

염기성 염료 Basic Blue 3에 대한 야자계 입상활성탄의 흡착 특성

박하늘* · 최한아** · 원성욱***,†

*경상대학교 해양시스템공학과
 53064 경남 통영시 천대국치길 38
 **경상대학교 해양환경공학과, 해양산업연구소
 53064 경남 통영시 천대국치길 38

(2017년 7월 19일 접수, 2017년 10월 12일 수정본 접수, 2017년 10월 16일 채택)

Adsorption Characteristics of Coconut Shell-based Granular Activated Carbon on a Basic Dye Basic Blue 3

Ha Neul Park*, Han Ah Choi** and Sung Wook Won***,†

*Department of Ocean System Engineering, Gyeongsang National University,
 38 Cheondaegukchi-gil, Tongyeong-si, Gyeongsangnam-do, 53064, Korea

**Department of Marine Environmental Engineering and Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University,
 38 Cheondaegukchi-gil, Tongyeong-si, Gyeongsangnam-do, 53064, Korea

(Received 19 July 2017; Received in revised form 12 October 2017; accepted 16 October 2017)

요 약

본 연구에서는 Basic Blue 3 (BB3)에 대한 야자계 입상활성탄의 흡착특성을 평가하였다. 입상활성탄의 투여량이 증가함에 따라 BB3의 제거율은 증가하는 경향을 보였고, 0.2 g 투여량에서 초기농도 50 mg/L의 BB3가 완전히 제거되었다. 흡착평형은 초기농도 25 mg/L와 50 mg/L에서 각각 270분과 420분이 소요되었으며, 실험데이터는 유사 2차 속도식으로 잘 묘사되었다. Langmuir 식에서 예측된 최대흡착량은 298, 308, 318 K에서 34.45, 46.63, 53.10 mg/g으로 온도가 증가할수록 증가하였다. 또한, Gibbs 자유에너지 변화(ΔG)는 온도 증가에 따라 -7.37, -8.19, -10.40 kJ/mol로 변화하였고, 엔탈피 변화(ΔH) 및 엔트로피 변화(ΔS)는 34.47 kJ/mol과 0.15 J/mol K로 계산되었다. 따라서 야자계 입상활성탄에 의한 BB3 흡착은 자발적이고 흡열적이었다.

Abstract – In this study, adsorption characteristics of coconut shell-based granular activated carbon (CS-GAC) on Basic Blue 3 (BB3) were evaluated. As the dosage of CS-GAC increased, the removal efficiency of BB3 tended to increase and the initial dye concentration of 50 mg/L was completely removed at 0.2 g dosage. Adsorption equilibrium achieved within 270 and 420 min at the initial concentrations of 25 and 50 mg/L, respectively, and the experimental data were represented by the pseudo-second-order model. The maximum uptakes (q_{max}) predicted by the Langmuir model were 34.45, 46.63 and 53.10 mg/g at 298, 308 and 318 K, respectively. The q_{max} value increased as the temperature increased. Also, the Gibbs free energy (ΔG) was changed to -7.37, -8.19 and -10.40 kJ/mol with increasing temperature. The enthalpy change (ΔH) and the entropy change (ΔS) were 34.47 kJ/mol and 0.15 J/mol K, respectively. Therefore adsorption of BB3 by CS-GAC was spontaneous and endothermic.

Key words: Adsorption, Basic Blue 3, Activated carbon, Isotherm, Thermodynamic parameter

1. 서 론

염료는 주로 발색단과 조색단을 아울러 가지는 방향족 화합물 유도체로서 섬유, 종이, 가죽, 플라스틱, 카펫, 식품, 화장품 등과 같은

제품에 색을 제공하는 목적으로 다양한 산업에서 사용되고 있다[1]. 염색공정에서는 대표적으로 염기성 염료, 산성 염료, 반응성 염료, 아조 염료, 분산 염료 등이 사용되고 있으며 방류 시 염색폐수에 포함된 염료는 수계에서 햇빛을 차단 및 흡수하는 역할을 함으로 수중식물과 박테리아의 광합성을 방해하여 성장을 저해하는 것으로 알려져 있다[2]. 또한, 일부 염료는 발암성과 돌연변이를 유발하는 것으로 알려져 있고, 염기성 염료의 경우 독성이 매우 강한 물질 중 하나로 인간과 동물의 피부나 눈에 접촉 시 화상 또는 눈에 영구적인 손상을 유발할 수 있다[3,4]. 염기성 염료를 흡입할 경우에는 단

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sungukw@gmail.com

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.

기간의 급격한 호흡곤란을 초래할 수 있으며, 섭취로 인한 작열감으로 인해 메스꺼움, 구토, 식은땀, 메트헤모글로빈혈증, 정신착란을 일으킬 수 있다[5]. 또한, 대부분의 염기성 염료는 매우 낮은 농도에서도 높은 광택과 짙은 색을 보이므로 방류 시 심미적으로 부정적인 영향과 불쾌감을 유발할 수 있어 방류 전에 적절한 처리를 통해 반드시 제거되어야 한다[6].

기존 수용액에서 염료를 제거하기 위한 방법으로는 여과, 이온교환, 고도산화공정, 전기분해, 활성슬러지, 응집, 흡착 등을 들 수 있다. 이러한 방법 중에서 흡착은 원리가 간단하고 효과적으로 오염물질을 제거할 수 있어 여타의 방법에 비해 경제적인 방법으로 여겨지고 있다[7]. 현재 대부분의 국가에서 사용되는 상용화 흡착제로는 대표적으로 제올라이트, 실리카, 활성탄 등이 있다. 이들 중 활성탄의 경우 톱밥, 대나무, 코코넛 껍질 등 다양한 원료로부터 생성되며 넓은 비표면적과 기공을 갖는 특성 때문에 주로 수처리 분야에서 다양하게 이용되고 있다[8].

