

활성탄에 의한 Acid Red 66의 흡착에 대한 등온선, 동력학 및 열역학적 특성

이종집*

공주대학교 화학공학부
31080 충청남도 천안시 서북구 천안대로 1223-24

(2020년 1월 9일 접수; 2020년 2월 5일 수정본 접수; 2020년 2월 5일 채택)

Characteristics of Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Parameters for the Adsorption of Acid Red 66 by Activated Carbon

Jong-Jib Lee*

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

(Received for review January 9, 2019; Revision received February 5, 2020; Accepted February 5, 2020)

요 약

입상 활성탄에 대한 Acid Red 66의 흡착 등온선과 동력학적, 열역학적 파라미터에 대해 염료의 초기농도, 접촉시간, 온도를 흡착변수로 하여 조사하였다. 흡착평형자료는 Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson 및 Temkin 등온흡착식에 적용하였다. Freundlich 등온흡착식이 가장 잘 맞았으며, 계산된 Freundlich 분리계수 값($1/n = 0.125 \sim 0.232$)으로부터 입상 활성탄이 Acid Red 66을 효과적으로 처리할 수 있다는 것을 알 수 있었다. Temkin의 흡착열관련상수($B_T = 2.147 \sim 2.562 \text{ J mol}^{-1}$)는 이 공정이 물리흡착임을 나타냈다. 동력학적 실험으로부터 흡착과정은 유사 이차 반응속도식에 잘 맞았다. 입자 내 확산식에 대한 결과는 경계층 확산을 나타내는 첫 번째 직선의 기울기보다 입자내 확산을 나타내는 두 번째 직선의 기울기가 작게 나타나서 입자 내 확산이 율속단계인 것을 확인하였다. 열역학 실험으로부터 활성화 에너지는 $35.23 \text{ kJ mol}^{-1}$ 로 흡착공정이 물리흡착공임을 확인하였다. Gibbs 자유에너지 변화($\Delta G = -0.548 \sim -7.802 \text{ kJ mol}^{-1}$)와 엔탈피 변화($\Delta H = +109.112 \text{ kJ mol}^{-1}$)은 각각 흡착공정이 자발적 공정 및 흡열과정을 나타내었다. 등량흡착열은 흡착된 염료분자들의 측면상호작용을 나타내는 표면부하량이 증가함에 따라 증가하였다.

주제어 : Acid red 66, 활성탄, 염료 흡착, 흡착동력학, 등량흡착열

Abstract : The kinetic and thermodynamic parameters of Acid Red 66, adsorbed by granular activated carbon, were investigated on areas of initial concentration, contact time, and temperature. The adsorption equilibrium data were applied to Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson, and Temkin isotherms. The agreement was found to be the highest in the Freundlich model. From the determined Freundlich separation factor ($1/n = 0.125 \sim 0.232$), the adsorption of Acid Red 66 by granular activated carbon could be employed as an effective treatment method. Temkin's constant related to adsorption heat ($B_T = 2.147 \sim 2.562 \text{ J mol}^{-1}$) showed that this process was physical adsorption. From kinetic experiments, the adsorption process followed the pseudo-second order model with good agreement. The results of the intraparticle diffusion equation showed that the inclination of the second straight line representing the intraparticle diffusion was smaller than that of the first straight line representing the boundary layer diffusion. Therefore, it was confirmed that intraparticle diffusion was the rate-controlling step. From thermodynamic experiments, the activation energy was determined as $35.23 \text{ kJ mol}^{-1}$, indicating that the adsorption of Acid Red 66 was physical adsorption. The negative Gibbs free energy change ($\Delta G = -0.548 \sim -7.802 \text{ kJ mol}^{-1}$) and the positive enthalpy change ($\Delta H = +109.112 \text{ kJ mol}^{-1}$) indicated the spontaneous and endothermic nature of the adsorption process, respectively. The isosteric heat of adsorption increased with the increase of surface loading, indicating lateral interactions between the adsorbed dye molecules.

Keywords : Acid red 66, Activated carbon, Dye adsorption, adsorption kinetics, Isosteric heat

* 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.2020.26.1.30 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

합성염료는 일반적으로 섬유, 가죽, 제혁, 염색, 종이, 고무, 플라스틱, 화장품, 제약, 컬러 사진, 식품산업 등 많은 산업분야에서 널리 사용되고 있다[1]. 그 중 아조(azo)계 염료는 섬유, 화장품, 식품, 착색제, 인쇄, 제약 산업 등 다양한 사용되는 염료이다. 아조계 염료는 분자 내 발색단으로써 두 질소원자의 이중결합인 azo group을 가지며, 전 세계 염료 생산량 중 절반 이상을 차지한다[2]. 아조계 염료 중 일부는 암을 유발하고 인간과 동물의 건강에 심하게 영향을 준다[3,4]. 아조(azo), 안트라퀴논(anthraquinone) 및 트리아릴메테인(triarylmethane)과 같은 발색단으로 분류되는 합성염료는 각종 착색 조건을 충족하는 안정된 화학적 구조를 가지고 있기 때문에 자연적으로 분해되기 어렵다[5,6]. 또한 많은 양의 합성염료는 미생물 분해에 대한 저항성이 매우 높기 때문에 활성 슬러지 처리와 같은 통상적인 생물학적 방법으로는 폐수로부터 거의 제거되지 않는다[7,8].

산업폐수로부터 염료를 제거하는 방법은 생물학적 처리, 응집, 부력, 흡착 및 산화 처리 방법이 대표적인 예이다. 이러한 방법 중 흡착이 염료 제거에 가장 효과적이며, 흡착제로 활성탄을 사용한 흡착 방법은 설계비용이 적게 들고, 조작이 간단하여 경제적인 것으로 알려져 있다[9]. 전통적인 폐수 처리 방법에 비해 흡착은 여러 가지 장점을 갖고 있다. 생물학적 시스템보다 1/4 정도의 적은 처리 용량 및 큰 흡착용량 대비 낮은 민감도를 가지며, 독성 물질과 무관하고 설계 및 작동에 있어 더 큰 유연성을 나타내며 유기물 제거가 우수하다[10].

