

## 입상 활성탄에 의한 Quinoline Yellow의 흡착에 대한 평형, 동역학 및 열역학에 관한 연구

이종집\*

공주대학교 화학공학부  
331-717 충남 천안시 서북구 천안대로 1223-24

(2014년 1월 10일 접수; 2014년 3월 18일 수정본 접수; 2014년 3월 18일 채택)

### Study on Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic for Adsorption of Quinoline Yellow by Granular Activated Carbon

Jong-Jib Lee\*

School of Chemical Engineering, Kongju National University  
1223-24 Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungnam 331-717, Korea

(Received for review January 10, 2014; Revision received March 18, 2014; Accepted March 18, 2014)

#### 요약

본 연구에서는 입상 활성탄( $8 \times 30$  mesh,  $1,578 \text{ m}^2/\text{g}$ )을 사용하여 quinoline yellow 염료를 흡착하는데 필요한 흡착평형과 흡착동역학 및 열역학에 대하여 조사하였다. 등온흡착평형관계를 검토한 결과, 평가된 Langmuir 식의 상수( $R_L = 0.0730 \sim 0.0854$ )와 Freundlich 식의 상수( $1/n = 0.2077 \sim 0.2268$ )로부터 입상 활성탄에 의해 quinoline yellow를 적절하게 흡착처리 할 수 있음을 알았고, Temkin 식의 상수( $B = 15.759 \sim 21.014 \text{ J/mol}$ )와 Dubinin-Radushkevich 식의 상수( $E = 1.0508 \sim 1.1514 \text{ kJ/mol}$ )로부터 흡착공정이 물리흡착공정임을 알았다. 흡착공정에 대한 동역학적 해석을 통해 반응속도식의 적용결과는 유사이차 반응속도식이 유사일차반응속도식에 비해 일치도가 높은 것으로 나타났으며, 흡착공정은 입자내세공확산과 표면확산의 두단계로 진행됨을 알았다. 유사이차반응속도식을 적용한 열역학적 해석을 통해 평가된 엔탈피 변화값( $+35.03 \text{ kJ/mol}$ )과 활성화에너지값( $+35.137 \text{ kJ/mol}$ )으로부터 흡착공정이 흡열반응으로 진행됨을 알았다. 또한 엔트로피 변화값( $+134.38 \text{ J/mol K}$ )은 흡착공정의 무질서도가 증가한다는 것을 나타내었고, 온도가 올라갈수록 자유에너지값이 감소하는 경향을 보인 것은 활성탄에 대한 quinoline yellow의 흡착반응은 온도가 올라갈수록 자발성이 높아지는 것으로 판단되었다.

**주제어** : 퀴놀린 옐로우, 활성탄, 흡착, 염료흡착, 염료

**Abstract** : Batch adsorption studies were carried out for equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters for quinoline yellow adsorption by granular activated carbon ( $8 \times 30$  mesh,  $1,578 \text{ m}^2/\text{g}$ ) with varying the operating variables like initial concentration, contact time and temperature. Equilibrium adsorption data were fitted into Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms. From estimated Langmuir constant ( $R_L = 0.0730 \sim 0.0854$ ), Freundlich constant ( $1/n = 0.2077 \sim 0.2268$ ), this process could be employed as effective treatment for removal of quinoline yellow. From calculated Temkin constant ( $B = 15.759 \sim 21.014 \text{ J/mol}$ ) and Dubinin-Radushkevich constant ( $E = 1.0508 \sim 1.1514 \text{ kJ/mol}$ ), this adsorption process is physical adsorption. From kinetic experiments, the adsorption process were found to confirm to the pseudo second order model with  $r^2 > 0.99$  for all concentrations and temperatures. Thermodynamic parameters like activation energy, change of free energy, enthalpy, and entropy were also calculated to predict the nature adsorption. The activation energy value ( $+35.137 \text{ kJ/mol}$ ) and enthalpy change ( $35.03 \text{ kJ/mol}$ ) indicated endothermic nature of the adsorption process. Entropy change ( $+134.38 \text{ J/mol K}$ ) showed that increasing disorder in process. Free energy change found that the spontaneity of process increased with increasing adsorption temperature.

**Keywords** : Quinoline yellow, Activated carbon, Adsorption, Dye adsorption, Dye

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jjlee@kongju.ac.kr

doi: 10.7464/ksct.2014.20.1.035

pISSN 1598-9721 eISSN 2288-0690

http://cleantech.or.kr/ct/

#### 1. 서론

폐수 중에 포함된 염료는 환경에 대한 우려만큼이나 산업에 대해서도 심각한 문제이다. 염료는 섬유염색공정으로부터 방출되는 막대한 양의 착색된 유기폐기물이다. 현대적 합성염료

는 고안정성이기 때문에 전통적인 처리방법으로는 완전한 탈색과 유기물과 염료의 감소(분해)를 기대하기가 어렵다[1,2].

이에 대해 고체흡착제 표면에 폐수로부터 유해한 용해성 화학물질을 흡착하는 것은 폐수처리기술의 새로운 차원을 제시해 주었다. 흡착공정은 응집, 화학산화, 거품부상과 같은 방법보다 훨씬 다능하고 효과적인 면을 제시해 준다[3,4]. 흡착공정의 또 다른 이점은 광범위한 화합물을 분리해 내는 능력이 있다는 것과 함께 간편한 조작방법과 저렴하게 유기물과 무기물을 회수할 수 있는 용이성이다. 이러한 사실 때문에 흡착기술은 폐수처리에서 광범위하게 사용되고 있다[5,6].

