

활성탄에 의한 Disperse Yellow 3 염료의 흡착에 있어서 평형, 동역학 및 열역학적 특성

이종집*

국립 공주대학교 화학공학부
31080 충청남도 천안시 서북구 천안대로 1223-24

(2021년 5월 21일 접수; 2021년 6월 9일 수정본 접수; 2021년 6월 10일 채택)

Characteristics of Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics for Adsorption of Disperse Yellow 3 Dye by 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 May 21, 2021; Revision received June 9, 2021; Accepted June 10, 2021)

요 약

입상 활성탄(GAC)에 의한 disperse yellow 3(DY 3) 염료의 흡착을 초기농도, 접촉 시간, 온도 및 pH를 흡착변수로 하는 실험을 통해 등온흡착과 동역학적, 열역학적 파라미터에 대해 조사하였다. pH 변화실험에서 활성탄에 대한 DY 3의 흡착은 산성 영역인 pH 3에서 흡착률이 가장 높았다. 이는 양(+)으로 하전된 활성탄 표면과 DY 3의 음이온(OH) 사이의 정전기적 인력에 기인한 것으로 판단되었다. DY 3의 흡착평형자료로부터 Langmuir 등온흡착식에 가장 잘 맞았으며, 계산된 분리계수(R_L) 값으로부터 활성탄이 DY 3을 효과적으로 제거할 수 있다는 것을 알았다. 또한, Temkin 식의 흡착열 관련 상수의 값이 20 J mol^{-1} 을 넘지 않아 물리 흡착 공정임을 알 수 있었다. 동역학 실험은 농도별 실험과 온도별 실험 모두 유사 이차 속도식이 오차율 10.72% 이내였다. Weber와 Morris의 입자내 확산 모델의 플로트는 두 단계의 직선으로 나타났다. Stage 2(입자내 확산)의 기울기가 stage 1(경계층 확산)의 기울기보다 작게 나타나 입자 내 확산이 속도지배단계인 것을 확인하였다. 활성탄에 의한 DY 3 흡착의 자유에너지 변화는 298 ~ 318 K에서 모두 음의 값을 나타냈으며, 온도가 증가할수록 자발성이 더 높아졌다. 활성탄에 대한 DY 3의 흡착반응의 엔탈피 변화는 0.65 kJ mol^{-1} 로 흡열반응이었으며, 엔트로피 변화는 $2.14 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 로 양의 값(positive value)을 나타냈다.

주제어 : Disperse yellow 3, 염료 흡착, 등온흡착, 흡착동역학, 열역학

Abstract : The adsorption of disperse yellow 3 (DY 3) on granular activated carbon (GAC) was investigated for isothermal adsorption and kinetic and thermodynamic parameters by experimenting with initial concentration, contact time, temperature, and pH of the dye as adsorption parameters. In the pH change experiment, the adsorption percent of DY 3 on activated carbon was highest in the acidic region, pH 3 due to electrostatic attraction between the surface of the activated carbon with positive charge and the anion (OH) of DY 3. The adsorption equilibrium data of DY 3 fit the Langmuir isothermal adsorption equation best, and it was found that activated carbon can effectively remove DY 3 from the calculated separation factor (R_L). The heat of adsorption-related constant (B) from the Temkin equation did not exceed 20 J mol^{-1} , indicating that it is a physical adsorption process. The pseudo second order kinetic model fits well within 10.72% of the error percent in the kinetic experiments. The plots for Weber and Morris intraparticle diffusion model were divided into two straight lines. The intraparticle diffusion rate was slow because the slope of the stage 2 (intraparticle diffusion) was smaller than that of stage 1 (boundary layer diffusion). Therefore, it was confirmed that the intraparticle diffusion was rate controlling step. The free energy change of the DY 3 adsorption by activated carbon showed negative values at 298 ~ 318 K. As the temperature increased, the spontaneity increased. The enthalpy

* To whom correspondence should be addressed.

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

doi: 10.7464/ksct.2021.27.2.182 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.

change of the adsorption reaction of DY 3 by activated carbon was 0.65 kJ mol^{-1} , which was an endothermic reaction, and the entropy change was $2.14 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Keywords : Disperse yellow 3, Dye adsorption, Adsorption equilibrium, kinetic, Thermodynamic

1. 서론

염색폐수로부터 색상을 제거하는 것은 염료의 독성과 유해성 및 색상으로 인한 불편감 등을 고려했을 때 매우 중요한 환경문제이다. 염직물 생산의 산업화는 천연염료를 적용의 용이성과 색조의 일관성 및 우수한 견뢰도 등으로 인하여 합성염료로 거의 대체 되었다. 따라서 섬유 가공 산업은 지속 가능성 문제에 심각한 문제를 제기하는 특정 합성 염료 및 보조제에 대해 엄격한 금지조치를 하고 있으며, 이러한 물질을 처리할 수 있는 방법을 찾고 있다[1].

Disperse yellow 3 (DY 3)는 나일론에 사용 가능하며 인쇄와 플라스틱의 색상으로도 사용된다. 하지만 수질오염에 영향을 주며 암이나 돌연변이를 일으켜 알레르기와 독성을 일으키고 수생 생물의 광합성에 악영향을 주어 건강을 해치며, 가열되어 분해되면 유독한 NOx 가스를 방출한다고 알려져 있다. 또한 섬유 견뢰도가 열악한 경우 쉽게 피부로 이동할 수 있으며 피부염의 원인으로 의심되고 있다는 연구 보고가 있다[2].

