

폴리스티렌誘導體系 킬레이트樹脂의 컬럼크로마토그래피법에 의한 重金屬이온의分離에 관한 研究

崔奎碩 · 鄭宅相*

漢陽大學校 工科大学 工業化學科

*京畿工業開放大學 工業化學科

(1983년 2월 11일 접수, 1983년 3월 11일 심사완료)

要約: 폴리스티렌의 아민誘導體系 킬레이트樹脂를, 클로로메틸화스티렌-디비닐벤젠 共重合體이 ethylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine 및 tetraethylenepentamine 등의 아민類와 反應시켜 合成하고, poly(styrene-g-ethyleneimine)은 클로로메틸화된 共重合體를 2-methyl-2-oxazoline과 反應시킨 후 알칼리水溶液으로 加水分解시켜 合成하였다. 또한 이들 아미노화 킬레이트樹脂에 酸素配位子를 導入하여 카복시메틸아미노화 킬레이트樹脂를 合成하고 이樹脂들의 重金屬이온(Hg^{++} , Pb^{++} , Cd^{++} 및 Cr^{+6})들에 대한 吸着分離特性, 脫着分離特性 및 킬레이트樹脂의 再現性を 컬럼 크로마토그래피법으로 檢討하였다. Cr^{+6} 이온의 경우, 아미노화 킬레이트樹脂에 대하여는 吸着速度는 느리고 吸着能이 큰 경향을 나타내었으며, carboxymethylaminated chelate樹脂에 대하여는 吸着速度는 빠르고 吸着能은 작은 경향을 나타내었다. 이러한 경향은 트리에틸렌테트라민화 共重合體, 테트라에틸렌펜타민화 共重合體 및 이를 카복시메틸화한樹脂에 대한 Hg^{++} 이온의 경우에도 마찬가지였다. 테트라에틸렌펜타민화樹脂에 대한 Cr^{+6} 와 Cd^{++} 混合이온, Hg^{++} 와 Pb^{++} 混合이온 및 트리에틸렌테트라민화樹脂에 대한 Hg^{++} 와 Cd^{++} 混合이온의 選擇的 吸着分離가 可能했고, 一般의인 陽이온인 Na^{+} 와 Ca^{++} 이온 등이 重金屬이온과 共存할 때는 吸着能에 영향을 받지 않았으나, 이들 重金屬이온들이 混合된 경우는 共存이온의 영향을 받아 吸着分離能이 40% 程度 減少하였다. 混合이온의 選擇的 吸着分離能은樹脂에 대한 각 이온의 分配係數의 比較인 分離常數 α 로 나타낼 수 있는데 각각 $23(K_{Cr^{+6}}/K_{Cd^{++}})$, $540(K_{Hg^{++}}/K_{Pb^{++}})$ 및 $380(K_{Hg^{++}}/K_{Cd^{++}})$ 이고 α 값이 커질수록 選擇的 吸着分離가 우수했다. 한편樹脂에 대한 脫着分離能도 優秀하여 거의 100%의 脫着分離가 可能했고, 吸着된 重金屬이온을 1N HCl 溶液으로 溶出し했을 때 初期에 80% 이상이 脫着되었다. 脫着된樹脂層에 다시 重金屬이온을 再吸着시킨 테트라에틸렌펜타민화樹脂와 이의 카복시메틸화樹脂에 대한 再吸着分離能이 原樹脂의 것과 거의 같음을 알 수 있어 킬레이트樹脂의 再現성이 좋음을 알 수 있었다. 킬레이트樹脂의 重金屬이온에 대한 分配係數를 比較해 봄으로써 吸着能과 吸着分離能을 예측할 수 있었다.

1. 序 論

폴리스티렌을 backbone으로 하고 여러가지誘導體를 合成시켜 얻은 킬레이트樹脂에 關하여는 많은 研究¹⁻¹⁰가 進行되어 왔다.

最近에 와서 Greig¹¹는 架橋度가 比較的 높은 폴리스티렌을 클로로메틸화 및 클로로벤조일화시키는 反應들을 發表하고 있고, Belfer¹²들도 Friedel-Crafts反應으로 폴리스티렌으로부터 陰이온交換樹脂를 合成한 結果를 發表하고

있다.

클로로메틸화 폴리스티렌과 아민류와의反應에 關하여는 Wolf¹³, Freeman¹⁴ 및 Smets¹⁵들에 의해서 자세히 研究되었고, Saegusa^{16,17} 등은 폴리스티렌에 polyethyleneimine을 graft시킨 킬레이트樹脂의 合成法 등을 發表하고 있다.

폴리스티렌의 카르복시메틸아미노화 킬레이트樹脂에 關하여는 Manecke¹⁸, Kosaka¹⁹ 등의 研究結果가 發表되고 있다.

本研究는 폴리스티렌의 아민誘導體系 킬레이트樹脂 및 카르복시메틸아미노화 킬레이트樹脂를 合成하고, 이들 킬레이트樹脂들에 대한 Hg^{++} , Cr^{+6} , Pb^{++} , 및 Cd^{++} 등의 重金屬 이온들의 吸着分離特性, 脫着分離特性 및 混合 重金屬이온들에 대한 選擇的 分離特性을 컬럼법으로 檢討하였고, 吸着된 重金屬이온을 IN HCl 溶液을 통과시켜 脫着하고, 이렇게 脫着된 킬레이트樹脂에 대한 重金屬이온의 再吸着分離能을 實驗하여樹脂의 再現性을 檢討하였다.

2. 實驗

2.1 試藥

스티렌과 디비닐벤젠의 單量體는 日本 Wako Chemical Co.製 試藥 1級을 減壓蒸溜로 精製한 후 사용하였으며, 과산화벤조일(BPO), 폴리비닐알코올(PVA)은 日本 Kanto Chemical Co.製 試藥 1級을 사용하였다.

Chloromethyl methyl ether (CME), ethylenediamine(A_{12}), diethylenetriamine(A_{23}), triethylenetetramine (A_{34}), 및 tetraethylenepentamine (A_{45}) 등은 日本 Tokyo Kasei製 試藥 1級을 그대로 사용하였고, 2-methyl-2-oxazoline(MeOZO)은 美國 Aldrich Chemical Co.製 試藥 1級을 減壓蒸溜로 精製한 후 사용하였다.

그밖에 溶媒類 및 鹽類等은 日本 Kanto Chemical Co.製의 試藥 1級을 그대로 사용하였다.

