

형상이 다른 막, 부직포, 비즈형 음이온교환재료의 음이온 교환 특성

김준구, 김민
동국대학교 안전공학과

Anion exchanging Characteristics of membrane, nonwoven fabric and beads type anion exchange materials as the different form

Jun-Gu Kim, Min Kim
Department of Safety Engineering, Dongguk University

1. 서론

최근 수질오염과 관련되어 화학공장의 산 폐수나 열기관의 냉각수 계통의 용출수로부터 제거가 어려운 질산성 질소¹⁾(NO₃⁻-N)가 다량 녹아 있어 사회적으로 심각한 문제가 되고 있다. 특히, 질산성 질소는 건강상 유해영향 무기물질로 분류되고 농도가 10ppm 이상이면 만1세 미만의 유아에게 청색증(blue baby syndrome)을 일으켜 심한 경우 사망에 이를 수도 있다고 보고 되고 있다. 이러한 질산성 질소와 같은 음이온들을 효과적으로 제거하기 위한 방법으로는 음이온교환법²⁾을 이용한 방법이 가장 실용적이며 현실적으로 접근 가능한 기술이라고 평가되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 현재까지는 가장 많이 사용되고 있는 음이온교환 재료로서 beads형 수지와 새로운 수처리 기술로서 요구되어지는 막형과 부직포형 기재에 음이온교환기를 도입하여 음이온으로서 NO₃⁻의 흡착특성을 비교 검토하고자한다. 여기서, 음이온교환기 도입방법은 방사선 그라프트 중합법³⁾을 사용하여 Glycidylmethacrylate(GMA)를 그라프트 중합한 재료를 사용하였고, 음이온교환기로서 Ethyanolamine(EtA)를 선택하였다.

본 연구의 목적은 다음과 같다.

(1) GMA가 도입된 중공사막과 부직포로부터 음이온교환기로서 EtA의 도입조건을 조사한다.

Table 1 properties of the three anion exchangers

	EtA membrane	EtA nonwoven fabric	DIAION WA 30 beads
matrix	polyethylene	polyethylene + polypropylene	polystyrene + DVB
anion -exchange group	ethanolamine(EtA)	ethanolamine(EtA)	trimethylammonium
density of anion -exchange group	3.2 mmol/g	2.9 mmol/g	1.5 meq/ml ↑
size	outer diameter : 0.43cm inner diameter : 0.26cm	thickness : 180 μ m	beads diameter : 0.04cm

- (2) 제조된 음이온 교환 막과 부직포의 음이온교환 용량을 조사한다.
- (3) 물성이 다른 막, 부직포, 비즈의 음이온교환특성을 비교 검토한다.

2. 실험

(1) 음이온 교환 막과 부직포의 합성

방사선 그래프트 중합법으로 GMA가 도입된 중공사막과 부직포(PP/PE)를 사용하여 음이온교환기로서 EtA를 에폭시기의 개환반응으로부터 도입하였다. 이때 중공사막과 부직포 모두 반응온도 303K에서 소정시간 반응하였고, 그 후 수회 세척한 다음 진공 건조된 재료의 무게변화로부터 음이온교환기의 함량과 전화율을 계산하였다.

$$\text{음이온교환기 함량} = (W_2 - W_1) / W_2 M \times 1000 \text{ [mol/kg]} \quad [1]$$

$$\text{전화율} = G(W_2 - W_1) / M \times 100 \text{ [%]} \quad [2]$$

여기서, W_1 , W_2 는 각각 GMA가 도입되었을 때와 음이온교환기가 도입되었을 때의 막 또는 부직포의 무게를 나타내고, M , G 는 각각 반응에 사용된 음이온교환기의 분자량과 GMA의 분자량을 나타낸다. 이때 제조된 막을 EtA-T막, 부직포를 EtA-NF 부직포라 하였다.

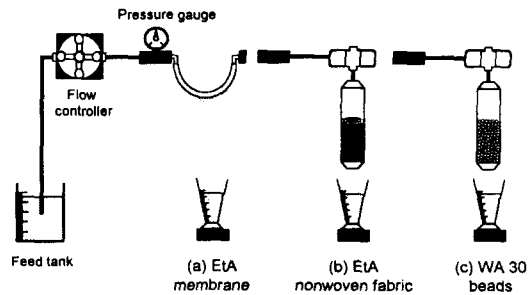


Fig. 1 Experimental apparatus

(2) 물성이 다른 음이온교환재료의 음이온교환특성

Table 1 에 나타난 물성이 다른 세가지의 음이온교환재료를 투과법에 의해 실험을 수행하였다. 각각 Fig. 3의 (a)막형과 (b)부직포형 (c)비즈형으로 나타난 측정장치를 이용하여 feed tank에 1mM HNO₃을 넣은 후, EtA-T막은 길이 약 10cm의 U자형으로 하고 0.1MPa의 압력으로 막의 내면에서 외면으로 투과시켰으며, EtA-NF 부직포와 WA 30 비즈는 충전컬럼에 높이 1.7cm, 직경 1.3cm로 충전한 후 투과유량을 3ml/min로 일정하게 하여 투과시켰다. 투과해 나온 용액의 농도를 HNO₃는 UV-Spectrometer 215nm에서 분석하였다. 이때 측정된 농도로부터 음이온의 흡착량을 다음식으로 계산하였다.

$$q = \int_0^{V_e} (C_0 - C)dV/W \quad [3]$$

여기서, C₀와 C는 각각 유입·유출되는 이온의 농도를 나타내며, V는 유출량, V_e는 C가 C₀에 도달하였을 때의 유출량을 나타낸다. 이 후 음이온교환기의 함량을 변화하여 같은 실험을 반복하였다.

