



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월17일
(11) 등록번호 10-1285086
(24) 등록일자 2013년07월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 71/24 (2006.01) *B01D 69/02* (2006.01)

B01D 71/82 (2006.01) *B01D 61/44* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0018808

(22) 출원일자 2012년02월24일

심사청구일자 2012년02월24일

(56) 선행기술조사문헌

POLYMER(KOREA), VOL. 35, NO. 6, PP 586-592,
2011

KR1020100013871 A

KR100542295 B1

KR1020030061230 A

(73) 특허권자

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

황택성

대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 404동
1703호

구진선

대전광역시 유성구 신성동 253-38번지 301호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박창희, 김종관, 권오식

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 박수진

(54) 발명의 명칭 질산성 질소 제거에 대한 선택성이 우수한 음이온 교환막 및 이에 따른 제조방법

(57) 요약

본 발명은 질산성질소에 대해 선택성이 우수한 음이온 교환막에 관한 것이다. 이러한 음이온 교환막은 염화메틸기를 포함하는 비닐계 단량체와 사슬연장제로 스티렌 모노머, 연화제로 아크릴계 단량체를 자유라디칼 중합시키는 것을 포함한다. 본 발명에 따라 제조된 음이온 교환막은 벤젠고리로 인한 단단함과 아크릴기의 유연성을 가지며, 좀 더 별키한 트리프로필아민이나 트리부틸아민을 이용한 아민화로 질산성질소의 선택적 분리에 우수한 특성을 갖는다.

(72) 발명자

곽노석

대전광역시 유성구 원신흥동 어울림하트아파트
1207동 1102호

박희만

대전광역시 서구 가장동 삼성래미안1단지아파트
116동 202호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	100087
부처명	교육과학기술부
연구사업명	한국연구재단 지원사업
연구과제명	특정이온 선택성 CDI 전극 원천소재 제조 및 녹색응용기술개발
주관기관	(주)시온텍
연구기간	2010.07.01 ~ 2013.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	S1073137
부처명	지식경제부
연구사업명	중소기업기술개발 지원사업
연구과제명	고도 이온선택성 이온교환막 생산기술 개발
주관기관	(주)시온텍
연구기간	2010.06.01 ~ 2012.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 4-비닐벤질클로라이드, 스티렌 및 아크릴계 단량체를 중합하여 제 1 중합체를 제조하는 단계;
 b) 상기 제 1 중합체에 트리프로필아민, 트리부틸아민에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물인 아민화제를 반응시켜 제 2 중합체를 만드는 단계;
 c) 상기 단계 b)의 제 2 중합체를 이용하여 음이온 교환막을 제조하는 단계;
- 를 포함하는 질산성질소 제거용 음이온 교환막의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 단계 a)의 아크릴계 단량체는 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, I-프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, i-부틸아크릴레이트, sec-부틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, 아밀아크릴레이트, 도데실아크릴레이트, 클로로에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 알릴아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 페닐아크릴레이트, 히드록시페닐아크릴레이트, 클로로페닐아크릴레이트, 설과모일페닐아크릴레이트, 2-(히드록시페닐카르보닐옥시)-에틸아크릴레이트에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 질산성질소 제거용 음이온 교환막의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 a)단계에서 4-비닐벤질클로라이드 : 스티렌 단량체 : 아크릴계 단량체의 몰비는 상기 제 1중합체의 전체 몰비 중 0.15 내지 0.35 : 0.15 내지 0.55 : 0.2 내지 0.6 몰비로 사용되는 것인 질산성질소 제거용 음이온 교환막의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 단계 c)는 공중합체를 캐스팅한 후, 30℃에서 130℃까지 반복 없이 시간당 10℃씩 승온 및 냉각시킨 질산성질소 제거용 음이온 교환막의 제조방법.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항에서 선택되는 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 질산성질소 제거용 음이온 교환막.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 음이온 교환막의 질산성질소의 투과 선택도가 1.2 내지 3.1인 질산성질소 제거용 음이온 교환막.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 음이온 교환막의 두께가 0.08 내지 0.15mm인 질산성질소 제거용 음이온 교환막.

