

부분 탈아세틸화된 키토산의 폐수처리 효과

조성관·김선정·정병옥·김재진*·최규석·이영무

한양대학교 공업화학과

*한국과학기술연구원 고분자연구부

(1994년 6월 27일 접수, 1994년 8월 8일 채택)

Effect of Wastewater Treatment of Partially Deacetylated Chitosan

S. K. Cho, S. J. Kim, B. O. Jung, J. J. Kim, *K. S. Choi, and Y. M. Lee

Dept. of Industrial Chemistry, Hanyang Univ., Seoul, 133-791, Korea

*Div. of Poly. Sci. and Eng., KIST, Seoul, 130-650, Korea

(Received June 27 1994, Accepted, August 8 1994)

요 약 : 게껍질로부터 Hackman법으로 키틴을 추출하였고 키토산은 이것을 일정 온도(100°C)에서 NaOH 용액의 농도와 반응 시간을 변화시켜 각각의 탈아세틸화 정도에 따라 제조하였다. 제조한 시료들은 A=19%, B=52%, C=70% 그리고 D=93%의 탈아세틸화된 것을 사용해 여러 가지 시험을 하였다. 분자량은 탈아세틸화도가 증가함에 따라 감소되는 현상을 나타냈고, 폐수처리 효과에 있어서 SS 제거율은 탈아세틸화도가 증가함에 따라 증가하였고 pH 9에서 우수한 성능을 나타냈으며, COD 제거율은 중성 영역에서 가장 좋게 나타났다.

Abstract: Chitin was extracted from crab shell by Hackman method and chitosan was prepared to chitin, that was deacetylated under various concentration of NaOH solution and reaction time at constant temperature, 100°C. Samples were A=19%, B=52%, C=70% and D=93% deacetylation's chitosan and they were tested. When deacetylation was increased, \overline{M}_w was decreased and removal rate of suspended solid and removal rate of chemical oxygen demand were increased. Suspended solid and removal rate of chemical oxygen demand showed the better at pH 9 and pH 7 than any other pH range.

1. 서 론

최근 산업사회의 발전과 동반하여 산업폐수의 문제가 더욱 심화되고 있어 새로운 폐수처리제를 개발하는데 많은 연구를 하고 있다. 또한 환경오염을 줄일 수 있는 산업 재료중의 하나로서 최근 천연고분자의 이용에 관심과 연구가 집중되고 있다[1-5].

천연고분자 중의 키틴은 예전에 이용되지 않고 폐기하였으나 요즘 생물자원으로 각종 산업에 많이 응용이 되고 있다. 각종 산업 분야의 환경오염 방지를

를 위해 폐수처리제는 다음과 같은 기본적 특성을 지녀야 한다. 폐수처리제로서의 기능을 가지려면 우선 수용성이어야 하므로 고분자 폐수처리제 분자에는 소수성 골격구조 내에 친수성기가 적절히 도입되어야 한다. 고액분리, 즉 물분자를 배제하기 위해서는 물분자와의 친수성을 잘 조정하는데 초점을 맞추어야 하며, 고분자 폐수처리제는 수용액 상태에서의 이온성에 의해 그 기능이 발휘되는 pH 범위가 달라 양이온성 폐수처리제는 산성용액에서 음이온성 응집제는 알칼리 용액에서 그리고 중성 및 양쪽성(또는 비이온

성) 응집제는 pH에 크게 의존함이 없이 각각의 기능을 발휘한다. 또 고분자 폐수처리제는 하전의 중화반응(이온결합, 공유결합), 친수성 원자단끼리의 결합(수소결합, 수화), 그리고 이들 결합에 따른 고분자 사슬에 의한 가교작용 등이 복합적으로 이루어져 특성이 나타나고, 한편 중성의 고분자 응집제는 분자 내에 극성을 띠는 전리기를 갖고 있지 않기 때문에 마치 실이 흐트러져 엉켜 있는 것 같은 상태로 되어 하전과 관계없는 세그먼트가 입자의 하전에 의한 이온 분위기와는 관계없이 입자 표면에 접근하여 가교적으로 입자끼리를 응집시키는 기능을 갖는다고 알려져 있다. 결론적으로 폐수처리제로서의 바람직한 조건은 첫째, 수용성 내의 현탁물을 응집 제거하기 위해 이용되기 때문에 수용성이어야 한다. 따라서 고분자 골격사슬에 적절히 친수성이나 하전을 띤 원자단이 결합해 있어야 한다. 둘째, 폐수처리제는 그 대상으로 하는 현탁입자에 흡착되어야 하므로 분자 내에 많은 흡착성기를 가져야 한다. 셋째, 수중 현탁입자의 응집효과를 높이려면 폐수처리제가 물속에서 활짝 펼쳐져 크게 전개되어야 효과가 크므로 분자 내에 동일 이온이 많이 배열되어 있어야 서로 반발력에 의해 전개성이 좋아진다. 넷째, 평균분자량이 크면 현탁입자에 대한 피복력이 커지므로 침강효과도 크게 된다. 다섯째, 폐수나 수용수 속에 현탁되어 있는 입자들은 보통 하전 상태에 있으며 이들의 동일 하전 입자들은 서로 반발하여 안정된 상태를 유지하므로 하전 입자들에게 전기적인 중성 상태를 부여하여 안정을 깨트려 침강시키기 위해서는 분자 내에 하전수가 많을수록 좋은 폐수처리제가 된다[6-8].

