

## Polysulfone-*Escherichia Coli* Biomass Composite Fiber에서 아민기의 메틸화가 염기성 염료의 제거에 미치는 영향

박하늘, 최한아, 김 석<sup>†</sup>, 윤영상<sup>†</sup>, 원성욱\*

경상대학교 해양환경공학과, 해양산업연구소

53064 경남 통영시 천대국치길 38

<sup>†</sup>전북대학교 화학공학부

54896 전북 전주시 덕진구 백제대로 567

(2015년 6월 3일 접수; 2015년 8월 14일 수정본 접수; 2015년 8월 20일 채택)

## Effect of the Methylation of Amine Groups on Polysulfone-*Escherichia Coli* Biomass Composite Fiber for Removal of Basic Dye

Ha Neul Park, Han A Choi, Sok Kim<sup>†</sup>, Yeoung-Sang Yun<sup>†</sup>, and Sung Wook Won\*

Department of Marine Environmental Engineering and Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University

38 Cheondaegukchi-gil, Tongyeong-si, Gyeongnam 53064, Korea

<sup>†</sup>School of Chemical Engineering, Chonbuk National University

567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeonbuk 54896, Korea

(Received for review June 3, 2015; Revision received August 14, 2015; Accepted August 20, 2015)

### 요 약

본 연구에서는 polysulfone과 *Escherichia coli* biomass의 현탁액을 방사하여 입상화한 PS-*E. coli* biomass composite fiber (PSBF)와 PSBF에 존재하는 아민기를 메틸화시킨 amine-methylated PSBF (AM-PSBF)를 제조하였다. PSBF와 AM-PSBF에 의한 염기성 염료 Basic Blue 3 (BB3)의 흡착특성을 비교함으로써 아민기의 메틸화가 BB3의 흡착에 미치는 영향을 확인하였다. pH edge 실험에서는 두 흡착제 모두 pH가 증가할수록 BB3 흡착량이 증가하는 경향을 보였고, 동일 pH에서 AM-PSBF가 PSBF보다 높은 흡착량을 나타내었다. PSBF와 AM-PSBF 모두 흡착평형은 5시간 이내에 도달하였으며, 흡착속도론 실험 데이터는 유사 1차 속도 모델식으로 잘 묘사되었다. 그리고 Langmuir 모델에 따르면, pH 8에서 AM-PSBF의 최대흡착량은 28.9 mg/g로 PSBF의 최대흡착량인 20.7 mg/g보다 약 1.4배 증가하였다. 이 결과로부터 PSBF에서 아민기의 메틸화는 염기성 염료의 흡착을 향상시키는 효과가 있음을 알 수 있다. 또한, 탈착실험 결과는 AM-PSBF가 반복적으로 재사용 될 수 있음을 보여주었다.

**주제어** : 염기성 염료, 흡착, 발효폐기물, 대장균, 재생

**Abstract** : In this study, polysulfone-*Escherichia coli* biomass composite fiber (PSBF) was prepared by spinning the suspension of PS and *E. coli* biomass and amine-methylated PSBF (AM-PSBF) was fabricated through the methylation of amine groups in PSBF. As comparing the adsorption characteristics of basic dye, Basic Blue 3 (BB3) by the PSBF and AM-PSBF, the effect of the methylation of amine groups on BB3 adsorption was confirmed. pH edge experiments showed that the BB3 uptake of PSBF and AM-PSBF increased as pH was increased and the BB3 uptake of AM-PSBF was higher than that of PSBF at the same pH. Both of PSBF and AM-PSBF was reached at equilibrium within 5 h and kinetic experimental data were well fitted by the pseudo-first-order kinetic model. By the Langmuir model, the maximum adsorption capacities of PSBF and AM-PSBF at pH 8 were evaluated to be 28.9 and 20.7 mg/g, respectively. The maximum adsorption capacity of AM-PSBF was enhanced 1.4 times comparing that of PSBF. These results indicate that the methylation of amine groups in PSBF leads to the improvement of BB3 adsorption capacity. In addition, the results of desorption experiments revealed that AM-PSBF was repeatedly reusable.

**Keywords** : Basic dye, Adsorption, Fermentation waste, *Escherichia coli*, Recycling

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sungukw@gmail.com <http://cleantech.or.kr/ct/>

doi: 10.7464/kset.2015.21.3.164 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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. 서론

최근 섬유질의 고품질화 및 다양한 수요에 의해 많은 양의 염색폐수가 발생하고 있으며, 특히 소득수준의 향상과 천연 섬유의 사용 비중이 급증하여 소비자의 욕구, 유행, 계절의 변화에 따라 염료 사용이 증가하고 있다. 우리나라의 경우 2012년도 폐수배출업소 중 섬유제품 제조업 1,616개소로 일일 폐수 발생량은 404,000 m<sup>3</sup>/day으로 2010년도 380,179 m<sup>3</sup>/day 보다 약 6.3% 증가하였다[1]. 염색폐수에 포함된 염료가 소량일 지라도 폐수는 짙은 색을 보이므로 방류 시 심미적으로 부정적인 영향과 불쾌감을 유발하여 민원의 대상이 된다[2]. 그리고 수계에서는 햇빛을 차단하는 역할을 함으로 수중식물의 광합성을 방해하여 성장을 저해하는 결과를 초래하는 것으로 알려져 있다[3]. 또한, 대부분의 염료는 무독하지만 일부 염료의 경우 발암성과 돌연변이를 유발하는 것으로 알려져 있다[4]. 따라서 염색폐수의 색도 유발물질인 염료를 방류 전에 적절하게 처리할 필요가 있다.

