

활성탄 흡착에 미치는 메타치환피리딘류의 관능기영향

이욱진, 유명호, 손진언
 동아대학교 공과대학 화학공학과

Effect of functional groups of *m*-substituent pyridines
 for adsorption onto activated carbon

U. J. Lee, M. H. Yu, J. E. Sohn
 Dept. of Chem. Eng., Dong-A Univ.

서 론

피리딘류는 헤테로고리방향족아민류로서 인체에 대단히 유해한 물질들이다. 그러나, 피리딘류는 화학산업 전반에 걸쳐 아주 폭넓게 사용되고 있는 물질로서 특히 의약품이나 농약에 많이 사용되고 있으며, 그 사용량이 날로 증가하고 있는 실정이다. 또한, 의약품으로는 비타민B, 비타민P, 결핵 치료제인 이소니코틴산히드라지트를 합성하는데 쓰이며, 또한 농약으로는 질소비료, 조절제, 제초제, 살충제로 쓰이고 있다. 따라서, 날로 증가하는 골프장 등의 농약폐수 및 농가에서 배출되는 축산폐수등이 상수원을 오염시키기 때문에 이들 폐수의 처리가 시급한 사회문제로 대두되고 있는 실정이다.

따라서 본 연구는 몇가지 메타치환 피리딘유도체의 제거 및 선택분리를 위해 피리딘, 3-메틸피리딘, 3-클로로피리딘, 니코틴산아미드, 니코틴산 등 5가지를 활성탄을 이용하여 그 흡착평형, 흡착속도 및 치환기에 따른 흡착특성을 실험조사하였다. 특히 이들 서로 다른 치환기가 흡착인자에 미치는 영향을 각각 조사하여, 활성탄에 의한 헤테로고리화합물의 제거, 선택분리 및 농축을 위한 흡착탑설계의 기초자료로 제시코자 한다.

실 험

1. 흡착제와 흡착질

본 실험에 사용한 흡착제는 야자껍질을 원료로한 국산 신광화학제 입상활성탄을 14~20 메쉬로 분쇄하여 사용하였으며, 그 물성치는 Table 1과 같다.

Table 1. Physical properties of used activated carbon

total surface area[m ² /g]	pore volume [cm ³ /g]	specific surface area[m ² /g]	bulk density [g/cm ³]
1200	0.36	1053.13	0.45

흡착질로 사용한 피리딘, 니코틴산, 니코틴산아미드는 일본 Junsei Chem. Co.제 특급시약을 사용하였고, 3-메틸피리딘은 스위스 Fluka사제 특급시약을, 3-클로로피리딘은 미국 Aldlich사제 특급시약을 각각 사용하였다.

2. 실험방법

흡착평형실험은 일정농도의 용액과 일정량의 활성탄을 250ml 삼각플라스크에 넣어 항온 수조에서 48시간 이상 흔들여 여과시킨 후, 수용액중의 흡착질의 잔류농도를 측정하여, 흡착량을 각각 구하였다.

흡착실험장치는 직경 12.5cm, 높이 22cm의 유리로 되어 있고, 스테인레스 스틸로 제조한 4개의 방해판이 들어있는 회분식장치로, 25±1 °C로 유지된 항온 수조에서 일정농도의 흡착질수용액에 일정량의 활성탄을 그물에 넣고, 경막저항이 무시되는 교반속도 400rpm으로[1] 일정하게 유지시키면서 흡착시켰다. 이때 일정시간마다 1ml정도의 액을 채취하여 농도변화를 측정하였다. 흡착질의 농도는 자외선 분광광도계(UV/VIS-Spectrophotometer, Model HP8452A)로 각각 측정하였다.

결과 및 토론

1. 흡착평형

각 평형농도에서 구한 평형흡착량으로 부터 흡착등온선을 구하였다. 평형흡착량이 직선적으로 증가하므로 모두 Freundlich 흡착등온식에 잘 일치함을 알았으며, 이들 실험결과로 부터 Freundlich 상수 k와 n를 각각 구하였다.

여기서 구한 Freundlich 상수 k와 n의 곱인 [k·n]에 미치는 흡착질의 표준비점 (T_b)과의 관계를 Fig. 1에 나타내었다. 표준비점이 증가함에 따라 [k·n]도 증가함을 알수 있었다.

