

활성탄 흡착에 의한 Amaranth의 제거

이종집 · 윤성욱^{†*}

공주대학교 화학공학부 · *단국대학교 공학교육혁신센터
(2009. 3. 10. 접수 / 2009. 7. 6. 채택)

Removal of Amaranth by Activated Carbon Adsorption

Jong-Jib Lee · Sung Wook Yoon^{†*}

School of Chemical Engineering, Kongju National University

*Innovation Center for Engineering Education, Dankook University

(Received March 10, 2009 / Accepted July 6, 2009)

Abstract : The adsorption characteristics of amaranth by granular activated carbon were experimentally investigated in the batch adsorber and the packed column. The adsorptivity of activated carbon for amaranth were largely improved by pH control, and 94 percent of initial concentration(100mg/L) could be removed at pH 9. It was established that the adsorption equilibrium of amaranth on granular activated carbon was successfully fitted by Freundlich isotherm equation in the concentration range from 1mg/L to 100mg/L. The characteristics of breakthrough curve of activated carbon packed column, which depend on the design variables such as initial concentration, bed height, and flow rate, were studied.
Key Words : amaranth, adsorption, fixed bed adsorption, activated carbon, adsorption removal

1. 서론

일반적으로 사용되는 착색료(colours) 중에서 색소류(dye)는 이들을 용매에 녹였을 때 색깔을 나타낼 수 있는 능력 및 염색할 수 있는 능력을 가진 착색할 수 있는 화학물질을 말한다. 적색 2호인 FD & C Red No. 2로 규정된 amaranth는 미국에서 안정성과 관련한 논쟁이 가장 많았던 색소중의 하나로써 1908년부터 식품에 사용되어 왔다. 이것은 azo 화합물로 장세균에 의해 화학적으로 azo 결합이 끊길 수 있는 화합물이다. Azo 색소의 생리적 영향은 색소자체 보다는 분해산물에 의한 것으로 알려져 있다.

Amaranth는 1970년 초 러시아에서 처음으로 안전성에 대한 문제를 제기하였으며, 1976년에 미국에서는 FDA 독성전문가위원회에서 검토한 결과 해가 된다는 증거가 뚜렷하지는 않지만 암유발 위험성이 없다는 것이 입증되지 않아서 안전해 보이지 않는다는 이유로 사용을 금지시켰다. 그러나 우리나라와 일본 및 유럽연합에서는 사용을 허가하고

있다¹⁻³⁾.

본 연구에서는 방향족 아조염료의 일종으로써 혈관부종, 소양증, 두드러기, 호흡곤란 등의 유해성을 가졌으며, 방직공장의 폐수에서 흘러나온 소량의 양이라도 인체에 누적되어 심각한 피해를 입힐 수 있는 유해색소인 amaranth를 입상 활성탄을 사용하여 흡착제거하는 실험을 통하여 흡착제의 물성과 흡착질사이의 상관관계를 비교·검토하고, 등온흡착 및 흡착속도 실험을 통해 얻은 회분식 흡착평형자료와 고정층 흡착탑 실험으로부터 수집한 자료를 분석하여 입상 활성탄을 사용하여 amaranth를 흡착·제거하는데 필요한 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실험

2.1. 활성탄

본 실험에 사용된 활성탄은 수증기 활성화법으로 제조한 동양탄소의 야자각계 입상 활성탄이다. Table 1에 시료활성탄의 물리적 특성을 나타내었다.

2.2. Amaranth

실험대상으로 선정된 amaranth는 Sigma Aldrich

[†] To whom correspondence should be addressed.
swyoon@dankook.ac.kr

Table 1. Physical properties of granular activated carbon

| Properties | Unit | Value |
|---------------------------------|-------------------|-----------|
| Particle size | mesh | 8×30 |
| Specific surface area | m ² /g | 1,520 |
| Density(at 25℃) | 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. |

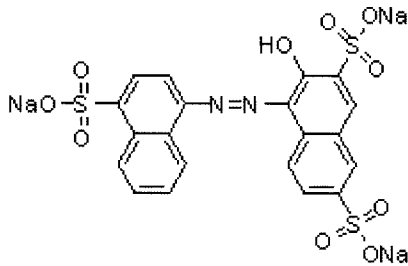


Fig. 1. Molecular structure of amaranth.

