Korean Chem. Eng. Res., 58(3), 458-465 (2020)
https://doi.org/10.9713/kcer.2020.58.3.458
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

활성탄에 의한 Acid Fuchsin 염료의 흡착에 대한 등온선, 동력학 및 열역학 특성치에 대한 해석

이종집†

공주대학교 화학공학부
31080 충청남도 천안시 서북구 천안대로 1223-24
(2020년 3월 19일 접수, 2020년 4월 15일 수정본 접수, 2020년 4월 19일 채택)

Analysis on Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Properties for Adsorption of Acid Fuchsin Dye by 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 19 March 2020; Received in revised form 15 April 2020; accepted 19 April 2020)

요 약

활성탄에 의한 acid fuchsin (AF) 염료의 흡착에 대한 등온선, 동력학 및 열역학적 특성치를 흡착제의 양, pH, 초기 농도, 접촉시간 및 온도를 변수로 하여 수행하였다. 활성탄을 사용한 AF의 흡착에 대한 pH의 영향은 산성(<pH 5)과 염기성(>pH 8)에서 흡착백분율이 높은 욕조 현상을 나타냈다. 등온흡착 데이터는 Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich 등온흡착식에 맞춰 보았다. Freundlich 식이 가장 높은 일치도를 나타냈으며, 흡착메카니즘이 다분자층 흡착임을 알았다. 흡착용량은 온도증가와 함께 증가하였다. Freundlich의 분리계수는 이 흡착공정이 적합한 처리공정임을 나타냈다. Dubinin-Radushkevich 등온흡착식에 의해 평가된 흡착 에너지는 활성탄에 의한 AF의 흡착이 물리 흡착임을 확인시켰다. 흡착동력학은 유사이차반응속도식에 잘 맞았다. 입자내 확산 모델에 의해 흡착점에서의 표면 확산이 율속단계로 평가되었다. 흡착공정의 활성화 에너지와 엔탈피 변화는 각각 21.19 kJ/mol, 23.05 kJ/mol 이었다. Gibbs 자유 에너지 변화는 흡착반응이 온도가 높아질수록 자발성이 더 진다는 것을 알려주었다. 양의 엔트로피는 이공정이 비가역적이라는 것을 나타냈다. 등량 흡착열은 본질덕으로 물리흡착임을 나타냈다.

Abstract – Isotherms, kinetics and thermodynamic properties for adsorption of acid fuchsin (AF) dye by activated carbon were carried out using variables such as dose of adsorbent, pH, initial concentration and contact time and temperature. The effect of pH on adsorption of AF showed a bathtub with high adsorption percentage in acidic (<pH 5) and basic (>pH 8). Isothermal adsorption data were fitted to the Freundlich, Langmuir, and Dubinin-Radushkevich isotherm models. Freundlich isothem model showed the highest agreement and confirmed that the adsorption mechanism was multilayer adsorption. It was found that adsorption capacity increased with increasing temperature. Freundlich's separation factor showed that this adsorption process was an favorable treatment process. Estimated adsorption energy by Dubinin-Radushkevich isotherm model indicated that the adsorption of AF by activated carbon is a physical adsorption. Adsorption kinetics was found to follow the pseudo-second-order kinetic model. Surface diffusion at adsorption site was evaluated as a rate controlling step by the intraparticle diffusion model. Thermodynamic parameters such as activation energy, Gibbs free energy, enthalpy entropy and isosteric heat of adsorption were investigated. The activation energy and enthalpy change of the adsorption process were 21.19 kJ / mol and 23.05 kJ / mol, respectively. Gibbs free energy was found that the adsorption reaction became more spontaneously with increasing temperature. Positive entropy was indicated that this process was irreversible. The isosteric heat of adsorption was indicated physical adsorption in nature.

Key words: Acid fuchisin, Dye adsorption, Isotherm, Kinetic, Thermodynamic

† 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 다양한 기능기 그룹으로 구성된 방향족 화합물로 섬유산업은 물론이고 식품, 가죽, 종이 플라스틱 등의 산업에 다양한 목적으로 사용되어지고 있다. 이들 산업으로부터 배출되는 산업폐수는 염료를 포함하고 있기 때문에 오염된 색상이 불쾌감을 줄 뿐만 아니라 수생환경에 영향을 주어 생태계를 위협하기도 한다[1]. 또한 이러한 염료들 중 일부는 분해가 되어 발암물질과 독성물질을 만들어 내기 때문에 알레르기성 피부염, 피부 자극, 암, 돌연변이를 일으킬 수 있다[2]. 흡착은 다른 공정에 비해 간단한 설계와 조작이 가능하고 방향족고리 구조를 가지는 염료의 수중 색도를 완전히 제거할 수 있고, 슬러지 발생량이 적으면서 처리 비용이 저렴하기 때문에 용존성 염료폐수의 처리에 적합한 것으로 알려져 있다[3].

Acid fuchsin (AF)는 섬유, 플라스틱, 잉크 산업 등에서 사용되며, 식품첨가제뿐만 아니라 동물 세포조직의 염색제로도 사용되고 있는 유용한 염료이다. 그렇지만 방향족 화합물이라서 생분해성이 떨어지며 피부, 눈, 호흡기에 자극을 유발할 수 있기 때문에 환경으로 배출되기 전에 제거하는 공정이 반드시 필요하다.

