

# 석탄계 활성탄에 의한 Carbol Fuchsin의 흡착 특성과 파라미터: 동역학 및 열역학

이종집<sup>†</sup>

공주대학교 화학공학부  
(2021년 2월 8일 접수, 2021년 4월 8일 수정, 2021년 4월 21일 채택)

## Characteristics and Parameters for Adsorption of Carbol Fuchsin Dye by Coal-based Activated Carbon: Kinetic and Thermodynamic

Jong Jib Lee<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea  
(Received February 8, 2021; Revised April 8, 2021; Accepted April 21, 2021)

### 초 록

석탄계 활성탄(CAC)에 의한 carbol fuchsin (CF) 염료의 흡착 특성을 pH, 초기농도, 온도 및 접촉시간을 흡착변수로 사용하여 조사하였다. CF는 수중에서 해리하여 양이온인  $\text{NH}_2^+$ 를 가지게 되는데, 염기성 영역에서 음전하를 가진 활성탄의 표면과 정전기적 인력으로 결합하였으며 최적조건인 pH 11에서 96.6%를 흡착하였다. 등온흡착은 Langmuir, Freundlich, Temkin 및 Dubinin-Radushkevich 모델을 사용하여 해석하였다. 실험결과는 Langmuir 식이 더 잘 맞았다. 따라서 흡착 메카니즘은 균일한 에너지 분포를 가진 활성탄 표면에서 단분자층으로 흡착된다고 예상되었다. 평가된 Langmuir의 무차원 분리계수 값들( $R_L = 0.503\sim 0.672$ )로부터 활성탄에 의해 CF를 효과적으로 처리할 수 있다는 것을 알았다. Temkin 식과 Dubinin-Radushkevich 식에 의해 구한 흡착에너지는 각각  $B_T = 4.397\sim 6.281$  kJ/mol과  $E = 1.456\sim 2.319$  J/mol이었다. 따라서 흡착과정은 물리흡착( $B_T < 20$  J/mol,  $E < 8$  kJ/mol)으로 나타났다. 흡착속도실험결과는 유사 2차 속도식에 더 잘 맞았다. CAC에 대한 CF 염료의 흡착반응은 온도가 올라갈수록 자유에너지 변화의 음수값이 증가하였기 때문에 온도 증가와 함께 자발성도 높아지는 것으로 나타났다. 양수 값의 엔탈피 변화(12.747 kJ/mol)는 흡열반응임을 알려주었다.

### Abstract

Adsorption characteristics of carbol fuchsin (CF) dye by coal-based activated carbon (CAC) were investigated using pH, initial concentration, temperature and contact time as adsorption variables. CF dissociates in water to have a cation,  $\text{NH}_2^+$ , which is bonded to the negatively charged surface of the activated carbon in the basic region by electrostatic attraction. Under the optimum condition of pH 11, 96.6% of the initial concentration was adsorbed. Isothermal adsorption behavior was analyzed using Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich models. Langmuir's equation was the best fit for the experimental results. Therefore, the adsorption mechanism was expected to be adsorbed as a monolayer on the surface of activated carbon with a uniform energy distribution. From the evaluated Langmuir's dimensionless separation coefficients ( $R_L = 0.503\sim 0.672$ ), it was found that CF can be effectively treated by activated carbon. The adsorption energies determined by Temkin and Dubinin-Radushkevich models were  $E = 1.456\sim 2.319$  J/mol and  $B = 0.223\sim 0.365$  kJ/mol, respectively. Therefore, the adsorption process was physical ( $E < 20$  J/mol,  $B < 8$  kJ/mol). The experimental result of adsorption kinetics fit better the pseudo second order model. In the adsorption reaction of CF dye to CAC, the negative free energy change increased as the temperature increased. It was found that the spontaneity also increased with increasing temperature. The positive enthalpy change (12.747 kJ/mol) indicated an endothermic reaction.

**Keywords:** Carbol fuchsin, Adsorption, Isotherm, Kinetic, Thermodynamic

## 1. 서 론

섬유산업은 난분해성 염료를 포함하고 있는 막대한 양의 염색폐수

를 환경에 배출하고 있다. 유색 화합물을 가지고 있는 폐수가 하천에 방출되는 것은 바람직하지 않은 일이다. 수생생물의 광합성에 매우 나쁜 영향을 미친다. 또한 배출되는 염료의 종류도 다양해지면서 유해성이 높아지고 있다[1]. Carbol fuchsin (CF)은 산의 존재 하에 황갈색 화합물을 형성하는 염기성 azo 염료로 섬유산업에서 사용하고 있다. 또한 mycobacteria 박테리아의 염색에 국소 방부제 및 항진균제로도 사용된다. CF는 azo 기를 가지고 있는 방향족 화합물로 분해가 어렵고 처리하기가 매우 까다롭다[2]. 인간에 대한 경구독성을 나타내는

<sup>†</sup> Corresponding Author: Kongju National University,  
Department of Chemical Engineering, Cheonan 31080, Korea  
Tel: +82-41-521-9357 e-mail: jjlee@kongju.ac.kr

반수치사량(LD<sub>50</sub>)이 140 mg/kg로 유해한 물질이며, 접촉하면 심각한 눈 손상이나 흡입, 피부접촉 독성을 나타낸다. 이 물질은 IARC에 의해 그룹 2B: 인체 발암 가능성이 있는 것으로 분류되어 있다[3].

