

키토산 비드에 의한 중금속 이온의 고정층 흡착에 관한 연구

정 경 환[†]

한려대학교 석유화학공학과
(1998년 9월 30일 접수, 1998년 11월 5일 채택)

A Study on the Fixed-bed Adsorption of Heavy Metal Ions over Chitosan Bead

Kyong-Hwan Chung[†]

Department of Petrochemical Engineering, Hanlyo University, Chonnam 545-800, Korea
(Received September 30, 1998; accepted November 5, 1998)

요 약: 폐수중 중금속 이온을 제거하기 위한 방법으로 키토산 비드에 의한 금속 이온의 고정층 흡착 특성을 조사하였다. 게껍질로부터 키토산을 추출하고 이를 탈아세틸화 반응시켜 키토산을 제조하였다. 키토산은 비드로 만들어 중금속 흡착제로 사용하였다. 키토산 비드에 대한 Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 이온의 단 성분 평형 흡착 실험 결과로부터 Freundlich와 Langmuir 흡착등온식을 결정하였다. 흡착등온식에 의하면 키토산 비드에 대한 중금속 이온의 흡착 세기는 $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ 의 순서로 나타났다. 키토산 비드에 대한 중금속 이온의 단성분 또는 다성분계 고정층 흡착 실험으로부터 흡착 파괴곡선을 구하였다. 단성분 흡착등온식으로 다성분 흡착 평형을 예측할 수 있는 IAS (ideal adsorbed solution) 이론을 적용하여 LDFA (linear driving force approximation)에 의한 고정층 흡착 모델식을 수치해 기법으로 모사하여 실험결과와 비교하였다. LDFA에 의한 모델식을 적용한 결과 키토산 비드에 대한 중금속 이온의 단성분 및 다성분계 고정층 흡착거동을 잘 모사할 수 있었다.

Abstract: Fixed-bed adsorption of metal ions on chitosan bead was studied to remove heavy metal ions in waste water. Chitin was extracted from crab shell and chitosan was prepared by deacetylation of the chitin. The chitosan in bead was used as an adsorbent for heavy metal ions. Freundlich and Langmuir isotherm was determined from the experimental results of equilibrium adsorption for individual metal ion (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) on chitosan bead. Adsorption strength of metal ions decreased in the order of $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ ion. Breakthrough curves of single and multi-component adsorption for metal ions were obtained from the experimental results of fixed-bed adsorption. The breakthrough curves were analyzed by simulation with fixed-bed adsorption equation based on LDFA (linear driving force approximation) adopted IAS (ideal adsorbed solution) theory which can predict multi-component adsorption isotherm from individual adsorption isotherm. The behavior of fixed bed adsorption for single and multi-component system could be nicely simulated by the equation.

Key words: Chitosan Bead, Heavy Metal Ion, Fixed-bed Adsorption, Multi-component, Breakthrough Curve

1. 서 론

키토산은 생체 고분자로서 아세트아미노 글루코오스 단위로 이루어져 있으며, 게, 새우와 같은 갑각류의 껍질, 연체동물의 기관, 버섯과 같은 균류의 세포벽, 식물세포의 벽 등에 함유되어 있어 자연계에 널리 존재하는 다당류이다. 키토산은 천연 고분자 물질로서 자원이 풍부하고 무독성, 무공해성, 생분해성 등의 특성이 있어 최근 산업적인 이용 방안이 활발히 연구되고 있다[1].

키토산은 β -(1 \rightarrow 4)-acetamide-2-deoxy-D-glucose unit로 이루어진 키토신의 아세트아미드기를 탈아세틸화시켜 얻는 유도체로서 셀룰로오스와 유사한 구조를 가지고 있다. 키토산의 2번 탄소에 결합되어 있는 유리 아미노기가 유기 고분자 전해질과 작용하기 때문에 고부가 생물 자원으로서의 효용가치가 높아 키토신의 80%가 키토산으로 전환되어 이용된다. 키토산은 마이크로 비드, 막, 마이크로 캡슐 등의 형태로 식품공업, 의약 및 의료공업, 섬유, 폐수처리, 중금속 분리용 담체, 분리막, 약물 전달체 등의 응용 분야에 널리 이용된다[2-4]. 키토산은 내산성이 우수하고 키토산은 내알칼리성

이 우수하여 친수성화나 소수성화가 용이하고 전이 금속에 대한 흡착력이 뛰어나 흡착제나 투과막으로서 유용성이 높은 것으로 알려져 있다. 키토산은 여러 금속 이온과 킬레이트를 선택적으로 형성하므로 폐수중의 중금속 흡착 제거에 매우 효과가 높을 것으로 예상된다[5-7].

수질오염을 일으키는 독성물질은 크게 중금속과 유기 염소계 화합물로 나눌 수 있다. 이 중 수은, 구리, 납, 카드뮴, 코발트, 망간, 아연 등은 소량으로도 인체에 독성을 나타내며 환경오염에 잠재적 위협을 가하는 물질이다. 이들 중금속중 구리, 코발트, 아연, 카드뮴 등은 채광, 금속, 전기, 도금 등의 공정에서 직접 배출되기도 하지만 합금, 안료, 폴리염화비닐의 안정제로도 널리 이용되고 있어 2차적 환경오염이 크게 우려되는 물질이다. 따라서 산업 폐수에 함유된 중금속 물질들을 효과적으로 제거하는 기술의 개발은 환경오염 방지 차원에서 매우 중요하다.