Table 2. Physical properties of amaranth⁴⁾

| Properties | Value |
|--------------------|----------------|
| Appearance | Dark red solid |
| Molecular weight | 604.77 |
| Melting point | 120℃ |
| Wave length | 520nm |
| CAS number | 915-67-3 |
| Color index number | 16185 |

사의 특급시약을 사용하였으며, Fig. 1에 나타난 바와 같이 C₂₀H₁₁N₂Na₃O₁₀S₃의 분자식을 갖는 방향족 아조계 화합물로, Acid Red 27, FD & C Red Dye No. 2, azobulin 등으로도 불리며, 주로 식용색소와 적색염료로 사용된다. Amaranth의 특성에 대하여 Table 2에 나타내었다.

2.3. Amaranth의 농도분석

흡착질인 amaranth의 용액의 농도분석을 위하여 UV-Visible spectrophotometer (Shimadzu, UV-160A)를 사용하여 고유흡수파장 520nm에서 검량선을 구하여 분석하였다.

2.4. 흡착제의 량 결정실험

초기농도 100mg/L인 amaranth 용액 50mL에 대하여 70℃의 순수로 12시간 침지한 활성탄을 0.1~1g(건조기준 질량) 범위에서 소정의 비율로 각각 다

르게 PE병에 넣고, 20℃의 항온진탕기(JEIO TEK, BS-21)에서 24시간 동안 진탕속도를 100회/min으로 하여 실험한 한 것의 잔존농도를 분석하여 활성탄의 양을 결정하였다.

2.5. 흡착평형속도실험

100mL PE병에 흡착량결정실험을 통해 얻은 소정량의 침지된 활성탄을 넣은 초기농도 100mg/L의 amaranth 용액 50mL를 20℃에서 항온진탕기로 진탕속도를 60~100회/min범위에서 10회/min의 간격으로 서로 다르게 진탕하면서 용액내의 농도를 시간별로 분석하여 물질이동이 무시될 수 있는 흡착속도와 흡착평형이 이루어지는 시간을 평가하였다.

2.6. pH별 흡착능실험

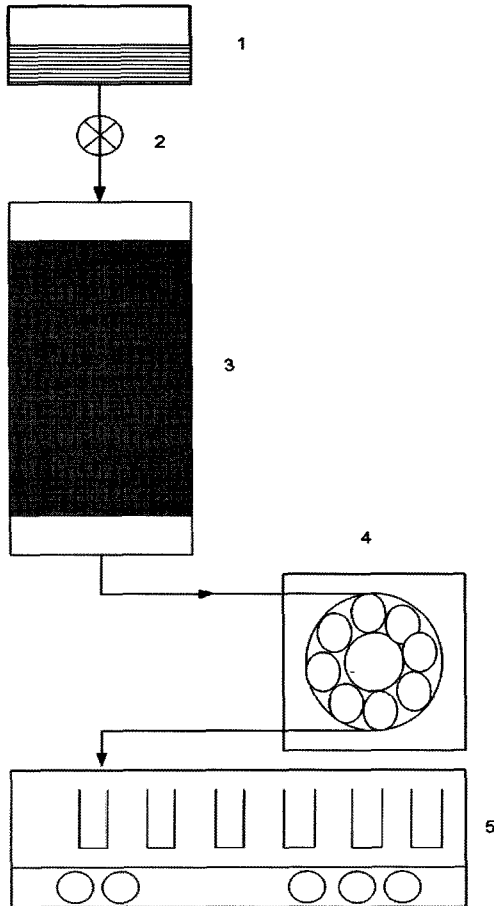
100mL PE병에 초기농도 100mg/L인 amaranth 용액 50mL과 예비흡착실험에서 결정된 소정량의 침지된 활성탄을 넣고, 완충용액을 사용하여 pH를 3~10까지 조정후 20℃에서 항온진탕기에서 100회/min로 12시간 진탕하여 흡착평형에 도달했을 때 용액을 여과, 분리하여 여액 중에 남아있는 amaranth의 농도를 측정하여 흡착제거율을 구하였다.

