

## 활성탄과 유리섬유를 흡착제로 이용한 아조염료 함유 폐수의 처리

백미화 · 전해인 · 이지애 · 김동수<sup>†</sup>

이화여자대학교 환경공학과

### Adsorption Treatment of Azo Dye Containing Wastewater using Activated Carbon and Glass Fiber as an Adsorbent

Mi-Hwa Baek · Hyein Jeon · Ji-Ae Lee · Dong-Su Kim<sup>†</sup>

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University  
(Received 26 December 2008, Revised 6 February 2009, Accepted 14 February 2009)

#### Abstract

Adsorption characteristics of glass fibers, obtained from the spent lithium primary batteries recycling process, were investigated for the removal of Acid Red 27 dye from aqueous solution. The batch data clearly showed that increasing the initial sorptive concentration apparently enhanced the amount adsorbed and the uptake process followed the pseudo-second order rate model. The equilibrium adsorption data at different initial sorptive concentrations were fitted well to Freundlich and Langmuir adsorption isotherms. Moreover, the increase in temperature, favored the uptake of dye on this solid, indicated the process was endothermic in nature. Further, using the temperature dependence sorption data obtained at different temperatures was used to estimate various thermodynamic parameters.

**keywords** : Activated carbon, Adsorption, Azo dye, Dye wastewater, Glass fiber

## 1. 서론

아조염료는 직물산업을 비롯한 잉크, 페인트, 종이, 고무, 플라스틱, 식품 및 화장품 산업에서 널리 사용되고 있으며, 상업용 염료의 절반 이상을 차지한다(López-López et al., 2007; Shu and Huang, 1995). 아조염료는 한 개 또는 두 개 이상의 아조 그룹(-N=N-)을 내포하고 있는 구조로 되어 있으며, 이러한 아조 결합으로 인하여 색을 띄게 된다. 아조기를 가진 화합물 중에는 높은 발암성을 가진 화합물이 많은 것으로 알려져 있다(Forgacs et al., 2004).

Amaranth는 아조염료의 일종으로 원래 섬유의 염료로 사용되기 위해 개발되었으나, 식품 첨가물로 쓰이면서 발암 위험, 알레르기 및 천식 유발 등의 부작용이 지적돼 그 유효성을 놓고 논란이 계속되고 있다. Amaranth는 1908년 이후 식품염료로 사용되어 왔으나, 발암 유발 가능성이 있다고 보고 되어 1976년 FDA에 의해 사용이 금지되었다. 하지만 일부 국가에서는 여전히 쓰이고 있는 상황이다(Kar-kmaz et al., 2004; Pérez-Urquiza and Beltrán, 2000).

아조염료를 포함한 염색폐수는 일반적으로 탈색이 잘 되지 않는 염료가 함유되어 있으며 심지어 유출수에 1 mg/L 이하의 매우 적은 농도의 염료가 존재할지라도 높은 색을 띄게 되어 색도로 인해 미관상 좋지 않을 뿐 아니라 하천

에 방류될 경우 수질생태계에 좋지 않은 영향을 미치며, 미생물에 의한 자연정화작용을 방해하여 하천의 오염도를 증가시키는 등 상당히 큰 문제를 일으키므로 폐수로부터 염료를 제거해야 한다.

폐수로부터 염료를 제거하는 방법에는 생물학적 처리와 물리, 화학적 처리 방법이 있는데 생물학적 처리는 비용이 저렴하고 쉽게 이용할 수 있지만 화학구조가 복잡한 난분해성 염료를 쉽게 분해시키기 어렵다는 단점이 있어(Ahn et al., 1999), 대부분 응집, 화학적 산화, 막분리 공정, 전기화학, 역삼투 등과 같은 물리, 화학적 처리 공정에 의해 처리된다(Sulak et al., 2007). 염료는 용해된 염료 화합물이 흡착제의 표면에 흡착되게 되는 흡착 공정에 의해 효과적으로 제거될 수 있으며 이 방법은 저렴하여 염료 제거 공정 분야에서 관심이 되고 있다(Sulak et al., 2007). 활성탄은 상당히 수많은 합성 염료에 대한 우수한 흡착 성질을 보이나 상업적으로 이용할 수 있는 활성탄은 가격이 고가라는 문제점이 있으며, 많은 양의 유출수로부터 염료를 제거하기 위해서는 많은 양의 활성탄이 필요하므로 경제적인 관점에서 저렴한 산업폐기물을 이용한 흡착제의 개발이 필요하다(Nandi et al., 2008).

