

입상 활성탄에 대한 트리사이클라졸의 흡착동력학 및 열역학적 연구 Adsorption Kinetic and Thermodynamic Studies of Tricyclazole on Granular Activated Carbon

이종집 · 조정호[†] · 김흥태*
Jong-Jib Lee · Jungho Cho[†] · HT Kim*

국립 공주대학교 화학공학부 · *클라리맥스 코리아
Division of Chemical Engineering, Kongju National University · *Clarimex Korea Company

(2011년 7월 18일 접수, 2011년 9월 28일 채택)

Abstract : The adsorption characteristics of tricyclazole by granular activated carbon were experimentally investigated in the batch adsorption. Kinetic studies of adsorption of tricyclazole were carried out at 298, 308 and 318 K, using aqueous solutions with 250, 500 and 1,000 mg/L initial concentration of tricyclazole. It was established that the adsorption equilibrium of tricyclazole on granular activated carbon was successfully fitted by Freundlich isotherm equation at 298 K. The pseudo first order and pseudo second order models were used to evaluate the kinetic data and the pseudo second order kinetic model was the best with good correlation. Values of the rate constant (k_2) have been calculated as 0.1076, 0.0531, and 0.0309 g/mg h at 250, 500 and 1,000 mg/L initial concentration of tricyclazole, respectively. Thermodynamic parameter such as activation energy, standard enthalpy, standard entropy and standard free energy were evaluated. The positive value for enthalpy, -66.43 kJ/mol indicated that adsorption interaction of tricyclazole on activated carbon was an exothermic process. The estimated values for standard free energy were -5.08~8.10 kJ/mol over activated carbon at 200 mg/L, indicated toward a exothermic process.

Key Words : Tricyclazole, Adsorption, Activated Carbon, Adsorption Kinetics, Adsorption Equilibrium

요약 : 입상활성탄에 의한 트리사이클라졸의 흡착특성을 회분식 실험을 통해 조사하였다. 트리사이클라졸에 대한 흡착동력학적 연구는 298, 308, 318 K에서 초기농도 250, 500, 1,000 mg/L의 수용액을 가지고 수행하였다. 입상활성탄에 의한 트리사이클라졸의 흡착평형관계는 298 K에서 Freundlich 등온식이 잘 적용되었다. 유사일차반응속도식과 유사이차반응속도식을 사용하여 동력학 실험값을 평가한 결과, 유사이차반응속도식이 더 잘 맞았으며, 속도상수(k_2) 값은 초기농도 250, 500, 1,000 mg/L에 대해 각각 0.1076, 0.0531 및 0.0309 g/mg h로 조사되었다. 이 값을 이용하여 활성화에너지, 표준엔탈피, 표준엔트로피 및 표준자유에너지를 평가하였다. 또한 표준자유에너지값은 초기농도 500 mg/L에서 -4.25~8.15 J/mol로 조사되어 흡착공정이 자발적인 공정을 알 수 있었다. 조사된 표준엔탈피변화량은 -66.43 J/mol을 나타내어 활성탄에 대한 트리사이클라졸의 흡착이 발열반응으로 일어난다는 것을 알 수 있었다.

주제어 : 트리사이클라졸, 흡착, 활성탄, 흡착 동력학, 흡착평형

1. 서론

농경활동에 쓰이는 각종 농약에는 살충제, 살균제, 제초제, 착색제, 방부제, 향생제, 낙과방지제, 생장조절제, 훈증제 등 그 종류가 400여 종에 달한다. 농약은 폭발적인 인구 증가와 더불어 농산물 수요가 늘어나면서 생산증대를 목적으로 활발히 사용되기 시작했다. 농약을 지속적으로 사용하게 되면 농산물을 거쳐 인체에 축적이 되므로 질병에 대한 저항력을 떨어뜨린다. 토양도 오염되어 병충해에 대한 저항력이 줄어들기 때문에, 더욱 독성이 강한 농약을 사용하게 된다.

최근 농약의 다량살포로 인한 환경오염문제가 심각해져서 환경보전법으로 농작물종의 농약잔류 기준을 설정하여 농약의 과다사용을 규제하게 되었다.

