

활성탄에 의한 Reactive Blue 4 염료의 흡착에 대한 등온선, 동력학 및 열역학적 특성

이종집*

공주대학교 화학공학부
31080 충청남도 천안시 서북구 천안대로 1223-24

(2020년 5월 21일 접수; 2020년 6월 11일 수정본 접수; 2020년 6월 15일 채택)

Characteristics of Isotherm, Kinetic, and Thermodynamic Parameters for Reactive Blue 4 Dye Adsorption 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 May 21, 2020; Revision received June 11, 2020; Accepted June 15, 2020)

요 약

입상 활성탄에 대한 reactive blue 4 (RB 4) 의 등온흡착과 동력학적, 열역학적 파라미터에 대해 활성탄의 양, pH, 초기농도, 접촉시간, 온도를 흡착변수로 하여 조사하였다. 활성탄에 의한 RB 4 염료의 흡착은 pH 7을 기점으로 양쪽으로 흡착 백분율이 증가하는 concave 모양을 나타내었다. 등온흡착자료는 Langmuir, Freundlich, Temkin 등온흡착식에 적용하였다. Freundlich 과 Langmuir 등온흡착식이 모두 잘 맞았다. 계산된 Freundlich 분리계수($1/n = 0.125 \sim 0.232$)과 Langmuir 분리계수($R_L = 1.53 \sim 1.59$) 으로부터 활성탄이 RB 4를 효과적으로 처리할 수 있다는 것을 알 수 있었다. Temkin의 흡착열관련상수($B_T = 17.611 \sim 29.010 \text{ J mol}^{-1}$)는 이 공정이 물리흡착임을 나타냈다. 동력학적 실험으로부터 흡착공정은 유사 이차 반응속도식에 잘 맞았다. 입자 내 확산식에 대한 결과는 표면확산을 나타내는 두 번째 직선의 기울기보다 입자내 세공확산을 나타내는 첫 번째 직선의 기울기가 작게 나타나서 입자내 세공확산이 속도지배단계인 것을 확인하였다. Gibbs 자유에너지 변화($\Delta G = -3.262 \sim -7.581 \text{ kJ mol}^{-1}$)와 엔탈피 변화($\Delta H = 61.08 \text{ kJ mol}^{-1}$)은 각각 흡착공정이 자발적 공정 및 흡열과정을 나타내었다.

주제어 : Reactive blue 4, 활성탄, 염료 흡착, 흡착동력학, 열역학 파라미터

Abstract : The isotherm, kinetic, and thermodynamic parameters of reactive blue 4 adsorbed by activated carbon were investigated for activated carbon dose, pH, initial concentration, contact time, and temperature data. The adsorption of the RB 4 dye by activated carbon showed a concave shape in which the percentage of adsorption increased in both directions starting from pH 7. The isothermal adsorption data were applied to Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherms. Both Freundlich and Langmuir isothermal adsorption models fit well. From determined Freundlich separation factor ($1/n = 0.125 \sim 0.232$) and Langmuir separation factor ($R_L = 1.53 \sim 1.59$), adsorption of RB 4 by activated carbon could be employed as an effective treatment method. The constant related to the adsorption heat ($B_T = 2.147 \sim 2.562 \text{ J mol}^{-1}$) of Temkin 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 model showed that the inclination of the first straight line representing the surface diffusion was smaller than that of the second straight line representing the intraparticle pore diffusion. Therefore, it was confirmed that intraparticle pore diffusion is the rate-controlling step. The negative Gibbs free energy change ($\Delta G = -3.262 \sim -7.581 \text{ kJ mol}^{-1}$) and the positive enthalpy change ($\Delta H = 61.08 \text{ kJ mol}^{-1}$) indicated the spontaneous and endothermic nature of the adsorption process, proving this process to be spontaneous and endothermic.

Keywords : Activated carbon, Adsorption kinetics, Dye adsorption, Reactive blue 4, Thermodynamic parameter

* 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.2020.26.2.122 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

흡착은 폐수로부터 색을 제거하는데 있어서 다양한 물질 제거에 효과적이며 2차 오염물질을 생성하지 않는다. 흡착제로는 활성탄, 점토(clay), 실리카, 제올라이트 등과 같은 물질들이 있으며, 흡착제들 중에서 활성탄은 코코넛 껍질, 유연탄, 톱밥, 대나무, 초본류 등 다양한 원료로부터 만들 수 있으며, 미세한 기공구조, 넓은 비표면적과 큰 흡착 용량의 독특한 특성을 가지고 있어 액체와 기체 정화 모두에서 가장 많이 이용되고 있다[1-3].

본 연구에서 사용된 Reactive Blue 4 (RB 4)는 안트라 퀴논계 염료로 푸른색 염료이다[4]. 광범위하게 사용되어지고 있으며, 높은 부착력과 여러 번의 세탁 후에도 색상이 망가지지 않고 화학적으로 안정한 특징으로 인해 셀룰로오스 섬유 염색에 매우 중요하게 사용되어 왔다. 그러나 이 염료는 색깔뿐만 아니라 염료 및 염료의 분해 때문에 환경에 방출하는 것은 바람직하지 않으며, 독성을 가지고 있어 돌연변이 수생생물을 유발하기도 한다.

