



# 알긴산-셀룰로오스 비드에 의한 지하수 내 중금속 제거 연구

## A study on the removal of heavy metals in groundwater by Alginate-cellulose beads

이수정 · 한인섭\*  
Sujeong Lee · Ihnsup Han\*

서울시립대학교 환경공학과  
Department of Environmental Engineering, University of Seoul

### ABSTRACT

To raise the physical strength of alginate beads, this study manufactured alginate-cellulose bead by adding cellulose to alginate, and wanted to identify whether alginate-cellulose beads were sufficiently efficient in removing heavy metals. To find out optimal amounts of alginate and cellulose injection, this study conducted a pilot study, and repeated experiments proved that alginate 2 w/v% + cellulose 1 w/v% were the optimal amounts in manufacturing beads. Using micro materials tester, this study compared strengths of alginate beads and alginate-cellulose beads. Choosing  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , and  $Ni^{2+}$  as materials to be removed, this study analyzed concentrations of them before and after the treatment.

Experiments showed that, compared with alginate beads, the strength of alginate-cellulose beads was 2.26 times stronger, and that the latter could remove 98.22%, 99.99%, and 92.57% of  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , respectively. While addition of cellulose to alginate made the absorption rate drop by about 1%, the beads were still highly efficient in removing heavy metals. Accordingly, it seems that alginate-cellulose beads can be used in removing heavy metals.

**Key words:** Adsorption, Alginate, Cellulose, Heavy metals, Groundwater

**주제어:** 흡착, 알긴산, 셀룰로오스, 중금속, 지하수

Received 21 February 2023, revised 12 April 2023, accepted 14 April 2023.

\*Corresponding author: Ihnsup Han (E-mail: [ishan@uos.ac.kr](mailto:ishan@uos.ac.kr))

- 이수정 (박사과정) / Sujeong Lee (Ph.D Student)  
서울특별시 동대문구 서울시립대로 163  
163, Seoulsiripdae-ro, Dongdaemun-gu, Seoul 02504, Republic of Korea
- 한인섭 (교수) / Ihnsup Han (Professor)  
서울특별시 동대문구 서울시립대로 163  
163, Seoulsiripdae-ro, Dongdaemun-gu, Seoul 02504, Republic of Korea

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

pp. 039-059

pp. 061-075

pp. 077-087

pp. 089-095

## 1. 서 론

국내 지하수는 주로 공업단지, 금속광산, 제련소에서 배출되는 폐수, 산업폐기물 등에 의해 오염된다. 중금속은 이동성이 적기 때문에 한번 지하수로 유입되면 장기간에 걸쳐 축적되고 이에 따른 생태계에 직/간접적인 영향을 미치게 된다 (Rafatullaha et al., 2009).

발생원 중에서도 폐광산으로부터 발생하는 산성광산배수(AMD, Acid Mine Drainage)에 의해 납, 니켈, 카드뮴, 수은 등과 같은 중금속이 인근 지하수나 토양으로 다량 유입되어 잠재적인 오염원으로 간주되고 있다.(Lee et al., 2019) 또한 2005년 환경부에 따르면 부산의 군부대 유류오염, 경기도 사격장의 중금속 오염(Park and Lee, 2017), 용산 미군기지의 유류 및 폐기물 오염 등 군부대 주변(Oh, 2013) 뿐만 아니라 전국에 산재된 불량 매립지에서 유출되는 중금속에 의한 지하수 오염문제가 지속적으로 발생되고 있다.

지하수 내 중금속 처리기술로는 막분리법(filtration), 이온교환법(ion exchange), 흡착법(adsorption), 침전법(precipitation) 등이 있다 (Choi, 2014). 흡착법에 사용되는 흡착 소재 중에서 중금속 흡착에 매우 효과적인 알긴산, 키토산과 같은 고분자 물질은 고분자 내 작용기가 중금속에 높은 선택능을 가지고 있어 많이 활용되고 있다 (Kim and Kang, 2021). 다만, 알긴산과 같은 고분자 비드는 중금속 제거능은 높으나 강도가 매우 약해 이를 보완할 방법이 필요하다.

