

석탄계 입상활성탄을 이용한 수용액으로부터 염기성 염료의 제거

최한아¹, 박하늘², 문혜원¹, 김은빈¹, 장연우¹, 원성욱^{1,2,*}

¹경상대학교 해양환경공학과 해양산업연구소
53064 경남 통영시 천대국치길 38
²경상대학교 해양시스템공학과
53064 경남 통영시 천대국치길 38

(2016년 11월 1일 접수; 2017년 1월 19일 수정본 접수; 2017년 1월 20일 채택)

Removal of Basic Dye from Aqueous Solution using Coal-based Granular Activated Carbon

Han Ah Choi¹, Ha Neul Park², Hye Woon Moon¹, Eun Bin Kim¹, Yeon Woo Jang¹, and Sung Wook Won^{1,2,*}

¹Department of Marine Environmental Engineering and Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University
38 Cheondaegukchi-gil, Tongyeong, Gyeongnam 53064, Korea

²Department of Ocean System Engineering, Gyeongsang National University
38 Cheondaegukchi-gil, Tongyeong, Gyeongnam 53064, Korea

(Received for review November 1, 2016; Revision received January 19, 2017; Accepted January 20, 2017)

요 약

본 연구에서는 석탄계 입상활성탄을 이용하여 수용액으로부터 염기성 염료 Basic Blue 3 (BB3)의 흡착에 대해 조사하였다. 모든 실험은 회분공정에서 수행하였고, 활성탄의 투입량, 접촉시간, 초기농도 및 온도와 같은 흡착변수들에 대해 평가하였다. 활성탄의 투입량이 증가할수록 BB3 제거율도 증가하였으며, 활성탄 0.2 g 이상에서 초기농도 50 mg L⁻¹의 BB3가 100% 제거되었다. 또한, 흡착평형에 도달하는 시간은 염료의 초기농도에 의존적이었다. Langmuir 모델에 따르면, 석탄계 입상활성탄의 최대흡착량은 25, 35, 45 °C에서 66.45, 84.97, 87.19 mg g⁻¹으로 산출되었다. 그리고 Gibbs 자유에너지 변화량, 엔탈피 변화량, 엔트로피 변화량과 같은 열역학적 변수들에 대해 평가하였다.

주제어 : 활성탄, Basic Blue 3, 염기성염료, 흡착, 열역학적 변수

Abstract : This research studied the adsorption of basic dye, Basic Blue 3 (BB3) by using coal-based granular activated carbon (C-GAC) from aqueous solution. All experiments were performed in batch processes, and adsorption parameters such as C-GAC dosage, contact time, initial dye concentration and temperature were evaluated. The removal efficiency of BB3 was increased with increasing the C-GAC dosage and 100% of initial concentration, 50 mg L⁻¹ was removed above 0.2 g of C-GAC. Also, the time to reach equilibrium depended on the initial dye concentration. According to the Langmuir model, the maximum uptakes of C-GAC were calculated to be 66.45, 84.97 and 87.19 mg g⁻¹ at 25, 35 and 45 °C, respectively. In addition, thermodynamic parameters such as Gibbs free energy change, enthalpy change and entropy change were investigated.

Keywords : Activated carbon, Basic Blue 3, Basic dye, Adsorption, Thermodynamic parameter

1. 서 론

지난 수십 년 동안 염료는 섬유, 고무, 종이, 가죽, 플라스틱, 화장품, 인쇄 산업과 같은 다양한 분야에서 사용되어져

왔다[1]. 대표적인 염료로는 염기성염료, 산성염료, 반응성염료, 직접염료, 아조염료, 매염염료, 건염염료, 배트염료, 분산염료 및 유화염료를 들 수 있다. 제대로 제거되지 않은 염료 폐수가 자연계에 방류하게 되면 염료에 의한 색도와 염료 자

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sungukw@gmail.com; Tel: +82-55-772-9136; Fax: +82-55-772-9139

doi: 10.7464/ksct.2017.23.2.188 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690
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.

체의 독성으로 인하여 수중생태계에 악영향을 미치기 때문에 폐수 중의 염료제거는 환경적으로 큰 이슈가 되고 있다[2]. 하지만 대부분의 염료는 화학적으로 복잡한 방향족 분자 구조로 이루어진 난분해성 합성물질로 일반적인 폐수처리공정으로는 쉽게 분해 또는 제거할 수 없다[3]. 일반적으로 염색 폐수는 응집, 화학적 산화, 흡착, 막 분리, 호기성 및 혐기성 미생물에 의한 분해 등과 같은 물리, 화학 및 생물학적 공정으로 처리된다[4]. 앞서 언급한 다양한 기술 중에서 흡착은 오염물질 제거에 효과적이며, 수용액상에서 흡착제의 안정성이 높아 가장 유용한 처리기술 중 하나로 간주되어 왔다. 또한, 흡착기술은 기존 다른 방법들에 비해 오염물질의 제거가 용이하여 깨끗한 물을 얻기에 적합하고 경제적이다[5].

