

직접 불소화에 의해 표면 개질된 SPEEK/APSf, SPEEK/APEI 바이폴라막을 이용한 차아염소산나트륨 생성

김 가 영 · 정 성 일 · 임 지 원[†]

한남대학교 대덕밸리캠퍼스 화공신소재공학과
(2015년 10월 6일 접수, 2015년 10월 24일 수정, 2015년 10월 27일 채택)

Hypochlorite Production by Using SPEEK/APSf and SPEEK/APEI Bipolar Membranes Modified by the Direct Fluorination

Ka young Kim, Seong Ihl Cheong, and Ji Won Rhim[†]

Department of Advanced Materials and Chemical Engineering, Hannam University, 1646 Yuseongdae-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34054, Korea

(Received October 6, 2015, Revised October 24, 2015, Accepted October 27, 2015)

요 약: 본 연구에서는 Polysulfone (PSf), Polyetherimide (PEI)를 각각 비율을 달리하여 아민화하였고, Polyether ether ketone (PEEK)을 설펜화하였다. 합성한 두 이온교환고분자를 더블캐스팅방법으로 SPEEK (sulfonated PEEK)/APSf (aminated PSf) 및 SPEEK/APEI (aminated PEI) 바이폴라막을 제조하였다. 각각의 막 표면을 불소화하고, 아민화 비율에 따라 차아염소산나트륨발생량을 비교하였다. 아민화 비율이 증가할수록 차아염소산나트륨 발생 농도 또한 증가하였다. SPEEK/APSf 3 : 1 막의 경우 불소화 전의 차아염소산나트륨 농도와 총 운전시간은 61.0 ppm, 220 min이고, 불소화한 막의 경우 58.6 ppm, 570 min이다. 또한 SPEEK/APEI 3 : 1 막에서 역시 불소화 전후의 차아염소산나트륨 농도는 각각 60.1 ppm, 58.3 ppm이고, 총 운전시간은 150 min에서 440 min으로 내구성이 크게 향상되었다. 따라서 표면 불소화가 막의 내구성에 중요한 역할을 한다고 사료된다.

Abstract: In this study, Polysulfone (PSf) and polyetherimide (PEI) as the anion exchange polymers were aminated in the different ratio whereas the polyether ether ketone (PEEK) as the cation exchange polymer was sulfonated. The bipolar membranes of SPEEK (sulfonated PEEK)/APSf (aminated PSf) and SPEEK/APEI (aminated PEI) were prepared by the double-casting method. The surfaces of bipolar membranes were fluorinated in accordance with the amination ratio and applied to produce the hypochlorite. As the amination increased, the hypochlorite concentration is also increased. Typically, for SPEEK/APSf 3 : 1 membrane, the produced hypochlorite concentration was 61.0 ppm and its durability was 220 min for the non-fluorinated membrane while for the fluorinated membrane, the concentration of 58.6 ppm and its durability lasted 570 min. Also for SPEEK/APEI 3 : 1 membrane, the hypochlorite concentrations of 60.1 ppm and 58.3 ppm for before- and after-fluorination, respectively were observed whereas the durability was remarkably developed from 150 min to 440 min. Therefore, the surface fluorination takes an important role for the development of the membrane durability.

Keywords: hypochlorite production, bi-polar membrane, aminated polysulfone, surface fluorination, sulfonated poly ether ether ketone

1. 서 론

염소계 살균제는 차아염소산나트륨(NaOCl), 이염화

이소시아눌산 나트륨(DCCNa), 이산화염소(ClO₂) 등이 국내외에서 광범위하게 사용되고 있다. 이들 중 차아염소산나트륨의 살균력이 가장 좋은 것으로 알려져 있다.

[†]Corresponding author(e-mail: jwrhim@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-7803-2959>)

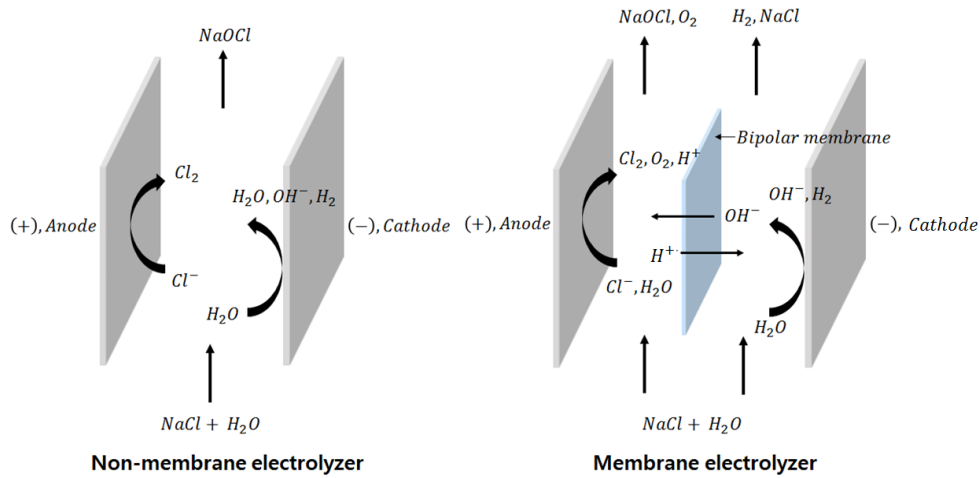


Fig. 1. Non-membrane electrolyzer and membrane electrolyzer.

