

활성탄을 이용한 메틸 그린 흡착에 있어서 등온선, 동력학 및 열역학 파라미터에 대한 연구

이종집

공주대학교 화학공학부
(2019년 1월 2일 접수, 2019년 1월 23일 심사, 2019년 1월 25일 채택)

Study on Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Parameters for Adsorption of Methyl Green Using Activated Carbon

Jong Jib Lee

Division of chemical Engineering, Kongju National University, Cheonan, Chungnam 31080, Korea
(Received January 2, 2019; Revised January 23, 2019; Accepted January 25, 2019)

초 록

활성탄을 사용하여 수용액으로부터 메틸 그린 염료의 흡착에 대해 초기농도와 접촉시간 및 온도를 흡착변수로 사용하여 조사하였다. 흡착평형관계는 Freundlich 등온식에 잘 맞았다. 평가된 Freundlich 분리계수($1/n = 0.212 \sim 0.305$)로부터 이 흡착공정이 효과적인 처리영역($0 < R_L < 1$)에 속하는 것을 알았다. BET식으로부터 얻은 등온포화용량은 온도가 증가할수록 커졌다. Dubinin-Radushkevich식으로 구한 흡착에너지값($E = 316.869 \sim 340.049$ J/mol)으로부터 흡착공정이 물리흡착공정임을 알았다. 흡착속도실험결과는 유사 2차 반응속도식에 잘 맞는 것으로 나타났다. 자유에너지(-5.421 ~ -7.889 kJ/mol)와 엔탈피(31.915 kJ/mol)는 흡착공정이 자발적이고 흡열반응으로 진행되었다고 알려주었다. 등량흡착열은 평형흡착량이 증가함에 따라 커졌으며, 표면 덮임이 증가됨에 따라 흡착제-흡착질의 총 상호작용도 증가하였다.

Abstract

The adsorption of methyl green dye using an activated carbon from an aqueous solution was investigated. Adsorption experiments were carried out as a function of the adsorbent dose, initial concentration, contact time and temperature. The Langmuir isotherm model showed a good fit to the equilibrium adsorption data. Based on the estimated Langmuir separation factor, ($R_L = 0.02 \sim 0.106$), this process could be employed as the effective treatment ($0 < R_L < 1$). It was found that the adsorption was a physical process with the adsorption energy (E) value range between 316.869 and 340.049 J/mol obtained using Dubinin-Radushkevich equation. The isothermal saturation capacity obtained from brunauer emmett teller (BET) model increased with increasing the temperature. The kinetics of adsorption followed a pseudo second order model. The free energy and enthalpy values of -5.421 ~ -7.889 and 31.915 kJ/mol, respectively indicated that the adsorption process follows spontaneous endothermic reaction. The isosteric heat of adsorption increased with the increase of equilibrium adsorption amounts, and the total interaction of the adsorbent - adsorbate increased as the surface coverage increased.

Keywords: Methyl green, Adsorption, Isotherm, Adsorption kinetic, Isosteric heat

1. 서 론

메틸 그린(methyl green)은 염기성 염료로 섬유산업에서 전통적으로 사용되어 왔으며, 최근에는 세포화학에서 DNA를 형광 DNA로 염색하여 암의 여부를 진단하는데 사용되고 있다. 염료폐수는 낮은 농도에서도 시인성이 높은 색상을 띠어 불유쾌한 결과를 초래하고, 인간

과 환경에 나쁜 영향을 주기 때문에 심각한 우려가 되고 있다. 더구나 메틸 그린은 방향족 고리를 가지고 있어서 생물학적 분해가 어렵고, 물리적 처리와 화학적 처리과정은 제거 효율이 떨어지는 것으로 알려져 있다[1]. 수중 환경에서 이러한 염료 폐수를 처리하기 위한 방법으로 물리적, 화학적 또는 생물학적 방법들이 다양하게 시도되었는데 가장 효과적인 방법은 흡착이다. 흡착은 폐수로부터 색을 제거하는 다양한 정화 기술 중에서도 적은 비용, 간단한 설계, 쉬운 조작으로 오염물질 제거에 효과적인 방법이며 2차 오염물질을 생성하지 않는다. 흡착제로는 활성탄, 점토, 실리카, 제올라이트 등과 같은 물질들이 있으며 수용액 중에 존재하는 저농도의 염료로 인한 수중 색도를 완전히 제거할 수 있고, 슬러지 발생량이 적기 때문에 용존성 염료폐수의 처리에 적합한 것으로 알려져 있다[2].

