

단보

활성탄에 의한 말라카이트 그린 흡착 특성에 관한 기초연구

백미화 · 최영진 · 김영지 · 김동수[†]

이화여자대학교 환경공학과

Fundamental Studies for the Adsorption Features of Malachite Green on Granular Activated Carbon

Mi-Hwa Baek · Young-Jin Choi · Young-Ji Kim · Dong-Su Kim[†]

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University
(Received 20 November 2008, Revised 10 February 2009, Accepted 14 February 2009)

Abstract

The adsorption features of malachite green onto activated carbon have been investigated for its treatment from aqueous solution. The influential factors were examined the initial concentration of malachite green, reaction temperature, and pH. Under experimental conditions, adsorption equilibrium of malachite green was attained within 2 hr after the adsorption started. The adsorption reaction of malachite green followed the pseudo-second order rate model, and the adsorption rate constants(k2) decreased with increasing initial concentrations of malachite green. Adsorption behavior of malachite green on activated carbon was found to follow the Freundlich model well in the initial adsorbate concentration range. With increase in temperature, the adsorbed amount of malachite green at equilibrium increased, which indicate that the adsorption reaction was endothermic reaction. Thermodynamic parameters for malachite green adsorption reaction were estimated at varying temperatures, and in the pH range of 2-10, adsorption of malachite green increased.

keywords : Activated carbon, Adsorption, Malachite green, Thermodynamic estimation

1. 서론

산업이 발달함에 따라 각종 화학물질이 환경 중으로 방류되고 있으며, 이들 가운데 특히 그 독성이 높거나 환경에서의 분해속도가 낮은 물질들은 먹이사슬을 통하여 생태계와 나아가 인간 생활 전반에 영향을 미치게 된다. 따라서 이들 화학물질이 생태계에 배출되기 전에 처리되는 것이 바람직하다. 독성이 높거나 난분해성인 유기계 화학물질이 함유된 폐수를 처리하기 위해 현재 적용되고 있는 일반적인 방법으로는 흡착제에 의한 흡착제거, 산화제에 의한 분해, 막분리, 그리고 전기화학적 처리 등이 있다(Bulut et al., 2008; Nemr et al., 2008). 이 가운데 흡착법은 다른 처리법에 비해 그 적용 과정이 간단하고 용이하며, 화학물질을 사용하지 않을 뿐 아니라 다량의 폐수를 효율적으로 처리할 수 있다는 장점이 있는 방법이라 할 수 있다(Hameed and El-Khaiary, 2008; Narayanan et al., 2008; Choi et al., 2003). 대표적으로 널리 이용되는 흡착제로서 활성탄이 있다. 활성탄은 입자 하나하나에 잘 발달된 무수한 미세공으로 이루어진 무정형의 탄소의 집합체로서, 그 미세공은 상호 연결되는 무수한 통로로 구성되어 있어 넓은 내부표면적을 갖고 있다. 활성탄의 우수한 흡착 성질은 이 넓은 내

부표면적에 기인한다. 활성탄은 기상이나 액상, 또는 혼합 조성이라도 특정성분을 선택적으로 흡착하며, 적합한 처리에 의하여 흡착한 물질을 용이하게 탈착시켜 흡착력을 회복할 수 있어, 정수처리와 고차 폐수처리, 그리고 유기 산업 폐수 처리에 광범위하게 사용된다(Carvalho et al., 2007). 또한 여러 형태의 부산물로부터 활성탄을 경제적으로 제조할 수 있는 선행 연구들이 진행되어왔다(Wang et al., 2008; Gupta and Ali, 2004; Gupta et al., 2001).

말라카이트그린은 오랫동안 어류의 소독제로 널리 사용되어 온 물질일 뿐 아니라, 염색제로서도 사용 빈도가 높은 화합물이다. 그런데 근래 말라카이트 그린의 발암성 유기물질인 것으로 밝혀짐(Jiang, et al., 2008)으로써 이의 사용에 대한 규제 마련과 효과적인 처리의 기술적 검토가 시급한 상황이다.

