

활성탄에 의한 Acid Black과 Quinoline Yellow의 흡착특성 및 파라미터

이경호¹, 황은진¹, 백우승¹, 이종집^{2,*}, 동종인^{1,*}

¹서울시립대학교 환경공학부

02504 서울특별시 동대문구 서울시립대로 163

²공주대학교 화학공학부

31080 충청남도 천안시 서북구 천안대로 1223-24

(2020년 8월 28일 접수; 2020년 9월 11일 수정본 접수; 2020년 9월 14일 채택)

Adsorption Characteristics and Parameters of Acid Black and Quinoline Yellow by Activated Carbon

Kyung Ho Yi¹, Eun Jin Hwang¹, Woo Seung Baek¹, Jong-Jib Lee^{2,*}, and Jong-In Dong^{1,*}

¹Department of Environmental Engineering, University of Seoul

163 University of Seoul-daero, Dodaemoon-gu, Seoul Metropolitan City 02504, Korea

²Department of Chemical Engineering, Kongju National University,

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

(Received for review August 28, 2020; Revision received September 11, 2020; Accepted September 14, 2020)

요 약

활성탄에 의한 Acid black (AB)과 Quinoline yellow (QY)의 등온흡착과 속도실험을 염료의 초기농도, 접촉 시간, 온도 및 pH를 흡착변수로 수행하여 등온흡착과 동력학적, 열역학적 파라미터에 대해 조사하였다. 흡착평형자료는 Freundlich 등온흡착식에 잘 맞았으며, 계산된 Freundlich 분리계수 값으로부터 활성탄이 AB와 QY를 효과적으로 제거할 수 있다는 것을 알았다. 속도실험 데이터는 흡착공정은 유사 이차 반응속도식이 오차율 10% 이내로 잘 맞았다. 입자 내 확산식에 대한 결과는 두단계의 직선으로 구분되었다. 입자내 확산을 나타내는 두 번째 직선의 기울기가 경계층 확산의 기울기보다 작아서 입자 내 확산이 속도지배단계인 것을 확인하였다. 열역학 실험으로부터 AB와 QY의 활성화 에너지는 각각 $19.87 \text{ kJ mol}^{-1}$, $14.17 \text{ kJ mol}^{-1}$ 였고 물리흡착과정($5 \sim 40 \text{ kJ mol}^{-1}$)에 해당하였다. 활성탄에 의한 AB와 QY의 흡착반응의 자유에너지 변화는 298 ~ 318 K 범위에서 모두 음의 수치를 나타냈기 때문에 흡착반응이 자발적이었으며 온도가 증가할수록 자유에너지 값이 감소하였기 때문에 자발성이 더 높아졌다. pH 변화실험 결과, 활성탄에 의한 AB와 QY는 해리하여 발생한 음이온의 영향으로 pH 3에서 가장 높은 흡착제거율을 나타냈으며, 흡착메카니즘은 정전기적 인력이었다.

주제어 : Acid black, Quinoline yellow, 염료 흡착, 흡착동력학, 열역학

Abstract : The isothermal adsorption, dynamic, and thermodynamic parameters of Acid black (AB) and Quinoline yellow (QY) adsorption by activated carbon were investigated using the initial concentration, contact time, temperature, and pH of the dyes as adsorption parameters. The adsorption equilibrium data fits the Freundlich isothermal adsorption model, and the calculated Freundlich separation factor values found that activated carbon can effectively remove AB and QY. Comparing the kinetic data showed that the pseudo second order model was within 10% error in the adsorption process. The intraparticle diffusion equation results were divided into two straight lines. Since the slope of the intraparticle diffusion line was smaller than the slope of the boundary layer diffusion line, it was confirmed that intraparticle diffusion was the rate-controlling step. The thermodynamic experiments indicated that the activation energies of AB and QY were $19.87 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $14.17 \text{ kJ mol}^{-1}$, which corresponded with the physical adsorption process ($5 \sim 40 \text{ kJ mol}^{-1}$). The adsorption reaction was spontaneous because the free energy change in the adsorption of AB and QY by activated carbon was negative from 298 to 318 K. As the temperature increased,

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jidong@uos.ac.kr; Tel: +82-2-6490-2862; Fax: +82-2-6490-5482

E-mail: jjlee@kongju.ac.kr; Tel: +82-41-521-9357; Fax: +82-41-554-2640

doi: 10.7464/ksct.2020.26.3.186 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.

the free energy value decreased resulting in higher spontaneity. Adsorption of AB and QY by activated carbon showed the highest adsorption removal rate at pH 3 due to the effect of anions generated by dissociation. The adsorption mechanism was electrostatic attraction.

Keywords : Acid black, Quinoline yellow, Dye adsorption, Adsorption, kinetics, Thermodynamic

1. 서론

합성염료는 벤젠핵이나 나프탈렌 핵을 기본으로 하는 방향족 화합물을 원료로 하여 유기화학적 합성법으로 제조된 염료로 오늘날 대부분의 도료, 화학 섬유, 가죽공업, 염색, 플라스틱, 화장품 및 식품산업 등 다양한 산업에서 광범위하게 사용되고 있다. 합성염료는 염료의 품질을 높이기 위해 독성이 강한 화합물을 다수 사용하기 때문에 합성염료폐수는 평균독성이 높은 폐수로 알려져 있다[1].

Acid black (AB)은 나프탈렌을 기본으로 하는 흑색의 아조 염료로 암을 유발하고 인간과 동물의 건강에 심하게 영향을 줄 수 있다[2]. Quinoline yellow (QY)는 황색염료로 섬유, 식품 및 화장품 산업에서 착색료로 많이 사용되는데, 타르색소를 가지고 있기 때문에 어린이에게 주의력결핍 과잉행동장애 (attention deficit hyperactivity disorder, ADHD)를 유발할 수 있다. 또한 간 장애나 소화불량 및 피부발진을 유발할 수 있는 유해한 염료이다[3].

AB와 QY같은 합성염료는 각종 착색 조건을 충족하는 안정된 화학적 구조를 가지고 있기 때문에 자연적으로 분해되기 어렵다[4]. 또한 많은 양의 합성염료는 미생물 분해에 대한 저항성이 매우 높기 때문에 활성 슬러지 처리와 같은 통상적인 생물학적 방법으로는 폐수로부터 거의 제거되지 않는다[5]. 염료 폐수를 처리하는 방법은 여러 가지가 있지만 활성탄을 이용한 흡착 방법이 독성 합성염료에 대한 흡착능이 우수하고 큰 흡착용량을 가지면서도 설계비용이 적게 들고, 조작이 간단하여 경제적인 것으로 알려져 있다[6].

