

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2020-0082017
(43) 공개일자 2020년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/26 (2006.01) B01J 20/34 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/26 (2013.01)
B01J 20/3425 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0172131
(22) 출원일자 2018년12월28일
심사청구일자 2018년12월28일

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
원성욱
경상남도 통영시 미수해안로 36 현대아파트 101동 1307호
왕주소
경상남도 통영시 천대국치길 38, 11동 914호
김경민
경상남도 창원시 의창구 천주로 33 (동정동, 흥한웰가) 101동 2004호
(74) 대리인
이준혁

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 키틴 기반 흡착제 및 이의 제조방법

(57) 요약

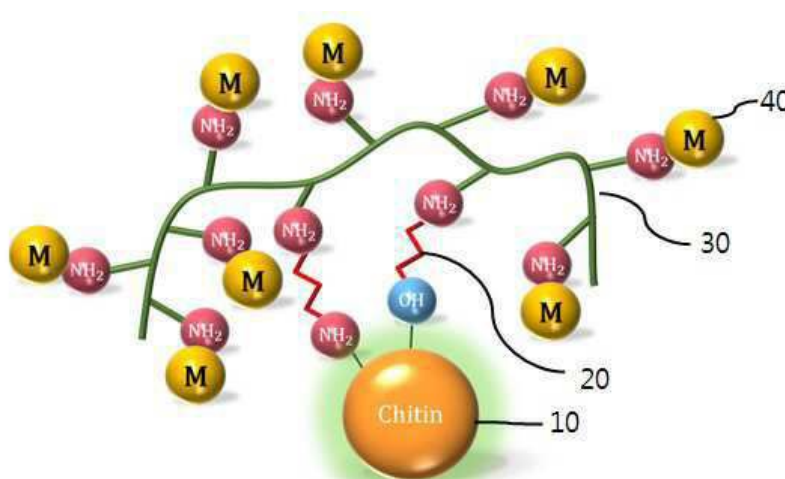
본 발명은 키틴에 링커와 양이온성 고분자를 코팅시켜 음이온성의 염료나 금속을 효과적으로 흡착할 수 있는 키틴 기반 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 키틴 기반 흡착제는 키틴의 수산기와 아민기에 링커가 결합된 후 여기에 양이온성 고분자가 코팅되어 형성된다.

본 발명의 키틴 기반 흡착제는 음이온성의 염료에 대한 흡착율과 탈착율을 높여 재생 가능한 생체흡착제로서 사용될 수 있다.

본 발명은 작은 표면적, 다공성과 높은 결정성으로 인해 대부분 폐기되고 있는 키틴을 생체 흡착제로 재활용할 수 있어 환경보호 및 폐기물 관리에 기여할 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 20/3475 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

링커 용액에 키틴 분말을 넣어 반응시켜 링커가 결합된 키틴 분말을 제조하는 단계 ; 및
링커가 결합된 상기 키틴 분말을 아민기 함유 고분자 용액에 넣어 반응시키는 단계를 포함하는 키틴 기반 흡착제 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 링커가 결합된 키틴 분말 제조단계는 링커 용액의 농도를 1~10%(w/v), 키틴 분말을 상기 링커 용액 대비 0.01~0.05g/mL 첨가하는 것을 특징으로 하는 키틴 기반 흡착제 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 반응 단계는 링커가 결합된 상기 키틴 분말 0.01~0.05g을 상기 아민기 함유 고분자 용액 1~10%(w/v)에 가하는 것을 특징으로 하는 키틴 기반 흡착제 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 방법은 키틴 분말 크기가 100~500 μ m인 것을 사용하는 것을 특징으로 하는 키틴 기반 흡착제 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 링커는 2 개 이상의 알데히드기, 비닐기, 카르복실기 및 옥실란기 중 어느 하나의 반응기를 가지는 화합물인 것을 특징으로 하는 키틴 기반 흡착제 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 링커는 글루타르알데하이드(glutaraldehyde), 비스디아조벤지딘, 트리아졸디알데하이드(triazole dialdehyde), 글리시딜 메타크릴레이트(glycidyl methacrylate), 벤질트리아졸 카르보알데하이드(benzyltriazole carbaldehyde), 벤조시아졸 카르복실알데하이드(benzothiazole carboxaldehyde), 에피클로로하이드린, 디알데하이드(dialdehyde), 메틸렌비스아크릴아미드(methylene-bis-acrylamide), 글리옥살(glyoxal), 아크릴산(acrylic acid), 말레산(maleic acid), 테트라에톡시실란(tetraethoxysilane) 및 트리폴리포스페이트(tripolyphosphate) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 키틴 기반 흡착제 제조방법.

청구항 7

키틴 분말(10) ;

상기 키틴에 결합된 링커(20) ; 및

상기 링커와 가교되어 상기 키틴 표면에 코팅된 아민기 함유 고분자층(30)을 포함하는 키틴 기반 양이온성 흡착제.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 분말 입자 크기는 100~500 μ m인 것을 특징으로 하는 키틴 기반 양이온성 흡착제.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 아민기 함유 고분자층(30)은 폴리에틸렌아민층인 것을 특징으로 하는 키틴 기반 양이온성 흡착제.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 링커는 글루타르알데하이드(glutaraldehyde), 트리아졸디알데하이드(triazole dialdehyde), 글리시딜 메타크릴레이트 (glycidyl methacrylate), 벤질트리아졸 카르보알데하이드 (benzyltriazole carbaldehyde), 벤조시아졸 카르복실알데하이드 (benzothiazole carboxaldehyde), 에피클로로 하이드린, 디알데하이드 (dialdehyde), 메틸렌비스아크릴아미드 (methylene-bis-acrylamide), 글리옥살 (glyoxal), 아크릴산 (acrylic acid), 말레산 (maleic acid), 테트라에톡시실란 (tetraethoxysilane) 및 트리폴 리포스페이트 (tripolyphosphate) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 키틴 기반 양이온성 흡착제.

청구항 11

음이온성 염료나 음이온성 금속 이온 용액을 제 7항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 따르는 흡착제에 접촉시키는 단계 ; 및

상기 흡착제를 회수하는 단계를 포함하는 키틴 기반 흡착제를 이용한 흡착 방법.

