

반응표면분석법을 이용한 폐감귤박 활성탄에 의한 수종의 2,4-Dichlorophenol 흡착특성 해석

이창한* · 감상규** · 이민규†

부경대학교 화학공학과
48547 부산광역시 남구 신선로 365
*부산가톨릭대학교 환경행정학과
46252 부산광역시 금정구 오륜대로 57
**제주대학교 환경공학과
63243 제주특별자치도 제주시 제주대학교로 102
(2017년 5월 22일 접수, 2017년 7월 10일 수정본 접수, 2017년 7월 14일 채택)

Adsorption Characteristics Analysis of 2,4-Dichlorophenol in Aqueous Solution with Activated Carbon Prepared from Waste Citrus Peel using Response Surface Modeling Approach

Chang-Han Lee*, Sang-Kyu Kam** and Min-Gyu Lee†

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, 365, Sinseon-ro, Nam-gu, Busan, 48547, Korea
*Department of Environmental Administration, Catholic University of Pusan, 57, Oryundae-ro, Geumjeong-gu, Busan, 46252, Korea
**Department of Environmental Engineering, Jeju National University, 102, Jejudaehak-ro, Jeju, Jeju, 63243, Korea
(Received 22 May 2017; Received in revised form 10 July 2017; accepted 14 July 2017)

요 약

폐감귤박으로 제조한 활성탄(WCAC)에 의한 2,4-디클로로페놀(2,4-DCP) 흡착에서 온도, 초기농도, 접촉시간 및 흡착제 투여량과 같은 운전변수의 영향을 조사하기 위해 회귀식 실험 및 반응표면분석법(Response Surface Methodology: RSM)을 적용하였다. 2,4-DCP 흡착부터 도출된 회귀식은 반응변수의 함수로 나타낼 수 있었다. 이 모델의 적합성은 응답에 대한 실험값과 예측값 간의 상관관계에 의해 평가되었다. R^2 값은 0.9921로서 높은 상관성을 가지며, 회귀 모델에 의해 대부분의 데이터 변동을 설명할 수 있었다. 독립변수 및 그 상호작용의 유의성은 분산분석(ANOVA)과 t-검정 통계 기법으로 평가하였다. 이들 결과는 사용된 모델이 응답변수를 유의미하게 잘 부합되며, 응답과 독립 변수 간의 관계를 적합하게 잘 설명한다는 것을 보여 주었다. 흡착 속도 및 등온 실험결과는 각각 유사 2차 속도식 및 Langmuir 등은 모델에 의해 잘 설명될 수 있었다. Langmuir 등은 모델로부터 계산된 WCAC에 의한 2,4-DCP의 최대 흡착량은 345.49 mg/g이었다. 흡착과정에서 막확산과 입자내부확산이 동시에 일어나는 것을 흡착 메커니즘 연구로부터 확인하였다. 열역학적 파라미터는 WCAC에서 2,4-DCP의 흡착 반응이 흡열반응이고 자발적인 과정임을 나타내었다.

Abstract – The batch experiments by response surface methodology (RSM) have been applied to investigate the influences of operating parameters such as temperature, initial concentration, contact time and adsorbent dosage on 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) adsorption with an activated carbon prepared from waste citrus peel (WCAC). Regression equation formulated for the 2,4-DCP adsorption was represented as a function of response variables. Adequacy of the model was tested by the correlation between experimental and predicted values of the response. A fairly high value of R^2 (0.9921) indicated that most of the data variation was explained by the regression model. The significance of independent variables and their interactions were tested by the analysis of variance (ANOVA) and t-test statistics. These results showed that the model used to fit response variables was significant and adequate to represent the relationship between the response and the independent variables. The kinetics and isotherm experiment data can be well described with the

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mglee@pknu.ac.kr

‡이 논문은 부경대학교 이재근 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

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.

pseudo-second order model and the Langmuir isotherm model, respectively. The maximum adsorption capacity of 2,4-DCP on WCAC calculated from the Langmuir isotherm model was 345.49 mg/g. The rate controlling mechanism study revealed that film diffusion and intraparticle diffusion were simultaneously occurring during the adsorption process. The thermodynamic parameters indicated that the adsorption reaction of 2,4-DCP on WCAC was an endothermic and spontaneous process.

Key words: Waste citrus peel, Activated carbon, 2,4-dichlorophenol, Adsorption, Diffusion model, Response surface methodology

1. 서 론

산업이 발달함에 따라 일상생활에서도 다양한 화학약품들의 사용과 사용량이 증가되고 있으며, 그로 인해 다양한 독성 유기물질들이 배출되고 있다. 페놀 및 그 유도체는 가장 일반적인 환경오염 물질이다. 특히, 페놀이 염소와 반응하여 생성된 2,4-디클로로페놀(2,4-DCP)과 같은 클로로페놀류는 플라스틱, 염료, 농약, 살충제 등의 합성 중간체로 광범위하게 사용되고 있으며, 이러한 물질들은 독성이 크고 암과 기형을 유발하고 소각처리시 다이옥신의 전구물질로 알려져 있다[1].

2,4-DCP에 의한 수질오염은 제조산업의 폐수가 수원에 유입되는데 직접적으로 기인하지만 특히 화학공업의 여러 분야에서 대량으로 사용되고 있는 페놀류의 화학물질들이 다양한 경로를 거쳐 상수처리시설에 유입되어 1차 및 2차 처리된 후 처리수 내에 페놀로서 미량 용존되어 있는 처리수를 염소 소독하는 과정에서 발생하는 클로로페놀류의 화학물질들에 의해 발생될 수 있다[2].

클로로페놀과 같은 난분해성 물질을 포함하는 폐수를 생물학적으로 처리할 경우 완전한 처리가 불가능하며 처리효율의 저하로 유출수 내에 다량의 독성물질이 잔존하게 된다. 폐수중에 함유된 이러한 페놀류 화합물을 제거하기 위하여 활성탄 흡착[3-5], 오존처리[6], 이온교환[7], 막여과[8,9], 역삼투[10], 전기 화학적 산화[11], 광촉매 분해[12], 생물학적 분해[13,14] 등과 같은 다양한 방법들이 사용되고 있다. 이 방법들 중에서 활성탄 흡착은 다양한 종류의 오염 물질들을 효과적으로 제거 할 수 있고, 설계 및 운전이 간편하여 수중의 오염물질 제거에 있어서 다른 수처리 기술에 비해 우수한 것으로 알려져 있다[15].

