

질산성 질소에 선택적인 이온교환수지의 합성과 이의 질산성 질소 제거특성

박흥기¹, 이동환¹, 김승일¹, 감상규², 이민규

부경대학교 화학공학부, ¹동의대학교 화학과, ²제주대학교 환경
공학과

1. 서론

질산성 질소에 의한 지하수의 오염이 국내외적으로 큰 사회적 문제점으로 대두되고 있다. 1990년 미국환경보호국(EPA)에서 시행한 조사에 의하면 미국 내에 1,330개의 공공 수도와 약 250,000개의 개인용 우물이 질산성 질소의 최대 허용치를 초과해 있다고 발표 하였으며 세계보건기구(WHO)에서는 캐나다의 2,000개의 우물 중 31.5%가 20 mg/L이상의 질산성 질소가 나타난 것으로 보고되고 있다(Kapoor와 Virraghavan, 1997).

이온교환법에 의한 질산성 질소 제거시 가장 큰 문제점 중의 하나는 이온교환수지에 대한 이온의 선택성 문제이다. 일반 자연수 중에는 NO₃ 뿐만 아니라 SO₄²⁻, HCO₃⁻, Cl⁻ 등의 다양한 종류의 음이온이 존재하며, 이들은 모두 이온교환수지에 의해 제거된다. 이 중 SO₄²⁻의 경우에는 NO₃ 보다 훨씬 많은 양이 존재할 뿐 만 아니라 이온교환수지에 대한 선택성이 NO₃ 보다 좋기 때문에 이온교환수지에 의해 SO₄²⁻가 우선적으로 제거되어 결과적으로 이온교환수지의 질산성 질소제거의 효율이 떨어지게 된다.

본 연구에서는 SO₄²⁻보다 NO₃를 우선적으로 제거할 수 있는 이온교환수지를 합성하고, 합성한 이온교환수지의 질산성 질소 제거능에 대한 연구 결과를 소개하고자 한다.

2. 실험방법 및 재료

본 연구의 이온교환수지 합성에 출발물질로 사용한 클로로메틸화된 스티렌-디비닐벤젠 담체는 국내 (주)삼양사에서 생산하는 Cl 형의 음이온 교환수지인 Diaion SA10AP의 전구체로서 (주)삼양사로 부터 제공되었다.

Aldrich로 부터 구입한 3차 아민[NEt₃, N(C₂H₄OH)₃, NPh₃]과 질산성 질소의 제조 시약인 KNO₃ (Junsei), 그리고 합성에 사용된 용매는 시판용 특급 또는 1급 시약을 더 이상 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

합성한 이온교환수지의 질산성 질소의 제거 특성은 회분식과 연속식 실험을 통하여 수행하였다. 회분식 실험은 항온이 유지된 2L의 플라스크에 일정 농도의 NO₃ 용액 및 SO₄²⁻ 용액 1L를 넣고, 여기에 일정량의 이온교환수지를 가하고 자석식 교반기로 교반하여 반응을 진행시켰다. 충분히 이온교환 평형에 도달한 후에 용액 중에 잔존하는 NO₃ 나 SO₄²⁻의 농도를 이온 크로마토그래피(Dionex사, DX-300)로 분석하였다.

연속식 실험은 항온을 위하여 자켓이 부착된 직경 1.2 cm인 Pyrex 유리관에 일정량의 이온교환수지를 충전하고, NO₃와 SO₄²⁻가 같은 당량으로 혼합된 용액을 원수로 사용

하여 칼럼에 peristaltic 펌프를 통하여 상향류 방식으로 유입시켜, 유출액 중의 NO_3^- 과 SO_4^{2-} 의 농도를 일정 시간 간격으로 분석하여 유출량에 따른 NO_3^- 과 SO_4^{2-} 의 농도 분포를 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

합성한 수지들의 NO_3^- 과 SO_4^{2-} 의 제거능을 국내에서 시판되고 있는 음이온교환수지 중에서 앞서의 연구에서 질산성 질소의 제거능이 가장 우수한 것으로 나타난 SA10AP와 비교하였다.

연속식 실험에서는 25°C 에서 NO_3^- 과 SO_4^{2-} 가 같은 당량으로 혼합된 용액을 원수로 사용하여 각 이온교환수지 5g을 충전한 칼럼에 유입시켜, 유출액 중의 NO_3^- 과 SO_4^{2-} 의 농도를 일정 시간 간격으로 분석하여 그 농도를 처리된 수용액의 부피에 해당하는 BV(bed volume)의 함수로 나타낸 파과곡선을 Fig. 1과 2에 나타내었다.

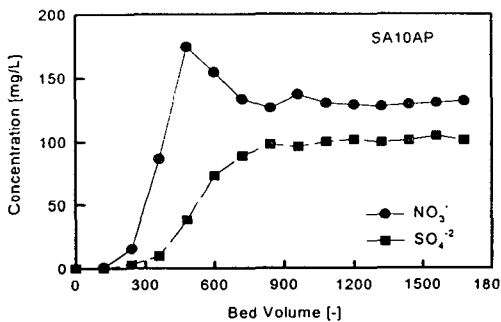


Fig. 1. Concentration profile with SA10AP resin in continuous column. (Temp.= 25°C , $\text{NO}_3^- = 124\text{mg/L}$, $\text{SO}_4^{2-} = 96\text{mg/L}$, Resin=5g)

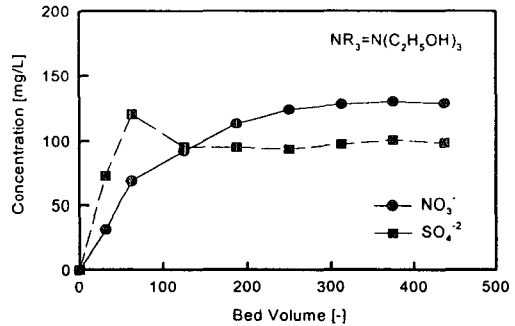


Fig. 2. Concentration profile with $\text{N}(\text{EtOH})_3$ resin in continuous column. (Temp.= 25°C , $\text{NO}_3^- = 124\text{mg/L}$, $\text{SO}_4^{2-} = 96\text{mg/L}$, Resin=5g)

4. 요약

클로로메틸화된 스티렌-디비닐벤젠 담체에 입체적으로 bulky한 3차 아민을 반응시켜 $\text{N}(\text{Et})_3$ 과 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ 를 관능기로 가지는 이온교환수지를 합성하였으며, 실험을 통해 SO_4^{2-} 보다는 NO_3^- 를 우선적으로 제거할 수 있음을 확인하였다.

참 고 문 헌

Kapoor, A and T. Virraghavan, 1997, Nitrate removal from drinking water, *J. Environ. Eng., ASCE*, 123(4), 371~380.