

Carbon Nano Tubes에 의한 난분해성 염료 Eosin Y의 흡착 특성

이민규 · 윤종원* · 서정호**†

부경대학교 화학공학과
 48547 부산광역시 남구 신선로 365
 *대구대학교 생명공학과
 38453 경상북도 경산시 진량읍 대구대로 201
 **울산과학기술대학교 환경화학공업과
 44610 울산광역시 남구 대학로 57

(2017년 5월 26일 접수, 2017년 7월 27일 수정본 접수, 2017년 7월 28일 채택)

Adsorption Characteristics of Non-degradable Eosin Y Dye by Carbon Nano Tubes

Min-Gyu Lee, Jong-Won Yun* and Jung-Ho Suh**†

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, 365, Sinseon-ro, Nam-gu, Busan, 48547, Korea
 *Department of Biotechnology, Daegu University, 201, Daegu-daero, Jinryang-eup, Kyungsan, Gyeongbuk, 38453, Korea
 **Department of Environmental & Chemical Industry, Ulsan College, 57, Daehak-ro, Nam-gu, Ulsan, 44610, Korea
 (Received 26 May 2017; Received in revised form 27 July 2017; accepted 28 July 2017)

요 약

Carbon nano tubes (CNTs)를 흡착제로 사용하여 회분식 실험을 통해 염료 Eosin Y의 흡착특성을 조사하였다. 본 연구에 사용된 CNTs는 비표면적이 106.9 m²/g, 기공부피는 1.806 cm³/g, 기공직경은 163.2 Å이었다. CNTs를 이용한 Eosin Y의 흡착실험은 흡착시간, 초기 pH (2~10), 염료 농도(100, 150 및 200 mg/L), 흡착제의 양(0.05~1.0 g)과 온도 (293, 313 및 333 K)를 변수로 사용하여 수행하였다. 흡착은 pH와 온도가 낮을수록 잘 이루어졌으며, Langmuir 모델식에 잘 적용되었다. 또한 흡착반응은 유사 2차 속도식에 잘 적용되었으며, 온도가 증가함에 따라 흡착량이 감소하였다. 입자 내 확산 모델 결과는 흡착 과정에서 막확산과 입자확산이 동시에 일어나는 것을 시사해 주었다. 열역학적 해석에 의하면 CNTs에 의한 염료 Eosin Y의 흡착은 자발적이고 흡열특성을 보였다.

Abstract – Adsorption characteristics of Eosin Y dye by carbon nano tubes (CNTs) were examined through batch experiments. CNTs used in the study had specific surface area of 106.9 m²/g, porosity volume of 1.806 cm³/g, and porosity diameter of 163.2 Å, respectively. Adsorption experiments were carried out as function of contact time, initial solution pH (2~10), dye concentration (100, 150 and 200 mg/L), adsorbent dose (0.05~1.0 g) and temperature (293, 313 and 333 K). The adsorption was favoured at lower pHs and temperatures. Adsorption data were well described by the Langmuir model. The adsorption process followed the pseudo-second order kinetic model. The adsorption capacity decreased with increase in temperature. The results of the intraparticle diffusion model suggested that film diffusion and particle diffusion were simultaneously occurred during the adsorption process. Thermodynamic studies suggested the spontaneous and endothermic nature of adsorption of Eosin Y dye onto CNTs.

Key words: Carbon nano tubes, Eosin Y, Adsorption, Adsorption kinetic, Dye adsorption

1. 서 론

최근 환경오염, 특히 수질오염이 인간, 생태계에 심각한 위협을 끼치고 있다. 특히, 합성염료는 섬유산업, 가죽 가공 산업, 제지산업

등과 같은 많은 산업에서 대량으로 사용되어[1,2], 염료폐수의 형태로 발생하여 지속적으로 수질오염을 가중시키고 있다[3]. 염료폐수는 색도를 가지고 있어 햇빛의 수중 침투를 감소시켜 수중 광합성을 방해하며, 강한 독성으로 인해 많은 피해를 끼치게 된다[4]. 염료폐수 중 Eosin Y는 적갈색-황갈색을 띠는 형광 염료로 섭취 또는 호흡기로 흡입하거나 피부를 통해 흡수하게 되면 위장관계, 중추 신경계, 피부 등의 기관에 독성을 야기하는 유해한 독성물질로 알려져 있다[5].

폐수로부터 Eosin Y와 같은 유기물을 제거하는데 있어서 다양한 물리적, 화학적 기술 즉, 응집, 화학적 산화, 거품 분리, 산화 처리 또는

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: josuh@uc.ac.kr

‡이 논문은 부경대학교 이재근 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

오존 처리, 막 분리, 용매 추출 공정 등을 사용하고 있으나 이들 공정들은 용질 농도가 비교적 높은 경우에는 효과적이고 경제적이지만 운영비가 많이 드는 단점이 있다[6-9]. 이에 반하여 흡착공정은 비용측면, 설계 및 운전의 용이성, 가용성, 유효성, 그리고 독성물질에 대한 탁월한 대처능력 등의 장점 때문에 다른 방법들에 비해 우수한 기술인 것으로 알려지고 있다[10,11].

수중의 Eosin Y를 제거하는 선행연구를 살펴보면 Chatterjee 등[12]은 chitosan hydrobeads를 제조하여 Eosin Y의 흡착에 대해 연구하였으며, Lee 등[13]은 국내 S사의 석탄계 입상활성탄을 흡착제로 사용하여 Eosin Y의 흡착에 대해 연구하였다. Njokua 등[14]과 Porkodi와 Vasanth Kumar[15]는 농업폐기물인 람부탄(rambutan) 껍질과 황마섬유(jute fiber)로 만든 활성탄으로 Eosin Y를 제거하는 실험을 하였으며, Purkait 등[16]은 시판 활성탄으로 Eosin Y를 제거하는 실험을 하였다.

