

석탄계 활성탄에 의한 Acid Black 1 염료의 흡착에 있어서 평형, 동력학, 및 열역학적 특성

이종집*

국립 공주대학교 화학공학부
31080 충청남도 천안시 서북구 천안대로 1223-24

(2021년 8월 3일 접수; 2021년 8월 16일 수정본 접수; 2021년 8월 19일 채택)

Characteristics of Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics for Adsorption of Acid Black 1 Dye by Coal-based 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 August 3, 2021; Revision received August 16, 2021; Accepted August 19, 2021)

요 약

석탄계 입상 활성탄(CGAC)에 의한 acid black 1 (AB1) 염료의 평형, 동력학 및 열역학적 특성을 초기농도, 접촉 시간, 온도 및 pH 를 흡착변수로 하여 조사하였다. 활성탄에 의한 AB1의 흡착반응은 산성에서는 활성탄의 표면(H⁺)과 AB1이 가지고 있는 sulfite ion (SO₃⁻), nitrite ion (NO₂⁻) 사이의 정전기적 인력에 의해 일어났고, 최고 흡착률은 pH 3에서 97.7%였다. AB1의 등온 데이터는 Freundlich 등온식에 가장 잘 맞았으며, 계산된 분리계수(1/n) 값으로부터 활성탄에 의한 AB1의 흡착이 효과적인 처리과정이 될 수 있음을 알았다. Temkin 식의 흡착열 관련상수의 값은 물리 흡착 공정(< 20 J mol⁻¹)임을 나타냈다. 동역학 실험에서는 유사 2차 모델이 유사 1차 모델보다 더 일관성이 있었으며 추정된 평형 흡착량은 오차 백분율의 9.73% 이내에서 잘 일치하였다. 입자내 확산이 흡착 과정에서 속도 조절 단계였다. 활성화 에너지와 엔탈피 변화값으로부터 흡착반응이 물리흡착으로 진행되는 흡열반응임을 확인하였다. 엔트로피 변화는 활성탄 표면에서 AB1의 흡착이 일어나는 동안 고-액 계면에서 활발한 반응에 의해 엔트로피가 증가하는 것으로 나타났다. 자유에너지 변화는 온도증가와 함께 흡착반응의 자발성이 더 커지는 것을 나타냈다.

주제어 : 염료 흡착, Acid black 1, 등온흡착, 흡착동력학, 열역학

Abstract : Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of adsorption of acid black 1 (AB1) by coal-based granular activated carbon (CGAC) were investigated with the adsorption variables of initial concentration of dye, contact time, temperature, and pH. The adsorption reaction of AB1 by activated carbon was caused by electrostatic attraction between the surface (H⁺) of activated carbon and the sulfite ions (SO₃⁻) and nitrite ions (NO₂⁻) possessed by AB1, and the degree of reaction was highest at pH 3 (97.7%). The isothermal data of AB1 were best fitted with Freundlich isotherm model. From the calculated separation factor (1/n) of Freundlich, it was confirmed that adsorption of AB1 by activated carbon could be very effective. The heat of adsorption in the Temkin model suggested a physical adsorption process (< 20 J mol⁻¹). The kinetic experiment favored the pseudo second order model, and the equilibrium adsorption amount estimated from the model agreed to that given by the experiments (error < 9.73%). Intraparticle diffusion was a rate controlling step in this adsorption process. From the activation energy and enthalpy change, it was confirmed that the adsorption reaction is an endothermic reaction proceeding with physical adsorption. The entropy change was positive because of an active reaction at the solid-liquid interface during adsorption of AB1 on the activated carbon surface. The free energy change indicated that the spontaneity of the adsorption reaction increased as the temperature increased.

Keywords : Dye adsorption, Acid black 1, Adsorption equilibrium, Kinetic, Thermodynamic

* 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/kset.2021.27.3.261 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. 서론

전세계 염료 생산량의 50% 이상을 차지하는 아조(azo) 염료는 안정한 방향족 구조를 가지고 있기 때문에 자연에 배출될 경우 잘 분해되지 않는다. 염색 폐수는 색을 띄고 있기 때문에 불쾌감을 유발하고, 수생생물의 광합성을 방해한다. 또한 인간에게 해로운 유해성과 독성을 가지고 있을 수도 있다. 최근에서와서 염색 산업의 발달과 함께 배출되는 염료의 종류도 다양해지면서 유해성이 높아지고 있다[1]. 따라서 자연에 유출되기 전에 적절한 방법으로 제거하는 것이 필요하다. Acid Black 1 (AB1)은 흑갈색의 산성 azo 염료로 섬유산업에서 주로 양모, 실크, 폴리아미드 섬유나 직물의 염색에 많이 사용되고 있으며 잉크, 비누, 종이 산업에서도 사용되고 있다. 피부와 호흡기에 대한 자극이 있고 장기간 흡수시에는 적혈구의 헤모글로빈에 변화를 주는 보상성 망상 세포증(compensatory reticulocytosis)을 일으키는 유해한 물질이다[2]. 염색 산업의 지속가능성을 높이기 위해서 염료폐수의 효과적인 처리방법을 찾아내는 것은 매우 중요한 일이다.

