

고시리카제올라이트, 거대망상수지 및 입상활성탄에 의한 아민류의 액상흡착평형

이 성 식[†] · 김 형 준 · 유 명 호

동아대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 3월 11일 접수, 1998년 6월 18일 채택)

Liquid Phase Adsorption Equilibria of Amines onto High Silica Zeolite, Macroreticular Resin and Granular Activated Carbon

Sung-Sik Lee[†], Hyung-Jun Kim, and Myung-Ho Yu

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea
(Received March 11, 1998; Accepted June 18, 1998)

요 약: 고시리카제올라이트 (HSZ), 거대망상수지입자 (MR) 및 입상활성탄 (GAC)에 의한 수용액중의 12가지 아민유도체의 평형흡착 실험 데이터와 Freundlich, Langmuir, Toth, Redlich-Peterson식의 인자들을 각각 구하였다. 아민류의 흡착특징에 있어서는 고시리카제올라이트는 unfavourable, 입상활성탄은 favourable로 비선형이나, 거대망상수지흡착제는 선형관계의 특성을 나타내며, 변수가 2개인 Freundlich식과 3개인 Redlich-Peterson 흡착등온식에 잘 일치하였다. HSZ, MR, GAC에 의한 아민류의 흡착능은 방향족 > 1급아민 > 2급아민 순이었으며, Freundlich상수 k 와 n 의 곱인 ($k \cdot n$)값은 HSZ와 MR 및 GAC에서 아민류의 끓는점 T_B , 몰부피 V_m , 그리고 해리상수 pK_a 에 비례하여 증가하였다.

Abstract: Liquid phase adsorption equilibria of amines in an aqueous solution onto high silica zeolite pellets (HSZ), macroreticular resin particles (MR) and granular activated carbon (GAC) were determined using a batch bottle technique at 298K. The isotherm curves of HSZ-aminers and GAC-aminers indicate the nonlinear relationship of unfavorable adsorption type of HSZ-aminers and favourable one of GAC-aminers. However the curves of MR-aminers represent the linear pattern of an adsorption isotherm. Among various equilibrium isotherms, the three parameters of the Redlich-Peterson equation and the two parameters of the Freundlich equation are found to be the most satisfactory within the range of this study. The two parameters of the Langmuir isotherm were not applicable to the present adsorption systems. The amines were adsorbed on the HSZ, MR and GAC in the following sequence of adsorptivity; aromatic amines > primary amines > secondary amines. The product of the Freundlich constants, k and n , proportionally increased with the boiling point, molar volume and dissociation constants of aminers adsorbed on HSZ, MR and GAC.

Key words: HSZ, MR, GAC, Amines, Liquid Phase Adsorption

1. 서 론








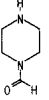
유기화합물중 아민류는 고무, 플라스틱, 수지, 석유화학, 그리고 정밀화학공업 특히 의약 및 농약 등에 필수적으로 사용되는 물질로 그 사용량이 날로 증가하고 있으므로 수용액중에 함유된 아민의 분리 및 아민류 함유 폐수의 처리등에 관한 많은 연구가 필요하다[1]. 지금까지 수용액중에 함유된 아민류의 분리 또는 처리는 활성슬릿지법과 흡착법등이 알려져 있다. 그러나 활성슬릿지법은 처리시간이 길며 저농도에만 효과가 있는 단점이 있다[2]. 아민류의 흡착분리에 관한 연구로 Radeka에 의한 피리딘의 흡착[3], Pahari와 Sharma에 의한 XAD-4와 활성탄에 의한 피리딘흡착제거[2], Kim 등에 의한 입상활성탄에 의한 헤테로화합물의 흡착등[4]이 알려져 있으나, 다양한 종류의 아민류등의 흡착평형 데이터가 많이 부족한 실정이다. 아민류의 분리에 사용되는 흡착제로는 다공성수지, 이온교환수지 및 활성탄 등이 알려져 있으나, 아민류와 같은 헤테로화합물 등의 흡착분리를 위한 효과적인 흡착제의 개발이 필요하다. 최근에는 일종의 제올라이트를 개질하여 물에 대한 친수성을 감소

시키고, 친유성을 증가시킨 새로운 형태의 고시리카제올라이트 (High silica zeolite, HSZ)라는 흡착제가 개발되었다[5]. 이것은 Si/Al의 비가 400이상으로 소수성 표면의 거동을 가지므로 촉매적 거동이 거의 없으며, 유기화합물에 대한 친화력이 높아 수용액이나 기체 혼합용액으로 부터 유기화합물을 손쉽게 분리 추출이 가능하다. 또한 탄소성분이 없기 때문에 발열반응에 의한 착화현상이 일어나지 않으므로 활성탄 대신에 유기화합물 흡착제로서 이용 및 응용이 크게 기대되고 있다[6-8]. 거대망상수지 (Macroreticular resin, MR) 입자는 스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 이온교환 또는 다공성흡착제로 세공 및 입자크기의 조절이 가능하고 흡착질의 흡착·탈착이 우수하여 물질의 분리정제 및 농축을 위한 흡착탑 또는 크로마토그래피의 충전물 등에 널리 이용되고 있으며, 응용에 대한 연구가 많이 진행중이다[9,10]. 그러나 이들 고시리카제올라이트, 거대망상수지 및 입상활성탄 (Granular Activated Carbon, GAC)에 의한 수용액중의 아민류에 관한 흡착평형데이터는 별로 알려져 있지 않다.

