

키틴 기반 흡착제 PEI-chitin을 이용한 반응성염료의 제거

김경민* · 왕쑤오** · 원성욱***†

*경상대학교 해양환경공학과, 해양산업연구소
53064 경남 통영시 천대국치길 38
**경상대학교 해양시스템공학과
53064 경남 통영시 천대국치길

(2018년 11월 14일 접수, 2018년 12월 24일 수정본 접수, 2019년 1월 16일 채택)

Removal of Reactive Dyes using Chitin-based Adsorbent PEI-chitin

Gyeong Min Kim*, Zhuo Wang** and Sung Wook Won***†

*Department of Marine Environmental Engineering and Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University,
38, Cheondaegukchi-gil, Tongyeong, Gyeongnam, 53064, Korea

**Department of Ocean System Engineering, Gyeongsang National University,
38, Cheondaegukchi-gil, Tongyeong, Gyeongnam, 53064, Korea

(Received 14 November 2018; Received in revised form 24 December 2018; accepted 16 January 2019)

요 약

산업폐수 속의 대표적인 색도유발물질인 염료를 효과적으로 제거하기 위한 생체흡착제로 폴리에틸렌이민을 키틴에 가교결합한 PEI-chitin을 개발하였다. 대표적인 반응성염료인 Reactive Orange 16 (RO16)을 모델염료로 사용하였고, RO16에 대한 PEI-chitin의 흡/탈착 능력을 평가하기 위해 pH의 영향, 등온흡착, 흡착속도론, 탈착 실험을 수행하였다. 그 결과, Langmuir 식에 의해 산출된 최대흡착량은 pH 2에서 266.3 mg/g이었고, 흡착평형에 도달하는 시간은 50 mg/L에서는 약 20분, 100 mg/L에서는 약 60분 그리고 200 mg/L에서는 약 240분으로 평가되었다. 탈착실험은 암모니아/에탄올 혼합용액, NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃를 용리액으로 이용하여 평가하였으며, 암모니아/에탄올 혼합용액에서 75.24%로 가장 높은 탈착율을 보였다.

Abstract – Polyethylenimine-crosslinked chitin (PEI-chitin) was developed as a biosorbent to effectively remove dye-stuffs from dye-containing wastewater. A representative reactive dye, Reactive Orange 16 (RO16) was used as a model dye. The effect of pH, isotherm, kinetic and desorption experiments were performed to evaluate the adsorption/desorption ability of PEI-chitin for RO16. As a result, the maximum adsorption capacity calculated by the Langmuir model was 266.3 mg/g at pH 2, and the time needed for adsorption equilibrium was evaluated to be about 20, 60, and 240 min for 50, 100, and 200 mg/L, respectively. The desorption experiments were carried out using various eluents such as ammonia/ethanol mixture, NaOH, NaHCO₃, and Na₂CO₃, and the highest desorption rate was 75.24% in the ammonia/ethanol mixture.

Key words: Chitin, Biosorbent, Reactive dye, Surface modification, Polyethylenimine

1. 서 론

지난 수십 년 동안 염료는 섬유, 종이, 의약품, 플라스틱, 가죽, 화장품, 고무, 식품 등과 같은 다양한 산업에서 사용되어 왔다[1]. 특히 섬유의 고품질화 및 다양한 수요에 의해 많은 양의 염색폐수가

발생하고 있으며, 약 10,000가지의 염료가 매년 7×10^5 톤이 생산되는 것으로 추정된다[2]. 일반적으로 1,000 mg/L의 염료가 염색 용액으로 사용되며, 사용 후 염색 용액에는 100 mg/L가 남아있다[3]. 충분히 제거되지 않은 염료폐수가 자연계에 방류되면 소량의 잔여 염료농도에서도 짙은 색도를 띄어 심미적으로 불쾌할 뿐만 아니라 햇빛의 침투를 억제하여 수생생물의 광합성 작용을 감소시킨다[4]. 게다가 일부 염료는 가수 분해, 산화 등에 의해 독성, 발암성 및 돌연변이화 중간체를 생성하여 자연 및 인간에게 큰 위해성을 끼치는 것으로 알려져 있다[5]. 따라서 산업폐수의 대표적인 색도 유발물질인 염료는 방류 전 반드시 제거할 필요가 있다. 하지만 대

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sungukw@gmail.com

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.

부분의 염료는 화학적으로 복잡한 방향족 분자구조의 난분해성 합성물질로 이루어져 일반적인 폐수처리공정으로는 분해 및 제거가 쉽지 않다[6]. 일반적으로 염색폐수는 응집/응고, 화학적 산화, 흡착, 막 분리, 호기성 및 혐기성 미생물에 의한 분해, 오존처리, 광촉매 등과 같은 물리, 화학 및 생물학적 공정으로 처리된다[7]. 이 중 흡착공정은 흡착제의 재생, 회수 및 재활용 가능성뿐만 아니라 염료를 제거하기 위한 대규모의 효율 용량 및 적용 가능성을 가진 효과적인 기술로 알려져 있다[8]. 따라서 자연환경으로 방류하기 전 흡착기술을 이용한 폐수 내 염료를 친환경적으로 제거하는 것은 매우 중요하다.

