Korean Chem. Eng. Res., 55(4), 514-519 (2017)
https://doi.org/10.9713/kcer.2017.55.4.514
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

활성탄을 이용한 Acid Green 27의 흡착평형, 동역학 및 열역학 파라미터의 연구

이종집†

공주대학교 화학공학부
31080 충청남도 천안시 서북구 천안대로 1223-24
(2017년 2월 10일 접수, 2017년 3월 30일 수정본 접수, 2017년 3월 31일 채택)

Adsorption Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameter Studies of Acid Green 27 Using Activated Carbon

Jong Jib Lee†

Division of chemical Engineering, Kongju National University, 1223-24, Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan, Chungnam, 31080, Korea
(Received 10 February 2017; Received in revised form 30 March 2017; accepted 31 March 2017)

요 약

활성탄을 사용하여 흡착제의 양, pH, 초기농도, 접촉시간과 온도를 흡착변수로 acid green 27 염료의 흡착특성을 조사하였다. 흡착평형자료는 Freundlich와 Langmuir 등온식을 사용하여 해석하였는데, Freundlich 식이 더 좋은 일치도를 나타냈다. 평가된 Freundlich 분리계수(1/n=0.293~0.387)로부터 활성탄에 의한 acid green 27의 흡착조작이 효과적인 처리방법이 될 수 있음을 알았다. 흡착속도실험 결과는 유사이차 반응속도식에 잘 맞았으며, 유사이차속도상수(k_2)값은 acid green 27 초기농도가 증가할수록 감소하였다. 활성화에너지값(10.457 kJ/mol)과 표준엔탈피변화값(76.946 kJ/mol)으로 흡착공정이 물리흡착이고 흡열반응임을 알았다. 298~318 K 범위에서 Gibbs 자유에너지값은 온도가 올라갈수록 감소하였기 때문에 흡착반응은 온도가 올라갈수록 더 자발적으로 일어났다.

Abstract – Adsorption characteristics of acid green 27 dye using activated carbon were investigated as function of adsorbent dose, pH, initial concentration, contact time and temperature. Freundlich isotherm explained adsorption of acid green 27 dye very well and Freundlich separation factors (1/n=0.293~0.387) were found that this process could be employed as effective treatment method. Kinetic studies showed that the kinetic data were well described by the pseudo second-order kinetic model. Pseudo second rate constant (k_2) decreased with the increase in initial acid green 27 concentration. Activation energy (10.457 kJ/mol) and enthalpy (79.946 kJ/mol) indicated that adsorption process was physisorption and endothermic. Since Gibbs free energy decreased with increasing temperature, spontaneity of adsorption reaction increased with increasing temperature in the temperature range of 298 K~318 K.

Key words: Acid Green 27, Dye adsorption, Adsorption kinetic, Adsorption, Thermodynamic parameter

1. 서 론

염색공장의 폐수는 일반적으로 색도로 인한 불쾌감 유발과 각종 염료 성분과 조염제. 호제, 계면활성제 및 휘발성 유기용제 등 유독하고 환경에 해로운 난분해성 물질이 다량 함유되어 있어 폐수처리에 어려움을 가중시키고 있다.

현재 염색폐수의 처리방법에는 전기분해법, 오존산화처리, 응집처리, 생물학적 처리 등 여러 가지 방법이 있지만 대부분 처리 공정이 복잡하고, 비용이 많이 소요되어 경제적으로 효율성이 떨어진다. 활성탄은 미세한 기공구조를 가진 흡착제로 큰 비표면적에 기인한 높은 흡착 용량을 가지고 있기 때문에 이와 같은 문제를 보완하고 유기미세오염물질의 효율적인 제거와 수 처리 과정의 비용을 절감할 수 있어서 액체와 기체 정화 모두에서 가장 많이 이용되고 있다[1-3].

Acid Green (AG) 계 염료는 직물, 머리 염색제 및 화장품에 사용되는 산성 염료인데, 이 염료는 천식 또는 두드러기, 약물과민반응을 일으킬 위험이 있다[4]. 그렇기 때문에 환경으로 배출되기 전에 이 염료를 제거하는 것이 필요하다.

