

# 입상 활성탄에 의한 Safranin의 흡착에 관한 평형, 동력학 및 열역학에 관한 연구

이종집

공주대학교 화학공학부  
(2015년 7월 24일 접수, 2015년 8월 14일 심사, 2015년 8월 17일 채택)

## Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics Studies about Adsorption of Safranin by Granular Activated Carbon

Jong Jib Lee

Division of chemical Engineering, Kongju National University, Cheonan, Chungnam 31080, Korea  
(Received July 24, 2015; Revised August 14, 2015; Accepted August 17, 2015)

### 초 록

입상 활성탄을 사용하여 수용액으로부터 Safranin의 흡착에 대해 조사하였다. 회분식 실험은 흡착제의 양, 초기농도와 접촉시간과 온도를 흡착변수로 사용하여 수행하였다. 흡착평형자료는 Langmuir, Freundlich 및 Dubinin-Radushkevich식을 사용하여 해석한 결과 Freundlich식이 가장 좋은 일치도를 나타냈다. 평가된 Langmuir 분리계수,  $R_L = 0.183\sim 0.254$ 와 Freundlich 분리계수,  $1/n = 0.518\sim 0.547$ 로부터 이 흡착공정이 적절한 처리방법이 될 수 있음을 알았다. 흡착속도실험자료를 유사1차 및 유사2차 반응속도식에 적용해 본 결과는 유사2차반응속도식에 잘 맞는 것으로 나타났다. 음수값의 Gibbs 자유에너지( $\Delta G = -3.688\sim -7.220$  kJ/mol)와 양수값의 엔탈피( $\Delta H = 33.126$  kJ/mol)는 흡착이 자발적이고 흡열공정으로 진행된다는 것을 나타냈다.

### Abstract

Adsorption of Safranin using granular activated carbon from aqueous solution was investigated. Batch experiments were carried out as a function of adsorbent dose, initial concentration, contact time and temperature. The equilibrium adsorption data were fitted to Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherm models. Based on an estimated Langmuir separation factor,  $R_L = 0.183\sim 0.254$  and a Freundlich separation factor,  $1/n = 0.518\sim 0.547$ , this process could be employed as an effective treatment method. Adsorption data were also modeled using the pseudo-first and second-order kinetic equations. It was shown that the pseudo-second-order kinetic equation could best describe the adsorption kinetics. The negative Gibbs free energy ( $\Delta G = -3.688\sim -7.220$  kJ/mol) and positive enthalpy ( $\Delta H = 33.126$  kJ/mol) indicated that the adsorption process was spontaneous and endothermic.

**Keywords:** safranin, dye adsorption, adsorption, adsorption kinetic, adsorption thermodynamics

## 1. 서 론

처리되지 않은 폐수에는 독성 물질, 착색 안료, 불용성 물질, 산성 물질 그리고 부식성 물질 등의 오염물이 포함되어 있다. 이 중, 염료는 위생적으로 불쾌감을 주며 사람의 눈에 보이기 때문에 가장 먼저 발견된다. 또한 몇 가지의 염료는 유기체에 대하여 독성이어서 수질 환경에 직접적인 파괴를 일으키게 된다. 그중 대부분은 생물학적 분해 공정에 완전한 저항력을 가지고 있다[1].

이러한 염료의 제거에 가장 효과적인 방법은 흡착이며, 흡착이란 일반적으로 용액에 있는 용질을 적당한 경계면 위에 모이도록 하는

공정으로, 과거에는 폐수처리 분야에서 흡착 공정이 그다지 많이 이용되지 않았으나, 처리된 폐수 유출수의 수질 개선을 위해 많은 연구가 진행되어 실제로 사용되고 있다.