명세서

기술분야

본 발명은 폐수처리에 사용되는 질산성질소 제거용 음이온 교환막 및 이에 따른 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 수중이나 토양 중의 질소를 포함하는 유기물은 분해되면 암모늄염이 되고 다시 산화되어 질산염을 생성하는데 이 질산염의 질소분을 질산성질소라 한다.
- [0003] 동식물의 생체를 이루는 단백질과 같은 유기성 질소가 토양 속에 들어가 암모니아성 질소로 분해되고 다시 쉽게 산화되어 아질산성질소를 거쳐 질산성질소로 산화된다. 이러한 질산성질소는 유해한 물질로서, 일반적으로 오염되지 않은 지하수에서 질산성질소는 10mg/L 미만으로 검출된다. 그러나 과도한 질소비료의 사용이나 처리되지 않은 분뇨에 의하여 지하수가 오염되면 수중의 질산성질소의 농도가 증가하게 되며 이렇게 오염된 지하수는 수리학적 특성과 질산성질소의 화학적인 특성에 의해 자연적 회복이 거의 불가능하게 된다. 또한, 과도한 질산성질소는 암을 유발할 가능성이 있으며, 유아에게는 산소전달을 방해하여 치명적인 청색증(Methemoglobinemia)도 유발할 수 있다고 알려져 있다.
- [0004] 이러한 질산성질소를 제거하기 위한 방법으로 이온교환, 생물학적 탈질로, 역삼투, 전기투석 등이 있다. 역삼투법은 반투과성 막을 사이에 두고 삼투압 이상의 압력을 가해 고농도 용액의 용매를 저농도 용액 쪽으로 보내 질산성질소와 물을 효과적으로 분리할 수 있는 방법이다. 이 방법은 반응에 따른 부산물이 없고 유지관리가 용이하며 다른 약품처리가 필요 없다. 대한민국 공개특허 10-2000-0049422에는 질산성질소 이온의 제거방법으로 오염된 하수를 역삼투압법으로 처리하여 질소이온이 농축된 농축수와 투과수로 분리한 다음 농축수를 미생물을 이용한 생화학적 탈질방법을 이용하여 질산성질소이온을 질소가스로 배출하는 방법을 소개하고 있다. 하지만 과정이 복잡하고 처리비용이 고가이며 다른 염류도 같이 제거될 가능성이 있다.
- [0005] 전기투석법은 전해질을 함유한 콜로이드 용액을 투석할 때 격막을 통하여 직류를 흘려 투석 속도를 촉진시키는 방법이다. 전기투석법은 반응에 의한 부산물이 없으며 유지관리가 용이하고 적은 약품을 사용하여 처리할 수 있다. 대한민국 특허 10-1998-0002850에서는 전기투석 또는 전기탈이온기술(electrodeionization)과 생물막공정을 이용한 상수 및 하수 내의 질산성질소 제거방법을 제시하고 있다. 하지만 전기투석법은 역삼투와 마찬가지로 다른 염류도 제거될 수 있으며, 음용수 제조 시 고농축의 NO_3^- 이온을 처리할 때 원수의 10~25% 범위의 폐기물을 처리하기 위해 손실분에 해당하는 물을 더 공급해줘야 하며, 처리비용과 격막비용이 고가라는 단점이 있다.
- [0006] 또한 생물학적 탈질소법은 하수처리 시 질소를 제거하기 위해 외부탄소원을 하수에 투입하여 처리하는 방식이다. 외부탄소원에 탈질균이 충전되어 있어 이들이 질산성질소를 질소가스로 환원시켜 배출하므로 대규모 처리가 가능하다는 장점이 있다. 대한민국 특허 10-2009-0049282에는 외부 탄소원 대신 황입자로 대체하여 값비싼 외부 탄소원 비용을 절감하고 부분질산화 시 공기 폭기를 줄여서 전기 비용의 절약을 도모할 수 있다. 하지만 생물학적 탈질법은 외부탄소원 같은 유기물을 투입하는 것이기 때문에 잔존 유기물을 반드시 제거해야 하며 그로 인한 다량의 잉여슬러지가 발생해서 유지관리가 어렵다는 단점이 있다. 따라서 지하수 중의 질산성질소의 제거는 반응속도가 신속하고 부산물이 없으며, 유지관리가 용이한 이온교환법이 가장 간단하고 효과적이다.
- [0007] 음이온 교환막에 흔히 사용되는 아민화제인 트리메틸아민은 이온교환용량이 높고 아민화반응이 쉽게 일어나며, 수중의 음이온을 다량 투과시키는 장점이 있으나, 질산성질소를 선택적으로 분리하지 못하는 단점을 가지고 있다(참조 : Poly(VBC-DVB) & poly(VBC-ST-DVB)/PT or PTFE복합막을 이용한 음이온교환막 제조 - 화학공학의 이론과 응용 제 14권 제 1호; 2008년). 마찬가지로 대한민국 특허 10-2008-0075593에는 스티렌계-비닐벤질계 공중합체가 함유된 음이온교환 복합막 및 이의 제조방법에 대한 발명이 기재되어 있으나, 중합 시 스티렌계와 비닐벤질계 단량체만을 중합하고, 아민화 반응으로 트리메틸아민, 트리에틸아민, 디페닐에틸아민 등을 사용하였기 때문에 질산성질소에 대한 선택적인 제거가 용이하지 않다.
- [0008] 이러한 문제점들로 인해 여전히 질산성질소의 선택적 분리에 적용 가능한 효과적인 음이온 교환막의 개발이 지속적으로 요구되어왔다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 대한민국 특허 10-2009-0049282 (2009년 06월 04일)
- (특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 10-2000-0049422 (2000년 08월 25일)
- (특허문헌 0003) 대한민국 특허 10-1998-0002850 (1998년 02월 03일)