청구항 12

제 11항에 있어서, 상기 접촉 단계는 용액의 pH를 8이하로 조절하는 것을 특징으로 하는 키틴 기반 흡착제를 이 용한 흡착 방법.

청구항 13

제 11항에 있어서, 상기 방법은 회수된 흡착제를 알칼리성 용액에 넣어 염료나 금속을 탈착시키는 단계를 추 가로 포함하는 것을 특징으로 하는 키틴 기반 흡착제를 이용한 흡착 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 키틴 기반 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 키틴에 링커와 양이온성 고분 자를 코팅시켜 음이온성의 염료나 금속을 효과적으로 흡착할 수 있는 키틴 기반 흡착제 및 이의 제조방법에 관 한 것이다.

배경 기술

[0002] 지난 수십 년 동안 염료는 섬유, 종이, 의약품, 플라스틱, 가죽, 화장품, 고무, 식품 등과 같은 다양한 산업에 서 사용되어 왔다. 100,000가지 이상의 다양한 상업용 염료와 안료가 사용되며 매년 세계적으로 약 7105톤 이상 이 생산된다. 섬유 염색 과정에서 많은 양의 폐수가 발생하고 염료의 약 10 ~ 15%가 폐수에 포함되어 배출된다. 일반적으로 1,000mg/L의 염료가 염색 용액으로 사용되고, 사용 후 염색 용액에는 100mg/L가 남아있다. 따라서 이런 색이 짙은 폐수의 배출은 수면을 통한 햇빛의 침투를 억제하여 수생 생물의 광합성 작용을 감소시킨다. 게 다가, 일부 염료는 가수 분해, 산화 등에 의해 독성, 발암성 및 돌연변이화 중간체를 생성하여 자연 및 인간에 게 큰 위해성을 끼친다고 보고되었다. 하지만 대부분의 염료는 화학적으로 복잡한 방향족 분자구조로 이루어진 난분해성 합성물질로 일반적인 폐수처리공정으로는 분해 또는 제거가 쉽게 되지 않다. 염색 폐수는 응집/응고, 화학적 산화, 흡착, 막 분리, 생물학적 처리, 오존처리, 광촉매, 여과, 전기 화학, 막처리 등과 같은 방법으로 처리할 수 있다. 이 중 흡착공정은 흡착제의 재생, 회수 및 재활용 가능성뿐만 아니라 염료를 제거하기 위한 대 규모의 효율, 용량 및 적용 가능성을 가진 효과적인 기술로 알려져 있다. 따라서 자연환경으로 방류하기 전 흡 착기술을 이용한 폐수내 염료를 친환경적으로 제거하는 것은 매우 중요하다.

[0003] 키틴은 세계에서 두 번째로 가장 풍부한 다당류 물질로 수산기와 N-아세틸기를 포함한 조밀한 구조로 되어있는 저비용, 생분해성 및 재생 가능한 생체고분자이다. 이런 천연고분자는 균류, 곤충의 외골격 및 가재, 새우, 게 등 갑각류의 껍질로부터 추출할 수 있고, 해면과 같은 무척추동물에서도 발견된다. 또한 키틴은 해산물 산업폐 기물로부터 얻을 수 있으며 이런 고품 폐기물의 재활용은 환경보호 및 폐기물 관리에 기여할 수 있다.

[0004] 한국 공개 특허 10-2001-0094573호에는 중금속 이온을 제거하는 게겍질 생체 흡착제가 개시되어 있다. 상기 공 개특허에는 게겍질을 키틴으로 가공하지 않고 단지 분쇄하여 흡착제로서 사용하고 있어 흡착성능에 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명은 음이온성 염료에 대한 흡착 성능을 향상시킨 키틴 기반의 흡착제를 제공하는 것이다.
- [0006] 본 발명은 흡착제로서 거의 사용되지 않는 키틴을 흡착제로서 활용하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0007] 본 발명은 키틴을 이용한 친환경 흡착소재를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 하나의 양상은
- [0009] 링커 용액에 키틴 분말을 넣어 반응시켜 링커가 결합된 키틴 분말을 제조하는 단계 ; 및
- [0010] 링커가 결합된 상기 키틴 분말을 아민기 함유 고분자 용액에 넣어 반응시키는 단계를 포함하는 키틴 기반 흡착제 제조방법에 관련된다.
- [0011] 다른 양상에서, 본 발명은
- [0012] 키틴 분말(10) ;
- [0013] 상기 키틴에 결합된 링커(20) ; 및
- [0014] 상기 링커와 가교되어 상기 키틴 표면에 코팅된 아민기 함유 고분자층(30)을 포함하는 키틴 기반 양이온성 흡착제에 관련된다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명의 키틴 기반 흡착제는 키틴의 수산기와 아민기에 링커가 결합된 후 여기에 양이온성 고분자가 코팅되어 형성된다.
- [0016] 본 발명의 키틴 기반 흡착제는 음이온성의 염료에 대한 흡착율과 탈착율을 높여 재생 가능한 생체흡착제로서 사용될 수 있다.
- [0017] 본 발명은 작은 표면적, 다공성과 높은 결정성으로 인해 대부분 폐기되고 있는 키틴을 생체 흡착제로 재활용할 수 있어 환경보호 및 폐기물 관리에 기여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1과 도 2는 본 발명의 키틴 기반 흡착제의 개념도이다.
- 도 3은 키틴 기반 흡착제 제조의 반응과정을 나타낸 것이다.
- 도 4는 raw chitin, GA-chitin, PEI-chitin을 대상으로 FE-SEM 측정한 것이다.
- 도 5는 raw chitin, GA-chitin, PEI-chitin을 대상으로 FTIR 분석한 그래프이다.
- 도 6은 100 mg/L의 AB25를 대상으로 각 단계별 샘플의 흡착량을 비교한 결과이다.
- 도 7은 pH 농도에 따른 염료 흡착량을 염료 농도에 따라 실험하여 측정한 그래프이고, 도 8의 a는 용리액 농도에 따른 탈착효율을, 도 8의 b는 3회 반복하여 흡착과 탈착을 반복한 후 흡착량과 탈착량을 측정한 그래프이고, 도 9는 온도에 따른(298, 308, 318, 328 K) PEI-chitin의 등온흡착곡선을 나타내고, 도 10은 시간에 따른 PEI-chitin의 염료(AB25) 흡착 실험 결과이고, 도 11은 GA 농도에 따른 염료 흡착량을 나타내고, 도 12는 PEI 농도에 따른 염료(RY2)의 흡착량을 나타내고, 도 13은 키틴 크기별로 염료(RY2)의 흡착량을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하에서 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0020] 도 1과 도 2는 본 발명의 키틴 기반 흡착제의 개념도이고, 도 3은 키틴 기반 흡착제 제조의 반응과정을 나타낸 것이다.

