

활성탄에 의한 Fuchsine 수용액의 흡착

姜 錫 浩* · 白 性 基*

Kinetics of Batch Adsorption on Active Carbon from Aqueous Fuchsine Solution

*Suk-Ho Kang · *Sung-Ki Paik

Dept. of Chem. Eng., Yeung Nam Univ.

Abstract

To investigate the kinetic data of batch adsorption of dye-component from its aqueous solution by powdered active carbon, an adsorption isotherm equation of Freundlich was determined at 24°C. for the range of concentration between 3×10^{-4} and 3×10^{-1} grams of Fuchsine per liter of solution. Applying the homogeneous diffusion model and the pore diffusion model, adsorption equilibrium and adsorption rate constant are discussed. For the powdered active carbon, the pore diffusion model might be better adapted than the other to the extent of fractional approach of equilibrium $E=0.8$. The pore diffusivity determined by the model agrees well with the value calculated by Wheeler's method⁷⁾. By experimental runs at 24°C, 34°C, and 50°C respectively, the activation energy of adsorption of Magenta or Fuchsine by active carbon was determined and suggested as $E_A=8.61$ Kcal. per gram mole of dye.

1. 서 론

염색공장의 폐수는 그 양이 공장규모처럼 작으나, 염색할 섬유와 염색공정에 따라서 그 질은 매우 다양하다. 이러한 폐수의 처리는 서로 다른 폐수의 상호작용이나 중화법, 흡착법, 생물학적 방법등으로 해결할 수가 있다.

흡착법을 이용한 실제방법은 흡착후 흡착제를 침전시키거나 부상시키는 방법과 trickling filtration 등으로 대별할 수 있는데 어느 경우에도 흡착제와 폐수중에 있는 염료성분의 상호작용을 이해하지 않고는 해결할 수가 없으므로 액상흡착에 대한 속도론적 고찰이 필요

하다.

현장에서 생기는 폐수는 실제로 염료의 량보다 더 많은 부유물 기타 약품이 섞여있어서, 흡착제와 염료사이의 흡착과정을 조사하는데는 어려움이 많으므로 모든 다른 불순물이 없는 경우 즉 염료성분만이 물에 녹아있는 경우에 대하여 대체로 많이 쓰이는 활성탄을 흡착제로 하여 kinetics 를 조사하였다.

2. 이 론

본연구와 관련되는 액상흡착에 대한 연구로는 Eagle and Scott¹⁾가 iso-octane 으로 포화된 흡착제를 iso-octane—toluene 혼합액에서 toluene 을 흡착하는 경우에 대한 연구인데 구형의 흡착제에 대하여 radial diffusion을 적용함으로써 흡착평형을 규명하였다.

*嶺南大學 工大 化學工學科

또 Dryden and Kay³⁾는 식초산 수용액의 흡착등온식을 결정하고 effective pore diffusivity를 입상활성탄의 종류에 따라 결정하였다. Smith 등³⁾과 Dedrick 등⁴⁾은 각각 2,4-dichlorophenol 및 2,4-dichlorophenoxy acetic acid 수용액에 대한 흡착을 homogeneous diffusion과 pore diffusion에 대하여 고찰하고 입상활성탄의 경우 homogeneous diffusion을 주된 메카니즘이라고 결정하였다.

반경 a 인 구형흡착제에 radial diffusion이 일어나는 homogeneous diffusion model을 가정하면 평형에 이르는 정도 E 는 Crank⁵⁾에 의한 다음의 관계식으로 표시된다.

$$E = \begin{cases} \frac{6}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{a^2}} - 3 \frac{Dt}{a^2}, & \text{단 } \sqrt{\frac{Dt}{a^2}} \leq 0.4 \\ 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left[-\frac{\pi^2 Dt}{a^2}\right], & \text{단 } \sqrt{\frac{Dt}{a^2}} \geq 0.4 \end{cases} \quad (1)$$

E 는 무차원수로서 $E = \frac{C_i - C_t}{C_i - C_\infty}$ 로 주어지고 이때 C 는 용액의 염료농도이고 점자 i, t, ∞ 등은 각각 초기, t 시간 및 무한대 시간에서의 값을 표시하며 $\sqrt{\frac{D}{a^2}} = k_H$ 는 균일확산에 대한 흡착속도 정수가 된다.

시간이외의 계의 변수가 일정한 경우에 얻는 흡착속도곡선으로부터 E 를 각 시간 t 에서 구하여 (1) 및 (2)식에 대입하면 k_H 즉 $\sqrt{\frac{D}{a^2}}$ 를 계산할 수 있고 이 model에 대한 유효확산계수 D 를 구할 수가 있다.

