

활성탄에 의한 난분해성 염료인 Eosin Y의 흡착

이민규 · 감상규¹⁾ · 서근학*

부경대학교 화학공학과, ¹⁾제주대학교 환경공학과
(2012년 2월 20일 접수; 2012년 3월 29수정; 2012년 5월 14일 채택)

Adsorption of Non-degradable Eosin Y by Activated Carbon

Min-Gyu Lee, Sang-Kyu Kam¹⁾, Keun-Hak Suh*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

¹⁾Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea

(Manuscript received 20 February, 2012; revised 29 March, 2012; accepted 14 May, 2012)

Abstract

The adsorption behavior of Eosin Y on activated carbon (AC) in batch system was investigated. The adsorption isotherm could be well fitted by the Langmuir adsorption equation. The kinetics of adsorption followed the pseudo-second-order model. The temperature variation was used to evaluate the values of free energy (ΔG°), enthalpy (ΔH°) and entropy (ΔS°). The positive value of enthalpy change ΔH° for the process confirms the endothermic nature of the process and more favourable at higher temperature, the positive entropy of adsorption ΔS° reflects the affinity of the AC material toward Eosin Y and the negative free energy values ΔG° indicate that the adsorption process is spontaneous. With the increase of the amount of AC, removal efficiency of Eosin Y was increased, but adsorption capacity was decreased. And adsorption capacity was increased with the decrease of particle size. With the increase of the amount of AC, removal efficiency of Eosin Y was increased, but adsorption capacity was decreased. And adsorption capacity was increased with the decrease of particle size.

Key Words : Dye, Eosin Y, Activated carbon, Adsorption

1. 서론

2005년 환경부 자료(환경부, 2005)에 의하면 염색과 관련된 국내 섬유산업의 업체 수는 2003년 현재 1,942개소로 전체 폐수배출업소의 3.6%에 불과하지만, 폐수배출량은 524,277 m³/일로 전체의 22.2%에 해당되며, 또한 배출되는 유기물질 부하량이 8,277 kg/일로 전체의 24.3%에 달하여 폐수발생량 및 폐수의 특성 면에서 대표적인 오염산업으로 분류되고 있

다. 염료는 플라스틱, 섬유, 염료 등과 같은 산업체에서 배출되는 폐수내에 존재한다(Crini, 2006). 이러한 염료 폐수가 배출되면 수계에 많은 문제를 야기하게 된다. 염료는 낮은 농도에서도 짙은 색깔을 나타내므로 민원의 대상이 되고 있으며, 수계에서는 햇빛을 차단함으로써 수중식물의 광합성을 막아 수중식물의 성장에 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다(McMullan 등, 2001). 또한, 일부 염료들은 발암성과 돌연변이를 유발한다는 사실이 보고되기도 하였다(Mittal과 Gupta, 1996).

Eosin Y는 붉은색 잉크의 원료 및 크레용, 타자기 리본, 인쇄잉크로 사용되고, 또 특수염료의 착색제나 분석용 시약으로도 사용되는 염료로서 섭취하거나 호흡기로 흡입 또는 피부를 통해 흡수하게 되면 위장관

*Corresponding author : Keun-Hak Suh, Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-629-6432
E-mail: khsuh@pknu.ac.kr

계, 중추 신경계, 피부 등의 기관에 독성을 야기하는 유해한 독성물질로 알려져 있다(Budavari, 1996; Gurr, 1971). 또한, 수중에 존재하는 Eosin Y는 환경적으로 많은 문제를 야기시킬 수 있어, 이에 대한 처리의 필요성이 강조되고 있다.

염색폐수를 처리하는 방법에는 물리적, 화학적 및 생물학적 처리방법 등이 사용되고 있다. 화학적 처리 방법으로는 일반적으로 염소계 산화법, 펜톤 시약법, 오존법 등이 있으나, 화학적 슬러지를 발생하고 해로운 중간 생성물이 발생되며 운전비용이 비싸다는 단점이 있다(Robinson 등, 2001). 생물학적 처리방법은 일반적으로 호기성 미생물에 의해 유기물을 흡착 또는 분해시키는 활성슬러지 공정이 가장 많이 이용되고 있으나, 슬러지 발생량이 많고 침전조에서 고액분리가 잘되지 않는 단점을 가지고 있다(Carliell 등, 1996). 그리고 염색폐수내의 염료는 대부분이 생물학적으로 분해하기 어려운 물질로 구성되어 있고 분해가 되더라도 독성물질을 생성할 수 있기 때문에 처리 효율이 좋지 못하다(Zumriye, 2005). 한편, 물리적 처리 방법으로는 흡착법, 이온교환수지법, 막분리법 등이 있다. 이온교환수지법은 염료의 제거능력이 우수하지만 이온교환수지의 가격이 대단히 비싸고 일부 염료에 대해서만 흡착력이 우수하기 때문에 염색폐수 처리에 적용하는데 한계가 있다(Robinson 등, 2001; Slokar와 Majcen, 1999). 막분리법은 염료의 종류에 상관없이 제거하지만 분리 후에 남아있는 농축된 잔여물의 처리문제가 발생하고 초기 투자비가 많이 들고 또한 전처리 등의 공정이 복잡하다. 이 외에도 clogging의 가능성, 막 교체의 필요성과 같은 문제를 안고 있다. 한편, 흡착법은 폐수로부터 오염물질을 처리하는 효율과 경제적인 처리공정이 간단하여 경제적인 방법으로 알려져 있다(Choy 등, 1999).

