

활성탄에 의한 Tharonil의 흡착특성에 관한 연구

이종집 · 유용호*†

천안공업대학 공업화학과 · * 마산대학 산업안전관리과
(2000. 7. 13. 접수 / 2000. 10. 5. 채택)

Study on Adsorption Characteristics of Tharonil from Aqueous Solution by Activated Carbon Adsorption

Jong-Jig Lee · Yong-Ho Yu*†

Department of Industrial Chemistry, Chonan National Technical College

*Department of Industrial Safety Management, Masan College

(Received July 13, 2000 / Accepted October 5, 2000)

Abstract : The adsorption characteristics of Tharonil on granular activated carbon were experimentally investigated in an adsorber and in a packed column. It was established that the adsorption equilibrium of Tharonil on granular activated carbon was more successfully fitted by Freundlich isotherm equation than Langmuir isotherm equation in the concentration range from 1 to 1000 mg/l. Intraparticle diffusivities (pore and surface diffusivity) of Tharonil were estimated by the concentration-time curve and adsorption isotherm. The estimated values of pore diffusivity and surface diffusivity are 6.70×10^{-6} and 2.0×10^{-9} cm²/s, respectively. From comparison of intraparticle diffusivities, it was found that surface diffusion was the limiting step for adsorption rate. The break time and breakthrough curve predicted by constant pattern-linear driving force model were shown to agree with the experimental results.

Key Words : absorption, activated carbon

1. 서 론

Tharonil은 정식명칭이 dimethyl 2,2,2-trichloro-1-hydroxyethyl phosphate인 유기인계 농약으로 벼의 이화명충을 비롯한 과수, 채소의 일반해충 및 멸구류에 대해 효과가 좋아서 농업과 원예분야에서 자주 이용되는 농약 성분이지만 증기를 흡입하면 두통, 구토, 현기증, 의식상실 등을 일으키며 피부에 묻으면 피부염을 일으키는 치사량(LD₅₀) 440 mg/kg의 유해한 독성물질로^{1,2)} 수중에 오염되면 인체나 생물에 피해를 줄 수 있으므로 Tharonil의 제거처리를 위한 자료의 조사가 필요하다.

농약 성분을 함유한 폐수의 처리방법으로 활성탄흡착법이 있는데 활성탄이 가지고 있는 다양한

세공구조와 큰 비표면적때문에 농약에 대한 선택성이 높아서 우수한 제거효율을 얻을 수 있으므로 농약폐수의 처리에 효과적이라고 보고되고 있다.³⁾

실제로 활성탄을 이용하여 폐수처리를 할 경우에는 간소하고 운전이 용이하며 간단한 탈착조작에 의해 흡착제의 반복사용이 가능한 장점을 가진 고정층흡착탑이 많이 사용되고 있는데 이와 같은 고정층흡착탑을 설계, 운전하기 위해서는 격변곡선을 예측할 수 있는 고정층 흡착모델을 고찰하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 대표적인 농약성분의 하나인 Tharonil을 입상활성탄으로 흡착제거하는 과정을 대상으로 회분식흡착실험을 통해 흡착조작의 평형인자로서 흡착등온선과 속도인자로서 입자내확산계수를 평가하여 전체 흡착계를 지배하는 인자를 밝히고, 이 지배인자를 기초로 CP-LDF법 (constant pattern - linear driving force model)으로 고정층흡착

†To whom correspondence should be addressed.
yyongho@masan-c.ac.kr

탑의 격변시간(break time)과 격변곡선(breakthrough curve)을 예측한 결과를 고정층흡착실험의 결과와 비교하여 고정층흡착탑의 합리적인 설계와 운전 에 필요한 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 이 론

2.1. 흡착평형

일정온도에서 흡착량과 평형농도와의 관계를 나타내는 흡착등온식은 액상흡착임을 고려하여 다음과 같은 Langmuir 식과 선형화한 Freundlich 식을 사용하였다.

