



Hydrogel 키토산비드를 이용한 수중의 양이온 중금속과 음이온의 제거 효율 평가

Removal of both cation and anion pollutant from solution using hydrogel chitosan bead

안병렬

Byungryul An

상명대학교 건설시스템공학과

Department of Civil Engineering, Sangmyung University

pp. 211-220

pp. 221-233

pp. 235-242

pp. 243-251

pp. 253-259

pp. 261-268

pp. 269-277

pp. 279-289

ABSTRACT

Cu(II) can cause health problem for human being and phosphate is a key pollutant induces eutrophication in rivers and ponds. To remove of Cu(II) and phosphate from solution, chitosan as adsorbent was chosen and used as a form of hydrogel bead. Due to the chemical instability of hydrogel chitosan bead (HCB), the crosslinked HCB by glutaraldehyde (GA) was prepared (HCB-G). HCB-G maintained the spherical bead type at 1% HCl without a loss of chitosan. A variety of batch experiment tests were carried out to determine the removal efficiency (%), maximum uptake (Q, mg/g), and reaction rate. In the single presence of Cu(II) or phosphate, the removal efficiency was obtained to 17 and 16%, respectively. However, the removal efficiency of Cu(II) and phosphate was increased to 50~55% at a mixed solution. The maximum uptake (Q) for Cu(II) and phosphate was enhanced from 11.3 to 74.4 mg/g and from 3.34 to 36.6 mg/g, respectively. While the reaction rate of Cu(II) and phosphate was almost finished within 24 and 6 h at single solution, it was not changed for Cu(II) but was retarded for phosphate at mixed solution.

Key words: Adsorption, Chitosan, Copper, Phosphate

주제어: 흡착, 키토산, 구리, 인산염

1. 서론

수중에는 다양한 오염물질이 동시에 존재하고 있으며, 각각 다른 이온상태로 양이온과 음이온으로 존재하므로 각 오염물질은 서로 다른 반응을 보여준다 (Lee et al., 2006). 이는 수중오염물질의 동시제거를 위해서는 각각의 반응을 동시에 만족 시켜야 한다는 전제를 나타내고 있다. 수중의 오염물질로 분류되는 양이온중 대부분은 금속성의 성질을 나타내고 있으며, 경금속(Light metal) 또는 중금속(Heavy metal)으로 분

류되고 있다 (Stumm and Morgan, 1996). 특히 인체에 유해한 중금속의 경우 다가 중금속의 형태로 존재하고 있다. 중금속이 함유된 물을 지속적으로 음용시 인체 내에 축적으로 다양한 암을 유발 시켜 인체에 치명적으로 영향을 줄 수 있다 (Park, 2010). 이런 이유로 음용수 수질 기준에는 다양한 중금속을 포함하고 있으며 (MOE, 2016), 특정 산업 폐수의 경우 고농도의 중금속을 포함하고 있는 특정 산업 폐수의 경우에도 방류수 수질 기준이 물환경보전법 등으로 규제되어 있다. 따라서 경제적이며 효율적인 중금속 제거를 위한 다양한 기술 및 공정이 요구된다.

음이온의 경우, 특히 질소와 인은 수중의 부영양화

Received 9 April 2018, revised 11 May 2018, accepted 18 May 2018

*Corresponding author: Byungryul An (E-mail: bran@smu.ac.kr)

를 유발 시키는 영양염류로 알려져 있다. 특히 인의 경우는 낮은 농도에도 불구하고 수중의 부영양화를 유발하는데 질소 보다 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있으며 (Cornell, 1998), 특히 지표수나 호소수를 사용하고 있는 한국의 경우, 수중 인의 관리가 요구된다. 현재 대한민국 환경부(MOE)에서는 하수처리장의 방류수 기준을 총인(T-P)으로 규제하고 있으며 방류수 기준을 2012년 1월부터 강화시켜 총 4지역으로 나누어 제 1지역(청정지역)의 경우 0.2 mg/L의 방류수 기준을 적용하고 있으며(MOE, 2018) 방류수 허용기준과 적용 지역은 더욱 강화 될 것으로 예상된다.

