

제올라이트에 의한 Brilliant Green의 흡착에 대한 평형, 동역학 및 열역학 파라미터에 관한 연구

이종집[†]

공주대학교 화학공학부
31080 충청남도 천안시 서북구 천안대로 1223-24
(2017년 9월 18일 접수, 2017년 10월 30일 수정본 접수, 2017년 11월 7일 채택)

Study on Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic Parameters for Adsorption of Brilliant Green by Zeolite

Jong Jib Lee[†]

Division of chemical Engineering, Kongju National University,
1223-24, Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do, 31080, Korea
(Received 18 September 2017; Received in revised form 30 October 2017; accepted 7 November 2017)

요 약

제올라이트에 대한 수용액으로부터 brilliant green의 흡착 평형과 동역학 및 열역학 파라미터들을 다양한 초기농도 (10-30 mg/L), 접촉시간(1-24 h) 및 흡착온도(298-318 K)를 변수로 하여 회분식 실험을 통하여 연구하였다. 흡착평형 값들은 Langmuir, Freundlich 및 Dubinin-Radushkevich 식으로 해석하였다. 그 결과는 Langmuir 식과 Freundlich 식에 잘 맞았으며, 평가된 Langmuir 무차원 분리계수 값($R_L=0.041\sim0.057$)와 Freundlich 상수값($1/n=0.30\sim0.47$)은 제올라이트에 의한 brilliant green의 흡착이 효과적인 공정이 될 수 있음을 나타냈다. Dubinin-Radushkevich 식에 의해 평가된 흡착 에너지값(1.564~1.857 kJ/mol)은 물리흡착에 해당하였다. Brilliant green의 흡착 동력학은 유사이차반응속도식에 잘 맞았으며, 입자내 확산식에 잘 따랐다. 흡착 특성을 평가하기 위하여 주로 활성화에너지, Gibbs 자유에너지, 엔탈피 및 엔트로피와 같은 열역학 파라미터가 계산되었다. Gibbs 자유에너지(-10.3~-11.4 kJ/mol), 엔탈피(49.48 kJ/mol) 및 활성화에너지(27.05 kJ/mol)는 흡착이 자발적이고, 흡열 및 물리흡착 공정임을 나타냈다.

Abstract – Adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of a brilliant green from aqueous solutions at various initial dye concentration (10~30 mg/L), contact time (1~24 h) and temperature (298~318 K) on zeolite were studied in a batch mode operation. The equilibrium adsorption values were analyzed by Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich model. The results indicate that Langmuir and Freundlich model provides the best correlation of the experimental data. Base on the estimated values of Langmuir dimensionless separation factor ($R_L=0.041\sim0.057$) and Freundlich constant ($1/n=0.30\sim0.47$), this process could be employed as effective treatment method. calculated values of adsorption energy by Dubinin-Radushkevich model were 1.564~1.857 kJ/mol corresponding to physical adsorption. The adsorption kinetics of brilliant green were best described by the pseudo second-order rate model and followed by intra-particle diffusion model. Thermodynamic parameters such as activation energy, free energy, enthalpy and entropy were calculated to estimate nature of adsorption. negative Gibbs free energy (-10.3~-11.4 kJ/mol), positive enthalpy change (49.48 kJ/mol) and Arrhenius activation energy (27.05 kJ/mol) indicates that the adsorption is spontaneous, endothermic and physical adsorption process, respectively.

Key words: Brilliant green, Dye adsorption, Adsorption kinetic, Adsorption, Dye

[†]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

Brilliant green은 무취의 황록색 또는 녹색의 가루로 실크나 울, 면이나 가죽의 염색뿐만 아니라 생물학적 착색이나 수의학, 피부과학, 그리고 곰팡이나 균류, 장에 기생하는 기생충을 억제하기 위한 조류 먹이의 첨가제 등의 다양한 용도로 사용되고 있다[1]. 그러나 brilliant green은 쥐에 대한 경구치사량이 313mg/kg로 약간의 독성을 가지고 있으며[2], 설사와 구토, 메스꺼움 같은 증상을 일으키고, 숨이 가쁘거나 기침을 하는 등의 기도 이상을 일으킨다. 또한 피부와 접촉해서 충혈과 고통을 동반한 염증을 일으키기도 한다. 게다가 brilliant green은 열분해가 되었을 때 질소산화물이나 일산화탄소, 황산화물 같은 위험한 물질을 생성할 수도 있다[3].

