

다공성 폴리에틸렌 필름에 가교된 poly(vinylbenzyl ammonium chloride)를 충진한 전기투석용 음이온 교환 복합막의 제조

이 정 수*** · 유 민 철* · 장 봉 준* · 김 정 훈*[†] · 강 호** · 이 수 북***

*한국화학연구원 환경에너지 연구센터, **충남대학교 환경공학과, ***한국화학연구원 바이오리파이너리센터
(2008년 6월 4일 접수, 2008년 6월 16일 수정, 2008년 6월 17일 채택)

Preparation of Anion Exchange Membranes for Electrodialysis by Impregnating Porous Polyethylene Films with Crosslinked Poly(vinylbenzyl ammonium chloride)s

Jung soo lee***, Min-Chul Yoo*, Bong Jun Chang*, Jeong Hoon Kim*[†], Ho Kang**, and Soo-Bok Lee***

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

**Department of Environmental Engineering, Chungnam National University

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

(Received June 4, 2008, Revised June 16, 2008, Accepted June 17, 2008)

요약: 지하수나 폐수 등에 포함된 독성을 가진 음이온류나 양이온류 등의 유독물질을 경제적으로 처리하는데 탁월한 분리기능을 가진 것으로 알려진 전기투석공정에 사용하기 위해 음이온 교환 복합막을 제조하여 그 전기화학적 특성을 조사하였다. 다양한 조성의 vinylbenzylchloride (VBC)와 divinylbenzene (DVB) 그리고 α, α -azobis(isobutyronitrile) (AIBN)으로 이루어진 단량체 용액에 다공성 지지체인 poly(ethylene) (PE)를 함침한 후 열중합 가교시켜 poly(VBC-DVB)/PE 복합막을 생성한 다음 trimethylamine (TMA)과 acetone을 이용해 음이온 교환기(-N⁺(CH₃)₃)를 함유하는 복합막을 제조하였다. 음이온 교환막 제조시 VBC/DVB의 비율과 TMA/Acetone의 비율에 따른 막의 함수율, 이온교환용량(IEC) 및 전기저항을 조사하였다. 그 결과 제조된 막들은 사용된 PE지지체의 얇은 막두께에 기인하여 아스톰사의 상용화 음이온 교환막(AMX)보다 높은 IEC와 낮은 전기저항 및 낮은 함수율 등을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 본 실험에서 제조된 복합막은 저렴한 제조비용과 우수한 전기화학적 특성으로 정수 및 폐수처리를 위한 전기투석공정에 충분히 적용될 수 있음을 알 수 있었다.

Abstract: A series of anion exchange composite membranes were prepared and characterized for electro-dialysis process used in the removal of toxic anion and cation pollutants in groundwater or wastewater. The membranes were prepared as follows; first, porous poly(ethylene) (PE) substrates were fully impregnated with monomer mixtures with various ratio of vinylbenzylchloride (VBC), divinylbenzene (DVB) and α, α -Azobis(isobutyronitrile) (AIBN). Second, they were thermally polymerized to yield crosslinked poly(VBC-DVB)/PE composite membranes. Finally, the membranes were treated in trimethylamine (TMA)/acetone to give -N⁺(CH₃)₃-containing poly(VBC-DVB)/PE membranes. The basic membrane properties such as ion exchange capacity (IEC), electric resistance and water content of the resulting membranes were measured as a function of VBC/DVB and TMA/Acetone content. As a result, the composite membranes showed lower electric resistance, lower water content and higher IEC than commercial anion exchange membranes (AMX, Astom) due to thin PE substrates, indicating that the composite membranes could be successfully applied to the electrodialysis for water treatment.

Keywords: anion exchange membranes, composite, toxic ion, electrodialysis

[†]주저자(e-mail : jhoonkim@kRICT.re.kr)

1. 서 론

급속한 산업발달과 인구의 증가로 인하여 하천 및 지하수 등에 유독한 질산성 질소, 염소, 불소, 구리, 라듐 등과 같은 음이온류나 양이온류 등의 오염이 날로 심각하게 진행되고 있다. 이러한 오염지역의 물을 식수로 사용하는 경우 인체에 커다란 위험이 있으므로 사회적으로 커다란 문제가 되고 있다.

그 중에서도 농어촌지역의 지하수에 이온성 물질로 녹아 있는 질산성질소($\text{NO}_3\text{-N}$)는 특별한 처리가 되지 않는다면 거의 분해 제거되지 않고 수십 년 동안 잔류하게 된다. 이러한 질산성질소가 다량 포함된 음용수를 유아나 산모가 마실 경우 소화기관에서 독성이 강한 아질산성질소로 환원되고 이 아질산성질소가 혈중의 헤모글로빈과 반응하여 산소결핍증의 하나인 청색증을 유발하는 것으로 알려져 있다. 이러한 청색증은 사망까지 이르게 할 수 있기 때문에 반드시 제거 되어야 하는 물질의 하나이다. 이에 전세계의 국가들은 물론 우리나라에서는 수중에 질산성질소 농도를 약 10 mg/L 이하로 강력히 규제하고 있다[1-3].

국내에서는 주로 농어촌 지역에서 가축의 배설물이나 퇴비, 질소 비료 과다사용 등으로 인해 질소 성분이 지하수와 하천에 다량 유입되어 산화와 환원반응에 의해 질산성질소의 형태로 다량 존재하고 있다. 이렇게 지하수나 하천으로 다량 유입되어 잔류하는 질산성질소는 상수도의 혜택을 거의 받지 못하고 지하수나 마을 간이 상수도에 의존하여 생활하고 있는 농·어촌 소규모 마을의 약 200만 명의 인구에게 심각한 위협이 되고 있다 [4,5].

이러한 질산성질소에 의한 오염을 해결하기 위하여 전통적으로 증류법과 이온교환수지를 이용한 이온교환법, 생물학적 탈질 방법 등이 사용되고 있다. 그러나 증류법은 에너지비용이 많이 들고 이온교환수지를 이용한 이온교환법은 2차 오염의 우려가 있고 운전이 용이하지 않으며, 생물학적 탈질 방법은 운전이 어렵고 시간이 오래 걸리는 문제점을 가지고 있다. 그리하여 최근에는 역삼투막을 이용한 막여과법을 많이 사용하고 있으나, 이 공정은 투과량이 적은 역삼투막과 고압펌프를 사용하므로 소규모 처리장에서 톤당 처리비용이 500~1000 원 이상으로 많이 드는 단점이 있다[6,7]. 또한, 다른 방법으로 고(高)투과성 나노여과막을 사용하는 방법이 있으나, 이 경우에는 질산성질소를 규제치 이하로 완전히

제거하는 데 어려움이 있다.

