

야자각계 입상 활성탄의 Acid Black 1 염료 흡착에 대한 평형, 동역학 및 열역학 파라미터의 연구

이동창 · 이종집[†]

공주대학교 화학공학부
(2016년 9월 1일 접수, 2016년 9월 17일 심사, 2016년 10월 3일 채택)

Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameter Studies on Adsorption of Acid Black 1 Using Coconut Shell-Based Granular Activated Carbon

Dong-Chang Lee and Jong-Jib Lee[†]

Division of Chemical Engineering, Kongju National University, Chungnam 31080, Korea
(Received September 1, 2016; Revised September 17, 2016; Accepted October 3, 2016)

초 록

본 연구는 흡착제로 야자각계 수증기 활성화 입상 활성탄을 사용하여 Acid Black 1 수용액에서의 흡착 거동과 동역학적, 열역학적 파라미터에 대해 회분식 반응을 통해 조사하였다. 흡착변수로는 pH, 초기농도, 접촉시간, 온도를 사용하였다. pH에 대한 영향을 조사하기 위해 pH_{pzc} 값을 분석한 뒤 pH 3-11 범위에서 제거율을 조사하였다. 흡착평형자료로부터 Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich 등은 흡착식에 대한 적합성을 평가하였다. 흡착공정에 대한 동역학적 해석을 통해 유사 1차반응식과 유사 2차반응식에 대한 흡착반응의 일치도를 평가하였다. 열역학적 해석을 통해 엔탈피 변화 값과 활성화에너지 값을 조사하여 이를 통해 흡착공정이 흡열반응인지를 확인하였으며, 엔트로피 변화 값과 자유에너지 값을 통해 흡착공정의 자발성을 확인하였다.

Abstract

In this study, the adsorption behavior from aqueous solution as well as kinetic and thermodynamic parameters of Acid Black 1 were investigated through batch reaction using coconut shell based granular steam activated carbon. The effects of various adsorption parameters such as pH, initial concentration, contact time, temperature were studied. To confirm the effect of pH, pH_{pzc} measurements were analyzed followed by measuring removal efficiencies of Acid Black 1 at the pH range from 3 to 11. Experimental equilibrium adsorption data were fitted using Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich adsorption isotherm. The conformity of adsorption reaction for pseudo first and second order model were evaluated through kinetic analysis. Values of enthalpy change and activation energy were also investigated through thermodynamic analysis and it was confirmed that the adsorption process was endothermic. The spontaneity of adsorption process was evaluated using the values of entropy and Gibbs free energy changes.

Keywords: acid black 1, dye adsorption, granular activated carbon adsorption, adsorption kinetics, adsorption equilibrium

1. 서 론

Azo계 염료는 섬유, 화장품, 식품, 착색제, 인쇄, 제약 산업 등 다양한 분야에서 사용되는 염료이다. Azo계 염료는 분자 내 발색단으로써 두 질소원자의 이중결합인 azo group (N=N)을 가지며, 전 세계 염료 생산량 중 절반 이상을 차지한다. Azo 염료 폐수는 일반적으로 색상이 진하고, 구조적으로 안정하기 때문에 분해하려면 높은 생물학적 산소요구량(BOD)과 화학적 산소요구량(COD)이 요구된다[1]. 또한

azo계 염료 중 일부는 암을 유발하고 인간과 동물의 건강에 심하게 영향을 준다[2,3].

대부분의 염료는 고리형구조를 갖고 있어 생분해성이 매우 떨어지기 때문에 염료를 완벽하게 제거하는 것은 매우 어렵다[4]. 지금까지 수용액에서 염료를 제거하기 위해 광 조사 분해, 광촉매 분해, 응집제 처리, 조음과 분해, 오존처리, 이온교환 등 다양한 방법이 연구되어왔다. 그러나 이러한 방법들은 운전비용이 높다는 단점이 있다. 이에 반해 흡착은 다양한 종류의 염료를 제거할 수 있으며 높은 품질의 물을 생산할 수 있는 능력과, 쉬운 조작, 낮은 운전비용, 유해물질을 생성하지 않는다는 점에서 염료제거에 매우 적합한 방법으로 알려져 있다[5].

Acid계 염료들은 높은 수용성과 내광성을 갖고 있어 다양한 분야에 사용된다. 복잡한 분자구조를 갖고 있으며, 분자 내 방향족 고리를 갖고 있다. 또한 분자 내에 sodium과 염을 생성하는 sulfonic group을 갖

[†] Corresponding Author: Kongju National University,
Division of Chemical Engineering, Chungnam 31080, Korea
Tel: +82-41-521-9357 e-mail: jjlee@kongju.ac.kr

Table 1. Characteristics of Acid Black 1

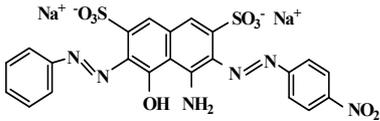
Structural formula	Chemical Formula	M.W. (g/mol)	λ_{max} (nm)
	$C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$	616.49	615

Table 2. Physical Properties of Granular Activated Carbon

Properties	Unit	Value
Average particle size	mm	1.638
Specific surface area	m^2/g	1,735
Macropores volume	cm^3/g	0.02
Micropores volume	cm^3/g	0.40
Average pore size	nm	1.63
Iodine adsorption value	mg/g	1,000
Methylene blue adsorption value	mL/g	180
ash	%	< 10
Hardness	%	> 90

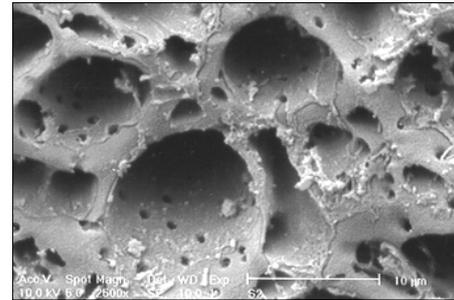


Figure 1. Typical SEM image of coconut shell based granular activated carbon.

