

입자상 활성탄에 의한 Eosin Y의 흡착제거

이종집*

공주대학교 화학공학부
331-717 충청남도 천안시 서북구 부대동 275

(2010년 10월 18일 접수; 2010년 12월 15일 수정본 접수; 2010년 12월 16일 채택)

Adsorption Removal of Eosin Y by Granular Activated Carbon

Jong-Jib Lee*

School of Chemical Engineering, Kongju National University
275 Budae-dong, Seobuk-gu, Cheonan, Chungcheongnam-do 331-717, Korea

(Received for review October 18, 2010; Revision received December 15, 2010; Accepted December 16, 2010)

요 약

Eosin Y는 식용색소와 염료로 사용되지만 유해한 독성 물질이다. 본 연구에서는 입상활성탄에 의한 eosin Y의 흡착특성을 조사하였다. 활성탄의 양을 고정한 상태에서 초기농도, 접촉시간, pH 및 흡착온도 등이 eosin Y의 흡착에 미치는 영향을 회분식 및 흡착칼럼실험을 통하여 연구하였다. Eosin Y에 대한 활성탄의 흡착능은 pH 조절에 의해 크게 개선되었으며, pH=3에서 초기농도 10 mg/L의 99%를 제거할 수 있었다. 회분식 흡착실험을 통해 흡착등온선을 구한 결과 eosin Y의 흡착평형관계는 293~333K 범위에서 Freundlich식이 잘 적용되었다. 흡착등온식으로 부터 평가된 k 와 β 값은 각각 19.56~134.62, 0.442~0.678이었다. 고정층의 운전조건이 파과곡선에 미치는 영향을 조사하였다. 층높이 3 cm, 유속 2 g/min에서 eosin Y의 유입농도가 10 mg/L에서 30 mg/L로 증가함에 따라 파과시간은 470분에서 268분으로 감소하였으며, 층높이 3 cm, 유입농도 10 mg/L에서 eosin Y의 초기유속이 1에서 3 g/min로 증가함에 따라 파과시간은 272분에서 140분으로 감소하였다. 또한 층높이가 증가함에 따라 파과시간도 증가하였는데, 흡착대의 길이는 비슷한 양상을 나타냈다.

주제어 : 에오신 Y, 활성탄 흡착, 염료 흡착, 흡착, 활성탄

Abstract : Eosin Y is used a colorant and dye but eosin Y is harmful toxic substance. In this study, the adsorption characteristics of granular activated carbon have been investigated for the adsorption of eosin dye dissolved in water. The effects of initial dye concentration, contact time, pH and temperature on adsorption of eosin by a fixed amount of activated carbon have been studied in batch adsorber and fixed bed. The adsorptivity of activated carbon for eosin Y were largely improved by pH control. When the pH was 3 in the sample, the eosin Y could be removed 99% of initial concentration (10 mg/L). The adsorption equilibrium data are successfully fitted to the Freundlich isotherm equation in the temperature range from 293 to 333 K. The estimated values of k and β are 19.56-134.62, 0.442-0.678, respectively. The effects of the operation conditions of the fixed bed on the breakthrough curve were investigated. When the inlet eosin Y concentration is increased from 10 to 30 mg/L, the corresponding adsorption breaktime appears to decrease from 470 to 268 min at bed height of 3 cm and a constant flow rate of 2 g/min. When the initial eosin Y flow rate is increased from 1 to 3 g/min, the corresponding adsorption breaktime appears to decrease from 272 to 140 min at bed height of 3 cm and inlet concentration of 10mg/L. Also, breaktime increased with increasing bed height at flow rate of 2 g/min and inlet concentration of 10 mg/L. And length of adsorption zone showed similar patterns.

Keywords : Eosin Y, Activated carbon adsorption, Dye adsorption, Adsorption, Activated carbon

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jjlee@kongju.ac.kr

1. 서 론

국내 산업폐수 중 유해유기물 및 중금속을 함유하고 있는 특정폐수는 하루에 약 200만 톤 이상 배출되고 있다. 특히 폐수에 함유된 유기물은 각종 질병을 일으키는 원인이 되는데 특히 염료공장으로부터 배출되는 폐수에 함유된 유기물질은 미량이라도 농축 오염 등에 의해 인체나 자연에 심각한 해독을 미칠 수 있기 때문에 이들을 제거할 수 있는 기술개발이 요구된다[1].

염색폐수는 일반적으로 강한 색도, 다량의 부유물질, 변동이 심한 pH, 높은 온도, 높은 유기물농도를 함유하고 있어 처리가 쉽지 않은 특징을 가지고 있다. 따라서 활성슬러지법과 같은 생물학적 처리방법, 화학응집, 펜톤산화, 전기응집/전기분해 등의 물리화학적 방법에 의한 처리기술 혹은 이들의 결합공정들이 다양하게 개발되고 적용되고 있다[2]. 최근에는 염색폐수를 처리하기 위한 방법으로서 흡착기술이 처리효율이 높은 기술의 하나로 각광받고 있다. 이 흡착기술은 용수의 재이용, 설계의 간편성, 운전의 용이성, 그리고 독성물질에 대한 탁월한 대처능력 등의 장점 때문에 여타 처리기술에 비해 우수한 것으로 평가되고 있다.

