

석탄계 입상활성탄에 의한 Reactive Red 120의 흡착 특성 : 등온선, 동력학 및 열역학 파라미터

이종집[†]

공주대학교 화학공학부

(2020년 2월 4일 접수, 2020년 2월 21일 심사, 2020년 2월 25일 채택)

Adsorption Characteristics of Reactive Red 120 by Coal-based Granular Activated Carbon : Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Parameters

Jong Jib Lee[†]

Department of chemical Engineering, Kongju National University, Cheonan, Chungnam 31080, Korea
(Received February 4, 2020; Revised February 21, 2020; Accepted February 25, 2020)

초 록

석탄계 활성탄을 사용한 Reactive Red 120 (RR 120) 염료의 흡착특성을 활성탄의 양, pH, 초기농도, 접촉시간 및 온도를 흡착변수로 사용하여 조사하였다. 등온흡착평형관계는 Langmuir 식이 Freundlich 식보다 더 잘 맞았다. 흡착 메커니즘은 균일한 에너지 분포를 가진 단분자층 흡착이 우세하다고 판단되었다. 평가된 Langmuir 분리계수($R_L = 0.181\sim 0.644$)로부터 이 흡착공정이 효과적인 처리영역($R_L = 0\sim 1$)에 속하는 것을 알았다. Temkin 식과 Dubinin-Radushkevich 식에 의해 구한 흡착에너지는 각각 $E = 15.31\sim 7.12$ J/mol과 $B = 0.223\sim 0.365$ kJ/mol로 흡착공정은 모두 물리흡착($E < 20$ J/mol, $B < 8$ kJ/mol)으로 나타났다. 흡착속도실험결과는 유사 1차 반응속도식에 잘 맞았다. CGAC에 대한 RR 120 염료의 흡착반응은 온도가 올라갈수록 자유에너지 변화값이 감소하였기 때문에 온도 증가와 함께 자발성이 높아지는 것으로 나타났다. 엔탈피 변화(12.747 kJ/mol)는 흡열반응임을 알려주었다. CGAC에 의한 RR 120의 흡착반응의 등량흡착열은 9.78~24.21 kJ/mol로 물리흡착(< 80 kJ/mol)임을 밝혔다.

Abstract

Adsorption characteristics of reactive red 120 (RR 120) dye by a coal-based granular activated carbon (CGAC) from an aqueous solution were investigated using the amount of activated carbon, pH, initial concentration, contact time and temperature as adsorption variables. Isotherm equilibrium relationship showed that Langmuir's equation fits better than that of Freundlich's equation. The adsorption mechanism was considered to be superior to the adsorption of monolayer with uniform energy distribution. From the evaluated Langmuir separation coefficients ($R_L = 0.181\sim 0.644$), it was found that this adsorption process belongs to an effective treatment area ($R_L = 0\sim 1$). The adsorption energy determined by Temkin's equation and Dubinin-Radushkevich's equation was $E = 15.31\sim 7.12$ J/mol and $B = 0.223\sim 0.365$ kJ/mol, respectively. The adsorption process showed the physical adsorption ($E < 20$ J/mol and $B < 8$ kJ/mol). The adsorption kinetics followed the pseudo first order model. The adsorption reaction of RR 120 dye on CGAC was found to increase spontaneously with increasing the temperature because the free energy change decreased with increasing the temperature. The enthalpy change (12.747 kJ/mol) indicated an endothermic reaction. The isosteric heat of adsorption ($\Delta H_x = 9.78\sim 24.21$ kJ/mol) for the adsorption reaction of RR 120 by CGAC was revealed to be the physical adsorption ($\Delta H_x < 80$ kJ/mol).

Keywords: Reactive red 120, Adsorption, Isotherm, Kinetic, Thermodynamic

1. 서 론

산업발달과 변화에 따라 발생되어지는 폐수의 성분도 다양해지면 서 유해성이 높아지고 있다. 우리나라의 특성상 상수원수의 대부분을 지표수를 사용하고 있어 오염의 가능성이 존재하는데, 생활수준의 향상으로 2017년 기준 1인 1일 급수사용량이 341 L에 달하고 있어 보다 안전한 물을 사용할 필요가 있다[1]. 최근 발생한 붉은 수돗물 사태로

[†] Corresponding Author: Kongju National University,
Department of chemical Engineering, Cheonan, Chungnam 31080, Korea
Tel: +82-41-521-9357 e-mail: jjlee@kongju.ac.kr

인해 수질에 관한 관심이 높아지면서 폐수처리의 중요성이 부각되었는데, 본 연구는 폐수 중에서도 염료 폐수의 처리에 대해 다루고자 한다. Reactive Red 120 (RR 120)은 염기성 염료로 섬유산업에서 전통적으로 사용되어 왔으며, 반수치사량 6,800 mg/g 이상으로 독성은 낮은 편이지만 낮은 농도에서도 눈에 띄는 붉은 색을 띠어 불쾌한 결과를 초래하며, 더구나 RR 120은 복잡한 방향족 고리를 가지고 있는 난분해성 염료로 제거 효율이 떨어지는 것으로 알려져 있다[1]. 흡착은 폐수로부터 색을 제거하는 다양한 기술 중에서도 수용액 중에 존재하는 저농도의 염료로 인한 색상의 완전 제거뿐만 아니라 슬러지 발생량이 적으면서도 낮은 비용, 간단한 설계, 쉬운 조작으로 오염물질 제거에 가장 효과적인 방법으로 알려져 있다[2].