$$\text{Langmuir} : q = \frac{q_m AC}{1 + AC} \quad (1)$$

$$\text{Freundlich} : \ln q = \ln k + \frac{1}{n} \ln C \quad (2)$$

2.2 입자내 확산 모델

일반적으로 물리흡착에서는 입자내의 확산과정을 속도지배단계로 하여 동력학적인 해석을 한다. 반경이 r인 구형입자의 미소구간 dr에 대한 입자내부와 입자중심의 물질수지 식은 다음과 같은 무차원식으로 주어진다.⁵⁾

(1) 세공확산이 속도지배인 경우 (P-D model)

$$\text{입자내부} : \rho_s \frac{\partial q}{\partial T_p} = \left[\frac{2}{R} \frac{\partial C}{\partial R} + \left(\frac{\partial^2 C}{\partial R^2} \right) \right]_{R \neq 0} \quad (3)$$

$$\text{입자중심} : \rho_s \left(\frac{\partial q}{\partial T_p} \right)_{R=0} = \frac{6}{dR} \left(\frac{\partial C}{\partial R} \right)_{R=dR/2} \quad (4)$$

(2) 표면확산이 속도지배인 경우 (S-D model)

$$\text{입자내부} : \frac{\partial q}{\partial T_s} = \left[\frac{2}{R} \frac{\partial q}{\partial R} + \left(\frac{\partial^2 q}{\partial R^2} \right) \right]_{R \neq 0} \quad (5)$$

$$\text{자중심} : \left(\frac{\partial q}{\partial T_s} \right)_{R=0} = \frac{6}{dR} \left(\frac{\partial q}{\partial R} \right)_{R=dR/2} \quad (6)$$

이 때의 초기조건과 경계조건은 다음과 같이 된다.

$$\text{초기조건} : \begin{cases} C=0, q=0, 0 \leq R < 1 \\ C=C_o, q=0, R=1 \end{cases}, T_p = T_s = 0 \quad (7)$$

$$\text{경계조건} : C_o - C_{R=1} = 3M \int_0^1 q R^2 dR \quad (8)$$

초기조건과 경계조건을 이용하여 Crank-Nicolson의 유한차분법⁶⁾으로 (3)~(6)식을 차분화하고 Gauss-Siedel 법⁷⁾으로 수치해석에 의한 용액농도의 경시 변화곡선을 구한 다음 이 곡선들을 실험값들과 동일농도에 대해 관련시키면 다음의 무차원 변수로부터 세공확산계수, D_p 및 표면확산계수, D_s 를 구할 수 있다.

$$T_p = D_p t / r_p^2 \quad (9)$$

$$T_s = D_s t / r_p^2 \quad (10)$$

2.3. 고정층 흡착과정

본 연구에서는 Hashimoto 등이 제안한 CP-LDF model⁸⁾을 이용하여 고정층흡착탑의 설계 및 운전 에 필요한 격변시간(break time)과 격변곡선(breakthrough curve)을 산출하였다. 격변곡선의 모양이 일정해지는 정형농도분포(constant pattern)를 할 때의 흡착대의 이동속도와 선형추진력(linear driving force)에 의한 흡착속도로부터 격변시간과 격변곡선을 각각 (11)과 (12)식에 의해 구할 수 있다.

$$t_B = \frac{\rho_b q_0}{u C_o} \left(z - \frac{f u}{(K_f)_m a_v} \int_{C_o}^{C^*} \frac{dC}{(C - C^*)} \right) \quad (11)$$

$$t = t_B + \frac{\rho_b q_0}{k_f a_v C_o} \int_{C_o}^C \frac{dC}{(C - C_i)} \quad (12)$$

3. 실 험

3.1. 시료활성탄

시료로 사용한 활성탄은 신기화학의 야자껍질계 입상활성탄으로 70℃의 물로 충분히 세척한 후 110℃에서 항량건조하여 사용하였다.

3.2. 시약 및 분석방법

본 실험에 사용한 시약은 (주)한농의 Tharonil이며 용액 중에서의 농도는 Ion chromatography (Dionex Co. 2002i system)를 통하여 Spectrophotometer detector (Shimadzu Co. SPD-1)로 고유파장 232nm에서 흡광광도법으로 정량분석하였다.

