

비드와 섬유이온교환체 고정 PE 불균질 이온교환막의 제조 및 특성

황택성[†] · 박명규 · 강경석*

충남대학교 공과대학 화학공학과

(2002년 5월 24일 접수, 2002년 7월 18일 채택)

Preparation and Properties of PE Heterogeneous Ion Exchange Membrane with Bead and Fibrous Ion Exchanger

Taek-Sung Hwang[†], Myung-Kyu Park, and Kyung-Seok Kang*

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,

Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Siontech. Co. Ltd.

[†]e-mail : tshwang@cuvic.cnu.ac.kr

(Received May 24, 2002; accepted July 18, 2002)

요약: 본 연구는 폴리에틸렌 기재에 비드와 섬유상 이온교환체의 배합비를 달리하여 불균질 이온교환막을 제조하였다. PE 불균질 이온교환막의 이온교환능은 섬유상 이온교환체의 양이 증가할수록 선형적으로 증가하였으며 30 wt%에서 최대 1.86 meq/g 이었다. 불균질 이온교환막의 함수율, 고정이온농도 및 이온운반율도 섬유상 이온교환체의 양이 증가할수록 증가하였다. 반면 불균질 이온교환막의 전기저항은 섬유상 이온교환체의 양이 증가할수록 감소하였으며, IXF (ion exchange fiber)의 혼합량이 30 wt%에서 5 Ω/cm^2 으로 전기저항 값이 가장 낮았다.

ABSTRACT: Heterogeneous ion exchange membranes were prepared by mixing polyethylene as matrix with bead and fibrous anionic ion exchangers at different mixing ratio. Generally, ion exchange capacities were increased with increasing the ratio of the fibrous ion exchanger content. The highest ion exchange capacity of the membrane was 1.86 meq/g at 30 wt% IXF (ion exchange fiber) in the membrane. The water uptake, fixed ion concentration, and ion transport number of the membrane increased with increasing the content of the fibrous ion exchanger. However, the electrical resistivity of the membrane was decreased with increasing the content of the fibrous ion exchanger. The lowest electrical resistivity of 5 Ω/cm^2 was observed at 30 wt% of IXF.

Keywords: heterogeneous ion exchange membrane, bead ion exchanger, fibrous ion exchanger, polyethylene, ion exchange capacity.

서 론

최근 산업의 발전과 더불어 발생하는 폐수로 인한 수질오염과 생활하수에 의한 지하수질의 오염이 매우 심각한 실정이다. 특히 지하수 중의 다양한 음이온 중 유아청색증 등을 유발하는 질소성분을 제거하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹

지금까지 알려진 방법으로는 역삼투법, 이온교환법, 흡착법, 생물학적 방법, 전기탈이온 및 전기투석 등 다양한 방법이 있으며 이 중 경제성, 효율성을 고려할 때 이온교환법에 대한 관심이 고조되어지고 있다. 이온교환법은 지하수 중 질산성 질소에 대한 선택 흡착성이 있고 제조가 간단하며 특히, 재생이 가능하여 반복사용할 수 있으므로 최근 들어 많이 이용되는 방법

이다. 그러나, 현재 주로 사용되어지는 이온교환체인 비드형 수지는 공정 상에서 압력손실이 크고, 이로 인한 흡착 효율의 감소로 이들 방법에 의한 효율을 증대시키기 위해서는 압력손실을 줄이고 효율을 증대시킬 수 있는 방법의 선택이 절실히 요구된다.²⁻⁶ 최근 이러한 문제점을 해결하기 위하여 고안된 방법이 막 분리 공정이다. 이온교환막은 균질막과 불균질막으로 분리되는데, 균질막은 우수한 전기화학적 성질은 있으나, 기계적 물성이 약하다는 단점이 있다. 반면에 불균질막은 기계적 강도는 우수하나 전기화학적 특성이 낮다는 단점이 있어 막 분리에 의한 수질 개선을 위해서는 적당한 기계적 강도를 유지하며, 우수한 전기화학적 성능을 갖는 소재의 개발이 요구된다. 지금까지 알려진 전기투석 또는 탈 이온용 불균질 이온교환막은 PE 기재에 이온교환체 비드를 분산 고정시켜 제조하였는데, 이들은 이온교환성능은 우수하나 막 강도가 약하여 이들을 보완하는 것이 시급한 실정이다.⁷⁻¹⁰ 이와 같은 이온교환막은 1890년 Ostwald에 의해 전기 막 공정이 개발된 이후,¹¹ Meyer 등은 양이온 막과 음이온 막이 교차적으로 배열된 전기투석 공정을 제안하였으며, 1940년대 말 Ionic Industry사의 Juda에 의해 염 분리 이온교환막이 상업화되기 시작하였다.¹² 한편 Liu 등은 염으로부터 산과 염기를 양극성 (bipolar) 교환막을 사용하여 높은 수율로 산과 염기를 분리하였다고 보고하였다.¹³ 또한 Giuffrida 등은 기존 막의 낮은 기계적 물성을 개선하기 위하여 PE 수지와 이온교환체를 이용하여 불균질 이온교환막을 제조하고 이들의 성능시험을 한 결과 수지의 배합비에 따른 기계적 물성 개선은 있으나 함수율 및 이온교환능 등의 막 성능의 저하가 수반되어 실제 이온교환 공정에 적용하는데는 많은 문제점이 있다고 보고하였다.¹⁴

