

폴리에틸렌-스티롤이온교환막의 전기화학적특성량결정

홍금성, 류동우

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학리론과 생산실천을 밀접히 결합시키는데는 과학연구사업의 성과를 보장하고 기술혁명수행을 다그치기 위한 기본요구입니다.》(《김정일선집》 증보판 제15권 492페이지)

지금까지 우리 나라에서는 바다물농축전기투석장치의 이온교환막으로 폴리에틸렌-디비닐수지를 리용하였다. 그러나 이 수지는 원가가 비싸고 원료의 국산화를 실현하기 힘든 결함이 있다.

우리는 이온교환막으로 폴리에틸렌-스티롤수지를 선택하고 그것의 전기화학적특성량들을 결정하여 바다물농축전기투석장치에 적용하기 위한 연구를 하였다.

1. 이온교환막의 특성량계산방법

이온교환막을 바다물농축전기투석장치에 리용하기 위하여서는 수송수 λ , 확산계수 μ , 전기삼투계수 ϕ , 삼투계수 ρ 등을 결정하여야 한다.[5]

이 특성량들로부터 전기투석장치에서 물질이동과 투석조건에 따르는 물질이동의 변화를 해석하여 공정의 생산량과 효율, 에너gies 소비량을 계산할수 있다.[1] 즉 공정설계에 필요한 기초자료들을 얻을수 있으며 막의 공업적리용가능성을 평가할수 있게 한다.

이온교환막전기투석조에서 물질이동방정식은 다음과 같다.[2-4]

$$m = \lambda i - \mu(C'' - C') \quad (1)$$

$$q = \phi i + \rho(C'' - C') \quad (2)$$

$$C'' = m/q \quad (3)$$

여기서 m 은 단위시간당 단위면적의 이온교환막을 통하여 이동하는 이온량($\text{mol}/(\text{dm}^2 \cdot \text{h})$), q 는 단위시간당 단위면적의 이온교환막을 통하여 이동하는 용액량($\text{L}/(\text{dm}^2 \cdot \text{h})$), λ 는 수송수($\text{mol}/(\text{A} \cdot \text{h})$), μ 는 확산계수(dm/h), ϕ 는 전기삼투계수($\text{dm}^3/(\text{A} \cdot \text{h})$), ρ 는 삼투계수($\text{dm}^4/(\text{mol} \cdot \text{h})$), C' , C'' 는 각각 탈염실과 농축실에서의 이온농도(mol/L), i 는 전류밀도(A/dm^2)이다.

이온교환막의 특성량계산식들은 다음과 같다.

$$\lambda = \frac{\bar{t}_K + \bar{t}_A - 1}{F(1 + \Delta i/i)} + \frac{\delta' + \delta''}{FD(1 + \Delta i/i)} [(D_s)_K(\bar{t}_K - t_+) + (D_s)_A(\bar{t}_A - t_-)] \quad (4)$$

$$\mu = (D_s)_K + (D_s)_A \quad (5)$$

$$\phi = \frac{\beta_K + \beta_A}{1 + \Delta i/i} + \frac{\delta' + \delta''}{FD(1 + \Delta i/i)} [(D_w)_K(\bar{t}_K - t_+) + (D_w)_A(\bar{t}_A - t_-)] \quad (6)$$

$$\rho = (D_w)_K + (D_w)_A \quad (7)$$

여기서 D_s 는 막에서 이온의 확산계수(dm/h), Δi 는 무효전류밀도(A/dm²), D_w 는 막에서 물의 확산계수(dm⁴/(mol·h)), F 는 파라데이상수, β 는 막에서 물의 전기삼투계수(dm³/(A·h)), \bar{i}_K , \bar{i}_A 는 막에서 양이온과 음이온의 수송률, δ' , δ'' 는 각각 막의 탈염실쪽과 농축실쪽에서의 확산층두께(cm), D 는 전해액에서 전해질의 확산계수(cm/s), 첨자 K, A는 양이온교환막과 음이온교환막, t_+ , t_- 는 전해액에서 전해질의 수송률이다.

이온교환막의 특성량들은 막의 제조조건에 따라 변하므로 막을 생산할 때마다 다시 결정하여야 한다.

식 (1)–(7)에서 보는바와 같이 계산하는 방법으로 막의 특성량들을 결정하자면 많은 시간과 로력이 들며 정확하게 계산하기도 힘들다.

따라서 우리는 전기투석장치를 제작하고 폴리에틸렌–스티롤이온교환막의 특성량들을 실험적으로 결정하였다.