AG계 염료 제거에 대한 선행 연구를 살펴보면 먼저 Hameed 등[5]은 Acid Green 25 (AG 25) 염료를 Palm Ash 로 제거하는 실험에서 평형데이터는 Freundlich 식에 잘 맞고 흡착속도론적으로는 유사일차반응모델, 유사이차반응모델, 입자내확산모델식 중 유사이차반응모델을 잘 따르며 흡열반응이라고 하였다. Jaikumar 등[6]

†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.

은 AG 25 염료를 생물흡착한 실험을 통해 흡착속도론적으로 유사 이차반응모델을 잘 따르며, 평형데이터는 Langmuir 등온식에 잘 맞고 물리흡착, 발열반응이라고 하였으며 Ansari 등[7]은 SD와 SD/CTAB를 흡착제로 AG 25 염료를 제거하는 실험에서 평형데이터는 Langmuir 식에 잘 맞고 흡열반응이라 하였다. Parimalam 등[8]은 Ananas Comosus 잎으로 제조한 활성탄으로 AG 25를 흡착하는 실험을 통해 pH 2에서 최대흡착용량이 182.6 mg/g이며, 흡착과정은 자발적이고 발열반응으로 진행된다고 하였다.

활성탄에 의한 AR 25의 흡착에 대한 연구들은 상당히 진행되었지만 Acid Green 27 (AG 27)에 대한 선행연구는 찾지 못하였다. 따라서 AG 27에 대한 흡착실험과 흡착특성에 대한 조사가 필요하다고 판단하였다. 본 연구에서는 활성탄을 흡착제로 사용하여 AG 27을 흡착제거하는 과정을 대상으로 활성탄의 양과 pH가 흡착에 미치는 영향을 먼저 조사하고, 등온흡착실험을 통하여 Langmuir와 Freundlich 식의 흡착평형인자를 평가하여 활성탄을 사용한 흡착조작의 유효성을 판단해 보고자 하였다. 흡착속도 실험을 통하여 AG 27의 초기농도와 흡착온도 등이 흡착반응에 미치는 영향을 고찰하여 동역학적인 해석과 함께 열역학적 파라미터를 조사하여 흡착반응의 자발성과 흡열 또는 발열 반응인지 해석하였다.

본 연구에서는 활성탄을 흡착제로 사용하여 아직까지 조사한 적이 없는 AG 27 염료를 흡착제거하는 과정을 진행하였다. pH와 염료의 초기농도, 온도를 변수로 두고 Langmuir와 Freundlich 식의 흡착평형인자를 평가하여 흡착제로서 활성탄이 잘 맞는지 알아보고자 하였고, 흡착속도 실험을 통하여 AG 27의 초기농도, 흡착온도 등이 흡착반응에 미치는 영향을 고찰하고, 동력학적 데이터와 열역학적 파라미터를 조사하여 흡착공정을 해석하고자 하였다.

2. 실 험

2-1 실험재료

수증기활성화법으로 제조한 야자계 입상활성탄(DY Carbon Co.)은 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. AG 27은 Sigma-Aldrich 사의 시약으로 기본특성은 Table 2와 같다.

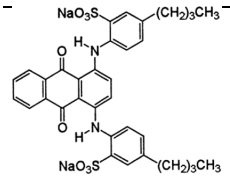
2-2. 흡착실험

활성탄의 투입량에 따른 Acid Green의 흡착백분율을 알아보기 위하여, 초기농도 100 g/mL인 AG 27 용액 50 mL에 대하여, 침지

Table 1. Physical properties of activated Carbon

Properties	Unit	Value
Average particle size	mm	1.638
Specific surface area	m^2/g	1,735
Micropores volume	cm^3/g	0.40
Macropores volume	cm^3/g	0.02
Average pore size	nm	1.63
Density (at 25 °C)	(g/mL)	0.51
Iodine adsorption value	mg/g	1,000
Methylene blue adsorption value	mL/g	180
ash	%	<10
Hardness	%	90 Min.

Table 2. Characteristics of AG 27

Structural formula	Chemical Formular	M.W. (g/mol)	λ_{max} (nm)	Color index
	$C_{16}H_{11}Cl_2N_4NaO_4S$ $C_{34}H_{32}N_2Na_2O_8S_2$	706.74	605	61580

활성탄을 100~1,000 mg(건조기준 질량) 범위에서 각각 다르게 유리병에 넣고, 298 K의 왕복식 항온진탕기(Jeio Tek, BS-21)에서 100 rpm의 속도로 24시간 동안 흡착시킨 후 잔류 농도를 UV-Vis 흡수분광기(Shimadzu, UV-1800)로 측정하여 흡착율을 결정하였다. pH에 의한 흡착실험은 100 mg/L의 AG 27 용액 50 mL를 NaOH와 HCl을 사용하여 각각 pH 3~11로 만든 후 유리병에 넣고 298 K, 100 rpm으로 24시간 진탕하였다.