3.3. 등온흡착 실험

초기농도 1000mg/l 의 Tharonil시료용액 100ml에 시료활성탄을 5~200mg(건량기준) 범위에서 양을

다르게 첨가한 후 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 에서 24시간 항온 진탕 후 여과하여 여액 중의 농도를 분석한 결과로부터 흡착등온선을 구하였다.

3.4. 흡착속도 실험

초기농도 1000mg/l의 Tharonil시료용액 1000ml에 활성탄 1g을 첨가한 다음 회분식 교반조에서 교반속도를 각각 200, 400, 600, 800rpm으로 다르게 했을 때 교반조내의 농도변화를 시간별로 분석하였으며 농도가 거의 변하지 않을 때까지 실험하여 흡착속도곡선을 구하였다.

3.5. 고정층흡착 실험

내경 8mm의 유리관에 활성탄을 15cm 높이로 채운 다음 관하부로부터 초기농도 100mg/l의 Tharonil 시료용액을 유입하였다. 시료용액의 유출속도는 Microtube pump (Rikakikai Co. MP-3)를 사용하여 3 cm/min으로 조정하였으며 Fraction collector (Toyo. Co. SF-100K)로 10cm³씩 나누어 채취한 유출용액의 농도를 분석하여 격변시간 및 격변곡선을 구하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 흡착등온선

흡착평형관계를 알아보기 위하여 시료인 Tharonil 100mg/l 용액 100ml에 대해 활성탄의 양을 5~200 mg에서 다르게 첨가하여 흡착시킨 후 평형농도를 분석한 등온흡착실험결과를 Freundlich식 및 Langmuir식에 적용한 것을 각각 Fig. 1과 Fig. 2에 나타냈다. 최소자승법으로 구한 두 식의 상수값들은 Table 1과 같은데 실험치와 식의 적합정도를 나타내는 상관계수, r_c 를 비교해 보면 두 식 모두 $r_c > 0.90$ 으로 흡착평형에 대한 상관성이 양호하지만 Freundlich식의 상관계수가 $r_c = 0.94$ 로 Langmuir식의 상관계수, $r_c = 0.90$ 보다 다소 크기 때문에 흡착평형관계가 Freundlich 식에 보다 더 적합함을 알 수 있다.

Fig. 1의 Freundlich 등온흡착선을 보면 평형흡착량은 220 mg/g에서 100mg/g으로 감소하는데 활성탄의 첨가량이 증가할수록 활성탄에 흡착되는 Tharonil의 흡착량이 줄어드는 것을 나타낸다. 또 평형농도는 100mg/l로부터 10mg/l로 감소하고 있는데 이것은 활성탄 200 mg으로 초기농도 100mg/l의 Tharonil 용액 100ml에 들어 있는 Tharonil의 90%