최근 새로운 흡착제로 이용되는 carbon nano tubes (CNTs)는 활성탄과 같이 큰 비표면적과 기공부피를 갖고 있어 흡착 성능이 우수하기 때문에, 중금속이온, 방사성 핵종, 유기화합물, 수소와 같은 작은 기체분자의 흡착 등에 CNTs를 응용한 연구들이 발표되고 있다. Wu[17]는 CNTs로 반응성 염료인 Procion red MX-5B 제거하는 연구를 하였으며, Shirmardi 등[18]은 CNTs로 아조 염료인 Acid red 18을 제거하는 연구를 하였다. 또한 Yao 등[19]은 CNTs로 양이온 염료인 Methylene blue를 제거하는 연구를 하였으며, Rodríguez 등[20]은 CNTs로 양이온 염료인 Methylene blue와 음이온 염료인 Orange II를 제거하는 연구를 하였다. 지난 10년간 유기 및 무기 오염 물질을 제거하기 위한 CNTs의 응용이 다양하게 연구되어 오고 있으나[18,21,22], CNTs를 이용하여 산성 및 난분해성 염료인 Eosin Y의 제거에 대한 선행연구는 거의 나타나지 않고 있다. 따라서 CNTs를 이용한 Eosin Y에 대한 흡착실험과 흡착특성에 대한 연구가 필요한 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 CNTs를 흡착제로 사용하여 난분해성 염료인 Eosin Y에 대한 흡착특성을 살펴보기 위하여, CNTs와 염료의 투입량에 따른 흡착량의 변화, pH 및 온도에 따른 흡착의 영향, 등온흡착과 흡착속도해석 및 흡착반응의 열역학적 해석을 시도하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

본 연구에서 사용한 흡착제는 Carbon Nano-material Technology Co. Ltd.에서 구입한 carbon nano tubes (CNTs)를 사용하였으며, BET 비표면 측정장치(Micromeritics, ASAP 2010)를 이용하여 CNTs의 비표면적, 총 세공부피 및 평균세공직경을 측정하였으며, 미세구조를 관찰하기 위해 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM, Hitachi, S-2700)을 사용하여 SEM 사진을 촬영하였다. 흡착질로는 Eosin Y ($C_{20}H_6O_5Na_2Br_4$, Duksan, LG)를 사용하였다. Eosin Y 용액은 1,000 mg/L stock solution 1 L를 제조한 후 희석하여 사용하였다.

2-2. 흡착실험

실험은 회분식으로 수행하였으며, 각 100, 150, 200 mg/L 농도의 Eosin Y 용액 200 mL에 CNTs 1.0 g를 넣은 후 수평진탕기(JOHNAM, JF-FS-2500)를 이용하여 교반하였다. 이후 샘플링 한 용액은 원심분

리기(Eppendorf, centrifuge 5415c)를 이용하여 흡착제를 분리한 후, 상등액을 채취하여 자외선-가시광선 흡수분광계(UV-visible spectrophotometer, Shimadzu, UV-mini 1240)을 이용하여 522 nm에서 흡광도를 분석하였다.

CNTs에 의해 제거된 Eosin Y의 흡착량은 다음과 같이 계산하였다.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (1)$$

용액의 초기 pH는 1 M HCl (Samchun, EP)과 1 M NaOH (Samchun, EP)를 이용하여 조절하였으며, pH meter (Istek, AJ-7724)를 이용하여 측정하였다. 용액의 온도는 Shaking incubator (Hanback, HB- 201SF)를 사용하여 293 K, 313 K 및 333 K로 조절하여 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. CNTs 특성분석

CNTs의 형태를 관찰하기 위하여 Fig. 1에 SEM 촬영 결과를 나타내었다. Fig. 1에서 보면, CNTs의 표면 형태는 원통형이며, 직경이 5~20 nm, 길이가 < 10 μ m인 중공 구조를 이루고 있는 것을 알 수 있었다. 또한 사상성 구조가 밀도 있게 배치되어 흡착제로 사용하기 좋은 기공구조와 비표면구조를 가진 것을 알 수 있었다.

BET 분석 결과에 의하면 본 연구에서 사용된 CNTs의 비표면적은 106.9 m^2/g , 기공부피는 1.806 cm^3/g , 그리고 기공직경은 163.2 Å 이었다.

3-2. 흡착제 투입량 변화에 따른 영향

Fig. 2는 농도 100 mg/L인 Eosin Y 용액 200 mL에 CNTs의 투입량을 0.05 g, 0.10 g, 0.15 g, 0.20 g으로 달리한 경우에 흡착량과 제거율을 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 CNTs의 투입량이 증가할수록 Eosin Y의 제거율은 33.4%, 66.7%, 91.4% 및 99.5%로 증가하였지만 흡착제의 단위 질량당 흡착량은 133 mg/g, 131 mg/g, 118 mg/g, 그리고 99 mg/g로 감소하였다. Wu[17]에 의해 수행된 CNTs를 이용한 반응성 염료 Procion red MX-5B의 제거 연구와 Bhattacharyya와 Sharma[23]의 인도멸구슬나무잎(Neem leaf)을 이용한 메틸렌블루 염료의 흡착연구에서도 본 연구 결과와 유사한 결과를 보였다.