현재까지 이루어진 AB1 염료 제거에 대한 선행연구를 살펴보면 Sankar 등은 쌀겨로 부터 제조한 활성탄을 사용하여 AB1의 흡착효과를 평가하였다. pH 3.5 이하에서 입자크기가 작을수록 흡착이 잘 진행되었으며, 흡착공정은 자발적이며 발열반응이라고 보고하였다[3]. Sun 등은 비산재를 흡착제로 사용하여 Acid Black 1에 대한 흡착효과를 평가하였는데, 최적 pH는 5-6이었으며, 초기농도가 증가할수록 흡착효과가 증가하였으나 제거율은 낮아졌고, 흡착평형 데이터는 Freundlich 등온식이 더 적합하였고, 동력학적으로 유사 2차 반응식과 더 잘 맞으며, 흡착과정은 자발적인 흡열반응이라고 보고하였다[4]. Hoseinzadeh 등이 타이어 조각으로 부터 제조한 활성탄을 사용하여 AB1을 흡착한 결과, 음이온 제거율은 접촉시간과 함께 증가하였으며 흡착평형과 속도 데이터는 Langmuir 식과 Pseudo second kinetic model이 더 적합하다고 하였다[5]. Peng 등은 암모니아 처리에 의해 질소 작용기를 포함하는 새로운 정렬된 중간기공 탄소 CMK-3 및 합성 CMK-3을 AB1염료 흡착에 적용했다. 실험 데이터는 Freundlich 모델과 밀접한 관련이 있었으며, 유사 2차 모델은 운동 데이터와 일치하는 피팅을 보인다고 하였다[6]. Fang 등은 고성능 하이드로겔 흡착제(CHA)를 사용한 AB1의 회분 및 고정층 실험을 통해, 흡착이 하이드로 겔과 염료의 작용기 사이의 정전기적 인력과 분자간 상호 작용의 조합에 기인하며, CHA의 높은 흡착 능력은 높은 양이온 전하 밀도와 풍부한 작용기 때문이라고 하였다. Langmuir 등온선은 평형 데이터

에 잘 맞았으며 흡착 과정은 유사 2 차 및 입자내 확산 운동 모델을 따르며, 하이드로 겔 내부의 염료 분자 확산이 물질 전달 과정을 지배한다고 하였다. 연속 컬럼 실험에서 흡착 능력은 베드 높이가 증가함에 따라 증가하고 공급 유량이 증가함에 따라 감소한다고 하였다[7].

이와 같이 약간의 연구가 이루어졌지만 아직까지 합성염료에 대해 우수한 흡착능과 큰 흡착용량을 가진 상용의 석탄계 활성탄을 흡착제로 사용한 AB1의 흡착에 대한 연구는 활발하게 이루어지지 못하고 있다. 본 연구에서는 향후 석탄계 입상 활성탄(CGAC)에 의한 AB1의 흡착공정 설계에 필요한 자료를 얻는 목적으로 AB1의 흡착에 대한 pH 영향을 조사하여 염료의 기능기와 활성탄 표면의 흡착원리를 밝혔으며, 등온흡착 실험결과를 등온흡착식에 적용하여 알아낸 분리계수를 평가하여 흡착처리의 적합성을 평가하였고, 초기농도별 흡착속도실험결과를 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식에 적용하여 평형흡착량 예측에 적합한 식을 알아내고, 입자내 확산식을 통해 흡착공정의 속도지배단계를 파악해 보았다. 그리고 온도별 흡착 실험결과로부터 구한 활성화 에너지 및 엔탈피, 엔트로피, 자유 에너지 변화 등으로 부터 흡착특성을 해석해 보고자 하였다.

2. 실험

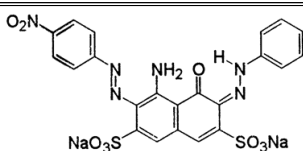
2.1. 실험 재료

염료들은 Sigma-Aldrich 사의 제품을 전처리 없이 1000 mg L⁻¹의 수용액을 조제해서 갈색병에 보관하여 두고 필요할 때마다 희석하여 사용하였다. 그 특성은 Table 1과 같다. 염료의 농도는 UV-Visible 흡수분광계(Shimadzu, UV-1800)를 사용하여 615 nm 에서 흡광도를 측정하였다. 흡착제는 (주)동양탄소에서 제조한 석탄계 입상 활성탄(CGAC, 평균입경: 1.638 mm, 비표면적: 1,638 m² g⁻¹)을 사용하였다. 전보에서 자동 비표면적/세공크기 분포 측정장치(BELSORP-mini II, BEL, Japan)로 분석한 세공분포결과와 SEM 사진을 함께 나타냈으며, 평균세공직경 3.7 nm의 미세공이 주로 발달한 구조를 가지고 있었다[8].

