



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0071530
(43) 공개일자 2010년06월29일

(51) Int. Cl.

C02F 3/10 (2006.01) *C02F 1/28* (2006.01)
B01D 39/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0130281

(22) 출원일자 2008년12월19일

심사청구일자 2008년12월19일

(71) 출원인

한밭대학교 산학협력단

대전 유성구 덕명동 산16-1

(72) 발명자

우승한

대전광역시 유성구 지족동 열매마을 104-1503호

수딿타 채터지

대전광역시 유성구 덕명동 산 16-1, 한밭대학교
게스트하우스 202호

(74) 대리인

권오식, 박창희, 김종관

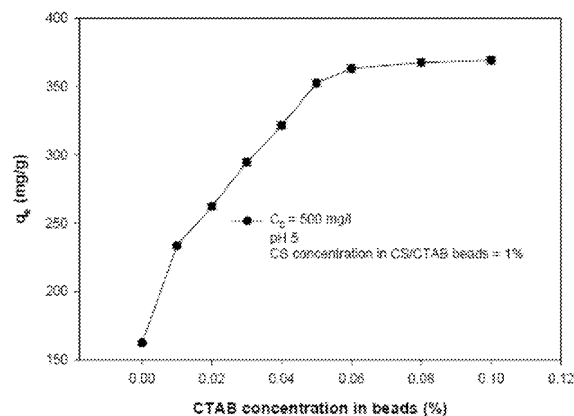
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 키토산과 계면활성제를 함유하는 수처리용 비드 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 키토산과 계면활성제를 함유하는 수처리용 비드 및 이의 제조방법에 관한 것으로 상세하게는 키토산 용액에 계면활성제를 첨가하여 표면 및 구조를 개선하고 이를 흡착제로 사용함으로써, 물속에 있는 중금속 또는 염료 등의 이온성 오염물질의 흡착능을 촉진시키고 오염물질의 최대흡착량과 흡착속도를 획기적으로 증가시킬 수 있어 결과적으로 흡착소재의 사용량을 대폭적으로 절감하고 오염물질의 제거 효율을 증대시킬 수 있는 효과를 기대할 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

- a) 키토산 분말을 아세트산 용액에 용해하는 단계;
 b) 상기 a) 단계의 키토산 용액에 계면활성제를 첨가하여 표면을 개질하는 단계; 및
 c) 상기 b) 단계의 키토산 용액을 유기용매 및 수산화나트륨의 겔화 용액에 떨어뜨려 키토산 비드를 제조하는 단계;
- 를 포함하는 수처리용 비드의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
 상기 계면활성제는 양성(±)이온성계면활성제, 양이온성계면활성제, 음이온성계면활성제, 비이온성계면활성제 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1종인 수처리용 비드의 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,
 상기 계면활성제는 a) 단계의 키토산 100중량부에 대하여 1 내지 20중량부인 수처리용 비드의 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,
 상기 계면활성제는 탄소수가 12~18개인 알킬기를 함유하는 알킬벤젠술폰산염, 올레핀 술폰산염, 탄소수가 12~18개인 알킬기를 함유하는 알킬황산에스테르염, 탄소수가 12~18개인 알킬기를 함유하는 알킬에테르 황산에스테르염, 알칸술폰산염, 소듐도데실 설페이트, 글리세롤, 폴리에틸렌글리콜, 에틸렌옥사이드, 솔비탄, 솔비톨, 트리톤 X-100과 같은 탄소수 5~12개인 알킬기를 함유하는 알킬페놀 에톡실레이트 에테르, 트윈 80과 같은 에틸렌 옥사이드 합이 15~25개인 폴리옥시에틸렌 솔비탄 에스테르, 브리즈 30과 같은 탄소수 8~15개인 알킬기를 함유하는 알킬 에톡실레이트 에테르, 디옥틸설포숙시네이트, 테라데옥시콜레이트, 소듐올레이트, 4급 암모늄, 폴리옥시에틸렌알칼아민, 탄소수가 12~18개인 알킬기를 함유하는 테트라알킬암모늄염류, 피리딘류, 데실트리메틸암모늄브로마이드, 라우릴트리메틸암모늄브로마이드, 미리스틸트리메틸암모늄브로마이드, 세틸트리메틸암모늄브로마이드, 스테아릴트리메틸암모늄브로마이드, 세틸디메틸에틸암모늄브로마이드, 세틸피리디늄클로라이드, 세틸피리디늄클로라이드로 이루어진 군에서 선택된 1종인 수처리용 비드의 제조방법.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항에서 선택되는 어느 한 항에 따라 제조된 수처리용 비드를 이용한 오염수 처리방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 키토산과 계면활성제를 함유하는 수처리용 비드 및 이의 제조방법에 관한 것으로 보다 상세하게는 키토산 용액에 비이온성 또는 음이온성, 양이온성 계면활성제를 첨가하여 표면 개질되고 구조가 개선된 키토산 비드의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 들어 환경오염 문제는 국내외적으로 광범위한 문제를 야기하고 있으며, 국내에서도 급속한 산업발전과 함께 환경오염에 대한 관심이 고조되면서 산업폐수 처리를 위한 신기술 개발이 활발하게 진행되고 있다. 일반적인

산업폐수의 처리방법으로는 물리적, 화학적 또는 생물학적으로 처리하고 있으며 색도를 제거하기 위하여 활성탄, 이온교환수지 등의 흡착제나 염소, 과산화수소 및 표백제 등의 산화제에 의한 방법 등이 개발되고 있다. 최근에는 전기분해법, 오존산화법, 펜톤산화법, UV/TiO₂법, E-beam 등의 고급 산화법, 천연 흡착제를 이용한 신흥흡착공법 등이 개발되고 있다.

