

천연 및 가교 키토산에 의한 희토류 원소의 흡착과 회수에 관한 연구

조성일 · 최종문* · 김영상** · 이석근*

한국화학연구원 분석실,

*동해대학교 환경공학과, **고려대학교 자연과학대학 신소재화학과

(2004. 2. 25 접수, 2004. 3. 11 승인)

A Study on the Adsorption of Rare Earth Elements by Raw and Crosslinked Chitosan.

Sung-Il Cho and Jong-Moon Choi*, Young-Sang Kim** and Sueg-Geun Lee*

Korea Research Institute of Chemical Technology

P. O. Box 107, Yusung, Taejeon 305-606, Korea

*Department of Environmental Engineering, Donghae University, Donghae 240-713, Korea

**Department of Chemistry, Korea University, Jochiwon, Choongnam 339-700, Korea

(Received Feb. 25, 2004, Accepted Mar. 11, 2004)

요 약 : 본 연구에서는 천연 키토산과 glutaraldehyde을 이용하여 가교한 가교 키토산을 사용하여 희토류 금속과의 흡착특성을 조사하였다. 최대 흡착량을 나타내는 최적 pH 영역은 Nd^{3+} 과 Tm^{3+} 금속이온의 경우, 천연 및 가교 키토산에 대해 4.5~5.5 영역이었으며, La^{3+} 과 Ce^{3+} 금속이온의 경우, 가교 키토산은 pH 4.0~5.5 영역, 천연 키토산은 pH 2.0에서 최대 흡착량을 보였다. 단일상 (pH 4.0)에서 희토류 금속의 최대 흡착량은 $Er^{3+}>Gd^{3+}>Yb^{3+}>Nd^{3+}>Lu^{3+}>Eu^{3+}>Tm^{3+}>Ho^{3+}>Dy^{3+}>La^{3+}>Ce^{3+}>Y^{3+}>Pr^{3+}$ 같은 순서로, 혼합상에서는 $Lu^{3+}>Yb^{3+}>Tm^{3+}>Dy^{3+}>Ho^{3+}>Er^{3+}>Eu^{3+}>Gd^{3+}>Nd^{3+}>Y^{3+}>La^{3+}=Ce^{3+}=Pr^{3+}$ 의 순서로 경쟁적 흡착반응을 나타내었다. 혼합상에서 희토류 금속의 경쟁반응은 원자번호가 증가할수록, 그리고 이온반지름이 작을수록 높은 흡착량을 나타내었다. 최대 흡착량에 도달하는데 걸리는 흡착평형시간은 이전 금속이온과의 연구에서와 상이하게 5시간 이상 소요되었다. 키토산에 대한 희토류 금속이온의 회수율은 Nd^{3+} 이온의 경우, 83~95%이고, Tm^{3+} 이온의 경우, 90~106%을 나타내었다.

Abstract : The adsorption characteristics of raw and crosslinked chitosan for rare earth elements (REEs) have been studied. The range of optimum pH for the maximum adsorption was observed: pH 4.5~5.5 for Nd^{3+} , Tm^{3+} on raw and crosslinked chitosan; pH 4.0~5.5 for La^{3+} and Ce^{3+} on crosslinked chitosan and pH 2.0 for those on raw chitosan. The adsorption rate of REE at pH 4.0 has been found in the order of $Er^{3+}>Gd^{3+}>Yb^{3+}>Nd^{3+}>Lu^{3+}>Eu^{3+}>Tm^{3+}>Ho^{3+}>Dy^{3+}>La^{3+}>Ce^{3+}>Y^{3+}>Pr^{3+}$ in single metal system and that of $Lu^{3+}>Yb^{3+}>Tm^{3+}>Dy^{3+}>Ho^{3+}>Er^{3+}>Eu^{3+}>Gd^{3+}>Nd^{3+}>Y^{3+}>La^{3+}=Ce^{3+}=Pr^{3+}$ in multi metal system. In the competitive adsorption of multi metal system, the amount of metal adsorption generally increased with increasing atomic

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)42-860-7710 Fax : +82+(0)42-860-7704

E-mail : leesg@pado.kRICT.re.kr

number and with decreasing ionic radius. On the adsorption studies of metal ions on chitosan, the time of equilibrium adsorption which was reached at the maximum adsorption was about 5 hours. 83~95 % for Nd^{3+} ion and 90~106 % for Tm^{3+} ion, were recovered from the crosslinked chitosan.

Key words : Adsorption, Raw chitosan, Crosslinked chitosan, Rare earth elements

1. 서 론

흡착은 수용액에서 금속을 분리하거나 농축할 수 있는 가장 효과적인 방법 중에 한가지이다.¹ 현재까지 금속이온과 흡착을 이루는 고분자 흡착제에 대해서 많은 연구가 이루어져 왔으며, 이러한 연구는 공장에서 금속의 회수 및 폐수처리, 식수 및 공업용수 위한 정수법 그리고 환경오염물질 처리 등에 효과적으로 활용되어왔다.

