

ORIGINAL ARTICLE

P₂O₅로 표면 개질한 폐감귤박 활성탄에 의한 Bisphenol A의 흡착 특성

감상규 · 김명찬¹⁾ · 이민규^{2)*}

제주대학교 환경공학과, ¹⁾제주특별자치도 보건환경연구원, ²⁾부경대학교 화학공학과

Adsorption Characteristics of Bisphenol A Using Activated Carbon Based on Waste Citrus Peel and Surface-Modified with P₂O₅

Sang-Kyu Kam, Myeong-Chan Kim¹⁾, Min-Gyu Lee^{2)*}

Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Korea

¹⁾Research Institute of Health & Environment, Jeju Special-Governing Province, Jeju 63142, Korea

²⁾Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Korea

Abstract

The adsorption characteristics of bisphenol A (BPA) were investigated using activated carbon based on waste citrus peel (which is abandoned in large quantities in Jeju Island), denoted as WCP-AC, and surface-modified with various P₂O₅ concentrations (WCP-SM-AC). Moreover, coconut-based activated carbon (which is marketed in large amounts) was surface-modified in an identical manner for comparison. The adsorption equilibrium of BPA using the activated carbons before and after surface modification was obtained at nearly 48 h. The adsorption process of BPA by activated carbons and surface-modified activated carbons was well-described by the pseudo second-order kinetic model. The experimental data in the adsorption isotherm followed the Langmuir isotherm model. With increasing P₂O₅ concentration (250-2,000 mg/L), the amounts of BPA adsorbed by WCP-SM-AC increased till 1,000 mg/L of P₂O₅; however, above 1,000 mg/L of P₂O₅, the same amounts adsorbed at 1,000 mg/L of P₂O₅ were obtained. With increasing reaction temperature, the reaction rate increased, but the adsorbed amounts decreased, especially for the activated carbon before surface modification. The amounts of BPA adsorbed by WCP-AC and WCP-SM-AC were similar in the pH range of 5-9, but significantly decreased at pH 11, and increased with increasing ionic strength due to screening and salting-out effects.

Key words : Adsorption characteristics, Bisphenol A (BPA), Waste citrus peel based activated carbon, P₂O₅, Surface modification

1. 서론

환경 중으로 플라스틱 폐기물의 배출이 전세계적으로 크게 증가하여 이의 위해성이 큰 관심을 불러일으키고 있다. 플라스틱 자체도 상당한 오염원을 나타내며, 여기

에 가해지는 첨가물은 환경에 훨씬 더 유해하다(Acosta et al., 2018). 이 중 bisphenol A (BPA)는 2011년 생산량은 5.5×10^6 톤이고 연 중 생산량의 100 톤 이상이 대기중으로 배출되는 전세계적으로 가장 많이 분포하고 있는 화학물질의 하나로(Vandenberg et al., 2009; Rochester,

Received 17 September, 2018; Revised 9 October, 2018;

Accepted 12 October, 2018

*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.

2013), 이는 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 에폭시 수지 같은 폴리머 생산에 주로 사용되며, 세안렌즈, CDs, DVDs, 개인용 컴퓨터, 전력기구, 스포츠 제품, 의료용기, 식품 및 음료수 용기를 포함하여 상당한 범위의 제품에서 검출되고 있으며, 이와 같은 지속적인 BPA의 노출은 인간의 만성 질환의 심각한 원인이 된다고 보고되고 있다(Rezg et al., 2014).

BPA는 동·식물 그리고 인간의 정상적인 호르몬 작용을 교란시키는 내분비계장애물질(Endocrine Disrupting Chemicals, EDCs)로 분류되고 있으며, 또한 낮은 생분해성 및 화학적 분해에 매우 높은 저항성을 갖는 난분해성 수중 오염물질로, 매립장 침출수에서는 17.2 mg/L까지의 매우 높은 농도가 검출되었으며, 하천수에서는 12 µg/L, 먹는물에서는 0.1 µg/L 까지 검출되었다고 보고하고 있다(Liu et al., 2009). BPA는 0.23 µg/L의 낮은 농도의 배양액에서도 에스트로겐과 유사한 작용을 하여 DNA 손상을 촉진하는 것으로 알려져 있으며(Suzuki et al., 2004; Wetherill et al., 2007), 많은 생체내 및 시험관내 시험에서 불임, 생식기의 이상 및 유방암의 발생을 증가시킨다는 사실을 확인하였다(Howdeshell et al., 1999; Munoz-de-Toro et al., 2005). 따라서 수환경으로부터 BPA를 제거하기 위한 효과적인 기술이 긴급히 요구되어 진다.

수중으로부터 BPA를 제거하기 위해 흡착법(Koduru et al., 2016), 고급산화법(Rosenfeld and Linden, 2004; Pachamuthu et al., 2017), 오존산화법(Deborde et al., 2005), 삼투막 및 한외여과막법(Zhu and Li, 2013), 전기화학적 산화법(Kuramitz et al., 2001)와 같은 물리화학적 처리기술이 적용되고 있으나 활성탄에 의한 흡착법이 BPA를 포함한 다양한 유기오염물질의 제거에 가장 효율적이고 광범위하게 적용되고 있는 방법의 하나로 보고되고 있다(Choi et al., 2004; Bautista-Toledo et al., 2005; Liu et al., 2009). 활성탄을 사용하여 BPA의 흡착 효율을 검토한 결과에 의하면 높은 비표면적 및 낮은 표면 극성을 가진 활성탄일수록 BPA의 흡착에 주된 인자라고 보고하였으며(Asada et al., 2004; Tsai et al., 2006), Bautista-Toledo et al.(2005)은 BPA의 흡착은 근본적으로 활성탄의 표면 성질과 용액의 화학적 성질에 기인한다고 보고하였으며, 이 외에도 활성탄에 의한 흡착은 흡착질의 분자 특성에 의해서도 강하게 영향을 받

