

입상 활성탄에 대한 New Fuchsin 염료흡착의 등온선, 동역학 및 열역학 파라미터에 관한 연구

이종집

공주대학교 화학공학부
(2014년 10월 30일 접수, 2014년 11월 3일 심사, 2014년 11월 4일 채택)

Isotherms, Kinetics and Thermodynamic Parameters Studies of New Fuchsin Dye Adsorption on Granular Activated Carbon

Jong-Jib Lee

Div. of Chemical Engineering, Kongju National University, Cheonan, Chungnam 331-717, Korea
(Received October 30, 2014; Revised November 3, 2014; Accepted November 4, 2014)

초 록

입상활성탄을 사용하여 new fuchsin 염료를 흡착하는데 필요한 흡착등온선과 흡착동역학 및 열역학 파라미터들에 대하여 조사하였다. 흡착평형은 Langmuir 흡착등온식이 가장 잘 맞았으며, 등온흡착평형관계로부터 Langmuir 식과 Freundlich 식의 분리계수를 평가한 결과, 분리계수값이 각각 $R_L = 0.023$, $1/n=0.198$ 로 입상활성탄에 의한 new fuchsin 염료의 흡착조작이 유효한 처리방법이 될 수 있음을 알았다. Dubinin-Radushkevich 식으로 구한 흡착에너지값($E = 0.002$ kJ/mol)과 Temkin 식으로부터 구한 흡착열상수값($B = 1.920$ J/mol)으로부터 흡착공정이 물리흡착공정임을 알았다. 흡착공정에 대한 동역학적 해석을 통해 흡착반응은 유사일차반응속도식이 유사일차반응속도식과 비교하여 일치도가 높은 것으로 나타났으며, 입자 내 확산이 흡착공정의 지배단계이었다. 열역학적 해석을 통해 평가된 엔탈피 변화값(92.49 kJ/mol)과 활성화에너지값(11.79 kJ/mol)으로부터 흡착공정이 흡열반응으로 진행되었다. 또한, 엔트로피 변화값이 313.7 J/mol K로 흡착공정의 무질서도가 증가하였다. 온도가 올라갈수록 자유에너지값이 감소하는 것은 활성탄에 대한 new fuchsin 염료의 흡착반응은 온도가 올라갈수록 자발성이 높아지는 것으로 판단되었다.

Abstract

Batch adsorption studies including equilibrium, kinetics and thermodynamic parameters for the adsorption of new fuchsin dye using granular activated carbon were investigated with varying the operating variables such as initial concentration, contact time and temperature. Equilibrium adsorption data were fitted into Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich and Temkin isotherms. Adsorption equilibrium was mostly well described by Langmuir Isotherm. From the estimated separation factor of Langmuir ($R_L = 0.023$), and Freundlich ($1/n = 0.198$), this process could be employed as an effective treatment for the adsorption of new fuchsin dye. Also based on the adsorption energy ($E = 0.002$ kJ/mol) from Dubinin-Radushkevich isotherm and the adsorption heat constant ($B = 1.920$ J/mol) from Temkin isotherm, this adsorption is physical adsorption. From kinetic experiments, the adsorption reaction processes were confirmed following the pseudo second order model with good correlation. The intraparticle diffusion was a rate controlling step. Thermodynamic parameters including changes of free energy, enthalpy, and entropy were also calculated to predict the nature of adsorption. The change of enthalpy (92.49 kJ/mol) and activation energy (11.79 kJ/mol) indicated the endothermic nature of adsorption processes. The change of entropy (313.7 J/mol K) showed an increasing disorder in the adsorption process. The change of free energy found that the spontaneity of process increased with increasing the adsorption temperature.

Keywords: dye adsorption, adsorption isotherm, adsorption thermodynamics, adsorption kinetics, adsorption equilibrium

1. 서 론

많은 산업에서 다양한 목적으로 사용되는 염료는 유색의 폐수를 발

생하여 환경오염의 원인이 될 수 있다. Chakrabarti 등[1]에 따르면 거의 40,000가지의 염료와 색소는 7,000가지가 넘는 서로 다른 화학 구조로 구성되어 있으며 전 세계에서 다양한 분야의 상업적인 목적으로 약 10,000가지의 염료가 매년 7×10^5 톤이 생산되는 것으로 추정되고 있는데, 이 중 약 20%가 산업 폐수로 유입된다[2]. 염료는 복잡한 방향족 분자 구조의 유기화합물로서 매우 안정하기 때문에 자연적으로 분해되기가 어렵고, 대부분은 생분해공정에 완전한 저장력을 가지고 있기 때문에 폐수 안에는 많은 종류의 염료가 잔류되어 있다[3,4].

† Corresponding Author: Kongju National University,
Div. of Chemical Engineering, Cheonan, Chungnam 331-717, Korea
Tel: +82-41-521-9357 e-mail: jjlee@kongju.ac.kr

Table 1. Physical Properties of Granular Activated Carbon

Properties	Unit	Value
Average particle size	mm	1.638
Specific surface area	m ² /g	1,627
Density (at 25 °C)	(g/mL)	0.48 ~ 0.55
Iodine adsorption value	mg/g	1,080
Methylene blue adsorption value	mL/g	185
Ash	%	<10

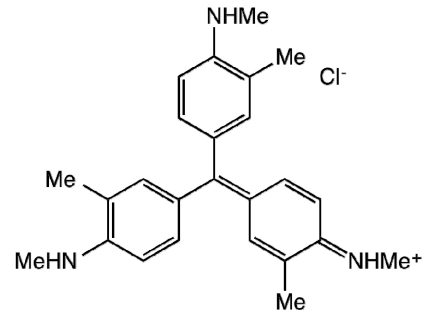


Figure 1. Molecular structure of new fuchsin dye.

