

ORIGINAL ARTICLE

석탄계 활성탄에 의한 수중의 메틸렌블루와 페놀 흡착 특성

이승우 · 감상규¹⁾ · 이민규*

부경대학교 화학공학과, ¹⁾제주대학교 환경공학과

Adsorption Characteristics of Methylene Blue and Phenol from Aqueous Solution using Coal-based Activated Carbon

Song-Woo Lee, Sang-Kyu Kam¹⁾, Min-Gyu Lee*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

¹⁾Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea

Abstract

The efficiency of coal-based activated carbon in removing methylene blue (MB) and phenol from aqueous solution was investigated in batch experiments. The batch adsorption kinetics were described by applying pseudo-first-order, pseudo-second-order, and first order reversible reaction. The results showed that the adsorption of MB and phenol occurs complexed process including external mass transfer and intraparticle diffusion. The maximum adsorption capacity obtained from Langmuir isotherm was 461.0 mg/g for MB and 194.6 mg/g for phenol, respectively. The values of activation parameters such as free energy (ΔG°), enthalpy (ΔH°), and entropy (ΔS°) were also determined as -19.0~-14.9 kJ/mol, 25.4 kJ/mol, and 135.2 J/mol K for MB and 51.8~54.1 kJ/mol, -29.0 kJ/mol, and -76.4 kJ/mol K for phenol, respectively. The MB adsorption was found to be endothermic and spontaneous process. However, the CV adsorption was found to be exothermic and non-spontaneous process.

Key words : Activated carbon, Adsorption, Dye, Phenol, Methylene blue

1. 서론

산업이 발달함에 따라 석탄가스, 염료, 전자 그리고 합성수지 등의 산업에서 배출되는 폐수는 하천이나 강으로 유출되어 수중 생태계에 많은 문제를 일으키고 있다. 메틸렌블루(methylene blue, MB)는 페노티아진족에 속하는 녹색의 유기염료로 주로 인피섬유(bast fiber)에 사용되며, 종이, 가죽 그리고 면의 매염(mordancy)에 사용되기도 한다. 또한 생물학적 염색약이나 화학에서 산화-환원 지시약으로 쓰이기도 한

다. 페놀은 오일제조 공정, 크래킹 공정, 섬유 합성공정 등 여러 화학공정에서 이용되고 있다. 페놀은 USEPA (United States Environmental Protection Agency)로부터 주요 위험물로 지정된 126가지 화학물질들 중 11번째 물질이며, 수중의 페놀은 낮은 농도로도 심한 냄새와 맛의 문제를 일으키고, 특유의 독성과 발암성으로 인체에 심각한 위험을 미치는 것으로 알려져 있다(Adak 등, 2006).

MB와 페놀이 함유된 산업폐수의 처리 방법에는 전기 화학적 산화(Juttner 등, 2000), 화학적 응집(Tomaszewska

Received 11 March, 2013; Revised 18 April, 2013;

Accepted 9 May, 2013

*Corresponding author : Min-Gyu Lee, Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-629-6435
E-mail: mglee@pknu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© 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.

등, 2004), 광촉매 분해(Sano 등, 2007), 막 분리법(Kujawski 등, 2004), 용매추출(Lazarova 등, 2004) 등이 있다. 그러나 이러한 방법들은 공정의 운전비용이 높고, 2차 오염물질의 생성 및 낮은 제거능 등의 다양한 문제점을 가지고 있다. 흡착을 이용한 제거방법은 효율이나 비용 면에서 우수하고, 흡착능력도 뛰어나기 때문에 많은 연구자들에 의해 연구되고 있다. 흡착에 사용되는 흡착제는 활성탄, 플라이애쉬, 제올라이트 등이 있으며, 이 중 활성탄은 표면적이 크고 세공의 크기와 분포가 일정하며 흡착 능력이 뛰어나 여러 분야의 분리공정에 많이 사용되고 있다(Suhas 등, 2007).

활성탄을 이용한 MB와 페놀의 제거에 대한 연구에서 Yang과 Qiu(2010)는 호두껍질, Hameed(2007)는 등나무 톱밥을 흡착제로 사용한 경우에 MB 흡착량은 각각 355.5 mg/g 및 294.1 mg/g이었으며, Basar(2006)는 폐살구를 활성화시켜 만든 활성탄을 흡착제로 사용한 경우에 MB의 흡착량은 95.4 mg/g이라고 하였다. Gonzalez-Serrano 등(2004)은 유칼립투스 나무를, El-Hendawy 등(2001)은 옥수수대를, 그리고 Din 등(2009)은 코코넛 껍질을 활성화시킨 활성탄의 페놀 흡착량은 각각 227.3 mg/g, 205.8 mg/g, 그리고 177.6 mg/g이었다고 하였다. 이와 같이 다양한 원료의 활성탄을 사용한 MB 또는 페놀의 흡착연구는 많이 되어오고 있다. 그러나 활성탄에 의한 MB와 페놀의 흡착시에 흡착메커니즘을 비교하는 연구는 찾아보기가 쉽지 않다.

