

# 활성탄에 의한 작용기가 다른 염료의 흡착: 파라미터 및 경쟁 흡착

이종집<sup>†</sup>

공주대학교 화학공학부  
(2021년 12월 15일 접수, 2021년 1월 12일 수정, 2022년 1월 12일 채택)

## Adsorption of Dyes with Different Functional Group by Activated Carbon: Parameters and Competitive Adsorption

Jong Jib Lee<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea  
(Received December 15, 2021; Revised January 12, 2022; Accepted January 12, 2022)

### 초 록

본 논문은 활성탄에 의해 작용기가 다른 말라카이트 그린(MG), 다이렉트 레드 81 (DR 81) 및 티오플라빈 S (TS)의 흡착에 대한 파라미터 특성(PH 효과, 등온선, 동역학 및 열역학 파라미터) 및 염료의 경쟁 흡착에 대해 조사하였다. Langmuir, Freundlich 및 Temkin 등온선 모델을 사용하여 염료의 흡착 메커니즘 및 활성탄에 의한 흡착 처리의 적합성을 평가했다. Langmuir 무차원 분리 계수 값은 활성탄에 의한 세 가지 염료의 흡착 처리가 효과적인 방법임을 나타내었다. 활성탄에 대한 세 가지 염료의 흡착 메커니즘은 Temkin 식에서 계산된 흡착열로부터 물리 흡착임을 확인하였다. 세 가지 염료의 흡착 동역학은 유사 2차 모델에 가까웠으며 잘 일치함을 보여주었다. 활성탄에 의한 세 가지 염료의 흡착 과정의 속도 지배 단계는 입자내 확산이었다. 양의 엔탈피와 엔트로피 변화는 각각 흡열 반응과 고액계면에서 흡착에 의한 무질서도가 증가함을 나타내었다. 세 가지 염료의 음의 Gibbs 자유 에너지 값은 온도가 증가함에 따라 자발성이 높아지는 것을 나타냈다. 삼성분 경쟁흡착에서 흡착능력이 높은 MG는 혼합용액에서 DR 81과 TS에 의해 약간의 방해로 받았으나, 흡착능력이 낮은 DR 81과 TS는 흡착력이 좋은 MG의 영향을 받아 흡착률이 크게 증가하였다.

### Abstract

In this paper, parameter characteristics such as pH effect, isotherm, kinetic and thermodynamic parameters and competitive adsorption of dyes including malachite green (MG), direct red 81 (DR 81) and thioflavin S (TS), which have different functional groups, being adsorbed onto activated carbon were investigated. Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models were employed to find the adsorption mechanism. Effectiveness of adsorption treatment of three dyes by activated carbon were confirmed by the Langmuir dimensionless separation factor. The mechanism was found to be a physical adsorption which can be verified through the adsorption heat calculated by Temkin equation. The adsorption kinetics followed the pseudo second order and the rate limiting step was intra-particle diffusion. The positive enthalpy and entropy changes showed an endothermic reaction and increased disorder via adsorption at the S-L interface, respectively. For each dye molecule, negative Gibbs free energy increased with the temperature, which means that the process is spontaneous. In the binary component system, it was found that the same functional groups of the dye could interfere with the mutual adsorption, and different functional groups did not significantly affect the adsorption. In the ternary component system, the adsorption for MG lowered a bit, likely to be disturbed by the other dyes meanwhile DR 81 and TS were to be positively affected by the presence of MG, thus resulting in much higher adsorption.

**Keywords:** Adsorption, Competitive, Isotherm, Kinetic, Thermodynamic

## 1. 서 론

염색폐수는 환경 및 인체에 유해한 염료를 포함하고 있기 때문에

환경오염을 유발하고 건강에 악영향을 미친다. Malachite green (MG)은 연한 청록색 염기성 트리페닐메탄 염료로 어류에 대한 강한 독성으로 인해 많은 국가에서 금지 물질로 분류되고 있다[1]. Direct red 81 (DR 81)은 환경오염의 원인이 되는 적색 형광 염료이다. 독성이 있으며, 섭취하면 위장염을 일으키고 구토와 설사를 일으킨다[2]. Thioflavin S (TS)는 조직학적 염색 및 단백질 응집의 생물물리학적 연구에 사용되는 적황색 형광 염료이다. 이 염료는 부식성 및 자극으로 인해 심각한 눈 손상을 일으킬 수 있으며 피부에 접촉하면 자극을 유발하고 호흡

<sup>†</sup> Corresponding Author: Kongju National University  
Department of Chemical Engineering, Cheonan 31080, Korea  
Tel: +82-41-521-9363 e-mail: jjlee@kongju.ac.kr

기를 손상시킬 수 있다[3].

염색폐수는 특유의 색상과 독성으로 인해 환경을 오염시키고 생태계를 위협한다. 특히 방향족으로 구성된 합성 염료는 생분해성이 낮아서 오염지속기간이 길기 때문에 효율적인 처리가 필요한 실정이다. 최근에 와서 활성탄을 이용한 흡착법이 저가의 용이한 조작으로 염색 폐수를 효과적으로 처리할 수 있는 것으로 알려져 있다.

본 연구의 목적은 활성탄을 흡착제로 사용한 단일 성분의 흡착 실험을 통해 서로 다른 작용기를 가진 MG, DR 81 및 TS에 대한 흡착특성을 조사하는 것이다. 먼저 pH 변화에 따른 흡착특성을 파악하고 흡착 등온선(Langmuir, Freundlich 및 Temkin)을 해석하여 흡착조작의 타당성과 흡착형태를 알아보았으며, 농도별 흡착속도 실험결과를 유사일차와 유사이차 속도 모델 및 입자 내 확산 모델에 적용하여 흡착 반응 예측에 적합한 모델을 결정하고, 온도별 흡착속도 실험을 하여 열역학 파라미터(엔탈피, 엔트로피 및 자유에너지)를 평가하여 흡착반응의 메카니즘을 조사하였다.