최근에는 무공해성, 무독성, 생분해성의 특징을 갖는 천연 고분자를 흡착제로 이용한 연구가 큰 관심사로 대두되고 있다. 그 이유는 천연 고분자의 활용이 과거에 사용된 흡착제의 문제점인 물리·화학적 방법에 의한 화학약품의 사용과 2차 오염 문제 등을 해결할 수 있기 때문이다. 따라서 국내에서도 이러한 연구가 이루어지고 있다.^{2,4} Fig. 1에 키토산과 키틴의 구조를 나타내었는데, 먼저 키토산의 모체인 키틴 대해 알아보면, 키틴은 생체 고분자로서 아세트아미노 글루코오스 단위로 이루어져 있으며, 셀룰로오스 다음으로 지구상에 풍부하게 존재하고 무독성, 무공해성, 생분해성 등의 특성을 가지고 있다. 그리고 키틴을 탈아세틸화시킨 키토산 [β -(1 \rightarrow 4)2-acetamide-2-deoxy-D-glucose unit]은 2번 탄소에 결합되어 있는 아민기가 유기 고분자 전해질과 작용하기 때문에 고부가 생물 자원으로서의 효용가치가 높으며, 마이크로 비드, 막, 마이크로 캡슐 등의 형태로 식품공업, 의약 및 의료공업, 섬유, 폐수처리, 중금속 분리용 담체, 분리막, 약물 전달체 등의 응용 분야에 널리 이용되고 있다.⁵ 그리고 특히 키틴과 키토산은 전이 금속에 대한 흡착력이 뛰어나 흡착제나 투과막으로서 유용하며 여러 금속이온과 킬레이트 화합물을 형성하여 폐수중의 중금속 제거에 매우 효과가 높은 것으로 알려져 있다.⁶⁻⁸

이전 보고된 키토산을 이용한 금속이온과의 흡착에 관한 연구 중 몇 가지를 살펴보면 다음과 같다. Muzzarelli와 Masri 등^{9,10}은 키토산이 3가 금속이온에 대해 흡착 친화력이 매우 높다고 발표하였으며, Yoshihide Kawamura 등⁷은 여러 금속이온 (Hg^{2+} , UO_2^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} ,

Ca^{2+} , Ga^{2+} , As^{3+} , Sr^{2+})에 대한 키토산의 흡착력과 적절한 pH의 조절에 의한 금속이온들의 선택적인 흡착 특성을 조사하였다. 그리고 Guibal 등¹¹은 키토산을 가교과정에 의해 비드 형태로 제조하여 금속이온과의 흡착 평형 및 반응속도에 관한 연구를 하였다. 이와 같이 천연 및 화학적으로 변형을 시킨 키토산을 이용하여 여러 금속이온들과의 흡착에 관한 연구가 활발히 이루어져왔다.¹²⁻¹⁴

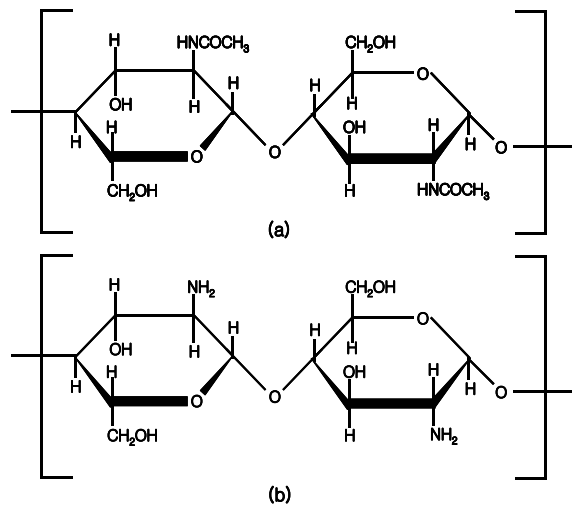


Fig. 1. Structures of (a) chitin and (b) chitosan.

그러나 이러한 고분자와 금속이온의 흡착 반응에 관한 연구에서 위에서 언급한 여러 금속이온에 대한 연구는 활발히 진행되어 왔지만 희토류 금속에 대한 연구는 거의 보고된 바가 없다. 이것은 고감도와 높은 정밀도를 요구하는 희토류 금속이온에 대한 정성과 정량이 과거의 분석 장비로는 측정하는데 어려움이 있기 때문이며, 현재의 유도결합플라즈마 원자방출분광기 (Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer, ICP-AES)의 이용에 있어서도 분광간섭에 의한 분석선 겹침 현상을 방지하기 위해 고분해능의 장비를 이용한다. 따라서 본 연구에서 천연 키토산 (chitosan)과 gultaraldehyde을 이용하여 가교한 키토산

(crosslinked chitosan)을 사용하여 희토류 금속이온에 대한 흡착특성을 조사하였다. 각 금속이온에 대한 흡착 특성은 pH, 흡착평형시간, 흡착제 양을 변화시키면서 조사하였고, 단일상에서는 각 금속이온의 최대 흡착량을 측정하였으며, 혼합상에서는 천연 및 가교 키토산에 대한 각 금속이온의 경쟁적 흡착 반응에 대해 조사하였다. 그리고 가교 키토산을 이용해서 금속이온의 회수율을 조사함으로써 희토류 금속이온의 분리 및 농축에 대한 가능성을 판단해 보았다.

2. 실험

2. 1. 기기 및 시약

본 연구에 사용된 검정곡선용 표준용액은 Spex사의 분광분석용 1,000 $\mu\text{g/mL}$ 용액을 희석하여 사용하였고, 실험 전 과정에서 사용된 증류수는 specific resistance가 18.2 $\text{M}\Omega/\text{cm}$ 이상의 Millipore Mill-Q system을 통과한 탈이온수를 사용하였다. 실험에 사용한 키토산은 미국 Sigma-Aldrich사의 시약을, 그리고 가교제인 glutaraldehyde 25% 용액은 일본 Junsei사 특급시약 사용하였다. 가교 키토산은 천연 키토산에 몰비로 0.3M의 glutaraldehyde를 첨가하여 제조하였다. 흡착실험을 위한 희토류 금속은 La_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 의 경우, 미국 Cerac사의 시약을 사용하였고, Y (NO_3)₃ · 5H₂O, Ce (NO_3)₃ · 6H₂O는 Sigma-Aldrich사의 시약을 사용하였으며, 모두 99.9% 이상의 분석급 시약을 사용하였다. 유도결합플라스마 원자방출분광기는 프랑스 Jobin-Yvon사 JY Ultima C 모델의 기기를 사용하였고, pH meter는 싱가포르 Eutech사의 EcoScan pH 5/6 제품을 사용하여 측정하였다.

