

활성탄에 의한 Reactive Orange 16 염료 흡착에 대한 공정 파라미터 연구

이종집
공주대학교 화학공학부

Study on of Process Parameters for Adsorption of Reactive Orange 16 Dye by Activated Carbon

Jong Jib Lee
Division of Chemical Engineering, Kongju National University

요 약 활성탄에 의한 reactive orange 16 (RO 16) 염료의 흡착은 흡착제의 양, pH, 초기 농도, 접촉시간과 온도를 흡착변수로 사용하여 실험하였으며, 분리계수, 속도상수, 율속단계, 활성화 에너지, 엔탈피, 엔트로피, 자유에너지와 같은 공정 파라미터에 대해 조사하였다. RO 16의 흡착은 활성탄 표면의 양이온 (H^+)과 RO 16이 가지고 있는 설포네이트 이온 및 수산 이온사이의 정전기적 인력으로 인해 pH 3에서 흡착율이 가장 높았다. 등온자료는 Langmuir, Freundlich 및 Temkin 등온식을 적용하였다. Freundlich 상수($1/n=0.398\sim0.441$)와 Langmuir 분리계수($R_L=0.459\sim0.491$)에 의해 활성탄에 의한 RO 16의 흡착조작은 적절한 제거방법임을 확인하였다. Temkin 식의 흡착에너지 ($B_T=0.293\sim0.576$ kJ/mol) 값으로부터 이 흡착공정이 물리흡착공정이라는 것을 알았다. 흡착 동력학 실험은 RO 16의 흡착이 유사이차반응 속도식에 잘 맞는 것으로 나타났다. 흡착공정의 율속단계는 입자 내 확산 단계인 것이 확인되었다. 양수값의 엔탈피 변화는 물리흡착임을 나타냈다. 흡수값의 깁스 자유에너지 변화는 온도가 올라갈수록 $-3.16 < -11.60 < -14.01$ kJ/mol 순으로 작아졌다. 따라서 RO 16의 흡착공정의 자발성이 온도가 증가할수록 높아진다는 것을 보여주었다.

Abstract The adsorption of reactive orange 16 (RO 16) dye by activated carbon was investigated using the amount of adsorbent, pH, initial concentration, contact time and temperature as adsorption variables. The investigated process parameters were separation coefficient, rate constant, rate controlling step, activation energy, enthalpy, entropy, and free energy. The adsorption of RO 16 was the highest at pH 3 due to the electrostatic attraction between the cations (H^+) on the surface of the activated carbon and the sulfonate ions and hydroxy ions possessed by RO 16. Isotherm data were fitted into Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models by applying the evaluated separation factor of Langmuir ($R_L=0.459\sim0.491$) and Freundlich ($1/n=0.398\sim0.441$). Therefore, the adsorption operation of RO 16 by activated carbon was confirmed as an appropriate removal method. Temkin's adsorption energy indicated that this adsorption process was physical adsorption. The adsorption kinetics studies showed that the adsorption of RO 16 follows the pseudo-second-order kinetic model and that the rate controlling step in the adsorption process was the intraparticle diffusion step. The positive enthalpy change indicated an endothermic process. The negative Gibbs free energy change decreased in the order of $-3.16 < -11.60 < -14.01$ kJ/mol as the temperature increased. Therefore, it was shown that the spontaneity of the adsorption process of RO 16 increases with increasing temperature.

Keywords : Adsorption, Dye, Kinetic, Reactive orange 16, Thermodynamic

*Corresponding Author : Jong Jib Lee(Kongju National University)
email : jjlee@kongju.ac.kr

Received April 2, 2020
Accepted July 3, 2020

Revised May 6, 2020
Published July 31, 2020

1. 서론

현재 전체 산업 폐수 발생량에서 볼 때 염색공업 관련 업체는 총 폐수 배출업체 중 약 6%를 차지하고 있으며, 폐수배출량은 약 4.5%를 차지하고 있지만, 오염 부하량은 전체의 약 24%를 차지하고 있어 매우 큰 환경 문제를 일으키고 있으며, 특히 반응성 염료의 수요는 계속해서 증가하는 추세이다[1]. 이렇게 배출된 염색폐수는 고농도의 색도와 자연분해가 어려운 난분해성 물질 및 자연환경과 인간의 보건학적 측면에서 위해가 되는 물질을 다량 함유하고 있기 때문에 처리가 무엇보다 중요하다.