염료 폐수는 복잡한 방향 분자 구조의 유기 화합물로서 매우 안정적이며 자연적으로 분해되기 어렵기 때문에 많은 종류의 염료들이 폐수에 남아 있어서 처리가 어렵지만 흡착 공정은 저비용, 간단한 설계, 쉬운 작동으로 2차 오염물질을 배출하지 않는 효과적인 방법으로, 흡착제 중에서 활성탄은 모공 구조, 넓은 특정 표면적, 대형 흡착 등 고유한 특성 때문에 액체 및 가스 정화에 가장 많이 사용되며 단백질과 같이 고분자물질에 대한 흡착능력은 떨어질 수 있으나 DY 3 염료와 같이 저분자 유기물은 쉽게 흡착할 수 있다[3].

DY 3의 흡착처리에 대한 선행 연구를 살펴보면 Yue 등[4]은 polyepichlorohydrin-dimethylamine/bentonite를 사용하여 Disperse Yellow Brown S-2RFL을 흡착하는 연구하였는데, 흡착 과정은 2단계 1차 운동 속도 방정식에 대한 두 가지 다른 속도 상수 (k_1 및 k_2)와 입자 내 확산 모델에 대한 두 가지 다른 입자 내 확산 속도 상수 (k_{int1} 및 k_{int2})를 따르는 것으로 밝혀졌다. Hashemian 등[5]은 벤토나이트와 유기 변형 벤토나이트에 의한 Disperse Yellow 42 흡착의 역학과 열역학을 연구한 실험 결과는 흡착제의 양이 증가함에 따라 염료 제거율이 증가하며, 흡착은 pH 의존적이었다. 평형 흡착은 Langmuir 등온선 모델에서 가장 잘 설명되었고. 동역학은 유사 1 차 속도 모델과 매우 잘 맞았으며, 흡착 과정은 흡열성이라고 하였다. Erdogan 등[6]은 저렴한 체리스톤으로부터 제조한 활성탄을 사용하여 Disperse yellow 211을 흡착한 결과 최적 pH는 11이고 흡착 평형은 Langmuir, Freundlich 및 Temkin 등온선 모델에 잘 맞으며, 동역학은 유사 2 차 속도방정식을 따른다고 하였다. Mutar 등[7]이 TLC 용 셀룰로오스 미세 결정질에서 제조 된 나노 셀룰로오스 표

면에 의해 수용액에서 DY 3 염료를 제거한 결과 흡착 등온선은 Freundlich 방정식에 더 적합하였고, 염료의 흡착 과정은 자발적인 발열임을 나타냈으며. 흡착 과정은 유사 2차 속도 모델을 따른다고 보고하였다. Moneer 등[8]은 음이온성인 DY 56을 효과적으로 제거하기 위해 알루미늄 전기응집법을 사용하였으며, 유사일차 속도 모델에 적합하고, 평형관계는 Langmuir 및 Flory-Huggins 흡착 등온선이 가장 적합하였고, 연구된 열역학적 매개 변수로 부터 프로세스가 자발적인 흡열성임을 알아내었다.

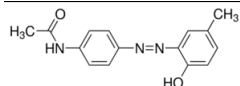
이와 같이 다소의 연구가 이루어졌음에도 불구하고 아직까지 합성염료에 대해 우수한 흡착능과 큰 흡착용량을 가진 활성탄을 흡착제로 사용한 DY 3의 흡착에 대한 연구는 미흡한 실정이다. 본 연구에서는 향후 흡착공정 설계에 필요한 자료를 얻는 목적으로 입상 활성탄(GAC)을 이용한 DY 3의 흡착에 대한 pH 영향을 조사하여 표면활성기와 활성탄 표면의 관계를 밝혔으며, 등온흡착 실험결과를 등온흡착식에 적용하여 알아낸 분리계수를 평가하여 흡착처리의 적합성을 평가하였고, 초기농도별 흡착속도실험을 통하여 흡착과정에 대한 해석과 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식의 일치 여부를 고찰해 보고, 입자 내 확산식을 통해 흡착공정의 지배단계를 알아보았으며, 온도별 흡착실험을 통해 열역학적 파라미터인 활성화 에너지 및 엔탈피, 엔트로피, 자유에너지 변화 등을 구하여 활성탄에 대한 DY 3의 흡착특성을 해석해 보고자하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

DY 3는 Sigma-Aldrich 사의 제품을 사용하여 1000 mg L^{-1} 의 수용액을 조제해서 갈색병에 보관하여 두고 필요한 소정 농도로 희석하여 사용하였으며, 그 특성은 Table 1과 같다. 흡착제는 (주)동양탄소에서 제조한 야자각계 입상 활성탄(GAC, 평균 입자크기 : 1.638 mm , 비표면적: $1,638 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)을 사용하였다. 자동 비표면적/세공크기 분포 측정장치(BELSORP-mini II, BEL, Japan)를 사용하여 분석한 결과, 평균세공직경 3.7 nm 의 pore가 주로 발달한 구조를 가지고 있었다. Figure 1에 사용한 활성탄의 세공크기분포와 주사전자현미경 사진을 나타내었다.