등온흡착실험은 298, 308, 318 K에서 초기농도 100 mg/L인 AG 27 50 mL에 침지 활성탄을 100~1,000 mg(이하 건조기준질량)의 범위에서 각각 유리병에 취한 다음, 왕복식 항온진탕기에서 100 rpm의 속도로 24시간 동안 흡착시켰다. 농도별 흡착속도실험은 초기농도 50, 100, 150 mg/L인 AG 27 용액 50 mL에 침지활성탄 1,000 mg을 왕복식 항온진탕기에서 흡착평형에 도달 할 때까지 진탕해 주면서 매시간별로 여액의 농도를 측정하였다. 온도별 흡착속도실험은 298, 308, 318 K에서 초기농도 100 mg/L의 AG 27 용액 50mL에 침지활성탄 1,000 mg을 첨가한 후 진탕하면서 흡착시킨 후 1시간 간격으로 흡착속도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 활성탄 첨가량의 영향

Fig. 1에 침지활성탄의 첨가량에 따른 AG 27의 흡착백분율 변화를 나타냈다. 그림을 보면 활성탄의 투입량 증가에 따라 AG 27의 흡착백분율도 증가하는데, 활성탄의 투입량이 100 mg에서 1,000 mg까지 구간에서는 흡착백분율이 2.9%에서 81.2%로 기울기가 큰 직선적 변화를 나타내지만 활성탄의 투입량이 1,100 mg에서 1,500 mg으로 증가함에 따라 83.8% 에서 90.3%로 기울기가 다른 완만한

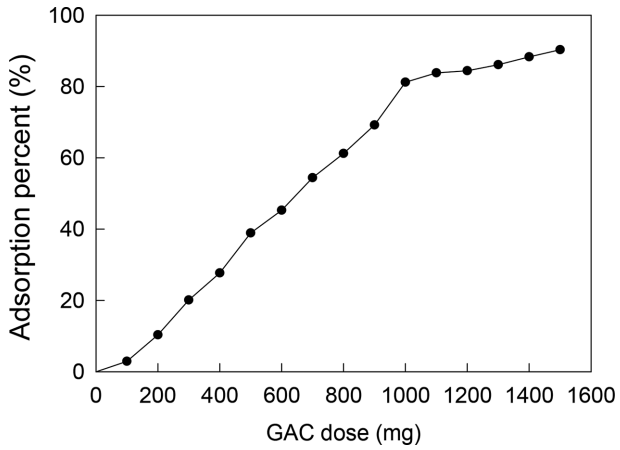


Fig. 1. Effect of carbon dose for adsorption of AR 27 (C_o : 100 mg/L, 298 K).

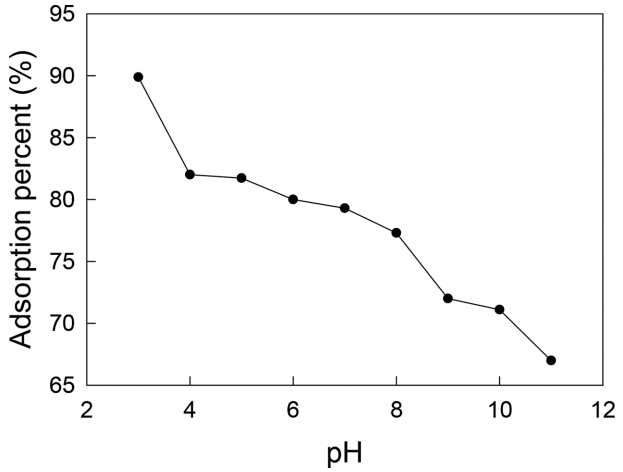


Fig. 2. Effect of pH on adsorption of AR 27 (C_o : 100 mg/L, GAC : 1,000 mg, 298 K).