현재 일반적으로 사용되고 있는 수중 중금속 처리 공정으로는 물리화학적 방법-화학적 침전법, 막을 이용한 막분리-을 주로 많이 사용하고 있으며, 총 인(T-P) 제거를 위해서는 위의 방법 외에 생물학적 방법이 추가 된다. 이중 화학 침전법의 경우 다량의 슬러지 발생을 야기시키며, 막분리의 경우 아직 막제조의 높은 비용에 대한 부분이 실제 현장적용에 걸림돌로 남아 있다. 흡착법의 경우는 선택된 소재에 의해서 높은 제거효율을 보여주고 있으며, 다양한 소재의 선택으로 비용의 절감을 이룰 수 있는 장점을 보인다. 또한 공정의 편리성과 유지 보수의 장점을 살릴 수 있기 때문에 현장적용성을 높일 수 있다 (An et al., 2013).

다양한 연구들이 수중의 양이온 및 음이온 동시 제거를 목적으로 무기물과 유기물을 바탕으로 작용기를 합성시켜 양이온과 음이온의 제거가 진행되어 왔으며 보다 높은 제거 효율을 얻기 위해서 추가적인 합성공정이 필요하게 된다 (He et al., 2016; Shah and Chudasama, 2014; Wu et al., 2015). 흡착제로 사용 가능한 천연유기고분자는 알지네이트(Park and Chae 2004), 키토산(Zhang et al., 2016), 글루코스(Stroll and Duncan, 1996) 등이 실제 수처리에 사용되었으며, 이중 키토산은 게(crab)나 새우등에서 추출이 가능한 인체에 무해한 물질로써 아미노기(NH₂)를 작용기로 한 흡착제로 이용이 가능하다. 그러나 산성상태에서는 용존되는 특징 때문에 산업이나 현장의 산성조건에서 수처리에 키토산을 사용하기에는 많은 제약이 따른다. 이를 극복하기 위해서 다양한 가교제(Crosslinking agent)를 이용하여 키토산의 안정성을 유지할 수 있다. Fig. 1는 glutaraldehyde (GA)를 이용한 가교작용을 나내고 있다.

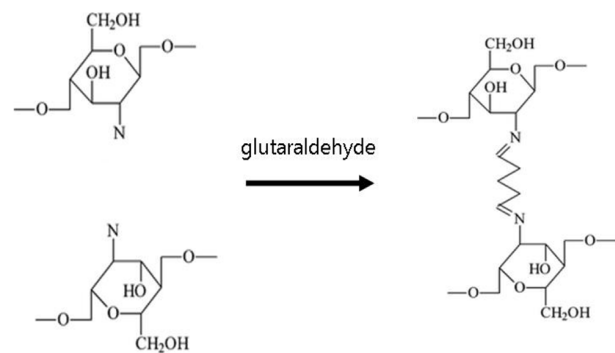


Fig. 1. Concept of chitosan-crosslinked with glutaraldehyde.

본 연구는 천연유기물인 키토산을 이용하여 2가 이온인 구리와 인산염의 제거에 대한 평가를 목표로 하고 있으며, 이를 위해서 1) 산성조건에서 물리적으로 불안정한 hydrogel 키토산 비드의 안정성을 유지하고, 2) 합성된 hydrogel 비드를 이용하여 구리와 인산염의 동시제거에 대한 효율을 다양한 회분식 실험-제거효율, 등온흡착, 반응속도등의 실험을 통해서 비교 분석한 연구이다.

2 실험 재료 및 방법

2.1 흡착제 개발

천연 유기고분자중 하나인 키토산을 이용하여 비드 형태의 흡착제를 준비하였다. 이를 위해 2.5% (wt./wt.) 키토산 용액을 준비하기 위하여 5g의 키토산 (Sigma-Aldrich, USA)을 1% HCl용액 200 mL에 첨가한다. 최소 24시간의 충분한 교반시간을 이용하여 균등한 키토산 용액을 준비한다. 준비된 키토산 용액을 뷰렛을 이용하여 교반중인 1M NaOH용액에 적정을 한다. 적정시, 비드의 형상을 유지하기 위해서, 너무 강한 교반일 경우, 생성된 비드가 부서질 경우가 있으며, 너무 낮은 교반 속도에서는, 비드의 엉김현상이 발생할 수 있기 때문에, 60~100 rpm의 교반 속도를 유지하였다. 또한 충분한 반응이 이루어 질 수 있도록 적정이 끝난 후 3시간 동안의 추가적인 교반을 수행하였다.