Table 1. Identification of DY 2

Structure	Chemical formular	M. W.	CI	CAS No.
	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$	269.30	11855	2832-40-8

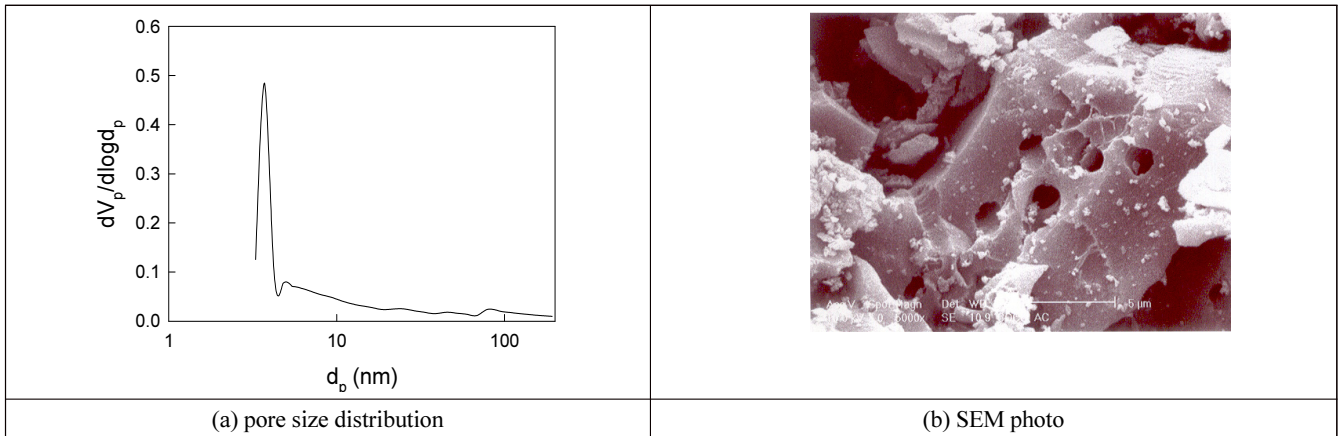


Figure 1. Pore size distribution and SEM image of activated carbon.

2.2. 회분식 흡착실험

pH 별 흡착 실험은 초기농도 50 mg L⁻¹의 DY 3 수용액 50 mL를 광구병에 넣고, 완충용액(pH 3~6 : HAc-NaAc, pH 6~7 : H₂HPO₄-KH₂PO₄, pH 8~11 : NH₄OH-NH₄Cl)을 사용하여 초기 pH를 각각 3~11로 맞춘 다음, 활성탄 200 mg을 넣고 왕복식 항온진탕기(JS Research, JSSB-50T)에서 298 K, 100 rpm의 조건으로 12시간 동안 흡착시켰다.

DY 3의 농도는 UV-Visible 흡수분광계(Shimadzu, UV-1800)를 사용하여 357 nm에서 흡광도를 측정하여 검량선법을 사용하여 결정하였다.

등온 흡착실험은 초기농도 50 mg L⁻¹의 DY 3 수용액 50 mL를 100 mL 광구병에 넣고, 여기에 활성탄을 50 mg~500 mg 범위에서 각각 다르게 첨가하고 각각의 온도를 298 K, 308 K 및 318 K로 고정한 다음 왕복식 항온진탕기에서 100 rpm으로 12시간 동안 흡착시킨 후 잔존 농도를 분석하였다. 초기농도별 흡착속도실험은 298 K에서 초기농도가 30, 40, 50 mg L⁻¹으로 다른 DY 3 수용액 5 mL에 활성탄 200 mg을 첨가한 후, 100 rpm의 왕복식 항온진탕기에서 12시간 흡착시키고 1시간 단위로 농도를 측정하였다. 온도별 흡착속도실험은 초기 농도 40 mg L⁻¹의 DY 3 수용액 50 mL에 활성탄을 200 mg을 투입한 후, 온도를 각각 298 K, 308 K, 318 K로 하여 왕복식 항온진탕기에서 100 rpm으로 12시간 흡착시킨 다음 잔존농도를 시간대별로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. pH 변화 흡착특성

pH 변화에 대한 DY 3 염료의 흡착량을 Figure 2에 나타내었다. 그래프를 보면 pH가 3에서 78.5%의 최고 흡착량을 나타냈으나 pH가 증가할수록 흡착률이 낮아져서 pH 11의 흡착률은 23.1%로 나타났다. 그 이유는 활성탄의 표면은 산성 영역에서 양자화(H⁺)가 발생하여 양(+)전하를 띠게 되므로 음이온성 염료인 DY 3는 Equation (1)과 같이 활성탄과 DY 3 사이의 정전기적 인력에 의해 흡착이 발생하게 되며, 산성도가 강할수록 H⁺의 영향이 커지면서 정전기적 인력이 더 강해지기 때문에

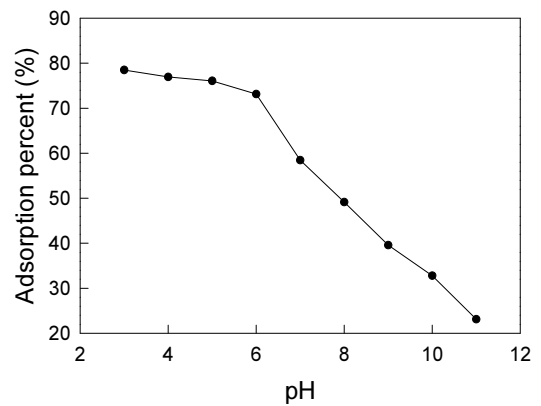


Figure 2. Effect of pH on adsorption of DY 3 dye by activated carbon.

