

# 은행 껍질 기반 활성탄의 메틸오렌지 흡착 특성

이정문 · 이은지 · 심왕근<sup>†</sup>

순천대학교 공과대학 화학공학과  
(2022년 10월 6일 접수, 2022년 11월 7일 수정, 2022년 11월 7일 채택)

## Adsorption Characteristics of Methyl Orange on Ginkgo Shell-Based Activated Carbon

Jeong Moon Lee, Eun Ji Lee and Wang Geun Shim<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 57922, Republic of Korea  
(Received October 6, 2022; Revised November 7, 2022; Accepted November 7, 2022)

### 초 록

이 연구에서는 은행껍질기반 활성탄으로 음이온성 염료인 메틸오렌지(MO)의 흡착 특성을 조사하였다. 이를 위해 은행껍질과 대표적인 화학활성화제인 수산화칼륨(KOH)을 이용하여 서로 다른 기공 특성을 지닌 다공성 활성탄(GS-1, GS-2, GS-4)을 제조하였다. 제조한 활성탄의 구조적 특성값과 KOH 혼합비율과의 상관관계는 질소 흡/탈착등온선으로 조사하였다. 활성탄에 대한 MO 흡착 평형 실험은 서로 다른 pH (pH 3~11) 및 온도(298~318 K) 조건에서 실시하였으며 그 결과를 Langmuir, Freundlich, Sips 및 온도 의존 Sips식으로 살펴보았다. 그리고 Langmuir 무차원 분리계수값으로 제조한 활성탄의 MO 흡착처리공정의 타당성을 조사하였다. 흡착에너지분포함수(AED)로 비교 분석한 활성탄에 대한 MO의 불균일 흡착 특성은 온도와 활성탄의 구조적 특성과 밀접한 관련이 있었다. 서로 다른 온도에서 수행한 회분식 흡착 속도 실험 결과는 외부물질전달, 입자 내 확산 및 활성사이트의 흡착을 고려한 균일표면확산모델(HSDM)로 만족스럽게 설명할 수 있었다. 또한 표면확산계수값을 Arrhenius 플롯으로 나타내어 구한 활성화에너지와 흡착에너지분포함수값과의 상관관계를 살펴보았다. 그리고 Biot 수를 이용하여 제조한 활성탄에 대한 MO의 흡착 공정 메커니즘을 평가하였다.

### Abstract

In this study, we investigated the adsorption characteristics of methyl orange (MO), an anionic dye, on ginkgo shell-based activated carbon (AC). For this purpose, ACs (GS-1, GS-2, and GS-4) with different textural properties were prepared using ginkgo shells and potassium hydroxide (KOH), a representative chemical activating agent. The correlation between the textural characteristics of AC prepared and the mixing ratio of KOH was investigated using nitrogen adsorption/desorption isotherms. The MO adsorption equilibrium experiment on the prepared ACs was conducted under different pH (pH 3~11) and temperature (298~318 K) conditions, and the results were investigated by Langmuir, Freundlich, Sips and temperature-dependent Sips equations. The feasibility of the MO adsorption treatment process of the prepared AC was also investigated using the dimensionless Langmuir separation factor. The heterogeneous adsorption properties of MO for the prepared AC examined using the adsorption energy distribution function (AED) were closely related to the system temperature and textural characteristics of AC. The kinetic results of the batch adsorption performed at different temperatures can be satisfactorily explained by the homogeneous surface diffusion model (HSDM), which takes into account the external mass transfer, intraparticle diffusion, and active site adsorption. The relationship between the activation energy value obtained by the Arrhenius plot and the adsorption energy distribution function value was also investigated. In addition, the adsorption process mechanism of MO on the prepared AC was evaluated using Biot number.

**Keywords:** Activated carbon, Adsorption isotherm, Adsorption kinetic, Ginkgo shell, Methyl orange

## 1. 서 론

인간의 풍요로운 생활을 영위하기 위한 무분별한 자연 개발과 끊임

없는 산업활동으로 인해 최근 환경오염이 그 어느 때보다 심화되고 있다. 이러한 상황에서 화학공업의 발전과 더불어 섬유, 염료 및 안료 관련 분야에서 배출되는 산업폐수로 인한 수질오염도 매우 심각한 실정이다. 현재 전 세계적으로 100,000개 이상의 상업염료들이 섬유산업에 비롯하여 종이, 플라스틱, 화장품 및 인쇄산업 등에서 사용되고 있다. 특히 타 업종에 비하여 많은 양의 물을 소비하고 배출하는 섬유 산업에서는 최소 79조 리터의 물을 소비하고 9,200만 톤 이상의 폐수를 생산하는 것으로 알려져 있다[1]. 따라서 이렇게 생산되어 환경에

<sup>†</sup> Corresponding Author: Suncheon National University  
Department of Chemical Engineering, Suncheon 57922, Republic of Korea  
Tel: +82-61-750-3587 e-mail: wgshim@suncheon.ac.kr

배출되고 있는 염료 폐수를 효율적으로 처리하는 것은 인류의 지속가능한 사회를 만들기 위해 매우 중요하다고 할 수 있다.

한편, 메틸오렌지(MO)는 화학, 제약, 섬유 및 제지산업 등에서 널리 사용되는 대표적인 수용성 음이온성 아조염료로 환경에 매우 해로운 물질로 보고되고 있다[2-6]. 이러한 염료가 공정 가운데 적절한 처리 없이 수계로 배출되면 낮은 농도에서도 불유쾌한 색도를 띠어 심미적인 문제를 일으키고, 생물 독성, 발암성 및 잠재적인 돌연변이를 유발할 수 있어 인간 및 자연 생태계에 좋지 않은 영향을 미친다. 따라서 염료 폐수를 효과적으로 처리할 수 있는 공정을 개발하는 것이 매우 중요한 실정이다. 현재까지 염료 폐수를 처리하는 공정으로 생물학적 처리, 응집, 오존, 화학적 산화, 멤브레인 여과, 이온교환, 광촉매 및 흡착법 등이 개발되어 활용되고 있다. 이 가운데 흡착제를 이용한 흡착공정법이 염료 폐수를 효율적으로 처리하는데 있어 가장 신뢰할 수 있는 방법으로 알려져 있다. 특히 염료 폐수의 수중 색도를 완전히 제거 가능하고, 2차 오염물질을 생성하지 않을 뿐 아니라 공정 설계도 간단하고 조작성이 용이하며 비용 측면에서도 타 방법에 비해 경쟁력이 있어 실제 용존성 염료 폐수 처리에 적합하다고 보고되었다[2-6]. 하지만 제거하고자 하는 대상 물질과 함께 이때 사용하는 흡착제의 특성에 따라 분리 및 정제등의 성능이 달라질 수 있다. 따라서 염료 폐수의 효율적인 제거를 위해 최적의 흡착공정기술을 이용하기 위해서는 가격 경쟁력을 갖춘 환경 친화적인 흡착제 개발이 무엇보다 중요한 과제이다.

일반적으로 흡착분리공정에 널리 이용되는 활성탄은 제올라이트, 점토, 실리카겔, 고분자, 수지 등과 더불어 가장 널리 이용되는 흡착제 가운데 하나로 미세 및 중간기공이 발달되어 있는 다공성 구조를 지닌 탄소성 물질이다. 특히, 활성탄은 다른 흡착제에 비해 기공 부피가 크고 비표면적이 넓은 뿐 아니라 높은 흡착용량, 열 안정성, 표면 반응성 및 불활성 등의 특징이 있어 MO를 비롯한 다양한 염료 흡착 분리 공정에 널리 사용되고 있다. 활성탄의 원료로는 일반적으로 나무, 코코넛 및 기타 농작물 등의 바이오매스를 비롯하여 무연탄, 석탄, 토탄, 갈탄 등의 석탄질과 오일카본 및 석유 코크스 등의 석유질 및 폐기물질과 동물질 등이 이용되고 있다. 이 가운데 농업 부산물 기반 활성탄은 만약 염료에 대한 흡착 효율이 유사하다면 일반적으로 이용되는 석탄 및 석유 기반 활성탄을 충분히 대체할 수 있는 가격 경쟁력이 있는 것으로 알려져 있다. 이는 다른 소재에 비해 활성탄 생산을 위한 이용 가능 농업 부산물이 상대적으로 풍부하기 때문이다[2,7,8]. 그런데 국내에서 발생되고 있는 농업활동 부산물 바이오매스는 연간 약 1,164만톤으로 이 가운데 벚짚과 왕겨에서 약 75% 발생하고 발작물에서 발생하는 부산물과 과수원 전지목 등에서는 약 25%가 발생된다. 그리고 이렇게 발생된 부산물 가운데 벚짚과 왕겨는 가축사료 및 깔짚으로 재이용되고 있으며, 발작물 부산물과 과수원 전지목 등은 소각 및 방치되어 그 활용이 매우 미비한 실정이다[9]. 따라서 농가에서 버려지는 미활용 농업 부산물을 재활용할 수 있는 환경친화적 기술을 개발하는 것은 환경오염 방지 및 폐자원의 에너지화라는 측면에서 의

미가 높다.