구형의 완성된 비드는 비드 표면에 존재하고 있는 수산기의 제거가 필요하다. 이를 위해서 DI를 이용하여, 최종 pH가 7~8이 될 때까지 세척을 수차례 반복하여 준비하였다. 이를 hydrogel chitosan bead (HCB)로



명명한다. 산성조건에서 비드의 물리적 안정성을 위해서, 준비된 키토산 비드를 200 mL의 GA용액에 최소 24시간 이상 완속교반 하여 폴리머 체인간의 교차결합을 유도하였다. GA합성된 키토산 비드는 HCB-G로 명명한다.

2.2 제거효율 결정

HCB-G를 이용한 구리 및 인산염의 제거 효율을 결정하기 위해서 회분식 실험이 진행되었다. 55 mL의 falcon 튜브를 이용하여, 구리와 인산염의 초기농도는 각각 ~40 mg/L와 20 mg/L으로 결정하여 단독 또는 혼합 용액을 준비하였다. 실험에 사용된 HCB-G는 ~0.06 g을 이용하였다. 준비된 샘플은 로테이터를 이용하여 20 rpm으로 48시간동안 반응을 하였다.

2.3 등온흡착 실험

서로 다른 흡착제의 질량(0~0.5 g)을 가지는 8개의 50 mL 샘플을 3세트 준비하였다. 각각의 세트에는 일정한 농도의 구리용액(~20 mg/L), 인산염용액(~20 mg/L), 그리고 구리와 인산염(~각각 20 mg/L)의 혼합 용액을 준비하였다. 각각의 샘플은 제거효율실험과 동일하게 로테이터를 통해 20rpm으로 교반하였으며, 교반시간은 48시간으로 설정하였다.

2.4 Kinetic 실험

흡착 반응시간을 알아보기 위해서, kinetic 실험을 진행하였다. 200 mL의 유리병에 일정한 양의 흡착제(~0.2 g)를 준비하였다. 이전의 회분식 실험처럼 구리, 인산염, 구리와 인산염의 혼합용액을 준비하여 실험을 진행하였다. 0, 0.5, 1, 3, 6, 12, 24, 48 h 정해진 시간에 채취된 시료(6 mL)는 냉장보관 하였으며, 실험이 끝난 후 동시에 VIS spectrophotometer(DR3900)과 HS-1000Plus 휴대용 수질 분석기를 이용하여 구리와 인산염을 각각 분석하였다.

3 결과 및 고찰

3.1 키토산 비드의 특성

본 실험에 사용된 HCB-G의 물리적 특성을 HCB와 비교하였다. HCB와 HCB-G의 입자 크기는 각각 5.19 mm

± 0.43 와 $4.62 \text{ mm} \pm 0.46$ 로 측정되어, 입자의 크기가 GA를 이용한 교차결합 후 11% 정도 감소한 것으로 나타났다. Fig. 1에서 키토산 폴리머사슬의 작용기와 GA 사이의 화학적 결합에 의한 인력으로 폴리머간의 간격이 좁혀진 것으로 보여진다. Fig. 2는 GA의 화학적 결합(가교작용)을 통해 제조된 HCB-G의 산성에서의 안정성 실험 결과이다. 실제 현장에서 중금속제거에 적용시, 산성조건일 경우가 지배적이기 때문에 1% HCl 용액을 이용한 강한 산성용액에서 비드 안정성 실험을 수행하였다. HCB를 1%의 HCl에 담지하였을 경우 강산의 접촉과 동시에 키토산 비드의 형태의 파괴되었으며 2분후 (Fig. 2b) 대부분의 HCB가 용해되고 24 h (Fig. 2c) 후에는 입자의 형태를 띠고 있지 않았다. 이는 최초 비드 합성 단계에서 첫 번째 단계인 키토산 입자의 용해와 같은 과정으로서, 고농도의 염기(OH-)에 의해서 형성된 착화합 결합이 강산에