염료를 제거하기 위한 여러 가지 방법에는 침전, 전기분해법, 산화, 생물학적 처리 그리고 흡착을 포함하는 많은 방법들이 염료의 제거에 사용될 수 있다. 그러나 일부 화학적·물리적 방법은 낮은 제거율과 여러 가지 부산물을 동반하며 여전히 유해하게 폐수 속에 남아 있을 수 있다. 이에 비해 흡착은 폐수로부터 색을 제거하는데 있어서 다양한 정화 기술 중에서도 적은 비용, 간단한 설계, 쉬운 조작으로 오염물질 제거에 효과적인 방법이며 2차 오염물질을 생성하지 않는다[5]. 흡착에 사용되는 많은 흡착제들 중에서 활성탄은 기공 구조, 넓은 비표면적과 큰 흡착 용량의 독특한 특성 때문에 액체와 기체 정화 모두에서 가장 많이 이용된다[6]. 따라서 본 연구에서는 활성탄에 대한 염료 흡착을 목적으로 한다.

본 연구에 사용된 new fuchsin은 트리페닐메탄계 유도체로 붉은색(magenta) 염료이다. 섬유, 직물, 가죽, 종이 등을 포함하는 다양한 물질들의 염색에 널리 사용될 뿐만 아니라 콜라겐, 근육과 같은 생물학적 조직의 염색, 감광성 시약, 구리 부식 억제제 등에도 사용되어 왔다[7,8]. 그러나 new fuchsin의 신체 접촉은 각종 눈과 피부 및 호흡기에 자극을 일으킬 수 있다[9]. 섭취 시에는 위장에 자극을 일으켜 메스꺼움, 구토, 설사의 원인이 되고, 혈액, 간, 비장 그리고 갑상샘의 손상의 원인이 된다[10]. 그리고 근 수축과 함께 신경계에 영향을 미치며, 동물과 사람에게 암과 돌연변이를 유발한다[11]. 따라서 여러 국가들에서 독성, 난분해성 그리고 발암가능성이 제기되어 온 new fuchsin 염료의 처리는 큰 문제로 대두되었고 효과적인 제거 방법의 개발이 필요하게 되었다.

Fuchsin 염료에 대한 선행연구를 살펴보면 Bhole 등[12]은 바이오매스 흡착제로 aspergillus niger의 사체를 사용하여 수용액으로부터 중성 pH 영역에서 10 min 이내에 basic fuchsin의 50% 제거가 가능하다고 보고하였고, Gupta 등[13]은 플랜트 폐기물인 bottom-ash와 폐기 농산물인 대두박(deoiled soya)을 흡착제로 이용하여 유해한 염료인 basic fuchsin을 흡착하는 실험을 통하여 50 °C, pH 9에서 각각 초기농도(8 × 10⁻⁵ M)의 83.75 ~ 89.0%, 94.25 ~ 98.0%를 흡착 제거하였으며, 흡착평형은 Langmuir 식에 잘 맞으며, 흡착공정은 유사이차반응속도식으로 나타낼 수 있고, 열역학파라미터를 조사하여 두 흡착제 모두 자발적인 흡열반응으로 진행된다고 하였다. Lan 등[14]은 초음파를 이용하여 basic fuchsin을 제거하는 반응은 유사이차반응이며, Fe(III)을 촉매로 첨가하면 22 °C, 400 W, 25 kHz, pH 6.5의 조건에서 초기농도(10 μmol/L)의 84.1%를 제거할 수 있다고 하였다. Huang 등[15]은 zizania latifolia로부터 제조한 활성탄과 Fe(III)로 개질한 활성탄을 사용하여 basic fuchsin을 제거한 결과, 개질효과가 우수하고, Langmuir 식과 유사이차반응식에 잘 맞으며, 자발적인 흡열반응으로 진행된다고 하였다. Zhang 등[16]은 MgFe₂O₄와 함께 microwave를 1.5

min 조사하여 acid fuchsin을 99.78% 제거할 수 있다고 하였으며, Elsherbiny[17]는 sodium montmorillonite를 이용한 acid fuchsin 흡착은 흡착속도가 매우 빠른 화학흡착공정이며 유사이차반응식과 Freundlich 식에 잘 맞는다고 보고하였다.

이와 같이 여러 가지 흡착제를 이용한 fuchsin 계 염료들에 대한 연구가 다수 이루어지긴 하였으나, new fuchsin의 흡착특성에 관한 연구는 아직까지 이루어지지 않았다. 따라서 본 연구의 목적은 값싸고 흡착능력이 우수한 흡착제인 활성탄을 사용한 new fuchsin 염료의 흡착 평형실험을 통하여 Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich 및 Temkin, 등온식을 사용한 흡착평형 파라미터를 조사하여 흡착조각의 유효성을 판단해 보고자 하였다. 또한 흡착속도실험을 통하여 new fuchsin 염료의 초기농도, 접촉시간 및 흡착온도 등이 흡착반응에 미치는 영향을 유사이차반응식과 유사이차반응식을 사용하여 고찰하였으며, 흡착공정의 확산기구를 해석하여 유속단계를 조사하였다. 마지막으로 열역학 파라미터인 활성화 에너지, Gibbs 자유에너지 변화, 엔탈피 변화, 엔트로피변화 등을 조사하여 흡착공정에 대한 반응기구(흡열/발열 반응, 물리/화학흡착, 반응의 수월성과 자발성 등)를 해석해 보고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료 및 분석