본 연구에서는 상용화된 석탄계 활성탄을 사용하여 MB와 페놀의 흡착능을 검토하고, 흡착속도 결과를 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도, 그리고 가역 1차 속도식에 적용하였으며, 내부입자확산과 유효확산계수를 고찰하였다. 또한 흡착 등온실험 자료를 Langmuir 흡착 등온식에 적용하여 해석하였으며, 온도변화에 따른 흡착특성을 조사하고 열역학적 해석을 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

실험에 사용한 흡착제는 국내 S사의 석탄계 활성탄을 사용하였다. 활성탄은 100~140 mesh의 체로 분리한 다음에 증류수로 세척하고, 건조기에서 100°C로

24시간 이상 건조한 다음에 데시케이터에 보관하여 사용하였다. 사용된 활성탄의 비표면적은 1,242 m²/g, 기공부피는 0.613 m³/g, 평균 기공직경은 19.75 Å이었다. 흡착질은 메틸렌블루(Duksan, GR)와 페놀(Junsei, EP, 98.5%)을 사용하였으며, 순수제조기(Millipore, Milli-Q plus)로 제조한 순수(저항값 18.2 MΩ 이상)를 사용하여 1000 mg/L의 stock solution을 제조한 후 실험에 필요한 농도로 희석시켜 사용하였다.

2.2. 실험 방법

흡착속도와 흡착등온 실험은 회분식으로 실행하였다. MB의 흡착속도 실험은 500 ml 삼각플라스크에 일정 농도의 MB 용액 300 ml를 채운다음에 활성탄 0.15 g를 넣고 25°C에서 교반하면서 일정시간 간격으로 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 원심분리기(Hanil, HA-12)를 이용하여 3600 rpm에서에서 5분간 원심분리한 후 상등액을 채취하여, UV-vis 분광광도계(Shimadzu, MINI-1240)를 사용하여 시료의 최대 흡수 파장인 664 nm에서 흡광도를 측정하여 MB의 농도를 계산하였다. 페놀의 흡착속도 실험은 500 ml 삼각플라스크에 일정 농도의 페놀 용액 200 ml를 채운 다음에 활성탄 0.2 g를 넣고 교반하면서 일정시간 간격으로 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 원심분리한 후 UV-vis 분광광도계를 이용하여 파장 270 nm에서 흡광도를 측정하여 페놀의 농도를 계산하였다.

흡착등온 실험은 흡착온도 298.15 K, 313.15 K, 328.15 K에서 흡착시간 경과에 따라 흡착이 평형에 도달했을 때의 농도를 평형농도로 하고 이때의 흡착량을 포화흡착량으로 계산하여 흡착등온선을 작성하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 농도에 따른 영향

Fig. 1은 MB와 페놀의 초기농도를 변화시킨 경우에 시간에 따른 농도변화를 조사한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 1(a)에서 보듯이 페놀은 10 min까지는 농도 변화가 매우 빠르게 일어났으며, 서서히 감소하다가 20 min 이후에는 거의 평형에 도달하였다. 반면에 MB의 경우에는 100 min까지는 농도변화가 매우 빠르게 일어났으며, 그 이후부터는 서서히 감소하다가

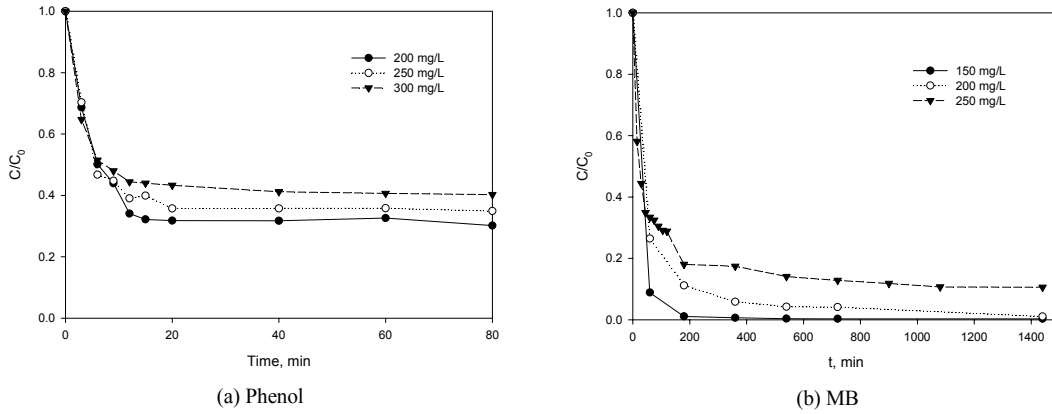


Fig. 1. Effect of contact time on the adsorption of phenol and MB.

200 min 이후에는 거의 평형에 도달하였다. MB와 페놀의 흡착평형시간을 비교해보면 페놀이 MB보다 10 배 빠르게 흡착평형에 도달하는 결과를 보였다.

3.2. 흡착속도

활성탄에 의한 MB와 페놀의 흡착 속도를 유사 1차 속도식, 유사 2차 속도식 그리고 가역 1차 속도식에 적용하여 검토하였다.

(a) 유사 1차 속도식

유사 1차 속도식은 다음과 같다(Jeon 등, 2013).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{1}$$

여기서 k_1 은 유사 1차 속도상수(1/min), q_t 는 시간 t 에서의 흡착량(mg/g), q_e 는 평형에서의 흡착량(mg/g)이다.

위의 식을 다시 정리하면 다음과 같이 된다(Ho와 Mckay, 1999).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{2}$$

(b) 유사 2차속도

유사 2차 속도식은 다음과 같다(Jeon 등, 2013).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \tag{3}$$

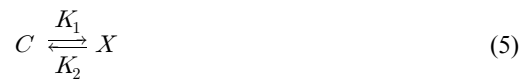
위의 식을 다시 정리하면 다음과 같이 된다.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{4}$$

여기서 q_t 는 시간 t 에서의 흡착량(mg/g), q_e 는 평형 상태에서 흡착량(mg/g), k_2 는 유사 2차 속도 상수(g/mg min)이다.