현재까지 CF 염료 제거에 대한 선행 연구는 많지 않다. 먼저 Mhatre [2]가 CF 염료폐수의 탈색을 위해 몇 가지 박테리아를 사용하여 테스트한 결과, 염료분해 박테리아인 *Acinetobacter* spp.를 사용하여 pH 7, 37 °C 조건에서 24 h 이내에 최대 탈색율을 나타낸다고 보고하였다. Koli 등[4]은 도핑된 ferrosioferric oxide 나노 촉매를 사용하여 CF 염료를 분해 제거하는 연구를 초기 촉매 용량, pH 효과, 접촉 시간, 염료 농도, 도펀트 효과, 촉매 재활용과 같은 다양한 매개 변수를 사용하여 조사하였다. CF 염료를 제거하기 위한 최적의 조건은 초기 농도 20 mg/L, 광촉매 용량 8 mg/L, pH 8.0이며, 거의 97%의 염료 분해가 관찰되었다. 동역학 연구에서 순수 및 도핑된 산화철 촉매 모두에 대해 유사 1차 반응식이 잘 맞는다고 발표하였다. Shinde와 Shrivastava[5]는 수용액에서 CF 염료를 제거하기 위해 아연 및 니켈 개질된 산 활성화 montmorillonite clay의 효율성을 조사하였다. 염료의 흡착은 pH의 증가에 따라 증가하였고, 유사 2차 속도 반응식을 따르며, 90 min 만에 알칼리성 염료 용액이 빠르게 분해(94%)된다고 하였다.

이와 같이 몇몇의 연구가 진행되기는 했지만 저농도의 염료폐수의 색상을 완전 제거할 수 있을 뿐만 아니라 슬러지 발생량이 적고, 저가의 용이한 조작으로 오염물질 제거에 가장 효과적인 방법으로 알려져 있는 활성탄을 사용한 연구를 찾아보기가 매우 힘들었다.

본 연구의 목적은 석탄계 활성탄을 흡착제로 사용하여 CF를 흡착 제거하는 과정을 대상으로 활성탄의 양과 pH가 흡착에 미치는 영향을 먼저 조사하고, 등온흡착실험을 통해 Freundlich와 Langmuir 등온식의 분리계수로부터 흡착조작의 타당성을 평가하였고, Temkin과 Dubin-Radushkevich 등온식으로부터 흡착에너지를 구하여 흡착형태 (물리/화학 흡착)를 판단해보고자 하였다. 농도별 흡착속도 실험결과를 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식에 적용하여 흡착 반응을 예측하는데 적합한 모델을 결정하고 입자내 확산 모델을 사용하여 유효확산 계를 결정하고자 하였다. 온도별 흡착속도 실험을 하여 열역학 파라미터인 활성화 에너지, Gibbs 자유에너지 변화, 엔탈피 변화, 엔트로피 변화를 평가하여 흡착공정에 대한 해석을 통해 CF의 흡착처리에 필요한 기초공정자료를 얻고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료

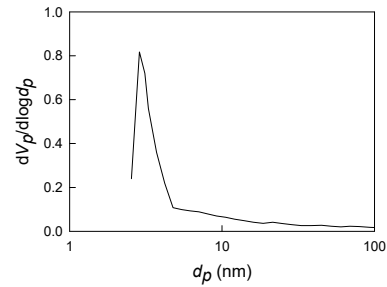
흡착제로 사용된 것은 동양탄소사에서 역청탄을 수증기로 활성화하여 만든 석탄계 활성탄(CAC)으로 평균입경은 1.638 mm이고, 2.87 nm의 micropore가 가장 크게 발달하였으며 비표면적이 1,875 m<sup>2</sup>/g이다. 시료 활성탄에 대한 물성과 BET 기공분석 결과와 SEM image는 각각 Table 1과 Figure 1에 나타냈다. CF 염료는 Sigma-Aldrich사의 제품으로 분자식은 C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O · HCl, 물질량은 431.96 g/mol이다. 갈색 메스 플라스크에 표준원액(1,000 mg/L)을 만들어 어두운 곳에 보관한 후 필요할 때마다 희석하여 사용하였다. 화학구조는 Figure 2와 같다.

### 2.2. 흡착실험

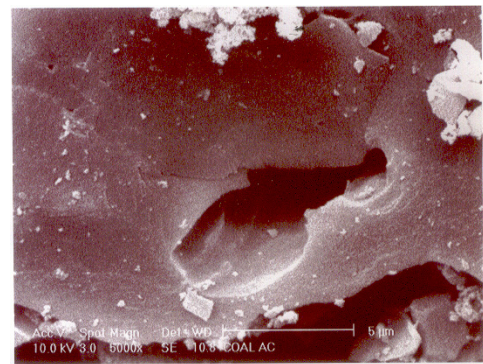
pH 변화가 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위하여 초기농도 10 mg/L의 CF 용액 100 mL를 완충용액[7]을 사용하여 초기 pH를 각각 3~11로 만든 후 유리병에 CAC 200 mg을 넣고 Incubath shaker (JSR,

Table 1. Physical Properties of Granular Activated Carbon

Properties	Unit	Value
Average particle size	mm	1.638
Specific surface area	m <sup>2</sup> /g	1,735
Iodine adsorption value	mg/g	1,000
Methylene blue adsorption value	mL/g	180
ash	%	< 10
Hardness	%	90 min



(a) Pore size distribution



(b) SEM image

Figure 1. Pore size distribution and SEM image of sample CAC.