[0003] 대부분의 산업폐수의 경우 물리적 응집 제거공정과 생물학적 처리를 기반으로 하고 있으며, 화학적 산화 및 흡착 공정은 비용 문제로 인해 널리 이용되지 않고 있다. 특히 흡착 기술은 처리 효율이 우수하고, 설계와 운전이 용이하며 유해 부산물이 생성되지 않는 장점이 있으나, 기존의 흡착 기술은 대부분 고가의 활성탄을 사용함으로써 경제성이 떨어지는 문제가 있다. 특히 염료 물질은 다양한 작용기를 포함하고 있어 음이온성 또는 양이온성을 띠게 되므로 활성탄에 의한 흡착능이 저하되는 문제점이 있었다. 따라서 저가의 환경 친화적인 흡착제의 개발이 요구되는 실정이다.

[0004] 키토산은 지구상에서 연간 1,000 억톤 이상 생산되는 것으로 추산되는 생물자원으로, 이미 상업적으로 시판되고 있는 키토산은 아미노 글루코즈 단위로 구성되는 N-아세틸 아미노 글루코즈를 기본 단위체로 하여 N-아세틸기의 알칼리성 비누화를 거친 키틴을 출발물질로 한다.

[0005] 키틴에서 화학적 혹은 생물학적 처리로 아세틸기를 떼어내면 유리아미노기(-NH₂)로 바뀌게 되며, 이렇게 형성된 글루코사민의 피라노즈 단위체가 무수히 β-1,4 결합으로 연결된 천연 고분자이다. 상업적으로 이용되는 키토산은 주로 60 내지 90%의 탈아세틸화도를 가지며, 평균중합도(Mean degree of polymerization)가 500 내지 10,000의 범위를 가진다.

[0006] 이미, 키토산((1-4)-2-아미노-데옥시-β-D-글루칸)은 많은 아민기를 포함하고 있는 기능성 고분자로서, 생체 흡수성 봉합사, 인공피부(Korean Journal of polymer, vol.14, No.5, p527~533(1990), Korean Journal of polymer, vol.14, No.4, p385~391(1990)), 면역부활제, 항콜레스테롤제, 종양전이 저해제, 약물전달용 매체(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineering, Vol.36, No.2, p24~256(1998), Journal of the Korean Institute of Chemical Engineering, Vol.36, No.3, p484~490(1998), Carbohydrate polymer, Vol.31, p141~148(1996)) 등의 의약분야, 보습제, 피막형성제(Korean Journal of Food Science and Technology, Vol.24, No.6, p574~580(1992)), 감촉개량제 등의 화장품분야, 중점제, 기능성 첨가제(식품 & 개발, Vol.33, No.3, p36(1998)) 등의 식품분야, 항균/항곰팡이제(고분자 논문집, Vol.53, No.1, p70~76(1996), The Chemical Society of Japan, p48~53(1996), Polymer Bulletin, 38, p387~393(1997)), 응집제(수처리기술(日), Vol.38, No.11(1997), Bioindustry(1996)) 등의 환경분야에서 많은 연구가 되고 있는 천연 생분해성 소재이다.

[0007] 특히 키토산은 환경 친화적인 천연다당류로서 표면에 풍부한 아미노 작용기로 인해 저가 천연 흡착제 중에서 단위 질량 당 최대의 음이온을 흡착할 수 있는 능력을 가지고 있는 것으로 알려져 있다(Prog. Polym. Sci., Vol. 30, pp. 38~70(2005)). 또한 감각류 폐기물로부터 대량으로 원료를 공급받을 수 있어 저렴한 비용으로 생산될 수 있다. 그러나 키토산은 불용성 분말 형태이므로 실제 흡착 공정에 적용하기 어려운 단점이 있고, 이를 극복하기 위하여 비드를 제작하여 주로 사용하고 있다.