직선 형태로 흡착백분율이 증가하였다. 염료의 흡착을 효과적으로 진행하기 위해서는 흡착제 단위질량당 염료의 흡착률이 높은 것이 필요하다. 따라서 활성탄의 첨가량이 1,000 mg이 넘으면 첨가량 대비 흡착백분율이 감소하는 것으로 나타난 점을 고려하여 활성탄 투입량을 1,000 mg으로 선정하고 후속 실험을 수행하였다.

3-2. pH의 영향

활성탄을 사용한 AG 27의 흡착에 있어서 pH가 흡착에 미치는 영향을 알아내기 위하여 실험한 결과는 Fig. 2와 같이 pH가 낮은 산성영역에서 흡착백분율이 높은 것으로 나타났으며, pH 3에서 89.9%의 흡착백분율을 나타내었다. pH를 조정하지 않았을 때의 흡착백분율이 81.2%임을 감안하면 산성영역인 pH 3과 4에서 각각 8.7%와 0.8%의 흡착백분율이 향상된 것을 알 수 있었다. 산성영역에서의 흡착백분율이 높은 이유는 Acid Green 27은 물 속에서 해리하여 말단기가 SO_3^-의 음이온 상태가 되는데 반해 활성탄은 산성영역에서 수소 이온을 흡착하여 흡착표면이 양이온성으로 되기 때문에 둘 사이의 정전기적 인력에 의해 흡착한다. 또한 pH가 낮을수록 양이온의 강도가 강하므로 산성이 강할수록 정전기적 인력이 강해져서 흡착이 더 잘 되기 때문이다[9].

3-3. 등온흡착평형 해석

흡착제와 흡착질 사이의 흡착평형관계를 나타내는데 주로 Freundlich와 Langmuir의 등온식이 사용되며 직선화한 방정식은 각각 식 (1)과 식 (2)와 같다.

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

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

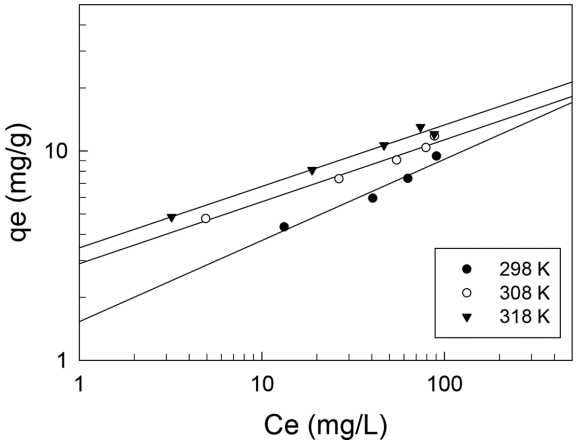


Fig. 3. Freundlich isotherms for adsorption of AR 27 onto activated carbon at different temperatures.

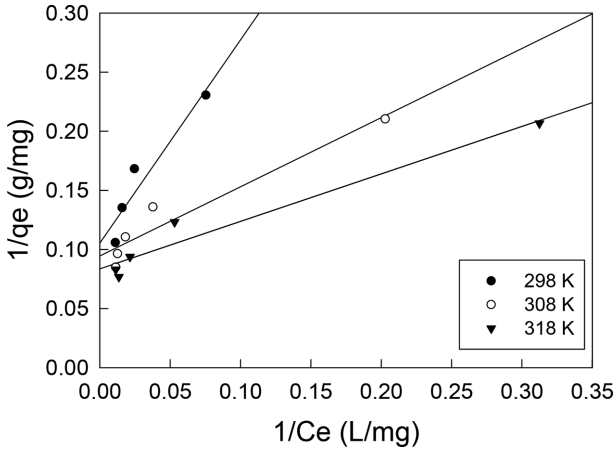


Fig. 4. Langmuir isotherms for adsorption of AR 27 onto activated carbon at different temperatures.

여기서 C_e는 흡착질의 평형농도(mg/L), q_e는 흡착제의 평형흡착량(mg/g)이고, Freundlich 상수인 KF는 흡착제의 흡착용량, n은 흡착강도를 나타내며, Langmuir 상수인 Q_o와 KL은 이론최대흡착용량과 흡착속도를 나타낸다. Fig. 3과 Fig. 4는 각각 Freundlich 흡착등온선과 Langmuir 흡착등온선을 나타낸 것이다.

