

입상활성탄에 의한 메타닐 옐로우 염료의 흡착에 대한 평형, 동역학 및 열역학 파라미터에 관한 연구

이종집[†]

공주대학교 화학공학부
(2013년 12월 26일 접수, 2014년 1월 9일 심사, 2014년 1월 14일 채택)

Equilibrium, Kinetics and Thermodynamic Parameters Studies on Metanil Yellow Dye Adsorption by Granular Activated Carbon

Jong-Jib Lee[†]

Division of Chemical Engineering, Kongju National University, Chungnam 331-717, Korea
(Received December 26, 2013; Revised January 9, 2014; Accepted January 14, 2014)

입상활성탄에 대한 metanil yellow의 흡착은 흡착제의 양, pH, 초기농도, 접촉시간과 흡착온도를 조작변수로 선택하여 회분식 실험으로 연구되었다. 흡착평형자료는 Langmuir와 Freundlich 흡착등온식에 대한 적합성을 평가하였다. 흡착평형은 Freundlich 흡착등온식이 더 잘 맞았으며, 계산된 분리계수 값으로부터 입상활성탄이 metanil yellow를 효과적으로 처리할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 동역학적 실험으로부터, 흡착공정은 유사이차반응속도식에 잘 맞으며, 속도상수 (k_2) 값은 초기농도가 증가할수록 감소하였다. 활성화 에너지, 엔탈피, 엔트로피 및 Gibbs 자유에너지 변화와 같은 열역학 파라미터들은 흡착공정의 특성을 평가하기 위하여 298~318 K의 온도 범위에서 조사하였다. 활성화 에너지의 계산 값은 23.90 kJ/mol로 입상활성탄에 대한 metanil yellow의 흡착이 물리적 공정임을 나타냈다. Gibbs 자유에너지 변화의 음수값($\Delta G = -2.16 \sim -6.55$ kJ/mol)과 엔탈피 변화의 양수값($\Delta H = +23.29$ kJ/mol)은 각각 흡착공정이 자발적 공정 및 흡열과정을 나타냈다.

Adsorption of metanil yellow onto granular activated carbon were studied in a batch system. Various operation parameters such as adsorbent dosage, pH, initial concentration, contact time and temperature were optimized. Experimental equilibrium adsorption data were analyzed by Langmuir and Freundlich adsorption isotherm. The equilibrium process was described well by Freundlich isotherm model. From determined separation factor ($1/n$), adsorption of metanil yellow by granular activated carbon could be employed as effective treatment method. By analysis of kinetic experimental data, the adsorption process were found to confirm to the pseudo second order model with good correlation and the adsorption rate constant (k_2) decreased with increasing initial concentration. Thermodynamic parameters like activation energy, change of free energy, enthalpy, and entropy were also calculated to predict the nature adsorption in the temperature range of 298~318 K. The activation energy was determined as 23.90 kJ/mol. It was found that the adsorption of metanil yellow on the granular activated carbon was physical process. The negative Gibbs free energy change ($\Delta G = -2.16 \sim -6.55$ kJ/mol) and the positive enthalpy change ($\Delta H = +23.29$ kJ/mol) indicated the spontaneous and endothermic nature of the adsorption process, respectively.

Keywords: metanil yellow, dye adsorption, activated carbon adsorption, adsorption kinetics, adsorption equilibrium

1. 서 론

다양한 합성염료가 사용되고 있는 섬유산업현장에서 발생하는 염색 폐수는 색도가 진하고, 염색폐수에 포함된 오염물질들은 COD와 BOD가 매우 높고, 독성도 있기 때문에 건강과 환경에 심각한 손상을 미칠

수 있다. 염료는 그 구조가 완전하고 안정한 주로 고리상과 불균일 환식 화합물로, 사용 후에도 분해되기 어려운 특징을 가지고 있기 때문에 염색폐수를 처리하는 것이 더욱 힘들게 되었다[1]. 폐수에 남아있는 염료들은 빛을 흡수하는 활동을 통해 빛의 투과성을 줄이고 또한 수중 생물들에게 독으로 작용하게 된다[2].

본 연구에서 조사대상으로 한 metanil yellow는 azo계의 황색 분말로 물에 잘 녹으며 주로 의류와 의약품의 염료로 쓰인다. Metanil yellow는 원래 직물의 염료로서 합성된 것이지만 식품의약품안전청에서 사용을 허가하고 있는 식용색소인 황색 406호로 알려져 있으며 사탕, 아이스크림, 탄산음료 등에 사용되고 있다[3].

Metanil yellow의 부작용에 대해서 살펴보면 피부에 접촉시 피부염을

[†] Corresponding Author: Kongju National University
Division of Chemical Engineering
275-1, Budaedong, 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

유발하고, 섭취시 헤모글로빈변형증과 청색증의 위험이 있으며, 장내에 영향을 주어 효소장애와 종양을 유발하게 하며 돌연변이와 유전자 구조를 변형시킬 수도 있다[4-6].

