

활성탄을 이용한 아닐린 블루의 흡착평형, 동역학 및 열역학 파라미터에 대한 해석

이종집[†]

공주대학교 화학공학부
31080 충남 천안시 서북구 천안대로 1223-24
(2019년 4월 22일 접수, 2019년 6월 17일 수정본 접수, 2019년 6월 26일 채택)

Analysis for Adsorption Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of Aniline Blue Using Activated Carbon

Jong Jib Lee[†]

Division of Chemical Engineering, Kongju National University, 1223-24 Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do, 31080, Korea

(Received 22 April 2019; Received in revised form 17 June 2019; accepted 26 June 2019)

요 약

수용액으로부터 활성탄에 대한 아닐린 블루의 흡착 평형, 동역학 및 열역학적 특성을 초기농도, 접촉시간과 온도를 흡착변수로 하여 조사하였다. 아닐린 블루의 등온흡착은 Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin 및 Dubinin-Radushkevich 모델을 통해 해석하였다. Langmuir 모델이 다른 모델들 보다 등온 데이터에 더 잘 맞았다. 평가된 Langmuir 분리계수($R_L=0.036\sim0.068$)는 활성탄에 의한 아닐린 블루의 흡착 공정이 효과적인 처리방법이 될 수 있음을 나타냈다. 흡착속도상수는 유사일차속도 모델, 유사이차속도 모델 및 입자내 확산 모델에 적용하여 구하였다. 활성탄에 대한 아닐린 블루의 흡착속도실험 결과는 유사이차 반응속도식에 잘 따랐다. 흡착 메커니즘은 입자 내 확산 모델에 의해 경막 확산과 입자내 확산의 두 단계로 평가되었다. 흡착공정에 대한 깁스 자유에너지, 엔탈피 및 엔트로피 변화와 같은 열역학 파라미터들이 평가되었다. 엔탈피 변화(48.49 kJ/mol)은 흡착공정이 물리흡착이고 흡열반응임을 알려주었다. 깁스 자유 에너지는 온도가 올라갈수록 감소하였기 때문에 흡착반응은 온도가 올라갈수록 자발성이 더 높아졌다. 등량흡착열은 흡착제 표면의 에너지 불균일성 때문에 흡착제와 흡착질 사이에 상호작용이 있음을 나타내었다.

Abstract – Characteristics of adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic of aniline blue onto activated carbon from aqueous solution were investigated as function of initial concentration, contact time and temperature. Adsorption isotherm of aniline blue was analyzed by Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin and Dubinin-Radushkevich models. Langmuir isotherm model fit better with isothermal data than other isotherm models. Estimated Langmuir separation factors ($R_L=0.036\sim0.068$) indicated that adsorption process of aniline blue by activated carbon could be an effective treatment method. Adsorption kinetic data were fitted to pseudo first order model, pseudo second order model and intraparticle diffusion models. The kinetic results showed that the adsorption of aniline blue onto activated carbon well followed pseudo second-order model. Adsorption mechanism was evaluated in two steps, film diffusion and intraparticle diffusion, by intraparticle diffusion model. Thermodynamic parameters such as Gibbs free energy, enthalpy and entropy for adsorption process were estimated. Enthalpy change (48.49 kJ/mol) indicated that this adsorption process was physical adsorption and endothermic. Since Gibbs free energy decreased with increasing temperature, the adsorption reaction became more spontaneously with increasing temperature. The isosteric heat of adsorption indicated that there is interaction between the adsorbent and the adsorbate because the energy heterogeneity of the adsorbent surface.

Key words: Aniline blue, Dye adsorption, Adsorption kinetic, Adsorption, Thermodynamic parameter

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jjlee@kongju.ac.kr

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

염료는 현대사회에서 필수적인 화학제품 중 하나로서 섬유산업은 물론이고 식품이나 실험 등 다양한 목적으로 사용되어지고 있다. 그러나 염료에 의한 오염은 색도로 인한 불쾌감 뿐만 아니라 수생 환경에 영향을 주어 수생생물에 부정적인 영향을 끼치며 생태계를 위협하기도 한다[1]. 이런 염료들을 처리 할 수 있는 방법으로는 화학적 처리법, 생물학적 처리법 등이 있으나 공정에 비용이 많이 들고 효율이 좋지 못하거나 2차적 오염이 발생 할 수 있다는 단점이 있다[2]. 흡착은 이에 비해 간단한 설계와 조작이 가능하고 앞서 말한 염료폐수처리 방법들의 단점으로부터 자유로워 염료폐수를 처리하는 효과적인 방법으로 널리 이용되고 있으며 실제로 다양한 흡착제와 염료사이의 등온 흡착평형 동역학, 열역학적인 해석에 관한 연구가 많이 있다[3-6]. Aniline blue(AB)는 wool, silk, 면, 종이, 피혁 등의 염색에 사용되는 전통적인 염료이며, 플라스틱과 잉크의 제조에도 사용되며, 그 염은 고무의 발색에 필요한 유기안료로도 이용되고 있다. 또한 AB는 조직학에서 동물 세포조직을 염색하는데 사용되며물에 매우 잘 녹고 비교적 큰 분자량(737.72 g/mol)과 방향족 고리를 가지고 있는 염료이다. 그렇게 때문에 생분해성이 떨어지며 피부, 눈, 호흡기에 자극을 유발할 수 있다[7]. 따라서 환경으로 배출되기 전에 이 염료를 제거하는 것이 필요하다.

