

## Chitin 및 Chitosan에의 고정화 탄닌의 금속이온 흡착특성에 관한 연구

김 창 호 · 장 병 권 · 최 규 석

한양대학교 공과대학 공업화학과  
(1992년 8월 5일 접수, 1993년 2월 17일 채택)

### A Study on Adsorption Characteristics of Metallic Ions by Tannin Immobilized on Chitin and Chitosan

Chang - Ho Kim, Byung - Kwon Chang, and Kyu - Suk Choi

Dept. of Industrial Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received August 5, 1992, Accepted February 17, 1993)

**요 약 :** 게껍질과 같은 수산계 폐기물로부터 추출한 chitin과 epichlorohydrin을 반응시켜 epoxy-activated chitin을 합성하였다. 이것을 hexamethylene diamine을 사용하여 aminohexyl chitin을 합성하였고 다시 epichlorohydrin과 반응시켜 epoxy-activated aminohexyl chitin을 합성하였다. 최종적으로 epoxy-activated aminohexyl chitin을 tannin용액과 반응시켜 tannin을 고정화시킨 chitin(Resin I)을 합성하였다. 또한 chitosan과 silane coupling agent인  $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxy silane을 반응시켜 tannin을 고정화시킨 chitosan(Resin II)을 합성하였다. pH를 변화시키면서  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+6}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$  및  $\text{UO}_2^{+2}$ 와 같은 금속이온들에 대한 고정화 tannin의 흡착은 batch법으로 측정하였다. 금속이온들에 대한 이들 고정화 tannin의 흡착 경향은 pH의 증가와 더불어 흡착능이 증가하였다. 또한 pH의 변화, 접촉시간, 수지의 양 그리고 금속이온의 농도에 따른 Resin(I)과 Resin(II)의 흡착능을 검토하였다. 결과적으로 chitin과 chitosan에 고정화시킨 tannin은 uranyl이온에 대해 좋은 흡착능을 보였다.

**Abstract:** Epoxy-activated chitin was synthesized by the reaction of epichlorohydrin with chitin which was isolated from waste marine sources such as crab shell. Followed by the reaction of epoxy-activated chitin with hexamethylenediamine, the aminohexyl chitin was synthesized. The aminohexyl chitin was subsequently reacted with epichlorohydrin to prepare the epoxy-activated aminohexyl chitin. Finally, the tannin-immobilized chitin (Resin I) was synthesized by the reaction of tannin solution with epoxy-activated aminohexyl chitin. Using silane coupling agent, the tannin-immobilized chitosan (Resin II) was synthesized by the reaction of  $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxy silane with chitosan which was prepared by the deacetylation of chitin. Upon the pH variation, adsorptivities of these immobilized tannins to the metal ions such as  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+6}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$  and  $\text{UO}_2^{+2}$  ions were determined by batch method. The adsorptivity tendencies of these immobilized tannin to the most of metallic ions were increased with pH. Furthermore, the adsorptivities of Resin(I) and Resin(II) upon the variation of pH, contact time, amount of resin and concentration of metal ion were investigated. As a result, it was found that these immobilized tannin on both chitin and chitosan showed good adsorptivities for uranyl ion.

## 1. 서 론

킬레이트 고분자는 고분자 사슬에 결합된 배위자가 금속이온과 킬레이트환을 형성하여 배위흡착하는 특성을 지닌 기능성 고분자로서 주목을 끌고 있다.

천연 킬레이트 고분자의 일종인 chitin은 게, 새우 등의 갑각류의 외골격과 조류나 균류 같은 고등식물의 세포벽에 함유되어 있는 천연 고분자로서 자원이 풍부하고 또한 무독성, 무공해성, 생분해성 등의 특성이 있어 흡착제나, 필름, 섬유, 의약품, 식품공업 등으로의 응용이 연구되고 있다[1, 2].

Alizarin[3], quercetin, morin[4] 등과 같은 biopigment들이 aqueous system에서 많은 양의 uranium을 모을 수 있음을 Sakaguchi 등이 밝힌 바 있다. 이런 결과들을 분석해보면, biopigment에 있는 인접한 hydroxy기로 uranyl ion이 coordinate됨을 알 수 있다. 다수의 인접한 hydroxy기를 가진 tannin이 uranium에 높은 친화성을 가지며 uranyl ion에 대하여 킬레이트 형성능이 있는 것으로 발표되고 있다[5].

이미 agarose gel을 담체로 한 고정화 tannin을 합성하여 uranium을 회수하는 연구가 Nakajima 등에 의해 이루어졌으며[6], cyanogen bromide(CNBr)나 epichlorohydrin을 사용하여 aminoethyl cellulose의 공유결합에 의해 고정화 tannin을 얻은 바 있고[7], cyanogen bromide 방법에 의해 제조된 고정화 tannin의 성질에 대해 보고 된 바 있다[8].

본 연구에서는 chitin과 이것의 탈아세틸화 유도체인 chitosan을 담체로하여 여기에 천연에서 손쉽게 얻을 수 있는 tannin을 고정화시켜 새로운 킬레이트 고분자를 합성하고 이것에 대한 금속이온 및 uranyl ion의 흡착특성을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2. 1. 시약 및 시료

Chitin은 계껍질로부터 단리하여 사용하였고, 염산, 질산, 초산, 수산화나트륨 epichlorohydrin 등은 Junsei Chem. Co.의 시약 1급을, silane coupling제인  $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxy silane은 Shinetsu Chem. Co.의 시약 1급을 에탄올, 에테르등 용매류는 Shinyo Pure Chemicals의 시약 1급을 사용하였으며, tannin은 Janssen Chemicals의 시약 1급을, sodium borohydride는 Wako Pure Chem. Co.의 시

약 1급을 사용하였고, 금속의 질산염들은 Kanto Chem. Co.의 시약 1급을 사용하였다.