CNTs의 투입량을 0.05 g에서 0.10 g으로 증가시켰을 때는 Eosin Y의 흡착량이 133 mg/g과 131 mg/g로 크게 변하지 않았으나 CNTs의

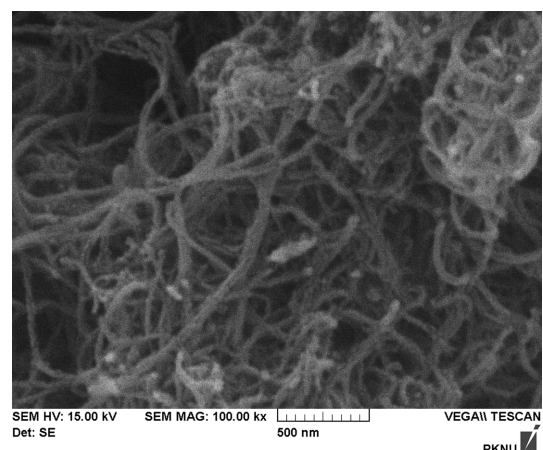


Fig. 1. SEM image of CNTs.

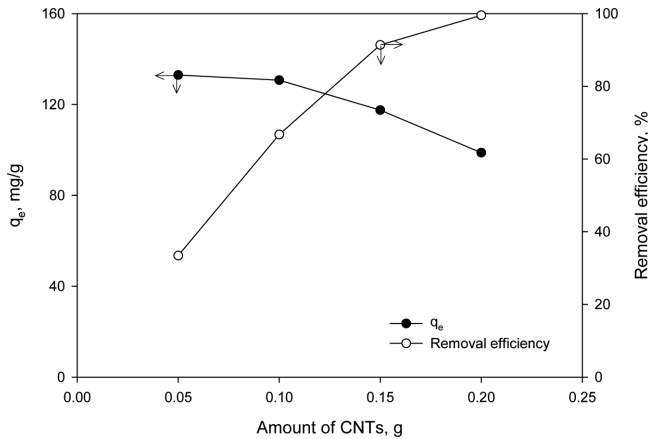


Fig. 2. Effect of the amount of CNTs on the adsorption capacity and the removal efficiency (initial concentration : 100 mg/L, CNTs : 0.1 g/0.2 L, agitation : 180 rpm, temperature : 20 °C).

량을 0.15 g 및 0.2 g으로 증가시켰을 때는 118 mg/g과 99 mg/g으로 크게 감소하였으므로 차후의 실험에서는 CNTs의 양을 0.1 g으로 결정하여 진행하였다.

3-3. pH의 영향

Fig. 3은 100 mg/L의 Eosin Y 용액 200 mL에 CNTs 0.1 g을 넣은 후, 용액의 초기 pH를 2에서 10으로 달리한 경우 흡착량과 제거율을 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보듯이 pH가 2에서 10으로 증가함에 따라 제거율은 감소하였다. 이는 흡착제는 낮은 pH에서 양의 표면 전하를 가지며, 용해된 Eosin Y 염료는 수용액에서 음전하를 띠기 때문에 서로 사료되며, 이러한 결과는 Machado 등[24]의 CNTs로 섬유용 염료의 흡착에 대한 연구 뿐만 아니라 Porkodi와 Vasanth Kumar[15] 및 Purkait 등[16]이 활성탄으로 Eosin을 제거한 연구에서 pH가 높아질수록 Eosin의 제거율이 낮아지는 결과와 유사하였다.

3-4. 시간에 따른 흡착량 변화

Fig. 4는 Eosin Y의 농도를 100, 150 및 200 mg/L으로 달리한 경우에 반응 시간에 따른 흡착량 변화를 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보면, 초기 30분까지는 흡착이 빠르게 진행되다가 서서히 흡착량의 증가속도가 낮아져 약 90분이 지나면 평형에 도달하는 것을 알 수 있다. 이는 Porkodi와 Vasanth Kumar[15]가 상업용 활성탄으로 Eosin을 제거한 연구와, Purkait 등[16]이 황마 섬유 탄소를 흡착제로 사용하여 Eosin을 제거한 연구, 그리고 Ai 등[25]이 CNTs로 methylene blue를 제거한 연구에서 약 100분 만에 평형 값에 도달하는 결과와 유사하였다. 이러한 현상은 흡착 초기 단계에서는 흡착제 표면에 비어있는 활성점이 많아 흡착속도가 빠르지만, 흡착이 진행됨에 따라 비어있는 활성점의 수가 감소함에 따라 흡착 속도가 감소하게 되는 것으로 사료된다[26].

3-5. 흡착 속도식

CNTs에 의한 Eosin Y의 흡착속도를 알아보기 위하여 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식을 적용하여 비교하였다.

유사 1차 속도식은 다음과 같다[27].

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

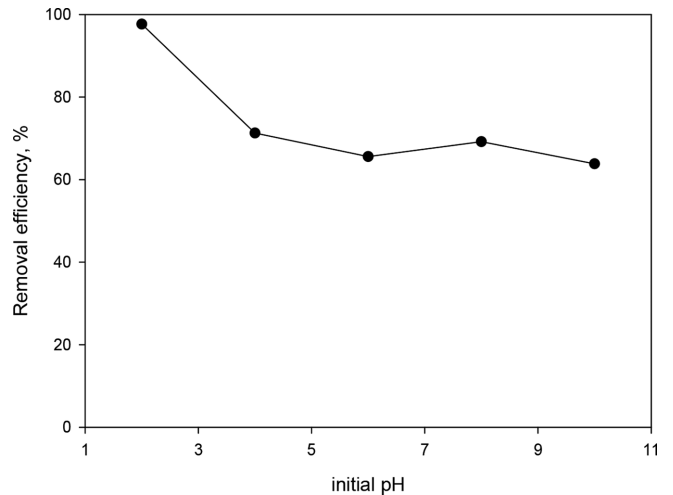


Fig. 3. Effect of pH on the removal efficiency of Eosin Y (initial concentration : 100 mg/L, CNTs : 0.1 g/0.2 L, agitation : 180 rpm, temperature : 20 °C).

