



# 키토산비드를 이용한 양이온/음이온의 흡착모델 적용

## Applicability of adsorption kinetic model for cation/anion for chitosan hydrogel bead

안병렬

Byungryul An

상명대학교 건설시스템공학과, 충청남도 천안시 동남구 상명대길 31, 31066

Department of Civil Engineering, Sangmyung University 31 Sangmyungdae-gil, Dongnam-gu, Cheonan, Chungnam, Republic of Korea, 31066

pp. 177-190

pp. 191-204

pp. 205-213

pp. 215-224

pp. 225-234

### ABSTRACT

Batch adsorption tests were performed to evaluate the applicability of adsorption kinetic model by using hydrogel chitosan bead crosslinked with glutaraldehyde (HCB-G) for Cu(II) as cation and/or phosphate as anion. Pseudo first and second order model were applied to determine the sorption kinetic property and intraparticle and Boyd equation were used to predict the diffusion of Cu(II) and phosphate at pore and boundary-layer, respectively. According to the value of theoretical and experimental uptake of Cu(II) and phosphate, pseudo second order is more suitable. On comparison with the value of adsorption rate constant ( $k$ ), phosphate kinetic was 2-4 times faster than that of Cu(II) at any experimental condition indicating the electrostatic interaction between  $\text{NH}_3^+$  and phosphate is dominated at the presence of single component. However, when Cu(II) and phosphate simultaneously exist, the value of  $k$  for phosphate was sharply decreased and then the difference was not significant. Both diffusion models confirmed that the sorption rate was controlled by film mass transfer at the beginning time ( $t < 3$  hr) and pore diffusion at next time section ( $t > 6$  hr).

**Key words:** Adsorption, Kinetic, Diffusion, Chitosan bead

**주제어:** 흡착, 반응속도, 확산, 키토산 비드

## 1. 서론

수중에 존재하는 오염물질은 양이온 또는 음이온의 이온상태로 존재하고 있으며, 흡착 또는 이온교환방법을 주로 사용한다 (Wu et al., 2015). 흡착의 경우 다양한 소재를 바탕으로 수처리에 적용을 하고 있으며, 특히, 이온교환수지는 일반적으로 스티렌(styrene)과 디비닐벤젠(divinylbenzen)의 공중합체의 본체(matrix)에 기능

기(functional group)를 고정시킴으로써 양이온과 음이온 교환수지로 구분이 된다 (Clifford, 1982). 양이온 중금속 제거를 목적으로 양이온교환수지를 이용하였을 경우, 제거효율이 감소하기 때문에 킬레이팅(chelating) 수지가 개발되어 구리, 카드뮴, 니켈, 그리고 아연 등의 중금속 제거에 이용하고 있다 (Sengupta, 1991).

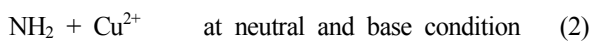
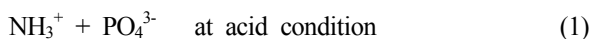
키토산은 새우나 게 등의 갑각류에서 추출되어진 키틴을 탈아세틸화(deacetylation)하여 얻어진 결과물로 물리화학적으로 독특한 특징을 가지고 있다 (An et al., 2015). 키토산의 아민기는 중성이나 염기성에서는 아

Received 29 April 2019, revised 13 May 2018, accepted 20 May 2019.

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

미노기(NH<sub>2</sub>)로 존재하고 있기 때문에 분자사슬 사이의 수소결합이 끊어지지 않아서 용해되지 않는다(Oliver and Carey, 1976; Muzzarelli, 1977). 그러나 산성 조건에서는 양이온으로 전하를 띠는 아미노기(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)에 의해서 고분자 간에 정전기적 반발력에 의해서 물 분자의 침투가 용이해서 용해가 가능하다.

아민기의 산성, 중성, 염기성의 기능기의 변화에 의해서 키토산은 양이온 중금속과 음이온의 제거에 용이하다. 즉 키토산의 pK<sub>a</sub>값은 일반적으로 6~6.5 정도의 값으로 알려져 있으며 이는 아래의 반응식 (1)과 (2)로 양이온과 음이온의 제거가 이루어 진다.



이상과 같은 미세공극을 가지고 있는 흡착제의 제거능은 흡착제의 물리화학적 특징, 표면의 넓이, 공극의 크기, 친수성/소수성 여부 등에 결정이 되며, 흡착 평형식에 의해서 그 값을 결정할 수 있다. 오염물질의 제거 속도는 고체와 액체의 경계면에서 발생하는 반응 경로와 제거 메커니즘을 설명하기 위한 중요한 인자이며, 흡착공정 설계에 있어서 공탐유체속도(Superficial Liquid Velocity: SLV)와 공탐체류시간(Empty Bed Contact Time: EBCT)을 결정하기 위한 필요한 요소이다. 하지만 흡착속도를 이용한 고액체의 흡착현상을 명확하게 설명하기는 쉽지 않다. 이를 위해서, 회분식 실험을 통해서 흡착질(adsorbate)의 농도 변화에 따른 흡착량의 변화를 통해서, 즉 물질이동(mass transfer)의 속도에 의해서 흡착속도를 결정한다(Ho and McKay, 1998; Lee, 2005).