AB 제거에 대한 선행 연구를 살펴보면 먼저 Panizza 등[8]은 전기화학적 산화반응을 통해 AB 염료의 색상과 COD를 제거하는 실험에서 전류밀도, 염료 농도, 유속과 온도를 변수로 하여 조사한 결과, 산소방출 영역에서 높은 전위에 의해 제거되었으며, 대량 전기 분해결과는 전기화학적 공정이 폐수의 효과적인 탈색과 COD를 완전하게 제거하는데 안정적이라고 보고하였다. Kumar 등[9]은 prosopis juliflora./Ca/alginate 복합 구슬(bead)를 사용하여 AB를 흡착한 결과, 흡착 평형은 Langmuir 모델에 잘 맞으며, 무차원 분리계수 값들은 0~1을 나타내어 효과적인 흡착공정이 될 수 있다고 하였다. 흡착동역학은 유사이차속도 모델에 잘 부합하였고 자유에너지 값은 온도가 올라갈수록 감소해서 자발성은 온도 증가와 함께 높아지며, 엔탈피 값으로부터 흡열반응임을 알아내었다. Unuabonah 등[10]은 sodium tetraborate-modified kaolinite clay를 흡착제로 사용하여 AB의 흡착특성을 조사한 결과, 균일한 흡착 부위(site)를 기반으로 하기 때문에 Langmuir 모델에 잘 맞았으며 동역학 데이터는 유사이차속도 모델이나, 수정 유사이차속도 모델 보다 이차속도 모델에 더 잘 맞는다고 하였다. 간단한 싱글 회분식 흡착탑의 설계를 통해 수중의 AB를 경제적 비용으로 효과적인 처리가 가능하다고 하였다.

하지만 염기이면서 취급하기가 쉬워서 가장 많이 사용되고 있는

흡착제인 활성탄을 사용하여 AB 염료를 흡착하는 실험을 진행하여 흡착 평형, 동역학 및 열역학적 특성에 대해 함께 분석한 연구는 찾아보기 어렵다. 따라서 본 연구에서는 활성탄을 흡착제로 사용하여 AB를 흡착하는 과정을 대상으로 그 흡착특성을 알아보고자 하였다. 등온흡착실험을 통하여 Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin 및 Dubinin-Radushkevich 식의 흡착평형인자와 분리계수를 평가하여 활성탄을 사용한 흡착조작의 유효성을 판단해 보고자 하였다. 또한 각각 초기농도와 흡착 온도를 변수로 한 흡착속도 실험을 통하여 이들이 흡착반응에 미치는 영향을 고찰하고, 동역학적인 해석과 함께 열역학적 파라미터를 조사하여 활성탄에 의한 AB의 흡착 공정에 대한 자발성, 흡열/발열 및 물리/화학 흡착 여부에 대해 분석하고자 하였다.

2. 실 험

2-1. 실험재료

Table 1에 나타낸 것과 같이 수증기활성화법으로 제조한 야자계 입상 활성탄(DY Carbon Co.)을 순수로 수회 세척한 후 건조기로 378±1 K에서 12시간 건조한 것을 필요한 양만큼 취하여 사용하였다. AB는 Fluka Chemika 사의 GR 급 시약으로 기본특성은 Table 2와 같다.

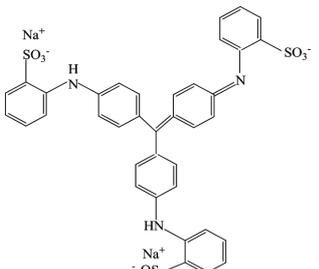
2-2. 흡착실험

입상 활성탄의 투입량에 대한 흡착률을 조사하기 위하여 303 K의 온도에서 초기농도 200 mg/L의 AB 용액 100 mL에 활성탄을 0.1~1 g의 범위로 각각 투입하여 24 시간 동안 항온진탕기에서 100 rpm의 속도로 흡착시킨 후 UV-Vis 흡수분광기(Shimadzu, UV-1800)로 잔류 농도를 측정하여 흡착률을 결정하였다. 등온흡착실험은

Table 1. Physical properties of activated Carbon

Properties	Unit	Value
Average particle size	mm	1.638
Specific surface area	m ² /g	1,735
Micropores volume	cm ³ /g	0.40
Macropores volume	cm ³ /g	0.02
Average pore size	nm	1.63
Density (at 25 °C)	(g/mL)	0.51
Iodine adsorption value	mg/g	1,000
Methylene blue adsorption value	mL/g	180
ash	%	<10
Hardness	%	90 Min.

Table 2. Characteristics of aniline blue

Structural formula	Chemical Formular	M.W. (g/mol)	λ_{max} (nm)	Color index
	C ₃₂ H ₂₅ N ₃ O ₉ S ₃ Na ₂	737.72	605	42755

100~500 mg/L의 AB 용액 100 mL를 갈색 유리병에 취한 다음에 각각 입상활성탄 0.5 g을 투입하여 왕복식 항온진탕기(Jeio Tek, BS-21)에서 303, 313, 323 K의 온도 조건하에 24 시간 동안 100 rpm의 속도로 흡착시켰다. 농도별 흡착속도실험은 303 K에서 초기농도 100, 200, 300 mg/L인 AB 용액 100 mL에 입상 활성탄 0.5 g 씩 넣고 왕복식 항온진탕기에서 흡착평형에 도달 할 때까지 100 rpm의 속도로 진탕해 주면서 1시간 간격으로 여액의 농도를 측정하였다. 온도별 흡착속도실험은 303, 313, 323 K에서 초기농도 100 mg/L의 AB 용액 100 mL에 입상 활성탄 0.5 g 씩 첨가한 후 100 rpm의 속도로 진탕하면서 흡착시킨 후 매시간 마다 흡착농도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 활성탄 첨가량의 영향

Fig. 1에 입상 활성탄의 첨가량에 따른 AB의 흡착백분율 변화를 나타냈다. 그림을 보면 활성탄의 투입량 증가에 따라 AB의 흡착백분율도 증가하는데, 활성탄의 투입량이 0.1 g~0.4 g 구간에서는 흡착백분율이 82.4%에서 97.9%로 큰 폭의 증가를 나타내는 구간과 활성탄의 투입량이 0.4 g을 초과하게 되면 흡착백분율이 98.2~98.5%로 거

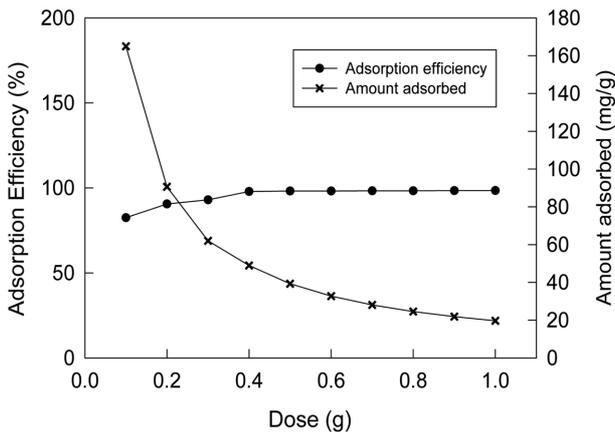


Fig. 1. Effect of efficiency and amount by carbon dose for aniline blue adsorption (200 mg/L, 303 K).