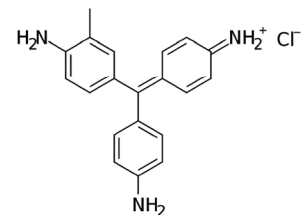


Figure 2. Chemical structure of CF.

JESS-50T)에서 298 K, 100 rpm 조건으로 5 h 동안 흡착시킨 후 여과하여 잔액 농도를 UV-Visible 분광 광도계(Shimadzu, UV-1800PC)를 사용하여 최대흡수파장 597 nm에서 흡광도를 측정하여 결정하였다. 등온흡착실험은 298, 308, 318 K에서 초기농도 10~30 mg/L 범위의 염료 용액 100 mL를 CAC 200 mg을 각각의 유리병에 넣고 Incubath shaker 에서 100 rpm 의 속도로 6 h 동안 흡착시킨 후 여액의 농도를 측정하였다. 농도별 흡착속도실험은 각각의 유리병에 초기농도 10, 20, 30 mg/L의 CF 수용액 100 mL를 넣고, CAC 200 mg을 첨가하여 Incubath shaker 에서 100 rpm으로 흡착평형에 도달할 때까지 30 min

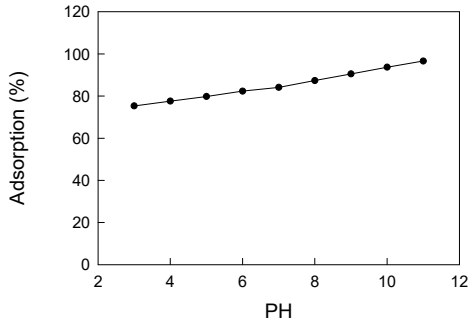


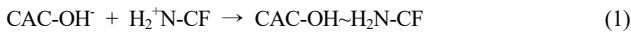
Figure 3. Effect of pH for adsorption of CF by CAC.

간격으로 여액의 농도를 측정하였다. 온도별 흡착속도실험은 298, 308, 318 K에서 CF의 초기농도 20 mg/L인 용액 100 mL에 CAC 200 mg을 넣고 Incubath shaker로 100 rpm으로 흔들며 주면서 30 min마다 여액의 농도를 측정하여 흡착속도를 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. pH의 영향

활성탄을 사용한 CF의 흡착에 pH가 미치는 영향을 조사한 결과를 Figure 3에 나타내었다. 최적 pH는 11에서 흡착백분율은 96.6%이었으며, 가장 낮은 흡착백분율을 보여준 pH 3은 75.3%로 관찰됐다. 활성탄의 표면은 염기성이 강할수록 OH<sup>-</sup>의 영향을 많이 받아서 음전하(negative charge)를 띄는데, CF는 수용액에서 해리하여 결합하고 있던 Cl<sup>-</sup>이 떨어져 나가면서 말단에 양전하(positive charge)를 가진 NH<sub>2</sub><sup>+</sup>를 갖게 된다. 따라서 활성탄 표면의 OH<sup>-</sup>와 CF가 가진 NH<sub>2</sub><sup>+</sup> 사이에 정전기적 인력이 작용하여 흡착이 이루어지며, pH가 높아질수록 흡착백분율이 증가하는 것을 알 수 있다[6].



한편 pH 3~5의 산성 영역에서는 활성탄의 표면은 H<sup>+</sup>로 덮여서 양전하를 띄게 되는데, 정전기적 반발력에 의해 흡착백분율이 낮아진 것으로 판단된다. 한편 CF가 용해되어 발생한 Cl<sup>-</sup> 이온은 무기물이기 때문에 활성탄과의 친화력이 좋지 않아서 CF의 흡착에 거의 영향을 주지 못한 것으로 판단되었다[7].

#### 3.2. 등온흡착선 해석

##### 3.2.1. Langmuir 흡착등온선의 해석

Langmuir는 흡착제 표면에 있는 모든 흡착점의 흡착에너지는 균일하며, 각 흡착점에는 흡착질이 하나씩 흡착되어 다분자층을 만드는 것으로 가정하고 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0 K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_0} \quad (2)$$

여기서 q<sub>e</sub>는 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g), C<sub>e</sub>는 흡착질의 평형농도(mg/L), Q<sub>0</sub>와 K<sub>L</sub>은 각각 이론최대흡착용량과 흡착속도와 관련된 Langmuir 상수이다. Figure 4와 Table 2를 보면 온도가 올라갈수록 이론최대흡착용량(Q<sub>0</sub>)은 12.52 < 14.29 < 18.38 mg/g으로 증가하고 있는데, 그 이유는 이 CF의 흡착이 흡열반응으로 진행되기 때

Table 2. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isotherm Parameters for Adsorption of CF by CAC