본 연구에서 사용한 Acid Red 66(이하 AR 66로 표기)은 산업적으로 중요한 염료로 특히 섬유 산업에서 가장 흔히 쓰이고 있으며, 그 이외에 양모, 면, 실크 및 종이 등에 사용된다[11]. 안트라퀴논 유도체(anthraquinone derivative)의 형태를 가진 AR 66은 독성 및 난분해성 유기오염 물질과 같은 역할을 하며, 구조적으로 다환 방향족 탄화수소와 유사하다. 안트라퀴논의 독성 증상은 설사 및 복부 경련을 동반한 출혈성 설사가 발생할 수 있고, 과량 투여 시 구역과 구토 증상이 나타나며, 이러한 독성을 가진 안트라퀴논 구조의 AR 66은 건강에 나쁜 영향을 끼칠 가능성이 매우 높다[12,13].

그럼에도 불구하고 지금까지 저렴한 흡착제인 입상 활성탄을 이용한 AR 66의 흡착에 대한 흡착 등온선, 동력학 및 열역학 파라미터를 규명하여 흡착공정을 해석한 연구가 거의 이루어지지 않았다. 이러한 점을 고려하여 본 연구에서는 수처리 분야에서 일반적으로 가장 많이 사용되고 있는 입자크기인 8 × 30 mesh의 입상 활성탄을 사용하여, AR 66을 흡착하는 회

분식 실험을 수행하였다[14]. Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson 및 Temkin 모델에 의한 흡착 등온선을 해석하여 AR 66의 흡착처리 적합성을 평가하였으며, 흡착평형인자로서 분리계수를 평가하여 흡착조작의 효율성을 판단해 보고자 하였다. 또한 초기농도별 흡착속도실험으로부터 흡착과정에 대한 해석과 유사 1차반응식과 유사 2차반응속도식의 일치 여부를 고찰해 보고, 온도별 흡착실험을 통하여 입자 내 확산식과 Elovich 식에 적합한지 알아보고, 활성화 에너지 및 흡착열, 엔트로피, 자유에너지 변화 등의 열역학 파라미터를 분석하고 흡착특성을 파악하여 흡착공정에 대한 자료를 얻고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

본 실험에서는 흡착제로 (주)동양탄소에서 제조한 야자각계 입상 활성탄을 실험하기 전에 순수로 수회 세척한 후 약 100 ± 1 °C의 건조기에서 24시간 동안 건조시켜 사용하였다. Table 1에 물리적 특성을 나타내었다. AR 66은 Biebrich scarlet 이라고도 불리는 적갈색 염료이며[12], Sigma Aldrich사의 시약을 사용하였다. AR 66은 Table 2에 나타낸 바와 같이 말단에 2개의 SO₃H기를 가지고 있는 아조계 염료이다. AR 66 원액으로 1,000 mg L⁻¹의 수용액을 제조한 후 갈색병에 보관한 후 필요에 따라 특정 농도로 희석하여 사용하였다. AR 66의 농도는 자외선/가시광선 흡수분광계(UV-Visible spectrophotometer, Shimadzu, UV-1800)를 사용하여 고유최대흡수파장 507 nm에서 흡광도를 측정하여 결정하였다.

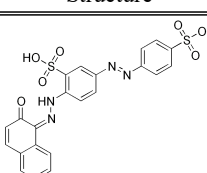
2.2. 회분식 흡착평형실험

초기농도 100 mg L⁻¹의 AR 66 수용액 100 mL에 대하여 100

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 AR 66

Structure	Chemical formular	M. W.	CI	CAS No.	Soubility	λ _{max}
	C ₂₂ H ₁₄ N ₄ Na ₂ O ₇ S ₂	284.19	56085	3051-09-0	1 g L ⁻¹ in ethanol	523 nm

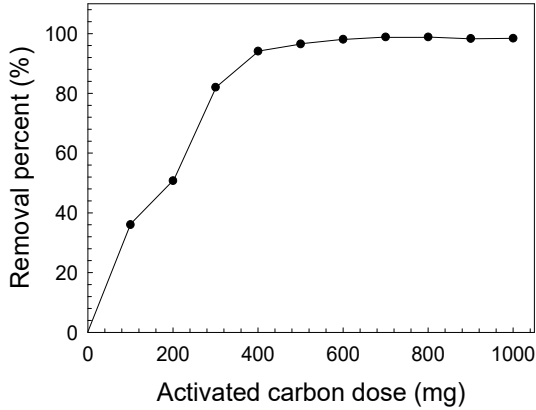


Figure 1. Effect of activated carbon dose for adsorption of AR 66.

~1,000 mg 범위의 활성탄을 첨가하고 왕복식 항온진탕기(JS Research, JSSB-50T)에서 303 K, 100 rpm으로 24시간 동안 흡착시킨 후 잔존 농도를 분석하였다. 등온 흡착실험은 AR 66 수용액 100 mL을 100~200 mg L⁻¹ 범위에서 10 mg L⁻¹ 단위로 제조하여 각각 150 mL 광구병에 담고 활성탄을 400 mg씩 첨가하였다. 왕복식 항온진탕기에서 속도를 100 rpm, 온도를 303, 313, 323 K으로 각각 조절하여 24시간 동안 흡착시켰다. 흡착평형에 도달했을 때 AR 66 수용액의 농도를 측정하고, 그 결과를 Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson 및 Temkin 등온 흡착식에 적용하여 흡착등온선을 구하고 흡착평형인자들을 평가하였다.