농약을 함유한 폐수의 처리방법 중 흡착법은 농약의 형태와 농도에 따라 선택성이 높은 흡착제를 사용하여 제거

효율을 높이는 방법으로 흡착제는 흡착능이 우수하고 흡착속도가 충분히 빠르면서 용이하게 재생이 되어 회수사용이 가능해야 하는데 다양한 세공구조를 가진 활성탄이 농약폐수의 처리에 효과적이라고 보고되고 있다.¹⁾

그동안 인체에 유해한 농약성분을 효과적으로 제거하기 위한 연구가 다수 진행되었는데, Jusoh 등²⁾은 말라치온에 대한 흡착실험을 통해 입상활성탄의 BET 표면적, 세공용적, 외부입자경 등이 흡착에 미치는 영향을 조사하고, 흡착등온선과 흡착평형관계 및 흡착용량 등을 평가하여 활성탄이 효과적인 흡착제가 될 수 있다고 하였다. Ayranci 등³⁾은 활성탄포를 사용하여 Ametryn, Aldicarb, Dinoseb, Diuron 등과 같은 4종의 살충제(pesticide)에 대한 흡착 실험을 통해 흡착평형관계는 Langmuir식과 Freundlich식에 모두 잘 맞으며, 유사 1차 반응식과 유사2차반응식에 의한 반응속도상수를 구하였다. Lu 등⁴⁾은 17종의 유기염소계 살충제를 키토산 구슬(chitosan bead)로서 효과적으로 제거할 수 있다고 보

[†] Corresponding author E-mail: jhcho@kongju.ac.kr Tel: 041-521-9366 Fax: 041-555-3353

고한 바 있다. Lafi 등⁵⁾은 생물학적 공정에 O₃/UV oxidation system을 적용하면 Deltametrin의 100% 제거가 가능하다고 하였다. Gullon 등⁶⁾은 입상활성탄과 활성탄소섬유를 사용하여 Atrazine에 대한 회분식 및 고정층 흡착실험을 통해 활성탄소섬유가 입상활성탄보다 흡착력이 7배 더 좋다고 발표하였다. Kiso 등⁷⁾은 NF 막분리를 통해 Fenobucarb (BMPC)와 같은 11종의 non-phenylic pesticide에 대한 제거실험 결과 용질의 침투성은 막의 흡착성과 용질의 분자폭 등 두 가지 인자에 의해 평가할 수 있으며, 아주 빠른 속도로 92.4% 이상 제거할 수 있다고 보고하였다. 그러나 아직까지 활성탄을 이용한 농약제거 결과를 보고한 논문은 많지 않은 편이다.

트리사이클라졸(Tricyclazole)은 주로 도열병 방제에 사용되는 침투성 농약으로 방제효과가 크고 약효의 지속성이 높아서, 1979년 국내에서 처음 사용된 이래로 현재에는 유효 성분량으로 연간 200만톤 이상이 사용되고 있다. 그러나 경구치사량(LD₅₀)이 250 mg/kg인 유해물질로서 대상작물 또는 환경에 잔류되는 양이 많아 그에 따른 안전성이 문제가 되고 있다.⁸⁾

이런 상황에도 불구하고 트리사이클라졸의 흡착제거에 관한 연구논문은 거의 없으며, 반응속도론적이나 열역학적으로 고찰한 자료는 더더욱 찾아보기 힘든 실정이다.⁹⁾ 본 연구에서는 입상 활성탄을 흡착제로 사용하여 트리사이클라졸에 대한 등온흡착 및 흡착속도 실험을 통해 얻은 회분식 흡착평형자료로 부터 초기농도와 흡착온도 등이 흡착반응에 미치는 영향을 검토하고, 흡착평형과 반응속도론적인 해석과 함께 열역학적 자료를 평가하여 수용액에 포함된 트리사이클라졸이 활성탄에 흡착되는 공정을 동력학적 및 열역학적으로 고찰해 보고자 하였다.

2. 실험

2.1. 활성탄 및 트리사이클라졸

흡착제 사용된 활성탄은 역청탄을 원료로 하여 수증기활성화법으로 제조한 8×30 mesh(평균입경 1.638 mm, 비표면적 1,735 m²/g) 크기의 입상활성탄(Clarimax사 제품)이다. 실험에 사용하기 전에 순수수 수회 세척한 후 건조기에서 105±1℃에서 12시간 건조하여 사용하였다. 트리사이클라졸은 5-methyl-1,2,4 triazolo-3,4b-benzothiazole로서 분자식이 C₉H₇N₃S (M.W.=189.24, m.p.=187℃)로 표현되는 연노랑색의 분말이다. 본 실험에서는 동양화학의 제품을 사용하였다. 용액 중에서의 트리사이클라졸 농도는 Ion chromatography (Dionex Co. 2002i system)로 고유파장 290 nm에서 흡광광도법으로 정량분석하였다.

2.2. 등온흡착평형실험

초기농도 1,000 mg/L의 트리사이클라졸 용액 50 mL에 침지된 활성탄을 0.05~0.1 g 범위에서 서로 다르게 첨가한 후

항온진탕기에서 298 K에서 100 rpm의 속도로 12시간 진탕하여 흡착평형에 도달했을 때 용액을 여과, 분리하여 여액 중에 남아있는 트리사이클라졸의 농도를 측정하고, 그 결과를 각각 Langmuir식과 Freundlich식에 적용하여 흡착등온선을 구하여 고찰하였다.