Isotherms	Parameters	Temperature (K)		
		298	308	318
Langmuir	Q <sub>0</sub> (mg/g)	12.52	14.29	18.38
	K <sub>L</sub> (L/mg)	0.503	0.612	0.672
	R <sub>L</sub>	0.166	0.140	0.129
	r <sup>2</sup>	0.9857	0.9865	0.9925
Freundlich	K <sub>F</sub>	4.51	4.95	7.78
	1/n	0.656	0.740	0.777
	r <sup>2</sup>	0.9726	0.9839	0.9914
Temkin	B (J/mol)	4.397	5.222	6.281
	K <sub>T</sub> (L/mg)	3.063	3.854	5.137
	r <sup>2</sup>	0.8713	0.8524	0.8831
Dubin-Radushkevich	q <sub>D</sub> (mg/g)	10.84	11.74	13.13
	K <sub>DR</sub> × 10 <sup>7</sup> (mol/J) <sup>2</sup>	2.357	1.634	0.929
	E (kJ/mol)	1.456	1.749	2.319
	r <sup>2</sup>	0.8794	0.8485	0.8314

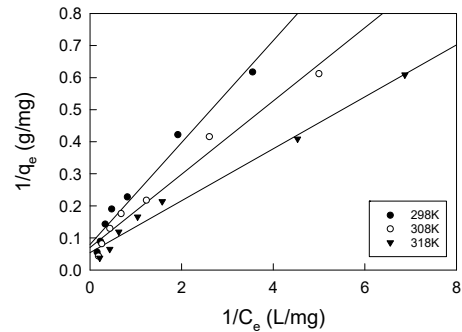


Figure 4. Langmuir isotherms for CF on CAC at different temperatures.

문에 온도가 증가할수록 흡착강도가 커지기 때문으로 판단된다[8]. 흡착등온식과 흡착데이터의 일치도(r<sup>2</sup>)를 보면 0.9857~0.9925로 Langmuir 식에 잘 맞으며, Freundlich 식의 0.9726~0.9914보다 약간 높은 정도여서 흡착 메커니즘은 단분자층 흡착이 우세하지만 다분자층 흡착도 이루어진다고 판단되었다[9].

Langmuir의 무차원 분리계수(R<sub>L</sub>)을 사용하여 흡착처리공정의 적합성을 판단할 수 있다. 0 < R<sub>L</sub> < 1이면 흡착처리가 적합하다[10].

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

298~318 K에서 평가된 R<sub>L</sub>은 0.129~0.166여서 CAC에 의해 CF 염료를 제거하는 작업이 효과적이라는 것을 알 수 있었다[10].

##### 3.2.2. Freundlich 흡착등온식

Freundlich 식은 흡착제 표면에서 모든 흡착점이 균일한 흡착세기를 가진다는 가정을 덜힘 정도에 따라서 지수함수적으로 흡착열이 감소하기 때문에 다분자층 흡착을 한다고 가정한 식이다.

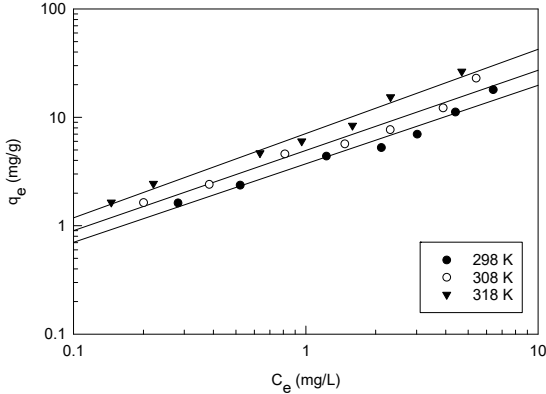


Figure 5. Freundlich isotherms for CF on CAC at different temperatures.

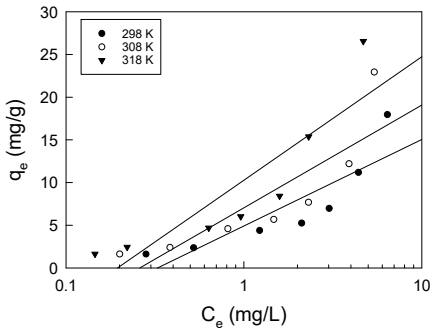


Figure 6. Temkin isotherms for CF on CAC at different temperatures.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \tag{4}$$

여기서  $C_e$ 는 흡착질의 평형농도(mg/L),  $q_e$ 는 흡착제의 평형흡착량(mg/g)이고, Freundlich 상수인  $K_F$ 는 흡착제의 흡착용량,  $1/n$ 은 분리계수이다. Figure 5와 Table 2에서 흡착제의 흡착용량( $K_F$ )은 온도가 298 K에서 318 K로 증가할수록  $4.51 < 4.95 < 7.78$  mg/g 순으로 커져서 온도가 올라갈수록 흡착용량이 증가하는 흡열반응인 것을 알 수 있다. Freundlich 식 상수인 분리계수로 흡착조작의 유효성을 판별할 수 있는데,  $0 < 1/n < 1$ 이면 흡착조작이 적절하다는 것을 나타낸다. 평균된 분리계수( $1/n$ ) 값은 0.656~0.777로 CAC에 의한 CF의 효과적인 흡착 처리가 가능한 범위에 속한다는 것을 확인하였다[11].