지금까지 폐수 중에 포함된 Reactive Orange 16 (RO 16)을 제거하기 위한 연구는 다수가 진행되었다. Won 등[2]은 4 가지 슬러지를 biosorbent로 사용하여 RO 16을 처리한 결과 pH 2에서 최대흡착용량을 나타냈으며, Landfill 슬러지가 가장 높은 159.0 ± 6 mg/g을 나타냈다. 그러나 탈착효율은 sewage 슬러지의 90%에 현저히 낮은 43.2%에 불과하다고 하였다. Cardoso 등[3]은 RO 16의 처리에 aquai stalk를 biosorbent로 사용하여 RO 16은 pH 2가 최적이며 동력학적 관계는 Avrami fractionary-order kinetic model 이 잘 맞고 평형 데이터는 Sips 식이 유효하다고 보고하였다. Kim 등[4]은 brewery yeast 잔류물을 흡착제로 사용하여 pH 3에서 RO 16을 0.56 mol/kg 처리할 수 있으며, 등온흡착은 Langmuir 식에 잘 맞고 발열반응으로 온도가 높아질수록 자발성은 감소한다고 하였다. Marrakchi 등[5]은 chitosan/sepiolite 복합체를 사용하여 RO 16을 흡착하였을 때, 단일층 최대흡착용량은 190.965 mg/g 이고, 등온흡착은 Freundlich 식과 유사이차반응속도식에 잘 맞는다고 하였다. Wasim 등[6]은 친수성 chitosan에 다중벽나노카본튜브(MWCNT)를 개질한 소수성 PVDF (poly vinylidene fluoride)를 채워서 만든 복합체로 RO 16을 흡착한 결과, 전체적으로 수용성의 특성을 나타내면서 RO 16의 흡착율과 흡착 flux를 향상시킨다고 하였다. Marrakchi 등[7]은 저가의 탄화된 fish(labeo rohita) scales를 가지고 RO 16을 처리한 결과 등온흡착은 유사이차반응속도식 및 Freundlich 식에 잘 부합한다고 하였다. Pandiselvi 등[8]은 다공성 chitosan-poly aniline/ZnO 복합체로 RO 16을 흡착 처리했을 때 Langmuir 식에 잘 맞으며, 최대흡착용량은 476.2 mg/g 이었고 표면작용은 주로 정전기적 인력, $n-\pi$ 인력, Yoshida H-bonding 등에 영향을 받는다고 하였다.

그러나 최근까지 연구된 결과에서 알 수 있듯이 가격이 싸면서 높은 비표면적을 가지며, 흡착성능이 우수한 흡착제인 활성탄을 사용하여 RO 16의 흡착평형, 흡착동역학 및 열역학적 관계와 같은 공정 파라미터에 대해 상세하게 연구한 자료는 아직까지 없다.

본 연구에서는 활성탄을 흡착제로 사용하여 RO 16을 흡착하는 공정을 대상으로 활성탄의 양과 pH가 흡착에 미치는 영향을 조사하고, 등온흡착결과로부터 Langmuir, Freundlich 및 Temkin 식의 흡착 평형 파라미터를 평가하여 활성탄을 사용한 흡착조작이 효율적인지 판단해 보고자 하였다. 또한, 흡착속도 실험을 통하여 RO 16의 초기 농도와 흡착온도 등이 흡착 반응에 미치는 영향을 고찰하여 동역학 및 열역학 파라미터를 조사하여 흡착공정에 대한 메카니즘을 알아내고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험재료 및 분석

Acid blue 40($C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$), MW : 617.54 g/mol,)은 Sigma-Aldrich 사 제품으로 염료함량 70 wt % 이며, Fig. 1과 같은 구조를 가지고 있다. 갈색 플라스크에 1000 mg/L의 원용액을 만들어 두고 사용하였다. 활성탄은 동양탄소에서 제조한 야자계 입상 활성탄으로 Table 1에 대표적인 물성을 나타내었다. RO 16의 농도는 자외선-가시광선 흡수분광기 (Shimadzu, UV-1800P)로 494 nm에서 흡광도를 측정하여 분석하였다.

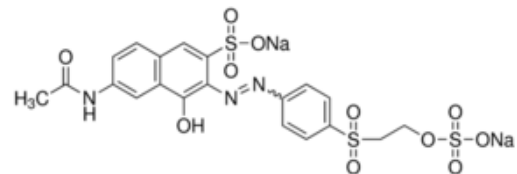


Fig. 1. Structure of reactive orange 16.

Table 1. Physical properties of activated carbon.

Properties	Unit	Value
Particle size	mesh	8 x 30
Average particle size	mm	1.735
micro pore volume	cm ³ /g	0.39
meso pore volume	cm ³ /g	0.05
Methylene Blue value	mL/g	180 Min
Ash	%	<10
Hardness	%	90 Min

2.2 활성탄의 양 결정 실험

초기농도 100 mg/L인 RO 16 용액 100 mL에 대하여 100~800 mg을 각각 다른 유리병에 100 mg 단위로 넣고, 왕복식 항온진탕기 (Jeio Tek, BS-21)에서 298 K, 100 rpm 조건으로 24시간 동안 흡착시킨 후 잔존 농도를 분석하여 활성탄의 투입량을 결정하였다.