Eosin Y는 적갈색-황갈색을 띠는 형광염료로 치사량(LD₅₀) 2,344 mg/kg(Mouse)이며, 섭취 또는 호흡기로 흡입하거나 피부를 통해 흡수하면 점막독성, 구토, 설사를 비롯한 실명, 생식장애, 경련, 뇌 손상, 신장 손상, 간 손상, 심장 손상 등을 일으키는 유해한 독성물질이다[3, 4]. 지금까지 eosin Y를 제거하기 위해 진행된 연구를 살펴보면, Du 등[5]이 나노입자의 Chitosan을 사용하여 eosin Y를 흡착한 결과, 흡착능은 접촉시간, eosin Y의 농도, pH 및 온도에 영향을 받으며, 최적 pH는 2~6 이고 흡착공정은 흡열반응임을 밝혔다. 그리고 Purkait와 DasGupta[6]는 eosin Y는 물에 녹아서 고독성의 음이온 상태로 되는데, 활성탄에 흡착될 때는 초기염료농도, 접촉시간, pH와 온도의 영향을 받으며 흡착속도는 Pseudo second order kinetic model로서 설명이 가능하며, 계면활성제의 첨가에 의해 사용한 활성탄의 재생능력을 높일 수 있다고 하였다. 그러나 이와 같은 연구 결과를 실제로 흡착처리에 적용하려면 고정층 흡착탑의 운전 전에 필요한 자료가 필요함에도 불구하고 eosin Y에 대한 고정층 흡착처리 자료는 아직까지 없다.

본 연구에서는 eosin Y를 입상활성탄에 의해 흡착제거하는 실험을 수행하면서 eosin Y의 물성과 활성탄사이의 상관관계를 알아보고, 흡착속도 실험 및 온도별 등온흡착을 통해 얻은 회분식 흡착평형자료로부터 활성탄에 의한 흡착처리의 타당성을 검토하였으며, 회분식실험을 통해 얻은 최적조건을 바탕으로 활성탄을 충전한 칼럼 실험을 수행하여 실제로 식품폐수 및 염색폐수에 포함된 eosin Y를 흡착 처리하는데 필요한 초기농도, 충전층의 높이, 유입속도 등과 같은 운전변수들에 대한 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실험

2.1. 활성탄

본 실험에 사용된 활성탄은 아자각을 원료로 하여 수증기활성

Table 1. Physical properties of granular activated carbon

Properties	Unit	Value
Particle size	mesh	8 × 30
Average particle size	mm	1.638
Specific surface area	m ² /g	1,520
Density(at 25 °C)	(g/mL)	0.48~0.55
Iodine adsorption value	mg/g	1,000
Methylene blue adsorption value	mL/g	180
Ash	%	<10
Hardness	%	90 min

Table 2. Physical properties of eosin Y

Properties	Value
IUPAC name	2,4,5,7-Tetrabromofluorescein
Appearance	Red brown solid or powder
Molecular formular	C ₂₀ H ₆ O ₅ Na ₂ Br ₄
Molecular weight	691.86 g/mol
Melting Point	573K
Maximum wave length	520nm
CAS number	17372-87-1
Merck index number	3554

화법으로 제조한 8~30 mesh (평균입경 1.638 mm) 크기의 입상 활성탄(D사 제품)이다. 실험에 사용하기 전에 순수수 수회 세척한 후 건조기에서 378 ± 1K에서 12시간 건조하여 사용하였으며, 실험에 사용한 활성탄의 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다.

2.2. Eosin Y

Eosin Y는 Samchun사의 특급시약을 사용하였으며, 순수를 이용하여 10 mg/L의 용액을 제조한 다음 실험에 사용하였다. Eosine Y는 Figure 1에 나타낸 바와 같이 C₂₀H₆O₅Na₂Br₄의 분자식을 갖는 화합물로 사브로민화플루오레세인의 나트륨염이다. Acid Red 87, Eosin Yellowish, Bromoeosine, Tetrabromofluorescein 등으로도 불리며, 붉은색을 띠는 산성염료로 그 진한 수용액은 적갈색을 띠는데 옅으면 황적색이 되어 녹색 형광을 발한다. 일반적으로 붉은색 잉크의 원료, 크레용·타자기리본·인쇄잉크로 사용되고, 또 특수염료의 착색제나 분석용 시약으로도 사용된다.

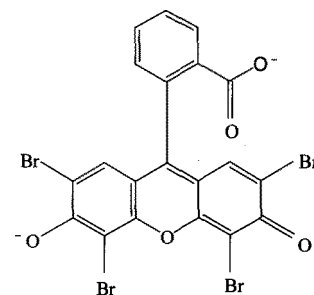


Figure 1. Molecular structure of eosin Y.