(c) 가역 1차 속도식

활성탄과 같은 불균일 표면에 단일성분의 흡착질이 흡착될 때 다음과 같은 가역반응으로 나타낼 수 있다(Kumar 등, 2005).



여기서 C 는 액상의 용질농도(mg/L), X 는 고상에서 용질농도(mg/L), K_1 은 정반응 속도상수(1/min), K_2 는 역반응 속도상수(1/min)이다.

식 (5)의 가역반응 경우에 속도식은 다음과 같다.

$$-\frac{dC}{dt} = K_1 C - K_2 X \tag{6}$$

고상에서 용질의 농도(X)는 다음과 같다.

$$X = X_0 + C_0 - C \tag{7}$$

여기서 X_0 는 고상에서 초기 용질의 농도(mg/L), C_0 는 액상에서 용질의 초기농도(mg/L)이다.

이를 식 (6)에 대입하면 다음과 같이 된다.

$$-\frac{dC}{dt} = (K_1 + K_2)C - K_2(C_0 + X_0) \quad (8)$$

그리고 평형에서 평형속도상수 K는 다음과 같다.

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{X_e}{C_e} \quad (9)$$

식 (8)은 다음과 같이 된다.

$$-\frac{dC}{dt} = K_t(C - C_e) \quad (10)$$

여기서 K_t 는 전체반응 속도상수(1/min)이다.

식 (10)을 적분하면 다음과 같이 된다.

$$\ln\left(1 - \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_e}\right) = -K_t t \quad (11)$$

Fig. 2는 식 (2)에 실험결과를 적용하여 나타낸 것

이며, Fig. 3은 식 (4)에 적용하여 나타낸 것이다. 이들 그림으로부터 구한 파라미터 값들을 Table 1에 나타내었다. 표에서 보듯이 MB와 페놀의 유사 1차 속도식의 결정계수(r^2)값은 각각 0.858~0.939 및 0.550~0.922이었고, 유사 2차 속도식의 결정계수 0.989~0.999 및 0.898~0.999로 MB와 페놀은 유사 2차 속도식에 잘 만족하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Hameed와 Rahman(2008)이 등나무톱밥을 활성화시킨 활성탄으로 페놀 제거에 관한 연구와 Hameed 등(2007)이 등나무 톱밥을 활성화시킨 활성탄으로 MB를 제거하는 연구에서도 유사 2차 속도식에 잘 맞았다고 하였다. Table 1에서 보듯이 MB와 페놀의 유사 2차 속도상수는 각각 10^{-5} g/mg min 및 10^{-3} g/mg min으로 페놀의 속도상수가 MB보다 약 100배 큰 것으로 나타났다. 이러한 이유로 앞서 Fig. 1에서 MB와 페놀

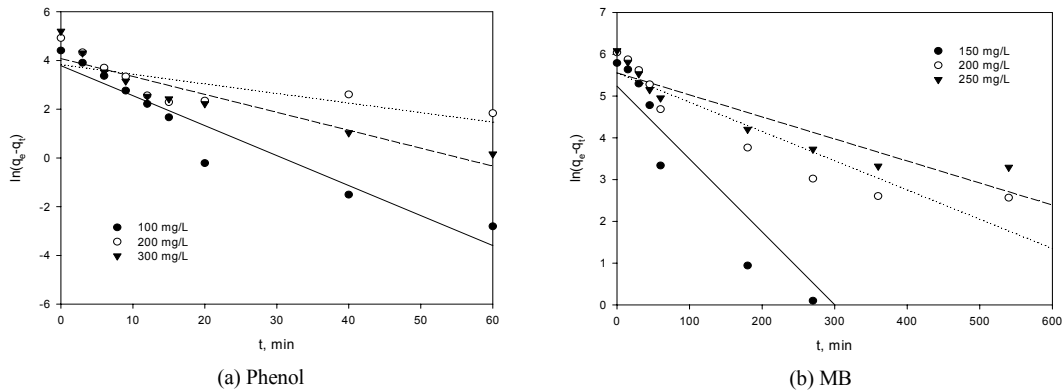


Fig. 2. Fit of adsorption kinetics at different initial concentrations of phenol and MB by the pseudo-first-order model.

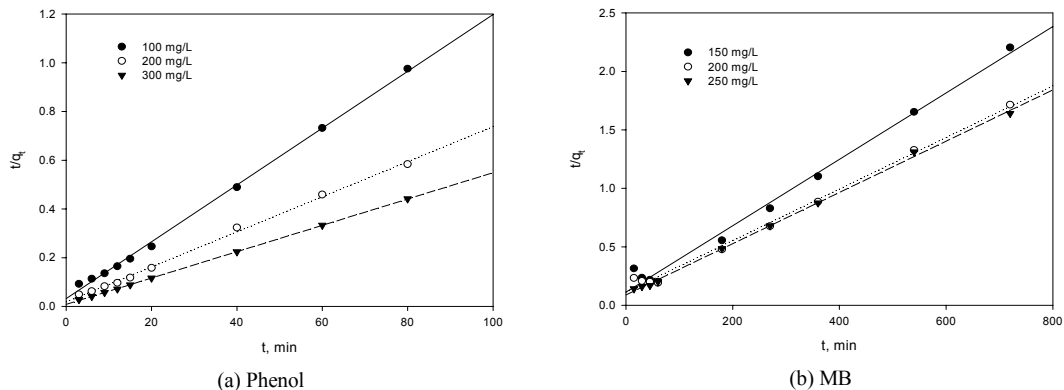


Fig. 3. Fit of adsorption kinetics at different initial concentrations of phenol and MB by the pseudo-second-order model.