### 2. 2. Chitin의 단리

Chitin의 분리정제는 Hackman법[9]을 개량한 다음과 같은 방법을 사용하였다. 즉, 수거한 계껍질을 실온에서 2N HCl 수용액에 12시간 침적시켜 탄산칼슘을 용출시킨 후 분쇄한다. 분쇄한 분말을 다시 2N-HCl 수용액 중에서 24시간 실온처리하고 충분히 세척한 후 15°C이하에서 4% NaOH 수용액으로 24시간 처리로 단백질을 분해시켰다. 이와 같은 처리를 각 3회 반복한 후 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-1N HCl 수용액으로 6시간 처리하여 색소를 산화시키고 마지막으로 알칼리 처리한 후, 증류수, 에탄올, 에테르로 세척 건조하여 순백색의 chitin chip을 얻었고 이를 분쇄하여 80~120 mesh의 chitin을 시료로 사용하였다.

### 2. 3. Chitosan의 제조

계껍질로부터 단리한 80~120 mesh의 chitin을 Mima[10]의 방법, 즉 47% NaOH 수용액으로 110°C에서 1시간 동안 탈아세틸화반응을 행하여 chitosan을 제조하였고, 탈아세틸화도를 향상시키기 위해서 위와 같은 반응을 4회 반복하였다. 반응 후에 chitosan을 증류수로 충분히 씻어서 알칼리를 제거하고 에탄올, 에테르 순으로 씻고 70°C에서 진공건조하였다.

### 2. 4. Epichlorohydrin을 사용한 고정화탄닌의 제조

#### 2. 4. 1. Alkali-chitin의 제조

Chitin 시료 10g에 150ml의 물을 가하고 4°C로 냉각시킨후 6N NaOH 150ml를 첨가하여 교반하고 4°C에서 30분동안 정치하여 alkali-chitin을 제조하였다.

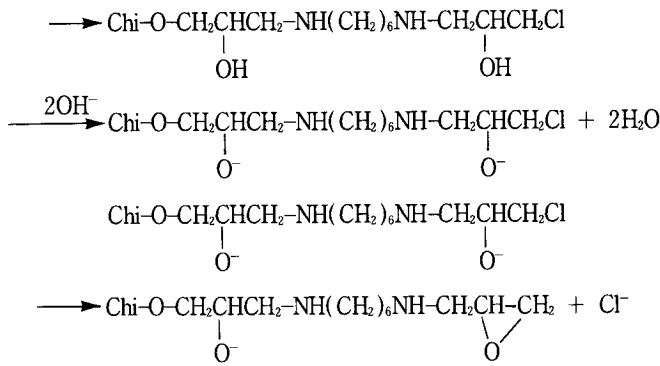
#### 2. 4. 2. Epoxy-activated chitin의 합성

상기 alkali-chitin에 물 600ml를 가하고 60°C에서 30분동안 교반한 후 epichlorohydrin 390.37ml를 가하고 35°C에서 120분 동안 교반하면서 반응시킨다. 생성된 epoxy-activated chitin을 여과하고 에테르로서 3회 세척한후 물로 충분히 세척하였다.

#### 2. 4. 3. Aminoethyl chitin의 합성

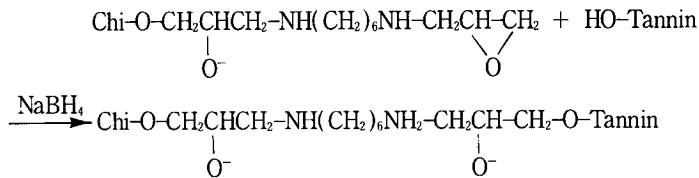
상기 epoxy-activated chitin에 0.625% hexamet-





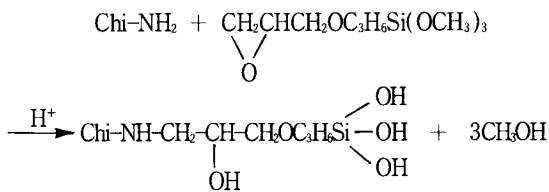
Chi-OH : chitin을 나타냄

- Tannin-Immobilized on chitin

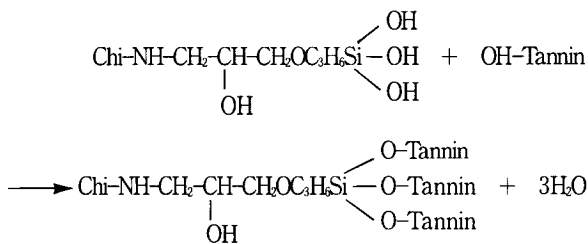


Silane coupling제를 사용한 고정화탄닌의 반응 메카니즘

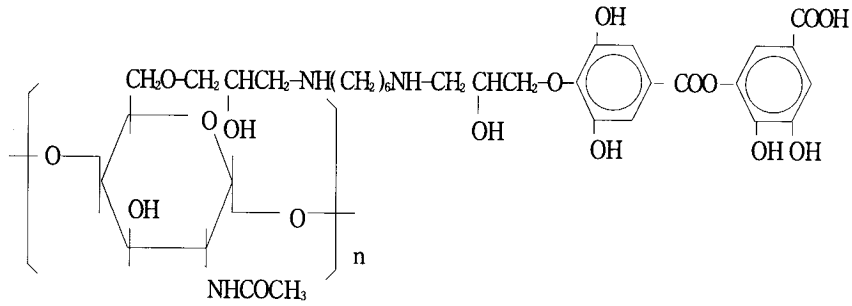
- Chitosan과 silane coupling제의 epoxide 고리개환반응 및 methoxide의 가수분해



