

질산성 질소 선택적인 이온교환수지의 합성

이동환*, 채용근¹, 김승일, 전진희, 이민규²
동의대학교 화학과, ¹대구보건대학교 보건위생과,
²부경대학교 화학공학과

1. 서론

최근 질산성 질소(NO_3^- -N)의 오염이 환경문제와 관련되어 큰 사회적인 문제점으로 대두되고 있다. 하천과 바다에서는 질산성 질소의 오염으로 인하여 부영양화 현상이 일어나고 있고, 질산성 질소로 오염된 물을 마시면 청색증 등 건강에 악영향을 미칠 수 있다고 알려져 있다. 질산성 질소의 경우에는 일반적인 정수처리 수단으로서는 간단히 제거되지 않아 특수한 수처리기술이 요구되어 지는데 현재 대표적인 방법으로는 이온교환법¹⁾, 생물학적 처리법²⁾, 역삼투압법³⁾, 전기투석법⁴⁾ 등이 알려져 있으나 이온교환수지에 의한 처리법이 가장 현실적으로 접근 가능한 기술이라고 평가되고 있다.

이온교환법에 의한 질산성 질소 제거시 가장 큰 문제점 중의 하나는 일반 자연수 중에는 NO_3^- 뿐만 아니라 SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^- 등의 다양한 종류의 음이온이 존재하며 이들 음이온은 이온교환수지의 Cl^- 와 경쟁적으로 이온교환반응을 일으키게 되는데 이 중 SO_4^{2-} 는 이온교환수지에 대한 선택성이 NO_3^- 보다 좋고 많은 양이 존재하여 NO_3^- 보다 SO_4^{2-} 가 우선적으로 제거되어 결과적으로 이온교환수지의 질산성 질소제거의 효율이 떨어지게 된다는 점이다. 따라서 SO_4^{2-} 보다 NO_3^- 가 선택적인 이온교환수지가 요구되어 지는데 본 연구에서는 SO_4^{2-} 보다 NO_3^- 가 선택적으로 제거할 수 있는 이온교환수지를 합성하고자 한다.

2. 재료 및 실험방법

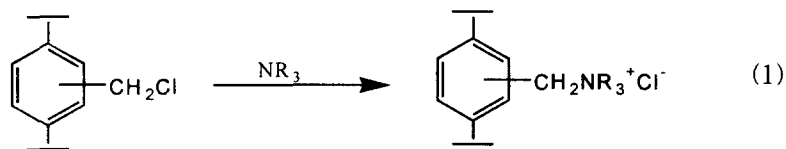
기계식 교반기가 설치된 500ml 3구 플라스크에 클로로메틸화된 스티렌-디비닐벤젠 담체를 가하고, 에탄올 용매 중에서 트리에틸아민을 가하고 환류하면서 반응시킨 후, 초순수로써 충분히 세척하고 건조하여 트리에틸아민을 관능기로 가지는 새로운 형태의 이온교환수지(A)를 합성하였다. 비슷한 방법으로 에탄올 용매 중에서 트리에탄올아민을, 헵탄 용매 중에서 트리페닐아민을 반응시킨 후 같은 방법으로 처리하여 트리에탄올아민을 관능기로 가지는 이온교환수지(B)를, 트리페닐아민을 관능기로 가지는 이온교환수지(C)를 각각 합성하였다. 얻어진 이온교환수지의 밀도, 수분함량, 외관지수, 교환용량, 유효경, 균일계수

등의 기본적인 물성 데이터는 문헌⁵⁾에 따라 측정하였다.

이온교환반응의 속도실험을 자석식 교반기를 이용한 회분식으로 수행하였다. 실험은 2L의 플라스크에 질산성 질소용액이나 황산이온 용액에 일정량의 이온교환수지를 넣고 교반하였다. 반응 후 용액 중에 잔존하는 질산성 질소 및 황산 이온의 농도를 Ion Chromatograph로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

클로로메틸화된 스티렌-디비닐벤젠 담체를 용매 중에서 NEt_3 , $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$, NPh_3 의 3차 아민을 반응시키고 얻어진 물질의 Cl 이온을 정량한 결과, NEt_3 과 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ 에 대해서는 대응하는 3차 아민을 관능기로 가지는 새로운 이온교환수지가 합성되었으나, NPh_3 과 반응시켜 얻어진 물질에는 Cl 이온이 없었다(식 1).