수용성 quinoline yellow는 산성염료로 섬유, 피혁, 제지, 농업화학, 비료, 세제, 목재, 잉크, 식품 및 화장품 등의 착색에 사용되어 왔다[7]. 우리나라에서는 식용색소로 사용을 허가하고 있으나, 낮은 독성이라고는 해도 경구소비는 금지하고 있다. 특히 유아와 어린이에 대한 연구들은 quinoline yellow가 발암성이 있고 종양과 알리지를 일으킬 수도 있다고 한다[8-10].

이와 같이 유해작용이 있는 quinoline yellow의 흡착 제거에 대한 선행연구로는 Gupta et al.[11]이 bottomash와 de-oiled soya를 흡착제로 사용하여 quinoline yellow와 수용성 염료에 대한 흡착특성을 조사하여 pH, 흡착질의 농도, 체누금크기, 흡착제량, 접촉시간 및 온도 등의 영향에 대해 조사하였다. Lee and Lee[12]는 입상활성탄에 의한 quinoline yellow의 회분식 및 충전층 흡착연구를 통하여 입상활성탄의 흡착능은 산성 pH 영역과 흡착온도가 높아질수록 증가하였으며, 흡착평형은 Freundlich의 흡착등온식에 잘 맞는다는 사실을 밝혔고, 활성탄 충전층에서의 파과곡선에 대한 초기농도, 충전층의 높이, 유입 속도 등과 같은 설계변수의 영향을 조사하였다. Rameshrajaa et al.[13]은 사탕수수 플라이 애쉬와 입상활성탄에 의한 quinoline yellow 흡착을 통하여, pH, 흡착제의 양, 온도와 농도, 접촉시간 등의 조건을 최적화하였다. 흡착동력학데이터를 유사 이차반응식에 적용하여 잘 맞는다는 것을 알았고, 흡착평형은 실험값이 Redich-Peterson 등온식에 잘 맞으며, 흡착공정에 대한 엔트로피와 흡착열을 조사하여 흡열과정임을 밝혔다. 이와 같은 연구에도 불구하고 아직까지 저렴한 흡착제인 활성탄을 이용하여 quinoline yellow를 흡착제거에 관한 연구는 부족한 실정이다. 본 연구에서는 수처리 분야에서 일반적으로 가장 많이 사용되고 있는 입자크기인 8×30 mesh의 입상활성탄을 사용하여 quinoline yellow를 흡착하는 회분식 실험을 통하여 등온흡착평형관계를 규명하여 quinoline yellow의 흡착제거의 적합성을 평가하고자 하였다. 초기농도별 흡착속도실험으로부터 흡착과정에 대한 해석과 반응속도식의 일치여부를 고찰 해 보고, 온도별 흡착실험을 통하여 활성화에너지 및 흡착열, 엔트로피, 자유에너지 변화 등의 열역학 파라미터를 계산하여 흡착공정의 특성을 분석하였다

## 2. 실험

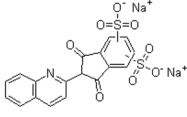
### 2.1. 흡착제와 염료

흡착제로 사용한 활성탄은 야자각을 원료로 하여 수증기활

**Table 1.** Physical properties of granular activated carbon

Properties	Unit	Value
Average particle size	mm	1.638
Specific surface area	m <sup>2</sup> /g	1,578
Density (at 25 °C)	g/mL	0.48-0.55
Iodine adsorption	mg/g	1,172
Methylene blue adsorption	mL/g	192
Ash	%	<10
Hardness	%	>90

**Table 2.** Identifications of quinoline yellow

Structure	M.W.	Color index	Oral rat LD <sub>50</sub>	Soubility in water (20 °C)	λ <sub>max</sub>
	477.38	Acid Yellow 3	2 g/kg	40 g/L	420 nm

성화법으로 제조한 DY Carbon 사의 8×30 mesh 크기의 입상 활성탄이다. 실험에 사용하기 전에 순수로 수회 세척한 후 건조기에서 105±1 °C에서 12시간 건조한 것을 필요한 양만큼 취한 후, 100 °C의 증류수로 2시간 동안 침지시키는 전처리과정을 거쳐서 사용하였다(이하 침지활성탄). 실험에 사용한 활성탄의 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다. Quinoline yellow (C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>NNa<sub>2</sub>O<sub>11</sub>S<sub>3</sub>)는 순도 95%의 Sigma Aldrich사의 특급시약을 그대로 사용하였다. Quinoline yellow의 특성을 Table 2에 요약하였다[14].

