

ORIGINAL ARTICLE

폐감귤박으로 합성한 활성탄에 의한 수용액 중의 Cu 및 Pb 이온의 제거

문명준 · 감상규¹⁾ · 이민규^{2)*}

부경대학교 공업화학과, ¹⁾제주대학교 환경공학과, ²⁾부경대학교 화학공학과

Removal of Cu and Pb Ions from Aqueous Solution by Waste Citrus Peel-based Activated Carbon

Myung-Jun Moon, Sang-Kyu Kam¹⁾, Min-Gyu Lee^{2)*}

Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University, Busan 48547, Korea

¹⁾Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Korea

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

Abstract

Waste citrus peel-based activated carbon (WCAC) was prepared from waste citrus peels by activation with KOH. The removal of Cu and Pb ions from aqueous solution by the prepared WCAC was investigated in batch experiments. The solution pH significantly influenced Cu and Pb adsorption capacity and the optimum pH was 4 to 6. The adsorption of Cu and Pb ions by WCAC followed pseudo-second-order kinetics and the Langmuir isotherm model. The maximum adsorption capacity calculated by Langmuir isotherm model was 31.91 mg/g for Cu and 92.22 mg/g for Pb. As the temperature was increased from 303 K to 323 K, the ΔG° value decreased from -7.01 to -8.57 kJ/mol for Cu ions and from -0.87 to -2.06 kJ/mol for Pb ions. These results indicated that the adsorption of Cu and Pb by WCAC is a spontaneous process.

Key words : Adsorption, Activated carbon, Copper, KOH activation, Lead, Waste citrus peel

1. 서론

산업이 발달함에 따라 중금속 오염이 심각한 환경 문제로 대두되고 있다. Cu 이온과 Pb 이온은 폐수에 다량 함유되어 있는 중금속 물질로 독성이 강하며, 먹이사슬 통해 농축되면 생태계와 인간의 건강을 해치는 등 심각한 환경오염을 유발하기 때문에 주요 제거

대상이 되고 있다(Rao et al., 2006). 이와 같은 중금속을 제거하는 데는 활성탄을 이용한 흡착법이 널리 사용되고 있다. 활성탄은 다공성의 탄소질 물질로 표면에 미세 기공을 가질 뿐만 아니라 활성탄 표면에 다양한 기능기를 가지며, 물리적, 화학적으로 안정성이 높기 때문에 흡착제로 널리 사용되는 물질이다 (Hashemian et al., 2014).

Received 20 December, 2017; Revised 30 January, 2018;

Accepted 13 February, 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.

현재 사용되는 활성탄은 대부분 석탄 계열과 야자 계열의 원료를 이용하여 제조되고 있으나, 가격이 비싸다는 단점이 있어 최근에는 천연 물질이나 사용되지 않고 버려지는 농업 폐기물을 이용하여 활성탄을 제조하는 연구가 많이 이루어지고 있다. Imamoglu and Tekir(2008)는 hazelnut 껍질로 활성탄을 제조하여 수용액 중의 Cu 이온과 Pb 이온을 제거하는 연구에서 Cu와 Pb 이온의 흡착량이 각각 6.65 mg/g와 13.05 mg/g이었다고 하였고, Rao et al.(2006; 2008)은 ceiba pentandra 껍질로 활성탄을 제조하여 Cu 이온과 Pb 이온을 제거 시에 흡착량이 각각 20.78 mg/g 및 25.5 mg/g이었다고 하였다. 또한, Kalavathy et al.(2005)은 고무나무 톱밥으로 제조한 활성탄을 이용하여 Cu 이온을 제거하는 경우에 흡착량이 5.73 mg/g, Issabayeva et al.(2006)은 palm 껍질로 제조한 활성탄을 이용하여 Pb 이온을 제거하는 경우에 흡착량은 95.2 mg/g이었다고 하였다. 이와 같이 많은 연구자들에 의해 다양한 농업 폐기물로 활성탄을 제조하여 수용액 중의 중금속 이온을 제거하는 연구가 이루어지고 있다.

국내 감귤 생산량은 연간 75만 톤이며, 그 중 15만 톤이 음료 가공용으로 사용되고 그 양은 꾸준히 증가하고 있는 실정이다. 음료 가공 과정에서 부산물로 폐감귤박이 연간 30,000톤이 발생하며, 주로 해양투기로 처리되고 있으나, 2013년부터는 폐기물의 해양투기가 금지되어 감귤 부산물인 폐감귤박의 처리 및 이용기술 개발이 요구되고 있다(Kim et al., 2014). 따라서 다량 발생하여 버려지고 있는 농업 폐기물인 감귤박을 이용하여 활성탄을 제조하면 효과적인 폐기물 처리 방안이 될 것으로 사료된다.

