

有機物質 및 重金屬이온 分離用 キレイ트 高分子에 關한 研究*

崔奎碩 · 金點植 · 金用茂 · 朴英緒 · 張炳權

漢陽大學校 工科大學 工業化學科

(1981년 2월 28일 접수)

Studies on the Polymer Chelates Removing Organic Substances and Heavy Metallic Ions

Kyu Suck Choi, Jum Sik Kim, Yong Moo Kim, Young Ser Park,
Byong Kwon Chang

Dept. of Industrial Chemistry, Hanyang University

(Received Feb. 28, 1981)

要約：Polyethyleneimine과 tolylene-2,4-diisocyanate를 反應시켜 3次元構造의 高分子キレイ트를 製造하여 有機化合物 및 重金屬이온들의 除去를 目的으로 粒狀의 silica gel 및 입상의 polysulfone을 搶體로 하여 그 表面에 이 高分子キレイ트를 生成시킨 キレイ트樹脂의 Pb^{+} , Cd^{+} 및 Hg^{+} 이온등의 重金屬이온등에 대한 吸着性을 檢討하였고, 다음으로 polysulfone膜을 製造하고 그 表面에 polyethyleneimine과 tolylene-2,4-diisocyanate를 反應시킨 高分子キレイ트를 生成케한 membrane을 사용하여 reverse osmosis에 의해서 重金屬이온(Pb^{+} , Cd^{+} 및 Hg^{+}) 및 有機化合物(페놀)의 除去實驗을 行하였다.

먼저 粒狀 キレイ트樹脂의 경우, silica gel-chelate resin과 polysulfone-chelate resin의 경우보다 더 좋은 吸着性을 나타내었으며 $Pb^{+} > Cd^{+} > Hg^{+}$ 이온의 順이고 Pb^{+} 이온의 경우 30分間 curing시킨 キレイ트樹脂가 90%(0.17mmol/g resin)의 吸着性을 나타내었다.

pH變化에 따라서는 Pb^{+} 이온의 경우 pH 2에서 silica gel-chelate resin 및 polysulfone-chelate resin 다같이 거의 100%의 吸着性을 나타내었으며 pH增加에 따라 急激히 減少하나, Cd^{+} 및 Hg^{+} 이온의 경우는 대체적으로 吸着性은 弱하지만 Pb^{+} 이온과는 反對로 pH增加에 따라 다소 증가하는 傾向을 나타내고 있다.

Reverse osmosis에 의한 polysulfone-chelate resin membrane을 사용한 除去實驗에서는 5000 ppm의 鹽化나트륨水溶液을 600 psi에서 操作한 경우 95%의 rejection(除去率)을 나타내었고, 重金屬이온들에 대한 rejection은 $Cd^{+} \approx Hg^{+} > Pb^{+}$ 이온의 경향이었으며, 300~500 psi에서 Cd^{+} 및 Hg^{+} 이온의 경우 97%의 좋은 除去率를 나타내었다.

이 membrane에 의한 페놀의 除去實驗에서는 100 ppm의 feed solution을 사용하고 300 psi

*이 논문은 1979년도 문교부 정책 연구조성비로 연구되었음.

有機物質 및 重金屬이온 分離用 칼레이트 高分子에 關한 研究

(一定)에서 操作한 경우 pH 增加와 더불어 rejection은 增加하였으며 pH 11.5에서 100%의 좋은 rejection을 나타내었다.

Abstract: Polymer chelate of three dimensional network structure was obtained in the reaction of polyethyleneimine with tolylene-2,4-diisocyanate, and in order to remove the heavy metallic ions such as Pb[#], Cd[#], and Hg[#] ion by adsorption, silica gel and bead polysulfone carriers coated with above polymer chelate were used, and furthermore to reject the organic compound such as phenol and the heavy metallic ions (Pb[#], Cd[#], Hg[#] ion) by reverse osmosis, polysulfone membrane coated with polymer chelate formed by the reaction of polyethyleneimine and tolylene-2,4-diisocyanate was used at the same time.

In the case of bead type of chelate resin, silica gel-chelate resin showed better adsorptivity than polysulfone-chelate resin and the order was as follows:



In case of Pb[#] ion 90% (0.17mmol/g resin) of the ion was adsorbed to the chelate resin cured at 110°C for 30 minutes.

To Pb[#] ion both silica gel-chelate resin and polysulfone-chelate resin showed 100% adsorptivity at pH 2, but the adsorptivity decreased suddenly as pH increased.

In rejection experiment by reverse osmosis using polysulfone-chelate resin membrane, 5000 ppm of sodium chloride feed solution was rejected to 95% at 600 psi, and to the heavy metallic ions the rejection rate showed following tendency: Cd[#] ≈ Hg[#] > Pb[#]. In the pressure range of 300~500 psi, both Cd[#] and Hg[#] ion showed high rejection of 97%.

In rejection of 100 ppm phenol feed solution, the rejection rate increased with pH increase and 100% of phenol was effectively rejected at pH 11.5 using polysulfone-chelate resin membrane by reverse osmosis when operated at 300 psi.

1. 序 論

選擇的 分離性을 가진 高分子 칼레이트가 탄생된 이후로 칼레이트配位子를 가지 많은 高分子化合物들이 合成되었으며 이들 高分子 칼레이트는 金屬이온들을 包含하는 溶液으로부터 特定이온을 選擇的으로 捕集하는 機能性高分子로서 크게 脚光을 받기 시작하였다.

이와같은 高分子 칼레이트의 利用面을 살펴보면 有機工業化學, 醫學, 農學을 비롯하여 分析化學, 無機工業化學, 地球化學, 放射化學分野에까지 擴大되고 있는 實情으로, 實例를 들면 蘑造工業에서 有害成分의 分離除去, 有機藥品의 分離 및 精製, 廢水處理劑, 工業廢水에서 有用物質의 回收, 海水中에서 特殊成分의 分離, 重金屬이온의 分離利用등 그 應用分野는 거의 모든

產業分野에 까지 擴大되고 있으며 研究開發中에 있는 것이 大部分이지만 一部는 工業化되어 實用되고 있는 段階에 까지 이르고 있다.

이와같은 高分子 칼레이트는 配位能을 가진 高分子化合物로서 配位子中에서 거의 대부분을 차지하는 것이 酸素, 窒素 및 黃系 配位子들이고 그 中에서도 窒素가 차지하는 比重은 크다.