그에 반해 이온교환막을 이용한 전기투석공정은 정수 처리와 관리의 효율성, 처리비용의 경제성이 좋고, 규제치 측면에서도 가장 유력하게 적용되고 있다. 이와 같은 이온교환막을 이용한 전기투석공정은 전극을 사이에 두고 양이온 및 음이온 교환막을 교차시켜 설치하는 방법으로 톤당 100원 정도로 저렴하게 소규모 장소에 다량의 깨끗한 물을 공급할 수 있으며, 반영구적으로 사용할 수 있다는 점에서 각광을 받고 있다. 이에 수자원공사에서 2006년에 외국산의 전기투석플랜트를 도입하여 농어촌에 음용수 공급의 가능성과 경제성을 평가 중에 있다.

이러한 이온교환막을 이용한 전기투석공정은 해수, 지표수의 탈염을 통한 반도체용이나 발전용 초순수제조 또는 음용수나 공업용 순수의 제조에도 사용되며, 최근에 시장이 확대되고 있는 기능성 알칼리수와 산성수 및 해양 심층수 등의 제조에도 응용을 확대하고 있다. 또한 화학, 생물, 전자, 제약, 철강, 환경, 폐기물처리 등 산업공정에서 발생하는 다량의 이온성 폐수(산, 염기, 염), 바이오 발효산업의 숙신산, 부틸산, 초산 등의 고가의 유기산 회수 등의 전기투석공정에 널리 사용되고 있으며 연평균 시장이 10% 이상 성장하고 있다.

현재 국내에서는 이러한 전기투석공정에 사용할 수 있는 박막형태의 고품질의 이온교환막이 아직 국산화되지 않고 있어 대부분의 업체들이 고가의 이온교환막을 수입하여 사용하거나 플랜트 전체를 수입하여 공정에 적용하고 있어 향후 이러한 분야의 시장이 확대적용될 경우 연간 수백억원대의 막대한 외화가 유출될 수 있다는 문제를 가지고 있다.

본 실험에서는 이러한 전기투석공정에 핵심기술요소 중 하나인 음이온 교환막을 제조하고자 하였다. 음이온기를 도입할 수 있는 단량체 VBC와 가교제 DVB, 개시제 AIBN가 다양한 비율로 혼합된 용액을 제조한 후 다공성 지지체인 PE 막에 함침 및 열중합 가교시켜 poly(VBC-DVB)/PE 복합막을 생성하였다. 아민화제인 TMA와 용매인 Acetone을 이용하여 음이온 교환기인 제 4급 암모늄기($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$)를 복합막에 도입하여 제조되었다 [8,9]. 이러한 음이온 교환막 제조과정 중 VBC/DVB의 비율에 따른 물에 대한 팽윤도, 전기저항 및 IEC 값을 조사하여 상용 AMX와 성능을 비교함으로써 전기투석공정에 적용될 수 있는 가능성을 확인하였다.

