

킬레이트樹脂에 의한 金屬이온들의 選擇的 分離

Selective Adsorption of the Metallic Ions by Chelate Resins

崔 奎 碩*

序 言

킬레이트樹脂란 여러자리 配位型 高分子과 金屬이온과의 錯體를 말하고 금속이온은 킬레이트이온, 配位子는 킬레이트配位子(chelate ligand)라 한다.

配位子에 金屬이온이 접근하면 양자간에 적당한 조건 즉 입체공간적 조건과 전자적 조건 등이 만족되면 結合이 生成되지만 이때 2개 이상의 집게로 꼬집는(chele는 꼬집다의 뜻, 회랍어) 형태는 보다 견고한 錯體를 형성한다.

이와같이 2개 이상이 결합한 여러자리 配位體는 한자리 配位の 錯體에 비해서 결합의 特定性和 安定성이 현저히 높다. 이것이 통상의 이온交換樹脂와는 다른 가장 특징적인 차이로 할 수 있다. 이 特性으로 인해서 지극히 높은 選擇性和 저농도 영역에서의 金屬이온 捕集性이 나타나게 된다. 따라서 分離機能이라는 면에서 본 경우 킬레이트樹脂에 기대되고 있는 것은 選擇性和 低濃度領域에서의 吸着特性이라고 말할 수 있다. 예를들면, 폐수중의 水銀除去에는 300g/l의 진한 食鹽水中에서 선택적으로 水銀을 5ppb 이하의 농도까지 除去할 수 있을 정도라야 水質汚濁防止法등과 같은 규제에서 완전히 벗어날 수 있고, 또 海水中の 우라늄을 回收할 목적인 경우는 3ppb, 濃도의 우라늄을 選擇的으로 吸着回收할 수 있어야만 된다.

킬레이트樹脂의 實用上的 문제로서는 ① 吸着速度가 빠를 것 ② 耐藥品性 및 耐酸化性이 우

수할 것 ③ 機械的 強度, 耐膨脹 및 耐收縮性 등이 좋을 것 등이 要求된다.

工業的으로 킬레이트樹脂는 “選擇的이온 交換樹脂”로서 등장한 것이 최근의 일이다. 分析 및 實驗用 試藥으로서 일부 사용되어 온 킬레이트가 樹脂라고 하는 취급하기 쉬운 형태로 되어 今後의 産業에서 큰 역할을 담당할 것으로 기대를 모으고 있다. 그 범위는 광범위하여 폐수처리로부터 에너지産業까지 이르고 나아가 生命化學의 分野까지 미치고 있다.

킬레이트樹脂는 폴리스티렌 유도체를 위시해서 각종 高分子사슬에 酸素系,¹⁻³ 窒素系⁴⁻⁶, 黃系^{9,10}, 燐系¹¹ 및 大環狀 配位子^{12,13}를 도입시킨 많은 化合物이 발표되고 있으나 여기서는 天然高分子系^{15,16}에 속하는 키틴 및 이들의 유도체를 중심으로한 킬레이트樹脂를 주로 다루기로 한다.

Chitin 및 Chitosan의 아미노화 유도체

Chitin은 새우, 게 및 오징어 뼈 등의 主成分으로, 實用되고 있지 않는 水産폐기물이다. 여기서 改良한 Heckman法으로 순수한 chitin을 單離할 수 있고¹⁹ 진한 NaOH로 가수분해하면 chitosan을 얻는다. 架橋化는 주로 epichlorohydrin으로 行해지며 DMF로 팽윤시킨 후 thionyl chloride와 反應시키면 C₄의 Cl유도체를 얻고, 암모니아와의 反應으로 다음에 나타내는 바와 같은 deoxyaminochitin 및 deoxyaminochitosan을 合成할 수

* 漢陽大學校 工科大學 工業化學科 (Kyu Suck Choi, Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang Univ., Seoul 133, Korea)

있다^{19,20}.

일련의 반응과정은 아래와 같다.

이들 킬레이트 樹脂의 Cu(II), Cd(II), Pb(II), Hg(II), Cr(VI) 및 U(VI) 등의 金屬이온들에 대한 吸着特性을 Figs.1~4에 나타내었다.