미활용 농업 부산물 가운데 은행껍질은 국내에서 바이오매스의 에너지 자원화목적으로 열분해하여 활용하려고 하는 연구[9]가 일부 보고되고 있다. 그리고 은행껍질을 활성탄으로 제조하여 응용한 연구는 아직 전세계적으로 시작단계로서 전기화학 슈퍼커패시터[10] 및 중금속 처리[11] 연구가 일부 보고되었지만, 이를 염료 처리 관련분야에 활용한 연구는 아직 보고되지 않았다. 따라서 이 연구에서는 국내 주요 농임산 폐기물 가운데 하나인 은행껍질을 이용하여 서로 다른 나노 구조를 지닌 다공성 활성탄을 제조하고 이들의 MO 흡착 특성을 살펴보고자 하였다. 특히, 고다공성 및 고비표면적 활성탄 제조에 효과가 가장 뛰어난 것으로 알려진 KOH를 이용하여 그 혼합 비율을 서로 다르게 하여 은행껍질 기반 활성탄을 제조하였다. 제조한 활성탄의 구조적 특성은 질소흡착등온선으로 평가하였다. 또한 pH 및 온도와 조작 조건에 따른 MO의 흡착 평형 및 속도론적 특성을 고찰하였다. 특히, 이 연구에서는 서로 다른 구조 특성을 지닌 활성탄의 MO의 흡착 평형 실험 결과는 대표적인 흡착등온식인 Langmuir, Freundlich, Sips, 온도의존 Sips 식과 흡착에너지분포함수(AED)로 분석하였고, 회분식 흡착 속도 실험 결과는 균일표면확산모델(HSDM)을 이용하여 흡착 특성을 비교 평가하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 은행 껍질 기반 활성탄 제조 및 특성 분석

Figure 1에는 은행껍질 기반 활성탄 제조공정을 개략적으로 나타내었다. 먼저, 은행껍질을 증류수로 깨끗이 세척 후 120 °C에서 24 h 동안 건조하였다. 그리고 건조한 은행 껍질은 전기로(FT-860, DAIHAN Scientific)에 넣은 후, 질소 유량은 100 mL/min, 탄화 온도는 500 °C로 하여 3 h 동안 탄화시켰다. 이러한 과정으로 탄화 된 은행껍질은 KOH((주)덕산화학)와 질량비율을 각각 1:1, 1:2, 1:4로 하여 혼합한 뒤 전기로에 넣고 탄화 조건과 동일한 질소 유량 조건에서 온도는 800 °C로 하여 1 h 동안 활성화시켰다. 활성화시킨 활성탄 샘플은 활성화 과정 가운데 생긴 불순물 및 잔존하고 있는 활성화제를 제거하고자 뜨거운 증류수로 pH 7에 이를 때까지 세척하였다. 이렇게 세척한 샘플은 이후 오븐에 넣고 120 °C에서 24 h 동안 건조하였다. 이 연구에서는 제조한 활성탄의 이름을 각각 GS-X로 표기하였다. 여기에서 GS는 은행껍질을 의미하며, X는 KOH의 질량비율을 나타낸다.

제조한 활성탄의 구조 특성은 자동 부피식 흡착량장치(nano Porosity-XG, Mirae SI)로 77 K에서 측정된 질소흡착등온선으로 구하였다. 제조한 샘플은 먼저 473 K에서 12 h동안 진공으로 배기한 후 질소에 대해 흡/탈착 실험을 진행하였다. 그리고 측정된 질소흡착등온선 데이터를 이용하여 샘플의 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller (BET)식으로, 기공부피는 Dubinin-Raduskevich (DR) 및 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 식으로 계산하였다. 평균기공 크기는 BET 비표면적과 전체 기공부피를 이용하여 계산하였다[12-15]. 제조한 활성탄의 평

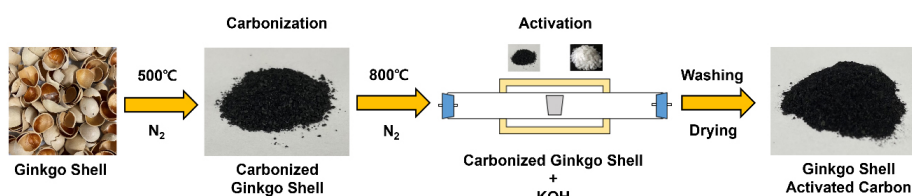
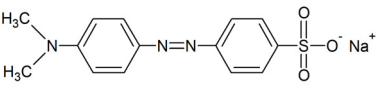


Figure 1. Schematic procedure of ginkgo shell based activated carbon.

Table 1. Basic Properties of Methyl Orange

Structure	Molecular formula	Molecular weight (g/mol)	Molecular Size[19] (nm)	Water Solubility (g/L) (20 °C)
	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S	327.33	1.61 × 0.61 × 0.52	5

관 입경은 Particle Size & Zeta Potential Analyzer (ELSZ-2000ZS, Otsuka Electronics)로 분석하였으며, 충전 밀도 측정은 활성탄 시험방법 KSM1210 및 DIN ISO 787.11와 ASTM D 2854를 준용했다.

## 2.2. 흡착 평형 및 회분식 흡착 속도 실험

제조한 활성탄에 대한 MO의 흡착 특성을 살펴보기 위해 평형 실험을 실시하였다. 실험에 사용한 MO는 (주)덕산화학에서 구매하여 전처리 없이 사용하였으며, Table 1에 기본 특성을 정리하였다. 실험을 위해 먼저 300 mL 용량의 비커에 MO의 초기 농도가 100 ppm인 용액 100 mL을 넣고 여기에 제조한 활성탄을 0.1~0.5 g을 넣은 후 밀봉하였다. 각 용액들은 항온이 유지되는 회전식 교반기(100 rpm)에 넣어 72 h 동안 흔들어 주며 흡착시킨 후, 용액 중 잔류하는 MO 농도를 UV-Vis 흡수분광기(Shimadzu, UV-1800, Japan)로 분석하였다. 흡착평형실험은 온도 298 K에서 pH에 따른 실험과 pH 7인 조건에서 온도(298, 308, 318 K)에 따른 실험을 각각 진행하였다. 먼저, pH 영향을 보는 흡착 실험은 활성탄 양(0.01 g), 용액부피(50 mL), 초기농도(100 ppm), 온도(298 K)와 교반속도(100 rpm)는 일정하게 하고 용액의 pH를 3~11까지 변화시키면서 실험하였으며, 용액의 pH는 0.1 M HCl과 0.1 N NaOH로 조절하였다. MO의 온도 영향 실험은 pH 7인 조건에서 pH 이외의 다른 조건은 pH 실험과 동일한 방식으로 진행하였다. 그리고 제조한 샘플에 대한 MO의 흡착 속도를 구하기 위해 회분식 흡착 실험을 수행하였다. 실험은 초기 농도 100 ppm으로 제조한 MO와 제조한 활성탄을 온도가 일정하게 유지되는 회분식 흡착조에 넣고 속도 실험을 진행하였으며, 실험이 진행되는 동안 MO 농도변화는 UV-Vis 흡수분광기로 분석하였다. 회분식 흡착실험 또한 298, 308, 318 K의 온도에서 실시하였다. 제조한 샘플에 대한 MO의 흡착량은 다음 식으로 계산하였다.

