

## 제올라이트에 의한 말라카이트 그린의 흡착특성

이종집, 엄명헌\*

공주대학교 화학공학부  
331-717 충남 천안시 서북구 부대동 275

(2012년 7월 5일 접수; 2012년 8월 1일 수정본 접수; 2012년 8월 3일 채택)

## Adsorption Characteristics of Malachite Green on Zeolite

Jong-Jib Lee, and Myeong Heon Um\*

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

(Received for review July 5, 2012; Revision received August 1, 2012; Accepted August 3, 2012)

### 요 약

말라카이트 그린은 염료로 사용되지만 유해한 독성 물질이다. 본 연구에서는 제올라이트에 의한 말라카이트 그린의 흡착특성을 조사하였다. 일정한 양의 제올라이트에 대해 초기농도, 접촉시간, pH 및 흡착온도 등이 말라카이트 그린의 흡착에 미치는 영향을 회분식 및 칼럼흡착실험을 통하여 연구하였다. 회분식흡착실험을 통해 흡착등온선을 구한 결과 말라카이트 그린의 흡착평형관계는 25~45 °C 범위에서 Freundlich 식이 잘 적용되었다. 흡착등온식으로 부터 평가된 k와 β 값은 각각 23.60~46.88, 0.225~0.347이었다. 입자내 확산모델을 사용하여 흡착기구를 결정하였다. 고정층의 운전조건이 파과곡선에 미치는 영향을 조사하였다. 말라카이트 그린의 유입농도와 초기유속이 증가함에 따라 파과시간은 감소하였다. 층높이가 증가함에 따라 파과시간이 증가하였는데, 흡착대의 길이는 비슷한 양상을 나타냈다.

**주제어** : 말라카이트 그린, 말라카이트 그린 흡착, 염료흡착, 흡착, 제올라이트

**Abstract** : Malachite green is used a dye but malachite green is harmful toxic substance. In this study, the adsorption characteristics of zeolite has been investigated for the adsorption of malachite green dissolved in water. The effects of initial dye concentration, contact time, pH and temperature on adsorption of malachite green by a fixed amount of zeolite have been studied in batch adsorber and fixed bed. The adsorption equilibrium data are successfully fitted to the Freundlich isotherm equation in the temperature range from 25 to 45 °C. The estimated values of k and β are 23.60-46.88, 0.225-0.347, respectively. The mechanism of the adsorption process was determined from the intraparticle diffusion model. The effects of the operation conditions of the fixed bed on the breakthrough curve were investigated. When the inlet concentration and initial flow rate of malachite green are increased, the corresponding adsorption breaktime appears to decrease. Breaktime increased with increasing bed height and length of adsorption zone showed similar patterns.

**Keywords** : Malachite green, Malachite green adsorption, Dye adsorption, Adsorption, Zeolite

### 1. 서 론

말라카이트 그린(malachite green)은 아닐린 그린, 벤즈알데히드 그린, 빅토리아 그린B, 차이나 그린이라고도 하며 밝은 청록색의 염기성 트리페닐메탄계 염료의 일종이다.

말라카이트 그린은 주로 가죽, 모직, 면, 견, 황마, 종이, 기타 섬유 등의 염색에 산업적으로 사용되기 때문에 매우 다양한 성분으로 많은 양이 생산되고 있다. 염색용도로 쓰인 말라카이

트 그린의 약 10~15% 정도가 염색폐수로 방출되고 있다. 이외에 잉크, 레이저의 제조 원료로도 사용되고 화학분석용 시약이나 지시약의 용도로도 사용된다. 말라카이트 그린은 염료로 개발되었으나 염료로 사용되는 이외에도 세균과 곰팡이균에 대한 항균효과가 있는 것으로 알려져 수산물 양식시 물곰팡이속(*Saprolegnia*) 곰팡이균의 발생을 억제하는데 사용되었으며, 특히 연어와 송어의 수정난에 기생하는 수생균을 치료하는데 효과가 탁월하여 1949년부터 전 세계적으로 연어와 송어 양식장에서 항균제로 많이 사용되어왔다[1].

그러나 최근에 와서 미국(1991년), 유럽(2002년), 일본(2003년)에서는 발암성물질로 알려져 식용 어류에 대한 사용을 금

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mhum@kongju.ac.kr

doi:10.7464/ksct.2012.18.3.312

지하였다. 우리나라는 2000년부터 식품 어류에 대해 사용을 금지하였으나 대사물질에 대한 안전성 및 유효성에 문제가 있는 것으로 확인된 2008년부터 식품의약품안전청 고시 제 2008-51호를 통해 모든 식품에서 말라카이트 그린은 검출되어서는 안되는 물질로 관리하고 있다[2].

지금까지 말라카이트 그린을 제거하기 위해 선행된 연구결과를 살펴보면, Tang et al.[3]은 키틴 수소젤(chitin hydrogel)을 이용한 말라카이트 그린 흡착에서 평형공정은 Langmuir 식에 잘 맞으며, 흡착공정은 유사2차반응속도식에 일치하므로 총괄흡착속도는 외부물질전달에 의해 지배될 수 있다고 하였다. Ahmad and Kumar[4]는 생강폐기물(ginger waste)을 사용한 말라카이트 흡착공정은 유사2차반응이 잘 맞으며 흡착과정은 필름 확산(film diffusion)이 주요 단계라고 확인하였다. Gupta et al.[5]은 바닥재(bottom ash)를 이용한 실험에서 고농도의 말라카이트 그린 흡착은 입자확산공정을 경유하여 일어나며, 흡착평형은 Langmuir 식에 따르며, 동력학 실험으로부터 엔탈피, 자유에너지, 엔트로피 값을 조사한 결과 자발적인 흡열반응이라고 하였으며, 칼럼(column) 실험으로부터 파과곡선(break-through curve)을 구하고 흡착탑의 설계변수를 파악하였다. Önal et al.[6]은 제올라이트를 사용한 말라카이트 그린의 동력학적 흡착연구에서 pH 5에서 흡착효과가 가장 좋으며, 흡착평형은 Freundlich 식이 Dubinin-Radushkevich 식보다 잘 맞으며, 흡착온도가 상승할수록 흡착능력이 커진다고 발표하였다. Tian et al.[7]은 중간세공이 발달한 탄소(mesoporous carbon)를 사용한 말라카이트 그린의 흡착공정은 유사1차반응과 유사2차반응이 복합된 형태로 일어나며 자발적인 발열반응이라고 하였다.

