

활성탄 흡착칼럼의 농도변화곡선 추정

양호연 · 박종묵 · 송명재 · 오창용* · 한능원*

한국전력공사 원자력환경기술원
*전남대학교 공과대학 화학공학과

(1999년 7월 13일 접수, 1999년 10월 29일 채택)

An Estimation of Breakthrough Curve of Activated Carbon Adsorption Column

Ho-Yeon Yang · Chong-Mook Park · Myung-Jae Song ·
Chang-Yong Oh* · Neung-Won Han*

*Nuclear Environment Technology Institute, Korea Electric Power Corporation
Department of Chemical Engineering, Chonnam National University

ABSTRACT

Adsorption equilibrium experiments for the phenol on granular activated carbon (16~25 mesh) and powder activated carbon(325 mesh) were carried out at $25\pm 1^\circ\text{C}$ and the results were expressed with Freundlich isotherm. Adsorption rate experiments were executed in batch adsorption system under the condition that can be neglecting mass transfer resistance at the external surface of the particle. The results were analysed with the Miller's method to evaluate the linear driving force(LDF) adsorption rate constant.

Fixed bed adsorption experiments were performed by adopting different flow rates in the activated carbon-phenol system at $25\pm 1^\circ\text{C}$. The theoretical breakthrough curves were estimated with the simple constant pattern solution.

The adsorption rate constant of LDF model was not a fixed value but variable with adsorption amount. The experimental results were better agreed with the estimation of breakthrough curve using the variable adsorption rate constant than the results estimated using the average fixed adsorption rate constant.

Key Words : Fixed Bed Adsorption, Granular Activated Carbon, Mass Transfer Resistance, Linear Driving Force Model

요 약 문

입상 및 분말 활성탄에 대한 폐놀의 흡착평형실험을 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 행하였으며 그 결과를 Freundlich isotherm으로 나타내었다. 흡착속도 실험은 회분식 흡착법으로 입자외부 물질이동 저항이 무시되는 조건하에서 행하였으며, 실험결과는 LDF 흡착속도상수를 구하기 위하여 Miller의 방법으로 해석하였다.

고정층 흡착칼럼에서 폐놀-활성탄계의 흡착실험을 행하였다. 흡착칼럼실험은 온도를 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지하면서, 흡착대의 길이는 추산한 흡착대 길이보다 크게 하여 정형농도분포가 이루어지도록 하였다. 그리고 각기 다른 두 가지 공탑유속의 경우에 대해 실험하였다.

LDF 모델식의 흡착속도계수는 흡착율에 따라 변화되며, 이 가변성 흡착속도계수를 사용하여 정형 농도변화곡선을 추정한 결과 일정 평균치를 사용한 경우보다 실험결과와 더 일치하였다.

주제어 : 고정층 흡착, 입상활성탄, 물질이동저항, LDF 모델

1. 서 론

활성탄은 대기 및 수질오염 문제를 해결하는데 매우 중요한 수단으로 사용되어 왔을 뿐 아니라 식품 공업을 비롯하여 의약품, 화학공업 등의 광범위한 산업영역까지 널리 이용되고 있다¹⁾.

미량의 오염물질을 제거하기 위한 수처리 기술중의 한가지 방법은 입상활성탄(granular activated carbon, GAC) 혹은 분말 활성탄(powder activated carbon, PAC)을 이용하는 흡착공정으로서, 생물학적 처리가 불가능한 살충제, 폐놀, 합성세제, 유기염료 등과 같은 폐수의 처리시 필수적인 공정이다. 최근에 흡착량과 흡착장치의 설계 및 성능의 예측 등에 관한 다수의 연구가 진행중에 있다.

이러한 연구자들의 궁극적인 목적은 흡착장치의 성능예측과 설계에 관한 것이었으며, 이들 연구자들의 주된 관심은 흡착제의 흡착능력의 측정과 해석²⁻⁶⁾, 흡착제와 유체간 및 흡착제 내부에서 물질전달^{7,8)}, 그리고 흡착 칼럼에서 흡착물질의 동적 거동에 관한 것이다^{3,9,10)}. 교반조나 고정층 흡착탑의 실험을 수행함으로써 흡착제와 흡착질간의 등온평형 흡착 관계, 흡착속도, 고체입자 내부확산계수, 농도 변화곡선, 파과시간 및 파과점 등의 자료를 구하여 중간 시험공장이나 실제 공장설계시 기본자료로 사용할 수 있다^{11,12)}.

한편, Hasimoto-Miura는 정형농도분포와 Linear Driving Force(LDF)에 대한 근사 및 평균총괄물질

이동계수를 도입하여 수치해석을 사용하지 않고 파과시간 및 농도변화곡선을 구하는 방법을 제안하였다¹³⁾. 고정층 흡착칼럼 내의 농도분포 또는 농도변화곡선을 간단하게 추정하는 실용적인 방법은 정형 농도분포에 대하여 LDF 모델의 속도식을 적용시키는 법이다. 이때 LDF 속도식의 속도계수가 항상 일정하다는 전제하에 해석해오고 있는데 흡착계수가 흡착과정중 변하는 경우 흡착대내의 각 부분에서 흡착속도가 달라지고 이로 인하여 일정 흡착속도계를 사용한 농도변화곡선의 해석결과는 실제와 많은 차이를 나타낼 것이다.

본 연구에서는 흡착제로서 F-400을 사용한 폐놀-활성탄계의 흡착에 대하여 LDF식에 의한 흡착속도계수를 측정하여 각 부분의 흡착량과 흡착율의 함수관계로 나타내었다. 그리고 Wilson & Geankoplis, Ranz & Marshall 식들을 이용해서 구한 유체측 물질이동계수와 변하는 흡착속도계수 k 를 사용하여 정형농도분포시의 농도변화곡선을 추정하여 실험결과와 비교하였으며, 일정흡착속도계수를 사용해 추정한 농도변화곡선도 실험치와 비교 검토하였다.