江川 등^{1,2}은 스티렌-디비닐벤젠의 球狀重合體를 chloromethylation시킨 후 polyethylene polyamino group을 導入시킨 칼레이트樹脂를 發表하였고, 高原 등³은 methyl methacrylate-divinylbenzene copolymer를 主體로 하여 polyethylene-polyamine으로 아미노化시킨 polyethylenepolyamino resin을 合成하여 그 機能을 檢討하고 있다. 또한 Dingman 등⁴은 스티렌-디비닐벤젠의 共重合體를 tolylene-2,4-diisocyanate로서 架橋

시킨 칼레이트樹脂에 대하여 發表하고 있다.

아민系 配位子로서 Manecke 등⁵은 polyvinylamine을 1,5-hexadiene-3,4-diol로서 架橋시켜 Cu[#], Ni[#], Co[#], Zn[#], Mg[#] 등의 金屬이온들의 吸着을 檢討하고 있고 poly(t-butyl-N-vinyl carbonate)를 200°C에서 熱分解하면 未反應카르보네이트, 環狀尿素, 비닐아민 및 直鎖尿素, 架橋結合을 가진 重合體가 生成되며 이 樹脂가 各種 金屬이온들에 대하여 選擇性이 있어 그 選擇系列 은 Cu[#] > Zn[#] > Ni[#] ≈ Co[#] > Na⁺ ≈ Mg[#]라고 發表하고 있다.⁶

한편 N,O複素環化合物을 包有하는 高分子配位下에 대해서는 Degeiso 등의 研究^{7~12}가 있고 여러 가지 金屬들에 대한 選擇性을 發表하고 있다.

Reverse osmosis(逆滲透法)에 의한 分離用 membrane에 관한 研究는 cellulose acetate系^{13~23}가 가장 廣範圍하게 研究되어 왔고 그밖에 cellulose 誘導體系^{24,25}와 polyamide系^{26,27}가 一部研究되어 工業的으로 利用되는 段階에 이르렀다. 또한 nylon 4系²⁸, polypeptide系^{29,30} polysulfone系^{31,33} 등에 관한 研究가 發表되고 있다. 이들中 polysulfone系는 뛰어난 特性으로 因해서 特히 注目할 만하다.

Polysulfone membrane은 다른 membrane에 比해서 機械的強度가 뛰어날 뿐만 아니라 化學의 으로도 安定하고 廣範圍한 pH領域에서 使用할 수 있는 特性을 保有하고 있기 때문에 將來가 크게 期待되는 分野의 高分子膜이라 할 수 있다.

本研究는 優秀한 特性을 가진 polysulfone을 擔體로 하고 表面에 特殊한 高分子칼레이트를 生成케 한 칼레이트樹脂를 利用하여 有機化合物 및 重金屬이온들을 分離하는데 利用하고자 함에 目的이 있다. polysulfone表面에 生成케 한 高分子칼레이트로서는 polyethyleneimine(PEI)과 tolylene-2,4-diisocyanate(TDI)를 反應시켜 3次元架橋構造를 가진 高分子物質을 擇하였다.

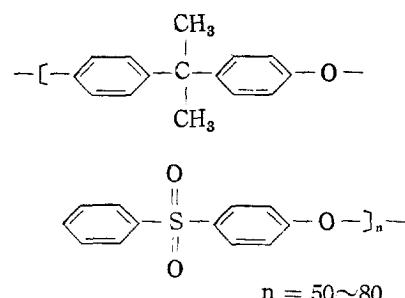
本研究는 工業的 應用面을 고려하여 두가지 方向에서 檢討하였다. 첫째로는 粒狀 polysulfone을 만들고 그 表面에 PEI와 TDI를 反應시킨 3次元構造의 高分子칼레이트를 生成케 한 칼레이트樹脂를 사용하여 重金屬이온들에 대한 吸着性

을 檢討하였고, 둘째로는 polysulfone membrane의 表面에 PEI와 TDI를 反應시킨 3次元構造의 칼레이트高分子를 生成시킨 membrane을 使用하여 reverse osmosis에 의해서 有機物質 및 重金屬이온들(Pb[#], Cd[#], Hg[#]이온)의 除去에 대하여 檢討하였다.

2. 實驗

2-1. 試藥

Polysulfone은 美國 UCC社製 Grade P-1700 (sp. gr. 1.24, Tg=190, brittle temp=-100°C)의 것을 사용하였는데 그 構造는 다음과 같다.



Tolylene-2, 4-diisocyanate는 東京化成工業株式會社의 試藥 1級의 것을 使用하였고, polyethyleneimine은 Badische Anilin- & Soda-Fabrik (BASF)社의 Polymine P grade의 것을 使用하였다. 그밖에 dithizone, N,N-dimethylformamide, 페놀, 클로로포름, n-헥산 및 硫酸鉛, 硫酸카드뮴, 硫酸水銀등은 關東化學株式會社의 試藥 1級의 것을 使用하였다.

2-2. 粒狀칼레이트樹脂의 製造

1) Silica gel을 擔體로 使用하는 方法

粒徑 0.70~1.20mm의 silica gel을 carrier(擔體)로 사용하여 H.H.H. Fang 및 E.S.K. Chian의 方式³¹에 따라 PEI와 TDI를 처리하였다. 즉 粒狀의 silica gel을 0.67% PEI水溶液中에 1分間 浸漬시키고 110°C의 電氣오븐中에서 乾燥시킨 다음 0.5%의 TDIhexane溶液中에 다시 1分間 浸漬시키

고 110°C 의 電氣오븐中에서 curing시킨다(Fig. 4)에
는 이 キレイ트樹脂를 SR로 略記함).

2) Polysulfone을 携體로 使用하는 方法

Polysulfone pellet을 N,N-dimethylformamide (DMF)에 溶解시켜 15~18%溶液을 만들고 下端에 毛細管을 부착시키고 separatory funnel을 사용하여 이 solution을 100°C 의 烤는 물속으로滴下시켜 작은 알갱이 모양으로 만든다. 굳어진 알갱이를 채를 사용해서 選別하고 2日間 真空乾燥시켜 粒徑 2.2mm程度의 粒狀 polysulfone을 製造하였다. 이 粒狀 polysulfone을 携體로 사용하여 1)에서와 같은 方法으로 キレイ트樹脂를 製造하였다(Fig. 4에서 PS로 略記함).

2-3. 重金屬이온의 吸着實驗

Cd^{2+} , Pb^{2+} 및 Hg^{2+} 이온(窒酸鹽을 사용)의 20 ppm溶液 30mL를 취하고 silica gel-chelate resin의 경우는 0.5g을, polysulfone-chelate resin의 경우는 0.2g씩을 각각 加한후 혼들고 48時間 室温에서放置시킨후 分析하였다.