흡착법을 이용한 Eosin Y의 제거로는 Huang 등(2011)과 Du 등(2008)이 Chitosan을 흡착제로 사용하여 실험을 한 바 있으며, 활성탄을 흡착제로 사용한 Eosin Y의 제거에 대한 연구로는 Purkait 등(2005)과 Lee(2010)의 연구 외에는 거의 보이지 않는다.

본 연구에서는 활성탄을 흡착제로 하여 난분해성 염료인 Eosin Y의 흡착제거에 대한 연구를 수행하고 흡착 평형관계, 흡착속도식 및 열역학적 해석 및 흡착

메카니즘에 대해 살펴보았다. 또한, pH 변화, 흡착제의 투입량, 그리고 흡착제의 입자크기가 Eosin Y의 제거에 미치는 영향도 알아보았다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 실험에서 Eosin Y는 Junsei사의 1급 시약을 사용했으며, 증류수를 이용하여 1000 mg/L의 stock 용액을 제조하여 사용하였다. Eosin Y는 $C_{20}H_6O_5Na_2Br_4$ 의 분자식을 갖는 화합물로 분자량은 691.86 g/mol이며, 붉은색을 띠는 산성염료이다.

흡착제로 사용된 활성탄은 S사의 입상 활성탄으로 비표면적이 1,242 m^2/g 이며, 기공 부피는 0.613 cm^3/g 이고, 평균 기공지름은 19.75 Å이다. 이를 분쇄한 다음에 100~140 mesh로 체분리하고 증류수로 수차례 세척한 후 100°C의 건조기에서 24 hr 건조한 뒤 데시게이터에 보관하여 사용하였다. 사용된 활성탄의 표면 전하는 Zetapotential 측정장치(ZetaFlus, Brookhaven Instrument Co.)를 사용하여 측정하였다.

2.2. 실험방법

흡착실험은 회분식으로 수행하였으며, 1 L 삼각플라스크에 일정농도의 Eosin Y 용액 500 mL 를 조제하여 넣고 여기에 활성탄을 0.2g/L을 넣었다. 20°C에서 200 rpm으로 48 hr동안 교반시키면서 일정 시간별로 시료를 채취하여 이를 원심분리기(VS-4000)를 이용하여 4000 rpm 이상에서 10분 동안 원심분리한 후 상등액을 분석에 사용하였다. 이 때 반응계의 온도는 항온조를 사용하여 20°C의 일정온도로 유지시켰으며, 일정 시간에 따라 UV/VIS 흡수분광계(OPRON-3000, UV/VIS Spectrophotometer)를 사용하여 518 nm에서 농도를 측정하여 식 (1)에 의해 흡착량을 구하였다.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) V}{M} \quad (1)$$

여기서, q_t 는 t에서의 흡착량, C_o 는 초기농도, C_t 는 t에서의 농도, V는 용액의 부피, 그리고 M은 사용한 흡착제의 양이다.

흡착등온실험은 삼각플라스크에 Eosin Y의 농도를 50~400 mg/L으로 달리하여 넣은 후 활성탄 1

g/L을 투입하고 교반한 후 48 hr 후의 농도를 측정하였다. pH변화에 따른 영향을 알아보기 위하여 Eosin Y의 농도를 250 mg/L으로 일정하게 하고 pH를 2~12로 변화시켜 운전하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착 시간에 따른 영향

Eosin Y에 대한 활성탄의 흡착특성을 알아보기 위하여 Eosin Y의 초기농도를 100, 150 및 200 mg/L으로 달리한 용액을 약 70 hr 동안 활성탄과 접촉시키면서 시간에 따른 Eosin Y의 농도 변화를 측정한 실험 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 Eosin Y의 제거 속도는 초기 10 hr 동안은 매우 빨랐으며, 그 이후에는 서서히 감소하였다. 48 hr이후에서는 농도변화가 평형의 약 90%정도로 도달한 것으로 판단되어 48 hr을 평형 도달시간으로 간주하였다. 이러한 현상은 일반적으로 흡착의 초기 단계에서는 활성탄 표면에 비어 있는 활성점들이 많아 쉽게 흡착이 일어나지만, 시간이 경과함에 따라 액체상과 흡착체 고체상 사이의 물질전달 구동력이 감소하게 되고, 또한 Eosin Y 이온들이 기공내로 더욱 깊게 확산되어 들어가게 됨으로써 저항은 더 커지게 되기 때문에 흡착의 후반부 단계에서의 흡착 속도가 늦추어 지게 되는 것으로 사료된다.