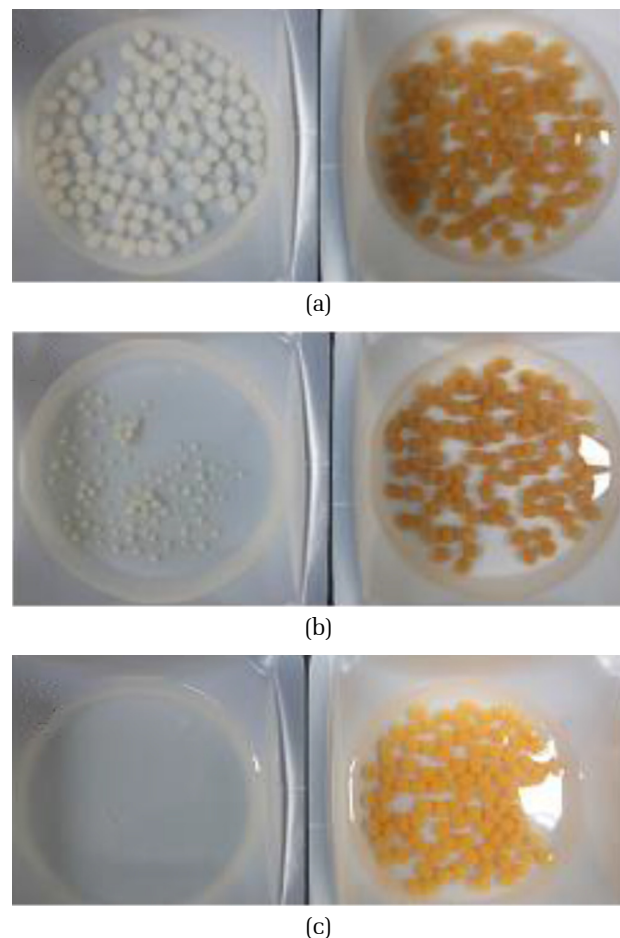


Fig. 2. Photograph of HCB (left) and HCB-G (right) with DI (a), and 1% HCl solution after 2 min (b) and 24 h (c).

의해서 파괴된 결과이다 (Saha and Bhattacharya, 2010). 이에 반해 HCB-G는 강산성일 경우에도 비드의 형태가 유지되었으며 24시간 후에도 변함이 없었다. 이는 GA에 의한 가교작용을 통한 폴리머 교차결합의 결과로 HCB-G가 물리화학적 특성을 유지하고 있음을 의미한다. 키토산의 경우, 작용기인 아미노기에 의해서, 염기성용액에서는 탈양자현상(De protonation)으로 중합체가 형성이 되며, 산성용액에서는 양자현상(Protonation)으로 중합체의 분해가 이루어진다. 키토산 비드의 경우, 작용기의 아미노기 특성에 의해서 산성용액에 키토산 비드의 파괴현상은 아미노 그룹의 탈양자(De protonation) 정도에 의해 용해도가 결정된다 (Sorlier et al., 2001). 이후에 HCB-G를 이용하여 진행 된 실험에서는 HCB-G의 물리적 특징은 고려하지 않았다.

3.2 구리 및 인산염 제거 효율 결정

HCB-G의 구리 및 인산염 제거 효율을 결정하기 위해 일정한 초기 농도를 통해 회분식 실험이 진행되었다. 구리와 인산염의 동시제거에 대한 효율을 결정하기 위해서, 구리와 인산염 각각의 제거 효율과 비교하였다. 모든 실험은 재현성을 위해서 최소 2회 반복 하였다. Fig. 3은 구리와 인산염의 제거효율을 단독일 경우와 혼합일 경우를 비교하였다. 구리와 인산염의 초기 농도가 40 mg/L 와 20 mg/L일 경우, HCB-G의 제거 효율은 구리와 인산염이 각각 17, 16%로 나타나고 있으며, 구리와 인산염이 수중에 동시에 존재하고 있을 경우, 제거효율은 각각 46, 52%로 급격한 증가를 보이고 있다. 이는 Fig. 1에서 처럼 키토산을 이용한 수중의 이온을 제거하기 위해서 양이온의 경우 키토산의 아미노기와 루이스 산염기 반응을 통해 제거가 진행되는 반면, 음이온일 경우 아미노산(NH_3^+)에 의한 정전기적 힘에 의해서 제거가 이루어진다. 키토산 작용기의 특징 때문에 수중의 pH는 아미노기의 기능성을 결정한다. 즉 HCB의 일반적인 pK값은 6.5 ± 0.5 로 연구되어 있으며 (Wang et al., 2006), pK값 보다 높을 경우 NH_2 에 의해서 구리의 제거가 진행되며, 낮을 경우 아미노산의 형태로 존재하기 때문에 인산염의 제거가 진행된다.

구리와 인산염이 동시에 존재할 경우, 추가적인 반응에 의해서 제거효율의 향상되는 것으로 확인되었다. 이는 이미 HCB의 아민기와 반응을 마친 구리나 인산염이 새로운 흡착 공간을 제공함으로써 새로운 작용기의 역할을 함을 나타낸다.