고 있어 높은 수용성을 가지며 수용액에서 음이온 성향을 갖는다. 이 중 Acid Black 1은 Blue-black으로, 주로 양모, 실크, 폴리아미드 섬유와 직물의 염색에 쓰이며 잉크의 제조, 비누, 종이의 염색 등 다양한 분야에 사용되지만, 피부염, 천식 등을 유발하는 독성을 가진다[2,3].

Acid Black 1 염료 제거에 대한 선행연구를 살펴보면 Deshuai 등은 fly ash를 흡착제로 사용하여 Acid Black 1을 pH, 시간, 초기농도, 온도의 변화에 따라 흡착효과를 평가하였는데, 최적의 pH는 5-6이었으며, 초기농도가 증가할수록 흡착효과가 증가하였고, Freundlich, Langmuir 등온식에 적용한 결과 Freundlich 등온식이 더 적합하였으며, 동역학적으로 유사 2차 반응식과 더 잘 맞고, 흡착과정이 자발적인 흡열반응이라고 보고하였다[6]. Edris 등은 페타이오로부터 제조한 활성탄을 사용하여 초기농도, 활성탄의 양, 시간, pH의 변화에 따른 흡착효과를 평가하였다. Acid Black 1의 제거는 산성 조건에서 더 잘 진행되었고, 초기농도가 증가할수록 Acid Black 1의 제거율이 낮아졌으며, 등온흡착은 Langmuir 등온식에, 동역학적으로 유사 2차 반응식에 더 적합하다고 보고하였다[4]. Sankar 등은 쌀겨기반 활성탄을 흡착제로 사용하여 Acid Black 1을 초기농도, pH, 온도, 흡착제 양, 흡착제 입자 크기의 변화에 따라 흡착효과를 평가하였다. pH 2.0-3.5인 산성조건과 20-30 °C에서, 입자크기가 작을수록 흡착이 잘 진행되었고, 흡착공정은 자발적이며 발열반응이라고 보고하였다[7].

본 연구에서는 야자각계 입상 활성탄을 흡착제로 사용하여 Acid Black 1을 흡착제거하는 실험을 통해 염료의 초기 농도, pH가 흡착에 미치는 영향을 조사하였으며, 이를 위해 등전점에서의 pH (pHpzc, pH at point of zero charge)를 조사하였다. 등온흡착식을 통하여 Langmuir 식과 Freundlich 식의 흡착평형인자를 평가하여 야자각계 활성탄을 사용한 흡착조각의 유효성을 알아보고, Dubinin-Radushkevich 식과 Temkin 식의 파라미터를 해석하여 흡착공정이 물리흡착 또는 화학흡착인지 판단해 보고자 하였다. 흡착속도 실험을 통하여 Acid Black 1의 초기농도와 흡착온도가 흡착반응에 미치는 영향을 고찰하여 동역학적인 해석과 함께 열역학적 파라미터인 활성화에너지, Gibbs 자유

에너지 변화, 엔탈피 변화, 엔트로피변화 등을 조사하여 흡착반응의 자발성과 흡열 또는 발열반응인지, 반응의 수월성 등을 해석해 보고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료 및 분석

Acid Black 1 (96%)와 NaCl (99%)는 Aldrich사의 제품을 사용하였고 Table 1에 구조 및 특성을 나타내었다. HCl (35%)와 NaOH (98%)는 삼진순약의 제품을 사용하였다. 흡착제로 (주)동양탄소에서 원료 야자각을 수증기활성화법에 의해 제조한 입상 활성탄을 사용하였으며, Scanning electron microscopy (SEM) image와 물성을 각각 Figure 1과 Table 2에 나타내었다. 시료활성탄은 증류수로 수차례 수세한 후 무게를 한 시간 간격으로 측정하여 무게변화가 없을 때까지 건조시킨 것을 필요한 양만큼 취한 후, 100 °C에서 2 h 이상 충분히 침지시키는 전처리과정을 거쳐서 사용하였다. Acid Black 1 염료용액은 1000 mg/L의 저장용액을 만들고 자외선에 의한 분해를 막기 위해 갈색병에 보관한 후 필요할 때마다 소정의 농도로 희석하여 사용하였다. Acid Black 1의 농도분석은 UV-Vis spectrometer(UV-1800, Shimadzu)를 이용하여 고유흡수파장 615 nm에서 흡광도를 측정하여 결정하였다[8]. 입상 활성탄의 작용기를 조사하기 위하여 FT-IR spectrometer (Thermo Scientific, NICOLET 6700)을 이용하여 32번 주사하여 1100-4000 cm^{-1} 영역의 스펙트럼을 분석하였다.

2.2. 흡착실험

2.2.1. 염료 농도에 따른 흡착량 조사

염료농도에 따른 흡착량을 보기 위하여 유리병에 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 mg/L의 Acid Black 1 용액을 100 mL 취하여 각각 건조기준 질량 200 mg의 침지 처리한 활성탄을 넣어 왕복식 항온진탕기(Jeio Tek, BS-21)를 이용하여 298 K에서 100 rpm의 조건으로 24 h 동안 흡착을 진행한 뒤 잔류 농도를 분석하였다.