키토산을 이용한 폐수처리 방안으로 탄닌을 고정화시킨 키토산/키토산에 대한 금속 이온의 흡착특성[8]과 부분 아세틸화된 키토산에 대한 COD 등의 폐수처리 효과[9] 등이 발표된 바 있다. Muzzarelli [10]와 Masri 등[11]은 키토산이 III가 전이금속에 대해 흡착 친화력이 매우 높다는 것을 밝힌 바 있다. 키토산 분말에 대한 Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} 등 중금속 이온의 흡착등온선과 흡착열을 조사한 연구

[†] 주 저자 (e-mail: khcng@hlu.hanlyo.ac.kr)

[12] 및 키토산 입자 크기에 대한 중금속 이온의 흡착특성[13] 등도 조사된 바 있으나 금속 이온의 흡착거동이 명확히 설명되지 않았으며 흡착에 대한 이론적인 해석이 뒷받침되지 않고 있다.

이 연구에서는 자연상태로 버려지고 있는 계집질로부터 키틴, 키토산을 제조하여 폐기물의 활용성을 높이고 키토산이 가지고 있는 우수한 중금속 흡착특성을 이용하여 효과적인 중금속 처리방법을 제시하고자 하였다. 제조한 키토산은 비드로 만들어 흡착효율을 극대화시키고 키토산 비드에 대한 구리, 코발트, 니켈 등 중금속 이온의 흡착특성을 조사하였다. 키토산 비드에 대한 각 중금속 이온의 흡착 평형을 조사하여 흡착등온식을 구하였다. 중금속 수용액의 연속흐름이 진행되는 고정층 흡착탑에서 흡착특성을 조사하여 파과곡선을 구하고 이를 LDFA (linear driving force approximation) [14,15]에 의한 모델식으로 해석하였다. 키토산 비드에 대한 다성분계 중금속 수용액의 흡착특성도 조사하고 이를 이론적으로 해석하여 다성분계 중금속 이온의 흡착거동을 조사하였다.

2. 이 론

2.1. 고정층 흡착 모델

고정층 흡착에서 흡착질 N에 대한 각 성분의 물질수지식은 축방향의 분산을 무시할 수 있다고 가정하면 다음 식과 같이 나타내어진다[14].

$$U \frac{\partial C_i}{\partial z} + \epsilon_b \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial \bar{Q}_i}{\partial t} = 0 \tag{1}$$

C_i 는 i성분의 농도, \bar{Q}_i 는 흡착상에서 평균 흡착량을 나타낸다. 축방향 거리 z와 흡착시간 t는 독립변수이다. U와 ϵ_b , ρ_b 는 각각 흡착질을 포함하는 운반기체의 유량, 충전층의 기공도, 충전밀도를 나타낸다. (1) 식의 초기조건과 경계조건은 (2)~(3) 식으로 쓸 수 있다.

$$C_i = 0 \text{ and } \bar{Q}_i = 0 \quad \text{at } t = 0, \quad 0 < z < L \tag{2}$$

$$C_i = C_{i0} \quad \text{at } z = 0, \quad t > 0 \tag{3}$$

입자내 확산효과가 LDFA에 의존하는 고상 물질전달계수에 의한 효과라면 수치해석적인 방법에 의해 다성분계의 파과곡선을 예측할 수 있다. 시간에 따른 흡착량은 다음 방정식을 이용하여 계산할 수 있다.

$$\frac{\partial \bar{Q}_i}{\partial t} = 3 \frac{k_{fi}}{R\rho_p} (C_i - C_{si}) = k_{si} (Q_{si} - \bar{Q}_i) \tag{4}$$

윗식에서 R은 흡착제의 반지름, ρ_p 는 입자밀도, C_{si} 와 Q_{si} 는 흡착제의 외부표면에서 계면농도와 흡착량을 나타낸다. (4) 식에서 k_{fi} 와 k_{si} 는 계면과 입자내 물질전달계수로 흡착과정에서 물질전달저항을 나타낸다.

고정층에서 유체-입자간 물질전달계수는 구형 입자의 경우 흡착 파과곡선을 이용하여 실험적으로 구할 수 있으나 Ranz와 Marshall 식으로도 비교적 정확하게 구할 수 있다[16].

$$2k_f RD_m = 2.0 + 0.6 Sc^{1/3} Re^{1/2} \tag{5}$$

여기서 D_m 은 분자확산계수이고 Sc는 Schmidt 수이며 Re는 Reynolds 수를 말한다. 입자내부에서 parabolic profile을 가정하면

k_{si} 는 입자내부에서의 표면확산 계수와 다음과 같은 관계가 있으며, k_{si} 는 표면확산계수 D_{si} 로부터 아래 식처럼 나타낼 수 있다[14].

$$k_{si} = 15 \frac{D_{si}}{R^2} \tag{6}$$

보정 흡착시간 θ 를 $t - \epsilon_b z / U$ 로 정의하면 (1)~(4) 식을 다음과 같이 무차원화할 수 있다.

$$\frac{\partial Y_i}{\partial S} + \frac{\partial \bar{\psi}_i}{\partial \tau} = 0 \tag{7}$$

$$Y_i = \bar{\psi}_i = 0 \quad \text{at } \tau = 0, \quad 0 < S < 1 \tag{8}$$

$$Y_i = 1.0 \quad \text{at } S = 0, \quad \tau \geq 0 \tag{9}$$

$$\frac{\partial \bar{\psi}_i}{\partial \tau} = \lambda_{fi} (Y_i - Y_{si}) = \lambda_{si} (\psi_{si} - \bar{\psi}_i) \tag{10}$$

무차원 변수는 다음과 같이 정의된다.

$$Y_i = C_i / C_0 \tag{11}$$

$$\bar{\psi}_i = \bar{Q}_i / Q_0 \tag{12}$$

$$S = z / L \tag{13}$$

$$\tau = UC_0 \theta / L \rho_p Q_0 \tag{14}$$

$$\lambda_{fi} = 3L \rho_p k_{fi} / R \rho_p U \tag{15}$$

$$\lambda_{si} = L \rho_p k_{si} Q_0 / UC_0 \tag{16}$$

여기서 L은 충전층의 길이이고, C_0 와 Q_0 는 기준농도(1 mol/m³)와 기준흡착량(1 mol/kg)이다.