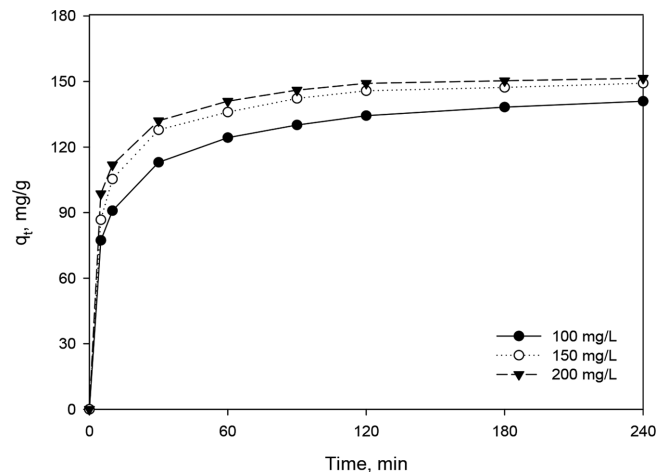


Fig. 4. Effect of contact time on the adsorption of Eosin Y onto CNTs (CNTs : 0.1 g/0.2 L, agitation : 180 rpm, temperature : 20 °C).

식 (2)를 적분하면 다음과 같다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

유사 2차 속도식은 다음과 같이 나타내어진다[28].

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

식 (4)를 적분하면 다음과 같다.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

그러나 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식은 확산 메커니즘을 설명해주지 못하므로 확산 메커니즘을 알아보기 위하여 다음과 같은 내부 입자 확산 모델식을 사용하였다[29].

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (6)$$

Fig. 4의 실험 결과 자료를 식 (3), 식 (5) 및 식 (6)에 적용한 결과를

Fig. 5에 나타내었으며, 이로부터 구한 파라미터 값들을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보듯이 CNTs에 의한 Eosin Y의 흡착 결과를 유사 1차 속도식에 적용한 경우 결정계수(r^2)값이 0.9125~0.9343이었으며, 유사 2차 속도식에 적용한 경우는 0.9994~0.9999이었다. 따라서 본 연구의 흡착과정은 유사 2차 속도식을 더 만족하는 것으로 사료된다. Purkait 등[16]이 활성탄을 이용한 Eosin 제거 실험에서 농도 200, 400 mg/L에서 k_1 값이 각각 0.0669, 0.0437이고 k_2 값이 각각 0.00019, 0.00040으로 본 연구의 결과와 상당히 유사한 값을 얻었음을 알 수 있다. 또한 r^2 값이 유사 2차 속도식에서 0.99, 0.99로 나타나 유사 2차 속도식에 더 만족하는 경향도 일치하였다. Njoku 등[14]이 람부탄(rambutan) 껍질로 만든 활성탄으로 Eosin Y를 제거한 실험, Yao 등[19]이 CNTs로 양이온 염료인 Methylene blue를 제거한 연구와 Ai 등[25]이 CNTs를 이용한 methylene blue 제거 실험에서도 본 연구에서와 같이 유사 1차 속도식에 비해 유사 2차 속도식에 더 잘 만족하였다고 보고하였다.

한편, 용액 중의 Eosin Y가 흡착제인 CNTs의 활성점에 흡착되기까지는 일련의 물질전달 저항들이 있으며, 크게 두 가지로 나타낼 수 있다. 즉, 용액 중의 Eosin Y 분자들이 액경막을 통해 흡착제 입자의 표면으로 이동하는 경우의 외부 물질전달저항과 Eosin Y 분자들이 흡착제 내부의 기공을 채우고 있는 액체를 통해 확산에 의해 흡착제 활성점으로 이동하는 경우의 입자 내부 물질전달저항이다. Fig. 5(c)는 내부 입자 확산 모델식인 식 (6)에서 q_t vs. $t^{1/2}$ 을 도시한 것이다. Kannan과 Sundaram[30]은 q_t vs. $t^{1/2}$ 의 그래프가 원점을 지나는 직선인 경우에는 내부 입자 확산단계가 유효하다고 하였다. 그러나 Fig. 5(c)에서 보면 직선이 원점을 지나지 않았는데, 이는 CNTs에 의한 Eosin Y의 흡착은 흡착제 주위의 액막에서의 막확산과 흡착제 내부에서의 확산에 의해 복합적인 과정으로 일어난다는 것을 나타낸다. Ai 등[25]도 CNTs를 이용한 methylene blue 제거 실험에서 첫 번째 구간은 흡착제의 외부 표면에서의 확산 흡착 단계인 막 확산 단계이며, 두 번째 구간은 흡착제 기공에서 점진적 흡착 단계인 내부 입자 확산단계라고 하였다. 이러한 결과는 Porkodi와 Vasanth Kumar[15]의 황마 섬유 탄소(jute fiber carbon)에 의한 Eosin Y의 흡착연구, Wu[17]의 CNTs를 이용한 Procion Red MX-5B의 흡착연구, Ai 등[25]의 CNTs를 이용한 methylene blue의 흡착 연구, Huang 등[31]이 키토산(chitosan)으로 Eosin Y를 흡착 제거하는 연구에서의 결과와 유사하였다.

3-6. 흡착 등온 해석

등온 흡착실험 결과를 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식에 적용하여 검토하였다.

Langmuir 흡착 등온식은 다음과 같다[32].

$$q_e = \frac{k_L q_m C_e}{1 + k_L C_e} \quad (7)$$

식 (7)을 선형으로 나타내면 다음과 같이 된다.

