

## 활성탄에 대한 프로피네브 농약의 흡착동력학적 특성 연구

이종집, 조정호\*, 김흥태<sup>†</sup>

공주대학교 화학공학부  
331-717 충청남도 천안시 서북구 부대동 275  
<sup>†</sup>클라리맥스 코리아  
121-812 서울시 마포구 도화동 173 삼창프라자

(2011년 7월 26일 접수; 2011년 9월 6일 수정본 접수; 2011년 9월 7일 채택)

## Study on Adsorption Kinetic Characteristics of Propineb Pesticide on Activated Carbon

Jong-Jib Lee, Jungho Cho\*, and Heung Tae Kim<sup>†</sup>

School of Chemical Engineering, Kongju National University  
275 Budae-dong, Seobuk-gu, Cheonan, Chungcheongnam-do 331-717, Korea  
<sup>†</sup>Clarimex Korea, Samchang Plaza, 173 Dohwa-dong, Mapo-gu, Seoul, 121-812, Korea

(Received for review July 26, 2011; Revision received September 6, 2011; Accepted September 7, 2011)

### 요 약

활성탄에 의한 프로피네브 농약의 흡착특성을 초기농도, 접촉시간과 온도를 고려한 회분식 실험을 통해 조사하였다. Langmuir 식과 Freundlich 식을 사용하여 흡착등온선과 상수값을 구하였다. 흡착평형관계는 Freundlich 등온식이 잘 맞았으며, 흡착등온선의 기울기 값으로부터 활성탄에 의한 프로피네브의 효과적인 처리가 가능하다는 것을 알 수 있었다. 유사일차반응속도식과 유사이차반응속도식을 사용하여 동력학적 실험값을 평가한 결과, 유사이차반응속도식이 더 잘 맞았으며, 속도상수 ( $k_2$ ) 값은 프로피네브의 초기농도가 증가할수록 감소하였다. 활성화에너지, 표준엔탈피, 표준엔트로피 및 표준자유에너지를 평가하였는데, 조사된 표준자유에너지값은 298, 308 및 318 K에서 각각 -7.28, -8.27 및 -11.66 kJ/mol로 나타나 흡착공정이 자발적임을 알 수 있었다. 엔탈피변화량은 54.46 kJ/mol 로 양의 값을 나타내어 활성탄에 대한 프로피네브의 흡착이 흡열반응으로 일어난다는 것을 알 수 있었다.

**주제어** : 프로피네브, 활성탄, 흡착, 흡착 동력학, 농약

**Abstract** : The adsorption characteristics of propineb pesticide onto activated carbon has been investigated for the adsorption in aqueous solution with respect to initial concentration, contact time and temperature in batch experiment. The Langmuir and Freundlich adsorption models were applied to described the equilibrium isotherms and isotherm constants were also determined. The Freundlich model agrees with experimental data well. slope of isotherm line indicate that activated carbon could be employed as effective treatment for removal of propineb. The pseudo first order, pseudo second order kinetic models were use to describe the kinetic data and rate constants were evaluated. The adsorption process followed a pseudo second order model, and the adsorption rate constant( $k_2$ ) decreased with increasing initial concentration of propineb. The activation energy, change of free energy, enthalpy, and entropy were also calculated to predict the nature adsorption. The estimated values for change of free energy were -7.28, -8.27 and -11.66 kJ/mol over activated carbon at 298, 308 and 318 K, respectively. The results indicated toward a spontaneous process. The positive value for change of enthalpy, 54.46 kJ/mol, found that the adsorption of propineb on activated carbon is an endothermic process.

**Keywords** : Propineb, Activated carbon, Adsorption, Adsorption kinetics, Pesticide

### 1. 서 론

프로피네브(propineb)는 정식명칭이 polymeric zinc propylene

bis (dithiocarbamate)로 분자식은  $C_5H_8N_2S_4Zn$ 이며, CAS No. 12071-83-9로 Figure 1과 같은 구조를 가지고 있다. 상품명으로는 프로피네브(anthracol), 에어윈(airone), 타이펜(Taifen) 등으로 불리는 유기황계 농약이다. 통상적으로 프로피네브를 60~70% 함유하는 수화제 상태의 액상농약으로 만들며, 보리나 감

\* To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jhcho@kongju.ac.kr

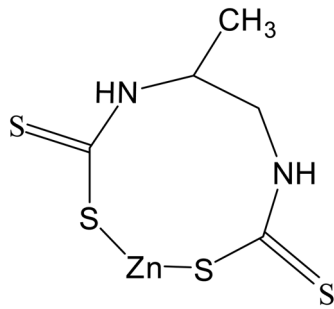


Figure 1. Molecular structure of propineb.

