

## 활성탄에 의한 Congo Red의 흡착에 대한 등온선, 동력학 및 열역학적 특성

이종집†

공주대학교 화학공학부  
331-717 충남 천안시 서북구 부대동 275  
(2014년 11월 17일 접수, 2014년 12월 11일 수정본 접수, 2014년 12월 22일 채택)

### Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Characteristics for Adsorption of Congo Red by Activated Carbon

Jong Jib Lee†

Division of chemical Engineering, Kongju National University, 275 Budae-dong, Seobuk-gu, Cheonan, Chungnam 331-717, Korea  
(Received 17 November 2014; Received in revised form 11 December 2014; accepted 22 December 2014)

#### 요 약

본 연구는 활성탄에 의한 congo red의 흡착 거동에 대해 회분식 실험을 통해 알아보았다. 흡착변수로 흡착제의 양, pH, 초기농도와 접촉시간과 온도를 사용하였다. 흡착평형자료는 Langmuir, Freundlich, Temkin 및 Dubin-Radushkevich 식에 적용하여 보았다. 평가된 Freundlich 분리계수(1/n)로부터 활성탄에 의한 congo red의 흡착공정이 적절한 처리방법이 될 수 있음을 알았고, Temkin 상수(B)와 Dubinin-Radushkevich 상수(E)로부터 물리흡착공정임을 알았다. 동력학적 실험을 통해 흡착공정이 유사이차반응속도식에 잘 일치함을 알았다. 입상활성탄에 대한 congo red의 흡착공정은 발열반응( $\Delta H=42.036$  kJ/mol)이었고, Gibbs 자유에너지값( $\Delta G=-2.414\sim-4.596$  kJ/mol)은 온도가 증가할수록 감소하였다.

**Abstract** – Batch experiment studies were carried out for adsorption of congo red using granular activated carbon with various parameters such as activated carbon dose, pH, initial dye concentration, temperature and contact time. Equilibrium experimental data are fitted to the Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubin-Radushkevich isotherm equations. From Freundlich's separation factor (1/n) estimated, adsorption could be employed as effective treatment method for adsorption of congo red from aqueous solution. Base on Temkin constant (B) and Dubinin-Radushkevich constant (E), this adsorption process is physical adsorption. Adsorption kinetics has been tested using pseudo-first order and pseudo second order models. The results followed pseudo second order model with good correlation. Adsorption process of congo red on granular activated carbon was endothermic ( $\Delta H=42.036$  kJ/mol) and was accompanied by decrease in Gibbs free energy ( $\Delta G=-2.414$  to  $-4.596$  kJ/mol) with increasing adsorption temperature.

Key words: Congo Red, Dye Adsorption, Adsorption, Kinetics, Thermodynamics

#### 1. 서 론

Congo red는 섬유, 화장품, 플라스틱, 식품 및 제약 산업 등에 광범위하게 사용되고 있는 아미노 벤지딘계 음이온 디아조염료로 직접염색이 가능하여 전 세계의 섬유염색산업에서 연간 약 10,000 톤이 소비되고 있으나 견뢰도가 약해 염색한 섬유에서 약 1/10은 탈염되어 물을 통해서 배출되고 있다. 그러나 congo red는 구조적 안정성이 높아 생분해되기 어려울 뿐만 아니라[1,2], 피부, 눈, 위장 자극과 호흡 문제를 일으키며, 혈액응고인자에 영향을 줄 수 있으며 발암물

질과 돌연변이인자 및 생식이상인자로 보고되어 있다[3,4]. 따라서 수중 생태계와 인간의 건강에 큰 영향을 미칠 수 있는 congo red를 제거하는 것이 필요하다.

Congo red를 제거하기 위한 선행연구들을 살펴보면 먼저 Hartono 등은 Teak sawdust를 흡착제로 사용하여 흡착실험을 행한 후 Sips, Freundlich, Langmuir 식에 맞추어 본 결과 Sips 식이 가장 잘 맞는다는 것을 알아냈다[5]. Hema와 Arivoli는 Pandanus 잎을 황산으로 탈수한 후에 탄화 및 활성화를 거쳐 제조한 활성탄으로 congo red를 흡착하는 실험을 통하여, 중성영역에서 흡착이 잘 되며 pH 6에서 초기농도 20 mg/L의 65%가 약 40분 만에 흡착되었으나 그 이후의 흡착률은 큰 변화가 없고, Langmuir와 Freundlich 등온식의 비교에서는 Langmuir 식이 좀 더 잘 맞는다고 하였다[6]. Mozumder와 Islam은 섬유산업에서 배출되는 congo red를 함유한 폐수를 철과 알루미늄 염을 사용하여 응집처리한 후 pH 4에서 70 °C로 가열처리하면 초기

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jjlee@kongju.ac.kr

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.