2.2. 회분식 흡착실험

pH 별 흡착 실험은 초기농도 10 mg L⁻¹의 AB1 수용액 100 mL를 광구병에 넣고, 완충용액을 사용하여 pH를 3 ~ 11로 맞춘 다음, 활성탄 200 mg을 넣고 항온진탕기(Jeio Tech, BS-21)에서 298 K, 100 rpm의 조건으로 10 h 동안 흡착시켰다. 등온 흡착실험은 초기농도 10 mg L⁻¹의 AB1 수용액 100 mL에 활성탄을 10 mg ~ 300 mg 범위에서 각각 다르게 첨가한 것을 항온

Table 1. Identification of Acid blak 1

Structure	Chemical formular	M. W.	CI	CAS No.
	C ₂₂ H ₁₄ N ₆ O ₉ S ₂	616.49	20470	1064-48-8

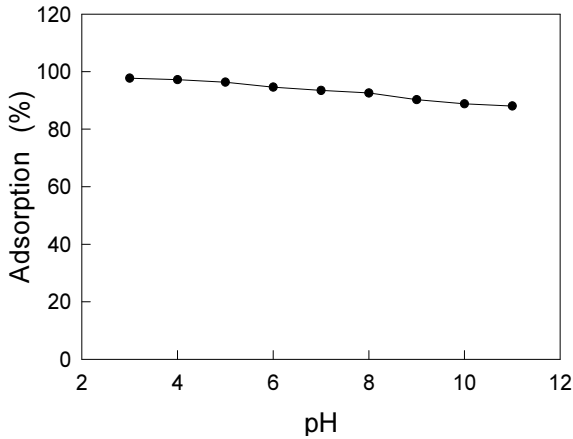


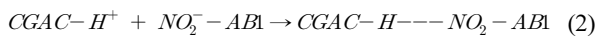
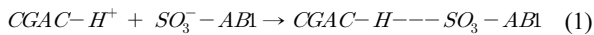
Figure 1. Effect of pH for adsorption of AB1 dye by CGAC.

진탕기로 298 K, 100 rpm에서 10 h 동안 흡착시킨 후 남은 농도를 분석하였다. 농도별 흡착속도실험은 298 K에서 초기농도가 각각 10, 20, 30 mg L⁻¹인 AB1 수용액 100 mL에 활성탄 200 mg을 첨가한 후, 100 rpm의 항온진탕기에서 10 h 흡착시키면서 1 h 단위로 농도를 측정하였다. 온도별 흡착속도실험은 초기 농도 20 mg L⁻¹의 염료 수용액 100 mL에 활성탄 200 mg을 투입한 후, 각각 298 K, 308 K, 318 K로 항온진탕기에서 100 rpm으로 10 h 흡착시키는 동안 매시간 마다 남은 농도를 측정하였다.

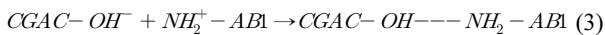
3. 결과 및 고찰

3.1. pH 변화 흡착특성

pH 변화에 대한 AB1 염료의 흡착률을 Figure 1에 나타내었다. 그래프를 보면 흡착률은 pH 3에서 가장 높아서 97.7%를 나타냈으며, pH가 증가할수록 흡착률이 조금씩 낮아져서 pH 11의 흡착률은 88.1%로 나타났다. 그 이유는 활성탄의 표면은 산성 영역에서 양자화(H⁺)가 발생하여 양(+) 전하를 띠게 되는데 AB1은 구조식에서 알 수 있듯이 sulfite ion (SO₃⁻), nitrite ion (NO₂⁻)과 같은 음이온이 Equation (1)과 같이 정전기적 인력에 의해 흡착이 발생하게 되며, 산성도가 강할수록 H⁺의 영향이 커지면서 정전기적 인력이 더 강해지기 때문에 흡착률도 증가하였다[9].



이와는 반대로, 염기성 영역에서는 활성탄의 표면은 수산 이온(OH⁻)으로 덮여서 음(-) 전하를 띠는데 AB1이 가지고 있는 amine ion (NH₂⁺)과 Equation (3)과 같이 정전기적 인력에 의해 흡착이 일어난다[9].



3.2. 등온흡착평형

3.2.1. Freundlich 등온흡착식

Freundlich는 흡착제 표면은 불균일한 에너지 분포를 가지기 때문에 흡착질은 불균일한 다분자층 형태로 흡착된다고 가정하였다.

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

여기서 C_e는 흡착질의 평형농도(mg/L), q_e는 흡착제의 평형 흡착량(mg/g)이고, K_F는 흡착제의 흡착용량, 1/n은 분리계수이다. 실험결과를 Figure 2와 Table 2에 나타내었다. Table 2로부터 식에 대한 일치도가 0.9975 ~ 0.9985로 가장 잘 맞았기 때문에 활성탄에 대한 AB1의 흡착은 주로 다분자층을 형성한다고 해석되었다[10].

흡착제의 흡착용량(K_F)은 온도가 증가할수록 1.74 < 2.43 < 3.12 mg g⁻¹으로 증가하였다. 따라서 온도가 높아질수록 흡착강도가 조금씩 강해지는 흡열반응으로 진행된 것으로 판단되었다[11].

Freundlich 분리계수(1/n)가 0 ~ 1에 들어가면 흡착제 양이

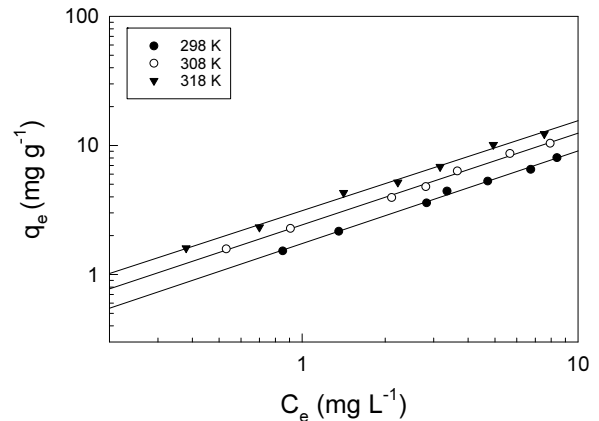


Figure 2. Freundlich isotherms for adsorption of AB1 by CGAC.