한편, 휴대전화기, 노트북 컴퓨터, PDA, 디지털카메라 등의 전자통신산업이 발달하면서 이들 기기의 전원으로 사용되는 리튬이온전지의 수요가 급증하고 있다. 폐리튬이온전지는 기존 폐전지와는 달리 과충전시 생성되는 금속 리튬이 공기 중에서 충격을 받으면 급격한 산화에 의해 폭발하

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.  
dongsu@ewha.ac.kr

므로 이를 재활용할 경우에는 각별한 주의를 요구한다. 이에 따라, 먼저 황산을 이용하여 페리튬일차전지를 안정화시킨 후, 물리화학적인 방법을 통하여 페리튬일차전지를 재활용하고 있다. 페리튬일차전지를 재활용하는 과정은 방전, 탈수, 건조, 파쇄 순으로 이루어지며 비자성체와 자성체로 나누게 되는데 비자성체에는 유리섬유가 함유되어 있으며, 리튬전지에 포함되어 있는 유리섬유의 양은 보통 리튬전지의 2.6~2.8% 정도이다.

따라서 본 연구에서는 페리튬일차전지 재활용 과정에서 발생하는 폐유리섬유를 유기오염물질을 제거하는데 적용시키기 위한 방안으로 유리섬유를 활성탄과 함께 흡착제로 이용하여 아조염료의 흡착 특성에 대한 기초 연구를 수행하였다.

## 2. 연구방법

흡착제로 사용한 활성탄과 유리섬유는 분쇄 후 미국표준체로 체거름하여 각각 125~300 μm와 75 μm 이하 크기로 준비하였다.

본 실험에 사용된 아조계 염색폐수는 mono-azo계 염료의 하나인 Amaranth Red(C.I. Acid Red 27 ; C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>10</sub>S<sub>3</sub>, MW = 604.49 g/mol)를 사용하였으며, Fig. 1에 Acid Red 27의 화학구조식을 나타내었다. 흡착질인 Acid Red 27이 함유된 폐수는 3차 증류수를 이용해 1 mM의 stock solution을 조제하여 이를 0.025~0.1 mM로 희석하여 사용하였다.

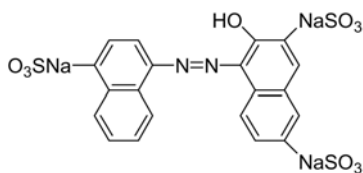


Fig. 1. Structure of Acid Red 27.

흡착실험을 하기 위해 100 mL 삼각플라스크에 활성탄 0.03 g을 넣고 유리섬유는 0.1~1 g을 넣었으며, 흡착질인 Acid Red 27 용액 50 mL를 넣은 후 온도조절이 가능한 shaking incubator에 넣어 200 rpm의 속도로 교반하였다. 각 실험조건에서 시간에 따라 플라스크를 꺼내어 용액을 여과한 후 여액의 흡광도를 UV-Vis spectrophotometer (Optizen 2120)를 이용하여 Acid Red 27의 최대 흡광 파장인 523 nm에서 측정하였으며 검량선을 통하여 흡착 후 잔존하는 Acid Red 27 용액의 농도를 산정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 흡착제의 양에 따른 영향