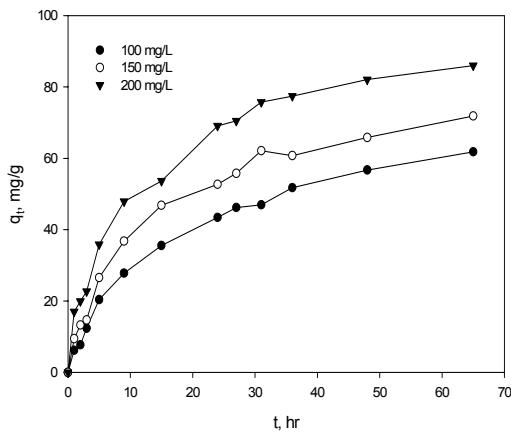


Fig. 1. Effect of the contact time on the adsorption of Eosin Y at different concentration (activated carbon=0.2 g/L, agitation speed=200 rpm, temperature=20 °C).

3.2. 흡착 등온식

흡착 공정을 설계하거나 해석하기 위해서는 흡착 평형자료가 필요하다(Ismadji와 Bhatia, 2000). 활성탄에 의한 Eosin Y의 흡착실험 결과자료를 Langmuir와 Freundlich와 같이 널리 알려진 등온선 모델을 이용하여 평가하였다. Langmuir 등온 모델식은 식 (2)와 같이 표현된다.

$$q_e = \frac{q_o K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

여기서 q_e 는 평형 흡착량, q_o 는 최대 흡착량, c_e 는 평형 흡착농도, K_L 은 흡착에너지와 관련된 Langmuir 상수이다.

Fig. 2는 온도를 20, 30 및 40°C로 달리하여 행한 평형 흡착실험으로부터 구한 흡착등온선을 나타낸 것이다. 그림에서 실험 데이터는 기호로 나타내었으며, Langmuir 모델은 실선으로 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와같이 실험 데이터는 Langmuir 식에 잘 맞는 것으로 나타났으며, 선형회귀법으로 구한 파라미터 값들을 Table 1에 나타내었다.

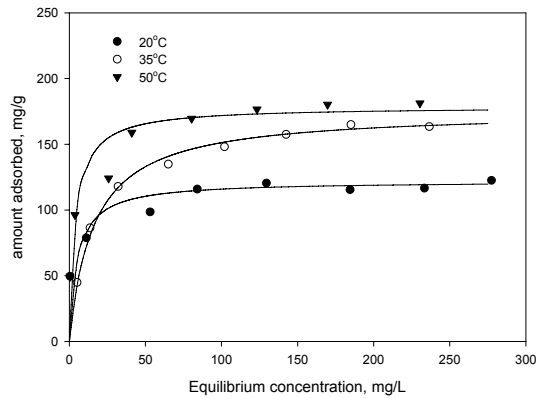


Fig. 2. Adsorption isotherm of Eosin Y on activated carbon and fits of Langmuir model.

Freundlich 등온선은 실험식으로 다음과 같이 표현된다.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

여기서 K_f 는 흡착 용량과 관계되는 파라미터이고,

n은 흡착세기를 나타낸다.

Fig. 3은 평형흡착 실험으로부터 구한 흡착등온 실험 데이터와 Freundlich 모델식을 비교하여 나타낸 것이다. 선형 회귀법으로 구한 Freundlich 상수 값들을 Table 1에 나타내었다.

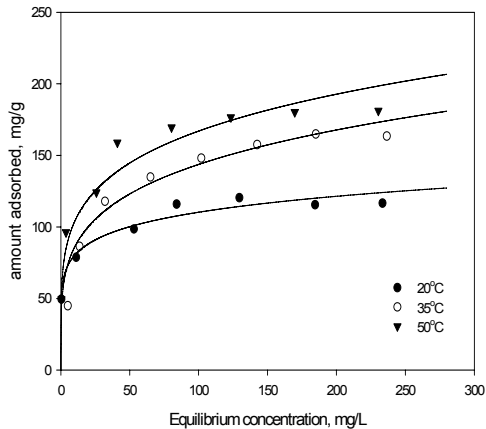


Fig. 3. Adsorption isotherm of Eosin Y on activated carbon and fits of Freundlich model.

Table 1에서 보면 Langmuir 등온식 경우의 결정계수(r^2)가 0.997~0.999이고, Freundlich 등온식의 경우는 0.942~0.960으로 Langmuir 등온식이 Freundlich 등온식보다 더 잘 만족하는 것으로 나타났다. Langmuir 등온식에서 보면 최대흡착량은 온도가 20에서 50°C로 증가함에 따라 Eosin Y의 평형 흡착량이 121.80에서 177.02 mg/g으로 증가하는 경향을 보였다. 또한, Freundlich 흡착등온식로부터 구한 흡착제의 흡착능(K_f)은 58.21~64.37 mg/g이며, 흡착의 용이도 (favorability) 및 흡착제와 피흡착제와의 인력을 나타내는 n값은 4.47~7.20으로 얻어졌다. n은 일반적으로 2~10의 값을 가지면 양호한 흡착능을 나타내는 것으로 알려져 있다(Asfour 등, 1985).

