

## 활성탄에 의한 헤테로고리화합물의 흡착에 미치는 관능기의 영향

김달한 · 손진언<sup>†</sup> · 이성식

동아대학교 화학공학과  
(1995년 1월 13일 접수, 1995년 6월 30일 채택)

### Effect of Functional Groups of Hetero Cyclic Compound on Adsorption with Activated Carbon

Dal-Han Kim, Jin-Eon Sohn<sup>†</sup> and Sung-Sik Lee

Dept. of Chem. Eng., Dong-A Univ., Pusan, Korea  
(Received 13 January 1995; accepted 30 June 1995)

#### 요 약

활성탄에 의한 수용액 중의 헤테로고리화합물의 흡착은 Freundlich형 등온식으로 설명할 수 있으며, Freundlich 상수의 곱  $[k \cdot n]$ 은 끓는점( $T_b$ )에 대하여 직선적으로 증가하였다. 포화흡착량( $q_s$ )은 하메트상수( $\sigma$ ), 유도상수( $\sigma^*$ ) 및 극성상수( $\pi$ )에 대하여 직선적으로 감소하였으며, 흡착속도는 표면확산이 지배적이었다. 표면확산계수( $D_s$ )와 평형흡착량( $q_e$ )과의 관계는  $D_s = D_{s0} \cdot \exp[a \cdot q_e]$ 로 표시할 수 있었으며, 관능기 종류 및 위치에 따라 속도인자  $D_{s0}$ 와  $a$ 를 각각 구하여 Table 5에 제시하였다.

**Abstract**—The isotherm of heterocyclic compound in aqueous solution onto activated carbon was correlated with Freundlich type equation, and Freundlich constant product  $[k \cdot n]$  appeared linear relationship with boiling point( $T_b$ ). Saturated adsorbed amount( $q_s$ ) decreased with hammett constant( $\sigma$ ), inductive constant ( $\sigma^*$ ) and polar constant( $\pi$ ). Surface diffusion was considered to be dominant. Relationship between surface diffusivity( $D_s$ ) and equilibrium adsorbed amount( $q_e$ ) was  $D_s = D_{s0} \cdot \exp[a \cdot q_e]$ . Kinetic parameter  $D_{s0}$  and  $a$  was shown Table 5 for kind and position of functional groups.

#### 1. 서 론

헤테로고리화합물 중 피리딘류는 벤젠의 CH 그룹이 N으로 치환된 헤테로고리이자 방향족 아민류로, 생명체에 유해한 것들이나, 이들 헤테로고리화합물은 고무와 플라스틱공업, 의학, 석유화학, 농화학, 수지공업 그리고 정밀화학공업, 특히 의약 및 농약 등에 필수적으로 사용되는 물질들로 그 사용량이 날로 증가하고 있다[1]. 그러므로 헤테로고리화합물이 함유된 폐수의 처리 및 농축에 대한 많은 연구가 필요하다.

지금까지 수용액 중에 함유된 헤테로고리화합물의 제거에 관한 연구로는, 활성슬러지법과 흡착법 등이 알려져 있다. 그러나, 활성슬러지법은 처리시간이 길며 저농도에만 효과가 있는 단점이 있다[2]. 흡착법에 의한 분리제거에 사용되는 흡착제로는 다공성수지, 이온 교환수지, 활성탄 등이 있다. 수지에 의한 흡착법은 활성탄에 비해 흡착능은 비슷하나 그 처리비용이 많이 든다[2]. 활성탄에 의한 헤테로고리화합물의 분리에 관한 연구로 Radeka[3]는 페놀과 피리딘의 흡착을, Nikolenko[4]는 폐수처리에 있어 유기물들의 이온화 퍼텐셜과

Table 1. Physical properties of activated carbon

Material	Total surface area[m <sup>2</sup> /g]	Pore volume [cm <sup>3</sup> /g]	Specific surface area[m <sup>2</sup> /g]	Bulk density [g/cm <sup>3</sup> ]
CAL(F-400)	1200	0.36	1053.13	0.45

Table 2. Properties of functional groups for adsorbates[7]