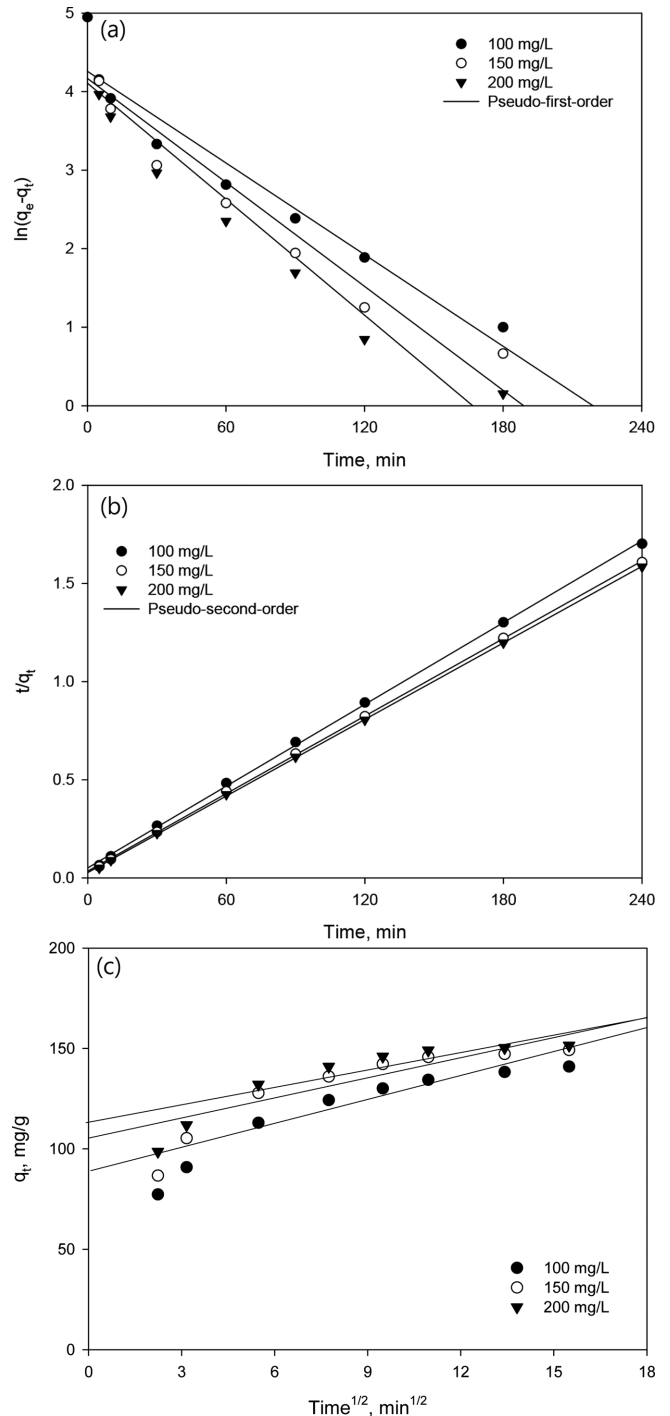


Fig. 5. Plots of (a) pseudo-first-order, (b) pseudo-second-order, and (c) intraparticle diffusion model for the adsorption of Eosin Y onto CNTs.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{k_L q_m} \quad (8)$$

Table 1. Kinetic parameters for the adsorption of Eosin Y onto CNTs

C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	Pseudo-1st-order			Pseudo-2nd-order			Intraparticle diffusion		
		q_e (mg/g)	k_1 (1/min)	r^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	r^2	q_e (mg/g)	k_{id} (mg/g·min ^{1/2})	r^2
100	140.9	70.66	0.0194	0.9343	144.9	0.0009	0.9994	89.00	3.3753	0.8720
150	149.2	64.61	0.0221	0.9125	151.5	0.0013	0.9998	105.8	3.2358	0.8187
200	151.4	60.78	0.0246	0.9226	153.8	0.0015	0.9999	112.6	2.9379	0.8017

Freundlich 흡착 등온식은 다음과 같다[33].

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

식 (9)를 선형식으로 나타내면 다음과 같이 된다.

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (10)$$

용액의 온도를 293 K, 313 K 및 333 K로 달리하면서 수행한 평형 흡착실험으로부터 얻은 실험결과를 Fig. 6에 나타내었으며, 실험결과를 식 (8) 및 식 (10)에 적용하여 구한 파라미터 값들을 Table 2에 나타내었다. Fig. 6과 Table 2에서 보면 Eosin Y의 흡착공정은 본 연구의 실험범위 내에서는 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식 중 Langmuir 등온식에 더욱 잘 만족하는 결과를 보였으며, Langmuir 등온식으로부터 얻어진 Eosin Y의 최대 흡착량은 각각 129.87~156.25 mg/g이었다. 이러한 결과는 Madrakian 등[34]이 본 연구와 같은 흡착제인 CNTs를 이용하여 crystal violet, thionine, janus green B, methylene blue 등과 같은 염료를 흡착시킨 연구에서, Freundlich 등온식 보다 Langmuir 등온식에 더욱 잘 맞는 결과를 보인 것과 유사하다. 또한 Njokua 등[14]이 람부탄(rambutan) 껍질로 만든 활성탄으로 Eosin Y를 제거한 연구에서도 Freundlich 등온식보다 Langmuir 등온식에 더욱 잘 맞는 결과를 보였다고 하였다. 한편 Fig. 6에서 보면 온도가 증가함에 따라 평형흡착량이 감소하였는데, 이는 온도가 증가하면 수소결합과 반데르발스 상호작용의 약화로 인해 Eosin Y와 CNTs 사이의 물리적 상호 작용도 약화되고[35], Eosin Y 분자의 이동도가 증가하여 Eosin Y 분자들이 고상에서 액상으로 빠져 나와 Eosin Y의 흡착 능력이 감소하는 것으로 사료된다. 이러한 결과는 Purkait 등[16]이 활성탄으로 Eosin을 제거하는 실험에서 온도가 증

가할수록 흡착량이 감소하였다는 결과와 유사하였다.