Table 2. Isotherm model constants for adsorption of AB1 by CGAC

Isotherm model	Parameters	Temperature (K)		
		298	308	318
Freundlich	K _F	1.74	2.43	3.12
	1/n	0.717	0.710	0.697
	r ²	0.9983	0.9985	0.9975
Langmuir	Q ₀ (mg g ⁻¹)	12.24	12.25	13.30
	K _L (L mg ⁻¹)	0.1640	0.2691	0.3451
	R _L	0.379	0.271	0.225
	r ²	0.9976	0.9933	0.9918
Temkin	B (J mol ⁻¹)	2.728	3.223	3.565
	KT (L mg ⁻¹)	1.672	2.241	2.869
	r ²	0.9745	0.9587	0.9592

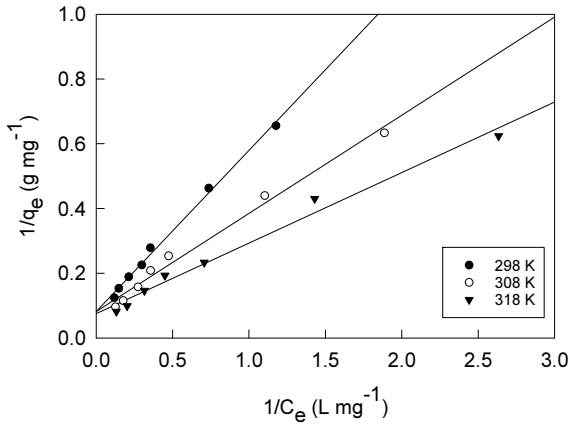


Figure 3. Lagmuir isotherms for adsorption of AB1 by CGAC AB1 by CGAC.

늘어났을 때 농도감소가 잘 이루어진다. 따라서 흡착조작의 적절성을 판단하는 지표로 사용된다[10]. 본 연구에서의 실험값들은 298 ~ 318 K 범위에서 $1/n = 0.697 \sim 0.717$ 로 활성탄에 의한 AB1의 흡착이 효과적인 처리 공정이 될 수 있다는 가능성을 확인할 수 있었다[11].

3.2.2. Langmuir 등온흡착식

Langmuir는 균일한 에너지를 가지고 있는 흡착제 표면의 한정된 흡착점에 흡착질이 단분자층을 형성하면서 흡착이 일어난다고 가정한 모델이다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_0} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_0} \quad (5)$$

여기서 Q_0 와 K_L 은 흡착용량 및 흡착속도와 관련된 Langmuir 상수이다. 실험결과는 Figure 3에 나타내었다. Table 2를 통해 식에 대한 일치도(r^2)를 보면 0.9918 ~ 0.9976으로 높았다. 따라서 활성탄에 의한 AB1의 흡착은 주로 다분자층 흡착이 일어나는데 일부는 단분자층을 형성하면서 일어났을 가능성이 있다고 해석되었다[10]. 그리고 온도가 증가할수록 흡착용량(Q_0)이 $12.24 < 12.25 < 13.30 \text{ mg g}^{-1}$ 으로 증가하여 흡착강도가 조금씩 커졌다. 흡착평형관계가 Langmuir 식에서도 분리계수(R_L)을 사용하여 흡착처리 공정의 적절성을 예상해 볼 수 있다. 분리계수가 $0 < R_L < 1$ 일 때 효율적인 흡착처리가 가능하다[12].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (6)$$

실험에서 구한 분리계수값들은 0.225 ~ 0.379로 모두 0~1 사이에 포함되었다. 따라서 활성탄을 사용한 AB1의 흡착조작이 적절하게 수행될 수 있다는 것을 확인하였다.

3.2.3. Temkin 등온흡착식

Temkin은 흡착제와 흡착질 사이의 상호작용을 참고하여 흡착층에 있는 모든 분자의 자유 흡착 에너지를 표면덮임의 함수로 보았다. 즉, 흡착층 내의 모든 분자의 흡착열이 온도의 함수

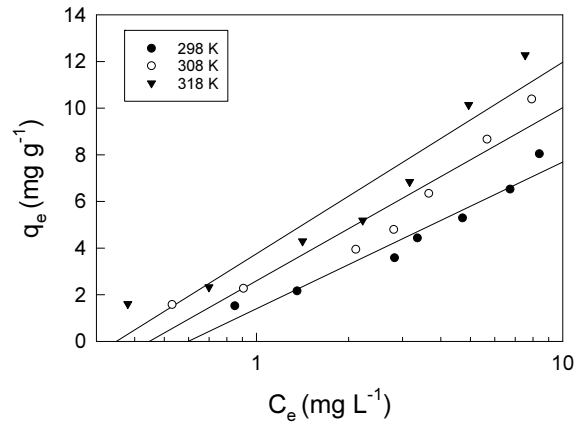


Figure 4. Temkin isotherm of AB1 by CGAC at different temperature.

로 표면 덮임과 함께 선형적으로 감소할 것이라고 가정하였다.