의 증가하지 않는 구간으로 나누어지는 것을 알 수 있다. 한편 활성탄 단위질량당 흡착량은 활성탄의 양이 0.1 g에서 0.4 g으로 증가함에 따라 165 mg/g에서 49.0 mg/g으로 감소하는 기울기와 0.4 g을 넘어가면 39.3 mg/g에서 19.7 mg/g으로 급격히 작아지는 기울기를 나타내는 두 구간으로 나누어진다. 따라서 활성탄의 투입량 대비 AB의 흡착을 효과적으로 진행하기 위해서는 흡착제 단위질량당 염료의 흡착량이 크면서 흡착백분율도 높은 것이 필요하다. 따라서 AB에 대한 흡착백분율이 97.9%이면서 활성탄 단위질량당 흡착량은 49.0 mg/g을 나타낸 0.4 g을 후속 실험을 수행하기 위한 활성탄 투입량으로 선정하였다.

3-2. 등온흡착평형 해석

3-2-1. Langmuir model

Langmuir 등온 흡착식은 균일한 흡착제 표면상에서 흡착된 분자들 사이에 상호작용이 없다는 가정 하에 같은 흡착에너지를 가지는 흡착 부위에 단분자층을 만들면서 흡착이 이루어진다고 가정한 모델로, 식 (1)과 같은 직선식으로 나타낼 수 있다. 그 결과는 Fig. 2와 Table 3에 나타내었다.

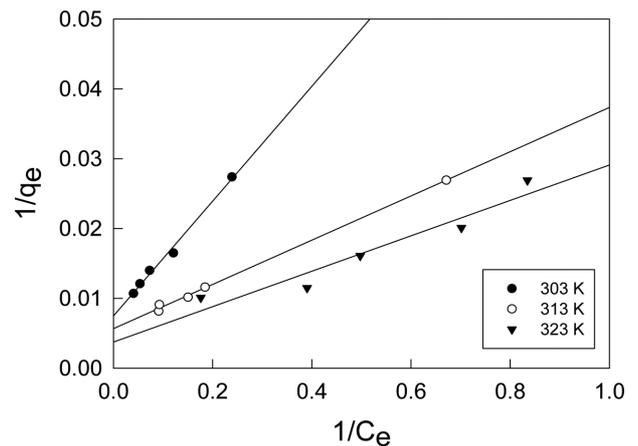


Fig. 2. Langmuir isotherms for aniline blue adsorption on activated carbon at different temperatures.

Table 3. Isotherm parameters for adsorption of aniline blue on activated Carbon

Isotherms	Parameters	Temperature (K)		
		303	313	323
Langmuir	Q_0 (mg/g)	133.61	176.22	266.41
	K_L (L/mg)	0.0910	0.179	0.148
	R_L	0.0682	0.0358	0.0431
	r^2	0.9932	0.9981	0.9230
Freundlich	K_F	18.47	30.66	39.19
	$1/n$	0.516	0.576	0.604
	r^2	0.9754	0.9783	0.8509
Redlich-Peterson	K_R (mg/g)	43.32	46.30	47.16
	a_R (mg/L)	1.627	0.646	0.280
	g	0.564	0.690	0.864
	r^2	0.9752	0.9083	0.6644
Dubinin-Radushkevich	q_D	78.19	109.70	255.84
	K_{DR} (mol ² /kJ ²)	0.570	0.576	0.568
	E (kJ/mol)	0.936	0.931	0.938
	r^2	0.6574	0.9535	0.9116

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

여기서 C_e 는 흡착질의 평형농도(mg/L), q_e 는 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g), Q_0 와 K_L 는 흡착용량과 흡착속도에 관련된 Langmuir 상수이다. Table 3을 보면 온도가 증가할수록 흡착용량(Q_0)도 133.61<176.22<266.41로 커지고 있다. 식에 대한 정확도를 나타내는 상관계수 r^2 값을 비교해 보면 0.9230~0.9985로 5가지 등온선 중에서 가장 일치도가 높다. 이것은 활성탄표면의 에너지 분포가 불균일하며, AB의 흡착이 단분자층을 형성하면서 일어났을 가능성이 더 높다는 것을 의미한다[10].

등온흡착평형이 Langmuir의 모델에 맞을 때는 다음과 같은 무차원분리계수, R_L 을 사용하여 흡착처리 공정의 적합성을 판단할 수 있다[11].

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (2)$$

효율적인 흡착처리가 가능한 영역은 R_L 값이 $0 < R_L < 1$ 일 때 인데, 본 실험에서 얻은 R_L 은 0.0358~0.068로 이 조건을 만족하므로 활성탄에 의한 AB의 흡착처리가 효율적으로 이루어질 수 있는 공정이라는 것을 알 수 있었다[11].

3-2-2. Freundlich model

Freundlich 등온 흡착식은 흡착제 표면에서 에너지 분포가 불균일하며, 흡착은 표면 덮힘에 따라 변하고, 비이상적인 흡착에 의하여 다분자층이 형성되는 것을 고려한 식이며 식 (3)과 같이 나타낸다.