는다고 보고하고 있다(Lian et al., 2013). 그러나 목탄계 활성탄의 경우 사용탄(used activated carbon)의 비표면적 및 세공부피가 신탄(virgin activated carbon)의 비표면적 및 세공부피보다 크게 감소하였으나 nonylphenol 등의 환경호르몬의 흡착능은 오히려 증가하였는데, 이는 사용탄의 높은 P₂O₅ 함량에 기인한다고 하였으며(Choi et al., 2004, 2005a, 2005b) 이에 대해 체계적인 연구가 수행되지 않았다.

이에 저자들은 전보(Lee et al., 2015)에서 제주도에 서 다량으로 배출되는 biomass 자원인 폐감귤박으로부터 제조한 활성탄(Kang, 2011)을 P₂O₅로 표면개질하여 특성분석을 통해 P₂O₅로 표면개질 전후의 활성탄의 C, H, N, 회분의 함량 및 무기물 조성의 변화, 비표면적, 세공부피 및 세공분포, 그리고 표면특성을 검토하였고 BPA의 흡착능을 간단히 살펴보았다.

본 연구에서는 폐감귤박으로부터 제조한 활성탄을 다양한 농도의 P₂O₅로 개질하여 BPA의 흡착특성을 검토하였다. 즉, P₂O₅로 표면개질한 폐감귤박 활성탄의 BPA의 흡착평형시간, 흡착속도식 및 흡착등온해석에 대해 살펴보고, 또한 표면개질한 활성탄의 흡착에 영향을 미치는 P₂O₅의 농도, 온도, pH 및 이온강도 등의 영향을 검토하였다. 또한 많이 시판되고 있는 야자계 활성탄을 P₂O₅로 표면개질하여 흡착 특성을 비교·검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에서 사용된 활성탄은 폐감귤박을 원료로 제조한 활성탄(WCP-AC)를 사용하였으며, 활성탄의 표면개질은 먼저 활성탄 10 g을 함유하는 2 L의 비이커에 일정농도의 P₂O₅ (Daejunhwageum Co., Korea, >97%) 수용액(250, 500, 1,000, 1,500 및 2,000 mg/L) 1 L를 넣고 300 rpm으로 24 hr 교반시켜 개질하였으며, 얻어진 개질활성탄은 P₂O₅ 농도에 따라 WCP-AC-P250, WCP-AC-P500, WCP-AC-P1000, WCP-AC-P1500, WCP-AC-P2000으로 명명하였으며, 140/200 mesh로 체분리하여 사용하였다. 활성탄 제조 및 표면개질의 세부적인 내용은 전보(Lee et al., 2015)에 자세히 기재되어 있다. 또한 이와 흡착특성을 비교하기 위하여 시판되고 있는 야자계활성탄을 원료로 한 Calgon사의 활성탄

(C-AC)을 구입하여 WCP-AC와 동일하게 표면개질하였다.

BPA는 Dr. Ehrenstofer GmbH에서 생산된 순도 99.5%인 것을 구입하여 사용하였으며, 이 시약을 일정량 취하여 소량의 HPLC용 methanol에 녹인 다음에 증류수를 가하여 1,000 mg/L인 stock solution을 제조하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

활성탄 및 표면개질 활성탄의 BPA의 흡착실험은 희분식으로 진행하였으며, 2 L 삼각플라스크에 20 ~ 80 mg/L의 BPA 용액 1 L를 넣고 여기에 활성탄 및 개질활성탄 0.05 g을 가한 후 교반기에서 300 rpm으로 교반하면서 일정한 시간(1 ~ 120시간) 후에 2 mL의 시료를 취하여 syringe filter (0.20 µm, Mixed Cellulose Ester)로 여과한 후 BPA의 분석에 사용하였다. 이 때 반응계의 온도는 항온조를 사용하여 25 °C의 일정온도로 유지하였다.

활성탄 및 표면개질활성탄의 BPA 흡착에 미치는 pH, 반응온도 및 이온강도의 영향은 WCP-AC 및 WCP-AC-P1000을 사용하여 BPA 40 mg/L에 대해 48 시간동안 교반하면서 수행하였다. pH의 영향은 0.01 M 농도로써 초산완충액(pH 5), 인산완충액(pH 7) 및 암모니아완충액(pH 9 및 11)을 사용하여 검토하였으며, 이러한 완충용액이 흡착에 미치는 영향은 미미하였다(Liu et al., 2009). 온도의 영향은 25 °C, 40 °C 및 55 °C에서, 이온강도의 영향은 NaCl을 사용하여 0.01 ~ 0.5 mol/L의 범위에서 검토하였다.