RB계 염료의 제거에 대한 선행 연구를 살펴보면 먼저 Ozcan [5] 등은 RB 19 염료 제거에 대해 Bentonite를 사용하여 흡착실험을 진행했다. 이 결과 pH는 1.5에서 최고의 흡착 백분율을 나타내었고, 등온흡착평형은 Freundlich 흡착 등온식보다 Langmuir 흡착 등온식에 더 적합하다는 것을 보여주었으며, 유사2차반응속도식이 흡착 동역학에 대해 가장 잘 나타나는 것을 확인하였다. Demirbas [6] 등이 RB 21 염료를 제거하기 위해 수용액에서 Fly ash (FA)와 Sepiolite를 사용하여 흡착실험을 진행했다. 초기 염료 농도 100 ~ 750 mg L⁻¹를 pH 2 ~ 8, 온도 298 ~ 323 K에서 4 g L⁻¹로 하여 실험 매개 변수의 영향을 평가하기 위해 배치 흡착 실험을 수행했다. 이 논문의 연구결과는 FA와 Sepiolite에 대한 염료가 Langmuir 흡착 등온식에 더 적합하며, 유사2차반응속도식에 의해 가장 잘 설명된다는 것을 보여주었다. Isah [7] 등은 RB 19 염료 제거에 대해 Coconut shell based activated carbon (CSAC)을 사용하여 흡착실험을 수행한 결과 평형 데이터는 상관계수가 좋은 Langmuir 및 Freundlich 등온선 모델에 적합하며, 동역학 데이터는 유사2차반응속도식에 더 일치한다고 하였다. 또한 온도가 흡착 백분율에 미치는 영향을 알아보기 위해 301 K에서 353 K로 실험한 결과 온도가 높아질수록 특정흡착속도상수 k₂가 증가하는 것을 확인하였다. Agrun [8] 등은 RB 114 염료를 제거하는데 새로운 흡착제인 Pomeolo peel (citrus grandis)을 이용한 결과 최대 흡착 용량

은 pH 2, 303 K에서 16 mg L⁻¹로 얻어졌다는 것을 확인하였고 이 흡착제는 비용이 적게 들며 풍부하게 이용 가능한 흡착제임을 알 수 있었다.

RB에 대한 흡착효과에 관한 연구들이 진행되어 왔지만 지금까지 저렴한 흡착제인 활성탄을 이용한 RB 4의 흡착공정을 해석한 연구가 거의 이루어지지 않았기 때문에 RB 4의 흡착 특성에 대한 조사가 필요하다고 판단하였다. 본 연구에서는 활성탄을 흡착제로 사용하여 RB 4를 흡착, 제거하는 과정을 대상으로 활성탄의 양과 pH가 흡착에 미치는 영향을 먼저 조사하고, 등온흡착실험을 통하여 Langmuir와 Freundlich식의 흡착 평형인자를 평가하여 흡착제로서 활성탄의 타당성과 흡착조각의 유효성을 판단해 보고자 하였다. Temkin 식의 에너지 상수를 구하여 물리흡착과 화학흡착에 대한 판단을 해 보고자 하였으며, 흡착속도 실험을 통하여 RB 4의 초기농도와 흡착온도 등이 흡착에 미치는 영향을 고찰하여 유사 1차 반응속도식과 유사 2차반응속도식을 사용한 동역학적인 해석과 함께 엔탈피, 엔트로피, 자유에너지 변화 등의 열역학 파라미터를 조사하여 흡착반응의 자발성과 흡열 또는 발열 반응인지 해석하여 흡착 특성을 파악하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

RB 4 (C₂₃H₁₄Cl₂N₆O₈S₂)는 Sigma-Aldrich사의 시약으로 기본 특성은 Table 1과 같다. 원액으로 1000 mg L⁻¹의 수용액을 제조한 후 갈색병에 보관한 후 필요에 따라 특정 농도로 희석하여 사용하였다. RB 4의 농도는 자외선/가시광선 흡수분광계 (UV-Visible spectrophotometer, Shimadzu, UV-1800)를 사용하여 고유최대흡수파장 507 nm에서 흡광도를 측정하여 결정하였다. 흡착제는 (주)동양탄소에서 제조한 야자각계 입상 활성탄으로 Table 2에 물리적 특성을 나타내었다.

2.2. 흡착실험

활성활성탄의 투입량에 따른 RB 4의 흡착 백분율을 알아보기 위하여, 초기농도가 100 mg L⁻¹인 RB 4 용액 100 mL에 대하여 활성탄 0.2 ~ 2 g범위에서 0.2 g 단위로 각각 다르게 광구병에 넣고, 왕복 항온진탕기(JSR, JESS-50T)에서 298 K, 100 rpm 조건으로 24시간 동안 흡착시킨 후 잔류 농도를 자외선/가시광선 흡수분광계에서 최대 흡수파장인 595 nm의 흡광

Table 1. Identification of RB 4

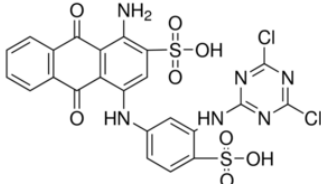
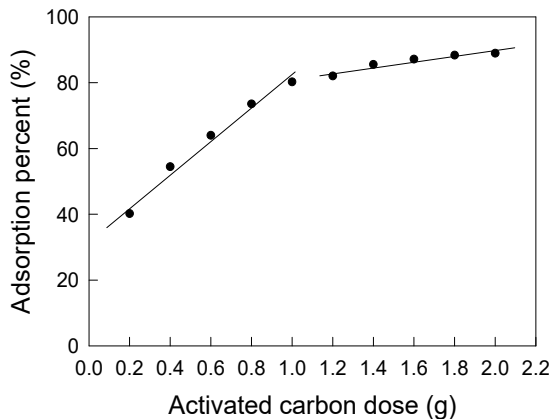
Structure formula	Chemical formular	M.W.(g mol ⁻¹)	λ _{max} (nm)	C. I.
	C ₂₃ H ₁₄ Cl ₂ N ₆ O ₈ S ₂	637.43	595	61205

