ORIGINAL ARTICLE

목질계 활성탄에 의한 수중의 Methylene blue와 Crystal violet의 제거 특성

전진우 · 유해나 · 감상규¹⁾ · 이민규*

부경대학교 화학공학과, ¹⁾제주대학교 환경공학과

Removal Characteristics of Crystal Violet and Methylene Blue from Aqueous Solution using Wood-based Activated Carbon

Jin-Wo Jeon, Hae-Na Yu, Sang-Kyu Kam¹⁾, Min-Gyu Lee*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

¹⁾Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea

Abstract

The adsorption ability of wood-based activated carbon to adsorb methylene blue (MB) and crystal violet (CV) from aqueous solution has been investigated. Adsorption studies were carried out on the batch experiment at different initial MB and CV concentrations (MB=150 mg/L~400 mg/L, CV=50 mg/L~350 mg/L), contact time, and temperature. The results showed that the MB and CV adsorption process followed the pseudo-second-order kinetic and intraparticle diffusion was the rate-limiting step. Adsorption equilibrium data of the adsorption process fitted very well to both Langmuir and Freundlich model. The maximum adsorption capacity (q_m) by Langmuir constant was 416.7 mg/g for MB and 462.4 mg/g for CV. The thermodynamic parameters such as ΔH° , ΔS° and ΔG° were evaluated. The MB and CV adsorption process was found to be endothermic for the two dyes.

Key words : Dye, Crystal violet, Methylene blue, Activated carbon, Adsorption

1. 서론

염료는 섬유, 가죽제품, 종이, 플라스틱 등 인간의 실생활에 밀접한 여러 산업에서 사용되고 있다. 오늘날 상업적으로 사용되는 염료는 1만개 이상으로 알려져 있으며, 전 세계적으로 연간 발생하는 염료 폐수의 양은 약 70만톤에 이르는 것으로 알려져 있다(Tan 등, 2008). 일반적으로 염료 폐수에는 난분해성 물질이 다량 함유되어 있으며, 색도로 인한 불쾌감을 유발할 뿐

만 아니라, 색을 띄고 있는 염료가 수중에 유입되면 빛을 차단시키기 때문에 수생 미생물의 성장에도 심각한 위험을 야기시킨다. 따라서 염색폐수의 처리 경우에 유기물의 처리와 함께 색도제거가 큰 문제로 대두되고 있다(Ahmad, 2009).

메틸렌블루(methylene blue, MB)는 페노티아진족에 속하는 녹색의 유기염료로 주로 인피섬유(bast fiber)에 사용되며, 종이, 가죽과 면의 매염(mordancy)에 사용되기도 한다. 또한 생물학적 염색약으로 사용

Received 11 March, 2013; Revised 23 April, 2013;

Accepted 9 May, 2013

*Corresponding author : Min-Gyu Lee, Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-629-6435
E-mail: mglee@pknu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© 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.

되며, 화학에서 산화-환원 지시약으로 쓰인다. 크리스탈 바이올렛(crystal violet, CV)은 트리페닐메탄계에 속하는 보라색의 염기성 염료로, 명주, 양모, 종이 등의 염색에 이용된다. MB 및 CV와 같은 양이온 염료는 음이온 염료보다 독성이 더 강할 뿐만 아니라 발암성 물질이며, 피부에 접촉하게 되면 소화기 계통과 호흡기 그리고 신장에 문제를 야기 시키는 것으로 알려져 있다(Hao 등, 2000).

