

킬레이트樹脂에 의한 重金屬의 除去

崔奎碩 · 鄭宅相 · 張炳權 · 朴英緒

漢陽大學校 工科大学 工業化學科

(1981년 2월 28일 접수)

Removal of Heavy Metals by Chelate Resins

Kyu Suck Choi, Taek Sang Chung, Byong Kwan Chang and Young Ser Park

Dept. of Industrial Chemistry, Hanyang University

(Received Feb. 28, 1981)

『본연구는 1980년도 문교부학술연구 조성비로 연구되었습니다. 문교부당국에 감사드립니다.』

要約 : 耐熱性인 無機高分子인 silica gel을 擔體로 사용하고 그 表面에 coupling agent를 처리한 후 polyethyleneimine과 tolylene-2,4-diisocyanate를 反應시켜 3次元構造의 킬레이트 高分子을 生成시킨 킬레이트樹脂의 Pb^{++} , Cd^{++} 및 Hg^{++} 이온과 같은 重金屬이온들에 대한 吸着能을 檢討하였고, 셀룰로오스系 天然高分子物質인 corncob를 原料로 하여 이를 여러 가지로 化學的 處理한 후 위와같은 킬레이트高分子을 表面에 처리 生成케한 킬레이트樹脂들에 대하여 Pb^{++} , Cd^{++} 및 Hg^{++} 이온들과 같은 重金屬이온들의 吸着性を 檢討하였다.

Silica gel를 擔體로 하여 만든 킬레이트樹脂는 Pb^{++} 및 Hg^{++} 이온의 경우 다같이 현저한 吸着能의 上昇效果가 관측되나 Ca^{++} 이온의 경우는 이와같은 上昇效果가 관측되지 않는다. Pb^{++} 이온에 대해서는 몇가지 coupling agents를 사용한 경우 pH 3.3 이상에서 다같이 100%의 吸着能을 나타내고 있으며 이들 coupling agents 중에서는 γ -methacryloxy propyl trimethoxy silane 系의 上昇效果가 가장 현저하다(低 pH 領域을 比較할 때). Hg^{++} 이온의 경우는 methacrylate functional silane 系의 coupling agent가 가장 좋은 上昇效果를 나타내고 있으며, pH 4.5에서 最大值(100%)를 나타내고 있다.

天然高分子物質(有機系)인 corncob의 경우는 精製한 corncobs 自體의 吸着能은 $Hg^{++} \gg Pb^{++} > Cd^{++}$ 의 순이었고 20 ppm 정도의 低濃度에서 PEI와 TDI로부터 生成되는 킬레이트高分子을 처리함으로써 吸着能은 크게 向上된다. 그러나 corncobs를 황산이나 水酸化나트륨으로 처리하면 吸着能은 크게 向上되며 pH를 變化시켰을 경우 Hg^{++} 와 Pb^{++} 이온의 경우 각각 pH 3과 4~5부근에서 거의 100%에 이르는 吸着能을 나타내고 있다.

Abstract : Chelate resins were prepared using the heat-resistant inorganic polymer such as silica gel as a carrier, which is treated with several coupling agents and then polyethyleneimine (PEI) with tolylene-2,4-diisocyanate (TDI) stepwise. Their adsorptivities to the heavy metallic ions such as Pb^{++} , Cd^{++} and Hg^{++} ions were tested and compared each other.

Other kinds of chelate resins also were prepared using cellulose series natural polymer as the carrier instead of silica gel mentioned above and their adsorptivities to the heavy metallic ions were also tested.

In the case silica gel carrier was used, the chelate resins showed remarkable improvement in adsorptivities to both Pb^{++} and Hg^{++} ions, but not to Cd^{++} ion.

It showed 100% adsorptivity toward Pb^{++} ion above pH 3.3 for all the cases of the coupling agents used in this study, and γ -methacryloxy propyl trimethoxy silane was found the most effective agent among the coupling agents examined.

The chelate resins of methacrylate functional silane coupling agent showed the best adsorptivity improvement toward Hg^{++} ion, and the maximum (100% adsorptivity) was observed at pH 4.5.

1. 序 論

킬레이트配位子를 가진 많은 高分子化合物들이 合成되었고 이들 高分子킬레이트는 여러가지 金屬이온들을 含有하는 溶液으로부터 特定이온을 選擇적으로 捕集하는 機能性高分子로서 最近 크게 脚光을 받기 시작하였다.

킬레이트配位子들중에서 가장 重要하고 가장 널리 研究되고 있는 것이 窒素系 및 酸素系라 할 수 있다.