또한 pH변화를 동시 측정하였으며 과과점(C/C₀=0.1)을 기준으로 음이온교환재료의 음이온교환능을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

(1) 음이온 교환 막과 부직포의 합성

GMA가 도입된 막과 부직포에 음이온교환기로서 EtA를 도입하였을 때 Fig. 2에 나타난 바와 같이 반응시간이 지남에 따라 반응초기에는 일정한

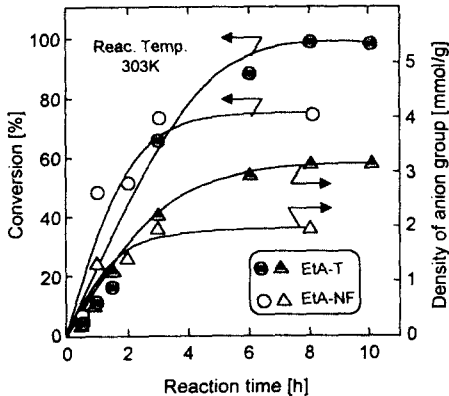


Fig. 2 The conversion and density of EtA group as a function of reaction time

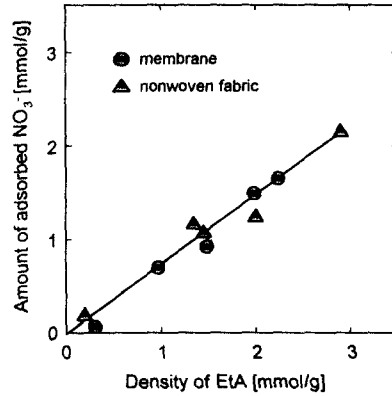


Fig. 3 The Amount of adsorbed NO₃⁻ as a function of density of EtA groups

반응성을 나타내었으며 최종전화율은 각각 95%, 75%로 나타났고, 이때 음이온교환기 함량은 각각 3.2mmol/g, 1.9mmol/g으로 나타났다.

(2) 음이온 교환 막과 부직포의 음이온 교환 용량

EtA-T막과 EtA-NF 부직포의 음이온교환기 함량에 따른 NO₃⁻에 대한 총흡착량은 Fig. 3에 나타난 바와 같이 두가지 형 모두 EtA : NO₃⁻ = 1 : 0.8의 비율로 흡착하였다.

(3) 막, 부직포, 비즈의 음이온교환특성

형상의 다른 EtA-T막, EtA-NF 부직포, WA-30 비즈의 NO₃⁻에 대한 투과법에 의한 파과곡선과 pH변화를 Fig. 4에 나타내었다. 그 결과 NO₃⁻의 흡착이 진행됨에 따라 pH=6에서 파과점이 지남에 따라 pH=3에 이르고 있다. 파과곡선과 pH곡선은 서로 대칭형으로 나타나고, 이때 파과점 기준으로 무차원투과체적(DEV)는 EtA-T막이 약 1000으로 부직포와 비즈의 250에 비해 현격히 큼을 볼 수 있다. 이것으로부터 막형이 부직포나 비즈에 비해 음이온교환용량이 크고 산처리능이 뛰어남을 알 수 있었다.

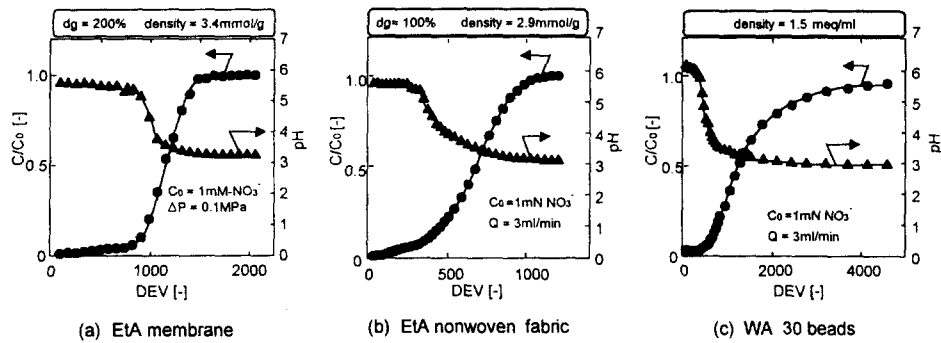


Fig. 4 The compare of BTC and changed pH adsorbing NO₃⁻ for the various type anion exchange materials

4. 참고문헌

1. Environmental Agency, *Environmental Agency*, 1986, p.511
2. K.Kobayashi, S.Tsuneda, K.Saito, H.Yamagishi, S.Furusaki, T.Sugo, *J.Membrane Sci.*, 76, 1993, pp.209-218
3. Houtz, R.,Adkins H., *The Catalysis of Polymerization by Ozonides II*, *J.Am.Chem.*, 55, 1933, pp.1609-1917