Pore diffusion model의 경우에 대한 흡착평형을 나타내는 관계식은 Goodwin 등⁶⁾의 관계식을 인용할 수 있다.

즉 반경 a 인 구형흡착제 입자의 중심으로부터 임의의 거리를 x 라고 하면 평형에의 접근량 E 는

$$E = 1 - \left(\frac{x}{a}\right)^3 \quad (3)$$

으로 표시할 수 있으며 흡착속도곡선으로부터 각 시간 t 에 대한 $\frac{x}{a}$ 를 결정할 수가 있다. Goodwin의 연구에 의하면 pore diffusion model에서는 다음과 같은 관계가 성립하고

$$\frac{1}{3} \left(\frac{x}{a}\right)^3 - \frac{1}{2} \left(\frac{x}{a}\right)^2 + \frac{1}{6} = \frac{D_{pore} C_a}{a^2 q^*} t = k_{pore}^2 t \quad (4)$$

이 관계식을 이용하여 흡착속도정수 k_{pore} 와 pore diffusivity, D_{pore} 를 계산할 수가 있다.

이와 같이 계산된 D_{pore} 를 Wheeler⁷⁾ 및 Le Bas⁸⁾

의 방법으로, 흡착제의 공극률, θ 와 물속에서의 염료의 유효확산계수, D_0 에 대하여 검토하고 분말흡착제에 대한 확산 model을 결정한다.

3. 실험

3-1. 흡착매 용액

사용된 염료는 Magenta(일명 Fuchsine)로서 Color Index No. 42500에 해당하는데 Hartman-Leddon Co. (U. S. A.)의 99% 이상 순도보증 시약이며, 본 연구에 대한 용액의 농도범위는 $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-1}$ g. of Magenta/l. of solution 이고 이 영역에서 원용액의 pH는 6.6으로 고정되어 있다.

3-2. 흡착제

본 연구와 관련하여 수 종류의 흡착제에 대한 흡착능을 알아내기 위해 흡착등온선을 구하는데 (Table 1)과 같은 3종의 활성탄과 1종의 활성백토를 이용하였다. B. E. T.법에 의한 각 흡착제의 비표면적의 측정치는 흡착제의 규격을 표시할 뿐이고 많은 경비가 필요하므로 생략하였다. 공극률의 측정은 물속에서 흡착제를 30분간 침투시켜 건조하는 방법을 이용하였다.

Table 1. Characteristics of Adsorbents used

Adsorbent	Mesh Size	Pure density, g/cm ³	Bulk density, g/cm ³	Porosity
Active Carbon A	40/80	2.10	0.45	0.769
Active Carbon B	80/100	2.09	0.31	0.847
Active Carbon Pellet	4/6	1.10	0.53	0.461
Active Clay G	Granules	1.86	0.91	0.499

3-3. Spectrophotometer에 의한 분석

흡착전후의 수용액중의 염료농도를 측정하는에는 비색법을 이용하였고 이 경우에 Beckmann DU spectrophotometer에서 최대 흡수파장 536 m μ 를 결정하였다.

농도기지의 용액으로 농도 대 흡수률의 표준직접곡선을 만들고 이 curve에 의해 흡착후의 용액농도를 결정하였다.

3-4. 흡착등온선의 결정

Active carbon powder를 사용할 경우, 흡착평형에 도달하기까지는 보통 90 여시간이 걸렸으며 이 흡착등온선을 얻기 위한 실험은 모두 실온(24°C)에서 행하였다. 흡착평형에 도달했을 때의 용액농도(final con-

centration) C_0 에 대해 흡착제 1g 당 흡착된 Fuchsin의 mg 수를 plot 함으로써 흡착등온선을 얻었다.

4. 결과 와 고찰

Active carbon powder A를 사용하고 초기농도 8×10^{-3} g/l에 대한 흡착을 24°C 및 34°C 에서 행하였을 때 평형에 도달하는 시간은 96 시간정도가 걸린다. 임의의 시간간격마다 흡착제의 농도 C_i 혹은 C_0 를 측정하고 초기농도 C_i 로부터 변 값은 흡착된 Fuchsin의 양이 될 것이고 흡착제 단위 질량당의 흡착량을 Q^* 로 표시한다면 (Fig. 1)과 같은 Q^*-t 의 plot를 얻을 수 있다.