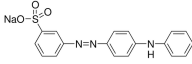
염료에 의한 유해성이 밝혀지면서 염색폐수에 대한 경각심이 높아져서 염료를 제거하기 위한 여러 가지 방법들이 시도되었다[7-9]. 이 중에서도 흡착기술은 단순한 설계와 간편한 조작으로 경제성과 처리능력을 모두 충족시켜줄 수 있는 특별한 장점을 가지고 있다[10].

흡착공정에 의해 metanil yellow 염료의 제거를 시도한 선행연구를 살펴보면, Mittal 등이 bottom ash와 de-oiled soya를 흡착제로 사용하여, 시간, 온도, 농도, pH의 변화에 따른 흡착효과를 평가하였다. pH의 변화에 따른 metanil yellow의 제거율은 두 흡착제 모두 pH 1에서 가장 높았다. 또 bottom ash는 온도가 감소하고 흡착제 양이 증가할수록 제거율이 높았으며, de-oiled soya는 온도 및 흡착제 양이 증가할수록 제거율이 증가하는 것을 알 수 있었다. Freundlich, Langmuir 등온식에 적용한 결과 Langmuir 등온식이 Freundlich 등온식보다 더 잘 맞았으며, 열역학 파라미터를 평가하여 bottom ash는 발열과정의 비자발적 반응이고, de-oiled soya는 흡열과정의 자발적 반응임을 알 수 있었다고 보고하였다[11]. Chiou 등은 cross-linked chitosan bead를 흡착제로 사용하여 metanil yellow를 흡착하는 실험을 통하여 pH 4, 30°C에서 흡착용량은 3.56 mmol/g을 나타냈으며, 흡착평형은 Langmuir식에 잘 맞는다고 하였다. 동력학적 분석을 통해 초기농도가 낮을 때는 1차 반응식에 잘 맞고, 초기농도가 높아지면 2차반응식에 잘 맞는다고 하였다[12]. Guo 등은 amino functionalized graphenes를 흡착제로 사용하여 metanil yellow를 흡착제거하는 연구를 통하여, TEM, FT-IR, XRD 및 질소 흡착-탈착 등온선 등을 조사하였으며, 흡착조건은 pH 7에서 120 min 흡착하는 것이 최적조건이라고 하였다. 흡착 메카니즘 분석에서는 흡착공정은 Langmuir식과 유사 2차반응식에 잘 맞으며, 열역학적 파라미터를 평가하여, 흡착공정이 흡열반응으로 자발적인 공정이라고 발표하였다[13].

이와 같은 연구경향에도 불구하고 손쉽게 사용할 수 있으며 흡착효율이 좋은 활성탄을 흡착제로 사용하여 metanil yellow 염료를 흡착한 연구자료는 아직까지 없으며, 실제적 흡착처리에 대한 조작변수를 얻기 위한 전단계의 기초자료로서 반응속도식과의 일치성, 흡착반응열, 물리 또는 화학흡착 공정, 반응의 자발성 및 흡착평형자료 등을 검토하여 흡착처리의 타당성 여부를 규명한 연구가 시급한 실정이다.

본 연구에서는 아자각계 입상활성탄을 흡착제로 사용하여 metanil yellow를 제거하는 실험을 통해 Langmuir식과 Freundlich의 등온식을 사용하여 흡착평형관계를 밝혀 보고, 흡착평형인자로서 분리계수를 평가하여 흡착조작의 효율성을 판단해 보고자 하였다. 또한 흡착속도 실험을 통하여 metanil yellow의 초기농도, 접촉시간 및 흡착온도 등이

Table 2. Structural Formular and characteristics of Metanil Yellow

Structural formula	Commercial name	Color index	λ_{max}	M.W.
	metanil yellow	acid yellow 36	414 nm	375.38

흡착반응에 미치는 영향을 유사 1차반응식과 유사 2차반응식을 사용하여 고찰하였으며, 동력학적인 해석과 함께 열역학적 파라미터인 활성화 에너지, Gibbs 자유에너지 변화, 엔탈피 변화, 엔트로피 변화 등을 조사하여 흡착공정에 대한 반응기구(흡열/발열 반응, 물리/화학 흡착, 반응의 수월성, 자발성 등)를 해석해 보고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

흡착제로는 (주)동양탄소에서 제공받은 아자각계 입상활성탄을 사용하였으며, 그 물성은 Table 1과 같다. 시료입상활성탄은 증류수로 수차례 수세한 후 건조기에서 무게변화가 없을 때까지 건조시킨 것을 필요한 양만큼 취한 후, 100 °C의 증류수로 2 h 동안 침지시키는 전처리과정을 거쳐서 사용하였다(이하 침지활성탄). Metanil yellow (C₁₈H₁₄N₃NaO₃S)는 Sigma-Aldrich의 염료함량 70%의 시약을 사용하였다. 시료용액은 먼저 1000 mg/L의 저장용액을 만들어 두고 원하는 농도로 희석하여 사용하였다. Table 2에 metanil yellow의 구조 및 특성 등을 나타냈다.