이와 같이 다수의 연구가 이루어졌음에도 불구하고 실험결과를 실제로 적용하려면 고정층 흡착탑의 운전에 필요한 자료가 필요한데, 아직까지 제올라이트를 사용한 말라카이트 그린에 대한 고정층 흡착처리 자료는 부족한 실정이다.

본 연구에서는 선행 연구보고[8]에 이어서 제올라이트를 흡착제로 사용하여 말라카이트 그린을 흡착제거하는 과정을 대상으로 말라카이트 그린의 물성과 제올라이트 사이의 상관관계를 알아보고, 흡착속도 실험 및 온도별 등온흡착을 통해 얻은 회분식 흡착평형자료로부터 제올라이트에 의한 흡착처리의 타당성을 검토하였으며, 회분식실험을 통해 얻은 최적조건을 바탕으로 제올라이트를 충전한 칼럼 실험을 수행하여 실제로 식품폐수 및 염색폐수에 포함된 말라카이트 그린을 흡착처리하는데 필요한 초기농도, 충전층의 높이, 유입속도 등과 같은 운전변수들에 대한 기초자료를 얻고자 하였다.

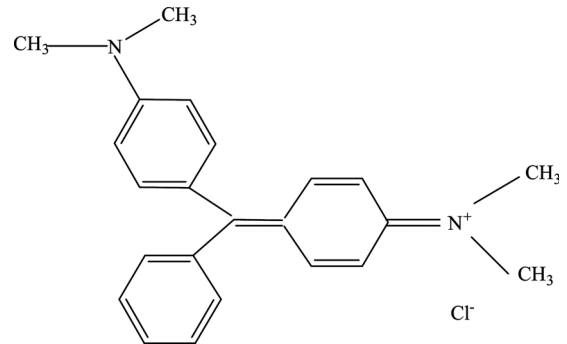
## 2. 실험

### 2.1. 실험재료 및 분석

본 실험에서는 Table 1과 같은 물성을 가진 Cosmo Fine Chemical사의 성형제올라이트 4A를 증류수로 수차례 수세한 후 건조시킨 다음 무게를 측정하여 흡착제로 사용하였다. 실험에 사용한 말라카이트 그린은 Figure 1의 구조를 가진 Fisher사의 제품으로 물성은 Table 2[9]와 같다. 증류수를 이용하여 1,000

**Table 1.** Physical properties of zeolite

Analytical items	Dimension	Result
Moisture	wt%	3.6
Loss on ignition	wt%	19.2
Ca ion exchange capacity	mg CaCO <sub>3</sub> /g (abs. dry)	310
pH valve (1% suspension)	-	10-11.4
Loosed bulk density	g/cm <sup>3</sup>	0.25-0.35
Median particle size	mm	1.05



**Figure 1.** Molecular structure of malachite green.

**Table 2.** Physical properties of malachite green

Properties	Value
IUPAC name	4-[(4-dimethylaminophenyl)-phenyl-methyl]-N,N-dimethyl-aniline
Appearance	Green crystal
Molecular formular	C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub>
Molecular weight	364.92 g/mol
Melting point	112 °C
pH	1.4 (1% solution)
LD50	80 mg/kg (mouse, oral)
Maximum wave length	615 nm
CAS number	569-64-2
Solubility	water : 4.0 × 10 <sup>4</sup> mg/L (25 °C)

mg/L의 저장용액(stock solution)을 조제하였으며, 빛에 의한 분해를 막기 위하여 어두운 곳에 보관한 후 필요한 농도로 희석하여 사용하였다. 말라카이트 그린의 농도분석은 자외선흡수 분광기(UV spectrophotometer, UV-1800, Shimadzu)를 이용하여 최대흡수파장 615 nm에서 흡광도를 측정하여 결정하였다.

### 2.2. 제올라이트의 투입량 결정실험

100 mL 유리병에 초기농도 100 mg/L인 말라카이트 그린 용액 50 mL를 취하고, 제올라이트를 50~300 mg (건조기준질량) 범위에서 각각 다르게 가해 준 다음, 왕복식 항온진탕기(Jeio Tech, BS-21)로 25 °C에서 12시간 동안 100 rpm의 속도로 진탕하여 흡착시킨 후 남은 말라카이트 그린의 농도를 분석하여 제올라이트의 양을 결정하였다.

### 2.3. pH 별 흡착능실험

100 mL 유리병에 초기농도 100 mg/L인 말라카이트 그린 용액 50 mL과 제올라이트 100 mg을 넣고 완충용액을 사용하여 pH를 3~11까지 각각 다르게 조정하였다. 이것을 25 °C에서 왕복식 항온진탕기로 100 rpm, 12시간 진탕하여 흡착평형에 도달했을 때 용액을 여과, 분리하여 여액 중에 남아있는 말라카이트 그린의 농도를 측정하여 흡착제거율을 구하였다. 실험에서 사용한 완충용액은 pH 3~5 : CH<sub>3</sub>COOH-CH<sub>3</sub>COONa, pH 6~8 : KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, pH 9~11 : NH<sub>4</sub>Cl-NH<sub>4</sub>OH였다.

### 2.4. 흡착평형속도실험

초기농도 100 mg/L의 말라카이트 그린 용액 50 mL와 제올라이트 100 mg을 유리병에 넣고, 최적 pH로 조정된 다음, 25 °C에서 진탕속도 70, 80, 90, 100 및 110 rpm으로 서로 다르게 진탕하였다. 말라카이트 그린의 농도변화를 시간대별로 분석하여 물질이동이 무시될 수 있는 교반속도와 흡착평형이 이루어지는 시간을 평가하였다.