흡착제를 사용하여 brilliant green을 흡착·제거한 선행 연구를 고찰해보면 Nandi 등[4]은 Kaolin의 입자크기분포와 BET, 그리고 X-ray를 사용한 분자구조에 대해 조사하고 brilliant green을 흡착하기 위한 최적의 pH와 온도에 대해 조사하였다. Ghaedi 등[5]은 arcon으로부터 제조한 활성탄의 특성을 조사하고 이것을 사용하여 brilliant green을 초기농도의 90%를 제거할 수 있으며, 유사이차반응속도식에 잘 맞으며, 흡착평형관계는 Langmuir식이 성립한다고 발표했다. Rehman 등[6]은 적진(red clay)로 brilliant green을 제거하는 연구를 통하여 흡착평형은 Redlich-Peterson, Freundlich, Hansley 식에 잘 맞았으며 최대흡착량은 125 mg/g이었고, 흡착동역학은 유사이차반응속도식으로 아주 잘 표현할 수 있다고 하였다. 최근의 연구로는 Salem 등[7]이 Polyaniline/silver nanocomposite을 사용하여 brilliant green을 흡착하였는데, pH 12가 가장 효율적인 흡착 영역이었으며, 흡착평형은 Langmuir와 Temkin 식에 잘 맞았고, 흡착공정은 유사이차반응속도식과 입자내 확산식에 잘 맞는다고 보고하였다. Nandi와 Patel[8]은 전기응집을 통해 brilliant green을 제거하는 연구를 통하여 초기 pH 4에서 30분 간의 조작으로 초기농도 100 mg/L의 99.5%를 제거할 수 있다고 하였다. Wang 등[9]은 brilliant green 폐수를 처리하기 위한 흡착제로 bentonite와 zeolite를 사용하여 비교한 결과, 흡착시간 30분에서 bentonite는 25 mg의 양으로 초기농도의 94%를 제거할 수 있었고, zeolite는 180 mg을 사용하여 초기농도의 92%를 제거할 수 있다고 발표하였다.

그러나 이와 같은 연구에도 불구하고 아직까지 우수한 흡착능력과 이온교환 특성을 가지고 있는 제올라이트를 흡착제로 사용하여 brilliant green을 흡착한 연구는 충분하지 못하며, 흡착공정에 대한 속도론적 해석과 열역학적 평가가 제대로 이루어지지 않았다. 따라서 본 연구에서는 제올라이트를 흡착제로 사용하여 brilliant green을 흡착제거하는 연구를 수행하여 흡착공정에 대한 기초자료를 얻고자 하였다. Brilliant green의 초기농도와 흡착온도 등이 흡착반응에 미치는 영향을 검토하여 흡착평형과 반응속도론적인 해석 및 열역학적 자료를 평가하여 염색폐수에 포함된 brilliant green이 제올라이트에 흡착되는 기구와 흡착공정에 대한 해석을 해보고자 하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

흡착제로 사용한 제올라이트는 ㈜제오빌더에서 제공한 4A-type Zeolite를 사용하였으며, 이의 물성치를 Table 1에 나타내었다. Brilliant green은 Samchun Chemical 사의 제품을 사용하여 1,000

Table 1. Physical properties of zeolite

Item	Dimension	Value
Moisture	wt.%	3.6
Loss on Ignition	wt.%	19.2
Ca ion exchange capacity	mg CaCO ₃ /g(abs. dry)	310
pH (1% slurry)	-	11.04
Loosed bulk density	g/ml	0.296
Median particle size	µm	3.2

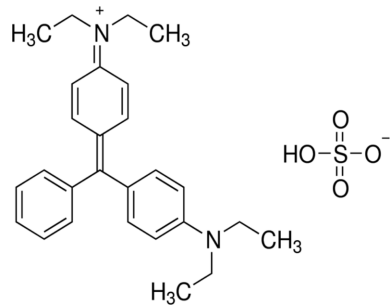


Fig. 1. Molecular structure of brilliant green.

Table 2. Properties of brilliant green

Item	Dimension	Value
Chemical formular	-	C ₂₇ H ₃₃ N ₂ ·HO ₄ S
Molar mass	g/mol	482.64
Solubily in water	g/L at 20 °C	100
Melting point	°C	210
LD ₅₀ (oral, rat)	g/kg	313

mg/L의 표준원액을 만들어 어두운 곳에 보관한 후 필요할 때마다 희석하여 사용하였다. Brilliant green의 구조식은 Fig. 1[10], 특성은 Table 2와 같다[11].

2-2. 흡착실험

농도별 흡착속도 실험은 298 K에서 100 mL 유리병에 초기농도 10~30 mg의 brilliant green 용액 50 mL를 첨가하고 제올라이트를 0.01 g 투입한 다음, 항온진탕기(Jeiotec, BS-21)에서 100 rpm의 속도로 흡착평형에 도달할 때까지 1시간 간격으로 흡광도를 측정하여 흡착률을 구하였다. 온도별 흡착속도실험은 298, 308, 318 K에서 초기농도 20 mg/L의 용액 50 mL에 제올라이트 0.01 g을 첨가하여 같은 방법으로 흡착시킨 후 매시간별로 흡착속도를 분석하였다. 등온흡착평형실험은 298, 313, 328 K에서 각각 초기농도 20 mg/L의 brilliant green에 제올라이트를 0.002~0.01g 범위에서 첨가하여 수행하였다. Brilliant green의 농도는 UV-Vis 흡수분광기(Shimadzu, UV-1800)를 이용하여 최대흡수파장 625 nm에서 흡광도를 측정하여 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 등온흡착평형 해석

3-1-1. Langmuir 식과 Freundlich 식의 비교

Langmuir 식과 Freundlich 식을 사용하여 흡착공정이 유효한 조작인지 아닌지 판별할 수 있다. 먼저 Langmuir는 흡착질이 흡착제

의 표면에 있는 한정된 수의 흡착부위에 단분자층을 형성하는 것에 의해 일어난다고 가정하여 다음과 같은 식을 제안하였다.

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

여기서 C_e 는 흡착질의 평형농도(mg/L), q_e 는 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g), Q_o 는 흡착용량, b 는 흡착속도와 관련된 Langmuir 상수이다.