2. 이 론

2.1. 흡착평형

농도 C_0 인 원액 V 를 농도 C 로 하는데 m 의 활성탄

이 소요된다면 단일단의 물질수지식은

$$mq = V(C_o - C) \quad (1)$$

로서 흡착량 q 는

$$q = \frac{V}{m} (C_o - C) \quad (2)$$

이다. 만약 흡착제와 흡착질의 접촉시간이 충분히 길다면 흡착량 q 는 isotherm상 C 에 대한 평형흡착량이 된다.

일반적으로 활성탄과 같이 표면이 불균일한 액상 흡착평형에는 Freundlich isotherm이 적절한 것으로 알려져 있다.

$$q = F C^{1/n} \quad (3)$$

LDF model의 고체내부 흡착속도식¹⁴⁾은

$$\frac{dq}{dt} = k(q_i - q) \quad (4)$$

이다. 여기서 k 는 LDF model rate constant로서 단위는 (1/hr)이며, q 는 입자내 평균 흡착량이고, q_i 는 입자표면의 흡착량이다.

Miller¹⁵⁾는 dq/dt 대 $(q_i - q)$ 를 plot하여 구한 직선에서 기울기 k 를 얻을 수 있다 하였으며, 이 기울기 k 는 일정하다. 반면에 직선을 구할 수 없다면 k 는 시간 t 에 따라 변한다. 이 식의 해를 구하는데 필요한 인자는 t 에 다른 C , q , dq/dt 및 q_i 이다.

그런데 교반조 흡착에 있어서 교반이 잘 되어 입자외부 물질이동저항이 무시된 경우는, $C_i = C$ 이므로 Freundlich isotherm에 의하여

$$q_i = F C^{1/n} \quad (5)$$

로 표현할 수 있다. 입자내부 유효확산계수와와의 관계는 Glueckauf¹⁶⁾에 의하여

$$k = \frac{15 D_i}{R^2} \quad (6)$$

이다.

2.2. 충전층에서의 물질이동계수

고정층흡착에서 액상물질이동 속도식은

$$\rho_b \frac{dq}{dt} = k_f a (C - C_i) \quad (7)$$

이다. 여기서 ρ_b 는 충전밀도(g/cm^3)이고, k_f 는 액상물질이동계수(cm/hr)이다. a 는 단위부피당 접촉면적으로 흡착제의 입자를 구형으로 간주한다면

$$a = \frac{6}{D_p} (1 - \epsilon) \quad (8)$$

이다. 여기서 ϵ 는 공극율이다.

k_f 의 추정식으로 Ranz & Marshall의¹⁷⁾

$$Sh = \frac{2 k_f R_p}{D_m} = 2.0 + 0.6 Sc^{1/3} Re^{1/2} \quad (9)$$

식과 Wilson & Geankoplis의¹⁸⁾

$$Sh = \frac{1.09}{\epsilon} Sc^{0.33} Re^{0.33} \quad (10)$$

$$0.0016 < Re < 55$$

$$Sh = \frac{0.25}{\epsilon} Sc^{0.69} Re^{0.33} \quad (11)$$

$$55 < Re < 1500$$

식들이 있다.

고체내부 흡착속도는 입자표면상의 농도 C_i 에 평형인 흡착량 q_i 와 입자내의 평균흡착량 q 의 차이를 driving force로 하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\rho_b \frac{dq}{dt} = k_s a (q_i - q) \quad (12)$$

이것은 다시 (13)식으로 나타낼 수 있는데

$$\rho_b \frac{dq}{dt} = k_s a (C_i - C^*) \left(\frac{dq}{dC} \right)_e \quad (13)$$

이다. 여기서 $\left(\frac{dq}{dC} \right)_e$ 는 평형선에서의 기울기

$(q_i - q)/(C_i - C^*)$ 이며 k_s 는 입자내의 물질이 동계수로서 입자내 확산계수와 관련이 있다.

유체경막을 통한 물질이동속도는 유체경막 및 입자내 물질이동에 대한 총괄흡착속도가 같으므로 (7)식과 (12)식을 결합하면

$$k_f a(C - C_i) = k_s a(q_i - q) \quad (14)$$

이 된다. 그런데 입자표면에서의 농도 C_i 와 흡착량 q_i 를 알아내는 것은 어렵기 때문에 흡착량 q 와 평형인 용액의 농도 C^* 를 도입하여 $(C - C^*)$ 를 driving force로 한 흡착속도식은 다음과 같다.

$$\rho_b \frac{dq}{dt} = K_f a(C - C^*) \quad (15)$$

여기서 K_f 는 총괄물질이동계수이다.

흡착에 있어서 유체측 물질이동저항과 고체측 확산저항이 모두 관여하는 경우 $K_f a$ 는 다음과 같이 정의된다⁶⁾.

$$\frac{1}{K_f a} = \frac{1}{k_f a} + \frac{1}{k_s a \left(\frac{dq}{dC}\right)_e} \quad (16)$$

이 식은 다시 (4)식에 의하여

$$\frac{1}{K_f a} = \frac{1}{k_f a} + \frac{1}{k \rho_b \left(\frac{dq}{dC}\right)_e} \quad (17)$$

이 된다. $\left(\frac{dq}{dC}\right)_e$ 는 isotherm의 형태에 따라 달라지며 linear isotherm인 경우는 q_o/C_o 인데 Freundlich isotherm이 적용되는 경우

$$\left(\frac{dq}{dC}\right)_e = \frac{F}{n} C^{\frac{1-n}{n}} \quad (18)$$

이 된다.

2.3. 흡착칼럼 농도변화곡선

고정층 흡착에 대한 물질수지식은 다음과 같다.

$$u \frac{\partial C}{\partial z} + \epsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial q}{\partial t} = \epsilon D_b \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (19)$$

고정층에서의 흐름이 plug flow이고 축방향의 분산이 무시되면 $D_b = 0$ 이 되고, $\epsilon \ll \rho_b \frac{\partial q}{\partial C}$ 의 관계를 (19)식에 적용하면

$$u \frac{\partial C}{\partial z} + \rho_b \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (20)$$

이 된다.

농도변화곡선은 고정층의 길이가 어느 정도 이상으로 길어지면 그 길이에 관계없이 일정한 모양을 가지는데 이것을 정형농도분포라고 한다.