2.7. 등온흡착평형실험

흡착평형실험으로부터 구한 최적 pH로 조정후 초기농도 100mg/L의 amaranth 용액 50mL에 침지된 활성탄을 0.3~1.0g 범위에서 서로 다르게 첨가한 후 20℃에서 100회/min의 속도로 항온진탕기에서 12시간 진탕하여 흡착평형에 도달했을 때 용액을 여과, 분리하여 여액 중에 남아있는 amaranth의 농도를 측정하여 이 결과로부터 흡착등온선을 얻고, 분석하였다.

2.8. 고정층흡착실험

Fig. 2와 같이 내경 10mm의 이중 jacket식 유리관에 활성탄을 10~20cm의 높이로 채운 다음 초기농도 100, 150, 200mg/L인 amaranth 용액을 각각 유리관 상부로 부터 흘러내려 보냈다. 시료용액의 유출속도는 Peristaltic pump(EYELA, MP-A)을 사용하여 1~3cm³/min으로 조정하였으며, Fraction collector (Toyo, SF-100K)로 10mL씩 나누어 채취한 유출용액의 농도를 분석하여 파과시간(break time) 및 파과곡선(breakthrough curve)을 구하였다.



1. Storage tank 2. Cock 3. Adsorption column
4. Peristaltic pump 5. Fraction collector

Fig. 2. Schematic diagram of fixed bed adsorption apparatus.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제의 랑 결정

흡착속도는 교반속도, 흡착제의 입자경 및 흡착 조건에 의해 달라질 수 있다. 예비실험을 통하여 본 실험에서 사용할 조건을 정하기 위하여 초기농도 100mg/L인 amaranth 용액 50mL에 대하여 70°C의 순수로 12시간 침지한 활성탄을 0.1~1g(건조기준 질량) 범위에서 0.1g 단위로 다르게 첨가하고, 20°C에서 24시간 항온진탕한 결과를 나타낸 것이 Fig. 3이다. 본 실험에서는 최적조건이 되면 흡착 제거율이 상승할 것을 감안하여 71%의 제거율을 나타낸 0.5g을 활성탄의 첨가량으로 정하였다.

3.2. 흡착평형속도

활성탄의 첨가량을 0.5g으로 한 상태에서 항온진

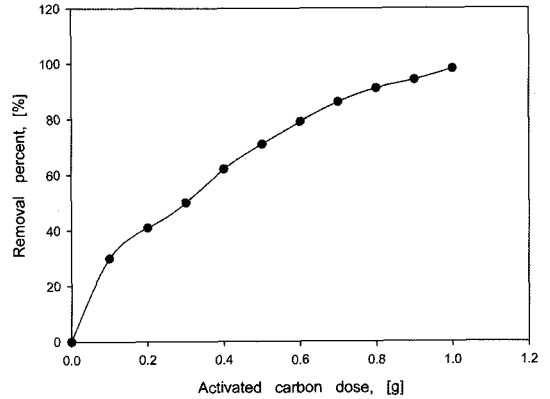


Fig. 3. Effect of activated carbon doses.

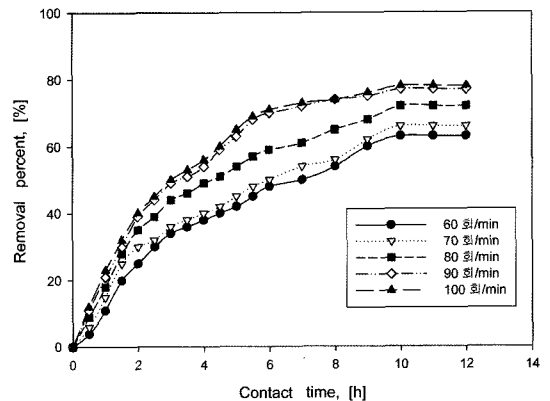


Fig. 4. Effect of agitation for adsorption of amaranth.