염료를 제거하는 방법에는 주로 화학적, 물리적, 생물학적 처리방법 등을 들 수 있다. 하지만 화학적 처리방법은 화학적 슬러지를 발생시키고 침전조에서 고액분리가 쉽지 않으며 운전비용 또한 비싸다는 단점이 있다[5]. 생물학적 처리의 경우가 가장 많이 이용되는 활성슬러지 공법은 슬러지 발생량이 많고, 염색폐수내의 염료는 생물학적으로 처리하기에 어려운 물질로 구성되어 있어 처리효율이 낮은 단점이 있다[6]. 반면, 물리적 처리방법 중 하나인 흡착법은 원리가 간단하고 오염물질을 효과적으로 제거할 수 있어 여타의 방법에 비해 경제적이고 적용가능성이 높은 방법으로 알려져 있다[7]. 그러나 일반적으로 많이 사용되고 있는 활성탄은 대체로 처리효율은 좋으나 재생이 잘 되지 않는 문제점을 가지고 있다[8,9]. 따라서 재생이 가능한 흡착제의 탐구 또는 개발이 시급하다.

본 연구에서는 재생 가능한 생체흡착제로 발효공정에서 발생되고 있는 발효 폐기물인 *Escherichia coli* biomass를 이용하였다. Ogi et al.[10], Fu and Viraraghavan[11] 그리고 Yun et al.[12]의 보고에 따르면, biomass의 표면에는 대표적으로 카복실기, 인산기, 아민기와 같은 작용기들이 존재하며, 이런 작용기들은 각각의 pK<sub>a</sub> 값에 따라 서로 다른 극성을 갖는다. 이 중, 흡착제 표면에 존재하는 아민기는 양이온 염료나 중금속 흡착을 방해하는 역할을 하는 것으로 알려져 있다[13]. 따라서 생체흡착제가 양이온성 오염물질을 효과적으로 제거하기 위해서는 방해기인 아민기의 극성을 억제시킬 필요가 있다. 또한, 분말상태의 *E. coli* biomass는 실제 산업현장에 적용될 때 설비나 배관의 막힘을 유발할 수 있으므로 입상화 형태

의 생체흡착제로 제조할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 polysulfone (PS)을 이용하여 *E. coli* biomass를 섬유형태로 입상화한 PS-*E. coli* biomass composite fiber (PSBF)을 제조하였고, 양이온성 오염물질에 대한 흡착성능을 향상시키기 위하여 PSBF에 존재하는 아민기를 메틸화시킨 amine-methylated PSBF (AM-PSBF)를 제조하였다. 그리고 염기성 염료에 대한 PSBF와 AM-PSBF의 흡착특성을 평가하기 위하여, Basic Blue 3 (BB3)을 모델 염료로 사용하였다. PSBF와 AM-PSBF의 BB3 흡착특성은 pH edge 실험, 흡착속도론 실험, 등온흡착실험, 탈착 및 재사용 실험을 실시하여 평가하였으며, 두 흡착제간의 흡착특성을 비교함으로써 아민기의 메틸화가 BB3의 흡착에 미치는 영향을 확인하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 실험재료

본 연구에 사용된 biomass는 발효산업체에서 대량으로 발생하는 *E. coli* 균체 biomass로 건조된 분말상태로 대상(주) 균산공장에서 제공받았다. PS와 99.8% *N,N*-dimethylformamide (DMF)은 Sigma-Aldrich Korea Ltd.에서 구매하였다. 모델 염기성 염료로는 Basic Blue 3 (BB3)를 사용하였고 Sigma-Aldrich Korea Ltd.에서 구매하였다. BB3의 일반적인 특성은 Table 1에 요약하였다. 그 외 본 연구에 사용된 시약들은 분석용 등급을 사용하였다.

### 2.2. PSBF와 AM-PSBF의 제조

DMF 100 mL에 9 g의 PS를 넣고 40 °C에서 10시간 동안 용해하여 9% PS 용액을 제조하였다. 10% (w/v) *E. coli* biomass를 9% PS 용액에 넣고 biomass가 PS 용액에 고르게 혼합되도록 상온에서 24시간 교반하였다. 그 후에 이 현탁액은 0.8 mm의 내경을 가진 바늘을 이용하여 증류수에 방사하여 섬유형태의 PSBF를 제조하였다. 제조된 PSBF는 증류수로 여러 번 세척하였고 동결건조기(TFD series, Ilshinbiobase, Korea)를 이용하여 24시간 동안 동결건조하였다.

AM-PSBF를 제조하기 위하여, 400 mL formaldehyde와 800 mL formic acid의 혼합용액에 10 g의 PSBF를 넣고 6시간 동안 Eschweiler-Clarke 반응을 이용하여 다음과 같은 PSBF의 아민기가 메틸화된 AM-PSBF를 제조하였다. 제조된 AM-PSBF는 증류수로 여러 번 세척하였고 24시간 동안 동결건조하였다.

