

폐감귤박으로 만든 활성탄을 이용한 염료 Eosin Y 흡착에서 반응표면 모델링

감상규* · 이민규[†]

부경대학교 화학공학과, *제주대학교 환경공학과
(2017년 12월 27일 접수, 2018년 2월 2일 심사, 2018년 2월 11일 채택)

Response Surface Modeling for the Adsorption of Dye Eosin Y by Activated Carbon Prepared from Waste Citrus Peel

Sang-Kyu Kam* and Min-Gyu Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, 365 Sinseon-ro, Nam-Gu, Busan 48547, Korea
*Department of Environmental Engineering, Jeju National University, 102 Jejudaehak-ro, Jeju-si, Jeju Special Self-Governing Province 63243, Korea

(Received December 27, 2017; Revised February 2, 2018; Accepted February 11, 2018)

초 록

반응 표면법(RSM)과 Box-Behnken 설계(BBD) 통계 방법을 사용하여 폐감귤박으로 만든 활성탄(WCAC)에 의한 염료 Eosin Y의 흡착을 검토하였다. 실험은 Eosin Y의 농도(Conc. : 30~50 mg/L), 용액 온도(Temp. : 293~313 K) 및 흡착제 투여량(Dose : 0.05~0.150 g/L)의 3가지 입력 변수를 가진 BBD에 따라 수행하였다. 염료 Eosin Y 제거에 대해 얻어진 2차 다항식 모델의 회귀분석 결정계수(R^2) 값이 0.9851이고 적합성 결여(Lack of fit)의 p 값은 0.342로 실험 데이터는 2차 다항식 모델에 잘 부합하였다. 염료 농도 50 mg/L, 온도 333 K 및 흡착제 투여량 0.1056 g에서 최적 염료 흡착량 59.3 mg/g이 얻어졌다. WCAC에 의한 Eosin Y의 흡착공정은 유사 2차 속도식에 의해 잘 기술되었으며, 등온 실험 결과는 Langmuir 모델을 따랐다.

Abstract

The adsorption of Eosin Y by the activated carbon (WCAC) prepared from waste citrus peel was investigated by using response surface methodology (RSM) and Box-Behnken design (BBD) statistical procedures. Experiments were carried out as per BBD with three input parameters, the Eosin Y concentration (Conc. : 30~50 mg/L), the solution temperature (Temp. : 293~313 K), and the adsorbent dose (Dose : 0.05~0.15 g/L). Regression analysis showed a good fit of the experimental data to the second-order polynomial model with coefficients of the determination (R^2) value of 0.9851 and P-value (Lack of fit) of 0.342. An optimum dye uptake of 59.3 mg/g was achieved at the dye concentration of 50 mg/L, the temperature of 333 K, and the adsorbent dose of 0.1056 g. The adsorption process of Eosin Y by WCAC can be well described by the pseudo second order kinetic model. The experimental data followed the Langmuir isotherm model.

Keywords: adsorption, eosin Y, activated carbon, citrus peel waste, response surface methodology

1. 서 론

섬유, 고무, 플라스틱, 화장품, 종이 등과 같은 산업에서는 제품의 색상을 위해 염료를 사용하고 이러한 산업의 폐수 속에는 염료가 포함되어 있다[1-3]. 폐수에 포함된 염료는 아주 작은 양의 농도로도 눈에 쉽게 띠지만 아니라, 물속으로의 햇빛의 침투를 방해하여 광합성을 방해하고 수생태계 및 인간에게 해로운 영향을 미친다[4,5]. 또한 염료는 사람의 몸에 접촉하거나 섭취, 흡입됨으로써 암을 발생시키는

발암성물질로 알려져 있으며 돌연변이를 유발하는 것으로 알려져 있다[6]. 염료 중 Eosin Y는 2-(2,4,5,7-tetrabromo-6-oxido-3-oxo-3H-xanthen-9-yl)benzoate로도 불리는 붉은색을 띠는 친수성 음이온 염료로, 붉은색 잉크, 크레용, 특수염료의 착색제나 분석용 시약으로도 사용되는 염료이다[7,8]. Eosin Y는 섭취 또는 호흡기로 흡입하거나 피부부를 통해 흡수하게 되면 점막독성, 구토, 설사를 비롯한 뇌와 신체의 장기에 손상을 일으키는 유해한 독성물질이다[9].

대부분의 염료는 반응에 안정적이고 난분해성 분자로 된 합성염료이기 때문에 기존의 생물학적 처리공정은 폐수 속의 염료 제거에 큰 효과를 보이지 않는다[1]. 흡착은 공정 중 슬러지가 생기지 않으며, 간단한 조작, 독성물질에 대한 강한 내구성, 고농도의 염료도 제거할 수 있기 때문에 폐수 속의 염료제거에 가장 효과적인 방법 중 하나이다. 흡착제 중에 활성탄은 넓은 표면적, 미세 기공구조, 높은 흡착용량 및

[†] Corresponding Author: Pukyong National University, Department of Chemical Engineering, 365 Sinseon-ro, Nam-Gu, Busan 48547, Korea
Tel: +82-51-629-6435 e-mail: mglee@pknu.ac.kr