이를 보완하기 위해 본 연구에서는 셀룰로오스를 이용하였다. 셀룰로오스는 식물의 세포벽 주요 구성 성분으로  $\beta$ -D-glucose가 1-4 glucopyranoside로 구성된 장쇄 선형 고분자로서 많은 하이드록시기를 가지고 있다 (Kwon et al., 2016). 셀룰로오스는 고유 구조에 의해 강한 강도를 나타내고 있어 물리적 강도가 보강된 비드 제조가 가능할 것으로 사료된다.

본 연구에서는 중금속 흡착에 높은 효율을 나타내는 알긴산 비드를 이용하였으며, 기존 키토산과 알긴산 비드의 강도 문제를 보완하기 위해 셀룰로오스를 이용하여 강도를 보강하였다.

## 2. 재료 및 실험방법

### 2.1 재료

중금속 인공폐수를 제작하기 위해 사용된 약품은

$PbCl_2$ (Lead(II) chloride > 98%),  $CdCl_2$ (Cadmium chloride, hemipentahydrate, > 98%),  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Nickel(II) nitrate hexahydrate > 97%) 이다. 비드를 제조하기 위한 알긴산은 Sigma Aldrich Korea의 Alginate acid sodium salt와 Microcrystalline Cellulose를 사용하였다.

### 2.2 비드 제조 방법

#### 2.2.1 알긴산(AG) 비드 제조 방법

알긴산 비드(AG)는 5w/v%로 제조하였다. 시약병에 5 g의 sodium alginate를 넣고 증류수로 100 mL를 맞춘다. 180 rpm의 속도로 24시간 동안 교반시킨 후 0.05 N  $CaCl_2$  용액에 떨어뜨려 1시간 동안 겔화시킨다. 이후 증류수로 약 3회 세척하고 60°C에서 24시간 동안 건조하였다.

#### 2.2.2 알긴산-셀룰로오스(AGC) 비드 제조 방법

알긴산-셀룰로오스(AGC) 비드는 시약병에 5 g의 알긴산을 넣고 증류수로 100 mL를 맞춘다. 180 rpm의 속도로 24시간 동안 교반시킨 후 0.5 g의 cellulose를 넣어 180 rpm에 1시간 동안 교반하였다. 이후 0.05 N  $CaCl_2$  용액에 떨어뜨려 1시간동안 겔화시키고 증류수로 약 3회 세척하였다. 세척된 비드는 60°C에서 24시간 동안 건조하였다 (Vijayalakshmi et al., 2014).

### 2.3 표면 및 강도 분석

AG, AGC 비드의 표면확인을 위해 Hitachi 사의 S-3400M을 이용하였으며, 비드 강도를 분석하기 위해 Instron 사의 Micro Material Tester를 이용하였다. 시험 속도는 1 mm/min으로 하여 강도를 측정하였다.

### 2.4 FT-IR analysis

비드 내 작용기 확인을 위해 Fourier reansfer infrared spectroscopy(FT-IR) 분석을 실시하였으며 Thermo scientific Inc., USA 사의 Nicolet iS5 기기를 이용하였다. 측정 wavenumber 범위는 400~4000  $cm^{-1}$  이다.

### 2.5 흡착 실험

흡착 실험을 위하여  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ 을 각각 10 mg/L

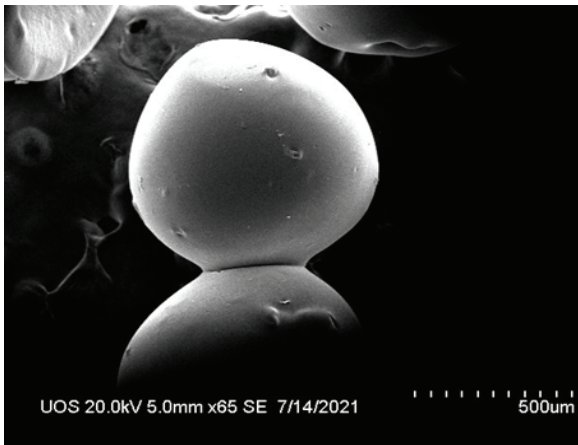


Fig. 1. SEM image of AG bead.