일반적으로 사용되고 있는 흡착속도는 유사 1차 반응(pseudo first order kinetic model)과 유사 2차 반응 모델(pseudo second order kinetic model)을 이용한다. 특히 유사 2차 반응 모델의 경우, 최대 6가지 형태의 반응식으로 표현이 가능하며 다양하게 사용이 가능하다(Blanchard et al., 1984; Na and Park, 2011).

본 연구는 구리이온(Cu(II))과 인산염(phosphate)의 키토산 비드를 이용한 흡착실험결과를 이용하여 1) 다양한 흡착 속도 모델을 적용시켜 동역학적 평가를 수행하고, 2) 각 모델의 적용성과 한계성에 대한 검토를 하며, 또한 3) 이를 바탕으로 각 이온의 흡착 메커니즘에 대한 연구를 진행하였다.

## 2 실험 재료 및 방법

### 2.1 흡착제 개발

키토산 분말(flake)을 용해한 후 키토산 용액을 이용하여 입자상 형태의 비드를 준비하였다. 우선 2.5%(wt.%/wt.%) 키토산용액을 만들기 위해서, 5 g의 키토산 분말을 195 g의 1% HCl 용액에 첨가한다. 실온에서 최소 24시간의 충분한 교반과정을 통해 키토산 용액을 준비한다. 높은 온도에서 천연유기물인 키토산 용해시, 용해 속도는 빨라질 수 있으나, 점도가 사라져 비드형태로 만들지 못하게 된다. 200 mL의 1 M NaOH에 300 mL 뷰렛을 이용하여 키토산 용액을 떨어뜨린다. 강한 교반일 경우, 비드의 형태가 파손될 우려가 있으며, 너무 약할 경우 키토산 비드의 영김 현상이 발생할 수 있기 때문에 60~100 rpm의 교반속도가 적당하다. 비드의 내부까지 경화를 위해서 교반시간을 1~2시간 동안 지속해 준다. 구형의 입자상 키토산 비드는 수처리에 사용하기 위해서 pH가 7~8이 될 때까지 증류수를 이용하여 표면의 OH-를 제거해 주어야 한다. 또한 물리적 강도를 높여 수처리 공정에 이용하기 위해서 키토산 분자간의 교차결합(crosslinking)을 추가적으로 진행한다. Glutaraldehyde (GA)를 이용하였으며, HCB-G로 명명한다.

### 2.2 HCB-G 특성

HCB-G의 평균 크기와 질량은 400개의 샘플을 이용하여 평균값을 사용하였으며 GA에 의한 키토산 폴리머의 교차결합력을 실험하기 위해서 pH 1, 2, 3, 4 용액에 일주일 동안 HCB-G를 두고 HCB-G의 건조 질량 변화를 관찰하였다.

### 2.3 흡착실험

구리와 인산염의 흡착 속도를 결정하기 위해서 회분식 실험을 진행하였다. 초기 구리와 인산염의 농도는 각각 10, 15 mg/L로 하였으며, 구리와 인산염에 대해 개별 실험과 혼합 실험을 200 mL의 유리병에 ~0.2 g의 HCB-G를 이용하여 실험을 진행하였다. 반응온도 20°C에서 100 rpm의 속도로 교반하였으며, 충분한 교반시간을 위해서 0, 0.5, 1, 3, 6, 12, 24, 48 h의 정해진 시간에 상등액을 채취하여 분석하였다. 각각의 흡착량은 식 (3)을 이용하여 결정하였다.



$$q_e = \frac{(c_o - c_e) V}{W} \quad (3)$$

여기서,  $q_e$ 는 흡착평형 상태에서 HCB-G의 단위 g 당 흡착된 구리 또는 인산염의 양(mg/g)이며,  $c_o$ 는 구리와 인산염의 초기 농도(mg/L),  $c_e$ 는 흡착평형 후 용액 중의 흡착질 평형 농도(mg/L),  $V$ 는 용액의 부피(L),  $W$ 는 HCB-G의 건조 질량(g)을 나타낸다.

## 2.4 실험 분석

구리와 인산염의 분석은 분석 키트를 이용하여 DR 3900 (HACH, USA) 과 HS-1000Plus (HUMAS, Korea)를 이용하여 각각 분석하였으며, 또한 ICP-OES (Optima 2000, USA)을 이용하여 분석값에 대한 검증도 실시 하였다.