- [0021] 도 1 내지 도 3을 참고하면, 본 발명의 키틴 기반 흡착제 제조방법은 링커가 결합된 키틴 분말 제조단계(이하, 링커-키틴 분말 제조단계) 및 양이온성 고분자-키틴 제조단계를 포함한다.
- [0022] 링커-키틴 분말 제조단계는 링커(20) 용액에 키틴 분말을 넣어 반응시키는 단계이다.
- [0023] 상기 키틴(10)은 공지된 키틴 분말일 수 있다.
- [0024] 키틴은 N-acetyl-D-glucosamine(GlcNAc)의 β -1,4 결합으로 이루어져있고, 구조적으로 셀룰로오스(cellulose)와 아주 유사하지만 셀룰로오스의 2번 탄소 위치에 있는 OH가 아세트아미드기로 치환된 구조를 가지고 있다. 또한 키틴은 자연계에 단독으로 존재하지 않고 키토산과 copolymer의 형태를 이루어 한 종류의 단량체가 모여 이루는 단일중합체인 셀룰로오스와는 차이를 보인다.
- [0025] 최근 키토산을 이용하여 제조된 생체흡착제는 다양한 작용기를 가지고 높은 화학적 반응성, 유연한 고분자 구조로 인해 흡착효율이 좋으나, 산성 용액에 쉽게 용해되고 낮은 물리적 강도로 인해 다양한 흡착 공정에 적용하기 어려웠다.
- [0026] 본 발명은 이러한 키토산을 대체하거나 보완하고자 키토산과 달리 산성, 염기성 및 유기용매와 같은 다양한 용매에서도 우수한 화학적 안정성을 가지는 키틴을 생체 흡착제의 지지체로 사용한다.
- [0027] 본 발명에 사용가능한 키틴의 분말 크기는 100~850 μ m, 바람직하게는 100~500 μ m, 가장 바람직하게는 180~300 μ m일 수 있다. 키틴 입자 크기가 180 ~ 300 μ m 범위일 때 흡착제 제조 공정이 유리하고, 또한, 흡착제로 사용되는 경우에 균일한 흡착량을 제공할 수 있다.
- [0028] 상기 링커(20)는 키틴뿐만 아니라 아민기 함유 고분자와도 결합할 수 있도록 복수의 반응성 부분(알데히드기, 비닐기, 카르복실기, 옥실란기 등)을 포함할 수 있다. 상기 링커는 2 개 이상의 반응성 부분을 가지는 화합물일 수 있다. 상기 링커는 분자량이 50 ~ 500 g/mol 일 수 있다.
- [0029] 상기 링커(20)는 글루타르알데하이드(glutaraldehyde), 비스디아조벤지딘, 트리아졸디알데하이드(triazole dialdehyde), 글리시딜 메타크릴레이트 (glycidyl methacrylate), 벤질트리아졸 카르보알데하이드(benzyltriazole carbaldehyde), 벤조시아졸 카르복실알데하이드(benzothiazole carboxaldehyde), 에피클로로하이드린, 디알데하이드 (dialdehyde), 메틸렌비스아크릴아미드 (methylene-bis-acrylamide), 글리옥살(glyoxal), 아크릴산(acrylic acid), 말레산(maleic acid), 테트라에톡시실란(tetraethoxysilane) 및 트리폴리포스페이트(tripolyphosphate) 중 어느 하나일 수 있다.
- [0030] 상기 링커로서 글루타르알데하이드(GA)를 사용할 경우 GA가 키틴의 히드록시기와 아민기 모두에 결합되어 많은 양의 양이온성 고분자를 효과적으로 가교결합시킬 수 있다.
- [0031] 상기 링커-키틴 분말 제조단계에서 링커 용액 농도는 0.1~10%(w/v), 바람직하게는 1~3%(w/v), 가장 바람직하게는 3%(w/v) 내외일 수 있다.
- [0032] 키틴 분말을 상기 링커 용액 대비 0.01~0.05g/mL, 바람직하게는 0.03~0.05g/mL, 가장 바람직하게는 0.05g/mL 첨가할 수 있다.
- [0033] 상기 링커 농도가 3%(w/v)를 초과하는 경우 흡착 성능이 감소할 수 있다.
- [0034] 예를 들면, 상기 링커-키틴 분말 제조단계는 다단진탕배양기(multi-shaking incubator)를 이용하여 상온에서 소정 시간동안 교반할 수 있다.
- [0035] 도 3을 참고하면, 상기 링커는 키틴의 히드록시기나 아민기에 결합될 수 있다.
- [0036] 상기 양이온성 고분자-키틴 제조단계는 링커-키틴을 아민기 함유 고분자 용액에 넣어 반응시키는 단계이다. 상기 양이온성 고분자-키틴 제조단계는 상기 양이온성 고분자가 상기 링커와 가교되어 상기 키틴 표면에 코팅될 수 있다.
- [0037] 본 발명에서 사용 가능한 상기 아민기-함유 고분자는 폴리에틸렌이민, 아민-터미네이티드 폴리에틸렌옥사이드, 아민-터미네이티드 폴리에틸렌/프로필렌 옥사이드, 디메틸 아미노 에틸 메타크릴레이트의 폴리머 및 디메틸 아미노에틸 메타크릴레이트와 비닐피롤리돈의 코폴리머, 에피클로로하이드린과 디메틸아민의 선형 폴리머, 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드, 폴리에탄올아민/메틸클로라이드 및 개질된 폴리에틸렌이민으로 구성되는 군에서 선택될 수 있다. 상기 아민기-함유 고분자는 폴리에틸렌이민 또는 개질된 폴리에틸렌이민일 수 있다.

