

## 디올기를 가지는 킬레이트막의 합성 및 유해금속이온의 흡착성능

김현석, 김 민  
동국대학교 안전공학과

### Syntheses of the diol-group containing chelate membrane and adsorption capability for noxious metal ions

H. S. Kim, M. Kim  
Department of Safety Engineering, Dongguk University

#### 1. 서론

초순수의 순도를 높이거나, 폐수 중의 수질의 개선하기 위해 용존상태의 금속이온을 제거하는 기술개발이 이루어져야 한다. 용존상태의 물질을 효율적으로 분리하는 방법에는 물리적인 흡착에 의한 방법[1], 양이온교환수지 또는 음이온교환수지의 이온교환에 의한 방법[2], 그리고 이온을 교환하는 이온교환수지와 다르게 착물을 형성하는 킬레이트 수지를 이용한 방법 [3][4] 등이 있다. 본 연구에서는 금속이온에 대한 우수한 선택성을 가지는 diol기를 도입한 킬레이트 수지를 합성하여 각종 유해금속에 대한 흡착성능을 평가하고자 한다. 본 연구의 목표는 다음과 같다.

- 1) 폴리에틸렌 중공사막에 킬레이트 형성기로서 diol기를 도입하여 그 반응 조건과 도입경로를 조사한다.
- 2) diol기가 도입된 킬레이트막의 투과 특성을 조사한다.
- 3) 킬레이트막을 이용하여 유해금속이온에 대한 흡착특성을 조사한다.

여기서, 킬레이트 형성기의 도입은 방사선 그래프트 중합법을 사용하였으며, 킬레이트 형성기로는 Diethanolamine(DEtA), Diisopropanolamine (DIPA)을 도입하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1 킬레이트 형성기의 도입

기재는 Asahi Chemical사에서 제조한 내경 1.95mm, 외경 3.01mm, pore size 0.34 $\mu$ m, 공극율 71%인 다공성 중공사막을 사용하였다. 실험은 기재에 전자선을 조사하여 그래프트 체인을 도입하는 그래프트 중합반응과 킬레이

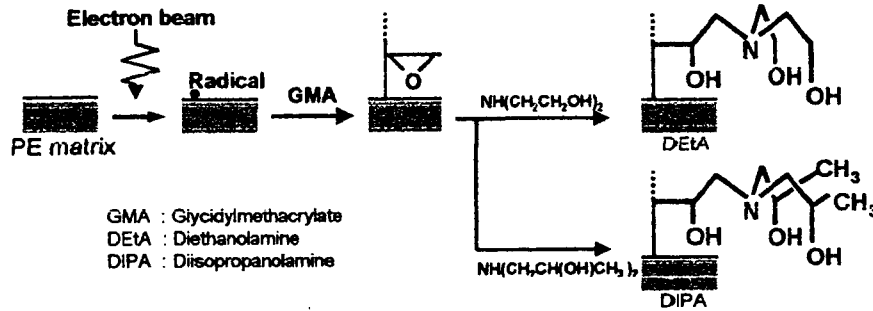


Fig.1 Preparation scheme of diol-group containing hollow fiber membrane

트 형성기를 그래프트 체인에 도입하는 관능기 도입반응으로 이루어진다. 중공사막에 전자선을 200K Gy로 조사하여 라디칼을 발생시키고, 메탄올 중에서 GMA 10v/v%로 313K에서 반응시켰다. 여기서 반응시간에 따른 그래프트율을 다음의 식으로 나타내었다.

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

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

킬레이트 형성기 도입반응로서는 GMA 그래프트 중합막을 338K로 물을 용매로 Diethanolamine 50v/v%에서 반응시켜 DEtA 막을 작성하였고, 353K로 dioxan 50v/v%를 용매로 Diisopropanolamine 0.5M에서 반응시켜 DIPA 막을 작성하였다. 이 때, 얻어진 킬레이트막의 밀도(density) 및 전화율(conversion)을 다음의 식으로 나타내었다.

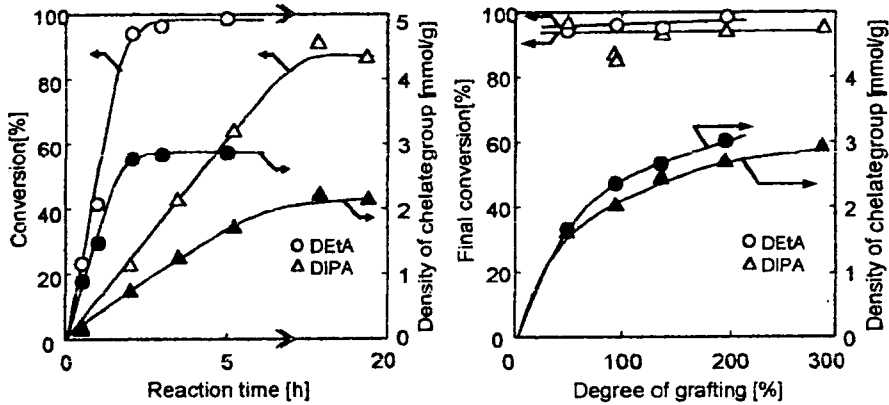


Fig.2 Time courses of conversions of the epoxy group and final conversions as a function of the degree of grafting

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

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

여기서,  $W_2$ 는 킬레이트막의 무게,  $M_1$ 은 GMA의 분자량,  $M_2$ 는 각 킬레이트 형성기의 분자량을 나타낸다.