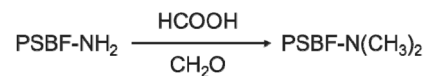
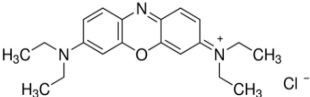


Table 1. General characteristics of Basic Blue 3

Structure	Color index number	Empirical formula	Molecular weight	Dye content (%)	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)
	51104	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> ClN <sub>3</sub> O	359.89	25	654

### 2.3. pH의 영향

PSBF와 AM-PSBF의 BB3 흡착에 있어 최종 pH와 염료 흡착량 간의 관계를 알아보기 위하여 pH edge 실험을 수행하였다. 실험은 여러 개의 50 mL polypropylene conical tube에 50 mg/L의 염료수용액 30 mL와 흡착소재 0.01 g씩을 각 tube에 넣고 1 M HCl 또는 1 M NaOH을 이용하여 pH를 2에서 8까지 각각 다르게 조정하였다. 그리고 pH가 조정된 tube들은 25 °C에서 24시간 동안 160 rpm으로 교반하였으며, 흡착실험이 진행되는 동안 각 tube의 pH는 일정하게 조절하였다. 흡착평형에 도달한 후 최종 pH를 측정하였으며, 분석샘플들은 9,000 rpm에서 5분간 원심분리 시킨 후 상등액만을 취하여 준비하였다. 분석샘플은 증류수로 적절히 희석하여 BB3의 최대파장인 654 nm에서 분광광도계(UVmini-1240, Shimadzu, Kyoto, Japan)를 이용하여 염료의 잔류농도를 분석하였다. 흡착소재에 흡착된 염료 흡착량( $q$ )은 식 (1)과 같은 물질수지식을 이용하여 계산하였다.

$$q = \frac{V_i C_i - V_f C_f}{M} \quad (1)$$

여기서,  $C_i$ 와  $C_f$ 는 염료의 초기농도와 최종농도(mg/L)를 나타내며,  $V_i$ 와  $V_f$ 는 수용액의 초기부피와 최종부피(L)를 의미한다. 그리고  $M$ 은 실험에 사용된 흡착소재의 양(g)을 의미한다.

### 2.4. 흡착속도론 실험

흡착 평형에 도달하는 시간을 확인하기 위하여 접촉시간에 따른 흡착량 변화를 평가하였다. 실험은 50 mL 비이커에 100 mg/L의 염료수용액 15 mL를 넣고 pH 8로 조정하였고, 다른 비이커에는 흡착제 0.01 g과 증류수 15 mL를 넣고 pH 8로 맞추었다. 이 두 수용액이 50 mL 비이커에 혼합되는 시점을  $t=0$ 로 하였고 이때의 초기 염료농도는 50 mg/L이었다. 수용액의 pH는 8로 일정하게 유지하였으며 미리 정해놓은 시간 간격으로 샘플링하여 접촉시간에 따른 흡착제에 흡착되는 염료의 양을 측정하였다. 각 샘플들의 최종 염료농도는 pH edge 실험에서와 동일한 방법으로 분석하였다.

### 2.5. 등온흡착실험

등온흡착실험은 아민의 메틸화가 최대흡착량에 미치는 효과를 알아보기 위하여 수행하였다. 등온흡착실험은 일정한 온도와 pH 조건에서 BB3의 농도만을 변화시켜 흡착제에 흡착되는 염료의 양을 측정하였다. 실험은 여러 개의 50 mL polypropylene conical tube에 흡착소재 0.01 g과 염료 초기 농도를 10 mg/L에서 200 mg/L으로 달리한 염료수용액 30 mL씩을 넣었다. 그리고 각 tube는 특정한 pH로 일정하게 조절하였고, 25 °C에서 24시간 동안 160 rpm으로 교반하였다. 흡착실험이 진행되는 동안 pH는 1 M HCl 또는 1 M NaOH을 이용하여 일정하게 조절하였다. 흡착평형에 도달한 후에 각 분석샘플들은 pH edge 실험과 동일한 방법으로 준비하였고 각 샘플의 염료농도를 분석하였다.

### 2.6. 탈착 및 재사용 실험

흡착실험은 30 mL의 염료 수용액(50 mg/L)에 흡착소재 0.01 g을 넣고 pH 8에서 24시간 동안 실시하였다. BB3 흡착 후, 흡착소재는 9,000 rpm으로 원심분리하여 상등액을 제거하였다. 상등액은 잔여 염료의 농도를 분석하는데 이용하였다. 탈착실험은 BB3를 흡착한 흡착제를 특정 pH로 맞춘 증류수 30 mL에 넣고 흡착실험과 동일한 조건에서 교반하였다. 탈착된 염료의 농도는 적당히 희석하고, 분광광도계를 이용하여 분석하였다. 탈착효율은 식 (2)를 사용하여 계산하였다. 또한, 흡착소재의 재사용 가능성을 평가하기 위하여 위에서 언급한 흡·탈착 실험을 반복적으로 총 4회 수행하였다.

$$\text{탈착효율(\%)} = \frac{\text{탈착된 염료의 양(mg)}}{\text{초기 흡착된 염료의 양(mg)}} \times 100 \quad (2)$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. pH의 영향

PSBF와 AM-PSBF에 의한 BB3 흡착에 있어 pH의 영향을 알아보기 위하여 pH edge 실험을 실시하였으며, pH edge 실험은 BB3 침전이 발생하지 않는 pH 2-8 영역에서 수행하였다. 그 결과는 Figure 1에 나타내었다. PSBF와 AM-PSBF 모두 pH가 증가할수록 흡착량이 증가하였고 pH 2에서는 두 흡착제간의 흡착량 차이는 미미하였다. 하지만 pH 3 이상에서는 AM-PSBF가 PSBF보다 높은 BB3 흡착량을 보였다. 이 결과는 PSBF에 함유된 *E. coli* biomass의 작용기와 양이온성 염료인 BB3의 관계로부터 설명될 수 있다. *E. coli* biomass의 표면에는 주로 아민기, 카복실기 그리고 인산기로 이루어져 있다[9]. 이런 작용기는 그들의  $pK_a$  값에 따라 다른 극성을 갖는데 아민기의  $pK_a$  값은 8~11로 pH 8 이하에서 '+' 극성을 띠고, 카복실기와 인산기의  $pK_a$  값은 각각 약 4 부근과 6.1~6.8에 존재하며 pH 4와 pH 6 이상에서 '-' 극성을 보인다[14,15].

