

폐감귤박으로 제조한 자성 활성탄을 이용한 2,4-디클로로페놀의 흡착특성

감상규 · 이민규^{*,†}

제주대학교 환경공학과, *부경대학교 화학공학과
(2018년 2월 27일 접수, 2018년 3월 23일 심사, 2018년 3월 29일 채택)

Adsorption Characteristics of 2,4-Dichlorophenol by Magnetic Activated Carbon Prepared from Waste Citrus Peel

Sang-Kyu Kam and Min-Gyu Lee^{*,†}

Department of Environmental Engineering, Jeju National University, 102 Jejudaehak-ro, Jeju-si,
Jeju Special Self-Governing Province 63243, Korea

*Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, 365 Sinseon-ro, Nam-Gu, Busan 48547, Korea
(Received February 27, 2018; Revised March 23, 2018; Accepted March 29, 2018)

초 록

폐감귤박으로 제조한 자성 활성탄(MAC, magnetic activated carbon)을 이용하여 수용액 중의 2,4-디클로로페놀(2,4-dichlorophenol, 2,4-DCP)을 제거하는 연구하였다. 접촉시간, MAC의 투여량, 용액의 온도, pH 및 2,4-DCP 농도를 변화시켜 MAC에 의한 2,4-DCP의 흡착특성을 조사하였다. 등온 흡착 실험결과는 Langmuir 등온 모델식에 의해 잘 설명되었으며, Langmuir 등온식으로부터 구한 최대 흡착량은 312.5 mg/g이었다. 흡착속도는 유사 2차 속도식에 의해 잘 기술되었으며, 입자 내 확산 모델 자료는 흡착 과정 동안 막 확산과 입자 내 확산이 동시에 일어나는 것을 말해 주었다. 열역학적 파라미터인 ΔH° 와 ΔG° 는 각각 양의 값과 음의 값을 가지므로 MAC에 의한 2,4-DCP의 흡착은 자발적이며 흡열반응으로 일어나는 것을 알 수 있었다. 흡착실험을 완료한 후 사용한 MAC는 외부에서 자석을 이용하여 쉽게 분리할 수 있었다.

Abstract

The removal of 2,4-dichlorophenol (2,4-dichlorophenol, 2,4-DCP) in aqueous solution was studied using the magnetic activated carbon (MAC) prepared from waste citrus peel. The adsorption characteristics of 2,4-DCP by MAC were investigated by varying the contact time, MAC dose, solution temperature, pH and 2,4-DCP concentration. The isothermal adsorption data were well explained by the Langmuir isotherm model equation and the maximum adsorption capacity calculated from the Langmuir isotherm equation was 312.5 mg/g. The adsorption kinetic data were well described by the pseudo-second-order reaction equation. The intraparticle diffusion model data indicated that both the film and intraparticle diffusion occur simultaneously during the adsorption process. The thermodynamic parameters of ΔH° and ΔG° have positive and negative values, respectively, indicating that the adsorption of 2,4-DCP by MAC is a spontaneous endothermic reaction. After the adsorption experiment was completed, the used MAC could be easily separated by an external magnet.

Keywords: adsorption, 2,4-dichlorophenol, activated carbon, magnetic activated carbon, citrus peel

1. 서 론

최근 여러 가지 유기 오염 물질에 의한 지표수 및 지하수의 오염이 주요한 환경 문제로 대두되고 있다. 이러한 유기 오염 물질 중에서 페놀류 화합물은 인체에 유해하며 환경부령으로 지정하고 있는 특정 수질 유해물질 중의 하나이다. 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 소각 처리 시 다이옥신의 전구물질로 알려져 있다[1]. 이러한 물질은 생물학적으로 분해가 잘되지 않아 환경 내에서 지속적으로 축적되게 되어 수생 생물과 인체 건강에 심각한 위험을 초래한다[2].

수용액 중의 페놀류 화합물을 제거하기 위해 막 여과[3], 생물학적 분해[4], 전기 화학적 산화[5], 광촉매 분해[6], 흡착[1,7] 등과 같은 다양한 방법이 검토되고 있으나, 이 방법들 중에서 흡착이 오염 물질들을 효과적으로 제거할 수 있고, 설계 및 운전이 용이하여 가장 보편적으로 널리 사용되고 있다. 폐수 중에서 오염 물질을 흡착 제거하는 데 있어서 흡착제로는 활성탄이 넓은 비표면적과 미세 다공성 구조를 가

† Corresponding Author: Pukyong National University,
Department of Chemical Engineering, 365 Sinseon-ro, Nam-Gu, Busan 48547,
Korea
Tel: +82-51-629-6435 e-mail: mglee@pknu.ac.kr

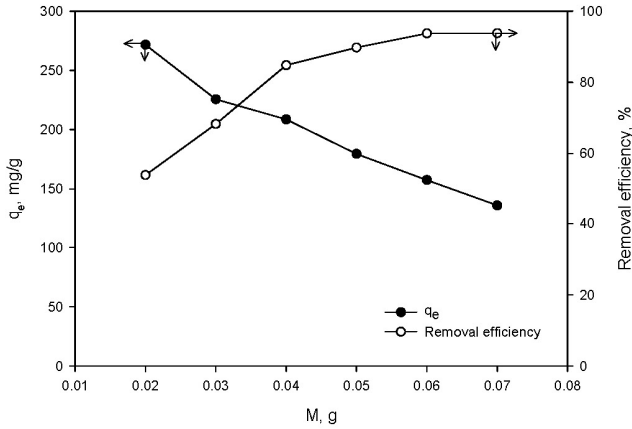


Figure 1. Effect of amount of MAC on the adsorption of 2,4-DCP (concentration : 100 mg/L, pH = 7, temperature : 293 K).