Annadurai et al.(2003)은 오렌지 껍질을 이용하여 Cu, Co, Ni, Zn, Pb과 같은 다양한 중금속을 제거하는 연구에서 흡착량이 각각 3.65 mg/g, 1.82 mg/g, 6.01 mg/g, 5.25 mg/g 및 7.75 mg/g이었다고 하였다. 최근에는 흡착성능을 높이기 위해 오렌지 껍질을 formaldehyde(Lugo-Lugo et al., 2012), 산(Lasheen et al., 2012) 또는 알칼리(Li et al., 2007)로 처리하여 개질하는 연구가 수행된바 있었다. 한편, Khaled et al.(2009)은 오렌지 껍질을 활성탄으로 제조하여 수용액 중에 존재하는 염료를 제거하는 연구를 하였으며,

제조한 활성탄이 염료와 같은 수용액 중에 존재하는 오염물질을 제거하기에 효과적이라고 하였다. Bernard and Jimoh(2013)는 오렌지 껍질로 제조한 활성탄을 사용하여 중금속 이온 Pb, Fe, Cu, Zn를 제거하는 연구를 하였으며, 이들 중금속 이온들에 대한 흡착량이 각각 0.001 mg/g, 3.350 mg/g, 5.598 mg/g 및 0.875 mg/g이었다고 하였고, Moreno-Pirajan and Giraldo(2012)은 오렌지 껍질로 제조한 활성탄으로 수용액 중의 Cr, Cd 및 Co를 제거하는 연구에서 흡착량이 30.11 mg/g, 28.67 mg/g 및 45.44 mg/g이었다고 하였다. 본 연구자들은 폐감귤박을 ZnCl₂(Kang et al., 2007a), NaOH(Kang et al., 2007b) 및 KOH(Kam et al., 2017a)로 활성화시켜 활성탄을 제조한 결과를 보고한 바 있다. 또한, 제조한 활성탄들을 이용하여 기상 오염물질인 아세톤, 벤젠 및 메틸 메르캅탄을 제거하는 연구에서 KOH를 활성화제로 사용하여 제조한 활성탄이 다른 활성화제를 사용한 경우보다 높은 비표면적과 큰 세공부피를 가지고 우수한 흡착 성능을 보이는 결과를 얻었다(Kam et al., 2017b).

따라서 본 연구에서는 KOH를 활성화제로 사용하여 폐감귤박 활성탄(WCAC, Waste Citrus peel-based Activated Carbon)을 제조하고 수용액 중의 존재하는 Cu 이온과 Pb 이온의 제거특성을 조사하였다. 회분식 실험을 통해 얻어진 시간에 따른 농도변화 자료를 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식에 적용하여 흡착속도 해석을 하였으며, 흡착 등온실험 결과를 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식에 적용하여 비교하였다. 또한, 온도 변화에 따른 흡착 실험 결과를 이용하여 열역학적 해석을 하였다.

2. 실험 재료 및 방법

본 연구에서 흡착제로 사용한 WCAC는 Kam et al.(2017a)에서와 같은 방법으로 제조하였다. 폐감귤박 시료를 진공 동결건조기(PVTFD200A, 일신랩)에서 72 hr 처리하여 수분을 완전히 제거한 후 일정한 크기로 분쇄하였다. 전처리한 폐감귤박 시료를 300 °C에서 1.5 hr동안 탄화시킨 다음에 KOH 활성화제를 이용하여 활성화시켜 제조한 WCAC를 분쇄하여 170 mesh 이상인 것을 사용하였다.

실험은 회분식으로 수행하였으며, 1000 mL 삼각 플라스크에 일정 농도의 금속 이온 용액 500 mL와 WCAC 1 g을 넣은 후 수평진탕기(Johnsam, JS-FS-2500)를 사용하여 180 rpm으로 교반하면서 일정시간 간격마다 1.5 mL의 시료를 채취하였으며, 원심분리기(Eppendorf, centrifuge 5415c)로 10,000 rpm에서 10 min 동안 원심 분리한 후 상등액을 채취하여 원자흡수분광광도계(Shimadzu, AA-7000)로 분석하였다. 용액의 pH는 0.01 M HCl과 0.01 M NaOH를 사용하여 조절하였으며, 용액의 pH는 pH meter(Orion, model 420A)를 이용하여 측정하였다.

WCAC에 흡착된 금속 이온의 흡착량(q_e)과 제거율(Removal)은 다음과 같이 계산하였다.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$Removal = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

여기서 q_e 는 평형 흡착량(mg/g), C_0 는 초기 농도(mg/L), C_e 는 평형 농도(mg/L), V 는 용액의 부피(L), m 는 흡착제의 양(g)이다.

WCAC의 비표면적 및 세공구조는 BET 분석장치(Micromeritics, ASAP 2010)를 이용하여 77 K에서의 N_2 흡착자료로부터 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제의 특성분석

Fig. 1은 본 연구에서 사용한 WCAC의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 1에서 $3,428.46 \text{ cm}^{-1}$ 에서 OH 피크, $2,918.24 \text{ cm}^{-1}$ 에서 C-H 피크, $1,565.92 \text{ cm}^{-1}$ 에서 carboxyl기의 C=O 피크, $1,453.06 \text{ cm}^{-1}$ 에서 $-\text{CH}_3$ 피크, $1,097.79 \text{ cm}^{-1}$ 에서 phenol기의 C-O 피크가 관찰되었다. 이러한 결과는 Hashemian et al.(2014)이 오렌지 껍질로 제조한 활성탄과 유사하였다. 또한 일반적으로 활성탄 표면에 존재하는 작용기 중에서 수용액 중의 오염물질을 제거 시에 영향을 주는 작용기는 lactone기, caronyl기, carboxyl기 및 phenol기로 알려져 있으며(Bansal and Goyal, 2005), 본 연구에서

사용한 WCAC의 표면에 존재하는 carboxyl기와 phenol기가 수용액 중의 Cu 이온과 Pb 이온의 제거에 기여할 것으로 사료된다. 본 연구에서 사용한 WCAC는 비표면적이 $1,675 \text{ m}^2/\text{g}$, 세공부피는 $1.004 \text{ cm}^3/\text{g}$ 및 평균세공크기는 21.2 \AA 이었다.