2.2. 회분식 흡착평형실험

회분식 흡착실험은 용액의 pH, 흡착제의 양, 초기농도와 온도 등에 대한 영향을 알아보고자 실시하였다. 일정한 온도에서 100 mL 유리병에 50 mL의 metanil yellow 용액과 침지활성탄을 넣고 왕복식 항온진탕기에서 100 rpm의 속도로 교반하였다. 평형에 도달하면 여과한 후 Metanil yellow의 농도분석은 UV-Vis 분광기(UV-1800, Shimadzu)에서 흡광도를 측정하여 결정하였다.

Metanil yellow 흡착제거에 대한 pH의 영향은 pH 3~11 범위에서 조사하였다. pH 조정을 위해실험에서 사용한 완충용액은 pH = 3~5 : CH₃COOH-CH₃COONa, pH 6~8 : KH₂PO₄-K₂HPO₄, pH 9~11 : NH₄Cl-NH₄OH였다. 등온흡착실험은 흡착온도 298 K에서 침지활성탄을 10~200 mg (건조기준질량) 범위에서 다르게 첨가하고 24 h 항온진탕한 결과를 분석하였다. 초기농도별 흡착속도실험은 298 K에서 각각 30, 50, 70 mg/L의 metanil yellow 용액 50 mL에 입상활성탄 200 mg을 넣고 평형에 도달할 때까지 진탕시켰다. 온도별 흡착속도실험은 298, 308 및 318 K에서 40 mg/L의 metanil yellow 용액 50 mL에 입상활성탄 200 mg을 넣은 다음 진탕시켰다. 초기농도별 및 온도별 흡착속도실험에서는 용액 중에 남아있는 미흡착 metanil yellow의 농도를 1 h 간격으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제 양의 영향

Figure 1에 입상활성탄에 의한 metanil yellow의 흡착제거에 대한 입상활성탄의 투입량에 대한 결과를 나타냈다. 그림을 보면 입상활성탄의 투입량 증가에 따라 metanil yellow의 흡착률도 증가하는데 이것

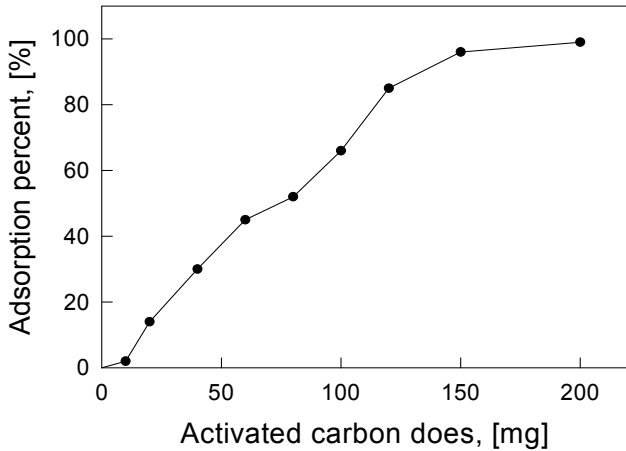


Figure 1. Effect of granular activated carbon doses for adsorption of metanil yellow (initial concentration : 30 mg/L, 298 K).

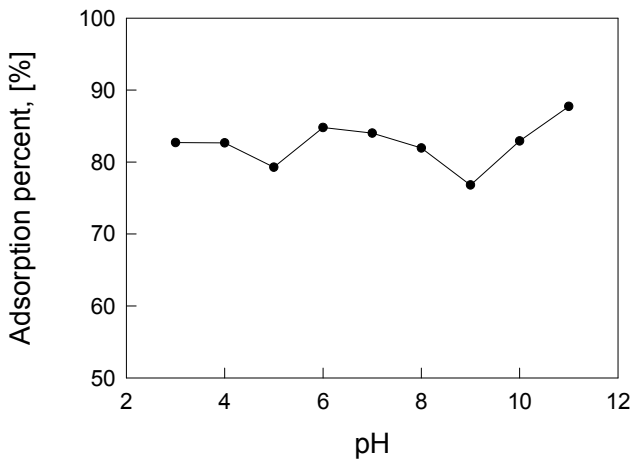


Figure 2. Effect of pH on adsorption of metanil yellow by granular activated carbon (initial concentration : 30 mg/L, 298 K).

은 더 많은 흡착제가 투입될수록 비표면적이 증가하고 흡착부위가 많아지기 때문이다. 최적의 투입량은 96%의 제거율을 나타낸 150 mg 이었다.