- [0038] 상기 아민기-함유 고분자는 70몰% 이상의 양 전하(cationic charge)를 갖고, 중량평균 분자량은 1000내지 200,000의 범위 내인 것이 좋다.
- [0039] 상기 양이온성 고분자-키틴 제조단계는 링커가 결합된 상기 키틴 분말 0.01~0.05g, 바람직하게는 0.03~0.05g을 상기 아민기 함유 고분자 용액 1~20%(w/v), 바람직하게는 5~10%(w/v)에 가할 수 있다. 상기 아민기 함유 고분자 용액에서 고분자 농도는 1~20%(w/v), 바람직하게는 10%(w/v) 내외일 수 있다.
- [0040] 상기 고분자 농도가 15%(w/v) 이상으로 과량이면, 고분자가 키틴 표면에 화학적으로 결합하지 못하고 잔류하여, 흡착 과정에 염료와 반응하여 침전할 수 있다.
- [0041] 상기 양이온성 고분자-키틴 제조단계는 교반기를 이용하여 상온에서 소정 시간동안 교반할 수 있다.
- [0042] 도 1 내지 도 3을 참고하면, 본 발명의 키틴 기반 양이온성 흡착제는 키틴 분말(10), 상기 키틴에 결합된 링커(20) 및 상기 링커와 가교되어 상기 키틴 표면에 코팅된 아민기 함유 고분자층(30)을 포함한다.
- [0043] 상기 키틴 분말 입자 크기는 100~850 μ m, 바람직하게는 100~500 μ m, 가장 바람직하게는 180~300 μ m일 수 있다.
- [0044] 상기 키틴, 링커 및 아민기 함유 고분자에 대해서는 앞에서 상술한 내용을 참고할 수 있다.
- [0045] 본 발명의 키틴 기반 양이온성 흡착제는 링커는 글루타르알데하이드, 상기 아민기 함유 고분자층(30)은 폴리에틸렌이민층일 수 있다.
- [0046] 도 1 내지 도 3을 참고하면, 키틴 분말의 표면에는 히드록시기와 소량의 아민기만 존재하여 뛰어난 흡착성능을 기대하기는 어려웠다. 하지만, 본 발명의 키틴 기반 흡착제는 표면에 다량의 아민기를 가진 양이온성 고분자로 코팅되어 키틴의 표면에 다량의 아민기를 제공함으로써 흡착성능을 대폭 향상시킬 수 있다.
- [0047] 실시예 1
- [0048] 3% GA 용액 100mL에 가공되지 않은 키틴(raw chitin) 5g을 넣고 다단진탕배양기(multi-shaking incubator)를 GA 처리된 키틴(GA-chitin)은 400mL의 증류수로 세척하여 미반응된 GA를 키틴 표면으로부터 제거하였고, GA-chitin은 곧바로 100 mL의 10% PEI 용액으로 옮겨 담아 25 $^{\circ}$ C, 160rpm 조건에서 30분간 반응시켰다. 고액분리를 통해 분리된 PEI-chitin은 증류수로 3회 세척하였고 -100 $^{\circ}$ C에서 24시간 동결 건조하여 실험에 사용하였다.
- [0050] 흡착 성능 실험
- [0051] 흡착공정에 영향을 미치는 pH, 염료의 농도, 시간 및 온도와 같은 다양한 변수들은 회분식 흡착 실험을 통해 평가하였다. 실험은 50mL의 polypropylene conical tube에 염료(Acid Blue 25, AB25, 씨그마알드리치코리아) 30mL와 PEI-chitin 0.02g을 넣고 다단진탕배양기 안에서 160 rpm, 25 $^{\circ}$ C의 조건으로 수행하였다.
- [0052] pH egde 실험은 PEI-chitin의 염료흡착에 있어 최종 pH와 염료 흡착량 간의 관계를 알아보기 위하여 수행하였다. 각 튜브는 0.1, 1, 5 M의 HCl과 NaOH를 사용하여 pH를 2 ~ 12까지 다르게 조절하였고, 24시간동안 각 tube의 pH가 유지될 수 있도록 조절하였다. 흡착평형에 도달한 후 최종 pH를 측정하였다.
- [0053] 흡착속도론 실험은 pH 2에서 흡착평형에 도달하는데 소요되는 시간을 확인하기 위하여 초기 염료농도 50 mg/L와 100 mg/L에서 실시하였다. 실험이 진행되는 동안에 모든 샘플들은 미리 결정한 시간 간격에 따라 일정하게 채취하였고, 수득한 샘플의 각 농도는 분광광도계(X-MA3000PC, Human Co., Ltd., Korea)를 이용하여 분석하였다.
- [0054] 등온흡착실험은 AB25에 대한 PEI-chitin의 최대흡착량을 평가하기 위하여 4개의 다른 온도에서 평가하였다. 실험은 pH 2에서 염료의 초기농도를 0 ~ 300 mg/L까지 달리하여 24시간 동안 실시하였다. 그리고 각 샘플에 남아 있는 염료의 농도를 측정하기 위하여 분석 샘플을 준비하였다.
- [0055] 분석샘플들은 9,000 rpm에서 5분간 원심분리 시킨 후 상등액만 취하여 증류수로 적당히 희석을 시켜 준비하였다. 흡광도 분석은 AB25의 최대 파장인 600nm에서 분광광도계로 측정하였고, 수확식(1)을 사용하여 흡착량 q(mg/g)을 계산하였다.

수학식 1

$$q = \frac{C_i V_i - C_f V_f}{M}$$

[0056]

[0057]

여기서 C_i 와 C_f (mg/L)는 염료의 초기농도와 최종농도를 의미하고, V_i 와 V_f (L)는 용액의 초기부피와 최종부피를 의미한다. M (g)은 실험에서 사용된 흡착제의 양을 의미한다.

[0059]

탈착 및 재사용성 평가

[0060]

AB25를 흡착한 PEI-chitin은 30 mL의 염료 수용액(100 mg/L)에 PEI-chitin 0.02 g을 넣고 pH 2에서 24시간 동안 교반하여 준비하였다. 흡착된 AB25의 효과적인 탈착 조건을 파악하기 위하여 용리액으로는 수산화나트륨(NaOH), 탄산수소나트륨(NaHCO_3), 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 선정하였고, 용리액의 농도는 0.001 ~ 1 M로 달리하여 탈착 실험을 실시하였다. 탈착효율은 다음의 식(2)에 의하여 계산하였다.