활성탄을 이용한 염료 제거에 관한 선행 연구를 살펴보면, Lee [9,10]은 야자게 입상활성탄을 이용하여 Acid Yellow 14와 Congo Red를 대상으로 활성탄 첨가량의 영향, pH의 영향, 동력학적 해석, 등온흡착평형 해석, 열역학적 해석을 실시하였고, Aljeboree *et al.* [11]은 Maxilon Blue와 Direct Yellow 제거를 위한 야자게 입상활성탄을 제조한 후 흡착속도론, 온도, 투여량 및 pH의 영향, 등온흡착 실험을 실시하여 흡착특성을 평가하였다. 또한, Djilani *et al.* [12]은 살구씨를 기반으로 한 활성탄을 제조하여 Methyl Orange와 Methylene Blue 흡착에 있어 등온흡착과 흡착속도론 실험을 실시하여 흡착특성을 평가하였다. 하지만 아직까지도 수용액상에서 염기성 염료에 대한 대표적인 상용화 흡착제인 야자게 입상활성탄의 흡착성능에 대한 기초자료가 미미한 수준이다.

따라서 본 연구에서는 대표적인 염기성 염료인 Basic Blue 3 (BB3)을 모델 염료로 선정하여 야자게 입상활성탄의 흡착특성을 평가하였다. 입상활성탄을 이용한 BB3 흡착공정에 필요한 기초자료를 얻고자 활성탄의 투여량의 영향, BB3 농도에 따른 흡착속도론, 온도에 따른 등온흡착 실험 등을 실시하였다. 본 연구는 염기성 염료 제거를 위한 야자게 입상활성탄의 응용연구에 필요한 자료로 그 중요성을 가진다.

2. 실험

2-1. 실험재료

본 연구에서 사용된 야자게 입상활성탄(coconut shell-based granular activated carbon, CS-GAC)은 (주)삼천리카보텍에서 건조된 상태로 제공받았다. CS-GAC는 8×30 mesh, 950 mg/g 이상의 요오드흡착력, 5% 이하의 수분함량 및 회분, 95% 이상의 입도 및 경도와 같은 특성을 갖는다. 본 연구에서는 별도의 전처리 없이 CS-GAC을 실험에 이용하였다. 또한, 일본 Jeol사 모델인 JSM-6010LA 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 이용하여 다양한

배율(×50, ×500, ×2500, ×8000)에서 CS-GAC의 표면을 관찰하였다. 모델 염기성 염료인 BB3는 Sigma-Aldrich Korea Ltd.에서 구매하였고, BB3의 일반적인 특성은 Table 1에 나타내었다. 이 외 본 연구에서 사용된 시약은 분석용 등급을 사용하였다.

2-2. 흡착실험

CS-GAC 투여량에 따른 BB3 제거율의 변화를 관찰하기 위해 여러 개의 50 mL conical tube에 50 mg/L의 염료수용액 30 mL을 각 튜브에 넣고, CS-GAC을 0.01 g에서 0.20 g까지 각각 다르게 투여하였다. 그리고 모든 튜브들은 298 K와 160 rpm의 동일 조건 하에서 24시간 교반하였다. 흡착평형에 도달한 후, 분석용 샘플은 9,000 rpm에서 5분간 원심분리하여 상등액만을 취하여 준비하였다. 또한, 샘플의 흡광도 값이 검정곡선 범위 안으로 들어오도록 증류수를 이용하여 적당히 희석하였다.

흡착속도론 실험은 BB3에 대한 CS-GAC의 흡착평형에 도달하는 시간을 측정하기 위해 접촉시간에 따른 BB3 흡착량 변화를 측정하였다. 실험방법은 2개의 50 mL 튜브에 초기농도 25 mg/L와 50 mg/L인 BB3 염료수용액 30 mL과 CS-GAC 0.2 g을 각각의 튜브에 주입한 후 298 K에서 160 rpm으로 교반하였다. 이때 BB3 염료수용액과 CS-GAC이 혼합되는 시점을 $t=0$ 으로 하였고, 미리 정해놓은 시간 간격으로 샘플링을 실시하여 시간에 따른 흡착량을 측정하였다.

등온흡착실험은 BB3에 대한 CS-GAC의 최대흡착량을 파악하기 위해 다양한 온도조건에서 수행하였다. 실험방법은 여러 개의 50 mL의 튜브에 CS-GAC 0.2 g을 넣고, 25 mg/L에서 1000 mg/L으로 달린 BB3 염료수용액 30 mL씩을 각 튜브에 넣었다. 그리고 모든 튜브들은 298, 308, 318 K에서 24시간 동안 160 rpm으로 교반하였다. 이 후 과정은 앞서 언급한 실험들과 동일하게 진행하였다.

2-3. 염료농도의 분석

원심분리 후에 준비된 분석용 샘플은 증류수로 희석한 후 BB3의 최대파장인 654 nm에서 분광광도계(X-ma 3000, Human, Korea)를 이용하여 잔류 염료의 농도를 분석하였다. 또한, CS-GAC에 흡착된 BB3 흡착량(q)은 아래의 식 (1)과 같은 물질수지식을 이용하여 계산하였다.

$$q = \frac{V_i C_i - V_f C_f}{M} \quad (1)$$

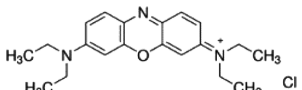
여기서, C_i 와 C_f 는 BB3 염료수용액의 초기농도와 최종농도(mg/L)를 나타내고, V_i 와 V_f 는 BB3 염료수용액의 초기부피와 최종부피(L)를 나타낸다. 그리고 M 은 실험에 사용된 CS-GAC의 양(g)을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 야자게 입상활성탄의 투여량에 따른 영향

CS-GAC 투여량에 따른 BB3의 제거율 변화는 Fig. 1에 나타내

Table 1. General characteristics of Basic Blue 3

Color index number	Empirical formula	Chemical structure	Molecular weight	Dye content (%)	λ_{max} (nm)
51004	$C_{20}H_{26}ClN_3O$		359.89	25	654