흡착대의 이동속도 u_a 는 다음과 같이 표현되며,

$$u_a = \frac{u_o}{\epsilon + \rho_b (\partial q / \partial C)} \quad (21)$$

정형농도분포의 가정이 성립하기 위해서는 $(\partial q / \partial C)$ 의 값이 농도 C 의 지배를 받지 않아야 하므로 $(\partial q / \partial C) = \text{constant}$ 가 된다. 또한 정형농도분포의 조작선은

$$\frac{\partial q}{\partial C} = \frac{q_o}{C_o} = \gamma \quad (22)$$

이고 $\epsilon \ll \rho_b \frac{\partial q}{\partial C}$ 의 관계를 (21)식에 적용하면 흡착대의 이동속도는

$$u_a = \frac{u_o}{\rho_b (q_o / C_o)} \quad (23)$$

이 된다. (15)식으로부터 $C/C_o = X$ 라 하면

$$dt = \frac{\rho_b \gamma}{K_f a} \frac{dX}{X - X^*} \quad (24)$$

이고, 위 식을 적분하면

$$t_2 - t_1 = \rho_b \gamma \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{K_f a (X - X^*)} \quad (25)$$

를 얻는다. 여기서 각각의 $X_1 \sim X_2$ 범위 사이에서 평균값 $\overline{K_f a}$ 을 취하면

$$\Delta t = t_2 - t_1 = \frac{\rho_b \gamma}{K_f a} \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{(X - X^*)} \quad (26)$$

을 얻는다. 한편, 정형분포곡선이 형성되었을 때의 흡착대의 길이 Z_a 는

$$Z_a = u_a (t_2 - t_1) = \frac{u_a}{K_f a} \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{(X - X^*)} \quad (27)$$

이며, Freundlich isotherm을 적용하면

$$\int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{X - X^*} = \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{X - X^n} \quad (28)$$

으로서 이 적분식의 해는^{13,14)}

$$\int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{X - X^n} = \ln \frac{X_2}{X_1} - \frac{1}{n-1} \ln \frac{1 - X_2^{n-1}}{1 - X_1^{n-1}} \quad (29)$$

이다. 그리고 constant pattern이 형성되기 위한 최소 칼럼길이 Z_{min} 과 Z_a 의 관계는 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Minimum column length needed to establish constant pattern profile, Z_{min} , in terms of length of mass transfer zone, Z_a

1/n in Freundlich equation	Z_{min}/Z_a
0.3 >	1 >
> 0.5	> 1
0.7	≈ 2

Table 2. Physical properties of activated carbon

Material	Particle diameter (cm)	Packing density (g/cm ³)	Specific volume (cm ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Source
Filtrisorb F-400 (12~40mesh)	1.015	0.47	1050~1200	0.94	Calgon Co.

3. 실험

3.1. 시료

본 실험에서 사용한 흡착제는 Calgon사의 F-400 (12~40mesh) 활성탄으로 물성치는 Table 2와 같다. 입도를 16~25mesh(평균입경 : 0.0949cm)로 체분리하여 선별된 활성탄은 물이 검어지지 않을 때까지 수 차례 이온교환수로 씻은 후, 5 l 비커에 담아 hot plate에서 3시간 정도 끓인 후, 증류수로 수 차례 세척하고 증류수에 담아 보관하여 사용하였다.

Phenol은 Junsei Chemical Co.의 함량이 99%인 특급시약을 사용하여 표준농도 1000 ppm 페놀 수용액을 제조하여 소요농도 100 ppm으로 희석하여 사용하였다. 농도측정은 Shimadzu UV-160 model을 사용하여 270 nm에서 분석하였다.

3.2. 흡착평형 및 속도실험

흡착평형실험은 마개가 있는 300 ml 삼각플라스크에 초기농도(100 ppm)가 일정한 시료원액 200 ml에 일정량의 활성탄 0.051, 0.065, 0.080, 0.100, 0.120, 0.161, 0.201, 0.250 g을 넣은 다음 항온 진탕기를 사용하여 25±1℃에서 수행하였다.

활성탄은 16~25 mesh 입상시료와 325 mesh 분말시료를 사용하였으며 평형 도달시간은 약 60~62시간이었다. Blank test의 처음 농도는 약 96 ppm으로 평형 도달 후 농도의 변화는 없었다. 그리고 측정농도 범위는 1~200 ppm인데 Freundlich isotherm 계산시 3 ppm이하는 제외하였다.

흡착속도 실험은 회분식 흡착법에 의하여 행하였다. 삼각플라스크에 시료원액(페놀 100 ppm) 500 ml를 넣은 후 교반중 활성탄 입자의 분쇄를 방지하기 위하여 활성탄을 400 mesh 철망에 넣고 이 철망

을 고무마개에 달아 플라스크 중간에 위치하도록 하였다. 그리고 DMS digital water/oil bath Model DW-502 HS인 자석교반기를 사용, 교반기 수치로 14×100 rpm으로 교반하여 입자외부 물질이동 저항이 무시되는 조건을 유지하였다. 온도는 25±1℃로 유지하였으며 흡착도중 소정시간 간격으로 소량(약 10 ml)의 흡착용액을 취출하여 UV 흡광분석을 하였다.

농도측정은 약 30시간 전후까지 하였다. 취출시간은 흡착초기는 자주 그리고 흡착후기는 긴 간격으로 하였으며, 식(2)에 의하여 흡착량을 계산하였다. 그리고 활성탄 사용을 0.5 g/l와 1.0 g/l의 두 가지 경우에 대하여 실험하였다.

3.3. 흡착칼럼 실험

실험장치는 Fig. 1과 같고, 칼럼은 내경 20 mm, 길이가 30 cm인 아크릴 관을 사용하였다. 활성탄의 충전길이는 추산한 흡착대길이(약 10 cm)의 약 2.5 배로서 정형농도분포가 이루어지도록 제조하였다.

