

천지지체를 사용한 가교화된 폴리비닐벤질클로라이드 음이온교환 복합막의 제조와 전기투석을 이용한 이온 제거 특성연구

이 정 수 · 장 봉 준 · 김 정 훈[†] · 김 동 권

한국화학연구원 환경자원연구센터
(2010년 5월 17일 접수, 2010년 5월 29일 수정, 2010년 6월 21일 채택)

Preparation of Crosslinked Polyvinylbenzylchloride Anion Exchange Composite Membranes using Fabric Substrates and Their Electrodialysis Application for Ion Removal

Jung-soo lee, Bong-Jun Chang, Jeong-Hoon Kim[†], and Dong-Kwon, Kim

Environment & Resources Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology,
100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received May 17, 2010, Revised May 29, 2010, Accepted June 21, 2010)

요 약: 본 연구에서는 지하수 내 질산성 질소 이온을 제거하기 위해 전기투석 공정에 적용가능한 음이온교환 복합막을 제조하였다. 막의 제조를 위해 기본 단량체로 vinyl benzylchloride (VBC)와 styrene (ST), 가교제로 divinylbenzene (DVB), 그리고 개시제 α, α -azobis(isobutyronitrile) (AIBN)으로 이루어진 단량체 용액에 구조적으로 단단한 fabric을 함침한 후 열 중합 가교시켜 복합막을 생성한 다음 trimethylamine (TMA)과 acetone을 이용해 음이온 교환기(-N⁺(CH₃)₃)를 함유하는 복합막을 제조하였다. 제조한 아민화 완료된 poly(VBC-ST-DVB)/fabric 복합막들의 특성을 알아보려고 막의 함수율, 이온교환 용량(IEC) 및 전기저항을 아스톰사의 상용화 음이온교환막(AMX)과 비교 조사하였다. 그 결과 제조된 막들은 아스톰사의 AMX보다 높은 IEC와 낮은 전기저항 특성을 나타냈다. 또한 제조된 음이온막을 전기투석장치에 설치하여 NaNO₃, MgSO₄, NaF (각각 약 100 mg/L) 등의 이온제거 실험을 60분 동안 수행한 결과 NaNO₃뿐만 아니라 MgSO₄, NaF 이온 등도 1 mg/L 이하까지 잘 제거되었음을 확인할 수 있었으며, 전기투석 15분 전후로 하여 이온전도도값의 변화가 거의 없는 것으로 보아 전기투석 약 15분 이내에 이온이 제거되었음을 확인할 수 있었다.

Abstract: A series of anion exchange composite membranes were prepared and characterized for electro dialysis processes used in the removal of nitrate nitrogen and ions in groundwater. The membranes were prepared as follows; first, fabric substrates were fully impregnated with monomer mixtures of vinylbenzylchloride (VBC), divinylbenzene (DVB), Styrene (ST) and α, α -Azobis(isobutyronitrile) (AIBN). Second, they were thermally polymerized to yield crosslinked poly (VBC-ST-DVB)/fabric composite membranes. Finally, the membranes were treated with trimethylamine (TMA) / acetone to give -N⁺(CH₃)₃-containing poly(VBC-ST-DVB)/fabric 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 and higher IEC than commercial anion exchange membranes (AMX, Astom). Electrodialysis tests using the prepared membranes were carried out for the removal of various ions such as NaNO₃, MgSO₄ and NaF for 60 minutes. The results showed that the ions were removed below 1 mg/L within about 15 minutes which indicates that the anion exchange membranes prepared here could be applied to the electro dialysis process. as can be seen in the following that the ion conductivity values were almost no change after 15 minutes electro dialysis.

Keywords: anion exchange membrane, fabric support, electro dialysis, nitrate, vinylbenzylchloride

[†]주저자(e-mail: jhoonkim@kriict.re.kr)

1. 서 론

지하수의 주된 오염물질은 nitrate, pesticide, VOC (Volatile Organic Compound), 그리고 석유화학 제품 순으로 알려져 있다. 2006년 환경부에서 실시한 전국 지하수 수질측정망 운영결과를 보면 4,740개 조사지점 중 299개(6.3%) 지점이 수질기준을 초과하였고, 측정망의 유형별로는 오염우려지역 136개소(9.4%), 일반지역 98개소(4%), 국가관측망 65개소(7.4%)가 초과하였다. 연도별 초과율은 전반적으로 증가하고 있는 추세로 분뇨처리장 인근지역이나 도시주거지역에서 주로 일반세균, 질산성질소, 대장균수 등의 원인 물질로 빈번하게 등장하고 있다[1]. 그 중에서도 농어촌지역의 지하수에 질산성질소($\text{NO}_3\text{-N}$)가 분해 제거되지 않고 수십 년 동안 잔류하고 있다. 이러한 질산성질소가 다량 포함된 음용수를 유아나 산모가 장기간 섭취할 경우 소화기관에서 독성이 강한 아질산성질소로 환원되고 헤모글로빈과 반응하여 청색증을 유발하는 것으로 알려져 있다.