(특허문헌 0004) 대한민국 특허 10-2003-0032614 (2003년 05월 22일)

(특허문헌 0005) 대한민국 특허 10-2008-0075593 (2010년 02월 10일)

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) Poly(VBC-DVB) & poly(VBC-ST-DVB)/PT or PTFE 복합막을 이용한 음이온교환막 제조 - 화학공학의 이론과 응용 제 14권 제 1호; 2008년

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 기존의 질산성질소 제거용 음이온 교환막이 가지고 있던 단점인 질산성질소의 선택적 분리가 미흡한 점을 해결하기 위해 트리프로필아민, 트리부틸아민에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 아민화제로 사용하여 질산성질소의 투과에 대한 우수한 선택성을 가지는 질산성질소 제거용 음이온 교환막 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0012] 구체적으로 본 발명은 4-비닐벤질클로라이드, 스티렌, 아크릴계 단량체를 이용하여 공중합체를 합성하여 벤젠고리로 인한 경직성과 아크릴기의 유연성을 동시에 가지며, 보다 별크한 아민화제인 트리프로필아민, 트리부틸아민에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 아민화제로 사용하여 질산성질소의 선택적 분리에 우수한 특성을 갖는 질산성질소 제거용 음이온 교환막에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

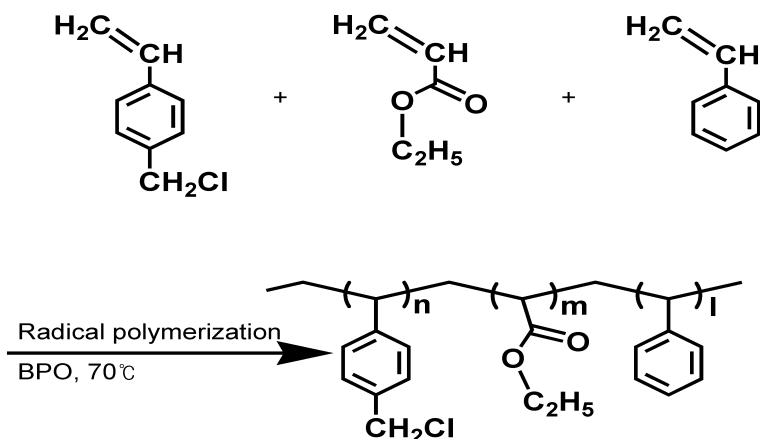
- [0013] 본 발명은
- [0014] a) 4-비닐벤질클로라이드 단량체, 스티렌 단량체 및 아크릴계 단량체를 자유 라디칼 중합하여 제 1 중합체를 제조하는 단계;
- [0015] b) 상기 제 1 중합체에 트리프로필아민 또는 트리부틸아민 중 어느 하나의 아민화제를 반응시켜 제 2 중합체를 만드는 단계;
- [0016] c) 상기 단계 b)의 제 2 중합체를 이용하여 음이온 교환막을 제조하는 단계;
- [0017] 를 포함하는 질산성질소 제거용 음이온 교환막을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0018] 또한 본 발명은 상기 a) 내지 c)의 단계를 거쳐 제조된 질산성질소 제거용 음이온 교환막을 포함한다.
- [0019] 이하 구체적으로 본 발명에 의한 질산성질소 제거용 음이온 교환막을 제조하는 방법에 대해 설명한다.
- [0020] 상기 a)단계는 교반기, 냉각기, 질소 주입구, 시료 주입구 장치가 부착된 플라스크 반응기에 개시제와 4-비닐벤질클로라이드 단량체, 스티렌 단량체 및 아크릴계 단량체를 넣고 중합 반응을 진행시켜 제 1 중합체를 만든다. 상기 중합반응은 질소분위기 하에서 70℃ 내지 75℃에서 7시간 내지 8시간 동안 반응한다. 바람직하게는 온도는 75℃에서 시간은 8시간으로 하는 것이 좋다. 중합이 끝난 후 상기 반응물에 남아있는 미반응물을 제거하기 위해 반응물을 증류수로 세척한 후, 진공오븐에서 25℃ 내지 30℃에서 12시간 내지 14시간 동안 건조시켜 공중합체(제 1 중합체)를 합성한다.