2.2 아미노화 및 카르복시메틸아미노화 킬레이트樹脂의 合成

前報²⁰에서와 같이 스티렌-디비닐벤젠 共重合體를 製造한 후 CME를 가하여 팽윤시키고 CME에 $SnCl_4$ 를 녹인 溶液을 가하여 反應시켜서

chloromethylated styrene-divinylbenzene 共重合體($Pst-CH_2Cl$)를 合成하였고, $Pst-CH_2Cl$ 에 dioxane을 가하여 팽윤시키고 窒素氣流 中에서 A_{12} , A_{23} , A_{34} , A_{45} 등의 아민을 가하고 封管하여 흔들어 주면서 反應시켜 아미노화 킬레이트樹脂(以下 A_{12} 樹脂, A_{23} 樹脂, A_{34} 樹脂, A_{45} 樹脂로 命名함)를 合成하였다.

한편 폴리스티렌에 폴리에틸렌이민을 그래프트시키는 경우도 前報²⁰에서와 같은 方法으로 행하였다. 즉 $Pst-CH_2Cl$ 에 DMF를 가하여 팽윤시킨 후 DMF를 除去하고 KI와 MeOZO를 가하고 窒素氣流 中에서 封管하고 反應시켜, 反應生成物을 Soxhlet 裝置로 抽出시켜 MeOZO의 호모폴리머를 除去한 후 生成物인 poly(styrene-g-methylloxazoline)을 알칼리 加水分解시켜 poly(styrene-g-ethyleneimine)(以下 MH樹脂로 命名함)을 合成하였다.

이렇게 合成된 아미노화樹脂에 monochloroacetic acid를 反應시켜 carboxymethyl aminated chelate樹脂($A_{12}CM$, $A_{23}CM$, $A_{34}CM$, $A_{45}CM$, MHCM로 命名함)를 合成하였다.

또한 $Pst-CH_2Cl$ 의 鹽素含量은 Parr bomb를 이용하여 Volhard法으로 定量하였으며, 아미노화 킬레이트樹脂의 窒素含量은 Kjeldahl法으로 定量하였다.

2.3 分配係數의 測定

아미노화 및 카르복시메틸화 킬레이트樹脂에 대한 吸着狀態를 알아 보기 위하여 分配係數 K_D 를 回分法으로 測定하였다.

즉, 킬레이트樹脂 0.3g씩을 달아서 50ml의 플라스크에 넣은 다음 重金屬이온 溶液을 25ml씩 가하여 吸着平衡이 이루어지도록 가끔 흔들며 주면서 하루동안 放置시켜 溶液을 여과한 다음 여액을 分析하여 重金屬이온의 濃度を 計算하고樹脂에 吸着된 量을 計算하여 다음 式으로 分配係數, K_D 를 구하였다.

$$K_D = \frac{V}{R} \times \frac{G_r}{G_s} = \frac{C_s}{C_m}$$

V : volume of solution(ml)

R : weight of resin(g)

G_r : weight of solute on the resin

G_s : weight of solute in solution

C_s : concentration of solute in stationary phase

C_m : concentration of solute in mobile phase

2.4 分離常數의 測定

重金屬混合이온의 選擇의 分離能을 分離常數값으로 나타내기 위하여 混合重金屬이온에 대한 吸着分離 曲線으로부터 動的인 狀態에서의 分配係數의 값을 구하고 이 分配係數의 比로부터 分離常數를 計算하였다.

2.5 吸着分離 實驗

Hg^{++} , Cr^{+6} , Pb^{++} , 및 Cd^{++} 이온들의 單獨 및 混合이온에 대한 吸着分離特性을 알아보기 위해서 아민화樹脂 및 카르복시메틸아민화樹脂의 粒度를 60~100mesh 程度로 만들어 單獨溶液의 경우는 $D/L=0.5/4.5$ 의 分離管에 0.3g씩을, 混合溶液의 경우에는 $D/L=0.5/3.5$ 의 分離管에 0.2g씩 充填시켰으며, 蒸溜水 50ml를 통과시켜 樹脂層에 채워져 있는 空氣를 除去하여 樹脂에 空氣가 接觸되지 못하도록 한 다음, 一定濃度の 重金屬이온 溶液을 一定한 流速으로 流出시켜 樹脂의 吸着分離能이 다 할 때까지 吸着分離시켰다.

流出額은 50ml마다 5ml씩 mess cylinder로 分取하여 分析하였다.

2.6 脫着分離 實驗

重金屬이온이 混合되어 있는 分離管內의 킬레이트樹脂에 蒸溜水 50ml를 통과시켜 樹脂層에 머무르고 있는 重金屬이온 溶液을 씻어낸 후 1N HCl溶液으로 溶出시켜 吸着되어 있는 重金屬이온을 脫着시켰다.

溶出液은 10ml마다 5ml씩 mess cylinder로 받아 重金屬이온의 濃度を 分析하였다.

2.7 樹脂의 吸着特性에 따른 再現性 實驗

킬레이트樹脂의 重金屬이온에 대한 吸着特性의 再現性을 알아보기 위하여 1N HCl로 처리하여 重金屬이온을 脫着시킨 후 50ml의 蒸溜水로 分離管內의 樹脂層에 머무르고 있는 鹽酸溶液을 씻어내고 다시 重金屬이온을 流出시켜 再吸着 分離能을 알아보기 위해서 流出液 50ml마다 5ml씩 취하여 重金屬이온의 濃度を 分析하였다.

2.8 重金屬이온 濃度の 分析方法

吸着分離實驗 및 脫着分離實驗이 끝난 여액을 Cr^{+6} 및 Cd^{++} 이온 溶液은 100배로, Pb^{++} 이온 溶液은 10배로 각각 희석하여 Atomic Absorption Spectrometer(Perkin Elmer Model 5000)를 이용하여 남은 重金屬이온들의 濃度を 測定하였으며, Hg^{++} 이온은 Shimadzu-Bausch & Lomb "Spectronic 20"을 사용하여 dithizone法에 의한 比色法으로 分析하였다. 즉 기지濃도의 용액으로 檢量線을 作成하고 未知濃度の 溶液에 대한 投過率(Ts)을 읽어 檢量線에 의거 濃度を 決定하였다.