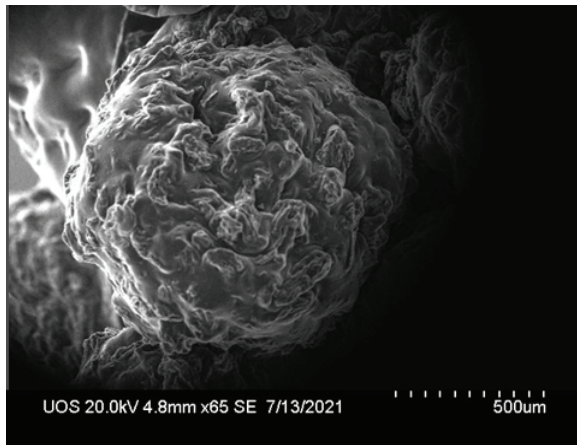


Fig. 2. SEM image of AGC bead.

가 되도록 폐수를 제조하였다. 50 mL의 폐수에 0.5 g의 비드를 각각 주입한 후 24°C에서 180 rpm으로 교반하면서 24 hr 후 제거율을 계산하였다.

제거율 계산식은 다음과 같다.

$$\eta = [C_0 - C_e] / C_0 \times 100$$

$C_0$  : initial concentration,  $C_e$  : final concentration

### 2.6 등온 흡착 실험

등온 흡착 실험은 제거 대상 물질을 각각 10 mg/L가 되도록 인공폐수를 제조한 후 50 mL의 폐수에 0.1~2.0 g의 AG, AGC 비드를 주입하고 24°C에서 180 rpm으로 교반하면서 24 hr 후 등온 흡착 인자를 도출하였다.

### 2.7 반응 속도식 실험

반응 속도식 실험은 제거 대상 물질을 각각 10 mg/L가 되도록 인공폐수를 제조한 후 50 mL의 폐수에 0.5 g의 AG, AGC 비드를 주입하고 24°C에서 180 rpm으로 교반하면서 0.5~8 hr 동안 반응하였다.

## 3. 결 과

### 3.1 표면 및 강도 분석 결과

AG 비드와 AGC 비드의 표면을 SEM을 이용하여 촬영하였다. Fig. 1은 AG 비드의 표면을 촬영한 것으로 표면이 매우 매끈한 상태임을 확인할 수 있다. Fig. 2로부터 AGC 비드는 셀룰로오스의 첨가로 인해

표면이 매우 거친 모양으로 구성되어있음을 확인할 수 있었다.

AGC 비드 제조 시 강도 증가를 확인하기 위해 측정된 결과는 아래 Table 1과 같이 나타낼 수 있다. 결과로부터 셀룰로오스를 추가한 AGC 비드의 경우 AG 비드보다 최대 압축 하중, 최대 압축 하중에서의 압축 응력이 AGC 비드 제조 시 약 2.26배 증가하였으며, 이를 통해 셀룰로오스를 알긴산에 주입하여 비드를 제조하는 경우 흡착제의 물리적 강도를 증가시킬 수 있음을 알 수 있다.

AGC 비드의 셀룰로오스 주입량은 비드 내 셀룰로오스가 균일하게 섞일 수 있는 최대 농도로 선정하였으며, 셀룰로오스를 용해시키지 않고 powder 형태로 알긴산과 혼합하였기 때문에 강도 증가에 한계가 있다. 이에 따라 강도를 최대로 증가시킬 수 있는 조합 비 확인 연구가 추가로 필요하다.