AF 염료 제거에 대한 선행 연구를 살펴보면 Thinakaran 등[4]은 해바라기씨 껍질을 흡착제로 사용하여 AF 염료를 제거하는 실험에서 흡착평형은 Langmuir 식에 잘 맞으며, 최적흡착조건인 pH 2에서 116.27 mg/g의 최대흡착량을 나타냈다. 동력학적 실험은 유사이차반응속도식에 잘 맞았으며 흡열반응으로 진행된다고 보고하였다. Yang 등[5]은 MnO_2를 탑재한 MCM-41 (mesoporous zeolite)를 사용하여 AF의 탈색을 시도한 결과, pH 2.5에서 0.11 g의 흡착제로 초기농도 200 mg/L의 93.2%를 제거하였다. 흡착 평형은 Freundlich 모델에 잘 맞으며, 흡착동력학은 유사이차속도 모델에 잘 부합하였고 외부확산과 입자내 확산이 모두 율속단계라고 하였다. 열역학적 특성치로부터 자발적인 발열반응임을 알아냈다. Lai 등[6]은 질산으로 개질한 hierarcical porous carbon (HPCA)를 사용한 AF의 흡착은 단층흡착으로 진행되며 Langmuir 식과 유사일차반응속도식에 잘 맞았다. 최대흡착량은 191.57 mg/g으로 개질하지 않았을 때의 120.92 mg/g 보다 향상되었다고 발표하였다. Gong 등[7]은 CMC/Bentonite 복합체를 이용하여 AF의 흡착특성을 조사한 결과, Langmuir 식에 잘 맞으며 최대흡착량은 298 K에서 253.2 mg/g 이었고 유사이차반응속도식이 적합하며 발열반응으로 진행된다고 하였다. AKbarnejad 등[8]은 magnetic chitosan/Al_2O_3/Fe_3O_4 나노복합체를 사용하여 AF를 흡착한 결과, 흡착평형과 흡착반응은 Langmuir 식과 유사이차반응속도식에 부합하며, Weber and Morris 모델과 Boyd plot를 적용하여 필름확산과 입자내 확산이 모두 율속단계 임을 확인하였다.

그러나 다수의 연구가 이루어졌음에도 불구하고 흡착능이 뛰어난 염가의 흡착제인 활성탄을 사용하여 흡착 등온선, 동력학 및 열역학적 특성치에 대해 함께 분석한 연구는 찾아보기 어려웠다. 따라서 본 연구에서는 활성탄을 사용하여 AF 염료를 흡착하는 실험을 진행하여 등온흡착실험을 통하여 Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich 및 Harkins-Jura 식의 흡착인자와 분리계수를 평가하여 흡착메카니즘을 알아내고 흡착조작의 타당성을 판단해 보고자 하였다. 또한 각각 초기농도와 흡착 온도를 변수로 한 흡착속도 실험을 통하여 이들이 흡착반응에 미치는 영향을 고찰하고, 유사일차반응속도식, 유사이차반응속도식 및 입자내 확산 모델을 적용하여 동력학적인 해석과 함께, 열역학적 특성치를 조사하여 활성탄에 의한 AF의 흡착 공정에 대한 수월성, 자발성, 반응열, 흡착상태 및 상호작용 등에 대해 분석함으로써 차후 흡착공정에 필요한 자료를 얻고자 하였다.

2. 실 험

2-1. 실험재료 및 분석

AF는 Sigma-Adlrich 사의 GR 급 시약으로 Table 1에 구조와 특성을 나타냈다. 흡착제는 Table 2와 같은 물성을 가진 입상 활성탄(GAC, DY Carbon)을 70 °C의 증류수로 24시간 침지하여 사용하였다(이하 침지 활성탄). AF의 농도는 UV-visible spectrophotometer (Shimadzu, UV-2600P)를 사용하여 542 nm에서의 흡광도 측정값을 사용하여 분석하였다

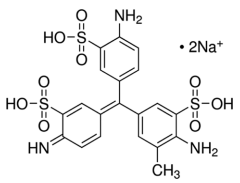
2-2. 흡착실험

입상 활성탄의 투입량에 대한 흡착률을 조사하기 위하여 초기농도 100 mg/L인 AF 용액 100 mL에 대하여 침지 활성탄을 건조기준 질량으로 25~200 mg 범위에서 다르게 첨가한 후 각각 다른 유리병에 넣고, 왕복식 항온진탕기(Jeio Tek, BS-21)에서 298 K, 100 rpm 조건으로 24시간 동안 흡착시킨 후 잔류 농도를 분석하여 활성탄의 투입량을 결정하였다. pH별 흡착실험은 AF 100 mg/L 용액 100 mL를 pH 3~11에서 완충용액을 사용하여 해당되는 pH로 제조하였다. 이를

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. Structure and characteristics of aniline blue

Structure	Chemical formular	M.W. (g/mol)	λ_{max} (nm)	Color index
	$C_{20}H_{17}N_3Na_2O_9S_3$	585.54	542	42685

침지 활성탄 100 mg과 함께 유리병에 넣은 후 왕복식 항온진탕기에서 298 K, 100 rpm 조건으로 24시간동안 흡착한 다음 잔류농도를 측정하여 pH에 따른 흡착량의 변화를 조사하였다. 등온흡착실험은 AF 100 mg/L 용액 100 mL에 25~200 mg의 범위의 침지 활성탄을 소정의 간격으로 첨가한 후 각각을 유리병에 넣어 제조하였다. 이를 온도 조건 298 K~318 K 범위에서 10 ºC 간격으로 차이를 주고 항온조에서 100 rpm으로 24시간동안 흡착시켰다. 농도별 흡착속도실험은 298 K, 100 rpm으로 조정된 에서 왕복식 항온진탕기에서 각각 초기농도 100, 200, 300 mg/L인 AF 용액 100 mL에 침지 활성탄 200 mg 씩 넣고 24시간 동안 흡착하면서 1시간 간격으로 상층액의 농도를 측정하였다. 온도별 흡착속도실험은 298, 308, 318 K에서 초기농도 100 mg/L의 AF 용액 100 mL에 입상 활성탄 200 mg 씩 첨가한 후 동일한 조건으로 진탕하면서 흡착시킨 후 매시간 마다 흡착농도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 활성탄 투입량의 영향

Fig. 1에 입상 활성탄의 첨가량에 따른 AF의 흡착백분율 변화를 나타냈다. 그림을 보면 활성탄의 투입량 증가에 따라 AF의 흡착백분율도 증가하는데, 활성탄의 투입량이 25 mg~200 mg 구간에서는 흡착백분율이 5.1%에서 98.2%로 큰 폭의 증가를 나타내지만 활성탄의 투입량이 200 mg초과하게 되면 흡착백분율이 98.2~99.2% 로 거의 증가하지 않는 구간으로 나누어지는 것을 알 수 있다. 흡착백분율 그래프의 기울기가 낮으면 활성탄의 투입량이 많아져도 흡착백분율의 증가가 작다는 것이므로 활성탄의 투입량 대비 AF의 흡착을 효과적으로 진행하기 위해서는 기울기가 큰 부분의 정점에 있는 흡착제 투입량과 흡착백분율을 동시에 고려해야 한다. 따라서 후속 실험을 수행하기 위한 활성탄 투입량은 200 mg으로 선정하였다.