탕조의 왕복운동속도를 각각 60, 70, 80, 90, 100회/min으로 다르게 하여 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 항온진탕기의 왕복운동속도가 90회/min이 되면 흡착속도곡선이 거의 일치하고 있다. 따라서 90회/min이상의 조건에서는 물질이동저항에 의한 흡착량 감소가 무시될 수 있는 조건으로 생각할 수 있으므로 이후의 실험에서는 진탕속도 100회/min의 조건에서 회분식 실험을 실행하였으며 이때 흡착시간은 10시간 이후에 흡착평형에 거의 도달하는 것을 고려하여 진탕시간을 12시간으로 하였다.

3.3. pH별 흡착평형

용액의 pH 변화에 따른 amaranth용액의 흡착특성을 조사한 결과를 Fig. 5에 표시하였다. 그림을 보면 입상 활성탄(GAC)은 pH 3에서 약 82%의 제거율을 나타내다가 pH가 증가할수록 감소하여 pH 6에서는 가장 낮은 약 60%의 제거율을 나타냈다. 그러나 pH가 증가하면 다시 흡착량이 증가하여 알

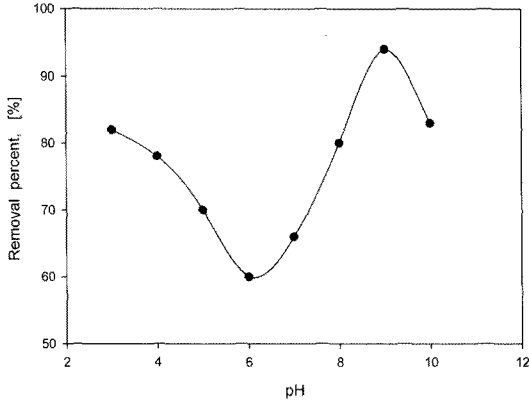


Fig. 5. Adsorption characteristics of amaranth at pH 3~10 (initial concentration; 100mg/L, GAC:0.5g).

카리영역인 pH 9 부근에서 약 94%로 최대의 제거율을 나타내는 경향을 보이고 있다.

이러한 결과는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 흡착질인 amaranth가 -OH기와 -SO₃Na기를 동시에 가지고 있기 때문에 물에 용해되었을 때 산성영역과 알카리성 영역에서 모두 높은 흡착성을 나타내는 것으로 판단된다. 또한 Fig. 1에서 71%이었던 흡착제 거울이 최적 pH에서는 94%로 상승하여 흡착제와 흡착질의 흡착조건이 흡착에 상당한 영향을 미치는 것으로 해석할 수 있다.

3.4. 등온흡착평형실험

pH별 흡착특성을 조사하여 얻은 최적 pH영역인 pH 9에서 임상활성탄에 대한 등온흡착실험을 행하였다. 흡착제와 흡착질 사이의 흡착평형관계를 나타내는 Freundlich isotherm은 다음의 식 (1)로 표현된다⁵⁾.

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

여기서 q는 흡착제 단위질량당 흡착된 양(mg/g), C는 흡착질의 평형농도(mg/L), K와 β는 흡착능력과 강도를 나타내는 상수이다.

식 (1)을 직선식으로 표현하면 다음과 같은 식이 된다.

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

실험결과를 Freundlich 식 (2)에 적용하여 대수좌표로 나타낸 것이 Fig. 6이다.

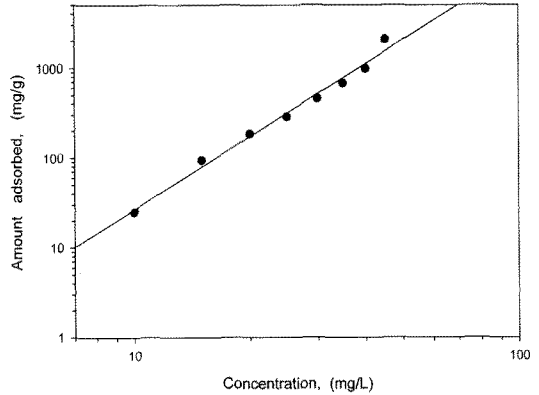


Fig. 6. Adsorption isotherms of amaranth at pH 9 (initial concentration; 100mg/L, GAC:0.5g).