Freundlich의 흡착등온식은 흡착제의 표면이 불균일한 표면에너지 지를 갖는다고 가정한 식이다.

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

여기서 C_e 는 흡착질의 평형농도(mg/L), q_e 는 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g), K_F 와 n 은 흡착공정이 얼마나 알맞은가를 나타내는 지표로 사용되는 Freundlich 상수로 K_F 는 흡착용량을 나타내며 분배계수로도 정의된다. 이 때 평형흡착량, q_e (mg/g)는 다음 식에 의해 구한다.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad (3)$$

여기서 C_o 와 C_e (mg/L)는 각각 흡착질의 초기농도와 평형농도를 나타낸다. V 는 용액의 부피(L)이고, W 는 흡착제의 건조질량(g)이다.

Fig. 2와 3은 각각 Langmuir 흡착등온선과 Freundlich 흡착등온선을 나타낸 것이며, 회귀계산에 의해 구한 두식의 상수값들을

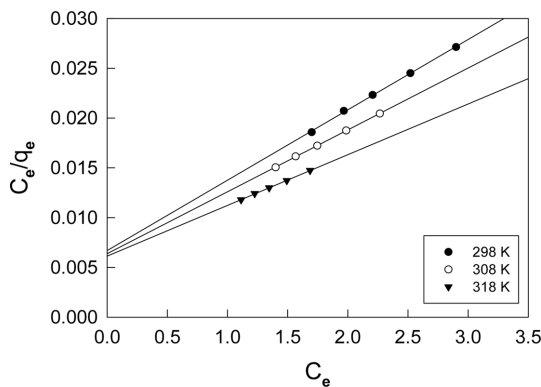


Fig. 2. Langmuir isotherms for brilliant green adsorption onto zeolite at different temperatures.

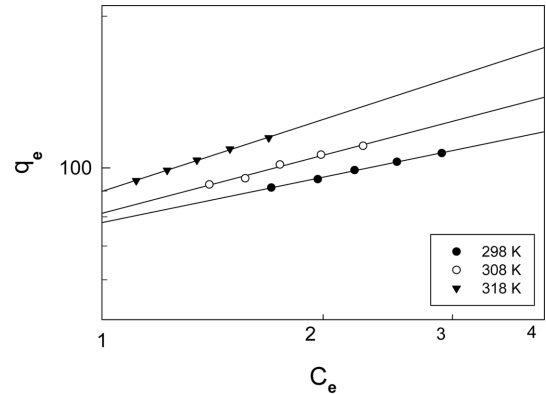


Fig. 3. Freundlich isotherms for brilliant green adsorption onto zeolite at different temperatures.

Table 3에 나타내었다. Brilliant green의 흡착평형관계를 규명하기 위해 두 식에 대한 적합성을 비교해 본 결과, Langmuir식에 대한 상관계수는 0.999이고 Freundlich식에 대한 상관계수는 0.997~0.998으로 제올라이트에 의한 brilliant green의 흡착반응은 두 식에 다 잘 맞는 것으로 나타났다. 따라서 제올라이트에 의한 brilliant green의 흡착은 흡착질이 흡착제의 균일한 표면뿐만 아니라 불균일한 표면에서도 흡착되는 것으로 생각할 수 있다[12].

다음으로 흡착조작의 유효성을 판단하여 보았다. 흡착평형이 Langmuir식에 잘 맞는 경우에는 (4)식과 같은 무차원 분리계수 R_L 을 이용해 등온선의 모양이 흡착에 적합(favourable)한지 부적합(unfavourable)한지 구분할 수 있는데, $R_L > 1$ 은 부적합, $R_L = 1$ 은 선형(linear) $R_L = 0$ 은 비가역(irreversible), $0 < R_L < 1$ 은 적합하다고 알려져 있다[13].

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

Table 3의 값을 이용하여 Langmuir식의 분리계수 R_L 을 계산 해 본 결과, 298, 308, 318 K에서 각각 0.041, 0.048, 0.057으로 조사 되었다. 따라서 본 연구에서 사용한 조건하에서 제올라이트에 의한 brilliant green의 흡착이 적합하다는 것을 확인할 수 있었다. 한편 Freundlich식에 잘 맞을 때는 $1/n$ 값에 의해 흡착조작의 유효성을 판단해 볼 수 있는데, Kitakawa[14]는 $1/n$ 값이 0.1~0.5일 때 효과적인 흡착처리가 가능하다고 하였다. Table 2에서 보듯 본 연구에서 조사된 $1/n$ 값은 0.30~0.47로 약간의 표면불균일성을 가지는 것과 함께 흡착공정이 효과적으로 처리가 가능한 수준임을 알 수 있다.

