

활성탄을 이용한 Acid Yellow 14 흡착에 대한 평형, 동역학 및 열역학 파라미터의 연구

이종집†

공주대학교 화학공학부
31080 충남 천안시 서북구 천안대로 1223-24
(2015년 8월 17일 접수, 2015년 10월 26일 수정본 접수, 2015년 11월 3일 채택)

Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameter Studies on Adsorption of Acid Yellow 14 Using Activated Carbon

Jong Jib Lee†

Division of chemical Engineering, Kongju National University, 1223-24, Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan, Chungnam, 31080, Korea
(Received 17 August 2015; Received in revised form 26 October 2015; accepted 3 November 2015)

요 약

활성탄을 사용한 Acid Yellow 14 염료의 흡착 실험은 흡착제의 양, pH, 초기농도, 접촉시간과 온도를 흡착변수로 사용하여 수행하였다. 흡착평형자료는 Langmuir, Freundlich 및 Temkin 등온식을 사용하여 해석하였는데, Freundlich 식이 가장 좋은 일치도를 나타냈다. 평가된 Freundlich 상수($1/n=0.129\sim0.212$)와 Langmuir 분리계수($R_L=0.202\sim0.243$)로부터 활성탄에 의한 Acid Yellow 14의 흡착조작은 적절한 처리방법이 될 수 있음을 알았다. Temkin의 흡착열관련상수(B)는 5.101~9.164 J/mol로 평가되어, 흡착공정이 물리흡착임을 알았다. 흡착속도실험자료를 유사일차반응속도식과 유사이차반응속도식에 적용해 본 결과, 흡착동력학은 유사이차반응속도식에 잘 맞는 것으로 나타났다. Gibbs 자유에너지($-4.81\sim-10.33$ kJ/mol)와 엔탈피(+78.59 kJ/mol)는 흡착이 자발적이고 흡열공정으로 진행된다는 것을 나타낸다.

Abstract – Adsorption experiments of Acid Yellow 14 dye using activated carbon were carried out as function of adsorbent dose, pH, initial concentration, contact time and temperature. The equilibrium adsorption data were analyzed by Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm model. The experimental data were best represented by Freundlich isotherm model. Base on the estimated Freundlich constant ($1/n=0.129\sim0.212$) and Langmuir separation factor ($R_L=0.202\sim0.243$), this process could be employed as effective treatment method. The heat of adsorption of Temkin isotherm model was 5.101~9.164 J/mol indicated that the adsorption process followed a physical adsorption. Adsorption kinetics experimental data were modeled using the pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic equation. It was shown that pseudo-second-order kinetic equation could best describe the adsorption kinetics. Base on the negative Gibbs free energy ($-4.81\sim-10.33$ kJ/mol) and positive enthalpy (+78.59 kJ/mol) indicate that the adsorption is spontaneous and endothermic process.

Key words: Acid Yellow 14, dye adsorption, adsorption kinetic, adsorption, thermodynamic parameter

1. 서 론

흡착은 폐수로부터 색을 제거하는 다양한 정화 기술 중에서도 적은 비용, 간단한 설계, 쉬운 조작으로 오염물질 제거에 효과적인 방법이며 2차 오염물질을 생성하지 않는다[1,2]. 흡착제로는 활성탄, 점토(Clay), 실리카, 제올라이트 등과 같은 물질들이 있으며 수용액 중에 존재하는 저농도의 염료를 제거할 수 있는 가능성에 대해 조

사된 바가 있다[3,4]. 흡착제들 중에서 활성탄은 코코넛 껍질, 유연탄, 톱밥, 대나무, 초분류 등 다양한 원료로부터 만들 수 있으며, 미세한 기공구조, 넓은 비표면적과 큰 흡착 용량의 독특한 특성 때문에 액체와 기체 정화 모두에서 가장 많이 이용된다[5].

본 연구에서는 그동안 지속적으로 해왔던 활성탄을 사용한 염료 흡착 연구의 하나로서 Acid Yellow 계 염료의 일종인 Acid Yellow 14 염료를 대상으로 선정하여 실험하였다.

Acid Yellow계 염료 제거에 대한 선행 연구를 살펴보면 먼저 Ashraf 등[6]은 Acid Yellow 17 염료 제거에 대해 Bio-sorbent인 *Typha Angustata*를 사용하여 흡착실험을 수행했다. pH 2에서 10까지 흡착실험을 수행한 결과 pH 2에서 최고의 흡착율을 나타내었고, 등온흡착평형은 Freundlich 흡착 등온식보다 Langmuir 흡착 등온

†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.

식에 더 적합하다는 것을 보여주었으며, 유사2차반응속도식이 유사1차반응속도식보다 더 잘 맞는다고 확인하였다.