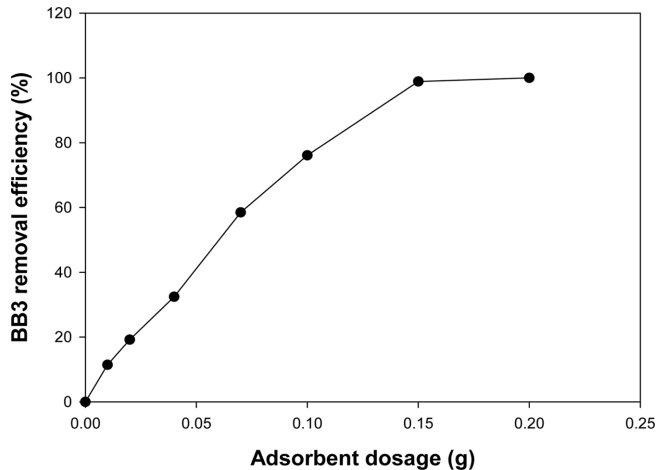


Fig. 1. Effect of adsorbent dosage on the removal efficiency of BB3 (dye concentration: 50 mg/L).

었다. Fig. 1에서 보는 것처럼, CS-GAC의 투여량이 0.01 g에서 0.15 g으로 증가함에 따라 BB3의 제거율은 11.4%에서 98.9%으로 급격하게 증가하였고, 이 후 0.2 g CS-GAC에서 50 mg/L의 BB3는 100% 제거되었다. 이와 유사한 연구결과로 100 mg/L의 Acid Yellow 24 염료수용액에 흡착제(Lufa Acutangula Seed Hull)의 양을 0.2~2.4 mg으로 증가하였을 때, 염료는 약 73~93%로 제거되었다[13]. 또한, 100 mg/L의 Acid Yellow 14 염료수용액에 아자게 입상활성탄의 투여량을 50~500 mg으로 증가함에 따라 염료의 제거율은 31.2~99.9%으로 증가하였다[9]. 이와 같이 흡착제의 투입량이 증가할수록 수용액 상의 염료는 보다 효과적으로 제거되는 경향을 보였다. 이는 CS-GAC 투입량의 증가에 따른 BB3를 흡착할 수 있는 비표면적의 증가와 관련이 있으며, 일반적으로 흡착제의 비표면적은 흡착질에 대한 흡착자리를 제공하는 것으로 알려져 있다[14]. 따라서 본 연구의 결과에 따라 BB3 제거를 위한 CS-GAC의 적정량은 0.2 g으로 결정하였고 후속실험들은 이 양을 기본으로 하여 평가하였다.

3.2. 흡착속도론 및 모델링

흡착속도는 활성탄의 흡착성능을 평가하는데 있어 중요한 요소 중 하나로 흡착공정을 설계 시 중요한 정보를 제공한다. 흡착속도론 실험은 CS-GAC에 의한 25 mg/L와 50 mg/L의 BB3에 관한 흡착평형 도달 시간과 흡착속도를 알아보기 위해 수행하였다. 시간에 따른 CS-GAC의 BB3 흡착량은 Fig. 2에 나타내었다. 두 농도조건에서 CS-GAC에 의한 BB3 흡착량은 초기에 급격하게 증가하는 형태와 이 후 흡착량이 서서히 증가하는 형태, 마지막으로 흡착평형에 도달하여 일정해지는 형태로 나타났다. 이러한 현상은 CS-GAC의 표면에 존재하는 공극과 이에 따른 활성탄의 주요 흡착메커니즘에 의해 설명될 수 있다. 우선 CS-GAC의 표면을 SEM으로 관찰한 결과, Fig. 3a의 x50으로 확대한 CS-GAC의 표면에서는 공극들이 규칙적으로 발달되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 보다 정확한 공극의 크기를 관찰하기 위해 x500으로 확대한 결과, 약 5~30 μm 크기의 공극이 주로 발달되어 있었으며(Fig. 3(b)), 이 공극 내부에는 약 1.5~2 μm 크기의 미세한 공극이 발달되어 있었다(Fig. 3(c), (d)). 따라서 CS-GAC의 이러한 공극들로 인해 다음과 같은 세 단계의 물질이동을 가정할 수 있다. 첫 단계인 막 확산의 경우, 농도구배와 교반에 의해 BB3 분자들이 CS-GAC 외부 표면으로의 신속한 이동이

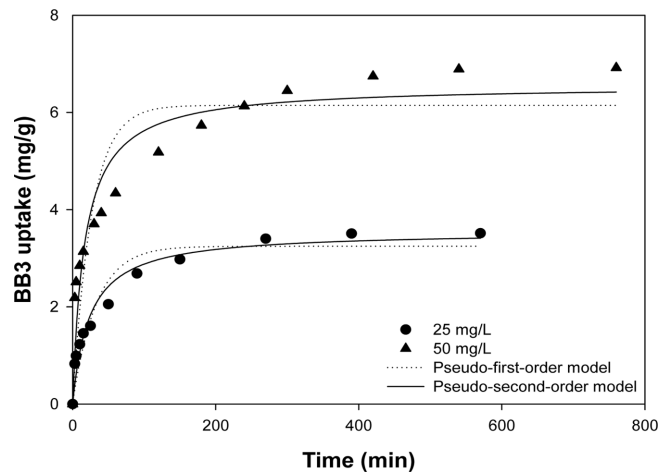


Fig. 2. The kinetic adsorption of BB3 onto CS-GAC at different initial concentrations. The kinetic experimental data were described using the pseudo-first-order (dotted lines) and pseudo-second-order (solid lines) kinetic models, respectively.