수학식 2

$$\text{탈착효율}(\%) = \frac{\text{탈착된 염료의 양}(mg)}{\text{초기 흡착된 염료의 양}(mg)} \times 100$$

[0061]

[0062]

흡착제의 재사용 가능성평가는 앞서 수행한 흡착실험과 탈착실험을 동일하게 3회 반복적으로 수행하여 평가하였다. 흡착실험은 pH 2에서 수행되었으며, 탈착실험은 염료별 최적의 탈착용리액 및 농도 조건에서 수행하였다.

[0063]

도 4는 raw chitin, GA-chitin, PEI-chitin을 대상으로 FE-SEM 측정된 것이다. 도 4를 참고하면, PEI-chitin의 경우, PEI가 키틴 표면에 전체적으로 잘 분포되어 있음을 보여주었다. 5,000배로 찍은 이미지 4c'에서는 위의 결과를 보다 명확하게 보여주고 있으며, 키틴 표면에 보다 크고 많은 공극들이 존재함을 관찰하였다.

[0064]

도 5는 raw chitin, GA-chitin, PEI-chitin을 대상으로 FTIR 분석한 그래프이다. 도 5를 참고하면, 아민피크를 나타내는 3440 , 1423 , 1129 cm^{-1} 을 살펴보면, 표면개질의 단계가 진행될수록 모든 피크들의 intensity가 증가하는 것을 볼 수 있고, 또한 키틴 및 PEI의 아민기와 GA간의 가교결합을 의미하는 C-N 피크는 1635 cm^{-1} 에서 나타났고, 표면개질의 단계가 진행될수록 해당 피크의 intensity가 증가하였다. PEI의 주요 특성 피크인 1423 cm^{-1} (-NH bending 및 deformation vibration), 1650 cm^{-1} (-NH₂또는 -NH), 3440 cm^{-1} (N-H stretching)에서는 raw chitin과 GA-chitin의 유사한 피크변화를 보였으나 PEI-chitin은 피크강도가 크게 증가하였다. 이와 같은 피크변화를 통해 PEI가 성공적으로 도입이 되었다는 것을 확인할 수 있다.

[0065]

도 6은 100 mg/L의 AB25를 대상으로 각 단계별 샘플의 흡착량을 비교한 결과이다. Raw chitin, GA-chitin, PEI-chitin의 흡착량은 각각 55.93, 44.35, 144.28 mg/g으로서, 본 발명의 흡착제인 PEI-chitin은 키틴 분말(raw chitin)에 비해 약 2.6배 흡착성능이 증가하였다.

[0066]

도 7은 pH 농도에 따른 염료 흡착량을 염료 농도에 따라 실험하여 측정한 그래프이다. 도 7을 참고하면, pH에 따른 전체적인 흡착량 변화는 pH 2에서 가장 높고 알칼리 영역으로 갈수록 흡착량이 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 염료가 저농도일 경우에는 pH2~8의 넓은 범위에서 고효율의 흡착 능력을 보여주었다.

[0067]

도 8의 a는 용리액 농도에 따른 탈착효율을, 도 8의 b는 3회 반복하여 흡착과 탈착을 반복한 후 흡착량과 탈착량을 측정한 그래프이다. 도 8의 a를 참고하면, NaOH은 0.01 M에서 85.2%, NaHCO_3 은 0.01 M에서 78.7%, 그리고 Na_2CO_3 은 0.1 M에서 47.6%로 0.01 M NaOH가 가장 높은 탈착율을 보였다. 도 8의 b를 참고하면, 본 발명의 흡착제는 2회와 3회의 흡착 및 탈착량이 1회에 비해 다소 낮아졌으나, 2회와 3회의 흡착량이 비슷하므로, 수회 반복사용이 가능함을 확인할 수 있다.

[0068] 도 9는 염료(AB25_의 초기농도 0 ~ 300 mg/L 범위에서 온도에 따른(298, 308, 318, 328 K) PEI-chitin의 등온 흡착곡선을 나타내었다. 하기 표 1은 참고 문헌에 보고된 다양한 흡착제들과 본 발명의 흡착제(PEI-chitin)의 최대 흡착량을 정리하여 나타낸 것이다. 최대흡착량 측면에서 PEI-chitin은 100mg/g미만의 hazelnut shell(참고 문헌 1), base treated Shoreadasyphyllasawdust(참고문헌 2), NaOH-treated Ficusracemose(참고문헌 3), water lettuce(참고문헌 5), Azollapinnate(참고문헌 6)와 113.4 mg/g을 보인 biofilm(참고문헌 7)보다는 높은 최대흡착량을 가진 것으로 파악되었다. Waste tea activated carbon(참고문헌 4)의 최대흡착량은 203.34 mg/g으로 PEI-chitin보다 높았으나 친화도 값은 0.422 L/mg으로 상대적으로 낮음을 알 수 있었다. 따라서 본 발명의 양이온성 고분자(PEI)-키틴 생체흡착제는 염료(AB25)의 흡착에 있어 우수한 흡착제임을 확인할 수 있다.

표 1

Sorbent	q _{max} (mg/g)	b _L (L/mg)	h (mg/g min)	Temperature (K)	참고문헌.
Hazelnut shell	60.2	0.043	7.53	293	[1]
BTSD sawdust	24.39	0.430	2.65	300	[2]
Ficusracemosa(NTFR)	60.2	0.134	2.38	323	[3]
Waste tea activated carbon	203.34	0.422	4.35	303	[4]
Water lettuce (WL)	24.5	0.070	2.34	297	[5]
Azolla pinnata (AP)	50.5	0.027	0.82	297	[6]
Biofilm	113.4	1.23	47.30	303	[7]
PEI-chitin	177.32	3.276	8.60	297	실시예

[0070] [참고문헌] 1. Ferrero, F., “Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust,” J.Hazard.Mater.142,144-152(2007).

[0071] 2. Hanafiah, M. A. K. M., Ngah, W. S. W., Zolkafly, S. H., Teong, L. C. and Majid, Z. A. A.,” Acid Blue 25 adsorption on base treated Shorea dasyphylla sawdust: Kinetic, isotherm, thermodynamic and spectroscopic analysis,” J.Environ.Sci.24,261-268(2012).

[0072] 3. Jain, S. N. and Gogate, P. R., “NaOH-treated dead leaves of Ficus racemosa as an efficient biosorbent for Acid Blue 25 removal,” Int.J.Environ.Sci.Technol.14,531-542(2017).