흡착량도 증가하였다[9].



3.2. 등온흡착평형

3.1.1. Langmuir 등온흡착식

Langmuir 등온흡착식은 흡착제 표면의 흡착점은 균일한 에너지 분포를 가지기 때문에 흡착은 단분자층으로 균일하게 이루어진다고 가정한 모델이다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_0} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{C_0} \quad (2)$$

여기서 Q₀와 K_L은 흡착용량 및 흡착속도와 관련된 Langmuir 상수이다. 실험결과는 Figure 3과 Table 2에 나타내었다. Table 2를 통해 3가지 등온흡착식에 대한 일치도를 비교해 보면 Langmuir 식의 상관계수(r²)가 0.987~0.996으로 가장 높았다. 따라서 활성탄에 의한 DY 3의 흡착은 단분자층을 형성하는 것으로 해석할 수 있다[10]. 298~318 K의 온도범위에서 온도가 증가할수록 흡착용량(Q₀)이 27.65 < 45.18 < 103.33 mg g⁻¹ 순으로 증가하였으며, 흡착강도가 강해지는 것으로 판단되었다[11]. 등온흡착평형관계가 Langmuir 모델을 따를 경우, 무차원 분리

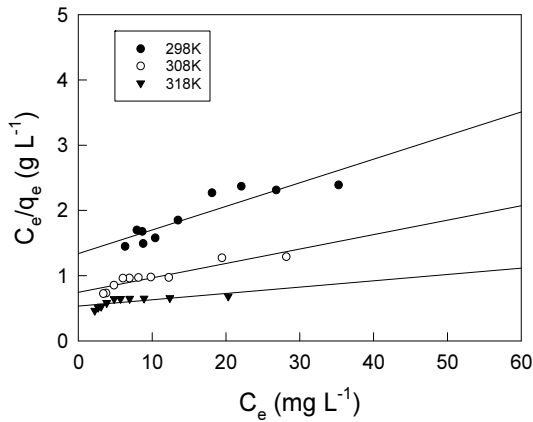


Figure 3. Langmuir isotherms for adsorption of DY 3 dye by activated carbon.

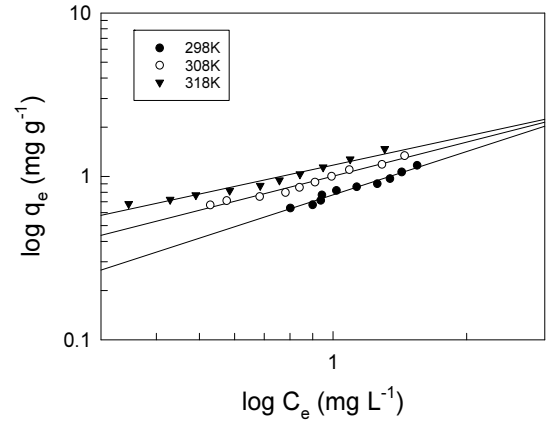


Figure 4. Freundlich isotherms for adsorption of DY 3 dye by activated carbon.

계수(R_L)을 사용하여 흡착처리 공정의 적정성을 판단해 볼 수 있다. $0 < R_L < 1$ 일 때 효율적인 흡착처리가 가능하다[11].

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

실험에서 구한 분리계수 값들은 0.402 ~ 0.524로 모두 0 ~ 1 사이에 포함되었기 때문에 활성탄을 사용하여 DY 3의 흡착조작을 적절하게 수행할 수 있다는 것을 확인하였다.

3.2.2. Freundlich 등온흡착식

Freundlich의 등온흡착식은 불균일한 에너지 분포를 가진 흡착제 표면에 대해 흡착질이 불균일한 다분자층 형태로 흡착된다고 가정한 식이다.

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

여기서 C_e 는 흡착질의 평형농도(mg L^{-1}), q_e 는 흡착제의 평형 흡착량(mg g^{-1})이고, K_F 는 흡착제의 흡착용량, $1/n$ 은 분리계수이다. 실험결과를 Figure 4와 Table 2에 나타내었다. Table 2로부터 식에 대한 일치도가 0.970 ~ 0.988로 Langmuir 식보다는 다소 낮지만 비교적 잘 맞았기 때문에 활성탄에 의한 DY 3의 흡착은 다분자층도 형성한다고 해석되었다[12]. 결과적으로 활성탄에 대한 DY 3의 흡착은 단분자층흡착과 다분자층 흡착이 복합적으로 일어나는 것으로 판단되었다[10].

흡착제의 흡착용량(K_F)은 298 ~ 318 K 범위에서 온도가 증가할수록 $1.25 < 1.84 < 2.22 \text{ mg g}^{-1}$ 으로 증가하였으므로 흡착과정은 흡열반응으로 진행된 것으로 판단되었다.

Freundlich 분리계수($1/n$)가 0 ~ 1 범위에 존재하면 흡착제의 첨가량이 증가함에 따라 흡착량이 증가한다. 따라서 흡착조작의 적정성을 판단하는 지표로 사용된다[13]. 본 연구에서의 실험값들은 298 ~ 318 K 범위에서 $1/n = 0.673 \sim 0.837$ 로 활성탄에 의한 DY 3의 흡착이 효과적인 처리 공정이 될 수 있다는 것을 확인할 수 있었다[10].

