키토산을 이용한 monochlorotriazine계 반응성 염료 흡착

김태영,김세영,*양재호,김승재,조성용
전남대학교 환경공학과,*전남대학교 화학공학과

Adsorption of monochlorotriazine type reactive dyes using chitosan

T.Y.Kim, S.Y.Kim, J.H.Yang*, S.J.Kim, S.Y.Cho
Dept. of Env. Eng., Chonnam Nat'l. Unv.
*Dept. of Chem. Eng. Chonnam Nat'l. Unv.

서론

염색가공은 제품의 다양화 및 고급화에 따라 여러 종류의 염료를 사용하고 있다. 다량의 용수를 필요로 하는 염색가공 공정은 각종 염료 및 첨가제를 포함한 다량의 폐수를 발생시키고 있다. 염색폐수는 비록 농도가 희박하더라도 색소로 인하여 가시적, 심리적으로 강한 영향을 주며, 하천에 방류될 경우 확산성이 극히 강하여 빛을 흡수하게 되고 미생물에 의한 일상적인 자정작용을 방해하여 하천의 오염도를 증가시킨다[1]. 염색폐수의 일반적인 처리방법으로는 물리·화학적 방법과 생물학적 처리방법으로 크게 나눌 수 있으며, 현재 사용되고 있는 염색폐수 처리방법은 ① 무기, 고분자를 이용한 응집법[2], ② 활성탄, 이온교환수지, 실리카 겔을 이용한 흡착법[3], ③ 염소, 과산화수소, 표백제를 이용한 산화법 등이 있으며, 최근에는 전해법이나 오존에 의한 처리기술도 개발되고 있다.

반응성 염료는 염료 중에 존재하는 반응기와 섬유가 공유결합을 하여 염착되는 염료이며, 대부분 셀룰로스 섬유(면, 레이온, 마)에 사용되며, 양모, 견 등에도 사용되고 있다. 지금까지 많은 반응기를 가진 염료가 개발 되었지만 현재 사용화 되고 있는 반응기 염료는 적은편이며, 비닐슬폰계와 트리아진계가 가장 많이 사용되고 있다.

키틴/키토산은 반응성 염료폐수를 제거하기위한 매우 좋은 화학적 특성을 갖고 있지만 활발하게 이용되지 못한 이유가 있다. 키토산 흡착제의 형태가 flake (조각) 형태로서, 흡착 공정시 유체의 흐름에 의한 압력강하가 크고 비다공성으로 흡착용량이 작다는 단점을 가지고 있기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 키토산 flake를 희박산에 용해시킨 다음 졸-겔 법에 의해 다공성 키토산 비드를 제조하여 monochlorotriazine계 반응성 염료인 green, red, yellow에 대하여 반응온도와 pH의 변화에 따른 염색폐수가 가지고 있는 가장 큰 문제점인 색도를 제거하는데 이용 가능성을 검토하였다.

이론

다공성 물질에 의한 흡착은 3단계 즉, 입자외부표면의 유체경막에서 물질전달, 입자내부확산, 입자내부표면에서의 흡착순서로 이루어진다. 위의 3단계 중에서 속도가 가장 느린 단계가 전체의 흡착속도를 지배하게 된다. 흡착제에 의한 물질의 분리과정은 입자내부에서 확산과정이 율속단계가 되며 확산계수를 결정하는 방법에는 많은 방법들이 제시되고 있으나, 일반적으로 확산모델에 의해 제시된 농도곡선과 실험에 의해 구한 농도곡선을 비교하여 결정한다. 그러므로 확산계수는 흡착제가 갖는 고유한 확산계수이기 보다는 여러 가지 요인 즉, 입자내부에서 물질의 이동에 관여하는 세공확산, 표면확산 등 종합적인 저항을 나타내는 유효확산계수가 된다. 흡착초기에는 입자내부의 저항이 무시될 수 있고 표면에서의 농도가 거의 0에 가깝기 때문에 다음과 같은 물질수지식을 세워 물질전달계

수 (k_f)을 구할 수 있다.

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

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

여기서, V는 용액의 부피(m^3), a는 흡착제의 비표면적(m^2)을 나타낸다.

$$a = 3W/\rho_p R_p \quad (3)$$

위 식의 해는 다음과 같다.

$$\ln\left(\frac{C_b}{C_{bo}}\right) = \frac{k_f a}{V} \cdot t \quad (4)$$

Eq. (4)에서 $\ln\left(\frac{C_b}{C_{bo}}\right)$ *vs.* t 을 plot하여 기울기로부터 물질전달계수인 k_f을 구할 수 있다.