3.2. pH의 영향

pH 조절에 의한 흡착량 증가효과를 판단할 수 있도록 입상활성탄의 투입량을 85%의 제거율을 나타낸 120 mg으로 정하였다. 실제적인 흡착처리 영역을 고려하여 설정한 pH = 3~11 범위에서 용액의 pH 변화에 따른 metanil yellow 용액의 제거율을 조사한 결과를 Figure 2에 나타내었다. 그림에서와 같이 metanil yellow의 제거율은 pH 3~11 범위에서 80~87%로 pH의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 통상적으로 pH가 낮아지면 흡착제의 표면은 수소이온의 흡수로 인하여 양전하가 발생되어 음이온 상태의 흡착질이 흡착되고, pH가 높아지면 흡착제 표면이 음전하를 띄어 양이온 상태의 흡착제가 정전기적 인력에 의해 흡착된다고 알려져 있다. 그러나 본 실험에서는 metanil yellow의 제거율이 pH 3~11 범위에서 약간의 변화만 있기 때문에 정전기적 인력이 유일한 메커니즘이 아닌 것으로 판단하였다. 비슷한 결과가 methylene blue의 흡착실험에서 보고된 바 있다[14].

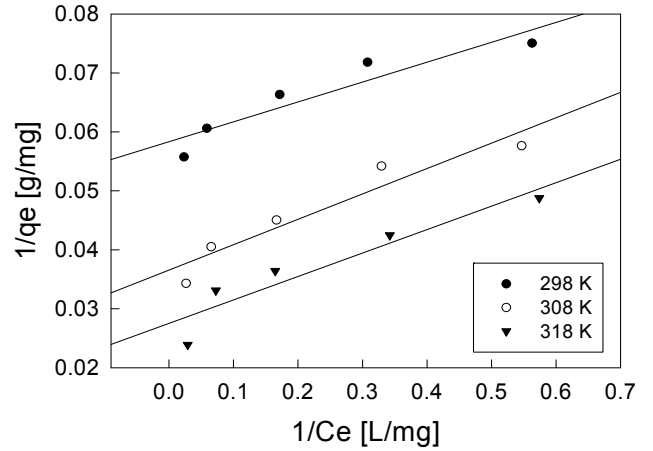


Figure 3. Langmuir isotherms for metanil yellow adsorption onto granular activated carbon at different temperatures (initial concentration : 30 mg/L, granular activated carbon dose : 10-200 mg).

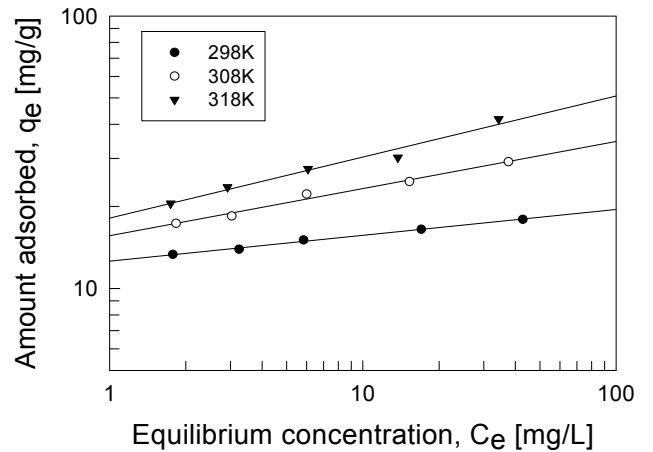


Figure 4. Freundlich isotherms for metanil yellow adsorption onto Granular activated carbon at different temperatures (initial concentration : 30 mg/L, granular activated carbon dose : 10-200 mg).

3.3. 흡착평형 해석

흡착평형상태에서 입상활성탄에 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. V는 염료용액의 부피(L)이고, W는 흡착제의 건조질량(g)이다.

본 연구에서는 metanil yellow의 흡착공정에 대한 성질과 메커니즘에 대한 정보를 얻기 위하여 실험값들을 가장 잘 알려진 Langmuir와 Freundlich의 흡착등온식에 적용하여 보았다. Langmuir 등온식은 흡착제의 표면은 균일하며, 흡착질이 흡착제 표면에 있는 한정된 숫자의 흡착부위에 단분자층을 형성하는 것에 의해 흡착이 일어난다고 가정하였으며 다음과 같은 직선식으로 나타낸다.

Table 3. Isotherm Constants for Adsorption of Metanil Yellow by Granular Activated Carbon

Temperature (K)	Langmuir constants			Freundlich constants		
	Q ₀ (mg/g)	b(L/mg)	r ²	K _F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	1/n	r ²
298	17.15	1.729	0.875	13.90	0.103	0.932
308	27.32	0.851	0.912	18.48	0.305	0.943
318	36.36	0.693	0.889	21.66	0.599	0.982

Table 4. Pseudo First Order and Pseudo Second Order Kinetic Model Parameters of Adsorption of Metanil Yellow by Granular Activated Carbon for Different Initial Concentration at 298 K

Initial concentration (mg/L)	Pseudo first order kinetic model			Pseudo second order kinetic model		
	q _{e,cal} (mg/g)	k ₁ (h)	r ²	q _{e,cal} (mg/g)	k ₂ × 10 ⁴ (g/mg · h)	r ²
30	4.04	0.548	0.907	9.35	6.099	0.997
50	7.12	0.862	0.951	15.55	2.813	0.997
70	10.48	0.928	0.961	18.55	2.345	0.997