따라서, 본 연구에서는 이와 같은 불균질 이온교환막의 단점을 보완하기 위하여 비드형 이온교환체 (이하 IEC라 칭함)와 섬유상 이온교환체 (이하 IXF라 칭함)를 혼용하여, 기존 PE계 불균질 이온교환막의 기계적 물성을 유지하면서 막의 유연성을 증가시키고자 PE 기재에 IEC와 IXF를 일정 크기로 분쇄하여 IXF의 배합비를 달리하여 불균질 이온교환막을 제조하였다. 또한 제조한 불균질 이온교환막의 기본물성과 전기적 특성을 고찰함으로써 PE계 불균질 이온교환막의 최적 제조 조건을 규명하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 실험에 사용된 PE 기재는 Table 1과 같은 기본 물성을 갖는 호남석유화학(주)의 LLDPE를 사용하였다. 불균질 이온교환막의 제조에 사용되어진 IEC (ion exchanger)와 IXF (ion exchange fiber)는 강염기성 이온교환체를 사용하였으며 기본 물성은 Table 2에 나타내었다. 또한 불균질 이온교환막 제조 시 첨가제로 사용한 Glycerol은 Aldrich의 특급시약을 사용하였으며, HCl, NaOH, NaNO₃, Na₂SO₄, AgCl 등의 시약은 Tokuyama Soda 일급시약을 정제 없이 사용하였다.

실험 방법.

비드 및 이온교환섬유의 분쇄 : IEC 및 IXF를 일

Table 1. Basic Properties of LLDPE Resin

| resin | molecular weight (\bar{M}_w) | melt index (g/min) | density (g/cm ³) | tensile modulus (kg/cm ²) | tensile strength (kg/cm ²) | shear modulus (kg/cm ²) |
|-------|----------------------------------|--------------------|------------------------------|---------------------------------------|--|-------------------------------------|
| LLDPE | 100000 | 24 | 0.92 | 1.200 | 90 | 430 |

Table 2. Bead and Fibrous Ion-Exchangers

| classification | shape | type | ion exchange capacity (meq/g) |
|----------------|-------|------------------------------|-------------------------------|
| IEC | bead | strong anionic ion exchanger | 3.4 |
| IXF | fiber | strong anionic ion exchanger | 3.2 |

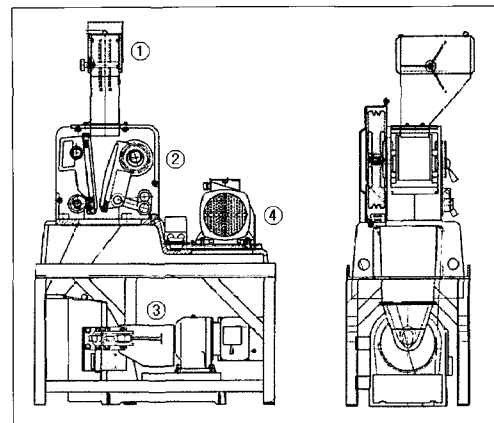


Figure 1. Scheme of crusher for ion exchanger. ① Hopper, ② Disk, ③ Driving motor, and ④ Screen.

