

입상 활성탄에 의한 Murexide의 흡착 평형, 동역학 및 열역학 파라미터에 관한 연구

이종집*

공주대학교 화학공학부
31080 충남 천안시 서북구 천안대로 1223-24

(2019년 2월 1일 접수; 2019년 2월 16일 채택)

Study on Adsorption Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of Murexide by Activated Carbon

Jong-Jib Lee*

Department of Chemical Engineering, Kongju National University,
1223-24 Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungnam 31080, Korea

(Received for review February 1, 2019; Accepted February 16, 2019)

요 약

입상 활성탄에 의한 murexide 흡착의 평형, 동역학 및 열역학 파라미터들에 대해 조사하였다. 실험은 흡착제의 양, 염료의 초기농도, 접촉시간과 온도를 변수로 하여 회분식 실험으로 진행하였다. 등온흡착평형관계는 293 ~ 313 K의 범위에서 Freundlich 식에 가장 잘 적용되었으며, Langmuir 식의 분리계수 R_L 과 Freundlich 식의 분리계수 β 로부터 입상 활성탄에 의한 murexide의 흡착조작이 적절한 처리방법이 될 수 있다는 것을 알았다. 또한 Dubinin-Radushkevich 식에서 얻은 흡착에너지(E)로부터 물리흡착공정임을 알 수 있었다. 흡착공정에 대한 동역학적 해석을 통해 반응속도식의 적용 결과는 유사이차 반응식이 유사일차반응식보다 일치도가 높은 것으로 나타났다. Gibbs 자유에너지 변화(-0.1096 ~ -10.5348 kJ mol⁻¹), 엔탈피 변화(+151.29 kJ mol⁻¹)을 통해 흡착공정이 자발적 공정 및 흡열과정으로 진행되었음을 알 수 있었다. 또한 Gibbs 자유에너지 변화는 온도가 올라갈수록 감소하였기 때문에 입상 활성탄에 의한 murexide의 흡착반응은 온도가 올라갈수록 자발성이 높아졌다. 엔트로피 변화(512.4 J mol⁻¹ K⁻¹)는 활성탄에 의한 murexide의 흡착반응이 일어나는 동안 고-액 계면에서 무질서도가 증가함을 나타냈다.

주제어 : 뮤렉사이드, 활성탄, 흡착, 흡착평형, 흡착동역학

Abstract : The equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of murexide by granular activated carbon were investigated. The experiment was carried out by batch experiment with the variables of the amount of the adsorbent, the initial concentration of the dye, the contact time and the temperature. The isothermal adsorption equilibrium was best applied to the Freundlich equation in the range of 293 ~ 313 K. From the separation factor (β) of Freundlich equation, it was found that adsorption of murexide by granular activated carbon could be the appropriate treatment method. The adsorption energy (E) obtained from the Dubinin-Radushkevich equation shows that the adsorption process is a physical adsorption process. From the kinetic analysis of the adsorption process, pseudo second order model is more consistent than pseudo first order model. It was found that the adsorption process proceeded to a spontaneous process and an endothermic process through Gibbs free energy change (-0.1096 ~ -10.5348 kJ mol⁻¹) and enthalpy change (+151.29 kJ mol⁻¹). In addition, since the Gibbs free energy change decreased with increasing temperature, adsorption reaction of murexide by granular activated carbon increased spontaneously with increasing temperature. The entropy change (147.62 J mol⁻¹ K⁻¹) represented the increasing of randomness at the solid-solution interface during the adsorption reaction of murexide by activated carbon.

Keywords : Murexide, Activated carbon, Adsorption, Adsorption equilibrium, Adsorption kinetic

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jjlee@kongju.ac.kr; Tel: +82-41-521-9357; Fax: +82-41-555-3353

doi: 10.7464/ksct.2019.25.1.056 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

1. 서론

Murexide (C₈H₈N₆O₆)는 적자색의 결정으로 녹색 광택을 띠고 있다. 직물 염색의 염료로 사용되며, 복합적정(complexometric titration)에서는 Ca, Cu, Ni, Co 등 각종 금속 이온의 지시약으로 광범위하게 사용된다. 금속과 결합하면 붉은 색을 띠고 금속이온이 떨어져 나가면 푸른색을 띤다. 시간가중평균노출기준(TWA) 5 mg L⁻¹로 통제되고 있는 유해물질이다. 노출되거나 닿으면 눈 자극, 피부자극, 점막 및 호흡기 손상을 초래한다. 생물에 대한 축적은 낮지만 유동성이 높고, 수/토양에 대한 환경독성이 높다[1,2].

