

입상 활성탄에 대한 Acid Fuchsin의 흡착특성과 열역학 파라미터

이종집*

국립 공주대학교 화학공학부
31080 충청남도 천안시 서북구 천안대로 1223-24

(2021년 1월 23일 접수; 2021년 2월 17일 수정본 접수; 2021년 2월 17일 채택)

Adsorption Characteristics and Thermodynamic Parameters of Acid Fuchsin on Granular Activated Carbon

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 January 23, 2021; Revision received February 17, 2021; Accepted February 17, 2021)

요 약

입상 활성탄(GAC)에 대한 Acid Fuchsin (AF)의 흡착을 염료의 초기농도, 접촉 시간, 온도 및 pH를 흡착변수로 실험하여 등온흡착과 동력학적, 열역학적 파라미터에 대해 조사하였다. pH 변화실험에서 활성탄에 대한 AF의 흡착은 pH 3과 11에서 모두 흡착이 증가하는 욱조형을 나타냈다. AF의 흡착평형자료는 Freundlich 등온식에 잘 맞았으며, 계산된 분리계수($1/n$) 값으로부터 활성탄이 AF를 효과적으로 제거할 수 있다는 것을 알았다. 흡착공정은 유사 이차 반응속도식이 오차율 7.88% 이내로 잘 맞았다. Weber와 Morris 모델의 Polt에 따르면 두 단계의 직선으로 구분되었다. stage 2 (입자내 확산)의 기울기가 stage 1 (경계층 확산)의 기울기 보다 작아서 입자내 확산속도가 느렸다. 따라서 입자 내 확산이 속도지배단계인 것을 확인하였다. AF의 활성화 에너지($13.00 \text{ kJ mol}^{-1}$)는 물리흡착공정($5 \sim 40 \text{ kJ mol}^{-1}$)에 해당하였다. 활성탄에 의한 AF 흡착의 자유에너지 변화는 298 ~ 318 K에서 모두 음의 수치를 나타냈으며, 온도가 증가할수록 자발성이 더 높아졌다. AF 흡착은 흡열반응($\Delta H = 22.65 \text{ kJ mol}^{-1}$)으로 나타났다.

주제어 : Acid fuchsin, 염료 흡착, 등온흡착, 흡착동력학, 열역학

Abstract : The adsorption of Acid Fuchsin (AF) on granular activated carbon (GAC) was investigated for isothermal adsorption and kinetics and thermodynamic parameters by experimenting with the initial concentration, contact time, temperature, and pH of the dye as adsorption parameters. In the pH effect experiment, the adsorption of AF on activated carbon showed a bathtub type with increased adsorption at pH 3 and 11. The adsorption equilibrium data of AF fit well with the Freundlich isotherm model, and the calculated separation factor ($1/n$) value was found in which activated carbon can effectively remove AF. The pseudo-second-order kinetic model fits well within 7.88% of the error percent in the adsorption process. According to Weber and Morris's model plot, it was divided into two straight lines. The intraparticle diffusion rate was slow because the stage 2 (intraparticle diffusion) slope was smaller than that of stage 1 (boundary layer diffusion). Therefore, it was confirmed that the intraparticle diffusion was a rate-controlling step. The activation energy of AF ($13.00 \text{ kJ mol}^{-1}$) corresponded to the physical adsorption process ($5 - 40 \text{ kJ mol}^{-1}$). The free energy change of the AF adsorption by activated carbon showed negative values at 298-318 K. As the spontaneity increased with increasing temperature. The adsorption of AF was an endothermic reaction ($\Delta H = 22.65 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Keywords : Acid fuchsin, Dye adsorption, Isothermal adsorption, Adsorption kinetics, Thermodynamic

* To whom correspondence should be addressed.

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

doi: 10.7464/ksct.2021.27.1.47 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.

1. 서 론

염색폐수는 섬유 제조시설 중에서 폐수 배출이 가장 많으며, 염료의 처리 곤란성으로 인해 문제가 발생된다. 대부분의 폐수처리가 화학처리 후 미생물 처리법을 적용하기 때문에 약품 및 에너지 소비가 높아 처리시설의 운영비가 높은 특징이 있다[1].

AF는 산성 magenta 염료로 섬유, 플라스틱, 잉크 산업과, 식품 첨가제로 사용되고 있는 유용한 염료이다. 그렇지만 방향족 화합물이라서 생분해성이 떨어지며 피부, 눈, 호흡기에 자극을 유발할 수 있다[2]. AF는 안정된 방향족 구조를 가지고 있기 때문에 자연적으로 분해되기 어렵고, 미생물 분해에 대한 저항성도 매우 높다. 따라서 하나의 처리기술을 적용하여 높은 처리효율을 기대할 수 없기 때문에 영세업종인 염색 산업에서는 좀 더 경제적이고 효율적인 염색폐수의 처리방안 확보가 필요하다[3].