현재까지 RR 120 염료 제거에 대한 선행 연구를 살펴보면 먼저 Nadafi 등[5]이 nano-alumina를 이용하여 RR 120을 흡착하는 실험을 통해 pH 3에서 최대 흡착능이 관찰되었고, 흡착제 투여량이 증가함에 따라 흡착제 단위 질량 당 흡착된 염료의 양은 감소하였으며, 이차 속도방정식을 따르고, Langmuir 등온선 모델이 가장 적합한 것으로 보고하였다.

Mylsamy 등[6]은 코코아 껍질, 농업 폐기물로부터 제조한 활성탄에 의한 RR 120의 흡착실험을 통해 평형 흡착은 90 min 내에 달성되었고, 최대 흡착은 pH 6에서 발생하였으며 등온선 데이터는 Langmuir 등온선에 잘 맞으며, 45.45 mg/g의 단일층 최대흡착용량을 확인하였다. Albertina 등[7]은 회분식 및 고정층 시스템에서 RR 120의 흡착제로 글루타르 알데히드로 개질된 키토산-철(III)을 사용하여 연구한 결과 흡착 등온선은 Langmuir-Freundlich 등온선 모델에 잘 맞으며, 이 과정은 유사이차반응속도식을 따르고, 열역학적 파라미터는 흡착 과정이 자발적이라고 하였다. Mubarak 등[8]은 chitosan bead (CHB)를 준비하고 수용액에서 RR 120 염료를 흡착한 결과 흡착 평형 데이터는 Langmuir 모델에 흡착 과정이 부합함을 보여주었고, RR 120 흡착의 동역학은 유사이차반응속도식에 잘 맞으며, 양(positive)의 엔탈피의 값은 CHB에 대한 RR 120의 흡착이 본질적으로 흡열이라고 하였다. Srikanth 등[9]은 뿌리 배양 시스템에 의해 키운 식물의 뿌리가 염료의 흡착 평형과 동역학에 영향을 미치는 것을 처음으로 연구한 결과, *Helianthus annuus*의 털이 많은 뿌리(hairy roots)에 의한 RR 120의 흡착은 pseudo first-order kinetic 모델을 따르고 Langmuir 등온선을 사용하여 흡착 평형 매개 변수를 가장 잘 추정했다고 발표하였다.

이렇듯 다양한 RR 120 염료에 대한 흡착 연구들이 진행되어 왔지만 석탄계 활성탄을 흡착제로 사용한 연구를 찾아보기는 힘들었다. 따라서 본 연구에서는 석탄계 활성탄을 흡착제로 사용하여 RR 120을 흡착제거하는 과정을 대상으로 활성탄의 양과 pH가 흡착에 미치는 영향을 먼저 조사하고, 등온흡착실험을 통해 흡착평형인자를 평가하여 흡착조각의 타당성을 판단해보며, 흡착속도 실험을 통하여 초기농도와 흡착온도 등이 흡착 반응에 미치는 영향과 함께 열역학 파라미터(활성화에너지, Gibbs 자유에너지 변화, 엔탈피 변화, 엔트로피 변화, 등량 흡착열)를 평가하여 흡착공정에 대한 해석을 해봄으로써 RR 120의 흡착에 필요한 기초공정자료를 얻고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

흡착제로 사용된 시료 활성탄은 Clarimex사에서 역청탄을 수증기 활성화하여 제조한 석탄계 입상 활성탄(CGAC)이며, Table 1에 물리적 특성을 나타내었다. 실험에 사용한 염료는 Sigma-Aldrich사의 RR

Table 1. Physical Properties of CGAC

Properties	Unit	Value
Average particle size	mm	1.119
Specific surface area	m ² /g	1,672
Macropores volume	cm ³ /g	0.025
Micropores volume	cm ³ /g	0.387
Average pore size	nm	1.83
Iodine adsorption value	mg/g	1,272
Methylene blue adsorption value	mL/g	192
Ash	%	< 10
Hardness	%	> 90

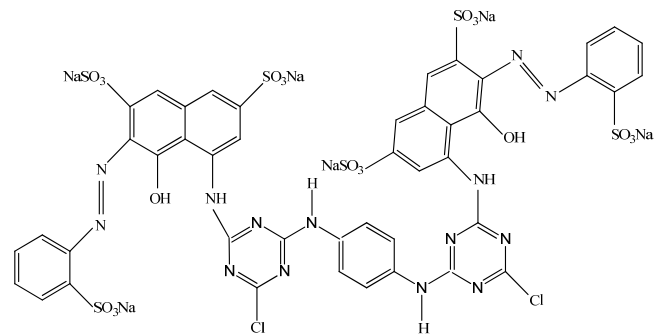


Figure 1. Chemical structure of RR 120.

120으로 분자식은 C₄₄H₂₄Cl₂N₁₄O₂₀S₆Na₆이고, 물질량은 1,469.98 g/mol이며 dye content는 50%이다. 1,000 mg/L의 표준원액을 만들어 두고 어두운 곳에 보관한 후 필요시 희석하여 사용하였다. 화학구조는 Figure 1과 같다.