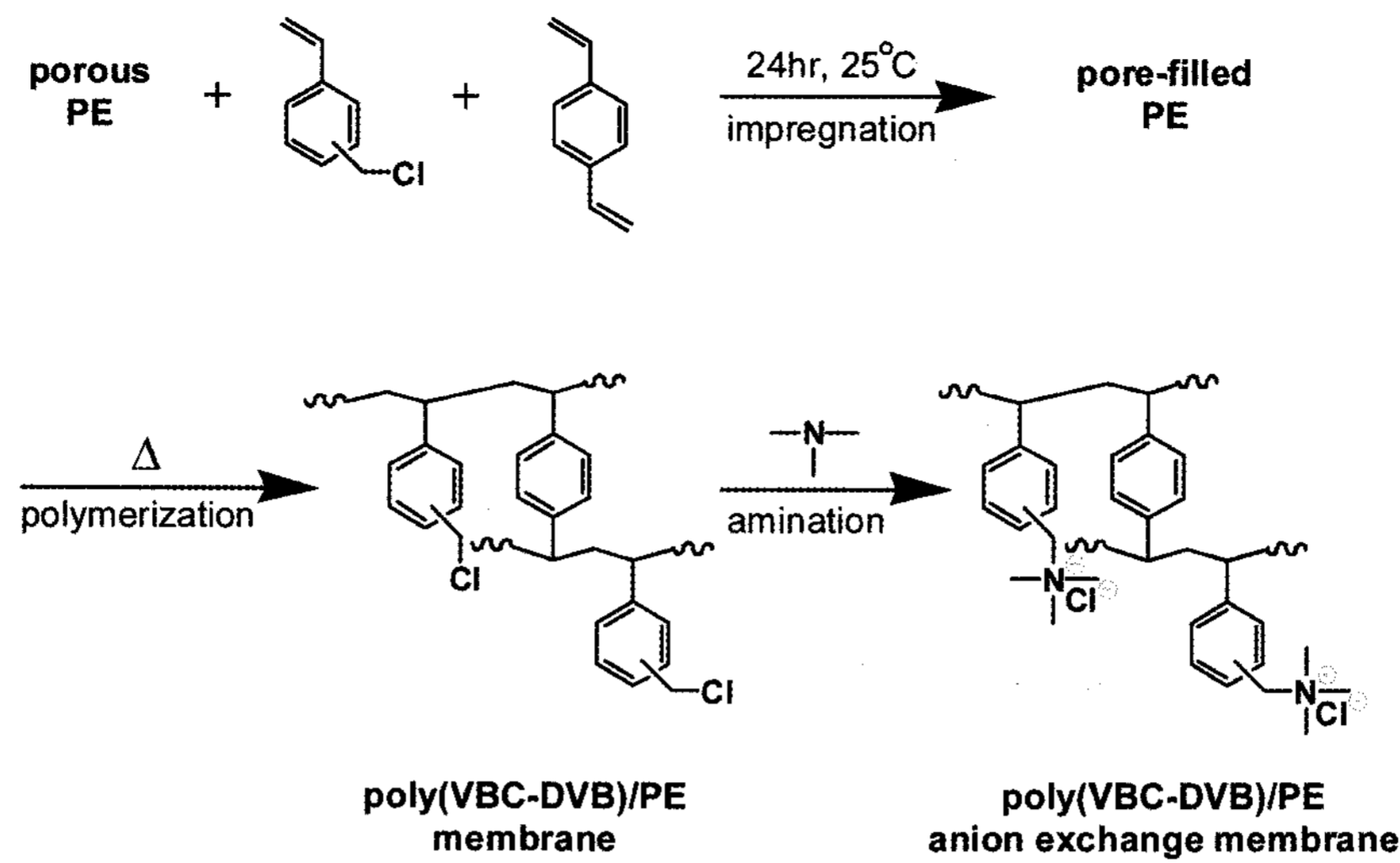


Fig. 1. Preparation of poly(VBC-DVB)/PE anion exchange membranes.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

지지체로는 다공성 PE (두께 25 μm, 기공도 45%, 기공 크기 0.2 μm)를 사용하였다. 중합반응에 사용된 단량체로 VBC (H₂C = CHC₆H₄CH₂Cl, Aldrich, 97%)를, 가교제로 DVB (C₆H₄(CH = CH₂)₂, FW 130.19, fp 64°C, Aldrich, 80%)를 사용하였고 중합개시제로 사용된 AIBN (Junsei, 98%)은 정제없이 사용하였다. PE에 단량체 용액이 충분히 스며들어 기공의 포화를 촉진시키기 위해 톨루엔을 사용하였다. 아민화제로는 TMA ((CH₃)₃N, Aldrich, 25 wt% solution in water)과 Acetone을 사용하였다. IEC 값 측정을 위하여 탄산나트륨 (Na₂CO₃, 99.0%)과 염화나트륨(NaCl, 99.0%), 질산은용액(AgNO₃, Aldrich, volumetric standard, 1.0 N Solution in Water), 중크롬산칼륨(K₂CrO, Aldrich 99.99%)을 사용하였다.

2.2. 제 4급 암모늄기가 도입된 poly(VBC-DVB)/PE 음이온 교환막의 제조

등근 플라스크에 단량체와 가교제, 중합 개시제 및 톨루엔을 정량하여 넣고 질소 퍼지 후 질소 분위기 하에서 마그네틱 바를 이용하여 개시제가 녹을 때까지 교반하여 중합을 위한 단량체 용액을 준비하였다. 중합을 위한 용액은 Table 1에 나타난 바와 같이 VBC 80, 85, 90, 95 wt%와 DVB 20, 15, 10, 5 wt%를 함유하고 있고 단량체들의 총 중량부에 대해 중합 개시제 AIBN이

1 wt%, 톨루엔이 10 wt% 함유하도록 하였다.

지지체(PE)를 준비한 단량체 용액과 접촉시켜 PE에 단량체 용액이 충분히 스며들어 기공을 완전히 포화시키도록 실온에서 24시간 유지하였다. 중합 반응은 PET 필름 사이에 단량체 용액을 담지한 PE 필름을 끼워 넣고 유리판으로 덮어 오븐에서 60°C로 14시간, 80°C로 2시간 동안 충분히 반응시켰다. 중합반응 완료 후 제조된 복합막을 유리판으로부터 분리하기 위해 충분한 양의 THF에 유리판을 담가 가교된 poly(VBC-DVB)/PE 복합막이 손상 없이 떨어질 수 있도록 하였으며 동시에 미반응 단량체를 제거하였다. 그리고 세척된 복합막을 진공오븐에 넣어 진공상태 하에서 90°C로 약 24시간 동안 유지하여 복합막에 남아 있는 잔여 용매를 완전히 제거하였다. 이렇게 제조된 가교막을 TMA 수용액과 acetone을 1 : 3 비율로 혼합한 용액에 담가 상온(25°C)에서 24시간 동안 유지하여 충분히 반응시켰다. 반응이 완료된 복합막에 남아있는 미반응 TMA를 제거하기 위하여 초순수(상온 25°C)로 여러 번 세척하고 다시 초순수에서 하룻밤동안 담가 다시 수차례 세척하여 제 4급 암모늄기(-N⁺(CH₃)₃)가 도입된 poly(VBC-DVB)/PE 음이온 교환막을 제조하였다(Fig. 1).

2.3. 함수율 측정

제조한 음이온교환 복합막을 증류수에 팽윤시켜 물의 함유율을 통하여 간접적으로 복합막의 가교도를 살펴보았다. 먼저 제조한 복합막을 물에 24 h 이상 침적시켜 충분히 막을 증류수에 팽윤시킨 후 표면 물기를 조심스

Table 1. The Composition of Reaction Mixtures for the Preparation of the poly(VBC-DVB)/PE Composite Membranes

Component	VBC DVB		AIBN	Toluene
	95/5	95	5	
Monomer ratio [wt%]	90/10	90	10	1 wt% of total monomer weight
	85/15	85	15	10 wt% of total monomer weight
	80/20	80	20	

럽게 닦아내고 늘어난 무게를 측정하였다. 이것을 24시간 동안 120°C의 진공 오븐에 건조시킨 후 건조무게를 측정하였다.

함수율은 (1)과 같은 식으로 계산한다.

$$\text{함수율} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{wet}} \times 100 \quad (1)$$

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

2.4. IEC 측정

제조된 고분자막의 IEC는 적정법 중의 하나인 Mohr법을 이용하여 아래의 식 (2)로부터 계산하였다. 먼저 음이온교환 복합막의 건조무게를 측정한 후 1.0 M NaCl 용액에 침적시켜 제 4급 암모늄기를 $-N^+(CH_3)_3Cl^-$ 형태로 완전히 치환시켰다. 그 후 다시 0.5 M Na_2CO_3 용액에 침적시켜 $N^+(CH_3)_3CO_3^-$ 로 치환하고 이 용액에 중크롬산칼륨(5%)을 1~3방울 정도 떨어뜨려 이온기에서 떨어져 용액 중에 분포하고 있는 Cl^- 를 $AgNO_3$ 로 적갈색 침전이 발생할 때까지 적정하여 소모된 $AgNO_3$ 의 양(mL)으로 식 (2)에 의해 IEC 값을 측정하였다[8, 10,11].

$$IEC = \frac{V_{AgNO_3} C_{AgNO_3}}{m_{dry}} (meq/g) \quad (2)$$

여기서 m_{dry} 는 건조된 막의 무게, V_{AgNO_3} 는 소모된 $AgNO_3$ 의 양, C_{AgNO_3} 는 적정에 사용된 $AgNO_3$ 용액의 농도를 각각 나타낸다.