본 연구에서는 저렴한 흡착제인 활성탄을 이용한 AB와 QY의 흡착에 대한 등온흡착, 동력학 및 열역학 실험을 통하여 흡착처리 적합성을 평가하였으며, 흡착평형인자로서 분리계수를 평가하여 흡착조작의 효율성을 판단해 보고자 하였다. 또한 초기농도별 흡착속도실험으로부터 흡착과정에 대한 해석과 유사일차 반응속도식과 유사 이차 반응속도식의 일치 여부를 고찰해 보고, 입자 내 확산식을 통해 흡착공정의 지배단계를 확인

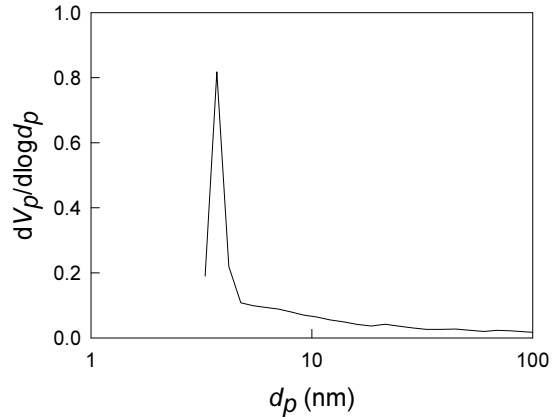


Figure 1. Pore size distribution of sample activated carbon.

하였다, 온도별 흡착실험을 통하여 활성화 에너지 및 흡착열, 엔트로피, 자유에너지 변화 등의 열역학 파라미터를 분석하고 흡착특성을 파악하여 차후 흡착공정 설계에 필요한 자료를 얻고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

본 실험에서는 흡착제로 (주)동양탄소에서 제조한 야자각계 입상 활성탄(평균입자크기: 1.64 mm, 비표면적: 1,735 m² g⁻¹)을 사용하였다. 자동 비표면적/세공크기분포 측정장치(automatic specific surface area/pore size distribution measurement, BELSORP-mini II, BEL, Japan)를 사용하여 분석한 세공분포결과를 Figure 1에 나타냈는데 평균세공직경 3.7 nm의 micropore가 주로 발달한 구조를 가지고 있었다. AB와 QY는 Sigma Aldrich사의 시약을 사용하였다. 각 염료의 특성은 Table 1에 나타났다. 원액으로 증류수를 사용하여 각각 1000 mg L⁻¹의 수용액을 제조해서 갈색병에 보관하였으며, 사용 시에는 필요한 특정 농도로 희석하여 사용하였다. AB와 QY 농도는 자외선/

Table 1. Identification of AB and QY

Dye	Structure	Chemical formular	M. W.	CI	CAS No.
AB		C ₂₂ H ₁₄ N ₆ Na ₂ O ₉ S ₂	616.49	20470	1064-48-8
QY		C ₁₈ H ₁₃ NNa ₂ O ₈ S ₂	477.38	47005	8004-92-0

가시광선 흡수분광계(Shimadzu, UV-1800)를 사용하여 각각 최대흡수파장 615 nm 및 420 nm에서 흡광도를 측정하여 결정하였다.

2.2. 회분식 흡착평형실험

등온 흡착실험은 초기농도 10 mg L⁻¹의 AB와 QY 수용액 50 mL를 150 mL 광구병에 넣고, 여기에 활성탄을 10 mg, 25 mg, 50 mg, 75 mg, 100 mg, 200 mg, 300 mg 으로 각각 다르게 첨가하고 각각의 온도를 298 K, 308 K 및 318 K로 고정한 다음 왕복식 항온진탕기(JS Research, JSSB-50T)에서 100 rpm으로 10시간 동안 흡착시킨 후 잔존 농도를 분석하였다. 농도별 흡착속도실험은 흡착성능에 대한 농도의 영향을 알아보기 위해 초기농도 10, 20, 30 mg L⁻¹의 AB와 QY 수용액 50 mL에 활성탄 100 mg을 첨가한 후, 298 K, 100 rpm의 왕복식 항온진탕기에서 10시간 흡착시켰다. 온도별 흡착속도실험은 초기 농도 20 mg L⁻¹의 AB와 QY 수용액 50 mL에 활성탄을 100 mg을 첨가한 후, 온도를 각각 298 K, 308 K, 318 K로 고정한 왕복식 항온진탕기에서 100 rpm의 속도로 10시간 흡착시킨 다음 흡착평형농도를 분석하였다. pH 변화 실험은 초기농도 10 mg L⁻¹의 AB와 QY 수용액 50 mL에 완충용액(pH

3~6: HAc-NaAc, pH 6~7: H₂HPO₄-KH₂PO₄, pH 8~11: NH₄OH-NH₄Cl)을 사용하여 각각 pH 3~11로 맞춘 다음, 활성탄 100 mg을 넣고 왕복식 항온진탕기에서 298 K, 100 rpm의 조건으로 10시간 흡착시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 등온흡착평형

등온흡착평형실험을 수행하여 흡착평형상태에 도달한 상태에서 활성탄에 흡착된 평형흡착량 q_e (mg g⁻¹)은 Equation (1)에 의해 구할 수 있다.

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

여기서 C_o와 C_e (mg L⁻¹)는 각각 염료의 초기 및 평형 농도, V는 염료 용액의 부피(L), W는 흡착제의 건조질량(g)이다. AB와 QY의 흡착공정에 대한 특성과 평형상수에 대한 정보를 얻기 위해 실험값들을 Langmuir와 Freundlich 등온흡착식에 적용하였다. 그 결과를 Figure 2~5에 나타내었고, 각 모델식의 상수 값들은 Table 2에 종합하여 정리하였다.

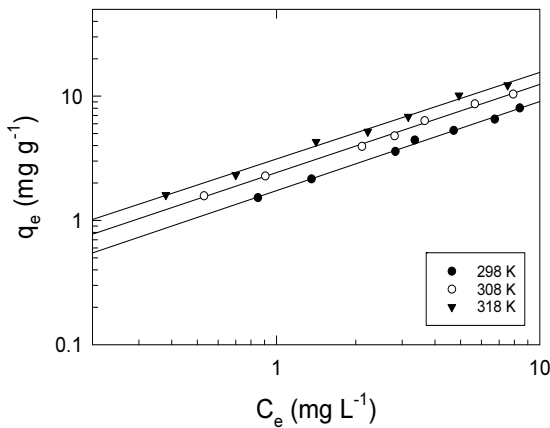


Figure 2. Freundlich isotherms for AB adsorption by activated carbon at different temperatures.