2.2. 다성분계 흡착평형

고정층의 파과곡선을 모사하기 위해서는 앞에 제시한 물질수지식에 흡착평형식을 관련지어 계산하여야 한다. (4) 식에서 C_{si} 와 Q_{si} 는 다성분계 흡착평형식과 관련지어 계산된다[14,15]. 단일성분의 등은 흡착 평형을 적절한 흡착등온식으로 나타내고, 단일성분의 흡착평형계수로부터 다성분의 흡착 평형을 예측할 수 있는 IAS (ideal adsorption solution) 이론[17]을 적용하면, 고정층에서 다성분계의 파과곡선을 모사할 수 있다. 단일성분의 Freundlich 흡착등온식을 적용하면 IAS 이론은 (17)~(21) 식으로 전개되어진다[18, 19].

$$C_i = C_i^0(\pi) Z_i \tag{17}$$

$$Q_T = [\sum (Z_i / Q_i)]^{-1} \tag{18}$$

$$Z_i = Q_i / Q_T \tag{19}$$

$$\sum Z_i = 1.0 \tag{20}$$

$$\pi_1 = \pi_2 = \dots \dots \pi_N = \pi \tag{21}$$

$C_i^0(\pi)$ 와 Q_i^0 는 흡착된 혼합물에 대한 spreading pressure π 를 갖는 i성분의 농도와 흡착량을 나타낸다. Z_i 는 흡착상에서 i성분의 몰분율을 나타내며, Q_T 는 전체 흡착량을 나타낸다. 무차원적인 (7)~(10) 식은 Moon 등[15,19]이 제시한 수치해 방법에 의해 계산되어 지므로, 계면농도는 (10) 식에 (17)~(21) 식을 관련지어 계산한다.

3. 실험

3.1. 시료 및 시약

키틴 단리용 감각류 껍질은 홍게의 다리 부분만을 일광 상태에서 3일 이상 건조한 후 40 mesh의 크기로 분쇄하여 분말 형태로 사용하였다. 분쇄한 시료에서 탄산칼슘을 제거하기 위한 용매로 염산(35%, GR, Duksan Co.)을 사용하였고, 단백질을 제거용으로 수산화나트륨(97%, GR, Duksan Co.)을 사용하였다. 아세톤(99%, GR, Duksan Co.)과 에틸알콜(99%, GR, Duksan Co.)을 사용하여 색소를 제거하였다. 키토산의 점도 측정용 시약은 초산(99%, GR, Duksan Co.)을 사용하였으며 그 외의 시약은 특급 시약을 사용하였다.

흡착평형과 고정층 흡착에는 cupric nitrate (99%, GR, Duksan Co.), cobalt nitrate (97%, GR, Duksan Co.), nickel chloride (97%, GR, Duksan Co.)를 금속 이온 시약으로 사용하였다.

3.2. 키틴 및 키토산 비드의 제조

키틴은 Whistler-Be Miller법[10]을 개량한 방법으로 제조하였다. 시료 120 g을 2 N의 HCl 수용액에서 반응시켜 탄산칼슘을 제거하였다. 탄산칼슘 제거 반응은 반응 초기에 CO₂와 함께 많은 양의 거품이 발생하므로 교반하지 않고 시료를 천천히 적시시켜 완전히 침지시킨 후 25 °C에서 3시간 동안 교반시키면서 실시하였다. 반응이 끝난 시료는 분리하여 중성이 되도록 증류수로 세척하면서 여과시켰다. 탄산칼슘이 제거된 시료는 60 °C로 유지된 진공오븐에서 8시간 동안 건조시켰다. 시료의 색소를 제거하기 위해 건조된 시료를 실온에서 아세톤으로 12시간 교반시키면서 방치하였다.

색소가 제거된 시료는 60 °C 진공오븐에서 8시간 동안 다시 건조시킨 후 단백질을 제거하기 위해 95 °C의 5 wt % 수산화나트륨 수용액에서 3시간 동안 교반시킨 후 세척, 여과 과정을 거쳐 60 °C 진공오븐에서 8시간 동안 건조시켰다. 단백질 제거 반응을 1회 더 실시하여 단백질을 완전히 제거하고, 에탄올로 다시 세척하여 잔존하는 색소를 완전히 제거시킨 후 다시 건조시켜 순백색의 키틴을 얻었다. 환류냉각기가 설치되고 온도 조절과 교반이 가능하도록 설치된 1000 mL 사구 플라스크에 키틴과 40 wt % 수산화나트륨 수용액을 넣고 질소 가스를 흘려주면서 키틴을 95 °C에서 10시간 동안 탈아세틸화 반응시켜 키토산을 얻었다. 제조된 키토산은 2차 증류수로 세척하고 건조시켰다.

키토산을 2 wt %의 초산 수용액에 교반하며 용해시켜 키토산을 콜로이드 용액으로 만들었다. 이 용액을 실린지 펌프를 이용하여 1000 rpm으로 교반되는 1 L 용량의 2 N 수산화나트륨 용액에 방울방울 떨어뜨려 키토산 비드를 얻었다. 키토산 비드는 2차 증류수로 중성이 될 때까지 수차례 세척하였다. 젖은 상태의 키토산 비드는 흡착 평형 실험 및 고정층 흡착실험에 사용하였으며, FT-IR, SEM 분석 및 표면적 측정용 키토산 비드는 60 °C에서 진공 건조시킨 것을 사용하였다.