- C. Chitin : 가교 Chitin
- C. Chitosan : 가교 Chitosan
- C. Chitin-NH₂ : 가교 Deoxyaminochitin
- C. Chitosan-NH₂ : 가교 Deoxyaminochitosan

이들 킬레이트 樹脂는 반복단위당 1차아민 配位基의 含量이 높을수록 吸着能이 增大하는 경향을 나타내고 있다.

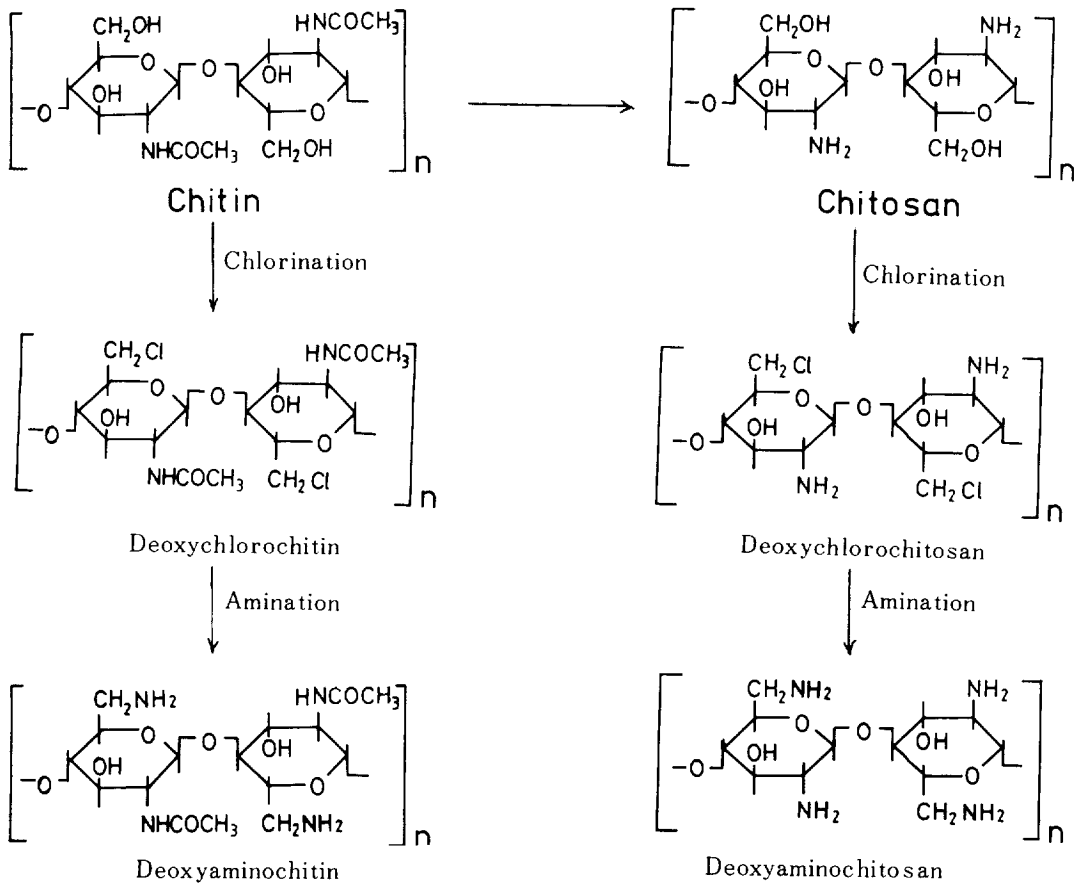
Mercapto, N-Thioamido 및 Thiosemicarbazide 誘導體

金屬이온과 錯體를 형성하는 配位原子 중에서

S계 配位子는 Hg(II)이온에 대한 선택적 흡착능이 강하고 이 계열의 配位子로서는 -SH, >C=S, -CSNH₂, -CSSH 등이 대표적이다.