Functional group	Boiling point T <sub>b</sub> [°C]	Hammett No. (σ)	Polar constant(δ)	Inductive constant(σ*)	Remark
-CH <sub>3</sub>	144 (meta)	-0.07	-0.04	0.00	3MPD
	145 (para)	-0.17			4MPD
-CONH <sub>2</sub>	-	0.28	0.24	1.68	NIA
-COOH	-	0.37	0.33	2.08	NIC
-Cl	148.5 (meta)	0.37	0.41	2.96	3CPD
	148 (para)	0.23			4CPD
-CHO	78.1	0.42	0.31	2.15	4PCA
-CH <sub>2</sub> OH	142	0.00	0.00	0.62	4HMP
-H	116	0.00	0.00	0.49	PD

흡착과의 상관성을, Fox[5] 등은 활성탄을 이용하여 생분해성 물질인 pyridine, 2-picoline, quinoline 등의 생물학적 혐기성 처리를 행하였으며, 또한, Pahari와 Sharma[2]는 활성탄과 XAD-4를 이용하여 pyridine, 2-picoline, 4-picoline, quinoline 등의 제거가 알려져 있으나, 아직까지 다양한 종류의 관능기를 가진 헤테로고리화합물의 흡착평형 데이터가 부족하며, 또한 흡착탄 설계에 필요한 흡착속도 인자에 관한 연구는 거의 알려져 있지 않다.

본 연구는 헤테로고리화합물 중 관능기의 위치와 종류가 각각 다른 pyridine, 3-methylpyridine, 4-methylpyridine, 3-chloropyridine, 4-chloropyridine, 4-hydroxymethylpyridine, 4-pyridinecarboxaldehyde, nicotinamide, nicotinic acid 등의 헤테로고리화합물들을 흡착질로 선정하여, 활성탄에 의한 이들 물질의 흡착시 흡착평형 및 속도실험을 하여 흡착평형데이터와 흡착속도인자를 구하였으며, 헤테로화합물의 관능기 종류 및 위치가 이들 인자에 어떠한 영향을 미치는가를 각각 실험 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 흡착제와 흡착질

실험에 사용된 활성탄은 야자껍질을 원료로 제조한 미국 CALGON사제의 CAL(F-400) 입상활성탄을 14-20 메쉬로 분쇄시켜 증류수로 테칸테이션하여 부유물을 완전히 제거한 후, 건조기(383 K)에서 24시간 건조후

테시게이터에 보관하여 사용하였다. 활성탄의 물성치는 Table 1과 같으며, 물성치 측정은 석영 스프링식 중량 흡착장치에 일정량의 활성탄을 투입시켜 423 K에서 3시간 탈기시킨 후, 76 K에서 질소의 평형흡착량을 측정하고 이 결과로부터 Dollimore[6]법에 의해 세공분포, 세공용적 및 비표면적을 계산하였다.

사용한 흡착질은 Table 2와 같은 관능기를 가진, pyridine, nicotin amide, nicotinic acid는 일본Junsei제 특급시약을, 3-methylpyridine, 4-methylpyridine은 Fluka사제 특급시약을, 3-chloropyridine은 미국 Aldrich사제를, 4-chloropyridine, 4-pyridinecarboxaldehyde는 미국 Sigma사제를, 4-hydroxymethylpyridine은 독일 Merck사제를 각각 사용하였다.

### 2-2. 흡착장치 및 실험방법

흡착평형실험은 일정농도의 흡착질과, 2-1절에서 준비한 일정량의 활성탄을 250 ml 삼각플라스크에 넣은후, 298 K로 항온을 유지하는 항온 수조에서 평형에 도달하는 충분한 시간인 48시간동안 흡착시켰다. 평형에 도달한 후, 수용액을 여과시켜 수용액 중의 흡착질의 잔류농도를 측정하여 평형흡착량을 구하였다. 여기서 평형흡착량은  $q_e = V(C_0 - C_e)/W_s$ 로 구하였다.