농도 100 mg/L의 99%를 제거할 수 있다고 하였다[7]. Akl 등은 cetyl trimethylammonium bromide로 개질한 bentonite를 사용하여 congo red를 흡착해 본 결과 pH 7 이하에서 흡착이 잘되며, 초기농도 400 mg/L까지는 흡착용량이 직선적으로 상승하지만 그 이후에는 상승률이 대폭적으로 감소하는 경향을 나타냈다. 온도가 올라갈수록 흡착용량이 증가하였으며 흡착평형관계는 Langmuir 식에 잘 맞고, 흡착공정은 유사이차반응식에 잘 부합된다고 하였다[8]. Sandman 등은 활성탄 단독으로는 10~20 mM의 congo red에 대해 50% 미만의 흡착률을 나타내지만 PVA hydrogel로 PVA/AC composite을 만들어 사용하면 75%까지 향상시킬 수 있다는 것을 알아냈으며, 흡착률은 수화된 염료의 이온, 흡착제의 구조적 특성에 따라 달라지는데, nanopore의 표면적과 세공부피가 가장 큰 영향을 미친다고 하였다[9]. Hou 등은 hydroxyapatite/chitosan composite를 사용하여 congo red를 제거하는 연구를 통하여 흡착평형관계는 Langmuir 식에는 잘 맞지만 Freundlich 식에는 잘 맞지 않으며, 흡착과정에는 surface electron spectroscopy를 통하여 surface complexation, 이온교환 및 수소결합이 관여한다고 발표하였다[10].

이와 같은 선행 연구들이 다수 이루어졌지만 아직까지 값싸고 흡착능력이 뛰어난 입상활성탄을 사용한 흡착특성을 상세히 조사한 연구는 많지 않다. 본 연구의 목적은 이러한 점을 고려하여 입상활성탄에 대한 congo red의 흡착변수들에 대한 영향과 동력학적인 분석 및 열역학적 파라미터의 분석을 통해 흡착특성을 상세히 파악하여 흡착공정에 대한 자료를 얻고자 하는 것이다. 아자계 입상활성탄을 흡착제로 사용하여 congo red를 흡착제거하는 실험을 통하여 흡착제의 양과 pH에 대한 흡착특성을 알아보고, Langmuir, Freundlich, Dubin-Radushkevich 및 Temkin 식의 흡착등온선으로부터 흡착평형인자를 각각 평가하여 흡착조작의 유효성과 흡착공정의 특성을 파악하였다. 흡착속도 실험을 통하여 유사이차반응속도식과 유사이차반응속도식을 이용한 반응속도론적인 분석과 입자내확산식을 사용한 속도결정단계의 해석을 실시하였다. 흡착공정의 자유에너지, 엔탈피 및 엔트로피 변화와 같은 열역학적 파라미터를 조사하여 입상활성탄에 의한 congo red의 흡착공정에 대한 반응기구를 파악하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험재료

Congo red(1-naphthalenesulfonic acid, 3,3-(4,4-biphenylenebis(azo)) bis(4-amino)-disodium salt, MW=696.67 g/mol)는 Junsei Chemical 사 제품을 사용하여 증류수로 1000 mg/L의 저장용액을 제조하여 어두운 곳에 보관한 후 필요에 따라 적절한 농도로 희석하여 사용하였다. 화학구조는 Fig. 1과 같다. 활성탄은 (주)동양탄소에서 제공한 아자계 겹질을 수증기로 활성화시켜 제조한 입상활성탄을 흡착제로 사용하였다. 시료 입상활성탄은 순수로 수회 세척한 후 건조기로 105±1 °C에서 12시간 건조한 것을 필요한 양만큼 취하여, 80 °C의 순수로 12시간 동안 침지시킨 후 사용하였다(이하 침지활성탄). 시료 활성탄의 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다.

### 2-2. 흡착실험

초기농도 60 mg/L인 congo red 수용액 50 mL에 대하여 침지활성탄을 100~1,000 mg의 범위에서 100 mg 단위로 각각 유리병에 넣고 왕복식 항온진탕기(Jeiotec, BS-21)에서 100 rpm의 속도로 24시간

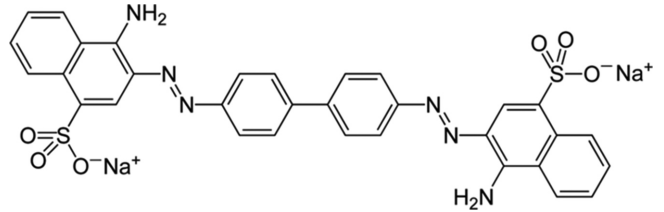


Fig. 1. Molecular structure of congo red.

Table 1. Physical properties of activated carbon

Properties	Unit	Value
Average particle size	mm	0.243
Density (at 25 °C)	(g/mL)	0.49~0.52
Iodine adsorption value	mg/g	1,010 Min
Methylene Blue adsorption value	mL/g	150 Min
Ash	%	5 Max
Hardness	%	95 Min

동안 흡착시켰다. 흡착이 끝나면 여과분리하여 여액의 농도를 UV-Vis 흡수분광기(Shimadzu, UV-1800)를 이용하여 최대흡수파장 498 nm에서 흡광도를 측정하여 결정하였다. pH 변화에 따른 congo red의 흡착특성을 조사하기 위하여 완충용액(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>OH)을 사용하여 용액의 pH를 조정한다 다음에 왕복식 항온진탕기(Jeiotec, BS-21)에서 100 rpm의 속도로 24시간 동안 흡착시켰다.