窒素系 高分子킬레이트에 대한 이온交換性 및 脫色性 등에 관하여 Feigl 등의 研究가 있고^{1~4} 그 中에서도 脂肪族아민系 및 芳香族아민系의 高分子킬레이트에 관해서는 Kimura, 江川, Dingman 등의 研究가 있다.^{4~11}

酸素系 高分子킬레이트에 관해서는 Bazilevs-kaya, Chromeck, Savitskaya 등의 研究가 發表되고 있는데 이들은 페놀-포르말데히드系 킬레이트樹脂를 製造하여 몇몇 金屬이온들의 吸着能을 發表하고 있다.^{12~14}

北條등은 高分子킬레이트의 熱的 特性을 위시하여 여러가지 特性과 構造를 關連시켜 研究한 結果를 發表하고 있다.^{15~18}

그 밖에 polystyrene에 polyethyleneimine을 grafting시킨 高分子킬레이트 및 $CS_2/EtONa$ 를 처리한 킬레이트 등에 대해서는 Saegusa 등의 研究가 있다.^{19~21}

取近에 와서 silica gel이나 유리粒子같은 無機高分子物質을 高分子킬레이트用 擔體로서 利用한 研究가 몇편 發表되고 있고,^{22,23} 天然有機高分子物質 自體를 高分子킬레이트로 利用한 研究가 상당히 活氣를 띄고 있다. 이 系列에는 cellulose 및 그 유도체系²⁴와 아미노酸과 그 유도체系^{25~27} 및 脂肪酸유도체系 등이 發表되고 있

다.²⁸

本研究는 silica gel을 擔體로 하여 polyethyleneimine(PEI)과 tolylene-2,4-diisocyanate(TDI)를 反應시킨 3次元網狀構造의 高分子킬레이트를 그 表面에 生成시킨 킬레이트樹脂와 corn-cob를 試料로 하여 그 自體 및 이에 킬레이트高分子를 反應시켜 얻은 킬레이트樹脂에 대하여 Pb^{++} , Cd^{++} 및 Hg^{++} 이온들의 吸着能을 檢討하였다.

2. 實 驗

2-1. 試藥

Tolylen-2,4-diisocyanate는 東京化成工業株式會社の 試藥 1級의 것을 사용하였으며, polyethyleneimine은 Badische Anilin- & Soda-Fabrik(BASF) 社の Polymin P grade의 것을 사용하였다. 그밖에 dithizone, 클로로포름, n -헥산 및 重金屬의 窒素鹽들 즉 窒酸나트륨, 窒酸카드뮴, 窒酸수은등은 關東化學株式會社製의 試藥 1級의 것을 사용하였으며, coupling agents인 N - β -aminoethyl- γ -aminopropyl trimethoxy silane, methacrylate functional silane 및 hexamethyl disilane은 Dow Corning Co. 의 試藥特級을 사용하였고, 역시 coupling agent인 γ -methacryloxy propyl trimethoxy silane(KBM 503)은 日本信越社の 試藥特級을 사용하였다.

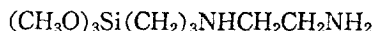
黃酸은 三德藥品株式會社の 試藥 1級의 것을 사용하였고, 無水黃酸나트륨은 日本試藥工業株式會社の 試藥 1級, 鹽化나트륨은 松永化學工業株式會社の 試藥級을, 아닐린 및 아세트산은 石津製藥株式會社の 試藥 1級을 각각 사용하였다.

2-2. 粒狀킬레이트樹脂의 製造

먼저 本研究에서 사용한 coupling agents의

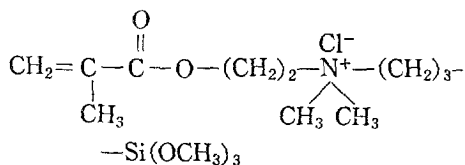
名稱과 構造를 나타내던 다음과 같다.

A₁: *N*-β-aminoethyl-γ-aminopropyl trimethoxy silane (1% 水溶液을 사용)



A₂: Methacrylate functional silane

(1% 水溶液을 사용)



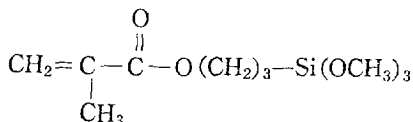
A₃: Hexamethyl disilazane

(1% 아세톤溶液을 사용)



A₄: γ-Methacryloxy propyl trimethoxy silane (KBM 503)

(0.5% 아세트산水溶液 (1%) 을 사용, 즉, 0.5g KBM 503 + 99.5g 의 1% 아세트산水溶液)



이 coupling agent 溶液 100ml 에 silica gel 25 g 을 12時間 동안 浸漬시킨 후 105°C 에서 15分間 乾燥시키고 이들을 3 개의 비이커에 각각 4g 씩 취하고 H. H. H. Fang 및 E. S. K. Chian 의 方式²⁹에 따라 PEI 와 TDI 를 처리하였다. 즉, 0.67 %의 PEI 水溶液에 넣어 1分間씩 浸漬시킨 후 105°C 에서 30分間 乾燥시킨다. 이들을 다시 0.5 % TDI 헥산溶液에 1分間 浸漬시킨 다음 105°C 에서 30分間 (Pb⁺⁺이온 吸着用), 90分間 (Hg⁺⁺이온 吸着用) 및 120分間 (Cd⁺⁺이온 吸着用)씩 curing 시킨다 (이렇게 製造한 킬레이트樹脂를 SA₁R, SA₂R, SA₃R, SA₄R 로 略記한다).

2-3. Corncob 의 처리

2-3-1. 酸 또는 알칼리처리

粒徑 4.4~5.8 mm 의 corncob 를 조정된 濃度의 黃酸 또는 水酸化나트륨水溶液속에서 30分間 浸漬시키고 이를 꺼내 증류수로 중성이 될 때까지 씻은 다음 乾燥시켰다.

2-3-2. Corncob 킬레이트樹脂의 製造

粒狀 corncob 를 사용하여 2)의 方式에 따라 킬레이트樹脂를 제조하였다.