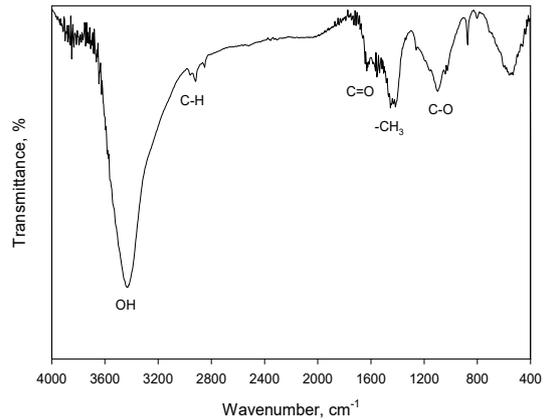


Fig. 1. FT-IR Spectrum of WCAC.

3.2. pH의 영향

수용액 중의 Cu 이온과 Pb 이온은 용액의 pH에 따라 존재 형태가 달라진다. 두 물질 모두 pH 6 이하에서는 자유 이온의 형태로 존재하지만, pH 6 이상에서는 Cu는 $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ 및 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 와 같은 착이온의 형태로 존재하며, Pb는 $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$, $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$ 및 $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$ 와 같은 착이온의 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다(Kam et al., 2014). 따라서 본 연구에서는 pH 변화에 따른 자유 이온 형태로 존재하는 pH 2~6범위에서 실험을 수행하였다.

Fig. 2는 용액의 초기 pH를 2에서 6으로 달리한 경우 금속 이온의 제거율을 나타낸 것으로 Fig. 2에서 보듯이 Cu 이온과 Pb 이온은 pH가 4 이하에서는 제거율이 감소하지만, pH 4~6 범위에서는 제거율이 일정해지며 약 95%의 제거율을 보였다. 이는 pH가 4 이하의 낮은 영역에서는 활성탄 표면에 H^+ 가 많이 존재하여 수용액 중의 금속 이온과 반발하나, pH가 증가할수록 흡착제 표면에 존재하는 H^+ 가 감소하기 때문으로 사료된다. Bernard and Jimoh(2013)가 오렌지 껍질로 제조한 활성탄으로 Cu 이온과 Pb 이온을 제거하는

연구에서는 pH가 4 이하에서 금속 이온의 제거율이 감소하지 않고 pH 2~6의 전체 범위에서 금속 이온의 제거율이 일정하게 유지되는 결과를 보였다고 하였는데, 본 연구에서 산성영역에서는 낮은 흡착량을 보이는 것과는 다른 결과를 보였다.

그러나 Imamoglu and Tekir(2008)가 hazelnut 껍질로 제조한 활성탄으로 Cu 이온과 Pb 이온을 제거하는 연구와 Kalavathy et al.(2005)이 rubber wood sawdust로 제조한 활성탄으로 Cu 이온을 제거하는 연구에서도 본 연구에서와 마찬가지로 pH 4 이하의 산성영역에서는 금속 이온의 제거율이 감소하지만, pH 4~6 범위에서 일정한 제거율을 보였다고 하였다.

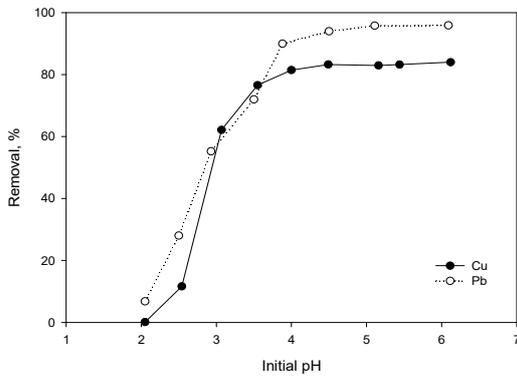


Fig. 2. Effect of initial pH on the adsorption of Cu and Pb ions by WCAC (Cu ions concentration = 20 mg/L, Pb ions concentration = 70 mg/L, adsorbent = 2.0 g/L, temperature = 303 K).

