

폐수 중 황산이온 회수를 위한 불균질 음이온교환막의 제조 및 특성

최국종 · 최재환* · 황의환* · 이영우 · 황택성[†]
충남대학교 생명화학공학과, *공주대학교 화학공학부
(2007년 3월 6일 접수, 2007년 4월 25일 채택)

Preparation and Characterization of Heterogeneous Anion Exchange Membrane for Recovery of Sulfate Ion from Waste Water

Kuk-Jong Choi, Jae-Hwan Choi*, Eui-Hwan Hwang*, Young-Woo Rhee, and Taek-Sung Hwang[†]

Department of Chemical and Biological Engineering, College of Engineering,

Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

**Department of Chemical Engineering, Kongju National University,*

182, Shinkwan-dong, Gongju, Chungnam 314-701, Korea

(Received March 6, 2007; accepted April 25, 2007)

초록 : 본 연구에서는 폐수 중에 함유된 황산이온을 전기투석 방법으로 회수하기 위하여 불균질 음이온교환막을 압출성형 방법으로 제조하였다. 불균질 음이온교환 막의 함수율, 이온교환용량 및 이온수송수는 이온교환 수지의 함량이 증가함에 따라 증가하였고, 전기저항은 감소하였다. 또한 불균질 음이온교환막의 인장강도는 이온교환 수지의 함량이 증가함에 따라 감소하였으며 LLDPE 막의 경우 인장강도는 수지의 함량이 30 wt%일 때 가장 높게 나타났다. 함수율은 이온교환 수지의 함량이 증가함에 따라 증가하였으며, 불균질 이온교환막의 이온수송수는 최대 0.86 이었고, 전기저항 값은 50 wt% 수지 함량의 LDPE 막이 $46.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 가장 높게 나타났다. 한편 제조한 막의 황산이온에 대한 전기투석 운전 결과 전류효율은 황산농도 0.5 mol/L, 전류밀도 125 mA/cm²에서 가장 높게 나타났다.

Abstract : Heterogeneous anion exchange membranes were prepared by compression molding for the recovery of sulfate ion from waste water. The swelling ratio, transport number, and ion exchange capacity of the heterogeneous anion exchange membranes were increased and their electrical resistances were decreased as the amount of ion exchange resin content in the matrix was raised. The tensile strength of the heterogeneous anion exchange membrane was decreased with increasing the amount of ion exchange resin in the LLDPE. The tensile strength for the LDPE heterogeneous membrane containing 30 wt% anion exchange resin showed the highest value. The water content increased with increasing amount of ion exchange resin in the membrane. Moreover the highest transport number of the membrane was 0.86. The electrical resistance of LDPE matrix membrane with 50 wt% resin showed $46.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Current efficiency of electrodialysis for sulfate ion showed the highest value at the current density of 125 mA/cm² in 0.5 mol/L sulfuric acids solution.

Keywords : heterogeneous ion-exchange membrane, electrodialysis, extrusion, LLDPE, LDPE, ion transport number.

서 론

최근 화학, 생물, 전자, 제약, 철강 등 산업의 발달과 더불어 각종 산업의 제조 공정에서 다량의 이온성 폐수가 발생되고 있다. 이로 인한 환경오염이 심각해지면서 환경보전을 위한 국제적인 환경오염물질 배출에 대한 규제가 강화되어 이의 처리가 시급한 실정이다. 지금까지 알려진 이온성 폐수의 처리 방법에는 역삼투압법, 이온교

환법, 생물학적 방법, 전기탈이온법 등 다양한 방법이 알려져 있다. 역삼투압법은 처리효율은 좋으나 에너지 소비량이 많고, 생물학적 방법은 대량처리가 가능하나 특정 이온에 대한 미생물 확보가 어렵다는 단점이 있다. 또한 전기탈이온법은 실험실적 성능은 우수하나 현장적용에 한계성이 있다. 따라서 이들 단점을 보완한 이온교환법에 대한 관심이 더욱 고조되고 있다.¹

이온교환 방법은 처리비용은 물론 효율이 좋고, 경제성이 있으며, 폐수로부터 이온성 물질의 분리가 용이하여 다른 방법에 비해 유리한 장점을 지니고 있다. 그러나 이온교환법에 사용되는 수지는 분

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: tshwang@cnu.ac.kr

Table 1. Basic Properties of Matrix and Resin

Matrix	Melt index (g/10 min)	Density (g/cm ³)	Tensile strength (kgf/cm ²)	Elongation (%)	Ion exchange capacity (meq/g)	Polymer type
LLDPE	20	0.92	112	650	-	powder
LDPE	22	0.915	90	400	-	powder
Resin	Exchanger	Density (g/cm ³)	Ion type	Moisture (%)	Ion exchange capacity (meq/g)	Polymer type
IER	-N ⁺ (CH ₃) ₃ Cl ⁻	0.67	Cl type	49~55	1.2	Strong anionic ion exchanger bead

리성능은 우수하나 이온교환 후 재생이 필요하고 이 과정에서 다량의 2차적인 폐염이 발생한다는 단점이 있다. 따라서 대량의 수처리를 위해 새로운 형태의 소재 개발이 필요한 실정이다.²⁻⁶