정크기로 분쇄하기 위하여 액체질소에 2~3분 동안 침지시킨 후, Figure 1과 같은 분쇄기를 이용하여 일정크기의 분말로 분쇄하였고, 200 mesh 표준체 통과분의 입자크기로 선별하여 사용하였다.

PE 불균질 음이온교환 막의 제조 : 불균질 이온교환막을 제조하기 위하여, 200 mesh 표준체 통과분의 분말을 PE 기재에 분산시켜 roll press법으로 불균질 이온교환막을 제조하였다. 불균질 이온교환막의 제조 시 기재 내 IEC와 IXF의 혼합비는 Table 3과 같다. 본 연구에서는 불균질 이온교환막 제조 시 IEC 및 IXF의 분산성을 증가시키기 위하여 성형 시 Glycerol을 PE 기재 기준 5.0 wt%로 첨가하였다. 제조한 불균질 이온교환막은 탈 이온수로 여러 번 세척하고 0.1 N KCl 용액에 침적시켜 Cl⁻ form으로 전환시킨 후 사용하였다.

기계적 물성시험¹⁵ : 제조조건에 따른 PE계 불균질 이온교환막의 인장강도, 인장탄성율을 측정하기 위하여 ASTM D683 시험법에 의해 시편을 제조하고, Instron사의 Series IX universal testing machine (UTM)을 사용하여 동일시료에 대해 10회 반복 시험하고, 평균값으로 기계적 물성을 측정하였다.

주사현미경 관찰 : 제조한 불균질 이온교환 내의 IEC와 IXF의 분산상태를 조사하기 위하여 불균질 이온교환막을 gold coating한 후 JEOL ABT-1300 전자현미경을 사용하여 2000배의 배율로 확대하여 불균질 이온교환막의 수지 분산성과 morphology를 관찰하였다.

막의 이온교환용량^{16,17} : 제조조건에 따른 불균질 이온교환막의 이온교환능을 측정하기 위하여 일정크기(0.5×0.5 in)의 건조시료를 Cl⁻ form으로 전환시킨 후 500 mL 삼각플라스크에 넣고 4% Na₂CO₃

200 mL를 가한 다음, 6시간 동안 교반 후 상등액 50 mL를 취하였다. 분취한 상등액에 potassium chromate 2 mL를 가하고 0.1 N AgNO₃ 표준용액으로 적정한 후 식 (1)에 의해 이온교환용량을 계산하였다

$$\text{Ion Exchange Capacity (meq/g)} = \frac{4A \text{ mL } N \text{ AgNO}_3}{S_d} \quad (1)$$

여기서 A는 0.1 N AgNO₃ 표준용액의 양이고, N은 표준용액의 노르말 농도이며, S_d는 건조된 막의 중량(g)을 나타낸다.

함수율의 측정^{16,17} : 제조조건에 따른 PE계 불균질 이온교환막의 함수율을 측정하기 위하여 0.1 N KCl 용액으로 처리된 불균질 이온교환막을 일정 시간 동안 증류수에 담가 평형에 도달시킨 후 막 표면의 수분을 완전히 제거한 후 팽윤된 막의 무게를 측정하고, 75 °C 진공오븐에서 24시간 동안 건조시킨 후 무게를 측정하고 식 (2)에 의해 함수율을 측정하였다.

$$\text{Water Content (\%)} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100 \quad (2)$$

여기서 W_{wet}는 팽윤된 시료의 무게이고, W_{dry}는 건조된 시료의 무게를 나타낸다.

고정이온농도의 측정^{16,17} : 이온교환용량과 함수율(W)로부터 수지 중의 물에 대한 고정이온농도는 식 (3)에 의해 계산하였다.

$$A_w = \frac{A_R}{W} \quad (3)$$

여기서, A_w는 고정이온농도이고, A_R은 이온교환용량을 나타낸다.

막의 전기저항^{16,17} : Cl⁻ form의 불균질 이온교환막을 Figure 2와 같은 장치에 장착한 후 0.5 N NaCl 용액으로 포화시키고 1 kHz에서 백금 흑 전극을 사용하여 막의 전기저항을 측정하고, 식 (4)에 의해 막의 전기저항을 구하였다.