흡착동역학 실험에서 농도별 흡착속도실험은 흡착성능에 대한 농도의 영향을 알아보기 위해 초기농도 50, 60, 70 mg L⁻¹의 AR 66 수용액 100 mL에 활성탄 400 mg을 첨가한 후, 303 K, 100 rpm의 왕복식 항온진탕기에서 흡착시키면서 흡착평형이 이루어질 때까지 수행하였다. 온도별 흡착속도실험은 초기 농도 70 mg L⁻¹의 AR 66 수용액 100 mL에 활성탄을 400 mg 첨가한 후, 온도를 303, 313, 323 K로 설정한 100 rpm의 왕복식 항온진탕기에서 흡착시키면서 흡착평형이 이루어질 때까지 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성탄 첨가량

AR 66 염료의 흡착 경향을 알아보기 위하여 AR 66의 농도를 100 mg L⁻¹로 고정시킨 후, 활성탄 100~1,000 mg을 100 mg 단위로 용액에 다르게 첨가하고 303 K에서 24시간 동안 항온 진탕한 결과를 Figure 1에 나타내었다. 활성탄의 투입량이 증가함에 따라 AR 66의 흡착률도 증가하였는데, 활성탄의 투입량이 100, 200, 300, 400, 500 mg일 때의 제거율은 각각 36, 50, 82, 94, 96%이었고, 600 mg 이상 투입하였을 때는 약 98%의 제거율이 나타났다. 실험 결과에 의하면 700 mg의 활성탄 투입 시 흡착률이 98.87%로 가장 높지만, 400 mg 이상이 되면 기울기가 완만해져서 투입된 흡착제의 양 대비 흡착 효과가 낮아지는 점을 고려하여 400 mg을 활성탄의 투입량으로 결정하였다.

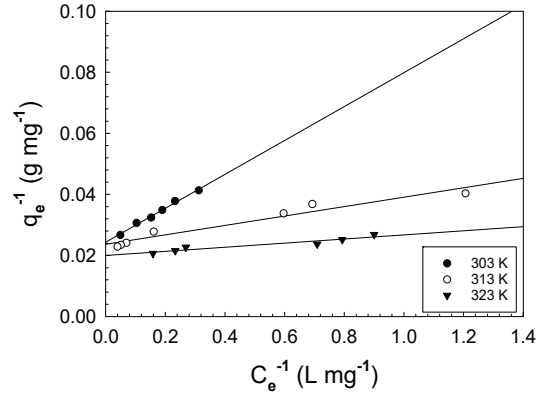


Figure 2. Langmuir isotherms for AR 66 adsorption on activated carbon at different temperatures.

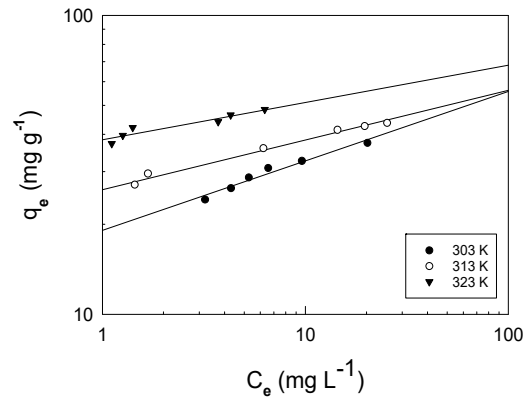


Figure 3. Freundlich isotherms for AR 66 adsorption on activated carbon at different temperatures.

3.2. 등온흡착평형 해석

본 연구에서는 흡착온도 303, 313, 323 K에서 각각 등온흡착평형실험을 수행하였다.

흡착평형상태에서 활성탄에 흡착된 평형흡착량 q_e (mg g⁻¹)은 다음 식 (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, V는 염료 용액의 부피(L), W는 흡착제의 건조 질량(g)이다. AR 66의 흡착공정에 대한 성질과 평형상수에 대한 정보를 얻기 위해 실험값들을 Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson 및 Temkin 등온식에 적용하였다. 그 결과를 Figure 2~5에 나타내었고, 각 모델식의 상수 값들은 Table 3에 종합하여 정리하였다.

3.2.1. Langmuir 등온흡착식

Langmuir 등온흡착식은 흡착제의 표면은 균일하며 흡착질이 흡착제 표면에 있는 제한된 숫자의 흡착부위에 단분자층을 형성하는 것에 의해 흡착이 일어난다고 가정하였으며[16], 다음 식과 같은 직선식으로 나타낼 수 있다.

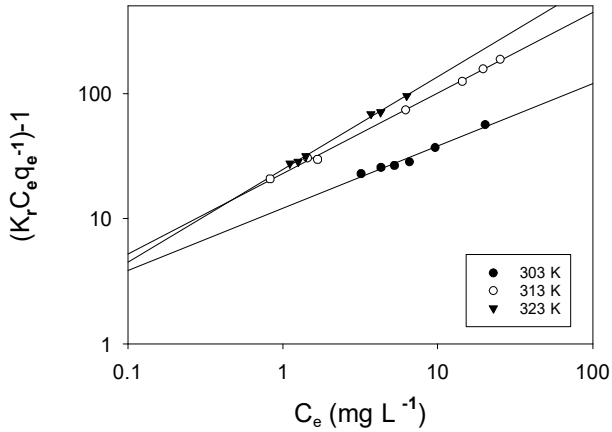


Figure 4. Redlich-Peterson isotherms for AR 66 adsorption on activated carbon at different temperatures.

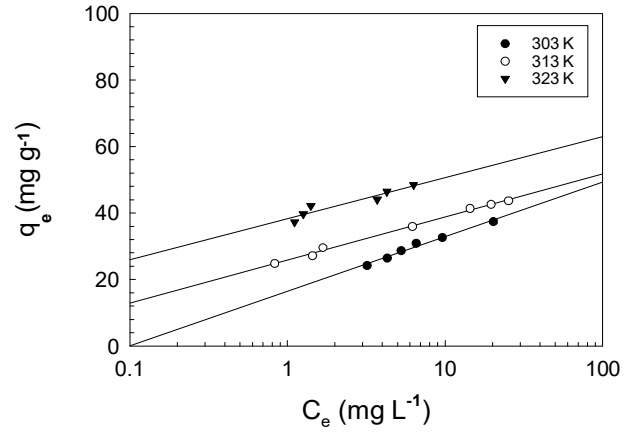


Figure 5. Temkin isotherms for AR 66 adsorption on activated carbon at different temperatures.