본 연구에서 사용한 염료인 safranin은 흔히 쓰이는 아조 염료로, 오랫동안 알려진 합성염료이며, 2,8-dimethyl-3,7-diamino-phenazine의 대칭구조를 이룬다. Safranin은 수용성의 불그스름한 갈색 가루로, 식용색소로도 쓰이며, 균의 염색이나 타닌, 면, 실크, 가죽, 울, 종이의 염색에도 쓰인다[2]. 아조 염료는 색상이 화려하고 선명하여 염색에 많이 쓰이지만, 유해성 때문에 독일지역에서는 이미 사용이 규제되었다. 만약, 아조 염료가 들어 있는 의복을 착용하게 되면, 염료가 땀에 의해 인체로 흡입이 가능하며, 인체 내의 효소에 의해 분해되고, 이때 암을 유발하는 발암성 물질인 아릴아민이 생성될 수 있다. 이는 모든 아조 염료에 해당하는 것은 아니지만, 아조 염료에 대해서는 충분한 재고가 필요하다. 이렇게 safranin과 같은 염료는 요리나 섬유 산업에서 광범위하게 사용되고, 인체나 환경에 유해할 수 있기 때문에 폐수 처리 시 반드시 제거해야 하는 물질이다.

Author: Kongju National University,  
Division of chemical Engineering, Cheonan, Chungnam 31080, Korea  
Tel: +82-41-521-9357 e-mail: jjlee@kongju.ac.kr

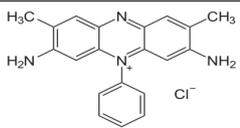
Table 1. Physical Properties of Granular Activated Carbon

Properties	Unit	Value
Average particle size	mm	0.15~0.355
Specific surface area	m <sup>2</sup> /g	966.2
Density (at 25 °C)	(g/mL)	0.48
Iodine adsorption value	mg/g	1,017
Ash	%	3.70
Hardness	%	99 min

Safranin의 흡착에 대한 선행연구를 살펴보면 Kaur 등은 Tetraethylorthosilicate (TEOS)와 계면활성제인 n-cetyl triethyl ammonium bromide (CTAB)를 사용하여 제조한 6.6~9.8 nm 크기의 중간세공(meso porous)이 발달한 흡착제인 MCM-41을 사용하여 safranin을 흡착하는 실험에서 흡착공정은 2차반응속도식과 Langmuir식에 잘 맞으며 최대흡착량은 303 K에서 68.8 mg/g이라고 하였으며, 열역학적 파라미터 값을 분석하여 자발적인 발열반응이라고 보고하였다[3]. Ghaedi 등은 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 나노입자를 사용하여 Safranin-O를 흡착하는 연구를 통하여 등온흡착식에 대한 검토를 하였는데 Langmuir, Freundlich, Non-modified Langmuir, Modified competitive Langmuir, Modified extended Langmuir, Extended Freundlich 및 Sips model을 사용해 본 결과, Extended Freundlich model이 가장 잘 맞으며, 89.2~91.9 mg/g의 높은 흡착용량을 나타내었다고 발표하였다[4]. Rotte 등은 다층 그래핀에 MgO를 입힌 MDMLG를 합성하여 Safranin-O를 흡착한 결과 흡착평형은 Langmuir식에 잘 맞았으며, 단층 흡착용량은  $\sim 3.92 \times 10^4$  mol/g이었다. 평균 흡착에너지가  $\sim 36.23$  kJ/mol인 화학흡착공정으로 유사2차반응속도식에 잘 맞다고 하였으며, Ethanol로 73.5%까지 재생이 가능하다고 하였다[5]. Gupta 등은 활성탄과 활성왕겨를 사용하여 Safranin-T를 흡착하는 실험을 통하여, pH 6.5에서 흡착률이 가장 좋으며, 활성탄에 대해서는 온도가 올라갈수록 흡착용량이 적어지는 발열반응이며, 활성왕겨에 대해서는 흡열반응이라고 하였다[2]. Zaghani 등은 ultrafiltration을 사용하여 Safranin-T를 제거하는 실험을 통하여 계면활성제인 sodium dodecylsulfate를 소량 첨가하는 것에 의해  $2 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3}$  M의 99%를 제거할 수 있으며, 전체적인 pH 범위(2~11)에서 양호한 흡착력을 보이나 염기성(9~11)에서 약간 우세하다고 하였다[6]. Shao 등은 thin film composite을 이용한 nano-filtration membrane을 사용하여 Safranin-O를 90% 이상 제거할 수 있으며, 운전압력이 증가할수록 제거용량도 상승하였으며 pH 7~11에서 좋은 효과가 있는데 최적 pH는 pH 11이라고 하였다[7].