최근 이러한 문제점을 해결하기 위하여 막 분리 공정에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이온교환막은 균질막과 불균질막으로 분리되는데, 균질막은 전기화학적 성질은 우수하나, 기계적 물성이 낮은 단점이 있다. 반면에 불균질막은 기계적 강도는 우수하나 전기화학적 특성이 낮다는 단점이 있다. 따라서 막 분리 공정을 통해 이온성 오염물질을 처리하기 위해서는 적당한 기계적 강도를 유지하며, 우수한 전기화학적 성능을 갖는 소재의 개발이 요구된다.^{7,8} 한편, 전기투석 또는 탈이온용 불균질 이온교환막은 PE 기재에 이온교환 수지를 분산 고정시켜 제조하였는데, 이들은 이온교환성능은 우수하나 막 강도가 약하여 이들을 보완하는 것이 시급한 실정이다.⁹⁻¹²

이온교환막을 이용한 막 공정은 1890년 Ostwald에 의해 처음으로 도입되었다.¹³ 이후 Meyer 등은 양이온 막과 음이온 막이 교차적으로 배열된 전기투석 공정을 제안하였으며, 1940년대 말 Ionic Industry사의 Juda에 의해 염 분리 이온교환막이 상업화되기 시작하였다.¹⁴ 한편, Liu 등은 염으로부터 산과 염기를 양극성 (bipolar) 교환막을 사용하여 높은 수율로 산과 염기를 분리하였고 보고하였다.¹⁵ 또한, Gunther 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 적용하는 데는 많은 문제점이 있다고 보고하였다.¹⁶

따라서 본 연구에서는 이와 같은 불균질 이온교환막의 단점을 보완한 막을 제조하기 위하여 이온교환 수지를 미분쇄한 후 각기 다른 매트릭스에 수지의 비를 달리하여 twin roll mill을 이용하여 혼합한 후 압출방법으로 불균질 이온교환막을 제조하고 이들 막의 특성과 폐수 중 황산이온의 분리성능을 평가하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 실험에 사용된 PE 기재는 LDPE (low density polyethylene, 호남석유화학), LLDPE (linear low density polyethylene, 호남석유화학)를 결합체로 사용하였으며 그 특성은 Table 1에 나타내었다. 불균질 이온교환막의 제조에 사용되어진 강염기성 음이온교환 수지는 삼양사(PA312) 제품으로 그들의 기본

Table 2. Preparation Conditions of PE Heterogeneous Membrane with Anion Exchanger

NO.	Parameter	LDPE or LLDPE (wt%)	Resins IER (wt%)	Glycerol (wt%)	Temp. (°C)	Mixing time (min)
1		65	30	5	140	20
2		55	40	5	140	20
3		45	50	5	140	20

물성은 Table 1과 같으며 사용 시 수분이 50% 이상 함유되어 있어 70 °C 진공오븐에서 24시간 충분히 건조시킨 후 볼밀로 미분쇄하여 막 제조에 사용하였다. 또한 Glycerol은 Aldrich의 특급시약을 사용하였으며, HCl, NaOH, NaNO₃, Na₂SO₄, AgCl, NH₃SO₄ 등의 시약은 Tokuyama Soda사의 일급시약을 정제 없이 사용하였다.

PE 불균질 음이온교환막의 제조. 불균질 이온교환막을 제조하기 위하여, 150~200 mesh 표준체 통과 분의 이온교환 수지 분말을 PE 기재에 분산시켜 Roll Press법으로 불균질 이온교환막을 제조하였다. 불균질 이온교환막의 제조시 기계 내 IER의 혼합비는 Table 2와 같다. 본 연구에서는 불균질 이온교환막 제조시 IER의 분산성을 증가시키기 위하여 성형시 glycerol을 PE 기재 기준 5.0 wt%로 첨가하였다. 제조한 불균질 이온교환막은 탈이온수로 여러 번 세척하고 0.1 N KCl 용액에 침적시켜 Cl⁻ form으로 전환시킨 후 사용하였다.

불균질 음이온교환막의 제조는 매트릭스 PE와 미분말 강염기성 음이온 교환체 및 glycerol의 배합비를 각각 65/30/5, 55/40/5, 45/50/5 wt%로 하고 Table 2와 같은 조건 하에서 실험하였다. 음이온 교환체의 경우 60 wt%를 첨가하였을 경우 막이 부스러지는 현상이 발생하여 50 wt%까지만 제작하였다. 막 제조를 위하여 이들을 완전히 혼합 후에 single screw 압출기(신성 프라기엔)와 2 mm 두께의 rod die를 사용하여 190 °C의 온도와 2.8 bar의 압력에서 200 rpm으로 압출하고 pelletizer를 통과시켜 5 mm 두께의 균일한 pellet을 만든 후 pellet을 Figure 1과 같은 압출기에 넣고 T die를 통하여 0.5~0.6 mm의 sheet 형태의 불균질 음이온교환막을 제조하였다.

불균질 음이온교환막의 치환. 제조된 불균질 음이온교환막을 Cl⁻ 형태로 치환하기 위하여 증류수 또는 NaCl 포화 수용액이 들어 있는 항온조 내에 넣고 시간과 온도를 변화시켜 후처리한 후 불균질 음이온교환막을 얻었다.

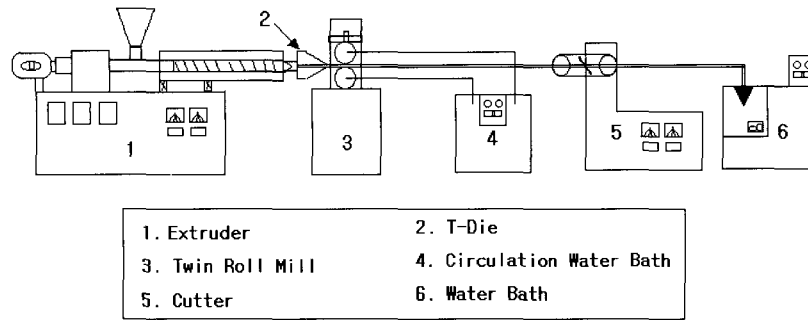


Figure 1. Scheme of extruder for heterogeneous anion-exchange membrane.