## 3 결과 및 고찰

### 3.1 키토산 비드의 특성

본 실험에 사용된 HCB-G는 평균 지름과 질량은  $6.34 \pm 0.0370$  mm과  $26.3 \pm 0.464$  mg을 각각 나타낸다. Fig. 1는 산성 용액에서 HCB-G를 나타내고 있다. 강한 산성인 pH 1에서는 비드의 겉보기 색깔 변화가 나타나고 있으며, pH 3부터 겉보기 색깔의 변화는 나타나고 있지 않다. 실험 전과 후의 질량을 측정한 결과 pH 1, 2, 3에서 16, 9.0, 11%의 질량이 각각 감소하였으나, pH 4에는 3.2%의 질량의 변화를 나타내고 있다. 교차결합 없이 준비된 키토산 비드의 경우, pH가 1과 2에서는 입자상 키토산 비드가 전부 키토산 용액의 형태로 되돌아 가는 것과 비교하였을 경우, 10% 정도만의 비드가 녹는 것은 대부분의 키토산 폴리머가 GA와 강한 결합을 유지하고 있는 것을 나타내고 있다. 따라서 실제 수처리과정에서 낮은 pH 조건에서도 키토산 비드를 이용한 중금속 및 인산염의 제거에 이용될 수 있다.



Fig. 1. Photograph of HCB-G at different initial pH solution after 7days.

### 3.2 동력학적 흡착 특성

구리와 인산염의 흡착 동력학적 해석을 위해서, HCB-G를 이용한 구리와 인산염의 흡착반응속도는 초기 농도와 반응이 평형에 도달한 농도의 비( $C/C_0$ )와 시간에 대한 비교를 통해 실험을 진행하였으며, 대표적인 모델인 유사1차(pseudo first) 반응속도식과 유사2차(pseudo second) 반응속도식을 이용하여 분석하였다.

#### 3.2.1 유사1차 반응속도 모델

유사1차 반응속도 모델은 Lagergren (1898)에 의해 제시된 반응속도이며, 수용액상의 오염물질(흡착질)의 흡착제에 의한 흡착과정에 일반적으로 사용되고 있는 경험식 중의 하나이며, 아래의 식(4)과 같이 표현 한다 (Ghodbane et al., 2008).

$$\frac{dq}{dt} = k(q_e - q_t) \quad (4)$$

여기서,  $k$ 는 유사1차 반응속도 상수(hr),  $q_e$ 는 평형 상태에서 흡착제 단위 g당 흡착된 오염물질의 양(mg/g),  $q_t$ 는 반응시간  $t$ 에서 흡착제 표면에서의 흡착량(mg/g),  $t$ 는 시간(hr)을 나타낸다.  $k$ 와  $q_e$ 의 값을 구하기 위해서 식(4)는 식(5)과 식(6)의 시간에 대한 1차 함수로 나타낼 수 있으며, 식(4)에서 기울기와 y절편을 이용해서 각각의 값을 구할 수 있다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - kt \quad (5)$$

$$\ln \frac{q_e - q_t}{q_e} = -kt \quad (6)$$

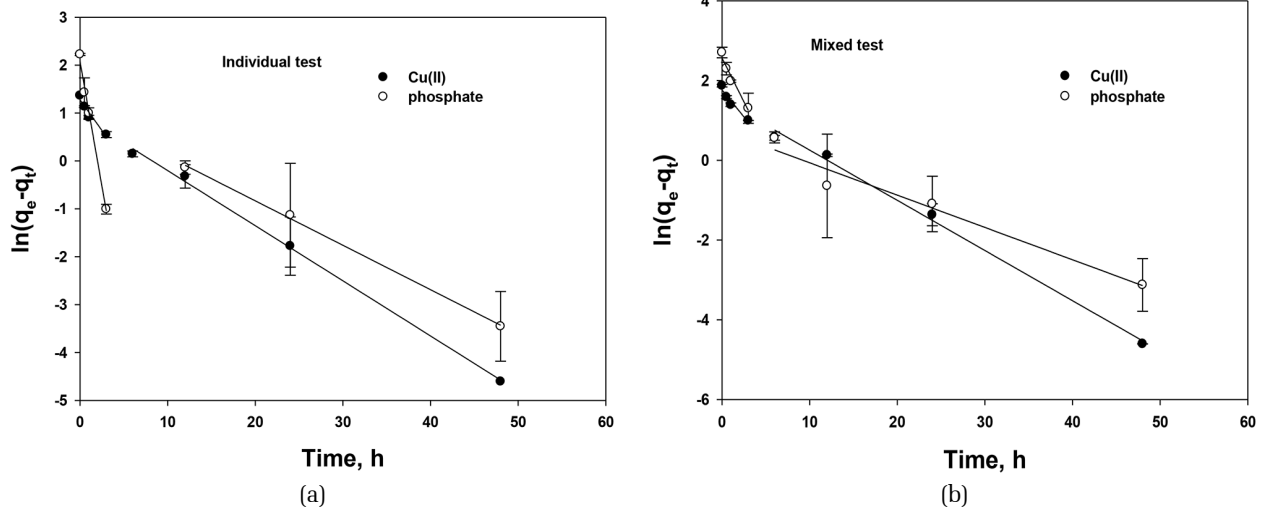
각각의 모델을 이용한 실험 결과는 Fig. 2에 나타내었으며, 반응속도상수는 Table 1에 정리하여 나타내고 있다.

