



# 비선형과 선형 등온흡착식을 이용한 키토산비드의 구리와 인산염의 흡착특성

## Adsorption characteristic of Cu(II) and phosphate using non-linear and linear isotherm equation for chitosan bead

김태훈·안병렬\*  
Taehoon Kim·Byungryul An\*

상명대학교 건설시스템공학과  
Department of Civil Engineering, Sangmyung University

pp. 169-182

pp. 183-190

pp. 191-200

pp. 201-210

pp. 211-220

pp. 221-230

### ABSTRACT

2 (Langmuir, Freundlich, Elovich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich) and 3 (Sips and Redlich-Peterson)-parameter isotherm models were applied to evaluated for the applicability of adsorption of Cu(II) and/or phosphate isotherm using chitosan bead. Non-linear and linear isotherm adsorption were also compared on each parameter with coefficient of determination ( $R^2$ ). Among 2-parameter isotherms, non-linear Langmuir and Freundlich isotherm showed relatively higher  $R^2$  and appropriate maximum uptake ( $q_m$ ) than other isotherm equation although linear Dubinin-Radushkevich obtained highest  $R^2$ . 3-parameter isotherm model demonstrated more reasonable and accuracy results than 2-parameter isotherm in both non-linear and linear due to the addition of one parameter. The linearization for all of isotherm equation did not increase the applicability of adsorption models when error experiment data was included.

**Key words:** Adsorption, Isotherm, Cu(II), Phosphate

**주제어:** 흡착, 등온식, 구리, 인산염

Received 26 May 2020, revised 5 June 2020, accepted 8 June 2020.

\*Corresponding author: Byungryul An (E-mail: bran@smu.ac.kr)

- 김태훈 (석사과정) / Taehoon Kim (Master Student)  
충청남도 천안시 동남구 상명대길 31, 31066  
31 Sangmyungdae-gil, Dongnam-gu, Cheonan, Chungnam 31066, Republic of Korea
- 안병렬 (조교수) / Taehoon Kim (Assistant Professor)  
충청남도 천안시 동남구 상명대길 31, 31066  
31 Sangmyungdae-gil, Dongnam-gu, Cheonan, Chungnam 31066, Republic of Korea

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. 서 론

흡착제 또는 이온교환수지에 대한 성능 평가는 흡착 평형상태에서 흡착량과 흡착 특성에 의해서 평가된다. 흡착제의 종류, 흡착변수등을 고려한 흡착형태를 비교하기 위해서, 최적의 등온흡착식에 대한 연구가 필요하며, 이를 위해서 다양한 등온흡착식(Adsorption isotherm)이 많은 연구자들에 의해서 연구되어 왔다 (Mahmoud et al., 2012; Na et al., 2011). 이런 등온흡착식은 흡착량, 온도, 평형 농도 등의 실험값을 이용하여 흡착특성을 연구하였다. 흡착공정은 공극을 가지고 있는 고형물질(solid)의 표면(surface)과 액체 또는 기체상의 물질 사이에 발생하는 물리적 또는 화학적 현상이다. 이는 많은 오염물질(흡착질, adsorbate)이 흡착제(adsorbent)에 의해서 분리되는 과정을 설명해준다. 물리적 흡착은 정전기력에 의해서, 화학적 흡착은 전자의 이동 또는 공유에 의해서 발생한다. 물리적 흡착력이 낮은 엔탈피(enthalpy)를 가지고 있으며, 가역반응이 가능한 반면 화학적 흡착은 상대적으로 높은 엔탈피에 의해서 비가역적이다. 또한 결합의 특성으로 인해, 화학적 흡착의 경우 단일층에서 발생하고, 물리적 흡착의 경우 다층에서 발생 가능하다 (Shingh and Kaushal, 2017).

등온흡착식은, parameter의 개수에 의해서, 1, 2, 3, 4, 5-parameter 등온흡착식으로 구분할 수 있다 (Ayawei et al., 2017). 1-parameter 등온흡착식은 Henry 등온흡착식이 가장 대표적이다 (Ruthven, 1984). 이는 가장 간단하면서, 평형 농도의 흡착량의 관계를 선형 등온식으로 나타낼 수 있으며, 묽은 용액에서 적용가능하다. 현재 가장 많이 적용되고 있는 Langmuir (Langmuir, 1918)와 Freundlich(Freundlich, 1906) 등온흡착식, Elovich(Elovich and Larinov, 1962) 등온흡착식, 흡착열 에너지(kJ/mol·K)를 이용한 열역학적 특성을 포함한 Tempkin(Tempkin, 1941)과 Dubinin-Radushkevich (Dubinin et al., 1947)도 2-parameter 등온흡착식에 포함된다.

3-parameter 등온흡착식은 지수(exponent)값의 범위를 설정하여 흡착특성을 파악한다. Sips(Sips, 1948)와 Redlich-Peterson(Redlich and Peterson, 1959), 등의 등온흡착식등이 여기에 속한다. 또한 4, 5-parameter 등온흡착식도 현재 연구되어 있으며 4변수 이상의 등온흡착식의 경우,  $q_e$  또는  $C_e$ 의 값에 각각의 변수를 추가하여 경험식으로 소개한다. 예로써, Fritz-Schlunder의

경우, 분모와 분자의 지수값을 각각  $\alpha$ 와  $\beta$ 로 구분하였다 (Fritz and Schlunder, 1974).

