

키토산을 이용한 중금속(Cu^{2+}) 흡착

김태영[†] · 김경진 · 문희* · 양재호

전남대학교 화학공학과, *전남대학교 응용화학부
(1998년 9월 18일 접수, 1998년 11월 21일 채택)

Adsorption of Cupric Ions on Chitosan

Tae Young Kim[†], Kyoung Jin Kim, Hee Moon*, and Jai Ho Yang

Department of Chemical Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

*Faculty of Applied Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received September 18, 1998; accepted November 21, 1998)

요약: 평균분자량이 8.2×10^5 , 탈아세틸화도가 85%인 키토산을 2 wt % 초산 수용액에 용해시킨 후 졸-겔법에 의해 키토산 비드를 제조하였다. 졸-겔법에 의해 제조된 키토산 비드는 SEM 사진과, BET 측정으로 다공성을 확인할 수 있었다. 다공성 키토산 비드에 의한 Cu^{2+} 의 흡착평형은 Sips식으로 잘 묘사할 수 있었으며, 키토산 비드 내부에서의 확산과정은 세공 및 표면확산 기구로 설명할 수 있었다. 고정층에서 Cu^{2+} 의 흡착거동은 linear driving force approximation (LDFA)으로 잘 묘사할 수 있었으며, 본 연구에 사용된 다공성 키토산 비드는 Cu^{2+} 을 회수하는데 우수한 흡착제임을 확인할 수 있었다.

Abstract: The chitosan solution was prepared by dissolving chitosan into 2 wt % aqueous acetic acid solution and then chitosan beads were made by sol-gel method. The average molecular weight and the degree of deacetylation of the chitosan used here were determined to be 8.2×10^5 and 85%, respectively. Chitosan beads were highly porous which was confirmed by SEM photography and BET. Adsorption equilibrium of Cu^{2+} on porous chitosan beads could be represented by Sips equation. The diffusion of cupric ions in the chitosan beads could be explained by pore and surface diffusion mechanisms. Adsorption dynamics of Cu^{2+} in fixed-bed could be simulated by linear driving force approximation (LDFA). It was proven that porous chitosan beads manufactured in this work are good adsorbents for the removal of Cu^{2+} .

Key words: Chitosan, Chitosan Bead, Adsorption, Cupric Ions

1. 서론

셀룰로오스와 키틴은 지구상에서 가장 흔한 천연 물질중의 하나이다. 셀룰로오스는 주로 목재에서 얻어지고, 키틴은 갑각류나 곤충의 껍질, 연체동물의 기관, 균류의 세포벽, 식물세포의 벽 등에 존재하며, 계 껍질의 70%, 곤충류의 껍질의 30~60%를 이루고 있는 당질 고분자로서 그 양은 연간 수 십억 톤으로 추정될 정도로 매우 방대하다[1,2]. 최근 선진국에서는 이와 같이 풍부한 키틴을 활용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있지만, 국내에서는 키틴질을 다량 함유하고 있는 계 껍질을 그대로 방치하여 환경오염을 유발시키고 있다. 따라서 자원 재활용과 환경오염 처리 차원에서 키틴과 각종 유도체의 제조 및 응용에 관한 연구가 제고되어야 할 것이다. 폐수로부터 독성 금속이온의 효과적인 제거는 아주 중요하며 전 세계적인 관심의 대상이다. 채광, 금속도금, 설비 및 전기장치 제조로부터 폐수는 중금속이온을 함유하며, 핵연료 처리장치나 군사시설 등에서 이용하는 지하수에는 아주 저농도의 중금속이온들이 존재한다. 중금속이온들은 미량에도 독성을 나타내며 분해되지 않아 심각한 환경문제를 발생시킨다. 이러한 독성 금속이온을 제거하기 위해 수많은 기술들이 개발되어 왔으며, 폐수중의 중금속이온을 회수할 수 있는 새로운 흡착제를 이용한 분리기술이 필요

하다[3-5]. 흡착제를 사용하는 흡착조작은 대부분의 경우 고정층이나 유동층 흡착장치에 의해 수행되므로 흡착탑의 설계시 가장 중요한 것은 유출액의 파괴점을 통한 흡착탑의 효율성을 예측하는 것이다. 흡착제가 충전된 컬럼에서 흡착제의 거동은 흡착제, 흡착질, 공금류의 농도와 유속, 충전높이와 충전밀도 등의 공정변수에 따라 서로 다른 흡착능을 보이게 된다.

Muzzarelli (1973, 1977)와 Masri (1974) 등은 20~40 ppm의 농도범위에서 키토산이 III가 전이금속인 모든 비알칼리 금속에 대해 높은 친화력을 갖는다는 것을 증명하였다[6-8]. 그러나 중요한 공정변수의 영향과 흡착거동에서 흡착제의 특성에 대한 메카니즘은 명확히 설명되지 못하였다. 따라서 본 연구에서는 다공성 키토산 비드를 제조하여 Cu^{2+} 에 대한 흡착등온 및 흡착속도 실험을 통해 얻은 흡착평형 자료로부터 확산계수를 구하여 전체 흡착과정에 대한 속도인자를 규명한 다음 고정층 흡착실험을 통한 파괴곡선의 해석으로부터 흡착공정에 대한 기초자료를 얻고자 한다.