대표적 염기성 염료인 Basic Blue 3 (BB3)는 주로 머리카락, 종이, 옷감, 양모 등을 염색하는데 이용되고 있다[6,7]. 염기성 염료는 인간이나 동물에서 노출되어 눈에 화상을 입히거나 심지어는 눈에 영구적인 손상을 입히기도 하기 때문에 이들 염료의 처리가 필수적이다. Chan et al. [8]은 벌집모양의 다공성구조에 음이온성 작용기를 가지는 파인애플 식물줄기 (pineapple plant stem, PPS)를 양이온성 오염물질 흡착에 유리한 생체흡착소재로 사용하였다. 흡착평가는 PPS를 이용한 양이온성 염료 BB3와 음이온성 염료 Congo Red (CR)에 대하여 수행하였다. PPS의 흡착평가는 pH, 접촉시간, 교반속도, 초기염료농도 및 흡착제 투입량에 대해 배치실험 하에서 평가하였다. 그 결과, PPS는 BB3와 CR에 최대흡착량이 58.984, 11.966 mg g⁻¹으로 대부분의 야자계 물질에 견줄만한 흡착량을 나타내었고, 탈착연구는 CR과 BB3를 흡착하여 고갈된 PPS에 HCl을 이용하여 재생이 가능한 유망 생체흡착소재임을 확인하였다. Allen et al. [9]은 sphagnum moss peat을 흡착제로 이용하여 세 가지 염기성 염료(BB3, Basic Red 22, Basic Yellow 21)에 대한 흡착평가를 수행하였다. 등온흡착 실험결과는 Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Tempkin, Toth 모델식을 적용하여 분석하였고, 흡착평형에 도달하는 시간은 21일 이상 소요됨을 확인하였다. 또한, 등온흡착실험 최적화와 등온방정식으로부터 산출된 실험데이터의 적합성을 평가하기 위한 오차함수를 조사하였다. 결과적으로 세가지 염료를 통해 조사한 sphagnum moss peat의 흡착평가는 수용액상의 염기성 염료 제거에 효과적인 것으로 나타났다. 이 외에도 Eldien et al. [10]과 Saygılı et al. [11]은 각각 Methylene Blue에 대한 땅콩껍질(peanut shell), 토마토 가공 고형폐기물(tomato processing solid waste)의 흡착특성을 평가하였다. 그리고 Li et al. [12]와 Kim et al. [13]은 *Eupatorium adenophorum*과 코코

넛 껍질(coconut shell)로 Congo Red와 Basic Yellow 2 제거에 대한 흡착특성 평가 연구를 보고하였다. 이와 같이 염기성 염료의 제거에 대한 연구는 일부 자연계에 존재하는 바이오매스를 대상으로 주로 연구되었으며, 석탄계 입상활성탄(coal-based granular activated carbon, C-GAC)에 대한 염기성 염료의 흡착특성 평가연구는 미미한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 회분실험을 통해 상용소재인 C-GAC을 이용하여 염기성 염료인 BB3에 대한 흡착특성을 평가하기 위하여 활성탄 투입량, 접촉시간, 염료의 초기농도, 온도와 같은 주요인자들에 대해 실험을 실시하였다. 그리고 C-GAC와 염기성 염료간의 상관관계를 이해하기 위하여 다양한 모델식을 적용하여 흡착 공정의 특성들을 조사하였다. 이를 통해 본 연구는 흡착공정에 관한 기초자료를 확보하여 염기성 염료의 제거를 위한 석탄계 입상활성탄의 흡착연구에 이바지하고자 한다.

2. 실험방법

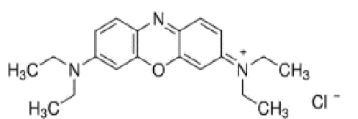
2.1. 실험재료

본 연구에서 사용된 활성탄은 (주)삼천리카보텍에서 공급된 C-GAC으로 주요 특성으로는 8 × 30 mesh(크기), 900 mg g⁻¹ 이상(요오드흡착력), 5% 이하(수분함량), 95% 이상(경도), 90% 이상(입도)을 가진다. C-GAC는 별도의 분쇄과정이나 전처리 없이 그대로 실험에 사용하였다. 모델 염기성 염료인 BB3는 씨그마알드리치코리아에서 구매하였고, BB3의 일반적인 특성은 Table 1에 정리하였다. 그 외 본 연구에서 사용된 시약은 분석용 등급을 사용하였다.

2.2. C-GAC 투입량의 영향

C-GAC 투입량에 따른 흡착량 변화를 관찰하기 위하여, 본 실험에서는 염료의 초기농도, 온도와 같은 실험조건들을 일정하게 유지한 상태에서 활성탄의 투입량만을 변화시켜 C-GAC에 흡착되는 염료의 양을 평가하였다. 실험은 여러 개의 50 mL falcon tube에 초기농도 50 mg L⁻¹의 염료 수용액 30 mL을 넣고 그 후에 C-GAC의 양을 0.01 ~ 0.30 g으로 달리하여 각 튜브에 첨가하였다. 그리고 흡착제와 흡착질간의 흡착평형이 충분히 도달될 수 있도록 혼합물은 25 °C에서 160 rpm으로 24시간 교반하였다. 흡착평형에 도달한 후, 염료의 잔류농도 분석용 샘플은 9,000 rpm에서 5분간 원심분리 시킨 후 상등액만을 취하여 준비하였고, 증류수로 적당히 희석하여 잔류 염료농도를 분석하였다.

Table 1. General characteristics of Basic Blue 3

Color index number	Empirical formula	Chemical structure	Molecular weight	Dye content (%)	λ _{max} (nm)
51004	C ₂₀ H ₂₆ ClN ₃ O		359.89	25	654

2.3. 접촉시간의 영향

BB3 염료 수용액에 대한 C-GAC의 접촉시간에 따른 흡착량 변화를 평가하기 위해 다음과 같은 실험을 진행하였다. 실험은 여러 개의 50 mL falcon tube에 25, 50, 100 mg L⁻¹의 BB3 염료수용액 30 mL와 C-GAC 0.2 g을 각 tube에 주입하였다. 그리고 각 tube들은 pH 조절 없이 25 °C, 160 rpm으로 교반 하였으며, 교반이 시작되는 시점을 $t = 0$ 으로 하였다. 일정한 시간 간격으로 염료의 잔류농도를 분석하여 접촉시간에 따른 C-GAC에 흡착되는 염료의 양을 측정하였다.