3-2. pH의 영향

Fig. 2를 보면 중성영역인 pH 7을 최소기점으로 pH가 낮아지거나 높아질수록 흡착률이 증가하는 욕조형(bathtub) 현상을 나타내고 있다. 즉 pH 3에서 98.6%, pH 11에서 91.6%의 높은 흡착백분율을 나타내었다. 이와 같은 욕조형 현상을 나타낸 이유는 산성영역에서는 활성탄의 표면에 양자화(H^+)가 일어나서 positive 전하를 띠게 되는

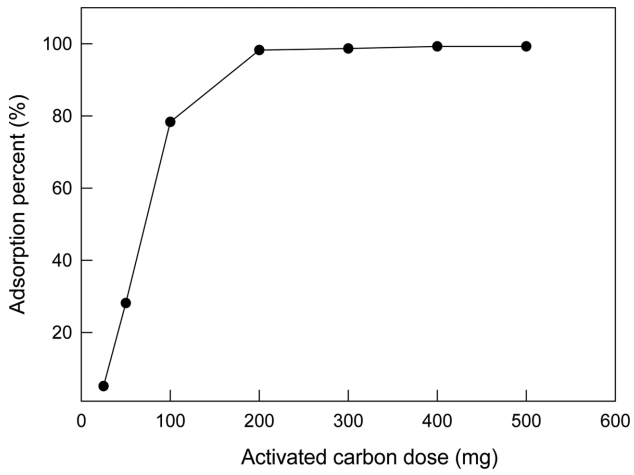


Fig. 1. Effect of carbon dose for AF adsorption.

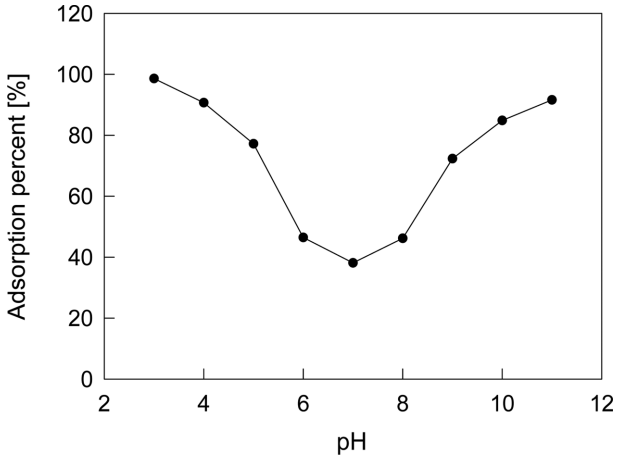


Fig. 2. Effect of pH for AF adsorption on activated carbon.

데 반해 AF 염료는 물에 해리되어 음전하를 띤 sulfite 이온($-SO_3^-$)을 가지고 있기 때문에 아래 반응식과 같이 두 이온 사이의 정전기적인 인력에 의하여 흡착이 일어나게 된다.

$$GAC–H^+ + SO_3^-–AF \rightarrow GAC\text{-}H—SO_3–AF \quad (1)$$

또 pH가 높아져서 염기성으로 되면 활성탄의 표면은 hydroxy 이온(OH^-)으로 덮이게 되어 negative 전하를 갖게 되는데 이 때는 AF가 가지고 있는 amine 이온(NH_2^+)과 작용하여 식 (2)와 같이 역시 두 이온 사이의 정전기적 인력에 의한 흡착이 일어나기 때문이다.

$$GAC–OH^- + NH_2^+–AF \rightarrow GAC\text{-}OH—NH_2–AF \quad (2)$$

따라서 욕조형(bathtub) 현상을 나타내며, 흡착 메카니즘은 정전기적 인력에 의한 것임을 알 수 있었다[9,10].

3-3. 등온선 해석

3-3-1. Freundlich 등온식

Freundlich 등온흡착식은 에너지 분포가 불균일한 흡착제 표면에 다분자층 흡착이 형성되는 것을 고려한 식이다.

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

여기서 C_e는 흡착질의 평형농도(mg/L), q_e는 흡착제의 평형흡착량(mg/g)이고, Freundlich 상수인 K_F는 흡착제의 흡착용량, n은 불균

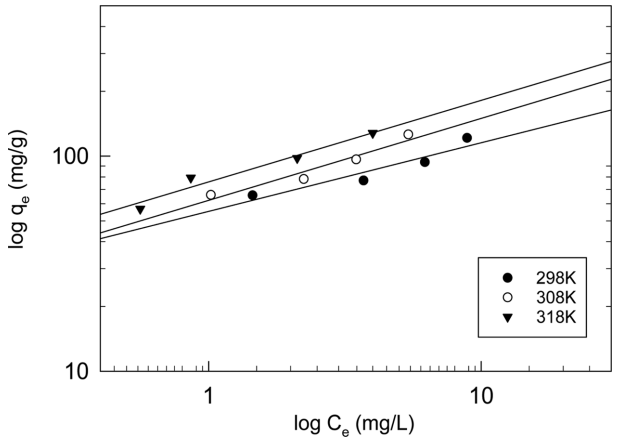


Fig. 3. Freundlich isotherms for adsorption of AF by activated carbon.