차아염소산나트륨은 일반적으로 수돗물에 염(salt) 또는 염산(hydrochloric acid)을 첨가하여 제조한다. 차아염소산나트륨은 pH 5~7 정도의 미 산성 전해수로 염소가스 생성의 우려가 없고, 염소계 산화제가 갖는 trihalo-methanes (THMs)의 생성 문제도 잠재울 수 있는 장점이 있다[1-3]. 따라서 정수장에서 전, 중, 후 염소 처리, 하수처리장의 최종 방류수 소독, 냉각수 처리 시스템에서의 살균 등에 쓰인다. 하지만 저장이나 운반 시 농도 감소 등의 문제가 발생한다. 때문에 차아염소산나트륨을 필요로 하는 공정에서는 발생장치를 통해 직접 생성하여 사용한다.

차아염소산나트륨을 생성하기 위한 공정에는 두 가지 유형이 있다. 양 전극 사이에 막이 없는 무 격막 전해조를 사용하는 공정과 막이 있는 격막 전해조를 사용하는 공정이다. Fig. 1에서 확인할 수 있듯이 두 전해조 모두 양극에서는 물의 산화에 의해 산소와 수소가 생성되고 양극 표면에서의 염소이온이 염소가스로 전환된다. 음극에서는 물의 환원에 의해 수소가스와 수산기가 생성된다. 같은 반응이 일어나지만 격막 전해조공정은 무 격막 전해조 공정과 달리 이온교환막이 있어 이를 통해 수소이온은 음극 쪽으로 수산기는 양극 쪽으로 이동하게 된다. 따라서 무 격막 전해조에 비해 고농도의 차아염소산나트륨을 얻을 수 있다[4-6].

격막 전해조에 사용되는 이온교환막은 양이온교환막 (CEM), 음이온교환막(AEM)과 두 막을 결합한 바이폴라막으로 분류된다. 고분자 내의 작용기 종류에 따라 음이온과 양이온을 선택적으로 이동시킬 수 있다[7]. 음이온교환막의 작용기는 $-NH_3^+$, $-NRH^+$, $-NRH_2H^+$, $-NR_3^+$,

$-PR_3^+$ 가 있으며 양이온 교환막의 작용기는 $-SO_3^-$, $-COO^-$, $-PO_3^{2-}$ 가 있다. 양이온교환막은 음극에, 음이온교환막은 양극에 접하여 양이온과 음이온을 각각 이동시킨다. 격막 전해조에서는 이와 같은 양이온교환막 또는 음이온교환막을 단일 막으로 사용할 수 있다. 이때 염소가스와 수소가스, 가성소다가 발생한다. 또한 두 가지 전극 셀이 필요하기 때문에 단일 막 보다 바이폴라막을 이용하는 경우 공정의 초기 비용과 공간을 절약할 수 있는 장점이 있다[8].

이온교환막을 이용할 경우 다른 화학 공정과 달리 생태적 안정성과 에너지 소비가 낮은 장점이 있다. 또한 이온성 물질과 같은 화학물질을 사용하거나 생성하지 않고 선택적 분리가 가능하다[9,10]. 이온교환막의 응용 분야는 세 가지로 나눌 수 있다. 첫 번째로 전기투석에 의한 해수 담수화 공정과 같은 물질 분리공정, 둘째로 물 분해에 의한 수소와 산소 생산 및 차아염소산 등의 화학합성 공정, 마지막으로 연료전지나 이차전지의 에너지 저장 및 전환 공정이 있다[11].

본 연구에서는 염수를 전기분해하여 차아염소산나트륨을 발생시키는 공정에 바이폴라막을 적용하여 실험하였다. PEEK를 설펜화 하여 양이온교환막을 제조하였고, PSf, PEI를 합성 비율을 달리하여 각각 아민화한 후 음이온교환막을 제조하였다. 이를 SPEEK에 APSf와 APEI를 더블캐스팅 하여 바이폴라막을 제조하였다. 또한 바이폴라막의 내구성 향상을 위하여 불소화 하였으며 차아염소산 발생 실험을 통하여 불소화 전후 막의 성능을 비교 실험하였다.