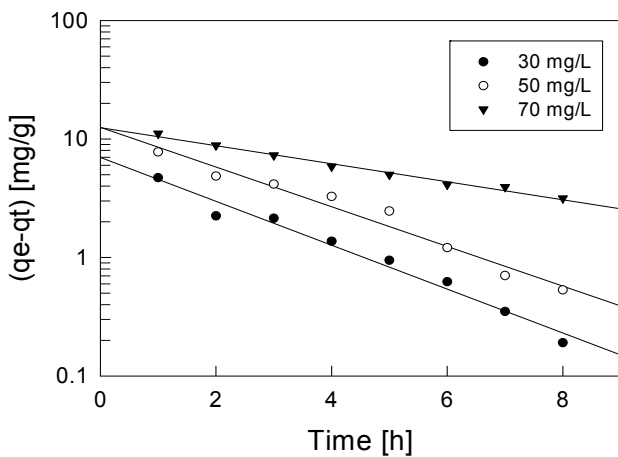


Figure 5. Pseudo first order kinetics plots for metanil yellow adsorption onto Granular activated carbon at different initial concentrations (granular activated carbon dose : 200 mg, 298 K, 100 rpm).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b C_e} + \frac{1}{Q_0} \quad (2)$$

한편 Freundlich는 불균일한 흡착제의 표면에 다분자층으로 이루어진 비이상적인 흡착(non-ideal adsorption)을 묘사한 아주 잘 맞는 경험식을 제시하였다.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

두 식에서 C_e는 흡착질의 평형농도(mg/L), q_e는 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g), Q₀와 b는 이론최대흡착용량과 흡착속도와 관련된 Langmuir 상수이고, Freundlich 상수인 K_F는 흡착제의 흡착용량, n은 흡착강도를 나타낸다. Figures 3과 4는 각각 Langmuir와

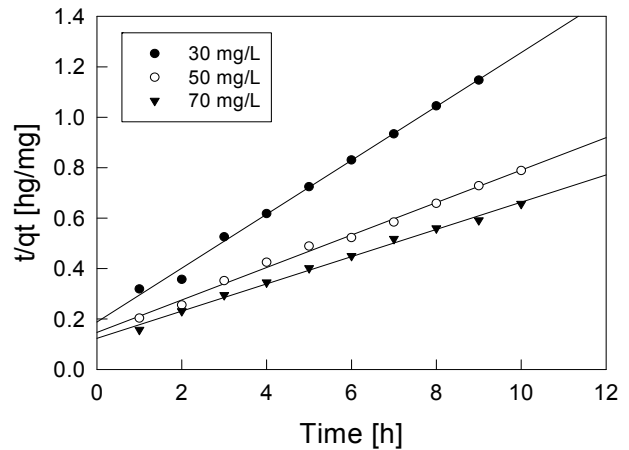


Figure 6. Pseudo second order kinetics plots for metanil yellow adsorption onto activated carbon at different initial concentrations (granular activated carbon dose : 200 mg, 298 K, 100 rpm).

Freundlich 흡착등온선을 나타낸 것이며, Table 3은 회귀계산에 의해 구한 두 식의 상수 값들을 종합한 것이다. 먼저, 상관계수(r)를 비교해 본 결과, Langmuir식은 0.875이고 Freundlich식은 0.932로 입상활성탄에 대한 metanil yellow의 흡착평형관계는 Freundlich 흡착등온식이 더 적합함을 알 수 있었다. 따라서 입상활성탄에 의한 metanil yellow의 흡착은 단일층으로 흡착되는 것이 아니라 입상활성탄의 불균일한 표면 에너지에 의해 선택적으로 흡착되는 것으로 판단되었다[15]. 흡착조작의 유효성을 판단하기 위해 계산한 분리계수(1/n) 실험값은 0.103으로 Fukukawa가 제시한 아주 효과적인 흡착조작이 가능한 영역인 0.1~0.5 범위에 있음을 알 수 있었다[16].

3.4. 동력학적 해석

입상활성탄에 대한 metanil yellow의 흡착반응기구를 조사하기 위하여 다음과 같은 유사 1차반응식(pseudo first order equation), (4)와

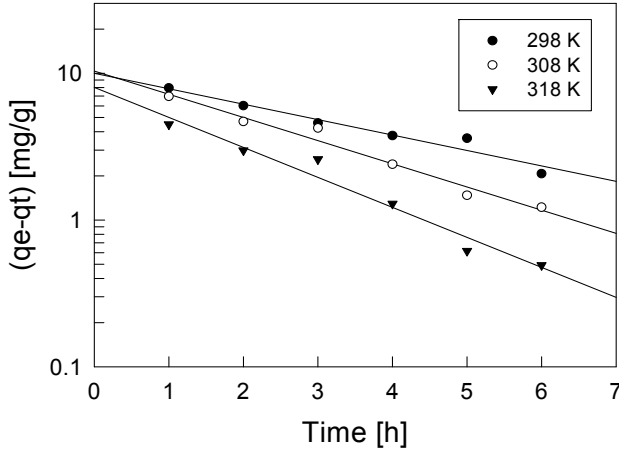


Figure 7. Pseudo first order kinetics plots for metanil yellow adsorption onto Granular activated carbon at different temperatures (initial concentration : 40 mg/L, granular activated carbon dose : 200 mg, 100 rpm).