최근 수질 오염에 대한 관심이 증가함에 따라 활성탄의 수요가 늘어나고 있지만, 시판되고 있는 상업용 활성탄은 가격이 비싸기 때문에, 대규모 수처리 시설에 적용하기에는 부적합하다[16,17]. 따라서 최근에는 활성탄의 가격을 낮추기 위하여 농업 부산물과 같은 저렴한 원료물질로부터 활성탄을 제조하여 사용하는 연구가 많이 되고 있다[18]. Namasivayam과 Kavitha [19]는 코코넛 섬유 껍질(coir pith)로부터 제조한 활성탄, Shaarani와 Hameed [20]는 기름 야자나무 과방(oil palm empty fruit bunch)로부터 제조한 활성탄, Sathishkumar 등[21]은 바나나 껍질로 제조한 활성탄, 그리고 Sathishkumara 등[22]은 인도와 같은 열대 국가에서 발생하는 농업 폐기물인 palm pith로 제조한 활성탄을 사용하여 수용액으로부터 2,4-DCP를 제거하는 연구를 하였다.

본 연구에서는 국내 제주지역에서 농업폐기물로 다량 발생하고 있는 폐감귤 껍질을 사용하여 제조한 활성탄을 흡착제로 사용하여 2,4-DCP의 흡착특성을 검토하였다. 또한 실험계획법을 도입하여 흡착에 미치는 영향인자에 대해 분석하고 최적의 조건을 예측하였다.

2. 재료 및 방법

2-1. 실험 재료

본 연구에서 흡착제는 제주지역에서 발생하는 폐감귤박을 이용하여 선행 연구[23]에서와 같이 제조한 폐감귤박 활성탄(WCAC)을 사용하였으며, WCAC의 비표면적은 1,527 m²/g, 기공 부피는 1.004 cm³/g, 평균 기공크기는 20.7 Å 이었다. 흡착질로는 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP, Sigma Aldrich)을 초순수(Milli-Q Millipore 18.2 MΩ⁻¹ conductivity)에 녹여 1,000 mg/L의 stock solution을 제조한 후에 실험에 필요한 농도로 희석하여 사용하였다. 용액의 pH는 1 M HCl (Samchun, EP)와 1 M NaOH (Samchun, EP)으로 조절하였으며, pH meter (Istek, AJ-7724)를 통해 용액의 pH를 측정하였다.

2-2. 실험 방법

실험은 회분식으로 수행하였으며, 500 mL 삼각플라스크에 일정 농도의 2,4-DCP 용액 200 mL와 WCAC 0.07 g을 넣은 후 수평진탕기(Johnsam, JS-FS-2500)를 사용하여 180 rpm으로 교반하였다. 일정시간 간격마다 시료를 채취하여 원심분리기(Eppendorf, centrifuge 5415c)로 10,000 rpm에서 5 min 동안 원심 분리한 후 상등액을 채취하여 자외선-가시광선 흡수분광계(UV-visible spectrophotometer, Shimadzu UV-mini1240)로 2,4-DCP의 파장인 284 nm에서 흡광도를 분석하였다.

WCAC에 의한 2,4-DCP의 흡착량은 다음과 같이 계산하였다.

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

2-3. 실험계획법

본 연구에서는 WCAC에 의한 2,4-DCP의 흡착 특성을 알아보기 위하여 반응표면분석법(RSM, Response Surface Methodology)에서 가장 많이 쓰이는 방법 중 하나인 Box-Behnken Design (BBD)을 이용하였다. 이 실험계획법은 최소 제곱법을 이용하여 2차 다항식을 유추하고 이 식을 바탕으로 분석을 하는 방법이다. Table 1은 흡착에 가장 큰 영향을 미치는 변수라고 판단한 2,4-DCP의 농도, 용액의 pH, 흡착제 양 및 접촉시간을 각각 X₁, X₂, X₃ 및 X₄로 정하고 실험범위를 최저, 중간, 최고 수준을 설정하여 나타낸 것이다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 실험계획법

Minitab 16 (Minitab Inc.)의 반응표면분석법에 의해 4개의 독립 변수인 2,4-DCP의 농도(X₁), 용액의 pH(X₂), 흡착제 양(X₃) 및 접촉 시간(X₄)에 응답(Y)에 미치는 영향을 4-요인, 3-수준 Box-Behnken Design으로 설계된 총 27회의 실험을 수행하였다. 설계된 실험의 조건들과 각 조건에 대한 흡착량의 결과는 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Experimental design levels of chosen variables

Variables	Factors		Level	
	X_i	Low (-1)	Middle (0)	High (+1)
Concentration (mg/L)	X_1	100	200	300
pH	X_2	3	6	9
Dose (g)	X_3	0.04	0.07	0.1
Time (min)	X_4	1	5.5	10

27회의 실험 결과자료를 토대로 하여 얻은 흡착량 Y 와 독립변수들 사이의 상관관계는 다음과 같은 2차 다항식으로 얻어졌다.

$$Y = 257.48 + 64.05X_1 - 58.29X_2 - 26.87X_3 + 48.54X_4 - 4.50X_1X_2 + 1.88X_1X_3 + 12.94X_1X_4 - 6.69X_2X_3 - 12.37X_2X_4 - 12.99X_3X_4 - 15.63X_1^2 - 11.53X_2^2 - 2.97X_3^2 - 26.33X_4^2 \quad (2)$$

여기서 X_1 , X_2 , X_3 및 X_4 는 각각 2,4-DCP의 초기농도(mg/L), pH, 흡착제의 양(g) 및 접촉시간(min)을 나타낸다.

Table 2에서 각 실험 조건에서 얻은 2,4-DCP 흡착량의 실험결과는 최소 127.31 mg/g에서 최대 363.64 mg/g까지 큰 변화를 보였는데, 이는 2,4-DCP의 흡착 연구에서 2,4-DCP의 흡착량은 선택된 변수에 의해 크게 영향을 받는다는 것을 나타낸다.

Table 3은 2차 회귀 모델에 대한 ANOVA 결과 및 다중 회귀분석 결과를 나타낸 것이다. 모델의 F 값이 107.2로 분산분석 임계값표에 주어진 F 값인 2.86보다 더 크므로, 이는 얻어진 반응결과 모델은 통

계적으로 유효하고 실험 자료를 잘 예측한다는 것을 나타낸다.

