

# 석탄계 입상 활성탄에 의한 Brilliant Blue FCF 염료의 흡착 동역학 및 열역학에 관한 연구

이종집

공주대학교 화학공학부  
(2015년 2월 10일 접수, 2015년 2월 25일 심사, 2015년 3월 5일 채택)

## Adsorption Kinetics and Thermodynamics of Brilliant Blue FCF Dye onto Coal Based Granular Activated Carbon

Jong Jib Lee

Division of chemical Engineering, Kongju National University, Cheonan, Chungnam 331-717, Korea  
(Received February 10, 2015; Revised February 25, 2015; Accepted March 5, 2015)

### 초 록

석탄계 입상 활성탄을 사용하여 수용액으로부터 brilliant blue FCF 염료의 흡착에 대해 조사하였다. 회분식 실험은 흡착제의 양, 초기농도와 접촉시간과 온도를 흡착변수로 사용하여 수행하였다. 흡착평형자료는 Langmuir, Freundlich 및 Temkin 식을 사용하여 해석한 결과 Freundlich 식이 가장 좋은 일치도를 나타냈다. 평가된 Freundlich 상수( $1/n = 0.129 \sim 0.212$ )로부터 이 흡착공정이 적절한 처리방법이 될 수 있음을 알았다. 흡착속도실험자료를 유사일차 및 유사이차 반응속도식에 적용해 본 결과는 유사이차반응속도식에 잘 맞는 것으로 나타났다. 음수값의 Gibbs 자유에너지( $-4.81 \sim -10.33$  kJ/mol)와 양수값의 엔탈피( $+78.59$  kJ/mol)는 흡착이 자발적이고 흡열공정으로 진행된다는 것을 나타냈다.

### Abstract

Adsorption of brilliant blue FCF dye using coal based the granular activated carbon from aqueous solution was investigated. Batch experiments were carried out as a function of the adsorbent dose, initial concentration, contact time and temperature. The equilibrium adsorption data were fitted to Langmuir, Freundlich and Temkin models. The results indicate that Freundlich model provides the best correlation of the experimental data. Base on the estimated Freundlich constant ( $1/n = 0.129 \sim 0.212$ ), this process could be employed as an effective treatment method. Adsorption data were modeled using the pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic equations. It was shown that the pseudo-second-order kinetic equation could describe well the adsorption kinetics. The negative Gibbs free energy value ( $-4.81 \sim -10.33$  kJ/mol) and positive enthalpy value ( $+78.59$  kJ/mol) indicated that the adsorption was a spontaneous and endothermic process.

**Keywords:** brilliant blue FCF, dye adsorption, adsorption, adsorption kinetic, dye

## 1. 서 론

청색 1호로 알려진 brilliant blue FCF는 트리페닐메탄계 타르 색소의 일종으로 음료수, 분말, 젤리, 과자, 빙과류, 시럽, 추출물 및 조미료 등에 오랫동안 사용되어 왔다. 그러나 최근에 와서 타르계 색소는 카테일 효과에 의해 주의력 결핍과 과잉행동장애(ADHD)를 유발하고, 청색 1호와 황색 4호를 병용 조합한 경우에는 신경세포에 미치는 흥분 독성실험에서 현저한 세포독성으로 신경세포의 신경돌기(neurite)의 발아(outgrowth)가 현저하게 억제되면서 신경세포가 분화되지 못하고 세포사멸을 하는 것으로 관측되어 신경세포 분화과정에 치명적

인 위해성을 가할 수 있다는 가능성이 제기되고 있다[1,2]. 1일 허용섭취수준은  $12.5 \text{ mg/kg} \cdot \text{bw}$ 이지만 장기간 섭취하게 되면 아토피성 피부염과 알레르기성 비염, 결막염, 천식 등에 걸리며, 발암성과 생식장애와 유전변이도 일으킬 수 있다[3-6].

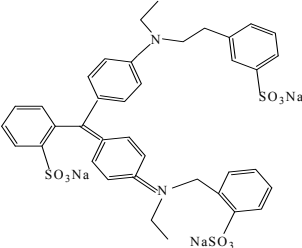
Brilliant blue FCF의 흡착에 대한 선행연구를 살펴보면 Ketelsen과 Myer-Windel은 Soil을 사용하여 brilliant blue FCF를 흡착하는 실험에서 Soil의 유기탄소 함량이 적을수록 최대흡착량이 많아지며, PH가 높아질수록 최대흡착량이 커진다고 하였다[7]. Germán-Heins와 Flury는 낮은 pH에서 Soil의 점토성분이 많아지거나 이온강도가 높아질수록 brilliant blue FCF의 흡착량이 커지며, 흡착평형관계는 Langmuir 식에 잘 맞는다고 하였다[8]. Gupta 등은 농산폐기물인 대두박(de-oiled soya)과 발전소 폐기물인 bottom ash를 사용하여 brilliant blue FCF를 흡착한 결과, 흡착속도는 대두박이 약 2배 빠르고 pH 3이 최적 흡착영역으로 초기농도의 약 95% 이상을 제거할 수 있다고 하였다[9]. Wu 등은 mesoporous hybrid xerogel을 사용하여 brilliant blue

