

중금속이온 흡착분리를 위한 킬레이트수지의 합성과 특성에 관한 연구 : 1.

신대운·육경창*·이내택**

조선대학교 환경공학과, *전북대학교 공업화학과, **전북산업대학교 식품공학과

A Study on the Synthesis and Characterization of Chelate Resin for Removal of Heavy Metal Ions : 1.

Dae-Yewn Shin, Gyeong-Chang Yug* and Nae-Tack Lee**

Department of Environmental Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

*Department of Chemical Technology, Chonbuk National University, Chonju 560-756, Korea

**Department of Food Engineering, Chonbuk Sanup University, Kunsan 573-400, Korea

ABSTRACT

In order to examine the influences of diluent, DVB, and ligand content, in the adsorption velocities and capacities of chelating resins to heavy metal ions, the chelating resins containing the PO_3H , amide, and PO_3H +amide were prepared from AN-STR-DVB copolymer. The adsorption capacities of chelating resins were measured by ICP-AES. The major results of the studies are as follows: The optimized compositions of the chelating resins having the highest adsorptivity for the heavy metal ions were found to be DVB=7 wt%, toluene=100 vol%. The adsorption rate of the chelating resins to the heavy metal ions was $PO_3H > PO_3H + Amide > Amide$ in order.

Keywords : Adsorption capacity, chelating resin, diluent, ligand content, adsorption rate

I. 서 론

폐수중의 중금속이온은 생체내에 축적될 뿐만 아니라 인간생존을 위협하는 무서운 공해물질이며, 원자력 산업의 배출수중에 포함되어 방출되는 우라늄은 인체에 해를 줄 뿐만 아니라 자원의 재활용이라는 측면에서 커다란 손실이 아닐 수 없다. 따라서 세계각국은 원자력산업 배출수중의 우라늄을 회수하기 위한 연구를 진행하고 있으며, 해수중의 우라늄을 농축분리하여 자원화¹⁾ 하고자 노력하고 있다.

현재 이러한 산업배출수중의 중금속이온과 우라늄을 회수하는데 일반적으로 사용하는 방법인 흡착법은 주로 고분자 킬레이트수지를 이용하여 폐수중의 중금속이온을 흡착제거하는 방법으로 킬레이트

수지가 특정의 금속이온에 대하여 선택적인 흡착능을 가질 뿐만 아니라 흡착속도가 빠르고, 흡착용량이 크며, 내구성이 우수하여 장기간 사용할 수 있으며, 반복사용하여도 흡착능이 그다지 저하되지 않는 장점을 가지고 있으므로, 산업폐수중의 유해중금속을 제거하고 해수중에 미량으로 존재하는 유용원소를 농축분리하는 데에 이용^{2,3)}되고 있다.

킬레이트수지에 대한 연구는 Gregor 등⁴⁾이 1952년 iminodiacetic acid형 킬레이트수지를 합성한 이래로 1959년 Dow Chem.사⁵⁾가 iminodiacetic acid를 배위자로 가지는 수지를 개발하였고, Pepper 등⁶⁾이 고분자반응에 의해 폴리 스티렌에 여러가지 배위자를 도입하여 iminodoacetic acid형 킬레이트수지를 개발하는 등 iminoacetic acid에 대한 연구로 시작되었다.

환경보존의 대책으로 이용되고 있는 킬레이트수지에 대한 연구로는 Dingman 등⁷⁾은 폴리 아크릴 아미드옥심수지를 합성하여 해수나 하천수중에 존

본 논문은 1991년도 조선대학교 학술연구비의 지원에 받아 연구되었으며 지원에 감사드립니다.

재하는 Pb(II), Cd(II), Cu(II) 등을 제거하였으며, Leyden 등⁸⁾과 Burwell 등⁹⁾은 실리카겔을 킬레이트수지의 담체로 사용하여 Mn(II), Mg(II), Cu(II) 등을 농축분리하였다. 또한 Egawa 등¹⁰⁾은 mercapto기를 배위자로 가지는 킬레이트수지를 합성하여 발전소의 냉각수로부터 As(III)를 흡착제거하였으며, Barnes 등¹¹⁾은 poly(dithiocarbamate)수지를 이용하여 Cr(III)과 Cr(VI)을 차등분리하여 정량하였다. 특히 Egawa 등은 인산형¹²⁾과 아미드옥심형¹³⁾ 킬레이트수지를 합성하여 해수중에 존재하는 우라늄의 분리 및 자원화에 관한 많은 연구를 보고하였고, Kennedy 등^{14, 15)}도 여러가지 인산형 킬레이트수지를 합성하여 이 수지가 우라늄에 대하여 우수한 흡착능을 가진다고 보고하였다. 또한 Alexandratos 등^{16, 17)}은 인산형 킬레이트수지와 인산기와 아민기가 조합된 조합형 킬레이트수지를 각각 합성하였으며, Kobayashi 등¹⁸⁾은 폴리알릴아민을 합성하고 Ni(II), Cu(II), Cd(II), UO₂(II) 등에 대한 안정도상수를 Bjerrum의 방법으로 측정하였으며, 이 수지가 우라늄에 대하여 높은 흡착능을 나타내어 500 mg의 수지로 12.9 µg의 우라늄을 흡착할 수 있다고 보고하였다.

본 연구에서는 이상의 연구결과를 종합하여 폐수 중의 중금속이온을 흡착분리할 수 있는 킬레이트수지를 개발하기 위하여 인산기와 아미드기가 조합된 새로운 킬레이트수지를 제조하고 수지종의 배위자 조합에 따른 중금속이온 흡착능과 킬레이트수지의 구조인자 및 중금속이온 용액의 pH가 중금속이온의 흡착에 미치는 영향, 킬레이트수지의 흡착속도 등을 조사하였다.

II. 실험

1. 시 약

킬레이트수지를 제조하기 위해 모노머로 사용한 Acrylonitrile(Tokyo Kajei, 이하 AN), Styrene(Junsei, 이하 STR)은 모두 1급 이상의 시약으로, AN은 6 N-H₂SO₄(동양화학), 10%-Na₂CO₃(Junsei), 물로 각각 세척한 다음 CaCl₂(Shinyo)로 탈수하여 질소분위기하에서 증류한 후 사용하였으며, STR과 가교결합제인 Divinylbenzene(Wako, 55 wt%, 이하 DVB)은 5%-NaOH(Junsei)로 세척하여 중합억제제를 제거한 다음, 물로 세척하고 무수 MgSO₄(Wako)로 탈수시킨 후 감압증류하여 사용하였다. 중합개시제인 benzoyl peroxide(Wako, 이하 BPO)는 클로로포름(Wako)으로 용해시킨 후 메탄올(Shinyo)로 재결정하여 사용하였으며, 현탁안정제인 Methocell

(Fluka)은 정제없이 사용하였다. 또한 희석제로 사용한 톨루엔(Osaka), n-헥산(Junsei)과 유기반응시약인 삼염화인(Junsei), 티오닐클로라이드(Junsei), 무수염화아연(Junsei), 피리딘(Junsei), 석유에테르(일본석유), di-n-부틸아민(Wako)은 모두 1급 이상의 시약을 그대로 사용하였다. 흡착실험에 사용한 중금속이온 용액은 원자흡광분석기용 금속표준용액(Junsei)을 희석하여 사용하였고, 우라늄 표준용액은 Uranyl nitrate(Merck)를 물에 용해시켜 사용하였다. 중금속이온 용액의 pH를 조절하기 위해서 묽은 암모니아수(동양화학)와 묽은 질산(Junsei)을 사용하고, 착염생성 방지제로는 구연산 암모늄(Junsei)을 각각 사용하였으며, 실험에 사용한 모든 물은 탈염증류수를 사용하였다.