천연유기고분자 물질인, 클루코스, 알지네이트, 키토산은 인체의 무해한 성질에 의해서 의학관련분야에서 처음 사용되었다. 이후 특정오염물질에 대한 높은 흡착능력으로 생 흡착제로 수처리분야에 적용되었다. 다양한 생 흡착제 중 키토산은 비드의 형태로 수처리 공정에서 인산염과 비소의 제거에 이용되었고, 구리와 같은 양이온 중금속(An, 2018) 제거에도 적용되었다. 일반적인 키토산의 오염물질 제거는 아미노(amino)기와 수산화(OH)기에 의해서 오염물질이 제거되는 것으로 알려져 있으며, 특히 아미노기와 반응을 통해서 이온성 수중오염물질을 제거하고 있다. 이런 키토산의 다기능을 가진 아미노기를 이용한 Cu(II)와 phosphate 제거 연구가 단독과 공존으로 존재하는 경우로 각각 진행되었으며, 단독으로 존재할 경우 보다 공존으로 존재할 경우 높은 제거효율 보여준다 (An, 2018). 이를 설명하기 위한 다양한 등온흡착식의 적용이 필요하다.

본 연구에서는 다양한 소개된 등온흡착식중 2, 3-parameter 등온흡착식 모델을 이용하여, 아미노기에 의해 제거되는 구리와 인산염의 등온흡착결과를 바탕으로 흡착모델 적용을 통해서 최적의 흡착모델을 설정하고, 흡착 메커니즘을 설명하고자 한다.

## 2. 재료 및 실험방법

### 2.1 Crosslinked-키토산 비드

키토산 비드의 합성 방법은 이전 연구에 자세히 설명되어 있다 (An, 2018). 간단히, 2.5%(wt. %%)키토산 용액을 1% HCl을 이용하여 준비한다. 키토산 용액을 1 M NaOH에 적정하여 비드형태로 준비한다. 교차결합을 위해서 glutaraldehyde를 이용하여 화학적 결합을 강화시켜 물리적 강도를 증가시킨다. 이를 HCB-G라고 명명한다.

### 2.2 등온흡착

Cu(II)와 인산염의 초기 농도를 20 mg/L를 준비하고 단독 또는 혼합하여 실험을 진행한다. HCB-G의 질량을 변화시켜 회분식 실험을 진행한다. 교반시간은 48 시간으로 설정하였으며 구리와 인산염의 농도는 ICP-OES(Optima 2000, USA), DR3900(HACH, USA), HS-1000Plus(HUMAS, Korea)등을 이용하여 분석하였



다. 흡착량 결정은 식(1)을 이용하여 구할 수 있다.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{W} \quad (1)$$

## 2.3 2-parameter 등온흡착식

### 2.3.1 Langmuir 등온흡착식

Langmuir 등온흡착식(식(2))은 1918년에 고형물에 gas의 흡착량을 나타내기 위해서 처음 연구되었다 (Langmuir, 1918). 다양한 흡착제의 흡착량을 정량화 및 비교하기 위해서 현재 가장 일반적이며, 광범위하게 사용이 되고 있는 등온흡착식이다.

$$q_e = \frac{q_m b_L C_e}{1 + b_L C_e} \quad (2)$$

이론적 접근방식은 흡착 가능한 표면은 균일하게 분포가 되어 있으며, 흡착된 분자 간의 상호작용(인력 또는 척력)이 작용하지 않고, 이를 바탕으로 흡착은 단일층에서 진행된다. 또한 반응속도 측면에서 흡착과 탈착이 동일한 속도로 지속적으로 진행된다. 하지만 실제론 흡착질 간의 척력이 작용하여 흡착열이 감소하고, 흡착제 표면은 불균일 특징을 갖는다.

### 2.3.2 Freundlich 등온흡착식

Freundlich 흡착식(식(3))은 Langmuir 흡착식과 달리, 가역적흡착을 설명하고 있으며, 단일층이 아닌 다중층(multilayer)흡착이 가능하다. 이는 비균일한 표면에 흡착열이 균일하게 분포될 필요가 없다는 것을 의미한다 (Adamson and Gast, 1997).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

지수(1/n)값은 흡착 또는 표면 불균일도의 값을 의미하며 상대적인 에너지 분포를 나타낸다. 이는 1/n의 값이 0~1사이 경우, 흡착에 유리하고, 1/n이 1보다 클 경우, 흡착은 불리 지수값이 1일 경우, Henry's 등온흡착식과 같은 모형이 되며 비가역적이라고 설명할 수 있다 (Al-Ghouti and Da'ana, 2020).

### 2.3.3 Elovich

Elovich 흡착식(식(4))는 흡착이 진행됨에 따라, 흡착된 물질에 의해서, 흡착표면이 기하급수적으로 증

가하는 다중흡착이 가능하다는 원리를 기반으로 한다 (Elovich and Larinov, 1962).

$$\frac{q_e}{q_{mE}} = K_E C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_{mE}}\right) \quad (4)$$

### 2.3.4 Temkin

Temkin 등온흡착식(식(5))는 산성용액에서 백금전극에서 수소 기체의 흡착에 대한 연구에서 시작되었으며, 화학흡착을 고려한것이다. 극단적으로 높은 농도 또는 낮은 농도의 조건에서는 무시함으로써 표면 흡착률(surface coverage)의 증가로 인해 직선식을 보여 주는 경향이 있다 (Vadi et al., 2013).

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e) \quad (5)$$

### 2.3.5 Dubinin-Radushkevich

Dubinin-Radushkevich 등온흡착식(식(6))은 경험식으로 Gaussian 에너지의 불균일 표면에서의 분포로 흡착 메커니즘을 설명한다. Dubinin-Radushkevich 흡착식은 Henry법칙의 낮은 농도를 나타낼 수 없으며, 비현실적인 점근적행동(asymptotic behavior)을 표현하기 때문에 중간농도에서 적용이 가능하다.

$$q_e = q_{mDR} \exp(-K_{DR} \varepsilon^2) \quad \varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (6)$$

## 2.4 3-parameter 등온흡착식

일반적으로 3-parameter 등온흡착식은 Langmuir 등온흡착식과 Freundlich 등온흡착식을 조합하여 평형일 때의 농도( $C_e$ )의 농도에 지수의 값이 포함되어 parameter 수가 증가하였다.