본 연구에서는 천연고분자인 키틴을 게겍질로부터 제조하고, 이것을 탈아세틸시킨 정도에 따라 키틴산의 물리적 및 화학적 성질을 검토하고 폐수처리의 효과를 검토하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시약

키틴은 게겍질을 건조시켜 Hackman법[9]으로 제조하였고 키틴산은 키틴을 탈아세틸화시켜 제조하였다. 염산(Sinyo Pure Chem. Co.)과 수산화나트륨(Sinyo Pure Chem. Co.)은 1급 시약을 그대로 사용하였다. 초산(일본, 덕산화학)은 1급 시약을 사용하였고, 그외의 시약들은 1급 시약을 그대로 사용하였다.

2.2. Chitosan의 제조

삼구 플라스크(500ml)에 온도 가열판과 환류 냉각기를 장치한 후, 여기에 5g의 키틴을 넣은 후 수산화나트륨 수용액의 농도 그리고 반응 시간을 변화시키면서 각각의 반응 조건에 따라 탈아세틸화 정도가 다른 키틴산을 제조하였다.

2.3. 탈아세틸화도 측정

Hackman법으로 단리한 키틴으로부터 제조한 키틴산의 탈아세틸화도의 측정은 0.3N의 염산에 키틴산을 녹여 0.1N의 수산화나트륨을 사용하여 중화적정법[10]으로 측정하여 다음 식으로 계산하였다.

$$DA(\text{Degree of Deacetylation : \%}) = \frac{203 \cdot A}{w + 42 \cdot A} \times 100$$

$$w = A \times 161 + B \times 203$$

w : 시료의 양

A : glucosamine의 몰수

B : N-acetylglucosamine의 몰수

$$B = \frac{w - A \cdot 161}{203}$$

2.4. 분자량 측정

탈아세틸화된 키틴산의 분자량을 측정하기 위해 Ubbelohde 점도계를 이용해 용매로서 0.2M 초산, 0.1M NaCl과 4M urea의 용액을 제조해 25°C에서 다음의 식에 따라 분자량을 계산[11]하였다.

$$|\eta| = k \times M_w^a$$

η : Intrinsic viscosity

M_w : Molecular weight of chitosan

k : 8.93×10^{-4}

a : 0.71

2.5. 폐수 처리제의 제조

탈아세틸화도가 각각 30, 50, 70 그리고 90%인 키틴산을 50wt% 초산 용액에 녹여 1.5wt% 용액으로 제조한 후, 증류수로 희석하여 1000ppm 용액을 제조하여 사용하였다.

2.6. 응집 시험

내경이 15mm, 길이 300mm의 침강관에 염색공정 폐수를 300ml 취하고, 이에 소정량의 폐수처리제를 가하여 침강관을 20회 강하게 흔들었다. 그 후, 침강관을 수직으로 세워 20분간 정치시키고 상등액을 채

취하여 투과도, SS(Suspended Solid) 제거율과 COD를 측정하였다.

2.7. 응집성능의 측정방법

SS(Suspended Solid) 측정은 정치된 상등액을 무게를 알고있는 GFC 필터로 1 μ m 이상의 입자를 여과하여 감압오븐에서 50 $^{\circ}$ C, 4시간 동안 건조시킨 후 무게를 측정하였고 SS 제거율은 다음 식과 같이 계산하였다.

$$SS \text{ 제거율}(\%) = \frac{\text{원폐수의 SS 무게} - \text{응집 처리수의 SS 무게}}{\text{원폐수의 SS 무게}} \times 100$$

COD(Chemical Oxygen Demand)의 측정은 시료를 산성으로 하여 과망간산칼륨 일정과량을 넣고 일정시간 가열반응시키고 소비된 과망간산칼륨으로부터 산소의 양을 측정하는 방법으로 행하였다. COD와 COD 제거율은 다음식으로 계산하였다.

