

Chitosan Bead를 이용한 Cd 등의 중금속 이온의 흡착제거

권성환 · 김기환 · 장문석 · 유재근*

진로종합연구소 · 국립환경연구원*

Adsorption of Heavy Metal Ions(Cadmium etc.) using Chitosan Bead

Sung-Hwan Kwon · Gi-Whan Kim · Moon-Suk Jang · Jae-Keun Ryu*

Jinro Central Research Institute · National Institute of Environmental Research*

Abstract

Chitosan is a natural polyelectrolytic compound. Researches of adsorption capacity using chitosan have been doing actively. We prepared bead type gel, simple modifier of chitosan. And then experimented adsorption test of heavy metals (Cd etc) using it. According to the result adsorption capacity of chitosan bead was five times higher than chitosan powder. Removal rate of cadmium resulted 90% over in the test that initial concentration of Cd was 100mg/L and bead dosage was 6g/100mL. Adsorption type of heavy metals was similar to general adsorption curve. And optical pH range was 4 ~ 10 in the adsorption test. In the experiments of other heavy metals (Pb, Zn, Cu, Mn) adsorption types had two stages, highly removal rate-stage at the short time (20minutes) and then slow rate-stage at the after. And removal efficiency at the variable pH ranges revealed relatively good.

I. 서론

구리, 카드뮴, 납등과 같은 중금속은 인체에 축적되었을 경우 치명적인 피해를 줄수 있다. 따라서 이들의 환경내 배출량을 줄이기 위한 노력은 환경보호의 중요한 한부분으로 도금, 화학공장등에서 배출되는 배출수중의 중금속 제거 노력은 다각적으로 이루어지고 있다.

중금속의 처리공정은 크게 흡착, 이온교환, 수산화물의 침전법등¹⁾이 있으나 처리대상물질의 특정치리에 국한되어 있으며 광범위한 중금속처리제의 개발에 대한 연구가 활발히 진행중에 있다. 특히 Friedman²⁾등의 농업부산물을 이용한 수은이온의 제거에 대한 보고와 같이 농, 산업부산물 이용의 측면에서 재활용의 장점을 갖는 재료에 대한 연구도 활발히 진행중에 있다.

키토산은 키틴을 탈아세틸화한것으로 키틴은 하등동물의 외피조직을 이루고 있는 물질로 탄산칼슘과 단백질제거로 생산가능한 셀룰로오스 유도체로 D-Glucopyranose가 β 1-4결합을 이루고 있는 복합다당류이다.

키틴과 키토산은 그 분자적 특이성에 의해 국내외에서 많은연구가 이루어지고 있으며 특히 키틴유도체의 합성 및 특성연구³⁾, 키토산제조 및 특성연구⁴⁾, 키토산유도체의 의학적 이용성⁵⁾, 고분자전해질 복합체의 중금속 흡착특성^{6,7)}, 분리막⁸⁾, 농업분야에의 이용⁹⁾등 광범위하게 연구되고 있다. 여기서는 키토산의 간단한 변형체인 Bead형태의 Gel을 제조하여 키토산분말과의 중금속 흡착경향에 대하여 알아보고자 한다.

II. 실험재료 및 방법

실험에 사용한 키토산은 일본 甲陽化學株式會社の SK-10(탈아세틸화 85%이상) 제품을 사용하였으며 각 중금속 표준용액은 Table 1과 같이 조제하였다.

각종 중금속류의 분석은 PERKIN ELMER 社の 원자흡광광도계¹⁰⁾를 이용하여 측정하였다.

이하 전 실험은 3회 반복실험을 행하였다.

Table 1. Stock Solution of Heavy Metal Ions.

Reagents	Concentration (g/L)
CdCl ₂ · 2.5 H ₂ O	2.0313
MgSO ₄ · 7 H ₂ O	10.139
Pb(NO ₃) ₂	1.5985
MnSO ₄ · 4~5 H ₂ O	2.7455
ZnSO ₄ · 7 H ₂ O	0.2274
Cu(NO ₃) ₂	0.3388

1. 키토산분말의 Cd(II)제거 특성조사

인공폐액은 표준용액을 사용 Cd으로 100mg/L이 되도록 조제하였으며, 키토산 분말을 0.01 ~ 5.0g씩 100mL Cd 폐액(pH를 6.00 ± 0.03으로 조정한다)에 첨가한후 2시간 동안 실온(25±4°C), 150rpm에서 반응시킨후 상등수의 잔류농도를 측정하였다.