2.5. 저항 측정

막 저항을 측정하기 위하여 제조된 복합막을 0.5 M NaCl에 24 h 동안 침적시킨 뒤 LCR tester (Reactance

Capacitor Resistor tester, Hioki Model 3522)로 저항(Z)을 측정하였다. 이렇게 구한 막의 저항 값을 이용하여 막의 전기저항 값을 구하는 식 (3)은 아래와 같다.

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

3. 결과 및 고찰

3.1. 복합막의 제조 및 SEM 분석

다양한 조성의 VBC, DVB, AIBN이 혼합된 용액에 다공성 PE 지지체를 함침하여 열가교 후 이온교환기를 도입하였다. 함침시 PE 지지체와 단량체 간의 친화성이 좋아 함침속도가 빠르고 팽윤이 잘 되어 결정성 및 다공성으로 인해 불투명하던 지지체가 수분 내에 외견상으로 투명해지는 것을 확인하였다. 열가교 후 표면이 깨끗하고 투명한 복합막이 형성되었으며, TMA 처리 후엔 이온교환기의 도입으로 막의 표면이 연한 노란색으로 변한 것을 확인하였다. 이렇게 제조된 음이온 교환막의 건조 두께를 측정한 결과 약 30 μm 정도를 갖는 것으로 확인하였다.

Fig. 2 및 Fig. 3에 지지체로 사용한 다공성 PE 지지체와 기공충진된 음이온 교환막(85/15, VBC/DVB)의 표면 침 단면 SEM 사진을 각각 나타내었다. Fig. 2(a) 및 Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 지지체의 경우 내부에 기공이 확연히 존재함을 확인하였으며, Fig. 2(b) 및 Fig. 3(b)에 나타난 바와 같이 중합 및 이온교환기 도입 후에는 막의 다공성 기공들이 중합된 가교수지로 충전되었음을 확인하였다.

3.2. 함수율

앞에서 언급한 바와 같이 막의 가교정도를 확인하기 위한 방법으로 함수율을 측정하였다. 먼저 가교제의 비율을 약간씩 조절하여 실험하였다. Fig. 4에는 가교제의 함량에 따른 poly(VBC-DVB)/PE 음이온 교환막과 AMX 막의 함수율을 비교하여 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 가교제의 함량이 5~20 wt%로 증가함에 따라 복합막의 함수율이 25~4 wt%로 감소하였다. VBC/DVB의 함량이 95/5에서 제조된 복합막의 경우 가장 높은 함수율(25 wt%)을 나타내었으며, 가교제인 DVB의 양이 5%, 10%, 15%, 20%순으로 증가할수록 함수율은 25, 14, 12, 4 wt%로 감소함을 알 수 있었다. 이것으로 보아 DVB의 양이 증가할수록 가교도가 증가하여 가교