[0008] 그러나 키토산 비드는 공극률이 매우 큰 수화겔의 형태이므로 단위 건조 질량당 흡착량은 매우 큰 반면 부피당 흡착량이 작다는 단점을 가지고 있다. 따라서 부피당 흡착능을 극대화할 필요가 있다. 키토산 비드의 흡착능을 증가시키기 위해 다양한 방법으로 노력을 하고 있으나 흡착성능의 증가 정도에는 한계가 있으며 보다 현저하게 흡착 성능을 증가시킬 수 있는 방법이 필요하다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0009] 이에, 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 발명된 것으로, 산업폐수 내의 이온성 유기 오염물질을 제거하기 위한 흡착제 비드로서 키토산 용액에 계면활성제를 첨가하여 키토산 비드의 구조를 변경시킴으로써, 키토산 비드의 표면전하를 증가시키고 오염물질의 물질전달을 향상시켜 오염물질의 제거효율을 증대시킬 수 있는 친환경적인 키토산과 계면활성제를 함유하는 수처리용 흡착 비드 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제 해결수단

[0010] 본 발명은 계면활성제를 적용하여 복합비드를 제조함으로써 오염물질의 물질전달 속도를 증가시키며, 표면전하

도 증가시킴으로써 흡착 성능을 크게 향상시켜 상업화 가능한 우수한 키토산 비드를 제공한다.

- [0011] 이하 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0012] 본 발명은
- [0013] a) 키토산 분말을 아세트산 용액에 용해하는 단계;
- [0014] b) 상기 a) 단계의 키토산 용액에 계면활성제를 첨가하여 표면을 개질하는 단계; 및
- [0015] c) 상기 b) 단계의 키토산 용액을 유기용매 및 수산화나트륨의 겔화 용액에 떨어뜨려 키토산 비드를 제조하는 단계;
- [0016] 를 포함하는 수처리용 비드의 제조방법을 제공한다.
- [0017] 상기 a) 단계의 키토산 분말은 1 내지 5% 아세트산 용액에 넣어 최종 0.5 내지 10%의 키토산 용액이 되도록 용해한 키토산 용액을 미리 준비하여 사용한다.
- [0018] 다음 단계로 상기 준비된 키토산 용액의 표면개질을 위한 계면활성제는 양성(±)이온성계면활성제, 양이온성계면활성제, 음이온성계면활성제, 비이온성계면활성제 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1종으로 바람직하게는 음이온성 오염물질에 대해서는 양이온성 및 비이온성 계면활성제를 사용하고, 양이온성 오염물질에 대해서는 음이온성 및 비이온성 계면활성제를 사용한다. 비이온성 계면활성제는 음이온성 오염물질이나 양이온성 오염물질에 관계없이 물질전달을 향상시키고 이온 반발력을 발생시키지 않음으로써 흡착 성능을 향상시킬 수 있으며, 특히 오염물질과 반대의 이온성 계면활성제는 물질전달 뿐만 아니라 이온간 정전기적 인력을 증가시켜 흡착 성능을 더욱 향상시킬 수 있다. 상기 계면활성제는 a) 단계의 키토산 100중량부에 대하여 1 내지 20중량부로 사용하며 20 내지 60℃에서 3 내지 24시간 교반하여 표면을 개질한다. 예를 들어, 음이온성 염료인 콩고 레드 오염물질에 대한 세틸트리메틸암모늄브로마이드(cetyl trimethyl ammonium bromide, CTAB) 첨가량을 증가하여 제조된 비드의 흡착농도를 확인한 결과 흡착농도가 증가되었으며 그 결과는 도 1을 참조한다.
- [0019] 상기 음이온 계면활성제는 탄소수가 12~18개인 알킬기를 함유하는 알킬벤젠술포산염, 올레핀 술포산염, 탄소수가 12~18개인 알킬기를 함유하는 알킬황산에스테르염, 탄소수가 12~18개인 알킬기를 함유하는 알킬에테르 황산에스테르염, 알칸술포산염 및 소듐도데실 설페이트 중에서 선택된 어느 하나 이상으로 바람직하게는 소듐도데실 설페이트를 사용하며, 비이온 계면활성제는 글리세롤, 폴리에틸렌글리콜, 에틸렌옥사이드, 솔비탄, 솔비톨, 트리톤 X-100과 같은 탄소수 5~12개인 알킬기를 함유하는 알킬페놀 에톡실레이트 에테르, 트윈 80과 같은 에틸렌 옥사이드 합이 15~25개인 폴리옥시에틸렌 솔비탄 에스테르, 브리즈 30과 같은 탄소수 8~15개인 알킬기를 함유하는 알킬 에톡실레이트 에테르, 디옥틸설포숙시네이트, 테라데옥시콜레이트 및 소듐올레이트 중에서 선택된 어느 하나 이상으로 바람직하게는 트리톤 X-100을 사용한다. 또한, 양이온 계면활성제는 4급 암모늄, 폴리옥시 에틸렌알칼아민, 탄소수가 12~18개인 알킬기를 함유하는 테트라알킬암모늄염류, 피리딘류, 데실트리메틸암모늄브로마이드, 라우릴트리메틸암모늄브로마이드, 미리스틸트리메틸암모늄브로마이드, 세틸트리메틸암모늄브로마이드, 스테아릴트리메틸암모늄브로마이드, 세틸디메틸에틸암모늄브로마이드, 세틸피리디늄클로라이드 중에서 선택된 어느 하나 이상으로 바람직하게는 소듐도데실 설페이트세틸트리메틸암모늄브로마이드를 사용한다.
- [0020] 상기 계면활성제는 음이온성 오염물질에 대해서 반드시 양이온성 계면활성제만 효과가 있는 것은 아니다. 이는 계면활성제가 가지고 있는 표면에너지의 감소 효과에 의한 물질전달 향상과 계면활성제의 소수성 부분과 오염물질 사이의 인력에 의해 전체적으로 흡착 성능이 증가하기 때문이다. 예를 들어, 음이온성 염료인 콩고 레드 오염물질에 대해서 비이온성 계면활성제인 트리톤 X-100(Triton X-100)을 키토산 대비 0 내지 10 중량부가 되도록 첨가하여 제조된 비드를 사용하여 흡착농도를 확인하였다. 도 2를 참조한다.
- [0021] 뿐만 아니라 오염물질의 전하와는 반대의 이온성 계면활성제를 사용하더라도 저농도의 계면활성제를 사용하면 흡착 성능이 증가할 수 있다. 이는 오염물질과 계면활성제 사이의 이온 반발력에 의한 흡착 감소 효과보다 상기의 물질전달과 소수성 인력에 의한 증가 효과가 더욱 크기 때문이다. 그러나 이때는 고농도의 계면활성제를 사용하면 이온 반발력 효과가 더욱 현저하여 흡착 성능을 감소시킬 수 있다. 따라서 반대 전하의 계면활성제를 사용할 경우에는 미량만 첨가할 필요가 있다. 예를 들어, 음이온성 염료인 콩고 레드 오염물질에 대해서 비이온성 계면활성제인 소듐도데실설페이트(SDS)를 키토산 대비 0 내지 10 중량부가 되도록 첨가하여 제조된 비드를 사용하여 흡착농도를 확인하였다. 도 2를 참조한다.
- [0022] 상기 비드 제조를 위한 c) 단계의 겔화 용액은 상기 겔화 용액은 겔화 용액 총 중량에 대하여 수산화나트륨 5 내지 20 중량%, 바람직하게는 수산화나트륨 10 중량%, 저급알코올 40 내지 60 중량%, 바람직하게는 메탄올 50

