

이온 교환膜的 化學工業的 利用

金 啓 用

漢陽大學校 工科大学 高分子工學科

Ion Exchange Membranes and their Application to Chemical Industry

Kea Yong Kim

Department of Polymer Engineering, College of Engineering
Hanyang University, Seoul 133, Korea

1. 序 言

이온교환膜은 이온選擇透過膜이라고도 하는데 어떤 特定한 이온만을 選擇的으로 透過시키는 性質을 가지고 있다. 이온 交換膜을 크게 나누면 陽이온만을 選擇的으로 透過시키는 陽이온交換膜과 陰이온만을 選擇的으로 透過시키는 陰이온交換膜이 있다. 한편, 이온交換樹脂와 이온交換膜의 差異點은 다음과 같다. 이 두물질의 材質은 原則的으로 同一하지만 앞의 것은 粒狀으로 되어있고 뒤의 것은 膜狀으로 되어있는 物理的인 形態의 差異 이외에도 使用上의 條件이 전혀 다르다. 이온交換樹脂는 樹脂中の 交換基의 이온과 다른, 反對이온을 吸着하므로 이것을 再生시켜 이온交換樹脂를 다시 使用하는 조작으로 溶液中에서 이온을 除去하는데 비하여 이온交換膜에서는 이온을 電位差나 濃度差로 膜을 透過시켜 分離하는 것으로 이온 交換樹脂처럼 再生操作없이 連續的으로 溶液中에서 이온을 除去回收 또는 分離할 수 있다.

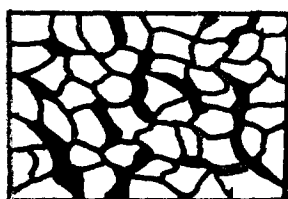
工業的으로 利用되고 있는 膜 中에는 이온交

換膜 以外에도 逆滲透膜이 있다. 이 逆滲透膜은 溶媒만을 選擇的으로 透過시키므로 機能의인 面으로 볼때 이 두膜間에는 本質的인 差異가 있다

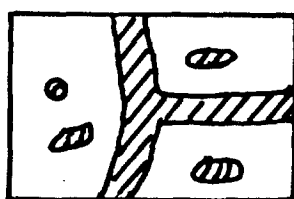
이온交換膜의 合成法이 1950년에 Juda¹⁾와 Wyllie²⁾에 依하여 最初로 發表된 이래 美國, 독일 및 일본 등에서 活發한 研究가 進行되었다. 最初의 이온交換膜의 利用目標은 電氣透折法으로 海水를 濃縮하여 소금을 분리하거나 反對로 海水中에서 脫鹽하여 純水(淡水)를 만드는데 있었다. 이 두目標가 모두 이온交換膜으로 해결되었는데 나중것은 逆滲透膜으로도 시행하고 있으며 現在 各國에서 工業的으로 널리 利用되고있다.

이외에도 4半世紀間의 많은 研究結果, 現在에는 이온交換膜의 特性을 利用한 應用分野가 廣範圍해졌다. 廢水處理工業에서 상당히 큰 效果를 거두고 있는 외에도 食品精製, 纖維工業, 製鐵工業, 우라늄의 精製工業, 金屬表面處理工業等, 多方面에 使用되고있다.

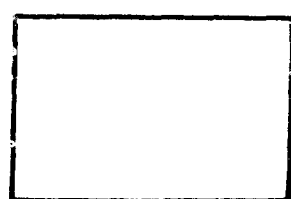
本稿에서는 이온交換膜의 構造, 機能, 製法 및 그 應用範圍를 中心으로 略述할 예정임으로 더 자세한 基礎的인 問題나 理論에 대하여는 참고



불균질 막



반균질 막



균질 막

■ : 결합제 ▨ : 보강제 □ : 이온교환수지

그림 1. 이온 교환막의 구조

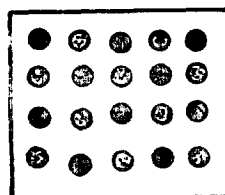
문헌 3, 4, 5, 6, 7)을 보기바란다.

2. 이온交換膜의 構造

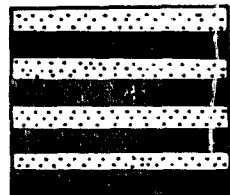
이온交換膜은 使用目的에 따라 膜의 두께가 다르다. 電氣低抗이 적은것이 이온을 分離하는데 效果가 크므로 膜의 두께는 보통 0.2mm 정도이며 面積은 1~2 m² 정도이다. 機能面에서 보면 固定部分과 可動部分으로 되어있는데 固定部分에는 高分子物質인 鎖狀高分子部分과 架橋部分으로 되어있고 여기에 이온을 交換할 수 있는 作用基가 붙어있다. 可動部分에는 反對이온과 도난滲透 및 溶媒를 通過시킬 수 있는 部分으로 되어 있다. 이와 같은 物性을 가지고 있는 이온交換膜은 이온交換樹脂를 合成하여 얇은 膜으로 만들어서는 膜의 形態를 유지할 수 있는 膜形成能力이 없기 때문에 適當한 結合劑를 混合하여 膜을 만드는데 이렇게 만든 膜을 不均質膜이라고 한다. 그런데, 이렇게 만든 不均質膜은 結合劑의 電氣低抗이 크기 때문에 工業적으로 實用化되지 못하고 있다. 이 短點을 改良하여 만든 것이 均質膜인데 이것은 膜全體가 이온交換樹脂로 되어있다. 한편 均質膜에는 半均質膜과 完全均質膜이 있다. 이것을 그림으로 표시하면 그림 1과 같다.

膜의 孔徑은 逆滲透膜과 비슷한 10~10³ Å 정도인데 合成膜中에서는 상당히 치밀한 膜에 屬한다. 이 孔徑보다 큰 것에는 超滲透膜이 있다. 이온交換膜에서 要求되는 것은 膜이 選擇의으로

膜의 이온과 反對되는 이온을 透過시키고 膜과 같은 이온이나 中性分子는 透過시키지 말아야 한다. 또 化學적으로 安定하고 機械的 汙過操作에 견딜 수 있는 強度를 가지고 있어야 한다. 그러므로 非電解質性 單量體를 重合하고 여기에 荷電性이나 電荷密度를 부여하기 위하여 電解質性能을 가지는 作用基를 붙이든가 처음부터 電解質 單量體를 重合시키는데 機械的, 強度나 溶媒에 對한 膨潤性 또는 溶解性を 억제하기 위하여 架橋劑를 導入한다. 이렇게 하면 機械的 強度가 큰 均質膜을 만들 수 있다. 膜中에서 서로 反對 電荷를 가진 交換基가 交代로 모자이크 狀으로 配列된 膜을 모자이크膜이라고 한다. 이온交換基를 가지고 있지 않은 高分子材質에 陽이온이나 陰이온 作用基를 가진 폴리머 粒자를 交代로 넣



(a)



(b)

■ : 양이온 고분자 ▨ : 음이온 고분자 □ : 비이온 고분자

그림 2. 모자이크상 이온교환막

거나(a) 양이온교환기를 가진 폴리머나 음이온교환기를 가진 폴리머를 交代로 붙여서 (b)만들기도 한다(그림 2).

3. 이온交換膜의 性質

이온交換膜을 使用하는데 重要な 性質은 다음과 같다. 이온의 選擇透過性, 膜의 含水量, 溶質의 擴散量, 交換容量, 透過水量, 化學的安定性, 尺寸安定性 및 機械的安定性等이다. 이외에도 有機物質에 依하여 膜이 汚染되지 않아야 한다.