3. 結果 및 考察

스티렌-디비닐벤젠 共重合體의 클로로메틸화 또는 鹽素分析 結果로부터 80%이었으며, A_{12} 樹脂, A_{23} 樹脂, A_{34} 樹脂, A_{45} 樹脂들의 아미노化度는 殘存 鹽素 및 窒素 分析값으로 計算한 結果, 각각 83.5%, 85.7%, 77.5% 및 89.0%이었다 또한 MH樹脂의 결사슬 $(NHCH_2CH_2)_n$ 의 重合度

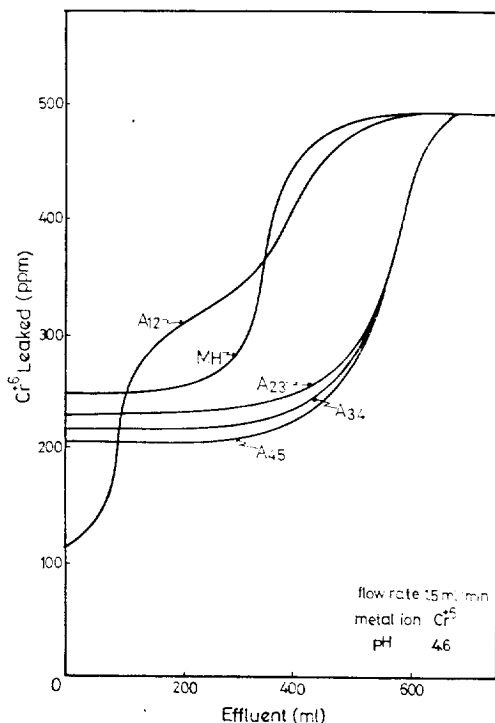


Fig. 1. The adsorption characteristics of aminated chelating resins.

n의 값은 18 정도임을 計算으로 알 수 있었다.

아미노화 폴리스티렌樹脂들의 Cr^{+6} 이온에 대한 吸着分離能을 보면(Fig.1), A_{23} 樹脂, A_{34} 樹脂, A_{45} 樹脂의 경우 pH 4.6에서 비슷한 吸着分離能을 나타내고 있으며, MH樹脂는 위의 세가지樹脂들 보다는 낮은 吸着能을 보여주고 있다. 또한 A_{12} 樹脂의 경우는 다른 아미노화樹脂들에 비해서 吸着分離能이 상당히 낮은 現象을 보이고 있는데 이는 Table 1의 K_D 값과 比較해 볼 때 K_D 값이 작아짐에 따라 그 吸着分離能이 작아지는 것을 알 수 있었다.

一般的으로 아미노화樹脂에 대한 Cr^{+6} 이온의 吸着分離能은 吸着速度는 느리고 吸着能은 큰 傾向을 나타내고 있다.

Fig.2를 보면 카르복시메틸 아미노화樹脂에 대

한 Cr^{+6} 이온의 吸着分離能은 pH 4.6에서 A_{45} CM樹脂, A_{34} CM樹脂, A_{23} CM樹脂 및 MHCM樹脂에 대하여는 거의 비슷한 傾向을 나타내고 있는데, A_{12} CM樹脂의 경우에는 吸着分離能이 아주 작고 이들 역시 K_D 값과 比較해 볼 때 K_D 값이 가장 큰 MHCM樹脂가 가장 좋은 吸着分離能을 나타냄을 알 수 있었다.

一般的으로 카르복시메틸 아미노화樹脂들의 경우는 아미노화樹脂와는 對照的으로 吸着速度는 빠르고 吸着分離能은 작은 傾向을 나타내고 있다.

또한 아미노화樹脂와 카르복시메틸 아미노화樹脂의 pH 4.6에서 Cr^{+6} 이온에 대한 흡착량은 Fig.1과 Fig.2에서 보는 바와 같이 아미노화樹脂의 單位時間當의 吸着量이 카르복시메틸 아미노

Table 1. Distribution Coefficient(K_D)

Resin	Metallic ion	Resin양(g)	용액량(ml)	pH	Cs	Cm	K_D
A_{23}	Hg^{++}	0.15	25	4.6	95	5	3166
	Cr^{+6}	"	"	"	60	40	250
A_{34}	Hg^{++}	"	"	"	96	4	4000
	Cr^{+6}	"	"	"	50	50	166
A_{34}	Pb^{++}	"	"	"	10	90	18
	Cd^{++}	"	"	"	15	85	29
A_{45}	Hg^{++}	"	"	"	96	4	4000
	Cr^{+6}	"	"	"	55	45	203
A_{45}	Pb^{++}	"	"	"	10	90	18
	Cd^{++}	"	"	"	19	81	39
A_{23} CM	Hg^{++}	"	"	"	90	10	1500
	Cr^{+6}	"	"	"	85	15	944
A_{34} CM	Hg^{++}	"	"	"	93	7	2214
	Cr^{+6}	"	"	"	86	14	1023
A_{45} CM	Hg^{++}	"	"	"	94	6	2611
	Cr^{+6}	"	"	"	87	13	1115
MH	Hg^{++}	"	"	"	95	5	3166
	Cr^{+6}	"	"	"	80	20	666
	Pb^{++}	"	"	"	95	5	3166
	Cd^{++}	"	"	"	90	10	1500
MHCM	Hg^{++}	"	"	"	94	6	2611
	Cr^{+6}	"	"	"	89	11	1348

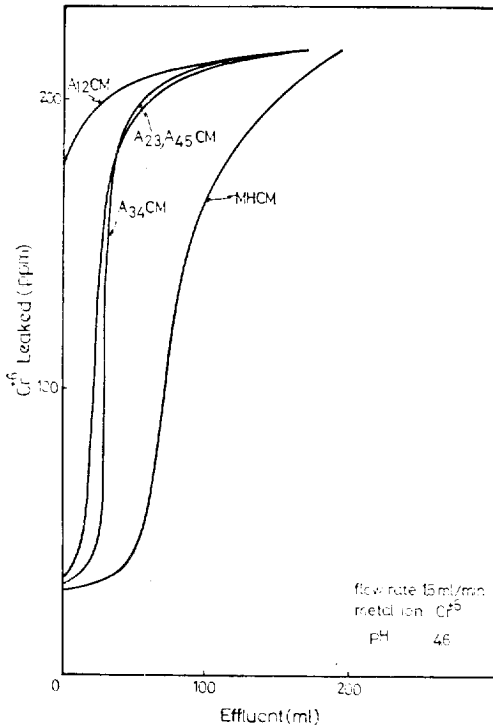


Fig. 2. The adsorption characteristics of carboxy-methylated chelating resins.