[0073] 4. Auta, M. and Hameed, B. H., “Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye,” Chem.Eng.J.171,502-509(2011).

[0074] 5. Kooh, M. R. R., Dahri, M. K., Lim, L. B. L., Lim, L. H. and Chan, C. M., “Separation of acid blue 25 from aqueous solution using water lettuce and agro-wastes by batch adsorption studies,” Appl.WaterSci.8,61(2018).

[0075] 6. Kooh, M. R. R., Dahri, M. K., Lim, L. B. L. and Lim, L. H., “Batch Adsorption Studies on the Removal of Acid Blue 25 from Aqueous Solution Using Azolla pinnata and Soya Bean Waste,” Arab.J.Sci.Eng.41,2453-2464(2016).

[0076] 7. Mawad, A. M. M., Yousef, N. M. H. and Shoreit, A. A. M., “Bioremediation of Acid Blue 25 Dye by Anthracene Degrading Pseudomonas Pseudoalcaligenes ASU-016,” CatrinaInt.J.Environ.Sci.10,53-60(2015).

[0078] 도 10은 시간에 따른 PEI-chitin의 염료(AB25) 흡착 실험 결과이다. 실험은 50 mg/L과 100 mg/L의 AB25를 이용하여 25℃에서 약 31시간 동안 수행하였다. 도 10을 참고하면, 흡착은 초기에 대단히 빨랐으며 일정 시간 이후부터는 서서히 진행되다가 약 120분(50 mg/L)과 500분(100 mg/L) 후에 흡착평형에 도달하였다. 흡착량은 100 mg/L에서 150.38 mg/g으로 50 mg/L보다 약 2 배 높았으나 흡착평형에 도달하는 시간은 약 4.2배 증가하였다.

[0080] 실시예 2

[0081] 농도가 0.1 ~ 10%인 링커(GA)를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 PEI-chitin을 각각 제조하였다. 각각의 PEI-chitin을 pH 2의 조건에서 염료(RY2, Reactive Yellow2)를 흡착한 후 흡착량을 측정하고, 도 11에 GA

농도에 따른 염료 흡착량을 나타내었다.

도 11을 참고하면, GA 농도 3%에서 최대 304.0 mg/g이고, GA 농도를 5%, 10%로 농도가 더욱 증가하였을 때, 흡착량은 다시 감소하는 경향을 보였다.

실시예 3

1 ~ 20%의 PEI를 각각 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 PEI-chitin을 제조하였다. 각각의 PEI-chitin을 pH 2의 조건에서 염료(RY2, Reactive Yellow2)를 흡착한 후 흡착량을 측정한 후, 도 12에 PEI 농도에 따른 염료(RY2)의 흡착량을 나타내었다.

도 12를 참고하면, 1%의 PEI를 사용하였을 때 147.1 mg/g에서 20%의 PEI를 사용하였을 때 최대 430.7 mg/g으로 흡착량이 큰 폭으로 증가하였다. 하지만 흡착공정 후 원심분리 과정에서 15% 이상의 PEI를 사용한 샘플에서는 염료의 응집 침전물이 생기는 것을 확인하였다. 이는 키틴의 표면에 화학적으로 완전히 결합되지 않고 물리적으로 결합되어있던 PEI가 흡착공정에서 떨어져 나와 RY2와 결합하여 나타난 현상으로 보인다. 이는 PEI-chitin의 흡착성능과는 무관한 현상이며, 개발 소재의 흡착성능을 평가하는데 방해되는 요소로 판단되어 본 연구에서는 침전물이 생기지 않는 최대농도인 10%의 PEI가 가장 적합한 농도인 것으로 판단하였다.

실시예 4

키틴 분말의 크기를 5개 크기별 샘플로 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 PEI-chitin을 제조하였다. 각각의 PEI-chitin을 pH 2의 조건에서 염료(RY2, Reactive Yellow2)를 흡착한 후 흡착량을 측정한 후, 도 13에 키틴 크기별로 염료(RY2)의 흡착량을 나타내었다.

도 13을 참고하면, 키틴의 입자 크기가 감소함에 따라 흡착량은 증가하였으며, 흡착량은 180 μ m미만일 경우 307.8 mg/g으로 가장 높았다. 그러나 180 μ m미만 크기에서는 흡착제 제조 공정이 까다로울 뿐만 아니라 제조된 소재의 흡착량이 균일하지 못해 본 발명에서는 180 ~ 300 μ m 크기의 키틴이 바람직한 크기로 판단하였다.

이상에서 본 발명의 바람직한 구현예를 예로 들어 상세하게 설명하였으나, 이러한 설명은 단순히 본 발명의 예시적인 실시예를 설명 및 개시하는 것이다. 당업자는 본 발명의 범위 및 정신으로부터 벗어남이 없이 상기 설명 및 첨부 도면으로부터 다양한 변경, 수정 및 변형예가 가능함을 용이하게 인식할 것이다.