Table 3에서 식에 대한 정확도를 나타내는 상관계수 r^2 값을 비교해 보면 Freundlich 식은 0.978~0.993이고 Langmuir 식은 0.908~0.955으로 활성탄에 의한 AG 27의 흡착평형관계는 Freundlich 식에 약간 더 잘 맞는 것으로 나타났다. 이것은 활성탄표면의 에너지 분포가 불균일하며, AG 27의 흡착이 다분자층으로 일어날 가능성이 더 높다는 것을 의미한다[10].

온도가 298 K에서 318 K로 증가함에 따라 Freundlich 식의 흡착용량(K_F)와 Langmuir 식의이론최대흡착용량수(Q_o)는 둘 다 1.180< 1.369<1.437, 9.488<10.571<11.962와 같이 커지는 경향을 나타냈

Table 3. Langmuir and Freundlich parameters for adsorption of AG 27 on activated Carbon

Temperature (K)	Langmuir constants			Freundlich constants		
	Q_0 (mg/g)	b (L/mg)	r^2	K_F (mg/g) (L/mg)$^{1/n}$	1/n	r^2
298	9.488	0.061	0.908	1.180	0.387	0.978
308	10.571	0.162	0.930	1.369	0.296	0.990
318	11.962	0.208	0.955	1.437	0.293	0.993

Table 4. Freundlich parameters for adsorption of AG 25 in previous studies

Dye	Adsorbent	K_F	Reference
AG25	APA	1.25	[5]
AG25	SD/CTAB	5.77	[7]
AG25	SD	1.02	[7]

*APA : activated palm ash
**SD/CTAB : sawdust with cationic surfactant of cetyltrimethylammonium bromide
***SD : sawdust

다. 따라서 온도가 올라갈수록 효율적인 흡착조작이 가능하다는 것을 알았다[11]. 활성탄에 의한 AG 27의 흡착조작이 효율적인가를 평가하기 위하여 구한 1/n 값을 보면 0.293~0.387로 가장 효과적인 흡착공정범위인 0.1~0.5에 포함되기 때문에 활성탄에 의한 Acid Green 27의 흡착공정이 효과적인 제거방법이 될 수도 있다는 사실을 알 수 있었다[12].

활성탄에 의한 실제적인 흡착처리를 고려했을 때 Freundlich parameter K_F값은 클수록 좋은데 Table 4에 몇 가지 흡착제에 의한 AG 계 염료의 흡착연구결과로부터 얻은 K_F 값을 나타내었다. 본 실험의 K_F 값은 1.180~1.437 로 활성탄에 의한 AG 27의 흡착능력이 다른 흡착제를 사용한 AG 25와 크게 차이나지 않는 것을 알 수 있었다.

3-4. 동력학적 해석

활성탄에 대한 AG 27의 흡착기구를 찾기 위하여, 농도별 흡착속도실험 결과를 유사일차 반응속도식과 유사이차 반응속도식에 적용하여 보았다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{3}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{4}$$

여기서 q_e와 q_t는 각각 평형상태와 t 시간에서 흡착된 AG 27의 양(mg/g)이며, k_1은 유사일차 반응속도상수(1/h), k_2는 유사이차 반응속도상수(g/mg h)이다. q_t는 시간당 흡착량으로 다음 식으로 나타낸다.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{W} \tag{5}$$

298 K에서 농도별 흡착실험으로부터 얻은 실험값들을 반응속도식에 적용한 결과는 각각 Fig. 5와 Fig. 6과 같으며, 이들 그래프로부터 속도식의 파라미터 값들을 계산한 결과는 Table 5에 나타냈다. 속도식에 대한 일치도를 나타내는 상관계수(r^2) 값은 유사일차 반응속도식(0.956~0.979)>유사이차 반응속도식(0.984~0.995)로 활성탄에 의한 AG 27의 흡착공정은 유사이차 반응속도식이 상대적으로 더 잘 맞음을 알 수 있었다. 그러나 식에 대한 일치도를 확실하게

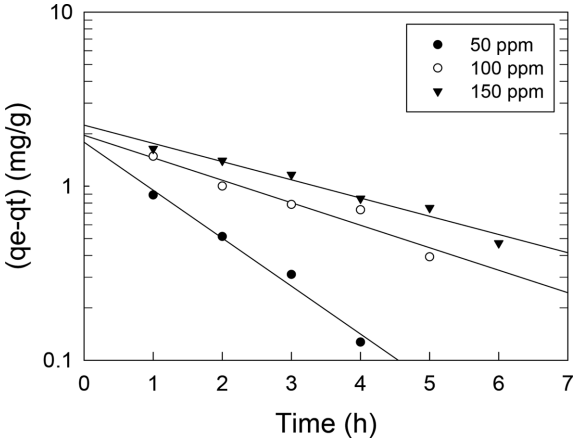


Fig. 5. Pseudo first order kinetics plots for adsorption of AR 27 onto activated carbon at different initial concentrations (GAC: 1,000 mg, 298 K).