유사1차반응을 적용하였을 경우, 하나의 직선식을 구

**Table 1.** Parameters of the pseudo first order kinetic model

		time ≤ 3 hr					time ≥ 6hr				
		k (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	<sup>1</sup> q (mg/g)	<sup>2</sup> q (mg/g)	<sup>3</sup> Difference (%)	k (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	<sup>1</sup> q (mg/g)	<sup>2</sup> q (mg/g)	<sup>3</sup> Difference (%)
individual	Cu(II)	0.256	0.940	3.59	3.91	-8.18	0.115	0.998	2.59	3.91	-33.8
	phosphate	1.04	0.993	8.04	9.4	-14.5	0.0928	0.999	2.78	9.4	-70.4
mixed	Cu(II)	0.271	0.937	5.85	6.66	-12.2	0.126	0.995	4.55	6.66	-31.7
	phosphate	0.439	0.958	13.0	16.4	-20.7	0.0811	0.961	2.11	16.4	-87.1

- 1) Theory uptake
- 2) Experiment uptake
- 3) Difference between theory and experiment uptake



**Fig. 2.** Pseudo first order kinetic for Cu(II) and phosphate at individual (a) and mixed (b) component.

하는 것이 불가능하여, 초기 3시간(1구간)과 6시간 이후(2구간)로 구간을 나누어 반응속도 상수를 비교하였다. 모든 실험 조건에서 초기 3시간 구간에서 높은 반응속도 상수(k)값을 보여주고 있다. 이는 초기의 흡착 속도가 빠름을 나타내고 있다. 실제값과 이론값의 비교에서 1구간의 편차는 20% 이하인 반면, 2구간의 경우는 최고 80%이상의 편차가 발생하였다. 이는 2구간에서(6시간 이후)에서는 초기 반응과 다른 흡착 메커니즘에 의한 구리와 인산염의 제거가 이루어지고 있다고 판단된다.

인산염의 흡착 속도상수는 초기에는 모든 경우에 구리보다 빠른 것으로 나타나고 있으나, 시간이 지난 후에는 인산염의 값이 급격히 감소하여 구리의 흡착 속도 상수값이 상대적으로 높게 나타나고 있다. 이는 인산염과 구리의 키토산과 반응에서 다른 경로를 보여주고 있다. 인산염과 구리는 키토산의 아민 그룹의

NH<sub>3</sub><sup>+</sup>와 정전기적 반응, NH<sub>2</sub>와 킬레이팅 반응을 통해서 각각 반응이 진행된다. 따라서 초기의 정전기적 반응에 대한 반응 속도가 킬레이팅 반응에 의한 속도보다 빠르게 이루어짐을 알 수 있다.

### 3.2.2 유사2차 반응속도 모델

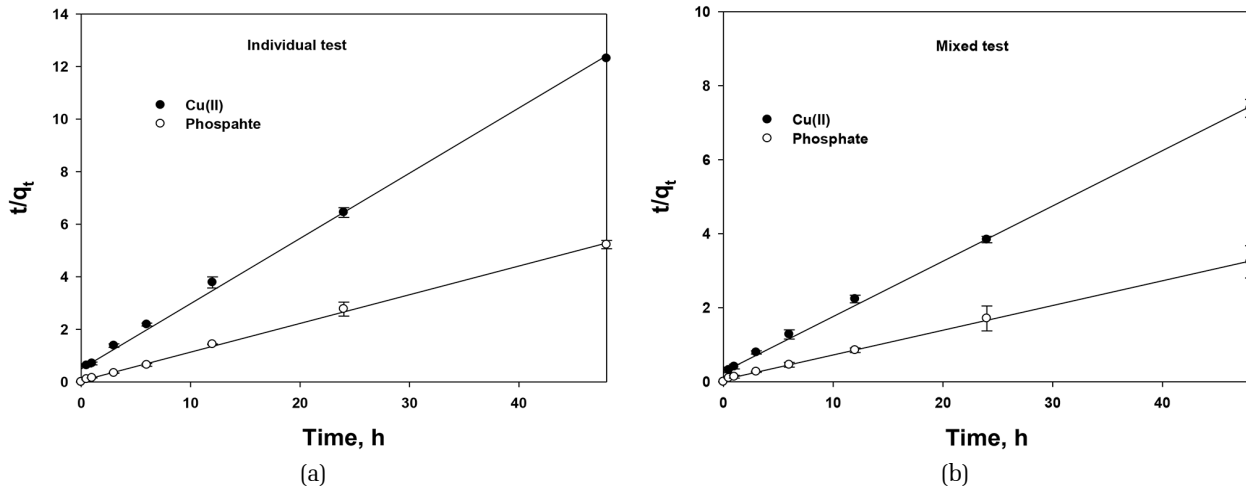
Ho and Mckay (1998)에 의한 고체상의 흡착평형능력을 바탕으로 제시된 유사2차 반응속도 모델은 아래 식(7)와 같이 나타낼 수 있으며, 식(7)를 바탕으로, 유사2차 속도반응식은 5개(Blanchard et al., 1984) 또는 6개(Na and Park, 2011) 형태의 다양한 직선식(1차 함수)으로 나타낼 수 있으나, 그 중에서 식(8)의 경우가 가장 보편적으로 사용되고 있다. 기울기와 y절편을 이용하여 k와 q<sub>e</sub>값을 구할 수 있다.



