온 교환 수지의 함수, 팽윤을 제어하기 때문에 인장강도와 탄성율이 증가되고 반면에 신장율은 감소된 것으로 사료된다.

Table 2에는 후처리 온도에 따른 막의 물리적 특성 변화를 살펴 보았다. 종류수 및 NaCl 포화 수용액에서의 후처리는 약  $90^\circ\text{C}$  정도에서 폴리에틸렌계의 결정내 분자운동에 관련하여 결정 분산이 일어나 물리적 특성이 향상된 것으로 사료된다. 막의 두께 또한 후처리 시간과 온도에 관련이 있는 것으로 생각된다. 즉, 후처리 전의 막두께는  $0.51\text{mm}$ 이었으나 종류수에서의 후처리 시간 30분, 후처리 온도  $90^\circ\text{C}$  정도에서 이온 교환 수지의 팽윤현상으로써  $0.62\text{mm}$ 의 값을 보였으며 그 이후에는 큰 변화가 관찰되지 않았다. 또한 NaCl 포화 수용액에서의 후처리 시간 및 온도에 따른 영향은 이온 교환 수지의 팽윤 억제 현상으로 약  $0.54\text{mm}$ 의 값을 보였다.

이상의 결과로써 폴리에틸렌계 불균질 양이온 교환막의 후처리 시간 30분, 후처리 온도  $90^\circ\text{C}$  정도면 제조된 막에 결합제로 첨가된 고분자의 구조가 충분히 원상 회복이 가능하기 때문에 탈이온수 및 NaCl 포화 수용액 속에서 물리적 특성이 향상되는 것으로 생각된다.

### 3.3. 전기 화학적 특성

Table 3은 제조된 막을 종류수 및 NaCl 포화 수용액 속에서 후처리 시간에 의해 변화되는 화학적 성질을 양이온 교환 용량, 함수율 및 고정 이온 농도로 나타내었다. 종류수 및 NaCl 포화 수용액에서 후처

**Table 1.** Physical Properties of Prepared Membranes as a Function of Post-treatment Time

Condition	Conditioning Time(min)	Stress at Auto. Break(kg/cm <sup>2</sup> )	%Strain at Auto.Break(%)	Modulus(kg/cm <sup>2</sup> )	Thickness (mm)
Deionized Water	0	26.41	48.24	432.10	0.51
	5	34.16	49.20	432.84	0.51
	15	41.26	49.10	500.69	0.52
	30	61.58	84.64	661.81	0.62
	60	62.33	87.42	658.53	0.64
	120	63.24	85.20	662.14	0.64
	180	62.87	88.46	660.57	0.63
	0	26.41	48.24	432.10	0.51
Saturated NaCl	5	46.31	49.62	540.59	0.52
	15	58.30	48.66	651.24	0.52
	30	76.66	66.31	1000.24	0.55
	60	80.31	67.21	1004.31	0.54
	120	78.64	66.31	1000.99	0.54
	180	79.40	68.05	1010.45	0.55

Post-treatment Temperature 90°C, Polyethylene/Ion exchange wt. ratio=50/50

**Table 2.** Physical Properties of Prepared Membranes as a Function of Post-treatment Temperature

Condition	Conditioning Temp.(°C)	Stress at Auto. Break(kg/cm <sup>2</sup> )	%Strain at Auto.Break(%)	Modulus(kg/cm <sup>2</sup> )	Thickness (mm)
Deionized Water	70	54.62	81.00	599.92	0.58
	80	58.64	85.22	633.27	0.59
	90	62.33	87.42	658.53	0.64
	100	63.20	87.54	660.04	0.63
Saturated NaCl	70	44.20	49.56	691.03	0.53
	80	63.22	54.69	850.31	0.53
	90	80.31	67.21	1004.31	0.54
	100	80.24	67.30	1008.68	0.54
	110	81.33	68.33	1017.30	0.55

Post-treatment Time 60min, Polyethylene/Ion exchange wt. ratio=50/50

리한 막을 후처리 전과 비교하면 양이온 교환 용량, 함수율 및 고정 이온 농도들은 모두 증가하였고 30분 이후의 후처리 시간에서는 큰 변화 없이 유사한 전기 화학적 성질들이 관찰되었다. 또한 중류수에서 후처리한 막과 NaCl 포화 수용액에서 후처리한 막을 비교해 볼 때 양이온 교환 용량, 함수율, 고정 이온 농도는 중류수에서 후처리한 경우 더 높은 값을 보였다. 이런 결과는 물리적 특성에서의 결과와 일치한 것을 알 수 있다.