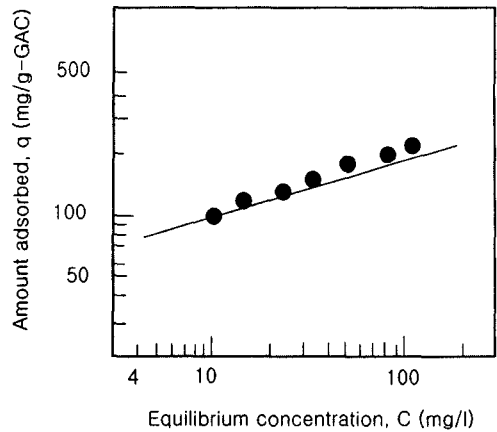


Fig. 1. Linearized Freundlich isotherm for tharonil adsorption

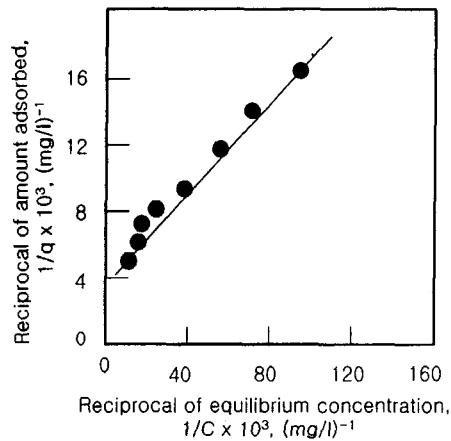


Fig. 2. Linearized Langmuir isotherm for tharonil adsorption

를 제거할 수 있음을 나타낸다. 北川陸夫⁹⁾에 따르면 Freundlich식의 결과로부터 흡착조각의 유효성을 판단하기 위해서는 흡착계수인 k값이 클수록 활성탄에 흡착되는 평형흡착량이 커지기 때문에 흡착에 좋은 조건이 되며, 1/n값은 0.5 이상이 되면 흡착등온선의 기울기가 커져서 활성탄의 첨가량을 늘려도 평형농도가 줄어들기 어렵게 되기 때문에 1/n이 0.5 이하이어야 흡착이 효과적이라고 하였다. Table 1을 보면 k=58, 1/n=0.322로 활성탄에 의해 Tharonil을 효과적으로 제거할 수 있음을 알 수 있다.

Table 1. Parameters of Freundlich and Langmuir isotherm

Isotherm	Freundlich			Langmuir			
	Parameter	k	1/n	rc	A	qm	rc
Value	58	0.322	0.94	231	0.118	0.90	

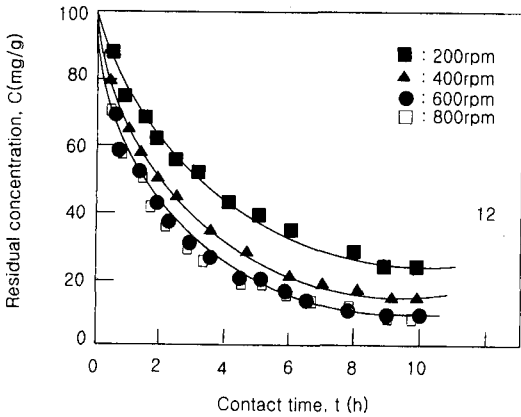


Fig. 3. Effect of agitation for tharonil adsorption

4.2. 흡착속도

Fig. 3에 교반속도변화에 대한 농도변화곡선들을 나타내었다. 그림을 보면 교반속도에 따라 농도 감소율이 증가하나 600rpm과 800rpm에서의 흡착속도는 거의 차이가 없었다. 흡착속도는 경막물질 이동저항에 영향을 받는데 교반속도의 증가에 따라 경막두께가 감소되어 경막물질이동저항이 작아지므로 계의 이동도가 증가한다.

따라서 교반속도가 600rpm 이상이 되면 경막물질이동저항이 무시될 수 있는 조건으로 생각할 수 있으며 본 실험에서는 오차를 줄이고자 800rpm의 교반속도로 실험한 결과를 입자내확산계수의 산출에 이용하였다.

4.3. 입자내 확산계수의 산출

회분식교반조에서 흡착시간의 경과에 따른 용액의 농도변화를 측정하여 얻은 농도경시변화곡선 (C-t곡선)과 수치계산으로 얻은 농도경시변화곡선 (C-T곡선)을 각각 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 이것으로부터 동일한 농도에 관련시켜 구한

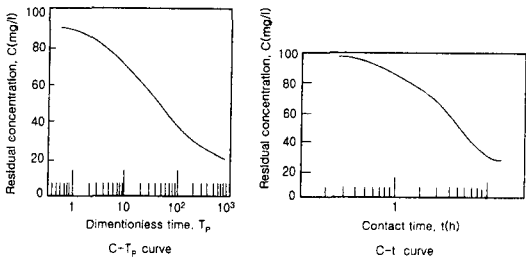


Fig. 4. Evaluation of pore diffusivity by comparison between numerical analysis and experimental result

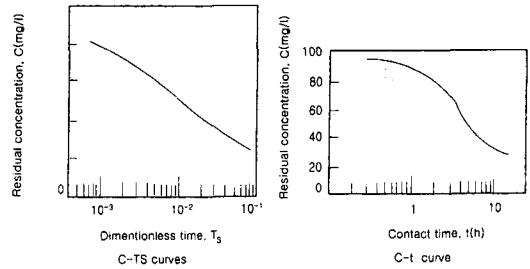


Fig. 5. Evaluation of surface diffusivity by comparison between numerical analysis and experimental result

Table 2. Parameters of adsorbates obtained from the studies

Diffusivity	$D_p \times 10^6$	$D_s \times 10^7$	D_p/D_s
Value	6.70 cm ² /s	2.0 cm ² /s	3350

T_1/t_1 값들의 평균치를 이용하여 (9), (10)식에 의해 Tharonil의 입자내 확산계수를 산출하여 Table 2에 종합하였다.