2. 킬레이트수지의 합성

킬레이트수지는 모노머, 가교결합제, 희석제의 농도를 변화시키면서 아래와 같이 제조하였다. 냉각기와 교반기가 부착된 1/4구 플라스크에 증류수 250 ml를 넣고, Methocell 0.5 g을 완전히 용해시킨 다음 BPO 0.5 g과 AN, STR, DVB, 희석제의 양을 달리한 혼합물을 가하여 75°C에서 8시간 반응시켜서 백색 bead상의 모체고분자를 얻었다. 이 모체고분자를 온수로 수회 세척한 다음 5g을 취하여 PCl₃ 50 ml를 가하여 상온에서 팽윤시키고 무수염화알루미늄 9g을 가한 다음 반응온도를 70°C로 하여 5시간 동안 반응시킨 후 여과하고 1,2-디클로로에탄으로 수회 세척하여 phosphorus dichloride화된 수지를 얻었다. 이 phosphorus dichloride화된 수지 5g을 취하여 NaOH 100 ml로 50°C에서 90분 동안 가수분해하여 가수분해된 수지를 제조하였으며, 이 수지 5g을 취하여 피리딘 2 ml와 티오닐클로라이드 100 ml를 가하여 60°C에서 30분간 반응시킨 후 여과하고 n-헥산으로 세척건조하여 산염화물화된 수지를 얻었다. 산염화물화된 수지 5g을 취하여 석유에테르 21 ml와 di-n-부틸아민 12 ml를 가하여 0°C에서 2시간 동안 반응시킨 후 8시간 동안 방치하고 여과한 다음 석유에테르로 세척건조하여 아미드화된 수지를 얻었으며, 이 수지 5g을 1 N-HNO₃ 100 ml에 넣어 산화시켜서 아미드기와 인산기를 하나의 고분자연쇄에 가지는 조합형 킬레이트수지를 제조하였다.

3. 킬레이트수지의 특성조사

합성된 고분자 및 킬레이트수지의 구조는 FT-IR (Bruker IFS-66)를 이용하여 확인하였으며, 킬레이

트수지 중에 도입된 배위자의 양은 원소분석기(Yanaco MT-3)나 ICP-AES(Labtam model 710)로 질소와 인을 정량하여 확인하였고, 킬레이트수지의 다공성은 BET 흡착표면적 측정장치(micromeritics ASCAP 2400)로 측정하였다.

킬레이트수지의 중금속이온에 대한 흡착실험은 100 ppm의 중금속이온 용액에 수지 50 mg을 가하고 5시간 동안 진탕기(동양과학)에서 진탕한 후 여과하고 여액 중에 남아있는 중금속이온의 농도를 ICP-AES로 정량하였으며, pH에 따른 중금속이온의 흡착실험은 착염생성 방지제를 가한 중금속이온의 표준용액을 묽은 질산과 묽은 암모니아수로 pH 2~9의 범위에서 pH를 조정하여 다음 250 ppm으로 희석하여 킬레이트수지 50 mg을 가하고 5시간 동안 진탕한 후 여과하고 여액 중에 남아있는 중금속이온의 농도를 ICP-AES로 정량하였다.

킬레이트수지의 중금속이온 흡착속도는 각 중금속이온에 대하여 가장 높은 흡착용량을 나타내는 pH로 조정된 10 ppm의 중금속이온 용액 100 ml에 킬레이트수지 0.25 g을 가하고 진탕하면서 일정한 시간간격으로 5 ml씩 취하여 여과하고 여액 중에 남아 있는 중금속이온의 농도를 ICP-AES로 정량하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 킬레이트수지의 합성

본 연구에서 합성한 조합형 킬레이트수지의 합성 과정을 간략하게 나타내면 Fig. 1과 같다.

합성된 모체고분자와 킬레이트수지의 합성과정은 IR로 확인하였는데 모노머인 AN과 STR의 몰비를 2.5:2.5로 하여 합성한 모체고분자의 IR Spectrum에서는 3100 cm^{-1} 부근에서는 방향족 C-H, 2800 cm^{-1} 에서는 지방족 C-H, 2800 cm^{-1} 에서는 니트릴기, $1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 사이에서는 일치환 및 이치환 방향족 핵을 확인할 수 있었으며, 인염화물화된 고분자의 IR Spectrum에서는 1650 cm^{-1} 에서 PCl_2 의 신축진동을 확인할 수 있었다. 또한 가수분해한 고분자의 IR spectrum에서는 이온화된 에스테르기가 1600 cm^{-1} 에서 미반응의 니트릴기는 2250 cm^{-1} 에서 확인할 수 있었으며, 아실화 반응으로 얻은 고분자의 IR spectrum에서는 700 cm^{-1} 부근의 C-Cl, 1780 cm^{-1} 에서 카르보닐기의 신축진동이 확인되었고, 아미드화된 고분자의 IR spectrum에서는 $\text{CH}_2\text{-N}$ 이 2820 cm^{-1} 에서 tertiary amide는 1650 cm^{-1} 에서 각각 신축진동을 확인하여 각 단계의 반응을 확인할

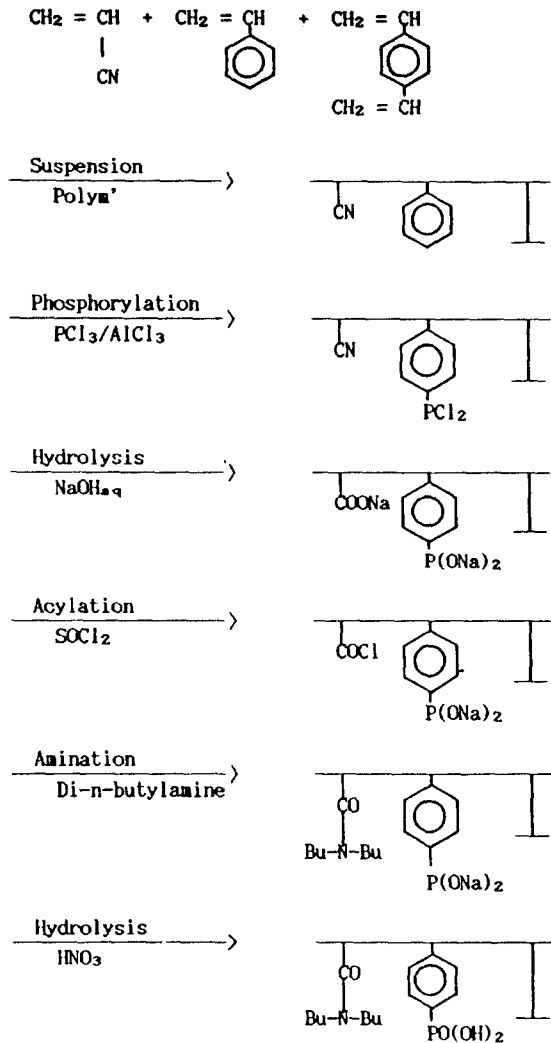


Fig. 1. Syntheses of chelating resins.

수 있었다.