2. 키토산 Bead의 제조 및 Cd 흡착제거 경향조사

2.1 키토산 Bead의 제조

키토산을 2% Acetic Acid에 녹여 1%용액을 조제하였으며 이를 Coagulant Solution(DW : MeOH : NaOH)용액에 Dropping하여 팽윤시켜 Bead를 제조하였으며 증류수로 세정후 흡착실험시에 사용하였다. Bead의 평균직경은 0.25cm ~ 0.3cm였으며 함수율은 95%였다.

2.2 키토산 Bead (Coagulant Sol. 6 : 3 : 1)를 이용한 Cd 제거 경향조사

초기 pH가 Cd흡착에 미치는 영향을 조사하기 위해 pH 조정액을 이용 액성을 각각 3 ~ 11로 조정한 Cd 용액 100mg/L, 100mL에 Bead를 2g첨가하여 반응시켰다. 또한 Cd의 초기농도와 반응시간에 따른 흡착경향을 조사하기 위해 초기농도를 10 ~ 1000mg/L로 각각 달리하고 초기 pH는 공히 6.00 ± 0.03으로 고정후 Bead 2g을 첨가하여 150rpm에서 반응시켰으며 각각에 대해 반응시간 경과에 따라 일정량씩 취해 Cd의 잔류농도를 측정하였다.

키토산 Bead의 투입량 변화에 따른 Cd의 제거경향조사에서는 Cd 100mg/L, 100mL에 Bead의 양을 0.1 ~ 6g으로 각각 달리하여 첨가한후 그에대한 영향을 조사하였다.

2.3 키토산 Bead에 흡착된 Cd의 탈리율 조사

2.2에서 시행한 실험후 취한 키토산 Bead를 증류수로 각각 액성을 2 ~ 12로 조절한 용액 100mL에 첨가한후 150 rpm에서 2시간 반응시켜 용액내에 용출된 Cd의 양 측정 탈리율을 계산하였다.

3. 키토산 Bead를 이용한 기타 중금속 이온의 제거 특성

Table 1의 중금속 표준용액을 이용 각 중금속 이온이 (Zn, Pb, Mn, Cu)단독으로 10mg/L내외가 되도록 조제한후 각 중금속 이온의 제거경향을 조사하였다. 초기 pH, Bead의 투입량 및 기타 반응조건은 2.2과 같으며 반응시간은 1시간으로 하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 키토산분말의 Cd 제거특성

pH와 반응온도, 반응시간을 실험방법에 따라 일정하게 고정후 키토산의 양을 각각 달리해 Cd 100mg/L, 100mL에서 반응시킨 결과를 Fig 1에 나타냈다. 그림에서 알 수 있듯이 키토산의 양이 증가할수록 Cd제거율은 증가함을 알 수 있으며 90%이상의 제거율을 보이기 위해서는 3g이상의 키토산이 소요되었다.

이같은 그래프의 경향은 일반적인 Langmuir흡착반응식과 유사한 결과이다.¹¹⁾ 또한 pH 9.0이하에서 Cd의 주화합물은 Cd²⁺, CdOH⁺의 형태로 존재하므로^{12,13)} , 최고 pH가 8.2로 그이하에서 수산화물침전에 의한 영향은 없는 것으로 사료된다.

2. 키토산 Bead에 의한 Cd의 제거 경향조사

2.1 키토산 Bead(Coagulant Sol., DW : MeOH : NaOH = 6 : 3 : 1)를 이용한 Cd제거 실험

2.1.1 초기 pH변화에 따른 Cd의 제거경향 조사

초기 pH를 3 ~ 11로 각각 달리 조정해 Cd 용액 100.0mL에 Bead 2g씩을 첨가한후 Cd제거경향에 대한 결

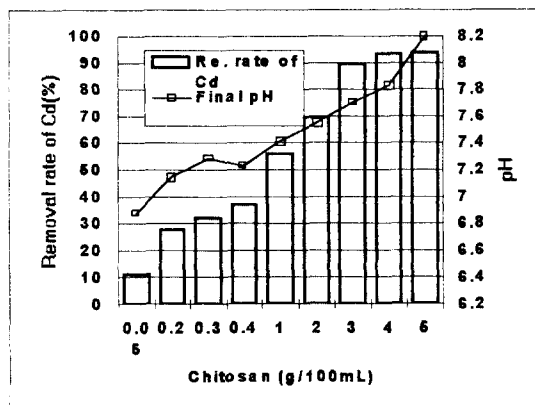


Fig 1. Removal Rate of Cd by Various Chitosan Dosage(g). Initial Conc. of Cd is 100mg/L (100mL), Reaction Time is 2Hr, 150rpm and Initial pH: 6.00 ± 0.03