Murexide가 함유된 폐수가 방출되면 유색 폐수에 의한 인체 유해성 문제와 환경오염 문제 등이 있다. 대부분 유색폐수의 색도는 미관상 불쾌할 뿐만 아니라, 수중의 일광투과를 막아 탄소동화작용을 저해함으로써 수질 생태계에 영향을 미치며, 미생물에 의한 자연정화작용을 방해하여 하천의 오염도를 증가시킬 우려가 있다[3].

유색 폐수발생량 및 폐수 특성 면에서 우리나라의 대표적인 오염산업으로 분류되는 염색공업 관련 업체는 총 폐수배출업체 중 약 6%를 차지하고 있고, 폐수배출량은 약 4.5%를 차지하고 있으나 오염부하량은 전체의 약 24%를 차지하고 있어 공공수역에 미치는 영향은 매우 크다고 할 수 있다[4]. 최근에는 배출기준의 강화로 인해 수질 기준을 만족시키는 것 외에 유색폐수가 안고 있는 가장 큰 문제점인 폐수의 색도 제거가 큰 관심을 끌고 있다[5]. 흡착공정은 적절한 처리시설 운영 및 관리, 폐수의 양과 질의 변동에 대한 대응 면에서 기존의 방법보다 훨씬 효율적으로 물속에서 안정한 형태로 존재하는 오염물질을 제거해낼 수 있다고 알려져 있다. 그 중에서도 활성탄을 이용한 흡착법은 설비비용이 적게 들고 조작성이 간단하여 경제적이다[6]. 활성탄은 수분의 영향을 적게 받고 높은 흡착능을 가지고 있으며 재생이 쉬운 장점이 있는 등 많은 장점이 있다. 또한, 활성탄의 물리적, 표면 화학적 특성은 산화 과정, 열처리 및 함침 등의 과정을 통해 흡착에 중요한 역할을 하는 산소의 양, 표면의 질소 기능기를 목적에 맞게 바꿀 수 있는 장점이 있다[7].

이와 같이 유해작용이 있는 murexide의 흡착 제거에 대한 선행연구로 Davoodi et al. [8]이 섬유산업 폐수 처리에서 활성탄에 산화주석 나노 입자를 흡착시킨 흡착제를 만들어 murexide의 흡착특성을 조사하였다. 그 결과 Langmuir 등온흡착식이 실험데이터에 가장 적합한 모델이라는 것을 알았고, 엔탈피, 엔트로피, 활성화 에너지를 통해 murexide의 흡착은 자발적이고 흡열반응이라는 것을 발견하였다. Ishaq et al. [9]은 석류나무껍질을 수용액으로부터 murexide가 흡착되는 것을 실온에서 조사하였다. 석류나무껍질을 HNO₃로 처리하면 탄소 함량이 52 wt%에서 42 wt%로 감소하고 산소 함량은 44 wt%에서 52 wt%로 증가했다. HNO₃로 처리한 석류 나무껍질은 표면 거칠기가 증가하여 미처리 된 석류 나무껍질(0.73 mg g⁻¹)과 비교하여 다량의 murexide (1.7 mg g⁻¹)를 흡착했다. 흡착 시간이 증가함에 따라 수용액으로부터 murexide 염료의 흡착이 증가하고 30분의 흡착 시간 후에 평형에 도달하였으

며 낮은 pH가 수용액으로부터 murexide를 제거하는데 유리하다고 보고하였다[9].

그러나 활성탄을 단독으로 사용하여 murexide의 흡착에 대한 흡착공정을 해석한 연구는 보고된 바가 없기 때문에 이에 대한 연구가 필요하다고 판단하였다. 본 연구는 야자각계 입상 활성탄을 이용한 murexide 등온흡착실험을 통해 Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich 및 Elovich 등온흡착식을 사용해 각각의 파라미터를 조사하여 흡착처리의 적합성을 평가해 보고자 하였다. 또한, 입상 활성탄을 이용한 murexide 흡착속도실험을 통해 유사일차반응식과 유사이차반응식을 사용하여 초기농도, 흡착온도 등의 변수가 흡착반응에 미치는 영향을 알아보았다. 동역학 파라미터를 분석하여 흡착과정에 대한 해석과 반응속도식의 일치 여부를 고찰해보았고, 온도별 흡착속도실험으로부터 엔탈피 변화, 엔트로피 변화, Gibbs 자유에너지 변화 등의 열역학 파라미터를 분석하고 흡착특성을 파악하여 흡착공정에 대한 자료를 얻고자 하였다.