### 2.4.1 Sips

Langmuir와 Freundlich 등온흡착식(식(7))의 조합으로, 불균일 흡착시스템을 예측하고 있다. Sips 흡착식은, 불균일 표면흡착적용시, Freundlich 흡착식의 농도 증가에 의한 지속적인 흡착량의 증가에 대한 문제점을 극복하기 위해서, 고농도일 경우 제한을 두는 흡착식이다. 불균일 표면흡착을 적정하며, 비교적 넓은 농도 범위에서 적용 가능하다. Freundlich 모델의 흡착질의 증가된 농도와 관련된 제한을 피할 수 있고, 불균일한 흡착시스템을 예측에 관여한다. 특징으로 흡착

pp. 169-182

pp. 183-190

pp. 191-200

pp. 201-210

pp. 211-220

pp. 221-230

제 간의 상호작용없이 흡착을 제한함으로써 유효성을 가진다 (Saadi et al., 2015). 흡착질 농도가 낮을 경우, Freundlich 모델의 감소 때문에 Henry's 법칙을 따르지 않는다. 반면, 높은 농도에서는 Langmuir 흡착을 따른다.

$$q_c = \frac{q_m b_s C_e^\alpha}{1 + b_s C_e^\alpha} \quad (7)$$

### 2.4.2 Redlich-Peterson

Redlich-Peterson 등온흡착식(식(8))은 경험식을 바탕으로 하고 있으며, Langmuir와 Freundlich 흡착식의 요소를 포함하고 있으며 단일층흡착을 따르지 않는다. 균일 불균일에 모두 적용이 가능하며 분모에 지수함수를 포함되어 있으며, 저농도의 경우 선형식(Henry's 식)으로, 고농도의 경우, Freundlich 등온흡착식, 그리고 지수값이 1일 경우, Langmuir 등온흡착식을 따른다.

$$q_c = \frac{q_m R_P b_{RP} C_e}{1 + b_{RP} C_e^\beta} \quad (8)$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 비선형 등온흡착식

Table 1은 2,3- parameter 비선형 등온흡착식으로부터 계산된 최대흡착량, 각 등온흡착식의 상수 값, 그리고 R<sup>2</sup>의 값을 나타내고 있다. 전체 등온흡착식중, Langmuir와 Freundlich 등온흡착식에서 인산염-단독의 경우를 제외한 실험에서 비교적 높은 R<sup>2</sup>값이 나타나고 있다. Elovich 등온흡착식의 경우, 다른 등온흡착식과 달리, 인산염-단독에서 가장 높은 R<sup>2</sup>값을 나타내고 있다. Langmuir, Elovich, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson, Sips로부터 얻을 수 있는 최대흡착량(q<sub>m</sub>)을 비교하였을 경우, Cu(II)-혼합 > 인산염-혼합 > Cu(II)-단독 > 인산염-단독 순이다. Freundlich 등온흡착식의 K값은 흡착능을 나타내는 지표이며, 값이 증가하면, 흡착능이 양호함을 나타내며(Na et al., 2011), Cu(II)-혼합 > Cu(II)-단독 > 인산염-혼합 > 인산염-단독순으로 가장 높은 흡착능은 Cu(II)-혼합에서 가장 낮은 흡착능은

**Table 1.** Values of the parameters calculated by the non-linear isotherm equation

# of parameter	Type of isotherm		Cu(II)		phosphate	
			only	w phosphate	only	w Cu(II)
2	Langmuir	q <sub>m</sub>	11.1	74.4	3.34	36.3
		b	0.033	0.057	0.730	0.0210
		R <sup>2</sup>	0.920	0.990	0.520	0.870
	Freundlich	K	1.13	3.02	0.108	1.01
		1/n	0.555	0.78	1.18	0.794
		R <sup>2</sup>	0.911	0.977	0.756	0.867
	Elovich	q <sub>m</sub>	3.17	11.1	1.46	4.83
		K	0.488	0.652	0.445	0.543
		R <sup>2</sup>	0.276	0.101	0.864	0.781
	Temkin	b	0.887	3.01	0.563	1.83
		K	0.695	1.05	0.503	0.453
		R <sup>2</sup>	0.542	0.898	0.000160	0.713
	Dubinin-Radushkevich	q <sub>m</sub>	5.03	17.2	3.37	9.61
		K	1.97.E-06	1.03.E-06	5.00.E-06	6.53.E-06
		R <sup>2</sup>	0.607	0.733	0.00530	0.806
3	Sips	q <sub>m</sub>	6.28	22.2	3.77	12.5
		b	0.962	0.343	0.603	0.479
		α	0.514	0.896	0.699	0.520
		R <sup>2</sup>	0.853	0.826	9.08E-05	0.725
	Redlich-Peterson	q <sub>m</sub>	7.12	18.2	1.02	3.56
		b	0.0500	0.303	0.506	0.463
		β	0.150	0.828	0.505	0.515
		R <sup>2</sup>	0.869	0.930	0.00161	0.669

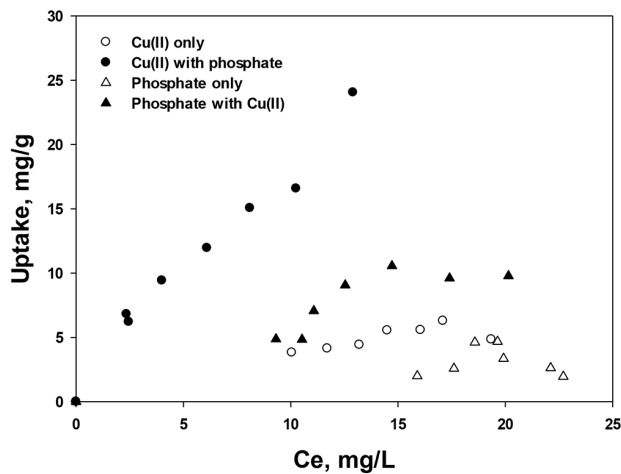


Fig. 1. Equilibrium of Cu(II) and phosphate.