그러나 이와 같은 연구에도 불구하고 아직까지 흡착에 적절한 기공 구조 뿐만 아니라 넓은 표면적을 가지고 있기 때문에 대표적인 흡착제로서 우수한 성능을 가지고 있는 활성탄을 사용하여 safranin을 흡착한 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구의 목적은 입상 활성탄을 흡착제로 사용하여 safranin을 흡착하는 연구를 수행하여 흡착공정에 대한 기초자료를 얻고자 하는 것이다. 먼저 등온흡착실험을 통해 Langmuir식과 Freundlich의 등온식을 사용하여 흡착평형관계와 흡착평형인자인 분리계수를 평가하여 흡착조작의 효율성을 판단하였고, Dubinin-Radushkevich식으로부터 흡착공정을 판별하고자 하였다. 그리고 흡착속도 실험을 통하여 초기농도와 접촉시간 등이 흡착반응에 미치는 영향을 유사1차반응속도식과 유사2차반응속도식을 사용하여 동력학적으로 고찰하였으며, 마지막으로 흡착온도 실험을 통하여 열역학적 파라미터인 Gibbs 자유에너지 변화, 엔탈피 변화, 엔트로피 변화를 평가하여 흡착반응의 자발성과 흡열 또는 발열 반응 여부 등을 해석해보았다.

Table 2. Characteristics of Safranin

Structural formula	Chemical Formular	M.W. (g/mol)	CAS No.	$\lambda_{\max}$ (nm)
	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>4</sub>	350.84	477-73-6	628

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료

흡착제로 사용한 DY Carbon의 아자각계 입상 활성탄(이하 입상 활성탄)은 초순수로 수회 세척한 후 건조오븐에서  $378 \pm 1$  K로 12 h 건조한 후, 비이커에 필요한 양만큼 취하여 24 h 동안 373 K의 초순수로 침지시킨 후 사용하였다(이하 침지 활성탄). 실험에 사용한 입상 활성탄의 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다. Safranin (Safranin-O 또는 basis red 2로도 부름)은 Junsei의 extra pure 급 시약을 그대로 사용하였으며, 표준원액을 만들어 두고 어두운 곳에 보관하면서 필요할 때마다 희석하여 사용하였다. 화학구조와 물성은 Table 2와 같다.

### 2.2. 흡착실험

적절한 입상 활성탄의 첨가량을 구하고자 298 K에서 초기농도 80 mg/L의 safranin 용액 50 mL에 대하여 침지 활성탄을 10~150 mg (건조기준질량) 범위에서 서로 다르게 첨가하고 24 h 항온진탕한 후 여과, 분리한 여액의 농도를 UV-Vis 흡수분광기(Shimadzu, UV-1800)로 최대흡수파장 520 nm에서 측정하였다. pH 변화실험은 298 K에서 초기농도 80 mg/L의 safranin 용액 50 mL을 완충용액으로 pH 3~11로 조정된 후 입상 활성탄 80 mg을 투입하고 24 h 항온진탕한 후 여액의 농도로부터 흡착률을 분석하였다.

등온흡착실험은 298, 308, 318 K에서 초기농도 80 mg/L인 safranin 용액 50 mL에 침지 활성탄을 건조기준 질량으로 100~1000 mg의 범위에서 각각 유리병에 넣고 왕복식 항온수조(Jeiotec, BS-21)에서 100 rpm의 속도로 24 h 동안 흡착시켰다. 흡착속도실험은 safranin의 초기농도를 40, 60, 80 mg/L로 조정된 상태에서 침지 활성탄 100 mg을 가하여 298 K에서 100 rpm으로 12 h 흡착을 실시하고 1 h 간격으로 농도를 분석하였다. 등온흡착속도실험은 298, 308, 318 K에서 초기농도 80 mg/L의 용액 50 mL에 침지 활성탄 100 mg을 첨가하여 같은 방법으로 12 h 동안 흡착시키면서 매 시간별로 흡착량을 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 입상 활성탄 첨가량의 영향

입상 활성탄의 투입량에 따른 safranin의 흡착률 변화를 Figure 1에 나타내었다. 그림을 보면 입상 활성탄의 투입량 증가에 따라 safranin의 흡착률도 증가하는데, 입상 활성탄의 투입량이 10 mg에서 150 mg으로 증가함에 따라 흡착률은 20.68%에서 100%의 흡착률을 나타냈다. 그러나 입상 활성탄 첨가량 대비 safranin의 흡착량 증가효과는 100 mg (흡착률 92.34%)까지는 비교적 직선적으로 가파른 기울기를 보이지만 100 mg을 넘으면 기울기가 완만해져서 첨가량 대비 흡착률 증가는 7.66%에 그쳤다. 따라서 흡착조작의 효율적인 측면을 고려하여 최적입상 활성탄 첨가량을 100 mg으로 선정하고 후속실험을 수행하였다.