용액 중의 BPA의 농도는 LC/MSD에 의하여 분석하였는데, 이의 분석조건은 전보(Lee et al., 2015)에 자세히 기술되어 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착평형시간

활성탄 및 표면개질 활성탄의 BPA 흡착능을 비교하기 위하여 먼저 흡착평형시간을 검토하였다. 이를 위해 40 mg/L BPA 용액 1 L를 2 L 삼각 플라스크에 취하고 여기에 100/140 mesh의 WCP-AC, WCP-AC-P1000, C-AC, C-AC-P1000 등 4개의 활성탄 및 표면개질 활성탄 0.05 g을 가한 후 300 rpm으로 교반시키면서 총 5일

간에 걸쳐서 1시간, 2시간, 4시간, 6시간, 12시간, 24시간, 48시간, 72시간, 96시간 120시간으로 시료의 상정액을 채취하여 시간의 변화에 따른 BPA의 흡착량(q_t, mg/g)을 측정하여, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 활성탄 및 표면개질 활성탄의 종류에 관계없이 BPA에 대한 활성탄의 흡착은 초기 24시간 동안 급격하게 진행되었고, 그 이후 서서히 흡착이 진행되며, 48시간 정도에 흡착평형에 도달함을 알 수 있었는데, 이러한 결과는 Liu et al.(2009)에 의한 다양한 형태의 개질 활성탄에 의한 BPA의 흡착평형시간 72 ~ 192 시간보다는 매우 빠른편이며, Yamanaka et al.(2008)의 활성탄에 의한 BPA의 흡착평형시간 36시간에 비해 12시간정도 느린편인데 이는 활성탄의 종류, 양과 입자 크기, 교반속도 등의 차이로 인해 흡착평형 도달 시간의 차이를 보인 것으로 사료된다. 그림에서 나타나지 않았으나 다른 BPA의 농도 및 다른 표면개질 활성탄에 대해서도 비슷한 경향을 보였다.

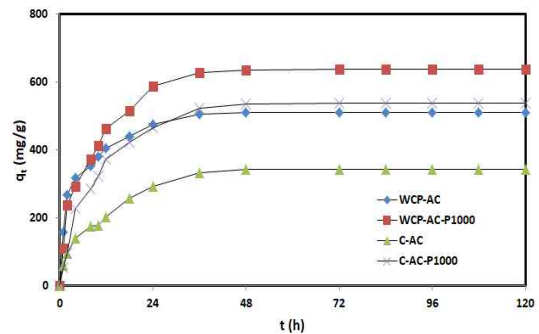


Fig. 1. Adsorption of BPA onto various activated carbons at 25 °C and pH 7 (conc. of BPA : 40 mg/L; amount of activated carbons : 0.05 g).

3.2 활성탄 및 표면개질 활성탄의 BPA에 대한 흡착 파라미터 산출

3.2.1. 흡착속도 해석

흡착공정의 설계하거나 해석하기 위해서는 흡착속도가 고려되어야 한다. 흡착제에 의한 흡착질의 흡착속도는 일반적으로 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식으로 표현된다.

유사 1차 속도식은 Lagergerm(1898)에 의해 소개된 모델(식 (1))로, 이를 적분하면 식 (2)와 같다.

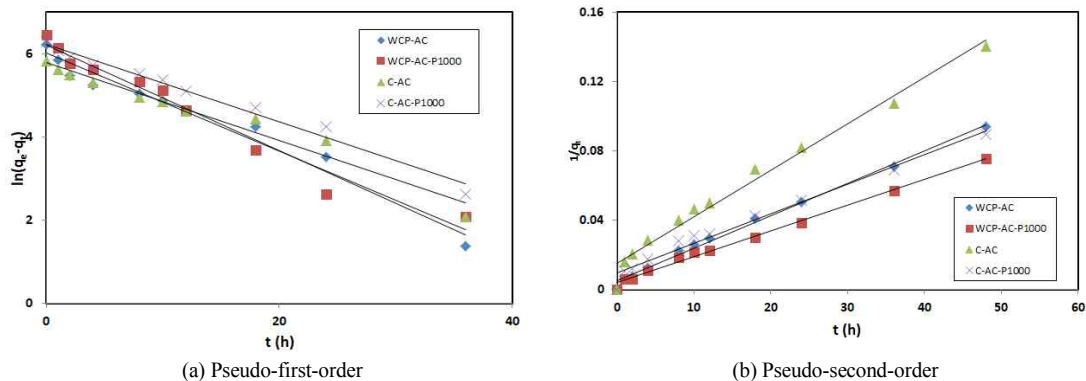


Fig. 2. Plots of (a) pseudo-first-order and (b) Pseudo-second-order kinetics for the adsorption of BPA onto various activated carbons at 25 °C and pH 7 (conc. of BPA : 40 mg/L).

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \tag{1}$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{2}$$

여기서 k_1 은 유사 1차 속도상수(1/h), q_t 는 흡착시간 t 에서의 흡착량(mg/g), q_e 는 평형 흡착량(mg/g)이다.

유사 2차 속도식은 Ho and McKay(1999)에 의해 소개된 모델(식 (3))로, 이를 적분하면 식 (4)와 같다.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \tag{3}$$

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{4}$$

여기서 k_2 는 유사 2차 속도상수(g/mg · h)이다.

WCP-AC, WCP-AC-P1000, C-AC 및 C-AC-P1000를 사용하여 BPA 농도 40 mg/L에 대해 흡착실험을 수

행하여 얻어진 Fig. 1의 결과를 이용하여, 식 (2)과 식 (4)에 대입하여 도출한 결과를 각각 Fig. 2에 나타냈으며, 이들 속도식으로부터 구한 파라미터 값들을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보듯이 BPA의 흡착속도 데이터를 유사 1차 속도식에 적용한 결과 R^2 값이 0.9437 ~ 0.9655 이었으며, 유사 2차 속도식에 적용하였을 때는 R^2 값이 0.9906 ~ 0.9985으로, 활성탄 및 표면개질 활성탄의 BPA의 흡착은 유사 1차속도식보다는 유사 2차 속도식에 더 잘 부합됨을 알 수 있었다. 이러한 결과는 다양한 형태의 개질 활성탄에 의한 BPA의 흡착(Liu et al., 2009)에서도 동일한 결과를 얻었다.