전자현미경(SEM) 관찰. 각각의 조건에 따라 제조한 불균질 음이온교환막의 모폴로지와 수지의 분산상태 및 매트릭스와의 계면상태를 관찰하기 위하여 SEM(model LEO 1455VP, Germany) 사진을 확인하였다. 배율을 200배로 하고 모든 시료를 gold coating 하여 분석하였다.

함수율(Water Content). 이온교환막을 일정크기(3×3 cm)로 절단한 후 0.1 M NaCl 용액에 침적시켜 충분히 팽윤시킨 다음 이온교환막 표면의 free water를 제거한 후 칭량하고, 이것을 60 °C 진공오븐에서 24시간 건조시켜 냉각시킨 후 무게를 측정한다 다음 식에 의해 함수율을 구하였다.

$$WC(\%) = (W_{wet} - W_{dry}) / W_{dry} \times 100$$

여기서 W_{wet} 는 습윤상태의 막의 무게이며, W_{dry} 는 건조상태의 막의 무게이다.

막의 전기저항(Electrical Resistance). 이온교환막의 전기저항을 측정하기 위하여 2-compartment cell을 사용하였다. 막을 일정크기(3×3 cm)로 절단하여 전기화학 셀에 끼운 후 0.1 M NaCl 용액에서 전기저항을 측정(R_1)한 후 막을 제거하고 전해질 용액만의 저항을 측정(R_2)하여 아래의 식을 통해 전기저항값을 구하였다.

$$ER(\Omega \cdot m^2) = (R_1 - R_2) \cdot A$$

여기서, R_1 은 전기화학 셀에 막을 끼운 후 측정된 전기저항이고 R_2 는 막을 제거한 후 전해질만의 전기저항을 나타낸다. 또한 A 는 막의 유효 면적을 나타낸다.

막의 이온수송수(Ion Transport Number). 이온교환막의 이온수송수를 측정하기 위하여 일정크기(3×3 cm)로 절단한 막을 0.1 M NaCl 용액에 침적시켜 평형상태에 도달시킨 후 2-compartment cell을 조립하고 우측에 0.01 M NaCl과 좌측에 0.1 M NaCl을 동일하게 채운 후 Ag/AgCl 기준전극을 multi meter(HP34401A)에 연결하여 전위차를 측정하였다. 측정된 평균전위차를 아래 식에 대입하여 막의 이온수송수를 구하였다.

$$E_m = (RT/F) \times (2t_m - 1) \times \ln(C_1/C_2)$$

여기서, R =기체상수

F =faraday 상수

T =Kelvin temperature

C_1, C_2 =용액의 농도(1; 높은 농도, 2; 낮은 농도)

E_m =얻어진 평균 전위

t_m =막의 이온수송수를 나타낸다.

이온교환용량(Ion Exchange Capacity). 제조조건에 따른 불균질 이온교환막의 이온교환능을 측정하기 위하여 일정크기(3×3 cm)의 건조시료를 Cl^- form으로 치환시킨 후 500 mL 삼각플라스크에 넣고 4% Na_2CO_3 200 mL를 가한 다음, 6시간 동안 교반 후 상등액 50 mL를 취하였다. 분취한 상등액에 potassium chromate 2 mL를 가하고 0.1 N $AgNO_3$ 표준용액으로 적정한다 후 아래 식에 의해 이온교환용량을 계산하였다.

$$Ion\ Exchange\ Capacity\ (meq/g) = 4A \cdot N/S_d$$

여기서, A 는 0.1 N $AgNO_3$ 표준용액의 양이고, N 은 표준용액의 노르말 농도이며, S_d 는 건조된 막의 중량(g)을 나타낸다.

막의 인장강도 시험. 막의 인장시험은 ASTM D638 시험방법에 따라 specimen을 제조하고, 이들을 70 °C 진공오븐에서 완전히 건조시킨 후 Instron사의 UTM(Series IX Automated Materials Testing System 1.16)으로 막의 인장강도, 인장 신율을 측정하였다. 측정오차를 줄이기 위하여 동일시료에 대해서 5회씩 측정하여 평균값을 구하였다.

바이폴라막 전기투석(EDBM) 장치.¹⁷ 본 연구에 사용된 전기투석 장치는 탈염액, 농축액, 그리고 전극액을 순환시키기 위한 펌프와 이들 용액의 저장조, 그리고 직류전원 공급 장치 등으로 구성되었다. 스택은 바이폴라막과 음이온교환막을 차례로 배열하여 5실 구조로 구성하였다. 실험에 사용된 스택의 구조 및 산과 염기의 제조 원리를 Figure 2에 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 희석조(diluate reservoir)에 20 wt%의 황산암모늄 용액을 넣고 전류를 공급하면 황산이온은 음이온교환막을 통해 농축조로 이동하여 바이폴라막에서 생성된 H^+ 이온과 결합하여 황산이 만들어진다.