이루어진다[15]. 두 번째는 입자내 공극확산 단계로 염료 분자들이 흡착제의 외부 표면에서 대공극(macropore)과 중공극(mesopore)인 내부 공간으로 이동 및 확산이 발생된다[16]. 세 번째인 표면확산 단계는 확산된 염료 분자들이 미세공극(micropore)인 내부표면으로 흡착하는 단계로 상대적으로 오랜 접촉시간이 필요하다[17]. 따라서 CS-GAC에 의한 BB3 흡착은 가정된 세 단계의 물질이동에 의해 흡착평형에 도달하는 것으로 생각된다. CS-GAC의 흡착평형에 도달하는 시간은 BB3의 농도가 25 mg/L에서 50 mg/L으로 증가함에 따라 CS-GAC의 흡착량은 3.5 mg/g에서 6.9 mg/g으로 흡착평형에 도달하는 시간은 270분에서 420분으로 증가하였다. Chu와 Chen [18]도 이와 유사한 결과를 보고하였다. 이러한 현상은 BB3의 농도가 증가할수록 CS-GAC의 공극에 흡착할 수 있는 염료의 분자가 더 많아져 흡착량은 증가하지만, 상대적으로 많은 양의 염료분자가 CS-GAC의 공극에 서서히 흡착하게 됨으로써 흡착평형에 도달하기 위해서는 더 많은 시간을 필요로 한다[19].

CS-GAC에 의한 BB3의 흡착속도를 파악하기 위해 실험 데이터는 유사 1차 반응속도 모델식(pseudo-first-order kinetic model)과 유사 2차 반응속도 모델식(pseudo-second-order kinetic model)을 적용하여 묘사하였으며, 각 모델식은 다음과 같다.

$$\text{Pseudo-first-order kinetic model: } q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (2)$$

$$\text{Pseudo-second-order kinetic model: } q_t = \frac{q_2^2 k_2 t}{1 + q_2^2 k_2 t} \quad (3)$$

여기서, q_1 과 q_2 는 평형상태에서 CS-GAC에 흡착된 BB3 염료의 양(mg/g), q_t 는 시간 t 에서의 흡착된 BB3 염료의 양(mg/g)을 나타낸다. k_1 과 k_2 는 각각 유사 1차 반응속도상수(L/min)와 유사 2차 반응속도상수(g/mg min)을 의미한다. 그리고 $t \rightarrow 0$ 에서 초기흡착속도(mg/g min) h 는 아래와 같은 식으로 정의된다.

$$h = k_2 q_2^2 \quad (4)$$

유사 1차 반응속도 모델식과 유사 2차 반응속도 모델식으로부터 산출된 매개 변수들의 값과 초기 흡착속도(h)의 값은 Table 2에 정

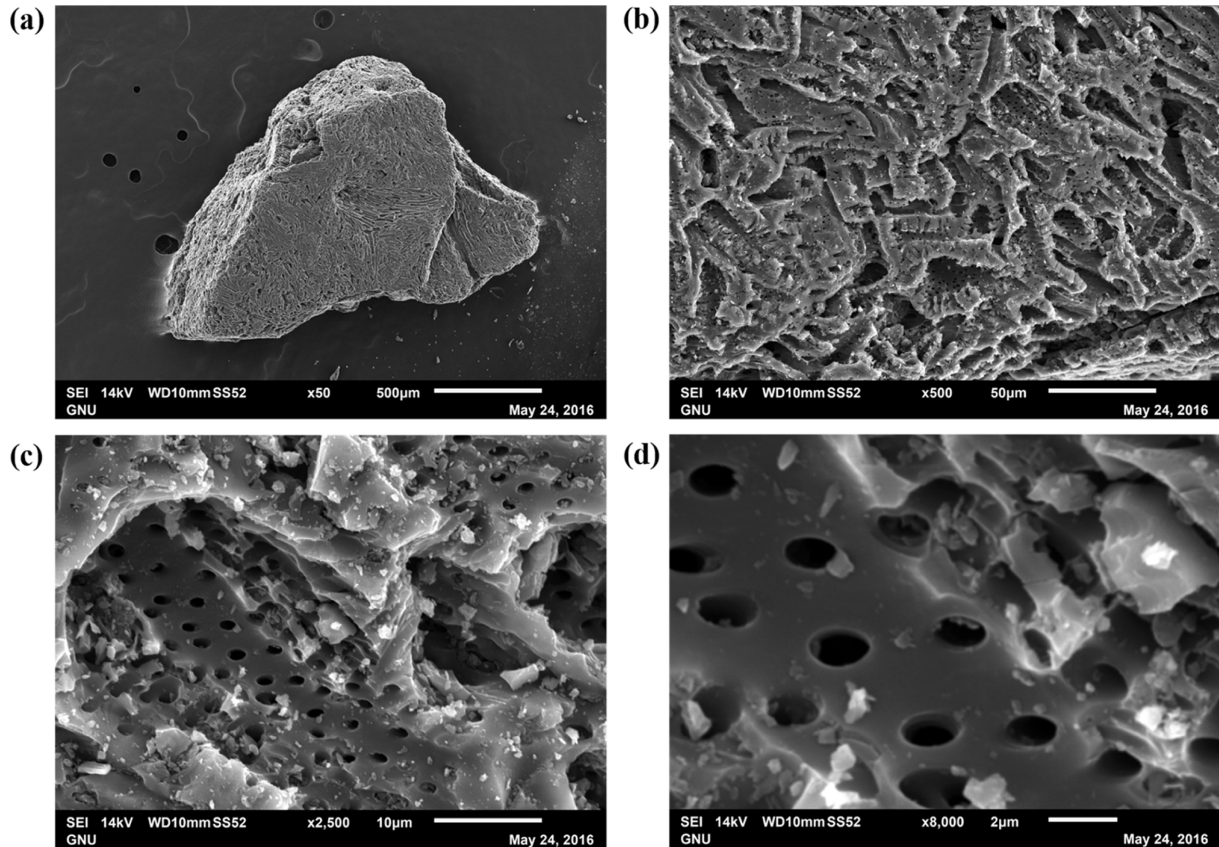


Fig. 3. Scanning electron microscopy images of CS-GAC. (a) $\times 50$, (b) $\times 500$, (c) $\times 2500$, and (d) $\times 8000$ magnifications.