AF의 흡착처리에 대한 선행 연구를 살펴보면 Zhang et al. [4]이 MgFe₂O₄와 결합된 micro wave 조사 1.5분 만에 AF의 99.78%를 분해할 수 있다고 하였으며, Renita et al. [5]은 바이오매스인 탈유한 Sargassum myriocystum을 사용하여 AF를 흡착한 결과, 등온흡착은 Langmuir 모델이 적합하며 동력학은 유사이차속도식을 따른다고 보고하였다. Akbarnejad et al. [6]은 mesoporous magnetic Chitosan/Al₂O₃/Fe₃O₄ nanocomposite를 사용하여 AF를 흡착한 결과, 흡착동역학은 유사 2차 속도식에 잘 일치하고, 등온실험은 Langmuir 식에 잘 맞으며, 흡착과정은 필름 확산과 입자 내 확산 모두에 의해 제어되었다고 보고하였다. Jalalian and Nabavi [7]는 키토산 나노 입자/Polyamide 6 (CSNPs/PA6) 멤브레인을 사용한 AF의 흡착결과는 Sips 등온 모델을 따르며 속도데이터는 MSRDC 모델에 잘 맞았고 흡착은 막기공에서의 확산에 의해 제어되며 흡착과정은 발열이라고 발표하였다. 그러나 합성염료에 대한 흡착능이 우수하고 큰 흡착용량을 가지면서도 저렴한 흡착제인 활성탄을 이용한 AF의 흡착에 대한 연구는 아직까지 이루어지지 못하고 있다.

본 연구에서는 향후 흡착공정 설계에 필요한 자료를 얻고자 하는 목적으로 입상 활성탄(GAC)을 이용한 AF의 흡착에 대한 pH 변화 특성을 조사하여 표면활성기가 흡착에 미치는 영향을 조사하였으며, 등온흡착 실험을 통하여 흡착처리의 적합성을 평가하였고, 흡착공정의 분리계수를 평가하여 흡착조작의 적정성을 판단해 보고자 하였다. 또한 동력학적 특성을 알아보고자 초기농도별 흡착속도실험을 통하여 흡착과정에 대한 해석

과 유사 1차반응식과 유사 2차반응속도식의 일치 여부를 고찰해 보고, 입자 내 확산식을 통해 흡착공정의 지배단계를 판단해 보았으며, 온도별 흡착실험을 통해 열역학적 파라미터인 활성화 에너지 및 엔탈피, 엔트로피, 자유에너지 변화 등을 구하여 흡착특성을 해석해 보고자하였다.

2. 실험

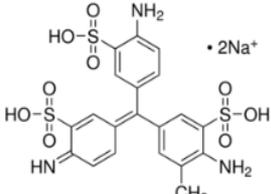
2.1. 실험 재료

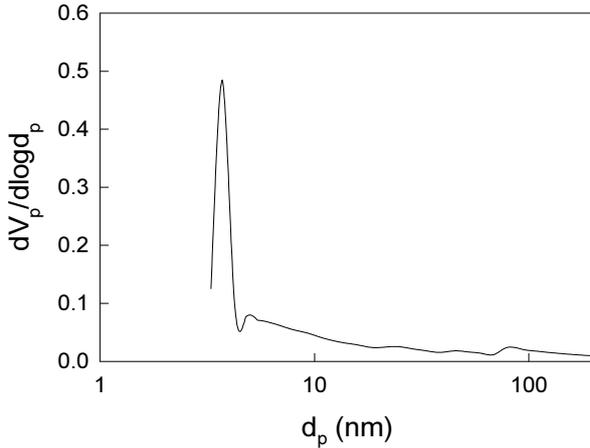
AF는 Sigma Aldrich사의 시약을 사용하였으며 그 특성은 Table 1에 나타냈다. 원액으로 1000 mg L⁻¹의 수용액을 제조해서 갈색병에 보관하였으며, 사용할 때마다 필요한 특정 농도로 희석하여 사용하였다. 농도는 자외선/가시광선 흡수분광계 (shimadzu, UV-1800)를 사용하여 고유흡수파장 546 nm에서 흡광도를 측정하여 검량선법을 사용하여 결정하였다. 흡착제는 (주)동양탄소에서 제조한 야자각계 입상 활성탄(GAC, 평균입자크기 : 1.638 mm, 비표면적 : 1,638 m² g⁻¹)을 사용하였다. 자동 비표면적/세공크기분포 측정장치(automatic specific surface area/pore size distribution measurement, BELSORP-mini II, BEL, Japan)를 사용하여 분석한 세공분포결과와 SEM image를 Figure 1에 나타냈는데 평균세공직경 3.7 nm의 pore가 주로 발달한 구조를 가지고 있었다.