3.3. 흡착 평형 실험

키토산 비드에서 Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ 이온의 평형 흡착등온선을 구하였다. 흡착평형 실험에 사용한 용액은 Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ 이온의 초기농도가 100~1000 ppm인 수용액을 삼각 플라스크에 각각 100 mL 씩 준비하였다. 키토산 비드 1.0 g 씩을 준비된 용액에 각각 넣은 후 25 °C로 일정하게 유지시킨 shaker에서 2주 동안 흔들며 주면서 흡착시켰다. 흡착평형 용액 및 고정층 흡착용액의 농도 결정은 UV-visible spectrophotometer (Shimadzu, model UV-1601)를 이용하여 각 중금속 이온 수용액의 흡광도를 측정하여 특성파크를 나타내는 파장에서 측정하였다.

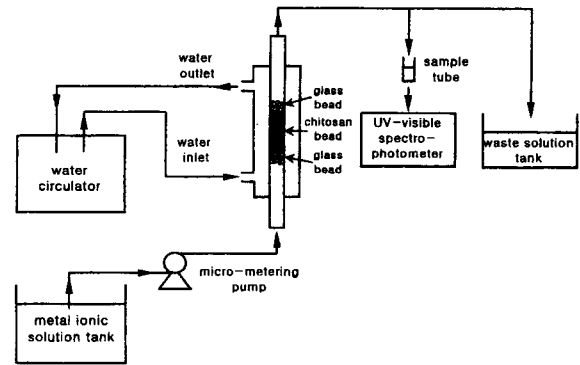


Figure 1. Schematic diagram of fixed-bed adsorption apparatus.

Cu²⁺ 이온의 농도는 800 nm에서, Co²⁺ 이온의 농도는 510 nm에서 측정하여 농도를 결정하였으며 각 파장에서 다른 이온에 대한 간섭효과는 나타나지 않았다. Ni²⁺ 이온의 경우 395 nm에서 측정하여 농도를 결정하였으며, 510 nm에서는 빛의 흡수를 보이지 않았으나 800 nm에서는 약간의 흡수가 나타났다. 따라서 Ni²⁺이온이 혼합된 용액에서 Cu²⁺ 이온의 농도는 800 nm에서 Ni²⁺이온의 간섭효과를 고려한 Beer-Lambert 법칙을 이용하여 각각의 농도를 결정하였다.

3.4. 고정층 흡착 실험

고정층 흡착실험 장치를 Figure 1에 나타내었다. 성분별 금속 이온 용액 또는 금속 이온 혼합용액을 미량 정량 펌프를 이용하여 상향류로 키토산 비드층에 일정한 유속(2 cm³/min)으로 흘려 보냈다. 내경이 0.7 cm인 충전컬럼에는 glass bead를 이용하여 2 g의 키토산 비드를 채웠다. 충전층의 주위는 항온 순환조를 이용하여 25 °C를 유지시켰다. 충전층을 통과한 용액은 적절한 시간 간격으로 채취하여 UV-visible spectrophotometer로 용액의 농도를 측정하였다.

3.5. 분석

제조된 키토산을 1 wt % 초산 수용액에 0.5 wt %가 되도록 만들어 Brookfield viscometer (model DV-II+, LV spindle #1-#4)를 사용하여 30 °C에서 점도를 측정하였다. 키토산의 탈아세틸화도는 Maeda 등[20]이 제시한 toluidine blue 지시약을 이용한 콜로이드 적정법으로 측정하였다.

키틴과 키토산은 적외선 분광광도계(BIORAD FT-IR spectrometer, model FTS 175C)로 분석하여 특성파크를 조사하였으며, 진공 건조시킨 키토산의 전자현미경(JEOL, JSM-35C) 사진으로부터 결정의 형태 및 다공성을 조사하였다. 진공 건조된 키토산 비드의 표면적은 부피 흡착량 측정장치를 이용하여 측정된 흡착등온선으로부터 BET 표면적을 측정하였다. 젖은 상태의 키토산 비드는 광학현미경으로 형태와 크기를 조사하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 키틴 및 키토산 비드

키토산의 점도는 키틴의 제조시 탄산칼슘의 제거 정도에 크게 영향을 받으며 이 때 탄산칼슘 제거의 반응온도가 중요한 변수로 작용하는 것으로 알려져 있다[10]. 실험에서 얻어진 키토산의 점도는 Brookfield 점도계로 측정된 결과 약 420 cps이었다. 이는 일반적으로 상용화에 요구되는 점도의 조건 300~500 cps를 만족시키

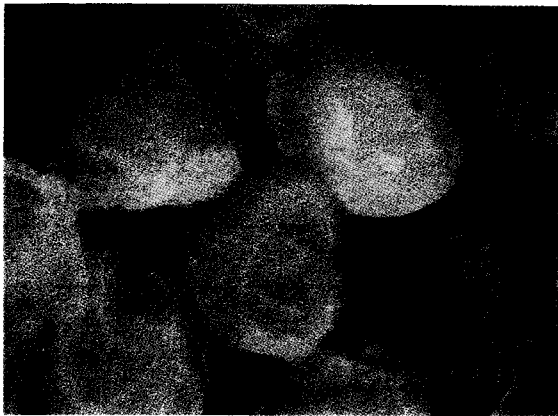


Figure 2. Optical microscope photograph of wet chitosan bead.