현재 염료폐수의 처리방법으로는 오존산화처리, 응집처리, 활성탄 흡착, 생물학적 처리 등 여러 가지 방법이 있다. MB와 CV는 방향족 고리를 가지고 있어서 생물학적 분해가 어렵고, 물리적 처리와 화학적 처리과정은 제거 효율이 떨어지는 것으로 알려져 있다(Carliell 등, 1996; Malik과 Saha, 2003; Perkins, 1980). 응집공정은 분산염료와 같은 불용성 염료의 제거에는 효과적이지만 용존성 염료에 대해서는 효과적이지 못할 뿐만 아니라 슬러지의 발생량이 많고, 방향족 고리 구조를 가지는 염료의 경우 분해가 어려워 수중의 색도를 완전히 제거하기 어려운 문제를 가지고 있다. 오존처리의 경우는 분산염료를 제외한 거의 모든 염료의 제거에 효과적이지만 오존은 반감기가 짧아 연속적으로 오존을 공급해야하기 때문에 경제적으로 문제를 가지고 있다. 이에 반하여 흡착법은 다른 공정에 비해 조작이 간단하며, 공정에 들어가는 비용이 저렴하기 때문에 염료폐수의 제거에 적합한 것으로 사료된다. 흡착제로 널리 사용되고 있는 활성탄은 비교적 넓은 비표면적과 세공이 발달해 있기 때문에 다양한 오염물질을 제거하기에 유용한 것으로 알려져 있다(Lee 등, 2008).

활성탄을 이용하여 각종 염료를 제거하는 연구가 많은 연구자들에 의해서 수행되어오고 있으며, 일반적으로 농업 폐기물을 원료로 하여 제조한 활성탄을 많이 사용하고 있다. Yang과 Qiu(2010)은 호두껍질을 활성화시켜 만든 활성탄을 흡착제로 사용한 경우에 MB 흡착량이 355.5 mg/g이었다고 하였으며, Karagoz 등(2008)은 해바라기 씨를 활성화시켜 만든 활성탄을 흡착제로 사용한 경우에 흡착량이 16.4 mg/g이었다고 하였다. Mohanty 등(2006)은 왕겨를 활성화시킨 경우에 CV 흡착량이 11.2 mg/g이었다고 하였다. 또한, Basar(2006)는 폐살구를 활성화시켜 만

든 활성탄의 경우에 MB와 CV에 대한 흡착량이 102.0 mg/g 및 57.8 mg/g이었다고 하였다. 이들 연구는 주로 저가의 농업 폐기물을 활성화시켜 흡착제로 사용하고 있으며, MB와 CV에 대한 흡착량도 낮은 것으로 보여진다.

따라서 본 연구에서는 상용되고 있는 목질계 활성탄을 흡착제로 하여 MB와 CV의 흡착능을 검토하고 선행 타연구자들의 흡착능 결과와 비교하였다. 회분식 흡착 실험결과를 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식을 적용하고, 흡착속도 메커니즘과 내부입자확산계수 및 유효확산계수를 고찰하였다. 또한 흡착등온 실험 자료를 Langmuir, Freundlich 및 Dubinin-Radushkevich 흡착 등온식에 적용하여 검토하고, 온도변화에 따른 흡착능 실험을 통해 열역학적 해석을 행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 실험에서 흡착제로는 Westvaco 사의 목질계 활성탄을 사용하였다. 활성탄은 먼저 100/140 mesh로 체분리한 다음에 증류수로 여러 번 세척하고 100°C의 건조기에서 24시간 건조하여 사용하였다. BET 비표면 측정장치(Micromeritics, ASAP 2010)를 이용하여 활성탄의 비표면적, 총 세공부피 및 평균세공직경을 측정하였으며, FT-IR 측정장치(Jasco, FT-IR 4100)를 사용하여 활성탄의 표면 작용기의 분자구조와 성분을 측정하였다.

MB와 CV는 분자식이 각각 $C_{16}H_{18}N_3SCl$ 와 $C_{25}H_{30}N_3Cl$ 이며, 분자량은 373.9 g/mol과 407.98 g/mol이며, 파란색과 보라색을 띠는 염기성 양이온 염료이다. 이들 염료의 분자 구조식을 Fig. 1에 나타내었다. 흡착실험에서 MB(Duksan, Korea)와 CV(Duksan,

Fig. 1. Molecule structure of MB and CV.

Korea)는 1급 시약을 사용하였으며, 1000 mg/L의 stock solution을 제조하여 실험에 필요한 용액의 농도로 희석시켜 사용하였다.