Table 3. Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich Isotherm Constants for Adsorption of Safranin on Granular Activated Carbon

Isotherms	Parameters	Temperature (K)		
		298	308	318
Langmuir	Q <sub>0</sub> (mg/g)	116.73	165.44	186.17
	K <sub>L</sub> (L/mg)	0.024	0.024	0.043
	RL	0.253	0.254	0.183
	r <sup>2</sup>	0.770	0.811	0.984
Freundlich	K <sub>F</sub> (mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup>	7.528	10.582	17.351
	1/n	0.545	0.547	0.518
	r <sup>2</sup>	0.915	0.890	0.980
Dubinin-Radushkevich	q <sub>D</sub> (mg/g)	66.781	94.758	111.606
	K <sub>DR</sub> × 10 <sup>5</sup> (L/mg)	2.445	3.114	0.952
	E (kJ/mol)	0.143	0.127	0.229
	r <sup>2</sup>	0.903	0.923	0.916

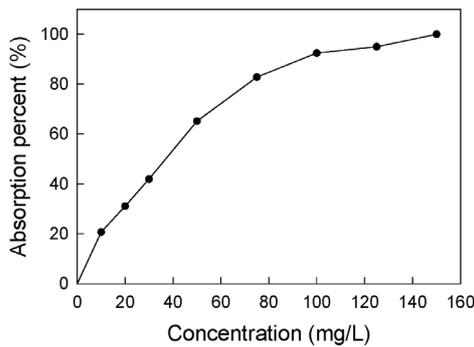


Figure 1. Effect of granular activated carbon dose on adsorption of Safranin (C<sub>0</sub> : 80 mg/L, 298 K).

3.2. pH의 영향

Safranin의 흡착에 영향을 주는 pH의 작용에 대하여 알아보기 위해 완충용액으로 초기 pH를 조정 한 후 흡착한 결과를 Figure 2에 제시하였다. 입상 활성탄에 대한 Safranin의 흡착은 pH가 증가할수록 향상되는 경향을 보이는데, pH 5 이하에서는 52.1~76.4%이던 흡착률이 pH 7 이상에서는 90% 이상의 흡착률을 나타내며 pH 11에서는 99.3%의 흡착률에 도달하였다. 가장 높은 흡착률을 나타낸 pH 11에서는 pH를 조정하지 않았을 때의 흡착률(82.7%)과 비교하여 약 16.6%의 흡착률 상승이 있는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 양이온계 염료인 Safranin이 pH가 높은 염기영역에서 음으로 하전된 활성탄의 표면과의 상호작용 때문이며, 낮은 pH에선 활성탄 표면이 양으로 하전되어 Safranin의 흡착량도 감소하기 때문인 것으로 판단하였다[2].

3.3. 등온흡착평형 해석

액상과 고상에서의 흡착질의 평형을 나타내는데 흡착등온식이 사용된다. 등온흡착평형상태에서 실험에 의해 활성탄에 흡착된 평형흡착량, q<sub>e</sub> (mg/g)는 다음의 식들로부터 계산된다.

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

여기서 C<sub>0</sub>와 C<sub>e</sub> (mg/L)는 각각 염료의 초기농도와 평형농도이다. V

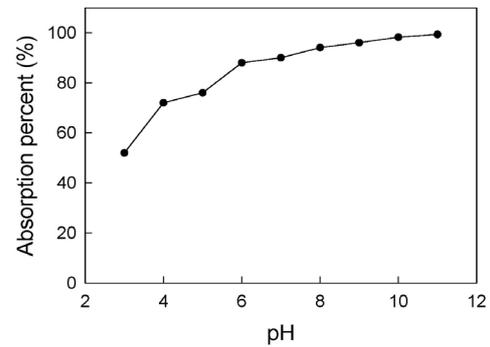


Figure 2. Effect of pH on adsorption of Safranin (C<sub>0</sub> : 80 mg/L, 298 K).