유리섬유의 양에 따른 흡착효율을 검토하기 위하여, Acid Red 27의 초기농도를 0.1 mM로 하고 활성탄을 0.03 g으로 고정시키고 유리섬유의 양을 0 g, 0.1 g, 0.5 g, 1 g으로 하여 흡착시간에 따른 Acid Red 27의 흡착량의 변화를 관

찰하였다. Fig. 2를 살펴보면 흡착반응 후 5시간까지는 활성탄에 의한 염료의 흡착이 주로 진행되다가 그 이후에는 유리섬유에 의한 염료의 흡착이 진행되는 것으로 보인다. 즉, 흡착반응 초기에는 활성탄에 의해서만 Acid Red 27의 흡착이 빠르게 일어나고 흡착반응 5시간 이후에는 유리섬유가 활성탄에 대한 Acid Red 27의 흡착을 도와주어 흡착이 서서히 진행되는 것으로 파악된다. 24시간동안 흡착반응을 시킨 후 흡착률을 비교해 본 결과, 흡착제를 활성탄으로 단독 사용한 경우와 활성탄에 유리섬유를 첨가한 경우의 흡착률은 각각 32%와 50%로 활성탄에 유리섬유를 첨가했을 때 Acid Red 27의 흡착률이 증가함을 알 수 있었다. 그러나 유리섬유의 양은 Acid Red 27의 흡착률에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타나 활성탄의 양을 0.03 g으로 하고 유리섬유의 양을 0.1 g으로 선택하여 다른 변수의 영향을 살펴보았다. 활성탄을 사용하지 않고 유리섬유를 단독으로 사용하였을 경우 흡착특성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 Acid Red 27의 초기농도를 0.1 mM로 하고 유리섬유의 양을 변화시켜가며 흡착반응을 수행하였으나 유리섬유는 Acid Red 27의 흡착에 전혀 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 그러나 앞에서 제시하였듯이 유리섬유를 활성탄과 병행하였을 경우에는 Acid Red 27의 흡착에 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 이는 유리섬유가 활성탄의 보조 흡착제 역할을 하여 Acid Red 27이 활성탄 표면에 잘 흡착될 수 있도록 도와주기 때문으로 사료된다.

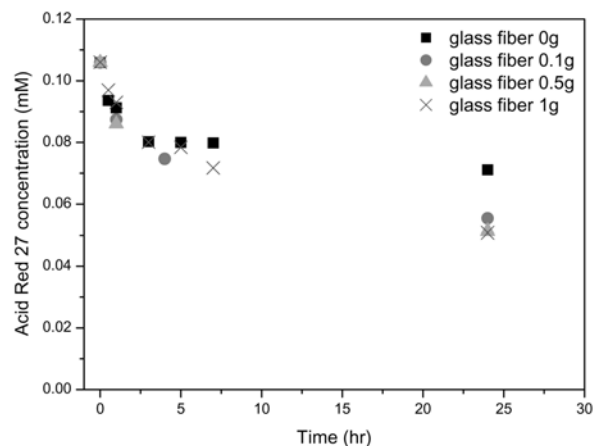


Fig. 2. Change of concentration of Acid Red 27 remained in the solution along with the adsorption time.

### 3.2. 초기농도의 영향

Fig. 3은 흡착제의 양을 활성탄 0.03 g과 유리섬유 0.1 g으로 고정시킨 상태에서 Acid Red 27 용액의 농도를 0.025~0.1 mM로 변화시켜가며 시간에 따른 흡착량의 변화를 관찰한 것으로, 흡착반응은 5시간 이후에 거의 평형에 도달하는 것으로 나타났다. 흡착질의 초기농도가 0.025 mM, 0.05 mM 그리고 0.1 mM의 조건에서 평형상태에 이르기까지 흡착된 염료의 흡착량은 0.73, 1.13 그리고 1.40 mg/g인 것으로 파악되었다. 이는 흡착질의 농도가 증가함에 따라 한정된 반응기내에서 그 농도구배가 증가하여서