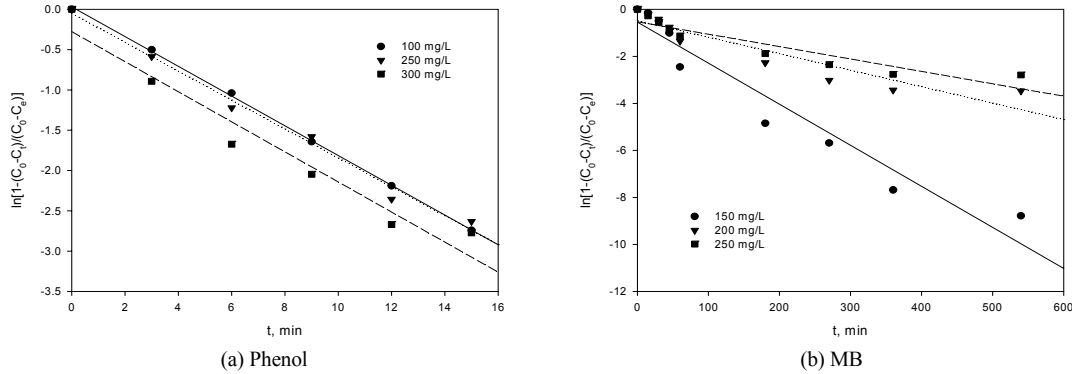


Fig. 4. Fit of adsorption kinetics at different initial concentrations of phenol and MB by the reversible-first-order model.

의 흡착평형시간이 각각 200 min 및 20 min으로 차이를 보이는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 식 (11)에 의거하여 t 와 $\ln(1-(C_0-C_t)/(C_0-C_e))$ 를 도시한 것이다. 그림의 기울기로부터 전체속도상수를 구한 다음에 식 (9)로부터 정반응 속도상수와 역반응 속도상수를 구한 결과를 Table 1에 나타냈다. 정반응은 용액에서 활성탄으로 용질인 MB와 페놀의 흡착과정을 의미하며, 정반응 속도상수는 각각 $0.005 \sim 0.017 \text{ min}^{-1}$ 및 $0.111 \sim 0.163 \text{ min}^{-1}$ 이었다. 그리고 역반응은 흡착제에서 용액으로 용질인 MB와 페놀의 탈착과정을 의미하며, 역반응 속도상수는 각각 $0.560 \times 10^{-4} \sim 7.084 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 및 $0.02 \sim 0.075 \text{ min}^{-1}$ 로 나타났다. Rengaraj와 Moon(2002)은 속도상수는 흡착용량, 확산계수, pH, 그리고 물리/화학적 파라미터들과 관계가 있다고 하였다. 본 연구에서는 활성탄에 MB와 페놀의 흡착공정을 다루고 있으며 이 경우 Table 1에서 보여 지듯이 정반응 속도상수의 값이 역반응 속도상수 값보다 약 10,000배 크기 때문에 정반응이 우세

한 결과를 보이며, 이 경우 탈착을 위해서는 용액의 pH를 변화시키는 것과 같은 조치가 필요하다는 것을 말해준다.

3.3. 흡착 메커니즘

활성탄에 의한 MB와 페놀 흡착 메커니즘을 살펴보기 위하여 Weber와 Morriss가 제안한 내부입자 확산 모델을 적용하였다(Lee 등, 2012).

$$q_t = k_d t^{1/2} + c \tag{12}$$

여기서 k_d 는 입자내부 확산 속도상수이며, c 는 절편이다. Fig. 5는 식 (12)에 의거하여 q_t 와 $t^{1/2}$ 를 도시한 것이다. 그림에서 보면 2개의 직선영역을 갖는데 이는 MB와 페놀의 흡착공정이 외부물질전달과 내부입자확산에 의한 복합적인 과정으로 일어난다는 것을 나타낸다. 본 연구에서 사용한 흡착제가 다공성 활성탄이므로 흡착 초기에는 흡착질이 막확산(외부물질전달)으로 흡착제 표면으로 이동하며, 그리고 기공 확산(내부 입자확산)이 일어난다는 것으로 보여 진다. 따라서 두

Table 1. Comparison of kinetic parameters for the adsorption of phenol and MB

Absorbate	C_0 (mg/L)	Pseudo-first order			Pseudo-second order			Reversible first order			
		k_1 (1/min)	q_e (mg/g)	r^2	k_2 (g/mg·min)	q_e (mg/g)	r^2	K_1 (1/min)	K_2 (1/min)	K_t (1/min)	r^2
MB	150	0.017	188.1	0.939	7.164×10^{-5}	352.2	0.989	0.017	0.560×10^{-4}	0.017	0.939
	200	0.007	257.0	0.863	5.673×10^{-5}	444.0	0.994	0.007	0.745×10^{-4}	0.007	0.863
	250	0.005	257.8	0.858	5.852×10^{-5}	454.0	0.999	0.005	7.084×10^{-4}	0.005	0.858
Phenol	100	0.123	44.2	0.922	4.240×10^{-3}	85.8	0.998	0.163	0.020	0.184	0.999
	200	0.039	45.7	0.550	2.734×10^{-3}	139.0	0.998	0.126	0.053	0.179	0.989
	300	0.074	58.97	0.861	3.476×10^{-3}	185.0	0.999	0.111	0.075	0.186	0.952