† Corresponding Author: Kongju National University,
Division of Chemical Engineering, 1223-24 Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan,
Chungnam 31080, Korea
Tel: +82-41-521-9357 e-mail: jjlee@kongju.ac.kr

현재까지 메틸 그린 염료 제거에 대한 선행 연구를 살펴보면 먼저 Farghali 등[3]은 graphene sheets를 사용하여 흡착실험을 수행했다. 등온흡착평형은 Freundlich 흡착등온식보다 Langmuir 흡착등온식에 더 적합하다는 것을 보여주었으며, 유사 2차 반응속도식이 유사 1차 반응속도식보다 더 잘 맞는다고 확인하였다. 엔탈피(ΔH)와 엔트로피(ΔS)는 각각 36.38 kJ/mol과 87.54 J/mol K이었다. ΔH , ΔG 및 E_a 의 값은 모두 메틸 그린의 그래핀 시트로의 흡착이 물리적 흡착 과정이라고 보고하였다. Sharma 등[4]은 흡착제로 환원된 graphene oxide nano-sheet를 사용하여 메틸 그린을 흡착한 결과, 흡착 평형데이터는 pH 4와 6에서 Toth > Sips > Dubinin-Radushkevich > Scatchard > Langmuir > Temkin > Freundlich 등온식 순으로 잘 맞았으며, pH가 증가할수록 메틸 그린의 흡착용량이 증가하였다. 그리고 Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} 와 같은 다른 이온의 존재는 흡착에 영향을 미쳤고, 자유에너지 값은 물리흡착의 범위에 있다고 보고하였다. Reis 등[5]이 Amberlite XAD-2 및 XAD-4라는 고분자 수지를 사용하여 양이온성 염료인 메틸 그린의 흡착실험을 수행하여 약 20 kJ/mol의 흡착 엔탈피 값이 얻어지는 물리적인 과정이며, 동역학 연구를 통해 전체 흡착 공정이 유사 1차 반응식에 의해 지배되고 흡착 속도는 입자 내 확산식에 의해 조절된다는 것으로 보고하였다. Bagat 등[5] 다양한 온도에서 메틸 그린 염료의 CNTs (carbon nanotubes)와 $NiFe_2O_4$ -CNTs의 흡착 효율을 연구한 것[6]을 보면 흡착된 양은 CNTs와 $NiFe_2O_4$ -CNTs의 양에 따라 증가하였다. Langmuir 흡착등온식보다 Freundlich 흡착등온식이 더 잘 맞는다고 보고했다. 동역학적 분석에서는 흡착 속도가 CNT 상에 메틸 그린의 흡착하는 경우는 유사 2차 반응속도식에 의해 제어되고 $NiFe_2O_4$ -CNTs의 경우는 유사 1차 반응속도식에 의해 잘 맞는다고 하였다. Gibbs 자유에너지, 엔탈피, 엔트로피 및 활성화 에너지의 변화를 측정하였을 때 메틸 그린의 MWCNT 및 $NiFe_2O_4$ -MWCNT로의 흡착이 물리적 흡착임을 나타냈다.

그러나 이와 같은 연구에도 불구하고 아직까지 값이 싸면서도 뛰어난 흡착능을 발휘하는 범용 흡착제인 활성탄을 사용하여 메틸 그린을 흡착·제거한 연구가 이루어지지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 야자계 입상 활성탄을 흡착제로 사용하여 메틸 그린을 흡착하는데 필요한 기초공정자료를 얻고자 하였다. 먼저 등온흡착실험을 통해 얻은 흡착평형 데이터를 흡착등온식을 사용하여 흡착평형상수와 분리계수를 구하여 흡착조작에 대한 유효성을 판단하고 흡착공정을 해석하였으며, 흡착속도 실험을 통하여 초기농도와 접촉시간 등이 흡착반응에 미치는 영향을 유사 1차, 유사 2차 반응속도식 및 입자 내 확산식을 사용하여 동력학적으로 고찰하였으며, 흡착온도별 실험을 통하여 열역학적 파라미터(Gibbs 자유에너지 변화, 엔탈피 변화, 엔트로피 변화)들을 평가하여 흡착반응의 자발성과 흡열 또는 발열 반응인지 해석하여 공정설계변수로 활용하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

흡착제로 사용된 활성탄은 (주)동양탄소에서 제조한 야자계 입상 활성탄이며, Table 1에 물리적 특성을 나타내었다. 메틸 그린은 삼진 화학의 EP급 시약을 사용하여 100 mg/L의 원액을 만들어 두고 원하는 농도로 희석하여 사용하였다. 기본 특성은 Table 2와 같다[11].

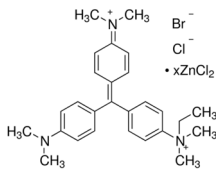
2.2. 흡착실험

등온흡착실험은 303, 313, 323 K에서 입상 활성탄을 0.5 g으로 고

Table 1. Physical Properties of 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

Table 2. Molecular Structure and Characteristics of Methyl Green

Structural formula	molecular formula	M. W. (g/mol)	water solubility (g/L)	λ_{max} (nm)
	C ₂₇ H ₃₅ BrClN ₃	516.95	1 (at 25 °C)	625

정하고, 메틸 그린의 초기농도를 100~800 mg/L 범위에서 50 mg/L씩 다르게 변화시킨 용액 100 mL를 유리병에 투입한 다음에 왕복식 향진탕기(Jeio Tech, BS-21)에서 100 rpm의 속도로 24 h 동안 흡착시켰다. 흡착이 끝나면 잔류 용액을 여과한 후 여액의 농도를 UV-Vis 흡수분광기(Shimadzu, UV-1800)로 최대흡수파장 625 nm에서 흡광도를 측정하여 구하였다.