자의 역병, 채소류의 탄저병, 이슬병, 반점병, 과수나무의 흑성병, 적성병 등에 유효하여 농업과 과수작목분야에서 자주 이용되고 있는데, 피부에 문으면 피부염을 일으키며 급성경구독성을 나타내는 치사량(LD50) 850 mg/kg의 유해한 독성물질이다[1]. 수중에 오염되면 사람이나 생물체에 피해를 줄 수 있으므로 이것의 제거처리에 필요한 자료의 조사가 필요한 실정이다.

활성탄 흡착법은 활성탄이 가지고 있는 다양한 세공구조와 큰 비표면적 때문에 농약에 대한 선택성이 높아서 우수한 제거 효율을 얻을 수 있으므로 농약폐수의 처리에 효과적이라고 보고되고 있다[2]. 그동안 활성탄을 이용하여 인체에 유해한 농약성분을 제거하기 위한 연구가 다수 진행되었는데, 그 중에서 Ayranci와 Hoda[3]는 활성탄소직물을 사용하여 Ametryn, Aldicarb, Dinoseb, Diuron 등과 같은 4종의 살충제(pesticide)에 대한 흡착 실험을 통해 흡착평형관계는 Langmuir 식과 Freundlich 식에 모두 잘 맞으며, 유사 1차 반응식과 유사 2차 반응식에 의한 속도상수를 구하였다. Ioannidou 등[4]은 농부산물인 올리브씨, 옥수수속대, 유채줄기, 콩줄기로부터 제조한 활성탄으로 bromopropylate를 제거하는 실험을 통하여 흡착평형은 Langmuir 식에, 흡착과정은 유사이차속도식에 잘 맞으며, 옥수수속대 활성탄은 기존의 시판 활성탄보다 흡착능이 우수하다고 보고 하였다. Jusoh 등[5]은 malathion에 대한 흡착실험을 통해 BET 표면적, 기공부피, 외부입자경 등이 흡착에 미치는 영향을 조사하고, 흡착등온선과 흡착평형관계 및 흡착용량 등을 평가하여 입상활성탄이 효과적인 흡착제가 될 수 있다고 하였다. 그러나 활성탄을 가지고 프로피네브를 효과적으로 제거하기 위한 연구는 수행된 적이 없다.

본 연구에서는 대표적인 농약성분의 하나인 프로피네브를 입상 활성탄을 사용하여 흡착제거하는 과정을 대상으로 등온 흡착실험을 통해 흡착평형인자를 평가하여 흡착조작의 타당성을 판단해 보고, 흡착속도 실험을 통하여 초기농도와 흡착 온도 등이 입상활성탄에 대한 프로피네브의 흡착반응에 미치는 영향을 고찰하였다. 또한 반응속도론적인 해석과 열역학적 파라미터를 평가하여 수용액 중에 포함된 프로피네브가 활성탄에 흡착되는 기구에 대해 알아보고 프로피네브를 흡착 제거하는데 필요한 기초 자료를 얻고자 하였다.

## 2. 실험

본 연구에서는 회분식 흡착실험을 통하여 등온흡착평형관

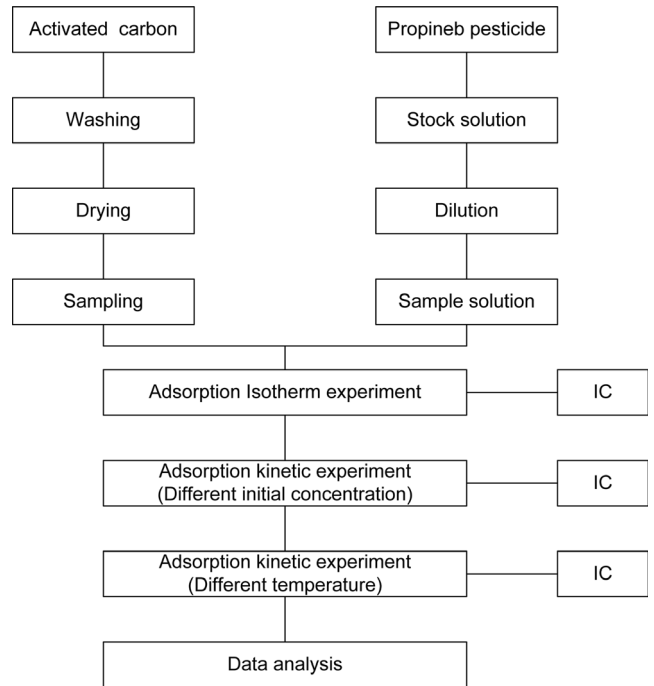


Figure 2. Flow chart of adsorption experiment.

계를 밝히고, 흡착동력학 실험을 통해 흡착반응을 속도론 및 열역학적으로 평가하기 위하여 Figure 2에 나타난 것과 같은 절차에 따라서 흡착실험을 수행하였다.