인산염-단독에서 얻을 수 있다. 최대 흡착량의 값을 절대적으로 비교한다면, Langmuir 등온흡착식을 사용하였을 경우, 모든 실험조건에서 가장 높은 값을 나타내고 있다. 특히 Cu(II)-혼합과 인산염-혼합일 경우, 다른 등온흡착식과 달리 높은 값을 나타내고 있다. 이는 Fig. 1에서처럼, 본 연구에서 평형농도에 도달하지 못하였기 때문에 최대흡착량의 값을 높게 나타내고 있는 것으로 판단된다.

열역학적 특성을 가지고 있는 Temkin과 Dubinin-

Radushkevich 등온흡착식의 경우에도 최대흡착량과  $b_T$ 의 값은 Langmuir 등과 같은 등온흡착식과 동일한 경향을 가지고 있다. 특히 Dubinin-Radushkevich의 최대흡착량은 낮은  $R^2$ 의 값을 얻었음에도, 2-parameter 등온흡착식 중 Fig. 1의 겉보기 실험값과 가장 유사하다.

3-parameter인 경우, Sips와 Redlich-Peterson를 이용한 최대흡착량이 Fig. 1의 겉보기와 가장 유사한 값을 나타내고 있다. 이는 3-parameter 등온흡착식의 경우,  $\beta$  또는  $\alpha$ 값의 변화를 통해 평형농도( $C_e$ )값을 변화시킬 수 있기 때문에 가능한 것으로 판단된다. Cu(II)와 인산염 단독으로 진행된 흡착보다는 혼합용액으로 존재하고 있을 경우, 보다 높은 흡착량을 얻을 수 있다. 이는 공존이온이 어떠한 형태로 흡착에 도움을 주고 있다는 것을 나타내고 있다.

### 3.2 2-parameter 선형등온흡착식

선형식의 기울기와 y절편을 이용하여 2-parameter 등온흡착식 parameter의 값이 Table 2에 나타내어져 있다.  $R^2$ 의 값은 모든 등온흡착식에서 비선형식과 비교하였을 경우 보다 낮은 값을 나타내고 있으며, 특히 Elovich 등온흡착식의 경우는 최대흡착량이 음수를 나타내고 있다.

Table 2. Parameters calculated from two-parameter linear isotherm equation

Type of isotherm	Parameter	Cu(II)		phosphate	
		only	w po4	only	w Cu
Langmuir	Q	13.3	36.4	3.44	-52.4
	b	0.0408	0.0898	0.227	-0.00951
	$R^2$	0.679	0.972	0.00478	0.741
Freundlich	K	0.972	3.43	2.89	0.594
	1/n	0.608	0.716	0.00650	0.989
	n	1.65	1.40	154	1.01
	$R^2$	0.586	0.978	5.09E-06	0.697
Elovich	Q	-70.3	38.9	-3.19	-25.3
	K	1.44E-35	5.53E-19	1.10E+04	3.19E-10
	$R^2$	7.51E-03	0.618	0.890	0.265
Temkin	$b_T$	843	277	518	340
	$K_T$	0.389	0.786	0.110	0.230
	$R^2$	0.542	0.898	0.348	0.713
Dubinin-Radushkevich	Q	23.4	10.1	31.9	23.2
	K	1.67E-05	2.10E-06	3.24E-05	1.59E-05
	$R^2$	0.967	0.902	0.988	0.961

pp. 169-182

pp. 183-190

pp. 191-200

pp. 201-210

pp. 211-220

pp. 221-230

### 3.2.1 Langmuir 등온흡착식

가장 일반적으로 적용되는 Langmuir 등온흡착식은 식(2)의 비선형식을 총 5종류의 선형방정식으로 나타낼 수 있다 (Na, 2011). 5종류의 선형식은 기울기 (slope)와 y절편을 이용하여  $q_m$ 과  $b$  값을 계산 할 수 있다. 본 연구에서는 Stum과 Morgan에 의한 직선식 (식(9))를 Fig. 2과 Table 2에 각각 결과를 나타내었다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b_L} \frac{q_e}{C_e} + q_{mL} \quad (9)$$

식(9)를 이용하였을 경우, y절편과 기울기의 역수로부터 각각 최대흡착량을 결정할 수 있다. Fig. 2을 바탕으로 인산염-단독일 경우를 제외하고, 실험데이터를 이용하였을 경우, 대체적으로 선형식으로 수렴하는 것처럼 보이지만, 전체적으로 낮은  $R^2$ 값과 이론상으로 나올 수 없는 음의 값을 얻었다. Cu(II)의 최대흡착량은 단독일 경우, 비선형과 크게 차이를 보이지 않았지만, 혼합일 경우 36.4 mg/g으로 계산되었다. 이는 비선형식을 이용한 결과보다 낮은 수치로,  $C_e$ 의 증가에 따른 일정한 흡착량을 가정한다면 비선형의 최대흡착량보다 합리적인 값으로 평가할 수 있다.

인산염-혼합의 결과에서 Fig. 2에서 최대흡착량은 선형식의 y절편이 음수의 값을 가지기 때문에 음의 값을 얻었고, 선형식을 적용했을 경우, 인산염에 대한 적용은 부적절한 것으로 판단된다. 이는 Fig. 1에서처럼, 인산염의 등온흡착 실험에서, 높은  $C_e$ 농도에서 낮은  $q_e$ 값에 대해서 직접적인 영향인 것으로 판단된다.