### 2-3. 등온흡착실험

흡착온도를 298, 308, 318 K로 다르게 조절한 상태에서 초기농도 60 mg/L인 congo red 수용액 50 mL에 대하여 침지활성탄을 건조기준 질량으로 100~1,000 mg의 범위에서 100 mg씩 증가시키며 각각 광구병에 용액과 침지활성탄을 함께 넣고 왕복식 항온진탕기(BS-21, 제이오텍)에서 100 rpm 조건으로 흡착하였다. 24시간 동안 흡착하여 그 결과로부터 Langmuir 식, Freundlich 식, Temkin 식, Dubinin-Radushkevich 식의 흡착평형인자들을 평가하였다.

### 2-4. 흡착속도실험

농도별 흡착속도실험은 최적 pH에서 각각 100 mL screw bottle에 초기농도 30, 60, 90 mg/L의 congo red 수용액 50 mL와 침지활성탄 300 mg을 투입한 후 100 rpm으로 24시간 흡착을 실시하고 1시간 간격으로 농도를 측정하였다. 온도별 흡착실험은 298, 308, 318 K에서 초기농도 60 mg/L의 congo red 수용액 50 mL와 함께 침지활성탄 300 mg을 투입한 후 24시간 동안 100 rpm으로 교반하면서 흡착하고 1시간 간격으로 흡착속도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 흡착제 양의 영향

초기농도 60 mg/L의 congo red 수용액 50 mL에 대하여 침지한 활성탄을 100~1,000 mg 범위에서 서로 다르게 첨가하고 25 °C에서 24시간 항온진탕한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림을 보면 입상활성탄의 투입량 증가에 따라 congo red의 흡착율도 증가하는데, 활성탄의 투입량이 100 mg에서 700 mg으로 증가함에 따라 흡착률도

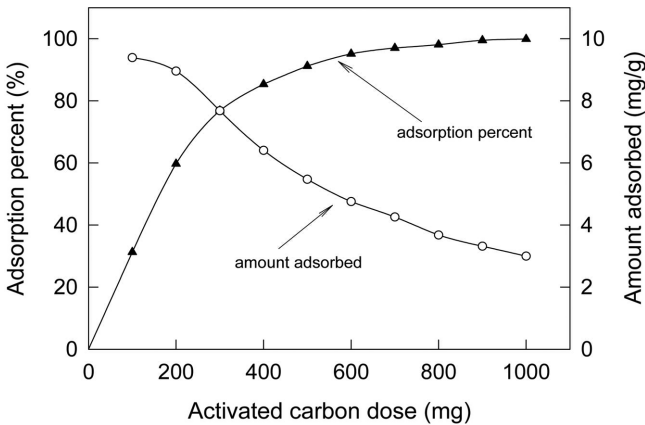


Fig. 2. Effect of activated carbon dose on adsorption of congo red ( $C_0$ : 60 mg/L, 298 K).

31.2%에서 99.9%로 높아졌다. 이것은 입상활성탄의 투입량이 늘어나면서 비표면적이 증가하여 더 많은 흡착점이 만들어진 것과 같은 효과에 의해 흡착능력이 커진 결과에 기인한 것으로 판단된다[11]. 최적 투입량은 기울기 변화가 시작되기 전인 76.8%의 흡착률을 나타낸 300 mg으로 나타났다. 이에 반해 입상활성탄의 투입량이 늘어나면 단위질량당 흡착량은 오히려 9.39 mg/g에서 3.01 mg/g으로 감소하였다. 이것은 입상활성탄의 투입량이 증가하면서 흡착부위도 증가하지만 일정량이 넘으면 흡착부위의 겹침(overlap)이나 집단화(aggregation) 현상이 발생하여 오히려 전체 표면적이 감소하기 때문이라고 할 수 있다[11].

### 3-2. pH의 영향

pH 3~11 범위에서 pH의 영향을 조사하였으나 pH 4이하에서는 congo red가 청색으로 변색되어 상대적인 비교가 불가능하여 pH 5~11 범위에서 조사한 congo red의 흡착특성을 Fig. 3에 나타내었다. 그림을 보면 pH가 5에서 11로 증가할수록 흡착률은 감소하여 96.3%에서 82.4%로 낮아지는 경향을 나타냈다.

흡착메카니즘은 산성염료와 탄소표면의 양자화된 그룹 사이의 정전기적 인력과 흡착질과 흡착제 사이의 화학반응의 두 가지로 생각

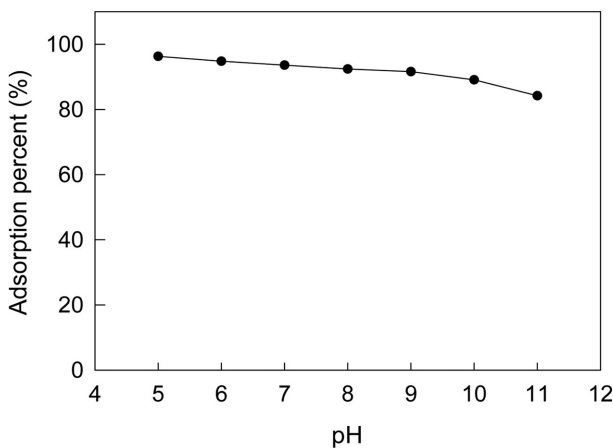


Fig. 3. Effect of pH on adsorption of congo red by activated carbon ( $C_0$ : 60 mg/L, AC: 300 mg, 298 K).