유사 2차 속도식으로부터 구한 BPA의 속도상수 k_2 는 WCP-AC, WCP-AC-P1000, C-AC 및 C-AC-P1000에 대해 각각 0.00076 g/mg·h, 0.00093 g/mg·h, 0.00021 g/mg·h, 0.00040 g/mg·h로, 표면개질 활성탄(WCP-AC-P1000, C-AC-P1000)은 기존의 활성탄(WCP-AC, C-AC)보다 속도상수 k_2 값이 각각 1.22배,

Table 1. Kinetic parameters obtained for the adsorption of BPA (40 mg/L) onto various activated carbons

Activated carbon	q_e (exp) ^a mg/g	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
		k_1 (1/h)	q_e (cal) ^b mg/g	R^2	k_2 (g/mg · h)	q_e (cal) ^b mg/g	R^2
WCP-AC	510	0.1179	408.78	0.9649	0.00076	526.31	0.9940
WCP-AC-P1000	636	0.1264	496.11	0.9655	0.00093	666.66	0.9936
C-AC	344	0.0929	292.37	0.9572	0.00021	359.61	0.9906
C-AC-P1000	538	0.0938	427.85	0.9437	0.00040	548.39	0.9985

^aExperimental data, ^bCalculated date from models.

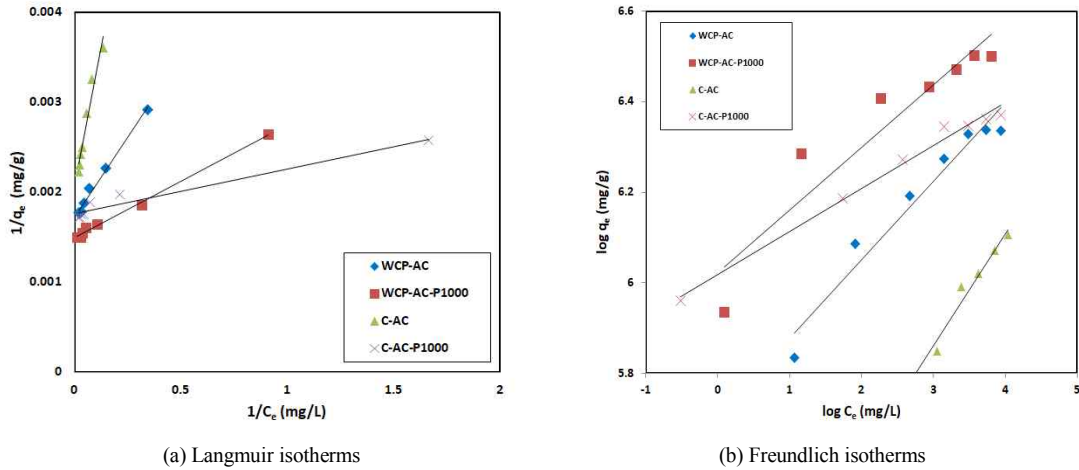


Fig. 3. Plots of (a) Langmuir isotherms and (b) Freundlich isotherms of BPA for various activated carbons at 25 °C pH 7.

1.9배 증가하였는데, 이는 활성탄의 표면이 P₂O₅로 개질됨에 따라 흡착속도가 증가하는 것으로 판단된다.

3.2.2. 흡착 등온식

본 실험에서 사용한 활성탄 및 표면개질 활성탄에 의한 BPA 흡착 실험결과를 Langmuir 등온식 및 Freundlich 등온식에 적용하여 검토하였다.

Langmuir 등온식은 보통 흡착분자간에 상호작용 없이 단분자 흡착의 가정 하에서 얻어진 식으로서 식(5)와 같이 표현된다(Langmuir, 1918).

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (5)$$

식(5)을 선형식으로 나타내면 식(6)과 같이 된다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (6)$$

여기서 q_{\max} 는 최대 흡착량(mg/g), b는 Langmuir 상수, q_e 및 C_e 는 각각 평형 흡착량(mg/g) 및 평형 흡착농도(mg/L)이다.

Freundlich 등온식은 불균일한 표면을 가진 흡착제에 잘 적용되며 흡착제와 흡착질 분자 사이의 다분자층 흡착을 설명해주며 식(7)과 같이 나타내어진다

(Freundlich, 1906).

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

식(7)의 양변에 대수를 취하면 식(8)과 같다.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

여기서 K_F 는 흡착량과 관계되는 Freundlich 상수 (mg/g)(L/mg)^{1/n}이고, 1/n은 흡착강도를 나타내는 상수이다.

BPA 흡착특성을 살펴보기 위하여 WCP-AC, WCP-AC-P1000, C-AC, C-AC-P1000 4종의 활성탄 각 0.05 g을 20 ~ 80 mg/L로 단계적으로 조절한 BPA 용액에 넣어 각 활성탄의 평형 흡착량(q_e)을 측정하였고, 그 결과를 식(6)와 식(8)에 적용하여 그 결과를 각각 Fig 3에 도시하였으며, 이들로부터 구한 각 흡착등온식의 파라미터는 Table 2과 같다.

Table 2에서 보듯이 BPA의 흡착데이터를 Langmuir 등온식에 적용한 결과 R² 값이 0.9661 ~ 0.9945 이었으며, Freundlich 등온식에 적용하였을 때는 R² 값이 0.9067 ~ 0.9530으로 활성탄 및 표면개질 활성탄의 BPA의 흡착은 Langmuir 식이 보다 나은 적합성을 보임을 알 수 있었다.