(A) 選擇透過性

이온 交換膜의 基本的인 性質은 양이온交換膜은 양이온만을 選擇的으로 透過시키고 음이온은 透過시키지 않아야 한다. 이온交換膜을 通過한 全體이온에 對한 한 종류의 이온의 比를 輸送率이라고 하는데 理想的인 이온交換膜의 輸送率은 1이다. 輸送率을 크게 하려면 이온交換基의 濃度を 크게 하여야 한다. 이온選擇透過성은 양이온交換膜에서 양이온交換基를 가지고 있는 陰의電荷(SO_3^-)와 溶液中の 陰의 電荷를 가진 이온 사이의 反發 때문에 음이온이 膜內에 들어가지 못하게 된다. 그리하여 양이온만이 膜을 透過하게 되는데 이때에 양이온중에서도 多價이온은 1價이온보다 電荷量이 크므로 透過量이 작다. 이性質을 이용하여 選擇的으로 同付號이온 중에서 目的하는 이온만을 分離할 수 있다. 水溶液中에서 이온의 易動度는 H^+ 과 OH^- 이온이 다른 이온들 보다 크다. 이온交換膜 內에서도 같은 性質을 가진다. 이 성질을 利用하면 酸과 鹽基를 둘다 含有하는 混合溶液中에서 酸과 鹽基를 分離할 수 있다.

(B) 電導性

이온交換膜은 電氣透折膜으로 使用하는 때가 많으므로 膜의 電導性은 實用上 상당히 重要하다. 電導性은 膜의 두께에 反比例하고 交換基의 濃도에 比例한다. 膜의 架橋度를 높이고 이온交換基數를 增加시키면 溶液內에서의 이온의 易動度を 크게 할 수 있다.

(C) 溶質의 擴散과 溶媒의 透過

膜은 높은 이온透過性を 가져야 한다. 擴散透過操作 以外에는 이온交換膜을 通하여 溶質인 電解質이 擴散하면 안된다. 膜의 兩쪽에 濃度가 다른 電解質溶液을 接觸하였을 때에는 高濃度쪽에서 低濃度 쪽으로 電解質의 擴散現象이 일어나서 溶媒인 물은 反對方向으로 透過하게 된다. 電解質의 擴散을 低下시키기 위해서는 이온交換膜中の 交換基의 濃度を 크게 하여야 한다. 앞서도 말한바와 같이 電氣的選擇性 때문에 膜內의 交基基의 이온과 反對부호의 이온들은 2價이온이 1價이온보다 擴散하기 쉽다. 非電解質인 경우에는 Fick's의 法則에 따라 一般的인 擴散現象이 일어난다. 그러므로, 架橋化度가 큰 치밀한 膜에서는 非電解質의 擴散은 억제된다. 한편, 이온交換膜을 통한 溶媒의 透過는 希薄溶液쪽에서 濃厚溶液쪽으로 일어나며 直流電流에 依한 이온의 移動에서는 반대 이온과 함께 湧매가 移動하게 된다. 그러므로, 이온交換膜을 電解質의 濃縮이나 回收에 使用할때는 溶媒가 透過하면 分離效果가 없어진다. 이것을 방지하기 위해서는 이온交換膜中の 交換基의 數를 增加하여 膜中の 固定이온濃度を 濃縮液의 濃도보다 크게 하여야 한다.

(D) 化學的 安定性

이온交換膜은 電解質 溶液中에서 數年間 連續的으로 使用하게 되므로 溶液中에서 化學的으로 安定한 高分子物質이어야 하고 또 交換基도 역시 安定하여야 한다. 使用途中 膜이 파괴되거나 이온交換基가 脫離되면 안된다. 化學的으로 不安定한 膜으로 海水를 處理하면 溶存酸素, 重金屬, 微生物等으로 膜이 蝕敗되며 電極反應에서는 酸, 알칼리 및 熱때문에 열화가 일어나기도 한다. 그리고 有機物質에 依한 膜의 汚染도 일어나는데 分子量이 큰 膜의 交換基와 反對이온間에 結合이 일어나서 처리하려고 하는 이온의 膜 通過를 妨害한다. 이렇게 되면 膜이 폐쇄되어 電導度가 低下되어 電流의 흐름은 적어진다. 이와같은 有機物質에 依한 汚染을 有機汚染이라고 하는데 이것에 屬하는 有機物質로는 후민酸이나 ABC等の 洗

劑 등이 있다. 防止策으로는 膜內의 交換基의 種類를 바꾸든가 膜을 多孔性으로 하든가 孔徑을 조절하여 큰 有機分子가 透過하도록 하여야 한다.

(E) 膜의 膨潤性과 機械的強度

膜이 膨潤되면 尺寸安定성이 나빠지며 處理液의 濃度變化, 電解質의 種類, PH, 溫度의 變化時 破壞되기도 한다. 膜의 膨潤性은 膜內의 이온 交換基의 增加와 膜의 架橋化度の 감소에 따라 增加하므로 이것을 잘 조절하거나 적당한 補强材나 支持體등을 사용하여 이문제를 解決하여야 한다.

한편, 膜의 強度도 實用上 重要な 性質中的 하나인데 膜의 化學構造, 支持體의 強度, 支持體와 膜間의 接着強度등에 따라 영향을 많이 받는다. 이온交換膜에서는 逆滲透膜을 使用할 때처럼 큰 압력을 가하지는 않으므로 膜自體에 큰 壓力이 加해지지 않는다. 膜自體의 機械的 強度는 架橋化도에 比例하고 이온交換基數에 反比例한다. 機械的 強度가 커지면 膜의 柔軟성이 결여되어 濃度の 變化나 透過壓의 순간적인 變化로 찢어지기 쉽다. 그러므로, 可塑劑, 고무彈性體, 線狀高分子等を 補强材로 使用하여 이 點을 解決하기도 한다.

4. 이온交換膜의 種類

(A) 이온交換膜을 膜構造面으로 區分하면 不均質膜, 半均質膜, 均質膜等 세 種類가 있다.

(a) 不均質 이온交換膜

이온交換樹脂粉末을 適當한 造膜性을 가진 結合劑와 섞어 콜로이드狀으로 分散시켜 膜狀으로 成型한 것이다. 結合劑로는 Polyethylene, Polystyrene, Polymethylmethacrylate, 合成고무等を 쓴다. 電導性이 나쁘고 交換能力等이 적어 特殊用途 以外에는 거의 使用치 않는다.

(b) 半均質 이온交換膜

膜을 유지하기 위한 構成高分子物質과 이온交換基를 가진 高分子物質이 化學的結合없이 차밀하게 混合되어 있어서 巨視的으로보면 均一構造

로 되어있다. 均質이온 交換膜보다 機械的 強度가 크다. 여기에 屬하는 것으로는 含浸膜과 溶劑混合膜, Paste 膜 등이 있다. 含浸膜은 Polyolefin⁸⁾, Polyvinylchloride⁹⁾ 또는 Polyfluorocarbon¹⁰⁾ 등, 膜을 유지할수있는 高分子物質과 스티렌¹⁰⁾, 비닐피리딘¹¹⁾, 비닐술폰산에스테르 등 이온交換基를 가진 單量體와 디비닐벤젠 등 架橋劑를 高分子物質에 含浸한 다음 重合하여 造膜한 것이다. 이膜에 屬하는 代表的인 것으로는 AFM 社의 AFM 이온膜이 있다.

溶劑混合膜 (Interpolymer 膜)은 Polystyrene, Sulfonic acid¹²⁾, Polyimidazole의 四次암모늄鹽¹³⁾ 등의 高分子電解質 單量體와 膜을 유지할 수 있는 Polyacrylonitrile-Vinylpyridine을 DMF (dimethylformamide)나 DMSO (dimethylsulfoxide)에 溶解하여 板上에서 製膜한것으로 "Nalfilm" (National Aluminate Corp.)이 여기에 屬한다.

