



키토산 비드의 교차결합(crosslinking)과 건조공정이 흡착속도에 미치는 영향

The effect of crosslinking and dry for the adsorption rate on the chitosan bead

신정우·김태훈·이영민·안병렬*

Jeongwoo Shin·Taehoon Kim·Youngmin Lee·Byungrul An*

상명대학교 건설시스템공학과

Department of Civil Engineering, Sangmyung University

pp. 259-275

pp. 277-284

pp. 285-292

pp. 293-300

pp. 301-309

ABSTRACT

Chitosan, natural organic polymer, has been applied in water treatment as adsorbent due to non-toxic for human being. The amino group as functional group, can interacts with cation and anion at the same time. The prepared chitosan bead (HCB) was crosslinked to increase chemical stability (HCB-G) and both HCB and HCB-G were prepared to increase physical strength by drying referred to DCB and DCB-G, respectively. The adsorption effect for crosslinking and drying for four types of chitosan bead was tested using pseudo first order (PFO), pseudo second order (PSO), and intraparticle diffusion model (ID). Regardless of PFO and PSO, the order of K, rate constant, is as followed: HCB > HCB-G > DCB > DCB-G for Cu(II) and phosphate. Drying leading to contraction of bead significantly reduced adsorption rate due to reduce the porosity of chitosan. In addition, crosslinking also negatively effect on adsorption rate. When compared with Cu(II) using hydrogel bead, phosphate showed higher value than Cu(II) for PFO and PSO. The application of ID showed that both hydrogel beads (HCB and HCB-G) obtained a very low R² ranging to 0.37 to 0.81, while R² can be obtained to over 0.9 for DCB and DCB-G, indicating ID is appropriate for low adsorption rate.

Key words: Adsorption, Chitosan bead, Intraparticle diffusion, Kinetic

주제어: 흡착, 키토산 비드, 내부확산, 반응속도

Received 5 August 2021, revised 14 August 2021, accepted 15 August 2021.

*Corresponding author: Byungrul An (E-mail: bran@smu.ac.kr)

- 신정우 (석사과정) / Jeongwoo Shin (Master Student)
충청남도 천안시 동남구 상명대길 31, 31066
31, Sangmyeongdae-gil, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do, Republic of Korea
- 김태훈 (석사과정) / Taehoon Kim (Master Student)
충청남도 천안시 동남구 상명대길 31, 31066
31, Sangmyeongdae-gil, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do, Republic of Korea
- 이영민 (연구원) / Youngmin Lee (Researcher)
충청남도 천안시 동남구 상명대길 31, 31066
31, Sangmyeongdae-gil, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do, Republic of Korea
- 안병렬 (조교수) / Byungrul An (Assistant Professor)
충청남도 천안시 동남구 상명대길 31, 31066
31, Sangmyeongdae-gil, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do, 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.

1. 서 론

천연유기고분자(natural organic polymer)는 환경과 인체에 무해하기 때문에 인체의 의약품 전달에 사용되었으며, 이후 수처리를 위한 관련 연구가 진행되었다 (Wang et al., 2011; Zhao et al., 2007). 이 중 키토산(chitosan)은 다른 천연유기고분자와 달리 고분자사슬(polymer chain)에 있는 아미노기(amino group)에 의해 수처리시 독특한 특징을 가지고 있다. 아미노기는 수중의 pH에 의해서 NH_2 또는 NH_3^+ 로 존재를 하며, 다양한 pK_a 값이 제시되었으나 일반적으로 6.0-7.0 사이의 값을 가지고 있다 (An, 2020). 이는 pH가 중성인 상태에서는 NH_2 와 NH_3^+ 로 동시에 존재한다는 것을 나타낸다. 이런 특징을 이용하여 Kim and An (2021)은 Cu(II)와 As(V)를 각각 ~6 과 ~4 $\mu\text{mol/g}$ 동시 제거가 가능한 것으로 나타내었다.

키토산 비드(CB)는 4종류의 형태로 수처리에 적용이 가능하다. CB 합성 시, 수화젤(hydrogel) 형태로 존재(HCB)하며, HCB의 경우, 물리화학적 강도가 약하기 때문에 Glutaraldehyde(GA)를 이용한 교차결합(crosslinking)을 통하여 화학적 강도를 증가시킬 수 있다. 즉, 산성 조건에서도 구형의 비드를 유지할 수 있다. 하지만 물리적 강도는 확보되지 않은 상태이다. 이를 극복하기 위하여 CB의 건조를 통해 물리적 강도를 높일 수 있다. An and Choi (2019)의 경우, 4종류의 CB를 이용하여 교차결합(crosslinking)과 건조가 제거 효율에 미치는 영향에 관한 연구를 진행하였다.

CB를 이용한 수중에서의 오염물질 제거는 흡착에 의하여 고체와 액체/기체의 경계면과 표면에서 발생하는 현상이며, 이는 오염물질의 제거속도에 영향을 미치고 있다. 흡착반응속도는 회분식 실험을 이용하여, 수중에서의 특정 오염물질(adsorbate)의 농도 변화를 이용하여 고형물(adsorbent)의 흡착량 변화를 이용해서 물질이동(mass transfer)의 속도를 결정할 수 있다 (Ho and McKay, 1998a; Lee, 2005).