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

여기서 C_e 는 흡착질의 평형농도(mg/L), q_e 는 흡착제의 평형흡착량(mg/g)이고, Freundlich 상수인 K_F 는 흡착제의 흡착용량, n 은 불균일도를 나타내며 Freundlich식에 적용한 결과는 Fig. 3에 나타내었다. Table 3에서 흡착제의 흡착용량(K_F)은 온도가 증가 할수록 그 값이 18.47<30.66<39.19 mg/g으로 점점 더 커지는 것을 확인할 수 있었다. Freundlich식의 상수인 n 값으로 흡착의 종류를 판별할 수 있는데, $n < 1$ 이면 화학흡착공정이고, $n > 1$ 이면 물리흡착공정이다. 본 연

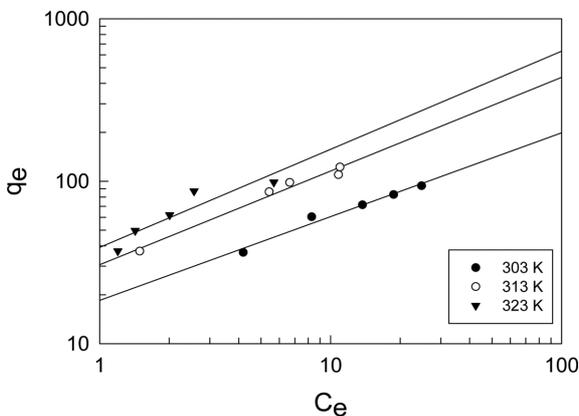


Fig. 3. Freundlich isotherms for aniline blue adsorption on activated carbon at different temperatures.

구에서 얻은 n 값들은 303, 313, 323 K에서 각각 1.938, 1.736, 1.656으로 물리 흡착임을 알 수 있다[12]. Freundlich 분리계수($1/n$)를 이용해 흡착조작의 적절성을 판단 할 수 있는데, 실험을 통하여 얻어낸 분리계수를 평가해보면 $1/n=0.516\sim 0.604$ 로 활성탄에 의한 AB의 흡착이 적합한 영역($1/n=0\sim 1$)에 속하는 것을 알 수 있었다[12].

3-2-3. Redlich-Peterson model

Redlich-Peterson식은 3개의 파라미터를 가지는 경험식으로 Langmuir와 Freundlich식의 요소와 메커니즘이 결합되어, 이상적인 단분자층의 메커니즘을 따르지 않는다고 가정하며 식 (4)과 같이 표현되고 그 직선형태의 식은 다음과 같은 식 (5)으로 표현된다 [9,10].

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1+a_R} \quad (4)$$

$$\ln\left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = \ln a_R + g \ln C_e \quad (5)$$

K_R 은 흡착량에 관한 상수이며, a_R 은 Redlich-Peterson 등온 흡착식의 상수이며 g 는 0에서 1사이의 값을 가지는 지수이다. Redlich-Peterson 식을 계산한 결과와 그래프는 각각 Table 3과 Fig. 4에 나타내었다. g 값이 1일 경우 Redlich-Peterson 식은 Langmuir 등온흡착식과 동일하며, 0 일 경우 헨리법칙과 동일한 형태를 가지게 된다. 실험으로부터 얻은 $g=0.564\sim 0.864$ 로 0 보다 1에 더 가까워서 Langmuir 식이 더 적합하다는 것을 확인하였다[13].

3-2-4. Dubinin-Radushkevich model

Dubinin-Radushkevich 등온 흡착식은 흡착제와 흡착질사이에서의 흡착 메커니즘을 불균일한 표면에 Gaussian 에너지의 분포와 함께 나타낸 반경험식으로 다음과 같이 표현된다.

$$\ln q_e = \ln q_D - K_{DR} \cdot \varepsilon^2 \quad (6)$$

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (7)$$

이때 q_D 는 이론포화흡착용량(mg/g)이며 K_{DR} 은 흡착질 1몰이 가지는 평균흡착 자유에너지(mol^2/J^2)이다. 흡착에너지(E) (kJ/mol)은 식 (8)을

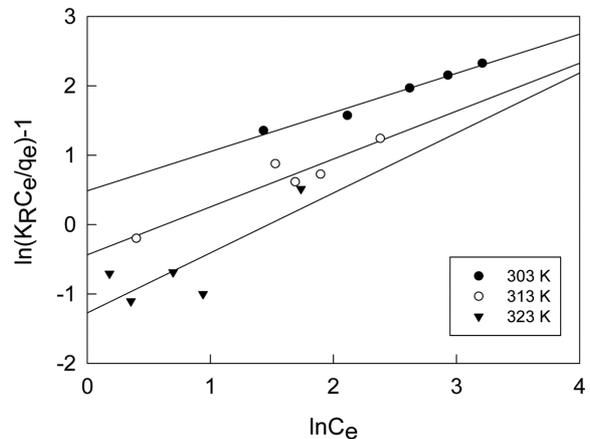


Fig. 4. Redlich-Peterson isotherms for aniline blue adsorption on activated carbon at different temperatures.

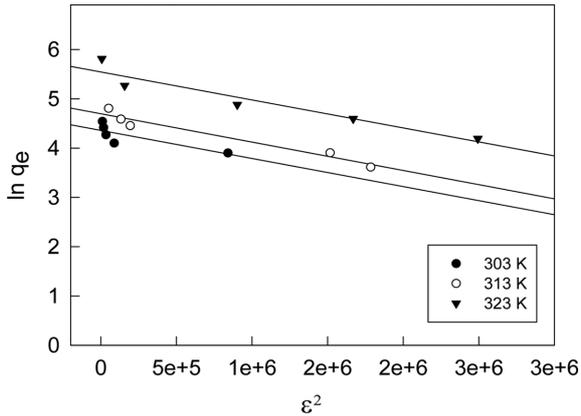


Fig. 5. Dubinin-Radushkevich isotherms for aniline blue adsorption on activated carbon at different temperatures.

이용하여 계산이 가능하다.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (8)$$

실험 데이터를 적용한 결과는 Fig. 5와 Table 3에 나타내었다. Table 3을 통하여 온도가 증가함에 따라 q_D 값은 78.19~109.70 < 255.84 mg/g으로 증가함을 알 수 있는데 이를 통하여 반응이 흡열로 진행됨을 알 수 있었고 흡착에너지(E) 값은 0.931~0.938 kJ/mol로 물리흡착공정($E < 8$ kJ/mol)임을 확인 할 수 있었다[14].