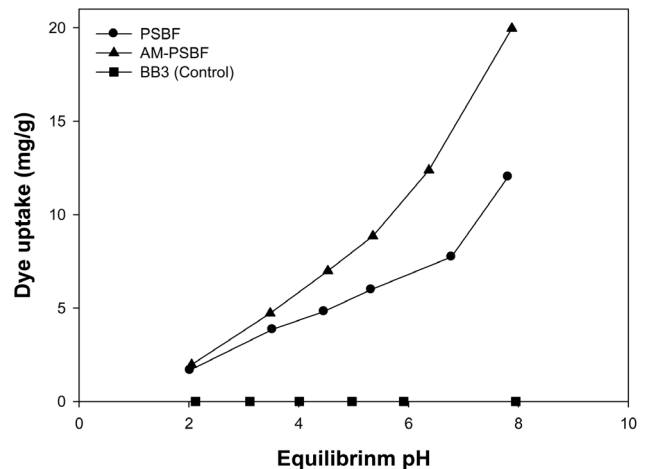


Figure 1. The effect of pH on BB3 adsorption by PSBF and AM-PSBF.

따라서 양이온성 염료인 BB3는 수용액에서 ‘+’극성을 가지므로 biomass의 ‘-’ 극성을 띠는 작용기와 정전기적 인력에 의해서 흡착될 수 있다. Figure 1에서 보듯이, BB3의 흡착량은 pH 6 이상에서 보다 급격하게 증가하였는데 이는 biomass의 인산기가 pH 6 이상에서 ‘-’ 극성을 띠어 염기성 염료에 더 많은 결합기를 제공하여 BB3의 흡착량이 더욱더 증가한 것으로 사료된다. 반면에 biomass의 아민기는 pH 8 이하에서 ‘+’ 극성을 나타내므로 평가된 pH 범위에서 BB3의 흡착을 전정기적 척력으로 방해하기 쉽다. AM-PSBF는 PSBF 내의 아민기를 메틸화시켜 아민기에 의한 방해로 억제시킨 흡착제로 Figure 1에서 보는 것처럼 동일 pH에서 PSBF와 AM-PSBF의 흡착량 비교를 통해 아민기의 메틸화는 염기성 염료의 흡착량을 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

PSBF와 AM-PSBF의 흡착량은 pH 7.8에서 12.02 mg/g와 19.97 mg/g로 가장 높은 흡착량을 보였다. pH 6.3 부근에서 AM-PSBF의 흡착량은 12.38 mg/g으로 pH 7.8에서의 PSBF의 흡착량과 유사함을 알 수 있다. 이 결과는 염기성 염료 제거를 위한 흡착공정에서 AM-PSBF가 PSBF보다 보다 넓은 pH 범위에서 운전될 수 있음을 나타낸다.

### 3.2. 흡착속도론 실험

흡착속도는 흡착성능을 평가하는데 있어 중요한 인자 중 하나로 흡착공정을 설계하는데 중요한 정보를 제공한다[16]. 흡착속도론 실험은 PSBF와 AM-PSBF에 대하여 염료 흡착평형에 도달하는 시간을 평가하기 위하여 50 mg/L의 염료농도, pH 8 그리고 상온 조건하에서 실시하였다. 시간에 따른 PSBF와 AM-PSBF에 의한 BB3의 흡착결과는 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 보는 것처럼, 염료의 흡착량은 초기에 급격하게 증가하다가 서서히 일정해지는 형태를 보였다. 특히, 흡착제에 흡착된 염료의 양 중 50%가 접촉시간 1시간 이내에 흡착되었으며 흡착평형은 5시간 이내에 도달함을 알 수 있었다.

BB3의 흡착속도를 파악하기 위하여 실험 데이터는 유사 1차 속도 모델식(pseudo-first-order kinetic model)과 유사 2차 속

도 모델식(pseudo-second-order kinetic model)을 적용하여 묘사하였다. 유사 1차 속도 모델식과 유사 2차 속도 모델식은 다음과 같다.

Pseudo-first-order kinetic model:

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1t)) \tag{3}$$

Pseudo-second-order kinetic model:

$$q_t = \frac{q_2^2 k_2 t}{1 + q_2 k_2 t} \tag{4}$$

여기서,  $q_1$ 과  $q_2$ 는 평형상태에서 흡착제에 흡착된 염료의 양(mg/g)을  $q_t$ 는 시간  $t$ 에서의 흡착된 염료의 양(mg/g)을 나타낸다.  $k_1$ 과  $k_2$ 는 각각 유사 1차 속도상수(L/min)와 유사 2차 속도상수(g/mg min)를 의미한다. 그리고  $t \rightarrow 0$ 에서 초기흡착속도( $h$ )는 아래와 같은 식으로 정의할 수 있다.

$$h = k_2 q_2^2 \tag{5}$$

유사 1차와 2차 속도 모델식으로부터 산출된 매개 변수들과 초기 흡착속도( $h$ )는 Table 2에 정리하였다. Table 2에서 알 수 있듯이, PSBF와 AM-PSBF에 대한 유사 1차 속도 모델식의  $R^2$ 값이 0.983과 0.991로 유사 2차 속도 모델식의  $R^2$ 값인 0.970과 0.976보다 높았다.