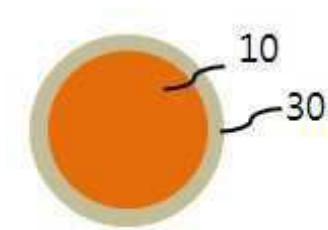
부호의 설명

10 : 키틴 20 : 링커

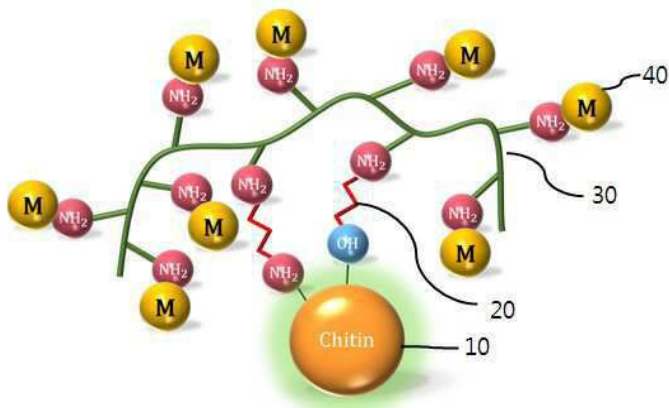
30 : 아민기 함유 고분자층

도면

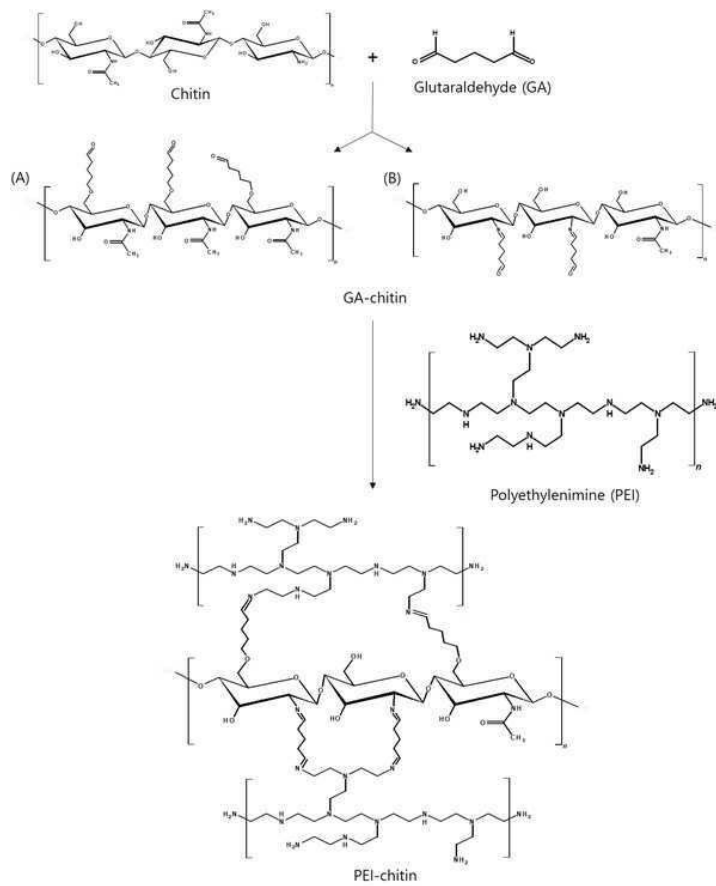
도면1



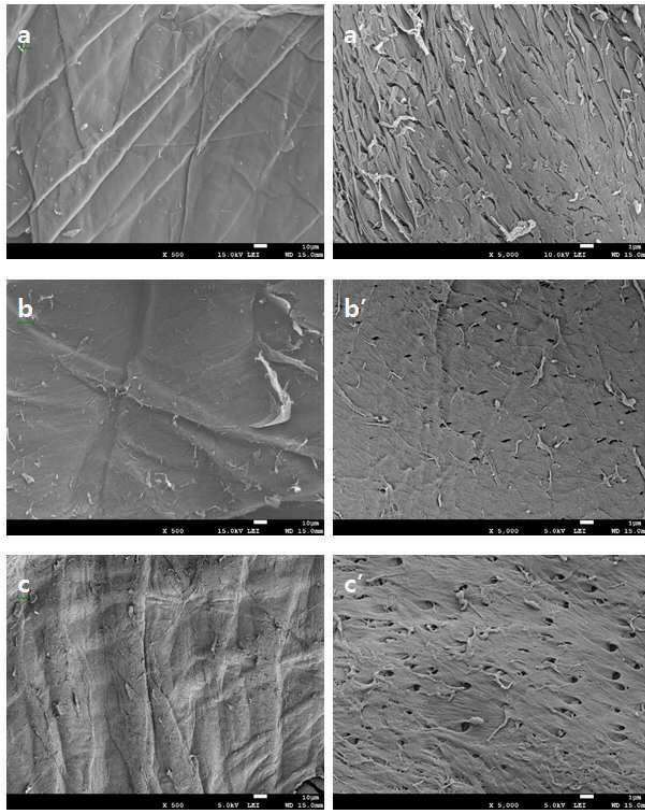
도면2



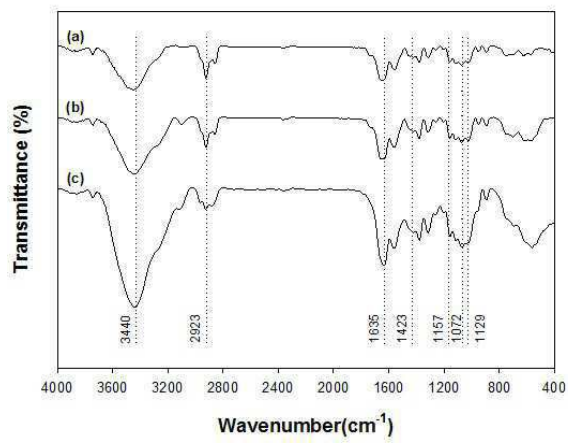
도면3



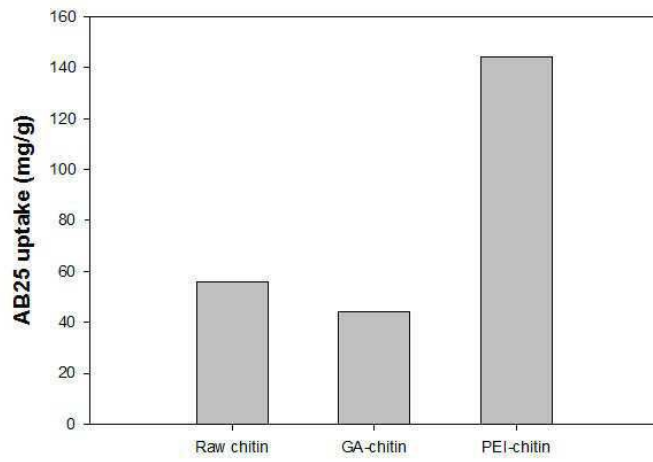