2.4. 등온흡착실험

BB3에 대한 C-GAC의 최대흡착량을 알아보기 위하여 다양한 온도조건 하에서 등온흡착실험을 수행하였다. 실험은 여러 개의 50 mL falcon tube에 C-GAC 0.2 g씩을 넣고, 초기 농도를 0~1000 mg L⁻¹로 달리한 염료 수용액 30 mL를 첨가하였다. 그리고 각 혼합물은 별도의 pH 조절 없이 25, 35, 45 °C의 조건에서 160 rpm으로 24시간 동안 교반하였다. 그 이후 과정은 C-GAC 투입량의 영향 실험과 동일한 방법으로 진행되었다.

2.5. 잔류 염료농도의 분석

수용액에 남아 있는 잔류 염료농도는 분광광도계(X-ma 3000, Human, Korea)를 이용하여 BB3 최대파장인 654 nm에서 분석하였다. 또한, C-GAC에 흡착된 염료량(q)은 다음과 같은 물질수지식을 이용하여 계산하였다.

$$q = \frac{V_i C_i - V_f C_f}{M} \quad (1)$$

위 식에서, C_i 와 C_f 는 염료 수용액의 초기농도와 최종농도 (mg L⁻¹)를 의미하고, V_i 와 V_f 는 염료 수용액의 초기부피와 최종부피(L)를 나타낸다. 그리고 M 은 실험에 사용된 흡착제 (C-GAC)의 양(g)을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. C-GAC 투입량의 영향

Figure 1은 C-GAC 투입량에 따른 BB3의 제거율 변화를 보여주고 있다. C-GAC의 투입량이 0.01~0.07 g으로 증가함에 따라 BB3의 제거율은 53.6%에서 96.2%으로 급격하게 증가하였다. 그리고 C-GAC 투입량이 0.1 g일 때는 BB3의 제거율이 99.6%으로 다소 증가를 하였으며, 0.2 g 이상에서는 염료의 제거율이 100%으로 일정해지는 것을 관찰할 수 있었다. 이처럼 C-GAC의 투입량은 BB3의 제거율과 밀접한 관계가 있음을 확인할 수 있었다. 일반적으로 흡착제 투입량의 증가는 흡착질이 흡착제 표면에 흡착될 수 있도록 더 많은 흡착 자리를 제공하는 것으로 알려져 있고, 본 연구와 유사한 실험결과들이 문헌에 종종 보고되고 있다[14]. 50 mg L⁻¹의 BB3를 100% 제거하기 위한 최적의 C-GAC 투입량은 0.2 g으로 후속 실험들은 이 값을 기본으로 수행하였다.

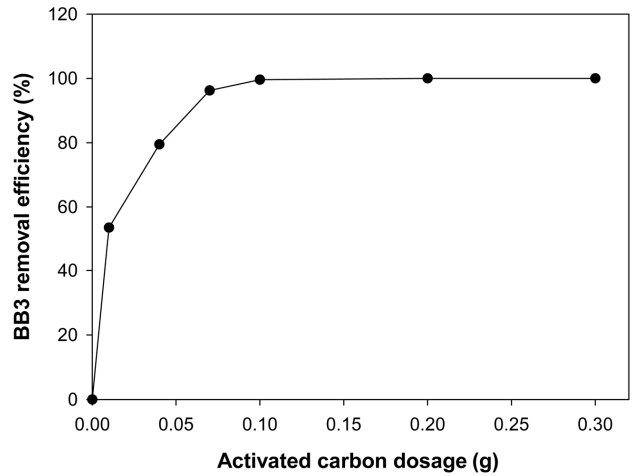


Figure 1. Effect of adsorbent dosage on the removal efficiency of BB3.

3.2. 흡착속도론

흡착속도는 C-GAC의 흡착성능을 평가하는데 있어 중요한 특성 중 하나로 흡착 메커니즘 규명과 흡착공정 설계 시에 필요한 중요정보들을 제공한다. 실험은 BB3 염료 25, 50, 100 mg L⁻¹의 농도에서 C-GAC이 흡착평형에 도달하는 시간을 평가하기 위해 수행하였다. Figure 2는 시간에 따른 C-GAC에 의한 BB3의 흡착정도를 보여주고 있다. Figure 2에서 보는 것처럼, 모든 BB3 농도에서 C-GAC에 의한 BB3 흡착량은 초기에는 급격하게 증가하다가 그 이후 서서히 증가하였고 마지막으로 천천히 흡착평형에 도달하는 모습을 보였다. 이러한 현상은 활성탄이 가지는 특징적인 구조에 의한 것으로 활성탄에 존재하는 크고 작은 기공들이 흡착 시 세 단계의 물질이동에 관여하는 것으로 사료된다[15]. 첫 단계인 막 확산의 경

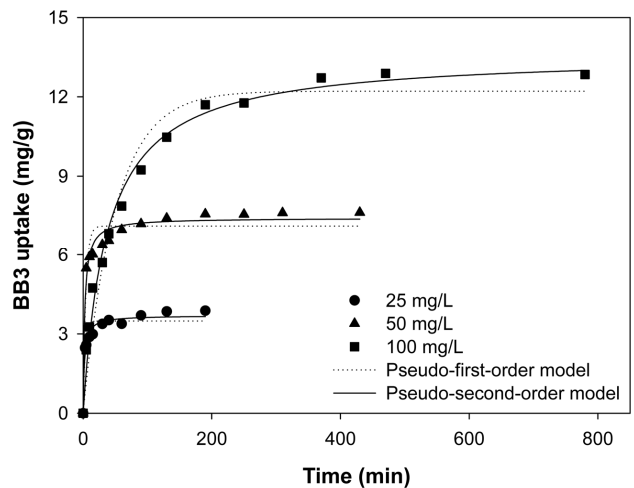


Figure 2. Adsorption kinetics of BB3 onto C-GAC at different initial dye concentrations. The kinetic experimental data were fitted by the pseudo-first-order (dotted lines) and pseudo-second-order (solid lines) kinetic models.