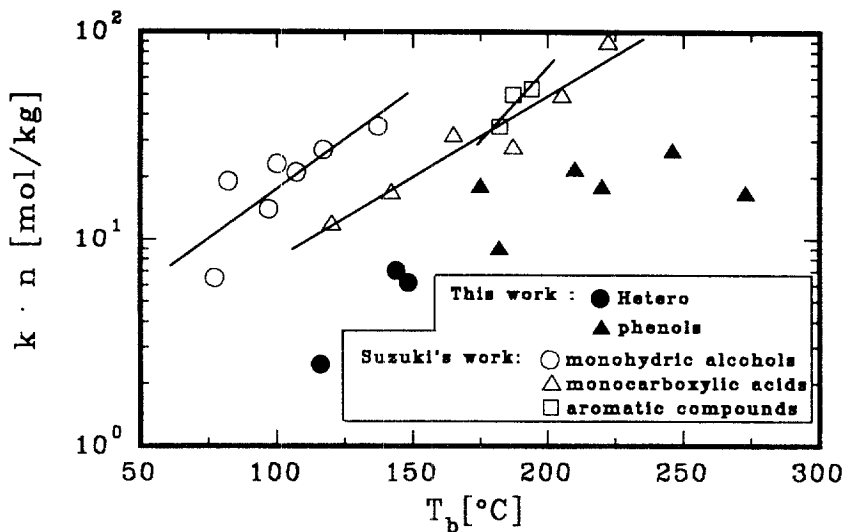


Fig. 1. Correlation of boiling point[T_b] and Freundlich constant product [k·n].

그리고 활성탄에 의한 액상흡착계에서 피리딘류의 치환기가 흡착에 미치는 영향을 조사하기 위해 각 흡착질의 치환상수값(메타치환상수(σ_m), 유발상수(σ^+), 극성상수(ρ))[2,3]과 포화흡착량(q_s)와의 관계를 비교해 본 결과 모두 반비례관계가 있음을 알았다. 그 중 유발상수(σ^+)와 포화흡착량(q_s)과 관계를 프롯트한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

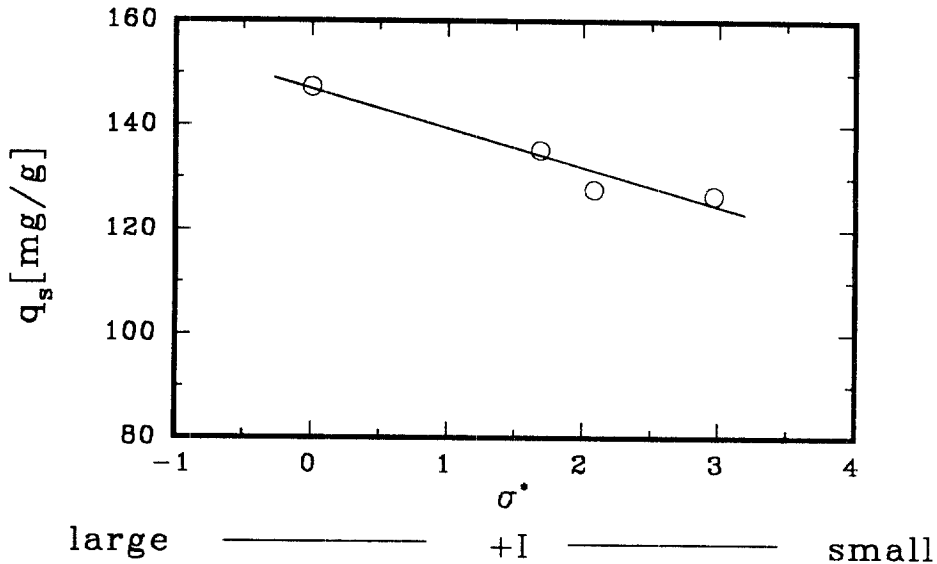


Fig. 2. Relationship between saturated adsorbed and inductive constant, σ^+ .

Fig. 2에서 치환기의 유발상수(σ^+)값이 작을수록 +I(Inductive effect)효과가 커지고 유발상수(σ^+)값이 클수록 +I효과가 작아진다. 여기서 +I효과가 클수록 흡착이 잘 일어나는 것은 치환기의 전자공여성이 커지기 때문인 것으로 생각된다.

2. 흡착속도

수용액중에서 초기농도가 각각 다른 피리딘류는 흡착질의 종류에는 무관하게 시간이 증가함에 따라 그 흡착량도 증가하였으며, 초기농도가 클수록 흡착량도 증가하였다.

흡착탈설계의 중요한 파라미터인 확산계수를 구하기 위하여 흡착시간 경과에 따라 농도감소를 측정하여, 그 감소비 C/C_0 와 시간과의 관계를 프롯트하여 실험 선도를 구하였다. 흡착등온식으로 부터 구한 Freundlich 상수 n 에 부합되는 이론 선도를 선정하여 Suzuki와 Kawazoe법[4,5]으로 확산계수를 구하였으며, 확산계수와 평형농도 및 평형흡착량과의 관계를 고찰해 보았다. 피리딘류와 같은 헤테로고리 화합물도 표면확산이 지배적임을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Suzuki, M. and K. Kawazoe, J. Chem. Eng. Japan, 8, 5, 379(1975).
2. Perin, D. D., Dempsey, B. and Serjeant, E. P.: "pK_a Prediction for Organic Acids and Bases", CHAPMAN AND HALL, 53(1981).
3. Hansch, C. and Leo, A.: "Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology", JOHN WILEY & SONS, 49 (1979).
4. Suzuki, M. and Kawazoe, K., Seisan-Kenkyu (J. Inst. Ind. Sci., Univ. of Tokyo), 26, 7, 275-277(1974).
5. Suzuki, M. and Kawazoe, K., Seisan-Kenkyu, 26, 8, 296-299(1974).