흡착속도실험은 Fig. 1과 같이, 12.5×22 cm의 유리로 된 흡착 반응기로써 흡착제입자와 유체사이의 경막저항을 최소화시켜 주기 위하여 1.5×17 cm 크기의 스테인레스스틸로 제조한 4개의 방해판(baffle)을 설치하였다. 이 반응기를 298±1 K로 유지된 항온 수조안에서,

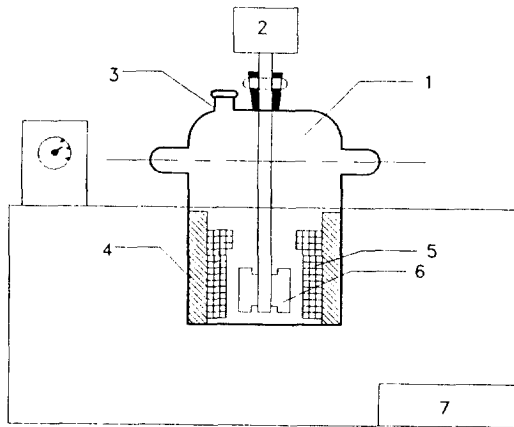


Fig. 1. Scheme of experimental apparatus.

1. Batchwise reactor 4. Baffle(1.5×17 cm)  
(12.5×22 cm) 5. Basket(1.5×5×0.5 cm)
2. Motor 6. Impeller
3. Sampling 7. Water bath

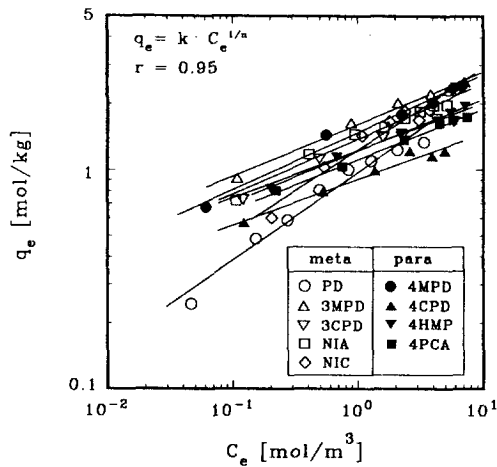
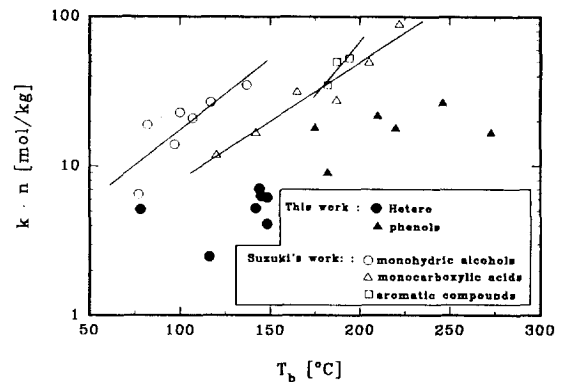


Fig. 2. Adsorption isotherms of pyridine derivatives onto activated carbon.

일정농도의 흡착질수용액에 일정량의 활성탄을 그물바구니(1.5×5×0.5 cm)에 투입한 후, Suzuki와 Kawazoe [8]의 연구에서 증명된 입자 외부의 표면경막에 의한 물질전달저항이 무시되는데 필요, 충분한 교반속도인 400 rpm으로 강하게 교반시키면서 흡착시켰다. 이 때 일정시간마다 1 ml 정도의 액을 채취하여 흡착농도변화를 측정하였다. 흡착질의 농도는 자외선분광광도계(UV/VIS-Spectrophotometer, Model HP8452A)로 각각 측정하였다.

 Table 3. Freundlich constant  $n$  and  $k$  for hetero compound onto activated carbon

Adsorbate	$n[-]$	$k[\text{mol/kg}]$	$k \cdot n$ [mol/kg]
pyridine	2.54	0.98	2.48
3-methylpyridine	4.27	1.65	7.05
3-chloropyridine	5.15	1.20	6.19
nicotinamide	3.90	1.28	5.01
nicotinic acid	2.54	1.30	3.29
4-methylpyridine	3.96	1.60	6.34
4-chloropyridine	4.47	0.92	4.11
4-hydroxymethyl pyridine	4.37	1.20	5.24
4-pyridinecarbox aldehyde	4.46	1.15	5.13


 Fig. 3. Correlation of boiling point  $[T_b]$  and product of Freundlich constants  $[k \cdot n]$ .