### 2.1. 실험재료

본 실험에서는 역청탄을 수증기로 활성화하여 제조한 평균 입경 1.638 mm, 비표면적 1,735 m<sup>2</sup>/g의 입상활성탄(Clarimex사 제품)을 순수로 3회 세척한 후 건조한 것을 흡착제로 사용하였다. 프로피네브는 (주)영일케미컬의 시판 농약을 구입하였으며, 여기에 순수를 첨가하여 필요한 농도로 희석하여 사용하였다.

### 2.2. 프로피네브의 농도분석

용액 중에서의 프로피네브의 농도는 Ion chromatography (Dionex Co. 2002i system)를 사용하여 Spectrophotometer detector (Shimadzu Co. SPD-1)로 고유파장 235 nm에서 흡광광도법으로 정량분석하였다.

### 2.3. 흡착실험

등온흡착실험은 초기농도 1,000 mg/L의 프로피네브 용액 100 mL에 침지된 활성탄을 0.05~0.1 g 범위에서 서로 다르게 첨가한 후 298 K에서 120 rpm의 속도로 항온진탕기에서 12시간 진탕하여 흡착평형에 도달했을 때 용액을 여과, 분리하여 여액 중에 남아있는 프로피네브의 농도를 측정하고, 그 결과를 각각 Langmuir 식과 Freundlich 식에 적용하여 흡착등온선을 구하여 흡착평형인자를 고찰하였다. 또한, 초기농도 500, 1,000, 1,500 mg/L의 프로피네브 용액 100 mL에 활성탄 0.1 g을 넣고, 왕복식 항온진탕기에서 위와 같은 방법으로 흡착시키면서, 용액 내의 농도를 시간별로 분석하여 흡착평형이 이루어질 때까지

평가한 결과를 흡착동력학적으로 고찰하였다. 마지막으로 초기농도 1,000 mg/L의 프로피네브 용액 100 mL에 침지된 활성탄 0.1 g을 첨가한 후, 왕복식 항온진탕기에서 반응온도를 각각 298, 308 및, 318 K로 다르게 변화시켜가면서 시간대별로 용액을 여과, 분리하여 여액 중에 남아있는 프로피네브의 농도를 측정하여 흡착온도별로 흡착량의 변화를 관찰한 결과로부터 열역학적 파라미터들을 구해 고찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 흡착평형 해석

흡착평형에 있어서 평형흡착량,  $q_e$  (mg/g)는 다음 식에 의해 구해진다.

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

여기서  $C_o$  와  $C_e$  (mg/L)는 각각 흡착질의 초기농도와 평형농도를 나타낸다.  $V$ 는 용액의 부피(L)이고,  $W$ 는 흡착제의 건조질량(g)이다. 본 연구에서는 프로피네브의 흡착반응기구를 규명하기 위해 흡착평형값을 각각 다음과 같은 Langmuir 식과 Freundlich 식에 적용하여 보았다.

먼저 Langmuir는 흡착질이 흡착제의 표면에 있는 한정된 수의 흡착부위에 단분자층을 형성하는 것에 의해 일어난다고 가정하여 다음과 같은 식을 제안 하였다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_o b} + \frac{1}{Q_o} C_e \quad (2)$$

여기서  $C_e$ 는 흡착질의 평형농도(mg/L),  $q_e$ 는 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g),  $Q_o$ 와  $b$ 는 흡착용량과 흡착속도와 관련된 Langmuir 상수이다.

한편 Freundlich의 흡착등온식은 흡착제의 표면이 불균일한 표면에너지를 갖는다고 가정한 식으로 다음과 같은 직선식이 잘 알려져 있다.

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

여기서  $C_e$ 는 흡착질의 평형농도(mg/L),  $q_e$ 는 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g),  $K_F$ 와  $n$ 은 흡착공정이 얼마나 알맞은가를 나타내는 지표로 사용되는 Freundlich 상수로  $K_F$ 는 흡착용량을 나타내며 분배계수로도 정의된다.  $1/n$ 의 기울기 값은 0~1의 값을 가지며, 흡착강도 또는 표면 불균일성을 나타내는데 불균일성이 높을수록 0에 가까워진다[6].

프로피네브의 초기농도를 500, 1,000, 1,500 mg/L로 달리한 용액 100 mL에 시료활성탄 0.1 g을 넣고, 흡착실험을 수행하였다. 각각의 평형농도를 분석한 결과로부터 흡착등온선을 구하였다. Figure 3과 Figure 4는 각각 Langmuir 흡착등온선과 Freundlich 흡착등온선을 나타낸 것이며, 회귀계산에 의해 구한 두 식의 상수 값들을 Table 2에 나타냈다.