Table 3. Effect of Dye Concentration on Granular Activated Carbon

Initial dye concentration	10 ppm	20 ppm	30 ppm	40 ppm	50 ppm	60 ppm	70 ppm	80 ppm	90 ppm
Adsorption percent	100%	85.2%	81.5%	68.4%	66.6%	64.0%	62.7%	59.0%	56.6%
Amount of adsorption	5 mg/g	8.516mg/g	12.230 mg/g	13.681 mg/g	16.644 mg/g	19.206 mg/g	21.932 mg/g	23.609 mg/g	25.471 mg/g

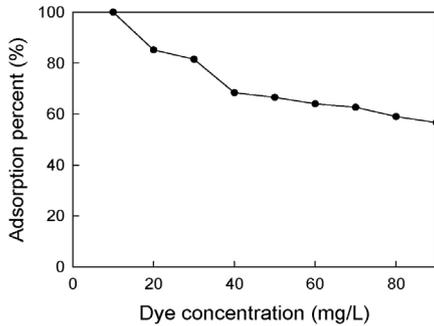


Figure 2. Effect of dye concentration on granular activated carbon (granular activated carbon dose : 200 mg, 298 K, 100 rpm).

2.2.2. pH 변화에 따른 제거율 조사

먼저, pH_{pzc}를 알아보기 위하여 0.01 M의 NaCl 용액 50 mL을 유리병에 넣고 0.1 M NaOH 용액과 0.1 M HCl 용액을 사용하여 pH를 3-11로 조정하였다. 이때 각 유리병에 200 mg의 침지 활성탄을 넣고 100 rpm으로 298 K에서 48 h 동안 교반하였다. pH_{pzc} 값은 초기 pH 값과 최종 pH 값을 도시하여 기울기가 0인 지점을 통해 구할 수 있다 [9]. 이후 pH에 의한 흡착의 영향을 알아보기 위하여 Acid Black 1 50 mg/L 용액 100 mL를 NaOH 0.1 M 용액과 HCl 0.1 M 용액을 사용하여 각각 pH를 3-11로 만든 후 유리병에 넣고 100 mg의 침지활성탄을 사용하여 298 K에서 100 rpm으로 24 h 동안 흡착을 진행하였다.

2.2.3. 등온흡착실험

등온흡착실험은 흡착온도를 298, 308, 318 K로 다르게 조절된 상태에서 농도를 10-90 mg/L로 달리한 Acid Black 1 용액 100 mL를 취하여 각각 건조기준 질량 200 mg의 침지 처리한 입상 활성탄을 넣고 24 h 동안 같은 방법으로 흡착을 진행한 뒤 잔류 농도를 분석하였다.

2.2.4. 흡착속도실험

농도별 흡착속도실험은 Acid Black 1의 초기농도를 50, 60, 70 mg/L, 온도를 298 K로 조절된 상태에서 100 rpm으로 흡착평형에 도달할 때까지 매시간 여액의 농도를 측정하였다. 등온흡착속도실험은 298, 308, 318 K에서 Acid Black 1의 초기농도를 50 mg/L, 건조기준 질량 침지활성탄을 200 mg을 흡착제로 사용하여 100 rpm에서 흡착시킨 후 매시간 여액의 농도를 측정하여 흡착속도를 분석하였다[10].

3. 결과 및 고찰

3.1. 염료 농도에 따른 흡착량 변화

초기농도에 따른 Acid Black 1 용액에 침지활성탄을 가하여 항온진탕한 결과를 Figure 2에 나타내었고, Table 3에 초기농도에 따른 흡착률과 흡착제의 무게당 염료 흡착량(mg/g)을 나타내었다. 실험 결과 Acid Black 1의 농도의 증가에 따라 제거율이 감소하는데, 10, 30, 50, 70, 90 mg/L일 때 각각 100, 81.5, 66.6, 62.7, 56.6%의 제거율을 나타

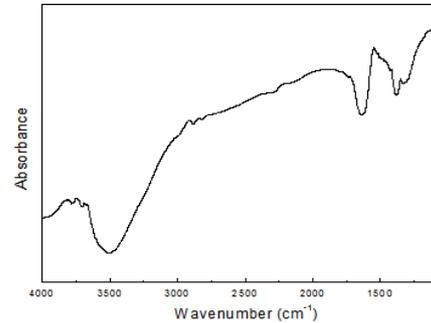


Figure 3. The FT-IR spectra of granular activated carbon.

냈다. 하지만 실제적인 염료흡착량은 10, 30, 50, 70, 90 mg/L의 초기 농도에서 각각 5, 12.230, 16.644, 21.932, 25.471 mg/g으로 흡착률 감소하는 것에 반해 증가하는 경향을 나타내었다. 이를 통해 염료의 농도가 증가하면 제거율은 감소되나 실제적인 흡착량은 증가한다고 판단하였다. 실험 결과에 기초하여 pH 조절에 의한 흡착량 증가효과 조사 및 경제적인 측면을 고려하여 제거율이 중간정도를 가지는 50 mg/L를 Acid Black 1 농도로 하여 후속 실험을 수행하였다.

3.2. pH의 영향

먼저 FT-IR을 통해 활성탄의 작용기를 분석하였다. 본 연구에서 사용한 입상 활성탄의 1100-4000 cm⁻¹까지의 FT-IR 스펙트럼을 Figure 3에 나타내었다. 2800-3000 cm⁻¹ 영역대는 지방족 -CH의 신축진동의 존재를 나타낸다. 2325 cm⁻¹ 영역은 alkyne group에서 C≡C 신축진동을 나타내고, 1743 cm⁻¹ 영역은 carboxylic group의 존재를 나타낸다. 1500-1600 cm⁻¹ 영역대는 aromatic C=C 고리 신축 진동의 존재를 나타내며, 1145 cm⁻¹ 영역은 alcohol 또는 phenol의 C-O 신축 진동을 나타낸다[11]. pH_{pzc}보다 낮은 pH에서 carboxylic group (-COOH)과 alcohol group (-OH)이 양성자화되어 각각 (-COOH₂⁺)와 (-OH₂⁺)으로 하전되어 Acid Black 1 염료의 sulfonic group (-SO₃)과 정전기적 상호작용에 의해 흡착률이 증가할 것으로 판단하였다.

