

야자계 입상 활성탄에 의한 brilliant green의 흡착 특성 : 평형, 동역학 및 열역학 파라미터에 관한 연구

이종집*

공주대학교 화학공학부

31080 충청남도 천안시 서북구 천안대로 1223-24

(2019년 6월 12일 접수; 2019년 7월 1일 수정본 접수; 2019년 7월 2일 채택)

Adsorption Characteristics of Brilliant Green by Coconut Based Activated Carbon : Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameter Studies

Jong-Jib Lee*

Department of Chemical Engineering, Kongju National University,

1223-24 Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do, 31080, Korea

(Received for review June 12, 2019; Revision received July 1, 2019; Accepted July 2, 2019)

요 약

야자계 입상활성탄에 대한 Brilliant Green의 흡착 평형과 동역학 및 열역학 파라미터들을 다양한 초기농도(300 ~ 500 mg L⁻¹), 접촉시간(1 ~ 12 h) 및 흡착온도(303 ~ 323 K)를 변수로 하여 회분식 실험을 통하여 연구하였다. 흡착평형 값들은 Langmuir, Freundlich, Temkin, Harkins-Jura 및 Elovich 식으로 해석하였다. 그 결과는 Langmuir 식에 가장 잘 맞았으며, 평가된 Langmuir 무차원 분리계수 값($R_L = 0.018 \sim 0.040$)과 Freundlich 상수값($1/n = 0.176 \sim 0.206$)은 활성탄에 의한 Brilliant Green의 흡착이 효과적인 공정임을 보여주었다. Temkin 식에 의해 평가된 흡착열 관련상수($B = 12.43 \sim 17.15 \text{ J mol}^{-1}$)는 물리흡착에 해당하였다. Harkins-Jura 식에 의한 등온선 매개변수(A_{HJ})는 온도가 증가할수록 이종 기공 분포도 증가함을 나타내었고, Elovich 식에 의한 최대흡착용량은 실험값보다 매우 적은 것으로 나타났다. 흡착공정은 유사이차반응속도식에 더 잘 맞았으며, 흡착과정은 입자내 확산이 율속단계였다. 입자내 확산속도 상수는 초기 농도가 커질수록 염료의 운동이 활발해졌기 때문에 증가하였다. 그리고 초기농도가 커질수록 경계층의 영향이 커졌다. Gibbs 자유에너지(-3.46 ~ -11.35 kJ mol⁻¹), 엔탈피(18.63 kJ mol⁻¹) 및 활성화에너지(26.28 kJ mol⁻¹)는 흡착공정이 자발적이고, 흡열 및 물리흡착임을 나타냈다.

주제어 : 브릴리안트 그린, 염료 흡착, 흡착 평형, 흡착동역학, 열역학

Abstract : The adsorption equilibrium, kinetic, and thermodynamic parameters of brilliant green adsorbed by coconut based granular activated carbon were determined from various initial concentrations (300 ~ 500 mg L⁻¹), contact time (1 ~ 12 h), and adsorption temperature (303 ~ 323 K) through batch experiments. The equilibrium adsorption data were analyzed by Langmuir, Freundlich, Temkin, Harkins-Jura, and Elovich isotherm models. The estimated Langmuir dimensionless separation factor ($R_L = 0.018 \sim 0.040$) and Freundlich constant ($n^{-1} = 0.176 \sim 0.206$) show that adsorption of brilliant green by activated carbon is an effective treatment process. Adsorption heat constants ($B = 12.43 \sim 17.15 \text{ J mol}^{-1}$) estimated by the Temkin equation corresponded to physical adsorption. The isothermal parameter (A_{HJ}) by the Harkins-Jura equation showed that the heterogeneous pore distribution increased with increasing temperature. The maximum adsorption capacity by the Elovich equation was found to be much smaller than the experimental value. The adsorption process was best described by the pseudo second order model, and intraparticle diffusion was a rate limiting step in the adsorption process. The intraparticle diffusion rate constant increased because the dye activity increased with increases in the initial concentration. Also, as the initial concentration increased, the influence of the boundary layer also increased. Negative Gibbs free energy (-3.46 ~ -11.4 kJ mol⁻¹), positive enthalpy change (18.63 kJ mol⁻¹), and activation energy (26.28 kJ mol⁻¹) indicate respectively that the adsorption process is

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jjlee@kongju.ac.kr; Tel: +82-41-521-9357; Fax: +82-41-555-3353

doi: 10.7464/ksct.2019.25.3.198 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

spontaneous, endothermic, and physical adsorption.

Keywords : Brilliant green, Dye adsorption, Adsorption equilibrium, Kinetic, Thermodynamic

1. 서론

염료산업에서 배출되는 고도로 착색된 폐수는 환경오염을 일으키는 주요 원인 중의 하나이다. 염료는 화학적으로 안정한 구조를 가지고 있기 때문에 빛, 화학물질, 산화제와 열에 대한 저항성이 강하며, 생물학적 분해도도 낮기 때문에 탈색 처리하는 것은 매우 어려운 일이다. 또한 인간이나 동물에게 돌연변이와 암을 비롯하여 간과 뇌와 같은 중추신경계뿐만 아니라 신장과 같은 재생시스템에도 여러 가지 손상을 줄 수가 있다[1]. 섬유산업으로부터 배출되는 염료폐수는 고농도의 유출물이면서도 안정성이 매우 높은 현대적 합성염료를 포함하고 있기 때문에 제거하기가 어렵지만 흡착공정은 기존의 방법보다 훨씬 효율적으로 물속에서 잘 분해되지 않은 오염 물질을 제거해낼 수 있다고 알려져 있다. 흡착공정의 또 다른 이점은 광범위한 화합물을 간편한 조작방법으로 분리해 내는 능력이 있다는 것과 함께 비용이 적게 들어 경제적인 처리방법이라는 것이다. 이러한 사실 때문에 흡착기술은 폐수처리에서 광범위하게 사용되고 있다[2].