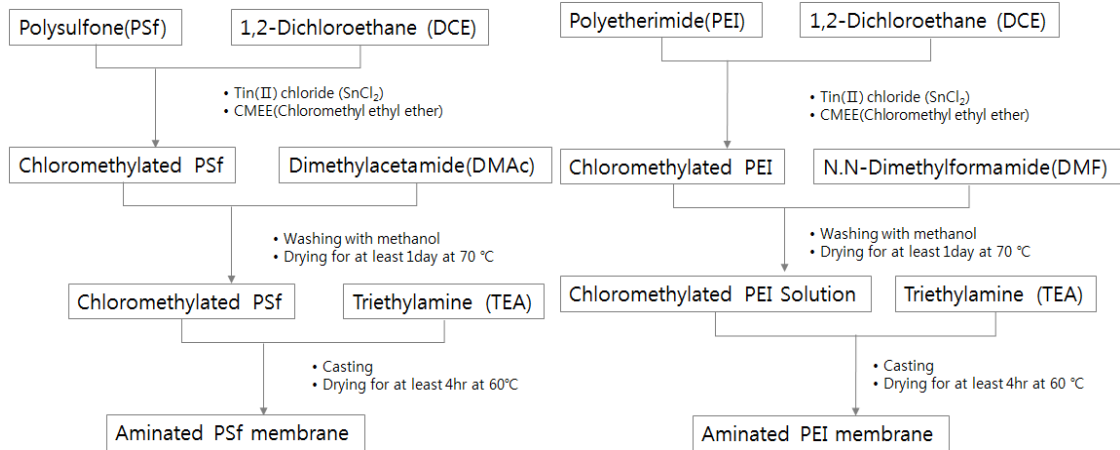


Fig. 2. Membrane preparation of APSf and APEI membranes.

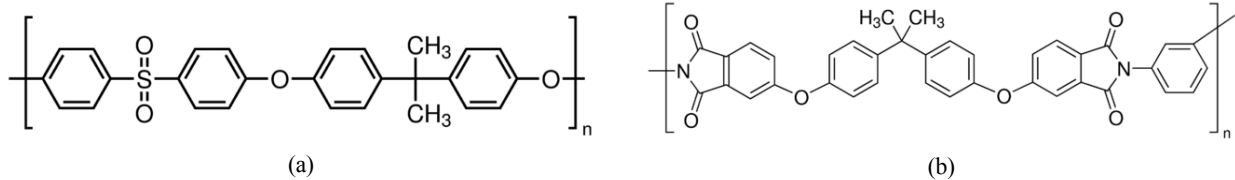


Fig. 3. Chemical structures of (a) PSf and (b) PEI.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 실험에서는 고분자로 Polysulfone (PSf, Udel[®], P-3500, M.W. 66100), Polyether ether ketone (PEEK, Victrex[®], 450PF), Polyetherimide (PEI, Ultem[®] 1000, M.W. 55000)을 사용하였다. Sulfuric acid (96%, Aldrich)로 설폰화 반응을 진행하였고, 클로로 메틸화 반응에서는 Chloromethyl ethly ether (CMEE, 96%, TCI)를 사용하였다. Tin (II) chloride (SnCl₂, Junsei)는 촉매로 첨가하였다. 아민화 반응은 Triethylamine (TEA, 99%, Junsei)를 사용하였다. 1,2-Dichloroethane (DCE, 99.5%, Junsei), N,N-Dimethylforamide (DMF, 99%, Junsei), N,N-Dimethylacetamide (DMAc, 99%, Junsei)는 용매로 사용되었다. 그 외 시약으로 Methanol (99.8%, Junsei)이 있다. 모든 시약은 정제하지 않고 사용하였다.

2.2. 음이온교환 고분자 합성

음이온교환막은 PEI와 PSf를 아민화하여 제조하였다. Fig. 2에서는 APSf와 APEI의 전체적인 합성 과정을, Fig. 3에서는 PSf와 PEI의 화학구조를 나타내었다.

PSf 20 g을 DCE에 8 wt% 농도로 용해시킨 후 클로로 메틸화를 위해 촉매인 SnCl₂를 PSf 대비 10 wt%로 천천히 넣는다. 40°C에서 CMEE를 PSf의 4배 몰 비(1 : 1 기준)로 천천히 떨어뜨려 반응시키고 4 h 후에 용액을 메탄올에 세척하였다. 고화시킨 클로로 메틸화된 PSf를 하루 동안 진공 오븐에 건조시키고 건조된 고분자를 DMAc에 8% 농도로 용해시켰다. CMEE와 같은 몰 비로 TEA를 천천히 넣어준 후 상온에서 12 h 이상 교반하며 반응하였다. 아민 합성 비율 2 : 1, 3 : 1의 경우 CMEE와 TEA를 2, 3배로 하였다.

PEI 또한 PSf와 같이 클로로메틸화 반응 후 아민화 반응을 진행하였다. PEI 16.5 g을 DCE에 15 wt%로 용해시킨 뒤 SnCl₂ 0.825 g (1 : 1 몰 비)을 넣는다. CMEE를 8 mL (1 : 1 기준)를 70°C에서 천천히 넣고 1 h 교반한다. 클로로메틸화된 PEI를 메탄올에 세척 후 하루 동안 건조시킨다. 건조된 PEI를 DMF에 8 wt%로 녹이고 TEA를 CMEE와 동일 몰 비에 따른 양 5.256 g (1 : 1 몰 비)을 천천히 넣어 8 h 동안 교반하여 APEI 고분자를 합성하였다. 아민화 비율이 2 : 1, 3 : 1인 APEI 고분자는 CMEE와 TEA를 각각 2, 3배로 넣어 합성하였다.

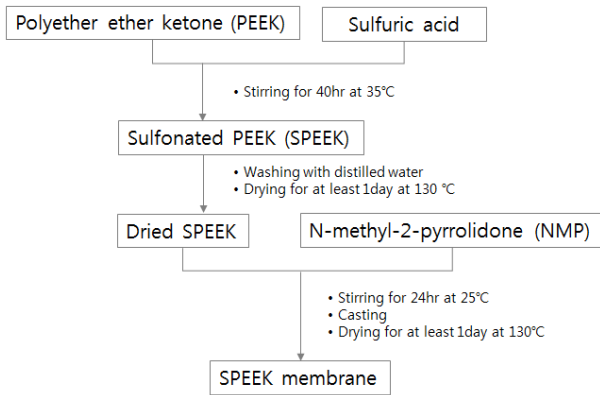


Fig. 4. Membrane preparation of SPEEK membrane.