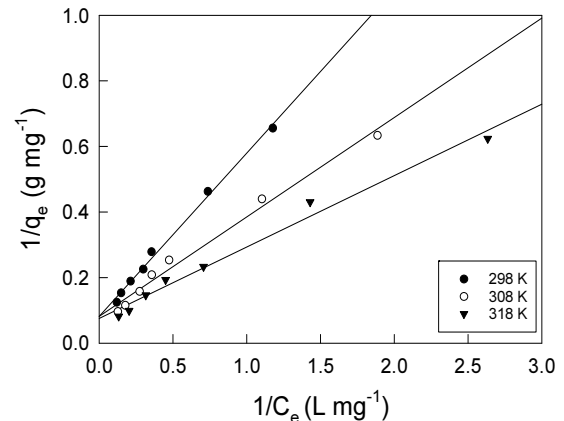


Figure 4. Langmuir isotherms for AB adsorption by activated carbon at different temperatures.

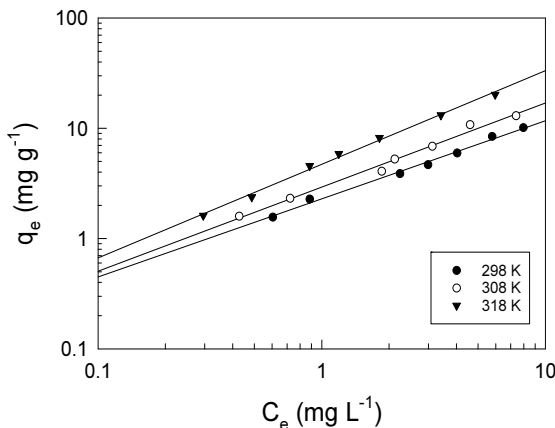


Figure 3. Freundlich isotherms for QY adsorption by activated carbon at different temperatures.

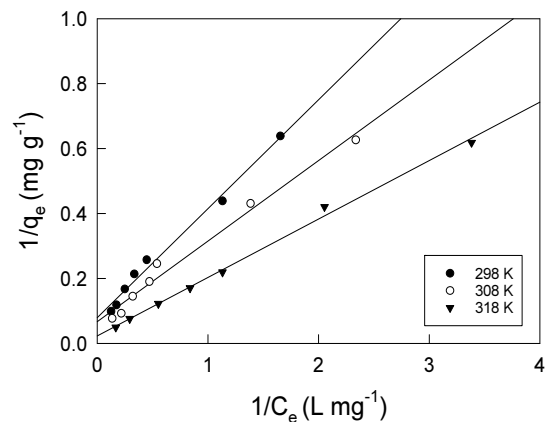


Figure 5. Langmuir isotherms for QY adsorption by activated carbon at different temperatures.

Table 2. Langmuir and Freundlich isotherm constants for adsorption of AB and QY by activated Carbon

Dye	Isotherm model	Parameters	Temperature (K)		
			298	308	318
AB	Freundlich	K_F	1.74	2.43	3.12
		$1/n$	0.72	0.71	0.70
		r	0.9983	0.9985	0.9975
	Langmuir	Q_0 (mg g ⁻¹)	12.24	12.25	13.30
		K_L (L mg ⁻¹)	0.164	0.269	0.345
		R_L	0.379	0.271	0.225
QY	Freundlich	r	0.9976	0.9933	0.9918
		K_F	4.72	2.93	2.29
		$1/n$	0.85	0.76	0.71
	Langmuir	r	0.9967	0.9940	0.9977
		Q_0 (mg g ⁻¹)	12.57	14.99	43.48
		K_L (L mg ⁻¹)	0.235	0.269	0.128
	Langmuir	R_L	0.299	0.271	0.439
		r	0.9943	0.9913	0.9980

3.1.1. Freundlich 등온흡착식

Freundlich 등온흡착식은 흡착제 표면의 에너지 분포는 불균일하며, 이 때문에 흡착은 불균일한 다분자층 형태로 이루어진다고 가정한 식이다.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

여기서 C_e 는 흡착질의 평형농도(mg L⁻¹), q_e 는 흡착제의 평형흡착량(mg g⁻¹)이고, Freundlich 상수인 K_F 는 흡착제의 흡착용량, $1/n$ 은 분리계수이다. 실험결과를 Freundlich 식에 적용한 결과는 Figure 2와 3에 나타내었다. 흡착평형 데이터를 Freundlich와 Langmuir 등온흡착식에 넣어 비교해 보는 목적은 활성탄 표면에 흡착되는 염료의 흡착메카니즘이 단분자층(monolayer) 또는 다분자층(multilayer)으로 일어나는지 규명하는데 있다. Table 2를 통해 식에 대한 일치도를 나타내는 상관계수(r)를 비교해 보면 AB의 경우, Freundlich (0.9975 ~ 0.9985) > Langmuir (0.9918 ~ 0.9976)이고, QY의 경우 Freundlich (0.9940 ~ 0.9977) > Langmuir (0.9913 ~ 0.9980)로 나타나 활성탄에 의한 AB와 QY의 흡착은 다분자층을 형성하면서 일어났을 가능성이 더 높다고 해석되었다[11]. 흡착제의 흡착용량(K_F)은 온도가 증가할수록 그 값이 AB의 경우, 1.74 < 2.43 < 3.12 mg g⁻¹으로 커졌으며, QY의 경우도 2.29 < 2.93 < 4.72 mg g⁻¹로 나타났다. 그 이유는 활성탄에 의한 AB와 QY의 흡착과정은 흡열반응으로 진행되었기 때문에 온도가 올라갈수록 흡착강도가 커진 것으로 판단된다.

Freundlich 분리계수($1/n$)는 흡착조각의 적합성을 판단하는 지표로 사용된다. 즉 분리계수가 0 ~ 1에 들어가면 흡착이 진행되면서 발생하는 흡착제와 흡착질 사이의 상호작용이 일어나는 것을 감소시켜주기 때문에 흡착조각이 효과적으로 이루어질 수 있다[7]. 본 연구에서의 실험값들은 298 ~ 318 K 범위에

서 AB의 경우, $1/n = 0.70 \sim 0.72$ 이고 QY의 경우도 $0.71 \sim 0.85$ 여서 활성탄에 의한 AB와 QY의 흡착조각이 효과적인 처리 공정임을 알 수 있었다.