우에는 C-GAC과 BB3 염료 수용액의 혼합에 의해 BB3 염료 분자들이 C-GAC의 외부 표면으로 이동하는 단계로 신속하게 이루어진다. 뒤이어 두 번째 입자내 세공확산 단계로 염료 분자들이 C-GAC의 내부 공간인 macropore와 mesopore로의 이동이 발생한다. 마지막으로 표면확산 단계로 확산된 BB3 염료분자들이 micropore 내부표면으로 흡착하게 된다. 이러한 현상은 상대적으로 긴 접촉시간을 요구하며 C-GAC의 흡착평형에 도달하는 시간 역시 BB3 염료의 초기농도가 25, 50, 100 mg L⁻¹으로 증가함에 따라 60, 130, 370 min으로 증가하는 경향을 보였다. 그리고 BB3 흡착량은 3.88, 7.63, 12.84 mg g⁻¹으로 증가하였다. 이는 BB3의 초기농도가 증가할수록 C-GAC에 흡착할 수 있는 BB3 염료 분자가 증가하므로, 더 많은 양의 염료 분자가 C-GAC에 서서히 흡착하는 것으로 볼 수 있다.

속도상수에 관한 흡착 동력학을 이해하기 위해서 실험 데이터는 유사 1차 속도 모델식(pseudo-first-order kinetic model)과 유사 2차 속도 모델식(pseudo-second-order kinetic model)을 적용하여 묘사하였다. 각 모델식은 아래의 Equation (2), (3)과 같이 비선형방정식으로 나타낼 수 있다.

$$\text{Pseudo-first-order kinetic model: } q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (2)$$

$$\text{Pseudo-second-order kinetic model: } q_t = \frac{q_2^2 k_2 t}{1 + q_2 k_2 t} \quad (3)$$

여기서, q_1 과 q_2 은 평형상태에서의 흡착량(mg g⁻¹)을, q_t 는 시간 t 에서의 흡착량(mg g⁻¹)을 나타낸다. k_1 과 k_2 는 각각 유사 1차 속도상수(L min⁻¹)와 유사 2차 속도상수(g mg⁻¹ min⁻¹)을 의미한다. 그리고 h 는 초기 흡착속도(mg g⁻¹ min⁻¹)이고 $t \rightarrow 0$ 에서 다음의 방정식으로 정의된다.

$$h = k_2 q_2^2 \quad (4)$$

유사 1차, 2차 속도 모델식으로 부터 산출된 변수들의 값과 초기 흡착속도(h)값 그리고 결정계수(R^2)는 Table 2에 정리하였다. BB3 염료의 초기농도 25, 50, 100 mg L⁻¹에 대한 유사 2차 모델식의 R^2 은 각각 0.973, 0.979, 0.990으로 유사 1차 모델식의 R^2 값인 0.923, 0.935, 0.965보다 전체적으로 더 높게

나타났다. 각 농도에서 실험적으로 얻은 q_{exp} 값과 유사 1차, 유사 2차 속도 모델식에서 산출된 q_1, q_2 값의 평균 오차율을 비교하였다. 그 결과 유사 1차 속도 모델식으로 부터 산출된 q_1 값에 대한 평균오차율이 7.26으로 나타난 반면에, 유사 2차 속도 모델식으로 산출된 q_2 값의 평균오차율은 4.57으로 나타나 유사 1차 속도 모델식의 q_1 값이 유사 2차 속도 모델식의 q_2 보다 벗어남을 알 수 있었다. 따라서 C-GAC에 의한 BB3 흡착속도는 유사 1차 속도 모델식보다 유사 2차 속도 모델식을 적용하는 것이 바람직하였다. 유사 2차 속도상수 k_2 은 BB3 염료 농도가 25, 50, 100 mg L⁻¹에서 각각 0.132, 0.056, 0.002 g mg⁻¹ min⁻¹으로 BB3 염료 농도가 증가함에 따라 감소하였다. 초기흡착속도(h)의 경우, BB3 농도가 25 mg L⁻¹에서 50 mg L⁻¹로 증가시켰을 때 1.797, 3.083 mg g⁻¹ min⁻¹으로 증가하였다. 하지만 100 mg L⁻¹의 경우, 0.371 mg g⁻¹ min⁻¹으로 감소하여 초기흡착속도(h)가 25, 50 mg L⁻¹의 농도조건 보다 느림을 알 수 있었다.

3.3. 등온흡착곡선

등온흡착실험은 C-GAC에 의한 BB3 염료의 최대흡착량을 평가하기 위해 수행하였다. 실험은 25, 35, 45 °C의 세 가지 온도조건에서 평가하였고, 그 결과는 Figure 3에 나타났다. C-GAC에 의한 BB3 흡착은 흡착공정의 온도가 증가함에 따라 C-GAC의 흡착량이 증가하는 경향을 보였으며, 흡착량은 저농도에서 급격하게 증가하다가 고농도에서는 서서히 증가하는 L-형 등온곡선을 보였다. 이는 C-GAC에 흡착하는 BB3의 양이 점진적으로 포화에 이르렀음을 의미한다[16]. 등온흡착 실험결과는 Langmuir와 Freundlich 모델식을 적용하여 묘사하였다. 이들 모델식은 흡착제에 흡착하는 흡착질의 양과 수용액에 잔류하는 흡착질의 양의 상관관계에 대해서 실험적으로 측정하기 어려운 최대흡착량을 예측하는데 이용할 수 있다. Langmuir와 Freundlich 모델식은 아래와 같이 Equation (5)와 Equation (6)으로 각각 나타낼 수 있다.