지고 있고 흡착 속도가 빠르고 흡착능이 크기 때문에 가장 널리 사용되고 있다[8,9]. 그러나 활성탄을 대규모 수처리에 사용하는 경우에는 생산 비용과 처리 비용이 높다는 단점이 있다[10]. 따라서, 세계적으로 많은 연구자들이 흡착공정을 최적화하거나 흡착 용량이 높으면서 저비용의 새로운 대체 흡착제 개발에 노력을 기울이고 있으며, 이로 인해 기존의 활성탄 대신에 오렌지 및 바나나 껍질[11], 차찌꺼기[12], 타마린드 과일 껍질[13], 대두 껍질[14], 옥수수 속대[15] 등과 같은 농업 폐기물을 이용한 새로운 활성탄이 개발되고 있다. 본 연구자들도 제주도 폐감귤박을 이용하여 활성탄을 제조하여 수중의 2,4-DCP 및 염료 Eosin Y를 제거하는 연구[16,17]를 수행한 바 있다.

그러나, 이들 활성탄을 수처리에서 사용할 경우 입자 크기가 작기 때문에 사용한 후에 분말상의 활성탄을 수용액에서 분리하는 것이 어려우며[8], 여과 및 원심 분리와 같은 공정을 필요로 한다. 이러한 문제를 해결하는 방안으로 Schwickardi 등[18]은 활성탄에 자성을 부여한 자성 활성탄을 사용하면 외부에서 자석을 이용하여 액상에서 쉽게 분리할 수 있다고 하였다. 따라서 자성 흡착제는 다루기가 용이하고 쉽게 분리 가능하기 때문에 최근 수용액 중에서 염료나 다른 오염물질을 제거하는 연구가 되고 있다[19-21].

따라서 본 연구에서는 제주도에 다량 발생하고 있는 농산폐기물인 폐감귤박으로 제조한 폐감귤박 활성탄(WCAC, waste citrus peel based activated carbon)을 이용하여 자성 활성탄(MAC, magnetic activated carbon)을 합성하여 2,4-DCP 흡착 실험을 하였다. MAC에 의한 2,4-DCP의 흡착특성을 살펴보기 위하여 2,4-DCP 농도 변화에 따른 영향, MAC의 투입량 변화에 따른 영향, 용액 pH 변화에 따른 영향을 검토하였으며, 흡착속도 및 흡착등온해석을 하였다.

2. 실험

2.1. 자성 활성탄(MAC)의 합성

본 연구에서는 제주지역에서 생산되는 감귤 폐기물을 이용하여 제조한 WCAC를 이용하여 선행연구[22]에서와 같이 MAC를 합성하였다. 500 mL 비커에 FeSO₄ 3.33 g, FeCl₃ 1.83 g, 증류수 100 mL를 넣고 유리막대로 저어서 혼합시킨 다음, WCAC 2.5 g을 넣었다. 기계식 교반기와 증탕기를 이용하여 혼합액을 빠르게 교반시키면서 70 °C로 가열한 다음에 천천히 교반시키면서 실온으로 냉각시켰다. 실온의 혼합액을 5 M NaOH를 이용하여 pH를 11~12로 상승시켜 수산화철을

침전시켰다. 혼합물을 1 h 동안 교반한 후 24 h 정치시킨 다음에 증류수로 3~4번 세척하고 알코올로 마무리 행균 작업을 하였다. 이를 건조기에서 건조시켜 MAC를 얻었다. 얻어진 MAC의 포화 자화강도는 9.8 emu/g이었다[22].

2.2. 실험방법

본 연구에서는 WCAC을 사용하여 합성한 MAC를 흡착제로 사용하였다. 흡착질로는 2,4-디클로로페놀(2,4-DCP, Samchun)을 증류수에 녹여 1,000 mg/L의 stock solution을 제조하여 사용하였다.

실험은 회분식으로 수행하였으며, 250 mL 삼각플라스크에 일정 농도의 2,4-DCP 용액 100 mL와 MAC 0.05 g을 넣은 후, 각각의 삼각플라스크를 수평진탕기(Johnsam, JS-FS-2500)로 180 rpm으로 교반하면서 일정시간 간격마다 시료를 채취한 다음에 원심분리기(Eppendorf, Centrifuge 5415c)로 10,000 rpm에서 5 min 동안 원심 분리한 후 상등액만 채취하여 분광광도계(Shimadzu, UV-1240)로 2,4-DCP의 농도를 분석하였다. 흡착평형 실험에서는 24 h 동안 교반한 후에 시료를 채취하여 농도를 분석하였다.

MAC에 의한 2,4-DCP의 흡착량 및 제거율은 다음과 같이 계산하였다.

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

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

여기서 q_e는 평형 흡착량(mg/g), C₀는 초기 농도(mg/L), C_e는 평형 농도(mg/L), V는 용액의 부피(L), M은 흡착제의 양(g)이다.