2.2. 실험 방법

실험은 회분식으로 수행하였으며, 250 ml 삼각플라스크에 일정량의 염료 용액과 활성탄을 넣고 수평진탕기(Johnsam, JS-FS-2500)를 사용하여 250 rpm으로 교반하면서 일정 시간간격으로 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 원심분리기(Hanil, HA-12)를 이용하여 3600 rpm에서 원심분리한 후 상등액을 채취하였다. 용액 중의 MB와 CV 농도는 UV-vis분광광도계(Shimadzu, MINI-1240)를 사용하여 MB와 CV의 최대 흡수 파장인 664 nm와 582 nm에서 흡광도를 측정하여 구하였다. 흡착량은 식 (1)에서 구하였다.

$$q_t = \frac{(C_i - C_t) V}{M} \quad (1)$$

여기서, C_i 는 초기 농도(mg/L), C_t 는 시간 t 에서 농도(mg/L), V 는 염료 용액의 부피(L), M 은 흡착제의 양(g)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 특성분석

본 연구에서 사용한 활성탄의 BET 측정결과는 비표면적이 1,760 m²/g, 총 세공부피는 1.498 cm³/g, 평균세공직경은 34.28 Å이었다.

Fig. 2는 본 연구에서 사용한 활성탄의 FTIR 분석 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 3000~3500 cm⁻¹의 피크는 O-H기, 1730 cm⁻¹의 피크는 비이온성 카복실기(-COOH, -COOCH₃)의 C=O와 카복실산과 에스테르를 나타낸다. 또한 1300 cm⁻¹의 피크는 카르복시산의 C=O, 1100 cm⁻¹에서의 피크는 페놀의 C-O 결합을 나타낸다(Farinella 등, 2007; Gnanasambandamm과 Proctor, 2000). 따라서 활성탄 표면에서의 작용기들이 MB와 CV의 흡착과 관련이 있는 것으로 보여진다.

Fig. 2. FTIR spectra of the activated carbon.

3.2. 흡착 시간에 따른 영향

MB와 CV의 흡착특성을 알아보기 위해 두 염료의 초기농도가 각각 250 mg/L 및 400 mg/L인 용액 300 mL에 활성탄을 각각 0.15 g 및 0.3 g씩 넣고 교반하면서 일정시간 간격으로 시료를 채취하여 농도를 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보듯이 MB와 CV의 제거속도는 약 3~5 hr까지 매우 빠르게 일어났으며, 이후에는 서서히 감소하다가 20 hr 이후에는 거의 평형에 도달하였다. 이러한 결과는 흡착 초기에는 활성탄 표면에 이용 가능한 활성점이 풍부하기 때문에 급격한 농도 변화를 보이다가 흡착이 진행됨에 따라 활성점이 줄어들기 때문에 흡착속도가 서서히 느려지기 때문인 것으로 생각된다(Lee 등, 2012).

Fig. 3. The effect of contact time on the adsorption of MB and CV (activated carbon = 0.15 g(MB) and 0.3 g(CV), solution volume = 300 mL, agitation = 250 rpm, temperature = 24°C, pH = 6).

3.3. 흡착 속도 모델식

흡착속도를 검토하기 위하여 유사 1차 속도식, 유사 2차 속도식, 그리고 내부입자 확산 모델식을 사용하였다.

(a) 유사 1차 속도식

유사 1차 속도식은 다음과 같다(Ho와 Mckay, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

여기서 k_1 은 유사 1차 속도상수(1/min), q_t 는 시간 t 에서의 흡착량(mg/g), q_e 는 평형에서의 흡착량(mg/g)이다.

식 (2)를 적분하면 다음과 같이 된다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

(b) 유사 2차 속도식

유사 2차 속도식은 다음과 같다(Ho와 Mckay, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

여기서 k_2 는 유사 2차 속도상수(g/mg min)이다.

식 (4)를 적분하면 다음과 같이 된다.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

(c) 내부 입자 확산 모델식

Weber와 Morriss(1963)가 제안한 내부 입자 확산 모델식은 다음과 같다.

$$q_t = k_d t^{1/2} + c \quad (6)$$

여기서 k_d 는 입자내부 확산 속도상수(mg/g h^{0.5})이고, c 는 경계층의 두께를 나타낸다.

