

입상 활성탄에 의한 Rhodamin-B의 흡착 열역학, 동력학 및 등량 흡착열에 관한 연구

이종집

공주대학교 화학공학부
(2016년 2월 15일 접수, 2016년 3월 11일 심사, 2016년 3월 18일 채택)

Adsorption Thermodynamics, Kinetics and Isosteric Heat of Adsorption of Rhodamin-B onto Granular Activated Carbon

Jong Jib Lee

Division of chemical Engineering, Kongju National University, Cheonan, Chungnam 31080, Korea
(Received February 15, 2016; Revised March 11, 2016; Accepted March 18, 2016)

초 록

입상 활성탄을 사용하여 수용액으로부터 Rhodamine-B 염료의 흡착에 대해 조사하였다. 회분식 실험은 흡착제의 양, pH 초기농도와 접촉시간과 온도를 흡착변수로 사용하여 수행하였다. 흡착평형자료는 Langmuir 등온식에 잘 맞았다. 평가된 Langmuir 분리계수($R_L = 0.0164 \sim 0.0314$)로부터 이 흡착공정이 적절한 처리방법이 될 수 있음을 알았다. 흡착속도 실험결과는 유사 1차 반응속도식에 잘 맞는 것으로 나타났다. 흡수값의 Gibbs 자유에너지(-4.51~-13.44 kJ/mol)와 양수값의 엔탈피(128.97 kJ/mol)는 흡착이 자발적이고 흡열공정으로 진행된다는 것을 나타냈다. 등량흡착열은 흡착된 염료분자들의 측면상호작용에 따라 표면부하량이 증가할수록 커졌다.

Abstract

The adsorption of Rhodamine-B dye using granular activated carbon from aqueous solution was investigated. Adsorption experiments were carried out as a function of the adsorbent dose, pH initial concentration, contact time and temperature. The equilibrium adsorption data showed a good fit to Langmuir isotherm model. Based on the estimated Langmuir separation factor ($R_L = 0.0164 \sim 0.0314$), our adsorption process could be employed as an effective treatment method. The kinetics of adsorption followed the pseudo first order model. Also, the negative values of Gibbs free energy (-4.51~-13.44 kJ/mol) and positive enthalpy (128.97 kJ/mol) indicated that the adsorption was spontaneous and endothermic process. The isosteric heat of adsorption increased with increase in the surface loading indicating lateral interactions between the adsorbed dye molecules.

Keywords: Rhodamine-B, dye adsorption, adsorption, adsorption kinetic, isosteric heat

1. 서 론

합성염료는 섬유, 피혁, 제지, 인쇄, 식품, 화장품, 페인트, 안료, 석유, 용제, 고무, 플라스틱, 살충제, 목제보호약품 및 제약산업 등에서 광범위하게 사용되어 왔다. 전 세계적으로 10,000여 종 이상의 염료와 안료가 있으며, 양으로는 매년 700,000톤 이상이 사용되고 있다[1].

합성염료의 12%는 제조과정 조작 과정에서 손실되며, 이 중의 20%는 산업폐수로 방출되고 있다. 특히 섬유산업에서 염료생산량의 3분의 2가 사용되는데 50%가 염색공정에서 손실되며 이 중의 10~15%(양으로는 약 146,000톤)가 배출되고 있다. 섬유제조과정에서 발생하는 염색 폐수는 색도가 진하고, 염색 폐수에 포함된 오염물질들은 COD와 BOD가 매우 높고, 독성도 있기 때문에 건강과 환경에 심각한 손상을

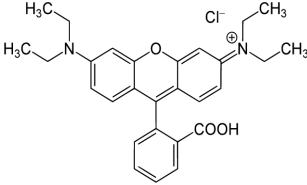
미칠 수 있다. 염료 폐수 중에 포함된 염료는 구조가 완전하고 안정한 고리상을 주로 가지고 있기 때문에 사용 후에도 분해되기 어려운 특성을 가지고 있기 때문에 염료 폐수의 처리는 어려운 공정에 속한다[2,3].

본 연구에서 사용된 염료 Rhodamine-B는 종이 인쇄, 잉크, 크레용 그리고 인피 섬유, 명주 및 양모 염색, 생물학적 염색 등 여러 방면으로 사용되나 사람이 섭취하면 염색체 이상, 광 독성 또는 광 알레르기 반응과 같은 부작용의 주요 원인이 되기 때문에 환경으로 배출되기 전에 제거하는 것이 필요하다[4].