또한 최종 목적물인 아미드형 킬레이트수지의 IR spectrum에서는 $\text{CH}_3\text{C=O}$ 가 2920 cm^{-1} 에서, CH_3N 및 CH_2N 이 2820 cm^{-1} 에서, tertiary amide기가 1650 cm^{-1} 에서 각각 확인되었으며, STR만으로 합성한 인산형 킬레이트수지의 IR spectrum에서는 P=O 의 신축진동은 $1250\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 에서 P-OH 의 신축진동은 $1050\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 에서, C-P는 $800\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 에서 확인되어 각 특성을 가진 킬레이트수지가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 AN과 STR의 양을 변화시키면서 합성한 조합형 킬레이트수지의 IR spectrum에서는 인산기와 아미드기의 특성이

Table 1. Yields and reaction times of step reactions

Step of reaction	Reaction time (hr)/temp.	Yield (wt%)
Copolymerization ^a	8 /75°C	86
Phosphorylation	5 /70°C	78
Hydrolysis (NaOH)	1.5/50°C	94
Acylation	0.5/60°C	82
Amination	2 / 0°C	86
Hydrolysis (HNO ₃)	3 /30°C	96

^a AN/STR=2.5/2.5, DVB=6 wt%, Toluene = 100 vol%.

모두 확인되어 조합형 킬레이트수지가 제조되었음을 확인할 수 있었으며, 킬레이트수지를 합성할 때, 각 단위반응의 반응조건과 반응의 수율은 Table 1에 나타내었다.

2. 수지의 구조인자가 중금속이온 흡착에 미치는 영향

본 실험은 킬레이트수지의 구조인자, 즉 표면적, 세공용적, 가교결합도, 배위기의 도입량, 인산기와 아미드기의 조합 등이 중금속이온의 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위하여 실시하였다.

먼저, 킬레이트수지를 합성할 때 가교결합제로 사용한 DVB의 양을 변화시켜 모체고분자를 제조한 다음 같은 반응조건으로 단위반응을 실시하여 제조한 킬레이트수지로 중금속이온(Cu(II), Pb(II))에 대한 흡착실험을 실시하여 킬레이트수지중의 DVB의 양이 배위기의 도입량과 중금속이온의 흡착에 미치는 영향을 조사하였는데, DVB의 양은 모노머의 2~12 wt% 범위에서 사용하였으며, 그 결과는 Table 2와 Fig. 2에 나타내었다.

Table 2에는 DVB의 양에 따른 킬레이트수지중의 배위기의 양을 나타내는 질소 및 인의 함량을 나타낸 것으로 DVB의 양이 증가함에 따라 인 및 질소의 함량은 점점 감소하였는데, 이러한 결과는 DVB의 양이 증가함에 따라 배위기가 도입될 수 있는 반응점이 상대적으로 감소할 뿐만 아니라 가교결합제의 사용량이 증가하면 고분자구조내에 많은 가교구조가 생성되어 반응시약이 반응점에 접근할 때 많은 입체적 장애를 받기 때문이라고 생각된다.

또한 Fig. 2에는 DVB의 양에 따른 중금속이온의 흡착량을 나타낸 것으로 DVB의 양이 증가함에 따라 Cu(II)에 대한 흡착량은 증가하여 DVB의 양이 6 wt%일 때 최대 흡착량을 나타내었으며, DVB의 양이 더욱 증가하면 흡착량은 감소하였다. 또한 Pb(II)의

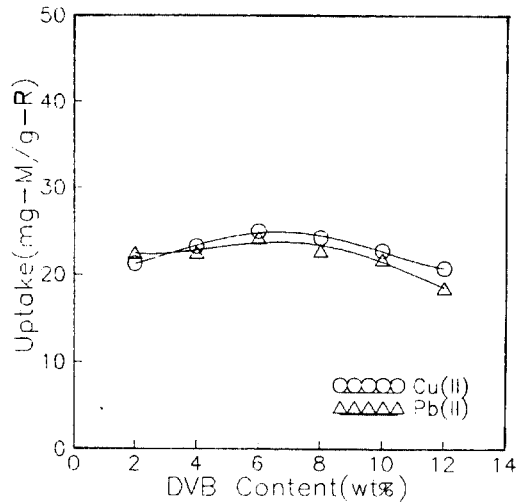


Fig. 2. Effects of DVB content on the amount of Pb (II), Cu(II) adsorbed on chelating resins. Polymer matrix : AN/STR (2.5/2.5), Toluene (100 vol%), Chelating resin : 50 mg, Metal ion solution : 100 ppm, 25 ml, pH 7, Shaking time : 5 hr, Reaction temp. : 15°C .

Table 2. Relationship between DVB, N and p content of chelating resin

DVB content (wt%)	N content (wt%)	P content (wt%)
2	2.68	5.76
4	2.50	5.62
6	2.36	5.43
8	2.13	5.31
10	1.99	5.26
12	1.94	5.18

Chelating resin : AN/STR molar ratio=2.5/2.5. Diluent = Toluene 100 vol%.

경우에도 흡착량은 적지만 유사한 경향을 나타내었는데, 이러한 결과는 배위기의 도입량 뿐만 아니라 흡착되는 중금속이온의 이온반경과 망상구조의 크기도 중금속이온의 흡착량에 영향을 주는 인자임을 나타내는 것으로 DVB의 양이 적으면 배위기의 도입은 상대적으로 용이하지만 가교도가 작아서 중금속이온의 흡착에 필요한 적당한 망상구조를 형성하지 못하며, DVB의 양이 많으면 배위기의 도입이 어려울 뿐만 아니라 가교도가 커서 적은 망상구조가 형성되므로 중금속이온의 출입이 용이하지 않기 때문이라고 생각된다. 한편, 최대 흡착량을 나타내는 DVB의 양은 우라늄을 흡착목적원소로서 제조한

Table 3. Properties of chelating resin depending on toluene content and porosity of chelating resin

Toluene content (vol%)	SSA (m ² /g)	Pore volume (ml/g)	APD (Å)
20	5.8	0.020	80
40	10.2	0.062	83
60	13.6	0.119	92
80	25.0	0.180	102
100	62.2	0.270	116
120	48.7	0.461	183

Polymer matrix : AN/STR (2.5/2.5), DVB (6 wt%).

Table 4. Properties of chelating resin depending on n-Hexane content and porosity of chelating resin

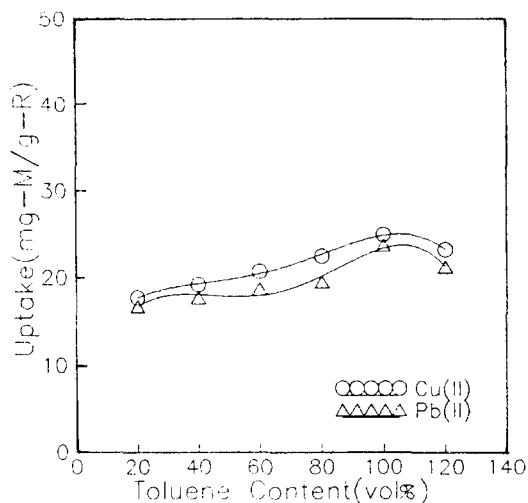
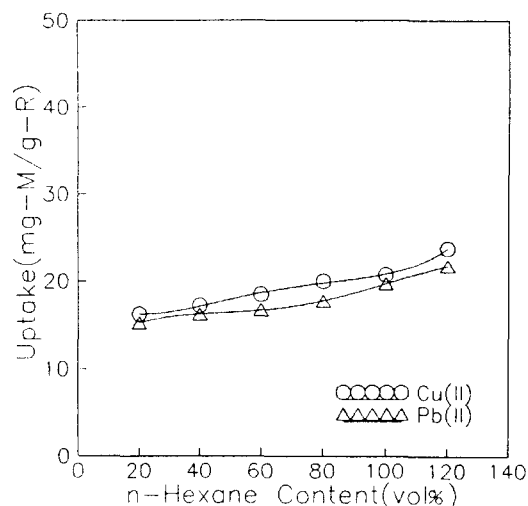
n-Hexane content (vol%)	SSA (m ² /g)	Pore volume (ml/g)	APD (Å)
20	4.3	0.021	65
40	6.7	0.044	68
60	10.3	0.068	76
80	12.5	0.091	82
100	20.8	0.145	92
120	36.3	0.262	110

Polymer matrix : AN/STR (2.5/2.5), DVB (6 wt%).