중량% 및 나머지는 증류수 30 내지 50 중량%로 제조하며 제조된 겔화 용액은 a) 단계의 키토산 용액 100중량부에 대하여 50 내지 500중량부로 사용하며 첨가되는 양은 비드의 제조에 따라 조절하여 사용가능하며 상기의 제조방법으로 계면활성제로 표면 개질된 키토산 비드를 용이하게 수득한다.

[0023] 본 발명의 계면활성제로 표면 개질된 키토산 비드는 흡착의 pH 범위가 넓은 장점이 있다. 상기 pH 4 내지 9의 범위에서는 일반 무처리 비드에서 보다 세틸트리메틸암모늄브로마이드 계면활성제로 표면 개질된 키토산 비드가 높은 콩고 레드 제거 효과가 있으며, 그 결과는 도 3을 참조한다.

[0024] 또한, 본 발명의 계면활성제로 표면 개질된 키토산 비드는 다양한 오염물질의 농도에서 흡착 농도를 증가시키는 장점이 있다. 예를 들어, 음이온성 염료인 콩고 레드 오염물질 10 내지 1000mg/ℓ의 농도에 대해 세틸트리메틸암모늄브로마이드를 첨가하여 제조된 비드를 사용하여 평형에서의 흡착농도를 확인한 결과, 모든 농도 범위에 대해서 일반 무처리 키토산 비드에 비해서 흡착농도가 증가하는 것을 확인하였으며 오염물질의 흡착 속도를 증가시키는 장점이 있다.

효 과

[0025] 이상에서 살펴 본 바와 같이, 본 발명의 계면활성제로 표면 개질된 키토산 비드를 통하여 기존의 일반 키토산 비드의 물 속 오염물질 제거효율을 향상시켜 처리 목표 달성 및 비용을 절감할 수 있는 장점이 있다.

[0026] 본 발명의 계면활성제로 표면 개질된 키토산 비드는 새우나 게 등에 존재하고 있는 키토산을 이용한 폐자원 활용의 친환경적인 흡착제로서 향상된 흡착 효과로 흡착제의 사용량을 절감하고 유해성 오염물질의 제거 효율을 증대시킬 수 있는 장점이 있다.

[0027] 또한, 본 발명의 계면활성제로 표면 개질된 흡착제는 키토산의 표면전하의 증가와 물질전달 증가로 물속 오염물질의 제거속도와 제거율이 향상되어 소량 첨가해도 오염물질의 흡착 효과가 뛰어나며, 응집 pH 범위가 넓어 수많은 수처리 산업 및 화학산업 등에서 적용하고 있는 물속 오염물질의 제거 및 분리 공정에 크게 기여할 것이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명은 하기 제조예 및 실험예에 의하여 더욱 구체적으로 설명한다. 그러나, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 어떤 의미로든 본 발명의 범위가 이러한 실시예 및 실험예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0029] **[비교 제조예 1] 무처리 키토산 비드의 제조**

[0030] 키토산 분말 10g을 5% 아세트산 용액 300mℓ에 넣고 증류수를 넣고 최종 1ℓ를 제조하였다. 이 용액을 진탕배양기에 넣고 하루 동안 150rpm, 25℃에서 용해시켰다. 키토산 용액을 주사기에 넣고 수산화나트륨 10%, 메탄올 50%, 증류수 40%로 구성된 겔화 용액에 떨어뜨려 비드를 제조하였다. 제조된 키토산 비드를 거름종이에 여과하고 증류수로 수차례 세척하여 잔여 수산화나트륨과 메탄올을 제거하였다. 완성된 키토산 비드는 증류수에 넣어 보관하였다.