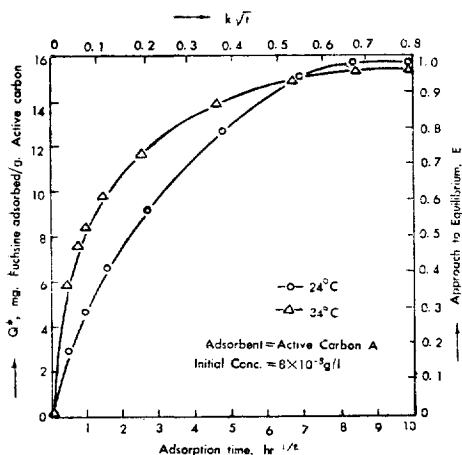


Fig. 1. Approach to Equilibrium, or Rate of Adsorption.

$t=96$ hr. 때의 농도를 C_∞ 라 두고, 흡착평형에 도달한 정도를 나타내는 $E = (C_i - C_0) / (C_i - C_\infty)$ 를 계산하고, (1), (2) 혹은 (3), (4)식을 이용하여 homogeneous 및 pore diffusion model의 각각에 대한 흡착속도정수, k_H 혹은 k_{pore} 를 구할 수가 있다. (Fig. 1)에다 active carbon powder A에 대한 Q^*-t 및 $E-k\sqrt{t}$ 를 함께 표시하였다.

분말활성탄 A, B, 입상활성탄 및 산백토 G의 흡착등온선들을 용액농도 $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-1}$ g/l의 범위에서 측정하여 (Fig. 2)에 나타내고 각각을 Freundlich식, 즉 $Q^* = KC_0^n$ 에 적용시켜 상수 K 및 n 을 결정하였다.

각 흡착제에 대하여 Langmuir식이 적용되지 못하는 데 이 계에 대하여는 Langmuir식에 대한 補正項을 추가하여야만 식으로 표시될 수가 있다⁴⁾.

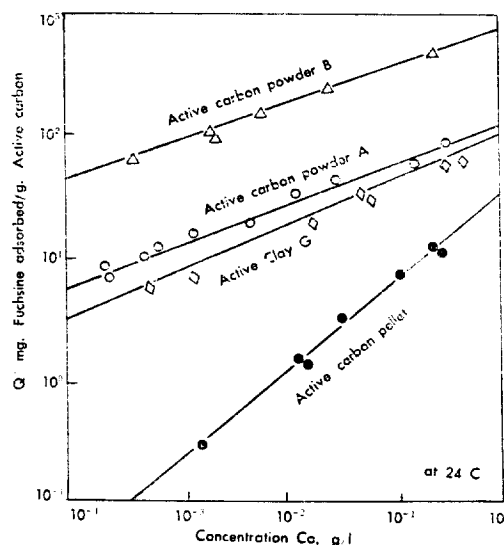


Fig. 2. Adsorption Capacities.

Table 2. Constants Determined in the Freundlich Equation at 24°C .

Adsorbent	K	n
Active carbon powder A	92.1	0.27
Active carbon powder B	614.0	0.26
Active carbon pellet	53.1	0.81
Active clay G	109.0	0.36

pellet 흡착제에 대하여는 homogeneous diffusion model이 적용되지만^{1), 4)} 입자의 반경이 작고 pore가 많은 분말활성탄에 대하여는 두 model에 대한 검토가 필요하다. 이에 24°C 에서 분말활성탄 A를 흡착제로 사용한 경우의 흡착실험 결과를 두 model에 대한 흡착속도정수의 관계식으로 고찰하고자 한다.

각 model의 흡착속도정수 k_H 및 k_{pore} 를 (Fig. 3)에서 구할 수가 있으나 $k_H = \sqrt{\frac{D}{a^2}}$ 의 관계는 측정된

$\sqrt{\frac{D}{a^2}}$ 의 값과 일치않는 반면에 $k_{pore} = \sqrt{D_{pore}C_0/a^2q^*}$ 의 관계가 $E=0.8$ 이하에서는 매우 잘 일치하는 결과를 얻었으므로 분말활성탄에 대하여는 pore diffusion model을 가상하는 것이 합리적이다.

그러나 (Fig. 3)에서 k_{pore} 값이 $E=0.8$ 즉 평형의 80%에 도달하는 25 시간 정도 이내에서는 pore diffusion model을 적용할 수 있음이 명백하나 $E=0.8$ 이상 되는 경우 즉 평형에 가까워졌을 때는 속도정수 k_{pore} 가 작아지고 pore diffusion model을 적용할 수가 없다.