2.3 pH별 흡착실험

100 mg/L RO 16 용액 100 mL를 완충용액을 사용하여 pH 3~11로 조정된 후에 활성탄 300 mg과 함께 유리병에 넣고 298 K, 100 rpm 조건으로 24시간동안 항온 진탕하여 흡착하였다. 그 결과로부터 pH별 흡착특성을 조사하였다.

2.4 등온흡착실험

Reactive Orange 16 염료 용액 100 mL을 100 ~ 700 mg/L 범위에서 100 mg/L 단위로 제조하여 각각 100 mL 광구병에 담고 활성탄 500 mg을 각각의 광구병에 첨가하였다. 100 rpm의 왕복식 항온진탕기에서 온도를 298, 308, 318 K으로 각각 조절하여 24시간 동안 흡착하였다. 흡착평형에 도달했을 때 RO 16 용액의 농도를 측정하고, 그 결과를 Langmuir, Freundlich, Temkin, 등온 흡착식에 적용하여 흡착등온선을 구하고 흡착평형인자파라미터 들을 평가하였다.

2.5 농도별 흡착속도실험

용액의 농도에 따른 흡착의 영향을 알아보기 위해 초기농도 100, 200, 300 mg/L의 Reactive Orange 16 용액 100 mL에 활성탄 500 mg을 첨가한 후, 298 K, 100 rpm의 왕복식 항온진탕기에서 흡착시키면서 흡착평형이 이루어질 때까지 24시간 동안 1시간 단위로 흡광도를 측정하였다. .

2.6 온도별 흡착속도실험

흡착온도에 따른 영향을 알아보기 위해 초기농도 100 mg/L의 RO 16 용액 100 mL를 유리병에 넣고, 활성탄을 500 mg 투입한 다음, 298, 308, 318 K로 각각 설정하고 100 rpm의 속도로 24시간 동안 흡착하였다. 1시간 단위로 흡광도를 측정한 결과로부터 열역학적 파라미터들을 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1 활성탄의 투입량 결정

RO 16 염료의 흡착경향을 알아보기 위하여 농도를 100 mg/L로 고정시킨 후, 활성탄의 투입량을 변수로 하여 100~800 mg 범위에서 100 mg 씩 차이를 두어 첨가하고 298 K에서 24시간 동안 항온 진탕한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 활성탄 투입량 증가에 따라 RO 16의 흡착률도 증가하는데, 활성탄의 투입량이 100, 200, 300, 400, 500 mg일 때 제거율은 각각 63.2, 85.3, 90.1, 92.4, 96.2 %였고, 600 mg 이상부터는 100% 제거되었다. 실험 결과에 의하면 염료가 완전히 제거되지 않은 범위 내에서는 500 mg의 활성탄 투입이 흡착률이 가장 높아 활성탄의 투입량으로 결정했다.

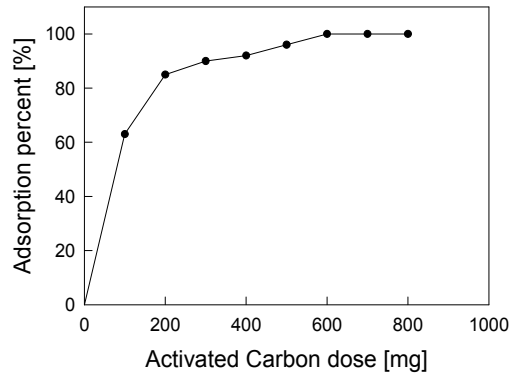
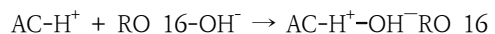
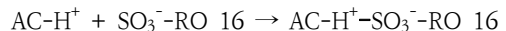


Fig. 2. Effect of activated carbon dose for adsorption of RO 16.

3.2 pH의 영향

Fig. 3을 보면 중성영역인 pH 3을 최소기점으로 pH가 높아질수록 흡착률이 감소하는 현상을 나타내고 있다. 먼저 활성탄은 산성영역에서 표면이 양자화되어 + 전하를 띠게 되는데 RO 16은 물에 해리되어 음이온인 SO₃⁻와 OH⁻ 이온을 가지고 있기 때문에 다음 반응식들과 같이 염료분자의 음이온과 활성탄 표면의 양이온 사이에 강한 정전기적인 인력이 발생하여 흡착이 일어나게 된다[9].



따라서 흡착 메카니즘은 정전기적 인력에 의한 것임을 알 수 있었다[7]. 또한 pH 3~5 에서 pH를 조정하지 않았을 때의 흡착률 85.3% 보다 향상된 97.8%, 94.3%, 89.5%를 나타내어 RO 16의 흡착처리 조작에서 pH를

경제성과 처리조작의 복합성등을 감안하여 공정 파라미터로 고려해볼 수 있다고 판단되었다[10].