Table 2. Kinetic parameters for the adsorption of BB3 onto CS-GAC at different initial concentrations

Initial BB3 concentration (mg/L)	Pseudo-first-order model						Pseudo-second-order model					
	q_{exp} (mg/g)	q_1 (mg/g)	k_1 (L/min)	R^2	ε (%)		q_2 (mg/g)	k_2 (g/mg min)	h (mg/g min)	R^2	ε (%)	
25	3.5	3.2	0.030	0.910	8.57		3.6	0.012	0.152	0.961	2.86	
50	6.9	6.1	0.038	0.827	11.59		6.6	0.009	0.396	0.915	4.35	

리하였다. 두 모델식에 대한 결정계수(R^2)의 값을 비교한 결과, 25 mg/L와 50 mg/L에 대한 유사 1차 반응속도 모델식의 R^2 값인 0.910과 0.827보다 유사 2차 반응속도 모델식의 R^2 값이 0.961과 0.915으로 더 높게 나타났다. 또한, 두 농도조건에서 실험적으로 얻어진 q_{exp} 값이 유사 1차 반응속도 모델식으로부터 산출된 q_1 값보다 유사 2차 반응속도 모델식에서 산출된 q_2 값이 보다 더 유사하게 나타났다. 이와 유사한 결과로는 야자계 입상활성탄에 의한 Congo Red의 흡착은 30, 60, 90 mg/L의 모든 농도조건에서 유사 1차 반응속도 모델식보다 유사 2차 반응속도 모델식에 의해 잘 묘사되는 것으로 보고하였다[10]. 따라서 CS-GAC에 의한 BB3 흡착속도는 유사 1차 반응속도 모델식보다 유사 2차 반응속도 모델식을 적용하는 것이 바람직한 것으로 판단되었다. BB3의 농도가 25 mg/L에서 50 mg/L으로 증가함에 따라 유사 1차 반응속도상수 k_1 은 0.030, 0.038 L/min으로 증가하였고, 초기흡착속도(h) 또한 0.152, 0.396 mg/g min으로 증가하였다. 이러한 결과를 통해 BB3의 농도가 증가함에 따라 CS-GAC의 흡착속도가 증가하는 것을 알 수 있었다.

3.3. 등온흡착곡선 및 모델링

BB3에 대한 CS-GAC의 최대흡착량을 평가하기 위해 298, 308,

318 K의 세 가지의 다른 온도에서 등온흡착 실험을 수행하였으며 그 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 평가된 모든 온도에서의 BB3 흡착량은 상대적으로 저농도인 0~100 mg/L 범위에서 급격하게 증가하다가 200 mg/L부터는 서서히 증가하였다. 그리고 온도가 증가함에 따라 CS-GAC의 흡착량 역시 증가하는 경향을 보였다. 등온흡착 실험결과는 Langmuir 모델과 Freundlich 모델을 사용하여 묘사하였다. 이러한 모델식은 일정 온도조건에서 CS-GAC에 흡착된 BB3의 양과 잔류하고 있는 BB3 간의 비선형 평형 관계를 묘사할 수 있다. Langmuir 식과 Freundlich 식은 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Langmuir model: } q_e = \frac{q_{max} b_L C_e}{1 + b_L C_e} \quad (5)$$

$$\text{Freundlich model: } q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

여기서, q_e 는 평형상태에서 CS-GAC의 단위질량당 흡착된 BB3의 양(mg/L)을 의미하고, C_e 는 평형상태에서 수용액상에 잔류하고 있는 BB3의 농도(mg/L)이다. q_{max} 는 CS-GAC에 의한 BB3의 최대흡착량(mg/g)을 나타내며 b_L 은 Langmuir 상수(L/mg)로 CS-GAC와 BB3 간의 친화도를 의미한다. K_F 과 n 는 Freundlich 상수(L/g)와

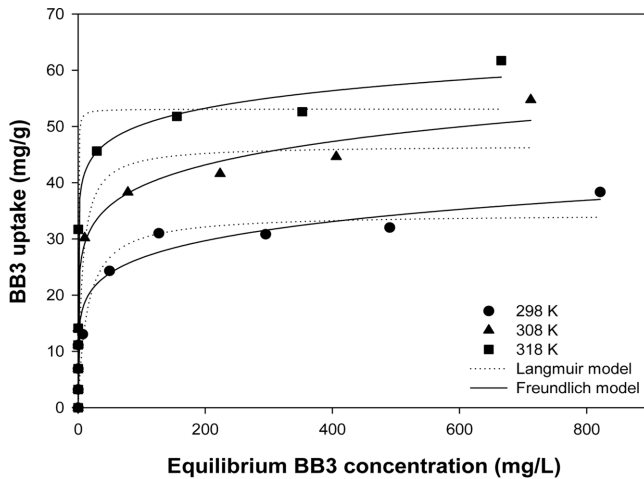


Fig. 4. Adsorption isotherms of BB3 by CS-GAC at different temperatures. The isotherm experimental data were described by the Langmuir (dotted lines) and Freundlich (solid lines) models, respectively.

Table 3. Isotherm parameters for the removal of BB3 by CS-GAC at different temperatures

Model	Parameter	Temperature (K)		
		298	308	318
Langmuir	q_{max} (mg/g)	34.45	46.63	53.10
	b_L (L/mg)	0.069	0.157	4.813
	R^2	0.877	0.860	0.897
	ϵ (%)	10.15	14.82	13.94
Freundlich	K_F (L/g)	12.95	21.38	34.43
	$1/n$	0.157	0.133	0.100
	R^2	0.968	0.974	0.919
	ϵ (%)	3.42	6.70	4.75

Freundlich 지수를 의미한다. Langmuir 모델과 Freundlich 모델의 매개 변수들은 비선형 회귀분석을 통해 산출하였고, 그 결과는 Table 3에 정리하였다. Langmuir 모델은 흡착제의 표면이 균일하며, 흡착질의 흡착은 단분자층에 의해 일어난다고 가정하고 있으며, Freundlich 모델은 흡착제의 표면이 불균질하고 다분자층 흡착이 이루어진다고 가정한다. Fig. 4와 Table 3에서 보는 것처럼, Langmuir 모델에 의해 묘사된 등온흡착곡선은 낮은 R^2 값(0.860~0.897)과 실험결과와 벗어난 결과를 보인 반면, Freundlich 식은 상대적으로 높은 R^2 값(0.919~0.974)을 가지며, 도식한 결과도 실험결과와 유사하였다. 따라서 CS-GAC에 의한 BB3 흡착은 단분자층에 의한 흡착보다는 다분자층 흡착으로 이루어질 가능성이 높을 것으로 판단된다.

