

활성탄에 의한 Brilliant Green과 Quinoline Yellow 염료의 흡착에 대한 등온선, 동력학, 열역학 및 경쟁흡착

이종집†

공주대학교 화학공학부
31080 충남 천안시 서북구 천안대로 1223-24
(2021년 6월 17일 접수, 2021년 7월 8일 수정본 접수, 2021년 7월 14일 채택)

Isotherm, Kinetic, Thermodynamic and Competitive for Adsorption of Brilliant Green and Quinoline Yellow Dyes by Activated Carbon

Jong Jib Lee†

Division of Chemical Engineering, Kongju National University, 1223-24 Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan, Chungnam, 31080, Korea

(Received 17 June 2021; Received in revised from 8 July 2021; Accepted 14 July 2021)

요 약

활성탄에 의한 Brilliant Green(BG), Quinoline Yellow(QY) 염료의 흡착에 대한 등온선, 동력학, 열역학적 특성과 경쟁흡착을 흡착제의 양, pH, 초기농도, 접촉시간 및 온도를 변수로 하여 수행하였다. BG와 QY는 가지고 있는 atomic nitrogen 이온(N⁺)의 영향으로 pH 11에서 92.4%의 최고 흡착율을 나타내었고, QY는 sulfite 이온(SO₃⁻)의 영향으로 pH 3에서 90.9%의 최고 흡착률을 나타냈다. 등온흡착 데이터로부터, BG의 경우는 Freundlich 등온식에 잘 맞아서 다분자층 흡착이었고, QY는 Langmuir 등온식이 가장 높은 일치도를 나타내어 주로 단분자층흡착이었다. Freundlich 식과 Langmuir 식의 분리계수는 활성탄에 의해 이들 염료를 효과적으로 처리할 수 있는 공정임을 나타냈다. Temkin 등온식에 의해 평가된 흡착 에너지는 활성탄에 의한 BG와 QY의 흡착이 물리 흡착임을 확인시켰다. 동력학적 실험결과는 유사 이차 반응속도식이 유사일차 반응속도식보다 일치도가 높았고 평형흡착량에 대한 오차도 더 작았다. 입자내 확산식을 이용하여 도시한 그래프는 2단계의 직선으로 나타났는데 기울기가 낮은 입자내 확산이 율속단계임을 확인하였다. 흡착공정의 활성화 에너지와 엔탈피 변화는 흡착과정이 비교적 수월하게 일어나며 흡열반응임을 나타냈다. 엔트로피 변화는 활성탄에 대한 BG와 QY 염료의 흡착이 진행됨에 따라 흡착시스템의 무질서도가 증가함을 나타냈고, Gibbs 자유 에너지 변화로부터 흡착반응이 온도가 높아질수록 자발성이 더 커진다는 것을 알았다. 혼합용액의 경쟁흡착 결과는 상대적으로 흡착률이 높은 QY가 BG에 의해 큰 방해를 받아 흡착률이 크게 감소하는 것으로 나타났다.

Abstract – Isotherms, kinetics and thermodynamic properties for adsorption of Brilliant Green(BG), Quinoline Yellow(QY) dyes by activated carbon were carried out using variables such as dose of adsorbent, pH, initial concentration, contact time, temperature and competitive. BG showed the highest adsorption rate of 92.4% at pH 11, and QY was adsorbed at 90.9% at pH 3. BG was in good agreement with the Freundlich isothermal model, and QY was well matched with Langmuir model. The separation coefficients of isotherm model indicated that these dyes could be effectively treated by activated carbon. Estimated adsorption energy by Temkin isotherm model indicated that the adsorption of BG and QY by activated carbon is a physical adsorption. The kinetic experimental results showed that the pseudo second order model had a better fit than the pseudo first order model with a smaller in the equilibrium adsorption amount. It was confirmed that surface diffusion was a rate controlling step by the intraparticle diffusion model. The activation energy and enthalpy change of the adsorption process indicated that the adsorption process was a relatively easy endothermic reaction. The entropy change indicated that the disorder of the adsorption system increased as the adsorption of BG and QY dyes to activated carbon proceeded. Gibbs free energy was found that the adsorption reaction

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jjlee@kongju.ac.kr

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.

became more spontaneous with increasing temperature. As a result of competitive adsorption of the mixed solution, it was found that QY was disturbed by BG and the adsorption reduced.

Key words: Dye adsorption, Isotherm, kinetic, Thermodynamic, Competitive

1. 서 론

염색산업에서 배출되는 산업폐수는 색상을 띠고 있어서 불쾌감을 줄뿐만 아니라 수생환경에 유해한 염료 성분을 포함하고 있기 때문에 생태계를 위협한다[1]. 특히 방향족으로 구성된 합성 염료는 생분해성이 낮아서 오염지속기간이 길기 때문에 효율적인 처리가 필요한 실정이다. 염색폐수는 섬유 제조시설 중에서 폐수 배출이 가장 많으며, 염료의 처리 곤란성으로 인해 문제가 발생된다. 대부분의 폐수처리가 전산화처리 후 미생물 처리법을 적용하기 때문에 약품 및 에너지 소비가 높아 처리시설의 운영비가 높은 특징이 있다. 또한 염색폐수의 수질 특성상 하나의 처리기술로 적용하여 높은 처리효율을 기대할 수 없기 때문에 종업원 50인 이하의 소규모 업체가 전체의 79%에 달하는 영세업종인 염색 산업에서는 좀더 경제적이고 효율적인 염색폐수의 처리방안 확보가 필요하다[1]. 이러한 점에서 흡착은 다른 공정에 비해 설계와 조작이 간단하고 생분해성이 낮아서 오염지속기간이 긴 방향족고리 구조의 염료의 수중 색도를 완전히 제거할 수 있고, 슬러지 발생량이 적으면서 처리 비용이 저렴하기 때문에 염료폐수의 처리에 적합하다고 알려져 있다[2].

Brilliant Green(BG)는 무취의 황록색 또는 녹색의 가루형태로 기생충과 곰팡이를 억제하기 위한 가금류의 사료 첨가제 및 다양한 섬유들의 염색, 그리고 제지 산업 및 표지 용지 산업에 광범위하게 사용되고 있다. 하지만 BG는 메스꺼움, 구토, 설사 및 염증 같은 증상을 일으키고 기침과 호흡곤란으로 이어지는 호흡기 이상과 피부 접촉 시 충혈되어 피부염을 유발할 수 있다[3]. Quinoline Yellow(QY)는 섬유, 플라스틱, 잉크 산업 등에서 사용되며, 식품 첨가제뿐만 아니라 동물 세포조직의 염색제로도 사용되고 있는 유용한 염료이다. 그렇지만 방향족 화합물이라서 생분해성이 떨어지며 피부, 눈, 호흡기에 자극을 유발할 수 있다[3]. QY는 무취의 황색 또는 황갈색의 가루형태로 양모, 나일론, 실크용 섬유 염료, 종이 염료, 음식, 약품, 화장품의 색소로 사용되어 왔다. 우리나라에서는 식용색소로 사용을 허가하고 있으나, 낮은 독성이라고는 해도 경구소비는 금지하고 있다. 특히 유아와 어린이에 대한 연구들은 QY가 발암성이 있고 종양과 알레르기를 일으킬 수 있다고 한다[4].