### 2.5. 온도별 흡착평형실험

흡착온도를 25, 35, 45 °C로 각각 다르게 조정된 상태에서 최적 pH로 맞춘 초기농도 100 mg/L의 말라카이트 그린 용액 50 mL에 제올라이트를 10~250 mg 범위에서 서로 다르게 첨가한 후, 왕복식 항온진탕기에서 100 rpm의 속도로 12시간 진탕하여 흡착평형에 도달했을 때 용액을 여과, 분리하여 여액 중에 남아있는 말라카이트 그린의 농도를 측정하여 이 결과로부터 흡착 등온선을 구해 분석하였다.

### 2.6. 칼럼흡착실험

내경 1 cm, 길이 10 cm의 유리관에 제올라이트를 채운 다음 말라카이트 그린 용액을 유리관 상부로 부터 흘러내려 보냈다. 시료용액의 유출속도를 균일하게 해주기 위하여 정량펌프(Eyela, MP-A)를 사용하였다. 먼저 제올라이트의 충전 높이를 2 cm, 유입속도를 1 g/min으로 고정한 상태에서 말라카이트 그린의 유입농도를 100, 200, 300 mg/L로 변화시켜 보았으며, 다음으로 말라카이트 그린의 유입농도를 100 mg/L, 유입속도를 1 g/min으로 고정한 상태에서 제올라이트의 충전높이를 각각 2, 3, 4 cm로 변화를 주었고, 마지막으로 말라카이트 그린의 유입농도 100 mg/L, 제올라이트 충전높이 2 cm에서 유출속도를 1, 2, 3 g/min으로 조정하여 실험하였다. 유출용액은 시료분취기(Toyo, SF-100K)로 일정량을 연속적으로 채취하여, 농도를 분석한 결과로부터 파과시간 및 파과곡선을 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 제올라이트의 양 결정

본 실험에서는 말라카이트 그린의 초기농도를 염색폐수에서 발생 가능한 처리 농도를 감안하여 100 mg/L로 설정하였다. 이 농도에 대해 후속 실험에서 사용할 적절한 제올라이트의 투입량을 결정하기 위하여 이 용액 50 mL에 대하여 제올라이트

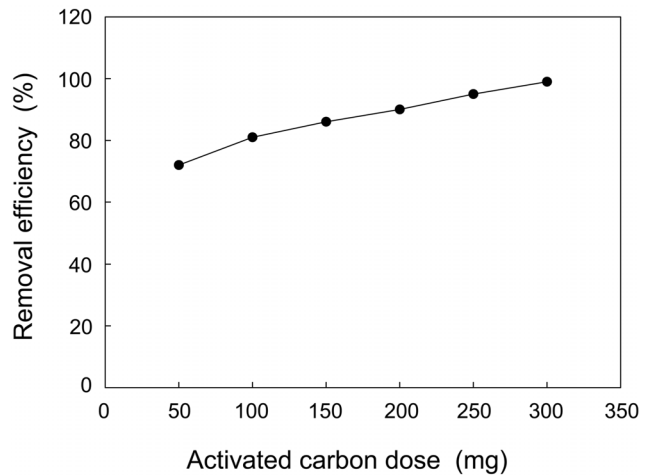


Figure 2. Effect of zeolite doses for adsorption of malachite green.

를 50~300 mg (건조기준질량) 범위에서 50 mg 단위로 다르게 첨가하고 25 °C에서 12시간 항온진탕한 결과를 Figure 2에 나타내었다. 그림을 보면 제올라이트의 투입량 증가에 따라 말라카이트 그린의 흡착율도 증가하는데 말라카이트 그린의 시료용액에 대한 제올라이트의 투입량이 50 mg, 100 mg, 150 mg, 200 mg, 250 mg, 300 mg일 때 각각 72%, 81%, 86%, 90%, 95%, 99%의 제거율을 나타냈다. 실험결과에 의하면 300 mg을 투입하였을 때가 가장 좋은 제거율을 보였으나, 경제적인 측면을 고려하고 pH 조절에 의한 흡착량 증가효과를 조사하고자 제거율의 증가폭이 완만해지기 시작하는 100 mg을 제올라이트의 투입량으로 선정하고 후속 실험을 수행하였다.

### 3.2. pH 별 흡착평형

실제적인 흡착처리 영역을 고려하여 강산성과 강염기성 영역을 배제한 pH 3~11 범위에서 말라카이트 그린 용액의 흡착 특성을 조사한 결과를 Figure 3에 나타내었다. 그림에서와 같이 제올라이트는 산성영역인 pH 3~4에서는 약 40~65%의 낮

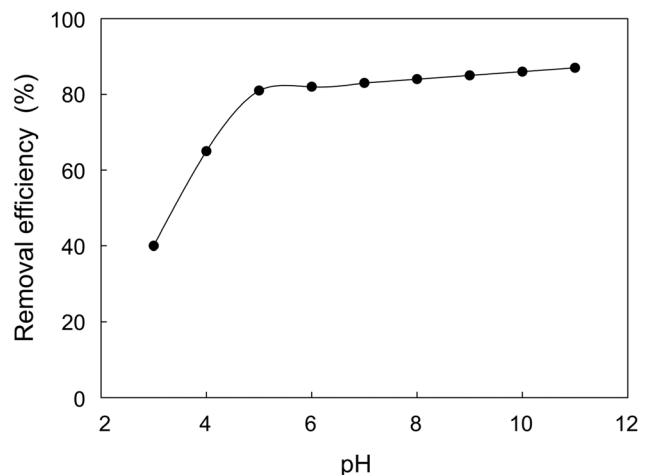


Figure 3. Effect of pH on malachite green by zeolite at 25 °C (initial concentration = 100 mg/L, zeolite = 100 mg).

