

질산성 질소 제거를 위한 다공성 PTFE 및 PE를 지지체로 한 술폰화 poly(styrene) 복합막의 제조

유민철*, 장봉준*, 김정훈**, 이수복**

한국화학연구원 환경에너지센터*, 한국화학연구원 바이오 리파이너리센터**

Preparation of sulfonated poly(styrene) composite membranes using porous PTFE & PE substrates for the removal of nitrate ion

Min-Chul Yoo*, Bong-Jun Chang*, Jeong-Hoon Kim**, Soo-Bok Lee**

*Environment & Energy Research Center, Sustainable Chemical
Technologies, Korea Research Institute of Chemical Technology

**Biorefinery Research Center, Sustainable Chemical Technologies, Korea
Research Institute of Chemical Technology

1. 서론

우리나라의 농어촌 및 산간 지역에 상수도 공급이 낮아져 지하수를 식수로 사용하는 곳이 상당수이며 안전한 음용수 확보가 심각한 문제로 대두되고 있다. 질소는 통상 토양 미생물에 의해 토양 중에 고정되기는 하지만 그 양이 대단히 적어서 자연 산림의 지하수 중 질산성질소의 농도가 5mg/L를 초과하는 경우는 극히 드물다. 따라서 지하수 중의 고농도의 질산성 질소의 오염은 인간 및 산업 활동과 깊은 관계가 있으며 주요한 질산성질소의 오염원으로써 비료, 축산폐수나 생활폐수의 토양침투 등을 들 수 있다. 질산성 질소는 호기적인 환경에서는 안정하지만, 혐기적인 환경에서는 쉽게 아질산성질소로 환원된다. 아질산성질소는 methemoglobin혈증, 소위 청색증(Blue-baby syndrome)과 관계가 있는 것으로 보고되고 있으며 유아, 임산부, 인체 내 요소 관련 질환을 가진 환자들에게 위험하다. 또 아질산성염은 사람의 위장에서 nitroso 화합물과 반응하여 발암성이 있는 nitrosoamine을 생성할 가능성이 있는 것으로 지적 되고 있다. 세계보건기

구(WHO)에서는 음료수중의 수질 guideline으로 10mg/L로 정하고 있으며 우리나라에서도 질산성질소의 음용수 수질기준 농도로서 10mg/L 이하로 정하고 있다. 지하수 중에 함유된 질산성 질소의 제거를 위한 처리 기술로서는 화학적 환원법, 생물탈질법, 이온교환법, 역삼투막법, 전기투석막법이 알려져 있으며 이와 관련된 연구결과가 다수 보고되고 있다.

질산성 질소 제거 방법 중 전기투석막법은 양이온이나 음이온기를 가진 이온교환막을 조합하여 양끝에 전기적 에너지를 걸어 음이온이나 양이온을 선택적으로 투과하는 공정으로서 환경분야에서 중금속 폐수처리, 초순수제조, 식품산업에서 아미노산의 농축, 해양심층수의 제조, 산알칼리 폐수처리 등에 광범위하게 사용되고 있다. 전기투석장치에 사용될 이온교환막을 제조하는 방법은 제조과정에 따라 분류되는데, 이온교환수지와 불활성 고분자천 등을 혼합하여 불균질필름의 형태로 제조하는 방법이 일본의 아스툼사나 미국의 이오닉스사 등에서 개발되어 상용화되었다. 또한 이온교환기를 가진 단량체를 직접 중합하는 방법, 다공성 고분자 기저막에 라디칼을 발생시켜 이온교환기를 첨가하는 그래프트 공중합법, 비공성 필름에 단량체를 흡수시킨 후에 감마선을 조사하여 반응을 시키는 모노머 흡수중합법 등이 현재 연구 중에 있다.