Paste 混合膜은 스티렌이나 비닐單量體와 架橋劑인 디비닐벤젠, 熱可塑性高分子粉末 및 可塑劑等を 混合하여 支持體인 布나 綱等に 塗布하여 膜狀으로 成型한 다음 加熱로 單量體를 重合시켜 이온交換膜으로 만든것으로 "Neosepta" (德山曹達, 日本)가 있다.

(c) 均質 이온交換膜

均質이온交換膜은 이온交換膜中 제일 많이 使用되고 있는데 膜全體가 架橋結合으로 結合되어 있고 여기에 이온交換基가 均一하게 分布되어 있다. 巨視的으로는 勿論이고 微視的으로도 均一한 構造를 가진 膜으로 不均質膜보다 機械的 強度는 떨어지나 電導性은 좋다. 여기에 屬하는 膜으로는 "Nafion" (Du Pont), "Aciplex" (旭化成, 日本) 등이 있다.

(B) 機能面으로 分類하면 陽이온交換膜, 陰이온交換膜, 兩性이온交換膜, 複合이온交換膜, 킬레이트性 이온交換膜, 모자이크交換膜 등이 있다.

(a) 陽이온 交換膜

陽이온만을 選擇的으로 透過시키는 機能을 가진것으로 膜中에는 陰의 電荷를 가진 이온交換基를 導入시킨 것이다. 술폰酸, 황산에스테르,

인산에스테르등의 이온交換基를 가진 强酸性 陽 이온交換膜과 카르복시酸, 페놀性수산기등의 이온交換基를 가진 弱酸性 陽이온交換膜이 있다. 그러나, 때에 따라서는 니트로기, 티올기, 수산기, 산아미드기등을 가지고 있는 것도 있다. 電氣透析에는 넓은 pH 범위에서 解離하는 强酸性 이온 交換膜이 使用되고 있다. 弱酸性膜은 한정된 pH 범위에서 解離하는 이온이나 이온選擇性 등의 特殊用途에 使用된다.

(b) 陰이온 交換膜

陰이온을 選擇的으로 透過시키는 機能을 가진 膜으로 陽性인 電荷를 가진 이온交換基를 膜中에 導入한 것이다. 四次암모늄鹽, 술폰鹽基, 포스포늄鹽基를 가지고 있는 이온交換膜을 强鹽基性 이온交換膜이라고 하며 1次, 2次, 3次 아미노基를 가지고 있는 이온交換膜을 弱鹽基性 이온交換膜이라고 한다. 現在 많이 使用하고 있는 것으로는 암모늄鹽基와 피리디늄鹽基를 가진 强鹽基性 이온交換膜인데 弱이온交換膜은 擴散 透析에 使用되고 있다.

(c) 兩性이온 交換膜

膜中에 酸性과 鹽基性이온 交換基를 둘다 가지고 있는것으로 强酸-弱鹽基, 弱酸-弱鹽基, 弱酸-强鹽基, 强酸-强鹽基의 네種類가 있다.

이 兩性交換膜의 特徵은 溶液의 pH에 따라 膜의 이온選擇透過性을 可逆的으로 變化시킬수 있으므로 特定이온의 選擇透過에 利用할 수 있다. 또 수소이온만을 選擇的으로 透過시킬수¹⁴⁾있으므로 酸回收에 利用할 수 있다.

(d) 複合이온 交換膜

陽, 陰의 두 이온交換膜을 간격을 두고 붙여놓은 것으로 酸性基와 鹽基性基가 두층으로 配列되어있다. 加水分解, 酸, 알칼리製造^{15~16)} 同付號 이온의 分離¹⁷⁾, 整流效果等¹⁸⁾에 使用된다. 海水의 濃縮에 使用하는 1價의 陽이온을 分離하는 이온 交換膜도 이 複合膜의 一種이다.

(e) 킬레이트 이온交換膜¹⁹⁾

重金屬과 킬레이트構造를 形成할 수 있는 交換基를 가지고 있는 膜으로 特定이온만을 選擇的으로 透過시키는 機能을 가지고 있는데 아직 實用化되어 있지 않고 있다.

(f) 모자이크 이온交換膜

陽이온 透過性部分과 陰이온 透過性部分이 膜의 두께方向으로 並列로 配列된 膜이다. 最近, 壓透析 (piezodialysis)에 利用하려는 研究가 活發하게 進行되고있다²⁰⁾. 現在 市販되고 있는 代表的인 이온交換膜과 이들의 性質을 表 1에 나타낸다.

表 1. 代表的 이온 交換膜과 性質

會社名	膜名	補強劑	交換基	두께 (mm)	交換容量 (meq/g)*3	含水量 (%) *3	電氣抵抗 (Ω-cm ²)	輸送率	破裂強度 (kg/cm ²)	化學的性質			用 途
										耐酸	耐鹼	耐알칼리	
AMF社	AMF ion C-60	없음	-SO ₃ H	0.30	1.5	35	(0.6N NaCl 中) 5.0	0.80*10	3.1	中	良	良	
	C-300	"	"	0.15	0.6	17	(0.6N NaCl 中) 5.0	0.85*10	3.9	良	良	良	
	A-60	"	4 차암모늄鹽	0.30	1.6	28	(0.6N NaCl 中) 6.0	0.82*10	3.1	中	良	良	
	A-300	"	"	0.30	0.6	17	(0.6N NaCl 中) 6.0	0.86*10	7.7	良	良	中	
Ionac社	Ionac MC-3142	有	不 明	0.15	1.06	不明	(0.1N NaCl 中) 9.1	0.94*6	13.0	不	약간 不	약간 不	
	MC-3470	"	"	0.30	1.05	"	(0.1N NaCl 中) 9.6	0.96*6	13.4	良	良	良	
	MA-3148	"	"	0.18	0.96	"	(0.1N NaCl 中) 10.1	0.90*6	13.4	不	약간 不	약간 不	
	MA-3475	"	"	0.30	0.743	"	(0.1N NaCl 中) 18.0	0.94*6	14.4	良	良	良	