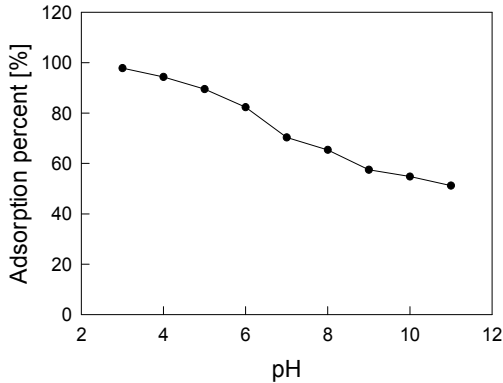


Fig. 3. Effect of pH for adsorption of RO 16.

3.3 등온흡착평형 해석

본 연구에서는 야자계 활성탄에 대한 RO 16의 흡착 특성과 메커니즘에 대한 정보를 얻기 위해 흡착평형 실험값들을 다음과 같은 Langmuir, Freundlich 및 Temkin 등온흡착식에 각각 적용하여 보았다.

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

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (3)$$

여기서 q_e 는 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양 (mg/g), C_e 는 흡착질의 평형농도(mg/L)를 의미하며, q_0 와 K_L 는 이론최대흡착용량과 흡착속도이다. Freundlich 식에서 K_F 와 n 은 흡착공정이 얼마나 알맞은가를 나타내는 지표로 사용되는 Freundlich 상수로 K_F 는 흡착용량을, n 은 흡착강도를 나타낸다. Temkin 식의 B_T 는 흡착열에 대응하는 상수(J/mol)이며, K_T 는 최대 결합 에너지에 대응하는 평형결합상수(L/mg)이다. 실험값들을 각 모델에 적용한 결과는 Fig.4~Fig.6과 같으며, 이들 식의 상수값 들은 Table 2에 나타냈다. 식에 대한 일치도를 나타내는 상관계수(r^2)를 세 온도의 평균값으로 비교해보면 Freundlich (0.950)<Temkin(0.970)<Langmuir(0.981) 순으로 커서 Langmuir 식이 가장 잘 맞아서 대해 RO 16이 단일층으로 흡착되는 것으로 판단되었다[11].

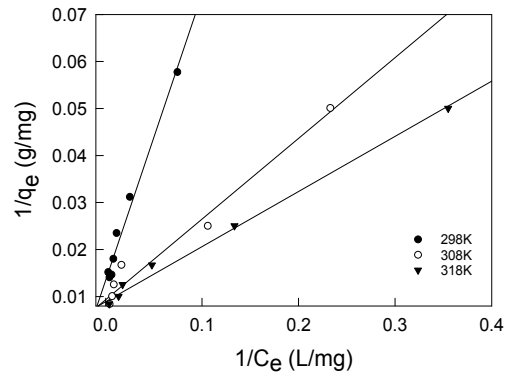


Fig. 4. Langmuir isotherms for adsorption of RO 16.

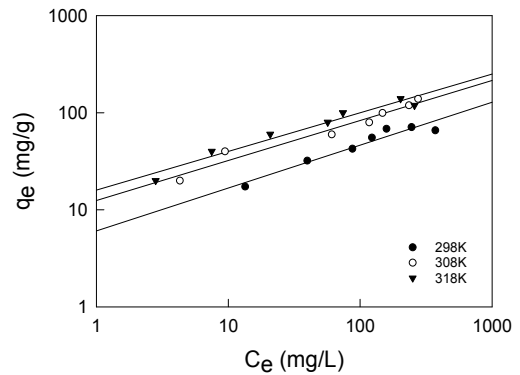


Fig. 5. Freundlich isotherms for adsorption of RO 16.

Langmuir 식은 분리계수(R_L)을 구하여 흡착처리의 적합 여부를 판단할 수 있다.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

288, 298, 308 K 에서 각각 0.473, 0.459, 0.491로 흡착처리에 적합한 범위인 $0 < R_L < 1$ 에 해당되는 것을 알았다[12].

Freundlich 식에서 흡착용량을 나타내는 K_F 값이 온도가 올라갈수록 커지는 것은 이 흡착공정이 흡열반응으로 진행된다는 것을 나타낸다. Freundlich의 분리 계수 ($1/n$) 값은 각 온도에서 각각 0.441, 0.0.412, 0.398로 효과적인 흡착공정이 가능한 $1/n < 0.5$ 에 해당하였기 때문에 활성탄에 의한 RO 16의 효과적인 흡착 처리가 가능하다는 것을 알 수 있었다[13]. Temkin 식은 흡착에너지를 통해 흡착공정을 판별할 수가 있다.

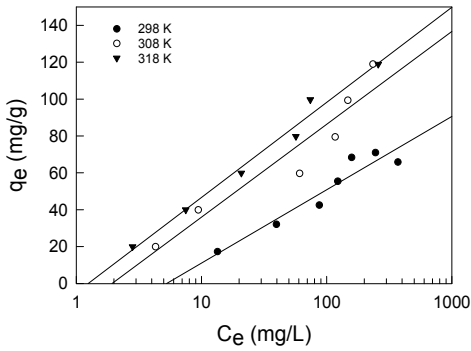


Fig. 6. Temkin isotherms for adsorption of RO 16.