키틴은 지구상에서 생성되는 바이오매스 중 셀룰로오스 다음으로 자연계에서 가장 많이 존재하는 다당류 물질로 수산기와 *N*-아세틸기를 포함한 조밀한 구조로 되어있다. 또한, 저비용, 생분해성 및 재생 가능한 생체고분자 물질로 가재, 새우, 게 등 갑각류의 껍질, 곤충의 외골격, 균류 등에서 추출할 수 있고, 해면과 같은 무척추동물에서도 발견된다[9]. 일반적으로 키틴은 단독으로 존재하지 않고 키토산과 copolymer를 형성하는 경향이 있다[10]. 최근 키토산을 이용하여 제조된 생체흡착제는 다양한 작용기를 가지고 높은 화학적 반응성, 유연한 고분자 구조로 인해 흡착효율이 우수한 것으로 알려져 있다. 그러나 키토산은 산성용액에 쉽게 용해되고 낮은 물리적 강도로 인해 흡착공정에서 swelling현상이 일어나 흡착제의 물성이 변하여 흡착능이 저하되는 단점이 있다. 그 뿐만 아니라 키토산을 얻기 위해서는 키틴을 진한 알칼리 수용액에서 가열하여 아세트아미드기를 가수분해 시키는 탈아세틸화가 필수적인데 이 공정에서 많은 양의 강알칼리성 폐액이 발생하게 되어 2차적인 환경적, 경제적 문제점을 야기한다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 본 연구에서는 키틴의 물리적, 화학적 안정성을 유지한 친환경적인 생체흡착제를 개발하고자 한다. 그러나 키틴이 흡착제로서 우수한 성능을 가지기 위해서는 표면에 다량의 작용기가 필요하다. 키틴에는 탈아세틸화 정도에 따라 표면의 아민기와 수산기의 함량이 다르나 이러한 기능기들을 활용한 표면개질을 통해 키틴의 흡착성능을 대폭 향상시킬 수 있다[11].

본 연구에서는 키틴의 표면에 있는 작용기들을 증대시키기 위해 가교제인 글루타랄데하이드(glutaraldehyde, GA)를 사용하여 다량의 아민을 가진 고분자물질인 폴리에틸렌이민(polyethylenimine, PEI)과 키틴을 가교결합한 PEI-crosslinked chitin (PEI-chitin)을 제조하였다.

흡착 대상물질로는 대표적인 반응성염료 중 하나인 Reactive Orange 16 (RO16)을 선택하였다. RO16은 실크와 면을 염색하기에 좋은 특성을 가져 섬유 산업에서 널리 사용되고 있다. 하지만 RO16은 쉽게 생분해 되지 않으며 대부분의 아조염료와 같이 기존의 처리과정으로는 제거하기가 어렵다[12]. RO16에 대한 PEI-chitin의 흡착특성은 pH, 염료의 초기농도, 접촉시간, 탈착효율과 같은 주요 인자들에 대한 실험을 통해 평가하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

본 연구에서 사용된 키틴은 ㈜영북화학에서 구입하였다. 키틴은 실험에 사용하기 전에 가정용 믹서기를 이용하여 잘게 분쇄한 후 체 선별을 통해 입자의 크기가 180~300 μm 인 키틴 만을 실험에 사용하였다. PEI (분자량: 70,000, 함량: 50%)와 25% GA는 각각 ㈜합정물산과 Junsei Chemical Co., Ltd.에서 구입하였다. RO16은 씨그마알드리치코리아에서 구매하였고, RO16의 일반적인 특징은 Table 1에 정리하였다. 그 외 본 연구에서 사용된 모든 시약들은 분석용 등급을 사용하였다.

2-2. PEI-chitin의 제조

키틴 5 g을 3% GA용액 100 mL에 넣고 진탕배양기(shaking incubator)에서 25 $^{\circ}\text{C}$, 160 rpm으로 2시간 교반하였다. GA처리된 키틴은 400 mL의 증류수로 세척하여 미반응된 GA를 키틴 표면으로부터 제거하였고, 다시 10% PEI용액 100 mL에 옮겨 담아서 25 $^{\circ}\text{C}$, 160 rpm의 조건에서 30분간 교반하였다. 제조된 PEI-chitin은 증류수로 여러 번 세척하였으며, 동결건조기(HC4110, Gyrozen, Korea)를 이용하여 24시간 동안 동결건조하였다. Fig. 1은 표면개질 전·후에 따른 키틴 구조를 보여주고 있다.

2-3. pH의 영향

PEI-chitin의 RO16 흡착에 있어 염료 흡착량과 최종 pH의 평형 관계를 알아보기 위하여 pH edge 실험을 수행하였다. 실험은 여러 개의 50 mL 코니칼 튜브(conical tube)에 염료수용액(50, 100, 200 mg/L) 30 mL와 PEI-chitin 0.02 g을 넣고 1 M HCl과 1 M NaOH를 이용하여 pH 2에서 12까지 다르게 조절하였다. 각 샘플은 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 160 rpm으로 24시간동안 충분히 교반하였으며, 흡착실험이 진행되는 동안 pH를 관찰하면서 1 M HCl 또는 1 M NaOH로 pH를 일정하게 조절하였다. 흡착평형에 도달한 후 최종pH를 측정하였고, 분석 샘플들은 9,000 rpm에서 5분간 원심분리시킨 후 상등액만 취하여 증류수로 적절히 희석시켜 준비하였다. 희석된 샘플은 분광광도계(X-MA3000 PC, Human Co. Ltd., Korea)를 이용하여 RO16의 최대파장인 494 nm에서 염료의 잔류농도를 분석하였다. PEI-chitin에 흡착된 염료의 양은 식(1)을 이용하여 계산하였다.

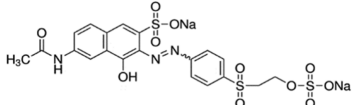
$$q = \frac{C_i V_i - C_f V_f}{m} \quad (1)$$

C_i 와 C_f (mg/L)는 염료의 초기농도와 최종농도를 의미하고, V_i 와 V_f (L)는 용액의 초기부피와 최종부피를 의미한다. m (g)은 실험에서 사용된 흡착제의 양을 의미한다.