Fig. 3의 실험 자료를 식 (3), 식 (5) 그리고 식 (6)에 적용한 결과를 Fig. 4에 나타내었으며, 이로부터 구한 파라미터 값들을 Table 1에 나타내었다. 활성탄에 의한 MB와 CV의 흡착 자료를 유사 1차 속도식에 적용한 경우에는 결정계수(r^2) 값이 각각 0.839 및 0.960이었으며, 유사 2차 속도식에 적용한 경우는 각각 0.999 및 0.998이었다. 따라서 흡착공정은 유사 2차 속도식을 더 만족하는 것으로 나타났으며, El-Sayed(2011)도 야자껍질을 이용한 MB와 CV의 흡착 연구에서 유사 2차 속도식에 잘 맞았다고 하였다.

Fig. 4(c)는 식 (6)의 내부입자확산 모델식에 적용한 것으로, 자료들이 선형관계를 보이지 않을 뿐만 아니라 원점을 지나지 않는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 MB와 CV가 활성탄에 흡착되는 과정이 외부물질전달과 내부입자 확산으로 복합적인 메커니즘으로 일어난다는 것을 말해준다(Lee 등, 2012). 따라서 그림에서 흡착 초기 영역($t^{1/2} < 1.7$ 의 직선 영역)에서는 물질 전달이 일어나며, 이 후의 직선영역($t^{1/2} > 1.7$ 의 직선 영역)에서는 내부입자확산에 의한 흡착 공정이 일어난다는 것을 나타낸다. 식 (6)의 기울기로부터 구한 MB와 CV의 내부입자 확산속도상수는 각각 53.56 mg/g hr^{0.5} 및 52.17 mg/g hr^{0.5}이었다.

Fig. 4. (a) Pseudo-first-order, (b) pseudo-second-order kinetics, and (c) intraparticle diffusion for the adsorption of MB and CV.

Table 1. Comparison of kinetic parameters for the adsorption of MB and CV

Adsorbate	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order			Intraparticle diffusion	
	k_1 (l/min)	q_e (mg/g)	r^2	$k_2 \times 10^{-3}$ (g/mg·min)	q_e (mg/g)	r^2	k_d (mg/g h ^{0.5})	r^2
MB	0.227	131.6	0.839	7.63	405.2	0.999	53.56	0.786
CV	0.186	259.2	0.950	1.22	398.6	0.998	72.35	0.845

3.4. 흡착 등온식

등온 흡착실험 결과를 Langmuir 등온식, Freundlich 등온식, 그리고 Dubinin-Radushkevich(D-R) 등온식에 적용하여 검토하였다.

(a) Langmuir 흡착 등온식은 다음과 같다.

$$q_e = \frac{k_L q_m C_e}{1 + k_L C_e} \quad (7)$$

식 (7)을 직선식으로 나타내면 다음과 같이 된다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{k_L q_m} \quad (8)$$

여기서 q_m 은 최대 흡착량(mg/g), k_L 는 Langmuir 상수, C_e 는 평형 흡착농도(mg/L), q_e 는 평형 흡착량(mg/g)이다.

(b) Freundlich 흡착 등온식은 다음과 같다.

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

식 (9)를 직선식으로 나타내면 다음과 같이 된다.

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (10)$$

여기서 k_F 와 n 은 Freundlich 상수이다.

(c) Dubinin-Radushkevich(D-R) 흡착 등온식은 다음과 같다(Seki와 Yurdakoc, 2009).

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (11)$$

여기서 q_e 는 평형 흡착량(mg/g), q_m 은 최대 흡착량(mol/g), β 는 흡착 에너지상수(mol²/kJ²)이다.

그리고 ε 은 Polanyi potential이며 다음과 같이 계산된다.