참고로 Eosin Y의 특성을 Table 2에 요약 정리하였다[3]. Eosin Y 용액의 농도는 자외선/가시광선 흡수분광계(UV-visible spectrophotometer, Shimadzu, UV-160A)를 사용하여 고유최대흡수파장 520 nm에서 검량선에 의한 방법으로 분석하였다.

2.3. 활성탄의 투입량 결정실험

초기농도 10 mg/L인 eosin Y 용액 50 mL에 대하여 373K의 순수로 1시간 침지한 활성탄을 50~300 mg (건조기준질량) 범위에서 소정의 비율로 각각 다르게 PE병에 넣고 293K의 왕복식 항온진탕기(Jeio T다, BS-21)에서 12시간 동안 100 rpm의 속도로 진탕하여 흡착시킨 후 남은 농도를 분석하여 활성탄의 양을 결정하였다.

2.4. pH별 흡착능실험

100 mL PE병에 초기농도 10 mg/L인 eosin Y 용액 50 mL과 활성탄 투입량 실험에서 결정된 최적 활성탄을 넣고 완충용액을 사용하여 pH를 3~11까지 각각 다르게 조정하였다. 시료를 293K의 왕복식 항온진탕기에서 100 rpm의 속도로 12시간 진탕하여 흡착평형에 도달했을 때 용액을 여과, 분리하여 여액 중에 남아있는 eosin Y의 농도를 측정하여 흡착제거율을 구하였다. 실험에서 사용한 완충용액은 pH=3~5 : CH₃COOH-CH₃COONa, pH 6~8 : KH₂PO₄-K₂HPO₄, pH 9~11 : NH₄Cl-NH₄OH 였다.

2.5. 흡착평형속도실험

활성탄 투입량 결정실험에서 얻은 최적 활성탄 양을 초기농도 10 mg/L의 eosin Y 용액 50 mL에 넣고, 최적 pH로 조정하여 293K에서 왕복식 항온진탕기로 진탕속도를 60~100 rpm 범위에서 10 rpm의 간격으로 서로 다르게 진탕하면서 용액내의 농도를 시간별로 분석하여 물질이동이 무시될 수 있는 교반속도와 흡착평형이 이루어지는 시간을 평가하였다.

2.6. 온도별 흡착평형실험

흡착평형실험으로부터 구한 최적 pH로 조정된 초기농도 10 mg/L의 eosin Y 용액 50 mL에 침지된 활성탄을 50~150 mg 범위에서 서로 다르게 첨가한 후, 왕복식 항온진탕기에서 293, 303, 313, 323, 333K에서 100 rpm의 속도로 12시간 진탕하여 흡착평형에 도달했을 때 용액을 여과, 분리하여 여액 중에 남아있는 eosin Y의 농도를 측정하여 이 결과로부터 흡착등온선을 구해 분석하였다.

2.7. 칼럼흡착실험

내경 1.5 cm, 길이 10 cm의 유리관에 활성탄을 각각 2, 3, 4 cm의 높이로 채운 다음 초기농도 10~30 mg/L인 eosin Y 용액을 유리관 상부로 부터 흘러내려 보냈다. 시료용액의 유출속도를 균일하게 해주기 위하여 정량펌프(Eyela, MP-A)을 사용하여 1~3 g/min으로 조정하였으며, 시료분취기(Toyo, SF-100K)로 10 mL씩 일정하게 나누어 연속적으로 채취한 유출용

액의 농도를 분석하여 파과시간 및 파과곡선을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제의 양 결정

본 실험에서는 Eosin Y의 초기농도를 염색폐수에서 발생 가능한 처리 농도를 감안하여 10 mg/L로 설정하였다. 이 농도에 대해 후속 실험에서 사용할 적절한 활성탄의 투입량을 결정하기 위하여 이 용액 50 mL에 대하여 343K의 순수로 12시간 침지한 활성탄을 50~300 mg (건조기준질량) 범위에서 50 mg 단위로 다르게 첨가하고 293K에서 12시간 항온진탕한 결과를 Figure 2에 나타내었다. 그림을 보면 활성탄의 투입량 증가에 따라 eosin Y의 흡착율도 증가하는데 pH의 조절이 없이 eosin Y의 시료용액(pH=8.08)에 대한 활성탄의 투입량이 50, 100, 150, 200, 250, 300 mg일 때 각각 59, 71, 76, 80, 84, 88%의 제거율을 나타냈다. 실험결과에 의하면 300 mg을 투입하였을 때가 가장 좋은 제거율을 보였으나, 경제적인 측면을 고려하고 pH 조절에 의한 흡착량 증가효과를 조사하고자 활성탄 투입량에 따른 제거율곡선의 증가폭이 완만해지기 시작하는 100 mg을 활성탄 투입량으로 선정하고 후속실험을 수행하였다.