2. 실험재료 및 실험방법

2.1. 실험재료 및 기기

평균분자량이 8.2×10^5 , 탈아세틸화도가 85%인 키토산을 자밀을 이용해 50시간 이상 분쇄하여 키토산 분말을 만들었다. 키토산 분말을 체 (sieve)를 사용해 200 mesh을 통과한 것을 실험 시료로

[†] 주 저자 (e-mail: u9498014@chonnam.chonnam.ac.kr)

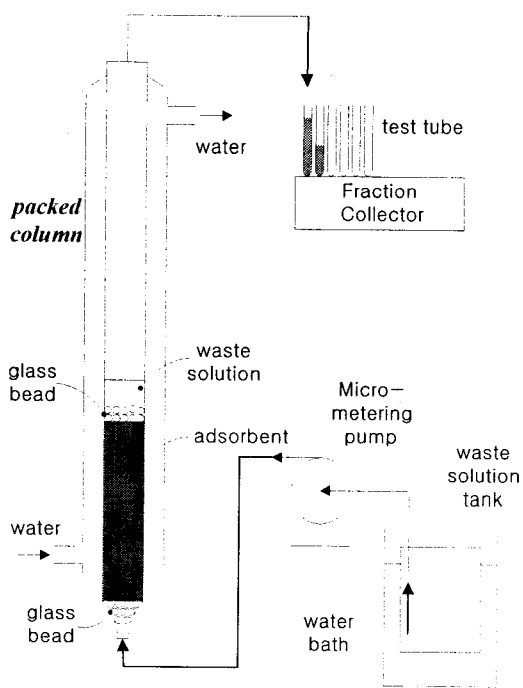


Figure 1. Schematic diagram of experimental fixed-bed.

사용하였다. 키토산 분말을 용해시키기 위해 초산과 겔화제로 사용된 NaOH는 덕산제품의 1급 시약을 사용하였다. 키토산 colloid 용액을 이용하여 일정한 크기의 구형인 키토산 비드를 제조하기 위해 syringe pump (Orion model 362)를 이용하였다. 피흡착제로 사용된 Cu^{2+} 은 Orion Cat. No. 942906 제품을 희석하여 사용하였다. 고정층에서 유량을 일정하게 유지시키기 위해 정량펌프 (Ismatec model BVP-Z)을 이용하였으며, Cu^{2+} 수용액은 Orion model 920A ISE (ion selective electrode)를 이용하여 분석하였다. 본 실험에 사용된 증류수는 Milli-Q RG로부터 얻어진 증류수를 사용하였다.

2.2. 실험장치

실험에 사용된 장치를 Figure 1에 도시하였다. 흡착컬럼은 내경이 1.88 cm, 길이 30 cm의 아크릴관을 사용하였다. 컬럼 내의 흡착이 일정한 온도에서 이루어지도록 직경이 4.8 cm의 아크릴관이 2중으로 장치되었으며, 항온조 (Haake D8)를 외부 아크릴관에 연결하여 일정한 온도 (25 °C)에서 실험을 행하였다.

2.3. 실험방법

2.3.1. 흡착평형실험

다공성 키토산 비드에 대한 Cu^{2+} 의 흡착등온식과 흡착효율을 알아보기 위하여 평형실험을 하였다. 300 mL 용량의 삼각플라스크에 Cu^{2+} 의 초기농도가 1.57 mol/L인 용액 200 mL를 취하고 여기에 일정량의 키토산 비드를 넣은 후 항온 (25 °C)이 유지되는 shaker (model K.M.C.-8380S)에서 2주일간 교반한 후 용액중의 잔류 Cu^{2+} 농도를 ISE로 분석하여 흡착평형량을 구하였다.

2.3.2. 회분식 흡착실험

Cu^{2+} 의 흡착속도와 율속단계를 고찰하기 위하여 회분식 흡착실험을 하였다. 이중 원통형 실험장치를 사용하여 carberry형 흡착조에서 내부에는 시료를 외부에는 항온수조를 연결하여 시료의 온도를 25 °C로 일정하게 유지시켰다. 초기농도가 1.57 mol/L인 Cu^{2+}

수용액 200 mL에 키토산 비드 0.2 g을 넣은 후 물질전달저항이 무시될 수 있는 400 rpm 이상에서 교반하면서 시간의 변화에 따른 잔류 Cu^{2+} 의 농도를 ISE로 분석하였다.

2.3.3. 고정층 흡착실험

Cu^{2+} 수용액을 정량펌프를 이용하여 1~2 mL/min의 유속으로 충전층에 공급했다. 충전층을 통과한 유출액은 시간별로 5 mL를 채취하였으며, 채취한 Cu^{2+} 수용액 5 mL에 ISA 0.1 mL를 혼합하여 ISE로 Cu^{2+} 의 잔류농도를 분석하였다. 본 실험에서는 유입용액의 농도와 유속, 그리고 흡착제인 키토산 비드의 충전높이를 변화시키면서 흡착현상을 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 다공성 키토산 비드 제조