2.2. 흡착실험

활성탄의 투입량에 따른 RR 120의 흡착백분율을 알아보기 위하여, 초기농도 10 mg/L인 RR 120 용액 100 mL에 대하여, CGAC를 50~500 mg 범위에서 각각 다르게 유리병에 넣고, 왕복식 항온 shaker (JSR, JESS-50T)에서 298 K, 100 rpm 조건으로 24 h 동안 흡착시킨 후 잔류 농도를 UV-Visible 분광 광도계(Shimadzu, UV-1800PC)에서 최대흡수파장 535 nm의 흡광도를 측정하여 결정하였다. pH에 의한 흡착의 영향을 알아보기 위하여 RR 120 10 mg/mL 용액 100 mL를 NaOH와 HCl을 사용하여 초기 pH를 각각 3~11로 만든 후 유리병에 CGAC 200 mg을 넣고 같은 조건으로 24 h 항온 진탕하였다.

등온흡착실험은 298, 308, 318 K에서 초기농도 10~70 mg/L 범위의 염료 용액 100 mL를 CGAC 200 mg을 각각의 유리병에 넣고 왕복식 항온 shaker 에서 100 rpm의 속도로 24 h 동안 흡착 시킨 후 여액의 평형농도를 측정하였다. 농도별 흡착속도실험은 RR 120의 초기농도를 10, 20, 30 mg/L로 조정된 상태에서 CGAC 200 mg을 각각의 유리병에 넣고 왕복식 항온 shaker에서 100 rpm으로 흡착평형에 도달 할 때까지 매시간 별로 여액의 농도를 측정하였다. 온도별 흡착속도실험은 298, 308, 318 K에서 초기농도 30 mg/L로 조정된 상태에서 CGAC 200 mg을 각각의 유리병에 넣고 왕복식 항온 shaker에서 100 rpm으로 흡착평형에 도달할 때까지 매시간 별로 여액의 농도를 측정하여 흡착속도를 분석하였다.

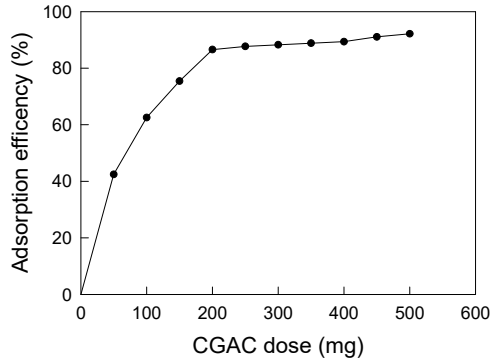


Figure 2. Effect of CGAC dose for adsorption of RR 120.

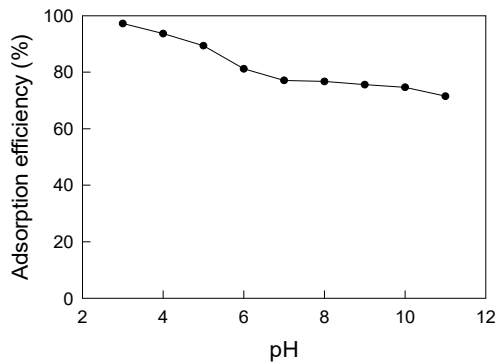


Figure 3. Effect of pH for adsorption of RR 120 by CGAC.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제 첨가량의 영향

초기농도 10 mg/L의 RR 120 용액 100 mL에 대하여 CGAC를 50~500 mg 범위에서 서로 다르게 첨가하고 298 K에서 24 h 항온 진탕한 결과를 Figure 2에 나타내었다. 그림을 보면 활성탄의 투입량 증가에 따라 RR 120의 흡착률도 증가하며, 500 mg 투입 시의 흡착률이 가장 높다. CGAC 첨가량 50 mg부터 500 mg까지 각각의 흡착율은 42.46, 62.57, 75.42, 86.59, 87.71, 88.27, 88.83, 89.39, 91.06%, 92.18%로 나타났다. CGAC 첨가량 50~200 mg은 기울기가 크며 흡착제 첨가량 대비 흡착율 상승도가 높지만, 200~500 mg은 기울기가 작아서 흡착제 첨가량 대비 흡착율 상승도가 낮아지는 것을 알 수 있다. 이것은 CGAC 첨가량이 200 mg을 초과하면 흡착제 단위질량당 흡착된 RR 120의 양이 낮아진다는 것을 의미하며 비경제적이라고 할 수 있다. 따라서 경제적인 측면을 고려하여 흡착률의 증가폭이 큰 정점에 있는 200 mg을 CGAC 첨가량으로 선정하고 후속실험을 수행하였다.

3.2. pH의 영향

활성탄을 사용한 RR 120의 흡착에 있어서 pH가 흡착에 미치는 영향을 알아내기 위하여 실험한 결과를 Figure 3에 나타내었다. 최적 pH는 3이었고, 흡착백분율은 97.2%로 pH 조절을 하지 않았을 때(86.59%)보다 약 10.6% 증가한 것으로 나타났으며, 가장 낮은 흡착백분율을 보여준 pH 11은 71.5%로 관찰됐다. 활성탄의 표면은 산성영역에서 양이온을 띠는데, Figure 3에서 알 수 있듯이 RR 120은 해리하여 SO₃⁻, OH⁻, Cl⁻ 등과 같이 음이온들을 갖게 되는데, 산성이 강할수록 H⁺의 영향을 많이 받아서 정전기적 인력이 강해져서 흡착이 더 잘 되기 때

Table 2. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isotherm Parameters for Adsorption of RR 120 by CGAC