3.2. pH별 흡착평형

실제적인 흡착처리 영역을 고려하여 설정한 pH=3~11범위에서 용액의 pH변화에 따른 eosin Y 용액의 흡착특성을 조사한 결과를 Figure 3에 나타내었다. 그림에서와 같이 입상활성탄(GAC)은 알카리영역인 pH 8~11에서는 약 71~53%의 낮은 제거율을 나타내다가 pH가 감소하여 산성영역으로 변화될수록 제거율이 높아져서 pH=3에서 가장 높은 약 99%의 제거율을 나타냈다. 따라서 본 실험영역에서는 pH=3가 최대의 제거율을 나타내는 최적조건으로 판단되었다. 이 현상에 대해 Du 등[5]은 활성탄에 대한 유기물의 흡착은 활성탄 표면의 활성기, 하전상태, 흡착질의 해리상수, 착물의 형성, 세공의 분포, 입자 크기, 물리적 상태 및 투입량 등이 변수로 작용하는데[7], 음이온계 염료인 eosin Y가 + 상태로 하전된 활성탄의 표면하전의

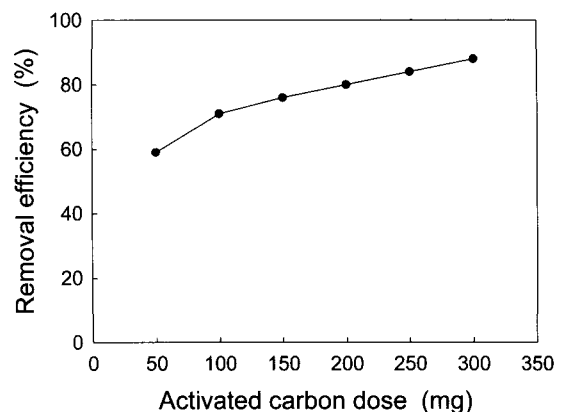


Figure 2. Effect of activated carbon doses for adsorption of eosin Y.

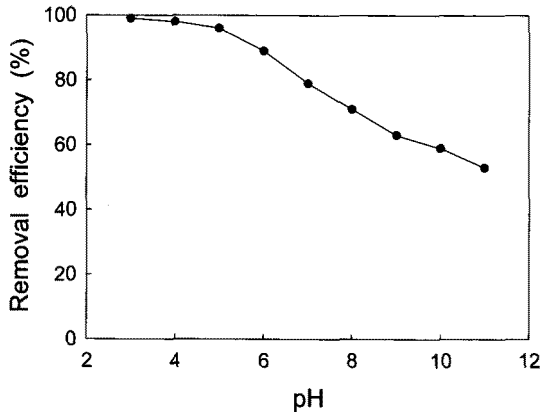


Figure 3. Effect of pH on uptake of eosin by granular activated carbon at 293 K. (initial concentration=10 mg/L, GAC=100 mg).

영향을 받은 결과이며, pH가 증가할수록 활성탄표면의 양자화된 표면활성기가 감소하면서 eosin Y의 흡착량도 감소하는 것이라고 설명하였다. 이 밖에도 용액의 pH에 따른 eosin Y의 해리정도 및 완충용액으로 투입된 KH_2PO_4 , CH_3COOH 및 CH_3COONa 등과 eosin Y의 착물형성 여부도 영향을 주었을 것으로 판단된다. 따라서 이 부분은 차후의 실험을 통해 좀 더 세밀한 검토가 필요할 것으로 본다.

결론적으로 pH의 조절이 없었을 때(pH=8.08) eosin Y의 흡착제거율이 약 71%였던 것을 pH를 조절함으로써, pH=3에서 28%나 크게 증가한 99%를 제거하는 결과를 얻을 수 있었다.

본 실험영역에서 얻은 결과를 종합해 보면, 활성탄에 대한 eosin Y의 흡착은 활성탄의 투입량과 용액의 pH에 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

3.3. 흡착평형속도

pH=3에서 활성탄을 100 mg 투입한 상태에서 항온진탕조의 왕복운동속도를 각각 60~100 rpm 범위에서 10 rpm 단위로 다르게 하여 실험한 결과를 Figure 4에 나타내었다. 활성탄

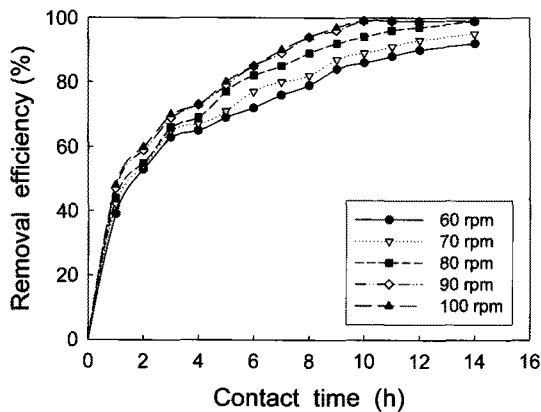


Figure 4. Effect of agitation speed on adsorption of eosin Y (initial concentration=10 mg/L, GAC=100 mg, pH=3).