Table 1. Independent Variables of the Box-Behnken Design

Variables	Level		
	Low (-1)	Middle (0)	High (+1)
Conc (mg/L)	30	40	50
Temp (K)	293	313	333
Dose (g)	0.05	0.1	0.15

표면반응성 때문에 가장 널리 사용되는 흡착제이지만[10], 시판되는 활성탄은 가격이 비싸기 때문에 저렴한 물질에 대한 관심이 증가하고 있다. Ho와 Mckay[11]는 토탄(peat), Elemen 등[12]은 organoclay, Nawaz 등[13]은 땅콩껍질(peanut hull), Ozacar와 Sengil[14]은 소나무 톱밥(pine sawdust), Low와 Lee[15]는 왕겨(rice husk), Borah 등[16]은 홍차 찌꺼기(tea waste)와 같은 저가의 물질을 이용해 폐수의 염료 제거에 대한 연구가 수행하였다. 또한, Mafrá 등[17]은 브라질의 대표적인 농업 폐기물인 오렌지 껍질을 이용해 염료인 Remazol brilliant blue를 제거하는 연구를 하였고, Ponnusamy 등[18]은 인도의 대표 농업 폐기물인 캐슈넛 껍질을 이용해 만든 활성탄으로 methylene blue를 제거하는 연구를 하였다. 본 연구자들은 선행 연구에서 대표 농업 폐기물인 폐감귤박을 이용하여 활성탄을 제조하고 이를 흡착제로 사용하여 VOC와 악취물질을 제거하는 연구를 수행하였다[19-21].

따라서 본 연구에서는 폐감귤박을 이용하여 만든 활성탄(WCAC, waste citrus peel based activated carbon)을 흡착제로 사용하여 난분해성 염료인 Eosin Y의 흡착특성을 조사하였으며, 실험계획법의 하나인 반응표면분석을 이용하여 흡착에 영향을 주는 독립변수들의 영향을 살펴보고 최적조건을 검토하였다. 또한, WCAC에 의한 Eosin Y의 흡착속도 및 흡착등온 해석을 하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

본 연구에서 흡착제는 국내 제주지역에서 생산되는 폐감귤박을 이용하여 선행 연구[19]에서와 같이 제조한 활성탄을 사용하였다. 폐감귤박 시료를 진공 동결건조기로 72 h 처리하여 수분을 완전히 제거한 후 일정한 크기로 분쇄하여 300 °C에서 1.5 h 동안 탄화시킨 다음에 KOH를 활성화제로 하여 WCAC를 제조하였다. 제조한 WCAC는 분쇄하여 70/80 mesh인 것을 사용하였으며, WCAC의 비표면적은 1,527 m²/g, 기공 부피는 1.004 cm³/g, 평균 기공크기는 20.7 Å이었다. 흡착 질료는 Eosin Y (Junsei, EP)를 사용했으며, 증류수를 이용하여 1,000 mg/L의 stock solution을 제조하여 사용하였다.

2.2. 실험 방법

흡착실험은 회분식으로 수행하였으며, 500 mL 삼각플라스크에 일정한 양의 염료 용액과 활성탄을 넣고 수평진탕기(Johnam, JF-FS-2500)를 이용하여 180 rpm으로 교반시키며 일정시간 간격으로 시료를 채취하였으며, 흡착평형실험에서는 24 h 후에 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 원심분리기(Eppendorf Centrifuge 5415c)를 이용해 10,000 rpm으로 5 min 동안 원심분리한 후 상등액을 채취하여 UV/VIS 분광광도계(Shimadzu, UV-mini 1240)를 사용하여 520 nm 파장에서 흡광도를 측정하여 Eosin Y의 농도를 구하였다. 용액의 pH는 0.01 M HCl과 0.01 M NaOH를 사용하여 조절하였으며, 용액의 pH는 pH meter (Istek, AJ-7724)를 이용하여 측정하였다. 온도변화 실험은 shaking in-

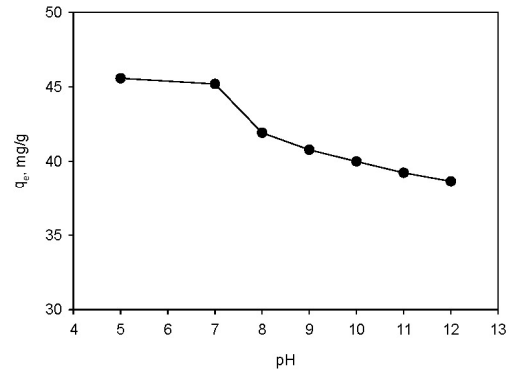


Figure 1. Effect of pH on the adsorption of Eosin Y by WCAC (concentration = 50 mg/L, WCAC = 0.1 g/200 mL, temperature = 293 K).

cubator (Vision Scientific, K.M.C-8480SFN)를 이용하여 수행하였다. WCAC에 의한 Eosin Y의 흡착량은 다음과 같이 구하였다.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

여기서 q_e는 평형 흡착량(mg/g), C₀는 초기 농도(mg/L), C_e는 평형 농도(mg/L), V는 용액의 부피(L), m는 흡착제의 양(g)이다.