2-4. 重金屬이온의 吸着實驗

Cd⁺⁺, Pb⁺⁺ 및 Hg⁺⁺이온 (室酸鹽을 사용)의 20ppm 溶液 30 ml 씩을 취하고 위에서 製造한 silica gel 킬레이트樹脂의 경우는 0.5 g 씩을, corncob 킬레이트樹脂는 1 g 씩을 加하고 혼든 후 48時間 室溫에서 放置하여 吸着시켰다.

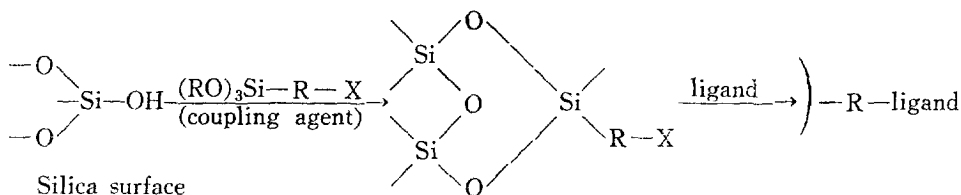
2-5. 分析方法

Shimadzu-Bausch & Lomb Spectronic 20을 사용하여 dithizone 法에 의한 比色法으로 分析하였다. 즉, 既知濃度의 溶液으로 檢量線을 作成하고 未知濃度의 溶液에 대한 透過率을 읽어 檢量線에 의거하여 濃度를 決定하였다.

3. 結果 및 考察

PEI의 경우는 2次 및 3次아민基가 主로 킬레이트形成에 있어서 配位子로 作用하게 되지만 PEI와 TDI가 反應해서 生成되는 킬레이트樹脂의 경우는 이들 2次 및 3次아민基 이외에 카르보닐基가 包含하게 되고 아민基의 경우도 脂肪族아민基 이외에 芳香族아민基가 包含됨으로 PEI單獨의 경우보다 훨씬 配位能이 強化된 構造를 가지고 있으며 따라서 重金屬이온들과 形成되는 錯物에 있어서의 安定度定數가 훨씬 클 것으로 考察된다.

Burwell²³은 실리카表面에 反應基를 導入시키는 경우 coupling agent를 使用할때를 다음과 같은 構造로 說明하고 있다.



X: halogen, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{CH}-\text{CH}_2$ etc



Silica gel을 擔體로 하고 여기에 PEI와 TDI를 反應시킨 3次元網狀構造를 가진 킬레이트樹脂가 生成된 경우는 擔體와 킬레이트高分子가 物理化學의인 형태로 擔體表面에 附着되어 있을 것으로 생각되지만 coupling agent를 使用한 후 킬레이트高分子를 生成케한 경우는 위에서 그構造를 설명한바와 같이 化學結合으로 連結되어 있는 것으로 考察된다.

Coupling agent를 사용하는 경우는 다소 複雜한 因子들이 關與할 것으로 생각되는데, 그 理由는 擔體와 配位團을 化學의으로 緊密히 結合시켜 킬레이트樹脂로서의 特性을 長期間 保有케하는 作用이외에 이 agent가 킬레이트樹脂의 表面構造特性을 變化시킴으로 因하여 配位能 向上效果나 또는 反對로 降下效果 등이 可能할 것으로 考察되기 때문이다.

實際로 coupling agent를 처리하고 그 위에 킬레이트樹脂를 生成케 한 경우 pH變化에 따른 重金屬이온들에 대한 吸着能을 檢討한 結果를 살펴보면 Pb^{++} 이온에 대한 吸着能은 coupling agent를 使用하지 않은 경우와는 反對現象을 나타내어 pH 上昇과 더불어 吸着量이 增大되어 pH 3.3 以上에서는 어느 coupling agent를 사용한 경우나 모두 100%의 吸着能을 나타내고 있다. pH 1~2에서의 吸着能 增大效果의 順位는 coupling agent의 記號로 表示할 때

$$A_4 > A_2 > A_1 > A_3$$

로 나타낼 수 있다(Fig. 1).

Hg^{++} 이온의 경우는 coupling agent를 사용하지 않은 경우보다 현저히 吸着能이 增大되었고 pH 4~4.5에서 最大值를 나타내고 있다. 吸着能 增大效果의 順位는

$$A_2 > A_1 > A_4 > A_3$$

로 나타내고 있다(Fig. 2).

그러나 Cd^{++} 이온의 경우에 있어서는 Fig. 3에서 알 수 있는 바와같이 coupling agent로 처리한 경우가 처리하지 않은 경우보다 낮으며, 그 吸着能低下效果가 큰것부터 나열하면

$$A_1 > A_4 > A_2 > A_3$$

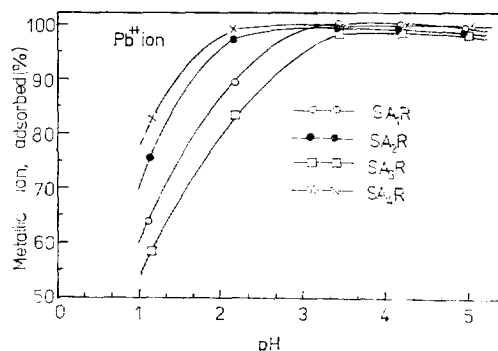


Figure 1. Adsorption rate of Pb^{++} ion with the variation of pH to silica gel-chelate resin treated with coupling agents.