AN-DVB 공중합체¹⁹⁾ 보다는 낮은 값을, 천이금속을 흡착목적 원소로서 제조한 Glycidylmethacrylate-DVB 공중합체¹²⁾ 보다는 높은 값을 나타내었는데 이것은 흡착목적원소의 이온반경과 흡착량이 관계가 있기 때문이다.

Table 3, 4에는 MR형 킬레이트수지를 제조하기 위해 사용한 희석제의 농도가 합성된 킬레이트수지의 세공특성에 미치는 영향을 나타낸 것으로, 희석제로는 톨루엔과 n-헥산을 20~120 vol%의 범위에서 사용하였고 희석제의 농도가 중금속이온의 흡착에 미치는 영향은 Fig. 3, 4에 나타내었다.

먼저 Table 3은 톨루엔의 사용량에 따른 세공특성을 나타낸 것으로 톨루엔의 사용량이 증가함에 따라 세공용적과 평균세공반경은 계속하여 증가하였으나, 비표면적은 톨루엔의 사용량이 100 vol%일 때까지는 서서히 증가하다가 120 vol%에서 최대값을 보이고 그 이상에서는 감소하는 경향을 나타내었다. Table 4에 나타난 n-헥산의 경우에도 톨루엔을 사용하였을 때와 비슷한 경향을 나타내었으나, 톨루엔과는 달리 n-헥산의 양이 증가함에 따라 세공용적, 평균세공반경, 비표면적이 모두 증가하는 경향을

**Fig. 3.** Effects of Toluene content on the amount of Pb(II), Cu(II) adsorbed on chelating resins. Polymer matrix : AN/STR (2.5/2.5), DVB (6 wt%), Chelating resin : 50 mg, Metal ion solution : 100 ppm, 25 ml, pH 7, Shaking time : 5 hr, Reaction temp. : 15°C.**Fig. 4.** Effects of n-Hexane content on the amount of Pb(II), Cu(II) adsorbed on chelating resins. Polymer matrix : AN/STR (2.5/2.5), DVB (6 wt%), Chelating resin : 50 mg, Metal ion solution : 100 ppm, 25 ml, pH 7, Shaking time : 5 hr, Reaction temp. : 15°C.

나타내었다.

Table 3과 4를 비교하면 n-헥산보다 톨루엔이 모든 측정치에서 높은 값을 나타내었는데, 이것은

톨루엔이 모노머들과 비슷한 용해도 파라미터를 가져서 혼화성이 n-헥산에 비하여 양호하기 때문이라고 생각된다. 또한 이러한 결과는 Kun 등²⁰⁾이 보고한 세공발달과정과 잘 일치하였으며, 본 연구에서 합성한 수지는 보고된 다른 수지¹³⁾에 비하여 낮은 비표면적, 세공반경, 세공용적을 나타내었는데, 이것은 본 연구에서 합성된 terpolymer가 회석제와 모노머 사이의 상호작용이 많기 때문이라고 생각된다.

Fig. 3에는 톨루엔의 사용량에 따른 Cu(II), Pb(II) 이온의 흡착량을 나타내었는데, Cu(II)의 경우에는 톨루엔의 사용량이 20 vol%일 때에는 17.75 mg-M/g-R에 불과했던 흡착량이 100 vol%에서는 25 mg-M/g-R의 최대 흡착량을 나타내었는데, 120 vol%에서는 약간 감소하였다. 또한 Pb(II)의 경우에도 흡착량은 약간 적었으나 유사한 경향을 나타내었다. Fig. 4의 n-헥산의 경우에는 사용량이 증가함에 따라 금속이온에 대한 흡착량이 계속 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과를 앞의 Table 3, 4의 결과와 비교하면 Egawa 등¹³⁾이 발표한 바와 같이 킬레이트수지의 비표면적이 금속이온의 흡착량을 지배하는 인자임을 알 수 있다.

킬레이트수지를 합성할 때 모노머의 농도를 달리 하여 같은 조건의 단위반응으로 배위자를 도입하고 도입된 배위자의 양과 인산기 및 아미드기의 조합이 중금속이온의 흡착에 미치는 영향에 대하여 조사하였는데, 모노머인 AN/STR의 몰비는 0/5, 1/4, 2/3, 2.5/2.5, 3/2, 4/1, 5/0로 실시하였으며, 그 결과는 Table 5 및 Fig. 5~7과 같다.

Table 6은 AN/STR의 몰비에 따른 배위자의 도입량을 나타낸 것으로, 고분자 중의 AN의 양이 증가함에 따라 질소의 함량은 점점 증가하였으며, 인의 함량은 점점 감소하였다. 또한 AN/STR=0/5일 때와 AN/STR=5/0일 때는 배위기가 도입될 수 없으리라 예상되었던 질소 및 인의 함량이 각각 0.32, 0.60

Table 5. Relationship between monomer molar ratio, N and P content of chelating resin

AN/STR molar ratio	N content (wt%)	P content (wt%)
0 /5	0.32	8.01
1 /4	1.30	7.15
2 /3	2.03	6.20
2.5/2.5	2.36	5.43
3 /2	2.72	4.80
4 /1	3.21	2.34
5 /0	3.70	0.60

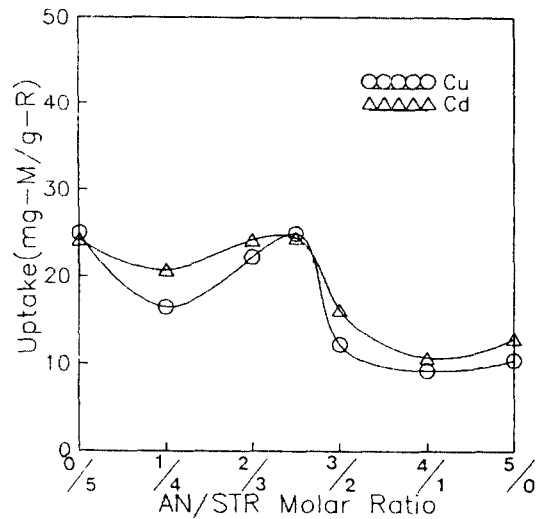


Fig. 5. Effects of AN/STR molar ratio on the amount of Cd(II), Cu(II) adsorbed on chelating resins. Polymer matrix : DVB (6 wt%), Toluene (100 vol%), Chelating resin : 100 ppm, 25 ml, pH 7, Shaking time : 5 hr, Reaction temp. : 15°C .