본 연구는 활성탄을 흡착제로 사용하여 폐수 중 말라카이트 그린을 흡착 제거하는 방안에 대한 기초 연구로서, 말라카이트 그린의 초기 농도, 온도 그리고 pH 등이 흡착 반응에 미치는 영향을 검토하여, 활성탄에 대한 말라카이트 그린의 흡착 반응의 특성을 규명하고자 하였다. 특히 흡착 반응에 미치는 온도의 영향을 고려하여 반응의 엔탈피 변화를 산정하였으며, 흡착의 평형론적 고찰을 통해 Isotherm을 작성하고 이로부터 말라카이트 그린의 흡착 특성을 파악하고자 하였다. 이러한 결과는 활성탄을 사용하여 말라카이트 그린을 효과적으로 흡착 제거하는 공정의 설계와 운영에 의미있는 자료로 활용될 수 있을 것이다.

[†] To whom correspondence should be addressed.
dongsu@ewha.ac.kr

2. 연구방법

2.1. 실험재료

본 연구에서 사용한 흡착제는 8×30 mesh 크기의 입상활성탄을 입수하여 분쇄 후 미국표준체로 체거름하여 0.5~1.0 mm 크기로 준비하여 특별한 전처리없이 사용하였다.

흡착질로 사용한 말라카이트그린은 Sigma-Aldrich에서 구입하였고 3차 증류수(>18Ω)를 이용하여 1 mM 용액으로 조제하였으며 빛에 의한 분해를 막기 위해 어두운 곳에 보관한 후 필요에 따라 이를 250~500 mg/L의 농도로 희석하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

말라카이트그린 용액의 농도를 변화시켜가며 흡착질의 초기농도에 따른 영향을 관찰하였고, 온도의 영향을 알아보기 위한 실험을 제외한 모든 실험은 25°C에서 수행하였다. 각 흡착실험은 100 mL 삼각플라스틱에 0.1 g의 활성탄을 넣고 말라카이트그린 용액 50 mL를 넣은 다음 온도 조절이 가능한 shaking incubator에서 200 rpm의 속도로 교반하였다. 일정한 시간에 따라 시료를 채취하여 여과지를 이용해 흡착제를 용액으로부터 제거하고 여액의 흡광도를 Spectronic 20 (Miton Roy Company)을 이용하여 측정하였으며 검량선을 통하여 흡착 후 잔존하는 말라카이트그린의 농도를 환산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착반응의 속도론적 해석

말라카이트그린의 초기농도에 따른 흡착량의 변화를 알아보기 위하여 흡착제인 활성탄의 양을 0.1 g으로 하고 말라카이트그린의 농도를 250, 300, 400 그리고 500 mg/L로 하여 실험을 수행하여 Fig. 1과 같은 결과를 얻었다. 시간이 증가함에 따라 활성탄에 대한 말라카이트그린의 흡착은 신속히 이루어졌으며 약 2시간부터 평형상태에 도달하는 것으로 나타났다.

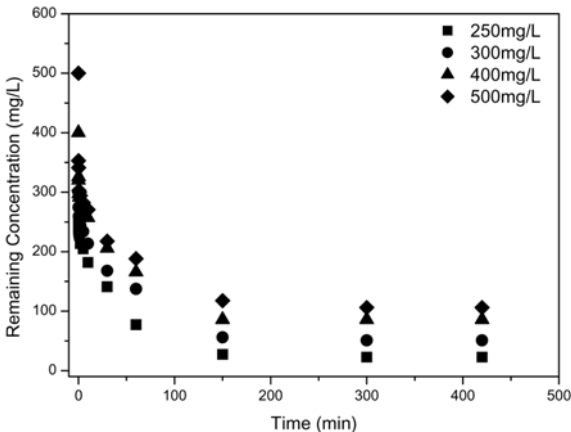


Fig. 1. Effect of initial concentration of malachite green on the adsorption of activated carbon(initial pH 4, amount of adsorbent 0.1 g (0.5~1 mm), temperature 25°C).