2.3. 실험계획법

반응표면방법(RSM, response surface modeling)은 여러 가지 수많은 요인들과 그 요인들 간의 상호작용이 반응에 미치는 영향을 수학적, 통계적으로 분석하는 방법이다. WCAC에 의한 Eosin Y의 흡착 특성을 알아보기 위하여 실험계획은 RSM에서 가장 많이 쓰이는 방법 중 하나인 Box-Behnken Design (BBD)을 이용하였다. WCAC에 의한 Eosin Y의 흡착에서 가장 큰 영향을 미치는 변수라고 판단한 염료 Eosin Y의 농도, 용액의 온도, 흡착제 양을 각각 Conc, Temp 및 Dose로 정하고 독립변수로 사용하였으며, 각 독립변수의 실험범위에 대해 최저, 중간, 최고 수준을 Table 1과 같이 설정하였다. 실험결과 반응치로는 Eosin Y의 흡착량(mg/g)을 선정하였으며, Minitab 16 (Minitab Inc.)을 사용하여 통계적 해석과 Eosin Y의 흡착에 있어서 선택된 변수들이 어떻게 영향을 끼치고 어떤 조건이 최적의 조건인지를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. pH의 영향

pH의 변화에 따라서 Eosin Y의 흡착량의 변화를 살펴본 실험 결과를 Figure 1에 나타내었다. 그림을 보면 pH가 5에서 12로 증가함에 따라 흡착량은 감소하였다. 또한 pH가 5~7의 산성영역에서는 흡착량의 차이가 거의 없으나, pH 7 이상의 알칼리성 영역으로 갈수록 흡착량이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 Eosin Y가 음이온 염료로서 pH가 낮은 산성영역에서는 활성탄의 흡착표면과 정전기적 인력으로 인하여 흡착이 잘 일어나고, 용액이 pH가 증가할수록 용액속의 OH⁻가 증가하게 되어 Eosin Y와 흡착표면에서 경쟁이온으로 작용하기 때문에 흡착량이 낮아지는 것으로 사료된다[7]. 이러한 결과는 Lee 등[8]이 S사의 입상 활성탄으로 Eosin Y의 흡착연구, Borah 등[16]이 홍차 찌꺼기로 만든 활성탄을 이용한 Eosin Y의 제거연구 및 Purkait 등[22]의 활성탄으로 염료 Eosin의 흡착 연구에서와 유사하였다.

Table 2. Comparison of Kinetic Parameters for the Adsorption of Eosin Y by WCAC

C ₀ (mg/L)	q _{e,exp} (mg/g)	Pseudo-1st-order			Pseudo-2nd-order		
		q _e (mg/g)	k ₁ (1/min)	R ²	q _e (mg/g)	k ₂ × 10 ³ (g/mg · min)	R ²
20	38.19	35.81	0.0146	0.9833	43.67	0.5447	0.9911
30	45.06	42.82	0.0134	0.9774	51.81	0.4054	0.9856
40	50.42	49.00	0.0154	0.9491	56.82	0.4425	0.9835
50	51.89	49.41	0.0153	0.9549	58.14	0.4592	0.9852
60	52.98	49.19	0.0154	0.9553	58.48	0.5022	0.9852
70	53.89	50.61	0.0165	0.9425	59.52	0.5259	0.9898

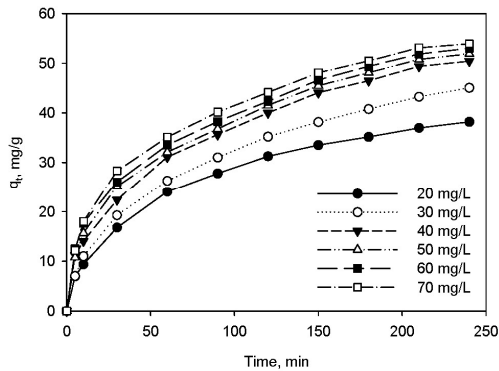


Figure 2. Effect of the contact time on the adsorption of Eosin Y by WCAC (WCAC = 0.1 g/0.2 L, pH = 6, temperature = 293 K).

3.2. 흡착 시간에 따른 영향

Eosin Y에 대한 WCAC의 흡착특성을 알아보기 위하여 Eosin Y의 초기농도를 20~70 mg/L로 달리한 용액을 4 h 동안 활성탄과 접촉시키며 시간에 따른 Eosin Y의 농도 변화 실험 결과를 Figure 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 흡착량은 초기농도가 높을수록 증가하였는데 이는 농도가 증가할수록 농도차이에 의한 물질전달 구동력이 증가하여 흡착량이 증가한 것으로 사료된다. Eosin Y의 흡착에서 초기에는 흡착이 빠르게 일어났지만, 시간이 지날수록 흡착되는 속도가 서서히 감소하였는데 이는 흡착초기에는 활성탄 표면에 비어있는 활성점이 많아 흡착이 쉽고 빠르게 일어나지만 시간이 지남에 따라 표면에 비어있는 활성점이 줄어들게 되어 흡착속도가 줄어드는 것으로 사료된다. 이러한 결과는 Lee 등[8]이 S사의 입상 활성탄으로 Eosin Y의 제거연구와 Borah 등[16]의 홍차 찌꺼기로 만든 활성탄으로 Eosin Y의 제거 연구에서의 결과와 유사하였다.