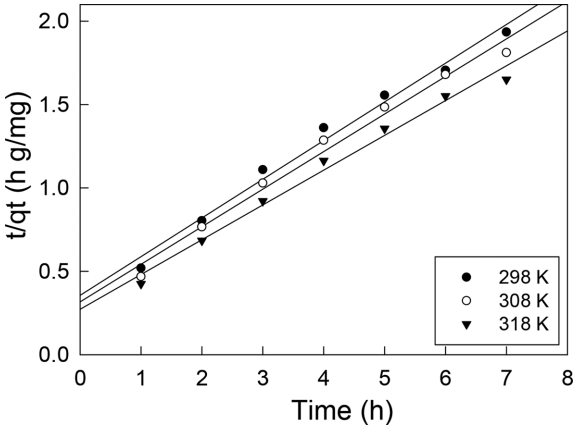


Fig. 6. Pseudo second order kinetics plots for adsorption of AR 27 onto activated carbon at different initial concentrations (GAC : 1,000 mg, 298 K).

판단하려면 평형흡착량($q_{e,cal}$)의 계산값과 실험값($q_{e,exp}$)에 대한 오차백분율(error percent)을 구하여 비교해 볼 필요가 있다.

$$\text{Error percent} = \frac{q_{e,cal} - q_{e,exp}}{q_{e,exp}} \times 100 \tag{6}$$

Table 5에서 알 수 있듯이 AG 27의 초기농도가 50, 100, 150 mg/L일 때 유사일차 반응속도식에 의해 계산한 오차율은 각각 39.49%, 50.84%, 57.97% 이었고, 유사이차 반응속도식에 의해 계산한 평형흡착량은 25.96%, 13.07%, 8.50%로 나타났다. 따라서 본 실험조건에서는 유사이차 반응속도식이 유사일차 반응속도식보다 상대적으로 더 적합하다는 것을 알 수 있었다. 현재 유사이차 반응속도식은 대부분의 흡착제-흡착질 시스템의 실험에서 실험데이터와 잘 맞아서 흡착시스템에서 널리 사용되어 지고 있다[14].

Table 5. Pseudo first order and pseudo second order kinetic model parameters of adsorption of AG 27 on 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)	k_1 (h)	r^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_2 \times 10^3$ (g/mg.h)	r^2
50	1.98	2.762	0.276	0.956	2.494	290.779	0.995
100	3.49	5.249	0.265	0.956	3.946	206.316	0.985
150	4.33	6.840	0.257	0.979	4.698	179.185	0.984

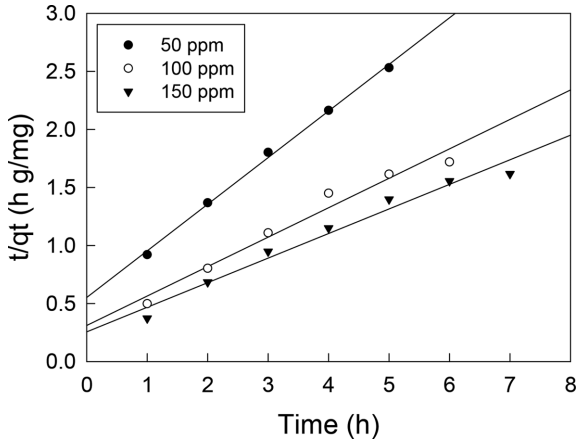


Fig. 7. Pseudo second order kinetics of adsorption of AR 27 onto activated carbon at different temperature (GAC : 1,000 mg, 298 K).