Table 4에서는 후처리 온도에 따른 전기 화학적

특성을 나타내었다. 중류수 및 NaCl 포화 수용액에서 후처리한 막을 후처리 전과 비교해 볼 때 전기 화학적 특성이 모두 우수하였고 90°C 온도에서 최적의 값을 나타내었다. 또한 후처리 용액에 따라서 비교하면 중류수에서 후처리한 막이 이온 교환 수지의 함수, 광운 현상으로 NaCl 포화 수용액으로 후처리한 막보다 높은 값을 보였다.

전기 화학적 특성은 물리적 특성과 마찬가지로 후처리 시간 30분 이상, 후처리 온도 90°C에서 모든 전기 화학적 특성 값을 만족하였다.

**Table 3.** Electrochemical Properties of Prepared Membrane as a Function of Time

Condition	Conditioning Time(min)	Cation Exchange Capacity(meq/g)	Water Content (%)	Fixed Ion Concentration
Deionized Water	0	0.680	24.3	2.798
	5	0.986	29.6	3.331
	15	1.240	34.9	3.553
	30	1.721	40.2	4.281
	60	1.733	40.3	4.297
	120	1.752	41.0	4.273
	180	1.744	40.6	4.296
Saturated NaCl	0	0.680	24.3	2.798
	5	0.721	25.7	2.805
	15	0.895	28.2	3.174
	30	1.487	36.4	4.085
	60	1.520	36.2	4.199
	120	1.520	36.4	4.176
	180	1.517	37.0	4.100

**Table 4.** Electrochemical Properties of Prepared Membrane as a Function of Temperature

Condition	Conditioning Temp.(°C)	Cation Exchange Capacity(meq/g)	Water Content (%)	Fixed Ion Concentration
Deionized Water	0	0.680	24.3	2.798
	70	0.854	30.0	2.847
	80	1.211	35.1	3.450
	90	1.733	40.3	4.297
	100	1.732	41.0	4.224
Saturated NaCl	0	0.680	24.3	2.798
	70	0.799	27.0	2.959
	80	1.045	31.5	3.317
	90	1.520	36.2	4.199
	100	1.522	36.8	4.139
	110	1.518	36.4	4.170

### 3.4. 막 저항 및 이온 운반율 특성

폴리에틸렌계 불균질 양이온 교환막을 종류수 및 NaCl 수용액 중에서 시간과 온도에 따라서 후처리한 후 비저항, 이온 운반율을 Fig. 5(a), (b)와 Fig. 6(a), (b)에 나타내었다.

Fig. 5(a), (b)에서 보는 바와 같이 후처리 시간에 따른 비저항은 30분 이후로는 큰 변화를 나타내지 않고, 후처리 용액에 따른 막의 비저항은 종류수에서 후처리한 막이 NaCl 포화 수용액으로 후처리한 막보다 더 작은 것을 관찰할 수 있다. 이런 결과는 막의 두

께와 신장율의 영향으로 생각된다. 즉, 물리적 특성의 결과에서 나타난 바와 같이 종류수로 후처리한 막의 신율 및 두께가 NaCl 포화 수용액에서 후처리한 막보다 크기 때문에 나타난 결과로 사료된다. 후처리 시간에 따른 이온 운반율은 종류수 및 NaCl 포화 수용액으로 처리한 경우 큰 변화를 나타내지 않았고, 후처리 용액에 따른 이온 운반율은 종류수보다 NaCl 포화 수용액으로 후처리한 막이 더 우수하였다.