- [0021] 이때, 상기 4-비닐벤질클로라이드의 몰비는 상기 제 1 중합체 전체 몰비 중 0.15 내지 0.35, 바람직하게는 0.3 내지 0.35가 좋다. 4-비닐벤질클로라이드의 몰비가 0.15 미만일 경우 4급 아민의 아민화 반응을 할 수 있는 위치가 부족하여 이온교환능력이 높지 않으며, 0.35 초과일 경우 막의 함수율이 커 이온교환막으로 사용하기에 적합하지 못하다.
- [0022] 폐수 내 질산성질소의 선택적 제거율을 높이기 위해 아크릴계 단량체의 몰비는 상기 제 1 중합체의 전체 몰비 중 0.15 내지 0.55, 바람직하게는 0.3 내지 0.45 가 좋다. 스티렌 단량체의 몰비는 상기 제 1 중합체의 전체 몰비 중 0.2 내지 0.6, 바람직하게는 0.2 내지 0.4가 좋다. 아크릴계 단량체의 종류는 특별히 한정하지 않지만, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, I-프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, i-부틸아크릴레이트, sec-부

틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, 아밀아크릴레이트, 도데실아크릴레이트, 클로로에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 알릴아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 페닐아크릴레이트, 히드록시페닐아크릴레이트, 클로로페닐아크릴레이트, 설펜모일페닐아크릴레이트, 2-(히드록시페닐카르보닐옥시)-에틸아크릴레이트 등이 좋으며, 바람직하게는 에틸아크릴레이트가 좋다.

[0023] 다음 상기 b)단계에서 상기 제 1 중합체에 아민기를 도입하기 위해서 상기 제 1 중합체의 아민화 반응을 진행한다. 아민화 반응을 위해 상기 제 1 중합체를 용해할 수 있는 용매라면 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 극성도가 5.5 내지 6.5인 용매가 좋으며 더욱 바람직하게는 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide)가 좋다. 용매의 양은 제 1 중합체의 60wt% 내지 65wt% 가 좋다. 용해 후 트리프로필아민(triethylamine, TPA) 또는 트리부틸아민(tributylamine, TBA)에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물의 함량을 제 1 중합체 합성시 VBC 함량의 1.5 내지 1.6의 몰비로 하여 60℃ 내지 65℃의 온도로 5시간 내지 6시간 아민화 반응을 진행한다(제 2 중합체). 65℃이상의 온도로 아민화 하면 반응을 조절하기 어려우며, 60℃이하의 온도에서 반응하면 반응이 잘 이루어지지 않는다. 6시간 이상 반응을 진행하면 아민기의 함량이 높아 막의 치수안정성이 저하된다.

[0024] 상기 a)단계와 b)단계에 대하여, 일례를 들어 설명하면, 하기 반응식 1, 2와 같다.

