

# 유독성폐액의 처리와 무해화를 위한 키토산 흡착기술 Chitosan Adsorption Technique for Detoxifying and Treatment of Hazardous Waste Liquid

키토산이 많이 응용되는 이유는 화학적으로 반응하기 쉬운 고밀도의 아미노기를 함유한 것과 생체적응성이 높기 때문인 것으로 사료된다. 일반적으로 키토산 및 그 유도체의 금속에 대한 흡착메커니즘은 키토산은 무반응이고 키토산 용액에는 음이온이, 키토산 비드의 경우에는 수은, 구리 등의 전이금속이, 그리고 황산화 키토산은 알칼리금속 및 칼슘, 마그네슘이 잘 흡착되어진다고 알려져 있다.



宋 榮 憲\*  
Song, Young Heon

## Chitosan 실용화 분야

키토산(chitosan)을 이용한 중금속 및 유기염소 화합물을 선택적으로 흡착하는 Beads 실용화 분야는 다음과 같다.

- 도금공정에서 배출되는 유해물 및 금(Au)의 회수 분리
- 환경적 안전으로부터 배출되는 방사성 폐수중에 함유된 Uranium의 회수
- 공조관 및 제외역사 폐수중의 유기염소 및 유기인계 화합물의 흡착 제거
- 수질수 Filter에의 재용 (TDM(Trihalomethane), 미량중금속의 선택적 흡착제, 기존 Filter의 대용)
- 구리 배수 폐수중에 함유된 구리(Cu)의 회수 및 재이용
- 미생물 고정화제에 적용이 가능하고, 폐수중에 함유된 모든 중금속의 동시 제거 이러한 기술이 국내에서 실용화되면 국내의 산업 환경에 미치는 파급효과는 기대 이상일 것으로 사료된다. 폐수물 처리공정에는 이용가치성이 높은 금속과 유기물이 다량 함유되어 있다. 이러한 금속과 유기물들 중에서는 자연 환경 및 인체에 미량으로 존재하여도 치명적인 영향을 미칠 수도 있고, 또한 회수 재이용 가능한 것들이 있다. 중금속은 이 부류에 속하며 기존 처리 system에서는 대부분 재이용하지 않고 있다. 이것은 기존 처리 system이 비싸고 선택적 흡착능력이 떨어지기 때문에 잦은 재생을 필요로 하게 때문으로 사료된다.

## 1. 키토산 흡착제기술의 개요

알칼리금속 및 알칼리토금속을 제외한 중금속 혹은 귀금속만을 선택적으로 흡착할 수 있는 흡착제가 필요하다. 즉 폐기물의 하나로 존재하는 게겍질로부터 추출 유도한 Chitosan beads를 제조, 금속의 흡착기술이 필요하다.

Chitosan Beads에다 중금속에 대해서 선택적 흡착력이 뛰어난 Amino group, Sulfur group을 도입하고 유기염소계 화합물에 선택성을 가진 Cyclodextrin을 도입함으로써 강산성 유기폐액에서도 흡착이 가능하다. 특히 Sulfur 화합물을 도입할 경우 귀금속에 대한 흡착력이 대단히 높은 것으로 알려져 있다. 흡착된 금속은 Chelate Reagent 및 산으로 분리되며, Chitosan Beads는 재생이 가능하다.

자연에 cellulose 다음으로 풍부하게 존재하고 있는 Chitin에 대한 연구는 세계적으로 대단히 많은 연구가 진행되어 있다. 그 중 가장 많은 기

\*폐기물처리기술사, 한국폐기물기술(주) 대표, 안양대학교 환경공학과 겸임교수.

술을 보유하고 있는 나라는 일본으로 실용화된 부분도 대단히 많다.(항균성, 항응혈성, 인공피부, 화장품재료, 액체 Chromatograph의 담체, 미생물 고정화제) 그러나 세계적으로 Chitosan Beads에 Sulfur 및 Cyclodextrin을 도입한 Chitosan Beads에 대한 연구는 되어 있지 않다.

우리 나라의 경우 연구장비, 인력, Know-how의 부족으로 Chitin에 대한 연구단계는 기초단계의 극소수에 불과하고 최근 들어서 의약 건강식품, 폐수처리 응집제 및 화장품 분야에 조금씩 응용되고 있는 실정이다. 일본에서는 Chitosan beads 제조 실용화로 맥주 공장에서 맥주 속의 발암성 물질의 제거(흡착 Filter), 특정 중금속의 다량 배출수로부터 유용 금속의 흡착(선택적 제거가 아님), 식품폐수로부터 유용단백질의 회수 정제 및 사료에의 이용 등 많은 기술이 개발되어 있다.

이러한 면으로부터 Chitosan Beads의 개발은 폐기물(게껍질) 재이용 측면에서 환경의 정화, 폐액 및 폐수로부터 오염원의 흡착제거뿐만 아니라 이것을 재이용함으로써 비약적인 효과를 얻을 수 있다.