2. 바다물농축전기투석장치의 제작

이온교환막의 특성량들을 결정하기 위하여 그림 1과 같이 전기투석실험장치를 제작하였다.

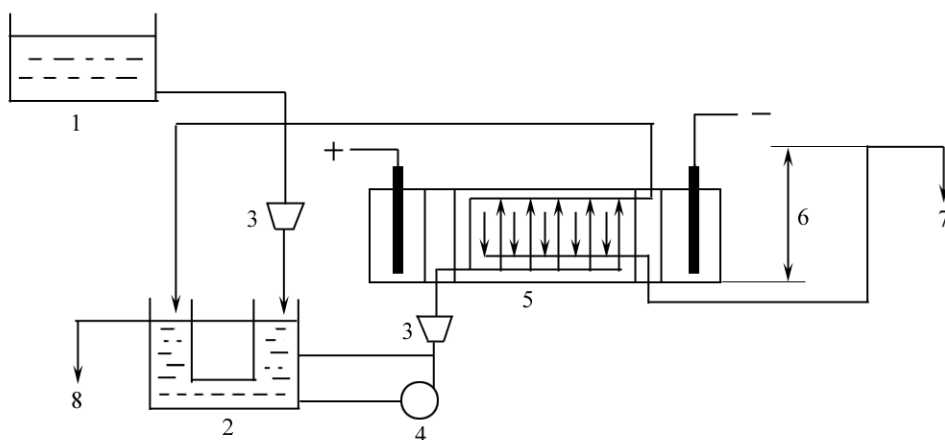


그림 1. 이온교환막바다물농축전기투석장치

1-저장조, 2-순환탱크, 3-류량계, 4-펌프, 5-전기투석조, 6-일류관높이, 7-농축액, 8-탈염액

우리는 이온교환막으로 폴리에틸렌–스티롤막을 리용하였다.

폴리에틸렌–스티롤접지이온교환막제조과정은 다음과 같다.

먼저 폴리에틸렌에 스티롤을 접지중합시키고 T다이압출법으로 막성형하여 모체막을 제조하였다. 다음 이 모체막을 클로로술폰화하여 양이온교환막을 만들고 클로로메틸화와 아민화하여 음이온교환막을 제조하였다.

이온교환막의 유효막면적은 35mm×100mm, 격판의 두께는 1mm, 바다물의 온도는 25℃이며 쌍전압축정용전극으로 Ag/AgCl전극을 리용하였다. 전기투석조의 양극으로는 티탄에 루테튬을 도금한것을, 음극으로는 불수강을 리용하였다.

폴리에틸렌-스티롤접지이온교환막의 특성은 표와 같다.

표. 폴리에틸렌-스티롤접지이온교환막의 특성

막종류	수송률	흡수률	물함량/%	이온교환용량/(mmol·g ⁻¹)	막저항/Ω
양이온교환막	0.88	0.32	33~35	1.8~2.4	2~8
음이온교환막	0.80	0.24	26~30	1.7~2.2	4~10

3. 이온교환막의 특성량결정

실험은 전류밀도를 조금씩 변화시키면서 일류식으로 하였다. 탈염액은 3~4cm/s의 속도로 순환시켰으며 농축액의 농도가 평형에 충분히 도달하였을 때 분석하였다.

이온교환막의 특성량들인 λ 와 μ 는 $(C''-C')/i - m/i$ 곡선의 절편과 경사도로부터, ϕ 와 ρ 는 $(C''-C')/i - m/i$ 곡선의 절편과 경사도로부터 각각 구할수 있다.

$(C''-C')/i$ 에 따르는 m/i 와 q/i 의 변화곡선은 그림 2와 같다.

그림 2로부터 λ , μ , ϕ , ρ 를 계산하면 다음과 같다.

$$\lambda = 2.729 \cdot 10^{-2} \text{ mol}/(\text{A} \cdot \text{h})$$

$$\mu = 7.067 \cdot 10^{-3} \text{ cm}/\text{h}$$

$$\phi = 5.373 \text{ cm}^3/(\text{A} \cdot \text{h})$$

$$\rho = 66.102 \text{ cm}^4/(\text{mol} \cdot \text{h})$$

특성값들로부터 폴리에틸렌-스티롤막을 이온교환막으로 리용할수 있다는것을 알수 있다.

전기투석장치에서 탈염액의 농도에 따르는 이온교환막의 특성량변화는 그림 3과 같다.