### 3 결과 및 고찰

#### 3-1. 흡착등온평형

활성탄에 의한 수용액 중 헤테로고리화합물의 등온 흡착 실험결과를 치환기의 위치에 따라 Fig. 2에 각각 나타내었다. Fig. 2의 실험결과 평형흡착량  $q_e$ 와 평형농도  $C_e$ 와의 관계는  $q_e = k \cdot C_e^{1/n}$ 로 Freundlich 흡착등온식에 따랐으며, 이들의 Freundlich상수를 Fig. 2의 기울기와 점선으로부터 구하여 Table 3에 각각 나타내었다. 관능기가 없는 피리딘을 제외하고는 활성탄에 흡착이 잘됨을 알 수 있으며 특히 메틸기를 가진 헤테로고리화합물이 가장 흡착량이 컸다.

흡착질의 농도가 희박할 때 이상용액으로 가정할 수 있어, 등온에서 흡착량의 크기를 비교할 수 있는 값으로 Freundlich상수의 곱인  $[k \cdot n]$ 로 나타낼 수 있다[9].

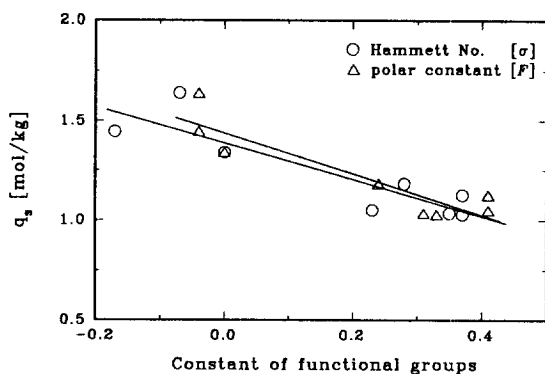


Fig. 4. Correlation of constant of functional groups and saturated adsorbed amount  $[q_s]$ .

Fig. 3은 흡착능을 나타내는  $[k \cdot n]$ 과 휘발성의 지표인 끓는점( $T_b$ )과의 관계를 나타낸 것으로, Suzuki와 Takeuchi[9]의 방향족화합물, 지방산 및 1가 알코올 등이  $T_b$ 가 높을수록  $[k \cdot n]$ 값도 커지는 상관관계가 있다고 한 실험결과와 비슷하게 나타났다. 그러나 페놀의 경우 [10]는 알코올류보다 센 산으로서 형성된 음이온의 음전하가 방향족고리에 비편제화되어 공명안정화되어 있기 때문에 전자친화력이 커  $[k \cdot n]$ 과 어느정도 직선적으로 나타났으나, 피리딘의 경우는 헤테로고리에 전기음성도가 큰 질소가 있어 고리의 나머지 부분은 전자가 부족한 상태로 부분 양전하를 띠고 있기 때문에 친핵적이다. 그러므로 페놀류보다  $[k \cdot n]$ 이 작고,  $T_b$ 와의 상관관계 편차가 크게 나타남을 알 수 있다.

헤테로고리화합물의 치환기상수가 흡착에 미치는 영향을 조사하기 위하여 포화흡착량( $q_s$ )과 하메트상수( $\sigma$ ), 극성상수( $F$ )와의 관계, 포화흡착량( $q_s$ )과 유발상수( $\sigma^*$ )와의 관계를 각각 Fig. 4, 5에 나타내었다.

Fig. 4에서 하메트상수가 클수록 포화흡착량이 감소하는 것은 하메트상수가 클수록 피리딘고리의 부분 양전하로 전자밀도가 낮아지기 때문에 흡착량이 감소하였으며, 또한, 극성상수값은 용매와의 친화도를 나타내는 값으로써, 극성상수값이 클수록 친수성이 커지기 때문에 흡착량이 감소하는 것을 알 수 있다. Fig. 5에서 치환기의 유발상수값이 작으면 전자공여성유발효과(+I), 유발상수값이 크면 전자흡인성유발효과(-I)를 나타내므로[11], 유발상수가 클수록 피리딘 고리의 양전하화가 일어나 흡착량이 감소하는 것을 알 수 있다.