이에 전 세계의 국가들은 물론 우리나라에서는 수(水) 중에 질산성질소 농도를 약 10 mg/L 이하로 강력히 규제를 하고 있다[2-4]. 특히, 상수도의 혜택을 받지 못하고 지하수나 마을 간이 상수도에 의존하여 생활하고 있는 소규모 농·어촌의 주민에게 위협이 되고 있다[5,6].

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 있으며 운전이 용이하지 않다. 생물학적 탈질 방법은 운전이 어렵고 시간이 오래 걸리는 문제점을 가지고 있다. 그리하여 최근에는 역삼투막을 이용한 막여과법을 많이 사용하고 있다. 그러나 이 공정은 투과량이 낮은 역삼투막과 고압의 펌프를 사용하기 때문에 전기 비용이 높다는 단점을 가지고 있으며, 염소 소독에 대한 막의 내화학성이 떨어지기 때문에 전처리가 동반되어야 하며, 막의 수명이 2~3년으로 짧고 원수 회수율이 75% 이하로 낮아 소규모 처리장에서 높은 운전 및 관리비용이 요구되는 단점이 있다[7,8]. 다른 방법으로 고(高)투과성 나노여과막을 사용하는 방법이 있으나, 이 경우에는 질산성질소를 규제치 이하로 완전히 제거하는데 기술적인 한계가 있다.

그에 반하여 이온교환막을 이용한 전기투석공정은 정수처리와 관리의 효율성이 높고, 처리비용이 낮으며, 규제치 측면에서도 가장 유력하게 적용되고 있다. 이러한 이온교환막을 이용한 전기투석공정은 전극 사이에 두고 양이온 및 음이온교환막을 교차시켜 설치하는 방법으로 낮은 처리비용으로 깨끗한 물을 공급할 수 있으며, 전기투석에 사용되는 이온교환막의 내구성이 10년 이상으로 우수하며 회수율이 90%로 높으며 전기비용이 낮다는 점에서 각광을 받고 있다. 이에 1980년대부터 일본의 Asahi Chemical, Asahi Glass, Tokuyama Co. 그리고 미국의 Ionics, Dupont 등에서 150여 종의 이온교환막이 제조되어 왔으며, 한편 미국의 Ionics에서는 막의 오염을 줄이기 위한 Polarity reversal을 이용한 공정(EDR)을 개발하여 해수의 담수화, 폐수처리 및 질산성 질소를 제거하는 공정에 상업적으로 판매하고 있다[10]. 또한, 최근 미국의 GE에서는 플로리다 주에 수만 톤 규모의 간수(Brackish water)에서 농업용수 생산 플랜트를 건설 운전하였으며 그 결과 정밀여과·역삼투막 공정에 비해 운전비가 50% 이하로 경쟁력이 있음을 확인하였다. 또한 2009년 스페인에 20만 톤 규모의 전기투석을 이용한 정수처리 플랜트를 수주하였으며, 일본의 Astom사에서는 도서지방을 대상으로 수천 톤 규모의 전기투석플랜트를 수십 기 설치하여 성공적으로 운전 중에 있다[13]. 이렇게 국외에서는 전기투석공정과 이온교환막에 대하여 활발히 연구 개발되고 있는 점에 반해 현재 국내에서는 이러한 전기투석공정에 사용할 수 있는 이온교환막이 아직 국산화되지 않고 있으며, 최근 수자원공사에서 일본의 전기투석설비를 적용하여 지하수나 강물에서 질산성질소의 제거에 대한 적용가능성을 조사하는 정도의 아주 미미한 실정이다. 따라서 향후 농촌이나 바닷가 또는 섬에 이러한 전기투석기술이 확대 적용될 경우 막대한 외화가 유출된다는 문제를 가지고 있다.

본 연구에서는 지하수 내 질산성질소 등과 같은 유해한 음이온을 제거하는데 경제적이고 전기투석공정에 핵심기술요소 중 하나인 음이온교환막을 제조하여 야민화 완료된 poly(VBC-ST-DVB)/fabric 복합막의 전기투석시 이온제거 성능을 시험하여 향후 이온교환막과 전기투석의 적용 가능성을 시험하고자 한다.

2. 실험

2.1. 실험재료

지지체로는 viscose rayon (비스코스 레이온, 이하 'V'라 칭함), silk (명주, 이하 'S'라 칭함) cotton (면, 이하 'C'라 칭함) 등의 다양한 fabric 계열의 섬유를 사용하였다. 중합반응에 사용된 단량체로 VBC ($H_2C = CHC_6H_4CH_2Cl$, Aldrich, 97%)를, 가교제로 DVB ($C_6H_4(CH=CH_2)_2$, FW 130.19, fp $64^\circ C$, Aldrich, 80%)를 사용하였고 이온교환용량(IEC)을 조절하기 위해 스티렌 ($C_6H_5CH=CH_2$, FW 104.15, mp $-31^\circ C$, bp $145\sim 146^\circ C$, Aldrich, 99%, 이하 'ST'라 칭함)을 첨가하였고, 중합개시제로 AIBN (Junsei, 98%)을 정제 없이 사용하였다. 아민화제로는 TMA ($(CH_3)_3N$, Aldrich, 25 wt% solution in water)과 Acetone을 사용하였다. IEC 값 측정을 위하여 탄산나트륨(Na_2CO_3 , 99.0%)과 염화나트륨($NaCl$, 99.0%), 질산은용액($AgNO_3$, Aldrich, volumetric standard, 1.0N Solution in Water), 크로뮴산칼륨(K_2CrO_4 , Aldrich 99.99%)을 사용하였다.