Krishnamoorthy 등[7]이 Acid Yellow 24 염료를 제거하기 위해 Lufa Acutangula Seed Hull (LASH)을 사용하여 흡착실험을 수행하였다. 흡착제의 양이 흡착율에 미치는 영향을 알아보기 위해서 초기농도 100 mg/L에 대해 0.2에서 2.4 mg까지 실험한 결과, 0.2에서 1 mg까지는 흡착율이 서서히 증가했지만, 1에서 2.4 mg까지는 동일한 흡착율(약 92%)을 보여주었다. 그리고 등온흡착평형은 Langmuir, Freundlich, Temkin 흡착 등온식의 상관계수를 비교했을 때, 각각 0.917, 0.999, 0.871 이므로 Freundlich 흡착 등온식이 가장 적합하다고 하였다. 또한 유사 2차반응속도식이 유사1차반응속도식보다 더 적합하다고 보고하였다.

Lun 등[8]은 Acid Yellow 34 염료 제거에 대해 Bio-sorbent인 Silk Sericin을 사용하여 흡착실험을 수행한 결과 흡착평형 관계는 Langmuir 흡착 등온식보다 Freundlich 흡착 등온식에 더 적합했으며, 유사2차반응속도식(Pseudo Second Order Kinetics Model)이 유사1차반응속도식(Pseudo First Order Kinetics Model)보다 더 적합하다고 했다. 그리고 pH 1.5에서 8까지 실험해 본 결과, 흡착율은 pH 1.5에서 가장 높았으며 pH가 높아질수록 흡착율이 낮아지는 것을 확인하였다. Malik [9]은 톱밥과 벚짚으로 만든 활성탄으로 Acid Yellow 36 염료를 흡착하는 실험에서 pH 3에서 흡착이 가장 잘 되고, 흡착평형은 Langmuir와 Freundlich 흡착 등온식에 모두 잘 맞으며, 동력학적 파라미터는 유사1차반응속도식에 일치한다고 하였다. Alkan 등[10]은 Sepiolite를 사용하여 Acid Yellow 49의 흡착실험을 수행한 결과 Langmuir 흡착 등온식보다 Freundlich 흡착 등온식이 더 적합하다고 했다. 그리고 pH 영향을 알아보기 위해 pH 3, 5, 7, 9, 11에서 실험 한 결과, pH 3에서 가장 높은 흡착율을 보였으며, 온도가 올라갈수록 흡착이 잘 된다는 것으로 관찰됐다.

Iqbal 등[11]은 Chitosan을 사용하여 Acid Yellow 73의 흡착실험을 수행한 결과, 흡착평형 관계는 Langmuir 흡착 등온식이 적합했다. 그리고 입자크기가 흡착율에 미치는 영향을 알아보기 위해 0.2, 0.4, 0.6 nm에서 실험한 결과 입자크기가 작아질수록 흡착율이 높아진다는 것을 확인하였다.

이렇듯 다양한 Acid Yellow 염료에 대한 흡착효과에 관한 연구들이 진행되어 왔지만 Acid Yellow 14에 대한 선행연구는 찾기 쉽지 않았다. 따라서 Acid Yellow 14에 대한 흡착실험과 흡착특성에 대한 조사가 필요하다고 판단하였다. 본 연구에서는 활성탄을 흡착제로 사용하여 Acid Yellow 14를 흡착제거하는 과정을 대상으로 활성탄의 양과 pH가 흡착에 미치는 영향을 먼저 조사하고, 등온흡착실험을 통하여 Langmuir와 Freundlich 식의 흡착평형인자를 평가하여 활성탄을 사용한 흡착조작의 유효성을 알아보고 Temkin 식의 파라미터를 해석하여 흡착공정이 물리흡착 또는 화학흡착인지 판단해 보고자 하였다. 흡착속도 실험을 통하여 Acid Yellow 14의 초기농도와 흡착온도 등이 흡착반응에 미치는 영향을 고찰하여 동역

Table 1. Physical properties of activated Carbon

Properties	Unit	Value
Average particle size	mm	1.638
Specific surface area	m ² /g	1,735
Density(at 25 °C)	(g/mL)	0.48
Iodine adsorption value	mg/g	1,000
Methylene blue adsorption value	mL/g	180
ash	%	<10
Hardness	%	90 Min.

학적인 해석과 함께 열역학적 파라미터를 조사하여 흡착반응의 자발성과 흡열 또는 발열 반응인지 해석하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

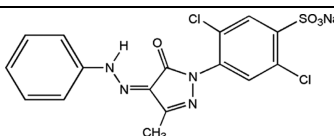
흡착제로 사용한 야자계 입상활성탄(DY Carbon Co.)은 전처리 과정으로 순수로 수회 세척한 후 건조기로 378±1 K에서 12시간 건조한 것을 필요한 양만큼 취하여, 348 K의 순수에 24 시간 동안 침지시킨 후 사용하였다(이하 침지활성탄). 실험에 사용한 활성탄의 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다. Acid yellow 14 (IUPAC명 : Sodium 2,5-dichloro-4-[4,5-dihydro-3-methyl-5-oxo-4-(phenylazo)-1H-pyrazol-1-yl]benzenesulphonate)는 Sigma- Aldrich 사의 시약으로 기본특성은 Table 2와 같다.