는 용액의 부피(L)이고, W는 흡착제의 건조 질량(g)이다. Safranin의 흡착공정에 대한 성질과 메커니즘에 대한 정보를 얻기 위하여 298, 308, 318 K의 온도에서 실행하여 얻은 실험값들을 Langmuir, Freundlich 및 Dubinin-Radushkevich 흡착 등온식에 적용하였으며, 결과를 종합하여 Table 3에 나타내었다.

3.1.1. Langmuir 등온흡착식

Langmuir는 에너지적으로 균일한 흡착제 표면에 흡착질이 단분자층을 형성하는 것에 의해 흡착이 일어난다고 보고 다음과 같은 식을 제시하였다.

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

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 3을 보면, 온도가 증가할수록 이론 최대흡착용량(Q<sub>0</sub>)은 116.73 < 165.44 < 186.17 mg/g으로 증가하였다. r<sup>2</sup> 값은 298~318 K에서 0.770~0.984로 흡착데이터가 Langmuir식에 비교적 잘 맞는 것으로 나타났다[14]. 흡착평형이 Langmuir식에 맞을 때는 다음과 같은 무차원 분리계수, RL을 사용하여 흡착의 효율성을 판단해볼 수 있다.

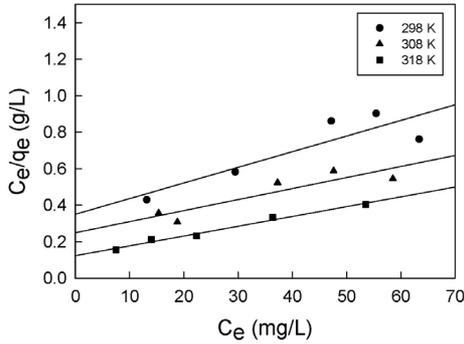


Figure 3. Langmuir isotherms for Safranin adsorption on granular activated carbon at different temperatures.

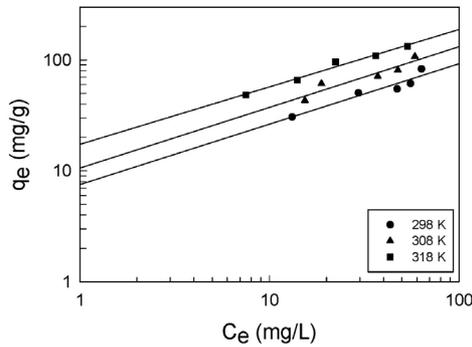


Figure 4. Freundlich isotherms for Safranin adsorption on granular activated carbon at different temperatures.

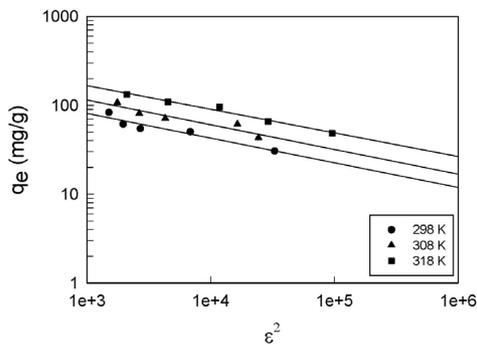


Figure 5. Dubinin-Radushkevich isotherms for Safranin adsorption on granular activated carbon at different temperatures.

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

평가된  $R_L$ 은 0.183~0.254로서 효율적인 흡착처리가 가능한  $0 < R_L < 1$  범위에 속한다는 것을 알 수 있었다[8].

### 3.1.2. Freundlich 등온흡착식

Freundlich는 흡착제의 표면은 에너지적으로 불균일하며, 다분자층 형태의 흡착을 한다고 생각하여 다음 식을 제시하였다.