[0031] **[제조예 2] 양이온 계면활성제 세틸트리메틸암모늄브로마이드를 이용한 키토산 비드 제조**

[0032] 키토산 분말 10g을 5% 아세트산 용액 300mℓ에 넣고 키토산 분말 대비 1 내지 10%의 세틸트리메틸암모늄브로마이드를 첨가한 후 교반하여 진탕배양기에 넣고 최종 1% 농도의 키토산 용액 1ℓ 제조하여 하루 동안 150rpm, 50℃에서 용해시켰다. 이 용액을 주사기에 넣고 수산화나트륨 10%, 메탄올 50%, 증류수 40%로 구성된 겔화 용액에 떨어뜨려 비드를 제조하였다. 제조된 표면 개질 키토산 비드를 거름종이에 여과하고 증류수로 수차례 세척하여 잔여 수산화나트륨과 메탄올을 제거하였다. 완성된 표면개질 키토산 비드는 증류수에 넣어 보관하였다.

[0033] **[제조예 3] 비이온 계면활성제 트리톤 X-100을 이용한 키토산 비드 제조**

[0034] 키토산 분말 10g을 5% 아세트산 용액 300mℓ에 넣고 키토산 분말 대비 0.5 내지 10%의 트리톤 X-100을 첨가한 후 교반하여 진탕배양기에 넣고 최종 1% 농도의 키토산 용액 1ℓ를 제조하여 하루 동안 150rpm, 50℃에서 용해시켰다. 이 용액을 주사기에 넣고 수산화나트륨 10%, 메탄올 50%, 증류수 40%로 구성된 겔화 용액에 떨어뜨려 비드를 제조하였다. 제조된 표면 개질 키토산 비드를 거름종이에 여과하고 증류수로 수차례 세척하여 잔여 수산화나트륨과 메탄올을 제거하였다. 완성된 표면개질 키토산 비드는 증류수에 넣어 보관하였다.

[0035] **[제조예 4] 음이온 계면활성제 소듐도데실설페이트를 이용한 키토산 비드 제조**

[0036] 키토산 분말 10g을 5% 아세트산 용액 300 ml에 넣고 키토산 분말 대비 0.5 내지 10%의 소듐도데실설페이트를 첨가한 후 교반하여 진탕배양기에 넣고 최종 1% 농도의 키토산 용액 1 l 를 제조하여 하루 동안 150rpm, 50℃에서 용해시켰다. 이 용액을 주사기에 넣고 수산화나트륨 10%, 메탄올 50%, 증류수 40%로 구성된 겔화 용액에 떨어뜨려 비드를 제조하였다. 제조된 표면 개질 키토산 비드를 거름종이에 여과하고 증류수로 수차례 세척하여 잔여 수산화나트륨과 메탄올을 제거하였다. 완성된 표면개질 키토산 비드는 증류수에 넣어 보관하였다.

[0037] **[실험예]**

[0038] **콩고 레드 염료물질의 흡착 실험**

[0039] 흡착 대상 용액은 콩고 레드[1-naphthalene sulfonic acid, 3,3'-(4,4'-biphenylenebis (azo)) bis (4-amino-) disodium salt] 수용액을 10 내지 1000mg/ℓ 농도로 첨가하여 제조하였다. 콩고 레드 용액의 흡착 실험을 실시할 경우 상기 비교 제조예 1, 제조예 2 내지 4에서 제조된 무처리 키토산 비드의 제조, 양이온 계면활성제 세틸트리메틸암모늄브로마이드를 이용한 키토산 비드, 비이온 계면활성제 트리톤 X-100을 이용한 키토산 비드, 음이온 계면활성제 소듐도데실설페이트를 이용한 키토산 비드 0.2g을 20ml 유리 바이알에 넣고 콩고 레드 용액을 10ml 첨가한 후 150rpm과 30℃에서 24시간 동안 흡착 반응을 진행시켰다. 콩고 레드의 농도는 DR5000 Spectrophotometer를 이용하여 497nm에서 분석하였다.