Table 3. Isotherm model parameters for adsorption of AF by activated carbon

Isotherms	Parameters	Temperature (K)		
		303	313	323
Freundlich	K_F	55.37	62.26	75.90
	1/n	0.319	0.381	0.379
	r^2	0.9477	0.9695	0.9772
Langmuir	Q_0 (mg/g)	116.16	130.10	150.66
	K_L (L/mg)	0.839	0.944	0.890
	R_L	0.164	0.063	0.489
	r^2	0.8048	0.9267	0.9837
Dubinin-Radushkevich	q_D	101.99	109.38	121.29
	K_{DR} (mol^2/kJ^2)	2.798	1.800	1.043
	E (kJ/mol)	1.337	1.667	2.190
	r^2	0.9131	0.9558	0.9436
Harkins-Jura	A_{HJ}	1.568	1.313	1.319
	B_{HJ}	5.468	4.711	4.960
	r^2	0.8981	0.9401	0.9546

일도를 나타내며 Freunldich 식에 적용한 결과는 Fig. 3에 나타내었다. Table 3은 본 연구에서 적용한 4가지 등온흡착식에 대한 파라미터들을 정리한 것이다. 식에 대한 일치도를 나타내는 상관계수(r^2)를 비교해 보면 Freundlich (0.9477~0.9695) > Dubinin-Radushkevich (0.9131~0.9558)>Harkins-Jira (0.8981~0.9546) > Langmuir (0.8046 ~0.9837) 순으로 나타나서 Freunldich 식의 일치도가 가장 높은 것을 알 수 있다.

Freundlich와 Langmuir 등온흡착식을 비교해 보는 목적은 활성탄 표면에 흡착되는 AF 염료의 흡착메카니즘이 단일층(monolayer) 또는 다층(multilayer) 흡착으로 일어나는지 규명하는데 있다. 298 K~318 K에서 두 식의 상관계수의 평균값이 Freundlich 식은 0.9648, Langmuir 식은 0.9051로 Freundlich 식에 훨씬 더 잘 맞았기 때문에 활성탄 표면의 에너지 분포가 불균일하며, AF의 흡착은 다분자층을 형성하면서 일어났을 가능성이 더 높다는 것을 알 수 있었다[11]. 흡착제의 흡착용량(K_F)은 온도가 증가할수록 그 값이 55.37 < 62.26 < 72.90 mg/g으로 커졌다. 그 이유는 활성탄에 의한 AF 염료의 흡착이 흡열반응으로 진행되어 온도가 올라갈수록 흡착강도가 커졌기 때문으로 판단된다.

Freundlich 분리계수(1/n)는 흡착조작의 적합성을 판단하는 지표로 사용된다. 즉 분리계수가 0~1에 들어가면 흡착공정이 적합하다는 것이다. 그 이유는 흡착이 진행되면서 흡착제 표면 부위의 분포 또는 표면밀도의 증가에 따른 흡착제-흡착질 사이의 상호작용이 발생하는 것을감소시키는 작용이 일어나기 때문이다[12]. 본 연구에서의 실험값들은 주어진 온도범위에서 1/n=0.319~0.381로 나타나서 활성탄에 의한 AF의 흡착이 적합한 공정임을 알 수 있었다.

3-3-2. Langmuir 등온흡착식

Langmuir 등온흡착식은 균일한 흡착에너지를 가지는 흡착제 표면에서 분자들이 단분자층을 만들면서 흡착이 이루어진다고 가정한 모델이다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_0}\frac{1}{C_e} + \frac{1}{C_0} \tag{4}$$

여기서 C_e는 흡착질의 평형농도(mg/L), q_e는 흡착제 단위질량당 흡착된 양(mg/g), Q_o와 K_L은 흡착용량 및 흡착속도와 관련된 Langmuir 상수이다. 실험결과는 Fig. 4와 Table 3에 나타내었다. 온도가 298 K~318 K로 증가할수록 흡착용량(Q_o)도 116.16 < 130.10 < 150.66 mg/g 으로 커졌기 때문에 온도가 증가할수록 흡착강도가 강해지는 흡열반응으로 진행되었음을 확인할 수 있었다. Langmuir 모델에서도 흡착처리 공정의 적합성을 판단하기 위해 다음과 같은 무차원 분리계수(R_L)을 사용한다[13].

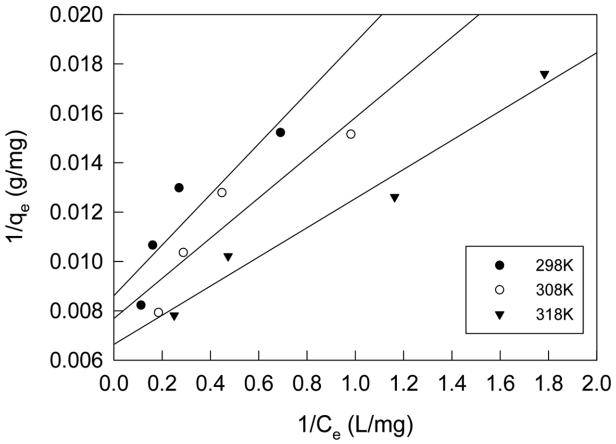


Fig. 4. Langmuir isotherms for adsorption of AF by activated carbon.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \tag{5}$$

무차원 분리계수값이 $0 < R_L < 1$일 때 효율적인 흡착처리가 가능하다. 본 실험에서 얻은 무차원 분리계수는 모든 온도에서 R_L= 0.063~0.489로 0~1 사이에 들어가서 이 조건을 만족하였기 때문에 Langmuir 등온흡착식에 의해서도 활성탄에 의한 AF의 흡착처리가 효과적인 공정이라는 것을 확인할 수 있었다.