Ionic 社	Nepton CR61AZL183	有	-SO ₃ H	0.60	2.7	46.0	(0.1N NaCl 中) 12.0	0.91*11	8.0	中程 度	PH11 以 下에서安 定	脫鹽用
	CR61AZL065	"	"	1.30	2.3	48.0	(0.01 NaCl 中) 26.0	—	28.0	"	"	電極室隔膜用
	AR111BZL 183	"	3,4차 암모늄鹽	0.60	1.8	43.0	(0.1N NaCl 中) 12.0	0.91*11	9.0	"	PH3~9 에서安定	脫鹽用
	AR111BZL 065	"	"	0.90	1.8	43.0	(0.1N NaCl 中) 30.0	—	28.0	"	"	電極室隔膜用
* Du Pont 社	Nafion 110	없음	-SO ₃ H	0.25	0.91	20	(0.5N NaOH 中) 1.2	0.85*12	—	良	良	良
	120	"	"	0.25	0.83	15	3.6	0.93*12	—	"	"	"
	315	有	"	0.50	19	6.0	6.0	0.95*12	—	"	"	"
	390	"	"	0.64	19	4.0	4.0	0.96*12	—	"	"	"
旭 化 成	Aciplex CK-1	없음	-SO ₃ H	0.23	2.8	38	(海水中) 3.3	0.91*5	2.0	良	良	良
	CK-2	"	"	0.23	2.8	38	(海水中) 3.3	0.91*5	2.0	약간 不良	"	"
	CA-1	"	4차암모 늄鹽	0.23	2.0	37	(海水中) 2.1	0.97*5	1.4	良	"	"
	CA-2	"	强鹽基 性交換基	0.21	1.5	24	(海水中) 2.3	0.98*5	2.2	약간 不良	"	"
	CA-3	"	"	0.21	1.5	24	(海水中) 2.3	0.98*5	2.2	"	"	"
德 山 曹 達	Neosepta CL-25T	有	-SO ₃ H	0.15 ~0.17	1.5 ~1.8	30~40	(0.5N NaCl 中) 2.7~3.2	0.98<*4	3~5	약간 不良	良	良
	CL-25T	"	"	0.15 ~0.17	"	"	(0.5N NaCl 中) 2.7~3.2	0.98<*4	"	"	"	"
	CH-45T	"	"	0.15 ~0.17	1.8 ~6.3	35~45	(0.5 NaCl 中) 1.8~2.5	"	"	良	良	良
	C-66-5T	"	"	0.15 ~0.20	2.2 ~2.6	"	(0.5N NaCl 中) 1.3~1.8	"	2~4	良	"	"
	AV-4T	"	4차암모 늄鹽	0.14 ~0.16	1.5 ~2.0	20~30	(0.5N NaCl 中) 2.7~3.5	"	6~7	약간 不良	PH10 以 下에서安 定	"
	AF-4T	"	"	0.15 ~0.20	1.8 ~2.5	25~35	(0.5N NaCl 中) 1.8~2.5	"	"	"	"	"
	AFS-4T	"	"	0.15 ~0.20	1.8 ~2.5	30~40	(0.5N NaCl 中) 2.5~3.2	"	3~5	"	"	"
	ACH-45T	"	"	0.15 ~0.20	2.2 ~2.5	"	(0.5N NaCl 中) 1.7~3.2	"	"	良	良	良
	CSV	"	兩性	0.15 ~0.17	—	"	(0.5N NaCl 中) 7.0~10.0	—	2~4	良	"	"
	DMF	"	4차암모 늄鹽	0.15 ~0.20	—	—	—	—	6~7	약간 不良	PH10 以 下에서安 定	酸擴散透析用
旭 硝 子	Selmemion CMV	有	-SO ₃ H	0.12 ~0.15	2.2	25	(0.5N KCl中) 2.5~3.5	0.91~ 0.93*6	6~8	良	良	良
	CSV	"	"	0.26 ~0.31	—	—	(0.5N KCl中) 8.0~12.0	0.91~ 0.93*6	"	PH4~9 에서安定	에서	1價陽 이온選擇性
	AMV	"	4차암모 늄鹽	0.11 ~0.14	—	—	(0.5N KCl中) 3.0~4.5	0.91~ 0.96*6	4~7	良	良	良
	ASV	"	"	0.11 ~0.15	2.1	21	(0.5N KCl中) 3.5~5.0	0.94~ 0.96*6	"	"	"	"
	DMV	"	2,3차 암모늄 鹽	0.15 ~0.23	—	—	—	—	"	약간 不良	良	약간 不良

三菱油化	Unilex CBD	있음	不 明	0.35	2.9	不明	(0.5N NaCl 中) 250*7	0.94*8	4~5	良	良	良	脫	鹽
	ABD	"	"	"	2.8	"	250*7	0.91*8	3~4	"	"	"	"	"

*1 尾上, 佐田, 高分子, 21 602 (1972)

*2 W.G.F. Grot et al., Perfluorinated Ion Exchange Membranes, Presented to 141st National Meeting, the Electrochemical Society, May 7~11, (1972).

*3 Neosepta, Selemon, Nepton, Nefion은 乾燥膜 g當, Aciplex, AFM ion은 濕潤膜 g當 交換容量과 含水量

*4 0.5 N NaCl 溶液의 電氣透析으로 求한것 (25°C, 20A/dm²)

*5 0.5~0.2N NaCl의 膜電位에서 計算

*6 0.5~1.0N NaCl의 膜電位에서 計算

*7 比低抗 Ω-cm;

*8 0.1~0.01N NaCl;

*9 AMFion, Ionac, Nepton, Nafion은 代表的인 膜만 나타냄.

*10 0.5~1.0N KCl의 膜電位로 계산

*11 0.1N NaCl 電氣透析으로 구한것.

*12 0.5~2.5 NaOH 膜電位로 계산

5. 이온交換膜的 製法

이온交換膜中の 交換基는 溶液에서 解離하여 溶液中의 이온과 作用할 수 있고 基質인 高分子 膜材質은 溶媒에 不溶性이고 膨潤性이 없어야 하므로 여러가지 製造方法을 使用하여 各種의 이온 交換膜을 合成하는 方法들이 시도되었다. 研究初期에는 縮合膜^{21~22)}, 不均一膜²³⁾ 方法이 活發하게 研究되었지만 耐久性이나 分離性能²⁴⁾이 좋지않아서 現在에는 大部分이 重合系 均一膜을 만들어 사용하고 있다.

參考的으로 製造工程을 列舉하면 다음과 같다

(A) 不均質膜의 製造法

이온交換樹脂粉末과 可塑劑인 PVC와 DOP (dioctylphthalate) 등을 均一하게 配合하여 加熱 成型하거나 이온交換樹脂粉末과 SBR, polycarbonate 또는 cellulose 등을 均一하게 溶液中에 分散하여 流延시키는 方法²⁵⁾이 있다.

(B) 半均質膜의 製造法

(a) 溶解混合法 (Inter Polymer 法)

熱可塑性線狀高分子電解質과 結合劑인 高分子 物質을 溶劑에 溶解하여 이溶液을 平板上에 바

른다음 溶媒를 증발시켜 필름을 만드는 方法인데 1957年 Gregor 等에 依하여 처음 시도 되었다²⁶⁾.

電解質高分子로는 폴리스틸렌술포酸²⁷⁾, 폴리비닐이미다졸四차암도늄염¹³⁾ 등이 있고 結合劑로는 鹽化비닐과 아크릴로니트릴의 共重合體를 使用한다. 이것으로 필름을 만든다음 架橋劑로 架橋結合을 시킨다²⁸⁾. 폴리아크릴산소다, 폴리에틸렌아민, 폴리스틸렌클로로메틸화물²⁹⁾ 아미노화한 電解質高分子와 폴리비닐알코올 水溶液을 混合하여 膜을 만들고 포름알데히드로 아세틸화하여 不溶性인 inter polymer를 만들기도 한다

(b) 含浸法

이온交換基를 가지고 있지 않은 高分子 필름에 이온交換基를 가진 物質을 含浸하여 이온交換膜을 만드는 것이다.

폴리프로필렌, 폴리비닐클로리드³⁰⁾, 폴리비닐리덴클로리드⁹⁾, 폴리테트라플루오로에틸렌³¹⁾, 등의 高分子필름에 비닐술포산부틸에스테르를 導入하거나, 이온交換基로 쉽게 變化시킬수 있는 비닐單量體인 스티렌, 메타아크릴산에스테르³²⁾, 비닐피리딘등을 架橋劑인 디비닐벤젠과 混合하여 熱 또는 放射線等으로 重合한다음 sulfonation 과 amination 과정을 거쳐 이온交換膜을 만든다.

(c) Paste 法

이온교환기를 導入 가능한 비닐單量體와 架橋劑인 디비닐벤젠, 可塑劑로 DOP 等은 微細한 PVC에 含浸混合하여 paste 狀으로 만든 다음 纖維布 또는 網等의 支持體에 塗布하여 加熱重合한 다음 sulfonation 또는 amination 等으로 이온교환기를 導入한 것이다. 1963年 Mizutani³³⁾ 等이 처음 시도한 方法인데, 비닐單量體로는 스티렌, 스티렌술폰산, 비닐술폰아미드 또는 이들의 에스테르 등이 陽이온交換樹脂에 사용되고 陰이온交換樹脂에는 스티렌, 클로로메틸렌, 비닐피리딘의 유도체 등이 使用된다. 膜支持體로는 할로젠화폴리올레핀, PVC 등의 纖維布가 사용된다.