3.3. 시간에 따른 흡착량 변화

Fig. 3은 Cu 이온의 농도를 10 mg/L~150 mg/L, Pb 이온의 농도를 70 mg/L~500 mg/L로 변화시킨 경우 시간에 따른 각 이온의 농도 변화를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보듯이 운전 초기 30 min 이내에서는 Cu 및 Pb 이온의 농도가 빠르게 감소하다가 시간에 지날수록 서서히 감소하여 120 min 이후에는 모두 평형에 도달하였다. 이와 같이 초기 단계에서는 흡착이 빠르게 진행되는 것은 흡착 초기 단계에서는 WCAC에 비어 있는 활성점들이 많아 쉽게 흡착이 일어나지만, 시간이 경과함에 따라 활성점이 포화되어 서서히 감소하다가 평형에 도달하는 것으로 사료된다. Annadurai et al.(2003)은 폐감귤박으로 Cu 이온을 제거하는 연구에서 흡착 평형시간이 24 hr이라고 하였으나, Moreno-Pirajan and Giraldo(2012)와 Bernard and Jimoh(2013)가 오렌지 껍질로 제조한 활성탄을 사용한 경우에는 흡착 평형시간이 120 min으로 본 연구에서 합성한 WCAC과 유사한 결과를 보였다.

3.4. 속도식

WCAC에 의한 Cu 이온과 Pb 이온의 흡착 실험결과를 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식에 적용하여 검토하였다.

유사 1차 속도식은 다음과 같다.

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

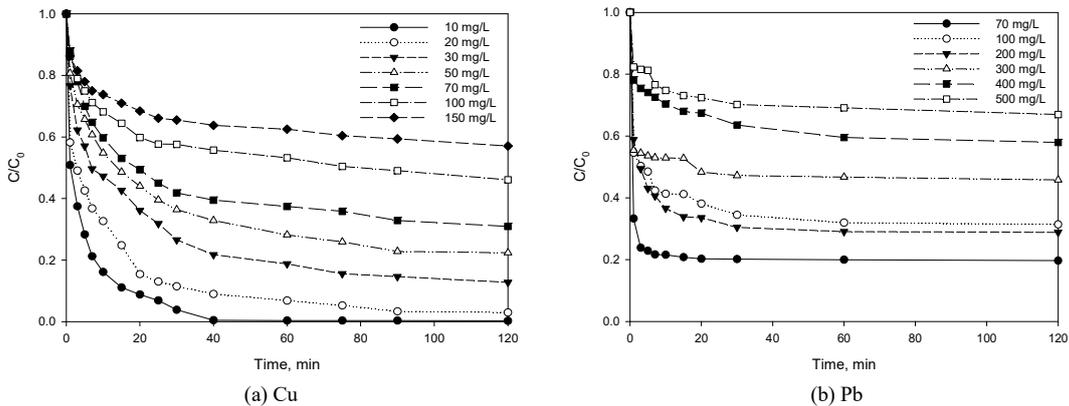


Fig. 3. Effect of contact time on the adsorption of (a) Cu and (b) Pb ions by WCAC (adsorbent = 2.0 g/L, pH = 5, temperature = 303 K).

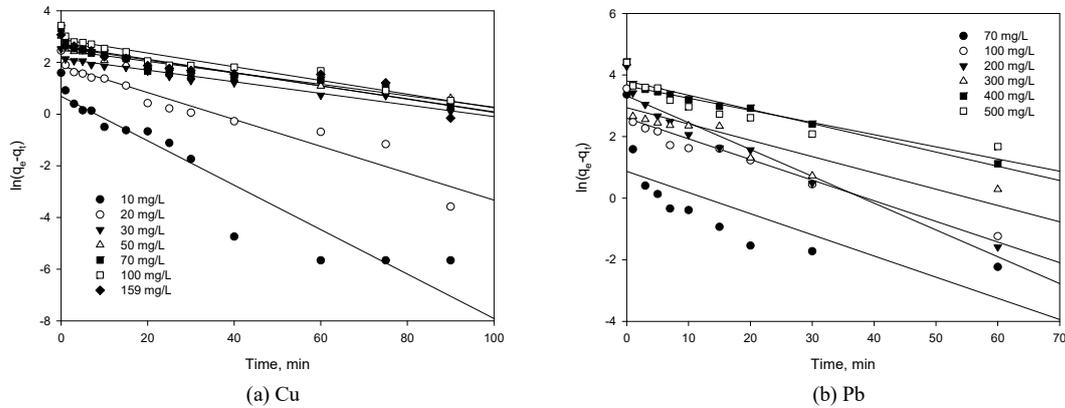


Fig. 4. Linear plots of the pseudo-first-order kinetic model for the adsorption of (a) Cu and (b) Pb ions by WCAC.

여기서 k_1 은 유사 1차 속도상수(1/min)이다. 또한 유사 2차 속도식은 다음과 같다.

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

여기서 k_2 는 유사 2차 속도상수(g/mg·min)이다.

Fig. 4는 Fig. 3의 데이터를 식 (3)에 적용한 결과를 나타낸 것이고, Fig. 5는 Fig. 3의 데이터를 식 (4)에 적용한 결과를 나타낸 것으로 이로부터 구한 파라미터 값들을 Table 1에 정리하였다. Table 1에서 보듯이 WCAC에 의한 Cu 이온과 Pb 이온의 흡착 실험결과를 유사 1차 속도식에 적용한 경우에 결정계수(r^2)는

각각 0.8390~0.9528 및 0.7986~0.9386이고, 유사 2차 속도식에 적용한 경우에 r^2 는 각각 0.9831~0.9998 및 0.9981~1.0000로 유사 1차 속도식보다는 2차 속도식에 잘 만족하였다. Bernard and Jimoh(2013)가 오렌지 껍질로 제조한 활성탄과 Rao et al.(2006)이 농업 폐기물인 ceiba pentandra 껍질로 제조한 활성탄으로 Cu 이온을 제거하는 연구에서도 본 연구에서와 같이 유사 2차 속도식에 적합하다고 하였다.