Isotherms	Parameters	Temperature (K)		
		298	308	318
Langmuir	Q _o (mg/g)	26.53	34.64	47.66
	K _L (L/mg)	0.0554	0.135	0.112
	R _L	0.644	0.638	0.607
	r ²	0.9957	0.9514	0.9929
Freundlich	K _F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	1.87	2.19	3.23
	1/n	0.660	0.748	0.763
	r ²	0.9932	0.9329	0.9694
Temkin	B (J/mol)	15.12	16.89	17.30
	KT (L/mg)	0.479	0.770	0.882
	r ²	0.9157	0.9937	0.8202
Dubin-Radushkevich	q _D (mg/g)	12.88	15.49	19.72
	K _{DR} (mol/J) ²	10.08	6.79	3.76
	E (kJ/mol)	0.223	0.271	0.365
	r ²	0.8629	0.7515	0.9054

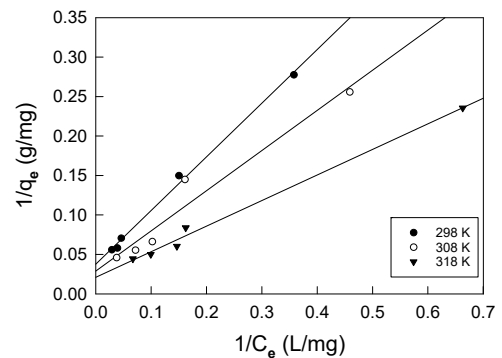


Figure 4. Langmuir isotherms for RR 120 on CGAC at different temperatures.

문에 pH가 낮아질수록 흡착백분율이 증가하는 것을 알 수 있다. 한편 pH 8~11의 염기성 용액에서도 흡착백분율이 76.7~71.5%로 비교적 높다는 것을 알 수 있는데 이는 RR 120가 해리하여 음이온의 수(10개)보다는 적지만 NH⁺(4개)와 같은 양이온 상태도 가지고 있기 때문에 나타난 현상이다[8].

3.3. 흡착등온선 해석

3.3.1. Langmuir 흡착등온선의 해석

Langmuir는 균일한 에너지를 가진 흡착제 표면에 있는 한정된 흡착점에 흡착질이 단분자층을 만들면서 흡착이 일어나는 것으로 가정하고 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_o K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_o} \tag{1}$$

여기서 q_e는 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g), C_e는 흡착질의 평형농도(mg/L), Q_o와 K_L은 각각 이론최대흡착용량과 흡착속도와 관련된 Langmuir 상수이다. Figure 4와 Table 2를 보면 온도가

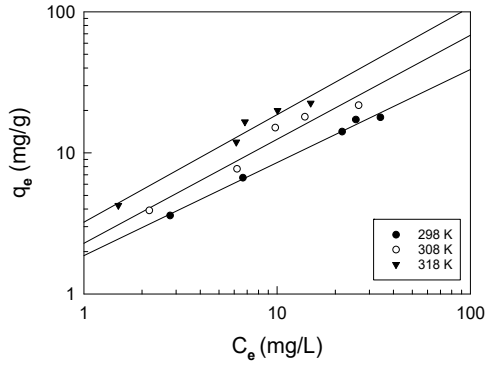


Figure 5. Freundlich isotherms for RR 120 on CGAC at different temperatures.

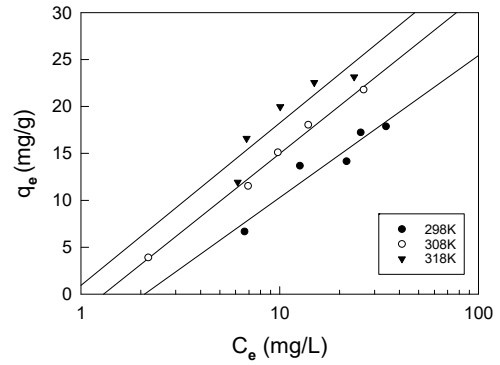


Figure 6. Temkin isotherms for RR 120 on CGAC at different temperatures.

올라갈수록 이론최대흡착용량(Q_0)은 $26.53 < 34.64 < 47.66$ mg/g으로 증가하고 있는데, 그 이유는 이 흡착공정이 흡열반응으로 진행되기 때문에 온도가 증가할수록 흡착강도가 커져서 흡착용량도 증가하는 것으로 판단된다[7]. 흡착등온식과 흡착데이터의 일치도를 나타내는 r^2 값이 0.9514~0.9957로 Langmuir 식에 잘 맞으며, Freundlich 식의 0.9329~0.9932보다 높아서 흡착 메커니즘은 균일한 에너지 분포를 가진 단분자층 흡착이 불균일한 에너지 분포의 표면 흡착보다 우세하다고 판단되었다[9].

Langmuir 식에 잘 맞는 경우, 다음과 같은 무차원 분리계수, R_L 을 사용하여 흡착처리공정의 적합성을 판단할 수 있다. R_L 이 0~1 범위 내에 있으면 흡착처리가 적합한 경우이다[10].

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

298~318 K에서 평가된 R_L 은 0.607~0.644로 CGAC에 의해 RR 120를 효율적으로 흡착처리할 수 있다는 것을 알 수 있었다[11].