활성탄을 채우기 전에 칼럼 아랫부분에 철망을 대고 유리구슬을 약 1~2cm 정도 넣었으며, 활성탄을 칼럼에 충전할 때 channeling 현상을 방지하기 위해 칼럼내부를 증류수를 어느 정도 채우고 활성탄을 충전하였으며 또한 용액이 칼럼을 통과시 충전물인 활성탄의 부피가 팽창하여 외부로 유출되는 것을 방지하기 위해 활성탄과 칼럼출구 사이에 약 3cm 정

도의 간격을 두었다. 그리고 칼럼을 이중관으로 제조하여 순환항온조를 이용해서 온도가 25±1℃로 유지되도록 하였으며, 유속은 Ismatec의 MV-Z type 인 gear pump를 사용하여 시료탱크의 액위를 맞추면서 일정하게 하였다.

흡착칼럼을 나온 용액농도의 용이한 측정을 위해 UV에 flow cell를 사용하였으며, 이 flow cell를 오랜 시간 사용시 cell 내부에 남아있는 잔류용액으로 인해 측정농도가 높게 나오는 것을 방지하기 위해 3-way valve를 이용하여 농도측정 전에 cell 내부를 증류수로 세척하였다. 그리고 칼럼실험은 약 3일간(72시간) 실시하여 흡착평형에 도달되도록 하였다.

유량은 활성탄 충전길이가 24.5cm일 때 17.64 cm³/min이고 24 cm는 21.6 cm³/min으로 하였으며, 이것을 공담유속으로 계산시 각각 0.0965 cm/sec(Z=24.5 cm)와 0.118 cm/sec(Z=24 cm)로서 두 가지 경우에 대하여 실시하였다.

활성탄 충전층의 공간율은 다음과 같이 측정하였다. 100 ml 실린더에 증류수로 충전된 활성탄 100 ml를 넣어 전체무게를 측정하고 이 무게에서 실린더의 무게를 빼었다. 그리고 이 무게에서 활성탄을 젖은 상태로 건조시켜 잔 무게를 빼서 백분율로 환산하여 활성탄 충전층의 공간율 0.51을 구했다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 흡착평형

Adamson은 활성탄 입자와 같이 표면이 균질하지 못한 흡착제 입자를 이용한 단일성분의 수용액 흡착 시에는 흡착율이 표면 덮힘율에 따라 지수적으로 감소하는 Freundlich 등온식이 잘 맞음을 보고하였다. 이와 같이 활성탄에 대한 유기물질의 액상 흡착량을 예측하는데 가장 보편적으로 널리 이용되는 평형관계는 Freundlich 흡착등온식이다.

Fig. 2는 Freundlich isotherm인 log C대 log q를 plot한 것으로 이 그림으로부터 구한 Freundlich 상수값을 농도인 ppm으로 나타낼 경우 16~25 mesh 활성탄은 F=49.09, n=4.46이고, 325mesh

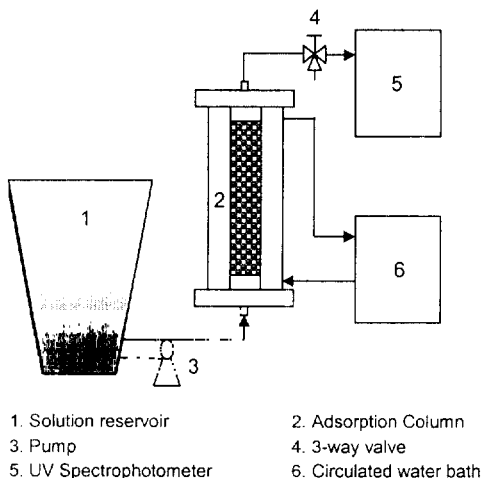


Fig. 1. Experimental fixed bed system.

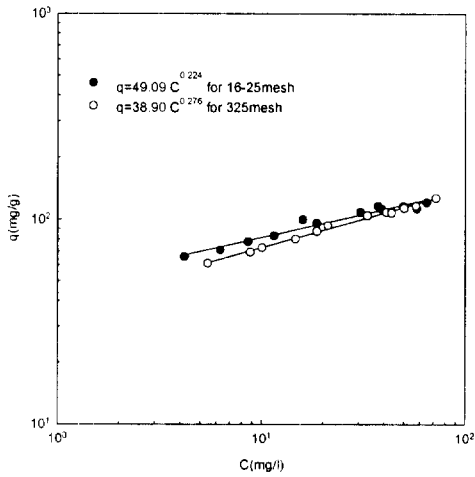


Fig. 2. Freundlich isotherm in activated carbon-phenol system at 25°C.

활성탄은 $F=38.90$, $n=3.62$ 이었다. 측정된 isotherm의 값들을 비교해 볼 때 입상활성탄(16~25 mesh)이 분말활성탄(325 mesh)보다 흡착량이 더 많이 나왔다.

본 실험에서 사용된 상수값은 입상활성탄의 수치인 $F=49.09$, $n=4.46$ 이다.

4.2. 흡착속도

4.2.1. 흡착속도곡선

회분식 흡착속도실험에서 시간에 따른 용액농도의 변화곡선을 흡착제 양별로 Fig. 3에 나타내었다. 초기농도는 0.5g/l일 때 96.1ppm이고 1.0 g/l일 때 96.6ppm이었다. Fig. 3은 1.0g/l의 흡착속도곡선이 0.5g/l의 흡착속도곡선보다 잔류농도가 더 적다는 것 즉, 흡착량이 많다는 것을 보여준다. 그러므로 흡착속도곡선은 흡착제의 사용량에 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 흡착제 양별로 시간에 따른 흡착율 α (q/q_∞)를 나타낸 흡착속도곡선인데 흡착율은 1.0 g/l나 0.5g/l가 모두 비슷하였다.

4.2.2. LDF model equation에 의한 흡착속도계수

LDF model rate equation에 의한 흡착속도계수 산출법으로 Miller가 발표한 해석법을 사용하면 흡

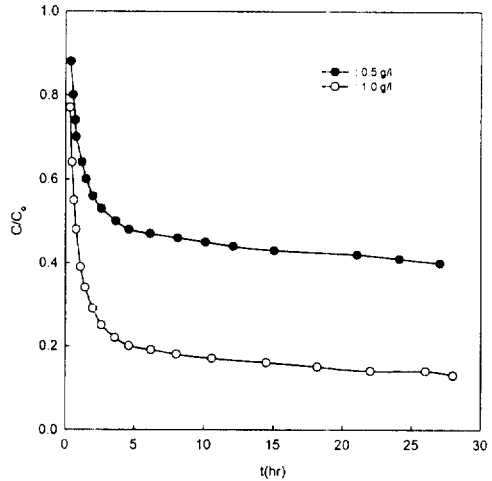


Fig. 3. Result of batch adsorption rate experiment at 25°C.