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

여기서  $C_e$ 는 흡착질의 평형농도(mg/L),  $q_e$ 는 흡착제의 평형흡착량(mg/g)이고, Freundlich 상수인  $K_F$ 는 흡착제의 흡착용량,  $n$ 은 흡착강도를 나타낸다. Table 3으로부터,  $r^2$  값이 0.890~0.980로 식에 대한 일치도가 Langmuir식 보다 높은 것을 알 수 있다. 흡착용량( $K_F$ )은 온도가 증가할수록 7.528 < 10.582 < 17.351 순으로 증가하였다. 본 실험에서 평가된 분리계수( $1/n$ ) 값은 0.518~0.547로 적합한 흡착조작범위인  $1/n = 0 \sim 1$ 에 포함되는 것을 알 수 있었다[9].

### 3.1.3. Dubinin-Radushkevich 등온흡착식

Dubinin-Radushkevich식은 다음과 같이 나타내며 흡착에너지의 불균일도와 흡착제의 기공특성을 추론하기 위해 응용한다[14].

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

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

여기서  $q_D$ 는 이론포화용량(mg/g),  $K_{DR}$ 은 흡착질 1몰당 평균 흡착자유에너지와 관련된 상수( $\text{mol}^2/\text{J}^2$ ),  $R$ 은 기체상수(8.314 /mol K),  $T$ 는 절대온도(K)이다. 평균 흡착자유에너지(kJ/mol),  $E$ 는 다음 식으로 계산할 수 있다.

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

Table 3에서  $r^2$  값이 0.903~0.923으로 식에 대한 일치도가 양호하며, 온도증가에 따라  $q_D$ 가 66.781 < 94.758 < 111.606 mg/g으로 증가하는 경향을 나타내고 있다. 평균 흡착자유에너지 값은  $E = 0.143 \sim 0.229$  kJ/mol을 나타냈는데, 이 값들은  $E < 8$  kJ/mol에 해당되어 물리흡착공정임을 알 수 있었다.[10].

### 3.4. 동력학적 해석

#### 3.4.1. 반응속도식

유사1차와 유사2차 반응속도식은 각각 다음과 같은 직선식으로 나타낼 수 있다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (8)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

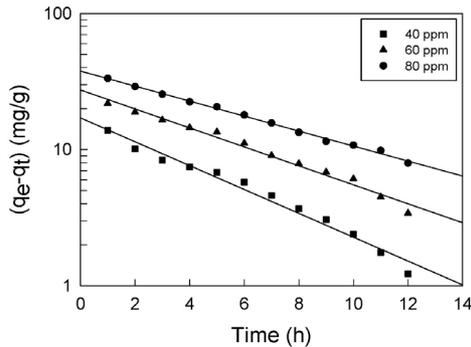
여기서  $q_e$ 와  $q_t$ 는 각각 평형상태와  $t$  시간에서 흡착된 Safranin의 양(mg/g)이며,  $k_1$ 은 유사1차반응속도상수(1/h),  $k_2$ 는 유사2차반응속도상수(g/mg h)이다.  $q_t$ 는 시간당 흡착량으로 다음 식으로 나타낸다.

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

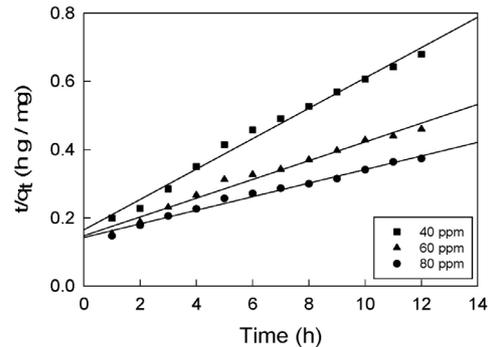
실험값들을 유사1차 반응속도식에 적용한 결과는 Figure 6에, 유사2차 반응속도식에 적용한 결과는 Figure 7에 각각 나타냈다. 이들 그래프로부터 속도식의 파라미터 값들을 계산한 결과를 Table 4에 나타냈다. 속도식에 대한 일치도는  $r^2$  값을 보면 유사1차반응속도식( $r^2 =$

**Table 4. Pseudo First Order and Pseudo Second Order Kinetic Model Parameters of Adsorption of Safranin on Granular Activated Carbon for Different Initial Concentrations at 298 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)	Error (%)	$k_1$ (h)	$r^2$	$q_{e,cal}$ (mg/g)	Error (%)	$k_2$ (g/mg · h)	$r^2$
40	20.183	17.114	15.21	0.367	0.972	1.567	11.35	0.212	0.990
60	32.441	27.423	15.48	0.255	0.994	2.709	8.60	0.083	0.991
80	46.858	37.210	20.59	0.244	0.995	3.970	5.19	0.079	0.998