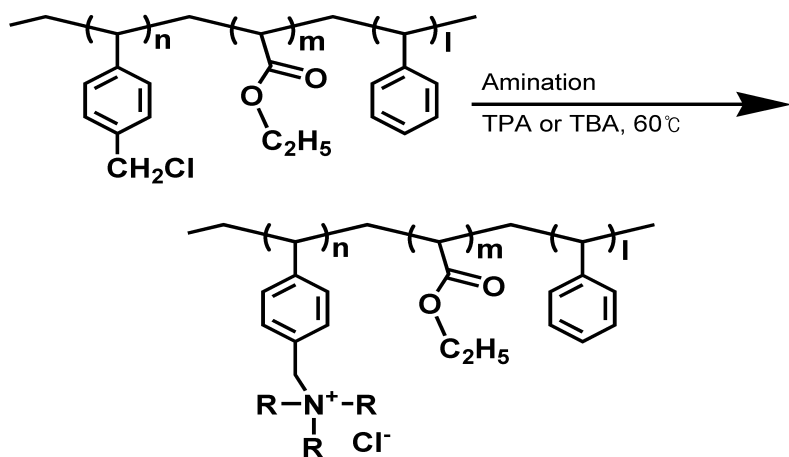
[0025] [반응식 1]



[0026]

[0027] 상기 반응식에서 초기 반응물로는 각각 4-비닐벤질클로라이드, 에틸아크릴레이트, 스티렌 모노머를 사용하였다. 상기 반응식에서 중합반응은 자유라디칼중합으로 70℃에서 BPO(benzoyl peroxide), 200 rpm, 8시간에 걸쳐 중합을 진행하였다. 상기 자유라디칼중합 후 중량평균분자량 50,000 내지 90,000 g/mol 의 제 1 중합체를 제조하였다.

[0028] [반응식 2]



[0029]

[0030] 상기 반응식 1에서 얻어진 제 1중합체에 트리프로필아민, 트리부틸아민에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물인 아민화제를 반응시켜 아민화를 진행하여 제 2 중합체를 합성한다. 여기서 R은 프로필기 또는 부틸기이다. 아민화제의 함량은 VBC 함량의 1.5 내지 1.6 이며, 반응은 65℃, 150rpm, 5시간동안 진행하여 제 2 중합체를 제조한다.

[0031] 상기 c)단계에서는 음이온 교환막을 제조하기 위해 캐스팅한 후 반복 없이 30℃에서 130℃까지 시간당 10℃씩 승온한 후, 상온까지 냉각하여 음이온 교환막을 제조한다. 캐스팅 방법은 특별히 한정하고 있지 않지만 바코터(barcoater)와 닥터블레이드(Doctor Blade)를 사용하는 방법 모두 좋으며, 바람직하게는 후자인 닥터블레이드(Doctor Blade)를 이용한 캐스팅방법이 좋다. 캐스팅 후 제조된 음이온 교환막에 음이온기를 도입하여 OH⁻-form 음이온 교환막을 제조한다. 음이온기 도입을 위한 함침용액은 특별히 한정하고 있지 않지만 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH) 용액을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 수산화칼륨(KOH)용액을 사용하는 것이 좋다. 함침용 용액의 몰 농도는 1 내지 1.5몰농도가 좋으며, 함침시간은 20 내지 24시간이 좋으며 바람직하게는 1 몰 농도에 24시간동안 함침시키는 것이 좋다.

[0032] 제조된 음이온 교환막은 투과선택도가 1.2 내지 3.1인 것이 좋다. 투과선택도가 1.2보다 떨어지면 질산성질소보다 다른 이온들이 더 음이온 교환막에 흡착되어 폐수 내 다른 이온들이 함께 섞여있는 경우 질산성질소의 제거능력이 떨어지게 된다. 3.1보다 높은 경우, 질산성질소에 대한 선택성은 높으나 절대적으로는 이온교환막의 용량이 전체적으로 낮은 값을 보이게 된다.

[0033] 제조된 음이온 교환막의 두께는 0.08 내지 0.15mm가 좋다. 더욱 바람직하게는 0.09 내지 0.1mm가 좋다. 막의 두께가 0.15mm 이상이면 막의 전기적 물성 및 이온교환용량이 낮고 0.08mm 이하이면 막의 내구성이 약하고 치수안정성이 낮다.