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

여기서 $B \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$ 은 흡착에너지, K_T 는 최대 결합 에너지에 대응하는 평형 결합 상수(L g^{-1})이다. 실험결과인 Figure 4로 부터 평가된 평형결합상수(K_T)값은 온도가 상승할수록 $1.672 < 2.241 < 2.869 \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$ 로 증가하여 온도가 높아질수록 흡착이 더 잘 일어날 수 있다는 것을 알 수 있었다. 흡착에너지(B) 값은 온도증가와 함께 $2.728 < 3.223 < 3.565 \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$ 로 증가하였으며, 이 값들은 물리흡착공정 범위($B < 20 \text{ J mol}^{-1}$)에 속하기 때문에 활성탄에 의한 AB1의 흡착이 물리흡착으로 진행된다는 것을 확인하였다[13].

3.3. 동력학적 해석

3.3.1 반응속도식

활성탄에 의한 AB1의 흡착반응을 유사 일차 속도식(pseudo first order model), (6)과 유사 이차 속도식(pseudo second order model), (7)에 적용하여 비교해 보았다.

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

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

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

AB1의 농도별 흡착속도실험 데이터를 유사 일차 속도식과 유사 이차 속도식에 적용한 결과를 각각 Figure 5와 6에 나타내었고, 파라미터 값들은 Table 3에 정리하였다. AB1의 흡착반응은 속도식에 대한 일치도를 나타내는 상관계수(r^2)가 유사 일차 속도식(0.9834 ~ 0.9977) < 유사 이차 속도식(0.9976 ~ 0.9993)으로 유사 이차 속도식의 일치도가 더 높은 것을 알 수 있었다. 속도식을 사용하는 목적은 평형흡착량을 정확하게 예측하기 위함이기 때문에 평형흡착량에 대한 오차율도 조사해 보았다.

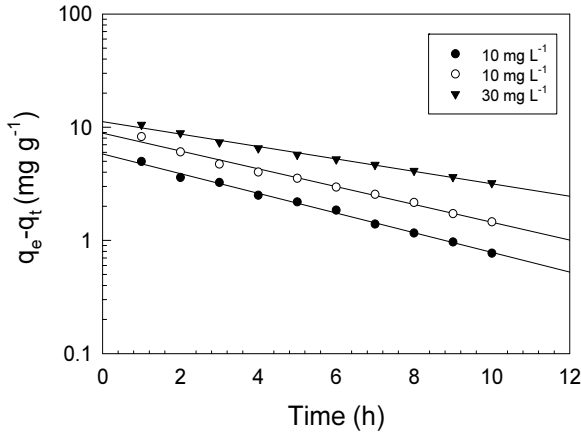


Figure 5. Pseudo first order kinetics plots for adsorption of AB1 by CGAC at different initial concentrations and 298 K.

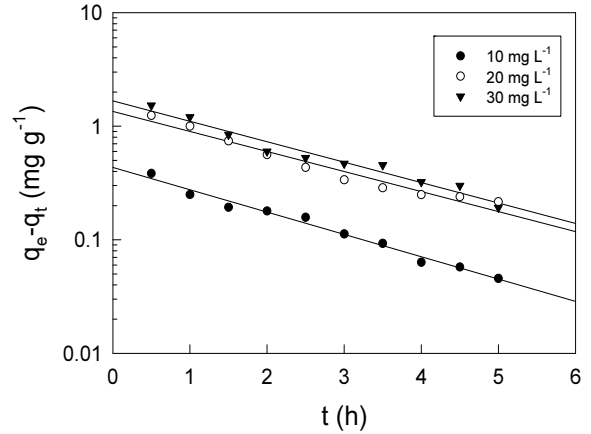


Figure 7. Pseudo first order kinetics plots for adsorption of AB1 by CGAC at different temperature and 40 mg L⁻¹.

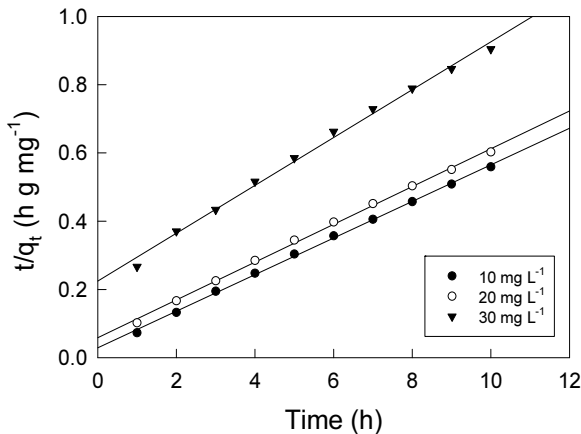


Figure 6. Pseudo second order kinetics plots for adsorption of AB1 by CGAC at different initial concentrations and 298 K.

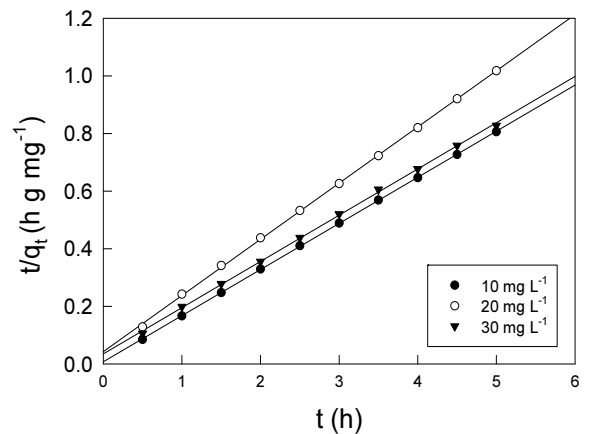


Figure 8. Pseudo second order kinetics plots for adsorption of AB1 by CGAC at different temperature and 40 mg L⁻¹.