New fuchsin (C₂₂H₂₃N₃HCl, MW : 365.91 g/mol)은 Figure 1과 같은 구조를 가지고 있다. Fluka사의 일급시약을 순수에 녹여 1000 mg/L의 원용액(stock solution)을 만들어 두고 필요한 농도로 희석하여 사용하였다. 농도분석은 UV-Vis 분광기(UV-1800, Shimadzu)를 이용하여 고유흡수파장 546 nm에서 흡광도를 측정하여 결정하였다. 흡착제로 사용한 활성탄은 동양탄소에서 제조한 야자계 입상 활성탄을 80 °C의 증류수로 24 h 침지하여(이하 침지활성탄으로 표기) 사용하였으며, Table 1에 시료활성탄의 대표적인 물성을 나타내었다.

2.2. 흡착실험

등온흡착실험은 흡착온도를 298 K로 조절한 상태에서 유리병에 초기농도 40 mg/L인 new fuchsin 염료용액 50 mL을 먼저 취한 다음, 침지활성탄을 건조기준질량으로 50 ~ 500 mg의 범위에서 50 mg 간격으로 서로 다르게 넣고 왕복식 항온진탕기(Jeio Tek, BS-21)에서 100 rpm의 속도로 흡착반응이 평형에 도달할 때까지 흡착시킨 다음 여과하여 여액의 농도를 분석하였다.

초기농도별 흡착속도실험은 298 K에서 각각 30, 40, 50 mg/L의 new fuchsin 염료용액 50 mL에 입상 활성탄 300 mg을 넣고 100 rpm

Table 2. Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich and Temkin Isotherm Constants for Adsorption of New Fuchsin Dye on Activated Carbon

Isotherms	Parameters	Temperature (K)
		298
Langmuirs	Q_0 (mg/g)	13.49
	K_L (L/mg) $\times 10^4$	1.048
	R_L	0.023
	r^2	0.999
Freundlich	K_F (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	7.388
	1/n	0.198
	r^2	0.965
Dubinin-Radushkevich	q_D (mg/g)	1276.9
	K_{ad} (mol/J) ²	0.111
	E (kJ/mol)	0.002
	r^2	0.928
Temkin	B (J/mol)	1.920
	K_T (L/mg)	3.843
	r^2	0.974

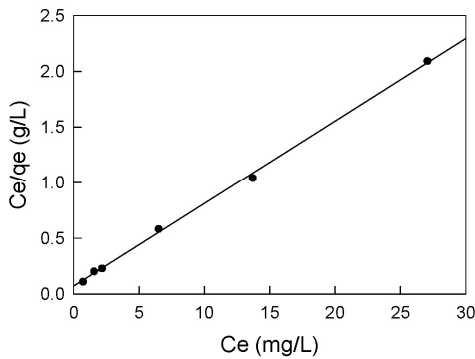


Figure 2. Langmuir isotherms for new fuchsin dye adsorption onto activated carbon at different temperature.

의 속도로 향온진탕시켜 흡착시켰다. 흡착평형에 도달할 때까지 1 h 단위로 용액의 농도를 분석하였다. 온도별 흡착속도실험은 298, 308 및 318 K에서 40 mg/L의 new fuchsin 염료용액 50 mL에 침지 활성탄 300 mg을 넣은 다음 동일한 방법으로 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착등온선 해석

흡착평형상태에서 활성탄에 흡착된 평형흡착량 q_e (mg/g)와 제거율은 다음 식들로부터 구한다.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \tag{1}$$

여기서 C_0 와 C_e (mg/L)는 각각 염료의 초기 및 평형농도를 나타낸다. V 는 염료용액의 부피(L)이고, W 는 흡착제의 건조질량(g)이다. 본

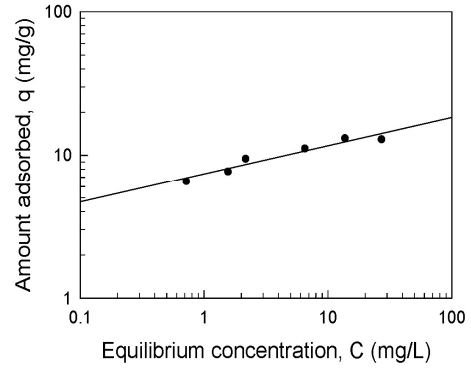


Figure 3. Freundlich isotherm for new fuchsin dye adsorption onto activated carbon at different temperature.

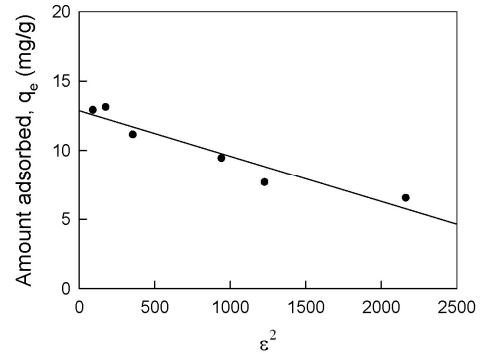


Figure 4. Dubinin-Radushkevich isotherm for new fuchsin dye adsorption onto activated carbon at different temperature.