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

여기서, R_m은 단위 면적 당 막의 면적 저항 값이고

Table 3. Preparation Conditions of PE Heterogeneous Membrane Supported IEC and IXF with LLDPE

| no. | properties | resins | | | glycerol | temp | mixing time |
|-----|------------|-------------|-----------|-----------|----------|------|-------------|
| | | LLDPE (wt%) | IEC (wt%) | IXF (wt%) | | | |
| 1 | | 55 | 35 | 5 | 5 | 140 | 20 |
| 2 | | 55 | 30 | 10 | 5 | 140 | 20 |
| 3 | | 55 | 25 | 15 | 5 | 140 | 20 |
| 4 | | 55 | 20 | 20 | 5 | 140 | 20 |
| 5 | | 55 | 10 | 30 | 5 | 140 | 20 |

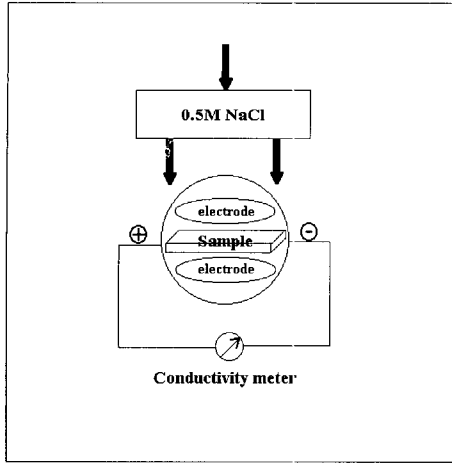


Figure 2. Apparatus for PE heterogeneous membrane resistivity.

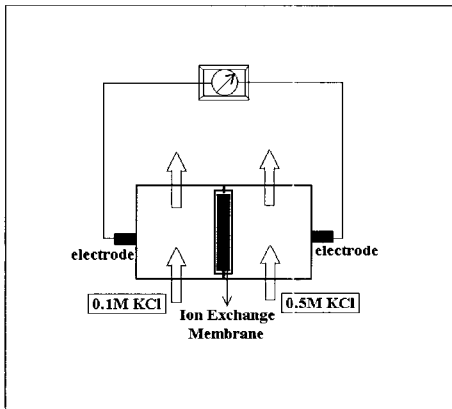


Figure 3. The cell apparatus design for measurement of the ion transport number of membrane potential.

R_1 은 cell의 총 저항 값이고, R_2 는 막 없이 측정된 용액의 저항 값을 나타낸다.

이온운반율 측정^{16,17} : PE계 불균질 이온교환막의 선택적 투과성을 알아보기 위하여 이온운반율을 Figure 3의 장치를 이용하여 측정하였다. 이때 사용된 막은 0.5 M KCl 용액으로 처리한 Cl⁻ form으로 막을 장치에 고정하고 실온에서 전위차를 측정하여 식 (5)을 이용하여 불균질 이온교환막의 이온운반율을 측정하였다.

$$E = -(2t - 1) \left(\frac{RT}{F} \right) \ln \left(\frac{a_L}{a_H} \right) \quad (5)$$

여기서, E 는 이온 운반율, F 는 Faraday 상수, R 는 기체상수, t 는 운반율, T 는 절대온도, a_L, a_H 는 각 cell에서 이온의 평균활동도를 의미한다.

결과 및 고찰

막의 기계적 물성 시험. Figure 4는 PE 기재의 양을 고정하고 이온교환체 내의 IXF의 함량을 변화시키면서 제조한 불균질 이온교환막의 인장강도, 인장탄성율을 측정한 결과이다. Figure 4에서 보는 바와 같이 불균질 이온교환막 내의 IXF의 함량이 증가함에 따라 인장강도와 인장탄성율은 각각 10 wt% 첨가시 32.5 kg/cm², 591.63 kg/cm²로 최대를 나타내었으며, 그 이후에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같이 IXF의 함량이 10 wt%로 증가함에 따라 인장강도가 증가하는 것은 PE 기재 내에 IXF가 균일하게 분산되어 IXF가 이온교환막 내에서 보강재 역할을 함으로써 기재와의 계면결합력이 증가되었기 때문으로 사료되었다.

반면 IXF의 함량 10 wt% 이상에서 인장강도가 감소하는 것은 기재 내에서 IXF의 분산성이 낮아 불규칙적으로 분산되어 IXF가 응집된 부분이 결함(defect site)으로 작용하여 기재와 수지의 계면 결합력이 떨어져 인장강도가 낮아지는 것으로 사료되었다.