활성탄에 대한 말라카이트그린의 흡착반응을 속도론적으로 해석하기 위하여 다음 유사일차반응식(식 (1))과 유사이차반응식(식 (2))에 적용하여 흡착 메커니즘을 조사하였다.

$$\frac{1}{q_t} = \left(\frac{k_1}{q_e}\right)\left(\frac{1}{t}\right) + \frac{1}{q_e} \tag{1}$$

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

여기서 q_t 는 각 시간동안 활성탄에 흡착된 말라카이트그린의 양이고, q_e 는 최대 흡착량을 의미하며 k_1 과 k_2 는 각각 유사일차반응속도상수 및 유사이차반응속도상수이다. 초기농도에 따른 흡착실험 데이터를 위 식에 적용하여 본 결과 유사이차반응속도에 대한 상관계수가 더 좋았으며 즉 활성탄에 의한 말라카이트그린의 흡착은 유사이차반응속도식을 더 잘 따르는 것을 알 수 있었다(Fig. 2). Fig. 2에서 보이는 바와 같이 t/q_t 에 대한 t 의 그래프는 직선형태로 나타났으며 이의 그래프로부터 속도상수 및 평형흡착량을 구할 수 있었다. 초기농도가 증가함에 따라 k_2 값은 감소하는 것으로 조사되었고 유사이차반응속도식으로부터 구한 평형흡착량(q_e)의 값은 실험에서 구한 평형흡착량(q_e)의 값과 유사한 것으로 나타났다(Table 1).

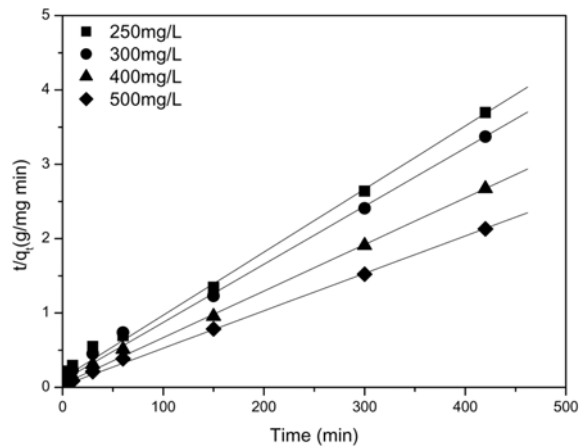


Fig. 2. Pseudo-second order kinetics of malachite green onto activated carbon for different initial concentration (initial pH 4, amount of adsorbent 0.1 g (0.5~1 mm), temperature 25°C).

Table 1. Adsorption kinetic results of malachite green onto activated carbon at different initial concentration

MG concentration (mg/L)	Experimental equilibrium capacity (q_e , mg/g)	Calculated equilibrium capacity (q_e , mg/g)	Pseudo-second order rate constant	r^2
250	113.6	117.9	0.000585	0.997
300	124.6	128.0	0.000658	0.997
400	157.1	159.7	0.000901	0.998
500	192.1	198.8	0.00107	0.999

3.2. 등온흡착식

활성탄에 대한 말라카이트그린 흡착반응의 메커니즘을 규명하기 위하여 식 (3)의 Langmuir Isotherm과 식 (4)의 Freundlich Isotherm에 적용하여 보았다.