이와같이 흡착질의 치환기가 흡착평형에 미치는 영향은 부분적으로 흡착질분자 중의 전자밀도를 변위시키기 때문이다. 따라서 이와같은 전자밀도의 증가를 가져오는 치환기는 흡착능을 증가시킨다는 것을 알 수

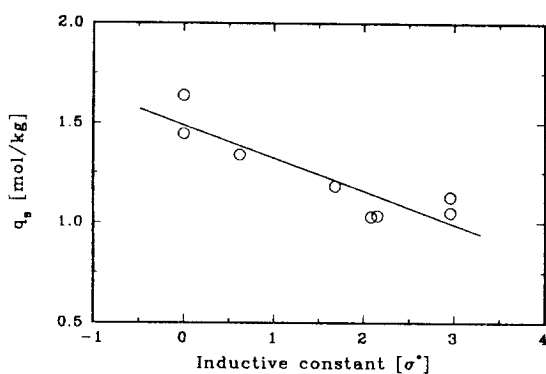


Fig. 5. Correlation of inductive constant  $[\sigma^*]$  and saturated adsorbed amount  $[q_s]$ .

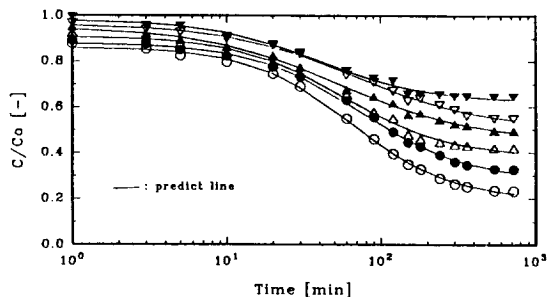


Fig. 6. Typical experimental decay curve of nicotinic acid onto activated carbon (○: 99.29 ppm, ●: 193.93 ppm, △: 310.25 ppm, ▲: 426.15 ppm, ▽: 520.85 ppm, ▼: 692.58 ppm).

있다.

### 3-2. 흡착속도

활성탄에 의한 헤테로화합물의 흡착속도를 실험하여 대표적으로 니코틴산의 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6의 실험조건과 결과를 Table 4에 나타내었다.

확산계수는 Suzuki와 Kawazoe법[12-14]으로, 이들 실험결과와 Freundlich 상수  $n$ 에 해당되는 이론선도를 각각 구한 후 Fig. 6의 실험결과와 이론선도를 각각 식 (1)과 (2)의 무차원시간에 대응하는 실제 흡착시간  $t$ 를 구하여 세공확산계수  $D_p$ 는 식 (1)에, 표면확산계수  $D_s$ 는 식 (2)에 각각 대입하여 계산하였다. 통상 입자내 확산계수의 오차는  $\pm 10\%$  이내인 것으로 알려져 있다[13, 14].

$$\text{세공확산계수 } D_p = \frac{\rho_p \cdot q_0}{C_0} \cdot \frac{R^2}{(t)_{\phi=1}} \quad (1)$$

Table 4. Experimental conditions and results from Fig. 6

Run time	1	2	3	4	5	6
Liquid volume[cc]	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Initial concentration $C_0$ [mg/l]	99.29	193.93	310.25	426.15	520.85	692.58
Weight of carbon $W_s$ [g]	1	1	1	1	1	1
Equilibrium concentration $C_e$ [mg/l]	25.09	66.43	133.57	220.49	292.58	378.09
$C_e/C_0$	0.25	0.33	0.45	0.55	0.59	0.63
Amount adsorbed $q_e$ [mg/g]	74.20	126.57	176.68	205.00	228.29	208.48
$D_s \times 10^8$ [cm <sup>2</sup> /sec]	1.73	1.89	2.33	2.72	2.88	4.05

Table 5. Surface, pore diffusivity and kinetic parameter of Eq. (3)