3.3.2. Freundlich 등온흡착식

Freundlich 등온식은 불균일한 에너지 분포를 가진 흡착제 표면에서 다분자층 흡착을 한다고 가정된 식이다.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

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. Figure 5와 Table 2에서 흡착제의 흡착용량(K_F)은 온도가 303 K → 323 K로 증가할수록 $1.87 < 2.19 < 3.23$ mg/g 순으로 커져서 온도가 올라갈수록 흡착용량이 증가하는 것을 알 수 있다. Freundlich 식 상수인 불균일도(n)로 흡착공정을 판별할 수 있는데, $n < 1$ 이면 화학흡착공정이고 $n > 1$ 이면 물리흡착공정이다. 본 연구에서는 n 값이 1.515, 1.337, 1.311로 나타나서 물리흡착공정으로 판단되었다[9]. 또한 분리계수($1/n$)로는 흡착조작의 적절성을 판단할 수 있는데, 평가된 분리계수($1/n$) 값은 0.660~0.763으로 CGAC에 의한 RR 120의 흡착처리가 효과적으로 이루어질 수 있는 범위($1/n = 0.1 \sim 1$)에 속한다는 것을 확인하였다[12].

3.3.3. Temkin 흡착등온선의 해석

Temkin은 흡착제와 흡착질 사이의 상호작용을 계산에 고려하여 흡착층 내의 모든 분자의 흡착열(온도의 함수)이 표면 덮임과 함께 로그 보다는 선형으로 감소한다는 가정 하에 다음과 같이 나타냈다.

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (4)$$

여기서 q_e 는 흡착제의 평형흡착량(mg/g), C_e 는 흡착질의 평형농도(mg/L), B (RT/b_T)는 흡착열에 대응하는 상수(J/mol), R 은 기체상수(8.314 J/mol K), T 는 절대온도(K), b_T 는 Temkin 등온상수, K_T 는 최대 결합에너지에 대응하는 평형결합상수(L/g)이다. Figure 6은 Temkin 흡착등온선의 결과이다. Table 2에서 K_T 는 298, 308, 318 K에서 각각 0.479, 0.770, 0.882 (L/g)로 온도가 증가할수록 증가하였고, r^2 은 각각 0.9157, 0.9931, 0.8202이었다. 흡착열 관련 상수 B 는 흡착공정을 판별하는데 사용되는데, 실험값이 298~318 K에서 각각 15.31~7.12 J/mol로 나타나서 이 값들은 물리흡착공정($B < 20$ J/mol)에 속하는 것을 알 수 있었다[13].

3.3.4. Dubinin-Radushkevich 흡착등온선의 해석

Dubinin-Radushkevich 식은 흡착에너지의 불균일도와 흡착제의 기공특성을 추론하기 위해 응용하며 불균일한 표면의 다분자층 흡착특성을 나타낸다.

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

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

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.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (8)$$

Figure 7과 Table 2의 $r^2 = 0.7515 \sim 0.9054$ 로부터 다른 흡착등온식보다 식에 대한 일치도가 낮은 것을 알 수 있다. 298~318 K에서 q_D 는

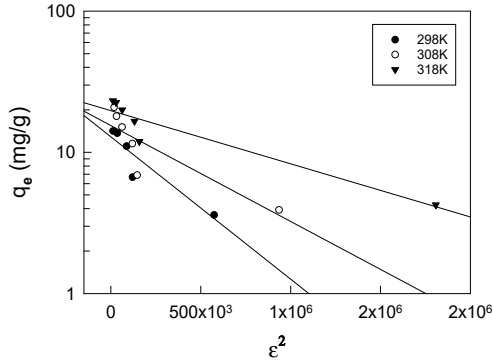


Figure 7. Dubin-Radushkevich isotherms for RR 120 on CGAC at different temperatures.

12.88, 15.49, 19.72 mg/g와 같이 온도가 높아질수록 증가하였다. 이는 온도가 높을수록 일정범위의 흡착제 표면 내에서 흡착이 더욱 잘 일어남을 의미한다[14]. K_{DR} 은 $(10.078, 6.791, 3.764) \times 10^{-6} \text{ mol}^2/\text{J}^2$ 으로 평가되었다. 이 값을 이용하여 구한 흡착 에너지값(E)들은 각각 0.223, 0.271, 0.365 kJ/mol로 나왔기 때문에 이 흡착 공정이 물리흡착공정($E < 8 \text{ kJ}$)으로 진행된다는 것을 확인할 수 있었다[15].

3.4. 동력학적 해석

3.4.1. 반응속도식

CGAC에 대한 RR 120의 흡착 반응을 동력학적으로 살펴보기 위해 다음과 같은 유사 1차 반응속도식(pseudo first order kinetics model)과 유사 2차 반응속도식(pseudo second order kinetics model)에 적용하여 보았다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{9}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{10}$$

여기서 q_e 와 q_t 는 각각 평형상태와 t 시간에서 흡착된 RR 120의 양 (mg/g)이며, k_1 은 유사 1차 반응속도상수(1/h), k_2 는 유사 2차 반응속도상수(g/mg h)이다. 농도별 흡착속도실험에서 얻은 실험값들을 유사 1차 반응속도식에 적용한 결과는 각각 Figures 8과 9에 나타냈고 이들 그래프로부터 속도식의 파라미터 값들을 계산한 결과는 Table 3에 나타냈다. 먼저 그림을 보면 RR 120의 흡착은 1 h 후부터 빠르게 시작되었지만 흡착평형에 도달하는 24 h까지 느리게 일어났다. 이것은 빠른 흡착은 주로 경계층 확산이나 macro pore 확산에 의해 일어나며 느린 확산은 입자 내 확산이나 micro pore 확산에 의해 일어나기 때문이다[16]. 그리고 속도식에 대한 일치도를 나타내는 r^2 값을 보면 유사 1차 반응속도식의 0.9849~0.9960이 유사 2차 반응속도식의 0.9757~0.9942보다 이 흡착공정은 유사 1차 반응속도식에 더 잘 맞는 것을 알 수 있었다. 평형흡착량에 대한 실험값($q_{e,exp}$)에 대한 계산값($q_{e,cal}$)의 비교에서도 유사 1차 반응속도식에 의해 계산한 오차율(9.82, 2.37, 10.42%)이 유사 2차 반응속도식에 의해 계산한 오차율(41.63, 33.25, 21.52%)이 훨씬 작았다.