바이폴라막은 NEOSEPTA® BP-1, 음이온교환막은 제조된 PE 계열 막 중 가장 성능이 좋은 것을 사용하였다. 양쪽 전극 사이에 바이폴라막과 음이온교환막을 교대로 배열하여 총 5 cell pair를 조립하여 실험을 실시하였다. 전기투석 장치에 사용된 막 한 장의 유

효면적은 50 cm²였고 stack의 전체 유효막 면적은 250 cm²였다. 바이폴라막 전기투석 장치의 운전.¹⁸ 불균질 이온교환막의 황산 이온의 제거성능을 시험하기 위하여 전기투석 실험을 하였는데 실험은 농축조의 황산농도와 전류밀도가 EDBM 공정의 운전 결과에 미치는 영향을 알아보고 최적의 조건을 찾기 위해 2가지 조건으로 나누어 진행하였다. 농축액과 희석액은 각각 1.2 L/min의 유량으로 stack에 공급함으로써 막면에서의 선속도가 6 cm/sec가 되도록 하였다. 양쪽의 전극에 공급되는 전극액은 5.0%의 Na₂SO₄ 1.0 L를 사용하였다. 우선 5실 구조의 EDBM 공정에서 농축조에서 황산의 농도에 따른 전류효율의 변화를 측정하기 위하여 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 M의 황산 용액 1.0 L를 제조하여 각각의 농도에서 전

기투석의 영향으로 농축되는 황산의 농도와 전류효율을 보았다. 각각의 조건에서 직류전원 공급장치(LH, 0-10 A, 0-15 V)를 통해 스택에 2.5 A(=50 mA/cm²)의 전류를 일정하게 한 시간 동안 공급하면서 10분 간격으로 농축조 용액의 황산농도를 측정하였다. 한편, 전류밀도에 대한 영향을 알아보기 위하여 희석조에 0.5 M의 황산암모늄 용액 1.0 L, 농축조에 0.05 M의 황산 용액 1.0 L를 채운 후 전류밀도를 50, 75, 100, 125 mA/cm²로 변화시켜가면서 전기투석을 실시하였다. 각각의 전류밀도에서 전기투석 실험은 정전류 조건에서 실시하였고 공급된 총전하량이 2.7×10⁴ coulomb 이 될 때 실험을 종료하였다. 측정은 3.0×10³ coulomb마다 농축조 용액의 황산농도를 측정하였다.

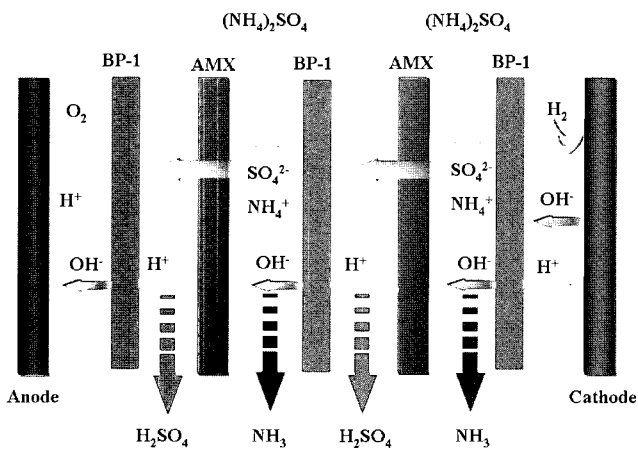


Figure 2. Schematic diagram of 2-compartment electrodiolysis with bipolar membrane.

결과 및 토론

전자현미경(SEM) 관찰. 본 연구에서는 제조한 불균질 이온교환막의 매트릭스내 이온교환 수지의 분산상태를 확인하기 위하여 SEM 사진 관찰을 하였는데 그 결과가 Figure 3에 나타나 있다. Figure 3은 이온교환 수지의 양을 달리하여 제조한 불균질 이온교환막 단면의 SEM 사진으로 Figure 3에서 보는 바와 같이 매트릭스내에 이온교환 수지가 코팅되어 있지 않고 분산 고정되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 이들 결과로부터 제조한 불균질 이온교환막의 이온교환능이 매트릭스에 의해 현저히 저하되지 않을 것으로 판단되었으며 실제 이온교환능의 측정을 통하여 이들 사실과 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

함수율 측정. 불균질 이온교환막의 이온교환 수지 함량에 따른 함수율을 측정하였는데 그 결과가 Table 3에 나타나 있다. Table 3은 불균질막 내의 이온교환 수지 함량과 함수율의 관계를 나타낸