2.2. 회분식 흡착평형실험

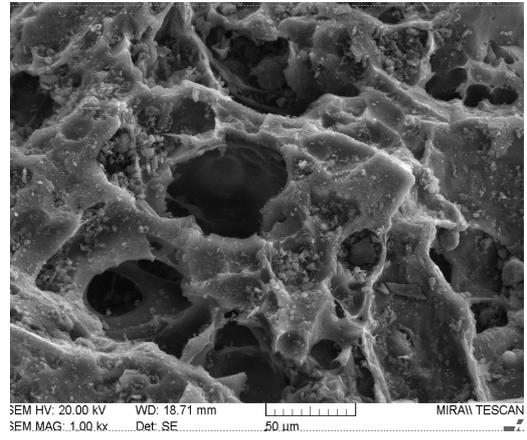
pH 변화 실험은 초기농도 10 mg L⁻¹의 AF 수용액 100 mL를 완충용액(pH 3~6 : HAC-NaAC, pH 6~7 : H₂HPO₄-KH₂PO₄, pH 8~11 : NH₄OH-NH₄Cl)으로 초기 pH를 각각 3~11로 맞춘 다음, 활성탄 100 mg을 넣고 왕복식 항온진탕기에서 298 K, 100 rpm의 조건으로 12시간 흡착시켰다. 등온 흡착실험은 초기농도 10 mg L⁻¹의 AF 수용액 100 mL를 150 mL 광구병에 넣고, 여기에 활성탄을 10 mg~300 mg 범위에서 각각 다르게 첨가하고 각각의 온도를 298 K, 308 K 및 318 K로 고정한다 다음 왕복식 항온진탕기(JS Research, JSSB-50T)에서 100 rpm으로 12시간 동안 흡착시킨 후 잔존 농도를 분석하였다. 초기농도별 흡착속도실험은 298 K에서 초기농도가 10, 20, 30 mg L⁻¹으로 다른 AF 수용액 100 mL에 활성탄 100 mg을 첨가한 후, 100 rpm의 왕복식 항온진탕기에서 6시간 흡착시켰다. 온도별 흡착속도실험은 초기 농도 20 mg L⁻¹의 AF 수용액 100 mL에 활성탄을 100 mg을 첨가한 후, 온도를 각각 298 K, 308 K, 318 K

Table 1. Identification of AF

Structure	Chemical formular	M. W.	CI	CAS No.
	C ₂₀ H ₁₇ N ₃ Na ₂ O ₉ S ₃	585.53	42685	3244-88-0



(a) pore size distribution



(b) pore structure

Figure 1. Pore size distribution and pore structure of activated carbon.

로 고정된 왕복식 항온진탕기에서 동일한 조건으로 흡착시킨 다음 잔존농도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. pH 변화 흡착특성

AF 염료의 pH 변화에 따른 흡착률을 Figure 2에 나타내었다. 그래프를 보면 pH 3과 11에서는 각각 96.8, 95.1%로 높은 흡착률을 나타내고, pH 7에서는 36.5%로 가장 낮은 흡착률을 나타내는 욕조 모양(bath tub)을 나타내었다. 산성 영역인 pH 7 지점 이하의 영역에서는 활성탄의 표면에서 양자화(H⁺)가 발생하여 양(+)전하를 띠게 되지만, AF 염료는 물에 해리되어 음(-)전하를 띤 아황산이온(SO₃⁻)을 가지기 때문에 Equation (1)의 반응식과 같이 두 이온 사이의 정전기적 인력에 의해 흡착이 발생하게 된다. 산성이 강할수록 H⁺의 영향을 많이 받아서 정전기적 인력이 더 강해지기 때문에 흡착률이 증가하는 것을 알 수 있다[8].

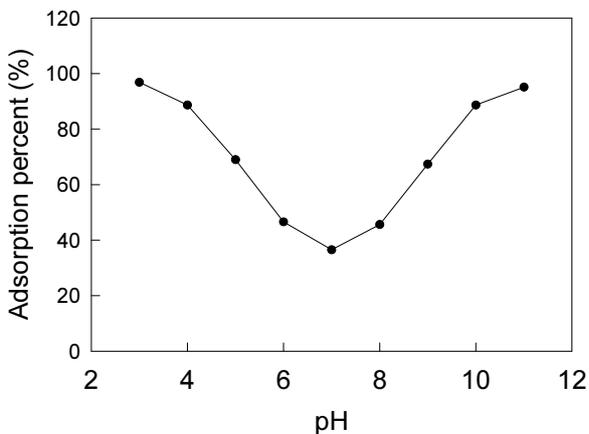


Figure 2. Effect of pH for adsorption of AF on activated carbon.

또한 염기성 영역인 pH 7지점 이상의 영역에서는 활성탄 표면이 수산화이온(OH⁻)으로 덮여 음(-)전하를 가지게 되지만, AF 염료는 양(+)전하를 띤 아민 이온(NH⁺, NH₂⁺)과 알킬 이온(CH₃⁺)을 가지기 때문에 두 이온이 반응하여 Equation (2)~(4)와 같이 정전기적 인력에 의해 흡착이 발생한다[9].



따라서 활성탄에 대한 AF의 흡착반응은 정전기적 인력에 의한 흡착이 주된 메커니즘인 것을 알 수 있었다.

3.2. 등온흡착평형

3.2.1. Freundlich 등온흡착식

Freundlich는 흡착제 표면의 에너지는 불균일한 분포를 하고 있기 때문에 불균일한 다분자층 형태로 흡착이 이루어진다고 보고 다음 식을 제안하였다.