3.1.2. Langmuir 등온흡착식

Langmuir 등온흡착식은 흡착제 표면의 에너지는 균일한 분포를 가지며 흡착은 분자들이 단분자층을 만들면서 이루어진다고 가정한 모델이다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_0} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{C_0} \quad (3)$$

여기서 Q_0 와 K_L 은 흡착용량 및 흡착속도와 관련된 Langmuir 상수이다. 실험결과는 Figure 4 ~ 5에 나타내었다. 온도가 298 K에서 318 K로 증가할수록 AB의 흡착용량(Q_0)이 12.24 < 12.25 < 13.30 mg g⁻¹으로 커졌고, QY의 경우도 12.57 < 14.99 < 43.48 mg g⁻¹로 커졌기 때문에 온도가 증가할수록 흡착강도가 강해지는 것을 확인할 수 있었다. Langmuir 모델에서도 흡착처리 공정의 적합성을 판단하기 위해 다음과 같은 무차원 분리계수(R_L)을 사용하며, 무차원 분리계수값이 $0 < R_L < 1$ 일 때 효율적인 흡착처리가 가능하다[8].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

본 실험에서 얻은 무차원 분리계수는 AB와 QY가 각각 $R_L = 0.225 \sim 0.379$ 와 $R_L = 0.271 \sim 0.439$ 로 모두 0 ~ 1 사이에 포함되었기 때문에 활성탄에 의한 AB와 QY의 흡착조각이 효과적이라는 것을 Langmuir 등온흡착식을 통해서도 확인할 수 있었다.

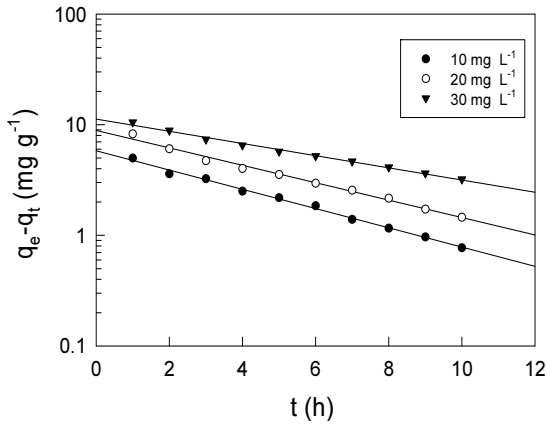


Figure 6. Pseudo first order kinetics plots for AB adsorption by activated carbon at different initial concentrations and 298 K.

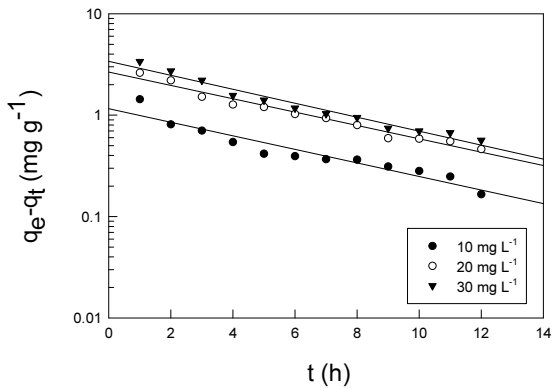


Figure 7. Pseudo first order kinetics plots for QY adsorption by activated carbon at different initial concentrations and 298 K.

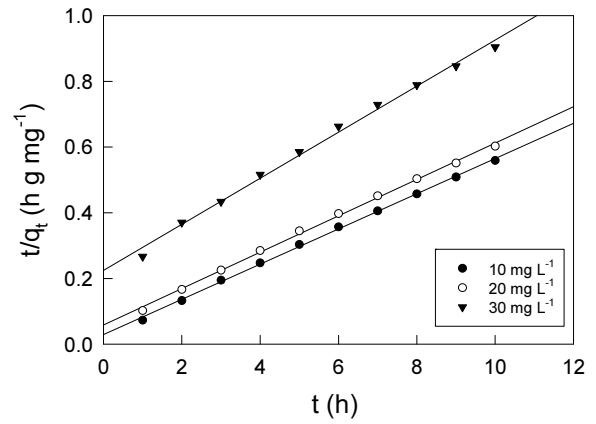


Figure 8. Pseudo second order kinetics plots for AB adsorption by activated carbon at different initial concentrations and 298 K.

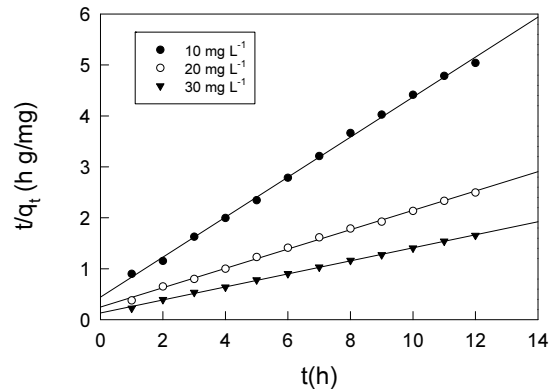


Figure 9. Pseudo second order kinetics plots for QY adsorption by activated carbon at different initial concentrations and 298 K.

3.2. 동력학적 해석

3.2.1 반응속도식

활성탄에 의한 AB와 QY의 흡착과정을 속도론적으로 조사하였다. 유사 일차 반응속도식(pseudo first order model)은 흡착제와 흡착질간의 반응속도와 평형상태의 흡착량의 관계를 밝히기 위해 제시된 식이고, 유사 이차 반응속도식(pseudo second order model)은 고체상의 흡착평형능력을 바탕으로 한 식으로 각각 다음 Equation (5)~(6)과 같은 직선식으로 주어진다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

여기서 q_e 와 q_t 는 각각 평형흡착량(mg g^{-1})과 시간당 흡착량(mg g^{-1})이며, k_1 은 유사일차반응속도상수(h^{-1}), k_2 는 유사이차반응속도상수($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$)이다. 시간당 흡착량, q_t 는 다음 식으로 계산할 수 있다.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) V}{W} \quad (7)$$

AB와 QY의 흡착에 대한 농도별 속도실험 데이터를 유사 일차 반응속도식에 적용한 결과는 각각 Figure 6과 7, 유사 이차 반응속도식에 적용한 결과는 Figure 8과 9에 나타내었고, 속도식의 파라미터 값들을 Table 3에 정리하였다. AB의 흡착에 있어서, 식에 대한 상관계수(r)을 보면 유사 일차 반응속도식($0.9834 \sim 0.9977$) < 유사 이차 반응속도식($0.9976 \sim 0.9993$)으로 유사 이차 반응속도식의 상관계수가 약간 더 1에 가까웠다. 이것을 Equation (8)을 사용하여 평형흡착량의 오차율을 구해보면 유사 일차 반응속도식($46.6 \sim 78.85\%$) >> 유사 이차 반응속도식($3.59 \sim 9.78\%$)로 오차율이 확연히 적었기 때문에 활성탄에 의한 AB의 흡착공정은 유사 이차 반응속도식이 더 적합한 것으로 판단되었다.