본 연구에서는 이러한 실험방법과는 달리 다공성 지지체인 Poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) 및 Poly(ethylene) (PE)에 단량체인 Styrene(ST)과 가교제인 divinylbenzene(DVB), 하전기의 조절을 위한 4-tert-butylstyrene(TBS)을 α, α -Azobis(isobutyronitrile) (AIBN) 개시제와 함께 다양한 비율로 혼합용액을 제조한 후 함침 및 열중합가교시켜 Poly(ST/PE), Poly(ST/PTFE) 복합막을 생성한 후 Chlorosulfonic acid(CSA)를 이용하여 술폰화한 형태의 새로운 양이온 교환막을 개발하였다. 이렇게 제조된 복합막은 기존의 방법인 고분자를 결합시키는 것과는 달리 기계적 강도가 우수한 다공성 필름을 사용하여 단량체를 함침시킴으로써 막의 기계적 강도와 막두께를 줄일 수 있으며 지지체 내에 치밀하게 양이온 교환기를 부여할 수 있는 장점이 있다. 이러한 양이온 교환막 제조시 ST과 DVB 비율 및 하전기 조절을 위한 TBS의 비율에 따른 팽윤도, 전기저항 및 이온교환용량을 조사하여 상용화된 A사의 양이온교환막과 비교 검토를 통하여 전기투석공정에 적합한지에 대하여 연구하였다.

2. 실험

2-1. 양이온교환막 제조

다공성 PTFE 및 PE 지지체를 이용한 가교된 복합막의 제조에 대한 설명을 Fig. 1에 나타내었다. 중합을 위한 단량체 용액은 ST/DVB/AIBN 및 ST/TBS/DVB/AIBN을 정량하여 넣고 질소 퍼지 후 질소 분위기 하에서 마그네틱 바를 이용하여 AIBN이 녹을 때까지 교반하여 제조하였다. 다공성 PTFE 및 PE 지지체를 준비한 단량체 용액에 함침시켜 2장의 유리판으로 덮어 오븐에서 열중합 하였다. 제조된 복합막의 술폰화 반응은 Dichloroethane(DCE)의 총 부피에 CSA 1 vol% 혼합용액을 이용하여 상온(25°C), 24시간동안 충분히 술폰화하였다. 술폰화반응이 완료된 복합막을 1M HCl에서 30분 동안 방치한 후 초순수에서 수차례 세척하여 술폰산기(-SO₃H)가 도입된 술폰화된 복합막을 제조하였다.

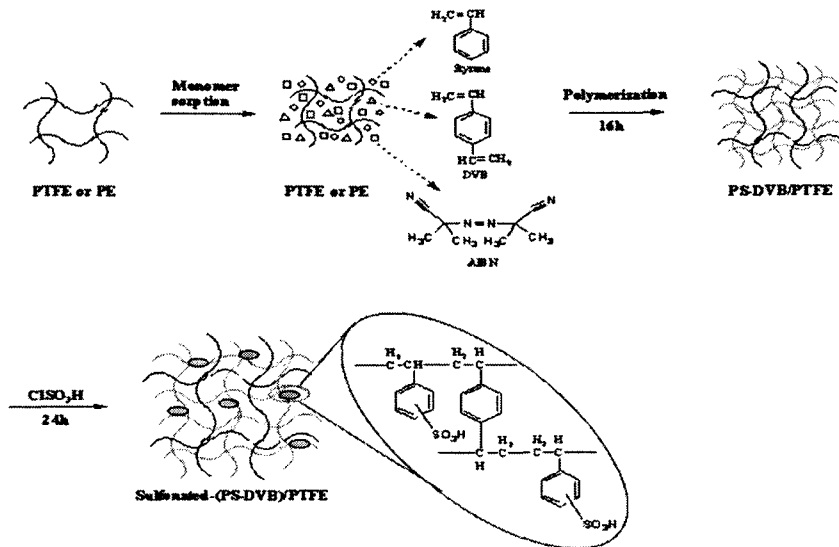


Fig. 1. Schematic representation of the preparation of the cationic exchange composite membranes.