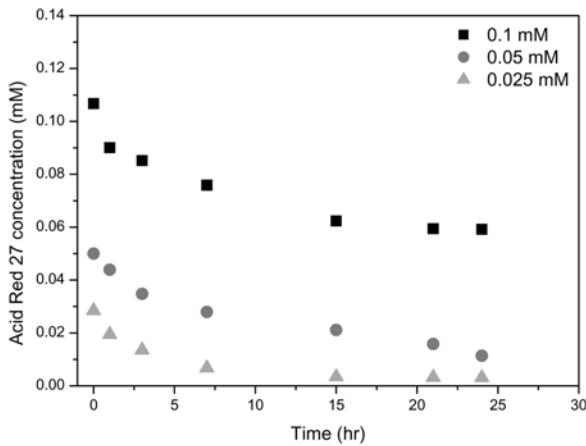


Fig. 3. Adsorption of Acid Red 27 onto activated carbon and glass fiber with its different initial concentrations.

나타난 결과로 판단된다. 즉, 흡착반응의 단계는 일반적으로 흡착질의 흡착제 표면으로의 확산이 선행된 후에 흡착제 표면에서 에너지적으로 안정된 장소에 흡착질이 흡착되는 것으로 생각할 수 있는데, 흡착질의 농도구배가 증가함에 따라 그 확산계수가 커져 흡착량이 증대된 결과를 나타내는 것으로 사료된다.

3.3. 흡착 Kinetics

유리섬유에 대한 Acid Red 27의 흡착을 속도론적으로 해석하기 위하여 일반적으로 흡착반응에서 사용되는 유사일차속도식(pseudo-first order rate equation)과 유사이차속도식(pseudo-second order rate equation)에 적용하였다.

Lagregren에 의해 제안된 pseudo-first order rate 식을 적분하면 식 (1)과 같으며, 여기서  $q_e$ 와  $q_t$ 는 평형상태 그리고 시간  $t$ 에서 흡착제에 흡착된 염료의 양(mg/g)을 의미하고  $k_1$ 는 1차 반응 속도상수( $\text{min}^{-1}$ )를 의미한다. 속도상수( $k_1$ )와  $q_e$ 는  $t$ 와  $\log(q_e - q_t)$ 의 직선 그래프의 기울기와 절편으로부터 얻을 수 있다.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \tag{1}$$

또한, pseudo-second order rate는 식 (2)와 같이 표현되며, 여기서,  $k_2$ 는 유사이차속도상수( $\text{g/mg min}$ )를 의미한다.  $t$ 와  $t/q_t$ 의 관계를 직선 회귀식으로 나타낼 수 있으며 직선의 기울기는  $1/q_e$ , 절편은  $1/k_2 q_e$ 이다. 직선의 기울기와 절편으로부터 유사이차속도상수( $k_2$ )와  $q_e$ 값을 구할 수 있고 이

값을 Table 1에 나타냈다. 유사이차속도식을 이용해 계산한  $q_e$ 값이 실험적으로 구한  $q_e$ 값과 더 근사함을 알 수 있다.

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

그러나, Table 1로부터 알 수 있듯이 유사일차반응속도식과 유사이차반응속도식에서의 상관계수를 살펴보면 초기농도가 0.1 mM일 경우와 0.025 mM일 경우에는 유사이차반응의 상관계수가 크고, 0.05 mM일 경우에는 유사일차반응의 상관계수가 더 큰 것으로 나타났다. 즉, 활성탄과 유리섬유에 대한 Acid Red 27의 흡착반응은 초기농도에 따라 반응속도가 다르다는 것을 알 수 있다.