키토산 비드의 제조는 성형방법의 조절에 따라 입자경, 입자내부 세공의 분포, 비드 내부의 키토산 분량밀도 등의 조절이 가능하다. 이들 물질의 특성은 키토산 비드를 사용목적에 따라, 즉 생체촉매 고정화담체, 크래마토그래피-충전제 등 각종 담체나 충전제로 사용되는 성형 전반에 중요한 요인으로 작용하고 있다[9,10]. 키토산은 초산 등 희박산 수용액에 분산, 용해시켜 분자량에 따라 키토산의 농도가 다른 시료를 제조할 수 있으며, 이를 수산화나트륨, 수산화칼슘, 암모니아, 에틸렌디아민 등과 같은 응고액 중에서 응고시켜 다공성 키토산 비드를 제조할 수 있다. 염기성 물질인 암모니아나 에틸렌디아민을 겔화제로 사용할 경우 비드 내부에는 큰 세공을 형성하지만 응고속도가 빨리 진행되며 표면부근은 치밀한 피막이 형성되어 비표면적은 적어지게 된다. 반면에 응고속도가 비교적 완만한 수산화나트륨, 수산화칼슘을 사용할 경우 성형물의 표면에서 내부까지 비교적 균일한 세공이 형성되므로 각종 담체로써 비드를 제조할 경우 수산화나트륨이나 수산화칼슘에서 성형하는 것이 좋다[11,12]. 그러므로 키토산 비드의 물성은 키토산의 원료나 응고제 조성에 따라 결정된다. 키토산의 비드는 키토산의 탈아세틸화도와 분자량에 따라 변하며, 비드의 형태는 키토산 용액의 점도에 상당히 의존한다. 따라서 본 실험에서는 구형의 키토산 비드를 제조하기 위하여 평균분자량이 8.2×10^5 , 탈아세틸화도가 85%인 아민 생중합체인 키토산을 Figure 2와 같은 방법으로 키토산 비드를 제조하였다. 키토산을 jar mill을 이용해 분쇄한 후 2 wt % 초산수용액에 용해시켜 키토산 colloid 용액을 제조하였다. 이 키토산 colloid 용액을 주사기에 주입한 후 실린저 펌프를 사용해 충분히 교반되고 있는 겔화체인 2 N NaOH에 적하하여 일정한 크기의 키토산 비드를 제조하였다. 이 키토산 비드를 pH가 중성이 될 때 까지 증류수를 이용해 수세하였다. 키토산 비드 내부에 들어있는 수분을 제거하기 위해 실온건조, 오븐건조, 진공건조 및 동결건조 등 여러 가지 방법을 사용하여 키토산 비드를 건조시켰다. 줄-겔법에 의해 제조된 키토산 비드의 건조방법에 따른 다공성 유무를 고찰하기 위해 SEM (scanning electron microscopy) 사진 촬영하였다. Figure 3은 키토산 비드를 실온에서 건조시킨 키토산 비드의 SEM 사진으로 비드 표면에 pore가 형성되어 있지 않음을 관찰할 수 있었다. 이는 키토산 생중합체 사슬의 하이드록실기상에 있는 물분자들 사이에서 친수성 작용으로 실온, 오븐, 진공 건조시 입자의 다공 구조가 무너지며, 또한 비드의 수축현상으로 다공성을 유지할 수 없기 때문으로 생각되며, 50개의 시료를 버어니어켈리퍼스를 이용하여 측정된 결과 수축된 키토산 비드의 크기는 평균 0.08 cm이었다. Figure 4는 키토산 비드를 동결건조시킨 비드로서 그림에서 보듯이 비드 표면에 복잡한 그물모양과 삼차원적 망상구조를 확인할 수 있었으며, 동결건조된 비드는 다공성임을 확인할 수 있

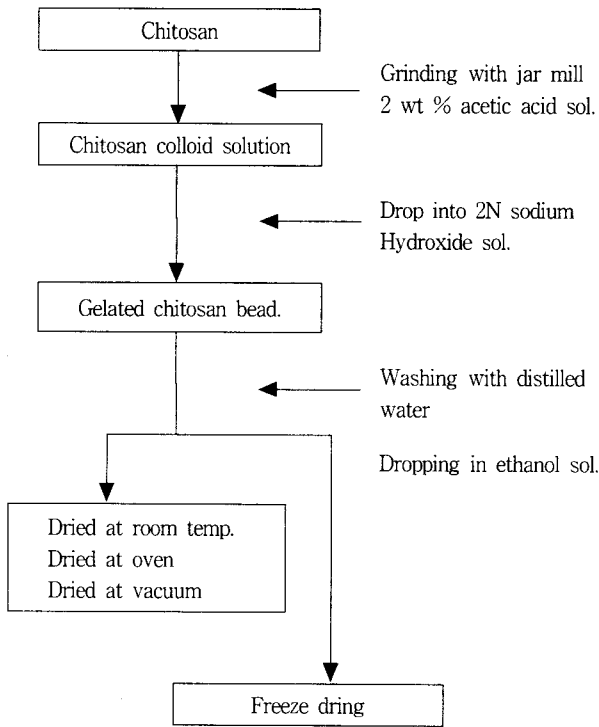


Figure 2. Flow diagram of chitosan beads manufacturing.

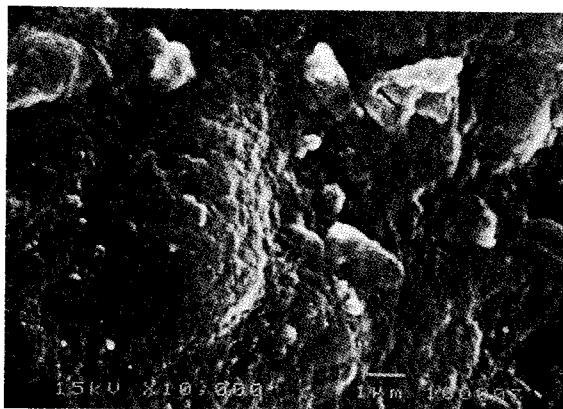


Figure 3. SEM photograph of a chitosan bead dried at room temperature.