본 연구는 방향족아민류인 Pyridine, 2-Picoline, 4-Picoline 및 3,5-Lutidine, 1급아민류의 Glutamine, Asparagine, Alanine, Serine 그리고 2급아민류의 Piperidine, Piperazine, Morpholine, N-formylpiperazine등 12종류의 아민류를 흡착질로 선정하여, 흡착제인 고시

[†] 주 저자 (e-mail: sslee@SeungHak.Donga.ac.kr)

Table 1. Structure and Remark of Adsorbates

adsorbate	remark	structure	adsorbate	remark	structure	adsorbate	remark	structure
pyridine	PD		glutamine	GLU	$\text{HOOC}-\overset{\text{NH}_2}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CONH}_2$	piperidine	PPD	
2-picoline	2MPD		asparagine	ASP	$\text{NH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	piperazine	PPZ	
4-picoline	4MPD		alanine	ALA	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	morpholine	MPL	
3,5-lutidin	DMPD		serine	SER	$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	N-formyl-piperazine	NFP	

리카제올라이트, 거대망상수지 및 입상활성탄과 각각 흡착평형 실험하여 흡착평형데이터를 구하였으며, 이들 계에 대하여 흡착등온식 중 비교적 널리 알려진 Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson 및 Toth식의 인자들을 각각 구하고, 이들 등온식의 적용성을 검토하였다. 또한 아민류의 물부피, 물에 대한 해리상수, 끓는점 등의 물성과 고시리카제올라이트, 거대망상수지 및 입상활성탄에의 흡착과의 상관관계를 각각 조사하여 고시리카제올라이트, 거대망상수지 및 입상활성탄에 의한 수용액중의 아민류의 흡착평형에 대한 기초 자료를 제시하고자 한다.

2. 흡착등온식

흡착질의 평형농도 C_e 와 평형흡착량 q_e 의 정량적 관계 및 상호작용을 나타내는 흡착등온식은 변수가 2개인 Freundlich식과 Langmuir식을, 변수가 3개인 Toth식과 Redlich-Peterson식 등을 적용하였다[11,12].

1) Freundlich형

일반적으로 불균일성 고체 표면에 널리 이용되며 액상흡착에서 일정농도 범위에 잘 맞는다. 식 (1)과 같이 K 와 n의 2개의 변수를 갖는다.

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \tag{1}$$

2) Langmuir형

고체표면의 정해진 흡착점에 기체분자가 단분자 층으로 흡착되고, 흡착분자끼리 서로 상호작용이 없다는 가정하에 적용되며 K_L 와 q_m 의 2개의 변수를 갖는 식 (2)와 같다.

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \tag{2}$$

3) Toth형

q_∞ , b_T , 그리고 M의 3개 변수를 갖는 식 (3)으로 온도 및 흡착질의 성질과 무관한 흡착제의 반 실험적 인자의 특성을 갖는다.

$$q_e = \frac{q_\infty \cdot C_e}{(b_T + C_e^M)^{1/M}} \tag{3}$$

Table 2. Physical Properties of Adsorbents

Material	Total surface area [m ² /g]	Pore volume [cm ³ /g]	Pore diameter [Å]	Specific surface area [m ² /g]	Bulk Density [g/cm ³]
HSZ	601	0.54	5~8	600	0.43
MR-resin	630	0.74	47	600	0.60
GAC	1200	0.36	6~15	1053	0.45

4) Redlich-Peterson형

a_R , b_R , 그리고 β 의 3개 변수를 가지며, 수지흡착제에 의한 유기물 흡착시 잘 맞는 식 (4)이다. β 값은 주로 0에서 1.0의 범위를 갖는다.

$$q_e = \frac{a_R \cdot C_e}{(1 + b_R \cdot C_e^\beta)} \tag{4}$$

3. 흡착등온실험

3.1. 흡착질 및 흡착제

실험에 사용한 흡착질은 Table 1과 같은 구조 및 관능기를 가졌으며, 방향족 아민은 일본 Junsei사제, 1급 아민은 스위스 Fluka사제, 2급 아민류는 미국 Aldrich사제 특급시약을 사용하였으며, 흡착제의 물성은 Table 2와 같으며, HSZ는 일본 Tosoh Co. Ltd.제 HSZ-390 HVD로 소수성 Y형 제올라이트로 물로서 여러번 세척하여 미세입자를 제거하고 423 K에서 3일간 건조후에 사용하였다. MR은 일본 Tokyo Organic Chem. Ind. Ltd.제 스티렌-디비닐벤젠 공중합체로 물, isopropanol, methanol로 여러번 세척 후에 278K에서 밀봉된 용기내에서 보관 사용하였다. GAC는 야자껍질을 원료로 제조한 미국 Calgon Co. Ltd.제 CAL F-400을 14~20 메쉬로 분쇄 후 증류수로 데칸테이션하여 불순물을 완전히 제거한 후 383 K에서 24시간 건조 후 각각 사용하였다.