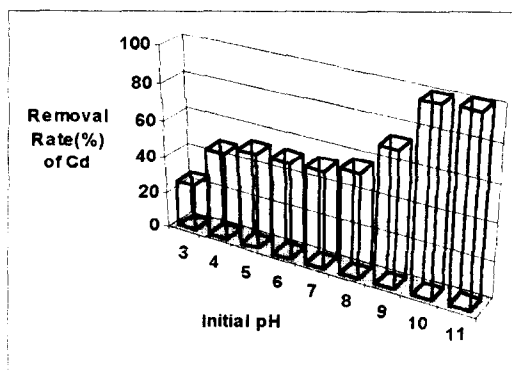


Fig 2. Removal Efficiency of Cd by Various initial pH. Bead Dosage; 2g in 100mL(Cd 100mg/L), 150rpm, 2Hrs.

과를 Fig 2에 나타냈다.

pH가 4 ~ 8까지는 제거율이 40~50%내외로 비교적 일정하였으며 이는 Jha¹⁴⁾등이 키토산 분말을 이용한 실험과 거의 유사한 경향성을 보였다. (단, 이때의 Cd초기농도는 20mg/L로 저농도였기 때문에 제거율에는 다소 차이가 있었다.) pH9 이상에서는 70%이상 특히 10이상에서는 99%이상의 제거율을 보였지만 이는 수산화물에 의한 침전부분이 포함되었기 때문이라 사료된다. 따라서 Bead의 흡착만에 의한 Cd제거의 적정 초기 pH는 4~8로 광범위하게 적용 가능한것으로 여겨진다.

2.1.2 Cd의 초기농도 및 반응시간에 따른 Cd의 제거 경향

Cd의 초기농도를 각각 달리한후 반응시간마다 일정량을 취해 조사한 결과를 Fig 3에 나타냈다. 공통적으로 반응 초기 20분 이내에 상당량의 Cd이 제거됨을 보였으며, Cd의 초기농도가 비교적 낮은경우(50ppm이하)에는 반응시간이 20분까지는 제거되다가, 그후 약간씩 증가한후 평형에 도달하였으며, 50ppm이상에서는 80분이후에 평형상태에 도달했다.

이같은 키토산 분말에 의한 중금속의 초기의 급격한 흡착경향은 Chandy¹⁵⁾등의 Biliubin제거실험과 유사한 결과를 보였다. Table 2는 각각 초기농도에서의 Cd제거율을 나타냈으며 50ppm이하에서는 반응후 20분, 50ppm이상에서는 반응후 80분에서의 제거율을 나타냈다.

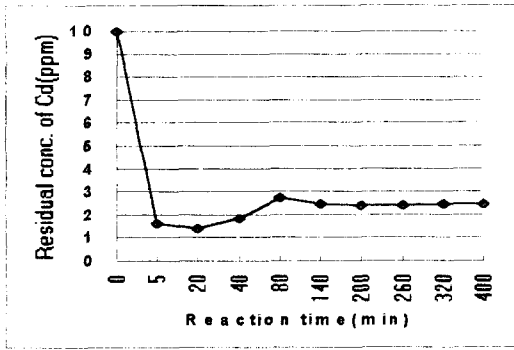


Fig 3. Removal Efficiency of Cd by Various Initial Conc. of Cd(ppm), Reaction Time. Bead Dosage; 2g, Initial pH; 6.00 ± 0.03 , 150rpm.

2.1.3 키토산 Bead의 양에 따른 Cd의 제거경향

Bead의 투입량을 0.1 ~ 6g으로 달리해 Cd의 제거경향을 조사한 결과를 Fig 4에 나타냈다.

투입량이 2g이하에서는 50%미만, 3g이상에서는 70%이상의 제거율을 보였으며, 90%이상의 제거율은 6g이상 투입시 가능하리라 여겨진다. 그래프형태는 키토산분말을 직접투여했을 경우와 유사한 결과를 보였다.

2.1.4 키토산 Bead에 흡착된 Cd의 탈리율 조사

Fig 5에는 상기실험에서 사용한 Bead를 이용 액성별로 탈리실험한 결과를 나타냈다.

Table 2. Removal Rate of Cd at The Variable Range of Initial Conc. of Cd.

