

일반강연 I-13

방사선 그래프트 중합법에 의해 작성된 킬레이트형 중공사막의 합성 및 특성

김현석, 김 민
동국대학교 안전공학과

Synthesis and characterization of chelating hollow fiber membrane prepared by radiation graft polymerization

Hun-suk Kim, Min Kim
Department of Safety Engineering, Dongguk University

1. 서론

방사선조사 그래프트 중합법은 어떤 형상의 고분자에 새로운 기능을 부과하며, 도입된 관능기 밀도와 분포는 방사선 조사량, 온도 등의 반응조건에 따라 쉽게 조절된다[1]. 이러한 이점을 이용하여 반도체 공장 등 세정수 중에 포함되어 있는 미량금속이온의 포집[2]이나, 초순수 제조 프로세스에서 원료수에 용존해 있는 금속이온을 제거[3]할 수 있다. 방사선을 조사하여 중공사막에 킬레이트 형성기를 도입하는 방법을 이용하여, 저농도에서 금속이온을 고효율로 분리회수 및 제거하기 위해 「대류지원형」 시스템이 고안되었다 [4]. 본 연구에서는 폴리에틸렌 정밀여과막에 에폭시기를 가지는 Glycidylmethacrylate(GMA)를 그래프트 중합시킨 후, 킬레이트 형성기를 도입시켰다. 본 연구의 목적은 다음과 같다.

- (1) 폴리에틸렌(PE) 정밀여과막에 방사선 그래프트 중합법을 사용하여 킬레이트 형성기를 도입시키는 반응조건을 검토한다.
- (2) 도입된 킬레이트 형성기에 따른 막의 투과성능 및 물성을 조사한다.
- (3) 도입된 킬레이트 형성기에 따른 금속이온의 흡착성능을 조사한다.

여기서, 킬레이트 형성기로서 이미노디초산(Iminodiacetate: IDA)와 에틸렌디아민(Ethylenediamine: EDA)을 사용하였다.

2. 실험

그래프트 중합용 기재로서 막의 내경 1.95mm, 외경 3.01mm, pore size 0.34 μ m, 공극을 71%인 폴리에틸렌 중공사 정밀여과막을 사용하였다.

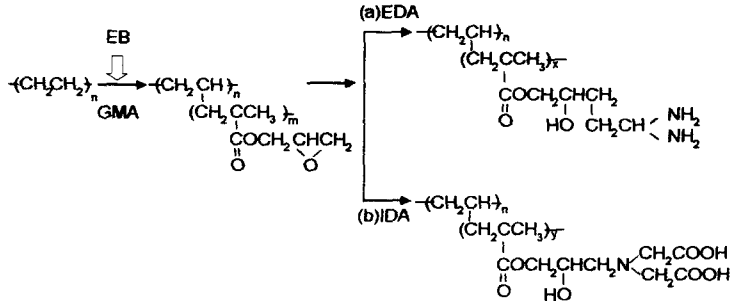


Fig.1 Preparation of EDA and IDA-group containing hollow fiber.

- 중공사 정밀여과막에 킬레이트 형성기의 도입

중공사 정밀여과막에 킬레이트 형성기(EDA, IDA)의 도입경로를 Fig.1에 나타내었다. 이 도입방법은 그래프트 중합반응과 관능기 도입반응으로 이루어져 있다.

그래프트 중합반응으로서는 중공사막에 전자선을 200kGy로 조사하여 라디칼을 발생시켰다. 그 후, 10v/v%의 GMA/MeOH 용액중에 넣어, 313K에서 반응시켰다. 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, 그래프트 중합후의 막의 중량이다.

킬레이트 형성기 도입반응으로서는 GMA그래프트 중합막을 IDA용액과 EDA용액에 투입시켜 80°C와 30°C에서 각각 소정시간 반응을 하여, 그래프트 체인중의 에폭시기를 이미노디초산기(-HN(CH₂COOH)₂)와 에틸렌디아민기(-C₂H₃(NH₂)₂)로 변환시켰다. 그 후, 막을 세척, 감압 건조하여 중량을 측정하였다. 이 때 얻어진 막을 각각 IDA와 EDA막이라 한다. 다음 식으로 제조된 흡착재의 킬레이트기 함량 및 전화율을 계산하였다.

$$\text{킬레이트기 함량} = (W_2 - W_1) / (W_2 M_2) \times 100 [\text{mmol/g}]$$

$$\text{전화율(Conversion)} = M_1(W_2 - W_1) / M_2(W_1 - W_0) \times 100 [\%]$$

여기서, W_2 는 킬레이트화된 막의 무게, M_1 은 GMA분자량, M_2 는 IDA, EDA의 분자량을 나타낸다.

- 물의 투과유속

길이 약 10cm의 중공사 막을 U자형으로 하여, 물을 1기압의 투과압력으로 막의 안쪽으로부터 바깥쪽으로 투과시켰다. 투과시간당 투과한 물의 체적을 측정하여, 막 내면기준의 투과유속으로 계산하였다.

- 금속이온의 흡착특성

IDA막과 EDA막에 대한 금속이온의 흡착특성을 투과법에 의해 조사하였

다. Fig.2에 나타난 측정장치의 feed tank에 각종금속이온 용액을 넣고, 일정 압력으로 금속이온 용액을 투과시켰다. 투과해 나온 용액을 원자흡광분광기를 이용하여 금속이온농도를 측정하였다.

