

ORIGINAL ARTICLE

## 목질계 활성탄을 이용한 수중의 2,4-Dinitrophenol 흡착 제거

주창식 · 이민규\*

부경대학교 화학공학과

## Removal of 2,4-Dinitrophenol from an Aqueous Solution by Wood-Based Activated Carbon

Chang-Sik Ju, Min-Gyu Lee\*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Korea

### Abstract

The removal characteristics of 2,4-dinitrophenol (2,4-DNP) from an aqueous solution by commercial Wood-based Activated Carbon (WAC) have been studied. The effects of various experimental parameters were investigated using a batch adsorption technique. The adsorption capacity of 2,4-DNP by WAC increased with a decrease in the dosage and particle size of WAC, temperature and the initial pH of the solution, and increased with an increase in the initial concentration of the solution. The adsorption equilibrium data were best described by the Redlich-Peterson isotherm model. The maximum adsorption capacities of 2,4-DNP by WAC were 573.07 mg/g at 293 K, 500.00 mg/g at 313 K, and 476.19 mg/g at 333 K, decreasing with increasing temperature. The kinetic data were well fitted to the pseudo-second-order model, and the results of the intra-particle diffusion model suggested that the adsorption process was mainly controlled by particle diffusion. The thermodynamic analysis indicated that the adsorption of 2,4-DNP by WAC was an endothermic and spontaneous process.

**Key words** : Adsorption, 2,4-Dinitrophenol, Activated carbon, Phenolic compound, Kinetic model

### 1. 서 론

페놀류 화합물에 속하는 2,4-dinitrophenol (2,4-DNP)은 살충제나 염료의 원료로 사용된다. 2,4-DNP는 발암 물질일 뿐만 아니라 내분비계 교란물질로 인식되고 있으며 식물, 물고기 등 생물의 먹이 사슬에 축적되어 인체 및 생태계 모두에 잠재적인 위험을 초래할 수 있다(Carvajal-Bernal et al., 2015).

수중의 2,4-DNP를 처리하는 방법으로는 한외여과(Zheng et al., 2008), 역삼투(Murthy and Gupta, 1998), 나노여과(Bodalo et al., 2009), 용매추출법(Yang et al., 2006), 이온교환법(Lu et al., 2006), 고급산화법(Chairez et al., 2007), 흡착법(Mohanty et al., 2005) 등이 있다. 한외여과, 역삼투 및 나노여과와 같은 막공법의 경우는 건설 및 유지관리 비용이 대단히 비싸고 막오염의 단점을 가지고 있으며, 용매추출법은

Received 28 February, 2017; Revised 27 March, 2017;

Accepted 29 March, 2017

\*Corresponding author: Min-Gyu Lee, Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, 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.

추출제의 가격이 비싸고 일반적으로 2차 오염물질을 발생시키는 문제를 가지고 있다. 또한 이온교환법은 재생효율이 낮아 재생비용이 많이 드는 단점이 있으며, 고급산화법은 처리 대상물질에 따라 고급산화법의 적용이 달라지는 단점이 있다(Akgerman and Zardkoohi, 1996; Chairez et al., 2007). 이에 반하여 흡착법은 화학약품이나 에너지를 사용하지 않아 환경 친화적이고, 저렴한 설치비와 적은 에너지가 요구되므로 경제성 및 조작성의 관점에서 유리한 방법으로 인식되고 있다(Richardson et al., 2007). 흡착제로는 활성탄이 넓은 비표면적과 큰 기공 부피, 다공성을 가지고 있기 때문에 유기화합물, 중금속 이온 및 색소를 포함한 수중의 오염물질을 제거하는데 많이 사용되고 있다.

Vasiljevic et al.(2006)은 비표면적이 481 m<sup>2</sup>/g 및 684 m<sup>2</sup>/g인 활성탄소 섬유를 이용한 2,4-DNP의 제거 실험에서 최대흡착량이 각각 79 mg/g 및 84 mg/g 이었다고 하였으며, Carvajal-Bernal et al.(2015)은 비표면적이 856 m<sup>2</sup>/g 및 1,040 m<sup>2</sup>/g인 상업용 활성탄을 이용한 2,4-DNP의 제거 연구에서 최대흡착량이 각각 129 mg/g 및 155 mg/g이었다고 하였다. 또한 Kim et al.(2002)은 Calgon 사의 활성탄(비표면적 1,050 m<sup>2</sup>/g)을 이용한 2,4-DNP의 제거실험에서 최대흡착량이 184 mg/g이었다고 하였다. Kim et al.(2015)은 대나무로 만든 활성탄(비표면적 1,092 m<sup>2</sup>/g)을 흡착제로 이용한 2,4-DNP의 제거 연구에서 최대흡착량이 217 mg/g이었다고 하였다. 이와 같이 흡착제로 사용하는 활성탄의 비표면적이 클수록 2,4-DNP의 흡착량이 더 큰 결과를 보이고 있다.

본 연구에서는 목질계 활성탄을 흡착제로 사용하여 2,4-DNP에 대한 흡착 특성을 알아보기 위하여 활성탄의 입자크기와 양, 2,4-DNP의 초기농도, 용액의 pH, 접촉시간에 따른 영향을 검토하였다. 실험결과를 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식, 그리고 내부입자 확산 모델에 적용하여 속도 해석을 하고, 흡착등온 실험 결과를 Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich (D-R) 등온식에 적용하여 해석하고, 흡착과정의 열역학적 특성을 고찰하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

본 실험에서 사용하는 활성탄은 미국 Nuchar 사의 목질계 활성탄(WAC)인 BX-7530을 사용하였으며, 활성탄의 비표면적은 1,187.4 m<sup>2</sup>/g, 기공부피가 0.891 cm<sup>3</sup>/g 그리고 평균기공 직경은 15.01 Å이었다. 흡착 질로는 2,4-dinitrophenol (2,4-DNP, Sigma-aldrich)를 증류수에 녹여 1,000 mg/L의 stock solution을 제조하여 사용하였다. pH 조절은 0.1 M hydrogen chloride (HCl, Samchun EP), 0.1 M sodium hydroxide (NaOH, Samchun EP)를 사용하였다. 활성탄의 특성을 관찰하기 위해 BET (Brunauer Emmett Teller, Micromeritics, ASAP 2010) 분석을 이용하였다.