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

**Table 1. Physical Properties of Coal Based Granular Activated Carbon**

Properties	Unit	Value
Average particle size	mm	1.911
Specific surface area	m <sup>2</sup> /g	1,864
Density (at 25 °C)	(g/mL)	0.55
Iodine adsorption value	mg/g	987
ash	%	5.16
Hardness	%	93.6 Min.

**Table 2. Characteristics of Brilliant Blue FCF**

Structural formula	M.W. (g/mol)	CAS No.	Color index	$\lambda_{max}$ (nm)
	792.85	3844-45-9	42090	628

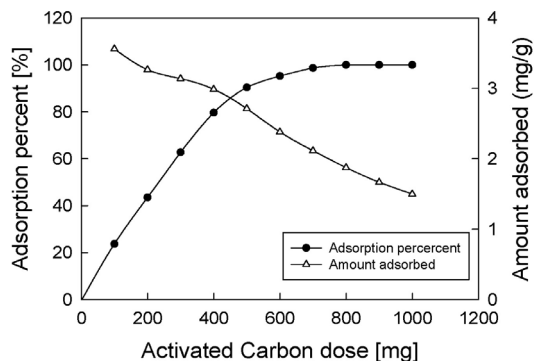
FCF를 흡착한 결과, 흡착동력학은 유사이차반응속도식에 잘 맞았으며, 초기농도와 흡착온도가 상승할수록 흡착속도가 증가하였으며, 평형흡착량은 초기농도, 온도, 용액의 산성도 및 이온강도가 커질수록 많아졌다고 하였다[10]. Mittal은 hen feather를 흡착제로 사용하여 brilliant blue FCF를 흡착하였는데, 30 °C, PH 2에서 흡착제의 투입량에 따라 초기농도( $1 \times 10^{-4}$  M)의 70~100%를 제거할 수 있고, 온도가 올라가면 흡착량이 증가하며, 경막확산기구가 흡착속도를 결정한다고 하였다[11].

그러나 이와 같은 연구에도 불구하고 아직까지 범용 흡착제로서 우수한 성능을 가지고 있는 활성탄을 사용하여 brilliant blue FCF를 흡착한 연구가 이루어지지 않았다. 본 연구의 목적은 석탄계 입상 활성탄을 흡착제로 사용하여 brilliant blue FCF를 흡착제거하는 연구를 수행하여 흡착공정에 대한 기초자료를 얻고자 하는 것이다. 먼저 등온흡착실험을 통해 Langmuir 식과 Freundlich의 등온식을 사용하여 흡착평형관계와 흡착평형인자인 분리계수를 평가하여 흡착조작의 효율성을 판단하였고, 흡착속도 실험을 통하여 초기농도와 접촉시간 등이 흡착반응에 미치는 영향을 유사이차반응식과 유사이차반응식을 사용하여 동력학적으로 고찰하였으며, 흡착온도별 실험을 통하여 열역학적 파라미터인 Gibbs 자유에너지 변화, 엔탈피 변화, 엔트로피 변화를 평가하여 흡착공정에 대한 흡착공정에 대한 흡열/발열 반응, 물리/화학흡착, 반응의 자발성 등을 해석해보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료

흡착제로 사용한 석탄계 입상 활성탄(Clarimex Co.)은 순수로 수회 세척한 후 건조기에서  $378 \pm 1$  K로 12 h 건조한 후, 비커에 필요한 양만큼 취하여 373 K의 순수로 2 h 동안 침지시킨 후 사용하였다(이



**Figure 1. Effect of coal based granular activated carbon dose on adsorption of brilliant blue FCF ( $C_0$  : 30 mg/L, 303 K).**

하 침지 활성탄). 실험에 사용한 석탄계 입상 활성탄의 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다. Brilliant blue FCF ( $C_{37}H_{31}O_9 N_2S_3Na_2$ , M.W. 792.88 g/mol)는 오정상사(주)의 함량 85%의 시판용 식용색소로 3000 mg/L의 표준원액을 만들어 두고 어두운 곳에 보관하면서 필요할 때마다 희석하여 사용하였다. 화학구조와 물성은 Table 2와 같다.