2.2. Fabric 계열을 지지체로 한 음이온교환막의 제조

V, S, C 등 세 가지 fabric 계열의 지지체를 이용하여 음이온교환막을 제조하였다. 삼각 flask에 단량체와 중합 개시제를 정량하여 넣고 마그네틱 바를 이용하여 개시제가 녹을 때까지 교반하여 단량체 용액을 준비하였다. 중합을 위한 용액은 VBC 단량체 60 wt%와 가교제인 DVB 단량체 10 wt%, Styrene 30 wt%를 첨가하였고 단량체들의 총 중량부에 대해 중합 개시제 AIBN 1 wt%를 첨가하였다. Table 1에 단량체 용액들의 조성비를 나타내었다.

먼저 세 가지 지지체를 단량체 용액에 담가 용액이 충분히 스며들어 기공을 완전히 포화시키도록 실온에서 2시간 유지하였다. 그 후 막 표면을 고르게 하기 위해 기체제거를 하였으며, 중합 반응은 단량체 용액을 담지 한 지지체를 오븐에서 $60^\circ C$ 로 16시간 동안 충분히 반응시켰다. 중합반응 완료 후 제조된 복합막을 충분한 양의 THF에 담가 poly(VBC-ST-DVB)/fabric 복합막의 미반응 단량체를 제거하였다. Fig. 1에 poly(VBC-ST-DVB)/fabric 복합막의 제조를 나타내었다.

제조된 가교막을 TMA와 아세톤을 1:3 비율로 혼합한 용액에 상온($25^\circ C$), 24시간 유지하여 충분히 아민화시켰다. 아민화 반응이 완료된 복합막의 과량으로 존재

Table 1. The Composition of Reaction Mixtures for the Preparation of the Poly(VBC-ST-DVB)/Fabric Composite Membranes

Component	VBC	ST	DVB	AIBN	
Monomer ratio [wt%]	C (Cotton)	60	30	10	added 1 wt% of total monomer weight
	S (Silk)	60	30	10	added 1 wt% of total monomer weight
	V (Viscose rayon)	60	30	10	added 1 wt% of total monomer weight

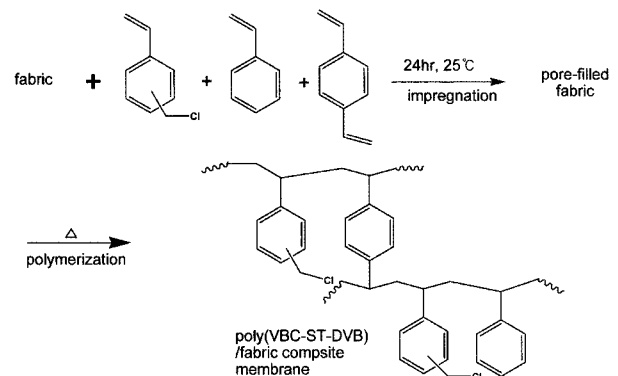


Fig. 1. Polymerization process of the poly(VBC-ST-DVB)/fabric composite membranes.

하는 아민을 제거하기 위하여 초순수($18.2 M\Omega \cdot cm$, $25^\circ C$)로 여러 번 세척하고 또다시 초순수에서 하룻밤 동안 담가 아민화 완료된 poly(VBC-ST-DVB)/fabric 복합막의 과량 TMA를 확실히 제거하여 염기인 아민기 ($-N(CH_3)_3^+$)가 도입된 아민화 완료된 poly(VBC-ST-DVB)/fabric 복합막을 제조하였다. Fig. 2에 아민화 완료된 poly(VBC-ST-DVB)/fabric 복합막의 제조를 나타내었다[9,10].

2.3. 함수율 측정

아민화 완료된 poly(VBC-ST-DVB)/fabric 복합막을 증류수에 팽윤시켜 물의 함유율을 통하여 간접적으로 복합막의 가교도를 살펴보았다. 먼저 아민화 완료된 poly(VBC-ST-DVB)/fabric 복합막을 물에 24시간 이상 침적시켜 충분히 막을 증류수에 팽윤시킨 후 표면 물기를 조심스럽게 닦아내고 늘어난 무게를 측정하였다. 이것을 24시간 동안 $100^\circ C$ 의 진공 오븐에 건조시킨 후

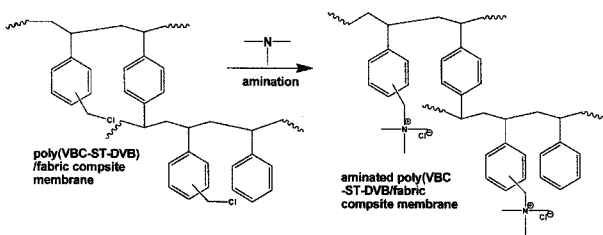


Fig. 2. The preparation of the aminated poly(VBC-ST-DVB)/fabric composite membranes.