2-2. 함유율(degree of swelling) 측정

제조한 술폰화전의 복합막을 PS의 양용매인 DCE에 팽윤시켜

DCE의 함유율을 통하여 간접적으로 복합막의 가교도를 살펴보았다. 제조된 복합막을 DCE에 24시간이상 침적 후 꺼내어 막의 표면에 부착한 용매를 닦아내고 팽윤된 막의 무게를 측정하였다. 그리고 이것을 24시간동안 120℃의 진공 오븐에 건조시킨 후 건조무게를 측정하였다. DCE에 대한 함유율은 다음식 (1)에 의해 계산하였다. 술폰화된 복합막의 물 함유율에 관한 실험도 DCE에 대한 실험과 비슷한 조건에서 수행하였으며 물 함유율 역시 동일한 식(1)을 이용하여 계산 하였다.

$$\text{유기용매(또는 물) 함유율} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{wet}} \times 100 \quad (1)$$

여기서 W_{wet} 는 팽윤된 막의 무게, W_{dry} 는 건조된 막의 무게를 각각 나타낸다.

2-3. 이온교환용량(IEC) 측정

제조된 복합막의 IEC는 적정법을 이용하여 아래의 식(2)으로부터 측정하였다. 복합막의 건조된 막 무게를 측정한 후, 1.0M HCl용액에 5시간동안 침적하여 술폰산기를 $-\text{SO}_3\text{H}^+$ 형태로 완전히 치환시킨 후 초순수를 이용하여 걸러진 물의 pH가 7이 될 때까지 충분히 세척하였다. 적정에 앞서 술폰산기를 2.0M NaCl용액을 이용하여 $-\text{SO}_3\text{Na}^+$ 형태로 치환되도록 5시간동안 처리한 후 0.1M NaOH용액을 이용하여 적정하였다.

$$\text{이온교환 능력(IEC)} = \frac{\Delta V_{\text{NaOH}} C_{\text{NaOH}}}{W_s} \text{ (meq/g)} \quad (2)$$

여기서 W_s 는 건조된 막의 무게, ΔV_{NaOH} 는 소모된 NaOH의 양, C_{NaOH} 는 적정에 사용된 NaOH용액의 몰 농도를 각각 나타낸다.

2-4. 전기저항(electric resistance) 측정

막 저항을 측정하기 위하여 제조된 복합막을 0.5M NaCl에 24h동안 침적시킨 뒤 상온에서 LCR tester (Reactance Capacitor Resistor

tester, Hioki Model 3522)로 저항을 측정하였다. 이렇게 구한 막의 저항 값을 이용하여 막의 전기저항 MER값을 구하는 식(3)은 아래와 같다.

$$MER = Z \cos \theta \cdot area \quad (3)$$

여기에서 MER는 전기저항, Z는 측정저항이며, area는 막의 유효 면적이다.

3. 결과 및 고찰

제조된 다양한 술폰화도를 가진 양이온교환막들의 팽윤도, 함수율, 이온교환용량, 전기저항 등 전기투석공정에서 요구되는 막의 특성을 조사하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Physical and electrochemical properties of the sulfonated composite membranes and CMX at 25 °C

ST/DVB (PTFE)	IEC (meq/g)	Degree of swelling(%)	Water content(%)	Electric resistance ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
95/5	3.92	53.5	114	0.62
90/10	3.67	33.3	65	0.80
85/15	3.5	26.6	45	0.98
80/20	3.42	23.7	35	1.15
CMX	1.62	-	22.6	6.03

술폰화된 poly(ST-DVB)/PTFE 양이온교환막은 가교제인 DVB의 함량이 높을수록, ST의 함량이 적을수록 함수율과 이온교환용량은 감소하는 경향을 보였다. 제조된 막은 상용화된 A사의 CMX(IEC:1.62meq/g, 저항:6.03 Ωcm^2)보다 더 높은 이온교환용량(3.42~3.92meq/g) 및 아주 낮은 전기저항(0.62~1.15 Ωcm^2)을 나타내었으며 함수율은 (30-60%)의 약간 높은 값을 보였다.

이러한 결과를 CMX 막과 비교분석한 결과 개발된 복합막은 저렴한 제조비용과 함께 질산성 질소 제거에 적용될 수 있는 우수한 이온교환용량 및 전기저항을 보였다.