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (12)$$

여기서 R 은 이상기체상수(kJ/mol K), T 는 절대온도(K)이다. 또한 E 는 평균 흡착 에너지(kJ/mol)로써 다음과 같이 계산된다.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (13)$$

Fig. 5는 평형흡착 실험으로부터 얻은 자료를 식 (8), 식 (10) 및 식 (11)에 적용한 결과를 나타낸 것이며, 이로부터 구한 파라미터 값들을 Table 2에 나타내었다. 그리고 Table 3은 MB와 CV의 흡착 연구를 수행한 타 연구자들의 결과를 비교하여 나타낸 것이다. Table 2에서 보듯이 MB와 CV의 흡착공정은 본 연구의 실험범위 내에서는 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식 둘 다에 잘 만족하였으며, Langmuir식으로부터 얻어진 MB와 CV의 최대 흡착량은 각각 416.7 mg/g 및 462.4 mg/g이었다. Table 3에 주어진 타 연구자들의 결과를 보면, Yang과 Qiu(2010)은 호두껍질을 활성화시켜 만든 활성탄을 흡착제로 사용한 경우에 최대 흡착량이 355.5 mg/g이고, Hameed(2007)의 연구에서 등나무톱밥을 활성화시켜 만든 활성탄의 경우에는 최대 흡착량이 294.1 mg/g이었다고 하였다. 또한 Senthikumaar 등(2006)은 코코넛 나무를 활성화시켜 흡착제로 사용한 경우에 CV의 최대 흡착량은 85.8 mg/g이었다고 하였다. 그리고 El-sayed(2011)은 야자껍질을 활성화시켜 만든 활성탄을 흡착제로 사용한 경우에 MB와 CV의 최대 흡착량은 각각 95.4 mg/g 및 78.9 mg/g, Basar(2006)은 폐살구를 활성화시켜 흡착제로 사용한 경우에 MB와 CV의 최대 흡착량은 각각 102.0 mg/g 및 57.8 mg/g이었다고 하였다. 본 연구에서 흡착제로 사용한 활성탄의 경우에 MB와 CV의

Fig. 5. The linearized (a) Langmuir, (b) Freundlich, and (c) D-R adsorption isotherms for the adsorption of MB and CV (activated carbon = 0.05 g(MB), 0.1 g(CV), solution volume = 100 mL, agitation = 250 rpm, temperature = 24°C, pH = 6).

최대 흡착량은 이들의 결과보다 더 높은 흡착량을 보였다.

D-R 등온식에서 얻은 평균 흡착 에너지값은 활성탄에 의한 MB와 CV의 흡착현상이 물리적인지 또는 화학적인지를 말해주며, 일반적으로 흡착 에너지값이 1~8 kJ/mol이면 물리흡착, 20~40 kJ/mol의 경우 화

학흡착으로 알려져 있다(Anirudhan와 Suchithra, 2010). Table 3에서 보듯이 MB의 흡착 에너지값은 33.52 kJ/mol, CV는 14.70 kJ/mol로 얻어졌다. 따라서 활성탄에 의한 MB와 CV의 흡착공정은 화학흡착의 영향이 더 큰 것으로 생각된다.

Table 2. Langmuir, Freundlich, and D-R isotherm constants for the adsorption of MB and CV

Adsorbate	Langmuir			Freundlich			D-R		
	$Q_{\max}$ (mg/g)	k_L (l/g)	r^2	n	k_F (mg/g)(l/mg) ^{1/n}	r^2	$\ln q_m$ (mol/g)	E (kJ/mol)	r^2
MB	416.7	1.40	0.999	310.8	15.62	0.925	-6.639	33.52	0.798
CV	462.4	0.10	0.992	116.3	3.71	0.992	-5.935	14.70	0.994

Table 3. Comparison of the maximum adsorption capacities of MB and CV with the other studies