2. 실험

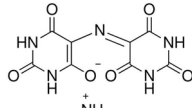
2.1. 실험 재료

본 실험에서는 흡착제로 ㈜동양탄소에서 야자각을 원료로 하여 제조한 야자각계 입상 활성탄을 사용하였으며 Table 1에 물리적 특성을 나타내었다. Murexide는 Sigma Aldrich사의 시약을 사용하였으며 구조와 특성은 Table 2에 나타내었다 [11]. Murexide 수용액은 증류수와 미량의 NaOH를 이용하여 1000 mg L⁻¹의 용액을 제조한 후 어두운 곳에 보관해놓고 필요에 따라 희석해가며 사용하였다. 흡착질인 murexide 용액의 농도를 분석하기 위하여 자외선/가시광선 흡수분광계(UV-Visible spectrophotometer, Shimadzu, UV-1800)를 사용하여 고유최대 흡수파장 523 nm에서 검량선을 구하여 분석하였다.

Table 1. Physical properties of granular activated carbon

Properties	Unit	Value
Average particle size	mm	1.638
Specific surface area	m ² g ⁻¹	1.578
Density (at 25 °C)	(g mL ⁻¹)	0.48 ~ 0.55
Iodine adsorption value	mg g ⁻¹	1,172
Methylene blue adsorption value	mL g ⁻¹	192
ash	%	<10
Hardness	>90	%

Table 2. Identification of murexide

Structure	M. W.	Color index	CAS No.	Soubility	λ _{max}
	284.19	56085	3051-09-0	soluble in NaOH	523 nm

2.2. 회분식 흡착평형실험

등온 흡착실험은 murexide 용액을 50 ~ 500 mg L⁻¹의 범위에서 50 mg L⁻¹ 단위로 100 mL 씩 제조하여 각각의 광구병에 넣고 500 mg으로 고정시킨 입상 활성탄을 각각의 광구병에 첨가하였다. 이것을 100 rpm의 왕복식 항온진탕기에서 온도를 293, 303, 313 K로 다르게 조절하며 24시간 동안 흡착하였다. 24시간이 지난 후에 모든 광구병을 꺼내고 각각의 광구병 안에 있는 용액을 여과, 분리하여 여액 중에 남아 있는 murexide 용액의 농도를 UV-Vis 분광기(UV-1800, Shimadzu)에서 흡광도를 측정하여 결과를 분석하였다. 흡착동력학 실험에서 온도별 흡착속도실험은 초기농도 100, 200, 300 mg L⁻¹의 murexide 용액 100 mL가 담긴 각각의 광구병에 입상 활성탄 500 mg을 넣고 303 K, 100 rpm의 왕복식 항온진탕기에서 흡착시키면서 흡착평형이 이루어질 때까지 1시간 단위로 자외선/가시광선 흡수분광계를 이용하여 고유최대흡수파장 523 nm에서 흡광도를 측정하였다. 온도별 흡착속도실험은 초기농도 300 mg L⁻¹의 murexide 용액 100 mL가 담긴 광구병에 입상 활성탄 500 mg을 넣고 온도를 293, 303, 313 K으로 변화시키며 100 rpm의 왕복식 항온진탕기에서 흡착시키면서 흡착평형이 이루어질 때까지 1시간 단위로 흡광도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 등온흡착평형 해석

흡착평형상태에서 활성탄에 흡착된 평형흡착량 q_e (mg g⁻¹)은 다음 Equation (1)에서 구할 수 있다.

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

Equation (1)에서 C_o 와 C_e (mg L⁻¹)는 각각 염료의 초기 및 평형 농도, V 는 염료 용액의 부피(L), W 는 흡착제의 질량 (g)이다.

3.1.1. Langmuir 등온흡착식

Langmuir 등온흡착식은 균일한 표면에서 일정한 흡착점(site)에 단층흡착(monolayer adsorption)이 된다는 것 즉, 한 흡착점에서는 한 분자만 흡착되며 흡착된 분자는 고정되어 있다는 것을 가정하였으며 다음과 같은 직선식으로 나타낼 수 있다.

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

여기서 q_e 는 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양(mg g⁻¹), C_e 는 흡착질의 평형농도(mg L⁻¹), Q_o 와 K_L 은 단일층 흡착시 이론최대흡착용량과 흡착속도와 관련된 Langmuir 상수이다. Figure 1과 Table 3을 보면, 온도가 293, 303, 313 K일 때, 이론 최대흡착용량, Q_o 는 각각 76.63, 94.34, 94.89 mg g⁻¹로 온도가 증가할수록 커졌고, K_L 은 각각 0.024, 0.023, 0.029 L/mg이었