3.2. 흡착평형실험

흡착질인 아민류 일정농도와 흡착제인 HSZ, MR 및 GAC를 일정량을 각각 250 mL 삼각플라스크에 넣은 후 298 K로 유지된 항온수조에서 72시간 동안 강하게 교반하면서 고-액을 접촉반응하여 흡착시켰다. 흡착평형에 도달한 후 수용액을 여과시켜 수용액중의

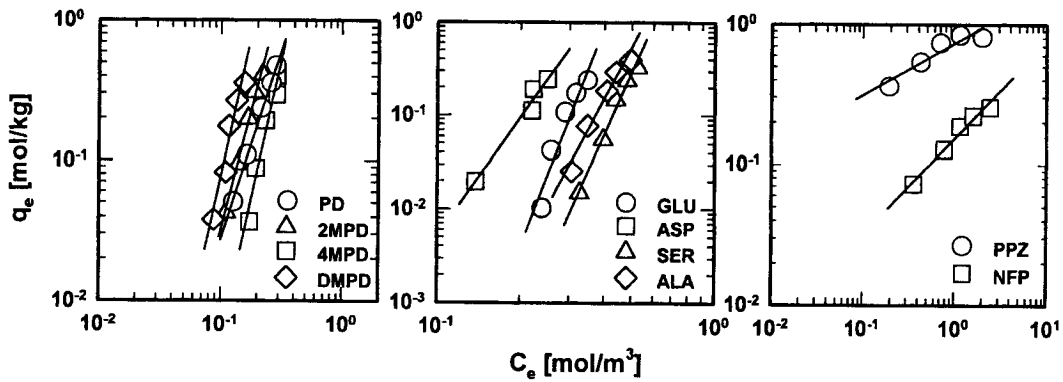


Figure 1. Adsorption isotherms of aromatic amines, primary amines and secondary amines onto HSZ.

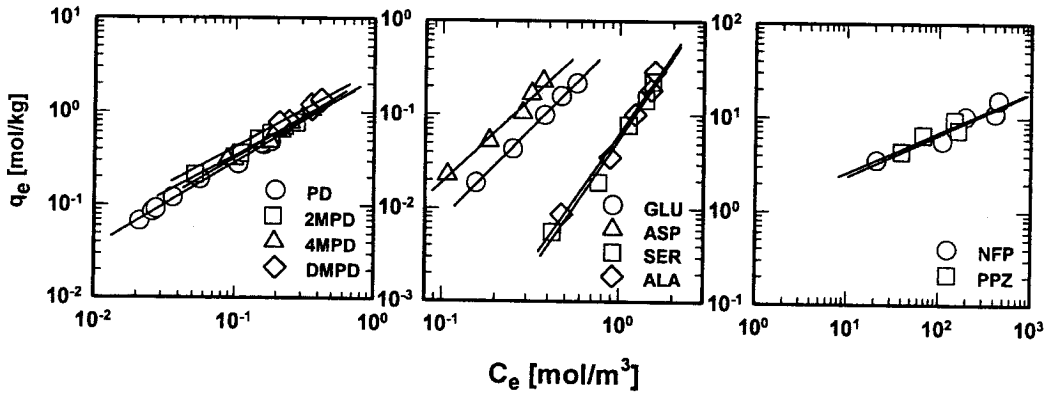


Figure 2. Adsorption isotherms of aromatic amines, primary amines and secondary amines onto MR.