BG 염료 제거에 대한 선행 연구를 살펴보면 Neem leaf powder [5], Kaolin [6], Saklikent mud [7], saw dust [8], Red clay [9], cactus fruit peel [10], Rice husk ash [11], Electrocoagulation [12], Macrowave [13] 등의 방법을 사용하여 첨가량, 접촉시간, pH 변화, 흡착 등온선, 동력학 및 열역학적 실험결과들이 발표되었으며, QY에 대한 선행 연구로는 Bottom ash와 Deoiled soya [14], Polyaniline-TiO₂ nanocomposite [15], Carbon nanotubemodified electrode [16], TiO₂ [17], Bagasse fly ash [18] 등을 사용하여 첨가량, 접촉시간, pH 변화, 흡착 등온선, 동력학 및 열역학적 실험결과에 대해 발표한 자료가 있다.

그러나 다수의 연구가 이루어졌음에도 불구하고 흡착능이 뛰어난 염가의 흡착제인 상임용 활성탄을 사용하여 흡착 등온선, 동력학 및 열역학적 특성치에 대해 함께 분석한 연구는 별로 없었다. 특히 BG와 QY 염료에 대해 흡착 거동을 비교한 연구는 찾을 수 없

었다. 따라서 본 연구에서는 상임용 활성탄을 사용하여 BG와 QY 염료를 흡착하는 실험을 진행하여 Langmuir, Freundlich, Temkin, 및 Dubinin-Radushkevich 등온흡착식의 흡착인자를 평가하여 흡착 메커니즘을 알아내고 분리계수로부터 흡착조작의 타당성을 판단해 보았다. 또한 각각 초기농도와 흡착 온도를 변수로 한 흡착속도 실험을 통하여 이들이 흡착반응에 미치는 영향을 고찰하고, 유사일차 속도식, 유사이차속도식 및 입자내 확산식을 적용하여 동력학적인 해석을 하여 평형흡착량 예측에 알맞은 속도식을 선정하고, 열역학적 특성치를 조사하여 활성탄에 의한 염료의 흡착 공정에 대한 수월성, 자발성, 반응열, 흡착 상태 및 상호작용 등에 대해 분석하였고, 실제 염색폐수가 여러 가지 염료가 혼합된 혼합폐수인 것을 고려하여 BG와 QY 혼합용액에 대한 흡착 결과를 평가하여 경쟁흡착 관계를 밝혀 차후 흡착공정에 필요한 자료를 얻고자 하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료 및 분석

BG와 QY는 Sigma-Adrich 사의 GR 급 시약으로 Fig. 1에 구조를 나타냈다. 흡착제는 Table 2의 물성을 가진 입상 활성탄(GAC, DY Carbon)을 사용하였다. BG와 QY의 농도는 UV-visible spectrophotometer (Shimadzu, UV-2600P)를 사용하여 각각 623 nm와 420 nm에서의 측정하였다.

2-2. 흡착실험

등온흡착실험은 광구병에 취한 초기농도 10 mg/L인 BG와 QY 용액 100 mL에 대하여 활성탄을 10~300 mg 범위에서 각각 다르게

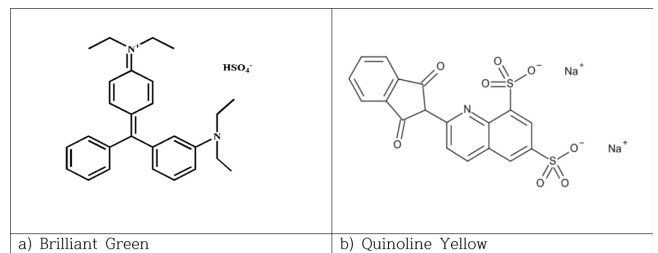


Fig. 1. Structures of dyes : a) Brilliant Green b) Quinoline Yellow.

Table 1. Physical properties of GAC

Properties	Unit	Value
Average particle size	mm	1.638
Specific surface area	m ² /g	1,735
Micropores volume	cm ³ /g	0.40
Macropores volume	cm ³ /g	0.02
Average pore size	nm	1.63
Density (at 25 °C)	(g/mL)	0.51
Iodine adsorption value	mg/g	1,000
Methylene blue adsorption value	mL/g	180
ash	%	<10
Hardness	%	90 Min.

첨가한 후, 항온진탕기(Jeio Tek, BS-21)에서 100 rpm 조건으로 298 K, 308 K, 318 K에서 각각 12시간 흡착시킨 후 잔류 농도를 분석하였다. pH 변화에 의한 흡착의 영향을 알아보기 위하여 10 mg/L의 BG와 QY 용액 100 mL에 완충용액을 사용하여 초기 pH를 각각 3~11로 만든 후, 활성탄 100 mg과 함께 유리병에 넣은 후 항온진탕기에서 298 K, 100 rpm으로 12시간 흡착한 다음 잔류농도를 측정하였다. 농도별 흡착속도실험은 298 K, 100 rpm으로 조정된 항온진탕기에서 각 염료의 초기농도를 10, 20, 30 mg/L로 하고 용액 100 mL에 활성탄 100 mg 씩 넣고 298 K에서 흡착하면서 30분마다 농도를 측정하였다. 온도별 흡착속도실험은 298, 308, 318 K에서 초기농도 30 mg/L의 BG, 또는 초기농도 20 mg/L의 QY 용액 100 mL에 입상 활성탄 100 mg을 넣고 농도별 흡착속도실험과 동일한 조건으로 흡착농도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 활성탄 투입량의 영향

초기 농도 10 mg/L의 BG와 QY 용액 각 100 mL에 대하여 야자각제 입자 활성탄을 각 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300 mg씩 첨가하고 298 K에서 흡착 평형시간에 도달할 때의 항온 진탕한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그래프를 보면 활성탄의 투입량 증가에 따라 각 염료들의 흡착률도 증가하며, 300 mg 투입 시의 흡착률이 가장 높다 (BG : 99.9%, QY : 90.8%). BG와 QY의 그래프에서 활성탄 첨가량이 10~100 mg일 때는 기울기가 각각 0.667과 0.689로 100~300 mg의 기울기인 0.059와 0.085 보다 작아서 흡착제 첨가량 대비 흡착을 상승도가 높은 것을 알 수 있다. 이것은 활성탄 첨가량이 100 mg을 초과하면 흡착제 단위 질량당 흡착된 염료의 양이 낮아진다는 것을 의미하며 비경제적이라고 할 수 있다. 따라서 경제적인 측면을 고려하여 흡착률의 증가폭이 큰 정점에 있는 100 mg을 야자각제 활성탄 첨가량으로 선정하고 후속실험을 수행하였다.