화樹脂의 約 2倍 程度가 됨을 알 수 있었다.

Cr^{+6} 이온이 吸着된 A_{45} 樹脂의 再現性을 보기 위해서 1N HCl溶液으로 Cr^{+6} 이온을 溶出시킨 結果는 初期에 大部分의 Cr^{+6} 이온이 脫着됨을 肉眼으로도 觀察할 수 있을 程度로 再現性이 좋음을 알 수 있었다(Fig. 3).

아미노화 킬레이트樹脂의 重金屬이온에 대한 選擇的 分離特性을 研究하기 위해서 A_{45} 樹脂에 대한 Cr^{+6} 와 Cd^{++} 이온의 吸着能을 보면 Fig. 5에서와 같이 Cr^{+6} 이온의 吸着能이 훨씬 큰을 알 수 있었다. 또한 Cr^{+6} 와 Cd^{++} 이온의 混合重金屬이온溶液을 pH 4.6으로 하여 流出한 結果도 Cd^{++} 이온의 吸着分離能은 매우 작은 반면 Cr^{+6} 이온에 대한 吸着分離能은 상당히 큰을 알 수 있었다 (Fig. 6). 이것은 Table 1의 K_D 값의 差異에 기인하는 것으로 結局 이 두 이온간의 吸着分離能의 差異는 Cr^{+6} 와 Cd^{++} 이온의 選擇的 吸着分離가 A_{45} 樹脂에 의해서 可能함을 示唆해주는 것이다.

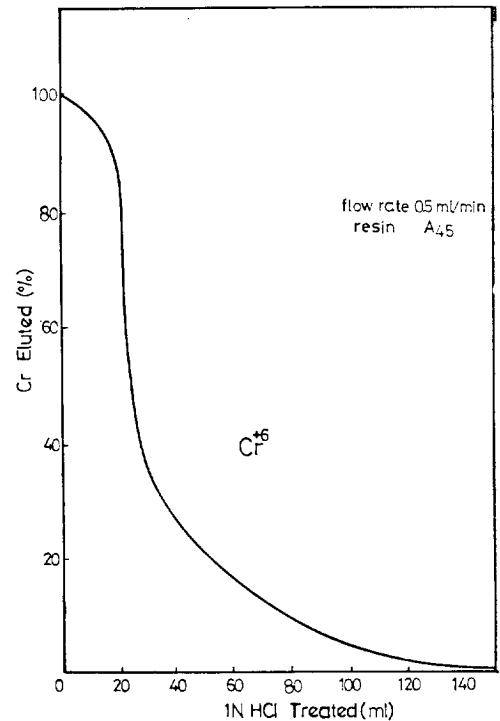


Fig. 3. The desorption characteristic of Cr^{+6} ion to A_{45} resins.

이러한 選擇的 吸着分離能을 分離常數 α 값으로 나타낼 수 있다. Fig. 4에 混合이온에 대한 分離常數를 semi log-스케일로 나타내었는데 $\alpha(K_{\text{Cr}^{+6}}/K_{\text{Cd}^{++}})$ 값이 23일 때 Cr^{+6} 와 Cd^{++} 이온의 混合이온 溶液에서 Cr^{+6} 이온의 效果인 分離가 可能하다는 것을 알 수 있었다.

A_{45} 樹脂에 대한 Cr^{+6} 이온의 吸着能을 單獨이온일 경우와 Cd^{++} 이온과의 混合이온 溶液일 경우와를 比較해 보면 混合이온 溶液중의 Cr^{+6} 이온의 吸着能이 상당히 減少했음을 알 수 있는데 이는 Cd^{++} 이온의 共存이온 吸着效果에 기인하는 것으로 보여진다.

이와 같이 Cr^{+6} 와 Cd^{++} 이온이 함께 吸着된 A_{45} 樹脂의 鹽酸溶液에 의한 脫着 再現性을 보면, Cd^{++} 이온의 경우 溶出初期에 100%의 脫着分離가 이루어졌고, Cr^{+6} 이온의 경우에도 單獨이온의 경우와 거의 비슷한 경향으로 再現性이 좋음을 보여 주었다(Fig. 7).

또한 A_{45} 樹脂에 대한 Pb^{++} 이온의 吸着分離能

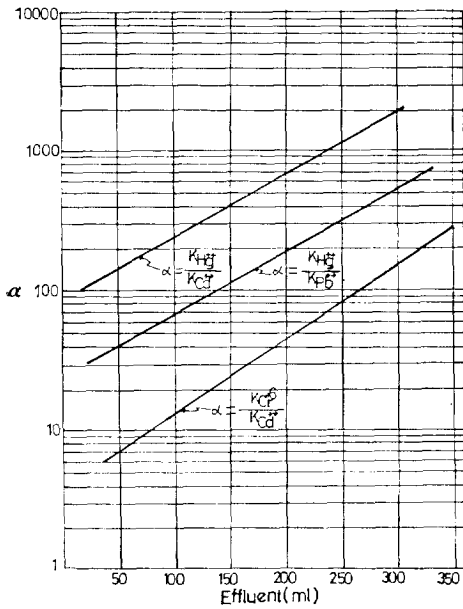


Fig. 4. Separation Constant, α for various mixed ions.

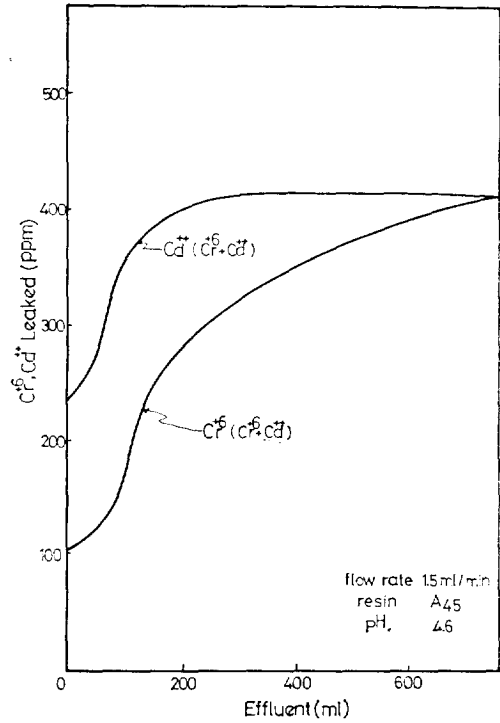


Fig. 6. The selective adsorption separation of Cr^{6+} and Cd^{2+} mixed ions by A_{45} resin.