3.3. 흡착 속도 해석

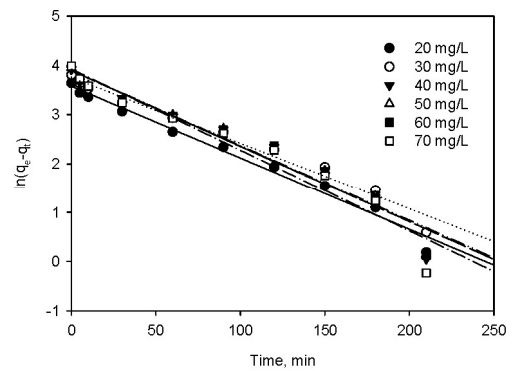
흡착속도를 검토하기 위하여 유사 1차 속도식, 유사 2차 속도식을 사용하였다.

유사 1차 속도 모델의 식은 다음과 같다[23].

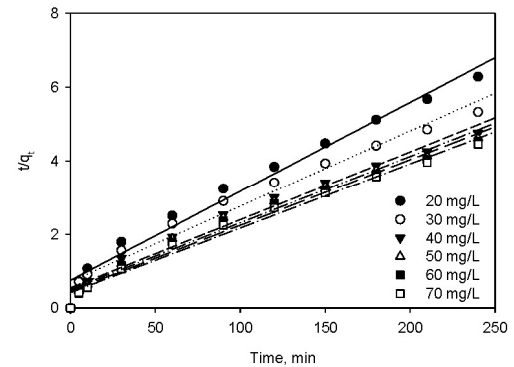
$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{2}$$

식 (2)를 적분하면 다음과 같다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{3}$$



(a) Pseudo-first-order



(b) Pseudo-second-order

Figure 3. Plots of (a) pseudo-first-order and (b) pseudo-second-order kinetics for the adsorption of Eosin Y by WCAC.

여기서 k₁은 유사 1차 속도상수(1/min), q_t는 시간 t에서의 흡착량 (mg/g), q_e는 평형에서의 흡착량(mg/g)이다.

유사 2차 속도식은 다음과 같이 나타내진다[11].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \tag{4}$$

여기서 k₂는 유사 2차 속도상수(g/mg · min)이다. 식 (6)를 적분하면 다음과 같다.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q} t \tag{5}$$

Table 3. Comparison of Adsorption Isotherm Constants for the Adsorption of Eosin Y by WCAC

Temperature (K)	Langmuir			Freundlich		
	q _m (mg/g)	k _L (L/mg)	R ²	k _F ((mg/g)(L/mg) ^{1/n})	n	R ²
293	51.02	0.5326	0.9996	30.524	7.66	0.9721
313	57.14	0.7919	0.9999	35.723	7.87	0.9528
333	59.88	1.9647	0.9998	43.562	9.13	0.8345

Table 4. Comparison of Maximum Adsorption Capacities of Activated Carbons Produced from Various Raw Materials

Raw materials	Dyes	q _m (mg/g)	References
Peanut hull	Sunset yellow	13.99	Gong et al.[30]
Palm kernel fiber	Crystal violet	78.9	El-Sayed[29]
Rice husk	Indigo carmine	29.28	Lakshmi et al.[31]
Orange peel	Acid violet 17	19.88	Sivaraj et al.[34]
Orange peel	Methylene blue	11.62	Mafra et al.[17]
Banana peel	Congo red	18.2	Annadurai et al.[33]
Jute fiber	Eosin Yellow	31.49	Porkodi and Kumar[32]
Citrus peel	Eosin Yellow	51.02	This study

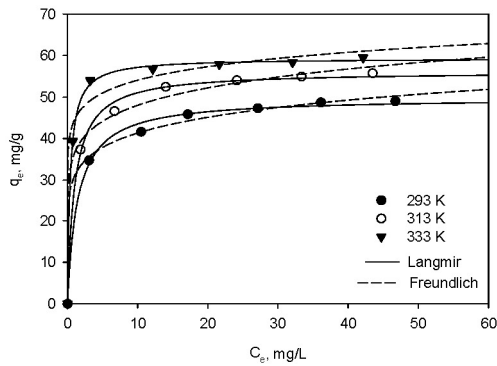


Figure 4. Adsorption isotherms for the adsorption of Eosin Y by WCAC at different temperatures (WCAC = 0.1 g/0.2 L, pH = 6).

Figure 2의 실험데이터를 식 (3)과 식 (5)에 적용한 결과를 Figure 3에 나타내었으며, 이로부터 구한 파라미터 값들을 Table 2에 나타내었다. 활성탄에 의한 Eosin Y의 흡착 자료를 유사 1차 속도식에 적용한 경우에는 결정계수(R²) 값이 0.9425~0.9833이었으며, 유사 2차 속도식에 적용한 경우는 0.9835~0.9911이었다. 따라서 WCAC에 의한 Eosin Y의 흡착공정은 유사 2차 속도식에 더 잘 만족하였다. Lee 등 [8]이 S사의 입상 활성탄을 이용한 Eosin Y의 흡착연구, Borah 등[16]의 홍차 찌꺼기를 이용하여 만든 활성탄을 이용한 Eosin Y의 흡착연구에서도 유사 2차 속도식에 잘 맞는다고 하였다. 또한 Eosin Y의 초기 농도가 20 mg/L에서 70 mg/L으로 증가함에 따라 흡착량은 38.19 mg/g에서 53.89 mg/g으로 증가하는 결과를 보였다. 이는 농도가 증가함에 따라 물질 전달구동력인 농도차가 증가함에 따라 흡착량이 증가한 것으로 사료된다.