또한 실제 처리에서는 단일 성분 염료 폐수의 처리뿐만 아니라 여러 가지 염료가 혼합된 폐수의 처리도 중요하기 때문에 이성분 및 삼성분 혼합용액에 대한 경쟁흡착실험을 진행하여 흡착처리에 필요한 기초공정자료를 얻고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료

흡착제로 동양탄소사에서 제공한 평균입경 1.638 mm의 코코넛계 활성탄을 사용하였다. 활성탄에 대한 물성과 BET 기공분석 결과와 SEM image는 각각 Table 1과 Figure 1에 나타났다. 활성탄의 기공 크기 분포는 5 nm 이하의 micropore가 가장 크게 발달한 구조를 가지고 있으며, 평균 기공 크기는 1.63 nm이다. MG, DR 81 및 TS는 Sigma-Aldrich에서 구입했다. 염료의 분자 구조는 Figure 2에 나타났다.

### 2.2. 흡착실험

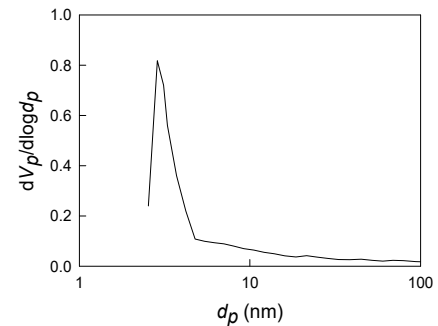
pH가 흡착에 미치는 변화경향을 알아보기 위하여 초기농도 10 mg/L의 염료 용액 100 mL에 완충용액[3]을 첨가하여 초기 pH를 각각 3~11로 만든 후 유리병에 활성탄 100 mg을 넣고 항온진탕기(JSR, JESS-50T)에서 298 K, 100 rpm 조건으로 6시간 동안 흡착시켰다. 여과한 후 잔존염료 농도는 615 nm (MG), 397 nm (DR 81) 및 391 nm (TS)에서 UV-Vis 흡수 분광 광도계(Shimadzu, UV-1800)로 측정하였다.

등온흡착 실험은 초기 농도가 10 mg/L인 용액 100 mL 및 각 유리병(250 mL)에 준비된 AC 10~300 mg을 사용하여 수행하고 298 K에서 6시간 동안 100 rpm의 항온진탕기에서 흡착시켰다. 평형에 도달하면 여과하여 여과액의 농도를 분석했다. 농도별 흡착속도실험은 각각의 유리병에 초기농도 10, 20, 30 mg/L의 염료 수용액 100 mL를 넣고, 활성탄 100 mg을 첨가한 후 항온진탕기에서 100 rpm으로 흡착평형에 도달 할 때까지 30분 간격으로 여액의 농도를 측정하였다. 온도별 흡착속도실험은 298, 308, 318 K에서 초기농도 20 mg/L인 염료 수용액 100 mL에 활성탄 100 mg을 넣고 항온진탕기로 100 rpm에서 6시간 동안 흡착을 수행하여 30분마다 잔존 농도를 측정하여 흡착속도를 분석하였다.

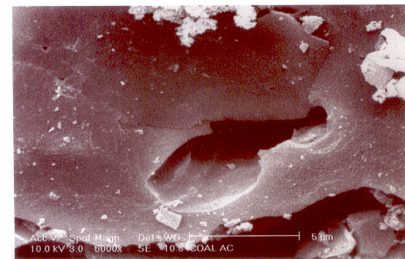
경쟁흡착실험은 10 mg/L의 각각의 염료 수용액 50 mL씩을 혼합한 용액에 활성탄 100 mg을 넣고 298 K의 항온진탕기에서 동일한 조건으로 흡착실험을 수행하여 단일 염료 흡착과 비교하였다.

Table 1. Physical Properties of Activated Carbon

Properties	Unit	Value
Average particle size	mm	1.638
Specific surface area	m <sup>2</sup> /g	1,735
Iodine adsorption value	mg/g	1,000
Methylene blue adsorption value	mL/g	180
ash	%	< 10
Hardness	%	90 Min



(a) Pore size distribution



(b) SEM image

Figure 1. Pore size distribution and SEM image of activated carbon.

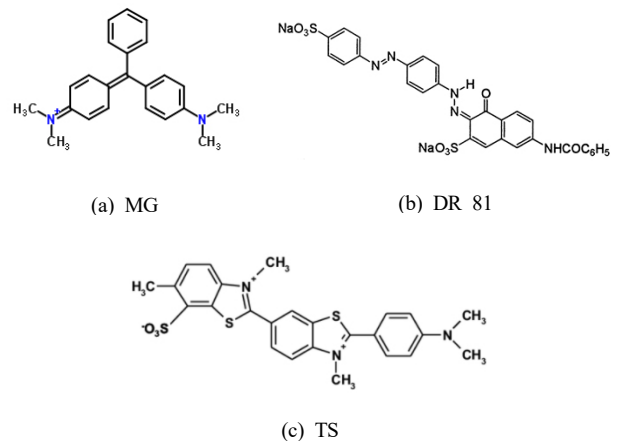


Figure 2. Chemical structure of three dyes.

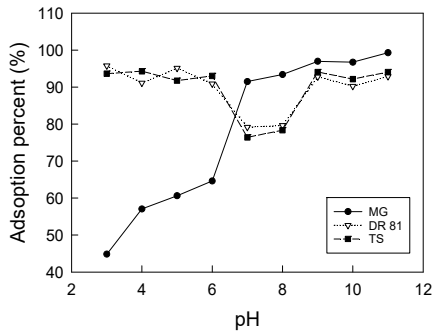


Figure 3. Effect of pH for adsorption of three dyes by activated carbon.

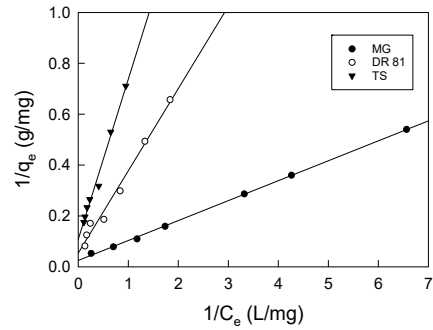


Figure 4. Langmuir isotherms for adsorption of three dyes by activated carbon at 298 K.