주사현미경 관찰. PE계 불균질 이온교환막 제조시 IEC와 IXF의 첨가비에 따른 수지 분산성과 morphology를 관찰하기 위하여 SEM 관찰하였는데, 그 결과가 Figure 5에 나타나 있다. Figure 5는 동일 PE 기재에 대한 이온교환체 중 IXF의 함량을 5~30 wt%

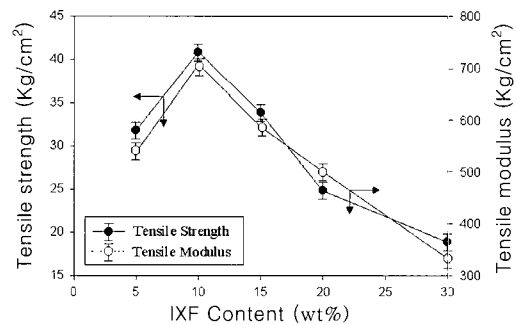


Figure 4. Effect of tensile strength and tensile modulus on IXF content.

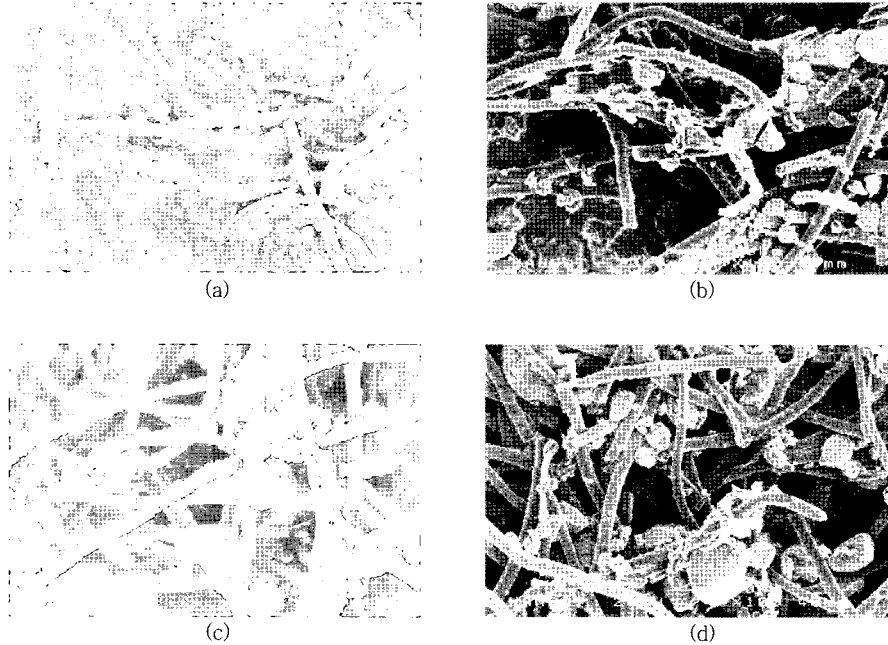


Figure 5. SEM photographs of heterogeneous membrane. (a) 5 wt% IXF, (b) 10 wt% IXF, (c) 20 wt% IXF, and (d) 30 wt% IXF.

로 변화시켜 제조한 막의 SEM 사진으로 Figure 5에서 보는 바와 같이 수지의 양이 10 wt%까지는 PE 기재 내에 IEC와 IXF가 고루 분산되어 있는 것을 알 수 있었다. 반면 IXF의 함량이 30 wt%에서 제조한 불균질 이온교환막의 경우 IXF간의 응집이 발생하여 균열이 발생하며 성형성이 좋지 않은 경향을 보였다. 이와 같은 결과는 앞서 설명한 막의 기계적 물성의 결과와 잘 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

불균질 이온교환막의 특성시험. IEC와 IXF의 함량 변화에 따라 제조한 불균질 이온교환막의 이온교환용량, 함수율, 고정이온농도, 막저항 및 이온운반율 등의 막특성을 Table 4와 Figure 6에 나타내었다. Table 4에서 보는 바와 같이 불균질 이온교환막 내의 IXF의 함량이 증가함에 따라 이온교환용량은 증가하는 경향을 나타내었다. 이렇게 IXF의 함량이 증가함에 따라 이온교환용량이 증가하는 것은 불균질막 내에 분포되어 있는 IXF가 팽윤되어 내부 관능기와 반응성이 증가되기 때문이며 반면에 IEC는 표면에서 이온교환이 이루어지기 때문에 IXF함량 증가에 따라 이온교환용량이 증가하는 것으로 사료되었다.