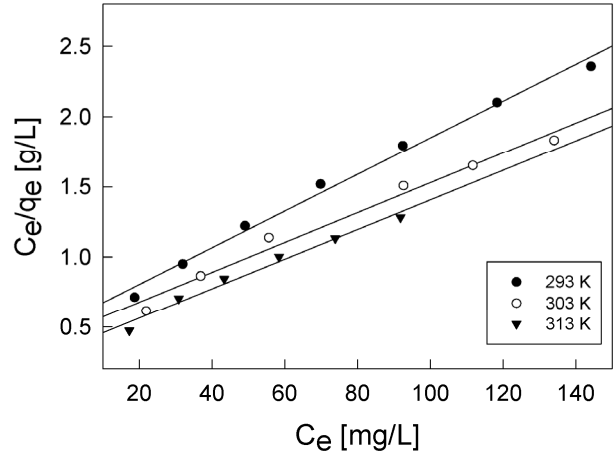


Figure 1. Langmuir Isotherms for murexide adsorption on activated carbon at different temperatures.

Table 3. Langmuir, Freundlich, and Dubinin-Radushkevich isotherm constants for adsorption of murexide on activated Carbon

Isotherms	Parameters	Temperature (K)		
		293	303	313
Langmuir	Q_o (mg g ⁻¹)	76.63	94.34	94.89
	K_L (L mg ⁻¹)	0.024	0.023	0.029
	R_L	0.194	0.197	0.159
	r^2	0.992	0.982	0.981
Freundlich	K_F (mg g ⁻¹) (L g ⁻¹) ^β	7.98	12.26	13.54
	$β$	0.412	0.351	0.359
	r^2	0.998	0.989	0.985
Dubinin-Radushkevich	q_D (mg g ⁻¹)	67.42	75.38	86.20
	$K_{ad} \times 10^4$ (mol J ⁻¹) ²	3.40	2.32	2.08
	E (kJ mol ⁻¹)	0.037	0.046	0.049
	r^2	0.929	0.915	0.958

다. 상관계수 r^2 값은 각각 0.992, 0.982, 0.981인 것으로 보아 흡착데이터는 Langmuir 식에 잘 맞는 것으로 나타났다.

Langmuir 등온흡착식 흡착공정에서는 다음 식으로 정의되는 분리계수 또는 평형계수로 부르는 무차원 상수 R_L 을 이용하여 등온선의 모양이 흡착에 적합하지 부적합한지 구분할 수 있다.

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

이때, $R_L = 0$ 이면 비가역(irreversible), $0 < R_L < 1$ 이면 적합, $R_L = 1$ 이면 선형(linear) 그리고 $R_L > 1$ 이면 부적합하다고 알려져 있다[10]. 실험으로부터 얻어진 R_L 값은 293, 303, 313 K에서 각각 0.194, 0.197, 0.159로 입상 활성탄에 의한 murexide의 흡착공정이 적합하다는 것을 알 수 있었다.

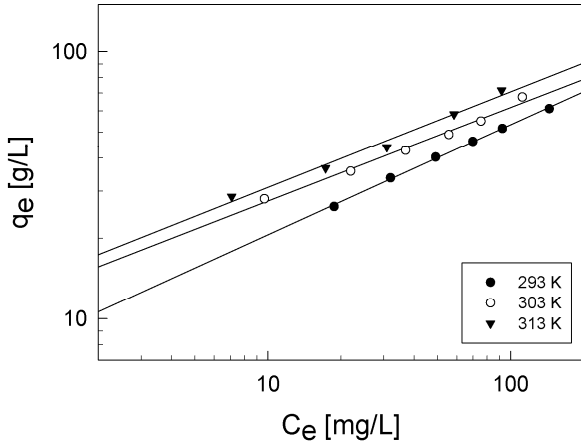


Figure 2. Freundlich Isotherms for murexide adsorption on activated carbon at different temperatures.

3.1.2. Freundlich 등온흡착식

Freundlich는 다양한 흡착점과 다층흡착을 가정하고 있으며, 다음 식을 제시하였다.

$$\log q_e = \log K_F + \beta \log C_e \quad (4)$$

위 식에서 C_e 는 흡착질의 평형농도(mg L^{-1}), q_e 는 흡착제의 평형흡착량(mg g^{-1})이고 K_F 는 흡착제의 흡착용량, n 은 흡착강도를 나타내는 Freundlich 상수이다. Figure 2와 Table 3을 보면 상관계수 r^2 값은 각각 0.998, 0.989, 0.985로 입상 활성탄에 의한 murexide의 흡착공정이 적합하다는 것을 알 수 있었다. 흡착용량계수 K_F 는 흡착제의 흡착능에 대한 척도로서 크면 클수록 흡착능이 양호함을 의미하는데, 온도가 증가할수록 $7.98 < 12.26 < 13.54$ 순으로 증가하였다. 흡착조작의 적합성을 나타내는 분리계수(β) 값은 0 ~ 1 범위이면 흡착공정이 적합하다는 것을 나타내며, 0.1 ~ 0.5 범위이면 흡착이 잘 일어나서 특별히 우수한 흡착조작이 가능하다고 하였다. 실험으로부터 얻은 분리계수 값들은 각각 0.412, 0.351, 0.359로 아주 효과적인 흡착조작이 가능한 영역에 속하는 것을 알 수 있었다[11].