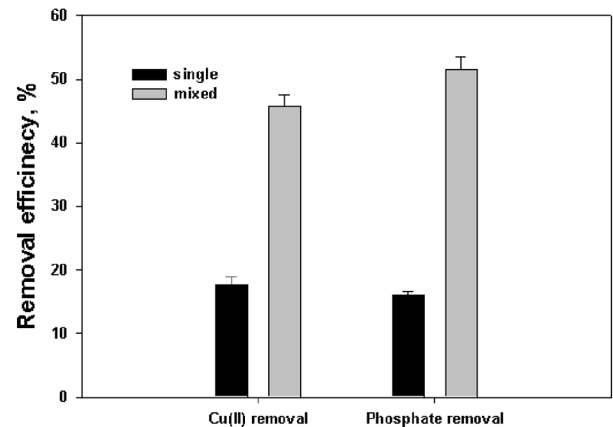


Fig. 3. Removal efficiency (%) of Cu(II) and phosphate at single and mixed solution.

3.3 등온 흡착 실험

회분식 실험을 통해 HCB-G의 경우 구리와 인산염의 제거가 동시에 진행됨을 알 수 있다. 추가적으로 등온 흡착 실험을 통해 최대 구리 및 인산염의 흡착량을 구하기 위해서 Langmuir 등온 흡착식 (Eq. 1)을 이용하여 이론적인 최대 흡착량(Q)을 구하였다. 실험 값을 통한 모델링은 Sigmaplot 10 프로그램을 이용하였다.

$$q_e = \frac{bQC_e}{1 + bC} \quad (1)$$

Q : 최대흡착량 (mg/g), C_e 는 평형농도 (mg/L), b : 흡착친화도상수 (Langmuir affinity constant) 이다. Fig. 4는 등온 흡착의 실험결과를 나타내고 있으며 모델링 값의 신뢰도를 위해 표준편차와 결정계수(R^2)를 제시하였다. 구리와 인산염의 최대 흡착량은 수중에 단독으로 존재할 경우 각각 11.1과 3.34 mg/g 이었으며, 동시에 존재할 경우 74.7 와 36.3 mg/g으로 구리의 경우 7배 인산염의 경우 11배로 증가하였다. 또한 구리의 경우 인산염보다 최대흡착량이 2배 정도 높았다. 이는 제거 효율결과에서 동일한 경향이 나타나고 있다. 기존의 연구와 비교하면, 수중의 양이온 중금속 제거에 많이 사용된 천연고분자물질인 알지네이트의 구리의 최대흡착량은 107 mg/g (An et al., 2013)보다 낮은 값이지만, 상업용 이온교환수지(Lewatit)의 50.7~86.4 mg/g와는 유사한 최대흡착량을 보였다 (Kolodynska et al., 2014). 인산염의 경우는 Xiong et al. (2008)등이 산업 폐기물인 슬래그를 이용하여 얻은 15.9 mg/g



pp. 211-220
pp. 221-233
pp. 235-242
pp. 243-251
pp. 253-259
pp. 261-268
pp. 269-277
pp. 279-289

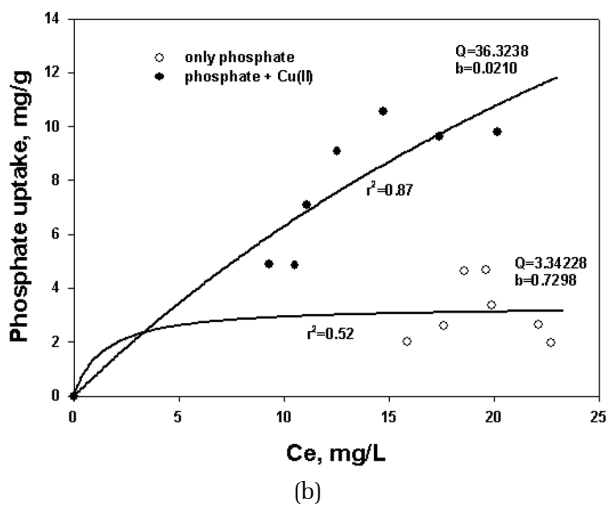
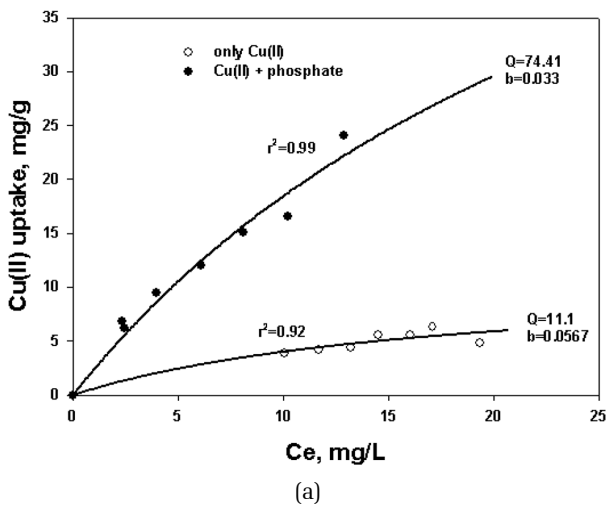