2. 2. 실험과정

(1) pH 영향

우선 각 측정 원소의 분석용 시약을 이용하여 농도가 300 $\mu\text{g/mL}$, 700 $\mu\text{g/mL}$ 가 되도록 비커에 정확한 양을 분취한다. 그 다음 질산과 탈이온수를 이용하여 용해한 다음 최종부피가 1 L인 용액을 제조하였다. 이 용액에서 60 mL씩 분취하여 각 측정 pH로 조절 후 50 mL를 취하여 키토산 흡착실험 용액으로 사용하고 나머지 용액은 농도 기준용액으로 이용하였다. 농도 기준용액은 실제 제조한 용액의 농도가 pH 조절과정에서 변

하게 됨으로 흡착 후 용액의 농도와 비교하기 위해 만든 pH 조절 후, 즉 키토산을 첨가하기 전의 용액을 말한다. pH는 1.5~6.0 범위에서 대략 6단계로 조절하여 용액을 만들었고 이 용액에 키토산 0.1 g을 첨가한 후 1시간 정도 저어주었다. 그리고 다시 6시간 간격으로 1시간씩 저어주었다. 24 시간 후 농도 기준용액과 흡착 후 용액의 농도를 비교하여 흡착농도 및 흡착량을 측정하였다. 측정이온의 흡착량은 다음과 같은 식에 의해 계산하였다.

흡착량 (mg/g-resin)

$$= \frac{(\text{흡착전 농도} - \text{흡착후농도 (ppm)}) \times \text{TIMES } 10^{-3} \times \text{액의부피 (mL)}}{\text{사용수지의 무게(g)}}$$

(2) 단일상 및 혼합상에서의 최대 흡착량

각 금속이온의 흡착량을 측정하기 위해 금속이온의 농도가 100 $\mu\text{g/mL}$ 인 용액 100 mL을 pH 4.0으로 조절 후 70 mL 병에 정확히 50 mL을 분취 후 0.1 g의 천연 키토산을 첨가하고 흔들어 흡착시키고 나머지 용액은 농도 기준용액으로 사용하였다. 이러한 과정을 각 희토류 금속이온에 대해 실행하였으며, 24시간 후 각 금속이온의 농도를 ICP-AES로 측정하여 최대 흡착량을 계산하였다. 위와 같은 방법으로 가교 키토산에 대해서도 실행하였다. 혼합상에서의 흡착량 측정은 각 희토류 금속 100 $\mu\text{g/mL}$ 을 포함하는 혼합용액 150 mL을 제조한 후 pH를 4.0으로 조절한 다음 150 mL 비커에 100 mL를 정확히 취한 후 0.1 g의 천연 키토산을 첨가하였다. 위의 과정과 같이 남은 용액은 농도 기준용액으로 사용하였으며, 24시간 후 ICP-AES를 이용하여 측정하였고, 가교 키토산에 대해서도 같은 방법으로 실행하였다.

(3) 흡착평형 시간

La^{3+} 및 Nd^{3+} 이온의 분석용 시약을 이용해서 500 $\mu\text{g/mL}$ 농도의 용액 500 mL을 각각 제조하였다. 이 용액에서 60 mL을 분취하여 pH를 2.5와 4.0으로 조절한 후 50 mL를 취하여 키토산 0.1 g을 첨가하고 나머지 용액은 농도 기준용액으로 사용하였다. pH가 조절된 용액을 저어주면서 일정 시간 (0.2, 0.5, 1, 3, 6, 22, 45 hours) 간격으로 농도 기준용액과 비교하여 흡착농도를 측정하였으며, 위와 같은 과정을 각각의 pH와 천연 및 가교 키토산에 대해 적용하여 시간에 따른 흡착농도를 측정하였다.

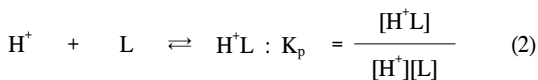
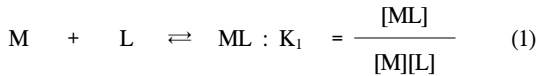
(4) 회수율 조사

회수율 실험은 Nd³⁺ 및 Tm³⁺이온에 대해서 조사하였으며, 실험과정은 위의 pH 영향 실험과 같이 일정부피 (50 mL)의 용액에 pH를 조절한 후 일정량의 가교 키토산 (0.1 g)을 넣고 24시간 동안 반응시킨 후 금속이온의 농도를 농도 기준용액과 비교 측정하여 흡착농도를 계산하였다. 그 다음 용액속의 키토산을 다른 비커로 옮긴 후 증류수로 수 번 세척하고 0.5 M 질산 용액을 첨가하여 흡착된 금속이온을 용액으로 탈착 시킨 후 농도를 측정하여 회수율을 계산하였다.

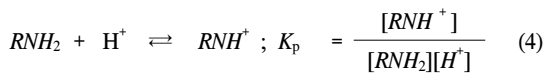
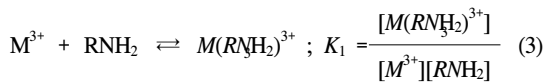
3. 결과 및 고찰

3.1 pH 영향

일반적으로 금속이온이 용액에서 킬레이트 시약과 화합물을 형성할 때 금속이온은 Lewis 산으로 작용하고 킬레이트 시약은 Lewis 염기로 작용된다. 대부분의 킬레이트 시약은 이 같은 염기성 때문에 킬레이트 화합물이 형성되면 넓은 pH의 범위에서 H⁺이온의 영향을 받게 된다. 식 (1), (2)은 용액에서 흡착체에 대한 금속 및 양성자의 평형반응을 나타내었다.