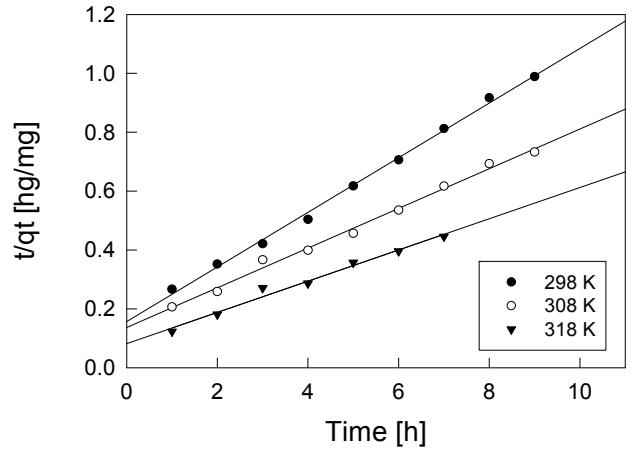


Figure 8. Pseudo second order kinetics plots for metanil yellow adsorption onto Granular activated carbon at different temperatures (initial concentration : 40mg/L, granular activated carbon dose : 200 mg, 100 rpm).

Table 5. Pseudo First Order and Pseudo Second Order Kinetic Model Parameters of Adsorption of Metanil Yellow by Granular Activated Carbon for Different Temperature at 40 mg/L

Temperature (K)	Pseudo first order kinetic model			Pseudo second order kinetic model		
	q _{e,cal} (mg/g)	k ₁ (h)	r ²	q _{e,cal} (mg/g)	k ₂ × 10 ⁴ (g/mg · h)	r ²
298	3.04	0.477	0.949	10.78	3.124	0.999
308	6.48	0.962	0.973	14.84	3.316	0.997
318	11.16	1.594	0.977	19.46	5.492	0.993

유사 2차반응식(pseudo second order equation), (5)를 적용하여 분석하였다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{4}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{5}$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{W} \tag{6}$$

여기서 q_e와 q_t는 각각 평형상태와 t 시간에서 흡착된 metanil yellow의 양(mg/g)이며, k₁은 유사 1차반응속도상수(1/h), k₂는 유사 2차반응속도상수(g/mg · h)이다. Figures 5와 6은 metanil yellow의 초기농도가 각각 30, 50, 70 mg/L일 때 얻은 흡착속도실험데이터를 각각 식 (4)와 식 (5)에 대입해 본 결과이다. 이들 그래프로부터 속도식의 파라미터 값들을 계산한 결과는 Table 4와 같다. 속도식에 대한 일치도를 나타내는 상관계수(r)를 보면 유사 1차반응속도식(0.907~0.961)보다 유사 2차반응속도식(0.997)의 적합도가 더 높은 것을 알 수 있다. 또한 유사 2차반응속도식의 속도상수(k₂)값은 초기농도가 30 mg/L에서 70 mg/L로 증가할수록 6.099 × 10⁴ g/mgh에서 2.345 × 10⁴ g/mgh로 감소하는 것으로 나타났다.

3.5. 열역학적 해석

반응온도가 입상활성탄에 의한 metanil yellow의 흡착에 미치는 영향을 조사하고자 298, 308, 318 K에서 초기농도 40 mg/L에 대한 1 h 간격으로 흡착량을 조사한 결과를 유사 1차 및 유사 2차반응속도식에 적용한 결과는 Figures 7과 8이며, 각 반응온도에서의 평형흡착량과 속도상수를 계산한 결과는 Table 5와 같다. 상관계수를 보면 유사 1차반응이 0.949~0.977이고, 유사 2차반응이 0.993~0.999로 초기농도 때와 마찬가지로 유사 2차반응식에 대한 일치도가 높은 것을 알 수 있다. 유사 2차반응속도상수(k₂)는 다음과 같은 Arrhenius형 관계식에 의해 온도의 함수로 나타낼 수 있으며, 이 식에 의해 활성화 에너지를 구하는 것이 가능하다.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{7}$$

여기서 E_a는 흡착반응의 Arrhenius 활성화 에너지(kJ/mol), A는 Arrhenius 인자, R은 기체상수(8.314 J/mol K), T는 흡착조작 온도(K)이다. 식 (7)의 기울기, (E_a/R)로부터 활성화 에너지를 계산해 본 결과, 활성화 에너지는 20.9 kJ/mol였다. 이 값은 낮은 활성화 에너지를 갖는 물리흡착공정(5~40 kJ/mol)에 속하는 것임을 알 수 있었다[17].