2-4. 등온흡착실험

등온흡착실험은 RO16에 대한 PEI-chitin의 최대흡착량을 평가

Table 1. General characteristics of Reactive Orange 16

Chemical structure	Color Index Number	Empirical formula	Molecular weight (g/mol)	Dye content (%)	λ_{max} (nm)
	17757	$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_{11}\text{S}_3$	617.54	$\geq 70\%$	494

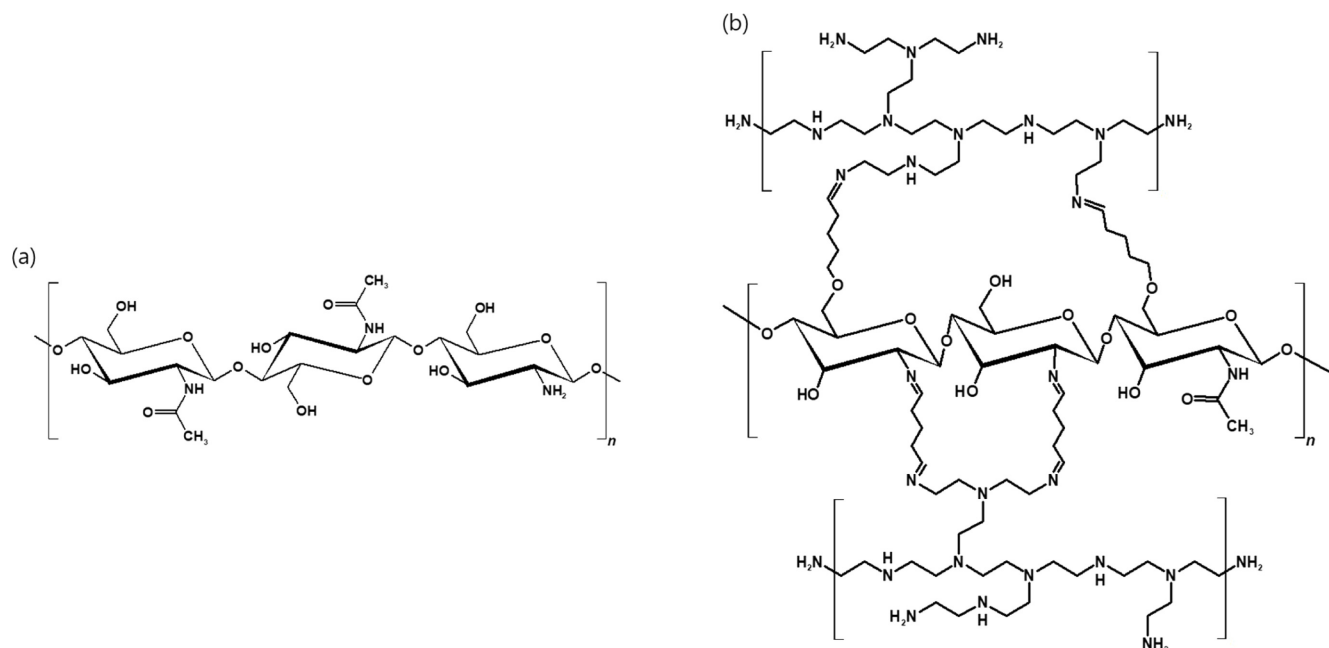


Fig. 1. Structure of chitin molecules (a) before and (b) after surface modification.

하기 위하여 동일한 온도에서 pH를 2, 4, 6, 8로 달리하여 실시하였다. 실험은 여러 개의 50 mL 코니칼 튜브에 PEI-chitin 0.02 g을 넣고 염료의 초기농도를 0~300 mg/L로 달리한 RO16 염료수용액 30 mL씩 넣었다. 각 튜브의 pH는 1 M HCl과 1 M NaOH를 사용하여 pH별로 다르게 조절하였고, 25 °C에서 160 rpm으로 24시간 교반하였다. 실험이 진행되는 동안 pH는 일정하게 유지되었고, 흡착 평형에 도달한 후 각 분석샘플은 pH edge실험과 동일한 방법으로 준비하여 잔류 염료농도를 분석하였다.

2-5. 흡착속도론 실험

흡착속도론 실험은 흡착평형에 도달하는데 소요되는 시간을 확인하기 위하여 접촉시간에 따른 흡착량 변화를 평가하였다. 실험은 여러 개의 코니칼 튜브에 50, 100, 200 mg/L의 RO16 수용액 30 mL와 PEI-chitin 0.02 g을 넣고 1 M HCl을 이용하여 pH를 2로 조절하였다. 각 튜브는 25 °C에서 160 rpm으로 교반하였으며, 교반이 시작되는 시점을 $t = 0$ 으로 하였다. 일정한 시간 간격으로 염료의 잔류 농도를 분석하였고, 분석방법은 pH edge와 동일한 방법으로 수행하였다.

2-6. 탈착실험

흡착실험은 30 mL의 RO16 염료수용액(100 mg/L)에 PEI-chitin 0.02 g을 넣고 pH 2에서 24시간 동안 실시하였다. 염료가 흡착된 PEI-chitin은 9,000 rpm에서 원심분리시킨 뒤 상등액은 제거하였고 탈착용액 30 mL를 투여한 뒤 흡착실험과 동일한 조건에서 탈착실험을 수행하였다. 용리액으로는 암모니아/에탄올 혼합용액(v/v, 2:3), 1 M 수산화나트륨(NaOH), 1 M 탄산수소나트륨(NaHCO_3), 1 M 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 이용하였으며, 탈착효율은 식 (2)를 사용하여 계산하였다.

$$\text{탈착효율(\%)} = \frac{\text{탈착된 염료의 양(mg)}}{\text{초기 흡착된 염료의 양(mg)}} \times 100 \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. pH의 영향

pH는 염료 흡착과정에서 흡착제의 표면에 화학적 영향을 끼쳐 전체 흡착공정 및 흡착량에 영향을 주는 대표적인 주요 인자 중 하나이다. pH가 PEI-chitin의 RO16 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위해 실험은 pH 2~12의 범위에서 세 가지 다른 염료농도(50, 100, 200 mg/L)에서 수행하였고, 그 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 모든 농도에서 pH가 증가함에 따라 RO16에 대한 흡착량이 감소하는 경향을 보였다. 50 mg/L에서는 pH 2~8구간에서 흡착량이 71.1 mg/g 이상으로 제거율이 96% 이상, 100 mg/L에서는 pH 2~4 구간에서 흡착량이 141.4 mg/g으로 제거율이 94% 이상 나타났고, 200 mg/L