### 2.2 투과유속 측정

길이 10cm의 증공사막을 U자형으로 하여, 물을 막의 내면에서 외면으로 압력을 가하여 투과시켰다. 투과시간당 투과한 물의 양을 측정하여 막의 내면적을 기준으로 투과유속을 계산하였다.

### 2.3 금속이온의 흡착성능 측정

작성된 킬레이트막에 대한 금속이온의 흡착특성을 투과법에 의해 조사하였다. 용액을 막의 내면에서 외면으로 압력을 가하여 금속이온 농도를 측정하였다. 금속이온의 흡착량은 다음의 식으로 계산된다.

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

여기서,  $v_e$ 는  $C$ 가  $C_0$ 에 도달하였을 때의 투과체적이고,  $W$ 는 건조된 막의 중량이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 킬레이트막의 합성

GMA막에 킬레이트 형성기가 도입될 때 반응시간에 따른 전하율과 밀도와의 관계 및 그 래프트율에 따른 최종 전하율과 밀도와의 관계를 Fig.2에 나타내었다. DEtA막의 경우 반응시간 3시간에 전하율 98%, 킬레이트기 밀도 2.85 mmol/g으로 나타났으며, DIPA막의 경우 반응시간 10시간에 전하율 90%, 킬레이트기 밀도 2.2mmol/g으로 나타났다. 또한, 그 래프트율의 증가에 최종전하율은 일정하게 나타났으며, 도입된 킬레이트기의 밀도는 계속적으로 증가하게 된다. PE 기재에 GMA 그 래프트체인의 도입과 킬레이트 형성기의 도입을 확인하기 위해 적외흡수스펙트럼(IR)을 측정하여 Fig.3에 나타내었다. 그 결과 GMA막

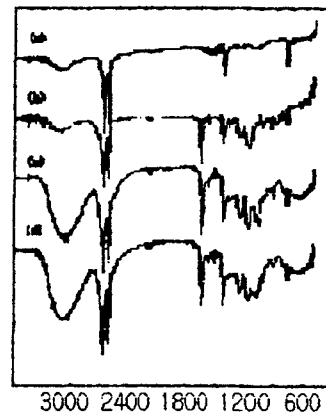


Fig.3 FTIR-ATR spectra ; (a)BP,(b)GMA-T,(c)DEtA-T, (d)DIPA

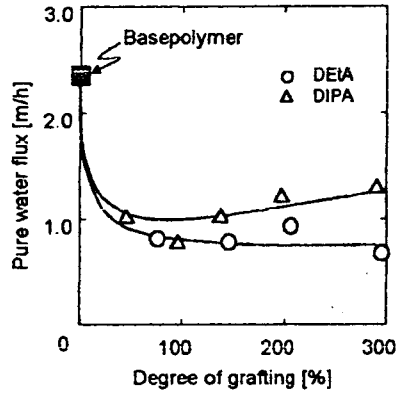


Fig.4 Pure water flux as a function of the degree of grafting

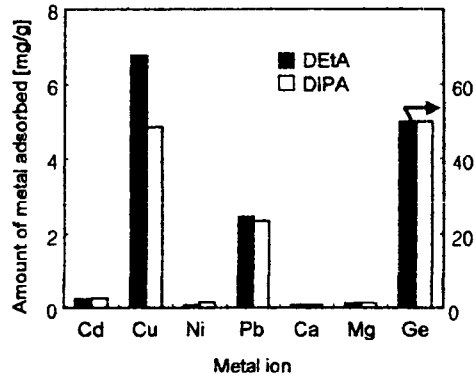


Fig.5 Amount of metal ions adsorbed onto chelate fibers

의 경우 1270, 910, 840, 760 $\text{cm}^{-1}$ 에서 에폭시기의 흡수를 나타내고 있으며, 킬레이트 형성기가 도입되면서 에폭시기가 소멸되었음을 볼 수 있다.

### 3.2 킬레이트막의 투과성능

Fig.4에는 그래프트율이 따른 투과유속을 나타내었다. 그래프트율이 증가함에 따라 투과유속이 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다.

### 3.3 킬레이트막의 흡착성능

합성된 킬레이트막을 이용하여 각종 유해금속이온에 대한 흡착성능을 알아보기 위해 Fig.5에 각종 금속이온의 흡착량을 나타내었다. 그 결과 Ge에 대한 흡착량이 가장 높게 나타났고, Cu와 Pb에 대한 흡착량도 비교적 높게 나타났다.

## 4. 참고문헌

- [1] Goto, M., "Adsorption and desorption of phenol on anion-exchange resin and activated carbon", Environ. Sci. Technol., 20, 1986, pp.463-467
- [2] S.Sugiyama, S.Tsuneda, K.Saito, S.Furusaki, T.Sugo, K.Makuuchi, React. Polymer, 21, 1993, pp.187-191
- [3] K.Kobayashi, S.Tsuneda, K.Saito, H.Yamagishi, S.Furusaki, T.Sugo, J.Membrane Sci., 76, 1993, pp.209-218
- [4] S.Tsuneda, K.Saito, S.Furusaki, T.Sugo, J.Okamoto, J. Membrane Sci., 58, 1991, pp.221-234
- [5] S.Yasuda, Y.Inukai, H.Ohba, Bunseki Kagaku, 42, 1993, pp.713-718