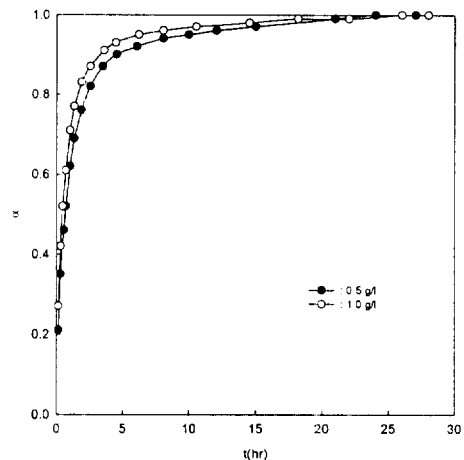


Fig. 4. t vs. α plot at 25°C.

착실험 data인 속도곡선으로부터 dq/dt 값을 구한 후 $(q_i - q)$ 와 plot하여 직선의 기울기로부터 LDF model rate constant, k 를 얻는다.

Fig. 5는 각각 사용율 0.5 및 1.0 g/l 경우에 시간에 따른 LDF 즉, $(q_i - q)$ 를 얻기 위한 그림들이다. 여기에서 흡착속도실험에서 q_i 는 입자의부 물질이 동저항이 무시되므로 식 (5)의 isotherm에 의해서 구한 것이며, q 는 식 (2)에서 구한 값이다.

Fig. 6은 Miller's method를 이용하여 dq/dt 대 $(q_i - q)$ 를 plot한 그림으로서 이 그래프상으로는 전체 data에 대한 직선을 구한다는 것은 무리가 있

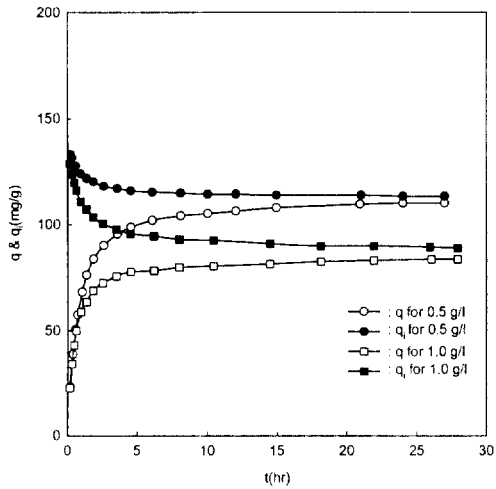


Fig. 5. Linear driving force from the adsorption rate experiment at 25°C.

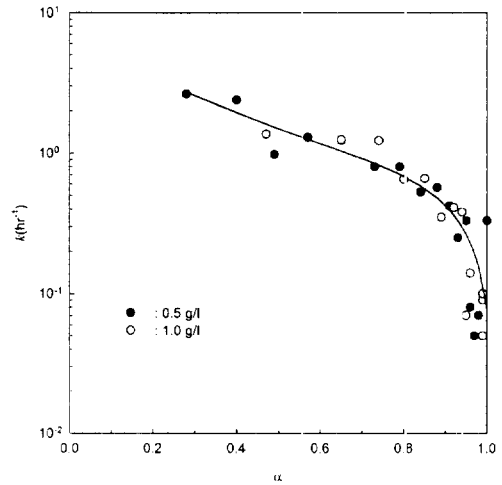


Fig. 7. Variation of adsorption rate constant by α .

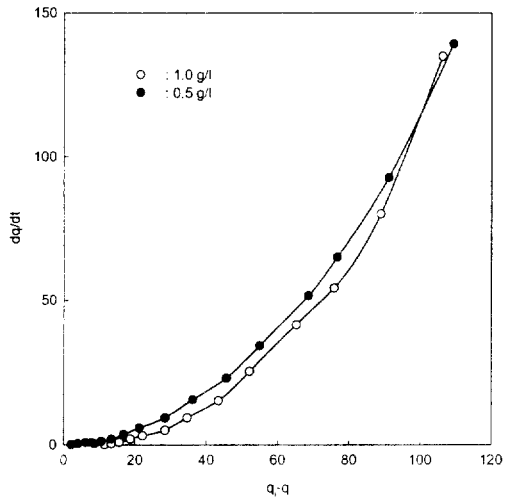


Fig. 6. Determination of LDF adsorption rate constant (Miller's method).

고 곡선으로 나타난다는 것을 알 수 있는데, 이것은 흡착속도계수 k 가 흡착 과정에서 변한다는 것을 의미한다. k 값을 흡착율 α 로 상관관계를 나타내면 Fig. 7과 같다. 또한 이 그래프에서 α 값이 약 0.95~1.0인 구간에서는 k 값이 급격히 감소함을 알 수 있다.

각각의 α 와 q 값에 대한 k 값은 Table 3에 나타내었다. 여기서 각각의 q 값에 대한 k 값은 q 값의 범위가 넓은 0.5 g/l 흡착속도곡선에서 구하였다.

Table 3. Variable rate constant

α	q (mg/g)		k (hr ⁻¹)
	0.5 g/l	1.0 g/l	
0.1	11.046	8.307	3.20
0.2	22.092	16.613	2.80
0.3	33.138	24.920	2.30
0.4	44.184	33.226	1.98
0.5	55.230	41.533	1.60
0.6	66.276	49.839	1.25
0.7	77.322	58.146	0.95
0.8	88.368	66.452	0.70
0.9	99.414	74.759	0.39
0.95	104.937	78.912	0.19