건조무게를 측정하였다.

함수율은 (1)과 같은 식으로 계산한다.

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

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

2.4. 이온교환용량(IEC) 측정

아민화 완료된 poly(VBC-ST-DVB)/fabric 복합막의 IEC는 적정법 중의 하나인 Mohr법을 이용하여 아래의 식 (2)로부터 계산하였다. 먼저 아민화 완료된 poly(VBC-ST-DVB)/fabric 복합막의 건조무게를 측정한 후 1.0 M NaCl용액에 침적시켜 제4급 암모늄기를 $-N^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ 형태로 완전히 치환시켰다. 그 후 다시 0.5 M Na_2CO_3 용액에 침적시켜 $N^+(\text{CH}_3)_3\text{CO}_3^-$ 로 치환하고 이 용액에 크로뮴산칼륨용액(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[10-12].

$$\text{IEC (meq/g)} = \frac{V_{\text{AgNO}_3} C_{\text{AgNO}_3}}{m_{\text{dry}}} \quad (2)$$

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

2.5. 저항 측정

막 저항을 측정하기 위하여 저항 측정용 셀을 Fig. 3과 같이 제작하였다. 아민화 완료된 poly(VBC-ST-DVB)/

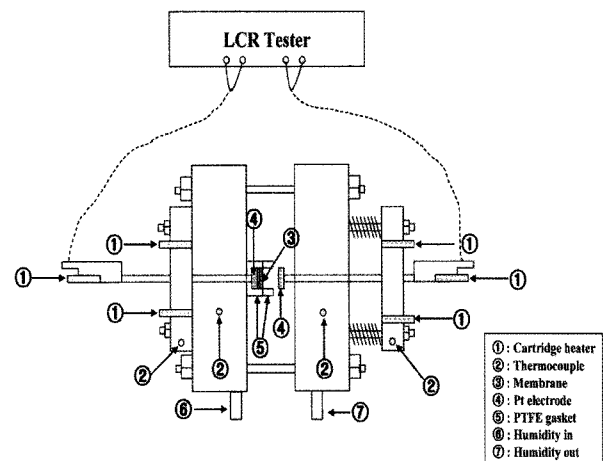


Fig. 3. The experimental apparatus used to measure the electrical resistance.

fabric 복합막을 0.5 M NaCl에 24시간 동안 침적시킨 뒤 그림과 같이 셀 중앙에 위치시키고 양쪽 chamber를 닫고 막과 Pt전극을 만나게 하여 상온에서 저항을 측정하였다. 실험에 사용된 전극의 면적은 $0.45 \text{ cm} \times 0.45 \text{ cm}$ 로 사용하였으며 주파수 1,000 Hz, 전압 1 V에서 LCR tester (Reactance Capacitor Resistor tester, Hioki Model 3522)로 저항(Z)을 측정하였다. 이렇게 구한 막의 저항값을 이용하여 막의 전기저항 MER값을 구하는 식 (3)은 아래와 같다.

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

2.6. 전기투석 실험

V, S, C 등의 지지체로 하여 제조한 음이온교환막 중에 V를 지지체로 한 아민화 완료된 poly(VBC-ST-DVB)/V 복합막이 내구성 및 강도면에서 아민화 완료된 poly(VBC-ST-DVB)/C 복합막이나 아민화 완료된 poly(VBC-ST-DVB)/S 복합막보다 좀 더 우수하여 이를 전기투석 스택에 장착하여 이온제거 실험을 수행하였다. 설치된 전기 투석 장치의 운전은 질산성질소 및 다양한 이온을 함유한 수용액을 아민화 완료된 poly(VBC-ST-DVB)/V 복합막을 포함하는 카트리지에 공급하였다. 공급된 수용액은 양이온 및 음이온교환막 사이에 유입되고 전극에 전기를 걸어주어 전기적으로 이온을 분리하였다. 분리된 이온들은 농축액 측으로 이동하여 질산성질소 및 이온을 분리, 농축하였고 모식도를 Fig. 4에 나타내었다. 수용액의 질산성질소 분리 정도는 샘플액의 전도도

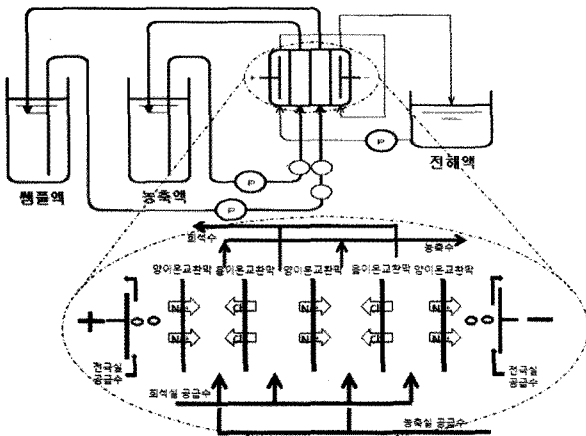


Fig. 4. The apparatus for removal of nitrate ion.