$$\text{Langmuir model: } q_e = \frac{q_{max} b_L C_e}{1 + b_L C_e} \quad (5)$$

$$\text{Freundlich model: } q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

여기서, C_e 는 평형상태에서의 염료농도(mg L⁻¹)이고, q_e 는 평형상태에서 흡착제의 단위질량당 흡착된 흡착질의 양(mg g⁻¹)

Table 2. Adsorption kinetic parameters obtained from pseudo-first-order and pseudo-second-order models at different initial BB3 concentrations

Initial BB3 concentration (mg L ⁻¹)	Pseudo-first-order model					Pseudo-second-order model				
	q_{exp} (mg g ⁻¹)	q_1 (mg g ⁻¹)	k_1 (L min ⁻¹)	R^2	$\varepsilon\%$	q_2 (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	$\varepsilon\%$
25	3.88	3.49	0.307	0.923	10.05	3.69	0.132	1.797	0.973	4.90
50	7.63	7.11	0.234	0.935	6.81	7.42	0.056	3.083	0.979	2.75
100	12.84	12.21	0.020	0.965	4.91	13.62	0.002	0.371	0.990	6.07

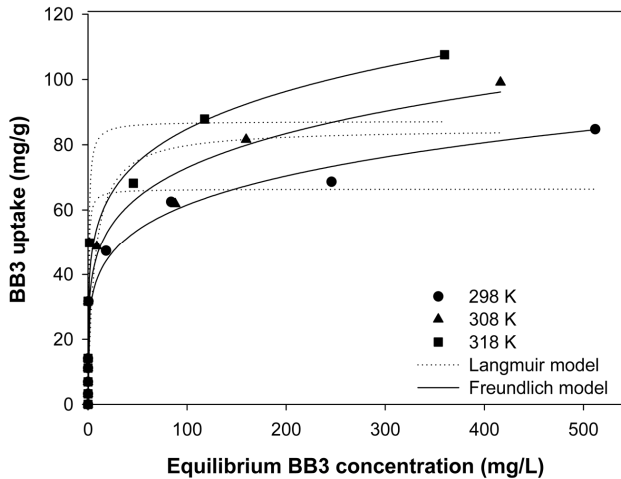


Figure 3. Adsorption isotherms of BB3 by C-GAC at different temperatures. The equilibrium data were described by the Langmuir (dotted lines) and Freundlich (solid lines) isotherm models.

Table 3. Isotherm constants of Langmuir and Freundlich models at different temperatures for BB3 adsorption onto C-GAC

Temperature (K)	Langmuir model			Freundlich model		
	q_{max} (mg g ⁻¹)	b_L (L mg ⁻¹)	R^2	K_F (L g ⁻¹)	$1/n$	R^2
298	66.45	2.27	0.916	25.04	0.20	0.971
308	84.97	0.15	0.845	29.90	0.19	0.976
318	87.19	1.43	0.875	36.31	0.18	0.970

을 나타내며, q_{max} 와 b_L 은 최대흡착량(mg g⁻¹)과 흡착제와 흡착질의 친화도(L mg⁻¹)를 의미하는 Langmuir 모델 상수이다. n 은 Freundlich 모델 지수이고, K_F 는 Freundlich 모델 상수(L g⁻¹)을 의미한다. Langmuir와 Freundlich 모델식의 각각의 변수들은 비선형 회귀분석을 통해 산출하였으며, 그 결과는 Table 3에 나타내었다.

Langmuir 모델식은 흡착제 표면이 균일하며, 흡착된 분자끼리 상호작용이 없고 단분자층에 의해 흡착이 일어난다고 가정하고 있다. 모든 실험조건에서 Langmuir 모델식의 R^2 값이 Freundlich 모델식의 R^2 값보다 낮게 나타났다. 그리고 Figure 3에서 보는 것처럼 Langmuir 모델은 평가된 모든 등온 흡착 실험결과와 크게 벗어나는 것을 확인하였다. 따라서 C-GAC의 표면은 균일하지 않으며, BB3 염료는 단분자층에 의한 흡착이 아닐 수 있다[17]. 반면, Freundlich 모델은 등온 흡착 실험결과에 상대적으로 높은 R^2 값을 가지며, 도식한 결과도 실제 실험결과에 잘 맞았기 때문에 C-GAC의 표면은 불균일하며, 다분자층에 의한 BB3 흡착이 이루어질 가능성이 높을 것으로 생각된다[18]. Langmuir 모델에 의해 산출된 최대 흡착량(q_{max})은 25, 35, 45 °C에서 각각 66.45, 84.97, 87.19 mg g⁻¹으로 온도가 높아짐에 따라 최대흡착량이 증가하는 현상을 보이고 있다. b_L 은 25, 35, 45 °C에서 각각 2.27, 0.15, 1.43

Table 4. Comparison of maximum adsorption capacity for BB3 by different adsorbents

Adsorbent	Temperature (°C)	Maximum adsorption capacity (mg g ⁻¹)	Ref.
Pineapple plant stem	25±2	58.98	[8]
Mineral waste	25	72.24	[21]
Activated sludge biomass	20	36.5	[22]
<i>Escherichia coli</i>	25	44.3	[23]
Durian peel	25±2	49.50	[24]
C-GAC	25	66.45	This work

L mg⁻¹으로 나타났으며, 25 °C 조건에서 초기 기울기가 가장 높게 나타났다. 하지만 최대흡착량과 초기 기울기 값을 모두 고려해 볼 때 비교적 높은 값을 가지는 45 °C의 온도조건에서 가장 우수한 흡착성능을 보였다.