3.1.3. Dubinin-Radushkevich 등온흡착식

Dubinin-Radushkevich 식은 흡착에너지의 불균일도와 흡착제의 기공특성을 추론하기 위해 응용한다. 이 식을 통해 흡착에너지와 그 에너지로부터 흡착공정이 물리흡착인지 화학흡착인지 알 수 있다[12].

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

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

여기서 q_D 는 이론포화용량(mg g^{-1}), K_{DR} 은 흡착질 1 몰당 평균 흡착자유에너지($\text{mol}^2 \text{J}^2$), R 은 기체상수($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$),

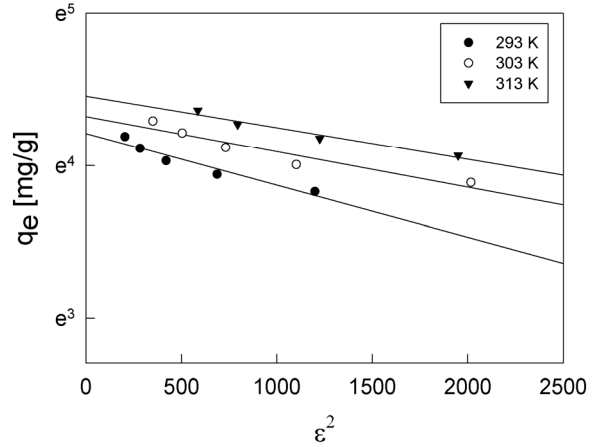


Figure 3. Dubinin-Radushkevich Isotherms for murexide adsorption on activated carbon at different temperatures.

T 는 절대온도(K)이다. 흡착에너지(kJ mol^{-1})는 다음 식으로 계산할 수 있다.

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

Figure 3과 Table 3에서 r^2 값이 0.915 ~ 0.958로 비교적 식에 대한 일치도가 좋은 것을 알 수 있고, 온도가 올라갈수록 q_D 가 $67.42 < 75.38 < 86.20 \text{ mg g}^{-1}$ 으로 증가하는 경향을 나타내고 있다. Equation (6)에 의해 흡착에너지 값은 $E = 0.037 \sim 0.049 \text{ kJ mol}^{-1}$ 로 평가되었기 때문에 이 흡착 공정은 선행 연구에서 제시한 $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 에 해당하므로 물리흡착공정에 속하는 것을 알 수 있었다[13].

3.2. 동력학적 해석

3.2.1. 반응속도식

유사일차반응식(pseudo first order model)은 흡착제와 흡착질간의 반응속도와 평형상태의 흡착량의 관계를 밝히기 위해 경험적으로 제시되었고, 유사이차반응식(pseudo second order model)은 고체상의 흡착평형능력을 바탕으로 하고 있으며 각각 다음과 같이 주어진다.

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

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

여기서 q_e 와 q_t 는 각각 평형상태와 t 시간에서 흡착된 CBBG의 양(mg g^{-1})이며, k_1 은 유사일차반응속도상수(h^{-1}), k_2 는 유사이차반응속도상수($\text{g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)이다. q_t 는 시간당 흡착량으로 다음 식으로 계산할 수 있다.

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

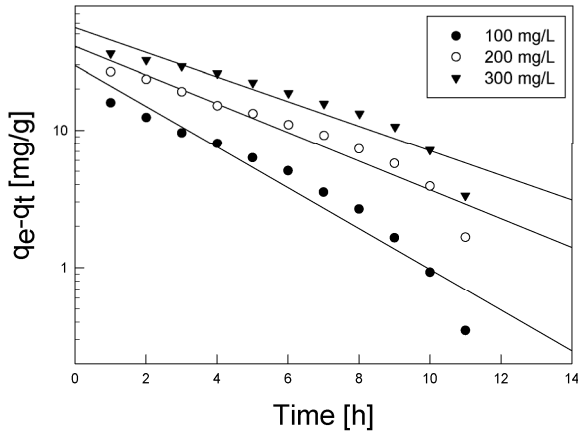


Figure 4. Pseudo first order kinetics plots for murexide adsorption on activated carbon at different initial concentrations and 293 K.