ANOVA 결과에 의하면 얻어진 2차 모델식은 99% 이상의 신뢰 수준($P < 0.0001$, $F = 107.12$)으로 매우 유의하였다[24]. 또한 각 항에 대한 유의성을 살펴보면 선형항과 제곱항, 교호항에 대한 P 값은 모두 0.05보다 작은 값으로 각 항이 모두 유의하였으며, F 값을 보면 제곱항과 교호항에 비해 선형항의 값이 매우 높으므로 실험의 측정 값에 대한 대부분의 변동은 주효과를 나타내는 선형항으로부터 기인한다는 것을 알 수 있다. 선형항의 주효과 인자들에 대한 특성을 살펴보면 P 값이 모두 0.0001보다 작아 모든 인자들이 반응에 유의하며, F 값으로부터 흡착에 대한 영향은 농도, pH, 접촉시간, 흡착제의 양의 순서로 감소하였다. 또한, 적합성 결여(lack of fit)의 p값은 0.162로 0.05보다 큰 값이 얻어져 회귀 모델은 독립 변수의 변동에 따른 2,4-DCP 흡착량의 변동을 적합하게 설명하고 있다는 것을 알 수 있었다.

또한, Table 3에서 각 항들의 기여도(PC, percent contribution)를 살펴보면 2,4-DCP의 초기 농도(X_1)의 경우 기여도가 36.58%로 다른 성분에 비해 가장 높은 영향을 나타내었으며, 그 다음이 용액의 pH가 30.29%로 높은 기여도를 보였다. 또한 1차항의 총 기여도가 94.32%로 가장 높았는데, 이는 1차 독립 변수가 종속 변수인 흡착량에 직접적인 관계가 있다는 것을 나타낸다.

Fig. 1은 반응표면분석법을 통해 예측된 2,4-DCP 흡착량의 예측 값과 실제 실험값 사이의 상관관계를 나타낸 것이다. Fig. 1에서 보는 바와 같이, 대각선 주위에 점들이 모여 있으며, 반응결과에 대한

Table 2. Experimental design matrix and experimental and predicted values of response

Run	Variables				Responses			Probability (%)
	X_1	X_2	X_3	X_4	Y_{obs}	Y_{pre}	$Y_{obs} - Y_{pre}$	
1	-1(100)	-1(3)	0(0.07)	0(5.5)	229.47	220.559	8.9113	90.146
2	+1(300)	-1(3)	0(0.07)	0(5.5)	350.96	357.669	-6.7088	20.8029
3	-1(100)	+1(9)	0(0.07)	0(5.5)	119.24	112.990	6.2496	82.8467
4	+1(300)	+1(9)	0(0.07)	0(5.5)	222.72	232.090	-9.3704	6.20438
5	0(200)	0(6)	-1(0.04)	-1(1)	181.10	193.524	-12.4237	2.55474
6	0(100)	0(6)	+1(0.1)	-1(1)	166.93	165.762	1.1679	53.6496
7	0(100)	0(6)	-1(0.04)	+1(10)	314.96	316.587	-1.6271	42.7007
8	0(100)	0(6)	+1(0.1)	+1(10)	248.82	236.855	11.9646	97.4453
9	-1(100)	0(6)	0(0.07)	-1(1)	114.74	115.874	-1.1342	46.3504
10	+1(300)	0(6)	0(0.07)	-1(1)	222.72	218.104	4.6158	68.2482
11	-1(100)	0(6)	0(0.07)	+1(10)	184.48	187.007	-2.5975	39.0511
12	+1(300)	0(6)	0(0.07)	+1(10)	344.21	341.058	3.1525	64.5985
13	0(100)	-1(3)	-1(0.04)	0(5.5)	330.71	321.946	8.7642	86.4964
14	0(100)	+1(9)	-1(0.04)	0(5.5)	228.35	218.762	9.5875	93.7956
15	0(100)	-1(3)	+1(0.1)	0(5.5)	274.02	281.589	-7.5692	9.85401
16	0(100)	+1(9)	+1(0.1)	0(5.5)	144.88	151.626	-6.7458	17.1533
17	-1(100)	0(6)	-1(0.04)	0(5.5)	196.50	203.585	-7.0854	13.5036
18	+1(300)	0(6)	-1(0.04)	0(5.5)	330.71	327.925	2.7846	57.2993
19	-1(100)	0(6)	+1(0.1)	0(5.5)	141.73	146.074	-4.3437	31.7518
20	+1(300)	0(6)	+1(0.1)	0(5.5)	283.47	277.944	5.5262	79.1971
21	0(100)	-1(3)	0(0.07)	-1(1)	220.47	217.502	2.9679	60.9489
22	0(100)	+1(9)	0(0.07)	-1(1)	130.48	125.674	4.8062	75.5474
23	0(100)	-1(3)	0(0.07)	+1(10)	332.96	339.325	-6.7458	17.1533
24	0(100)	+1(9)	0(0.07)	+1(10)	193.48	198.007	-4.5271	28.1022
25	0(100)	0(6)	0(0.07)	0(5.5)	256.47	257.483	4.7867	71.8978
26	0(100)	0(6)	0(0.07)	0(5.5)	257.81	257.483	-0.9933	50.0000
27	0(100)	0(6)	0(0.07)	0(5.5)	255.18	257.483	-3.7933	35.4015