2-2. 흡착실험

활성탄의 투입량에 따른 Acid yellow 14의 흡착백분율을 알아보기 위하여, 초기농도 100 mg/mL인 Acid Yellow 14 용액 50 mL에 대하여, 침지활성탄을 50~500 mg(건조기준 질량) 범위에서 각각 다르게 유리병에 넣고, 왕복식 항온진탕기(Jeio Tek, BS-21)에서 298 K, 100 rpm 조건으로 24시간 동안 흡착시킨 후 잔류 농도를 UV-Vis 흡수분광기(Shimadzu, UV-1800)에서 최대흡수파장 408 nm의 흡광도를 측정하여 결정하였다. pH에 의한 흡착의 영향을 알아보기 위하여 Acid Yellow 14 100 mg/L 용액 50 mL를 NaOH와 HCl을 사용하여 각각 pH 3~11로 만든 후 100 mL 유리병에 넣고 같은 조건으로 24시간 항온진탕하였다.

등온흡착실험은 298, 308, 318 K에서 초기농도 100 mg/L인 Acid yellow 14 용액 50 mL에 침지 활성탄을 50~500 mg(이하 건조기준 질량)의 범위에서 각각 유리병에 넣고 왕복식 항온수조(Jeiotec, BS-21)에서 100 rpm의 속도로 24시간 동안 흡착시켰다. 농도별 흡착속도실험은 Acid yellow 14의 초기농도를 50, 100, 150 mg/L로 조정된 상태에서 100 rpm으로 흡착평형에 도달 할 때까지 매시간 별로 여액의 농도를 측정하였다. 등온흡착속도실험은 298, 308, 318 K에서 초기농도 100 mg/L의 Acid yellow 14 용액 50mL에 침

Table 2. Characteristics of Acid Yellow 14

Structural formula	Chemical Formular	M.W. (g/mol)	λ_{max} (nm)	Color index
	C ₁₆ H ₁₁ Cl ₂ N ₄ NaO ₄ S	449.24	408	18960

지활성탄 200 mg을 첨가하여 같은 방법으로 흡착시킨 후 1시간 간격으로 흡착속도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 활성탄 첨가량의 영향

Fig. 1에 침지활성탄의 첨가량에 따른 Acid Yellow 14의 흡착백분율 변화와 흡착제 단위질량당 흡착량을 같이 나타내었다. 그림을 보면 활성탄의 투입량 증가에 따라 Acid Yellow 14의 흡착백분율도 증가하는데, 활성탄의 투입량이 50 mg에서 500 mg으로 증가함에 따라 흡착율은 31.2%에서 99.9%의 흡착율을 나타냈다. 활성탄 단위질량당의 흡착량은 활성탄의 투입량이 50 mg에서 200 mg으로 증가함에 따라 31.2 mg/g에서 22.43 mg으로 완만하게 감소하지만 250~500 mg 구간에서는 기울기가 커져서 18.64 mg/g에서 9.9 mg/g로 빠르게 감소한다. 실험결과에 의하면 활성탄을 500 mg 투입하면 Acid Yellow 14를 99.9% 제거할 수 있다. 그러나 흡착백분율 곡선의 기울기가 200 mg까지 가파른 기울기를 보이지만 그 이후의 기울기가 완만해져서 첨가량 대비 흡착백분율은 감소하는 것으로 나타났으며, 활성탄의 단위질량당 흡착량도 250 mg에서는 20 mg/g 이하로 낮아졌기 때문에 비효율적이라고 판단되어, 흡착백분율과 단위질량당 흡착량을 동시에 고려한 최적첨가량은 89.7%의 흡착백분율을 나타낸 200 mg 임을 알 수 있었다.

3-2. pH의 영향

활성탄을 사용한 Acid Yellow 14의 흡착에 있어서 pH가 흡착에 미치는 영향을 알아내기 위하여 실험한 결과는 Fig. 2와 같이 pH가 낮아질수록 흡착백분율이 증가하는 것으로 나타났다. 최적 pH는 3이었고, 흡착율은 98.7%로 나타났다. 가장 낮은 흡착백분율을 보여준 pH 11은 87.4%로 관찰됐다. 같은 조건에서 완충용액을 사용하지 않았을 때의 흡착백분율이 89.7%임을 감안하면 산성영역인 pH 3~5에서 약 7~10%의 흡착율이 향상된 것을 알 수 있다. 그 이유는 활성탄의 표면은 산성영역에서 양이온을 띄는데, Acid Yellow 14는 해리하여 SO₃⁻, Cl⁻ 등과 같이 음이온 상태로 되므로 산성이 강할수록 정전기적 인력이 강해져서 흡착이 더 잘 되기 때문이다[12].

3-3. 등온흡착평형 해석

3-1-1. Langmuir 등온흡착식

Langmuir는 흡착에너지가 균일한 흡착제 표면에 흡착질이 단분

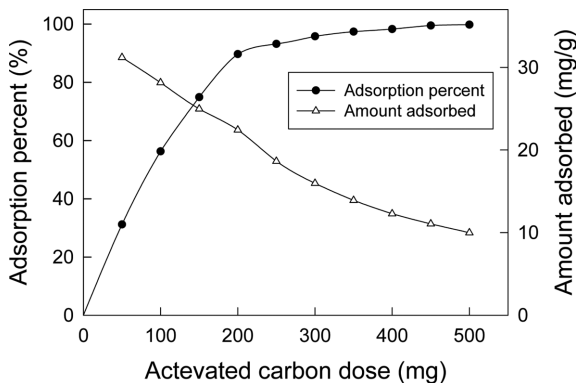


Fig. 1. Effect of carbon dose on adsorption of Acid Yellow 14 (C₀: 100 mg/L, 298 K).