Freundlich 모델을 적용한 결과, 상수 K_F 는 흡착제의 흡착능에 대한 척도로서 그 값이 높을수록 양호한 흡착능을 나타낸다. 상수 $1/n$ 값은 흡착강도를 의미하며 값이 낮을수록 흡착강도는 높은 것을 의미한다. $1/n$ 값이 0과 1사이 존재하면 효과적인 흡착조작에 유리하다고 보고되었고[15], 그 값이 0.1~0.5 범위이면 효과적인 흡착처리가 가능한 영역으로 알려져 있다[20]. 온도가 298, 308, 318 K으로 증가함에 따라 K_F 값은 12.95, 21.38, 34.43 L/g으로 증가하였고, $1/n$ 값은 모든 온도조건에서 0.100과 0.157사이 존재하므로 효과적인 흡착조작과 흡착처리가 가능한 범위에 속한다는 것을 알 수 있었다. Langmuir 모델을 적용하여 산출된 최대흡착량(q_{max})과

Table 4. Comparison of BB3 uptake with other sorbents

Sorbent	Sorption conditions		Reference
	q_{max} (mg/g)	T (K)	
Amberlite XAD 1180	28.9	303	[3]
Activated sludge biomass	36.5	293	[18]
Quartenised sugar cane bagasse	37.6	293	[25]
<i>Escherichia coli</i>	44.28	298	[22]
<i>Corynebacterium glutamicum</i>	64.20	298	[22]
CS-GAC	34.45	298	This study
CS-GAC	46.63	308	This study
CS-GAC	53.10	318	This study

친화도(b_L)는 온도가 298, 308, 318 K으로 증가함에 따라 각각 34.45, 46.63, 53.10 mg/g과 0.069, 0.157, 4.813 L/mg으로 증가하였다. 이는 온도가 증가함에 따라 BB3 염료분자의 활발한 반응에 의하여 CS-GAC의 내부표면으로의 이동속도 및 확산속도가 증가한 것으로 사료된다[21].

본 연구에서 평가된 CS-GAC와 문헌에 보고된 다양한 흡착제들의 BB3에 대한 최대흡착량을 비교하였다(Table 4). 발효폐기물인 *Corynebacterium glutamicum*와 *Escherichia coli*의 최대흡착량은 64.20 mg/g과 44.28 mg/g으로 동일한 온도조건에서 CS-GAC의 최대흡착량(34.45 mg/g) 보다 더 높았다[22]. 두 흡착제 모두 분말형 흡착제이기 때문에 입상화성탄인 CS-GAC 보다 더 높은 최대흡착량을 보인 것으로 생각된다. 비록 분말형 흡착제가 높은 흡착량을 보였지만, 이런 흡착제는 통상적으로 사용되는 컬럼공정과 같은 연속흡착공정 적용 시 설비나 배관의 막힘을 유발할 수 있고 유출과 압력강하를 일으킬 수 있으므로 실제 산업현장에 적용하는데 한계가 있다[23,24]. 그 외 CS-GAC는 Amberlite XAD 1180 (28.9 mg/g), activated sludge biomass (36.5 mg/g), quartenised sugar cane bagasse (37.6 mg/g) 보다 다소 낮거나 약간 높은 수준임을 확인하였다 [3,18,25].

3-4. 열역학적 해석

흡착공정에 있어서 열역학적 변수들은 공정의 자발성을 평가하고 공정운전에 필요한 지표로 활용될 수 있다. 이를 평가하기 위해서는 주로 Gibbs 자유에너지 변화(ΔG), 엔탈피 변화(ΔH) 및 엔트로피 변화(ΔS)와 같은 열역학적 변수들의 변화를 해석하는 것이 필요하다. 흡착공정의 ΔG 는 아래의 식 (7)으로 구할 수 있다.

$$\Delta G = -RT \ln b_L \quad (7)$$

이 식에서 R 은 이상기체상수(8.314 J/k mol), T 는 수용액의 온도(K), b_L 은 온도 T 에서의 Langmuir 상수를 의미한다. 또한, ΔH 와 ΔS 는 아래의 Van't Hoff 식 (8)에 의해 구할 수 있다.

$$\ln b_L = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (8)$$

Fig. 5에서 보듯이, ΔH 와 ΔS 의 값은 $\ln b_L$ 대 $1/T$ 의 y절편과 기울기로부터 계산되었고, 식 (7)과 식 (8)로부터 ΔG , ΔH , ΔS 의 값들을 산출하였다.

ΔG 의 경우, 음의 값을 나타내면 흡착공정이 자발적으로 이루어지는 것을 의미하고, 그 값이 클수록 자발성이 증가하는 것으로 알

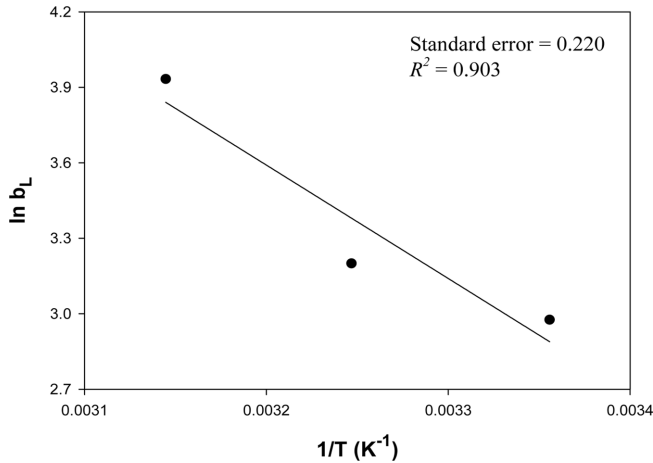


Fig. 5. Plot of Van't Hoff for BB3 adsorption on CS-GAC for the determination of adsorption enthalpy.