그 결과 평형흡착량 실험값($q_{e, \text{exp}}$)에 대한 계산값($q_{e, \text{cal}}$)의 오차를 비교해 보면 유사 이차 속도식(5.63 ~ 7.28%)이 유사 일차 속도식(77.22 ~ 79.19%)보다 현저하게 낮았다. 따라서 활성탄에 의한 AB1의 흡착반응은 유사 이차 속도식에 의해 실제 값에 더 가까운 평형흡착량을 예측할 수 있다고 판단되었다. 유사 이차 속도식은 대부분의 흡착제-흡착질 시스템의 실험에서 실험데이터와 잘 맞는다는 유사한 실험결과가 많이 있다[14,15].

평형흡착량은 농도가 증가할수록 커지는 경향을 나타냈으며, 유사이차 속도상수는 10 mg L⁻¹일 때 0.294에서 농도가 상승하면 오히려 감소하여, 농도가 증가하면 반응이 느려져서 전체 반응시간이 길어질 수 있는 것으로 판단되었다. 이와 유사한 실험결과가 다수 발표되어 있다[16,17].

온도별 속도실험 결과를 유사 일차 및 유사 이차 속도식에 적용한 것은 Figure 7과 8이며, 속도식의 파라미터 값들은

Table 3. Pseudo first order and pseudo second order kinetic model parameters for adsorption of AB1 by CGAC at various concentration

Kinetic model	Parameter	Initial concentration (mg L ⁻¹)		
		10	20	30
Pseudo first order	$q_{e, \text{exp}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	2.161	4.411	6.667
	$q_{e, \text{cal}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	1.154	1.394	1.410
	error (%)	46.57	68.340	78.85
	$k_1 \text{ (h)}$	0.075	0.081	0.088
	r^2	0.9834	0.9977	0.9948
Pseudo second order	$q_{e, \text{cal}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	2.371	4.733	6.906
	error (%)	9.73	7.28	3.59
	$k_2 \text{ (h)}$	0.294	0.225	0.261
	r^2	0.9976	0.9982	0.9993

Table 4. Pseudo first order and pseudo second order kinetic model parameters for adsorption of AB1 by CGAC at various Temperature

Kinetic model	Parameter	Temperature (K)		
		298	308	318
Pseudo first order	$q_{e, exp}$ (mg g ⁻¹)	4.411	4.689	4.825
	$q_{e, cal}$ (mg g ⁻¹)	1.394	1.380	1.406
	error (%)	77.22	78.58	79.19
	k_1 (h)	0.081	0.082	0.089
	r^2	0.9977	0.9977	0.9934
Pseudo second order	$q_{e, cal}$ (mg g ⁻¹)	4.733	4.990	5.097
	error (%)	7.28	6.42	5.63
	k_2 (h)	0.225	0.241	0.319
	r^2	0.9982	0.9987	0.9996

Table 4와 같다. 상관계수(r^2)가 유사 일차 속도식(0.9934 ~ 0.9977) < 유사 이차 속도식(0.9982 ~ 0.9996)로 유사 이차 속도식의 일치도가 더 높았으며, 평형흡착량 실험값($q_{e, exp}$)에 대한 오차율을 조사해 보았다. 그 결과 유사 이차 속도식(5.63 ~ 7.28%)이 유사 일차 속도식(77.22 ~ 79.19%)보다 현저하게 낮았다. 따라서 활성탄에 의한 AB1의 흡착반응은 유사 이차 속도식에 매우 잘 맞는 것을 알 수 있었다. 유사 이차 속도상수는 온도가 상승할수록 0.225 < 0.241 < 0.319로 증가하여, 온도가 증가할수록 활발한 반응이 일어나서 전체 반응시간이 단축될 수 있는 것으로 확인되었다. 이와 유사한 실험결과가 다수 발표되어 있다[18,19].

3.3.2. 입자 내 확산식

Weber 와 Morris는 몇 단계로 나누어지는 다공성 흡착제의 흡착과정에서 전체 흡착속도를 지배하는 속도지배단계를 알기 위해 다음과 같은 입자내 확산식을 제안하였다.

$$q_t = k_m t^{0.5} + C \tag{8}$$

여기서 k_m 은 입자내 확산속도상수(mg g⁻¹ t^{0.5})이며, C는 경계층의 두께와 관련된 상수이다. 온도별 속도실험 결과를 입자내 확산식에 적용한 결과는 Figure 9와 Table 5에 나타내었다. 일반적으로 흡착단계는 ① 유체분체 확산, ② 경계층 확산, ③ 입자 내 확산의 3 단계로 구성되는데, 본 연구에서는 예비실험을 통하여 ① 단계가 무시되는 교반조건을 조사하여 실험한 결

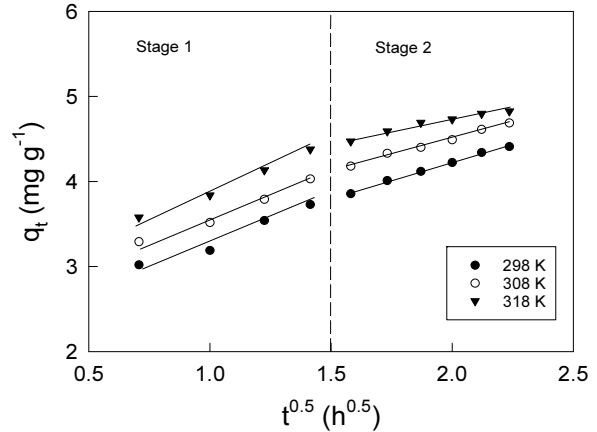


Figure 9. Intraparticle diffusion plots for adsorption of AB1 by CGAC.