Table 2. Langmuir and Freundlich parameters for the adsorption of BPA onto various activated carbons

Activated carbon	Langmuir parameters			Freundlich parameters		
	q_{\max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_F ((mg/g)(L/mg) ^{1/n})	$1/n$	R^2
WCP-AC	526.23	0.485714	0.9945	309.36	0.1327	0.9101
WCP-AC-P1000	666.67	1.153846	0.9882	412.07	0.1468	0.9436
C-AC	392.39	0.127517	0.9661	158.03	0.1290	0.9067
C-AC-P1000	586.31	0.835	0.9715	411.33	0.1364	0.9530

Langmuir식에서 WCP-AC, WCP-AC-P1000, C-AC 및 C-AC-P1000에 대한 BPA의 q_{\max} (최대흡착량)은 각각 526.23 mg/g, 666.67 mg/g, 392.39 mg/g, 586.31 mg/g으로, 활성탄 종류 사이에서는 WCP-AC-P1000 > C-AC-P1000 > WCP-AC > C-AC의 순으로 감소함을 알 수 있었고, P₂O₅로 표면개질한 활성탄(WCP-AC-P1000, C-AC-P1000)은 기존의 활성탄(WCP-AC, C-AC)에 비해 각각 약 1.3배, 1.5배 높게 흡착됨을 알 수 있었다. 이러한 결과는 전보(Lee et al., 2015)에서 언급한 바와 같이 P₂O₅로 표면개질함에 따라 비표면적 및 총세공부피가 감소하였지만 활성탄에 P₂O₅의 흡착은 P와 O사이의 π 결합이 활성탄과 방향족 화합물의 π - π 분산 상호작용(Coughlin and Ezra, 1968)을 더욱 증가시키는 것으로 판단된다.

3.3. 표면개질 활성탄의 BPA 흡착능에 미치는 영향인자

3.3.1. 활성탄의 표면개질시 P₂O₅ 농도의 영향

활성탄을 표면개질 시킬때의 P₂O₅의 농도가 WCP-AC를 대상으로 BPA의 흡착능에 미치는 영향을 알아보기 위해, P₂O₅ 농도를 250 mg/L, 500 mg/L, 1000 mg/L, 1500 mg/L, 2000 mg/L으로 단계적으로 변화시켜 개질된 활성탄 0.05 g을 40 mg/L BPA 용액 1 L에 가하여 흡착실험을 수행하여 평형흡착량(q_e)에 대한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에 보이는 바와 같이 WCP-AC, WCP-AC-P250, WCP-AC-P500, WCP-AC-P1000, WCP-CA-P1500, WCP-AC-P2000에 대해 평형 흡착량(q_e)은 각각 510 mg/g, 548 mg/g, 614 mg/g, 636 mg/g, 637 mg/g, 638 mg/g으로 1000 mg/L까지의 P₂O₅ 농도로 개질시킨 활성탄에 대해서는 흡착량이 증가하였으나 이 이상의 농도에 대해서는 더 이상 증가하지 않음을 알 수 있었다. 이는

활성탄에 P₂O₅의 농도를 증가시키더라도 1000 mg/L 이상에서는 P₂O₅가 활성탄의 표면에 더 이상의 흡착되지 않은 것으로 사료된다.

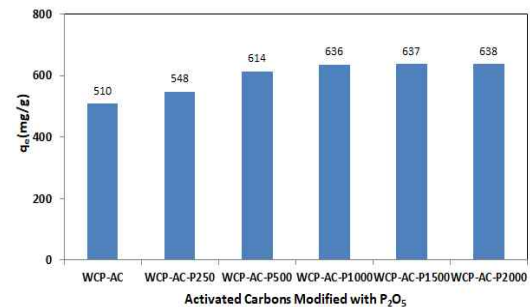


Fig. 4. Comparison of adsorptivity of BPA for surface modified activated carbons prepared using different P₂O₅ concentrations at 25 °C and pH 7 (conc. of BPA : 40 mg/L, amount of activated carbons : 0.05 g).

3.3.2. 온도의 영향

온도가 활성탄 및 표면개질 활성탄의 BPA의 흡착에 미치는 영향을 검토하기 위하여 0.05 g의 WCP-AC와 WCP-AC-P1000을 대상으로 40 mg/L의 BPA에 대해 온도를 25 °C, 40 °C, 55 °C로 변화시켜 검토하였으며, 각 온도에서의 BPA의 흡착량을 유사 2차속도식에 적용하여 그 결과를 Table 3에 평형흡착량(q_e)을 Fig. 5에 나타내었다.

Table 3에서 보여 지는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 WCP-AC 및 WCP-AC-P1000에 대해 BPA의 유사 2차 흡착속도가 증가함을 알 수 있는데, 이는 온도의 증가로 용액의 점도가 감소되어 질량전달과 BPA 분자의 확산을 촉진하기 때문인 것으로 사료된다(Khezami and Capart, 2005). 그러나 Fig. 5에 보여지는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 평형흡착량은 WCP-AC는 510

Table 3. Effect of temperature on pseudo-second-order rate constants and activation energy obtained from each pseudo second-order rate constants for the adsorption of BPA onto WCP-AC and WCP-AC-P1000 at pH 7.0

Activated carbon	Temperature (°C)	k ₂ (g/mg·h)	R ²	Ea (kJ/mol)
WCP-AC	25	0.000582	0.9953	25.9
	40	0.000930	0.9995	
	55	0.001521	0.9997	
WCP-AC-P1000	25	0.000441	0.9981	48.5
	40	0.000903	0.9997	
	55	0.002667	0.9998	