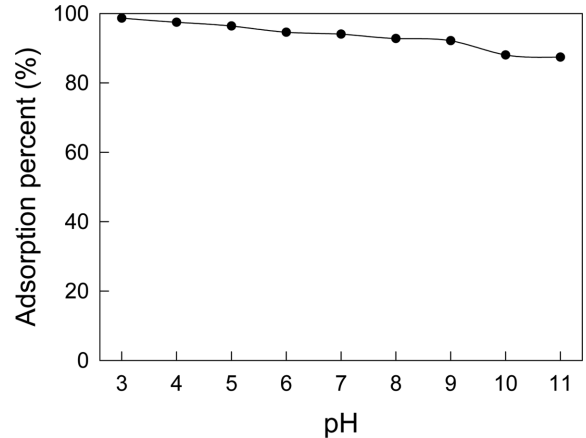


Fig. 2. Effect of pH on adsorption of Acid Yellow 14 (C₀: 100 mg/L, AC: 200 mg, 298 K).

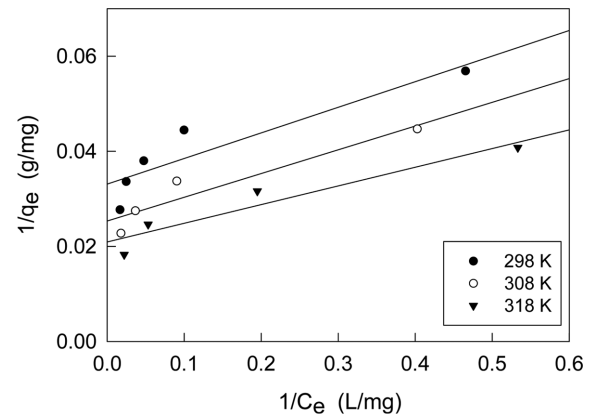


Fig. 3. Langmuir isotherms for adsorption of Acid Yellow 14 onto activated carbon at different temperatures.

자층을 형성하는 것에 의해 흡착이 일어나며 흡착된 분자사이에 상호작용은 없다고 가정하였으며, 다음과 같은 식을 제시하였다.

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

여기서 q_e는 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g), C_e는 흡착질의 평형농도(mg/L), Q₀와 K_L은 이론최대흡착용량과 흡착속도와 관련된 Langmuir 상수이다. Fig. 3과 Table 3을 보면, 온도가 증가하면 Q₀는 30.219, 39.463, 47.816 mg/g으로 증가하였다. 그러나 흡착등온식과 흡착데이터의 일치도를 나타내는 r² 값이 0.913~0.954으로 세가지 등온흡착식 중에서 제일 낮은 것으로 나타나서 흡착메카니즘은 단분자층 흡착이 아닐 가능성이 많다고 판단되었다[12].

Langmuir식은 다음과 같은 무차원 분리계수, R_L을 사용하여 흡착처리의 적합성을 판단해볼 수 있는 특징을 가지고 있다.

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

여기서 무차원 분리계수가 0 < R_L < 1 범위에 있으면 흡착처리가 적합한 경우인데, 298~318 K에서 평가된 R_L은 0.016~0.019로 흡착처리를 효율적으로 할 수 있다는 것을 알 수 있었다[13].

Table 3. Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm constants for adsorption of Acid Yellow 14 on activated Carbon

Isotherms	Parameters	Temperature (K)		
		303	313	323
Langmuir	Q_o (mg/g)	30.219	39.463	47.816
	K_L (L/mg)	0.614	0.504	0.531
	R_L	0.016	0.019	0.018
	r^2	0.913	0.948	0.954
Freundlich	K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	14,548	18.146	20.943
	1/n	0.204	0.214	0.243
	r^2	0.983	0.997	0.994
Temkin	B (J/mol)	5.101	6.742	9.164
	K_T (L/g)	11.008	9.444	6.636
	r^2	0.956	0.985	0.982

3-1-2. Freundlich 등온흡착식

Freundlich는 흡착제의 표면은 불균일한 에너지로 분포되어 있으며, 다분자층으로 흡착이 이루어진다고 판단하여 다음 식을 제시하였다.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \tag{3}$$

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 흡착 강도를 나타낸다. Fig. 4와 Table 3으로부터, r^2 값이 0.983~0.997로 식에 대한 일치도가 가장 높으며, 특히 Langmuir 식보다 아주 높아서 불균일한 에너지에 의해 선택적으로 흡착되며, 주로 다분자층흡착이 일어나는 것으로 판단되었다[12]. 흡착용량(K_F)는 온도가 높아질수록 14,548<18.146<20.943 mg/g 순으로 증가하였다. 본 연구에서 평가된 분리계수(1/n) 값은 0.204~0.243으로 아주 효과적인 흡착조작이 가능한 범위(1/n = 0.1~0.5)에 속한다는 것을 알 수 있었다[14].