3-3. 동역학적 해석

3-3-1. 농도별 흡착반응속도 해석

활성탄에 대한 Water Blue의 흡착 결과를 유사일차반응속도식과 유사이차 반응속도식에 적용하여 흡착과정을 속도론적으로 해석하였으며, 농도별 흡착속도 실험 결과를 유사일차 반응속도식 (9)와 유사이차 반응속도식 (10)에 적용하여 보았다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (9)$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (10)$$

여기서 q_e 와 q_t 는 각각 평형상태와 t 시간에서 흡착된 AG 27의 양 (mg/g)이며, k_1 은 유사일차 반응속도상수(1/h), k_2 는 유사이차 반응속도상수(g/mg h)이다. q_t 는 시간당 흡착량으로 다음 식으로 나타낸다.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{W} \quad (11)$$

AB의 초기농도를 100, 200, 300 mg/L로 고정된 상태에서 흡착 속도 실험을 행한 다음 1 시간 간격으로 잔류농도를 측정하여 얻은 흡착량의 변화를 유사일차 및 유사이차 반응속도식에 적용한 그래

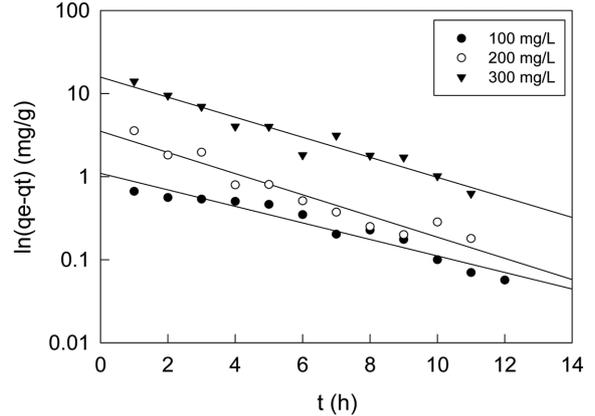


Fig. 6. Pseudo first order kinetic model plots for aniline blue adsorption on activated carbon at different initial concentrations.

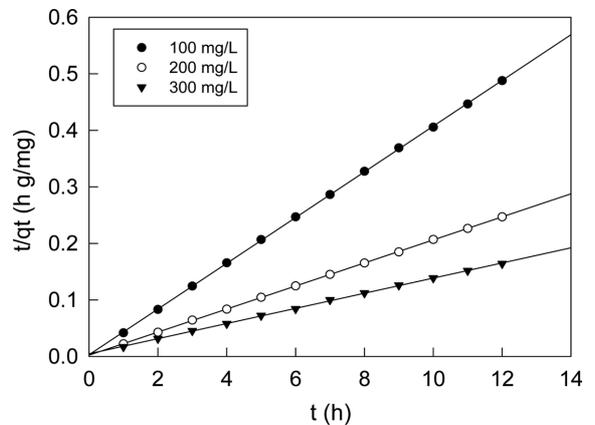


Fig. 7. Pseudo second order kinetic model plots for aniline blue adsorption on activated carbon at different initial concentrations.

프와 표는 각각 Fig. 6, 7과 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 속도식에 대한 일치도를 나타내는 r^2 값을 보면 유사 일차 반응속도식의 경우 0.9574~0.9770의 값이 나왔으며, 평형흡착량($q_{e,cal}$)의 계산값과 실험값($q_{e,exp}$)에 대한 오차백분율도 76.22~95.17%에 달한다. 이에 반해 유사 이차 반응속도식의 경우 0.9995~0.9999로 유사 2차 반응속도식에 매우 잘 일치함을 확인할 수 있었고, 실험값과 계산값 또한 오차율이 0.28~2.47%로 거의 일치하였다. 따라서 본 실험 조건에서 흡착반응 동역학은 유사이차 반응속도식이 유사일차 반응속도식보다 훨씬 더 적합하다는 것을 알 수 있었다. 현재 유사이차 반응속도식은 대부분의 흡착제-흡착질 시스템의 실험에서 실험 데이터와 잘 맞아서 흡착시스템에서 널리 사용되고 있으며, 유사한 실험결과가 많이 있다[15-17].

평형흡착량($q_{e,cal}$)의 계산값과 실험값($q_{e,exp}$)에 대한 오차백분율 (error percent)은 다음 식을 사용하여 비교하였다.

Table 4. Pseudo first order and pseudo second order kinetic model parameters for aniline blue adsorption on activated carbon in different initial concentrations

Initial concentration (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo first order kinetic model			Pseudo second order kinetic model		
		$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_1 (h)	r^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_2 \times 10^3$ (g/mg.h)	r^2
100	24.66	1.19	0.247	0.9574	24.73	0.536	0.9999
200	48.63	4.91	0.335	0.9770	49.83	0.113	0.9995
300	73.18	17.40	0.300	0.9705	74.68	0.040	0.9999

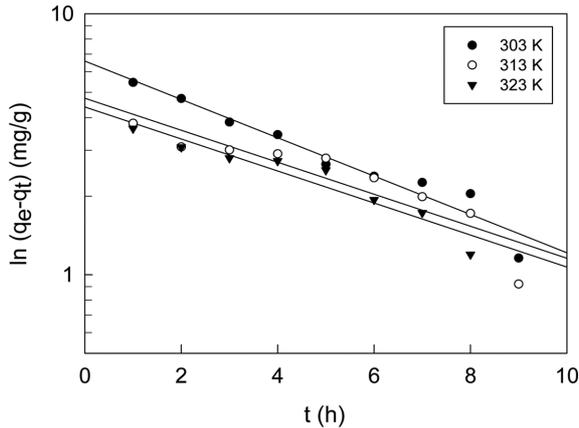


Fig. 8. Pseudo first order kinetic model plots for aniline blue adsorption on activated carbon at different temperatures.