3.4. 등온흡착식

활성탄과 유리섬유에 대한 Acid Red 27의 흡착반응의 메카니즘을 규명하기 위하여 잘 알려진 Freundlich 등온흡착식과 Langmuir 등온흡착식에 적용하였다. Freundlich 등온흡착식의 양변에 로그를 취하면 식 (3)이 얻어지며, 여기서  $q_e$ 는 평형상태에서의 단위 흡착제당 흡착된 흡착질의 양(mg/g)이다.  $C_e$ 는 평형상태에서 흡착질의 농도 그리고  $K$ 와  $n$ 은 상수이며 각각 adsorption capacity와 adsorption intensity를 의미한다.

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log k \tag{3}$$

Langmuir 등온흡착식에 역수를 취하면 식 (4)가 얻어지게 되는데, 여기서  $Q_0$ (mg/g)와  $b$ (L/mg)는 Langmuir constant이며,  $1/q_e$ 와  $1/C_e$ 는 선형의 관계를 보인다(Fig. 4, Fig. 5).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b C_e} + \frac{1}{Q_0} \tag{4}$$

두 종류의 흡착제를 사용하였기 때문에 활성탄과 유리섬유를 구분하여 각 초기농도에 대한 평형흡착량에 근거하여 이를 Freundlich model과 Langmuir model에 적용해 본 결과, 활성탄과 유리섬유에 대한 Acid Red 27의 흡착은 Langmuir model에 더욱 잘 부합되는 것으로 나타났다(Table 2). 일반적으로 Freundlich 등온흡착식은 heterogeneous surface의 흡착에 적용되며, Langmuir 등온흡착식은 흡착이 단층에서만 일어나고 모든 기공은 균일하며 흡착된 분자사이에

Table 1. A comparison of the pseudo-first order and pseudo-second order rate constants at different initial Acid Red 27 concentrations

Initial concentrations (mM)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo-first order kinetic model			Pseudo-second order kinetic model		
		$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$r^2$	$k^2$ (g/mg min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$r^2$
0.1	1.40	0.0023	1.58	0.948	0.0043	1.52	0.975
0.05	1.13	0.0016	1.03	0.982	0.0031	1.23	0.940
0.025	0.74	0.0023	0.66	0.990	0.0147	0.78	0.994

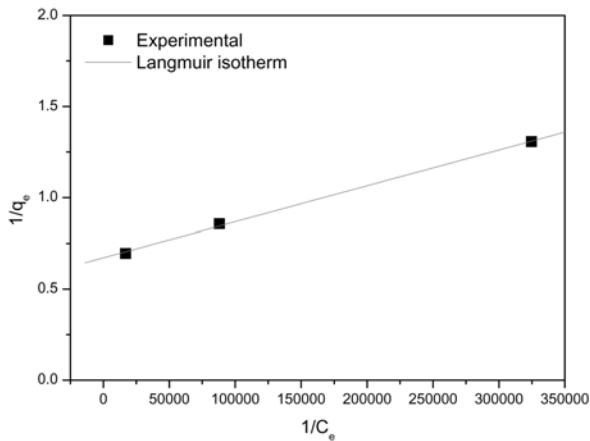


Fig. 4. Langmuir plot for the adsorption of Acid Red 27 onto activated carbon.

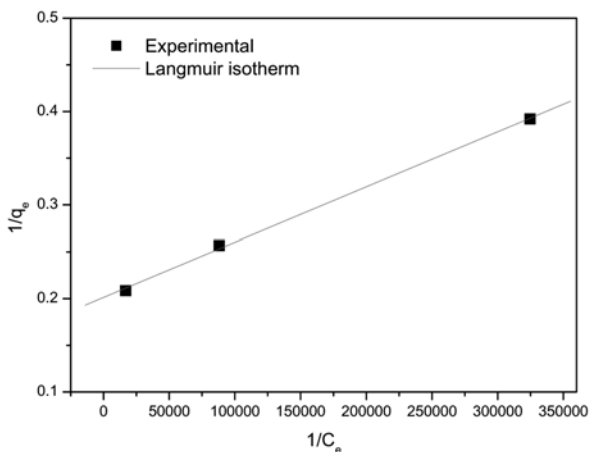


Fig. 5. Langmuir plot for the adsorption of Acid Red 27 onto glass fiber.