Hulanicki²²는 dithiocarbamate基의 金屬이온들과의 錯形成反應에 대하여 발표하였고, Dingman¹⁰ 등은 dithiocarbamate 配位基를 함유한 킬레이트 樹脂에 의한 重金屬이온의 농축에 관해서 발표하였으며, 高分子사슬에 thiol基가 결합된 스티렌계 유도체의 合成은 Overberger²⁴와 大河原¹⁸ 등이 발표하고 있다. 北條²⁵ 등은 N-thioamide基를 갖는 아미노페놀계 킬레이트 樹脂를 합성하여 금속이온들에 대한 吸着特性과 選擇性を 발표하고 있다.

著者들²⁰은 chitosan의 C-6위치에 OH基 대신에 SH配位基 및 thiosemicarbazide 배위기를 갖



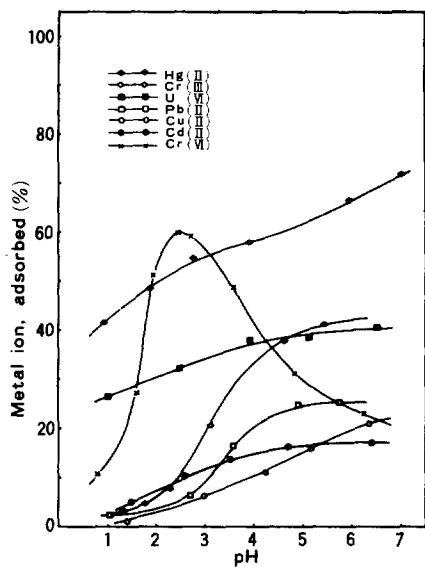


Fig. 1. The adsorptivity of metal ions with the variation of pH to the crosslinked chitin chelating polymer.

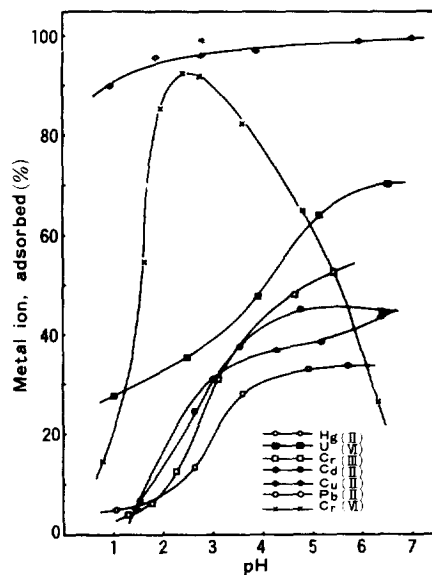


Fig. 3. The adsorptivity of metal ions with the variation of pH to the cross linked amino deoxy chitin chelating polymer.

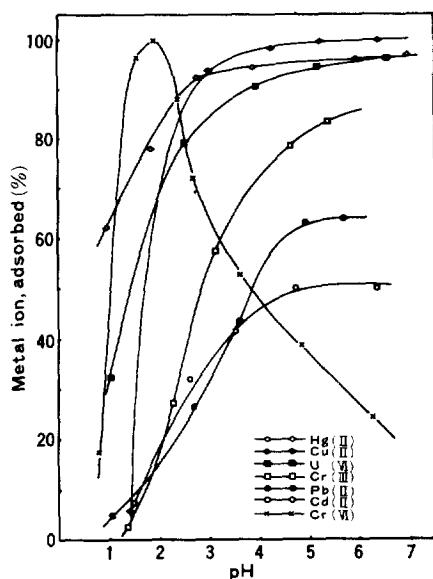


Fig. 2. The adsorptivity of metal ions with the variation of pH to the crosslinked chitosan chelating polymer.