Table 3. Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich model parameters for adsorption of brilliant green on zeolite

Isotherms	Parameters	Temperature (K)		
		298	308	318
Langmuir	Q_o (mg/g)	142.9	166.7	200.0
	K_L (L/mg)	0.86	1.02	1.21
	R_L	0/041	0.048	0.057
	r^2	0.999	0.999	0.999
Freundlich	K_F (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	78.02	82.32	89.93
	$1/n$	0.30	0.36	0.47
	r^2	0.997	0.998	0.998
Dubinin-Radushkevich	E (kJ/mol)	1.564	1.640	1.857
	q_D (mg/g)	118.53	129.68	142.33
	r^2	0.992	0.971	0.998

Table 4. Langmuir and Freundlich model parameters for adsorption of brilliant green by various adsorbent in prious studies

Adsorbent	Langmuir		Freundlich		Ref.
	Q _o (mg/g)	K _L (L/mg)	K _F (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	1/n	
Kaolin	65.42	0.17	16.24	2.85	[4]
Arcon	1.74	-0.25	0.07	0.31	[5]
Neem leaf powder	0.554	1.05	2.36	2.04	[15]
Sakikent mud	1.18	0.55	2.52	0.53	[16]
Activated carbon	303.0	0.01	77.93	0.19	[17]
Saw dust	58.87	1.00	22.69	0.23	[18]

따라서 Freundlich식에 의한 해석에 의해서도 본 연구에서 사용한 조건하에서 제올라이트에 의한 brilliant green의 흡착 조작성이 적합하다는 것을 확인할 수 있었다.

본 연구에서 사용한 제올라이트에 대해 흡착제로서 기능을 알아보고자 선행연구를 통해 다양한 흡착제를 사용하여 brilliant green의 흡착을 수행했을 때 얻어진 Langmuir식과 Freundlich식의 상수 값들을 비교한 것이 Table 4이다. 가장 좋은 결과를 나타낸 activated carbon 다음으로 좋은 값을 나타냈으며, 다른 흡착제보다 월등히 큰 Q_o 값과 K_F 값을 나타냈기 때문에 흡착제 단위 질량당 brilliant green을 최대로 흡착할 수 있는 흡착용량이 훨씬 크며, 1/n 값 비교에서도 일부 흡착제가 흡착조작성에 부적합한 1 보다 큰 값을 나타냈으나 본 연구의 결과는 1/n<0.5로 zeolite에 의한 brilliant green의 흡착 조작성이 아주 효과적으로 처리될 수 있다는 것을 알 수 있었다[14].

3-1-2. Dubinin-Radushkevich 식의 해석

Dubinin-Radushkevich 식은 흡착공정의 흡착에너지를 평가하여 흡착공정이 물리흡착인지 화학흡착인지 판단하는데 사용된다. 세공을 채우는 흡착기구를 산정한 반경형식으로 불균일한 표면에 Gaussian 분포를 가지는 흡착기구를 나타내며 다분자층 흡착특성을 가진다[19].

$$\ln q_e = \ln q_D - (K_{DR} \epsilon^2) \tag{5}$$

$$\epsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \tag{6}$$

여기서 q_D는 이론포화용량(mg/g), K_{DR}은 흡착질 1 몰당 평균 흡착 자유에너지(mol²/J²), R은 기체상수(8.314/mol K), T는 절대온도(K)이다. 흡착에너지(kJ/mol)는 다음 식으로 계산할 수 있다.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \tag{7}$$

등온흡착실험 결과를 Dubinin-Radushkevich 식에 적용한 것은 Fig. 4와 같으며, Table 4를 통하여 식에 대한 특성을 알아보면 상관계수 (r²) 값이 0.971~0.998로 식에 대한 일치도가 비교적 양호하며, 온도 증가에 따라 q_D가 118.53<129.68<142.33 mg/g으로 증가하는 경향을 나타내고 있다. 흡착에너지 값은 E=1.564~1.857 kJ/mol을 나타냈는데, 이 값들은 E<8 kJ/mol 범위에 속하므로 물리흡착공정임을 알 수 있었다[19].

3-2. 흡착동력학적 해석

3-2-1. 반응속도론적 해석

제올라이트에 의한 brilliant green의 흡착반응을 속도론적으로

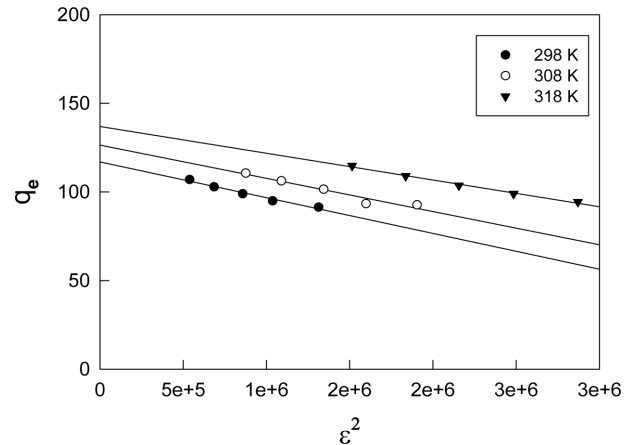


Fig. 4. Dubinin-Radushkevich isotherms for brilliant green adsorption onto zeolite at different temperatures.