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

여기서 C_e는 흡착질의 평형농도(mg L⁻¹), q_e는 흡착제의 평형 흡착량(mg g⁻¹)이고, K_F는 흡착제의 흡착용량, 1/n은 분리계수이다. 실험결과를 Figure 3과 Table 2에 나타내었다. Table 2를 통해 식에 대한 일치도를 나타내는 상관계수(r)를 비교해 보면 AF의 경우, 298~318 K 범위에서 0.9915~0.9977로 나타나 매우 잘 맞았기 때문에 활성탄에 의한 AF의 흡착은 다분자층을 형성하면서 일어났다고 해석되었다[5]. 흡착제의 흡착용량(K_F)은 온도가 증가할수록 2.84 < 4.69 < 6.18 mg g⁻¹으로 커졌기 때문에 활성탄에 의한 AF의 흡착과정은 흡열반응으로 진행되었으며 온도가 올라갈수록 흡착강도가 커진 것으로 판단된다.

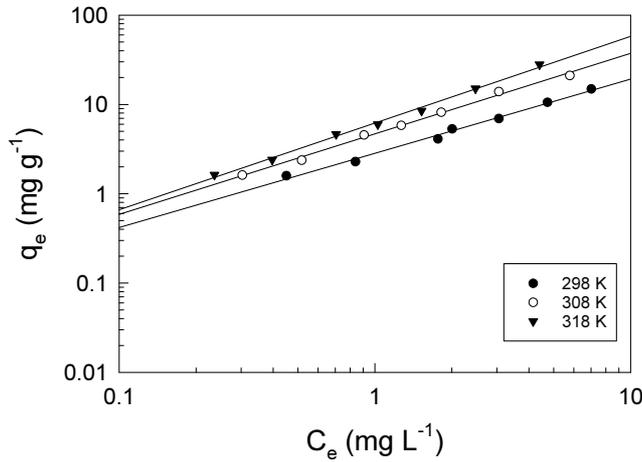


Figure 3. Freundlich isotherms for adsorption of AF on granular activated carbon. (C_0 : 10 mg L^{-1} , GAC : $10 \text{ mg} \sim 300 \text{ mg}$).

Freundlich 분리계수($1/n$)가 0~1에 들어가면 흡착제 양이 늘어났을 때 농도감소가 잘 이루어진다. 따라서 흡착조작의 적정성을 판단하는 지표로 사용된다[7]. 본 연구에서의 실험값들은 298~318 K 범위에서 $1/n = 0.83 \sim 0.95$ 로 활성탄에 의한 AF의 흡착을 효과적인 처리 공정으로 사용할 수 있다는 것을 알았다[3].

3.1.2. Langmuir 등온흡착식

Langmuir는 흡착제 표면의 에너지는 균일한 분포를 가지기 때문에 흡착이 단분자층으로 이루어진다고 가정한 모델을 제안하였다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_0} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_0} \quad (4)$$

여기서 Q_0 와 K_L 은 흡착용량 및 흡착속도와 관련된 Langmuir 상수이다. 실험결과는 Figure 4와 Table 2에 나타내었다. 온도가 298 K에서 318 K로 증가할수록 AF의 흡착용량(Q_0)이 $17.67 < 49.51 < 61.35 \text{ mg g}^{-1}$ 으로 커졌기 때문에 온도가 증가할수록 흡착강도가 강해지는 것을 확인할 수 있었다. 상관계수(r)는 0.9872~0.9964로 Freundlich식의 상관계수 보다는 낮

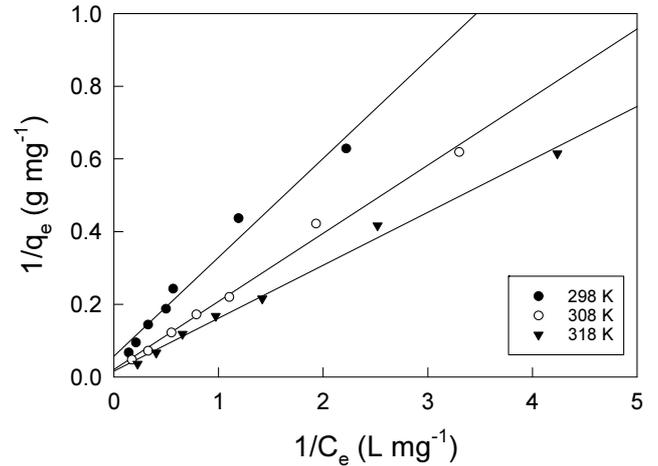


Figure 4. Langmuir isotherms for adsorption of AF on activated carbon. (C_0 : 10 mg L^{-1} , GAC : $10 \text{ mg} \sim 300 \text{ mg}$).