Table 2. Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm constants for adsorption of DY 3 dye by activated carbon

Isotherm model	Parameters	Temperature (K)		
		298	308	318
Freundlich	K_F	1.249	1.835	2.219
	$1/n$	0.673	0.733	0.837
	r^2	0.970	0.987	0.988
Langmuir	$Q_0 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	27.649	45.184	103.33
	$K_L \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	0.027	0.030	0.018
	R_L	0.425	0.402	0.524
	r^2	0.9872	0.9959	0.9964
Temkin	$B \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$	5.499	7.669	10.447
	$K_T \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	0.304	0.432	0.520
	r^2	0.925	0.931	0.883

3.1.3. Temkin 등온흡착식

Temkin 등온흡착식에서는 자유 흡착 에너지를 표면 덮임의 함수로 보고 흡착제와 흡착질 사이의 상호작용을 참고하여 계산하였다. 식은 흡착층 내의 모든 분자의 흡착열이 온도의 함수로 표면 덮임과 함께 선형적으로 감소할 것이라고 가정한다.

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

여기서 $B \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$ 은 흡착열에 대응하는 상수이고, K_T 는 최대 결합 에너지에 대응하는 평형 결합 상수 (L g^{-1})이다. 실험결과인 Figure 5로부터 평가된 B 값은 온도증가와 함께 $5.50 < 7.67 < 10.45 \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$ 로 증가하였으며, 이는 활성탄에 의한 DY 3의 흡착이 물리흡착($B < 20 \text{ J mol}^{-1}$)에 해당한다는 것을 시사해 준다[14].

3.3. 동력학적 해석

3.3.1. 속도 실험

활성탄에 의한 DY 3의 흡착을 동력학적으로 해석하고자 유사 일차 속도식(pseudo first order model), (6)과 유사 이차 속도

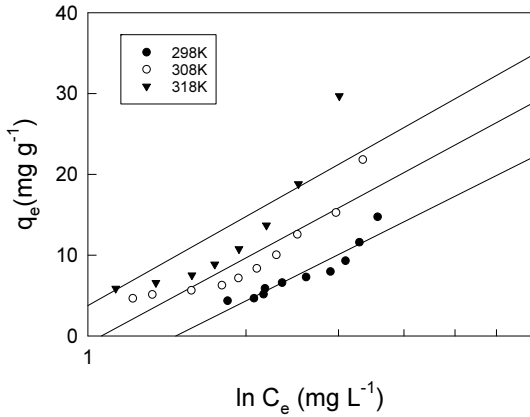


Figure 5. Temkin isotherm of DY 3 by activated carbon at different temperature.

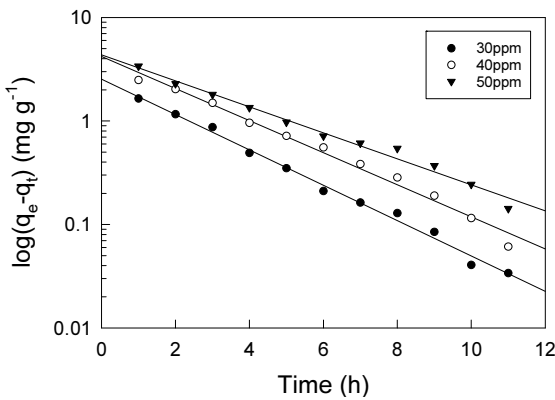


Figure 6. Pseudo first order kinetics plots for adsorption of DY 3 dye by activated carbon at different initial concentrations and 298 K.

식(pseudo second order model), (7)을 사용하여 비교하였다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{6}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{7}$$

여기서 q_e 와 q_t 는 각각 평형흡착량(mg g^{-1})과 시간당 흡착량(mg g^{-1})이며, k_1 과 k_2 는 각각 유사 일차 속도상수(h^{-1}), 유사 이차 속도상수($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$)이다.

DY 3의 흡착에 대한 농도별 속도실험 데이터를 유사 일차 속도식과 유사 이차 속도식에 적용한 결과를 각각 Figure 6, Figure 7과 Table 3에 나타냈다. DY 3의 흡착에 있어서 식에 대한 일치도를 나타내는 상관계수(r^2)을 보면 유사 일차 속도식 ($0.993 \sim 0.996$) < 유사 이차 반응속도식 ($0.998 \sim 0.999$)로 유사 이차 속도식의 상관계수가 1에 더 가까웠다. 또한 평형흡착량의 실험값에 대한 계산 값의 오차율을 보면 유사 이차 속도식 ($4.04 \sim 10.72\%$)이 유사 일차 속도식($15.20 \sim 39.62\%$)보다 현저하게 낮았다. 따라서 활성탄에 의한 DY 3의 흡착반응에 대한 평형흡착량을 유사 이차 속도식이 더 실제 값에 가깝게 예측할 수 있는 것으로 판단되었다. 유사 이차 속도식은 대부분의 흡

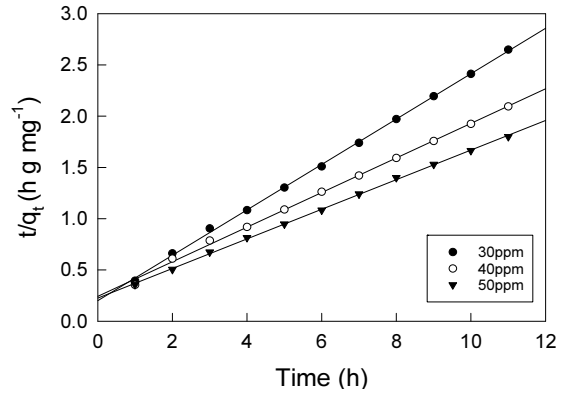


Figure 7. Pseudo second order kinetics plots for adsorption of DY 3 dye by activated carbon at different initial concentrations and 298 K.