## 2. 키틴 키토산의 제조

가. 키틴 및 탈아세틸화도 99% 키토산의 제조  
게껍질로부터 정제한 키틴은 금속에 대한 흡착능이 대단히 낮거나 거의 흡착되지 않는다. 이러한 키틴을 강알칼리성 용액으로 탈아세틸화하여 얻어지는 키토산은 고밀도의 아미노기를 가진 천연 고분자이다. 키틴과 키토산 정제공정은 Hackman method를 사용하여 Chitin을 정제하고, Horowitz method 와 Rigby method을 사용하여 Chitosan을 정제할 수 있다. 키토산의 금속류에 대한 흡착 site는 아미노기로 알려져 있다. 그

래서 키토산에 아미노기가 많이 존재할수록 흡착능이 클 것으로 사료된다. 이러한 이유로 해서 아미노기가 다량으로 존재하는 탈아세틸화도 99%의 키토산을 제조하려고 한다. 그 방법으로는 50% 강알칼리성 용액중에서 121°C로 한 시간 동안 처리하는 과정을 여러 번 반복하면 가능하다. 지금 우리 나라의 기업에서 만들어지는 키토산은 탈아세틸화도가 대략 70~80% 이내이다. 이와 같이 키토산이 많이 응용되는 이유는 화학적으로 반응하기 쉬운 고밀도의 아미노기를 함유한 것과 생체적응성이 높기 때문인 것으로 사료된다. 일반적으로 키틴 및 그 유도체의 금속에 대한 흡착 메커니즘은 키틴은 무반응이고 키토산 용액에는 음이온이, 키토산 비드의 경우에는 수은, 구리 등의 전이금속이, 그리고 황산화 키틴은 알칼리 금속 및 칼슘, 마그네슘이 잘 흡착되어진다고 알려져 있다. 이 키토산 비드의 흡착메커니즘은 1개의 아미노기와 3개의 전자공여체를 이용하여 중금속류가 흡착되는 것으로 알려지고 있다. 일반적으로 화학반응에 있어서 Ralph G. Pearson은 강염기성에는 강산성 이온들이 약염기성에서는 약산성 이온들이 잘 반응한다고 보고하고 있다. 키토산은 수은, 구리에 선택성이 높지만 셀파이드가 도입된 키토산은 금, 수은, 파라디움 등의 귀금속과 중금속에 대하여 어떤 흡착특성을 가지는지는 대단히 주목된다.

### 나. 架橋 키토산 비드의 제조법

일반적으로 제조된 키토산은 주로 입자가 크거나, 체분리하여 분말로 존재하는 키토산이 주생성물이다. 이 키토산을 그대로 흡착제로 사용할 수는 없다. 흡착능을 높이고 재이용 가능한 키토산으로 만들기 위해서는 표면적이 넓고 산성용액 중에서도 불용으로 존재할 수 있는 가교 키토산 비드를 제조할 필요가 있다.

#### 다. 키토산 비드에의 황화물의 도입법

가교한 키토산 비드는 금속흡착에 대한 기능기로서 아미노기와 수산기를 가지고 있다. 이 기능성기에 흡착되는 금속류는 주로 중금속류이다. 이러한 중금속이 이온상태로 존재하는 폐수는 주로 강한 산성폐수이고, 강한 산성폐수 속의 중금속에 대한 키토산 비드 흡착제의 흡착능은 대단히 낮거나 흡착되지 않는다. 이러한 단점을 보완하기 위해서 황화물을 도입하여 낮은 pH영역에서도 중금속에 대하여 선택적 흡착능을 가지게 하고 특히 귀금속에 대하여 보다 높은 선택성을 발휘하게 하기 위하여 황화물을 도입하고자 한다. 그 황화물의 도입은 초산용액중의 가교 키토산 비드에 Paramethylthiobenzoaldehyde(MTB)를 첨가하여 제조할 수 있다.

#### 라. 중금속 및 귀금속의 선택적 흡착능

제조한 가교 키토산 비드와 MIT 가교 키토산 비드의 중금속과 귀금속에 대한 흡착능을 평가하기 위하여 알칼리토금속, 전이금속류, 란타노이드 등의 11종류의 금속혼합용액을 조제하여, pH에 따라서 흡착능조사가 필요하다.