키토산의 아미노기는 탈아세틸화(deacetylation)의 정도에 의하여 결정되기 때문에, 상업적으로 이용하여 수처리에 적용하기 위해서는 보다 명확한 반응속도의 비교가 필요하다. 또한, 아미노기는 수중의 pH에 의해서 NH_2 와 NH_3^+ 가 결정되는 양성자화(protonation)의 정도에 따라 양이온과 음이온의 제거효율이 결정될 수 있다. 이런 특성을 명확히 하기 위해 다양한 연

구가 진행되었지만, 흡착 속도에 관한 연구는 아직 부족하다. 이를 위해 유사 1차와 2차 반응속도모델(pseudo first and second order reaction)을 이용한, 비선형식과 선형식을 이용하여 물리/화학적 흡착 메커니즘 설명이 가능한 것으로 알려져 있다 (Magdy and Altaher, 2018).

본 연구에서는 반응시간(h)에 따른 흡착량(mg/g)을 이용하여 PFO와 PSO 모델에 적용하고, 이를 이용하여 반응상수(K_1 과 K_2) 값을 비교하여, 물리화학적 강도를 높이기 위하여 진행한 건조와 교차결합이 Cu(II)와 인산염의 반응속도에 미치는 영향을 분석하였다. 이를 위해서 PFO와 PSO 비선형식과 선형식을 이용하여 비교를 진행하였으며 또한, 내부확산모델(intraparticle diffusion model)을 이용하여 흡착 메커니즘 규명을 수행하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 CB 합성

키토산 분말(flake)을 산성 용액에 용해한 후 키토산 용액을 준비하여 비드의 형태로 합성한다(Kim and An, 2021). 합성된 CB에 Glutaraldehyde(GA)를 이용하여 교차결합을 진행하고, 각 각의 CB를 건조시켜 4종류의 CB를 준비한다. 간단한 합성과정은 5g의 키토산 분말을 195 g의 1% HCl 용액에 첨가하여 2.5(wt.%) 농도로 실온에서 최소 24시간의 충분한 교반 시간을 이용하여 키토산 용액을 준비한다. 준비된 키토산 용액을 300 mL 뷰렛을 이용하여 1 M NaOH 용액에 중력을 이용하여 적정한다. 이때 주의할 점은 교반 시, 용액의 온도가 높으면 키토산의 용해 속도는 빨라져서 점도는 낮아져 일정한 적정을 유지하기 어렵다. 또한, NaOH 용액의 교반 속도가 너무 빠를 경우, 비드가 파괴될 가능성이 있으며, 느릴 경우에는 비드간의 엉김현상이 발생할 수 있기 때문에 60-100 rpm의 교반 속도가 적합한 것으로 판단된다. 완성된 구형의 CB는 다량의 OH를 제거하기 위해서 pH가 7-8이 될 때까지 DI(deionized water)를 이용해 세척을 한다(HCB). 이후, GA를 이용하여 교차결합을 진행(HCB-G)하고, HCB와 HCB-G를 60°C의 오븐을 이용하여 건조하였다. 건조된 HCB와 HCB-G를 각 각 DCB와 DCB-G로 명명한다.



2.2 Kinetic 실험

회분식 실험을 통해, 시간에 따른 Cu(II)와 인산염의 농도를 식 (1)을 이용하여 흡착량을 측정하였다.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{W} \quad (1)$$

여기서, q_t 는 시간 t 에 대한 흡착량(mg/g)을 나타내며, C_0 는 초기 Cu(II)와 인산염 농도(mg/L), C_t 는 시간 t 에서 용액의 농도(mg/L), V 는 용액의 부피(L), W 는 흡착제의 질량(g)이다. 회분식 실험은 Cu(II)와 인산염의 초기농도를 각각 20, 30 mg/L로 하였으며, 일정한 시간(1, 3, 6, 12, 24, 48 h)에 상등액을 추출한 후 측정하여 흡착량을 구하였다.

2.3 유사 1차/2차 반응속도 모델

흡착반응속도에 관련된 가장 일반적인 방법은 유사 1차와 2차 반응 모델이다. 유사 1차 반응 모델(PFO)은 Lagergren (1898)에 의해 처음 제시되었으며, 식(2)와 (3)으로 표현 할수 있다. 유사 2차 반응식(PSO)은 Blanchard et al. (1984)에 의해 처음 제안되었으며, Ho (1995)에 의해서 식(4)와 (5)를 사용하고 있다.

$$\frac{dq}{dt} = K(q_e - q_t) \quad (2)$$

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$\frac{dq}{dt} = K(q_e - d_t)^2 \quad (4)$$

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (5)$$

여기서, K_1 과 K_2 는 유사1차와 2차 반응속도 상수 (/hr), q_e 는 평형상태에서 흡착제 단위 g당 흡착된 오염물질의 흡착량(mg/g), q_t 는 반응시간 t 에 대해 흡착제 단위 g당 흡착된 오염물질의 흡착량(mg/g) 그리고 t 는 반응시간(hr)을 나타낸다.

2.4 실험 분석

Cu(II)와 인산염의 분석은 ICP-OES(Optima 2000, USA)와 분석 키트를 이용 하였으며, DR 3900(HACH,

USA) 과 HS-1000Plus(HUMAS, Korea)를 사용하여 검 증 및 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PFO와 PSO

준비된 4종류의 CB를 이용한 시간에 따른 제거효 율을 비교하였으며, 흡착량(q_t)을 이용하여 PFO와 PSO를 적용하여 Cu(II)와 인산염의 흡착속도를 구하 였다.