Table 3. Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson and Temkin isotherm constants for adsorption of ar AR 66 on activated Carbon

Isotherm model	Parameters	Temperature (K)		
		303	313	323
Langmuir	q_0 (mg g ⁻¹)	40.98	42.19	50.00
	K_L (L mg ⁻¹)	0.440	1.549	2.985
	R_L	0.0525	0.0151	0.0067
	r^2	0.9943	0.9715	0.9765
Freundlich	K_F (mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n}	19.095	26.1163	38.3611
	$1/n$	0.232	0.166	0.125
	r^2	0.9878	0.9945	0.9826
Redlich-Peterson	a_r	12.1021	22.9708	24.1407
	β	0.5024	0.3565	0.2475
	r^2	0.9873	0.9990	0.9930
Temkin	B (J mol ⁻¹)	5.3543	5.6305	7.1201
	K_T (mg L ⁻¹)	21.6516	98.7379	216.0965
	r^2	0.9916	0.9965	0.9500

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

여기서 q_e 는 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양(mg g⁻¹), C_e 는 흡착질의 평형농도(mg L⁻¹), Q_0 와 K_L 은 이론최대흡착용량과 흡착속도와 관련된 Langmuir 상수이다. Figure 2와 Table 3을 보면, 온도가 293, 303, 313 K일 때, 이론최대흡착용량, Q_0 는 각각 40.98, 42.19, 50.00 mg g⁻¹로 온도가 증가할수록 커졌고, K_L 은 각각 0.440, 1.549, 2.985 L mg⁻¹이었다. 상관계수 r^2 값은 각각 0.9943, 0.9715, 0.9765인 것으로 보아 흡착평형데이터는 Langmuir 등온흡착식에 비교적 잘 맞는 것으로 나타났다.

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

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

이때, $R_L = 0$ 은 비가역(irreversible), $0 < R_L < 1$ 은 적합, $R_L = 1$ 은 선형(linear) 및 $R_L > 1$ 은 부적합하다고 알려져 있다[15]. 실험으로부터 얻어진 R_L 값은 308, 313, 323 K에서 각각 0.0525, 0.0151, 0.0067로 AR 66의 흡착공정이 적합한 공정임을 알 수 있었다.

3.2.2. Freundlich 등온흡착식

Freundlich는 불균일한 흡착제의 표면에 다양한 흡착점과 다층흡착을 가정하고 있으며, 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

윗 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 흡착강

도를 나타내는 Freundlich 상수이다. Figure 2와 Table 3을 보면 상관계수 r^2 값은 각각 0.9878, 0.9945, 0.9826으로 본 연구의 흡착공정은 Langmuir 등온흡착식 보다 Freundlich 등온흡착식에 더 적합하다는 것을 알 수 있다. 흡착제의 흡착능에 대한 척도로 사용되는 K_F 는 온도가 증가할수록 $7.98 < 12.26 < 13.54 \text{ (mg g}^{-1}\text{)(L mg}^{-1}\text{)}^{1/n}$ 순으로 증가하여 온도가 높아질수록 흡착능이 커지는 것을 알 수 있다. 흡착조작의 적합성을 나타내는 분리계수($1/n$) 값이 0~1 범위에 있으면 흡착공정이 적합하며, 특히 0.1~0.5이면 흡착이 잘 일어나서 특별히 우수한 흡착조작이 가능하다고 하였다[16]. 실험으로부터 얻은 분리계수 값들은 각각 303, 313, 323 K에서 각각 0.232, 0.166, 0.125로 아주 효과적인 흡착조작이 가능한 영역에 속하는 것을 알 수 있었다.

3.2.3. Redlich-Peterson 등온흡착식

Redlich-Peterson 등온흡착식은 Langmuir 등온흡착식과 Freundlich 등온흡착식을 개선한 경험식으로서 높은 농도에서는 Freundlich 등온흡착식에 일치하고, 낮은 농도에서는 Langmuir 등온흡착식에 일치한다[17]. Redlich-Peterson 등온흡착식은 다음과 같이 나타낸다.

$$\log \left(\frac{K_r C_e}{q_e} - 1 \right) = \beta \log C_e + \log a_r \quad (5)$$

여기서 $K_r \text{ (L g}^{-1}\text{)}$ 는 Redlich-Peterson 흡착 용량 상수이며, a_r 과 β 는 Redlich-Peterson 상수이다. K_r 은 수정된 Langmuir 상수라고도 불리며, 간단하게 $K_r = K_L$ 로 나타낼 수 있다. β 는 0에서 1사이의 지수이며, $\beta = 1$ 이면 Redlich-Peterson 등온흡착식이 Langmuir 등온흡착식에 적합하고, $\beta = 0$ 이면 Freundlich 식에 더 적합하다는 것을 알 수 있다[18].

Figure 4와 Table 3에서 보는 바와 같이 온도가 증가할수록 β 는 0.5024, 0.3565, 0.2475로 감소하는 것을 알 수 있었다. β 의 값이 1보다 0에 가깝기 때문에 본 연구의 흡착공정은 Langmuir 등온흡착식보다 Freundlich 등온흡착식에 더 적합하다는 것을 알 수 있었다.

3.2.4. Temkin 등온흡착식

Temkin은 자유흡착에너지가 표면 덮임의 함수로 단순화된 흡착에 바탕을 두고 흡착제와 흡착질 사이의 상호작용을 계산에 고려하여 다음과 같이 나타냈다.

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (6)$$

여기서 q_e 는 흡착제의 평형흡착량(mg g^{-1}), C_e 는 흡착질의 평형농도(mg L^{-1}), $B \text{ (RT/b}_T\text{)}$ 는 흡착열에 대응하는 상수(J mol^{-1}), R 은 기체상수($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T 는 절대온도(K), b_T 는 Temkin 등온상수, K_T 는 최대결합에너지에 대응하는 평형 결합상수(L g^{-1})이다. Figure 5는 Temkin 흡착등온선의 결과이다. Table 3에서 K_T 는 303, 313, 323 K에서 각각 21.65, 98.74, 216.10 (L g^{-1})로 온도가 증가할수록 증가하였고, r^2 은

각각 0.9916, 0.9965, 0.9500이었다. 흡착열 관련 상수 B 는 흡착공정을 판별하는데 사용되며, $B < 20 \text{ J mol}^{-1}$ 이면 물리흡착공정을 의미하는데, 실험 결과 303~323 K에서 각각 5.35~7.12 J mol^{-1} 로 물리 흡착공정임을 알 수 있었다[19].