Freundlich 모델식의 상수 $1/n$ 은 흡착강도를 나타내며 $0 < 1/n < 1$ 범위에서 효과적인 흡착조작이 가능하고, 우수한 흡착조작 범위는 0.1~0.5으로 알려져 있다. 또한, $1/n$ 이 0에 가까워질수록 흡착강도는 더 증가하고 1을 초과하면 협력적 흡착임을 나타낸다[19,20]. Freundlich 모델식을 적용한 결과에 따르면, $1/n$ 은 25, 35, 45 °C의 각 온도조건에서 0.20, 0.19, 0.18으로 산출되어, 온도가 증가함에 따라 흡착강도는 증가함을 알 수 있다. 또한, 모든 조건에서 $1/n$ 값이 0.1~0.5 이내의 값을 가지므로 흡착조작에 유리할 것으로 예상하였다. Freundlich 모델식의 상수 K_F 는 흡착제의 흡착능에 대한 척도이며, 그 값이 클수록 양호한 흡착능을 의미한다. 25, 35, 45 °C의 온도조건에서 K_F 는 각각 25.04, 29.90, 36.31 L g⁻¹으로 온도가 증가함에 따라 K_F 값 또한 증가하였다. 결과적으로 온도가 증가함에 따라 C-GAC의 BB3 최대흡착량은 증가하고, 흡착강도와 흡착능이 더 유리한 값을 가지므로 효과적인 염료 제거는 상대적으로 더 높은 온도에서 이루어지는 것으로 예상할 수 있다.

문헌에 보고된 BB3 흡착에 관한 다양한 흡착제들 간의 최대흡착량 비교는 Table 4에 나타내었다. 탄광에서 발생된 무기질폐기물(mineral waste)은 최대흡착량이 72.24 mg g⁻¹으로 C-GAC의 최대흡착량 보다 약 1.1배 높았다[21]. 이는 무기질 폐기물이 활성탄과 비슷하게 세공이 잘 발달되어 있고, 작은 미립자(105~125 μm)의 형태를 띠고 있어 상대적으로 큰 비표면적에 기인한 것으로 사료된다. 반면, C-GAC는 activated sludge biomass (36.5 mg g⁻¹) [22], *Escherichia coli* (44.3 mg g⁻¹) [23], pineapple plant stem (58.98 mg g⁻¹) [8], 그리고 durian peel (49.50 mg g⁻¹) [24]보다 높은 최대흡착량을 가짐을 확인하였다.

3.4. 열역학적 해석

열역학적 변수들은 흡착공정의 자발성 평가와 공정운전에 필요한 자료로 활용될 수 있는데 주로 Gibbs 자유에너지 변화량(ΔG), 엔탈피 변화량(ΔH) 및 엔트로피 변화량(ΔS)이

Table 5. Thermodynamic parameters for BB3 adsorption by C-GAC

Temperature (K)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J kmol ⁻¹)
298	-2.27	37.40	0.1325
308	-3.02		
318	-4.95		

있다. Gibbs 자유에너지 변화량은 다음의 같은 Equation (7)에 의해 계산하였다.

$$\Delta G = -RT \ln b_L \tag{7}$$

여기서, b_L 은 온도 T 에서의 Langmuir 상수이며, R 은 이상기체 상수(8.314 J/K mol), T 는 수용액의 온도(K)을 나타낸다. 흡착 공정에서 엔탈피 변화량과 엔트로피 변화량은 Van't Hoff식에 의해 각 온도에서 얻어진 흡착데이터를 통해 아래의 방정식으로부터 산출되었다.

$$\ln b_L = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \tag{8}$$

ΔS 와 ΔH 의 값은 $\ln b_L$ 대 $1/T$ 의 그래프에서 y절편과 기울기로부터 계산되었다(Figure 4). Equation (7)과 (8)로부터 산출된 ΔG , ΔH , ΔS 의 값들은 Table 5에 정리하였다. Gibbs 자유에너지 변화량은 흡착공정의 자발성과 관련이 있는데 이 값이 음의 값을 보이면 공정의 자발성을 갖게 되고 그 값이 클수록 자발성 또한 커지는 것으로 알려져 있다[25]. Table 5에서 보듯이, 온도가 25, 35, 45 °C로 증가할수록 C-GAC의 BB3 흡착에 대한 Gibbs 자유에너지 변화량은 -2.27, -3.02, -4.95 kJ mol⁻¹으로 음의 값이 증가하였다. 따라서 C-GAC에 의한 BB3 염료 흡착공정은 온도가 높을수록 반응의 자발성이 증가함을 알 수 있었다[26]. 일반적으로 물리적 흡착에 대

한 자유에너지 변화량은 -20 ~ 0 kJ mol⁻¹의 범위에서, 화학적 흡착일 경우에는 -400 ~ -80 kJ mol⁻¹의 범위 내에서 주어진다 [27]. 본 연구에서 산출된 자유에너지 변화량은 온도별로 각각 -2.27, -3.02, -4.95 kJ mol⁻¹로 계산되어, -20 ~ 0 kJ mol⁻¹의 범위 내에 들어가므로 C-GAC에 의한 BB3 흡착은 물리적 흡착공정으로 진행되었음을 확인할 수 있었다. 마찬가지로, 엔탈피 변화량의 크기를 통해 흡착공정이 물리적 흡착인지 화학적 흡착인지를 분류할 수 있다. 활성탄에 의한 수용액 속 유기분자 흡착 엔탈피는 일반적으로 8 ~ 65 kJ mol⁻¹ 이내로 나타난다. 그리고 84 kJ mol⁻¹ 이하의 결합강도를 가지는 것이 물리적 흡착결합이고, 화학적 흡착의 결합강도는 84 ~ 420 kJ mol⁻¹의 범위일 수 있다[28]. 본 연구에서 계산된 엔탈피 변화량은 37.40 kJ mol⁻¹으로 물리적 흡착 범위인 84 kJ mol⁻¹ 이하의 범위를 만족하므로, BB3 염료에 대한 활성탄 흡착은 물리적 흡착임을 재확인하였다. 또한, 엔탈피 변화량이 양의 값을 갖는 것으로 볼 때 C-GAC에 의한 BB3 염료의 흡착반응은 흡열반응임을 알 수 있었다. 마지막으로 흡착공정의 무질서도를 나타내는 엔트로피 변화량을 살펴보면, ΔS 는 0.1325 J kmol⁻¹으로 양의 값을 가지므로 흡착공정 내에서 C-GAC와 BB3 염료 간의 무질서도가 증가하였음을 유추할 수 있었다[28]. 결과적으로 ΔH , ΔS 값이 모두 양의 값을 나타내어 흡열반응임에도 불구하고 ΔG 값이 높은 온도에서 더 큰 음의 값을 가져 흡착반응이 자발적인 반응임을 설명할 수 있다[29].