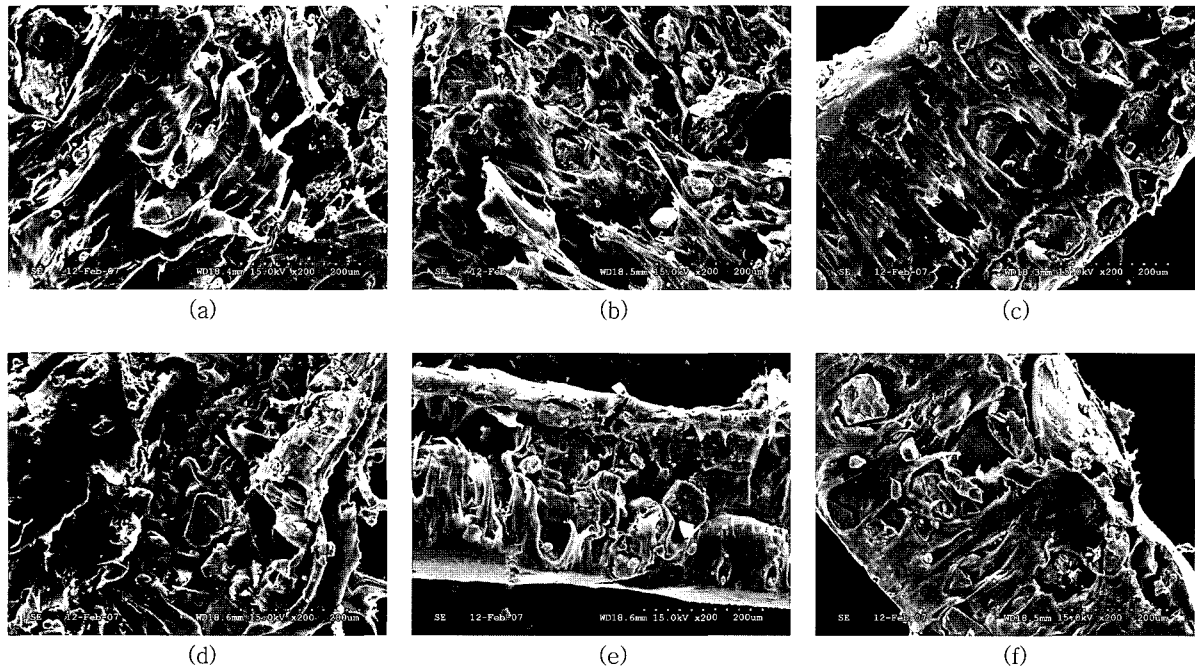


Figure 3. SEM photographs of heterogeneous anion exchange membranes. (a) LDPE30, (b) LDPE40, (c) LDPE50, (d) LLDPE30, (e) LLDPE40, and (f) LLDPE50.

Table 3. Swelling Ratio and Ion Exchange Capacity of PE Heterogeneous Membrane

Properties NO.	Swelling ratio(%)	Ion exchange capacity (meq/g)
LDPE30	18.5	0.38
LDPE40	22.4	0.51
LDPE50	27.7	0.81
LLDPE30	17.9	0.34
LLDPE40	21.7	0.58
LLDPE50	25.2	0.87

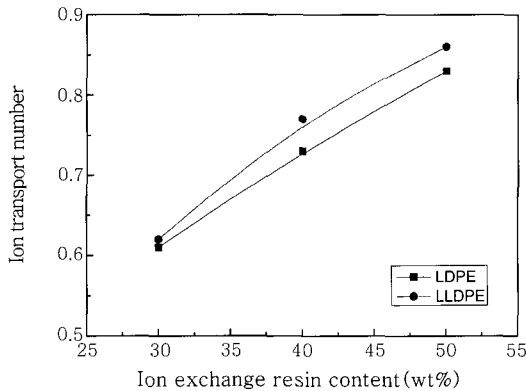


Figure 4. Plot of ion transport number and resin content for heterogeneous anion exchange membranes.

것으로 Table 3에서 보는 바와 같이 불균질 이온교환막의 함수율은 이온교환 수지의 함량이 증가함에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 이렇게 함수율이 수지의 양에 따라 변화하는 것은 불균질 이온교환막 내의 이온교환 수지의 함량이 증가함에 따라 불균질 이온교환막 내에 아민기가 친수성으로 막의 친수성이 증가하여 이온교환막의 함수율이 증가하는 것으로 사료되었다. 한편, 동일조건에서 매트릭스의 종류에 따른 함수율 변화는 LDPE막이 선형 LLDPE막 보다 높은 경향을 보였는데 이는 매트릭스의 결정구조의 차이에 의한 공극의 차이에 기인하는 것으로 사료되었다.

이온교환용량. Table 2의 합성조건에 따라 합성한 PE 이온교환막의 이온교환용량을 측정한 결과가 Table 3에 나타나 있다.

Table 3에서 보는 바와 같이 막의 이온교환용량은 함수율과 마찬가지로 불균질 이온교환막 내의 이온교환 수지의 함량이 증가함에 따라 이온교환용량은 증가하는 경향을 나타내었다. 이렇게 이온교환 수지의 함량이 증가함에 따라 이온교환용량이 증가하는 것은 이온교환 관능기의 수가 증가하기 때문으로 사료되었다.

이온수송수. Figure 4는 본 연구에서 제조한 불균질 이온교환막의 이온교환 수지 함량 변화에 따른 이온수송수를 측정한 결과이다. Figure 4에서 보는 바와 같이 이온수송수는 불균질 이온교환막 내에 이온교환 수지의 함량이 50 wt%까지 완만한 증가율을 보였다. 이와 같이 불균질 이온교환막 내에 이온교환 수지의 함량이 증가할수록 이온수송수가 증가하는 경향을 나타내는 것은 불균질 이온교환막 내의 수지 함량이 증가함으로써 음이온교환 수지의 양이온에 대한 Donnan 배제 효과가 향상된 것으로 사

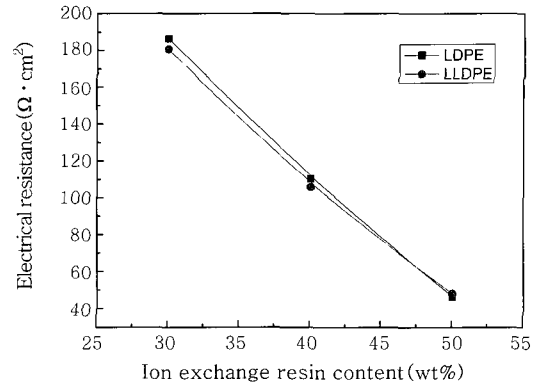


Figure 5. Plot of electrical resistivity and resin content for heterogeneous anion exchange membranes.