Table 3. ANOVA and multiple regression results for the selected quadratic model

Factor	DF	Coefficient	SE Coef	SS	MSS	t-value	F value	p value	PC	Remark
Model	14	-	-	133539	103.85	-	107.2	0.000	-	Significant
Constant		257.48	5.53	-	-	46.53	-	0.000	-	Significant
Linear	4			126939	31734.9		345.52	0.000	94.32	Significant
X ₁	1	64.05	2.77	49233	49232.7	23.15	536.02	0.000	36.58	Significant
X ₂	1	-58.29	2.77	40768	40768.0	-21.07	443.87	0.000	30.29	Significant
X ₃	1	-26.87	2.77	8666	8666.1	-9.71	94.35	0.000	6.440	Significant
X ₄	1	48.54	2.77	28273	28272.6	17.54	307.82	0.000	21.01	Significant
Square	4			4368	1091.9		11.89	0.000	4.02	Significant
X ₁ ²	1	-15.63	4.15	1303	1302.5	-3.77	14.18	0.003	0.91	Significant
X ₂ ²	1	-11.03	4.15	649	648.7	-2.66	7.06	0.021	0.44	Significant
X ₃ ²	1	-2.97	4.15	47	47.2	-0.72	0.51	0.487	0.03	
X ₄ ²	1	-26.33	4.15	3697	3696.7	-6.34	40.25	0.000	2.64	Significant
Interaction	6			2232	371.9		4.05	0.019	1.66	Significant
X ₁ X ₂	1	-4.50	4.79	81	81.1	-0.94	0.88	0.366	0.06	
X ₁ X ₃	1	1.88	4.79	14	14.2	0.39	0.15	0.701	0.01	
X ₁ X ₄	1	12.94	4.79	670	669.5	2.70	7.29	0.019	0.50	Significant
X ₂ X ₃	1	-6.69	4.79	179	179.3	-1.40	1.95	0.188	0.13	
X ₂ X ₄	1	-12.37	4.79	612	612.3	-2.58	6.67	0.024	0.46	Significant
X ₃ X ₄	1	-12.99	4.79	675	675.2	-2.71	7.35	0.019	0.50	Significant
Residual	12			1102	91.8					
Lack of fit	10			1064	106.4		5.56	0.162		
Error	2			38	19.1					

SS: Sum of square, MSS: Mean sum of squares

PC: Percent contribution, $PC = \frac{SS}{\sum SS} \times 100$

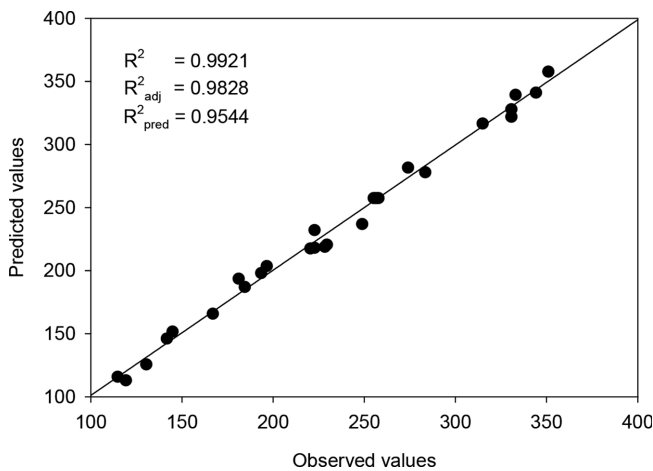


Fig. 1. Comparison between the experimental values and the predicted values of the RSM model for the adsorption of 2,4-DCP.

결정계수(R^2) 값이 0.9921로 매우 높는데, 이는 실험결과와 예측결과 사이에 좋은 상관관계가 있고 실험값과 예측값 사이의 편차가 적기 때문에 모델의 적합성이 우수하다는 것을 나타낸다[25,26]. 또한, 예측 결정계수(R^2_{pred})의 값이 0.9544로써 수정 결정계수(R^2_{adj})의 값 0.9828과 합리적인 범위에서 잘 일치하므로 이는 모델의 높은 신뢰도를 나타내었다.

또한, 2차 회귀 모델에 대한 적합성은 잔차 분석(residual analysis)을 통해 확인할 수 있다. 잔차의 정규 확률도는 오차가 균일하게 분산되어 서로 무관하며 오차의 분산이 균일하다는 가정에서 벗어나는지를 확인하는 중요한 도구이다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 잔차

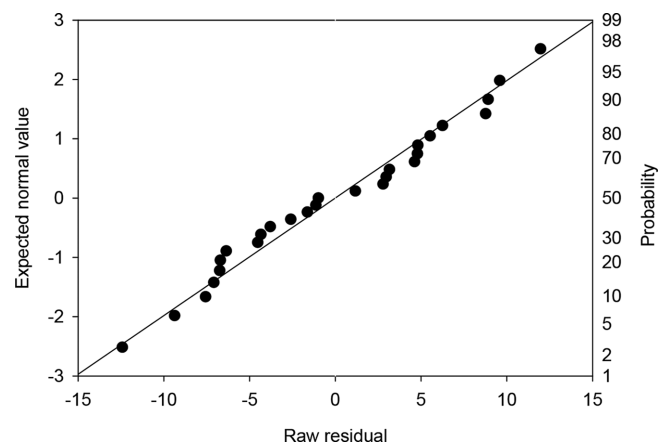


Fig. 2. The normal probability versus the raw residuals for the adsorption of 2,4-DCP.

의 정규 확률도는 만족할만한 정규 분포를 보이므로 잔차들은 정규성을 가지며 서로 무관하다는 것을 확인할 수 있었다[27,28].

또한 Table 2에서 보면 측정된 DCP의 흡착량이 최소 114.74 mg/g에서 최대 350.96 mg/g으로 큰 변화를 보이고 있는데, 이는 본 연구에서 선택한 변수들에 의해 DCP의 흡착량이 크게 영향을 받는다는 것을 말해준다. 결과의 모델링은 식 (2)에 주어진 14개의 항들을 기준으로 하여 행하였으며, 종속 변수에 대한 독립 변수와 상호 작용의 표준화된 영향을 Fig. 3과 같은 파레토 선도를 작성하여 검토하였다. 선도에서 각 막대의 길이는 식 (2)에 주어진 각 항들의 계수값의 절대값을 나타낸 것으로 응답에 대한 해당 요소의 표준화된 효과를 나타낸다. Fig. 3의 파레토 선도에서 수직선은 95%의 신뢰 수준을

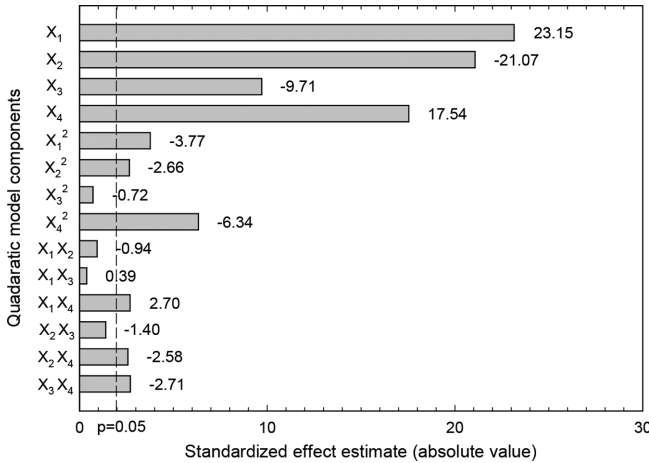


Fig. 3. Pareto chart showing the standardized effect of independent variables and their interaction on the adsorption of 2,4-DCP.