Table 2. Isotherm constants for adsorption of RO 16.

Isotherm model	Constant	Temperature (K)		
		298	308	318
Langmuir	Q_0	74.59	107.45	112.27
	K_L	0.022	0.054	0.076
	R_L	0.473	0.459	0.491
	r^2	0.982	0.970	0.990
Freundlich	K_F	6.07	12.47	15.96
	$1/n$	0.441	0.412	0.398
Freundlich	r^2	0.933	0.960	0.957
	B_T	0.293	0.405	0.576
Temkin	K_T	1.514	1.238	0.876
	r^2	0.975	0.951	0.985

활성탄에 의한 RO 16의 흡착에너지(B_T)가 0.293~0.5763 kJ/mol 이기 때문에 이 흡착과정은 물리흡착 ($B_T < 20$ kJ/mol)으로 판단되었다[14].

3.4 흡착동력학적 해석

활성탄에 의한 RO 16의 흡착실험 결과를 다음과 같은 유사일차속도반응식(pseudo first order kinetics model, PFO)과 유사이차속도반응식(pseudo second order kinetics model, PSO)에 적용하여 흡착과정을 동력학적으로 조사하였다.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \tag{5}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \tag{6}$$

여기서 q_e 는 평형상태에서 흡착된 RO 16의 양(mg/g)이고 q_t 는 t 시간 후에 흡착된 RO 16의 양(mg/g)이다. k_1 과 k_2 는 각각 유사일차속도상수(h^{-1})와 유사이차속도상수(g/mg·h)이다. 흡착속도실험데이터를 두 식에 적용하여 본 결과를 Fig.7과 Fig.8에 나타냈다.

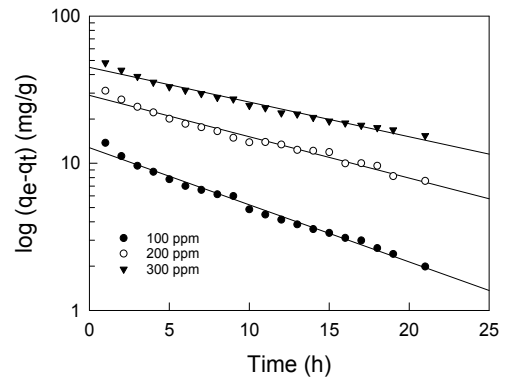


Fig. 7. PFO plots for adsorption of RO 16 at various concentration.

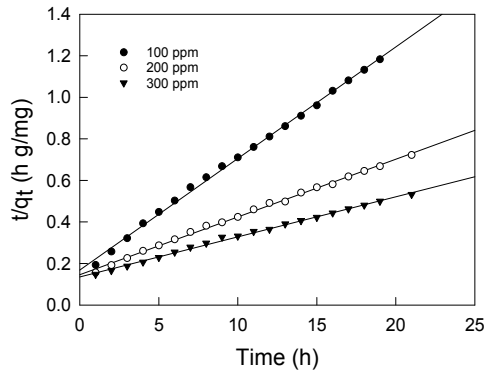


Fig. 8. PSO plots for adsorption of RO 16 at various concentration.

Table 3. Pseudo first order and Pseudo second order kinetic model parameters for adsorption of RO 16.

Initial concentration (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo first order kinetic model			Pseudo second order kinetic model		
		$q_{e,cal}$	k_1	r^2	$q_{e,cal}$	k_2	r^2
100	18.94	12.34	0.036	0.959	20.40	0.010	0.999
200	37.50	28.97	0.028	0.978	39.01	0.004	0.993
300	54.90	44.86	0.024	0.979	57.34	0.002	0.997

이들 그래프로부터 반응식의 파라미터 값들을 계산한 결과를 Table 3에 나타냈다. 두 속도식을 적용한 결과가 직선식으로 나타났으며, 식에 대한 상관계수(r^2)은 유사 일차 속도식에서 0.959~0.979, 유사 이차 속도식에서는 0.993~0.999로 RO 16의 흡착공정은 유사 일차보다 유사 이차 반응 속도식에 더 적합한 것으로 판단되었다.