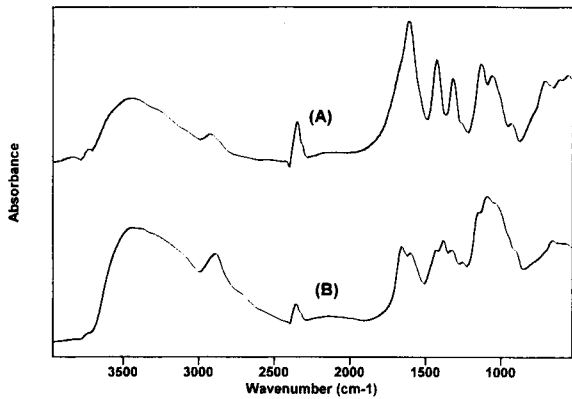


Figure 3. FT-IR spectra of (A) chitin and (B) chitosan.

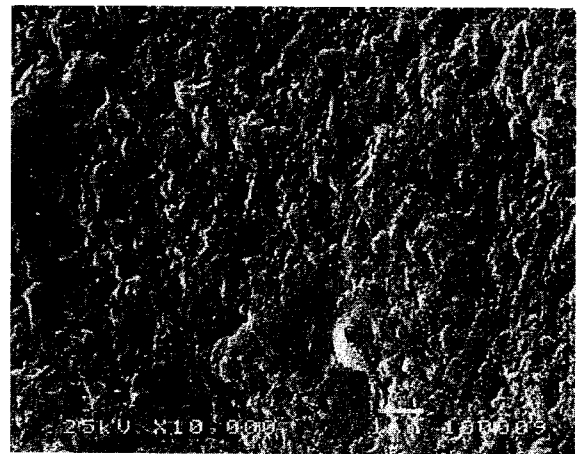
는 값이었다. Maeda 등[20]이 제시한 toluidine blue 지시약을 이용한 콜로이드 적정법으로 측정된 키토산의 탈아세틸화도는 94%이었다. Figure 2는 젖은 상태의 키토산 비드에 대한 입자 사진을 광학현미경을 이용하여 실제 입자를 10배 확대하여 찍은 사진이다. 키토산 비드는 반투명한 구형 입자로 입자의 크기도 균일하였다. 젖은 상태의 키토산 비드의 평균 크기는 비드 30개의 크기를 측정하여 평균한 결과 3.7 mm로 얻어졌다.

제조한 키토산과 키토산의 구조를 확인하기 위하여 적외선 분광분석기로 분석하여 구한 적외선 스펙트럼을 Figure 3에 보였다. 키토산의 아마이드 특성피크가 1660 cm⁻¹에서 나타났으며 히드록시기의 신축진동 피크가 3400 cm⁻¹에서 크게 나타났다. 또한 2970 cm⁻¹에서 메틸기의 신축진동 피크를 확인할 수 있었으며 키토산의 특성피크인 -CH₃ wagging 흡수가 952 cm⁻¹에서 나타났다. 키토산의 경우 C=O 결합 stretching 흡수가 1655 cm⁻¹에서 크게 나타났으나 키토산에서는 약하게 관측되었다. 또한, 키토산에 대한 스펙트럼에서는 키토산의 특성피크인 아마이드의 피크가 거의 없어지고 1590 cm⁻¹ 부근에서 -NH₂의 흡수띠가 나타난 것으로 미루어 키토산이 제조되었음을 확인할 수 있었다.

Figure 4는 진공 건조시킨 키토산 비드의 전자현미경 사진을 보인 것이다. 입자의 모양은 60 °C로 가열하며 진공 건조시켰기 때문에 광학현미경으로 본 젖은 상태의 입자(Figure 2)에 비해 형태가 일그러져가는 하였으나 구형에 가까운 형태를 보였으며, 입자 표면을 확대하여 본 전자현미경 사진에서는 불규칙하지만 많은 세공을 확인할 수 있었다. 진공 건조된 키토산 비드의 표면적은 부피 흡착



(A)



(B)

Figure 4. SEM photographs of (A) particles and (B) surface of chitosan bead.

Table 1. Parameters of Freundlich Isotherm and Langmuir Isotherm for the Equilibrium Adsorption of Metal Ions on Chitosan Bead at 298 K.

Adsorbate	Freundlich parameter			Langmuir parameter		
	k	n	error (%)	v _m	b	error (%)
Cu ²⁺	7.18	7.78	4.76	28.5	2.95	3.47
Co ²⁺	5.90	4.40	2.58	7.78	0.71	4.34
Ni ²⁺	4.86	2.21	1.89	5.11	0.29	4.01

량 측정장치를 이용한 BET 측정법으로 측정된 결과 180 m²/g이었다.

4.2. 단성분 흡착등온선

25 °C에서 실험으로부터 얻은 중금속 이온의 단성분 평형흡착 결과를 Freundlich 흡착등온식과 Langmuir 흡착등온식에 적용하여 구한 파라메타를 Table 1에 정리하였다. 실험결과와 흡착등온식에 의한 모사 결과와의 차이에 의한 오차는 Freundlich 흡착등온식을 적용한 경우가 Langmuir 흡착등온식의 경우보다 더 작았다. 흡착 평형 실험 결과를 Freundlich 흡착등온식에 적용하여 실험값과 비

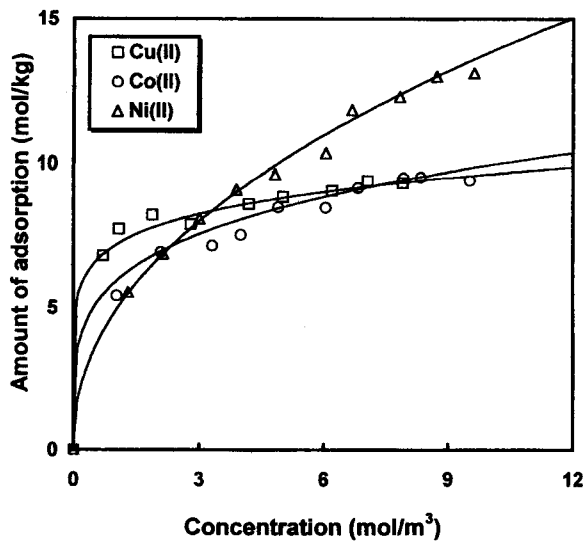


Figure 5. Experimental (symbol) and predicted (line) adsorption isotherm of Cu^{2+} , Co^{2+} , and Ni^{2+} ion on chitosan bead at 298 K.