Initial pH; 6.00 ± 0.03 , 150rpm, 20, 80 min.

Initial Conc. of Cd (mg/L)	Removal Rate of Cd (%), Mean \pm SD	Final pH, Mean \pm SD
10	86.20 ± 0.50	7.56 ± 0.03
50	73.80 ± 0.81	7.29 ± 0.03
100	32.73 ± 0.47	7.21 ± 0.02
250	25.80 ± 0.83	7.07 ± 0.01
500	33.93 ± 0.33	6.78 ± 0.02
1000	28.67 ± 0.70	6.69 ± 0.02

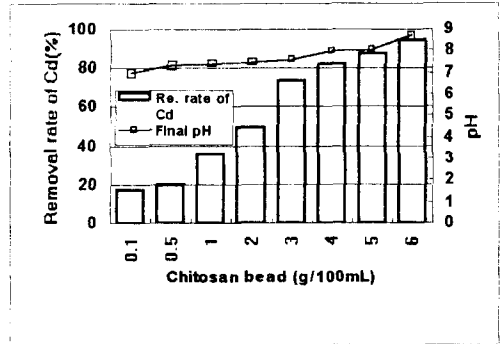


Fig 4. Removal Rate of Cd by Various Chitosan Bead Dosage(g). Initial Conc. of Cd is 100mg/L(100mL), Reaction Time is 2Hr, 150rpm and Initial pH ; 6.00 ± 0.03 .

산성으로 갈수록 탈리율은 증가하는 경향을 보였으나 탈리율은 50%미만으로 저조한 편이었으며, pH가 3이하에서는 Bead가 용해되므로 재사용을 고려할경우 이에 대한 대책이 요구된다.

3. 키토산 Bead를 이용한 기타 중금속 이온의 흡착경향

Fig 6은 pH조정에 의해 기타 중금속이 침전제거되는 부분을 조사하기 위하여 pH를 조정후 채취한 시료의 잔류농도를 나타냈다.

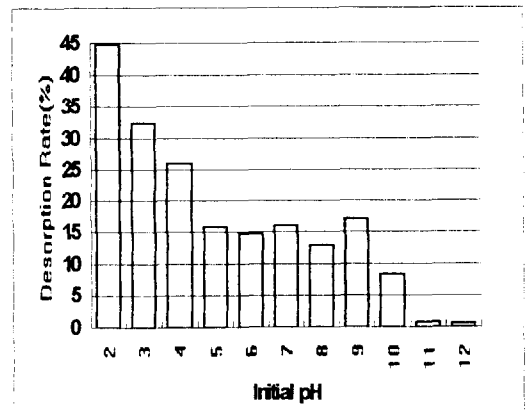


Fig 5. Desorption Efficiency of Cd by Various Initial pH, Bead Dosage; 2g, 150rpm, Reaction Time is 2Hr.

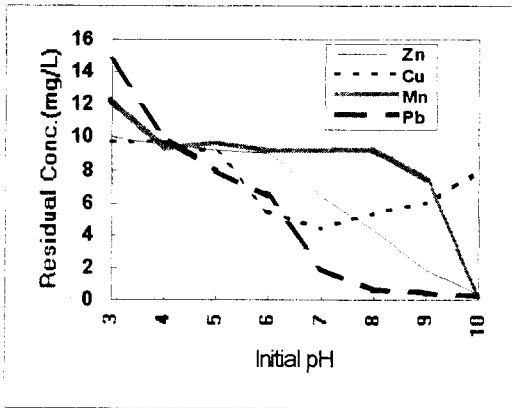


Fig 6. Residual Concentration of Heavy Metal Ions by Various pH Adjustment.

Zn의 경우는 초기 pH가 7이상부터는 침전에 의한 감소가 시작되며 pH 8이상에서는 침전물이 육안으로 관찰되었으며, Cu의 경우 pH 6이상에서 침전에 의한 제거를 보이나 pH 10이상에서는 다시 침전이 저하하여 잔류농도가 증가하였다. Mn은 pH 10이상에서 상당량 감소하였으며 Pb는 pH 6이상에서 침전에 의한 제거량이 증가하였다. 이같은 현상은 금속의 화학종이 각각의 액성에 따라 존재하는 형태가 다양하기 때문이다.¹²⁾

Fig 7, 8, 9, 10은 각각의 중금속이온에 대한 pH에 따른 제거율을 반응시간별로 나타냈으며 수산화물 침전에 의한 부분을 제외하기 위하여 초기농도는 pH조정후 측정된 양을 초기