$$q = \frac{(C_o - C_{e \text{ or } t})V}{W} \quad (1)$$

여기에서  $V$ 는 흡착조 용액 부피(L),  $W$ 는 활성탄 무게(g),  $C_o$ 와  $C_{e \text{ or } t}$ 는 MO의 초기 농도와 평형 및 실험 시간  $t$ 에서의 농도(mg/L)를 나타낸다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 특성 분석

Figure 2에 KOH 함량을 달리하여 제조한 은행껍질 기반 활성탄(GS-1, GS-2, GS-4)의 질소흡착등온선을 비교하였다. 먼저, 제조한 활성탄은 상대 압력이 낮은 영역( $P/P_0 < 0.02$ )에서 질소 흡착량이 매우 가파르게 올라가는 즉 위로 불록한(favorable) 형태를 보이는데 이는 미세공에서 일어나는 흡착 및 응축과 관련이 있다. 그리고 질소 흡착등온선은 계속해서 상대압력이 증가하면서 흡착량이 서서히 올라가는데 이는 상대적으로 큰 미세공과 중간기공에서 흡착이 일어남을 의미한다. 이러한 질소흡착등온선 형태는 IUPAC 분류방식에 의하면 type Ia와 type Ib에 해당하는 것으로 제조한 활성탄의 미세공이 크게 발달했음을 의미한다[16,17]. 또한 흡착등온선은 KOH 함량이 증가할수록 중간기공영역이 발달함을 확인할 수 있는데 이로부터 KOH 함량비율을 조절하면 기공 크기가 서로 다른 흡착제를 제조할 수 있음을 알 수 있다. Table 2에는 제조한 활성탄의 비표면적, 기공부피, 평균기공크기를 정리하였다. Table 2에 나타난 것처럼 KOH 함량이 증가할수록 비표면적, 기공부피, 평균기공크기 값 모두 증가하였다. 예를 들어, KOH 함량이 가장 큰 GS-4의 비표면적값은 GS-2와 GS-1에 비해 약 2.1~3.5배 더 컸으며, 미세공부피(DR)와 중간기공부피(BJH)값도 각각 1.5~2.4배와 8~16배 더 큰 값을 나타냈다. 특히 KOH 함량이 증가는 중간 기공 부피 생성에 더 큰 영향을 준다는 것을 확인

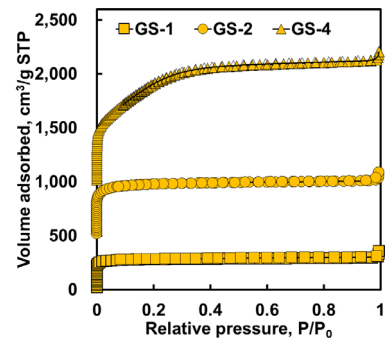


Figure 2. Nitrogen adsorption isotherms of GS-1, GS-2 and GS-4. For the purpose of clarity, the isotherms have been offset (y-axis) by 500 and 1000 cm<sup>3</sup>/g, respectively.

Table 2. Textural Properties of GS-1, GS-2, and GS-4

Sample	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)		Average Pore Size (nm)	Particle Diameter (m)	Bulk density (kg/m <sup>3</sup> )
	BET	DR	BJH			
GS-1	959	0.5	0.1	2.2	2.9E-5	406
GS-2	1,620	0.8	0.2	3.6	3.5E-5	246
GS-4	3,376	1.2	1.6	6.7	3.0E-5	151

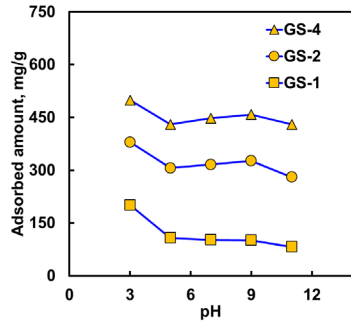


Figure 3. Effect of solution pH on adsorption amount of MO on GS-1, GS-2, and GS-4 ( $C_0$ : 100 ppm, T: 298 K).

하였으며, 평균기공크기도 GS-4가 GS-2와 GS-1에 비해 1.9~3.0 배 더 큰 기공크기를 나타내었다.

### 3.2. 흡착 평형 특성

일반적으로 액상 흡착 시스템에서 pH는 흡착제의 표면 특성 및 흡착질의 이온화나 해리 등에 영향을 준다. 이는 결과적으로 흡착제와 흡착질 사이의 상호작용이 달라지게 하므로 흡착질의 흡착에 큰 영향을 미치게 된다. 따라서 pH에 따른 흡착량 변화를 살펴보는 것은 MO의 흡착 특성을 이해하는 데 중요한 과정 중 하나이다. Figure 3은 초기 MO 농도 100 ppm, 298 K인 조건에서 용액의 초기 pH가 서로 다른 조건(pH 3~11)에서 MO의 흡착량이 어떻게 달라지는지 나타낸 것이다. 그림에 보인 것처럼 모든 활성탄이 용액 pH 3에서 가장 높은 MO 흡착량(GS-1: 201 mg/g, GS-2: 379 mg/g, GS-4: 499 mg/g)을 보이며, 이후 pH가 5에서 9까지 올라감에 따라 흡착량이 일정범위 내 (GS-1: 100-107 mg/g, GS-2: 306-317 mg/g, GS-4: 435-448 mg/g)에서 유지되다가, 용액 pH가 11인 조건에서는 흡착량(GS-1: 82 mg/g, GS-2: 280 mg/g, GS-4: 430 mg/g)이 다시 감소하는 경향을 보여주었다. 이러한 실험 결과는 문헌에 보고된 MO 흡착분리를 위한 최적의 pH 실험 결과와 유사한 것이었다[3,8,18].

한편, 이러한 흡착 경향은 활성탄 표면에 발달한 기능기에서 수소 이온(proton)의 전달과 이 연구의 대상 염료인 MO의 음이온성 때문에 나타난 결과이다. 즉, 낮은 pH에서는 제조한 활성탄 표면에 양전하를 띠기 때문에 활성탄과 음이온성 염료인 MO 사이에 강한 정전기적 상호작용이 발생하여 흡착량이 커진다. 그리고 초기 pH 값의 증가는 활성탄 표면에 양으로 하전된 사이트 수는 감소시키고, 상대적으로 음으로 하전된 사이트 수를 증가시키게 된다. 따라서 pH값이 증가함에 따라 MO 흡착량이 점차적으로 감소하는 것은 용액에서 음이온성 염료와 상대적으로 많이 존재하는 OH<sup>-</sup> 이온사이의 경쟁 때문이기도 한다[8,18]. 그런데 제조한 활성탄을 이용하여 MO 흡착량을 높이기 위해서는 pH를 산성조건으로 맞추어 주는 것이 좋으나 이는 실제 공정 운영에 운영 비용의 증가로 이어진다. 그리고 이 연구에서는 용액 pH가 중성인 조건에서 MO 흡착량이 일정 수준을 유지할 뿐 아니라, 산성 조건에 비해 흡착량이 크게 줄어들지 않는 것으로 나타났다. 따라서 이러한 pH에 따른 흡착 특성 결과를 바탕으로 하여 MO의 초기 농도, 용액 pH 및 온도를 각각 100 ppm, 7, 298 K인 조건에서 활성탄의 양을 다르게 하여 흡착 평형 실험을 실시하고, 그 결과를 Figure 4에 흡착 평형 농도 대 흡착량으로 나타내었다. 흡착 평형 실험 결과 제조한 활성탄의 MO 흡착은 매우 우호적인(favorable)이었다. MO 흡착량값은 GS-4 > GS-2 > GS-1 순으로 나타났는데, 이는 제조한 활성