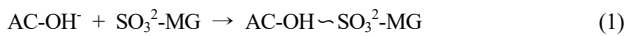
Table 2. Langmuir, Freundlich, and Temkin Isotherm Parameters for Adsorption of MG, DR 81 and TS by Activated Carbon

Dye	Langmuir				Freundlich			Temkin		
	Q <sub>0</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub>	R <sub>L</sub>	r <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> (mg/g)	1/n	r <sup>2</sup>	B <sub>T</sub> (J/mol)	K <sub>T</sub> (L/mg)	r <sup>2</sup>
MG	12.74	3.21	0.030	0.9996	8.61	0.745	0.9852	5.47	7.02	0.9877
DR 81	3.09	6.01	0.016	0.9926	0.745	0.703	0.9628	3.59	2.57	0.9498
TS	1.59	5.81	0.017	0.9942	1.48	0.628	0.9850	1.93	1.86	0.9897

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. pH의 영향

활성탄을 사용한 염료의 흡착에 pH가 미치는 영향은 Figure 3에 나타내었다. MG의 흡착률은 pH가 증가함에 따라 증가하였다. 최대 흡착률은 pH는 11에서 99.3%였다. 활성탄의 표면은 산에서 H<sup>+</sup> 이온을 흡착하여 양이온 상태가 되며, 염기에서는 OH<sup>-</sup> 이온을 흡착하여 음이온 상태가 된다고 알려져 있다. MG는 물에 녹아서 CH<sub>3</sub><sup>+</sup> 및 N<sup>+</sup> 이온과 같은 양이온 작용기를 갖는다. 따라서 산성영역에서는 정전기적 반발력 때문에 흡착률이 낮으며, 염기성 영역에서는 흡착제 표면과 염료의 작용기 사이의 정전기적 인력에 의해 흡착된다. 또한 pH가 높을수록 양이온의 세기가 강하고 정전기적 인력이 강할수록 흡착률이 더 높게 나타났다[4,5].



DR 81 및 TS는 MG와 달리 pH 7을 기준으로 흡착률이 최소값을 나타내었다가 pH가 낮아지거나 증가함에 따라 흡착률이 증가하는 욕조형(bathub)과 같이 나타냈다. 두 염료는 pH 7 미만에서는 물에 녹아서 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>와 같은 음이온성 작용기를 가지게 되는데 이것이 양전하를 띤 활성탄과 정전기적 인력에 의해 흡착된다. pH가 7보다 커지면 음전하를 띤 활성탄의 표면과 양이온인 NH<sup>+</sup> (DR81) 및 CH<sub>3</sub><sup>+</sup> (TS) 사이에 정전기적 인력에 의한 흡착이 일어난다[6, 7]. 최대 흡착률은 DR 81의 경우 pH 3에서 95.8%, pH 11에서 92.9% 였고, TS의 경우 pH 3에서 93.7%, pH 11에서 94.1%였다. 흡착률을 보면 음이온인 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>가 더 많은 DR 81 (2개)이 TS (1개)보다 pH 3에서 흡착률이 높았고, pH 11에서는 양이온인 CH<sub>3</sub><sup>+</sup>를 5개 가지고 있는 TS가 DR 81보다 흡착률이 높았다.

#### 3.2. 흡착등온선

##### 3.2.1. Langmuir 흡착등온선

Langmuir 흡착등온선 모델은 흡착제 표면에 있는 모든 흡착점은 균일한 흡착에너지를 가지기 때문에 각 흡착점에 흡착질이 단분자층으로 흡착한다고 보았으며 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0 K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_0} \quad (2)$$

여기서 q<sub>e</sub>는 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g), C<sub>e</sub>는 흡착질의 평형농도(mg/L), Q<sub>0</sub>와 K<sub>L</sub>는 각각 이론최대흡착용량과 흡착속도와 관련된 Langmuir 상수이다. Figure 4에 실험결과를 나타냈다. 파라미터를 정리한 Table 2를 보면 흡착등온식에 대한 일치도를 나타내는 상관계수(r<sup>2</sup>)가 세 염료에 대해 Langmuir (0.9926~0.9996) > Freundlich (0.9628~0.9852) > Temkin (0.9498~0.9897)로 Langmuir식에 대한 일치도가 가장 높은 것을 알 수 있다. 따라서 세 염료의 흡착은 균일한 에너지를 가진 활성탄의 표면에 단분자층을 형성하며 일어난 것으로 판단되었다[8]. 이론최대흡착용량(Q<sub>0</sub>)은 1.59 (TS) < 3.09 (DR 81) < 12.37 (MG) mg/g 순으로 나타나서 활성탄에 대한 흡착성은 MG > DR 81 > TS 순임을 알았다.

Langmuir의 무차원 분리계수(R<sub>L</sub>)을 사용하여 흡착처리의 적합성을 판단할 수 있다. 0 < R<sub>L</sub> < 1이면 흡착처리가 적합함을 나타낸다.

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

298 K에서 평가된 무차원 분리계수 값은 0.030 (MG), 0.016 (DR 81), 0.017 (TS)로 활성탄을 사용한 세 가지 염료의 흡착처리가 매우 효과적이라는 것을 알 수 있었다[9].

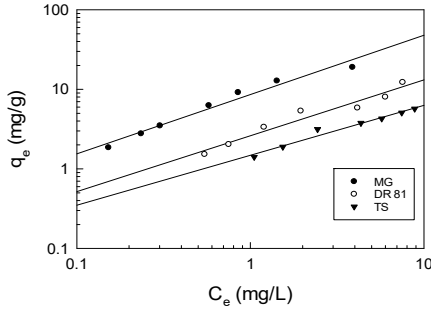


Figure 5. Freundlich isotherms for for adsorption of three dyes by activated carbon at 298 K.

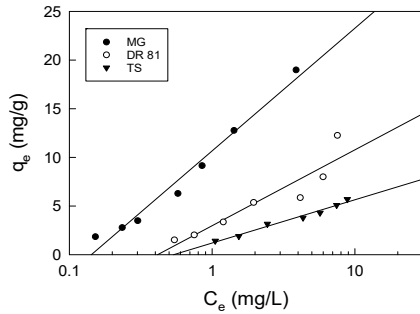


Figure 6. Temkin isotherms for adsorption of three dyes by activated carbon at 298 K.