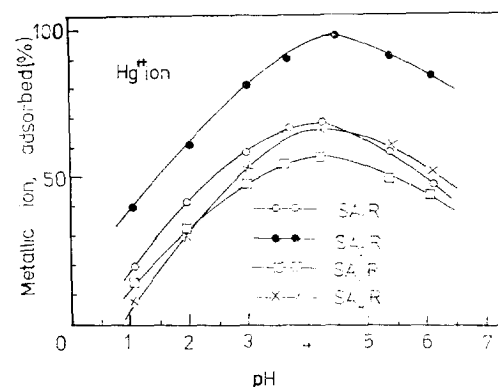


Figure 2. Adsorption rate of Hg^{++} ion with the variation of pH to silica gel-chelate resin treated with coupling agents.

의 順位를 나타내고 있다.

이들 coupling agent의 處理效果를 各重金屬이온들에 대한 吸着量으로 比較해 보면 다음과 같다.

Aminomethoxysilane系인 coupling agent A_1 으로 처리하여 얻은 킬레이트樹脂 SA_1R 의 重金屬이온들에 대한 吸着能은 Pb^{++} 이온에 대해서 가장 좋은 結果를 나타내며 pH 3.5~5.2의 領域에서 100%의 吸着能을 보이고 있으나, Hg^{++} 이온 및 Cd^{++} 이온에 대한 吸着能은 차례로 낮아지고 있으며, Hg^{++} 이온의 경우는 pH 4에서 最大值를 나타내고 있다(Fig. 4).

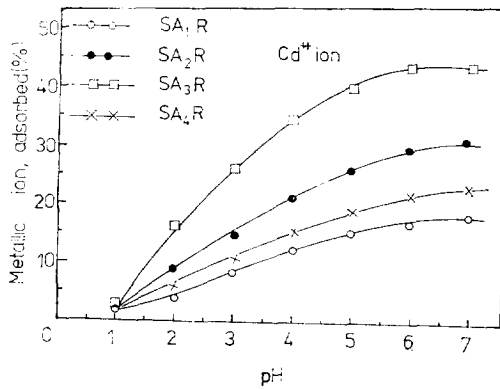


Figure 3. Adsorption rate of Cd^{++} ion with the variation of pH to silica gel-chelate resin treated with coupling agents.

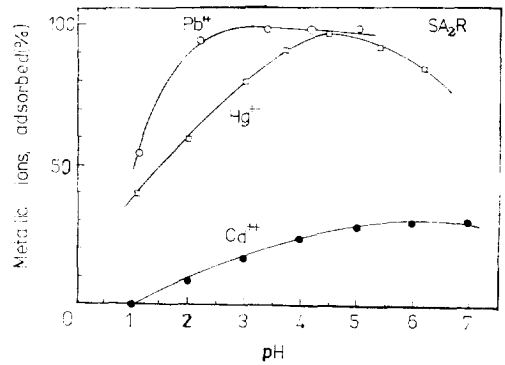


Figure 5. Adsorption rate of metallic ions with the variation of pH to silica gel-chelate resin treated with coupling agent A₂.

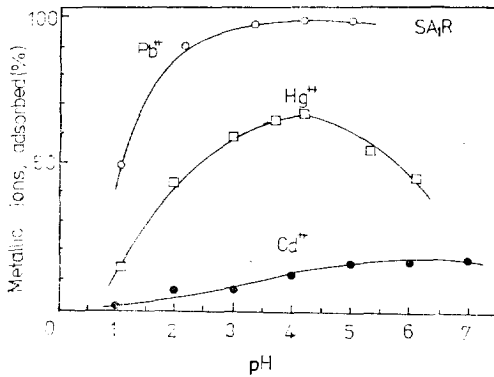


Figure 4. Adsorption rate of metallic ions with the variation of pH to silica gel-chelate resin treated with coupling agent A₁.

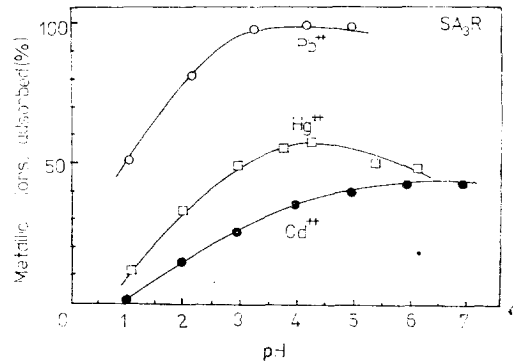


Figure 6. Adsorption rate of metallic ions with the variation of pH to silica gel-chelate resin treated with coupling agent A₃.

Methacrylate functional silane 系인 A₂ coupling agent 를 사용한 경우는 pH 4.5에서 Pb^{++} 및 Hg^{++} 이온에 대하여 다같이 100%의 吸着能을 나타내며 Hg^{++} 이온의 경우는 pH 4.5 이상에서는 pH 增加와 더불어 減少하는 傾向이고 Cd^{++} 이온에 대해서는 가장 낮은 吸着能을 나타내고 있다 (Fig. 5).