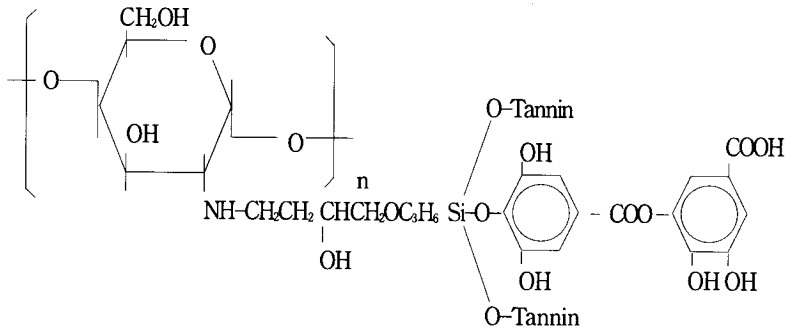
- Tannin과 silanol group과의 self-condensation



Chi-NH<sub>2</sub> : chitosan을 표시



Immobilized Tannin on Chitin(Resin I )



Immobilized Tannin on Chitin(Resin II )

2. 6. 금속이온의 흡착실험

앞에서 제조한 킬레이트 고분자들의 금속이온 흡착 실험은 batch법을 이용하였다. 즉  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Ba^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Cr^{+6}$ ,  $Pb^{+2}$  및  $UO_2^{+2}$  등의 100ppm 이온 용액들에 질산을 가하여 pH를 조절한 후 이들 용액 25mℓ에 각 킬레이트 고분자를 0.1g씩 가하고 때때로 흔들어 주면서 24시간 동안 실온에서 방치시켜 금속 이온들을 흡착시킨 후 고분자를 여과하고 여액중의 잔존하는 금속이온의 농도를 분석하여 흡착된 금속이온의 양을 결정하였다.

2. 7. 분석

합성된 킬레이트 고분자들의 구조는 FTIR (Nicolet, Model 5-DX)을 이용한 적외선흡수스펙트럼으로 확인하였다.

흡착실험이 끝난 여액중의 금속이온 농도는 원자흡광광도계(GBC 903)로 측정하였고 우라닐이온 분석

은 Milton Roy Spectronic 21을 이용하여 Arsenazo III에 의한 흡광광도법[11]으로 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. Epichlorohydrin을 사용한 immobilized tannin의 합성

수산계 폐기물인 계깍질로부터 2.2의 방법으로 순백색의 chitin chip을 얻었고, 이를 80~120 mesh로 분쇄하여 분말 chitin을 제조하였다.

Chitin을 6N NaOH 수용액으로 처리하여 alkali-chitin을 제조한후 가교제로 epichlorohydrin의 몰수를 변화시키면서 가하고 반응온도와 반응시간을 변화시키면서 epoxy-activated chitin을 합성하였고, 미반응된 epichlorohydrin을 물로 세척하였다.

Table 1 에서는 epichlorohydrin의 양을 0.05몰부터 0.5몰까지 변화시켜가면서 전환율을 측정할 결과

**Table 1.** Effect of Reaction Temperature and Amount of Epichlorohydrin in the Reaction with Alkali Chitin

Reaction Temperature (°C)	Epichlorohydrin (mol)/Chitin 1g	Conversion Ratio (%)
35	0.05	1.5
	0.10	2.3
	0.20	4.4
	0.50	6.3
60	0.05	1.1
	0.10	1.3
	0.20	2.7
	0.50	3.2
90	0.05	1.0
	0.10	1.2
	0.20	1.4
	0.50	3.1

\* Reaction time : 30min.

\* Conversion ratio=

$$\frac{(\text{wt. of epoxy-activated chitin}) - (\text{wt. of reacted chitin})}{(\text{wt. of reacted chitin})}$$

**Table 2.** Effect of Reaction Time in the Reaction of Epichlorohydrin with Alkali Chitin at 35°C

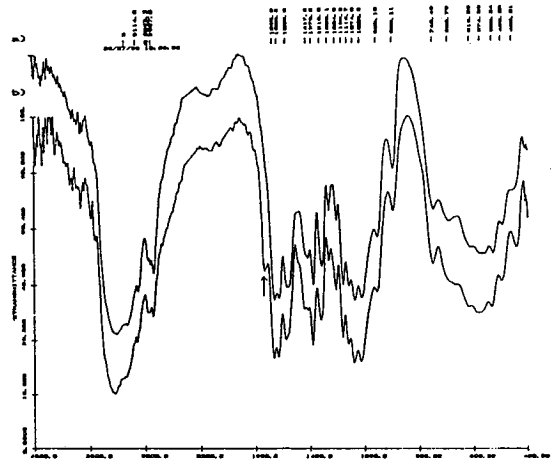
Reaction Time (min.)	30	60	120	180
Conversion Rate (%)	6.3	7.2	8.9	4.3

\* Epichlorohydrin 0.5mol/Chitin 1g

를 나타내었다. Epichlorohydrin은 0.5몰일때 반응 온도는 35°C 일때 전환율이 가장 높은것으로 나타났다.

Table 2에서는 35°C 반응에서 epichlorohydrin양을 0.5몰로 고정시키고 반응시간을 변화시켜가면서 전환율을 측정한 결과이다. 반응시간이 증가함에 전환율은 증가하여 120분일때 최대를 나타냈으며 180분일때는 감소하였다. 이것은 도입된 epoxide ring이 가수분해가 일어나기 때문이라고 생각된다[6].