4.2.3. 액상물질이동계수 및 총괄물질이동계수

액상물질이동계수 값을 구하기 위해 먼저 페놀-물계에 대한 분자확산계수 (D_m)를 Wilke-Chang식으로 계산한 값은 $0.84 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$ 이며, Schmidt number(Sc)가 1191, Reynolds number(Re)가 공탑유속이 0.095cm/sec일 때 0.913이고 0.118 cm/sec일 때 1.117이다. 그리고 a 는 흡착제의 입자를 구형으로 간주하고 실험적으로 얻은 ϵ (0.51)을 식 (8)에 대입하여 구하였다. 이들 값으로 Wilson & Geankoplis 식과 Ranz & Marshall 식을 사용하여 입자의외부 물질이동계수 값을 계산한 각각의 k_a 는 Table 4에 나타내었다. 그리고 정형농도분포

Table 4. Liquid phase mass transfer coefficient ($k_f a$)

	u_0 [cm/sec]	Sh	$k_f a \times 10^2$ (sec ⁻¹)
Wilson & Geankoplis Eq.	0.0965	21.47	5.89
	0.118	22.95	6.29
Ranz & Marshall Eq.	0.0965	8.08	2.22
	0.118	8.72	2.39

시 dq/dc 는 q_0/C_0 으로 상수이다. 직경이 20 mm인 칼럼을 사용하여 구한 bulk density는 약 0.5 g/cm³이다. 이들 값과 흡착속도계수 k 값을 각각 식 (22)에 대입하여 평균총괄용량계수 $\overline{K_f a}$ 값을 구하였다.

4.3. 흡착칼럼의 농도변화곡선 추정

4.3.1. Breakthrough curve calculation with fixed rate constant

공탐유속이 다른 2가지 경우에 대해서 칼럼실험을 행하였다. 흡착속도계수의 평균값은 흡착율 α 값이 0.5일 때의 값으로 하였다. 그 결과 $\overline{K_f a}$ 값은 전

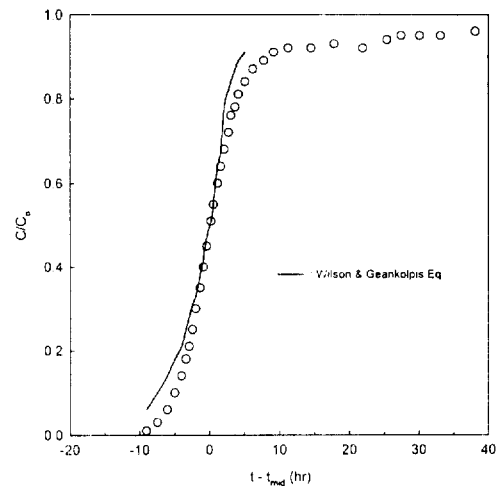


Fig. 8. Experimental & theoretical breakthrough curve with fixed rate constant ($u_0=0.0965$ cm/sec).

구간에서 같은 상수값을 갖는다. 두 가지 공탐유속 0.0965 및 0.118cm/sec의 $\overline{K_f a}$ 값은 각각 163.05 및 168.86 hr⁻¹이었다. 그리고 상수 $\overline{K_f a}$ 와 구간별 정적분 NTU를 식(26)에 대입하여 구간별 시간차 $\Delta t(t_2 - t_1)$ 를 구하고, 구간별 시간인 $t(\sum \Delta t)$ 를 X 가 0.5 이하일 때는 $(t_{mid} - \Delta t)$ 로, 0.5 이상일 때는

Table 5. Breakthrough curve calculation with fixed rate constant

$X_2 \sim X_1$	$\int dx/x-x^*$	Δt (hr)		$\sum \Delta t$ (hr)	
		$u_0=0.0965^{a)}$	$u_0=0.118^{b)}$	$u_0=0.0965^{a)}$	$u_0=0.118^{b)}$
0.6~0.5	0.209	0.91	0.83	41.91	34.08
0.7~0.6	0.199	0.87	0.79	42.78	34.87
0.8~0.7	0.213	0.93	0.84	43.71	35.71
0.85~0.8	0.125	0.55	0.50	44.26	36.21
0.9~0.85	0.156	0.68	0.62	44.94	36.83
0.95~0.9	0.236	1.30	0.94	45.97	37.77
0.5~0.4	0.238	1.04	0.94	39.96	32.31
0.4~0.3	0.296	1.29	1.17	38.67	31.14
0.3~0.2	0.409	1.79	1.62	36.88	29.52
0.2~0.1	0.694	3.03	2.75	33.85	26.77
0.1~0.05	0.693	3.03	2.75	30.82	24.02

Note) a) $u_0=0.0965$ cm/sec, $Z=24.5$ cm
 $dq/dc=1453$ cc/g, $k(\alpha=0.5)=0.99$ hr⁻¹
 (from 0.5g/L flow rate experimental data)
 At Wilson & Geankoplis Eq.
 $\overline{K_f a}=163.05$ hr⁻¹

b) $u_0=0.118$ cm/sec, $Z=24$ cm
 $dq/dc=1366$ cc/g, $k(\alpha=0.5)=0.99$ hr⁻¹
 (from 0.5g/L flow rate experimental data)
 At Wilson & Geankoplis Eq.
 $\overline{K_f a}=168.86$ hr⁻¹

($t_{mid} + \Delta t$) 로서 구하였다. 여기서 t_{mid} 는 X 가 0.5 일 때의 시간으로 공탐유속이 0.0965 및 0.118 cm/sec일 때 칼럼실험에 의해 각각 41 및 33.25hr 이었다. Fig. 8은 ($t-t_{mid}$)대 농도비를 실험값과 계산값으로 plot한 것으로 농도변화곡선 후기가 잘 맞지 않는다는 것을 알 수 있다. 즉, 일정흡착속도계수를 사용한 농도변화곡선의 해석결과와 실제 실험값과 많은 차이를 나타낸다.

각 구간별 NTU, Δt , $\Sigma \Delta t$ 는 Table 5에 나타났다.

4.3.2. Breakthrough curve calculation with variable rate constant

총괄용량계수 값은 4.2.3절에서 구할 수 있는데 여기서 $(dq/dc)_e$ 및 k 값은 농도변화곡선의 구간별 흡착량 q 에 따라 변화하므로 $(dq/dc)_e$ 는 (18)에 의해 구해지고 k 값은 Fig. 7에서 variable하게 구해진다.