나타내며, 이 선을 넘는 경우에는 유의하며, 이 수직선에 도달하지 않는 항들은 유의하지 못하다는 것을 나타낸다. 따라서 Fig. 3의 기준선 안에 남아 있는 항들에 대한 계수는 식 (2)의 다른 항들에 비교하여 더 작고 이들 항이 DCP의 흡착량의 예측에 적게 기여한다는 것을 나타낸다. 모델 구성 요소에서 음의 계수(X_2 , X_3 , X_1^2 , X_2^2 , X_3^2 , X_4^2 , X_1X_2 , X_2X_3 , X_2X_4 , X_3X_4)는 주어진 항의 증가가 DCP의 흡착량을 감소시키는 바람직하지 못한 효과를 나타내지만 반면에 모델 구성 요소에서 양의 계수(X_1 , X_4 , X_1X_3 , X_1X_4)는 주어진 항의 증가가 DCP의 흡착량을 증가시키는 바람직한 시너지 효과를 나타낸다.

Table 3에서 각 항들의 기여도(PC)를 살펴보면 1차항의 기여도가 93.42%로 가장 높았으며, 그 다음이 제곱항으로 4.02%였으며, 교호항이 1.66%로 기여도가 가장 낮았다. 또한 1차항의 경우에 DCP의 초기 농도(X_1)가 36.58%로 가장 높은 유의 수준을 보였으며, 흡착제의 주입량(X_3)이 6.44%로 가장 낮은 유의 수준을 보였다.

Fig. 4는 2,4-DCP의 초기농도와 다른 인자들의 결합된 효과를 등

고선 선도로 나타낸 것이다. Fig. 4(a)는 흡착량에 미치는 2,4-DCP의 초기농도와 pH의 영향을 나타내는 것으로 pH가 감소할수록 흡착량이 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 4(b)는 흡착에 대한 흡착제 투여량의 영향을 나타낸 것이다. 흡착제 투여량은 흡착량과 직접적인 관계가 있는 것을 볼 수 있다. 초기농도 200 mg/L, pH 6, 접촉시간 10 min 인 조건에서 흡착제 투여량이 0.053 g에서 0.09 g으로 증가할 때 2,4-DCP의 흡착량은 300 mg/g에서 250 mg/g으로 감소하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 흡착제 투여량의 증가에 따라 흡착제 표면의 흡착점의 수는 증가하지만 흡착점의 중복 및 상호방해 작용 등이 발생하여 흡착제 단위 g당 2,4-DCP 흡착량이 감소함에 기인한 것이다. 그림에서도 볼 수 있듯이 최대 제거 속도에 이르는 흡착제 투여량을 위한 최적의 값은 0.04 g으로 예측된다. Fig. 4(c)는 2,4-DCP에 대한 접촉시간과 초기 농도의 상호작용효과를 나타낸 것이다. 초기 농도의 값이 고정되어 있을 때 접촉시간이 1 min에서 10 min으로 증가함에 따라 흡착량은 증가하였다. 또한 전체적인 농도 범위에 대한 9~10 min의 지점에서 흡착량에 대한 각 선도가 Y축과 평행하게 직선이 되는 것을 볼 수 있는데, 이는 접촉 시간 10 min 정도에서 흡착이 모두 진행되어 평형에 가까워지고 있음을 알 수 있다.

3-2. 흡착 속도 해석

농업 폐기물인 폐감귤박으로 제조한 활성탄(WCAC)에 의한 2,4-DCP의 흡착 속도를 해석하기 위하여 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식에 적용하고 그 결과를 비교하였다.

유사 1차 속도식은 수용액중의 용질의 흡착과정을 판단하기 위해 가장 널리 사용되는 속도식으로 다음과 같다[29].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

유사 2차 속도식은 다음과 같다[30].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

Fig. 5는 2,4-DCP의 초기 농도를 100 mg/L, WCAC의 주입량을 0.1 g/0.2 L로 일정하게 하고서 시간에 따른 흡착량 변화를 살펴본 그림이다. 흡착은 초기에 매우 빠르게 일어나다가 20 min 후에는 평

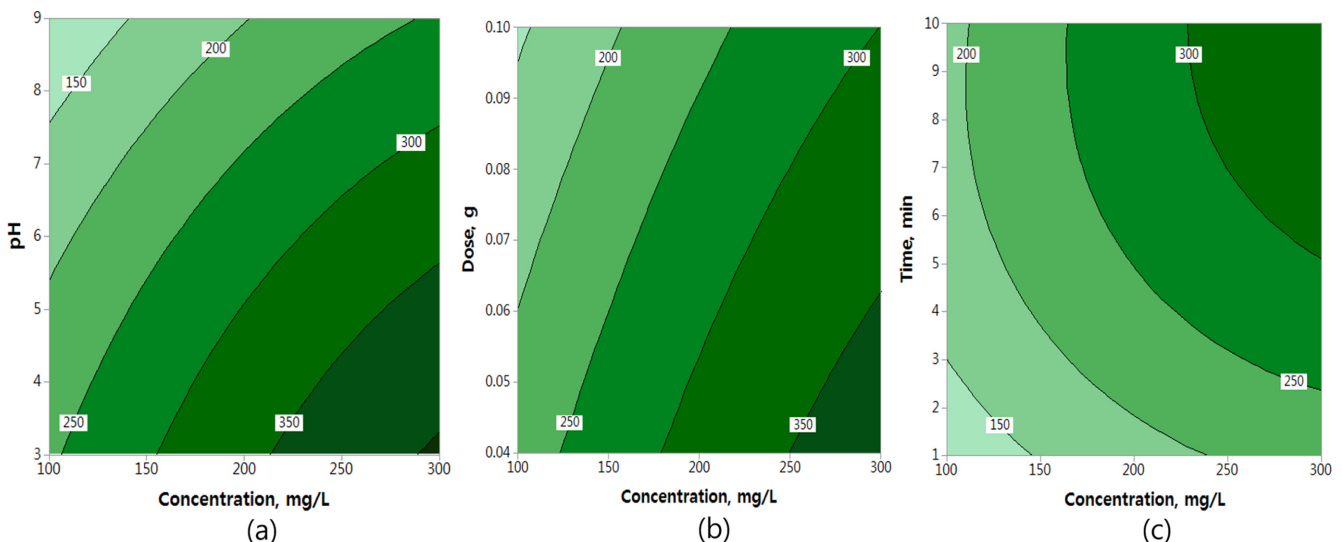


Fig. 4. Contour plots as a function of initial concentration and different factors (The digits in the graphs indicate the adsorption amount of 2,4-DCP in mg/g unit).