2.3. 흡착평형속도실험

초기농도 250, 500, 1,000 mg/L의 트리사이클라졸용액 50 mL에 활성탄 0.1 g을 넣고, 298 K에서 왕복식 항온진탕기에서 진탕속도를 100 rpm으로 하여 흡착시키면서, 용액내의 농도를 시간별로 분석하여 흡착평형이 이루어질 때까지 평가한 결과를 흡착동력학적으로 고찰하였다.

2.4. 온도별 흡착평형실험

초기농도 500 mg/L의 트리사이클라졸용액용액 50 mL에 침지된 활성탄을 0.1 g 첨가한 후, 흡착온도를 각각 298, 308, 318 K로 다르게 해준 것을 왕복식 항온진탕기에서 100 rpm의 속도로 12시간 진탕하여 흡착평형에 도달했을 때 용액을 여과, 분리해서 여액 중에 남아있는 트리사이클라졸의 농도를 측정하였다. 이 결과로부터 열역학적 파라미터들을 구해 흡착공정을 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착평형 해석

트리사이클라졸의 초기농도를 100 mg/L의 용액 50 mL에 시료활성탄 0.05~0.1 g을 넣고, 등온흡착실험을 수행하여, 각각의 평형농도를 분석한 결과로부터 흡착등온선을 구하였다. 평형흡착량, q_e (mg/g)는 다음 식에 의해 구해진다.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad (1)$$

여기서 C_o와 C_e (mg/L)는 각각 흡착질의 초기농도와 평형농도를 나타낸다. V는 용액의 부피(L)이고, W는 흡착제의 건조질량(g)이다. 본 연구에서는 트리사이클라졸의 흡착반응기구를 규명하기 위해 흡착평형값을 각각 다음과 같은 Langmuir식과 Freundlich식에 적용하여 보았다.

먼저 Langmuir는 흡착질이 흡착제의 표면에 있는 한정된 수의 흡착부위에 단분자층을 형성하는 것에 의해 일어난다고 가정하여 다음과 같은 식을 제안하였다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_o b} + \frac{1}{Q_o} C_e \quad (2)$$

여기서 C_e는 흡착질의 평형농도(mg/L), q_e는 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g), Q_o와 b는 흡착용량과 흡착속도와 관련된 Langmuir 상수이다.

Langmuir형 흡착공정에서는 다음 식으로 정의되는 무차원 분리계수 R_L 에 의해 등온선의 모양이 흡착에 적합(favourable)한지 부적합(unfavourable)한지 구분할 수가 있는데, $0 < R_L < 1$ 이면 적합하며, $R_L > 1$ 이 되면 부적합하다고 알려져 있다.¹⁰⁾

$$R_L = \frac{1}{(1 + b C_0)} \quad (3)$$

한편 Freundlich의 흡착등온식은 흡착제의 표면이 불균일한 표면에너지를 갖는다고 가정한 식으로 다음과 같은 직선식이 잘 알려져 있다.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

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. $1/n$ 의 기울기 값은 0~1의 값을 가지며, 흡착강도 또는 표면

불균일성을 나타내는데 불균일성이 높을수록 0에 가까워진다고 보고되어 있으며,¹¹⁾ Fukukawa¹²⁾는 $1/n$ 값이 0.1~0.5일 때 효과적인 흡착처리가 가능하다고 하였다.

Fig. 1과 Fig. 2는 각각 Langmuir 흡착등온선과 Freundlich 흡착등온선을 나타낸 것이며, 회귀계산에 의해 구한 두식의 상수 값들을 Table 1에 나타냈다.

두 식에 대한 적합성을 상관계수를 통해 비교해 본 결과, Langmuir (0.940~0.951) < Freundlich (0.997~0.998)로 활성탄에 의한 트리사이클라졸의 흡착반응은 Langmuir식 보다 Freundlich식에 더 잘 맞는 것으로 나타났다. 따라서 활성탄에 의한 트리사이클라졸의 흡착은 흡착질이 단일층을 형성하여 흡착되는 것이 아니라 불균일한 표면층을 형성하는 것으로 생각할 수 있다. Freundlich식에 대한 분석에 의해 $K_F = 55.61 \sim 82.07$ (mg/g) (L/mg)^{1/n}, $1/n = 0.234 \sim 0.273$ 가 얻어졌는데, 조사된 $1/n$ 값에 의해 활성탄에 의한 트리사이클라졸의 흡착공정이 효과적으로 처리할 수 있는 수준임을 알 수 있다. 또한 이것은 Table 1의 b 값을 사용하여 계산한 Langmuir식의 분리계수 R_L 의 계산값이 0.457, 0.478, 0.438로 조사되어 $0 < R_L < 1$ 의 범위에 있으므로 흡착공정이 적합한 수준임을 다시한번 확인할 수 있었다.