Epoxy-activated chitin에 hexamethylenediamine 수용액을 가하여 aminohexyl chitin을 합성하였다. 여기서 hexamethylenediamine이 epoxy-activated matrix와 tannin 리간드 사이에 spacer arm으로 작용하였으며, Sakaguchi등[6]은 spacer arm이 있는



**Fig. 1.** IR spectra of chitin and immobilized tannin on chitin(Resin I).

a) Chitin

b) Immobilized tannin(Resin I)

고정화 tannin이 없는 고정화 tannin보다 더 많은 양의 우라늄을 흡착한다고 보고된 바 있다.

Aminohexyl chitin에 다시 가교제로 epichlorohydrin을 가하여 epoxy-activated aminohexyl chitin을 제조하고 여기에 tannin 수용액을 가하여 최종 생성물인 고정화 tannin을 합성하였다(Resin I).

Fig. 1은 합성한 고정화 tannin, Resin I의 적외선 흡수스펙트럼을 나타내었는데, 1,720cm<sup>-1</sup> 부근의 C=O 신축진동에 귀속하는 흡수가 관측되어 반응이 진행되었음을 확인할 수 있었다.

### 3. 2. Silane coupling제를 사용한 immobilized tannin의 합성

Chitin을 2.3의 방법으로 탈아세틸화하여 chitosan을 제조하였다. 이 chitosan을 10% acetic acid에 용해하여 tannin과 silane-coupling제( $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxy silane)를 첨가하여 반응시켰다. Epoxide ring이 개환되면서 chitosan의 -NH<sub>2</sub>와 반응하고 methoxy기가 가수분해가 일어나 silanol이 생성된다. Silanol의 OH와 tannin의 OH가 축합반응에 의해 물이 생성되고 고정화 tannin이 생성된다. 반응액을 건조시켜 80~200 mesh로 분쇄하여 Soxhlet 장치를 이용하여 미반응 tannin을 완전히 제거하였다(Resin II).

Table 3에서는 tannin의 양과 silane-coupling제의

Table 3. Adsorptivities of Uranyl Ion with the Variation of the Amount of Silane Coupling Agent and Tannin for Resin II

Condition		Q'ty of Tannin used, g(Chitosan 0.5g)					
		5		10		15	
Adsorptivity		Rate (%)	Q'ty(mg/g)	Rate (%)	Q'ty(mg/g)	Rate(%)	Q'ty(mg/g)
Silane Coupling Agent(ml)	0.5	60.46	15.12	75.51	18.88	76.78	19.20
	1.0	66.06	16.52	85.63	21.41	86.09	21.52
	2.0	81.03	20.26	87.35	21.84	88.04	22.01
	3.0	85.97	21.49	90.11	22.53	93.56	23.39

\* Reaction temperature: 60°C \* Reaction time: 120min.

※ Adsorption condition

1) Uranyl ion conc. and sol'n volume: 100ppm, 25ml 2) Contact time: 24hrs 3) Room temp. 4) Sample: 0.1g

Table 4. Adsorptivities of Uranyl Ion in Variation with Reaction Time and Temperature(Resin II)

Condition		Reaction temperature(°C)					
		35		60		65	
Adsorptivity		Rate (%)	Q'ty(mg/g)	Rate (%)	Q'ty(mg/g)	Rate (%)	Q'ty(mg/g)
Reaction Time (min.)	30	93.79	23.45	95.98	23.99	95.63	23.91
	60	94.60	23.65	94.48	23.62	93.91	23.48
	120	94.83	23.71	93.56	23.39	91.72	22.93
	180	96.32	24.08	92.76	23.19	88.04	22.01

\* Tannin 15g/Chitosan 0.5g

※ Adsorption condition

1) Uranyl ion conc. and sol'n volume: 100ppm, 25ml 2) Contact time: 24hrs 3) Room temp. 4) Sample: 0.1g

양을 변화에 따른 uranyl ion의 흡착능을 조사해 본 결과, 제조한 시료중 tannin의 양이 15 g일때 silane coupling제의 양이 3ml일때 uranyl ion의 흡착능이 최대를 나타내었다.

Table 4는 반응온도와 반응시간을 변화시켜감에 따라 uranyl ion의 흡착능을 살펴보았는데 35°C일때는 반응시간이 증가함에 따라 흡착능이 증가하였지만 60°C, 90°C일때는 반응시간이 증가함에 따라 흡착능이 감소하였다. 이것은 60°C 나 90°C의 비교적 높은 온도에서는 고정화된 tannin의 산화로 인해 시료의 흡변현상으로 시간이 증가 할수록 흡착능이 감소되는 것으로 생각된다.

Fig. 2는 합성한 고정화 tannin, Resin II의 적외선 흡수스펙트럼을 나타내었는데, 1,720cm<sup>-1</sup> 부근의 C=O 신축진동에 귀속하는 흡수와 1,200cm<sup>-1</sup> 부근의 에스테르의 C-O 신축진동에 귀속하는 흡수와 800cm<sup>-1</sup> 부근의 Si-OC deformation peak가 관측되어 반응이 진행되었음을 확인할 수 있었다.