Table 2. Freundlich and Langmuir isotherm constant for the adsorption of Acid Red 27 onto activated carbon and glass fiber

	Freundlich		Langmuir		
	Activated carbon	Glass fiber		Activated carbon	Glass fiber
K	2.89	3.18	Q <sub>0</sub>	1.48	4.97
n	4.77	33.78	b	336000	336000
r <sup>2</sup>	0.933	0.933	r <sup>2</sup>	0.998	0.998

상호작용은 없다는 것을 가정한다(Nandi et al., 2008). 활성탄과 유리섬유에 대한 염료의 흡착이 Langmuir model로 더 잘 설명되는 것은 흡착제에 대한 염료의 흡착이 소위 monolayer adsorption을 함을 의미하는 것으로 사료된다.

### 3.5. 반응온도의 영향

반응온도에 따른 Acid Red 27의 활성탄과 유리섬유에 대한 흡착 양상을 조사하기 위하여 흡착질의 초기농도를 0.1 mM로 고정시킨 상태에서 반응온도를 15°C, 25°C, 35°C 그리고 45°C로 변화시켜가며 시간에 따른 흡착량의 변화를 관찰하였다. Fig. 6로부터 알 수 있듯이 반응온도가 증가함

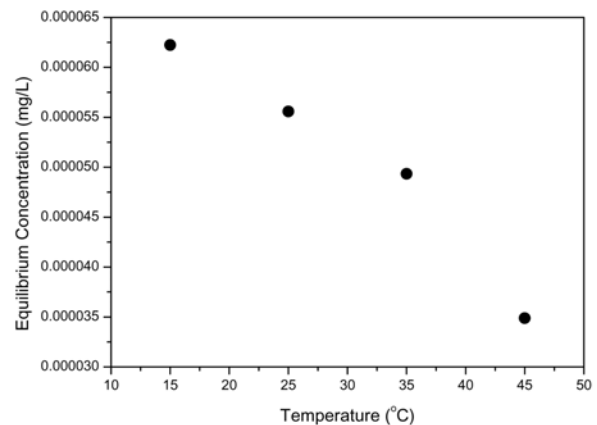


Fig. 6. Effect of temperature on the equilibrium concentration of Acid Red 27 after adsorption.

Table 3. Calculated thermodynamic parameters for adsorption of Acid red 27 onto activated carbon and glass fiber

T (°C)	K	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/K · mol)
15	0.72	25.8	0.80	86.8
25	0.92		0.20	85.9
35	1.16		-0.39	85.0
45	2.06		-1.91	87.1

에 따라 평형흡착량이 증가하는 것으로 나타났다. 각 온도에서의 흡착반응의 평형상수 K는 C<sub>ads</sub>/C<sub>e</sub>로 표현될 수 있으며 이 때 C<sub>ads</sub>와 C<sub>e</sub>는 각각 평형상태에서 흡착제에 흡착된 Acid Red 27의 농도와 용액 중에 잔존하는 Acid Red 27의 농도를 의미하며 C<sub>ads</sub>는 흡착질의 초기농도 C<sub>0</sub>에서 평형농도 C<sub>e</sub>를 뺀 값이다. Acid Red 27의 흡착에 미치는 반응온도의 영향을 열역학적으로 고찰하기 위하여 온도와 평형상수와의 관계를 나타내는 다음의 van't Hoff식을 이용하여 검토하였다. 1/T의 변화에 따른 lnK의 변화율을 나타내는 직선의 기울기로부터 산정된 본 흡착반응의 엔탈피 변화인 ΔH°는 양의 값을 갖는 것으로 보아 Acid Red 27의 활성탄과 유리섬유에 대한 흡착반응은 흡열반응이라고 할 수 있다. ΔH°가 실험조건의 온도 범위내에서 변하지 않는다고 가정할 때 15, 25, 35 그리고 45°C에서 ΔG°와 ΔS°값은 Table 3과 같으며 이로부터 알 수 있듯이 온도가 증가함에 따라 ΔG°값은 감소함을 보였다. 이는 온도가 증가할수록 활성탄과 유리섬유에 대한 Acid Red 27의 흡착이 자발적인 방향으로 일어났음을 의미한다. 또한 활성탄과 유리섬유에 염료가 흡착되면 ΔS°는 음의 값을 가지는 것으로 생각할 수 있으나, 본 연구결과에서는 양의 값을 가지는 것으로 나타났다. 이는 수중에서 염료의 주변에 고정되어 있던 물분자들이 활성탄과 유리섬유에 대한 염료의 흡착이 진행됨에 따라 용액 중으로 방출됨으로 인하여 전체 시스템의 자유도가 증가함에 따른 결과로 판단된다(Sulak et al., 2007).