에 대한 흡착질의 흡착은 물질이동저항이 큰 영향을 미치는데, 교반속도가 느리면 물질이동저항이 작용하여 흡착량의 감소가 일어난다. 본 실험의 결과에서도 교반 속도가 빠를수록 흡착량이 증가하여 eosin Y의 제거율이 높아지며 흡착평형에 도달하는 시간이 빨라지는 것으로 이와 같은 사실을 확인 할 수 있었다. 따라서 교반속도는 흡착평형에 도달하는 시간을 조절하는 변수가 될 수 있음을 알 수 있었다. 한편 그림에서 보듯이 항온진탕기의 왕복운동속도가 90 rpm이 되면 100 rpm의 흡착속도곡선과 거의 일치하고 있다. 따라서 교반속도가 90 rpm 이상이 되면 물질이동저항에 의한 흡착량 감소를 무시할 수 있는 조건으로 생각할 수 있다. 이것을 감안하여 이후의 실험에서는 약간의 여유를 둔 교반속도 100 rpm의 조건에서 회분식 실험을 실행하였다. 이때 진탕시간은 10시간 이후에 흡착평형에 거의 도달하는 것을 고려하여 2시간의 여유를 준 12시간으로 하였다.

3.4. 온도별 흡착평형실험

pH별 흡착특성을 조사하여 얻은 최적 pH영역인 pH=3에서 입상활성탄에 의한 eosin Y의 등온흡착 실험을 행하였는데, 온도변화에 따른 활성탄의 흡착능을 알아보기 위해 흡착온도를 293 ~ 333K에서 각각 10K씩 변화를 주었다. 그 결과를 Figure 5에 나타냈다. 그림을 보면 온도가 증가할수록 eosin Y의 흡착량도 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 사실은 흡착작용에 있어서 중요한 자료가 될 수도 있다[8]. 한편 흡착제와 흡착질 사이의 흡착평형관계를 나타내는 Freundlich 등온식은 다음과 같은 방정식으로 표현된다[9].

$$q = kC^\beta \quad (1)$$

$$\log q = \log k + \beta \log C \quad (2)$$

여기서 q는 흡착제 단위질량당 흡착된 양(mg/g), C는 흡착질의 평형농도(mg/L), k와 β 는 흡착능력(mg/g)(L/mg) $^\beta$ 과 강도를 나타내는 상수이다.

Figure 5의 실험 결과를 식(2)에 적용하여 대수좌표로 나타

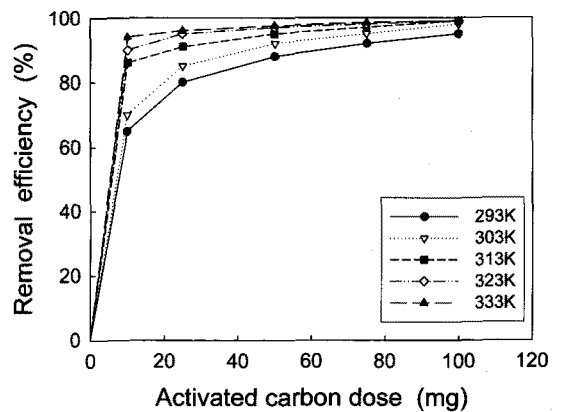


Figure 5. Effect of activated carbon doses for adsorption of eosin Y at different temperatures. (initial concentration=10 mg/L, GAC=100 mg, pH=3).

Table 3. Freundlich parameters of eosin Y adsorption by activated carbon

Freundlich parameters	293 K	303 K	313 K	323 K	333 K
$K(\text{mg/g})(\text{L/mg})^\beta$	19.56	29.70	60.22	96.89	134.62
β	0.496	0.442	0.477	0.678	0.676
r	0.996	0.996	0.995	0.974	0.970

낸 것이 Figure 6이며, 실험결과 값으로 부터 지수회귀법에 의해 구한 Freundlich parameter 값들은 Table 3과 같다. 먼저 식에 대한 일치도를 나타내는 상관계수값은 $r=0.970\sim 0.996$ 으로 활성탄에 의한 eosin Y의 흡착평형관계가 Freundlich 식에 잘 맞는 것으로 나타났다. Fukukawa[8]가 발표한 자료에 의하면 활성탄에 의한 실제적인 흡착처리를 고려했을 때 Freundlich parameter k 값은 클수록 좋고, β 값은 0.1~0.5 범위에 있어야 흡착제의 양이 늘어남에 따라 흡착질의 농도도 잘 줄어들기 때문에 활성탄에 의한 흡착조작이 효과적인 영역이라고 하였다. 실험결과를 분석해 보면 Freundlich parameter 중에서 흡착능을 나타내는 k 값은 온도가 293K에서 333K로 증가함에 따라 19.56에서 134.62로 크게 증가하고 있다. 흡착강도를 나타내는 β 값을 보면 흡착온도가 293~313K 범위에서는 $\beta = 0.442\sim 0.496$ 으로 활성탄의 투입량이 늘어나면 이에 비례하여 eosin Y의 흡착량도 증가하기 때문에 활성탄으로 eosin Y를 효과적으로 흡착처리 할 수 있는 가능성이 있지만 323~333K에서는 $\beta = 0.676\sim 0.678$ 로 활성탄에 의한 eosin Y의 흡착처리가 비효과적인 것을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터 온도와 활성탄 양과의 상관관계를 종합해보면 활성탄에 의한 eosin Y의 흡착에 있어서는 활성탄의 투입량이 늘어나면 이에 비례하여 eosin Y의 흡착량도 증가하였다. 또한 Figure 5와 같이 온도가 증가할수록 흡착능이 현저히 증가하는 결과가 나타났다. 그러나 323K 이상의 온도에서는 흡착능의 증가폭이 줄어들고 있다. 이에 대해 Jain등[10]은 활성탄을 사용하여 효과적으로 eosin Y를 흡착처리 하기 위해서는 최적 pH, 흡착온도와 활성탄 투입량과의 관계를 잘 고려하