CB를 이용한 수중오염물질의 제거는 아미노기에 의한 것으로 음이온의 경우는 식(6)처럼 산성 조건에 서 NH_3^+ 에 의한 정전기력에 의한 흡착이 진행되며, 양 이온의 경우는 식(7)에서처럼 중성과 염기성에서 NH_2 의 배위결합을 통해서 제거가 가능하다.

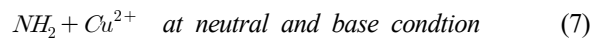


Fig. 1을 통해서 얻을 수 있는 결과는 hydrogel 비드의 경우, Cu(II)와 인산염 모두에서 건조 비드보다 초기 기울기 값이 크다는 것을 알 수 있다. 또한, 비드의 종류에 관계없이 교차결합된 비드는 초기의 기울기가 감소하고 있다.

보다 정량적인 비교를 위해, 식(3)과 (5)를 이용하여 K_1 과 K_2 의 값을 구한 후 비교하였다. Fig. 2와 3은 PFO와 PSO를 이용한 비선형 결과를 나타내고 있으 며, Table 1은 각 각의 모델링을 통해 구한 값을 나타 내고 있다. Table 1에서, PFO와 PSO의 모든 경우에서 R^2 값이 0.9 이상을 나타내고 있다. 이를 바탕으로, K_1 과 K_2 의 절대값을 서로 비교할 수는 없지만, K_1 과 K_2 의 각 각에 대한 상대적 비교를 통해서 Cu(II)와 인산 염 모두에서, K 값의 크기는 $HCB > HCB-G > DCB > DCB-G$ 의 순으로 나타난다. 이는 hydrogel 비드의 오 염물질 제거 속도가 빠르다는 것을 알 수 있으며, 이 는 hydrogel 비드에서 흡착이 빠르게 진행됨을 나타낸 다. 또한, 교차결합을 진행한 CB의 경우, K_1 과 K_2 값 모두에서 감소한다. 건조된 비드에서 반응속도가 낮 아지는 것은 공극의 막힘 현상에 의한 것으로 예상할 수 있다. 즉, 건조 시 물로 채워져 있던 공극이 건조가 진행되는 동안, 고분자 체인간의 수축에 의해 공극의

Table 1. Parameters of the non-linear pseudo first and second order kinetic

	Parameter	PFO				PSO			
		HCB	HCB-G	DCB	DCB-G	HCB	HCB-G	DCB	DCB-G
Cu(II)	K_1	0.620	0.302	0.0931	0.0334	0.128	0.0771	0.0174	0.00531
	q_e	6.66	5.08	5.37	3.64	7.12	5.55	6.26	5.07
	R^2	0.971	0.929	0.990	0.994	0.991	0.977	0.996	0.995
Phosphate	K_2	1.29	0.638	0.0913	0.0380	0.242	0.0796	0.00502	0.00209
	q_e	11.0	12.3	17.5	11.2	11.4	13.0	20.6	15.2
	R^2	0.999	0.929	0.993	0.996	0.995	0.972	0.996	0.996

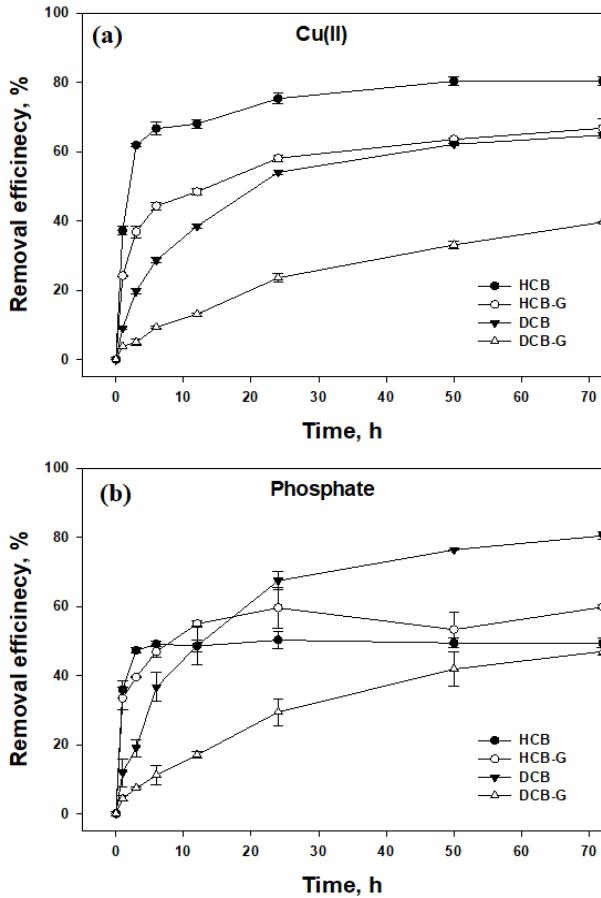


Fig. 1. Cu(II) (a) and phosphate (b) removal efficiency for four types of chitosan bead (CB) as a function of time.