Rhodamine-B의 제거에 대한 선행연구를 살펴보면 Jiang과 Huang[5]은 극성 모노머인 triallyl isocyanurate와 butyl acrylate를 이용한 공중합체를 사용하여 Rhodamine-B를 제거한 결과, 흡착평형은 Freundlich 식에 잘 맞으며, 100 mg/L에서 흡착용량은 각각 578.2, 328.7 mg/g이었고 동력학 데이터는 유사 2차 반응속도식과 micropore diffusion model에 아주 잘 맞는다고 보고하였다. Patil 등[6]은 Bi₂O₃-bentonite nanocomposite을 합성하여 Rhodamine-B를 광촉매 처리한 결과, pH 3에서 초기농도 3 g/L의 98.5%를 제거할 수 있다고 하였다. Rasalingam 등[7]은 mesoporous 물질인 mobil composition of

Author: Kongju National University,
Division of chemical Engineering, Cheonan, Chungnam 31080, Korea
Tel: +82-41-521-9357 e-mail: jjlee@kongju.ac.kr

Table 1. Characteristics of Rhodamine-B

Structural formula	M.W. (g/mol)	CAS No.	water solubility (g/L)	λ_{\max} (nm)
	479.03	81-88-9	50 (at 25°C)	554

matter (MCM)에 siliceous와 titania를 각각 loading한 흡착제로 Rhodamine-B를 처리한 결과, 80% 이상의 제거율을 나타냈으며, 흡착력은 비표면적과 중간세공용적에 의존한다는 사실을 밝혔다. Wan 등 [8]은 Bentonite에 Fe_3O_4 를 올린 자성물질을 만들어 Rhodamine-B를 과산화수소 존재 하에서 처리하였는데, 96% 이상의 높은 흡착률을 나타냈고, 흡착공정은 유사 1차 반응속도식으로 표현되며 표면반응기구에 의해 지배되는데 불균일 촉매계가 균일 촉매계보다 우수하다고 하였다. Zhang 등[9]은 키토산-폴리 스타이렌-말레인산 디에틸 복합막을 제조하여, chlrsdsh 100 mg/L에 대해 흡착용량은 17.04 mg/g이고 흡착평형 데이터는 Temkin식과 유사 2차 반응속도식에 잘 맞으며 자발적인 발열반응으로 보고하였다.

그러나 이와 같은 연구에도 불구하고 아직까지 범용 흡착제로서 우수한 성능을 가지고 있는 입상 활성탄을 사용하여 Rhodamine-B를 흡착한 연구가 제대로 이루어지지 않고 있다[10]. 본 연구에서는 입상 활성탄을 흡착제로 사용하여 Rhodamine-B를 흡착제거하는 연구를 수행하여 흡착공정에 대한 기초자료를 얻고자 하는 것이다. 먼저 등온 흡착실험을 통해 Langmuir, Freundlich 등온식을 사용하여 평가한 흡착평형상수와 분리계수로부터 흡착조작에 대한 유효성을 판단하였고, 흡착속도 실험을 통하여 초기농도와 접촉시간 등이 흡착반응에 미치는 영향을 유사 1차 및 유사 2차 반응속도식을 사용하여 동력학적으로 고찰하였으며, 흡착온도별 실험을 통하여 열역학적 파라미터 (Gibbs 자유에너지 변화, 엔탈피 변화, 엔트로피 변화)들을 평가하여 흡착공정에 대한 흡착공정에 대한 흡열/발열 반응, 물리/화학흡착, 반응의 자발성 등을 해석해보았다. 또한 등량흡착열을 구하여 흡착공정의 특성을 알고 공정설계변수로 활용하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

본 실험에서는 흡착제로 수증기 활성법으로 제조한 동양탄소의 야자각계 입상 활성탄(평균입경 : 0.243 mm, 비표면적 : 1,183 m^2/g , 요오드 흡착력 : 1,010 mg/g Min)을 363 K에서 순수 2 h 동안 침지시킨 후 사용하였다(이하 입상활성탄은 건조기준 질량으로 표시). Rhodamine-B는 Basic Violet 10, Brilliant Pink B 등으로도 불리는 적자색의 염료로 $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$ 의 분자식을 갖는다. Junsei Chemical사의 시약을 사용하여 표준원액을 만들어 두고 어두운 곳에 보관하면서 필요할 때마다 희석하여 사용하였다. 화학구조와 물성은 Table 1과 같다.