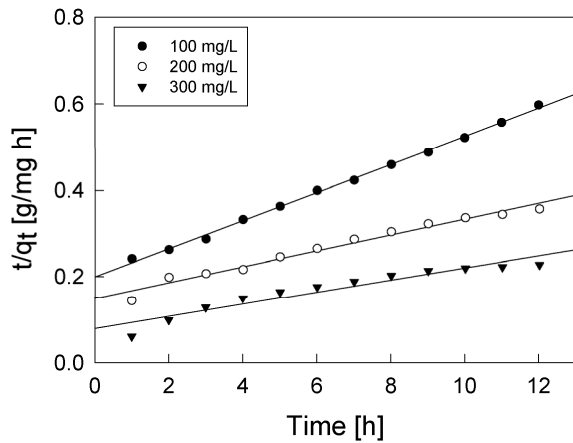


Figure 5. Pseudo second order kinetics plots for murexide adsorption on activated carbon at different initial concentrations and 293 K.

농도별 흡착속도실험값을 유사일차반응식에 적용한 결과는 Figure 4에, 유사이차반응식에 적용한 결과는 Figure 5에 각각 나타냈으며, 속도식의 파라미터 값들을 계산한 결과는 Table 4와 같다. 유사일차반응식의 평형흡착량은 $29.57 < 40.87 < 55.76$ (mg g^{-1})으로 온도가 증가할수록 증가하였고, 유사이차반응식의 평형흡착량 역시 $30.67 < 54.05 < 70.72$ (mg g^{-1})로 온도가 증가할수록 증가하였다. 따라서 초기농도가 증가하더라도 유효한 흡착이 이루어질 수 있음을 알았다[11]. 반응속도식에 대한 일치도는 r^2 값을 보면 유사일차반응식($0.900 \sim 0.933$) < 유사이차반응식($0.917 \sim 0.998$)로 입상 활성탄에 의한 murexide의 흡착공정이 유사이차반응식에 더 잘 따르는 것을 알 수 있었다.

입상 활성탄에 대한 murexide의 흡착에 반응온도가 미치는 영향을 조사하기 위해 실시한 온도별 흡착속도 실험결과를 유사일차 및 유사이차반응식에 적용하여 그 결과를 각각 Figure 6과 7에 나타내었고, 각 반응온도에서의 평형흡착량과 속도

Table 4. Kinetic parameters for murexide adsorption on activated carbon at different initial concentration and 293 K

Initial concentration (mg L^{-1})	Pseudo first order kinetic model			Pseudo second order kinetic model		
	q_e (mg g^{-1})	k_1 (h)	r^2	q_e (mg g^{-1})	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$)	r^2
100	29.57	0.34	0.933	30.67	0.0053	0.998
200	40.87	0.24	0.928	54.05	0.0023	0.975
300	55.76	0.21	0.900	70.72	0.0025	0.917

상수를 계산한 결과를 Table 5에 나타내었다. 유사일차반응의 평형흡착량은 $58.62 < 60.46 < 64.33$ (mg g^{-1})으로, 유사이차반응의 평형흡착량 또한 $75.02 < 78.00 < 84.82$ (mg g^{-1})로 온도가 증가할수록 증가하였다. 식에 대한 적합도(r^2)를 보면 유사일차반응은 $0.967 \sim 0.972$ 이고, 유사이차반응은 $0.994 \sim 0.998$ 이었다. 이를 통해 본 실험의 흡착공정은 유사이차반응속도에 더 잘 따르는 것을 알 수 있었다.

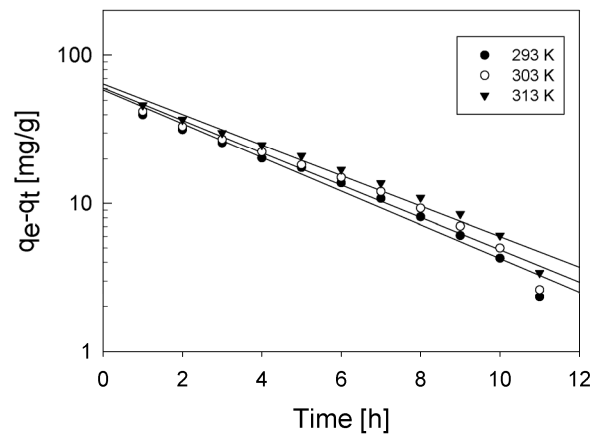


Figure 6. Pseudo first order kinetics plots for murexide adsorption on activated carbon at different initial temperatures and $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$.