### 2.2. 흡착실험

등온흡착실험은 303, 313, 323 K에서 초기농도 30 mg/L인 brilliant blue FCF 용액 50 mL에 침지 활성탄을 100~1,000 mg (이하 건조기준질량)의 범위에서 각각 유리병에 넣고 왕복식 항온수조(Jeiotec, BS-21)에서 100 rpm의 속도로 24 h 동안 흡착시켰다. 흡착이 끝나면 여과분리한 여액의 농도를 UV-Vis 흡수분광기(Shimadzu, UV-1800)로 최대흡수파장 630nm에서 측정하였다. 또한 FT-IR (Thermo Scientific Co. Nicolet 6700)을 사용하여 흡착전과 후의 석탄계 입상 활성탄의 표면활성기의 특성변화를 조사하였다.

농도별 흡착속도실험은 brilliant blue FCF의 초기농도를 10, 20, 30 mg/L로 조정 한 상태에서 침지 활성탄 500 mg을 가하여 100 rpm으로 24 h 흡착을 실시하고 1 h 간격으로 농도를 측정하였다. 등온흡착속도실험은 303, 313, 323 K에서 초기농도 30 mg/L의 용액 50 mL에 침지 활성탄 500 mg을 첨가하여 같은 방법으로 흡착시킨 후 매시간별로 흡착속도를 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 입상 활성탄 첨가량의 영향

303 K에서 초기농도 30 mg/L의 brilliant blue FCF 용액 50 mL에 대하여 침지입상 활성탄을 100~1,000 mg (건조기준질량) 범위에서 서로 다르게 첨가하고 24 h 항온진탕한 결과를 Figure 1에 나타내었다. 그림을 보면 입상 활성탄의 투입량 증가에 따라 brilliant blue FCF의 흡착율도 증가하는데, 입상 활성탄의 투입량이 100 mg에서 1,000 mg으로 증가함에 따라 흡착률은 23.73%에서 100%의 흡착율을 나타냈다. 실험결과에 의하면 입상 활성탄을 800 mg 투입 시 brilliant blue FCF를 100% 제거할 수 있지만 입상 활성탄 첨가량 대비 흡착량 증가 효과는 500 mg (흡착률 90.4%)까지는 직선적으로 가파른 기울기를 보이지만 그 이후의 기울기가 완만해져서 첨가량 대비 흡착률은 감소하는 것으로 나타났다. 또한 석탄계 입상 활성탄 단위질량당의 흡착량은 활성탄의 투입량이 100 mg일 때 3.56 mg/g에서 시작하여 100 mg일 때 1.5 mg/g을 나타내었다. 입상 활성탄의 투입량이 적을 때 높

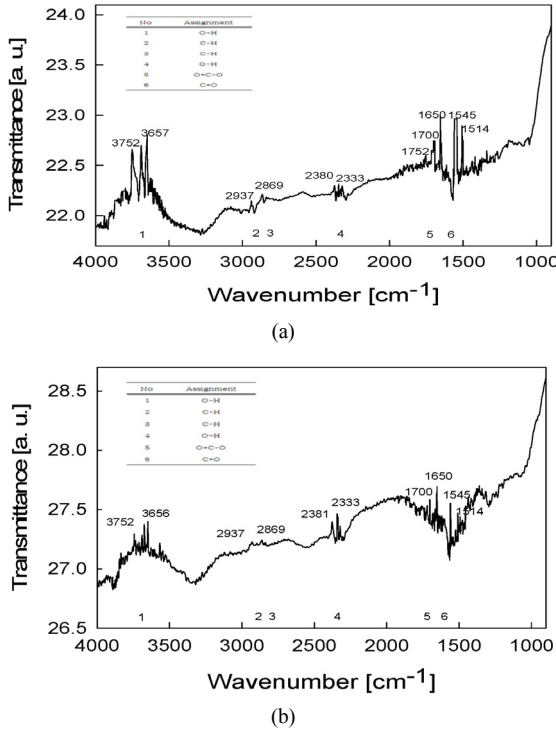


Figure 2. FT-IR spectra of adsorption of brilliant blue FCF on coal based granular activated carbon (a) before adsorption, (b) after adsorption.

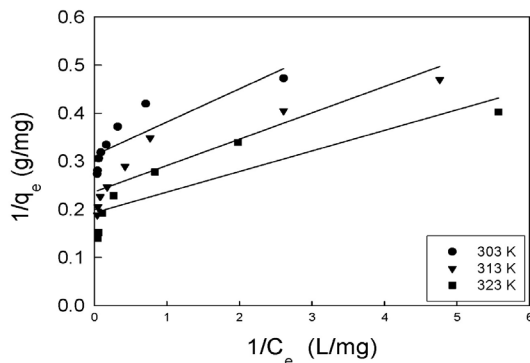


Figure 3. Langmuir isotherms for brilliant blue FCF adsorption on coal based granular activated carbon at different temperatures.