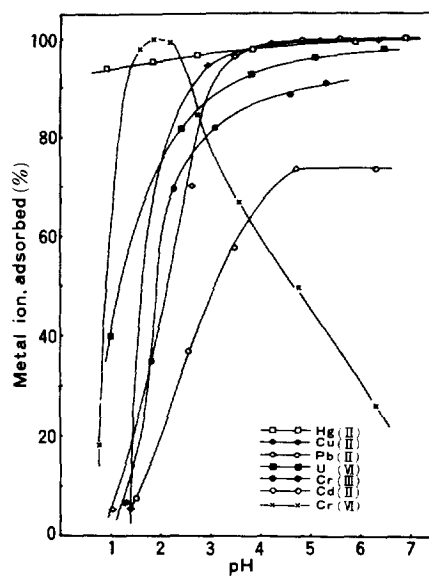
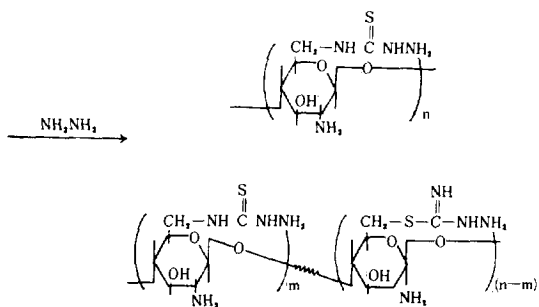
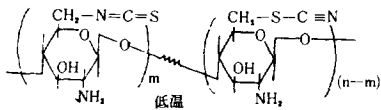
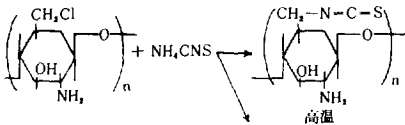
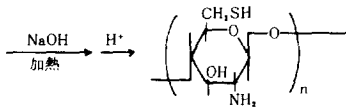
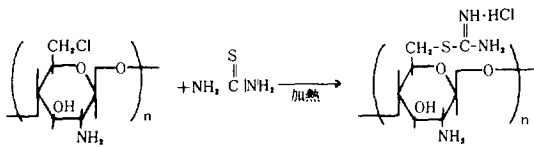
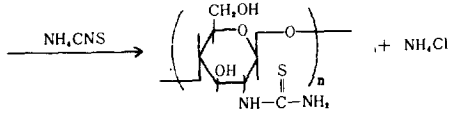
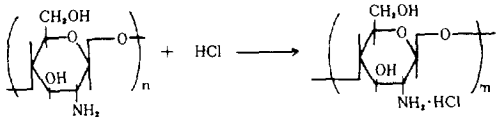


Fig. 4. The adsorptivity of metal ions with the variation of pH to the crosslinked amino deoxy chitosan chelating polymer.

는 유도체들을 합성하였고 또 1차 아미노기에 thioamide기를 도입시킨 새로운 킬레이트樹脂들의

金屬이온들에 대한 吸着特性을 檢討하였다. 이들의 合成과정은 다음과 같다.



이들의 元素分析結果는 Table 1 및 2에 나타나 있다.

이를 킬레이트樹脂의 金屬이온들에 대한 吸着特性을 살펴보면 다른 樹脂를 보다 훨씬 우수한 吸着能을 나타내고 있는데 Pb(II), Hg(II), Cu(II) 및 U(VI)에 대한 결과는 Figs.5, 6, 7, 8에

Table 1. Elemental Analysis of Crosslinked Chitosan and Their Thioamide, Chloro and Mercapto Derivatives

	Degree of reaction		N ^a %	S ^b %	Cl ^c %
Crosslinked chitosan	0.635	Calcd.	7.74	-	-
		Found	7.41	-	-
Crosslinked N-thioamido chitosan	0.540 ^d	Calcd.	8.99	5.28	-
		Found	8.98	5.27	-
Crosslinked chloro deoxy chitosan	0.609	Calcd.	6.99	-	10.78
		Found	6.99	-	10.68
Crosslinked mercapto deoxy chitosan	0.624 ^e	Calcd.	7.17	6.24	0
		Found	7.17	6.22	0

a) : Determined by Kjeldahl method.

b) : Determined by Carius-EDTA method.

c) : Determined by Parr bomb-Volhard method.

d) : Calcd. for [(C₆H₁₃O₅N)_{0.135}(C₆H₁₁O₄N)_{0.206}(C₆H₁₀O₄NCSNT₂)_{0.246}(C₆H₁₂O₃N)_{0.106}(C₆H₁₀O₄N)_{0.024}(C₆H₉O₄NCSNH₂)_{0.099}(C₂H₆O)_{0.145}·0.5H₂O]_n.

e) : Calcd. for [(C₆H₁₃O₅N)_{0.121}(C₆H₁₂O₄NSH)_{0.132}(C₆H₁₁O₄N)_{0.210}(C₆H₁₀O₃NSH)_{0.241}(C₆H₁₂O₅N)_{0.106}(C₆H₁₀O₄N)_{0.104}(C₂H₆O)_{0.134}·0.5H₂O]_n.