Table 2를 보면 세공확산계수, D_p 가 표면확산계수, D_s 보다 약 3350배 정도 큰 것을 알 수 있는데 이것은 표면확산저항이 세공확산저항보다 훨씬 크다는 것을 의미한다. 따라서 입자내 확산의 율속단계는 표면확산인 것을 알 수 있다.^(10,11)

또 산출된 세공확산계수 및 표면확산계수를 이용하여 수치해석으로 구한 C-t곡선과 800rpm에서의 실험값에 대한 적합성을 각각 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 이들 곡선들은 실험값과 비교적 잘 일치하지만 표면확산계수를 이용한 농도감소의 예측결과가 오차율=[(계산값-실험값)/실험값] <25%로 세공확산계수를 이용하였을 때의 오차율<35%

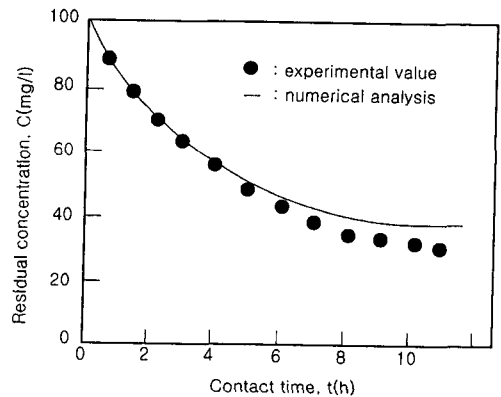


Fig. 6. Curve fitting of experimental result and unmerical analysis with D_p

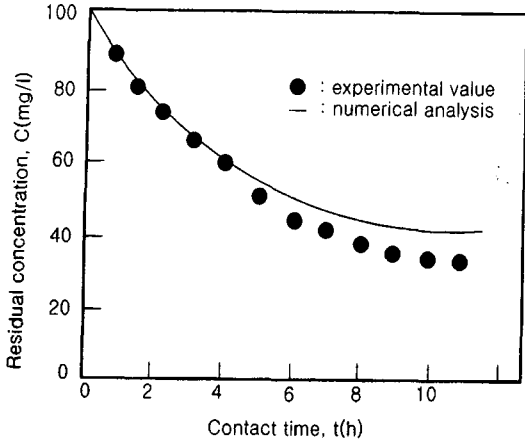


Fig. 7. Curve fitting of experimental result and numerical analysis with D_s

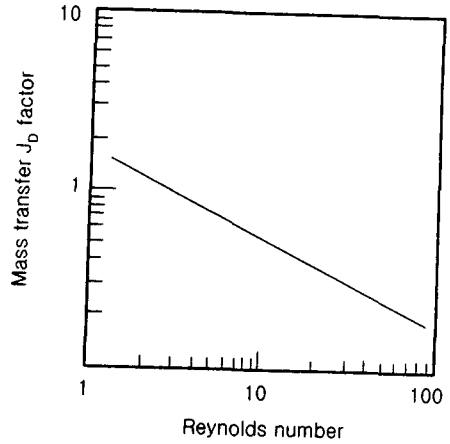


Fig. 8. Correlation of mass transfer J_D factor and Reynolds number ($\epsilon_b=0.552$)

보다 다소 잘 맞는 것을 알 수 있는데 이것은 표면 확산계수가 입자내확산의 윗속인자인 것과 관련이 있는 것으로 보인다.¹²⁾

4.4. 고정층 흡착

고정층 흡착의 격변시간 및 격변곡선의 계산에 필요한 경막물질이동계수, k_f 를 구하기 위하여 다음과 같은 Carberry 등¹³⁾의 상관식을 이용하는 경우가 많다.