**Table 2.** Parameters of the pseudo second order kinetic model

		k (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	<sup>1</sup> q (mg/g)	<sup>2</sup> q (mg/g)	<sup>3</sup> Difference (%)
individual	Cu(II)	0.124	0.997	4.03	3.91	3.00
	phosphate	0.279	0.999	9.16	9.40	-2.57
mixed	Cu(II)	0.0842	0.997	6.69	6.66	0.435
	phosphate	0.0801	0.999	14.9	16.4	-8.72

- 1) Theory uptake
- 2) Experiment uptake
- 3) Difference between theory and experiment uptake



**Fig. 3.** Pseudo second 2<sup>nd</sup> order kinetic for Cu(II) and phosphate at individual (a) and mixed (b) component.

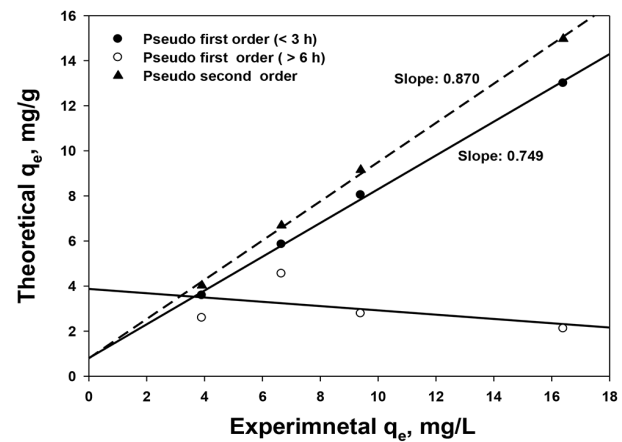
$$\frac{dq}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t \quad (8)$$

여기서,  $k$ ,  $q_e$ ,  $q_t$ , 그리고  $t$ 는 각각 유사2차 반응속도 상수(g/mg·hr), 평형상태에서 흡착제 단위 g당 흡착량(mg/g), 반응시간  $t$ 에서 흡착량(mg/g), 그리고 반응시간(hr)이다. 구리와 인산염에 대한 흡착실험결과를 식 (8)을 통하여 Fig. 3와 Table 2에 나타내었다.

Fig. 3에서 보듯이, 유사1차반응식의 구간을 구분하여 2개의 직선식을 구하여 해석하는 방법과 달리, 유사2차반응식은 모든 실험값에 대해서 높은 R<sup>2</sup>을 가지는 직선식을 구할 수 있으며, 이를 이용하여  $k$ 값과  $q_e$  값을 구할 수 있다. 유사1차반응 적용 결과와 같이, 구리와 인산염을 단독으로 제거 할 경우, 인산염의 반응속도 상수가 구리보다 2배 이상 높게 나타나고 있다. 구리와 인산염을 동시에 제거 하였을 경우는 구리

와 인산염의 속도상수는 단독으로 경우보다 감소하고 있으나, 인산염의 감소율이 높아서 두 값의 차이는 크게 나타나고 있지 않다. 이는 유사1차반응의 1구간(초기)



**Fig. 4.** Comparison of experimental uptake (x-axis) to theoretical uptake (y-axis).

에서도 비슷한 경향을 나타내고 있는 것으로 확인이 되었다. 따라서 구리와 인산염의 동시 제거가 진행될 경우, 음전하와 양전하를 띠고 있으며 한정된 제거 사이트에 경쟁관계에 의한 반응속도의 감소 현상이 나타나는 것으로 판단된다. 실제값과 이론값의 차이를 나타내는 Table 2에서는 유사1차반응의 1구간 값보다 낮은 값을 보여주고 있으며, 실제값(x-축)에 대한 이론값(y-축)의 비율값(기울기)을 나타내는 Fig. 4(실제값과 이론값이 일치하면 기울기는 1)은 유사2차반응은 높은 기울기 값을 보여주고 있다. 따라서 구리와 인산염의 흡착 반응은 유사2차반응 속도식 적용이 유리하다고 말할 수 있다.

### 3.3 확산모델

HCB-G는 다공성 흡착제의 특성에 의해서 오염물질의 제거속도는 물질확산(mass transfer)속도에 의해서 결정되며 이를 위해 내부와 외부확산 모델을 이용하여 결정할 수 있다. 외부확산 모델(external diffusion model)은 막확산 또는 경막확산 모델(film diffusion), 내부확산 모델(internal diffusion model)은 세공 내 확산모델(interparticle model)이라고 한다. 일반적인 외부확산 모델은 Spahn and Schlunder (1975)에 의해 제안된 아래의 식(9)이 일반적이지만,

$$V \frac{dC}{dt} = -kA(C - C_s) \tag{9}$$

HCB-G를 이용해서 BET실험을 통한 HCB-G의 표면적의 값이 필요하지만, 천연유기고분자인 키토산의 경우 BET실험을 통한 표면적을 얻기가 불가능하기 때문에 본 연구에서는 Boyd모델(Boyd et al., 1947)을 사용하여 공극과 필름 사이의 속도결정단계인 외부확산 모델에 대한 연구를 진행 하였다. 일반적으로 낮은 농도, 부족한 혼합, 그리고 작은 입자의 경우에는 막확산이 속도 결정단계이고, 반대의 실험조건, 즉 높은

농도, 강한 혼합, 그리고 큰 입자의 경우는 내부확산이 흡착의 속도를 결정한다 (Garcia-Reyes and Jose, 2010; Kumar and Gaur, 2011).