3.3. 동력학적 해석

3.3.1 반응속도식

본 연구에서는 입상 활성탄에 대한 AR 66의 흡착 결과를 유사 일차 반응속도식(pseudo first order kinetics model)과 유사 이차 반응속도식(pseudo second order kinetics model)에 적용하여 흡착과정을 속도론적으로 조사하였다. 유사 일차 반응속도식(pseudo first order model)은 흡착제와 흡착질간의 반응속도와 평형상태의 흡착량의 관계를 밝히기 위해 제시되었고, 유사 이차 반응속도식(pseudo second order model)은 고체상의 흡착평형능력을 바탕으로 하고 있으며 각각 다음과 같이 주어진다.

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

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

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) V}{W} \quad (9)$$

AR 66의 초기농도를 50, 60, 70 mg L^{-1} 로 설정하고 활성탄 400 mg 을 투입한 후 303 K, 100 rpm의 왕복식 항온진탕기에서 12시간 동안 농도를 분석하여 유사 일차 및 유사 이차 반응 속도식에 적용한 결과를 각각 Figure 6과 7에 나타내었고, 속도식의 파라미터 값들을 Table 4에 나타내었다. 식에 대한

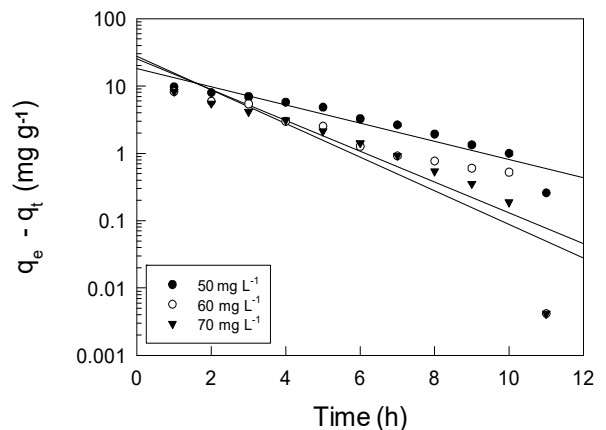


Figure 6. Pseudo first order kinetics plots for AR 66 adsorption on activated carbon at different initial concentrations and 303 K.

Table 4. Kinetic parameters for adsorption of AR 66 onto activated carbon for different initial concentrations at 303 K

Initial concentration (mg L ⁻¹)	Pseudo first order kinetic model			Pseudo second order kinetic model		
	q _{e,cal} (mg g ⁻¹)	k ₁ (h)	r ²	q _{e,cal} (mg g ⁻¹)	k ₂ (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	r ²
50	27.61	0.574	0.8938	28.76	0.0392	0.9997
60	35.47	0.527	0.8401	38.11	0.0331	0.9982
70	48.10	0.311	0.8938	46.08	0.0182	0.9903

Table 5. Intraparticle diffusion parameters for AR 66 adsorption onto activated carbon at different temperatures

Parameter	Temperature (K)		
	303	313	323
k _m (mg g ⁻¹ t ^{1/2})	3.2133	3.3978	4.0853
C	0.8125	5.0090	7.2913
r ²	0.9966	0.9731	0.9075

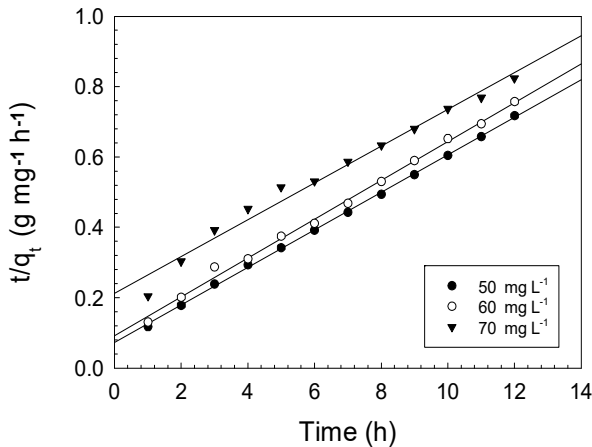


Figure 7. Pseudo second order kinetics plots for AR 66 adsorption on activated carbon at different initial concentrations and 303 K.

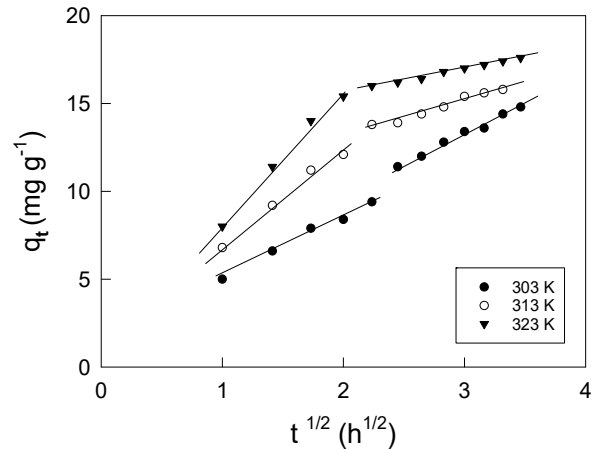


Figure 8. Intraparticle diffusion plots for adsorption of AR 66 onto activated carbon at different initial temperatures.

상관계수 r²은 유사 일차 반응 속도식에서 0.8938 ~ 0.9507, 유사 이차 반응 속도식에서는 0.9903 ~ 0.9997였다. 유사 이차 반응 속도식의 상관계수가 1에 더 가까운 것으로 보아 AR 66의 흡착공정은 유사 이차 반응속도식에 더 적합한 것으로 판단되었다. Table 4를 보면 유사 일차 반응 속도식의 평형흡착량은 27.61 < 35.47 < 48.10 (mg g⁻¹)으로 온도가 증가할수록 증가하였고, 유사 이차 반응 속도식의 평형흡착량 역시 28.76 < 38.12 < 46.08 (mg g⁻¹)로 온도가 증가할수록 증가하였다. 따라서 초기농도가 증가하더라도 유효한 흡착이 이루어질 수 있음을 알았다[11].