Table 2. Elemental Analysis of Chloro, Thio and Isothiocyanato Deoxy Chitosan and Their Thiosemicarbazide Derivatives

	N ^a %	S ^b %	Cl ^c %
C. Chitosan-Cl	6.99	-	10.68
C. Chitosan-CNS-60	8.26	3.49	6.48
C. Chitosan-CNS-90	9.22	5.84	3.83
C. Chitosan-CNS-120	9.69	6.95	2.58
C. Chitosan-CNS-158	9.71	7.00	2.52
C. Chitosan-NHCSNHNH ₂ -344	15.13	3.44	0.65
C. Chitosan-NHCSNHNH ₂ -567	14.89	5.67	0.53
C. Chitosan-NHCSNHNH ₂ -646	15.20	6.46	0.52
C. Chitosan-NHCSNHNH ₂ -675	15.40	6.75	0.44

a) : Determined by Kjeldahl method.

b) : Determined by Carius-EDTA method.

c) : Determined by Parrbomb-Volhard method.

나타내었다.

Chitosan系 킬레이트樹脂의 킬레이트 安定度常數

高分子金屬킬레이트의 安定性에 관한 研究는

Gregor 등⁷이 polyacrylic acid, polymethacrylic acid 및 divinylbenzene으로 架橋된 poly-

thacrylic acid 등의 Cu(II)系 킬레이트에 대한 킬레이트安定度常數와 熱力學的인 常數들을 pH 滴定法으로 측정하였고, Marinsky 등⁸은 polymetha-

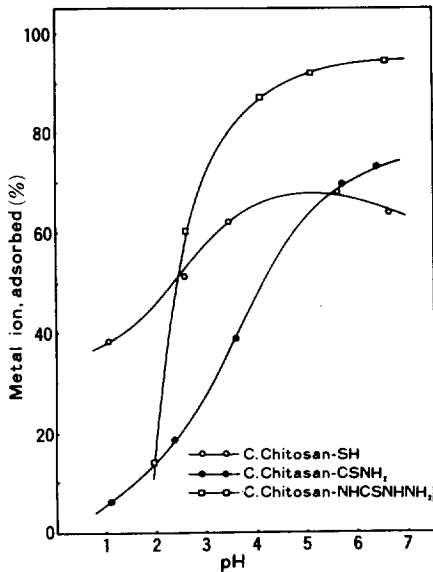


Fig. 5. The adsorption rate of Pb(II) with the variation of pH to the C.Chitosan-SH, C.Chitosan-CSNH₂ and C.Chitosan-NHCSNHNH₂.

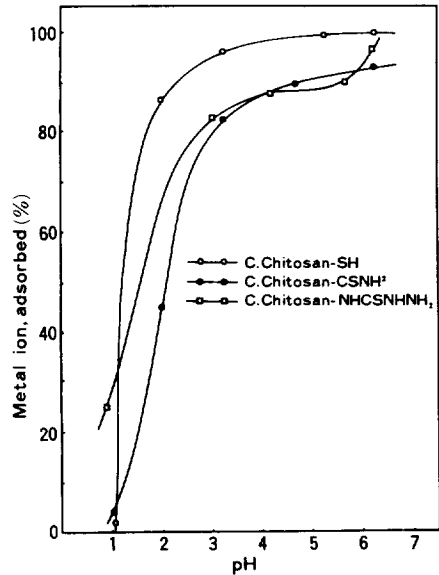


Fig. 7. The adsorption rate of Cu(II) with the variation of pH to the C.Chitosan-SH, C.Chitosan-CSNH₂ and C.Chitosan-NHCSNHNH₂.