또한 실험결과값을 가지고 식 (2)으로부터 지수 회귀법으로 구한 Freundlich 식에 대한 상관계수값은 r=0.98로 Freundlich 식에 비교적 잘 맞는 것으로 볼 수가 있다. (2)식으로부터 구한 Freundlich parameter K와 β값을 보면 K=14.2, β=0.11로 나타났다.

Fukukawa⁵⁾가 발표한 자료에 의하면 k값은 클수록 좋으며, β값이 0.1~0.5에 있어야 효과적 처리가 가능한 영역이며 이 범위를 벗어나면 흡착제의 양이 늘어나도 흡착질의 농도가 잘 줄어들지 않기 때문에 흡착조작이 비효율적이라고 하였다. 따라서 실험결과를 분석해 보면 활성탄에 의한 Amaranth의 흡착제거 조작은 효과적인 처리가 가능하다는 것을 알 수 있었다.

3.5. 고정층 흡착실험

고정층 흡착탑에서 활성탄의 충전높이(z)를 10cm

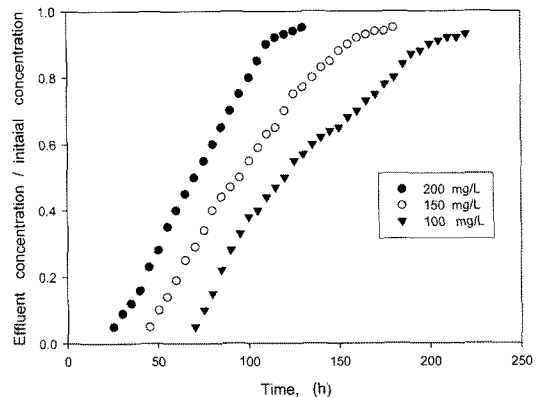


Fig. 7. Effect of initial concentrations for breakthrough curve of amaranth (Z = 10cm, u = 1cm³/min).

로 한 상태에서, 유속(u)을 $1\text{cm}^3/\text{min}$ 로 고정하고 amaranth 용액의 초기유입농도를 각각 100, 150, 200 mg/L로 변화시켰을 때 파과곡선의 경향을 조사한 결과를 Fig. 7에 표시하였다. 그림을 보면 초기농도가 높아질수록 흡착질인 amaranth의 파과곡선 출현시간이 빨라지며, 흡착대가 짧은 것을 볼 수 있다. 이것은 농도가 클수록 활성탄에 대한 흡착속도가 증가되는 것과 같은 효과가 일어나 흡착이 빨리 진행되어 평형에 도달하는 시간이 단축되기 때문으로 생각된다.

Fig. 8은 amaranth의 초기농도를 100mg/L , 유입속도를 $1\text{cm}^3/\text{min}$ 로 고정한 상태에서 활성탄의 충전높이를 10cm, 15cm, 20cm로 변화시켰을 때의 파과곡선을 조사한 결과이다. 3개의 형태가 유사하며, 유출농도가 초기유입농도의 10%에 도달할 때의 시간을 나타내는 파과시간도 72, 104, 141시간으로 거의 일정한 변화폭을 보이고 있다. 이 결과는 실제조작에서 충전높이를 조절하는 것에 의해 흡착탑의 흡착용량 조절이 가능하다는 것을 나타낸다.

Fig. 9에는 활성탄의 충전높이 10cm, amaranth의 유입농도 100mg/L 에서 흡착질이 고정층에 유입되는 속도를 각각 1, 2, $3\text{cm}^3/\text{min}$ 로 변화를 주었을 때의 파과곡선을 조사한 것이다.

그림으로부터 유속이 빨라질수록 흡착질의 출현시간이 빨라지며, 유속이 빠를수록 유출농도가 급격하게 증가하여 흡착대가 빨라지는 현상이 나타나는데, 이것은 유속이 빨라지면 흡착층내에서의 흡착질의 체류시간이 짧아지므로, amaranth가 충분히 흡착되지 못하고 유출되는 현상이 일어나는 것으로 판단된다⁶⁾.