Table 4. Basic Properties of PE Heterogeneous Membrane

| No. | properties | ion exchange capacity (meq/g) | water content (%) | fixed ion concentration (meq/g) |
|-----|------------|-------------------------------|-------------------|---------------------------------|
| 1 | | 0.59 | 41.98 | 1.426 |
| 2 | | 0.75 | 48.85 | 1.512 |
| 3 | | 1.45 | 51.28 | 1.541 |
| 4 | | 1.60 | 62.17 | 1.653 |
| 5 | | 1.86 | 83.86 | 1.675 |

불균질 이온교환막의 함수율은 IXF의 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었는데 이는 불균질 이온교환막 내의 IXF의 함량이 증가함에 따라 불균질 이온교환막 내에 팽윤율이 낮은 IEC의 함량이 줄어들고, 상대적으로 팽윤율이 높은 IXF의 함량이 증가하기 때문으로 사료되었다. 또한 불균질 이온교환막의 고정이온농도는 IXF의 함량이 증가함에 따라 약간 증가하는 경향을 나타내었는데 이는 불균질 이온교환막 내의 IXF의 함량이 증가함에 따라 이온교환용량과 함수율이 함께 증가하여 불균질 이온교환막

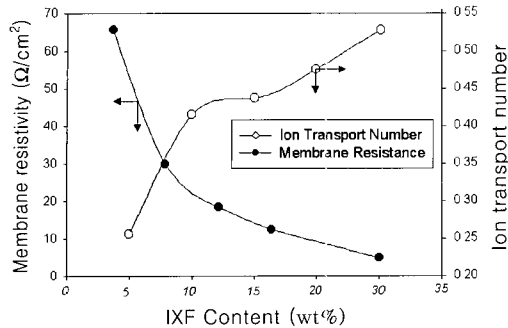


Figure 6. Change in membrane resistivity (Ω/cm^2) and ion transport number of the anion membrane on IXF content (wt%).

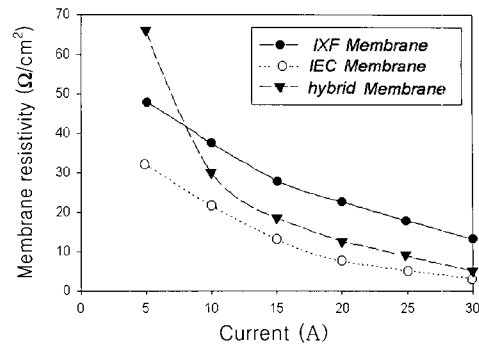


Figure 7. Plot of membrane resistivity (Ω/cm^2) and current intensity (A).

의 고정이온농도가 증가하는 것으로 사료되어진다.

Figure 6은 본 연구에서 제조한 불균질 이온교환막의 IXF 함량 변화에 따른 이온운반율과 전기저항을 측정된 결과이다. Figure 6에서 보는 바와 같이 이온운반율은 불균질 이온교환막 내에 IXF의 함량이 10 wt%까지 급격히 증가하였으며 그 이후에서는 완만한 증가율을 보였다. 이와 같이 불균질 이온교환막 내에 IXF의 함량이 증가할수록 이온운반율이 증가하는 경향을 나타내는 것은 불균질 이온교환막 내의 IXF가 팽윤되어 이온활동도가 높아져 이온교환작용이 활발히 이루어지기 때문으로 사료되어진다.

한편 불균질 이온교환막의 전기저항은 이온교환막 내의 IXF의 양이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었으며 10 wt%에서 막 전기저항은 $25 \Omega/\text{cm}^2$ 이었다. 이러한 결과로부터 불균질 이온교환막의 제조 시 IXF의 함량은 이온운반율과 막의 전기저항을 고려할 때 최대 10 wt%에서 최적임을 확인하였다.

또한 이온교환수지의 배합비를 달리하여 제조한 불균질 이온교환막의 전기투석용 막으로서 적합성을 알아보기 위하여 기재 내의 IXF의 양을 5~30 wt%로 변화시켜 제조한 PE 불균질막과 IEC 고정 불균질 이온교환막 및 IXF 고정 불균질 이온교환막의 전류량의 변화에 따른 전기저항의 변화를 Figure 7에 나타내었다.