3-3-3. Dubinin-Radushkevich 등온흡착식

Dubinin-Radushkevich 등온흡착식은 흡착제와 흡착질사이에서의 흡착 메커니즘을 불균일한 표면에 Gausian 에너지의 분포와 함께

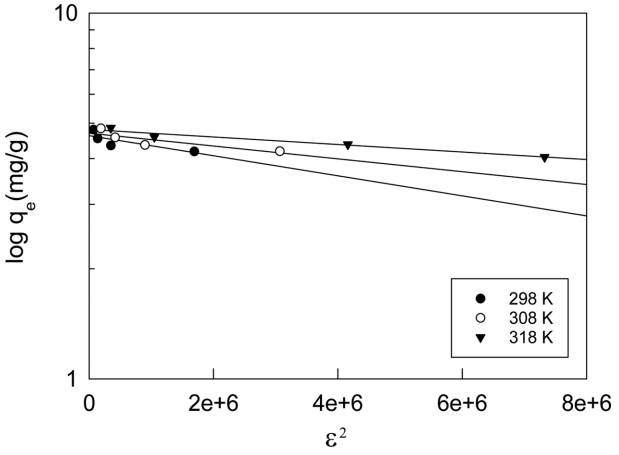


Fig. 5. Dubinin-Radushkevich isotherms for aadsorption of AF by activated carbon.

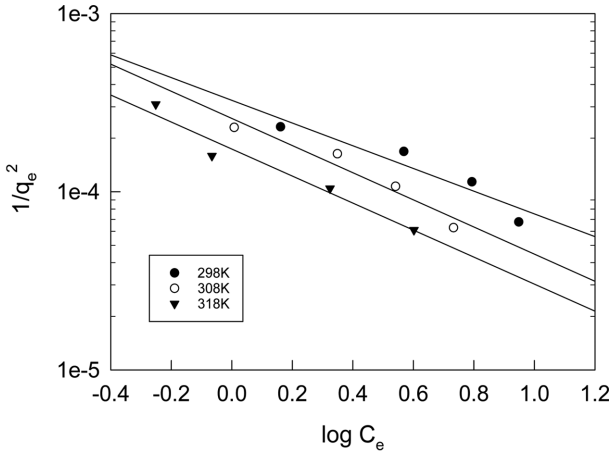


Fig. 6. Harkins-Jura isotherms for adsorption of AF by activated carbon.

나타낸 반경험식으로 다음과 같이 표현된다.

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

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

이때 q_D는 이론포화흡착용량(mg/g)이며 K_{DR}은 흡착질 1몰 당 평균 흡착 자유에너지(mol^2/J^2)이다. 흡착에너지(E) (kJ/mol)은 식 (8)로 계산한다.

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

실험 데이터를 적용한 결과는 Fig. 5와 Table 3에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 q_D 값은 101.99 < 109.38 < 121.29 mg/g으로 증가함을 알 수 있는데 이를 통하여 온도가 증가할수록 흡착제-흡착질 사이의 결합력이 증가하여 흡착량이 커지는 흡열반응으로 진행됨을 알 수 있었다. K_{DR} 값으로부터 구한 흡착에너지(E) 값은 1.337~2.190 kJ/mol로 흡착제-흡착질 사이에 van der waals 결합과 같은 약한 결합이 존재하는 물리흡착(E < 8 kJ/mol) 공정임을 확인 하였다[14].

3-4. 동력학적 해석

3-4-1. 농도별 흡착반응속도 해석

활성탄에 대한 AF 염료의 흡착 반응을 유사일차반응속도식과 유사이차반응속도식에 적용하여 속도론적으로 해석하고자 하였다.

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

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

여기서 q_e와 q_t는 각각 평형상태와 t 시간에서 흡착된 AF의 양(mg/g)이며, k_1은 유사일차 반응속도상수(1/h), k_2는 유사이차반응속도상수(g/mg h)이다. q_t는 시간당 흡착량이다. 시간에 따른 흡착량의 변화를 유사일차 및 유사이차반응속도식에 적용한 그래프와 표는 각각 Fig. 7, 8과 Table 4에 나타내었다. 속도식에 대한 상관계수를 보면 유사일차반응속도식은 r^2=0.9267~0.9903 이고, 평형흡착량은 실험값($q_{e,exp}$)보다 계산값($q_{e,cal}$) 값이 낮았으며 오차백분율이 20.60~32.05%

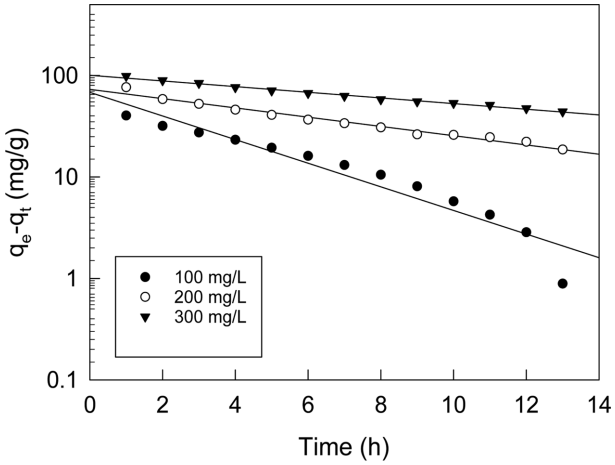


Fig. 7. Pseudo first order kinetic model plots for adsorption of AF by activated carbon at different initial concentrations.

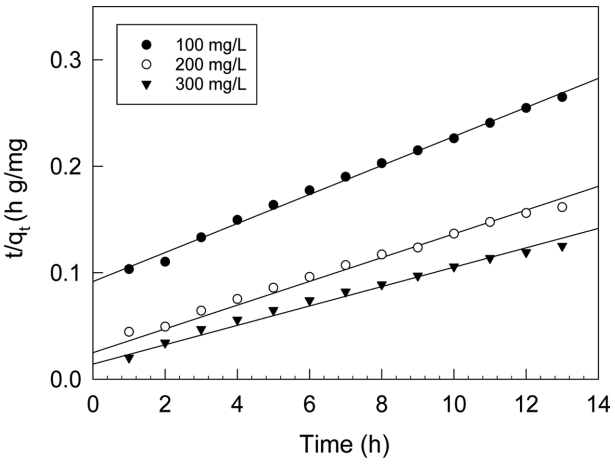


Fig. 8. Pseudo second order kinetic model plots for adsorption of AF by activated carbon at different initial concentrations.