살펴보기 위해 농도별흡착속도실험 결과를 다음과 같은 유사일차 반응식(pseudo first order kinetics model) (8)과 유사이차반응식(pseudo second order kinetics model) (9)에 적용하여 보았다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{8}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{9}$$

여기서 q_e와 q_t는 각각 평형상태와 t 시간에서 흡착된 brilliant green의 양(mg/g)이며, k₁은 유사일차흡착반응속도상수(h⁻¹), k₂는 유사이차흡착반응속도상수(g/mg h)이다. 흡착속도실험데이터를 위 식들에 적용하여 본 결과는 Fig. 5와 6 같이 직선으로 나타났다. 이들 그래

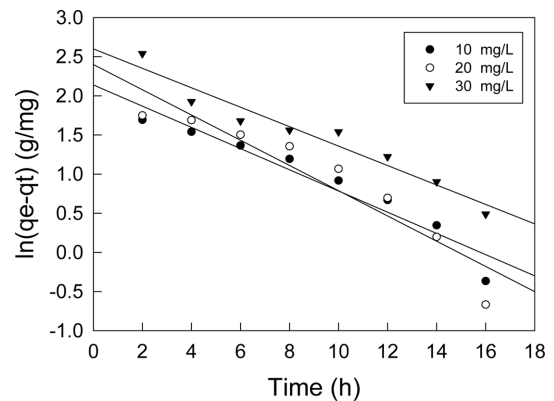


Fig. 5. Pseudo first order kinetic model plots for brilliant green adsorption onto zeolite at different initial concentrations (zeolite : 100 mg, 298 K).

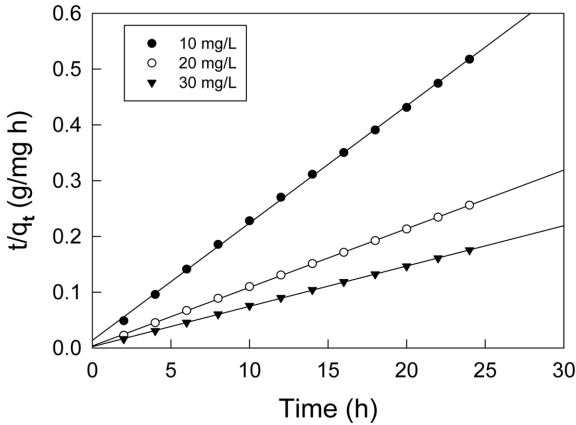


Fig. 6. Pseudo second order kinetic model plots for brilliant green adsorption onto zeolite at different initial concentrations (zeolite : 100 mg, 298 K).

프로부터 속도식의 파라미터 값들을 계산한 결과를 Table 5에 나타내었다.

Table 5에서 속도식에 대한 일치도를 나타내는 상관계수 값을 비교해 보면 유사이차흡착반응속도식의 상관계수가 0.999로 유사1차흡착반응식의 상관계수 0.888~0.916보다 크기 때문에 제올라이트에 대한 brilliant green의 흡착반응은 유사이차흡착반응속도식을 더 잘 따르는 것을 알 수 있다. 유사이차흡착반응속도식에 대한 일치도를 평형흡착량을 통해 알아보고자 다음과 같은 식에 의해 오차백분율을 구하여 비교해 보았다.

$$\text{Error percent} = \frac{q_{e,cal} - q_{e,exp}}{q_{e,exp}} \times 100 \quad (10)$$

Brilliant green의 초기농도가 10~30 mg/L일 때 계산한 평형흡착량과 실험값에 대한 오차율은 Table 5에서 알 수 있듯이 각각 유사일차반응속도식은 77.66~90.67%이었고, 유사이차반응속도식은 2.70~6.62%로 나타났다. 따라서 본 실험조건의 흡착동력학을 나타내는 데는 유사이차반응속도식이 유사일차반응속도식보다 더 적합하다 것을 알 수 있었다[20].

3-2-2. 입자내 확산식

흡착공정의 확산기구를 해석하여 흡착속도지배단계를 조사하기 위해 다음과 같은 입자내 확산 모델을 사용하였다[21].

$$q_t = k_m t^{1/2} + C \quad (11)$$

여기서 k_m 은 입자내 확산속도상수($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$)이며, C는 상수이다. Fig. 8을 보면 초기농도가 10, 20, 30 mg/L에서 모두 원점을 통과하지 않는 직선으로 나타났다. 통상적으로 원점을 통과하는 경우에는 입자내 확산이 속도조절단계로 알려져 있으며, 원점을 통과하지 않는 경우에는 어느 정도 경계층 조절이 있고, 입자내 확산만이 속도조절

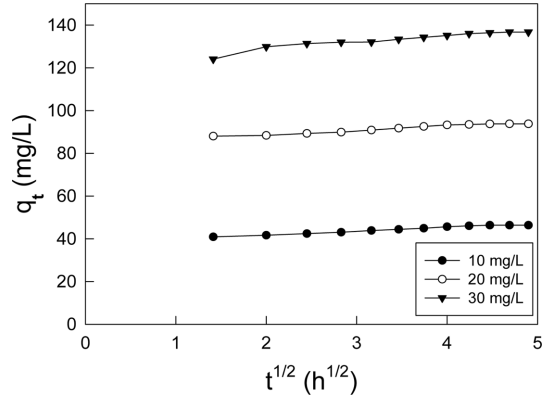


Fig. 7. Intraparticle diffusion model plots for brilliant green adsorption onto zeolite at different initial concentrations (zeolite : 100 mg, 298 K).