Figure 7에서 보는 바와 같이 막의 전기저항은 전류량이 증가함에 따라 IEC 고정 불균질 이온교환막과 IXF 고정 불균질 이온교환막 및 IEC와 IXF 혼성 불균질 이온교환막 모두 감소하였으며, 초기 막저항은

IEC와 IXF 혼성 불균질 이온교환막이 $66 \Omega/\text{cm}^2$ 로 가장 높게 나타났으며 IEC 이온교환막이 $32 \Omega/\text{cm}^2$ 로 가장 낮은 경향을 보였다. 또한 막의 전기저항은 전류량 10 A까지는 IEC와 IXF 혼성 이온교환막의 경우 전기저항이 급격히 감소하였으며 그 이상에서는 서서히 감소하였다. 이와 같이 이온교환막의 전기저항이 IXF의 양이 증가함에 따라 증가하는 것은 고정된 IXF가 전하의 이동을 방해하기 때문으로 사료되며 이의 해결을 위해서는 IXF의 양을 이온교환막의 강도를 유지할 수 있는 최소량으로 하고 전류량을 10 A 이상으로 하는 것이 적합하다고 판단되었다.

결론

PE 기재에 IEC와 IXF의 함량을 변화시켜 제조한 PE 불균질 이온교환막의 특성을 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 불균질 이온교환막 내의 IXF의 함량이 증가할수록 이온교환용량, 함수율, 고정이온농도는 증가하였으며, 인장강도 및 인장탄성율은 IXF의 함량이 10 wt%에서 최대를 나타내었으며 이후 감소하였다.
2. 불균질 이온교환막의 함수율은 IXF의 함량이 증가할수록 10 wt%까지 증가하였고, 그 이후에서는 거의 일정한 경향을 나타내었으며 고정이온농도는 IXF의 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다.
3. 불균질 이온교환막의 전기저항은 IXF의 함량이 증가함에 따라 10 wt%까지 급격히 감소하였으며 그 이상에서는 서서히 감소하였다. 또한 이온운반율은 IXF

의 양이 10 wt%까지 급격히 증가하였고, 그 이상에서는 서서히 증가하였다.

4. IXF와 IEC 혼성막의 전기저항은 전류량이 증가함에 따라 감소하였으며 IXF의 함량이 증가하면 막의 전기저항은 증가하였다.

감사의 글 : 본 연구는 산업자원부에서 지원하는 2001 산업기술개발사업(자유공모분야 과제)의 (주)시온텍 위탁과제에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. E. N. Ogata, *J. Atom. Energy Soc. Japan*, **10**, 672 (1968).
2. J. W. Patterson, "Industrial wastewater treatment technology", 2nd Ed., Butterworth publisher, Boston, 1985.
3. K. A. Kun and R. Kunin, *J. Polym. Sci.*, **B2**, 587 (1964).
4. W. L. Sederel and G. J. Dejong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2835 (1973).
5. H. Halgen, G. J. Dejong, and W. L. Sederal, *J. Polym. Sci.*, **19**, 2647 (1975).
6. K. Dusek, *J. Polym. Sci.*, **B3**, 209 (1965).
7. S. Tsuneda, K. Saito, H. Mitsuhashi, and T. Sugo, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 11 (1995).
8. E. S. A Hagazy, H. A. A. El-Rehim, N. A. Khalifa, S. M. Atwa, and H. A. Shawky, *Polym. Int.*, **16**, 343 (1997).
9. G. Belfort, *Synthetic Membranes Process*, **11**, 196 (1984).
10. Y. Orey and Y. Egozy, *Desalination*, **86**, 156 (1992).
11. T. C. Huang and R. S. Juang, *Ind. Eng. Chem. Process DES. DEV.*, **25**, 537 (1986).
12. W. Juda and W. A. McRae, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1044 (1950).
13. K. J. Liu, F. P. Chlanda, and K. J. Magasubramanian, *J. Membrane Sci.*, **2**, 109 (1997).
14. E. Molau Gunther, *J. Membrane Sci.*, **8**, 309 (1981).
15. J. N. Stephenson, "Manufacture and Testing of Paper and Boards", p. 863, McGraw Hill, New York, 1954.
16. George P. Simon, *Desalination*, **59**, 61 (1986).
17. T. Sata and R. Izou, *Colloid and Polymer Sci.*, **256**, 757 (1978).