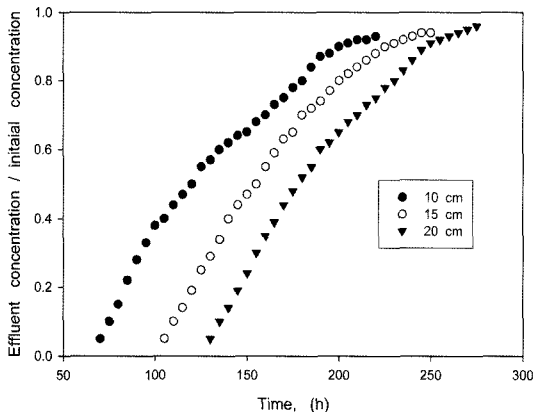


Fig. 8. Effect of packed heights for breakthrough curve of amaranth ($C_0 = 100\text{mg/L}$, $u = 1\text{cm}^3/\text{min}$).

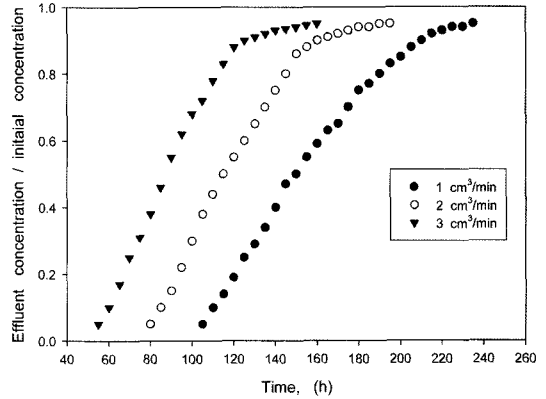


Fig. 9. Effect of flow rates for breakthrough curve of amaranth ($C_0 = 100\text{mg/L}$, $Z = 10\text{cm}$).

이상의 결과를 종합하면 흡착탑에 유입되는 흡착질의 농도가 높거나 유속이 빨라지면 파과시간이 빨라지며, 파과곡선의 흡착대가 짧아지는 현상이 나타나므로, 실제 흡착조작 시에는 이들을 설계인자로 잘 고려할 필요가 있음을 알았다.

4. 결론

본 연구에서는 유해한 식용색소이며, 염료로도 사용되는 방향족화합물인 amaranth(Acid Red 27)를 효과적으로 제거하기 위해 입상 활성탄으로 회분식 및 고정층 흡착 실험을 수행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 흡착평형에 도달하는 시간은 10시간이며, 최적 pH인 pH 9에서 초기농도 100mg/L 의 amaranth용액 50mL에 대해 활성탄 사용량 0.5mg일 때 약 94%의 제거율을 나타내었다.
- 2) 등온흡착실험결과, 흡착평형관계는 상관계수 $r=0.98$ 로 Freundlich 식에 비교적 잘 일치되었다 이 때, Freundlich parameter K 와 β 값을 보면 $K=14.2$, $\beta=0.11$ 로 나타나 활성탄에 의한 Amaranth의 흡착 제거 조작성이 효과적일 수 있음을 알 수 있었다.
- 3) 고정층 흡착실험결과로부터 흡착탑에 유입되는 amaranth의 농도가 높거나 유속이 빨라지면 파과시간이 빨라지고, 파과곡선의 흡착대가 짧아지는 현상이 나타나므로 실제 흡착조작 시에는 이들을 설계인자로 잘 고려할 필요가 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

- 1) 이훈, “오존을 이용한 염료폐수의 처리에 관한 연

- 구”, 석사학위 논문, 서강대학교, 2004.
- 2) 하상도, 박기환, 문은숙, 고명희, 류경, 조양희, “색소의 허와 실”, 식품과학과 산업, 제38권, 제4호, pp. 105~112, 2005.
 - 3) 식품의약품안전청, “식품첨가물공전”, 동원출판사, pp.182~212, 2002.
 - 4) Budavari, S., “The Merck Index”, Merck & Co. Inc., 11th ed., p.61 (No.382).
 - 5) Fukukawa 저, 박영태 역, “활성탄 수처리기술과 관리”, 동화기술, p. 69, 2003.
 - 6) Lee Jong Jib, Yoo Yong Ho, “Study on Adsoption Characteristics of Tharonil on Activated Carbon Fixed Bed”, Journal of the Korean Society of Safety, 제17권, 제1호, pp. 54~62, 2002.