은 값을 나타내었지만 흡착율이 80% 이하로 낮았기 때문에 흡착조각의 효율적인 측면을 고려하여 최적입상 활성탄 첨가량을 500 mg (흡착률 90.4%, 단위질량당 흡착량 2.71 mg/g)으로 선정하고 후속실험을 수행하였다.

3.2. 입상 활성탄의 표면특성변화

Brilliant blue FCF 흡착에 영향을 주는 입상 활성탄의 표면 작용기에 대하여 알아보기 위해 FT-IR 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Figure 2에 제시하였다. 흡착 전과 후의 FT-IR 분석결과를 비교해 본 결과, brilliant blue FCF를 흡착하기 전에는 3656~3752 cm<sup>-1</sup> 이상(피크 1)에서 나타난 Hydroxyl Group (O-H), 2937 cm<sup>-1</sup> (피크 2) 및 2869 cm<sup>-1</sup> (피크 3)의 Hydrocarbon group (C-H), 2323~2380 cm<sup>-1</sup> (피크 4)의 Hydroxyl Group (O-H), 1700~1752 cm<sup>-1</sup> (피크 5)의 carboxy group (O=C-O) 및 1514~1650 cm<sup>-1</sup> (피크 6)의 carbonyl group (C=O)이 표

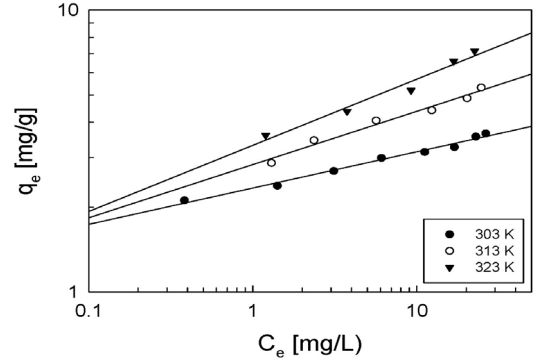


Figure 4. Freundlich isotherms for brilliant blue FCF adsorption on coal based granular activated carbon at different temperatures.

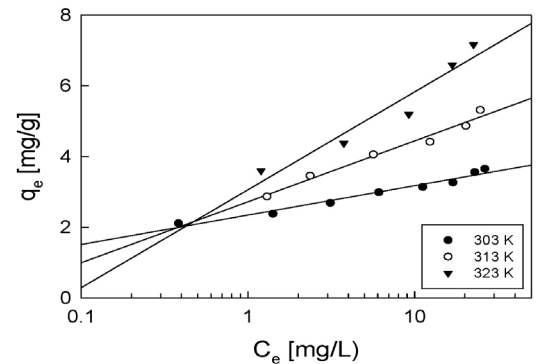


Figure 5. Temkin isotherms for brilliant blue FCF adsorption on coal based granular activated carbon at different temperatures.

면활성기로 존재함을 확인하였다. 흡착 후의 표면특성기 변화를 보면 피크 2 (2937 cm<sup>-1</sup>)와 3 (2869 cm<sup>-1</sup>)이 거의 소멸하여 Hydrocarbon group (C-H)이 흡착에 크게 관여하는 것으로 판단되었으며, 피크 5 (1700~1752 cm<sup>-1</sup>)의 carbonyl group (C=O)도 1752 cm<sup>-1</sup>의 피크는 소멸되었고, 1700 cm<sup>-1</sup> 피크는 감소하였다. 또한 피크 6 (514~1650 cm<sup>-1</sup>)도 약간 감소하는 것으로 나타나서 carboxy group (O=C-O)도 흡착에 관여하는 것으로 판단되었다. 이와 같은 사실은 석탄계 입상활성탄의 표면활성기가 흡착에 관여하였기 때문에 피크가 감소하는 현상으로 나타난 것으로 판단된다[12]. 그러나 피크 1 (3656~3752 cm<sup>-1</sup>)과 피크 4 (2323~2380 cm<sup>-1</sup>)의 Hydroxyl Group (O-H)은 피크변화의 폭이 크지만 흡착에 관여하는 것이 아니라 입상 활성탄의 표면에 물리 흡착된 수분 때문인 것으로 알려져 있다[13].

3.3. 등온흡착평형 해석

등온흡착평형실험은 303, 313, 323 K의 세 가지 온도에서 각각 실행하였다. Brilliant blue FCF의 흡착공정에 대한 유효성과 메커니즘에 대한 정보를 얻기 위하여 실험값들을 Langmuir와 Freundlich 및 Temkin 등온흡착식에 적용한 결과는 Figures 3~5과 같으며, 평가된 상수 값들은 Table 3에 종합하여 나타냈다.

3.1.1. Langmuir 등온흡착식

Langmuir는 균일한 흡착제 표면에 있는 한정된 숫자의 흡착부위에 흡착질이 단분자층을 형성하는 것에 의해 흡착이 일어난다고 가정하였으며, 다음과 같은 식을 제시하였다.