려져 있다[26]. ΔG 은 온도가 298, 308, 318 K으로 증가함에 따라 -7.37, -8.19, -10.40 kJ/mol으로 음의 값을 가지므로 온도가 증가할수록 흡착공정의 자발성이 증가하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 ΔG 의 값이 -20~0 kJ/mol의 범위이면 물리적 흡착이고, -400~-80 kJ/mol의 범위이면 화학적 흡착을 의미한다[27]. 모든 온도조건에서 계산된 ΔG 은 -20~0 kJ/mol의 범위에 속하므로 CS-GAC에 의한 BB3 흡착은 물리적 흡착공정으로 진행된다는 것을 확인하였다. ΔH 의 경우, 84 kJ/mol 이하의 범위에 속하면 물리적 흡착결합을 의미하고, 일반적으로 활성탄에 의한 수용액 속 유기분자 흡착은 8~65 kJ/mol 범위로 나타난다[28]. 본 연구에서 산출된 ΔH 은 37.47 kJ/mol으로 이를 통해 CS-GAC에 의한 BB3 흡착은 물리적 흡착임을 보여주었다. 흡착공정의 무질서도를 나타내는 ΔS 의 경우, 양의 값인 0.15 J/mol K으로 나타나 CS-GAC와 BB3 간의 무질서도가 증가하였음을 알 수 있었다[29]. 물리적 흡착의 경우 보통 발열반응으로 나타나는 것으로 알려져 있으나 ΔH 가 양의 값을 가지므로 CS-GAC에 의한 BB3 흡착은 물리적 흡착임에도 불구하고 흡열반응을 보였다. 이처럼, 수용액에서의 고체-유체 간 흡착 반응에서는 종종 흡열반응으로도 진행될 수 있으며, 본 연구와 유사한 실험결과들을 여러 문헌에서 찾아볼 수 있다[26,30,31]. 따라서 CS-GAC에 의한 BB3의 물리적 흡착공정은 자발적이고, 흡열반응으로 진행되기 때문에 온도가 증가함에 따라 Fig. 4와 같이 흡착효율도 증가한다는 것을 확인하였다[32,33].

4. 결 론

본 연구에서는 염기성 염료인 BB3을 대상으로 CS-GAC의 흡착 특성을 평가하였으며, 도출된 주요결과는 아래와 같이 정리하였다.

- (1) 초기농도 50 mg/L인 BB3을 100% 제거하는데 필요한 CS-GAC의 투여량은 0.2 g이었다.
- (2) 흡착속도론 실험결과는 유사 2차 반응속도 모델식으로 잘 묘사되었으며, BB3의 초기농도가 증가할수록 흡착량과 흡착속도가 증가하였다.
- (3) CS-GAC 표면은 약 5~30 μm 크기의 공극 내부에 약 1.5~2 μm

미세공극이 발달되어 있었고, CS-GAC에 의한 BB3 흡착은 단분자층 흡착보다 다분자층 흡착으로 나타났다.

(4) 열역학적 특성으로는 ΔG 과 ΔH 는 각각 -7.37, -8.19 -10.40 kJ/mol과 34.47 kJ/mol으로 나타나 CS-GAC에 의한 BB3 흡착이 자발적으로 일어나고, 물리적 흡착에 의해 이루어지는 것으로 보인다.

(5) ΔH 와 ΔS (0.15 J/mol K)는 모두 양의 값으로 나타나 무질서도의 증가와 흡착공정이 흡열반응임을 유추할 수 있었다. 따라서 CS-GAC에 의한 BB3의 흡착공정이 흡열반응으로 진행되기 때문에 온도가 증가함에 따라 Langmuir 식에서 예측된 최대흡착량과 친화도의 값이 증가하는 것으로 보인다.

감 사

이 논문은 2017년도 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(NRF-2017R1A1A1A05000741)임을 명시합니다.

References

1. Gupta, V. K. and Suhas, J., "Application of Low-cost Adsorbents for Dye Removal - A Review," *J. Environ. Manag.*, **90**, 2313-2342(2009).
2. Novotný, C., Dias, N., Kapanen, A., Malachová, K., Vándrovová, M., Itävaara, M. and Lima, N., "Comparative Use of Bacterial, Algal and Protozoan Tests to Study Toxicity of Azo- and Anthraquinone Dyes," *Chemosphere*, **63**, 1436-1442(2006).
3. Wawrzukiewicz, M., "Removal of C.I. Basic Blue 3 Dye by Sorption onto Cation Exchange Resin, Functionalized and Non-functionalized Polymeric Sorbents from Aqueous Solutions and Wastewaters," *Chem. Eng. J.*, **217**, 414-425(2013).
4. Marungueng, K. and Pavasant, P., "Removal of Basic Dye (Astrazon Blue FGRL) Using Macroalga *Caulerpa lentillifera*," *J. Environ. Manag.*, **78**, 268-274(2006).
5. Tan, I. A. W., Hameed, B. H. and Ahmad, A. L., "Equilibrium and Kinetic Studies on Basic Dye Adsorption by Oil Palm Fibre Activated Carbon," *Chem. Eng. J.*, **127**, 111-119(2007).
6. Aksu, Z., "Application of Biosorption for the Removal of Organic Pollutants: A Review," *Process Biochem.*, **40**, 997-1026(2005).
7. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P., "Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative," *Bioresour. Technol.*, **77**, 247-255(2001).
8. Ismadji, S., Sudaryanto, Y., Hartono, S. B., Setiawan, L. E. K. and Ayucitra, A., "Activated Carbon from Char Obtained from Vacuum Pyrolysis of Teak Sawdust: Pore Structure Development and Characterization," *Bioresour. Technol.*, **96**, 1364-1369(2005).
9. Lee, J. J., "Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameter Studies on Adsorption of Acid Yellow 14 Using Activated Carbon," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**, 225-261(2016).
10. Lee, J. J., "Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Characteristics for Adsorption of Congo Red by Activated Carbon," *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**, 1-7(2015).
11. Aljeboree, A. M., Alshirifi, A. N. and Alkaim, A. F., "Kinetics and Equilibrium Study for the Adsorption of Textile Dyes on Coconut Shell Activated Carbon," *Arab. J. Chem.*, **10**, S3381-