본 실험에서 사용한 brilliant green (BG)은 무취의 황록색 또는 녹색의 가루형태로 실크나 울, 면이나 가죽의 염색뿐만 아니라 생물학적 착색이나 수의학, 피부과학, 그리고 곰팡이나 균류, 장에 기생하는 기생충을 억제하기 위한 조류 먹이의 첨가제 등의 다양한 용도로 사용되고 있다[3]. 그러나 BG는 쥐에 대한 경구치사량이 313 mg kg⁻¹로 약간의 독성을 가지고 있으며[4], 설사와 구토, 메스꺼움 같은 증상을 일으키고, 숨이 가쁘거나 기침을 하는 등의 기도가상을 일으킨다. 또한 피부와 접촉해서 충혈과 고통을 동반한 염증을 일으키기도 한다. 게다가 BG는 열분해가 되었을 때 질소산화물이나 일산화탄소, 황산화물 같은 위험한 물질을 생성할 수도 있기 때문에 반드시 제거되어야 할 필요가 있다[5].

흡착제를 사용하여 BG를 흡착/제거한 선행 연구를 고찰해 보면 Nandi 등[6]은 kaolin의 입자크기분포와 BET, 그리고 X-ray를 사용한 분자구조에 대해 조사하고 BG를 흡착하기 위한 최적의 pH와 온도에 대해 조사하였다. Ghaedi 등[7]은 arcon으로부터 제조한 활성탄의 특성을 조사하고 이것을 사용하여 BG를 초기농도의 90%를 제거할 수 있으며, 유사이차반응속도식에 잘 맞고, 흡착평형관계는 Langmuir식이 성립한다고 발표했다. Rehman 등[8]은 적점토(red clay)로 BG를 제거하는 연구를 통하여 흡착평형은 Redlich-Peterson, Freundlich, Hansley식에 잘 맞았으며 최대흡착량은 125 mg g⁻¹이었고, 흡착동력학은 유사이차반응속도식으로 아주 잘 표현할 수 있다고 하였다. 최근의 연구로는 Salem 등[9]이 Polyaniline/silver nanocomposite을 사용하여 BG를 흡착하였는데, pH 12가 가장 효율적인 흡착영역이었으며, 흡착평형은 Langmuir와 Temkin식에 잘 맞았고, 흡착공정은 유사이차반응속도식과 입자내

확산식에 잘 맞는다고 보고하였다.

이와 같은 연구에도 불구하고 아직까지 저렴하고 범용적인 흡착제인 야자계 입상 활성탄을 이용한 BG를 흡착하는데 필요한 흡착평형, 동력학 파라미터를 규명하여 흡착공정을 해석한 연구는 부족하다. 이러한 점을 고려하여 본 연구에서는 수처리 분야에서 일반적으로 가장 많이 사용되고 있는 입자 크기인 8 × 30 mesh의 야자계 입상 활성탄을 사용하여 BG를 흡착하는 회분식 실험을 통해, 등온흡착평형관계를 규명하여 BG의 흡착처리 적합성을 평가하였으며, 초기농도별 흡착속도실험으로부터 흡착과정에 대한 해석과 반응속도식의 일치여부를 고찰해 보고, 활성화 에너지 및 흡착 엔탈피, 엔트로피, 자유에너지 변화 등의 열역학 파라미터를 분석하고 흡착특성을 파악하여 흡착공정에 대한 자료를 얻고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

본 실험에서는 흡착제로 (주)동양탄소에서 수증기활성화법으로 제조한 야자계 입상 활성탄을 사용하였으며 Table 1에 물리적 특성을 나타내었다. BG (C₂₇H₃₃N₂ · HO₄S)는 Sigma Aldrich사의 시약을 사용하였으며, 그 구조와 특성은 Table 2에 나타내었다[10]. BG 수용액은 증류수를 이용하여 1 g L⁻¹의 용액을 제조한 후 어두운 곳에 보관해 놓고 필요에 따라 희석해서 사용하였다. BG 용액의 농도는 자외선/가시광선 흡수분광계(UV-Visible spectrophotometer, Shimadzu, UV-1800)를 사용하여 고유 최대흡수파장 623 nm에서 분석하였다.