두 식에 대한 적합성을 비교해 본 결과, Langmuir 식에 대한 상관계수는 0.9793이고 Freundlich 식에 대한 상관계수는 0.9981로 활성탄에 의한 프로피네브의 흡착반응은 Freundlich 등온식을 더 잘 따르는 것으로 나타났다. 따라서 활성탄에 의한 프로피네브의 흡착은 흡착질이 단일층을 형성하여 흡착되는 것이 아니라 활성탄의 흡착표면이 불균일한 에너지에 의해 선택적으로 흡착되는 것으로 볼 수 있다. 또한 Table 1에서 보듯이

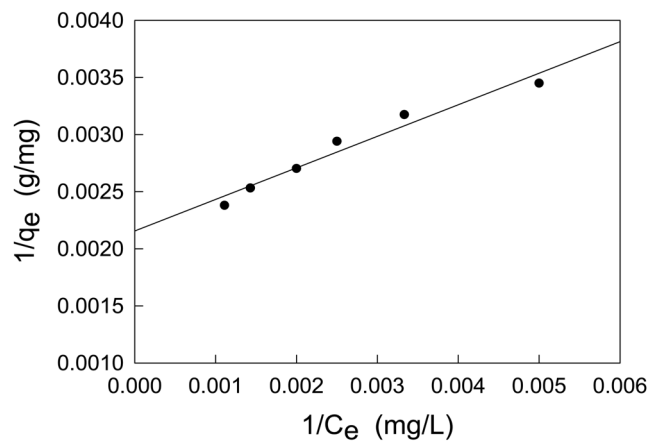


Figure 3. Langmuir isotherms of propineb on activated carbon at 298 K.

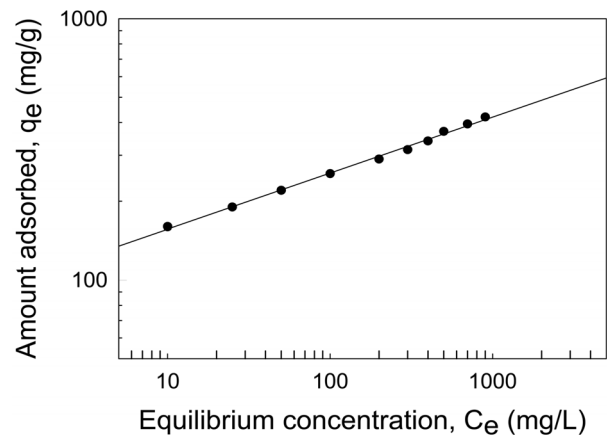


Figure 4. Freundlich isotherms of propineb on activated carbon at 298 K.

Table 1. Langmuir and Freundlich isotherm constants for adsorption of propineb on activated carbon at 298 K

Langmuir constants			Freundlich constants		
$Q_o$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$r^2$	$K_F$ (mg/g) (L/mg) <sup>1/n</sup>	$1/n$	$r^2$
463.8	$7.8 \times 10^{-3}$	0.9793	95.55	0.214	0.9981

**Table 2.** Langmuir and Freundlich isotherm constants of Pesticide in previous studies

Pesticide	Adsorbent	Q <sub>0</sub> (mg/g)	k <sub>f</sub>	Reference
Ametryn	AC cloth	354.61	200.95	[3]
Aldicarb	AC cloth	421.80	102.03	[3]
Dinoseb	AC cloth	301.84	49.09	[3]
Diuron	AC cloth	213.06	128.41	[3]
Bromopropylate	Corn cob AC	0.189	0.77	[4]
Carbofuran	GAC	96.15	19.9	[8]
Bentazone	AC cloth	151	53	[9]
Propanil	AC cloth	114	73	[9]
Aldrin	Date stone AC	6.369	4.976	[10]

본 연구에서 Freundlich 상수, 1/n 값은 0.241로 조사되었는데, Fukukawa[7]는 1/n 값이 0.1~0.5 일 때 효과적인 흡착제거가 가능하다고 하였으므로 활성탄에 의한 프로피네브의 흡착제거가 효과적으로 이루어질 수 있는 수준임을 알 수 있다. Table 2에 몇가지 농약에 대한 흡착용량을 나타내었다. Langmuir 식에 의해 구한 Q<sub>0</sub> 값이 463.8로 가장 크고, Freundlich 식으로 구한 1/n 값도 95.15로 비교적 큰 편에 속한다. 따라서 프로피네브가 활성탄에 의해 쉽게 흡착될 수 있다는 것을 알 수 있었다.

**3.2. 흡착속도론적 해석**

활성탄에 대한 프로피네브의 흡착반응을 속도론적으로 살펴보기 위해 식 (4)와 같은 유사일차반응식(pseudo first order kinetics model)과 식 (5)로 표현되는 유사이차반응식(pseudo second order kinetics model)에 적용하여 보았다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{4}$$