해 볼 수 있다. 낮은 pH에서는 활성탄의 표면 하전이 + 상태로 하전되었기 때문에 음이온상태의 congo red가 정전기적 인력에 의해 흡착률이 많아질 수 있지만, pH가 증가할수록 -로 하전된 부위가 증가하여 입상활성탄 표면의 흡착점에서 과잉의 OH- 이온과 음이온 상태의 congo red가 경쟁하기 때문에 흡착이 어렵게 된다. 그러나 본 연구와 같이 알칼리 pH에서 급격한 흡착률 감소가 일어나지 않을 때는 흡착제 표면에서 화학흡착이 있어나는 것이 원인일 수 있다. 이와 유사한 결과를 나타낸 연구들이 있다[12,13].

결론적으로 pH의 조절을 하지 않은 상태에서 약 76.8%였던 congo red의 흡착률이 pH 5에서 19.5%나 크게 증가한 96.3%가 흡착되는 결과가 나타났기 때문에 차후의 실험은 최적조건인 pH 5로 조정된 상태에서 수행하였다.

### 3-3. 등온흡착평형 해석

등온흡착평형실험은 298, 308, 318 K의 세 가지 온도에서 각각 실행하였다. congo red의 흡착공정에 대한 성질과 메카니즘에 대한 정보를 얻기 위하여 실험값들을 Langmuir, Freundlich, Temkin 및 Dubinin-Radushkevich 등온흡착식에 적용한 결과는 Fig. 4와 같으며, Table 2에 상수 값들을 종합하여 나타냈다. 등온흡착식에 대한 일치도를 나타낸  $r^2$ 을 평균해서 비교해 보면 Freundlich(0.994)>Temkin(0.9927)>Langmuir(0.981)>Dubinin-Radushkevich(0.948) 순으로 일치하여 Freundlich식의 일치도가 가장 높은 것으로 나타났다.

#### 3-1-1. Langmuir 등온흡착식

Langmuir 등온흡착식은 흡착제의 표면은 균일하며, 흡착질이 흡착제 표면에 있는 한정된 숫자의 흡착부위에 단분자층을 형성하는 것에 의해 흡착이 일어난다고 가정하였으며 다음과 같은 직선식으로 나타낸다.

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

여기서  $q_e$ 는 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g),  $C_e$ 는 흡착질의 평형농도(mg/L),  $Q_0$ 와  $K_L$ 은 이론최대흡착용량과 흡착속도와 관련된 Langmuir 상수이다. Table 2를 보면, 온도가 증가할수록  $Q_0$ 는 9.174<10.204<11.765 mg/g으로 증가하였고,  $K_L$ 은 0.612>0.587>0.551 L/mg 순으로 감소하였다. Langmuir 식의 특징은 다음 식으로 정의되는 무차원 분리계수  $R_L$ 의 사용이다. 만약 0< $R_L$ <1 이면 흡착 처리공정이 적합하다는 것을 의미한다[14].

$$R_L = \frac{1}{1+(1+K_L C_0)} \quad (2)$$

실험으로부터 구한  $R_L$ 은 0.026~0.029로 입상활성탄을 사용하여 congo red를 흡착하는 것이 적합한 처리방법이 될 수 있다는 것을 알았다.

#### 3-1-2. Freundlich 등온흡착식

Freundlich는 불균일한 흡착제의 표면에 다분자층으로 이루어진 비이상적인 흡착을 고려한 경험식을 제시하였다.