Adsorbate	$D_s \times 10^8$ [cm <sup>2</sup> /s]	$D_p \times 10^5$ [cm <sup>2</sup> /s]	$D_s = D_{s0} \cdot \exp[a \cdot q_e]$	
			$D_{s0} \times 10^8$ [cm <sup>2</sup> /s]	a[-]
pyridine	2.23	1.65	0.85	1.36
3-methylpyridine	1.98	2.21	0.85	0.74
3-chloropyridine	1.32	2.20	0.81	1.08
nicotinamide	1.94	2.99	0.74	0.92
nicotinic acid	1.73	3.01	1.24	0.43
4-methylpyridine	2.20	3.12	1.39	0.44
4-chloropyridine	1.98	3.01	1.25	0.93
4-hydroxymethyl pyridine	1.80	2.87	0.85	0.85
4-pyridinecarbox aldehyde	1.53	2.54	0.74	1.01

$$\text{표면확산계수 } D_s = \frac{R^2}{(t)_{\infty=1}} \quad (2)$$

Table 5는 대표적으로 초기농도가 0.1[mg/cm<sup>3</sup>]일 때 관능기가 서로 다른 헤테로고리화합물의 확산계수값들을 비교한 것이다. 흡착속도율속단계는 다른 유기물의 흡착속도결과[15]와 같이 표면확산이 지배적이었다.

### 3-2-1. 표면확산계수와 평형흡착량과의 관계

표면확산계수와 평형흡착량과의 관계를 메타위치, 파라위치의 헤테로고리화합물을 Fig. 7에 각각 나타내었다. 흡착량이 증가할수록 표면확산계수가 직선적으로 증가함을 알 수 있다. 이는 Sudo와 Suzuki[16]가 발표한 페놀의 실험결과에서 구한 식 (3)과 일치하였다.

$$D_s = D_{s0} \cdot \exp[a \cdot q_e] \quad (3)$$

Fig. 7에서 흡착속도 인자인 절편  $D_{s0}$ 와 기울기  $a$ 를 구한 결과 헤테로고리화합물의 관능기 종류 및 위치에 따라 Table 4와 같이 크게 차이가 있었다. 같은 관능기를 가진 화합물의 경우  $D_{s0}$ 는 파라위치가, 기울기  $a$ 는 메타위치가 크게 나타났다.

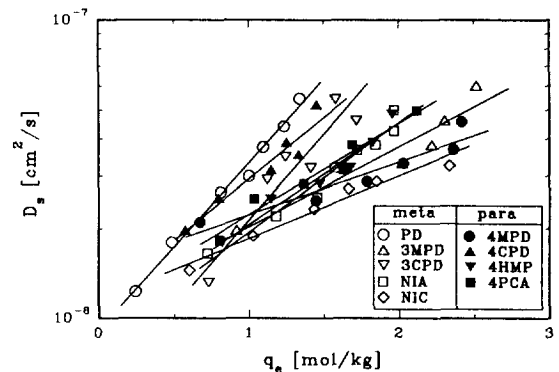


Fig. 7. Relationship between surface diffusivity and equilibrium amount adsorbed.

## 5. 결 론

활성탄에 의한 수용액 중의 헤테로고리화합물 관능기 종류 및 위치 변화가 흡착평형 및 속도에 미치는 영향을 실험조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 헤테로고리화합물은 Freundlich 흡착등온식에 따랐으며, 상수  $n$ 과  $k$ 값을 구하여 Table 3에 제시하였다.

(2) Freundlich 상수의 곱인  $[k \cdot n]$ 은 끓는점( $T_b$ )에 대하여 직선적으로 증가하였다.

(3) 포화흡착량( $q_e$ )은 하메트상수( $\sigma$ ), 유발상수( $\sigma^*$ ) 및 극성상수( $\pi$ )에 직선적으로 감소하였다.

(4) 흡착속도는 표면확산이 지배적이었으며, 표면확산계수  $D_s$ 와 평형흡착량  $q_e$ 와의 관계는  $D_s = D_{s0} \cdot \exp[a \cdot q_e]$ 였으며, 관능기 종류 및 위치에 따라 속도인자  $D_{s0}$ 와  $a$ 를 각각 구하여 Table 5에 제시하였다.