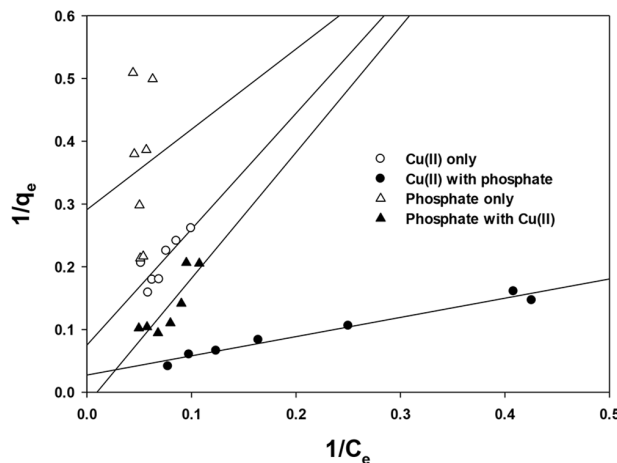


Fig. 2. Linear Langmuir isotherm for Cu(II) and phosphate using type I.

### 3.2.2 Freundlich 등온흡착식

Freundlich 선형식(식(10))과 계산된 parameter의 결과값은 Fig. 3와 Table 2에 나타나 있다.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (10)$$

Freundlich 비선형식과 비교하였을 경우, 낮은  $R^2$  값을 보여주고 있으며, Langmuir 선형식과는 크게 차이점을 나타내지 않는다.  $K_F$ 값을 이용해서, 흡착제의 흡착능을 평가할 수 있으며, 큰 값을 나타낼수록 흡착능이 양호함을 의미할 수 있다 (Na et al., 2011; Treybal, 1980). Cu(II)에 대한  $K_F$ 값의 비교는 선형과 비선형의 값에 대한 변화가 크게 나타나고 있지 않다. 하지만, Langmuir 선형식의 결과와는 달리,  $K_F$ 값이 음수를 나타내고 있지않는 것은 y축을 자연로그 함수가 포함하고 있기 때문이다. 하지만, 인산염에 대한  $K_F$  선형과 비선형의 결과는 비교가 불가한 것으로 나타나고 있다.

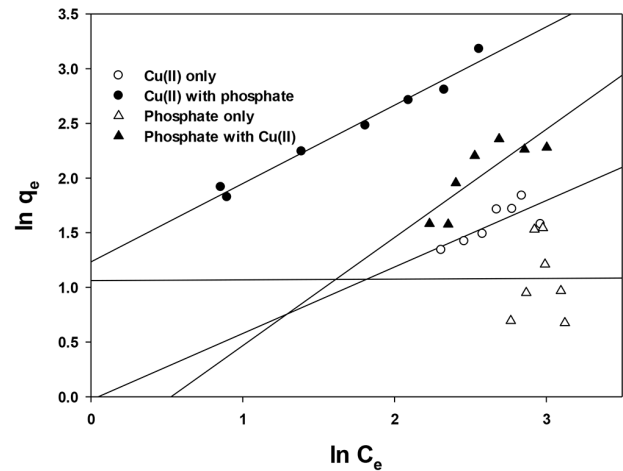


Fig. 3. Linear Freundlich isotherm for Cu(II) and phosphate.

### 3.2.3 Elovich 등온흡착식

식(11)는 Elovich 선형 등온흡착식이다.

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K_E q_m - \frac{q_e}{q_m} \quad (11)$$

Elovich 등온흡착식은 Freundlich 등온흡착식과 동일하게 다층 표면적을 가져 다층 흡착 메커니즘을 설명함에도, Freundlich와 달리, 선형식으로 비교하였을 경우 Freundlich 결과값과 상당한 차이를 나타나고 있다.



비선형등온흡착식을 적용하였을 경우, Cu(II)-혼합 경우를 제외하고, 상대적으로 낮은 R<sup>2</sup>임에도 불구하고, 최대흡착량이 겉보기와 가장 유사한것으로 나타내었다. 즉 이는 C<sub>e</sub>값의 증가함으로써 q<sub>e</sub>값이 일정하여 특정 값(최대흡착량)에 수렴한다는 것을 의미한다. 하지만 선형식으로 구한 최대흡착량의 경우, Cu(II)-혼합을 제외하고, 모두 음의 값을 나타내고 있다. 이는 Fig. 4에서처럼, 기울기가 모두 양수로 나타나고 있으며, x축인 q<sub>e</sub> 값의 범위가 상대적으로 좁기 때문에 전체의 경향을 포함하지 못하는 것으로 평가할 수 있다. 이는 Elovich의 등온흡착식의 경우 비선형의 경우 Freundlich의 경우와 같이 비교적 받아들일 수 있으나 선형식의 적용은 적합하지 않다는 것을 나타낸다. 이는 본 실험 조건의 초기 농도가 적절하지 않기 때문에 발생할 수 있다 (Hamdaoui and Naffrechoux, 2007). Hamdaoui 와 Naffrechoux (2007)에서는 모든 오염물질의 값이 Langmuir의 값보다 3~4배 정도 낮게 나타남에도 불구하고, 음의 값을 나타내지는 않은 점을 감안한다면, 실험식 값의 일정한 경향에서 벗어날 경우, 전체 값에 대한 영향력에 큰 영향력을 받는다.