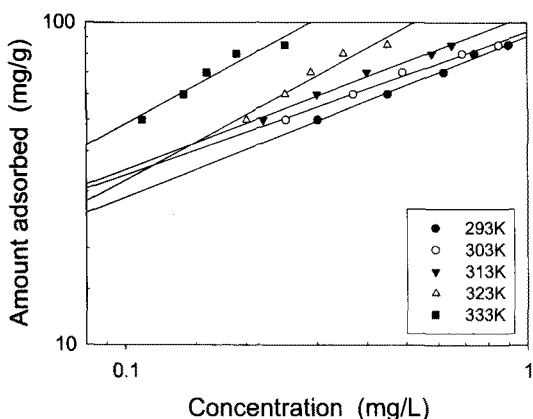


Figure 6. Adsorption isotherms of eosin Y at different temperatures. (initial concentration=10 mg/L, GAC=100 mg, pH=3).

Table 4. Break times and the lengths of adsorption zones

Input Variables	Adsorption Results			Fixed variables
		Break time (min)	Adsorption zone (min)	
Initial conc. (mg/L)	10	212	470	Initial conc = 10 mg/L Inlet flow rate = 2 g/min
	20	160	341	
	30	118	268	
Packed height (cm)	2	95	455	Packed height = 3 cm Initial conc. = 10 mg/L
	3	212	470	
	4	310	490	
Inlet flow rate (g/min)	1	270	600	Packed height = 2 cm Inlet flow rate = 2 g/min
	2	212	470	
	3	140	358	

여 흡착조작의 경제성을 고려해 주어야 한다고 하였다.

3.5. 칼럼 흡착 실험

고정층 흡착탑은 설비가 간소하고 운전이 용이하며 탈착조작에 의해 흡착제의 반복사용 및 자원회수 등을 할 수 있는 장점이 있어서 실제로 폐하수의 처리에 많이 사용되는 장치이다. 본 연구에서는 회분식 실험결과에서 얻은 최적 조건을 토대로 하여, 차후의 고정층 흡착탑의 운전과 설계에 필요한 기초자료를 얻고자 칼럼흡착실험을 수행하였다. 고정층 흡착탑에서 문제가 되는 채널링(channeling)과 벽효과(wall effect)를 최소화하려면 칼럼직경/활성탄직경의 비가 8~10일 때가 좋다고 알려

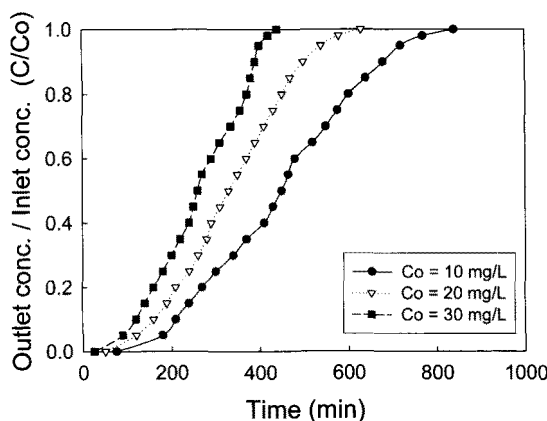


Figure 7. Effect of initial concentrations on breakthrough curve of eosin Y. (Z=30 cm, u=2 g/min)

져 있다[11]. 이 점을 고려하여 칼럼직경/활성탄직경의 비가 9.1이 되도록 설계한 직경 1.5 cm의 유리제 컬럼을 사용하였으며, 고정층 흡착실험을 수행하여 그 결과를 Figure 7~9 및 Table 4에 나타내었다.