교한 그림을 Figure 5에 나타내었다. 흡착등온식을 적용하여 실험값과 비교한 결과 실험값과 잘 일치하였다. 따라서 고정층 흡착 파과곡선을 모사하는 모델식에 필요한 단일성분의 흡착등온식과 계수는 Freundlich 흡착등온식과 계수를 적용하였다.

Table 1에서 보는 바와 같이 키토산 비드에 대한 흡착강도는 Cu^{2+} 이온이 가장 강한 것으로 나타났으며, Ni^{2+} 이온의 흡착강도는 Co^{2+} 이온 보다 약간 약하였으나 비슷한 값을 보였다. 키토산에 대한 중금속 이온의 흡착 친화력은 $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ 순서였다.

4.3. 중금속 이온의 고정층 흡착특성

흡착물질의 파과곡선은 흡착평형, 물질이동 및 장치내의 유체역학적 상황에 따라 변하게 된다. 일반적으로 흡착관이 길거나 유속이 매우 느린 경우에는 흡착평형 관계가 파과곡선을 지배하게 되고, 흡착제와 흡착질이 어느 정도 친화력을 갖는 경우 거의 계단형의 파과가 이루어지는 것으로 알려져 있다[21]. 그러나 흡착관이 짧거나 유속이 빠른 경우 즉, 흡착층 내의 체류시간이 짧은 경우는 물질이동의 영향이 상대적으로 크게 나타난다. 따라서 흡착분리를 위한 파과곡선을 모사하는 경우는 흡착평형 관계 및 물질이동 현상을 함께 고려하는 것이 바람직하다[14,22].

세 가지 금속 이온에 대해 구한 각 성분별 단성분 흡착 파과곡선을 Figure 6에 보였다. 파과곡선의 형태는 비슷하였으나, 키토산에 대한 금속 이온의 흡착 친화도에 따라 파과곡선이 나타나는 시간대가 각각 달랐다. 흡착등온식에서 흡착 친화도가 가장 낮은 것으로 판별된 Ni^{2+} 이온의 파과곡선이 가장 먼저 나타났으며 다음으로 Co^{2+} 와 Cu^{2+} 의 순서로 나타나 흡착강도가 강할수록 파과곡선이 나타나는 시간대가 늦어짐을 알 수 있었다. 물질전달계수와 유효확산계수는 그 값들을 적절히 조절하여 LDFA에 의한 이론식으로 계산한 결과와 실험값이 잘 일치하는 조건을 찾아 그 값으로 결정하였다. 결정된 물질전달계수와 유효확산계수는 Table 2에 정리하였다. 금속 이온의 물질전달계수는 $\sim 10^{-4}$ m/s 범위로 얻어졌으며 유효확산계수는 $10^{-10} \sim 10^{-11}$ m²/s이었다.

LDFA에 의한 2성분 파과곡선을 Figures 7~9에 보였다. 일반적으로 흡착 친화도가 낮은 흡착질은 유입된 초기 농도보다 출구 농도가 커지는 overshoot 현상을 보이게 되며, 이것은 흡착층 내에서 물질간의 상호작용, 즉 흡착평형에 의하여 나타나는 현상으로 알려

Table 2. Film Mass Transfer Coefficients and Effective Surface Diffusion Coefficients Estimated

Adsorbate	k_f (m/s)	D_s (m ² /s)
Cu^{2+}	3.8×10^{-4}	1.5×10^{-11}
Co^{2+}	4.0×10^{-4}	4.2×10^{-10}
Ni^{2+}	4.1×10^{-4}	5.5×10^{-10}

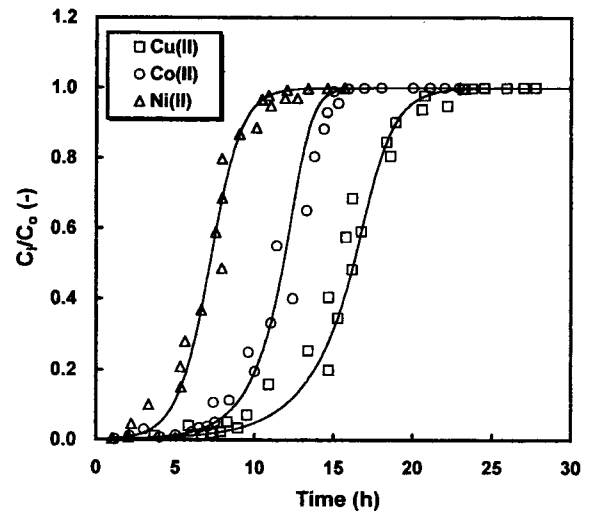


Figure 6. Experimental (symbol) and predicted (line) breakthrough curves of Cu^{2+} , Co^{2+} , and Ni^{2+} ion on chitosan bead at 298 K.