Table 2. Physical properties of activated carbon (Type No. SLD-2)

Properties	Unit	Value
Average particle size	mesh	45 × 100
Specific surface area	m ² g ⁻¹	0.243
Density (at 25 °C)	g mL ⁻¹	0.49 ~ 0.52
Iodine adsorption value	mg g ⁻¹	1,010 Min
Methylene blue adsorption value	mL g ⁻¹	150 Min
Ash	%	5 Max
Hardness	> 90	95 Min

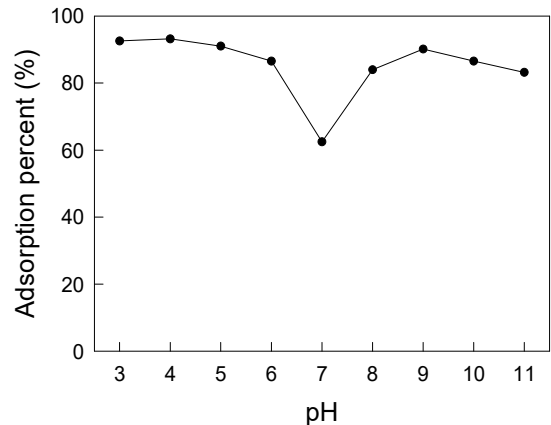
**Figure 1.** Effect of activated carbon dose on adsorption of RB 4.

도를 측정하여 결정하였다. pH에 대한 흡착의 영향을 알아보기 위하여 200 mg L⁻¹의 RB 4 수용액 100 mL를 NaOH와 HCl을 사용하여 각각 pH 3 ~ 11로 만든 후 100 mL 광구병에 넣고 같은 조건으로 24시간 항온 진탕하여 그 결과로부터 pH가 흡착에 미치는 영향에 대해 평가하였다. 등온흡착실험은 298, 308, 318 K에서 초기농도 100 mg L⁻¹ RB 4 용액 100 mL에 활성탄을 0.1 ~ 1 g을 각각 광구병에 넣고 100 rpm의 속도로 24시간 동안 흡착시켰다. 농도별 흡착속도실험은 RB 4의 초기농도를 100, 200, 300 mg L⁻¹로 각각 조정하여 광구병에 활성탄 1 g을 넣고 왕복 항온진탕기에서 298 K, 100 rpm에서 흡착 평형에 도달할 때까지 24시간동안 1시간마다 농도를 측정하였다. 온도별 흡착속도실험은 298 K, 308 K, 318 K에서 초기농도 200 mg L⁻¹의 RB 4 용액 100 mL에 활성탄 1 g을 첨가하여 같은 방법으로 흡착시킨 후 1시간 간격으로 농도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성탄 첨가량

Figure 1에 나 활성탄의 첨가량에 따른 RB 4 염료의 흡착 백분율 변화를 나타내었다. 그림을 보면 활성탄의 투입량 증가에 따라 RB 4의 흡착 백분율도 증가하는데, 활성탄의 투입량이 0.2 ~ 2 g으로 증가함에 따라 흡착 백분율은 약 40.2%에서 88.9% 정도의 흡착 백분율을 나타냈다. 활성탄을 1 g 투입했을

**Figure 2.** Effect of pH for RB 4 adsorption on activated carbon.

때는 RB 4를 약 80.3% 제거할 수 있다. RB 4의 흡착백분율은 활성탄의 첨가량이 2 g일 때 가장 높다. 활성탄의 그러나 흡착 백분율 곡선의 기울기를 보면 1 g까지 가파른 기울기를 보이지만 그 이후의 기울기는 완만해져서 활성탄 첨가량 대비 흡착백분율은 감소하는 것으로 나타나서 활성탄을 증량하는 것에 비해 흡착효과의 향상 정도는 작은 것으로 나타났다. 따라서 흡착백분율 고려한 최적첨가량은 약 80.3%의 흡착백분율을 나타낸 1 g임을 알 수 있었다.

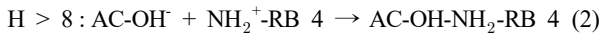
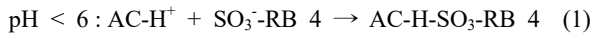
3.2. pH의 영향

활성탄을 사용한 RB 4의 흡착에 있어서 pH가 흡착에 미치는 영향을 알아내기 위하여 실험을 하였다. RB 4의 초기농도를 200 mg L⁻¹로 한 용액 100 mL에 완충용액을 사용하여 각각 pH 3 ~ 11로 만든 후 왕복식 항온진탕기에서 298 K, 100 rpm으로 실험하였다. 흡착 백분율을 분석한 결과 Figure 2와 같이 pH 7을 기점으로 양쪽으로 흡착 백분율이 증가하는 concave 모양을 나타내었다. 이러한 현상은 pH가 낮은 산성영역에서는 활성탄 표면이 수소이온을 받아들여 AC-H⁺와 같은 양이온상태가 되고 RB 4는 해리하여 SO₃⁻-RB 4과 같이 음이온 상태로 되기 때문에 Equation (1)과 같이 정전기적 인력에 의해 흡착이 이루어지게 되며, 산성이 강할수록 수소이온의 수가 많아져서 정전기적 인력이 강해지기 때문에 흡착량이 증가함을 알 수 있었다. 반대로 pH가 높은 염기영역에서는 Equation (2)와 같이 활성탄의 표면은 AC-OH⁻와 같이 음이온화되고 RB 4는