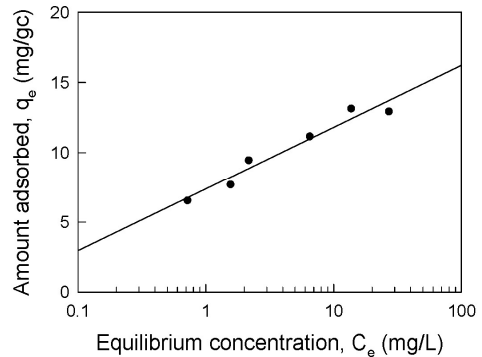


Figure 5. Temkin isotherm for new fuchsin dye adsorption onto activated carbon at different temperature.

연구에서는 잘 알려진 Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich 및 Temkin 흡착등온식을 사용하여 얻은 흡착등온선(Figures 2~6)과 Table 2의 흡착데이터로부터 흡착조각의 유효성과 흡착공정을 해석해 보고자 하였다.

3.1.1. Langmuir 흡착등온선의 해석

Langmuir는 흡착질이 흡착제 표면에 있는 제한된 숫자의 흡착부위에 단분자층을 형성하는 것에 의해 흡착이 일어난다고 가정하였으며 다음과 같은 직선식으로 나타낸다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{1}{Q_0} C_e \tag{2}$$

두 식에서 C_e 는 흡착질의 평형농도(mg/L), q_e 는 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g), Q_0 와 b 는 이론최대흡착용량과 흡착속도와 관련된 Langmuir 상수이다. Langmuir 형 흡착공정에서는 다음 식으로 정의되는 무차원 분리계수 R_L 에 의해 흡착조작이 적합한지 부적합한지 구분할 수가 있다.

$$R_L = \frac{1}{1+(1+K_L C_0)} \quad (3)$$

만약 $0 < R_L < 1$ 이면 흡착처리공정이 적합하다는 것을 의미한다 [18]. 평가된 R_L 은 0.0730~0.0854로 흡착공정이 적합하다는 것을 알 수 있었다.

Figure 2에 Langmuir 흡착등온선을 나타냈으며, 이것으로부터 구한 흡착데이터는 Table 2에서 알 수 있듯이 Langmuir 식에 대한 상관계수(r)이 0.999로 4개의 흡착등온식 중에서 가장 잘 맞는 것으로 나타났다. 따라서 활성탄에 의한 New Fuchsin의 흡착은 흡착질이 주로 단일층을 형성하여 흡착되는 것으로 생각할 수 있다. 298 K에서 흡착데이터는 $Q_0 = 13.49$ mg/g, $K_L = 1.048 \times 10^{-4}$ (L/mg)으로 평가되었으며 이로부터 Langmuir 식의 분리계수 R_L 를 계산해 본 결과, 0.023로 나타났기 때문에 활성탄에 의한 new fuchsin 염료의 흡착처리가 효과적인 처리방법이 될 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

3.1.2. Freundlich 흡착등온선의 해석

Freundlich는 흡착제의 표면의 불균일한 표면에너지가 흡착질의 표면덮임의 함수로 적용된다고 가정하였으며 다음과 같은 직선형의 대수식을 사용한다.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

C_e 는 흡착질의 평형농도(mg/L), q_e 는 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g)이며, Freundlich 상수인 K_F 와 $1/n$ 은 흡착제의 흡착용량과 흡착공정의 유효성을 판단하는 지표로 사용된다. Figure 3에 Freundlich 흡착등온선을 나타냈다. Table 2에 나타난 흡착상수값들을 보면 먼저, 상관계수(r)가 0.965로 식에 대한 일치도가 Langmuir 식보다 낮은 것을 알 수 있다. 따라서 활성탄에 대한 New Fuchsin 염료의 흡착평형관계는 Langmuir 흡착등온식이 더 적합함을 알 수 있었다. Fukukawa는 Freundlich 식의 분리계수인 $1/n$ 이 0.1~0.5 범위에 있으면 아주 효과적인 흡착공정이 될 수 있다고 하였는데, Table 2에서 $1/n = 0.198$ 으로 입상활성탄에 의한 new fuchsin 염료의 흡착공정이 아주 유용한 처리방법이 될 수 있음을 Freundlich 식을 통해서 다시 확인할 수 있었다[19].

3.1.3. Dubinin-Radushkevich 흡착등온선의 해석

Dubinin-Radushkevich 식은 흡착에너지의 불균일도와 흡착제의 기공특성을 추론하기 위해 응용하며 다음과 같이 나타내진다[20].

$$\ln q_e = \ln q_D - (K_{DR} \epsilon^2) \quad (5)$$

$$\epsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (6)$$

여기서 q_D 는 이론포화용량(mg/g), K_{DR} 은 흡착질 1 몰당 평균 흡착 자유에너지(mol^2/J^2), R 은 기체상수(8.314 J/mol K), T 는 절대온도(K)이다. 흡착에너지(kJ/mol)는 다음 식으로 계산할 수 있다.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (7)$$

Figure 4와 Table 2의 $r = 0.928$ 로부터 다른 흡착등온식보다 식에 대한 일치도가 약간 낮은 것을 알 수 있다. 흡착상수들은 298 K에서 $q_D = 1276.9$ mg/g, $K_{ad} = 0.111$ (mol/J)으로 평가되었다. 식 (7)에 의해 계산된 흡착에너지값은 $E = 0.002$ kJ/mol로 평가되었는데, 이 값은 Jain 등[21]이 앞선 연구에서 제시한 $E < 8$ kJ/mol에 해당한다. 따라서 이 흡착 공정은 물리흡착공정으로 진행되는 것으로 해석되었다.