에 달한다. 이 결과는 유사일차반응속도식을 적용하는 것이 적절하지 않다는 것을 나타낸다. 이에 반해 유사이차반응속도식은 r^2=0.9966~0.9990으로 유사일차 반응속도식보다 일치도가 더 높고, 평형흡착량 계산값도 오차백분율이 4.76~19.7%로 훨씬 더 낮았다. 따라서

Table 4. Pseudo first order and pseudo second order kinetic model parameters for adsorption of AF by activated carbon at 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)	$k_2\times10^1$ (g/mg.h)	r^2
100	49.95	39.66	0.104	0.9267	55.34	0.106	0.9966
200	99.11	70.16	0.044	0.9885	94.39	0.034	0.9915
300	148.00	100.56	0.028	0.9903	117.38	0.024	0.9895

본 실험조건에서 흡착반응의 동력학은 유사이차 반응속도식이 실험 데이터를 나타내기에 유사일차반응속도식보다 더 적합하다는 것을 알 수 있었다. 유사이차반응속도식은 대부분의 흡착제-흡착질 시스템의 실험에서 실험데이터와 잘 맞으며, 유사한 실험결과가 많이 있다[15,16].

3-4-2. 입자내 확산식

입자 내 확산 모델식은 식 (11)의 형태로 표현된다[17].

$$q_t = k_m t^{0.5} + C \tag{11}$$

k_m는 입자내 확산속도상수(mg/g·$h^{0.5}$)이며, C는 절편을 나타내는 상수로 경계층의 두께와 관련되어있다. Table 5를 보면 직선의 절편에 해당하는 C 값은 농도가 증가할수록 23.70 < 44.30 < 55.81로 증가하였는데 이것은 농도가 증가할수록 경계층 효과도 상승한다는 것을 나타낸다. 입자내 확산식에 데이터를 적용했을 경우 기울기가 다른 3개의 직선이 나타난다면 첫 번째 구간(stage 1)은 경계층 확산, 두 번째 직선(stage 2)은 입자내 세공확산, 세 번째 구간(stage 3)은 흡착점(adsorption site)에서의 표면확산으로 나누어진다[17]. Fig. 9를 보면 세 농도에서 모두 원점을 통과하지 않고 일정한 절편 값을 가지면서 기울기가 다른 2개의 직선으로 나타났다. 그 이유는 예비실험을 통하여 AF 염료 입자가 용액을 통해 흡착제인 활성탄의 외부 표면으로 이동하는 외부표면흡착단계, 즉 벌크 확산 단계인 경계층 확산이 무시되는 교반속도인 100 rpm으로 실험을 진행하였기 때문이다. 따라서 stage 1이 생략된 stage 2와 stage 3만 나타나있다. 입자내 세공확산(stage 2)는 점진적 확산이 이루어지는 흡착단계이며, 표면확산(stage 3)은 천천히 최종평형에 도달하는 단계이다. 두 단계의 직선의 기울기를 비교하면 stage 3의 기울기가 더 작기 때문에 이 단계에서의 시간당 흡착량(q_t) 증가속도가 느리다는 것을 알 수 있다. 따라서 표면확산(stage 3)이 율속단계인 것을 알 수 있었다.

Table 5. Intraparticle diffusion parameters for adsorption of AF by activated carbon at different initial concentrations

Parameter	Initial concentration (mg/L)		
	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

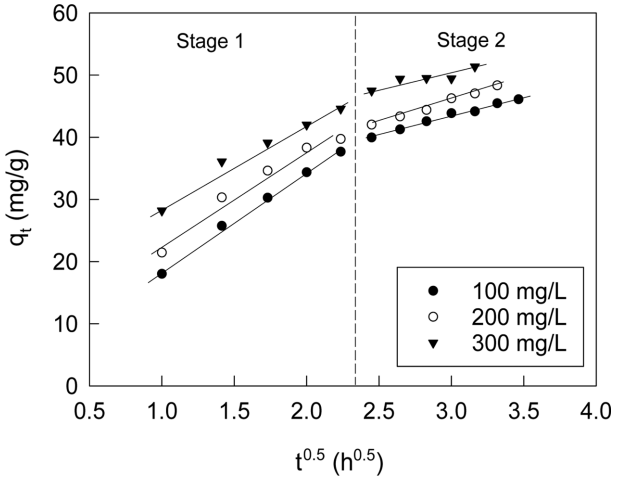


Fig. 9. Intraparticle diffusion model plots for adsorption of AF by activated carbon at different concentrations.

3-5. 열역학적 해석

3-5-1. 온도별 흡착속도 해석

298, 308, 318 K에서 온도별 흡착속도를 실험한 결과를 유사이차반응속도식에 적용하여 Fig. 10에 나타내었고, 각 반응온도에서의 평형흡착량과 속도상수를 계산한 결과는 Table 6과 같다. 흡착공정의 반응온도가 증가할수록 평형 흡착량과 속도상수는 증가하는 것으로 나타났다. 농도별 흡착속도실험의 결과와 동일하게 세 온도에서 상관계수(r^2)는0.9966~0.9988로 유사이차반응속도식에 아주 잘 맞는다. 계산된 평형 흡착량의 오차백분율도 5.17~6.87%로 오차범위 7% 이내로 잘 맞는다는 것을 확인하였다.

3-5-2. 활성화 에너지

흡착반응의 활성화 에너지는 유사이차반응속도상수 k_2를 이용하여 다음과 같은 Arrhenius형 관계식에 의해 구할 수 있다.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{Ea}{RT} \tag{12}$$

여기서 E_a는 흡착반응의 Arrhenius 활성화 에너지(kJ/mol), A는 Arrhenius 인자, R은 기체상수(8.314 J/mol·K), T는 흡착조작온도(K)이다. Table 7을 보면 식 (12)의 절편(Ea/R)로 부터 구한 활성화

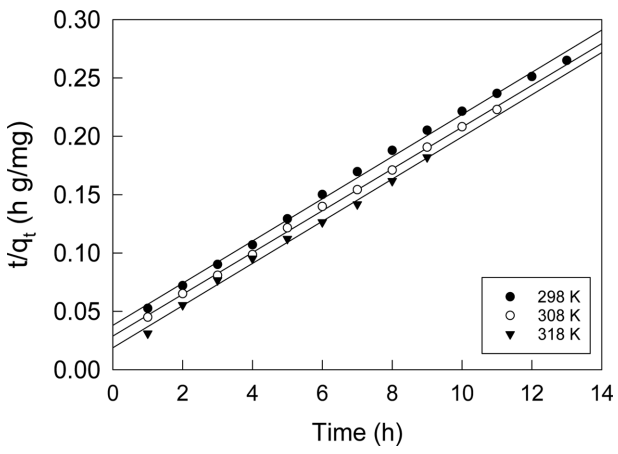


Fig. 10. Pseudo second order kinetic model plots for adsorption of AF by activated carbon at different temperatures.