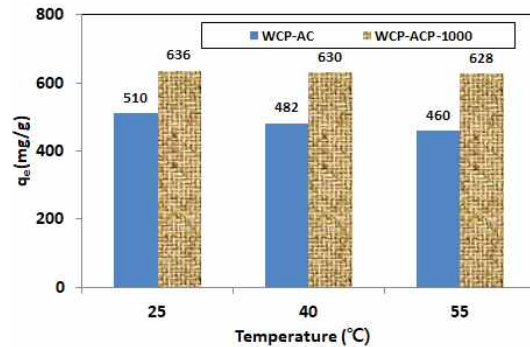
mg/g에서 460 mg/g으로 크게 감소하였으나, WCP-AC-P1000은 636 mg/g에서 628 mg/g으로 소량 감소하였다. 이러한 결과는 낮은 온도가 선택된 활성탄에서 BPA의 흡착이 더 용이함을 보여주고 있다. 온도변화에 따른 흡착반응을 이해하기 위하여 식 (9)와 같은 Arrhenius식에 대입하여 활성화에너지를 계산하였다.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad (9)$$

여기서 Ea는 흡착반응의 활성화에너지(kJ/mol), k₂는 유사 2차 속도상수(g/mg·h), A는 Arrhenius의 빈도상수, R은 기체상수(8.314 J/mol·K), T는 온도의 절대온도(K)이다.

물리흡착 및 화학흡착은 Ea에 의해 어느 정도 구분할 수 있으며, Ea가 5 ~ 40 kJ/mol 이면 물리흡착을, 40 ~ 800 kJ/mol이면 화학흡착을 나타낸다(Hameed, 2007). Table 3의 유사 2차 반응속도상수(k₂) 결과를 lnk₂로 환산하고 이를 식 (9)의 1/T에 대해 도시하여 구한 Ea를 Table 3에 나타내었다(WCP-AC의 경우 25.9 kJ/mol, WCP-AC-P1000은 48.5 kJ/mol). 이 결과를 상기 물리흡착 및 화학흡착에 적용하면, WCP-AC 및 WCP-AC-P1000의 BPA의 흡착은 각각 물리흡착, 화학흡착에 의해 일어남을 알 수 있었다. 즉, WCP-AC에 의한 BPA의 흡착은 흡착열이 낮고 가역적으로 일어나므로 온도가 증가할 때 흡착제로부터 쉽게 탈착되어 흡착량이 크게 감소하고, WCP-AC-P1000에 흡착된 BPA는 흡착열이 크고 비가역적으로 일어나므로 온도변화에 따른 흡착량의 변화는 미미하다고 할 수 있다(Ruthven, 1984; Yang, 1987). 이러한 결과는 일반 활성탄에 의한 오염물질의

흡착은 주로 물리흡착에 의해 일어나고, 표면개질 활성탄에 의한 흡착은 주로 화학흡착에 의해 일어난다는 Kim (2003)의 연구결과와 일치한다.

**Fig. 5.** Effect of temperature on the adsorptivity of BPA at WCP-AC and WCP-AC-P1000 at pH 7.0 (conc. of bisphenol A : 40 mg/L, amount of WCP-AC and WCP-AC-P1000 : 0.05 g).

3.3.3. pH의 영향

용액의 pH가 활성탄 및 표면개질 활성탄의 BPA의 흡착에 미치는 영향을 검토하기 위하여 WCP-AC와 WCP-AC-P1000을 대상으로 40 mg/L의 BPA에 대해 반응용액의 pH를 완충용액을 사용하여 5 ~ 11로 변화시켜 pH의 변화에 따른 평형흡착량(q_e)를 측정하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

그림에서 보여지는 바와 같이 pH 5~9 사이에서는 평형흡착량이 WCP-AC 및 WCP-AC-P1000에 대해 500 ~ 510 mg/g, 628 ~ 638 mg/g 으로서 비슷한 흡착량을 보였으나, pH 11에서는 각각 423 mg/g, 451 mg/g 으로서 크게 감소함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Liu et al. (2009)의 활성탄 및 열처리 개질 활성탄에 의한 BPA의

흡착량의 변화, Lee et al.(2012)이 활성탄에 의한 eosin Y의 흡착량의 변화 등과 동일하였다. 이는 용액의 pH에 따른 활성탄의 표면 전하밀도와 BPA의 전하에 기인하는데, 용액의 pH가 활성탄의 전하 제로점의 pH에 접근하면, 활성탄의 표면 전하밀도는 0에 가깝고, 또한 BPA가 중성을 띠고 있으면 활성탄과 BPA 사이의 π - π 분산 상호작용이 강하게 되어 pH변화에 따른 흡착량의 변화는 없는 것으로 사료된다. pH 11에서 WCP-AC 및 WCP-AC-P1000의 BPA의 흡착량이 크게 감소하는 것은 이들 활성탄의 표면이 (-) 전하를 띠고, BPA 역시 (-) 전하를 띠어 정전기적 반발력이 작용하기 때문인 것으로 사료된다.

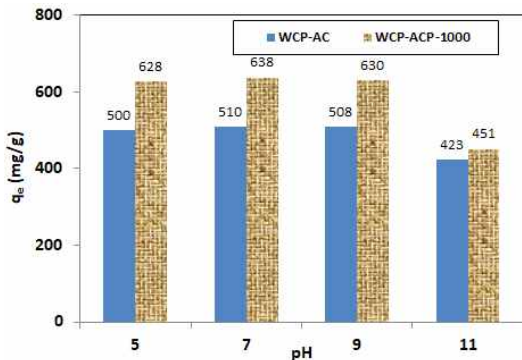


Fig. 6. Effect of pH on the adsorptivity of BPA onto WCP-AC and WCP-AC-P1000 at 25 °C (conc. of BPA : 40 mg/L, amount of WCP-AC and WCP-AC-P1000 : 0.05 g).