$$J_d = 1.15(1 - \epsilon_b)^{-0.5} Re^{-0.5} \quad (13)$$

(range : $Re/\epsilon_b \leq 100$)

이 상관식을 그림으로 나타낸 Fig. 8의 물질이동인자, $J_d [(k_f/u)(\nu/D_m)^{2/3}]$ 대 레이놀즈수, $Re [u \rho / \nu]$ 의 관계로부터 물질이동인자, J_d 값을 결정하고 다음과 같은 Wilke-Chang식¹⁴⁾에 의해 계산한 분자 확산계수, D_m 을 이용하여 물질이동인자 값으로부터 경막물질이동계수, k_f 값을 구하였으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

$$D_m = 7.4 \times 10^{-8} (2.6 M_w)^{1/2} T / \mu V_m^{0.6} \quad [cm^2/s] \quad (14)$$

Table 3. Molecular diffusivity and film mass transfer coefficient of tharonil

Parameter	$D_m \times 10^8$	$k_f \times 10^3$
Value	1.61 cm^2/s	2.27 cm^2/s

산출된 경막물질이동계수를 이용하여 유출농도가 초기농도의 10%에 도달하는 시간, 즉 격변시간을 (11)식으로 계산하여 Table 5에, (12)식에 의해 구한 격변곡선은 Fig. 9에 나타냈다. Table 5를 보면 격변시간은 계산값, $t_{bp} = 46$ h로 실험값, $t_b = 42$ h과 오차율 $[(\text{계산값} - \text{실험값}) / \text{실험값}] + 9.5\%$ 로 비교적 잘 맞으며 격변곡선도 초기농도에 대한 유출농도의 비가 0.5를 넘으면 차이가 조금 발생하여 유출농도가 초기농도의 90%에 도달하는 고갈시간(exhaustion time)의 오차율은 25%이지만 일반적으로 $\pm 10\%$ 의 오차가 있는 점¹⁵⁾을 고려할 때 실측격변곡선과 비교적 잘 일치함을 알 수 있었다. 따라서 CP-LDF법을 이용한 고정층흡착탑의 격변시간 및 격변곡선의 계산이 실제로 고정층흡착탑의 운전에 필요한 흡착탑의 용량과 운전시간 및 재생시간 등을 예측하는데 활용될 수 있을 것으로 생각된다. 또 격변시간을 실험값과 일치하는 것으로 가정하였을 때의 격변곡선은 실험값과 거의 일치하는 것으로 나타나 격

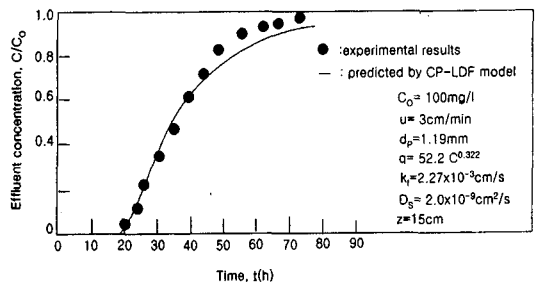


Fig. 9. Comparison of experimental and predicted breakthrough curve on tharonil adsorption

Table 5. Comparisons of predicted and experimental break times

Parameter	t_p	t_{bp}	Error
Value	42 h	46 h	+9.5 %

변시간을 보다 정확하게 예측하는 것이 필요하다고 판단되어 차후 검토하기로 하였다.

5. 결론

1) 활성탄에 의한 Tharonil의 흡착실험에 대한 흡평형관계를 알아본 결과 Freundlich 식의 상관계수가 Langmuir 식의 상관계수보다 크기 때문에 Freundlich의 흡착등온식이 더 적합하였다. 또 Freundlich 상수값은 $k=58$, $1/n = 0.322$ 로 활성탄에 의한 Tharonil의 흡착처리가 효과적임을 확인하였다.

2) 회분식실험에 의한 흡착질의 농도경시변화곡선과 흡착등온선으로부터 입자내 확산계수를 구한 결과 표면확산계수, $D_s = 2.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 이고 세공확산계수, $D_p = 6.70 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 였다. 따라서 입자내확산의 율속단계는 확산저항이 더 큰 표면확산임을 알 수 있었다.