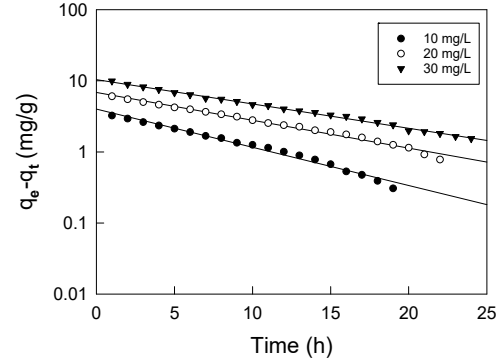


Figure 8. Pseudo first order kinetics plots for RR 120 on CGAC at different initial concentrations.

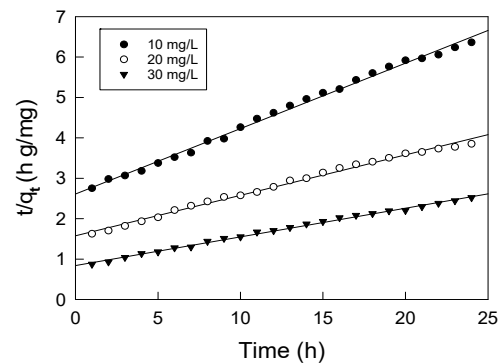


Figure 9. Pseudo second order kinetics plots for RR 120 on CGAC at different initial concentrations.

3.4.2. 입자 내 확산식

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

$$q_t = k_m t^{1/2} + C \tag{11}$$

여기서 k_m 은 입자 내 확산속도상수(mg/g · min^{1/2})이며, C 는 상수 (mg/L)로, 각각 식 (11)의 기울기 및 절편으로부터 얻어진다. 흡착공정이 다단계로 일어날 때는 여러 개의 기울기가 다른 직선으로 나타내게 되는데 Figure 10과 같이 원점을 통과하지 않는 2개의 직선으로 나타나는 경우는 경계층 확산과 입자 내 확산으로 구분한다. 본 실험 결과는 첫 번째 직선(경계층 확산)의 기울기보다 두 번째 직선(입자 내 확산)의 기울기가 작았기 때문에 입자 내 확산이 속도지배단계를 알 수 있었다[16].

C 값은 경계층(boundary layer)의 두께와 관련이 있으며, 이는 흡착제의 표면적, 입자크기 및 모양, 밀도, 용액의 농도, 교반속도 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있다. Table 4를 보면 C 값은 온도가 커질수록 $0.765 < 1.245 < 2.409$ 순으로 커지는 것을 보아 경계층의 영향도 온도상승과 함께 커지는 것을 알 수 있었다. 그리고 $C = 0$ 인 경우는 입자 내 확산이 속도지배단계(rate이지만, $C \neq 0$ 인 경우는 상당부분 경계층이 속도지배단계에 영향을 준다고 알려져 있다. 따라서 이 흡착공정은 입자 내 확산만이 주된 속도지배단계이지만 경계층 확산도

Table 3. Pseudo First Order and Pseudo Second Order Kinetic Model Parameters of Adsorption of RR 120 by CGAC for Different Initial Concentrations at 298 K

Initial conc. (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo first order kinetic model				Pseudo second order kinetic model			
		$q_{e,cal}$ (mg/g)	error (%)	k_1 (h)	r^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	error (%)	k_2 (g/mg · h)	r^2
10	3.60	4.00	9.82	0.0537	0.9849	6.17	41.63	0.0101	0.9757
20	6.68	6.84	2.37	0.0391	0.9890	10.00	33.25	0.0063	0.9835
30	11.06	10.42	6.21	0.0343	0.9960	14.10	21.52	0.0060	0.9942

Table 4. Intraparticle Diffusion Parameters of Adsorption of RR 120 by CGAC for Different Initial Concentrations at 298 K

Parameter	Temperature (K)		
	10	20	30
k_m	0.273	0.447	0.662
C	0.765	1.245	2.409
r^2	0.9552	0.9605	0.9400

Table 5. Pseudo First Order Kinetic Model Parameters of Adsorption of RR 120 by CGAC for Different Temperatures at $C_0 = 30$ 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^2
298	11.06	10.42	6.21	0.0343	0.9960
308	11.54	10.17	10.15	0.0628	0.9880
318	11.93	10.54	13.13	0.1682	0.9956

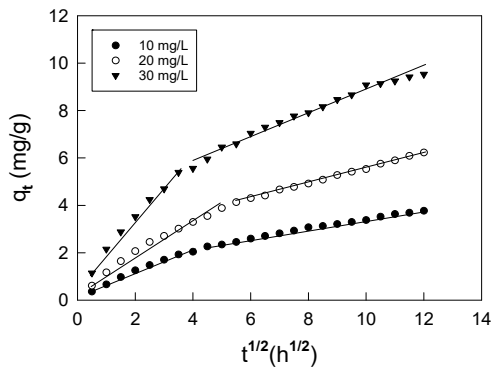


Figure 10. Intraparticle diffusion model plots for RR 120 on CGAC at different temperatures.