Table 6. pseudo second order kinetic model parameters for adsorption of AF by activated carbon at different temperatures

Temperature (K)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo second order kinetic model		
		$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_2 (g/mg.h)	r^2
298	49.06	51.34	0.0109	0.9966
308	52.35	55.87	0.0142	0.9988
318	55.44	59.25	0.0221	0.9965

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

Temperature (K)	E_a (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)
298			-5.59	
308	21.19	23.05	-8.61	105.68
318			-9.13	

에너지는 20.19 kJ/mol로 비교적 작은 편이어서 상대적으로 이 흡착반응이 일어나기가 수월하다는 것을 확인하였다[18].

3-5-3. 열역학적 특성치

Gibbs 자유에너지변화(ΔG), 엔탈피변화(ΔH) 및 엔트로피 변화(ΔS)와 같은 열역학 특성치들은 공정의 설계와 운전에 관련된 중요한 요소로 흡착공정의 자발성, 흡열/발열, 물리/화학흡착 등을 평가하는데 사용된다.

$$\Delta G = -RT\ln K_d \tag{13}$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \tag{14}$$

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R}\frac{1}{T} \tag{15}$$

여기서 K_d는 분배계수이다. Table 7에 열역학적 특성치 값들을 종합하여 나타냈다. 흡착반응의 엔탈피 변화는 23.05 kJ/mol로 AF의 흡착공정은 흡열반응임을 확인하였다. 엔트로피 변화는 105.68 J/mol K로 양의 값(positive value)을 갖는다는 것은 이 공정이 비가역적 공정이라는 것을 나타낸다. 이것은 활성탄에 대한 AF 염료의 친화력이 좋고 흡착이 일어나는 동안 염료분자에 고정되어 있던 물분자들이 용액 속으로 방출되면서 고-액 계면에서 흡착시스템의 무질서도가 증가하는 것이 반영된 결과로 판단된다[19]. 본 연구에서 Gibbs 자유에너지 변화는 -8.39~10.50 kJ/mol로 AF의 흡착반응이 물리흡착(ΔG = -20~0 kJ/mol) 이라는 것을 나타내준다. 이 결과는 Freundlich와 Dubinin-Radushkevich 등온흡착식에서 얻은 결과와 일치한다. 그리고 음수 값(negative value)의Gibbs 자유에너지 변화는 본질적으로 이 흡착반응이 자발적이라는 것을 나타낸다. 흡착온도가 높아질수록 Gibbs 자유에너지 변화가 -8.39 > -9.61 > -10.50 kJ/mol 로 음수 값이 커지는 경향을 나타냈다. 따라서 온도가 올라 갈수록 흡착반응의 자발성이 커진다는 것을 알 수 있었다.

3-5-4. 등량흡착열 해석

등량흡착열(ΔH_x)은 흡착제에 일정량의 흡착점이 흡착되었을 때

Table 8. Isosteric Heat of Adsorption for Adsorpion of AF by Activated carbon

Temperature (K)	q_e (kJ/mol)	ΔH_x (kJ/mol)	r^2
298	75	34.4	0.984
308	100	34.8	0.999
318	125	60.4	0.987

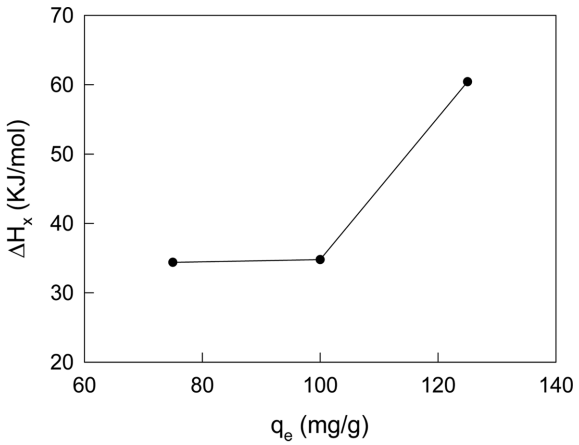


Fig. 11. Plot of isosteric heat of adsorption against surface loading for adsorption of AF by activated carbon.

결정되는 흡착열로 흡착공정의 특성화와 최적화를 위한 기본적인 요구사항의 하나이다. 흡착 공정의 열역학적 특성치 중에서 열의 영향을 설명하며 흡착 및 분리 성능을 평가할 수 있기 때문에 공정 및 장치의 설계를 위하여 아주 중요한 정보를 확보하는 일이 될 수 있다. 등량흡착열 값은 다음의 Clausius-Clapeyron 식으로 구할 수 있다.

$$\frac{d\ln C_e}{dT} = \frac{\Delta H_x}{RT^2} \tag{16}$$

흡착된 일정량의 염료에서 평형농도는 298~318 K에서 실행한 등온흡착 자료부터 얻을 수 있었으며 세 온도에서 공통되는 평형 흡착량(q_e)인 75, 100, 125 mg/g에 대해 식 (16)로부터 구한 등량흡착열(ΔH_x)은 각각 34.4, 34.8, 60.4 kJ/mol 이었다. 등량흡착열은 물리흡착일 경우 $\Delta H_x < 80$ kJ/mol 인데 활성탄에 의한 AF의 흡착은 34.4~60.4 kJ/mol로 물리흡착임을 확인할 수 있었다. 평형흡착량 vs. 등량흡착열을 도시한 Fig. 11을 보면 기울기가 급변하는데, 이것은 흡착제 표면의 에너지가 불균일하여 흡착제와 흡착질 사이에 상호작용이 있다는 것이며, 흡착된 분자들 사이에는 흡착질-흡착질의 인력, 반발력, 에너지, 표면이완효과 및 주파수 이동 등과 같은 측면 상호작용(lateral interaction)이 있기 때문이라고 판단된다[20].