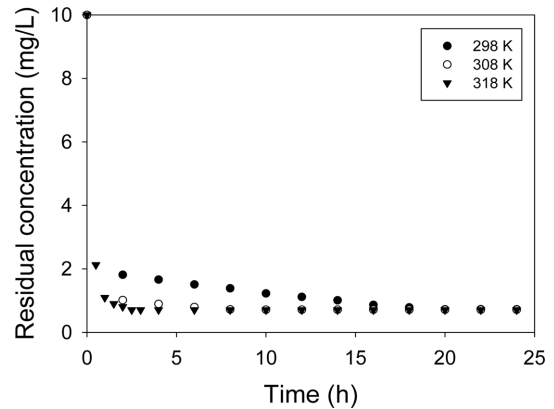


Fig. 8. Pseudo second order kinetics of brilliant green adsorption onto zeolite at different temperatures (zeolite : 100 mg, 298 K).

단계가 아니라 다른 동력학적 모델이 속도조절단계일 수도 있다는 것을 나타내며, 두 가지가 동시에 작용할 수도 있다고 하였다[22]. Fig. 7의 직선의 기울기로부터 파라미터를 구하여 Table 6에 나타냈다. 상관계수 값은 0.957~0.992로 유사이차반응속도식 보다 낮지만 입자내 확산식에 의하여 제올라이트를 사용한 brilliant green의 흡착이 잘 표현될 수 있다는 것을 알 수 있다. 본 실험에서 k_m 값은 brilliant green의 초기농도가 증가할수록 1.744<1.964<3.188로 커지는데 이것은 제올라이트의 세공도(porosity)가 크고 초기농도 증가할수록 brilliant green의 운동이 활발해졌기 때문으로 해석된다[19]. 한편 C

Table 6. Intraparticle diffusion parameters for brilliant green adsorption onto zeolite for different initial concentration at 298 K

Parameter	Initial concentration (mg/L)		
	10	20	30
k_m	1.744	1.964	3.188
C	38.34	84.81	122.20
r^2	0.992	0.982	0.957

Table 5. Pseudo first order and pseudo second order kinetic model parameters for different initial concentration of brilliant green 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)	error (%)	k_1 (h)	r^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	error (%)	k_2 (g/mg·h)	r^2
10	46.37	10.36	77.66	0.110	0.901	47.62	2.70	0.0339	0.999
20	93.79	11.02	88.25	0.125	0.888	100.00	6.62	0.0333	0.999
30	136.73	12.76	90.67	0.115	0.916	142.86	4.48	0.0245	0.999

Table 7. Pseudo second order kinetic model parameters of brilliant green on zeolite at different temperature

Temperature (K)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo second order kinetic model parameter			
		$q_{e,cal}$ (mg/g)	error (%)	k_2 (g/mg h)	r^2
298	46.37	45.5	1.87	0.07	0.999
308	47.34	47.6	0.55	0.22	0.999
318	48.55	50.0	2.99	0.40	0.999

값은 경계층의 두께와 관련이 있는데, 초기농도가 커질수록 38.34>84.81>122.20 순으로 커져서 경계층의 영향도 커지는 것을 알 수 있었다[23].

3-5. 열역학적 해석

흡착공정에 있어서 Gibbs 자유에너지변화(ΔG), 엔탈피변화(ΔH) 및 엔트로피 변화(ΔS)와 같은 열역학적 파라미터 값들은 흡착공정의 자발성을 평가하여 실제적인 공정운전에 필요한 중요한 지표로 사용될 수 있다. 온도별 흡착속도실험 결과로부터 시간에 따른 흡착량의 변화를 알아보면 Fig. 8과 같이 반응온도가 증가할수록 평형 흡착량은 증가하는 것으로 나타났으며, 이 결과를 유사이차흡착반응속도식에 적용하여 각 반응온도에서의 속도상수 및 평형흡착량을 계산한 결과는 Table 7에 나타낸 바와 같이 반응온도가 증가할수록 평형흡착량은 증가하지만 속도상수는 감소하는 것으로 나타났다.

염료흡착에서의 유사이차반응속도상수 k_2 는 다음과 같은 Arrhenius형 관계식에 의해 온도의 함수로 나타낼 수 있다.

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

여기서 E_a 는 흡착반응의 Arrhenius 활성화에너지(J/mol), A는 Arrhenius인자, R은 기체상수(8.314 J/mol K), T는 흡착조작 온도(K)이다. Fig. 9와 같이 $\ln k_2$ 와 $1/T$ 의 관계를 나타내면 직선의 기울기(E_a/R)로부터 얻은 brilliant green의 흡착반응의 활성화에너지는 27.05 kJ/mol인 것으로 조사되었다. 흡착에너지의 등급에 따라 물리

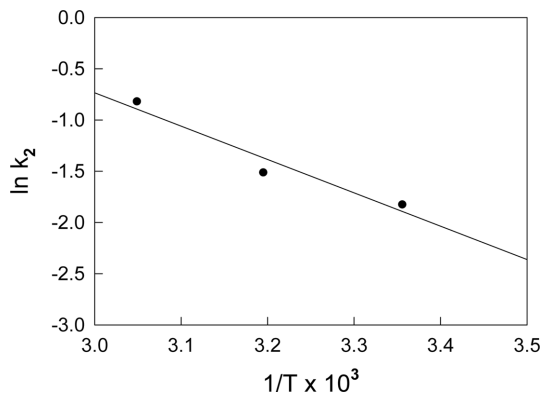


Fig. 9. Plot of $\ln k_2$ vs. $1/T$ for estimation of activation energy for brilliant green adsorption onto zeolite.