pH가 염료제거에 미치는 영향을 조사하기 위해 pH_{pzc}와 각 pH에서 제거율을 조사하였다. pH_{pzc}는 등전점에서의 pH로, 흡착제 표면의 하전이 0이 되는 pH를 나타낸다. pH_{pzc}를 측정된 결과를 Figure 4에 나타내었으며, pH_{pzc}는 8.8로 나타났다. 용액의 pH가 pH_{pzc} 값보다 낮다면 활성탄 표면은 양전하로 하전되며, pH가 pH_{pzc} 값보다 높다면 활성탄 표면이 음전하로 하전될 것이다. 이에 따라 8.8보다 낮은 pH에서는 활성탄 표면이 양전하로 하전되어 술폰산기(-SO₃)를 갖는 염료인 Acid Black 1의 흡착률이 증가할 것으로 예상하였다[12].

pH 조절에 의한 흡착률 증감효과를 명확하게 판단할 수 있도록 흡착제를 100 mg으로 사용하여 Acid Black 1 용액의 pH 변화에 따른 제거율을 Figure 5에 나타내었다. pH 3에서 76%로 가장 높은 제거율을 보였으며, pH가 증가함에 따라 제거율이 감소되다가 등전점부근인 pH 9에서 가장 낮은 흡착률을 나타내는 경향을 보였는데, 이전의 연구에서도 이와 비슷한 경향을 나타낸 결과가 보고된 바 있다[7,13].

Table 4. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isotherm Constants for Adsorption of Acid Black 1 onto Granular Activated Carbon

Isotherms	Parameters	Temperature (K)		
		298	308	318
Langmuir	Q_0 (mg/g)	26.20	30.20	37.49
	K_L (L/mg)	0.160	0.392	1.801
	R_L	0.0649-0.385	0.0275-0.203	0.00613-0.0526
	r^2	0.978	0.994	0.984
Freundlich	K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	5.099	12.65	25.31
	1/n	0.436	0.251	0.151
	r^2	0.975	0.985	0.987
Temkin	B (J/mol)	5.988	5.643	4.784
	K_T (L/mg)	1.218	6.006	183.1
	r^2	0.969	0.998	0.993
Dubinin-Radushkevich	q_D (mg/g)	20.71	26.77	33.59
	$K^{ad} * 10^6$ (mol/J) ²	2.470	0.945	0.149
	E (kJ/mol)	0.450	0.727	1.832
	r^2	0.864	0.956	0.903

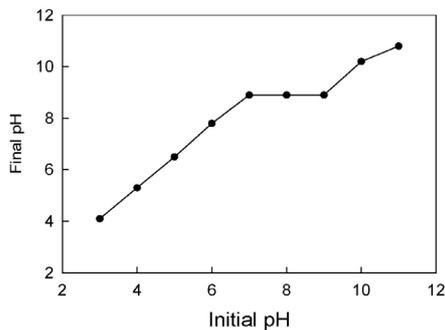


Figure 4. Determination of pH_{Hzc} of granular activated carbon by pH drift method[9].

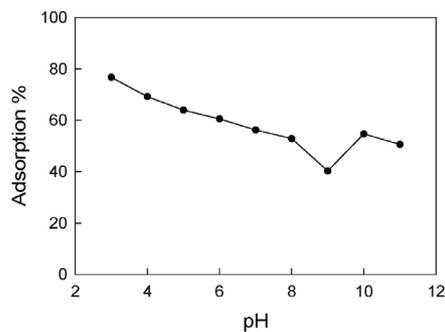


Figure 5. Effect of pH on adsorption of Acid Black 1 by granular activated carbon (initial concentration : 50 mg/L, 298 K, 100 rpm).

3.3. 등온흡착평형 해석

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

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

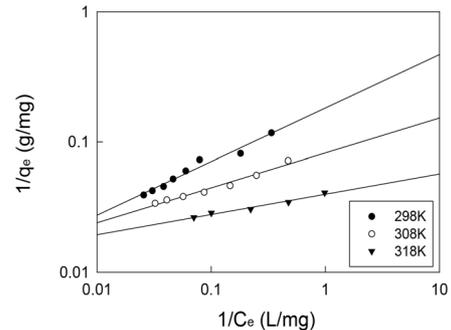


Figure 6. Langmuir isotherms for adsorption of Acid Black 1 onto granular activated carbon at different temperatures (initial concentration : 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 mg/L, granular activated carbon dose : 200 mg).

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[14].

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

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

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. Langmuir 등온흡착식에 대한 흡착결과를 Figure 6에 나타내었다. Table 4에 결과를 요약하였으며, 흡착 결과 온도가 증가함에 따라 Q_0 는 26.20 < 30.20 < 37.49 mg/g으로 증가하였고, K_L 은 0.160-1.801 L/mg이었다. r^2 값이 0.978-0.994로 흡착데이터가 Langmuir식에 잘 맞는 것으로 나타났다. Langmuir 식의 특징은 다음 식으로 정의되는 분리계수 또는 평형계수로 부르는 무차원 상수

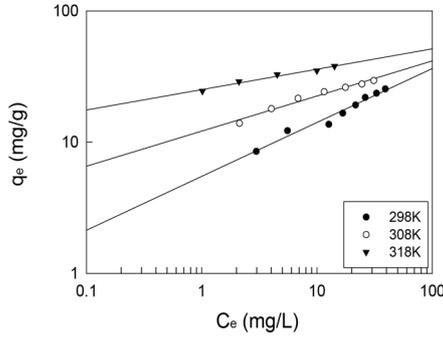


Figure 7. Freundlich isotherms for adsorption of Acid Black 1 onto granular activated carbon at different temperatures (initial concentration : 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 mg/L, granular activated carbon dose : 200 mg).