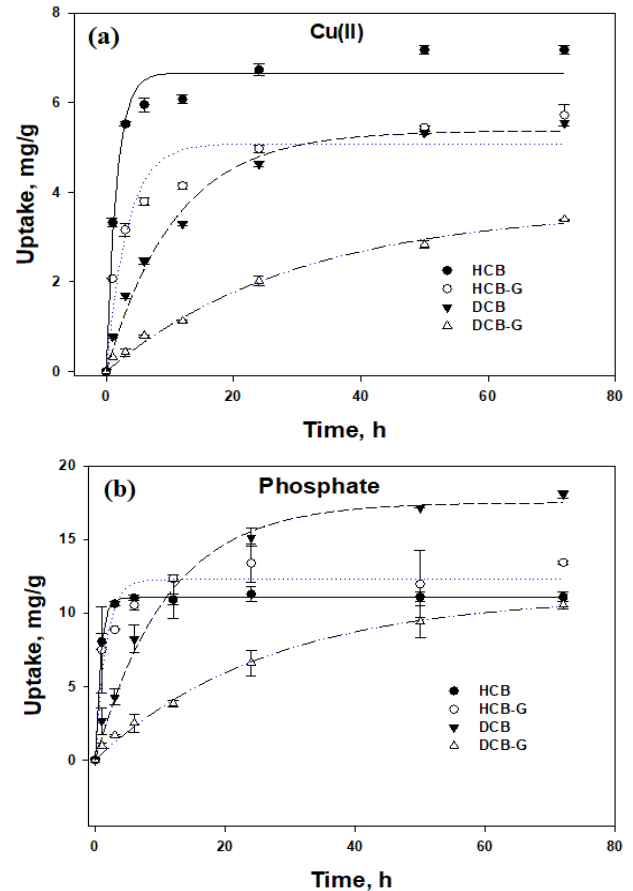


Fig. 2. Pseudo first order kinetic for Cu(II) (a) and phosphate (b) using four types of CB.

막힘 현상이 발생되었다. 화학적 강도를 향상시키기 위해 GA를 이용한 교차결합의 경우 HCB-G와 DCB-G의 모든 경우에서 비드 내의 공극의 크기를 감소시켜 반응속도 감소의 원인이 되는 것으로 판단된다.

인산염과 Cu(II)의 K_1 값 비교 시 인산염은 hydrogel 비드에서 2배 정도 높은 값을 나타내고 있으며, 건조 비드에서는 비슷한 값을 나타내고 있다. 이런 결과는

인산염의 흡착 반응이 hydrogel 비드에서 Cu(II)보다 빠르다는 것을 나타내고 있으며, 건조 비드에서는 반응속도에 차이를 구별할 수 없는 것으로 보인다. K_2 비교 시, HCB의 경우 K_1 과 같이 인산염에서 값이 2배가 되었으나, HCB-G의 경우는 인산염과 Cu(II)의 값이 비슷하며 건조 비드의 경우는 오히려 Cu(II)에서 2배가량 높은 K_2 값을 보여준다. 하지만 절대적인 값의

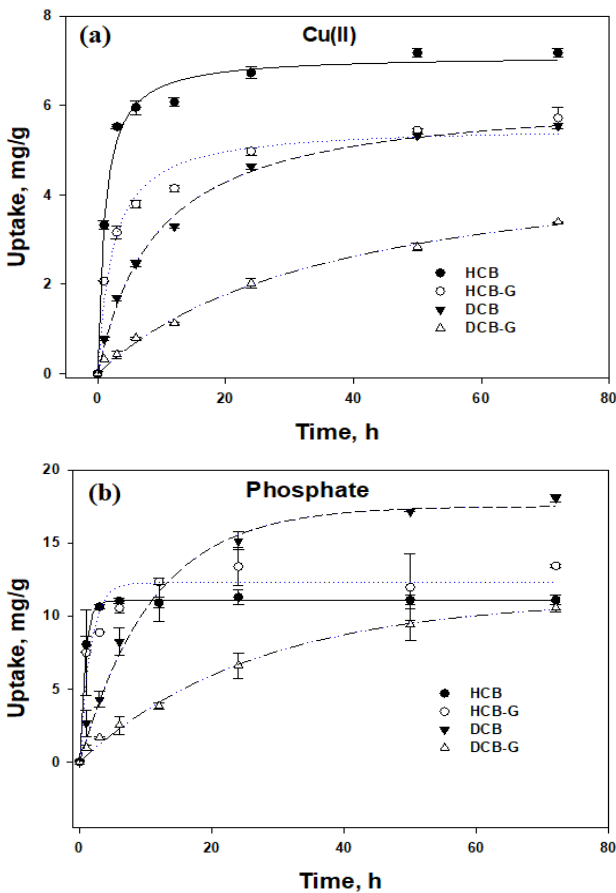


Fig. 3. Pseudo second order kinetic for Cu(II) (a) and phosphate (b) using four types of CB.