었다. 이는 비드 내부에 있는 수분들이 진공증발에 의해 제거되기 이전에 동결되어 내부의 기공을 유지할 수 있기 때문에 비드가 다공성을 유지할 수 있다고 생각되며, 비드의 평균직경은 0.23 cm이었다. BET 측정법에 의한 동결건조된 키토산 비드의 표면적은 290~340 m²/g인 반면에 실온, 진공건조된 키토산 비드 입자의 표면적은 단지 3~5 m²/g으로 동결건조된 비드를 제외한 키토산 비드는 흡착제로 사용하기 어렵다고 생각한다. 동결건조된 다공성 키토산 비드의 N₂ 탈착법에 의한 기공크기 분포들은 Figure 5에 도시하였다. 그림에서 보듯이 비드의 기공의 범위는 약 20~2000 Å이었으며, 평균기공의 크기는 428 Å으로 mesopore 영역에 해당한다. Table 1에 건조법에 의한 키토산 비드의 특성을 나타내었다.

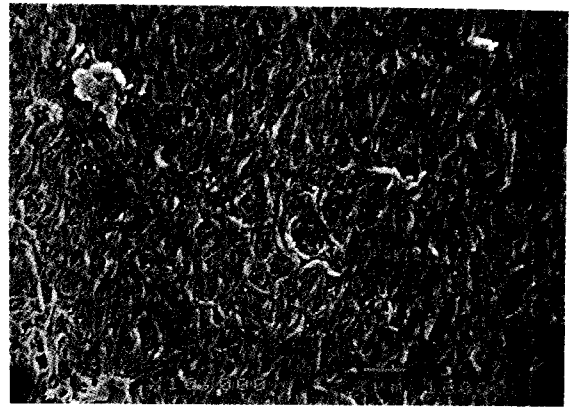


Figure 4. SEM photograph of a chitosan bead dried in a freeze dryer.

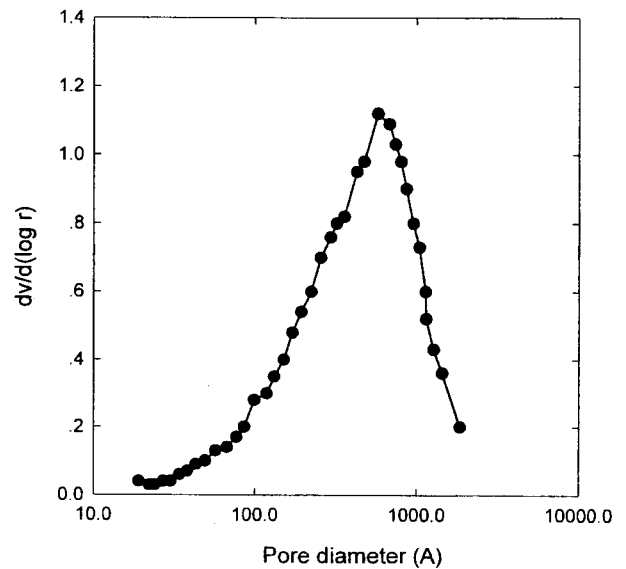


Figure 5. Pore size distribution of porous chitosan beads by N₂ desorption method.

Table 1. Characteristics of Chitosan Bead

Dried type	BET surface area	Average pore diameter	Pore volume
	[m ² /g]	[Å]	[cm ³ /g]
Freeze	290 ~ 340	400 ~ 430	0.6 ~ 1.4
Vacuum Oven Room temp.	3 ~ 5	11 ~ 15	0.0012 ~ 0.002

3.2. 흡착등온선

단일성분의 흡착평형을 나타내는 흡착등온선은 일반적으로 Table 2에 나타낸 간단한 흡착등온선이 널리 사용되고 있다. q_m은 단분자층을 형성하는 포화 흡착량을 나타내며, b, k, n은 흡착 parameters이다. Langmuir 등온식은 흡착표면의 에너지 분포가 비교적 균일한 비기능성 고분자 흡착제에 의한 흡착이 가장 적절하다고 보고되고 있으며[13], 반면에 활성탄과 같이 흡착표면의 에너지가

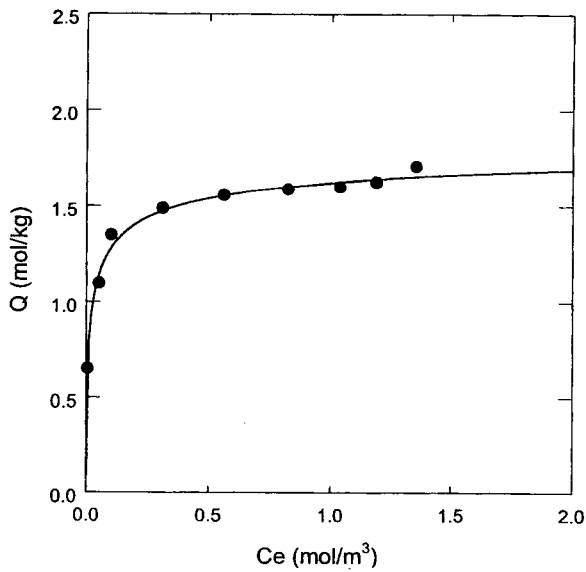


Figure 6. Adsorption isotherm of Cu²⁺ at 25 °C.