### 3.2 FT-IR

FT-IR을 이용하여 AG, AGC 비드의 작용기를 분석한 결과는 Fig. 3, Fig. 4와 같다. 1029, 3391  $cm^{-1}$ 에서 하이드록시기(-OH)의 O-H진동, 신축진동, 1600, 1420

Table 1. Average strength of AG, AGC beads

	Maximum Compressive load (N)	Compressive stress at Maximum Compressive load(Mpa)
AG	125.369	868.202
AGC	487.567	3376.503

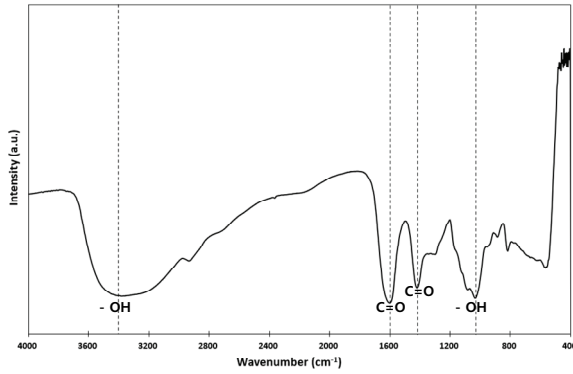


Fig. 3. Spectra of AG beads.

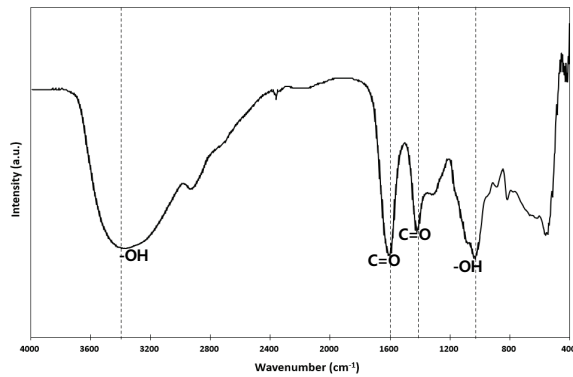


Fig. 4. Spectra of AGC beads.

cm⁻¹에서 카르복실기(-COOH)의 C=O 결합 비대칭 및 대칭 신축진동이 확인되었으며, 셀룰로오스는 내부 -OH 작용기만을 갖고 있으므로 3391 cm⁻¹구간이 넓어 지는(broad) 경향을 확인할 수 있었다.

### 3.3 단일 성분 흡착 실험 결과

중금속 제거에 있어 가장 큰 영향을 미치는 인자는 대표적으로 pH가 있다 (Kim and Yim, 2012). 이에 pH에 따른 흡착효율을 실험을 통해 확인하고자 하였다. Fig. 5~Fig. 7로부터 AG, AGC 비드는 모든 pH 범위에서 높은 중금속 제거율을 나타내고 있음을 확인할 수 있다. AG 비드는 Cd²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺를 평균 99.99%, 99.99%, 93.52% 제거하였으며, pH 5에서 Cd²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺를 99.99%, 99.99, 93.45%로 가장 많이 제거하였다. AGC 비드는 Cd²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺를 평균 98.22%, 99.90%, 92.18% 제거하였으며, pH 5에서 Cd²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺를 99.03%, 99.99, 92.57%로 가장 많이 제거하였다.

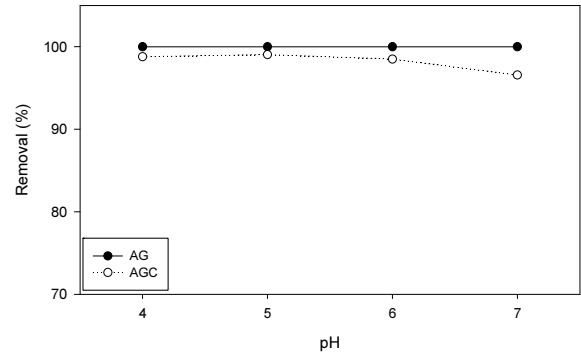


Fig. 5. Removal of Cd²⁺ by pH.