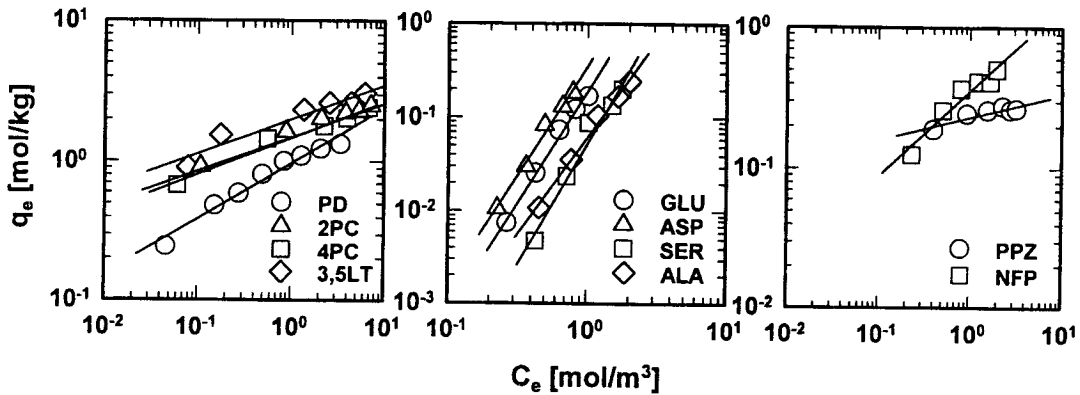


Figure 3. Adsorption isotherms of aromatic amines, amino acids and aliphatic cyclic amines onto GAC.

흡착질의 잔류농도를 측정하여 평형흡착량을 구하였다. 여기서 평형흡착량은 식 (5)로부터 구하였다. 흡착질의 농도는 자외선 분광광도계 (UV/VIS-Spectrophotometer, Model HP8452A)로 각각 측정하였다.

$$q_e = \frac{V(C_e - C_0)}{W} \quad (5)$$

4. 결과 및 고찰

4.1. HSZ, MR 및 GAC에 의한 아민류의 흡착평형

HSZ, MR 및 GAC에 의한 수용액중의 아민류의 평형흡착량과 평

형농도와의 관계를 각각 실험하여 흡착제 HSZ의 흡착등온선은 Figure 1에, MR은 Figure 2에, GAC를 사용한 결과는 Figure 3에 각각 제시하였다. 각 흡착제에 대한 방향족아민류의 흡착등온선을 비교하면, HSZ는 unfavourable형, 그리고 GAC는 favourable형으로 비선형 흡착형을 나타내었으나, MR은 선형 흡착형을 나타내었다 [13]. 아민류의 평형흡착량은 흡착제 HSZ와 GAC가 MR보다 우수하였다. 이는 HSZ는 분자체의 효과를 가지고 있고, 특히 알루미늄 원자가 작게 함유되어 있어 Si-O-Si의 결합형태로서 양이온이 감소하여 수소결합형태를 형성하지 않고 소수성이 되므로 단위면적당의 아민류의 흡착량이 GAC 및 MR보다 우수한 것으로 생각된다 [5]. HSZ, MR 및 GAC에 의한 아민류의 평형흡착능은 방향족 아민 > 1급 아민 > 2급 아민 순으로, 방향족아민은 이들 흡착제와의 흡

Table 3(a). Parameters of Adsorption Isotherm Equations of Amines onto HSZ

Equation	Constant	Freundlich			Langmuir			Redlich-Peterson				Toth				
		$q_e = k \cdot C_e^{1/n}$			$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{(1 + K_L C_e)}$			$q_e = \frac{a_R C_e}{(1 + b_R C_e^\beta)}$				$q_e = \frac{q^\infty C_e}{(b_T + C_e^M)^{1/M}}$				
Adsorbate		k [mol/kg]	n [-]	r	q _m [mol/kg]	K _L [m ³ /mol]	r	a _R [m ³ /kg]	b _R [m ³ /mol]	β [-]	r	q [∞] [mol/kg]	b _T [m ³ /mol]	M [-]	r	
HSZ	PD	13.62	0.37	0.912	46.32	0.03	0.410	0.02	-1.02	0.02	0.901	1.18	0.34	14.08	0.361	
	2MPD	34.23	0.34	0.906	29.23	0.05	0.403	0.02	-1.04	0.03	0.945	1.09	0.14	8.21	0.378	
	4MPD	25.51	0.51	0.978	14.72	0.06	0.421	1.55	0.0003	-5.51	0.924	0.79	0.22	9.64	0.387	
	DMPD	133.93	0.31	0.945	19.78	0.08	0.431	0.04	-1.07	0.05	0.898	1.32	0.19	7.70	0.394	
	GLU	57.02	0.192	0.909	5.38	0.08	0.411	0.11	-3.30	1.30	0.967	3.66	32.24	1.61	0.326	
	ASP	17,371.0	0.008	0.909	8.38	0.09	0.408	0.04	-38.37	2.46	0.897	0.72	0.59	16.88	0.357	
	SER	9.31	0.19	0.984	13.75	0.03	0.425	0.006	-1.03	0.06	0.924	8.74	66.81	1.36	0.349	
	ALA	8.12	0.24	0.984	16.75	0.03	0.421	0.007	-1.02	0.04	0.997	5.25	54.08	1.74	0.316	
	PPZ	3.20	0.72	0.978	1.01	3.03	0.954	1.88	1.33	1.42	0.997	0.86	0.22	2.05	0.975	
	NFP	1.67	0.16	0.998	0.45	0.57	0.964	0.19	0.16	1.88	0.986	0.28	2.95	2.62	0.981	
	MPL	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PPD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(b). Parameters of Adsorption Isotherm Equations of Amines onto Mr