[0040] **[실험예 1] 세틸트리메틸암모늄브로마이드 농도에 따른 콩고 레드 흡착 효과**

[0041] 상기 제조예 2에서 제조된 표면 개질제로서 세틸트리메틸암모늄브로마이드의 농도를 키토산 대비 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 8% 및 10%의 농도로 첨가하여 제조한 비드를 이용하여 콩고 레드의 흡착 효과를 조사하였다. 도 1에서 보는 바와 같이 양이온 계면활성제 세틸트리메틸암모늄브로마이드를 첨가한 모든 경우에 있어 무처리 키토산 비드에 비해 콩고 레드의 흡착효과가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 특히 1% 내지 10%로 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 흡착량이 증가하고 6% 이상에서는 거의 유지되는 것을 확인하였다. 이는 양이온 계면활성제를 첨가함에 따라 콩고 레드의 물질전달을 촉진하고 키토산 표면 전하를 추가적으로 증가시킴으로 인해서 음이온성 유기화합물인 콩고 레드의 흡착량을 증가시킬 수 있음을 나타내는 것이다.

[0042] **[실험예 2] 트리톤 X-100 표면 개질된 비드의 콩고 레드 흡착 효과**

[0043] 상기 제조예 3에서 제조된 표면 개질제로서 트리톤 X-100의 농도를 키토산 대비 1% 내지 10%의 농도로 첨가하여 제조한 비드를 이용하여 30℃, pH 5에서 500mg/ℓ의 초기 농도를 가진 콩고 레드의 흡착 실험을 하였다. 도 2에서 보는 바와 같이 비이온 계면활성제 트리톤 X-100을 첨가한 모든 경우에 있어 무처리 키토산 비드에 비해 콩고 레드의 흡착효과가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 특히 0.01% 내지 0.1%로 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 흡착량이 증가하고 0.2% 이상에서는 거의 유지되는 결과를 확인하였다. 이는 비이온 계면활성제를 첨가함에 따라 콩고 레드의 물질전달을 촉진하고 소수성 상호작용을 증가시켜 음이온성 유기화합물임에도 불구하고 콩고 레드의 흡착량을 증가시킬 수 있음을 나타내는 것이다.

[0044] **[실험예 3] 소듐도데실설페이트 표면 개질된 비드의 콩고 레드 흡착 효과**

[0045] 상기 제조예 4에서 제조된 표면 개질제로서 소듐도데실설페이트의 농도를 키토산 대비 1% 내지 10%의 농도로 첨가하여 제조한 비드를 이용하여 30℃, pH 5에서 500mg/ℓ의 초기 농도를 가진 콩고 레드의 흡착 실험을 하였다. 도 2에서 보는 바와 같이 0.01% 및 0.02%의 저농도로 음이온 계면활성제 소듐도데실설페이트를 첨가한 경우에는 무처리 키토산 비드에 비해 콩고 레드의 흡착효과가 증가하는 것을 볼 수 있었다. 그러나 0.03% 이상으로 소듐도데실설페이트가 첨가된 경우에는 첨가 농도가 증가할수록 콩고 레드의 흡착량이 감소하였다. 이는 첨가되는 음이온 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 키토산의 양전하 흡착점 농도를 감소시키고 키토산의 표면 전하를 더욱 감소시켜 음이온성 콩고 레드의 흡착량이 감소하는 것을 나타낸다. 그러나 소량의 음이온 계면활성제를 첨가할 경우에는 물질전달과 소수성 상호작용의 효과가 표면전하 감소 효과보다 더 커서 전체적으로 흡착량을 증가시킬 수 있음을 나타낸다.

[0046] **[실험예 4] 세틸트리메틸암모늄브로마이드 표면 개질된 비드의 콩고 레드 흡착에 대한 pH 영향**

[0047] 상기 제조예 2에서 제조된 표면 개질제로서 세틸트리메틸암모늄브로마이드의 농도를 키토산 대비 5%의 농도로 첨가하여 제조한 비드를 이용하여 pH를 4에서 9까지 달리하여 500mg/ℓ의 농도를 가진 콩고 레드의 흡착 효과를 조사하였다. 도 3에서 보는 바와 같이 pH가 감소할수록 표면 전하의 증가로 인한 콩고 레드 이온의 흡착이 증가

하는 경향을 얻을 수 있었다. pH 4 내지 9의 범위의 모든 영역에서 표면 개질된 키토산 비드가 무처리 키토산 비드보다 더 콩고 레드 흡착 효과가 우수하였다.

[실험예 5] 세틸트리메틸암모늄브로마이드 표면 개질된 비드의 콩고 레드 등은 흡착 실험

상기 제조예 2에서 제조된 표면 개질제로서 세틸트리메틸암모늄브로마이드의 농도를 키토산 대비 5%의 농도로 첨가하여 제조한 비드를 이용하여 30℃, pH 5에서 10 내지 1000mg/ℓ의 초기 농도를 가진 콩고 레드의 등은 흡착 실험을 하였다. 이 실험으로부터 다양한 초기 농도를 이용하여 평형에 도달할 때의 흡착 평형을 알아봄으로써 흡착제의 최대 흡착량을 추정할 수 있다. 도 4에서 보는 바와 같이 초기 콩고 레드의 농도가 증가할수록 평형에서의 콩고 레드 흡착 농도가 증가하는 경향을 보였으며 이는 전형적인 랭미어 등온흡착식[$q_e = Q_{\text{ob}} C_e / (1 + b C_e)$]으로 잘 설명될 수 있었다. 최대 흡착량은 표면 개질된 비드의 경우 385.9 mg/g으로서 무처리 비드의 182.7mg/g보다 2.1배 증가하는 결과를 얻을 수 있었다.