$$q = \frac{q_{max}KC}{(1+KC)} \tag{3}$$

$$q = K_f C_e^{1/n} \tag{4}$$

여기서 q는 흡착제 단위 무게당 흡착된 흡착질의 양 (mg/g)을 의미하고 q_{max}는 q의 최대값(mg/g), 그리고 C_e는 평형에서 흡착질의 농도(mg/L), K는 흡착 에너지와 관련된 Langmuir constant이며 K_f와 n은 각각 흡착제의 adsorption capacity와 adsorption intensity를 의미한다. 식 (3)과 식 (4)를 다음의 식 (5)와 식 (6)과 같이 직선회귀식으로 표현할 수 있으며 이로부터 Isotherm의 parameter를 구할 수 있었다.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{max}KC} + \frac{1}{q_{max}} \tag{5}$$

$$\log q = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \tag{6}$$

Freundlich Isotherm에 대한 회귀 직선의 결정계수는 약 0.922로 그래프를 제시하지 않았지만 Langmuir Isotherm에 적용한 직선회귀식의 결정계수(r²=0.866)에 비해 상대적으로 큰 것으로 나타났다. 즉 활성탄에 대한 말라카이트그린의 흡착반응은 Freundlich Isotherm을 더 잘 따르는 것으로 나타났다(Fig. 3). 따라서 활성탄에 의한 말라카이트그린의 흡착은 흡착질의 단일층 형성에 의한 것이 아니라 흡착제 표면에 선택적으로 흡착질이 착화됨에 따라 이루어지는 것으로 생각할 수 있다. 또한 일반적으로 Freundlich Isotherm에서 1/n의 값이 0.3~0.7 정도일 때 흡착이 오래 지속되어 흡착반응의 안정성이 큰 것으로 알려져 있다(Carter et al., 1992). Fig. 3에서 알 수 있듯이 본 연구의 흡착반응에서 조사된 1/n값은 0.3으로 이에 근접한 수치를 보이고 있다.

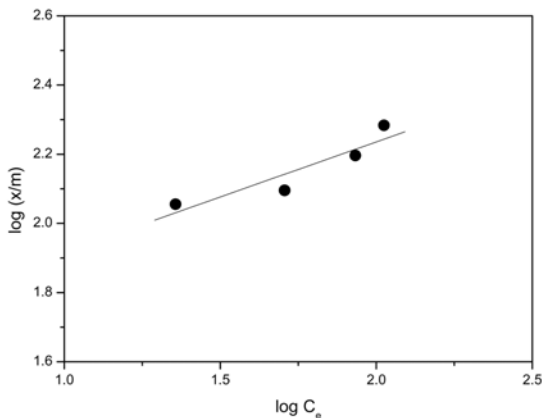


Fig. 3. Freundlich plot for adsorption of malachite green onto activated carbon.

3.3. 흡착반응의 열역학적 해석

말라카이트그린의 활성탄에 대한 흡착에 미치는 반응온도의 영향을 조사하기 위하여 흡착질의 초기농도를 500 mg/L로 하고 반응온도를 15, 25, 45°C로 변화시켜가며 시간에 따른 흡착량의 변화를 관찰하였다(Fig. 4). 그래프에서 알 수 있는 바와 같이 온도가 증가할수록 평형흡착량은 증가하는 것으로 나타났으며, 식 (2)의 유사이차반응속도식에 적용하여 각 반응온도에서의 속도상수 및 평형흡착량을 계산할 수 있었다. Table 2에 나타낸바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 유사이차반응속도상수(k₂)는 감소하는 것으로 나타났다.

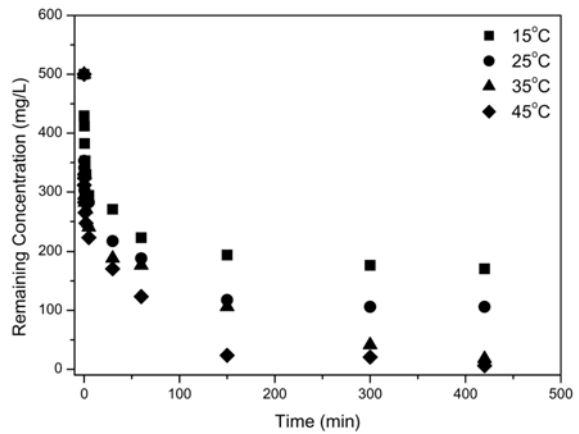


Fig. 4. Change in the remaining concentration of malachite green according to the adsorption time at different temperature (initial concentration of malachite green 500 mg/L, initial pH 4, amount of adsorbent 0.1 g (0.5~1 mm)).