QY의 경우는 상관계수가 유사 이차 반응속도식($0.9990 \sim 0.9996$)이 유사 일차 반응속도식($0.9570 \sim 0.9865$) 보다 크고, 평형흡착량에 대한 오차율도($6.98 \sim 9.62\%$)로 유사 일차 반응속도식의 오차율($55.24 \sim 76.53\%$)보다 크게 낮아서 활성탄에 의한 QY의 흡착공정도 유사 이차 반응속도식이 더 적합한 것으로 판단되었다. 유사 이차 반응속도식은 대부분의 흡착제-흡착질 시스템의 실험에서 실험데이터와 잘 맞으며, 유사한 실험 결과가 많이 보고되었다[9-11].

Table 3. Kinetic parameters for adsorption of AB and QY by activated carbon for different initial concentrations at 298 K

Dye	Kinetic model	Parameter	Initial concentration (mg L ⁻¹)		
			10	20	30
AB	Pseudo first order	q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	2.160	4.904	7.319
		q _{e,cal} (mg g ⁻¹)	1.154	1.394	1.410
		error (%)	46.6	68.40	78.85
		k ₁ (h)	0.0745	0.0805	0.0884
		r	0.9834	0.9977	0.9948
	Pseudo second order	q _{e,cal} (mg g ⁻¹)	2.371	4.733	6.906
		error (%)	9.73	7.28	3.59
		k ₂ (h)	0.2937	0.2250	0.2614
		r	0.9976	0.9982	0.9993
				2.381	4.806
QY	Pseudo first order	q _{e,cal} (mg g ⁻¹)	1.066	1.529	1,701
		error (%)	55.24	68.19	76.53
		k ₁ (h)	0.0669	0.0658	0.0689
		r	0.9570	0.9865	0.9840
				2.547	5.269
	Pseudo second order	error (%)	6.98	9.62	7.81
		k ₂ (h)	0.3473	0.1457	0.1254
		r	0.9991	0.9990	0.9996

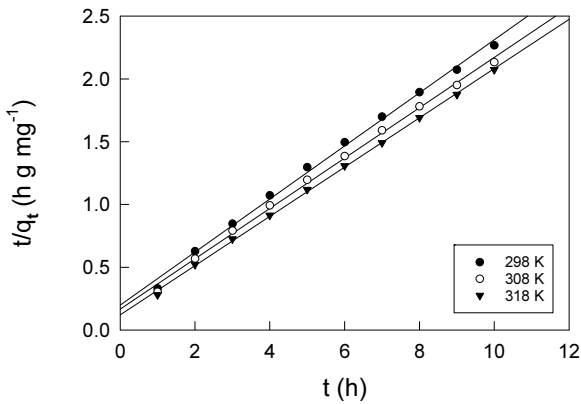


Figure 10. Pseudo second order kinetics plots for AB adsorption by activated carbon at different temperature and 20 mg L⁻¹.

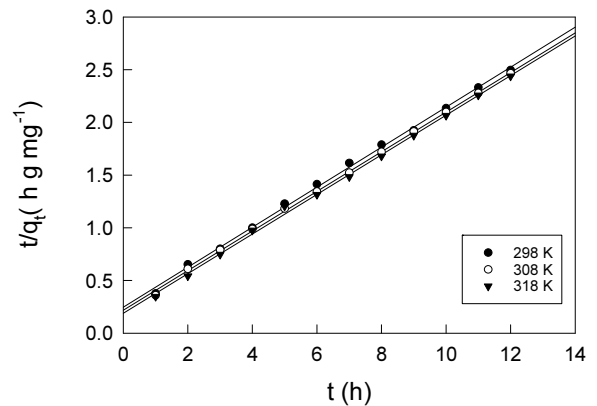


Figure 11. Pseudo second order kinetics plots for QY adsorption by activated carbon at different temperature and 20 mg L⁻¹.

errorpercent

$$= \frac{|\text{experimental value} - \text{calculation value}|}{\text{experimental value} \times 100} \quad (8)$$

온도별 속도실험 결과를 유사 이차 반응속도식에 적용한 것은 Figure 10과 11이며, 속도식의 파라미터 값들은 Table 4와 같다. 유사 이차 반응속도식에 대한 상관계수(r)를 보면 AB가 0.9982 ~ 0.9996, QY가 0.9990 ~ 0.9996으로 잘 맞는 것을 알 수 있고, 평형흡착량에 대한 오차율을 구해보면 AB가 5.63 ~ 7.28%, QY가 8.13 ~ 9.62%로 둘 다 10% 이내의 오차율 로 잘 맞는 다는 것을 확인할 수 있었다. 이와 유사한 실험결과가 많이 발표 되어 있다[12-14].

3.2.2. 입자 내 확산식

활성탄과 같은 다공성 흡착제의 경우에는 흡착질(분자 또는 이온)이 세공 안으로 확산되어 표면에 흡착될 때까지 여러 단계의 과정을 거치게 된다. 이러한 흡착과정에서 흡착속도를 지배하는 율속단계를 조사하기 위해 Equation (9)와 같은 입자 내 확산식을 사용하였다.

$$q_t = k_m t^{1/2} + C \quad (9)$$

여기서 k_m 은 입자 내 확산속도상수(mg g⁻¹ t^{1/2})이며, C는 상수이다.