3.2.2. Freundlich 흡착등온식

Freundlich 식은 흡착제 표면의 덮힘 정도에 따라서 지수함수적으로 흡착열이 감소하기 때문에 다분자층 흡착을 한다고 가정한 식이다.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

여기서  $C_e$ 는 흡착질의 평형농도(mg/L),  $q_e$ 는 흡착제의 평형흡착량(mg/g)이고,  $K_F$ 는 흡착제의 흡착용량,  $1/n$ 은 분리계수이다. Figure 5와 Table 2에서 흡착제의 흡착용량은 298 K에서 0.745 (DR 81) < 1.48 (TS) < 8.61 (MG) 순으로 컸다. Freundlich의 분리계수로도 흡착조각이 효과적인지 예측할 수 있는데,  $0 < 1/n < 1$  이면 흡착조각이 적절하다는 것을 나타낸다. 이 실험에서 평가된 세 염료의 분리계수 값은 298 K에서 0.628~0.745로 활성탄에 의한 세 가지 염료의 흡착이 효과적인 처리공정임을 확인하였다[10].

3.2.3. Temkin 흡착등온선

Temkin은 흡착층 내의 모든 분자의 흡착열(온도의 함수)이 표면 덮임과 함께 선형으로 감소한다는 가정 하에 다음과 같이 나타냈다. 이 모델은 Langmuir나 Freundlich 식과 달리 흡착에너지를 계산하여 흡착공정이 물리 또는 화학 흡착인지 결정할 수 있다.

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (5)$$

여기서  $B_T$ 는 흡착열(J/mol),  $K_T$ 는 최대결합에너지(L/g)이다. Figure 6은 Temkin 흡착등온선의 결과이다. Table 2에서 활성탄에 대한  $B_T$  (J/mol) 값은 각각 5.47 (MG), 3.59 (DR 81) 및 1.86 (TS)이었다. 세

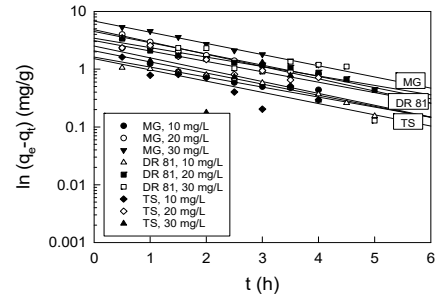


Figure 7. Pseudo first order model plots for for adsorption of three dyes by activated carbon at different initial concentrations and 298 K.

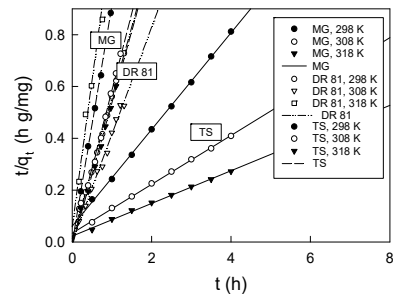


Figure 8. Pseudo second order model plots for adsorption of three dyes by activated carbon at different initial concentrations and 298 K.

가지 염료의 흡착공정은 모두 물리 흡착( $B_T < 20$  J/mol) 이었다[6].  $K_T$  값으로부터 염료와 활성탄의 결합력은 TS (1.86) < DR 81 (2.57) < MG (7.02)순으로 큰 것을 확인하였다.

3.3. 동력학

3.3.1. 속도식

세 가지 염료에 대한 흡착 실험결과를 다음과 같은 유사 1차 속도식(pseudo first order model, PFO model)과 유사 2차 속도식(pseudo second order model, PSO model)에 적용하여 동력학적으로 해석하여 보았다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

여기서  $q_e$ 와  $q_t$ 는 각각 평형상태와 t 시간에서 흡착된 염료의 양(mg/g)이며,  $k_1$ 는 유사 1차 속도상수(1/h),  $k_2$ 는 유사 2차 속도상수(g/mg h)이다. 농도별 흡착속도실험의 실험결과를 각 속도식에 적용하여 각각 Figure 7과 8에 나타냈다. Table 3은 다양한 농도(10, 20, 30 mg/L)에서 이들 속도식의 파라미터 값들을 계산한 결과이다.

평형흡착량은 세 가지 염료 모두 농도가 증가함에 따라 커졌다. 이것은 염료의 농도가 높아질수록 활성탄 단위 질량에 흡착되는 흡착용량이 증가하는 것을 의미한다. 상관 계수( $r^2$ )는 PSO 모델(MG: 0.9984~0.9995, DR 81: 0.9934~0.9985, TS: 0.9949~0.9994)이 PFO 모델(MG: 0.9451~0.9984, DR 81 : 0.8064~0.9765, TS : 0.8366~0.9944) 보다 더 높다. 따라서 식에 대한 일치도가 PSO 모델이 더 큰 것을 알 수 있다. 그러나 속도모델에 대한 일치도보다 평형 흡착량을 정확하게 예측해야

**Table 3. Kinetic Model Parameters for Adsorption of MG, DR 81 and TS by Activated Carbon at Different Concentrations and 298 K**

Experiment	Pseudo first order kinetic model					Pseudo second order kinetic model				
	Conc. (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	Error (%)	$k_1$ (1/h)	$r^2$	$q_{e,cal}$ (mg/g)	Error (%)	$k_2$ (1/h)	$r^2$
MG	10	4.924	2.073	57.90	0.441	0.9451	5.362	8.89	0.566	0.9992
	20	9.770	4.493	54.01	0.448	0.9913	10.593	8.43	0.214	0.9995
	30	14.683	6.774	53.86	0.445	0.9984	15.873	8.11	0.172	0.9984
DR 81	10	3.821	1.621	57.59	0.399	0.9606	3.976	4.05	0.635	0.9976
	20	6.864	3.438	49.91	0.376	0.9765	7.299	6.34	0.276	0.9985
	30	9.506	4.827	49.22	0.489	0.8064	9.634	1.35	0.252	0.9934
TS	10	3.070	2.493	18.79	0.448	0.8366	3.366	9.63	0.359	0.9949
	20	5.914	3.819	35.42	0.465	0.9944	6.331	7.05	0.164	0.9957
	30	8.066	4.399	45.46	0.497	0.9582	8.354	3.57	0.209	0.9994

하기 위해서는 오차율이 더 중요하다. 평형 흡착량의 실험값에 대한 계산값의 오차 백분율은 각각 MG (8.11~8.89%), DR 81 (1.35~6.34%) 및 TS (3.57~9.63)였다. 결과적으로 활성탄에 의한 염료의 흡착 반응은 PSO 모델(오차율 : 1.35~9.63%)이 PFO 모델(오차율 : 18.79~57.90%) 보다 훨씬 더 잘 일치하였다. PSO 모델은 활성탄의 대부분의 흡착 반응에서 실험 데이터와 잘 맞는 것으로 알려져 있으며 널리 적용되고 있다[11, 12]. 활성탄의 흡착 반응에 대해 유사한 비슷한 결과가 많이 보고되었다[13-14].