Equation	Constant	Freundlich			Langmuir			Redlich-Peterson				Toth				
		$q_e = k \cdot C_e^{1/n}$			$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{(1 + K_L C_e)}$			$q_e = \frac{a_R C_e}{(1 + b_R C_e^\beta)}$				$q_e = \frac{q^\infty C_e}{(b_T + C_e^M)^{1/M}}$				
Adsorbate		k [mol/kg]	n [-]	r	q _m [mol/kg]	K _L [m ³ /mol]	r	a _R [m ³ /kg]	b _R [m ³ /mol]	β [-]	r	q [∞] [mol/kg]	b _T [m ³ /mol]	M [-]	r	
MR	PD	2.33	1.12	0.988	2.57	1.34	0.999	3.84	0.97	0.56	0.999	2.29	0.65	1.05	0.999	
	2MPD	2.19	1.24	0.993	2.56	1.54	0.997	2.97	50.41	5.27	0.999	0.90	0.01	3.53	0.994	
	4MPD	2.82	1.06	0.970	13.54	0.24	0.999	3.11	719.07	9.55	0.999	3.21	1.03	2.07	0.999	
	DMPD	2.99	1.01	0.935	14.12	0.23	0.999	3.03	3.91	5.68	0.999	1.80	0.06	5.51	0.999	
	GLU	0.63	0.53	0.998	26.66	0.012	0.411	0.002	-0.99	0.005	0.994	8.52	120.83	1.46	0.411	
	ASP	2.24	0.43	0.982	20.56	0.02	0.416	0.04	-1.07	0.13	0.979	2.50	31.33	2.14	0.416	
	SER	0.05	0.28	0.983	10.69	0.009	0.401	1193.34	25641.64	-2.60	0.983	80.99	185.09	0.78	0.401	
	ALA	0.04	0.25	0.982	12.33	0.01	0.398	3772.86	90627.12	-3.06	0.982	71.01	207.31	0.84	0.398	
	PPZ	0.08	2.51	0.998	0.13	1.53	0.963	0.10	0.01	7.44	0.919	0.002	0.66	-0.13	0.998	
	NFP	0.06	2.02	0.926	0.17	0.55	0.910	198.91	3242.46	0.50	0.926	2.22	1.06	0.20	0.997	
	MPL	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PPD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(c). Parameters of Adsorption Isotherm Equations of Amines onto GAC

Equation	Constant	Freundlich			Langmuir			Redlich-Peterson				Toth				
		$q_e = k \cdot C_e^{1/n}$			$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{(1 + K_L C_e)}$			$q_e = \frac{a_R C_e}{(1 + b_R C_e^\beta)}$				$q_e = \frac{q^\infty C_e}{(b_T + C_e^M)^{1/M}}$				
Adsorbate		k [mol/kg]	n [-]	r	q _m [mol/kg]	K _L [m ³ /mol]	r	a _R [m ³ /kg]	b _R [m ³ /mol]	β [-]	r	q [∞] [mol/kg]	b _T [m ³ /mol]	M [-]	r	
GAC	PD	0.96	3.04	0.967	1.44	2.83	0.867	6.30	5.16	0.86	0.936	1.88	0.41	0.56	0.942	
	2MPD	1.59	4.46	0.972	2.35	3.90	0.822	32.47	18.02	0.83	0.999	92.48	0.29	0.06	0.999	
	4MPD	1.51	4.07	0.981	2.31	3.59	0.739	51.48	32.03	0.79	0.993	14.93	0.33	0.12	0.995	
	DMPD	2.04	4.52	0.928	2.84	6.05	0.687	28.44	11.72	0.89	0.902	3.76	0.25	0.43	0.922	
	GLU	0.17	0.51	0.992	16.91	0.008	0.410	0.20	0.18	-2.92	0.978	0.003	466.20	-1.65	0.411	
	ASP	0.31	0.49	0.989	19.58	0.01	0.422	0.32	0.19	-2.43	0.990	2092.86	156.02	0.55	0.376	
	SER	0.07	0.52	0.968	19.64	0.005	0.407	0.13	0.76	-2.71	0.978	0.008	768.99	-2.72	0.316	
	ALA	0.07	0.55	0.992	27.56	0.004	0.415	0.19	1.68	-1.62	0.993	0.02	4614.58	-5.69	0.368	
	PPZ	0.22	2.06	0.844	0.31	2.42	0.717	0.42	0.78	1.45	0.542	0.27	0.36	4.39	0.528	
	NFP	0.36	1.99	0.955	0.69	1.19	0.894	0.68	0.76	1.28	0.862	0.52	0.74	1.96	0.846	
	MPL	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PPD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