Table 2. Various Isotherm Models for Single Component

Isotherm	Equation	Parameters
Langmuir	$q = \frac{q_m b C}{1 + b C}$	q_m, b
Freundlich	$q = k C^{1/n}$	k, n
Sips	$q = \frac{q_m b C^{1/n}}{1 + b C^{1/n}}$	q_m, b, n

불균일하게 분포되었을 경우 Freundlich 등온식이 적합한 것으로 알려져 있다. Sips는 Langmuir와 Freundlich식을 조합한 흡착등온식을 제안하였는데, 비교적 넓은 농도 범위에 걸쳐 흡착평형을 잘 예측할 수 있다. 본 연구에서는 다공성 키토산 비드에 의한 Cu²⁺의 흡착평형 data를 이용하여 흡착등온식을 결정하였다. 흡착등온식의 parameter는 최소 자승법으로 구하였다. Figure 6에 나타난 흡착등온선은 Cu²⁺ 수용액의 잔류농도와 키토산 비드 표면에서 농도가 평형에 도달하였을 때 키토산 비드가 흡착한 흡착량과 Cu²⁺ 수용액 사이의 농도관계를 나타낸 것이다. Table 3은 Freundlich, Langmuir, 그리고 Sips의 흡착등온식에 대한 각각의 Parameter 값과 오차 값을 나타내고 있는데, 이 결과로부터 다공성 키토산 비드에 의한 Cu²⁺의 흡착등온식은 Sips식에 의해 잘 묘사되고 있음을 나타내고 있다.

3.3. 회전식 흡착

다공성 물질에 의한 흡착은 3단계, 즉 입자외부표면의 유체경막에서의 물질전달, 입자내부확산, 입자내부표면에서의 흡착순으로 이루어진다. 위의 3단계 중에서 속도가 가장 느린 단계가 전체의 흡착속도를 지배하게 된다. 흡착제에 의한 물질의 분리과정은 입자 내부에서의 확산과정이 유효단계가 되며 확산계수를 결정하는 방법에는 여러 가지 방법이 제시되고 있으나, 일반적으로 확산모델에 의해 제시된 농도곡선과 실험에 의해 구한 농도곡선을 비교하여 결정한다. 그러므로 확산계수는 흡착제가 갖는 고유한 확산계수라기보다는 여러 가지 요인 즉, 입자내부에서 물질의 이동에 관여하는 세공확산, 표면확산 등 종합적인 저항을 나타내는 유효확산계수

Table 3. Adsorption Equilibrium Isotherms of Cupric Ions

Isotherm Type		
Langmuir	q _m	1.68
	b	30.05
	E(%)	9.58
Freundlich	k	1.68
	n	6.32
	E(%)	6.19
Sips	q _m	1.88
	b	6.32
	n	2.13
	E(%)	1.93

$$* E(\%) = \frac{100}{N} \sum_{k=1}^{\infty} \left[\frac{|q_{exp,k} - q_{cal,k}|}{q_{exp,k}} \right]$$

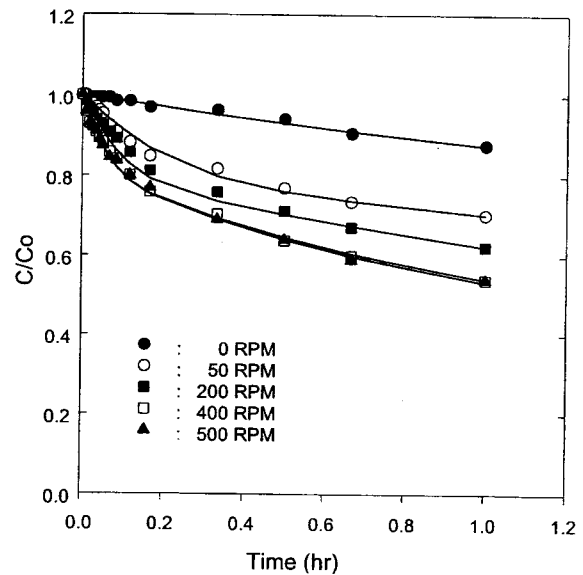


Figure 7. Effect of rpm on batch adsorption of Cu²⁺ at 25 °C.