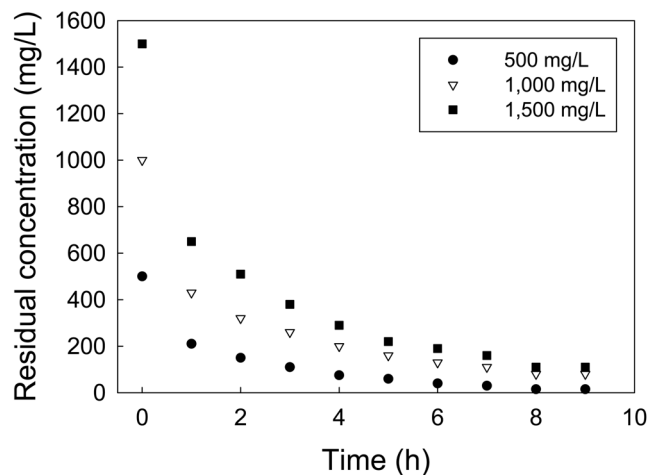
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{5}$$

여기서 q<sub>e</sub>와 q<sub>t</sub>는 각각 평형상태와 t 시간에서 흡착된 프로피네브의 양(mg/g)이며, k<sub>1</sub>은 유사일차반응속도상수(h<sup>-1</sup>), k<sub>2</sub>는 유사이차반응속도상수(g/mg h)이다.

먼저, 프로피네브의 초기농도를 변화시켰을 때의 흡착량 변화를 알아내기 위해 프로피네브의 초기농도를 500, 1,000, 1,500 mg/L으로 하고 활성탄을 0.1 g 투입한 다음 120 rpm의 속도로 흡착평형에 도달할 때까지 교반하면서 일정시간대 별로 남아 있는 농도를 분석하여, Figure 5와 같은 결과를 얻었다. 프로

피네브의 흡착은 초기농도에 관계없이 약 8시간 후에 평형상태에 도달하는 것으로 나타났다. 시간대별 흡착량으로부터 얻은 흡착속도실험데이터를 식 (4), (5)들에 적용하여 본 결과는 Figure 6 및 Figure 7과 같다. 이들 그래프로부터 속도식의 파라미터 값들을 계산한 결과를 Table 3에 나타냈다.

Table 3을 보면 속도식에 대한 일치도를 나타내는 상관계수 값이 유사이차반응속도식은 0.9988~0.9991로 유사일차반응속도의 0.9933~0.9984 보다 크다. 따라서 활성탄에 대한 프로피네브의 흡착반응은 유사이차반응속도식을 더 잘 따르는 것으로 볼 수 있다. 유사이차반응속도식의 속도상수(k<sub>2</sub>)값은 초기농도가 증가할수록 감소하는 것으로 나타났다. 유사이차반응속도식에 의해 구한 평형흡착량(q<sub>e,cal</sub>) 값들을 실험값(q<sub>e,exp</sub>)들과 비



**Figure 5.** Adsorption kinetic curves of propineb at different initial concentration.

**Table 3.** Pseudo first order and pseudo second order kinetic model parameters for different initial propineb concentration at 298 K

Initial concentration (mg/L)	q <sub>e,exp</sub> (mg/g)	Pseudo first order kinetic model			Pseudo second order kinetic model		
		q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub> (h)	r <sup>2</sup>	q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub> × 10 <sup>3</sup> (g/mg h)	r <sup>2</sup>
500	494.9	327.0	0.422	0.9933	542.0	1.715	0.9988
1,000	948.5	563.0	0.404	0.9964	1,013.9	1.013	0.9991
1,500	1,418.4	863.2	0.402	0.9984	1,542.8	0.636	0.9990

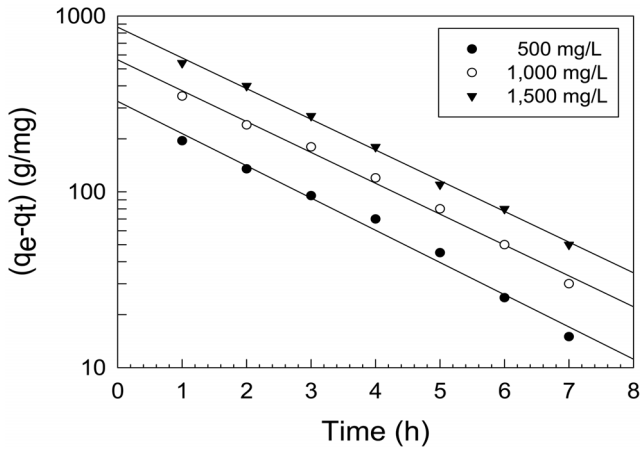


Figure 6. Pseudo first order kinetics of propineb onto activated carbon at different initial concentration.

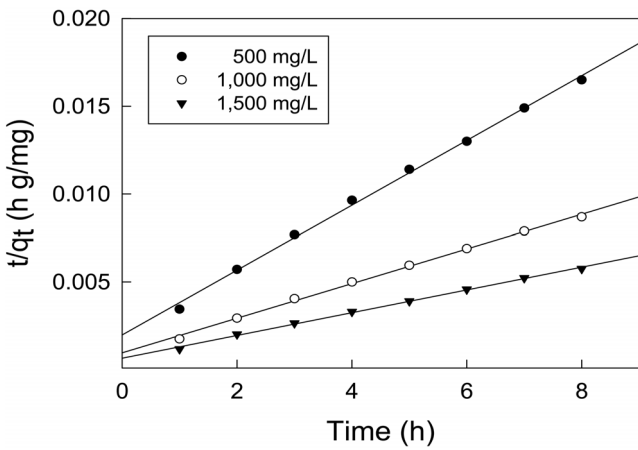


Figure 7. Pseudo second order kinetics of propineb onto activated carbon at different initial concentration.