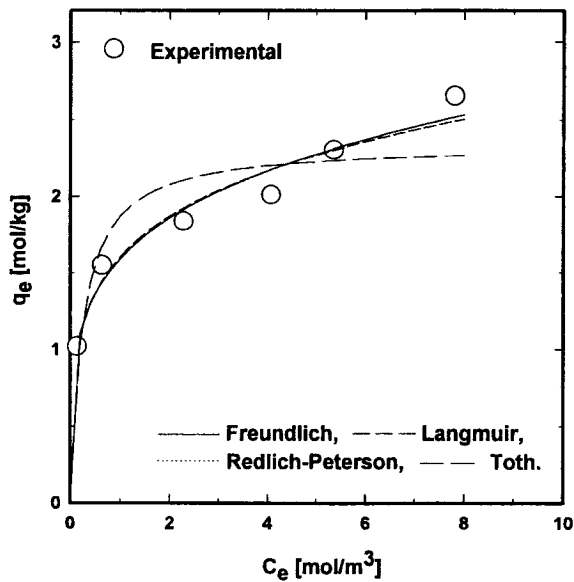


Figure 4. Experimental and calculated results for 2MPD adsorption onto GAC using two and three-parameter isotherm equations.

착친화력이 우수하였으나, 긴사슬 구조를 가지는 지방족고리 아민류는 흡착친화력이 약하였다. 특히, 방향족 아민중에는 메틸기가 2개인 3,5-루티딘(DMPD)이, 1급 아민에서는 고리중에 -C=O-기를 가진 아스파라긴(ASP)이 흡착력이 뛰어났다. 그러나, 2급 아민인 피페리딘(PPD)과 모포린(MPL)은 모든 흡착제에 거의 흡착되지 않았다.

4.2. HSZ, MR 및 GAC와 아민류의 흡착등온식

HSZ, MR 및 GAC에 의한 수용액중의 아민류의 흡착등온식의 적용성을 검토하기 위하여 4-1의 흡착등온 실험데이터를 curve fitting법으로 Freundlich, Langmuir, Toth, Redlich-Peterson식의 인자들을 각각 구하여 그 결과를 Table 3에 제시하였다. 이들 인자들을 이용하여 구한, 흡착등온식의 계산값과 실험값을 비교하여 대표적인 결과를 Figure 4에 나타내었다. 본 실험의 조건에서는 아민류의 평형흡착은 흡착제에 관계없이 변수가 2개일때는 Freundlich식에, 변수가 3개인 경우는 Redlich-Peterson식에 각각 잘 일치하였다. Table 3의 결과에서 Freundlich식의 상수, 1/n는 고체표면과 흡착질 분자와의 친화력을 나타내므로[8], 아민류와의 친화력은 HSZ가 GAC와 MR보다 큼을 알 수 있다. 한편으로는 상수 1/n은 흡착질인 아민류의 관능기 위치와 갯수에도 많은 영향을 받음을 알 수 있다.

4.3. 아민류의 물성이 HSZ, MR 및 GAC 흡착에 미치는 영향

유기화합물의 물리적 성질로부터 평형흡착량 또는 Freundlich식의 흡착평형상수 k, n 값을 추정 할 수 있으면, 흡착제에 의한 수용액으로부터 유기물의 흡착량 추산 및 흡착처리 적용여부의 평가 그리고 수용액의 초기농도로 부터 처리량과 처리 비용의 추산도 가능하다. 흡착질의 농도가 묽으면 이상용액으로 가정할 수 있으며 [13], 활동도가 1이 되므로 표면압 π (Pa · m⁻¹)은 식 (6)과 같다.

$$\pi = (RT/\eta A) \int_0^{C_e} (q_e / C_e) dC_e \quad (6)$$

아민류의 흡착등온식이 Freundlich식 $q_e = K \cdot C_e^{1/n}$ 에 따르면 식

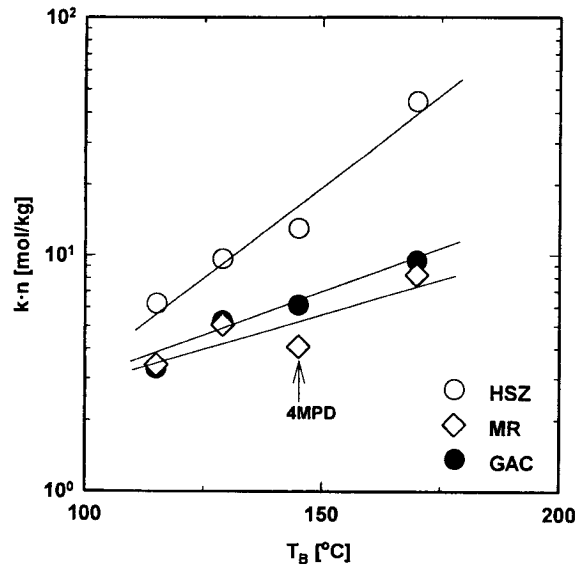


Figure 5. Relationship between $k \cdot n$ and T_B for HSZ, MR and GAC-aromatic amines system.