M은 금속, L은 흡착체의 작용기, K₁은 금속과 흡착과의 반응에 대한 평형 상수 그리고 K_p는 작용기의 양성자 첨가반응에 대한 상수이다. Fig. 1에서 키토산의 구조를 살펴보면, 두개의 OH기와 한 개의 -NH₂기가 존재한다. 이러한 작용기에 의해 금속이온과 결합을 형성하게 된다. 키토산의 유효 아민은 희토류 금속 및 양성자와 용액에서 식 (3), (4)의 반응을 이룬다.



식(4)의 양성자 첨가반응은 용액내의 H⁺이온의 농도와 금속과 결합을 이루는 아민의 양에 영향을 준다. 키토산 아민의 logK_p (protonation constant)^{17,18}는 약 6.3이며, 키토산의 아민기가 pH 6.9에서 약 20%, pH 5.0에서는 90% 정도 양성자 첨가가 이루어진다고 보고하였다.^{6,9} 그러므로 위의 두 반응 (3, 4)은 용액에서 흡착이 이루어지는 동안 서로 경쟁적인 반응을 이루며, 이 결과로 흡착 후 용액의 pH가 상승하게 된다. 그리고 이전 연구에서 키토산의 아민기와 OH기 모두가 금속이온과의 결합에 참여하며, 그 구조에 관한 연구와 흡착 조건이 불리한 산성 영역에서의 금속이온 (Cr⁶⁺, Se⁶⁺)과의 흡착에 관한 연구도 발표되었다.^{12,19}

본 연구에서는 적절한 pH 영역에서 최대 흡착량을 측정하기 위해 희토류 금속이온 중 La³⁺, Ce³⁺, Nd³⁺, Tm³⁺을 선택하여 pH 범위 1.5~6.0까지 변화시키면서 측정하였다. Fig. 2는 Nd³⁺와 Tm³⁺ 금속이온에 대해 pH 변화에 따른 흡착량을 천연 및 가교 키토산을 이용하여 조사한 결과이다. pH 범위를 2.0에서 5.5까지 변화시키면서 흡착량을 조사한 결과 Nd³⁺이온의 경우, 천연 키토산은 pH 5.3에서 42 mg/g 그리고 가교 키토산의 경우, 같은 pH에서 40 mg/g의 최대 흡착량을 나타내었다. Tm³⁺ 이온은 천연 키토산의 경우, pH 5.2에서 70 mg/g, 가교 키토산은 pH 4.8에서 67 mg/g의 최대 흡착량을 나타내었다. 이전 연구에서 키토산은 중금속에 대해 강한 흡착력을 갖고 있고 적절한 pH 조건에서 흡착량이 증가하는 것을 볼 수 있으며, 또한 그 최대 흡착 pH 범위는 흡착 조건이 유리한 pH 4.0~6.0 영역으로 알려져 있다.¹³ 본 실험에서도 Nd³⁺과 Tm³⁺ 이온의 경우, 최대 흡착 pH 범위가 4.5~5.5 범위로 측정되었으며, 중금속 이온과 유사한 흡착 경향성을 보였다.

Fig. 3은 La³⁺과 Ce³⁺ 금속이온에 대해 pH 변화에 따른 흡착량을 조사한 결과를 나타내었다. 가교 키토산은 La³⁺이온에 대해 용액의 농도에 따라 각각 pH 4.3과 5.3에서 최대 흡착량 17.2와 16.2 mg/g을 나타내었으며, Ce³⁺ 이온에 대해서는 pH 5.3과 5.1에서 각각 최대 흡착량 29.0과 26.0 mg/g을 나타내었다. 따라서 La³⁺과 Ce³⁺ 이온도 가교 키토산과의 흡착 반응에서 4.3~5.3의 pH 범위로 다른 금속이온과 유사한 최대흡착 범위를 나타내었다. 이와 같이 키토산과 희토류 금속이온의 흡착반응에서도 일반적인 금속이온과 리간드 사이의 착물 형성에서 볼 수 있는 현상과 같이, 산성 영역에서 양성자가 리간드와 결합하여 리간드의 산성도를 감소시켜

금속이온과의 결합을 방해하고 염기성 영역에서는 OH기가 금속과 결합하여 리간드와의 결합을 감소시켜 적절한 중성영역에서 착물이 잘 형성되는 경향성과 일치한다. 그리고 금속이온의 농도가 증가하면서 흡착량이

증가하고 최대흡착 pH 범위도 약간 이동하는 현상도 볼 수 있다¹³. 이러한 현상은 이전 연구에서 관찰되었으며, 흡착량은 pH 영역이나 금속이온의 농도에 따라 변화한다. 그리고 La³⁺과 Ce³⁺이온에 대해 천연 키토산의