입자 내 확산식에 AB와 QY의 온도별 흡착실험 결과를 적용

Table 4. Kinetic parameters for adsorption of AB and QY by activated carbon for different temperatures at 20 mg L⁻¹

Dye	Kinetic model	Parameter	Temperature (K)		
			298	308	318
AB	Pseudo second order	q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	4.411	4.689	4.825
		q _{e,cal} (mg g ⁻¹)	4.733	4.99	5.097
		error (%)	7.28	6.42	5.63
		k ₂ (h)	0.2250	0.2406	0.3195
		r	0.9982	0.9987	0.9996
QY	Pseudo second order	q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	4.806	4.866	4.922
		q _{e,cal} (mg g ⁻¹)	5.287	5.319	5.322
		error (%)	9.62	9.31	8.13
		k ₂ (h)	0.1457	0.1622	0.1869
		r	0.9990	0.9996	0.9991

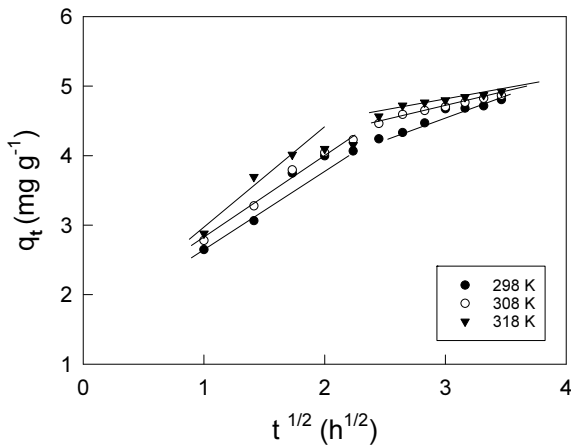


Figure 12. Intraparticle diffusion plots for adsorption of AB by activated carbon at different temperatures.

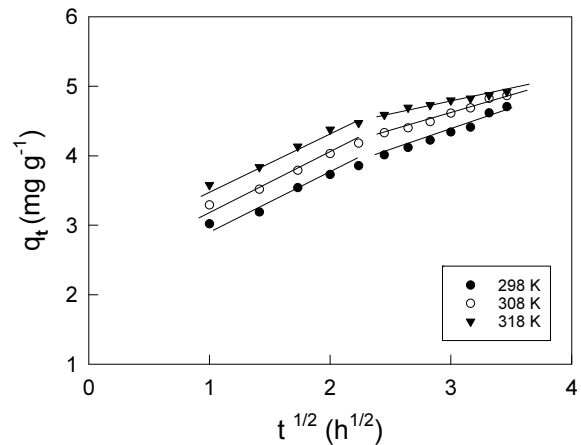


Figure 13. Intraparticle diffusion plots for adsorption of QY by activated carbon at different temperatures.

한 결과를 각각 Figure 12와 13에 나타내었으며, 파라미터 값들은 Table 4에 나타내었다. 그림을 보면 AB와 QY의 농도 20 mg g⁻¹에서 온도별 속도실험(298 K, 308 K, 318 K)의 결과인데 세 온도에서 모두 기울기가 2개인 직선으로 나타났다. 통상적으로 원점을 통과하지 않는 2개의 직선으로 나타나는 경우는 ① 경계층 확산 ② 입자 내 확산으로 구분한다. 실험 결과와 같이 경계층 확산을 나타내는 첫 번째 직선의 기울기보다 입자 내 확산을 나타내는 두 번째 직선의 기울기가 작은 경우에는 입자 내 확산이 우속이다[15]. 따라서 활성화탄에 의한 AB의 흡착은 입자내 확산 단계에서의 시간당 흡착량(q_t) 증가속도가 느리기 때문에 이 구간이 속도지배단계임을 알 수 있었다. Table 5의 C 값은 경계

층의 두께와 관련이 있는데, 흡착 온도가 298 K에서 318 K로 증가할수록 AB는 2.345 < 2.648 < 3.076, QY도 2.115 < 2.292 < 2.564로 증가하는 결과를 나타냈다. 따라서 AB와 QY 모두 온도가 증가하면 경계층의 영향도 증가하는 것을 알 수 있었다[16].

3.3. 열역학적 해석

3.3.1. 열역학 파라미터

흡착공정에서 열역학적 파라미터들은 실제적인 흡착공정운영 전에 필요한 중요한 설계변수로 사용된다. Arrhenius는 유사 이차 반응속도상수 k₂를 사용하여 활성화 에너지를 구하는 다음

Table 5. Intraparticle diffusion parameters for adsorption of AB and QY by activated carbon at different temperatures

Temperature (K)	AB			QY		
	k _m (mg g ⁻¹ t ^{1/2})	C	r	k _m (mg g ⁻¹ t ^{1/2})	C	r
298	0.667	2.345	0.9956	0.819	2.115	0.9641
308	0.661	2.648	0.9953	0.799	2.292	0.9600
318	0.591	3.076	0.9818	0.734	2.564	0.9476

Table 6. Thermodynamic parameters calculated with the pseudo second order rate constant for Acid Red 66 onto activated carbon at different temperatures

Dye	Temperature (K)	K_d	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° J mol ⁻¹ K ⁻¹)
AB	298	12.78	19.87	-6.312	584.67	2.268
	308	21.19		-7.819		
	318	35.67		-9.450		
QY	298	1.8736	14.17	-1.556	743.16	2.570
	308	3.7665		-3.396		
	318	6.8986		-5.106		

Equation (10)을 제시하였다.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (10)$$

식에서 E_a 는 흡착반응의 활성화 에너지(kJ mol⁻¹), A 는 Arrhenius 인자, R 은 기체상수(8.314 J mol⁻¹ K⁻¹), T 는 흡착온도(K)이다. 온도별 속도실험의 결과를 Equation (10)에 적용하여 $\ln k_2$ 와 $1/T$ 관계를 나타내는 직선의 기울기 E_a/R 로부터 구한 AB와 QY의 활성화 에너지는 Table 6에 나타난 바와 같이 각각 19.87 kJ mol⁻¹, 14.17 kJ mol⁻¹이었다. 활성탄과 같은 흡착제에서 일어나는 흡착반응은 흡착에너지의 크기에 따라 물리흡착과 화학흡착으로 구분할 수 있다, 본 연구의 결과는 활성탄에 의한 AB와 QY의 흡착반응은 모두 낮은 활성화 에너지를 가지는 물리흡착(5 ~ 40 kJ mol⁻¹)의 특성을 가진다는 것을 확인할 수 있었다[17].

자유에너지변화(ΔG), 엔탈피변화(ΔH) 및 엔트로피 변화(ΔS)와 같은 열역학 파라미터는 흡착공정의 운전과 관련된 중요한 설계변수로서 흡착공정의 자발성, 흡열/발열, 물리/화학흡착 등을 평가하는데 사용된다. 흡착과정의 엔트로피와 엔탈피는 온도별 속도실험으로부터 얻어지는 분배계수($K_d = q_e/C_e$)를 이용하여 다음 식에 의해 구할 수 있다.