3.3.4. 이온강도 변화에 따른 영향

용액의 이온강도가 활성탄 및 표면개질 활성탄의 BPA 흡착에 미치는 영향을 검토하기 위하여 WCP-AC 및 WCP-AC-P1000을 대상으로 40 mg/L의 BPA에 대해 NaCl의 농도를 0~0.5 mol/L로 변화시켜 NaCl의 농도에 대한 평형흡착량(q_e)을 Fig. 7에 나타내었다.

그림에서 보여지는 바와 같이 활성탄의 종류와 무관하게 NaCl의 농도가 증가함에 따라 평형흡착량(q_e)이 증가함을 알 수 있는데, 이러한 결과는 Liu et al.(2009)의 활성탄 및 열처리 활성탄에 의한 BPA의 흡착결과와 동일하였다. 이는 이온강도가 증가함에 따라 활성탄과 BPA 사이의 π - π 분산 상호작용을 용이하게 하는 표면전하의 차폐효과(screening effect)를 일으켜 흡착량을 증가시키는 것으로 사료되며(Lopez-Ramon et al., 2002;

Newcombe and Drikas, 1997), 이외에 이온강도의 증가는 부가적으로 염석효과(salting out effect)를 일으켜 활성탄 및 표면개질 활성탄의 BPA의 흡착량을 증가시키는 것으로 판단된다.

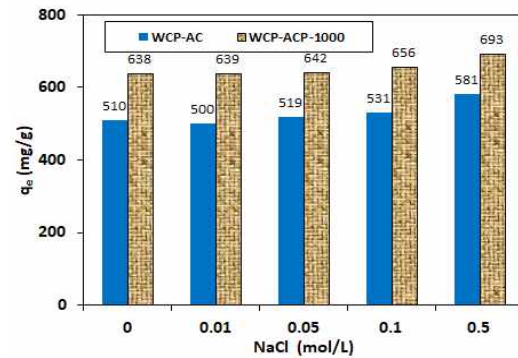


Fig. 7. Effect of ionic strength on the adsorptivity of BPA onto WCP-AC and WCP-AC-P1000 at 25 °C and pH 7 (conc. of BPA : 40 mg/L, amount of WCP-AC and WCP-AC-P1000 : 0.05 g).

4. 결론

제주도에서 다량으로 배출되는 biomass 자원인 폐감귤박으로부터 제조한 활성탄을 다양한 농도의 P₂O₅로 표면개질하여 BPA의 흡착특성을 검토하였다. 또한 많이 시판되고 있는 야자계 활성탄을 이용하여 동일한 방법으로 표면개질하여 BPA의 흡착특성을 비교·검토하였다.

활성탄 및 표면개질 활성탄에 의한 BPA의 흡착평형은 48시간 부근에서 도달하였고, 흡착속도는 유사 1차 속도식보다는 유사 2차 속도식에 더 잘 부합되었으며, 흡착등온식은 Freundlich 식보다 Langmuir 식이 보다 나은 적합성을 보였다.

폐감귤박 활성탄의 표면개질시 P₂O₅의 농도가 증가함에 따라 BPA의 흡착량은 증가하였으나 P₂O₅ 농도 1000 mg/L 이상에서는 영향은 미미하였다.

폐감귤박 활성탄 및 표면개질 활성탄의 BPA의 흡착에서 반응온도가 증가함에 따라 반응속도는 증가하였으나 평형흡착량은 감소하였으며, 특히 표면개질 전의 활성탄은 크게 감소하였다. 그리고 폐감귤박 활성탄 및 표면개질 활성탄의 BPA의 흡착량은 pH 5~9의 범위에서는 비슷하였으나 pH 11에서는 크게 감소하였고, 이온

강도가 증가함에 따라 차폐효과 및 염색효과에 의해 증가하였다.