### 2.2. 실험방법

실험은 회분식으로 수행하였으며, 500 mL 삼각플라스크에 일정 농도의 2,4-DNP 용액 200 mL와 활성탄 0.1 g을 넣은 후 수평진탕기(Johnsam, JS-FS-2500)를 사용하여 180 rpm으로 교반하였다. 일정시간 간격마다 시료를 채취하였으며 원심분리기(Eppendorf, centrifuge 5415c)로 10,000 rpm에서 5 min 동안 원심 분리한 후 상등액을 채취하여 자외선-가시광선 흡수 분광계(UV-visible spectrophotometer (Shimadzu, UV-mini1240))로 2,4-DNP의 파장인 358 nm에서 흡광도를 분석하였다. 온도에 따른 회분식 실험은 진탕배양기(Hanbaek Scientipic Co, HB-201SF)를 이용해 온도를 293 K, 313 K 그리고 333 K로 달리하여 수행하였다. 용액의 pH는 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH를 사용하여 조절하였으며 pH meter (Orion, model 420 A)를 이용하여 측정하였다.

활성탄에 흡착된 2,4-DNP의 흡착량은 다음과 같이 계산하였다.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad (1)$$

여기서  $q_t$ 는 시간 t에서의 흡착량(mg/g),  $C_0$ 는 초기 농도(mg/L),  $C_t$ 는 시간 t에서의 농도(mg/L), V는 용액의 부피(L), m는 흡착제의 양(g)이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 입자 크기에 따른 영향

Fig. 1은 2,4-DNP의 농도를 100 mg/L, 흡착제의 주입량을 0.1 g/0.2 L로 일정하게 하고서 활성탄의 입자 크기를 35/60 mesh, 80/100 mesh 및 150/170 mesh로 달리한 경우에 2,4-DNP의 제거효율 변화를 나타낸 것이다. Fig. 1에서 보면 활성탄의 입자 크기가 35/60 mesh에서 150/170 mesh로 작아질수록 제거효율은 60.8%에서 74%로 증가하였다. 이는 입자크기가 작아질수록 표면적이 증가하고 활성탄 표면에서 세공 내의 제거부위 까지 확산거리가 짧아져 2,4-DNP와 접촉기회가 증가하여 제거효율 및 흡착량이 증가하는 것으로 사료된다(Kam et al., 2011). 이러한 결과는 Arockiaraj et al.(2014)에 의한 매화나무 줄기로 만든 활성탄으로 염료 reactive blue 4의 흡착연구와 Mohammad et al.(2016)에 의한 상업용 활성탄을 이용한 phenol의 흡착연구에서 흡착제의 크기가 작아질수록 흡착량이 증가하였다고 하는 결과와 일치하였다. 차후의 실험에서는 가장 높은 제거효율을 보인 150/170 mesh의 활성탄을 사용하였다.

#### 3.2. 흡착제 량에 따른 영향

Fig. 2는 2,4-DNP의 농도를 100 mg/L로 일정하게 하고서 흡착제 주입량을 0.05 g에서 0.35 g으로 달리한 경우 흡착량 및 제거효율의 변화를 나타낸 것이다.

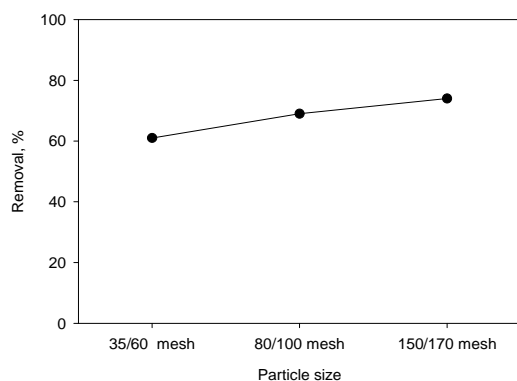


Fig. 1. Effect of particle size for the removal of 2,4-DNP by WAC (adsorbent = 0.1 g/0.2 L, concentration = 100 mg/L, pH = 4, temperature = 293 K).

Fig. 2에서 보면 흡착제 주입량이 0.05 g에서 0.25 g로 증가함에 따라 2,4-DNP의 제거효율은 59%에서 95%으로 증가하였으며, 흡착제 주입량이 0.30 g 이상일 경우에는 제거효율이 100%이었다. 흡착제 주입량이 증가함에 따라 제거효율이 증가하는 것은 흡착제 주입량이 증가할수록 흡착제 표면의 표면적 증가에 따른 흡착 활성점의 수가 증가하기 때문인 것으로 사료된다(Ucer et al., 2006). 그러나 흡착제 주입량이 증가할수록 활성탄 1 g 당 2,4-DNP의 흡착량은 246.22 mg/g에서 58.94 mg/g로 감소하였는데, 이는 흡착제 주입량이 증가할수록 단위부피내의 흡착제의 양이 일정량 이상으로 상대적으로 많아짐에 따라서 흡착제 간의 거리가 가까워져 2,4-DNP에 대해 제거 부위가 공유되거나 제거 부위사이의 상호 방해작용 등에 의해 기인되는 것으로 사료된다(Kam et al., 2011).

#### 3.3. pH에 의한 영향

Fig. 3은 2,4-DNP의 농도를 100 mg/L, 흡착제의 주입량을 0.1 g/0.2 L의 조건으로 일정하게 하고서 용액의 초기 pH를 4~12으로 달리한 경우의 제거효율을 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보듯이 pH가 4에서 12로 증가함에 따라서 2,4-DNP의 제거량은 73%에서 44%로 감소하였다. 일반적으로 활성탄은 pH가 낮아지면 활성탄의 표면은 양전하를 가지며 2,4-DNP ( $pK_a = 4.5$ )는 2,4-DNP분자로부터 수소이온이 해리하여