2.2. 회분식 흡착실험

등온 흡착실험은 200 mL 광구병에 초기농도 500 mg L⁻¹인 BG 용액 100 mL을 넣고 입상활성탄을 350~800 mg L⁻¹의 범위에서 100 mg L⁻¹ 단위로 각각 첨가하였다. 그 후 100 rpm의 왕복식 항온진탕기에서 온도는 303, 313, 323 K로 다르게 조절하며 24 h 동안 흡착한 다음, 용액을 여과하여 여액 중에 남아 있는 BG의 농도를 분석하였다. 흡착동력학 실험은 초기

Table 1. Physical properties of granular activated carbon

Properties	Unit	Value
Average particle size	mm	1.638
Specific surface area	m ² g ⁻¹	1.578
Density (at 25 °C)	g mL ⁻¹	0.48 ~ 0.55
Iodine adsorption value	mg g ⁻¹	1,172
Methylene blue adsorption value	mL g ⁻¹	192
Ash	%	< 10
Hardness	%	> 90

Table 2. Identification of brilliant green

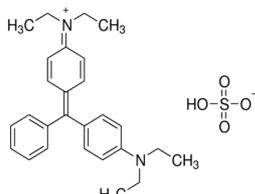
Structure	M. W.	Color index	CAS No.	Soubility	λ_{max}
	482.64 g mol ⁻¹	42040	633-03-4	100 g L ⁻¹ in Water	623 nm

Table 3. Langmuir, Freundlich, Temkin, Harkins-Jura and Elovich isotherm constants for adsorption of brilliant green on activated carbon

Isotherms	Parameters	Temperature (K)		
		303	313	323
Langmuir	Q_0 (mg g ⁻¹)	88.34	107.01	116.71
	K_L (L mg ⁻¹)	0.048	0.066	0.111
	R_L	0.040	0.029	0.018
	r^2	0.999	0.996	0.999
Freundlich	K_F (mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n}	31.62	36.33	41.60
	n^{-1}	0.176	0.197	0.206
	r^2	0.998	0.985	0.993
Temkin	B (J mol ⁻¹)	12.43	15.43	17.15
	K_T (L g ⁻¹)	3.145	3.548	5.032
	r^2	0.999	0.974	0.986
Harkins-Jura	A_{HJ}	13953	14678	15662
	A_{HJ}	7.4	6.5	5.9
	r^2	0.992	0.996	0.995
Elovich	K_E (L g ⁻¹)	5.338	3.789	5.874
	q_m (mg g ⁻¹)	15.12	20.49	22.33
	r^2	0.999	0.963	0.981

농도 300, 400, 500 mg L⁻¹의 BG 용액 100 mL가 담긴 각각의 광구병에 입상 활성탄 500 mg을 넣고 303 K, 100 rpm의 왕복식 항온진탕기에서 흡착시키면서 흡착평형이 이루어질 때까지 1 h 단위로 흡광도를 측정하였다. 열역학 파라미터를 구하기 위한 온도별 흡착속도실험은 초기농도 400 mg L⁻¹의 BG 용액 100 mL에 입상 활성탄 500 mg을 넣고 온도를 303, 313, 323 K로 다르게 한 왕복식 항온진탕기에서 100 rpm의 속도로 흡착시키면서 흡착평형이 이루어질 때까지 1 h 단위로 흡광도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 등온흡착평형 해석

등온흡착평형실험을 수행하여 BG의 흡착공정에 대한 성질과 정보를 얻기 위해 실험값들을 Langmuir, Freundlich, Temkin, Harkins-Jura 및 Elovich 식에 적용하였다. 각 모델식의 상수값들은 Table 3에 종합하여 정리하였다. 한편 흡착평형상태에서 활성탄에 흡착된 평형흡착량, q_e (mg g⁻¹)은 Equation (1)로 구한다.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

여기서 C_0 와 C_e (mg L⁻¹)는 각각 염료의 초기 및 평형 농도, V 는 염료 용액의 부피(L), W 는 흡착제의 질량(g)이다.

3.1.1. Langmuir 등온흡착식

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

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

여기서 q_e 는 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양(mg g⁻¹), C_e 는 흡착질의 평형농도(mg L⁻¹), Q_0 와 K_L 은 이론최대흡착용량과 흡착속도와 관련된 Langmuir 상수이다. Figure 1과 Table 3을 보면, 온도가 증가할수록 이론최대흡착용량, Q_0 는 각각 88.34, 107.01, 116.71 mg g⁻¹로 증가하였고, K_L 은 각각 0.048, 0.066, 0.111 L mg⁻¹이었다. 상관계수 r^2 값은 각각 0.999, 0.996, 0.999로 흡착데이터는 Langmuir 식에 가장 잘 맞았으며, 전체적으로는 Langmuir > Harkins-Jura > Freundlich > Temkin > Elovich 순으로 나타났다.

Langmuir 형 흡착공정의 특징은 등온선의 모양이 흡착에

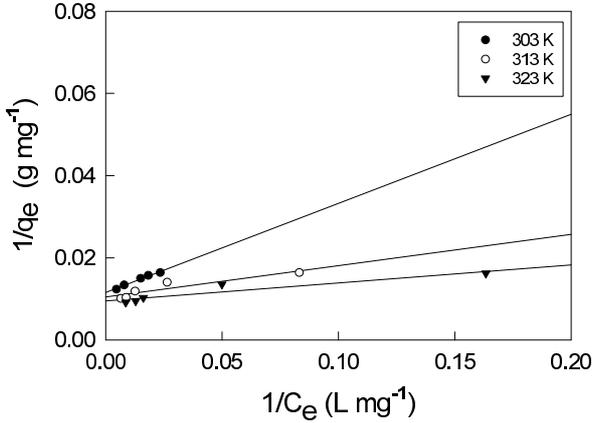


Figure 1. Langmuir adsorption isotherms of brilliant green on activated carbon.