Fig. 6(a), (b)에는 후처리 온도에 따른 막의 비저항 및 이온 운반율을 나타내었다. 종류수 및 NaCl 포

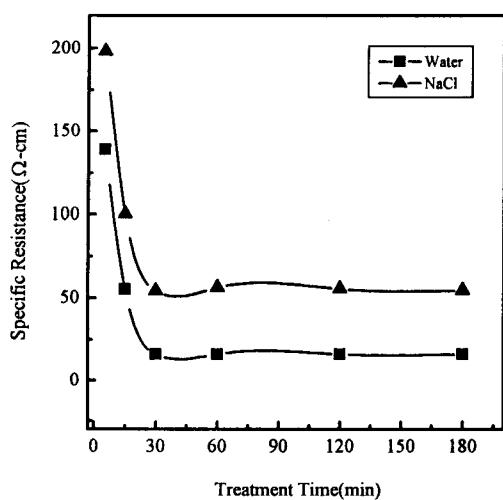


Fig. 5(a). Changes of specific resistance on post-treatment time of heterogeneous mem.

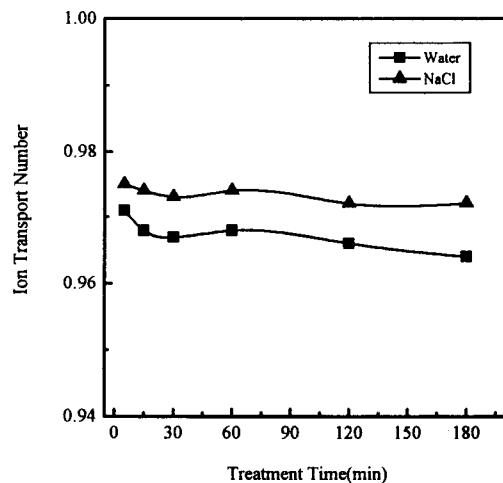


Fig. 5(b). Changes of ion transport number on post-treatment time of heterogeneous mem.

화 수용액에서 후처리한 막의 비저항은 처리 온도의 증가에 의하여 계속해서 감소하다가 90°C 이상에서는 더 이상 감소되지 않았다. 이온 운반율은 온도의 증가에 따라서 약간 감소되었지만 크게 감소되지는 않았다. 또한 용액에 따른 비저항 및 이온 운반율은 중류수에서 후처리한 막이 NaCl 포화 수용액에서 후처리한 막보다 작은 것을 관찰할 수 있다. 이런 결과는 중류수에서 후처리한 막은 양이온 교환 수지의 함수, 팽윤이 크고 큰 cavity가 발생하며 동시에 양이온 교환 수지

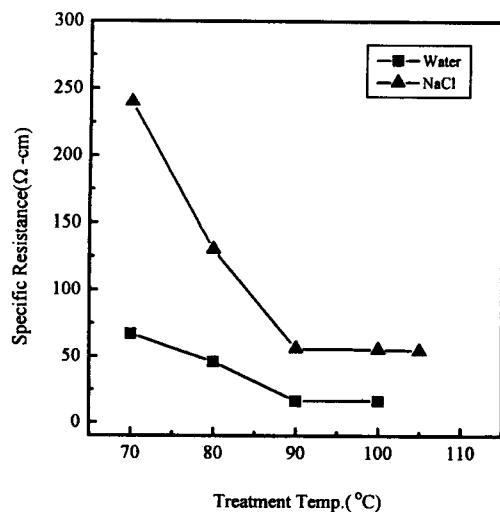


Fig. 6(a). Changes of specific resistance on post-treatment temp. of heterogeneous mem.

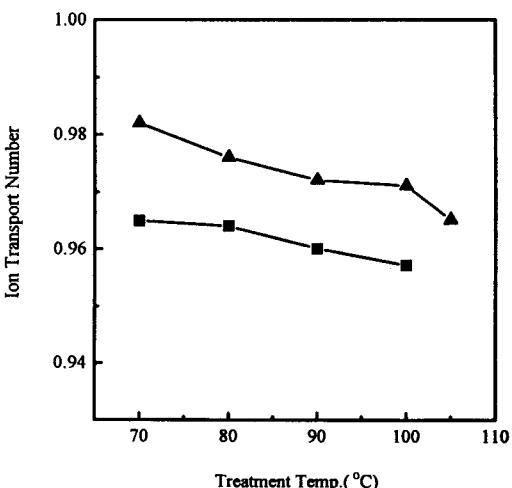


Fig. 6(b). Changes of ion transport number on post-treatment temp. of heterogeneous mem.