4. 결론

본 연구에서는 C-GAC를 이용하여 염기성염료인 BB3에 대해 흡착평가를 수행하였으며, 이를 통해 염기성염료에 대한 C-GAC의 응용가능성 및 흡착특성을 평가하였다. 초기농도 50 mg L⁻¹의 BB3을 처리하는데 필요한 C-GAC의 양은 0.2 g이었다. 흡착속도론 실험을 통해 염료의 초기농도가 증가함에 따라 C-GAC의 흡착량은 증가하였고, 이에 따라 흡착평형에 도달하는 시간 역시 늘어났다. 그리고 흡착속도론 실험결과와는 유사 1차 모델보다 유사 2차 모델에 의해 잘 도식되었다. 등온흡착 실험결과를 Langmuir 모델과 Freundlich 모델에 각각 적용해본 결과, Freundlich 모델이 Langmuir 모델보다 실험결과를 더 잘 묘사하였다. 또한, 등온흡착 모델식으로 부터 산출된 변수들의 값들을 통해 C-GAC는 BB3 염료의 흡착에 효과적이었으며, 45 °C에서 87.19 mg g⁻¹의 높은 최대흡착량을 보였다. 게다가, ΔG , ΔH , ΔS 의 변화량은 C-GAC와 BB3 간의 흡착이 물리적 흡착, 흡열반응, 무질서도가 증가하는 열역학적 특징들을 가지고 있음을 보였다.

감사

이 논문은 2014년도 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(NRF-2014R1A1A-1002177)임을 명시합니다.

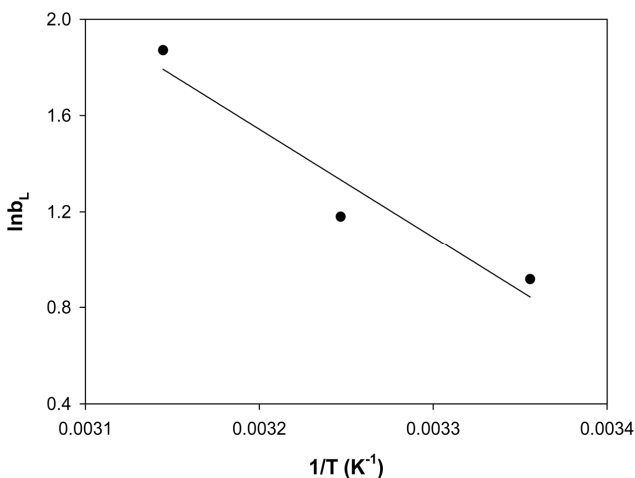


Figure 4. Van't Hoff plot for BB3 adsorption on C-GAC.