Table 1. Parameters of Langmuir and Freundlich equation

Temperature (°C)	Langmuir			Freundlich		
	q_0 (mg/g)	K_L (L/mg)	r^2	K_f (mg/g)	$n((\text{mg/g})(\text{l/mg})^{1/n})$	r^2
20	121.80	0.1923	0.998	58.21	7.20	0.960
35	175.37	0.0626	0.999	51.34	4.47	0.960
50	177.02	0.2579	0.997	64.37	4.83	0.942

3.3. 흡착속도모델

흡착공정의 합리적인 설계를 위해서는 흡착평형에 관한 연구와 더불어 흡착속도도 고려되어야 하는데, 본 연구에서는 Langmuir 표면 속도 모델, 유사 1, 2차 속도 모델, 세공 내의 확산 모델 등을 적용하여 모델의 타당성을 비교하였다.

Langmuir 표면 속도식은 다음과 같이 표현된다 (Do, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_d(1 + K_L C_e)(q_e - q_t) \quad (4)$$

위 식을 적분하면 식 (5)가 얻어진다.

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_d(1 + K_L C_e)t)) \quad (5)$$

여기서 q_t 는 시간 t에서 흡착량, q_e 는 평형에서의 흡착량, K_L 은 Langmuir 상수, k_d 는 탈착속도상수이다.

Fig. 4는 Eosin Y의 초기 농도를 달리한 경우에 실험결과를 식 (5)에 적용하여 q_t 대 t를 나타낸 그림이다. 그림으로부터 구한 파라미터 k_d 와 q_e 값을 Table 2에 나타내었다. Fig. 4와 Table 2에서 보여 지듯이 Langmuir

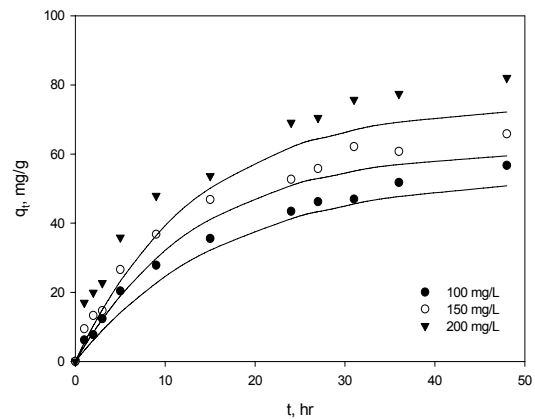


Fig. 4. Langmuir surface kinetics model for the adsorption.

표면 속도론 모델식으로부터 구한 평형흡착용량과 실험 데이터와는 비교적 잘 일치하였다. 이는 활성탄에 의한 Eosin Y의 흡착에서 Langmuir 표면 속도 모델식이 적용가능하다는 것을 보여준다.

흡착 속도를 기술하는 다른 모델식으로 Lagergren 방정식으로 알려진 유사 1차(pseudo-first-order) 속도 모델식이 있다. 유사 1차 속도모델식은 흡착속도를 다음과 같이 흡착용량에 대해 유사 1차식으로 나타낸 것으로 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (6)$$

식 (6)을 적분하면 식 (7)이 얻어진다.

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (7)$$

여기서 k_1 은 유사 1차 속도상수이다.

Fig. 5는 Eosin Y의 초기 농도를 달리한 경우에 실험결과를 식 (7)에 적용하여 나타낸 그림이다. 그림으로부터 구한 유사 1차 속도 상수(k_1)와 평형 흡착 용량 (q_e) 값을 Table 2에 나타내었다.

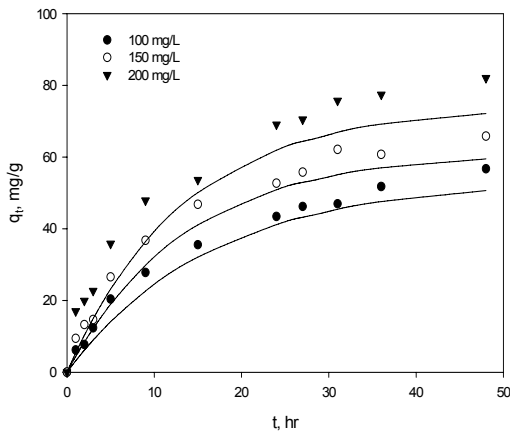


Fig. 5. Pseudo first order model for the adsorption.

유사 2차(pseudo-second-order) 속도 모델식은 다음의 형태로 표현된다.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

여기서, k_2 는 유사 2차 속도 상수($g/mg \cdot hr$)이다. 식 (8)을 적분하면 식 (9)가 얻어진다.

$$q_t = q_e \left(\frac{q_e k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \right) \quad (9)$$

Fig. 6은 Eosin Y의 초기 농도를 달리한 경우에 실험결과를 식 (9)에 적용하여 나타낸 그림이다. 그림으로부터 구한 유사 2차 속도 상수(k_2)와 평형 흡착 용량 (q_e) 값을 Table 2에 나타내었다.