가 된다. 표면확산모델 (surface diffusion model; SDM)은 흡착이 입자외부의 표면에서 발생하며, 이어서 입자내부의 세공벽을 따라 흡착물질의 확산이 일어난다. 이는 세공벽에 흡착된 흡착물질의 농도 차에 의해 발생한다. 세공확산모델 (pore diffusion model; PDM)은 세공내의 흡착 site에서 일어난다. 세공확산은 물질전달속도를 지배하며, 흡착 site의 에너지가 낮은 경우에만 표면확산이 흡착속도에 영향을 미친다. 또한 세공내에 균일하게 분포된 흡착site를 가지고 있다. 본 연구에서는 세공확산모델을 사용하여 유효확산계수를 구하였다. Figure 7은 회전식 실험시 중요한 요소인 교반기의 rpm의 변화에 따른 경막물질전달계수의 영향을 고찰한 그림이다. 그림에서 보듯이 교반기의 rpm이 0일 경우 경막물질전달계수의 영향이 지배적이어서 물질전달이 거의 일어나지 않은 반면에 400 rpm 이상에서는 경막물질전달계수가 일정하다는 것을 실험적으로 확인할 수 있었으며, 또한 다공성 키토산 비드를 사용하여 Cu²⁺에 대한 회전식 실험결과와 세공확산모델을 이용하여 구한 이론치가 잘 일치함을 보여주고 있다. 그림에서 보듯이 흡착초기에는 입자내부의 확산저항이 무시될 수 있고 표면에서의 농도가 거의 0에 가깝기 때문에 다음과 같은 물질수지식을 세우 물질전달계수 (k_f)를 구할 수 있다.

Table 4. Effective Diffusion Coefficients and Film mass Transfer Coefficients for Cu²⁺

Weight of chitosan bead × 10 ⁴ [kg]	rpm	k _f × 10 ⁵ [m/s]	D _p × 10 ¹⁰ [m ² /s]
2.0	50	0.637	0.802
	200	1.35	1.54
	400	2.00	2.70
	500	2.01	2.80

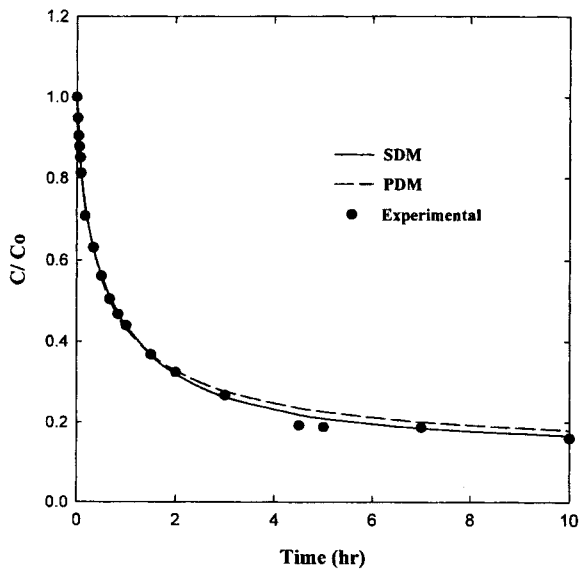


Figure 8. Batch adsorption of Cu²⁺ at 25 °C(C₀ : 1.57 mol/m³).

$$V \left(\frac{dC_b}{dt} \right) = -k_f a (C_b - C_s) = -k_f a C_b \quad (1)$$

$$C_b = C_{b0} \quad \text{at } t = 0 \quad (2)$$

여기서 V는 용액의 부피 (m³), a는 흡착제의 표면적 (m²)을 나타낸다.

윗 식의 최종 해는 다음과 같다.

$$\ln \left(\frac{C_b}{C_{b0}} \right) = \frac{k_f a}{V} \cdot t \quad (3)$$

Eq. (3)에서 $\ln \left(\frac{C_b}{C_{b0}} \right)$ vs. t 을 plot하여 기울기로부터 물질전달 계수를 구할 수 있었으며, 그 결과를 Table 4에 나타내었다. Figure 8은 다공성 키토산 비드를 교반속도 400 rpm에서 회분식 실험결과를 세공확산모델과 표면확산모델을 이용하여 구한 실험치와 이론치를 비교한 그림으로 실험치와 이론치가 잘 일치함을 보여주고 있다. 다공성 키토산 비드에 의한 Cu²⁺의 흡착은 세공확산과 표면확산이 병행하여 이루어지고 있으나, 이들의 값은 물질전달 계수의 값과 비교하여 볼 때 매우 작은 값이기 때문에 입자내부의 확산이 전체흡착공정의 율속단계인 것으로 생각된다.

3.4. 고정층 흡착특성

흡착분리공정은 고정층 장치를 이용하여 분리되어야 할 물질과

Table 5. Experimental Conditions for Fixed-bed Experiments

Initial conc. [mol/m ³]	Bed length [m]	Flow rate [m/sec] × 10 ⁴	Bed porosity [-]	Packing density [kg/m ³]
0.787	0.2	0.60	0.39	27.6
1.574	0.3	1.54		

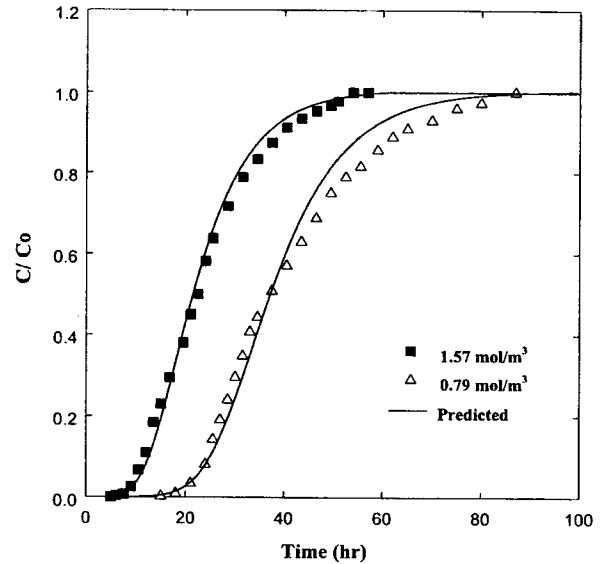


Figure 9. Comparison of breakthrough curves of Cu²⁺ ions as a function of concentration (h: 0.2 m, V_s: 6.01 × 10⁻⁵ m/sec, 25 °C).