3.4. 흡착 등온식

WCAC에 의한 Eosin Y의 등온흡착 실험결과를 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식에 적용하여 검토하였다.

일반적으로 Langmuir 등온식은 단분자층 흡착을 가정하여 나타낸 것으로 다음과 같이 표현된다[24].

$$q_e = \frac{k_L q_m C_e}{1 + k_L C_e} \tag{4}$$

식 (4)를 선형식으로 나타내면 다음과 같이 된다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{k_L q_m} \tag{5}$$

여기서 q_m은 최대 흡착량(mg/g), k_L는 Langmuir 상수, C_e는 평형 흡착농도(mg/L), q_e는 평형 흡착량 (mg/g)이다.

Freundlich 등온식은 흡착이 다분자층으로 이루어지며 흡착력이 지수적으로 감소된다는 개념을 도입한 식으로 다음과 같이 표현된다[25].

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \tag{6}$$

식 (6)을 선형식으로 나타내면 다음과 같이 된다.

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{7}$$

여기서 k_F는 Freundlich 상수((mg/g)(L/mg)^{1/n})이며, 1/n은 흡착 강도를 나타내는 상수이다.

Figure 4는 용액의 온도를 293~333 K로 달리하여 행한 Eosin Y의 흡착평형 실험으로부터 얻은 실험결과와 이들 실험데이터를 식 (5)와 식 (7)에 적용하여 구한 파라미터 값들을 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보듯이 Eosin Y의 흡착데이터를 Langmuir 등온식에 적용한 결과 R² 값이 0.9996~0.9998이었으며, Freundlich 등온식에 적용하였을 때는 R² 값이 0.8345~0.9721으로 WCAC에 의한 Eosin Y의 흡착공정

Table 5. Box-Behnken Experimental Design and Its Experimental and Predicted Values of Y

Run	Variables			Responses, Y (mg/g)	
	Conc (mg/L)	Temp (K)	Dose (g)	Experimental	Predicted
1	30	293	0.1	41.654	40.4875
2	50	293	0.1	47.308	45.8312
3	30	333	0.1	54	55.4767
4	50	333	0.1	57.885	59.0515
5	30	313	0.05	32.972	32.2966
6	50	313	0.05	35.140	34.7749
7	30	313	0.15	34.991	35.3561
8	50	313	0.15	41.121	41.7964
9	40	293	0.05	23.028	24.8699
10	40	333	0.05	39.776	38.9746
11	40	293	0.15	29.109	29.9104
12	40	333	0.15	45.857	44.0151
13	40	313	0.1	52.462	52.0237
14	40	313	0.1	53.381	52.0237
15	40	313	0.1	50.228	52.0237

Table 6. ANOVA of the Quadratic Model

Source	DF	Seq. SS	MSS	F value	p value	Remarks
Model	9	1428.82	158.758	36.77	0.000	Significant
Linear	3	488.47	162.824	37.71	0.001	Significant
Conc	1	39.77	39.770	9.21	0.029	Significant
Temp	1	397.89	397.888	92.15	0.000	Significant
Dose	1	50.81	50.813	11.77	0.019	Significant
Interaction	3	4.71	1.569	0.36	0.783	
Conc · Temp	1	0.78	0.782	0.18	0.688	
Conc · Dose	1	3.92	3.924	0.91	0.384	
Temp · Dose	1	0.00	0.00	0.00	1.0	
Square	3	935.65	311.882	72.23	0.000	Significant
Conc ²	1	0.04	0.036	0.01	0.930	
Temp ²	1	10.83	10.831	2.51	0.174	
Dose ²	1	929.75	929.753	215.32	0.000	Significant
Residual Error	5	21.59	4.318			
Lack of fit	3	16.33	5.444	2.07	0.342	
Pure error	2	5.26	2.629			
Total	14	1450.41		R ²	adj-R ²	pred-R ²
				0.9851	0.8117	0.9583

DF : Degree of freedom, Seq. SS : Sum of square, MSS : Mean sum of squares.

은 Langmuir 등온식에 더 적합한 것으로 나타났다. Langmuir 등온식으로부터 얻어진 Eosin Y의 최대 흡착량은 온도가 293 K에서 333 K로 증가함에 따라 51.02에서 59.98 mg/g으로 증가하였다. Demirbas[26]의 농산물을 원료로 제조한 활성탄에 의한 수용액 중의 염료 흡착 연구, Gong 등[27]의 톱밥에 의한 메틸렌 블루의 흡착 연구에서도 본 연구에서와 마찬가지로 온도가 증가함에 따라 염료의 흡착량이 증가하였다고 하였으며, Hema와 Arivoli[28]은 온도가 증가함에 따라 흡착량이 증가하는 것은 염료가 흡착제에 흡착되는 것은 화학 흡착보다는 물리

적 흡착에 의한 것이라고 하였다.