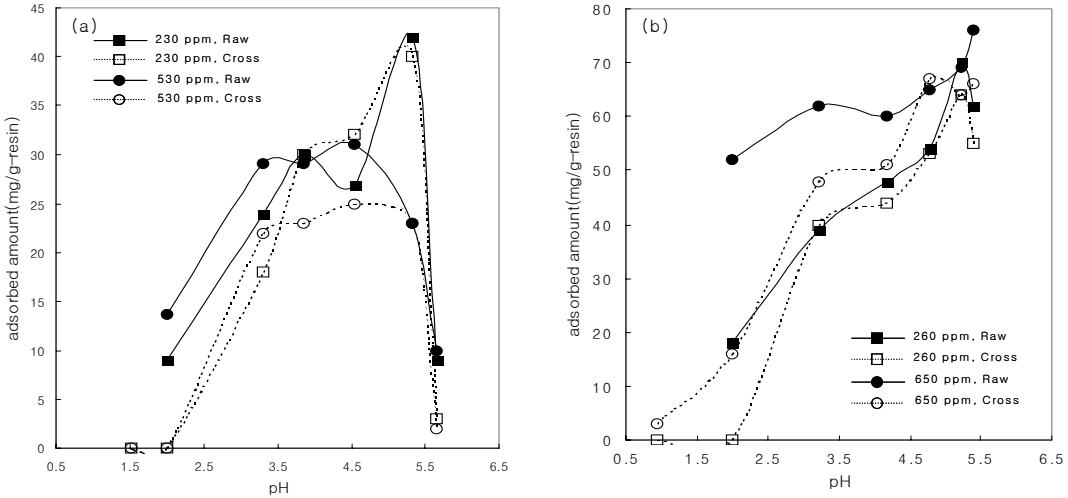


Fig 2. Equilibrium adsorption of Nd³⁺, Tm³⁺ as a function of metal concentration and resin(raw and crosslinked chitosan). (a) Nd³⁺, (b) Tm³⁺ .

Fig. 2. Equilibrium adsorption of Nd³⁺, Tm³⁺ s a function of metal concentration and resin (raw and crosslinked chitosan). (a) Nd³⁺, (b) Tm³⁺ .

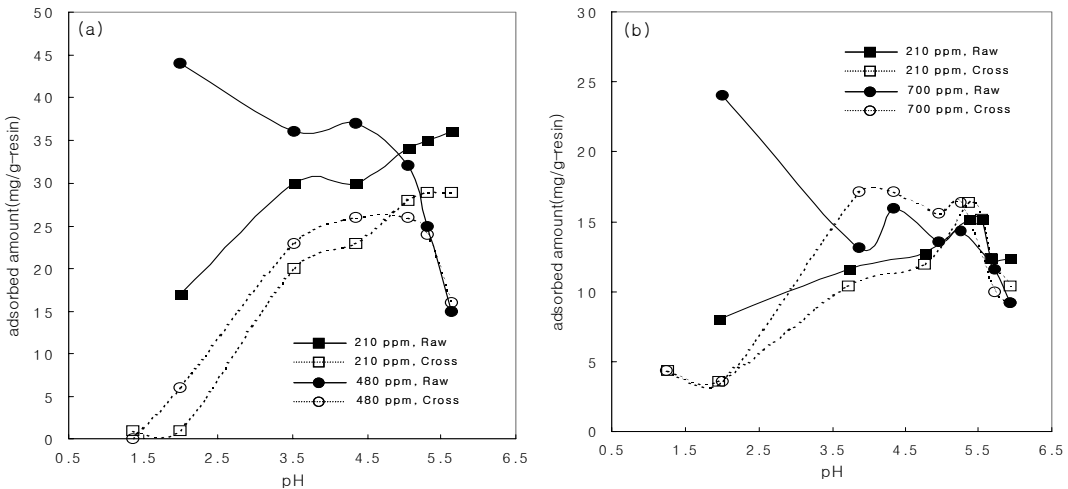


Fig 3. Equilibrium adsorption of Ce³⁺, La³⁺ as a function of metal concentration and resin(raw and crosslinked chitosan). (a) Ce³⁺, (b) La³⁺ .

Fig. 3. Equilibrium adsorption of Ce³⁺, La³⁺ as a function of metal concentration and resin (raw and crosslinked chitosan). (a) Ce³⁺, (b) La³⁺ .

경우, 산성영역에서 최대 흡착량을 보였으며, 용액의 금속 농도가 증가하면서 흡착량이 급격히 증가하는 현상을 나타내었다. 그 결과를 살펴보면, 480 $\mu\text{g/mL}$ 의 La^{3+} 이온 용액에서는 pH 2.0에서 최대흡착량 45 mg/g을 보였으며, 700 $\mu\text{g/mL}$ 의 Ce^{3+} 이온 용액에서는 pH 2.0에서 최대흡착량 25 mg/g을 보였다.

3.2 최대 흡착량 (단일상) 및 금속이온의 경쟁반응 (혼합상)

Fig. 4는 단일상에서 각 희토류 금속이온의 최대 흡착량과 혼합상에서의 각 금속이온의 흡착량을 측정된 결과이다. 단일상에서는 Gd^{3+} , Er^{3+} , 및 Yb^{3+} 이온이 높은 흡착량을 보였으며, 혼합상에서는 단일상 조건에서와는 다르게 원자번호가 높은 금속이온이 높은 흡착량을 나타내었고 원자 번호가 낮은 La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} 과 같은 이온은 거의 흡착이 일어나지 않았다. 이것은 다른 금속이온보다 원자번호가 큰 Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} 이온이 키토산에 대한 친화력이 강하다는 것을 알 수 있다. 혼합용액에서 리간드의 작용기와 여러 금속이온의 경쟁적인 흡착반응에 영향을 미치는 요인으로 acidity, 일차이온화에너지, 원자결합반지름, 이온결합반지름 등 여러 가지 있으며, 대체적으로 산성이나 양쪽성을 띠면서 일

차 이온화 에너지가 적을수록 킬레이트 성질이 증가하는 것으로 알려져 있다.