용액의 pH는 1 M HCl (Samchun)와 1 M NaOH (Samchun)을 사용하여 pH 2~10으로 조절하여 실험에 사용하였으며, pH는 pH 미터(Istek, AJ-7724)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제 투입량 변화에 따른 영향

Figure 1은 100 mg/L의 2,4-DCP 100 mL에 MAC 0.05 g을 넣은 후, MAC 투입량을 0.02~0.07 g으로 달리한 경우 흡착량과 제거율을 나타낸 것이다. Figure 1에서 보듯이 MAC의 양이 0.02 g에서 0.07 g으로 증가함에 따라 2,4-DCP의 흡착량은 271.65 mg/g에서 136.11 mg/g으로 감소하였다. 여기서 흡착량은 흡착제의 단위 질량당 흡착된 2,4-DCP의 양이기 때문에 같은 농도의 용액에 흡착제 투입량을 증가 시킴에 따라 흡착량이 감소되는 경향을 보인다.

또한 MAC의 양이 0.02 g에서 0.07 g으로 증가함에 따라 제거율은 53.91%에서 93.8%로 증가하였는데, 이는 투입하는 MAC의 양이 증가함에 따라 2,4-DCP에 더 많은 흡착 부위를 제공하기 때문으로 생각된다. 본 연구에서 MAC의 투입량이 0.05 g 이상에서는 최대 제거율에 도달하므로 차후의 실험에서는 MAC의 투입량을 0.05 g으로 하여 진행하였다.

3.2. pH의 영향

Figure 2는 100 mg/L의 2,4-DCP 100 mL에 MAC 0.05 g을 넣은 후, 용액의 초기 pH를 2~10으로 달리한 경우 최종 pH와 제거율을 나타낸 것이다. Figure 2에서 보듯이 pH가 2에서 10으로 증가함에 따라

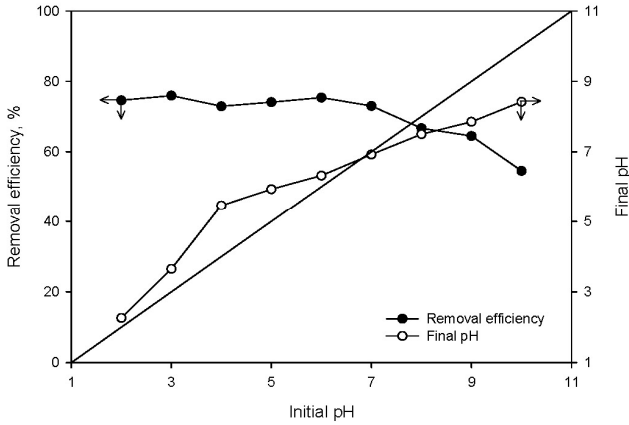


Figure 2. Effect of initial pH on the removal of 2,4-DCP and final pH (MAC = 0.5 g/L, concentration= 100 mg/L, temperature = 293 K).

2,4-DCP 제거율이 약 75%에서 54%로 점차적으로 제거율이 감소하는 경향을 보였다. 이는 Shaarani와 Hameed[23] 및 Sathishkumar 등[24]이 각각 암모니아로 개질한 활성탄 및 옥수수 알갱이로 만든 활성탄을 이용한 2,4-DCP 흡착 실험에서 pH가 2에서 10으로 증가할수록 제거율이 감소하는 경향성과 일치하였다. 또한 초기 pH에 따른 평형 pH의 영향은 그림에서 보듯이 초기 pH가 증가함에 따라 평형 pH도 상대적으로 증가하였으며, pH 7 근방에서 초기 pH에 따른 최종 pH가 같아지는 등전점이 나타났다.

2,4-DCP와 같은 클로로 페놀류는 약산성화합물로 양성자 공여체 (proton donor)로써 등전점 이하의 낮은 pH에서는 중성 페놀로 존재하지만 등전점 이상의 pH에서는 chlorophenolate 음이온이 형성된다. 따라서 등전점 이상의 pH에서는 2,4-DCP가 음이온 형태로 존재하기 때문에 음으로 하전된 활성탄의 표면 과의 정전기적 반발력으로 인해 흡착능력이 저하된다[25]. 그림에서 보듯이 초기 pH가 등전점(pH 7 부근)보다 크게 되면 제거율이 낮아지므로 차후 실험은 pH 7에서 진행하였다.

3.3. 시간에 따른 흡착량 변화

Figure 3은 2,4-DCP의 초기 농도를 100, 200, 300 mg/L로 달리한 경우에 MAC를 이용하여 흡착 실험을 수행한 경우에 시간에 따른 2,4-DCP의 흡착량 변화를 나타낸 것이다. Figure 3에서 보이는 바와 같이 초기 15 min까지는 흡착이 빠르게 일어나 흡착속도가 빠르지만, 시간이 경과할수록 흡착 속도가 감소하고, 60 min 이후에서는 평형에 도달하였다. 이는 Sathishkumar 등[24]이 옥수수 알갱이로 만든 활성탄으로 2,4-DCP를 제거하는 연구에서 약 60 min에 평형 값에 도달하는 결과와 매우 유사했다. 또한, 그림에서 보면 흡착 초기 단계에서는 흡착제 표면에 비어있는 활성점이 많아 흡착속도가 빠르지만, 흡착이 진행됨에 따라 비어있는 활성점의 수가 감소함에 따라 흡착 속도가 감소하게 된다는 것을 말해준다[26]. 흡착실험을 완료한 후에 사용한 MAC는 Figure 4에서 보듯이 외부에서 자석을 이용하여 쉽게 분리할 수 있었다.