3-5. 열역학적 해석

3-5-1. 온도별 흡착속도실험결과 해석

298, 308, 318 K에서 온도별 흡착속도실험 결과를 유사이차 반응속도식에 적용하여 나타낸 것이 Fig. 7이며, 각 반응온도에서의 평형흡착량과 속도상수를 계산한 결과는 Table 6과 같다. 세 온도에서 상관계수, $r^2 \geqq 0.990$ 이상이고, 평형흡착량도 실험값과 오차율 20%이내(19.00%, 15.13%, 12.50%)의 범위에서 유사이차 반응속도식에 잘 맞는다는 것을 알 수 있다. 또한 흡착공정의 반응온도가 증가할수록 평형 흡착량과 속도상수가 증가하는 것으로 나타났다.

3-5-2. 활성화 에너지

유사이차반응속도상수 k_2는 다음과 같은 Arrhenius형 관계식에 의해 온도의 함수로 나타낼 수 있는데, 아래 식 (7)로부터 흡착반응의 활성화 에너지를 구할 수 있다.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{Ea}{RT} \tag{7}$$

여기서 Ea는 흡착반응의 Arrhenius 활성화에너지(kJ/mol), A는 Arrhenius 인자, R은 기체상수(8.314 J/mol·K), T는 흡착조작온도(K)이다. ln k_2와 1/T의 관계를 나타낸 기울기(E/R)로부터 구한 활성탄에 대한 AG 27의 흡착반응 활성화에너지는 10.457 kJ/mol로, 낮은 활성화에너지(5~40 kJ/mol)영역에 속하므로 물리흡착의 특성을 갖는다는 것을 알 수 있었다[15].

3-5-3. 자유에너지, 엔탈피 및 엔트로피

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. 본 연구에서는 열역학적 파라미터들에 대해서는 아래 식들을 이용하여 구하였다. 흡착과정의 Gibbs 자유에너지와 엔트로피 및 엔탈피는 다음과 같은 관계식을 사용하여 계산할 수 있다.

Table 7. Thermodynamic Parameters for Adsorption of AG 27 on activated carbon at different Temperature

Temperature (K)	ln K_d	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)
298	0.445		−3.052	
308	0.673	79.946	−4.178	27.644
318	1.147		−4.606	

$$\Delta G = -RT\ln K_d \tag{8}$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \tag{9}$$

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R}\frac{1}{T} \tag{10}$$

여기서 K_d는 분배계수이다. Table 7에 분배계수 값과 열역학적 파라미터 값들을 종합하여 나타냈다. 298~318 K에서 Gibbs 자유에너지변화값은 흡착온도가 증가할수록 4.606 > 4.178 > 3.052 kJ/mol 로 작아지는 경향을 나타냈다. 따라서 온도가 올라 갈수록 흡착반응의 자발성도 커진다는 것을 알 수 있었다. 또한 활성탄에 의한 AG 27의 흡착공정의 Gibbs 자유에너지변화값이 일반적인 물리흡착의 영역인 ΔG = −20~0 kJ/mol 범위에 속한다는 것을 확인하였다[16].

Van't Hoff가 제시한 식 (10)으로부터 구한 흡착반응의 엔탈피 변화값이 양은 값(+79.946 kJ/mol)으로 조사되어 활성탄에 대한 AG 27의 흡착공정은 흡열반응으로 진행됨을 알았다[17]. 엔트로피 변화가 양의 값(+27.644 J/mol K)인 것은 AG 27에 대한 활성탄의 친화도와 흡착이 일어나는 동안 고액계면의 무질서도가 증가하는 것이 반영된 결과로 판단된다[18].

4. 결 론

본 연구에서는 야자계 활성탄에 대한 AG 27 염료의 흡착에 있어서 흡착평형과 흡착동역학 및 열역학 파라미터들을 조사하여 얻은 결론은 다음과 같다.

(1) 활성탄에 의한 AG 27 염료의 흡착은 AG 27 이 해리하여 말단기가 SO_3^- 의 음이온 상태가 되기 때문에 활성탄의 표면이 양이온 상태인 산성영역에서 흡착율이 향상되었다.

(2) 등온흡착실험 결과 Freundlich 식이 Langmuir 식보다 더 잘 맞으며, Freundlich 식의 평가된 흡착 상수 1/n 값은 0.293~0.387로 흡착조작이 아주 효과적인 범위인 1/n<0.5에 속하였다.