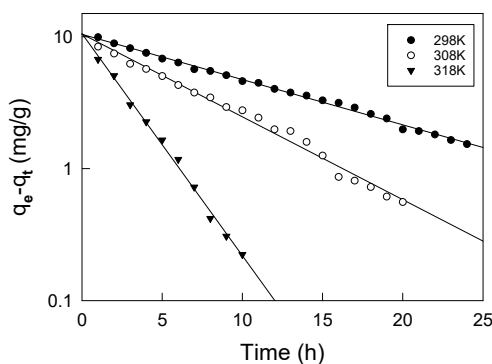


Figure 11. Pseudo first order kinetics plots for RR 120 on CGAC at different temperatures.

일정부분 율속에 영향을 미친다고 해석된다[17].

3.5. 열역학적 해석

3.5.1. 열역학적 파라미터

먼저 303, 313, 323 K에서 흡착속도실험 결과를 유사 1차 반응속도식에 적용하여 본 결과는 Figure 11에, 파라미터 값들은 Table 5에 나

Table 6. Thermodynamic Parameters for Adsorption of RR 120 by CGAC at Different Temperatures

Temperature (K)	$\ln K_d$	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)
298	0.3395		-0.841	
308	0.5100	12.75	-1.305	45.6
318	0.6632		-1.753	

타내었다. 상관계수(r^2)가 0.9880~0.9960이고, 평형흡착량은 실험값과 오차율 6.21~13.13%이어서 유사 1차 반응속도식에 잘 부합하는 것을 알 수 있다. 또한 반응온도가 증가할수록 속도상수가 $0.0343 < 0.0628 < 0.1682$ 로 커지는데 그 이유는 온도가 증가하면 용액에 에너지를 더 많이 공급해 줌으로써 용액의 점도가 더 낮아져서 흡착제 입자 내부 기공에서 흡착질 분자의 확산속도를 높여 주게 되어 훨씬 빠르게 흡착이 되기 때문이다[16].

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 파라미터 들은 다음 식들로부터 구할 수 있다. 여기서 K_d 는 분배계수이다.

$$\Delta G = -RT \ln K_d \tag{12}$$

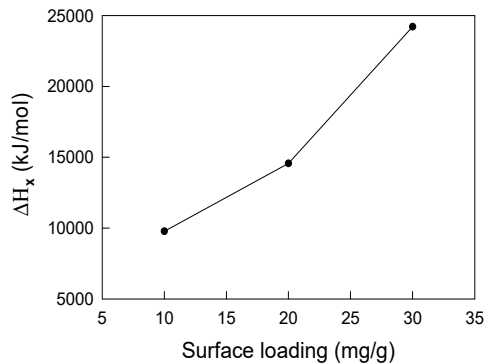
$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \tag{13}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{14}$$

온도별 흡착속도실험 결과로부터 얻은 분배계수 값을 가지고 (12)~(14) 식에 적용하여 구한 열역학적 파라미터 값들을 Table 6에 나타냈다. 흡착반응의 자유에너지 변화 값(ΔG)은 흡착온도가 298, 308, 318 K로 증가할수록 $-0.841 > -1.306 > -1.753$ kJ/mol 순으로 작아졌기 때문에 온도가 올라갈수록 자발성이 더 높아진다는 것을 알 수 있었다.

Table 7. Isotheric Heat for Adsorption of RR 120 by CGAC

No.	q _e (mg/g)	ΔH _x (kJ/mol)	r ²
1	10	9.78	0.999
2	20	14.57	0.872
3	30	24.21	0.983

Figure 12. A plots of isotheric heat (ΔH_x) of adsorption against surface loading (q_e) for adsorption of RR 120 by CGAC.

또한 자유에너지 변화값으로부터 CGAC에 의한 RR 120의 흡착공정은 물리흡착($\Delta G = -20 \sim 0$ kJ/mol)으로 진행된다는 것도 확인하였다 [15]. 엔탈피 변화(ΔH) 값은 12.747 kJ/mol로 흡열반응인 것으로 나타났다. 이 결과는 등온흡착실험에서 온도가 증가할수록 흡착용량 또는 흡착률이 커지는 결과를 설명해줄 수 있다[18]. 엔트로피 변화 값이 45.60 J/mol K로 양의 값을 갖는 것은 CGAC에 대한 RR 120의 친화력이 좋아서 흡착이 활발하게 진행됨에 따라 고체-액체 계면에서의 무질서도가 증가한 결과로 판단된다[19].

3.5.2. 등량흡착열

등량흡착열(isotheric heat of adsorption), ΔH_x 는 흡착제에 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-Clapeyron 식을 사용하여 계산할 수 있다.

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

이 식에 각 온도구간에서 공통으로 가지는 흡착량(10, 20, 30 mg/g)에 대해 $1/T$ 과 $\ln C_e$ plot하여 얻은 직선의 기울기($\Delta H_x/R$)로부터 구한 등량흡착열은 Table 7에서 보듯이 9.78, 14.57, 24.21 kJ/mol로 CGAC에 의한 RR 120의 흡착반응은 물리흡착($\Delta H_x < 80$ kJ/mol)인 것을 재확인할 수 있었다[20].