은 제거율을 나타내다가 pH 5 이상으로 되면 제거율이 높아져서 약 81~87%의 제거율을 나타냈다. 이 현상에 대해 Önal et al.[6]은 제올라이트의 표면과 말라카이트 그린의 구조가 모두 영향을 주는데, 말라카이트 그린은 양이온성 triarylmethane계 염료로서 물에 녹으면 말라카이트 그린의 양성자화(protonation)가 일어나서 양전하(positive charge)를 갖기 때문에 산성영역에서 표면전하가 양전하인 제올라이트에 대한 흡착이 낮아지는 것이며, 반대로 염기성 영역이 될수록 제올라이트의 표면이 음전하(negative charge)로 바뀌기 때문에 흡착량이 증가한다고 설명하였다.

그런데 pH 조절 실험을 하기 전에 측정한 말라카이트 그린 수용액의 pH가 8.08이었기 때문에 pH의 조절에 의한 흡착량의 증가는 거의 없었다는 것을 알 수 있었다. 따라서, 제올라이트를 이용한 말라카이트 그린의 흡착은 pH의 조절이 필요하지 않다는 사실을 확인하게 되었고 이후의 실험에서는 pH 조절없이 순수한 말라카이트 그린 수용액만으로 실험하였다.

### 3.3. 흡착평형속도

초기농도 100 mg/L의 말라카이트 그린 수용액 50 mL에 제올라이트를 100 mg 투입한 상태에서 항온진탕조의 왕복운동속도를 각각 70~110 rpm 범위에서 10 rpm 단위로 다르게 하여 흡착한 결과를 Figure 4에 나타내었다. 그림에서 보듯이 항온진탕기의 교반속도가 100 rpm과 110 rpm의 흡착속도곡선이 거의 일치하고 있다. 따라서 교반속도가 100 rpm 이상이 되면 물질이동저항에 의한 흡착량 감소를 무시할 수 있는 조건으로 생각할 수 있다. 이것을 감안하여 이후의 실험에서는 교반속도 100 rpm의 조건에서 회분식 실험을 실행하였다. 한편 제올라이트에 대한 흡착질의 흡착은 물질이동저항이 큰 영향을 미치는데, 교반속도가 느리면 물질이동저항이 작용하여 흡착량의 감소가 일어난다. 본 실험의 결과에서도 교반 속도가 빠를수록 흡착량이 증가하여 말라카이트 그린의 제거율이 높아지며 흡착평형에 도달하는 시간이 빨라지는 것을 확인할 수 있었는데,

진탕속도 100 rpm 이상으로 9시간 진탕해주면 흡착평형에 도달하는 것을 알 수 있었다. 따라서 교반속도가 흡착평형에 도달하는 시간을 조절하는 변수가 될 수 있음을 알 수 있었다.

### 3.4. 온도별 흡착평형실험

온도변화에 따른 제올라이트의 흡착능을 알아보기 위해 흡착온도를 25, 35, 45 °C로 변화를 주면서 제올라이트에 의한 말라카이트 그린의 등온흡착 실험을 하였다. 흡착제와 흡착질 사이의 흡착평형관계를 나타내는데 통상적으로 Freundlich와 Langmuir의 등온식이 사용되고 있다. 직선화한 방정식은 각각 다음과 같다.

$$\log q_e = \log K_F + \beta \log C_e \quad (1)$$

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

여기서  $q_e$ 는 흡착제 단위질량당 흡착된 양(mg/g),  $C_e$ 는 흡착질의 평형농도(mg/L),  $K_F$ 와  $\beta$ 는 흡착능력(mg/g) (L/mg) $^\beta$ 과 강도를 나타내는 상수이다.  $q_m$ 은 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 몰수(mol/g), 즉 이론단분자층포화용량을 나타내며,  $K_L$ 은 흡착에너지와 관계있는 상수이다.

온도별 흡착실험 결과를 Freundlich의 (1)식에 적용하여 대수좌표로 나타낸 것이 Figure 5이며, Langmuir의 등온식, (2)에 적용한 결과는 Figure 6에 나타냈다. 실험결과 값으로부터 구한 각 식의 파라미터 값들은 Table 3과 같다. 먼저 식에 대한 일치도를 나타내는 상관계수( $r^2$ ) 값은 Freundlich 식은 0.981~0.993이고, Langmuir 식은 0.873~0.993으로 제올라이트에 의한 말라카이트 그린의 흡착평형관계는 Freundlich 식에 약간 더 잘 맞는 것으로 나타났다. Samiey et al.[10]은 실제적인 흡착처리를 고려했을 때 Freundlich 파라미터 k 값은 클수록 좋고,  $\beta$  값은  $0.1 < \beta < 0.5$ 일 때가 아주 효과적인 처리영역이고,  $0.5 <$

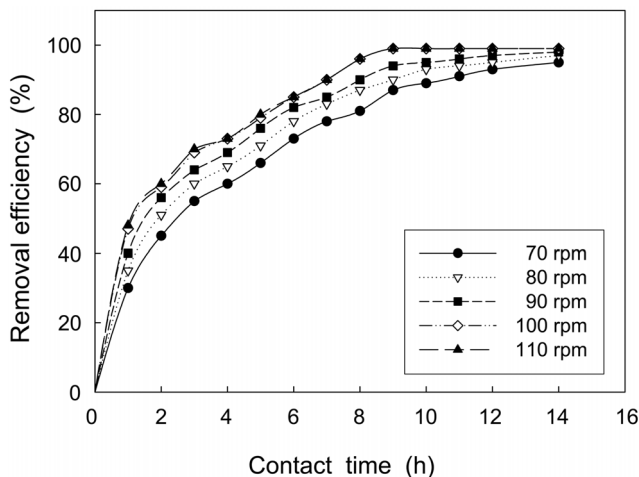


Figure 4. Effect of agitation speed on adsorption of malachite green (initial concentration = 100 mg/L, zeolite = 100 mg).