흡착제와의 친화도 차이에 의한 비교적 급격한 파과곡선을 얻을 수 있으며, 파과시간과 파과곡선의 정확한 계산은 고정층의 흡착용량이나 재생시간 등을 예측할 수 있게 함으로 실제의 수처리 조작에 있어서 매우 중요하다. 따라서 고정층 내에서 흡착물질의 거동을 규명하기 위해서는 성분들의 파과곡선을 실험적으로 구하고 이를 모사하여 연구되어야 하며, 파과곡선을 모사할 경우 흡착평형과 물질이동현상을 함께 고려해야 한다[13]. 흡착제 입자 주변에 유체가 부딪히면서 유체의 분열과 재배합에 따른 축방향 분산은 흡착 등온선이 매우 favorable할 경우 아래 식으로부터 축방향 분산계수를 구할 수 있다.

$$\frac{D_L}{2vR_p} = \frac{20}{\varepsilon} \left(\frac{D_m}{2vR_p} \right) + \frac{1}{2} = \left(\frac{20}{Re Sc} + \frac{1}{2} \right) \quad (4)$$

구형입자에 대한 경막물질전달계수와 분자확산계수는 여러 관계식으로부터 구할 수 있지만, 본 연구에서는 eqs. (5)와 (6)식으로부터 구하였다.

$$Sh = \frac{2k_f R_p}{D_m} = 2.0 + 0.6 Re^{0.5} Sc^{0.33} \quad (5)$$

$$D_{AB} = \frac{7.4 \times 10^{-12} (\phi M_B)^{1/2} T}{\mu_B V_A^{0.6}} \quad (6)$$

Table 5에 고정층 흡착에 사용된 실험조건을 나타내었다. Figure 9는 고정층 탑의 높이를 0.2 m, 공급류의 유속을 6.01 × 10⁻⁵ m/s로 일정하게 유지시키면서 공급류의 농도의 변화에 대한 다

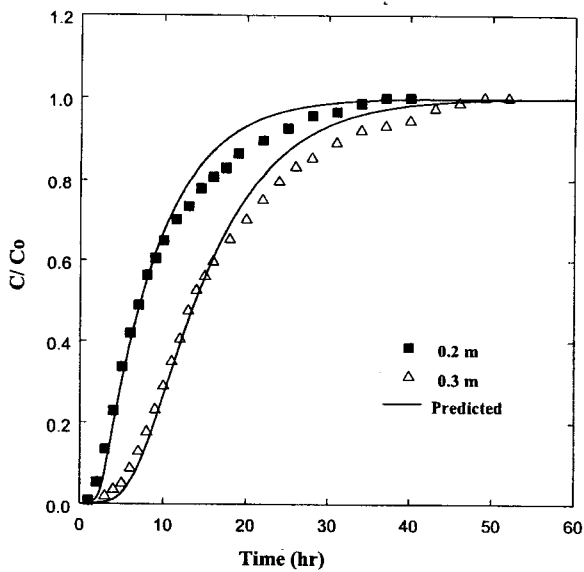


Figure 10. Comparison of breakthrough curve of Cu²⁺ ions as a function of bed height (Co: 0.79 mol/m³, Vs: 1.20×10⁻⁴ m/sec, 25 °C).

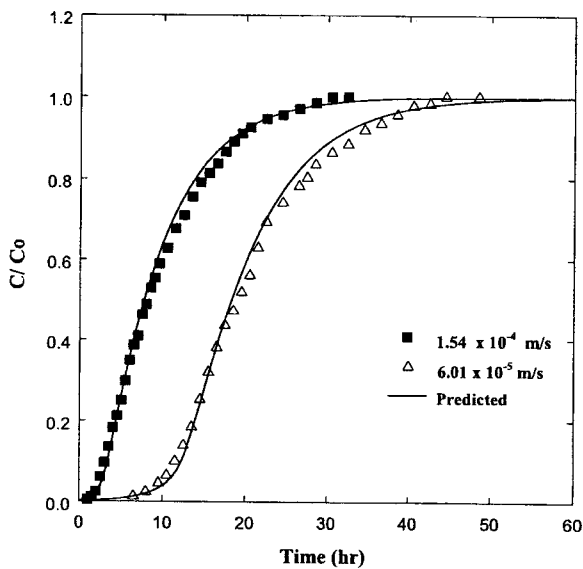


Figure 11. Comparison of breakthrough curve of Cu²⁺ ions as a function of velocity (h: 0.3 m, Co: 1.57 mol/m³, 25 °C).