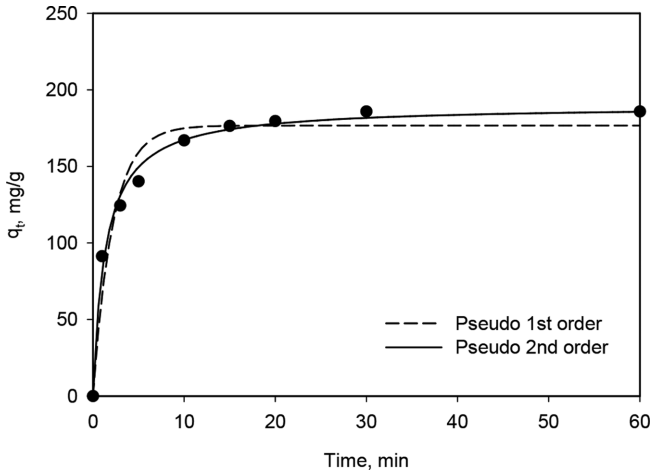


Fig. 5. Nonlinear plots of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics for the adsorption of 2,4-DCP on WCAC (Concentration: 100 mg/L, pH: 6, Temperature: 298 K, Dose: 0.1 g).

형에 도달하였다. 이들 결과를 식 (3)과 (4)에 적용하여 구한 파라미터 값들을 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보듯이 유사 1차 속도식의 R^2 값은 0.9554이며, 유사 2차 속도식은 R^2 값이 0.9911으로 WCAC에서 2,4-DCP 흡착은 유사 2차 속도식에 더욱 잘 부합하였다. Wang 등[31]의 활성탄 섬유에 의한 2,4-DCP의 흡착과 Namasivayam과 Kavitha [19]이 야자껍질의 섬유속(coconut coir pith)으로 만든 활성탄에 의한 2,4-DCP의 흡착 연구에서도 본 연구에서 같이 유사 2차 속도식에 더 잘 부합한다고 보고하였다.

Weber-Morris의 입자내 확산모델식은 다음과 같다[32].

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad (5)$$

Fig. 6에서 보는 바와 같이 실험 자료는 2개의 직선영역을 갖는데, 이는 2,4-DCP의 흡착공정이 흡착 초기에는 2,4-DCP가 막확산 이동에 의해 흡착되며, 그 이후에는 입자내부 확산에 의한 복합적인 과정으로 일어나기 때문이다[33]. Table 5에서 보면 첫 번째 선형구간 및 두 번째 선형구간의 기울기로부터 구한 2,4-DCP의 속도상수는 각각 51.5508 mg/g·min^{1/2} 및 3.6938 mg/g·min^{1/2}으로 첫 번째 구간의 속도상수가 두 번째 선형구간에 비하여 약 15배 정도 큰 값을 보이고 있다. 이는 첫 번째 구간은 2,4-DCP 분자들이 용액을 통해 흡착제의 외부 표면으로 확산하는 외부표면흡착으로 확산속도가 빠르고, 두 번째 구간은 확산이 점진적으로 일어나는 단계를 말하며, 즉 내부입자확산에 의한 흡착이 반응속도 결정단계라고 볼 수 있다. 이와 유사한 결과들이 Ren 등[34]이 cattail fiber로 만든 활성탄에 의한

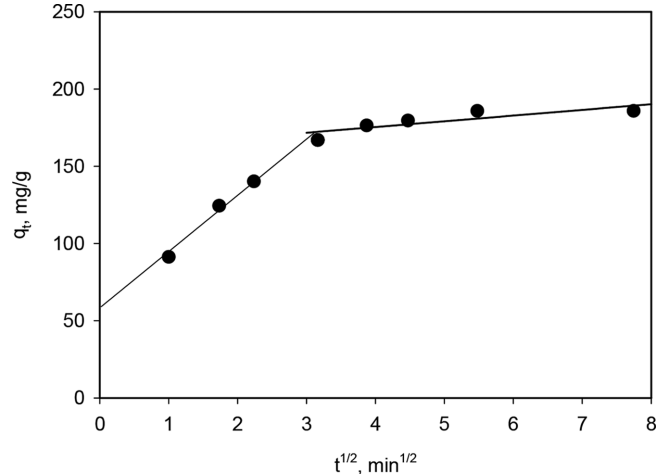


Fig. 6. Intraparticle diffusion plot for the adsorption of 2,4-DCP on WCAC.

2,4-DCP의 흡착 연구와 Sathishkumar 등[22]이 palm pith로 만든 활성탄에 의한 2,4-DCP의 흡착 연구에서도 보인다.

3-3. 흡착 등온 해석

흡착 등온식은 흡착제의 단위 무게당 흡착되는 흡착질의 양과 평형 상태에서 용액에 잔류하는 흡착질의 양 사이의 관계를 나타낸다. 본 연구에서 WCAC에 의한 2,4-DCP의 등온 흡착 실험결과를 Langmuir 등온식과 Freundlich에 등온식 적용하여 검토하였다.

Langmuir model은 단분자층 흡착을 기초로 한 식으로 다음과 같다[35].

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

Freundlich model은 흡착제와 흡착질 분자 사이의 다분자층 흡착을 설명하며 아래와 같다[36].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

Fig. 7은 등온 흡착 실험결과 자료와 이들 자료를 식 (6)과 (7)에 적용하여 비선형회귀법으로 구한 계산값을 비교하여 나타내었으며, 파라미터들은 Table 6에 나타내었다. Table 6과 Fig. 7에서 보듯이 본 실험의 결과는 Freundlich 등온식($R^2=0.9276$)보다는 Langmuir 등온식 $R^2=0.9553$ 에 더 적합하였으며, 최대 흡착량은 345.49 mg/g 이었다.