Table 3. Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherm constants for adsorption of RB 4 on activated Carbon

Isotherm model	Parameters	Temperature (K)		
		303	313	323
Langmuir	q_0 (mg g ⁻¹)	33.33	44.32	52.37
	K_L (L mg ⁻¹)	0.0061	0.0055	0.0058
	R_L	0.621	0.645	0.633
	r^2	0.9869	0.9959	0.9748
Freundlich	K_F (mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n}	0.560	0.544	0.674
	1/n	0.670	0.727	0.728
	r^2	0.9879	0.9948	0.9813
Temkin	B (J mol ⁻¹)	7.90	9.50	12.12
	K_T (mg L ⁻¹)	0.0527	0.0561	0.0516
	r^2	0.9713	0.9744	0.9646

NH₂⁺-RB 4와 같은 양이온 상태로 접촉하게 되어 정전기적 인력에 의한 흡착이 일어나게 된다. 가장 높은 흡착 백분율은 pH 4의 93.2%이고, 가장 낮은 흡착 백분율은 pH 11의 83.2%로 관찰되었다.



3.3. 등온흡착식 해석

지금까지 발표된 등온흡착식은 다수가 있는데, 본 연구에서는 활성을 사용한 RB 4의 흡착공정의 흡착메카니즘이 단분자층 또는 다분자층으로 이루어지는지를 확인하고, 이 방법이 효과적인 처리 방법이 될 수 있는지를 판단하기 위하여 Freundlich 및 Langmuir 등온흡착식을 사용하여 비교 검토하였다. 그리고 흡착에너지를 구하여 이 공정이 물리흡착 또는 화학흡착으로 진행되는지를 밝혀내기 위하여 Temkin의 등온흡착식을 사용하였으며, 실험 데이터를 식에 적용하여 구한 파라미터 값들을 Table 3에 나타내었다.

Langmuir 등온흡착식은 균일한 흡착제의 표면에 있는 한정된 흡착부위에 흡착질이 단분자층을 형성하는 것에 의해 흡착이 일어난다고 가정하였다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0 K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_0} \quad (3)$$

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 3과 Table 3을 보면, 온도가 298, 308, 318 K로 증가하면, 이론최대흡착용량, Q_0 는 각각 33.33, 44.32, 52.37 mg g⁻¹로 커졌고, K_L 은 각각 0.0061, 0.0055, 0.0058 mg⁻¹이었다. 식에 대한 일치도를 나타내는 상관계수(r^2) 값은 각각 0.9869, 0.9959, 0.9748으로 평균 0.9859로 나타나서 흡착평형데이터는 Langmuir 등온흡착식에

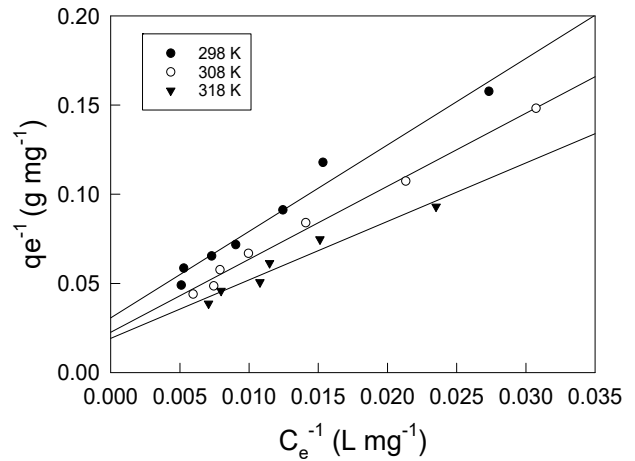


Figure 3. Langmuir isotherms for RB 4 adsorption on activated carbon at different temperatures.

비교적 잘 맞는 것으로 나타났다.

Langmuir 등온흡착식은 다음 식으로 정의되는 분리계수인 무차원 상수 R_L 을 이용하여 흡착처리의 적합성 여부를 판단할 수 있다.

$$R_L = \frac{1}{1 + (1 + K_L C_0)} \quad (4)$$

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[9]. 실험으로부터 얻어진 R_L 값은 298, 308, 318 K에서 각각 0.0621, 0.645, 0.633으로 조사되었기 때문에 이 흡착공정이 RB 4를 처리할 수 있는 적합한 방법임을 알 수 있었다.

Freundlich는 불균일한 흡착제의 표면에 다양한 흡착점을 가진 다층흡착을 가정하고 있으며, 다음과 같은 직선식으로 나타낼 수 있다.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

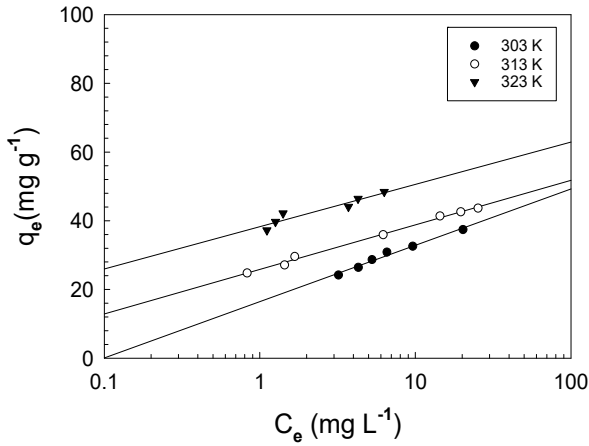


Figure 4. Freundlich isotherms for RB 4 adsorption on activated carbon at different temperatures.