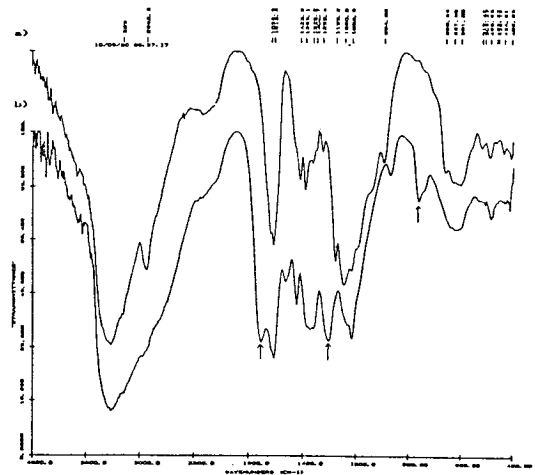


Fig. 2. IR spectra of chitin and immobilized tannin on chitosan(Resin II).

a) Chitin

b) Immobilized tannin(Resin II)

Table 5. Adsorptivities of Various Metal Ions with the Variation of pH to Resin I

Metal Ions	pH 2		pH 4		pH 6	
	Rate(%)	Q'ty(mg/g)	Rate(%)	Q'ty(mg/g)	Rate(%)	Q'ty(mg/g)
Ca <sup>2+</sup>	0	0	0	0	1.25	0.31
Co <sup>2+</sup>	1.69	0.42	4.41	1.10	9.52	2.38
Cr <sup>6+</sup>	51.60	12.90	39.83	9.96	20.91	5.23
Cu <sup>2+</sup>	2.42	0.61	27.50	6.88	74.79	18.70
Ni <sup>2+</sup>	0	0	1.15	0.29	3.55	0.89
Pb <sup>2+</sup>	9.15	2.29	57.42	14.36	*	*
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	3.89	0.97	74.02	18.51	94.60	23.65

\* Adsorption condition

1) Metal ion conc. and sol'n volume : 100ppm, 25ml 2) Contact time : 24hrs 3) Room temp. 4) Sample : 0.1g

Table 6. Adsorptivities of Various Metal Ions with the Variation of pH to Resin II

Metal Ions	pH 2		pH 4		pH 6	
	Rate(%)	Q'ty(mg/g)	Rate(%)	Q'ty(mg/g)	Rate(%)	Q'ty(mg/g)
Ca <sup>2+</sup>	0	0	0	0	0	0
Co <sup>2+</sup>	0.27	0.07	6.35	1.59	18.65	4.66
Cr <sup>6+</sup>	52.60	13.15	32.64	8.16	19.37	4.84
Cu <sup>2+</sup>	1.68	0.42	23.06	5.77	83.63	20.91
Ni <sup>2+</sup>	0	0	0	0	2.75	0.69
Pb <sup>2+</sup>	5.58	1.40	65.10	16.28	*	*
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	24.87	6.22	78.85	19.71	96.44	24.11

\* Adsorption condition

1) Metal ion conc. and sol'n volume : 100ppm, 25ml 2) Contact time : 24hrs 3) Room temp. 4) Sample : 0.1g

### 3. 3. 금속이온의 흡착실험

pH의 변화에 따른 여러가지 금속이온에 대한 흡착능을 Table 5와 Table 6에 나타내었는데 Resin I, Resin II 모두 Cr<sup>6+</sup>을 제외한 금속이온은 pH가 증가함에 따라 흡착능이 감소하였으며 uranyl ion이 다른 금속이온에 비해 월등한 흡착능을 보여 선택성이 있음을 나타냈다.

Fig. 3은 수지의 양이 0.1g, 흡착 시간이 24시간, uranyl ion의 농도가 100ppm일때 Resin I에 대한 용액 pH의 변화에 따른 uranyl ion의 흡착능을 나타내었다. pH가 증가함에 따라 흡착능은 급격히 증가하여 pH 6에서 95% 정도의 흡착율을 나타내었다.

Fig. 4는 Resin II 대하여 나타내었는데 Fig. 3과 비슷한 경향을 나타냈으나 pH 2에서 Resin I보다 약간 더 높은 흡착능을 나타내었다. Fig. 5는 흡착시

간이 24 시간, uranyl ion의 농도가 100ppm(pH 6) 일때 Resin I에 대한 수지양의 변화에 따른 uranyl ion의 흡착능을 나타내었는데 수지양이 증가함에 따라 흡착율은 80% 정도부터 증가하여 100mg에서 흡착율이 최대를 나타내어 흡착율이 평형을 이루었지만 수지 1g당 흡착되는 uranyl ion의 흡착량은 exponential하게 감소하였다.

Fig. 6은 Resin II에 대해 나타내었는데 Fig. 5와 비슷한 경향을 나타내었으나 Resin II에서는 50mg에서 최대 흡착율을 나타내어 흡착율이 평형을 이루었다.

Fig. 7에서는 수지양이 5mg, 흡착시간이 24시간, uranyl ion 용액의 pH가 6일때 Resin I에 대한 uranyl ion 농도의 변화에 따른 흡착능을 측정된 결과이다. 농도가 증가함에 따라 흡착율은 증가하여 100ppm일때 최대를 나타내었고 100ppm 이상에서는



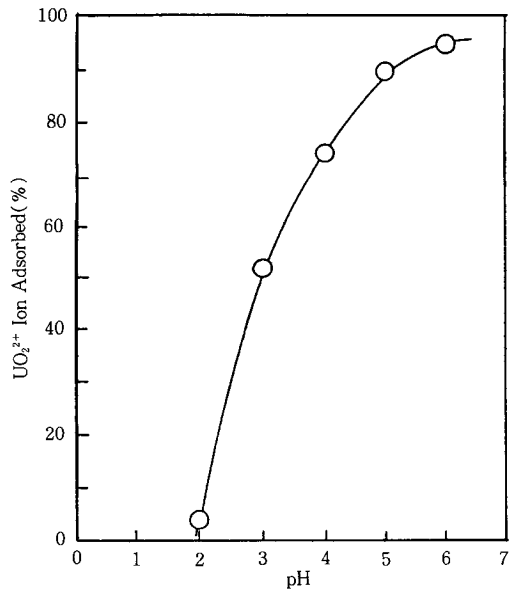


Fig. 3. The adsorption rate of  $UO_2^{2+}$  with the variation of pH to the immobilized tannin(Resin I ). Concentration of  $UO_2^{2+}$  in the adsorption solution was 100ppm and contact time, 24 hr. Amount of adsorbent was 0.1g.