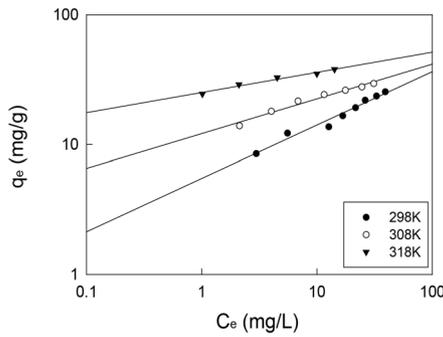


Figure 8. Temkin isotherms for adsorption of Acid Black 1 onto granular activated carbon at different temperatures (initial concentration : 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 mg/L, granular activated carbon dose : 200 mg).

R_L 의 사용이다.

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

만약 $0 < R_L < 1$ 이면 흡착처리공정이 적합하다는 것을 의미한다 [15]. 실험으로부터 구한 R_L 은 0.359-0.00687으로 입상 활성탄에 의한 Acid Black 1의 흡착처리가 적합한 처리방법이 될 수 있다고 판단하였다.

Freundlich는 불균일한 흡착제의 표면에 다분자층으로 이루어진 비이상적인 흡착을 고려한 경험식을 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. Freundlich 등온흡착식에 대한 흡착결과를 Figure 7에 나타내었다. 요약된 자료인 Table 4로부터, r^2 값이 0.975-0.987으로 비교적 Freundlich식과 잘 맞는 것을 알 수 있었고, K_F 는 온도증가에 따라 $5.099 < 12.65 < 25.31$ 으로 증가하였다. 분리계수 $1/n$ 값으로부터 흡착조작의 유효성을 판단할 수 있는데, $0 < 1/n < 1$ 이면 흡착조작이 적합하며, $0.1 < 1/n < 0.5$ 이면 흡착조작이 매우 효과적이라고 하였다.

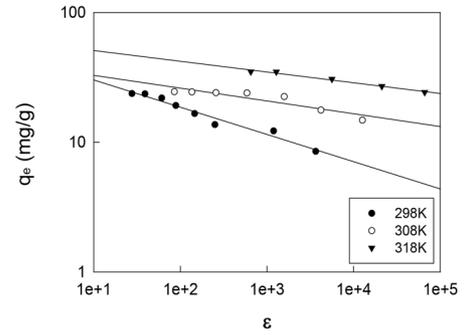


Figure 9. Dubinin-Radushkevich isotherms for adsorption of Acid Black 1 onto granular activated carbon at different temperatures (initial concentration : 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 mg/L, granular activated carbon dose : 200 mg).

본 실험으로부터 계산한 분리계수 $1/n$ 값은 0.151-0.436으로 매우 효과적인 흡착조작이 가능한 영역이라고 판단하였다[16].

Temkin식은 자유흡착에너지가 표면달임의 함수로 단순화된 흡착에 바탕을 두고 흡착제와 흡착질 사이의 상호작용을 계산에 고려하고 있다.

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (5)$$

여기서 $B (= RT/b_1 \text{ J/mol})$ 은 흡착열에 대응하는 상수이며, R 은 기체상수(8.314 J/mol K), T 는 절대온도(K), b_1 는 Temkin 등온상수, K_T 는 최대결합에너지에 대응하는 평형결합상수(L/g), q_e 는 흡착제의 평형흡착량(mg/g)이다. Temkin 등온흡착식에 대한 흡착결과를 Figure 8에 나타내었다. 요약된 자료인 Table 4를 보면 r^2 값은 0.969-0.998으로 식에 대한 일치도가 비교적 높았으며 흡착열 관련 상수인 B 값은 4.784-5.988로 물리적 흡착공정 영역인 $B < 20 \text{ J/mol}$ 인 것을 알 수 있었다[17].

Dubinin-Radushkevich식은 흡착에너지의 불균일도와 흡착제의 기공특성을 추론하기 위해 응용한다. 세공을 채우는 흡착기구를 산정한 반경험식으로 불균일한 표면에 Gaussian 분포를 가지는 흡착기구를 나타내며 다분자층 흡착특성을 가진다[18].

$$\ln q_e = \ln q_D - (K_{DR} \epsilon^2) \quad (6)$$

$$\epsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (7)$$

여기서 q_D 는 이론포화용량(mg/g), K_{DR} 은 흡착질 1몰당 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.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (8)$$

Dubinin-Radushkevich 등온흡착식에 대한 흡착결과를 Figure 9에 나타내었다. 요약된 자료인 Table 4에서 r^2 값이 0.864-0.956로 다른 등온흡착식보다 낮아 식에 대한 일치도는 상대적으로 좋지 못하다. 온도증가에 따라 q_D 가 $20.71 < 26.77 < 33.59 \text{ mg/g}$ 으로 증가하는 경향을 나타낸다. 흡착에너지 값은 $E = 0.450-1.832 \text{ kJ/mol}$ 을 나타냈는데,

Table 5. Pseudo First Order and Pseudo Second Order Kinetic Model Parameters for Different Initial Acid Black 1 Concentration at 298 K

Initial concentration (mg/L)	Pseudo first order kinetic model			Pseudo second order kinetic model		
	q _e (mg/g)	k ₁ (1/h)	r ²	q _e (mg/g)	k ₂ (g/mg h)	r ²
50	15.42	0.0941	0.997	18.80	0.00680	0.956
60	15.70	0.106	0.996	19.22	0.0127	0.985
70	15.98	0.0863	0.996	19.57	0.0173	0.974

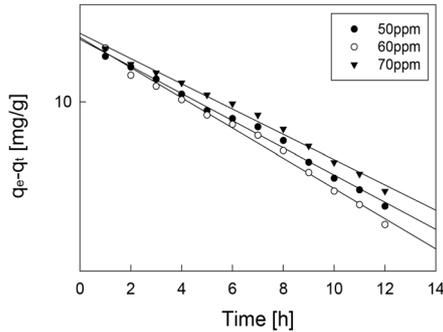


Figure 10. Pseudo first order kinetics plots for Acid Black 1 adsorption onto granular activated carbon at different initial concentrations (granular activated carbon dose : 200 mg, 298 K, 100 rpm).