### 2.2. 회분식 흡착평형실험

회분식 흡착실험은 등온흡착평형, 초기농도별 흡착속도와 온도별 흡착속도 등에 대한 영향을 알아보기 위하여 실시하였다. 일정한 온도에서 100 mL 유리병에 50 mL의 quinoline yellow 용액과 침지활성탄을 넣고 왕복식 항온진탕기에서 100 rpm의 속도로 교반하였다. 평형에 도달하면 여과한 후 UV-Vis 분광기 (UV-1800, Shimadzu)에서 흡광도를 측정하여 quinoline yellow의 농도를 결정하였다. 등온흡착평형실험은 298, 308, 318 K의 세 가지 온도에서 각각 실행하였다. 10 mg/L의 quinoline yellow 용액 50 mL에 침지활성탄을 10~200 mg(건조기준질량) 범위에서 다르게 투입하여 24시간 항온진탕한 결과를 분석하였다. 초기농도별 흡착속도실험은 298 K에서 각각 100, 200, 300 mg/L의 quinoline yellow 용액 50 mL에 활성탄 100 mg을 넣고 평형에 도달할 때까지 진탕시켰다. 온도별 흡착속도실험은 298, 308 및 318 K에서 10 mg/L의 quinoline yellow 용액 50 mL에 활성탄 100 mg을 넣은 다음 진탕시켰다. 초기농도별 및 온도별 흡착속도실험에서는 흡착평형에 도달할 때까지 용액 중에 남아있는 미흡착 quinoline yellow의 농도를 1시간 간격으로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 등온흡착평형 해석

2.2에서 설명한 등온흡착평형실험을 통하여 얻은 흡착평형곡선은 Figure 1과 같다. 본 연구에서는 quinoline yellow의 흡착공정에 대한 성질과 메카니즘에 대한 정보를 얻기 위하여 실험값들을 Langmuir, Freundlich, Temkin 및 Dubinin-Radushkevich 흡착등온식에 적용하여 보았으며, 그 결과를 Table 3에 종합하여 나타냈다.

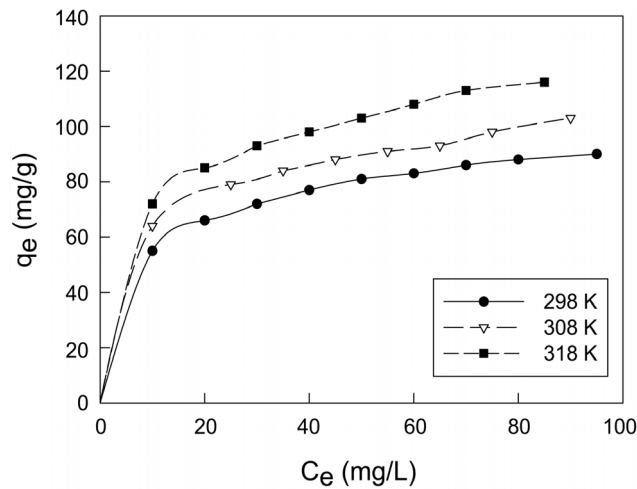


Figure 1. Equilibrium adsorption isotherm at different temperature for adsorption of quinoline yellow onto activated carbon.

Table 3. Langmuir, Freundlich, Temskin and Dubinin-Radushkevich isotherm constants for adsorption of quinoline yellow on activated carbon

Isotherms	Parameters	Temperature (K)		
		298	308	318
Langmuir	$Q_0$ (mg/g)	95.077	110.942	127.880
	$K_L$ (L/mg)	0.1170	0.0978	0.0971
	$R_L$	0.0730	0.0849	0.0854
	$r^2$	0.9989	0.9969	0.9980
Freundlich	$K_F$ (mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup>	33.899	39.910	42.799
	1/n	0.2080	0.2077	0.2268
	$r^2$	0.9965	0.9969	0.9992
Temkin	B (J/mol)	15.759	16.931	21.014
	$K_T$ (L/mg)	3.2884	4.1906	2.884
	$r^2$	0.9995	0.9935	0.9958
Dubinin-Radushkevich	$q_s$ (mg/g)	91.303	102.205	116.812
	$K_{ad} \times 10^7$ (mol/J) <sup>2</sup>	4.5280	3.7717	3.8106
	E (kJ/mol)	1.0508	1.1514	1.1454
	$r^2$	0.9788	0.9582	0.9609

#### 3.1.1. Langmuir 등온흡착식

Langmuir 등온흡착식은 흡착제의 표면은 균일하며, 흡착질이 흡착제 표면에 있는 한정된 숫자의 흡착부위에 단분자층을 형성하는 것에 의해 흡착이 일어난다고 가정하였으며 다음과 같은 직선식으로 나타낸다.

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

여기서  $q_e$ 는 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g),  $C_e$ 는 흡착질의 평형농도(mg/L),  $Q_0$ 와  $K_L$ 은 이론최대흡착용량과 흡착속도와 관련된 Langmuir 상수이다. Langmuir 식의 특징은 다음 식으로 정의되는 분리계수 또는 평형계수로 부르는 무차원 상수  $R_L$ 의 사용이다.

$$R_L = \frac{1}{1 + (1 + K_L C_0)} \quad (2)$$

만약  $0 < R_L < 1$ 이면 흡착처리공정이 적합하다는 것을 의미한다[15]. Table 3을 보면, 온도가 증가할수록 이론최대흡착용량,  $Q_0$ 는  $95.077 < 110.942 < 127.880$  mg/g으로 증가하였고,  $K_L$ 은  $0.1170 \sim 0.0971$  L/mg이었다.  $r^2$ 값이  $0.9969 \sim 0.9989$ 로 흡착 데이터가 Langmuir 식에 잘 맞는 것으로 나타났다.  $R_L$ 은  $0.0730 \sim 0.0854$ 로서 흡착공정이 적합하다는 것을 알 수 있었다.

