

## 합성수지 흡착제에 의한 파라클로로페놀 및 2,4-디클로로페놀의 흡착평형특성에 관한 연구

류 정, 황 상 면, 이 용 철  
성균관대학교 화학공학과

### Studies on Adsorption Equilibrium Characteristics of para-Chlorophenol and 2,4-Dichlorophenol

Jung Ryu, Hwang-Sang Myun, Yong-Chul Lee  
Sungkyunkwan University

#### 서론

이온교환수지는 스티렌계 또는 아크릴계(메타아크릴)의 화합물들을 특수한 방식으로 중합(공중합)하여 생성된 겔형(gel type), 다공형(porous type) 및 고다공형(high porous or macroreticular type)의 기체(matrix)에 화학반응을 통해 이온교환이 가능한 다양한 관능기로써 각종 이온교환기를 결합시킨 형태 또는 고다공형의 기체 자체를 이온교환능이 없는 상태로 이용할 수 있는 흡착제이다. 이들은 일반적으로 이온교환능이 있는 전자와 같은 부류를 이온교환수지 그리고 이온교환능이 없는 후자와 같은 부류를 합성수지 흡착제로 구분하여 지칭한다.

파라클로로페놀 및 2,4-디클로로페놀은 클로로페놀류에 속하는 화학물질로서 파라클로로페놀은 우수한 살균효과로 인해 주로 살균제, 소독제 및 방부제 등의 원료로 이용되는 것을 비롯하여 안트라퀴논 염료의 원료인 퀴니자린을 제조하기 위한 원료 및 석유정제공업의 선택적인 용매로 이용되고 있는 반면 2,4-디클로로페놀은 탁월한 식물성장조절효과를 갖고 있는 관계로 제초제인 2,4-D를 제조하기 위한 중간체로서 활용되고 있다[12,14].

파라클로로페놀 및 2,4-디클로로페놀에 의한 수질오염은 제조산업의 폐수가 수원에 유입되는데 직접적으로 기인하지만 특히 화학공업의 여러 분야에서 대량으로 사용되고 있는 페놀류의 화학물질들이 다양한 경로를 거쳐 상수처리시설에 유입되어 1차 및 2차 처리된 후 처리수 내에 페놀로서 미량 용존되어 있는 경우 처리수를 염소 소독하는 과정에서 발생하는 클로로페놀류의 화학물질들에 의해 발생될 수 있다.

본 연구에서는 흡착질로서 파라클로로페놀 및 2,4-디클로로페놀, 흡착제로서는 세공의 고다공성 및 표면의 탁월한 소수성으로 인해 용액 중의 유기물질들을 흡착하는데 우수한 흡착제로서 평가되고 있는 합성수지 흡착제들 중 Rohm & Haas사의 XAD-4, XAD-7 및 XAD-1180을 선택하였다[7]. 이에 따라 각 흡착질에 대한 각 흡착제의 흡착능을 흡착평형과 관련된 특성을 통해 파악하기 위하여 회분식 실험을 수행하였으며, 이에 따른 실험결과는 선형 및 비선형의 흡착등온식들을 통해 분석함으로써 실험실적 규모의 액상 흡착공정 및 파일럿 규모와 생산현장 규모의 연속흐름 액상흡착공정 설계시 응용될 수 있는 기초자료로서 제시하고자 한다.

#### 이론

기상흡착과 함께 액상흡착에 있어서 흡착평형에 대한 특성을 정량적으로 표현하는데 이용되는 보편적인 방법에는 흡착등온선이 있다. 액상흡착에 대한 흡착등온선은 일정한 온도하에서 용액 중의 흡착질의 각 평형농도에 대한 흡착제 단위질량당 흡착질의 흡착평형량을 나타내는 곡선으로서 일정한 온도하에서 용액중에 존재하는 임의의 흡착질의 각 평형농도에 대하여 단위질량의 흡착제가 가질 수 있는 최대흡착능을 의미하는 곡선이다.

이와 같은 흡착등온선은 흡착과정을 해석하는 이론적 배경에 따라 결정된 흡착등온식으로 수식화하여 표현하며, 현재 단성분계의 액상흡착현상을 해석하기 위하여 일반적으로 이용되고 있는 흡착등온식들 중 본 연구를 위하여 적용된 선형 및 비선형의 흡착등온식들은 Table 1과 같다.