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} \quad (11)$$

그리고 자유에너지변화는 다음 식으로 구할 수 있다.

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (12)$$

온도별 흡착속도 실험결과값을 이용하여 Equation (11)~(12)로부터 구한 열역학적 파라미터 값들은 Table 6에 나타났다. AB와 QY의 흡착반응은 모두 온도가 증가할수록 K_d 값이 증가하였기 때문에 온도가 올라갈수록 흡착이 더 잘 된다는 것을 알 수 있었다. 자유에너지 변화는 AB와 QY 모두 298 ~ 318 K 범위에서 모두 음의 수치를 나타냈기 때문에 흡착반응이 자발적이라는 것을 알 수 있었다. 또한 온도가 증가할수록 AB는 $-6.312 > -7.819 > -9.450$ kJ mol⁻¹, QY는 $-1.556 > -3.396 > -5.106$ kJ mol⁻¹으로 자유에너지 값이 감소하였기 때문에 활성탄에 의한 AB와 QY의 흡착반응은 온도가 높아질수록 자발성과 실험

가능성이 더 높아진다는 것을 알 수 있었다. 자유에너지의 크기를 가지고 흡착반응이 물리흡착인지 또는 화학흡착인지 판별할 수 있는데 본 연구에서 활성탄에 의한 AB와 QY의 흡착반응은 둘다 물리흡착(-20 ~ 0 kJ mol⁻¹)에 해당하는 것을 알 수 있었다[18].

한편, 엔탈피 변화는 AB와 QY가 각각 584.67 kJ mol⁻¹과 743.16 kJ mol⁻¹값을 나타내어 입상 활성탄에 의한 AB와 QY의 흡착반응은 모두 흡열반응으로 진행되었다는 것을 알 수 있고, 엔트로피 변화 또한 AB와 QY가 각각 2.268 J mol⁻¹ K⁻¹과 2.570 J mol⁻¹ K⁻¹로 양의 값을 갖는데, 이는 흡착이 일어나는 동안 AB와 QY의 주변에 고정되어 있던 물 분자들이 AB와 QY가 활성탄 표면에 흡착되면서 용액 중으로 방출됨으로써 고액 계면에서의 무질서도가 증가하기 때문으로 판단된다[19].

3.4. pH별 흡착특성

활성탄에 의한 AB와 QY의 흡착에 pH가 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위하여 pH 3 ~ 11 범위에서 실험한 결과를 Figure 14에 나타내었다. AB와 QY는 모두 pH는 3에서 흡착제 거울이 가장 높아서 각각 97.7%, 90.9%가 제거되었다. 가장 낮은 흡착제거울을 보여준 pH 11은 각각 88.1%와 79.4%로 관찰됐다. 이러한 이유는 활성탄의 표면은 산성영역에서 H⁺를 받아 들어 + 하전을 갖게 되는데, Figure 3에서 알 수 있듯이 AB와 QY는 해리하여 각각 SO₃⁻, NO₂⁻와 SO₃²⁻와 같은 음이온들을

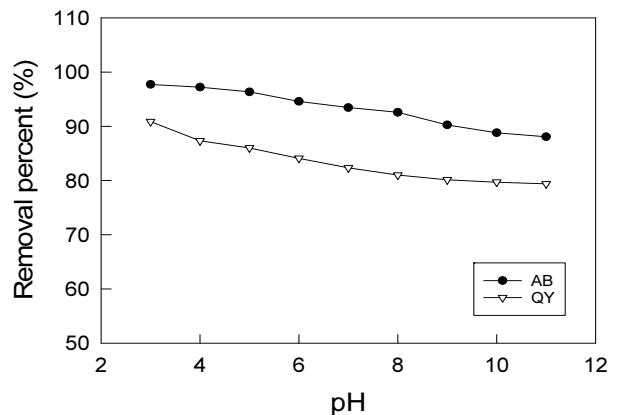


Figure 14. Effect of pH on adsorption of AB and QY by activated carbon.

갖게 되는데, 산성이 강할수록 H^+ 의 영향을 많이 받아서 정전기적 인력이 강해져서 흡착이 더 잘 된다. 따라서 pH가 낮아질수록 흡착제거율이 증가하는 것을 알 수 있다. AB가 QY보다 흡착제거율이 높은 이유는 AB는 해리하여 발생하는 음이온의 수가 SO_3^- 2개, NO_2^- 1개로 SO_3^- 1개인 QY보다 정전기적 인력이 상대적으로 강하게 작용했기 때문이다. 한편 pH 8~11의 염기성 용액에서도 흡착백분율이 AB(88.1~92.6%), QY(79.4~81.0%)으로 비교적 높다는 것을 알 수 있는데 이는 AB가 해리하여 NH^+ , NH_2^+ 와 같은 양이온을 만들고, QY도 N^+ 과 같은 양이온을 만들기 때문에 음으로 하전된 염기성 영역에서 산성 영역보다는 낮지만 비교적 양호한 흡착율을 나타낸 것으로 파악된다. 결론적으로 활성탄에 의한 AB와 QY의 흡착 메카니즘은 주로 정전기적 인력에 의한 것임을 알 수 있었다[20].

4. 결론

본 연구에서는 활성탄을 사용하여 AB와 QY 염료 흡착하는 실험을 수행하였다. AB와 QY의 흡착에 대한 등온흡착, 흡착 속도, 열역학 실험 및 pH 변화 실험을 통하여 다음과 같이 흡착공정 설계에 필요한 결과를 얻었다.

등온흡착실험 결과 AB와 QY 둘 다 Freundlich 등온흡착식이 Langmuir 등온흡착식보다 더 잘 맞아서 다분자층 형태로 흡착 이루어지며, Freundlich 식의 분리계수($1/n$) 값으로부터 활성탄에 의해 AB와 QY를 흡착하는 공정이 효과적인 처리방법이 될 수 있다는 것을 알았다. AB와 QY에 대한 흡착속도실험 데이터를 해석한 결과, 유사 이차 반응속도식이 유사 일차 반응속도식보다 식에 대한 일치도가 높았으며, 식에 의해 계산된 평형흡착량의 오차율은 10% 이내로 잘 맞았다. 활성탄에 의한 AB와 QY의 흡착공정은 유사 이차 반응속도식이 더 적합하였다.