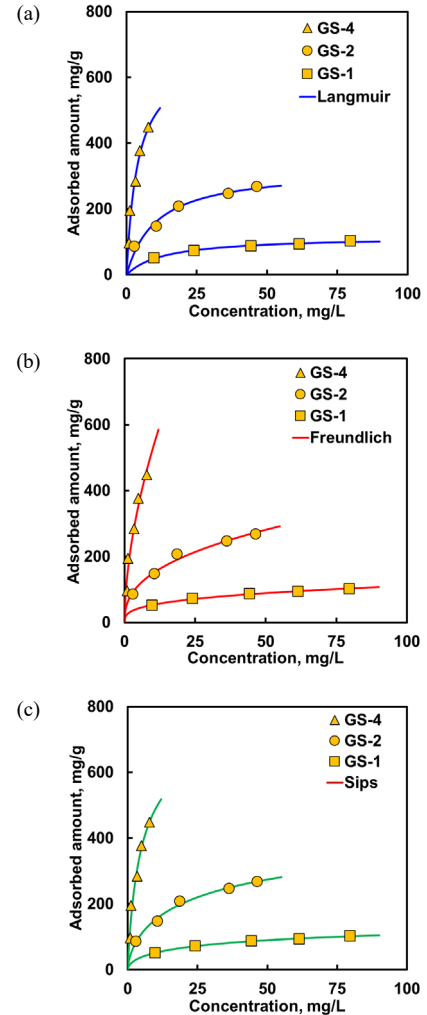


Figure 4. Adsorption isotherms of MO on GS-1, GS-2, and GS-4 at 298 K. (Symbols: experimental; Solid line: (a) Langmuir equation, (b) Freundlich equation, and (c) Sips equation).

탄의 물성값인 비표면적, 중간기공부피값 크기 순서와 일치 하였다. 그리고 염료와 활성탄 기공 크기 차이로 인한 크기 배제 효과에 의한 MO 흡착량 차이도 나타났다. 즉 실험에 사용한 MO의 크기는 1.61 nm · 0.61 nm · 0.52 nm이다[19]. 따라서 상대적으로 평균기공크기가 큰 GS-4 (6.7 nm)와 GS-2 (3.6 nm)가 평균기공크기가 작은 GS-1 (2.2 nm)에 비해 더 많은 양의 MO를 흡착하는 것으로 나타났다. 이는 활성탄을 이용한 염료 흡착에서 염료 분자의 공간효과가 활성탄의 흡착에 중요한 역할을 하기 때문에, 염료 분자 크기에 따라 이에 적합한 기공 크기, 기공 부피 및 표면적을 지닌 활성탄을 개발하는 것이 중요하다고 할 수 있다.

흡착등온선은 흡착공정이 평형 상태에 도달했을 때 액체상과 고체상 사이에 MO분자들이 어떻게 분포하고 있는지에 대한 정보를 제공해 준다. 따라서 이를 바탕으로 대상 흡착제의 최적 사용 조건을 결정할 수 있다. 그런데 흡착공정의 최적 설계 조건을 결정 위해서는 실제 흡착등온 실험데이터를 다양한 흡착등온관계식으로 피팅하여 가장 적절한 모델이 무엇인지 결정하는 것이다. 이 연구에서는 제조한 활성탄에 대한 MO 흡착 평형 실험 데이터는 흡착관련 분야에서 가장 널리 사용되는 Langmuir, Freundlich, Sips 흡착등온식으로 해석하였

**Table 3. Adsorption Isotherm Equations**

Isotherm	Mathematical form	Parameter
Langmuir	$q = \frac{q_m b_L C}{1 + b_L C}$	$q_m$ (mg/g), $b_L$ (L/mg)
Freundlich	$q = k_F C^{1/n_F}$	$k_F$ (mg/g) (L/mg) <sup>1/n<sub>F</sub></sup> , $n_F$ (-)
Sips	$q = \frac{q_m b_S C^{1/n_S}}{1 + b_S C^{1/n_S}}$	$q_m$ (mg/g), $b_S$ (L/mg) <sup>1/n<sub>S</sub></sup> , $n_S$ (-)
Temperature dependent Sips	$q = \frac{q_m b_{0s} \exp\left(-\frac{\Delta H_A}{RT}\right) C^{1/n_S}}{1 + b_{0s} \exp\left(-\frac{\Delta H_A}{RT}\right) C^{1/n_S}}$	$q_m$ (mg/g), $b_{0s}$ (L/mg) <sup>1/n<sub>S</sub></sup> , $\Delta H_A$ (kJ/mol), $n_S$ (-)

**Table 4. Isotherm Parameters of Langmuir, Freundlich, and Sips models for MO on GS-1, GS-2, and GS-4 at 298 K**

Model	Parameter	Sample		
		GS-1	GS-2	GS-4
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	115.6	322.7	676.1
	$b_L$ (L/mg)	0.074	0.094	0.248
	$R^2$	0.983	0.978	0.964
Freundlich	$k_F$ (mg/g)(L/mg) <sup>1/n<sub>F</sub></sup>	25.81	60.39	147.17
	$n_F$ (-)	3.168	2.540	1.799
	$R^2$	0.992	0.983	0.955
Sips	$q_m$ (mg/g)	177.6	477.9	762.7
	$b_S$ (L/mg) <sup>1/n<sub>S</sub></sup>	0.113	0.105	0.219
	$n_S$ (-)	1.773	1.532	1.096
	$R^2$	0.997	0.991	0.965

다[20,21]. Table 3에 정리한 이 식들은 2개에서 3개의 매개변수를 갖 으며, 이 매개변수들은 흡착제와 흡착질간의 흡착특성을 이해하는데 중요한 정보를 제공해준다. 흡착등온식 파라미터는 298 K에서 측정된 MO 실험데이터를 비선형회귀방법인 Nelder-Mead법으로 계산하였다 [22-24].

Table 4에는 Langmuir, Freundlich, Sips 흡착등온식 매개변수값을 실험오차값과 함께 정리하였으며, Figure 4에는 이들 흡착등온식으로 피팅한 MO 흡착등온선을 함께 나타내었다. Figure 4와 Table 4에 비교한 것처럼 모든 흡착등온식의 상관계수(R<sup>2</sup>)값이 0.957 이상으로 나타나 MO 흡착실험데이터를 만족스럽게 예측함을 알 수 있었다. 특히, 3개의 매개변수를 갖는 Sips 식이 2개의 매개변수를 갖는 Langmuir와 Freundlich 식보다 더 잘 설명하였다. 그리고 흡착에너지의 불균일 정도를 나타내는 매개변수 값인  $n_F$ 와  $n_S$  값이 1.0에서 크게 벗어나는 것으로 나타나 이 연구에서 제조한 은행껍질 기반 활성탄에 대한 MO 흡착에너지는 불균일한 특성을 보임을 확인하였다. 그리고 298, 308, 318 K에서 얻은 MO 등온흡착실험 데이터는 Figure 5에 정리하였다. 제조한 활성탄에 대한 MO 흡착량은 모든 샘플이 온도가 올라갈수록 흡착량이 증가하였는데 이는 MO 흡착이 흡열반응으로 진행됨을 의미한다. Sips식으로 구한 최대흡착량 값은 GS-1이 146.7 (298 K)~236.4 mg/g (308 K)이었으며, GS-2는 477.8 (298 K)~540.3 mg/g (308 K)이고, GS-4는 762.7 (298 K)~981.1 mg/g (308 K)이었다. GS-4의 MO 흡착량은 GS-1과 GS-2에 비해 298 K에서는 약 1.7 ~ 5.2배, 318