Hexamethyl disilazane 系인 coupling agent A₃를 사용한 경우는 Pb^{++} 이온에 대한 吸着能은 좋고 pH 3.5 以上에서 100%의 吸着能을 나타내지만 Hg^{++} 및 Cd^{++} 이온에 대한 吸着能은 대체적으로 낮다 (Fig. 6).

Methacryloxy methoxy silane 系인 coupling agent A₄를 처리한 경우는 A₁으로 처리한 경우

와 대체적으로 類似하나 낮은 pH 領域에서 Pb^{++} 이온에 대한 吸着能은 A₁보다 높은 傾向을 나타내고 있다 (Fig. 7).

이와같이 coupling agent 處理를 한 경우를 檢討해 보면 Cd^{++} 이온에 대해서는 거의 吸着能 上昇效果를 볼 수 없으나 Hg^{++} 이온이나 Pb^{++} 이온에 대해서는 顯著한 上昇效果를 觀測하게 되며 특히 Pb^{++} 이온의 경우 가장 그 效果가 커서 pH 3.5 以上에서는 100%의 吸着能을 나타내고 있다. coupling agent의 種類를 보면 Pb^{++} 이온에 대해서는 methacryloxy methoxy silane 系가 가장 좋은 效果를 나타내고 있고, Hg^{++} 이온에 대해서는 methacrylate functional silane 系가 가장 效果의이다.

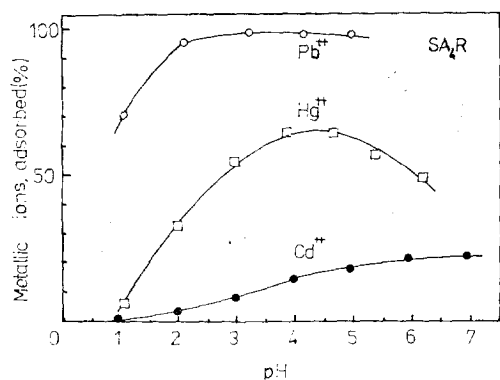


Figure 7. Adsorption rate of metallic ions with the variation of pH to silica gel-chelate resin treated with coupling agent A₄.

Corncob의 경우는 corncob擔體自體의 吸着能보다 PEI와 TDI의 킬레이트樹脂를 corncob表面에 coating 시킴으로서 吸着能의 向上을 초래하고 있다. 즉, Hg²⁺이온의 경우, original corncob의 89% 吸着에 비해 corncob-chelate resin은 97.8%의 吸着能을 나타내며, 또한 Pb²⁺이온이나 Cd²⁺이온의 경우도 original corncob의 吸着能이 각각 91.9%와 64%인데 반해 corncob-chelate resin의 吸着能은 각각 100%와 93.5%를 나타내었다.

pH變化에 따른 corncob-chelate resin의 吸着能을 檢討한 結果는 Fig. 8에 나타내었다. Hg²⁺이온에 대한 吸着能은 pH上昇과 더불어 增加하여 pH 3 부근에서 최고값을 나타내고 그 이상에서는 약간 減少하는 傾向을 보이고 있다. 또한 Pb²⁺이온의 경우는 pH 4에서 최고값을 나타내며 Hg²⁺이온의 경우와 傾向은 유사하나 吸着能은 훨씬 낮다.

Corncob를 黃酸으로 처리하면 pentosan이 溶出되고 그것이 加水分解와 脫水反應을 이르게 furfural이 生成된다는 事實은 잘 알려져 있는바이지만 本研究에서는 아닐린과 아세트산을 사용하여 比色定性으로 이 furfural의 生成을 確認하였다. 처리하는 黃酸의 濃度を 變化시켜 吸着量을 檢討한 結果는 Fig. 9에 나타내었다. 처리한 黃酸의 濃도가 增加할수록 Hg²⁺이온이나 Pb²⁺이온에 대한 吸着能은 多少增加하는 傾向을 보

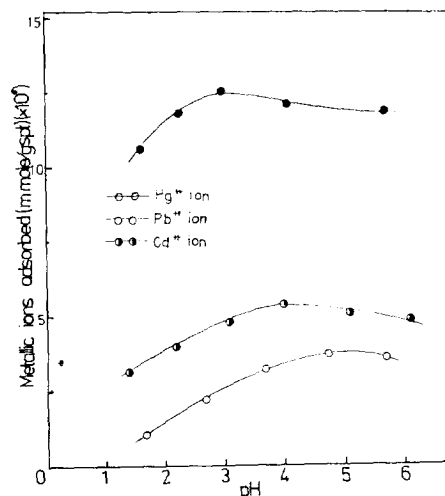


Figure 8. Adsorption rate of metallic ions with the variation of pH to corncob-chelate resin.

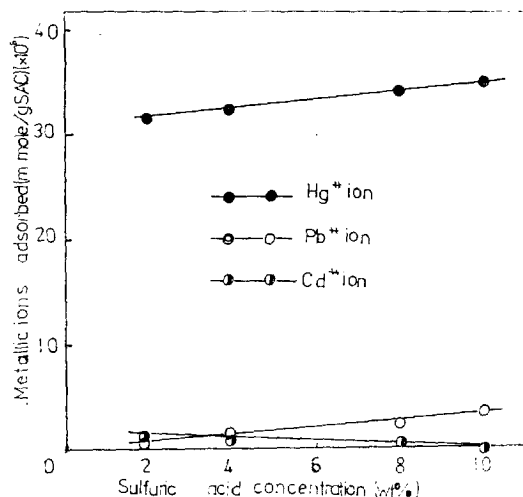


Figure 9. Adsorption rate of metallic ions with the variation of the concentration of H₂SO₄ treated to corncob.