지만 높은 일치도를 나타내었다. 따라서 활성탄에 대한 AF의 흡착은 다분자층흡착이 주된 공정이지만 단분자층 흡착도 일부 이루어지는 것으로 판단되었다. Langmuir 모델에서도 무차원 분리계수(R_L)을 사용하여 흡착처리 공정의 적정성을 판단해 볼 수 있다. 효율적인 흡착처리는 $0 < R_L < 1$ 일 때 가능하다[10].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5)$$

무차원 분리계수의 실험값은 주어진 온도 범위에서 $R_L = 0.245 \sim 0.325$ 로 모두 0~1 사이에 포함되었기 때문에 활성탄에 의한 AF의 흡착조작이 효과적이라는 것을 재확인할 수 있었다.

3.3. 동력학적 해석

3.3.1 반응속도식

활성탄에 대한 AF의 흡착반응을 속도론적으로 조사하기 위하여, 일반적으로 많이 사용되고 있는 유사 일차 반응속도식(pseudo first order model), (6)과 유사 이차 반응속도식(pseudo second order model), (7)을 사용하여 비교해 보았다.

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

Table 2. Freundlich and Langmuir isotherm constants for adsorption of AF on activated carbon

Isotherm model	Parameters	Temperature (K)		
		298	308	318
Freundlich	K_F	2.84	4.69	6.18
	$1/n$	0.83	0.90	0.95
	r	0.9964	0.9915	0.9977
Langmuir	Q_0 (mg g^{-1})	17.67	49.51	61.35
	K_L (L mg^{-1})	0.208	0.108	0.112
	R_L	0.245	0.325	0.321
	r	0.9872	0.9959	0.9964

Table 3. Kinetic parameters for adsorption of AF on activated carbon for different initial concentrations at 298 K

Kinetic model	Parameter	Initial concentration (mg L ⁻¹)		
		10	20	30
Pseudo first order	q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	4.594	8.790	12.965
	q _{e,cal} (mg g ⁻¹)	1.049	1.702	1.888
	error (%)	77.18	80.64	85.44
	k ₁ (h)	0.153	0.144	0.150
	r	0.9968	0.9977	0.9951
Pseudo second order	q _{e,cal} (mg g ⁻¹)	4.724	9.259	13.514
	error (%)	2.83	5.34	4.23
	k ₂ (h)	0.944	0.273	0.230
	r	0.9997	0.9994	0.9995

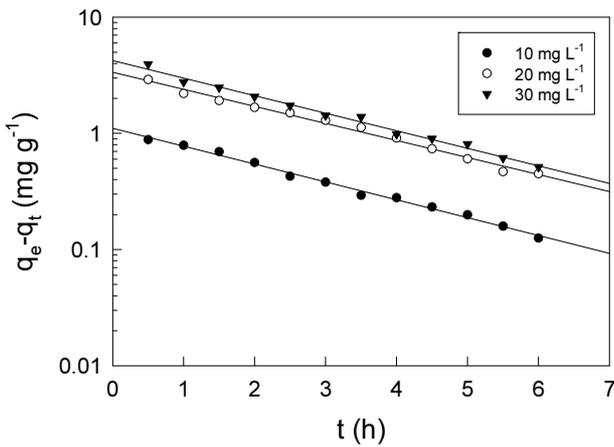


Figure 5. Pseudo first order kinetics plots for adsorption of AF on activated carbon at different initial concentrations and 298 K.

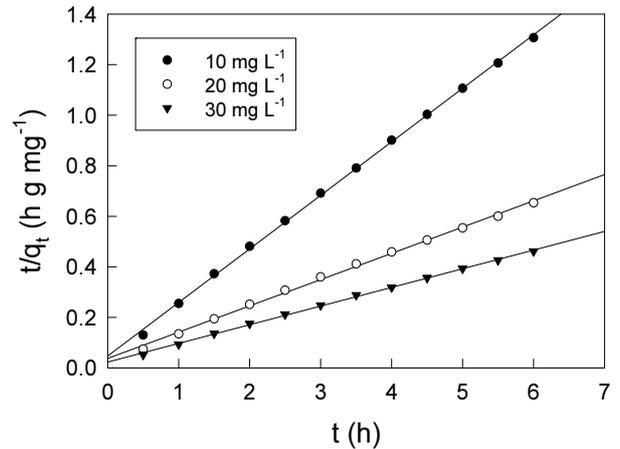


Figure 6. Pseudo second order kinetics plots for adsorption of AF on activated carbon at different initial concentrations and 298 K.

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

여기서 q_e와 q_t는 각각 평형흡착량(mg g⁻¹)과 시간당 흡착량(mg g⁻¹)이며, k₁은 유사 일차 반응 속도상수(h⁻¹), k₂는 유사 이차 반응 속도상수(g mg⁻¹ h⁻¹)이다. 시간당 흡착량, q_t는 다음 식으로 계산할 수 있다.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) V}{W} \quad (8)$$

AF의 흡착에 대한 농도별 속도실험 데이터를 유사 일차 반응속도식에 적용한 결과는 Figure 5에, 유사 이차 반응속도식에 적용한 결과는 Figure 6에 나타내었고, 파라미터 값들은 Table 3에 나타냈다. AF의 흡착에 있어서, 식에 대한 일치도를 나타내는 상관계수(r)을 보면 유사 일차 반응속도식(0.9951 ~ 0.9977) < 유사 이차 반응속도식(0.9994 ~ 0.9997)로 유사 이차 반응 속도식의 상관계수가 약간 더 1에 가까웠다. 또한 평형흡착량의 실험값에 대한 계산값의 오차율을 보면 유사 이차 반응속도식(2.83 ~ 5.84%)이 유사 일차 반응 속도식(77.18 ~ 85.44%)