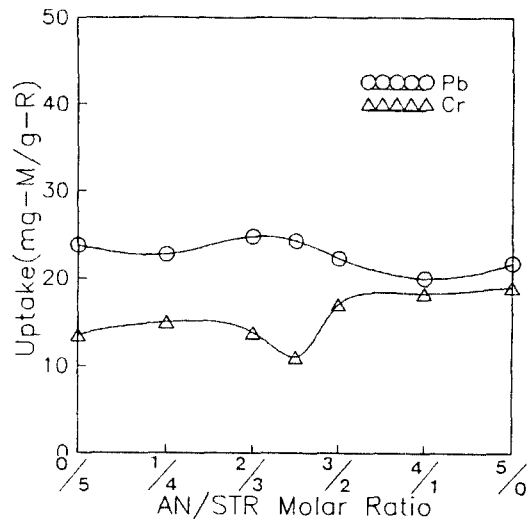


Fig. 6. Effects of AN/STR molar ratio on the amount of Cr(VI), Pb(II) adsorbed on chelating resins. Polymer matrix : DVB (6 wt%), Toluene (100 vol%), Chelating resin : 50 mg, Metal ion solution : 100 ppm, 25 ml, pH 7, Shaking time : 5 hr, Reaction temp. : 15°C .

wt%를 나타내었는데, 이것은 고분자의 단위반응 중에 bead속으로 팽윤되어 들어간 반응시약들이 수회의 세척으로도 빠져나오지 않았기 때문이라 생

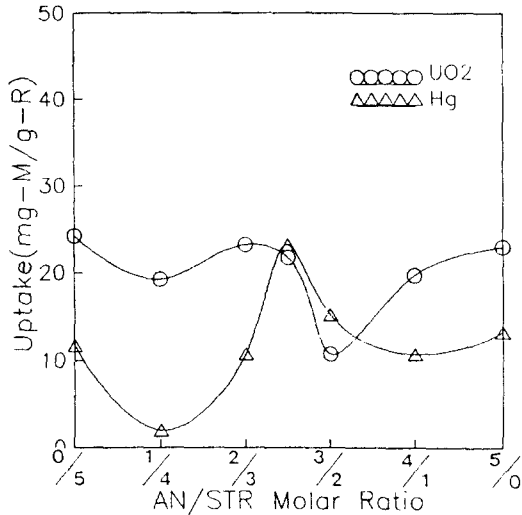


Fig. 7. Effects of AN/STR molar ratio on the amount of Hg(II), UO₂(II) adsorbed on chelating resins.

Polymer matrix : DVB (6 wt%), Toluene (100 vol%), Chelating resin : 50 mg, Metal ion solution : 100 ppm, 25 ml, pH 7, Shaking time : 5 hr, Reaction temp. : 15°C.

각된다.

Fig. 5~7은 AN/STR의 물비에 따른 중금속이온의 흡착량을 나타낸 것으로 이 결과는 수지 중 배위자의 조합이 달라짐에 따라 어떤 중금속이온에 대해 우수한 흡착능을 나타낼 수 있는가를 정하는 척도가 되리라 생각된다.

Fig. 5는 Cd(II), Cu(II)에 대한 것으로, 두 가지 금속이온은 모두 AN/STR=0/5일 때와 2.5/2.5일 때는 25 mg-M/g-R 이상의 높은 흡착량을 나타내었으나, 아미드기만이 도입된 AN/STR=5/0일 때는 약 13 mg-M/g-R 정도의 저조한 흡착능을 나타내었으며, 나머지의 인산기와 아미드기가 조합된 부분에서는 낮은 흡착량을 나타내었다.

Fig. 6는 Cr(II), Pb(II)에 대한 것으로 Pb(II)는 모든 영역에서 우수한 흡착능을 나타내어 AN/STR=2/3까지는 22.5 mg-M/g-R 이상의 흡착능을, 그 이상에서는 20 mg-M/g-R 이상의 흡착능을 나타내었다. 이와는 달리 Cr(VI)은 AN의 농도가 커질수록 흡착량은 증가하는 경향을 나타내었으나, AN/STR=2.5/2.5일 때는 이러한 경향을 따르지 않고 11 mg-M/g-R의 낮은 흡착능을 나타내었다.

Fig. 7은 Hg(II), UO₂(II)에 대한 것으로, Hg(II)은 전반적으로 낮은 흡착능을 나타내었으나, AN/STR

=2.5/2.5일 때는 23.25 mg-M/g-R의 높은 흡착능을 나타내어 배위기의 조합에 의해 가장 뚜렷한 효과를 나타내었다. 또한 UO₂(II)은 AN/STR=0/5, 2/3, 5/0일 때는 22.5 mg-M/g-R의 흡착량을 나타내었고, 3/2일 때는 12.5 mg-M/g-R의 흡착량을, 나머지 부분에서는 20 mg-M/g-R 정도의 흡착능을 나타내었다.

이상의 결과를 종합해 보면, 인산기와 아미드기를 가지는 조합형 킬레이트수지는 인산기나 아미드기만을 가지는 킬레이트수지에 비하여 Hg(II)에 대한 흡착능은 현저히 개선되었으며, Cd(II), Cu(II), Pb(II)에 대한 흡착능은 약간 개선되었다. 또한 UO₂(II)에 대한 흡착능은 배위기가 단독으로 존재할 때에 비하여 약간 흡착능이 감소하였으며, Cr(VI)에 대한 흡착능은 현저히 감소하였다. 배위기의 조합으로 인한 흡착능의 저하는 특성의 배위기에 도입되는 금속이온의 흡착을 다른 배위기가 방해하기 때문이라고 생각되며, 아미드형수지가 다른 수지에 비하여 흡착속도가 느린 것은 배위기 중의 비교적 큰 결사슬인 부틸기로 인하여 중금속이온과 배위기가 비교적 느리게 접촉하기 때문이라고 생각된다.

3. 중금속이온 용액의 pH에 따른 흡착량의 변화

pH의 변화에 따른 중금속이온의 흡착실험은 킬레이트수지와 중금속이온간의 착제를 형성할 때 안정도상수가 가장 큰 pH를 알아보기 위하여 실시하였으며, 이 결과는 처리해야 할 폐액의 전처리가 필요할 것인가를 정하는 척도로 이용될 수 있다. 본 실험은 공장의 폐액이 보통 나타내는 pH 2~9의 범위에서 인산형, 아미드형 및 조합형(AN/STR=2.5/2.5) 킬레이트수지에 대하여 실시하였으며, 그 결과는 Fig. 8~11에 나타내었다.