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

여기서  $C_e$ 는 흡착질의 평형농도(mg/L),  $q_e$ 는 흡착제의 평형흡착량

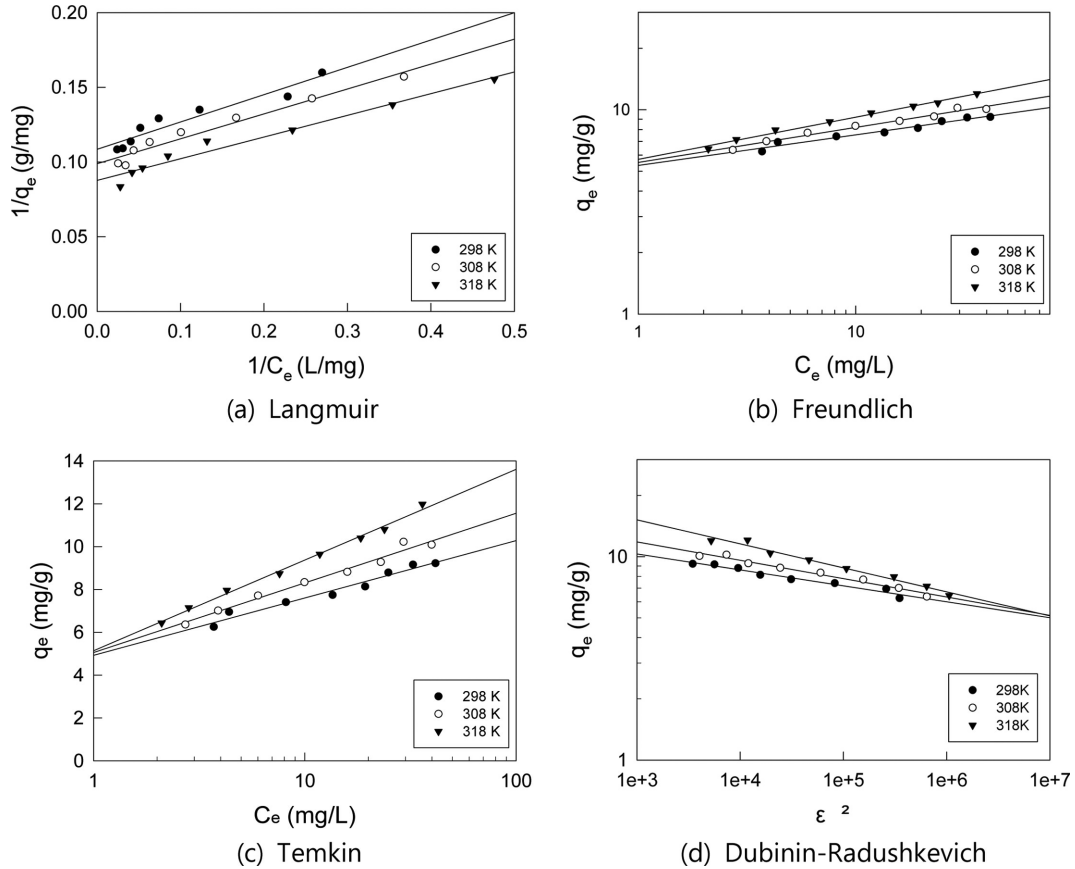


Fig. 4. Isotherms for adsorption of congo red onto activated carbon at different temperatures ( $C_0$  : 60 mg/L, pH 5, AC dose : 100-1,000 mg).

Table 2. Langmuir, freundlich, temskin and dubinin-radushkevich isotherm constants for adsorption of congo red on activated carbon

Isotherm	Parameters	Temperature (K)		
		298	308	318
Langmuir	$Q_0$ (mg/g)	9.174	10.204	11.765
	$K_L$ (L/mg)	0.612	0.587	0.551
	$R_L$ (L/mg)	0.026	0.027	0.029
	$r^2$	0.967	0.990	0.986
Freundlich	$K_F$ (mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup>	5.340	5.526	5.616
	1/n	0.150	0.171	0.221
	$r^2$	0.991	0.995	0.996
Temkin	B (J/mol)	1.163	1.346	2.006
	$K_T$ (L/mg)	68.984	49.498	11.695
	$r^2$	0.991	0.995	0.992
Dubinin-Radushkevich	$q_D$ (mg/g)	8.620	9.307	10.516
	$K_T \times 10^7$ (mol/J) <sup>2</sup>	9.297	6.744	5.334
	E (kJ/mol)	0.733	0.861	0.968
	$r^2$	0.950	0.953	0.942

(mg/g)이고, Freundlich 상수인  $K_F$ 는 흡착제의 흡착용량,  $n$ 은 흡착 강도를 나타낸다. Table 2로부터  $K_F$ 는 온도가 증가할수록 5.340 < 5.526 < 5.616 순으로 증가하였다. Freundlich식의 경우에는 무차원 분리계수  $1/n$  값으로부터 흡착공정의 유효성을 판단할 수 있는데, 0~1 범위에 있으면 흡착조작이 적합하고, 0.1~0.5 범위에 있으면 더욱 효과적이라고 하였다. 본 실험으로부터 계산한 분리계수(1/n) 값은 0.150~0.221로 입상활성탄을 사용하여 congo red를 매우 효과적으로 흡착처리할 수 있다는 것을 알았다[15].

### 3-1-3. Temkin 등온흡착식

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

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (4)$$

여기서  $B(=RT/b_T$  J/mol)은 흡착열에 대응하는 상수이고,  $R$ 은 기체 상수(8.314/mol K),  $T$ 는 절대온도(K),  $b_T$ 는 Temkin 등온상수,  $K_T$ 는

최대결합에너지에 대응하는 평형결합상수(L/g)이다. Table 2를 보면 평가된 흡착열 관련 상수 B의 실험값들이 1.163~2.006 J/mol 범위에 있는데 이 값은 물리흡착공정 영역(B<20 J/mol)에 속한다[16].

3-1-4. Dubinin-Radushkevich 등온흡착식

Dubinin-Radushkevich식은 흡착에너지의 불균일도와 흡착제의 기공특성을 추론하기 위해 세공을 채우는 흡착기구를 산정한 반경형식으로 불균일한 표면의 다분자층 흡착특성을 나타낸다.

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

$$\varepsilon = RT \ln \left[ 1 + \frac{1}{C_e} \right] \tag{6}$$

여기서  $q_D$ 는 이론포화흡착용량(mg/g),  $K_{DR}$ 은 흡착질 1 몰당 평균 흡착자유에너지( $\text{mol}^2/\text{J}^2$ ), R은 기체상수(8.314 /mol K), T는 절대온도(K)이다. 흡착에너지(kJ/mol)는 다음 식으로 계산할 수 있다.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \tag{7}$$

Table 2에서 온도증가에 따라 이론포화흡착용량( $q_D$ )가 8.620~9.307 <10.516 mg/g으로 증가하는 경향을 나타내고 있다. 흡착에너지 값은  $E=0.733\sim 0.968$  kJ/mol을 나타냈는데, 이 값들은 Jain 등이 앞선 연구에서 제시한 물리흡착공정( $E < 8$  kJ/mol)에 해당하였다[17].