2-4. 分析方法

Shimadzu-Bausch & Lomb Spectronic 20을 使用하여 Dithizone法에 의한 比色法으로 分析하였다. 즉, 既知濃度의 solution으로 檢量線(Fig. 1)을 作成하고 未知濃度의 solution에 대한 透過率(Ts)을 읽어 檢量線에 의거 濃度를 決定하였다.

2-5. Reverse Osmosis用 Membrane의 製造

Polysulfone을 DMF에 녹여 15%溶液을 만들고 유리板 위에서 casting한 후 증류수에 1時間 동안 담근다. 유리板을 제거하고 여과지 사이에 끼워 건조시킨다.

이렇게 製造한 membrane의 두께는 0.035~0.04mm이었다. 잘 乾燥시킨 membrane을 3.0%의 polyethyleneimine(PEI)水溶液에 1分間 담근 후垂直位置에서 1分동안 過量의 PEI를 제거한 후 0.54%의 tolylene-2,4-diisocyanate핵 산溶液에 1分間 接觸시켜 反應시킨 후 $105\sim115^{\circ}\text{C}$ 의 電氣오븐中에서 10分間 硬化시켜 表面에 キレイ트樹脂가 形成된 membrane을 製造하였다.

2-6. 透過實驗

Reverse Osmosis에 의한 membrane을 利用한 透過實驗에는 Batch式 透過裝置를 製作하여 行하였다. 透過用 cell의 材質은 stainless steel을

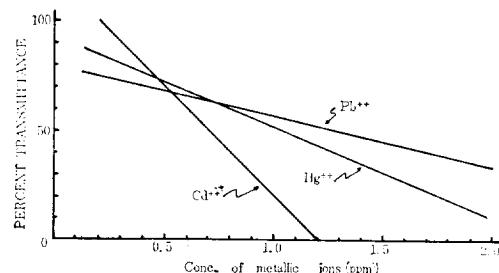


Figure 1. Calibration lines.

使用하였고 内部를 Teflon으로 lining하였다. 容積은 500mL이며 有效膜 面積은 27.36 cm^2 이다. cell의 構造 및 flow diagram을 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 나타내었다.

Cell은 두 部分으로 나누어져 있으며, 윗부분에는 magnetic stirrer의 bar를 넣어 magnetic stirrer로서攪拌시킴으로써 濃度分極을 防止하도록 하였고 밑部分에는 porous plate위에 150 mesh의 stainless-steel로 된 2次 porous plate를 놓은 후 supporter로서 여과지를 놓고 그 위에 membrane을 놓아 두 部分을 결착시켰다. 두 부분의 결착되는 곳에는 Teflon O ring을 利用하여 sealing하였으며 cell에 feed solution을 채운 후 窒素gas를 利用하여 加壓하는 方式으로 透過實驗을 行하였다. 加壓 壓力은 300~800 psi이고 permeate flux(透過液量)는 透過되어 나온 液을 秤量하여 計算하였다.

2-7. 重金屬이온의 Reverse Osmosis에 의한 除去實驗

Cd^{2+} , Pb^{2+} 및 Hg^{2+} 이온들은 모두 窒酸鹽을 使用하였으며 各 重金屬이온들의 1000 ppm溶液을 만든 후 cell에 채워 一定壓力을 加해준 후 permeate flux가 定常狀態에 도달한 後 透過液의 一定量을 측하여 一定倍數로 點기하고 Spectronic

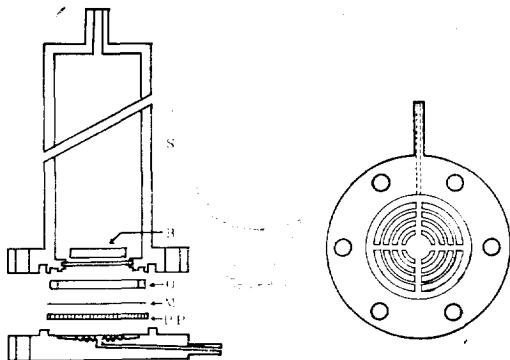


Figure 2. Cell for reverse osmosis.

S : static cell
B : bar(magnetic stirrer)
O : O ring
M : membrane
PP : porous plate

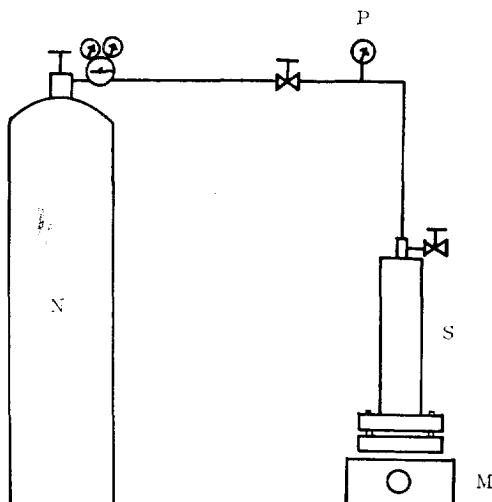


Figure 3. Flow diagram of reverse osmosis.

N : N₂ gas
P : pressure gauge
S : static cell
M : magnetic stirrer

20을 利用하여 Dithizone法으로 分析하였다.
Rejection(除去率, R)은 다음 式으로 計算하였다.

$$R = \frac{C_F - C_P}{C_F} \times 100(\%)$$

但 C_F; 供給原液의 濃度
C_P; 透過液의 濃度

2-8. 塩化나트륨의 除去實驗

塩化나트륨 1g을 물에 녹여 1000 ppm의 feed solution을 만든 후 cell에 채워 一定壓力을 유지한 채 時間에 따른 rejection을 測定하였다.

塩化나트륨濃度의 測定은 Bantam Demineralizer用 Model BD-1의 Conductivity Meter를 利用하여 既知濃度의 溶液으로 檢量線을 만들고 이에 의거하여 permeate flux의 濃度를 決定하였다.

2-9. 폐놀의 除去實驗

폐놀 100 mg을 精秤한 후 1000 ml의 메스플라스크에 넣어 물에 녹인 후 표선까지 물을 채워 100 ppm의 feed solution을 만들고 水酸化나트륨으로 pH를 조절하여 透過實驗을 行하였다. 壓力은 300 psi로 一定히 하였고 定常狀態에 도달하기 까지의 時間은 1時間으로 잡았으며 이 時間이 경과된 후 試料를 一定量 취해서 폐놀을 分析하였다. 分析方法은 먼저 一定量의 N/10 Br₂標準溶液을 加해 주고 conc HCl을 加해 폐놀과 反應시키고 남은 過量의 Br₂를 KI에 加하여 I₂를 유리시킨 후 N/10-Na₂S₂O₃標準溶液으로滴定하여 폐놀의 含量을 計算하여 rejection을 求하였다.