3.1.4. Temkin 등온흡착식

이 식은 자유흡착에너지가 표면덮임의 함수로 단순화된 흡착에 바탕을 두고 흡착제와 흡착질 사이의 상호작용을 계산에 고려하고 있다.

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (8)$$

여기서 q_e 는 흡착제의 평형흡착량(mg/g)이고, $B (= RT/b_T$ J/mol)은 흡착열에 대응하는 상수이며, R 은 기체상수(8.314 /mol K), T 는 절대온도(K), b_T 는 Temkin 등온상수, K_T 는 최대결합에너지에 대응하는 평형 결합상수(L/g)이다. Figure 5와 Table 2를 보면 $r = 0.974$, $KT = 3.843$ L/mg으로 평가되었다. 흡착열 관련 상수인 B 값은 1.920 J/mol로 물리 흡착공정 영역인 $B < 20$ J/mol에 해당하는 것을 알 수 있었다[20].

3.2. 동력학적 해석

3.2.1. 유사일차 및 유사이차 반응속도식의 해석

입상 활성탄에 대한 new fuchsin 염료의 흡착반응기구를 조사하기 위하여 다음과 같은 유사일차반응식(pseudo first order equation)인 식 (9)와 유사이차반응식(pseudo second order equation)인 식 (10)을 적용하여 동력학적으로 살펴보았다.

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (9)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (10)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (11)$$

여기서 q_e 와 q_t 는 각각 평형상태와 t 시간에서 흡착된 new fuchsin 염료의 양(mg/g)이며, k_1 은 유사일차반응속도상수(1/h), k_2 는 유사이차반응속도상수(g/mg h)이다. Figures 6와 7은 new fuchsin 염료의 초기농도가 각각 30, 40, 50 mg/L일 때 얻은 흡착속도실험데이터를 각각 유사일차반응식과 유사이차반응식에 적용해 본 결과이다. 이들 그래프로부터 속도식의 파라미터 값들을 계산한 결과는 Table 3과 같다. 먼저 식에 대한 상관계수(r)를 보면 유사일차반응속도식의 0.9063~0.9805보다 유사이차반응속도식의 0.9980~0.9999가 훨씬 커서 유사이차반응속도식의 적합도가 더 높은 것으로 나타났다. 따라서 입상활성탄에 대한 new fuchsin 염료의 흡착공정은 유사이차반응속도식에 의해 나타

Table 3. Pseudo First Order and Pseudo Second Order Kinetic Model Parameters for Different Initial New Fuchsin Dye Concentration at 298 K

Initial concentration (mg/L)	Pseudo first order kinetic model			Pseudo second order kinetic model		
	q _e (mg/g)	k ₁ (h)	r ²	q _e (mg/g)	k ₂ (g/mg h)	r ²
30	4.128	0.154	0.9805	5.345	0.093	0.9999
40	5.728	0.148	0.9713	7.008	0.052	0.9994
50	7.427	0.149	0.9063	8.224	0.037	0.9980

Table 4. Pseudo Second Order Kinetic Model Parameters of New Fuchsin Dye onto Activated Carbon for Different Temperature (C₀ = 40 mg/L)

Temperature (K)	Pseudo second order kinetic model		
	equilibrium capacity, q _e (mg/g)	Rate constant k ₂ (g/mg h)	Correlation factor, r
298	7.008	0.064	0.9994
308	7.364	0.074	0.9998
318	7.485	0.087	0.9991

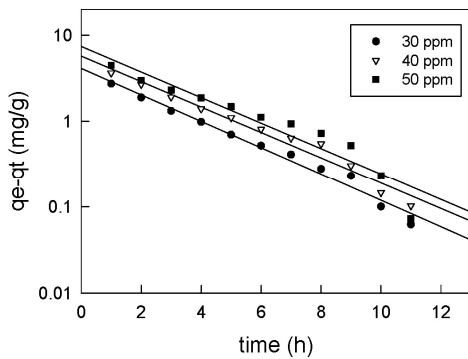


Figure 6. Pseudo first order kinetics plots for new fuchsin dye adsorption onto activated carbon at different initial concentration.

낼 수 있음을 알았다. 이와 유사한 결과가 보고된 바가 있다[22,23].

3.2.2 입자 내 확산식

흡착공정의 확산기구를 해석하여 흡착속도지배단계를 조사하기 위해 다음과 같은 입자 내 확산 모델식을 사용하였다[18].

$$q_t = k_m t^{1/2} + C \tag{12}$$

여기서 k_m은 입자 내 확산속도상수(mg/g · min^{1/2})이며, C는 상수이다. Figure 8을 보면 초기농도가 40, 50, 60 mg/L에서 모두 기울기가 2개인 직선으로 나타났다. 통상적으로 원점을 통과하지 않는 2개의 직선으로 나타나는 경우는 ① 경계층 확산 ② 입자 내 확산으로 구분한다. 본 실험 결과와 같이 경계층 확산을 나타내는 첫 번째 직선의 기울기보다 입자 내 확산을 나타내는 두 번째 직선의 기울기가 작게 나타나는 경우에는 입자 내 확산이 유효한 경우로 알려져 있다[24]. Table 4를 보면 본 실험에서의 k_m 값은 new fuchsin 염료의 초기농도가 증가할수록 1.034 < 1.410 < 1.676로 커지는데 이것은 입상활성탄