- S3393(2017).
12. Djlani, C., Zaghdoudi, R., Djazi, F., Boucekima, B., Lallam, A., Modarressi, A. and Rogalski, M., "Adsorption of Dyes on Activated Carbon Prepared from Apricot Stones and Commercial Activated Carbon," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **53**, 112-121(2015).
 13. Porselvi, E. and Krishnamoorthy, P., "Removal of Acid Yellow by Agricultural Waste," *J. Mater. Environ. Sci.*, **5**, 408-415(2014).
 14. Hameed, K. S., Muthirulan, P. and Sundaram, M. M., "Adsorption of Chromotrope Dye onto Activated Carbons Obtained from the Seeds of Various Plants: Equilibrium and Kinetics Studies," *Arab. J. Chem.*, **10**, S2225-S2233(2017).
 15. Tan, I. A. W., Ahmad, A. L. and Hameed, B. H., "Adsorption of Basic Dye Using Activated Carbon Prepared from Oil Palm Shell: Batch and Fixed Bed Studies," *Desalination*, **225**, 13-28(2008).
 16. Zogorski, J. S., Faust, S. D. and Haas, J. H., "The Kinetics of Adsorption of Phenols by Granular Activated Carbon," *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, 329-341(1976).
 17. Basibuyuk, M. and Forster, C. F., "An Examination of the Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System," *Process Biochem.*, **38**, 1311-1316(2003).
 18. Chu, H. C. and Chen, K. M., "Reuse of Activated Sludge Biomass: I. Removal of Basic Dyes from Wastewater by Biomass," *Process Biochem.*, **37**, 595-600(2002).
 19. Shi, Y., Kong, X., Zhang, C., Chen, Y. and Hua, Y., "Adsorption of Soy Isoflavones by Activated Carbon: Kinetics, Thermodynamics and Influence of Soy Oligosaccharides," *Chem. Eng. J.*, **215-216**, 113-121(2013).
 20. Durala, M. U., Cavasa, L., Papageorgiou, S. K. and Katsaros, F. K., "Methylene Blue Adsorption on Activated Carbon Prepared from Posidonia Oceanica(L.) Dead Leaves: Kinetics and Equilibrium Studies," *Chem. Eng. J.*, **168**, 77-85(2011).
 21. Zhang, J., Li, Y., Zhang, C. and Jing, Y., "Adsorption of Malachite Green from Aqueous Solution onto Carbon Prepared from Arundo Donax Root," *J. Hazard. Mater.*, **150**, 774-782(2008).
 22. Kim, S. Y., Jin, M. R., Chung, C. H., Yun, Y.-S., Jahng, K. Y. and Yu, K.-Y., "Biosorption of Cationic Basic Dye and Cadmium by the Novel Biosorbent *Bacillus catenulatus* JB-022 Strain," *Environ. Sci. Technol.*, **119**, 443-439(2015).
 23. Han, Y. S., Kim, H. J. and Park, J. K., "Millimeter-sized Spherical Ion-sieve Foams with Hierarchical Pore Structure for Recovery of Lithium from Seawater," *Chem. Eng. J.*, **210**, 482-489(2012).
 24. Ma, L. W., Chen, B. Z., Chen, Y. and Shi, X. C., "Preparation, Characterization and Adsorptive Properties of Foam-type Lithium Adsorbent," *Micro. Meso. Mater.*, **142**, 147-153(2011).
 25. Wong, S. Y., Tan, Y. P., Abdullah, A. H. and Ong, S. T., "The Removal of Basic and Reactive Dyes Using Quartenised Sugar Cane Bagasse," *Journal of Physical Science*, **20**, 29-74(2009).
 26. Lee, J. J., "Adsorption Thermodynamics, Kinetics and Isothermic Heat of Adsorption of Rhodamin-B onto Granular Activated Carbon," *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 199-204(2016).
 27. Doğan, M., Alkan, M., Demirbaş, Ö., Özdemir, Y. and Özmetin, C., "Adsorption Kinetics of Maxilon Blue GRL onto Sepiolite from Aqueous Solutions," *Chem. Eng. J.*, **124**, 89-101(2006).
 28. Ghaedi, M., Hossainian, H., Montazerzohori, M., Shokrollahi, A., Shojapour, F., Soylak, M. and Purkait, M. K., "A Novel Acom Based Adsorbent for the Removal of Brilliant Green," *Desalination*, **281**, 226-233(2011).
 29. Ryoo, K. S., Hong, Y. P. and Ahn, C. J., "A Comparative Study on Adsorption Characteristics of PCBs in Transformer Oil Using Various Adsorbents," *J. Korean Chem. Soc.*, **56**, 692-699(2012).
 30. Sivakumar, P. and Palanisamy, P. N., "Adsorption Studies of Basic Red 29 by a Non Conventional Activated Carbon Prepared from Euphorbia Antiquorum L," *International Journal of ChemTech Research*, **1**, 502-510(2009).
 31. Lee, J. J., "Adsorption Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameter Studies of Acid Green 27 Using Activated Carbon," *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**, 514-519(2017).
 32. Sulak, M. T., Demirbas, E. and Kobya, M., "Removal of Astrazon Yellow 7GL from Aqueous Solutions by Adsorption onto Wheat Bran," *Bioresour. Technol.*, **98**, 2590-2598(2007).
 33. 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**, 2265-2274(2017).