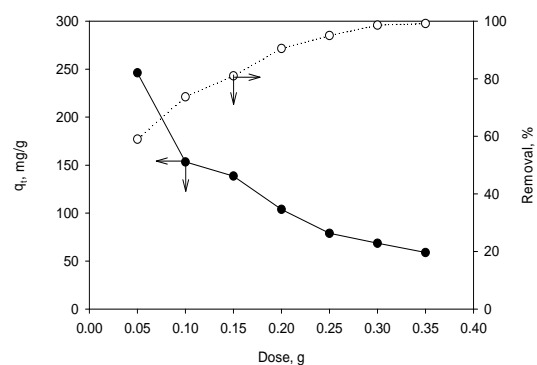
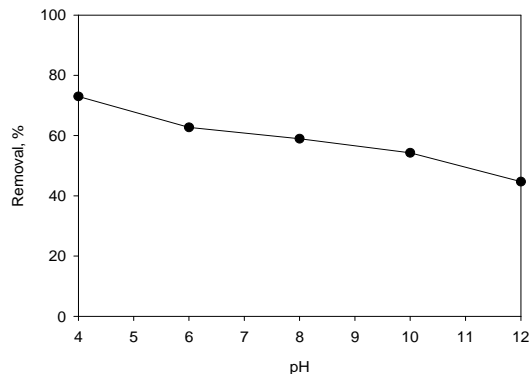
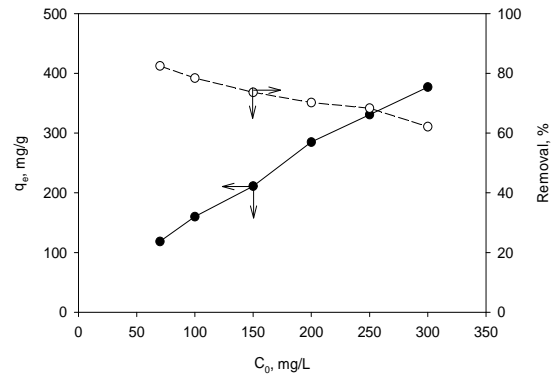


Fig. 2. Effect of the dose of WAC for the adsorption capacity and removal of 2,4-DNP by WAC (concentration = 100 mg/L, size = 150/170 mesh, pH = 4, temperature = 293 K).



**Fig. 3.** Effect of initial pH for the removal of 2,4-DNP by WAC (adsorbent = 0.1 g/0.2 L, size = 150/170 mesh, concentration = 100 mg/L, temperature = 293 K).



**Fig. 4.** Effect of initial concentration on the adsorption capacity and removal of 2,4-DNP by WAC (adsorbent = 0.1 g/0.2 L, size = 150/170 mesh, pH = 4, temperature = 293 K).

nitrophenolate 음이온 형태로 존재한다(Ali, 2011). 따라서 낮은 pH에서는 2,4-DNP와 흡착제 간의 인력이 증가하여 제거효율이 증가한다. 이에 반하여 pH가 증가할수록 활성탄의 표면은 음전하를 가지며 2,4-DNP와 흡착제 간의 반발력이 증가하여 제거효율이 감소하는 것으로 생각된다(Shaarani et al., 2011).

### 3.4. 초기농도의 영향

Fig. 4는 2,4-DNP의 초기 농도를 70~300 mg/L로 달리한 경우에 흡착량과 제거효율의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보면 2,4-DNP의 초기농도가 증가함에 따라 2,4-DNP의 흡착량이 119~360.5 mg/g으로 증가하였는데 이는 물질 전달 구동력인 농도차 증가에 의해 흡착량이 증가하는 것으로 사료된다. 그러나 2,4-DNP의 초기농도가 증가함에 따라 제거효율은 87~62%로 감소하였다. 이는 초기 농도가 증가함에 따라 2,4-DNP의 흡착에 필요한 활성탄의 활성점들이 상대적으로 부족해지기 때문에 제거효율이 감소되는 것으로 사료된다(Mohdsalleh et al., 2011).

### 3.5. 흡착 속도모델

WAC에 의한 2,4-DNP 흡착 메커니즘과 흡착과정에서의 율속 단계를 알아보기 위하여 실험결과 자료에 유사 1차 속도 모델식, 유사 2차 속도 모델식 및 입자 내부 확산 모델식을 적용하여 검토하고자 한다.

유사 1차 속도 모델식은 흡착 활성점이 점유되는

속도가 비어있는 흡착 활성점의 수에 비례한다고 가정한 것으로 다음과 같은 형태로 표현된다(Lee et al., 2012).

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

유사 2차 속도 모델식은 흡착 활성점이 점유되는 속도가 비어있는 흡착 활성점의 수의 제곱에 비례한다고 가정한 것으로 다음과 같은 형태로 표현된다(Lee et al., 2012).

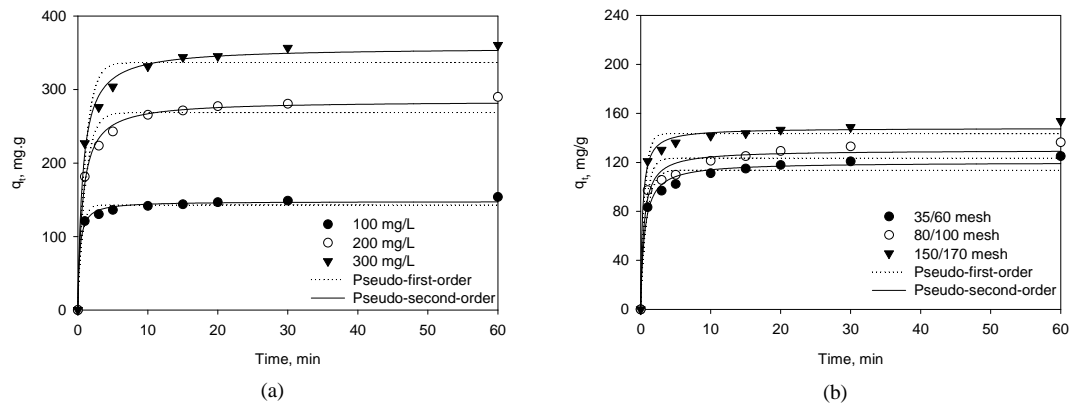
$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (3)$$

여기서,  $k_2$ 는 유사 2차 속도상수(g/mg·min)이고,  $q_e$ 는 평형에서의 흡착량(mg/g),  $q_t$ 는 시간에 따른 흡착량(mg/g)이다.