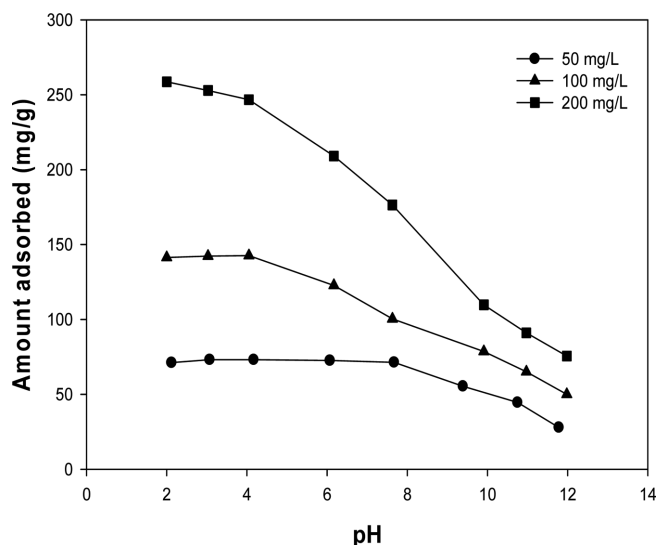


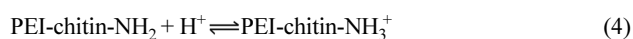
Fig. 2. Effect of pH on RO16 adsorption by PEI-chitin at different initial dye concentrations.

의 농도에서는 pH 2에서 흡착량이 258.6 mg/g으로 87% 이상의 높은 제거율을 가지는 것을 알 수 있었다. 이처럼 RO16의 농도가 높아짐에 따라 효율적인 흡착 pH 범위가 좁아지는데, 이를 통해 염료 분자가 흡착제의 결합자리보다 많아 경쟁적인 흡착이 이루어질 것으로 생각할 수 있다. 또한, Fig. 2에서 보듯이 흡착량의 크기는 초기 염료의 농도에 대단히 의존적이다. 이는 높은 염료농도에서 보다 큰 추진력에 의한 빠른 물질전달의 결과로 생각할 수 있으며, 일반적으로 초기 염료 농도의 증가는 흡착량의 증가를 야기할 수 있다[13].

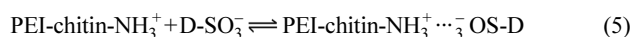
수용액 상에서 존재하는 흡착제와 흡착질의 상태를 살펴보는 것은 흡착제에 흡착질이 흡착되는 원리를 이해하는 데 도움이 된다. RO16는 용액 내에서 빠르게 용해되는데 염료의 술폰산염(D-SO₃Na)이 해리되어 음이온성 염료 이온으로 전환된다.



반면, PEI-chitin의 아민기는 H⁺의 존재하에서 양성자화 되어 양전하를 띠게 된다.



이런 반대이온들은 이온 간의 상호작용에 의해 손쉽게 결합할 수 있다.



따라서 PEI-chitin과 RO16 간의 주요 흡착 메커니즘은 양전하를 띠는 흡착제의 아민기와 음전하를 띠는 염료의 술폰산기 간의 정전기적 인력에 의한 것으로 설명할 수 있다. 유사한 결과로 Wong *et al.* [14]은 산성염료 Acid Green 25, Acid Orange 10, Acid Orange 12, Acid Red 18, Acid Red 73이 키틴산에 정전기적 인력으로 결합되며, 흡착 정도의 차이는 각 염료의 화학적 구조에 기인될 수 있다고 보고하였다. Sun *et al.* [15] 역시 PEI 접목된 헴기성 입상 슬러지와 Acid Red 18 간의 흡착에 관해 본 연구와 유사한 결과를 보고하였다.

3-2. 등온흡착실험

수용액 속의 염료를 제거하기 위한 흡착 시스템의 설계를 최적화하기 위해서는 평형곡선에 대한 가장 적절한 상관관계를 확립하는 것이 중요하다. 등온흡착실험은 흡착제와 흡착질 간의 흡착평형관계를 알 수 있으며, 이를 통해 흡착질에 대한 흡착제의 최대흡착량을 산출할 수 있다. Fig. 3는 RO16의 초기농도 0~300 mg/L 범위에서 pH별 PEI-chitin의 등온흡착곡선을 나타내었다. 등온흡착 실험결과는 2개의 매개변수를 갖는 Langmuir 모델식과 Freundlich 모델식을 적용하여 실험적으로 산출하기 어려운 최대흡착량을 예측하였다. 두 등온흡착 모델식은 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Langmuir model: } q_e = \frac{q_{\max} b_L C_e}{1 + b_L C_e} \quad (6)$$

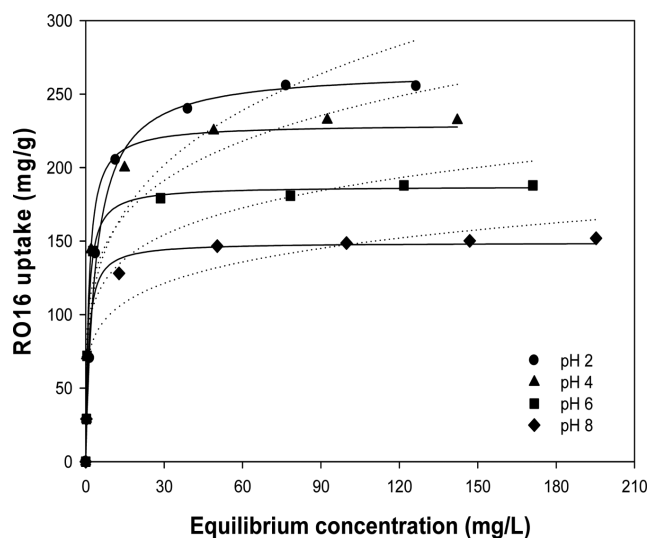


Fig. 3. Adsorption isotherms of RO16 by PEI-chitin at different pHs. The equilibrium data were described by Langmuir (solid lines) and Freundlich (dotted lines) isotherm models.