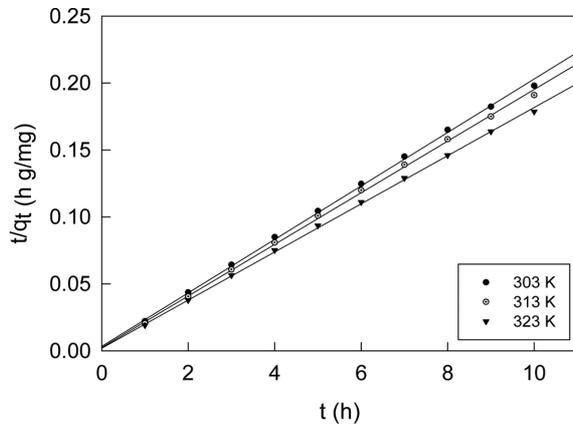


Fig. 9. Pseudo second order kinetic model plots for aniline blue adsorption on activated carbon at different temperatures.

$$\text{Error percent} = \frac{q_{e,cal} - q_{e,exp}}{q_{e,exp}} \times 100 \quad (12)$$

3-3-2. 온도별 흡착속도 해석

초기 농도가 200 ppm인 AB 수용액을 298, 308, 318 K에서 온도별 흡착속도를 실험한 결과를 유사일차 및 유사이차 반응속도식에 적용하여 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었고, 각 반응온도에서의 평형흡착량과 속도상수를 계산한 결과는 Table 5와 같다. 흡착공정의 반응온도가 증가할수록 평형 흡착량과 속도상수는 증가하는 것으로 나타났다. 세 온도에서 상관계수는 유사이차반응속도식이 $r^2 = 0.9994 \sim 0.99997$ 로 유사일차반응속도식($r^2 = 0.8825 \sim 0.9725$)보다 더 잘 맞는다. 계산된 평형 흡착량도 오차율 0.07~0.28로 유사일차반응속도식의 오차율 86.97~92.15% 보다 월등하게 작아서 훨씬 더 잘 맞는 것으로 나타났다. 결과적으로 이 흡착 시스템은 303~323 K의 온도범위에서 유사 이차 반응속도식에 더 잘 맞는다는 것을 확인하였다.

Table 5. Pseudo first order and pseudo second order kinetic model parameters for aniline blue adsorption on activated carbon in different temperatures

Temperature (K)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo first order kinetic model			Pseudo second order kinetic model		
		$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_1 (h)	r^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_2 \times 10^3$ (g/mg·h)	r^2
303	50.51	6.58	0.169	0.9725	50.65	0.079	0.9994
313	52.36	4.58	0.153	0.8825	52.32	0.103	0.9995
323	55.99	4.39	0.141	0.9597	56.03	0.129	0.9997

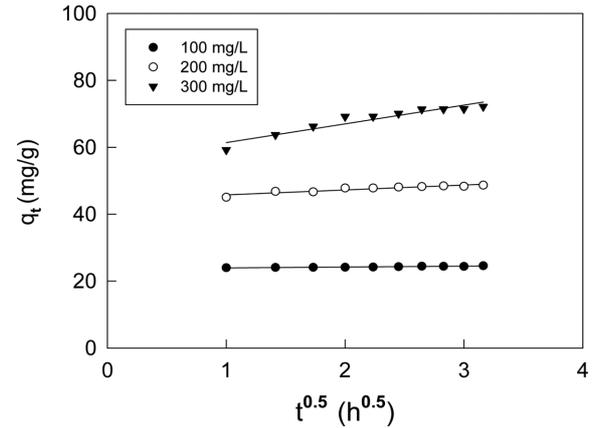


Fig. 10. Intraparticle diffusion model plots for aniline blue adsorption on activated carbon at different concentrations.

Table 6. Intraparticle diffusion parameters for aniline blue adsorption on activated carbon at different initial concentrations

Parameter	Initial concentration (ppm)		
	100	200	300
K_m (mg/g·h ^{0.5})	0.259	1.470	5.602
C	23.70	44.30	55.81
r^2	0.905	0.876	0.906

3-3-3. 입자내 확산식

입자 내 확산 모델식은 식 (13)의 형태로 표현된다[18].

$$q_t = k_m t^{0.5} + C \quad (13)$$

k_m 는 입자내 확산속도상수(mg/g·h^{0.5})이며, C는 절편을 나타내는 상수로 경계층의 두께와 관련되어 있다. 입자내 확산식에 데이터를 적용했을 경우 기울기가 다른 3개의 직선이 나타난다면 첫 번째 구간은 경계층 확산, 두 번째 직선은 입자내 세공확산, 세 번째 구간은 흡착점에서의 표면확산으로 나누어진다[18]. Fig. 10과 Table 6에 입자 내 확산 모델식을 농도별 속도실험 데이터에 적용한 결과를 나타내었는데, 세 직선 모두 원점을 통과하지 않고 일정한 절편 값을 가지는 것으로 나타났다. 이것은 어느 정도의 경계층 제어를 가지면서, 입자내 확산이 율속단계 일뿐만 아니라 다른 운동 모델도 흡착 속도를 조절할 수 있다는 것과 이 모든 흡착 속도가 동시에 작동할 수도 있다는 것을 시사한다[19]. 이러한 현상은 세공의 크기 분포가 다양하게 넓기 때문에 나타나는 현상이다[20].

유사 이차반응속도식과 입자내 확산식의 상관계수를 비교해 보면, 유사 이차반응속도식의 상관계수가 더 커서 식에 대한 일치도가 더 높은 것을 알 수 있다. 따라서 활성탄에 의한 AB의 흡착반응은 유사이차반응속도식으로 나타내는 것이 더 적절하다는 것을 알 수 있다.

3-4. 열역학적 해석

3-4-1. 활성화 에너지

유사이차반응속도상수 k_2 는 다음과 같은 Arrhenius형 관계식에 의해 온도의 함수로 나타낼 수 있는데, 아래 식 (14)로부터 흡착반응의 활성화 에너지를 구할 수 있다.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (14)$$

여기서 E_a 는 흡착반응의 Arrhenius 활성화에너지(kJ/mol), A 는 Arrhenius 인자, R 은 기체상수(8.314 J/mol·K), T 는 흡착조작온도(K)이다. Table 5의 데이터를 사용하여 $\ln k_2$ 와 $1/T$ 의 관계를 나타낸 기울기(E_a/R)로부터 구한 활성탄에 대한 AG 27의 흡착반응 활성화에너지는 10.457 kJ/mol로, 낮은 활성화에너지(5~40 kJ/mol)영역에 속하므로 물리흡착의 특성을 갖는다는 것을 알 수 있었다[11].