[실험예 6] 다양한 계면활성제로 표면 개질된 비드의 콩고 레드 흡착 속도 실험

상기 비교 제조예 1, 제조예 2 내지 4에서 제조된 키토산 비드 즉, 무처리 키토산 비드의 제조, 양이온 계면활성제 세틸트리메틸암모늄브로마이드의 농도를 키토산 대비 5%의 농도로 첨가하여 제조한 비드, 비이온 계면활성제 트리톤 X-100의 농도를 키토산 대비 2% 농도로 첨가하여 제조한 비드, 음이온 계면활성제 소듐도데실설페이트의 농도를 키토산 대비 1%의 농도로 첨가하여 제조한 비드를 이용하여 30℃, pH 5에서 500mg/ℓ의 초기 농도를 가진 콩고 레드의 흡착 속도 실험을 하였다. 도 5에서 보는 바와 같이 초기 흡착 속도가 무처리 비드, 소듐도데실설페이트 첨가 비드, 트리톤 X-100 첨가 비드, 세틸트리메틸암모늄브로마이드 첨가 비드의 순서로 초기 흡착 속도가 증가하는 것을 확인하였다. 이는 계면활성제가 표면 에너지를 감소시켜 콩고 레드의 물질 전달 속도를 크게 증가시킴을 확인하였다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 제조예에 따른 양이온성 계면활성제 세틸트리메틸암모늄브로마이드 첨가량에 따른 키토산 비드의 콩고 레드 흡착량 변화를 나타내는 그래프이다.

도 2는 본 발명의 제조예에 따른 비이온성 계면활성제 트리톤 X-100과 음이온성 계면활성제 소듐도데실설페이트 첨가량에 따른 키토산 비드의 콩고 레드 흡착량 변화를 나타내는 그래프이다.

(-●-: 제조예 3, -■-: 제조예 4)

도 3은 본 발명의 제조예에 따른 일반 키토산 비드와 계면활성제 세틸트리메틸암모늄브로마이드를 첨가한 키토산 비드를 이용하여 콩고 레드 흡착량에 대한 오염수 내 pH의 영향을 나타내는 그래프이다.

(-●-: 비교 제조예 1, -■-: 제조예 2)

도 4는 본 발명의 제조예에 따른 일반 키토산 비드와 계면활성제 세틸트리메틸암모늄브로마이드를 첨가한 키토산 비드를 이용하여 콩고 레드 흡착량에 대한 등온흡착을 나타내는 그래프이다.

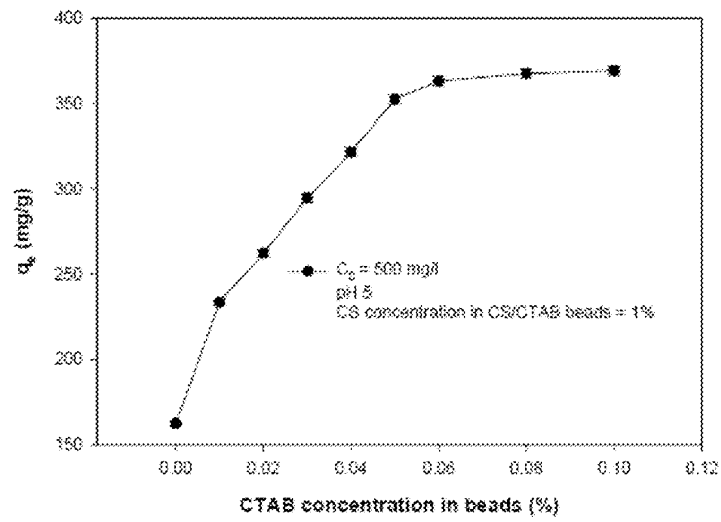
(-●-: 비교 제조예 1, -■-: 제조예 2)

도 5는 본 발명의 비교 제조예 1, 제조예 2 내지 4에서 제조된 키토산 비드를 이용하여 콩고 레드 흡착량에 대한 흡착속도를 나타내는 그래프이다.