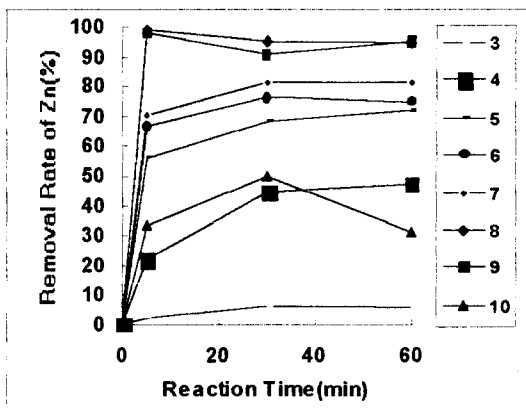


Fig 7. Removal Efficiency of Zn by Various Initial pH and Reaction Time.Bead Dosage; 2g, 150rpm.

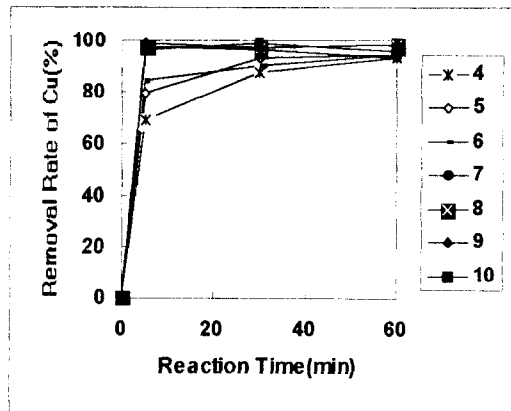


Fig 8. Removal Efficiency of Cu by Various Initial pH and Reaction Time.Bead Dosage; 2g, 150rpm.

농도로 하여 제거율을 계산하였다.

Zn의 경우는 초기 pH가 증가할수록 제거율은 증가하였으며 pH 8이상에서 94%이상의 제거율을 보였으며 pH 5이상에서도 70%이상의 제거율을 보였다. 반면 Mn의 경우는 초기 pH가 9이상에서 최고의 제거율을 보였으나 41%미만으로 저조했으며 pH 10이상에서는 다시 4.76%로 다시 감소하였다. 이는 침전됐던 부분이 재용해되기 때문인것으로 사료된다.

Cu의 경우는 전 pH범위에서 93%이상의 제거율을 보였으며 pH 8, 9에서는 98%이상의 제거율을 보였으며, Pb의 경우는 다른 중금속과는 달리 pH7이하에서도 92%이상의

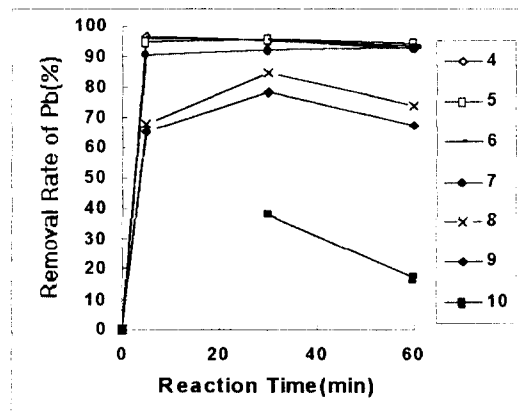


Fig 9. Removal Efficiency of Pb by Various Initial pH and Reaction Time.Bead Dosage; 2g, 150rpm.

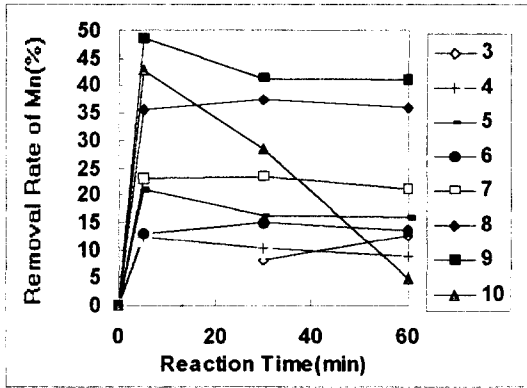


Fig 10. Removal Efficiency of Mn by Various Initial pH and Reaction Time. Bead Dosage: 2g, 150rpm.

제거율을 보이거나 pH 8이상에서는 다시 감소하였으며 이 또한 침전의 재용해로 인한것으로 보인다.