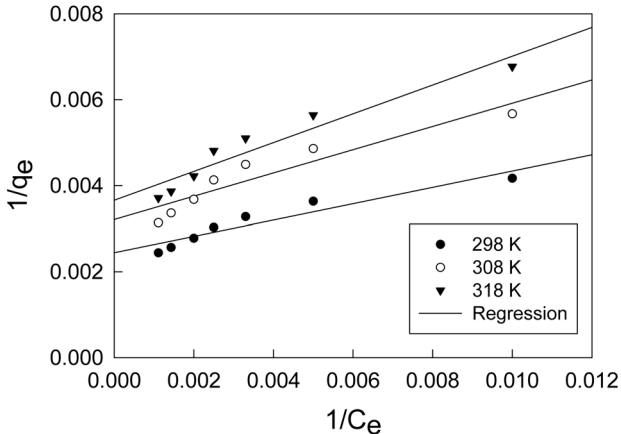


Fig. 1. Langmuir isotherms of tricyclazole on activated carbon at different temperature.

Table 1. Langmuir and Freundlich Isotherm Model Parameters and Correlation Coefficients for Adsorption of Tricyclazole on Activated Carbon

Isotherm	Adsorption temperature (K)	Parameters						
		Q_0 (mg/g)	b (L/mg)	r^2				
Langmuir	298	410.45	$1,278 \times 10^{-2}$	0.951				
	308	311.5	$1,186 \times 10^{-2}$	0.940				
	318	273.35	$1,090 \times 10^{-2}$	0.960				
Freundlich		K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	$1/n$	r^2				
					298	82.07	0.234	0.998
					308	70.86	0.248	0.998
					318	55.61	0.273	0.997

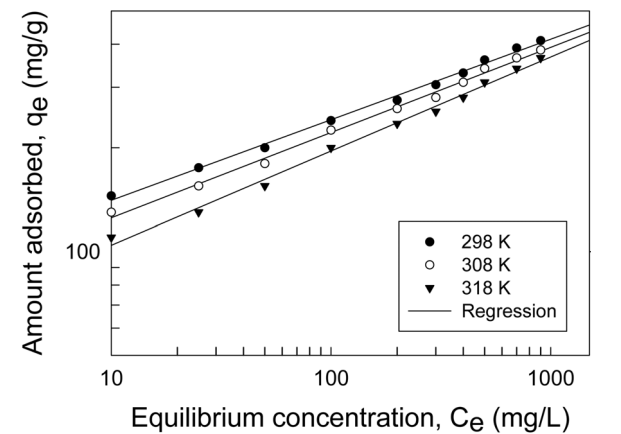


Fig. 2. Freundlich isotherms of tricyclazole on activated carbon at different temperature.

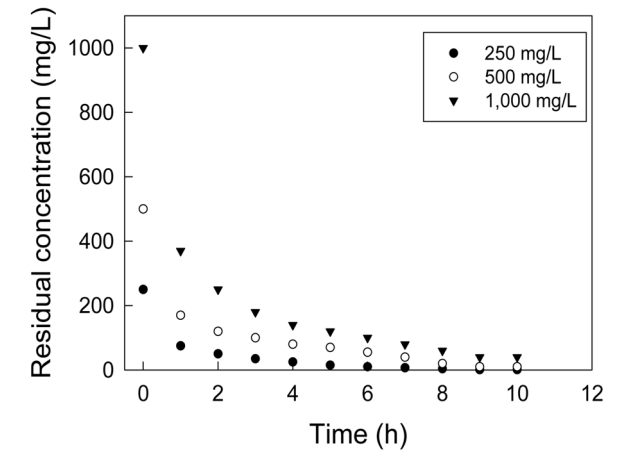


Fig. 3. Adsorption kinetic curves of tricyclazole at different initial concentration.

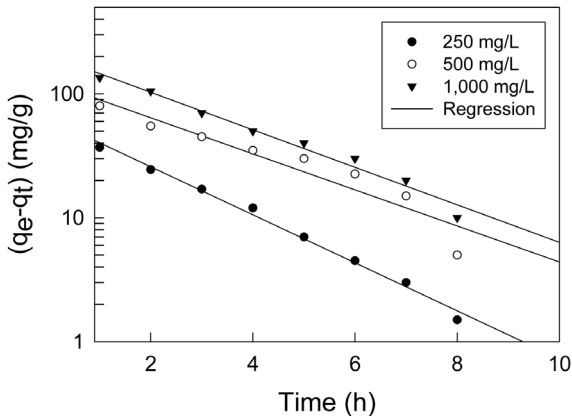


Fig. 4. Pseudo first order kinetics of tricyclazole onto activated carbon at different initial concentration.