$$COD(0mg/\ell) = (b-a) \times f \times \frac{1000}{V} \times 0.2$$

- a : 바탕시험 적정에 소비된 0.025N-과망간산칼륨액 (ml)
- b : 본 시험 적정에 소비된 0.025N-과망간산칼륨액 (ml)
- f : 0.025N-과망간산칼륨액 역가 (factor)
- V : 시료의 양 (ml)

$$COD \text{ 제거율}(\%) = \frac{\text{원폐수의 COD} - \text{응집 처리수의 COD}}{\text{원폐수의 COD}} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 키토산의 제조와 분석

Fig. 1은 키토산의 수산화나트륨 수용액의 농도를 변화시켜가며 시간의 변화에 따른 탈아세틸화도를 측정한 그림이다. 50wt% 수산화나트륨 수용액에서는 2시간 반응시켰을 때 93%의 탈아세틸화 정도를 나타내었으며 반응시간이 증가하여도 거의 일정한 값을 나타냈다. 그리고 20과 30wt%의 농도에서는 초기 2시간 정도까지는 급격한 탈아세틸화 정도를 나타냈지만 시간이 지남에 따라 완만한 정도의 탈아세틸화도를 나타냈다.

Fig. 2는 반응 시간과 반응온도를 각각 2시간과

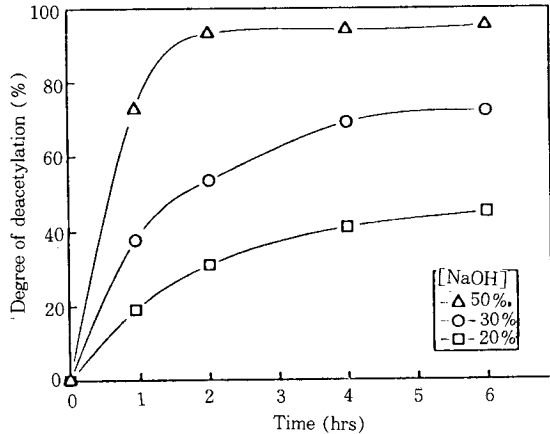


Fig. 1. Degree of deacetylation vs. time under various NaOH concentration at 100 $^{\circ}$ C.

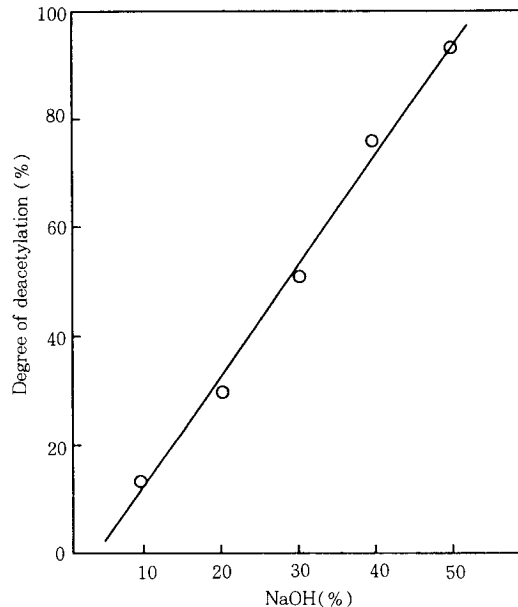


Fig. 2. Degree of deacetylation vs. NaOH concentration at 2hrs and 100 $^{\circ}$ C.

100 $^{\circ}$ C로 일정하게 하여 수산화나트륨 용액의 농도에 따른 키틴의 탈아세틸화 정도를 나타낸 것으로 수산화나트륨의 농도가 일정하게 증가함에 따라 거의 직선적으로 탈아세틸화도가 증가하는 결과를 나타냈다. 그리고 본 실험에서 시료들은 A=19%, B=52%, C=70% 그리고 D=93%의 탈아세틸화된 것을 선택해 사용하였다.

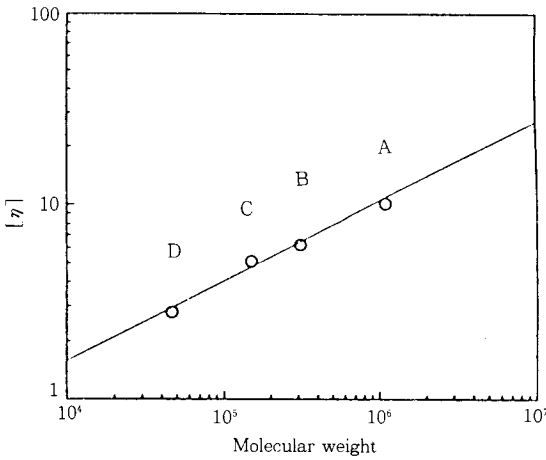


Fig. 3. Relation between \overline{M}_w of chitosan and its viscosity.