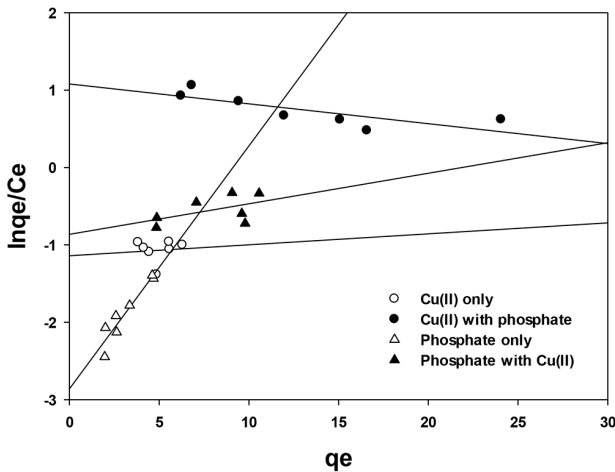


Fig. 4. Linear Elovich isotherm for Cu(II) and phosphate.

### 3.2.4 Temkin

선형식 Temkin 등온흡착식은 식(12)으로 나타낼 수 있으며, Fig. 5에 결과를 나타내고 있다. Temkin 등온흡착식은 Dubinin-Radushkevich와 같이 흡착제 표면에 오염물질이 흡착을 흡착열로 표현한다. b<sub>T</sub>의 경우, 직접적인 흡착열을 나타내고 있으며, 양수일 경우, 발열 반응, 음수일 경우, 흡열반응으로 나타낼 수 있다.

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (12)$$

Temkin 등온흡착식의 경우, 비선형식으로 구한 b<sub>T</sub> 값은 최대흡착량과 동일한 경향을 나타내고 있으나, 선형식으로 구한 b<sub>T</sub>값은 일정한 경향을 나타내고 있지 않다. 따라서 선형식의 적용이 적당하지 않은 것으로 판단된다.

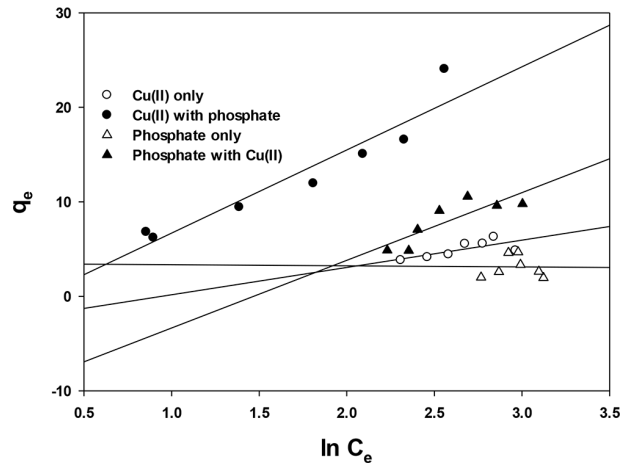


Fig. 5. Linear Temkin isotherm for Cu(II) and phosphate.

### 3.2.5 Dubinin-Radushkevich (D-R)

Dubinin-Radushkevich 등온흡착식은 최대흡착량(q<sub>m</sub>) 값을 구할 수 있으며 선형식으로 식(13)과 Fig. 6에서 나타낸다. 흡착에너지(E=(-2k)<sup>-0.5</sup>)는 K<sub>DR</sub>값에서 구할 수 있다 (Na et al., 2012).

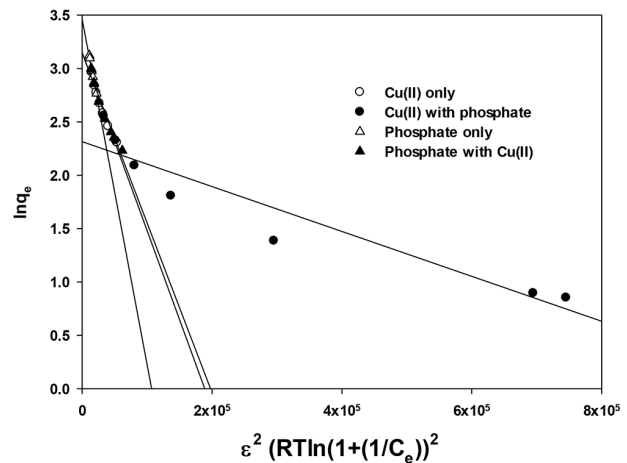


Fig. 6. Linear Dubinin-Radushkevich isotherm for Cu(II) and phosphate.

pp. 169-182

pp. 183-190

pp. 191-200

pp. 201-210

pp. 211-220

pp. 221-230

$$\ln q_e = \ln q_m - k_{DR} \varepsilon^2 \quad \varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (13)$$

선형식의 경우, 다른 모든 결과와 비교하였을 경우, 가장 높은 R<sup>2</sup> 값을 일정하게 가지고 있다. 하지만, 최대흡착량의 값을 비교하였을 경우, 혼합용액일 경우, 낮은 최대흡착량을 나타내고 있으며 이는 비선형의 결과와 상반되는 결과값이며, 또한 다른 등온흡착식의 결과 값과도 다른 경향을 나타내고 있다.

### 3.3 3-parameter 등온흡착식

Sips와 Redlich-Peterson의 3-parameter 등온흡착식을 이용하여 최대흡착량 및 흡착특성을 비교하였다. 각각의 등온흡착식은 Stum과 Morgan의 선형식(식(14))과 Weber(식(15))의 선형식을 각각 이용하였다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b_s q_{mS}} \frac{1}{C_e^\alpha} + \left( \frac{1}{q_{mS}} \right) \quad (14)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b_{RP}} C_e^\beta + \frac{1}{q_{mRP}} \quad (15)$$

#### 3.3.1 Sips

비선형식을 이용해서 얻은 최적의 α값은 Cu(II)-단독, Cu(II)-혼합, 인산염-단독, 인산염-혼합일 경우, 각각 0.514, 0.896, 0.699, 0.520이다.