입자 내부 확산 모델식은 다음과 같다(Weber and Morris, 1963).

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (4)$$

여기서  $k_{id}$ 는 입자 내부 확산 속도상수(mg/g·min<sup>1/2</sup>),  $C$ 는 상수(mg/g)이다.



**Fig. 5.** Effect of (a) concentration and (b) particle size on the adsorption capacity of 2,4-DNP by WAC (adsorbent = 0.1 g/0.2 L, pH = 4, temperature = 293 K).

Fig. 5는 시간에 따른 흡착량 변화 실험결과를 식 (2)와 식(3)에 적용하여 계산한 결과와 비교하여 나타낸 것이다. Fig. 5(a)는 활성탄 입자의 크기는 150/170 mesh로 일정하게 하고서 2,4-DNP 용액의 초기 농도를 100, 200, 300 mg/L로 달리한 경우에 활성탄을 이용하여 흡착 실험을 수행한 경우 시간에 따른 2,4-DNP의 흡착량 변화를 나타낸 것이며, Fig. 5(b)는 2,4-DNP 용액의 초기 농도를 100 mg/L로 일정하게 하고서 활성탄 입자의 크기를 35/60 mesh, 80/100 mesh 및 150/170 mesh로 달리한 경우 시간에 따른 2,4-DNP의 흡착량 변화를 나타낸 것이다. 이로부터 구한 파라미터 값을 Table 1에 나타내었다. Fig. 5(a)와 Fig. 5(b)에서 보듯이 초기 15 min까지는 흡착이 빠르게 일어나 흡착속도가 빠르지만 시간이 경과할수록 흡착 속도가 감소하고 60 min 이후에는 평형에 도달하였다. 이는 일반적으로 흡착 초기 단계에서는 흡착제 표면에 비어있는 활성점이 많아 흡착속도가 빠르지만, 흡착이 진행됨에 따라 비어있는 활성점의 수가 감소하여 흡착 속도가 감소하게 되기 때문으로 사료된다(Lee et al., 2012). 이러한 결과는 Ma et al. (2013)이 코코넛 껍질로 만든 활성탄으로 phenol 제거시에는 평형 도달 시간이 60 min, Sathishkumar et al.(2008)이 바나나 속으로 만든 활성탄으로 dichlorophenols의 제거시에는 평형도달 시간이 60 min인 결과와 유사하였으며, Nandhakumar et al.(2015)이 톱밥(Adina cardifolia Hook)으로 만든 활성탄을 이용한

eosin 염료의 흡착연구에서 평형 도달 시간이 100 min, Porkodi and Kumar(2007)이 활성탄소섬유를 이용한 crystal violet의 흡착연구에서 평형도달시간이 180 min인 것에 비하여서는 빠른 시간 안에 흡착평형에 도달하였다.

Table 1에서 보듯이 초기농도에 따른 활성탄의 2,4-DNP의 흡착실험결과는 유사 1차 속도식에 적용한 경우에 결정계수( $r^2$ )는 0.8162~0.9148 이고, 유사 2차 속도식에 적용한 경우에  $r^2$ 는 0.9996~0.9999으로 유사 1차 속도식보다는 2차 속도식에 잘 만족하였다. 또한 농도가 증가함에 따라서 속도상수  $k_2$ 는 감소하였으며, 2,4-DNP의 흡착량은 증가하였다. Kim et al.(2015)의 대나무로 만든 활성탄을 이용한 2,4-DNP의 흡착연구, Shaarani and Hameed(2011)의 말레이시아의 유야자수로 만든 활성탄을 이용한 2,4-DNP의 흡착연구에서도 유사 2차 속도식에 더 부합하였다고 하였다.

활성탄의 입자의 크기에 따른 2,4-DNP의 흡착실험결과를 유사 1차 속도식에 적용한 경우에 결정계수( $r^2$ )는 0.9801~0.9901이고, 유사 2차 속도식에 적용한 경우에  $r^2$ 는 0.9995~0.9997으로 유사 1차 속도식보다 2차 속도식에 잘 만족하였다. 또한 입자 크기가 감소할수록 속도상수  $k_2$ 가 증가하였으며, 2,4-DNP의 흡착량도 증가하였다.

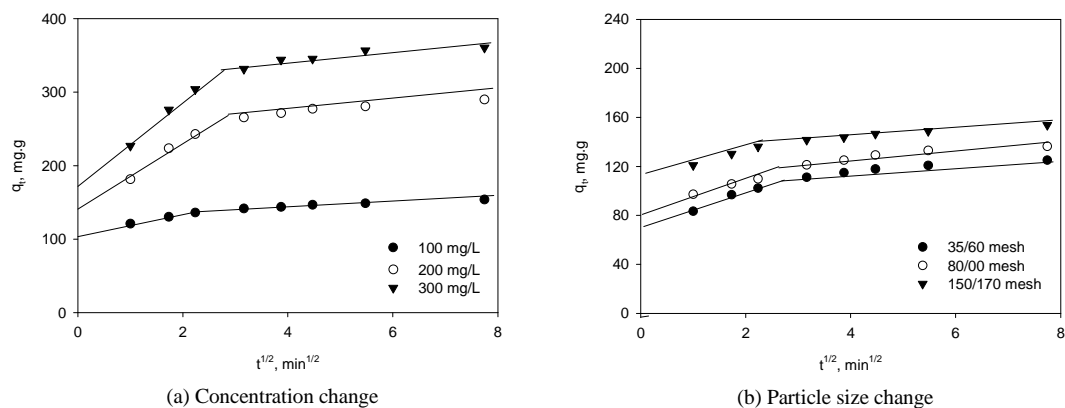
Fig. 6은 Fig. 5의 실험 결과를 식(4)에 적용하여

**Table 1.** Kinetic data calculated for the adsorption of 2,4-DNP by WAC

$C_0$ , mg/L	Particle size, mesh	$q_{e,exp}$ , mg/g	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
			$q_e$ , mg/g	$k_1$ , 1/min	$r^2$	$q_e$ , mg/g	$k_2$ , g/mg-min	$r^2$
100	100/170	153.78	143.19	1.8210	0.9901	149.25	0.026	0.9999
200		289.92	268.58	0.9605	0.9819	284.44	0.0054	0.9996
300		360.50	336.83	0.9355	0.9801	370.37	0.0041	0.9997
100	35/60	121.68	113.71	1.1895	0.9377	120.06	0.0155	0.9997
	80/100	136.42	123.55	1.4418	0.7233	129.94	0.0173	0.9995
	100/170	153.78	143.19	1.8210	0.9901	149.25	0.026	0.9999