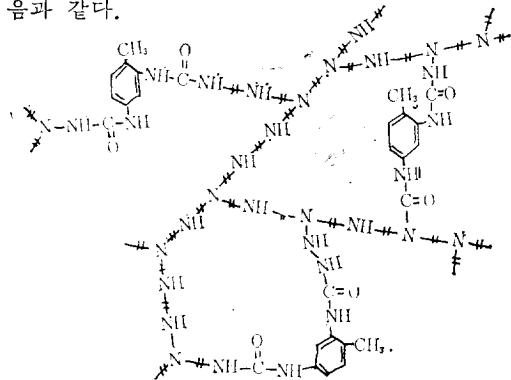
3. 結果 및 考察

Polyethyleneimine(PEI)의 架橋型重合體가 合成되어 Mg[#], Ni[#], Cu[#], Zn[#] 이온들과의 錯物形成舉動에 대하여 發表되고 있고³⁴, 線狀 polyethyleneimine(LPEI) 및 分枝 polyethyleneimine(BPEI) 등의 金屬이온들과의 錯物形成에 대하여 Thiele 등³⁵에 의해서 發表되고 있는 데 특히 後者의 BPEI의 Cu[#]이온 및 Ni[#]이온에 대한 stepwise stability constant k_i(i=1~4) 및 overall stability constant K를 각각 다음과 같이 發表하였다.

Cu [#] ; log k ₁ =4.6~5.0	Ni [#] ; log k ₁ =4.2~4.5
log k ₂ =4.05	log k ₂ =4.0
log k ₃ =3.95	log k ₃ =3.9
log k ₄ =3.80	log k ₄ =3.5
log K=15.8	log K=16.6

有機物質 및 重金屬이온 分離用 칼레이트 高分子에 關한 研究

이와 같은 PEI를 TDI와 反應시켜 形成되는 3次元構造의 칼레이트樹脂의 한 可能한 構造는 다음과 같다.



이 構造를 살펴보면 配位子로서 2次 및 3次氨基 以外에 尿素結合의 生成으로 카르보닐基까지 存在함으로 金屬이온들과 錯物形成能은 PEI 보다 훨씬 높 것으로 생각된다.

Silica gel을 擔體로 하고 PEI와 TDI를 反應시켜 3次元 網狀構造의 칼레이트樹脂가 生成된 경우는 silica gel擔體 自體와 이들 PEI 및 TDI가 反應된 形態로는 생각되지 않으며 silica gel表面에 上記 構造의 칼레이트樹脂가 生成되어 있는 것으로 믿어진다. 이 칼레이트樹脂의 形成에 있어서 重金屬이온들과의 安定度定數가 가장 크고 錯物形成이 가장 有利한 形態의 칼레이트 生成을 目的으로 110°C에서 curing time에 대한 變化를 吸着量과 檢討한 結果는 Fig. 4에 나타내었다.

Pb²⁺이온에 대한 吸着性이 가장 좋으며 30分동안 curing시켰을 때 最高값을 나타내어 90% (0.

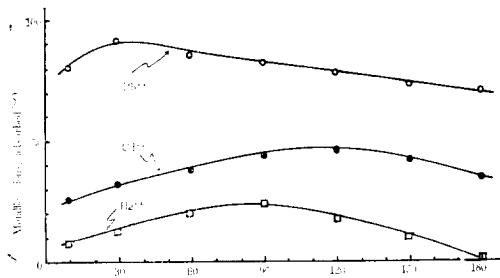


Figure 4. Adsorption rate of metallic ions with the variation of the curing time to silica gel-chelate resin.

17m mol/g)의 Pb²⁺이온을 吸着하였고 그 以上의 curing에서는 다소 減少하는 傾向을 나타내고 있다. Cd²⁺이온에 대한 吸着能은 Pb²⁺이온에 대한 것보다는 떨어지며 Hg²⁺이온에 대한 吸着性이 가장 낮다. Cd²⁺이온에 대한 吸着性을 120分의 curing에서 가장 높은 吸着性을 나타내고 Hg²⁺이온의 경우는 90分에서 최고값을 나타내고 있다. 이와 같은 金屬이온들에 대한 吸着能의 差異는 각 이온들의 칼레이트樹脂와의 錯物形成에 있어서의 安定度定數의 差과 silica gel擔體와의 金屬이온들의 親和力의 差가 一部 加減된 影響의 結果라 考察된다.

Polysulfone을 擔體로 하고 PEI와 TDI를 처리한 粒狀칼레이트樹脂의 경우 curing time에 대한 吸着能을 檢討한 結果는 Fig. 5에 나타내었다.

全般的인 吸着能은 silica gel-chelate resin의 경우보다 떨어지나 curing time 80分까지의 경향

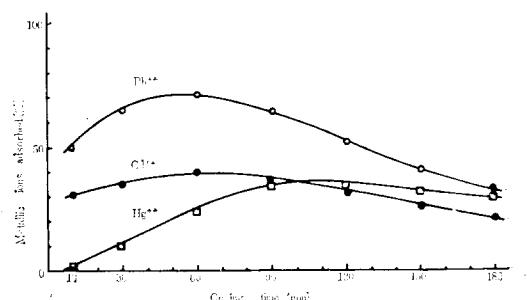


Figure 5. Adsorption rate of metallic ions with the variation of the curing time to polysulfone-chelate resin.

은 Pb²⁺>Cd²⁺>Hg²⁺의 順이고 silica gel-chelate resin의 경우와 마찬가지이나 그 以上的 curing time에서는 경향이 다르다. 即 Pb²⁺이온 및 Cd²⁺이온들에 대한 吸着能은 현저히 減少하는 경향을 나타내고 있으나 Hg²⁺이온에 대해서는 減少現象이 그다지 觀測되지 않는다. 이와같이 curing time이 짧은 경우는 表面에 있는 칼레이트樹脂인 PEI와 TDI의 3次元網狀構造로 金屬이온들에 대한 選擇的 吸着能을 나타내고 그 傾向은 마찬가지이지만 curing time이 길어지면 表面에 coating된 칼레이트樹脂의 構造變化에 따른 影響과 内部 擔體의 金屬이온들에 대한 吸着能의 作用에

複合的인 현상으로 因해서 吸着能의 pattern에 差가 나타난 것으로 考察된다.