3.3.2. 입자 내 확산식

입자 내 확산 모델(IPD)은 흡착 반응의 속도 제어 단계와 같은 흡착 동역학을 분석하는 데 사용된다.

$$q_t = k_m t^{1/2} + C \tag{8}$$

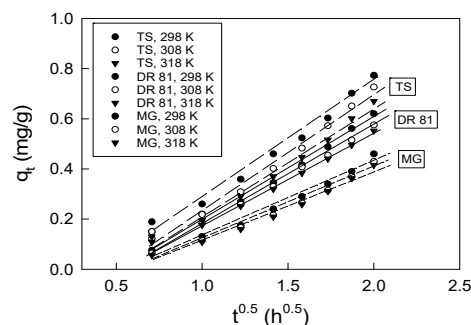
여기서  $k_m$ 은 입자 내 확산속도상수( $mg/g \cdot min^{1/2}$ )이며, C는 상수( $mg/L$ )이다. 실험결과를 식 (8)에 적용하여 plot하면 3가지의 형태로 나타날 수 있다. (1)원점을 통과하는 하나의 직선 (2)2단계 또는 3단계의 다중직선 (3)원점을 통과하지 않는 하나의 직선과 같이 구분할 수 있다. 본 실험 결과는 Figure 9에서 보듯이 (3)과 같이 원점을 통과하지 않으면서 기울기를 가진 하나의 직선으로 나타났는데 이것은 시료로 사용된 활성탄의 공극의 크기가 넓기 때문이며, 입자 내 확산단계의 확산 저항이 커서 공정 속도가 감소하기 때문에 속도지배단계가 입자 내 확산이라는 것을 알 수 있다[15].

C 값은 경계층(boundary layer)의 두께와 관련이 있는데, 이는 흡착제의 표면적, 입자크기 및 모양, 밀도, 용액의 농도, 교반속도 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있다. Table 4를 보면 C 값은 농도가 높아질수록 MG : 0.161<0.162<0.166, DR 81 : 0.151<0.159<0.162, TS : 0.182<0.213<0.224 와 같이 커지는 것으로 나타나서 농도증가와 함께 경계층의 영향이 커지는 것을 알 수 있었다[16].

3.4. 열역학적 해석

3.4.1. 열역학적 파라미터

활성탄에 의한 세 가지 염료의 흡착공정에 열역학적 파라미터인 Gibbs 자유에너지 변화( $\Delta G$ ), 엔탈피 변화( $\Delta H$ ) 및 엔트로피 변화( $\Delta S$ )를 평가하기 위하여 다음 식들을 사용하였다.



**Figure 9. Intraparticle diffusion model plots model plots for for adsorption of three dyes by activated carbon at different temperatures and 20 mg/L.**

**Table 4. Intraparticle Diffusion Model Parameters for Adsorption of MG, DR 81 and TS by Activated Carbon at Different Initial Concentrations and 298 K**

Dye	Intraparticle diffusion model parameter		
	C	$k_m$	$r^2$
MG	0.161	0.294	0.9878
	0.162	0.281	0.9878
	0.166	0.278	0.9899
DR 81	0.151	0.371	0.9871
	0.159	0.358	0.9941
	0.162	0.349	0.9959
TS	0.182	0.462	0.9912
	0.213	0.460	0.9902
	0.224	0.427	0.9917

$$\Delta G = -RT \ln K_d \tag{9}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{10}$$

여기서  $K_d$  ( $= q_e/C_e$ )는 분배계수이다.

열역학적 파라미터는 흡착공정의 핵심지표로서 흡착반응의 자발성과 물리/화학 흡착 및 흡착열의 출입관계 등을 평가하여 실제적인 기초 공정을 위한 자료를 얻는 데 필수적인 데이터이다. 먼저 온도별 흡착

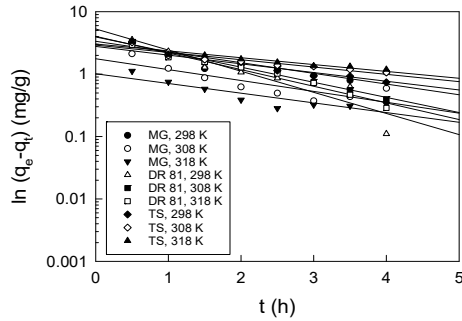


Figure 10. Pseudo first order model plots for for adsorption of three dyes by activated carbon at different temperatures and 20 mg/L.

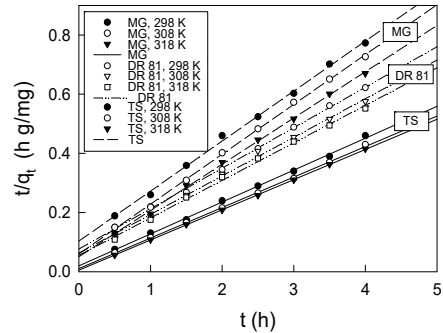


Figure 11. Pseudo second order model plots for for adsorption of three dyes by activated carbon at different temperatures and 20 mg/L.