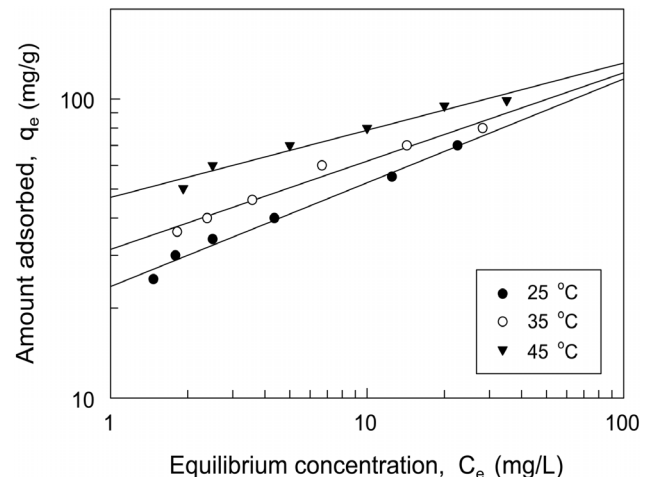


Figure 5. Freundlich isotherms of malachite green at different temperatures.

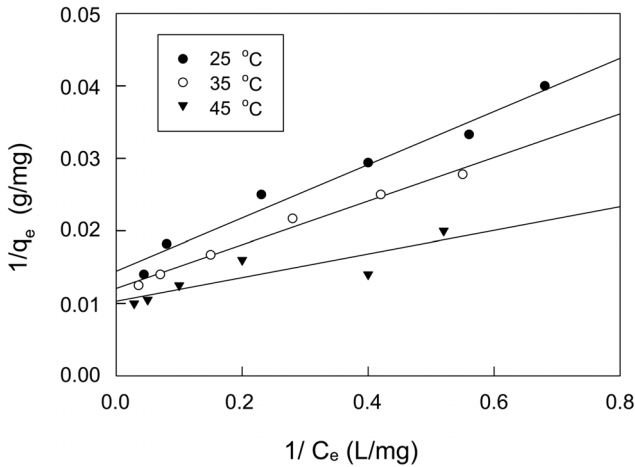


Figure 6. Langmuir isotherms of malachite green at different temperatures.

Table 3. Isotherm constants for adsorption of malachite green on zeolite

Temperature (°C)	Langmuir constants			Freundlich constants		
	$q_m$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$r^2$	$K_F$ (mg/g) (L/mg) <sup><math>\beta</math></sup>	$\beta$	$r^2$
25	69.25	0.3933	0.986	23.60	0.347	0.993
35	82.85	0.4013	0.993	31.40	0.296	0.988
45	96.97	0.6339	0.873	46.88	0.225	0.981

$\beta < 1.0$ 이면 흡착처리가 쉬우며,  $\beta > 1.0$ 일 때는 흡착처리가 매우 어렵다고 하였다. 실험결과를 분석해 보면 Freundlich 파라미터 중에서 흡착능을 나타내는  $k$  값은 온도가 25 °C에서 45 °C로 증가함에 따라 23.60에서 46.88로 증가하고 있다. 온도가 증가할수록 말라카이트 그린의 흡착량이 증가하는 사실은 이 흡착반응이 흡열반응으로 진행된다는 것을 말하며, 흡착조작에 있어서 중요한 자료가 될 수도 있다[11]. 흡착강도를 나타내는  $\beta$  값을 보면  $\beta = 0.225\sim 0.347$ 로  $0.1 < \beta < 0.5$ 에 해당되기 때문에 제올라이트의 투입양이 늘어나면 이에 비례하여 말라카이트 그린의 농도가 잘 줄어들기 때문에 제올라이트에 의한 말라카이트 그린의 흡착처리가 아주 효과적으로 이루어질 수 있다는 사실을 알 수 있었다.

### 3.5. 흡착동역학

흡착공정해석에는 통상적으로 유사1차속도식과 유사2차속도식이 사용되고 있으나, 이들은 흡착공정의 확산기구를 설명해 주지 못한다. 따라서 흡착공정의 속도지배단계를 예측하기 위해 Kana and Sandaram[12]이 제안한 다음과 같은 입자내 확산 모델식을 사용하였다.

$$q_t = k_m t^{1/2} + C \quad (3)$$

여기서  $k_m$ 은 입자 내 확산속도상수( $\text{mg/g}\cdot\text{min}^{1/2}$ )이며,  $C$ 는 절

편을 나타내는데 경계층의 두께와 관련이 있는데  $C$  값이 커질수록 경계층의 영향이 커지는 것을 의미한다. Figure 7에 흡착 온도에 따른  $q_t$ 와  $t^{1/2}$ 의 관계를 나타내었는데 그림을 보면 흡착공정이 기울기가 서로 다른 3개의 직선 구간으로 나누어지는데, 첫 번째 기울기가 날카로운 직선구간에서는 외부물질전달이 일어나는 구간으로 경계층을 통해 확산에 의해 제올라이트 외부표면까지 유체본체로부터 말라카이트 그린 분자가 이동하는 단계로  $k_m$  값은 이 직선의 기울기를 나타낸다.  $C$  값은 경계층의 두께를 의미하는데  $C$  값이 클수록 경계층의 영향이 커진다. 이 경계층 확산은 흡착제의 외부표면적, 입자크기와 모양, 밀도, 용액의 농도와 교반속도 등의 인자에 영향을 받는다. 입자크기가 커질수록 저세공(low-porous) 물질의 흡착동역학을 지배하는데 있어서 입자내확산 저항이 커진다. Table 4를 보면 본 실험에서의  $k_m$  값은 온도가 증가할수록 커지는 결과를 나타냈는데 이것은 제올라이트의 세공도(porosity)가 크고 온도 증가에 따라 말라카이트 그린의 운동이 활발해졌기 때문으로 해석된다[6]. 두 번째 직선구간은 외부표면으로부터 제올라이트의 세공 속으로 말라카이트 그린 분자가 확산되는 단계이며, 세 번째 직선구간은 말라카이트 그린 분자가 세공속의 내부표면에 있는 활성점에 흡착되는 마지막 평형단계이다. 입자내 확산은 흡착이 진행됨에 따라서 용액의 농도는 점점 더 낮아지기 때문에 느려진다[13].