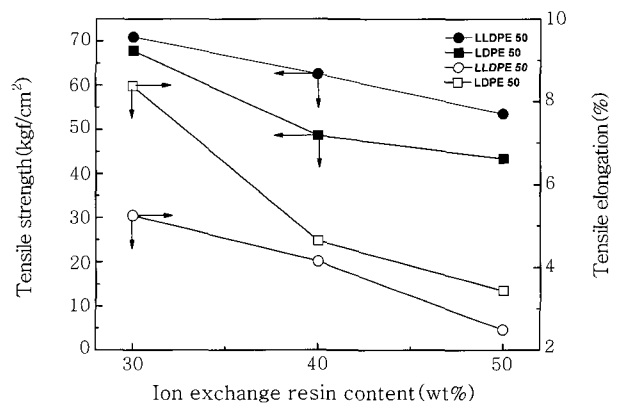


Figure 6. Plot of the tensile strength and tensile elongation on ion exchange resin content.

료된다.

막의 전기저항(Electrical resistance). Figure 5는 불균질 이온교환막 내의 이온교환 수지의 함량변화에 따른 불균질 이온교환막의 전기저항과의 관계를 나타낸 것으로 Figure 5에서 보는 바와 같이 막의 전기저항은 이온교환막 내의 이온교환 수지의 양이 증가할수록 낮아지는 경향을 보였다. 막의 전기저항은 50 wt% 수지를 함유한 LDPE막의 경우 $46.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 가장 우수한 막 전기저항을 나타내었는데, 이러한 결과로부터 본 연구에서는 이들 함량의 막을 최적으로 하여 전기투석장치에 이용하였다.

기계적 물성 측정. 이온교환 수지의 함량 변화에 따라 제조한 불균질 이온교환막의 인장강도 및 인장신률을 측정하고, 이온교환 수지의 함량에 따른 인장강도 및 인장신률의 관계를 plot 하였는데 그 결과가 Figure 6에 나타나 있다. Figure 6은 막의 인장강도의 변화를 나타낸 것으로 Figure 6에서 보는 바와 같이 막의 인장강도는 이온교환 수지의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며 매트릭스를 변화시켜 인장강도를 측정한 결과 LLDPE 막의 인장강도가 LDPE 막보다 크게 나타나는 것을 확인하였다. 이렇게 수지의 함량이 증가함에 따라 막의 인장강도가 감소하는 것은 막내에 수지가 증가함에 따라 매트릭스와 수지간의 계면결합력이 낮아지기 때문으로 사료되었다. 또한 LLDPE 막의 인장강도가 크게 나타나는 것은 LDPE 보다 매트릭스 자체의 인장강도 물성이

우수하고, 수지와외의 친화력이 높기 때문으로 사료되었다.

전기투석에 의한 이온분리 성능.¹⁸ 전기투석 공정이 실제 공정에 활용되기 위해서는 전기투석을 통해 얻게 되는 황산의 농도가 높을 수록 효과적이다. 그러나 농축조의 황산농도가 증가할수록 음이온 교환막에서 H⁺ 이온에 대한 Donnan 배제 효과가 감소하게 되어 전류효율이 저하되는 문제점을 유발할 수 있다.^{19,20} 따라서 본 연구에서도 농축과정에서의 이러한 문제를 고찰하고 최적 조건을 찾기 위해 황산 농도를 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 M로 변화시키면서 전류효율 변화를 측정하여 이온 분리성능을 시험하였는데 그 결과가 Figures 7, 8에 나타나 있다.

Figures 7, 8은 전류밀도를 50 mA/cm²로 고정하고 60분 동안 전기투석을 한 후 농축조의 황산농도 변화를 측정한 결과를 나타 낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 황산 농도는 전기투석이 진행 되면서 서서히 증가하였다. 그러나 농축조의 초기 황산농도가 증가 할수록 시간에 따라 기울기가 감소하였는데 이로부터 농축조의 황산농도의 증가율은 감소하는 것을 알 수 있었고, 황산의 분리능 이 감소하는 것을 알 수 있었다. 이러한 원인은 위에서 언급한 Donnan 배제가 충분하지 않아 음이온교환막의 선택성이 감소하 기 때문인 것으로 해석된다.^{21,22}

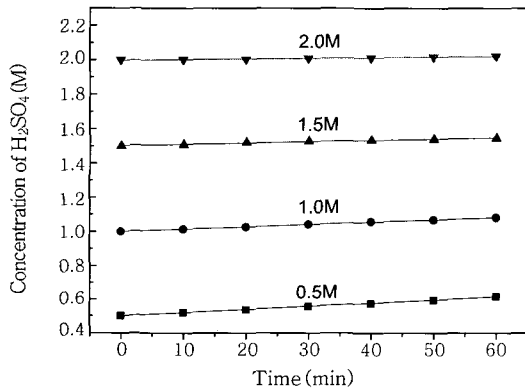


Figure 7. Plot of sulfuric acid conc. and time at current density of 50 mA/cm² for LDPE50. (■) 0.5 M, (●) 1.0 M, (▲) 1.5 M, and (▼) 2.0 M.

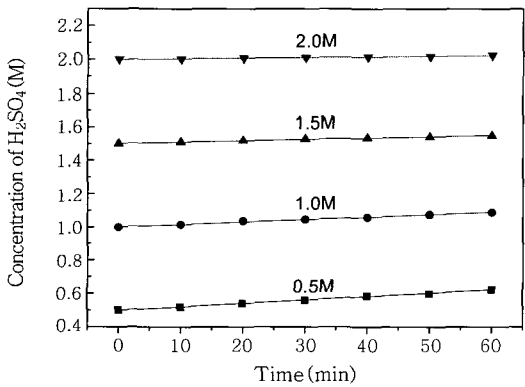


Figure 8. Plot of sulfuric acid conc. and time at current density of 50 mA/cm² for LLDPE50. (■) 0.5 M, (●) 1.0 M, (▲) 1.5 M, and (▼) 2.0 M.