다공성 흡착제의 경우 흡착된 분자 또는 이온이 기공 안으로 확산되는 공정에 적합한 동력학 모델을 선정해야 한다. 흡착공정의 흡착속도지배단계를 조사하기 위해 다음과 같은 입자 내 확산 모델식을 사용하였다.

$$q_t = k_m t^{1/2} + C \quad (7)$$

여기서 k_m 은 입자 내 확산속도상수($\text{mg/g}(t^{1/2})$)이며, C는 상수이다. 입자 내 확산식에 적용한 결과를 Fig. 10에 나타내었고, 이들 그래프로부터 입자 내 확산식의 파라미터 값들을 계산한 결과를 Table 4에 나타내었다. Fig. 9를 보면 초기농도 70 mg/L이고, 온도가 298, 308, 318 K에서 모두 기울기가 2개인 직선으로 나타났다. 통상적으로 원점을 통과하지 않는 2개의 직선으로 나타나는 경우는 경계층 확산과 입자 내 확산의 두 단계로 구분한다. 두 직선의 기울기를 비교하여 기울기가 적은 쪽이 시간당 흡착량의 증가속도가 느리기 때문에 율속단계이다. 실험 결과는 첫 번째 직선의 기울기보다 두 번째 직선의 기울기가 작았기 때문에 입자 내 확산이 율속단계인 것을 알았다[15]. Table 4를 보면 본 실험에서의 k_m 값은 RO 16의 초기 온도가 증가할수록 3.507, 3.589, 3.868 순으로 커지는데, 이것은 온도가 증가하게 되면 Table 1에 나타낸 바와 같이 활성탄 세공분포의 대부분을 차지하는 micro pore의 팽창현상과 함께 RO 16의 운동이 활발해졌기 때문으로 해석된다[16]. 한편 C 값은 경계층의 두께와 관련이 있는데, 초기 온도가 커질수록 1.707, 3.734, 4.500 순으로 커져서 경계층의 영향도 커지는 것을 알 수 있었다[17].

Table 4. Intraparticle diffusion parameters for adsorption of RO 16 by activated carbon at various temperatures.

Parameter	Initial temperature (K)		
	298	308	318
k_m	3.507	3.589	3.868
C	1.707	3.734	4.500
r^2	0.967	0.944	0.955

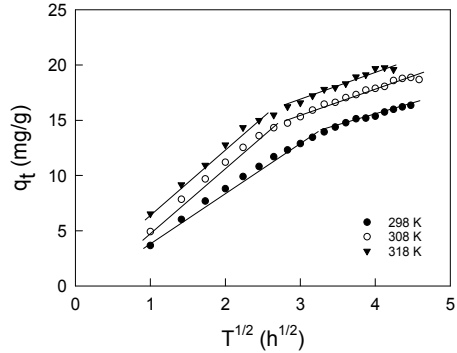


Fig. 9. Intraparticle diffusion plots for adsorption of RO 16 by activated carbon at various temperatures.

3.5 열역학적 해석

활성탄에 대한 RO 16의 흡착에 있어서 반응온도가 미치는 영향을 조사하고자 온도별 흡착실험을 실시한 결과는 Fig. 10과 같이 유사 이차반응속도식에 잘 맞았다. Table 5에 나타낸 바와 같이 온도가 상승할수록 속도상수와 평형흡착량이 큰 것으로 나타났다.

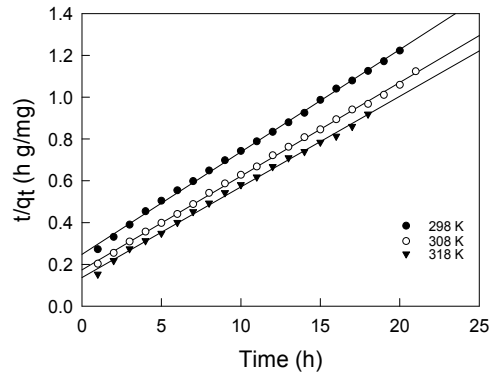


Fig. 10. Pseudo second order kinetic plots for adsorption of RO 16 by activated carbon at various temperature.

Table 5. Pseudo second order kinetic model parameters for adsorption of RO 16 by activated carbon at various concentration.

Temperature (K)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo second order kinetic model		
		$q_{e,cal}$	k_2	r^2
288	18.94	19.41	0.0097	0.999
298	19.96	21.30	0.0115	0.999
308	20.98	23.06	0.0137	0.998

염료흡착에서의 유사이차속도상수(k_2)를 사용하여 Arrhenius 식으로부터 활성화에너지를 구할 수 있다.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

여기서 E_a 는 흡착반응의 활성화 에너지(kJ/mol), R은 기체상수(8.314 J/mol K), T는 흡착온도(K)이다. Table 5의 값을 이용하여 (8)식의 기울기(E_a/R)로부터 얻은 RO 16의 활성화 에너지는 13.31 kJ/mol로 낮아서 반응이 비교적 수월하게 일어나는 것으로 판단된다[18]. 흡착공정의 흡착성과 반응열 및 자발성을 평가하기 위해 자유에너지변화(ΔG), 엔탈피변화(ΔH) 및 엔트로피 변화(ΔS)와 같은 중요한 공정 파라미터를 알아야 한다. 본 연구에서는 다음 식들을 이용하여 구하였으며, 그 결과를 Table 6에 나타냈다.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (9)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (10)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R T} \quad (11)$$