pH變化에 대한 silica gel-chelate resin(SR)과 polysulfone-chelate resin(PR)의 吸着能을 檢討한 結果는 Fig. 6, 7, 8에 나타내었다. Pb^{2+} 이온에 대한 吸着能은 pH 2에서 가장 좋은 吸着能을 나타내어 SR의 경우는 100%의 吸着能을, PS의 경우는 97.5%이지만 pH上昇과 더불어 減少하는 傾向을 나타내고 있고 그 傾向은 PS의 경우가 더 현저하다. Pb^{2+} 이온의 경우 pH 5.35以上에서는 ppt生成으로 因해서 測定이 困難하였다. 그러나 Cd^{2+} 이온에 대한 吸着量은 pH上昇과 더불

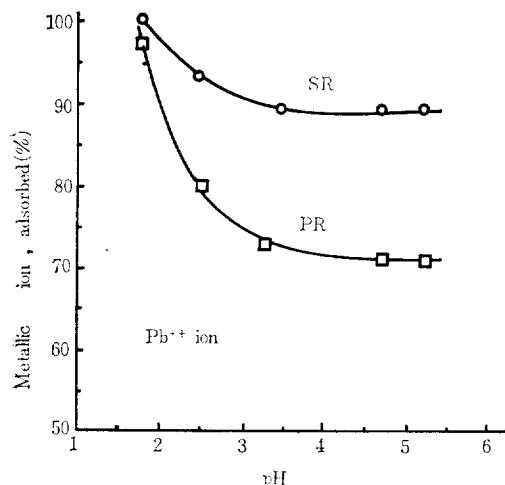


Figure 6. Adsorption rate of Pb^{2+} ion with the variation of pH.

SR : silica gel-chelate resin
PR : polysulfone-chelate resin

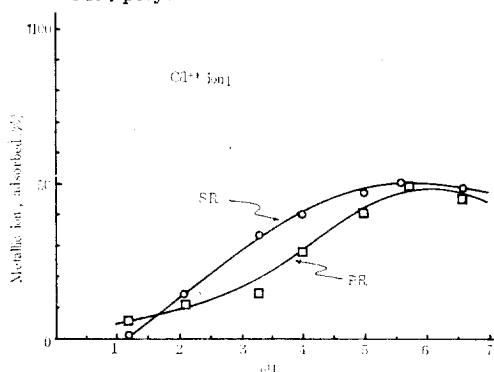


Figure 7. Adsorption rate of Cd^{2+} ion with the variation of pH.

SR : silica gel-chelate resin
PR : polysulfone-chelate resin

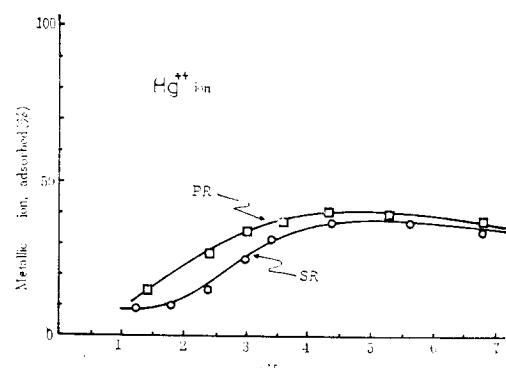


Figure 8. Adsorption rate of Hg^{2+} ion with the variation of pH.

PR : polysulfone-chelate resin
SR : silica gel-chelate resin

어增加하여 pH 6정도에서 최고값을 나타내고 있다(Fig. 7). 한편 Hg^{2+} 이온에 대한 吸着能은 pH증가와 더불어 增加하지만 pH 4이후는 거의 變化가 觀測되지 않는다(pH 7以上의 알칼리領域은 金屬水酸化物의 ppt生成으로 因해서 測定이 困難하였다)(Fig. 8).

이와같은 pH變化에 대한 吸着能測定으로明白한 바와 같이 pH 2에서는 Pb^{2+} 이온에 대해서 거의 100%에 가까운 吸着能을 나타내지만 Cd^{2+} 이온에 대한 吸着은 거의 없고 Hg^{2+} 이온에 대해서 약간 관측될 정도임으로 이와같은 칼레이트樹脂를 pH 2로 조절된 條件에서 사용하면 Pb^{2+} 이온을 選擇的으로 吸着할 수 있어 칼레이트樹脂로서의 性能을 잘 發揮할 수 있다.

重金屬이온 및 有機化合物의 reverse osmosis에 의한 除去를 目的으로한 membrane을 제조하고 그 membrane의 構造를 究明하기 위해서 먼저 polysulfone의 透明한 細은 膜을 만들고 이것의 赤外線스펙트럼(Fig. 9)과 여기에 PEI와 TDI를 表面에 反應시킨 細은 膜(即 membrane)의 赤外線스펙트럼(Fig. 10)을 檢討하였다.

PEI와 TDI를 反應시킨 membrane은 $1,690\text{cm}^{-1}$ 에 카르보닐기에 彙屬되는 強한 吸收가 觀測되며 이것은 앞에서 說明한 바와같은 3次元構造中

$\begin{array}{c} O \\ || \\ \text{NH}-\text{C}-\text{NH}- \end{array}$

의 尿素結合 $\text{NH}-\text{C}-\text{NH}-$ 中의 카르보닐基에 彙屬되는 것이 確實하다.

Polysulfone membrane에 PEI와 TDI를 反應 시켜 表面에 3次元 網狀構造의 キルヘイ트樹脂를 生成케한 membrane을 사용하여 Fig. 2에 나타낸 cell에 의해서 reverse osmosis(flow diagram, Fig. 3)에 의해서 1000 ppm濃度의 NaCl에 대한 rejection(除去率)을 600 psi에서 檢討한 結果를 Fig. 11에 나타내었다. 操作後 大체적으로 定常狀態로 돌아간 1時間쯤에 80%의 rejection을 나타내었으며 2時間, 3時間이 경과함에 따라 점차 上昇하고 4時間정도부터 거의一定해지고 90%의 rejection을 나타내고 있다. NaCl의 原液의濃度를 5倍로 增加시켜 5000 ppm으로 하고 마찬가지로 600 psi에서의 rejection(Fig. 12)은 4時間때 95%로 1000 ppm의 경우보다 더 좋은 除去率을 나타내고 있다.