Adsorbate	Adsorbent	$Q_{\max}$ (mg/g)	Reference
MB	Activated carbon (walnut shell)	355.5	Yang and Qiu (2010)
	Activated carbon (rattan sawdust)	294.1	Hameed et al. (2007)
	Activated carbon (waste apricot)	102.0	Basar (2006)
	Palm kernel fiber	95.4	El-Sayed (2011)
	Activated carbon (sunflower oil cake)	16.4	Karagöz et al. (2008)
	Activated carbon	416.7	This study
CV	Sulphuric acid activated carbon (male flowers coconut tree)	85.8	Senthilkumaar et al. (2006)
	Palm kernel fiber	78.9	El-Sayed (2011)
	Activated carbon (waste apricot)	57.8	Basar (2006)
	Phosphoric acid activated carbon (male flowers coconut tree)	60.4	Senthilkumaar et al. (2006)
	Sulphuric acid activated carbon (rice husk)	11.2	Mohanty et al. (2006)
	Zinc Chloride activated carbon (rice husk)	3.8	Mohanty et al. (2006)
	Activated carbon	462.4	This study

3.5. 열역학적 해석

일반적으로 열역학적 파라미터인 Gibbs 자유에너지(ΔG°), 엔탈피(ΔH°) 그리고 엔트로피(ΔS°)는 다음과 같은 관계를 갖는다(Lee 등, 2012).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K_L \quad (14)$$

여기서 K_L 은 Langmuir 식의 최대 흡착량(q_m)과 Langmuir 상수(k_L)의 곱($q_m k_L$)으로 표현된다. R은 이상기체 상수(J/mol·K), T는 절대 온도(K)이다.

평형상수 K_L 은 온도의 영향을 받으며, 다음과 같은 Van't Hoff 방정식으로 나타낼 수 있다.

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (15)$$

Fig. 6은 온도 변화에 따른 영향을 알아보기 위하여 초기 용액의 온도를 298.15 K, 313.15 K, 328.15 K로 달리하여 평형흡착 실험을 수행한 결과를 나타낸 것이며, Fig. 7은 식 (15)에 의거하여 $1/T$ 에 대해 $\ln K_L$ 를 도시한 것이다. 그림의 기울기와 y절편으로부터 구한 ΔH° 와 ΔS° 값과 식 (14)로부터 구한 ΔG° 값을 Table 4에 나타내었다. MB와 CV의 열역학적 파라미터 값

들을 살펴보면 ΔH° 가 각각 18.1과 28.8 kJ/mol로 양의 값을 가지므로 활성탄에 의한 MB와 CV의 흡착 공정이 흡열반응임을 나타내며, ΔG° 는 각각 -34.7~-31.5 kJ/mol과 -42.3~-38.5 kJ/mol로 음의 값을 갖는 것은 흡착공정이 자발적이라는 것을 말해준다. 또한 ΔS° 가 각각 105.7과 129.2 J/mol·K로 양의 값을 가지는 것을 보아 활성탄에 대한 두 염기성 염료들의 친화도가 좋은 것으로 사료된다(Senthilkumaar 등, 2006).

Fig. 7. Application of van't Hoff equation.

Fig. 6. Adsorption isotherm of (a) MB and (b) CV at different temperatures.

Table 4. Thermodynamic parameters for the removal of MB and CV by activated carbon

Adsorbate	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol · K)	ΔG° (kJ/mol)		
			298.15K	313.15K	328.15K
MB	18.1	105.7	-31.5	-33.1	-34.7
CV	28.8	129.2	-38.5	-40.4	-42.3