를 전도도 측정기를 이용하여 확인하였다.

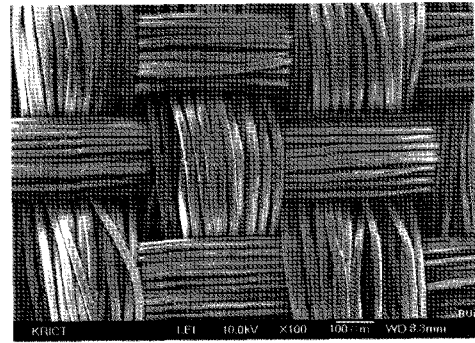
3. 결과 및 고찰

3.1. Fabric 계열을 지지체로 제조한 음이온교환막의 SEM 분석

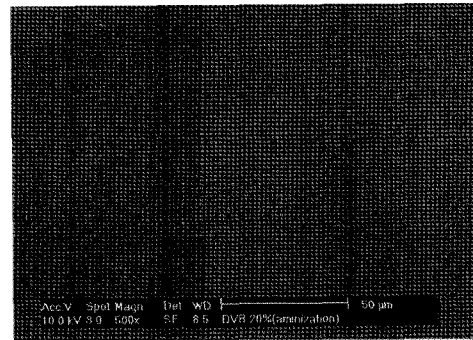
Fabric 계열의 지지체로 아민화 완료된 poly(VBC-ST-DVB)/fabric 복합막의 중합 전후의 SEM 사진을 나타내었다. Fig. 5에 V 지지체의 SEM 사진과 열 가교 및 아민화 처리 후의 사진을 Fig. 6에 S 지지체에 열 가교 및 아민처리 전·후의 음이온교환막의 표면 SEM 사진을 나타내었다. Fig. 5의 (a)를 보면 처리되지 않은 천 지지체의 모습으로 섬유사이로 기공이 확연히 존재함을 알 수 있었다. 그리고 중합 후 가교 상태의 고분자가 충전된 것을 Fig. 5의 (b)에서 확인하였다. Fig. 6에도 역시 지지체 S의 섬유모습과 처리 후에 고분자 수지가 고르게 채워진 것을 확인하였다.

3.2. Fabric 계열을 지지체로 제조한 음이온교환막의 함수율

아민화 완료된 poly(VBC-ST-DVB)/fabric 복합막의 가교정도를 확인하기 위한 방법으로 함수율을 측정하였다. Fig. 7에서는 fabric을 사용하여 단량체로 ST과 VBC의 혼합하여 제조한 복합막의 함수율(31~wt%)을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 C, S, V 지지체에 따라 함수율이 약간 차이가 나는 것을 확인할 수 있었으며, 상용 AMX막(25 wt%)보다 높은 함수율을 나타내는 것을 볼 수 있다. 이것은 아민기를 부여할 수 있



(a)



(b)

Fig. 5. The surface morphology of substrate V (Viscose rayon) and aminated poly(VBC-ST-DVB)/V (Viscose rayon)V composite membranes : (a) SEM image of substrate V (Viscose rayon) surface, (b) SEM image of aminated poly(VBC-ST-DVB)/V (Viscose rayon) composite membrane surface.

는 VBC 양의 영향이 일차적인 이유가 될 수 있으며, 지지체로 사용된 지지체들의 함수율이나 단량체의 함유량 차이에도 원인이 있을 것으로 생각된다.

3.3. Fabric 계열을 지지체로 제조한 음이온교환막의 이온교환 능력

전기화학적으로 중요한 특성 중에 하나인 ion exchange capacity (IEC)를 통해 막 내의 친수성기인 음이온교환기의 포함정도를 알 수 있다. Fig. 8에는 fabric 지지체에 따른 IEC를 AMX막과 비교하여 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 C와 S, V 지지체의 아민화된 복합막들은 AMX (2.4 meq/g)보다 2.54~3.8 meq/g의 높은 값을 가지는 것을 확인하였다. 즉 단위 무게 당 더 많은 이온기들이 함유되어 있음을 확인하였으며, 이러한 결과는 본 연구에서 하전부여가 가능한 VBC의 함량이 높게 사용되었기 때문이라고 보며 함수율은 높