$$\text{Freundlich model: } q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

여기서, q_e (mg/g)는 평형상태에서의 흡착량, C_e (mg/L)는 평형상태에서의 염료농도를 나타낸다. q_{\max} (mg/g)는 최대흡착량을 의미하며, b_L (L/mg)은 Langmuir 상수로 흡착제와 흡착질 간의 친화도를 나타낸다. K_F (L/g)와 n 은 Freundlich 상수로 흡착제의 흡착용량과 흡착강도를 나타낸다. 각 모델의 매개변수는 비선형 회귀분석을 통해 산출하였으며, 그 결과는 Table 2에 정리하였다. Langmuir 모델은 흡착분자간의 상호작용이 없는 단분자층을 이루며, 흡착평형시 흡착속도와 탈착속도가 같다고 가정한다. 주로 흡착표면의 에너지 분포가 균일한 비기능성 고분자 흡착제에 의한 흡착에서 적합한 것으로 알려져 있다. 또한, Freundlich 모델은 흡착제와 흡착질간의 상호작용에 기인하여 다분자층을 이루는 물리적 흡착 모델식으로서 활성탄과 같은 흡착표면의 에너지 분포가 불균일한 경우에 적합한 것으로 알려져 있다. Langmuir 모델에 의해 산출된 결정계수 R^2 은 모두 0.98 이상으로 높은 신뢰도를 가졌으며, 실험한 모든 pH 영역에서 Freundlich 모델보다 높은 R^2 값을 나타내었다. 이를 통해 PEI-chitin의 RO16흡착은 단분자층을 이루며, PEI-chitin은 흡착표면의 에너지 분포가 균일한 흡착제인 것으로 판단할 수 있다.

Table 2에서 보듯이 흡착 온도에 따른 Freundlich 상수 $1/n$ 의 값은 0.162~0.244로 모두 $0 < 1/n < 1$ 의 범위에 속한다. 이것은 효과적인 흡착 조작이 가능함을 의미하며[16], $1/n$ 의 값이 1보다는 0에 가까우므로 높은 흡착 강도를 지닌 것으로 보인다[17]. 또 다른 Freundlich 상수 K_F 의 값은 pH 2, 4, 6, 8에서 87.84, 100.36, 88.90, 69.64 L/g으로 양호한 흡착능을 보였다. Langmuir 모델에 의해 산출된 q_{\max} 은

Table 2. Isotherm parameters for RO16 at different pHs

pH	Langmuir model			Freundlich model		
	q_{\max} (mg/g)	b_L (L/mg)	R^2	K_F (L/g)	$1/n$	R^2
2	266.3	0.264	0.997	87.84	0.244	0.906
4	229.5	0.844	0.986	100.36	0.189	0.917
6	187.3	1.054	0.992	88.90	0.162	0.894
8	149.0	0.966	0.994	69.64	0.163	0.935

Table 3. Comparison of a maximum adsorption capacity for RO16

Adsorbent	q_{max} (mg/g)	b_L (L/mg)	Ref.
CS50SP50	190.96	0.014	[20]
Digested sludge	86.8	0.016	[21]
Waterworks sludge	47.0	0.003	[21]
Landfill sludge	159.0	0.010	[21]
C-PW	258	8.44×10^{-4}	[22]
AC-PW	425	9.86×10^{-4}	[22]
Pn/EPS	283.14	1.55×10^{-3}	[23]
PEI-chitin	266.3	0.264	This work

pH 2, 4, 6, 8에서 각각 266.3, 229.5, 187.3, 149.0 mg/g으로 나타났으며, Langmuir 상수 b_L 은 0.264, 0.844, 1.054, 0.966 L/mg으로 산출되었다. 이처럼, q_{max} 와 b_L 의 수치는 모두 pH의 증가에 따라 그 값이 커지는 경향을 보였고, b_L 값은 pH 8에서 다시 감소하는 것으로 나타났다. b_L 값이 pH 6이상에서 감소하는 것은 pH가 5이상으로 증가하면 PEI의 일부 아민기가 탈양성자화 되어 PEI-chitin에 존재하는 결합부위의 감소로 인해 흡착 친화도가 감소하여 나타난 현상으로 보인다[18]. 이러한 결과는 Amini *et al.* [19]의 *Asperigillus niger*에 의한 니켈 흡착에 관한 연구에서도 유사한 경향이 나타난 것으로 보고된 바가 있다. 이처럼, PEI-chitin은 RO16 흡착에 있어 상대적으로 최대흡착량이 크고 높은 친화도를 가지므로 우수한 흡착제로 간주할 수 있다.

RO16에 대한 생체흡착제로서의 PEI-chitin의 우수성을 가늠하기 위하여 문헌에 보고된 다양한 흡착제들과 비교를 하였으며 그 결과는 Table 3에 정리하여 나타내었다. 최대흡착량 측면에서 PEI-chitin은 200 mg/g 미만의 CS50SP50 [20], 소화슬러지(digested sludge)[21], 정수슬러지(waterworks sludge)[21], 매립슬러지(landfill sludge)[21]와 258 mg/g을 보인 C-PW[22]보다는 높은 최대흡착량을 가진 것으로 파악되었다. 반면, AC-PW[22]와 Pn/EPS[23]의 최대흡착량은 425 mg/g과 266.3 mg/g으로 PEI-chitin 보다 높았으나 친화도 값은 9.86×10^{-4} L/mg, 1.55×10^{-3} L/mg으로 상대적으로 낮은 것을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서 개발한 생체흡착제는 RO16의 흡착에 있어서 우수한 흡착제로서의 성능을 가진 것을 확인하였다.

