

킬레이트 형성기를 도입한 다공성 중공사막에 의한 게르마늄(Ge)의 회수

김현석, 김민, I.Ozawa*, K.Saito*, T.Sugo**

동국대학교 안전공학과,

*千葉大學 物質工學科, **日本原子力研究所 高崎研究所

Recovery of Germanium(IV) by the microporous hollow-fiber membrane induced chelate-forming group

Hun-suk Kim, Min Kim, I. Ozawa*, K. Saito*, T. Sugo**

Department of Safety Engineering, Dongguk University,

*Department of Materials Technology, Chiba University,

**Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, JAERI.

1. 서론

게르마늄(Ge)은 세계적으로 연간 90t-Ge(1997년 기준)이 소비되고 지속적인 증가추세에 있다. 이러한 유용금속으로서 Ge의 자원리사이클 및 고순도화를 위해 용존상태의 물질로부터 분리농축을 가능하게 하는 고성능 분리재료의 개발이 기대되고 있다. 또, Ge은 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)의 제조에서 중합촉매로 사용되며, 폐액은 거의 처리되지 않고 배수되어 산화 게르마늄 등 무기게르마늄의 형태로 인체에 강한 독성을 가지고, 수질오염을 일으키므로 환경오염방지의 관점으로 부터 반드시 분리제거 되어야 한다^{[1][2]}.

본 연구에서는 Ge을 효율적으로 포집하기 위해 Polyethylene(PE)을 재질로 한 다공성 중공사 정밀여과막에 방사선 그래프트 중합법을 사용하여 킬레이트 형성기를 도입한 후, Ge에 대한 흡착성능을 평가하고자 한다.

따라서, 본 연구의 목적은 다음과 같다.

(1) PE 정밀여과막에 방사선 그래프트 중합법을 사용하여 킬레이트 형성기

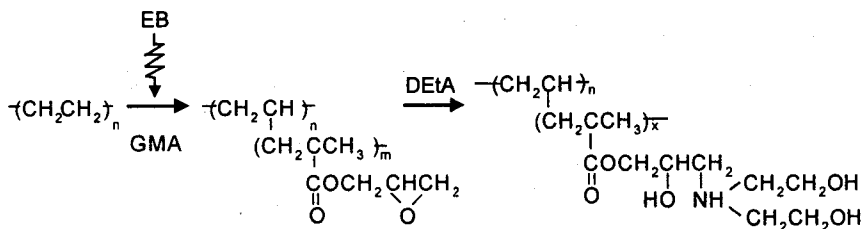


Fig.1 Preparation scheme of DEtA-group containing hollow fiber membrane

를 도입시키는 반응조건을 검토한다.

(2) 킬레이트 형성기가 도입된 막의 투과성능 및 물성을 조사한다.

(3) 작성된 킬레이트막에 따른 Ge의 흡착성능을 조사한다.

여기서, 킬레이트 형성기로서 Diethanolamine(DEtA)을 사용하였다.

2. 실험

2.1 중공사 정밀여과막에 킬레이트 형성기의 도입

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

중공사 정밀여과막에 킬레이트 형성기로서 DEtA의 도입경로를 Fig.1에 나타내었다. 이 도입방법은 그래프트 중합반응과 관능기 도입반응으로 이루어져 있다.

그래프트 중합반응으로서는 기재에 전자선을 200KGy로 조사하여 라디칼을 발생시켰다. 그 후, 10v/v%의 GMA/MeOH용액 중에 넣어, 313K로 반응시켰다. 여기서, 반응시간 변화에 따라 막의 그래프트율을 변화시켰다. 그래프트율은 다음의 식으로 정의하였다.

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

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

킬레이트 형성기 도입반응으로서는 GMA 그래프트 중합막을 DEtA 용액에 투입시켜 338K에서 소정시간 반응하여, 그래프트체인 중의 에폭시기를 트리에탄올아민구조의 DEtA기로 변환시켰다. 그 후, 막을 세척, 감압 건조하여 중량을 측정하였다. 이 때 얻어진 막을 각각 DEtA 막이라 한다. 다음 식으로 제조된 흡착제의 킬레이트기 함량 및 전화율을 측정하였다.

$$\text{킬레이트기 함량} = (W_2 - W_1) / W_2 M_2 \times 1000 \text{ [mmol/g]}$$

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

여기서, W_2 는 킬레이트막의 무게, M_1 은 GMA의 분자량, M_2 는 DEtA의 분자량을 나타낸다.

2.2 물의 투과유속

길이 약 5cm의 중공사 막을 I자형으로 하여, 물을 1기압의 투과압력으로 막의 안쪽으로부터 바깥쪽으로 Fig.2의 장치를 이용하여 투과시켰다. 투과시간당 투과한 물의 체적을 측정하여, 막 내면기준의 투과유속으로 계산하였다.