2.2. 흡착실험

초기농도 10 mg/L인 Rhodamine-B 용액 50 mL에 대하여 활성탄을 건조기준으로 10~100 mg 범위에서 10 mg 단위로 각각 다르게 100 mL 광구병에 넣고 298 K의 왕복식 항온 진탕기(JS Research, JSSB-50T)에

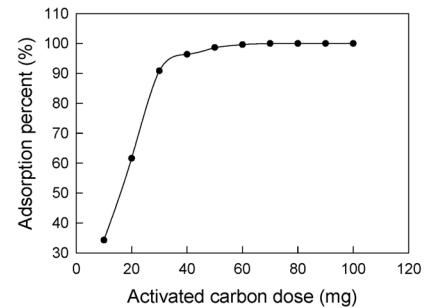


Figure 1. Effect of granular activated carbon dose on adsorption of Rhodamine-B (C_0 : 10 mg/L, 298 K).

서 24 h 동안 100 rpm의 속도로 진탕한 후 잔존농도를 분석하여 입상 활성탄의 첨가량을 결정하였다. pH 변화실험은 Rhodamine-B 용액(pH = 6.1)을 완충용액(pH 3~5 : $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$, pH 6~8 : $\text{KH}_2\text{PO}_4-\text{K}_2\text{HPO}_4$, pH 9~11 : $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$)을 사용하여 용액의 pH를 조정된 다음에 왕복식 항온진탕기(Jeiotec, BS-21)에서 100 rpm의 속도로 24 h 동안 흡착시켰다. 등온흡착실험은 298, 308, 318 K에서 초기농도 10 mg/L인 Rhodamine-B 용액 50 mL에 입상 활성탄을 건조기준으로 5~30 mg의 범위에서 5 mg씩 증가시키며 각각 유리병에 넣고 왕복식 항온 진탕기에서 100 rpm의 속도로 24 h 동안 흡착시켰다. 흡착이 끝나면 여과 분리한 여액의 농도를 UV-Vis 흡수분광기(Shimadzu, UV-1800)로 최대흡수파장 554 nm에서 측정하였다. 농도별 흡착속도실험은 298 K에서 Rhodamine-B의 초기농도를 5, 10, 15 mg/L로 조정된 상태에서 입상 활성탄 30 mg을 가하여 100 rpm으로 24 h 흡착을 실시하고 1 h 간격으로 농도를 측정하였다. 등온흡착속도실험은 298, 308, 318 K에서 초기농도 10 mg/L의 용액 50 mL에 입상 활성탄 30 mg을 첨가하여 같은 방법으로 흡착시킨 후 매시간별로 흡착속도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 입상 활성탄 첨가량의 영향

298 K에서 초기농도 10 mg/L의 Rhodamine-B 용액 50 mL에 대하여 입상 활성탄을 10~100 mg 범위에서 서로 다르게 첨가하고 24 h 항온진탕한 결과를 Figure 1에 나타내었다. 입상 활성탄의 투입량이 10 mg에서 100 mg으로 증가함에 따라 Rhodamine-B의 흡착률도 34.3%에서 100%로 증가하였다. 실험결과에 의하면 Rhodamine-B를 100% 제거하려면 입상 활성탄을 70 mg 투입하면 되지만 입상 활성탄 첨가량 대비 흡착량 증가효과에 있어서는 첨가량 30 mg (흡착률 90.9%)까지 직선적으로 가파른 기울기이고 그 이후의 기울기는 완만해져서 30 mg이 넘으면 첨가량 대비 흡착률은 오히려 감소하는 것으

Table 2. Langmuir and Freundlich Isotherm Constants for Adsorption of Rhodamine-B on Granular Activated Carbon

Isotherms	Parameters	Temperature (K)		
		298	308	318
Langmuir	Q _o (mg/g)	23.148	29.542	37.478
	K _L (L/mg)	3.438	3.082	5.980
	r ²	0.999	0.999	0.999
Freundlich	K _F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	19.909	22.053	30.505
	1/n	0.105	0.136	0.106
	r ²	0.987	0.990	0.986

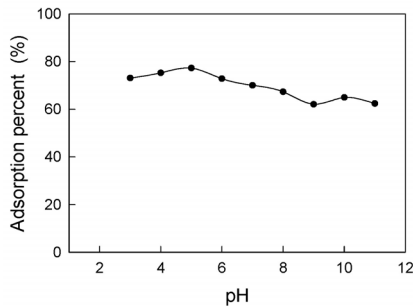


Figure 2. Effect of pH on adsorption of Rhodamine-B by granular activated carbon (C_o : 10 mg/L, 298 K).