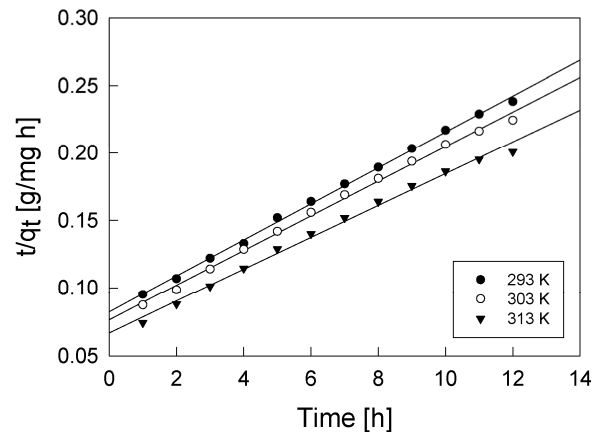


Figure 7. Pseudo second order kinetics plots for murexide adsorption on activated carbon at different initial temperatures and $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$.

Table 5. Kinetic parameters for murexide adsorption on activated carbon at different temperature and $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$

Initial concentration (mg L ⁻¹)	Pseudo first order kinetic model			Pseudo second order kinetic model		
	q _e (mg g ⁻¹)	k ₁ (h)	r ²	q _e (mg g ⁻¹)	k ₂ (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	r ²
100	58.62	0.26	0.972	75.02	0.0022	0.998
200	60.46	0.25	0.967	78.00	0.0022	0.997
300	64.33	0.24	0.972	84.82	0.0021	0.994

3.3. 열역학적 해석

흡착공정에서 열역학적 파라미터들은 그 흡착공정의 자발성을 평가하여 실제적인 공정운전에 필요한 중요한 지표로 사용되며, 주로 엔탈피변화(ΔH) 및 엔트로피 변화(ΔS) 자유에너지변화(ΔG)와 같은 파라미터들이 사용된다[12]. 흡착과정의 엔트로피와 엔탈피는 다음과 같은 Van't Hoff 식으로부터 평가하였다.

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} \quad (11)$$

여기서 K_d는 다음 식으로 표현되는 온도 T에서의 분배계수이다.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (12)$$

자유에너지변화는 다음 식으로 구할 수 있다.

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

온도별 흡착속도 실험결과값을 이용하여 Equation (11)~(13)으로부터 구한 열역학적 파라미터 값들은 Table 6에 종합하여 나타냈다. K_d 값은 1.046, 1.642, 57.299로 온도가 증가할수록 증가하는 것을 알 수 있었고, 엔탈피 변화는 151.29 kJ mol⁻¹로 양의 값을 가지므로 입상 활성탄에 대한 murexide 염료의 흡착반응은 흡열반응이며, 엔트로피 변화 또한 512.4 J mol⁻¹ K⁻¹로 양의 값을 가지므로 이는 흡착이 일어나는 동안 murexide의 주변에 고정되어 있던 물 분자들이 용액 중으로 방출됨으로써 고액계면에서의 무질서도가 증가하는 것으로 나타났다

Table 6. Thermodynamic parameters for murexide adsorption on activated carbon

Temperature (K)	K _d	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
293	1.046	151.29	-0.1096	512.40
303	1.642		-1.2493	
313	57.299		-10.5348	

[15]. Gibbs 자유에너지 변화는 각 온도에서 -값으로 나타나서 자발적인 공정이라는 것을 알 수 있었고, 온도가 올라갈수록 -0.1096, -1.2493, -10.5348 kJ mol⁻¹로 감소하였기 때문에 자발성이 더욱 높아지는 것으로 판단되었다. 일반적으로 물리흡착의 자유에너지 변화는 -20 ~ 0 kJ mol⁻¹이고 화학흡착의 자유에너지 변화는 -400 ~ -80 kJ mol⁻¹로 알려져 있는데, 본 실험의 흡착공정은 Gibbs 자유에너지 변화가 -20 ~ 0 kJ mol⁻¹ 범위 안에 있으므로 물리흡착으로 진행된다는 것을 알 수 있었다[16].