(C) 均質系 이온交換膜의 製法

1950年 Juda¹⁾ 等에 依하여 처음 製造된 것으로 이온交換樹脂가 連續된 sheet 狀으로 되어있다.

이 種類의 膜에는 縮合系와 重合系 이온交換膜이 있는데 縮合系 이온交換膜은 機械의 强度와 化學安定性 등이 나쁘기 때문에 이온交換膜研究 初期에 많은 관심의 대상이었지만 현재에는 거의 使用하지 않고 重合系 균질이온 交換膜만이 大部分 使用되고 있다. 이 膜의 製造法을 中心으로 설명하기로 한다.

(a) 塊狀重合法

1950年 Manecke³⁴⁾에 의하여 처음 發表 되었는데 스티렌의 初期重合物 또는 부타디엔, 이소프렌의 單獨重合體 또는 共重合體 등과 디비닐벤젠을 混合하여 (必要할 때는 可塑劑를 添加) 塊狀重合物을 만들어 薄片狀으로 切斷한 다음 交換基(술폰산기, 아미노기)를 導入하여 陽이온 또는 陰이온交換膜을 만드는 方法이다. 이 方法으로 만든 이온交換膜은 電導性이 크고 膜의 構造가 均一하지만 機械의 强度가 弱한 것이 短點이다.

이 方法으로 製造하는 陽이온交換膜의 例를 들면 다음과 같다.

스티렌 100部를 窒素氣流中에서 100°C로 10時間 重合한다. 따로 스티렌 496部와 부타디엔 160部, 과산화라우릴 1部를 均一하게 混合하고 질

소로 置換시킨 autoclave 中에서 60°C 41時間 部分重合한다. 두重合物을 混合하고 여기에 DVB (디비닐벤젠) 140部, 에틸벤젠 103部를 加하여 全量이 1,000部가 되게 한다. 여기에 디메틸프탈산 350部, di-tert-butylperoxide 5部를 가한 다음 均一하게 混合하고 40×40×5cm의 直六方體의 耐壓容器에 넣고 窒素氣流中에서 80°C로 2日間, 100°C로 다시 4日間 重合시킨다. 重合된 不透明한 彈性을 가진 塊狀物을 0.3cm 두께로 切斷한다.

에탄올로 이 膜의 可溶部分을 씻어버리고 벤젠 용액에 넣어 膨潤시킨다. 디옥산과 無水黃酸을 벤젠에 섞은 용액중에서 10°C로 40時間 sulfonation 시킨다. 술폰화된 膜을 에탄올에 넣어 씻은 다음 1N NaOH 溶液에 浸漬, 30時間 沸騰시킨 다음 에탄올을 除去하고 中和한다. 이 膜의 性能은 輸送率 0.98 (1.0 N/2.0 N NaCl 용액중) 이고 比抵抗은 67Ω-cm 이다.

(b) 浸漬法

스티렌—부타디엔 共重合體의 라텍스³⁵⁾ 또는 다른 共重合體를 有機溶媒에 溶解한 것을 유리纖維나 合成纖維布 등에 浸漬하고 乾燥한 다음 架橋反應이나 이온交換기를 導入하여 造膜한다. 이중 라텍스法은 大量生産과 連續的 製造方法에 適合하다.

製造例, 陰이온交換膜³⁶⁾

Firestone 社製 스티렌—부타디엔 共重合體의 라텍스인 FRS—2002(固形分, 53%, 스티렌含量 46%) 930部를 1部の 올레산소다 및 2.5부의 K₂S₂O₈를 溶解한 물 350부와 混合한다. 이 混合溶液에 스티렌 300부와 DVB 55%를 함유하는 에틸벤젠 80부의 混合物를 서서히 加하여 乳化시킨 다음 65°C에서 6시간 重合한다. 重合된 graft 化 라텍스의 固形分은 52.6% 이고 固形分 中の 스티렌, DVB 및 에틸비닐벤젠의 含有量은 69.1%, 粘度는 86cp이다.

이 라텍스中에 0.1mm 두께의 平織테트론布를 침적한 다음 꺼내서 乾燥하면 52%의 樹脂를 含有하는 膜이 된다. 이 膜을 無水알루미늄—디에틸에테르 50%를 함유하는 溶液에 CO₂ gas를 飽

和시킨 二鹽化에탄溶液에 30°C에서 1時間 浸漬하여 架橋反應을 시킨다. 이膜을 메탄올과 四鹽化에탄으로 씻은다음 SnCl₄ 3%, 클로로메틸에테르 13% 및 鹽化에탄 84%를 함유하는 클로로메틸化液에서 30°C로 3時間 浸漬시켜 클로로메틸化시킨다. 클로로메틸基를 導入한 膜을 메탄올로 씻고 트리메틸아민 0.5 N를 함유하는 메탄올溶液에서 室溫으로 6時間 浸漬하여 아미노化한 다음 水洗한다. 이膜의 두께는 0.20 mm 이고 輸送率 0.95, 電氣抵抗 4.8 Ω-cm²이다.

6. 이온交換膜의 工業的應用

化學工業에 應用하는 이온交換膜을 機能面에서 볼때 電氣透析法을 原理로 한 隔膜法이 代表

的인 例라고 할 수 있다.

利用에너지와 應用原理를 기준으로 分類한 應用例 (실험중인것 또는 실용가능한것도 포함)는 表 2 와 같다.

(A) 電氣透析을 利用한 工業

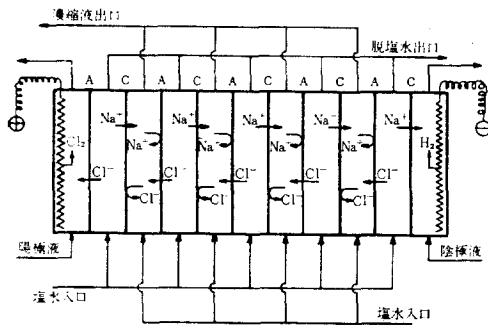
(a) 海水를 原料로한 製鹽工業과 脫鹽工業

이온交換膜을 使用하는 工業中에서 가장 많이 쓰는 方法은 電氣透析法이다.

電氣透析法의 特徵은 첫째, 藥品을 使用하지 않고 이온을 移動分離할 수 있고 둘째, 移動分離된 이온을 高濃度로 回收할수있다. 셋째로, 常溫常壓에서 操業할수있고 또 溶液相에서 作業함으로 相變化가 없다. 그러므로, 電解質의 回收,

表 2. 이온交換膜의 應用分野

利用에너지	應用原理	方 法	應 用 分 野	現 況
電氣에너지	電氣透析	濃 縮	海水로부터 製鹽 먹기廢液에서 니켈回收 工業廢液에서 物質回收 아이소토프의 濃축 無機酸의 濃縮分離	實用 " " (部分的)
		脫 鹽	淡水化, 工業用水製造 都市下水, 工業廢水에서 用水製造 血清약진의 精製 비타민의 精製 아미노酸溶液의 精製 糖類溶液의 精製 乳製品과 쥬스의 脫鹽과 脫酸 酵素, 蛋白質溶液과 有機藥品の 精製	實用 實驗中 實用 " " " " "
	電氣分解	電解隔膜	隔膜法 食鹽電解 아디포니트릴製造 鹽化우라늄의 電解還元 크롬酸 廢液處理 寫眞乳劑製造, 電池의隔膜	實用 " " " "
化學에너지	擴 散	擴散透析	黃酸과 黃酸니켈의 分離 黃酸廢液의 精製 피크린酸廢液에서 黃酸回收 알루미늄엠티廢液에서 酸回收 木材糖化液에서 黃酸的除去	實用
機械에너지	壓 透 析	壓 透 析	淡水化	實用



