

## 이온교환기 및 킬레이트형성기가 고정된 중공사 정밀여과막에 의한 금속이온의 흡착

정금련, 김현석, 김민  
동국대학교 안전공학과

### Adsorption of metal ions using the ion-exchange and chelating hollow fiber membranes

kum-ryeun Jung, hun-suk Kim, min Kim

Department of Safety Engineering Dongguk University

#### 1. 서론

반도체 공장에서는 초순수가 대량으로 사용되고 있다. 또한 세정수 중에 포함되어 있는 금속이온을 제거하기 위해 초순수의 질의 향상이 요구된다. 현존, 초순수 제조 프로세스에서는 원료수에 용존해 있는 금속이온을 역침법 및 이온교환법에 의해 제거한다. 앞으로는 더욱 더 저농도역에서 금속이온을 높은 효율로 제거하는 시스템이 제안되었다. 이 시스템으로서 이온교환수지를 이용한 「대류지원형」 제거 시스템이 제안되었다.

이러한 시스템의 일환으로 방사선 그래프트 중합법을 사용하여 중공사 정밀여과막의 이온교환기 및 킬레이트 형성기의 도입방법이 검토되었다.

본 실험에서는 폴리에틸렌(PE) 정밀여과막에 에폭시기를 가지는

glycidyl methacrylate(GMA)를 그래프트 중합시킨 후, 이온교환기(SS)나 킬레이트 형성기(IDA)를 도입시켰다.

본 실험의 목적은 다음과 같다.

(1) 폴리에틸렌 정밀여과 막에 방사선 그래프트 중합법을 사용하여 이온교환기를 도입시키는 반응조건을 검토한다.

(2) 도입된 이온교환기나 킬레이트 형성기에 따른 막의 투과성능 및 물성을 조사한다.

(3) 도입된 이온교환기나 킬레이트 형성기에 따른 금속이온의 흡착 성능을 조사한다.

여기서, 킬레이트 형성기로서는 이미노디초산(iminodiacetate: IDA)을, 이온교환기로 술포산(sodium-sulfite : SS)을 사용하였다.

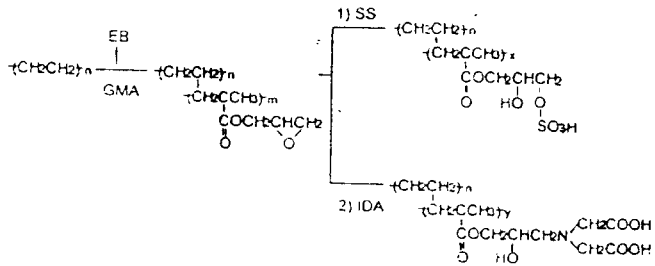


Fig.1 Preparation of SS and IDA-group containing hollow fiber membrane.

## 2. 실험

폴리에틸렌 중공사 정밀여과 막을 그래프트 중합용 기재로서 사용하였다. 막의 내경 1.95mm, 외경 3.01mm, pore size 0.34 $\mu$ m, 공극율 71%인 폴리에틸렌 정밀여과 막을 사용하였다.

### - 중공사 정밀여과 막에 이온교환기의 도입.

중공사 정밀여과 막에 이온교환기 및 킬레이트 형성기의 도입경로를 그래프트 중합반응과 관능기도입반응으로 나누어서 Fig.1에 나타냈다.

그래프트 중합반응으로서는, 중공사 막을 상온 질소 분위기 하에서 전자선을 50-200kGy로 조사하여 라디칼을 발생시켰다. 그 후 10v/v%의 GMA/MeOH 용액중에 넣어, 313K에서 반응을 시켰다. 여기서 반응시간 변화에 따라 막의 그래프트율을 변화시켰다. 그래프트율은 다음의 식으로 정의하였다.

$$dg = \{(W_1 - W_0) / W_0\} \times 100[\%]$$

여기서,  $W_0$ ,  $W_1$ 은 각각 기재, 그라프트 중합 후의 막의 중량이다.

GMA를 그래프트 중합한 막을 GMA-T 막이라 표기한다.

이온교환기 도입반응으로선 GMA 그래프트 중합막을 sodium sulfite (SS)와 isopropyl alcohol(IPA)의 혼합 수용액에 투입시켜, 소정시간 반응을 하여, 그래프트 chain 중의 에폭시기를 술폰산기(-SO<sub>3</sub>H)로 변환시켰다. 다음식으로 전하율X을 산출하였다.

### 전하율(conversion)

$$= \{142(W_2 - W_1) / 82(W_1 - W_0)\} [\%]$$

여기서,  $W_2$ 는 술폰산기 도입 후의 막의 중량, 142 및 82는 GMA 및 술폰산기의 분자량이다. 이렇게 하여 얻어진 막을 SS-T막이라 한다.

킬레이트 형성기의 도입방법으로서는, GMA 그래프트 중합막을 IDA용액 중에 투입시켜, 소정시간 반응을 하여, 그래프트 체인중에

에폭시기를 이미노디초산기 (-HN(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>)로 변환시켰다.

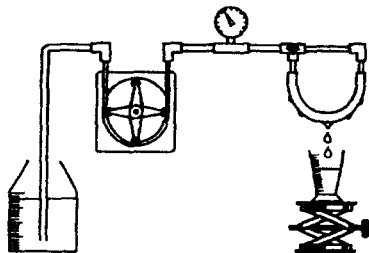
전화율[%]

$$= \{142(W_2 - W_1) / 133(W_1 - W_0)\}$$

여기서, W<sub>2</sub>는 이미노디초산기 도입 후의 막의 중량, 133은 이미노디초산기의 분자량이다. 여기서 얻어진 막을 IDA-T막이라 한다.