Table 4는 농업 폐기물을 이용하여 만든 활성탄으로 염료제거 연구를 한 타 연구자들의 실험결과를 본 연구와 비교하여 나타낸 것이다. Table 4에서 보면, El-Sayed[29]이 palm kernel fiber로 crystal violet를 제거시 흡착량이 78.9 mg/g로 본 연구에서 Eosin Y의 흡착량보다 높았으나, 기타 땅콩껍질[30], 왕겨[31], 황마[32], 바나나[33] 및 오렌지 껍질[17,34]로 제조한 활성탄의 경우보다는 높은 흡착량을 보였다.

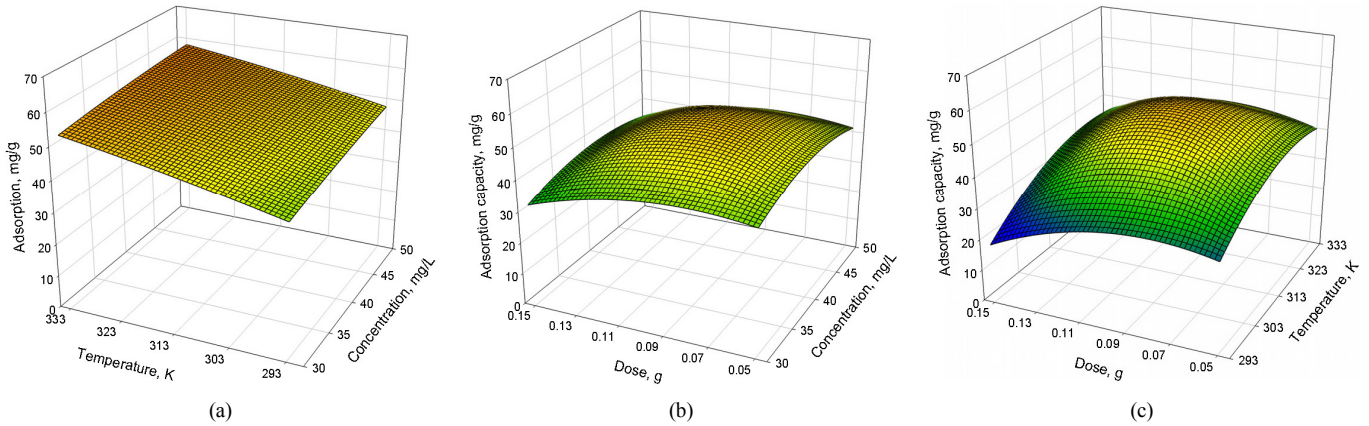


Figure 5. The 3D plots showing effect of (a) temperature and concentration, (b) dose and concentration, and (c) temperature and adsorbent dose for the adsorption of Eosin Y by WCAC.

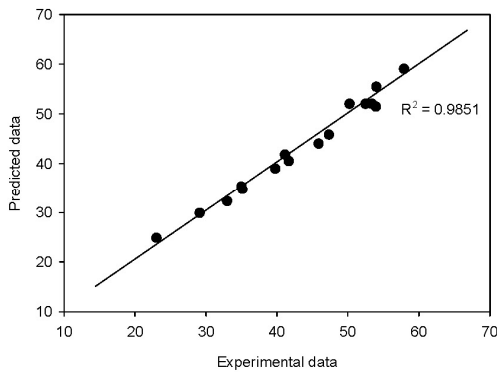


Figure 6. Comparison between the experiment data and predicted data of the RSM for adsorption of Eosin Y by WCAC.

3.5. 반응표면 분석법

Minitab 16 (Minitab Inc.)을 사용하여 Table 1에 주어진 독립변수와 수준을 BBD법으로 설계한 실험 계획표와 실험순서에 따라 실험을 수행하여 얻은 반응치인 Eosin Y의 흡착량을 Table 5에 나타내었다. 설계된 실험으로 얻은 흡착량(Y)과 독립변수 사이의 상관관계는 다음과 같은 2차 다항식으로 얻어졌다.

$$Y = 52.02 + 2.23[Conc] + 7.05[Temp] + 2.52[Dose] - 0.44[Conc][Temp] + 0.99[Conc][Dose] - 0.1[Conc]^2 - 1.71[Temp]^2 - 15.87[Dose]^2 \quad (8)$$

Table 6은 본 연구에서 염료 Eosin Y 제거에 대한 ANOVA(분산분석) 결과를 나타낸 것이다. Table 6에서 보듯이 다항식 모델의 적합성을 판단하기 위한 R²는 0.9851이었으며, 수정 결정계수(adj-R²)의 값은 0.9583으로 본 모델은 적합성이 양호한 것으로 판단된다. 본 연구에서 염료 Eosin Y 제거에 대해 얻어진 모델은 온도와 흡착제 양과 같은 개별적 변수들은 p 값이 각각 0.000 및 0.019로 높은 신뢰수준으로 유의하였으나, 흡착제 양의 2차항 계수(p = 0.000)는 염료의 초기농도와 온도의 2차항에 계수에 비하여 유의하였다. 또한, 적합성 결여(Lack of fit)의 p 값은 0.342로 ANOVA 절차에서 얻어진 모델이 적절하다는 것을 알 수 있었다.