4. 결 론

본 연구에서는 활성탄을 사용하여 AF 염료를 흡착하는데 필요한

등온선과 흡착동력학 및 열역학적 특성치 들에 대하여 조사하였다. 활성탄을 사용한 AF의 흡착에 대한 pH의 영향은 산성과 염기성에서의 흡착백분율이 높은 욕조 현상을 나타냈다. 등온흡착을 해석하기 위해 Freundlich, Langmuir, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Elovich, Harkins-Jura 등온식을 사용하였다. Freundlich식이 가장 높은 일치도를 나타냈으며, Freundlich 식과 Harkins-Jura 식의 일치도로부터 다층흡착임을 확인하였다. Freundlich 식의 불균일도(n=3.137~2.639)로부터 이 흡착공정이 물리흡착임과, 분리계수(1/n=0.319~0.381)으로 부터 효과적인 처리가 가능다는 것을 알았다. 또한, Dubinin-Radushkevich 식의 흡착에너지(E=0.931~0.938 kJ/mol)는 물리흡착(E<8 kJ/mol)임을 나타냈다. 동력학적 실험결과는 유사 이차 반응속도식이 유사일차 반응속도식보다 일치도가 높고 실험값과 계산값의 오차도 더 작았다. 그리고 입자내 확산식을 이용하여 도시한 그래프의 기울기가 낮은 입자내 확산이 율속단계임을 확인하였다. 활성화 에너지는 21.19 kJ/mol 비교적 수월하게 반응이 일어날 수 있음을 나타냈고, 엔탈피 변화(23.05 kJ/mol)는 흡착과정이 흡열반응임을 보여주었다. 엔트로피 변화(105.68 J/mol K)은 활성탄에 대한 AF 염료의 친화도가 좋고 흡착이 진행됨에 따라 흡착시스템의 무질서도가 증가함을 나타냈고. Gibbs 자유 에너지 변화는 온도가 증가함에 따라 감소했기 때문에 온도가 올라갈수록 흡착공정의 자발성이 더 커지는 것을 확인하였다. 등량흡착열은 34.4~60.4 kJ/mol로 물리흡착에 해당되었으며, 흡착제 표면의 에너지가 불균일하여 흡착제와 흡착질 사이에 측면 상호작용이 일어났다.

References

1. 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**, 1100-1106(2006).
2. Bhatnagar, A. and Jain, A. K., "A Comparative Adsorption Study with Different Industrial Wastes as Adsorbents for the Removal of Cationic Dyes from Water," *J. Col. Interf. Sci*., **281**, 49-55(2005).
3. Lee, J. J., "Analysis on Adsorption Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic Parameters of Aniline Blue Using Activated Carbon," *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**, 679-686(2019).
4. Thinakaran, N., Baskaralingamb, P., Pulikesi, M., Panneerselvamc, P., Sivanesan, S., "Removal of Acid Violet 17 from Aqueous Solutions by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from Sunflower Seed Hull," *J. Hazard. Mater.,* **151**, 316-322(2008).
5. Yang, S. Wu, Y., Wu, Y., and Zhu, L., "Optimizing Decolorization of Acid Fuchsin and Acid Orange II Solution by MnO_2 Loaded MCM-41," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng*., **50**, 205-214 (2015).
6. Yang J. W. and Kim J-H., "Evaluation of Adsorption Characteristics of 2-Picoline onto Sylopute," *Korean Chem. Eng. Res*., **57**, 210-218(2019).
7. Gong, N., Liu, Y. and Huang, R., "Simultaneous Adsorption of Cu^{2+} and Acid Fuchsin (AF) from Aqueous Solutions by CMC/Bentonite Composite," *Intl. J. Biol. Macromol.*, **115**, 580-589(2018).
8. Akbarnejada, S., Amooeya, A. A., and Ghasemib, S., "High Effective Adsorption of Acid Fuchsin Dye Using Magnetic Biodegradable Polymer-based Nanocomposite from Aqueous Solutions," *Microchem. J*., **149**, 103966(2019).
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 Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic for Adsorption of Acid Blue 40 by Activated carbon," *J. Korea Acad. Ind. Coop. Soc*., **19**, 592-599(2018).
11. Saruchi and Kumar, V., "Adsorption Kinetics and Isotherms for the Removal of Rhodamine B Dye and Pb^{+2} Ions from Aqueous Solutions by a Hybrid Ion-Exchanger," *Arabian J. Chem.*, **12**, 316-329(2019).
12. Edison, D., Ramesh, K. S., Sivaramkumar, M. S. and Velmurugan, R., "Removal of Acid Violet 19 Dye from Aqueous Solution by Adsorption onto Activated Charcoal and Polyaniline Coated Charcoal," *Intl. J. Trend Res. Dev*., **3**, 22-27(2016).
13. Lee, J. J., "Adsorption Kinetic, Thermodynamic Parameter and Isosteric Heat for Adsorption of Crystal Violet by Activated Carbon," *Appl. Chem. Eng*., **28**, 206-213(2017).
14. 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).
15. 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. Intrf. Sci*., **542**, 123-135(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(2018).
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. A, U. I., Abdulraheem, G., Bala, S., Muhammad S. and Abdullahi, M., "Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics Sudies of CI Reactive Blue 19 Dye Adsorption on Coconut Shell Based Activated Carbon," *Intl. Biodeterior. Biodegradation,* **102**, 265-273(2015).
19. 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).
20. Dobrotvorskaia, A. N., Pestsov O. S. and Tsyganenko, A. A., "Lateral Interaction between Molecules Adsorbed on the Surfaces of Non-Metals," *Top. Catal.*, **60**, 1506-1521(2017).