#### 3.1.2. Freundlich 등온흡착식

Freundlich는 불균일한 흡착제의 표면에 다분자층으로 이루어진 비이상적인 흡착을 묘사한 경험식을 제시하였다.

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

두 식에서  $C_e$ 는 흡착질의 평형농도(mg/L),  $q_e$ 는 흡착제의 평형흡착량(mg/g)이고 Freundlich 상수인  $K_F$ 는 흡착제의 흡착용량,  $n$ 은 흡착강도를 나타낸다. Table 3을 보면 먼저,  $r^2$ 값이  $0.9965 \sim 0.9992$ 로 식에 대한 일치도가 높은 것을 알 수 있고, 흡착용량계수  $K_F$ 는 온도가 증가할수록  $33.899 < 39.910 < 42.799$  순으로 증가하였다. 흡착조작의 유효성을 판단할 수 있는 분리계수  $1/n$  값의 범위가  $0 < 1/n < 1$ 이라면 흡착조작이 적합하다는 것을 나타내며,  $0.1 < 1/n < 0.5$  범위에 있으면 더욱 효과적이라고 하였다[16]. 실험으로부터 계산한 분리계수( $1/n$ ) 값은  $0.2077 \sim 0.2268$ 로 아주 효과적인 흡착조작이 가능한 영역에 있음을 알 수 있었다.

#### 3.1.3. Temkin 등온흡착식

이 식은 자유흡착에너지가 표면덮임의 함수로 단순화된 흡착에 바탕을 두고 흡착제와 흡착질 사이의 상호작용을 계산에 고려하고 있다.

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (4)$$

여기서 B (= RT/b<sub>T</sub> J/mol)는 흡착열에 대응하는 상수이고, R은 기체상수(8.314 J/mol K), T는 절대온도(K), b<sub>T</sub>는 Temkin 등온 상수, K<sub>T</sub>는 최대결합에너지에 대응하는 평형결합상수(L/g)이다. Table 3을 보면 r<sup>2</sup>값이 0.9935~0.9995로 식에 대한 일치도가 높으며, B = 15.759~21.014 J/mol이다. B < 20 J/mol에 해당하므로 물리흡착공정인 것으로 판단된다[17].

### 3.1.4. Dubinin-Radushkevich 등온흡착식

Dubinin-Radushkevich식은 흡착에너지의 불균일도와 흡착제의 기공특성을 추론하기 위해 응용한다. 세공을 채우는 흡착기구를 산정한 반경침식으로 불균일한 표면에 Gaussian 분포를 가지는 흡착기구를 나타내며 다분자층 흡착특성을 가진다[18].

$$\ln q_e = \ln q_D - (K_{DR} \epsilon^2) \quad (5)$$

$$\epsilon = RT \ln \left[ 1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (6)$$

여기서 q<sub>D</sub>는 이론포화용량(mg/g), K<sub>DR</sub>은 흡착질 1몰당 평균 흡착자유에너지(mol<sup>2</sup>/J<sup>2</sup>), R은 기체상수(8.314 J/mol K), T는 절대온도(K)이다. 흡착에너지(kJ/mol)는 다음 식으로 계산할 수 있다.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (7)$$

Table 3에서 식에 대한 일치도는 r<sup>2</sup> = 0.9582~0.9788로 비교적 좋은 것으로 나타났다. 온도가 올라갈수록 q<sub>D</sub>가 91.303 < 102.205 < 116.812 mg/g으로 증가하는 경향을 나타내고 있다. 흡착에너지 값은 E = 1.0508~1.1514 kJ/mol을 나타냈는데, 이 값들은 앞선 연구에서 제시한 E < 8 kJ/mol에 해당하므로 물리흡착공정에 속한다고 할 수 있다[19].

## 3.2. 동력학적 해석

Figure 2에 298 K에서 실시한 농도별 흡착속도실험 결과를 나타냈다. 그 결과를 유사일차반응속도식(pseudo first order equation), 유사이차반응속도식(pseudo second order equation) 및 입자내부확산식(intraparticle diffusion equation)에 적용하여 활성탄에 대한 quinoline yellow의 흡착반응기구를 조사하였다.

### 3.2.1 반응속도식

유사일차와 유사이차반응속도식은 각각 다음과 같이 주어진다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (8)$$

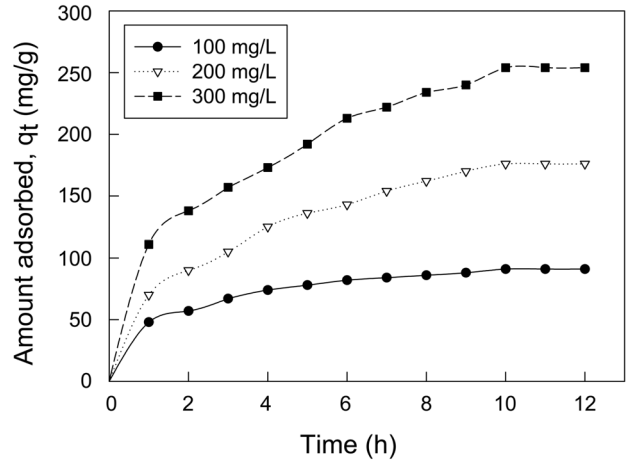


Figure 2. Effect of contact time and initial concentration on adsorption of quinoline yellow by activated carbon.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