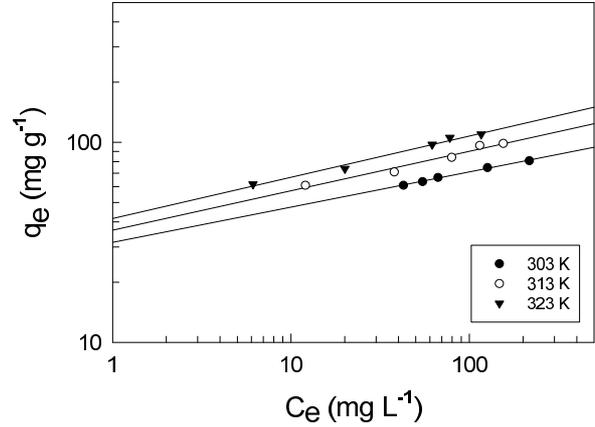


Figure 2. Freundlich adsorption isotherms of brilliant green on activated carbon.

적합(favourable)한지 부적합(unfavourable)한지 구분할 수 있는 분리계수, R_L 의 사용이다.

$$R_L = \frac{1}{1 + (K_L C_0)} \quad (3)$$

이때, $R_L = 0$ 은 비가역, $0 < R_L < 1$ 은 적합, $R_L = 1$ 이면 선형, $R_L > 1$ 은 부적합한 것으로 보고되어 있다[11]. 실험으로부터 얻어진 R_L 값은 303, 313, 323 K에서 각각 0.040, 0.029, 0.018로 입상 활성탄에 의한 BG의 흡착처리가 적절한 공정이라는 것을 알 수 있었다.

3.1.2. Freundlich 등온흡착식

Freundlich는 불균일한 흡착제의 표면에 다양한 흡착점과 다층흡착을 가정하고 있으며 다분자층으로 이루어진 비이상적인 흡착을 묘사한 경험식을 제시하였다.

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

위 식에서 C_e 는 흡착질의 평형농도(mg L^{-1}), q_e 는 흡착제의 평형흡착량(mg g^{-1})이고 K_F 는 흡착제의 흡착용량, n 은 흡착강도를 나타내는 Freundlich 상수이다. Figure 2와 Table 3을 보면 상관계수 r^2 값은 각각 0.998, 0.985, 0.993으로 입상 활성탄에 의한 BG의 흡착공정이 적합하다는 것을 알 수 있었다. 흡착용량계수 K_F 는 흡착제의 흡착능에 대한 척도로서 온도가 증가할수록 $7.98 < 12.26 < 13.54$ 순으로 증가하는 것을 알 수 있었다. 흡착조작의 적합성을 나타내는 분리계수($1/n$) 값은 각각 0.176, 0.197, 0.206으로 흡착이 잘 일어나서 특별히 우수한 흡착조작이 가능한 $n^{-1} = 0.1 \sim 0.5$ 에 속하는 것을 알 수 있었다[12].

3.1.3. Temkin 등온흡착식

이 식은 자유흡착에너지가 표면 덮임의 함수로 단순화된 흡착에 바탕을 두고 흡착제와 흡착질 사이의 상호작용을 계산에 고려하고 있으며[20], Equation (5)로 나타낸다.

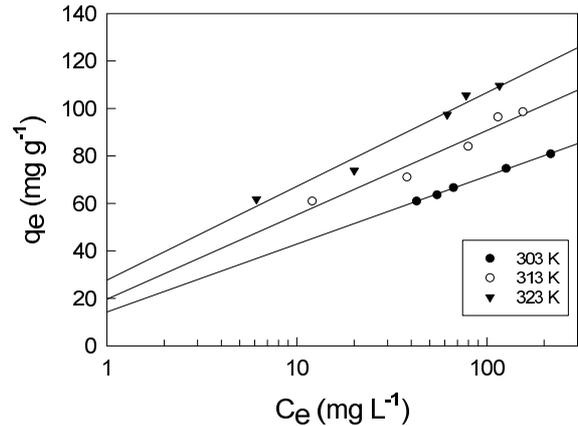


Figure 3. Temkin adsorption isotherms of brilliant green on activated carbon.

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

$$B = \frac{RT}{b_T} \quad (6)$$

여기서 q_e 는 흡착제의 평형흡착량(mg g^{-1}), B 는 흡착열에 대응하는 상수(J mol^{-1}), R 는 기체상수($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T 는 절대온도(K), b_T 는 Temkin 등온상수, K_T 는 최대결합에너지에 대응하는 평형결합상수(L g^{-1})이다. Figure 3과 Table 3에서 K_T 는 303, 313, 323 K에서 각각 3.145, 3.548, 5.032 L g^{-1} 로 온도가 증가할수록 증가하였고, r^2 은 각각 0.999, 0.974, 0.986이었다. 흡착열 관련 상수 B 는 흡착공정을 판별하는데 사용되는데, 계산된 실험 결과 값은 298, 308, 318 K에서 각각 12.43, 15.43, 17.15 J mol^{-1} 로 $B < 20 \text{ J mol}^{-1}$ 에 해당하는 물리 흡착공정임을 알 수 있었다[13].

3.1.4. Harkins-Jura 등온흡착식

Harkins-Jura 식은 이중 기공 분포의 존재로 다층 흡착의 가능성을 가정하고 있으며, Equation (7)로 나타낸다.

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B_{HJ}}{A_{HJ}} - \frac{\log C_e}{A_{HJ}} \quad (7)$$

여기서 q_e 는 흡착제의 평형흡착량(mg g^{-1}), A_{HJ} 는 Harkins-Jura 등온선 매개 변수이고, B_{HJ} 는 등온선 상수이다[22,23]. Table 3에서 A_{HJ} 는 303, 313, 323 K에서 각각 13953, 14678, 15662로 온도가 증가할수록 이중 기공 분포도 증가함을 나타내었고 하였고, Figure 4에서 기울기가 1개의 직선으로 나타난 것은 분자들이 저농도의 수용액으로부터 흡착될 때 고체표면에 평행한 배향을 취하기 때문인 것으로 판단된다[14].