3-1-3. Temkin 등온흡착식

이 식은 흡착층 내의 모든 분자에 대해 온도의 함수인 흡착에너지가 표면덮임에 선형적으로 감소한다고 가정하고 있다.

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \tag{4}$$

여기서 $B(=RT/b_T$ J/mol)은 흡착열에 대응하는 상수이고, R 은 기체

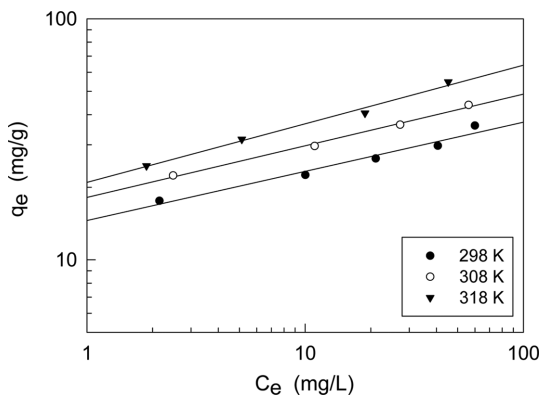


Fig. 4. Freundlich isotherms for adsorption of Acid Yellow 14 onto activated carbon at different temperatures.

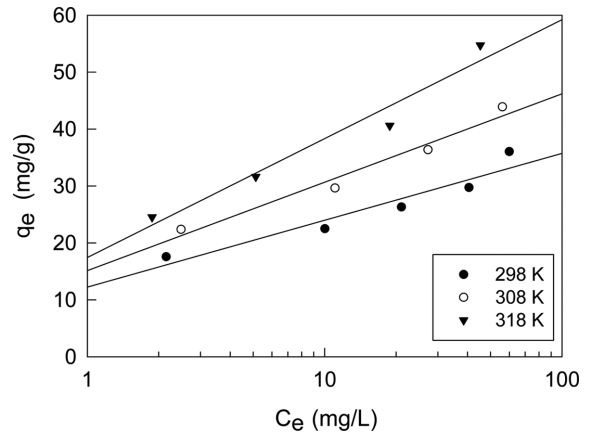


Fig. 5. Temkin isotherms for adsorption of Acid Yellow 14 onto activated carbon at different temperatures.

상수(8.314/mol K), T 는 절대온도(K), b_T 는 Temkin 등온상수, K_T 는 최대결합에너지에 대응하는 평형결합상수(L/g)이다. 흡착열 관련 상수(B)는 흡착공정을 판별하는데 사용되며, $B < 20$ J/mol 이면 물리흡착공정에 속한다. Fig. 5에서 평가된 실험값 들은 $B=5.101\sim 9.164$ J/mol로 물리흡착공정임을 알 수 있었다[15].

3-4. 동력학적 해석

3-4-1. 반응속도식

활성탄에 대한 Acid Yellow 14의 흡착반응을 속도론적으로 살펴 보기 위해 다음과 같은 유사1차반응속도식 (5)과 유사 2차반응속도식 (6)에 적용하여 보았다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{5}$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{6}$$

여기서 q_e 와 q_t 는 각각 평형상태와 t 시간에서 흡착된 Acid Yellow 14의 양(mg/g)이며, k_1 은 유사일차반응속도상수(1/h), k_2 는 유사이차반응속도상수(g/mg h)이다. q_t 는 시간당 흡착량으로 다음 식으로 나타낸다.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{W} \tag{7}$$

농도별 흡착실험에서 얻은 실험값들을 유사일차 반응속도식에 적용한 결과는 Fig. 6에, 유사이차 반응속도식에 적용한 결과는 Fig. 7에 각각 나타냈다. 이들 그래프로부터 속도식의 파라미터 값들을 계산한 결과를 Table 4에 나타냈다. 속도식에 대한 일치도를 나타내는 r^2 값은 유사일차반응속도식(0.889~0.997) 보다 유사이차반응속도식(0.999)이 더 크기때문에 활성탄에 의한 Acid Yellow 14의 흡착공정은 유사이차반응속도식에 더 잘 맞는 것을 알 수 있었다. 또한 계산으로 구한 평형흡착량($q_{e,cal}$) 값과 실험값($q_{e,exp}$)을 비교하여 오차 백분율(error percent)을 구하였다.

$$\text{Error percent} = \frac{q_{e,cal} - q_{e,exp}}{q_{e,exp}} \times 100 \tag{8}$$

Table 4에서 알 수 있듯이 Acid Yellow 14의 초기농도가 10, 20, 30 mg/L일 때 유사일차반응속도식에 의해 계산한 오차율은 각각 75.67%,

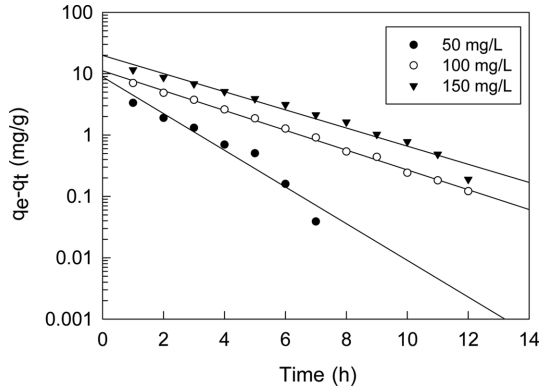


Fig. 6. Pseudo first order kinetics plots for adsorption of Acid Yellow 14 onto activated carbon at different initial concentrations (AC : 200 mg, 298 K).