**Figure 6. Pseudo first order kinetics plots for Safranin adsorption on granular activated carbon at different initial concentrations (GAC dose : 150 mg, 298 K).**



**Figure 7. Pseudo second order kinetic plots for Safranin adsorption on granular activated carbon at different initial concentrations (GAC dose : 150 mg, 298 K).**

0.989~0.992) < 유사2차반응속도식( $r^2 = 0.985\sim0.995$ )으로 흡착공정은 두 속도식이 큰 차이 없이 잘 맞는 것으로 나타났다. 그러나 식에 대한 적합성을 확인하려면 속도식에 의해 계산한 평형 흡착량( $q_{e,cal}$ ) 값과 실험값( $q_{e,exp}$ )을 비교해 보는 것이 필요하였기 때문에 다음 식을 사용하여 오차백분율(error percent)을 구하였다.

$$Error\ percent = \left| \frac{q_{e,cal} - q_{e,exp}}{q_{e,exp}} \times 100 \right| \quad (11)$$

그 결과, Safranin의 초기농도가 40, 60, 80 mg/L일 때 유사1차반응속도식에 의해 계산한 평형흡착량은 실험값에 대한 오차율은 각각 15.21, 15.48, 20.59%이었고, 유사2차반응속도식에 의해 계산한 평형흡착량은 오차율이 11.35, 8.60, 5.19%로 나타났다. 따라서 본 실험조건에서는 오차율 < 21%를 나타낸 유사1차반응속도식보다 오차율 < 12%인 유사2차반응속도식이 더 적합하다 것을 알 수 있었다.

### 3.5. 열역학적 해석

흡착공정의 열역학적 파라미터 값인 Gibbs 자유에너지변화( $\Delta G$ ), 엔탈피변화( $\Delta H$ ) 및 엔트로피 변화( $\Delta S$ )와 같은 열역학적 파라미터들을 Van't Hoff식을 사용하여 평가하였다.

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} \quad (12)$$

흡착공정이 유사2차반응속도식을 따를 때 Gibbs 자유에너지변화는 다음 식으로 구할 수 있다.

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (13)$$

여기서  $K_d$ 는 특정온도에서의 분배계수이며, 다음 식으로 평가된다.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (14)$$

Figure 8의 결과를 나타낸 Table 5를 보면 상관계수가 0.994~0.998로 유사2차반응식에 아주 잘 맞는 것을 알 수 있다. 따라서 Eyring plot에 구한 열역학적 파라미터 값들을 구하여 Table 6에 종합하여 나타냈다. Gibbs 자유에너지변화를 보면 온도가 298 K에서 318 K로 증가할수록  $-3.688 > -5.881 > -7.220$  kJ/mol 순으로 음수값이 커졌다. 이것으로부터 입상 활성탄에 의한 Safranin의 흡착공정은 온도가 올라갈수록 자발성이 더 높아진다는 것을 알 수 있었다. 또한 이 값들은 일반적인 물리흡착의 자유에너지변화영역으로 알려져 있는  $\Delta G = -20\sim0$  kJ/mol 범위에 속하는 것을 다시 확인할 수 있었다[11]. 석탄계 입상 활성탄에 대한 Safranin의 흡착공정에 대한 엔탈피 변화값은 33.126 kJ/mol로 평가되었기 때문에 흡열반응으로 진행되는 것으로 판단되었다[18]. 엔트로피 변화값이 양의 값인 118.353 J/mol K를 나타낸 것은 입상 활성탄에 대한 Safranin의 친화력이 아주 좋아서 자발적으로 반응이 진행되며, 고액계면에서 무질서도가 증가하였기 때문이다[12].