3-4-2. 자유에너지, 엔탈피 및 엔트로피

열역학적 파라미터 값은 공정의 설계와 운전에 관련된 중요한 요소로 흡착공정의 자발성, 흡열/발열, 물리/화학흡착 등을 평가하기 위하여 주로 Gibbs 자유에너지변화(ΔG), 엔탈피변화(ΔH) 및 엔트로피 변화(ΔS)가 사용되고 있다. 흡착공정의 열역학 파라미터들은 다음과 같은 관계식을 사용하여 계산할 수 있다.

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (15)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (16)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R T} \quad (17)$$

여기서 K_d 는 분배계수이다. Table 7에 분배계수 값과 열역학적 파라미터 값들을 종합하여 나타냈다. Van't Hoff가 제시한 식 (17)에 의해 구한 흡착반응의 엔탈피 변화값은 +48.50 kJ/mol로 AB의 흡착공정이 흡열반응임을 알 수 있었다[21]. 엔트로피 변화는 +179.78 J/mol K로 AB에 대한 활성탄의 친화도가 좋고 흡착이 일어나는 동안 고액계면의 무질서도가 증가하는 것이 반영된 결과로 판단된다[22]. 298~318 K에서 Gibbs 자유에너지 변화는 흡착온도가 높아질수록 $-5.59 > -8.61 > -9.13$ kJ/mol로 작아지는 경향을 나타냈다. 따라서 온도가 올라 갈수록 흡착반응의 자발성이 커진다는 것을 알 수 있었다. 또한 자유에너지 변화값을 통하여 흡착공정을 구분할 때 -20~0 kJ/mol 이면 물리흡착 영역인데, 활성탄에 의한 AB의 흡착공정은 물리흡착에 해당한다는 것을 확인하였다[23].

3-4-3. 등량흡착열 해석

등량흡착열(ΔH_x)은 흡착 공정의 열역학적 변수 중에서 열의 영향을 설명하며 흡착 및 분리 성능을 평가하는 변수이며 등량흡착열 값은 다음의 Clausius-Clapeyron 식으로 구할 수 있다.

Table 7. Thermodynamic Parameters for aniline blue adsorption on activated carbon at different Temperature

Temperature (K)	$\ln K_d$	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)
303	9.20		-5.59	
313	27.30	48.50	-8.61	179.78
323	30.01		-9.13	

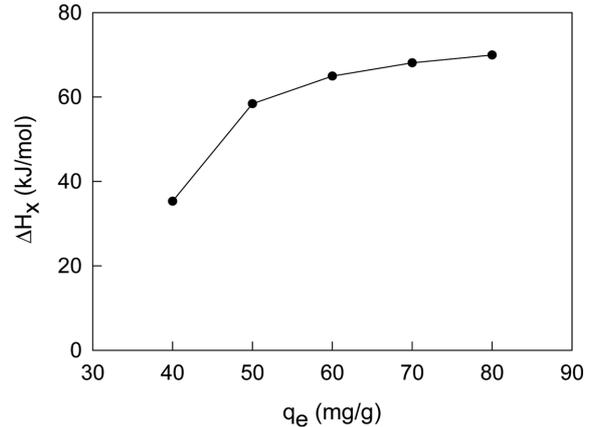


Fig. 11. Plot of isosteric heat of adsorption against surface loading for adsorption of aniline blue on activated carbon.

$$\frac{d \ln C_e}{dT} = \frac{\Delta H_x}{RT^2} \quad (18)$$

흡착된 일정량의 염료에서 평형농도는 서로 다른 온도에서의 등온 자료부터 얻을 수 있었으며 각 온도구간에서 공통되는 q_e 값(40~80 mg/g)에 대해 $1/T$ 와 $\ln C_e$ 의 관계를 도시한 그래프와 그 기울기를 Fig. 11에 나타내었다. 상수값들은 Table 6과 같다. 등량 흡착열은 물리흡착일 경우 $\Delta H_x < 80$ kJ/mol, 화학흡착은 $80 \text{ kJ/mol} < \Delta H_x < 400 \text{ kJ/mol}$ 이므로 활성탄에 의한 AB의 흡착이 물리흡착인 것임을 확인할 수 있었다. 등량흡착열을 평형흡착량 q_e 에 대해 도시한 그래프의 기울기가 변화하므로 흡착제 표면의 에너지가 불균일하여 흡착제와 흡착질 사이에 상호작용이 있음을 알 수 있었는데, 그 직선의 기울기가 증가하는 것으로 보아 흡착된 분자들 사이의 측 방향 상호작용(lateral interaction)이 있을 것이라 판단된다[24].

4. 결 론

본 연구에서는 활성탄을 이용하여 AB 염료를 흡착하는데 필요한 흡착평형과 흡착동역학 및 열역학 파라미터들에 대하여 조사하였다. 그 결과 흡착등온데이터의 경우 Langmuir 식이 가장 잘 맞았으며 흡착처리의 유효성을 판단할 수 있는 분리계수 R_L 값이 0.0358~0.0682를 나타내어 활성탄을 이용한 AB 염료의 흡착 조작이 효과적이라는 것을 확인하였다. 또한, Dubinin-Radushkevich model에 의해 계산된 흡착에너지(E) 값은 0.931~0.938 kJ/mol로 물리흡착공정($E < 8$ kJ/mol)임을 알았다. 농도별, 온도별 흡착속도 실험을 통하여 얻어진 동역학적 파라미터들을 살펴보면 모두 유사 이차 반응속도식이 유사일차 반응속도식보다 일치도가 높고 실험값과 계산값의 오차도 매우 적었다. 그리고 입자내 확산식을 이용하여 도시한 그래프를 통해 활성탄을 이용한 AB 염료의 흡착이 어느 정도의 경계층 제어를 가지면서, 입자내 확산이 율속단계 일뿐만 아니라 다른 운동 모델도 흡착 속도를 조절할 수 있는 메커니즘을 가졌다는 것을 확인하였다. 엔탈피변화(+48.493 kJ/mol)을 통하여 흡착과정이 흡열반응의 특성을 가지고 엔트로피 변화 값이 양의 값(+179.778 J/mol K)을 나타내어 이를 통하여 흡착이 진행됨에 따라 흡착시스템의 무질서도가 증가함을 확인하였고, Gibbs 자유 에너지가 온도가 증가함에 따라 감소했기 때문에 온도가 올라갈수록 흡

착공정의 자발성이 더 커지는 것을 확인하였다. 등량흡착열을 통하여 흡착제 표면의 에너지가 불균일하여 흡착제와 흡착질 사이에 상호작용이 있음을 알 수 있었다.