2.3. 양이온교환 고분자 합성

양이온교환막인 SPEEK를 제조하기 위해서 PEEK 고분자를 진공오븐에서 24 h 이상 건조시킨 후 35°C의 Water bath 안의 플라스크에 건조된 고분자 20 g을 황산 774.74 g에 천천히 떨어뜨린다. 그 후 40 h 동안 격렬히 교반하여 반응시킨다. 반응시킨 PEEK는 얼음이 담긴 초순수에 담가 고분자의 반응을 종결시킨다. SPEEK를 초순수에 고화시키고 고화된 고분자를 세척하여 세척수의 pH가 6 이상이 될 때까지 반복한다. 세척 후 물기를 제거한 SPEEK 고분자를 130°C 진공오븐에서 건조시킨다. 건조된 SPEEK는 NMP에 11%로 녹여 사용하였다. Figs. 4, 5에서 SPEEK의 합성 과정과 PEEK의 화학구조를 나타내었다.

2.4. 바이폴라막 제조

음이온교환고분자 APSf와 APEI를 합성하고 양이온 고분자로 SPEEK를 합성하였다. 유리판 위에 음이온교환고분자를 캐스팅 한 후 그 위에 양이온고분자를 캐스팅 하는 더블캐스팅 방법으로 막을 제조하였다. 양이온 교환고분자의 용매에 의해 음이온교환막이 용해될 경우를 대비하여 양이온교환고분자 캐스팅 시 건조 온도를 130°C로 하여 빠르게 건조시켰다.

2.5. 표면 불소화

표면 불소화는 재료의 표면에 불소가스를 직접 주입해 표면 성질을 변화시킨다. 별도의 에너지원 없이 불소의 반응성에 의해 반응이 개시된다. C-C 결합에 자유라디칼이 형성되어 수소와 불소의 치환이 반복적으로 일어나 불소화 반응이 진행된다[12-14]. 반응속도, 불소농도, 반응시간 등에 의한 영향을 받는다. 불소는 반응성

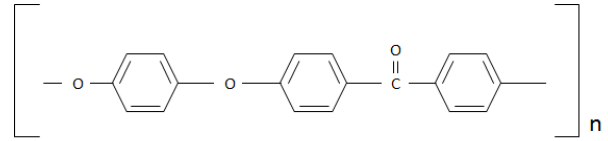


Fig. 5. Chemical structure of PEEK.

이 큰 기체로 직접 불소화 반응 시 물과 반응하여 oxygen, oxygen difluoride 및 hydrogen fluoride를 생성한다. 또한 수분과 산소는 산화반응을 발생시켜 막 표면에 산소와 불소를 동시에 치환시킬 우려가 있다[15,16]. 따라서 본 연구에서는 직접 주입 시 비활성 기체인 질소를 혼합하여 사용하였다. 25°C에서 2,000 ppm의 불소가스를 연속적으로 유입하여 반응기에서 2 h 불소화하였다.

2.6. 막 특성평가

제조한 이온교환막의 특성평가를 위하여 FT-IR, 함수율, 이온교환용량 그리고 이온전도도를 측정하였다. FT-IR은 APSf와 APEI의 작용기 존재를 확인하기 위하여 ALPHA-T FT-IR spectrometer (Bruker, Germany)로 측정하였다. 함수율은 막의 건조 중량에 대한 수분의 중량 비를 퍼센트로 표시한 것으로 참고문헌[17,18]을 참고하여 실험하였다. 이온교환용량은 참고문헌[19]의 측정 방법을 바탕으로 Mohr법을 이용하였다. 이온전도도는 CR hitester (Reactance Capacitor Resistor tester, Hioki Model 3522)로 전기저항을 측정하였다[20].

2.7. 차아염소산나트륨 발생 실험

본 연구에서는 공급액으로 0.5 wt% NaCl 수용액을 사용하였다. 공급액의 유속은 30 mL/min으로 일정하게 유지하였다. 차아염소산 발생장치의 셀의 음전극은 티타늄, 양전극은 티타늄에 이리듐을 코팅하여 사용하였다. 사용된 바이폴라막의 유효 면적은 25 cm²이고, 전류밀도는 5 mA/cm²으로 고정시켰다. 또한 바이폴라막의 표면 불소화를 통해 내구성 비교 실험을 진행하였다. Fig. 6는 실험에 사용한 cell의 그림이다. 생성된 차아염소산나트륨의 농도를 측정하기 위해 발생한 차아염소산나트륨 25 mL를 채취하여 요오드화칼륨 1 g과 아세트산 용액 2.5 mL를 가한 후 0.1 N 티오황산나트륨 용액으로 적정하였다. 갈색이 담황색으로 변화되면 녹말용액을 소량 가하여 청색이 없어질 때까지 다시 적정하였다. 이때 티오황산나트륨 용액량으로부터 유효