K에서는 약 1.8 ~ 4.2배 더 컸다. 한편, 다양한 온도에서 측정된 흡착 평형량 데이터의 의미를 설명하기 위해서는 흡착등온식의 매개변수가 온도에 의존하는 형태를 갖는 것이 중요하다. 그런데 이 연구에서는 온도 298 K에서 측정된 MO의 흡착량 데이터를 Sips 흡착등온식이 Langmuir와 Freundlich 흡착등온식보다 더 만족스럽게 예측하였다. 그래서 이러한 결과를 바탕으로 온도 의존 Sips 흡착등온식으로 서로 다른 세 온도에서 측정된 MO 흡착량 데이터를 피팅하였다. 온도 의존 Sips 흡착등온식은 매개변수 가운데 흡착친화도(b)가 온도에 의존한다는 형태로 표현할 수 있으며, 관련 식은 Table 3에 나타내었다. 그리고 관련 매개변수는 비선형회귀방법인 Nelder-Mead법으로 계산하여 Table 5에 나타내었다[20,21,23]. Figure 5와 Table 5에 보인 것처럼, 온도 의존성 Sips 흡착등온식의 상관계수(R<sup>2</sup>)값은 0.964 이상으로 나타나 여러 온도 범위에서 측정된 MO 흡착 실험 데이터를 만족스럽게 예측할 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 은행껍질 기반 활성탄 이 MO의 흡착처리공정에 적합인지 살펴보기 위해 Langmuir 무차원 분리계수( $R_L = 1/(1+bC_0)$ )를 사용하였다. 일반적으로 분리계수값이  $0 < R_L < 1$ 이면 흡착 처리법이 적합하다(favorable)고 판단할 수 있으며,  $R_L$ 이 0이거나 1이면 흡착이 비가역적(irreversible)또는 선형 (Linear)임을 의미한다. 그리고  $R_L$ 이 1보다 큰 경우에는 흡착법이 적합하지 않다(unfavorable)고 할 수 있다[25,26]. 이 연구에서는 초기 농도 100 ppm, 온도 298, 308, 318 K인 조건에서 MO에 대한 은행껍질 기반 활성탄의 분리계수 값을 구하였다. 주어진 조건에서 계산된

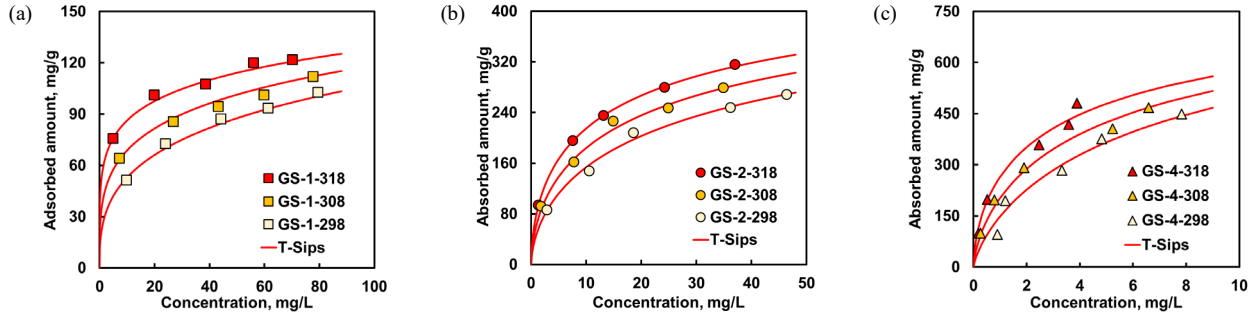


Figure 5. Adsorption isotherms of MO on (a) GS-1, (b) GS-2, and (c) GS-4 at 298, 308, and 318 K (Symbols: Experimental; Solid line: Temperature dependent Sips equation).

Table 5. Temperature Dependent Isotherm Parameters of Sips Model for MO on GS-1, GS-2, and GS-4

Parameter	GS-1	GS-2	GS-4
$q_s$ (mg/g)	233.7	508.6	941.5
$b_0$ (L/mg) <sup>1/ns</sup>	533.4	380.0	1,687.4
$-ΔH_A$ (kJ/mol)	20.32	20.21	22.32
ns (-)	2.677	1.661	1.476
R <sup>2</sup>	0.964	0.994	0.972

GS-1의 분리계수 값은 0.105, 0.059, 0.033이었고 GS-2는 0.087, 0.057, 0.049이었으며 GS-3는 0.022, 0.014, 0.010이었다. 이러한 계산 결과는 은행껍질 기반 활성탄이 MO 흡착처리공정에 충분히 활용될 수 있음을 의미한다. 또한 전반적으로 계산된 분리계수 값이 0에 가까운 값으로 나타나 제조한 활성탄과 MO의 상호작용이 상대적으로 강함을 확인할 수 있었으며, 특히 GS-4가 GS-2와 GS-1에 비해 더 큰 상호작용을 나타냈다.

한편, 활성탄의 표면 에너지 불균일성은 매질이 지닌 구조적 및 화학적 특성과 밀접한 관련이 있다. 그리고 이러한 구조적-화학적 불균일성은 활성탄의 흡착특성에 영향을 미치게 된다. 따라서 흡착에너지 분포함수(AED)를 이용하여 제조한 활성탄의 표면 에너지 불균일 특성을 살펴보았다. 이 연구에서 사용한 흡착에너지 분포함수는 다음과 같다[27,28].

$$\theta = \int_{E_{12min}}^{E_{12max}} \frac{\Phi_{exp}(E_{12}/RT)}{1 + \Phi_{exp}(E_{12}/RT)} f(E_{12}) dE_{12} \quad (2)$$

여기에서  $\theta$ 는 용질의 총분율 범위를 나타내며,  $\Phi$ 는 모델의존함수이며,

$x = c/c_{sol}$ 이고  $E_{12}$ 는 용질과 물의 에너지 차이를 의미하고  $c_{sol}$ 은 용액의 용해도이다.  $R$ 과  $T$ 는 기체상수와 절대온도를 의미하며,  $f(E)$ 는 분포함수를 나타낸다. 흡착에너지 분포함수값은 Generalized Nonlinear Regularization법으로 계산하였다[23,24,29,30].

Figure 6은 은행 껍질을 이용하여 만든 활성탄에 대해 서로 다른 세 온도(298, 308, 318 K)에서 얻은 MO 흡착실험데이터를 이용하여 계산한 흡착에너지 분포곡선 결과이다. 일반적으로 계산된 흡착에너지 분포곡선 폭의 넓이가 좁게 나타날수록 흡착체의 표면 에너지가 균일함을 의미한다. 반면에 계산된 분포곡선의 폭이 넓게 분포할수록 표면 에너지는 불균일하다고 할 수 있다. 먼저, Figure 6 (a)-(c)를 보면, 계산된 흡착에너지 분포곡선의 형태는 모든 샘플이 온도가 올라갈수록 최대 피크 값은 더 높은 값으로 옮겨 갔고, 피크 높이는 점차 더 낮아지면서 피크의 폭은 더 넓어지는 것으로 나타났다. 예를 들어, GS-1의 경우 계산된 흡착에너지 최대 피크 값은 11.6 (298 K), 12.1 (308K) 12.6 (318K) kJ/mol이었으며, 이때의 흡착에너지 피크 높이는 0.075 (298 K), 0.048 (308 K), 0.035 (318 K) mol/kJ이었다. 또한 GS-2와 GS-4의 계산된 흡착에너지 최대 피크 값은 12.6/16.1 (298 K), 13.6/18.7 (308 K), 14.6/19.2 (318 K) kJ/mol이었다. 그리고 이때 GS-2와 GS-4의 흡착에너지 피크 높이는 0.10/0.16 (298 K), 0.08/0.11 (308 K), 0.07/0.10 (318 K) mol/kJ이었다. 이러한 계산 결과는 제조한 활성탄의 흡착 표면 에너지 불균일성이 온도가 올라갈수록 커진다는 것을 의미한다. Figure 6(d)는 GS-1, GS-2, GS-4의 MO 흡착에너지분포곡선을 동일한 온도인 298 K에서 비교한 것이다. 계산된 흡착에너지분포곡선의 형태는 제조한 활성탄의 비표면적, 기공부피 및 평균기공과 상관관계가 있었다. 즉, 흡착에너지 분포함수의 피크 폭, 피크 높이 모두 제조한 활성탄의 비표면적 값과 기공부피 값 및 평균기공 값의 크기가 클수록 좁아지면서 커졌다. 이는 흡착체의 구조적 특성 차이로 인해 MO의 흡착불균일성이 나타나고 있음을 의미한다. 그리고 이로

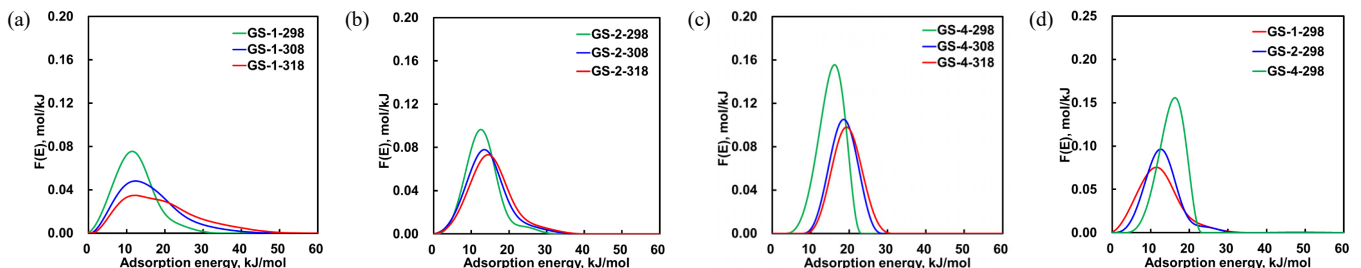


Figure 6. Adsorption energy distribution curves for (a) GS-1, (b) GS-2, and (c) GS-4 from MO adsorption isotherm at 298, 308, and 318 K. (d) The corresponding comparison of adsorption energy distribution curves for MO at 298 K.