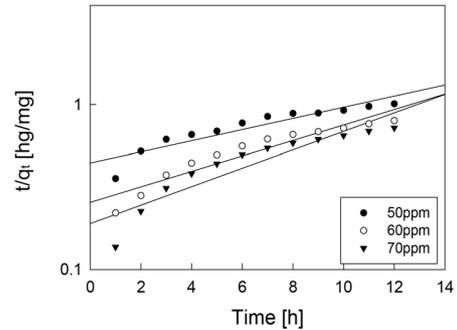


Figure 11. Pseudo second order kinetics plots for Acid Black 1 adsorption onto granular activated carbon at different initial concentrations (granular activated carbon dose : 200 mg, 298 K, 100 rpm).

이 값들은 Monika 등이 앞선 연구에서 제시한 E < 8 kJ/mol 범위에 속하므로 물리흡착 공정임을 알 수 있었다[9].

3.4. 동역학적 해석

입상활성탄에 대한 Acid Black 1의 흡착반응기구를 조사하기 위해 다음과 같은 유사 1차반응식과 유사 2차 반응식을 적용하여 분석하였다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{9}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \tag{10}$$

여기서 q_e와 q_t는 각각 평형상태와 t 시간에서 흡착된 Acid Black 1의 양(mg/g)이며, k₁은 유사 1차 반응속도상수(1/h), k₂는 유사 2차반응속도상수(g/mg h)이다. q_t는 시간당 흡착량으로 다음 식으로 계산할 수 있다.

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

Acid Black 1을 50, 60, 70 ppm의 농도로 298 K에서 실험값들을 유사 1차반응식에 적용한 결과를 Figure 10에, 유사 2차반응식에 적용한 결과는 Figure 11에 각각 나타내었다. Table 5에는 Acid Black 1의 각각 다른 농도에서 흡착을 진행한 속도식의 파라미터 값들을 계산한 결과를 나타내었다. r² 값을 보면 유사 1차반응식은 0.996-0.997, 유사 2차반응식은 0.956-0.985로 나타났다. 따라서 입상 활성탄에 대한 Acid Black 1 염료의 흡착공정은 유사 1차반응식이 상대적으로 더 잘 일치하는 것을 알 수 있었다.

다음으로 298, 308, 318 K로 온도를 변화시켜가면서 50 mg/L의 Acid Black 1을 흡착한 결과를 각각 유사 1차반응식과 유사 2차반응

식에 적용하여 Figure 12와 Figure 13에 나타내었으며 파라미터 값들은 Table 6에 요약하였다. r² 값을 보면 유사 1차반응식은 0.993-0.998으로, 유사 2차반응식은 0.956-0.997로 나타나 유사 1차 반응식의 적합도가 상대적으로 더 높은 것으로 나타났다. 따라서 입상 활성탄에 대한 Acid Black 1 염료의 흡착공정은 유사 1차반응식에 더 잘 일치하는 것을 알 수 있었다.

3.5. 열역학적 해석

흡착공정에 있어서 열역학적 파라미터의 값들은 그 공정의 자발성을 평가할 수 있으며 실제적인 공정순전에 있어 중요한 지표로 사용될 수 있다.

Arrhenius는 유사 2차 반응속도상수 k₂를 사용하여 활성화에너지를 구하는 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{12}$$

여기서 E_a는 흡착반응의 Arrhenius 활성화에너지(kJ/mol), A는 Arrhenius 인자, R은 기체상수(8.314 J/mol K), T는 흡착 온도(K)이다. Table 6에 나타낸 유사 2차 반응속도상수 k₂를 사용하여 Figure 14과 같이 ln k₂와 1/T의 관계를 나타내고, 직선의 기울기(E_a/R)로부터 활성화에너지를 계산하였다. 본 연구에서 평가된 유사 2차 반응속도상수 값(0.00680-0.0104 g/mg · h)을 사용하여 구한 입상 활성탄에 대한 Acid Black 1의 흡착반응 활성화에너지는 16.6 kJ/mol인 것으로 나타났으며, 이것은 활성화에너지(5-40 kJ/mol)영역에 속하므로 물리흡착의 특성을 갖는 것임을 알 수 있다[19].

흡착공정에 있어서 열역학적 파라미터의 값들은 그 공정의 자발성을 평가할 수 있으며 실제적 공정의 중요한 지표로 사용된다. 흡착공정의 흡열성과 타당성을 평가하기 위해 주로 자유에너지변화(ΔG), 엔탈피변화(ΔH) 및 엔트로피변화(ΔS)와 같은 열역학 인자의 변화를

Table 6. Pseudo First Order and Pseudo Second Order Kinetic Model Parameters for Different Temperature ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$)

Temperature (K)	Pseudo first order kinetic model			Pseudo second order kinetic model		
	q_e (mg/g)	k_1 (1/h)	r^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg h)	r^2
298	15.42	0.0941	0.997	18.80	0.00680	0.956
308	18.78	0.117	0.998	23.69	0.00730	0.992
318	20.36	0.131	0.993	26.03	0.0104	0.997

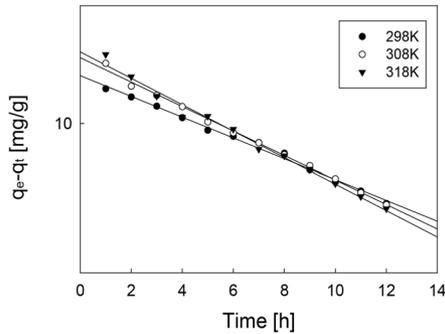


Figure 12. Pseudo first order kinetics plots for Acid Black 1 adsorption onto granular activated carbon at different temperatures (initial concentration : 50 mg/L, granular activated carbon dose : 200 mg, 100 rpm).