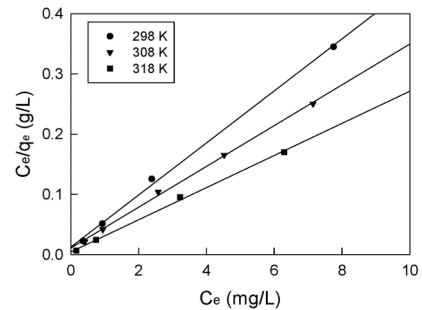


Figure 3. Langmuir isotherms for Rhodamine-B on granular activated carbon. at different temperatures.

로 나타났다. 따라서 흡착조작의 효율성과 경제적인 측면을 고려하여 최적 첨가량을 30 mg으로 선정하고 후속실험을 수행하였다.

3.2. pH의 영향

용액의 pH 변화에 대한 Rhodamine-B의 흡착률을 pH 3~11에서 조사한 결과는 Figure 2와 같다. 흡착률은 pH가 3에서 11로 증가함에 따라 73.1%에서 출발하여 pH 5에서 가장 높은 77.3%를 나타낸 후 62.4%까지 서서히 감소하는 경향을 나타내고 있다. 일반적으로 용액의 pH는 흡착제의 표면전하, 물질의 이온화도, 흡착제의 흡착부위에 존재하는 표면활성기의 해리뿐만 아니라 염료분자의 구조 등에 영향을 준다. 그러나 Rhodamine-B의 흡착과 같이 전체적으로 큰 차이가 나지 않는 경우에는 설명하기가 매우 어렵다. 이런 경우에는 화학흡착이 일어나거나 이온교환이나 킬레이트화가 원인일 수 있다고 알려져 있으며, 유사한 결과도 보고되어 있다[10,11-13].

3.3. 등온흡착평형 해석

3.3.1. Langmuir 등온흡착식

Langmuir는 균일한 흡착제 표면에 흡착된 분자들 사이에 상호작용이 없이 같은 흡착에너지를 가지는 한정된 숫자의 흡착부위에 단분자층을 형성한다고 가정하였으며, 다음과 같은 식을 제시하였다.

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

여기서 q_e는 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g), C_e는 흡착질의 평형농도(mg/L), Q_o와 K_L은 이론최대흡착용량과 흡착속도와 관련된 Langmuir 상수이다. 등온흡착평형실험은 298, 308, 318 K에서 각각 실행하였다. Figure 3은 등온흡착실험결과를 Langmuir식에 적용한 것이다. Table 2를 보면, 온도가 증가할수록 이론최대흡착용량(Q_o)

은 23.15 < 29.54 < 37.48 mg/g으로 증가하였고, 식에 대한 일치도를 나타내는 r² 값은 Freundlich 식(0.986~0.990)보다 Langmuir식(0.999)에 아주 잘 맞는 것으로 나타나서 흡착 메커니즘이 단분자층 흡착일 가능성이 높은 것으로 판단되었다[14]. 흡착평형이 Langmuir식에 맞을 때는 다음과 같은 무차원 분리계수 또는 평형상수라고 부르는 R_L 값에 의해 사용하여 흡착조작의 효율성을 판단해볼 수 있다.

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

평가된 R_L은 0.0164~0.0314로서 효율적인 흡착처리가 가능한 0 < R_L < 1 범위에 속한다는 것을 알 수 있었다[15].

3.3.2. Freundlich 등온흡착식

Freundlich는 흡착제의 표면은 불균일하며, 흡착은 다분자층을 형성한다고 보고 다음 식을 제시하였다.

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

여기서 C_e는 흡착질의 평형농도(mg/L), q_e는 흡착제의 평형흡착량(mg/g)이고, Freundlich 상수인 K_F는 흡착제의 흡착용량, n은 불균일도(heterogeneity)를 나타낸다. Figure 4에 Freundlich식에 적용한 결과를 나타냈다. Table 2에서 흡착제의 흡착용량(K_F)은 온도가 298 K~318 K로 증가할수록 19.909 < 22.053 < 30.505 순으로 커져서 온도가 올라갈수록 흡착용량이 증가하는 것으로 나타났다. 다른 상수인 불균일도(n)로 흡착공정을 판별할 수 있는데, n < 1이면 화학흡착공정이고 n < 1이면 물리흡착공정이다. 본 연구에서는 298 K~318 K 범위에서 n 값이 7.35~9.52로 나타나서 물리흡착공정으로 판단되었다[16]. 또

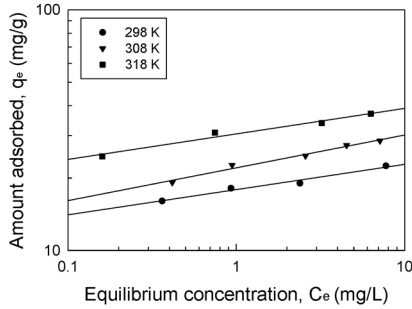


Figure 4. Freundlich isotherms for Rhodamine-B on granular activated carbon at different temperatures.