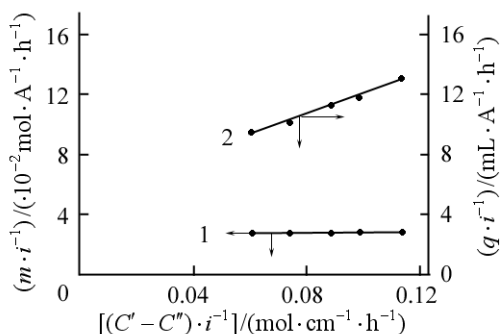


그림 2. $(C''-C')/i$ 에 따르는 m/i (1)와 q/i (2)의 변화곡선

C' 0.423mol/L, 순환속도 3.47cm/s, 온도 25°C

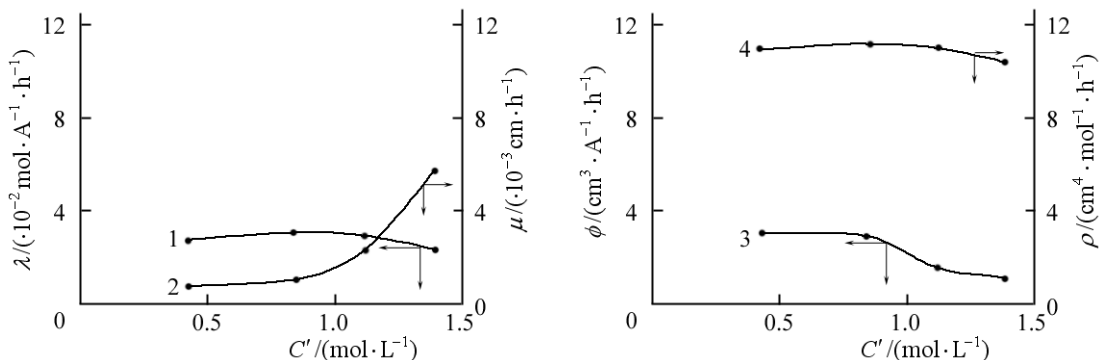


그림 3. 탈염액농도에 따르는 이온교환막의 특성량변화(25°C)

1-수송수, 2-확산계수, 3-전기삼투계수, 4-삼투계수

그림 3에서 보는바와 같이 탈염액의 농도가 짙어짐에 따라 막의 수송수는 거의 변하지 않았다. 이것은 수송수가 막의 고정이온농도에 관계되므로 용액의 농도에는 무관계하기 때문이다.

또한 탈염액의 농도가 짙어질수록 막의 확산계수는 커지며 전기삼투계수와 삼투계수는 작아진다. 이것은 농도가 짙어지면 용액의 점도가 커지기때문이다.

이온교환막의 특성값들을 유지하기 위한 염용액의 최적농도는 0.46mol/L이며 최소농도는 0.34mol/L이다. 즉 용액의 농도가 0.34mol/L이하일 때 바다물을 보충해주어야 한다.

참 고 문 헌

- [1] 이정훈 등; 화학공업전서 5 (무기화학공업), 과학백과사전출판사, 4~47, 1982.
- [2] Y. Tanaka; J. Membrane Sci., 163, 277, 1999.
- [3] Y. Tanaka; J. Membrane Sci., 222, 71, 2003.
- [4] Y. Tanaka; J. Membrane Sci., 215, 265, 2003.
- [5] Li Dongfei et al.; Bull. Soc. Sea Water Sic. Jpn, 65, 10, 2011.

주체104(2015)년 11월 5일 원고접수

Determination of Electric-Chemical Characteristic Quantity of Polyethylene-Styrol Ion-Exchange Membrane

Hong Kum Song, Ryu Tong U

We conformed that polyethylene-styrol membrane can be used as ion-exchange membrane in the electrodialyzer by determining its electric-chemical characteristic quantities throughout the experimental method.

The characteristic value of the membrane are as follows: $\lambda = 2.729 \cdot 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}/(\text{A} \cdot \text{h})$, $\mu = 7.067 \cdot 10^{-3} \text{ cm}/\text{h}$, $\phi = 5.373 \cdot 4 \text{ cm}^3/(\text{A} \cdot \text{h})$, $\rho = 66.102 \text{ cm}^4/(\text{mol} \cdot \text{h})$.

When we concentrate seawater, we must keep the concentration of the salt solution up to 0.34mol/L, so the efficiency of ion-exchange membrane can be higher.

Key words: polyethylene-styrol membrane, electrodialyzer, ion-exchange membrane