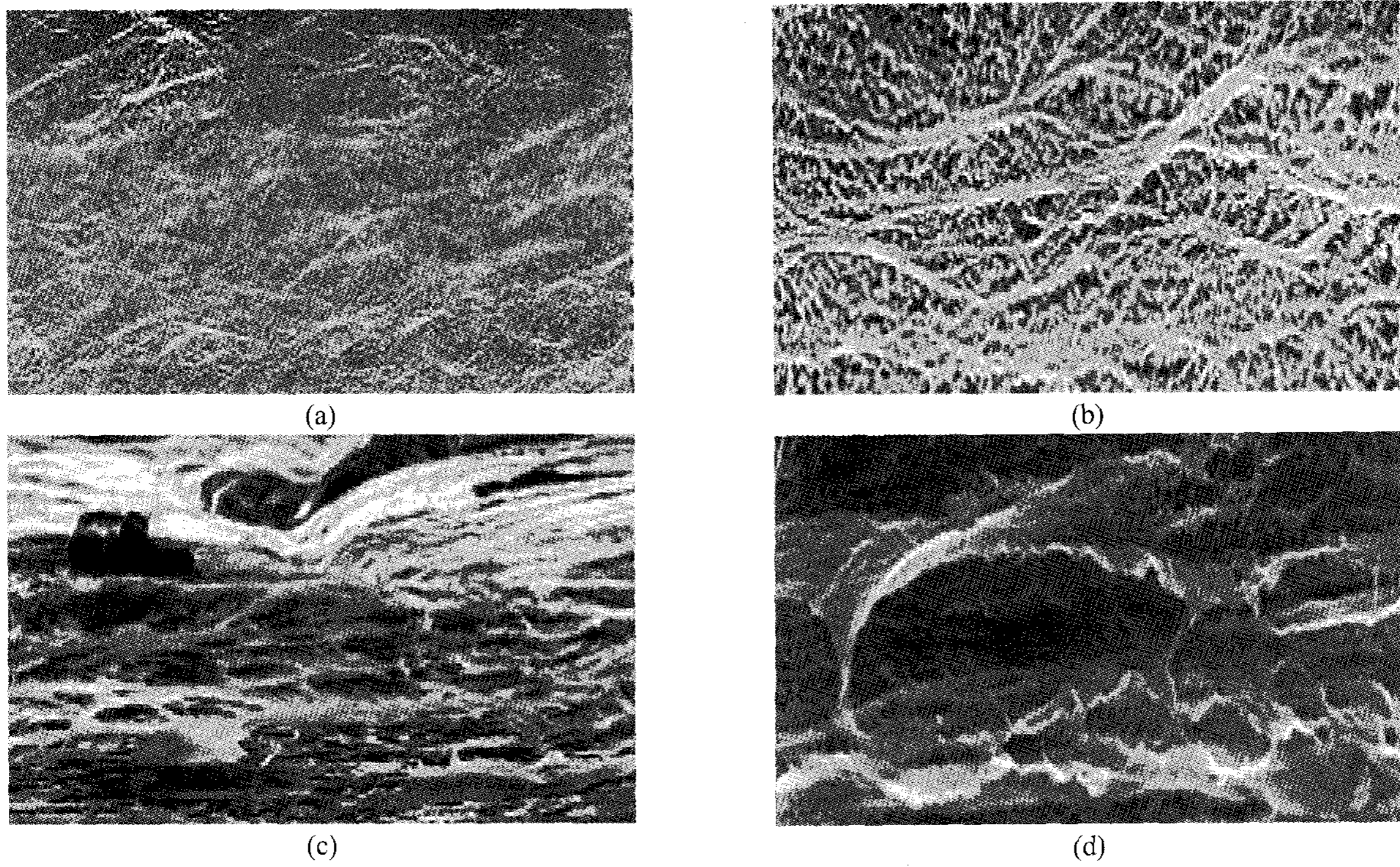


Fig. 2. SEM images of PE substrates : (a) surface ($\times 1,000$), (b) surface ($\times 10,000$), (c) cross-section ($\times 1,000$), and (d) cross-section ($\times 10,000$).

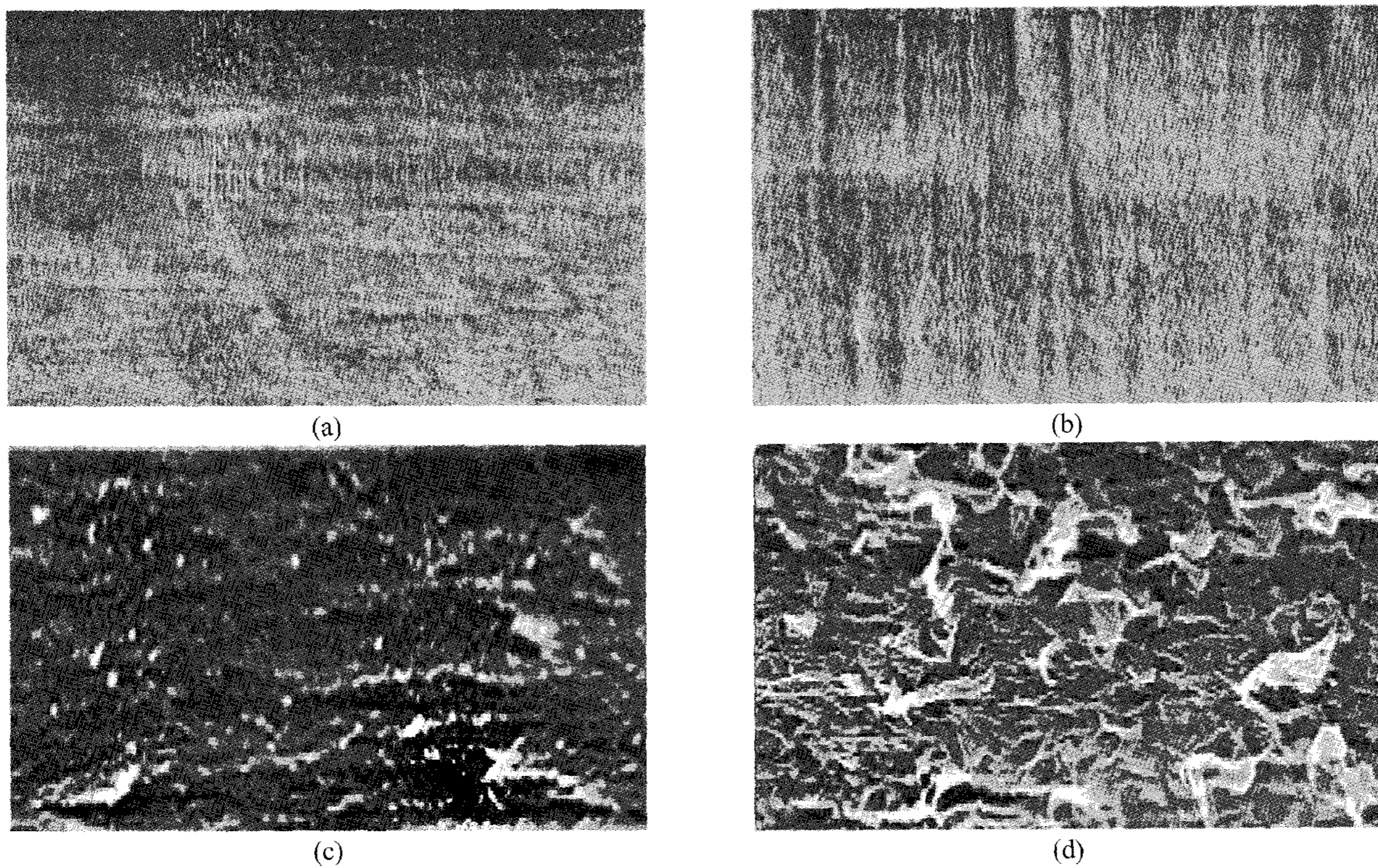


Fig. 3. SEM images of poly(VBC-DVB)/PE anion exchange membranes (85/15, VBC/DVB): (a) surface ($\times 1,000$), (b) surface ($\times 10,000$), (c) cross-section ($\times 1,000$), and (d) cross-section ($\times 10,000$).