농도별 흡착속도실험은 303 K에서 메틸 그린의 초기농도가 300, 400, 500 mg/L인 용액 100 mL에 입상 활성탄 0.5 g을 가하여 100 rpm으로 24 h 흡착을 실시하고 1 h 간격으로 농도를 측정하였다. 등온흡착속도실험은 303, 313, 323 K에서 초기농도 300 mg/L인 용액 100 mL에 입상 활성탄 0.5 g을 첨가하여 같은 방법으로 흡착시킨 후 1 h 간격으로 잔류액의 흡광도를 측정하여 흡착속도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착등온선 해석

3.1.1. Langmuir 흡착등온선의 해석

Langmuir는 균일한 흡착에너지를 가지는 흡착제 표면에 흡착질이 단분자층을 만들면서 흡착이 일어나며 흡착된 분자사이에 상호작용은 없다고 가정하고 다음과 같은 식을 제시하였다.

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

여기서 q_e 는 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g), C_e 는 흡착질의 평형농도(mg/L), Q_0 와 K_L 은 각각 이론최대흡착용량과 흡착속도와 관련된 Langmuir 상수이다. Langmuir식은 다음과 같은 무차원 분리계수, R_L 을 사용하여 흡착처리공정의 적합성을 판단할 수 있다.

Table 3. Isotherm Constants for Adsorption of Methyl Green on Activated Carbon

Isotherms	Parameters	Temperature (K)		
		303	313	323
Langmuir	Q_o (mg/g)	68.208	111.333	147.665
	K_L (L/mg)	0.170	0.135	0.112
	R_L	0.029	0.021	0.025
	r	0.991	0.958	0.985
Freundlich	K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	26.463	33.542	37.214
	$1/n$	0.212	0.286	0.305
	r	0.960	0.983	0.999
BET	q_s (mg/g)	114.963	124.674	134.309
	C_{BET} (L/mg)	411.934	26.852	41.992
	r	0.999	0.983	0.965
Dubin-Radushkevich	q_D (mg/g)	60.231	106.573	125.495
	K_{DR} (mol/J) ²	4.980	4.565	4.324
	E (J/mol)	316.869	330.953	340.049
	r	0.957	0.866	0.838

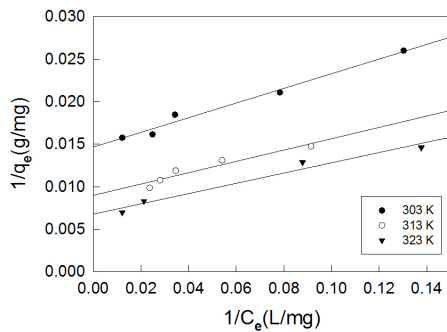


Figure 1. Langmuir isotherms for methyl green on granular activated carbon at different temperatures.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \tag{2}$$

여기서 무차원 분리계수가 $0 < R_L < 1$ 범위에 있으면 흡착처리가 적합한 경우이다[6].

303, 313, 323 K에서 실행한 등온흡착실험 결과를 바탕으로 얻은 결과를 정리한 Table 3과 Figure 1에서 보면 온도가 올라갈수록 이론 최대흡착용량(Q_o)은 $68.208 < 111.333 < 147.665$ mg/g으로 증가하고 있는데, 그 이유는 이 흡착공정이 흡열반응으로 진행되기 때문에 온도가 증가할수록 흡착강도도 커지는 것으로 판단된다[7]. 흡착등온식과 흡착데이터의 일치도를 나타내는 r 값이 0.958~0.991로 Freundlich 식의 $r = 0.960\sim 0.999$ 보다 낮아서 흡착 메카니즘은 균일한 에너지 분포를 가진 단분자층 흡착보다 불균일한 에너지 분포의 표면 흡착이 우세하다고 판단되었다[8]. 그리고 흡착처리에 대한 유효성을 판별하는 무차원 분리계수, R_L 는 평가된 값이 0.021~0.029로 입상 활성탄에 의한 메틸 그린의 흡착처리공정이 적합한 범위($0 < R_L < 1$)에 있다는 것을 알 수 있었다[9].

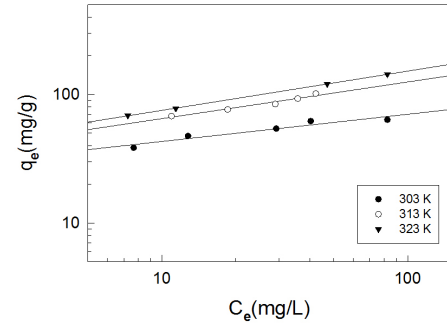


Figure 2. Freundlich isotherms for methyl green on granular activated carbon at different temperatures.

3.1.2. Freundlich 등온흡착식

Freundlich 등온식은 에너지 분포가 불균일한 흡착제 표면에서 흡착은 표면 덮임률에 따라 변하며, 단분자층뿐만 아니라 다분자층 흡착에도 적용 가능한 식이다.