크기가 너무 작기 때문에 조그만 오차에도 크게 영향을 받을 수 있다. PSO를 이용하였을 경우에도 비슷한 경향을 나타내고 있으나, 건조비드에서 Cu(II)와 인산염의 반응속도에서 분명한 차이를 나타내고 있다. 용액의 pH가 5.5인 경우, Visual MINTEQ 프로그램을 이용하였을 때, Cu(II)와 인산염은 Cu(II)와 PO₄³⁻의 형태로 각각 93과 92%의 비율로 존재하고 있다. 즉, 분자량 및 분자의 크기에 의한 흡착 속도에 미치는 영향보다는 CB 내의 공극의 의해서 K값에 보다 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

3.2 건조의 영향

건조 과정에서 HCB와 HCB-G의 수분 함량이 전체 질량의 95.7과 94.7%로 측정되었으며, 입자의 크기는 68.7과 67.6%의 감소가 이루어졌다 (An and Choi, 2019). 즉, hydrogel 비드의 공극이 명백히 건조 비드

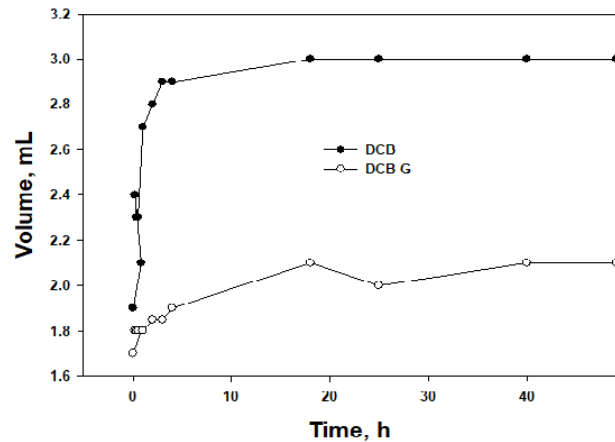


Fig. 4. The change of total volume at a function of time for DCB and DCB-G.

보다는 큰 것으로 보인다. Fig. 4는 시간에 따른 DCB와 DCB-G의 부피 변화를 나타내고 있다. DCB-G의 경우 비드의 팽창이 크게 나타나지 않고 있으며, 이는 GA의 의한 고분자사슬의 결합력에 의해서 팽창이 쉽게 이루어지지 않는 것으로 보인다. 비드의 팽창은 DCB와 DCB-G의 경우 1시간 경과 후에 전체 팽창의 90과 86%를 회복하고 있다. 하지만 HCB와 HCB-G의 원상으로 회복은 되지 않는다. 즉, 수용액에서의 반응에서 건조 비드는 비드의 팽창으로 인한 흡착반응속도의 증가는 크게 나타나지 않는 것으로 판단된다. 이는 비드의 수축에 의한 공극의 감소가 흡착제거속도에 미치는 영향을 직접적으로 나타내고 있다. 건조 공정은 특히 천연고분자물질을 기반으로 한 경우 표면적의 감소가 발생하며 이는 흡착능의 감소를 이끌 수 있으며(Hubbe, 2021), 비가역적으로 미세 또는 마이크로 기공을 폐쇄하여 흡착능을 감소시킨다 (Ibbett et al., 2007; Inglesby and Zeronian, 1996).

3.3 PFO와 PSO의 선형화

식(8)과 (9)는 PFO와 PSO의 가장 일반화되어 있는 선형식이다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (8)$$

$$t_{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

PFO와 PSO 선형식에 대한 몇 가지 문제점이 언급되

Table 2. Parameters of the linear pseudo first and second order kinetic

Contaminant	Parameter	PFO								PSO			
		HCB		HCB-G		DCB		DCB-G		HCB	HCB-G	DCB	DCB-G
		0≤6h	0≤72h	0≤6h	0≤72h	0≤6h	0≤72h	0≤6h	0≤72h	0≤72h	0≤72h	0≤72h	0≤72h
Cu(II)	K_1	0.366	0.274	0.214	0.0687	0.0998	0.0838	0.0374	0.0370	0.147	0.0743	0.0304	0.0125
	q_e	5.14	3.09	4.24	3.36	5.18	9.31	3.56	6.38	8.80	7.64	7.78	5.88
	R^2	0.908	0.441	0.923	0.604	0.981	0.816	0.944	0.753	0.921	0.825	0.782	0.441
Phosphate	K_2	1.03	0.364	0.288	0.0580	0.101	0.0768	0.0397	0.0389	0.860	0.0789	0.00745	0.00490
	q_e	9.65	2.64	8.89	5.13	17.2	16.1	10.9	11.1	11.1	13.2	19.6	12.4
	R^2	0.998	0.506	0.882	0.819	0.981	0.998	0.951	0.996	1.00	0.995	0.986	0.908