4. 결 론

상용되고 있는 목질계 활성탄을 흡착제로 사용하여 수중의 MB와 CV를 제거하는 회분식 흡착실험을 수행하였다. 활성탄에 의한 두 염료의 흡착은 약 3~5 hr내에서는 매우 빠르게 일어났으며, 20 hr 이후에는 평형에 도달하였고, 흡착 속도는 유사 2차 모델식에 잘 맞는 것으로 나타났다. 흡착과정은 초기에 외부물 질전달이 일어나며, 이 후에 내부입자확산에 의한 단계가 진행되는 것으로 나타났다. MB와 CV의 내부입자확산속도 상수값은 각각 $53.56 \text{ mg/g hr}^{0.5}$ 및 $52.17 \text{ mg/g hr}^{0.5}$ 로 구해졌다. MB와 CV의 최대 흡착량은 각각 416.7 mg/g 및 462.4 mg/g 이었으며, 타 연구에서 사용한 흡착제에 비해 높은 것으로 나타났다. 또한 MB와 CV의 흡착에서 ΔH° 는 각각 18.1 kJ/mol 및 28.8 kJ/mol 이고, ΔG° 는 각각 $-34.7 \sim -31.5 \text{ kJ/mol}$ 및 $-42.3 \sim -38.5 \text{ kJ/mol}$ 의 값을 가져 두 염료가 활성탄에 흡착하는 과정이 흡열반응이고, 자발적으로 일어나는 반응임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- Ahmad, R., 2009, Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP), *J. Hazard. Mater.*, 171, 767-773.
- Anirudhan, T. S., Suchithra, P. S., 2010, Heavy metals uptake from aqueous solutions and industrial wastewaters by humic acid-immobilized polymer/bentonite composite: Kinetics and equilibrium modeling, *Chem. Eng. J.*, 156, 146-156.
- Basar, C. A., 2006, Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot, *J. Hazard. Mater. B*, 135, 232 - 241.
- Carliell, C. M., Barclay, S. J., Buckley, C. A., 1996, Treatment of exhausted reactive dye bath effluent using anaerobic digestion: Laboratory and full scale trials, *Wat. Res.*, 22, 225-233.
- El-Sayed, G. O., 2011, Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber, *Desalination*, 272, 225-232.
- Farinella, N. V., Matos, G. D., Arruda, M. A. Z., 2007, Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments, *Bioresour. Technol.*, 98, 1940-1946.
- Gnanasambandam, R., Proctor, A., 2000, Determination of pectin degree of esterification by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy, *Food Chem.*, 68, 327-332.
- Hamdaoui, O., 2006, Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick, *J. Hazard. Mater. B*, 135, 264-273.
- Hameed, B. H., Ahmad, A. L., Latiff, K. N. A., 2007, Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust, *Dyes Pigm.*, 75, 143-149.
- Hao, O. J., Kim, H., Chiang, P.C., 2000, Decolorization of wastewater, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 30, 449-505.
- Ho, Y. S., McKay, G., 1999, Pseudo second order model for sorption processes, *Process Biochem.*, 34, 451-465.
- Karagoz, S., Tay, T., Ucar, S., Erdem, M., 2008, Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption, *Bioresour. Technol.*, 99, 6214-6222.
- Lee, M. G., Kam, S. K., Suh, K. H., 2012, Adsorption of non-degradable eosin Y by activated carbon, *J. Environ. Sci.*, 21, 623-631.
- Lee, S. W., Lee, M. G., Park, S. B., 2008, Comparison of surface characteristics and adsorption characteristics of activated carbons changed by acid and base modification, *J. Environ. Sci.*, 17, 565-571.
- Malik, P. K., Saha, S. K., 2003, Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst, *Sep. Purif. Technol.*, 31, 241-250.
- Mohanty, K., Naidu, J. T., Meikap, B. C., Biswas, M. N., 2006, Removal of crystal violet from wastewater by activated carbons prepared from rice husk, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 5165-5171.
- Perkins, W. S., 1980, Renovation of dyebath water by chlorination and ozonation Part 3, *J. Am. Assoc. Text. Chem. Colour.*, 12(10), 262-272.
- Seki, Y., Yurdakoc, K., 2009, Equilibrium, kinetics and thermodynamic aspects of promethazine hydrochloride sorption by iron rich smectite, *Colloids Surf. A*, 340, 143-148.
- Senthilkumaar, S., Kalaamani, P., Subburaam, C. V., 2006, Liquid phase adsorption of crystal violet onto

- activated carbons derived from male flowers of coconut tree, *J. Hazard. Mater.*, 136, 800-808.
- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., Hameed, B. H., 2008, Adsorption of basic dye on high surface area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *J. Hazard. Mater.*, 154, 337-346.
- Weber, W. J., Morris, J. C., 1963, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div. ASCE*, 89, 31-60.
- Yang, J., Qiu, K., 2010, Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal, *Chem. Eng. J.*, 165, 209-217.