여기서 q<sub>e</sub>와 q<sub>t</sub>는 각각 평형상태와 t시간에서 흡착된 quinoline yellow의 양(mg/g)이며, k<sub>1</sub>은 유사일차반응속도상수(1/h), k<sub>2</sub>는 유사이차반응속도상수(g/mg h)이다. q<sub>t</sub>는 시간당 흡착량으로 다음 식으로 계산할 수 있다.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) V}{W} \quad (10)$$

Figure 2의 실험값을 유사일차반응속도식에 적용한 결과는 Figure 3에, 유사이차반응속도식에 적용한 결과는 Figure 4에 각각 나타냈다. 이들 그래프로부터 속도식의 파라미터 값들을 계산한 결과는 Table 4와 같다. 속도식에 대한 일치도를 나타내는 r<sup>2</sup>값을 보면 유사일차반응속도식(0.9891~0.9975) < 유사이차반응속도식(0.9912~0.9989)으로 유사이차반응속도식의 적합도가 약간 더 높은 것을 알 수 있다.

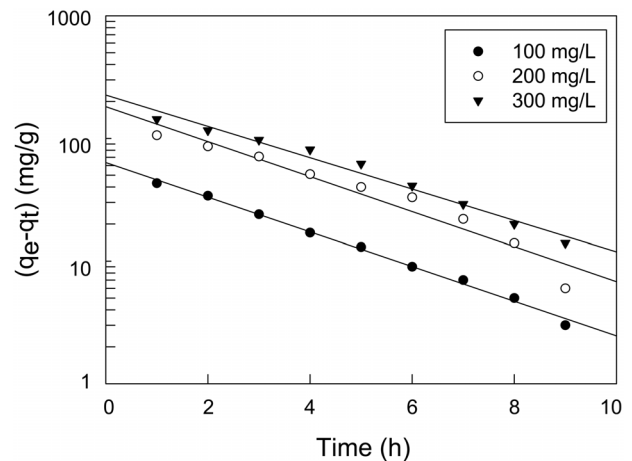
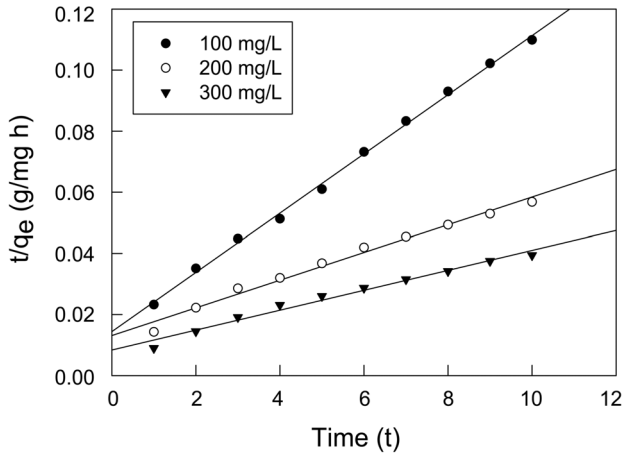
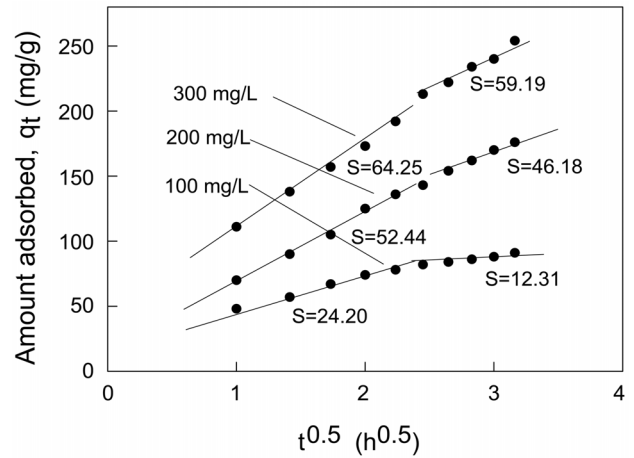


Figure 3. Pseudo first order kinetics plots for quinoline yellow adsorption onto activated carbon at different initial concentrations.



**Figure 4.** Pseudo second order kinetics plots for quinoline yellow adsorption onto activated carbon at different initial concentrations.



**Figure 5.** Intraparticle diffusion model plots for quinoline yellow adsorption onto activated carbon at different initial concentrations.

**Table 4.** Kinetic parameters for quinoline yellow adsorption onto activated carbon at different initial concentration (T = 298 K)

Initial concentration (mg/L)	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>
100	63.371	0.3250	0.9975	103.159	6.5296	0.9989
200	181.331	0.3285	0.9712	220.721	1.5647	0.9933
300	225.797	0.2944	0.9891	307.171	1.2698	0.9912

**Table 5.** Intraparticle diffusion parameters for quinoline yellow adsorption onto activated carbon at different initial concentration (T = 298 K)

Parameter	Initial concentration (mg/L)		
	100	200	300
k <sub>m</sub> (mg/g · h <sup>1/2</sup> )	19.664	49.885	66.902
C	31.321	21.091	43.091
r <sup>2</sup>	0.9849	0.9980	0.9982