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

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 불균일도(heterogeneity)를 나타낸다. Freundlich식에 적용한 결과는 Figure 2와 같다. Table 3에서 흡착제의 흡착용량(K_F)은 온도가 303 K에서 323 K로 증가할수록 $26.463 < 33.542 < 37.214$ mg/g 순으로 커져서 온도가 올라갈수록 흡착용량이 증가하는 것을 알 수 있다. Freundlich식 상수인 불균일도(n)로 흡착공정을 판별할 수 있는데, $n < 1$ 이면 화학흡착공정이고 $n > 1$ 이면 물리흡착공정이다. 본 연구에서는 n 값이 4.717~3.279로 나타나서 물리흡착공정으로 판단되었다[10]. 또한 불균일도의 역수로 나타내는 분리계수($1/n$)로는 흡착조작의 적절성을 판단할 수 있는데, 평가된 분리계수($1/n$) 값은 0.212~0.305로 입상 활성탄에 의한 메틸 그린의 흡착처리가 아주 효과적으로 이루어질 수 있는 우수한 흡착조작범위($1/n = 0.1\sim 0.5$)에 속한다는 것을 확인하였다[11].

3.1.3. BET (Brunauer-Emmett-Teller) 흡착등온선의 해석

이 식은 단분자층 Langmuir 흡착이론을 다분자층 흡착으로 확장한 식이다. BET식은 흡착분자는 표면에 다층으로 물리 흡착될 수 있기 때문에, 기질의 표면은 다양한 두께의 흡착된 분자의 layer로 덮이게 된다는 것과 1번째 층과 기질 사이의 흡착열과 n 번째 층과 ($n-1$)번째 층($n = 2, 3, 4, \dots$) 사이의 흡착열은 다르다는 가정에 기초를 두며, 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{C_e}{q_e (C_s - C_e)} = \frac{1}{q_s C_{BET}} + \frac{(C_{BET} - 1) C_e}{q_s C_{BET} C_s} \tag{4}$$

여기서 C_{BET} , C_s , C_e 는 각각 표면 상호 작용의 에너지와 관련된 BET 흡착등온선 상수, 흡착질의 초기 및 평형농도(mg/L)를 나타낸다. q_s , q_e 는 각각 등온 포화 용량 및 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g)을 나타낸다.

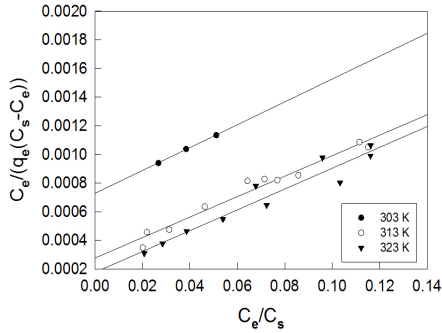


Figure 3. BET isotherms for methyl green on granular activated carbon at different temperatures.

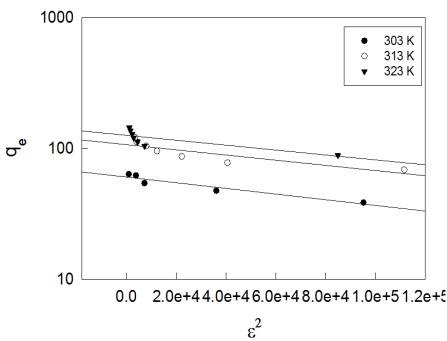


Figure 4. Dubin-Radushkevich isotherms for methyl green on granular activated carbon at different temperatures.

Figure 3과 Table 3을 보면 온도가 증가할수록 C_{BET} 와 q_e 는 각각 $11.934 < 26.852 < 41.992$ 로 증가함을 보여준다. 등온 포화 용량(q_e)은 온도가 증가할수록 등온 포화 용량이 커짐을 알 수 있다. 이것은 온도가 높아질수록 외부 및 접근 가능한 내부 공극 표면이 넓어진다는 것을 의미한다[12].

3.1.4. Dubinin-Radushkevich 흡착등온선의 해석

Dubin-Radushkevich식은 흡착에너지의 불균일도와 흡착제의 기공특성을 추론하기 위해 응용하며 다음과 같이 나타내진다.

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

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

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

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

Figure 4와 Table 3의 $r = 0.838 \sim 0.957$ 로부터 다른 흡착등온식보다 식에 대한 일치도가 낮은 것을 알 수 있다. 흡착상수들은 303, 313, 323 K에서 각각 q_D 는 60.231, 106.573, 125.495 mg/g와 같이 온도가 높아

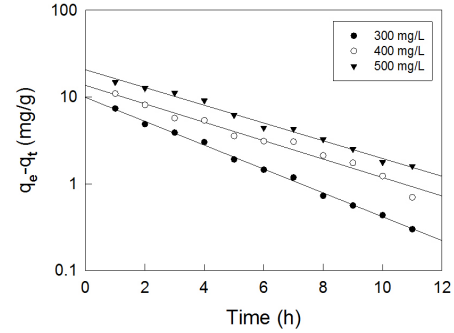


Figure 5. Pseudo first order kinetics plots for methyl green on activated carbon at different initial concentrations.

질수록 증가에 따라 증가하였다. 이는 온도가 높을수록 일정 범위의 흡착제 표면 내에서 흡착이 더욱 잘 일어남을 의미한다[13]. K_{DR} 는 4.980, 4.565, $4.324 \times 10^{-6} \text{ mol}^2/\text{J}^2$ 으로 평가되었다. 이 값을 이용하여 구한 흡착 에너지값(E)은 각각 316.869, 330.953, 340.049 J/mol로 평가되었는데, 이 값은 Jain 등이 앞선 연구에서 제시한 $E < 8,000 \text{ J/mol}$ 에 해당한다. 따라서 이 흡착 공정은 물리흡착공정으로 진행되는 것으로 해석되었다[14].