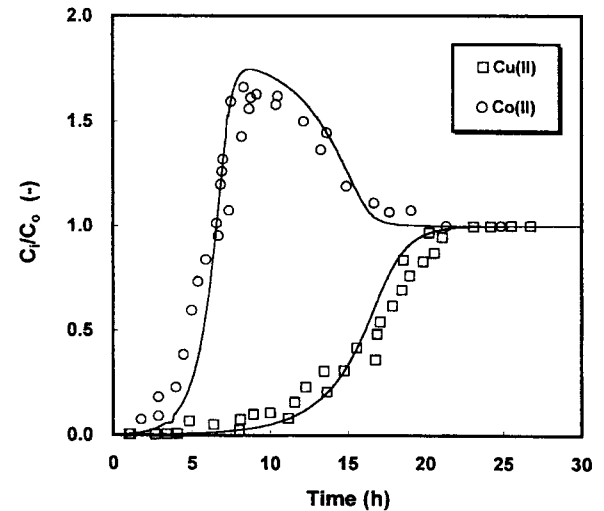


Figure 7. Experimental (symbol) and predicted (line) binary breakthrough curve of $\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ system on chitosan bead at 298 K.

져 있다[14,22]. Figure 7에 보인 $\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 2성분계의 파과곡선은 흡착 친화도가 Cu^{2+} 보다 상대적으로 낮은 Co^{2+} 의 경우 overshoot 현상이 나타났으며 뒤늦게 Cu^{2+} 의 흡착 파과곡선이 일어났다. Figure 8과 Figure 9에 보인 $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 2성분계와 $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 2성분계의 고정층 흡착실험 결과에서도 흡착강도가 약한 Ni^{2+} 이온에 대한 파과곡선은 overshoot 현상을 보이는 비슷한 경향을 보였다. Figure 10에는 $\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 3성분계에 대한 흡착 파과곡선을

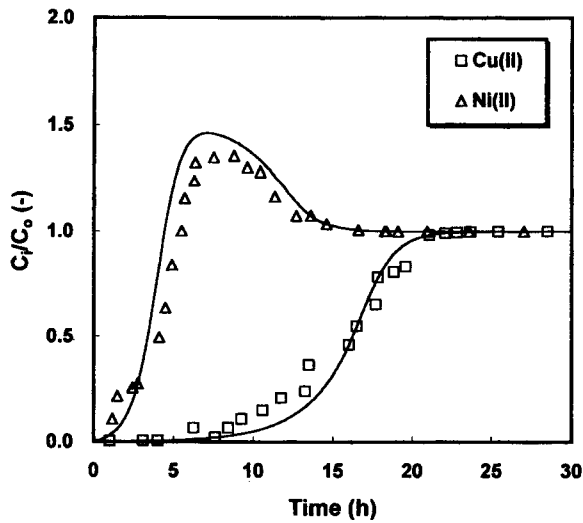


Figure 8. Experimental (symbol) and predicted (line) binary breakthrough curve of $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ system on chitosan bead at 298 K.

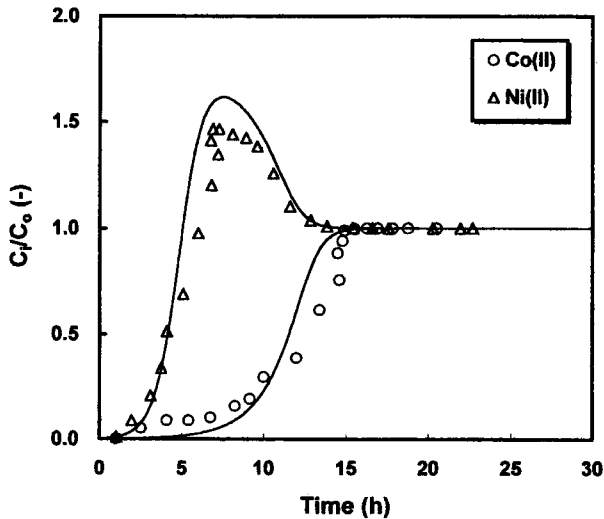


Figure 9. Experimental (symbol) and predicted (line) binary breakthrough curve of $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ system on chitosan bead at 298 K.

나타내었다. 이 결과에서도 흡착강도가 약한 순서로 overshoot 현상이 나타났으며 Cu^{2+} 의 파과곡선은 흡착 시작 약 15시간 이후에 나타났다. 3성분계 파과곡선 모사에서 계산값과 실험값이 약간의 차이를 보이고 있는 것은 LDFA에 의한 단성분 파과곡선의 모사 결과로부터 결정한 물질전달계수와 유효확산계수를 3성분 흡착 모사에 그대로 적용하였기 때문이다. 실제로 3성분계 흡착 파과곡선의 모사에서 두 파라미터를 조절하면 실험값과 잘 일치하는 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 LDFA에 의한 흡착 파과곡선의 모사방법으로 키토산 비드에 대한 중금속 이온의 다성분 고정층 흡착거동을 잘 설명할 수 있었다.

5. 결 론

자연 상태의 폐기물인 게껍질로부터 얻어진 키틴을 탈아세틸화 반응시켜 효율성이 높은 키토산을 제조할 수 있었다. 중금속 흡착

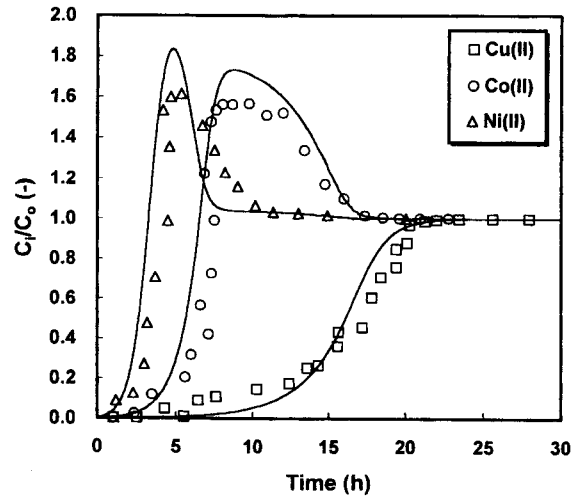


Figure 10. Experimental (symbol) and predicted (line) ternary breakthrough curve of $\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ system on chitosan bead at 298 K.