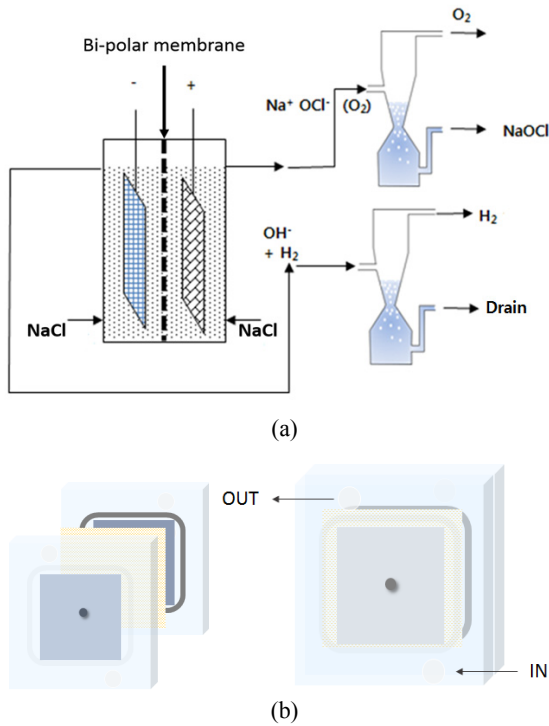


Fig. 6. Sodium hypochlorite generator. (a) Schematic diagram, (b) membrane cell.

염소농도를 아래 계산식을 이용하여 구하였다.

$$\text{Chlorine concentration (\%)} = \frac{V_{Na_2S_2O_3} \times 3.545}{V_{Sample}} \times 100$$

* 0.1 N Na₂S₂O₃ 1ml = 3.545 mg Cl

3. 결과 및 고찰

3.1. 막 특성평가

Figs. 7, 8에서 APSf와 APEI의 FT-IR결과를 나타내었다. 3300 cm⁻¹에서 -NH₂에 의한 특성피크를 확인할 수 있다[21]. 아민화 비율이 증가할수록 아민기의 특성 피크가 더욱 뚜렷해지는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 아민화가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

함수율, 이온교환용량, 이온전도도를 측정하여 불소화 전후의 음이온교환막의 물성변화를 확인하고자 하였다. Tables 1, 2를 통해 APSf와 APEI의 함수율은 아민화 비율이 증가함에 따라 -NH₂기의 영향으로 APSf 6.4, 19.6, 25.8%, APEI 7.9, 18.6, 30.6%로 측정되었다. 표면 불소화한 막의 경우 합성비율 3 : 1일 때 APSf

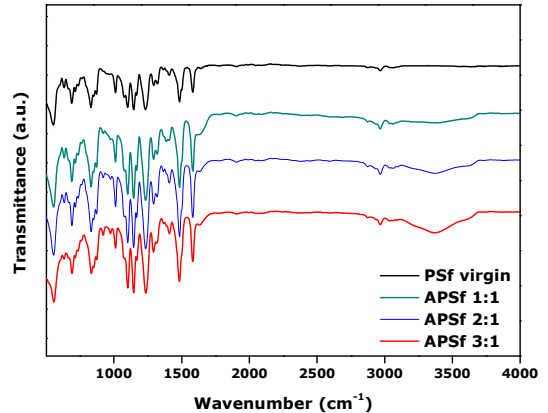


Fig. 7. FT-IR spectra of APSf membranes.

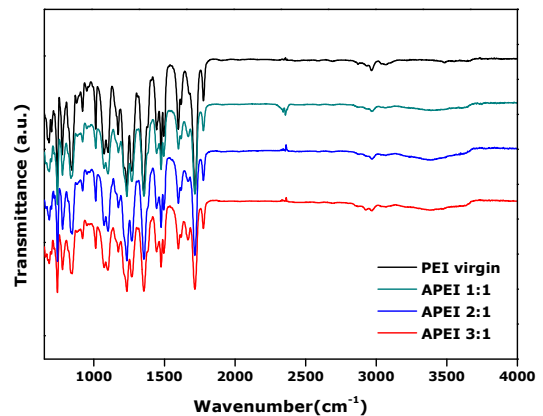


Fig. 8. FT-IR spectra of APEI membranes.

18.4%, APEI 22.7%로 감소한 것을 알 수 있다. 이온교환용량은 APSf는 1.0, 1.4, 2.0 meq/g으로, APEI는 0.9, 1.3, 1.6 meq/g으로 증가하였다. 이는 TEA의 함량이 증가할수록 교환할 수 있는 이온의 양 또한 증가하기 때문으로 사료된다. 불소화한 막의 경우 APSf와 APEI 모두 불소화하지 않은 막과 같이 합성 비율 증가에 따라 이온교환용량은 증가하였고, 불소화하지 않은 막에 비해서 낮아지는 경향을 보였다. 이온전도도는 전해질 용액으로 1 M의 H₂SO₄를 사용하여 측정하였다. 이온교환용량의 결과와 일관되게 합성 비율과 측정 온도가 증가함에 따라 이온전도도 또한 증가하였다. 표면 불소화한 막의 이온전도도는 불소화하지 않은 막에 비해 다소 낮은 수치를 얻었지만 큰 차이는 없었다. 이는 표면 불소화가 막의 소수성 향상에 영향을 미칠 뿐 막의 고유 특성에는 영향을 주지 않는 것을 나타낸다[22].