3.2. 동력학적 해석

3.2.1. 반응속도식

입상 활성탄에 대한 메틸 그린의 흡착 반응을 속도론적으로 살펴보기 위해 다음과 같은 유사 1차 반응속도식(pseudo first-order kinetics model)과 유사 2차 반응속도식(pseudo second-order kinetics model)에 적용하여 보았다.

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

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

여기서 q_e 와 q_t 는 각각 평형상태와 t 시간에서 흡착된 메틸 그린의 양(mg/g)이며, k_1 은 유사 1차 반응속도상수($1/h$), k_2 는 유사 2차 반응속도상수($\text{mg} \cdot \text{h} / \text{g}^2$)이다. q_t 는 t 시간당 흡착된 흡착량으로 다음 식에 의해 구할 수 있다.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (10)$$

농도별 흡착속도실험에서 얻은 실험값들을 유사 1차 반응속도식에 적용한 결과는 Figure 5에, 유사 2차 반응속도식에 적용한 결과는 Figure 6에 각각 나타냈다. 이들 그래프로부터 속도식의 파라미터 값들을 계산한 결과는 Table 4에 나타냈다. 속도식에 대한 일치도를 나타내는 r 값을 보면 유사 1차 반응속도식의 0.985~0.9998보다 유사 2차 반응속도식의 0.999가 더 크기 때문에 활성탄에 의한 메틸 그린의 흡착공정은 유사 2차 반응속도식에 더 잘 맞는 것을 알 수 있었다. 식에 대한 적합성은 속도식에 의해 계산한 평형흡착량($q_{e,cal}$) 값과 실험값($q_{e,exp}$)을 비교해 보는 것이 더 정확성을 기할 수 있다. 따라서 다음 식을 사용하여 오차백분율(error percent)을 구하여 비교하였다.

Table 4. Pseudo First Order and Pseudo Second Order Kinetic Model Parameters of Adsorption of Methyl Green on Activated Carbon for Different Initial Concentrations at 303 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	$q_{e,cal}$ (mg/g)	error (%)	k_2 (g/mg · h)	r
300	58.637	9.874	83.16	0.317	0.998	59.582	1.61	0.072	0.999
400	75.341	13.599	81.95	0.245	0.985	76.434	1.45	0.043	0.999
500	91.760	20.603	77.55	0.235	0.994	93.688	2.10	0.026	0.999

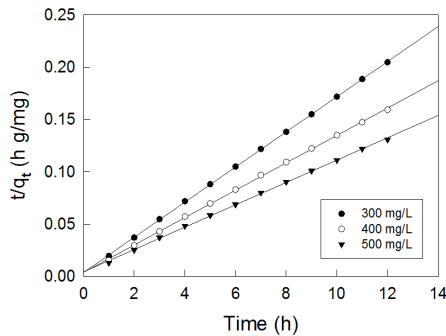


Figure 6. Pseudo second order kinetics plots for methyl green on activated carbon at different initial concentrations.

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

Table 3에서 알 수 있듯이 메틸 그린의 초기농도가 300, 400, 500 ppm일 때 유사 1차 반응속도식에 의해 계산한 오차율은 각각 83.16, 81.95, 77.55%이었고, 유사 2차 반응속도식에 의해 계산한 평형 흡착량은 1.61, 1.45, 2.10로 나타났다. 따라서 본 실험조건에서는 유사 2차 반응속도식이 오차율 3% 이내로 더 적합하다는 것을 알 수 있었다.

3.2.2. 입자 내 확산식

흡착공정의 확산기구를 해석하여 흡착속도지배단계를 조사하기 위해 다음과 같은 입자 내 확산 모델식을 사용하였다[6].

$$q_t = k_m t^{1/2} + C \quad (12)$$

여기서 k_m 은 입자 내 확산속도상수($mg/g \cdot min^{1/2}$)이며, C 는 상수(mg/L)로, 각각 식 (12)의 기울기 및 절편으로부터 얻어진다. Figure 7을 보면 기울기가 2개인 직선으로 나타났다. 통상적으로 원점을 통과하지 않는 2개의 직선으로 나타나는 경우는 경계층 확산과 입자 내 확산으로 구분한다. 본 실험 결과와 같이 경계층 확산을 나타내는 첫 번째 직선의 기울기보다 입자 내 확산을 나타내는 두 번째 직선의 기울기가 작았기 때문에 율속단계는 입자 내 확산으로 판단되었다[15].