등량흡착열과 평형흡착량(q_e)의 관계를 도식화하여 나타낸 것이 Figure 12이다. 등량흡착열은 흡착질-흡착질의 상호작용이 흡착에너지를 변화시킬 수 있기 때문에 표면덮임에 의존한다. 그림을 보면 평형흡착량(q_e)이 증가할수록 직선의 기울기가 증가한다. 흡착공정에서 평형흡착량의 증가에 따라 직선의 기울기가 변하는 경우에는 흡착제 표

면의 에너지가 불균일하여 흡착제와 흡착질 사이에 상호작용이 있다는 것을 나타낸다. 그림과 같이 평형흡착량 값이 커질수록 기울기가 증가하는 경우 흡착제와 흡착질 사이뿐만 아니라 흡착된 분자들 사이에서 측면 상호작용이 더욱 강하게 발생한다는 것을 나타낸다[21].

4. 결 론

본 연구에서는 CGAC를 사용하여 RR 120 염료를 흡착하는 실험을 통하여 흡착등온선과 흡착동역학, 열역학 파라미터 및 등량흡착열에 대하여 조사하였다.

CGAC에 의한 RR 120 염료의 흡착은 RR 120가 해리하여 SO_3^- , OH^- , Cl^- 와 같은 음이온을 발생하였기 때문에 활성탄의 표면이 양이온 상태로 되는 산성영역인 pH 3에서 가장 높은 흡착백분율(97.2%)을 보여 주었고, NH_4^+ 와 같은 양이온도 발생하였기 때문에 pH 8~11의 염기성 용액에서도 비교적 높은 흡착백분율(76.7~71.5%)을 나타내었다.

등온흡착평형관계를 검토한 결과 Langmuir 식이 Freundlich 식보다 더 잘 맞아서 흡착 메카니즘은 균일한 에너지 분포를 가진 단분자층 흡착이 불균일한 에너지 분포를 가진 표면 흡착보다 우세하다고 판단되었으며, Langmuir 식으로 구한 R_L 값(0.181~0.644)과 Freundlich 식으로 구한 분리계수($1/n$)의 값(0.660~0.763)으로부터 CGAC에 의한 RR 120 염료의 흡착조작이 효과적($R_L = 0 \sim 1$, $1/n < 1$)으로 진행될 수 있다는 것을 알았다. Temkin 식과 Dubinin-Radushkevich 식에 의해 구한 흡착에너지는 각각 15.31~7.12 J/mol과 0.223~0.365 kJ/mol로 흡착공정은 모두 물리흡착($E < 20$ J/mol, $B < 8$ kJ/mol)으로 나타났다.

흡착공정에 대한 동력학적 해석을 통해 반응속도식의 적용결과는 유사일차반응속도식이 유사이차반응속도식에 비해 일치도가 높았으며, 평형흡착량의 실험값에 대한 계산값의 오차율은 농도별 흡착속도 실험에서는 10% 이내였고, 온도별 흡착속도실험에서는 14% 이내로 잘 맞았다. 입자 내 확산 모델을 사용하여 해석한 결과는 흡착공정의 속도지배단계는 입자 내 확산 단계인 것으로 판단되었다.

CGAC에 대한 RR 120 염료의 흡착반응은 온도가 올라갈수록 자유에너지 변화값이 감소하였기 때문에 온도 증가와 함께 자발성이 높아지는 것으로 나타났고, 엔트로피 변화(45.60 J/mol K)와 엔탈피 변화(12.747 kJ/mol)가 양의 값으로 나타나서 고액계면에서 흡착에 의한 무질서도가 증가하며, 흡열반응으로 진행됨을 알았다. CGAC에 의한 RR 120의 흡착반응의 등량흡착열은 9.78~24.21 kJ/mol로 물리흡착(< 80 kJ/mol)으로 판명되었으며 평형흡착량 값이 커질수록 흡착제와 흡착질 사이뿐만 아니라 흡착된 분자들 사이에서 측면 상호작용이 더욱 강하게 발생한다는 것을 알았다

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, *INTECH*, Chapter 7, 167-194 (2013).
3. A. A. Farghali, M. Bahgat, W. M. A. E. Roubay, and M. H. Khedr, Preparation, decoration and characterization of graphene sheets for methyl green adsorption, *J. Alloys Comp.*, **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 and Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **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. Mat.*, **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. 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).
 10. C. Puri and G. Sumana, High efficiency adsorption of crystal violet dye from contaminated water using graphene oxide intercalated montmorillonite nanocomposite, *Appl. Clay Sci.*, **166**, 102-112 (2018).
 11. 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).
 12. J. J. Lee, Adsorption kinetics and thermodynamics of adsorption brilliant blue FCF dye onto coconut shell based activated carbon, *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(3), 309-314 (2015).
 13. J. J. Lee, Study on isotherm, kinetics and thermodynamics parameters for adsorption of methyl green using activated carbon, *Appl. Chem. Eng.*, **30**(2), 190-197 (2019).
 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. 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).
 16. 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).
 17. M. Pan, X. Lin, J. Vie, and X. Huang, Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption on aluminum hydroxide modified palygorskite nano-composites, *Royal Soc. Chem.*, **7**, 4492-4500 (2017).
 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. Chem. Tech. Res.*, **1**(3), 502-510 (2009).
 19. 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).
 20. 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).
 21. 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).