3-7. 열역학적 해석

흡착 공정의 흡열성과 자발성을 평가하기 위하여 열역학적 해석을 통한 열역학 인자를 밝히는 것은 필수적이다. 해석을 위해 사용되는 파라미터로 Gibbs 자유에너지는 화학반응에 대해 정반응과 역반응에 대한 자발적 변화과정의 방향을 결정해주는 상태함수이다. 반응이 자발적으로 일어나기 위해서는 Gibbs 자유에너지 변화량 즉, ΔG° 이 음의 값을 갖는 조건을 만족시켜야 하며, 일반적으로 열역학적 파라미터인 Gibbs 자유에너지(ΔG°), 엔탈피(ΔH°) 그리고 엔트로피(ΔS°)는 다음과 같은 관계를 갖는다[36].

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K_L \quad (11)$$

평형상수 K_L 은 온도의 영향을 받으며, 다음과 같은 Van't Hoff 방정식으로 나타낼 수 있다.

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (12)$$

식 (12)에 의거하여 $1/T$ 에 대해 $\ln K_L$ 를 도시한 Fig. 7의 기울기와 y절편으로부터 ΔH° 와 ΔS° 값을 구하고, 식 (11)로부터 ΔG° 값을 구하여 Table 3에 나타내었다. 열역학적 파라미터 값들을 살펴보면 ΔH° 는 4.226 kJ/mol로 양의 값을 가지므로 CNTs에 의한 Eosin Y의 흡착 공정이 흡열반응임을 나타내며, ΔS° 는 19.959 J/mol·K로 양의 값을 가지는 것을 보아 CNTs에 대한 Eosin Y 염료들의 친화도가 좋은 것으로 사료된다. 또한 ΔG° 의 결과가 -2.321~-1.722 kJ/mol로 음의 값을 가지며 온도가 증가할수록 절대값이 더욱 증가하고 있으므로 활성탄의 Eosin Y 흡착공정은 온도가 증가할수록 자발성이 더 높아진다는 것을 알 수 있다[37]. Huang 등[31]은 키토산을 이용한 Eosin Y 흡착 실험에서 ΔG° 값이 음의 값을 가져 자발적인 공정이기는 하나 온도가 증가할수록 ΔG° 값이 감소하므로 온도가 증가할수록 바람직하지 못하다고 하였다. 그러나 Wu[17]는 CNTs를 이용한 반응성 염료의 흡착연구에서 ΔH° 와 ΔS° 가 양의 값을 가지며 온도가 증가 할수록 흡착량이 증가하고, ΔG° 의 값은 음의 값을 가지며 온도가 증가할수록 음의 값이 더욱 증가하고 있으므로 온도가 증가할수록 흡착이 더욱 자발적이 된다고 하였다. 따라서 본 연구에서도 Wu[17]의 실험에서와 같이 CNTs를 흡착제로 사용하여 실험을 진행하였으므로, 열역학적 결과가 유사하게 도출된 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 CNTs를 흡착제로 사용하여 난분해성 염료인 Eosin Y의 흡착특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. CNTs에 의한 염료의 흡착은 30 min 내에서는 매우 빠르게 일어났으며 90 min 이후에는 평형에 도달하였다. 흡착실험결과에 의하면

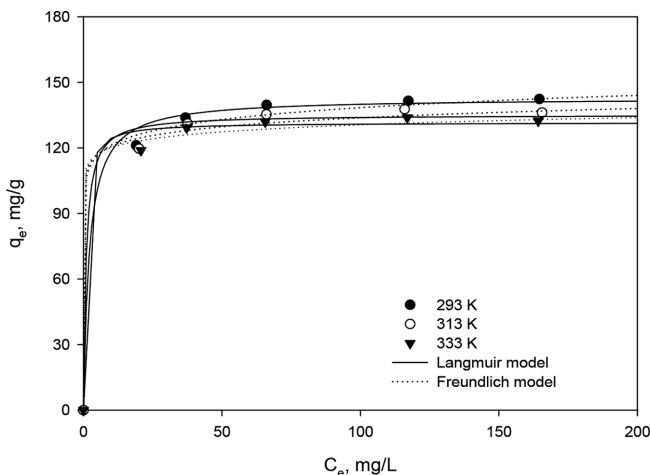


Fig. 6. Adsorption isotherms for the adsorption of Eosin Y onto CNTs at different temperatures (initial concentration : 100 mg/L, CNTs : 0.1 g/0.2 L, agitation : 180 rpm).

Table 2. Isotherm parameters for the adsorption of Eosin Y onto CNTs

Temperature (K)	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg/g)	k_L (L/mg)	r^2	k_F (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	1/n	r^2
293	142.86	0.4795	0.9996	106.13	0.0576	0.7689
313	135.14	1.0725	0.9994	108.61	0.0452	0.6397
333	128.21	1.7727	0.9995	110.50	0.0362	0.5765

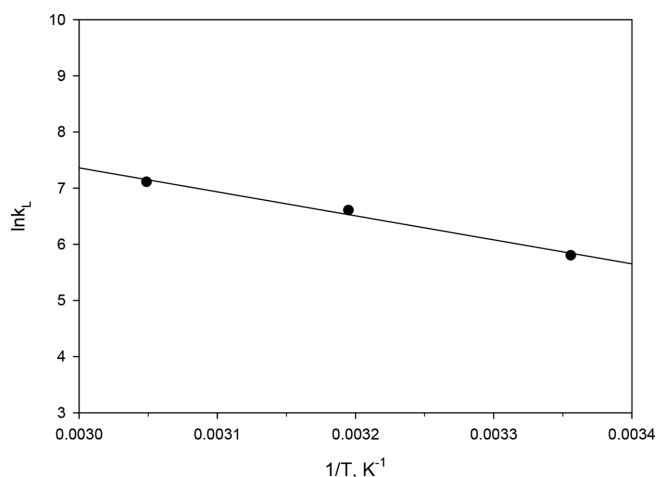


Fig. 7. Plot of Van't Hoff equation.