흡착의 진행에 따른 이들 값의 감소로 인하여 칼럼에서의 각 구간별 평균총괄용량계수 값도 흡착율이 큰 부분 즉 농도변화곡선의 후기에서 작아진다. 이로 인하여 액상물질이동저항과 고상물질이동저항과의 비율도 농도변화곡선의 초기에는 액상저항이 배로 나타나며, 후기로 갈수록 고상저항이 지배적으로 된다는 것을 알 수 있다. 구간별 시간인 $t(\Sigma \Delta t)$ 도 variable한 평균총괄용량계수 값에 의해 4.3.1

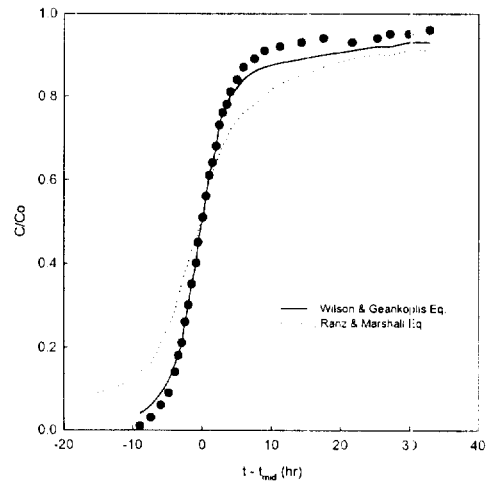


Fig. 9. Experimental & theoretical breakthrough curve with variable rate constant($u_0=0.0965$ cm/sec).

절에서와 같은 방법으로 구해진다. 그리고 Fig. 9는 실험값과 variable rate constant에 의해 계산된 이론값을 비교한 것으로 이 그래프에서 실험적으로 나타난 농도변화곡선 후기의 현상이 일정흡착속도계수를 이용한 농도변화곡선의 해석보다 더 잘 맞는다는 것을 볼 수 있다. 또한 Wilson & Geankoplis와 Ranz & Marshall 식으로 액상물질이동계수를 구해 비교해 보았는데 Wilson & Geankoplis 식이 실험값과의 오차가 더 적다는 것을 알 수 있다.

Table 6. Breakthrough curve calculation with variable rate constant ($u_0=0.0965$ cm/sec. ZT=24.5 cm, $t_{mid}=41$ hr)

$X_2 \sim X_1$	q [mg/g]	$(dq/dc)_e$ [ml/g]	k [hr ⁻¹]	$\int dx/x-x^*$	$\overline{K_f a}$ (hr ⁻¹)		Δt (hr)		$\Sigma \Delta t$ (hr)	
					Eq.(9)	Eq.(10)	Eq.(9)	Eq.(10)	Eq.(9)	Eq.(10)
0.1~0.05	10.35	2416100	3.46	0.693	86.13	226.59	5.39	2.05	15.06	26.30
0.2~0.1	20.70	218950	2.97	0.694	86.11	226.44	5.40	2.05	20.45	28.35
0.3~0.2	34.50	37310	2.37	0.409	85.96	225.42	3.18	1.21	25.85	30.40
0.4~0.3	48.30	11630	1.82	0.296	85.42	221.76	2.32	0.89	29.03	31.61
0.5~0.4	62.10	4870	1.34	0.238	83.87	211.61	1.90	0.75	31.35	32.50
0.6~0.5	75.90	2430	0.92	0.209	79.85	187.76	1.75	0.74	35.00	33.99
0.7~0.6	89.70	1360	0.56	0.199	69.98	140.99	1.91	0.95	36.91	34.94
0.8~0.7	103.50	830	0.26	0.213	47.47	72.10	3.01	1.98	39.92	36.92
0.85~0.8	113.85	600	0.09	0.125	20.24	23.69	4.13	3.53	44.05	40.45
0.9~0.85	120.75	490	0.04	0.156	8.64	9.21	12.09	11.34	56.14	51.79
0.95~0.9	127.65	400	0.02	0.236	3.75	3.85	42.12	41.03	98.26	92.82

Table 7. Breakthrough curve calculation with variable rate constant
($u_0=0.118$ cm/sec, $ZT=24$ cm, $t_{mid}=33.25$ hr)

$X_2 \sim X_1$	q [mg/g]	$(dq/dc)_e$ [ml/g]	k [hr ⁻¹]	$\int dx/x-x^*$	$\overline{K_f a}$ (hr ⁻¹)		Δt (hr)		$\Sigma \Delta t$ (hr)	
					Eq. (9)	Eq. (10)	Eq. (9)	Eq. (10)	Eq. (9)	Eq. (10)
0.1~0.05	10.17	2561520	3.47	0.693	79.79	212.12	6.19	2.33	20.13	33.10
0.2~0.1	20.34	232520	3.00	0.694	79.77	212.00	6.20	2.33	26.32	35.43
0.3~0.2	33.90	39900	2.39	0.409	79.65	211.18	3.65	1.38	32.52	37.76
0.4~0.3	47.46	12360	1.85	0.296	79.23	208.19	2.66	1.01	36.17	39.14
0.5~0.4	61.02	5180	1.38	0.238	78.01	200.02	2.17	0.85	38.83	40.15
0.6~0.5	74.58	2580	0.96	0.209	74.87	180.57	1.99	0.82	42.99	41.82
0.7~0.6	88.14	1450	0.60	0.199	67.21	141.65	2.11	1.00	45.10	42.82
0.8~0.7	101.7	880	0.30	0.213	49.35	80.35	3.08	1.89	48.18	44.71
0.85~0.8	111.87	630	0.11	0.125	23.82	29.27	3.74	3.04	51.92	47.75
0.9~0.85	118.65	520	0.05	0.156	10.99	12.02	10.11	9.24	62.03	56.99
0.95~0.9	125.43	430	0.02	0.236	4.00	4.13	42.00	40.68	104.03	97.67

Variable rate constant에 의해 계산된 수치들은 Table 6 및 7에 나타내었다.

접근하였다.

- 4) 액상물질이동계수의 추정에는 Wilson & Geankoplis 식이 Ranz & Marshall 식보다 더 정확하였다.