Table 2. Adsorption kinetic results of malachite green onto activated carbon at different temperature

Temperature (°C)	Experimental equilibrium capacity (q _e , mg/g)	Calculated equilibrium capacity (q _e , mg/g)	Pseudo-second order rate constant	r ²
15	164.7	164.7	0.00134	0.999
25	197.0	198.4	0.00116	0.999
35	241.1	238.1	0.000512	0.999
45	247.0	246.9	0.000794	0.999

활성화 에너지(E_a)는 Arrhenius 그래프로부터 구할 수 있었으며, Arrhenius 식은 다음과 같이 표현된다.

$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \tag{7}$$

k₂: pseudo-second order rate constant (g/mol · min)

E_a: activation energy of sorption (kJ/mol)

R: universal gas constant (8.314 J/mol · K)

T: solution temperature (K)

A: frequency factor

Fig. 5는 1/T에 따른 lnK₂의 값을 나타낸 것으로 직선의 기울기로부터 얻은 활성탄에 대한 말라카이트그린의 흡착 반응의 활성화 에너지(E_a)는 13.5 kJ/mol인 것으로 조사되었다.

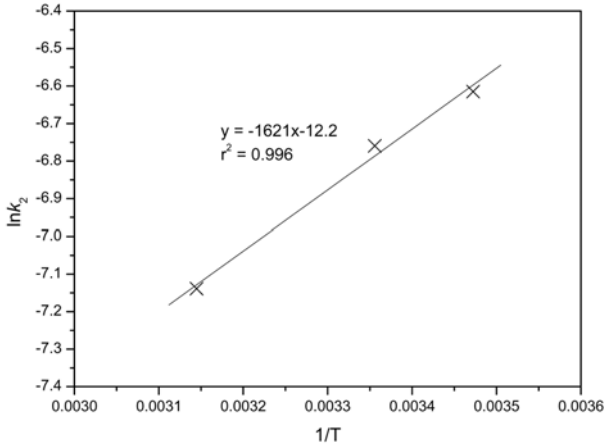


Fig. 5. Plot of lnK₂ versus 1/T for malachite green onto activated carbon.

반응온도의 영향을 열역학적으로 고찰하기 위하여 온도와 평형상수의 관계를 나타내는 다음의 van't Hoff 식을 이용하여 검토하였다.

$$d \ln K / d(1/T) = -\Delta H^\circ / R \tag{8}$$

여기서 K는 각 온도에서의 흡착반응의 평형상수이며 C_{ads}/C_e로 생각 할 수 있는바, C_{ads}와 C_e는 각각 평형상태에서 흡착제에 흡착된 흡착질의 농도 및 용액 중에 잔존하는 흡착질의 농도를 의미하며, T는 절대온도를 R은 기체상수를 의미한다. 각 온도에서 산정한 K를 식 (8)에 대입하여 1/T의 변화에 따른 lnK의 변화율로부터 표준상태에서의 흡착반응의 엔탈피 변화인 ΔH°를 산정할 수 있으며 그 값은 1.43 kJ/mol로 파악되었다. Gibbs free energy(ΔG°)는 식 (9)의 thermodynamic equation에 적용하여 구하였으며, 표준상태에서 ΔG°는 ΔH°-TΔS°와 동일하므로 ΔH°가 실험조건 온도 범위 내에서 변하지 않는다고 가정할 때 각 온도의 ΔS°를 계산할 수 있으며 열역학적 데이터를 Table 3에 제시하였다.