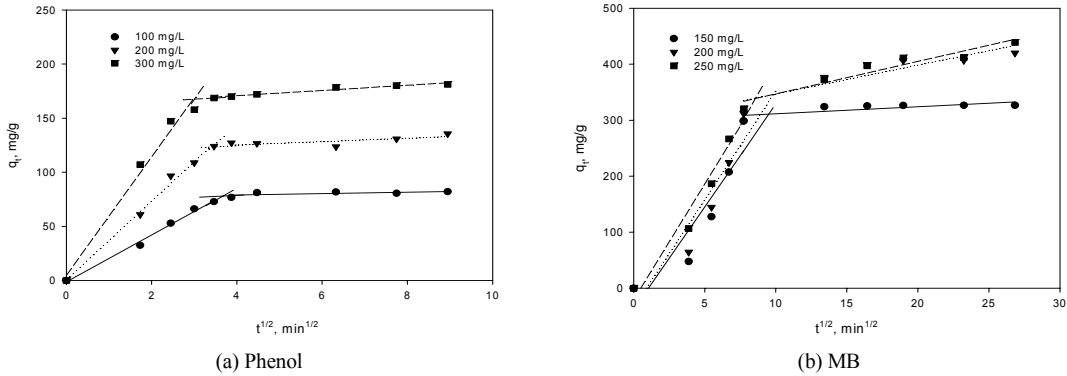


Fig. 5. Intraparticle diffusion for the adsorption of phenol and MB on the activated carbon.

번째 선형구간의 기울기로부터 구한 MB와 페놀의 내부입자 속도상수는 각각 $12.29 \text{ mg/g min}^{0.5}$ 및 $13.63 \text{ mg/g min}^{0.5}$ 이었으며, 또한 그래프의 절편은 각각 243.95 및 22.91이었다. 그래프의 절편 값이 클수록 경계층의 영향이 크다는 것을 의미한다(Lee 등, 2012).

활성탄에 MB와 페놀의 흡착은 외부물질전달과 내부입자확산 과정으로 일어나므로 흡착속도의 결정단계 예측하기 위하여 Boyd 속도식을 사용하였다. 흡착제가 구형이고, 물질의 확산은 Fick's 법칙을 따른다고 가정할 경우에 Boyd 속도식은 다음과 같다 (Vadivelan와 Kumar, 2005).

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-Bt) \tag{13}$$

여기서 F는 시간 t에서 흡착량(q_t)과 평형 흡착량

(q_e)의 비를 나타낸다.

식 (13)은 다음과 같이 변형된다.

$$Bt = -0.4977 - \ln(1 - F) \tag{14}$$

B는 다음과 같다(Gupta와 Ali, 2001).

$$B = \frac{\pi^2 D_e}{r^2} \tag{15}$$

여기서 D_e 는 유효확산계수(cm^2/s), r은 흡착제의 입자반경(cm)이다.

Fig. 6은 시간 t에 대해 식 (14)로부터 구한 Bt를 도시한 것이다. 이 그림의 기울기로부터 B를 구한 다음에 식 (15)에 대입하여 구한 유효확산계수 값을 Table 2에 나타내었다. Kalavathy 등(2005)은 t와 BT의 그림에서 직선이 원점을 통과하지 않으면 속도결정단계는 막 확산에 의한 것이라고 하였다. 그러나 농도가 증

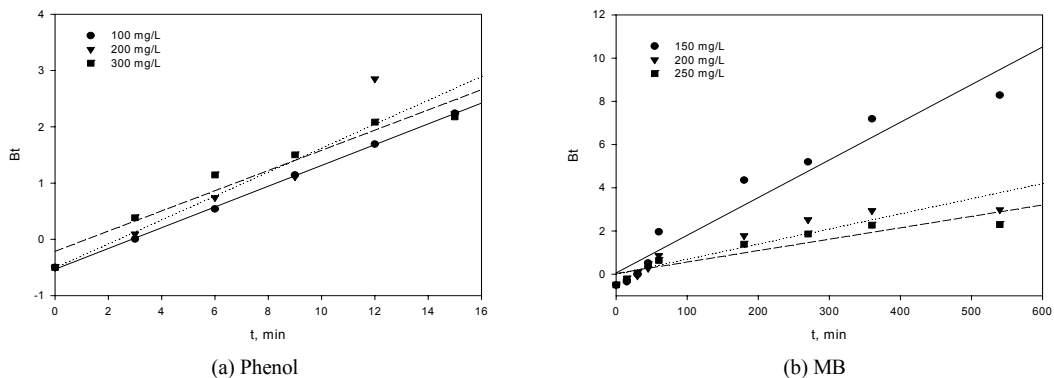


Fig. 6. Bt vs t plot for the adsorption of (a) phenol and (b) MB on the activated carbon.