3-2. pH의 영향

Fig. 3을 보면 BG와 QY는 pH 변화에 따른 흡착률이 정반대의 현상을 나타내고 있다. 먼저 QY는 pH 3에서 90.9%의 최고 흡착률을 나타내고 pH가 증가할수록 흡착률이 낮아져서, pH 11에서 65.3%의 최저 흡착율을 나타내었다. 이와 같은 현상을 나타낸 이유는 활성탄의 표면은 산성에서 양자화(H⁺)가 일어나 positive(+) 전하를 갖

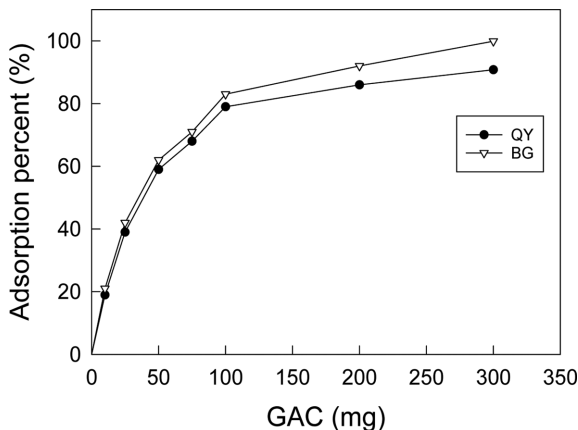


Fig. 2. Effect of carbon dose for adsorption of BG and QY.

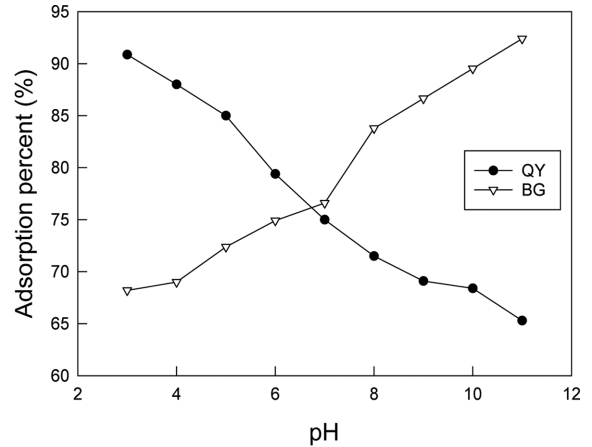
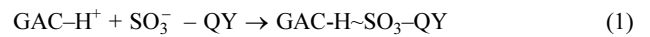
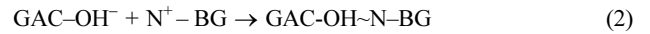


Fig. 3. Effect of pH for adsorption of BG and QY by granular activated carbon.

는데 QY 염료는 물에 해리되어 sulfite 이온 (-SO₃⁻)을 가지기 때문에 아래 반응식과 같이 둘 사이의 정전기적인 인력에 의하여 흡착이 일어나게 된다[19].



BG는 가지고 있는 atomic nitrogen 이온(N⁺)과 높은 pH에서 hydroxy 이온(OH⁻)으로 덮인 negative(-) 전하의 활성탄의 표면과 정전기적 인력에 의한 흡착이 일어나서 pH 11에서 92.4%의 최고 흡착율을 나타내었다.



따라서 BG와 QY의 흡착 메커니즘은 정전기적 인력에 의한 것임을 알 수 있었다[20].

3-3. 등온선 해석

3-2-1. Freundlich 등온식

Freundlich 등온흡착식은 불균일한 흡착에너지를 가진 흡착제 표면에 다분자층으로 흡착이 이루어진다고 가정한다.

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

여기서 C_e는 흡착질의 평형농도(mg/L), q_e는 흡착제의 평형흡착량(mg/g)이고, Freundlich 상수인 K_F는 흡착제의 흡착용량, n은 불균일도를 나타내며 Freundlich 식에 적용한 결과는 Fig. 4에 나타내었다. Table 2에서 세가지 온도에 대해 식에 대한 일치도를 나타내는 상관계수(r²)의 평균값을 비교해 보면 BG의 경우는 Freundlich (0.9940) > Langmuir (0.9905) > Temkin (0.9776) 순으로 나타나서 흡착은 주로 다분자층 흡착이 일어났다고 판단되었다[21]. QY의 경우 Langmuir (0.9966) > Temkin (0.9864) > Freundlich (0.981843) 순으로 나타나서 Langmuir 식의 일치도가 가장 높아서 주로 단분자층으로 일어났다는 것을 알 수 있었다[11]. 흡착제의 흡착용량(K_F)은 온도가 증가할수록 그 값이 BG는 2.84 < 4.61 < 7.65 mg/g, QY는 2.37 < 3.28 < 4.86 mg/g으로 커졌다. 그 이유는 활성탄에 의한 염료의 흡착이 흡열반응으로 진행되어 온도가 올라갈수록 흡착강도가 커졌기 때문으로 판단된다[3].

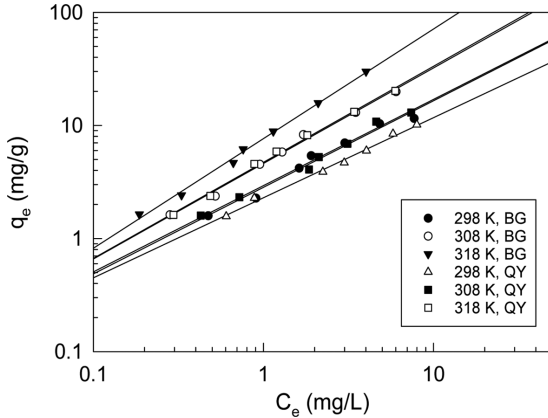


Fig. 4. Freundlich isotherms for adsorption of BG and QY by GAC.