도면4



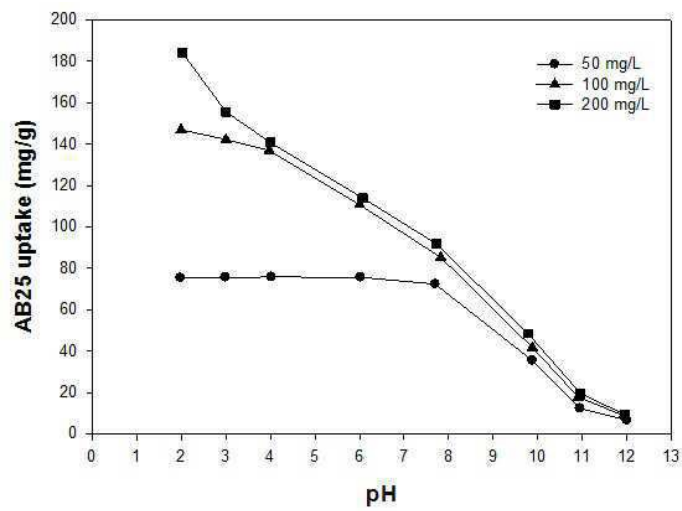
도면5



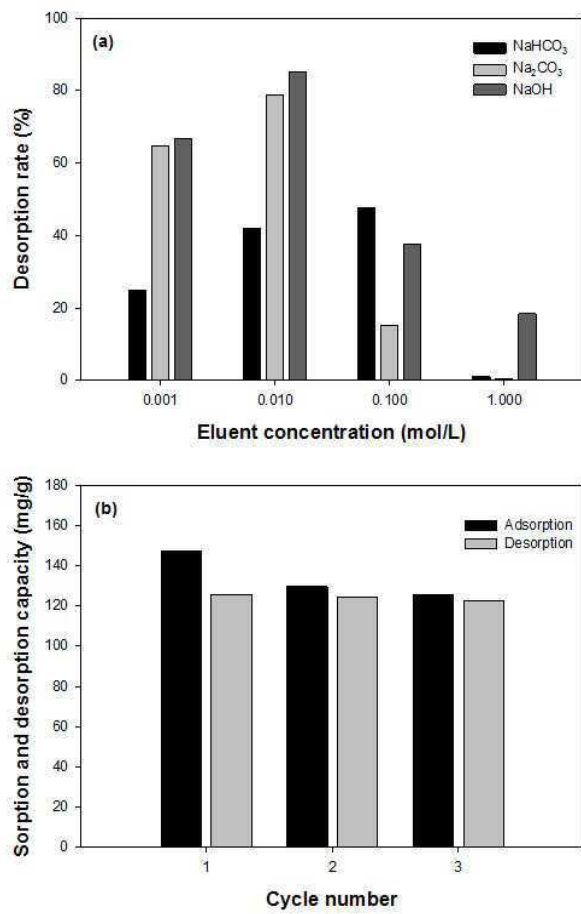
도면6



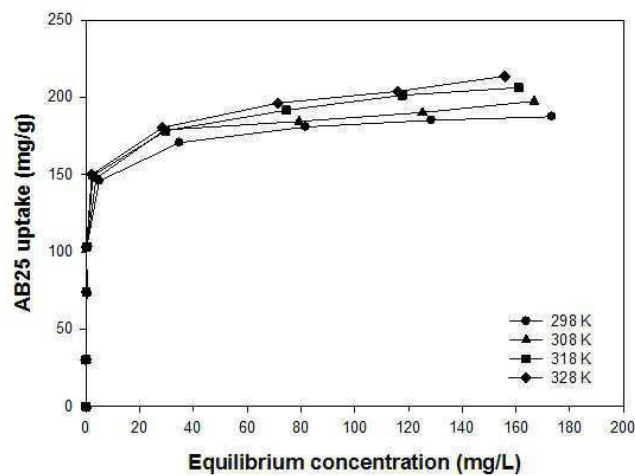
도면7



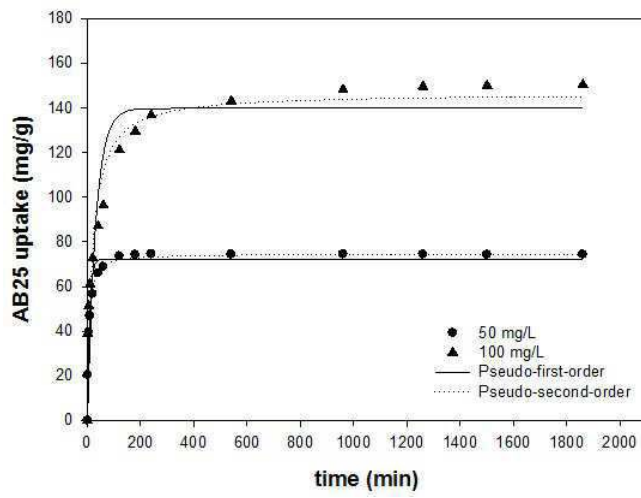
도면8



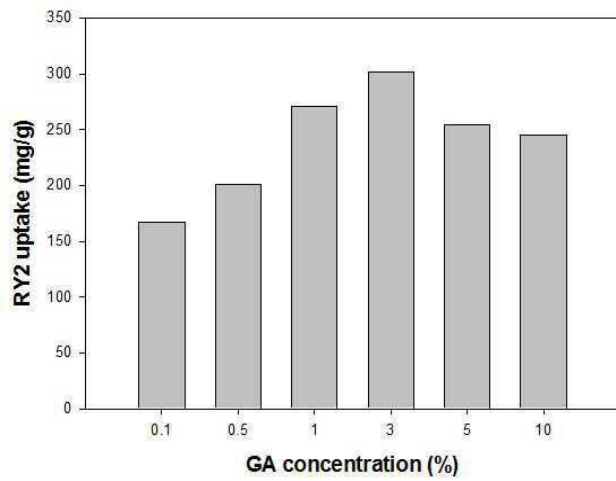
도면9



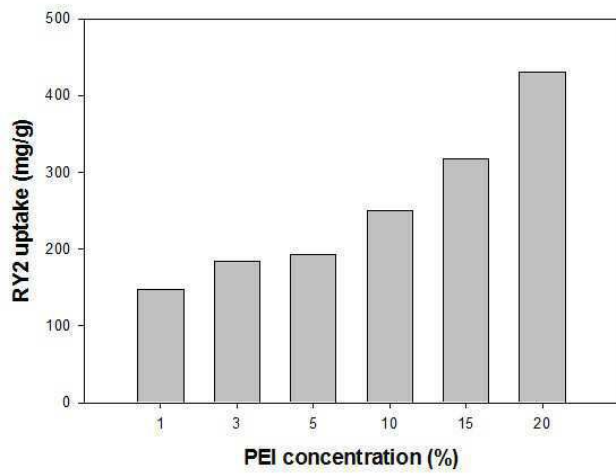
도면10



도면11



도면12



도면13