발명의 효과

[0034] 본 발명은 질산성질소에 대해 선택성이 우수한 음이온 교환막에 관한 것이다. 이러한 음이온 교환막은 염화메틸기를 포함하는 비닐계 단량체와 사슬연장제로 스티렌 모노머, 연화제로 아크릴계 단량체를 자유라디칼 중합시키는 것을 포함한다. 본 발명에 따라 제조된 음이온 교환막은 벤젠고리로 인한 단단함과 아크릴기의 유연성을 가지며, 벌크한 아민화제의 효과로 분자사이의 배열을 좁게 만들어 높은 선택성을 나타내어 질산성질소의 선택적 투과가 우수한 음이온 교환막을 제조할 수 있다. 또한 본 발명은 정수, 공업 폐수의 회수, 유해물질 제거 등에 탁월한 효과를 가지고 있으며 여러 폐수처리시설이나 정수시설 등에 폭넓게 이용할 수 있다. 또한 본 발명은 고가의 염화메틸기를 포함하는 비닐계 단량체를 고려하여 그 최소의 양으로 최고의 용량을 가지도록 최적의 합성조건으로 복잡한 공정을 거치지 않아 공정비용을 절감시키는 효과를 가지고 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하, 실시예, 실험예 및 비교예를 들어 설명하는데, 본 발명의 실시는 하기 실시예 등에 한정하지 않는다.

[0036] 하기 실시예, 실험예 및 비교예에 따라 제조된 공중합체의 중량평균분자량 및 이러한 수치로부터 제조된 음이온 교환막에 대한 질산성질소와 황산이온의 농도, 농도비에 따른 선택도 등을 다음과 같은 방법으로 측정하였다.

[0037] 1) 중량평균분자량

[0038] 제 1중합체에 대한 중량평균분자량은 gel permeation chromatography 분석을 하여 측정하였다. 컬럼은 Waters사의 μ -styragel HR-1, HR-2, HR-3을 사용하였다. 또한 GPC 표준물질로서 중량평균분자량이 30000g/mol인 polystyrene을 사용하였으며 용매로 THF(tetrahydrofuran)를 사용하여 유속 1mL/min로 하여 공중합체의 분자량을 측정하였다.

[0039] 2) 질산성 질소와 황산이온의 농도

[0040] 질산성질소의 투과 특성을 확인하기 위하여 단위셀을 제조하여 음이온교환막을 끼우고, 전해질로 양극에는 10mg/L의 NaCl, 음극에는 각각 50mg/L의 NaNO₃과 Na₂SO₄를 제조하여 충전한 후, 12V의 전압을 걸어 1시간 후, 양극의 전해질을 분취하여 음이온교환막을 통하여 양극으로 투과된 질산성질소와 황산이온의 농도를 측정하여 아래 식에 농도를 대입하여 투과선택도를 계산하였다.

[0041] 3) 투과선택도

$$S = \frac{C_p(NO_3) \times C_f(SO_4)}{C_f(NO_3) C_p(SO_4)}$$

[0042]

[0043] (여기서 C_p 는 투과한 해당이온의 농도이며 C_t 는 원수 중 해당이온의 농도이다)

[0044] [실시예 1]

[0045] 먼저 첫 번째로 교반기, 냉각기, 질소 주입구, 시료 주입구 장치가 부착된 1L 4구 플라스크 반응기에 개시제와 하기 [표 1]에 나타난 함량으로 4-비닐벤질클로라이드 단량체(4-vinylbenzyl chloride, VBC), 스티렌 단량체(styrene monomer, SM) 및 에틸아크릴레이트(ethylacrylate, EA) 단량체를 넣고 질소분위기 하에서 200rpm, 70℃에서 8시간 동안 중합반응을 진행하였고, 반응물을 증류수로 세척한 후 25℃ 진공오븐에서 12시간 건조시켜 VES(VBC-co-EA-co-SM) 제 1공중합체(A)를 합성했다. 제 1공중합체의 중량평균분자량은 하기 표 1에 나타내었다.

[0046] 얻어진 공중합체 수지(A)에 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide)에 60wt%(Adrich사)로 용해 후 하기 [표 1]에 나타난 대로 트리프로필아민(tripropylamine, TPA)(Adrich사)이나 트리부틸아민(tributylamine, TBA)의 함량을 제 1 중합체의 1.5몰비로 하여 65℃에서 5시간 동안 아민화 반응을 진행하여 아민화된 공중합체를 얻었으며, 아민화된 공중합체를 FT-IR로 확인하였다.

[0047] 얻어진 아민화된 공중합체(B)를 120 μ m의 두께로 조절된 Doctor Blade(CNI, Robotic사)로 캐스팅한 후, 반복 없이 30℃에서 130℃까지 시간당 10℃씩 승온 한 후, 상온까지 냉각하여 음이온 교환막을 제조한다. 1M의 KOH용액에 24시간동안 함침시켜 OH^- -form 음이온 교환막을 제조하였다.