흡착과 화학흡착으로 나누는 것이 가능한데, Nollet 등[24]은 낮은 활성화 에너지(5~40 kJ/mol)은 물리흡착의 특성을 가지며 높은 활성화 에너지(40~800kJ/mol)은 화학흡착의 특성을 갖는다고 하였다. 본 연구에서 얻어진 활성화에너지를 보면 brilliant green의 흡착은 물리흡착의 특성을 갖는 것을 알 수 있다.

다른 열역학적 파라미터들인 Gibbs 자유에너지, 엔탈피 및 엔트로피는 다음 식들을 이용하여 구하였다. 그 결과를 Table 7에 나타냈다.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \tag{13}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \tag{14}$$

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

여기서 K_d 는 분배계수이다.

흡착반응의 표준엔탈피변화가 양의 값(49.48 kJ/mol)을 갖는 것으로 볼 때 제올라이트에 대한 brilliant green의 흡착반응은 흡열반응으로 진행되며 온도가 증가할수록 흡착효율도 커지는 것을 알 수 있다[25]. 또한 실험조건에서 표준엔탈피 변화가 일정하다고 가정 한 상태에서, 298, 313, 328 K에서의 Gibbs 자유에너지변화는 온도가 증가할수록 -10.3~-11.4 kJ/mol로 감소하는 결과를 나타냈다. 따라서 온도가 증가할수록 제올라이트에 대한 brilliant green의 흡착이 더욱 더 자발적으로 일어난다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 물리흡착의 자유에너지 변화는 -20~0 kJ/mol이고, 화학흡착에서의 Gibbs 자유에너지 변화는 -80~400 kJ/mol로 알려져 있다. 본 연구에서의 자유에너지 변화값으로부터 이 흡착반응이 물리흡착이라는 것을 알 수 있다[26]. 엔트로피 변화가 양의 값(698.04 J/mol K)을 갖는 것은 제올라이트에 의한 brilliant green의 흡착이 진행됨에 따라 brilliant green의 주변에 고정되어 있던 물분자들이 용액 중으로 방출됨으로 인해 전체 흡착시스템의 자유도가 증가하기 때문에 일어난 결과로 판단된다[27].

4. 결 론

본 연구에서는 제올라이트를 사용하여 brilliant green을 흡착하는데 필요한 흡착평형과 흡착동역학 및 열역학 파라미터에 대하여 조사하였다. 등온흡착평형관계는 Langmuir 식과 Freundlich 식에 모두 잘 맞았으며, Langmuir 식의 무차원 분리계수 값($R_L=0.041$)

Table 8. Thermodynamic parameters for adsorption of brilliant green on zeolite at different Temperature

Temperature (K)	E_a (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)
298			-10.3	
308	27.05	49.48	-10.9	698.04
318			-11.4	

~0.057) 과 Freundlich 식의 기울기 값($1/n=0.30\sim0.47$)으로 부터 제올라이트에 의한 흡착작용에 의해 brilliant green을 효과적으로 처리할 수 있다는 것을 알았다. Dubinin-Radushkevich 식에 의해 평가된 흡착 에너지값(1.564~1.857 kJ/mol)은 물리흡착에 해당하였다. 흡착공정에 대한 동력학적 해석을 통해 반응속도식의 적용결과는 유사이차반응속도식이 유사일차반응속도식보다 일치도가 높았으며, 계산된 평형흡착량은 실험값과 오차율 7% 이내로 잘 맞았다. 또한 입자내 확산식에 잘 맞았으며, 속도조절단계가 입자내 확산뿐만이 아닐 수도 있다는 것을 알았다. 유사이차반응속도상수로부터 평가된 활성화 에너지값은 27.05 kJ/mol로 물리흡착임을 알았다. Gibbs 자유에너지는 흡착온도가 298~318 K로 증가함에 따라 -10.3~-11.4 kJ/mol로 나타나서 흡착반응이 물리흡착공정이며, 온도가 올라갈수록 자발성이 더 높아진다는 것을 알 수 있었다. 엔탈피변화량이 양의 값(49.48 kJ/mol)을 나타내어 제올라이트에 대한 brilliant green의 흡착이 흡열반응임을 알 수 있었다.