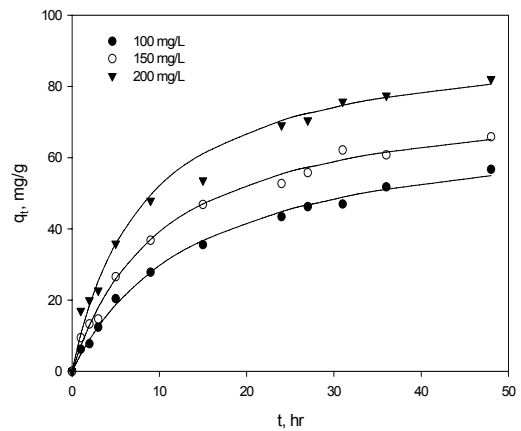


Fig. 6. Pseudo second order model for the adsorption.

검토된 흡착 속도 모델식들을 평가하는데 있어서 결정계수(r^2) 값을 계산하는 데 사용한 식들이 서로 다르기 때문에 회귀분석시에 정확도에 크게 영향을 미칠 수 있을 것이다, 이러한 오류를 피하기 위하여 오차함수를 사용하였다. 흡착등온 실험에서 실험 데이터가 흡착 속도식에 적합한지를 평가하기 위하여 오차함수를 사용하였다. 본 연구에서는 Marquardt's percent standard deviation(MPSD)를 사용하여 각각의 흡착 속도 모델식에 적용하였으며, $\Delta q_e(\%)$ 는 아래와 같이 정의된다(Vargas 등, 2011).

$$\Delta q_e(\%) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (q_{e, \text{exp}} - q_{e, \text{cal}})^2}{q_{e, \text{exp}} \cdot (N-1)}} \times 100 \quad (10)$$

여기서, N은 실험 데이터들의 수이며, $q_{e, \text{exp}}$ 는 실험으로부터 구한 평형 흡착량이고, $q_{e, \text{cal}}$ 는 계산으로부터

Table 2. Fitted parameters values using Langmuir surface kinetics model, pseudo first order kinetics model and pseudo second order kinetics model

Co (mg/L)	qe(exp) (mg/g)	Langmuir surface model				Pseudo first order model				Pseudo second order model			
		kd x 10 ⁻³ (1/min)	qe (mg/g)	R ²	Δqe (%)	ki x 10 ⁻² (1/min)	qe (mg/g)	R ²	Δqe (%)	k2 x 10 ⁻³ (g/mg·min)	qe (mg/g)	R ²	Δqe (%)
100	56.72	3.02	53.68	0.986	22.69	6.11	53.52	0.986	22.80	1.01	70.92	0.988	9.44
150	65.84	2.48	61.25	0.960	24.79	7.41	61.25	0.960	24.74	1.24	78.99	0.990	10.95
200	82.07	1.90	74.22	0.988	32.57	7.50	74.19	0.989	32.59	1.30	94.34	0.989	13.99

구한 평형 흡착량이다.

어느 흡착 속도모델식이 흡착계에 가장 적합한 지를 알아보기 위해서는 결정 계수(r^2)값과 함께 Δq_e (%)를 사용하여 분석하는 것이 필요하다. Table 2에서 결정 계수 r^2 의 값을 비교해보면 3가지 모델 모두 r^2 의 값이 0.960 이상의 높은 값을 보이고 있다. 그러나 Δq_e (%)를 비교해보면 Eosin Y의 흡착 속도는 유사 1차 모델식과 Langmuir 표면 속도모델식에 의해서도 설명할 수 있지만 유사 2차 속도식을 가장 잘 만족하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Fig. 4~6의 결과 비교에서도 확인할 수 있으며, Eosin Y의 농도가 증가함에 따라 유사 2차 속도상수 k_2 값과 평형 흡착량도 증가하였는데, 이는 농도가 증가함에 따라 흡착 구동력인 농도차 증가함에 의한 것으로 판단된다.

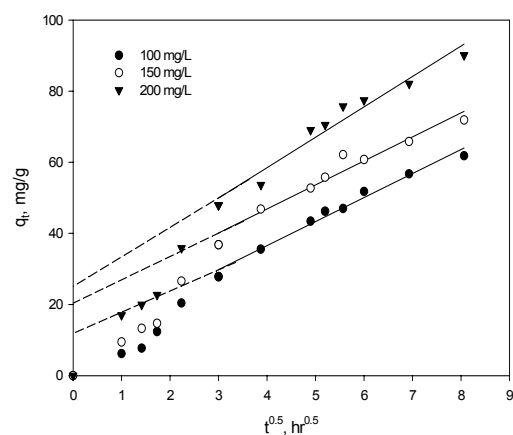
3.4. 흡착 메커니즘

일반적으로 활성탄 입자내부로 흡착질의 확산과정을 고찰해 보면, 흡착과정은 외부물질전달, 입자 내 세공확산, 그리고 흡착반응 3단계로 생각할 수 있다. 여기서 흡착반응이 매우 빠르게 일어난다고 가정하면 물질전달 저항과 세공확산 저항이 총괄 속도를 지배한다고 할 수 있다. 또한 이와 같은 입자내부 확산의 경우에서 속도상수는 다음과 같은 관계식을 통해 구할 수 있다(Weber와 Morris, 1963).