Table 3. Pseudo first order and Pseudo second order kinetic model parameters for adsorption of DY 3 by activated carbon at various concentration. (298 K)

kinetic model	parameter	Initial concentration (mg L^{-1})		
		30	40	50
Pseudo first order	$q_{e,exp}$ (mg g^{-1})	4.19	5.70	6.25
	$q_{e,cal}$ (mg g^{-1})	2.57	4.20	5.30
	error (%)	39.62	26.32	15.20
	k_1 (h)	0.393	0.357	0.297
	r^2	0.996	0.993	0.993
Pseudo second order	$q_{e,cal}$ (mg g^{-1})	4.52	5.93	6.92
	error (%)	7.88	4.04	10.72
	k_2 (h)	0.245	0.117	0.093
	r	0.999	0.998	0.999

착제-흡착질 시스템의 실험에서 실험데이터와 잘 맞는 것으로 보고되어 있다[15,16].

온도별 속도실험 결과를 유사 일차 및 이차 속도식에 적용한 결과를 Figure 8과 9에 나타냈으며, 속도식의 파라미터 값들은 Table 4와 같다. 유사 이차 속도식에 대한 상관계수(r^2)을 보면 $0.996 \sim 1.000$ 으로 매우 잘 맞는 것을 알 수 있다. 또한 평형흡착률에 대한 오차도 $1.89 \sim 2.69\%$ 로 유사 일차 속도식의 결과인 $0.990 \sim 0.997$, $25.26 \sim 57.41\%$ 보다 훨씬 더 잘 맞았다. 유사 이차 속도상수는 온도가 상승할수록 $0.129 < 0.240 < 0.431$ 로 증가하는 것으로 나타났으며, 온도가 증가할수록 흡착반응이 활발하게 일어나서 전체 흡착시간이 단축될 수 있는 것으로 확인되었다[17,18].

3.3.2. 입자 내 확산식

Weber와 Morris는 활성탄과 같은 다공성 흡착제는 흡착질이 세공 안으로 확산되어 표면에 흡착될 때까지 몇 단계의 과정을 거치게 되는데, 이 과정에서 전체 흡착속도를 지배하는 속도지배단계를 알기 위해 다음과 같은 입자내 확산식을 제안하였다.

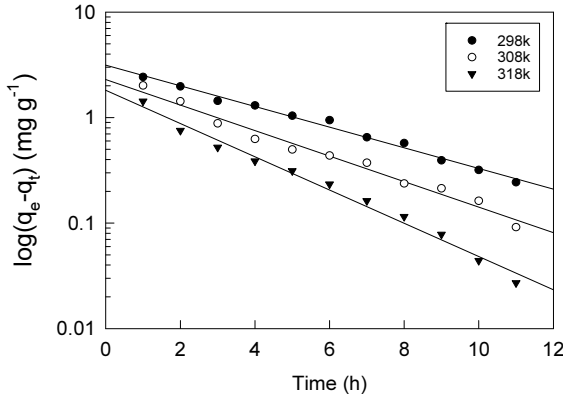


Figure 8. Pseudo first order kinetics plots for adsorption of DY 3 dye by activated carbon at different temperature and 40 mg L⁻¹.

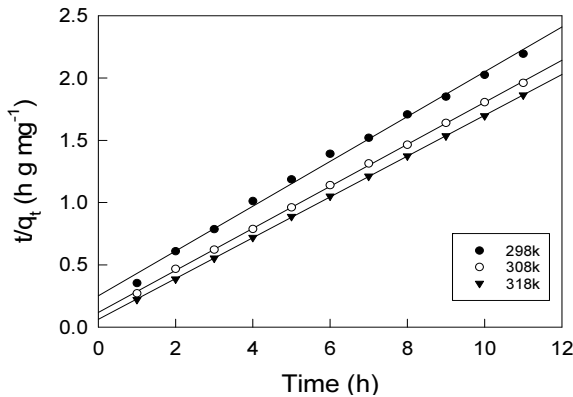


Figure 9. Pseudo second order kinetics plots for adsorption of DY 3 dye by activated carbon at different temperature and 40 mg L⁻¹.

Table 4. Pseudo first order and Pseudo second order kinetic model parameters for adsorption of DY 3 by activated carbon at avarious Temperature (40 mg L⁻¹)

Kinetic model	Parameter	Initial concentration (mg L ⁻¹)		
		298	308	408
Pseudo first order	q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	5.70	5.82	5.94
	q _{e,cal} (mg g ⁻¹)	4.20	7.29	9.35
	error (%)	26.32	25.26	57.41
	k ₁ (h)	0.205	0.160	0.108
	r	0.927	0.786	0.741
Pseudo second order	q _{e,cal} (mg g ⁻¹)	5.56	5.93	6.10
	error (%)	2.46	1.89	2.69
	k ₂ (h)	0.129	0.240	0.431
	r	0.996	1.000	1.000

$$q_t = k_m t^{1/2} + C \quad (8)$$

여기서 k_m 은 입자내 확산속도상수(mg g⁻¹ t^{1/2})이며, C는 상수이다. 온도별 속도실험 결과를 입자 내 확산식에 적용한 결과를 Figure 10과 Table 5에 나타내었다. DY 3의 흡착단계는