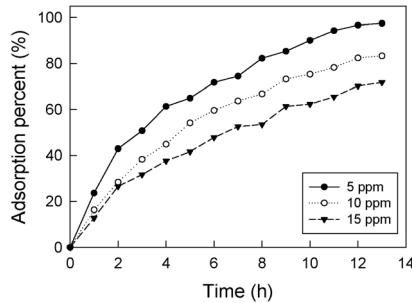


Figure 5. Adsorption kinetic curves of Rhodamine-B at various initial concentration (298 K).

한 분리계수(1/n)로는 흡착조작의 적절성을 판단하는데, 1/n = 0~1이면 적합한 흡착조작범위에 속하고, 1/n = 0.1~0.5이면 우수한 흡착조작범위에 속한다[17]. 본 실험에서 평가된 분리계수(1/n) 값은 0.105~0.136으로 입상 활성탄에 의한 흡착공정이 아주 효과적인 Rhodamine-B의 처리방법이 될 수도 있다는 사실을 알았다.

3.4. 동력학적 해석

입상 활성탄에 대한 Rhodamine-B의 흡착 결과를 유사 1차 반응속도식(pseudo first order kinetics model)과 유사 2차 반응속도식(pseudo second order kinetics model)에 적용하여 흡착과정을 속도론적으로 조사하였다. 유사 1차 및 유사 2차 반응속도식은 각각 아래와 같다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{4}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{5}$$

여기서 q_e 와 q_t 는 각각 평형상태와 t 시간에서 흡착된 Rhodamine-B의 양(mg/g)이며, k_1 은 유사 1차반응속도상수(1/h), k_2 는 유사 2차 반응속도상수(g/mg h)이다. 시간당 흡착량 q_t 는 다음 식에 의해 구할 수 있다.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{W} \tag{6}$$

2.2의 실험방법에 따라 Rhodamine-B의 초기농도를 5, 10, 15 mg/L로 변화시켰을 때 시간에 따른 흡착량 변화를 조사한 결과는 Figure 5와 같다. Figure 6은 실험값들을 유사 1차 반응속도식에 적용한 결과이며, 유사 2차 반응속도식에 적용한 결과는 Figure 7과 같다. 이들 그

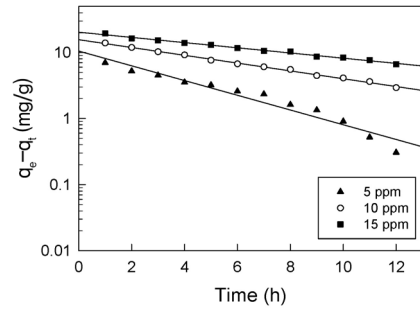


Figure 6. Pseudo first order kinetics plots for Rhodamine-B on granular activated carbon at different initial concentrations (GAC dose : 30 mg, 298 K).

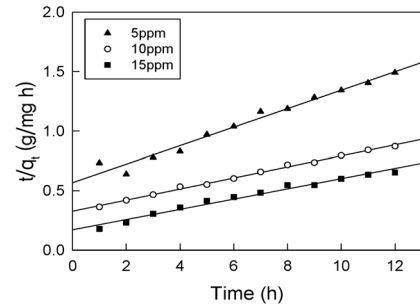


Figure 7. Pseudo second order kinetics plots for Rhodamine-B on granular activated carbon at different initial concentrations (GAC dose : 30 mg, 298 K).

래프로부터 속도식의 파라미터 값들을 계산한 결과는 Table 3에 나타났다. 속도식에 대한 일치도를 나타내는 r^2 값을 보면 유사 1차 반응속도식의 경우 0.951~0.997로 평균 0.979이고, 유사 2차 반응속도식은 0.981~0.996로 평균 0.986으로 나타나서 흡착공정은 유사 2차 반응속도식에 더 잘 맞는 것을 알 수 있었다. 그러나 식에 대한 적합성을 확인하려면 속도식에 의해 계산한 평형흡착량($q_{e,cal}$) 값과 실험값($q_{e,exp}$)을 비교해 보는 것이 더 정확성을 기할 수 있다. 따라서 다음 식을 사용하여 오차백분율(error percent)을 구하여 비교하였다.

$$Error\ percent = \left| \frac{q_{e,cal} - q_{e,exp}}{q_{e,exp}} \times 100 \right| \tag{7}$$

그 결과, 유사 1차 반응속도식에 의해 계산한 평형흡착량은 오차율이 각각 38.9, 0.2, 3.2%로 평균오차율 14.1%이었고, 유사 2차 반응속도식의 결과는 오차율이 57.0, 37.8, 14.5%로 평균오차율 36.4%를 나타냈다. 최종적으로 본 실험조건에서는 유사 1차 반응속도식에 더 잘 따르는 것으로 판단되었다.