Fig. 4. Cu(II) (a) and phosphate (b) sorption isotherms at single and mixed solution (line: Langmuir model fit).

보다 높게 나타났으며, 활성탄의 최대흡착량 27 mg/g 과 비슷한 것으로 확인되었다 (Lee et al., 2017).

3.4 반응속도 실험

구리와 인산염의 시간에 따른 제거효율을 알아보기 위해서, HCB-G를 이용하여 흡착속도 실험을 진행하였다. 본 실험은 구리와 인산염이 단독으로 존재하고 있을 경우와 동시에 존재하고 있을 경우로 분리하여 실험 및 결과를 분석하여 Fig. 5와 6에 나타내고 있다. 구리의 경우, 최소 1시간 이내에 전체 제거율의 40%가 진행이 되며, 95%이상의 제거 효율을 얻기 위해서는 24시간의 반응이 필요했다. 인산염과 동시에 존재할 경우 반응속도에는 큰 변화를 나타내고 있지 않다. 또한

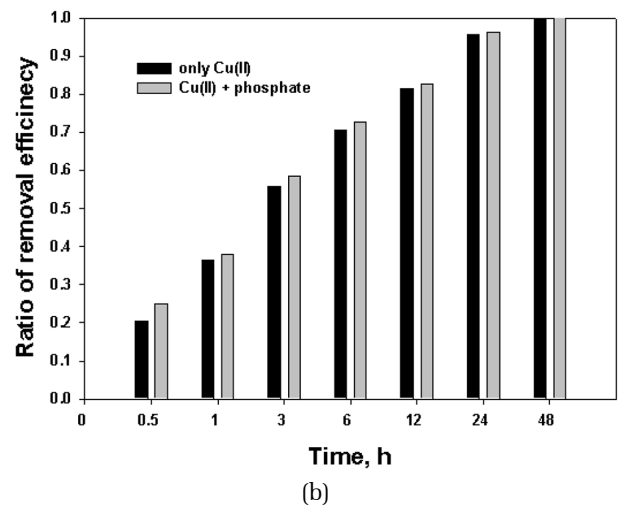
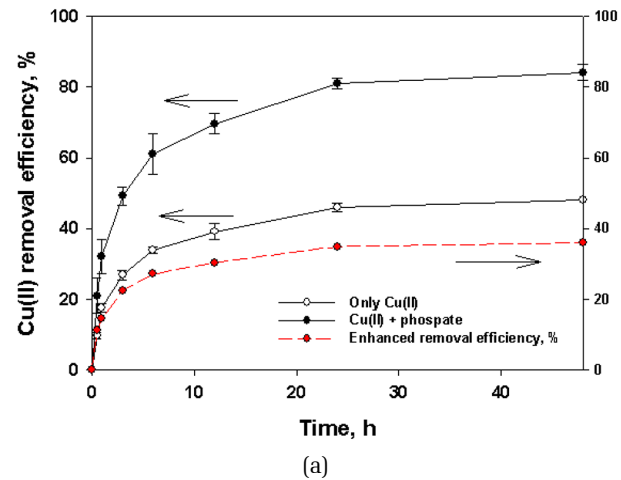


Fig. 5. Cu(II) removal efficiency (left-y axis) and enhanced removal efficiency (right-y axis) as a function of time at single and mixed solution (a) and ratio of removal efficiency (b).

제거율 실험과 유사하게 제거효율의 증가가 최종적으로 35% 이상 향상을 보여주고 있으며, 초기 반응시간에 명확하게 나타나고 있다.