$$q_t = k_i t^{0.5} \quad (11)$$

여기서 q_t 는 시간 t 에서의 흡착용량(mg/g)이며, k_i 는 입자내부 확산속도상수(mg/g hr^{0.5})이고, t 는 시간(hr)이다. 식 (11)에서 $t^{0.5}$ 대 q_t 로 도시하면 직선의 기울기로부터 내부 확산속도 상수 k_i 를 구할 수 있다.

Fig. 7은 q_t 와 $t^{0.5}$ 를 도시한 것으로 넓은 시간영역에서 보면 선형그래프로 간주되지만 원점을 지나지 않는 그래프이다. 이는 활성탄에 의한 Eosin Y의 흡착 메커니즘이 외부물질전달과 입자내 세공확산이 복합적으로 일어나며, 이들이 총괄속도에 율속단계로 관여한다는 것을 의미한다. 즉, 흡착과정이 초기의 외부물질 전달단계에 이어 후반부의 선형영역에서 intraparticle 확산단계가 수반된다는 것을 나타낸다. 따라서 후반부의 선형영역에서의 기울기로부터 intraparticle 확산 속도 상수를 구할 수 있으며, 그래프 절편은 외부물질 전달 저항의 정도를 나타내며, 절편의 크기가 클수록 흡착과정에서 외부물질전달 영역이 크게 기여한다는 것을 의미한다. Eosin Y의 초기 농도를 100, 150 및 200 mg/L로 달리한 경우에 구해진 intraparticle 확산 속도상수 k_i 의 값은 각각 6.76, 6.75 및 8.55 mg/g · min^{0.5}였다.

**Fig. 7.** Plot of q_t vs $t^{0.5}$.

3.5. 흡착반응의 열역학적 해석

엔탈피, 엔트로피, 그리고 자유에너지 변화를 다음과 같이 나타낼 수 있다(Manju 등, 1998).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K_L \quad (12)$$

$$\ln K_L = \ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (13)$$

여기서 ΔG° 는 Gibb's 자유 에너지 변화(kJ/mol), ΔH° 는 엔탈피의 변화(kJ/mol), ΔS° 는 엔트로피의 변화(J/K · mol), T는 온도(K)이며, K_L 는 Langmuir 흡착 상수, R은 기체상수(J/mol · K)이다.

온도변화에 따른 활성탄의 흡착능을 알아보기 위하여 흡착온도를 20°C, 35°C 및 50°C로 달리하여 흡착 평형실험 결과인 Fig. 2와 3에서 보는 바와 같이 온도가 증가할수록 Eosin Y의 흡착량이 증가하는 것을 알 수 있었다. 흡착과정의 열역학적 해석을 위하여 온도 변화에 따른 흡착량의 실험 결과를 식 (13)에 대입하여 1/T 대 $\ln(q_e/C_e)$ 를 도시한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그래프의 기울기로 구한 열역학적 파라미터들의 값은 ΔH° 가 27 kJ/mol, ΔS° 는 94 J/mol · K 그리고 ΔG° 는 -0.68 ~ -3.51 kJ/mol였다. ΔH° 가 27 kJ/mol의 양의 값을 가진다는 것은 Eosin Y가 활성탄에 흡착하는 과정이 흡열반응임을 나타낸다. 또한, ΔG° 가 음의 값을 가진 것으로부터 흡착반응이 자발적인 반응이라는 것을 보여준다. 엔트로피의 변화가 양의 값을

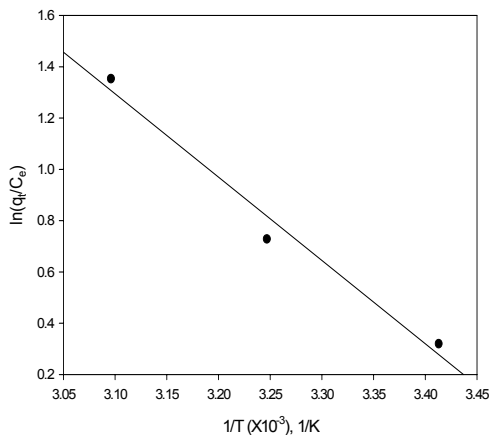


Fig. 8. Plot of $\ln(q_e/C_e)$ against $1/T$.

가지는 것으로 보아 염료가 흡착되는 동안 흡착제와 흡착질과의 경계면에서 무질서도가 증가하는 것으로 사료된다(Sulak 등, 2007).