고 있다. 식(3)을 이용한 PFO의 경우, 다양한 선형식으로 나타내고 있으나, Tran et al. (2017)은 식(8)을 제외하고 모두 적절하지 않은 표현식이라 언급하고 있으며, 다른 하나는 반응시간에 대한 부분이다. 선형 PFO의 경우, 초기 반응시간만의 적용에 적합한 것으로 나타나고 있다 (Ho and McKay, 1998b). 또한, 식(8)에서 보는 것과 같이 q_t 값이 q_e 값보다 클 경우, 식이 성립되지 않는다. 이런 문제점에도 식(8)을 이용하여 선형식 PFO를 가장 많이 적용하고 있다. 하지만 많은 연구에서 PFO 선형식의 적용에 전체반응시간을 고려하였을 경우, 매우 낮은 R^2 값 때문에 하나의 직선식으로 나타나지 않고, 초기 시간과 이후의 시간으로 구간을 구분하여 나타내고 있다 (An, 2020; Lin and Wang, 2009; Moussout et al., 2018). 본 연구에서도 유사한 결과를 얻을 수 있다. Fig. 5와 Table 2에서 전체 반응시간을 적용하였을 때, hydrogel 비드의 경우 R^2 의 값은 0.441까지 감소하고 있다. 이를 초기 6시간 이내로 한정하였을 경우, R^2 의 값은 모든 경우에서 0.9 이상의 값을 가진다. 건조 비드의 경우, hydrogel 비드와는 다른 양상을 보이는데, 전체 반응시간을 적용하였을 때에도 높은 R^2 값을 나타내고 있으며, 인산염의 경우에는 0.99 이상의 값을 나타낸다. Fig. 1의 결과에서, 건조 비드는 초기 반응속도가 상대적으로 느린 것으로 나타나고, 느린 반응속도의 경우에는 선형 PFO 적용이 더욱 적합한 것으로 보인다. 이는 초기 반응속도가 빠른 경우, 선형 PFO 적용에 한계가 있음을 나타내고 있다.

선형 PSO의 적용에도 몇 가지 문제점이 제기되고 있다 (Tran et al., 2017). 첫째는 잘못 변형된 선형식이 제시되고 있다는 것과 둘째는 선형 PSO를 이용해 흡착 메커니즘을 결정하려는 시도이며, R^2 의 값이 클수록 화학적 결합에 의한 것으로 해석이 된다는 것이다.

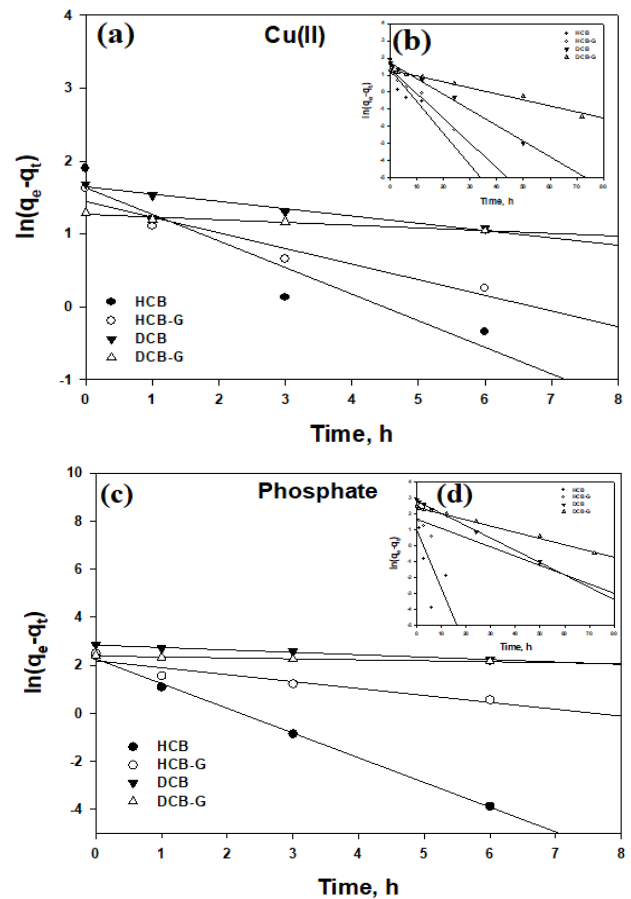


Fig. 5. Linear pseudo first order kinetic for Cu(II) at 0≤6h(a) and 0≤72h (b) and phosphate at 0≤6h(c) and 0≤72h (d) using four types of CB.

하지만 직접적으로 비교는 논쟁의 대상이 될 수 있다. 오히려 흡착메커니즘은 분석기술(FTIR, SEM, 질소 등 온 흡착, TGA/DTA) 등을 통해서 해석하는 것을 제안하고 있다 (Tran et al., 2017). Fig. 6과 Table 2의 값을 비교하였을 경우 선형 PFO보다 높은 값을 나타내고

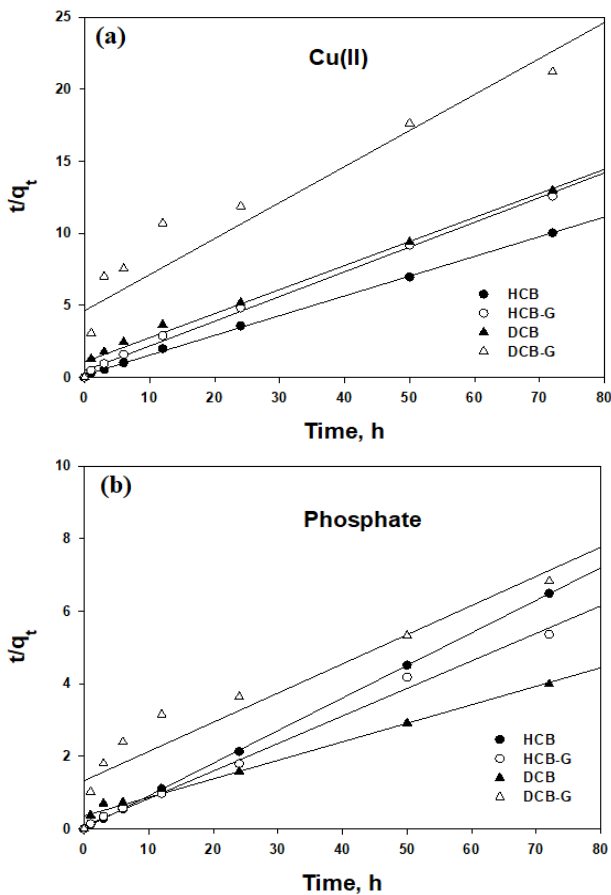


Fig. 6. Linear pseudo second order kinetic for Cu(II) (a) and phosphate (b) using four types of CB.