3.5. 흡착등온식

WCAC에 의한 Cu 이온과 Pb 이온의 흡착 평형 실험 결과를 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식에 적용하여 검토하였다.

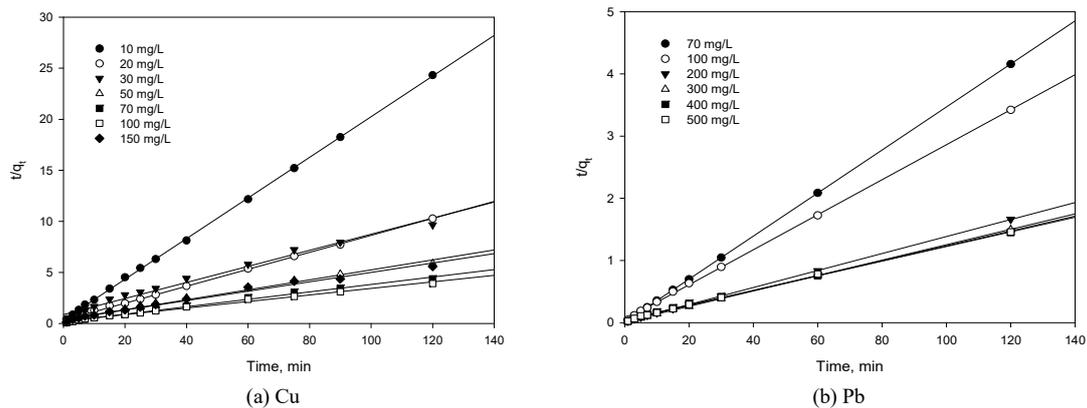


Fig. 5. Linear plots of the pseudo-second-order kinetic model for the adsorption of (a) Cu and (b) Pb ions by WCAC. temperature = 303 K).

Table 1. Kinetic data calculated for the adsorption of Cu and Pb ions

Ion	C ₀ (mg/L)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
		k ₁ (1/min)	q _e (mg/g)	r ²	k ₂ (g/mg·min)	q _e (mg/g)	r ²
Cu	10	0.0860	1.99	0.9030	0.1160	5.02	0.9998
	20	0.0520	6.51	0.9249	0.0217	12.03	0.9991
	30	0.0225	8.56	0.9528	0.0073	12.69	0.9831
	50	0.0222	11.97	0.9147	0.0072	20.49	0.9904
	70	0.0251	13.43	0.8390	0.0064	27.45	0.9950
	100	0.0265	18.04	0.9141	0.0054	31.20	0.9926
	150	0.0257	13.96	0.8734	0.0046	21.73	0.9855
Pb	70	0.0687	2.39	0.5675	0.1617	28.90	1.0000
	100	0.0670	13.44	0.9148	0.0170	35.51	0.9997
	200	0.0871	27.63	0.9386	0.0112	73.08	0.9999
	300	0.0530	18.91	0.7192	0.0110	80.70	0.9998
	400	0.0462	44.91	0.9318	0.0037	84.88	0.9981
	500	0.0395	38.25	0.7986	0.0030	83.67	0.9989

Langmuir 흡착 등온식은 다음과 같다.

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

여기서 q_m은 최대 흡착량(mg/g), k_L는 Langmuir 상수(L/mg)이다.

Freundlich 흡착 등온식은 다음과 같다.

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

여기서 k_F는 Freundlich 상수((mg/g)(mg/L)ⁿ)이며, 1/n은 흡착강도를 나타내는 상수이다.

용액의 온도를 303 K, 313 K 및 323 K로 달리한 경우에 WCAC에 의한 Cu 이온과 Pb 이온의 흡착 등온 실험결과와 등온식에 적용하여 계산한 결과를 Fig. 6에 비교하여 나타내었으며, 구해진 매개변수 값들은 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보듯이 Langmuir 등온식에 적용한 경우 Cu 이온의 r² 값은 0.9941~0.9995, Pb 이온의 r² 값은 0.9969~0.9995이고, Freundlich 등온식에 적용한 경우 Cu 이온의 r² 값은

0.8315~0.8892, Pb 이온의 r² 값은 0.8239~0.8526으로 WCAC에 의한 금속 이온의 흡착은 Langmuir 등온식에 잘 만족하는 것으로 보였다. Sekar et al.(2004)이 농업 폐기물인 coconut 껍질로 제조한 활성탄으로 Pb 이온을 제거하는 경우와 Moreno-Pirajan and Giraldo (2012)는 오렌지 껍질로 제조한 활성탄으로 Cr, Cd 및 Co 이온을 제거하는 연구에서도 등온 실험결과가 Langmuir 등온식에 더 부합하다고 하였다. Table 2에서 용액의 온도가 303 K에서 323 K로 증가함에 따라 Cu 이온의 최대 흡착량(q_m)은 32.83 mg/g~39.01 mg/g, Pb 이온의 q_m은 92.22 mg/g~96.83 mg/g이었으며, Pb 이온의 q_m이 Cu 이온보다 약 2.5배 이상 높았다. 이는 Cu 이온의 전기음성도는 2.00이고, Pb 이온의 전기음성도는 1.87으로 Pb의 전기음성도가 Cu 이온보다 작기 때문에 높은 흡착량을 보이는 것으로 사료된다(Kam et al., 2014).