3.6. pH변화에 따른 영향

pH의 변화에 따라서 Eosin Y의 흡착 제거율과 zeta potential 값의 변화를 살펴본 실험결과를 Fig. 9에 나타내었다. 활성탄의 zeta potential의 값은 pH가 2~4의 낮은 산성영역에서 음(-)에서 양(+)으로 바뀌는 것을 확인할 수 있으며, pH 2.8 부근에서 0이 된다는 것을 알 수 있었다. 그림에서 보는 바와 같이 용액의 pH가 3이하에서는 높은 제거율을 나타내었으나 pH가 5~12로 증가함에 따라 제거율은 감소하였다. 흡착제의 표면전하가 pH 2.8에서 0이므로, 이 pH 이상에서는 표면전하가 양의 값을 가지며, 정전기적 반발로 인해 흡착량이 감소하는 것으로 생각된다.

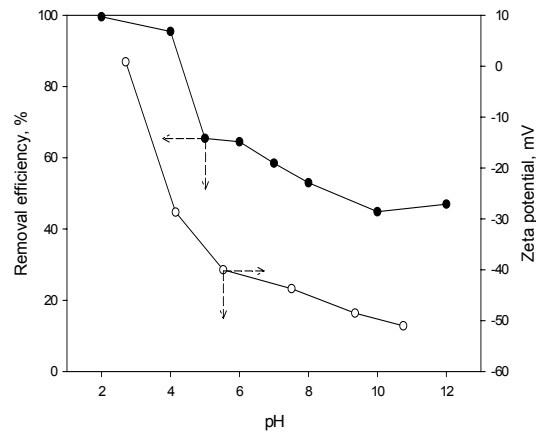


Fig. 9. Effect of the pH on the adsorption of Eosin Y and zeta potential of activated carbon(initial concentration=250 mg/L, activated carbon=1 g/L, agitation speed=200 rpm, temperature=20°C).

3.7. 입자크기의 영향

농도 250 mg/L인 Eosin Y 용액 1 L에 입자 크기가 40/60, 60/80, 80/100 및 100/140 mesh인 활성탄을 각각 0.2 g씩 넣고서 실험한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 활성탄의 흡착량은 활성탄의 입자 크기가 작아질수록 흡착량은 증가하였으며, 이는 입자크기가 작을수록 단위 g당 표면적이 증

가하여 Eosin Y를 흡착할 수 있는 면적이 증가한 것으로 사료된다.

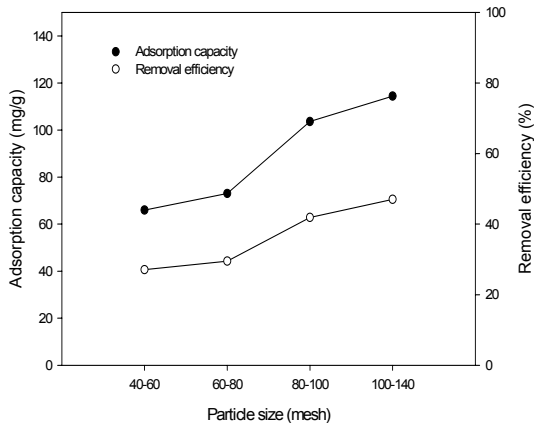


Fig. 10. Effect of the particle size on the adsorption of Eosin Y (initial concentration=250 mg/L, activated carbon=0.2 g/L, agitation speed=200 rpm, temperature=20°C).

3.8. 흡착제 양의 영향

농도 50 mg/L인 Eosin Y 용액 1 L에 활성탄의 주입량을 0.05 g, 0.1 g, 0.15 g 및 0.2 g로 달리하여 실험한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 활성탄의 양이 증가할수록 Eosin Y의 제거율은 증가하였지만 흡착량은 169 mg/g, 157 mg/g, 141 mg/g, 그리고 131 mg/g로 감소하였다.

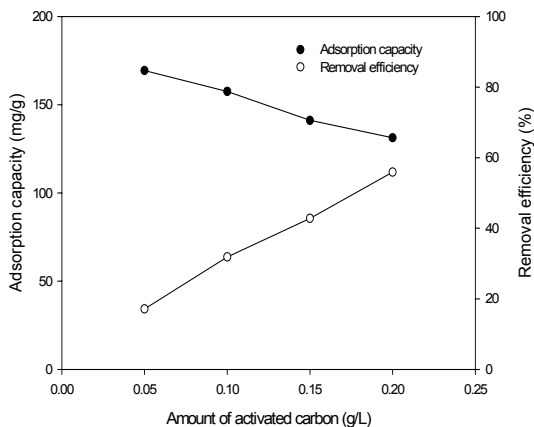


Fig. 11. Effect of adsorbent dosage on the adsorption of Eosin Y (initial concentration=50 mg/L, agitation speed=200 rpm, temperature=20°C).

4. 결론

난분해성 염료인 Eosin Y를 함유한 폐수를 처리하기 위한 방안으로 활성탄을 흡착제로 사용한 회분식 흡착실험으로부터 얻은 결과는 다음과 같았다.