이고 있으나 Cd²⁺이온의 경우는 反對로 多少 減少하는 추세를 보이고 있고 10% 黃酸으로 처리한 경우 吸着量은 0으로 떨어지고 만다. 이와 같은 吸着能의 變化는 黃酸처리로 pentosan의 溶出 외에 잔류 hexose系 polymer의 構造變化 등과 관련되는 것이 豫想되는데, 이것은 黃酸處理時 酸의 濃도가 커질수록 처리된 corncob가 褐色, 黑褐色으로 점차 色變化를 이르는 事實로

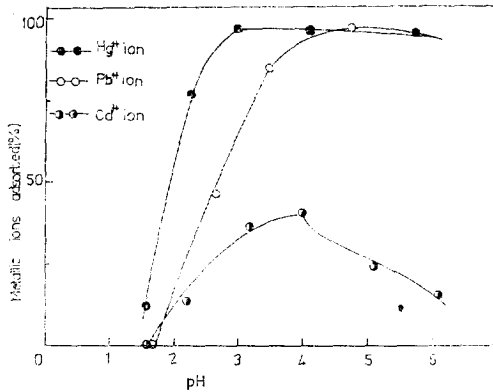


Figure 10. Adsorption rate of metallic ions with the variation of pH to sulfuric acid treated corncob at sol'n concentration of 20 ppm.

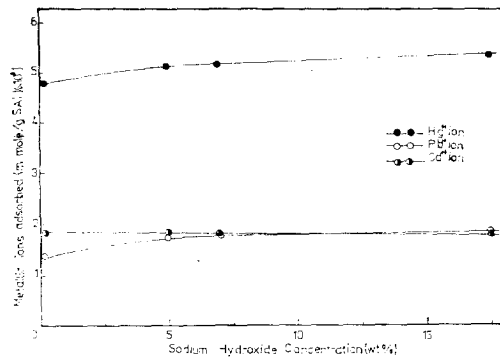


Figure 11. Adsorption rate of metallic ions with the variation of the concentration of sodium hydroxide treated to corncob.

도 確認될 수 있다.

pH 變化에 따른 黃酸處理 corncob 의 吸着能을 檢討해보면 (Fig. 10) Hg²⁺이온과 Pb²⁺이온에 대한 吸着能은 pH 上昇과 더불어 급격히 增加하여 Hg²⁺이온은 pH 3 이상에서 Pb²⁺이온은 pH 4 이상에서 95% 이상의 吸着能을 나타내고 있다. 한편 Cd²⁺이온의 경우는 pH 4에서 最大 吸着量을 나타내고 그 이상에서는 減少하는 傾向을 보이고 있다.

또한 corncob 에 水酸化나트륨을 처리하면 黃酸 처리의 경우처럼 顯著的 吸着能增大現象이 觀測되는데 처리한 水酸化나트륨의 濃도에 따른

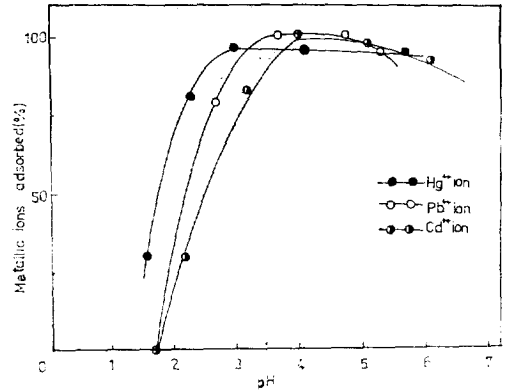


Figure 12. Adsorption rate of metallic ions with the variation of pH to sodium hydroxide-treated corncob at sol'n concentration of 20 ppm.

吸着量關係를 살펴보면 (Fig. 11) Hg²⁺나 Pb²⁺이온의 경우 5% 水酸化나트륨을 처리할때는 多少 吸着量의 增加가 觀測되지만 그 以上の 濃減에서는 큰 變化가 觀測되지 않았다. 한편 Cd²⁺이온의 경우는 濃도가 增加함에 따라 약간씩 減少하는 傾向을 보이고 있다. 대체적으로 Hg²⁺이온에 대한 吸着能이 Pb²⁺나 Cd²⁺이온에 비해 서 월등히 높다.

Fig. 12는 pH 變化에 따른 水酸化나트륨處理 corncob 의 吸着能變化를 檢討한 結果이다. Hg²⁺, Pb²⁺이온은 pH 上昇에 따라 吸着能이 급격히 增加하여 Hg²⁺이온의 경우 pH 3 이상에서 95% 정도의 吸着能을 보이고, Pb²⁺이온은 pH 3.5~5.0 범위에서 100%의 吸着能을 나타내고 있으며, Cd²⁺이온 역시 pH 上昇에 따라 吸着量이 급격히 增加하여 pH 4에서 100%의 吸着能을 나타내고 그 以上에서는 多少 떨어지는 傾向을 보이고 있다.