금속이온의 흡착량은 다음의 식에 의해 계산된다.

$$Q = \int_0^{V_E} (C_0 - C) dV/W \text{ [g/g]}$$

여기서, V_E 는 C 가 C_0 에 도달하였을 때 투과체적이고, W 는 건조된 막의 중량이다.

3. 결과

- 킬레이트 형성기를 가지는 막의 합성

그라프트율 188%막을 사용하여, IDA 및 EDA를 도입반응에 있어 반응시간에 따른 전하율과 밀도와의 관계를 Fig.3(a)에 나타냈다. IDA의 경우, 반응시간 12시간에 63%, EDA의 경우 5시간에 98%의 전하율을 얻을 수 있었으며 이때 얻어진 막의 밀도는 각각 0.21mmol/g, 0.33mmol/g으로 나타났다. 또한, 그라프트율에 대한 최종전하율과의 관계를 Fig.3(b)에 나타냈다.

- 물의 투과유속

Fig.4에는 그라프트율에 따른 투과유속과의 관계를 나타냈다. IDA막의 경우, 그라프트율이 100%까지의 투과유속은 감소하였으나 그 이후부터는 다시 증가하는 현상을 보이고 있다. EDA막의 경우 그라프트율이 높아질수록 투과유속은 현저히 감소하는 것을 알 수 있었다.

- 금속이온의 흡착특성

투과압력을 0.025~0.1MPa로 변화시켰을 때, IDA 및 EDA막에 대한 금속이온의 흡착성능을 나타내는 과과곡선(BTC)을 Fig.5에 나타냈다.

여기서, 횡축과 종축은 다음과 같이 무차원으로 나타내었다.

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

$$C/C_0 = (\text{effluent concentration}) / (\text{feed concentration}) [-]$$

이 결과 IDA막과 EDA막 모두 투과압력에 관계없이 일정한 BTC를 나타내었다. 이것은 높은 압력으로 고속회수가 가능하다는 것을 알 수 있다.

<참고문헌>

- [1] Takeda, T., Saito, K.,Furusaki, S., and Sugo, T., Ind. Eng. Chem, Res. 29,185(1991)
- [2] 藤原紀久夫 : 化學工學, 55, 21(1991)
- [3] Tsuneda, S., Saito, K., Furusaki S., and Sugo T., J.Chromato., 689,211(1995)
- [4] Saito, K., Kaga, T., Yamagishi, H., Furusaki, S., Sugo, T., Okamoto, J. J,Membrane Sci. 43, 131(1989)

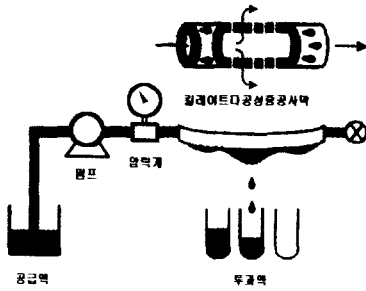


Fig.2 Experimental apparatus

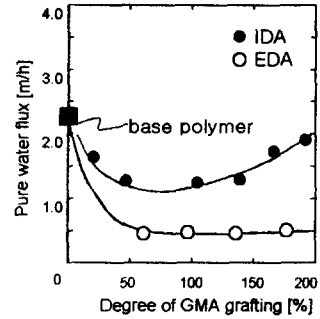
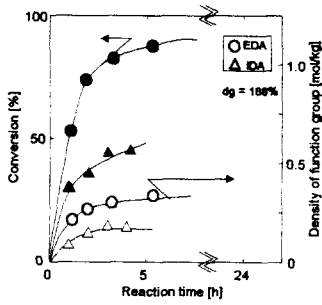
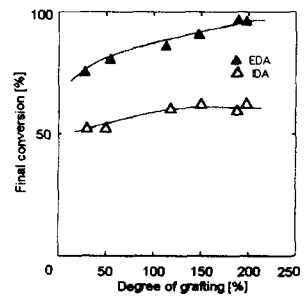


Fig.4 Pure water flux as a function of degree of GMA grafting



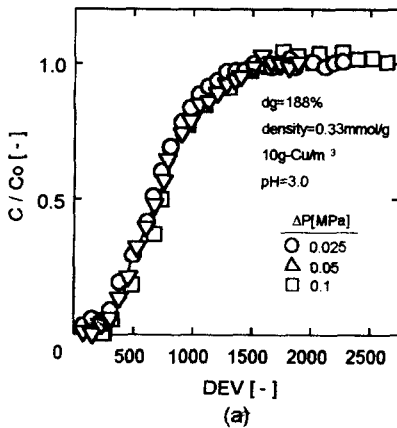
(a)



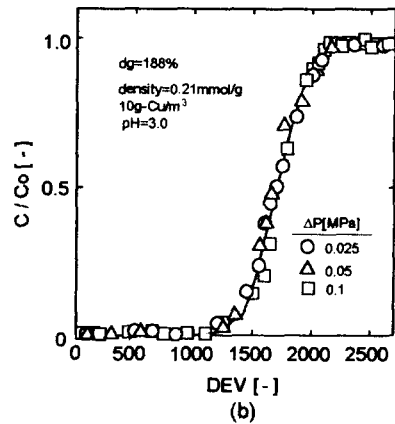
(b)

Fig.3 (a)Conversion of epoxy group of functional groups vs reaction time.

(b)Final conversion as a function of degree of GMA grafting



(a)



(b)

Fig.5 Breakthrough curves for different pressure: (a)EDA (b)IDA