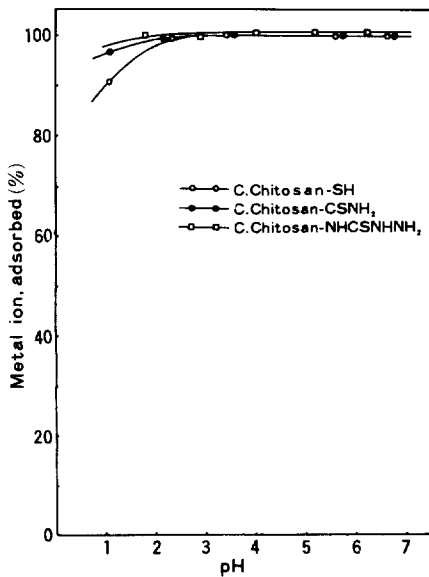


Fig. 6. The adsorption rate of Hg(II) with the variation of pH to the C.Chitosan-SH, C.Chitosan-CSNH₂ and C.Chitosan-NHCSNHNH₂.

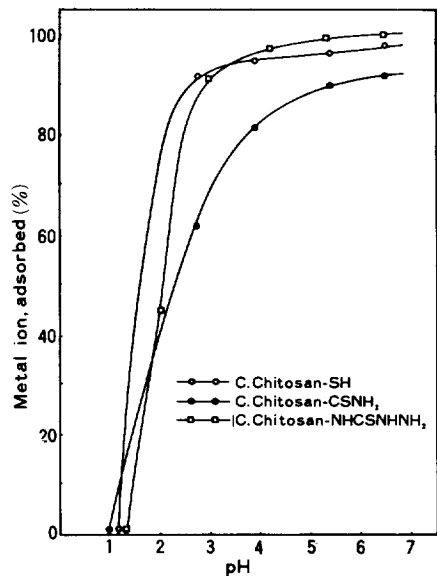
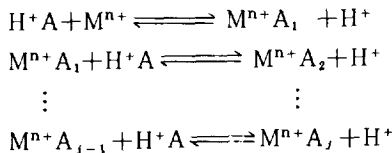


Fig. 8. The adsorption rate of U(VI) with the variation of pH to the C.Chitosan-SH, C.Chitosan-CSNH₂ and C.Chitosan-NHCSNHNH₂.

acrylic acid-Ni(II), Co(II)系 등의 킬레이트 안정도常數를 폴라로그래프法으로 측정하였으며 Hojo¹⁴ 및 Klotz¹⁷ 등도 Cu(II)이온의 킬레이트 결합형성에 관한 결과를 발표하고 있다.

Chitin 및 chitosan에 대하여 著者들²⁰은 Cu(II), Cd(II), Hg(II), Cr(VI) 및 U(VI) 등에 대하여 變形 Bjerrum法²¹에 의해 平均配位數(\bar{n})와 단계적 킬레이트 안정도常數(k_j) 및 全安定도常數(K_j)를 결정하였으며 이들 결과를 glucosamine의 경우와 비교 검토하였다.

즉, 프로톤이 첨가된 1차 아민配位基(H+A)와 金屬이온(Mⁿ⁺) 간의 킬레이트生成反應은 다음과 같은 단계반응이다.



이들 反應에서 단계적 평형상수(b_j)와 전평형상수(B_j)는 각각

$$b_j = \frac{[M^{n+}A_j][H^+]}{[H^+A][M^{n+}A_{j-1}]}$$

$$B_j = \prod_{i=1}^j b_i$$

이다.

이러한 金屬킬레이트生成反應인 단계적 킬레이트 安定도常數(k_j)의 全安定도常數(K_j)는

$$k_j = \frac{[M^{n+}A_j]}{[M^{n+}A_{j-1}][A]}$$

$$K_j = \prod_{i=1}^j k_i$$

이다.