3.3.2. 입자 내 확산식

다공성 흡착제의 경우 흡착된 분자 또는 이온이 기공 안으로 확산되는 공정에 적합한 동력학 모델을 선정해야 한다[20]. 흡착공정의 흡착속도지배단계를 조사하기 위해 다음과 같은 입자 내 확산식을 사용하였다.

$$q_t = k_m t^{1/2} + C \quad (10)$$

여기서 k_m은 입자 내 확산속도상수(mg g⁻¹ t^{1/2})이며, C는 상수이다. 온도별 흡착실험 결과를 입자 내 확산식에 적용한 결과를 Figure 8에 나타내었고, 입자 내 확산식의 파라미터 값들을 Table 5에 나타내었다. Figure 8을 보면 온도가 303, 313, 323 K에서 모두 기울기가 2개인 직선으로 나타났다. 통상적으로 원점을 통과하지 않는 2개의 직선으로 나타나는 경우는 ① 경계층 확산 ② 입자 내 확산으로 구분한다. 실험 결과와 같이 경계층 확산을 나타내는 첫 번째 직선의 기울기보다 입자 내 확산을 나타내는 두 번째 직선의 기울기가 작게 나타나는 경우에는 입자 내 확산이 유효한 경우로 알려져 있다[21]. Table 5를 보면 본 실험에서의 k_m 값은 AR 66의 초기 온도가 증가할수록 3.213 < 3.398 < 4.085 순으로 증가하는데, 이것은 입상 활성탄의 기공도(porosity)가 크고 온도가 증가할수록 AR 66의 운동이 활발해졌기 때문으로 해석된다[22]. 한편 C 값은 경계층의 두께와 관련이 있는데, 초기 온도가

Table 6. Thermodynamic parameters calculated with the pseudo second order rate constant for AR 66 onto activated carbon at different temperatures

Temperature (K)	K_d	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° J mol ⁻¹ K ⁻¹)
303	1.243		-0.548		
313	2.887	35.23	-2.759	109.11	360.42
323	18.271		-7.802		

증가할수록 0.8125, 5.0090, 7.2913 순으로 증가해서 경계층의 영향도 증가하는 것을 알 수 있었다[23].

3.4. 열역학적 해석

3.4.1. 열역학 파라미터

흡착공정에서 열역학적 파라미터들은 자발성을 평가하여 실제적인 공정운전에 필요한 중요한 지표로 사용된다. Arrhenius는 유사 이차 반응속도상수 k_2 를 사용하여 활성화 에너지를 구하는 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{11}$$

식에서 E_a 는 흡착반응의 Arrhenius 활성화 에너지(kJ mol⁻¹), A 는 Arrhenius 인자, R 은 기체상수(8.314 J mol⁻¹ K⁻¹), T 는 흡착 조작 온도(K)이다. $\ln k_2$ 와 $1/T$ 관계를 도시화한 것을 Figure 12에 나타내었다. Figure 9에서 직선의 기울기 E_a/R 로부터 구한 AR 66의 활성화 에너지는 Table 6에 나타낸 바와 같이 35.23 kJ mol⁻¹이었다. Nollet은 흡착에너지의 등급에 따라 물리흡착과 화학흡착으로 나누었는데, 낮은 활성화 에너지(5 ~ 40 kJ mol⁻¹)은 물리흡착의 특성을 가지며, 높은 활성화 에너지(40 ~ 800 kJ mol⁻¹)은 화학흡착의 특성을 갖는다고 하였다[24]. 따라서 본 연구의 활성화 에너지로부터 AR 66의 흡착은 물리흡착의 특성을 갖는다는 것을 알 수 있었다.

흡착과정의 엔탈피와 엔탈피는 다음과 같은 Van't Hoff 식으로부터 평가하였다.

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} \tag{12}$$

여기서 K_d 는 다음 식으로 표현되는 온도 T 에서의 분배계수이다.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \tag{13}$$

Gibbs 자유에너지변화는 다음 식으로 구할 수 있다.

$$\Delta G = -RT \ln K_d \tag{14}$$

온도별 흡착속도 실험결과값을 이용하여 Equation (11) ~ (13)으로부터 구한 열역학적 파라미터 값들은 Table 6에 나타냈다. K_d 값은 303 ~ 323 K에서 각각 1.243, 2.887, 18.271로 온도가 증가할수록 증가하는 것을 알 수 있었다. Gibbs 자유

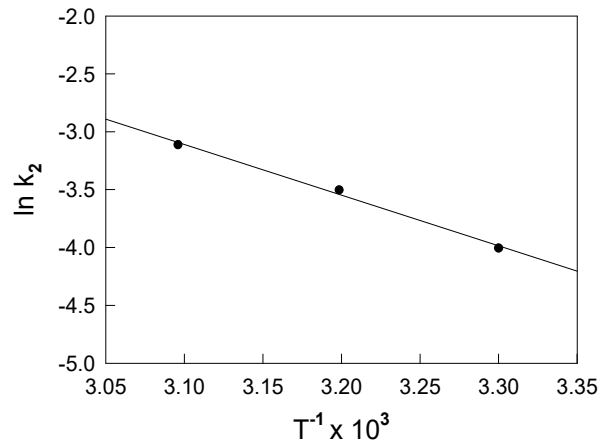


Figure 9. Arrhenius plots for AR 66 adsorption on activated carbon.

에너지 변화는 각 온도에서 모두 음의 값으로 나타나 자발적인 공정이었으며, 온도가 증가할수록 -0.548 > -2.759 > -7.802 kJ mol⁻¹으로 감소하였기 때문에 입상 활성탄에 의한 AR 66의 흡착공정은 온도가 올라갈수록 자발성과 실행가능성이 더 높아진다는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 물리흡착의 자유 에너지 변화는 -20 ~ 0 kJ mol⁻¹인데 본 연구에서 흡착공정의 Gibbs 자유에너지 변화는 이 범위 내에 있으므로 물리흡착임을 알 수 있었다[25].

한편, 엔탈피 변화는 109.11 kJ mol⁻¹의 값을 가지므로 입상 활성탄에 대한 AR 66의 흡착반응은 흡열반응이며, 엔탈피 변화 또한 360.42 J mol⁻¹ K⁻¹로 양의 값을 갖는데, 이는 흡착이 일어나는 동안 AR 66의 주변에 고정되어 있던 물 분자들이 용액 중으로 방출됨으로써 고액계면에서의 무질서도가 증가하는 것으로 생각된다[26].