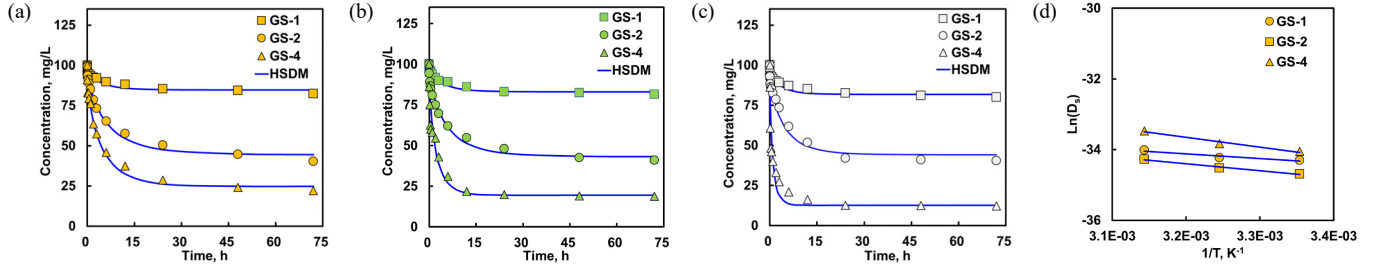


Figure 7. Batch adsorption kinetics of MO on GS-1, GS-2, and GS-4 at (a) 298 K, (b) 308 K, and (c) 318 K. (Symbols: Experimental; Solid line: HSDM) (d) Relationship between surface diffusivities and temperature.

부터 MO에 대해 GS-4가 GS-2 및 GS-1에 비해 상대적으로 더 균일한 흡착 표면 에너지 분포를 지니는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 이렇게 계산된 흡착에너지 분포곡선의 변화 경향은 Sips 흡착등온식의 불균일 매개변수값( $n_s$ )과 상관관계를 보였다. 즉 매개변수 값이 1.0에서 벗어나는 정도가 클수록 흡착에너지 분포 함수 폭은 넓어지고 피크 높이는 낮아졌다.

3.3. MO의 회분식 흡착

활성탄과 같은 다공성 소재에서 일어나는 흡착은 크게 외부(격막) 물질전달, 입자내부 확산과정, 세공 표면 흡착순으로 일어난다. 흡착 물질의 확산은 다공성 소재의 구조에 따라 서로 다른 확산 메커니즘을 보이고, 경우에 따라서는 경쟁하거나 협력을 하게 된다. 일반적으로 확산지배 메커니즘은 대상 흡착제와 흡착질의 특성과 실제 흡착 실험 조건인 온도나 농도에 따라 좌우된다고 알려져 있다. 회분식 흡착조 내에서 총괄 물질수지식은 다음과 같이 쓸 수 있다[20,21, 31-36].

$$V \frac{dC}{dt} + M \frac{d\bar{q}}{dt} = 0 \tag{3}$$

$$t = 0; C = C_{i0} \tag{4}$$

여기에서  $V$ 와  $M$ 는 각각 흡착조 내 용액의 부피(L), 와 흡착제의 질량(g)을 나타낸다. 그리고  $\bar{q}$ 는 활성탄 입자 내부의 평균 흡착 농도(mg/g)이다. 활성탄 입자 내부에서 MO의 확산 과정은 균일표면확산(Homogeneous Surface Diffusion)이 지배적이고, 활성탄은 구형 입자라고 가정하면 다음과 같이 식을 쓸 수 있다[20,21,31-36].

$$\frac{dq}{dt} = D_s \left( \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \tag{5}$$

이 식에서  $D_s$ 는 유효 표면 확산계수( $m^2/s$ )를 나타낸다. 그리고 이 방

정식의 초기 및 경계 조건은 다음과 같다.

$$t = 0; q = q_0 \tag{6}$$

$$r = 0; \frac{\partial q}{\partial r} = 0 \tag{7}$$

$$r = R; \rho_p D_s \left( \frac{\partial q}{\partial r} \right) = k_f (C - C_s) \tag{8}$$

여기에서  $q_0$ 는 초기 흡착량(mg/g)을 의미하며,  $\rho_p$ 와  $k_f$ 는 활성탄의 밀도( $kg/m^3$ )와 MO와 활성탄 사이의 격막물질전달계수(m/s)를 나타낸다. 또한  $C_s$ 는 활성탄 외벽에서 흡착농도와 평형을 이루는 액상 농도(mg/L)를 나타내는데 이 값은 흡착등온식으로 관련시킬 수 있다. 활성탄에 대한 MO의 확산계수값은 실험으로 구한 농도 곡선과 확산모델에 의해 계산된 농도 곡선을 비교하여 최적값을 계산하였다. 상기 제시된 회분식 총괄 물질수지식과 활성탄 입자의 확산 방정식의 해를 구하기 위해 수치해석법을 이용하였다. 이 연구에서는 편미분방정식을 직교병치방법(Orthogonal collocation method)으로 상미분 방정식으로 전환하였고, 이 상미분 방정식의 해는 Double Variable-coefficient Ordinary Differential Equation (DVODE)를 사용하였으며, Nelder-Mead 방법을 이용하여 격막물질전달계수( $k_f$ )와 유효 표면 확산계수( $D_s$ )를 계산하였다[37,38].

Figure 7(a)-(c)는 서로 다른 세 온도에서 실험한 은행껍질 활성탄에 대한 MO회분식 실험결과와 HSDM을 이용하여 구한 예측치를 비교한 결과이다. 그림에 비교하여 보인 것처럼, 전체적으로 HSDM으로 계산한 값은 실제 MO실험 결과를 만족스럽게 예측하였다. 이 연구에서 구한 MO의 격막물질전달 및 유효확산계수값은 Table 6에 정리하였다. 표에 비교 정리한 것처럼, MO에 대한 은행껍질 활성탄의  $D_s$  값은  $8.6 \cdot 10^{-16} \sim 5.5 \cdot 10^{-15} m^2/s$ 의 범위에 있었다. 전반적으로  $D_s$  값은 상대적으로 평균기공크기가 큰 GS-4가 GS-2과 GS-1에 비해서 1.3~2.2배 더 컸다. 이는 GS-4가 다른 흡착제에 비해 MO분자가 더 쉽게 이동할 수 있는 기공 크기를 갖고 있음을 의미한다. 또한 온도가 올라감에 따라 전반적으로  $D_s$  값도 커지는 경향을 보여주었다. 예를 들어, 318 K

Table 6. Estimated Kinetic Model Parameters and Biot Numbers for MO Adsorption on GS-1, GS-2, and GS-4

Temp (K)	GS-1			GS-2			GS-4		
	$k_f$ (m/s)	$D_s$ ( $m^2/s$ )	Bi (-)	$k_f$ (m/s)	$D_s$ ( $m^2/s$ )	Bi (-)	$k_f$ (m/s)	$D_s$ ( $m^2/s$ )	Bi (-)
298.15	2.52E-6	1.27E-15	32.8	5.83E-6	8.63E-16	73.6	4.10E-6	1.63E-15	26.2
308.15	2.48E-6	1.36E-15	28.7	6.37E-6	1.02E-15	62.9	1.12E-5	2.02E-15	33.9
318.15	2.71E-6	1.69E-15	22.1	7.25E-6	1.31E-15	51.1	2.16E-5	2.92E-15	71.5