## 사용기호

$a$  : slope of Eq. (3) [-]

$C_0$  : initial concentration of solution [mg/l]

$C_e$  : equilibrium concentration of solution [mg/l]

$D_p$  : pore diffusivity [ $\text{cm}^2/\text{sec}$ ]  
 $D_s$  : surface diffusivity [ $\text{cm}^2/\text{sec}$ ]  
 $D_{s0}$  : intercept of Eq. (3) [ $\text{cm}^2/\text{sec}$ ]  
 $\mathcal{F}$  : polar constant [-]  
 $k$  : Freundlich constant [ $\text{mol/kg}$ ]  
 $k \cdot n$  : product of Freundlich constant  $k$ ,  $n$  [ $\text{mol/kg}$ ]  
 $n$  : Freundlich constant [-]  
 $q_0$  : saturated amount of adsorbed species per dry weight of adsorbent [ $\text{mg/g}$ ]  
 $q_e$  : equilibrium amount of adsorbed [ $\text{mg/g}$ ]  
 $q_s$  : saturated amount of adsorbed [ $\text{mg/g}$ ]  
 $r$  : correlation coefficient [-]  
 $R$  : mean radius of particle [ $\text{cm}$ ]  
 $T_b$  : boiling point [ $^{\circ}\text{C}$ ]  
 $t$  : adsorption time [ $\text{sec}$ ]  
 $V$  : liquid volume [ $\text{cc}$ ]  
 $W_s$  : weight of carbon [ $\text{g}$ ]

#### 그리스 문자

$\rho_p$  : particle density [ $\text{g/cm}^3$ ]  
 $\sigma$  : hammett constant [-]  
 $\sigma^*$  : inductive constant [-]  
 $\tau_s$  : dimensionless time of surface diffusion,  $\tau_s = D_s t / R^2$  [-]  
 $\tau_p$  : dimensionless time of pore diffusion,  $\tau_p = (C_0 / \rho_p q_0) (D_p t / R^2)$  [-]

#### 참고문헌

1. Akita, S. and Takeuchi, H.: *J. Chem. Eng. Japan*, **26**(3), 237(1993).
2. Pahari, K. P. and Sharma, M. M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1880(1991).
3. Radeka, K. H.: Ger. Pat DD, 212028(1984); *Chem. Abstr.*, **102**, 100325(1985).
4. Nikolenko, N. V., Nechaev, E. A. and Pavlyuchik, G. S.: *Kolloidn. Zh.*, **48**(4), 823(1986); *Chem. Abstr.*, **105**, 177839(1986).
5. Fox, P., Suiden, M. T. and Pfeffer, J. T.: *J. WPCF*, **60**(1), 86(1988).
6. Dollimore, D. and Heal, G. R.: *J. Appl. Chem.*, **14**, 109(1964).
7. Hansch, C. and Leo, A.: "Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology", John-Wiley & Sons, 49(1979).
8. Suzuki, M. and Kawazoe, K.: *J. Chem. Eng. Japan*, **8**(5), 379(1975).
9. 鈴木義丈, 竹内 雍: 日本水環境學會誌, **16**(8), 593(1993).
10. Sohn, J. E. et al.: Proceeding for 7th Annual Meeting of Japan Adsorption Society, 169(1993).
11. Isaacs, N. S.: "Physical Organic Chemistry", Longman Scientific & Technical, 137(1987).
12. Suzuki, M. and Kawazoe, K.: *J. Chem. Eng. Japan*, **7**(5), 346(1974).
13. Suzuki, M. and Kawazoe, K.: *Seisan-Kenkyu*, **26**(7), 275(1975).
14. Suzuki, M. and Kawazoe, K.: *Seisan-Kenkyu*, **26**(8), 296(1975).
15. Miyahara, M. and Okazaki, M.: *J. Chem. Eng. Japan*, **26**(5), 510(1993).
16. 須藤義孝, 山本琢二, 鈴木基之: 化學工學論文集, **19**(5), 803(1993).