Figure 7은 활성탄의 충전높이(z)를 3 cm로, 유량은 2 g/min로 고정한 상태에서 eosin Y 용액의 초기유입농도를 각각 10, 20, 30 mg/L로 변화시켰을 때 파과곡선(breakthrough curve)의 경향을 조사한 결과이다. 유출농도가 초기유입농도의 90%에 도달하기까지의 배출시간(exhaust time)에서 10%에 도달하는 시간인 파과시간(breakthrough time)을 빼 준 것이 흡착대(adsorption band)인데, 흡착대의 길이는 흡착장치의 설계와 운전에서 중요한 변수 중의 하나이다[12]. 그림을 보면 고정층 활성탄 흡착탑에 유입되는 eosin Y의 초기농도가 높아질수록 파과곡선에서 흡착대가 짧아지고 흡착질인 eosin Y이 파과되는 시간이 빨라지는 것을 알 수 있다. Table 4에 초기유입농도가 10, 20, 30 mg/L일 때, 흡착대는 각각 470 > 295 > 268 분 순으로 짧아졌으며 파과시간은 각각 212 > 160 > 118 분으로 단축되는 것을 알 수 있다. 이것은 농도가 클수록 활성탄에 대한 흡착속도가 증가되는 것과 같은 효과가 일어나 흡착이 빨리

진행되어 활성탄이 포화 흡착되는 시간이 단축되기 때문으로 판단된다.

Figure 8은 eosin Y의 초기농도를 10 mg/L, 유량을 2 g/min로 고정한 상태에서 활성탄의 충전높이를 각각 2, 3, 4 cm로 변화시켰을 때의 파과곡선을 조사한 결과이다. 파과시간을 보면 각각 95, 212, 310 분으로 충전높이가 변화됨에 따라 파과시간이 거의 일정한 간격으로 늘어남을 알 수 있다. 또한 흡착대의 길이도 455, 470, 490 분으로 큰 차이가 없다. 이 결과는 단위활성탄 양 대비 흡착되는 eosin Y의 양이 일정하여 다른 조건이 같다면 충전높이에 의해 고정층의 흡착양상(adsorption pattern)이 특별히 달라지는 것은 없다는 것을 나타낸다. 이러한 결과로부터 Ahmad와 Hameed[13]는 실제조작에서 활성탄의 충전높이를 조절하는 것에 의해 흡착탑의 흡착용량을 조절하는 것이 가능하다고 하였다.

Figure 9는 활성탄의 충전높이를 3 cm, eosin Y의 유입농도를 10 mg/L로 고정한 상태에서 흡착질이 고정층에 유입되는 유량을 각각 1, 2, 3 g/min로 변화를 주었을 때의 파과곡선을 조사한 것이다. 그림을 보면 유량이 커질수록 흡착질의 출현시간이 빨라져서 파과시간이 272 > 212 > 140분으로 단축되며, 유량이 클수록 유출농도가 급격하게 증가하여 흡착대가 600 > 470 > 358 분으로 짧아지고 있다.

이상의 결과를 종합하면 흡착칼럼에 유입되는 흡착질의 농도가 높거나 유량이 빨라지면 파과시간이 빨라지며, 파과곡선의 흡착대가 짧지는 현상이 나타나므로 실제 흡착조작 시에는 이들을 운전변수로 고려해 줄 필요가 있으며, 충전높이의 조절에 의해 흡착용량을 결정할 수 있을 것으로 판단된다. 차후 흡착속도인자인 물질이동계수 및 입자내 확산계수와 같은 설계인자를 평가하여 흡착탑의 용량과 파과곡선의 예측에 대한 검토가 이루어지면 유용한 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

착색염료로 사용되는 유해한 화합물인 eosin Y를 효과적으로 제거하기 위해 입상활성탄으로 회분식 및 컬럼흡착 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) pH를 조절하는 것에 의해 활성탄에 대한 eosin Y의 흡착율을 크게 높일 수 있었다. 본 실험에서는 초기농도 10 mg/L의 eosin Y 용액 50 mL에 대해 100 mg의 활성탄을 사용했을 때 최적 조건인 pH=3에서 pH의 조절이 없을 때보다 28%가 증가된 약 99%의 eosin 제거율을 얻었을 수 있었다.
- 2) 흡착평형은 Freundlich 식에 잘 맞았으며, 흡착강도를 나타내는 parameter 값을 보면 흡착온도가 293~313K 범위에서는 $\beta = 0.442\sim 0.496$ 으로 활성탄의 투입양이 늘어나면 이에 비례하여 eosin Y의 흡착량도 증가하기 때문에 활성탄으로 eosin Y를 효과적으로 흡착처리 할 수 있는 가능성이 있지만 50~60℃에서는 $\beta = 0.676\sim 0.678$ 로 오히려 비효과적인 것을 알 수 있었다. 따라서 활성탄에 의한 eosin Y의 효과적인 흡착처리에 있어 활성탄량과 조작온도를 적절히 고려해 주어야 경제성을 높일 수 있음을 알았다.