Table 1. Swelling Degree, IEC and Ion Conductivity of Pristine and Fluorinated APSf Membranes

Membranes	Swelling degree (%)	Ion exchange capacity (meq/g)	Ion conductivity at 25°C (S/cm)
*APSf 1 : 1	6.4	1.0	0.005
APSf 2 : 1	19.6	1.4	0.027
APSf 3 : 1	25.8	2.0	0.034
**F ₂ -APSf 1 : 1	4.9	1.0	0.004
F ₂ -APSf 2 : 1	13.6	1.3	0.021
F ₂ -APSf 3 : 1	18.4	1.7	0.029

*Pristine APSf membranes, **Surface fluorinated APSf membranes

Table 2. Swelling Degree, IEC and Ion Conductivity of Pristine and Fluorinated APEI Membranes

Membranes	Swelling degree (%)	Ion exchange capacity (meq/g)	Ion conductivity at 25°C (S/cm)
*APEI 1 : 1	7.9	0.9	0.013
APEI 2 : 1	18.6	1.3	0.018
APEI 3 : 1	30.6	1.6	0.020
**F ₂ -APEI 1 : 1	5.08	0.7	0.012
F ₂ -APEI 2 : 1	12.6	1.0	0.163
F ₂ -APEI 3 : 1	22.7	1.2	0.186

*Pristine APEI membranes, **Surface fluorinated APEI membranes

3.2. 차아염소산나트륨 발생 실험

Tables 3, 4는 SPEEK/APSf와 SPEEK/APEI 바이폴라막의 표면 불소화 전후의 차아염소산나트륨 발생 실험 결과이다. 양극과 음극에서의 수소이온 농도와 고정된 전류밀도 5 mA/cm²에서의 막의 저항(voltage)을 측정하였다. 또한 총 운전시간을 측정하여 막의 내구성을 비교하였다. 총 운전시간은 바이폴라막의 손상으로 인해 저항이 급격히 증가하거나 양극과 음극에서의 pH 변화가 있을 때를 실험 종료시간으로 하였다.

SPEEK/APSf 바이폴라막의 경우 APSf의 아민화 비율이 증가함에 따라 양극에서의 pH는 4.4에서 4.1, 3.6으로 감소했다. 반면 양극에서는 11.6에서 11.8, 12.3로 증가하나 음극의 변화에 상대적으로 적은 차이를 보였다. 전압의 경우 합성비율이 증가할수록 3, 4, 5 V로 증가하였다. 이때의 전압은 저항을 의미하는데 전압의 증가는 양이온교환막과 음이온교환막의 상이한 이온교환용량의 불균형으로부터 발생한다. 이 저항은 두 막의 이온교환용량 차이를 줄임으로써 해결할 수 있다[23,24]. 차아염소산나트륨의 발생량은 1 : 1에서 52.2 ppm, 3 : 1에서 61.0 ppm으로 증가하는 경향을 보였다. 그에 반해 합성비율이 높을수록 총 운전 시간은 감소하였다.

250, 230, 220 min으로 1 : 1과 3 : 1이 약 30 min 정도 차이를 보였다.

불소화한 SPEEK/APSf 바이폴라막에 대해 양극과 음극에서의 pH는 불소화하기 전 막과 같은 양상을 보였다. pH는 양극에서 3.6, 3.5, 3.0으로 감소하는 경향을 나타내었고 음극에서는 11.3, 11.6, 12.3로 증가하였다. 전압의 경우 2 : 1과 3 : 1에서 5 V로 같은 값을 가졌다. 차아염소산나트륨의 발생량은 48.5, 50.1, 58.6 ppm로 합성비율에 따라 증가하였으며 불소화하기 전의 막에 비해 감소하였으나 큰 차이는 없었다. 실험 시간은 600, 580, 570 min으로 감소하였다. 불소화한 막의 실험 시간이 약 250 min 정도 긴 것으로 보아 전체적으로 불소화 전보다 내구성에 있어 크게 향상되었음을 알 수 있었다.

불소화하지 않은 SPEEK/APEI막에 대해서 pH는 APEI의 합성 비율이 증가함에 따라 양극에서 3.5, 3.1, 3.0로 감소하였고, 음극에서 11.6, 12.0, 12.2로 증가하였다. 전압과 차아염소산나트륨 발생량의 경우 APEI의 아민화 정도가 증가함에 따라 전압은 3, 4, 5 V로 변화하였고 차아염소산나트륨 발생량 또한 29.8 ppm에서 53.2, 60.1 ppm으로 증점하였다. 실험시간은 아민화 비율이

Table 3. Hypochlorite Production Using Pristine and Fluorinated SPEEK/APSf Bipolar Membranes at 5 mA/cm²

Membranes	pH at anode	pH at cathode	Voltage	Concentration of produced hypochlorites (ppm)	Experiment duration (min)
*SPEEK/APSf 1 : 1	4.4	11.6	3	52.2	250
SPEEK/APSf 2 : 1	4.1	11.8	4	54.4	230
SPEEK/APSf 3 : 1	3.6	12.3	5	61.0	220
**F ₂ -SPEEK/APSf 1 : 1	3.6	11.3	4	48.5	600
F ₂ -SPEEK/APSf 2 : 1	3.5	11.6	5	50.1	580
F ₂ -SPEEK/APSf 3 : 1	3.0	12.3	5	58.6	570