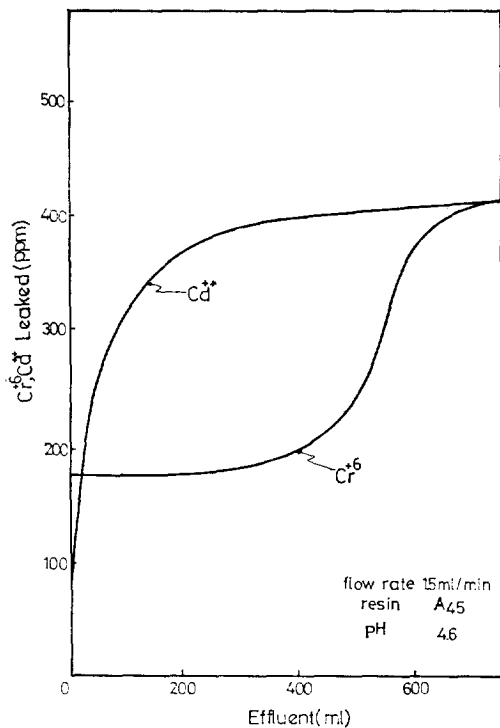


Fig. 5. The adsorption characteristics of Cd^{2+} and Cr^{6+} ions to A_{45} resin.

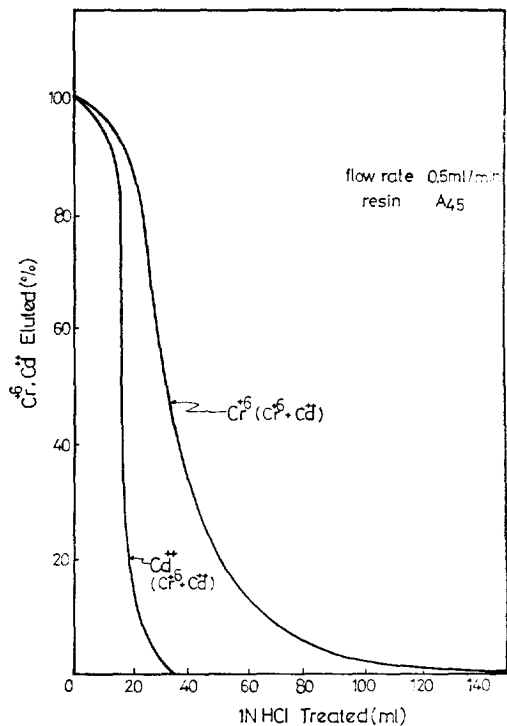


Fig. 7. The desorption separation characteristics of Cr^{6+} and Cd^{2+} mixed ions by A_{45} resin.

과 吸着速度가 매우 완만하며, Hg^{++} 이온의 吸着 分離能은 대단히 큼을 알 수 있었다(Fig.8).

A_{45} 樹脂에 대한 Hg^{++} 와 Pb^{++} 이온의 K_D 값의 큰 差異(Table 1)는 이 두 이온 混合溶液의 選擇的 吸着分離가 可能함을 示唆해 주는 것으로서, Fig. 9에서 보는 바와 같이 混合이온 溶液의 경우 각각의 吸着分離能이 單獨溶液일 경우에 비해 다소의 減少는 있지만 分離常數 $\alpha(K_{Hg^{++}}/K_{Pb^{++}})$ 값이 540일 때 A_{45} 樹脂에 의해 Hg^{++} 이온만을 選擇的으로 分離除去할 수 있음을 보여주고 있다.

Cr^{+6} 와 Cd^{++} 이온의 混合溶液 및 Hg^{++} 와 Pb^{++} 이온의 混合溶液의 아미노화 킬레이트 樹脂에 대한 吸着分離能이 각 이온이 單獨으로 吸着된 경우에 비해서 상당히 낮아진 現象은 樹脂에 대한 共存이온 吸着效果에 起因하는 것으로 보여지며 이러한 現象은 Na^{+} 나 Ca^{++} 이온과 같은 一般的인 陽이온이 重金屬이온과 混合되어 있어도 重金屬이온의 吸着에는 거의 영향을 주지 못한 前報²⁰의 回分法의 경우와는 對照적인 結果로 重金屬

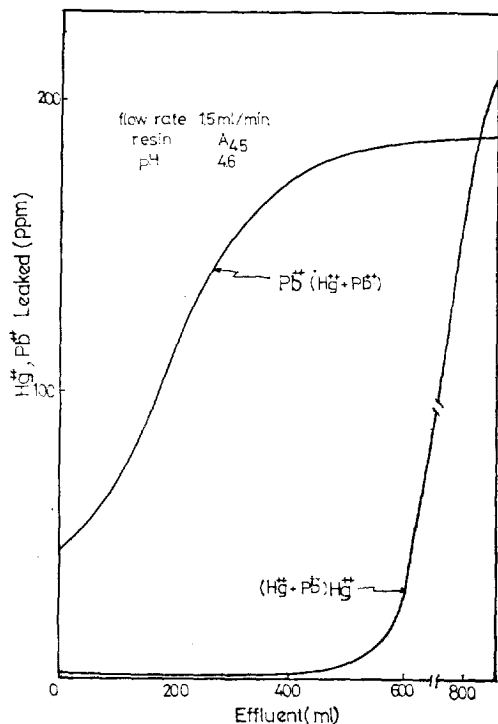


Fig. 9. The selective adsorption separation of Hg^{++} and Pb^{++} mixed ions by A_{45} resin.

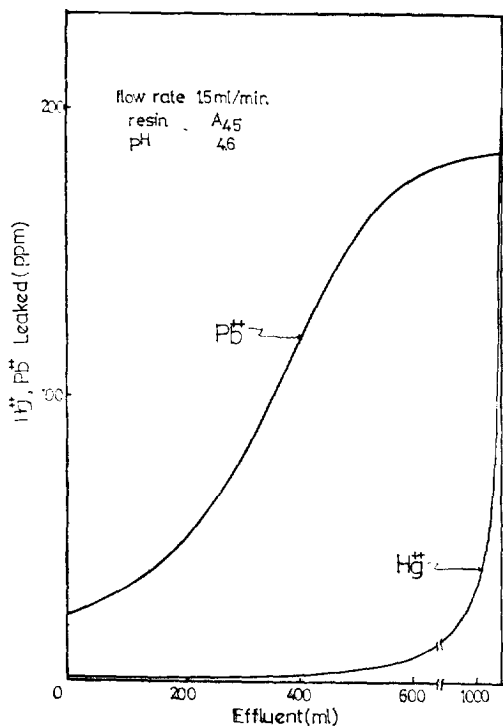


Fig. 8. The adsorption characteristics of Hg^{++} and Pb^{++} ions by A_{45} resin.