3.4. 흡착 속도식

MAC에 의한 2,4-DCP의 흡착속도를 알아보기 위하여 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식에 적용하여 비교하였다.

유사 1차 속도식은 다음과 같다[27].

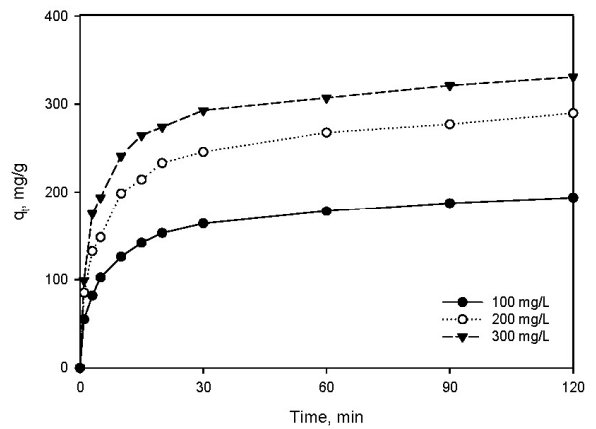


Figure 3. Effect of contact time on the adsorption capacities of 2,4-DCP by MAC (MAC = 0.5 g/L, pH = 7, temperature = 293 K).



Figure 4. The photograph of separation of MAC by an external magnet after 2,4-DCP adsorption.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{3}$$

여기서, k_1 이 유사 1차 속도상수(1/min)이고, q_e 와 q_t 가 각각 평형에서와 시간 t 에서의 흡착량(mg/g)이다.

또한 유사 2차 속도식은 다음과 같다[28].

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

여기서, k_2 는 유사 2차 속도상수(g/mg · min)이다.

Figure 5(a)는 흡착실험을 통해 얻은 Figure 3의 결과를 식 (3)에 적용하여 $\ln(q_e - q_t)$ 와 t 를 도시하여 나타낸 것이고, Figure 5(b)는 Figure 3의 결과를 식 (4)에 적용하여 t/q_t 와 t 를 도시하여 나타낸 것으로 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보듯이 유사 1차 속도식의 경우에 결정계수(r^2) 값은 0.8807~0.9293이었으며, 유사 2차 속도식의 경우에는 r^2 값이 0.9988~0.9993으로 MAC에 의한 2,4-DCP의 흡착 속도는 유사 1차 속도식보다 유사 2차 속도식에 잘 만족하였다. 또한 2,4-DCP의 초기농도가 증가할수록 흡착량은 증가하였는데, 이는 농도가 증가함에 따라 물질전달 구동력인 농도차가 증가함에 따라 흡착량도 증가한 것으로 보인다. 본 연구자들이 폐감글박 활성탄을 이용한 수중의 2,4-DCP 흡착 연구[16] 및 Wang 등의 활성 탄소섬유(ACF)에 의한 2,4-DCP 흡착 연구[29]에서도 유사한 결과를 보였다.

Table 1. Kinetic Data Calculated for the Absorption of 2,4-DCP by MAC

C ₀ , mg/L	q _{e,exp} , mg/g	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
		q _{e,cal} , mg/g	k ₁ , 1/min	r ²	q _{e,cal} , mg/g	k ₂ , g/mg · min	r ²
100	193.70	113.27	0.0342	0.9293	200.00	0.0010	0.9988
200	289.76	159.33	0.0317	0.8926	294.12	0.0007	0.9988
300	330.71	164.51	0.0344	0.8807	333.33	0.0008	0.9993

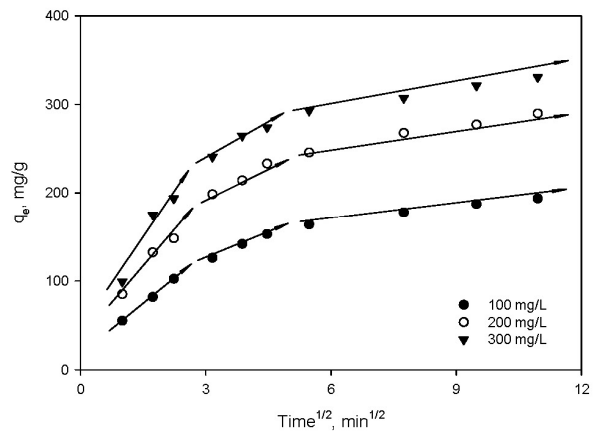
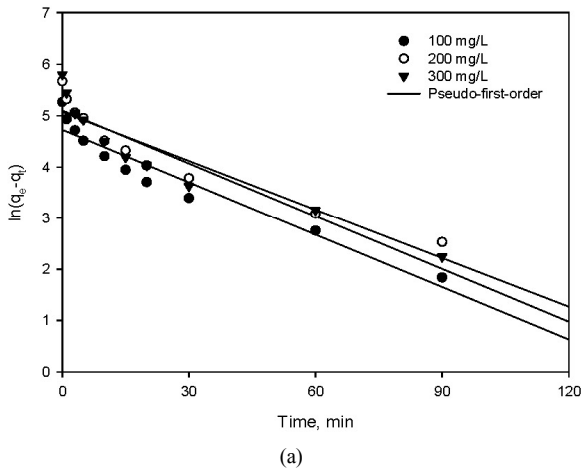


Figure 6. Plot of q_e vs t^{1/2} for 2,4-DCP adsorption by MAC.