**Table 3. Langmuir, Freundlich and Temskin Isotherm Constants for Adsorption of Brilliant Blue FCF on Coal Based Granular Activated Carbon**

Isotherms	Parameters	Temperature (K)		
		303	313	323
Langmuir	Q <sub>0</sub> (mg/g)	3.200	4.231	5.167
	K <sub>L</sub> (L/mg)	4.534	4.317	4.544
	r <sup>2</sup>	0.869	0.920	0.884
Freundlich	K <sub>F</sub> (mg/g) (L/mg) <sup>1/n</sup>	2.338	2.833	3.316
	1/n	0.129	0.189	0.234
	r <sup>2</sup>	0.993	0.989	0.984
Temkin	B (J/mol)	0.361	0.748	0.880
	K <sub>T</sub> (L/mg)	6.495	3.639	2.859
	r <sup>2</sup>	0.984	0.988	0.880

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

여기서 q<sub>e</sub>는 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g), C<sub>e</sub>는 흡착질의 평형농도(mg/L), Q<sub>0</sub>와 K<sub>L</sub>은 이론최대흡착용량과 흡착속도와 관련된 Langmuir 상수이다. Table 2를 보면, 온도가 증가할수록 이론 최대흡착용량(Q<sub>0</sub>)은 3.20 < 4.23 < 4.73 mg/g으로 증가하였고, 흡착속도 관련상수(K<sub>L</sub>)은 4.534, 4.317, 4.544 L/mg로 비슷한 값을 나타내었다. r<sup>2</sup> 값이 0.869~0.920으로 흡착데이터가 Langmuir 식에 잘 맞지 않는 것으로 나타나서 흡착메카니즘이 단분자층 흡착일 가능성은 낮다고 판단되었다[14].

3.1.2. Freundlich 등온흡착식

Freundlich는 흡착제의 표면은 불균일하며, 흡착은 다분자층을 형성한다고 보고 다음 식을 제시하였다.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

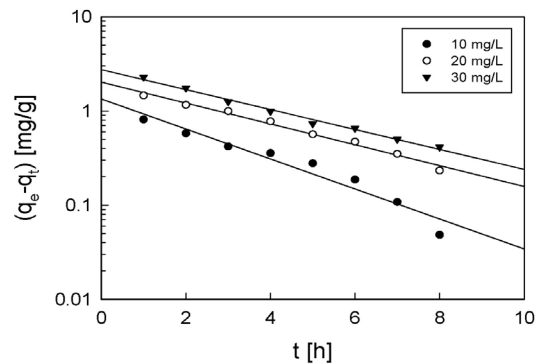
여기서 C<sub>e</sub>는 흡착질의 평형농도(mg/L), q<sub>e</sub>는 흡착제의 평형흡착량(mg/g)이고, Freundlich 상수인 K<sub>F</sub>는 흡착제의 흡착용량, n은 흡착강도를 나타낸다. Table 2로부터, r<sup>2</sup> 값이 0.984~0.991로 식에 대한 일치도가 3가지 등온식 중에서 가장 높은 것을 알 수 있다. 흡착용량(K<sub>F</sub>)은 온도가 증가할수록 2.338 < 2.833 < 3.316 순으로 증가하였다. 분리계수(1/n)는 흡착조작의 유효성을 판단하는데 사용되고 있는데, 적합한 흡착조작범위는 1/n = 0~1이고, 우수한 흡착조작범위는 1/n = 0.1~0.5라고 하였다. 본 실험에서 평가된 분리계수(1/n) 값은 0.129~0.234로 아주 효과적인 흡착조작이 가능하다는 사실을 알 수 있었다[15].

3.1.3. Temkin 등온흡착식

이 식은 자유흡착에너지가 표면점임의 함수로 단순화된 흡착에 바탕을 두고 있다.

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (3)$$

여기서 B (= RT/b<sub>T</sub> J/mol)는 흡착열에 대응하는 상수이고, R은 기체상수(8.314 /mol K), T는 절대온도(K), b<sub>T</sub>는 Temkin 등온상수, K<sub>T</sub>는



**Figure 6. Pseudo first order kinetics plots for brilliant blue FCF adsorption on coal based granular activated carbon at different initial concentrations (GAC dose : 200 mg, 303 K).**

최대결합에너지에 대응하는 평형결합상수(L/g)이다. 흡착열 관련 상수(B)는 흡착공정을 판별하는데 사용되며, B < 20 J/mol이면 물리흡착공정에 속한다. 평가된 실험값들은 B = 0.361~0.880 J/mol로 물리흡착공정임을 알 수 있었다[16].