3.5. 열역학적 해석

입상 활성탄에 대한 Rhodamine-B 염료의 흡착에 있어서 반응온도가 미치는 영향을 조사하였다. 298, 308, 318 K의 서로 다른 온도에서 시간에 따른 흡착량 변화를 계산하여 열역학파라미터들을 구하였다. 열역학적 파라미터 값으로부터 흡착공정의 자발성을 평가할 수 있으며, 공정운전에 중요한 실제 지표로 사용할 수도 있다. 주로 Gibbs 자유에너지변화(ΔG), 엔탈피변화(ΔH) 및 엔트로피 변화(ΔS)와 같은 열역학적 파라미터들이 사용된다.

Table 3. Pseudo First Order and Pseudo Second Order Kinetic Model Parameters of Adsorption of Rhodamine-B on Granular Activated Carbon for Different Initial Concentrations at 298 K

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 (g/mg · h)	r ²
5	8.124	11.288	0.273	0.951	12.755	10.912	0.981
10	15.578	15.547	0.135	0.997	21.459	6.653	0.996
15	20.943	20.265	0.091	0.992	23.981	7.700	0.988

Table 4. Thermodynamic Parameters for Adsorption of Rhodamine-B on Granular Activated Carbon at Different Temperatures

Temperature (K)	K _d	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)
298	8.067		-5.173	
308	15.191	0.941	-6.967	262.787
318	52.473		-10.470	

Table 5. Isotheric Heat of Adsorption for Adsorption of Rhodamine-B on Granular Activated Carbon

No.	q _e (mg/g)	ΔH _x (kJ/mol)	r ²
1	5	6.893	0.996
2	10	15.728	0.949
3	15	42.779	0.962
4	20	63.729	0.998

흡착공정의 Gibbs 자유에너지변화는 다음 식으로 구할 수 있다.

$$\Delta G = -RT \ln K_d \tag{8}$$

여기서 K_d는 식 (9)으로 표현되는 분배계수이다. 흡착공정의 엔트로피와 엔탈피는 다음과 같은 Gibbs 자유에너지식으로부터 평가할 수 있다.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \tag{9}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{10}$$

분배계수 K_d 값과 식 (8), (9)을 사용하여 구한 열역학적 파라미터 값들은 Table 4와 같다. Table 4를 보면 온도가 298, 308, 318 K로 증가할수록 Rhodamine-B의 흡착공정에 대한 Gibbs 자유에너지변화의 음수값이 -4.51 kJ/mol > -7.44 kJ/mol > -13.44 kJ/mol 순으로 커졌기 때문에 온도가 올라 갈수록 자발성이 더 높아진다는 것을 알 수 있었다. 또한 자유에너지 변화 값으로 흡착공정을 판별할 수가 있다. 자유에너지 변화가 -20~0 kJ/mol이면 물리흡착공정이고, -80~-400 kJ/mol 이면 화학흡착공정으로 조사되어 있다[18]. 본 연구에서 얻어진 자유에너지 변화 값은 -20~0 kJ/mol으로 이 흡착공정은 물리흡착이라는 것을 확인할 수 있었다[19].

흡착공정의 표준엔탈피변화가 양의 값(0.941 kJ/mol)을 갖는 것으로 볼 때 입상 활성탄에 대한 Rhodamine-B의 흡착반응은 흡열반응임을 알 수 있다. 이것은 등온흡착평형실험에서 온도가 증가할수록 흡착용량 또는 흡착률이 커지는 결과를 설명해줄 수 있다[20,21].

엔트로피 변화 값이 양의 값(262.787 J/mol K)을 갖는 것은 입상 활성

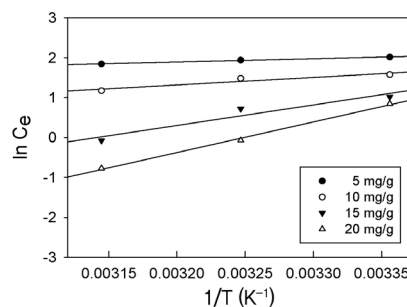


Figure 8. Plots of ln C_e against 1/T for adsorption of Rhodamine-B on granular activated carbon.