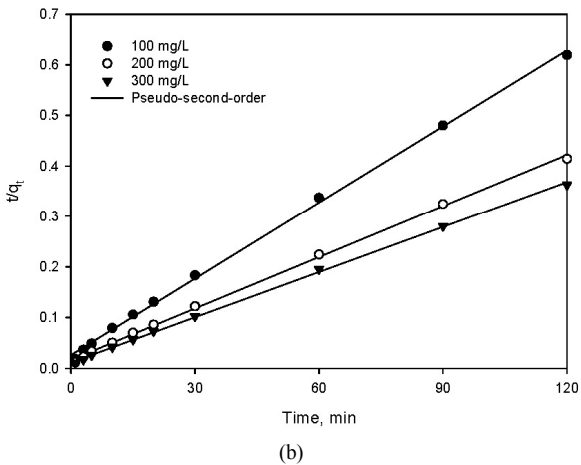


Figure 5. Plots of (a) pseudo-first-order and (b) pseudo-second-order kinetics for the adsorption of 2,4-DCP by MAC.

3.5. 세공 내 확산모델(Intraparticle diffusion model)

활성탄과 같은 다공성 흡착제의 내부 활성점에서 흡착반응이 일어나는 데는 일련의 물질전달 저항이 존재하는데, 이는 용질분자들이 경계층 막을 통해 흡착제의 외부 표면으로 확산되는 경우의 외부물질 전달저항과 흡착제 내부의 세공을 채우고 있는 용액을 통해 용질분자가 확산되는 경우의 세공 내 확산저항이다.

흡착에 미치는 내부 입자확산저항의 영향은 다음 식에 의해 구할 수 있다[30].

$$q_t = K_p t^{1/2} + C \tag{5}$$

여기서, q_t는 시간 t에서의 흡착량(mg/g), K_p는 세공 내 확산속도상

수(mg/g · min^{1/2}), t는 시간(min)을 의미한다.

Shaarani와 Hameed[31]는 흡착 메커니즘이 세공 내 입자확산 모델을 따르는 경우에는 q_t vs. t^{1/2} 그래프는 기울기가 K_{pi}이고 절편이 C인 직선이 되며, 절편 값이 커질수록 경계층의 영향이 크다고 하였다. Figure 6은 Figure 3의 결과를 식 (5)에 적용하여 나타낸 것이며, 이로부터 얻어진 파라미터 값들은 Table 2에 나타내었다. Figure 6에서 보듯이 MAC에 의한 2,4-DCP의 흡착의 경우 3개의 직선 형태로 얻어졌는데, 이는 흡착제 외부표면에서의 흡착뿐만 아니라 세공 내 확산도 동시에 일어나고 있다는 것을 말해준다. 이러한 결과는 WCAC을 이용한 수중의 2,4-DCP 흡착 연구[16]에서 2개의 직선 영역을 가진 것과는 다른 결과를 보이는데, 이는 MAC의 경우에 활성탄 표면에 γ-Fe₂O₃가 침적되어 표면을 덮고 있기 때문으로 판단된다. 본 연구에서 첫 번째 선형구간에서의 속도상수는 38.102 mg/g · min^{1/2}, 두 번째 선형구간에서의 속도상수는 20.491 mg/g · min^{1/2}, 세 번째 선형구간에서의 속도상수는 5.5017 mg/g · min^{1/2}로 감소하였다. 활성탄 입자 주변에서의 외부 물질전달 저항은 흡착 초기 단계에서 일어나며, 이는 기울기가 큰 첫 번째 직선 영역이 설명해준다. 2번째 및 3번째 직선 영역은 점진적으로 세공 입자확산이 지배적인 흡착단계가 일어난다는 것을 나타낸다[32].

3.6. 흡착 등온식

MAC에 의한 2,4-DCP의 흡착 실험 결과를 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식에 적용하여 검토하였다.

일반적으로 Langmuir 등온식은 다음과 같이 표현된다[33].

$$q_e = \frac{k_L q_m C_e}{1 + k_L C_e} \tag{6}$$

식 (6)을 선형식으로 변형하면 다음과 같다.

Table 2. Parameters of Intraparticle Diffusion Model

C_0 , mg/L	First linear part			Second linear part			Second linear part		
	K_{p1} , mg/g · min ^{1/2}	C_1 , mg/g	r^2	K_{p2} , mg/g · min ^{1/2}	C_2 , mg/g	r^2	K_{p3} , mg/g · min ^{1/2}	C_3 , mg/g	r^2
100	38.102	16.69	0.9641	20.491	61.55	0.9272	5.5017	134.41	0.9940
200	51.939	35.77	0.9656	25.493	114.27	0.9383	7.0036	204.03	0.9885
300	78.374	26.11	0.9512	26.348	162.06	0.9257	7.8482	254.05	0.9972

Table 3. Comparison of Adsorption Isotherm Constants for the Adsorption of 2,4-DCP by MAC

Temperature, K	Langmuir			Freundlich		
	q_m , mg/g	k_L , L/mg	r^2	k_F , (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	1/n	r^2
293	312.50	0.0562	0.9973	99.73	0.2132	0.9543
313	357.14	0.0724	0.9976	96.75	0.2550	0.9893
333	384.62	0.0850	0.9980	106.48	0.2567	0.9855