에서의  $D_s$  값은 298K에 비해서 1.3 (GS-1), 1.5 (GS-2), 3.4 (GS-4)배 더 큰 값을 가졌다. 그리고 MO에 대한 은행껍질 활성탄의  $k_f$  값도  $D_s$  값의 경우와 비슷하게 온도가 올라가면 커진다. 예를 들어, 318 K에서의  $k_f$  값은 298 K에 비해서 1.1 (GS-1), 1.2 (GS-2), 5.3 (GS-4)배 더 큰 값을 나타내었다. 이는 흡착제를 둘러싸고 있는 경계층의 물질 전달 저항 즉 격막물질전달 저항이 감소함을 의미한다. 이러한 결과는 더 높은 온도에서 흡착질의 분자 확산이 더 크다는 것과 관련이 있다[39,40]. 한편, 표면확산계수값은 온도가 올라감에 따라 커진다고 알려져 있다. 그리고 이러한 특성은 Arrhenius 관계식( $D_s = D_{s0} \exp(-E_a/RT)$ )으로 나타낼 수 있으며, 대상물질에 대한 활성화에너지( $E_a$ )값을 이 관계식으로부터 구할 수 있다[41-43].

Figure 7(d)는 서로 다른 세 온도에서 구한 활성탄에 대한 MO확산 계수값을 Arrhenius식의 선형화 형태인  $\ln(D_s)$  vs  $1/T$ 로 나타낸 것이다. 그림에 보인 것처럼, 모든 활성탄이 주어진 실험 온도 범위 내에서 선형 관계를 보였으며, 선형관계식의 기울기값으로부터 구한 활성화에너지 값은 11.1 (GS-1), 16.3 (GS-2), 22.9 (GS-4) kJ/mol로 GS-4가 GS-2와 GS-1에 비해 약 1.4~2.1배 더 큰 값을 나타내었다. 그런데 이 값들은 MO에 대한 활성탄의 흡착에너지분포값과 비슷한 범위에 있었으며, 이로부터 주어진 실험 조건에서 GS-4가 다른 활성탄에 비해 MO와 상호작용이 더 큼을 확인할 수 있다. 그리고 표면확산계수값과 제조한 활성탄 입자 크기를 이용하여 계산한 흡착과정의 시간 정수( $\tau_s = D_s/r_p^2$ )는 활성탄 입자의 크기에 관계없이 2.9E-6~ 8.26E-6 1/s로 나타나 전체적으로 비슷한 크기 범위에 있는데 이는 흡착속도가 흡착제 크기에 큰 영향을 받지 않음을 의미하며, 이러한 특성은 상대적으로 중간이나 거대 기공이 발달한 이중 구조 다공성 매질에서 볼 수 특성과 비슷했다[44].

한편 Biot ( $Bi = k_f d_p C_0 / 2D_s \rho_p q_0$ ) 수는 확산메커니즘 관계를 보다 포괄적으로 결정하고 어떤 물질전달이 율속 단계인지 평가하는 데 효과적이다. 만약 Biot 수가  $\ll 1$ 이면 격막에서의 물질전달저항이 물질전달을 지배하므로 이러한 조건에서는 표면확산계수에 대한 의미 있는 정보를 얻을 수 없다. 반면에 Biot  $\gg 100$ 이면 항상 표면확산이 전체 물질전달 시스템을 지배한다. 따라서 이러한 조건에서는 모사결과를 실험데이터에 피팅하여 격막물질전달계수를 결정하는 적합하지 않다. 그리고 Biot 수가 1보다 크고 100보다 작은 값의 범위에 있으면 격막에서의 물질전달과 표면확산 모두 중요한 역할을 한다[31,34]. 이 연구의 실험 조건에서 구한 Biot 수의 범위는 22~33 (GS-1), 51~74 (GS-2), 26~72 (GS-4)로 나타나 제조한 활성탄의 MO 흡착공정은 격막에서의 물질전달과 입자내의 표면 확산 모두가 중요한 물질전달의 율속단계로 작용함을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

화학약품 활성화제인 KOH의 혼합비율을 다르게 하여 제조한 은행 껍질 기반 활성탄으로 MO의 흡착 특성을 살펴보았다. 제조한 활성탄은 KOH의 혼합비율이 커질수록 비표면적, 기공부피 및 평균 기공크기 값이 커졌으며, 이들 값과 MO의 흡착 특성과는 서로 상관관계가 있었다. 즉, 비표면적, 중간기공부피 및 평균 기공크기 값이 가장 큰 GS-4가 다른 활성탄(GS-1, GS-2)에 비해 MO의 흡착량이 가장 컸다. 또한 MO 흡착량은 제조한 모든 활성탄이 pH는 낮을수록 그리고 온도는 높을수록 컸다. 흡착 등온 실험 데이터는 Sips식과 온도 의존 Sips 식으로 잘 설명할 수 있었는데, 이는 제조한 활성탄에 대한 MO

의 흡착 특성이 불균일함을 의미하였다. Langmuir 무차원 분리계수값은 GS-1, GS-2, GS-4 활성탄 모두 MO 흡착처리공정에 충분히 적용할 수 있음을 보여주었다. 한편 흡착에너지 분포곡선은 MO 흡착이 온도가 올라갈수록 불균일성이 높아지는 형태를 보였으며, 동일한 온도에서는 비표면적, 기공부피 및 평균기공크기가 클수록 보다 균일한 흡착에너지 특성을 나타내었다. 이러한 특성은 Sips 흡착등온선의 불균일성을 나타내는 매개변수값( $n_s$ )과 상관관계가 있는 것이었다. 회분식 흡착 실험 결과는 표면균일확산모델로 잘 설명할 수 있었으며, 표면확산계수와 격막물질전달계수값은 상대적으로 평균기공이 큰 GS-4가 다른 활성탄에 비해 큰 값을 보였다. 그리고 이들 계수 값은 제조한 모든 샘플에서 모두 온도가 올라갈수록 커졌는데 이는 MO의 분자 확산이 높은 온도에서 더 크다는 것을 보여주는 것이었다. MO확산계수값으로 구한 활성화에너지값의 크기 순서는 GS-4 > GS-2 > GS-1로 나타났으며, 이는 MO의 흡착에너지분포값과 비슷한 범위에 있었다. 특히, GS-4가 다른 활성탄에 비해 더 큰 활성화에너지 및 흡착에너지 피크 값을 나타내는 것으로부터 MO와의 상호작용은 GS-4가 다른 활성탄에 비해 더 크다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 계산된 Biot 수의 범위는 22~33 (GS-1), 51~74 (GS-2), 26~72 (GS-4)로 입자 내 표면 확산과 격막물질전달 저항 모두 MO흡착속도에 중요한 영향을 미치는 것으로 나타났다.

## 감 사

이 논문은 순천대학교 교연비 사업에 의하여 연구되었습니다.

## References

1. E. O. Fagbohun, Q. Wang, L. Spessato, Y. Zheng, W. Li, A. G. Olatoye, and Y. Cui, Physicochemical regeneration of industrial spent activated carbons using a green activating agent and their adsorption for methyl orange, *Surf. Interfaces*, **29**, 101696 (2022).
2. K. O. Iwuzor, J. O. Ighalo, E. C. Emenike, L. A. Ogunfowora, and C. A. Igwegbe, Adsorption of methyl orange: A review on adsorbent performance, *Curr. Res. Green Sustain. Chem.*, **4**, 100179 (2021).
3. D. Ramutshatsha-Makhwedzha, A. Mavhungu, M. L. Moropeng, and R. Mbaya, Activated carbon derived from waste orange and lemon peels for the adsorption of methyl orange and methylene blue dyes from wastewater, *Heliyon*, **8**, e09930 (2022).
4. A. Lunhong, Z. Chunying, and M. Lanying, Adsorption of methyl orange from aqueous solution on hydrothermal synthesized Mg-Al layered double hydroxide, *J. Chem. Eng. Data*, **56**, 4217-4225 (2013).
5. R. Gong, J. Ye, W. Dai, X. Yan, J. Hu, X. Hu, S. Li, and H. Huang, Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with finger-citron-residue-based activated carbon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 14297-14303 (2013).
6. E. H. M. Cavalcante, I. C. M. Candido, H. P. de Oliveira, K. B. Silveira, T. V. de Souza Alvares, E. C. Lima, M. Thyrel, S. H. Larsson, and G. S. dos Reis, 3-Aminopropyl-triethoxysilane-functionalized tannin-rich grape biomass for the adsorption of methyl orange dye: Synthesis, characterization, and the adsorption mechanism, *ACS*