Table 3은 여러 종류의 농업 폐기물과 농업 폐기물로 제조한 활성탄으로 Cu 이온과 Pb 이온을 제거 결과를 비교하여 나타낸 것이다. 오렌지 껍질과 코코아 껍질 등과 같은 농업 폐기물을 흡착제로 사용한 경우에 Cu 이온의 흡착량은 0.46 mg/g~6.61 mg/g(Annadurai et al., 2003; Meunier et al., 2003; Demirbaş et al.,

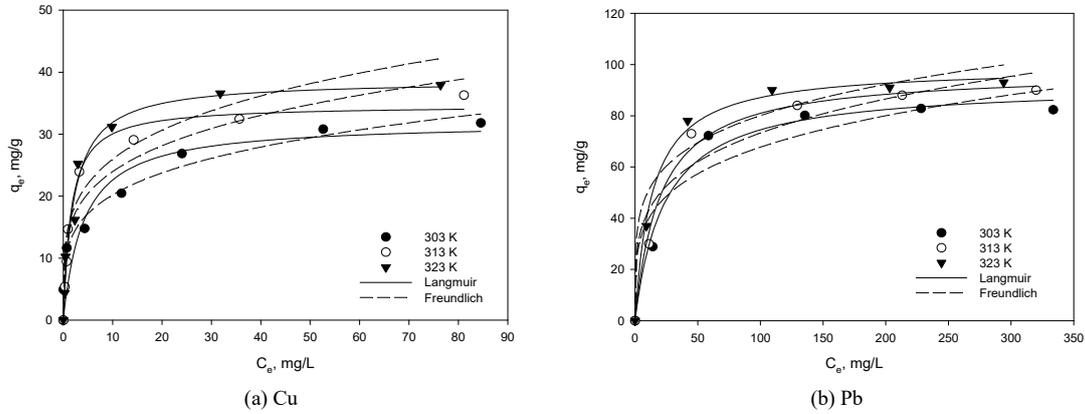


Fig. 6. Isotherm plots for the adsorption of (a) Cu and (b) Pb ions by WCAC.

2008), Pb 이온의 흡착량 6.23 mg/g~7.79 mg/g (Annadurai et al., 2003; Meunier et al., 2003)이었으며, 또한 농업 폐기물인 아몬드 껍질과 코코넛 껍질 등으로 제조한 활성탄으로 중금속 이온을 제거시에 Cu 이온의 흡착량은 6.65 mg/g~20.78 mg/g(Ferro-Garcia et al., 1988; Kalavathy et al., 2005; Rao et al., 2006; Imamoglu and Tekir, 2008), Pb 이온의 흡착량은 13.05 mg/g~30.70 mg/g(Abdulkarim과 Al-Rub, 2004; Imamoglu and Tekir, 2008; Rao et al., 2008)인 것과 비교할 때, 본 연구에서 사용한 WCAC이 더 우수한 흡착능을 보였다. 그리고 야자 껍질로 제조한 활성탄(Issabayeva et al., 2006)에 의한 Pb 이온의 흡착량 95.2 mg/g과는 비슷한 흡착성능을 보였다. 한편, Bernard and Jimoh(2013)는 활성화제 ZnCl₂을 사용하여 오렌지 껍질로 제조한 활성탄의 경우에 Cu 이온의 농도가 40 mg/L에서 흡착량이 5.60 mg/g이었으나,

본 연구에서 사용한 WCAC의 경우에 Cu 이온의 농도가 50 mg/L일 때 흡착량이 20.5 mg/g으로써 본 연구에서 KOH를 활성화제로 사용한 경우가 ZnCl₂를 사용한 연구보다 약 3배 정도 높은 흡착량을 보였는데, 이는 앞서에서 언급한 바와 같이 KOH를 활성화제로 사용한 경우가 ZnCl₂를 사용한 경우보다 2배 이상 더 높은 비표면적을 가지기 때문으로 사료된다.

3.6. 열역학적 해석

일반적으로 열역학적 파라미터인 엔탈피(ΔH°)와 엔트로피(ΔS°)는 다음과 같은 관계를 갖는다(Sekar et al., 2004).

$$\ln k_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \tag{7}$$

여기서 T는 절대 온도(K), R은 이상기체 상수

Table 2. Isotherm parameters for the adsorption of Cu and Pb ions by WCAC

Ions	Temperature (K)	Langmuir			Freundlich		
		k _L (L/mg)	q _m (mg/g)	r ²	k _F ((mg/g)(mg/L) ⁿ)	n	r ²
Cu	303	0.2764	32.83	0.9941	11.6748	4.2307	0.8892
	313	0.4247	36.78	0.9980	11.4830	3.2245	0.8598
	323	0.4508	39.01	0.9995	11.2055	2.8284	0.8315
Pb	303	0.0518	92.22	0.9969	14.4207	3.0449	0.8239
	313	0.0524	95.71	0.9991	16.6667	3.1583	0.8480
	323	0.0856	96.83	0.9995	23.9511	3.8438	0.8526