보다 오차율이 현저히 작았다. 따라서 활성탄에 대한 AF의 흡착반응에 대한 반응속도와 평형흡착량의 관계를 유사 이차 반응속도식이 더 적합하게 나타낼 수 있는 것으로 판단되었다. 유사 이차 반응속도식은 대부분의 흡착제-흡착질 시스템의 실험에서 실험데이터와 잘 맞으며, 유사한 실험결과가 많이 있다[11-13].

온도별 속도실험 결과를 유사 이차 반응속도식에 적용한 것은 Figure 7이며, 속도식의 파라미터 값들은 Table 4와 같다. 유사 이차 반응속도식에 대한 상관계수(r)을 보면 0.9990 ~ 0.9996으로 매우 잘 맞는 것을 알 수 있다. 또한 평형흡착물에 대한 오차도 ≤ 7.88%로 매우 양호한 결과를 나타내었다. 유사 이차 반응 속도상수는 온도가 상승할수록 0.293 < 0.341 < 0.405로 증가하였다. 이것은 온도가 증가할수록 반응이 활발히 진행되어 전체 반응시간이 단축될 수 있다는 것을 의미한다. 이와 유사한 실험결과가 다수 발표되어 있다[14-16].

3.3.2. 입자 내 확산식

활성탄과 같은 다공성 흡착제는 흡착질이 세공 안으로 확산되어 표면에 흡착될 때까지 몇 단계의 과정을 거치게 된다.

Table 4. Kinetic parameters for adsorption of AF on activated carbon for different temperatures at 20 mg L⁻¹

Kinetic model	Parameter	Temperature (K)		
		298	308	318
Pseudo second order	q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	8.704	9.044	9.219
	q _{e,cal} (mg g ⁻¹)	9.390	9.615	9.515
	error (%)	7.88	6.31	3.21
	k ₂ (h)	0.293	0.341	0.405
	r	0.9994	0.9990	0.9996

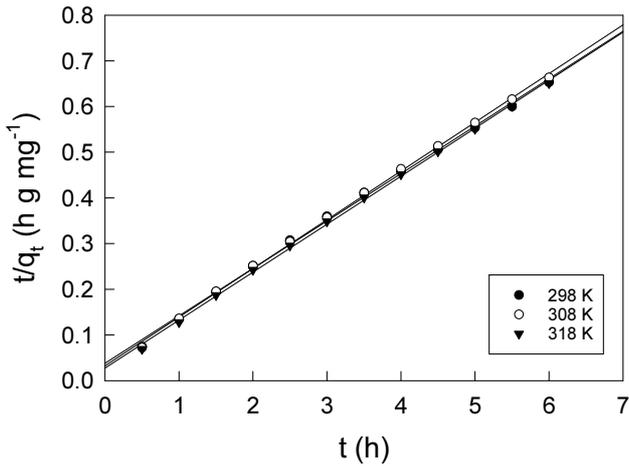


Figure 7. Pseudo second order kinetics plots for adsorption of AF on activated carbon at different temperature and 20 mg L⁻¹.

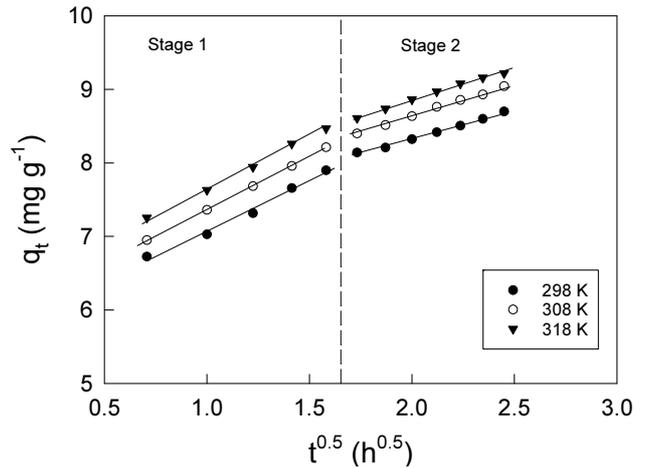


Figure 8. Intraparticle diffusion plots for adsorption of AF on activated carbon at different temperatures and 20 mg L⁻¹.

Weber와 Morris는 여러 흡착단계에서 전체 흡착속도를 지배하는 속도지배단계를 알기 위해 다음과 같은 입자내 확산식을 사용하였다.