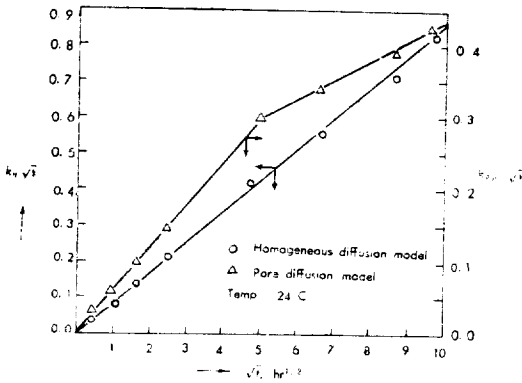


Fig. 3. Determination of k_H and k_{pore} in Adsorption.

이러한 결과는 Dryden과 Kay²⁾ 또는 Smith³⁾, Magtoto⁹⁾ 및 Tien¹⁰⁾의 연구와 일치한다.

용액의 초기농도 C_i 를 각각 5×10^{-3} , 8×10^{-3} , 1.5×10^{-2} 및 2.0×10^{-2} g/l로 하고 active carbon powder A를 흡착에 사용하였을 때 $E=0.8$ 되는 점에서의 각 용액농도(평형농도 C_o) 3.5×10^{-3} , 4.5×10^{-3} , 7.1×10^{-3} , 10.5×10^{-3} g/l에 해당하는 k_{pore} 의 값은 (Fig. 4)에 표시한대로 거의 직선성이 있음을 발견하였다.

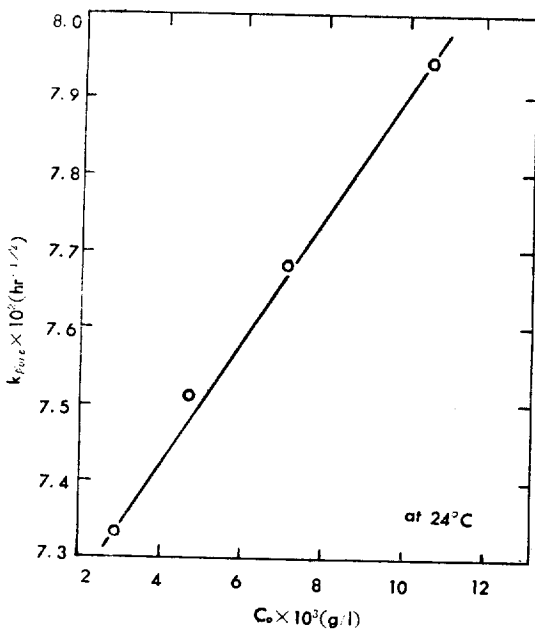


Fig. 4. Effect of Solution Concentration on Rate Constant.

pore diffusivity D_{pore} 를 Wheeler⁷⁾의 방법 즉 $D_{pore} = \frac{1}{2} \theta D_0$ 로부터 계산하고 단일 입자에 흡착된 염료의 양 q^* 가 Q^* 에 거의 비례하는 량이라고 생각하면, k_{pore} 의 값 (Fig. 3)과 $\sqrt{D_{pore} C_o / a^2 q^*}$ 는 각각 $0.0617 \text{ hr}^{-1/2}$ 과 $0.0621 \text{ hr}^{-1/2}$ 이므로 거의 일치하는 값이며 또 24, 34, 50°C 등의 각각 다른 온도에서 k_{pore} 로부터 구한 D_{pore} 의 값과 위의 Wheeler 방법으로 구한 D_{pore} 의 값은 (Table 3)에 표시한대로 잘 일치하고 있으므로 분말흡착제에 의한 흡착을 pore diffusion model로 가정하는 것이 타당하다.

Table 3. Pore Diffusivity at 3 Different Temperatures

effective particle size; $a=0.012 \text{ cm}$

porosity; $\theta=0.769$

concentration; $C_o=6.5 \times 10^{-4} \text{ g/l}$

Temp.	Experimental(cm^2/sec)	Theoretical(cm^2/sec)
24°C	1.62×10^{-6}	1.62×10^{-6}
34°C	2.06×10^{-6}	2.07×10^{-6}
50°C	2.84×10^{-6}	2.83×10^{-6}

24°C, 34°C, 50°C 등의 각각 다른 온도에서 분말활성탄 A를 8×10^{-3} g/l의 염료용액에 흡착시킬 때 얻어지는 k_{pore} 의 값을 절대온도의 역수에 대하여 plot하면 (Fig. 5)와 같은 직선을 얻고, Arrhenius의 식 $k_{pore} = A \exp(-E_A/RT)$ 을 이용하여 Fuchsine의 흡착 활성화 에너지를 구한 결과 $E_A=8.61 \text{ Kcal/g. mole}$ 이었다. 이 값은 분자구조가 다르지만 같은 액상흡착이