교해 보기 위해 식 (6)을 사용하여 오차율을 구하였다. 프로피네브의 초기농도가 500, 1,000, 1,500 mg/L일 때 오차율은 각각 9.70%, 6.90%, 8.77%로 나타나 본 실험조건에서는 오차율 10% 이내로 잘 맞는 것으로 나타났다.

$$\text{오차율} = \frac{q_{e, \text{cal}} - q_{e, \text{exp}}}{q_{e, \text{exp}}} \times 100 \quad (6)$$

### 3.3. 열역학적 해석

흡착공정에 있어서 열역학적 파라미터의 값들은 그 공정이

자발적으로 일어나는지를 평가할 수 있으며 실제적인 공정 이전에 중요한 지표가 될 수 있다. 활성탄에 대한 프로피네브의 흡착에 있어서 반응온도가 미치는 영향을 조사하고자 프로피네브의 초기농도를 1,000 mg/L로 고정한 상태에서 반응온도를 298, 308, 318 K로 변화시켜가면서 시간에 따른 흡착량의 변화를 알아보았다. 그 결과를 같이 반응온도가 증가할수록 평형흡착량은 증가하는 것으로 나타났으며, 그 결과를 식 (5)의 유사이차반응속도식에 적용하여 Figure 8을 얻었으며, 각 반응온도에서의 평형흡착량과 속도상수를 계산한 결과는 Table 4에 나타났다. 흡착공정의 반응온도가 증가할수록 평형흡착량은 증가하고, 속도상수는 감소하는 것으로 나타났다.

유사이차반응속도상수( $k_2$ )는 다음과 같은 Arrhenius형 관계식에 의해 온도의 함수로 나타낼 수 있는데, 이 식으로부터 흡착반응의 활성화에너지를 구하는 것이 가능하다.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

여기서  $E_a$ 는 흡착반응의 Arrhenius 활성화에너지(kJ/mol),  $A$ 는 Arrhenius 인자,  $R$ 은 기체상수(8.314 J/mol K),  $T$ 는 흡착조건 온도(K)이다. Figure 9와 같이  $\ln k_2$ 와  $1/T$ 의 관계를 나타내고, 직선의 기울기( $E_a/R$ )로부터 활성화에너지를 계산하였다. Nollet 등[11]은 흡착에너지의 등급에 따라 물리흡착과 화학흡착으로 나누는 것이 가능하며, 낮은 활성화에너지(5~40 kJ/mol)은 물리흡착, 높은 활성화에너지(40~800 kJ/mol)는 화학흡착의 특성을 갖는다고 하였다. 본 연구에서는 활성탄에 대한 프로

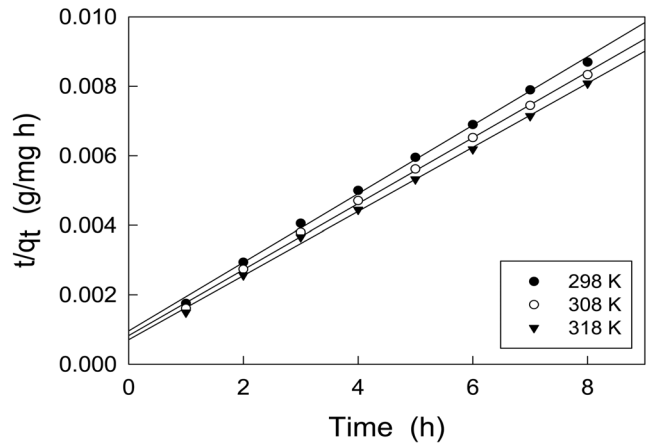


Figure 8. Pseudo second order kinetics of propineb onto activated carbon at different temperature.