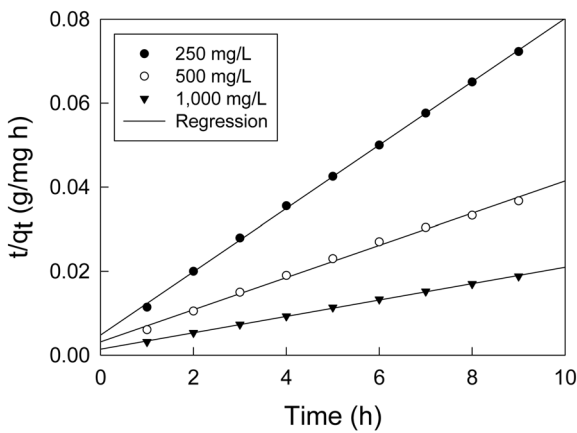


Fig. 5. Pseudo second order kinetics of tricyclazole onto activated carbon at different initial concentration.

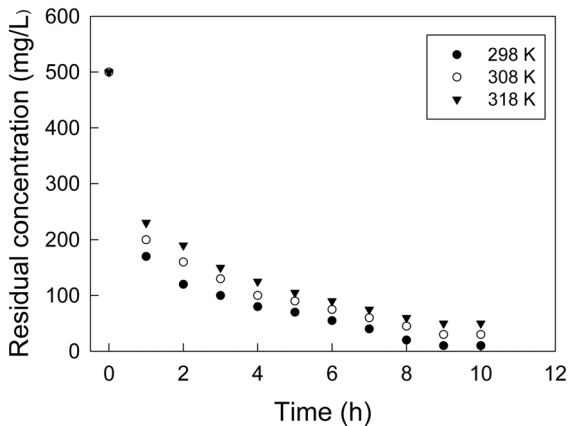


Fig. 6. Adsorption kinetic curves of tricyclazole at different temperature.

3.2. 흡착반응속도론적 해석

트리사이클라졸의 초기농도를 변화시켰을 때의 흡착량 변화를 알아내기 위해 트리사이클라졸의 초기농도를 250, 500, 1,000 mg/L로 하고 활성탄을 0.1 g 투입한 다음 100 rpm의 속도로 흡착평형에 도달할 때까지 교반하면서 일정시간대 별로 잔존농도를 분석한 결과 Fig. 3과 같은 결과를 얻었다. 입상활성탄에 대한 트리사이클라졸의 흡착속도는 약 1시간 정도면 초기농도의 60~70%가 흡착되지만 흡착이 진행될수록 트리사이클라졸의 흡착으로 인한 세공경의 축소 등으로 인해 이후의 흡착속도는 느려져서 최종 흡착평형에 도달하는데 걸리는 시간은 약 10시간으로 관찰되었다.

활성탄에 대한 트리사이클라졸의 흡착반응을 속도론적으로 살펴보기 위해 식 (5), (6)과 같은 유사일차반응식(pseudo first order kinetics model)과 유사이차반응식(pseudo second order kinetics model)을 적용하여 보았다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

여기서 q_e 와 q_t 는 각각 평형상태와 t시간에서 흡착된 트리사이클라졸의 양(mg/g)이며, k_1 은 유사일차흡착반응속도상수(h^{-1}), k_2 는 유사이차흡착반응속도상수(g/mg h)이다. 흡착속도실험데이터를 위식들에 적용하여 본 결과를 Fig. 4와 5에 나타냈으며, 이들 그래프로부터 속도식의 파라미터 값들을 계산한 결과를 Table 2에 나타냈다.

Table 2에서 알 수 있듯이 속도식에 대한 일치도를 나타내는 상관계수 값을 비교해 보면 유사이차흡착반응속도식의 상관계수가 0.9978~0.9996으로 유사일차흡착반응속도식의 상관계수 0.9482~0.9962 보다 크기 때문에 활성탄에 대한 트리사이클라졸의 흡착반응은 유사이차흡착반응속도식을 더 잘 따르는 것을 알 수 있다. 유사이차흡착반응속도식의 속도상수(k_2)값은 초기농도가 증가할수록 감소하는 것으로 나타났다. 유사이차흡착반응속도식에 의해 구한 평형흡착량($q_{e,cal}$) 값들에 대한 오차율은 다음 식에 의해 계산하였다.