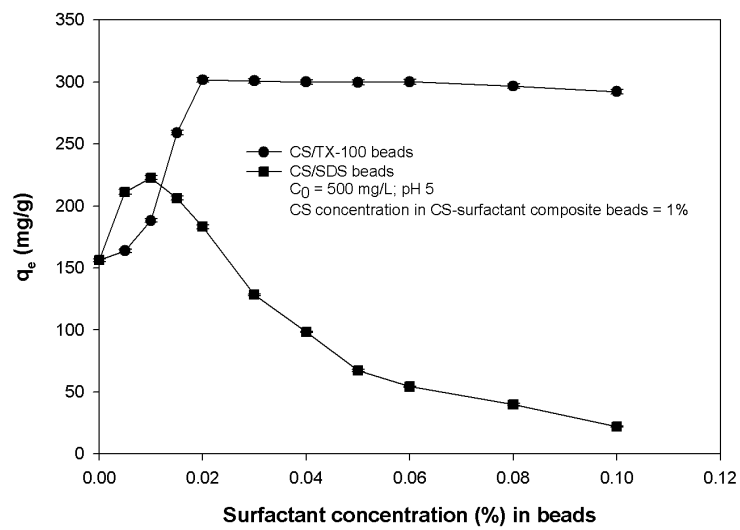
(-○-: 비교 제조예 1, -●-: 제조예 2, -■-: 제조예 3, -▲-: 제조예 4)

도면

도면1

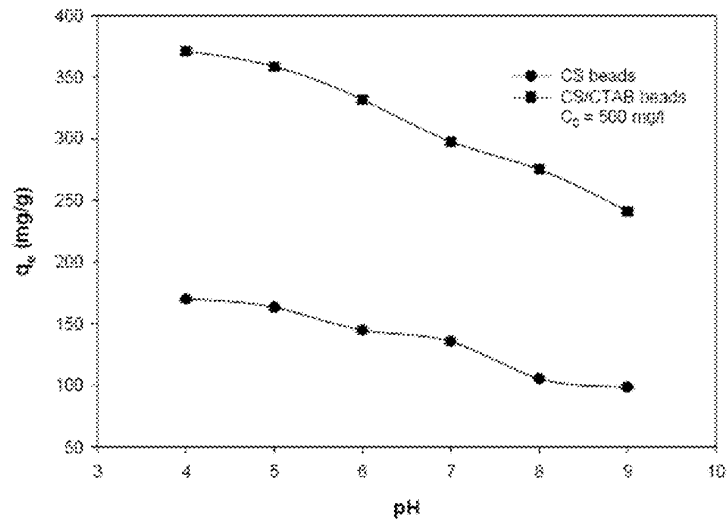


도면2



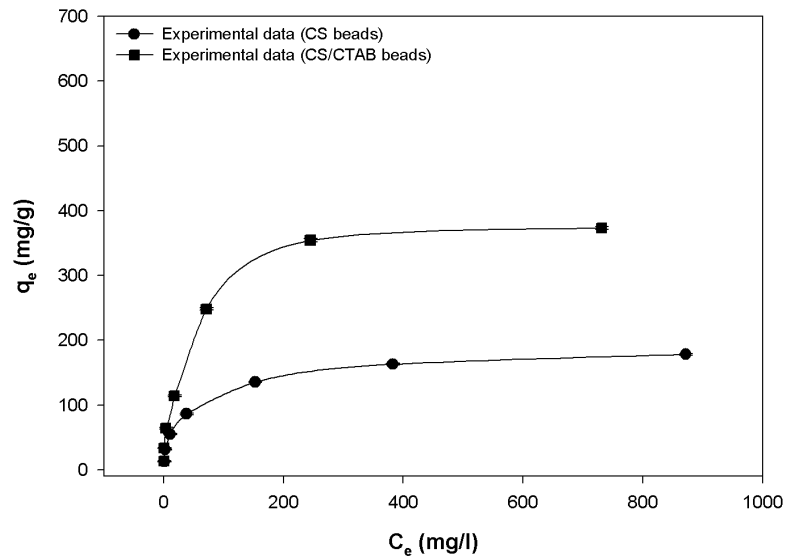
(-●-: 제조예 3, -■-: 제조예 4)

도면3



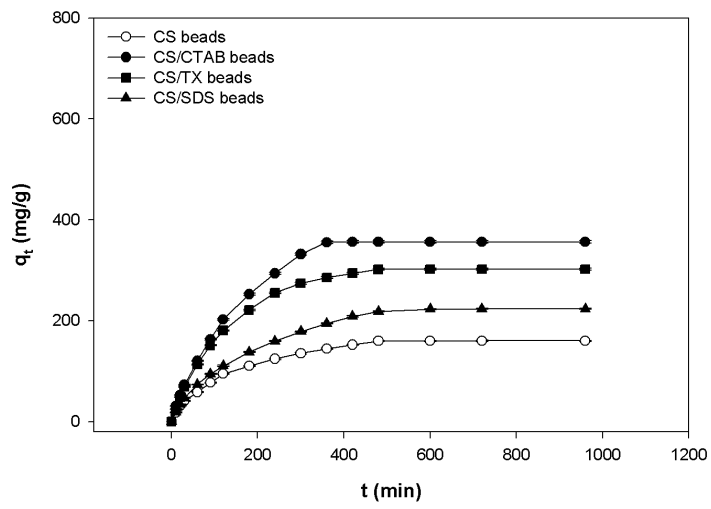
(-●-: 비교 제조예 1, -■-: 제조예 2)

도면4



(-●-: 비교 제조예 1, -■-: 제조예 2)

도면5



(-○-: 비교 제조예 1, -●-: 제조예 2, -■-: 제조예 3, -▲-: 제조예 4)