Table 3. Comparison of adsorption capacity for various agricultural wastes based activated carbon

Adsorbents	q_c (mg/g)		Reference
	Cu	Pb	
Banana peel	4.75	7.97	Annadurai et al. (2003)
Cocoa shell	0.46	6.23	Meunier et al. (2003)
Hazelnut shell	6.61	-	Demirbaş et al. (2008)
Orange peel	3.65	7.75	Annadurai et al. (2003)
Ceiba pentandra hull AC	20.78	-	Rao et al. (2006)
	-	25.5	Rao et al. (2008)
Coconut shell AC	-	26.51	Sekar et al. (2004)
Hazelnut husk AC	6.65	13.05	Imamoglu and Tekir (2008)
Orange peel AC	5.60	0.001	Bernard and Jimoh (2012)
Palm shell AC	-	95.20	Issabayeva et al. (2006)
Rubber wood sawdust AC	5.73	-	Kalavathy et al. (2005)
Citrus peel AC	32.83	92.22	This study

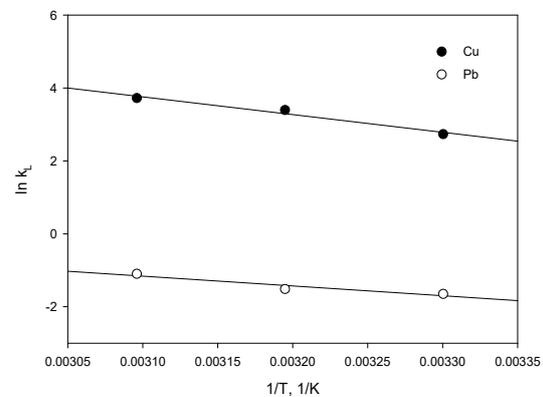
(J/mol·K)이다.

그리고 Gibbs 자유에너지(ΔG°)는 다음과 같다.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (8)$$

Fig. 7은 각 온도에서 구해진 Langmuir 상수를 식 (7)에 적용하여 $\ln K_L$ 과 $1/T$ 를 도시한 그래프를 나타낸 것이고, 이 그래프와 식 (8)로 구한 ΔG° , ΔH° 및 ΔS° 를 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보듯이 Cu 이온의 경우에 ΔH° 값은 40.36 kJ/mol, ΔS° 값은 156.33 J/mol·K, ΔG° 는 -7.01 kJ/mol, -8.57 kJ/mol 및 -10.14 kJ/mol이고, Pb 이온의 경우에 ΔH° 값은 17.14 kJ/mol, ΔS° 값은 59.43 J/mol·K, ΔG° 는 -0.87 kJ/mol, -1.46 kJ/mol, -2.06 kJ/mol이었다. 따라서 ΔH° 가 양의 값을 가지므로 흡착 과정이 흡열반응이고, ΔG° 가 음의 값을 가지므로 흡착이 자발적인 반응임을 나타낸다. 이러한 결과는 Demirbas et al.(2008)이 농

업 폐기물인 hazelnut 껍질에 의한 Cu 이온을 제거하는 연구와 Sekar et al.(2004)이 coconut 껍질 활성탄에 의한 Pb의 연구 결과와 유사하였다.

**Fig. 7.** Application of Van't Hoff plot for the adsorption Cu and Pb ions by WCAC.**Table 4.** Thermodynamic parameters for the adsorption Cu and Pb ions by WCAC

Ions	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol·K)	ΔG° (kJ/mol)		
			303 K	313 K	323 K
Cu	40.36	156.33	-7.01	-8.57	-10.14
Pb	17.14	59.43	-0.87	-1.46	-2.06

4. 결론

본 연구에서는 농업 폐기물인 폐감귤박을 KOH로 활성화시켜 제조한 WCAC에 의한 Cu 이온과 Pb 이온의 제거 특성을 알아보기 위하여 회분식 실험을 수행하였다. 시간에 따른 농도 변화 결과를 유사 1차 속도식과 2차 속도식에 적용한 결과 유사 2차 속도식에 잘 만족하였다. 등온 흡착 실험결과는 Langmuir 등온식에 적합하였으며, Cu 이온과 Pb 이온은 용액의 온도가 303 K, 313 K 및 323 K로 증가할수록 최대 흡착량은 각각 32.83 mg/g, 36.78 mg/g, 39.01 mg/g 및 92.22 mg/g, 95.71 mg/g, 96.83 mg/g으로 증가하였다. 또한, Cu 이온의 경우에 ΔH° 값은 40.36 kJ/mol, ΔS° 값은 156.33 J/mol·K, ΔG° 는 -7.01 kJ/mol, -8.57 kJ/mol 및 -10.14 kJ/mol이고, Pb 이온의 경우에 ΔH° 값은 17.14 kJ/mol, ΔS° 값은 59.43 J/mol·K, ΔG° 는 -0.87 kJ/mol, -1.46 kJ/mol, -2.06 kJ/mol으로써 두 금속이온이 WCAC에 흡착하는 과정이 흡열반응이고, 자발적으로 일어나는 반응임을 알 수 있었다. 본 연구에서 사용한 WCAC는 다양한 농업 폐기물로 제조한 다른 활성탄들보다 Cu 이온과 Pb 이온에 대한 우수한 흡착 성능을 보였다.