활성탄에 의한 Eosin Y의 흡착은 Langmuir 흡착 등온모델식에 더 잘 일치하였으며, 흡착 속도는 유사 1차 모델식과 Langmuir 표면 속도모델식에 의해서도 설명할 수 있지만 유사 2차 속도식을 가장 잘 만족하는 것을 알 수 있었다. 또한, Eosin Y의 농도가 증가함에 따라 유사 2차 속도상수 k_2 의 값과 평형 흡착량도 증가하였다. 흡착과정은 초기의 외부물질전달단계에 이어서 intraparticle 확산단계가 수반되는 것으로 보여지며, intraparticle 확산속도상수 k_i 의 평균값은 $7.33 \text{ mg/g} \cdot \text{min}^{0.5}$ 으로 구해졌다. Eosin Y의 흡착에서 ΔH° 는 27 kJ/mol 이고, ΔG° 는 $-0.68 \sim -3.51 \text{ kJ/mol}$ 의 값을 가져 Eosin Y가 활성탄에 흡착하는 과정이 흡열반응이고 자발적으로 일어나는 반응임을 알 수 있었다. 용액의 pH가 4이하에서는 높은 제거율을 나타내었으나 pH가 5~12로 증가함에 따라 제거율은 감소하였다. 활성탄의 양이 증가할수록 Eosin Y의 제거율은 증가하였지만 흡착량은 감소하였으며, 입자 크기가 작아질수록 흡착량은 증가하였다.

참고 문헌

- 환경부 수질보전국 산업폐수과, 2005, '04 공장폐수의 발생과 처리, 나래인쇄, 287.
- Asfour, H. M., Fadali, M. M. N., El-Geundi, M. S., 2010, Equilibrium studies on adsorption of basic dyes on hardwood, J. Chem. Technol. Biotechnol., 35A, 21-27.
- Budavari, S., 1996, The Merck Index, 11th ed., Merck & Co. Inc., 564.
- Carliell, C. M., Barclay, S. J., Buckley, C. A., 1996, Treatment of exhausted reactive dye bath effluent using anaerobic digestion: Laboratory and full scale trials, Wat. Res., 22, 225-233.
- Choy, K. K. H., McKay, G., Porter, J. F., 1999, Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon, Resour. Conserv. Recycl., 27, 57-71.
- Crini, G., 2006, Non-conventional low-cost adsorbents

- for dye removal: a review, *Bioresour. Technol.*, 97, 1061-1085.
- Do, D. D., 1998, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press.
- Du, W. L., Xu, Z. R., Xin, Y. H., Xu, Y. L., Miao, Z. G., 2008, Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan nanoparticles for Eosin Y as a model anionic dye, *J. Hazard. Mater.*, 153, 152-156.
- Gurr, E., 1971, *Synthetic Dyes in Biology, Medicine and Chemistry*, 1st ed., Academic Press, London, 134-165.
- Huang, X. Y., Bin, J. P., Bu, H. T., Jiang, G. B., 2011, Removal of anionic dye Eosin Y from aqueous solution using ethylenediamine modified chitosan, *Carbohydrate Polymers*, 84, 1350-1356.
- Ismadji, S., Bhatia, S. K., 2000, Adsorption of flavour esters on granular activated carbon, *Can. J. Chem. Eng.*, 78, 892-901.
- Lee, J. J., 2010, Adsorption removal of Eosin Y by granular activated carbon (in korean), *Clean Technolgy*, 16, 277-283.
- Manju, G. N., Raji, C., Aniruddhan, T. S., 1998, Evaluation of coconut husk carbon for the removal of arsenic from water, *Wat. Res.*, 32, 3062-3070.
- McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banat, I. M., Marchant, R., Smyth, W. F., 2001, Microbial decolourisation and degradation of textile dyes, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 56, 81-87.
- Mittal, A. K., Gupta, S. K., 1996, Biosorption of cationic dyes by dead *Macro fungus fomitopsis Carnea*: Batch Studies, *Wat. Sci. Technol.*, 34, 81-87.
- Purkait, M. K., DasGupta, S., De, S., 2005, Adsorption of eosin dye on activated carbon and its surfactant based desorption, *J. Environ. Manage.*, 76, 135-142.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Biores, Technol.*, 77, 247-255.
- Slokar, Y. M., Majcen, L., Marechal, A., 1999, Methods of decoloration of textile wastewaters, *Dyes Pigm.*, 37, 355-356.
- Sulak, M. T., Demirbas, E., Kobya, M., 2007, Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran, *Biosource Technology*, 98, 2590-2598.
- Vargas, A. M. M., Cazetta, A. L., Kunita, M. H., Silva, T. L., Almeida, V. C., 2011, Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models, *Chem. Eng. Jour.*, 168, 722-730.
- Weber, W. J., Morris, J. C., 1963, Kinetics of adsorption on carbon solution, *J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 89, 31-39.
- Zumriye, A., 2005, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a Review, *Process Biochem.*, 40, 997-1026.