#### 3.3.1 내부확산 모델

내부확산 모델은 Weber and Morris (1962)에 의해 제안 되었으며 식(10)과 같이 제안되었다.

$$q_t = kt^{1/2} + 1C \tag{10}$$

여기서,  $q_t$ 는 시간(t)에 대한 오염물질의 흡착량(mg/g),  $k$ 는 흡착제 내의 확산속도상수,  $t$ 는 시간을 각각 의미한다. 상수 값인  $C$ (y절편)는 경계층의 두께와 관련성이 가지고 있다 (Na and Park, 2011). 내부확산 모델을 적용한 결과는 Fig. 5와 Table 3에 나타내었다.

내부확산 모델의 적용결과, 유사1차반응과 같이 동역학적 흡착실험의 결과값이 초기 3시간과 6시간 이후의 경향이 매우 상이하게 나타나고 있다. 따라서 하나의 직선식으로 나타내기는 불가능하여 2개의 구간으로 분리하여 결과를 나타내었다 (Hamdaoui, 2006). 비슷한 연구에서는 3개 또는 4개의 구간으로 분리하여 내부확산 모델을 설명하고 있다. Ho and McKay (1998)는 이론상론 1)경계면 확산(boundary-layer), 2) 매크로(macro), 3)메조(meso), 4)마이크로(micro) 내부확산 등으로 설명하였고, Hameed and El-Khaiiry (2008)는 1)표면(surface) 확산, 2)기공(pore) 확산, 그리고 3)평형단계의 3개의 확산 모델을 설명하였다.

본 연구에서는 2개의 구간으로 분리하여 첫 번째 구간(1구간, 3시간 이전)을 막확산 구간, 두 번째 구간(2구간, 6시간 이후)을 세공확산에 의한 것으로 설명할 수 있다 (Gilcreas et al., 1965). 이전의 속도반응식의 결과와 같이  $k$ 값의 비교시, 1구간에서는 인산염 단독 또는 혼합 용액에서도, 인산염의 속도상수 값은 구리의 값보다 3~4배의 크게 나타나고 있다. 이는 인산

**Table 3.** Parameters of the intraparticle kinetic model

		time ≤ 3 hr			time ≥ 6hr		
		k	R <sup>2</sup>	C	k	R <sup>2</sup>	C
individual	Cu(II)	0.655	0.870	0.363	0.0254	0.809	2.82
	phosphate	2.45	0.737	2.34	0.00577	0.604	8.77
mixed	Cu(II)	1.12	0.853	0.717	0.0393	0.802	4.83
	phosphate	3.25	0.823	2.31	0.0344	0.824	13.4

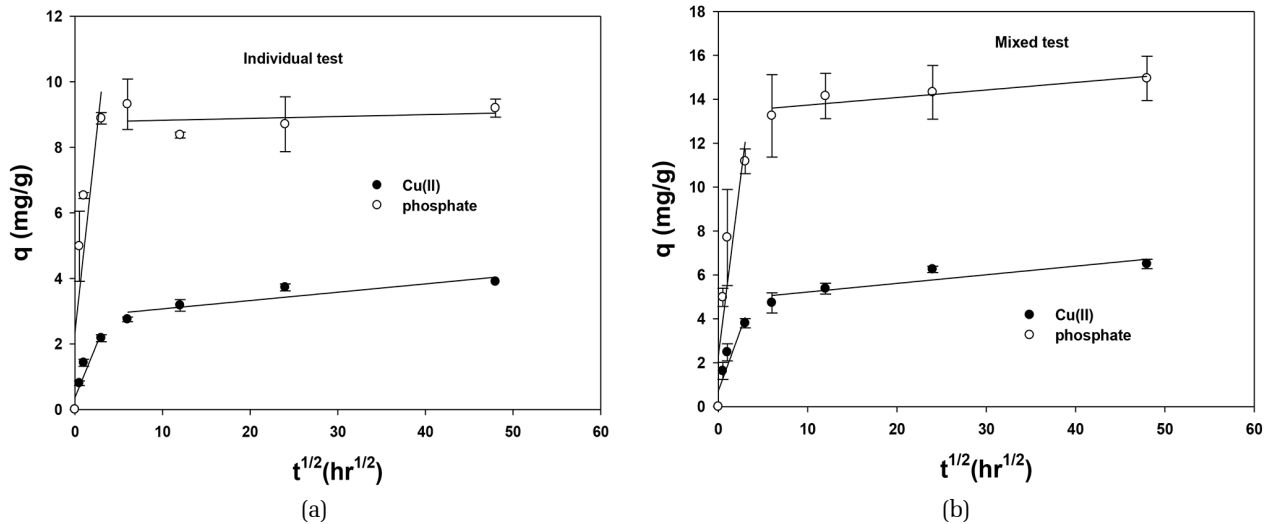


Fig. 5. Intraparticle diffusion model for Cu(II) and phosphate at individual (a) and mixed (b) component.