Table 3. Calculated thermodynamic parameters of adsorption of malachite green onto activated carbon

T (°C)	K	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/K · mol)
15	1.93	101	-1.58	5.82
25	3.72		-3.26	11.3
35	27.3		-8.47	27.8
45	83.8		-11.7	37.1

$$\Delta G^\circ = RT \ln K \tag{9}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \tag{10}$$

Table 3에서 알 수 있는 바와 같이 ΔH°는 양의 값을 가지는 것으로 나타났는데 이는 활성탄에 대한 말라카이트그린의 흡착은 흡열반응으로 진행함을 의미한다. 또한 흡착 반응에 따른 ΔS°가 양의 값을 가지는 것으로 나타난 바, 이는 용액 중에서 말라카이트그린의 주변에 정전기적으로 고정되어 있던 물분자들이 흡착이 진행됨에 따라 용액 중으로 방출됨으로 인해 시스템 전체의 자유도가 증가함에 따른 결과로 생각할 수 있다.

3.4. pH의 영향

흡착제인 말라카이트그린 용액의 pH에 따른 영향을 검토하기 위하여 말라카이트그린 용액의 초기 pH를 2~10으로 변화시켜가며 활성탄에 대한 말라카이트그린의 평형흡착농도의 변화를 관찰하였다(Fig. 6). 이 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 실험조건에서 pH가 증가함에 따라 활성탄에 대한 말라카이트그린 흡착의 평형흡착량은 증가하는 것으로 나타났다. 말라카이트그린은 빛과 알칼리에 약하다는 연구 결과가 보고되어 있다(Culp and Beland, 1996; Pérez-Estrada et al., 2008). 따라서 말라카이트그린의 알칼리에 대한 영향을 검토하고자 말라카이트그린 500 mg/L의 용액을 pH 7과 10으로 조정하여 2일 동안 방치한 후 흡광도를 측정하여 농도로 환산한 결과 초기농도가 500 mg/L인 pH 7, 10의 말라카이트그린 용액의 농도가 398, 355 mg/L으로 감소하는 것으로 나타났다. 즉 말라카이트그린은 자체 특성상 알칼리에 영향을 받아 색도가 제거됨을 알 수 있었다. 그러나 본 연구에서 이용한 흡착제인 활성탄을 이용한 흡착반응에서 말라카이트그린의 흡착률은 염기성 영역에서 더 크게 증가하는 것으로 나타났다. 본 연구에서 흡착제 용액이 염기성 영역으로 변화됨에 따라 산성 영역에 비하여 활성탄에 대한 말라카이트그린의 흡착량이 증가하는 것은 이와 같은 이유 때문으로 사료되며 염기성 영역에서 말라카이트그린의 색도가 제거되는 이유에 대한 연구는 추후에 이뤄져야 할 것으로 사료된다.

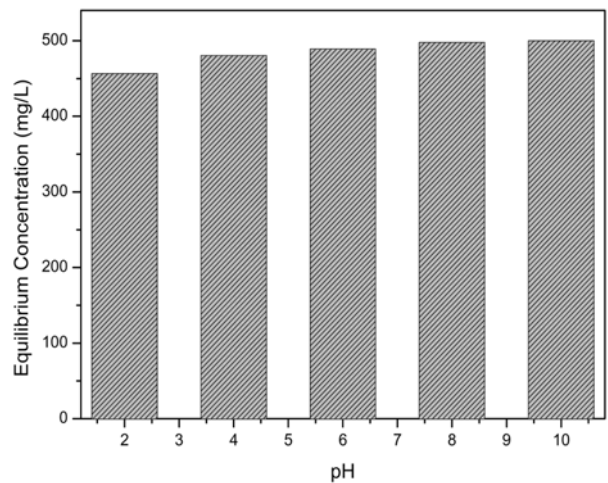


Fig. 6. pH effect on adsorption of malachite green onto activated carbon.