C 값은 경계층(boundary layer)의 두께와 관련이 있으며, 이는 흡착제의 표면적, 입자크기 및 모양, 밀도, 용액의 농도, 교반속도 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있고, $C = 0$ 인 경우는 입자 내 확산이 율속단계(rate controlling step)이지만, $C \neq 0$ 인 경우는 상당 부분 경계층 율속을 나타내는 것이다. Table 5를 보면 $C \neq 0$ 로 온도가 커질수록 $50.979 < 52.815 < 54.771$ 순으로 커지는 것을 보아 경계층의 영향도 커지는 것을 알 수 있었다. 따라서 이 흡착공정은 입자 내 확산만이 율속 단계가 아니

Table 5. Intraparticle Diffusion Parameters for Methyl Green Adsorption onto Activated Carbon at Different Temperatures ($C_0 = 300$ mg/L)

Parameter	Temperature (K)		
	303	313	323
k_m	2.332	1.879	1.421
C	50.979	52.815	54.771
r	0.972	0.970	0.952

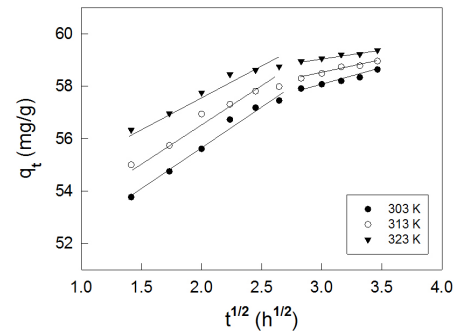


Figure 7. Intraparticle diffusion model plots for methyl green on activated carbon at different temperatures.

고 경계층 확산도 일정부분 율속에 영향을 미친다고 해석된다[16].

3.3. 열역학적 해석

3.3.1. 열역학적 파라미터

먼저 303, 313, 323 K에서 흡착속도실험 결과를 유사 2차 반응속도식에 적용하여 본 결과는 Figure 8과 같으며 속도식의 파라미터 값들을 계산한 결과는 Table 5에 나타내었다. 세 가지 온도에서 모두 상관계수(r)가 0.999 이상이고, 평형흡착량과 실험값과 오차율 2% 이내여서 유사 2차 반응속도식에 잘 부합하는 것을 알 수 있다. 또한 반응온도가 증가할수록 평형흡착량이 증가하며 속도상수는 커지는데 그 이유는 온도가 증가하면 용액에 에너지를 공급해 줌으로써 용액의 점도가 감소하여 흡착제 입자 내부 기공의 흡착질 분자의 확산속도를 높여 주어서 낮은 온도보다 훨씬 빠르게 흡착이 되어 흡착평형에 빨리 도달하였기 때문이다[15].

흡착공정에 있어서 열역학적 파라미터 값은 공정설계와 공정운전에 관련된 중요한 핵심인자로서 실제적인 공정운전에 중요한 지표가 될 수 있다[17]. 흡착공정에 있어서 자유에너지변화(ΔG), 엔탈피변화(ΔH) 및 엔트로피 변화(ΔS)와 같은 열역학적 파라미터 값들은 흡착공정의 자발성과 흡열성 및 타당성을 평가하여 실제적인 공정운전에 필요한 자료를 얻기 위해 필수적인 데이터이다. 흡착공정의 열역학적 파라미터들은 다음 식들로부터 구할 수 있다. 여기서 K_d 는 분배계수이다.

Table 6. Pseudo Second Order Kinetic Model Parameters of Adsorption of Methyl Green on Activated Carbon for Different Temperatures at Co = 300 mg/L

Temperature [K]	$q_{e,exp}$ [mg/g]	Pseudo first order kinetic model			
		$q_{e,cal}$ [mg/g]	error (%)	k_1 [1/h]	r
303	58.637	59.582	1.61	0.072	0.999
313	58.959	59.687	1.23	0.094	0.999
323	59.371	59.920	0.93	0.129	0.999

Table 7. Thermodynamic Parameters for Adsorption of Methyl Green on Activated Carbon at Different Temperatures

Temperature (K)	K_d	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)
303	8.602		-5.421	
313	11.325	31.915	-6.316	122.863
323	18.871		-7.889	

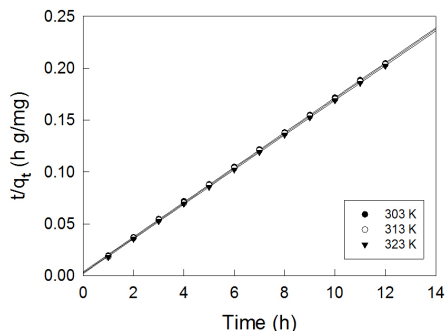


Figure 8. Pseudo second order kinetics plots for methyl green on activated carbon at different temperatures.

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

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \tag{14}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{15}$$

분배계수 값과 앞의 식으로부터 구한 열역학적 파라미터 값들을 종합하여 Table 7에 나타냈다. 자유에너지 변화 값(ΔG)은 흡착온도가 303, 313, 323 K로 증가할수록 $-5.421 > -6.316 > -7.889$ kJ/mol 순으로 작아졌기 때문에 온도가 올라갈수록 흡착반응의 자발성이 더 높아진다는 것을 알 수 있었다. 또한 활성탄에 의한 메틸 그린의 흡착공정은 자유에너지 변화값이 일반적인 물리흡착의 영역인 $\Delta G = -20 \sim 0$ kJ/mol 범위에 속하기 때문에 물리흡착공정으로 진행된다는 것도 확인하였다[14]. 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[18].