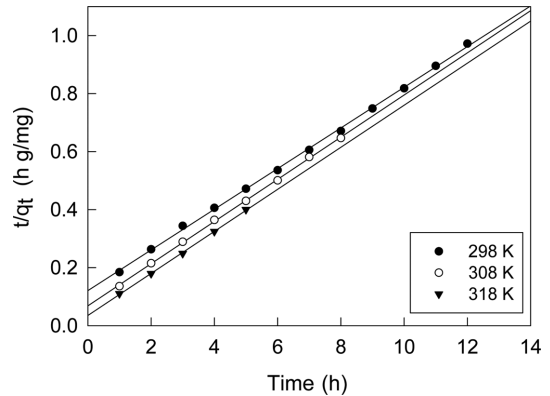


Fig. 8. Pseudo second order kinetics of adsorption of Acid Yellow 14 onto activated carbon at different temperature (AC : 200 mg, C_o : 100 mg/L).

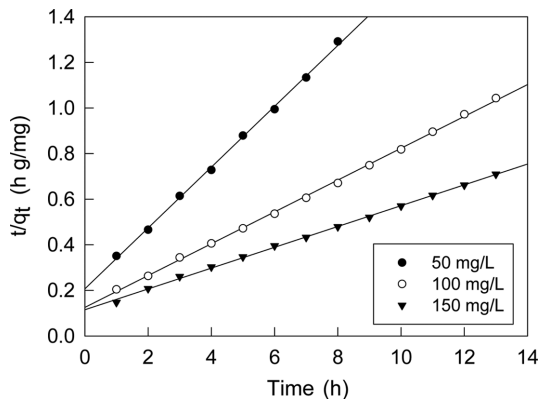


Fig. 7. Pseudo second order kinetics plots for adsorption of Acid Yellow 14 onto activated carbon at different initial concentrations (AC : 200 mg, 298 K).

13.87%, 19.65% 이었고, 유사이차반응속도식에 의해 계산한 평형 흡착량은 14.51%, 10.55%, 8.2%로 나타났다. 따라서 본 실험조건에서는 유사이차반응속도식이 오차율 15% 이내로 더 적합하다는 것을 알 수 있었다.

3-5. 열역학적 해석

흡착공정에 있어서 Gibbs 자유에너지변화(ΔG), 엔탈피변화(ΔH) 및 엔트로피 변화(ΔS)와 같은 열역학적 파라미터 값들은 공정의 자발성을 평가하여 실제적인 공정운전에 필요한 자료로 사용될 수 있다.

Gibbs 자유에너지변화는 다음 식으로 구할 수 있다.

$$\Delta G = -RT \ln K_d \tag{9}$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \tag{10}$$

여기서 K_d 는 분배계수이다. 흡착과정의 엔트로피와 엔탈피는 다음과 같은 Gibbs 자유에너지식으로부터 평가할 수 있다.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{11}$$

Fig. 8은 298, 308, 318 K에서 온도별흡착속도실험 결과를 유사2차 반응속도식에 적용하여 나타낸 것으로 각 반응온도에서의 평형흡착량과 속도상수를 계산한 결과는 Table 5와 같다. 세 가지 온도에서 모두 상관계수(r^2)가 0.999 이상이고, 평형흡착량도 실험값과 오차율 9% 이내여서 유사2차반응속도식에 잘 부합하는 것을 알 수 있다. 또한 반응온도가 증가할수록 평형흡착량이 증가하며 속도상수는 커지며, 온도가 올라갈수록 포인트 수가 줄어드는데 그 이유는 높은 온도에서는 낮은 온도보다 훨씬 빠르게 흡착이 되었기 때문에 흡착 평형에 빨리 도달하였기 때문이다[16].