있으며, 비선형의 값보다는 낮은 값을 가진다. 전체적인 값의 비교를 통하여 비선형 PFO와 PSO 모델 적용이 적합한 것으로 판단된다.

3.4 내부확산

Weber and Morris (1963)에 의한 내부확산모델은 공극을 가지고 있는 고형물 흡착에 가장 보편적으로 사용되고 있으며, 내부확산모델 식(10)으로 표현할 수 있다.

$$q_t = K_{id}\sqrt{t} + C \quad (10)$$

q_t 는 시간(h)에 따른 흡착량(mg/g), K_{id} 는 내부확산 속도상수, C는 상수이며 표면경계면(film) 두께를 나타낼 수 있다 (An, 2020; Magdy and Altaher, 2018). 식(10)의 적용은 Crank (1956)의 식과는 달리 확산계수를 고려하지 않고 있으며, 식(10)을 이용한 해석은 직

선적이고 원점을 지날 경우 표면경계면의 확산은 무시되며 내부확산에 의해서 확산속도가 결정된다고 할 수 있다. 하지만 많은 연구에서는 2개 이상의 구간으로 구분한 결과를 보여준다 (Doke and Khan, 2017; Vadivelan and Kumar, 2005). 즉, 2개 이상의 확산(표면 확산과 내부확산)이 동시에 전체 확산 속도에 영향을 미치는 것으로 예상된다. Fig. 7과 Table 3에서 보는 것과 같이, Cu(II)와 인산염에 관계없이 hydrogel 비드의 경우 R^2 의 값은 0.37까지 감소하고 있다. 반면 건조 비드의 경우 R^2 의 값이 모든 경우에서 0.9 이상을 나타낸다. 특히 DCB-G의 경우 0.99 이상의 값을 얻을 수 있다. 이는 hydrogel 비드가 이전의 연구와 같이 하나의 직선식으로 나타낼 수 없으며, 2개 이상의 구간으로 나눌 경우 보다 높은 R^2 을 얻을 수 있다는 것을 나타낸다. 건조 비드는 hydrogel 비드 보다 더욱 직선식에 가깝게 보이며, C의 값도 상대적으로 원점(0)에 더욱 근접하고 있다. 건조 비드의 경우

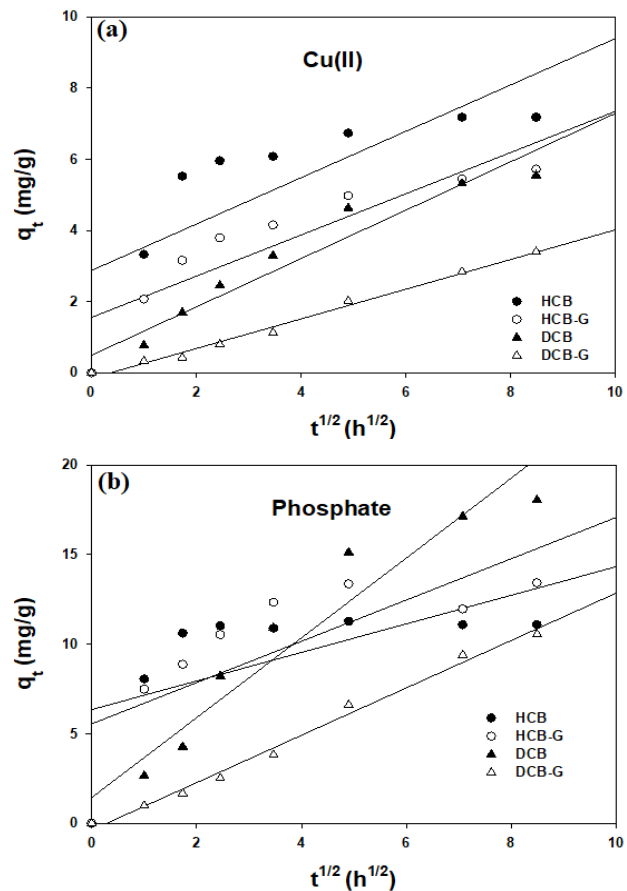


Fig. 7. Intraparticle diffusion model for Cu(II) (a) and phosphate (b) using four types of CB.

Table 3. Parameters of the intraparticle kinetic model

Contaminant	Parameter	Type of CB			
		HCB	HCB-G	DCB	DCB-G
Cu(II)	K_{id}	0.652	0.579	0.680	0.417
	C	2.87	1.56	0.492	-0.152
	R^2	0.626	0.815	0.940	0.991
phosphate	K_{id}	0.798	1.15	2.23	1.32
	C	6.35	5.55	1.44	-0.378
	R^2	0.375	0.592	0.934	0.991

표면경계면확산보다는 내부확산에 의해 전체 흡착속도가 결정된다. 이는 건조 시 발생한 공극의 감소가 내부확산에 영향을 미치며, 전체 반응속도 결정에 영향을 미친다는 것을 의미한다. 또한 이는 PFO와 PSO의 K 값과 같은 경향을 나타내고 있다.