선형식을 적용하였을 경우(Table 3, Fig. 7)에서, 낮은 α값일 경우, 음수의 값을 가지고 있으며, 증가할수록 양의 값을 가진다. 0.9의 경우에 가장 높은 R<sup>2</sup> 값을 가짐과 더불어, 비선형식과 2-parameter 등온흡착식과도 유사한 값을 가진다. 또한 α값이 0.9일 경우, 가장 합리적인 최대흡착량을 나타내고 있다. 이는 선형식인 경우 α값이 1일 경우, Langmuir 선형비선형등온흡착식과 동일하기 때문이다. 선형식의 결과와 비선형식의 결과를 비교하였을 경우, 선형식 적용이 α-parameter의 영향이 나타나지 않는 것으로 판단된다.

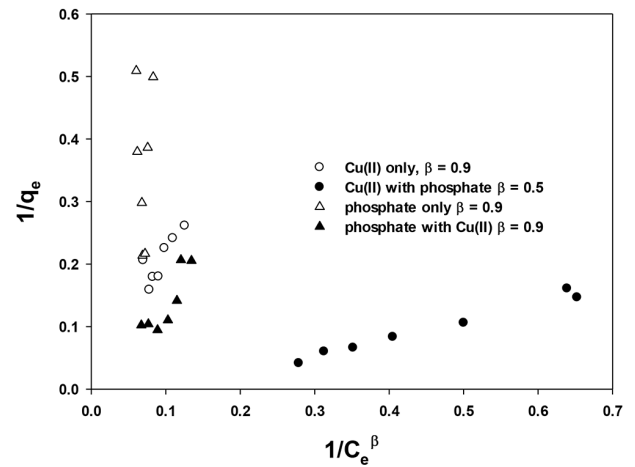


Fig. 7. Linear Sips isotherm at 0.9, 0.5, 0.9, and 0.9 of α for Cu(II) only, Cu(II) with phosphate, phosphate only, and phosphate with Cu(II), respectively.

Table 3. Parameters calculated from three-parameter linear isotherm equation

	α or β	Cu(II)				phosphate			
		only		w phosphate		only		w Cu	
		q <sub>m</sub>	b	q <sub>m</sub>	b	q <sub>m</sub>	b	q <sub>m</sub>	b
Sips	0.1	-0.915	-0.644	-1.79	-0.722	6.77	0.524	-0.770	-0.699
	0.3	-4.39	-0.236	-8.14	-0.344	3.94	1.00	-2.85	-0.332
	0.5	-18.2	-0.0560	-27.6	-0.124	3.64	0.756	-6.21	-0.150
	0.7	51.6	0.0160	1966	0.00200	3.52	0.487	-12.5	-0.0610
	0.9	16.5	0.0390	48.6	0.0700	3.46	0.295	-28.7	-0.0200
Redlich-Peterson	0.1	0.438	-74.3	2.35	-19.4	0.190	-71.0	0.740	189
	0.3	0.743	-34.2	3.59	36.2	0.338	-15.8	1.29	11.5
	0.5	1.30	48.3	6.30	2.00	0.607	-6.54	2.36	2.41
	0.7	2.31	3.59	11.5	0.594	1.10	-3.37	4.43	0.722
	0.9	4.19	0.927	21.1	0.241	1.99	-2.03	8.50	0.257





### 3.3.2 Redlich-Peterson

Table 3의 선형식으로부터 구할 수 있는 최대 흡착량의 값은  $\beta$ 값이 Sips의 경우 같이 0.9일 때 가장 합리적인 값이라고 판단된다. 하지만 Redlich-Peterson의 비선형으로부터 얻은 최적의  $\beta$ 값(Table 1)은 Cu(II)-단독, Cu(II)-혼합, 인산염-단독, 인산염-혼합일 경우, 각각 0.150, 0.828, 0.505, 0.515과 비교하였을 경우, 일정한 경향을 찾기가 쉽지 않다. 또한 Fig. 8은 가장 높은  $R^2$ 을 나타내는  $\beta$ 값으로 나타내고 있지만, 비선형식과는 차이를 나타내고 있다.

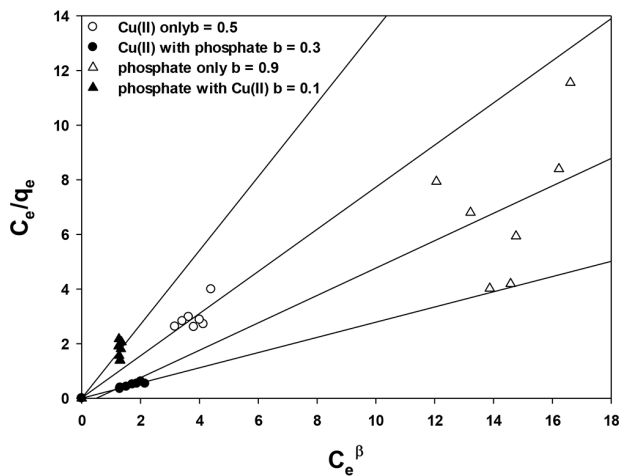


Fig. 8. Linear Redlich-peterson isotherm at 0.5, 0.535, 0.9, and 0.1 of  $\alpha$  for Cu(II) only, Cu(II) with phosphate, phosphate only, and phosphate with Cu(II), respectively.

## 4. 결론

비선형식을 이용한 선형식으로 변형 후, 기울기와 y 절편을 이용한 등온흡착식의 parameter의 비교는 간단하게 접근할 수 있다. 특히 본 실험 결과에서는, Langmuir 등온흡착식의 경우, 구리-혼합의 최대흡착량은 74.4 mg/g으로 나타나고 있지만, 직선식을 이용하였을 경우, 36.4-48.7 mg/g 최대 50%의 감소를 나타내고 있다. 이는  $q_e$ 의 값이 평형에 도달하지 못했기 때문이다.