3.2.3. Temkin 흡착등온선의 해석

Temkin은 흡착제와 흡착질 사이의 상호작용을 계산에 고려하여 흡착층 내의 모든 분자의 흡착열(온도의 함수)이 표면 덮임과 함께 로그 보다는 선형으로 감소한다는 가정 하에 다음과 같이 나타냈다.

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \tag{4}$$

여기서  $q_e$ 는 흡착제의 평형흡착량(mg/g),  $C_e$ 는 흡착질의 평형농도(mg/L),  $B_T$ 는 흡착열에 대응하는 상수(J/mol),  $K_T$ 는 최대결합에너지에 대응하는 평형결합상수(L/g)이다. Figure 6은 Temkin 흡착등온선의 결과이다. Table 2에서 식에 대한 일치도( $r^2$ )은 0.8524~0.8831로 4가지 흡착등온식 중 두 번째로 낮았다.  $K_T$ 는 온도가 298 K에서 318 K로

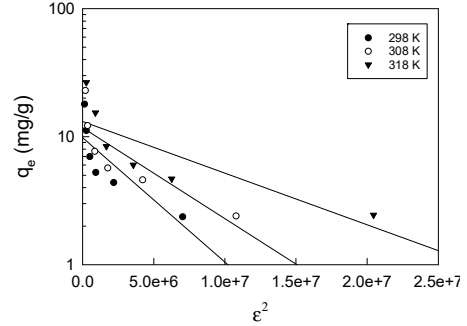


Figure 7. Dubin-Radushkevich isotherms for CF on CAC at different temperatures.

높아지면서 각각  $3.063 < 3.854 < 5.1372$  (L/g)으로 커졌으며, 흡착열에 대응하는 상수  $B_T$ 는 흡착공정을 판별하는데 사용되는데, 실험값이 298~318 K에서 각각 4.397~6.281 J/mol로 나타나서, CAC에 의한 CF의 흡착공정은 물리흡착( $B_T < 20$  J/mol)으로 진행된다는 것을 알 수 있었다[12].

3.2.4. Dubinin-Radushkevich 흡착등온선의 해석

Dubinin-Radushkevich 식은 흡착에너지의 불균일도와 흡착제의 기공특성을 추론하기 위해 응용하며 불균일한 표면의 다분자층 흡착특성을 나타낸다.

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

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

여기서  $q_D$ 는 이론포화용량(mg/g),  $K_{DR}$ 은 흡착질 1몰당 평균 흡착 자유에너지(mol<sup>2</sup>/J<sup>2</sup>),  $R$ 은 기체상수(8.314 J/mol K),  $T$ 는 절대온도 (K)이다. 흡착에너지(kJ/mol)는 다음 식으로 계산할 수 있다.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \tag{8}$$

Figure 7과 Table 2의 식에 대한 일치도( $r^2$ )가 0.8314~0.8794로 가장 낮은 것을 알 수 있다. 298~318 K에서  $q_D$ 는 10.84, 11.74, 13.13 mg/g 과 같이 온도가 높아질수록 증가하였다. 이는 온도가 높을수록 일정 범위의 흡착제 표면 내에서 흡착이 더욱 잘 일어남을 의미한다. 평가된  $K_{DR}$  값을 이용하여 구한 흡착 에너지값( $E$ )들은 각각 1.456, 1.749, 2.319 kJ/mol을 얻었다. 이것으로부터 이 흡착 공정이 물리흡착( $E < 8$  kJ)에 해당된다는 것을 확인할 수 있었다[13].

3.3. 동력학적 해석

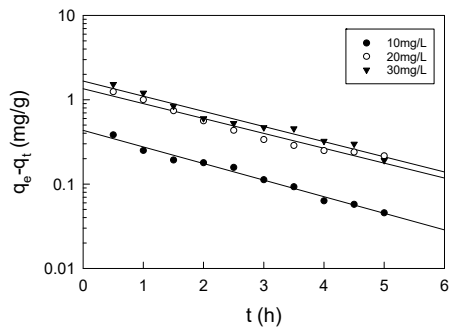
3.3.1. 반응속도식

CAC에 대한 CF의 흡착 실험결과를 유사 1차 속도식(pseudo first order model)과 유사 2차 속도식(pseudo second order model)에 적용하여 동력학적으로 해석하여 보았다.

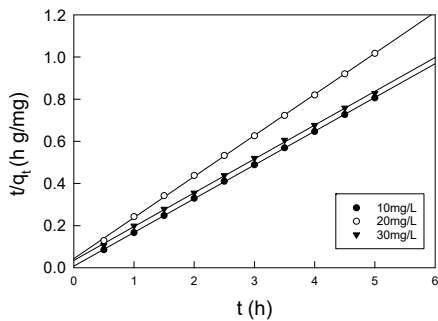
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{9}$$

**Table 3. Pseudo First Order and Pseudo Second Order Kinetic Model Parameters of Adsorption of CF by CAC for Different Initial Concentrations at 298 K**