여기에서 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 나타낸다. Figure 4와 Table 3을 보면 상관계수 값은 각각 0.9879, 0.9948, 0.9813으로 평균 0.9880으로 Langmuir 등온흡착식(평균 0.9859) 보다 약간 높은 정도이다. 따라서 활성탄에 의한 RB 4의 흡착 메카니즘은 불균일한 흡착제 표면에서 다분자층 흡착을 기반으로 하되 균일한 단분자층 흡착도 혼재하는 상태로 이루어졌다고 판단할 수 있다. 흡착제의 흡착능에 대한 척도로 사용되는 K_f 는 온도가 증가할수록 $0.560 < 0.602 < 0.674 (\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ 순으로 증가하여 온도가 높아질수록 흡착능이 커지는 것을 알 수 있다. 흡착조작의 적합성을 나타내는 분리계수($1/n$) 값은 298, 308, 318 K에서 각각 0.670, 0.727, 0.728로 나타났다. 분리계수가 0 ~ 1 범위에 있으면 흡착공정이 적합하다고 하는데, 실험값들이 이 범위에 속하므로 활성탄에 의한 RB 4의 효과적인 흡착처리가 가능하다는 것을 알 수 있었다[10].

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}), $B (RT/b_T)$ 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 평형결합상수(L g^{-1})이다. Figure 5는 Temkin 흡착등온선의 결과이다. Table 3에서 K_T 는 298, 308, 318 K에서 각각 0.0527, 0.0561, 0.0516 (L g^{-1})을 나타냈고, r^2 은 각각 0.9713, 0.9744, 0.9646이었다. 흡착열 관련 상수 B 는 흡착공정을 판별하는데 사용되며, $B < 20 \text{ J mol}^{-1}$ 이면 물리흡착공정인데, 실험 결과 298 ~ 318 K에서 $7.9 \sim 12.12 \text{ J mol}^{-1}$ 범위에 있으므로 물리 흡착공정임을 알 수 있었다[11].

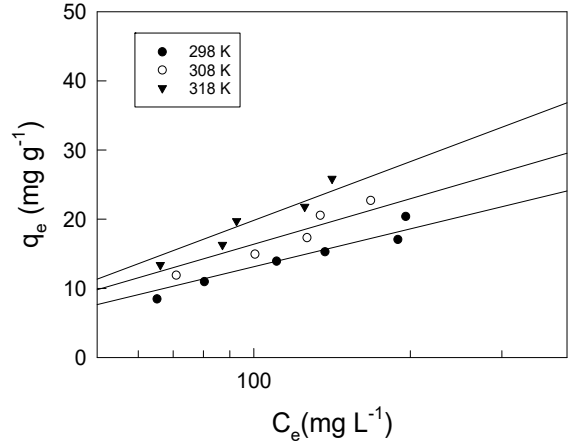


Figure 5. Temkin isotherms for RB 4 adsorption on activated carbon at different temperatures.

3.4. 동력학적 해석

본 연구에서는 활성탄에 대한 RB 4의 흡착속도실험 결과를 유사 일차 반응속도식(pseudo first order kinetics model)과 유사 이차 반응속도식(pseudo second order kinetics model)에 적용하였다. 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 는 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.

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

RB 4의 초기농도를 100, 200, 300 mg L^{-1} 로 설정하고 활성탄 1 g을 투입한 후 왕복식 항온진탕기로 298 K에서 100 rpm의 속도로 24시간 흡착하면서 매 시간마다 농도를 분석하여 유사 일차 및 유사 이차 반응 속도식에 적용한 결과를 각각 Figure 6과 7에 나타내었고, 속도식의 파라미터 값들은 Table 4에 나타내었다. 식에 대한 상관계수 r^2 은 유사 이차 반응 속도식의 0.9739 ~ 0.9549, 0.9764(평균 0.9684)이 유사 일차 반응 속도식의 0.8945 ~ 0.9423, 0.9642(평균 0.9337) 보다 더 크기 때문에 활성탄에 의한 RB 4의 흡착공정은 유사 이차 반응속도식을 더 잘 따르는 것으로 판단되었다. Table 4를 보면 유사 이차 반응 속도식의 평형흡착량이 온도가 증가할수록 $15.78 < 17.49 < 18.95 (\text{mg g}^{-1})$ 으로 증가하였다. 따라서 초기농도가 증가하더라도 유효한 흡착이 이루어질 수 있음을 알았다[11].

다공성 흡착제의 경우 흡착된 분자 또는 이온이 기공 안으로 확산되는 공정에 있어서 흡착속도지배단계를 조사하기 위한 동력학적 모델로 다음과 같은 입자내 확산식을 사용하였다[13].