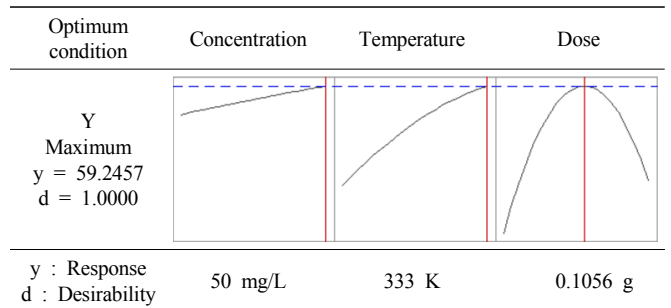


Figure 7. Optimization plots for the adsorption of Eosin Y by WCAC.

Figure 5(a)는 WCAC의 주입양이 0.1 g으로 일정한 경우에 염료 Eosin Y의 농도와 용액의 온도가 반응값(흡착량)에 어떤 영향을 미치는지를 나타낸 그래프이다. 그림에서 보듯이 농도와 온도가 증가함에 따라 흡착량이 증가하지만 농도에 따른 반응값의 증가보다 온도에 따른 반응값의 증가 정도가 큰 것으로 나타났다. 그리고 Figure 5(b)는 용액의 온도가 313 K으로 일정한 경우에 농도와 흡착제의 양에 따라 반응값이 어떻게 변하는지를 나타낸 그래프이다. 그림에서 보듯이 Eosin Y의 초기농도가 증가할수록 흡착량은 증가하고 흡착제의 양이 증가함에 따라서는 감소하였다. Figure 5(c)는 Eosin Y의 농도가 40 mg/L로 일정한 경우에 온도와 흡착제의 양에 따라 반응값에 얼마나 영향을 미치는지를 나타낸 것이다. 다른 그림과 마찬가지로 온도가 증가함에 따라 흡착량이 증가하고, 흡착제 양이 증가할수록 Eosin Y의 흡착량이 감소하는 경향을 보였다.

Figure 6은 반응표면분석법을 통해 예측된 Eosin Y의 제거효율에 대한 실제 실험값과 모델에 의한 예측값이 어느 정도의 유의성을 보이는지를 나타낸 것으로 R² = 0.9851로 직선 부근에 실험값이 분포되어 있어 예측값과 실제값이 유사함을 확인할 수 있었다.

Figure 7은 반응최적화 도구(response optimizer)를 통하여 흡착반응의 인자에 대한 최적조건을 도출한 결과이다. Figure 7에서 보듯이 농도 50 mg/L, 온도 333 K, 흡착제 양 0.1056 g의 최적 조건에서 Eosin Y의 흡착량은 약 59.3 mg/g으로 기대할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 폐감귤박으로 만든 활성탄(WCAC)을 흡착제로 사용한 난분해성 염료 Eosin Y의 제거 시에 반응 표면법(RSM)과 Box-Behnken 설계법(BBD)을 사용하여 염료 Eosin Y의 제거율과 Eosin Y의 농도, 용액의 온도 및 흡착제 투여량과 같은 파라미터 간의 관계를 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

WCAC에 의한 Eosin Y의 흡착은 pH 5~7에서는 흡착능이 비교적 높았으나, pH 8~12에서는 흡착능이 감소하였다. 흡착실험결과를 유사 1차 속도식보다 유사 2차 속도 모델식에 잘 부합하였다. 등온 흡착 실험결과는 Langmuir 등온식에 잘 맞았으며, Langmuir 등온식으로부터 구한 Eosin Y의 최대 흡착량은 293~333 K에서 각각 54.95~74.93 mg/g이었다. 염료 Eosin Y의 흡착량과 독립변수 사이의 상관관계는 2차 다항식으로 얻어졌으며, 얻어진 2차 다항식 모델의 회귀 분석 결정 계수(R^2) 값이 0.9851이고 적합성 결여(Lack of fit)의 p 값은 0.342로 실험 데이터는 2차 다항식 모델에 잘 부합하였다. WCAC에 의한 Eosin Y의 흡착에서 온도의 영향이 큰 것을 알 수 있었으며, 염료 Eosin Y의 농도 50 mg/L, 용액의 온도 333 K, 흡착제 양 0.1056 g인 최적조건에서 Eosin Y의 흡착량은 약 59.3 mg/g이었다.