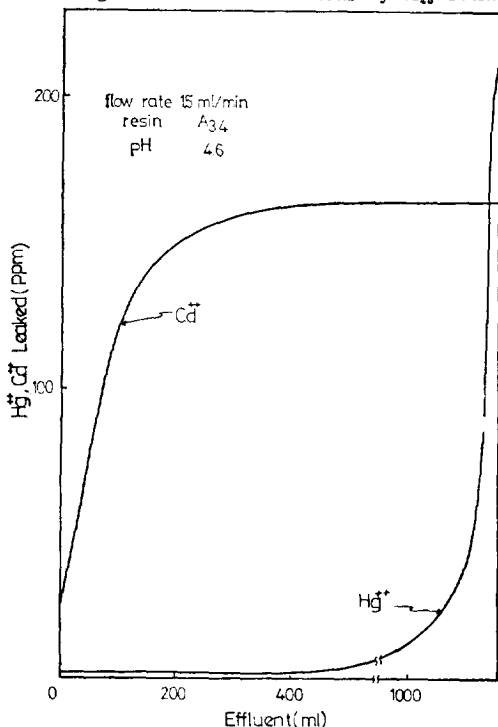


Fig. 10. The adsorption characteristics of Hg^{++} and Cd^{++} ions by A_{34} resin.

이온간의 혼합은 흡착分離能에 영향이 있음을 보여주고 있었다.

다음으로 A₃₄樹脂에 대한 Hg⁺⁺이온과 Cd⁺⁺이온의 흡착分離特性을 살펴보면, Hg⁺⁺이온의 흡착分離能은 대단히 큰 반면, Cd⁺⁺이온의 흡착分離能은 매우 작음을 보여주고 있는데(Fig. 10), 이것은 前報²⁰의 回分法의 結果와 잘 一致하고 있음을 보여주고 있다. 이러한 흡착分離能의 差異는 Table 1의 K_D값이 Cd⁺⁺이온의 것은 작고 Hg⁺⁺이온의 것은 큰 것으로도 설명이 가능해서 Hg⁺⁺와 Cd⁺⁺이온의 混合溶液에서 Hg⁺⁺이온만을 A₃₄樹脂에 의해서 選擇的으로 分離할 수 있음을 나타내 주는 結果로 생각할 수 있었다(Fig. 11).

즉 分離常數 $\alpha(K_{Hg^{++}}/K_{Cd^{++}})$ 값이 380일 때 選擇的 吸着分離가 可能하나, Hg⁺⁺이온의 吸着分離能이 單獨이온의 吸着能보다는 약간 減少함을 알 수 있었다(Fig. 10, Fig. 11).

아미노화 및 카르복시메틸아미노화 킬레이트樹脂에 대한 重金屬이온 脫着再現性を 檢討하기

위하여, Hg⁺⁺이온을 A₄₅樹脂와 A₄₅CM樹脂에 각각 吸着시키고, Hg⁺⁺이온이 吸着된 樹脂들을 IN HCl로 溶出시키면서 처리하여 Hg⁺⁺이온을 脫着分離시켰을 때 A₄₅樹脂와 A₄₅CM樹脂가 공히 80%까지 脫着分離되었음을 알았다(Fig. 12).

일차 吸着시킨 Hg⁺⁺이온[Fig.에 Hg⁺⁺(I)로 표시]과 脫着시킨 후 再吸着시킨 Hg⁺⁺이온[Fig.에 Hg⁺⁺(II)로 표시]에 대한 吸着分離能을 나타내는 曲線에서 80%의 脫着이 일어났음을 감안할 때 거의 100%에 달하는 再吸着能이 있음을 알 수 있는데, 이는 A₄₅樹脂 즉 아미노화樹脂에 대한 IN HCl에 의한 脫着分離 및 Hg⁺⁺이온에 대한 再吸着分離가 可能함을 알 수 있어 아미노화 킬레이트樹脂에 대한 再現性이 可能함을 알 수 있었다(Fig. 13).

이와 마찬가지로 카르복시메틸아미노화 킬레이트樹脂 A₄₅CM에 대한 再現性 역시 脫着分離가 80%程度 일어났음을 감안할 때 거의 100%의 再吸着이 일어났음을 알 수 있었는데, 이는

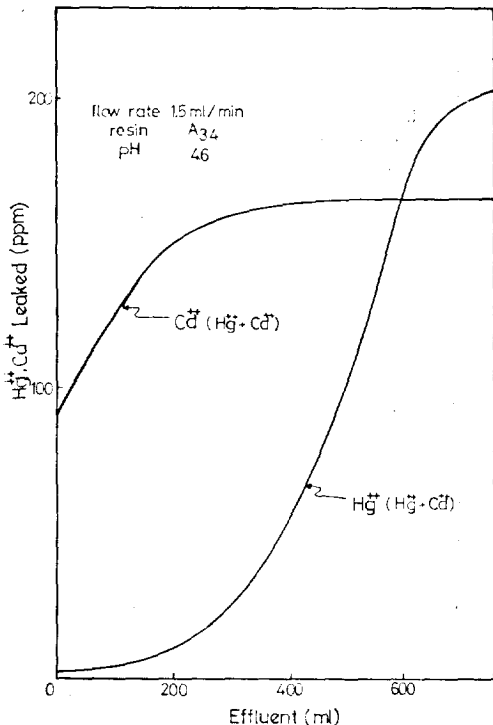


Fig. 11. The selective adsorption separation of Hg⁺⁺ and Cd⁺⁺ mixed ions by A₃₄ resin.