$$\text{오차율} = \frac{q_{e,cal} - q_{e,exp}}{q_{e,exp}} \times 100 \quad (7)$$

트리사이클라졸의 초기농도가 250, 500, 1,000 mg/L일 때 평형흡착량에 대한 오차율은 각각 1.37%, 1.92%, 1.25%로

Table 2. Pseudo First Order and Pseudo Second Order Kinetic Model Parameters for Different Initial Tricyclazole Concentration at 298 K

Initial tricyclazole 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
250	131.1	63.0	0.4460	0.9962	132.9	0.01146	0.9996
500	255.2	125.5	0.3350	0.9482	260.1	0.00461	0.9978
1,000	505.3	206.8	0.3485	0.9891	511.6	0.00268	0.9996

Table 3. Pseudo Second Order Kinetic Model Parameters of Tricyclazole onto Activated Carbon at Different Temperature

Temperature (K)	Experimental equilibrium capacity		Pseudo second order kinetic model	
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Calculated equilibrium capacity $q_{e,cal}$ (mg/g)	Rate constant k_2 (g/mg h)	Correlation factor r^2
298	255,2	260,1	0,00461	0,9978
308	247,4	254,1	0,00393	0,9978
318	236,8	241,3	0,00324	0,9987

나타나 약 2% 이내의 오차를 범위에서 아주 잘 맞는 것으로 나타났다.

3.3. 열역학적 해석

흡착공정에서는 열역학적 파라미터의 값들이 실제적으로 공정을 운전하는데 중요한 지표가 될 수 있다. 활성탄에 대한 트리사이클라졸의 흡착에 있어서 반응온도가 미치는 영향을 조사하고자 트리사이클라졸의 초기농도를 500 mg/L로 하고 반응온도를 298, 308, 318 K로 변화시켜가면서 시간에 따른 흡착량의 변화를 알아보았다. Fig. 6과 같이 반응

온도가 증가할수록 평형흡착량은 감소하는 것으로 나타났으며, 이 결과를 식 (5)의 유사이차흡착반응속도식에 적용하여 각 반응온도에서의 속도상수 및 평형흡착량을 계산한 결과는 Table 3에 나타낸 바와 같이 반응온도가 298 K에서 318 K로 증가할수록 평형흡착량은 260.1>254.1>241.3으로 감소하며, 속도상수도 0.00461>0.00393>0.00324 순으로 감소하는 것으로 나타났다.

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

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

여기서 E_a 는 흡착반응의 Arrhenius 활성화에너지(kJ/mol), A 는 Arrhenius 인자, R 은 기체상수(8.314 J/mol K), T 는 흡착조작 온도(K)이다. Nollet 등¹³⁾은 흡착에너지의 등급에 따라 물리흡착과 화학흡착으로 나누었는데, 낮은 활성화에너지(5~40 kJ/mol)는 물리흡착의 특성을 가지며 높은 활성화에너지(40~800 kJ/mol)는 화학흡착의 특성을 갖는다고 하였다. Fig. 7과 같이 식 (8)을 이용하여 $\ln k_2$ 와 $1/T$ 의 관계를 나타내면 직선의 기울기(E_a/R)로부터 얻은 트리사이클라졸의 흡착반응의 활성화에너지는 13.88 kJ/mol인 것으로 조사되어, 트리사이클라졸의 흡착은 물리흡착의 특성을 갖는 것임을 알 수 있다.

다른 열역학적 파라미터들인 표준자유에너지(ΔG°), 표준엔탈피(ΔH°) 및 표준 엔트로피(ΔS°)는 다음 식들을 이용하여 구하였다.

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

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

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} \quad (11)$$

식 (11)에 따라 $\ln k_d$ 와 $1/T$ 의 관계를 나타낸 것이 Fig. 8이며, 기울기와 절편으로부터 구한 값들을 Table 4에 나타냈다.

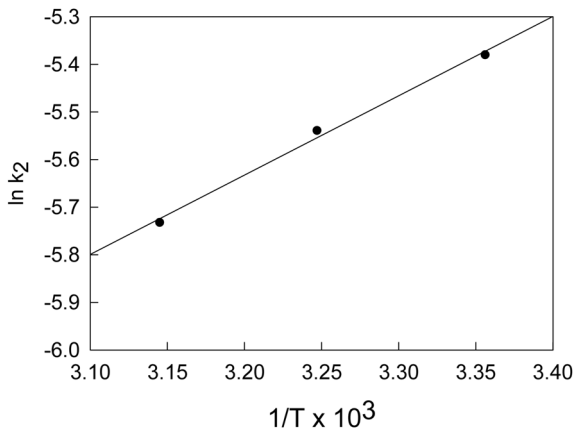


Fig. 7. Plot of $\ln k_2$ vs. $1/T$ for estimation of thermodynamic parameters for adsorption of tricyclazole onto activated carbon.