Initial conc. (mg/L)	q <sub>e,exp</sub> (mg/g)	Pseudo first order kinetic model			Pseudo second order kinetic model				
		q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	error (%)	k <sub>1</sub> (h)	r <sup>2</sup>	q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	error (%)	k <sub>2</sub> (g/mg · h)	r <sup>2</sup>
10	2.445	1.591	34.9	0.188	0.9919	2.485	1.65	4.048	0.9999
20	4.904	1.148	76.6	0.177	0.9745	5.131	4.62	0.873	0.9999
30	7.319	1.134	84.5	0.187	0.9822	7.457	1.88	0.994	0.9999



**Figure 8. Pseudo first order kinetics plots for CF on CAC at different initial concentrations.**



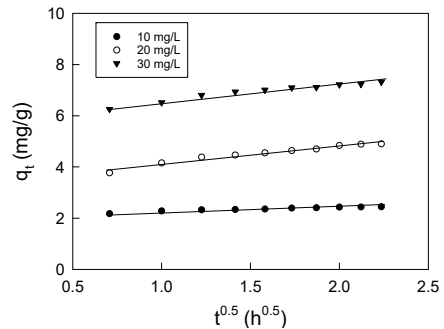
**Figure 9. Pseudo second order kinetics plots for CF on CAC at different initial concentrations.**

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (10)$$

여기서 q<sub>e</sub>와 q<sub>t</sub>는 각각 평형상태와 t 시간에서 흡착된 CF의 양(mg/g)이며, k<sub>1</sub>은 유사 1차 속도상수(1/h), k<sub>2</sub>는 유사 2차 속도상수(g/mg h)이다. 농도별 흡착속도실험에서 얻은 실험값들을 각 속도식에 적용한 결과는 각각 Figures 8과 9에 나타냈고 이들 그래프로부터 속도식의 파라미터 값들을 계산한 결과는 Table 3에 나타냈다. 먼저 그림을 보면 CF의 흡착은 30 min경부터 시작되어 5 h 후에 흡착평형에 도달하였다. 이것은 빠른 흡착은 주로 경계층 확산이나 macro pore 확산에 의해 일어나며 느린 확산은 입자 내 확산이나 micro pore 확산에 의해 일어나기 때문이다[14]. 그리고 속도식에 대한 일치도(r<sup>2</sup>) 값을 보면 유사 2차 속도식은 0.9999로 유사 1차 속도식의 0.9745~0.9919보다 더 컸다. 또한 평형흡착량에 대한 실험값(q<sub>e,exp</sub>)에 대한 계산값(q<sub>e,cal</sub>)의 비교에서도 유사 1차 속도식에 의해 계산한 오차율이 34.9~84.5%인데 반해 유사 2차 속도식에 의해 계산한 오차율(은 1.65~4.62%)로 훨씬 더 잘 맞았다. 따라서 이 흡착공정은 유사 2차 속도식에 더 잘 맞는 것을 확인할 수 있었다.

**Table 4. Intraparticle Diffusion Parameters of Adsorption of RR 120 by CAC for Different Initial Concentrations at 298 K**

Parameter	Temperature (K)		
	10	20	30
k <sub>m</sub>	0.162	0.698	0.661
C	2.101	3.421	5.899
r <sup>2</sup>	0.9727	0.9800	0.9760



**Figure 10. Intraparticle diffusion model plots for CF on CAC at different temperatures.**

3.3.2. 입자내 확산식

흡착공정의 동력학을 해석하기 위하여 다음과 같은 입자 내 확산 모델식을 사용하였다[6].

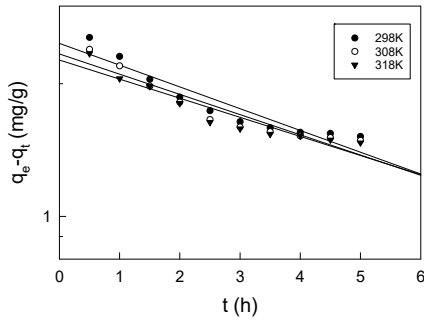
$$q_t = k_m t^{1/2} + C \quad (11)$$

여기서 k<sub>m</sub>은 입자내 확산속도상수(mg/g · min<sup>1/2</sup>)이며, C는 상수(mg/L)로, 각각 식 (11)의 기울기 및 절편으로부터 얻어진다. t 시간에서의 흡착량, q<sub>t</sub>와 t<sup>1/2</sup>을 plot했을 때, 3가지의 형태로 나타날 수 있는데, (1) 원점을 통과하는 하나의 직선, (2) 2단계 또는 3단계의 다중직선, (3) 원점을 통과하지 않는 하나의 직선과 같이 구분할 수 있다. 본 실험 결과는 Figure 10에서 보듯이 (3)과 같이 원점을 통과하지 않으면서 기울기를 가진 하나의 직선으로 나타났는데 이것은 시료로 사용된 활성탄의 공극의 크기가 넓기 때문이며, 입자내 확산이 속도 지배 단계이기 때문이다[15].