- Omega*, **7**, 18997-19009 (2022).
7. M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, and H. M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **209**, 172-184 (2014).
  8. B. Sun, Y. Yuan, H. Li, X. Li, C. Zhang, F. Guo, X. Liu, K. Wang, and X. S. Zhao, Waste-cellulose-derived porous carbon adsorbents for methyl orange removal, *Chem. Eng. J.*, **371**, 55-63 (2019).
  9. Y. S. Yoon, K. Kang, S. J. Park, and S. G. Hong, Torrefaction properties of unused agricultural residues as biomass fuel, *J. Korean Soc. Agri. Eng.*, **59**, 17-23 (2017).
  10. L. Jiang, J. Yan, L. Hao, R. Xue, G. Sun, and B. Yi, High rate performance activated carbons prepared from ginkgo shells for electrochemical supercapacitors, *Carbon*, **56**, 146-154 (2013).
  11. L. Qin, L. Feng, C. Li, Z. Fan, G. Zhang, C. Shen, and Q. Meng, Amination/oxidization dual-modification of waste ginkgo shells as bio-adsorbents for copper ion removal, *J. Clean. Prod.*, **228**, 112-123 (2019).
  12. S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309-319 (1938).
  13. E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373-380 (1951).
  14. M. M. Dubinin and L. V. Radushkevich, The equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **55**, 327-329 (1947).
  15. S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, and M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, (2004).
  16. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, P. Llewellyn, and G. Maurin, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, 2nd ed., Academic Press, London (2013).
  17. M. Thommes, K. Kaneto, A. V. Neimark, J. P. Olivier, and F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, **87**, 1051-1069 (2015).
  18. S. Rattanapan, J. Srikrum, and P. Kongsune, Adsorption of methyl orange on coffee grounds activated carbon, *Energy Procedia*, **138**, 949-954 (2017).
  19. J. Ma, F. Yu, L. Zhou, L. Jin, M. Yang, J. Luan, T. Yuhang, F. Haibo, Y. Zhiwen, and J. Chen, Enhanced adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution by alkali-activated multiwalled carbon nanotubes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 5749-5760 (2012).
  20. C. Tien, *Adsorption Calculations and Modelling*, Butterworth-Heinemann, London, England (1994).
  21. D. D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, London, England (1998).
  22. K. J. Hwang, C. Im, D. W. Cho, S. J. Yoo, J. W. Lee, and W. G. Shim, Enhanced photovoltaic properties of TiO<sub>2</sub> film prepared by polycondensation in sol reaction, *RSC Adv.*, **2**, 3034-3048 (2012).
  23. K. J. Hwang, W. S. Choi, S. H. Jung, Y. J. Kwon, S. Hong, C. Choi, J. W. Lee, and W. G. Shim, Synthesis of zeolitic material from basalt rock and its adsorption properties for carbon dioxide, *RSC Adv.*, **8**, 9524-9529 (2018).
  24. W. G. Hong, K. J. Hwang, G. W. Jeong, S. D. Yoon, and W. G. Shim, Adsorption characteristics of carbon dioxide on chitosan/zeolite composite, *Appl. Chem. Eng.*, **31**, 179-186 (2020).
  25. K. R. Hall, L. C. Eagleton, A. Acrivos, and T. Vermeulen, Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **5**, 212-223 (1966).
  26. T. W. Weber and R. K. Chakravorti, Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbents, *AIChE J.*, **20**, 228-238 (1974).
  27. M. Jaroniec and R. Madey, *Physical Adsorption on Heterogeneous Solids*, Elsevier, Amsterdam, Netherland (1988).
  28. W. Rudzinski and D. Everett, *Adsorption of Gases on Heterogeneous Solid Surfaces*, Academic Press, London, England (1991).
  29. M. S. Balathanigaimani, W. G. Shim, K. H. Park, J. W. Lee, and H. Moon, Effects of structural and surface energetic heterogeneity properties of novel corn grain-based activated carbons on dye adsorption, *Microporous Mesoporous Mater.*, **118**, 232-238 (2009).
  30. K. J. Hwang, J. Y. Park, Y. J. Kim, G. Kim, C. Choi, S. Jin, N. S. Kim, J. W. Lee, and W. G. Shim, Adsorption behavior of dye-stuffs on hollow activated carbon fiber from biomass, *Sep. Sci. Tech.*, **50**, 1757-1767 (2015).
  31. U. K. Traegner and M. T. Suidan, Evaluation of surface and film diffusion coefficients for carbon adsorption, *Water Res.*, **23**, 267-273 (1989).
  32. D. Roy and D. D. Adrian, A simplified solution technique for carbon adsorption model, *Water Res.*, **27**, 1033-1040 (1993).
  33. I. N. Najm, Mathematical modeling of PAC adsorption processes, *J. AWWA*, **88**, 79-89 (1996).
  34. S. Baup, C. Jaffre, D. Wolbert, and A. Laplanche, Adsorption of pesticides onto granular activated carbon: determination of surface diffusivities using simple batch experiments, *Adsorption*, **6**, 219-228 (2000).
  35. W. S. Guo, W. G. Shim, S. Vigneswaran, and H. H. Ngo, Effect of operating parameters in a submerged membrane adsorption hybrid system: experiments and mathematical modeling, *J. Membr. Sci.*, **247**, 65-74 (2005).
  36. W. G. Shim, C. Kim, J. W. Lee, J. J. Yun, Y. I. Jeong, H. Moon, and K. S. Yang, Adsorption characteristics of benzene on electrospun-derived porous carbon nanofibers, *J. Appl. Poly. Sci.*, **102**, 2454-2462 (2006).
  37. J. V. Villadsen and W. E. Stewart, Solution of boundary-value problems by orthogonal collocation, *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 1483-1501 (1967).
  38. P. N. Brown, G. D. Byrne, and A. C. Hindmarsh, VODE: A variable-coefficient ODE solver, *SIAM J. Sci. Stat. Comp.*, **10**, 1038-1051 (1989).
  39. M. A. M. Khraisheh, Y. S. Al-Degs, S. J. Allen, and M. N. Ahmad, Elucidation of controlling steps of reactive dye adsorption on activated carbon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1651-1657 (2002).
  40. Y. Kim, J. Bae, H. Park, J. K. Suh, Y. W. You, and H. Choi, Adsorption dynamics of methyl violet onto granulated mesoporous carbon: Facile synthesis and adsorption kinetics, *Water Res.*, **101**, 187-194 (2016).
  41. M. Suzuki and K. Kawazoe, Effective surface diffusion coefficients of volatile organics on activated carbon during adsorption from aqueous solution, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **8**, 379-382 (1975).
  42. H. Liang, H. Gao, Q. Kong, and Z. Chen, Adsorption equilibrium

- and kinetics of tetrahydrofuran+ water solution mixture on zeolite 4A, *J. Chem. Eng. Data*, **51**, 119-122 (2006).
43. R. Ocampo-Perez, R. Leyva-Ramos, J. Mendoza-Barron, and R. M. Guerrero-Coronado, Adsorption rate of phenol from aqueous solution onto organobentonite: Surface diffusion and kinetic models, *J. Colloid Interface Sci.*, **364**, 195-204 (2011).
44. H. Kim, H. C. Park, and H. Moon, Adsorption of trihalomethane on activated carbon, *HWAHAK KONGHAK*, **33**, 764-770 (1995).

**Authors**

Jeong Moon Lee; B.Sc., Master Course, Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 57922, Republic of Korea; moon960110@naver.com

Eun Ji Lee; B.Sc., Graduate Student, Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 57922, Republic of Korea; xxnzille@gm.gist.ac.kr

Wang Geun Shim; Ph.D., Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 57922, Republic of Korea; wgshim@sunchon.ac.kr