특성을 갖는 키토산을 비드로 만들어 우수한 흡착제로의 응용이 가능하였다. 키토산 비드에 대한 중금속 이온의 흡착평형을 조사한 결과 Cu^{2+} 이온의 흡착 친화도가 가장 높았으며 다음은 Co^{2+} , Ni^{2+} 이온의 순서였다.

LDFA에 의한 고정층 흡착 모델식으로 단성분 및 다성분 고정층 흡착거동을 조사한 결과, 단성분 흡착에서는 흡착 친화도가 높은 금속 이온일수록 파과곡선이 나타나는 시간대가 늦었으며 다성분 흡착에서는 흡착 친화도가 낮은 물질에 대해 overshoot 현상이 일어났다.

단성분 흡착등온식으로부터 다성분계 흡착평형을 예측할 수 있는 IAS 이론을 적용하여 LDFA에 의한 고정층 흡착 모델식으로 흡착거동을 모사한 결과, 키토산 비드에 대한 단성분 및 다성분 흡착거동을 잘 모사할 수 있었다. 금속 이온의 성분별 고정층 흡착거동의 모사로부터 구한 물질전달계수는 $\sim 10^{-4}$ m/s 범위로 얻어졌으며 유효확산계수는 $10^{-10} \sim 10^{-11}$ m²/s 범위의 값을 보였다.

키토산 비드에 대한 중금속 이온의 다성분계 고정층 흡착거동을 검토한 결과, 키토산 비드를 폐수중의 중금속 이온 제거제로 충분히 응용할 수 있다고 판단되었다.

사 용 기 호

- A : surface area of sorbent particles [m²]
- b : Langmuir isotherm constant
- C : concentration in the fluid phase [mol/m³]
- D_m : molecular diffusion coefficient [m²/s]
- D_s : effective surface diffusion coefficient [m²/s]
- k : Freundlich isotherm constant
- k_f : film mass transfer coefficient [m/s]
- k_s : solid-phase mass transfer coefficient [1/s]
- L : bed height [m]
- n : Freundlich isotherm constant
- Q : amount adsorbed [mol/kg]
- R : radius of particle [m]
- R_g : gas constant
- S : dimensionless bed height (=z/L)

T : temperature [K]
 t : time [min]
 U : superficial flow rate [m/s]
 v_m : Langmuir isotherm constant
 Y : dimensionless concentration ($=C_i/C_0$)
 Z : mole fraction in the adsorbed phase
 z : axial distance [m]

그라이스 문자

ϵ_b : bed porosity
 ϵ_p : particle porosity
 λ_f : dimensionless group defined in Eq. (15)
 λ_s : dimensionless group defined in Eq. (16)
 ρ_b : packing density [kg/m^3]
 ρ_p : apparent particle density [kg/m^3]
 π : spreading pressure
 τ : dimensionless time defined in Eq. (14)
 θ : corrected time
 Ψ_1 : dimensionless amount adsorbed (Q_i/Q_0)

감 사

이 논문은 1997년 학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의해 연구되었습니다. 지원해 주신 학술진흥재단께 감사드립니다.

참 고 문 헌

- G. A. F. Roberts, "Chitin Chemistry", 1, 1, Macmillan Press LTD, London(1992).
- T. Uragami, T. Matsuda, H. Okuno, and T. Miyata, *J. Membrane Sci.*, **88**, 243(1994).
- 김천호, 남현국, 정병옥, 김재진, 최규석, *공업화학*, **6**, 464(1995).
- Y. M. Lee, *Desalination*, **90**, 277(1993).
- K. S. Choi and Y. W. Ryu, *Polymer(Korea)*, **14**, 408(1990).
- K. Kurita, T. Sannan, and Y. Iwakura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 511(1979).
- K. Kurita, Y. Koyama, and S. Chikaoka, *Polym. J.*, **20**, 1083(1988).
- 김창호, 장병권, 최규석, *공업화학*, **4**, 204(1993).
- 조성관, 김선정, 정병옥, 김재진, 최규석, 이영무, *공업화학*, **5**, 899(1994).
- R. A. A. Muzzarelli, "Chitin", Pergmon Press, Oxford(1977).
- M. S. Masri, F. W. Reuter and M. Friedman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 675(1974).
- G. McKay, H. S. Blair, and A. Hindon, *Indian J. Chem.*, **28A**, 356(1989).
- I. N. Jha, L. Iyengar and A. V. S. Rao, *J. Environ. Eng.*, **114**, 962(1988).
- H. Moon and W. K. Lee, *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 1995(1986).
- H. Moon and C. Tien, *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 1269(1988).
- D. M. Ruthven, "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley and Sons, New York(1984).
- A. L. Myers and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, **11**, 121(1965).
- H. J. Kim, H. Moon, and H. C. Park, *Korean J. Chem. Eng.*, **2**, 181(1985).
- H. Moon, H. C. Park, and W. K. Lee, *Korean J. Chem. Eng.*, **7**, 250(1990).
- M. Maeda, H. Murakami, H. Ohta, and M. Tajima, *Biosci. Biotech. Biochem.*, **56**, 427(1992).
- H. Moon and C. Tien, *AIChE Sym. Series*, **264**, **84**, 94(1988).
- H. Moon, J. W. Lee, and H. C. Park, *Korean J. Chem. Eng.*, **9**, 225(1992).