또한 킬레이트 生成反應에서의 계단적 안정도상수를 재정리하여 b_j 로 나타내면,

$$b_j = K_a k_j$$

로 나타낼 수 있으며(단, K_a 는 산해리상수), 이 킬레이트의 安定도常數는 pH滴定으로부터 Bjerrum법에 의해서 구한다. 金屬이온 1개당 결합하고 있는 配位基의 平均數를 \bar{n} 라 하면,

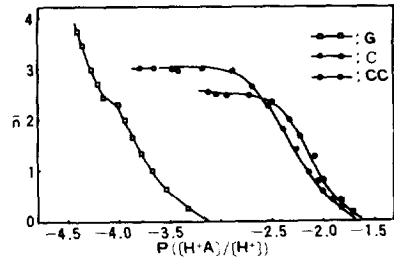


Fig. 9. Modified Bjerrum plots for glucosamine(G)-Cu(II), chitosan(C)-Cu(II) and crosslinked chitosan(CC)-Cu(II) systems.

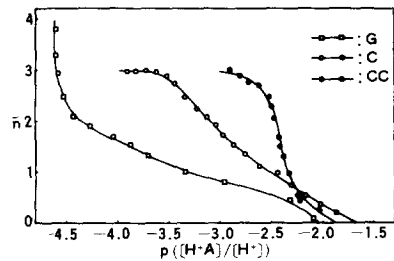


Fig. 10. Modified Bjerrum plots for glucosamine(G)-U(VI), chitosan(C)-U(VI) and crosslinked chitosan(CC)-U(VI) systems.

$$\bar{n} = \sum_{j=1}^N j K_j [L]_j / (1 + \sum_{j=1}^N K_j [L]_j)$$

배위자농도 [L]는 실험적으로 구할 수 있기 때문에 산해리정수로부터 프로톤화된 配位子濃度[HL]이 계산되고 \bar{n} 가 決定된다.

$$\bar{n} = ([L]_{total} - [L] - [HL]) / [M]_{total}$$

Fig.9와 Fig.10에는 Modified Bjerrum plot를 나타내었고 Table 3과 Table 4에는 安定도常數를 나타내었다.

Fig.10에서 알 수 있는 바와 같이 우라닐이온의 평균배위수는 3을 나타내고 있다.

今後の 展望

킬레이트樹脂의 水銀選擇性은 알칼리金屬중에는 10⁸배 이상의 選擇性을 나타내지만 重金屬이온중에는 대해서는 10²~10³정도이다. 또 크롬의 경우는 耐酸化性이 우수한 킬레이트樹脂가 연구개발되어 있고 폐액중에 존재하는 중크롬산이온을 킬레이트樹脂로 選擇吸着 溶離再生할 수 있는데 이

Table 3. Stability Constants of Chitosan-Metal Ion Chelates

Metal ion	log b ₁	log k ₁	log b ₂	log k ₂	log b ₃	log k ₃	log B ₂	log K ₂	log B ₃	log K ₃	b ₁ /b ₂	b ₂ /b ₃
Cu(II)	-1.95	4.967	-2.30	4.617	-2.64	4.277	-4.25	9.584	-6.89	13.861	2.239	2.188
Hg(II)	-1.93	4.987	-2.32	4.597	-2.66	4.257	-4.25	9.584	-6.91	13.841	2.455	2.188
Cr(VI)	-2.15	4.767	-2.64	4.277	-3.04	3.877	-4.79	9.044	-7.38	12.921	3.090	2.512
U(VI)	-2.11	4.807	-2.84	4.077	-3.34	3.577	-4.95	8.884	-8.29	12.461	5.370	3.162
Pb(II)	-2.83	4.078	-3.63	3.278	-3.85	3.067	-6.46	7.374	-10.31	10.441	6.310	1.660
Cd(II)	-3.20	3.717	-3.79	3.127	-3.86	3.057	-6.99	6.844	-10.85	9.901	3.890	1.175

a) $T_m/T_{(H.L.)}^+ = 0.1$, $\mu = 1.0$ (NaNO₃), 25°C.