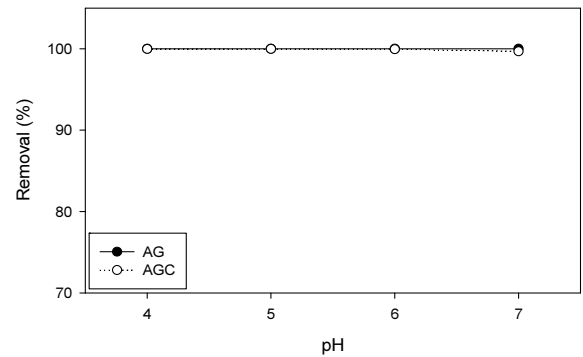


Fig. 6. Removal of Pb²⁺ by pH.

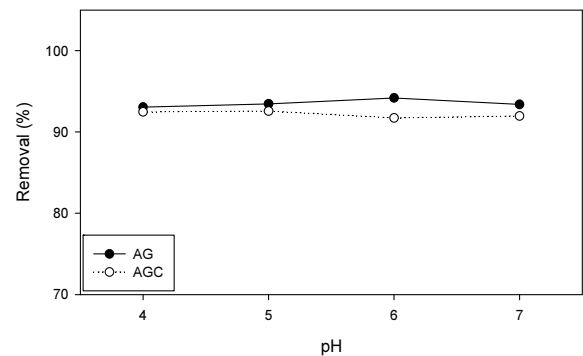


Fig. 7. Removal of Ni²⁺ by pH.

이와 같이 높은 중금속 제거율은 알긴산에 존재하는 하이드록시기(-OH)와 카르복실기(-COOH), 셀룰로오스에 존재하는 하이드록시기(-OH) 중 카르복실기가 중금속 이온 흡착에 높은 선택성을 가지고 있기 때문인 것으로 판단된다 (Jeon and Choi, 2007)

### 3.4 등온 흡착 실험 결과

등온 흡착 실험을 통해 Rangmuir, Freundlich 흡착등



온선을 도출하였다.

Langmuir식은 아래와 같이 나타낼 수 있다. 여기서  $q_e$ 는 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g),  $C_e$ 는 흡착질의 평형농도(mg/L),  $Q_0$ 와  $K_L$ 은 이론최대 흡착용량과 흡착속도와 관련된 Langmuir 상수이다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0 K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_0}$$

Langmuir isotherm에서  $R_L$ 은 분리계수 또는 평형계수로 부르는 무차원상수이다. 만약  $0 < R_L < 1$ 이면 흡착 처리공정이 적합하다는 것을 의미한다.

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)}$$

중금속 흡착의 경우, 대부분 Langmuir 식에 잘 맞는 것으로 나타났으며, 대부분의 항목에 대하여  $R_L$  값이 0과 1사이에 존재하여 고분자, 고분자-셀룰로오스 비드를 적용한 흡착처리공정이 적합함을 알 수 있었다.

Freundlich 식은 아래와 같이 나타낼 수 있다.  $C_e$ 는 흡착질의 평형농도(mg/L),  $q_e$ 는 흡착제의 평형흡착량(mg/g)이고 Freundlich 상수인  $K_F$ 는 흡착제의 흡착용량,  $n$ 은 흡착강도를 나타낸다.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Freundlich 식에서 흡착조작의 유효성을 판단할 수 있는 분리계수( $1/n$ )가  $0 < 1/n < 1$ 인 경우 흡착조작이 적합하며  $0.1 < 1/n < 0.5$ 인 경우 흡착이 더욱 효과적이다 (Lee, 2014).