References

- Gholivand, M. B., Yamini, Y., Dayeni, M., and Seidi, S., "Removal of Methylene Blue and Neutral Red from Aqueous Solutions by Surfactant-Modified Magnetic Nanoparticles as Highly Efficient Adsorbent," *Environ. Prog. Sustain.*, **34**, 1683-1693 (2015).
- Hameed, B. H., Mahmoud, D. K., and Ahmad, A. L., "Sorption of Basic Dye from Aqueous Solution by Pomelo (*Citrus grandis*) Peel in A Batch System," *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **316**(1), 78-87 (2008).
- Gottlieb, A., Shaw, C., Smith, A., Wheatley, A., and Forsythe, S., "The Toxicity of Textile Reactive Azo Dyes after Hydrolysis and Decolourisation," *J. Biotechnol.*, **101**(1), 49-56 (2003).
- Aksu, Z., "Application of Biosorption for the Removal of Organic Pollutants: A Review," *Process Biochem.*, **40**(3), 997-1026 (2005).
- Ho, Y. S., and McKay, G., "Sorption of Dyes and Copper Ions onto Biosorbents," *Process Biochem.*, **38**(7), 1047-1061 (2003).
- Turabik, M., "Adsorption of Basic Dyes from Single and Binary Component Systems onto Bentonite: Simultaneous Analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by First Order Derivative Spectrophotometric Analysis Method," *J. Hazard. Mater.*, **158**(1), 52-64 (2008).
- Mahmoud, D. K., Salleh, M. A. M., Karim, W. A. W. A., Idris, A., and Abidin, Z. Z., "Batch Adsorption of Basic Dye Using Acid Treated Kenaf Fibre Char: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies," *Chem. Eng. J.*, **181-182**, 449-457 (2012).
- Chan, S. L., Tan, Y. P., Abdullah, A. H., and Ong, S. T., "Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies of a New Potential Biosorbent for the Removal of Basic Blue 3 and Congo Red Dyes: Pineapple (*Ananas comosus*) Plant Stem," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **61**, 306-315 (2016).
- Allen, S. J., McKay, G., and Porter, J. F., "Adsorption Isotherm Models for Basic Dye Adsorption by Peat in Single and Binary Component Systems," *J. Colloid Interface Sci.*, **280**(2), 332-333 (2004).
- Eldien, I. M., Al-Sarawy, A. A., El-Halwany, M. M., and El-Msaly, F. R., "Kinetics and Thermodynamics Evaluation of Activated Carbon Derived from Peanuts Shell as a Sorbent Material," *J. Chem. Eng. Process Technol.*, **7**, 267 (2016).
- Saygılı, H., and Güzel, F., "High Surface Area Mesoporous Activated Carbon from Tomato Processing Solid Waste by Zinc Chloride Activation: Process Optimization, Characterization and Dyes Adsorption," *J. Clean Prod.*, **113**, 995-1004 (2016).
- Li, C., Zhang, L., Xia, H., Peng, J., Zhang, S., Cheng, S., and Shu, J., "Kinetics and Isotherms Studies for Congo Red Adsorption on Mesoporous *Eupatorium adenophorum*-based Activated Carbon Via Microwave-Induced H₃PO₄ Activation," *J. Mol. Liq.*, **224**, 737-744 (2016).
- Kim, H. Y., Son, J. Y., Rhee, S. W., and Kim, D. S., "The Adsorption Feature of Dye Wastewater with Basic Yellow 2 and Acid Red 88 onto Granular Activated Carbon," *KSWST Jour. Wat. Treat.*, **33**(2), 13-26 (2015).
- Abussaud, B., Asmaly, H. A., Saleh, T. A., Gupta, V. K., and Atieh, M. A., "Sorption of Phenol from Waters on Activated Carbon Impregnated with Iron Oxide, Aluminum Oxide and Titanium Oxide," *J. Mol. Liq.*, **213**, 351-359 (2016).
- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., and Hameed, B. H., "Adsorption of Basic Dye Using Activated Carbon Prepared from Oil Palm Shell: Batch and Fixed Bed Studies," *Desalination*, **225**(1), 13-28 (2008).
- Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., and Krimissa, M., "Sorption Isotherms: A Review on Physical Bases, Modeling and Measurement," *Appl. Geochem.*, **22**(2), 249-275 (2007).
- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., and Hameed, B. H., "Adsorption of Basic Dye on High-Surface-Area Activated Carbon Prepared from Coconut Husk: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies," *J. Hazard. Mater.*, **154**(1), 337-346 (2008).
- Barka, N., Ouzaouit, K., Abdennouri, M., and El Makhfouk, M., "Dried Prickly Pear Cactus (*Opuntia ficus indica*) Cladodes as a Low-Cost and Eco-Friendly Biosorbent for Dyes Removal from Aqueous Solutions," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **44**(1), 52-60 (2013).
- Haghseresh, F., and Lu, G. Q., "Adsorption Characteristics of Phenolic Compounds onto Coal-Reject-Derived Adsorbents," *Energy Fuels*, **12**(6), 1100-1107 (1998).
- Fytianos, K., Voudrias, E., and Kokkalis, E., "Sorption-Desorption Behaviour of 2, 4-dichlorophenol by Marine Sediments," *Chemosphere*, **40**(1), 3-6 (2000).
- dos Santos, A., Viante, M. F., dos Anjos, P. P., Naidek, N., Moises, M. P., de Castro, E. G., Downs, A. J., and Almeida, C. A. P., "Removal of Astrazon Blue Dye from Aqueous Media by a Low-Cost Adsorbent from Coal Mining," *Desalin. Water Treat.*, **57**(56), 27213-27225 (2016).
- Chu, H. C., and Chen, K. M., "Reuse of Activated Sludge Biomass: I. Removal of Basic Dyes from Wastewater by Biomass," *Process Biochem.*, **37**(6), 595-600 (2002).
- Kim, S. Y., Jin, M. R., Chung, C. H., Yun, Y. S., Jahng, K. Y., and Yu, K. Y., "Biosorption of Cationic Basic Dye and Cadmium by the Novel Biosorbent *Bacillus catenulatus* JB-022 Strain," *J. Biosci. Bioeng.*, **119**(4), 433-439 (2015).
- Ong, S. T., Tan, S. Y., Khoo, E. C., Lee, S. L., and Ha, S. T., "Equilibrium Studies for Basic Blue 3 Adsorption onto Durian Peel (*Durio zibethinus Murray*)," *Desalin. Water Treat.*, **45**(1-3), 161-169 (2012).
- Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., El-Sheikh, A. H., and Walker, G. M., "Effect of Solution pH, Ionic Strength, and Temperature on Adsorption Behavior of Reactive Dyes on Activated Carbon," *Dyes Pigment.*, **77**(1), 16-23 (2008).

26. Jong, J. L., "Adsorption Thermodynamics, Kinetics and Isothermic Heat of Adsorption of Rhodamin-B onto Granular Activated Carbon," *Appl. Chem. Eng.*, **27**(2), 199-204 (2016).
27. Doğan, M., Alkan, M., Demirbaş, Ö., Özdemir, Y., and Özmetin, C., "Adsorption Kinetics of Maxilon Blue GRL onto Sepiolite from Aqueous Solutions," *Chem. Eng. J.*, **124**(1), 89-101 (2006).
28. Ghaedi, M., Hossainian, H., Montazerzohori, M., Shokrollahi, A., Shojai pour, F., Soylak, M., and Purkait, M. K., "A Novel Acorn Based Adsorbent for the Removal of Brilliant Green," *Desalination*, **281**, 226-233 (2011).
29. Ryoo, K. S., Hong, Y. P., and Ahn, C. J., "A Comparative Study on Adsorption Characteristics of PCBs in Transformer Oil Using Various Adsorbents," *J. Korean Chem. Soc.*, **56**(6), 692-699 (2012).