C: 陽이온 교환막

A: 陰이온 교환막

그림 3. 이온 교환막 전기투석에 의한 제염원리

表 3 海水濃縮 plant (食鹽 10萬t/year)

海水量	2,400 m ³ /hr
海水的年平均溫度	18° C
電氣透析槽數	10
이온交換膜	10,000 쌍
膜의 크기	1 × 2 m
電流密度	4 A/dm ²
流水海水溫度	30 °C
透析室에서의 海水의 流速	5 cm/sec
濃縮水の 數值	
鹽水中的 鹽素 이온농도	3.8~4.2 N
食鹽의 濃度	200~220 g/l
電流效率	85~90 %
所要電力(食鹽 1 ton)	250~300 KW/hr

濃縮, 淡水化 등에 適合하다. 海水濃縮에 依한 食鹽工業에서 이온交換膜을 利用한 電氣透析裝置의 工程圖는 그림 3 과 같다. 그리고 海水濃縮 plant data는 表 3 과 같다. 一般的으로 電氣透析法으로 처리한 鹽水濃度는 天日乾燥鹽水보다 20~40 % 程度 높고 黃酸이온등이 거의 없고 純度가 높다. 現在 日本에서는 소금을 이方法으로 120萬 t 정도 生産하고 있으며 食鹽은 全量 이方法으로 充當하고 있다.

脫鹽化에 依한 海水등 鹽含有水로부터 淡水化研究는 이온交換膜開發初期부터 많은 關心의 對象이 되어왔던 研究分野中的 하나이다. 1961年 美國 South Dakota의 Webster市에 世界最初로

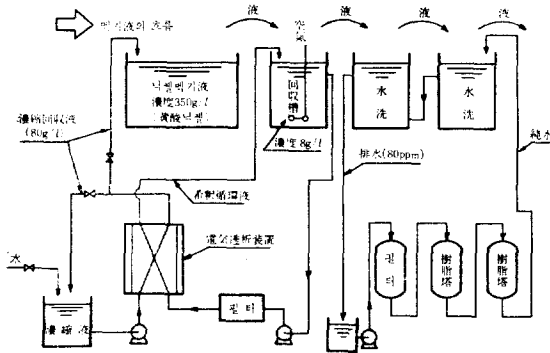
日産 950 m³의 飲料水を 生産하는 工業的規模의 이온交換膜 海水脫鹽化 plant가 建設된 以來 1975年 現在 20 ton (日産) 以上の 規模를 가진 純水を 生産하는 이온交換膜法 脫鹽 plant가 가동중에 있다. 脫鹽에 依한 海水 淡水化方法에는 蒸發法, 冷凍法, 逆滲透壓法 電氣透析法等이 있는데 原料水の 鹽濃度에 따라 處理方法이 다르다. 이온交換膜法에 依한 電氣透析法에서는 보통 鹽濃도가 500~5,000 ppm인 鹽水에서 200 ppm 정도의 脫鹽水を 만드는 것이 경제적으로 가장 유리하다. 이온交換膜을 利用한 電氣透析法의 特徵은 물의 回收率이 높고 (90 % 以上) 原料水の 前處理가 다른 淡水化 方法보다 간단하고 建設費가 싸며 脫鹽水濃度를 自由로 조절할수있다. 처리하는데 에너지소비량이 적고 (1~5 kw/m³), 處理操作이 간단하며 無人運轉이 可能하다.

(b) 맥기廢液處理

맥기廢液中에는 有害한 重金屬이온들, 크롬, 銅, 鎳, 亞鉛, 카드뮴, 시안음이온 또는 各種酸이온등이 있다. 未處理된 廢水로 因한 飲料水源은 勿論 工業農業用水까지 汚染되고 있다. 맥기廢水는 電氣透析으로 脫鹽, 脫酸시키고 再次 工業用水로 使用하거나 下水로 放流하는데 廢水中에는 鹽의 種類가 많고 濃度가 一定하지 않으며 有機汚染物이 含有되어 있으므로 이온交換膜을 使用하여 처리하는데는 애로점이 많이 있다. 그러나 이온交換膜의 製造技術과 操作프로세스의 改善등으로 맥기廢液處理의 展望은 밝다고 할 수 있다.

현재, 맥기廢液處理에 實用化 되고있는 鎳의 回收裝置는 그림 4와 같다.

이方法으로 鎳맥기廢液中에서 黃酸鎳을 90 % 以上 回收하며 광택제인 나프탈렌술포산소다는 陰이온交換膜으로 吸收除去한다. 그리고脫鹽鎳廢水는 약간의 處理를 거쳐 다시 工業用水로 再使用하고있다. 이외에도 맥기廢液中 黃酸銅의 回收도 실시하고 있다. 아직, 맥기廢液處理에서 이온交換膜을 利用한 電氣透析法의 應用은 미흡한점이 많으나 앞으로는 많은 效果를 가져올것으로 생각된다. 또 시안系 맥기廢液³⁷⁾



액기액 구성

NiSO_4 : 300g/l

NiCl_2 : 45g/l

H_3BO_3 : 45g/l

그림 4. 니켈액기액 처리장치

도 이 방법으로 효과있게 처리하고 있다.

(c) 폐수처리

水資源은 地表水와 地下水로부터 얻고있는데 工業의 發達로 因한 汚染된 都市下水의 放流에 따라 점차 工業用水와 飲料水の 汚染은 날로 심해져서 水資源의 限界性을 들어내고 있다. 그래서 그對策으로 1次, 2次處理過程을 거쳐 放流하게 되어있으나 이렇게 處理하여도 藻類의 異常發生의 營養이 되는 암모니아성질소, 인산鹽等은 除去되지 않으므로 새로운 水質汚染源이 되고있다. 이것을 제거하기 위하여는 암모니아성스트리핑法³⁸⁾, 生物學的 處理法, 逆滲透壓法³⁹⁾, 이온交換樹脂法等과 함께 이온交換膜電氣透析法이 研究檢討中에 있다. 이중에서도 이온交換膜透析法은 암모니아성질소, 인산鹽等を 除去할수있는 좋은 方法으로 간주되기때문에 앞으로 展望이 크다고 본다. 또, 下水中の 合成洗劑等 高分子有機化合物은 處理中 이온交換膜에 附着되어 膜의 性能을 低下시키므로 앞에서 언급한 바와같이 前處理³⁶⁾를 하든가 電氣透析方法^{40~42)}을 使用하므로써 處理初期에 合成洗劑等 有機汚染物質이 이온交換膜에 부착하여 電氣低抗을 감소시키는 것을 방지할 수 있다.

(d) 기타工業的 利用

電氣透析法은 放射性廢液處理⁴³⁾, 팔프제조 廢液中에서 藥品의 回收, Viscose 제조공업중의 방사액중에서 黃酸의 回收, 치즈제조工業의 廢液中에서 脫鹽⁴⁴⁾, 糖液의 精製⁴⁵⁾, 酸性이 강한 주스中에서 구연산의 回收⁴⁶⁾, 구연산제조시의 구연산의 分離, 아미노酸混合物中에서 鹽酸의 回收⁴⁷⁾ 및 精製, 펜타에리스리톨의 精製⁴⁸⁾, 담배加工廢液中에서 니코틴의 分離等⁴⁹⁾에 利用되고 있다.