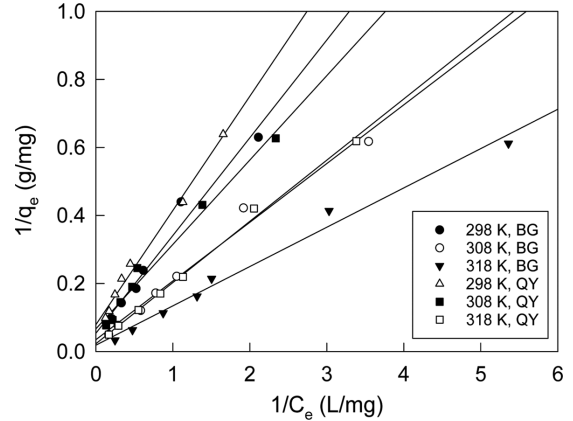


Fig. 5. Langmuir isotherms for adsorption of BG and QY by GAC.

흡착조작의 적합성 판단 지표로 Freundlich 분리계수(1/n)가 사용되는데, 그 값이 0~1 사이에 들어가면 적합하다는 것이다[22]. 그 이유는 흡착이 진행되면서 흡착제 표면 부위의 분포 또는 표면밀도의 증가에 따른 흡착제-흡착질 사이의 상호작용이 발생하는 것을 감소시키는 작용이 일어나기 때문이다. 본 연구에서의 실험값들은 주어진 온도범위에서 BG가 1/n=0.765~0.969, QY가 1/n=0.511~0.766로 나타나서 활성탄에 의해 BG와 QY 두 염료를 효과적으로 처리할 수 있음을 알았다[22].

3-2-2. Langmuir 등온흡착식

Langmuir 등온흡착식은 균일한 에너지 분포를 가진 흡착제 표면에 흡착질들이 단분자층으로 흡착한다고 가정한 모델이다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_0} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{C_0} \tag{4}$$

여기서 C_e 는 흡착질의 평형농도(mg/L), q_e 는 흡착제 단위질량당 흡

착된 양(mg/g), Q_0 와 K_L 은 흡착용량 및 흡착속도와 관련된 Langmuir 상수이다. 실험결과를 Fig. 5와 Table 2에 나타내었다. 온도가 증가할수록 BG와 QY 모두 흡착용량(Q_0)이 18.62 < 28.74 < 53.19 mg/g, 8.14 < 16.21 < 45.24 mg/g으로 커졌기 때문에 온도가 증가할수록 흡착강도가 높아지는 흡열반응으로 진행되었음을 확인할 수 있었다. Langmuir 모델은 흡착처리 공정의 적합성을 판단하기 위해 다음과 같은 무차원 분리계수(R_L)을 사용한다[23].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \tag{5}$$

무차원 분리계수값이 $0 < R_L < 1$ 일 때 효율적인 흡착처리가 가능하다. 본 실험에서 얻은 무차원 분리계수는 모든 온도에서 BG는 $R_L = 0.249 \sim 0.276$ 이고 QY는 $R_L = 0.159 \sim 0.388$ 로 효율적인 처리가 가능한 조건을 만족하였다. 따라서 활성탄에 의한 BG와 QY의 흡착처리가 효과적인 공정이라는 것을 확인할 수 있었다.

Table 2. Isotherm model parameters for adsorption of BG and QY by GAC

Dye	Isotherm model	Parameter	Temperature (K)		
			298	308	318
BG	Freundlich	K_F	2.84	4.61	7.65
		1/n	0.765	0.845	0.969
		r^2	0.9877	0.9964	0.9979
	Langmuir	Q_0 (mg/g)	18.62	28.74	53.19
		K_L (L/mg)	0.187	0.202	0.163
		R_L	0.259	0.249	0.276
		r^2	0.9870	0.9913	0.9931
		B (J/mol)	10.95	13.15	16.70
	Temkin	K_T (L/mg)	1.628	2.516	3.414
		r^2	0.9867	0.9842	0.9619
QY	Freundlich	K_F	2.37	3.28	4.86
		1/n	0.511	0.630	0.766
		r^2	0.9866	0.9846	0.9818
	Langmuir	Q_0 (mg/g)	8.14	16.21	45.24
		K_L (L/mg)	0.431	0.274	0.057
		R_L	0.159	0.211	0.388
		r^2	0.9992	0.9957	0.9950
		B (J/mol)	7.25	9.24	13.85
	Temkin	K_T (L/mg)	2.113	2.385	2.957
		r^2	0.9954	0.9771	0.9867

3-2-3. Temkin 등온흡착식

Temkin 등온흡착식은 흡착층 내에 있는 모든 분자에 대해 온도의 함수인 흡착에너지가 표면 덮임에 선형적으로 감소한다고 가정한다. 또한 이 가정에 바탕을 두고 흡착제와 흡착질 사이의 상호작용을 계산에 고려하고 있다.

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \tag{6}$$

여기서 $B(=RT/b_T, \text{J/mol})$ 값은 흡착열에 대한 상수이고, b_T 는 Temkin 등온 상수이며 $K_T(\text{L/mg})$ 는 최대결합에너지에 대응하는 평형결합상수이다. 실험결과는 Fig. 6과 같다. 이 때 B 값이 298 K, 308 K, 318 K 에서 BG가 10.95, 13.15, 16.70 이고 QY가 7.25, 9.24, 13.85로 각 값이 물리 흡착 공정인 $B < 20 \text{ J/mol}$ 에 해당하는 것을 알 수 있었다. 또한 모든 염료의 흡착에서 온도가 증가함에 따라 흡착열과 관련된 B 값도 증가하는 것을 보아 활성탄에 의한 BG와 QY 염료의 흡착은 온도가 증가할수록 흡착제-흡착질 사이의 결합력이 증가하여 흡착량이 커지는 흡열과정임을 확인할 수 있었다[24].

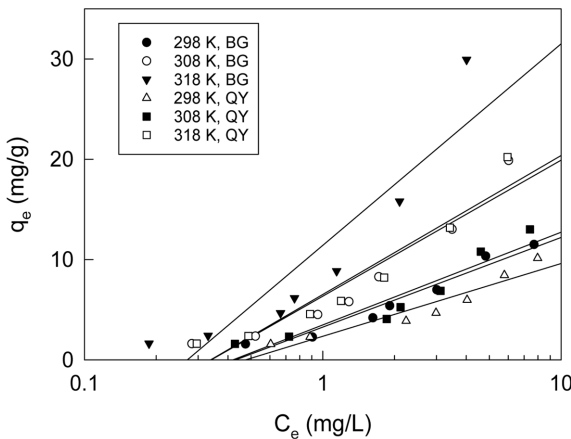


Fig. 6. Temkin isotherms for adsorption of BG and QY by GAC.