3.1.5. Elovich 등온흡착식

Elovich 모델은 흡착 부위가 흡착에 따라 기하급수적으로 증가한다고 가정하는 운동 동역학 원리를 기반으로 한다. 이는 다층 흡착을 의미하며, Equation (8)로 나타낸다[25].

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e e^{-\frac{q_e}{q_m}} \quad (8)$$

Elovich 모델 식을 선형으로 바꾸면 Equation (9)로 나타낼 수 있다.

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \ln(K_E q_m) - \frac{q_e}{q_m} \quad (9)$$

q_e 는 흡착제의 평형흡착량(mg g^{-1}), K_E 는 Elovich 평형 상수(L g^{-1}), q_m 은 Elovich 최대 흡착 용량(mg g^{-1})이다[26,27]. Figure 5와 Table 3에서 K_E 는 303, 313, 323 K에서 각각 5.338, 3.789, 5.874 L g^{-1} 으로 나타났고, 최대흡착용량 q_m 은 각각 15.12, 20.49, 22.33으로 온도가 증가할수록 증가하였다. r^2 은 각각 0.999, 0.963, 0.981이었다. 그런데 상관계수는 잘 맞지만 식으로부터 계산된 최대흡착용량은 실험값보다 매우 적은 것으로 나타났다. 이것은 흡착부위에 지수적인 덮임을 가정하였으나 실제로는 다층흡착이 일어났다고 보기 어렵다는 것을 의미한다[15]. 따라서 Elovich 모델로는 BG의 등온흡착을 설명하기가 어렵다고 판단하였다.

3.2. 동력학적 해석

3.2.1 반응속도식

입상활성탄에 대한 BG의 흡착 결과를 유사일차반응속도식(pseudo first order kinetics model)과 유사이차반응속도식(pseudo second order kinetics model)에 적용하여 흡착과정을

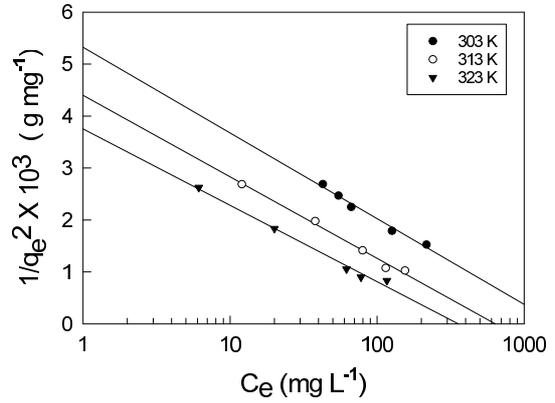


Figure 4. Harkins-Jura adsorption isotherms of brilliant green on activated carbon.

속도론적으로 조사하였다. 유사일차와 유사이차 반응속도식은 각각 Equation (8)과 Equation (9)와 같다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (10)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (11)$$

여기서 q_e 와 q_t 는 각각 평형상태와 t 시간에서 흡착된 BG의 양(mg g^{-1})이며, k_1 은 유사일차반응속도상수(h^{-1}), k_2 는 유사이차반응속도상수($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$)이다. q_t 는 시간당 흡착량으로 다음 식으로 계산할 수 있다.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{W} \quad (12)$$

농도별 흡착속도실험 결과를 유사일차반응속도식과 유사이차반응속도식에 적용한 결과는 Figure 6와 7에 각각 나타냈으며, 속도식의 파라미터 값들을 계산한 결과는 Table 4와 같다. 반응속도식에 대한 일치도는 r^2 값을 보면 유사일차반응속도식(0.953~0.977) < 유사이차반응속도식(0.999)로 입상 활성탄에 의한 BG의 흡착공정은 유사이차반응속도식에 더 잘 따르는 것을 알 수 있었다. 두 반응속도식 모두 계산된 평형흡착량은 농도가 증가할수록 증가하였기 때문에 초기농도가 증가하더라도 흡착이 적절하게 이루어질 수 있음을 알았다[16].

3.2.2 입자내 확산식

흡착공정의 확산기구를 해석하여 흡착속도지배단계를 조사하기 위해 다음과 같은 입자 내 확산 모델식을 사용하였다.

Table 4. Kinetic parameters for brilliant green adsorption on activated carbon at different initial concentrations at 303 K

Initial concentration (mg L^{-1})	Pseudo first order kinetic model			Pseudo second order kinetic model		
	q_e (mg g^{-1})	k_1 (h)	r^2	q_e (mg g^{-1})	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$)	r^2
300	23.684	0.3099	0.964	58.140	0.0235	0.999
400	37.511	0.3204	0.977	80.645	0.0151	0.999
500	41.976	0.3526	0.953	92.166	0.0159	0.999

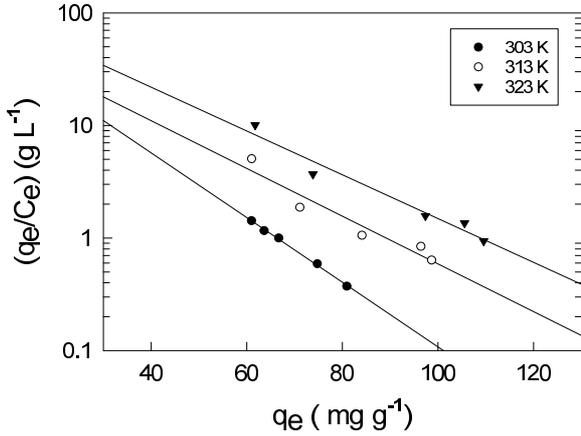


Figure 5. Elovich adsorption isotherms of brilliant green on activated carbon.