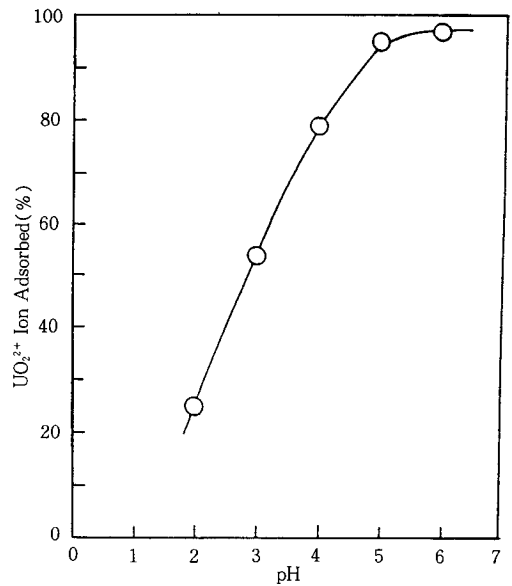


Fig. 4. The adsorption rate of  $UO_2^{2+}$  with the variation of pH to the immobilized tannin(Resin II ). Concentration of  $UO_2^{2+}$  in the adsorption solution was 100ppm and contact time, 24 hr. Amount of adsorbent was 0.1g.

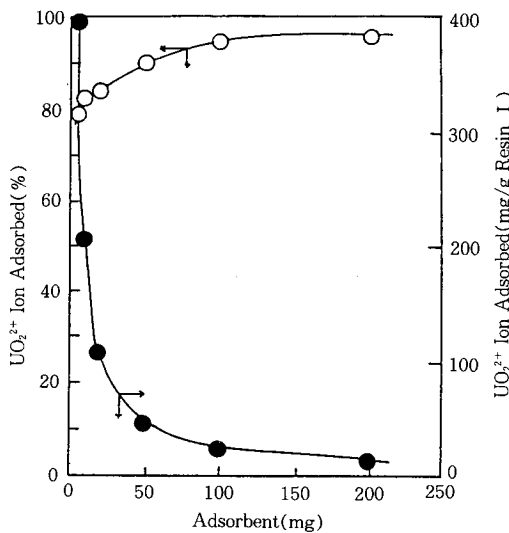


Fig. 5. Effect of the amount of adsorbent(Resin I ) on the adsorption of uranium. Concentration of  $UO_2^{2+}$  in the adsorption solution was 100ppm(pH 6) and contact time, 24 hr.

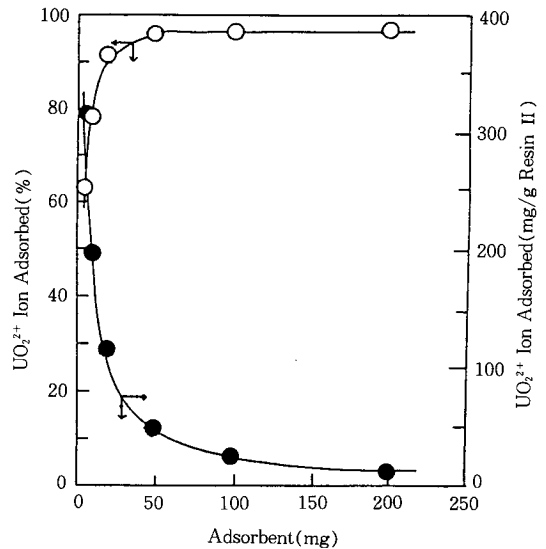


Fig. 6. Effect of the amount of adsorbent(Resin II ) on the adsorption of uranium. Concentration of  $UO_2^{2+}$  in the adsorption solution was 100ppm(pH 6) and contact time, 24 hr.

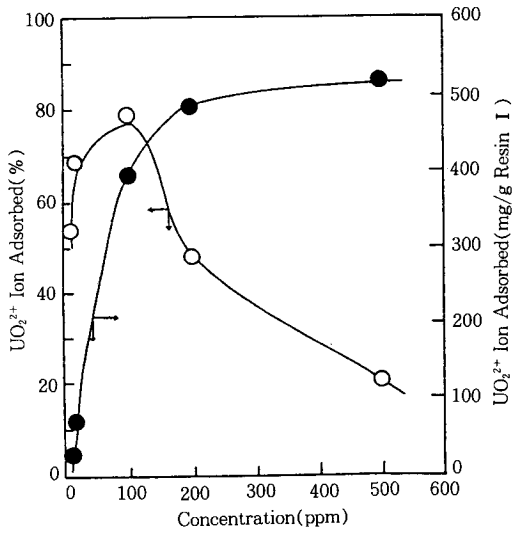


Fig. 7. Effect of the concentration of metal solution (pH 6) on the adsorption uranium by immobilized tannin (Resin I). Amount of adsorbent was 5mg and contact time, 24 hrs.

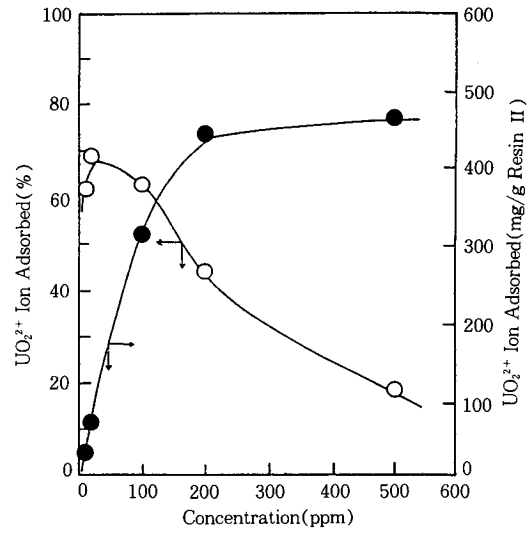


Fig. 8. Effect of the concentration of metal solution (pH 6) on the adsorption uranium by immobilized tannin (Resin II). Amount of adsorbent was 5mg and contact time, 24 hrs.