Table 4. Pseudo second order kinetic model parameters of propineb onto activated carbon at different temperature

Temperature (K)	Experimental equilibrium capacity $q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	Pseudo second order kinetic model		
		Calculation equilibrium capacity, $q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	Rate constant $k_2 \times 10^3$ (g/mg h)	Correlation factor $r^2$
298	948.5	1,013.9	1.013	0.9989
308	989.7	1,054.5	1.084	0.9992
318	1,020.6	1,084.3	1.196	0.9992

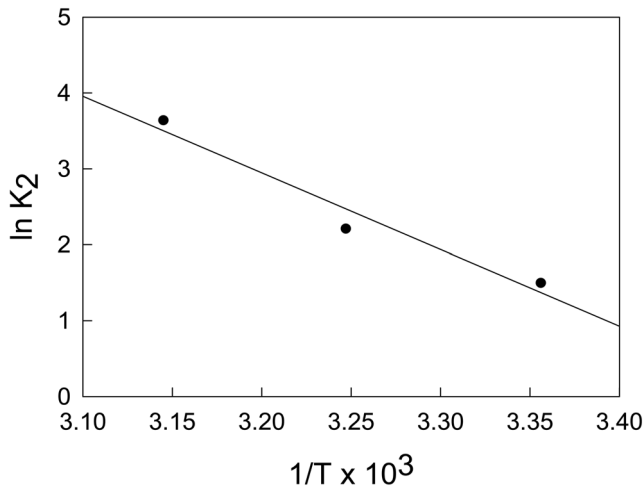


Figure 9. Plot of  $\ln k_2$  vs.  $1/T$  for estimation of thermodynamic parameters for adsorption of propineb onto activated carbon.

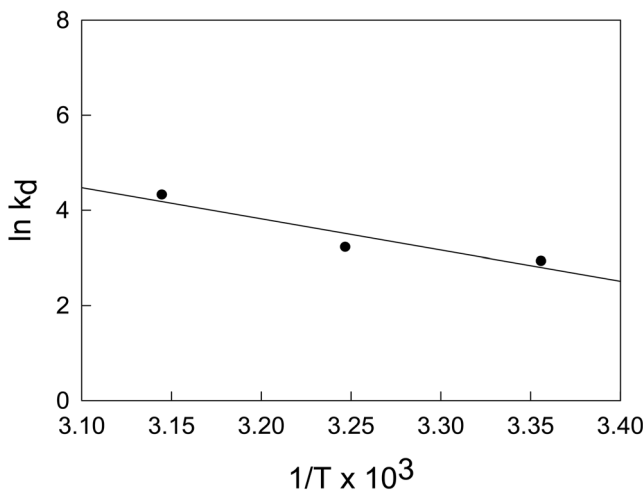


Figure 10. Plot of  $\ln k_d$  vs.  $1/T$  for estimation of thermodynamic parameters for adsorption of propineb onto activated carbon.

피네브의 흡착반응 활성화에너지는 6.55 kJ/mol인 것으로 조사되어, 물리흡착의 특성을 갖는 것임을 알 수 있다.

다른 열역학적 파라미터들인 표준자유에너지( $\Delta G^\circ$ ), 표준엔탈피( $\Delta H^\circ$ ) 및 표준엔트로피( $\Delta S^\circ$ )는 다음 식들을 이용하여 구하였으며, 그 결과를 Table 5에 나타냈다.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \tag{8}$$

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

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} \tag{10}$$

흡착반응의 표준엔탈피변화가 양의 값(54.46 kJ/mol)을 갖는 것으로 볼 때 활성탄에 대한 프로피네브의 흡착반응은 흡열반응임을 알 수 있다. 또한 실험조건에서 표준엔탈피 변화가 일정하다고 가정된 상태에서, 298, 308, 318 K에서의 표준자유에너지변화는 온도가 증가할수록  $-7.28 > -8.27 > -11.66$  kJ/mol 순으로 감소하였다. 이것은 활성탄에 대한 프로피네브의 흡착이 온도가 증가할수록 더 자발적으로 일어나는 것을 의미한다. 일반적으로 물리흡착의 자유에너지 변화는  $-20 \sim 0$  kJ/mol 인데[12] 본 연구에서의 자유에너지 변화값은 이 범위에 속하므로, 흡착반응이 물리흡착이라는 것을 나타내준다. 엔트로피 변화값이 양의 값(206.01 J/mol K)을 갖는 것은 활성탄에 프로피네브의 흡착이 진행됨에 따라 프로피네브의 주변에 고정되어 있던 물분자 등이 용액 중으로 방출됨으로 인해 전체 흡착시스템의 자유도가 증가함에 따른 결과로 판단된다[13]. 한편 본 연구의 결과를 과거에 진행된 연구결과들과 비교해 보면 Table 6과 같이 활성탄에 대한 malachite green의 흡착특성과 비슷한 경향을 나타내며, 활성화 에너지와 자유에너지값을 보면 malachite green보다 자발성이 높은 것으로 나타났다.