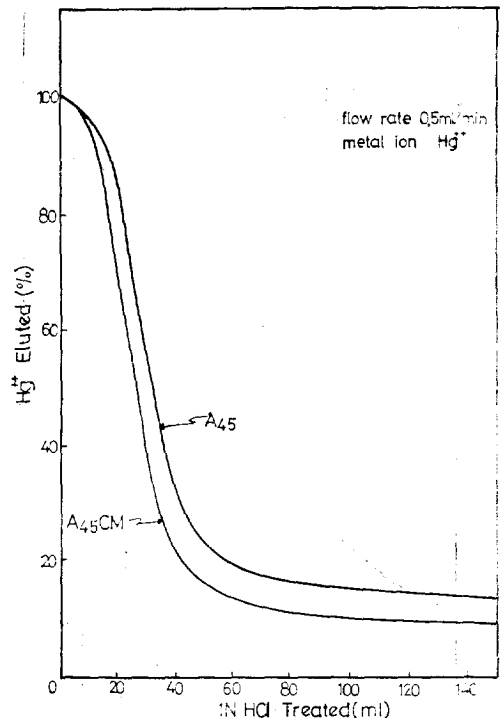


Fig. 12. The desorption separation characteristics of Hg⁺⁺ ion by A₄₅ and A₄₅ CM resin.

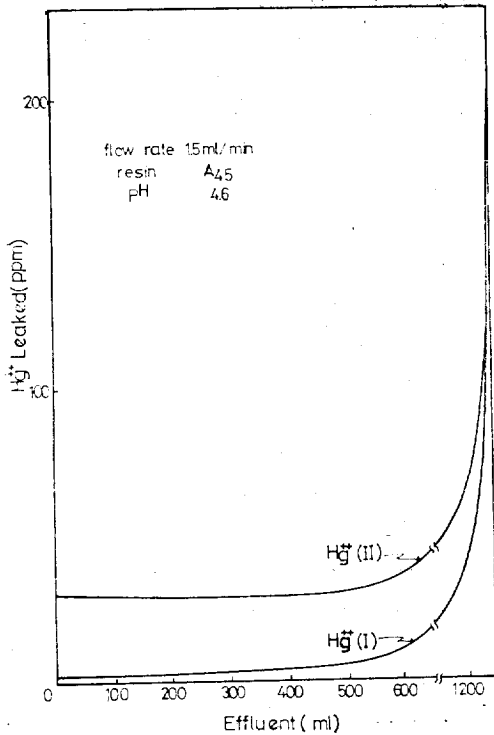


Fig. 13. The readsorption separation characteristic of Hg^{++} ion by A_{45} resin.

A_{45} CM樹脂에 대한 IN HCl에 의한 脫着分離와 Hg^{++} 이온에 대한 再吸着分離가 可能함을 알 수 있어 카르복시메틸아미노화 킬레이트樹脂의 再現性이 可能함을 보여주는 結果로 생각할 수 있었다(Fig. 14).

또한 아미노화 킬레이트樹脂와 카르복시 메틸 아미노화樹脂에 대한 Hg^{++} 이온의 吸着分離能은 아미노화樹脂의 경우가 우수함을 알 수 있었고 이들 두가지 수지의 脫着分離能은 거의 같으며,樹脂의 再現性 역시 거의 같은 結果를 보여주고 있었다(Fig. 12, 13, 14).

4. 結 論

폴리스티렌의 아민 및 카르복시메틸아미노화 誘導體系 킬레이트樹脂를 合成하고 이들樹脂의 Hg^{++} , Cr^{+6} , Pb^{++} 및 Cd^{++} 이온들에 대한 吸着分離特性和 IN HCl 溶液에 의한 脫着分離特性을 檢討하였고, 脫着된樹脂에 다시 重金屬이온들을 再吸着시켜 킬레이트樹脂의 再現性을 檢討

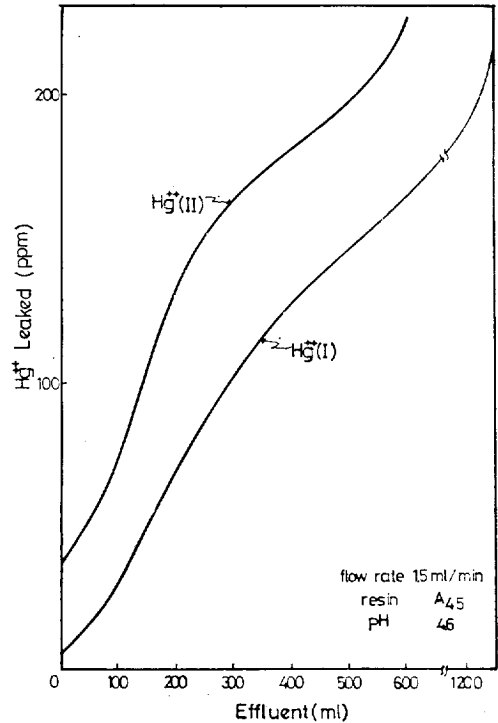


Fig. 14. The readsorption separation characteristic of Hg^{++} ion by A_{45} CM resin.

한 結果로 다음과 같은 事實을 確認하였다.

1. 아미노화 킬레이트樹脂(A_{12} , A_{23} , A_{34} , A_{45} , MH樹脂)의 pH 4.6에서 Cr^{+6} 이온에 대한 吸着分離能은 A_{12} 樹脂를 除外하고는 좋은 吸着分離能을 나타내었고, Hg^{++} 이온과 Cr^{+6} 이온에 대해서 吸着速度는 느리나 吸着能이 큰 傾向을 나타내었다.

2. 카르복시메틸아미노화 킬레이트樹脂의 경우 A_{45} CM, A_{34} CM, A_{23} CM樹脂들은 pH 4.6에서 Cr^{+6} 이온에 대하여 거의 비슷한 吸着分離能을 나타내었고, A_{12} CM樹脂는 아주 낮은 吸着能을 보인 반면에 MHCM樹脂는 A_{45} CM, A_{34} CM, A_{23} CM樹脂의 거의 2배 程度의 吸着分離能을 나타내었다. 一般적으로 이들樹脂의 Hg^{++} 이온과 Cr^{+6} 이온에 대하여 吸着速度는 빠르고 吸着能은 작은 傾向을 나타내었다.

3. A_{45} 樹脂에 의한 Cr^{+6} 이온과 Cd^{++} 이온 및 Hg^{++} 이온과 Pb^{++} 이온의 混合溶液과 A_{34} 樹脂에 의한 Hg^{++} 이온과 Cd^{++} 이온의 混合이온 溶液의

選擇의 吸着分離가 可能함을 알 수 있었고, 分離常數 α 값은 각각 23, 530, 380이었다.