Table 2. Result of adsorption isotherm

Items	Type of beads	Freundlich		Langmuir	
		1/n	R <sup>2</sup>	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>
Pb <sup>2+</sup>	AG	6.3216	0.8659	-0.0012	0.9262
	AGC	1.3552	0.9013	-0.0160	0.9223
Cd <sup>2+</sup>	AG	1.9503	0.9967	-0.0360	0.9647
	AGC	1.6085	0.9517	0.0082	0.9838
Ni <sup>2+</sup>	AG	1.6741	0.9708	-0.3338	0.9268
	AGC	1.4417	0.9994	-0.7278	0.9668

### 3.5 반응 속도식

반응 속도식 실험을 통하여 유사 1차 반응 속도식과 유사 2차 반응 속도식을 도출하였다.

유사 1차 반응 속도식은 아래와 같이 나타낼 수 있다. 여기서  $q_e$ ,  $q_t$ 는 각각 평형상태와 t시간에서 흡착된 물질의 양(mg/g)이며,  $k_1$ 은 유사 1차 반응속도 상수(1/h)이다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

또한 유사 2차 반응 속도식은 아래와 같이 나타낼 수 있다. 여기서  $q_e$ ,  $q_t$ 는 각각 평형상태와 t시간에서 흡착된 물질의 양(mg/g)이며,  $k_2$ 는 유사 2차 반응속도 상수(g/mg h)이다.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

반응 속도식 실험결과로부터 속도식의 파라미터 값들을 계산한 결과는 Table 3과 같다.

속도식에 대한 일치 정도를 나타내는 R<sup>2</sup>값을 비교하였을 때, 유사 1차 반응 속도식(0.763~0.977) > 유사 2차 반응 속도식(0.690~0.968)로 유사 1차 반응속도식의 적합도가 약간 더 높은 것을 확인할 수 있었다.

유사 1차 반응 속도식은 흡착제 입경에 관계 없이 흡착질 농도 변화를 상수로 하고, 흡착질의 농도 변화만을 변수로 고려하며, 유사 2차 반응 속도식은 흡착제와 흡착질 농도를 모두 고려한다. 결과로부터 대부분의 흡착이 유사 1차 반응 속도식에 더 높은 적합도를 나타내어 위 흡착 반응은 흡착제의 농도보다 흡착질의 농도가 흡착에 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

pp. 039-059

pp. 061-075

pp. 077-087

pp. 089-095

Table 3. Result of Kinetic sorption

Items	Type of beads	Pseudo first kinetic		Pseudo second kinetic	
		Q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	Q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
Pb <sup>2+</sup>	AG	7.876	0.886	4.666	0.984
	AGC	4.442	0.994	4.900	0.922
Cd <sup>2+</sup>	AG	13.470	0.870	6.365	0.756
	AGC	9.368	0.871	6.341	0.838
Ni <sup>2+</sup>	AG	6.245	0.877	5.467	0.874
	AGC	1.155	0.977	1.022	0.829

### 4. 결론

본 연구는 기존의 알긴산 고분자 비드의 물리적 강도 문제를 보완하기 위하여 셀룰로오스를 이용하였으며, 강도 보강에 따른 오염물질 제거 효율을 확인하고자 하였다.

알긴산-셀룰로오스(AGC)비드와 알긴산 비드(AG)의 물리적 강도를 측정된 결과 셀룰로오스를 추가한 AGC 비드의 최대 압축하중이 2.26배 증가하였음을 확인하였다. 이로부터 제조단계에서 셀룰로오스 주입 시 강도가 보강됨을 확인할 수 있다.

AG비드와 AGC 비드의 FT-IR 분석 결과 셀룰로오스 내 OH기에 의해 3391cm<sup>-1</sup> 구간이 다소 넓어지는 (broad) 경향을 확인하였다.

AG, AGC 비드는 각각 모든 Ph 범위에서 높은 중금속 제거율을 나타내었다. 가장 높은 중금속 제거율을 나타낸 구간은 pH 5였으며, 이때, AG 비드는 Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>를 93.45~99.99%로 제거하였고, AGC 비드는 Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>를 92.57%~99.99%로 제거하였음을 확인하였다. 이와같은 높은 제거율은 알긴산에 존재하는 하이드록시기와 카르복실기에 의한 것으로 판단되며, 중금속 제거에 상대적으로 낮은 선택성을 갖는 하이드록시기를 다량 함유하는 셀룰로오스가 보강된 AGC 비드는 AG 비드에 비해 상대적으로 낮은 제거율을 나타내지만 큰 차이를 나타내지 않았다. 이에 따라 중금속 제거에 충분히 효과적인 것으로 판단된다.