### 3.2.2 입자내 확산식

흡착공정해석에는 통상적으로 유사일차반응속도식과 유사이차반응속도식이 사용되고 있으나, 이들은 흡착공정의 확산기구를 설명해주지 못한다. 따라서 흡착공정의 속도지배단계를 예측하기 위해 다음과 같은 입자내 확산 모델식을 사용하였다[20].

$$q_t = k_m t^{1/2} + C \quad (11)$$

여기서 k<sub>m</sub>은 입자내 확산속도상수(mg/g · h<sup>1/2</sup>)이며, t는 시간(h), C는 절편을 나타내는 상수로 경계층의 두께와 관련이 있는데 C 값이 커질수록 경계층의 영향이 커지는 것을 의미한다. Figure 5에 흡착온도에 따른 q<sub>t</sub>와 t<sup>1/2</sup>의 관계를 나타내었는데 그림을 보면 초기농도가 100, 200, 300 mg/L일 때, t<sup>1/2</sup> 값이 약 2.5일 때를 전후하여 기울기가 각각 24.20 → 12.31, 52.44 → 46.18, 64.25 → 59.19로 조금씩 달라지는 것이 나타난다. 입자내확산식을 적용하였을 때, 기울기(s)가 다른 3개의 직선이 나타난다면 첫 번째 구간은 경계층 확산, 두 번째 직선은 입자내 세공확산, 세 번째 구간은 흡착점에서의 표면확산으로 나누어진다. 본 실험의 결과는 미리 증류수로 침지한 활성탄을 사용하였기 때문에 경계층 확산의 단계가 크게 축소되어 거의 무시할 만한 수준이며, 입자내 세공확산과 표면확산의 두 단계로

진행되는 것으로 판단된다[21]. Table 5를 보면 본 실험에서의 k<sub>m</sub> 값은 quinoline yellow의 초기농도가 증가할수록 19.664 < 49.885 < 66.902로 커지는 결과를 나타냈는데 이것은 입상활성탄의 세공도(porosity)가 크고 초기농도 증가할수록 quinoline yellow의 운동이 활발해졌기 때문으로 해석된다[22].

### 3.3. 열역학적 해석

298, 308, 318 K에서 흡착속도실험을 수행하여 1시간 간격으로 흡착량을 조사한 결과는 Figure 6과 같다. 실험값을 유사이차반응속도식에 적용하여 각 반응온도에서의 평형흡착량과 속도상수를 계산한 결과는 Table 6과 같다.

#### 3.3.1. 활성화에너지 해석

유사이차반응속도상수(k<sub>2</sub>)는 다음과 같은 Arrhenius형 관계식에 의해 온도의 함수로 나타낼 수 있으며, 이 식에 의해 활성화 에너지를 구하는 것이 가능하다.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (12)$$

여기서 E<sub>a</sub>는 흡착반응의 Arrhenius 활성화에너지(kJ/mol), A는 Arrhenius 인자, R은 기체상수(8.314 J/mol K), T는 흡착조작 온도(K)이다. 식 (7)의 기울기, (E<sub>a</sub>/R)로부터 활성화에너지

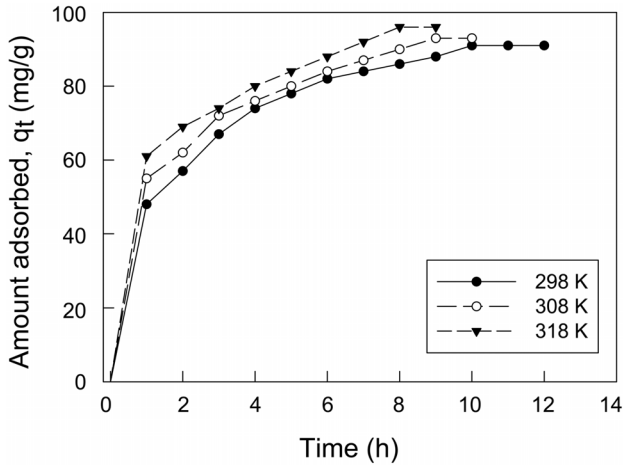


Figure 6. Effect of contact time and temperature on adsorption of quinoline yellow by activated carbon.

Table 6. Pseudo second kinetic model parameters for quinoline yellow adsorption onto activated carbon at different temperature (C<sub>0</sub> = 100 mg/L)

Temperature (K)	q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub> × 10 <sup>3</sup> (g/mg h)	r <sup>2</sup>
298	103.159	6.5296	0.9989
308	103.331	7.7130	0.9974
318	105.459	8.8072	0.9960

를 계산해 본 결과, 활성화에너지는 35.137 kJ/mol였다. 이 값으로부터 quinoline yellow의 흡착공정은 낮은 활성화 에너지를 갖는 물리흡착공정(5~40 kJ/mol)에 속하는 것임을 알 수 있었다[23].

### 3.3.2. 열역학파라미터의 해석

흡착공정의 열역학적 파라미터 값들은 그 공정의 자발성을 평가하여 실제적인 공정운전에 필요한 중요한 지표로 사용될 수 있는데, 엔탈피 변화(ΔH) 및 엔트로피 변화(ΔS) 자유에너지 변화(ΔG)와 같은 열역학적 파라미터들의 변화를 밝히는 것이 필요하다. 흡착과정의 엔트로피와 엔탈피는 다음과 같은 Van't Hoff 식으로부터 평가할 수 있다.