Table 4. Kinetic parameters for adsorption of RB 4 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	17.33	5.48	0.8945	15.78	0.054	0.9739
60	19.28	11.35	0.9423	17.49	0.025	0.9549
70	21.66	15.16	0.9642	18.95	0.021	0.9754

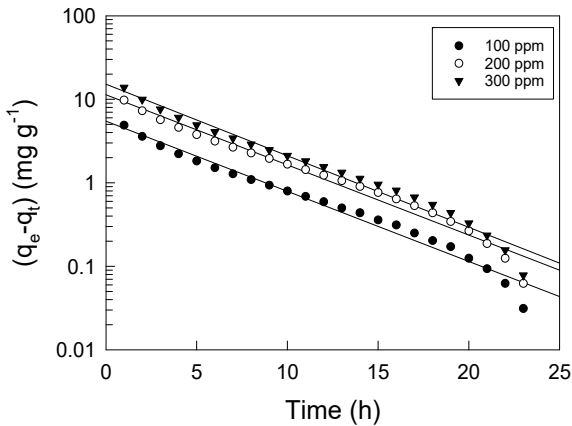


Figure 6. Pseudo first order kinetics plots for RB 4 adsorption on activated carbon at different initial concentrations and 298 K.

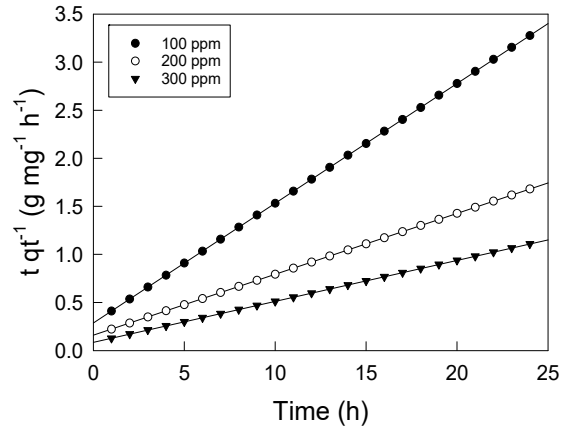


Figure 7. Pseudo second order kinetics plots for RB 4 adsorption on activated carbon at different initial concentrations and 298 K.

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

여기서 k_m 은 입자내 확산속도상수($\text{mg g}^{-1} \text{t}^{1/2}$)이며, C는 상수이다. 온도별 흡착실험 결과를 입자내 확산식에 적용한 결과를 Figure 8에 나타내었고, 입자 내 확산식의 파라미터 값들을 Table 5에 나타내었다. Figure 8을 보면 온도가 298, 308, 318 K에서 모두 기울기가 2개인 직선으로 나타났다. 입자내 확산식에 데이터를 적용했을 경우 기울기가 다른 3개의 직선이 나타난다면 첫 번째 직선은 경계층 확산, 두 번째 직선은 입자내 세공확산, 세 번째 직선은 흡착점(adsorption site)에서의 표면확산으로 나누어진다[14]. Figure 8을 보면 세 농도에서 모두 원점을 통과하지 않고 일정한 절편 값을 가지면서 기울기가 다른 2개의 직선으로 나타났다. 그 이유는 예비실험을 통하여 AF 염료 입자가 용액을 통해 흡착제인 활성탄의 외부표면으로 이동하는 경계층 확산이 무시되는 교반속도인 100 rpm으로 실험을 진행하였기 때문이다. 두 단계의 직선의 기울기를 비교하면 입자내 세공확산의 기울기가 표면확산 단계의 기울기 보다 더

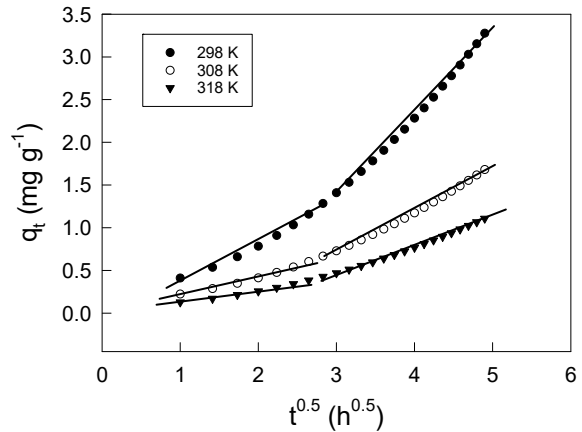


Figure 8. Intraparticle diffusion plots for adsorption of RB 4 on activated carbon at different initial temperatures.

작기 때문에 이 단계에서의 시간당 흡착량(q_t) 증가속도가 느리다는 것을 알 수 있다. 따라서 속도지배단계는 입자내 세공확산인 것을 알 수 있었다[15].

Table 5. Intraparticle diffusion parameters for RB 4 adsorption onto activated carbon at different temperatures

Parameter	Temperature (K)		
	303	313	323
k _m (mg g ⁻¹ t ^{1/2})	0.772	0.405	0.265
C	-0.749	-0.386	-0.270
r ²	0.9851	0.9607	0.9850

Table 6. Pseudo second order kinetic model parameter of RB 4 on activated carbon at different temperature at $C_0 : 200$ ppm

Temperature (K)	$q_{e,exp}$ ($mg\ g^{-1}$)	Pseudo second order kinetic model		
		$q_{e,cal}$ ($mg\ g^{-1}$)	k_2	r^2
298	14.28	15.78	0.02525	0.999
308	15.93	17.49	0.02441	0.999
318	17.45	18.95	0.02564	0.999

Table 7. Thermodynamic parameters calculated with the pseudo second order rate constant for Acid Red 66 onto activated carbon at different temperatures

Temperature (K)	K_d	ΔG° ($kJ\ mol^{-1}$)	ΔH° ($kJ\ mol^{-1}$)	ΔS° $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
298	3.730	-3.262		
308	7.913	-5.297	61.08	215.78
318	17.594	-7.581		

Table 5를 보면 본 실험에서의 k_m 값은 RB 4의 초기 온도가 증가할수록 $0.772 < 0.405 < 0.365$ 순으로 증가하는데, 이것은 복잡한 세공구조 때문에 기공도(porosity)가 큰 입상 활성탄의 입자내부에서 온도가 증가할수록 RB 4의 운동이 활발해졌기 때문으로 해석된다[16].