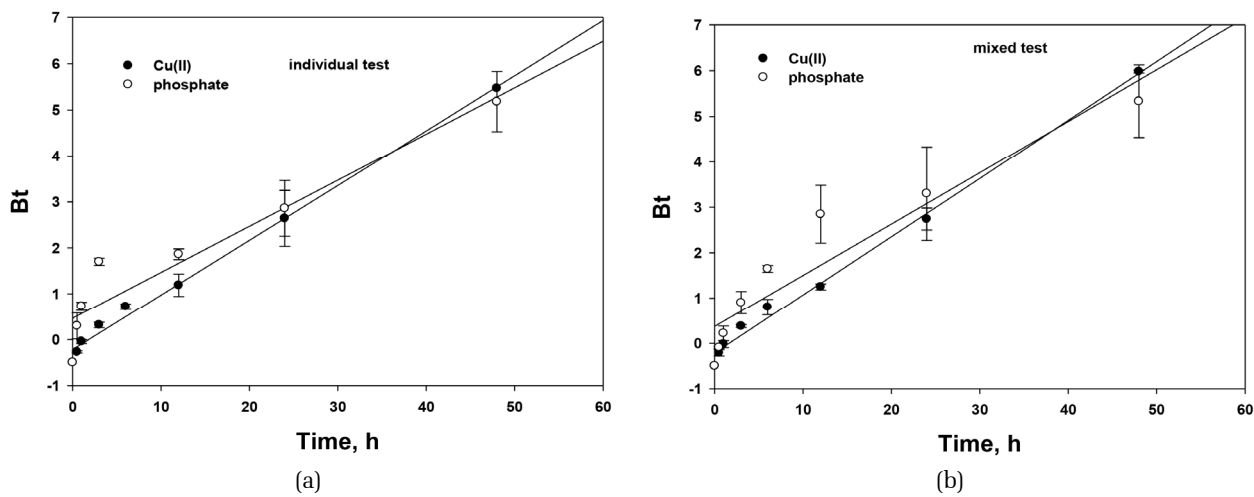


Fig. 6. Boyd plot for Cu(II) and phosphate at individual (a) and mixed (b) component.

염은 키토산 아민기의 양이온과 반응에서 구리의 제거보다 빠르게 진행됨을 알 수 있다. 세공확산을 나타내는 2번째 구간의  $k$ 값은 1구간에 비해 수십~수백배의 감소를 보여 주고 있으며, 특히 인산염의 감소폭이 크게 증가하고 있다. 인산염의 급격한  $k$ 값의 감소는 결국 2구간에서 실험 조건의 변화와 제거물질의 종류에 의한 차이가 크게 나지 않는 것으로 보인다. 이는 표면확산의 경우는 특정한 조건에 의한 확산 속도의 편차가 결정될 수 있지만, 세공확산의 경우는 조건의 변화에 대한 확산 속도의 변화가 크게 나타나지 않는다는 것을 알 수 있다.

내부확산모형을 이용한 y절편을 통해 얻을 수 있

는 C의 값은 경계층에 대한 설명이 가능하다. 즉 C의 값이 커질수록, 경계층 두께가 증가함을 나타내며 경계층의 영향이 증가함을 의미한다 (Magdy and Altaher, 2018).

### 3.3.2 외부확산(Boyd)모델

내부확산 모델의 값에서 초기의 제거는 막확산에 의한 것으로 나타내고 있으며, 이를 증명하기 위한 외부확산(film) 모델 중 하나인 Boyd 외부확산 모델을 이용하였으며, 속도결정단계를 외부확산 또는 내부확산에 의한 것인지를 결정하기 위함이다.

pp.177-190

pp. 191-204

pp. 205-213

pp.215-224

pp. 225-234

Boyd의 속도반응식은 아래 식(11)처럼 주어지며, 식(12)를 가정하였을 경우 식(13)처럼 표현하여 나타낼 수 있다.

$$F = 1 - (6/\pi^2) \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-B_n t) \quad (11)$$

$$F = q_t/q_e \quad (12)$$

$$B_n = -0.4977 - \ln(1 - q_t/q_e) \quad (13)$$

여기서,  $B_n$ 값은 시간에 대한 값으로 나타낼 수 있다.

만약 Boyd모델이 원점을 지나는 하나의 직선식을 나타내면, 흡착과정에서 세공확산이 속도결정단계라고 할 수 있다 (Magdy and Altaher, 2018). 그러나, Fig. 6에서 나타난 바와 같이 원점을 지나지 않기 때문에 초기의 흡착과정에서는 속도결정 단계라고 설명할 수 있다 (Karthikeyan et al., 2005). 또한 낮은  $R^2$ 의 값은 내부확산만을 통해서 흡착의 kinetic이 결정되지 않는다는 것을 의미할 수 있다. 따라서 외부확산이 대부분의 흡착 기작으로 작용하고 있으며, 내부확산에 의한 영향은 적은 것으로 나타나고 있다.