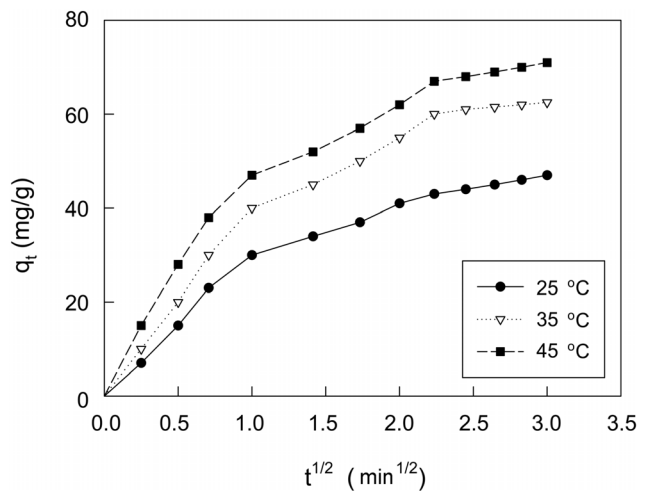


Figure 7. Intraparticle diffusion plots for adsorption of malachite green onto zeolite at different temperatures (initial concentration = 100 mg/L, zeolite = 100 mg).

Table 4. Intraparticle diffusion model parameters for adsorption of malachite green on zeolite

Temperature (°C)	$k_m$ ( $\text{mg/g}\cdot\text{min}^{1/2}$ )	$C$ (mg/L)	$r^2$
25	13.75	9.97	0.966
35	18.14	15.03	0.957
45	18.57	21.55	0.958

3.6. 칼럼흡착실험

회분식 실험 결과에서 얻은 최적조건을 토대로 하여, 실제로 폐하수 처리에 가장 많이 사용되고 있는 고정층 흡착탑의 운전과 설계에 필요한 기초자료를 얻고자 칼럼흡착실험을 수행하였다. 고정층 흡착탑에서 문제가 되는 채널링(channeling)과 벽효과(wall effect)를 최소화하려면 칼럼직경/제올라이트직경의 비가 8~10일 때가 좋다고 알려져 있다[14]. 이 점을 고려하여 칼럼직경/제올라이트직경의 비를 9.5로 설계한 직경 1 cm의 유리제 칼럼을 사용하였다.

유체경막물질전달계수,  $k_f$ 는 경막 중의 분자확산계수와 경막두께의 비로 나타내지는데, 고정층에 대해서는 다음과 같은 Carberry[15]의 식으로 구할 수 있으며, 분자확산계수,  $D_{AB}$ 는 아래의 Hayduk-Laudie[16]의 식을 사용하여 구하였다.

$$\frac{k_f \epsilon_b}{u} \left( \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \right)^{2/3} = 1.15 \left( \frac{d_p u \rho}{\mu \epsilon_b} \right) \quad (4)$$

$$D_{AB} = \frac{13.26 \times 10^{-6}}{\mu_B^{1.4} V_A^{0.589}} \quad (5)$$

여기서  $\epsilon_b$ 는 고정층의 공극률,  $\rho$ 는 입자의 겉보기밀도( $\text{g/cm}^3$ ),  $u$ 는 표면유속( $\text{cm/s}$ ),  $\mu$ 는 유체의 점도( $\text{g/cm}\cdot\text{s}$ ),  $\mu_B$ 는 용액의 점도(cP),  $d_p$ 는 입자의 평균직경(cm),  $V_A$ 는 정상비점에서 용질의 몰부피( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )이다. Table 5에는 식 (4), (5)에 의해 구한 말라카이트 그린의 분자확산계수와 유체경막물질전달계수를 나타내었다.

고정층 흡착실험을 수행하여 그 결과를 Figure 8~10 및 Table 6에 나타내었다. 먼저 Figure 8은 제올라이트의 충전높이(z)를 2 cm로, 유량은 1 g/min로 고정된 상태에서 말라카이트 그린 용액의 초기유입농도를 각각 100, 200, 300 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 zone)인데, 흡착대의 길이는 흡착장치의 설계와 운전에서 중요한 변수 중의 하나이다[17]. 그림을 보면 고정층 제올라이트 흡착탑에 유입되는 말라카이트 그린의 초기농도가 높아질수록 파과곡선에서 흡착대가 짧아지고 흡착질인 말라카이트 그린의 파과되는 시간이 빨라지는 것을 알 수 있다. Table 4에 초기유입농도가 100, 200, 300 mg/L일 때, 파과시간은 각각 352분 > 263분 > 221분 순으로 짧아졌으며, 흡착대는 각각 483분 > 359분 > 272분으로 단축되는 것을 알 수 있다. 이것은 농도가 높을수록 제올라이트에 대한 흡착속도가 증가되는 것과 유사한 효과가 일

어나 흡착이 빨리 진행되므로 제올라이트가 포화되는 시간이 단축되기 때문에 판단된다.