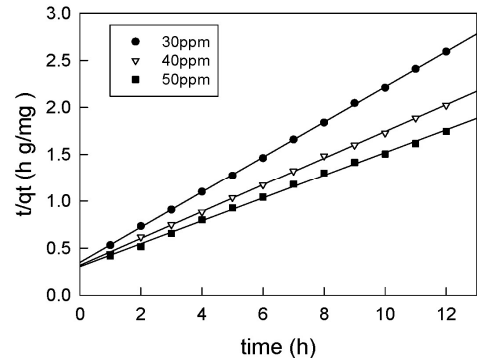


Figure 7. Pseudo second order kinetics plots for new fuchsin dye adsorption onto activated carbon at different initial concentration.

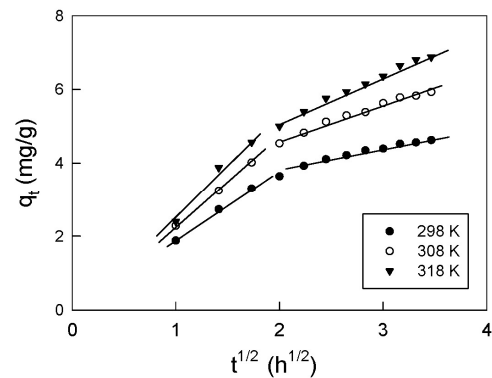


Figure 8. Intraparticle diffusion plots for adsorption of new fuchsin dye onto activated carbon at different initial concentrations.

의 세공도(porosity)가 크고 초기농도 증가할수록 new fuchsin 염료의 운동이 활발해졌기 때문으로 해석된다[20]. 한편 C 값은 경계층의 두께와 관련이 있는데, 초기농도가 커질수록 1.335 > 1.387 > 1.395 순으로 커져서 경계층의 영향도 커지는 것을 알 수 있었다[25].

3.3. 열역학적 해석

반응온도가 입상 활성탄에 대한 new fuchsin 염료의 흡착에 미치는 영향을 조사하고자 298, 308, 318 K에서 흡착속도실험한 결과를 유사 이차반응속도식에 적용한 결과는 Figure 9이며, 각 반응온도에서의 평형흡착량과 속도상수를 계산한 결과는 Table 5와 같다. 여기서 유사 이차반응속도상수(k₂)를 이용하여 다음과 같은 Arrhenius형 관계식으로 부터 흡착반응의 활성화에너지를 구하는 것이 가능하다.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{13}$$

Table 5. Intraparticle Diffusion Parameters for New Fuchsin Dye Adsorption onto Activated Carbon at Different Temperature (Co = 40 mg/L)

Parameter	Initial concentration (mg/L)		
	298	308	318
k_m	1.034	1.410	1.676
C	1.335	1.388	1.395
r^2	0.959	0.972	0.977

Table 6. Thermodynamic Parameters Calculated with the Pseudo Second Order Rate Constant for New Fuchsin Dye Adsorption onto Activated Carbon

Temperature (K)	Kd	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	Ea (kJ/mol)
298	1.592		-1.152		
308	4.423	92.49	-3.807	313.7	11.79
318	16.73		-7.448		

Table 7. Thermodynamic Parameters for Fuchsin Dyes Adsorption in Previous Studies

Adsorbent	Adsorbate	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	Temp. (K)	Ref.
Graphene oxide/chitosan composit	Acid fuchsin	-12.18	-34.57	-76.39	293	[27]
Montmorillonite	Acid fuchsin	-10.12	-186.02	-590.78	298	[17]
Bottom ash	Basic fuchsin	-29.56	24.28	168.82	303	[13]
Deoiled soya	Basic fuchsin	-30.46	96.40	405.30	303	[13]
ZLAC-Fe(III)	Basic fuchsin	-29.27	20.13	168.00	293	[15]
ZLAC-Mn(II)	Basic fuchsin	-30.46	21.29	181.00	293	[15]

여기서 E_a 는 흡착반응의 Arrhenius 활성화에너지(kJ/mol), A는 Arrhenius 인자, R은 기체상수(8.314 J/mol K), T는 흡착조작 온도 (K)이다. 기울기(E_a/R)로부터 활성화에너지를 계산해 본 결과, 활성화에너지는 11.79 kJ/mol인 것으로 평가되었는데, 이 값은 물리흡착공정의 특성영역(5 ~ 40 kJ/mol)에 속하는 것임을 알 수 있었다[26].

흡착공정의 열역학적 파라미터 값들은 그 공정의 자발성을 평가하여 실제적인 공정운영에 필요한 중요한 지표로 사용될 수 있는데, 흡착공정의 흡열성과 타당성을 평가하기 위해 주로 Gibbs 자유에너지변화(ΔG), 엔탈피변화(ΔH) 및 엔트로피 변화(ΔS)와 같은 열역학적 파라미터들의 변화를 밝히는 것이 필요하다. 흡착공정의 Gibbs 자유에너지변화는 다음 식으로 구할 수 있다.