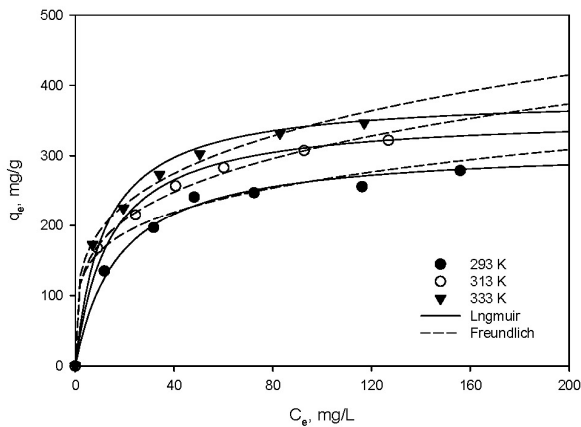


Figure 7. Adsorption isotherm for the adsorption of 2,4-DCP by MAC and fits of Langmuir and Freundlich model (MAC = 0.5 g/L, pH = 7).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_L} + \frac{C_e}{q_m} \tag{7}$$

여기서, q_m 은 최대 흡착량(mg/g), k_L 는 Langmuir 상수(L/mg) 그리고 C_e 는 평형 농도(mg/L)이다.

Freundlich 등온식은 다음과 같이 표현된다[34].

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \tag{8}$$

여기서, k_F 는 Freundlich 상수((mg/g)(L/mg)^{1/n})이며, 1/n은 흡착강도를 나타내는 상수이다.

식 (8)의 양변에 대수를 취하면 다음과 같다.

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{9}$$

Figure 7은 용액의 온도를 293~313 K로 달리한 경우에 등온 흡착 실험을 수행하여 2,4-DCP의 평형 농도와 평형 흡착량의 관계를 나타

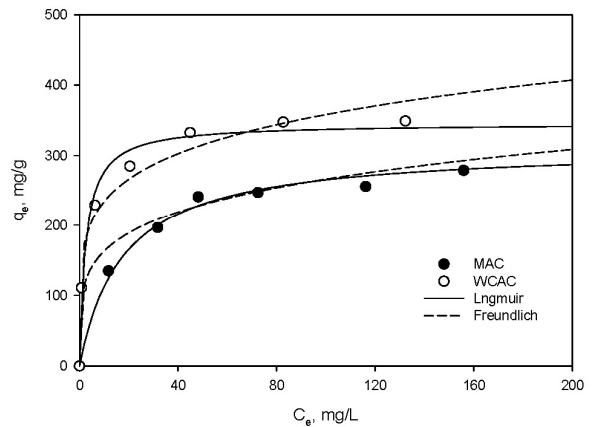


Figure 8. Adsorption isotherms for the adsorption of 2,4-DCP by MAC and WCAC (pH = 7, temperature = 293 K).

낸 것이다. 또한, 이 결과를 식 (7)과 (9)에 적용하여 구한 흡착 등온 파라미터 값들을 Table 3에 정리하였다. Table 3에서 보듯이 본 연구에서 수행한 농도범위 내에서는 MAC에 의한 2,4-DCP의 제거는 Langmuir 등온식($r^2 = 0.9973 \sim 0.9980$)을 잘 만족하였으며, 최대 흡착량은 293 K에서 312.5 mg/g이었다. Shaarani와 Hameed[23]이 기름 야자나무 과방(oil palm empty fruit bunch)으로 제조한 활성탄에 의한 2,4-DCP 흡착 연구와 Sathishkumar 등[35]이 바나나 껍질로 제조한 활성탄을 이용한 2,4-DCP 흡착 연구에서도 Freundlich 등온식보다는 Langmuir 등온식에 잘 만족하였다고 하였다. Figure 8은 293 K에서 WCAC을 이용한 수중의 2,4-DCP 흡착 연구[16]에서의 흡착 등온선과 MAC를 이용한 2,4-DCP 흡착 실험에서 얻어진 흡착 등온선을 비교하여 나타낸 것이다. WCAC의 최대 흡착량은 약 377 mg/g으로 WCAC와 MAC의 최대 흡착량을 비교했을 때 MAC의 성능은 WCAC의 82.76%로 나타났는데, 이는 MAC의 경우에 $\gamma - Fe_2O_3$ 가 침적됨으로써 표면적이 감소하였기 때문으로 생각된다. Table 4는 여러 가지 종류의 활성탄 제조원에 따른 2,4-DCP의 최대 흡착량을 비교하여 나타낸 것이다. 본 연구에서 사용한 WCAC는 다른 물질들에 비해 높은 흡착량을 보였다.