그리고 금속이온의 전하와 이온반지름이 작을수록 흡착이 잘 이루어진다고 보고된 바 있다.¹⁶ 본 연구의 결과에서도 여러 요인이 작용하는 흡착반응에서 이온반지름 효과만을 적용하여 판단하기는 어렵지만 전체적으로 이온반지름이 작을수록 경쟁적인 흡착반응에서 강한 흡착력을 나타내었다. Fig. 5는 혼합상에서 pH 변화에 따른 금속이온의 경쟁반응을 알아보았다. 그 결과 앞에서 언급했던 것과 같이, 원자번호가 큰 희토류 금속이온 (Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+})들은 대체적으로 pH 4.0 영역에서 강한 흡착력을 보였으며, 원자번호가 낮은 금속이온 (Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+})들은 pH 2.0 영역에서 다른 pH 영역과 비교하여 강한 흡착력을 나타내었다. 이러한 결과는 앞의 pH 변화 실험에서 원자번호가 낮은 La^{3+} 과 Ce^{3+} 이온이 천연 키토산과 pH 2.0 영역에서 최대 흡착량을 보이고, pH가 증가할수록 흡착량이 감소한 결과와 일치한다고 할 수 있겠다. 따라서 단일상에서 최대 흡착량과 pH 영역을 비교하여 이러한 요인이 크게 작용하는 금속이온이 혼합상에서도 다른 금속이온과 비교하여 리간드와 강한 친화력을 보인다고 판단된다. 그리고 천연 키토산과 비교하여 가교 과정에 의한 결합 치환기가 적

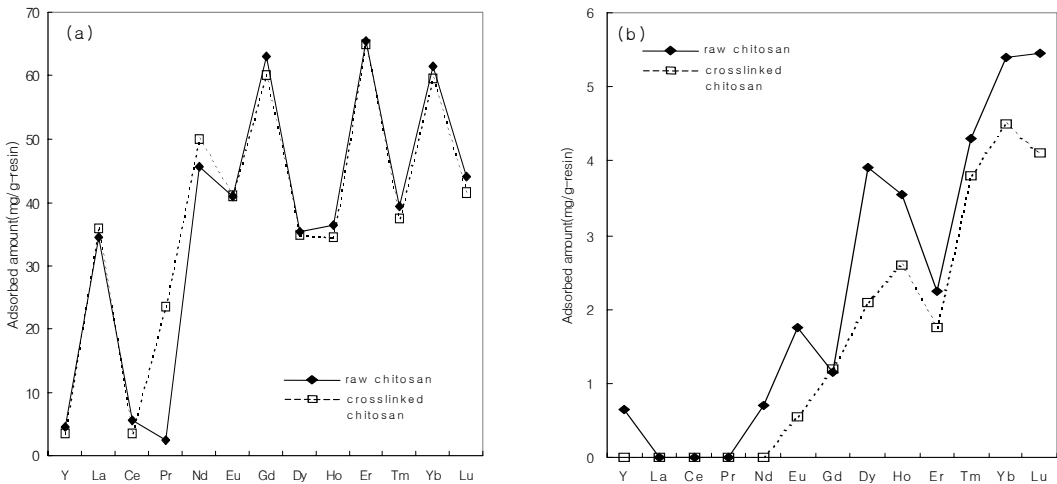


Fig 4. The adsorbed amount of rare-earth metals by 100 mg chitosan at pH 4. (a) single-metal system, (b) multi-metal systems.

Fig. 4. The adsorbed amount of rare-earth metals by 100 mg chitosan at pH 4. (a) single-metal system, (b) multi-metal systems.

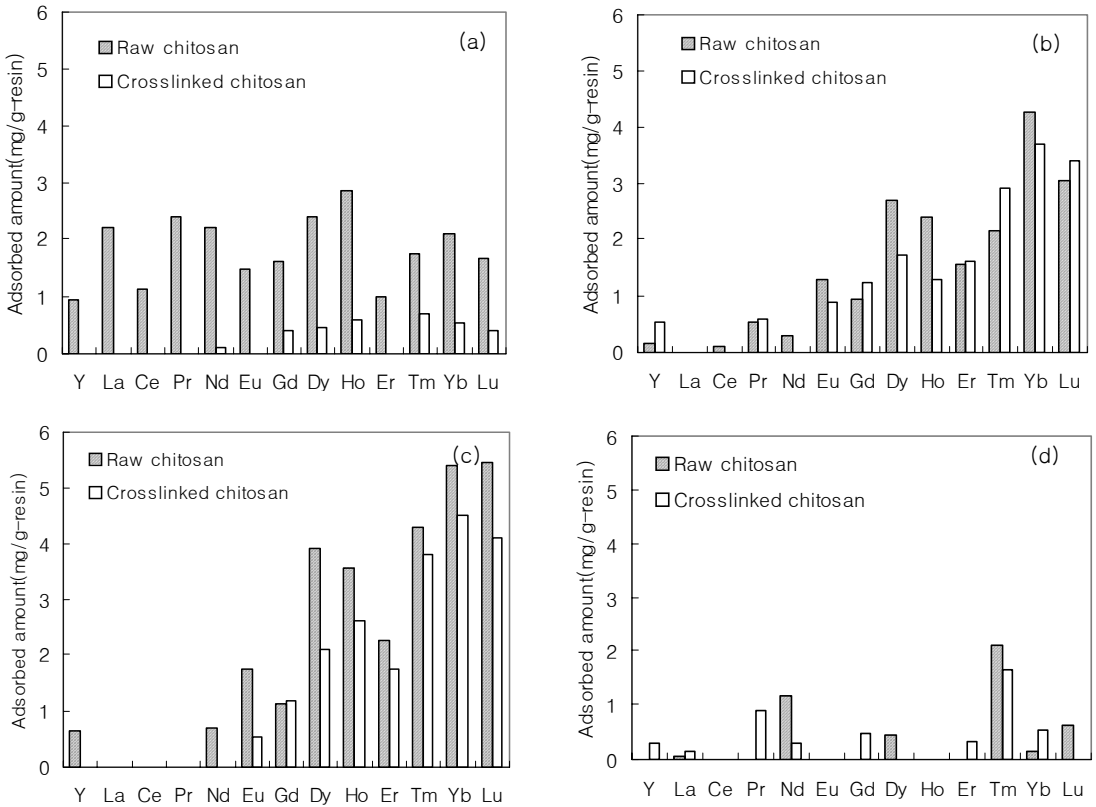


Fig. 5. Adsorption ability for rare-earth metals on raw and crosslinked chitosan in multi system. (a) pH = 2, (b) pH = 3, (c) pH = 4, (d) pH = 5.