한편, Figure 9은 황산의 농도를 변화시키고 일정시간 동안 평균전류효율을 측정한 결과로 평균 전류효율은 농축조의 황산 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며 동일한 이온교환 수지의 함량을 포함한 막의 경우 LLDPE 막이 LDPE 막보다 평균 전류효율의 감소폭이 적은 것을 확인하였다. 이로부터 LLDPE 막이 황산이온을 분리하는데 유리한 것을 알 수 있었다.

한편, 전류밀도의 변화에 따른 황산암모늄 이온의 전기투석 실험을 하였는데 그 결과가 Figures 10과 11에 나타나 있다. Figures 10과 11은 전류밀도를 50, 75, 100, 125 mA/cm²로 변화시키면

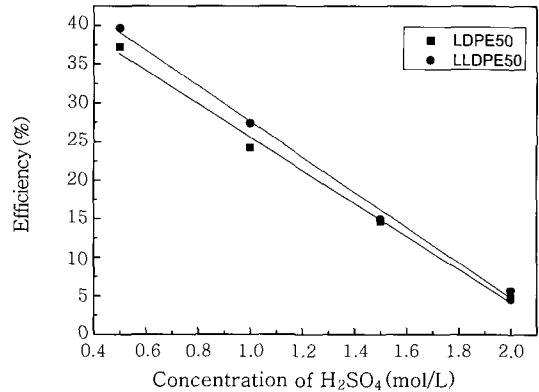


Figure 9. Plot of efficiency and concentration of sulfuric acid.

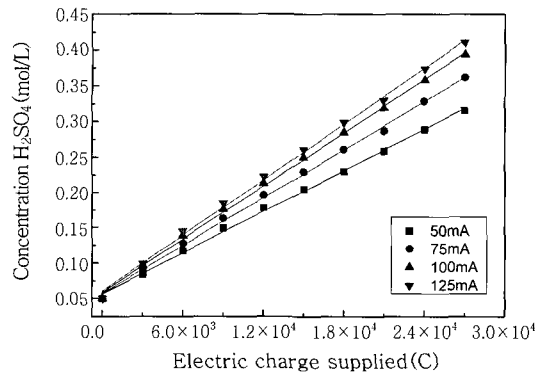


Figure 10. Plot of concentration of sulfuric acid and current density for LDPE50.

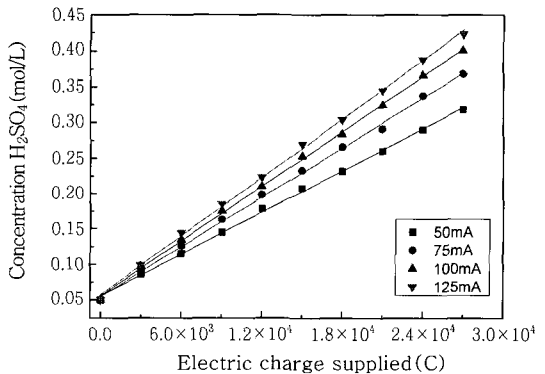


Figure 11. Plot of concentration of sulfuric acid and current density for LLDPE50.

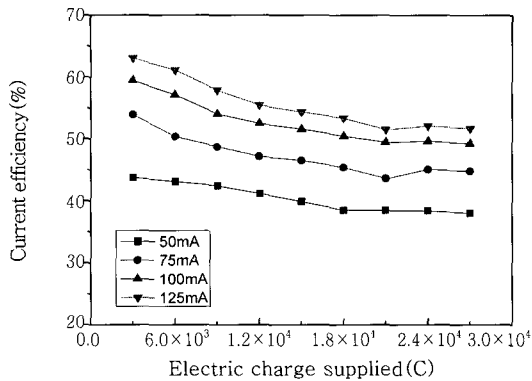


Figure 12. Plot of current efficiency and electric charge supplied for LDPE50.

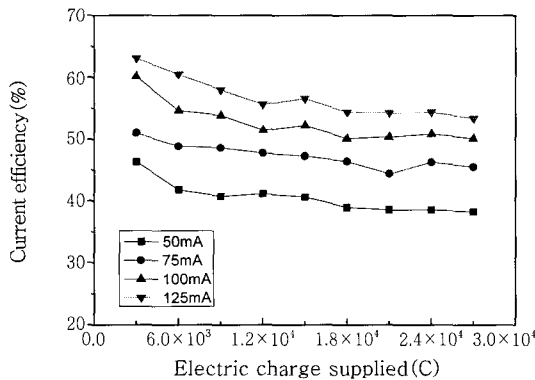


Figure 13. Plot of current efficiency and electric charge supplied for LLDPE50.

서 0.5 M 황산암모늄 용액 1.0 L를 넣고 180, 119.7, 90, 72분 동안 전류를 공급하면서, 총 전하량은 2.7×10^4 coulomb로 동일한 값을 갖도록 하고 3×10^3 coulomb 마다 측정된 결과로 Figures 9, 10에서 보는 바와 같이 황산이온의 분리능은 매트릭스의 종류에 관계없이 거의 동일한 분리능을 나타내는 것을 확인하였다.