Table 6. Thermodynamic parameters for adsorption of RO 16 by activated carbon

Temperature (K)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol*K)
298	157.43	-3.16	538.90
308		-11.60	
318		-14.01	

활성탄에 의한 RO 16 흡착반응의 엔탈피변화가 157.43 kJ/mol로 나타나서 흡열반응임을 알 수 있었다. Gibbs 자유에너지 변화는 298~318 K에서 모두 음수(negative)로 나타나서 자발적인 공정이라는 것을 알 수 있으며, 온도가 상승할수록 3.16<11.60<14.01 kJ/mol 순으로 작아졌기 때문에 온도가 증가할수록 활성탄에 의한 RO 16 흡착 반응은 오히려 자발성이 더 높아져서 실행가능성이 더 커진다는 것을 알 수 있었다[19]. 또한본 연구에서의 Gibbs 자유에너지변화는 물리흡착의 Gibbs 자유에너지 변화인 -20~0 kJ/mol에 해당되어 이 흡착반응이 물리흡착이라는 것을 알았다[19]. 엔트로피 변화는 279.93 J/mol K로 나타났기 때문에 활성탄에 의한 RO 16의 흡착이 진행됨에 따라 반응이 활발해지면서 고-액 계면에서의 무질서도가 증가함에 따른 결과로 판단된다[20].

4. 결론

본 연구에서 활성탄에 대한 RO 16의 흡착특성에 대하여 조사하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. R) 16이 가지고 있는 SO_3^- 와 OH^- 이온의 영향으로 인해 활성탄 표면이 +로 되는 산성영역에서 흡착률이 높았으며, pH 2에서 97.8%의 최대 흡착률을 나타내었다.
2. 흡착평형은 Freundlich < Temkin < Langmuir 순으로 일치하였으며, Langmuir 식이 가장 잘 맞아서 RO 16이 활성탄에 단일층으로 흡착되었다. Langmuir 식과 Freundlich 식의 분리계수로 부터 활성탄에 의한 RO 16의 흡착이 유효한 처리공정이 될 수 있음을 알았다.
3. Temkin 식에 의해 구한 흡착에너지(0.293 ~ 0.5763 kJ/mol)와 Gibbs 자유에너지변화(-3.16 ~ -14.01 kJ/mol)로부터 RO 16의 흡착은 물리흡착공정으로 나타났다.
4. 활성탄에 대한 RO 16의 흡착공정은 유사이차반응 속도식이 유사일차속도반응속도식보다 일치도가 높았다.
5. 활성화 에너지는 13.31 kJ/mol로 비교적 낮았으며, 엔탈피변화는 157.43 kJ/mol로 흡열반응으로 나타났다. Gibbs 자유에너지변화는 온도가 상승할수록 -3.16<-11.60<-14.01 kJ/mol 순으로 작아졌기 때문 온도가 올라갈수록 흡착공정의 자발성은 더 높아졌다.

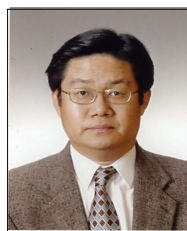
References

- [1] I. H. Jo, N. H., Lee, S. W. Jang, S. W., Ahn, Y. H. Youn, K. D. Jo, "Analysis of Characteristics and Optimization of Photo-degradation Condition of Reactive Orange 16 Using a Box-behnken Method," Korean Society of Environmental Engineers, 28, no. 9, pp. 917-925, Sep. 2006.
- [2] S. W. Won, S. B. Choi, YS. Yun, "Performance and Mechanism in Binding of Reactive Orange 16 to Various Types of Sludge," Biochemical Engineering Journal, 28, no. 2, pp. 208-214, Feb. 2006.
- [3] N. F. Cardoso, E. C. Lima, T. Calvete, I. S. Pinto, C. V. Amavisca, T. H. M. Fernandes, R. B. Pinto, W. S. Alencar, "Application of Aqai Stalks as Biosorbents for the Removal of the Dyes Reactive Black 5 and Reactive Orange 16 from Aqueous Solution," Journal Chemical Engineering Data, 56, no. 5, pp. 1857-1868