또한, 유사 1차 속도 모델식으로부터 산출된  $q_1$  값은 실험적으로 얻은  $q_{exp}$  값과 유사한 것에 반해, 유사 2차 속도 모델식에서 산출된  $q_2$  값은  $q_{exp}$ 보다 크게 벗어남을 알 수 있었다. 따라서 PSBF와 AM-PSBF에 의한 BB3 흡착속도는 유사 2차 속도 모델식보다 유사 1차 속도 모델식을 적용하는 것이 바람직하였다. AM-PSBF의 유사 1차 속도상수  $k_1$ 은 0.0125 L/min으로 PSBF의  $k_1$  (0.0115 L/min)보다 다소 증가하였다. 그 뿐만 아니라 초기흡착속도( $h$ ) 역시 AM-PSBF가 0.312 mg/g min로 PSBF의 0.190 mg/g min보다 빠름을 보여주었다. 이 결과를 통해 PSBF에 존재하는 아민기의 메틸화는 염기성 염료에 대한 흡착속도를 증가시키는 효과가 있음을 알 수 있었다.

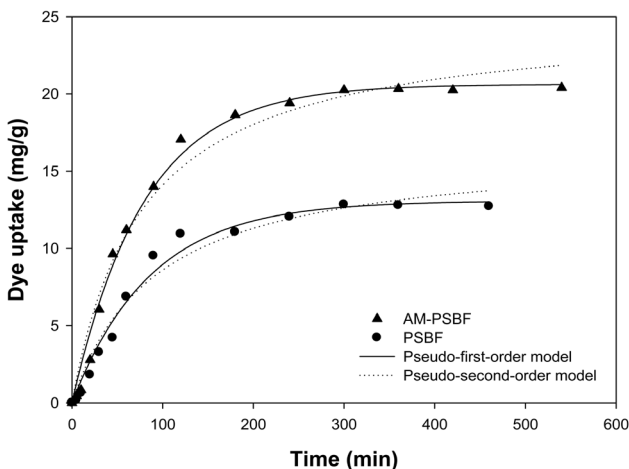
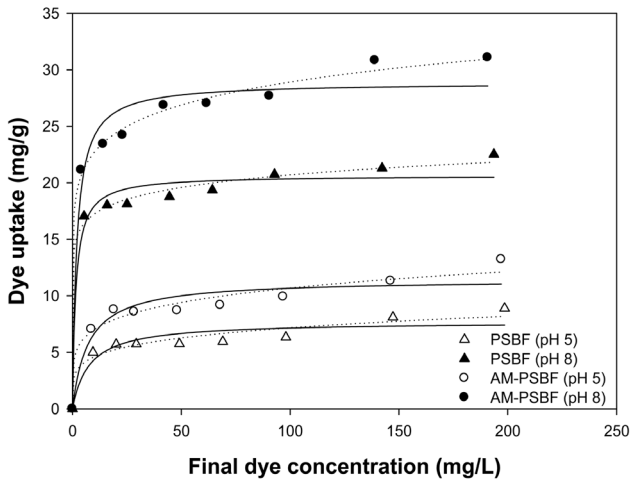


Figure 2. Biosorption kinetics of BB 3 on the PSBF and AM-PSBF at pH 8.

Table 2. Biosorption kinetic constants obtained from pseudo-first-order and pseudo-second-order models

Kinetic model	Biosorbent		
		PSBF	AM-PSBF
Pseudo-first-order	$q_{exp}$ (mg/g)	12.8	20.3
	$q_1$ (mg/g)	13.1	20.6
Pseudo-second-order	$k_1$ (L/min)	0.0115	0.0125
	$R^2$	0.983	0.991
	$q_2$ (mg/g)	16.5	25.0
	$k_2$ (g/mg min)	0.0007	0.0005
	$h$ (mg/g min)	0.190	0.312
	$R^2$	0.970	0.976



**Figure 3.** Adsorption isotherms of BB3 on the PSBF and AM-PSBF at pH 5 and 8. The isotherm experimental data were described using the Langmuir (solid lines) and Freundlich (dotted lines) models, respectively.

### 3.3. 등온흡착실험

등온흡착(isotherm) 곡선은 흡착공정을 설계하는데 필요한 주요인자로 흡착제와 흡착질간의 흡착평형관계를 알 수 있다. 등온흡착실험은 PSBF와 AM-PSBF의 BB3에 대한 최대흡착량을 평가하기 위하여 pH 5와 8에서 실시하였다. 등온흡착 실험결과는 Figure 3과 같으며, 흡착량은 저농도에서 급격하게 증가하다가 고농도에서 서서히 일정해지는 일반적인 등온흡착곡선의 형태를 보였다. 그리고 PSBF와 AM-PSBF 모두 BB3 흡착은 예상했던 것처럼 더 높은 pH에서 높은 흡착량을 보였다. 또한, pH 5에 비해 pH 8이 등온흡착곡선의 초기 부분이 가파른 형태를 띠고 있으므로 이를 통해 더 높은 pH에서 흡착제에 대한 흡착질의 친화도가 높음을 예상할 수 있다.

등온흡착 실험결과는 2개 변수 모델인 Langmuir 식과 Freundlich 식을 사용하여 묘사하였다. 이들 모델식은 일정 온도 하에서 흡착제에 흡착된 흡착질의 양과 수용액상에 남아 있는 흡착질의 양간의 비선형 평형 관계를 묘사할 수 있다. 그리고 이 모델을 통해 흡착현상에 대한 메커니즘을 확인할 수는 없지만 실험적으로 구하기 어려운 최대흡착량을 예측할 수 있어 다양한 흡착제의 최대흡착량을 평가하는데 많이 사용된다. Langmuir 식과 Freundlich 식은 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Langmuir model: } q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (6)$$

$$\text{Freundlich model: } q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

여기서,  $q_e$ 는 흡착제에 흡착된 염료의 평형 흡착량(mg/g)이고,  $C_e$ 는 용액에 존재하는 염료의 평형 농도(mg/L)이다.  $q_{max}$ 는 최대흡착량(mg/g)을 나타내며  $b$ 는 Langmuir 상수(L/mg)로 흡