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} \quad (13)$$

자유에너지변화는 다음 식으로 구할 수 있다.

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (14)$$

여기서 K<sub>d</sub>는 다음 식으로 표현되는 온도 T에서의 분배계수이다.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (15)$$

Table 7. Thermodynamic parameters for quinoline yellow onto activated carbon

Temperature (K)	ln K <sub>d</sub>	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	E <sub>a</sub> (kJ/mol)
298	2.3136	35.03	-5.83	134.38	35.137
308	2.5867		-6.73		
318	3.1781		-8.53		

Table 8. Thermodynamic parameters for the of dyes adsorption onto in previous studies

Adsorbent	Adsorbate	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔG (kJ/mol)	Ref.
Wheat bran	Astrzon yellow	46.81	175.0	-17.80	[25]
Hen feather	crystal violet	46.73	182.0	-12.8	[26]
Hydrogel	malachite green	20.99	80.1	-2.52	[27]
Active carbon	methylene blue	19.50	75.2	-3.25	[28]
Ginger waste	malachite green	47.49	167.0	-1.52	[29]

식 (13)~(15)로부터 구한 열역학적 파라미터 값들은 Table 7에 종합하여 나타냈다. Gibbs 자유에너지변화는 온도가 298, 308, 318 K로 증가할수록 -5.83 > -6.73 > -8.53 kJ/mol 순으로 감소하였기 때문에 활성탄에 의한 quinoline yellow의 흡착공정은 온도가 올라갈수록 자발성이 더 높아진다는 것을 알 수 있었다. 또한 일반적인 물리흡착의 자유에너지변화영역인 -20~0 kJ/mol 범위에 속하기 때문에 이 흡착공정이 물리흡착공정으로 진행된다는 것을 다시 확인할 수 있었다[24].

Van't Hoff 식으로 구한 엔탈피 변화값은 +35.03 kJ/mol로 활성탄에 대한 quinoline yellow의 흡착공정이 흡열반응으로 진행됨을 알 수 있었다. 엔트로피 변화값이 양의 값인 +134.38 J/mol K을 갖는 것은 활성탄에 대한 quinoline yellow의 친화력이 좋아서 고액계면에서 무질서도가 증가하였다는 것을 나타낸다[25].

여러 가지 흡착제를 사용하여 염료를 흡착한 이전의 연구결과를 나타낸 Table 7을 통해 비교해 본 결과[26-30], 대체적으로 엔탈피 변화(+35.03 kJ/mol), 엔트로피 변화(+134.88 J/mol K)와 자유에너지 변화(-5.83~-8.53 kJ/mol)가 중간영역에 속함으로써, 활성탄을 사용한 quinoline yellow의 흡착공정이 반응의 수월성이나 자발성 및 염료와 흡착제 사이의 친화력측면에서 적용가능성이 충분한 것으로 판단되었다[30].

## 4. 결론

본 연구에서는 활성탄을 사용하여 quinoline yellow 염료를 흡착하는데 필요한 흡착평형과 흡착동역학에 대하여 조사하였다. 등온흡착평형관계로부터 구한 Langmuir 식과 Freundlich 식의 상수값의 범위가 각각 R<sub>L</sub> = 0.0730~0.0854, 1/n = 0.2077~0.2268로 나타났기 때문에 입상활성탄에 의한 quinoline yellow의 흡착조작이 폐수 중에 포함된 quinoline yellow를 흡착제거하는데 사용할 수 있는 적절한 처리방법이 될 수 있음을 알았고, 평가된 Temkin 식의 상수값, B = 15.759~21.014 J/mol과

Dubinín-Radushkevich 식의 상수값,  $E = 1.0508\text{--}1.1514$  kJ/mol로부터 흡착공정이 물리흡착공정임을 알았다. 흡착공정에 대한 동력학적 해석을 통해 반응속도식의 적용결과는 유사이차반응속도식이 유사일차반응속도식에 비해 일치도가 높은 것으로 나타났으며, 흡착공정은 경계층확산은 무시할 만한 수준으로 입자내세공확산과 표면확산의 두단계로 진행됨을 알았다. 유사이차반응속도식을 적용한 열역학적 해석을 통해 평가된 엔탈피 변화값(+35.03 kJ/mol)과 활성화에너지값(+35.137 kJ/mol)으로부터 흡착공정이 흡열반응 및 물리흡착과정으로 진행됨을 알았다. 또한 엔트로피 변화값(+134.38 J/mol K)은 흡착공정의 무질서도가 증가한다는 것을 나타내었고, 온도가 올라갈수록 자유에너지값이 감소하는 경향을 보인 것은 활성탄에 대한 quinoline yellow의 흡착반응은 온도가 올라갈수록 자발성이 높아지는 것으로 판단되었다.