*Pristine bi-polar membranes, **Surface fluorinated bi-polar membranes

Table 4. Hypochlorite Production Using Pristine and Fluorinated SPEEK/APEI Bipolar Membranes at 5 mA/cm²

Membranes	pH at anode	pH at cathode	Voltage	Concentration of produced hypochlorites (ppm)	Experiment duration (min)
*SPEEK/APEI 1 : 1	3.5	11.6	3	29.8	180
SPEEK/APEI 2 : 1	3.1	12.0	4	53.2	170
SPEEK/APEI 3 : 1	3.0	12.2	5	60.1	150
**F ₂ -SPEEK/APEI 1 : 1	3.3	11.6	3	29.8	470
F ₂ -SPEEK/APEI 2 : 1	3.1	11.7	4	50.5	460
F ₂ -SPEEK/APEI 3 : 1	3.0	12.0	5	58.3	440

*Pristine bi-polar membranes, **Surface fluorinated bi-polar membranes

높아질수록 180 min에서 170, 150 min으로 감소하였는데 이는 아민 비율이 높아질수록 내구성이 약화되기 때문으로 사료된다.

불소화한 막에 대해 pH와 전압은 큰 차이를 보이지 않았다. 차아염소산나트륨 발생량은 29.8, 50.5, 58.3 ppm으로 다소 감소하였다. 실험 시간은 470, 460, 440 min으로 불소화하기 전의 막보다 약 290 min 정도 더 증가한 것을 알 수 있었다. 이는 SPEEK/APSf 막과 같은 이유로 막 표면 불소화로 인해 표면에 피막이 형성되어 weak boundary layer가 제거되었기 때문으로 사료된다[23,25,26].

4. 결 론

바이폴라막과 표면 불소화 여부에 따른 차아염소산나트륨 발생량을 알아보기 위해 APSf/SPEEK, APEI/SPEEK 바이폴라막을 제조하여 실험하였다. 바이폴라막의 표면 불소화는 비활성 기체인 질소를 혼합하여 2,000 ppm의 불소가스를 25°C에서 연속적으로 유입하여 반응기에서 2시간 반응시켰다.

막 특성평가에서 FT-IR 결과의 경우 APSf와 APEI의 결과 모두 3300 cm⁻¹ 부근에서 피크가 나타났다. 이로 아민화 반응을 통해 N-H 결합의 존재를 확인하였다. 함수율의 경우 아민화 비율이 높아짐에 따라 -NH₂기의 영향으로 인해 APSf 6.4, 19.6, 25.8%, APEI 7.9, 18.6, 30.6%로 증가하였다. 이온교환용량은 APSf는 1.0, 1.4, 2.0 meq/g으로, APEI는 0.9, 1.3, 1.6 meq/g으로 측정되었다. 이온전도도 또한 이온교환용량의 결과와 같이 APSf는 0.005, 0.027, 0.034 S/cm, APEI는 0.013, 0.018, 0.020 S/cm로 아민화 비율에 따라 증가하는 경향을 보였다.

표면 불소화한 막의 경우에도 함수율, 이온교환용량, 이온전도도에 있어서 불소화 하지 않은 막과 같은 경향을 나타내었다. 함수율의 경우 불소화를 통해 막 표면이 소수화되어 약간 감소하였다. 이온전도도와 이온교환용량은 불소화 전보다 모두 감소하였지만 큰 차이는 보이지 않았다.

차아염소산나트륨 발생실험은 0.5 wt% NaCl 수용액을 공급액으로 사용하였고 유속은 30 mL/min으로 일정하게 실험하였다. 전극의 면적은 25 cm²이고, 전류밀도

는 5 mA/cm²으로 고정시켰다.

APSF/SPEEK 3 : 1 막의 경우 차아염소산생성량은 61.0 ppm, 총 실험 시간은 220 min이었으며 APEI/SPEEK 3 : 1의 막의 경우 차아염소산생성량은 60.1 ppm, 실험 시간은 150 min으로 측정되었다. 불소화한 막에 대해서는 APSf/SPEEK 3 : 1 막의 경우 58.6 ppm, 테스트 시간은 570 min이었으며, APEI/SPEEK 3 : 1 막은 58.3 ppm, 실험 시간은 440 min으로 측정되었다.

표면 불소화 전후를 비교해 봤을 때 pH, 전압과 차아염소산나트륨 발생량은 큰 차이를 보이지 않았다. 하지만 실험 시간을 비교했을 때 불소화 전후의 SPEEK/APSF 막에서 350 min, SPEEK/APEI 막에서 290 min의 차이가 있는 것으로 보아 막의 표면 불소화로 인해 내구성이 향상되었음을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 폐금속유용자원재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다(2014N145).