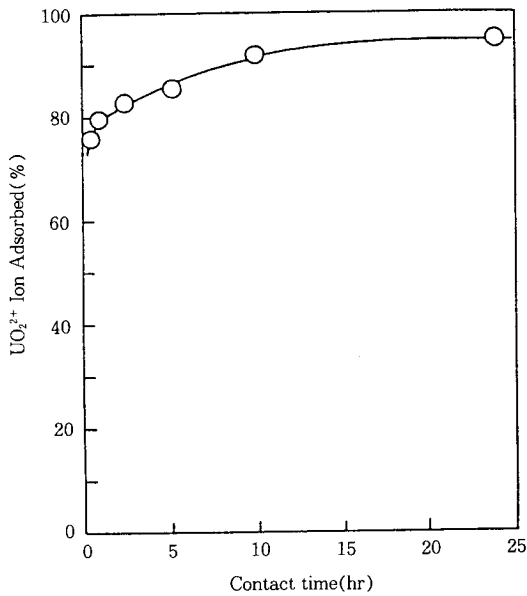


Fig. 9. Time course of uranium adsorption by immobilized tannin (Resin I). Concentration of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> in the solution was 100ppm (pH 6) and amount of adsorbent was 0.1g.

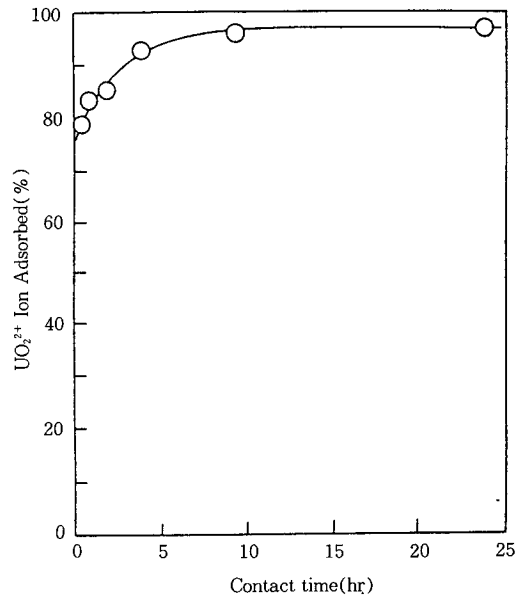


Fig. 10. Time course of uranium adsorption by immobilized tannin (Resin II). Concentration of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> in the solution was 100ppm (pH 6) and amount of adsorbent was 0.1g.

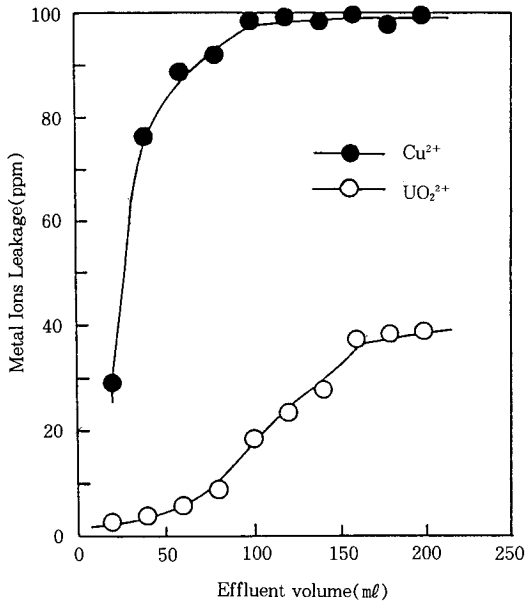


Fig. 11. Breakthrough curves of  $UO_2^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  by immobilized tannin(Resin I). Concentration of metal ion solution was 100ppm (pH 5) and the volumetric flow rate,  $6ml/min$ .

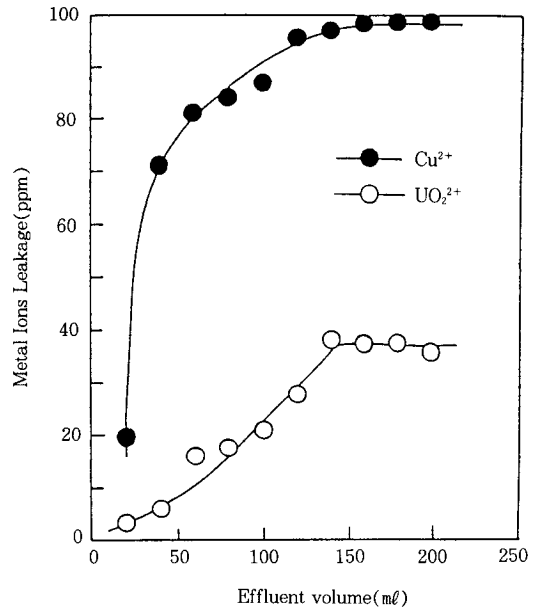


Fig. 12. Breakthrough curves of  $UO_2^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  by immobilized tannin(Resin I). Concentration of metal ion solution was 100ppm (pH 5) and the volumetric flow rate,  $6ml/min$ .