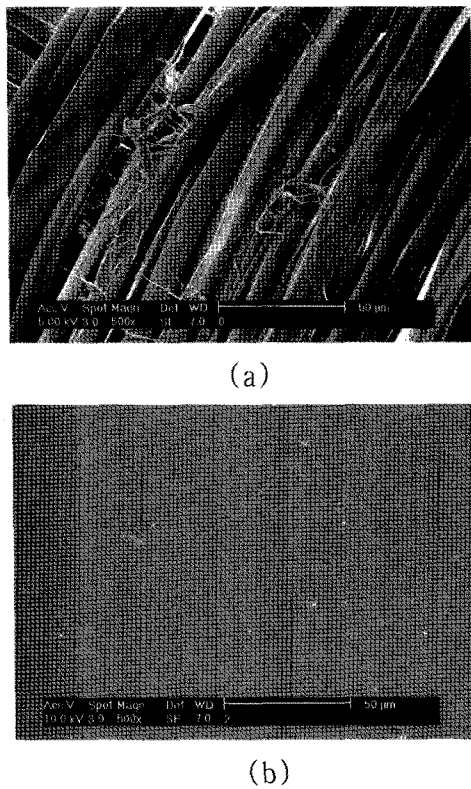


Fig. 6. The surface morphology of substrate S (Silk) and aminated poly(VBC-ST-DVB)/S (Silk) composite membranes : (a) SEM image of substrate S (Silk) surface, (b) SEM image of aminated poly(VBC-ST-DVB)/S (Silk) composite membrane surface.

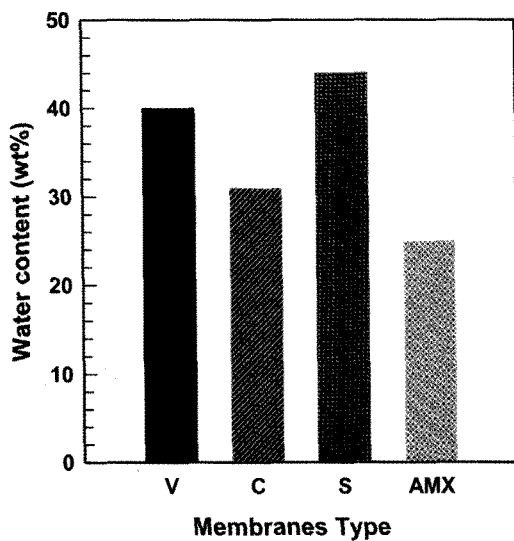


Fig. 7. Effect of the substrate on the water content of the aminated poly(VBC-ST-DVB)/fabric composite membranes and AMX membrane.

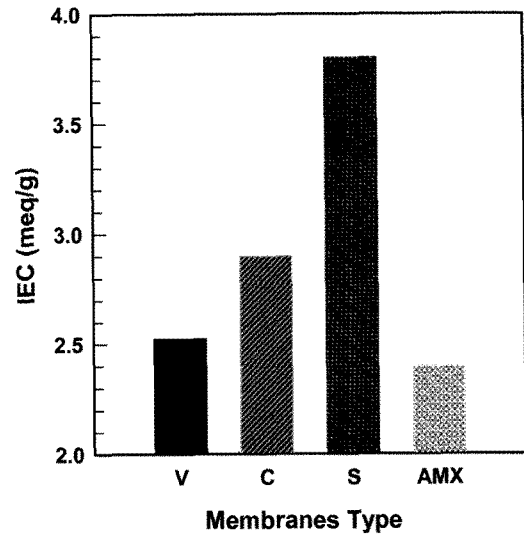


Fig. 8. Effect of the substrate on the ion exchange capacity of aminated poly(VBC-ST-DVB)/fabric composite membranes and AMX membrane.

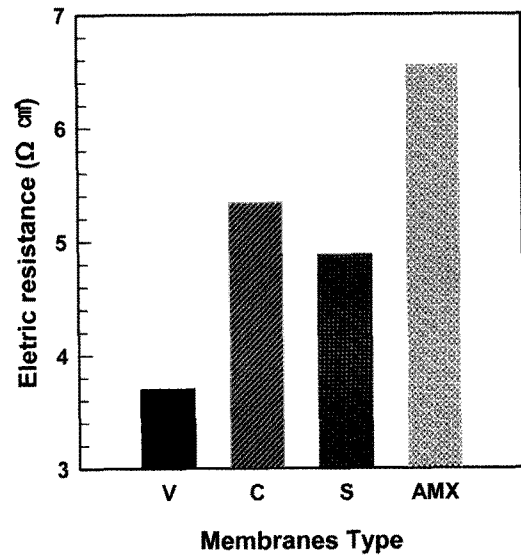


Fig. 9. Effect of the substrate on the electrochemical resistance of aminated poly(VBC-ST-DVB)/fabric and AMX composite membranes.

지만 단위 무게당 AMX막보다 이온교환능력이 우수함을 확인하였다.