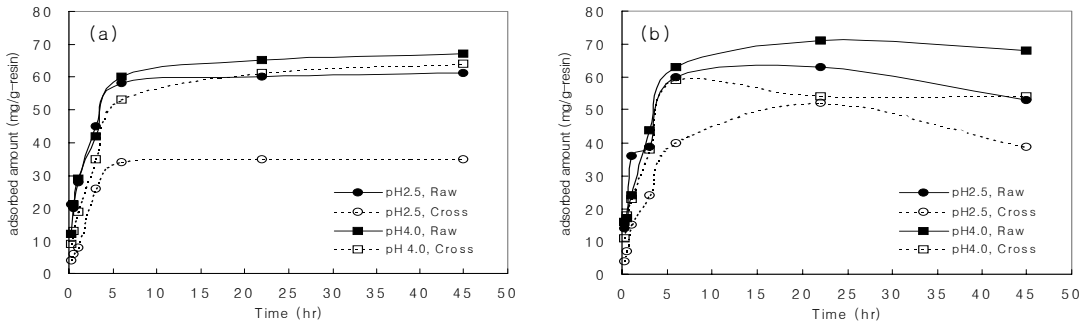


Fig. 6. The adsorbed amount of rare-earth metal on raw and crosslinked chitosan as a function of shaking time and pH conditions. (a) La³⁺, (b) Nd³⁺.

Fig. 6. The adsorbed amount of rare-earth metal on raw and crosslinked chitosan as a function of shaking time and pH conditions. (a) La³⁺, (b) Nd³⁺.

은 가교 키토산이 예상과 같이 전체적으로 적은 흡착량을 나타내었다.

3.3 흡착평형시간

Fig. 6은 La^{3+} 과 Nd^{3+} 이온에 대해 각각 500 $\mu\text{g/mL}$ 의 용액을 제조하여 pH 2.5와 4.0에서 천연 및 가교 키토산에 대해 시간 변화에 따른 흡착농도를 측정하였다.

이전의 연구에서 발표된 중금속 (Cd^{2+} , Pb^{2+})과 키토산의 흡착반응에서 최대 흡착량에 도달하는 시간은 각 금속이온마다 차이는 있지만 대체적으로 약 30분 이내에 더 이상 흡착이 일어나지 않는 최대 흡착량에 도달하는 것으로 보고되었다.^{4,12} 본 연구에서는 Fig. 6에서 나타난 것과 같이 이전 연구와는 다르게 La^{3+} 과 Nd^{3+} 이온 모두 키토산과의 흡착평형에서 최대 흡착량에 도달하는 시간은 약 5시간 이상으로 서서히 흡착이 일어났다. 그리고 pH 2.5와 4.0에서도 같은 경향을 나타내었다. 그 이유는 각각의 흡착제의 형태에서 크기, 표면적, pore size, 겔보기 밀도, 및 표면에 노출된 유효 아민 함량이 차이가 나기 때문이다. 따라서 이러한 물리적인 특성의 차이와 금속이온 자체의 특성에 의해 최대 흡착량에 도달하는 시간이 변화될 수 있다. 본 실험에서는 작은 조각 (약 0.5~1.0 mm)을 사용하였으며, 분말이나 비드와 비교하여 흡수율이나 표면적, 또는 다른 물리적 특성이 차이를 보이고 이러한 차이에 의해 흡착반응이 서서히 일어나는데 영향을 준 것으로 예상되며, 희토류 금속이온이 다른 금속이온들과 비교하여 자체적 특성에 의해 키토산과 흡착반응이 서서히 일어나는 것으로 판단된다.

3.4 회수율 조사

키토산을 이용하여 Nd^{3+} 과 Tm^{3+} 금속이온을 흡착시킨 후 0.5 M의 HNO_3 을 이용하여 탈착시켜 회수율을 측정하였다. 키토산의 경우 pH 2 이하의 산성에서는 고분자가 풀어져 녹는 현상 (swelling)이 나타나 겔 형태가 된다¹⁵. 이러한 현상을 방지하기 위해 가교 키토산을 이용하게 되며 회수율 실험에서도 가교 키토산을 이용하여 무게 변화에 따른 회수율을 측정하였다. Table. 1은 회수율 측정결과를 나타내었다. Nd^{3+} 이온의 경우 무게에 따라 회수율이 83~95%를 나타내었으며, Tm^{3+} 금속이온의 경우 90~106%를 나타내었다. 전체 회수율의 범위는 83~106%로 안정된 회수율을 보였으며, 흡착제의 무게가 증가할수록 흡착량이 감소하는 경향을

보였다. 본 논문에서 나타내지는 않았지만 흡착제의 양이 증가함에 따라 흡착량도 비례적으로 증가하지는 않는다. 이유는 앞에서 설명했던 것과 같이 흡착제의 표면 개질과 흡수율의 차이에 의해 흡착제의 양이 증가함에 따라 비례적으로 흡착량이 증가하지 못하고 다소 감소하게 된다. 본 회수율 실험에서도 이와 같은 현상을 볼 수 있었다.