Table 1. Mw and Intrinsic Viscosities of Chitosan

Sample	Viscosity $[\eta]$	$M_w \times 10^3$
A	16.20	1011
B	14.10	819
C	6.10	251
D	5.32	214

분자량 측정을 하기 위해 초산 혼합용액을 사용한 점도측정과 분자량의 관계를 검토한 결과, Fig. 3과 같이 4가지 시료들이 점도에 따라 분자량의 증가 추세를 나타냈고, Table 1은 각각의 시료들이 탈아세틸화도가 증가함에 따라 분자량이 감소된 현상을 나타냈다. 이것은 탈아세틸화 반응이 진행됨에 따라 아세틸기의 이탈과 아울러 강 알칼리로 처리되는 반응시간과 온도가 더욱 격렬해지면서 급격히 키토산 사슬이 분해되었기 때문이다.

3. 2. 키토산의 폐수처리 효과

Fig. 4는 폐수를 대상으로 pH에 따라 1 μ m 이상의 크기를 갖는 SS 제거율의 변화를 알아본 결과이다. 일반적으로 키토산의 탈아세틸화도에 따라서 증가하는 경향을 나타내었고 알칼리 영역인 pH 9에서 전체가 가장 좋은 제거율을 나타냈다.

Fig. 5는 pH 9에서의 응집제 농도에 따른 SS 제거율의 변화이다. 탈아세틸화도가 93%인 시료 D가 폐수처리제로서 가장 좋은 제거율을 나타내었다. 농도가 45ppm까지는 제거율이 증가하다가 더 이상 증

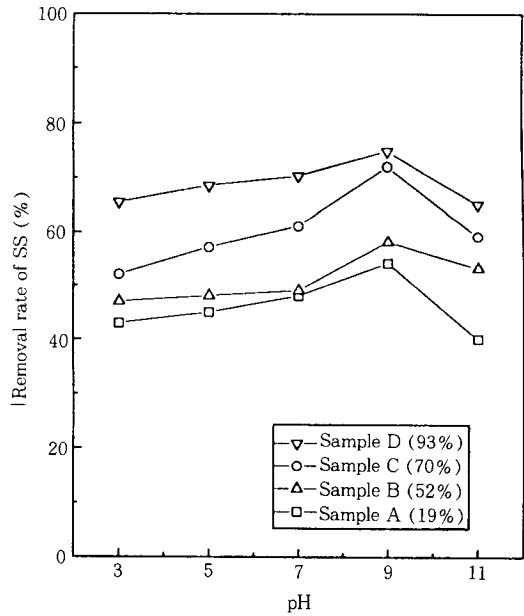


Fig. 4. Removal rate of SS in variation to pH in waste water (flocculant conc. : 20ppm).

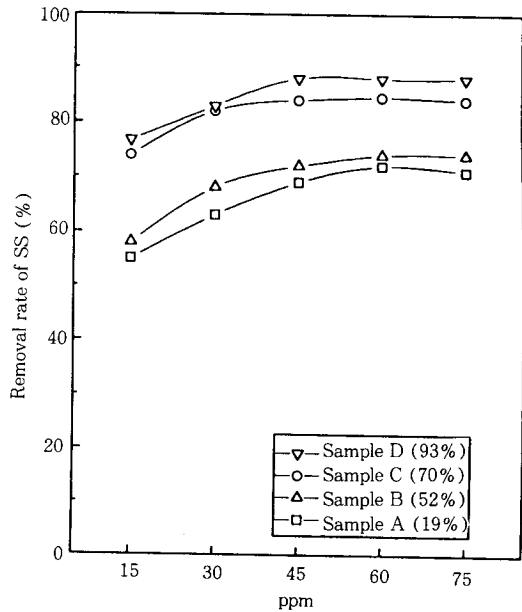


Fig. 5. Removal rate of SS in variation to concentration in waste water at pH 9.

가하지는 않았고 폐수처리제의 양이 약 2배가 되면 제거율이 오히려 낮아지는 경향을 보였다.