엔트로피 변화 값이 122.863 J/mol · K로 양의 값을 갖는 것은 활성탄에 메틸 그린의 흡착이 활발하게 진행됨에 따라 고체-액체 계면에서의 무질서도가 증가한 결과로 판단된다[19]. 흡착반응의 표준엔탈피 변화가 31.915 kJ/mol로 양의 값을 갖는 것으로 볼 때 활성탄에 대한 메틸 그린의 흡착반응은 흡열반응이며, 이 결과는 등온흡착실험에

Table 8. Isotheric Heat of Adsorption for Adsorption of Methyl Green on Activated Carbon

No.	q_e (mg/g)	ΔH_x (kJ/mol)	r
1	200	13.30	0.997
2	250	15.28	0.999
3	300	16.44	0.998
4	350	17.19	0.999

서 온도가 증가할수록 흡착용량 또는 흡착률이 커지는 결과를 설명해 줄 수 있다[20].

3.3.2. 등량흡착열

등량흡착열(isosteric heat of adsorption), ΔH_x 는 흡착체에 일정량의 흡착질이 흡착되었을 때 결정되는 흡착열로 흡착 공정의 열역학적 변수 중에서 열의 영향을 설명하며 흡착/분리 성능을 평가하는 변수로 공정 및 장치의 설계를 위해 아주 중요한 정보이다. 일정한 표면 덮임 조건에서 등량흡착열은 Clausius-Clapeyron식을 사용하여 계산할 수 있다.

$$\frac{d(\ln C_e)}{dT} = -\frac{\Delta H_x}{RT^2} \tag{16}$$

각 온도구간에서 공통으로 가지는 흡착량(200~350 mg/g)에 대해 $1/T$ 과 $\ln C_e$ 의 관계를 적용한 식 (16)에서 얻은 기울기($\Delta H_x/R$)로부터 구한 등량흡착열은 Table 8에서 보듯이 13.30, 15.28, 16.44, 17.19 kJ/mol의 값을 나타내었는데, 등량흡착열은 물리흡착일 경우 $\Delta H_x < 80$ kJ/mol, 화학흡착일 경우는 $\Delta H_x = 80 \sim 400$ kJ/mol로 분류되므로 입상 활성탄에 의한 메틸 그린의 흡착반응은 물리흡착인 것을 재확인할 수 있었다[21].

등량흡착열과 평형흡착량(q_e)의 관계를 도식화하여 나타낸 것이 Figure 8이다. 그림을 보면 평형흡착량(q_e)이 증가할수록 직선의 기울기가 증가한다, 흡착공정에서 평형흡착량의 증가에 따라 직선의 기울기가 변하는 경우에는 흡착제 표면의 에너지가 불균일하여 흡착제와 흡착질 사이에 상호작용이 있다는 것을 나타낸다. 그림과 같이 기울기가 증가하는 경우 흡착제와 흡착질 사이뿐만 아니라 흡착된 분자들

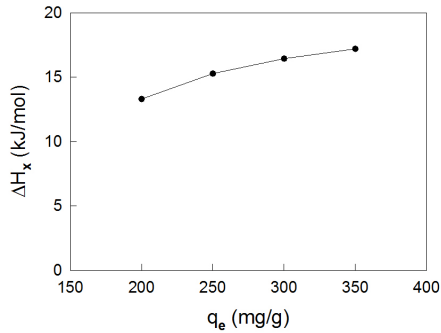


Figure 9. Plots of isosteric heat (ΔH_x) of adsorption against surface loading (q_e) for adsorption of methyl green.

사이에서 측면 상호작용이 발생하여 q_e 값이 커질수록 총 상호작용 또한 증가함을 의미한다[22].

4. 결 론

본 연구에서는 입상 활성탄을 사용하여 메틸 그린 염료를 흡착하는데 필요한 흡착등온선과 흡착동역학, 열역학 파라미터 및 등량흡착열에 대하여 조사하였다. 입상 활성탄에 대한 메틸 그린의 흡착평형관계는 Freundlich식이 흡착등온식 중에 가장 잘 맞았으며, 분리계수($1/n$) 값이 0.260~0.399로 효과적인 흡착조작 가능한 영역($0.1 < 1/n < 0.5$)이었다. Dubinin-Radushkevich식에 의해 계산된 흡착 에너지 값은 $E = 316.869 \sim 340.049$ J/mol로 $E < 8,000$ J/mol 범위에 속하기 때문에 물리흡착공정에 해당하였다.

메틸 그린의 흡착속도실험을 통해 흡착온도가 높아질수록, 초기농도가 증가할수록 입상 활성탄에 대한 평형흡착량이 증가하는 것으로 나타났다. 흡착공정에 대한 반응속도식의 적용결과는 유사 2차 반응속도식이 유사 1차 반응속도식에 비해 일치도가 더 높은 것으로 나타났다. 입상 활성탄을 사용한 메틸 그린 흡착공정의 확산기구를 해석한 결과는 입자 내 확산뿐만 아니라 경계층 확산도 일정 부분 유효에 영향을 미쳤다.