[0048] [실시예 2 내지 18]

[0049] 하기 표 1에 기재된 대로 4-비닐벤질클로라이드 단량체(4-vinylbenzyl chloride, VBC), 스티렌 단량체(styrene monomer, SM) 및 에틸아크릴레이트(ethylacrylate, EA) 단량체의 몰비를 조절하고, 실시예 10 내지 18에서 TPA 대신 TBA를 투입한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 실시하여 음이온 교환막을 제조하였다. 각 실시예별 제 1중합체의 중량평균분자량은 하기 표 1에 함께 기재하였다.

[0050] [표 1]

실시예	VBC-co-EA-co-SM			TPA (몰비/VBC)	TBA (몰비/VBC)	제
	(몰비)					1중합체의
	VBC	EA	SM			중량평균분 자량 g/mol
실시예 1	0.15	0.25	0.6	1.5	—	51000
실시예 2	0.15	0.4	0.45	1.5	—	52500
실시예 3	0.15	0.55	0.3	1.5	—	54400
실시예 4	0.25	0.2	0.55	1.5	—	62700
실시예 5	0.25	0.35	0.4	1.5	—	65500
실시예 6	0.25	0.5	0.25	1.5	—	67400
실시예 7	0.35	0.15	0.5	1.5	—	85700
실시예 8	0.35	0.3	0.35	1.5	—	87100
실시예 9	0.35	0.45	0.2	1.5	—	89300
실시예 10	0.15	0.25	0.6	—	1.5	51000
실시예 11	0.15	0.4	0.45	—	1.5	52500
실시예 12	0.15	0.55	0.3	—	1.5	54400
실시예 13	0.25	0.2	0.55	—	1.5	62700
실시예 14	0.25	0.35	0.4	—	1.5	65500
실시예 15	0.25	0.5	0.25	—	1.5	67400
실시예 16	0.35	0.15	0.5	—	1.5	85700
실시예 17	0.35	0.3	0.35	—	1.5	87100
실시예 18	0.35	0.45	0.2	—	1.5	89300

[0051]

[0052] [실험예 1 내지 18]

[0053] 상기 [실시예 1 내지 18] 에서 얻어진 음이온 교환막의 질산성질소의 단일용액 투과 특성을 간이로 측정하기 위하여 가로 5cm, 세로 5cm의 음이온 교환막의 사용이 가능하도록 리플럭스(Reflux)가 없는 배치(Batch)형 단위셀을 제작하였다. 후연을 전극으로 사용한 양극과 음극 사이에 가로 5cm, 세로 5cm의 음이온 교환막을 끼운 후, 양극에는 전해질로 20mg/L의 염화나트륨(NaCl), 음극에는 100mg/L의 질산나트륨(NaNO_3)을 채워 12V의 전압을 걸어주고 1시간 경과 후 음이온 교환막을 통하여 양극으로 투과된 질산성질소의 농도를 측정하여 표 2에 나타내었다.

[0054] [표 2]

실험예	실시예	질산성질소의 농도 (mg/L)
실험예 1	실시예 1	26.5
실험예 2	실시예 2	28.0
실험예 3	실시예 3	29.4
실험예 4	실시예 4	37.2
실험예 5	실시예 5	40.3
실험예 6	실시예 6	42.5
실험예 7	실시예 7	54.7
실험예 8	실시예 8	58.3
실험예 9	실시예 9	61.0
실험예 10	실시예 10	20.1
실험예 11	실시예 11	22.7
실험예 12	실시예 12	24.3
실험예 13	실시예 13	36.0
실험예 14	실시예 14	38.4
실험예 15	실시예 15	40.9
실험예 16	실시예 16	52.8
실험예 17	실시예 17	55.2
실험예 18	실시예 18	56.6

[0055]

[0056] [실험예 19 내지 36]

[0057] 상기 실시예 1 내지 18에서 얻어진 음이온 교환막에 대한 질산성질소와 황산이온의 혼합용액 중에서 질산성질소의 선택적 투과 특성을 확인하기 위하여 제조한 단위셀에 음이온교환막을 끼웠다. 양극에는 전해질로 10mg/L의 염화나트륨(NaCl), 음극에는 50mg/L의 질산나트륨(NaNO_3)과 50mg/L의 황산나트륨(Na_2SO_4)을 채워 12V의 전압을 걸어주었다. 1시간이 지난 후 음이온 교환막을 통하여 양극으로 투과된 질산성질소와 황산이온의 농도비를 측정하여 상기 투과선택도 측정법에 의해 음이온 교환막의 선택도를 계산하여 도출한 값을 표 3에 나타내었다.