REFERENCE

- Acosta, R., Nabarlantz, D., Sánchez-Sánchez, A., Jagiello, J., Gadonneix, P., Celzard, A., Fierro, V., 2018, Adsorption of bisphenol A on KOH-activated tyre pyrolysis char, *J. Environ. Chem. Eng.*, 6, 823-833.
- Asada, T., Oikawa, K., Kawata, K., Ishihara, S., Iyobe, T., Yamada, A., 2004, Study of removal effect of bisphenol-A and β -estradiol by porous carbon, *J. Health Sci.*, 50, 588-593.
- Bautista-Toledo, A., Ferro-Garcia, M. A., Rivera-Utrilla, J., Moreno-Castilla, C., Vegas-Fernandez, F. J., 2005, Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 6246-6250.
- Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, C. W., Kim, S. H., 2005a, Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A, *Chemosphere*, 58, 1535-1545.
- Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, C. W., Kim, S. H., 2005b, Effect of polyphosphate on removal of endocrine-disrupting chemicals of nonylphenol and bisphenol-A by activated carbons, *Water Qual. Res. J.*, 40, 484-490.
- Choi, K. J., Kim, S. G., Roh, J. S., Shin, P. S., Lee, Y. D., Kim, C. W., 2004, Adsorption characteristics of endocrine disruptors, nonylphenol, and bisphenol-A with activated carbons, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 26, 191-199.
- Coughlin, R. W., Ezra, F. S., 1968, Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon, *Environ. Sci. Technol.*, 2, 291-297.
- Deborde, M., Rabouan, S., Duguet, J. P., Legube, B., 2005, Kinetics of aqueous ozone-induced oxidation of some endocrine disruptors, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 6086-6092.
- Freundlich, H. M. F., 1906, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.*, 57, 385-470.
- Hameed, B. H., 2007, Equilibrium and kinetics studies of 2, 4, 6-trichlorophenol adsorption onto activated clay, *Colloids and Surfaces A*, 307, 45-52.
- Ho, Y. S., McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.*, 34, 451-465.
- Howdershell, K. L., Hotchkiss, A. K., Thayer, K. A., Vandenberg, J. G., vom Saal, F. S., 1999, Exposure to bisphenol A advances puberty, *Nature*, 401, 763-764.
- Kang, K. H., 2011, Characteristics of activated carbon prepared from waste citrus peel and its adsorption for VOCs and sulfur-compound, Ph.D. Dissertation, Jeju National University, Korea.
- Khezami, L., Capart, R., 2005, Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.*, 123, 223-231.
- Kim, Y. J., 2003, Simultaneous removal of hydrogen sulfide and ammonia by impregnated activated carbon, MS Thesis, Inje Univ., Korea.
- Koduru, J. R., Lingamdinne, L. P., Singh, J., Choo, K. H., 2016, Effective removal of bisphenol A (BPA) from water using a goethite/activated carbon composite, *Process Saf. Environ. Prot.*, 103, 87-96.
- Kuramitz, H., Nakata, Y., Kawasaki, M., Tanaka, S., 2001, Electrochemical oxidation of bisphenol A. Application to the removal of bisphenol A using a carbon fiber electrode, *Chemosphere*, 45, 37-43.
- Lagergren, S., 1898, About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances, *Kunglia Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39.
- Langmuir, I., 1918, The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403.
- Lee, M. G., Kam, S. K., Suh, K. H., 2012, Adsorption of non-degradable eosin Y by activated carbon, *J. Environ. Sci.*, 21, 623-631.
- Lee, M. G., Kim, M. C., Kam, S. K., 2015, Characteristics of surface modified activated carbons prepared using P₂O₅ and their adsorptivity of bisphenol A, *J. Environ. Sci. Int.*, 24, 1463-1471.
- Lian, F., Song, Z., Liu, Z., Zhu, I., Xing, B., 2013, Mechanistic understanding of tetracycline sorption on waste tire powder and its chars as affected by Cu²⁺ and pH, *Environ. Pollut.*, 178, 264-270.
- Liu, G., Ma, J., Li, X., Qin, Q., 2009, Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments, *J. Hazard. Mater.*, 164, 1275-1280.

- Lopez-Ramon, V., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., Radovic, I. R., 2002, Ionic strength effects in aqueous phase adsorption of metal ions on activated carbon, *Carbon*, 41, 2009-2025.
- Munoz-de-Toro, M., Markey, C. M., Wadia, P. R., Luque, E. H., Rubin, B. S., Sonnenschein, C., Soto, A. M., 2005, Perinatal exposure to bisphenol A alters peripubertal mammary gland development in mice, *Endocrinology*, 146, 4138-4147.
- Newcombe, G., Drikas, M., 1997, Adsorption of NOM onto activated carbon electrostatic and non-electrostatic effects, *Carbon*, 35, 1239-1250.
- Pachamuthu, M. P., Karthikeyan, S., Maheswari, R., Lee, A. F., Ramanathan, A., 2017, Fenton-like degradation of bisphenol A catalyzed by mesoporous Cu/TUD-1, *Appl. Surf. Sci.*, 393, 67-71.
- Rezg, R., El-Fazaa, S., Gharbi, N., Mornagui, B., 2014, Bisphenol A and human chronic diseases: current evidences, possible mechanisms, and future perspectives, *Environ. Int.*, 64, 83-90.
- Rochester, J. R., 2013, Bisphenol A and human health: a review of the literature, *Reprod. Toxicol.*, 42, 132-155.
- Rosenfeld, E. J., Linden, K. G., 2004, Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 5476-5483.
- Ruthven, D. M., 1984, Principles of adsorption and adsorption processes, Wiley, New York, 433.
- Suzuki, T., Nakagawa, Y., Takano, I., Yaguchi, K., Yasuda, K., 2004, Environmental fate of bisphenol A and its biological metabolites in river water and their xeno-estrogenic activity, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 2389-2396.
- Tsai, W. T., Lai, C. W., Su, T. Y., 2006, Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents, *J. Hazard. Mater. B.*, 134(1-3), 169-175.
- Vandenberg, L. N., Maffini, M. V., Sonnenschein, C., Rubin, B. S., Soto, A. M., 2009, Bisphenol A and the great divide: a review of controversies in the field of endocrine disruption, *Endocr. Rev.*, 30, 75-95.
- Wetherill, Y. B., Akingbemi, B. T., Kanno, J., McLachlan, J. A., Nadal, A., Sonnenschein, C., Watson, C. S., Zoeller, R. T., Belcher, S. M., 2007, In vitro molecular mechanisms of bisphenol A action, *Reprod. Toxicol.*, 24, 178-198.
- Yamanaka, H., Moriyoshi, K., Ohmoto, T., Ohe, T., Sakai, K., 2008, Efficient microbial degradation of bisphenol A in the presence of activated carbon, *J. Biosci. Bioeng.*, 105, 157-160.
- Yang, R. T., 1987, Gas separation by adsorption process, Butterworth, Boston, 352.
- Zhu, H., Li, W., 2013, Bisphenol A removal from synthetic municipal wastewater by a bioreactor coupled with either a forward osmotic membrane or a microfiltration membrane unit, *Front. Environ. Sci. Eng.*, 7, 294-300.