Table 5에 분배계수 값과 (7)과 (9) 식으로부터 구한 열역학적 파라미터 값들을 종합하여 나타냈다. Gibbs 자유에너지변화값은 흡착온도가 298, 308, 318 K로 증가할수록 $-5.639 > -6.304 > -14.510$ kJ/mol 순으로 작아졌기 때문에 온도가 올라 갈수록 흡착반응의 자발성이 더 높아진다는 것을 알 수 있었다. 또한 활성탄에 의한 Acid

Table 4. Pseudo first order and pseudo second order kinetic model parameters of adsorption of Acid Yellow 14 by activated carbon for different initial concentration 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
50	6.194	10.881	75.67	0.765	0.889	7.093	14.51	0.086	0.999
100	12.463	14.191	13.87	0.372	0.997	11.148	10.55	0.042	0.999
150	18.322	21.923	19.65	0.340	0.969	19.830	8.20	0.018	0.999

Table 5. Pseudo second order kinetic model parameters of Acid Yellow 14 on activated carbon at different temperature at C_o : 100 mg/L

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	12.342	13.263	7.46	0.041	0.999
308	13.817	14.437	4.49	0.077	0.999
318	15.437	16.759	8.56	0.149	0.999

Table 6. Thermodynamic Parameters for Adsorption of Acid Yellow 14 on activated carbon at different Temperature

Temperature (K)	$\ln K_d$	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)
298	2.276		-5.639	
308	2.462	125.3	-6.304	435.4
318	5.488		-14.510	

Yellow 14의 흡착공정은 Gibbs 자유에너지변화값이 일반적인 물리 흡착의 영역인 $\Delta G = -20 \sim 0$ kJ/mol 범위에 속하기 때문에 물리흡착공정으로 진행된다는 것도 확인하였다[17]. 일반적으로 물리흡착은 발열반응으로 진행되는 것으로 알려져 있으나 액상흡착의 고체-유체 간 반응에서는 종종 흡열반응으로 진행될 수 있다고 알려져 있으며, 이와 같은 결과를 나타낸 연구가 다수 있다[15,18,19].

엔트로피 변화값이 양의 값(+435.4 J/mol K)인 것은 활성탄에 대한 Acid Yellow 14의 친화력이 좋아서 흡착이 일어나는 동안 Acid Yellow 14의 주변에 고정되어 있던 물 분자들이 용액 중으로 방출됨으로 인해 고액계면에서 무질서도가 증가함에 따라 전체 흡착시스템의 자유도가 증가함에 따른 결과로 판단된다[20]. 엔탈피 변화값은 양의 값(+125.3 kJ/mol)으로 활성탄에 대한 Acid Yellow 14의 흡착공정이 흡열반응으로 진행되기 때문에 온도증가와 함께 흡착효율도 커진다는 것을 알 수 있었다[19].

4. 결 론

본 연구에서는 아자계 활성탄을 사용하여 Acid Yellow 14 염료를 흡착하는데 필요한 흡착평형과 흡착동역학 및 열역학 파라미터에 대하여 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 활성탄에 의한 Acid Yellow 14 염료의 흡착은 Acid Yellow 14가 해리하여 SO_3^- , Cl^- 등과 같이 음이온 상태로 되므로 활성탄의 표면이 양이온 상태로 되는 산성영역인 pH 3~5에서 약 7~10%의 흡착율이 향상된 것을 알았다.

(2) 등온흡착평형관계를 검토한 결과 Freundlich 식이 Langmuir 식과 Temkin 식 보다 더 잘 맞으며, Freundlich 식의 평가된 $1/n$ 값(0.204~0.243)과 Langmuir 식으로 구한 R_L 값(0.016~0.018)으로 부터 활성탄에 의한 Acid Yellow 14 염료의 흡착조각이 아주 효과적으로 진행 될 수 있다는 것을 알았다. 평가된 Temkin 식의 흡착열관련상수(B)는 5.101~9.164 J/mol 로 물리흡착공정임을 알았다.

(3) 흡착공정에 대한 동력학적 해석을 통해 반응속도식의 적용결과는 유사이차반응속도식이 유사일차반응속도식에 비해 일치도가 높았으며, 계산된 평형흡착량은 실험값과 오차율은 농도별 흡착속도실험에서는 15% 이내였고, 온도별 흡착속도실험에서는 9% 이내로 잘 맞았다.

(4) 활성탄에 대한 Acid Yellow 14 염료의 흡착반응은 온도가 올라갈수록 Gibbs 자유에너지값이 감소하였기 때문에 자발성이 높아지는 것으로 나타났고, 엔탈피 변화는 양수 값(+78.59 kJ/mol)으로 나타나서 흡열반응으로 진행됨을 알았다.

Nomenclature

B : Temkin constant related to heat of sorption (J/mol)
 b_T : Temkin isotherm constant

C_e : equilibrium liquid phase concentration (mg/L)
 C_o : initial liquid phase concentration (mg/L)
 C_t : liquid phase concentration at time t (mg/L)
 ΔG : free energy Gibbs (kJ/mol)
 ΔH : enthalpy (kJ/mol)
 k_1 : rate constant of pseudo first order adsorption (h^{-1})
 k_2 : rate constant of pseudo second order adsorption ($g/mg \cdot h$)
 k_d : adsorption separation factor
 K_F : Freundlich isotherm constant related to adsorption capacity ($(mg/g)(L/mg)^{1/n}$)
 K_L : adsorption energy constant of Langmuir adsorption isotherm (L/mg)
 K_L : adsorption energy constant of Langmuir adsorption isotherm (L/mg)
 K_T : Temkin equilibrium binding constant (L/g)
 n : Freundlich isotherm constant related to adsorption intensity
 q_e : equilibrium solid phase adsorbate concentration (mg/g)
 $q_{e,cal}$: adsorption capacity at equilibrium, determined from pseudo-first-order or pseudo-second-order model (mg/g)
 $q_{e,exp}$: adsorption capacity at equilibrium, determined from the experiment (mg/g)
 q_o : Langmuir constant in relevant to maximum monolayer adsorption capacity (mg/g)
 q_t : amount of adsorption at time t (mg/g)
 R : gas constant (8.314 J/mol K)
 R_L : dimensionless separation factor
 r^2 : correlation coefficient
 ΔS : entropy (J/mol K)
 t : time (h)
 T : absolute temperature (K)
 V : volume of solution (L)
 W : mass of adsorbent (g)