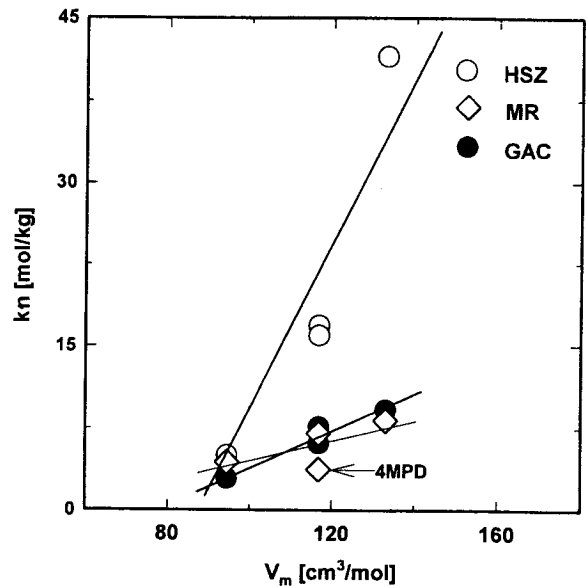


Figure 6. Relationship between $k \cdot n$ and V_m for HSZ, MR and GAC-aromatic amines system.

(6)은 식 (7)로 나타낼 수가 있다. 식 (7)에서 Freundlich상수 k와 n의 곱인 ($k \cdot n$)으로 정리하면 식 (8)이 된다.

$$\pi = (RT/\eta A) (k \cdot n \cdot C_e^{1/n}) \quad (7)$$

$$\ln(k \cdot n) = \ln(\eta A/RT) + \ln(\pi/C_e^{1/n}) \quad (8)$$

등온하에서 흡착질이 동족계열이면 식 (8)의 오른쪽 첫째항은 거의 일정하다. 그러므로 $k \cdot n$ 의 곱인 ($k \cdot n$)은 둘째항인 $\pi/C_e^{1/n}$ 에 비례하게 되므로, ($k \cdot n$) 값은 흡착질의 상대적인 흡착용이도의 지표가 될 수 있다[14]. 흡착질인 아민류의 물성이 HSZ, MR 및 GAC에 의한 흡착과의 상관관계를 미치는 영향을 조사하기 위하여 아민

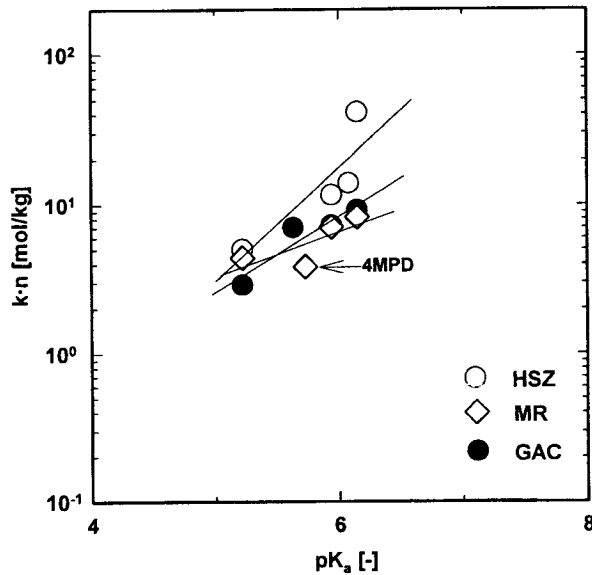


Figure 7. Relationship between $k \cdot n$ and pK_a for HSZ, MR and GAC-aromatic amines system.

류의 물성인 끓는점 T_B , 몰부피 V_m , 그리고 해리상수 pK_a 와 Freundlich식의 상수인 k 와 n 의 곱인 $(k \cdot n)$ 과의 상관관계를 각각 검토하였다. 아민류와 HSZ, MR 및 GAC계의 $(k \cdot n)$ 값과 아민류의 끓는점 T_B 와의 관계는 Figure 5에, 몰부피 V_m 과의 관계는 Figure 6에, 그리고 해리상수 pK_a 와의 관계는 Figure 7에 각각 제시하였다. HSZ, MR 및 GAC에 의한 아민류의 흡착은 아민류의 끓는점이 높을수록, 몰부피와 해리상수가 클수록 $(k \cdot n)$ 값은 비례적으로 증가하였다. 이는 입상활성탄과 방향족화합물, 지방산, 1가알콜[14] 및 헤테로화합물[4] 등의 $(k \cdot n)$ 값과 물성과의 상관관계가 있다고 한 실험결과와 일치하는 현상이다. 그러나 MR에 의한 4MPD의 흡착은 이들 물성외에도 다른 인자가 흡착에 영향을 줄 수 있다.