- mAR. 2011.
- [4] T-K. Kim, J-W. Lee, S-Y. Cho, "Application of Residual Brewery Yeast for Adsorption Removal of Reactive Orange 16 from Aqueous Solution," *Advanced. Powder Technology*, 26, no. 1, pp. 267-274 Jan. 2015.
- [5] F. Marrakchi, W. A. Khanday, M. Asif, B. H. Hameed, "Cross-linked Chitosan/Sepiolite Composite for the Adsorption of Methylene Blue and Reactive Orange 16," *International Journal of Biological. Macromolecules*, 95, part A, pp. 1231-1239, Dec. 2016.
- [6] M. Wasim, S. Sagar, A. Sabir, M. Shafiq, T. Jamil, "Decoration of Open Pore Network in Polyvinylidene fluoride/MWCNTs with Chitosan for the Removal of Reactive Orange 16 dye," *Carbohydrate. Polymers*, 174, no. 15, pp. 474-483, Oct. 2017.
- [7] F. Marrakchi, M. J. Ahmed, W. A. Khanday, M. Asif, B. H. Hameed, "Mesoporous Carbonaceous Material from Fish Scales as Low-cost Adsorbent for Reactive Orange 16 Adsorption," *Journal of the. Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 71, no. 2, pp. 47-54, Feb. 2017.
- [8] K. Pandiselvi, S. Thambidurai, "Synthesis of Porous Chitosan-Polyaniline/ZnO Hybrid Composite and Application for Removal of Reactive Orange 16 dye," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 108, no. 1, pp. 229-238, Aug. 2013.
- [9] M. A. Aseel, N. A. Abbas, FA Ayad, "Kinetics and Equilibrium Study for the Adsorption of Textile Dyes on Coconut Shell Activated Carbon," *Arabian Journal of Chemistry*, 10, no. 9, pp. 3381-3393, Sep. 2017.
- [10] J. J. Lee, "Characteristics of Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic for Adsorption of Acid Blue 40 by Activated Carbon," *Journal of the Korea Academia-Industrial Cooperation Society*, 19, no. 12, pp. 592-599, Dec. 2018.
- [11] S. Nethaji, A. Sivasamy, G. Thennarasu, S. Saravanan, "Adsorption of Malachite Green Dye onto Activated Carbon Derived from *Biorassus aethiopus* flower biomass", *J.ournal of Hazardous. Materials.*, 181, no. 1-3, pp. 271-280, Sep. 2010.
- [12] J. J. Lee, "Adsorption kinetic and Thermodynamic Parameter and Isotheric Heat for Adsorption of Crystal Violet by Activated Carbon," *Applied Chemistry of Engineering*, 28, no. 2, pp. 206-213, Mar. 2017.
- [13] I. Belbachir, B. Makhoukhi, "Adorption of Bezathren Dyes onto Sodic Bentonite from Aqueoes Solutions," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **75**, 105-111 (2017).
- [14] P. Sivakumar, P. N. Palanisamy, "Adsorption Studies of Basic Red 129 by a Non Conventional Activated Carbon Prepared from *Euphorbia Antiquorum* L," *International Journal of ChemTech Research*, 1, no. 3, pp. 502-519, Jul. 2009.
- [15] M. Ghasemi, M. Nushad, N. Ghasemi, Y. Khosravifard, "Adsorption of Pb(II) from Aqueous Solution Using New Adsorbents Prepared from Agricultural Waste: Adsorption Isotherm, and Kinetic Studies," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, no. 4, pp. 2193-2199, Jul. 2014.
- [16] M Pan, X. Lin, J. Vie, X. Huang, "Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies for Phosphate Adsorption on Aluminum Hydroxide Modified Palygorskite Nano-composites," *Royal Society of Chemistry*, 7, no. 9, pp. 4492-4500, 2017.
- [17] E. H. Lee, K. Y. Lee, K. W. Kim, H. J. Kim, I. S. Kim, D. Y. Chung, J. K. Moon, J. W. Choi, "Removal of I by Adsorption with AgX (Ag-impregnated X zeolite) from High-radioactive Sea Water Waste," *Journal of Nuclear Fuel. Cycle and Waste Technology.*, 14, no. 3, pp. 223-234, Jul. 2016.
- [18] S. Kaur, S. Rani, R. K. Mahajan, M. Asif, V. K. Gupta, "Synthesis and Adsorption Properties of Mesoporous Material for the Removal of Dye Safranin : Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 22, no. 25, pp. 19-27, Feb. 2015.
- [19] W. Hamza N. Dammak, H. B. Hadjitaief, M. Eloussaief, M. Benzia, "Sono-assisted Adsorption of Crystal Violet Dye onto Tunisian Smectite Clay: Characterization, Kinetics and Adsorption Isotherms," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 163, no. 15, pp. 363-371, Nov. 2018.
- [20] G. Bayramoglu, MY. Arica, "Adsorption of Congo Red Dye by Native Amine and Carboxyl Modified Biomass of *Funalia Trogil*: Isotherms, Kinetics and Thermodynamics Mechanisms," *Korean Journal of Chemical Engineering*, **35**, no. 2, pp. 1303-1311, Apr. 2018.

이 종 집(JongJibLee)

[정회원]



- 1983년 8월 : 인하대학교 공과대학원 화학공학과 (공학석사)
- 1987년 8월 : 인하대학교 공과대학원 화학공학과 (공학박사)
- 1990년 3월 ~ 현재 : 공주대학교 화학공학부 교수

<관심분야>

정정기술, 은나노 합성, 화학제품