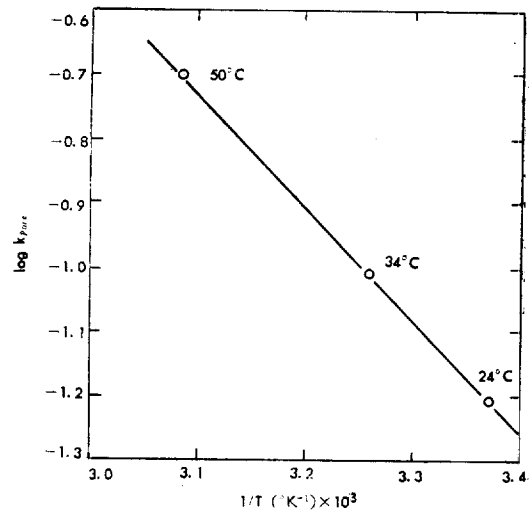


Fig. 5. Effect of Temperature on Rate Constant.

라는 점을 고려할 때 phenol¹¹⁾ 이나, 2,4-dichloro-phenoxy acetic acid¹⁾ 등의 활성화 에너지와 同一 order 에 있는 값이다.

5. 결 론

Fuchsine 수용액의 농도 $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-1}$ g/l 의 범위에서 Freundlich 흡착등온식을 각 흡착제에 대하여 결정하고 분말활성탄에 대한 염료의 흡착은 pore diffusion model 을 적용함이 타당함을 밝혔다.

평형에 접근하는 랑 $E=0.8$ 이하에서 pore diffusivity 는 24, 34, 및 50°C 에서 각각 1.62×10^{-6} , 2.08×10^{-6} , 2.84×10^{-6} cm²/sec 이며 활성화 에너지는 8.61 Kcal/g. mole 임을 결정하였다.

6. 부 언

이 논문은 1971 년도 문교부 연구조성비(일련번호, 627) 지급에 의해서 이루어진 연구의 일부분에 대한 결과들을 포함하며 이 연구를 하는데 열심히 도와준 본대 학교의 유대우 군에게 감사의 뜻을 표한다.

Nomenclatures

- A; Constant in Arrhenius equation
- a ; Radius of effective sphere of adsorbent particle, cm.
- C; Concentration of dye in solution, g/l
- D; Effective diffusivity in homogeneous diffusion model, cm²/sec.
- D_0 ; Free diffusivity in liquid, cm²/sec.
- D_{pore} ; Pore diffusivity, cm²/sec.
- E; Fractional approach to equilibrium
- E_A ; Activation energy of adsorption, Kcal/g-mole
- K; Constant in Freundlich equation
- k_H ; Experimental adsorption rate constant in homogeneous diffusion model hr. ^{-1/2}
- k_{pore} ; Experimental adsorption rate constant in pore diffusion model, hr. ^{-1/2}
- n; Exponent in Freundlich equation
- Q*; Milligram of dye adsorbed per gram of adsorbent

- at equilibrium, mg/g
- q*; Gram of dye adsorbed per gram of a single particle adsorbent at equilibrium, g/g
- R; Universal gas constant, 1.987 cal. / g-mole/°K
- t; Adsorption time, hr.
- O; Internal porosity of adsorbent
- x; Radial position of front in pore diffusion model, cm.

Subscripts

- i; Initial
- t; At time t equals to t .
- ∞ ; At infinite time, or at equilibrium
- o; At $E=0.8$

Literatures

1. Eagle, S. and J. W. Scott; *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1287 (1950).
2. Dryden, C. E. and W. B. Kay; *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 2294 (1954).
3. Smith, S. B., A. X. Hilton, and A. J. Juhola; *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. No. 24*, **55**, 25 (1959).
4. Dedrick, R. L. and R. B. Beckmann; *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. No. 74*, **63**, 68 (1967).
5. Crank, J.; "The Mathematics of Diffusion", Oxford Univ. Press, London (1956).
6. Goodwin, R. D. and P. B. Weisz; *J. Catalysis*, **2**, 397 (1963).
7. Wheeler, A.; "Catalysis", P. H. Emmet, ed., Vol. II. p. 129, Reinhold, New York (1955).
8. Le Bas, G.; "The Properties of Gases and Liquids" by H. C. Reed and T. K. Sherwood, p. 285, McGraw-Hill, New York (1958).
9. Magtogto, E. R., Jr.; M. S. thesis, Univ. Maryland, College Park (1964).
10. Tien, Chi; *Canadian J. Chem. Eng.*, **38**, 25 (1960).
11. Edeskuty, F. J., and N. R. Amundsen; *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1698 (1952).