**Table 3.** Langmuir and Freundlich parameters for BB3 adsorption by PSBF and AM-PSBF at pH 5 and 8

Biosorbent	Langmuir				Freundlich		
	pH	$q_{max}$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$ (L/g)	$1/n$	$R^2$
PSBF	5	7.7	0.130	0.879	2.95	0.19	0.949
	8	20.7	0.656	0.971	14.34	0.08	0.995
AM-PSBF	5	11.4	0.139	0.911	4.59	0.18	0.966
	8	28.9	0.508	0.963	17.81	0.10	0.996

착제와 흡착질간의 친화도를 의미한다.  $K_F$  (L/g)와  $n$ 은 흡착제의 흡착용량과 흡착강도를 나타내는 Freundlich 상수이다. Langmuir 식과 Freundlich 식의 매개 변수들은 비선형 회귀분석을 통해 산출되었으며, 그 결과는 Table 3에 정리하였다.

Freundlich 식에 적용한 결과, 결정계수( $R^2$ ) 값이 Langmuir 식에서 산출된  $R^2$  보다 동일 pH에서 상대적으로 높음을 확인하였다. Freundlich 상수  $K_F$ 는 흡착제의 흡착능에 대한 척도로서 그 값이 클수록 양호한 흡착능을 의미한다. 상수  $1/n$  값은 낮을수록 흡착강도가 높은 것을 의미하고,  $0 < 1/n < 1$  범위이면 아주 효과적인 흡착조작이 가능한 영역으로 알려져 있다[17]. 또한, Fukukawa[18]은  $1/n$  값이 0.1~0.5 범위이면 효과적인 흡착처리가 가능한 것으로 보고하였다. 따라서 평가된 모든 pH 범위에서 AM-PSBF가 PSBF보다 높은  $K_F$  값을 나타냈으며, 특히 pH 8에서 AM-PSBF의  $K_F$ 와  $1/n$  값이 17.81과 0.10로 PSBF의 14.34과 0.08보다 높아 AM-PSBF가 BB3 흡착에 유리함을 알 수 있었다.

Langmuir 식을 적용한 결과에 따르면, pH 5에서 PSBF와 AM-PSBF의 최대흡착량은 8.9 mg/g과 13.2 mg/g으로 AM-PSBF가 PSBF보다 약 1.5배 높은 최대흡착량을 보였다. pH 8에서도 AM-PSBF의 최대흡착량은 28.9 mg/g으로 PSBF의 최대흡착량 20.7 mg/g보다 증가하였다. 유사한 결과를 Bai et al.[19]은 formaldehyde 처리에 의해 아민기를 메틸화시킨 *Rhodotorula glutinis* biomass가 formaldehyde 처리를 하지 않은 biomass보다 더 높은 우라늄 흡착량을 보고하였다.

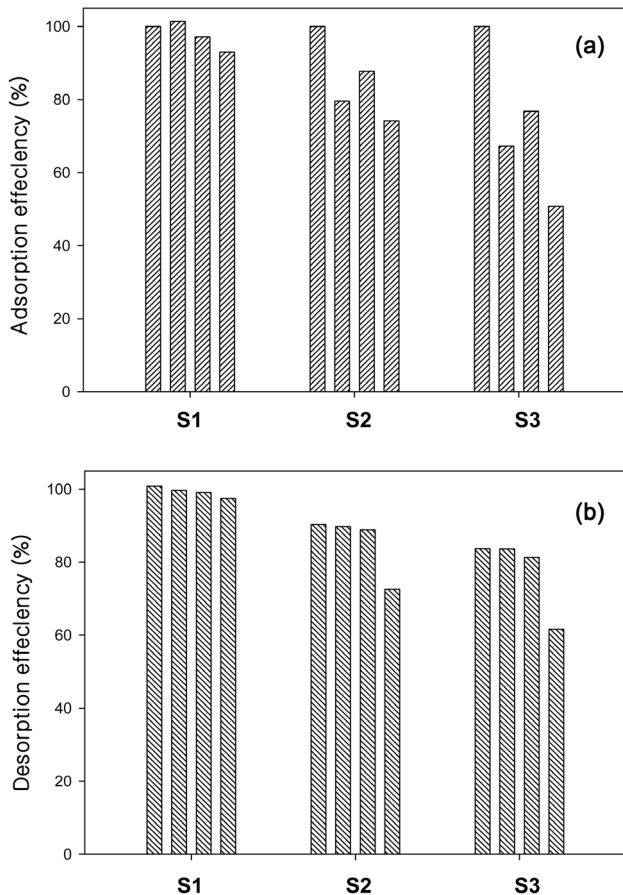
동일한 염료 BB3에 대한 다른 흡착제의 최대흡착량을 Table 4에 정리하였다. Chu and Chen[20]은 *E. coli* biomass(분말형)의 최대흡착량은 44.28 mg/g으로 본 연구에 사용된 AM-PSBF(입상형)보다 최대흡착량이 약 1.5배 더 높았다. 이는 입상형 흡착소재의 경우 BB3 흡착에 관여하는 *E. coli*의 함량이 분말형 흡착소재에 비해 적게 포함된 결과에 따른 것으로 생각할 수 있다. 유사한 결과로 Kim et al.[13]와 Mao et al.[21]의 결과를 살펴보면, *Corynebacterium glutamicum* biomass(분말형)의 최대흡착량은 64.2 mg/g이지만 *C. glutamicum*을 PS로 입상화한 후 표면개질한 PS/CAB의 최대흡착량은 44.22 mg/g으로 분말형 흡착소재에 비해 낮은 최대흡착량을 보였다. 반면 AM-PSBF는 입상형 흡착소재인 PIPC[22]보다는 높은 BB3 흡착량을 보였고, 양이온 이온교환 수지인 Amberlite XAD 1180 [23]과는 비슷한 수준을 나타내었다.