Table 5. Kinetic Model Parameters for Adsorption of MG, DR 81 and TS by Activated Carbon at Different Temperatures and 20 mg/L

Experiment		Pseudo first order model				Pseudo second order model				
Temp. (K)	q <sub>e,exp</sub> (mg/g)	q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	Error (%)	k <sub>1</sub> (1/h)	r <sup>2</sup>	q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	Error (%)	k <sub>2</sub> (1/h)	r <sup>2</sup>	
MG	298	9.770	4.493	54.01	0.441	0.9913	9.279	5.03	0.570	0.9992
	308	9.895	5.869	40.69	0.465	0.9946	9.701	1.96	0.973	0.9996
	318	9.970	7.072	29.07	0.497	0.9626	9.803	1.68	1.968	1.0000
DR 81	298	6.864	3.438	49.91	0.376	0.9763	7.317	6.60	0.244	0.9992
	308	7.343	4.499	37.21	0.336	0.9663	7.661	4.33	0.276	0.9985
	318	7.540	5.914	21.56	0.489	0.9729	7.886	4.59	0.290	0.9984
TS	298	5.914	3.819	35.42	0.465	0.9811	5.921	0.12	0.275	0.9989
	308	6.562	4.245	35.36	0.465	0.9938	6.935	5.68	0.473	0.9995
	318	7.157	5.387	24.73	0.497	0.9584	7.399	3.38	0.480	0.9994

속도실험 데이터를 PFO 모델과 PSO 모델식에 적용한 결과는 Figure 10, 11과 Table 5에 나타내었다. 상관계수(r<sup>2</sup>)는 PSO 모델이 MG : 0.9992~1.0000, DR 81 : 0.9984~0.9992, TS : 0.9989~0.9995로 PFO 모델의 MG : 0.9626~0.9946, DR 81 : 0.9663~0.9763, TS : 0.9584~0.9938보다 큰 것을 알 수 있다. 또한 평형흡착량의 실험값에 대한 계산값의 오차율도 PSO 모델이 MG : 1.68~5.0%, DR 81 : 4.33~ 6.60%, TS : 0.12~5.68%인데 비해 PFO 모델은 MG : 29.07~54.01%, DR 81 : 21.56~49.91%, TS : 24.73~35.42%로 나타났다. 따라서 활성탄에 의한 세 가지 염료의 흡착반응을 및 평형흡착량 예측에 PSO 모델식이 훨씬 더 잘 맞다는 것을 알 수 있었다.

온도별 흡착속도실험 결과로부터 얻은 분배계수 값을 가지고 (9)~(10) 식에 적용하여 구한 열역학적 파라미터 값들을 Table 6에 나타냈다. 298~318 K에서 흡착반응의 자유에너지 변화(ΔG)는 MG (-0.097 > -4.858 > -6.851 kJ/mol), DR 81 (-0.097 > -0.333 > -0.734 kJ/mol), TS (-0.793 > -1.257 > -1.545 kJ/mol)로 흡착온도가 증가할수록 음수 값(negative value)이 커졌다. 따라서 온도가 올라갈수록 흡착 반응의 자발성이 더 높아진다는 것이 확인되었다. 그리고 Gibbs 자유 에너지 변화 값으로부터 활성탄에 의한 세 가지 염료의 흡착반응이 물리흡착(ΔG = -20~0 kJ/mol) 범위에 속한다는 것도 알 수 있었다 [18]. 세 가지 염료의 흡착반응에 대한 엔탈피 변화(ΔH) 값은 각각 MG (6.583 kJ/mol), DR 81 (0.159 kJ/mol) 및 TS (0.814 kJ/mol)로 양수 값(positive value)을 나타내어 흡열반응으로 진행되었음을 알았다[19].

엔트로피 변화(ΔS) 값이 MG (22.93 J/mol K), DR 81 (5.46 J/mol K) 및 TS (4.50 J/mol K)와 같은 양이 양수 값을 나타낸 것은 활성탄

Table 6. Thermodynamic Parameters for Adsorption of MG, DR 81 and TS by Activated Carbon

Dye	Thermodynamic parameter			
	Temperature (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol·K)
MG	298	-0.097	6.853	22.93
	308	-4.858		
	318	-6.851		
DR 81	298	-0.097	0.159	5.46
	308	-0.333		
	318	-0.734		
TS	298	-0.793	0.814	4.50
	308	-1.257		
	318	-1.545		

에 대한 염료의 친화도가 높다는 것을 의미한다. 이는 염료 주위에 부착된 물 분자가 흡착 과정에서 용액으로 방출되어 흡착제와 용액의 접촉이 증가할수록 활성도가 높아져서 고체-액체 계면에서의 무질서도가 높아진 결과로 판단된다[20].

### 3.5. 경쟁흡착

#### 3.5.1. 이성분 경쟁흡착

실제로 염료 폐수의 처리는 단일 성분보다 여러 염료 성분을 포함



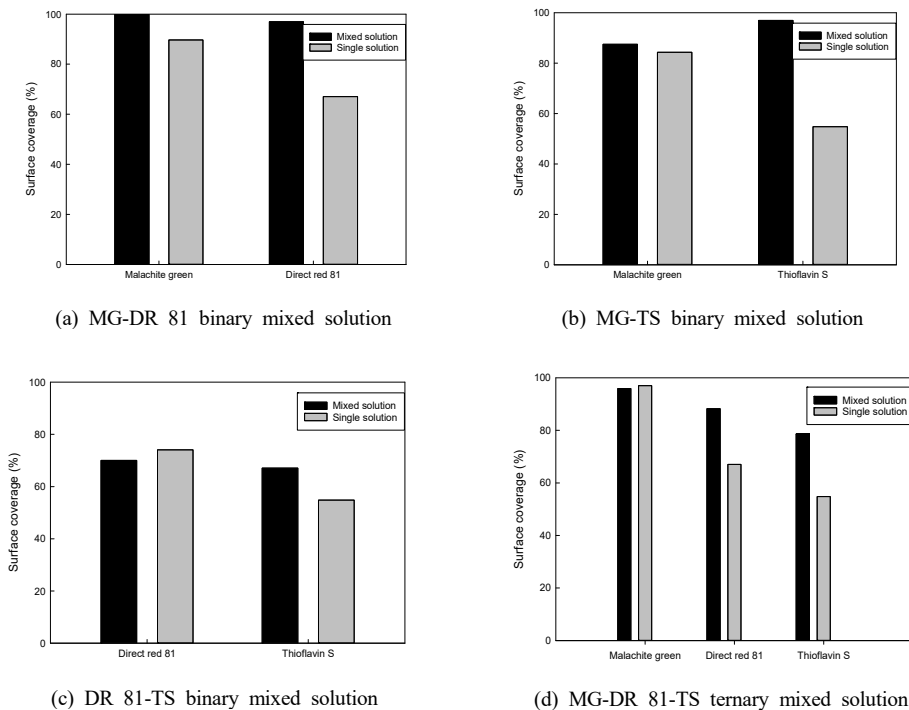


Figure 12. Competitive adsorption for binary and ternary dye mixed solution.