입자 내 확산식에 대한 결과는 흡착공정은 2단계로 나누어 진행되었으며, 입자내 확산을 나타내는 두 번째 직선의 기울기가 경계층 확산을 나타내는 첫 번째 직선의 기울기보다 작았기 때문에 입자 내 확산이 율속단계였다. Arrhenius 식으로부터 구한 활성화 에너지는 AB와 QY가 각각 $19.87 \text{ kJ mol}^{-1}$, $14.17 \text{ kJ mol}^{-1}$ 로 물리흡착공정($5 \sim 40 \text{ kJ mol}^{-1}$)에 해당하였다. 활성탄에 의한 AB와 QY의 흡착반응의 자유에너지 변화는 298~318 K 범위에서 모두 음의 수치를 나타냈기 때문에 흡착반응이 자발적이었으며 온도가 증가할수록 자유에너지 값이 감소하였기 때문에 온도가 높아질수록 자발성과 실행가능성이 더 높아진다는 것을 알 수 있었다. 활성탄에 의한 AB와 QY의 흡착반응은 pH 3에서 가장 높은 흡착제거율을 나타냈으며, 산성에서는 염료가 해리하여 발생하는 음이온의 영향을 받고 염기성에서는 양이온의 영향을 받는 것으로 나타나서 활성탄에 의한 AB와 QY의 흡착 메카니즘은 주로 정전기적 인력에 의한 것이었다.

감사

이 연구는 2020년도 서울산업진흥원의 지원에 의해 연구되었음(미세먼지 배출저감 및 위험회피 R&D 및 실증, FD180001).

References

- Liang, J., Ning, X.-A., Sun, J., Song, J., Hong, X., and Cai, H., "An Integrated Permanganate and Ozone Process for the Treatment of Textile Dyeing Wastewater: Efficiency and Mechanism," *J. Clean Prod.*, **204**, 12-19 (2018).
- Jung, K.-W., Choi, B. H., Lee, S. Y., Ahn, K.-H., and Lee, Y. J., "Green Synthesis of Aluminum-based Metal Organic Framework for the Removal of Azo Dye Acid Black 1 from Aqueous Media," *J. Ind. Eng. Chem.*, **67**, 316-325 (2018).
- Zhang, S., Shi, Z., and Wang, J., "Sensitive and Rapid Determination of Quinoline Yellow in Drinks using Polyvinylpyrrolidone-modified Electrode," *Food Chem.*, **173**, 449-453 (2015).
- Shin, J., Suh, S. S., and Choi, M. K., "Enthalpy Changes of Adsorption of Tetrafluorocarbon (CF_4) and Hexafluoroethane (C_2F_6) on Activated Carbon," *Clean. Technol.*, **20**(1), 22-27 (2014).
- Lee J. J., "Study on Adsorption Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of Murexide by Activated Carbon," *Clean. Technol.*, **25**(1), 56-62 (2019).
- Isah A, U., Abdulaheem, G., Bala, S., Muhammad, S., and Abdullahi, M., "Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics Studies of C.I. Reactive Blue 19 Dye Adsorption on Coconut Shell Based Activated Carbon," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **102**, 265-273 (2015).
- Edison, D., Ramesh, K. S., Sivaramkumar, M. S., and Velmurugan, R., "Removal of Acid Violet 19 Dye from Aqueous Solution by Adsorption onto Activated Charcoal and Polyaniline Coated Charcoal," *Int. J. Trend Res. Dev.*, **3**(4), 22-27 (2016).
- Lee, J. J., "Characteristics of Isotherm, Kinetic, Thermodynamic Parameter for Adsorption of Acid Red 66 by Activated Carbon," *Clean Technol.*, **26**(1), 30-38 (2020).
- Fu, J., Zhu, J., Wang, Z., Wang, Y., Wang, S., Yan, R., and Xu, Q., "Highly-Efficient and Selective Adsorption of Anionic Dyes onto Hollow Polymer Microcapsules Having a High Surface-Density of Amino Groups: Isotherms, Kinetics, Thermodynamics and Mechanism," *J. Colloid Interface Sci.*, **542**, 123-135 (2019).
- Hamza, W., Dammak, N., Hadjltaief, H. B., Eloussaief, M., and Benzina, M., "Sono-assisted Adsorption of Cristal Violet Dye onto Tunisian Smectite Clay: Characterization, Kinetics and Adsorption Isotherms," *Ecotox. Environ. Safe.*, **163**, 365-371 (2019).
- Afshin, S., Mokhtari, S. A., Vosoughi, M., Sadeghi, H., and Rashtbari, Y., "Data of Adsorption of Basic Blue 41 Dye from Aqueous Solutions by Activated Carbon Prepared from Filamentous Algae," *Data Brief*, **21**, 1008-1013 (2018).
- Lee, J. J., "Adsorption Kinetic, Thermodynamic Parameter and Isotheric Heat for Adsorption of Crystal Violet by

- Activated Carbon,” *Appl. Chem. Eng.*, **28**(2), 206-213 (2017).
13. Belbachir, I., and Makhoukhi, B., “Adsorption of Bezathren Dyes onto Sodic Bentonite from Aqueous Solutions,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **75**, 105-111, (2017).
 14. Souza, T. N. V., Carvalho, S. M. L., Vieira, M. G. A., Silva, M. G. C., and Brasil, D. S. B., “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. Kaur, S., Rani, S., Mahajan, R. K., Asif, M., and Gupta, V. K., “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).
 16. Lee, E. H., Lee, K. Y., Kim, K. W., Kim, H. J., Kim, I. S., Chung, D. Y., Moon, J. K., and Choi, J. W., “Removal of I by Adsorption with AgX (Ag-impregnated X Zeolite) from High-Radioactive Seawater Waste,” *J. Nucl. Fuel Cycle Waste Technol.*, **14**(3), 223-234 (2016).
 17. Al-Kadhi, N. S., “The Kinetic and Thermodynamic Study of the Adsorption Lissamine Green B dye by Micro-particle of Wild Plants from Aqueous Solutions,” *Egypt. J. Aquat. Res.*, **45**(3), 231-238 (2019).
 18. Gopinathan, R., Bhowal, A., and Garlapati, C., “Thermodynamic Study of Some Basic Dyes Adsorption from Aqueous Solutions on Activated Carbon and New Correlations,” *J. Chem. Thermodyn.*, **107**, 182-188 (2017).
 19. 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**(8), 2265-2274 (2017).
 20. Marrakchi, F., Ahmed, M. J., Khanday, W. A., Asif, M., and Hameed, B. H., “Mesoporous Carbonaceous Material from Fish Scales as Low-Cost Adsorbent for Reactive Orange 16 Adsorption,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **71**, 47-54 (2017).