4. 결론

본 연구에서 흡착제로 사용한 입상활성탄은 말라카이트 그린을 제거하기 위한 효과적인 흡착제임을 확인할 수 있었다. 입상활성탄에 대한 말라카이트그린 흡착반응은 1시간 내에 신속히 진행되며 평형 도달 시간은 약 2시간인 것으로 관찰되었다. 흡착질의 초기농도가 증가함에 따라 말라카이트그린의 흡착률이 증가하였으며 이 데이터를 반응속도식에 적용하여 본 결과 유사일차반응속도에 비해 유사이차반응속도에 대한 상관계수가 크게 나타났고 실험적으로 구한 평형흡착량과 유사이차반응속도식에 의해 이론적으로 구한 평형흡착량이 거의 일치하는 것으로 보여 본 흡착반응은 유사이차반응으로 진행됨을 알 수 있었다. 흡착평형 데이터를 등온흡착식에 적용한 결과 Freundlich isotherm을 잘 따르는 것을 알 수 있었다. 또한 반응온도가 증가할수록 평형흡착량은 증가하는 경향을 보여 흡열반응의 특성을 나타내는 것으로 조사되었다. 그리고 pH가 증가함에 따라 활성탄에 대한 말라카이트그린 흡착의 평형흡착량은 증가하는 것으로 나타났다.

사 사

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

참고문헌

Bulut, E., O'zacar, M., and Ayhan Sengil, I. (2008). Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium, and kinetic studies and process design. *Microporous and Mesoporous Materials*, **115**, pp. 234-246.

Carter, M. C., Weber, W. J., and Olmstead, K. P. (1992). Effects of background dissolved organic matter on TCE adsorption by GAC. *J. AWWA*, **84**, pp. 81-91.

Carvalho, M. F., Duque, A. F., Gonçalves I. C., and Castro, P. M. L. (2007). Adsorption of fluorobenzene onto granular

activated carbon: Isotherm and bioavailability studies. *Bioresource Technology*, **98**, pp. 3424-3430.

Choi, B. U., Choi, D. K., Lee, Y. W., and Lee, B. K. (2003). Adsorption equilibria of methane, ethane, ethylene, nitrogen, and hydrogen onto activated carbon. *Journal of Chemical & Enginee Data*, **48**, pp. 603-607.

Culp, S. J. and Beland, F. A. (1996). Malachite green; a toxicological review. *Journal of the American College of Toxicology*, **15**, pp. 219-238.

Gupta, V. K., Shrivastava, A. K., and Jain, N. (2001). Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by green algae spirogyra species. *Water Research*, **35**, pp. 4079-4085.

Gupta, V. K. and Ali, I. (2004). Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste. *Journal of Colloid Interface Science*, **271**, pp. 321-328.

Hameed, B. H. and El-Khaiary, M. I. (2008). Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling. *Journal of Hazardous Materials*, **159**, pp. 574-579.

Jiang, Y., Xie, P., and Liang, G. (2008). Distribution and depuration of the potentially carcinogenic malachite green in tissues of three freshwater farmed chinese fish with different food habits. *Aquaculture*, **288**, pp. 1-6.

Narayanan, N. V. and Ganesan, M. (2008). Use of adsorption using granular activated carbon (GAC) for the enhancement of removal of chromium from synthetic wastewater by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, **161**, pp. 575-580.

Nemr, A. E., Abdelwahab, O., Al-Sikaily, A., and Khaled, A. (2008). Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, **161**, pp. 102-110.

Pe' rez-Estrada, L. A., Agu' era, A., Hernando, M. D., Malato, S., and Fern'andez-Alba, A. R. (2008). Photodegradation of malachite green under natural sunlight irradiation: kinetic and toxicity of the transformation products. *Chemosphere*, **70**, pp. 2068-2075.

Wang, X. S., Li, Z. Z., and Tao, S. R. (2008). Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull. *Journal of Environmental Management*, **90**, pp. 721-729.