흡착공정의 열역학적 파라미터 값들은 그 공정의 자발성을 평가하여 실제적인 공정운전에 필요한 중요한 지표로 사용될 수 있는데,

Table 6. Thermodynamic Parameters for Adsorption of Metanil Yellow by Granular Activated Carbon for Different Temperature at 40 mg/L

Temperature (K)	K_d	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	E_a (kJ/mol)
298	2.84		-2.16		
308	5.56	23.29	-5.23	65.42	20.90
318	6.43		-6.55		

Table 7. Thermodynamic Parameters for the Dyes Adsorption onto Various Adsorbents in Previous Studies at 298 K

Adsorbent	Adsorbate	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔG (kJ/mol)	Ref.
Active Carbon	Basic red 29	1.59	10.38	-1.56	[20]
Coffee bean	malachite green	27.20	32.60	-8.19	[21]
Active Carbon	methylene blue	38.96	23.4	-30.90	[14]
De-oiled soya	metanil yellow	23.39	191.78	-23.39	[11]
Bottom ash	malachite green	24.10	97.71	-6.81	[22]
Lotus leaf	methylene blue	4.70	103.00	-26.57	[23]

흡착공정의 흡열성과 타당성을 평가하기 위해 주로 Gibbs 자유에너지 변화(ΔG), 엔탈피 변화(ΔH) 및 엔트로피 변화(ΔS)와 같은 열역학적 파라미터들의 변화를 밝히는 것이 필요하다. 흡착과정의 엔트로피와 엔탈피는 다음과 같은 Van't Hoff식으로부터 평가할 수 있다.

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R T} \quad (8)$$

Gibbs 자유에너지 변화는 다음 식으로 구할 수 있다.

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (9)$$

여기서 K_d 는 다음 식으로 표현되는 온도 T에서의 분배계수이다.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (10)$$

식 (8)~(10)으로부터 구한 열역학적 파라미터 값들은 Table 5에 종합하여 나타냈다. Gibbs 자유에너지 변화는 온도가 298, 308, 318 K로 증가할수록 $-2.16 > -5.23 > -6.55$ kJ/mol 순으로 감소하였다. 이것으로부터 입상활성탄에 의한 metanil yellow의 흡착공정은 온도가 올라갈수록 자발성이 더 높아진다는 것을 알 수 있었다. 또한 Gibbs 자유에너지 변화 값들은 일반적인 물리흡착의 자유에너지 변화영역인 $-20 \sim 0$ kJ/mol 범위에 속하기 때문에 이 흡착공정이 물리흡착공정으로 진행된다는 것을 다시 확인할 수 있었다[18].

Van't Hoff식으로 구한 엔탈피 변화 값은 $+20.90$ kJ/mol로 입상활성탄에 대한 metanil yellow의 흡착공정이 흡열반응임을 알 수 있었으며, 또한 엔트로피 변화 값이 양의 값인 $+65.42$ J/mol K를 갖는 것은 고액계면에서 무질서도가 증가하였다는 것으로, 그만큼 입상활성탄에 대한 metanil yellow의 친화력이 좋다는 것을 알 수 있었다[19].

여러 가지 흡착제를 사용하여 염료를 흡착한 이전의 연구결과와 본 연구의 결과를 Table 6을 통해 비교해 본 결과[20-23], 대체적으로

엔탈피 변화($+20.90$ kJ/mol)는 작은 편에 속하여 흡열반응에 필요한 열량이 적고, 엔트로피 변화($+65.42$ J/mol K)는 중간영역에 속함으로써 염료와 흡착제 사이의 친화력이 보통 정도는 되는 것으로 판단되므로, 입상활성탄을 사용한 metanil yellow의 흡착공정이 반응의 수월성이나 자발성 측면에서 다른 흡착제를 사용한 염료흡착공정과 비교해서, 적용가능성이 충분하다는 것을 확인할 수 있었다[24].

4. 결 론

본 연구에서는 입상활성탄을 사용하여 metanil yellow 염료를 흡착하는데 필요한 흡착평형과 흡착동역학 및 열역학 파라미터에 대하여 조사하였다. 입상활성탄에 대한 metanil yellow의 흡착평형관계는 Langmuir 식 보다 Freundlich식에 더 잘 맞았으며, 분리계수($1/n$) 값에 의해 흡착조작이 효과적으로 이루어질 수 있음을 알았다. 흡착공정에 대한 반응속도식의 적용결과는 초기농도 변화와 온도 변화실험에서 모두 유사 2차반응속도식이 유사 1차반응속도식에 비해 일치도가 높은 것으로 나타났다. 평가된 엔탈피 변화 값($+23.29$ kJ/mol)과 활성화 에너지 값($+20.90$ kJ/mol)으로부터 흡착공정이 흡열반응 및 물리흡착과정으로 진행됨을 알았다. 또한 온도가 올라갈수록 Gibbs 자유에너지 값이 감소하는 경향을 보여 입상활성탄에 대한 metanil yellow의 흡착반응은 온도가 올라갈수록 자발성이 높아지는 것으로 확인되었다. 본 연구에서 조사된 입상활성탄에 대한 metanil yellow의 흡착공정의 엔트로피 변화 값과 엔탈피 변화 값 및 Gibbs 자유에너지 변화 값으로부터 다른 흡착제에 의한 염료흡착공정에 못지않게 반응의 수월성이나 자발성 측면에서 적용가능성이 충분하다는 것을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 공주대학교의 연구비 지원을 받아 수행되었기에 감사드립니다.