### 3. 중금속 및 귀금속의 선택적 흡착능

#### 가. 금속이 흡착된 비드의 색깔에 따른 금속의 선택적 흡착성

가교 키토산 비드와 MTB 키토산 비드를 이용하여 11종류(Ca, Cr, Cu, Pb, Cd, Ba, Pt, Au, Hg, Pb, UO<sub>2</sub>)의 각 금속농도 0.1mmol의 금속혼합용액을 준비하여 금속의 흡착능을 조사하였다. 이 두 종류의 비드가 pH 4.5와 pH 1.1의 금속혼합용액 속에서 흡착된 것이다. 이와 같이 각 pH와 비드의 종류에 따라서 나타나는 색깔에 차이가 있음을 알 수 있다. 이것은 비드에 흡착되

는 금속의 종류가 다르기 때문인 것으로 사료된다. 금속이 흡착되어진 MTB 키토산 비드의 표면과 단면을 보면 비드의 표면은 노란색을 띠고 있으나 단면의 내부는 흰색을 띠고 있다. 이것은 여러 가지 현상을 상상할 수 있으나, 단순하게 생각하면 비드의 표면에 금속의 흡착이 일어난 것으로 추정할 수가 있다.

#### 나. 고농도 금이온 용액중에서 흡착된 금이온의 이동현상

흡착에 사용된 용액에 첨가된 금이온의 농도는 31ppm이었으나, 1000ppm의 금이온만의 용액을 사용하여 MTB 키토산 비드에 흡착시켰다. A가 흡착 1 시간 후, B가 24 시간 후라 할 때 A와 B를 비교하면 흡착시간에 따라서 금이온이 비드 내부로 이동되어 있는 것을 볼 수 있다. 이것으로부터 선택성이 높은 고농도의 금속 이온농도에서 흡착시간을 길게 하면 MTB 키토산 비드의 내부에도 흡착이 일어나 흡착능력이 더 커질 것으로 사료된다. 반대로, 체류시간이 짧은 멤브레인으로 만듦으로써 해서 중금속 선택성 막으로도 유효한 이용이 가능하리라 사료된다.

#### 다. 가교 키토산 비드와 MTB 키토산 비드의 금속이온에 대한 선택적 흡착능

금속이 흡착된 비드의 색깔로서 금속흡착에 대한 선택성을 확인할 수 있었고, 두 비드에 대하여 어떤 금속에 보다 높은 흡착능을 나타내는지 조사하였다. 금속이온 분석은 ICP를 사용하였다. 금속혼합용액(Ca, Cr, Cu, Pb, Cd, Ba, Pt, Au, Hg, Pb, UO<sub>2</sub>)은 알칼리토금속류, 중금속류, 란타계열에서는 우라늄을 첨가했다. 각 금속혼합농도는 0.1mmol로 조제하여 각각의 MTB 키토산비드와 가교 키토산비드에 pH 1.1 pH 4.5의 시료 용액을 200ml씩 첨가하였다. 12시간동안 31

℃에서 혼든 후 처음 첨가한 금속량과 상등액의 금속량의 차로 흡착된 양을 계산하였다. 흡착능의 단위는 각 비드 1g당 흡착된 금속이온의 mol로 계산하였고 그 결과는 다음과 같다.

1) pH 1.1의 금속혼합용액중에서 MTB 키토산비드에는 금, 수은, 파라디움의 흡착이 잘 흡착되었고 칼슘을 포함한 다른 금속이온은 거의 흡착되지 않았다. 이 결과로부터 pH 1.1의 강산성용액 중에서는 수은, 금, 파라디움의 선택적 흡착이 가능하리라 판단된다.

2) pH 1.1의 금속혼합용액중에서 가교 키토산비드에는 파라디움, 우라늄, 백금, 수은, 크롬 순으로 높은 흡착능을 나타내었고 가산성용액의 6가 크롬수용액 중에서 크롬의 선택적 흡착에 유효할 것으로 사료된다.

3) pH 4.5의 금속혼합용액 중에서 MTB 키토산비드의 선택적 흡착경향은 수은, 금 이온에 높

은 흡착능을 보여주었다.

4) pH 4.5의 금속혼합용액 중에서 가교 키토산비드의 흡착능력은 MTB키토산비드 보다는 4배정도 높았다. 이것은 키토산의 아미노기의 높은 흡착능을 잘 보여 주고 있다. 금, 수은, 우라늄, 구리, 카드뮴, 백금이온에 높은 흡착능을 보여주었고 칼슘, 바륨 등의 알칼리토금속 이온에 대하여서는 거의 흡착되지 않는다. 이상의 결과로부터 폐수의 성상에 따라서 흡착시킬 금속의 종류를 선택할 수 있을 것으로 사료되고, 더욱이 pH와 비드의 종류를 달리함으로써 금속의 선택적 흡착이 충분히 가능하리라고 판단된다. 또한 이들 비드는 알칼리 및 알칼리토금속류에 대하여서는 거의 흡착능이 없으므로 흡착하고자 하는 금속의 농도에 따라서 비드의 재생횟수를 줄일 수 있을 가능성이 높다고 사료된다.

(원고접수일 1998. 4. 24)

#### 인용문헌

환경부 G-7 환경기술개발, 유독성폐액의 처리와 무해화를 위한 복합분리 매질개발 및 이용기술(계명대 - 이성호)연구보고서 (1994~1997)