(B) 電氣分解反應을 利用한 工業

電氣分解를 한다음 陽極液과 陰極液을 分離할 때 이온交換膜을 使用하면 分離效果를 높일수 있다. 현재 工業적으로 使用하고있는 代表的인 應用例를 보면 隔膜法을 利用한 食鹽의 電氣分解로 수산화나트륨과 鹽素의 製法을 비롯하여 Monsanto社가 開發한 아크릴로니트릴을 電解還元하여 간단하게 Nylon의 原料인 adiponitrile을 제조하는 것이 있다.

이외에도 隔膜電解透析은 濕式우라늄 제조에서 6價에서 4價의 우라늄으로 電解還元⁵⁰⁾, 카드뮴액기廢水⁵¹⁾, 칼라필름漂白液 및 定着液에서 銀의 回收, 黃酸나트륨용액에서 알칼리와 酸의 分離^{52~53)} 등에 使用되고 있다.

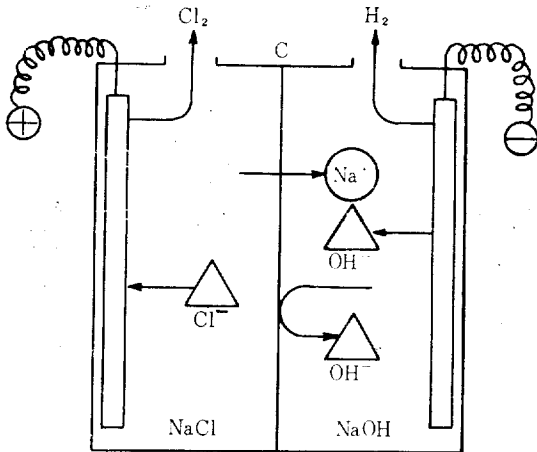
(a) 수산화나트륨의 제조공업

食鹽을 電解還元하여 수산화나트륨과 鹽素를 제조하는데는 水銀을 陰極으로 使用하는 水銀法과 asbestos를 隔膜으로 使用하는 隔膜法이 있는데 純度가 높은 수산화나트륨을 얻기위해서는 水銀法을 사용하는 것이 좋다. 그러나, 廢棄水銀에 依한 環境汚染때문에 점차 이方法을 使用할수 없게되고 있다. 한편, asbestos 隔膜法은 分離能이 좋지않으므로 水酸化나트륨중에서 상당량의 食염을 함유하게되어 濃縮法에 依한 析出分離로도 純도가 수은법으로 제조한 水酸化나트륨보다 낮으며 제조원가도 비싸진다.

陽이온交換膜을 使用하면 나트륨이온만을 選擇으로 分離할수 있으므로 水銀法으로 제조한 수산화나트륨의 純도와 맞먹는 製品을 얻을수 있다.

다. 1950年頃부터 陽이온交換膜을 使用하는 수산화나트륨제법이 研究되었으나 膜의 耐久性과 OH^- 의 非透過性이 해결되지 않아서 實用化에 時間이 걸렸으나 교환기를 가지고 있는 불소계폴리머로 製膜한 것이나⁵⁴⁾, 불소계폴리머필름에 이온 交換基를 導入한것⁵⁵⁾, 무기이온交換體와 불소계폴리머⁵⁶⁾로 만든 不均質膜等을 사용하므로서 耐久性, 耐熱性, 耐酸化性, OH^- 非透過性等을 해결할수 있는 膜이 Du Pont社에 의하여 製 造되었다. 其中에서도 perfluorocarbonsulfonic-acid로 만든 陽이온交換膜인⁵⁷⁾ “Nafion”이 제일 우수하다.

이온交換膜에 依한 NaCl의 電解로 NaOH를 製造하는 工程은 그림 5와 같다.

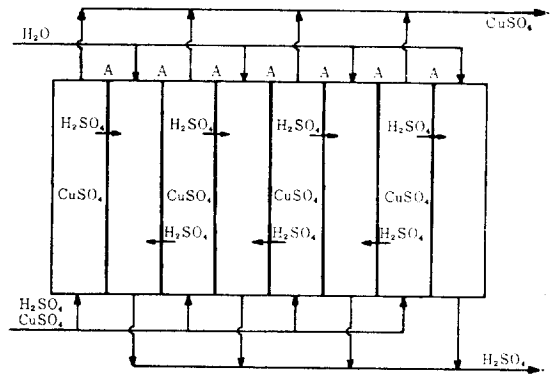


C : 陽이온 교환막

그림 5. 이온交換膜 전해에 依한 NaOH 製造原理

(C) 擴散透析法을 利用하는 工業

Viscose rayon 製造工業에서 NaOH를 回收하거나 銅의 電解製練工業에서 副生하는 黃酸나켈과 黃酸混合 廢液中에서 이들을 分離하는데 使用하고있다(그림 6). 또 木材를 黃酸으로 糖化할 때 廢液中에서 黃酸의 除去⁵⁸⁾, 클로로메탄製造時의 副生하는 鹽酸의 精製, 피크링廢液中에서 酸의 回收, 알루미늄表面處理工程에서 廢液處理, 濕式銅製練에서 還元劑로 亞黃酸을 使用하였을



A : 陰이온 교환막

그림 6. 酸化 투석 원리를 이용한 黃酸 含有廢液中 황산구리의 분리

때 亞黃酸을 加熱回收한 다음 黃酸과 黃酸銅의 分離⁵⁹⁾等에 사용된다. 金屬이온을 含有한 廢液中에서 黃酸, 鹽酸 이외에도 불화수소산, 질산, 크롬산, 규불화수소산등을 鹽類含有廢液에서 分離回收할수있다.

(D) 壓透析을 利用하는 工業

陽이온 交換膜과 陰이온 交換膜을 합쳐서 만든 모자이크이온交換膜이나 兩이온交換膜에 加壓下에서 原料水를 透過시키면 微量의 鹽分이 通過한다. 荷電모자이크膜에 濃度가 다른 2種의 電解質溶液을 使用하면 高濃度쪽에서 低濃度쪽으로 電解質이 移動하여 高壓쪽(高濃度쪽)의 原液으로부터 脫鹽할수있다. Caplan에 依하여⁶⁰⁾ 처음으로 研究가 進行되었으나 1966年에 비로서 Watertown Ionic Inc.에 依하여 實用化되었다⁶¹⁾. 透析用膜으로는 polystyrene-isoprene의 불록공중합체가 좋다⁶²⁾. 利用分野는 역시 海水中에서 鹽을 分離하는 製鹽工業에 使用한다.

7. 이온交換膜的 展望

1930年頃부터 이온交換膜에 關한 研究가 始作되었다. 初期에는 生命現象을 究明하기 위하여生體膜의 모델物質로서 이온의 選擇透過性에 對하여 研究하였는데 電荷差에 依하여 溶液中の 이

온을分離할 수 있다는 가능성을 얻은 다음부터工業의인 用途로서 研究를 하게된 以來 現在에는 電氣透析, 擴散透析, 電解透析 및 壓透析原理를 利用하여 化學工業에서의 이온交換膜의 應用分野는 상당히 많다.

化學工業에서 가장 많이 使用하는것은 電氣透析原理를 利用한 이온交換膜을 透析膜으로 海水나 鹽水를 原料로하는 製鹽工業이다. 日本에서는 食鹽生産을 全量 이方法에 依存하고 있으며 구미各國에서도 점차 이方法으로 轉向하고 있다.

우리나라도 이方法을 사용하여 純度높은 食鹽을 生産함은 勿論이고 鹽田을 田畝으로 바꾸어 不足한 食糧生産用 농토를 확보하는 一鳥二石의 效果를 거두어야할 것이다. 한편, 海水에서 脫鹽化로 점차 不足되는 水資源도 얻을수 있을것이다. 化學工業廢水를 精製하여 再使用하고 廢水中의 有効成分을 分離, 濃縮하여 폐기되는 化工藥品을 回收使用하면 産業廢水에 依한 公害問題도 解決할수 있을것이다.