하는 폐수인 경우가 더 많다. 본 연구에서는 이러한 사실을 반영하여 단일 용액과 혼합 용액의 흡착률을 비교하였다. Figure 12(a)에서 MG와 DR 81 혼합용액의 경쟁흡착률을 살펴보면 MG의 흡착률은 단일 용액 : 96.99%, 혼합 용액 : 99.93%로 2.94% 증가하였으나, DR 81은 단일용액 : 67.06%, 혼합용액 : 89.67%로 22.61%나 크게 증가하였다. 이는 MG의 작용기인  $\text{CH}_3^+$ 와 DR 81의 작용기인  $\text{NH}^+$ ,  $\text{SO}_3^-$  사이에는 방해작용이 없었으며 MG가 DR 81의 흡착률 상승에 크게 기여했다는 것을 알 수 있었다. Figure 12(b)에 나타난 MG와 TS 혼합용액의 경쟁 흡착률을 살펴보면 MG의 흡착률은 단일 용액 : 96.99%, 혼합 용액 : 87.48%로 9.51% 크게 감소하였으나, TS는 단일용액 : 54.80%, 혼합 용액 : 84.33%로 29.53%나 크게 증가하였다. 이것은 TS가 가지고 있는 작용기인  $\text{CH}_3^+$ 가 MG와 중첩되어 MG의 흡착률은 감소한 반면 TS는  $\text{SO}_3^-$ 라는 음이온 작용기가 MG의 양이온 작용기에 결합되는 상황이 발생하여 흡착률이 상승하는 것으로 판단된다. Figure 12(c)의 DR 81과 TS 혼합용액의 경쟁흡착률은 DR 81이 단일 용액 : 67.06%, 혼합 용액 : 70.00%로 2.94% 증가하였고, TS도 단일용액 : 54.80%, 혼합용액 : 74.08%로 19.28% 크게 증가하였다. 이것은 DR 81과 TS가 가지고 있는 작용기인  $\text{SO}_3^-$ 는 중첩되지만 DR 81은  $\text{NH}^+$ , TS는  $\text{CH}_3^+$ 라는 작용기를 가지고 있어서 흡착률이 증가한 것으로 판단된다.

### 3.5.2. 삼성분 경쟁흡착

MG-DR 81-TS로 삼성분 용액을 만들어 경쟁흡착을 시켜 본 결과는 Figure 12(d)와 같다. MG의 흡착률은 단일 용액 : 96.99%, 혼합 용액 : 95.93%로 1.06% 감소하였으나 큰 변화는 없었으며, DR 81의 흡착률은 단일 용액 : 67.06%에서 혼합용액 : 88.24%로 21.18% 크게 증가하였다. 또한, TS의 흡착률도 단일 용액 : 54.80%, 혼합 용액 : 78.63%로 23.83% 크게 증가하였다. 이 결과는 흡착능력이 높은 MG는 혼합 용액에서 DR 81과 TS에 의해 흡착이 방해받기는 하지만 그 효과

는 매우 미미한 반면, 흡착능력이 낮은 DR 81과 TS는 흡착능력이 좋은 MG의 영향을 받아 흡착속도가 크게 증가하는 것으로 판단된다. 그 이유는 MG의 흡착률이 매우 높으므로 주로 양이온 작용기가 흡착에 관여하는 상황으로 볼 수 있다. 그런데 DR 81과 TS가 가지고 있는 음이온 작용기가 MG의 양이온 작용기에 결합되는 상황이 발생하여 흡착률이 상승하는 것으로 판단된다. 또한 MG의 주된 흡착은 이미 이루어진 상태에서 후속 흡착이 진행되었기에 MG의 흡착률 변화는 미미하였고, DR 81과 TS의 흡착은 크게 증가한 것으로 판단된다.

지금까지 하나 이상의 염료에 대한 흡착을 다룬 문헌[21, 22]은 다수 있으나 아직까지 염료의 작용기를 고려한 연구는 거의 없었다. 따라서 실제 염료폐수의 흡착처리 상황을 고려하여 차후 이 부분에 대한 연구가 더 상세히 진행되어야 할 필요가 있다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 활성탄을 사용하여 MG, DR 81, TS 염료를 흡착하는 실험을 통하여 pH의 영향, 흡착등온선과 동역학, 열역학 파라미터 및 경쟁흡착에 대하여 조사하였다.

세 가지 염료의 pH 변화에 대한 흡착 특성은 수중에서 해리하여 영이온 작용기( $\text{CH}_3^+$ )를 가진 MG는 염기성 영역(음전하)에서 흡착률이 높았고, 양이온과 음이온을 모두 가진 DR 81 ( $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{NH}^+$ ), TS ( $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3^+$ )의 경우에서 산성과 염기성 영역 모두에서 흡착률이 높았다.

등온흡착결과는 Langmuir 식에 잘 맞아서 흡착 메커니즘은 단분자층 흡착이 우세하였으며, Langmuir 무차원 분리계수( $R_L$ )는 활성탄에 의한 염료의 흡착처리가 효과적임을 나타냈다. Temkin의 흡착열( $B_T$ )은 활성탄에 의한 염료의 흡착 과정이 모두 물리흡착( $B_T < 20 \text{ J/mol}$ )임을 나타냈다. 흡착공정은 유사 2차 속도식이 일치도가 높고, 평형흡착량의 오차율도 낮았다. 입자 내 확산 모델에 의해 세 가지 염료에

대한 흡착과정의 속도지배단계는 입자 내 확산임을 알았다. 세 가지 염료의 음의 Gibbs 자유 에너지 값은 온도가 증가함에 따라 자발성이 높아지는 것을 나타냈다. 양의 엔탈피와 엔트로피 변화는 각각 흡열 반응과 고액계면에서 흡착에 의한 무질서도가 증가함을 나타내었다.