Table 1을 통해 각 흡착등온식들의 특징을 살펴보면 Langmuir 등온식[5]은 반응속도론에 대한 이론적 배경과 함께 식의 형태가 단순하다는 장점은 물론 흡착질의 평형농도가 극히 저농도인 범위에서 고-액계에 대한 Henry의 법칙, 즉 선형등온식으로 전환되는 특징이 있으므로 실험결과를 다양한 형태의 등온식을 통해 폭 넓게 해석할 수 있는 점 이외에도 등온식들을 수학적으로 간단하게 변환시킴으로서 선형화에 의해 등온식에 포함된 매개변수들의 값을 쉽게 결정할 수 있다는 장점을 갖고 있다. 그러나 균일표면 및 단분자층 흡착이론이라는 이론적인 결함을 내포하고 있다. 논리적인 이론을 바탕으로 발표된 Langmuir 등온식과는 달리 Freundlich 등온식[3]은 단순히 실험의 관찰 및 자료들의 분석을 통해 실험결과를 수학적인 관계식으로 표현하는데 적절한 실험식 형태의 지수형 등온식이지만 근래에 들어 Sips, Kipling, Adamson 및 Sheindorf[1,4,8,9] 등과 같은 여러 과학자들에 의해 보완됨에 따라 매우 불균일한 표면에서의 기상 및 액상흡착현상을 해석하는데 주로 이용되고 있다. Freundlich 등온식은 Langmuir 등온식과 같이 식의 형태가 단순하며, 수학적인 선형화 과정을 통해 등온식에 포함된 매개변수들의 값을 용이하게 결정할 수 있음은 물론 흡착질의 액상평형농도가 극히 저농도인 범위를 제외한 대부분의 범위에서 액상흡착현상을 정량적으로 해석하는데 매우 우수한 등온식으로 평가되고 있다.

한편 선형등온식, Freundlich 등온식 및 Langmuir 등온식 이외에 Table 1에 표현된 흡착등온식들 중 Four-parameter 등온식을 제외하면 오랜 기간을 통해 많은 연구자들이 기상 및 액상흡착현상을 정량적으로 해석하는 과정에서 Freundlich 및 Langmuir 등온식을 적용할 경우 발생하는 문제점들을 상호보완하여 발표된 등온식들로서 그 특징은 Table 1에 간략히 표현하였다. 이에 반해 Four-parameter 등온식은 1980년대에 들어 Van Vliet[11] 등이 활성탄과 함께 이온교환수지를 흡착제로 사용하여 유기화합물들의 액상흡착거동을 집중적으로 연구한 결과 비록 실험식 형태의 상관관계식이지만 비교적 넓은 범위의 흡착평형실험자료에 적용할 수 있는 새로운 형태의 흡착등온식으로 주목받고 있다[2,6,9,10,13].

## 실험방법

회분식실험을 수행하여 XAD-4, XAD-7 및 XAD-1180에 대한 파라클로로페놀 및 2,4-디클로로페놀 각각의 흡착평형거동과 관련된 실험자료를 얻기 위하여 실험의 예비단계에서 각 흡착질에 대한 초기 농도 및 각 흡착제의 투여량이 결정되었다. 각 초기농도에 대한 흡착제의 투여량은 각각 디지털 화학저울로부터 칭량되었으며, 칭량된 흡착제를 50 ml의 순수가 들어있는 100 ml 부피의 삼각플라스크에 투여하였다. 투여된 각각의 흡착제는 탈이온수로 12 시간 이상 팽윤시켜 초기농도의 2배에 해당하는 농도의 용액 50 ml를 주입한 후 밀봉하였다. 이들을 실험의 예비단계에서 결정된 흡착평형 도달시간인 14일 동안 실내온도( $22 \pm 2^\circ\text{C}$ )로 진탕(약 130 rpm)한 후 시료를 채취한 즉시 UV분광광도계를 이용하여 측정하였다. 이 경우 용매, 흡착질 그리고 흡착제 자체 및 이들 사이에 작용하는 다양한 물리적 및 화학적 특성으로부터 유추할 경우 합성수지 흡착제의 페놀류 화학물질들에 대한 흡착능은 수용액 내에서 흡착질이 해리되지 않은 상태, 즉 중성의 형태로 존재할 경우 가장 우수하므로 용액의 pH를  $6.5 \pm 0.1$ 로 결정하였다.

한편 UV분광광도계를 이용하여 농도를 측정하는데 적용된 파라클로로페놀 및 2,4-디클로로페놀의 최대흡수파장  $\lambda_{\max}$ 는 280 nm 및 284 nm이다.