Table 4. Comparison of Adsorption Capacity for the Adsorption of 2,4-DCP by Various Adsorbents

Adsorbent	q _e , mg/g	References
Carbon from maize cob	17.94	Sathishkumar et al.[24]
AC from pomegranate peel	75.8	Bhatnagar and Minocha[36]
AC from oil palm fruit	101.91	Shaarani and Hameed[23]
	27.25	Alam et al.[37]
AC from banana pith	129.4	Sathishkumar et al.[35]
AC from apricot stone shells	157	Daifullah and Girgis[38]
Activated carbon fiber (ACF)	372	Wang et al.[29]
WCAC	377	Lee et al.[16]
MAC	312.5	This study

Table 5. Thermodynamic Parameters for the Adsorption of 2,4-DCP by MAC

ΔH°, kJ/mol	ΔS°, J/mol	ΔG°, kJ/mol		
		293 K	313 K	333 K
0.8553	4.8045	-0.5524	-0.6485	-0.7446

3.7. 열역학적 해석

흡착반응에서 열역학적 파라미터인 엔탈피 변화(ΔH°)와 엔트로피 변화(ΔS°)는 van't Hoff 식과 Gibbs-Helmholtz 식을 이용하여 구할 수 있다.

van't Hoff 식은 다음과 같다.

$$\ln k_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \tag{10}$$

여기서 T는 절대 온도(K), k_L은 Langmuir 상수, R은 이상기체 상수 (kJ/mol · K)이다.

또한 Gibbs-Helmholtz 식은 다음과 같다.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \tag{11}$$

식 (10)을 이용하여 293, 313 K 및 333 K의 온도(T) 범위에서 최소자승법에 의한 lnk_L과 1/T의 상관관계의 기울기(-ΔH°/R)와 절편(ΔS°/R)으로부터 ΔH°와 ΔS°를 계산하였고, 이를 식 (11)에 적용하여 Gibbs 자유에너지(ΔG°)을 구한 결과를 Table 5에 나타내었다. ΔH°는 양수의 값을 가지므로 흡착 반응이 흡열 반응이며, ΔS°도 양수의 값이므로 용액과 흡착제의 접촉에서 무질서도가 증가함을 확인할 수 있다. 또한 ΔG°는 음수의 값을 가지므로 흡착 반응이 자발적인 반응이며, 또한 온도가 높아질수록 ΔG°가 낮아지므로 높은 온도에서 흡착이 더 잘 일어남을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 제주 폐감귤박으로 제조한 활성탄을 이용하여 MAC를 제조하였으며, 이를 이용하여 수중의 2,4-DCP를 제거하는 연구를 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다. MAC에 의한 2,4-DCP의 흡착량은 용액의 pH가 2에서 10으로 증가함에 따라 점차적으로 감소하였다. MAC의 양이 0.02 g에서 0.07 g으로 증가함에 따라 2,4-DCP의 제

거율은 53.91%에서 93.8%로 증가하였으나, 2,4-DCP의 흡착량은 271.65 mg/g에서 136.11 mg/g으로 감소하였다. 회분식 흡착실험 결과를 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식에 적용하여 검토한 결과 유사 2차 속도식에 잘 부합하였으며, intraparticle 모델식에 적용하여 검토한 결과 흡착은 흡착제 표면에서의 흡착뿐만 아니라 세공 내 확산도 동시에 일어나며 흡착이 진행됨에 따라 점진적으로 세공 입자확산이 지배적인 흡착단계가 일어난다는 것을 보여 주었다. 등온흡착 실험결과는 Langmuir 등온식에 잘 부합하였으며, Langmuir 등온식으로 부터 구한 최대 흡착량은 312.5 mg/g이었다. 열역학적 파라미터인 ΔH°와 ΔG°는 각각 양의 값과 음의 값을 가져 흡착공정은 흡열반응이며 자발적으로 일어나는 것을 알 수 있었다. 흡착실험을 완료한 후 사용한 MAC는 자석으로 쉽게 분리할 수 있었다.

References

1. A. Dąbrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, and M. Barczak, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - A critical review, *Chemosphere*, **58**, 1049-1070 (2005).
2. K. Kusmierek, M. Szala, and A. Swiatkowski, Adsorption of 2,4-dichlorophenol and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions on carbonaceous materials obtained by combustion synthesis, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **63**, 371-378 (2016).
3. S. Das, A. K. Banthia, and B. Adhikari, Porous polyurethane urea membranes for pervaporation separation of phenol and chlorophenols from water, *Chem. Eng. J.*, **138**, 215-223 (2008).
4. C. C. Wang, C. M. Lee, and C. H. Kuan, Removal of 2,4-dichlorophenol by suspended and immobilized *Bacillus insolitus*, *Chemosphere*, **41**, 447-452 (2000).
5. J. D. Rodgers, W. Jedral, and N. J. Bunce, Electrochemical oxidation of chlorinated phenols, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1453-1457 (1999).
6. S. P. Devipriya and S. Yesodharan, Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO₂ and ZnO, *J. Environ. Biol.*, **31**, 247-249 (2010).