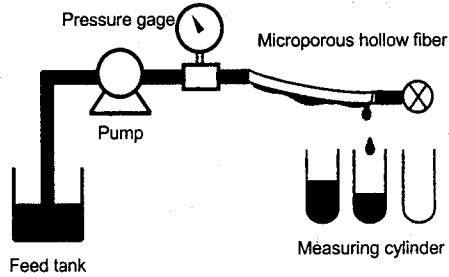


Fig.2 Experimental apparatus

2.3 Ge-이온의 흡착특성

DEtA막에 대한 Ge이온의 흡착특성을 투과법에 의해 조사하였다. 실험장치의 feedtank에 20mg-Ge/l 용액을 넣고 일정압력으로 Ge이온 용액을 투과시켰다. 투과해 나온 용액을 Phenylfluorone법으로 Ge이온 농도를 측정하였다^[3]. Ge이온의 흡착량은 다음의 식에 의해 계산된다.

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

여기서, V_e 는 C가 C_0 에 도달하였을 때 투과체적이고, W는 막의 중량이다.

3. 결과

3.1 킬레이트막의 합성

DEtA의 도입반응에 있어서 반응시간에 따른 전화율과 밀도와의 관계를 Fig.3에 나타냈다. 그 결과, 반응시간 3시간에 전화율 100%의 막을 얻을 수 있었고, 이 때의 킬레이트기 밀도는 3mmol/g이었다.

3.2 물의 투과유속

Fig.4에는 그래프트율에 따른 투과유속과의 관계를 나타냈다. 그래프트율이 증가함에 따라 투과유속이 감소하는 경향을 나타내었다.

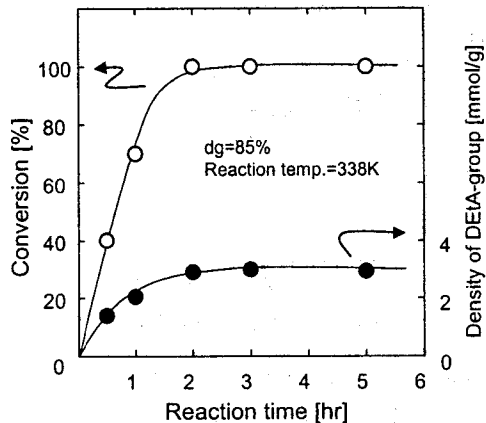


Fig.3 Conversion and Density of DEtA as a function of Reaction time

3.3 금속이온의 흡착특성

투과압력을 0.025~0.1MPa로 변화시켰을 때, DEtA막의 Ge이온에 대한 흡착성능을 나타내는 파과곡선(BTC)을 Fig.5에 나타내었다.

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 투과압력에 무관하게 일정한 BTC를 나타내었다. 이것은 압력에 상관없이 흡착량이 일정하게 나타남을 알 수 있다.

<참고문헌>

- [1] J.Scoyer, H.Guislain, H.U.Wolf, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth edition, Vol.A12, VCH, Weinheime, 1989, pp.351-363
- [2] J.H.Adams, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third edition, Vol.11, John Wiley & Sons, New York, 1980, pp.791-802
- [3] Tobia.S.K, El-shahat, M.F., Saad.E.A, J.Fac.Sci., Riyard Univ., 10, (1979)147-57

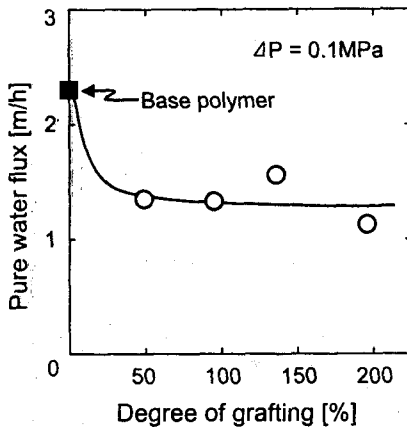


Fig.4 Pure water flux as a function of the degree of grafting

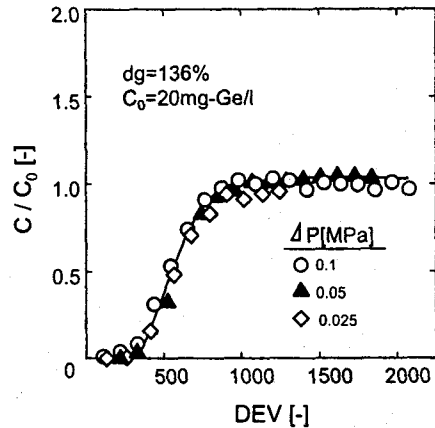


Figure.5 Breakthrough curves of DEtA-membrane at various pressure