3.5. 열역학적 해석

3.5.1 열역학 파라미터

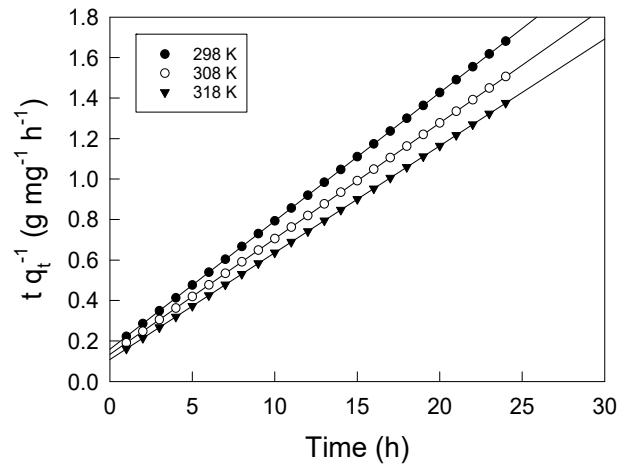
흡착공정에서 열역학적 파라미터들은 자발성을 평가하여 실제적인 공정운전에 필요한 중요한 지표로 사용된다. 활성탄에 대한 RB 4의 흡착에 있어서 반응온도가 미치는 영향을 조사하고자 RB 4의 초기농도를 $200\ mg\ L^{-1}$ 으로 하고 반응온도를 298, 308, 318 K로 변화시키면서 시간에 따른 흡착량의 변화를 알아보았다. Figure 9는 실험값을 Equation (12)의 유사이차반응속도식에 적용하여 나타낸 그림이며, 각 반응온도에서의 속도상수 및 평형 흡착량을 계산한 결과는 Table 6과 같다. 반응온도가 증가할수록 평형흡착량은 증가하며 속도상수는 커지는 것을 알 수 있었다. Figure 9를 보면 온도가 올라갈수록 포인트 수가 줄어드는데 그 이유는 높은 온도에서는 낮은 온도보다 훨씬 빠르게 흡착이 되었기 때문에 흡착평형에 빨리 도달하였기 때문이다.

열역학적 파라미터들인 Gibbs 자유에너지 변화(ΔG), 엔탈피 변화(ΔH) 및 엔트로피 변화(ΔS)는 다음 식들을 이용하여 계산하였다. 다음 식들을 사용하여 얻은 열역학 파라미터 값은 Table 7에 나타났다.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (11)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R T} \quad (12)$$

Gibbs 자유에너지변화는 다음 식으로 구할 수 있다.

**Figure 9.** Pseudo second order kinetics plots for RB 4 adsorption on activated carbon at different temperatures and $200\ mg\ L^{-1}$.

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

온도별 흡착속도 실험결과값을 이용하여 Equation (11) ~ (13)으로부터 구한 열역학적 파라미터 값들은 Table 6에 나타났다. K_d 값은 298 ~ 318 K에서 각각 3.730, 7.913, 17.594로 온도가 증가할수록 증가하는 것을 알 수 있었다. Gibbs 자유에너지 변화는 모두 음의 값으로 나타나 온도에 상관없이 자발적인 공정이었으며, 온도가 증가할수록 $-3.262 > -5.297 > -7.581\ kJ\ mol^{-1}$ 으로 감소하였기 때문에 오히려 입상 활성탄에 의한 RB 4의 흡착공정은 온도가 올라갈수록 자발성과 실행가능성이 더 높아진다는 것을 알 수 있었다. 또한 Gibbs 자유에너지 변화값들이 $-3.262 \sim -7.581\ kJ\ mol^{-1}$ 범위를 갖는다는 것은 이 흡착공정의 물리흡착($\Delta G = -20 \sim 0\ kJ\ mol^{-1}$)이라는 것을 알게 해주었다[17]. 한편, 엔탈피 변화는 $61.08\ kJ\ mol^{-1}$ 의 값을 가지므로 입상 활성탄에 대한 RB 4의 흡착반응은 흡열반응으로 진행된다는 것을 알았다. 엔트로피 변화는 $215.78\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ 로 양의

값을 갖는데, 이는 흡착이 일어나는 동안 RB 4의 주변에 고정되어 있던 물 분자들이 용액 중으로 방출됨으로써 고액계면에서의 무질서도가 증가하는 것으로 생각된다[18].

4. 결론

본 연구에서는 야자계 활성탄을 사용하여 RB 4 염료를 흡착하는데 필요한 흡착평형과 흡착동역학 및 열역학 파라미터에 대하여 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