3-3. 동력학적 해석

3-3-1. 농도별 흡착반응속도 해석

활성탄에 대한 염료의 흡착 반응을 유사일차속도식 (7)과 유사이차속도식 (8)에 적용하여 평형흡착량 예측에 더 잘 맞는 식을 알아내고자 하였다.

$$\text{유사일차반응속도식} : \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{7}$$

$$\text{유사이차반응속도식} : \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \tag{8}$$

여기서 q_e 와 q_t 는 각각 평형상태와 t 시간에서 흡착된 염료의 양(mg/g)이며, k_1 은 유사일차 반응속도상수(1/h), k_2 는 유사이차반응속도상수(g/mg h)이다. q_t 는 시간당 흡착량이다. 시간에 따른 흡착량의 변화를 유사일차 및 유사이차속도식에 적용한 그래프와 표는 각각 Fig. 7, 8과 Table 3에 나타내었다. 흡착평형에 도달하는 시간은 BG가 4 시간, QY가 12 시간이었다. BG와 QY 염료에 대해, 속도식의 일치

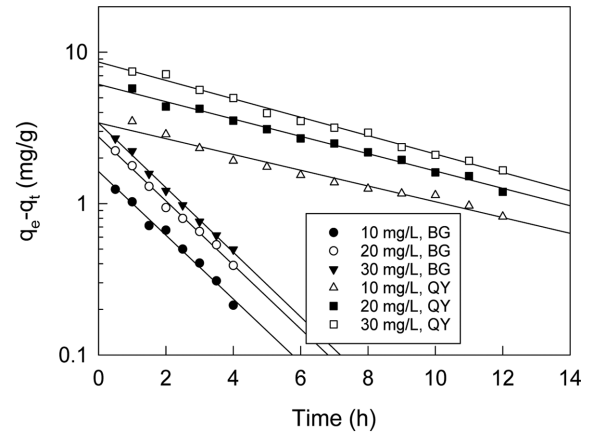


Fig. 7. Pseudo first order kinetic model plots for adsorption of BG and QY by GAC at different initial concentrations and 298 K.

Table 3. Pseudo first order and pseudo second order model parameters for adsorption of BG and QY by GAC at different initial concentrations and 298 K

Dye	Kinetic model	Parameter	Initial concentration (mg/L)		
			10	20	30
BG	Pseudo first order	$q_{e,exp}$ (mg/g)	5.026	9.763	14.165
		$q_{e,cal}$ (mg/g)	1.279	1.478	1.545
		error (%)	74.55	83.86	89.09
		k_1 (h^{-1})	0.207	0.215	0.217
		r^2	0.9992	0.9979	0.9992
	Pseudo second order	$q_{e,cal}$ (mg/g)	5.288	10.081	14.535
		error (%)	5.21	3.25	2.61
		k_2 (h^{-1})	0.750	0.582	0.557
		r^2	0.9995	0.9996	0.9998
		QY	Pseudo first order	$q_{e,exp}$ (mg/g)	4.207
$q_{e,cal}$ (mg/g)	1.704			2.199	2.547
error (%)	57.47			71.95	79.90
k_1 (h^{-1})	0.0521			0.0572	0.0607
r^2	0.9846			0.9956	0.9957
Pseudo second order	$q_{e,cal}$ (mg/g)		4.626	8.033	13.327
	error (%)		9.96	2.49	5.20
	k_2 (h^{-1})		0.207	0.111	0.0698
	r^2		0.9990	0.9955	0.9969

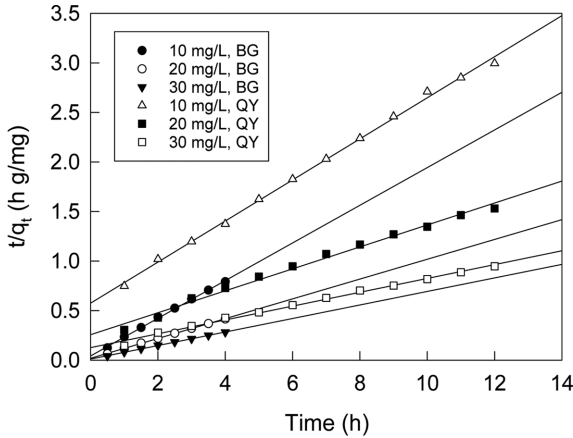


Fig. 8. Pseudo second order kinetic model plots for adsorption of dye by GAC at different initial concentrations and 298 K.

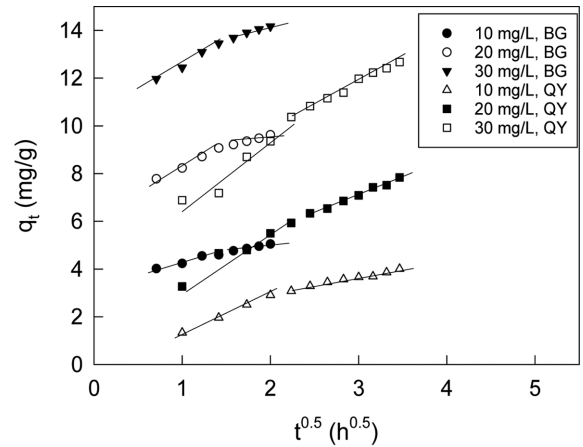


Fig. 9. Intraparticle diffusion model plots for adsorption of dye by GAC at different concentrations and 298 K.

도를 나타내는 상관계수를 보면 유사일차속도식은 $r^2=0.9846\sim 0.9957$ 이고, 평형흡착량은 실험값($q_{e,exp}$)보다 계산값($q_{e,cal}$) 값이 작았으며, 실험값에 대한 오차백분율이 각각 74.55%~89.09%, 57.47~79.90%로 컸다. 이 결과는 유사일차속도식을 적용하는 것이 적절하지 않다는 것을 나타낸다. 이에 반해 유사이차속도식은 $r^2=0.9955\sim 0.9990$ 로 유사일차 반응속도식보다 일치도가 더 높고, 평형흡착량 계산값도 오차백분율이 각각 2.61%~5.21%, 2.49%~9.96%로 훨씬 더 낮았다. 따라서 활성탄에 의한 BG와 QY의 흡착반응의 평형흡착량을 예측 하는데 유사이차속도식이 더 적합하다는 것을 알았다. 앞선 연구에서 염료 흡착 실험데이터와 유사이차속도식이 잘 맞는다고 보고된 결과가 많이 있다[23,25].