Table 1. Recoveries of Nd^{3+} , Tm^{3+} ion form the crosslinked chitosan

Metal Resin amount	Nd			Tm		
	0.1g	0.2g	0.4g	0.1g	0.2g	0.4g
Initial concentration ($\mu\text{g/mL}$, ppm)	371	371	371	409	409	409
Final concentration ($\mu\text{g/mL}$, ppm)	350	331	371	345	294	2.4
Adsorbed amount ($\mu\text{g/mL}$, ppm)	21	40	70	64	115	2.5
Recovered amount ($\mu\text{g/mL}$, ppm)	17.4	36.6	66.7	57.6	122	199
Recovery ratio (%)	83.0	91.5	95.3	90.0	106.1	97.1

4. 결 론

본 연구는 천연 및 가교 키토산과 희토류 금속이온과의 흡착 반응에 대한 연구이며, 희토류 금속이온의 분리 및 농축 기술에 응용할 수 있을 것으로 기대되며 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

- (1) 키토산과 희토류 금속이온의 흡착 반응에서 최대 흡착량을 나타내는 최적 pH 영역은 Nd^{3+} 과 Tm^{3+} 이온의 경우, 천연 및 가교 키토산에 대해 4.5~5.5 영역이었으며, La^{3+} 과 Ce^{3+} 금속이온의 경우, 가교 키토산은 pH 4.0~5.5 영역, 천연 키토산은 pH 2.0에서 최대 흡착량을 보였다.
- (2) pH 4.0에서 단일상에 대한 희토류 금속의 최대 흡착량은 $\text{Er}^{3+} > \text{Gd}^{3+} > \text{Yb}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Lu}^{3+} > \text{Eu}^{3+} > \text{Tm}^{3+} > \text{Ho}^{3+} > \text{Dy}^{3+} > \text{La}^{3+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Y}^{3+} > \text{Pr}^{3+}$ 의 순서로 나타났으며, 혼합상에서는 $\text{Lu}^{3+} > \text{Yb}^{3+} > \text{Tm}^{3+} > \text{Dy}^{3+} > \text{Ho}^{3+} > \text{Er}^{3+} > \text{Eu}^{3+} > \text{Gd}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Y}^{3+} > \text{La}^{3+} = \text{Ce}^{3+} = \text{Pr}^{3+}$ 의 순서로 경쟁적 흡착을 나타내었다. 혼합상에서 희토류 금속의 경쟁반응은 원자번호가 증가할수록,

- 그리고 이온반지름이 작을수록 높은 흡착량을 나타내었다. 그리고 원자번호가 낮은 금속이온 (Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+})들은 pH 2.0에서 다른 pH 영역과 비교하여 강한 흡착력을 보였다.
- (3) 히토류이온, La^{3+} 및 Nd^{3+} 과 키토산의 흡착반응에서 최대 흡착량에 도달하는데 걸리는 흡착평형시간은 이전 전이금속 및 중금속과의 반응에서와는 상이하게 5시간 이상 소요되었다.
- (4) 키토산에 대한 히토류 금속이온의 회수율은 Nd^{3+} 이온의 경우, 83~95%이고, Tm^{3+} 이온의 경우, 90~106%를 나타내었다. 전체적인 회수율 범위는 83~106%로 안정된 회수율을 보였으며, 흡착제의 무게가 증가할수록 흡착량이 감소하는 경향을 보였다.

참고 문헌

- G. V. Myasoedova and S. B. Savvin, *CRC Crit. Rev. Analyt. Chem*, **17**, 1(1986).
- T. H. Lee and K. J. Yoon, *Anal. Sci. & Tech.*, **7**(3), 271-276(1994).
- K. H. Park, M. A. Park and Y. H. Kim, *Anal. Sci. & Tech.*, **13**(3), 368-377(2000).
- E. K. Kim, Y. K. Cho, Y. D. Kwon, M. A. Park, H. S. Kim and K. H. Park, *Anal. Sci. & Tech.*, **15**(2), 163-171(2002).
- T. Uragami, T. Matsuda, H. Okuno, and T. Miyata, *J. Membrane Sci.*, **88**, 243(1994).
- M. Jansson-Charrier, E. Guibal, J. Roussy, B. Delanghe and P. LeCloirec, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 2915-2921(1993).
- R. S. Juang, F. C. Wu, and R. L. Tseng, *Water Res.*, **33**, 2403-2409(1999).
- Y. Kawamura, M. Mitsuhashi, H. Tanibe and H. Yoshida, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 386-391(1993).
- R. A. A. Muzzarelli, "Chitin", Pergmon Press, New York, 1977.
- M. S. Masri, F. W. Reuter and M. Friedman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 675(1974).
- E. Guibal, C. Milot and J. M. Tobin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 1454-1463(1998).
- S. Qian, G. Huang, J. Jiang, F. He and Y. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 3216-3219(2000).
- R. S. Juang and H. J. Shao, *Adsorption*, **8**, 71-78(2002).
- R. L. Tseng, F. C. Wu and R. S. Juang, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **74**, 533-538(1999).
- R. A. a. Muzzarelli, "Natural chelating polymers", Pergmon Press, New York, 177(1973).
- M. H. Yang, *Polymer Testing*, **19**, 85-91(2000).
- M. Pesavento, A. Profumo, G. Alberti and F. Conti, *Anal. Chim. Acta.*, **480**, 171-180(2003).
- K. W. Chi, Y. S. Ahn, K. T. Shin, H. Huh and J. S. Ahn, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **23**(5), 688-692(2002).
- A. C. Oyrton, Jr. Monteiro and A. Claudio, *J. Colloid Interface Sci.*, **212**, 212-219(1999).