재료 및 실험방법

1. 재료.

평균분자량이 5.2 × 10^5, 탈아세틸화도는 85%인 키토산 flake은 (주) 세화에서 구입하였다. 키토산 비드는 jar mill을 이용하여 분쇄한 후 100 mesh을 통과한 키토산 powder를 실험 시료로 사용하였다. 이 키토산 powder를 초산수용액에 용해시켜 3 wt% 키토산 colloid 용액을 제조하였다. 이와 같이 제조한 키토산 colloid 용액을 졸-겔법을 이용하여 겔화제인 2 mol의 NaOH 수용액에 적하시켜 제조하였다. 제조된 키토산 비드는 pH가 중성이 될 때까지 증류수로 세척하여 사용하였다. 또한 염료의 pH 변화에 따른 흡착 거동을 고찰하기 위해 키토산 비드를 glutaraldehyde와 가교결합시켰다. 활성탄은 미국 Calgon Co. 제조된 F-400을 사용하였으며, 실험에 사용된 흡착제의 비표면적을 Table 1에 나타내었다. 염료는 monochlorotriazine계 반응성 염료인 green, red, yellow를 Fine Chem. Co.로부터 제공 받아 사용하였다.

2. 실험방법

여러 가지 흡착제에 대한 monochlorotriazine계 반응성 염료의 흡착속도를 측정하기 위해 2중 원통형 carberry-type의 batch reactor를 제작하였다. 반응기 내부에는 monochlorotriazine계 반응성 염료을 외부는 항온수조와 연결하여 실험하는 동안 온도를 일정하게 유지하였다. monochlorotriazine계 반응성 염료는 초기 농도는 100 ppm 으로 제조 하였으며, pH의 변화(3, 7, 12)와 반응온도(10℃, 25℃, 40℃)에 따른 흡착거동을 고찰하였다. 반응성 염료 용액의 농도는 UV-visual Spectrophotometer (Shimadzu 1600)를 이용하여 분석 하였다.

결론

Fig. 1은 평균분자량이 5.2 × 10^5인 키토산을 2 wt% 초산수용액에 용해시켜 졸-겔법에 의하여 키토산 비드를 제조한 후, monochlorotriazine계 반응성 염료인 green에 대한 pH의 변화에 따른 흡착 거동을 고찰하기 위해 2 wt% glutaraldehyde와 10 min간 반응시킨 키토산 비드를 이용한 회분식 실험 결과이다. 그림에서 보듯이 낮은 pH에서 흡착용량이 증가하였으며, glutaraldehyde와 가교결합된 키토산 비드는 비가교결합된 키토산 비드와는 달리 낮은 pH영역에서도 불용성임을 확인할 수 있었다. 염료의 온도가 25℃에서 pH 변화와 pH 5.7일 때 염료의 온도 변화에 따른 경막물질전달계수를 구하여 Table 2에 정리하여 나타내었다. Figs. 2, 3, 4는 키토산 비드, 키토산 flake 및 현재 수처리제로 널리

이용되고 있는 F-400 활성탄 (Calgon, Co)을 이용하여 초기 pH가 5.7인 반응성 염료인 green, red, yellow에 대한 흡착속도를 고찰한 그림들이다. 그림에서 보는 바와 같이 monochlorotriazine계 반응성 염료의 흡착용량은 키토산 비드> 키토산 flake > F-400 활성탄 이었다. 키토산 비드와 키토산 flake는 Table 1에 나타낸 바와 같이 활성탄에 비하여 비표면적이 적으나 반응성 염료와 결합할 수 있는 아민(NH_2)기가 있어 활성탄에 비해 높은 흡착용량을 나타내고 있으며, 수용액 중 monochlorotriazine계 반응성 염료는 키토산 비드를 이용하여 효과적으로 제거할 수 있을 것으로 기대된다.

감사 : 본 연구는 학술진흥재단지원(KRF-Y00-310)에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Han, T. S., Yoon, H. H., and Kim, B. S., HWAHAK KONGHAK, 36, 1 1998
2. Ahmed, M. N. and Ram, R. N., Environmental Pollution, 77, 79 1992
3. Lim, S. H. and Peng, C. F., J. Environ. sci. Health, 30, 89 1995

Table 1. Comparison of surface area for different adsorbents

Adsorbent	Size	BET surface area [m^2/g]
bead	0.23 cm	310
flake	30～40mesh	22
F-400	30～40mesh	800

Table 2. Film mass transfer coefficient in a batch reactor.