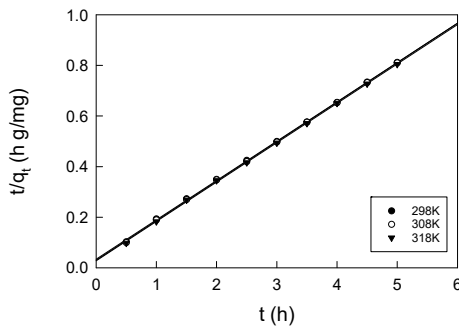
C 값은 경계층(boundary layer)의 두께와 관련이 있으며, 이는 흡착제의 표면적, 입자크기 및 모양, 밀도, 용액의 농도, 교반속도 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있다. Table 4를 보면 C 값은 농도가 높아질수록 2.101 < 3.421 < 5.899 순으로 커지는 것을 보아 경계층의 영향이 농도증가와 함께 커지는 것을 알 수 있었다[17].

**Table 5. Pseudo First Order and Pseudo Second Order Kinetic Model Parameters of Adsorption of CF by CAC for Different Temperature at 20 mg/L**

Temp. (K)	q <sub>e,exp</sub> (mg/g)	Pseudo first order kinetic model				Pseudo second order kinetic model			
		q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	error (%)	k <sub>1</sub> (h)	r <sup>2</sup>	q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	error (%)	k <sub>2</sub> (g/mg · h)	r <sup>2</sup>
298	4.904	1.148	76.6	0.177	0.9745	5.131	4.62	0.873	0.9999
308	4.942	1.127	77.2	0.174	0.9783	5.144	4.09	0.922	0.9999
318	4.965	1.113	7.6	0.177	0.9847	5.152	3.76	0.951	0.9999



**Figure 11. Pseudo first order kinetics plots for CF on CAC at different temperatures.**



**Figure 12. Pseudo second order kinetics plots for CF on CAC at different temperatures.**

**3.4. 열역학적 해석**

**3.4.1. 열역학적 파라미터**

먼저 온도별 흡착속도실험 데이터를 유사 1차와 2차 속도식에 적용한 결과는 Figures 11, 12와 Table 5에 나타내었다. 상관계수(r<sup>2</sup>)가 0.9745~0.9847 대 0.9880~0.9999로 유사 2차 반응식의 일치도가 높다. 평형 흡착량의 실험값에 계산값의 오차도 77.6~77.6% 대 3.76~4.62%로 흡착반응을 나타내기에 유사 2차 속도식이 훨씬 더 적절한 것을 알 수 있었다.

흡착공정에 대한 자유에너지 변화(ΔG), 엔탈피 변화(ΔH) 및 엔트로피 변화(ΔS)와 같은 열역학적 파라미터 값들은 흡착반응의 자발성과 물리/화학 흡착 및 흡열/발열 등을 평가하여 실제적인 기초 공정운전자료를 얻기 위한 필수적인 데이터이다. 흡착공정의 열역학적 파라미터 들은 다음 식들로부터 구할 수 있다.

$$\Delta G = -RT \ln K_d \tag{12}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \tag{14}$$

**Table 6. Thermodynamic Parameters for Adsorption of RR 120 by CAC at Different Temperatures**

Temperature (K)	ln K <sub>d</sub>	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)
298	2.593		-6.425	
308	3.094	40.09	-7.922	156.0
318	3.611		-9.548	

여기서 K<sub>d</sub> (= q<sub>e</sub>/C<sub>e</sub>)는 분배계수이다. 온도별 흡착속도실험 결과로부터 얻은 분배계수 값을 가지고 (12)~(14) 식에 적용하여 구한 열역학적 파라미터 값들을 Table 6에 나타냈다. 흡착반응의 자유에너지 변화 값(ΔG)은 흡착온도가 증가할수록 -6.425 > -7.922 > -9.548 kJ/mol 순으로 음수 값(negative value)이 커졌기 때문에 온도가 올라갈수록 자발성이 더 높아진다는 것이 확인되었다. 또한 자유에너지 변화 값으로부터 CAC에 의한 CF의 흡착공정은 물리흡착(ΔG = -20~0 kJ/mol)이라는 것도 알 수 있었다[18]. 엔탈피 변화(ΔH) 값은 40.09 kJ/mol로 양수 값(positive value)을 나타내어 흡열반응인 것으로 나타났다. 이 결과는 등온흡착실험에서 온도가 증가할수록 흡착등온식으로 계산한 흡착용량(Q<sub>o</sub>, K<sub>F</sub>) 또는 흡착백분율이 증가한 결과와 일치하였다. 엔트로피 변화(ΔS) 값이 156.0 J/mol K로 양수 값으로 나타난 것은 CAC와 CF의 친화력이 좋아서 흡착이 활발하게 진행될 수 있었고, 그에 따라 두 물질이 접촉하고 있는 고체-액체 계면에서의 무질서도가 높아진 결과로 판단된다[19].

**4. 결 론**

본 연구에서는 CAC를 사용하여 CF 염료를 흡착하는 실험을 통하여 pH의 영향, 흡착등온선과 동역학 및 열역학 파라미터에 대하여 조사하였다.