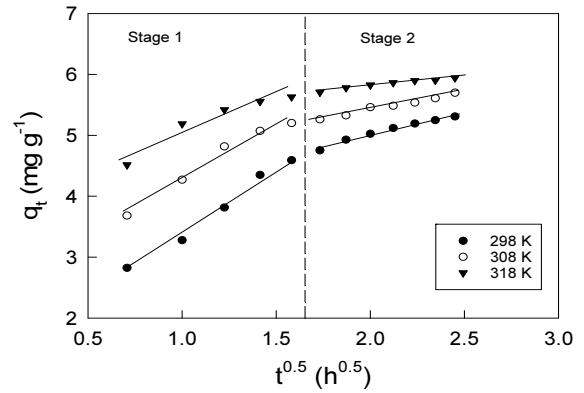


Figure 10. Intraparticle diffusion plots for adsorption of DY 3 dye by activated carbon.

Table 5. Intraparticle diffusion parameters for adsorption of DY 3 dye 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	2.117	1.263	0.995	0.750	3.504	0.987
308	1.805	2.468	0.987	0.583	4.255	0.990
318	1.253	3.770	0.956	0.300	5.213	0.980

298 K, 308 K, 318 K에서 모두 기울기가 2개인 직선으로 나타났다. 일반적으로 흡착단계는 ① 유체본체 확산, ② 경계층 확산, ③ 입자 내 확산의 3 단계로 나뉘는데, 그림과 같이 원점을 통과하지 않는 2개의 직선으로 나타내게 되면 물질이동 저항이 무시되어 ①단계가 사라진 조건이다. 이때는 stage 1 : 경계층 확산(첫 번째 직선)과 stage 2 : 입자 내 확산(두 번째 직선)으로 구분한다. 세 온도에서 기울기에 해당하는 입자내 확산속도상수를 보면 stage 1의 값은 1.253~2.117이고 stage 2는 0.300~0.750 이다. 따라서 stage 2 구간에서 기울기가 보다 낮기 때문에 시간당 흡착량의 증가속도가 떨어져 입자내 확산이 속도지배단계임을 알 수 있다[17,18]. 또한 stage 1과 stage 2 모두 온도가 증가할수록 입자내 확산속도상수가 증가하는 것으로 나타나 확산속도도 빨라지는 것을 확인할 수 있다. 따라서 온도가 상승하면 유사이차속도상수와 입자내 확산속도상수가 증가하여 흡착평형에 도달하는 전체반응시간이 짧아질 수 있는 것으로 판단되었다. C 값은 경계층의 두께와 관련된 파라미터로서 온도가 상승함에 따라 stage 1에서 1.253 < 2.468 < 3.770, stage 2에서 3.504 < 4.255 < 5.213 순으로 증가하였다. 따라서 온도가 올라갈수록 흡착반응에 대한 경계층의 영향도 커지며, 동시에 속도지배단계인 stage 2가 stage 1보다 경계층의 영향이 큰 것을 확인할 수 있었다[19].

3.4. 열역학적 해석

3.4.1. 열역학 파라미터

실제적인 흡착공정에서는 열역학 파라미터들이 중요한 설계 변수가 될 수 있다. 열역학 파라미터인 자유에너지변화(ΔG),

Table 6. Thermodynamic parameters for adsorption of DY 3 dye by activated carbon at different temperatures

Dye	Temperature (K)	K_d	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
DY 3	298	0.690	-0.824	0.65	2.14
	308	1.380	-1.019		
	318	2.152	-2.027		

엔탈피변화(ΔH) 및 엔트로피 변화(ΔS)는 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.

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R T} \quad (9)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (10)$$

온도별 흡착속도 실험결과 값을 이용하여 상기 식으로부터 구한 열역학적 파라미터 값들은 Table 6에 나타났다. 자유에너지 변화 값은 298~318 K 범위에서 모두 음수 값(negative value)을 나타냈기 때문에 흡착반응이 자발적으로 일어난다는 것을 알 수 있었으며, 온도가 증가함에 따라 $-0.824 > -1.019 > -2.027$ kJ mol⁻¹로 음수 값이 증가하였다. 따라서 활성탄에 의한 DY 3의 흡착반응은 온도가 증가함에 따라 자발성이 더 커진다는 것을 알 수 있다. 그리고 활성탄에 대한 DY 3의 흡착반응의 자유에너지 변화 값의 크기를 비교한 결과, 이 반응이 물리흡착($-20 \sim 0$ kJ mol⁻¹)에 해당하는 것을 알 수 있었다[20].

활성탄에 대한 DY 3의 흡착반응의 엔탈피 변화는 0.65 kJ mol⁻¹로 흡열반응이며, 엔트로피 변화는 2.14 J mol⁻¹ K⁻¹로 양(positive value)의 값을 가지는데, 이것은 DY 3이 활성탄 표면에 흡착되는 동안 DY 3의 주변에 고정되어 있던 물 분자들이 용액 중으로 방출되면서 고액 계면에서의 활발한 활동에 의해 엔트로피가 증가하는 것으로 판단된다[21].