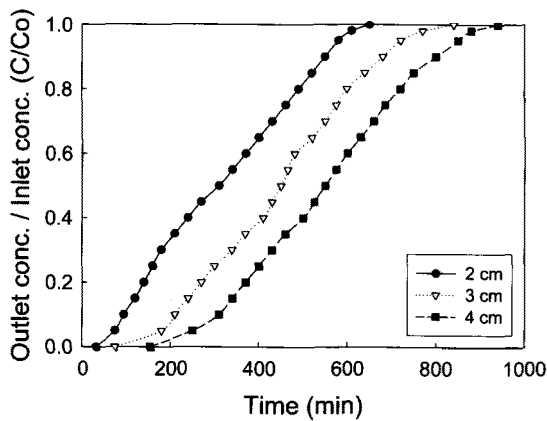


Figure 8. Effect of packed heights on breakthrough curve of eosin Y ($C_o=10$ mg/L, $u=2$ g/min).

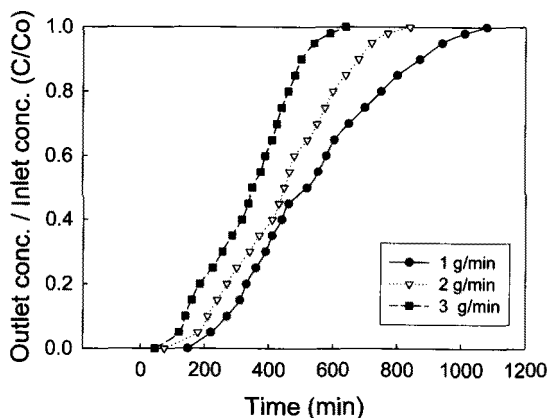


Figure 9. Effect of flow rates on the breakthrough curve of eosin Y ($C_o=10$ mg/L, $Z=3$ cm).

3) 컬럼 흡착실험 결과로부터 컬럼에 유입되는 eosin Y의 농도가 높아질수록, 유량이 커질수록 활성탄이 포화흡착되어 평형에 도달하는 시간이 단축되어 과과곡선의 흡착대가 짧아졌고, 흡착질의 출현시간이 빨라지면서 흡착층 내에서의 흡착질의 체류시간이 짧아지는 것으로 나타났다. 또한 활성탄의 충전높이를 조절하는 것에 의해 흡착탑의 흡착용량 조절이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 따라서 실제적인 고정층 흡착조작에서는 이들의 상관관계를 잘 고려하여 보다 낮은 유입농도와 유입속도 및 보다 높은 충전층 높이를 가지는 시스템의 설계 및 운전이 필요함을 알 수 있다.

참고문헌

1. Kim, T. H., Park, C., and Kim, S., "Adsorption of Textile Wastewater on Sawdust," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **30**(4), 439-445 (2008).
2. Muruganandham, M., and Swaminathan, M., "Decolorisation of Reactive Orange 4 by Fenton and Photo-fenton Oxidation Technology," *Dyes and Pigments*, **63**, 315-321 (2004).
3. Budavari, S., The Merck Index, 11th ed., Merck & Co. Inc., 1996, p.564.
4. Gurr, E., Synthetic Dyes in Biology, Medicine and Chemistry, 1st ed., Academic Press, London, 1971, pp.134-165.
5. Wen, L. D., Zi, R. X., Xin, Y. H., Ying, L. X., and Zhi, G. M., "Preparation, Characterization and Adsorption Properties of Chitosan Nanoparticles for Eosin Y as a Model Anionic Dye," *J. Hazad. Mater.*, **153**, 152-156 (2008).
6. Purkait, M. K., DasGupta, S., and DE, S., "Adsorption of Eosin Dye on Activated Carbon and Its Surfactant Based Desorption," *J. Environ. Manage.*, **76**, 135-142 (2005).
7. Yanai, H., Activated Carbon Textbook, 3rd ed., The Nikkan Kogyo Shimbun, Ltd., 1977, pp. 90-91.
8. Gupta, V. K., Mittal, A., and Gajbe, V., "Adsorption and Desorption Studies of a Water Soluble Dye, Quinoline Yellow, Using Waste Materials," *J. Colloid Interf. Sci.*, **284**, 89-98 (2005).
9. Fukukawa, B. H., Activated Carbon Water Treatment Technology and Management, 1st ed., Donghwa Technology, 2003, p.69.
10. Jain, R., Mathur, M., and Sikawar, S., "Removal of Indigocarmin from Industrial Effluents Using Low Cost Adsorbent," *J. Sci. Ind. Res.*, **65**, 258-263 (2006).
11. Ko, W. S., Shim, H. H., Yoo, I. Z., Lee, J. J., and Heo, K. S., Unit Operation, 2nd ed., Bomondang, 2005, pp.273~274.
12. Kim, J. H., Jeong, Y. O., and Pendleton, P., "Adsorption Kinetics of Anionic Surfactants onto Activated Carbon in Fixed Bed," *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**(6), 1025-1032 (2004).
13. Ahmad, A. A., and Hameed. B. H., "Fixed-bed Adsorption of Reactive Azo Dye onto Granular Activated Carbon Prepared from Waste," *J. Hazad. Mater.*, **175**, 298-303 (2010).