Figure 9는 말라카이트 그린의 초기농도를 100 mg/L, 유량을 1 g/min로 고정한 상태에서 제올라이트의 충전높이를 각각 2, 3, 4 cm로 변화시켰을 때의 파과곡선을 조사한 결과이다. 파과시간을 보면 각각 352분 < 497분 < 637분이며, 파과시간의 차이는 145~140분으로 충전높이 변화와 함께 파과시간도 거의 일정한 간격으로 늘어남을 알 수 있다. 또한 흡착대의 길이도 483~501분으로 큰 차이가 없다. 따라서 제올라이트에 흡착되는

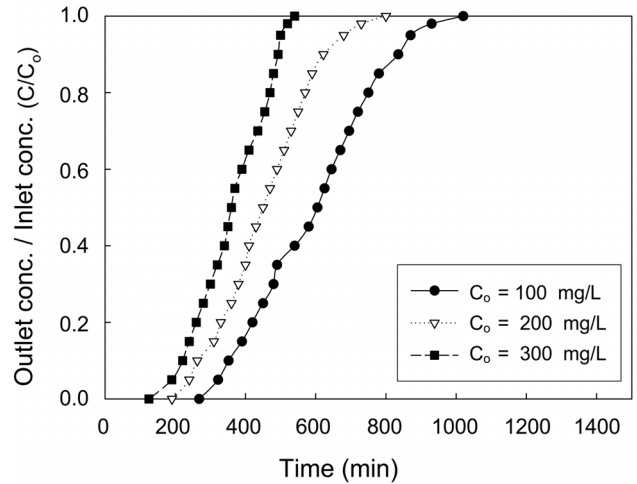


Figure 8. Effect of initial concentrations on breakthrough curve of malachite green (Z = 2 cm, u = 1 g/min).

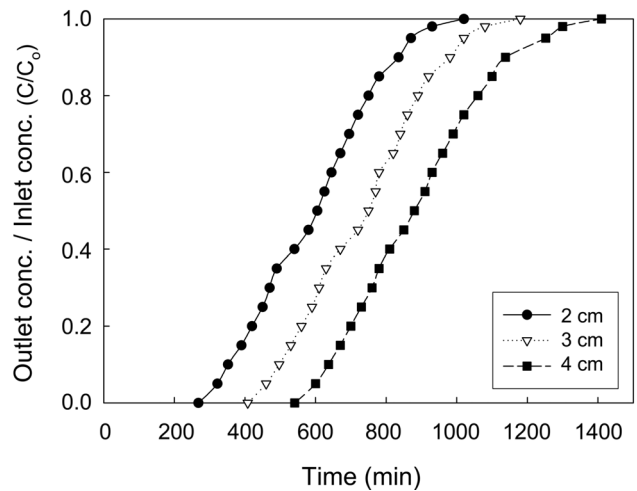


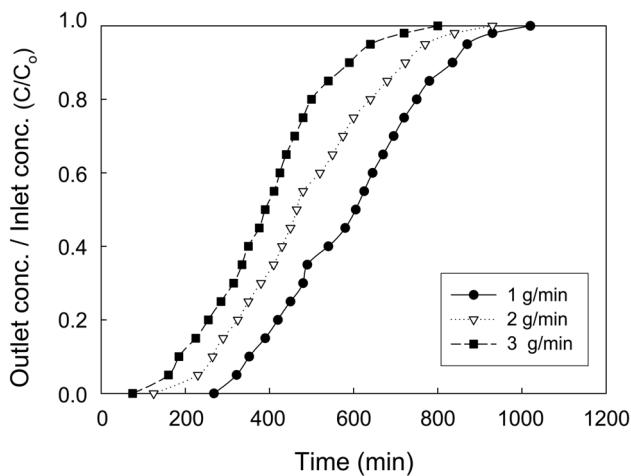
Figure 9. Effect of packed heights on breakthrough curve of malachite green (Co = 10 mg/L, u = 2 g/min).

Table 5. Molecular diffusivity, fluid film mass transfer coefficient and parameters for adsorption of malachite green on zeolite

Hayduk-Laudie Eq.			Carberry Eq.						
DAB ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	VA ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$\mu_B$ (cP)	$k_f$ (cm/s)	$\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ )	$\rho_b$ ( $\text{g/cm}^3$ )	u (cm/s)	$\epsilon_b$	$\mu$ ( $\text{g/cm}\cdot\text{s}$ )	$d_p$ (cm)
$3.9 \times 10^{-7}$	396.3	1.002	$4.90 \times 10^{-6}$	1.0	0.121	0.021	0.487	0.01	0.105

**Table 6.** Breakthrough time and adsorption zone lengths

		Breakthrough time (min)	Adsorption zone length (min)	Fixed bed variables
Initial concentration (mg/L)	100	352	483	Packed height = 2 cm Inlet flow rate = 1 g/min
	200	263	359	
	300	221	272	
Packed height (cm)	2	352	483	Inlet flow rate = 1 g/min Initial concentration = 100 mg/L
	3	487	494	
	4	647	496	
Inlet flow rate (g/min)	1	352	483	Packed height = 2 cm Initial concentration = 100 mg/L
	2	265	458	
	3	185	405	



**Figure 10.** Effect of flow rates on breakthrough curve of malachite green ( $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ ,  $Z = 3 \text{ cm}$ ).

말라카이트 그린의 양이 일정하기 때문에 다른 조건이 같다면 제올라이트의 충전높이에 의해 고정층의 흡착양상(adsorption pattern)이 특별히 달라지는 것은 없다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 Ahmad and Hameed[18]는 실제조작에서 제올라이트의 충전높이를 조절하는 것에 의해 흡착탑의 흡착용량을 조절하는 것이 가능하다고 하였다.

Figure 10은 제올라이트의 충전높이를 2 cm, 말라카이트 그린의 유입농도를 100 mg/L로 고정한 상태에서 흡착질이 고정층에 유입되는 유량을 각각 1, 2, 3 g/min로 변화를 주었을 때의 파과곡선을 조사한 것이다. 그림을 보면 유량이 커질수록 말라카이트 그린의 출현시간이 빨라져서 파과시간이 352분 > 265분 > 185분으로 단축되며, 유량이 클수록 유출농도가 급격하게 증가하기 때문에 흡착대도 483분 > 458분 > 405분으로 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.

#### 4. 결론

염료로 사용되지만 유해한 화합물인 말라카이트 그린을 효과적으로 제거하기 위해 제올라이트로 회분식 및 칼럼흡착실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) pH를 조절하는 것에 의해 제올라이트에 대한 말라카이트 그린의 흡착률은 달라지지만 pH 5 이상이 되면 거의 일정하였다. 본 실험에서는 pH를 조절하지 않은 상태에서 pH = 8.08인 초기농도 100 mg/L의 말라카이트 그린 용액 50 mL에 대해 100 mg의 제올라이트를 사용했을 때 약 81%, 300 mg의 제올라이트를 사용했을 때 약 99% 말라카이트 그린을 제거할 수 있었다.