3-3. 흡착속도론 실험

흡착속도는 전체 흡착공정의 효율을 결정하고 흡착 메커니즘에 대한 이론적인 정보를 제공하는 중요한 요소 중 하나이다. 실험은 50, 100 그리고 200 mg/L의 RO16을 사용하여 25 °C에서 수행하였고, 모든 농도에서 흡착평형에 도달한 시점인 7시간 동안 진행되었다. Fig. 4은 PEI-chitin에 의한 RO16의 시간에 따른 흡착 정도를 보여준다. Fig. 4에서 보는 것처럼, 흡착은 초기에 대단히 빠르게 진행되다가 일정 시간 이후부터 서서히 증가하였고, 최종적으로 흡착평형에 도달하는 모습을 보였다. 이러한 현상은 흡착 초기에는 PEI-chitin의 표면에 존재하는 많은 양의 작용기에 의해 빠르게 흡착되었으나, 시간이 지나면서 염료 분자 사이의 반발력에 의해 비어있는 작용기에 흡착이 어려워 일어난 현상으로 보여진다[24]. 흡착량은 50, 100, 200 mg/L에서 각각 74.28, 141.96, 255.10 mg/g으로 50 mg/L에서의 흡착량보다 100 mg/L에서 약 1.9배, 200 mg/L에서 약 3.5배 높았다. 하지만 흡착평형에 도달하는 시간은 50 mg/L에 비해 100 mg/L에서는 약 3배, 200 mg/L에서 약 12배 증가하였다.

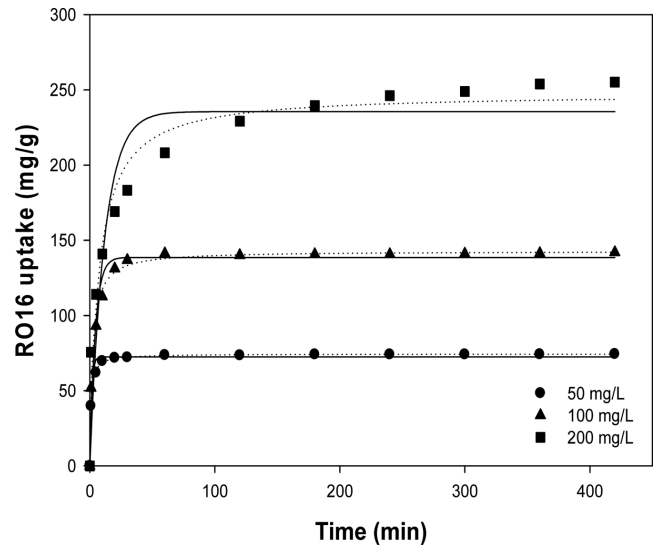


Fig. 4. Adsorption kinetics of RO16 by PEI-chitin at different initial dye concentrations. The kinetic experimental data were fitted by the pseudo-first-order (solid lines) and pseudo-second-order (dotted lines) kinetic models.

이처럼 흡착평형에 도달하는 시간은 염료의 초기농도에 상당히 의존적이었다.

속도상수에 관한 흡착동력학을 이해하기 위해 실험데이터는 유사 1차 속도 모델식(pseudo-first-order kinetic model)과 유사 2차 속도 모델식(pseudo-second-order kinetic model)을 적용하여 묘사하였다. 유사 1차 속도 모델식은 흡착질이 수용액상에서 고체표면으로 흡착되는 것을 나타낸 모델식이며, 유사 2차 속도 모델식은 용액으로부터 다양한 흡착제나 이온교환물질로의 이동을 나타내주는 흡착평형용량에 근거한 모델식이다[25]. 각 모델식은 아래와 같은 비선형방정식을 사용하였다.

$$\text{Pseudo-first-order kinetic model: } q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (8)$$

$$\text{Pseudo-second-order kinetic model: } q_t = \frac{q_2^2 k_2 t}{1 + q_2 k_2 t} \quad (9)$$

여기서, q_t (mg/g)는 시간 t 에서의 흡착량을 나타내고, q_1 과 q_2 (mg/g)는 평형상태에서의 유사 1차와 유사 2차 속도 모델식의 흡착량을 나타낸다. k_1 (L/min)과 k_2 (g/mg min)는 각각 유사 1차 속도상수와 유사 2차 속도상수를 의미한다. 그리고 $t \rightarrow 0$ 에서 초기흡착속도 h (mg/g min)는 식 (10)과 같이 정의된다.

$$h = k_2 q_2^2 \quad (10)$$

유사 1차 속도 모델식과 유사 2차 속도 모델식에 의해 산출된 변수들의 값과 h 및 R^2 은 Table 3에 정리하였다. RO16의 초기농도 50, 100 그리고 200 mg/L에 대한 R^2 값을 살펴보면, 유사 1차 속도 모델식은 0.981, 0.967, 0.899로 유사 2차 속도 모델식의 R^2 값인 0.999, 0.994, 0.958보다 낮게 나타났다. 또한, 모든 염료농도에서 유사 2차 속도 모델식으로부터 산출된 q_2 값이 q_1 값보다 실험적으로 구해진 q_e (74.28, 141.96, 255.10 mg/g)의 값과 잘 일치하는 것을 확인하였다. 따라서 PEI-chitin에 의한 RO16 흡착에 관한 흡착속도론 실험데이터는 유사 2차 속도 모델식을 적용하여 묘사하는 것이

Table 4. The parameters of kinetic models for RO16 adsorption

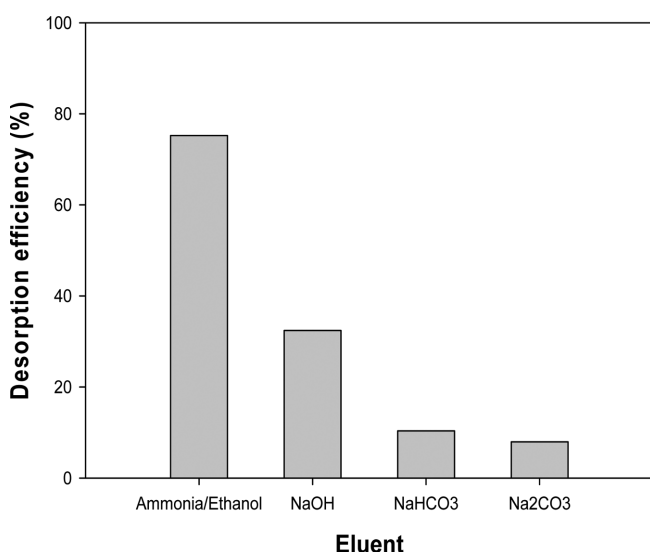
Initial dye concentration (mg/L)	q_{exp} (mg/g)	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model			
		q_1 (mg/g)	k_1 (L/min)	R^2	q_2 (mg/g)	k_2 (g/mg min)	h (mg/g min)	R^2
50	74.28	72.41	0.727	0.981	74.42	0.0152	84.18	0.999
100	141.96	138.48	0.237	0.967	142.67	0.0032	65.14	0.994
200	255.10	235.54	0.086	0.899	247.74	0.0006	36.83	0.958

바람직한 것으로 보인다.