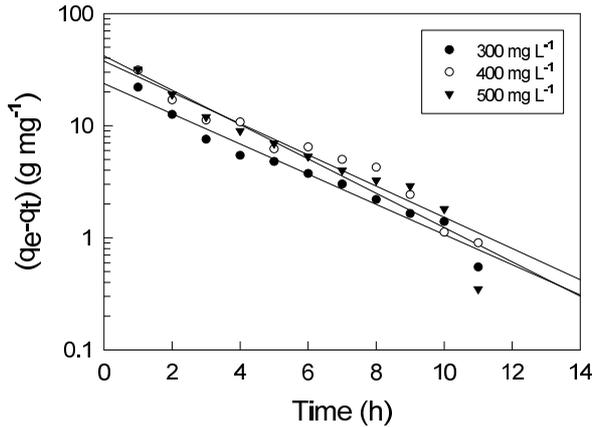


Figure 6. Effect of concentration on pseudo first order kinetics of brilliant green adsorption on activated carbon.

$$q_t = k_m t^{1/2} + C \quad (13)$$

여기서 k_m 은 입자 내 확산속도상수($\text{mg g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)이며, C 는 상수이다. Figure 8을 보면 초기농도가 300, 400, 500 mg L^{-1} 에서 모두 기울기가 다른 2개의 직선으로 나타났다. 통상적으로 원점을 통과하지 않는 2개의 직선으로 나타나는 경우는 ① 경계층 확산 ② 입자 내 확산으로 구분한다. 본 실험 결과와 같이 경계층확산을 나타내는 첫 번째 직선의 기울기보다 입자 내 확산을 나타내는 두 번째 직선의 기울기가 작게 나타나는 경우에는 입자 내 확산이 율속인 경우로 알려져 있다[17]. Table 5를 보면 본 실험에서의 k_m 값은 BG 염료의 초기농도가 증가할수록 $7.341 < 10.504 < 10.901$ 로 커지는데 이것은 입상활성탄의 세공도(porosity)가 크고 초기농도가 증가할수록 BG의 운동이 활발해졌기 때문으로 해석된다[18]. 한편 C 값은 경계층의 두께와 관련이 있는데, 초기농도가 커질수록 $31.938 < 42.484 < 53.149$ 순으로 커져서 경계층의 영향도 커지는 것을 알 수 있었다[19].

Table 5. Intraparticle diffusion parameters for brilliant green dye adsorption on activated carbon at different concentrations at 303 K

Parameter	Initial concentration (mg L^{-1})		
	300	400	500
k_m	7.341	10.504	10.901
C	31.938	42.484	53.149
r^2	0.912	0.926	0.928

3.3. 열역학적 해석

3.3.1. 활성화 에너지

입상 활성탄에 대한 BG의 온도별 흡착실험을 실시한 데이터를 유사일차 및 유사이차 속도식에 적용하여 그 결과를 Table 6에 나타내었다. 유사일차반응과 유사 이차반응 속도식은 온도가 증가할수록 평형흡착량도 증가하여 온도 증가에 의해 효과적인 흡착이 가능함을 알았다. 식에 대한 적합도 (r^2)를 보면 유사일차반응은 0.977~0.989이고, 유사이차반응은 0.999 이었다. 이를 통해 본 실험의 흡착공정은 유사이차반응속도에 더 잘 따르는 것을 알 수 있었다.

활성화 에너지는 유사이차반응속도상수 k_2 를 이용하여 온도 함수인 Arrhenius형 관계식으로 계산할 수 있다.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (14)$$

Equation (14)에서 E_a 는 흡착반응의 Arrhenius 활성화 에너지(kJ mol^{-1}), A 는 Arrhenius 인자, R 은 기체상수($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T 는 흡착 조작 온도(K)이다. 이 식의 기울기 E_a/R 로부터 활성화 에너지를 구할 수 있으며 그 결과값은 Table 7에 나타낸 것과 같이 $26.28 \text{ kJ mol}^{-1}$ 이었다. 이 값은 BG의 흡착공정이 물리흡착($E_a = 5 \sim 40 \text{ kJ mol}^{-1}$)의 특성을 가진다는 것을 알 수 있었다[20].

자유에너지변화(ΔG), 엔탈피변화(ΔH) 및 엔트로피 변화(ΔS)와 같은 열역학적 파라미터들은 흡착공정의 자발성을

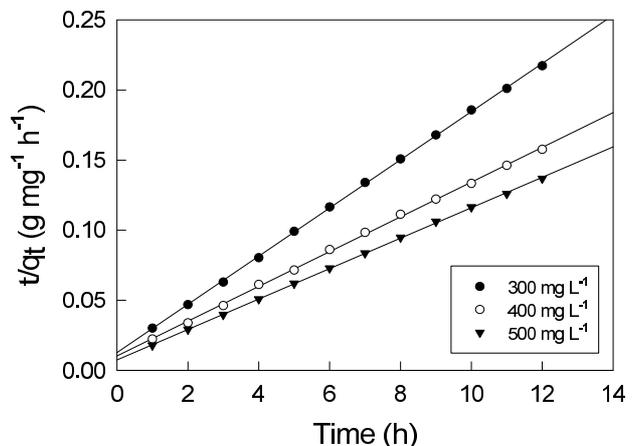


Figure 7. Effect of concentration on pseudo second order kinetics of brilliant green adsorption on activated carbon.