3.4. 동력학적 해석

3.4.1. 반응속도식

유사일차와 유사이차 반응속도식은 각각 다음과 같이 주어진다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

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

여기서 q<sub>e</sub>와 q<sub>t</sub>는 각각 평형상태와 t 시간에서 흡착된 brilliant blue FCF의 양(mg/g)이며, k<sub>1</sub>은 유사일차반응속도상수(1/h), k<sub>2</sub>는 유사이차 반응속도상수(g/mg h)이다. q<sub>t</sub>는 시간당 흡착량으로 다음 식으로 나타낸다.

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

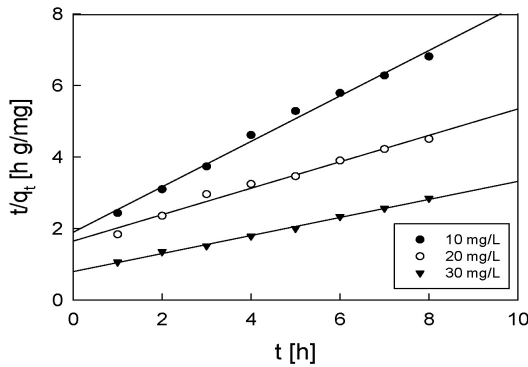
실험값들을 유사일차 반응속도식에 적용한 결과는 Figure 6에, 유사

**Table 4. Pseudo First Order and Pseudo Second Order Kinetic Model Parameters of Adsorption of Brilliant Blue FCF on Coal Based Granular Activated Carbon for Different Initial Concentrations at 303 K**

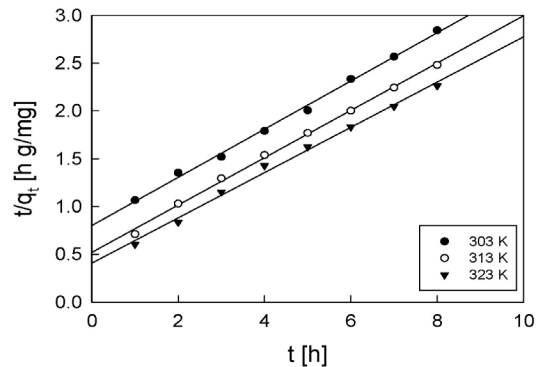
Initial concentration (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo first order kinetic model			Pseudo second order kinetic model		
		$q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_1$ (h)	$r^2$	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg · h)	$r^2$
10	1.454	1.340	0.367	0.972	1.567	0.212	0.990
20	2.569	2.020	0.255	0.994	2.709	0.083	0.991
30	3.728	2.744	0.244	0.995	3.970	0.079	0.998

**Table 5. Pseudo Second Order Kinetic Model Parameters of Adsorption of Brilliant Blue FCF Coal Based Granular Activated Carbon at Different Temperatures**

Temperature (K)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo second order kinetic model			
		$q_{e,cal}$ (mg/g)	Error (%)	$k_2$ (g/mg h)	$r^2$
303	3.728	3.967	6.41	0.079	0.998
313	3.936	4.039	2.62	0.118	0.998
323	4.016	4.221	5.10	0.138	0.994



**Figure 7. Pseudo second order kinetics plots for brilliant blue FCF adsorption on coal based granular activated carbon at different initial concentrations (GAC dose : 200 mg, 303 K).**



**Figure 8. Pseudo second order kinetics of Brilliant Blue FCF on coal based granular activated carbon at different temperatures.**

이차 반응속도식에 적용한 결과는 Figure 7에 각각 나타냈다. 이들 그래프로부터 속도식의 파라미터 값들을 계산한 결과를 Table 4에 나타냈다. 속도식에 대한 일치도를 나타내는  $r^2$  값을 보면 유사일차반응속도식(0.972~0.995) < 유사이차반응속도식(0.990~0.998)로 흡착공정은 유사이차반응속도식에 더 잘 맞는 것으로 나타났다. 그러나 식에 대한 적합성을 확인하려면 속도식에 의해 계산한 평형흡착량( $q_{e,cal}$ ) 값과 실험값( $q_{e,exp}$ )을 비교해 보는 것이 필요하였기 때문에 다음 식을 사용하여 오차백분율(error percent)을 구하였다.

$$Error\ percent = \left| \frac{q_{e,cal} - q_{e,exp}}{q_{e,exp}} \times 100 \right| \quad (7)$$

그 결과, brilliant blue FCF의 초기농도가 10, 20, 30 mg/L일 때 유사일차반응속도식에 의해 계산한 평형흡착량은 실험값에 대한 오차율은 각각 7.84, 27.18, 35.86%이었고, 유사이차반응속도식에 의해 계산한 평형흡착량은 7.77, 5.45, 6.49%로 나타났다. 따라서 본 실험조건에서는 오차율 10% 이내를 나타낸 유사이차반응속도식이 유사일차반응속도식보다 더 적합하다는 것을 알 수 있었다.