4. 결론

본 연구에서는 교차결합과 건조 공정이 흡착반응속도에 미치는 영향을 정량적으로 비교하기 위해서 PFO, PSO, 내부확산모델을 이용하였다. 본 연구에서의 흡착속도 비교의 경우 교차결합을 위한 GA의 사용이 hydrogel 비드에서는 50% 정도의 K 값 감소를 나타내고 있으며, 건조 비드의 경우 70% 정도의 흡착속도를 감소시킴을 확인 할 수 있다. 즉, 건조 비드에서 교차결합에 의한 흡착속도 감소에 영향이 더욱 크다. 건조 공정의 경우 교차결합에 의한 감소율보다 더 큰 폭으로 영향을 받는다. 최소 6배에서 평균적으로 10배 정도의 감소율을 Cu(II)와 인산염에서 각각 나타내고 있다. 이는 CB의 경우, 내부공극에 의해서 흡착이 진행되며, 내부확산에 의한 흡착평형에 도달하는데 속도한계가 됨을 나타낸다.

사 사

본 연구는 2021학년도 상명대학교 교내연구비를 지원받아 수행하였음.

References

An, B. (2020). Cu (II) and As (V) adsorption kinetic characteristic

of the multifunctional amino groups in chitosan, *Processes*, 8(9), 1194.

An, B., and Choi, J.W. (2019). An experimental application of four types of chitosan bead for removal of cationic and anionic pollutants, *Water Air Soil Pollut.*, 230(12), 1-13.

Blanchard, G., Maunaye, M., and Martin, G. (1984). Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water Res.*, 18(12), 1501-1507.

Crank, J. (1956). *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, London, U.K.

Doke, K.M., and Khan, E.M. (2017). Equilibrium, kinetic and diffusion mechanism of Cr (VI) adsorption onto activated carbon derived from wood apple shell, *Arab. J. Chem.*, 10, S252-S260.

Ho, Y.S., and McKay, G. (1998a). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Process Saf. Environ. Prot.*, 76(4), 332-340.

Ho, Y.S., and McKay, G. (1998b). The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat, *Can. J. Chem. Eng.*, 76(4), 822-827.

Hubbe, M.A. (2021). Insisting upon Meaningful Results from Adsorption Experiments, *Sep. Purif. Rev.*, 1-14.

Ibbett, R.N., Kaenthong, S., Phillips, D.A.S., and Wilding, M.A. (2007). Solute adsorption and exclusion studies of the structure of never-dried and re-wetted cellulosic fibres, *J. Mater. Sci.*, 42(16), 6809-6818.

Inglesby, M.K., and Zeronian, S.H. (1996). The accessibility of cellulose as determined by dye adsorption, *Cellulose*, 3(1), 165-181.

Kim, T., and An, B. (2021). Effect of hydrogen ion presence in adsorbent and solution to enhance phosphate adsorption, *Appl. Sci.*, 11(6), 2777.

Lagergren, S.K. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K. Vet. Akad. Handl.*, 24, 1-39.

Lee, C.H. (2005). Characterization of humin extracted from peat moss and adsorption of heavy metals, Ph. D. Thesis, Seoul National University of Science and Technology.

Lin, J., and Wang, L. (2009). Comparison between linear and non-linear forms of pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of methylene blue by activated carbon, *Front. Environ. Sci. Eng. China*, 3(3), 320-324.

Magdy, Y. H., and Altaher, H. (2018). Kinetic analysis of the adsorption of dyes from high strength wastewater on cement kiln dust, *J. Environ. Chem. Eng.*, 6(1), 834-841.

Moussout, H., Ahlafi, H., Aazza, M., and Maghat, H. (2018).



- Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models, *Karbala Int. J. Mod. Sci.*, 4(2), 244-254.
- Tran, H.N., You, S.J., Hosseini-Bandegharai, A., and Chao, H.P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review, *Water Res.*, 120, 88-116.
- Vadivelan, V., and Kumar, K.V. (2005). Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk, *J. Colloid Interface. Sci.*, 286(1), 90-100.
- Wang, J.J., Zeng, Z.W., Xiao, R.Z., Xie, T., Zhou, G.L., Zhan, X.R., and Wang, S.L. (2011). Recent advances of chitosan nanoparticles as drug carriers, *Int. J. Nanomed.*, 6, 765-774.
- Weber Jr, W.J., and Morris, J.C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div.*, 89(2), 31-59.
- Yu-Shah, Ho. (1995). Adsorption of heavy metals from waste streams by peat, Ph. D. Thesis, University of Birmingham, U.K.
- Zhao, F., Yu, B., Yue, Z., Wang, T., Wen, X., Liu, Z., and Zhao, C. (2007). Preparation of porous chitosan gel beads for copper (II) ion adsorption. *J. Hazard. Mater.*, 147(1-2), 67-73.

pp. 259-275

pp. 277-284

pp. 285-292

pp. 293-300

pp. 301-309