4. 결론

본 연구에서는 입상 활성탄에 의한 murexide 흡착의 평형, 동역학 및 열역학 파라미터를 연구하였다. 등온흡착평형관계를 검토한 결과 Freundlich 식에 잘 맞았으며, 실험으로부터 얻은 분리계수(1/n) 값들은 각각 0.412, 0.351, 0.359로 아주 효과적인 흡착조작이 가능한 영역(β = 0.1 ~ 0.5)에 속하였다. Dubinin-Radushkevich 식으로부터 온도 293, 303, 313 K에서 흡착에너지값은 각각 0.037, 0.046, 0.049 kJ mol⁻¹으로 E < 8 kJ mol⁻¹에 해당하기에 물리흡착공정임을 알았다. 흡착공정에 대한 동역학적 해석을 통해 반응속도식의 적용결과는 유사이차반응식이 유사이차반응식에 비해 일치도가 높은 것으로 나타났다. 유사이차반응식을 적용한 열역학적 해석을 통해 평가된 엔탈피 변화값(151.29 kJ mol⁻¹)으로부터 흡착공정이 흡열반응의 특성을 가지고 진행됨을 알았다. 또한 엔트로피 변화값(512.4 J mol⁻¹ K⁻¹)은 흡착이 일어나고 있는 고액 계면에서 무질서도가 크게 증가한다는 것을 나타내었고, 자유에너지값은 온도가 올라갈수록 감소하였기 때문에 활성탄에 대한 murexide의 흡착반응은 온도가 올라갈수록 자발성이 높아지는 것을 알았다.

References

1. Sigma, Murexide, https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma/Product_Information_Sheet/2/m2628pis.pdf (accessed Jan. 2019).
2. Santa Cruz, Murexide, <http://datasheets.scbt.com/sc-215401.pdf> (accessed Jan. 2019).
3. Ihm, S. K., "Development of Fundamental Technology on Catalyst for Wet Air Oxidation of Refractory Industrial Wastewater," Korea Environmental Industry and Technology Institute, Report, 273-274 (2007).
4. Gupta, V. K., and Ali, I., "Removal of Endosulfan and Methoxychlor from Water on Carbon Slurry," *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 766-770 (2008).
5. Lu, F. C., and Lavalley, A., "The Acute Toxicity of Some Synthetic Colours Used in Drugs and Foods," *Canad. Pharm. J.*, **97**, 30-38 (1964).
6. Rodriguez-reinoso, F., "The Role of Carbon Materials in Heterogeneous Catalysis," *Carbon*, **38**(3), 159-175 (1998)

7. Gupta, V. K., Mittal, A., Krishnan, L., and Mittal, J., "Adsorption Treatment and Recovery of the Hazardous Dye, Brilliant Blue FCF, over Bottom Ash and De-Oiled Soya : Bottom Ash and De-Oiled Soya," *J. Coll. Interf. Sci.*, **293**, 16-26 (2006).
8. Davoodi, S., Marahel, F., Ghaedi, M., Roosta, M., and Jah, A. H., "Tin Oxide Nanoparticles Loaded on Activated Carbon as Adsorbent for Removal of Murexide," *Desalin. Water. Treat.*, **52**, 37-39 (2013).
9. Ishaq, M., Saeed, K., Shakirullah, M., Ahmad, I., and Sultan S., "Removal of Murexide from Aqueous Solution Using Pomegranate Bark as Adsorbent," *J. Chem. Soc. Pak*, **34**(6), 1498-1505 (2012).
10. Al-degs, Y., Khraisheh, M. A. M., Allen, S. J., and Ahmad, M. N., "Effect of Carbon Surface Chemistry on the Removal of Reactive Dyes from Textile Effluent," *Water Res.*, **34**, 927-935 (2000).
11. Lee, J. J., "Study on Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic for Adsorption of Coomassi Brilliant Blue G Using Activated Carbon," *Korean J. Environ. Agri.*, **25**, 25-33 (2006).
12. Lee, J. J., "Adsorption Kinetic, Thermodynamic Parameter and Isotheric Heat for Adsorption of Crystal Violet by Activated Carbon," *Clean Technol.*, **20**(3), 290-297 (2014).
13. Monika, J., Garg, V., and Kadirvelu. K., "Chromium (VI) Removal from Aqueous Solution, Using Sunflower Stem Waste," *J. Hazard. Mater.*, **162**, 365-372 (2009).
14. Tan, I. A. W, Ahmad, A. L., and Hameed, B. H., "Adsorption of Basic dye on High-Surface-Area Activated Carbon Prepared from Coconut Husk," *J. Hazard. Mater.*, **154**, 337-346 (2008).
15. Sulak, M. T., Demirbas, E., and Kobya, M., "Removal of Astrazon Yellow 7GL from Aqueous Solutions by Adsorption onto Wheat Bran," *Biores. Technol.*, **98**, 2590-2598 (2007).
16. Dorgan, M., Alkan, M., Demirbas, O., Ozdemir, Y., and Ozmetin, C., "Adsorption Kinetics of Maxilon Blue GRL onto Sepiolite from Aqueous Solutions," *Chem. Eng. J.*, **124**, 89-101 (2006).