Reference

1. J. S. Kim, E. H. Cho, J. W. Rhim, C. J. Park, and S. G. Park, "Preparation of bi-polar membranes and their application to hypochlorite production", *Membrane Water Treatment*, **6**, 27 (2015).
2. Y. J. Kim, J. E. Jang, S. W. Lee, and S. J. Cha, "The effect of hypochlorous acid on the nitrogen removal in sea water", *KORRA. J.*, **21**, 43 (2013).
3. S. J. Judd and J. A. Jeffrey, "Trihalomethane formation during swimming pool water disinfection using hypobromous and hypochlorous acids", *Wat. Res.*, **29**, 1203 (1995).
4. F. Zaviska, P. Drogui, and G. Pablo, "Statistical optimization of active chlorine production from a synthetic saline effluent by electrolysis", *Desalination*, **296**, 16 (2012).
5. J. H. Choi and S. H. Moon, "Concentration polarization phenomena in ion-exchange membranes", *Membr. J.*, **12**, 143 (2002).
6. M. K. Hong, S. D. Han, H. J. Lee, and S. H. Moon, "A study on process performances of continuous electrodeionization with a bipolar membrane for water softening and electric regeneration", *Membr. J.*, **17**, 210 (2007).
7. M. Y. Kim and K. J. Kim, "Preparation of anion exchange membranes of cross-linked poly((vinylbenzyl) trimethylammonium trimethylammonium)", *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 621 (2010).
8. T. Xu, "Ion exchange membranes: State of their development and perspective", *J. Membr. Sci.*, **263**, 1 (2005).
9. J. S. Koo, N. S. Kwak, and T. S. Hwang, "Synthesis and properties of nonfluoro aminated poly(vinylbenzyl chloride-co-ethylmethacrylate-co-styrene) anion exchange membranes for MCDI process", *polymer(Korea)*, **36**, 564 (2012).
10. D. H. Kim, J. S. Park, and M. S. Kang, "Controlling water splitting characteristics of anion-exchange membranes by coating imidazolium polymer", *Membr. J.*, **25**, 152 (2015).
11. M. S. Kang, Y. J. Choi, and S. H. Moon, "Preparation and application of anion-exchange membrane having low water-splitting capability", *Membr. J.*, **13**, 54 (2003).
12. B. K. Lee, J. S. Rho, and H. G. Kim, "Surface treatment of polymers using direct fluorination", *Polymer science and technology*, **13**, 751 (2002).
13. Y. S. Lee and B. K. Lee, "Surface properties of oxyfluorinated PAN-based carbon fibers", *Carbon*, **40**, 2461 (2002).
14. A. Tressaud, E. Durand, and C. Labrugere, "Surface modification of several carbon-based materials: comparison between CF₄ rf plasma and direct F₂-gas fluorination routes", *J. Fluorine Chem.*, **125**, 1639 (2004).
15. D. H. Kim, B. S. Lee, and J. W. Rhim, "Preparation and characterization of PVA/PSSA_MA electrolyte membranes containing silica compounds and surface fluorination for fuel cell application", *Polymer(Korea)*, **34**, 540 (2010).
16. A. P. Kharitonov, R. Taege, G. Ferrier, V. V.

- Teplakov, D. A. Syrtsova, and G. H. Koops, "Surface modification of several carbon-based materials: comparison between CF_4 rf plasma and direct F_2 -gas fluorination routes", *J. Fluorine Chem.*, **126**, 251 (2005).
17. K. T. Park, J. H. Chun, D. W. Choi, and S. H. Kim, "A characterization study on Nafion/ ZrO_2 - TiO_2 composite membranes for PEMFC operation at high temperature and low humidity", *Trans. Korean Hydrog. New Energy Soc.*, **22**, 60 (2011).
18. F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath, "Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, **197**, 231 (2002).
19. F. Karas, J. Hnat, M. Paidar, J. Schauer, and K. Bouzek, "Determination of the ion-exchange capacity of anion-selective membranes", *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 5054 (2014).
20. M. Y. Kim, K. J. Kim, and H. Kang, "Preparation of anion exchange membranes of cross-linked poly((vinylbenzyl)trimethylammonium chloride-2-hydroxyl methacrylate)/poly(vinyl alcohol)", *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 621 (2010).
21. Y. Pan, Y. Huang, and B. Liao, "Synthesis and characterization of aminated Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)", *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1111 (1996).
22. C. S. Kim, S. Y. Kang, J. W. Rhim, and S. G. Park, "Synthesis of aminated poly(ether imide) for the preparation of bi-polar membranes and their application to hypochlorite production through the surface direct fluorination", *Polymer(Korea)*, **39**, 338 (2015).
23. D. H. Shin, N. Kim, and Y. T. Lee, "Modification to the polyamide TFC RO membranes for improvement of chlorine-resistance", *J. Membr. Sci.*, **376**, 302 (2011).
24. J. W. Rhim, B. Lee, H. H. Park, and C. H. Seo, "Preparation and characterization of chlorine resistant thin film composite polyamide membranes via the adsorption of various hydrophilic polymers onto membrane surfaces", *Macro. Res.*, **22**, 361 (2014).
25. A. P. Kharitonov, "Direct fluorination of polymers-From fundamental research to industrial applications", *J. Org. Coatings*, **61**, 192 (2008).
26. A. P. Kharitonov, "Practical applications of the direct fluorination of polymers", *J. Fluorine Chem.*, **103**, 123 (2000).