3.4. Fabric 계열을 지지체로 제조한 음이온교환막의 전기 저항

아민화 완료된 poly(VBC-ST-DVB)/fabric 복합막의 전기저항 값을 Fig. 9에 상용화된 AMX막과 비교하여

Table 2. Conductivity vs. Concentration of Nitrate Ion in Aqueous Solutions

Conductivity ($\mu\text{s/cm}$)	Nitrate solution concentration (mg/L)											
	1	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
	3.3	12.8	22.1	40.4	60.1	79.0	99.0	117	136	155	173	193

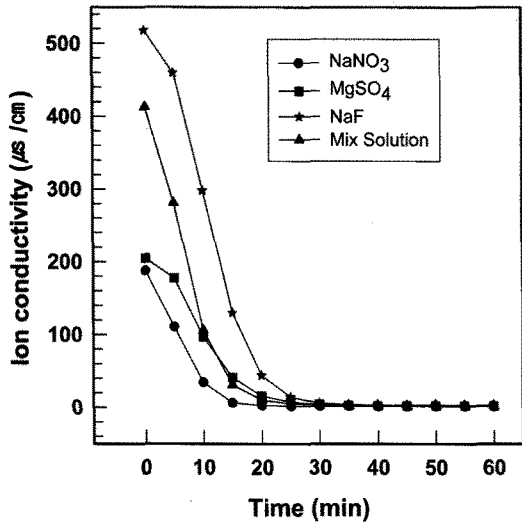


Fig. 10. Various ion removal tests using AMX membrane.

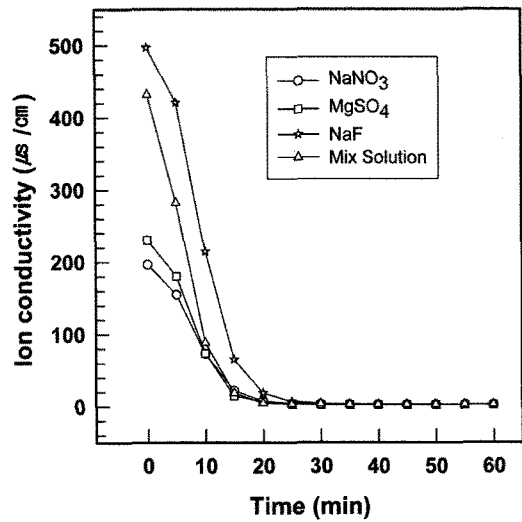


Fig. 11. Various ion removal tests using aminated poly(VBC-ST-DVB)/V composite membrane.

나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 C와 S, V 세 가지 지지체의 아민화된 복합막들은 상용 AMX막($6.56 \Omega \text{ cm}^2$)보다 약간 낮은 $3.7\sim 5.34 \Omega \text{ cm}^2$ 의 값을 가지는 것을 확인하였다. 이러한 것은 함수율 및 이온교환용량의 데이터에서 어느 정도 알 수 있었던 것처럼 AMX막보다 그 전기저항 값이 작아 전기투석 시 막에 의한 부하가 더 작게 걸려 더 적은 양의 전류가 흐를 것임을 예상할 수 있다.

3.5. 전기 투석 장치의 운전 결과

질산성질소의 분리 정도를 측정하기 위해 질산성질소(NaNO_3)를 500 mL의 100~1 mg/L 함유한 샘플액을 각각 제조하고 전도도를 정확히 측정할 수 있는 정밀전도도계를 통해 농도와 전도도의 검량선을 작성하였으며 이를 Table 2에 나타내었다. 또한 100 mg/L 질산성질소를 함유하고 있는 수용액을 샘플액으로 준비한 후 상용 장치에 본 연구에서 제조된 세 가지 복합막 중 가장 기계적 강도 및 막의 내구성이 좋은 것으로 판단된 아민화 완료된 poly(VBC-ST-DVB)/V 복합막을 사용하여 9 V의 전압을 가하고 질산성질소 함량 변화에 따른

전도도를 측정하였다. 또한 상용제품인 AMX막 역시 전기투석 중 질산성질소 함량 변화에 따른 전도도를 측정하였다. 사용된 총 막 면적은 약 500 cm^2 이었으며, 사용된 용액의 함량은 500 mL, 전압은 9 V, 전류는 0.01 A이었다. 그 결과 아민화 완료된 poly(VBC-ST-DVB)/V를 사용한 것과 AMX막을 사용하여 이온을 제거한 것을 비교해 보면 전기투석 15분만에 질산성질소의 농도가 음용수 규제농도인 10 mg/L 기준치 이하로 잘 제거되었음을 Fig. 10과 Fig. 11에서 확인할 수 있었다.