나타낸 것이며, 이로부터 얻어진 파라미터 값을 Table 2에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 것과 같이  $q_t$  대  $t^{1/2}$ 의 그래프는 2개의 직선 영역으로 구분되어 나타났다. Abdel-Ghani et al.(2016)이 톱밥으로 만든 활성탄을 이용한 페놀의 흡착연구와 Ewa and Piotr(2014)이 톱밥을 원료로 한 활성탄을 이용한 phenol 및 congo red의 흡착 연구에서 내부 입자확산모델에 적용한 경우에 2개의 선형구간이 존재하며 첫 번째 선형구간은 막확산, 두 번째 선형구간은 내부입자확산 단계라고 하였다. 이를 통해 2,4-DNP 흡착공정이 막확산과 내부입자확산에 의한 복합적인 과정으로 일어난다는 것을 알 수 있었다. Table 2에서 보듯이 초기농도에 따른 2,4-DNP의 흡착실험결과를 보면, 막확산 경우의 속도상수는 14.63~67.26  $\text{mg/g}\cdot\text{min}^{1/2}$  이었으며, 내부입자확산의 경우의 속도상수는 4.51~15.77  $\text{mg/g}\cdot\text{min}^{1/2}$

이었다. 또한 입자 크기에 따른 2,4-DNP의 흡착실험 결과를 보면 막확산 경우의 속도상수는 13.18~14.63  $\text{mg/g}\cdot\text{min}^{1/2}$ , 내부입자확산의 경우의 속도상수는 4.51~5.8  $\text{mg/g}\cdot\text{min}^{1/2}$ 이었다. 따라서 내부입자확산의 속도상수가 막확산의 속도상수보다 낮은 값을 나타내므로 활성탄에 의한 2,4-DNP의 흡착은 내부입자확산이 속도 결정단계인 것으로 사료된다(Lee and Lee, 2015). 이러한 결과는 Ewa and Piotr(2014)이 톱밥을 원료로 하여 만든 활성탄으로 phenol 및 congo red의 흡착 연구에서 막확산 경우의 속도상수가 2.098 및 7.185  $\text{mg/g}\cdot\text{min}^{1/2}$ , 내부입자확산 경우의 속도상수가 0.013 및 0.290  $\text{mg/g}\cdot\text{min}^{1/2}$ 인 결과와 Abdel-Ghani et al.(2016)이 톱밥을 이용한 활성탄을 이용한 phenol의 흡착연구에서 막확산 경우의 속도상수가 0.1552~0.2335  $\text{mg/g}\cdot\text{min}^{1/2}$ , 내부입자확산 경우의 속도상수

**Fig. 6.** Plots of intraparticle diffusion kinetics with (a) concentration change and (b) particle size change for the adsorption of 2,4-DNP by WAC (adsorbent = 0.1 g/0.2 L, pH = 4, temperature = 293 K).

**Table 2.** Parameters of intraparticle diffusion model

C <sub>0</sub> , mg/L	Particle size, mesh	First linear part			Second linear part		
		k <sub>id</sub> , mg/g·min <sup>1/2</sup>	C, mg/g	r <sup>2</sup>	k <sub>id</sub> , mg/g·min <sup>1/2</sup>	C, mg/g	r <sup>2</sup>
100	100/170	14.63	102.51	0.9999	4.51	123.48	0.9744
200		42.85	140.10	0.9999	13.53	204.94	0.8330
300		67.26	171.94	0.9999	15.77	263.08	0.8320
100	35/60	13.18	72.02	0.9999	5.80	87.53	0.9327
	80/100	14.01	81.42	0.9999	5.97	97.59	0.9419
	100/170	14.63	102.51	0.9999	4.51	123.48	0.9744

0.4889~0.6479 mg/g·min<sup>1/2</sup>인 결과와 유사하였다.

### 3.6. 흡착 등온식

활성탄에 의한 2,4-DNP의 흡착실험 결과를 Langmuir 등온식, Freundlich 등온식, Redlich-Peterson 등온식 그리고 Dubinin-Radushkevich (D-R) 등온식에 적용하여 검토하였다.

Langmuir 등온식은 흡착의 결합력이 작용하는 것은 분자층의 두께 이내라고 가정하여 유도한 것으로 단분자층 흡착이라고 하며, 다음과 같이 표현된다 (Langmuir, 1918).

$$q_e = \frac{k_L q_m C_e}{1 + k_L C_e} \quad (5)$$

여기서,  $q_e$ 는 평형흡착량(mg/g),  $q_m$ 은 최대흡착량,  $k_L$ 은 흡착에너지와 관련된 Langmuir 상수(L/mg) 그리고  $C_e$ 는 평형 흡착농도(mg/L)이다.

Freundlich 등온식은 흡착열이 표면 덮힘의 정도에 따라 지수적으로 감소되는 다분자층 흡착을 의미하며, 다음과 같이 표현된다(Freundlich, 1906).

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

여기서,  $k_F$ 는 Freundlich 상수(L/mg)이며  $C_e$ 는 평형 흡착농도(mg/L),  $1/n$ 은 흡착강도를 나타내는 상수이다.

Redlich-Peterson 등온식은 평형농도가 저농도 범

위에서 선형 등온식, 고농도의 범위에서 Freundlich 등온식, 그리고 지수  $\beta$  값이 1인 경우에 Langmuir 등온식으로 변환되는 것으로써 즉 단분자층 및 다분자층의 복합흡착의 특징을 가지고 있으며, 다음과 같이 표현된다(Redlich and Peterson, 1959).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{a_R}{K_R} C_e^\beta + \frac{1}{K_R} \quad (7)$$

여기서  $q_e$ 는 평형 흡착량(mg/g),  $\beta$ 는 Redlich-Peterson 지수,  $C_e$ 는 용액 중의 평형농도(mg/L),  $K_R$ 과  $a_R$ 는 Redlich-Peterson 상수이다.