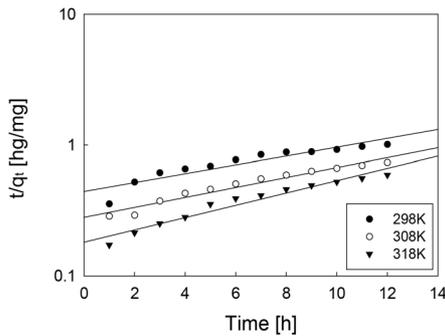


Figure 13. Pseudo second order kinetics plots for Acid Black 1 adsorption onto granular activated carbon at different temperatures (initial concentration : 50 mg/L, granular activated carbon dose : 200 mg, 100 rpm).

밝히는 것은 필수적이다[20]. 본 연구에서는 열역학적 파라미터들에 대해서는 다음 식들을 이용하여 구하였으며, 그 결과는 Figure 15와 Table 7에 나타내었다.

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

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

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} \tag{14}$$

298, 308, 318 K에서의 표준자유에너지변화는 온도가 증가할수록 $-0.794 > -3.183 > -7.607 \text{ kJ/mol}$ 순으로 감소하였다. 이것으로부터 입상 활성탄에 의한 Acid Black 1의 흡착공정은 온도가 증가할수록 자발성이 더 높아진다는 것을 알 수 있었다. 또한 Gibbs 자유에너지 변화값들이 일반적인 물리흡착의 영역인 $-20\text{--}0 \text{ kJ/mol}$ 범위에 속하기 때

Table 7. Thermodynamic Parameters Calculated with the Pseudo Second Order Rate Constant for Acid Black 1 onto Granular Activated Carbon

Temperature (K)	K_d	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
298	1.378	-0.794		
308	3.466	-3.183	100.4	338.4
318	17.76	-7.607		

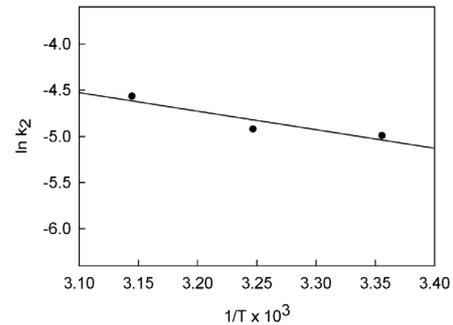


Figure 14. The Arrhenius plot for adsorption of Acid Black 1 onto granular activated carbon.

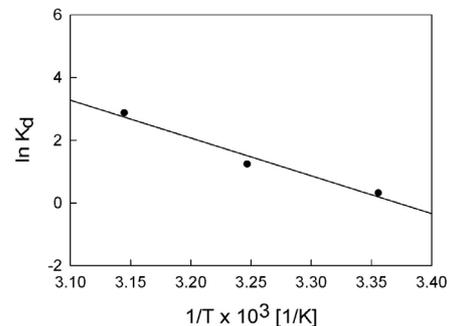


Figure 15. Van't Hoff plot for adsorption of Acid Black 1 onto granular activated carbon.

문에 물리흡착공정으로 진행된다는 것을 확인할 수 있었다[19].

Van't Hoff식으로 구한 엔탈피 변화값은 100.4 kJ/mol 으로 입상 활성탄에 대한 Acid Black 1의 흡착공정이 흡열반응임을 알 수 있었다. 엔트로피 변화값이 양의 값인 338.4 J/mol K 를 갖는 것은 고액계면에서 무질서도가 증가하였다는 것을 나타내며, 그만큼 입상 활성탄에 대한 Acid Black 1의 친화력이 좋다는 것을 의미한다[21].

Acid Black 1 염료에 대한 선행 연구결과와 비교를 위해 Table 8에 선행연구결과의 열역학적 인자들을 요약해놓았다. 흡착조건이 달라서 직접적인 비교는 어렵지만 자유에너지 변화는 낮은 편, 흡열량은 큰

Table 8. Thermodynamic Parameters for the Adsorption of Acid Black 1 onto their Adsorbents in Previous studies

Adsorbent	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	reference
Fly ash	-26.2	35.7	195.7	[6]
Mesoporous activated carbon	-10.06	33.197	145	[22]
Marine macroalga	-0.63	8.81	31.50	[23]
Macroalga	-1.28	8.46	33.1	[24]
Chitosan/Feldspar	-2.72	-24.15	-71.50	[25]
Rice Bran-based Activated Carbon	59.92	-23.4	121.4	[7]