3-4. 동력학적 해석

3.4.1 반응속도식

유사일차반응속도식(pseudo first order model)와 유사이차반응속도식(pseudo second order model)은 각각 다음과 같이 주어진다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{8}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{9}$$

여기서  $q_e$ 와  $q_t$ 는 각각 평형상태와 t 시간에서 흡착된 congo red의 양(mg/g)이며,  $k_1$ 은 유사일차반응속도상수(1/h),  $k_2$ 는 유사이차반응속도상수( $\text{g}/\text{mg h}$ )이다.  $q_t$ 는 시간당 흡착량으로 다음 식으로 계산할 수 있다.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{W} \tag{10}$$

실험값들을 유사일차 반응속도식에 적용한 결과는 Fig. 5에, 유사이차 반응속도식에 적용한 결과는 Fig. 6에 각각 나타냈다. 속도식의 파라미터 값들을 계산한 결과를 Table 3에 나타냈는데, 속도식에 대한 일치도를 나타내는  $r^2$  값이 유사일차반응속도식(0.915~0.991)<유

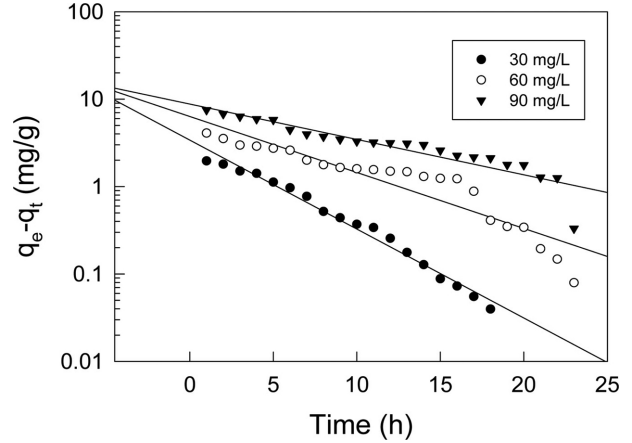


Fig. 5. Pseudo first order model plots for adsorption of congo red onto activated carbon at different initial concentrations (pH 5, AC dose : 300 mg, 298 K, 100 rpm).

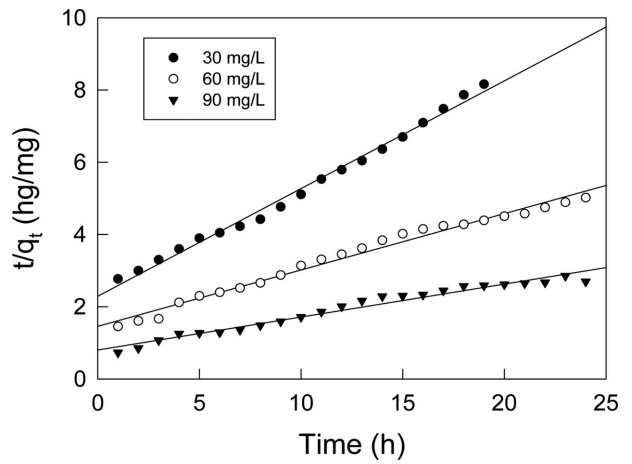


Fig. 6. Pseudo second order model plots for adsorption of congo red onto activated carbon at different initial concentrations (pH 5, AC dose : 300 mg, 298 K, 100 rpm).

사이차반응속도식(0.995~0.996)이고, 평형흡착량의 이론값과 계산값의 차이 비교에서도 (11)식을 사용하여 구한 오차백분율이 유사이차반응속도식(17.53%, 14.93%, 3.13%)<유사일차반응속도식(43.58%, 32.31%, -3.78%)로 나타났기 때문에 입상활성탄에 의한 congo red의 흡착공정은 유사이차반응속도식을 더 잘 따르는 것을 알 수 있었다.

$$\text{Error Percent} = \frac{q_{e,cal} - q_{e,exp}}{q_{e,exp}} \times 100 \tag{11}$$

3-5. 열역학적 해석

입상활성탄에 대한 congo red 염료의 흡착에 있어서 반응온도에 따른 흡착속도를 1시간 간격으로 조사하였다. Fig. 7에서 보듯이 반

Table 3. Pseudo first order and pseudo second order model parameters of adsorption of congo red by activated carbon for different initial concentration at 298 K

Initial concentration (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo first order model			Pseudo second order model		
		$q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_1$ (h)	$r^2$	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_2 \times 10^2$ (g/mg·h)	$r^2$
30	2.328	3.360	0.233	0.991	2.736	3.304	0.996
60	4.781	6.326	0.147	0.928	5.495	2.597	0.995
90	9.117	8.772	0.093	0.915	9.403	2.529	0.995

온도가 증가할수록 흡착평형에 도달하는 시간이 단축되는 것으로 나타났는데 이것은 온도가 증가하면 에너지의 공급량이 커져서 용액의 점도가 감소해 흡착제 입자 내부 기공의 흡착질 분자의 확산속도를 높이기 때문으로 알려져 있다[18].