가할수록 t와 Bt 그래프가 원점으로 이동하고 있으며, 이는 농도가 더욱 증가하게 되면 입자확산이 속도결정 단계라는 것을 가리킨다. Table 2에서 보듯이 MB와 페놀의 유효확산계수는 $0.48 \times 10^{-9} \sim 1.59 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 및 $1.64 \times 10^{-8} \sim 1.94 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로 나타났다. Ofomaja(2008)가 목재 톱밥을 흡착제로 사용한 MB 제거 연구에서 경우에 유효확산계수가 $9.88 \times 10^{-8} \sim 18.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로써 본 연구에서와 유사한 결과를 보였다. 본 연구에서 페놀의 유효확산계수가 MB보다 약 5~10배 큰 것으로 나타났는데, 이는 페놀이 MB보다 빠르게 흡착평형에 도달하는 것과 관계가 있는 것으로 생각된다.

Table 2. Intraparticle diffusion and effective diffusion coefficient

Absorbate	C ₀ (mg/L)	k _d (mg/g min ^{0.5})	D _e × 10 ⁻⁹ (cm ² /s)
MB	150	1.25	1.59
	200	5.15	0.64
	250	5.79	0.48
Phenol	100	0.66	16.8
	200	1.55	19.4
	300	2.41	16.4

3.4. 흡착 등온식

수용액에서 활성탄에 의한 MB와 페놀의 등온흡착 특성을 Langmuir 등온식을 이용하여 검토하였다.

Langmuir 등온식은 다음과 같이 표현된다.

$$q_e = \frac{k_L q_m C_e}{1 + k_L C_e} \tag{16}$$

이를 직선식으로 나타내면 다음과 같이 된다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{k_L q_m} \tag{17}$$

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

Fig. 7은 용액의 온도를 298.15 K, 313.15 K, 328.15 K로 달리하여 수행한 평형흡착실험 결과를 나타낸 것이며, 이로부터 구한 파라미터들을 Table 3에 나타내었다. 표에서 보듯이 본 연구에서 사용한 활성탄에 의한 MB와 페놀흡착은 Langmuir 등온식에 잘 만족하는 것으로 나타났으며(r²=0.963~0.999), MB와 CV의 최대 흡착량이 각각 461.0 mg/g 및 194.6 mg/g으로 나타났다. Table 4는 여러 가지 재료들을 활성화시켜 만든 활성탄으로 MB와 페놀 흡착 연구를 수행한 타 연구자들의 결과와 본 연구에서 얻어진 흡착량을 비교하여 나타낸 것이다. 표에서 보듯이 Yang과 Qiu(2010)가 호두껍질을 활성화시킨 활성탄을 사용한 경우에 MB의 흡착량이 355.5 mg/g, Hameed(2007)는 등나무톱밥을 활성화시킨 경우에 MB의 흡착량이 294.1 mg/g, 그리고 Basar(2006)는 폐살구를 활성화시켜 만든 활성탄을 흡착제로 사용한 경우에는 95.4 mg/g으로 본 연구에서 사용한 석탄계 활성탄의

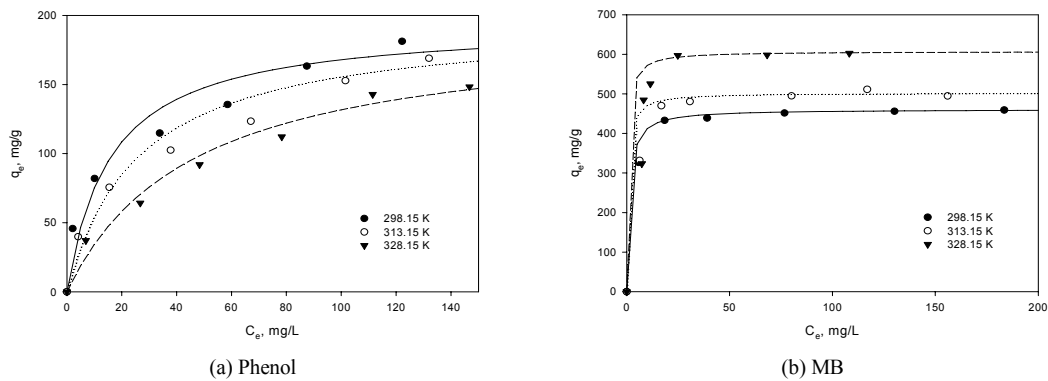


Fig. 7. Adsorption isotherm of phenol and MB at different temperature (activated carbon = 0.05 g (MB) and 0.1 g (phenol), solution volume = 100 mL, agitation = 200~250 rpm, pH = 6).

MB 흡착량 461.0 mg/g보다는 작았다. 한편 Din 등 (2009)이 코코넛껍질을 활성화시킨 활성탄의 경우에 페놀 흡착량이 177.6 mg/g, Arana와 Mazzoco(2010)가 블랙체리를 활성화시킨 활성탄으로 사용한 경우에 페놀 흡착량이 133.3 mg/g으로 본 연구에서 얻어진 페놀의 흡착량인 194.6 mg/g보다 작았다. 그러나 Gonzalez-Serrano 등(2004)이 유칼립투스 나무를 활성화시켜 만든 활성탄의 경우에 페놀의 흡착량은 227.3 mg/g이고, El-Hendawy 등(2001)이 옥수수대를 활성화시킨 활성탄의 페놀 흡착량은 205.8 mg/g으로 본 연구에서 얻어진 페놀의 흡착량보다 컸다. 이와 같이 재료에 따라 흡착량의 차이가 나는 것은 MB와 페놀의 흡착이 활성탄 내부에 형성되어 있는 세공구조와 세공 표면의 화학적 특성에 많은 영향을 받기 때문인 것으로 보여 진다(Lee 등, 2008).