3) CP-LDF법에 의해 예측한 격변시간은 실험값과 오차율 +9.5%로 아주 잘 맞았으며 격변곡선은 실험으로 얻은 격변곡선과 비교적 잘 일치하였다.

사용기호

- a_v ; Specific particle area per particle volume, cm^2/cm^3
- C ; Fluid phase concentration, mg/l
- C_B ; Fluid concentration at break point, mg/l
- C_E ; Fluid concentration at exhaustion point, mg/l
- C_i ; Fluid concentration at particle surface, mg/l
- C_0 ; Initial concentration of fluid, mg/l
- C^* ; Concentration in equilibrium with q , mg/l
- D_m ; Molecular diffusivity, cm^2/s
- f ; Fractional residual capacity of the adsorption zone
- J_d ; Mass transfer factor
- $(K_f)m$; Averaged overall mass transfer coefficient, cm/s

- k_f ; Fluid film mass transfer coefficient, cm/s
- M ; Activated carbon dosage, g/l
- M_w ; Molecular weight, g
- q ; Amount adsorbed, mg/g
- R ; Dimensionless radius, r/r_p
- r ; Radial position within particle, cm
- r_p ; Particle radius, cm
- t_B ; Break time, h
- t_{bp} ; predicted break time by CP-LDF model, h
- T ; Temperature, K
- T_p, T_s ; Dimensionless time
- u ; Superficial velocity, cm/min
- v_a ; Transfer rate of the adsorption zone, cm/s
- z ; Bed height, cm
- ϵ_b ; Void fraction of fixed bed
- ν ; Kinetic viscosity, cm^2/s
- ρ_b ; Bulk density of fixed bed, g/cm^3
- ρ_s ; Bulk density of particle, g/cm^3

감사의 글 : 본 연구는 1998년도 마산대학교 교내연구비 지원에 의하여 연구되었기에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) Windholz, M. et al., The Merck Index, p. 2143, Merck, 1983.
- 2) 文星明, 化學藥品大辭典, p. 2321, 學園出版社, 1987.
- 3) Slejko, F.L., Adsorption Technology, p. 183, Marcel Dekker, 1985.
- 4) 이종집, 유용호, 입상활성탄에 의한 BEAM의 흡착특성(I), 대한환경공학회지, 19(12), pp. 1559 ~ 1570, 1997.
- 5) 湯淺晶, 丹保憲仁, 活性炭吸着プロセスの動力學(II), 水道協會雜誌, 520, pp. 14 ~ 32, 1978.
- 6) Crank, J., The Mathematics of Diffusion, Clarendon Press, p. 922, 1966.
- 7) Kreyszig, E., Advanced engineering mathematics, John Willey & Sons, 4th ed. p. 810, 1979.
- 8) Hashimoto, K., Miura, K. and Nakata, L.S., Intraparticle diffusivities in liquid-phase adsorption with nonlinear isotherms, J. Chem.Eng.Jap., 8, pp. 367 ~ 373, 1975.
- 9) 北川浩, 赤平炭を原料とする球形活性炭とヤシ殻活性炭の水溶液吸着特性の比較, 日本化學會誌, 96(9), pp. 1631 ~ 1634, 1975.
- 10) 김주봉, 김동윤, o-Cresol의 활성탄 흡착에 있어

- 서 표면확산계수와 세공확산계수, 대한환경공학회지, 6(2), pp. 13~20, 1984.
- 11) 橋本健治, 活性炭による液相吸着の速度過程と装置設計に關する最近の研究, 化學工學, 40(8), pp. 402~407, 1976.
- 12) Hashimoto, K. and Miura, K., A simplified method to design fixed bed adsorbers for the Freundlich isotherm, J. Chem. Eng. Japan, 9, pp. 388~392, 1976.
- 13) Caberry, J. J., J. AIChE., 6, p. 460, 1960.
- 14) Wilke, R. and Chang, P., J. AIChE., 1, 264, 1955
- 15) Peel, R. G. et al., A branched pore kinetic model for activated carbon adsorption, J. AIChE, 27(1), pp. 26~32, 1981.