인산염의 경우는 구리와 다른 반응속도를 보여주고 있다. Fig. 6에서 처럼, 인산염 단독의 경우의 최초 1시간 이내의 반응시간에 전체의 70%가 제거됨을 보여주고 있으며 6시간 이후에는 더 이상 흡착이 진행되지 않음을 알 수 있다. 이는 구리의 경우보다 최소 1시간의 경우 30% 이상 빠른 반응속도를 나타내고 있다. 하지만 구리와 동시에 존재하고 있을 경우, 1시간 동안의 반응에서 20% 정도 감소된 단지 50%의 제거율을 보여주며, 90%이상의 제거 효율을 얻기 위해서도 24시간이 요구되고 있다. 즉 반응속도가 단독일 경우

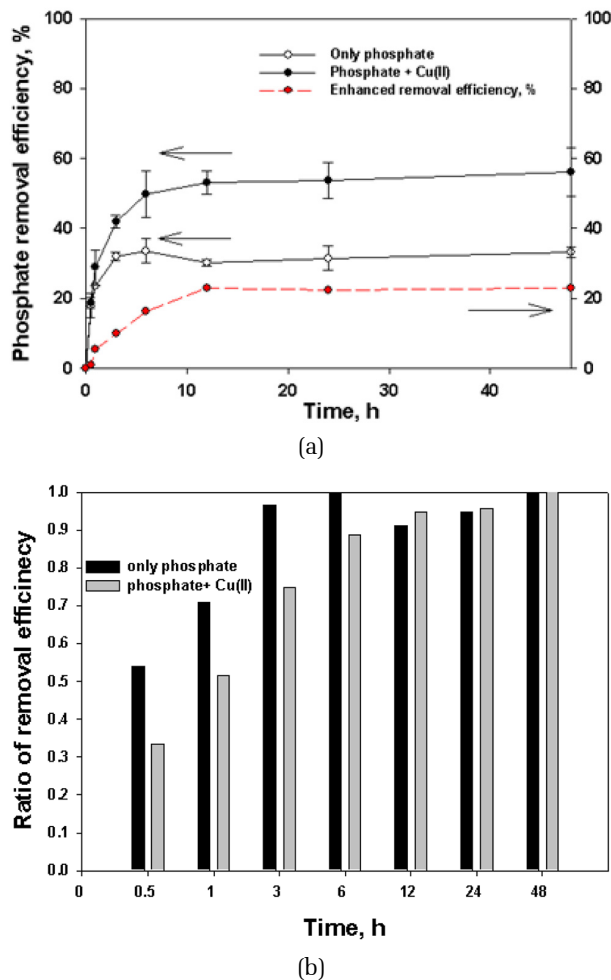


Fig. 6. Phosphate removal efficiency (left-y axis) and enhanced removal efficiency (right-y axis) as a function of time at single and mixed solution (a) and ratio of removal efficiency (b).

보다 천천히 진행됨을 보여주고 있으며, 이는 구리의 반응속도와 유사한 경향을 보여주고 있다. 또한 제거 효율 향상은 구리이온의 경우와 비교하였을 때 상대적으로 늦게 나타나고 있다. 이상과 같은 현상은 인산염의 제거효율 향상이 구리이온의 제거효율에 영향을 받음을 보여주고 있다.

4. 결론

HCB-G를 이용한 수중의 구리와 인산염의 제거 실험을 통해서 아래와 같은 결론을 얻을 수 있다.

GA를 이용한 교차결합을 통해서 비드의 크기는 ~11%정도 작아지며 이는 교차결합에 의한 작용기간

의 결합이 이루어졌음을 보여주고 있으며, 강산 용액에서도 비드의 형태를 유지할 수 있는 것은 아미노작용기의 간의 강한 교차결합력이 작용을 하여 키토산의 용해를 방해하고 있다.

구리와 인산염이 단독으로 존재할 경우, 제거 효율은 각각 17, 16% 정도로 나타나고 있으나, 구리와 인산염의 동시에 존재하고 있을 경우, 제거 효율은 ~55%까지 증가하여 2~3배의 향상을 나타내고 있다.

등온흡착 실험을 통한 구리의 최대 흡착량(Q)은 단독일 경우, 11.1, 인산염이 존재할 경우 74.4 mg/g을 얻을 수 있으며, 인산염 단독일 경우 3.34, 구리이온이 존재할 경우, 36.3 mg/g을 얻을 수 있다. 서로 다른 전하를 띠고 있는 이온이 수중에 존재 할 경우 흡착력의 향상을 보여주고 있다.