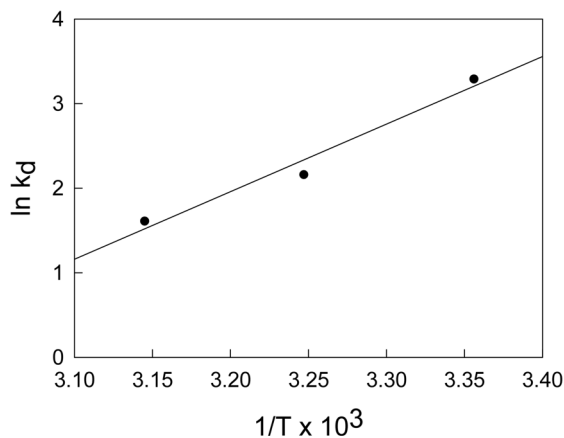


Fig. 8. Plot of $\ln k_d$ vs. $1/T$ for estimation of thermodynamic parameters for adsorption of tricyclazole onto activated carbon.

Table 4. Thermodynamic Parameters Calculated with the Pseudo Second Order Rate Constant for Tricyclazole onto Activated Carbon

Temperature (K)	Ea (kJ/mol)	K _d	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
298		26.86		-8.15	
308	13.88	8.68	-66.43	-5.53	-196.27
318		4.99		-4.25	

Table 5. Thermodynamic parameters calculated with the pseudo second order for pesticide onto adsorbent in previous studies

Pesticide	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔG (kJ/mol)	Reference
Carbofuran	-0.81	-67.87	-21.04	15
Aldrin	-31.77	-95.1	-3.37	16
Malachite green	101.00	37.1	-3.26	17
Cadusafos	41.62	170.59	-9.19	18

흡착반응의 표준엔탈피변화는 -66.43 kJ/mol로 음의 값을 가지기 때문에 활성탄에 대한 트리사이클라졸의 흡착반응은 발열반응임을 알 수 있다. 또한 실험조건에서의 표준엔탈피 변화가 일정하다고 가정된 상태에서, 298, 308, 318 K에서의 표준자유에너지변화는 모두 음의 값으로 나타나서 이 반응이 자발적으로 일어난다는 것을 알 수가 있었다. 또한 온도가 증가할수록 -8.15 > -5.53 > -4.25 kJ/mol 순으로 감소하였으며, 흡착량도 감소하는 결과를 나타냈다. 이것은 온도가 증가할수록 활성탄에 대한 트리사이클라졸의 흡착에 대한 추진력이 작아져서 흡착용량이 감소한 결과로 해석된다.¹⁴⁾

흡착현상은 동일한 흡착제라고 하더라도 흡착제에 따라 흡열 또는 발열반응, 물리흡착 또는 화학흡착으로 달라지는 경우가 많은데, 본 실험의 결과는 Table 5에 나타난 바와 같이 활성탄으로 말라카이트 그린이나 cabosadus 농약을 흡착한 결과와 경향성이 일치한다. 또한 본 연구의 실험값들은 일반적인 물리흡착의 자유에너지 변화 범위인 -20~0 kJ/mol에 들어가므로, 활성탄에 대한 트리사이클라졸의 흡착반응이 물리흡착이라는 것을 확인시켜 준다.¹⁹⁾ 한편 엔트로피 변화값이 음의 값(-196.27 J/mol K)으로 나타난 것은 활성탄에 트리사이클라졸의 흡착이 진행됨에 따라 흡착종의 자유도가 감소하여 고체와 액체계면에서의 무질서도가 감소한다는 것을 나타낸다.^{20,21)}

4. 결론

본 연구에서 활성탄에 대한 트리사이클라졸의 흡착평형과 흡착동역학에 대하여 조사하였다. 흡착평형관계를 등온흡착식에 적용하여 본 결과 Freundlich 흡착등온식에 더 잘 맞는 것으로 나타났다. 입상활성탄에 대한 트리사이클라졸