한편 Shaking시키지 않은 경우에는 제거율은 Zn, Cu, Mn, Pb가 각각 30.95, 17.54, 4.45, 87.45%로 중금속이온의 종류에 따라 상당한 차이를 보였다.

IV. 결 론

키토산 및 키토산 Bead를 이용한 중금속이온의 제거 실험의 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 키토산의 Cd 흡착경향은 투입량이 증가할수록 증가하며, 100mg/L(100mL)에 3g 이상 투여시 90%이상의 제거율을 보였다.
2. 키토산 Bead의 경우 역시 Cd의 흡착제거에는 초기 pH, Cd 초기농도, 반응시간 등에 따라 상당한 차이를 보임을 알 수 있었으며, 적정 pH는 4~8의 범위로 비교적 다른 흡착제에 비하여 광범위하게 사용 가능하다 여겨진다.
3. 키토산분말과 Bead를 비교하면, 전량기준으로는 Bead의 경우가 제거효율은 떨어지나, Bead의 수분함수량이 94.61 ± 0.29 % (60 °C 2시간)로서 Bead내의 Chitosan함량은 극히 낮다고 할 수 있다. 따라서 Chitosan자체의 양만을 기준으로 한다면, Bead의 경우가 5배 이상의 효율을 보인다 할 수 있다.
4. Mn을 제외한 Pb, Zn, Cu모두에서 광범위한 pH 영역

에서 매우높은 제거율을 보였으며, 이는 대부분의 응집제가 적정한 pH에서 특정 대상물질에 효과가 있다는 점에 비하여 우수하다고 여겨진다.

5. 산성상태에서의 탈리율은 비교적 낮고 용해되는 문제점이 있으므로 이에 대한 보완이 요구되며, 실험실내에서 Batch Type의 실험이었으므로 앞으로 실적용을 위해서는 연속식의 형태로의 System화에 대한 연구 및 키토산의 효율향상을 위한 Modification에 대한 연구가 진행 되어져야 할 것이다.

참고문헌

1. L. D. Benefield et al. : Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment, Prentice-Hall Inc, 1982.
2. M. Friedman and A. C. Waiss Jr. : Environ. Sci. Tech., 5, 336, 1971.
3. K. N. Hong, P. Samuel Meyers, and S. L. Keun : Isolation and Characterization of Chitin from Crawfish Shell Waste, 37(3), 575-579, 1989.
4. F. Shahi and J. Synowiechi : Isolation and Characterization of Nutrients and Value-Added Products from SnowCrab and Shrimp Processing Discards, J. Agirg. Food. Chem., 39(8), 1527-1532, 1991.
5. 김성태 등 : 의용 카르복시메틸키토산과, 카르복시메틸키토산의 제조, 한국섬유공학회지, 30(5), 395-402, 1993.
6. 이종순 등 : 인산화가교 키토산의 합성 및 금속이온의 흡착특성(I), 한국섬유공학회지, 31(12), 1994.
7. 김공수 등 : 그라프트 Chitosan복합막의 제조 및 팽윤 특성, 충북대 산업과학기술연구소논문집, 8(2), 173-180, 1994.
8. K. Inoue, Y. Baba, and K. Yoshinuka : Adsorption of Metal Ions on Chitosan and Crosslinked Copper(II)-Complexed Chitosan, 66, 2915-2921, 1993.
9. 次田隆志 : キチン、キトサンノ農業分野ヘノ利用, 食品工業, 10(30), 28-35, 1990.
10. A. I. Greenberg et al. : Standard Method 18th

- Edition, APHA AWWA WEF, 3-9, 1992.
11. C. Namasivayan, and K. Ranganathan : Removal of Cd(II) from by Adsorption on "Waste" Fe(III)/Cr(III) Hydroxide., *Wat. Res.*, 29(7), 1737-1744, 1995.
 12. 양운진 : 수질화학, 신광문화사, 201-220, 1992.
 13. W. J. Weber, and H. S. Possett : Equilibrium Model and Precipitation Reactions for Cd(II), *Aqueous Environmental Chemistry of Metals*, A. J. Rubin, ed. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich.
 14. I. N. Jha, L. Iyengarm and A. V. S. Prabhakara rao : Remaoval of Cadmium using Chitosan, *J. Env. Engin.*, 114(4), 962-974, 1988.
 15. T. Chandy, and C. P. Sharma : Polylysine-Immobilized Chitosan Beads as Adsorbents for Bilirubin, *Artificial Organs*, 16(6), 568-576, 1992.