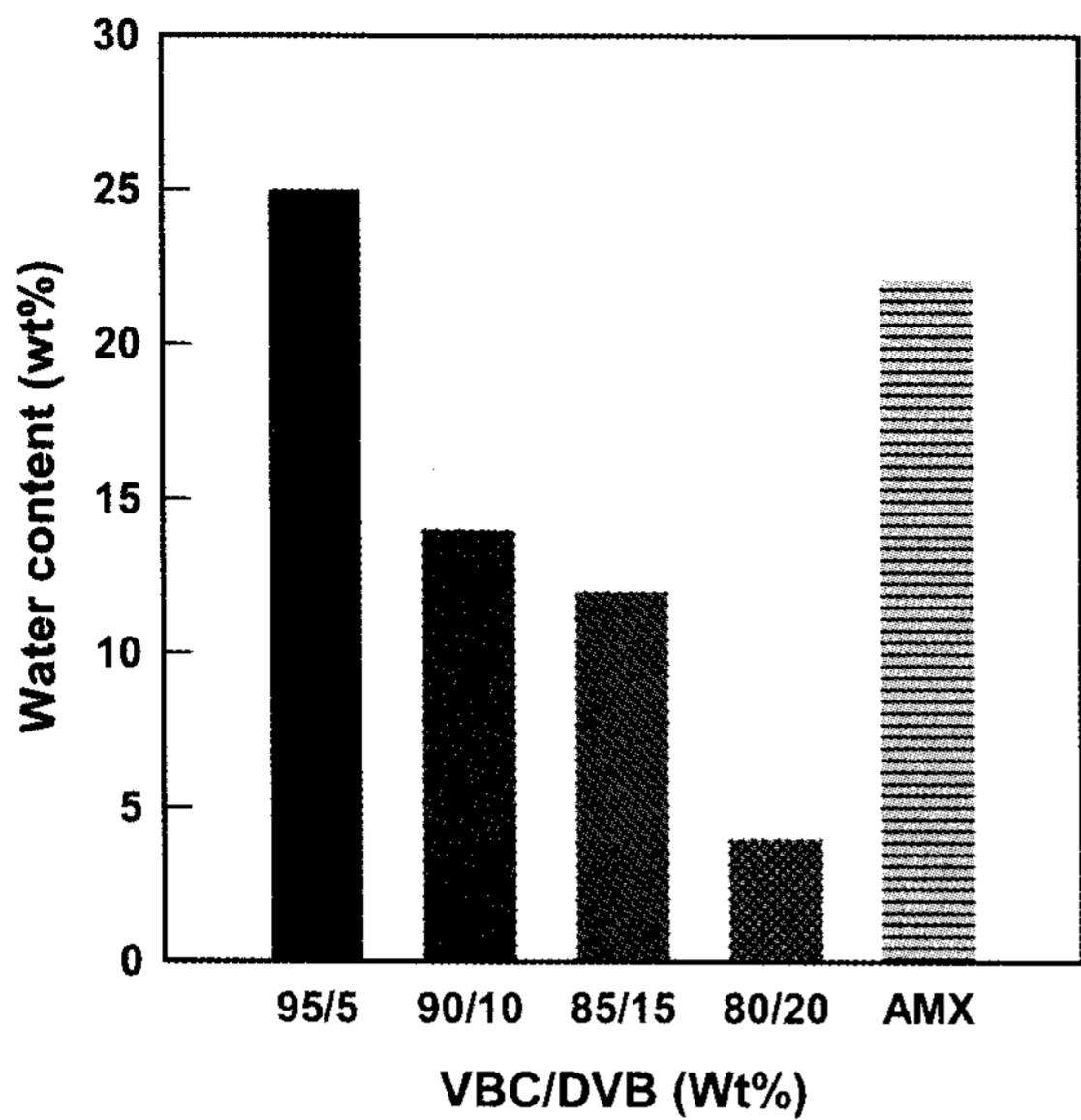


Fig. 4. Water content of poly(VBC-DVB)/PE anion exchange membranes and AMX.

점 사이의 고분자 사슬의 길이가 줄어들어 팽윤도가 감소한 것을 알 수 있었다. AMX의 함수율은 22.1 wt%이었으며, VBC/DVB의 함량이 95/5인 경우를 제외하고는 모두 AMX보다 낮은 함수율을 나타내어 물에 팽윤시 수치안정성이 뛰어난 것으로 확인되었다.

3.3. IEC

전기화학적으로 중요한 특성 중에 하나인 IEC의 측정을 통해 막 내의 친수성기인 음이온 교환기의 포함 정도를 알 수 있다. Fig. 5에는 가교제의 함량에 따른 IEC와 AMX막의 IEC 값을 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 가교제량이 5, 10, 15, 20 wt%로 증가함에 따라 IEC 값이 4.28, 4.08, 3.84, 3.69 meq/g으로 감소하는 경향을 보였다. 이는 VBC의 함량이 DVB보다 상대적으로 줄어들수록 암모늄기가 도입될 수 있는 부분이 줄어들어 결과적으로 낮은 IEC 값을 나타내는 당연한 결과이다. 또한 위에서 언급한 바와 같이 가교도가 증가할수록 사슬 간의 자유 공간이 좁아져 TMA가 막 내부로의 접근이 용이하지 않아 결과적으로 반응이 일어나기 어려워지는 것도 고려해 볼 수 있는 중요한 한 요인이라 할 수 있다.

상용막인 AMX의 IEC 값은 2.5 meq/g으로 측정되었으며, 이로부터 본 실험에서 제조한 모든 poly(VBC-DVB)/PE 음이온 교환막의 IEC값이 AMX보다 더 높아, 이온교환능력 면에서 AMX 막보다 더 우수한 막들이