3-3-2. 입자내 확산식

활성탄과 같은 다공성 흡착제의 내부 활성점에서 흡착반응이 일어나는 과정에는 일련의 물질전달 저항이 존재하는데, 이는 용질분자들이 경계층 막을 통해 흡착제의 외부 표면으로 확산되는 경우의 외부물질 전달저항과 흡착제 내부의 세공을 채우고 있는 용액을 통해 용질분자가 확산되는 경우의 입자 내 확산저항이다. 흡착에 미치는 내부 입자확산저항의 영향을 파악하여 속도지배단계를 알아 내는데 사용되는 입자 내 확산 모델은 다음 식과 같다.

$$q_t = k_m t^{0.5} + C \tag{9}$$

k_m 는 입자내 확산속도상수($mg/g \cdot h^{0.5}$)이며, C는 절편을 나타내는 상수로 경계층의 두께와 관련되어있다. Table 4를 보면 직선의 절편에 해당하는 C 값은 농도가 증가할수록 BG가 $3.30 < 7.42 < 11.54$, QY는 $0.64 < 1.90 < 4.30$ 로 증가하였는데 이것은 농도가 증가할수록

경계층 효과가 커지는 것을 의미. 입자내 확산식에 데이터를 적용했을 경우 기울기가 다른 3개의 직선이 나타난다면 첫 번째 직선은 경계층 확산, 두 번째 직선은 입자내 세공확산, 세 번째 직선은 흡착점에서의 표면확산으로 나누어진다[26]. Fig. 9와 같이 BG와 QY는 세 농도에서 모두 원점을 통과하지 않고 일정한 절편 값을 가진 기울기가 다른 2개의 직선으로 나타났는데 이것은 염료 입자가 활성탄의 외부표면으로 이동하는 외부표면흡착단계의 저항이 무시되도록 교반을 해주는 상태에서 실험을 진행하였기 때문이다. 입자내 세공확산은 점진적 확산이 이루어지는 흡착단계이며, 표면확산은 천천히 최종평형에 도달하는 단계이다. 두 단계의 직선의 기울기를 비교하면 전반부 직선의 기울기는 BG가 0.81~2.10, QY가 1.57~2.47이고, 후반부 직선의 기울기는 BG가 0.69~1.14, QY가 0.75~1.90으로 나타났다. 따라서 표면확산에 해당하는 후반부 직선 단계에서의 시간당 흡착량(q_t) 증가속도가 느리기 때문에 표면확산이 율속단계인 것을 알 수 있었다.

3-4. 열역학적 해석

3-4-1. 온도별 흡착속도 해석

298~318 K에서 온도별 흡착속도를 실험한 결과를 유사이차속도식에 적용하여 Fig. 9에 나타내었고, 평형흡착량과 속도상수를 계산한 결과는 Table 5와 같다. 흡착공정의 반응온도가 증가할수록 평형 흡착량과 속도상수는 증가하는 것으로 나타났다. 온도별 흡착속도실험의 결과와 동일하게 세 온도에서 상관계수(r^2)는 BG가 0.9998~1.0000, QY가 0.9980~0.9965로 유사이차속도식에 아주 잘 맞는다. 계산된 평형 흡착량의 오차백분율도 BG=1.77%~2.61%, QY=2.20%~4.82%로 오차범위 5% 이내로 잘 맞는다는 것을 확인하였다.

Table 4. Intraparticle diffusion parameters for adsorption of BG and QY by GAC at different initial concentrations and 298 K

Dye	Parameter	Initial concentration (mg/L)			Slope 1			Slope 2		
		10	20	30	10	20	30	10	20	30
BG	$k_m (mg/g \cdot h^{1/2})$	0.897	1.192	1.359						
	C	3.30	7.42	11.54	0.81	1.83	2.10	0.69	0.97	1.14
	r^2	0.9925	0.9984	0.9952						
QY	$k_m (mg/g \cdot h^{1/2})$	1.014	1.742	2.515						
	C	0.64	1.90	4.30	1.57	2.23	2.47	0.75	1.55	1.90
	r^2	0.9772	0.9917	0.9882						

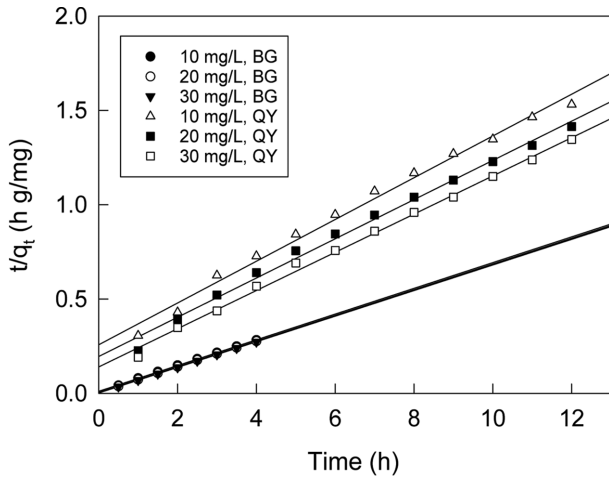


Fig. 10. Pseudo second order kinetic model plots for adsorption of dye by GAC at different temperatures and 20 mg/L.

3-4-2. 활성화 에너지

Arrhenius는 흡착반응의 유사이차속도상수(k_2)를 이용하여 활성화 에너지를 구하였다.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (10)$$

여기서 E_a 는 흡착반응의 Arrhenius 활성화 에너지(kJ/mol), A는 Arrhenius 인자, R은 기체상수(8.314 J/mol·K), T는 흡착조작온도(K)이다. 온도별 속도실험 데이터를 활용하여 $\ln k_2$ 와 $1/T$ 관계를 나타내는 직선의 기울기 E_a/R 로부터 구한 활성화 에너지는 Table 6과 같이 BG=38.91 kJ/mol, QY=16.90 kJ/mol로 타 염료들에 비해 비교적 작은 편이어서 상대적으로 이 흡착반응이 일어나기가 수월하다는 것을 확인하였다[27].

3-4-2. 열역학적 특성치

공정의 설계와 운전에 관련된 중요한 요소로 Gibbs 자유에너지 변화(ΔG), 엔탈피 변화(ΔH) 및 엔트로피 변화(ΔS)와 같은 열역학 특성치들이 흡착공정의 자발성, 흡열/발열, 물리/화학흡착 등을 평가하는데 사용된다.

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (12)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (13)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} \quad (14)$$

여기서 K_d 는 분배계수이다. Table 6에 열역학적 특성치 값들을 나타냈다. 흡착반응의 엔탈피 변화는 BG=51.24 kJ/mol, QY=32.42 kJ/mol로 양의 값(positive value)을 나타내었기 때문에 흡착공정이 흡열반응임을 확인하였다[28]. 또한 유기물과 흡착제 사이의 결합력을 엔탈피 변화로 설명한 Xie 등의 보고에 따르면 BG는 40 kJ/mol 보다 커서 ligand-exchange가 영향을 미쳤으며, QY는 2~40 kJ/mol에 속하여 수소결합이 영향을 준 것으로 해석할 수 있다. 또한 BG와 QY 염료는 모두 $\Delta H < 60$ kJ/mol에 해당되어 흡착과정이 물리흡착인 것을 알았다[29].