3.4.2. 등량흡착열 해석

등량흡착열(isosteric heat of adsorption)은 흡착된 흡착질의 일정량에서 결정되는 흡착열로 흡착공정의 특성화와 최적화를 위한 기본적인 요구사항 중 하나이다. 흡착열을 아는 것은 장치와 공정의 설계를 위하여 아주 중요하다. 등량흡착열은 Clausius-Clapeyron 식으로부터 계산할 수 있다[27].

$$\frac{d(\ln C_e)}{dT} = -\frac{\Delta H_x}{RT^2} \tag{15}$$

등온 흡착 평형선에서 각각의 q_e 에 부합하는 온도별 C_e 의 값을 얻고, $\ln C_e$ 와 $1/T$ 를 도식화하여 Figure 10에 나타냈으며,

Table 7. Isothermic heat of adsorption for adsorption of AR 66 onto activated carbon

No.	q_e (mg g^{-1})	ΔH_x (kJ mol^{-1})	r^2
1	5	20.89	0.9647
2	15	25.20	0.9459
3	25	27.77	0.9326

직선의 기울기($\Delta H_x / R$)로부터 ΔH_x 를 구하여 Table 7에 나타냈다. ΔH_x 는 80 kJ mol^{-1} 이하이면 물리흡착공정, $80 \sim 400 \text{ kJ mol}^{-1}$ 범위이면 화학흡착공정으로 구분할 수 있다[28]. 본 연구에서 얻은 등량흡착열은 Table 8에 나타난 바와 같이 $20.89 \sim 27.77 \text{ kJ mol}^{-1}$ 로서 입상 활성탄에 대한 AR 66의 흡착공정이 물리흡착공정임을 재확인하였다. 온도에 따른 등량흡착열은 온도가 증가할수록 등량흡착열도 커지는 현상이 나타났는데, 이것은 흡착질과 흡착제 사이의 상호작용뿐만 아니라 흡착된 분자들 사이에 측면방향으로 상호작용이 일어날 수 있기 때문인 것으로 알려져 있다[28].

4. 결론

본 연구에서는 야자각계 입상 활성탄을 사용하여 AR 66을 흡착실험을 수행하였다. Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson, Hurkins-Jura 식을 이용한 등온흡착실험을 진행하였고, 농도별과 온도별 속도실험을 통해 흡착동력학 및 열역학 파라미터 및 등량흡착열에 대하여 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

등온흡착평형관계를 검토한 결과 여러 등온흡착식 중 Freundlich 등온흡착식이 가장 잘 맞았으며, Freundlich 식의 $1/n$ 값($0.125 \sim 0.232$)으로부터 입상 활성탄에 의한 AR 66의 흡착공정이 적절한 처리방법이 될 수 있다는 것을 알았다. 동력학적 해석을 통해 흡착공정에 대해서 반응 속도식을 적용한 결과, 유사 이차 반응 속도식이 유사 일차 반응 속도식에 비해 흡착공정에 대한 일치도가 높은 것으로 나타났다. 입자 내 확산식에 대한 결과는 경계층 확산을 나타내는 첫 번째 직선의 기울기보다 입자 내 확산을 나타내는 두 번째 직선의 기울기가 작게 나타나서 입자 내 확산이 율속단계인 것을 확인하였다. Arrhenius 식으로부터 구한 활성화 에너지는 $35.2272 \text{ kJ mol}^{-1}$ 로 물리흡착공정의 영역($5 \sim 40 \text{ kJ mol}^{-1}$)에 속하는 것을 알 수 있었다. Gibbs 자유에너지 변화는 온도가 303, 313, 323 K로 증가할수록 $-0.548 > -2.759 > -7.802 \text{ kJ mol}^{-1}$ 순으로 감소하여 자발성이 높아짐을 확인하였다. 엔탈피 변화값($+109.11 \text{ kJ mol}^{-1}$)로부터 흡착공정이 흡열반응임을 확인하고 엔트로피 변화값($360.42 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)로부터 입상 활성탄과 AR 66의 친화력이 좋아서 고액계면에서 흡착에 의한 무질서도가 증가했음을 알 수 있었다.

등량흡착열 변화값($20.89 \sim 27.77 \text{ kJ mol}^{-1}$)을 통해 AR 66의 흡착공정이 물리흡착임을 재확인하였고, 온도가 증가할수록 등량흡착열의 값도 증가하는 현상을 통해 흡착질과 흡착제

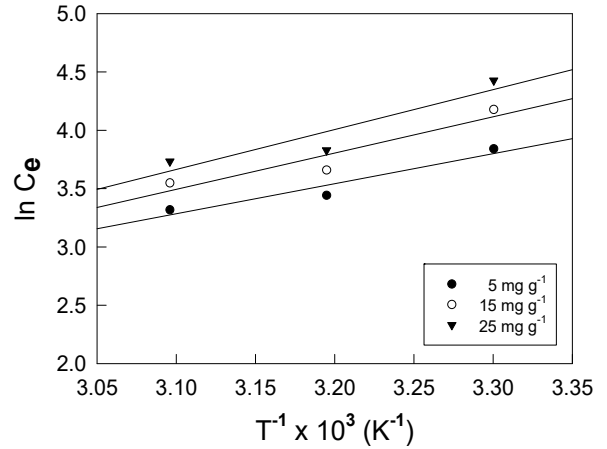


Figure 10. Plot of $\ln C_e$ against T^{-1} for adsorption of AR 66 onto activated carbon.

사이의 상호작용뿐만 아니라 흡착된 염료분자들의 측면상호작용도 일어난 것을 확인하였다.