**3.5. 열역학적 해석**

흡착공정의 열역학적 파라미터 값들은 그 공정의 자발성을 평가하여 실제적인 공정운전에 필요한 중요한 지표로 사용될 수 있는데, 주로 Gibbs 자유에너지변화( $\Delta G$ ), 엔탈피변화( $\Delta H$ ) 및 엔트로피 변화( $\Delta S$ )와 같은 열역학적 파라미터들을 평가한다.

흡착공정이 유사이차반응속도식을 따를 때 Gibbs 자유에너지변화는 다음 식으로 구할 수 있다.

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (8)$$

여기서  $K_d$ 는 식 (9)으로 표현되는 분배계수이다. 흡착과정의 엔트로피와 엔탈피는 다음과 같은 Gibbs 자유에너지식으로부터 평가할 수 있다.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (9)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10)$$

Figure 8의 결과를 나타낸 Table 5를 보면 상관계수가 0.994~0.998

**Table 6. Thermodynamic Parameters for Adsorption of Brilliant Blue FCF on Coal Based Granular Activated Carbon at Different Temperatures**

Temperature (K)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol K)
303		-4.51	
313	128.97	-7.44	439.15
323		-13.44	

**Table 7. Thermodynamic Parameters for the Brilliant Dyes Adsorption onto Various Adsorbents in Previous Studies**

Adsorbent	Adsorbate	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol K)	$\Delta G$ (kJ/mol)	Ref.
De-oiled soya	Brilliant Blue FCF	31.53	219.13	-33.56	[9]
Bottom ash	Brilliant Blue FCF	55.53	294.31	-35.53	[9]
Xerogel		28.5	100.4	-1.64	[10]
hen feather		11.22	111.85	-22.67	[11]
Clay/Starch	Brilliant Blue X-BR	14.8	78.6	-8.2	[20]
novel arcon	Brilliant green	107.30	380.94	-4.32	[21]

로 유사이차반응식에 아주 잘 맞는 것을 알 수 있다. 따라서 분배계수  $K_d$  값과 식 (8), (9)에 의해 열역학적 파라미터 값들을 구하여 Table 6에 종합하여 나타냈다. Gibbs 자유에너지변화가 음수값이면 그 공정은 자발적으로 진행되며 흡수값이 커질수록 자발성이 높아진다. Table 6을 보면 온도가 303, 313, 323 K로 증가할수록  $-4.51 > -7.44 > -13.44$  kJ/mol 순으로 감소하였기 때문에 석탄계 입상 활성탄에 의한 brilliant blue FCF의 흡착공정은 온도가 올라갈수록 자발성이 더 높아진다는 것을 알 수 있었다. 또한 일반적인 물리흡착의 자유에너지변화영역으로 알려져 있는  $\Delta G = -20 \sim 0$  kJ/mol 범위에 속하기 때문에 이 흡착공정은 물리흡착공정으로 진행된다는 것을 다시 확인할 수 있었다[17].

석탄계 입상 활성탄에 대한 brilliant blue FCF의 흡착공정에 대한 엔탈피 변화값은 128.97 kJ/mol로 평가되었기 때문에 흡열반응으로 진행되며 온도증가와 함께 흡착효율도 커지는 것을 설명해준다[18]. 엔트로피 변화값이 439.15 J/mol K를 나타낸 것은 입상 활성탄에 대한 brilliant blue FCF의 친화력이 아주 좋아서 흡착이 일어나는 동안 고액계면에서 무질서도가 증가하였기 때문이다[19].

여러 가지 흡착제를 사용하여 Brilliant 계 염료에 대한 선행 연구결과들과 비교해보면 Table 7에서 보듯이 자유에너지 변화값은 낮은 편이며, 엔탈피 변화와 엔트로피 변화는 가장 크다. 이것은 석탄계 입상 활성탄에 대한 brilliant blue FCF의 친화력은 크지만 자발성은 낮으며, 열량을 많이 필요로 하는 흡착공정에 속하는 것임을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 석탄계 입상 활성탄을 사용하여 brilliant blue FCF 염료를 흡착하는데 필요한 흡착평형과 흡착동역학 및 열역학 파라미터에 대하여 조사하였다. 등온흡착평형관계를 검토한 결과 흡착평형 데이터는 Freundlich 식에 가장 잘 맞았다. 평가된 Freundlich 식의 분리계수(1/n) 값은 적절한 흡착치리가 가능한  $1/n = 0.129 \sim 0.234$ 를 나타내었으며, Temkin식의 흡착열관련상수(B)는  $B = 0.361 \sim 0.880$  J/mol로 평가되어 물리흡착공정( $B < 20$  J/mol)임을 확인하였다. 흡착공정에 대한 동력학적 해석을 통해 반응속도식의 적용결과는 유사이차반응속도식이 유사이차반응속도식보다 일치도가 높은 것으로 나타났으며, 유사이차반응속도식에 의해 계산된 평형흡착량은 실험값과

오차율 10% 이내로 잘 맞았다. 석탄계 입상 활성탄에 대한 brilliant blue FCF의 흡착반응은 온도가 올라갈수록 Gibbs 자유에너지값이 감소하여 자발성이 높아졌으며, 엔탈피 변화값(+10.207 kJ/mol)으로부터 흡착공정이 흡열반응으로 진행됨을 알았다.