의 흡착속도는 약 1시간 정도면 초기농도의 60~70%까지 흡착되지만 이후의 흡착속도는 느려져서 최종 흡착평형에 도달하는데 걸리는 시간은 약 10시간으로 관찰되었다. 이 흡착속도 실험값들을 반응속도식에 적용하여 본 결과, 유사이차흡착반응속도식의 상관계수가 0.9978~0.9996으로 유사이차흡착반응속도식의 상관계수 0.9482~0.9962 보다 크기 때문에 활성탄에 대한 트리사이클라졸의 흡착반응은 유사이차흡착반응속도식을 더 잘 따르는 것을 알 수 있다. 트리사이클라졸의 초기농도가 증가할수록 활성탄에 대한 평형흡착량이 증가하는 것으로 나타났는데, 실험으로 구한 평형흡착량과 유사이차반응속도식에 의해 구한 평형흡착량의 계산값은 오차율 2% 이내로 일치도가 아주 높아 본 흡착반응은 유사이차반응으로 진행됨을 알았다. 유사이차반응속도상수로부터 평가된 활성화에너지값은 13.88 kJ/mol로 물리흡착임을 알았다. 표준자유에너지가 -4.25~-8.15 kJ/mol로 흡착반응이 자발적으로 일어난다는 것을 알 수 있었다. 또한 흡착반응온도가 높아질수록 평형흡착량이 감소하는 경향을 보여 흡열반응의 특성을 가지는 것으로 판단되었다.

KSEE

참고문헌

1. Ministry of Environment, Republic of Korea, "2010 Environmental Statistics Yearbook," p. 322(2010).
2. Jusoh, A., Hartini, W. J. H., Ali, N. and Endut, A., "Study on the removal of pesticide in agricultural runoff by granular activated carbon," *Bioresour. Technol.*, **102**, 5312~5318 (2011).
3. Ayranci, E. and Hoda, N., "Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon cloth," *Chemosphere*, **60**, 1600~1607(2005).
4. Lu, L. C., Eang, C. I. and Sye, W. F., "Applications of chitosan beads and porous crab shell powder for the removal of 17 organochlorine pesticides (OCPs) in water solution," *Carbohydr. Polym.*, **83**, 1984~1989(2011).
5. Lafi, W. K. and Al-Qodah, Z., "Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions," *J. Hazard. Mater.*, **164**, 627~633(2009).
6. Gullion, M. I. and FONT, R., "Dynamic pesticide removal with activated carbon fibers," *Water Res.*, **35**(2), 516~520 (2001).
7. Kiso, Y., Sugiura, Y., Kitao, T. and Nishimura, K., "Effects of hydrophobicity and molecular size on rejection of aromatic pesticides with nanofiltration membranes," *J. Membr. Sci.*, **192**, 1~10(2001).
8. Park, B. J., Kwon, O. K., Kim, L. K., Kim, J. B., Kim, J. H., Yoon, S. K., Shim, J. H. and Hong, M. K., "Characteristics of Pesticide Runoff and Persistence on Agriculture Watershed in Korea," *Kor. J. Environ. Agric.*, **28**(2), 194~201(2009).

9. Lee, J. J. and Yu, Y. H., "Adsorption characteristics of BEAM by granular activated carbon(II)," *J. KSEE*, **20**(4), 509~518(1998).
10. Gupta, V. K., Mittal, A. and Gajbe, V., "Adsorption and desorption studies of a water soluble dye, Quinoline Yellow, using waste materials," *J. Colloid Interface. Sci.*, **284**, 89~98 (2005).
11. 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," *J. Hazard. Mater.*, **154**, 337~346 (2008).
12. Fukukawa, B. H., "Activated carbon water treatment technology and management," Donghwa Technology, p. 69(2003).
13. Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P. and Verstraete, W., "Removal of PCBs from wastewater using fly ash," *Chemosphere*, **53**(6), 655~665(2003).
14. Wang, L., Zhang, J., Zhao, R., Li, C., Li, Y. and Zhang, C., "Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies," *Desalination*, **254**, 68~74(2010).
15. Salman, J. M. and Hameed, B. H., "Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon," *Desalination*, **256**, 129~135(2010).
16. Bakouri, H. E., Usero, J., Morillo, J., Rojas, R. and Ouassini, A., "Drin pesticides removal from aqueous solutions using acid-treated date stones," *Bioresour. Technol.*, **100**, 2676~2684(2009).
17. Baek, M. H., Choi, Y. J., Kim, Y. J. and Kim, D. S., "Fundamental studies for the adsorption features of malachite green on granular activated carbon," *J. Kor. Soc. Water Qual.*, **25**(3), 459~463(2009).
18. ElShafei, G. S., Nasr, I. N., Hassan, A. S. M. and Mohammad, S. G. M., "Kinetics and thermodynamics of adsorption of cadusafos on soils," *J. Hazard. Mater.*, **172**, 1608~1616(2009).
19. Jaycock, M. J. and Parfitt, G. D., "Chemistry of Interfaces," Ellis Horwood Ltd., Chichester(1981).
20. Sulak, M. T., Demirbas, E., and Kobya, M., "Removal of astrazon yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran," *Bioresour. Technol.*, **98**, 2590~2598(2007).
21. Özcan, A. and Özcan, A. S., "Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite," *J. Hazard. Mater.*, **B125**, 252~259(2005).