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

여기서 k_m 은 입자내 확산속도상수(mg g⁻¹ t^{1/2})이며, C는 상수이다. 온도별 속도실험 결과를 입자 내 확산식에 적용한 결과를 Figure 8에 나타내었으며, 파라미터 값들은 Table 5에 나타내었다. 그림을 보면 AF의 흡착단계는 298 K, 308 K, 318 K에서 모두 기울기가 2개인 직선으로 나타났다. 통상적으로 흡착단계는 ① 유체본체 확산, ② 경계층 확산, ③ 입자 내 확산의 3단계로 나뉘는데, 교반에 의해 외부물질이동저항이 무시되는 조건이라면 그림과 같이 원점을 통과하지 않는 2개의 직

선으로 나타나게 된다. 이때는 stage 1 : 경계층 확산(첫 번째 직선)과 stage 2 : 입자 내 확산(두 번째 직선)으로 구분한다. 기울기에 해당하는 입자내 확산속도상수를 보면 stage 2의 값은 0.786~0.887로 stage 1의 기울기 1.367~1.450 보다 작은 것을 알 수 있다. 따라서 stage 2 구간에서 시간당 흡착량의 증가속도가 느리기 때문에 입자내 확산이 속도지배단계를 알 수 있다[17,18]. 또한 입자내 확산속도상수는 온도가 올라갈수록 증가하여, 온도가 상승하면 확산속도도 커지는 것을 확인할 수 있다. 따라서 온도가 상승하면 유사이차반응속도상수와 입자내 확산속도상수가 증가하여 흡착평형에 도달하는 전체반응시간이 짧아질 수 있는 것으로 판단되었다. C 값은 경계층의 두께와 관련된 파라미터로 온도가 상승함에 따라 stage 2에서 6.757 < 6.863 < 7.129 순으로 증가하였다. 따라서 온도가 올라갈수록 흡착반응에 대한 경계층의 영향도 커지는 것을 확인할 수 있었다[19].

Table 5. Intraparticle diffusion parameters for adsorption of AF by activated carbon at different temperatures

Temperature (K)	Stage 1			Stage 2		
	k _m (mg g ⁻¹ t ^{1/2})	C	r	k _m (mg g ⁻¹ t ^{1/2})	C	r
298	1.367	5.709	0.9947	0.786	6.757	0.9974
308	1.425	5.916	1.0000	0.863	6.863	0.9987
318	1.450	6.223	0.9990	0.887	7.129	0.9980

Table 6. Thermodynamic parameters for adsorption of AF by activated carbon

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	3.63	13.00	-3.196	22.65	86.99
	308	5.44		-4.339		
	318	6.43		-4.924		

3.4. 열역학적 해석

3.4.1. 열역학 파라미터

열역학 파라미터들은 실제적인 흡착공정운전에 필요한 중요한 설계변수로 사용된다. Arrhenius는 유사 이차 반응속도상수 k_2 를 사용하여 활성화 에너지를 구하는 다음과 같은 식을 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 기울기 E_a/R 로부터 구한 AF의 활성화 에너지는 13.00 kJ mol⁻¹이었다. 흡착반응은 흡착에너지의 크기에 따라 물리흡착과 화학흡착으로 구분할 수 있는데, 이 결과는 활성탄에 의한 AF의 흡착반응이 물리흡착(5~40 kJ mol⁻¹)의 특성을 가진다는 것을 확인할 수 있었다[20].

자유에너지변화(ΔG), 엔탈피변화(ΔH) 및 엔트로피 변화(ΔS)들은 흡착공정의 자발성, 흡열/발열, 물리/화학흡착 등을 평가하는데 사용된다. 흡착과정의 엔트로피와 엔탈피 및 자유에너지는 온도별 속도실험으로부터 얻어지는 분배계수($K_d = q_e/C_e$)를 이용하여 구한다.

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

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

온도별 흡착속도 실험결과값을 이용하여 위 식으로부터 구한 열역학적 파라미터 값들은 Table 6에 나타났다. 자유에너지 변화는 298~318 K 범위에서 모두 음수값(negative value)를 나타냈기 때문에 흡착반응이 자발적이라는 것을 알 수 있었다. 또한 자유에너지 값은 온도가 증가할수록 -3.196 > -4.339 > -4.924 kJ mol⁻¹로 음수값이 증가하였기 때문에 활성탄에 의한 AF의 흡착반응은 온도가 높아질수록 자발성이 더 커진다는 것을 알았다. 그리고 활성탄에 대한 AF의 흡착반응의 자유에너지의 크기로부터 이 반응이 물리흡착(-20~0 kJ mol⁻¹)에 해당 하는 것을 알 수 있었다[21].

활성탄에 대한 AF의 흡착반응의 엔탈피 변화는 22.65 kJ mol⁻¹로 흡열반응으로 진행되었다는 것을 알 수 있었고, 엔트로피 변화는 86.99 J mol⁻¹ K⁻¹로 양의 값을 갖는데, 이는 AF가 활

성탄 표면에 흡착되는 동안 AF의 주변에 고정되어 있던 물 분자들이 용액 중으로 방출되면서 고액 계면에서의 무질서도가 증가하기 때문에 판단된다[22].

4. 결론

본 연구에서는 활성탄을 사용하여 AF 염료를 흡착하는 실험을 수행하여 흡착공정 설계에 필요한 자료를 얻고자 하였다. AF의 흡착에 대한 pH 변화, 등온흡착, 흡착속도, 열역학 실험을 통하여 얻은 결론은 다음과 같다.