등온흡착실험을 통해 AG 비드와 AGC 비드의 중금속 흡착이 타당함을 확인하였으며, 중금속 흡착은 Langmuir 식에 잘 맞는 것으로 확인되었다. 반응속도식 산출 실험을 통해 1차 반응 속도식에 잘 맞는 것으

로 확인되어 이로부터 흡착제 농도보다 흡착질의 농도가 흡착에 영향을 미침을 확인할 수 있었다.

본 연구를 통해 셀룰로오스를 첨가하여 기존의 알긴산 비드의 물리적 강도를 보완할 수 있었으며, 중금속 제거에도 높은 효율을 확인할 수 있었다. 다만, 셀룰로오스를 용해하지 않고 powder 상태로 주입하여 제작된 비드인 점을 고려한다면, 용해된 셀룰로오스를 첨가하여 비드 제조 시 더욱 강도가 보강된 비드의 제조가 가능할 것으로 판단된다.

### 사 사

본 연구는 서울녹색환경지원센터(SGEC) 연구개발 사업의 일환으로 수행되었으며, 지원에 감사드립니다.

### References

Choi, K.O., Seo, S.J., and Ko, S.H. (2014). Nitrate nitrogen reduction technology for safe groundwater drinking, Food Eng. Prog., 18(1), 36-41.

Jeon, C., and Choi, S.S. (2007). A study on heavy metal removal using alginic acid, J. Korea Org. Resour. Recycl. Assoc., 15(4), 107-114.

Kim, B.S., and Kang, S.W. (2021). Characteristics of cesium adsorption by alginate bead adsorbent with layer-by-layer synthesis of prussian blue, J. Korean Soc. Environ. Eng., 43(12), 731-738.

Kwon, G.J., Yang, J.W., Hwang, K.J., Hwang, J.H., Hwang, W.J., and Kim, D.Y. (2016). Heavy metal adsorption characteristics and pore distribution of regenerated cellulose gels prepared from LiOH/Urea solution, J. Korea



- TAPPI, 48(4), 39-46.
- K. Vijayalakshmi, Thandapani G., Srinivasan L., T.Hajeeth, and P.N. Sudha (2016). Removal of copper(II) from aqueous solution using nanochitosan/sodium alginate/microcrystalline cellulose beads, *Int. J. Biol. Macromol.*, 82, 440-452.
- Kim, D.H., and Yim, S.B. (2012). Removal characteristics of heavy metals in acid wastewater by ceramics using natural zeolite and converter slag, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 34(4), 239-246.
- Lee, J.J. (2014). Study on equilibrium, kinetic and thermodynamic for adsorption of quinoline yellow by granular activated carbon, *Clean Technol.*, 20(1), 35-41.
- Lee, M.H., Kim, Y.H., and Kim, J.J. (2019). Characteristics of removal and precipitation of heavy metals with pH change of artificial acid mine drainage, *Econ. Environ. Geol.*, 52(6), 529-539.
- Oh, C.G. (2013). Study on the soil contamination characteristics according to the functions of the returned U.S. military base, *J. EIA*, 22(5), 481-489.
- Park, Y.H., Lee, J.H., Ministry of Environment. (2017). Environmental Policy for Military Bases in South Korea: Focusing on Soil and Groundwater Environment, TRKO201800014408, 1-10.
- Rafatullaha, M., Sulaimana, O., Hashima, R. and Ahmadb, A. (2009). Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust, *J. Hazard. Mater.*, 170, 969-977.

pp. 039-059

pp. 061-075

pp. 077-087

pp. 089-095