이성분 경쟁흡착에서는 염료의 작용기가 같은 경우에 상호 흡착에 방해될 수 있으며, 작용기가 다르면 크게 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 삼성분 경쟁흡착에서 흡착능력이 높은 MG는 흡착률이 약간 낮아져 다른 염료에 의해 방해받을 가능성이 있는 반면 DR 81 및 TS는 MG의 존재에 의해 긍정적인 영향을 받아 훨씬 더 높은 흡착률을 나타냈다.

## 감 사

이 논문은 2020년 공주대학교 학술연구비 지원사업의 연구지원에 의해 연구되었습니다.

## References

1. Wikipedia, [https://en.wikipedia.org/wiki/Malachite\\_green](https://en.wikipedia.org/wiki/Malachite_green) (2021).
2. Santa Cruz Biotechnology, <https://datasheets.scbt.com/sc-215969.pdf> (2021).
3. J. J. Lee, Characteristics and parameters for adsorption of carbol fuchsin dye by coal-based activated carbon: kinetic and thermodynamic, *Appl. Chem. Eng.*, **32**, 283-289 (2021).
4. H. Mittal, A. A. Alili, P. P. Morajkar, and S. M. Alhassan, Graphene oxide crosslinked hydrogel nanocomposites of xanthan gum for the adsorption of crystal violet dye, *J. Mol. Liq.*, **323**, 115034 (2021).
5. L. Zuo, W. Song, T. Shi, C. Lv, J. Yao, J. Liu, and Y. Weng, Adsorption of aniline on template-synthesized porous carbons, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **200**, 174-181 (2014).
6. A. Kausar, M. Iqbal, A. Javeda, K. Aftab, Z.-i-H. Nazli, H. N. Bhatti, and S. Nouren, Dyes adsorption using clay and modified clay: A review, *J. Mol. Liq.*, **256**, 395-407 (2018).
7. B. H. Hameed, D. K. Mahmoud, and A. L. Ahmad, Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (*Citrus grandis*) peel in a batch system, *Coll. Surf. A*, **316**, 78-84 (2008).
8. I. Belbachir and B. Makhoukhi, Adsorption of bezathren dyes onto sodic bentonite from aqueous solutions, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **75**:105-111 (2017).
9. J. J. Lee, 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).
10. Y. Achour, L. Bahsis, E-H. Ablouh, H. Yazid, M. R. Laamari, and M. E. Haddad, Insight into adsorption mechanism of congo red dye onto *Bombax Buonopozense* bark activated carbon using central composite design and DFT studies, *Surf. Interfaces*, **23**, 100977 (2021).
11. J. Fu, J. Zhu, Z. Wang, Y. Wang, S. Wang, R. Yan, and Q. Xu, Highly-efficient and selective adsorption of anionic dyes onto hol-

- low polymer microcapsules having a high surface-density of amino groups: Isotherms, kinetics, thermodynamics and mechanism, *J. Colloid Interface Sci.*, **542**, 123-135 (2019).
12. E. H. Lee, K. Y. Lee, K. W. Kim, H. J. Kim, I. S. Kim, D. Y. Chung, J. K. Moon, and J. W. Choi, Removal of I by Adsorption with AgX (Ag-impregnated X Zeolite) from high-radioactive seawater waste, *J. Nucl. Fuel Cycle Waste Technol.*, **14**, 223-234 (2016).
  13. S. Kaur, S. Rani, R. K. Mahajan, M. Asif, and V. K. Gupta, Synthesis and adsorption properties of mesoporous material for the removal of dye safranin: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics, *J. Ind. Eng. Chem.*, **22**, 19-27 (2015).
  14. T. N. V. Souza, S. M. L. Carvalho, M. G. A. Vieira, M. G. C. Silva, and D. S. B. Brasil, 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**, 662-670 (2018).
  15. M. Pan, X. Lin, J. Vie, and X. Huang, Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption on aluminum hydroxide modified palygorskite nano-composites, *RSC Adv.*, **7**, 4492-4500 (2017).
  16. W. S. W. Ngah and M. A. K. M. Hanafiah, Adsorption of copper on rubber (*hevea brasiliensis*) leaf powder: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Biochem. Eng. J.*, **39**, 521-530 (2008).
  17. I. Belbachir and B. Makhoukhi, Adsorption of bezathren dyes onto sodic bentonite from aqueous solutions, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **75**, 105-111 (2017).
  18. M. Rajabi, K. Mahanpoor, and O. Morami, Preparation of PMMA/GO and PMMA/GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites for malachite green dye adsorption: Kinetic and thermodynamic studies, *Composite Part B: Eng.*, **167**, 544-555 (2019).
  19. U. I. Abubakar, G. Abdulraheem, S. Bala, S. Muhammad, and M. Abdullahi, Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of C.I. reactive blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon, *Int. Biodeterior. Biodegradation*, **102**, 265-273 (2015).
  20. T. Sato, S. Abe, S. Ito, and T. Abe, Silk fibroin fiber for selective palladium adsorption: Kinetic, isothermal and thermodynamic properties, *J. Environ. Chem. Eng.*, **7**, 521-530 (2019).
  21. P. S. Pauletto, J. O. Gonçalves, L. A. A. Pinto, G. L. Dotto, and N. P. G. Salau, Single and competitive dye adsorption onto chitosan-based hybrid hydrogels using artificial neural network modeling, *J. Colloid Interface Sci.*, **560**, 722-729 (2020).
  22. A. Aichour and H. Zaghouane-Boudiaf, Single and competitive adsorption studies of two cationic dyes from aqueous mediums onto cellulose-based modified citrus peels /calcium alginate composite, *Inter. J. Biol. Macromol.*, **154**, 1227-1236 (2020)

## Authors

Jong Jib Lee; Ph.D., Professor, Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea; jjlee@kongju.ac.kr