**Table 4.** Comparison of Basic Blue 3 uptake by different adsorbents

Adsorbent type		Adsorption			Reference
		T (°C)	pH	$q_{max}$ (mg/g)	
Powder form	Activated sludge biomass	20	-	36.5	[20]
	<i>Bacillus cereus</i>	25	-	45.3	[13]
	<i>Corynebacterium glutamicum</i>	25	9	64.2	[13]
	<i>Escherichia coli</i>	25	-	44.3	[13]
Immobilized form	PS/CAB	25	7	44.2	[21]
	PIPC	25	3	7.9	[22]
	Amberlite XAD 1180	30	-	28.9	[23]
	PSBF	25	8	20.7	This work
	AM-PSBF	25	8	28.9	This work

**3.4. 탈착 및 재사용 실험**

연구를 통해 개발된 흡착제가 실제 흡착공정에 응용되기 위해서는 염료흡착 후에 재생이 가능해야 하며, 재생방법 역



**Figure 4.** Efficiencies of BB3 adsorption (a) and desorption (b) in repeated reuse experiments. The adsorption experiments were carried out at pH 8, while desorption experiments were performed at different pHs (S1: pH 1, S2: pH 2, and S3: pH 3).

시 손쉬워야 한다. 만약 흡착된 염료가 탈착되지 않는다면 흡착제의 일회성 이용에 따른 흡착공정의 운영비가 상승할 수 있고, 흡착공정에 사용된 흡착제는 소각과 같은 방법으로 2차적인 처리가 필요할 것이다[14,24]. 본 연구에서는 PSBF보다 우수한 BB3 흡착성능을 보인 AM-PSBF에 대해서 탈착 및 재사용 실험을 평가하였다. Figure 1에서 보듯이, AM-PSBF는 pH 8에서 가장 높은 BB3 흡착량을 보인 반면에, pH 2에서는 가장 낮은 BB3 흡착량을 보였다. 따라서 흡착실험은 pH 8에서 수행하였고, 탈착실험은 pH 1~3의 영역에서 실시하였으며, 반복적인 흡·탈착 실험은 총 4회 이루어졌다. 그 결과는 Figure 4(a)와 (b)에 나타내었다. 첫 번째 탈착효율을 살펴보면, pH 1에서 100%, pH 2에서 90.3%, pH 3에서 83.7%로 탈착 pH가 증가할수록 탈착효율은 감소하였다. 이는 pH edge 실험결과에서 알 수 있듯이, pH 2와 3에서도 일부의 염기성 염료가 AM-PSBF에 흡착되기 때문인 것으로 사료된다. 탈착 pH 1의 경우, 흡착효율은 4회 연속 90% 이상을 유지하였고, 탈착효율은 100%에서 97.4%로 다소 감소하였다. 이에 반해, 탈착 pH 2와 3은 흡·탈착 실험이 반복될수록 흡착효율과 탈착효율 모두 감소하는 경향을 보였으며, 탈착 pH 3에서 그 감소폭이 더욱더 두드러졌다. 탈착 pH 2와 3에서 4번째 탈착효율은 각각 72.6%와 61.6%이었다. 이 결과는 염료흡착 후에 간단히 pH를 조정함으로써 AM-PSBF를 재생할 수 있음을 나타낸다. 그리고 탈착 pH는 효과적으로는 pH 1이 선호되지만 탈착공정의 경제적인 측면에서는 pH 1~3 영역까지 고려할 수 있을 것이다.

**4. 결론**

본 연구에서는 염기성 염료 제거를 위한 흡착제로서 발효 폐기물인 *E. coli* biomass를 PS를 이용하여 입상화한 PSBF와 PSBF의 아민기를 메틸화시킨 AM-PSBF를 개발하였다. 아민기의 메틸화가 염기성 염료 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 두 흡착제에 대한 BB3의 흡착성능을 비교·평가하였으며, 주요 결과를 다음과 같이 정리하였다.

- 1) PSBF와 AM-PSBF에 의한 BB3 흡착은 수용액의 pH 변화에 민감하게 반응하였고, pH가 증가할수록 AM-PSBF가 PSBF보다 높은 흡착량을 보였다.
- 2) Langmuir 식에 따르면, pH 8에서 AM-PSBF의 최대흡착량은 28.9 mg/g으로 PSBF의 최대흡착량(20.7 mg/g)보다 약 1.4배 증가하였다.
- 3) 흡착속도론 실험을 통해 두 흡착제 모두 5시간 이내에 흡착평형에 도달하였으며, AM-PSBF는 PSBF보다 초기흡착속도가 증가하였다.
- 4) AM-PSBF는 연속적인 흡·탈착이 가능하였으며 흡·탈착 횟수가 증가할수록 흡·탈착효율이 다소 감소하는 경향을 보였다.
- 5) 흡착제에 존재하는 아민기를 메틸화시킴으로써 염기성 염료에 대한 흡착제의 흡착성능을 향상시킬 수 있었다.

## 감 사

이 논문은 2014년도 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(NRF-2014R1A1A1002177)임을 명시합니다.