활성탄에 의한 AF의 흡착반응은 산성에서는 AF가 해리하여 발생하는 아황산이온(SO₃⁻)의 영향을 받고, 염기성에서는 아민 이온(NH⁺, NH₂⁺)과 알킬 이온(CH₃⁺)의 영향을 받아서 pH 3과 11 양쪽에서 높은 욱조형 현상을 나타냈으며, 흡착 메커니즘은 정전기적 인력에 의한 것 이었다. 활성탄에 대한 AF의 흡착은 Freundlich 등온흡착식이 Langmuir 등온흡착식보다 더 잘 맞았기 때문에 흡착공정은 다분자층 형태로 이루어졌으며, Freundlich 식의 분리계수(1/n) 값으로부터 활성탄을 사용하여 AF를 흡착하는 공정이 효과적인 처리방법이 될 수 있다는 것을 알았다.

흡착반응은 유사이차반응속도식이 유사일차반응속도식보다 일치도가 높아서 적합도가 높았고, 계산된 평형흡착량은 실험 값과 오차율 7.88% 이내로 잘 맞았다.

흡착공정은 경계층 확산과 입자내 확산의 2단계로 나누어 진행되었으며, 입자내 확산의 기울기가 경계층 확산의 기울기보다 작았기 때문에 입자 내 확산이 율속단계였다.

Arrhenius 식으로부터 구한 활성화 에너지는 13.00 kJ mol⁻¹로 물리흡착(5~40 kJ mol⁻¹)에 해당하였다. 자유에너지 변화는 298~318 K 범위에서 모두 음수값을 나타냈기 때문에 흡착반응이 자발적이었으며 온도가 증가할수록 자유에너지의 음수값이 커졌기 때문에 자발성이 더 높아진다는 것을 알았다.

References

1. Park, H. O., Kim, K. J., Choi, J. Y., Li, F., Wu, Q., and Shin, W. S., "Sequential Biological-Chemical Process for Dyeing Wastewater Treatment," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **29**, 866-867 (2007).
2. El-Zaidia, E. F. M., Al-Kotb, M. S., and Yahia, I. S., "Physico-chemical Properties of Acid Fuchsin as Novel Organic Semiconductors: Structure, Optical and Electrical Properties," *Physica B: Condensed Matter.*, **571**, 71-75

- (2019).
3. Lee, J. J., "Characteristics of Isotherm, Kinetic, and Thermodynamic Parameters for the Adsorption of Acid Red 66 by Activated Carbon," *Clean Technol.*, **26**(1), 30-38 (2020).
 4. Zhang, L., Zhou, X., Guo, X., Song, X., and Liu, X., "Investigation on the Degradation of Acid Fuchsin Induced Oxidation by $MgFe_2O_4$ under Microwave Irradiation," *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **335**(1-2), 31-37 (2011).
 5. Renita, A. A., Kumar, P. S., and Jabasingh, A., "Redemption of Acid Fuchsin Dye from Wastewater Using De-oiled Biomass: Kinetics and Isotherm Analysis," *Biores. Technol. Rep.*, **7**, 100300 (2019).
 6. Akbarnejad, S., Amooy, A. A., and Ghasemi, S., "High Effective Adsorption of Acid Fuchsin Dye Using Magnetic Biodegradable Polymer-based Nanocomposite from Aqueous Solutions," *Microchem. J.*, **149**, 103966 (2019).
 7. Jalalian, N., and Nabavi, S. R., "Electrosprayed Chitosan Nanoparticles Decorated on Polyamide 6 Electrospun Nanofibers as Membrane for Acid Fuchsin Dye Filtration from Water," *Surf. Interface Anal.*, **21**, 100779 (2020).
 8. 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).
 9. Lee, J. J., "Characteristics of Isotherm, Kinetic, and Thermodynamic Parameters for Reactive Blue 4 Dye Adsorption by Activated Carbon," *Clean Technol.*, **26**(2), 122-130 (2020).
 10. Lee, J. J., "Study on Adsorption Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of Murexide by Activated Carbon," *Clean. Technol.*, **25**(1), 56-62 (2019).
 11. 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).
 12. 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).
 13. 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).
 14. 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).
 15. Belbachir, I., and Makhoukhi, B., "Adsorption of Bezathren Dyes onto Sodic Bentonite from Aqueous Solutions," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **75**, 105-111 (2017).
 16. De Souza, T. N. V., Carvalho, S. M. L., Vieira, M. G. A., Silva, M. G. C., and Brasil, D. 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).
 17. 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).
 18. Gerçel, Ö., Özcan, A., Özcan, A. S., and Gerçel, H. F., "Preparation of Activated Carbon from a Renewable Bio-plant of Euphorbia Rigida by H_2SO_4 Activation and Its Adsorption Behavior in Aqueous Solutions," *Appl. Surf. Sci.*, **253**(11), 4843-4852 (2007).
 19. 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).
 20. 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).
 21. 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).
 22. 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).