## 4. 결 론

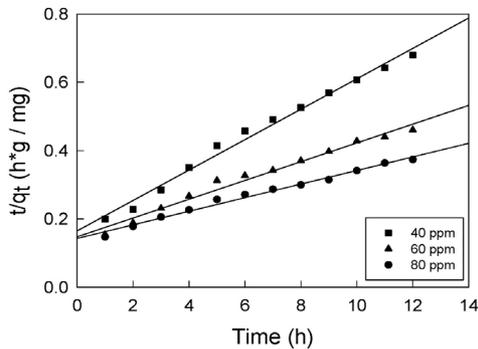
본 연구에서는 입상 활성탄을 사용하여 Safranin 염료를 흡착하는데 필요한 흡착평형과 흡착동역학 및 열역학 파라미터에 대하여 조사하였다. 평가된 Langmuir 분리계수,  $R_L = 0.183\sim0.254$ 와 Freundlich 분리계수,  $1/n = 0.518\sim0.547$ 로부터 이 흡착공정이 적절한 처리방법이 될 수 있음을 알았다. Dubinin-Radushkevich식으로부터 얻어진 평균 흡착 자유에너지 값은  $E = 0.143\sim0.229$  kJ/mol을 나타냈는데, 이 값들은 E

**Table 5. Pseudo Second Order Kinetic Model Parameters of Adsorption of Safranin on 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)	$r^2$
298	43.714	46.308	5.93	3.463	0.991
308	45.463	48.340	6.32	4.086	0.998
318	47.916	50.533	5.46	4.694	0.992

**Table 6. Thermodynamic Parameters for Adsorption of Safranin on Granular Activated Carbon at Different Temperatures**

Temperature (K)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol K)
298		-3.688	
308	33.126	-5.881	118.353
318		-7.220	



**Figure 8. Pseudo second order kinetic plots for Safranin adsorption on granular activated carbon at different temperatures.**

< 8 kJ/mol에 해당되어 물리흡착공정임을 알 수 있었다. 흡착공정에 대한 동력학적 해석을 위해 반응속도식을 적용해 본 결과, 유사1차반응속도식과 유사2차반응속도식의 일치도는 비슷한 것으로 나타났지만, 유사2차반응속도식에 의해 계산된 평형흡착량이 실험값과 오차를 12% 이내로 더 잘 맞았다. 입상 활성탄에 대한 Safranin의 흡착반응은 온도가 올라갈수록 Gibbs 자유에너지값이 감소하여 자발성이 높아졌으며, 엔탈피 변화값(33.126 kJ/mol)으로부터 흡착공정이 흡열반응으로 진행됨을 알았다.

## References

1. E. A. Clarke and R. Anliker, Organic dyes and pigments handbook of environmental chemistry, *anthropogenic compounds*, part A, vol. 3, 181, Springer-Verlag, New York (1980).
2. V. K. Gupta, A. Mittal, R. Jain, M. Mathur, and S. Sikarwar, Adsorption of safranin-T from wastewater using waste materials-activated carbon and activated rice husks, *J. Colloid Interf. Sci.*, **303**, 80-86 (2006).
3. S. Kaur, S. Rani, R. K. Mahajan, M. Asif, and V. K. Gupta, Synthesis and adsorption properties of mesoporous material for the removal of dye safranin: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics, *J. Ind & Eng. Chem.*, **22**, 19-27 (2015).
4. M. Ghaedi, S. Hajjati, Z. Mahmudi, I. Tyagi, S. Agarwal, A. Maity, and V. K. Gupta, Modeling of competitive ultrasonic assisted removal of the dyes - Methylene blue and Safranin-O using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *Chem. Eng. J.*, **268**, 28-37 (2015).
5. N. K. Rotte, S. Yerramala, J. Boniface, and V. V. S. S. Srikanth, Equilibrium and kinetics of Safranin O dye adsorption on MgO decked multi-layered graphene, *Chem. Eng. J.*, **258**, 412-419 (2014).
6. N. Zaghbani, A. Hafiane, and Mahmoud Dhahbi, Removal of Safranin T from wastewater using micellar enhanced ultrafiltration, *Desalination*, **222**, 348-356 (2008).
7. L. Shao, X. Q. Cheng, Ya. Liu, S. Quan, J. Ma, S. Z. Zhao, and K. Y. Wang, Newly developed nanofiltration (NF) composite membranes by interfacial polymerization for safranin O and aniline blue removal, *J. Membrane Sci.*, **430**, 96-105 (2013).
8. 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).
9. 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).
10. M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi, F. Shojai pour, M. Soylak, and M. K. Purkait, A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green, *Desalination*, **281**, 226-233 (2011).
11. 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).
12. 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).