흡착공정의 열역학적 파라미터 값들은 그 공정의 자발성을 평가하여 실제적인 공정운전에 필요한 중요한 지표로 사용될 수 있는데, 흡착공정의 흡열성과 타당성을 평가하기 위해 주로 Gibbs 자유에너지변화( $\Delta G$ ), 엔탈피변화( $\Delta H$ ) 및 엔트로피 변화( $\Delta S$ )와 같은 열역학적 파라미터들의 변화를 밝히는 것이 필요하다.

흡착공정의 Gibbs 자유에너지변화, 엔탈피 변화 및 엔트로피 변화는 분배계수( $K_d$ )를 사용하여 다음 식으로 구할 수 있다[19].

$$K_d = q_e/C_e \tag{12}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \tag{13}$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R T} \tag{14}$$

Fig. 7의 실험값과 (12)~(14)식으로부터 구한 열역학적 파라미터 값들은 Table 4에 종합하여 나타냈다. 흡착반응의 엔탈피 변화값은 +42.036 kJ/mol로 입상활성탄에 대한 congo red의 흡착공정이 흡열반응임을 나타내며, Fig. 7에 나타난 것과 같이 흡착률이 온도가 올라갈수록 커지는 것과 일치하는 결과이다. Gibbs 자유에너지변화는 온도가 298 K에서 318 K로 증가할수록 -2.414>-3.817>-4.596 kJ/mol 순으로 감소하였다. 이것으로부터 입상활성탄에 의한 congo red의 흡착공정은 온도가 올라 갈수록 자발성이 더 높아진다는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 자유에너지변화가 -20~0 kJ/mol 범위에 있으면 물리흡착에 속하는데, 실험값들은 모두 이 범위에 들어가기 때문에 congo red의 흡착은 물리흡착공정으로 진행된다는 것을 확인할 수

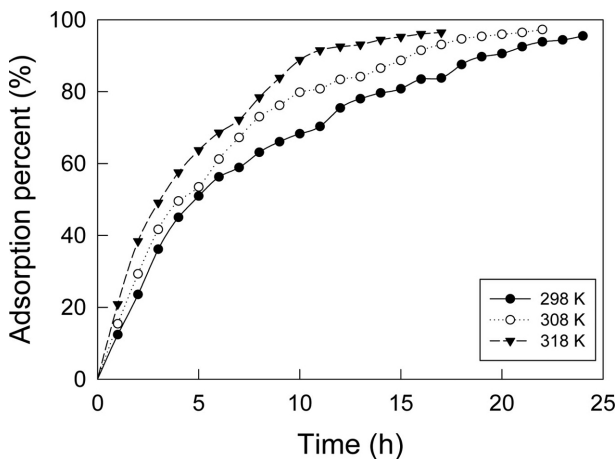


Fig. 7. Adsorption kinetic curves of congo red at different temperatures ( $C_0=60$  mg/L, AC dose : 300 mg, 100 rpm).

Table 4. Thermodynamic parameters for adsorption of congo red by activated carbon for different temperature

Temperature (K)	$K_d$	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol K)
298	2.650		-2.414	
308	4.441	42.036	-3.817	21.54
318	5.690		-4.596	

있었다[20]. 엔트로피 변화값이 양의 값인 +21.54 J/mol K을 갖는 것은 활성탄 표면에 congo red의 흡착이 진행됨에 따라 고액계면에서 congo red의 주변에 고정되어 있던 물 분자들이 용액 중으로 방출됨으로 인해 전체 흡착시스템의 무질서도가 증가하였다는 것이며, 그만큼 입상활성탄에 대한 congo red의 친화력이 좋은 것으로 판단되었다[21].

## 4. 결 론

본 연구에서는 입상활성탄을 사용하여 congo red 염료를 흡착하는데 필요한 흡착평형과 흡착동역학 및 열역학 파라미터에 대하여 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) congo red는 pH 5에서 pH를 조절하지 않았을 때(76.8%)보다 흡착효율이 대폭 향상(+19.5%)되었으며, 초기농도 60 mg/L의 96.3%를 흡착할 수 있었다.

(2) 등온흡착평형관계를 검토한 결과 Freundlich>Temkin>Langmuir>Dubinin-Radushkevich 순으로 일치하였으며, Freundlich 식의 1/n 값(0.150~0.221)으로부터 입상활성탄에 의한 congo red의 흡착공정이 적절한 처리방법이 될 수 있다는 것을 알았고, Temkin식의 흡착열관련상수(B=1.163~2.006 J/mol)와 Dubinin-Radushkevich식의 흡착에너지(E=0.733~0.968 kJ/mol)로부터 흡착공정이 물리흡착공정임을 확인하였다.

(3) 동력학적 해석을 통해 흡착공정에 대해 반응속도식을 적용해 본 결과, 유사이차반응속도식이 유사일차반응속도식에 비해 흡착공정에 대한 일치도가 높은 것으로 나타났다.

(4) 입상활성탄에 의한 congo red의 흡착반응은 온도가 298 K에서 318 K로 증가할수록 Gibbs 자유에너지변화는 -2.414>-3.817>-4.596 kJ/mol 순으로 감소하여 자발성이 높아졌으며, 엔탈피 변화값(+42.036 kJ/mol) 으로부터 흡착공정이 흡열반응으로 진행됨을 알았다.