과, 그림과 같이 AB1의 흡착단계는 298 K, 308 K, 318 K에서 모두 기울기가 다른 2개의 직선으로 나타났다. 이것은 stage 1: 경계층 확산(첫 번째 직선)과 stage 2: 입자 내 확산(두 번째 직선)으로 구분한다. 세 온도에서 stage 1과 stage 2의 직선의 기울기에 해당하는 입자내 확산속도상수를 비교해 보면 stage 1은 1.044 ~ 1.138이고, stage 2는 0.534 ~ 0.847이다. 직선의 기울기가 작으면 시간당 흡착량의 증가속도가 느리다. 따라서 stage 2 구간에 해당하는 입자내 확산이 속도지배단계임을 알 수 있었다[16,20]. 또한 stage 1과 stage 2에서 입자내 확산속도상수는 온도가 올라갈수록 커져서, 확산속도가 빨라져서 흡착 평형에 도달하는 전체 반응시간도 짧아지는 것으로 판단되었다. C 값은 온도가 상승함에 따라 stage 1에서 1.043 < 1.048 < 1.138, stage 2에서 2.531 < 2.989 < 3.657 순으로 증가하였다. 따라서 온도가 올라갈수록 흡착반응에 대한 경계층의 영향도 커진다는 것을 알았다. 동시에 C 값의 크기가 Stage 2 > stage 1이었기 때문에 속도지배단계인 stage2에 대한 경계층의 영향이 stage 1보다 더 큰 것을 확인하였다[20].

3.4. 열역학적 해석

3.4.1 열역학 파라미터

실제적인 흡착공정에 있어 열역학 파라미터인 활성화 에너지(E_a), 자유에너지변화(ΔG), 엔탈피변화(ΔH) 및 엔트로피 변화(ΔS)는 흡착공정의 자발성, 흡열/발열, 물리/화학흡착 등을 평가하는 중요한 설계변수가 될 수 있다. Arrhenius는 유사 이차 속도상수 k_2 를 사용하여 활성화 에너지를 구하는 다음과 같

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 ^{0.5})	C	r^2	k_m (mg g ⁻¹ t ^{0.5})	C	r^2
298	1.044	2.236	0.982	0.847	2.531	0.998
308	1.048	2.519	0.993	0.760	2.989	0.996
318	1.138	2.746	0.995	0.534	3.657	0.982

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

Temperature (K)	K _d	E _a (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
298	2.010		-1.730		
308	4.009	13.70	-3.555	50.76	176.2
318	7.287		-5.251		

은 식을 제시하였다.

$$\ln K_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

여기서 E_a는 흡착반응의 Arrhenius 활성화 에너지(kJ/mol), A는 Arrhenius 인자, R은 기체상수(8.314 J mol⁻¹ K⁻¹), T는 온도 (K)이다. 온도별 속도실험으로부터 평가된 유사 2차 반응속도 상수 값(0.225 ~ 0.294 g mg⁻¹ h⁻¹)을 사용하여 (9)식의 기울기 (E_a/R)로부터 계산한 활성화 에너지는 13.70 kJ mol⁻¹ (Table 5)로, 이것은 물리흡착(5 ~ 40 kJ mol⁻¹)에 해당하였다.

흡착과정의 엔트로피와 엔탈피 및 자유에너지는 얻어지는 분배계수(K_d = q_s/C_e)를 이용하여 구한다.

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (10)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (11)$$

온도별 흡착속도 실험결과값을 이용하여 위 식으로부터 구한 열역학적 파라미터 값들은 Table 6에 나타냈다. 활성탄에 의한 AB1의 흡착반응 엔탈피 변화는 50.76 kJ mol⁻¹로 흡열반응이었다. 엔탈피 변화가 60 kJ mol⁻¹보다 크면 화학흡착인데 AB1의 흡착결과는 물리흡착에 속하였다[21]. 엔트로피 변화는 176.2 J mol⁻¹ K⁻¹로 양(positive value)의 값을 가지는데, 이것은 활성탄 표면에서 AB1의 흡착이 일어나는 동안 고-액 계면에서 활발한 활동에 의해 엔트로피가 증가하기 때문으로 판단된다[21]. 자유에너지 변화 값은 298 ~ 318 K 범위에서 -1.730, -3.555, -5.251 kJ mol⁻¹를 나타내어 이 반응이 물리흡착(-20 ~ 0 kJ mol⁻¹)에 해당하는 것과 함께 흡착반응이 자발적으로 일어난다는 것을 확인하였다. 또한 온도가 증가하면 (ΔG₂₉₈) < (ΔG₃₀₈) < (ΔG₃₁₈) 순으로 음수 값이 커졌기 때문에 활성탄에 의한 AB1의 흡착반응은 온도가 높아질수록 자발성이 더 커진다는 것을 알았다[22].