Table 3. Thermodynamic parameters for the adsorption of Eosin Y onto CNTs

Temperature (K)	$\ln K_L$	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	ΔG° (KJ/mol)
293	5.804			-1.722
313	6.609	4.226	19.959	-2.021
333	7.112			-2.321

유사 1차 속도식보다는 유사 2차 속도식에 잘 적용되었으며, CNTs에 의한 Eosin Y의 흡착은 액상에서의 막확산과 흡착제 내부에서의 확산에 의한 복합적인 과정으로 일어나는 것을 알 수 있었다. 흡착평형 실험결과는 Langmuir 등온식에 잘 적용되었으며, Eosin Y의 최대 흡착량은 293 K에서 142.86 mg/g, 313 K에서 135.14 mg/g, 333 K에서 128.21 mg/g으로 온도가 증가할수록 감소하였다. 또한 열역학적 해석에 의해 CNTs에 의한 Eosin Y의 흡착과정은 흡열반응이며, 자발적으로 일어나는 반응임을 알 수 있었다.

Nomenclature

C : intercept in intraparticle diffusion kinetic model [mg/g]
 C_e : equilibrium concentration [mg/L]
 C_o : initial concentration [mg/L]
 C_t : concentration at time t [mg/L]
 G : Gibbs free energy [kJ/mol]
 H : enthalpy [kJ/mol]
 k_1 : pseudo-first-order rate constant [1/min]
 k_2 : pseudo-second-order rate constant [g/mg·h]
 k_F : Freundlich isotherm constant [(mg/g)(L/mg)^{1/n}]
 k_{id} : intraparticle diffusion rate constant [mg/g·min^{1/2}]
 k_L : Langmuir isotherm constant [L/mg]
 K_L : product ($q_m k_L$) of k_L and q_m
 M : mass of absorbent [g]
 n : Freundlich isotherm constant related to adsorption intensity
 q_e : equilibrium adsorption capacity [mg/g]
 q_m : maximum adsorption capacity [mg/g]
 q_t : adsorption capacity at time t [mg/g]
 R : gas constant [J/mol·K]

r^2 : decision coefficient
 S : entropy [J/mol·K]
 T : absolute temperature [K]
 t : time [min]
 V : volume of solution [L]

References

- Cassano, A., Molinari, R., Romano, M. and Drioli, E., "Treatment of Aqueous Effluents of the Leather Industry by Membrane Processes: A Review," *J. Membr. Sci.*, **181**(1), 111-126 (2001).
- Tünay, O., Kabdasli, I., Eremektar, G. and Orhon, D., "Color Removal from Textile Wastewaters," *Water Sci. Technol.*, **34**(11), 9-16(1996).
- Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A., Kaur, D. and Gupta, V. K., "Adsorption of Hazardous Dye Crystal Violet from Wastewater by Waste Materials," *J. Colloid Interface Sci.*, **343**(2), 463-473 (2010).
- Wang, S., Boyjoo, Y., Choueib, A. and Zhu, H., "Removal of Dyes from Solution using Fly Ash and Red Mud," *Water Res.*, **39**(1), 129-138(2005).
- Budavari, S., "The Merck Index," Ed. 12 Merck and Co., Inc., White house station, N.J., USA. 1996.
- Ciardelli, G., Corsi, L. and Marucci, M., "Membrane Separation for Wastewater Reuse in the Textile Industry," *Resour. Conserv. Recycl.*, **31**, 189-197(2000).
- Gupta, V. K. and Suhas, "Application of Low-cost Adsorbents for Dye Removal-A review," *J. Environ Manage.*, **90**(8), 2313-2342(2009).
- Koch, M., Yediler, A., Lienert, D., Insel, G. and Kettrup, A., "Ozonation of Hydrolyzed Azo Dye Reactive Yellow 84 (Cl)," *Chemosphere*, **46**(1), 109-113(2002).
- Malik, P. K. and Saha, S. K., "Oxidation of Direct Dyes with Hydrogen Peroxide using Ferrous Ion as Catalyst," *Sep. Purif. Technol.*, **31**(3), 241-250(2003).
- Choy, K. K. H., Porter, J. F. and McKay, G., "Langmuir Isotherm Models Applied to the Multicomponent Sorption of Acid Dyes from Effluent onto Activated Carbon," *J. Chem. Eng.*, **45**(4), 575-584(2000).
- Namasivayam, C., Muniasamy, N., Gayatri, K., Rani, M. and Ranganathan, K., "Removal of Dyes from Aqueous Solutions by Cellulosic Waste Orange Peel," *Bioresour. Technol.*, **57**(1), 37-43(1996).
- Chatterjee, S., Chatterjee, S., Chatterjee, B. P., Das, A. R. and Guha, A. K., "Adsorption of a Model Anionic Dye, Eosin Y, from Aqueous Solution by Chitosan Hydrobeads," *J. Colloid Interface Sci.*, **288**(1), 30-35(2005).
- Lee, M. G., Kam, S. K. and Suh, K. H., "Adsorption of Non-degradable Eosin Y by Activated Carbon," *J. Environ. Sci. Int.*, **21**(5), 623-631(2012).
- Njokua, V. O., Fooa, K. Y., Asifd, M. and Hameeda, B. H., "Preparation of Activated Carbons from Rambutan (*Nephelium lappaceum*) Peel by Microwave-induced KOH Activation for Acid Yellow 17 Dye Adsorption," *Chem. Eng. J.*, **250**(15), 198-204(2014).
- Porkodi, K. and Vasanth Kumar, K., "Equilibrium, Kinetics and Mechanism Modeling and Simulation of Basic and Acid Dyes