엔트로피 변화는 QY=113.73 J/mol, BG=189.63 J/mol로 증가하는 것으로 나타났기 때문에 흡착이 일어날 때 흡착제 표면에 염료 분자가 무질서하게 증가함을 나타내며, 흡착공정이 비가역적 공정이라는 것을 알 수 있다[27]. 본 연구에서 Gibbs 자유에너지 변화는 BG가 -5.30~-9.09 kJ/mol, QY가 -1.47~-3.75 kJ/mol로 이들 염료의 흡착반응은 물리흡착($\Delta G = -20 \sim 0$ kJ/mol)에 해당하였다. 또한 두 염료의 Gibbs 자유 에너지 변화는 $-\Delta G_{298} < -\Delta G_{308} < -\Delta G_{318}$ 로 음수값이 증가하였기 때문에 아자각계 입상 활성탄에 의한 BG와 QY 염료의 흡착 공정은 온도가 증가할수록 자발성이 더 높아지는 것으로 판단되었다[28].

Table 5. pseudo second order kinetic model parameters for adsorption of BG and QY by GAC at different initial concentrations and 298 K

Dye	Parameter	Temperature (K)		
		298	308	318
BG	$q_{e,exp}$ (mg/g)	14.165	14.476	14.644
	$q_{e,cal}$ (mg/g)	14.535	14.815	14.903
	error (%)	2.61	2.34	1.77
	k_2 (h^{-1})	0.557	0.786	1.501
	r	0.9998	0.9999	1.0000
QY	$q_{e,exp}$ (mg/g)	8.838	9.185	9.418
	$q_{e,cal}$ (mg/g)	9.033	9.615	9.872
	error (%)	2.20	4.68	4.82
	k_2 (h^{-1})	0.0476	0.0553	0.0731
	r	0.9955	0.9965	0.9980

Table 6. Thermodynamic Parameters for BG and QY adsorption on by GAC at different Temperatures and 20 mg/L

Dye	Temperature (K)	K_d	E_a (kJ/mol)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol K)
BG	298	8.483		-5.30		
	308	16.087	38.91	-7.11	51.24	189.63
	318	31.167		-9.09		
QY	298	1.812		-1.47		
	308	2.799	16.90	-2.64	32.42	113.73
	318	4.123		-3.75		

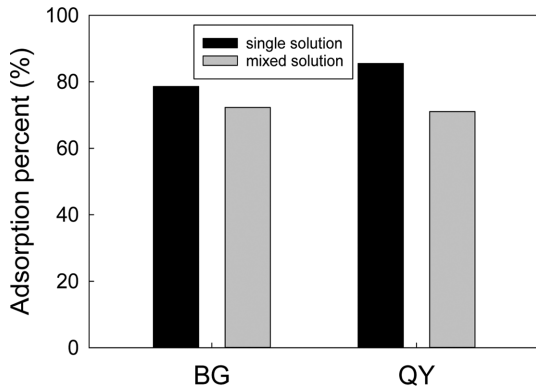


Fig. 11. Competitive for adsorption of BG-QY in single and mixed solution.

3-5. 경쟁흡착

3-5-1. BG-QY 혼합용액 흡착실험

염료 폐수의 실제처리에서는 단일 성분보다 혼합폐수인 경우가 대부분이다. Fig. 11은 혼합 용액의 흡착률을 단독용액일 때의 흡착률과 비교하여 나타낸 것이다. 그래프를 보면 QY 염료는 단독용액일 때는 85.5%의 흡착률을 나타내지만 BG의 혼합용액에서는 71.0%로 감소하였다. 또한 BG 염료도 단독용액일 때는 78.6%의 흡착률을 나타냈지만 QY와의 혼합용액에서는 72.3%를 나타내어 흡착률이 약간 감소했음을 확인했다. 따라서 QY-BG 혼합용액에서는 활성탄에 의한 BG의 흡착은 QY에 의해 약간의 방해가 받았으나 상대적으로 흡착률이 높은 QY는 BG에 의해 큰 방해가 받아 흡착률이 크게 감소하는 것으로 나타났으며, 서로의 간섭현상에 의해 흡착을 서로 방해하는 것을 확인하였다[30].

4. 결 론

본 연구에서는 활성탄을 사용하여 BG와 QY 염료를 흡착하는데 필요한 흡착평형, 동력학, 열역학적 특성치 및 경쟁흡착에 대하여 조사하였다. BG는 가지고 있는 atomic nitrogen 이온(N^+)의 영향으로 pH 11에서 92.4%의 최고 흡착율을 나타내었고, QY는 sulfite 이온($-SO_3^-$)의 영향으로 pH 3에서 90.9%의 최고 흡착률을 나타냈다. BG의 경우는 Freundlich 등온식에 잘 맞아서 다분자층 흡착이었고, QY는 Langmuir 등온식이 가장 높은 일치도를 나타내어 주로 단분자층흡착이었다. 또한 Langmuir와 Freundlich 식의 분리계수 값들로부터 이 흡착공정이 효과적인 처리가 공정이 될 수 있다는 것을 알았다. 동력학적 실험결과는 유사 이차 반응속도식이 유사일차 반응속도식보다 일치도가 높았고 평형흡착량에 대한 오차가 더 작았다. 입자내 확산식을 이용하여 도시한 그래프는 2단계의 직선으로 나타났는데 기울기가 낮은 입자내 확산이 유효단계임을 확인하였다. 활성화 에너지와 엔탈피 변화(23.05 kJ/mol)는 흡착과정이 비교적 수월하게 일어나며 흡열반응임을 나타냈다. 엔트로피 변화는 활성탄에 대한 BG와 QY 염료의 흡착이 진행됨에 따라 흡착시스템의 무질서도가 증가함을 나타냈고, Gibbs 자유 에너지 변화는 온도가 증가함에 따라 감소했기 때문에 온도가 올라갈수록 흡착공정의 자발성이 더 커졌다. 혼합용액의 경쟁흡착 결과는 상대적으로 흡착률이 높은 QY가 BG에 의해 큰 방해가 받아 흡착률이 크게 감소하는 것으로 나타났다.