4. 결론

활성탄을 사용하여 AB1 염료를 흡착하는 실험을 수행하여 얻은 결론은 다음과 같다.

활성탄에 의한 AB1의 흡착반응은 산성에서는 활성탄의 표면(H⁺)과 AB1이 가지고 있는 sulfite ion (SO₃⁻), nitrite ion (NO₂⁻)과 정전기적 인력에 의해 흡착이 일어났고, 염기성에서는 활성탄의 표면(OH⁻)과 AB1이 가지고 있는 amine ion (NH₂⁺)이 정전

기적 인력에 의해 흡착이 일어났다. 최고 흡착률은 pH 3에서 97.7%였다. 활성탄에 대한 AB1의 흡착은 Freundlich 등온흡착식에 가장 잘 맞았기 때문에 흡착공정은 균일한 에너지 분포를 가진 활성탄 표면에 다분자층 형태로 이루어졌으며, 계산된 Freundlich 식의 분리계수(1/n)는 0.697 ~ 0.717로 활성탄에 의한 AB1의 흡착이 효과적인 처리 공정이 될 수 있다는 가능성을 확인하였다. Temkin 흡착에너지(B) 값은 온도증가와 함께 2.728 < 3.223 < 3.565 (J mol⁻¹)로 증가하였으며, 이 값들은 물리흡착공정 범위(B < 20 J mol⁻¹)에 속하였다. 흡착반응에 속도식을 적용해 본 결과 유사 이차 속도식이 유사 일차 속도식보다 일치도가 높았고, 계산된 평형흡착량은 농도별 흡착속도실험과 온도별 흡착속도실험에서 모두 실험값과 오차율 9.73% 이내로 잘 맞았다.

흡착공정은 물질이동저항이 무시되는 조건에서 경계층 확산과 입자내 확산의 2 단계로 나누어 진행되었다. 속도지배단계는 입자내 확산이었으며, 온도가 올라갈수록 경계층의 영향도 증가하였다. 활성화 에너지와 엔탈피 변화값으로부터 흡착반응이 물리흡착으로 진행되는 흡열반응임을 확인하였다. 양(positive)의 엔트로피 변화값은 활성탄 표면에서 AB1의 흡착이 일어나는 동안 고-액 계면에서 활발한 활동에 의해 엔트로피가 증가한다는 것을 나타냈다. 온도가 증가할수록 자유에너지 변화의 음수값이 커졌기 때문에 흡착반응의 자발성이 더 커졌다.

References

- Malinauskienė, L., Bruze, M., Ryberg, K., Zimerson, E., and Isaksson, M., "Contact Allergy from Disperse Dyes in Textiles -a Review," *Contact Derm.*, **68**(2), 65-75 (2013).
- European Commission, Scientific Committee on Consumer Safety, Acid Black 1, (2009).
- Sun, D., Zhang, X., Wu, Y., and Liu, X., "Adsorption of Anionic Dyes from Aqueous Solution on Fly Ash," *J. Hazard. Mater.*, **181**(1-3), 335-342 (2010).
- Sankar, M., Sekaran, G., Sadulla, S., and Ramasami, T., "Removal of Diazo and Triphenylmethane Dyes from Aqueous Solutions through an Adsorption Process," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **74**(4), 337-344 (1999).
- Hoseinzadeh, E., Rahmanie, A. R., Asgari, G., McKay, G., and Dehghanian, R., "Adsorption of Acid Black 1 by Using Activated Carbon Prepared from Scrap Tires Kinetic and Equilibrium Studies," *J. Sci. Ind. Res.*, **71**, 682-689 (2012).

6. Peng, X., Hu, X., Fua, D., and Lam, F. L. Y., "Adsorption Removal of Acid Black 1 from Aqueous Solution Using Ordered Mesoporous Carbon," *Appl. Surf. Sci.*, **294**, 71-80 (2014).
7. Fang, R., He, w., Xue, H., and Chen, W., "Synthesis and Characterization of a High-capacity Cationic Hydrogel Adsorbent and Its Application in the Removal of Acid Black 1 from Aqueous Solution," *React. Funct. Polym.*, **102**, 1-10 (2016).
8. Lee, J. J., "Characteristics and Parameters for Adsorption of Carbol Fuchsin Dye by Coal-based Activated Carbon: Kinetic and Thermodynamic," *Appl. Chem. Eng.*, **32**(3), 283-289 (2021).
9. 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).
10. 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).
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. 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).
13. 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).
14. 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).
15. Kim, Y.-S., and Kim, J.-H., "Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies on the Adsorption of Paclitaxel onto Sylopute," *J. Chem. Thermodyn.*, **130**, 104-113 (2019).
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. Safe.*, **163**, 365-371 (2019).
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**, 231-238 (2019).
18. 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).
19. 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).
20. Xie, G., Wang, B., and Yan, H., "Study on the Adsorption Thermodynamics of Carbofuran in Soil," *J. Anhui Agri. Sci.*, **34**, 4695-4696 (2006).
21. Belbachir, I., and Makhoukhi, B., "Adsorption of Bezathren Dyes onto Sodic Bentonite from Aqueous Solutions," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **75**, 105-111 (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).