References

1. Aboua, K. N., Yobouet, Y. A., Benjamin, K., Goné, D. L., and Trokourey, A., "Investigation of Dye Adsorption onto Activated Carbon from the Shells of Macoré Fruit," *J. Environ. Manage.*, **156**(1), 10-14 (2016).
2. Koushaa, M., Daneshvara, E., Dopeikara, H., Taghavia, D., and Bhatnagar, A., "Box-Behnken Design Optimization of Acid Black 1 Dye Biosorption by Different Brown Macroalgae," *Chem. Eng. J.*, **179**, 158-168 (2012).
3. Ferreira, G. M. D., Gabriel Max Dias Ferreira, G. M. D., Hespanhol, M. C., Rezende, J. P., Pires, A. C. S., Gurgel, L. V. A., and Silva, L. H. M., "Adsorption of Red Azo Dyes on Multi-Walled Carbon Nanotubes and Activated Carbon: A Thermodynamic Study," *J. Coll. Surf. A, Physicochem. Eng. Aspec.*, **529**, 531-540 (2017).
4. Grag, V. K., Amita, M., and Gupta, R., "Basic Dye Removal from Simulated Wastewater by Adsorption Using Indian Rosewood Sawdust: a Timber Industry Waste," *Dyes Pigm.*, **63**, 243-250 (2004).
5. Shin, J., Suh, S. S., and Choi, M. K., "Enthalpy Changes of Adsorption of Tetrafluorocarbon (CF_4) and Hexafluoroethane (C_2F_6) on Activated Carbon," *Clean. Technol.*, **20**(1), 22-27 (2014).
6. Lee J. J., "Study on Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic for Adsorption of Coomassi Brilliant Blue G Using Activated Carbon," *Clean. Technol.*, **20**(3), 290-297 (2014).
7. A., U. I., Abdullaheem, G., Bala, S., Muhammad, S., and Abdullahi, M., "Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics Studies of C.I. Reactive Blue 19 Dye Adsorption on Coconut Shell Based Activated Carbon," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **102**(11), 265-273 (2015).

8. Afshin, S., Mokhtari, S. A., Vosoughi, M., Sadeghi, H., and Rashtbari, Y., "Data of Adsorption of Basic Blue 41 Dye from Aqueous Solutions by Activated Carbon Prepared from Filamentous Algae," *Data Brief.*, **21**, 1008-1013 (2018).
9. Faur-Brasquet, C., Le Cloirec, P., and Metivier, H. P., "Adsorption of Dyes onto Activated Carbon Cloth : Approach of Adsorption Mechanisms and Coupling of ACC with Ultra Filtration to Treat Coloured Wastewaters," *Sep. Purif. Technol.*, **31**(1), 3-11 (2003).
10. Goswami, M., and Phukan, P., "Enhanced Adsorption of Cationic Dyes Using Sulfonic Acid Modified Activated Carbon," *J. Environ. Chem. Eng.*, **5**(4), 3508-3517 (2017).
11. Kansal, S. K., Ali, A. H., and Kapoor, S., "Photocatalytic Decolorization of Biebrich Scarlet Dye in Aqueous Phase Using Different Nanophotocatalysts," *Desalination*, **259**, 147-155 (2010).
12. Wikidipia, "Biebrich scarlet," (2019).
13. National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, "Anthraquinone," (2019).
14. Lee, J. J., "Study on Adsorption Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of Murexide by Activated Carbon," *Clean Technol.*, **20**, 56-62 (2019).
15. Lee, J. J., "Adsorption Kinetic, Thermodynamic Parameter and Isotheric Heat for Adsorption of Crystal Violet by Activated Carbon," *Appl. Chem. Eng.*, **28**(2), 206-213 (2017).
16. Belbachir, I., and Makhoukhi, B., "Adsorption of Bezathren Dyes onto Sodic Bentonite from Aqueous Solutions," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **75**, 105-111, (2017).
17. Souza, T. N. V., Carvalho, S. M. L., Vieira, M. G. A., Silva, M. G. C., and Brasil, D. S. B., "Adsorption of Basic Dyes onto Activated Carbon: Experimental and Theoretical Investigation of Chemical Reactivity of Basic Dyes Using DFT-based Descriptors," *Appl. Surf. Sci.*, **448**, 662-670 (2018).
18. Kaur, S., Rani, S. Mahajan, R. K., Asif, M., and Gupta, V. K., "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).
19. Sivakumar, P., and Palanisamy, P. N., "Adsorption Studies of Basic Red 29 by a Non Conventional Activated Carbon Prepared from Euphorbia Antiquorum L.," *Intl. J. Chem. Technol. Res.*, **1**, 502-510 (2009).
20. Ghasemi, M., Naushad, M., Ghasemi, N., and Khosravifard, Y., "Adsorption of Pb(II) from Aqueous Solution Using New Adsorbents Prepared from Agricultural Waste: Adsorption Isotherm and Kinetic Studies," *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 2193-2199 (2014).
21. Greçal, Ö., Özcan, A., Özcanan, A. S., and Greçel, H. F., "Preparation of Activated Carbon from a Renewable Bio-plant of Euphorbia Rigidia by H₂SO₄ Activation and Its Adsorption Behavior in Aqueous Solutions," *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 4843-4852 (2007).
22. Lee, E. H., Lee, K. Y., Kim, K. W., Kim, H. J., Kim, I. S., Chung, D. Y., Moon, J. K., and Choi, J. W., "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).
23. Onal, Y., Basar, C. A., Eren, D., Onalzdemir, C. S., and Depci, T., "Adsorption Kinetics of Mlachte Green onto Activated Carbon Prepared from Tuncbilek," *J. Hazard. Mater.*, **B128**, 150-157 (2006).
24. Gopinathan, R., Bhowal, A., and Garlapati, C., "Thermodynamic Study of Some Basic Dyes Adsorption from Aqueous Solutions on Activated Carbon and New Correlations," *J. Chem. Thermodyn.*, **107**, 182-188 (2017).
25. Pan, M., Lin, X., Vie, J., and Huang, X., "Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies for Phosphate Adsorption on Aluminum Hydroxide Modified Palygorskite Nano-Composites," *Royal Soc. Chem.*, **7**, 4492-4500 (2017).
26. 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).
27. Anirudhan, T. S., and Radhakrishnan, P. G., "Thermodynamics and Kinetics of Adsorption of Cu(II) from Aqueous Solutions onto a New Cation Exchanger Derived from Tamarind Fruit Shell," *J. Chem. Thermodyn.*, **40**, 702-709 (2008).
28. Ahsaine, H. A., Zbair, M., Anfar, Z., Nacir, Y., El haouti, R., El Alem, N., and Ezahri, M., "Cationic Dyes Adsorption onto High Surface Area 'Almond Shell' Activated Carbon: Kinetics, Equilibrium Isotherms and Surface Statistical Modeling," *Mater. Today Chem.*, **8**, 121-132 (2018).