[0058] [표 3]

실험예	실시에	질산성질소의 농도(mg/L)	황산이온의 농도(mg/L)	선택도
실험예 19	실시에 1	9.5	6.3	1.5
실험예 20	실시에 2	10.3	7.9	1.3
실험예 21	실시에 3	10.9	9.1	1.2
실험예 22	실시에 4	22.4	11.8	1.9
실험예 23	실시에 5	20.7	12.2	1.7
실험예 24	실시에 6	20.3	13.5	1.5
실험예 25	실시에 7	34.2	16.3	2.1
실험예 26	실시에 8	35.4	17.7	2.0
실험예 27	실시에 9	34.7	19.3	1.8
실험예 28	실시에 10	7.0	4.1	1.7
실험예 29	실시에 11	8.4	5.6	1.5
실험예 30	실시에 12	8.2	6.8	1.2
실험예 31	실시에 13	21.3	9.7	2.2
실험예 32	실시에 14	22.2	11.1	2.0
실험예 33	실시에 15	23.9	12.6	1.9
실험예 34	실시에 16	47.1	15.2	3.1
실험예 35	실시에 17	48.0	16.0	3.0
실험예 36	실시에 18	46.7	17.3	2.7

[0059]

[0060] [비교예 1]

[0061] 상기 실시예 1과 동일한 조건에서 단량체 양에 변화를 주어 VBC : EA : SM의 몰비를 각각 0.1 : 0.6 : 0.3으로 하여 음이온교환막을 제조하였다. 제조된 음이온교환막에 대해 상기 실험예 1, 실험예 19와 동일한 실험 방법으로 성능을 측정하였다. 측정한 질산성질소 단일용액 중의 투과특성, 혼합용액 중에서 음이온 교환막의 선택도는 하기 표 4에 나타내었다.

[0062] [비교예 2]

[0063] 아민화제로 트리메틸아민을 사용하여 제조한 음이온교환막을 사용한 것을 제외하고 실시예 9와 동일하게 음이온 교환막을 제조하였다. 만들어진 음이온 교환막을 비교예 1과 동일한 실험 방법으로 성능을 측정하였다. 측정한 질산성질소 단일용액 중의 투과특성, 혼합용액 중에서 음이온 교환막의 선택도를 하기 표 4에 나타내었다.

[0064] [비교예 3]

[0065] 아민화제로 트리에틸아민을 사용하여 제조한 음이온교환막을 사용한 것을 제외하고 실시예 9와 동일하게 음이온 교환막을 제조하였다. 만들어진 음이온 교환막을 비교예 1과 동일한 실험 방법으로 성능을 측정하였다. 측정한 질산성질소 단일용액 중의 투과특성, 혼합용액 중에서 음이온 교환막의 선택도를 하기 표 4에 나타내었다.

[0066] [비교예 4]

[0067] 상용화 막인 AMX(Tokuyama Soda, Japan) 음이온 교환막을 사용한 것을 제외하고 비교예 1과 동일하게 수행하여 표 4에 나타내었다.

[0068] [표 4]

비교예	단일용액에서의 질산성질소 투과농도(mg/L)	혼합용액에서의 질산성질소에 대한 투과선택도
비교예 1	18.7	1.1
비교예 2	19.2	0.8
비교예 3	18.4	1.1
비교예 4	51.3	1.0

[0069]

[0070] 이와 같이 실시예를 통해 비교예 1의 상용화 막인 AMX와 동등한 수준의 이온교환막이 형성되었음을 확인하였고,

혼합용액에서의 투과선택도는 AMX보다 우수한 음이온교환막이 형성되었음을 확인하였다. VBC의 물농도(mol%)가 0.15 내지 0.35의 범위를 벗어난 비교예 1 및 트리메틸아민과 트리에틸아민을 아민화제로 사용한 비교예 2 내지 3 또한 투과농도 및 선택성이 좋지 않음을 확인하였다.