유사 1차 속도상수 k_1 은 RO16의 농도가 증가할수록 그 수치가 0.727, 0.237, 0.086 L/min으로 급격하게 감소하였다. 또한, 유사 2차 속도상수 k_2 역시 0.0152, 0.0032, 0.0006 g/mg min으로 눈에 띄게 감소하였다. 마찬가지로 초기흡착속도(h)도 84.18, 65.14, 36.83 mg/g min으로 크게 감소하여 RO16의 농도가 증가함에 따라 초기 흡착속도가 감소하는 것을 알 수 있었다.

3-4. 탈착실험

우수한 흡착제는 대상 흡착질에 대한 우수한 흡착성능 외에도 고갈된 흡착제의 재생이 가능해야 한다. 즉, 흡착제에 흡착된 염료를 손쉽게 탈착할 수 있어야 한다. 만약 그렇지 않으면 흡착제의 짧은 교체주기로 인한 비용상승 및 다량의 폐흡착제 발생으로 인한 별도의 처리비용이 발생할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 PEI-chitin으로부터 RO16을 효과적으로 탈착할 수 있는 용리액에 대해 실험을 통해 살펴보았다(Fig. 5). 용리액으로는 암모니아/에탄올(2:3, v/v) 혼합용액, 1 M NaOH, 1 M NaHCO₃, 1 M Na₂CO₃를 선정하였고, 용리액 별 탈착효율은 NaOH에서 32.43%, NaHCO₃에서 10.38%, Na₂CO₃에서 7.94% 그리고 암모니아/에탄올 혼합용액에서는 75.24%로 가장 높았다. 탈착 용리액으로써 에탄올을 사용할 경우 에탄올의 히드록시기에 의해 염료는 에탄올에 녹게 된다[26]. 이에 따라 염료는 흡착 평형 상수 및 해리 파라미터에 영향을 주지 않으면서 더욱 쉽게 탈착되게 된다[27]. 따라서 PEI-chitin의 RO16 탈착에 있어서는 에탄올이 함유된 암모니아/에탄올 혼합용액이 가장 효율적인 탈착 용리액임을 알 수 있었다.


Fig. 5. Desorption efficiency of RO16 by various eluents.

4. 결 론

본 연구에서는 반응성염료를 제거하기 위한 흡착제로서 키틴을 기반으로 한 생체흡착제인 PEI-chitin을 개발하였다. RO16에 대한 PEI-chitin의 흡착성능을 평가하였으며, 주요 결과를 다음과 같이 정리하였다.

- (1) PEI-chitin에 의한 RO16의 흡착은 pH의 변화에 민감하게 반응하였고, pH 2~4부근에서 최적의 흡착량을 보였다.
- (2) 등온흡착실험 결과 Langmuir 모델이 Freundlich 모델보다 실험결과를 더욱 잘 묘사하였으며, Langmuir모델에 의해 산출된 최대흡착량은 pH 2에서 266.3 mg/g으로 가장 높았고, pH가 2에서 8로 증가함에 따라 최대흡착량은 149.0 mg/g으로 44.0% 감소하였다.
- (3) 흡착속도론 실험 결과 유사 2차 속도 모델식이 더욱 적합하게 묘사되었으며, 염료의 초기농도가 50, 100, 200 mg/L 일 때, 흡착평형에 도달하는 시간은 약 20분, 60분, 240분으로 염료의 초기 농도에 상당히 의존적이었다.
- (4) RO16 탈착에 있어 암모니아/에탄올 혼합용액은 NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃보다 우수한 탈착효율을 나타내었다.

감 사

이 논문은 2018년 해양수산부 재원으로 해양수산과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구(영남씨그랜트사업)이며 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2017R1A1A1A05000741).

References

1. Gholivand, M. B., Yamini, Y., Dayeni, M. and Seidi, S., "Removal of Methylene Blue and Neutral Red from Aqueous Solutions by Surfactant-Modified Magnetic Nanoparticles as Highly Efficient Adsorbent," *Environ. Prog. Sustain. Energy*, **34**, 1683-1693(2015).
2. Hema, M. and Arivoli, S., "Comparative Study on the Adsorption Kinetics and Thermodynamics of Dyes onto Acid Activated Low Cost Carbon," *Int. J. Phys. Sci.*, **2**, 10-17(2007).
3. Marungrueng, K., and Pavasant, P., "Removal of Basic Dye (Astrazon Blue FGRL) Using Macroalga *Caulerpa Lentillifera*," *J. Environ. Manage.*, **78**, 268-274(2006).
4. Novotny, C., Dias, N., Kapanen, A., Malachova, K., Vandrovkova, M., and Itavaara, M., "Comparative Use of Bacterial, Algal and Protozoan Tests to Study Toxicity of Azo- and Anthraquinone Dyes," *Chemosphere*, **63**(9), 1436-1442(2006).
5. Punzi, M., Nilsson, F., Anbalagan, A., Svensson, B. M., Jons-