References

1. S. S. Azhar, A. G. Liew, D. Suhardy, K. F. Hafiz, and M. D. I. Hatim, Dye removal from aqueous solution by using adsorption on treated sugarcane bagasse, *Am. J. Appl. Sci.*, **2**, 1499-1503 (2005).
2. G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresour. Technol.*, **97**, 1061-1085 (2006).
3. C. Namasivayam, N. Muniasamy, K. Gayatri, M. Rani, and K. Ranganathan, Removal of dyes from aqueous solutions by cellulose waste orange peel, *Bioresour. Technol.*, **57**, 37-43 (1996).
4. M. Arami, N. Y. Limaee, N. M. Mahmoodi, and N. S. Tabrizi, Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies, *J. Colloid Interface Sci.*, **288**, 371-376 (2005).
5. V. Gómez, M. S. Larrechi, and M. P. Callao, Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon, *Chemosphere*, **69**, 1151-1158 (2007).
6. R. Ahmad, Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP), *J. Hazard. Mater.*, **171**, 767-773 (2009).
7. T. Anitha, K. P. Senthil, and K. K. Sathish, Synthesis of nano-sized chitosan blended polyvinyl alcohol for the removal of eosin yellow dye from aqueous solution, *J. Water Process Eng.*, **13**, 127-136 (2016).
8. M. G. Lee, S. K. Kam, and K. H. Suh, Adsorption of non-degradable eosin Y by activated carbon, *J. Environ. Sci. Int.*, **21**, 623-631 (2012).
9. S. Budavari, *The Merck Index*, 11th ed., Merck & Co., 564, NJ, USA (1996).
10. S. H. Jang and E. H. Kim, A fundamental study color removal of dyeing wastewater using low cost adsorbents, *Korean J. Sanit.*, **14**, 40-45 (1999).
11. Y. S. Ho and G. McKay, Batch lead (II) removal from aqueous solution by peat: Equilibrium and kinetics, *Process Saf. Environ. Prot.*, **77**, 165-173 (1999).
12. S. Elemen, E. P. Akçakoca Kumbasar, and S. Yapar, Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network, *Dyes Pigm.*, **95**, 102-111 (2012).
13. S. Nawaz, H. N. Bhatti, T. H. Bokhari, and S. Sadaf, Removal of novacron golden yellow dye from aqueous solutions by low-cost agricultural waste: batch and fixed bed study, *Chem. Ecol.*, **30**, 52-65 (2014).
14. M. Özacar and İ. A. Şengil, Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust, *Bioresour. Technol.*, **96**, 791-795 (2005).
15. K. S. Low and C. K. Lee, Quaternized rice husk as sorbent for reactive dyes, *Bioresour. Technol.*, **61**, 121-125 (1997).
16. L. Borah, M. Goswami, and P. Phukan, Adsorption of methylene blue and eosin yellow using porous carbon prepared from tea waste: Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics study, *J. Environ. Chem. Eng.*, **3**, 1018-1028 (2015).
17. M. R. Mafra, L. Igarashi-Mafra, L. Zuim, É. C. Vasques, and M. A. Ferreira, Adsorption of remazol brilliant blue on an orange peel adsorbent, *Braz. J. Chem. Eng.*, **30**, 657-665 (2013).
18. S. K. Ponnusamy, R. Subramaniam, and S. Kannaiyan, Removal of methylene blue dye from aqueous solution by activated carvon prepared from cashew nut shell as a new low cost adsorbent, *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 149-155 (2010).
19. S. K. Kam, K. H. Kang, and M. G. Lee, Adsorption characteristics of activated carbon prepared from waste citrus peels by KOH activation, *Appl. Chem. Eng.*, **28**(6), 649-654 (2017).
20. S. K. Kam, K. H. Kang, and M. G. Lee, Adsorption characteristics of acetone, benzene, and methylmercaptan by activated carbon prepared from waste citrus peel, *Appl. Chem. Eng.*, **28**(6), 663-669 (2017).
21. S. K. Kam, K. H. Kang, and M. G. Lee, Adsorption characteristics of acetone, benzene, and methylmercaptan in the fixed bed reactor packed with activated carbon prepared from waste citrus peel, *Appl. Chem. Eng.*, **29**(1), 28-36 (2018).
22. M. K. Purkait, S. DasGupta, and S. De, Adsorption of eosin dye on activated carbon and its surfactant based desorption, *J. Environ. Manage.*, **76**, 135-142 (2005).
23. S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kunglia Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, **24**, 1-39 (1898).
24. I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361-140 (1918).
25. H. M. F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.*, **57**, 385-470 (1906).
26. A. Demirbas, Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review, *J. Hazard. Mater.*, **167**, 1-9 (2009).
27. R. Gong, X. Liu, M. Feng, J. Liang, W. Cai, and N. Li, Comparative study of methylene blue sorbed on crude and monosodium glutamate functionalized sawdust, *J. Health Sci.*, **54**, 623-628 (2008).
28. M. Hema and S. Arivoli, Comparative study on the adsorption kinetics and thermodynamics of dyes onto acid activated low cost carbon, *Int. J. Phys. Sci.*, **2**, 10-17 (2007).
29. G. O. El-Sayed, Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber, *Desalination*, **272**, 225-232 (2011).
30. R. Gong, Y. Ding, M. Li, C. Yang, H. Liu, and Y. Sun, Utilization

- of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution, *Dyes Pigm.*, **64**, 187-192 (2005).
31. U. R. Lakshmi, V. C. Sreivastava, I. D. Mall, and D. H. Lataye, Rice husk ash as an effective adsorbent: evaluation of adsorptive characteristics for indigo carmine dye, *J. Environ. Manage.*, **90**, 710-720 (2009).
32. K. Porkodi and K. V. Kumar, Equilibrium, kinetics and mechanism modeling and simulation of basic and acid dyes sorption onto jute fiber carbon: Eosin yellow, malachite green, crystal violet single component systems, *J. Hazard. Mater.*, **143**, 311-327 (2007).
33. G. Annadurai, R. S. Juang, and D. J. Lee, Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, **92**, 263-274 (2002).
34. R. Sivaraj, C. Namasivayam, and K. Kadirvelu, Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid Violet 17 (acid dye) from aqueous solutions, *Waste Manag.*, **21**, 105-110 (2001).