## 4. 결론

본 연구에서 흡착제로 사용한 유리섬유는 염료폐수 속에

존재하는 Acid Red 27을 제거하기 위한 활성탄의 보조흡착제로서 효과적인 흡착제임을 확인할 수 있었다. 활성탄과 유리섬유에 대한 Acid Red 27의 흡착은 비교적 느리게 흡착이 진행되는 것으로 관찰되었다. 흡착제로 활성탄을 단독 사용시보다 유리섬유를 첨가하였을 경우 Acid Red 27의 흡착률이 증가하였으며, 흡착질의 초기농도가 증가함에 따라 Acid Red 27의 흡착량이 증가하는 것으로 나타났다. 이 데이터를 반응속도식에 적용하여 본 결과 초기농도가 0.1 mM일 경우와 0.025 mM일 경우에는 유사이차반응, 0.05 mM일 경우에는 유사일차반응의 상관계수가 크게 나타났고 실험적으로 구한 평형흡착량과 유사이차반응속도식에 의해 구한 평형흡착량이 거의 일치하는 것으로 나타났다. 흡착평형 데이터를 등온흡착식에 적용한 결과 Langmuir isotherm을 잘 따르는 것을 알 수 있었다. 또한 반응 온도가 상승함에 따라 흡착제에 대한 염료의 흡착은 증가하였으며 온도에 따른 평형상수 변화 관계식으로부터 활성탄과 유리섬유에 대한 염료의 흡착은 흡열반응임을 알 수 있었다.

## 사 사

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발 사업 중 자원재활용기술개발사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- Ahn, D. H., Chang, W. S., and Yoon, T. I. (1999). Dyestuff wastewater treatment using chemical oxidation, physical adsorption. *Process Biochem.*, **34**, pp. 429-439.
- Forgacs, E., Cserháti, T., and Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*, **30**, pp. 953-971.
- Karkmaz, M., Puzenat, E., Guillard, C., and Herrmann, J. M. (2004). Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth mineralization of the azo group to nitrogen. *Applied Catalysis B: Environmental*, **51**, pp. 183-194.
- López-López, A., Pic, J. S., and Debellefontaine, H. (2007). Ozonation of azo dye in a semi-bath reactor: a determination of the molecular and radical contributions. *Chemosphere*, **66**, pp. 2120-2126.
- Nandi, B. K., Goswami, A., and Purkait, M. K. (2008). Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *J. Hazardous Materials*, **161**, pp. 387-395.
- Pérez-Urquiza, M. and Beltrán, J. L. (2000). Determination of dyes in foodstuffs by capillary zone electrophoresis. *J. Chromatography A*, **898**, pp. 271-275.
- Shu, H. Y. and Huang, C. R. (1995). Degradation of commercial azo dyes in water using ozonation and UV enhanced ozonation process. *Chemosphere*, **31**, pp. 3813-3825.
- Sulak, M. T., Demirbas, E., and Kobya, M. (2007). Removal of astrazon yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran. *Bioresource Technology*, **98**, pp. 2590-2598.