Fig. 8은 Cu(II)에 대한 것으로, 인산형과 조합형 킬레이트수지는 전 pH의 범위에서 22.5 mg-M/g-R 이상의 흡착능을 나타내었고, 특히 조합형수지는 pH가 증가함에 따라 흡착량이 급속히 증가하여, pH 4 이상에서는 38 mg-M/g-R의 우수한 흡착능을 나타내었다. 또한 인산형 킬레이트수지의 pH에 따른 흡착경향을 살펴보면, pH가 낮은 부분에서는 pH가 증가함에 따라 흡착량이 서서히 증가하다가 pH 5에서 34 mg-M/g-R의 최대 흡착량을 보이고 그 이상에서는 약간씩 감소하였으며, pH 9에서는 다시 흡착량이 증가하였다. 이와는 달리 아미드형 킬레이트수지는 전 pH의 범위에서 12.5~21 mg-M/g-R의 비교적 낮은 흡착량을 나타내었고, pH에 따른 흡착경향은 pH가 증가함에 따라 서서히 증가하였다. 또한 세 가지 수지의 Cu(II)에 대한 흡착량을 비교

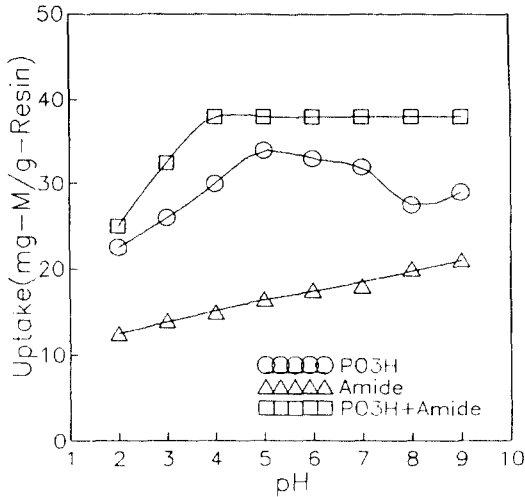


Fig. 8. Effects of pH on the amount of Cu(II) adsorbed on chelating resins.
Chelating resin : 50 mg, Metal ion solution : 250 ppm, 25 ml, Shaking time : 5 hr, Reaction temp. : 15°C.

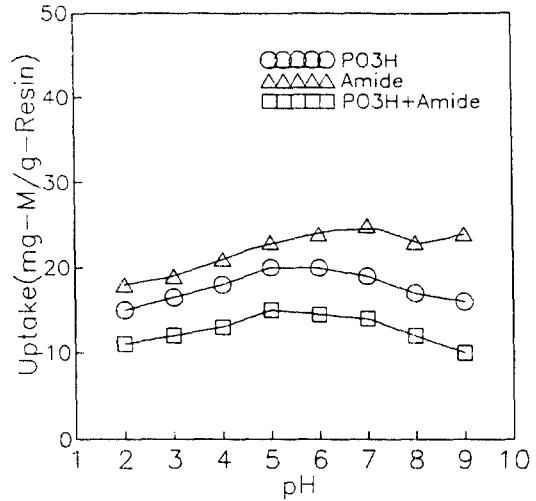


Fig. 9. Effects of pH on the amount of Cr(VI) adsorbed on chelating resins.
Chelating resin : 50 mg, Metal ion solution : 250 ppm, 25 ml, Shaking time : 5 hr, Reaction temp. : 15°C.

하면, 조합형>인산형>아미드형의 순으로 배위자의 조합에 의해 흡착량이 약간 상승함을 알 수 있었다.

Fig. 9는 Cr(VI)에 대한 것으로 앞의 Cu(II)와는 달리 아미드형 킬레이트수지가 전 pH의 범위에서 가장 높은 흡착량을 나타내었다. 아미드형 킬레이트수지의 pH에 따른 흡착경향을 살펴보면, pH가 증가함에 따라 흡착량이 서서히 증가하며 pH 7에서 25 mg-M/g-R의 최대 흡착량을 보이고 그 이상의 pH에서는 약간 감소한 다음, pH 9에서 다시 상승하는 경향을 나타내었다. 인산형 킬레이트수지는 전 pH의 범위에서 15~20 mg-M/g-R 정도의 흡착량을 나타내었으며, pH에 따른 흡착경향은 낮은 pH에서는 pH가 증가함에 따라 흡착량이 약간씩 증가하여 pH 5에서 최대 흡착량을 보이고, 그 이상에서는 pH가 증가함에 따라 흡착량은 감소하였다. 또한 조합형 킬레이트수지는 전 pH의 범위에서 10~15 mg-M/g-R 정도의 낮은 흡착량을 나타내었으며, pH에 따른 흡착경향은 인산형 수지와 유사하였다.

Fig. 10은 Hg(II)에 대한 것으로, 조합형 킬레이트수지는 pH에 따라 흡착량의 기복이 심하여 일정한 경향을 나타내지는 않았지만, pH 4까지는 pH가 증가함에 따라 흡착량이 점점 증가하였으며, pH 6까지 약간 감소한 후, pH가 높은 영역에서는 흡착량이 서서히 증가하는 경향을 나타내어 pH 9에서 37.5

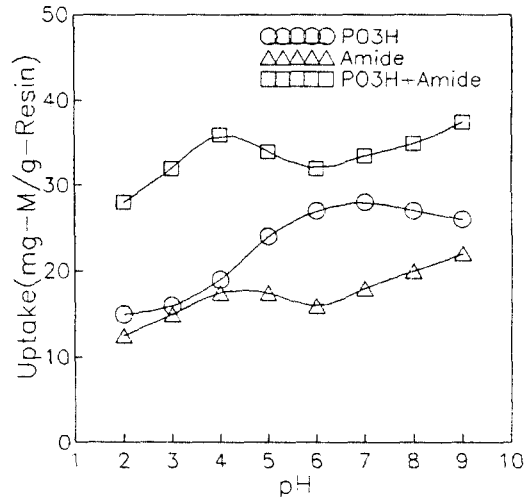


Fig. 10. Effects of pH on the amount of Hg(II) adsorbed on chelating resins.
Chelating resin : 50 mg, Metal ion solution : 250 ppm, 25 ml, Shaking time : 5 hr, Reaction temp. : 15°C.

mg-M/g-R의 최대 흡착량을 나타내었다. 인산형수지는 실험한 pH의 범위에서 상당히 큰 흡착량의 변화를 나타내었으며, pH에 따른 흡착경향은 pH 3까지는 흡착량이 약간씩 증가하였으나, pH 4 이상에서는 흡착량이 크게 증가하여 pH 7에서 28 mg-

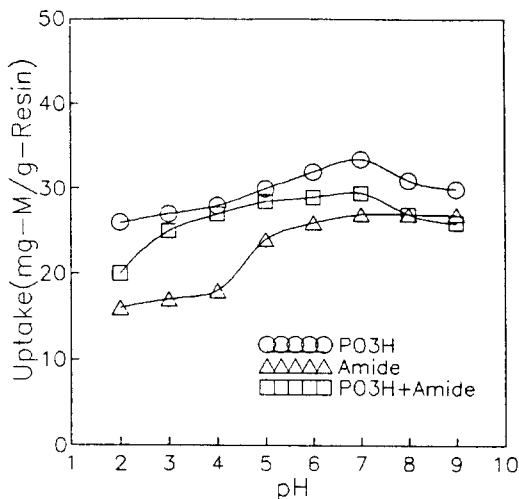


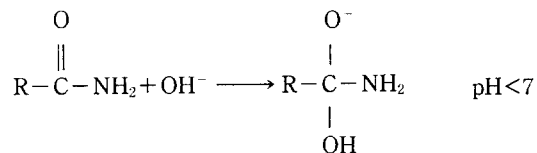
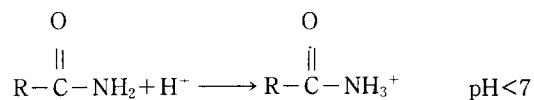
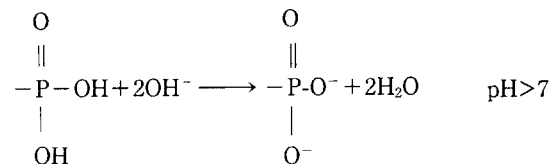
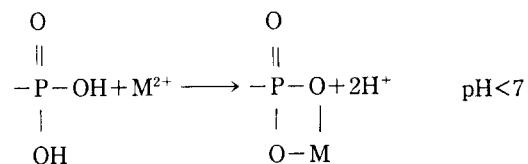
Fig. 11. Effects of pH on the amount of $UO_2(II)$ adsorbed on chelating resins.
 Chelating resin : 50 mg, Metal ion solution : 250 ppm, 25 ml, Shaking time : 5 hr, Reaction temp. : 15°C .