마찬가지 membrane을 使用하여 Pb[#]이온에 대한 rejection과 壓力과의 관계를 Fig. 13에 나타내었다. Fig.에서 알 수 있는 바와 같이 300 psi에서 89%의 좋은 rejection을 나타내지만 壓力增加와 더불어 점차 減少하여 800 psi에서는 66%까지 降低하고 있다. 이와같은 壓力增加에 따른 rejection의 減少現象은 cellulose acetate memb-

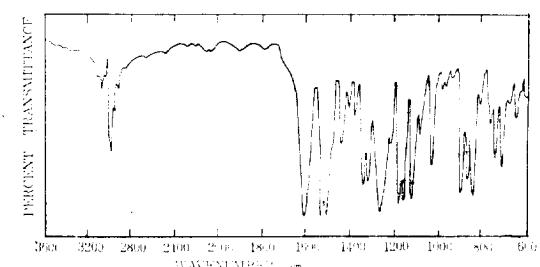


Figure 9. IR spectrum of polysulfone film.

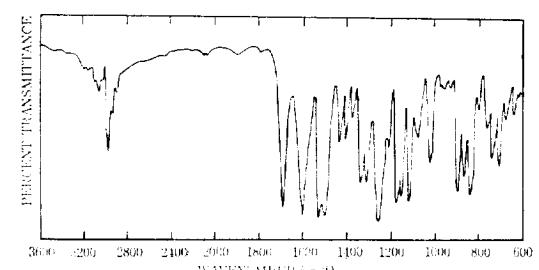


Figure 10. IR spectrum of polysulfone film coated with chelate resin formed by the reaction of PEI and TDI.

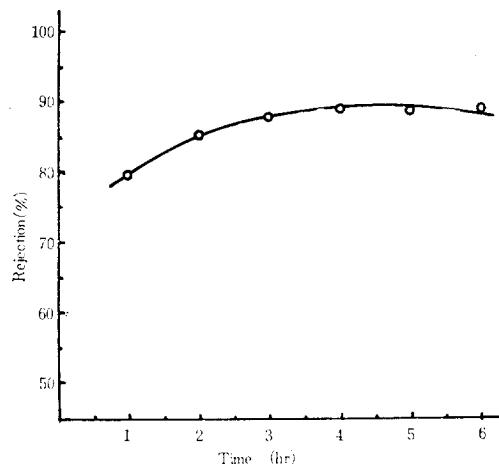


Figure 11. A plot of rejection rate against time (1000 ppm NaCl feed solution, at 600 psi).

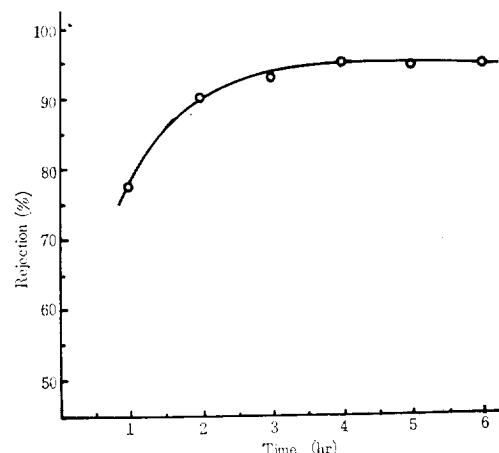


Figure 12. A plot of rejection rate against time (5000 ppm NaCl feed solution, at 600 psi).

rane^{1~3}이나 그밖의 membrane^{4~8}에서도 觀測되는一般的인 경향과一致하는 챈이다. 300~800 psi에서의 壓力變化에 따른 permeate flux(透過液量)를 Fig. 14에 나타내었다.一般的인 傾向과 잘一致하여 壓力增加와 더불어 直線的으로 上昇하고 있다. 800 psi에서 10 g/hr 23.76 cm²의 flux를 나타내고 있다.

Cd[#]이온에 대한 壓力變化에 따른 rejection은 300 psi에서 97%의 좋은 값을 나타내고 있으며

500 psi까지는 그다지 變化가 없으나 600 psi以上에서 急激히 減少하는 傾向을 나타내고 있다 (Fig. 15).

o 1000 ppm의 Cd[#]이온에 대한 壓力變化에 따른 permeate flux를 Fig. 16에 나타낸다. 反而 壓力增加와 더불어 直線的으로 上昇하고 있다.

Hg[#]이온에 대한 壓力變化에 따른 rejection과 permeate flux를 Fig. 17 및 Fig. 18에 나타낸다. Rejection의 경우 300~500 psi의 領域에서는 Cd[#]이온의 경우처럼 97%정도의 良好的 rejection을 나타내며 거의 變動이 없으나 500 psi以上에서는 급격히 減少하고 그 減少傾向은 Pb[#]이온 및 Cd[#]이온의 경우보다도 가장 현저하다.

Permeate flux는 反而 좋은 直線性을 나타내고 있다. 結果 300~500 psi의 壓力領域에서의

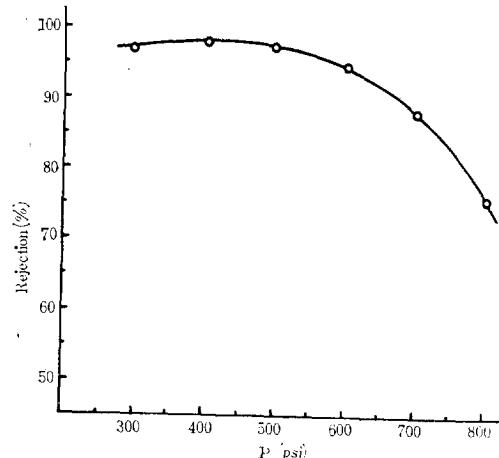


Figure 15. A plot of rejection rate against pressure to Cd[#] ion.

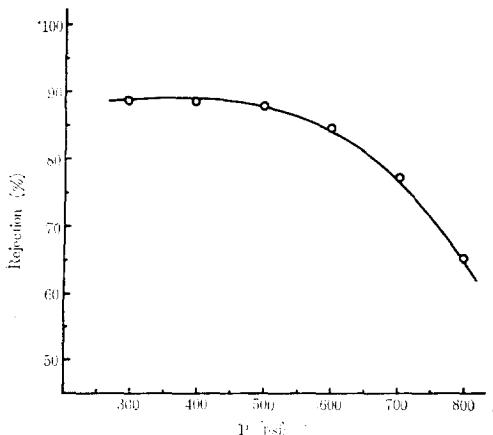


Figure 13. A plot of rejection rate against pressure to Pb[#] ion.

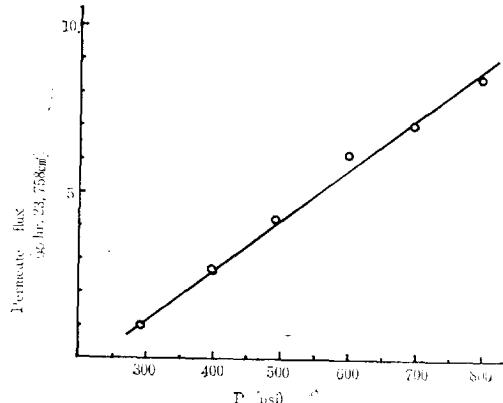


Figure 16. A plot of permeate flux against pressure to Cd[#] ion.