하지만, 일반적으로 등온흡착식의 경우, 기체상의 오염물질의 흡착경향을 판단하기 위해서 적용되어 왔고, 초기 농도 등에 의해 결정이 된다. 따라서 본 실험을 통해 다양한 등온흡착식 적용에서, 비선형등온흡

착식의 적용이 오히려 높은  $R^2$ 값을 나타내고 있으며 실험에 오차에 대한 부분을 흡수할 수 있으나, 선형식의 경우는 실험값의 오차에 민감하게 영향을 미치는 것으로 판단된다. 3-parameter 등온흡착식의 경우 다양한  $\alpha$  또는  $\beta$ 값을 적용시킬 수 있으나, 2-parameter 또는 비선형 등온흡착식이 좋음을 나타내고 있다.

## 사 사

본 연구는 2020학년도 상명대학교 교내연구비를 지원받아 수행하였습니다.

## 약어 설명

- $\alpha$  Sips exponent between 0 and 1
- $\beta$  Redlich-Peterson exponent between 0 and 1
- $b_L$  Langmuir isotherm constant or affinity constant (L/mg)
- $b_{RP}$  Redlich-Peterson constant
- $b_S$  Sips constant
- $b_T$  Temkin isotherm constant which is related to sorption heat (kJ/mol)
- $C_0$  Initial concentration of adsorbate (mg/L)
- $C_e$  Equilibrium concentration of adsorbate (mg/L)
- $K_E$  Elovich constant
- $K_{DR}$  Dubinin-Radushkevich isotherm constant or adsorption energy constant ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ )
- $K_E$  Elovich constant(L/mg)
- $K_F$  Freundlich constant
- $K_{HE}$  Henry's isotherm model adsorption constant
- $K_T$  Temkin constant (L/mg)
- $1/n$  Adsorption intensity
- $q_e$  Amount of adsorbate per amount of adsorbent (mg/g)
- $q_{mDR}$  Dubinin-Radushkevich maximum uptake, mg/g
- $q_{mE}$  Elovich maximum uptake, mg/g
- $q_{mL}$  Langmuir maximum uptake, mg/g
- $q_{mRP}$  Redlich-Peterson maximum uptake, mg/g
- $q_{mS}$  Sips maximum uptake, mg/g
- $R$  gas constant(kJ/mol K) for Temkin
- $T$  Absolute Temperature, K
- $V$  Volume of solution (L)
- $W$  Amount of adsorbent(g)

pp. 169-182

pp. 183-190

pp. 191-200

pp. 201-210

pp. 211-220

pp. 221-230

## References

- Adamson, A. and Gast, A. (1997). *Physical chemistry of surfaces*. 6th Ed., New York.
- Al-Ghouti, M.A. and Da'ana, D.A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review, *J. Hazard. Mater.*, 393, 122383.
- An, B. (2018). Removal of both cation and anion pollutant from solution using hydrogel chitosan bead, *J. Korean Soc. Water Waster*, 32(3), 253-259.
- Ayawei, N., Ebelegi, A.N. and Wankasi, D. (2017). Modelling and interpretation of adsorption isotherms, *J. Chem.*, 1-11.
- Dubinin, M.M., Zaverina, E.D. and Radushkevich, L.V. (1947). Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors, *Zh. Fiz. Khim.*, 21, 1351-1362.
- Elovich, S.Y. and Larinov, O.G. (1962). Theory of adsorption from solutions of non electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk.*, 2(2), 209-216.
- Fritz, W. and Schlunder, E.U. (1974). Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solution on activated carbon, *Chem. Eng. Sci.*, 29, 1279-1282.
- Freundlich, H.M.F. (1906). Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.*, 57, 385-470.
- Hamdaouia, O. And Naffrechoux, E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two parameters, *J. Hazard. Mater.*, 147, 401-411.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403.
- Mahmoud, D., Salleh, M. and Karim, W. (2012). Langmuir model application on solid-liquid adsorption using agricultural wastes: Environmental application review, *J. Purity, Util. React. Environ.*, 1(4), 170-199.
- Na, C.K., Han, M.Y. and Park, H.J. (2011). Applicability of theoretical adsorption models for studies on adsorption properties of adsorbents(1), *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 33(8), 606-616.
- Na, C.K., Han, M.Y. , and Park, H.J. (2012). Applicability of theoretical adsorption models for studies on adsorption properties of adsorbents(3), *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 34(4), 260-269.
- Redlich, O. and Peterson, D.L. (1959). A useful adsorption isotherm, *J. Phys. Chem.*, 63, 1024-1026.
- Ruthven, D.M. (1984). *Principle of adsorption and adsorption processes*, John Wiley and Sons, New Jersey.
- Saadi, R., Saadi, Z., Fazaali, R. Fard, N.E. (2015). Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media, *Korean J. Chem. Eng.*, 32, 787-799.
- Singh, S. and Kaushal, A. (2017). Adsorption phenomenon and its application in removal of lead from waste water: A Review, *Int. J. Hydro.*, 1(2), 38-47.
- Sips, R. (1948). On the structure of a catalyst surface, *J. Chem. Phys.*, 16(5), 490-495.
- Tempkin, M.I. (1941). Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules, *Zh. Fiz. Chim.*, 15, 296-332.
- Treybal, R.E. (1980). *Mass-transfer operations*, 3rd Ed., McGraw Hill, New York.
- Vadi, M., Mansoorabad, A., Mohammadi, M. and Rostami, N. (2013). Investigation of langmuir, freundlich and temkin adsorption isotherm of tramadol by multi-wall carbon nanotube, *Asian J. Chem.*, 25(10), 5467-5469.