Table 5. Thermodynamic parameters calculated with the pseudo second order rate constant for propineb onto activated carbon

Temperature (K)	$K_d$	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol K)
298	18.86		-7.28	
308	25.26	54.46	-8.27	206.01
318	75.92		-11.66	

Table 6. Thermodynamic parameters calculated with the pseudo second order for pesticide onto activated carbon in previous studies

Pesticide	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol K)	$\Delta G$ (kJ/mol)	Reference
2,4-Dichlorophenoxy acetic acid	-2.03	-63.91	-21.08	[8]
Carbofuran	-0.81	-67.87	-21.04	[8]
Aldrin	-31.77	-95.1	-3.37	[10]
Dieldrin	-24.03	-73.55	-2.02	[10]
Endrin	-17.82	-57.01	-0.81	[10]
Malachite green	101.00	37.1	-3.26	[14]

#### 4. 결론

본 연구에서는 활성탄에 대한 프로피네브의 흡착평형과 흡착동역학에 대하여 조사하였다. 활성탄에 대한 프로피네브의 흡착평형관계는 흡착등온식에 적용하여 본 결과 Freundlich 식이 Langmuir 식 보다 더 잘 맞는 것으로 나타났으며, 등온파라미터인  $1/n$  값에 의해 흡착조작이 효과적으로 이루어질 수 있음을 알았다.

활성탄에 대한 프로피네브의 흡착속도는 약 3시간 정도면 평형흡착량의 70%까지 흡착되지만 최종 흡착평형에 도달되는 시간은 약 8시간으로 관찰되었다. 프로피네브의 초기농도를 변화시켜 본 결과, 초기농도가 증가할수록 활성탄에 대한 평형흡착량이 증가하는 것으로 나타났다. 이 실험값들을 반응속도식에 적용하여 본 결과, 유사이차반응속도식이 유사일차반응속도식보다 일치도가 높았고, 평형흡착량은 실험값과 유사이차반응속도식에 의한 계산값이 오차율 10%이내에서 잘 맞는 것으로 나타났다. 평가된 활성화에너지값(6.55 kJ/mol)과 자유에너지값(-7.28 ~ -11.66 kJ/mol)으로부터 흡착공정이 물리흡착임을 알았다. 또한 흡착반응온도가 높아질수록 평형흡착량은 증가하고, 자유에너지값은 감소하는 경향을 보여 프로피네브의 흡착반응은 흡열반응의 특성을 가지며 온도가 올라갈수록 더 자발적으로 일어나는 것으로 판단되었다.

#### 참고문헌

1. Moon, S. M., Chemical Products Dictionary, Hakwon Publisher, 1987, pp.2311
2. Lee, J. J., and Yu, Y. H., "Adsorption Characteristics of BEAM by Granular Activated Carbon(II)," *J. of Kor. Soc. Environ. Eng.*, **20**(4), 509-518 (1998).
3. Ayranci, E., and Hoda, N., "Adsorption Kinetics and Isotherms of Pesticides onto Activated Carbon-cloth," *Chem.*, **60**, 1600-1607 (2005).
4. Ioannidou, O. A., Anastasia A. Zabaniotou, A. A., George G. Stavropoulos, G. G., Md. Azharul Islam, M. A., and Albanis, T. A., "Preparation of Activated Carbons from Agricultural Residues for Pesticide Adsorption," *Chem.*, **80**, 1328-1336 (2010).
5. Jusoh, A., Hartini, W. J. H., Ali, N., and Endut, A., "Study on the Removal of Pesticide in Agricultural Runoff by Granular Activated Carbon," *Biosour. Technol.*, **102**, 5312-5318 (2011).
6. Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., and Hameed, B. H., "Adsorption of Basic Dye on High-surface-area Activated Carbon Prepared from Coconut Husk," *J. Hazard. Mater.*, **154**, 337-346 (2008).
7. Fukukawa, B. H., "Activated Carbon Water Treatment Technology and Management," *Donghwa Technol.*, p.69 (2003).
8. Salman, J. M., and Hameed, B. H., "Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid and Carbofuran Pesticides onto Granular Activated Carbon," *Desalination*, **256**, 129-135 (2010).
9. Ayranci, E., and Hoda, N., "Adsorption of Bentazon and Propanil from Aqueous Solutions at the High Area Activated Carbon Cloth," *Chem.*, **57**, 755-762 (2004).
10. Bakouri, H. E., Usero, J., Morillo, J., Rojas, R., and Ouassini, A., "Drin Pesticides Removal from Aqueous Solutions Using Acid-treated Date Stones," *Bioresour. Technol.*, **100**, 2676-684 (2009).
11. Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., and Verstraete, W., "Removal of PCBs from Wastewater Using Fly Ash," *Chem.*, **53**(6), 655-665 (2003).
12. Jaycock, M. J., and Parfitt, G. D., Chemistry of Interfaces, *Ellis Horwood Ltd., Chichester*, 1981.
13. Sulak, M. T., Demirbas, E., and Kobya, M., "Removal of Astrazon Yellow 7GL from Aqueous Solutions by Adsorption onto Wheat Bran," *Bioresour. Technol.*, **98**, 2590-2598 (2007).
14. Baek, M. H., Choi, Y. J., Kim, Y. J., and Kim, D. S., "Fundamental Studies for the Adsorption Features of Malachite Green on Granular Activated Carbon," *J. of Kor. Soc. Water Quality*, **25**(3), 459-463 (2009).