4. 아미노화 킬레이트樹脂나 카르복시메틸아미노화 킬레이트樹脂에 대한 脫着分離能은 IN HCl을 사용했을 때 溶出 初期에 80% 以上の 吸着金屬이온이 脫着되었고, 脫着分離能도 거의 100%이었다.

5. A₄₅樹脂에 의한 Cr⁶⁺와 Cd²⁺이온, Hg²⁺와 Pb²⁺이온 및 A₃₄樹脂에 의한 Hg²⁺와 Cd²⁺이온의 混合이온에 대한 吸着分離能은, 一般的 陽이온인 Na⁺이온이나 Ca²⁺이온의 共存이 重金屬이온의 吸着舉動에 거의 影響을 주지 못했던 것과 달리 40% 程度の 吸着分離能 減少를 나타내었다.

6. Hg²⁺이온이 吸着된 A₄₅樹脂와 A₄₅CM樹脂를 80%까지 脫着시켜 Hg²⁺이온을 再吸着시킨 結果 거의 100%의 再吸着이 일어나 A₄₅樹脂와 A₄₅CM樹脂에 대한 킬레이트樹脂로서의 再現性이 優秀함을 알았다.

7. 각 樹脂에 대한 重金屬이온의 分配係數의 값으로부터 吸着分離能을 豫測할 수 있고 分配係數의 差가 클수록 選擇의 吸着分離가 잘 일어나고 分離常數 값과 吸着分離曲線을 比較해 볼 때 分離常數의 값이 커질수록 選擇의 吸着分離能이 優秀함을 알 수 있었다.

References

1. K. Pepper, H. Paisley and M. Young, *J. Chem. Soc.*, 75, 4097(1953).
2. J. C. Bebington and R.G.W. Norrish, *J. Chem. Soc.*, 771(1948).
3. N. Grassie, I. G. Meldrum and J. Gilks,

- J. Polym. Sci., Polym. Lett.* 8, 247(1970).
4. S. Goldstein and G. Schmuckler, *Ion Exchange and Membranes* 1 (3), 135(1973).
5. R. E. Anderson, *Ind. Eng. Chem.*, 3(2), 85(1964).
6. G.A. Olah and S.H. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, 97(8), 2293(1975).
7. H.J. Nattrass, National Institute For Metallurgy, Report No. 1853(1977).
8. G.D. Jones, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 2686 (1956).
9. 野田, 香川, 工化, 66, 854(1963).
10. 杉原, 西村, 科學と工業 32, 110(1958).
11. J. A. Greig, D.C. Scherrington, *European polymer Journal*, 15, 837(1979).
12. S. Belfer, R. Glozman, *J. Appl. Polym. Sci.*, 24, 2147(1979).
13. L. Wolf, R. Hering, *Chem. Techn.*, 10, 661(1958).
14. S.K. J. Freeman, *J. Organometal. Chem.*, 26, 212(1961).
15. G. Smets, *Makromol. Chem.*, 34, 190(1959).
16. T. Saegusa, S. Kobayashi and A. Yamada, *Macromolecules*, 8, 390(1975).
17. T. Saegusa, S. Kobayashi and A. Yamada., *J. Appl. Polym. Sci.*, 21, 2481(1977).
18. G. Manecke and H. Heller, *Makromol. Chem.*, 55, 51(1962).
19. Y. Kosaka, A. Shimizu and T. Matsumoto., *Toso Kenkyu Hokoku*, 2, 206(1958).
20. 崔奎碩, 鄭宅相, 朴基東, 韓勝旭 Vol.7 No.1 (1983) 印刷中

Separation of Heavy Metal Ions by Column Chromatography of Polystyrene-Based Chelating Resins

Kyu Suck Choi, Taik Sang Chung*

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang University,

*Department of Industrial Chemistry, Gyeonggi Technical open College

(Received February 11, 1983; Accepted March 11, 1983)

Abstract: Polystyrene-based chelating resins containing amine groups were prepared by chloromethy-

lation of cross-linked polystyrene with chloromethyl methyl ether and SnCl_4 catalyst, followed by the reaction with amines such as ethylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. Graft-copolymeric chelating resin, poly(styrene-g-ethyleneimine) was prepared by the reaction of chloromethylated copolymer with 2-methyl-2-oxazoline, followed by alkali hydrolysis.

Carboxymethylated chelating resins were prepared by the reaction of aminated resin with monochloroacetic acid. The adsorption and desorption separation characteristics toward heavy metal ions such as Hg^{++} , Cr^{+6} , Pb^{++} and Cd^{++} and regeneration of the resins were investigated by column chromatography. Aminated chelating resins showed slow adsorption rate but large adsorptivity toward Cr^{+6} ion but carboxymethylated chelating resins showed fast adsorption rate but weak adsorptivity toward Cr^{+6} ion and this tendency was observed also for Hg^{++} ion with A_{34} , A_{46} and A_{46}CM resins. It was observed that A_{46} resin showed excellent selectivity for one ion in the adsorption separation of the mixed ions such as " Cr^{+6} and Cd^{++} ", " Hg^{++} and Pb^{++} ", and A_{34} resin showed good selectivity in the mixed ion " Hg^{++} and Cd^{++} ". The adsorption separation ability towards a heavy metal ion decreased about 40% by the presence of other heavy metal ions, which is contrary with the case of coexistence with Na^+ or Ca^{++} ions which exhibited no effect. The selective adsorption separation ability could be expressed by the separation constant α , namely, distribution coefficient ratio of the mixed ions for each resin. They were 23, 540, and 380 for $K_{\text{Cr}^{+6}}/K_{\text{Cd}^{++}}$, $K_{\text{Hg}^{++}}/K_{\text{Pb}^{++}}$ and $K_{\text{Hg}^{++}}/K_{\text{Cd}^{++}}$ respectively. The selective adsorption separation was excellent as the separation constant α was increased. It was also observed that the desorption separation ability of all the resins were excellent and most of adsorbed ions could be desorbed from the resins to a degree of about 80% by eluting with 1N HCl solution at the initial time. Complete recovery of heavy metal ions were observed. The regeneration of chelating resins A_{46} and A_{46}CM resins showed excellent readsorption separation ability nearly 100%. It was possible to predict the adsorptivity and adsorption separation ability by comparing with the distribution coefficient(K_D) of heavy metal ions toward each resin.