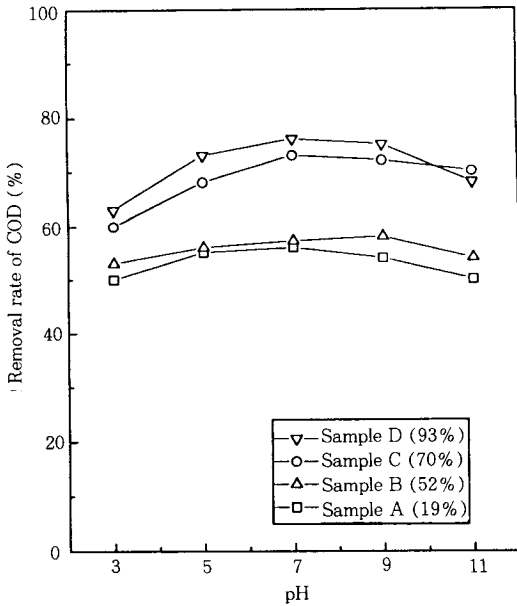


Fig. 6. Removal rate of COD in variation to pH in waste water (flocculant conc. : 20ppm).

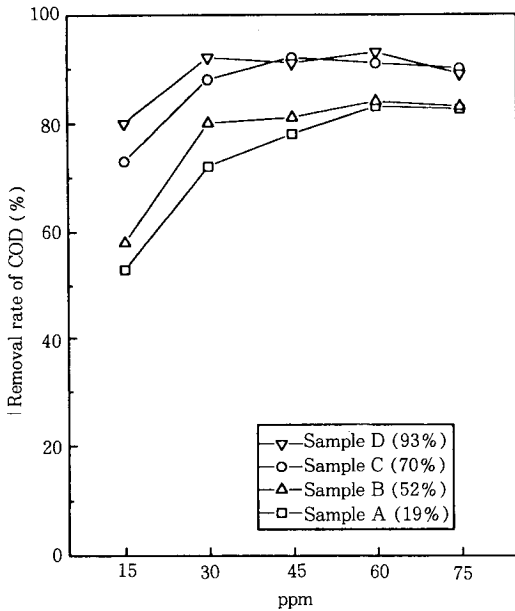


Fig. 7. Removal rate of COD in variation to concentration in waste water at pH 9.

Fig. 6은 폐수의 pH에 따른 COD 제거율의 변화를 알아본 결과이다. 전체 시료들이 중성 영역에서 다른

영역보다 좋은 COD 제거율을 보였다. pH 9에서 응집제 농도에 따른 COD 제거율(Fig. 7)은 탈아세틸화도가 높아질수록 더 좋은 COD 제거 성능이 나타났고 19%와 52%, 70%와 93%가 거의 같은 경향을 나타냈다.

4. 결 론

Hackman법으로 게겍질로부터 제조한 키토산을 탈아세틸화시켜 키토산을 제조하였다. 키토산은 일정 반응온도(100℃)에서 NaOH의 농도와 반응시간이 증가함에 따라 탈아세틸화도가 증가하였다. 그리고 키토산의 분자량 측정에서 탈아세틸화된 정도가 증가함에 따라 점도가 낮아지고 분자량이 감소하였다.

폐수처리 효과는 키토산이 탈아세틸화된 정도에 따라 증가하는 경향을 나타내었고 특히 93% 탈아세틸화된 시료 D가 좋은 효과를 나타내었다. 이들 시료들은 염기성 영역인 pH 9에서 우수한 SS 제거율을 나타냈고 COD 제거율은 중성 영역에서 가장 좋은 결과를 나타냈다.

참고문헌

1. 키친, 키토산 연구회編, “키친, 키토산의 응용”, 22-30, 日本 技報堂出版 (1990).
2. 平野茂博, 化學と生物, **21**, 635 (1984).
3. R. A. A. Muzzarelli, F. Fanfani, and M. Zmannell, *Carbohydr. Res.*, **126**, 255 (1984).
4. S. Hirano and Y. Noisiki, *J. Biomed. Mat. Res.*, **19**, 413 (1985).
5. K. M. Rudall and W. Kenchington, *Biol. Rev.*, **48**, 594-597 (1973).
6. Hajime Unno, Application of Polymeric Flocculant and Its Prospective, Tokyo Institute of Technology, *Chem. Ind.*, **74**, 178 (1984).
7. 北原渡邊, “世面電氣現象”, 日本 共立出版 (1972).
8. 高分子凝集劑の安定性資料(クリフロック, クリフィックス), 日本 栗田工業株式會社 (1974).
9. R. A. A. Muzzarelli, “Chitin”, 89-90, Pergamon Press, New York (1977).
10. *ibid*, 94-100.
11. *ibid*, 78-82.