열역학 파라미터 분석을 통해 평가된 엔탈피 변화값(31.915 kJ/mol) 으로부터 흡착공정이 흡열반응으로 진행됨을 알았다. 또한 온도가 올라갈수록 자유에너지 값이 $-5.421 > -6.316 > -7.889$ kJ/mol 순으로 감소하는 경향을 보여 입상 활성탄에 대한 메틸 그린의 흡착반응은 온도가 올라갈수록 자발성이 높아지는 것으로 확인되었다. 엔트로피 변화값(122.863 kJ/mol K)은 입상 활성탄과 메틸 그린의 친화력이 좋아서 고액계면에서 흡착에 의한 무질서도가 증가한다는 것을 보여주었다. 등량 흡착열 해석을 통해 흡착제와 흡착질 사이뿐만 아니라 흡착된 분자들 사이에서 측면 상호작용이 발생하였으며, ΔH_x 이 80 kJ/mol 이하이므로 물리흡착공정이라는 것을 재확인하였다.

References

1. P. K. Malik and S. K. Saha, Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst, *Sep. Purif. Technol.*, **31**, 241-250 (2003).
2. M. N. Rashed, Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater, in: *M. N. Rashed (ed.), Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment*, Chapter 7, 167-194,

IntechOpen, London, UK (2013).

3. A. A. Farghali, M. Bahgat, W. M. A. E. Rouby, and M. H. Khedr, Preparation, decoration and characterization of graphene sheets for methyl green adsorption, *J. Alloys Compd.*, **555**, 193-200 (2013).
4. P. Sharma, B. K. Saikia, and M. R. Das, Removal of methyl green dye molecule from aqueous system using reduced graphene oxide as an efficient adsorbent: Kinetics, isotherm and thermodynamic parameters, *Colloids Surf. A*, **457**, 125-133 (2014).
5. L. T. D. Reis, N. F. Robaina, W. F. Pacheco, and R. J. Cassella, Separation of malachite green and methyl green cationic dyes from aqueous medium by adsorption on amberlite XAD-2 and XAD-4 resins using sodium dodecylsulfate as carrier, *Chem. Eng. J.*, **53**, 532-540 (2011).
6. M. Bahgat, A. A. Farghali, and W. E. Rouby, M. Khedr, and M. Y. Mohassab-Ahmed, Adsorption of methyl green dye onto multi-walled carbon nanotubes decorated with Ni nanoferrite, *Appl. Nanosci. Mater.*, **191**, 251-261 (2013).
7. D. C. Lee and J. J. Lee, Equilibrium, Kinetic and thermodynamics parameter studies on adsorption of Acid Black 1 using coconut shell-based granular activated carbon, *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 590-598 (2016).
8. K. Porkodi and K. Vasanth Kumar, Equilibrium, kinetics and mechanism modeling and simulation of basic and acid dyes sorption onto jute fiber carbon: Eosin Yellow, malachite green and crystal violet single component systems, *J. Hazard. Mater.*, **143**, 311-327 (2007).
9. 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).
10. A. M. M. Vargas, A. L. Cazetta, A. C. Martins, J. C. G. Moraes, E. E. Garcia, G. F. Gauze, W. F. Costa, and V. C. Almeida, Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods, *Chem. Eng. J.*, **181-182**, 243-250 (2012).
11. V. Srihari and A. Das, The kinetic and thermodynamic studies of phenol-sorption on to three agro-based carbons, *Desalination*, **225**, 220-234 (2008).
12. K. Y. Foo and B. H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.*, **156**, 2-10 (2010).
13. J. J. Lee, Adsorption Kinetics and thermodynamics of adsorption brilliant blue FCF dye onto coconut shell based activated carbon, *Korean Chem. Eng. Res.*, **3(3)**, 309-314 (2015).
14. M. Jain, V. Garg, and K. Kadirvelu, Chromium (VI) removal from aqueous solution, using sunflower stem waste, *J. Hazard. Mater.*, **162**, 365-372 (2009).
15. E. H. Lee, K. Y. Lee, K. W. Kim, H. J. Kim, I. S. Kim, D. Y. Chung, J. K. Moon, and J. W. Choi, Removal of I by adsorption with AgX (Ag-impregnated X zeolite) from high-radioactive seawater waste, *J. Nucl. Fuel Cycle Waste Technol.*, **14(3)**, 223-234 (2016).
16. J. J. Lee, Isotherm, kinetic and thermodynamic parameters studies of new fuchsin dye adsorption on granular activated carbon, *Appl. Chem. Eng.*, **25(6)**, 632-638 (2014).
17. V. Srihari and A. Das, The kinetic and thermodynamic studies of phenol-sorption on to three agro-based carbons, *Desalination*, **225**, 220-234 (2008).
18. 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. ChemTech. Res.*, **1**(3), 502-510 (2009).
19. M. T. Sulak, E. Demirbas, and M. Kobya, Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran, *Bioresour. Technol.*, **98**, 2590-2598 (2007).
 20. W. S. W. Ngah and M. A. K. M. Hanafiah, Adsorption of copper on rubber (*hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Biochem. Eng. J.*, **39**, 521-530 (2008).
 21. S. Chowdhury, R. Mishra, P. Saha, and P. Kushwaha, Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk, *Desalination*, **265**, 159-168 (2011).
 22. 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).