D-R 등온식은 일반적으로 불균일한 표면 위의 가우스 에너지 분포를 나타내는 흡착 메커니즘으로써 흡착에너지를 구하거나 흡착에너지를 이해하는데 가장 널리 사용되고 있으며, 다음과 같이 표현된다 (Dubinin, 1960).

$$\ln q_e = \ln q_D - B_D \varepsilon^2 \quad (8)$$

여기서  $q_e$ 는 평형 흡착량(mmol/g),  $q_D$ 는 흡착제 표면에 의한 흡착질의 흡착 정도와 관련된 D-R 등온 상수(mg/g)이며,  $B_D$ 는 흡착 자유에너지와 관련된 상수( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ )이다. 또한  $\varepsilon$ 은 Polanyi potential을 나타내며 다음과 같다.

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (9)$$

**Table 3.** Comparison of adsorption isotherm constants of 2,4-DNP by WAC

Model	Parameter	Temperature		
		293 K	313 K	333 K
Langmuir	$q_m$ , mg/g	553.07	500.00	476.19
	$k_L$ , L/mg	0.0173	0.0143	0.0127
	$r^2$	0.9957	0.9980	0.9979
Freundlich	$k_F$ , L/mg	31.55	25.62	21.56
	$1/n$	1.9130	1.8940	1.8940
	$r^2$	0.9946	0.9970	0.9945
Redlich-Peterson	$K_R$	16.874	8.1370	7.1798
	$a_R$	0.6803	0.0308	0.0356
	$\beta$	0.9868	0.8769	0.8370
	$r^2$	0.9968	0.9988	0.9965
Dubinin-Radushkevich	$B_D$ , mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup>	29.212	55.952	63.114
	$q_s$ , mg/g	292.77	284.38	260.45
	$E$ , J/mol	123	94.5	89.0
	$r^2$	0.7346	0.8870	0.8410

여기서  $R$ 은 기체상수(kJ/mol·K),  $T$ 는 절대온도(K) 그리고  $C_e$ 는 평형농도(mmol/L)이다.

또한  $E$ 는 평균 흡착에너지(kJ/mol)로서 다음과 같이 계산된다.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_D}} \quad (10)$$

Fig. 7은 용액의 온도를 293 K, 313 K 그리고 333 K로 달리하였을 경우 등온 흡착 실험결과와 식(5) ~ 식(10)에 적용하여 계산한 결과를 비교하여 나타낸 그림이다. 이로부터 구한 흡착 등온 파라미터 값들을 Table 3에 정리하였다. Table 3에서 보듯이 본 연구에서 수행한 농도범위 내에서 활성탄 의한 2,4-DNP의 제거는 Redlich-Peterson 등온식( $r^2=0.9965\sim0.9988$ )에 잘 만족하였으며, 이는 본 연구에서 진행한 흡착반응이 단분자층과 다분자층의 복합으로 진행됨을 나타낸다. Langmuir 등온식으로 부터 구한 2,4-DNP의 최대 흡착량은 온도가 293 K, 313 K 및 333 K으로 증가함에 따라 553.07 mg/g, 500.19 mg/g 및 476.19 mg/g으로 감소하였는데, 이는 본 연구의 흡착 반응이 발열

반응임을 나타낸다. 이러한 결과는 Kim et al.(2015)이 대나무로 만든 활성탄을 이용한 2,4-DNP의 흡착 연구에서 온도가 283 K에서 313 K로 증가할수록 흡착량이 217 mg/g에서 76 mg/g으로 감소하였다는 결과, Kim et al.(2013)이 Norit 사의 활성탄을 이용한 Phenol의 흡착연구에서 온도를 283K에서 323K로 증가할수록 흡착량이 130 mg/g에서 106 mg/g으로 감소하였다는 결과 및 Ma et al.(2013)이 코코넛 껍질로 만든 활성탄으로 Phenol 제거시 온도를 298 K에서 308 K로 증가할수록 흡착량이 59 mg/g에서 37 mg/g으로 감소되었다는 결과와 유사하다. Table 3에서 보듯이 Redlich-Peterson의  $\beta$ 값이 1보다 작은 값을 가지는데, 이는 본 실험이 Langmuir 등온식으로 전환되지 못한다는 것을 뜻하며 큰 분자의 흡착은 기공과 흡착질 사이에 방해물(impediments)이 존재하기 때문에 Langmuir 등온식의 근거가 되는 단층흡착 이론에 적용되지 않는다(Wu et al., 2010). D-R 등온식에서 온도가 상승할수록  $B_D$  값은 증가하며,  $E$ (평균 흡착에너지)는 감소하였다.  $B_D$  값은 흡착 자유에너지와 관련된 상수로 온도가 상승할수록 증가한다는 점에서 활성탄에 의한 2,4-DNP의 흡착공정은 온도가 증가할수록 자발성이



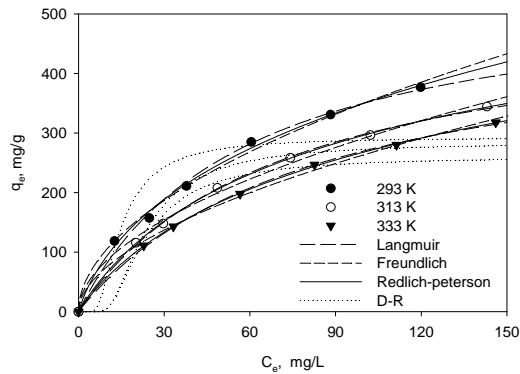


Fig. 7. Adsorption isotherms for adsorption of 2,4-DNP by WAC (adsorbent = 0.1 g/0.2 L, PH =6).

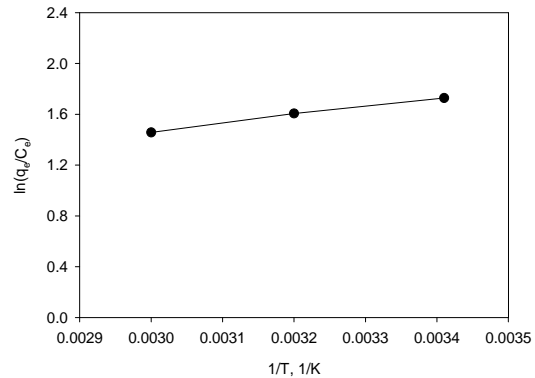


Fig. 8. Application of Van't Hoff plot for the adsorption of 2,4-DNP.