- son, K., Mattiasson, B. and Jonstrup, M., "Combined Anaerobic-Ozonation Process for Treatment of Textile Wastewater: Removal of Acute Toxicity and Mutagenicity," *J. Hazard. Mater.*, **292**(15), 52-60(2015).
6. Gottlieb, A., Shaw, C., Smith, A., Wheatley, A. and Forsythe, S., "The Toxicity of Textile Reactive Azo Dyes after Hydrolysis and Decolourisation," *J. Biotechnol.*, **101**, 49-56(2003).
7. Aksu, Z., "Application of Biosorption for the Removal of Organic Pollutants: A Review," *Process Biochemistry* **40**, 997-1026(2005).
8. Sadeghi-Kiakhani, M., Arami, M. and Gharanjig, K., "Dye Removal from Colored-Textile Wastewater Using Chitosan-PPI Dendrimer Hybrid as a Biopolymer: Optimization, Kinetic, and Isotherm Studies," *J. Appl. Polym. Sci.*, **127**, 2607-2619(2013).
9. Dotto, G. L., Santos, J. M. N., Rodrigues, I. L., Rosa, R. Pavan, F. A. and Lima E. C., "Adsorption of Methylene Blue by Ultrasonic Surface Modified Chitin," *J. Colloid Interface Sci.*, **446**, 133-140(2015).
10. Harish Prashanth, K. V. and Tharanathan, R. N., "Chitin/Chitosan: Modifications and their Unlimited Application Potential-an Overview," *Trends Food Sci. Technol.*, **18**, 117-131(2007).
11. Won, S. W., Kwak, I. S. and Yun, Y.-S., "The Role of Biomass in Polyethylenimine-Coated Chitosan/Bacterial Biomass Composite Biosorbent Fiber for Removal of Ru from Acetic Acid Waste Solution," *Bioresour. Technol.*, **160**, 93-97(2014).
12. Tizaoui, C. and Grima, N., "Kinetics of the Ozone Oxidation of Reactive Orange 16 Azo-Dye in Aqueous Solution," *Chem. Eng. J.*, **173**, 463-473(2011).
13. Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S. and Ang, H. M., "Dye and its Removal from Aqueous Solution by Adsorption: A Review," *Adv. Colloid Interf.*, **209**, 172-184(2014).
14. Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, W. H. and McKay, G., "Equilibrium Studies for Acid Dye Adsorption onto Chitosan," *Langmuir*, **19**, 7888-7894(2003).
15. Sun, X.-F., Wang, S.-G., Cheng, W., Fan, M., Tian, B.-H., Gao, B.-Y. and Li, X.-M., "Enhancement of Acidic Dye Biosorption Capacity on Poly(ethylenimine) Grafted Anaerobic Granular Sludge," *J. Hazard. Mater.*, **189**, 27-33(2011).
16. Tan, I. A. W., Ahmad, A. L. and Hameed, B. H., "Adsorption of Basic Dye on High-Surface-Area Activated Carbon Prepared from Coconut Husk: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies," *J. Hazard. Mater.*, **154**, 337-346(2008).
17. Fytianos, K., Voudrias, E. and Kokkalis, E., "Sorption-Desorption Behaviour of 2,4-Dichlorophenol by Marine Sediments," *Chemosphere*, **40**, 3-6(2000).
18. Kim, M. H., Hwang, C.-H., Kang, S. B., Kim, S., Park, S. W., Yun, Y.-S. and Won, S. W., "Removal of Hydrolyzed Reactive Black 5 from Aqueous Solution Using a Polyethylenimine-Polyvinyl Chloride Composite Fiber," *Chem. Eng. J.*, **280**, 18-25(2015).
19. Amini, M., Younesi, H. and Bahramifar, N., "Biosorption of Nickel(II) from Aqueous Solution by *Aspergillus niger*: Response Surface Methodology and Isotherm Study," *Chemosphere*, **75**, 1483-1491(2009).
20. Marrakchi, F., Khanday, W. A., Asif, M. and Hameed, B. H., "Cross-Linked Chitosan/Sepiolite Composite for the Adsorption of Methylene Blue and Reactive Orange 16," *Int. J. Biol. Macromol.*, **93**, 1231-1239(2016).
21. Won, S. W., Choi, S. B. and Yun, Y.-S., "Performance and Mechanism in Binding of Reactive Orange 16 to Various Types of Sludge," *Biochem. Eng. J.*, **28**, 208-214(2006).
22. Calvete, T., Lima, E. C., Cardoso, N. F., Vaggetti, J. C. P., Dias, S. L. P. and Pavan, F. A., "Application of Carbon Adsorbents Prepared from Brazilian-Pine Fruit Shell for the Removal of Reactive Orange 16 from Aqueous Solution: Kinetic, Equilibrium, and Thermodynamic Studies," *J. Environ. Manage.*, **91**, 1695-1706(2010).
23. Janaki, V., Vijayaraghavan, K., Ramasamy, A. K., Lee, K.-J. and Oh, B.-T., "Competitive Adsorption of Reactive Orange 16 and Reactive Brilliant Blue R on Polyaniline/Bacterial Extracellular Polysaccharides Composite-A Novel Eco-Friendly Polymer," *J. Hazard. Mater.*, **241-242**, 110-117(2012).
24. Tan, I. A. W., Ahmad, A. L. and Hameed, B. H., "Adsorption Isotherms, Kinetics, Thermodynamics and Desorption Studies of 2, 4, 6-Trichlorophenol on Oil Palm Empty Fruit Bunch-Based Activated Carbon," *J. Hazard. Mater.*, **164**, 473-482(2009).
25. Ho, Y. S. and McKay, C., "The Kinetics of Sorption of Divalent Metal Ions onto Sphagnum Peat Moss," *Water Res.*, **34**, 735-742(2000).
26. Lu, P.-J., Lin, H.-C., Yu, W.-T. and Chern, H.-M., "Chemical Regeneration of Activated Carbon Used for Dye Adsorption," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **42**, 305-311(2011).
27. Chern, J.-M. and Wu, C.-Y., "Desorption of Dye from Activated Carbon Beds: Effects of Temperature, pH and Alcohol," *Water Res.*, **35**, 4159-4165(2001).