(3) 흡착속도실험 결과는 AG 27의 초기농도가 증가할수록, 흡착온도가 높을수록 활성탄에 대한 평형흡착량이 증가하는 것으로 나타났다. 반응속도식의 적용결과는 유사이차 반응속도식이 유사일차 반응속도식보다 일치도가 높았으며, 식으로부터 계산된 평형흡

Table 6. Pseudo second order kinetic model parameters of AG 27 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	3.620	4.308	19.00	0.151	0.990
308	3.860	4.444	15.10	0.158	0.990
318	4.240	4.770	12.50	0.165	0.992

착량과 실험값 사이의 오차율도 더 작았다.

(4) 활성탄에 대한 AG 27 염료의 흡착반응에서 평가된 활성화에너지값(10.457 kJ/mol)과 엔탈피변화값(76.946 kJ/mol)으로부터 흡착공정이 물리흡착 및 흡열반응임을 알았다. 298 K~318 K 범위에서 Gibbs 자유에너지값은 온도가 올라갈수록 작아졌기 때문에 흡착반응은 온도가 증가할수록 자발성이 더 높아졌다.

Nomenclature

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 : Gibbs free energy [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·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]
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^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

1. Robinson, T., Chandran, B. and Nigam, P., "Removal of Dyes from a Synthetic Textile Dye Effluent by Biosorption on Apple Pomace and Wheat Straw," *Water Res.* **36**, 2824-2830(2002).
2. Qi, J., Li, Z., Guo, Y. and Xu, H., "Adsorption of Phenolic Compounds on Micro- and Mesoporous Rice Husk-Based Active Carbons," *Mater. Chem. Phys.* **87**, 96-101(2004).
3. Attia, A. A., Girgis, B. S. and Fathy, N. A., "Removal of Methylene Blue by Carbons Derived from Peach Stones by H_3PO_4 Activation: Batch and Column Studies," *Dyes Pigments,* **76**, 282-289(2008).
4. Secula, M. S., Cagnon, B., Creţtescu, I., Diaconu, M. and Petrescu, S., "Removal of an Acid Dye from Aqueous Solutions by Adsorption on a Commercial Granular Activated Carbon: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Study," *St. Cerc. St. CICBIA,* **12**(4), 307-322(2011).
5. Hammed, B. H., Ahmad, A. A. and Aziz, N., "Isotherms, Kinetics and Thermodynamics of Acid Dye Adsorption on Activated Palm Ash," *Chem. Eng. J.* **133**, 195-203(2007).
6. Jailkumar, V., "Effect of Biosorption Parameters Kinetics Isotherm and Thermodynamics for Acid Green dye Biosorption from Aqueous Solution by Brewery Waste," *Int'l. J. Chem.* **1**, 1 (2009).
7. Ansari, R. and Seyghali, B., "Application of Wood Sawdust Modified with Cationic Surfatants for Efficient Removal of Acidic Dyes from Aqueous Solutions: Kinetic and Themodynamic Studies," *Eur. Chem. Bull.*, **2**, 499-506(2013).
8. R. Parimalam, Raj, V., and Sivakumar, P., "Removal of Acid Green 25 from Aqueous Solution by Adsorption, *J. Chem*., **9**(4), 1683-1698(2012).
9. 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).
10. Lee, J. J., "Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Characteristics for Adsorption of Congo Red by Activated Carbon," *Korean Chem. Eng. Res.,* **53**(1), 64-70(2015).
11. 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).
12. Durala, M. U., Cavasa, L., Papageorgiouc, 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).
13. Lee, J. J., "Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameter Studies on Adsorption of Acid Yellow 14 Using Activated Carbon," *Korean Chem. Eng. Res.,* **54**(2), 255-261(2016).
14. Vargas, A. M. M., Cazetta, A. L., Martins, A. C., Moraes, J. C. G., Garcia, E. E., Gauze, G. F., Costa, W. F., and Almedia, V. C., "Kinetics and Equilibrium Studies : Adsorption of Food Dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on Acitivated Carbon from Flamboyant Pods," *Chem. Eng. J*., **181-182**, 243-250(2012).
15. 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).
16. 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).
17. 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).
18. Peng, X. HU, X. Fu, D. and Lam, F. L. Y., "Adsorption Removal of Acid Black 1 from Aqueous Solution Using Ordered Mesoporous Carbon," *Appl. Surf. Sci*., **294**, 71-80(2014).