의 팽윤 압력에 의해 결합제에 큰 힘이 작용하기 때문에 입경이 큰 micro-crack이 생성되므로 비저항과 이온 운반율은 작게 된다. 반면에 NaCl 포화 수용액에서 처리한 막은 양이온 교환 수지의 함수, 팽윤이 제어되고 양이온 교환 수지의 팽윤 압력도 비교적 작기 때문에 결합제층에 작용하는 힘이 제어되어 micro-crack의 입경이 작게 된 결과로써 비저항과 이온 운반율은 크게 된다. 따라서 중류수로 후처리한 막은 저농도 전해질의 제거에는 적합하여도 고농도의 전해질 제거에

는 적합하지 않는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

결합제로 사용된 LLDPE와 미분말 강산성 양이온 교환 수지를 사용하여 압출기로 불균질 양이온 교환막을 제작한 후 중류수 및 NaCl 포화 수용액으로 후처리하여 막의 형태학적, 물리적, 전기 화학적 특성에 관해 관찰하고, 비저항과 이온 운반율을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 압출기를 사용하여 제작한 불균질 양이온 교환막은 중류수 및 NaCl 포화 수용액상에서 후처리를 통하여 막의 성능이 향상되었다.
- 2) 중류수 및 NaCl 포화 수용액에서 후처리 시간 30분 및 후처리 온도 90°C 이상에서 후처리를 통해 양이온 교환 수지가 함수, 팽윤되어 cavity가 발생되며 동시에 양이온 교환 수지의 팽윤, 압력에 의해 결합제에 큰 힘이 작용하기 때문에 생성되는 micro-crack의 영향으로 물리적 특성과 전기 화학적 특성이 향상되었다.
- 3) 후처리 용액은 NaCl 포화 수용액보다 중류수로 후처리한 막이 물리적, 전기 화학적 특성이 더 우수하였다.
- 4) 이온 교환막은 낮은 비저항과 높은 이온 운반율이 실용상 유리한데, 중류수로 후처리한 막의 비저항과 이온 운반율은 NaCl 포화 수용액으로 후처리한 막 보다 낮은 값을 보였고, 반면에 NaCl 포화 수용액으로 처리한 막은 중류수로 후처리한 막보다 비저항과 운반율이 높은 값을 보였다. 따라서 중류수로 후처리된 막의 적합한 공정은 전기탈이온 시스템이고 NaCl 포화 수용액으로 후처리된 막의 적합한 공정은 고농도 전해질 농축용 전기투석으로 사료되어진다.

#### 감 사

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

#### 참 고 문 헌

1. Richard D. Noble and S. Alexander Stern, "Membrane Separations Technology" (1995).
2. Sun-Tak Hwang and Karl Kammermeyer, "Membranes in Separation" (1984).
3. W. Juda and W. A. McRae, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1044 (1950).
4. W. Juda and W. A. McRae, U. S. Pat. 2,636,851 (1953).
5. Gary C. Ganzi, *AICHE Symposium Series*, **84**, 261 (1988).
6. Yoram Oren and Yair Egozy, *Desalination*, **86**, 155 (1992).
7. G. E. Molau, *J. Membrane Sci.*, **8**, 309 (1981).
8. Giuffrida, "Heterogeneous Membrane and Method", PCT Int. Appl WO 94. 06,850 (1994).
9. ASTM D638-94b.
10. T. Sata and R. Izou, *Colloid and Polymer Sci.*, **256**, 757 (1978).
11. George P. Simon, *Desalination*, **59**, 61 (1986).
12. Bernd Bauer, Heiner Strathmann, and Franz Effenberger, *Desalination*, **79**, 125 (1990).
13. Yutaka Hirata, Yukiko Yamamoto, Masashi Date, Akira Yamauchi, and Hideo Kimizuka, *J. Membrane Sci.*, **41**, 177 (1989).