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (14)$$

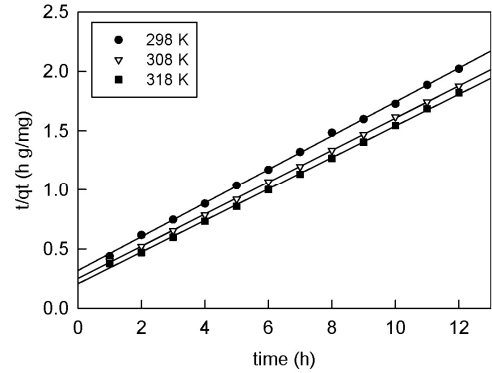


Figure 9. Pseudo second order kinetics plots for new fuchsin dye adsorption onto activated carbon at different temperature.

여기서 K_d 는 온도 T에서의 분배계수이다.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (15)$$

엔트로피와 엔탈피는 다음과 같은 Van' Hoff 식으로부터 평가할 수 있다.

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} \quad (16)$$

식 (14)~(16)으로부터 구한 열역학적 파라미터 값들은 Table 6에 종합하여 나타냈다. 298 ~ 318 K에서의 Gibbs 자유에너지변화는 온도가 증가할수록 $-1.152 > -3.807 > -7.448$ kJ/mol 순으로 감소하였기 때문에 입상 활성탄에 의한 new fuchsin 염료의 흡착공정은 온도가 올라갈수록 자발성과 실행가능성이 더 높아진다는 것을 알 수 있었다. 또한 평가된 Gibbs 자유에너지 변화값들은 일반적인 물리흡착의 영역인 $-20 \sim 0$ kJ/mol에 속한다는 사실을 확인할 수 있었다[20].

Van't Hoff 식으로 구한 엔탈피 변화값은 92.49 kJ/mol로 입상 활성탄에 대한 new fuchsin 염료의 흡착공정이 흡열반응임을 알 수 있었으며, 엔트로피 변화값은 313.7 J/mol K로 입상 활성탄에 대한 new fuchsin 염료의 친화력이 좋아서 고액계면에서 흡착에 의한 무질서도가 증가하였다는 것을 나타낸다[25].

여러 가지 흡착제를 사용하여 fuchsin계 염료를 흡착한 선행 연구결과와 열역학 파라미터를 비교해 보면 Table 7에서 보듯이 흡착조건이 달라서 직접 비교는 어렵지만 자유에너지변화는 작은 쪽, 흡열량은 큰 쪽에 속하여 반응의 수월도는 상대적으로 낮은 것으로 판단되었으며, 이와 유사한 결과는 선행 연구에서도 찾아볼 수 있다[13,22].

4. 결 론

본 연구에서는 입상 활성탄을 사용하여 new fuchsin 염료를 흡착하는데 필요한 흡착등온선과 흡착동역학을 해석하고 열역학 파라미터들에 대하여 조사하였다. 입상 활성탄에 대한 new fuchsin 염료의 흡착평형관계는 Langmuir 식이 흡착등온식보다 가장 잘 맞았으며, 분리계수(R_L) 값이 0.023로 효과적인 흡착조작 가능한 영역 $0 < R_L < 1$ 에 속하는 것을 알았다. Dubinin-Radushkevich 식에 의해 계산된 흡착에너지값은 $E = 0.002$ kJ/mol, Temkin의 흡착열 관련 상수(B)는 1.920

J/mol로 역시 물리흡착공정($E < 8$ kJ/mol, $B < 20$ J/mol)에 해당하는 것을 알았다.

New fuchsin 염료의 흡착속도실험을 통해 흡착온도가 높아질수록, 초기농도가 증가할수록 입상 활성탄에 대한 평형흡착량이 증가하는 것으로 나타났다. 흡착공정에 대한 반응속도식의 적용결과는 유사이차반응속도식이 유사일차반응속도식에 비해 일치도가 더 높은 것으로 나타났다. 입상 활성탄을 사용한 new fuchsin 염료의 흡착공정의 확산기구를 해석한 결과는 경계층 확산과 입자 내 확산의 두 단계로 나타나며 율속단계는 입자 내 확산단계임을 알았다. 열역학 파라미터 분석을 통해 평가된 엔탈피 변화값(92.49 kJ/mol)과 활성화에너지값(11.79 kJ/mol)으로부터 흡착공정이 흡열반응 및 물리흡착과정으로 진행됨을 알았다. 또한 온도가 올라갈수록 Gibbs 자유에너지값이 감소하는 경향을 보여 입상 활성탄에 대한 new fuchsin 염료의 흡착반응은 온도가 올라갈수록 자발성이 높아지는 것으로 확인되었다. 엔트로피 변화값(313.7 J/mol K)은 입상 활성탄과 new fuchsin 염료의 친화력이 좋아서 고액계면에서 흡착에 의한 무질서도가 증가한다는 것을 보여주었다.

감 사

이 논문은 2013년도 공주대학교 학술연구비 지원에 의해 이루어졌기에 감사드립니다.