구리에 대한 반응속도는 24시간이후에 전체 제거효율의 95%이상이 이루어지고 있으며, 단독 또는 동시에 존재하고 있을 경우에도 반응속도에는 변화가 없는 것으로 나타난다. 반면 인산염의 경우는, 단독으로 존재시 6시간이후에 반응이 완료되었음을 보여준다. 하지만 구리와 동시에 존재할 경우, 반응은 지속적으로 이루어져 12시간 이후에 반응이 종료됨을 보여주고 있다.

사 사

이 논문은 2016년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2016R1D1A1B03930265).

References

An, B. Son, H., Chung J., Choi, J.W., Lee, S.H., Hong, S.W. (2013). Calcium and hydrogen effects during sorption of copper onto an alginate-based ion exchanger: Batch and fixed-bed column studies, *Chem. Eng. J.*, 232, 51-58.

Comell, D.L. (1998). The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: A Review, *J. Environ. Qual.*, 27(2), 261-266.

Lee, A., Lee, S., Park, J. (2006). Simultaneous removal of Cd & Cr(VI) by Fe-loaded zeolite in column system, *J. Korean Soc. Soil Groundw. Environ.*, 11, 14-22.

Lee, S.H., Kim, C.K., Park, J.G., Choi, D.K., Ahn, J.H. (2017).



- Comparison of steel slag and activated carbon for phosphate removal from aqueous solution by adsorption, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 39, 303-309.
- He, Y., Lin, H., Dong, Y., Liu, Q., Wang, L. (2016). Simultaneous removal of ammonium and phosphate by alkaline-activated and lanthanum-impregnated zeolite, *Chemosphere*, 164, 387-395.
- Kolodynska, D., Sofinska-Chmiel, W., Mendyk, E., Hubicki, Z. (2014). Dowex M 4195 and LEWATIT Monoplus TP220 in Heavy metal ions removal from acidic streams, *Sep. Sci. Technol.*, 49, 2003-2015.
- MOE (2016). Regulations on water quality standards and inspection for drinking water.
- MOE (2018). Wastewater effluent standards up to 20 times stricter. A press release.
- Park, J.D. (2010). Heavy metal poisoning, *Hanyang medical reviews*, 30, 319-329.
- Park, H.G. Chae, M.Y. (2004). Novel type of alginate gel-based adsorbents for heavy metal removal, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 79, 1080-1083.
- Saha, D., Bhattacharya, S. (2010). Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: a critical review, *J. Food Sci. Technol.*, 47(6), 587-597.
- Shah, B., Chudasama, U. (2014). Synthesis and characterization of a novel hybrid material as amphoteric ion exchanger for simultaneous removal of cations and anions, *J. Hazard. Mater.*, 276, 138-148.
- Sorlier, P., Denuziere, A., Viton, C., Domard, A. (2001). Relation between the degree of acetylation and the electrostatic properties of chitin and chitosan, *Biomacromolecules*, 2, 765-772.
- Stoll, A., Duncan, J.R. (1996). Enhanced heavy metal removal from waste water by viable, glucose pretreated *Saccharomyces cerevisiae* cells, *Biotechnol. Lett.*, 18, 1209-1212.
- Stumm, W., Morgan, J.J. (1996). *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. 3rd Ed., John Wiley & Son, Inc. N.Y.
- Wang, Q.Z., Chen, X.G., Liu, N., Wang, S.X., Liu, C.S., Meng, X.H., Liu, C.G. (2006). Protonation constants of chitosan with different molecular weight and degree of deacetylation, *Carbohydr. Polym.*, 65, 194-201.
- Wu, Q., Chen, F., Xu, Y., Yu, Y. (2015). Simultaneous removal of cations and anions from waste water by bifunctional mesoporous silica, *Appl. Surf. Sci.*, 351, 155-163.
- Xiong, J., He, Z., Mahmood, Q., Liu, D., Yang, X., Islam, E. (2008). Phosphate removal from solution using steel slag through magnetic separation, *J. Hazard. Mater.*, 152, 211-215.
- Zhang, L., Zeng, Y., Cheng, Z. (2016). Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review, *J. Mol. Liq.*, 214, 175-191.

pp. 211-220

pp. 221-233

pp. 235-242

pp. 243-251

pp. 253-259

pp. 261-268

pp. 269-277

pp. 279-289