公害物質中에서도 處理하기 힘든 重金屬들, 水銀, 카드뮴, 크롬등은 錯이온을 만들기 쉬운 성질을 가지고있는 이온交換膜을 사용하여 完全히 回收할 수 있을 것이다. 또 性能이 우수한 킬레이트 複合膜을 開發하면 各種化學工場에서 排出되는 中性鹽이나 酸, 알칼리를 種類別로 回收할수 있을 것이다.

앞으로 이온交換膜에서 해결하여야할 문제들을 간단히 열거하면 다음과 같다.

현재사용하고 있는 이온交換膜은 能動的인 輸送能力이 없다. 外部에서 電氣의인 에너지나 기계적인에너지의 供給없이 生體膜에서 처럼 能動的으로 이온을 分離할 수 있는 膜을 開發하여야할것이다. 한방법으로는 溶液內에 에너지를 連續적으로 발생할 수 있는 촉매나 에너지를 공급할수 있는 어떤物質을 共存시켜 이온의 能動的인 移動에 依한 分離도 생각할 수 있다. 選擇의 物質透過性을 가진 이온交換膜을 개발하는것이 문제이다. 현재 사용하고 있는것은 이온의 荷電量의 差異에 依하여 分離를 하고 있는데 物質의 物理化學的 性質이 비슷한 이온들의 分離는 效果가 좋지않다. 膜內에서 加水分解反應이나 複分解反應

을 할수있는 反應性이온 交換膜을 만들어 反應과 同時に 分離를 할 수 있는 膜도 개발되어야 할 것이다.

References

1. W. Juda and W. A. McRae, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, (1950), 1044.
2. M. R. J. Wyllie, *J. Phys. Chem.*, **54**, (1950), 204.
3. J. R. Wilson, "Demineralization by Electrodialysis", Butterworths Scientific Publication, London (1960).
4. S. B. Tuwiner, "Diffusion and Membrane Technology", Reinhold Publishing Corp., New York (1962).
5. F. Helfferich, "Ion Exchange", Mc Graw-Hill (1962).
6. 山邊, 妹尾 "이온交換樹脂膜" 技報堂(1964).
7. 清水博, 小坂 "이온交換膜", 共立出版 (1963).
8. 日特公 50-92877
9. 水谷, 工化, **65**, (1962), 1124, 日特公 36-5390
10. W. K. W. Chem and H. M. Halter, U. S. pat., 3,257,092 (1966).
11. J. L. Eisemann and S. S. Alenxander, France Pat., (1966) 1,441,092; *Chem. Abst.*, **66**, (1967), 29765b.
12. 尾上, 電氣化學, **30**, (1962), 335.
13. H. P. Greger et al., *J. Phys. Chem.*, **61**, (1957), 147.
14. 山根, 電氣化學, **33**, (1965), 589.
15. V. J. Friclette, *J. Phys. Chem.*, **60**, (1956), 435.
16. 石橋, 電氣化學, **26**, (1958), 28.
17. E. Gluekauf and G. P. Kitt, *J. Appl. Chem.*, **6**, (1956), 511.
18. M. Seno and T. Yanabe, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, (1964), 668.
19. 曾我, 富澤, 鹽化學誌 **16**, (1962), 24.

20. K. L. Platt and A. Schindler, *Angew. Makromol. Chem.*, **19** (1971), 135.
21. 尾山, 水谷, 山根, 電氣化學 **27**, (1957), 482.
22. 厚本, 尾山, 未廣, 日特公 33-2292.
23. 八幡, 日特公 32-4111.
24. P. H. Seaman, *J. Appl. Chem.*, **14**, (1964), 229.
25. 井本, 日特公 35-10123; 林邦, 日特公 39-19037
26. H. P. Gregor and D. M. Weststone, *Discussion Faraday Soc.*, **21** (1956), 162.
27. H. P. Gregor, H. Jacobson, R. C. Shair and D. M. Westone, *J. Phys. Chem.*, **61**, (1957) 141.
28. 水谷, 尾山, 木材, 電氣化學, **30**, (1962), 429.
29. 尾山, 神田, 日特公 33-1897.
30. J. L. Eisenmann and S. S. Alexander, France pat., 3, 257, 334 (1966).
31. W. K. Chen and H. M. Halter, U. S. Pat., 3, 257, 334, (1966).
32. 羽仁, *et al.*, 日特公 35-16036.
33. Y. Mizutani *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, (1963), 361; *ibid.*, **38**, (1965), 689., U. S. Pat., 3, 451, 951 (1969).
34. G. Manecke, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)* **201**, (1952), 193.
35. 桑田, 吉川, 日特公 32-4590, 4591, 羽仁, 日特公 35-13009.
36. 平賀, 羽田 日特公 44-854.
37. R. E. Lacey *et al.*, "Industrial Processing with Membranes" p. 43, Son & Wiley Co. (1972).
38. J. F. Rosley *et al.*, *Proc. of the ASCE*, **97** [SA3], (1971) 269.
39. 石坂, 鈴木 *et al.*, 工業用水, **164**, (1972), 16.
40. E. A. Mason and J. A. Marinsky, U. S. Pat., 3, 003, 940 (1961).
41. E. W. Lang, E. L. Hoffman and R. E. Lacey, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, (1968), 88.
42. K. S. Rayan, A. J. Casolo, U. S. Pat., 3, 479, 266, 3, 479, 267.
43. 西土井, 伊藤, 山本, 日本原子力學會誌, **2**, (1960) 461.
44. R. E. Racey *et al.*, "Industrial Processing with Membranes," Son & Wiley Co., p. 57 (1972).
45. M. Sugiyama, 日特公 48-05951; *Chem. Abstr.*, **78** (1973) 161148e
46. R. W. Kilburn, U. S. Pat., 3, 265, 607 (1966).
47. *Chem. Abstr.*, **78** (1973) 76242m.
48. M. Korach and R. T. Foster, U. S. Pat., 3, 853, 720, 3, 853, 721 (1974).
49. 玉置, 日特公 49-46771.
50. A. G. Winger, *Chem. Eng. Progr.*, **53**, (1957), 606.; W. W. Schuttz *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, (1958), 1768.
51. 永松, 電氣化學, **30**, (1962), 325.
52. A. T. Kuhn, *J. Appl. Electrochem.*, **1**, (1971), 41.
53. Ionic Inc., U. S. Pat., 3, 554, 895 (1971).
54. General Electric Co., Neth. Appl., 6, 510, 859 (1966); R. B. Hodgdon *et al.*, U. S. Pat., 3, 442, 825 (1969).
55. AFM Co., Brit., 950, 269 (1964); *Chem Abstr.*, **60**, 13406g (1964); W. K. Chem. *et al.*, U. S. Pat., 3, 257, 334 (1966).
56. 江原, 日特公 50-35078, 35079.
57. G. W. Gustav *et al.*, Ger. offen., 2, 244, 154 (1973); B. C. Anderson, U. S. Pat., 3, 506, 635 (1970).
58. 田中, 桑田, 日特公 36-3624.
59. 奥脇, 佐藤, 岡部, 工化, **73**, (1970), 886.
60. S. R. Caplan, "Membrane Process in Industry and Biomedicine" Penum, P. 1 (1971).
61. J. S. Johnson, R. H. Horowitz, *Saline-Water Conversion Report*, P. 3 (1969-1970).
62. K. L. Platt and A. Schindler, *Angew. Makromol. Chem.*, **19**, (1971) 135; L. Dresmer, *Desalination*, **10**, (1972), 47; T. Yamabe, K. Umezawa, *et al.*, *ibid.*, **15**, (1974), 127.