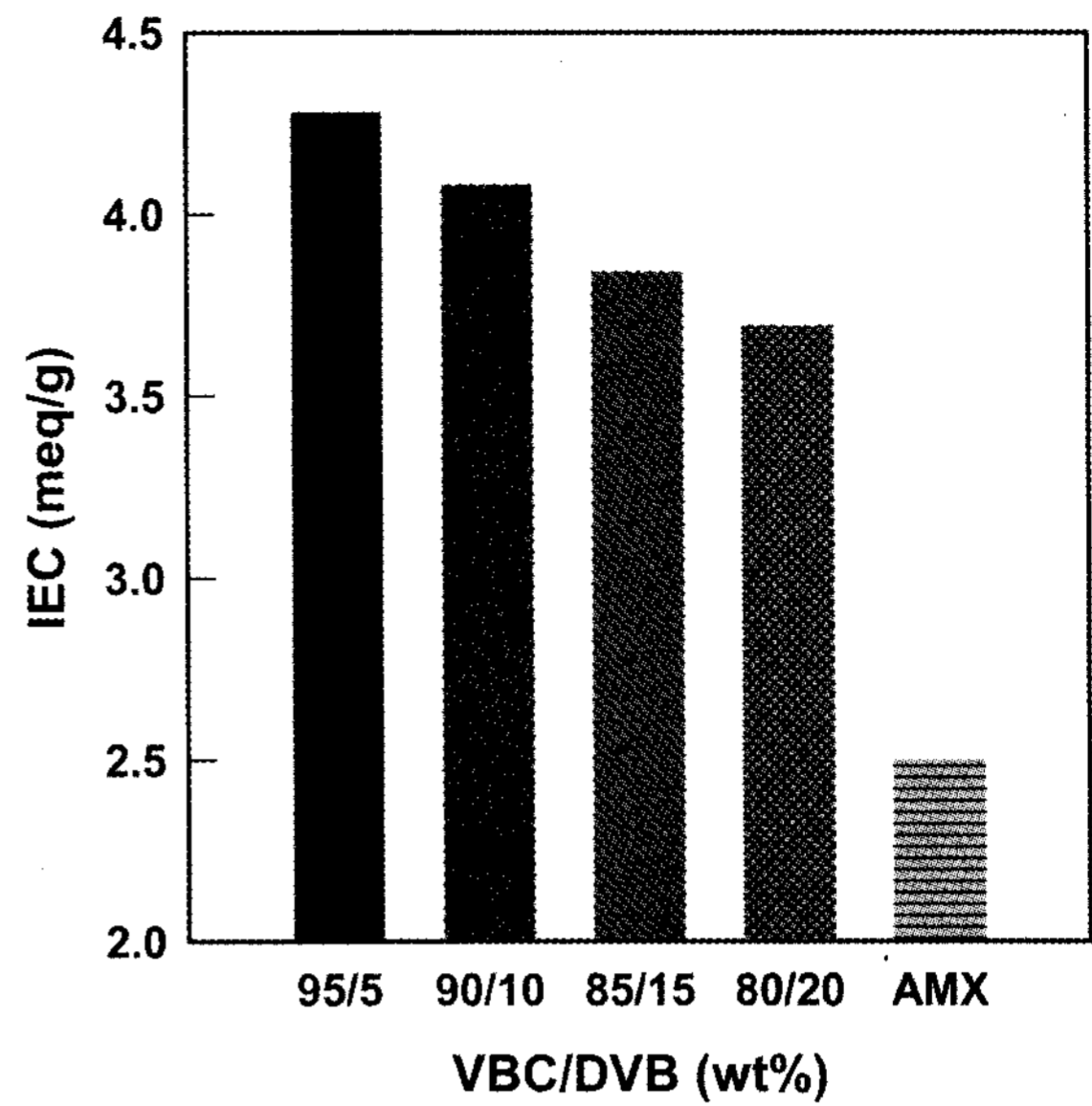


Fig. 5. IEC of poly(VBC-DVB)/PE anion exchange membranes and AMX.

제조되었음을 확인 할 수 있었다.

3.4. 전기 저항(Membrane Electrical Resistance)

Poly(VBC-DVB)/PE 음이온 교환막과 AMX막의 전기 저항 값을 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 제조된 음이온 교환막의 전기저항은 DVB 비율을 5~20 wt%로 증가시킬수록 0.274, 0.333, 0.387, 0.536 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 증가하여 VBC/DVB의 함량에 따라 조절 가능함을 알 수 있었다. 이는 가교제인 DVB의 함량이 증가할수록 가교도의 증가로 인하여 복합막의 함수율 감소와 음이온 교환기인 암모늄기의 함량 감소로 인한 것이다.

AMX 막의 경우 전기저항 측정값이 4.536 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 으로, 모든 poly(VBC-DVB)/PE 음이온 교환막이 AMX보다 매우 적은 전기저항을 보여 음이온 교환막으로서의 우수한 잠재력을 확인할 수 있었다. 이는 위에서 살펴본 바와 같이 본 막의 높은 이온교환능력에 기인한 것이기도 하지만, 또한 두께가 AMX (건조 두께 약 130 μm)보다 월등히 얇은 것에 기인한 것이기도 하다.

4. 결 론

본 실험에서는 질산성 질소, 중금속 등 유독한 이온성 물질이 다량 함유된 지하수를 음용수로 사용하는 농·어촌 지역에 깨끗한 상수를 보급하고자 전기투석공정에