7. D. M. Nevskaia, A. Santianes, V. Munoz, and A. Guerrero-Ruiz, Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: An adsorption and kinetic study, *Carbon*, **37**, 1065-1074 (1999).
8. S. L. Wang, Y. M. Tzou, Y. H. Lu, and G. Sheng, Removal of 3-chlorophenol from water using rice-straw-based carbon, *J. Hazard. Mater.*, **147**(1-2), 313-318 (2007).
9. Q.-S. Liu, T. Zheng, P. Wang, J.-P. Jiang, and N. Li, Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers, *Chem. Eng. J.*, **157**, 348-356 (2010).
10. M. Dias, M. C. M. Alvim-Ferraz, M. F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, and M. Sanchez-Polo, Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review, *J. Environ. Manage.*, **85**, 833-846 (2007).
11. G. Annadurai, R. S. Juang, and D. J. Lee, Adsorption of heavy metal from water using banana and orange peels, *Water Sci. Technol.*, **47**, 185-190 (2002).
12. B. H. Hameed, Spent tea leaves: A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.*, **161**, 253-259 (2009).
13. S. R. Popuri, A. Jammala, K. V. N. Reddy, and K. Abburi, Biosorption of hexavalent chromium using tamarind (*Tamarindus indica*) fruit shell - a comparative study, *Electron. J. Biotechnol.*, **3**, 358-367 (2007).
14. M. Ahmedna, W. E. Marshall, and R. M. Rao, Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Bioresour. Technol.*, **71**(2), 113-123 (2000).
15. Z. Reddad, C. Gerente, Y. Andres, and P. Leclourec, Adsorption of several metal ions onto a low cost biosorbent: Kinetic and equilibrium studies, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 2067-2073 (2002).
16. C. H. Lee, S. K. Kam, and M. G. Lee, Adsorption characteristics analysis of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution with activated carbon prepared from waste citrus peel using response surface modeling approach, *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**(5), 723-730 (2017).
17. S. K. Kam and M. G. Lee, Response surface modeling for the adsorption of dye eosin Y by activated carbon prepared from waste citrus peel, *Appl. Chem. Eng.*, **29**(3), 270-277 (2018).
18. M. Schwickardi, S. Olejnik, E. L. Salabas, W. Schmidt, and F. Schuth, Scalable synthesis of activated carbon with superparamagnetic properties, *Chem. Commun.*, **38**, 3987-3989 (2006).
19. S. S. Banerjee and D. H. Chen, Fast removal of copper ions by gum arabic modified magnetic nano-adsorbent, *J. Hazard. Mater.*, **147**, 792-799 (2007).
20. C. F. Chang, P. H. Lin, and W. Holl, Aluminum-type superparamagnetic adsorbents: synthesis and application on fluoride removal, *Colloids Surf.*, **280**, 194-202 (2006).
21. N. Yang, S. Zhu, D. Zhang, and S. Xu, Synthesis and properties of magnetic Fe₃O₄ activated carbon nanocomposite particles for dye removal, *Mater. Lett.*, **62**, 645-647 (2008).
22. J. S. Shon, D. B. Kim, T. I. Kim, E. J. Kim, C. H. Lee, S. K. Kam, and M. G. Lee, Adsorption of 2,4-dichlorophenol by magnetic activated carbon prepared from Jeju-waste citrus peel, *Proceedings of 2016 Annual Conf. of the Korean Soc. Environ. Sci.*, Nov. 3-5, Daegu Univ., Korea (2016).
23. F. W. Shaarani and B. H. Hameed, Ammonia-modified activated carbon for the adsorption of 2,4-dichlorophenol, *Chem. Eng. J.*, **169**, 180-185 (2011).
24. M. Sathishkumar, A. R. Binupriya, D. Kavitha, R. Selvakumar, R. Jayabalan, J. G. Choi, and S. E. Yun, Adsorption potential of maize cob carbon for 2,4-dichlorophenol removal from aqueous solutions: Equilibrium, kinetics and thermodynamics modeling, *Chem. Eng. J.*, **147**, 265-271 (2009).
25. B. H. Hameed, L. H. Chin, and S. Rengaraj, Adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon prepared from rattan sawdust, *Desalination*, **225**, 185-198 (2008).
26. C. H. Lee, J. M. Park, and M. G. Lee, Competitive adsorption in binary solution with different mole ratio of Sr and Cs by zeolite A : Adsorption isotherm and kinetics, *J. Environ. Sci. Int.*, **24**, 151-162 (2015).
27. S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kunglia Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar.*, **24**, 1-39 (1898).
28. Y. S. Ho and G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.*, **34**(5), 451-465 (1999).
29. J. P. Wang, H. M. Feng, and H. Q. Yu, Analysis of adsorption characteristics of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions by activated carbon fiber, *J. Hazard. Mater.*, **144**(1-2), 200-207 (2007).
30. W. J. Weber and J. C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div.*, **89**, 31-60 (1963).
31. F. W. Shaarani and B. H. Hameed, Batch adsorption of 2,4-dichlorophenol onto activated carbon derived from agricultural waste, *Desalination*, **255**, 159-164 (2010).
32. V. C. Srivastava, M. M. Swamy, I. D. Mall, B. Prasad, and I. M. Mishra, Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids Surf. A*, **272**, 89-104 (2006).
33. I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361-140 (1918).
34. H. M. F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.*, **57**, 385-470 (1906).
35. M. Sathishkumar, K. Vijayaraghavan, A. R. Binupriya, A. M. Stephan, J. G. Choi, and S. E. Yun, Porogen effect on characteristics of banana pith carbon and the sorption of dichlorophenols, *J. Colloid Interface Sci.*, **320**(1), 22-29 (2008).
36. A. Bhatnagar and A. K. Minocha, Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenol from water utilizing Punica granatum peel waste and stabilization with cement, *J. Hazard. Mater.*, **168**, 1111-1117 (2009).
37. M. Z., A. Alam, S. A. Muyibi, and J. Toramae, Statistical optimization of adsorption processes for removal of 2,4-dichlorophenol by activated carbon derived from oil palm empty fruit bunches, *J. Environ. Sci.*, **19**, 674-677 (2007).
38. A. A. M. Daifullah and B. S. Girgis, Removal of some substituted phenols by activated phenols by activated carbon obtained from agricultural waste, *Water Res.*, **32**, 1169-1177 (1998).