CF는 수중에서 해리하여 양이온인 NH<sub>2</sub><sup>+</sup>를 갖게 되므로, 염기성 영역에서 음전하를 가진 활성탄 표면과 CF 사이의 정전기적 인력에 의해 흡착이 이루어지며, pH가 높아질수록 흡착백분율이 증가하여 pH 11에서 96.6%가 흡착되었다. 등온흡착평형관계를 검토한 결과 Langmuir 식이 Freundlich 식보다 더 잘 맞아서 흡착 메커니즘은 단분자층 흡착이 우세하다고 판단되었으며, Langmuir 식으로 구한 분리계수(R<sub>L</sub>) 값들은 0.129~0.166이어서 CAC에 의해 CF를 효과적(0 < R<sub>L</sub> < 1)으로 흡착처리할 수 있었다. Temkin 식과 Dubinin-Radushkevich 식에 의해 구한 흡착에너지는 각각 B<sub>T</sub> = 4.397~6.281 J/mol과 E = 1.456~2.319 kJ/mol로 모두 물리흡착(B<sub>T</sub> < 20 J/mol, E < 20 J/mol, B < 8 kJ/mol)에 해당하였다.

흡착공정에 대한 동력학적 해석을 통해 반응속도식의 적용결과는 유사 2차 속도식이 유사 1차 속도식보다 일치도가 높았으며, 평형흡착량의 실험값도 계산값과 오차율도 농도별 흡착속도실험에서는 1.65

~4.62%, 온도별 흡착속도실험에서도 3.76~4.62%로 잘 맞았다. 입자내 확산 모델을 사용하여 얻은 흡착공정의 속도지배단계는 입자내 확산 단계인 것으로 해석되었다. CAC에 대한 CF 염료의 흡착반응은 온도가 올라갈수록 자유에너지 변화의 음수값이 커졌기 때문에 온도가 올라갈수록 자발성이 더 높아졌다. 엔트로피 변화(156.0 J/mol K)와 엔탈피 변화(40.09 kJ/mol)가 모두 양수로 나타나서 고액계면에서 흡착에 의한 무질서도가 증가하며, 흡열반응으로 진행됨을 알았다.

## References

1. S. Salem, Z. Teimouri, and A. Salem, Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst, *Adv. Powder Technol.*, **31**, 4301-4309 (2020).
2. K. J. Mhatre, Microbial decolorization of carbol fuchsin dye by *Acinetobacter* spp., *IJRAR*, **8**, 26-34 (2021).
3. MSDS Santa Cruz Biotechnology, Carbol Fuchsin, <https://datasheets.scbt.com/sc-214663.pdf> (2021).
4. P. B. Koli, K. H. Kapadnis, and U. G. Deshpande, Transition metal decorated Ferrosferric oxide (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): An expeditious catalyst for photodegradation of carbol fuchsin in environmental remediation, *J. Environ. Chem. Eng.*, **7**, 103373 (2019).
5. S. G. Shinde and V. S. Shrivastava, Ni and Zn modified acid activated montmorillonite clay for effective removal of carbol fuchsin dye from aqueous solution, *SN Appl. Sci.*, **2**, 519 (2020).
6. L. Zuo, W. Song, T. Shi, C. Lv, J. Yao, J. Liu, and Y. Weng, Adsorption of aniline on template-synthesized porous carbons, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **200**, 174-181 (2014).
7. A. Kausar, M. Iqbal, A. Javeda, K. Aftab, Z.-i-H. Nazli, H. N. Bhatti, and S. Nouren, Dyes adsorption using clay and modified clay: A review, *J. Mol. Liq.*, **256**, 395-407 (2018).
8. J. J. Lee, Study on adsorption characteristics of reactive red 120 by coal-based granular activated carbon: Isotherm, kinetic and thermodynamic parameters, *Appl. Chem. Eng.*, **31**, 164-171 (2020).
9. Y. Achour, L. Bahsis, E-H. Ablouh, H. Yazid, M. R. Laamari, and M. E. Haddad, Insight into adsorption mechanism of congo red dye onto *Bombax buonopozense* bark activated-carbon using central composite design and DFT studies, *Surf. Interfaces*, **23**, 100977 (2021).
10. 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).
11. I. Belbachir and B. Makhoukhi, Adsorption of bezathren dyes onto sodic bentonite from aqueous solutions, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **75**, 105-111 (2017).
12. T. N. V. Souza, S. M. L. Carvalho, M. G. A. Vieira, M. G. C. Silva, and D. S. B. Brasil, Adsorption of basic dyes onto activated carbon: Experimental and theoretical investigation of chemical reactivity of basic dyes using DFT-based descriptors, *Appl. Surf. Sci.*, **448**, 662-670 (2018).
13. 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).
14. E. H. Lee, K. Y. Lee, K. W. Kim, H. J. Kim, I. S. Kim, D. Y. Chung, J. K. Moon and J. W. Choi, Removal of I by adsorption with AgX (Ag-impregnated X Zeolite) from high-radioactive seawater waste, *J. Nucl. Fuel Cycle Waste Technol.*, **14**(3), 223-234 (2016).
15. M. Pan, X. Lin, J. Vie, and X. Huang, Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption on aluminum hydroxide modified palygorskite nano-composites, *Royal Soc. Chem.*, **7**, 4492-4500 (2017).
16. F.-C. Wu, R.-L. Tseng, and R.-S. Juang, Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics, *Chem. Eng. J.*, **153**, 1-8 (2009).
17. 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).
18. 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).
19. 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).

## Authors

Jong Jib Lee; Ph.D., Professor, Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea; jjlee@kongju.ac.kr