5. 결 론

고정층 흡착칼럼에서 활성탄-페놀계에서 흡착실험 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) LDF 모델식의 흡착속도계수는 흡착과정에서 흡착량 또는 흡착율에 따라 변한다. 흡착이 진행됨에 따라 흡착속도계수는 점차 감소하고 이로 인하여 칼럼에서의 총괄용량계수 값도 흡착율이 큰 부분 즉, 농도변화곡선의 후기에서 작아진다.
- 2) 액상물질이동저항과 고상물질이동저항과의 비율은 농도변화곡선의 초기에는 액상 저항이 배로 나타나며 후기로 갈수록 고상저항이 지배적으로 된다.
- 3) 가변성 흡착속도계수를 사용한 농도변화곡선과 일정흡착속도계수를 사용한 농도변화곡선은 실험치를 비교해 볼 때 농도변화곡선의 전반부분은 거의 일치하나 후반부분의 현상은 가변성 흡착속도계수를 사용한 것이 실험치에 더

기 호 설 명

- a Specific particle area per particle volume [cm²/cm³]
- C Fluid concentration [mg/l]
- C_i Fluid concentration at particle surface [mg/l]
- C_0 Initial fluid concentration [mg/l]
- C^* Equilibrium fluid concentration for q [mg/l]
- D_b Axial dispersion coefficient [cm²/sec]
- D_i Effective diffusivity [cm²/sec]
- D_m Molecular diffusivity [cm²/sec]
- D_p Particle diameter [cm]
- F, n Freundlich constant [-]
- k Adsorption rate constant [1/hr]
- k_f Fluid phase mass transfer coefficient

	[cm/sec]
k_s	Particle phase mass transfer coefficient [g/cm ² S]
K_f	Overall fluid phase mass transfer coefficient [cm/sec]
$k_{f,a}$	Fluid phase volumetric mass transfer coefficient [1/sec]
$k_{p,a}$	Particle phase volumetric mass transfer coefficient [1/sec]
$K_{f,a}$	Overall fluid phase volumetric mass transfer coefficient [1/sec]
m	Adsorbent amount [g]
q	Amount adsorbed [mg/g-AC]
q_i	Equilibrium amount adsorbed at particle surface(C_i) [mg/g-AC]
q_0	Amount adsorbed for C_0 [mg/g-AC]
q_∞	Equilibrium amount adsorbed for C_∞ [mg/g-AC]
R, R_p	Particle radius [cm]
Re	Reynolds number [-]
Sh	Sherwood number [-]
Sc	Schmidt number [-]
t	time [sec]
u_a	Transfer rate of adsorption zone [cm/sec]
u_0	Rate of void column [cm/sec]
V	Volume of solution [ml]
Z_a	Length of adsorption zone [cm]
Z_{min}	Minimum length of adsorption zone [cm]
α	Ratio of adsorption(q/q_∞) [-]
ε	Void fraction of packed column [-]
ρ_b	Bulk density of fixed bed [g/cm ³]

참 고 문 헌

- Mattson, J. S. and Mark, H. B., Activated Carbon, Marcel Dekker Inc., New York (1971).
- Dryden, C. E. and Kay, W. B., "Kinetics of Batch Adsorption and Desorption," *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 2294~2300(1954).
- Moon, H. and Lee, W. K., "Intraparticle Diffusion in Liquid-Phase Adsorption of Phenols with Activated Carbon in Finite Batch Adsorber," *J. Colloid Interface Sci.*, **96**, 162~171(1983).
- Peel, R. G. and Benedek, A., "A Simplified Driving Force Model for Activated Carbon Adsorption," *Can. J. Chem. Eng.*, **59**, 688~693(1981).
- Urano, K., Koichi, Y. and Nakagawa, Y., "Equilibria for Adsorption of Organic Compound on Activated Carbon in Aqueous Solution," *J. Colloid Interface Sci.*, **81**, 477~485(1981).
- Grag, D. R. and Ruthven, D. M., "Linear Driving Force Approximation for Diffusion Controlled Adsorption in Molecular Sieve Columns," *J. AIChE*, **21**, 200~202(1975).
- Misic, D. M. and Sudo, Y., "Liquid to Particle Mass Transfer in a Stirred Batch Adsorption Tank with Nonlinear Isotherm," *J. Chem. Eng. Jap.*, **15**, 67~74(1982).
- Kaguei, S., Ono, N. and Wakao, N., "Parameter Estimation in Batch Adsorption with a Linear Isotherm," *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 2265~2570(1989).
- Sudo, Y., Misic, D. M. and Suzuki, M., "Concentration Dependence of Effective Surface Diffusion Coefficient in Aqueous Phase Adsorption on Activated Carbon," *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 1287~1290(1978).
- Miraki, M., Iwashima, Y. and Hayakawa, T., "Rate of Liquid-Phase Adsorption on Activated Carbon in the Stirred Tank," *J. Chem. Eng. Jap.*, **15**, 34~43(1982).
- Grant, R. J. and Lin, C. C., "Adsorption of Binary Hydrocarbon Gas Mixture on Activated Carbon," *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **5**, 490~496(1960).
- Glaze, W. H. and Lin, C. C., "Adsorption and Microbial Mechanism for Removal of

- Natural Organics in Granular Activated Carbon Columns," *J. Ozone Sci. and Engineering*, **8**, 299~303(1987).
13. Hasimoto, K., Miura, K. and Nagata S., "Intraparticle Diffusivities in Liquid-Phase Adsorption with Nonlinear Isotherm," *J. Chem. Eng. Jap.*, **8**, 367~373(1975).
 14. Motoyuki Suzuki, Adsorption Engineering, Elsevier, pp. 151~172(1990).
 15. Miller, C. O. M. and Clump, C. W., "A Liquid-Phase Adsorption Study of the Rate of Diffusion of Phenol from Aqueous Solution into Activated Carbon," *J. AIChE*, **15**, 169~172(1970).
 16. Glueckauf, E., "Formula for Diffusion into Spheres and their Application to Chromatography," *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1540~1547(1955).
 17. Ranz, W. E. and Marshall, W. R., "Evaporation from Drops Part II," *Chem. Eng. Prog.*, **48**(4), 173~180(1952).
 18. Wilson, E. J. and C. J. Geankoplis, "Liquid Mass Transfer at very Low Reynolds Numbers in Packed Beds," *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **5**(1), 9~14(1966).