감소하였다. 그러나 수지 1g당 흡착되는 uranyl ion의 흡착량은 급격히 증가하여 200ppm 정도에서 평형을 이루어 약 520mg/g Resin의 최대흡착량을 나타내었다.

Fig. 8에서는 Resin에 대한 uranyl ion농도의 변화에 따른 흡착능을 측정된 결과인데 Fig. 7과 비슷한 경향을 나타내었으나 200ppm 정도에서 최대흡착물을 나타내었고, 약 470mg/g Resin의 최대흡착량을 나타내었다.

Fig. 9, 10에서는 수지량이 0.1g, uranyl ion이 100ppm(pH 6)일때 Resin I, Resin의 흡착시간에 따른 흡착능을 나타내었는데 모두 10시간만에 흡착평형에 도달하였다.

Fig. 11, 12는 Resin I과 Resin II의 길이 15cm, 직경 1.5cm의 column에서의  $Cu^{2+}$ 와  $UO_2^{2+}$  공통 이온에 대한 흡착능을 나타내었는데 혼합 100ppm 용액 약 100ml 유출시  $Cu^{2+}$ 이온은 거의 100ppm이 검출되었으나 uranyl ion은 약 20ppm 정도만이 검출된 결과를 나타내고 있다. 이것으로 보아  $Cu^{2+}$ 에 비해  $UO_2^{2+}$  이

온이 착물 형성능이 강함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

Chitin과 Chitin의 탈아세틸화 유도체인 chitosan을 사용하여 고정화 tannin을 합성하였고 여러 금속이온들에 대한 pH에 따른 흡착특성과 uranyl ion에 대한 흡착특성을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Si-coupling agent를 사용한 고정화 tannin(Resin II)이 epichlorohydrin을 사용한 고정화 tannin(Resin I)보다 pH 전영역에서 약간 높은 흡착능을 나타내었다.

2. 각 고정화 tannin은 pH의 증가와 더불어 흡착능이 증가하였고 pH 6에서 최대 흡착능을 나타내었다.

3. 용액의 금속이온농도를 변화하면서 흡착능을 조사해본 결과 농도가 증가함에 따라 흡착율은 증가하여 수지 I은 20ppm에서 수지는 100ppm에서 최대를 나타내었으며, 수지 1g당 uranyl ion의 흡착량은 증가하다가 500ppm에서 평형을 이루어 수지 I은 약

520mg/g resin의 최대 흡착량을 수지는 약 470mg/g resin의 최대 흡착량을 나타내었다.

4. 수지양을 변화시켜가며 흡착능을 검토한 결과 수지양이 증가함에 따라 흡착율은 상승하여 수지 I은 100mg, 수지 II는 50mg부근에서 각각 최대 흡착율에 도달했으나 수지양이 증가함에 따라 수지 1g당 uranyl ion의 흡착량은 오히려 exponential 하게 감소하였다.

5. 각 고정화 tannin은 10시간만에 흡착이 평형에 도달하였다.

6. 각 고정화 tannin은 다른 금속이온에 비해 월등한  $UO_2^{2+}$  이온의 흡착능(pH 6에서 94~96%)을 나타내어 선택성을 보여주고 있다.

## 감 사

이 연구는 1991년도 교육부 첨단공학(신소재분야) 학술연구 조성비에 의해서 수행되었습니다.

## REFERENCES

1. R. A. A. Muzzarelli, "Natural Chelating Polymer", (1977) Pergmon, New York.
2. R. A. A. Muzzarelli, "Chitin", (1977) Pergmon, New York.
3. T. Sakaguchi, A. Nakajima, *Sep. Sci. Technol.*, **21**, 519(1987).
4. T. Sakaguchi, A. Nakajima, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **40**, 133(1987).
5. T. Sakaguchi, A. Nakajima, *Sep. Sci. Technol.*, **22**, 1609(1987).
6. T. Sakaguchi, A. Nakajima, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **40**, 223(1987).
7. T. Watanabe, Y. Matuo, T. Mori, R. Sano, T. Tosa, and I. Chibata, *J. Solid Phase Bio Chem.*, **3**, 161(1987).
8. T. Watanabe, M. Fujimura, T. Mori, T. Tosa, and I. Chibata, *J. Appl. Bio Chem.*, **1**, 28(1979).
9. R. H. Hackman, *J. Biol. Sci.*, **7**, 168(1954).
10. S. Mima, M. Miya, R. Iwamoto, and S. Yoshikawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1909(1983).
11. K. Ohnishi, Y. Hori, and Y. Tomary, *Bunseki Kagaku*, **26**, 74(1977).
12. Okuda, Takuo, *Nippon Jozo kyokai zasshi*, **78**, 728(1983).
13. T. Watanabe, T. Tosa, N. Sakata, Y. Nunokawa, S. Shiinoki, S. Mikami, *Nippon Jozo Kyokai Zasshi*, **79**, 193(1984).
14. O. H. II, J.E. Hoff, *J. Food Sci.*, **52**, 1267-9, 1272(1987).
15. T. Mori, T. Watanabe, T. Tosa, I. Chibata, K. Iwano, Y. Nunokawa, *Nippon Jozo Kyokai Zasshi*, **76**, 111(1981).
16. T. Watanabe, T. Mori, T. Tosa, I. Chibata, *Biotechnol. Bioeng.* **21**, 477(1979).
17. T. Watanabe, T. Mori, T. Tosa, I. Chibata, *Agric. Biol. Chem.*, **45**, 1001(1981).
18. T. Hashimoto, S. Ichikawa, K. Takahashi, Y. Kazama, *Nippon Jozo Kyokai Zasshi*, **77**, 485(1982).
19. T. Nakabayshi, T. Makita, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkai-Shi*, **19**, 111(1972).