더 낮아진다는 것을 알 수 있었다.

### 3.7. 열역학적 해석

Vant Hoff 식을 이용하여 열역학적 파라미터인 엔탈피, 엔트로피, 그리고 자유에너지의 변화를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln k_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} = \ln \left( \frac{q_e}{C_e} \right) \quad (11)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (12)$$

여기서 T는 절대 온도(K),  $k_L$ 은 Langmuir 상수, R은 이상기체 상수  $8.314 \times 10^{-3} (\text{kJ/mol} \cdot \text{K})$ 이다. 그리고  $\Delta G^\circ$ 는 Gibbs 자유에너지 변화(KJ/mol),  $\Delta S^\circ$ 는 엔트로피의 변화(J/k·mol),  $\Delta H^\circ$ 는 엔탈피의 변화이다(Lee et al., 2012).

흡착과정의 열역학적 해석을 위하여 온도변화에 따른 흡착량의 실험결과를  $1/T$  대  $\ln(q_e/C_e)$  도식하여 Fig. 8에 나타내었으며, 열역학적 파라미터를 Table 4에 나타내었다. 열역학적 파라미터 값들을 살펴보면  $\Delta H^\circ$ 는  $-5.4 \text{ kJ/mol}$ 로 음의 값을 가지므로 활

성탄에 의한 2,4-DNP의 흡착공정이 발열 반응을 나타내며,  $\Delta G^\circ$ 는  $-4.22 \sim -4.05 \text{ kJ/mol}$ 로 음의 값을 가지므로 흡착반응이 자발적인 반응을 알 수 있다. 또한 온도가 낮아질수록  $\Delta G^\circ$ 가 높아지므로 낮은 온도에서 흡착이 더 잘 일어남을 알 수 있다. 이러한 결과는 Kim et al.(2013)이 Norit 사의 활성탄을 이용한 phenol의 흡착연구에서의  $\Delta H^\circ$ 가  $-8.26 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta S^\circ$ 는  $-18.94 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ,  $\Delta G^\circ$ 는  $-2.89 \sim -2.14 \text{ kJ/mol}$ 의 결과와 Ma et al.(2013)이 코코넛 껍질을 원료로 한 활성탄으로 phenol 제거시  $\Delta H^\circ$ 는  $-18.59 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta S^\circ$ 는  $-30.05 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ,  $\Delta G^\circ$ 는  $-9.94 \sim -9.34 \text{ kJ/mol}$  결과와 Karagoz et al.(2008)의 해바라기 껍묵(sunflower oil cake)을 원료로 제조한 활성탄을 이용한 메틸렌블루의 흡착 연구에서  $\Delta H^\circ$ 는  $-6.494 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta S^\circ$ 는  $-30.05 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ,  $\Delta G^\circ$ 는  $-0.62 \sim -0.574 \text{ kJ/mol}$ 인 결과와 유사하였다.

## 4. 결론

본 연구는 목질계 활성탄을 흡착제로 사용하여 2,4-DNP에 대한 흡착 특성을 알아보기 위하여 회분

Table 4. Thermodynamic parameters calculated in this study

$\Delta H^\circ$ , kJ/mol	$\Delta S^\circ$ , J/mol·K	$\Delta G^\circ$ , kJ/mol		
		293 K	313 K	333 K
-5.4	-4.276	-4.22	-4.13	-4.05

식 제거 실험을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 용액의 pH가 4에서 12로 증가함에 따라 2,4-DNP의 흡착량은 감소하였다. 흡착제인 활성탄의 입자 크기가 35/60 mesh에서 150/170 mesh로 작아질수록, 활성탄의 주입량이 0.05 g에서 0.35 g으로 증가할수록 2,4-DNP의 흡착량이 증가하였으며 평형 흡착시간은 60 min으로 나타났다. 활성탄에 의한 2,4-DNP의 흡착은 유사 1차 속도식보다 유사 2차 속도식에 잘 만족하였으며, 2,4-DNP 흡착공정이 막확산과 내부입자확산에 의한 복합적인 과정으로 일어난다는 것을 알 수 있었다. 내부입자확산의 속도상수가 막확산의 속도상수보다 낮은 값을 나타내어 활성탄에 의한 2,4-DNP의 흡착은 내부입자확산이 속도 결정단계인 것으로 사료되었다. 등온흡착실험 결과는 Redlich-Peterson 등온식에 잘 적용되었으며, Langmuir 등온식으로부터 구한 2,4-DNP의 흡착량이 553.07 mg/g으로 우수한 흡착능을 보였다. 열역학적 해석으로부터 활성탄에 의한 2,4-DNP의 흡착과정은 발열반응이며, 자발적인 반응으로 나타났다.