Table 4. Kinetic parameters for the adsorption of 2,4-DCP on WCAC

$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo first order model			Pseudo second order model		
	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	R^2
185.83	176.62	0.4617	0.9554	189.83	0.0039	0.9911

Table 5. Parameters of Weber-Morris kinetic model for adsorption of 2,4-DCP on WCAC

1st linear			2nd linear		
$K_{id,1}$ (mg/g·min ^{1/2})	C_1	R^2	$K_{id,2}$ (mg/g·min ^{1/2})	C_2	R^2
51.5508	20.7412	0.9220	3.6938	160.6276	0.7032

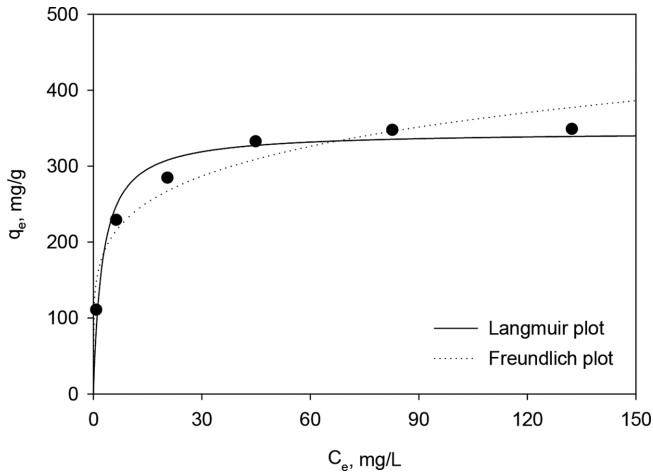


Fig. 7. Isotherm plots for the adsorption of 2,4-DCP on WCAC.

Table 6. Isotherm parameters for the adsorption of 2,4-DCP on WCAC

Langmuir			Freundlich		
q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F ((mg/g) (L/mg) ^{1/n})	n	R^2
345.49	0.4001	0.9553	152.82	5.4060	0.9276

4. 결 론

본 연구는 폐갑골박으로 제조한 활성탄(WCAC)을 이용하여 수중의 2,4-Dichlorophenol의 흡착실험을 회분식으로 진행하였다. Box-Behnken 실험계획법을 이용하여 초기농도, pH, 흡착제의 양, 접촉 시간과 같은 인자들의 영향을 알아보았으며, 흡착실험결과에 대한 흡착 속도식과 등온 흡착 모델 해석을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

각 실험 조건에서 얻은 2,4-DCP 흡착량의 실험결과는 최소 127.31 mg/g에서 최대 363.64 mg/g까지 큰 변화를 보였으며, 선택된 변수들에 의해 크게 영향을 받는다는 것으로 나타났다. 얻어진 반응결과 모델은 결정계수 R^2 가 0.9921로 실험결과와 예측결과 사이에 좋은 상관관계를 보였다. 2,4-DCP의 흡착반응은 주효과를 나타내는 선형항으로부터 기인하며 각 인자에 대한 P 값은 모두 0.0001 이하로써 모든 인자들이 반응에 유의하였으며, 흡착에 대한 영향은 농도, pH, 접촉시간, 흡착제의 양의 순서로 감소하였다. 2,4-DCP의 흡착 속도는 유사 2차 속도식에 더 잘 부합하였으며, 2,4-DCP의 흡착공정이 막 분산 이동과 내부입자확산에 의한 복합적인 과정으로 일어났다. 등온 흡착결과는 Langmuir 등온모델에 더 잘 부합하였으며, 최대 흡착량은 345.49 mg/g이었다.

Nomenclature

C : constant related to the thickness of the boundary [mg/g]
 C_e : equilibrium liquid-phase concentration [mg/L]
 C_o : initial liquid-phase concentration [mg/L]
 C_t : liquid-phase concentration at time t [mg/L]
 k_1 : rate constant of pseudo-first-order kinetic model [1/min]
 k_2 : rate constant of pseudo-second-order kinetic model [g/mg·min]
 K_F : Freundlich constant related to adsorption capacity [(mg/g)(L/mg)^{1/n}]
 k_{id} : intraparticle diffusion rate constant [mg/g·min^{1/2}]

K_L : Langmuir constant related to free energy of adsorption [L/mg]
 m : mass of adsorbent [g]
 n : Freundlich isotherm exponent
 q_e : adsorption capacity at equilibrium [mg/g]
 q_m : maximum monolayer adsorption capacity in Langmuir isotherm [mg/g]
 q_t : adsorption capacity at time t [mg/g]
 R : gas constant [kJ/mol·K]
 R^2 : decision coefficient
 t : time [min]
 V : volume of solution [L]

References

- Rappe, C., "In the Handbook of Environmental Chemistry: Anthropogenic Compounds," O. Huntzinger, Ed.: Springer-Verlag: Berlin, 3, Part A(1980).
- Ryu, J., Kim, H. G., Won, S. H., Hwang, S. M., Kim, S. M., Kim, N. K. and Lee, Y. C., "Liquid-phase Adsorption Equilibrium Characteristics of p-Chlorophenol and 2,4-Dichlorophenol by Synthetic Resin Adsorbents," *Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**(5), 650-656(2003).
- Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z. and Barczak, M., "Adsorption of Phenolic Compounds by Activated Carbon - A Critical Review," *Chemosphere*, **58**, 1049-1070(2005).
- Rengaraj, S., Moon, S. H., Sivabalan, R., Arabindoo, B. and Murugesan, V., "Agricultural Solid Waste for the Removal of Organics Adsorption of Phenol from Water and Wastewater by Palm Seed Coat Activated Carbon," *Waste Manage.*, **22**, 543-548(2002).
- Eom, S. Y. and Ryu, S. K., "Adsorption of Phenol from Aqueous Solution by Metal-containing ACFs," *Korean Chem. Eng. Res.*, **39**(1), 54-58(2001).
- Graham, N., Chu, W. and Lau, C., "Observations of 2, 4, 6-trichlorophenol Degradation by Ozone," *Chemosphere*, **51**, 237-243(2003).
- Klumpp, E., Contreras-Ortega, C., Klahre, P., Tino, F. J., Yapar, S., Portillo, C., Stegen, S., Queirolo, F. and Schwuger, M. J., "Sorption of 2,4-Dichlorophenol on Modified Hydrotalcites," *Colloids Surf. A*, **230**, 111-116(2003).
- Rzeszutek, K. and Chow, A., "Extraction of Phenols using Polyurethane Membrane," *Talanta*, **46**, 507-519(1998).
- Das, S., Banthia, A. K. and Adhikari, B., "Porous Polyurethane Urea Membranes for Pervaporation Separation of Phenol and Chlorophenols from Water," *Chem. Eng. J.*, **138**, 215-223(2008).
- Goncharuk, V. V., Kucheruk, D. D., Kochkodan, V. M. and Badekha, V. P., "Removal of Organic Substances from Aqueous Solutions by Reagent Enhanced Reverse Osmosis," *Desalination*, **143**, 45-51(2002).
- Rodgers, J. D., Jedral, W. and Bunce, N. J., "Electrochemical Oxidation of Chlorinated Phenols," *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1453-1457(1999).
- Guo, Z., Ma, R. and Li, G., "Degradation of Phenol by Nanomaterials TiO₂ in Wastewater," *Chem. Eng. J.*, **119**, 55-59(2006).
- Gallizia, I., McClean, S. and Banat, I. B., "Bacterial Biodegradation of Phenol and 2,4-Dichlorophenol," *J. Chem. Tech. Biotech.*, **78**, 959-963(2003).
- Wang, C. C., Lee, C. M. and Kuan, C. H., "Removal of 2,4-