Table 4. Stability Constants of Crosslinked Chitosan-Metal Ion Chelates

Metal ion	log b ₁	log k ₁	log b ₂	log k ₂	log b ₃	log k ₃	log B ₂	log K ₂	log B ₃	log K ₃	b ₁ /b ₂	b ₂ /b ₃
Hg(II)	-1.63	4.848	-2.38	4.098	-2.79	3.688	-4.01	8.946	-6.80	12.634	5.623	2.570
Cu(II)	-1.85	4.628	-2.16	4.318	-2.85	3.628	-4.01	8.946	-6.86	12.574	2.042	4.898
U(VI)	-2.24	4.238	-2.42	4.058	-2.54	3.938	-4.66	8.296	-7.20	12.234	1.514	1.318
Cr(VI)	-2.23	4.248	-2.60	3.878	-2.90	3.578	-4.83	8.126	-7.73	11.704	2.344	1.995
Pb(II)	-2.73	3.748	-3.05	3.428	-3.12	3.358	-5.78	7.176	-8.90	10.570	2.089	1.175
Cd(II)	-2.89	3.588	-3.08	3.398	-3.15	3.328	-5.97	6.986	-9.12	10.314	1.548	1.175

a) $T_m/T_{(H.L.)}^+ = 0.1$, $\mu = 1.0$ (NaNO₃), 25°C.

용도를 위해서는 폴리비닐피리딘계 樹脂가 好適으로 알려져 있다. 예를 들면, 종래의 陰이온交換樹脂로서는 10⁻¹ppm order까지 除去되었으나 킬레이트樹脂를 사용하면 10⁻²ppm order까지 除去가능하다.

이 밖에 海水中の 우라늄回收등과 같은 천연자원으로부터 貴重金屬의 濃縮回收등에 킬레이트樹脂를 應用하는 研究가 활발히 進行되고 있다. 금후 高價의 工業資源의 回收, 再循環, 精密化學에 있어서의 有効物質의 分離, 分割 및 精製등의 수단으로서 점차 그 功効도가 높아질 것으로 전망된다. 이를 위해서는 高選擇性, 高吸着容量의 樹脂의 開發, 경제적인 合成製造技術 및 應用技術의 開發등이 기대되고 있다.

참 고 문 헌

- 北條鈴正, 白井汪芳, 工化, **74**, 1209 (1971).
- J. F. Kenedy, S. A. Barker and J. Eptor, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 488 (1973).
- J. Furukawa, R. C. Gupta and E. Kobayashi, *J. Polymer. Sci. C*, **13**, 16 (1975).
- L. J. Gulbault, M. Murano and H. J. Harwood, *J. Makromol. Sci. Chem.*, **A-7**, 1065 (1973).
- G. Manecke, W. E. Wille and G. Kossmehl *Makromol. Chem.*, **160**, 111 (1972).
- J. J. Laverty and Z. G. Gardlund, *J. Polymer, Sci.*, **A-1**, 9243 (1971).
- H. P. Gregor and L. B. Luttinger, *J. Phys. Chem.*, **59**, 34 (1955).
- W. M. Anspach and J. A. Marinsky, *J. Phys. Chem.*, **79**, 433 (1975).
- A. P. Terenter and I. G. Mochalina, *Vysokomolekul. Soedin.*, **6**, 1267 (1964).
- J. F. Dingnam and K. M. Glose, Jr. *Anal. Chem.*, **71**, 133 (1974).
- A. Z. Milkishanskii and Yu. A. Leikin, *Zh. Analit. Khim.*, **29**, 1284 (1974).
- S. Kopolow and T.E.H. Esch, *Macromolecule.*, **4**, 359 (1971).
- Z. Machack, S. Kopolow and U. Takaki, *J. Makromol. Sci. Chem.*, **A7**, 105 (1973).
- N. Hojo and H. Shirai, *J. Polymer, Sci.*, **19**, 235 (1975).
- R.A.A. Muzzaralli, *Natural, Chelating, Polymers*, Pergamon (1973).

16. M. Friedman and M. S. Masri, *J. Appl. Polymer, Sci.*, **17**, 2183 (1973).
17. I. M. Klotz and H. G. Curme, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 939 (1948).
18. 大河原信, 大西義雄, 工化, **64**, 226 (1961).
19. 崔奎碩, 金用茂, 폴리머, **9**, 417 (1985).
20. 崔奎碩, 金用茂, 폴리머, **9**, 435 (1985).
21. 上田英俊, 高分子金屬錯體, 45 (1978).
22. A. Hulanicki, *Talanta*, **14**, 1371 (1967).
23. Overberger and Friedman, *J. Polymer, Sci.*, **A-3**, 3625 (1965).