- 물의 투과 유속.

길이 약 10cm의 중공사 막을 U자형으로 하여, 물을 1기압의 투과 압력으로 막의 안쪽으로부터 바깥쪽으로 투과 시켰다. 소정시간내에 투과한 물의 체적을 측정하여, 막 내면기준의 투과 유속으로 계산하였다.



- 금속 이온의 흡착 성능.

SS-T, IDA-T막에 대한 금속 이온의 흡착성능을 투과법에 의해 조사하였다. 금속이온에 대한 파과곡선(BTC)를 나타냈다. 여기서 DEV는 다음과 같이 무차원으로 정의하였다.

$$DEV [-] = \frac{(\text{effluent volume})}{(\text{membrane volume})}$$

3. 결 과

- 킬레이트 형성기 및 이온교환기를 가지는 다공성 막의 합성.

관능기 도입반응시 에폭시기로부터 술폰산기 및 이미노디초산기로의 변환반응에 있어서 최종전화율은 각각 6시간에 42.7%, 24시간에 63.2%를 얻을 수 있었다. 이 때 얻어진 막의 물수는 각각 1.8 mmol/g, 2.2mmol/g으로 나타났다. 그래프트율에 대한 최종전화율과의 관계를 Fig.2에 나타냈다. IDA막의 경우 그래프트율이 증가함에 따라 최종전화율은 증가하였으나, SS막의 경우는 조금 감소하는 경향을 나타내었다.

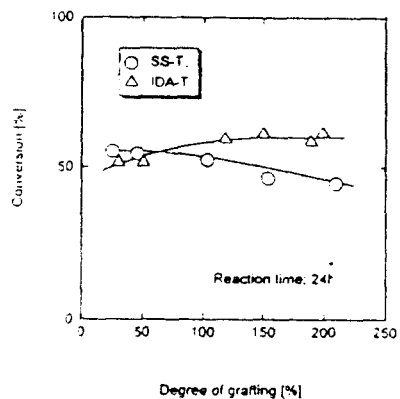


Fig.2 Final conversion as a function of degree of GMA grafting

- 물의 투과 유속.

Fig.3에는 그래프트율에 따른 투과유속과의 관계를 나타냈다. IDA막의 경우, 그래프트율이 100%까지

의 투과유속은 감소하였으나 그 이후부터는 다시 증가하는 현상을 나타냈다. 이것은 그래프트율이 증가함에 따라 그래프트체인이 막 내부에 생성되면서 막을 팽윤시켜 투과유속에 영향을 나타내기 때문이다. SS막의 경우, 투과 유속은 거의 나타나고 있지 않다. 따라서, 이 경우 SS밀도를 0.3mmol/g이하로의 조절이 필요하다.

- 금속 이온의 흡착 성능.

Fig.4에서는 압력변화에 의한 파과곡선을 나타내었다. 그 결과 압력 변화에 관계없이 일정한 파과곡선이 나타난 것은 금속이온의 흡착에 따른 물질이동저항을 무시할 수 있음을 알 수 있다.

참고문헌

1. Kim M., Kiyahara S., Konishi S., Tsuneda S., Saito K., Sugo T., J.Membrane Sci. 117, 33-38(1996)

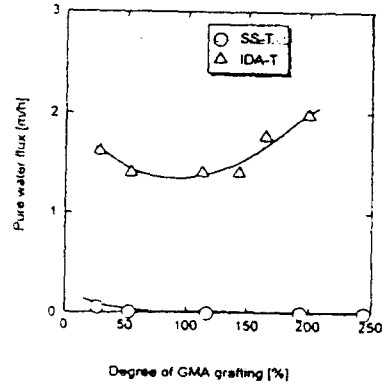
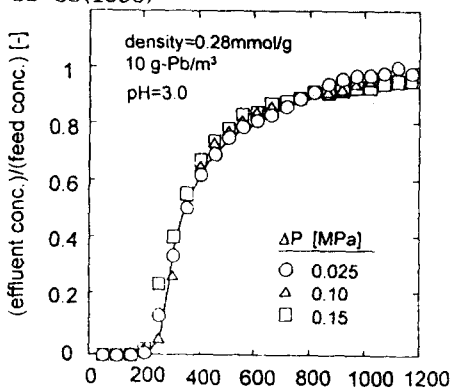


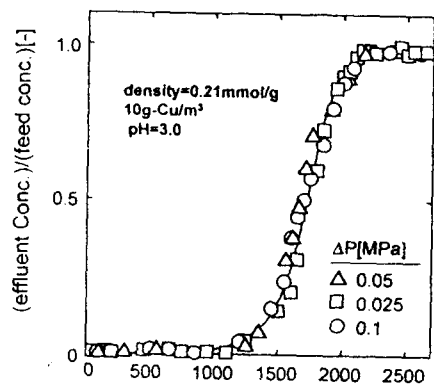
Fig.3 Pure water flux as a function of degree of GMA grafting

2. Tsuneda S., Saito K., Furusaki S., J. Membrane Sci., 58,221-234(1991)  
 3. Konishi S., Saito K., Furusaki S., Sugo T., J.Membrane Sci., 111,1-6 (1996)



$MV = (\text{effluent volume})/(\text{membrane volume}) [-]$

(a) SS



$MV = (\text{effluent volume})/(\text{membrane volume}) [-]$

(b) IDA

Fig.4 Breakthrough curves for different pressure: (a)SS (b) IDA