		Adsorbent	Adsorbate	$k_f \times 10^5$ $m/\sec$
pH	3.0	bead	green	2.95
	7.0			1.42
	12.0			0.48
Temp	40℃	bead	green	2.18
	25℃			1.85
	10℃			1.18

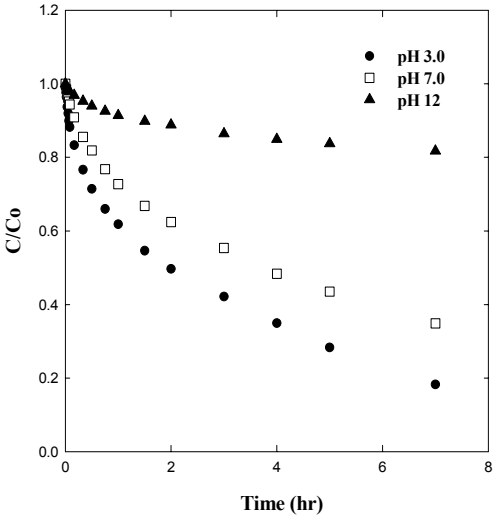

Fig. 1. Effect of pH for reactive green dye onto chitosan bead. (G.A 2wt%, 10min)

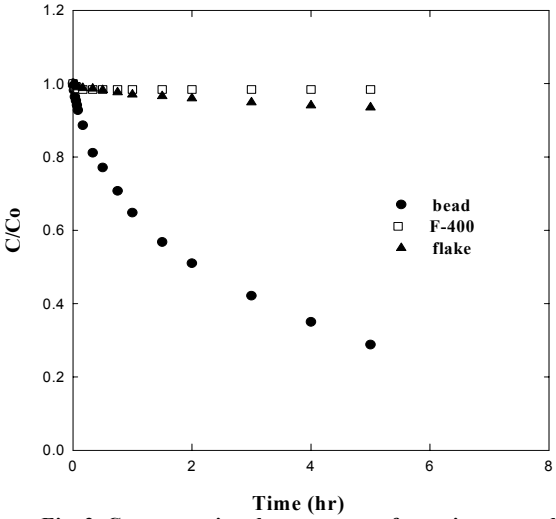

Fig. 2. Concentration decay curves of reactive green dye onto various adsorbents.

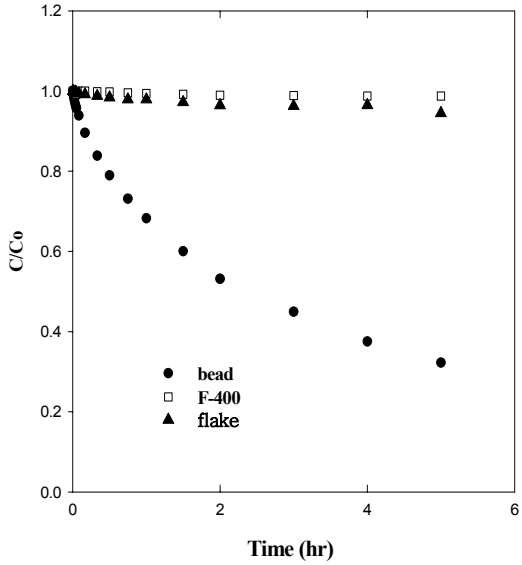

Fig. 3. Concentration decay curves of reactive red dye onto various adsorbents.

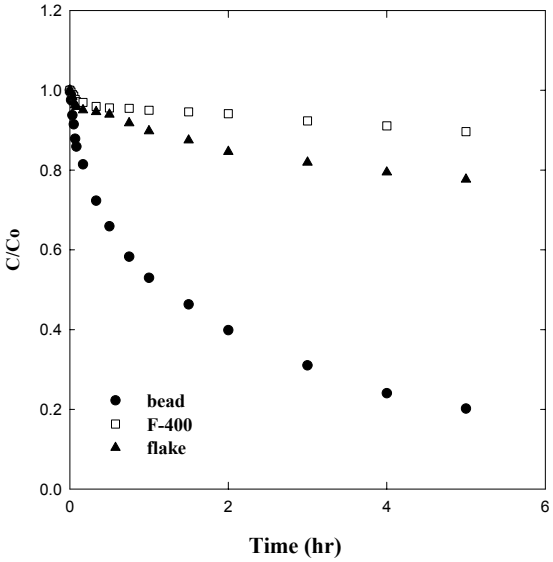

Fig. 4. Concentration decay curves of reactive yellow dye onto various adsorbents.