References

1. T. Chakrabarti, P. V. R. Subrahmanyam, and B. B. Sundaresan, Biodegradation of recalcitrant industrial wastes, *Biotreat. Sys.*, **2**, 171-234 (1988).
2. M. Hema and S. Arivoli, Comparative study on the adsorption kinetics and thermodynamics of dyes onto acid activated low cost carbon, *Int. J. Phys. Sci.*, **2**, 10-17 (2007).
3. A. Reife and H. S. Freeman, Pollution prevention in the production of dyes and pigments, *Text. Chem. Color. Am. Dyes. Rep.*, **32**, 56-60 (2000).
4. A. Demirbas, Agricultural based activated carbon for the removal of dyes from aqueous solutions: A review, *J. Hazard. Mater.*, **167**, 1-9 (2009).
5. I. A. W. Tan, A. L. Ahmad, and B. H. Hameed, Adsorption of basic dye on high-surfacearea activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *J. Hazard. Mater.*, **154**, 337-346 (2008).
6. S. Ismadji, Y. Sudaryanto, S. B. Hartono, L. E. K. Setiawan, and A. Ayucitra, Activated carbon from char obtained from vacuum pyrolysis of teak sawdust: porestructure development and characterization, *Bioresour. Technol.*, **96**, 1364-1369 (2005).
7. G. Bayramoglu, B. Altintas, and M. Y. Arica, Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin, *Chem. Eng. J.*, **152**, 339-346 (2009).
8. J. M. Bastidas, P. Pinilla, E. Cano, J. L. Polo, and S. Miguel, Copper corrosion inhibition by triphenylmethane derivatives in sulphuric acid media, *Corros. Sci.*, **45**, 427 (2003).
9. J. W. Churchman, The reverse selective bacteriostatic action of acid fuchsin, *J. Exp. Med.*, **37**, 1-10 (1923).
10. A. A. Fisher, Irritant and toxic reactions to phenol in topical medications, *Cutis*, **26**, 363 (1980).
11. N. A. Littlefield, B. N. Blackwell, C. C. Hewitt, and D. W. Gaylor, Chronic toxicity and carcinogenicity studies of gentian violet in mice, *Toxicol. Sci.*, **5**, 902-912 (1985).
12. B. D. Bhole, B. Ganguly, A. Madhuran, D. Deshpande, and J. Joshi, Biosorption of methyl violet, basic fuchsin and their mixture using dead fungal biomass, *Curr. Sci.*, **86**, 1641 (2004).
13. V. K. Gupta, A. Mittal, V. Gajbe, and J. Mittal, Adsorption of basic fuchsin using waste materials-bottom ash and deoiled soya-adsorbents, *J. Colloid Interface Sci.*, **319**, 30-39 (2008).
14. R. J. Lan, J. J. Li, and B. H. Chen, Ultrasonic degradation of fuchsin basic in aqueous solution: effects of operating parameters and additives, *Int. J. Photoenergy*, **15**, 1-7 (2013).
15. L. Huang, J. Kong, W. Wang, C. Zhang, S. Nia, and B. Gao, Study on Fe(III) and Mn(II) modified activated carbons derived from *Zizania latifolia* to removal basic fuchsin, *Desalination*, **286**, 268-276 (2012).
16. L. Zhang, X. Zhou, X. Guo, X. Song, and X. Liu, Investigation on the degradation of acid fuchsin induced oxidation by $MgFe_2O_4$ under microwave irradiation, *J. Molecular Catalyst. A: Chemical*, **335**, 31-37 (2011).
17. A. S. Elsherbiny, Adsorption kinetics and mechanism of acid dye onto montmorillonite from aqueous solutions: stopped-flow measurements, *Appl. Clay. Sci.*, **83-84**, 56-62 (2013).
18. T. W. Weber and R. K. Chakrabarti, Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant pattern conditions, *Ind. Chem. Eng. Fund.*, **5**, 212-223 (1996).
19. B. H. Fukukawa, Activated carbon water treatment technology and management, Y. K. Kim, 69-70, Shinkwang Munhwa Publishing Co. Seoul (1996).
20. S. Nethaji, A. Sivasamy, G. Thennarasu, and S. Saravanan, Adsorption of malachite green dye onto activated carbon derived from borassus aethiopicum flower biomass, *J. Hazard. Mater.*, **181**, 271-280 (2010).
21. M. Jain, V. Garg, and K. Kadirvelu, Chromium (VI) removal from aqueous solution, using sunflower stem waste, *J. Hazard. Mater.*, **162**, 365-372 (2009).
22. J. J. Lee, Equilibrium, kinetics and thermodynamic parameters studies on metanil yellow dye adsorption by granular activated carbon, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 96-102 (2014).
23. J. J. Lee, Adsorption Equilibrium, kinetics and thermodynamic parameters studies of bismarck brown R dye adsorption on granular activated carbon, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 327-332 (2013).
24. O. Grecel, A. Ozcan, A. S. Ozcanand, and H. F. Grecel, Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *euphorbia rigidia* by H_2SO_4 activation and its adsorption behavior in aqueous solutions, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 4843-4852 (2007).
25. Y. Önal, C. A. BaŞar, D. Eren, Ç. S. Önalzdemir, and T. Depci, Adsorption kinetics of malachite green onto activated carbon prepared from tunçbilek lignite, *J. Hazard. Mater.*, **B128**, 150-157 (2006).
26. H. Nolllet, M. Roels, P. Lutgen, P. Van der Meeren, and W. Verstraete, Removal of PCBs from wastewater using fly ash, *Chemosphere*, **53**, 655 (2003).
27. Y. Li, J. Sun, Q. Du, L. Zhang, X. Yang, S. Wu, Y. Xia, Z. Wang, L. Xia, and A. Cao, Mechanical and dye adsorption properties of graphene oxide/chitosan composite fibers prepared by wet spinning, *J. Carbohydr Polym.*, **102**, 755-761 (2014).