## References

- Gupta, V. K., and Ali, I., "Removal of Endosulfan and Methoxychlor from Water on Carbon Slurry," *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 766-770 (2008).
- Gupta, V. K., Mittal, A., Krishnan, L., and Mittal, J., "Removal and Recovery of the Hazardous Azo Dye Acid Orange 7 through Adsorption over Waste Materials: Bottom Ash and De-oiled Soya," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 1446-1453 (2006).
- Benefield, L. D., Judkins, J. F., and Weand, B. L., "Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1982.
- Weber, W. J., *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, 1st ed., Wiley-Interscience, New York, 1972, pp.173-174.
- Suffet, I. H., and McGuire, M. J., *Activated Carbon Adsorption of Organics from Aqueous Phase*, Vol. 1, 1st ed., Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 1980, pp.1-11.
- Slejko, F. L., *Adsorption Technology: A Step-By-Step Approach to Process Valuation and Application*, 1st ed., Dekker, New York, 1985, pp.37-68.
- Coleman, M., *Cancer Risk After Medical Treatment*, 1st ed., Oxford Univ. Press, New York, 1991, pp.95-98.
- Korean Ministry of Food & Drug Safety, *Food Additives Code*, 1st ed., Dongwon Publisher, 2002, pp.182-212.
- Lu, F. C., Lavallee, A., "The Acute Toxicity of Some Synthetic Colours Used in Drugs and Foods," *Canad. Pharm. J.*, **97**, 30-38 (1964).
- Oettel, H., Froberg, H., Nothdurft, H., and Wilhelm, G., "Testing of Some Synthetic Dyes for their Suitability as Food Coloring Agents," *Arch. Toxikol.*, **21**, 9-29 (1965).
- Gupta, V. K., Mittal, A., and Gajbi, V., "Adsorption and Desorption Studies of a Water Soluble Dye, Quinoline Yellow, Using Waste Materials," *J. Colloid Interface*, **284**, 89-98 (2005).
- Lee, J. J., and Lee, C. Y., "Removal of Quinoline Yellow by Granular Activated Carbon," *Clean Technol.*, **16**(3), 206-212 (2010).
- Rameshrajaa, D., Srivastavaa, V. C., Kushwahab, J. P., and Malla, I. D., "Quinoline Adsorption onto Granular Activated Carbon and Bagasse Fly Ash," *Chem. Eng. J.*, **181-182**, 343-351 (2012).
- Budavari, S., *The Merck Index*, 11th ed., Merck & Co. Inc., 1983, p.1268.
- Weber, T. W., and Chakrabarti, R. K., "Pore and Solid Diffusion Kinetics in Fixed Bed Adsorption under Constant Pattern Conditions," *Ind. Chem. Eng. Fund.*, **5**, 212-223 (1996).
- 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).
- Sivakumar, P., and Palanisamy, P. N., "Adsorption Studies of Basic Red 29 by a Non Conventional Activated Carbon Prepared from Euphorbia Antiquorum L," *Int. J. Chem. Technol. Res.*, **1**(3), 502-510 (2009).
- Dubinín, M. M., Zaverina, E. D., and Radushkevich, L. V., "Sorption and Structure of Active Carbons," *J. Phy. Chem.*, **21**, 1351-1362 (1947).
- Monika, J., Garg, V., and Kadirvelu, K., "Chromium (VI) Removal from Aqueous Solution, Using Sunflower Stem Waste," *J. Hazard. Mater.*, **162**, 365-372 (2009).
- Kana, N., and Sundaram, M. M., "Kinetics and Mechanism of Removal on Methylene Blue by Adsorption on Various Carbons-a Comparative Study," *J. Dyes Pig.*, **51**, 25-40 (2001).
- Hameed, B., and El-Khaiary, M., "Kinetics and Equilibrium Studies of Malachite Green Adsorption on Rice Straw-derived Char," *J. Hazard. Mater.*, **153**, 701-708 (2008).
- Nethaji, S., Sivasamy, A., Thennarasu, G., and Saravanan, S., "Adsorption of Malachite Green Dye onto Activated Carbon Derived from Borassus Aethiopicum Flower Biomass," *J. Hazard. Mater.*, **181**, 271-280 (2010).
- Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meerem, P., and Verstraete, W., "Removal of PCBs from Wastewater Using Fly Ash," *Chemosphere*, **53**(6), 655-665.
- Jaycock, M. J., and Parfitt, G. D., *Chemistry of Interfaces*, 1st ed., Ellis Horwood Ltd., Chichester (1981), p.69.
- Sulak, M. T., Demirbas, E., and Kobya, M., "Removal of Astrazon Yellow 7GL from Aqueous Solutions by Adsorption onto Wheat Bran," *Biores. Technol.*, **98**, 2590-2598 (2007).
- Chakraborty, S., Chowdhury, S., and Saha, P. D., "Biosorption of Hazardous Textile Dyes from Aqueous Solutions by Hen Feathers: Batch and Column Studies," *Korean J. Chem. Eng.*, **29**, 1567-1576 (2012).
- Tang, H., Zhou, W., and Zhang, L., "Adsorption Isotherms and Kinetics Studies of Malachite Green on Chitin Hydrogels," *J. Hazard. Mater.*, **209**, 218-225 (2012).
- Wang, S., and Zhu, Z. H., "Effects of Acidic Treatment of Activated Carbons on Dye Adsorption" *Dyes. Pig.*, **75**, 306-314 (2007).
- Ahmad, R., and Kumar, R., "Adsorption Studies of Hazardous Malachite Green onto Treated Ginger Waste," *J. Environ. Manage.*, **91**, 1032-1038 (2010).
- Lee, J. J., "Study on Adsorption Kinetic of Amaranth Dye on Activated Carbon," *Clean Technol.*, **17**(2), 97-102 (2011).