참고 문헌

1. M. Doğan, Y. Özdemir, and M. Alkan, Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue Dyes onto Sepiolite, *Dyes Pigments*, **75**, 701-713 (2007).
2. M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, and A. Ahmad, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbent : A review, *J. Hazard. Mater.*, **177**, 70-80 (2010).
3. Korean Ministry of Food and Drug Safety, Notice No. 2011-140.
4. S. S. Chandro and T. Nagaraja, A food-poisoning out break with chemical dye. An Investigation Report, *Med. J. Armed Forces Ind.*, **43**, 291-300 (1987).
5. B. M. Hausen, A Case of allergic contact dermatitis due to metanil yellow, *Contact Dermatitis*, **31**, 117-118 (1994).
6. S. Ramchandani, M. Das, A. Joshi, and S. K. Khanna, Effect of oral and parental administration of metanil yellow on some hepatic and intestinal biochemical parameters, *J. Appl. Toxicol.*, **17**, 85-91 (1997).
7. J. J. Lee and M. H. Um, Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about fluorescein dye adsorbed onto activated carbon, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 450-455 (2012).
8. B. Shi, G. Li, C. Wang, I. Feng, and H. Tang, Removal of direct dyes by coagulation : the performance of preformed polymeric aluminum species, *J. Hazard. Mater.*, **143**, 567-574 (2007).
9. D. Mahanta, G. Madras, S. Raghavakrishnan, and S. Patil, Adsorption and Desorption Kinetics of Anionic Dyes on Doped Polyaniline, *J. Phys. Chem. B.*, **113**, 2293-2299 (2009).
10. J. J. Lee, Study on adsorption characteristics of erythrosine dye from aqueous solution using activated carbon, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 224-229 (2011).
11. A. Mittal, V. K. Gupta, A. Malviya, and J. Mittal, Process development for the batch and bulk removal and recovery of a hazardous, water-soluble azo dye (metanil yellow) by adsorption over waste materials (Bottom Ash and De-Oiled Soya), *J. Hazard. Mater.*, **151**, 821-832 (2008).
12. M. S. Chiou and G. S. Chuang, Competitive adsorption of dye metanil yellow and RB15 in acid solutions on chemically cross-linked chitosan beads, *Chemosphere*, **62**, 731-740 (2006).
13. X. Guo, Q. Wei, B. Du, Y. Zhang, X. Xin, L. Yan, and H. Yu, Removal of Metanil Yellow from water environment by amino functionalized graphenes (NH₂-G) - Influence of surface chemistry of NH₂-G, *Appl. Surf. Sci.*, **284**, 862-869 (2013).
14. M. U. Dural, L. C. Cavas, S. K. Papageorgiou, and F. T. Katsaros, Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves : Kinetics and equilibrium studies, *Chem. Eng. J.*, **168**, 77-85 (2011).
15. I. A. W. Tan, A. L. Ahmad, and H. L. Hameed, Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk, *J. Hazard. Mater.*, **154**, 337-346 (2008).
16. B. H. Fukukawa, Activated carbon water treatment technology and management, ed. Y. K. Kim, 69, Shinkwang Munhwa Publishing Co. Seoul (1996).
17. H. Nollet, M. Roels, P. Lutgen, P. Van der Meeren, and W. Verstraete, Removal of PCBs from wastewater using fly ash, *Chemosphere*, **53**, 655-665 (2003).
18. M. J. Jaycock and G. D. Parfitt, *Chemistry of interfaces*, Ellis Horwood Ltd., Chichester (1981).
19. M. Doğan, M. Alkan, O. Demirbas, Y. Özdemir, and C. Özmetin, Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.*, **124**, 89-101 (2006).
20. P. Sivakumar and P. N. Palanisamy, Adsorption studies of basic red 29 by a non conventional activated carbon prepared from *Euphorbia antiquorum* L, *Int. J. Chem. Tech. Res.*, **1**, 502-510 (2009).
21. M. H. Baek, C. O. Ijagbemi, S. J. O, and D. S. Kim, Removal of malachite green from aqueous solution using degreased coffee bean, *J. Hazard. Mater.*, **176**, 820-828 (2010).
22. V. K. Gupta, A. Mittal, L. Krishnan, and V. Gajbe, Adsorption kinetics and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using bottom ash, *Sep. Purif. Tech.*, **40**, 87-96 (2004).
23. X. Han, W. Wang, and X. Ma, Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf, *Chem. Eng. J.*, **171**, 1-8 (2011).
24. J. J. Lee, Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics studies of malachite green using granular activated carbon, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 184-189 (2013).