## 4. 결 론

- 유사1차 반응식을 적용할 경우, 하나의 직선식을 얻기 불가능하여 구간을 구분하여 각각의 직선식을 구할 수 있으며, 실제값과 이론값의 흡착량의 차이가 시간 구간의 구별에 의해 차이가 크게 나는 현상은 초기와 시간이 지난 후의 흡착반응의 메커니즘의 차이가 있음을 보여준다.
- 유사1차 반응식은 인산염의 흡착속도가 구리의 흡착속도보다 모든 조건에서 빠르게 나타나고 있으며 이는 키토산의 아민기와 반응이  $\text{NH}_3^+$ 이  $\text{NH}_2$  반응보다 빠름을 의미한다.
- 유사2차 반응식은 하나의 직선으로 적용이 가능하며, 구리와 인산염의 흡착량이 실제값과 이론값의 차이가 유사1차 반응식 보다 크게 낮게 나타나고 있으므로, 구리와 인산염의 흡착속도식 적용에 보다 유리하다.
- 키토산 비드의 경우, 내부확산 모델적용시 2개의 구간으로 직선식이 나타나며, 이는 구리와 인산염의 속도결정단계가 막확산과 세공확산에 각각 영향을 받는 것을 의미하며, 인산염의 경우는 막확산속도가 구리보다 빠르게 나타나고 있으며, 세공

확산의 경우, 구리와 인산염의 세공확산 속도에는 큰 차이를 나타내고 있지 않다.

## 사 사

이 논문은 2016년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입니다 (No. 2016R1D1A1B03930265).

## References

- An, B., Kim, H., Park, C., Lee, S.H. and Choi, J.W. (2015). Preparation and characterization of an organic/inorganic hybrid sorbent (PLE) to enhance selectivity for As (V), *J. Hazard. Mater.*, 289, 54-62.
- Blanchard, G. Maunaye, M. and Martin, G. (1984). Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water Res.*, 18, 1501-1507.
- Boyd, G.E., Adamson, A.W. and Myers, L.S. (1947). The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II: Kinetics, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2836-2848.
- Clifford, D. (1982). Multicomponent ion-exchange calculations for selected ion separations, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 21, 141-153.
- Garcia-Reyes, R.B. and Jose, R.R.M. (2010). Adsorption kinetics of chromium(III) ions on agro-waste materials, *Bioresour. Technol.*, 101, 8099-8108.
- Ghodbane, L., Nouri, N., Hamdaoui, O. and Chiha, M. (2008). Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium(II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark, *J. Hazard. Mater.*, 152, 148-158.
- Gilcreas, F.W., Tarars, V. and Ingols, R.S. (1965). Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association (APHA) Inc., New York.
- Hamdaoui, O. (2006). Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick, *J. Hazard. Mater.*, 135, 264-273.
- Hameed, B.H. and El-Khaiary, M.I. (2008). Kinetic and equilibrium studies of malachite green adsorption on rice straw-derived char, *J. Hazard. Mater.*, 153, 701-708.
- Ho, Y.S. and McKay, G. (1998). The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat, *Can. J. Chem. Eng.*, 76, 822-827.





- Karthikeyan, T., Rajgopal, S. and Miranda, L.R. (2005) Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea brasiliensis sawdust activated carbon, *J. Hazard. Mater.*, 124, 192-199.
- Kumar, D. and Gaur, J.P. (2011). Chemical reaction- and particle diffusion-based kinetic modeling of metal biosorption by a *Phormidium* sp.-dominated cyanobacterial mat, *Bioresour. Technol.*, 102, 633-640.
- Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.* 24, 1-39.
- Lee, C. (2005). Characterization of humin extracted from peat moss and adsorption of heavy metals, Master Thesis, Seoul National University of Science and Technology.
- 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, 834-841.
- Muzzarelli, R.A.A. (1977). *Chitin*, Pergamon Press, Oxford. U.K.
- Na, C.K. and Park, H.J. (2011). Applicability of theoretical adsorption models for studies on adsorption properties of adsorbents(II), *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 33(11), 804-811.
- Oliver, G.G. and J.H. Carey. (1976). Acid solubilization of sewage sludge and ash constituents for possible recovery, *Water Res.*, 10, 1077-1081.
- Spahn, H. and Schlunder, U. (1975). The scale-up of activated carbon columns for water purification based on results from batch test. I. Theoretical and experimental determination of adsorption rates of single organic solutes in batch test, *Chem. Eng. Sci.*, 30, 529-537.
- Sengupta, A.K., Zhu, Y. and Hauze, D. (1991). Metal(II) in binding onto chelating exchangers with nitrogen donor atoms: some new observations and related implications, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 481-488.
- Weber, W.J. and Morris, J.C. (1962). Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div.*, 89, 31-59.
- Wu, Q., Chen, F., Xu, Y. and Yu, Y. (2015). Simultaneous removal of cations and anions from waste water by bifunctional mesoporous silica, *Appl. Surf. Sci.*, 351, 155-163.

pp. 177-190

pp. 191-204

pp. 205-213

pp. 215-224

pp. 225-234