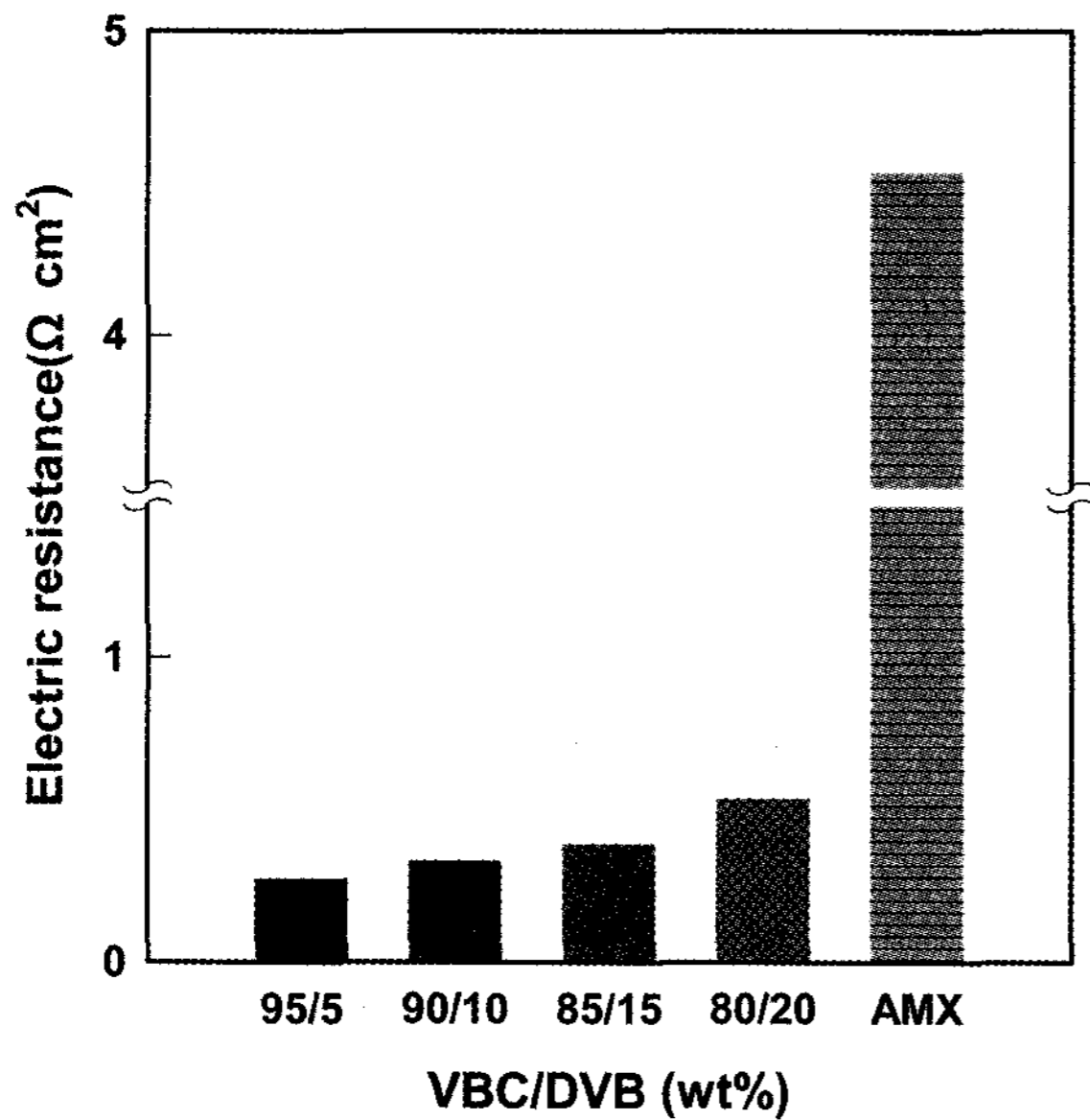


Fig. 6. Electric resistance of poly(VBC-DVB)/PE anion exchange membranes and AMX.

사용할 수 있는 음이온 교환막을 제조하였다. 먼저 막을 제조하기 위해 음이온기를 부여할 수 있는 단량체 VBC와 가교기능을 가진 DVB, 개시제 AIBN이 녹아 있는 단량체 용액이 충분히 스며들어 기공의 포화를 촉진시키기 위해 톨루엔 등을 포함한 다양한 조성의 용액을 다공성 PE 필름을 사용하여 음이온 교환막을 제조하였다. 막의 IEC, 전기저항 및 함수율 등을 조절하고 최적화된 제조조건을 찾기 위해 가교제(5~20 wt%)와 단량체(95~80 wt%)의 비율을 변화시켜가며 실험하였다. 제조한 다양한 음이온 교환막들의 함수율, IEC, 전기저항 등 전기투석공정에서 요구되는 막의 특성을 조사하였다.

제조한 poly(VBC-DVB)/PE 음이온 교환막은 가교제인 DVB의 함량이 높을수록 함수율(25~4 wt%)과 IEC 값(4.2~3.69 meq/g)은 감소하는 경향을 보였으며, 전기저항 값(0.274~0.536 Ω·cm²)은 증가하는 경향을 보였다. 상용화된 복합막 AMX의 함수율은 22.1 wt%, IEC 값은 2.5 meq/g, 전기저항 값은 4.68 Ω·cm²를 나타내었다. 제조된 음이온 교환막은 상용화된 AMX 보다 높은 IEC 값과 아주 낮은 전기저항 값을 보였다. 이러한 실험 결과를 고찰했을 때, 제조된 poly(VBC-DVB)/PE 음이온 교환막은 저렴한 제조비용과 함께 전기투석공정에 적용될 수 있는 우수한 잠재력을 나타내었으며, 향후 본 연구에서 개발된 막을 활용하여 질산성 질소 등의 유독한 이온성 물질의 제거에 관한 연구를 수행할 예정이다.

감 사

본 연구는 지하수 내 질산성질소의 제거를 위한 음이온 교환막의 제조를 위한 것으로 환경부 차세대 핵심 환경기술사업으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. H. Yeon and S. H. Moon, "Removal of nitrate from drinking water by electrodialysis or electro-deionization", *대한환경공학회지*, **21(1)**, 87 (1999).
2. C. J. Martin, E. O. Kartinen Jr., and J. Condon, "Examination of processes for multiple contaminant removal from groundwater", *Desalination*, **102**, 35 (1995).
3. K. Kesore, F. Janowski, and V. A. Shaposhnik, "Highly effective electrodialysis for selective elimination of nitrates from drinking water", *J. Membr. Sci.*, **127**, 17-24, (1997).
4. K. S. Ha, "Studies of Removal of Nitrate Ion from Underground Water by Ion Exchange Resin", *J. KSEE*, **19**, 1 (1997).
5. M. H. Lee, S. M. Park, N. B. Park, H. B. Jun, K. and S. Kim., "Effect of influent C/N ratio and DO on denitrification of nitrate polluted groundwater in a biofilter process", *대한환경공학회지*, **28(4)**, 335 (2006).
6. J. H. Choi, "Effect of current density and pH of electrolyte on anion-exchange membrane fouling", *대한환경공학회지*, **27(9)**, 965 (2005)
7. K. S. Ha, B. S. Lee, and S. H. Park, "Studies on the removal of nitrate from underground water by ion exchange", *Theories and Appl. Chem. Eng.*, **2**, 685 (1996).
8. 이온교환막 공정 기술, 광주과학기술원 환경공학과, 청정분리 연구실 (2002).
9. H. Herman, R. C. T. Slade, and J. R. Varcoe, "The radiation-grafting of vinylbenzyl chloride onto poly(hexafluoropropylene-co-tetrafluoroethylene) films with subsequent conversion to alkaline anion-exchange membranes: optimisation of the experimental conditions and characterisation", *J. Membr. Sci.*, **218**,

147 (2003).

10. M. C. Yoo, B. J. Chang, J. H. Kim, S. B. Lee, and Y. T. Lee, "Sulfonated perfluorocyclobutyl biphenylene polymer electrolyte membranes for fuel cells", *Membrane Journal*, **15**, 355 (2005).

11. D. J. Kim, B. J. Chang, J. H. Kim, S. B. Lee, and H. J. Joo, "Preparation and characterization of random copolymer electrolyte membranes containing PFCB(perfluorocyclobutane) group", *Membrane Journal*, **16**, 221 (2006).