편에 속하여 반응의 수월도는 상대적으로 낮은 것으로 판단되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 야자각계 수증기 활성화 입상 활성탄을 사용하여 Acid Black 1 염료를 흡착하는데 필요한 흡착평형과 흡착동역학에 대하여 조사하였다. Acid Black 1 염료 초기농도에 따른 영향을 살펴 본 결과 초기농도가 높아질수록 염료 흡착률은 감소하였으나, 실제적인 염료 흡착량은 증가하였다. 입상 활성탄의 pH_{pzc}는 8.8으로 나타났으며, pH 변화에 따른 영향을 조사한 결과, 입상 활성탄에 대한 Acid Black 1의 흡착은 pH가 낮아짐에 따라 흡착효율이 점점 증가하였으며, pH 3에서 가장 높은 흡착률을 나타내었다. 등온흡착평형관계를 분석한 결과 Langmuir식의 R_L 값(0.359-0.00687)과 Freundlich식의 1/n 값(0.151-0.436)으로부터 활성탄에 의한 Acid Black 1의 흡착조각이 적절한 처리방법이 될 수 있다는 것을 확인하였으며, 흡착평형관계는 상대적으로 Langmuir식과 잘 일치하였다. Temkin식의 흡착열관련상수 B 값(4.784-5.988 J/mol)과 Dubinin-Radushkevich식의 흡착에너지 E 값(0.450-1.832 kJ/mol)으로부터 흡착공정이 물리흡착공정임을 확인하였다. 흡착온도변화와 Acid Black 1의 초기농도에 대한 영향을 동역학적 해석을 통해 반응속도식의 적용결과, 흡착온도가 높아질수록, Acid Black 1의 초기농도가 증가할수록 입상 활성탄에 대한 평형 흡착량이 증가하는 것으로 나타났다. 흡착반응은 유사 1차반응속도식과 유사 2차반응속도식에 모두 잘 일치하였으나, 유사 1차반응속도식이 상대적으로 더 일치도가 높았다. 평가된 활성화에너지값(16.6 kJ/mol)과 엔탈피 변화값(100.4 kJ/mol)으로부터 흡착공정이 흡열반응으로 진행됨을 알 수 있었으며, 온도가 올라갈수록 Gibbs 자유에너지 값이 감소하는 경향이 나타났으며, 이에 따라 입상 활성탄에 대한 Acid Black 1의 흡착반응은 온도가 올라갈수록 더 자발성이 높아짐을 확인하였다. 또한 엔트로피 변화 값(338.4 J/mol · K)을 통해 흡착공정이 자발적으로 진행된다는 것을 알 수 있었다. 입상 활성탄에 대한 Acid Black 1의 흡착은 평가된 Gibbs 자유에너지 변화값(-0.794, -3.183, -7.607 kJ/mol)으로부터 다른 흡착제에 의한 염료흡착공정에 못지않게 반응의 수월성이나 자발성측면에서 적용가능성이 충분하다는 것을 확인할 수 있었다.

References

1. M. Koushaa, E. Daneshvara, H. Dopeikara, D. Taghavia, and A. Bhatnagarb, Box-Behnken design optimization of Acid Black 1 dye biosorption by different brown macroalgae, *Chem. Eng. J.*, **179**, 158-168 (2012).
2. A. Bhatnagar and A. K. Jain, A comparative adsorption study with

different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water, *J. Colloid Interface Sci.*, **281**, 49-55 (2005).

3. V. K. Garg, M. Amita, R. Kumar, and R. Gupta, Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste, *Dyes Pigm.*, **63**, 243-250 (2004).
4. E. Hoseinzadeh, A. R. Rahmania, G. Asgari, G. McKay, and R. Dehghanian, Adsorption of Acid Black 1 by using activated carbon prepared from scrap tires Kinetic and equilibrium studies, *J. Sci. Ind. Res.*, **71**, 682-689 (2012).
5. K. Mahapatra, D. S. Ramteke, and L. J. Paliwal, Production of activated carbon from sludge of food processing industry under controlled pyrolysis and its application for methylene blue removal, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **95**, 1-8 (2012).
6. D. Sun, X. Zhang, Y. Wu, and X. Liu, Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on fly ash, *J. Hazard. Mater.*, **181**, 335-342 (2010).
7. M. Sankar, G. Sekaran, S. Sadulla and T. Ramasami, Removal of diazo and triphenylmethane dyes from aqueous solutions through an adsorption process, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **74**, 337-344 (1999).
8. 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).
9. P. C. C. Faria, J. J. M. Órfão, and M. F. R. Pereira, Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, *Water Res.*, **38**, 2043-2052 (2004).
10. J. J. Lee, Equilibrium, kinetics and thermodynamic parameters studies of Acid Yellow 14 using activated carbon, *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(2), 255-261 (2016).
11. C. Saka, BET, TG-DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl₂, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **95**, 21-24 (2012).
12. Y. S. Al-Degs, M. I. El-Barghouthi, A. H. El-Sheikh, and G. M. Walker, Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, *Dyes Pigm.*, **77**, 16-23 (2008).
13. Y. S. Li, C. S. Chiou, and Y. S. Shieh, Adsorption of Acid Black 1 wastewater by basic oxygen furnace slag, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **64**, 659-665 (2000).
14. J. J. Lee, Isotherms, kinetics and thermodynamic parameters studies of new fuchsin dye adsorption on granular activated carbon, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 632-638 (2014).
15. 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).

16. 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).
17. 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).
18. H. Nollet, M. Roels, P. Lutgen, P. Van der Meeren, and W. Verstraete, Removal of PCBs from wastewater using fly ash, *Chemosphere.*, **53**(6), 655-665 (2003).
19. M. J. Jaycock and G. D. Parfitt, *Chemistry of Interfaces*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK (1981).
20. C. Ijabemi, M. Baek, and D. Kim, Monomorilonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, **166**, 538-546 (2009).
21. M. Dorğan, M. Alkan, O. Demirbas, Y. Özdemir, and C. zmetin, Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto spiolite from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.*, **124**, 89-101 (2006).
22. X. Peng, X. Hu, D. Fu, L. Frank, and Y. Lam, Adsorption removal of acid black 1 from aqueous solution using ordered mesoporous carbon, *Appl. Surf. Sci.*, **294**, 71-80 (2014).
23. A. Esmaeli, M. Jokar, M. Kousha, E. Daneshvar, H. Zilouei, and K. Karimi, Acidic dye wastewater treatment onto a marine macroalga, *Nizamuddina zanardini* (Phylum: Ochrophyta), *Chem. Eng. J.*, **217**, 329-336 (2013).
24. E. Daneshvar, M. Kousha, M. S. Sohrabi, A. Khataee, and A. Converti, Biosorption of three acid dyes by the brown macroalga *Stoechospermum marginatum*: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies, *Chem. Eng. J.*, **195**, 297-306 (2012).
25. M. Yazdani, H. Bahrami, and M. Arami, Preparation and characterization of chitosan/feldspar biohybrid as an adsorbent: optimization of adsorption process via response surface modeling chitosan/feldspar, *Sci. World J.*, **2014**, 1-13 (2014).