5. 결 론

고시리카제올라이트 (HSZ), 거대망상수지입자 (MR), 그리고 입상활성탄 (GAC)에 의한 12가지 아민류의 액상 등온흡착평형 실험 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) HSZ, MR 및 GAC에 의한 아민류의 흡착등온 실험하여 흡착평형 관계를 Freundlich, Langmuir, Toth 및 Redlich-Peterson식에 적용하여 각각의 인자를 구하여 제시하였다. 그 중 HSZ가 아민류 흡착에 우수하였다.
- 2) HSZ-아민류는 unfavourable형, GAC-아민류는 favourable형의 비선형 흡착평형이나 MR-아민류는 선형관계의 흡착특성을 각각 나타내었으며, HSZ, MR, GAC/아민계의 흡착등온식은 변수 2개의 Freundlich식과 변수 3개의 Redlich-Peterson식에 잘 일치하였다.
- 3) HSZ, MR 및 GAC에 의한 아민류의 흡착능은 방향족 아민 > 1급 아민 > 2급 아민 순으로, 방향족아민류는 흡착이 양호하였으나 고리가 선형인 지방족리 아민류는 흡착능이 낮았다.
- 4) HSZ, MR, GAC/아민계와 Freundlich흡착등온식의 상수 k 와 n 의 곱인 $(k \cdot n)$ 값은 아민류의 몰부피(V_m), 해리상수(pK_a), 그리고 끓는점(T_B)에 비례적으로 증가하였다.

사 용 기 호

q_e	amount adsorbed in equilibrium with C_e	$[\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}]$
C_e	equilibrium concentration of solution	$[\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}]$
C_0	initial concentration of solution	$[\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}]$
n	Freundlich constant	$[-]$
K	Freundlich constant	$[\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}]$
q_m	amount adsorbed in unit mass	$[\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}]$
K_L	Langmuir constant	$[\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$
q^∞	maxium amount adsorbed at $C \rightarrow \infty$	$[\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}]$
b_T	Toth constant	$[\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$
M	Toth constant	$[-]$
a_R	Redlich-Peterson constant	$[\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}]$
b_R	Redlich-Peterson constant	$[\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$
V	volume of liquid	$[\text{L}]$
W	weight of adsorbent	$[\text{g}]$
γA	effective surface area of adsorbent	$[\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}]$
R	gas constant	$[\text{m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
T	absolute temperature	$[\text{K}]$
π	surface pressure	$[\text{Pa} \cdot \text{m}^{-1}]$

참 고 문 헌

1. S. Akita and H. Takeuchi, *J. of Chem. Eng. of Japan*, **26**, 237 (1993).
2. K. P. Pahari and M. M. Sharma, *Ind. Eng. of Chem. Res.*, **30**, 1880(1993).
3. K. H. Radeka, Ger. Patent, 212028(1984).
4. 김달한, 손진언, 이성식, 한국화학공학회지, **33**, 669-674(1995).
5. 福渡利口, 日本吸着學會, 最近の吸着技術の進歩, 新しい吸着濟とその應用, **34**(1996).
6. E. Furuya, N. Watanabe, S. Asano, M. Harada and S. Morishita, Adsorption of Organics onto High Silica Zeolite, "Proc. IVth Int. Conf. on Fundamental of Adsorption", Kyoto, May 17-22, 193-200(1992).
7. Y. Takeuchi, H. Iwamoto, S. Asano and M. Harada, Application of High Silica Zeolite to Remove Organic Vapors from Industrial Effluent Air, "Proc. IVth Int. Conf. on Fundamental of Adsorption", Kyoto, May 17-22, 647-654(1992).
8. E. Furuya, N. Watanabe, Y. Miura, S. Morishita and K. E. Noll, Studies on adsorption equilibria of pyridines and its derivatives onto high silica zeolite particles, "The third Korea-Japan Symp. on Sep. Tech.", October, Japan, 25-27 (1993).
9. Hyung-Jun Kim, Sung-Sik Lee, Jin-Eon Sohn and E. Furuya, *Korea J. of Chem. Eng.*, **13**, 399(1996).
10. E. Furuya, Y. Takeuchi and K. E. Noll, *J. of Chem. Eng. of Japan*, **22**, 670(1989).
11. Ruey-Shin Juang, Feng-Chin Wu and Ru-Ling Tseng, *J. of Chem. Eng. Data*, **41**, 487(1996).
12. Garth R., Parker, J. R., *Adsorption*, **1**, 113-132(1995).
13. C. J. Radke and J. M. Prausnitz, Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute liquid solution, *AIChE J.*, **18**, 761(1972).
14. Y. Suzuki and Y. Takeuchi, Correlation between physical properties of soluble organic compounds in water and those equilibrium constants in activated carbon adsorption, 日本水環境學會誌, **16**, 593(1993).