REFERENCES

- Annadurai, G., Juang, R. S., Lee, D. J., 2003, Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels, *Water Sci. Technol.*, 47(1), 185-190.
- Bansal, R. C., Goyal, M., 2005, *Activated carbon adsorption*, CRC Press, Boca Raton, 25-33.
- Bernard, E., Jimoh, A., 2013, Adsorption of Pb, Fe, Cu, and Zn from industrial electroplating wastewater by orange peel activated carbon, *Int. J. Eng. Appl. Sci.*, 4(2), 95-103.
- Demirbaş, Ö., Karadağ, A., Alkan, M., Doğan, M., 2008, Removal of copper ions from aqueous solutions by hazelnut shell, *J. Hazard. Mater.*, 153(1-2), 677-684.
- Hashemian, S., Salari, K., Yazdi, Z. A., 2014, Preparation of activated carbon from agricultural wastes (almond shell and orange peel) for adsorption of 2-pic from aqueous solution, *J. Ind. Eng. Chem.*, 20(4), 1892-1900.
- Imamoglu, M., Tekir, O., 2008, Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks, *Desalination*, 228(1), 108-113.
- Issabayeva, G., Aroua, M. K., Sulaiman, N. M. N., 2006, Removal of lead from aqueous solutions on palm shell activated carbon, *Bioresour. Technol.*, 97(18), 2350-2355.
- Kalavathy, M. H., Karthikeyan, T., Rajgopal, S., Miranda, L. R., 2005, Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood sawdust, *J. Coll. Interface Sci.*, 292(2), 354-362.
- Kam, S. K., Jeon, J. W., Lee, M. G., 2014, Removal of Cu(II) and Pb(II) by solid-phase extractant prepared by immobilizing D2EHPA with polysulfone, *J. Environ. Sci. Int.*, 23(11), 1843-1850.
- Kam, S. K., Kang, K. H., Lee, M. G., 2017a, Characteristics of activated carbon prepared from waste citrus peel by KOH activation, *Appl. Chem. Eng.*, 28(6), 649-654.
- Kam, S. K., Kang, K. H., Lee, M. G., 2017b, Adsorption characteristics of acetone, benzene, and methylmercaptan by activated carbon prepared from waste citrus peel, *Appl. Chem. Eng.*, 28(6), 663-669.
- Kang, K. H., Kam, S. K., Lee, M. G., 2007a, Preparation of activated carbon from waste citrus peels by ZnCl₂, *J. Environ. Sci. Int.*, 16(9), 1091-1098.
- Kang, K. H., Kam, S. K., Lee, S. W., Lee, M. G., 2007b, Adsorption characteristics of activated carbon prepared from waste citrus peels by NaOH activation, *J. Environ. Sci. Int.*, 16(11), 1279-1285.
- Khaled, A., Nemr, A. E., El-Sikaily, A., Abdelwahab, O., 2009, Removal of direct n blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.*, 165(1), 100-110.
- Kim, K. H., Kim, H. G., Lim, H. A., 2014, Research on the dyeability and functional property of citrus peel extract as a natural dye, *Res. J. Costume Culture*, 22(3), 431-439.
- Lasheen, M. R., Ammar, N. S., Ibrahim, H. S., 2012, Adsorption/desorption of Cd (II), Cu (II) and Pb (II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies, *Solid State Sci.*, 14(2), 202-210.
- Li, X., Tang, Y., Xuan, Z., Liu, Y., Luo, F., 2007, Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and

- biosorption of Cd^{2+} from aqueous solution, *Sep. Purif. Technol.*, 55(1), 69-75.
- Lugo-Lugo, V., Barrera-Díaz, C., Ureña-Núñez, F., Bilyeu, B., Linares-Hernández, I., 2012, Biosorption of Cr(III) and Fe(III) in single and binary systems onto pretreated orange peel, *J. Environ. Manage.*, 112, 120-127.
- Meunier, N., Laroulandie, J., Blais, J. F., Tyagi, R. D., 2003, Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solutions, *Bioresour. Technol.*, 90(3), 255-263.
- Moreno-Piraján, J. C., Giraldo, L., 2012, Heavy metal ions adsorption from wastewater using activated carbon from orange peel, *E-Jour. Chem.*, 9(2), 926-937.
- Rao, M. M., Ramesh, A., Rao, G. P., Sessaiah, K., 2006, Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from *Ceiba pentandra* hulls, *J. Hazard. Mater.*, 129(1-3), 123-129.
- Rao, M. M., Rao, G. P., Sessaiah, K., Choudary, N. V., Wang, M. C., 2008, Activated carbon from *Ceiba pentandra* hulls, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of lead and zinc from aqueous solutions, *Waste Manage.*, 28(5), 849-858.
- Sekar, M., Sakthi, V., Rengaraj, S., 2004, Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell, *J. Colloid Interface Sci.*, 279(2), 307-313.