4. 결론

활성탄을 사용하여 DY 3 염료를 흡착하는 실험을 수행하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 활성탄에 의한 DY 3의 흡착반응은 산성에서 활성탄의 표면이 H⁺로 덮임에 따라 음이온성인 DY 3이 가지고 있는 수산이온(OH⁻)과의 정전기적 인력에 의해 염기성 영역보다 흡착률이 높았으며 pH 3에서 최고 흡착률인 78.5%를 나타내었다.

2) 활성탄에 대한 DY 3의 흡착반응의 Langmuir, Freundlich 및 Temkin 등온흡착식을 검토한 결과 DY 3의 흡착은 단분자층흡착과 다분자층 흡착이 복합적으로 일어나는 것으로 판단되었다. 또한, Langmuir 식의 분리계수(R_L) 값으로부터 활성탄을 사용하여 효과적으로 DY 3를 흡착제거할 수 있다는 것을 알았다.

3) 흡착반응은 유사 이차 속도식이 유사 일차 속도식보다 일

차도가 높아서 적합도가 높았고, 계산된 평형흡착량은 농도별 흡착속도실험과 온도별 흡착속도실험에서 모두 실험값과 오차율 10.72% 이내로 잘 맞았다.

4) 흡착공정은 물질이동저항이 무시되는 조건에서 경계층 확산과 입자내 확산의 2 단계로 나누어 진행되었으며, 속도지배단계는 경계층 확산보다 기울기보다 작은 입자 내 확산이었다.

5) 엔탈피 변화값은 0.65 kJ mol⁻¹로 흡열반응을 나타내었으며, 자유에너지 변화는 298~318 K 범위에서 모두 음의 값이면서 온도가 증가할수록 증가하였다. 따라서 흡착반응은 자발적이며 온도가 증가할수록 자발성이 더 커진다는 것을 알 수 있었다.

References

- Malinauskienė, L., Bruze, M., Ryberg, K., Zimerson, E., and Isaksson, M., "Contact Allergy from Disperse Dyes in Textiles - a Review," *Contact Dermatitis*, **68**(2), 65-75, Feb, (2013).
- Cho, Y. D., Choi, E. K., and Park, Y. H., "Analysis of Allergy Dyes in Domestic Distribution Dyes by LC-Mass," *Proceedings of the Korean Society of Dyers and Finishers Conference*, 267-273, (2004)
- Chemical Book, Disperse Yellow 3, https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB9679814.htm, (2021)
- Yue, Q.-Y., Li, Q., Gao, B.-Y., and Wang, Y., "Kinetics of Adsorption of Disperse Dyes by Polyepichlorohydrin-Dimethylamine Cationic Polymer/Bentonite," *Sep. Puri. Technol.*, **54**(0), 279-290 (2007).
- Hashemian, S., Sadeghi, B., Mozafari, F., Salehifar, H., and Salari, K., "Adsorption of Disperse of Yellow 42 onto Bentonite and Organo-Modified Bentonite by Tetra Butyl Ammonium Iodide (B-TBAI)," *Pol. J. Environ. Stud.* **22**(5), 1363-1370 (2013).
- Erdogan, T., and Oguz Erdogan, F., "Characterization of the Adsorption of Disperse Yellow 211 on Activated Carbon from Cherry Stones Following Microwave-Assisted Phosphoric Acid Treatment," *Anal. Lett.*, **49**(7), 917-928 (2016).
- Mutar, H. R., and Jasim, K. K., "Adsorption study of Disperse Yellow Dye on Nanocellulose Surface," *Materials Today: Proceedings*, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.003>.
- Moneer, A. A., El-Mallah, N. M., El-Sadaawy, M. M., Khedawy, M., and Ramadan, M. S., "Kinetics, Thermodynamics, Isotherm Modeling for Removal of Reactive Red 35 and Disperse Yellow 56 Dyes Using Batch Bi-polar Aluminum Electrocoagulation," *Alex. Eng. J.*, **60**(4), 4139-4154 (2021).
- 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).
- Lee, J. J., "Characteristics of Isotherm, Kinetic, and Thermodynamic Parameters for Reactive Blue 4 Dye Adsorption by Activated Carbon," *Clean Technol.* **26**,

- 122-130 (2020).
11. Lee J. J., "Study on Adsorption Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of Murexide by Activated Carbon," *Clean. Technol.*, **25**(1), 56-62 (2019).
 12. Renita, A. A., Kumar, P. S., and Jabasingh, S. A., "Redemption of Acid Fuchsin Dye from Wastewater Using De-oiled Biomass: Kinetics and Isotherm Analysis," *Bioresour. Technol. Rep.*, **7**, 100300, (2019).
 13. 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. Interfaces*, **21**, 100779, (2020).
 14. Akbarnejad, S., Amooey, 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).
 15. 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).
 16. 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," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **163**, 365-371 (2018).
 17. Belbachir, I., and Makhoukhi, B., "Adsorption of Bezathren Dyes onto Sodic Bentonite from Aqueous Solutions," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **75**, 105-111 (2017).
 18. de Souza, T. N. V., de Carvalho, S. M. L., Vieira, M. G. A., da 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).
 19. Lee, J. J., " Adsorption characteristics of reactive red 120 by coal-based granular activated carbon : Isotherm, kinetic and thermodynamic parameters," *Appl. Chem. Eng.*, **31**(2), 164-171 (2020).
 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. 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).