M/g-R의 최대 흡착량을 보인 후 그 이상에서는 약간씩 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 아미드형수지는 전 pH의 범위에서 12.5~22 mg-M/g-R 정도의 낮은 흡착량을 나타내었으며, pH에 따른 흡착경향은 조합형수지와 비슷하였다. 수지의 종류에 따른 Hg(II)에 대한 흡착량은 전 pH의 범위에서 조합형>인산형>아미드형의 순이었으며, 배위기의 조합에 의한 Hg(II)에 대한 흡착량은 상당히 증가하였

Fig. 11은 $UO_2(II)$ 에 대한 것으로, 인산형 킬레이트수지는 pH가 증가함에 따라 흡착량이 증가하여 pH 7에서 33.5 mg-M/g-R의 최대 흡착량을 보이고 그 이상에서는 약간 감소하였다. 조합형수지는 인산형수지에 비하여 흡착량은 적지만 pH에 따른 흡착경향은 유사하였으며, 아미드형수지는 pH 4 이하에서는 낮은 흡착량을 나타내었으나, pH 5 이상에서는 급속히 증가하여 높은 pH에서는 비슷한 흡착량을 보였다. 한편, 전 pH의 범위에서 평균흡착량은 인산형>조합형>아미드형의 순으로, 배위기의 조합이 오히려 $UO_2(II)$ 의 흡착량은 저하시키는 현상을 나타내었으며, 이러한 결과는 인산형수지가 $UO_2(II)$ 의 흡착에 우수한 성능을 나타낸다는 많은 보고^{12,14)}와 잘 일치하고 있다.

이상의 pH에 따른 흡착량의 관계를 종합해 보면, 본 연구에서 합성한 인산형수지의 중금속이온 흡착

능은 전 pH의 범위에서 평균흡착량이 $UO_2(II) > Cr(VI) > Hg(II) > Cu(II)$ 의 순이었으며, 아미드형 킬레이트수지의 흡착능은 $UO_2(II) > Cr(VI) > Hg(II) > Cu(II)$ 의 순이었고, 조합형 킬레이트수지의 경우에는 $Cu(II) > Hg(II) > UO_2(II) > Cr(VI)$ 의 순이었다. 또한 배위기의 조합으로 인하여 흡착량의 상승효과를 나타낸 것은 $Cu(II)$, $Hg(II)$ 이었다. 보고된 바에 의하면 인산형²¹⁾과 아미드형²²⁾ 킬레이트수지의 흡착메카니즘은 아래와 같이 알려져 있으므로,



본 연구에서 합성한 킬레이트수지가 일반적으로 높은 pH 영역에서 우수한 흡착능을 나타내는 것은 인산기의 수소가 이온화하여 인산기가 2가 음이온으로 되어 이온교환의 방식으로 금속이온이 흡착되거나 아미드기의 아민에 의한 착체의 형성으로 인하여 흡착량이 증가되기 때문이라고 생각된다.

4. 킬레이트수지의 흡착속도

킬레이트수지의 금속이온에 대한 흡착속도는 킬레이트수지를 실제의 폐액에 응용하고자 할 때 중요한 인자가 된다. 본 실험은 실제의 폐액에는 미량의 중금속이온이 존재한다는 것을 감안하여 미량의 중금속이온이 존재할 때의 흡착속도를 측정하여

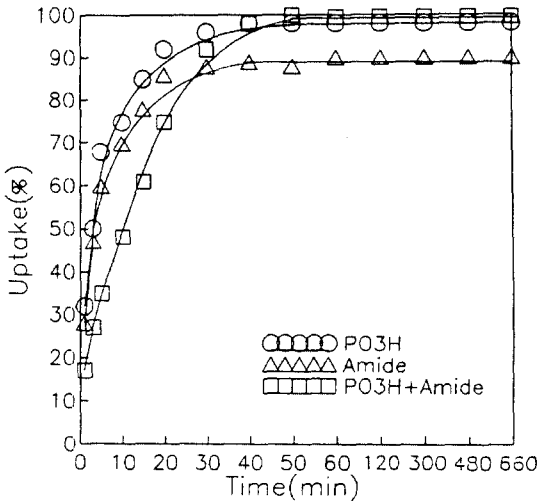


Fig. 12. Adsorption rate for trace Cu(II) on chelating resins.
Chelating resin : 0.25 g, Metal ion solution : 10 ppm, 100 ml, pH 5, Reaction temp. : 15°C .

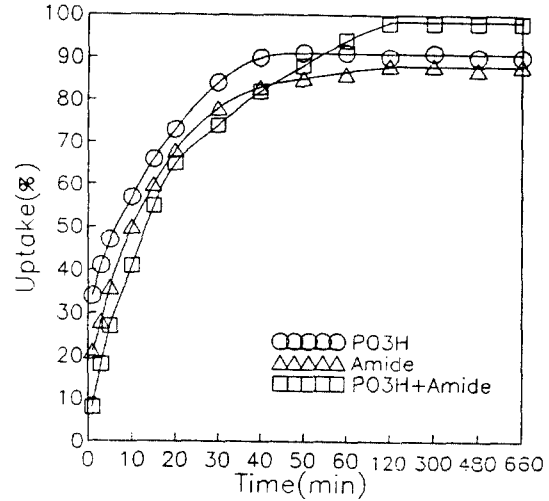


Fig. 14. Adsorption rate for trace Hg(II) on chelating resins.
Chelating resin : 0.25 g, Metal ion solution : 10 ppm, 100 ml, pH 8, Reaction temp. : 15°C .

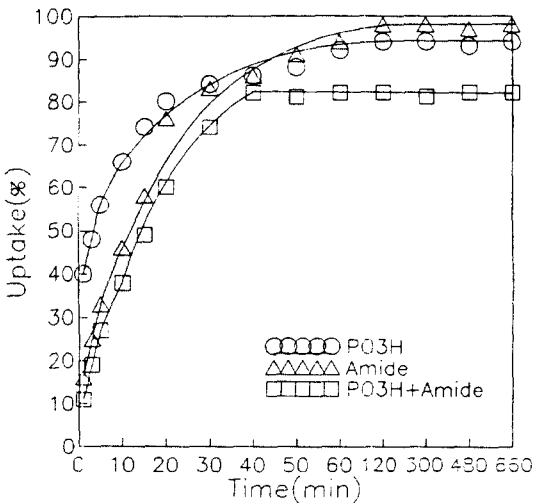


Fig. 13. Adsorption rate for trace Cr(VI) on chelating resins.
Chelating resin : 0.25 g, Metal ion solution : 10 ppm, 100 ml, pH 7, Reaction temp. : 15°C .