References

- Park, H. O., Kim, K. J., Choi, J. Y., Li, F., Wu, Q. and Shin, W. S., "Sequential Biological-Chemical Process for Dyeing Wastewater Treatment," *Korean Soc. Environ. Eng.*, **12**, 866-867(2007).
- Gupta, V. K. and Ali, I., "Removal of Endosulfan and Methoxychlor from Water on Carbon Slurry," *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 766-770(2008).
- Lee, J. J., "Analysis on Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Properties for Adsorption of Acid Fuchsin Dye by Activated Carbon," *Korean Chem. Eng. Res.*, **58**, 458-465(2020).
- Lee, J. J., "Study on Adsorption Characteristics of Reactive Red 120 by Coal-Based Granular Activated Carbon : Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Parameters," *Appl. Chem. Eng.*, **31**, 164-171(2020).
- Bhattacharyya, K. G. and Sarma, A., "Adsorption Characteristics of the Dye, Brilliant Green, on Neem Leaf Powder," *Dye. Pig.*, **57**, 211-222(2003).
- Nandi, B., Goswami, K. A. and Purkait, M. K., "Adsorption Characteristics of Brilliant Green Dye on Kaolin," *J. Hazard. Mater.*, **161**, 387-395(2009).
- Kismir, Y. and Aroguz, A. Z., "Adsorption Characteristics of the Hazardous Dye Brilliant Green on Saklikent Mud," *Chem. Eng. J.*, **172**, 199-206(2011).
- Mane, V. S. and Babu, P. V. V., "Studies on the Adsorption of Brilliant Green Dye from Aqueous Solution onto Low-cost NaOH Treated Saw Dust," *Desalination*, **273**, 321-329(2011).
- Rehman, M. S. U., Munir, M., Ashfaq, M., Rashid, N., Nazar, M. F., Danish, M. and Han, J. I., "Adsorption of Brilliant Green Dye from Aqueous Solution onto Red Clay," *Chem. Eng. J.*, **228**, 54-62(2013).
- Kumar, R. Barakat, M. A., "Decolourization of Hazardous Brilliant Green from Aqueous Solution Using Binary Oxidized Cactus Fruit Peel," *Chem. Eng. J.*, **226**, 377-383(2013).
- Tavlieva, M. P., Genieva, S. D., Georgieva, V. G., Vlaev, L. T., "Kinetic Study of Brilliant Green Adsorption from Aqueous Solution onto White Rice Husk Ash," *J. Coll. Interf. Sci.*, **409**, 112-122(2013).
- Mariah, G. K. and Pak, K. S., "Removal of Brilliant Green Dye from Aqueous Solution by Electrocoagulation Using Response Surface Methodology," *Materials Today: Proceedings*, **20**, 488-492(2020).
- Qi, C., Chen, H., Xu, C., Xu, Z., Chen, H., Yang, S., Shiyin Li, S., He, H. and Sun, C., "Synthesis and Application of Magnetic Materials-barium Ferrite Nanomaterial as an Effective Microwave Catalyst for Degradation of Brilliant Green," *Chemosphere*, **260**, 127681(2020).
- Gupta, V. K., Mittal, A. and Gajbi, V., "Adsorption and Desorption Studies of a Water Soluble Dye, Quinoline Yellow, using Waste Materials," *J. Colloid and Interface*, **284**, 89-98(2005).
- Salem, M. A., Al-Ghonemiy, A. F. and Zaki, A. B., "Photocatalytic Degradation of Allura Red and Quinoline yellow with Polyaniline/TiO₂ Nanocomposite," *Appl. Catal. B: Environ.*, **91**, 59-66(2009).
- Zhao, J., Zhang, Y., Wu, K., Chen, J. and Zhou, Y., "Electrochemical Sensor for Hazardous Food Colourant Quinoline Yellow based on Carbon Nanotube-modified Electrode," *Food. Chem.*,

- 128, 569-572(2011).
17. Jain, R., Agarwal, S., Nayak, A. and Shrivastava, M., "Photo-degradation of Hazardous Dye Quinoline Yellow Catalyzed by TiO₂," *J. Coll. Interf. Sci.*, **366**, 135-140(2012).
 18. Rameshraj, D., Srivastava, V. C., Kushwaha, J. P. and Mall, I. D., "Quinoline Adsorption onto Granular Activated Carbon and Bagasse Fly Ash," *Chem. Eng. J.*, **181-182**, 343-351(2012).
 19. Marrakchi, F., Ahmed, M. J., Khanday, W. A., Asif, M. and Hameed, B. H., "Mesoporous Carbonaceous Material from Fish Scales as Low-Cost Adsorbent for Reactive Orange 16 Adsorption," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **71**, 47-54(2017).
 20. Zuo, L., Song, W., Shi, T., Lv, C., Yao, J., Liu, J. and Weng, Y., "Adsorption of Aniline on Template-Synthesized Porous Carbons," *Micropor. Mesopo. Mate.*, **200**, 174-181(2014).
 21. Saruchi and Kumar, V., "Adsorption Kinetics and Isotherms for the Removal of Rhodamine B Dye and Pb⁺² Ions from Aqueous Solutions by a Hybrid Ion-Exchanger," *Arabian J. Chem.*, **12**, 316-329(2019).
 22. Edison, D., Ramesh, K. S., Sivaramkumar, M. S. and Velmurugan, R., "Removal of Acid Violet 19 Dye from Aqueous Solution by Adsorption onto Activated Charcoal and Polyaniline Coated Charcoal," *Intl. J. Trend Res. Dev.*, **3**, 22-27(2016).
 23. Lee, J., J., "Analysis on Adsorption Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters for Aniline Blue Using Activated Carbon," *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**, 679-686(2019).
 24. Kim, Y.-S. and Kim, J.-H., "Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies on the Adsorption of Paclitaxel onto Sylopute," *J. Chem. Thermodyn.*, **130**, 104-113(2019).
 25. 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**, 231-238(2019).
 26. Hamza, W., Dammak, N., Hadjltaief, H. B., Eloussaief, M. and Benzina, M., "Sono-Assisted Adsorption of Cristal Violet Dye onto Tunisian Smectite Clay: Characterization, Kinetics and Adsorption Isotherms," *Ecotoxicol. Environ. Safe.*, **163**, 365-371(2019).
 27. A, U. I., Abdulraheem, G., Bala, S., Muhammad S. and Abdullahi, M., "Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics Studies of CI Reactive Blue 19 Dye Adsorption on Coconut Shell Based Activated Carbon," *Intl. Biodeterior. Biodegradation*, **102**, 265-273(2015).
 28. Bayramoglu, G. and Arica, M. Y., "Adsorption of Congo Red Dye by Native Amine and Carboxyl Modified Biomass of *Funalia troglia*: Isotherms, Kinetics and Thermodynamics Mechanisms," *Korean J. Chem. Eng.*, **35**, 1303-1311(2018).
 29. Xie, G., Wang, B. and Yan, H., "Study on the Adsorption Thermodynamics of Carbofuran in Soil," *J. Anhui Agri. Sci.*, **34**, 4695-4696(2006).
 30. Audrey Murray, A. and Örmeci, B., "Competitive Effects of Humic Acid and Wastewater on Adsorption of Methylene Blue Dye by Activated Carbon and Non-Imprinted Polymers," *J. Environ. Sci.*, **66**, 310-317(2018).