## References

- Ahmad, R., Kumar, R., "Adsorptive Removal of Congo Red Dye from Aqueous Solution Using Bael Shell Carbon," *Appl. Surf. Sci.*, **257**(5), 1628-1633(2010).
- Cestari, A. R., Vieira F. S., Vieira, G. S. and Almeida, L. E., "Aggregation and Adsorption of Reactive Dyes in the Presence an Anionic Surfactant on Mesoporous Aminopropyl Silica," *J. Colloid. Interf. Sci.*, **309**, 402-411(2007).
- Bagha A. R. T., Nikkar, H., Mahmoodi, N. M., Markazi, M. and Menger, F. M., "The Sorption of Cationic Dyes onto Kaolin: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Studies," *Desalination*, **266**, 274-280(2011).
- Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A. and Gupta, V. K., "Adsorptive Removal of Hazardous Anionic Dye Congo red from Wastewater Using Waste Materials and Recovery by Desorption," *J. Colloid Interf. Sci.*, **340**, 16-26(2009).
- Hartono, B., Ismadji, A., Sudaryanto, Y. and Irawaty, W., "Utilization of Teak Sawdust from the Timber Industry as a Precursor of Activated Carbon for the Removal of Dyes from Synthetic Effluent," *J. Ind. Chem. Chem.*, **11**(6), 864-869(2005).
- Hema, M. and Arivoli, S., "Comparative Study on the Adsorption Kinetics and Thermodynamics of Dyes onto Acid Activated Low

- Cost Carbon," *Int. J. Phys. Sci.*, **2**(1), 10-17(2007).
7. Mozumder, M. S. I. and AndIslam, M. A., "Development of Treatment Technology for Dye Containing Industrial Wastewater," *Sci. Res.*, **2**(3), 567-576(2010).
  8. Sandeman, S. R., Gun'ko, V. M., Bakalinska, O. M., Howell, C. A., Zheng, Y., Kartel, M. T., Phillips, G. J. and Mikhalovsky, S. V., "Adsorption of Anionic and Cationic Dyes by Activated Carbons, PVA Hydrogels and PVA/AC Composite," *J. Colloid and Interf. Sci.*, **358**, 582-592(2011).
  9. Hou, H., Zhou, R., Wu, P. and Wu, L., "Removal of Congo Red Dye from Aqueous Solution with Hydroxyapatite/Chitosan Composite," *Chem. Eng. J.*, **211-212**, 336-342(2012).
  10. Akl, M. A., Youssef, A. M. and Al-Awadhi, M. M., "Adsorption of Acid Dyes onto Bentonite and Surfactant-modified Bentonite," *J. Anal. Bioanal. Tech.*, **4**(4), 2-7(2013).
  11. Garg, V. K., Kumar, R. and Gupta, R., "Removal and Recovery of Malachite Green Dye from Aqueous Solution by Adsorption Using Agro-industry Waste: a Case Study of Prosopis Cineraria," *Dyes Pigments*, **62**, 1-10(2004).
  12. Namasivayam, C. and Yamuna R. T., "Removal of Congo Red from Aqueous Solutions by Biogas Waste Slurry," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **53**, 153-157(1992).
  13. Namasivayam, C. and Kavitha, D., "Removal of Congo Red from Water by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from Coir Pith, an Agricultural Solid Waste," *Dyes Pigments*, **54**, 47-58(2002).
  14. Won, S. W., Wu, G., Ma, H., Liu, Q., Yah, Y., Cui, L., Liu, C. and Yun, Y. S., "Adsorption Performance and Mechanism in Binding of Reactive Red 4 by Coke Waste," *J. Hazard. Mater.*, **B138**, 370-317(2006).
  15. Tan, I. A. W., Ahmad, A. L. and Hameed, B. H., "Adsorption of Basic Dye on High-Surface-Area Activated Carbon Prepared from Coconut Husk," *J. Hazard. Mater.*, **154**, 337-346(2008).
  16. Sivakumar, P. and Palanisamy, P. N., "Adsorption Studies of Basic Red 29 by a Non Conventional Activated Carbon Prepared from Euphorbia Antiquorum L," *Int. J. Chem. Tech. Res.*, **1**(3), 502-510(2009).
  17. Jain, M., Garg, V. and Kadirvelu, D K., "Chromium (VI) Removal from Aqueous Solution, Using Sunflower Stem Waste," *J. Hazard. Mater.*, **162**, 365-372(2009).
  18. Zhang, Li, Y., Zhang, C. and Jing, Y., "Adsorption of Malachite Green from Aqueous Solution onto Carbon Prepared from Arundo Donax Root," *J. Hazard. Mater.*, **150**, 774-782(2008).
  19. Samiey, B. and Toosi, A., "Kinetics and Thermodynamics Adsorption of Congo Red on Cellulose," *Central Eur. J. Chem.*, **8**, 906-912(2010).
  20. Lee, J. J., "Adsorption Behavior and Kinetic Characteristic of Cibacron Brilliant red 3B-A by Activated Carbon," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(4), 486-491(2014).
  21. Sulak, M. T., Demirbas, E. and Kobya, M., "Removal of Astrazon Yellow 7GL from Aqueous Solutions by Adsorption onto Wheat Bran," *Bioresour. Technol.*, **98**, 2590-2598(2007).