Table 3. Langmuir constants for the adsorption of phenol and MB

Adsorbate	Temperature (K)	q _m (mg/g)	k _L (l/g)	r ²
MB	298.15	461.0	0.843	0.999
	313.15	502.2	1.493	0.999
	328.15	605.8	1.628	0.999
Phenol	298.15	194.6	0.063	0.974
	313.15	191.7	0.039	0.973
	328.15	189.6	0.023	0.963

Table 4. Comparison of the maximum adsorption capacities of phenol and MB with the other studies

Adsorbate	Adsorbent	Q _{max} (mg/g)	Reference
MB	Activated carbon (walnut shell)	355.5	Yang과 Qiu (2010)
	Activated carbon (black cherries)	298.2	Arana와 Mazzoco(2010)
	Activated carbon (rattan sawdust)	294.1	Hameed 등(2007)
	Activated carbon (waste apricot)	102.0	Basar (2006)
	Activated carbon (hazelnut shell)	16.4	Karagoz 등(2008)
	Activated carbon	461.0	Present study
Phenol	Activated carbon (Eucalyptus Grandis kraft black liquor)	227.3	Gonzalez-Serrano 등(2004)
	Activated carbon (Coconut shell)	205.8	Din 등(2009)
	Activated carbon (corncob)	177.6	El-Hendawy 등(2001)
	Activated carbon (black cherries)	133.3	Arana와 Mazzoco(2010)
	Activated carbon	194.6	Present study

3.5. 열역학적 해석

열역학적 파라미터인 엔탈피(ΔH°)와 엔트로피(ΔS°)는 다음과 같은 관계를 갖는다(Lee 등, 2012).

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (18)$$

여기서 R은 기체 상수(J/mol·K), T는 절대 온도(K), K_L은 Langmuir 등온식의 최대 흡착량(q_m)과 Langmuir 상수(k_L)의 곱(q_mk_L)이다.

그리고 Gibbs 자유에너지(ΔG°)는 다음과 같다.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (19)$$

Fig. 8은 1/T에 대해 lnK_L를 도시한 것이며, 이로부터 구한 열역학적 파라미터 값들을 Table 5에 나타내었다. 열역학적 파라미터들의 값들을 살펴보면, MB의 경우에 ΔH°와 ΔG°값은 각각 25.4 및 -19.0 ~ -14.9 kJ/mol로써 흡착 과정이 흡열반응이고 자발적으로 일어나는 것을 말해준다. 또한 ΔS°가 135.2 J/mol·K로 양의 값을 가지는 것은 활성탄에 대한 MB의 친화도가 좋다는 것을 나타낸다(Senthilkumaar 등, 2006). 반면에 페놀의 경우에 ΔH°와 ΔG°값은 각각 -29.0 kJ/mol 및 51.8 ~ 54.1 kJ/mol로써 흡착과정이 발열반응이고 비자발적인 것으로 나타났다.

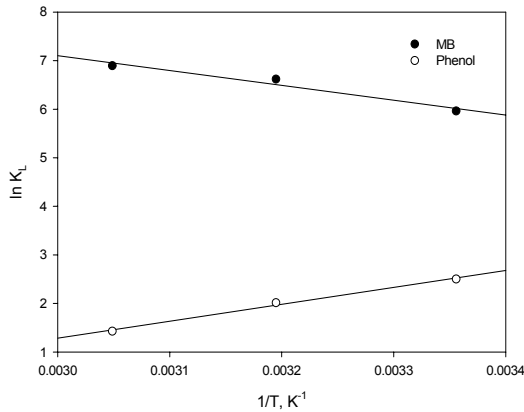


Fig. 8. Application of Van't Hoff plot for the adsorption of phenol and MB.

4. 결론

활성탄에 의한 수중의 MB와 페놀의 흡착실험을 회분식으로 수행하였다. MB와 페놀의 흡착속도는 유사 1차, 유사 2차, 그리고 1차 가역 속도식에 적용하였다. MB와 페놀의 흡착은 유사 2차 속도식에 잘 맞는 것으로 나타났으며, MB와 페놀의 유사 2차 속도상수는 각각 10⁻⁵ g/mg min 및 10⁻³ g/mg min으로 페놀이 MB보다 약 100배 큰 것으로 나타났다. MB와 페놀의 흡착 경우에 정반응속도상수는 각각 0.005~0.017 min⁻¹ 및 0.111~0.163 min⁻¹으로 정반응이 우세한 것으로 나타났다. 그리고 MB와 페놀의 흡착은 막 확산과 내부입자확산이 복합적인 과정으로 일어나며, 유효확산 계수는 각각 0.68~1.50 cm²/s와 5.58~10.07 cm²/s로 나타났다. MB와 페놀은 Langmuir 흡착등온식에 잘 맞았으며, 298.15 K에서 MB와 페놀의 최대 흡착량은 각각 461.0 mg/g 및 194.6 mg/g이었다. 또한 ΔH°가 각각 25.4와 -29.0 kJ/mol이고, ΔG°는 각각 -19.0~ -14.9 kJ/mol 및 51.8~54.1 kJ/mol의 값을 가져 MB의 흡착은 흡열반응이고 자발적인 과정인 반면에, 페

놀은 발열반응이고 비자발적으로 일어나는 것임을 알 수 있었다.