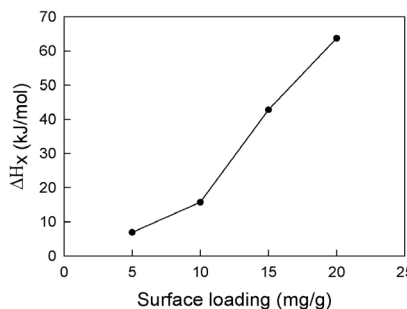


Figure 9. Plot of isotheric heat of adsorption against surface loading for adsorption of Rhodamine-B on granular activated carbon.

탄에 대한 Rhodamine-B의 친화력이 아주 좋아서 흡착이 진행됨에 따라 Rhodamine-B의 주변에 고정되어 있던 물 분자들이 용액 중으로 방출됨으로 인해 전체 흡착시스템의 자유도가 증가함에 따른 결과로 판단된다[22].

3.6. 등량흡착열 해석

등량흡착열(isotheric heat of adsorption)은 흡착된 흡착질의 일정량에서 결정되는 흡착열로 흡착공정의 특성화와 최적화를 위한 기본적인 요구사항의 하나이다. 흡착열을 아는 것은 장치와 공정의 설계를 위하여 아주 중요하다. 일정한 표면덮임에서 등량흡착열은 Clausius-Clapeyron 식을 사용하여 계산할 수 있다[23].

$$\frac{d(\ln C_e)}{dT} = -\frac{\Delta H_x}{RT^2} \tag{11}$$

흡착된 일정량의 염료에서 평형농도는 서로 다른 온도에서의 등온 자료로부터 얻을 수 있다. Figure 8에 식 (11)의 관계를 도시하였으며, 이들 직선의 기울기(ΔH_x/R)로부터 구한 등량흡착열을 Table 5에 나타냈다. 등량흡착열은 물리흡착일 경우 80 kJ/mol 이하이고, 화학흡착일 경우는 80~400 kJ/mol로 알려져 있다[24]. 본 연구에서 얻은 등량

흡착열은 Table 5에서 보듯이 6.893~63.73 kJ/mol의 값을 나타내었기 때문에 입상 활성탄에 의한 Rhodamine-B의 흡착반응은 물리흡착인 것으로 판단되었다. Figure 9를 보면 낮은 흡착량에서는 등량흡착열이 낮지만 흡착량이 증가할수록 등량흡착열도 커지는 현상이 나타났는데, 이것은 흡착질과 흡착제 사이의 상호작용뿐만 아니라 흡착된 분자들 사이에 측면방향으로 상호작용이 일어날 수 있기 때문인 것으로 보고되어 있다[25].

4. 결 론

본 연구에서는 입상 활성탄을 사용하여 Rhodamine-B 염료를 흡착하는데 필요한 흡착평형과 흡착동역학, 열역학 파라미터 및 등량흡착열에 대하여 조사하였다. 등온흡착평형관계를 검토한 결과 흡착평형데이터는 Freundlich식보다 Langmuir식에 더 잘 맞았다. 평가된 Langmuir 분리계수(R_L) 값은 적절한 흡착처리가 가능한 $R_L = 0.0164 \sim 0.0314$ 를 나타내었다. 흡착공정에 대한 동력학적 해석을 통해 반응속도식의 적용결과는 유사 1차 반응속도식이 유사 2차 반응속도식보다 일치도가 높은 것으로 나타났으며, 유사 1차 반응속도식에 의해 계산된 평형흡착량은 실험값과 오차율 15% 이내로 잘 맞았다. 입상 활성탄에 대한 Rhodamine-B 염료의 흡착반응은 Gibbs 자유에너지값(-4.51~-13.44 kJ/mol)으로부터 물리흡착공정임과 함께 온도가 올라갈수록 자발성이 높아지는 것과 엔탈피 변화값(128.97 kJ/mol)으로부터 흡열반응으로 진행됨을 알았다. 등량흡착열(6.893~63.73 kJ/mol)은 표면부하량이 증가할수록 커졌기 때문에 흡착질과 흡착제 사이의 상호작용뿐만 아니라 흡착된 염료분자들의 측면상호작용도 일어나는 것으로 확인되었다.