- Sorption onto Jute Fiber Carbon: Eosin Yellow, Malachite Green and Crystal Violet Single Component Systems," *J. Hazard. Mater.*, **143**(1-2), 311-327(2007).
16. Purkait, M. K., DasGupta, S. and De, S., "Adsorption of Eosin Dye on Activated Carbon and its Surfactant based Desorption," *J. Environ. Manage.*, **76**(2), 135-142(2005).
 17. Wu, C. H., Adsorption of Reactive Dye onto Carbon Nanotubes: "Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics," *J. Hazard. Mater.*, **144**(1-2), 93-100(2007).
 18. Shirmardi, M., Mesdaghinia, A., Mahvi, A. H., Nasser, S., Nabizadeh, R. and Chem, E. J., "Kinetics and Equilibrium Studies on Adsorption of Acid Red 18 (Azo-Dye) using Multiwall Carbon Nanotubes (MWCNTs) from Aqueous Solution," *Hindawi J. Chem.*, **9**(4), 2371-2383(2012).
 19. Yao, Y., Xu, F., Chen, M., Xu, Z. and Zhu, Z., "Adsorption Behavior of Methylene Blue on Carbon Nanotubes," *Bioresour. Technol.*, **101**(9), 3040-3046(2010).
 20. Rodríguez, A., Ovejero, G., Sotelo, J. L., Mestanza, M., García, J. and Environ, J., "Adsorption of Dyes on Carbon Nanomaterials from Aqueous Solutions," *Sci. Health Part A*, **45**(12), 1642-1653 (2010).
 21. Gupta, V. K., Agarwal, S. and Saleh, T. A., "Chromium Removal by Combining the Magnetic Properties of Iron Oxide with Adsorption Properties of Carbon Nanotubes," *Water Res.*, **45**(6), 2207-2212(2011).
 22. Ren, X., Chen, C., Nagatsu, M. and Wang, X., "Carbon Nanotubes as Adsorbents in Environmental Pollution Management: A Review," *Chem. Eng. J.*, **170**(2-3), 395-410(2011).
 23. Bhattacharyya, K. G. and Sharma, A., "Kinetics and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) Leaf Powder," *Dyes Pigm.*, **65**(1), 51-59(2005).
 24. Machado, F. M., Bergmann, C. P., Lima, E. C. Adebayo, M. A. and Fagan, S. B., "Adsorption of a Textile Dye from Aqueous Solutions by Carbon Nanotubes," *Mater. Res.*, **17**(1), 153-160 (2014).
 25. Ai, L., Zhang, C., Liao, F., Wang, Y., Li, M., Meng, L. and Jiang, J., "Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution with Magnetite Loaded Multi-wall Carbon Nanotube: Kinetic, Isotherm and Mechanism Analysis," *J. Hazard. Mater.*, **198**, 282-1290(2011).
 26. Lee, C. H., Park, J. M. and Lee, M. G., "Competitive Adsorption in Binary Solution with Different Mole Ratio of Sr and Cs by Zeolite A : Adsorption Isotherm and Kinetics," *J. Environ. Sci. Int.*, **24**(2), 151-162(2015).
 27. Lagergren, S., "About the Theory of so-called Adsorption of Soluble Substances," *Kunglia Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, **24**(4), 1-39(1898).
 28. Ho, Y. S. and McKay, G., "The Kinetics of Sorption of Basic Dyes from Aqueous Solution by Sphagnum Moss Peat," *Can. J. Chem. Eng.*, **76**(4), 822-827(1998).
 29. Weber, W. J. and Morris, J. C., "Kinetics of Adsorption on Carbon Solution," *J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, **89**(2), 31-39(1963).
 30. Kannan, K. and Sundaram, M. M., "Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue by Adsorption on Various Carbons-A Comparative Study," *Dyes Pigm.*, **51**(1), 25-40(2001).
 31. Huang, X. Y., Bin, J. P., Bu, H. T., Jiang, G. B. and Zeng, M. H., "Removal of Anionic Dye Eosin Y from Aqueous Solution using Ethylenediamine Modified Chitosan," *Carbohydr. Polym.*, **84**(2), 1350-1356(2011).
 32. Langmuir, I., "The Adsorption of Gases on Plane Surface of Glass, Mica and Platinum," *J. Am. Chem. Soc.*, **40**(9), 1361-1403 (1918).
 33. Freundlich, H. M. F., "Over the Adsorption in Solution," *J. Phys. Chem.*, **57**, 385-470(1906).
 34. Madrakian, T., Afkhami, A., Ahmadi, M. and Bagheri, H., "Removal of Some Cationic Dyes from Aqueous Solutions using Magnetic-modified Multi-walled Carbon Nanotubes," *J. Hazard. Mater.*, **196**, 109-114(2011).
 35. Chatterjee, S., Chatterjee, S., Chatterjee, B. P. and Guha, A. K., "Adsorptive Removal of Congo Red, a Carcinogenic Textile Dye by Chitosan Hydrobeads: Binding Mechanism, Equilibrium and Kinetics," *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **299**(1-3), 146-152(2007).
 36. Sekar, M., Sakthi, V. and Rengaraj, S., "Kinetics and Equilibrium Adsorption Study of Lead (II) onto Activated Carbon Prepared from Coconut Shell," *J. Colloid Interface Sci.*, **279**(2), 307-313 (2004).
 37. Senthilkumar, S. and Kalaamani, P., Subburaam, "Liquid Phase Adsorption of Crystal Violet onto Activated Carbons Derived from Male Flowers of Coconut Tree," *J. Hazard. Mater. B*, **136**(3), 800-808(2006).