## References

1. [http://www.me.go.kr/home/web/policy\\_data/read.do?menuId=10263&seq=6313](http://www.me.go.kr/home/web/policy_data/read.do?menuId=10263&seq=6313)
2. McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banat, I. M., Marchant, R., and Smyth, W. F., "Microbial Decolourisation and Degradation of Textile Dyes," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **56**(1-2), 81-87 (2001).
3. Novotny, C., Dias, N., Kapanen, A., Malachova, K., Vandrovčova, M., and Itavaara, M., "Comparative Use of Bacterial, Algal and Protozoan Tests to Study Toxicity of Azo- and Anthraquinone Dyes," *Chemosphere*, **63**(9), 1436-1442 (2006).
4. Punzi, M., Nilsson, F., Anbalagan, A., Svensson, B. M., Jonsson, K., Mattiasson, B., and Jonstrup, M., "Combined Anaerobic-ozonation Process for Treatment of Textile Wastewater: Removal of Acute Toxicity and Mutagenicity," *J. Hazard. Mater.*, **292**(15), 52-60 (2015).
5. Tijjing, L. D., Woo, Y. C., Choi, J.-S., Lee, S., Kim, S.-H., and Shon, H. K., "Fouling and Its Control in Membrane Distillation-A Review," *J. Membr. Sci.*, **475**(1), 215-244 (2015).
6. Zumriye, A., "Application of Biosorption for the Removal of Organic Pollutants: A Review," *Process Biochem.*, **40**(3-4), 997-1026 (2005).
7. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., and Nigam, P., "Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative," *Bioresour. Technol.*, **77**(3), 247-255 (2001).
8. Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., Almeida, M. F., Rivera-Utrilla, J., and Sánchez-Polo, M., "Waste Materials for Activated Carbon Preparation and Its Use in Aqueous-phase Treatment: A Review," *J. Environ. Manage.*, **85**(4), 833-846 (2007).
9. Fu, Y., and Viraraghavan, T., "Fungal Decolorization of Dye Wastewaters: A Review," *Bioresour. Technol.*, **79**(3), 251-262 (2001).
10. Ogi, T., Sakamoto, Y., Nandiyanto, A. B. D., and Okuyama, K., "Biosorption of Tungsten by *Escherichia coli* for an Environmentally Friendly Recycling System," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**(40), 14441-14448 (2013).
11. Fu, Y., and Viraraghavan, T., "Dye Biosorption Sites in *Aspergillus niger*," *Bioresour. Technol.*, **82**(2), 139-145 (2002).
12. Yun, Y.-S., Park, D. H., Park, J. M., and Volesky, B., "Biosorption of Trivalent Chromium on the Brown Seaweed Biomass," *Environ. Sci. Technol.*, **35**(21), 4353-4358 (2001).
13. Kim, S. Y., Jin, M. R., Chung, C. H., Yun, Y.-S., Jahng, K. Y., and Yu, K.-Y., "Biosorption of Cationic Basic Dye and Cadmium by the Novel Biosorbent *Bacillus catenulatus* JB-022 Strain," *Environ. Sci. Technol.*, **119**(4), 433-439 (2015).
14. Vijayaraghavan, K., and Yun, Y.-S., "Bacterial Biosorbents and Biosorption," *Biotechnol. Adv.*, **26**(3), 266-291 (2008).
15. Wang, J., and Chen, C., "Chitosan-based Biosorbents: Modification and Application for Biosorption of Heavy Metals and Radionuclides," *Bioresour. Technol.*, **160**, 129-141 (2014).
16. Ishikawa, S., Suyama, K., Arihara, K., and Itoh, M., "Uptake and Recovery of Gold Ions from Electroplating Wastes Using Eggshell Membrane," *Bioresour. Technol.*, **81**(3), 201-206 (2002).
17. Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., and Hameed, B. H., "Adsorption of Basic Dye on High-surface-area Activated Carbon Prepared from Coconut Husk," *J. Hazard. Mater.*, **154**, 337-346 (2008).
18. Fukukawa, B. H., "Activated Carbon Water Treatment Technology and Management," Donghwa Technology, 2003, p. 69.
19. Bai, J., Yao, H., Fan, F.-N., Lin, M.-S., Zhang, L.-N., Ding, H.-J., Lei, F.-A., Wu, X.-L., Li, X.-F., Guo, J.-S., and Qin, Z., "Biosorption of Uranium by Chemically Modified *Rhodotorula glutinis*," *J. Environ. Radioact.*, **101**(11), 969-973 (2010).
20. Chu, H. C., and Chen, K. M., "Reuse of Activated Sludge Biomass: I. Removal of Basic Dyes from Wastewater by Biomass," *Process Biochem.*, **37**(6), 595-600 (2002).
21. Mao, J., Won, S. W., Vijayaraghavan, K., and Yun, Y.-S., "Immobilized Citric Acid-treated Bacterial Biosorbents for the Removal of Cationic Pollutants," *Chem. Eng. J.*, **162**, 662-668 (2010).
22. Vijayaraghavan, K., and Yun, Y.-S., "Competition of Reactive Red 4, Reactive Orange 16 and Basic Blue 3 During Biosorption of Reactive Blue 4 by Polysulfone-immobilized *Corynebacterium glutamicum*," *J. Hazard. Mater.*, **153**, 478-486 (2008).
23. Wawrzekiewicz, M., "Removal of C. I. Basic Blue 3 Dye by Sorption onto Cation Exchange Resin, Functionalized and Non-functionalized Polymeric Sorbents from Aqueous Solutions and Wastewaters," *Chem. Eng. J.*, **217**, 414-425 (2013).
24. Ahmaruzzaman, M., "Industrial Wastes as Low-cost Potential Adsorbents for the Treatment of Wastewater Laden with Heavy Metals," *Adv. Colloid Interface Sci.*, **166**(1-2), 36-59 (2011).