$\text{NR}_3 = \text{NEt}_3$ (A), $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ (B)

$\text{NR}_3 \neq \text{NPh}_3$ (C)

Table 1. Fundamental Specification of Synthesized Resin (A)

Terms		Analysis
Bulk Density (g/ℓ)		635.0
Water Content (%)		41.9
Effective Diameter (mm)		0.510
Uniformity Coefficient		1.53
Appearance Index	Sphere	86.0
	Half Sphere	0.3
	Crack	13.7
Exchange Capacity	meq/g-R	2.73
	meq/ml-R	1.01

합성한 수지 (A)의 기본적인 물성과 입도분포를 Table 1과 Table 2에 각각 나타내었다.

합성한 수지의 질산성 질소와 황산이온의 제거능을 시판되고 있는 음이온 교환수지 중에서 가장 질산성 질소의 제거능이 우수한 SA10AP 수지와 비교하였다. 즉 NO_3^- 의 초기농도가 $124\text{mg}/\ell$ 인 용액 1ℓ 에 합성한 수지와 SA10AP 수지를 각각 1g 씩 가하고 5시간 교반한 후 용액중에 잔존하고 있는 NO_3^- 의 농도를 Table 3에, 같은 조건하에서 SO_4^{2-} 의 초기농도가 $96\text{mg}/\ell$ 인 용액에 대해서 잔존하고 있는 SO_4^{2-} 의 농도를 Table 4에 각각 나타내었다.

합성한 수지들은 모두 SO_4^{2-} 보다는 NO_3^- 에 대하여 좋은 선택성을 나타내고 있으며 특히 NEt_3 를 관능기로 가지는 수지(A)는 NO_3^- 에 대한 선택성뿐 만 아니라 기존의 SA10AP수지보다 NO_3^- 의 제거능도 우수한 것으로 나타났다.

Table 2. Partical Size Distribution of Synthesized Resin (A)

mesh(μ)	1180	850	710	600	425	300	300	TATOL
ml		8.5	16.3	11.7	8.8	1.2	0.2	46.6
%		18.2	35.0	25.1	18.9	2.6	0.2	100.0
$\Sigma\%$		18.2	53.2	78.3	97.2	99.8	100.0	

Table 3. NO_3^- Concentration after Reaction($C_0=124\text{mg}/\ell$)

Resin	Functional Group	$C(\text{NO}_3^-)(\text{mg}/\ell)$
SA10AP	NMe_3	5.657
(A)	NEt_3	2.991
(B)	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$	16.331
(C)	NPh_3	16.127

Table 4. SO_4^{2-} Concentration after Reaction($C_0=96\text{mg}/\ell$)

Resin	Functional Group	$C(\text{SO}_4^{2-})(\text{mg}/\ell)$
SA10AP	NMe_3	3.96
(A)	NEt_3	11.85
(B)	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$	74.62
(C)	NPh_3	96.00

4. 요약

시판 상업용 이온교환수지는 NMe_3 을 관능기로 가지고 있으며, NO_3^- 보다는 SO_4^{2-} 에 큰 선택성을 나타낸다. 본 연구는 SO_4^{2-} 이온이 NO_3^- 이온보다 입체적으로 크다는데 착안하여 입체적으로 bulky한 NEt_3 와 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ 를 관능기로 가지는 질산성 질소 선택적인 이온교환수지의 합성에 성공하였다. 합성한 이온교환수지들의 기본적인 물성이 측정되었으며, 이들 수지들은 SO_4^{2-} 보다 NO_3^- 이온에 더욱 선택적인 사실을 실험을 통하여 확인하였다.

참 고 문 헌

- Clifford, D. and X. Liu, 1993, "Ion exchange for nitrate removal", *J. AWWA*, **85**(4), 135-143.
- Harland, C.E., 1994, "Ion Exchange -Theory and Practice-", 2nd, Royal Society of Chemistry, 49~88.
- Lauch, R.P. and G.A. Guter, 1986, "Ion exchange for the removal of nitrate from well water", *J. AWWA*, **78**(5), 83~88.
- Miquel, A.F. and M. Oldani, 1991, "A Newly Developed Process for Nitrate Removal from Drinking Water", Nitrate Contamination: Exposure, Consequence and Control, Springer-Verlag, Berlin, Germany, pp 385~394.
- Roennfahrt, K.W., 1986, "Nitrate elimination with heterotrophic aquatic microorganisms in fixed bed reactors with buoyant carriers", *Aqua*, **5**, 283~285.