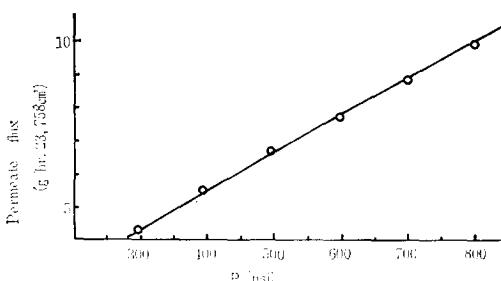


Figure 14. A plot of permeate flux against pressure to Pb[#] ion.

rejection은 Cd[#]≈Hg[#]>Pb[#]의 경향으로 나타나며 이와같은 結果는 membrane의 pore size, 表面特性, 칼레이트樹脂와의 錯物形成因子, electrostatic repulsion, 金屬이온의 크기 등이 관여되는複合的因素에 因因되는 結果라 생각된다.

1000 ppm의 Cd[#]이온에 대한 860 psi에서의 壓密化效果(compact effect)를 檢討한 것이 Fig. 19이다. Permeate flux는 4時間 정도부터 거의一定值를 나타내며 membrane의 23.76 cm²當約 3 g의 permeate flux를 나타내어 時間經過와 더불

보기 위해서 Sourirajan 등¹⁹이 發表한 pH變化에 따른 폐늘의 解離度曲線을 檢討해 보면 pH 9以

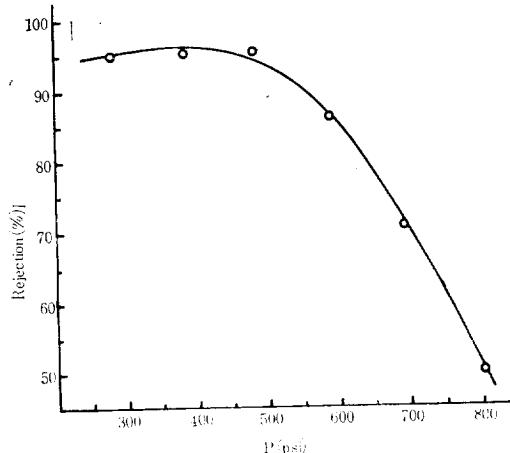


Figure 17. A plot of rejection rate against pressure to Hg^{2+} ion.

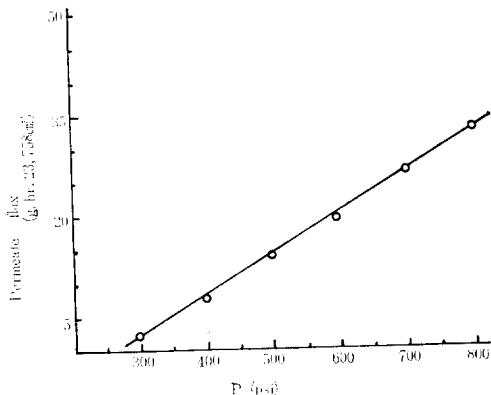


Figure 18. A plot of permeate flux against pressure to Hg^{2+} ion.

어 membrane構造內部가 壓密化되어 가는 傾向을 잘 알 수 있다.

有機化合物의 除去率을 檢討하기 위해서 폐늘을 擇하여 이것의 100 ppm水溶液을 만들고 300 psi에서 定常狀態에 도달된 때(1時間後)의 flux를 측하여 rejection을 檢討한 結果를 Fig. 20에 나타내었다.

pH가 8以上의 알칼리領域부터 급격한 增加現象을 나타내고 있으며 pH 11.5에서 거의 100%의 rejection을 나타내고 있다. 이 現狀을 알아

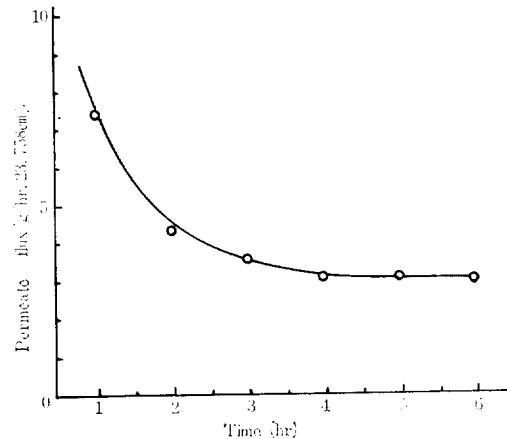


Figure 19. A plot of permeate flux against time for 1000 ppm Cd^{2+} feed solution at 860 psi.

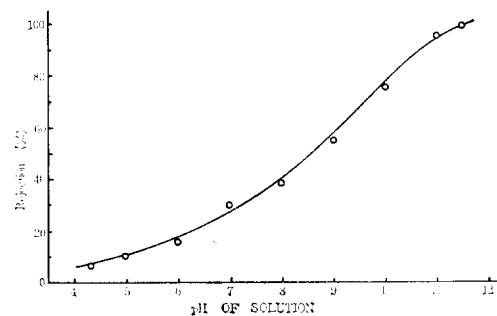


Figure 20. A plot of rejection rate against pH for 100 ppm phenol feed solution at 300 psi.

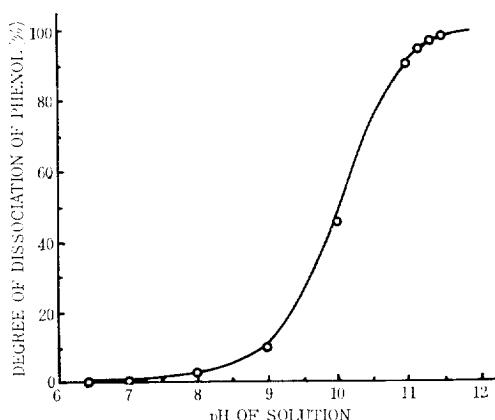


Figure 21. A plot of degree of dissociation of phenol against pH¹⁹.

上의 알칼리領域에서 급격한 증가를 나타내어 전체적인 경향이 잘一致하고 있다. 따라서 reverse osmosis에 의한 폐놀의除去에는 이온으로서의解離가 일어나 이온間의 靜電氣的反撥因子가 대단히 크게作用하고 있는 것으로考察된다.