참고 문헌

Adak, A., Pal, A., 2006, Removal of phenol from aqueous environment by SDS modified alumina: Batch and fixed bed studies, Sep. Purif. Technol., 50, 256-262.

Arana, J. M. R. R., Mazzoco, R. R., 2010, Adsorption studies of methylene blue and phenol onto black stone prepared by chemical activation, J. Hazard. Mater., 180, 656-661.

Basar, C. A., 2006, Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot. J. Hazard. Mater. B, 135, 232 - 241.

Canizares, P., Carmona, M., Baraza, O., Delgado, A., Rodrigo, M. A., 2006, Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400, J. Hazard. Mater., B131, 243-248.

Din, A. T. M., Hameed, B. H., Ahmad, A. L., 2009, Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell, J. Hazard. Mater., 161, 1522-1529.

El-Hendawy, A. N. A., Samra, S. E., Girgis, B. S., 2001, Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs, Colloids Surf., 180, 209-221.

Gonzalez-Serrano, E., Cordero, T., Rodriguez-Mirasol, J., Cotoruelo, L., Rodriguez, J. J., 2004, Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H₃PO₄ activation of lignin from kraft black liquors, Wat. Res., 38, 3043-3050.

Gupta, V. K., Ali, I., 2001, Removal of DDD and DDE from wastewater using bagasse fly ash, a sugar industry waste, Wat. Res., 35, 33-40

Hameed, B. H., Ahmad, A. L., Latiff, K. N. A., 2007, Adsorption of basic dye (methylene blue) onto

Table 5. Thermodynamic parameters for the adsorption of phenol and MB on the activated carbon

Adsorbate	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol)	ΔG° (kJ/mol)		
			298.15 K	313.15 K	328.15 K
MB	25.4	135.2	-14.9	-16.9	-19.0
Phenol	-29.0	-76.4	51.8	52.9	54.1

- activated carbon prepared from rattan sawdust, *Dyes Pigm.*, 75, 143-149.
- Hameed, B. H., Rahman, A. A., 2008, Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption on activated carbon prepared from biomass material, *J. Hazard. Mater.*, 160, 576-581.
- Ho, Y. S., McKay, G., 1999, Pseudo second order model for sorption processes, *Process Biochem.*, 34, 451-465.
- Jeon, J. W., Yu, H. N., Kam, S. K., Lee, M. G., 2013, Removal characteristics of crystal violet and methylene blue from aqueous solution using wood-based activated carbon, *J. Environ. Sci.*, Submitted.
- Juttner, K., Galla, U., Cshmieler, H., 2000, Electrochemical approaches to environmental problem in the process industry, *Electrochem. Acta.*, 45, 2575-2594.
- Kalavathy, M. H., Karthikeyan, T., Rajgopal, S., Miranda, L. R., 2005, Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood sawdust, *J. Colloid Inter. Sci.*, 292, 354-362.
- Kujawski, W., Warszawski, A., Ratajczak, W., Porebski, T., Capala, W., 2004, Removal of phenol from wastewater by different separation techniques, *Desalination*, 163, 287-296.
- Kumar, K. V., Sivanesan, S., Ramamurthi, V., 2005, Adsorption of malachite green onto Pithophora sp., a fresh water algae: Equilibrium and kinetic modelling, *Process Biochem.*, 40, 2865-2872.
- Lazarova, Z., Boyadzhieva, S., 2004, Treatment of phenol-containing aqueous solutions by membrane-based solvent extraction in coupled ultrafiltration modules, *J. Chem. Eng.*, 100, 129-138.
- Lee, M. G., Kam, S. K., Suh, K. H., 2012, Adsorption of non-degradable eosin Y by activated carbon, *J. Environ. Sci.*, 21, 623-631.
- Lee, S. W., Lee, M. G., Park, S. B., 2008, Comparison of surface characteristics and adsorption characteristics of activated carbons changed by acid and base modification, *J. Environ. Sci.*, 17, 565-571.
- Ofomaja, A. E., 2007, Sorption dynamics and isotherm studies of methylene blue uptake on to palm kernel fibre, *Chem. Eng. J.*, 126, 35-43.
- Rengaraj, S., Moon, S. H., 2002, Kinetics of adsorption of Co(II) removal from water and wastewater by ion exchange resins, *Wat. Res.*, 36, 1783-1793.
- Sano, N., Yamamoto, T., Yamamoto, D., Kim, S. I., Eiad-ua, A., Shinomiya, H., Nakaiwa, M., 2007, Degradation of aqueous phenol by simultaneous use of ozone with silica-gel and zeolite, *Chem. Eng. Process.*, 46, 513-519.
- Suhas, P. J. M., Carrott, M. M. L., Ribeiro C., 2007, Lignin-from natural adsorbent to activated carbon: a review, *Bioresour. Technol.* 98, 2301-2312.
- Srivastava, V. C., Swamy, M. M., Mall, I. D., Prasad, B., Mishra, I. M., 2006, Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 214, 23-36.
- Tomaszewska, M., Mozia, S., Morawski, W., 2004, Removal of organic matter by coagulation enhanced with adsorption on PAC, *Desalination*, 162, 79-87.
- Vadivelan, V., Kumar, K. V., 2005, Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk, *J. Colloid Interf. Sci.*, 286, 90-100.
- Yang, J., Qiu, K., 2010, Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal, *Chem. Eng. J.*, 165, 209-217.