References

1. M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, and A. Ahmad, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbent : A review, *J. Hazard. Mater.*, **177**, 70-80 (2010).
2. M. Dorğan, Y. Özdemir, and M. Alkan, Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue Dyes onto Sepiolite, *Dyes Pigm.*, **75**, 701-713 (2007).
3. A. Demirbas, Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review, *J. Hazard. Mater.*, **167**, 1-9 (2009).
4. S. Y. An, S. K. Min, I. H. Cha, Y. L. Choi, Y. S. Cho, C. H. Kim, and Y. C. Lee, Decolorization of triphenylmethane and azo dyes by *Citrobacter sp.*, *Biotech. Lett.*, **24**, 1037-1040 (2002).
5. X. Jiang and J. Huang, Adsorption of Rhodamine B on two novel polar-modified post-cross-linked resins: Equilibrium and kinetics, *J. Colloid Interface Sci.*, **467**, 230-238 (2016).
6. S. P. Patil, B. Bethi, G. H. Sonawane, V. S. Shrivastava, and S. Sonawane, Efficient adsorption and photocatalytic degradation of Rhodamine B dye over Bi₂O₃-bentonite nanocomposites: A kinetic study, *J. Ind. Eng. Chem.*, **34**, 356-363 (2016).
7. S. Rasalingam, R. Peng, and R. T. Koodali, An insight into the adsorption and photocatalytic degradation of rhodamine B in periodic mesoporous materials, *Appl. Catal. B : Environ.*, **174-175**, 49-59 (2015).
8. D. Wan, W. Li, G. Wang, K. Chen, L. Lu, and Q. Hu, Adsorption and heterogeneous degradation of rhodamine B on the surface of magnetic bentonite material, *Appl. Surf. Sci.*, **349**, 988-996 (2015).
9. Y. Zhang, J. Wang, L. Wang, R. Feng, and F. Zhang, Study on

- adsorption properties of QCS/PS-G8-2-8 anion exchange membrane for Rhodamine B, *J. Mol. Struct.*, **1089**, 116-123 (2015).
10. L. Wang, J. Zhang, R. Zhao, C. Li, Y. Li, and C. Zhang, Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Desalination*, **254**, 68-74 (2010).
11. C. Namasivayam and R. T. Yamuna, Removal of Congo Red from Aqueous Solutions by Biogas Waste Slurry, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **53**, 153-157 (1992).
12. H. Lata, S. Mor, and V. K. Garg, Removal of a dye from simulated wastewater by adsorption using treated *parthenium* biomass, *J. Hazard. Mater.*, **153**, 213-220 (2008).
13. C. Namasivayam and D. Kavitha, Removal of Congo Red from Water by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from Coir Pith, an Agricultural Solid Waste, *Dyes Pigm.*, **54**, 47-58 (2002).
14. J. J. Lee, Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics Studies about Adsorption of Safranin by Granular Activated Carbon, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 581-586 (2015).
15. S. Kaur, S. Rani, R. K. Mahajan, M. Asif, and V. K. Gupta, Synthesis and adsorption properties of mesoporous material for the removal of dye safranin: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics, *J. Ind. Eng. Chem.*, **22**, 19-27 (2015).
16. A. M. M. Vargas, A. L. Cazetta, A. C. Martins, J. C. G. Moraes, E. E. Garcia, G. F. Gauze, W. F. Costa, and V. C. Almeida, Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods, *Chem. Eng. J.*, **181-182**, 243-250 (2012).
17. I. A. W. Tan, A. L. Ahmad, and B. H. Hameed, Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk, *J. Hazard. Mater.*, **154**, 337-346 (2008).
18. M. Dorğan, M. Alkan, O. Demirbas, Y. Özdemir, and C. Özmetin, Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.*, **124**, 89-101 (2006).
19. J. Monika, V. Garg, and D. K. Kadirvelu, Chromium(VI) removal from aqueous solution, using sunflower stem waste, *J. Hazard. Mater.*, **162**, 365-372 (2009).
20. W. S. W. Ngah and M. A. K. M. Hanafiah, Adsorption of copper on rubber (*hevea brasiliensis*) leaf powder: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Biochem. Eng. J.*, **39**, 521-530 (2008).
21. G. Xing, S. Liu, Q. Xu, and Q. Liu, Preparation and adsorption behavior for brilliant blue X-BR of the cost-effective cationic starch intercalated clay composite matrix, *Carbohydr. Polym.*, **87**, 1447-1452 (2012).
22. M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi, F. Shojapour, M. Soylak, and M. K. Purkait, A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green, *Desalination*, **281**, 226-233 (2011).
23. T. S. Anirudhan and P. G. Radhakrishnan, Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) from aqueous solutions onto a new cation exchanger derived from tamarind fruit shell, *J. Chem. Thermodyn.*, **40**, 702-709 (2008).
24. M. Dorğan and M. Alkan, Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite., *J. Colloid Interface Sci.*, **267**, 32-41 (2003).
25. S. Chowdhury, R. Mishra, P. Saha, and P. Kushwaha, Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk, *Desalination*, **265**, 159-168 (2011).