한편 黃酸處理한 corncob 과 그 위에 다시 킬레이트樹脂 (PEI 와 TDI 로 生成된 3 次元構造) 를 입힌 corncob 의 吸着能을 比較해보면 Hg²⁺이온의 경우 吸着能이 黃酸處理한 corncob (34.9×10^{-6} mole/g chelate resin) 보다 킬레이트樹脂를 입힌 경우 (20.1×10^{-6} mole/g chelate resin) 가 떨어지고 있다. Pb²⁺이온도 마찬가지로 3.8

$\times 10^{-6}$ mmole/g 에서 1.3×10^{-6} mmole/g 으로 떨어지고 있지만 Cd^{++} 이온의 경우만은 1.3×10^{-6} m mole/g 에서 1.4×10^{-6} m mole/g 으로 약간 증가하고 있다.

水酸化나트륨을 處理한 corncob 과 그 위에 킬레이트樹脂를 生成케한 것의 吸着能을 比較해본 結果 모두 後者の 경우가 다소 減少하고 있다. 즉, Hg^{++} 이온의 경우 47.9×10^{-6} m mole/g 에서 43.4×10^{-6} m mole/g 으로, Pb^{++} 이온은 15.5×10^{-6} m mole/g 에서 11.9×10^{-6} m mole/g 으로, Cd^{++} 이온은 28.8×10^{-6} m mole/g 에서 21.1×10^{-6} mmole/g 으로 나타나고 있다. 그렇지만 重金屬이온의 濃도가 20 ppm 정도되는 低濃度에서는 이 킬레이트樹脂를 처리한 경우도 98% 이상의 좋은 吸着能을發揮하고 있으므로 弱한 酸이나 알칼리溶液에서 變質을 초래하지 않을 뿐만 아니라 킬레이트樹脂의 特性을 계속 지속할 수 있는 利點을 利用하면 低溶液에서는 오히려 킬레이트樹脂를 처리한 것이 더 有用할 것으로 생각된다.

Corncob 에 대한 Pb^{++} , Hg^{++} 및 Cd^{++} 이온들의 吸着에 관해 綜合해보면, 먼저 단순히 corncob 을 증류수로 씻어 精製한 試料보다는 여기에 PEI-TDI 系 킬레이트高分子을 處理한 것이 훨씬 좋은 吸着能을 나타내지만, 다음으로 corncob 을 黃酸처리하거나 水酸化나트륨으로 처리하면 Pb^{++} 나 Hg^{++} 이온의 경우 顯著的한 吸着能의 增大 現象이 觀測되고 그 增大效果는 水酸化나트륨을 처리했을 때가 더 크다. 이들의 吸着能은 corncob 表面에 킬레이트高分子을 生成케한 킬레이트樹脂보다 더 크고 또 이들 黃酸 및 水酸化나트륨 處理 corncob 에 킬레이트高分子을 生成시킨 경우도 吸着能은 다소 떨어지고 있다. 그러나 Cd^{++} 이온의 경우는 相異하며 corncob-킬레이트高分子보다는 黃酸處理한 것이 훨씬 吸着能이 줄어들고 水酸化나트륨을 처리한 것은 corncob-킬레이트高分子보다도 더 좋은 吸着能을 나타내고 있다. 이와같은 結果는 酸이나 알칼리處理로 corncob 중의 pentosan 系 高分子이 溶出되고(그 정도의 差도 있음), 다음으로 黃酸處理時는 corncob 構成成分중 hexose 系 高分子의 構造變化(色變化로 충분히 예측됨)를 초래하는 것등

複合의인 因子가 作用한 結果라 考察된다.

가장 吸着能이 優秀한 Hg^{++} 이온에 대하여 이온溶液의 濃도를 20 ppm(100% 吸着 corncob-킬레이트高分子의 경우)으로 부터 100 ppm 으로 높이면 corncob 킬레이트高分子의 경우 80%의 吸着能을 보이는데 黃酸처리만을 한 corncob 은 300 ppm 에서도 77% (3.5×10^{-5} m mole/g)의 比較的 높은 吸着能을 보이는데 水酸化나트륨을 처리한 것은 가장 높은 吸着能을 나타내고 있어 400 ppm 의 이온 濃度溶液에서도 80% (4.8×10^{-5} m mole/g)의 優秀한 結果를 나타내고 있다.

4. 結 論

Silica gel 을 擔體로 사용하고 coupling agents 를 처리한 후 PEI 와 TDI 를 反應시켜 3 次元構造의 킬레이트高分子을 처리하여 製造한 킬레이트樹脂와 天然高分子物質인 corncob 을 化學적으로 處理하거나 여기에 킬레이트高分子을 처리하여 製造한 킬레이트樹脂들에 대하여 Pb^{++} , Cd^{++} 및 Hg^{++} 이온들의 吸着能을 檢討하여 다음과 같은 結果를 얻었다.

1. Coupling agent 를 使用한 경우는 대체적으로 吸着能의 큰 上昇效果가 認定되지만(Pb^{++} , Hg^{++} 이온), 重金屬이온에 따라서는 오히려 吸着能이 低下되는 現象도 觀測된다(Cd^{++} 이온의 경우).

2. Pb^{++} 이온에 대한 吸着能은 이들 coupling agent 의 處理效果가 뛰어나며 pH 3.5 以上에서는 어느 agent 로 처리한 경우나 다같이 100%의 좋은 吸着能을 나타내고 있고 coupling agent 중에서는 γ -methacrgloxy propyl trimethoxy silane 系가 가장 좋은 效果를 나타내고 있다.