## REFERENCES

- Abdel-Ghani, N. T., El-Chaghaby, G. A., Helal, F. S., 2016, Preparation, characterization and phenol adsorption capacity of activated carbons from african beech wood sawdust, *Global J. Environ. Sci. Manage.*, 2(3), 209-222.
- Akgerman, A., Zardkoohi, M., 1996, Adsorption of phenolic compounds on fly ash, *J. Chem. Eng. Data*, 41, 185-187.
- Arockiaraj, I., Karthikeyan, S., Renuga, V., 2014, Sorption dynamics of reactive and direct dyes onto activated carbon derived from *Ipomoea carnea* stem waste by sulphate process, *Int. J. Nano. Corr. Sci. Eng.*, 2(5), 245-254.
- Bodalo, A., Gomeaz, E., Hidalgo, A. M., Gomez, M., Murcia, M. D., Lopez, I., 2009, Nanofiltration membranes to reduce phenol concentration in wastewater, *Desalination*, 245(1), 680-686.
- Carvajal-Bernal, A. M., Gomez, F., Giraldo, L., Moreno-Pirajan, J. C., 2015, Adsorption of phenol and 2,4-dinitrophenol on activated carbons with surface modifications, *Microporous Mesoporous Mater.*, 209, 150-156.
- Chairez, J., Poznyak, A., Poznyak, T., 2007, Reconstruction of dynamics of aqueous phenols and their products formation in ozonation using differential neural network observers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 5855-5866.
- Dubinin, M. M., 1960, The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface, *Chem. Rev.*, 60(2), 235-241.
- Ewa, L. G., Piotr, R., 2014, High Adsorption capacity carbons from biomass and synthetic polymers for the removal of organic compounds from water, *Water Air Soil Pollut.*, 225(8), 2082-2092.
- Freundlich, H. M. F., 1906, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.*, 57, 385-470.
- Ho, Y. S., McKay, G., 1998, The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by *Sphagnum* moss peat, *Can. J. Chem. Eng.*, 76(4), 822-827.
- Kam, S. K., Hyun, S. S., Lee, M. G., 2011, Removal of divalent heavy metal ions by Na-P1 synthesized from Jeju scoria, *J. Environ. Sci. Intern.*, 20(10), 1337-1345.
- 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(14), 6214-6222.
- Kim, H., Lee, M. E., Kang, S., Chung, J. W., 2013, Thermodynamic analysis of phenol adsorption by powdered activated carbon, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, 35(3), 220-225.
- Kim, J. S., Shim, W. G., Kim, Y. T., Moon, H., Kim, S. J., Cho, S. Y., 2002, Adsorption equilibrium characteristics of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2,4-dinitrophenol on granular activated carbons, *Kor. J. Chem. Eng.*, 19(6), 967-977.
- Kim, Y. T., Cho, S. Y., Kim, J. H., 2015, Adsorption characteristics of 2,4-DNP on bamboo-based activated carbon, *Int. Conf. Innov. Chem. Agricult. Eng.*, 8, 106-109.
- Langmuir, I., 1918, The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-140.
- Lee, C. H., Lee, M. G., 2015, Removal of Cs and Sr ions by absorbent immobilized zeolite with PVA, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 37(8), 450-457.

- Lee, M. G., Kam, S. K., Suh, K. H., 2012, Adsorption of non-degradable eosin Y by activated carbon, J. Environ. Sci. Intern., 21(5), 623-631.
- Lu, Y. X., Zou, J. W., Jin, Z. M., Wang, Y. H., Zhang, H. X., Jiang, Y. J., Yu, Q. S., 2006, Proton exchangers between phenols and ammonia or amines: A Computational study, J. Phys. Chem. A, 110, 9261-9266.
- Ma, Y., Gao, N., Chu, W., Li, C., 2013, Removal of phenol by powdered activated carbon adsorption, Front. Environ. Sci. Eng., 7(2), 158-165.
- Mohammad, M. R., Afaj, A. H., Mahmoud, M. N., 2016, Study of some effecting factors on the removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon, J. Int. Environ. Appl. Sci., 11(2), 148-153.
- Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B. C., Biswas, M. N., 2005, Preparation and characterization of activated carbons from *Terminalia arjuna* nut with zinc chloride activation for the removal of phenol from wastewater, Ind. Eng. Chem. Res., 44(11), 4128-4138.
- Mohdsalleh, M. A., Mahmoud, K., Abdul-Karim, A. A., Idris, A., 2011, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A Comprehensive review, Desalination, 280(11), 1-13.
- Murthy, Z. V. P., Gupta, S. K., 1998, Thin film composite polyamide membrane parameters estimation for phenol-water system by reverse osmosis, Sep. Sci. Technol., 33, 2541-2557.
- Nandhakumar, V., Amudha, B., Roopa, V., 2015, Adsorption of eosin dyes onto activated carbon prepared from wood of *Adina cardifolia* hook - A Kinetic and isotherm study, Int. J. Res. Chem. Environ., 5(4), 1-7.
- Porkodi, K., Kumar, K. V., 2007, Equilibrium, kinetics and mechanism modeling and simulation of basic and acid dyes sorption onto jute fiber carbon: Eosin yellow, malachite green and crystal violet single component systems, J. Hazard. Mater., 143(1), 311-327.
- Redlich, O., Peterson, D. L., 1959, A Useful adsorption isotherm, J. Phys. Chem., 63(6), 1024.
- Richardson, S. D., Plewa, M. J., Wagner, E. D., Schoeny, R., DeMarini, D. M., 2007, Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water, A Review and roadmap for research, Muta. Res., 636(1), 178-242.
- Sathishkumar, M., Vijayareghavan, K., Binupriya, A. R., Stephan, A. M., Choi, J. G., Yun, S. E., 2008, Porogen effect on characteristics of banana pith carbon and the sorption of dichlorophenols, J. Colloid Interf. Sci., 320(1), 22-29.
- Shaarani, F. W., Hameed, B. H., 2011, Ammonia-modified activated carbon for the adsorption of 2,4-dichlorophenol, Chem. Eng. J., 169(1), 180-185.
- Ucer, A., Uyanik, A., Aygun, 2006, Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon, Sep. Purif. Technol., 47(3), 113-118.
- Vasiljevic, T., Spasojevic, J., Bacic, M., Onjia, A., Lausevic, M., 2006, Adsorption of phenol and 2,4-dinitrophenol on activated carbon cloth: The influence of sorbent surface acidity and pH, Sep. Sci. Technol., 41(6), 1061-1075.
- Weber, W. J., Morris, J. C., 1963, Kinetics of adsorption on carbon from solution, J. Sanit. Eng. Div., 89, 31-60.
- Wu, F. C., Liu, B. L., Wu, K. T., Tseng, R. L., 2010, A New linear form analysis of Redlich-Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes, Chem. Eng. J., 162(1), 21-27.
- Yang, C., Qian, Y., Zhang, L., Feng, J., 2006, Solvent extraction process development and on-site trial plant for phenol removal from industrial coal-gasification wastewater, Chem. Eng. J., 117(2), 179-185.
- Zheng, G. M., Xu, K., Huang, J. H., Xue, L., Fang, Y. Y., Qu, Y. H., 2008, Micellar enhanced ultrafiltration of phenol in synthetic wastewater using polysulfone spiral membrane, J. Mem. Sci., 310(1), 149-160.