2) 흡착평형은 Langmuir 식보다 Freundlich 식에 더 잘 맞았으며, 흡착강도를 나타내는 파라미터 값을 보면 흡착온도가 25~45 °C 범위에서는 온도 상승에 따라 평형흡착량이 증가하여 흡열반응으로 판단되었으며, 또한 흡착강도를 나타내는 파라미터인  $\beta = 0.225\sim 0.347$ 로 제올라이트에 의한 말라카이트 그린의 흡착처리가 아주 효과적으로 이루어질 수 있다는 사실을 알 수 있었다.

3) 입자내확산 모델식을 사용하여 흡착공정을 평가한 결과, 제올라이트에 대한 말라카이트 그린의 흡착과정은 3단계로 진행되는데 첫 번째 단계에서는 외부물질전달이 일어나는 구간으로 경계층을 통해 확산에 의해 제올라이트 외부표면까지 유체분체로부터 말라카이트 그린 분자가 이동하는 단계이고, 두 번째 단계는 외부표면으로부터 제올라이트의 세공 속으로 말라카이트 그린 분자가 확산되는 단계이며, 세 번째 단계는 말라카이트 그린 분자가 세공속의 내부표면에 있는 활성점에 흡착되는 마지막 평형단계로 이루어져 있음을 알 수 있었다.

4) 칼럼흡착실험결과로부터 칼럼에 유입되는 말라카이트 그린의 농도가 높아질수록, 유량이 커질수록 제올라이트가 포화흡착되어 평형에 도달하는 시간이 단축되어 파과시간이 빨라졌으며, 파과곡선의 흡착대가 짧아졌는데, 이것으로부터 말라카이트 그린의 파과시간이 빨라질 경우에는 흡착층 내에서 말라카이트 그린의 머무는 체류시간도 짧아지는 것으로 나타났다. 제올라이트의 충전높이를 조절해 본 결과 충전높이를 높

이는 것과 함께 파과시간과 흡착대도 일정한 간격으로 변화하였기 때문에 제올라이트의 충전높이를 조절하는 것에 의해 흡착탑의 흡착용량을 조절하는 것이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 따라서 실제적인 고정층 흡착조작에서는 이들의 상관관계를 잘 고려하여 유입농도와 유입속도 및 충전층 높이를 잘 고려한 흡착 시스템의 설계 및 운전이 필요함을 알았다.

### 참고문헌

- Blackburn, R., "Natural Polysaccharides and Their Interaction with Dye Molecules : Applications in Effluent Treatment," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 4905-4909 (2004).
- Korea Food & Drug Administration, Malachite Green Risk Profile, 1st ed., Seoul, 2010, pp. 3-6.
- Tang, H., Zhou, W., and Zhang, L., "Adsorption Isotherms and Kinetics Studies of Malachite Green on Chitin Hydrogels," *J. Hazard. Mater.*, **209**, 218-225 (2012).
- Ahmad, R., and Kumar, R., "Adsorption Studies of Hazardous Malachite Green onto Treated Ginger Waste," *J. Environ. Manage.*, **91**, 1032-1038 (2010).
- Gupta, V. K., Mittal, A., Krisnan, L., and Grajbe, V., "Adsorption Kinetics and Column Operations for the Removal and Recovery of Malachite Green from Wastewater Using Bottom Ash," *Sep. Purif. Technol.*, **40**, 87-96 (2004).
- Önalnal, Y., BaŞar, C. A., Eren, D., Önalzdemir, Ç. S., and Deoci, T., "Adsorption Kinetics of Malachite Green onto Activated Carbon Prepared from Tunçbilek Lignite," *J. Hazard. Mater.*, **B128**, 150-157 (2006).
- Tian, Y., Lin, P., Wang, X., and Lin, H., "Adsorption of Malachite Green from Aqueous Solutions onto Ordered Mesoporous Carbons," *J. Chem. Eng.*, **171**, 1263-1269 (2011).
- Lee, J. J., "Adsorption Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics Studies of Malachite green Using Zeolite," *Clean Technol.*, **18**(1), 76-82 (2012).
- Thermo Fisher Scientific Inc., MSDS Malachite Green, Hamburg, 2007, pp. 1-10
- Samiey, B., and DArgahi, M., "Kinetics and Thermodynamics of Adsorption Congo Red on Cellulose," *Central EurJ. Chem.*, **8**, 906-912 (2010)
- 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).
- Kana, N., and Sundaram, M. M., "Kinetics and Mechanism of Removal on Methylene Blue by Adsorption on Various Carbons-a Comparative Study," *J. Dyes Pig.*, **51**, 25-40 (2001).
- Hameed, B., and El-Khaiary, M., "Kinetics and Equilibrium Studies of Malachite Green Adsorption on Rice Straw-Derived Char," *J. Hazard. Mater.*, **153**, 701-708 (2008).
- Ko, W. S., Shim, H. H., Yoo, I. Z., Lee, J. J., and Heo, K. S., Unit Operation, 2nd ed., Bomondang, Seoul, 2005, pp. 273-274.
- Carberry, J. J., "A boundary-Layer Model of Fluid-Particle Mass Transfer in Fixed Bed," *AIChE J.*, **6**, 460-463 (1960).
- Hayduk, W., and Laudie, W., "Prediction of Diffusion Coefficients for Nonelectrolytes in Dilute Aqueous Solutions," *AIChE J.*, **20**, 611-615 (1974).
- 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).
- Ahmad, A. A., and Hameed, B. H., "Fixed-Bed Adsorption of Eactive Azo Dye onto Granular Activated Carbon Prepared from Waste," *J. Hazard. Mater.*, **175**, 298-303 (2010).