공성 키토산 비드의 파과곡선을 보인 것이다. 그림에서 보여주고 있는 바와 같이 흡착물질의 유입농도가 증가하면 파과가 빨리 진행되고 있음을 알 수 있었다. 실험을 통하여 얻어진 Cu²⁺의 파과곡선은 이용된 모델에 의해서 비교적 정확하게 묘사됨을 알 수 있었다. Figure 10은 공금류의 농도가 0.79 mol/m³인 Cu²⁺을 1.20×10⁻⁴ m/s의 유속으로 정량펌프를 사용하여 bed의 상향으로 일정하게 보내면서 bed의 높이에 따른 파과곡선의 변화를 나타내고 있는 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 충전층의 길이가 길어짐에 따라 파과시간이 변하지만 파과곡선의 모양은 변하지 않고 일정한 형태를 보여주고 있으며, LDFA모형을 이용하여 묘사된 파과곡선이 실험값과 잘 일치함을 보여주고 있다. Figure 11은 Cu²⁺의 초기 농도가 1.57 mol/m³ 고정층 탑의 높이를 0.3 m에서 공금류의 유속의

변화에 대한 흡착제와 피흡착제 사이의 파과곡선을 나타낸 그림이다. 그림에서 보여 주고 있는 바와 같이 흡착물질의 유입 속도가 증가하면서 파과가 빨리 진행되고 있음을 알 수 있었는데 이는 유속이 빠를수록 물질전달 속도가 증가하기 때문으로 당연한 결과라고 생각된다.

4. 결 론

평균분자량이 8.2×10⁵, 탈아세틸화도가 85%인 키토산을 졸-겔법에 의해 키토산 비드를 제조하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 키토산 비드는 실온 및 진공건조시 비드의 shrinking에 의한 비다공성이었지만 동결건조기를 이용한 키토산 비드는 다공성임을 확인할 수 있었다.
- 2) 단일성분의 Cu²⁺에 대한 흡착평형은 Sips식으로 잘 묘사할 수 있었다.
- 3) 측방향 분산계수는 Wakao 상관 식으로부터 구할 수 있었는데 그때의 값은 4.10×10⁻⁷ m/s이었으며, Ranz & Marshall식으로부터 구한 경막물질전달계수는 6.49~7.60×10⁻⁶ m/s이었다.
- 4) Cu²⁺의 농도와 유입속도가 증가할수록, 또한 충전층의 높이가 낮을수록 파과곡선은 빨리 형성되었다.
- 5) 고정층에서 흡착거동은 LDFA (linear driving force approximation)으로 잘 묘사할 수 있었다.
- 6) 다공성 키토산 비드는 Cu²⁺을 회수하는데 우수한 흡착제임을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 1996년도 전남대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

사 용 기 호

- a* : surface area of sorbent particle, m².
- b* : adsorption parameter.
- C_b* : concentration in the fluid phase, mol/m³.
- C₀* : initial concentration in the fluid phase, mol/m³.
- C_e* : concentration in the fluid phase at equilibrium, mol/m³.
- C_s* : concentration on the surface of adsorbent, mol/m³.
- D_L* : axial dispersion coefficient, m²/sec.
- D_m* : molecular diffusion coefficient, m²/sec.
- D_p* : effective pore diffusion coefficient, m²/sec.
- D_s* : effective surface diffusion coefficient, m²/sec.
- DAC: degree of deacetylation, %.
- E* : average percent deviation, %.
- k* : Freundlich constant.
- k_f* : film mass transfer coefficient, m/sec.
- k_s* : intraparticle mass transfer coefficient, m/sec.
- M_b* : molecular weight of solvent B.
- n* : Freundlich constant.
- R_p* : adsorbent particle radius.
- q_m* : amount adsorbed for monolayer formation, mol/kg.
- Q* : amount adsorbed, mol/kg.
- t* : time, sec or hr.
- T* : temperature, °C or K.
- V* : volume of solution, m³.

V_A : molar volume of solute A, m^3/mol .
 V_s : superficial velocity, m/sec .

그리스 문자

ε : void fraction.
 v : interstitial velocity, m/sec .
 μ_B : viscosity of solvent B, cp .
 ϕ : association factor of solvent B.

참 고 문 헌

1. G. A. F. Roberts, "Chitin Chemistry", Macmillan Press LTD, London, 1(1992).
2. Y. B. kim, "첨단기술의 신소재 키틴과 키토산", 16(1991).
3. K. S. Choi, Y. W. Ryu, Polymer(korea), 23, 4(1990).
4. S. K. Cho, S. J. Kim, B. O. Jung, J. J. Kim, K. S. Choi, Y. M. Lee, *J. of Korean Ind. & Eng. Chem.*, 5, 899(1994).
5. C. J. King, "Separation and Purification: Critical Needs and Opportunities; Committee on Separation Science and Technology", National Academy Press, Washington, DC (1987).
6. R. A. A. Muzzarelli, "Natural Chelating Polymers", Pergamon Press, New York(1973).
7. R. A. A. Muzzarelli, "Chitin", Pergamon Press, Oxford(1977).
8. M. S. Masri, F. W. Reuter and M. Friedman, *J. Appl. Polym. Sci.*, 18, 675(1974).
9. G. L. Rorrer and T. Y. Hsien, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 2170(1993).
10. C. G. Park, Y. M. Lee, J. H. Kim, and C. N. Jeong, *J. of Korea Ind. & Eng. Chem.*, 4, 583(1993).
11. G. L. Clark and A. F. Smith, *J. Phys. Chem.*, 40, 863(1936).
12. K. Nishimura, *J. of Biomed. Mater. Res.*, 20, 1359(1986).
13. H. Moon, and C. Tien, *Chem. Engng Sci.*, 43, 1269(1988).