Table 6. Kinetic parameters for brilliant green adsorption on activated carbon at different temperature and $C_0=400 \text{ mg L}^{-1}$

Initial temperature (K)	Pseudo first order kinetic model			Pseudo second order kinetic model		
	q_e (mg g^{-1})	k_1 (h)	r^2	q_e (mg g^{-1})	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	r^2
303	37.512	0.320	0.977	80.645	0.0151	0.999
313	44.255	0.417	0.989	81.833	0.0164	0.999
323	69.701	0.800	0.978	84.034	0.0289	0.999

Table 7. Thermodynamic parameters for brilliant green adsorption on activated carbon

Temperature (K)	K_d	E_a (kJ mol^{-1})	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔG (kJ mol^{-1})	ΔS ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
303	4.08	26.28	18.63	-3.46	72.91
313	5.01			-4.19	
323	68.53			-11.35	

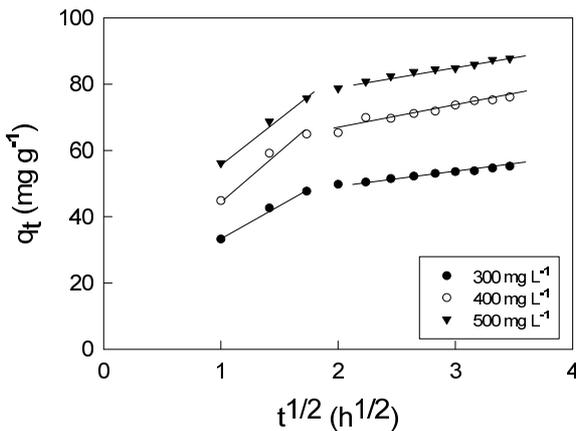


Figure 8. Effect of concentration on intraparticle diffusion model of brilliant green adsorption on activated carbon.

평가하여 실제적인 공정운전에 필요한 중요한 지표로 사용된다. 흡착과정의 Gibbs 자유에너지변화는 다음 식으로 구할 수 있다.

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (15)$$

여기서 K_d 는 특정 온도에서의 분배계수이다.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (16)$$

엔트로피와 엔탈피는 다음과 같은 Van't Hoff 식으로부터 평가하였다.

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} \quad (17)$$

온도별 흡착속도 실험결과값을 이용하여 Equation (15)~(17)로부터 열역학적 파라미터 값들은 구하여 Table 7에 나타냈다. 분배계수, K_d 값은 온도가 증가할수록 $4.08 < 5.01 < 68.53$ 으로 증가하여 온도가 올라갈수록 분리효과가 커진다는

것을 알 수 있었고, Gibbs 자유에너지 변화는 온도가 올라갈수록 $-3.46 > -4.19 > -11.35 \text{ kJ mol}^{-1}$ 로 감소하였기 때문에 입상활성탄에 의한 흡착공정은 온도가 증가할수록 자발성이 더욱 높아지는 것으로 판단되었다. 한편 본 실험에서 Gibbs 자유에너지 변화는 $-20 \sim 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 범위 안에 있기 때문에 이 흡착공정은 물리흡착으로 진행된다는 것을 알 수 있었다[21].

엔트로피 변화($72.91 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)는 양의 값을 가지므로 흡착공정의 무질서도가 증가하는 것으로 나타났다. 그 이유는 흡착이 일어나는 동안 BG의 주변에 고정되어 있던 물 분자들이 용액 중으로 방출됨으로써 고액계면에서의 무질서도가 증가하기 때문으로 판단되었다[22]. 엔탈피 변화는 $18.63 \text{ kJ mol}^{-1}$ 로 양의 값을 가지므로 입상 활성탄에 대한 BG 염료의 흡착공정은 흡열반응으로 진행된다는 것을 알았다.

4. 결론

본 연구에서는 입상 활성탄에 의한 BG의 흡착을 통하여 흡착 평형, 동역학 및 열역학 파라미터를 연구하였고 다음과 같은 결과를 얻었다. 등온흡착 평형관계를 검토한 결과 Langmuir > Harkins-Jura > Freundlich > Temkin > Elovich 순으로 일치하였으며, Langmuir R_L 값과 Freundlich 식의 $1/n$ 값으로부터 입상 활성탄에 의한 BG의 흡착공정은 적절한 처리 방법이 될 수 있다는 것을 알았고, Temkin 식의 흡착열관련 상수($B = 12.43 \sim 17.15$)로부터 물리흡착 공정임을 확인하였다. 동력학적 해석을 통해 흡착공정에 대해서 반응속도식을 적용한 결과, 유사일차반응속도식이 유사일차반응속도식에 비해 흡착공정에 대한 일치도가 높은 것으로 나타났다. 또한 활성탄에 대한 BG의 흡착과정은 입자내 확산이 율속단계이며, 초기농도가 증가할수록 BG 염료의 운동이 활발해졌다는 것을 알 수 있었다. 열역학적 해석을 통해 Gibbs 자유 에너지 변화는 온도가 증가할수록 감소하였기 때문에 온도가 올라갈수록 오히려 자발성은 높아졌으며, 엔탈피 변화값($18.63 \text{ kJ mol}^{-1}$)로부터 흡착공정이 흡열반응으로 진행됨을 알 수 있었

다. 또한 활성화 에너지값($26.28 \text{ kJ mol}^{-1}$)과 Gibbs 자유 에너지 변화값으로부터 입상활성탄에 대한 BG의 흡착공정은 물리흡착임을 알 수 있었다.