#### References

1. J. W. Lee, Safety assessment of food additives by combined exposure: five tar food colors, 14-15, Korean Ministry of Food and Drug Safety, Seoul (2007).
2. H. H. Baek, H. C. Kwon, S. H. Choi, and K. W. Lee, Safety of food additives, 47-84, Korean Food Safety Reserch Institute, Seoul (2009).
3. Korean Ministry of Food and Drug Safety, Dietary intake of food additive by korean population-coal tar dye, combined diet intake, 120-131, Hanhakhmunhwa, Seoul (2006).
4. J. P. Maloney, A. C. Halbower, B. F. Fouty, K. A. Fagan, V. Balasubramaniam, A. W. Pike, P. V. Fennessey, M. Moss, and N. Engl, Systemic absorption of food dye in patients with sepsis, *J. Med.*, **343**, 1047-1048 (2000).
5. J. P. Maloney, T. A. Ryan, K. J. Brasel, D. G. Binion, D. R. Johnson, A. C. Halbower, E. H. Frankel, M. Nyffeler, and M. Moss, Food dye use in enteral feedings: a review and a call for a moratorium, *Nutr. Clin. Practice*, **17**, 168-181 (2002).
6. W. H. Hansen, O. G. Fitzhugh, A. A. Nelson, and K. J. Davis, Chronic toxicity of two food colors, brilliant blue FCF and indigotine, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **8**, 29-36 (1966).
7. H. Ketelsen and S. Meyer-Windel, Adsorption of brilliant blue FCF by soils, *Geoderma*, **90**, 131-145 (1999).
8. J. Germán-Heins and M. Flury, Sorption of brilliant blue FCF in soils as affected by pH and ionic strength, *Geoderma*, **97**, 87-101 (2000).
9. V. K. Gupta, A. Mittal, L. Krishnan, and J. Mittal, Adsorption treatment and recovery of the hazardous dye, brilliant blue FCF, over bottom ash and de-oiled soya, *J. Colloid Interf. Sci.*, **293**, 16-26 (2006).
10. Z. Wu, H. Joo, and K. Lee, Kinetics and thermodynamics of the organic dye adsorption on the mesoporous hybrid xerogel, *Chem.*

- Eng. J.*, **112**, 227-236 (2005).
11. A. Mittal, Use of hen feathers as potential adsorbent for the removal of a hazardous dye, brilliant blue FCF, from wastewater, *J. Hazard. Mater.*, **B128**, 233-239 (2006).
  12. K. Mahmoudi, K. Hosni, N. Hamdi, and E. Srasra, Kinetics and equilibrium studies on removal of methylene blue and methyl orange by adsorption onto activated carbon prepared from date pits-A comparative study, *Korean J. Chem. Eng.*, **32**(2), 274-283 (2015).
  13. S. K. Yun, J. W. Kim, J. S. Im, S. D. Kim, J. S. Hong, J. K. Suh, and Y. S. Lee, Natural gas sorption using activated-carbon with surface treatment, *Trans. Korean. Hydro. New Energy Soc.*, **17**, 434-439 (2006).
  14. 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).
  15. I. A. W. Tan, A. L. Ahmad, and B. H. Hameed, Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk, *J. Hazard. Mater.*, **154**, 337-346 (2008).
  16. 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).
  17. J. Monika, V. Garg, and D K. Kadirvelu, Chromium(VI) removal from aqueous solution, using sunflower stem waste, *J. Hazard. Mater.*, **162**, 365-372 (2009).
  18. W. S. W. Ngah and M. A. K. M. Hanafiah, Adsorption of copper on rubber (hevea brasiliensis) leaf powder: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Biochem. Eng. J.*, **39**, 521-530 (2008).
  19. M. Dörğan, 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. G. Xing, S. Liu, Q. Xu, and Q. Liu, Preparation and adsorption behavior for brilliant blue X-BR of the cost-effective cationic starch intercalated clay composite matrix, *Carbohydr. Polym.*, **87**, 1447-1452 (2012).
  21. M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi, F. Shojaipour, M. Soylak, and M. K. Purkait, A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green, *Desalination*, **281**, 226-233 (2011).