또한, 막의 전류밀도 변화에 따른 전류효율의 변화는 Figures 12, 13에서 보는 바와 같이 전류밀도가 증가함에 따라 전류효율이 증가하는 경향을 보여 125 mA/cm²의 전류밀도에서 약 60%의 효율을 나타내었다. 전류밀도에 따라 전류효율이 변하는 것은 음이온교환막을 통해 산 농축조의 수소 이온이 희석조로 이동했기 때문인 것으로 해석된다. 수소이온의 전기전도도는 일반적인 무기이온들에 비해 10배 정도 높은 값을 나타낸다. 이러한 높은 전기전도도로 인해 수소이온이 비록 양전하를 띠고 있지만 음이온교환막을 비교적 쉽게 통과할 수 있다. 산 농축조에서 희석조로 수소이온의 투과량은 시간에 비례하게 되는데 전류밀도가 낮을수록 동일한 전하량을 공급하는데 소요되는 시간이 길어지기 때문에 전류효율이 감소하게 되는 것이다. 따라서 음이온교환막을 통해 수소이온의 확산량을 최소화하여 전류효율을 극대화하기 위해서는 높은 전류밀도를 유지하는 것이 효과적임을 알 수 있다.

결론

압출 롤 프레스법에 의해 합성한 불균질 음이온교환막의 기본물성 및 전기투석에 의한 황산이온의 분리효율 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) SEM을 이용한 막의 분산성 확인결과 기재에 함유된 IER의 함량이 증가할수록 IER의 분산성이 좋게 나타났다. 이온교환용량, 함수율 또한 증가하였으며 IER의 함량이 50 wt%일 때 LDPE의 경우 0.81 meq/g, 27.7%로 나타났으며 LLDPE의 경우 0.87 meq/g, 25.2%로 나타났다.

2) 이온수송수는 기재에 포함된 IER의 함량이 증가할수록 증가하였으며 IER의 함량이 50 wt%일 때 LDPE, LLDPE의 경우 각각 0.83, 0.86으로 나타났다. 또한 전기저항은 기재내의 이온교환수지 함량이 증가할수록 감소하였으며, 수지함량이 50 wt%일 때 LDPE, LLDPE의 경우 각각 46.5, 48.13 Ω · cm²으로 나타났다.

3) 인장강도는 IER의 함량이 증가할수록 감소하였으며 매트릭스를 병화시켜 인장강도를 측정할 결과 LLDPE막의 인장강도가 LDPE막보다 크게 나타나는 것을 확인하였다.

4) LDPE보다 LLDPE의 경우가 더 좋은 기계적, 전기화학적 성능이 우수하였으며, 전기투석장치에서 농축조의 황산농도가 높아질수록 효율이 낮아졌으며 0.5 M 황산농도에서 40%로 가장 높았고, 전류밀도가 증가할수록 효율이 좋아졌으며 125 mA/cm²에서 63%로 가장 높았다.

감사의 글 : 본 연구는 산업자원부 지정 공주대학교 자원재활용 신소재연구센터(RIC/NMR)의 연구비 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. S. Sherry, *Fibrinolysis, thrombosis, and Hemostasis*, Philadelphia, London, p.31 (1992).
2. H. R. Lijnen and D. Collen, *Tromb. Haemost.*, **66**, 88 (1991).
3. K. H. Chung, M. W. Sunwoo, H. S. Woo, and S. B. Baik, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **5**, 183(1990).
4. J. R. B. Williams, *Brit. J. Exp. Pathol.*, **32**, 530 (1951).
5. O. K. Albrechtsen, *Acta Physiol. Scand.*, **39**, 284 (1957).
6. O. K. Albrechtsen, *Brit. J. Haematol.*, **3**, 284 (1957).
7. Giuffrida, PCT Int. Appl WO 94. 06, 850 (1994).
8. Gunther E. Molau, *J. Membrane Sci.*, **8**, 309 (1981).
9. G. H. Barlow and L. Lazer, *Thromb. Res.*, **1**, 201 (1973).
10. T. C. Wun, L. Ossowski, and E. Reich, *J. Biol. Chem.*, **257**, 7262 (1982).
11. W. E. Holmes, D. Pennica, M. Blaber, M. W. Rey, W. A. Guenzler, G. J. Stettens, and H. L. Heyneker, *Biol. Technol.*, **3**, 923(1985).
12. A. D. Fletcher, N. Alkjaersig, S. Sherry, E. Genton, J. Hirsh, and F. Bachmann, *J. Lab. Clin. Med.*, **64**, 713 (1965).
13. P. G. Zaworski and G. S. Gill, *Anal. Biochem.*, **173**, 440 (1988).

14. T. Sugo and K. Saito, *Membrane*, **71**, 58 (1990).
15. E. A. Hegazy, N. B. El-Asy, A. y M. Dessouki, and M. M. Shaker, *Radiat. Phys. Chem.*, **33**, 13 (1989).
16. J. Okamoto, T. Sugo, A. Katakai, and H. Omichi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2967 (1985).
17. G. Pourcelly and C. Gavach, "Electrodialysis water splitting—Applications of eletrodialysis with bipolar membranes (EDBM)," *Handbook on bipolar membrane technology*, A. J. B. Kemperman, Editor, Twente Univ. Press, Netherlands (2000).
18. U. S. Hwang and J. H. Choi, *Korean Society of Environmental Engineers*, **27**, 36 (2005).
19. J. H. Choi, "Transport phenomena in ion-exchange membrane under- and over-limiting current regions", Ph.D Thesis, GIST, Gwangju (2002).
20. M. Mulder, *Basic principles of membrane technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1996).
21. M. S. Kang, "Water-splitting phenomena and applications in ion-exchange membranes", Ph.D Thesis, GIST, Gwangju (2002).
22. H. Stranthmann, J. J. Krol, H. J. Rapp, and G. Eigenberger, *J. Membrane Sci.*, **125**, 123 (1997).