4. 結論

Silica gel과 polysulfone을 携體로하여 表面에 PEI와 TDI를 反應시킨 3次元構造의 칼레이트樹脂를 生成케 한 高分子칼레이트에 대한 Pb[#], Cd[#], 및 Hg[#] 등의 重金屬이온들의 吸着性을 檢討하였고 polysulfone膜에 PEI와 TDI를 處理하여 膜表面에 上記 칼레이트樹脂를 生成시킨 membrane에 대한 이들 重金屬이온들의 reverse osmosis에 의한 除去率과 폐놀의 除去率을 檢討한結果, 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. Silica gel-chelate resin의 Pb[#], Cd[#] 및 Hg[#] 이온들에 대한 吸着能은 Pb[#]>Cd[#]>Hg[#]의順으로 나타나며 칼레이트樹脂製造時 curing time에 따라 相當한 차이를 내고 있으며 Pb[#]의 경우 110°C에서 30分間 curing시켰을때 최고값인 90% (0.17m mol/g resin)의 吸着能을 나타내고 있다.

2. Polysulfone-chelate resin의 경우 silica gel-chelate resin의 경우 보다 吸着能이 떨어지며 curing time 80分까지는 Pb[#]>Cd[#]>Hg[#]의順이지만 90分以後에는 Pb[#]>Hg[#]>Cd[#]의順으로 바뀌며 curing time에 따라 重金屬이온들에 대한結合力에 差를 나타내는 構造變化가 있음을 알 수 있다.

3. pH變化에 따른 吸着能은 Pb[#]이온에 대해서는 silica gel-chelate resin 및 polysulfone-chelate resin 다같이 pH 2근처에서 거의 100%의 吸着能을 나타내고 pH上昇에 따라 점차 減少하지만, Cd[#]이온 및 Hg[#]이온에 대해서는 다같이 pH上昇에 따라 다소 增加하는 傾向을 나타내고 있다.

4. Polysulfone-chelate resin의 membrane을 사용하여 reverse osmosis에 의한 NaCl에 대한 rejection을 檢討한 결과 1000 ppm 및 5000 ppm原液의 600 psi에서의 時間에 따른 rejection은 5000 ppm의 경우가 더 좋은 除去率을 나타내며 4時間

정도부터 거의一定한 rejection(95%)을 나타낸다.

5. Polysulfone-chelate resin membrane을 사용하여 reverse osmosis에 의한 重金屬이온(Pb[#], Cd[#], Hg[#]이온)들의 除去實驗에서는 除去率에 있어서 Cd[#]≈Hg[#]>Pb[#]의 경향이며, 壓力增加에 따른 rejection에서 壓力增加와 더불어 減少하는 경향이나 그 減少傾向은 Hg[#]이온에 대해서가 가장 현저하다. Cd[#] 및 Hg[#]이온에 대해서 300~500 psi領域에서는 97%의 좋은 rejection을 나타내고 있다.

6. 壓密化效果(compact effect)를 檢討하기 위하여 1000 ppm의 Cd[#]이온에 대하여 860 psi에서 時間에 따른 permeate flux를 시험한 결과는 1時間때에 比해서 4時間때에는 거의 50%로 flux가 減少함이 觀測된다.

7. 폐놀의 除去率은 100ppm原液을 사용하고 300 psi에서 操作한 경우 pH增加와 더불어 上昇하고 pH 11.5에서 100%의 좋은 rejection을 나타내고 있다.

REFERENCE

1. 江川博明, 佐伯宏, 工化, 74, 772(1971).
2. 江川博明, 管原紘一, 工化, 74, 1026(1971).
3. 江川博明, 高原正彦, 日化誌, 1786(1973).
4. J. Dingman, Jr., *Anal. Chem.*, 44, 1351(1972).
5. G. Manecke and W. Storck, *Makromol. Chem.*, 121, 129(1969).
6. L.J. Gulbaut, M. Murano and H.J. Harwood, *J. Makromol. Chem. Sci-Chem.*, A-7, 1065(1973).
7. R.C. Degeiso, L.G. Donaruma and E.A. Tomic, *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 411(1965).
8. H. Minato and T. Fuzisawa, *Bull. Chem. Soc Japan*, 40, 1533(1967).
9. L.I. Aristov, *Izv. Akad. Nauk*, 9, 59(1967).
10. G. Manecke and H.P. Aurick, *Makromol. Chem.*, 148, 19(1971).
11. G. Manecke and E. Graudeuz, *Makromol. Chem.*, 148, 19(1971).

有機物質 및 重金屬이온 分離用 칼레이트 高分子에 關한 研究

- Chem.*, **170**, 51(1973).
12. G. Manecke and U. Rotter, *Makromol. Chem.*, **175**, 1965(1974).
13. C.E. Reid and E.J. Breton, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 133(1959).
14. P.H. Carnell and H.G. Cassidy, *J. Polym. Sci.*, **55**, 233(1961).
15. R.L. Riley and J.O. Gardner, *Science*, **143**, 801(1964).
16. R.L. Riley, H.K. Lousdale, C.R. Lyons and U. Merteu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 2143 (1967).
17. T. Matsuura and S. Sourirajan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2905(1971).
18. T. Matsuura and S. Sourirajan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1663(1972).
19. T. Matsuura and S. Sourirajan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 2531(1972).
20. T. Matsuura and S. Sourirajan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 1043(1973).
21. T. Matsuura and S. Sourirajan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 3661(1973).
22. T. Matsuura, M.E. Bednas and S. Sourirajan., *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 567(1974).
23. E.S.K. Chian and H.H.P. Fang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 251(1975).
24. S. Leob., *UCLA Dept. Eng. Rept.*, **62**, 26 (1962).
25. E. Cadotte et al., *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polymer Symp.*, **14**, 73(1970).
26. L. H. Gan., P. Blais, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 62(1975).
27. J.M. Dickson, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 801(1975).
28. A. Peterlin, C. Dreyfus, H. Yasuda and L.D. Ikenberry, *Proc. Ann. Contractors Conf.*, **2**, 86(1969).
29. T. Yoshida A. Takizawa and Y. Tsujita, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 279(1978).
30. Y. Ohachi, H. Hamano, T. Yoshida and Tsujita, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1469(1978).
31. H.H.P. Fang and E.S.K. Chian, *J. Polym. Sci.*, **19**, 1347(1975).
32. E.S.K. Chian, W.N. Bruce and H.H.P. Fang, *Environ. Sci., Technol.*, **9**, 52(1975).
33. H.H.P. Fang, and E.S.K. Chian, *J. Polym. Sci.*, **20**, 303(1976).
34. G. Manecke and H. Heller, *Makromol. Chem.*, **55**, 51(1962).