- Dichlorophenol by Suspended and Immobilized *Bacillus insolitus*;" *Chemosphere*, **41**, 447-452(2000).
15. Ahmaruzzaman, M., "Adsorption of Phenolic Compounds on Low-cost Adsorbents: A Review;" *Adv. Colloid Interface Sci.*, **143**, 48-67(2008).
 16. Celis, J. de., Amadeo, N. E. and Cukierman, A. L., "In situ Modification of Activated Carbons Developed from a Native Invasive Wood on Removal of Trace Toxic Metals from Wastewater;" *J. Hazard. Mater.*, **161**, 217-223(2009).
 17. Chandra, T. C., Mirna, M. M., Sudaryanto, Y. and Ismadji, S., "Synthesis of Bentonite-carbon Nanotube Nanocomposite and Its Adsorption of Rhodamine Dye from Water;" *Chem. Eng. J.*, **127**, 121-129(2007).
 18. Ioannidou, O. and Zabaniotou, A., "Agricultural Residues as Precursors for Activated Carbon Production - A Review;" *Renew. Sust. Energy Rev.*, **11**, 1966-2005(2007).
 19. Namasivayam, C. and Kavitha, D., "Adsorptive Removal of 2,4-dichlorophenol from Wastewater by Low-cost Carbon from an Agricultural Solid Waste: Coconut Coir Pith;" *Sep. Sci. Technol.*, **39**, 1407-1425(2004).
 20. Shaarani, F. W. and Hameed, B. H., "Batch Adsorption of 2,4-dichlorophenol onto Activated Carbon Derived from Agricultural Waste;" *Desalination*, **255**, 159-164(2010).
 21. Sathishkumar, M., Vijayaraghavan, K., Binupriya, A. R., Stephan, A. M., Choi, J. G and Yun, S. E., "Porogen Effect on Characteristics of Banana Pith Carbon and the Sorption of Dichlorophenols;" *J. Colloid Interf. Sci.*, **320**, 22-29(2008).
 22. Sathishkumar, M., Binupriya, A. R., Kavitha, D. and Yun, S. E., "Kinetic and Isothermal Studies on Liquid-phase Adsorption of 2,4-Dichlorophenol by Palm Pith Carbon;" *Bioresour. Technol.*, **98**, 866-873(2007).
 23. Kam, S. K., Kang, K. H. and Lee, M. G., "Preparation of Activated Carbon from Waste Citrus Peels by KOH;" *Appl. Chem. Eng.*, Submitted (2017).
 24. Sadri Moghaddam, S., Alavi Moghaddam, M. and Arami, M., "Coagulation/Flocculation Process for Dye Removal using Sludge from Water Treatment Plant: Optimization through Response Surface Methodology;" *J. Hazard. Mater.*, **175**, 651-657(2010).
 25. Zhao, L., Zhou, J., Jia, Y. and Chen, J., "Biodecolorization of Acid Red GR by a Newly Isolated *Dyella ginsengisoli* LA-4 using Response Surface Methodology;" *J. Hazard. Mater.*, **181**, 602-608(2010).
 26. Kim, H. D., Im, Y. K., Choi, J. I. and Han, S. J., "Optimization of Physical Factor for Amylase Production by *Arthrobacter* sp. by Response Surface Methodology;" *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(1), 140-144(2016).
 27. Liu, H.-L., Lan, Y.-W. and Cheng, Y.-C., "Optimal Production of Sulphuric Acid by *Thiobacillus thiooxidans* using Response Surface Methodology;" *Process Biochem.*, **39**, 1953-1961(2004).
 28. Yetilmezsoy, K., Demirel, S. and Vanderbei, R. J., "Response Surface Modeling of Pb(II) Removal from Aqueous Solution by *Pistacia vera* L.: Box-Behnken Experimental Design;" *J. Hazard. Mater.*, **171**, 551-562(2009).
 29. Lagergren, S., "About the Theory of So-called Adsorption of Soluble Substances;" *Kunglia Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar.*, **24**, 1-39(1898).
 30. Ho, Y. S. and McKay, G., "The Kinetics of Sorption of Basic Dyes from Aqueous Solution by Sphagnum Moss Peat;" *Can. J. Chem. Eng.*, **76**, 822-827(1998).
 31. Wang, J. P., Feng, H. M. and Yu, H. Q., "Analysis of Adsorption Characteristics of 2,4-Dichlorophenol from Aqueous Solutions by Activated Carbon Fiber;" *J. Hazard. Mater.*, **144**, 200-207(2007).
 32. Weber, W. J. and Morris, J. C., "Equilibria and Capacities for Adsorption on Carbon;" *J. Sanit. Eng. Div. Proc. Am. Soc. Civ. Eng.*, **90**, 79-91(1964).
 33. Lee, S. W., Kam, S. K. and Lee, M. G., "Adsorption Characteristics of Methylene Blue and Phenol from Aqueous Solution using Coal-based Activated Carbon;" *J. Environ. Sci. Int.*, **22**, 1161-1170(2013).
 34. Ren, L., Zhang, J., Li, Y. and Zhang, C., "Preparation and Evaluation of Cattail Fiber-based Activated Carbon for 2,4-Dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol Removal;" *Chem. Eng. J.*, **168**, 553-561(2011).
 35. Langmuir, I., "The Adsorption of Gases on Plane Surface of Glass, Mica and Platinum;" *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361-1403(1918).
 36. Freundlich, H. M. F., "Over the Adsorption in Solution;" *J. Phys. Chem.*, **57**, 385-470(1906).