## 결론

합성수지 흡착제인 XAD-4, XAD-7 및 XAD-1180에 대하여 파라클로로페놀 및 2,4-디클로로페놀의 흡착평형 실험결과를 흡착등온식들을 통해 오차분석한 결과 이로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 각 흡착제들에 대한 파라클로로페놀의 실험결과들 중 XAD-1180의 경우 Four-parameter, Loading ratio correlation 및 Sips 등온식이 각각 2.04, 2.05 및 2.05 %의 오차로서 그리고 각 흡착제들에 대한 2,4-디클로로페놀의 실험결과들 중 XAD-7의 경우 Four-parameter, Freundlich, Loading ratio correlation, Redlich-Petersen 및 Sips 등온식이 2.95, 3.0, 3.04, 3.03, 3.04 %의 오차로서 근소한 오차범위 내에서 실험결과를 정량적으로 표현하는데 비교적 우수한 등온식으로 판명되었다.
2. 흡착평형에 대한 모든 실험결과는 2.04 ~ 4.31 %의 오차범위내에서 B.E.T., Four-parameter, Freundlich, Loading ratio correlation, Redlich-Petersen 및 Sips 등온식을 통해 정량적으로 재현 가능한 비교적 우수한 결과를 보였으나 Langmuir 및 Toth 등온식의 경우 5.10 ~ 8.49 %의 오차범위로 다른 등온식과 비교하여 다소 높은 오차범위를 갖는 것으로 나타났다.

## Reference

1. Adamson, A.W., "Physical chemistry of surface", 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, N.Y. (1982).
2. Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
3. Freundlich, H., "Colloid and capillary chemistry", Mathuen Co., Ltd., London (1926).
4. Kipling, J.J., "Adsorption from solution of nonelectrolytes", Academic Press, London (1964).
5. Langmuir, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918).
6. Redlich, O. and Petersen, D.L., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1024 (1959).
7. Rohm and Haas Co., "Technical bulletin ; XAD-4, XAD-7 and XAD-1180", Philadelphia, PA (1984).
8. Sheindorf, C., Rebhun, M. and Sheintuch, M., *J. Colloid & Interface Sci.*, **79**, 136 (1981).
9. Sips, R., *J. Chem. Phys.*, **16**, 490 (1948).
10. Toth, J., *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.*, **30**, 415 (1962).
11. Van Vliet, B.M., Weber, W.J., Jr. and Hozumi, H., *Water Research*, **14**, 1719 (1980).
12. Verschuere, K., "Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals", Van Nostrand Reinhold Company, New York, N.Y., pp. 184-187, 520-527 (1977).
13. Yon, C.M. and Turnock, P.H., *AIChE Symp. Ser.*, **67**, 75 (1971).
14. 한국화학공학회, "석유화학공업 - 공정, 제품 및 시장", 주식회사 화학경제연구원, pp. 335-350, 352, 413-418 (1995).

Table 1. Isotherms for single component in liquid-phase adsorption system

Isotherm	Equation	Characteristics
B.E.T. isotherm	$Q_e = \frac{c_B Q_B C_e}{(C_s - C_e)[1 + (c_B - 1)(C_e/C_s)]}$	homogeneous, multilayer, nonlinear
Four-parameter isotherm	$C_e = a_1 Q_e^{(a_2 Q_e^{a_3} + a_4)}$	empirical correlation
Freundlich isotherm	$Q_e = K_F C_e^{1/n}$	nonhomogeneous, nonlinear or linearized
Langmuir isotherm	$Q_e = \frac{Q_L b_L C_e}{1 + b_L C_e}$	homogeneous, monolayer, nonlinear or linearized
Linear isotherm	$Q_e = K_p C_e$	linear
Loading ratio correlation isotherm	$Q_e = \frac{Q_C (b_C C_e)^{1/k_C}}{1 + (b_C C_e)^{1/k_C}}$	maximum adsorption, nonlinear
Redlich-Petersen (Radke-Prausnitz) isotherm	$Q_e = \frac{A_R C_e}{1 + B_R C_e^{\alpha_R}}$	empirical correlation nonlinear
Sips isotherm	$Q_e = \frac{Q_S b_S C_e^{\beta_S}}{1 + b_S C_e^{\beta_S}}$	nonhomogeneous, nonlinear
Toth isotherm	$Q_e = \frac{Q_T C_e}{(b_T + C_e^{m_T})^{1/m_T}}$	nonhomogeneous, nonlinear