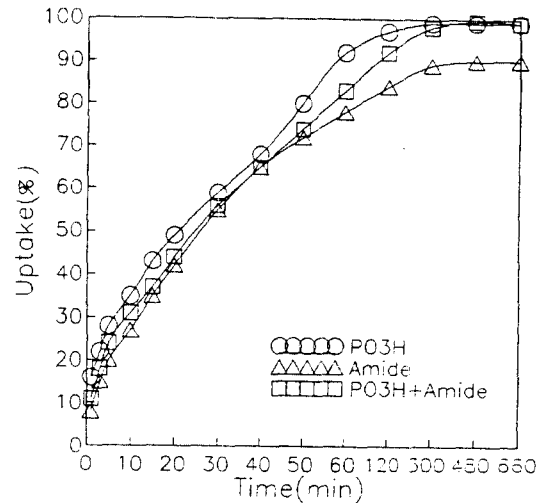


Fig. 15. Adsorption rate for trace UO₂(II) on chelating resins.
Chelating resin : 0.25 g, Metal ion solution : 10 ppm, 100 ml, pH 7, Reaction temp. : 15°C .

본 연구에서 합성한 킬레이트수지의 실제 폐액에 적용할 가능성을 조사하였으며, 그 결과는 Fig. 12~15에 나타내었다.

Fig. 12는 Cu(II)에 대한 것으로, 아미드형수지는 접촉시간이 30분 정도면 흡착평형에 도달하였으나, 인산형과 조합형수지는 접촉시간이 40분이 되어야 흡착평형에 도달하였다. 또한 흡착평형 상태에서의

수지의 종류에 따른 흡착량은 조합형>인산형>아미드형의 순이었다.

Fig. 13은 Cr(VI)에 대한 것으로, 조합형수지는 접촉시간이 40분에서 흡착평형에 도달하였으나, 나머지 두 가지 수지는 거의 2시간이 지나서야 흡착평형에 도달하였다. 또한 흡착평형에서의 흡착량은 세 가지 수지가 모두 80% 이상의 흡착량을 나타내

어, 비록 흡착속도는 느리지만 미량의 Cr(VI)을 처리하는데 이용될 수 있음을 나타내었다.

Fig. 14는 Hg(II)에 대한 것으로, 조합형수지는 접촉시간이 2시간이 되어야 흡착평형에 도달하는 느린 흡착속도를 나타내었으며, 나머지 두 가지의 수지는 1시간 이내에 흡착평형에 도달하였다. 또한 흡착평형에서의 흡착량은 모두 85% 이상으로 우수한 결과를 나타내었다.

Fig. 15는 UO₂(II)에 대한 것으로, 세 가지 수지가 모두 아주 느린 흡착속도를 나타내어 접촉시간이 5시간이 되어야 흡착평형에 도달하였다. 또한 흡착평형에서 인산형과 조합형수지는 거의 100%에 가까운 흡착량을 나타내어 미량의 UO₂(II)에 대해 우수한 성능을 발휘하였다.

이상의 미량의 중금속이온에 대한 흡착속도 실험 결과를 종합하면, 세 가지 수지가 모두 느린 흡착속도를 나타내었는데, 이것은 흡착용기내에서의 수지입자와 중금속이온과의 접촉확률이 작기 때문이라고 생각되었다. 또한 합성된 킬레이트수지는 미량의 중금속이온에 대하여 우수한 흡착능을 나타내므로, 외분식 흡착방식에 의하여 실제의 폐액을 처리하는데 적용 가능하다고 생각되며, 미량의 중금속이온에 대한 흡착실험을 실시한 Collela 등²³⁾의 아미드옥심형수지에 비하여 아미드형수지는 흡착량이 적었지만 나머지 두 수지는 약간 우수한 흡착능을 나타내었다.

VI. 결 론

본 연구에서는 중금속 흡착제거를 위한 다양한 킬레이트수지를 합성하고 이들의 구조에 따른 흡착거동, pH에 따른 흡착량의 변화 및 미량의 중금속이온에 대한 흡착속도를 조사한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 조합형수지의 중금속 흡착을 위한 최적 합성 조건은 DVB=6 wt%, 희석제로 톨루엔을 100 vol% 사용하는 것이었으며, 배위기의 조합에 의해 Cu(II), Hg(II) 등에 대한 흡착능이 상승되는 효과를 나타내었다.

2. 수지의 종류에 따른 중금속이온에 대한 흡착능은 인산형>조합형>아미드형의 순이었고, 조합형수지의 중금속이온의 종류에 따른 흡착능은 Cu(II)>Hg(II)>UO₂(II)>Cr(VI) 순이었다.

3. 합성된 수지들의 미량의 중금속이온에 대한 흡착속도는 인산형>조합형>아미드형의 순이었다.

- 1) Egawa, H., *Kobushi* **34**, 634 (1985).
- 2) 江川博明, 高分子加工, **32**, 86 (1985).
- 3) 江川博明, 古崎新太郎, 日本原子力學會, **29**, 1079 (1987).
- 4) Gregor, H. P., Taifer, M. and Citarel, L., *Ind. Eng. Chem.* **44**, 2834 (1952).
- 5) Dow Chem. Co., Patent Specification, 862636, 43.
- 6) Pepper, K. W., Hale, D. K. and Thomas, L. S., *Chem. Eng. News*, **32**, 1867 (1954).
- 7) Dingman, J. Jr., Siggia, S., Barton, C. and Hiscock, K. B., *Anal. Chem.* **44**, 1351 (1972).
- 8) Leyden, D. E. and Luttrell, G. H., *Anal. Chem.* **47**, 1612 (1975).
- 9) Burwell, R. L., *Chem. Tech.* **3**, 370 (1974).
- 10) Egawa, H., Harada, H. and Shuto, T., *J. Chem. Soc.*, (Japan), **11**, 1773 (1980).
- 11) Barnes, R. N. and Genna, J. S., *Anal. Chem.* **51**(7), 1065 (1971).
- 12) Egawa, H., Nonaka, T. and Maeda, H., *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 3239 (1985).
- 13) 江川博明, 佐伯宏, 工化, **74**(4), 772 (1971).
- 14) Kennedy, J. and Davis, R. V., *Chem. Ind.* 378 (1956).
- 15) Kennedy, J., Lane, E. S. and Robinson, D. K., *J. Appl. Chem.* **8**, 459 (1958).
- 16) Alexandratos, S. D., Strand, M. A., Quillen, D. R. and Walder, A. J., *Macromol.* **18**, 829 (1985).
- 17) Alexandratos, S. D., Quillen, D. R., Willson, D. L., Strand, M. A. and Walder, A. J., *Macromol.* **18**, 835 (1985).
- 18) Kobayashi, S., Tokunoh, M., Saegusa, T. and Mashio, F., *Macromol.* **18**, 2357 (1985).
- 19) Egawa, H., Harada, H. and Nonaka, T., *J. Chem. Soc.* (Japan), **7**, 1767 (1980).
- 20) Kun, K. A. and Kunin, R., *J. Polym. Sic.* **6**, 2689 (1968).
- 21) 정연연, 박사학위논문, 동아대학교, 부산, Korea (1987).
- 22) 신홍철, 박사학위논문, 전북대학교, 전주, Korea (1990).
- 23) Collela, M. B., Siggia, S. and Barnes, R. M., *Anal. Chem.* **52**, 2347 (1980).

(Received September 1, 1992)

참고문헌