활성탄에 의한 RB 4 염료의 흡착은 pH 7을 기점으로 양쪽으로 흡착 백분율이 증가하는 concave 모양을 나타내었다. 활성탄의 표면이 양이온 상태로 되는 산성영역인 pH 4에서 약 93.2%로 가장 높은 흡착 백분율을 보이며, pH 11에서의 흡착 백분율은 83.2%였다. 활성탄에 대한 RB 4의 등온흡착관계를 살펴보면 Freundlich과 Langmuir 등온흡착식이 모두 잘 맞는 것으로 나타났기 때문에 활성탄에 의한 RB 4의 흡착 메커니즘은 불균일한 흡착제 표면에서 다분자층 흡착과 균일한 단분자층 흡착이 혼재하는 상태로 이루어졌다고 판단되었다. Freundlich 식의 평가된 $1/n$ 값으로 0.670 ~ 0.728이 얻어졌으며, Langmuir 식으로 구한 R_L 값은 1.53 ~ 1.59로 활성탄을 사용하여 RB 4를 처리하는 공정이 적합하다는 것을 알았다. 평가된 Temkin 식의 흡착열 관련 상수(B)는 17.611 ~ 29.010 kJ mol^{-1} 로 물리흡착공정에 속하지 않음을 알 수 있었다. 활성탄에 대한 RB 4의 흡착속도 실험으로부터 RB 4의 초기농도가 증가할수록 활성탄에 대한 평형흡착량이 증가하는 것으로 나타났다. 유사이차반응속도식의 상관계수($r^2 = 0.9739, 0.9549, 0.9764, \text{평균 } 0.9684$)가 유사일차반응속도식의 상관계수($r^2 = 0.8945, 0.9423, 0.9642, \text{평균 } 0.9337$)보다 크기 때문에 흡착공정은 유사이차반응속도식에 더 적합하다는 것을 알았다.

입자내 확산식을 적용한 결과는 두 단계의 직선으로 나타났으며 입자내 세공확산의 기울기가 더 작기 때문에 이 단계에서의 시간당 흡착량(q_t) 증가속도가 느렸기 때문에 입자내 세공확산이 속도지배단계였다. Gibbs 자유에너지 변화는 모두 음의 값으로 자발적인 공정이었으며, 온도가 증가할수록 $-3.262 > -5.297 > -7.581 \text{ kJ mol}^{-1}$ 으로 감소하였기 때문에 오히려 입상 활성탄에 의한 RB 4의 흡착공정은 온도가 올라갈수록 자발성이 더 높아졌다. 또한 Gibbs 자유에너지 변화값로부터 이 흡착공정의 물리흡착($\Delta G = -20 \sim 0 \text{ kJ mol}^{-1}$)이라는 것을 알았다. 엔탈피 변화는 $61.08 \text{ kJ mol}^{-1}$ 의 값을 가지므로 입상 활성탄에 대한 RB 4의 흡착반응은 흡열반응으로 진행되었다. 엔트로피 변화는 $215.78 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 로 양의 값을 나타내어 흡착이 일어나는 동안 무질서도가 증가하였다.

References

1. 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).

2. Park, Y.-S., Lee, J.-Y., and Sohn, M.-J., "Regeneration Characteristics of Waste Adsorbent Made by Drinking Water Treatment Sludge," *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **36**(5), 421-427 (2019).

3. Lee, S. W., and Kim, D. K., "Removal Characteristics of Hydrogen Sulfide and Siloxane by Conditions of Inflow Mixture Gas with Iron Hydroxide-Activated Carbon Powder Composite," *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **36**(2) 138-145 (2019).

4. Epolito, W. J., Lee, Y. H., Bottomley, L. A., and Pavlostathis, S. G., "Characterization of the Textile Anthraquinone Dye RB 4," *Dyes and Pigments*, **67**(1), 35-46 (2005).

5. Ozcan, A, Omeroglu, C., Erdogan, Y., and Ozcan, A. S., "Modification of Bentonite with a Cationic Surfactant: An Adsorption Study of Textile Dye Reactive Blue 19," *J. Hazard. Mater.*, **140**(1-2), 173-179 (2007).

6. Damirbas, E., and Nas, M. Z., "Batch Kinetic and Equilibrium Studies of Adsorption of Reactive Blue 21 by Fly Ash and Sepiolite," *Desalination*, **243**(1-3), 8-21 (2009).

7. Isah U., Absulraheem, 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. Biodegra.*, **102**, 265-273 (2015).

8. Argun, M. E., Guclu, D., and Karatas, M., "Adsorption of Reactive Blue 114 Dye by Using a New Adsorbent: Pomelo Peel," *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**(3), 1079-1084 (2014).

9. Lee, J. J., "Adsorption Kinetic, Thermodynamic Parameter and Isosteric Heat for Adsorption of Crystal Violet by Activated Carbon," *Appl. Chem. Eng.*, **28**(2), 206-213 (2017).

10. Lee, J. J., "Study on Adsorption Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of Murexide by Activated Carbon," *Clean Technol.*, **25**(1), 56-62 (2019).

11. 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**(3), 502-510 (2009).

12. Kansal, S. K., Ali, A. H., and Kapoor, S., "Photocatalytic Decolorization of Biebrich Scarlet Dye in Aqueous Phase Using Different Nanophotocatalysts," *Desalination*, **259**(1-3), 147-155 (2010).

13. 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**(4), 2193-2199 (2014).

14. Al-Kadhi, N. S., "The Kinetic and Thermodynamic Study of the Adsorption Lissamine Green B dye by Micro-particle of Wild Plants from Aqueous Solutions," *Egypt. J. Aquat. Res.*, **45**(3), 231-238 (2019).

15. Greçal, Ö., Özcan, A., Özcanan, A. S., and Greçal, H. F.,

- “Preparation of Activated Carbon from a Renewable Bio-plant of *Euphorbia Rigidia* by H_2SO_4 Activation and Its Adsorption Behavior in Aqueous Solutions,” *Appl. Surf. Sci.*, **253**(11), 4843-4852 (2007).
16. 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).
17. 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).
18. 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**(1), 662-670 (2018).