References

- Zhao, X., Ma, S. Q. and Lu, G. Q., "VOC Removal: Comparison of MCM-41 with Hydrophobic Zeolites and Activated Carbon," & *Fuels*, **12**(6), 1051-1504(1998).
- Yoshida, H., Okamoto, A. and Kataoka, T., "Adsorption of Acid Dye on Cross-Linked Chitosan Fibers: Equilibria," *Chem. Eng. Sci.* **48**(12), 2267-2272(1993).
- Fernandes, J., Kiwi, J., Lizama, C. Freer, J., Baeza, J. and Mansilia, H., "Fractoria Experimental Design of Orange II Photocatalytic Discoloration," *J. Photochem. Photobiol.* **A151**, 213-219 (2002).
- Samiey, B. and Toosi, A., "Kinetics and Thermodynamics Adsorption of Congo Red on Cellulose," *Central Eur. J. Chem.*, **8**, 906-912(2010).
- Ismadji, S., Sudaryanto, Y., Hartono, S. B., Setiawan, L. E. K. and Ayucitra, A. "Activated Carbon from Char Obtained from Vacuum Pyrolysis of Teak Sawdust: Pore Structure Development and Characterization," *Bioresour. Technol.* **96**, 1364-1369(2005).
- Ashraf, M. A., Hussain, M., Mahmood, K., Wajid, A., Alias, M.

- Y. Y. and Yusoff, I., "Removal of Acid Yellow-17 Dye from Aqueous Solution Using Eco-Friendly Biosorbent," *Desalin. Water Treat.*, **51**(22-24), 4530-4545(2013).
7. Porselvi, E. and Krishnamoorthy, P., "Removal of Acid Yellow by Agricultural Waste Porselvi E;" *J. Mater. Environ. Sci.*, **5**(2), 408-415(2014).
 8. Lun, Y. K., Fung, L. K., Fong, M. S., Kwong, C. W., Nok, N. T. and Xinqing, C., "Assessment of Sericin Biosorbent for Selective Dye Removal," *Chin. J. Chem. Eng.*, **20**(3), 426-432(2012).
 9. Malik, P. K., "Use of Activated Carbons Prepared from Sawdust and Rice-husk for Adsorption of Acid Dyes: a Case Study of Acid Yellow 36;" *Dye. Pig.*, **56**(3), 239-249(2003).
 10. Alkan, M., Demirbaş, Ö. and Doğan, M., "Removal of Acid Yellow 49 from Aqueous Solution by Adsorption;" *Fresen. Environ. Bull.*, **13**(11a), 1112-1121(2004).
 11. Iqbal, J. Wattoo, F. H., Wattoo, M. H. S, Malik, R., Tirmizi, S. A., Imran, M. and Ghangro, A. B., "Adsorption of Acid Yellow Dye on Flakes of Chitosan Prepared from Fishery Wastes;" *Arab. J. Chem.*, **4**, 389-395(2011).
 12. Ciobanu, G., Harja, M., Rusu, L., Mocanu, A. M. and Luca, C., "Acid Black 72 Dye Adsorption from Aqueous Solution by Hydroxyapatite as Low Cost Adsorbent;" *Korean J. Chem. Eng.*, **31**(6), 1021-1027(2014).
 13. Lee, J. J., "Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Characteristics for Adsorption of Congo Red by Activated Carbon;" *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(1), 1-7(2015).
 14. Durala, M. U., Cavasa, L., Papageorgiou, S. K. and Katsarosc, F. K., "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. 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).
 16. Lee, J. J., "Adsorption Kinetics and Thermodynamics of Adsorption Brilliant Blue FCF Dye onto Coconut Shell Based Activated Carbon;" *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(3), 309-314(2015).
 17. Monika, J., Garg, V. and Kadirvelu, D. K., "Chromium (VI) Removal from Aqueous Solution, Using Sunflower Stem Waste;" *J. Hazard. Mater.*, **162**, 365-372(2009).
 18. Mital, A., "Adsorption Kinetics of Removal of a Toxic Dye, Malachite Green, from Wastewater by Using Hen Feathers;" *J. Hazard. Mater.* **B133**, 196-201(2006).
 19. 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).
 20. Ngah, W. S. W. and Hanafiah, M. A. K. M., "Adsorption of Copper on Rubber (Hevea Brasiliensis) Leaf Powder: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies;" *Biochem. Eng. J.*, **39**, 521-530(2008).