References

- Akar, T., Demir, T. A., Kiran, I., Özcan, A., Özcan A. S. and Tunali, S., "Biosorption Potential of Neurospora Crassa Cells for Decolorization of Acid Red 57 (AR57) Dye," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **81**(7), 1110-1106(2006).
- Qi, J., Li, Z., Guo, Y. and Xu, H., "Adsorption of Phenolic Compounds on Micro- and Mesoporous Rice Husk-Based Active Carbons," *Mater. Chem. Phys.*, **87**(1), 96-101(2004).
- Lee, J. J., "Study on Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic Parameters for Adsorption of Brilliant Green by Zeolite," *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(1), 112-118(2018).
- Park, H. N., Choi, H. A. and Won, S. W., "Adsorption Characteristics of Coconut Shell-based Granular Activated Carbon on a Basic Dye Black Blue 3," *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(1), 96-102(2018).
- Lee, M. G., Yun, J. W. and Suh, J., "Adsorption Characteristics of Non-degradable Eosin Y Dye by Carbon Nano Tubes," *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**(6), 771-777(2017).
- Yang, J. W. and Kim, J.-H., "Evaluation of Adsorption Characteristics of 2-Picoline onto Sylopute," *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**(2), 210-218(2019).
- Carolina Biological Supply Co., "Anilin Blue, Sodium salt SDS" (2019).
- Panizza M. and Cerisola, G., "Removal of Colour and COD from Wastewater Containing Acid Blue 22 by Electrochemical Oxidation," *J. Hazard Mater.*, **153**(1-2), 83-88(2008).
- Kumar, M. and Tamilarasan, R., "Modeling Studies: Adsorption of Aniline Blue by Using Prosopis Juliflora Carbon/Ca/Alginate Polymer Composite Beads," *Carbohydr. Polym.*, **92**(2), 2171-2180 (2013).
- Unuabonah, E. I., Adebawale, K. O. and Dawodu, F. A., "Equilibrium, Kinetic and Sorber Design on the Adsorption of Aniline Blue Dye by Sodium Tetraborate-Modified Kolin Clay Adsorbent," *J. Hazard Mater.*, **157**(2-3), 397-409(2008).
- Hasani, S., Ardejani, F. D. and Olya, M. E., "Equilibrium and Kinetic Studies of Azo Dye(Basic Red 18) Adsorption onto Montmorillonate: Numerical Simulation and Laboratory Experiments," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(8), 2265-2274(2017).
- Lee, J. J., "Study on Isotherm, Kinetic, Thermodynamic Parameters for Adsorption of Methyl Green Using Activated Carbon," *Appl. Chem. Eng.*, **30**(2), 190-197(2019).
- Wu, F.-C., Llui, B.-L., Wu, K.-T. and Tsengi, R.-L., "A New Linear Form Analysis of Redlich-Peterson Isotherm Equation for the Adsorptions of Dyes," *Chem. Eng. J.*, **162**(1), 21-27(2010).
- 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).
- 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. Coll. Intraf. Sci.*, **542**, 123-135(2019).
- 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(2018).
- Saruchi and Kumar, V., "Adsorption Kinetics and Isotherms for the Removal of Rhodamine B Dye and Pb²⁺ Ions from Aqueous Solutions by a Hybrid Ion-Exchanger," *Arabian J. Chem.*, **12**(3), 316-329(2019).
- Rajabi, M., Mahanpoor, K. and Morami, O., "Preparation of PMMA/GO and PMMA/GO-Fe₃O₄ Nanocomposites for Malachite Green Dye Adsorption: Kinetic and Thermodynamic Studies," *Composite Part B Eng.*, **167**, 544-555(2019).
- Gerçel, Ö., Özcan, A., Özcan, A. S. and Gerçel, H. F., "Preparation of Activated Carbon from a Renewable Bio-Plant of Euphorbia Rigida by H₂SO₄ Activation ant Its Adsorption Behavior in Aqueous Solutions," *Appl. Surf. SCI.*, **253**(11), 4843-4852 (2007).
- Wu, F. C., Tseng, R. L. and Juang, R. S., "Initial Behavior of Intraparticle Diffusion Model Used in the Description of Adsorption Kinetics," *Chem. Eng. J.*, **153**(1-3), 1-8 (2009).
- A, U. I., Abdulraheem, G., Bala, S., Muhammad, S. and Abdullahi, M., "Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics Studies of CI Reactive Blue 19 Dye Adsorption on Coconut Shell Based Activated Carbon," *Int. Biodeterior. Biodegradation*, **102**, 265-273(2015).
- Sato, T., Abe, S. Ito, S. and Abe, T., "Silk Fibroin Fiber for Selective Palladium Adsorption: Kinetic, Isothermal and Thermodynamic Properties," *J. Environ. Chem. Eng.*, **7**(2), 521-530 (2019).
- Bayramoglu, G. and Arica, M. Y., "Adsorption of Congo Red Dye by Native Amine and Carboxyl Modified Biomass of Funalia Trogii: Isotherms, Kinetics and Thermodynamics Mechanisms," *Korean J. Chem. Eng.*, **35**(6), 1303-1311(2018).
- Jung, K.-W., Choi, B. H., Hwang, M.-J., Choi, J.-W., Lee, S.-H., Chang, J.-S. and Ahn, K.-H., "Adsorptive Removal of Anionic Azo Dye from Aqueous Solution Using Activated Carbon Derived from Extracted Coffee Residues," *J. Cleaner Product.*, **166**, 360-368(2017).