References

- Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Radhika, M., Vennilamani, N., and Pattabhi, S., "Utilization of Various Agricultural Wastes for Activated Carbon Preparation and Application for the Removal of Dyes and Metal Ions from Aqueous Solutions", *Bioresour. Technol.*, **87**, 129-132 (2003).
- Gupta, V. K., and Ali, I., "Removal of Endosulfan and Methoxychlor from Water on Carbon Slurry", *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 766-770 (2008).
- Mane, V. S., Mall, I. D., and Shrivastava, V. C., "Kinetic and Equilibrium Isotherm Studies for the Adsorptive Removal of Brilliant Green Dye from Aqueous Solution by Rice Husk Ash", *J. Environ. Manage.*, **84**, 390-400 (2007).
- LabChem Inc., "Brilliant Green Safety Data Sheet," (2017).
- Mittal, A., Kaur, D., and Mittal, J., "Applicability of Waste Materials—Bottom Ash and Deoiled Soya—as Adsorbents for the Removal and Recovery of a Hazardous Dye, Brilliant Green", *J. Colloid Interf. Sci.*, **326**, 8-17 (2008).
- Nandi, B., Goswami, K. A., and Purkait, M. K., "Adsorption Characteristics of Brilliant Green Dye on Kaolin", *J. Hazard. Mater.*, **161**, 387-395 (2009).
- Ghaedi, M., Hossainian, H., Montazerzohori, M., Shokrollahi, A., Shojaipour, F., Soyylak, M., and Purkait, M. K., "Novel Acorn based Adsorbent for the Removal of Brilliant Green", *Desalin.*, **281**, 226-233 (2011).
- Rehman, M. S. U., Munir, M., Ashfaq, M., Rashid, N., Nazar, M. F., Danish, M., and Han, J. I., "Adsorption of Brilliant Green Dye from Aqueous Solution onto Red Clay," *Chem. Eng. J.*, **228**, 54-62 (2013).
- Salem, M. A., Elsharkawy, R. G., and Hablas, M. F., "Adsorption of Brilliant Green Dye by Polyaniline/Silver Nanocomposite: Kinetic, Equilibrium, and Thermodynamic Studies," *Eur. Polym. J.*, **75**, 577-590 (2016).
- Wikipedia, "Brilliant Green Dye", <https://en.wikipedia.org>. (accessed Jun. 2019).
- Nandi, B., Goswami, K. A., and Purkait, M. K., "Adsorption Characteristics of Brilliant Green Dye on Kaolin", *J. Hazard. Mater.*, **161**, 387-395 (2009).
- Ghaedi, M., Hossainian, H., Montazerzohori, M., Shokrollahi, A., Shojaipour, F., Soyylak, M., and Purkait, M. K., "Novel Acorn based Adsorbent for the Removal of Brilliant Green", *Desalin.*, **281**, 226-233 (2011).
- P. Sivakumar and P. N. Palanisamy, Adsorption studies of Basic Red 29 by a non conventional activated carbon prepared from Euphorbia Antiquorum L, *Int. J. Chem. Technol. Res.*, **1**, 502-510 (2009).
- Shanavas, S., Kunju, A. S., Varghese, H. T., and Panicker, C. Y., "Comparison of Langmuir and Harkins-Jura Adsorption Isotherms for the Determination of Surface Area of Solids", *Oriental J. Chem.*, **27**, 245-252 (2011).
- Hamdaui, O., and Naffrechoux, E., "Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon", *J. Hazard. Mater.*, **147**, 381-394 (2007).
- Lee, J. J., "Study on Isotherm, Kinetic, Thermodynamic Parameter for Adsorption of Methyl Green Using Activated Carbon", *Appl. Chem. Eng.*, **30**, 190-197 (2019).
- Grecel, O., Ozcan, A., Ozcanand, A. S., and Grecel, H. F., "Preparation of Activated Carbon from a Renewable Bio-Plant of Euphorbia Rigidia by H₂SO₄ Activation and Its Adsorption Behavior in Aqueous Solutions", *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 4843-4852 (2007).
- 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).
- Önal, Y., BaŞar, C. A., Eren, D., Önalzdemir, Ç. S., and Depci, T., "Adsorption Kinetics of Malachite Green onto Activated Carbon Prepared from Tunçbilek Lignite", *J. Hazard. Mater.*, **B128**, 150-157 (2006).
- Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., and Verstraete, W., "Removal of PCBs from Wastewater Using Fly Ash", *Chemosphere*, **53**, 655-665 (2003).
- Bayramoglu, G., and Arica, M. Y., "Adsorption of Congo Red Dye by Native Amine and Carboxyl Modified Biomass of Funalia Trogii: Isotherms, Kinetics and Thermodynamics Mechanisms", *Korean J. Chem. Eng.*, **35**, 1303-1311 (2018).
- Hasani, S., Ardejani, F. D., and Olya, M. E., "Equilibrium and Kinetic Studies of Azo Dye (Basic Red 18) Adsorption onto Montmorillonite: Numerical Simulation and Laboratory Experiments" *Korean J. Chem. Eng.*, **34**, 2265-2274 (2017).