3. Hg^{++} 이온의 경우 역시 coupling agents 의 處理로 吸着能은 크게 上昇되며 이들 agents 중에서는 methacrylate functional silane 系가 가장 效果的이어서 pH 4.5에서 100%의 吸着能을 나타낸다.

4. Cd^{++} 이온의 경우는 coupling agents 의 處理로 吸着能의 上昇效果가 認定되지 않으며 처리하지 않은 경우보다 오히려 다소 減少하는 傾向을 나타낸다.

5. 水洗만으로 精製한 corncob 自體의 重金屬 이온들에 대한 吸着能은 $Hg^{++} \gg Pb^{++} > Cd^{++}$ 의 順으로 나타나며 低濃度(20 ppm 溶液)에서 PEI 와 TDI 系 킬레이트高分子을 corncob 에 처리한 것은 吸着能이 顯著히 向上된다.

6. Corncob 에 5% 정도의 酸이나 알칼리로 處理한 경우 Hg^{++} 및 Pb^{++} 이온에 대한 吸着能은 向上되지만 Cd^{++} 이온에 대한 吸着能은 酸처리 의 경우만은 低下된다. 이것은 corncob 에 黃酸 處理를 하면 pentosan 이 除去되고 남는 hexose 系高分子가 脫水로 因한 構造變化로 초래되는 結果로 推定된다.

7. Corncob 의 吸着能을 pH 變化에 따라 檢討 해보면 Hg^{++} 이온의 경우는 pH 3 부근에서 Pb^{++} 및 Cd^{++} 의 경우는 pH 4~5에서 最大值를 나타내 고 있다.

8. 酸이나 알칼리處理한 corncob 에 킬레이트 高分子를 生成케한 킬레이트樹脂는 20 ppm 以上 에서는 킬레이트高分子를 처리하지 않은 것보다 오히려 吸着能이 減少하는 傾向이 觀測되나 20 ppm 정도의 低濃度の 重金屬이온溶液에서는 98 % 이상의 좋은 吸着能을 나타냄으로 有用하게 킬레이트樹脂의 特性을 살린 利用이 可能할 것 으로 期待된다.

REFERENCES

1. F. Feigl, *Z. Anal. Chem.*, **204**(6), 421(1964)
2. L. J. Kantebeen, *Brit. Pat.*, 698, 353(1953)
3. L. D. Pennington, *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 759 (1959)
4. H. Halder, F. Wolf, *Ger. Pat.*, 1,138, 221 (1962)
5. K. Kimura, Y. Inaki and K. Takemoto, *Makromol. Chem.*, **176**, 2225, 2241(1975)
6. 小田良平, 谷本重夫, 河田英昭, *工化*, **67**, 1564 (1964)
7. 河田英昭, 谷本重夫, 小田良平, *工化*, **68**, 1273 (1965)
8. 江川博明, 高原正彦, *日化誌*, 1786(1973)
9. J. Dingman, Jr., *Anal. Chem.*, **44**, 1351(1972)
10. W. Storck, G. Manecke, *Makromol. Chem.*, **121**, 129(1979)
11. L. J. Gulbault, M. Murano, H. J. Harwood, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A-7**, 1065(1973)
12. N. P. Bazilevskaya, *Khim. Prom. Nauk-Tekhn. Zb.* 1963(3), 19~21
13. R. Chromeck and J. Jansa, *Czech.*, **107**, 501 (1963)
14. M. N. Savitskaya, N. P. Bazilevskaya, *Vysokomolekul. Soedin.*, 1964, 112~116.
15. 北條舒正, 白井汪芳, 矢島照美, 仲村安善, *纖學誌*, **27**, 73(1971)
16. 北條舒正, 白井汪芳, *日化誌*, 1954(1972)
17. 北條舒正, 白井汪芳, 仲村安善, *纖學誌*, **27**, 35 (1971)
18. 北條舒正, 白井汪芳, 中條隆雄, *日化誌*, 1518(1972)
19. T. Saegusa, S. Kobayashi, A. Yamada, *Macromolecules*, **8**, 390(1970)
20. N. B. Shambhu, M. C. Theodorakis, G. A. Digenis, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **15**, 525(1977)
21. K. Kobayashi, A. Osawa, K. Shimizu, T. Fujisawa, *J. Polymer Sci., Polymer Letter Ed.*, **15**, 329(1977)
22. D. E. Leyden, G. H. Luttrell, *Anal. Chem.*, **47**, 1612(1975)
23. R. L. Burwell, *Chem. Tech.*, **3**, 370(1974)
24. A. Haug and O. Smidrod, *Acta Chem. Scan.*, **24**, 843(1970)
25. A. Weinstock, P. C. King and R. E. Wathier, *Biochem. J.*, **102**, 983(1967)
26. J. Bello, *Bioch. Biophys. Acta*, **109**, 250(1965)
27. T. A. Geissman, "Principles of Organic Chemistry, Freeman & Co. Publ., London, p 822, 1968
28. H. H. G. Jellinek and S. P. Sangol, *Water. Res.*, **6**, 305(1972)
29. H. H. P. Fang, E. S. K. Chian, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1347(1975)