또한 지하수를 가정하여 NaNO_3 뿐만 아니라 MgSO_4 , NaF 등 음이온을 함유하고 있는 수용액을 같은 농도로 제조하여 AMX와 아민화 완료된 poly(VBC-ST-DVB)/V를 사용하여 각각 전기투석 실험을 60분 동안 수행하였다. 그 실험 결과를 Fig. 10과 Fig. 11에 나타내었다. 또한 60분 동안 전기투석 실험을 수행한 결과 얻어진 용액의 이온의 농도를 측정한 결과를 원액의 농도와 함께 Table 3에 나타내었다. 그 결과를 비교하여 보면 본 연구에서 개발된 아민화 완료된 poly(VBC-ST-DVB)/V 과 상용화된 AMX막이 비슷한 이온제거 능력을 가지는

Table 3. Removal Ratio of the Ion Before and After Electrodialysis

		NaNO ₃	MgSO ₄	NaF	Mix solution
Aminated poly-(VBC-ST-DVB)/viscose rayon	Before electrodialysis (mg/L)	101.4	102.3	101.8	97.08
	After electrodialysis (mg/L)	0	1.4	0.2	1.6
	Removal ratio (%)	100	98.5	99.7	98.4
AMX	Before electrodialysis (mg/L)	88.4	73.7	81.6	107.9
	After electrodialysis (mg/L)	0.1	0.5	0.2	0.4
	Removal ratio (%)	99.8	99.3	99.7	99.6

것을 알 수 있었다. NaNO₃, MgSO₄, NaF 등의 단일 용액을 전기투석한 결과 및 이들을 혼합하여 만든 혼합용액 역시 농도가 비슷하므로 동일 시간대에 약간의 차이는 있었지만 우수한 제거성능을 보였다. 또한 60분 동안 전기 투석한 결과인 Table 3을 보면 NaNO₃뿐만 아니라 MgSO₄, NaF 이온 등도 1 mg/L 이하까지 잘 제거되었음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 지하수 내 다량으로 존재하는 질산성 질소 및 음이온을 전기투석공정을 이용하여 제거하고자 하였다. 이에 전기투석의 핵심기술인 이온교환막 중 아민화 완료된 poly(VBC-ST-DVB)/fabric 음이온교환막을 개발하였으며 질산성질소와 유해 이온을 다량 함유하도록 제조한 용액을 대상으로 강도가 좋은 아민화 완료된 poly(VBC-ST-DVB)/V 복합막과 AMX막을 전기투석 공정에 적용하여 음이온 제거 특성을 알아보고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Fabric 계열의 지지체를 사용한 결과 강도가 우수하면서도 유연한 음이온교환막이 제조되었음을 확인할 수 있었다.

2) 아민화 완료된 poly(VBC-ST-DVB)/fabric 복합막이 AMX (2.4 meq/g, 6.56 Ωcm²)보다 2.54~3.8 meq/g

의 높은 이온교환용량과 3.7~5.34 Ωcm²의 낮은 전기저항 가지는 것을 확인할 수 있었다.

3) 개발된 막중에 아민화 완료된 poly(VBC-ST-DVB)/V과 A사의 전기투석장비를 이용하여 100 mg/L의 질산성질소를 포함하는 표준용액을 가지고 이온제거 실험한 결과 질산성질소 단일 용액을 음용수 기준치(10 mg/L, 약 22.1 μs/cm) 이하로 제거하는데 약 15분 정도가 소요되는 것을 확인할 수 있었다.

4) NaNO₃, MgSO₄, NaF 단일 용액 및 이들의 혼합용액을 전기투석 실험한 결과 동일한 시간대에 약간의 차이는 있었지만 비슷한 이온의 제거 성능을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

감 사

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

참 고 문 헌

1. "2006 operating results of the National groundwater quality monitoring network", Department of Soil & Groundwater Management Division, Water Supply and Sewerage Policy Office, Ministry of Environment
2. K. H. Yeon and S. H. Moon, "Removal of nitrate from drinking water by electrodialysis or electrodeionization", *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **21(1)**, 87 (1999).
3. C. J. Martin, E. O. Kartinen Jr., and J. Condon, "Examination of processes for multiple contaminant removal from groundwater", *Desalination*, **102**, 35 (1995).
4. K. Kesore, F. Janowski, and V. A. Shaposhnik, "Highly effective electrodialysis for selective elimination of nitrates from drinking water", *J. Membr. Sci.*, **127**, 17 (1997).
5. K. S. Ha, "Studies of Removal of Nitrate Ion from Underground Water by Ion Exchange Resin", *J. KSEE*, **19**, 1 (1997).
6. M. H. Lee, S. M. Park, N. B. Park, H. B. Jun,

- and K. S. Kim, "Effect of influent C/N ratio and DO on denitrification of nitrate polluted groundwater in a biofilter process", *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **28(4)**, 335 (2006).
7. J. H. Choi, "Effect of current density and pH of electrolyte on anion-exchange membrane fouling", *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **27(9)**, 965 (2005).
 8. K. S. Ha, B. S. Lee, and S. H. Park, "Studies on the removal of nitrate from underground water by ion exchange", *Theories and Application of Chem. Eng.*, **2**, 685 (1996).
 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. "Ion Exchange Membrane Process Technology", Clean separation laboratory, Environmental Science and Engineering Gwanju Institute of Science and Technology, (2002).
 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(3)**, 221 (2006).
 12. 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)
 13. "Overseas membrane news", *MEMBRANE NEWS*, **7(3)**, 5~13 The Membrane Society of Korea, seoul (2009).