References

- Mane, V. S., Mall, I. D. and Shrivastava, V. C., "Kinetic and Equilibrium Isotherm Studies for the Adsorptive Removal of Brilliant Green Dye from Aqueous Solution by Rice Husk Ash," *J. Environ. Manage.* **84**, 390-400(2007).
- LabChem Inc., "Brilliant Green Safety Data Sheet," (2017).
- Mittal, A., Kaur, D. and Mittal, J., "Applicability of Waste Materials—Bottom Ash and Deoiled Soya—as Adsorbents for the Removal and Recovery of a Hazardous Dye, Brilliant Green," *J. Colloid Interf. Sci.* **326**, 8-17(2008).
- Nandi, B., Goswami, K. A., Purkait, M. K., "Adsorption Characteristics of Brilliant Green Dye on Kaolin," *J. Hazard. Mater.* **161**, 387-395(2009).
- Ghaedi, M., Hossainian, H., Montazerzohori, M., Shokrollahi, A., Shojai pour, F., Soylak, M. and Purkait, M. K., "Novel Acorn based Adsorbent for the Removal of Brilliant Green," *Desalination*, **281**, 226-233(2011).
- Rehman, M. S. U., Munir, M., Ashfaq, M., Rashid, N., Nazar, M. F., Danish, M. and Han, J. I., "Adsorption of Brilliant Green Dye from Aqueous Solution onto Red Clay," *Chem. Eng. J.*, **228**, 54-62(2013).
- Salem, M. A., Elsharkawy, R. G., and Hablas, M. F., "Adsorption of Brilliant Green Dye by Polyaniline/Silver Nanocomposite: Kinetic, Equilibrium, and Thermodynamic Studies," *Eur. Polym. J.*, **75**, 577-590(2016).
- Barun, K. Nandi, Sunil Patel, "Effects of Operational Parameters on the Removal of Brilliant Green Dye from Aqueous Solutions by Electrocoagulation," *Arabian J. Chem.*, **10**(2), 2961-2968(2017).
- Wang, L., Liu, W., Wang, X., Chen, Y., Liu, S. and Wang, A., "Research on Adsorption Properties of Basic Brilliant Green Dye Wastewater by Bentonite and Zeolite," *IEEE, RSETE*, 2011, DOI: 10.1109/RSETE.2011.5965288
- Windholz, M., "Merck Index," Merck & Co. Inc., New Jersey, (1983).
- LabChem, "Brilliant Green Safety Data Sheet," (2017).
- Lee, J. J., "Adsorption Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Parameter Studies of acid green 27 Using Activated Carbon," *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**(4), 514-519(2017).
- Mahmoudi, K., Hosni, K., Hamdi, N. and Srasra, E., "Kinetics and Equilibrium Studies on Removal of Methylene Blue and Methyl Orange by Adsorption onto Activated Carbon prepared from Date Pits-A Comparative Study," *Korean J. Chem. Eng.*, **32**(2), 274-283(2015).
- Kitakawa, B. H., "Acitvated Carbon Water Treatment Technology and Management," 63, Donghwa Technology, Seoul (2003).
- Bhattacharyya, K. G. and Sarma, A., "Adsorption Characteristics of the Dye, Brilliant Green, on Neem Leaf Powder," *Dyes and Pigments*, **57**, 211-222(2003).
- Kismir, Y. and Aroguz, A. Z., "Adsorption Characteristics of the Hazardous Dye Brilliant Green on Saklıkent Mud," *Chem. Eng. J.*, **172**, 199-206(2011).
- Nuithitikul, K., Srikhun, S. and Hirunpraditkoon, "Kinetics and Equilibrium Adsorption of Basic Green 4 Dye on Activated Carbon derived from Durian Peel: Effects of Pyrolysis and Post-treatment Conditions," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **41**, 591-598(2010).
- Mane, V. S. and Babu, P. V. V., "Studies on the Adsorption of Brilliant Green Dye from Aqueous Solution onto Low-Cost NaOH treated Saw Dust," *Desalination*, **273**, 321-329(2011).
- Nethaji, S., Sivasamy, A., Thennarasu, G. and Saravanan, S., "Adsorption of Malachite Green Dye onto Activated Carbon derived from Borassus Aethiopicum Flower Biomass," *J. Hazard. Mater.*, **181**, 271-280(2010).
- Monika, J., Garg, V. and Kadirvelu, K., "Chromium (VI) Removal from Aqueous Solution, Using Sunflower Stem Waste," *J. Hazard. Mater.*, **162**, 365-372(2009).
- Lee, J. J., "Adsorption Kinetic, Thermodynamic Parameter and Isotheric Heat for Adsorption of Crystal Violet by Activated Carbon," *Appl. Chem. Eng.*, **28**(2), 206-213(2017).
- GreÇel, Ö., Özcan, A., Özcan, A. S. and GreÇel, H. F., "Preparation of Activated Carbon from a Renewable Bio-plant of Euphorbia Rigidia by H₂SO₄ Activation and Its Desorption Behavior in Aqueous Solutions," *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 4843-4852(2007).
- Önal, Y., BaŞar, C. A., Eren, D., Önalzdemir, Ç. S. and Depci, T., "Adsorption Kinetics of Malachite Green onto Activated Carbon prepared from Tunçbilek Lignite," *J. Hazard. Mater.* **B128**, 150-157(2006).
- Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P. V., Meeren, P. and Verstraete, W., "Removal of PCBs from Wastewater Using Fly Ash," *Chemosphere*, **53**, 655(2003).
- Gemea, A. H., Mansour, I. A., El-Sharkawy, R. G., Zaki, A. B., "Kinetics and Mechanism of the Heterogeneous Catalyzed Oxidative Degradation of Indigo Carmine," *J. Mol. Catal. Chem.* **193**(1-2), 109-120(2003).
- Mital, A., "Adsorption Kinetics of Removal of a Toxic Dye, Malachite Green, from Wastewater by Using Hen Feathers," *J. Hazard. Mater.* **B133**, 196-201(2006).
- Peng, X. HU, X. Fu, D. and Lam, F. L. Y., "Adsorption Removal of Acid Black 1 from Aqueous Solution Using Ordered Mesoporous Carbon," *Appl. Surf. Sci.*, **294**, 71-80(2014).