

## 활성탄 고정층에 의한 Fuchsine 수용액의 흡착

姜 錫 浩\* · 白 性 基\*

(접수 72. 11. 30)

### Kinetics of Adsorption in Fixed Bed Packed with Active Carbon from Aqueous Fuchsine Solution

\*Suk-Ho Kang · \*Sung-Ki Paik

Dept. of Chem. Eng., College of Engineering, Yeungnam Univ.

#### Abstract

Rates of liquid phase adsorption in fixed-bed packed with active carbon pellets are discussed for the concentration of aqueous fuchsine solution, for its flow rates, and for the height of adsorption column. In order to determine the kinetics of adsorption, material balance is applied to experimental data obtained from concentration-time profiles of the solution passing through the fixed bed of adsorbent. It is confirmed that external mass transfer model might hold for the mechanism of the adsorption of aqueous fuchsine solution on the pellet active carbon in the fixed bed, assuming that the flow pattern is a plug flow and the diffusion in the axial and radial direction of the column is infinite and negligible, respectively.

#### 1. 서 론

염색공장의 폐수처리를 위한 흡착설비로는 적렬고정층, 병렬고정층, 이동층 등이 가능하다. 어떤 층이든 그 흡착장치를 설계하는 데는 기본적으로 속도론적 데이터가 필요하나 문헌상으로는 극히 부족하고, 더구나 염료와 활성탄사이의 흡착에 관해서는 없다.

이미 발표한 回分實驗<sup>1)</sup> (이하 前報라고 칭한다.)에 관한 결과를 바탕으로, 본고에서는 고정층 흡착탑에 대한 흡착 kinetics를 규명한 것이다. 역시 여러가지 불순물이 섞여있어 복잡한 문제를 해결하기 이전의 당연한 단계로서, 순수염료만이 물에 녹아있는 용액에 대해 粒狀活性炭을 흡착제로 사용하여 실험하였으며 용액농도, 유속, 흡착탑의 길이 등을 변수로 하였다.

#### 2. 이 론

J. W. Carter는 종래까지 고정층 흡착장치의 설계방법이 주로 경험에 의존한 것이어서 극히 한정되었던 까닭에 열, 물질전달방정식을 사용하여 수학적으로 해결하는 방법을 제시하였다.<sup>2)</sup> 또 이 수학적인 방법을 사용하여 기류중의 수증기를 활성알루미늄에 흡착시키는 단일 및 등온흡착실험을 함으로써 그 타당성을 밝혔다.<sup>3)</sup>

J. A. Kosteki<sup>4)</sup> 등은 벤젠으로부터 물을 흡착시키는 액상흡착의 메카니즘은 어느 한계까지는 전통적인 외부물질전달 모델과 부합된다고 한다.

지금 층진층 흡착장치를 설계하기 위해서는 먼저 유출액의 농도-시간의 관계를 예측할 수 있어야 하고, 이

를 위해서는 흡착속도를 알면 된다. 모든 조작이 등온 하에서 일어나는 plug flow 이고 axial diffusion 이 무한대이고, radial diffusion 을 무시할 수 있다고 가정하면, 흡착고정층의 단면으로 끊어낸 충전흡착층 column 의 미분 체적에 대해 흡착매의 물질수지식을 다음과 같이 쓸 수 있다.<sup>4)</sup>

$$\frac{F'}{A} \left( \frac{\partial c}{\partial z} \right)_i + \epsilon \rho_L \left( \frac{\partial c}{\partial t} \right)_z + \rho_B \left( \frac{\partial q}{\partial t} \right)_z = 0 \quad (1)$$

여기서  $\left( \frac{\partial q}{\partial t} \right)_z$  는 흡착속도가 되겠다. 이 흡착속도를 나타내는 간편한 식을 구하고, 이 식에 의해서 총괄 물질전달현상을 지배하는 저항을 결정하게 될 것이다.

### 3. 실험

#### 3-1. 흡착매용액

사용된 염료는 前報와 동일하며, 용액의 농도 범위는  $4 \times 10^{-3} \sim 20 \times 10^{-3} \text{ g. of fuchsin/l. of solution}$  이다.

#### 3-2. 장치개요 및 기구재료

##### 1. 분 석

Batch system 에서와 마찬가지로 fuchsin 용액을 흡착매로 사용하였으므로 꼭 같은 방법으로 비색계를 사용하여 모든 미지 농도를 측정하였다.

##### b. 장 치

실험장치의 개요를 (Fig. 1)에 나타내었다. 배관은 전부 내경 8 mm 의 폴리에치렌 튜브를 사용하였다. 모든 흐름을 명확히 알기 위해 투명한 파이프와 투명한 유리 column 을 사용했다. 몇군데 누설발브는 bypass 를 위해 달았으며, feed tank 는 60 l 들이 스테인레스 강철통으로서 異物質의 혼입을 막기 위한 조치를 취하였다. 흡착시험 전후에 용액이 흡착탑으로 들어가지 않도록 할 때는 bypass 시켜 다시 feed tank 로 오도록 배관을 고려하였다. 0.06~0.60 l/min 의 유량 측정범위를 가지는 로타메타로 용액유량을 측정하였다. 용액이 column 의 下部에서 上部로 올라가게 되어 있으므로 펌프를 달았다.

##### c. 흡착 Column

내경 4.5 cm, 벽두께 0.3 cm, 길이 60 cm 의 경질 유리관속에 흡착제를 20 cm, 또는 40 cm 높이로 채워 놓고 나머지 부분은 흐름의 분산을 원활히 하기 위해 직경

8 mm 의 유리제 raschig ring 을 채웠으며 출구에 활성탄 가루가 혼입되어 나음을 막기 위해 유리솜을 약 3 cm 높이로 채워 넣었다. column 上部와 下部로부터 각각 10 cm 되는 곳에 온도계를 달았다. 흡착제와 raschig ring 층 사이에는 column 에 꼭 끼이는 stainless steel screen 을 두어 서로 섞이지 않도록 하였다.

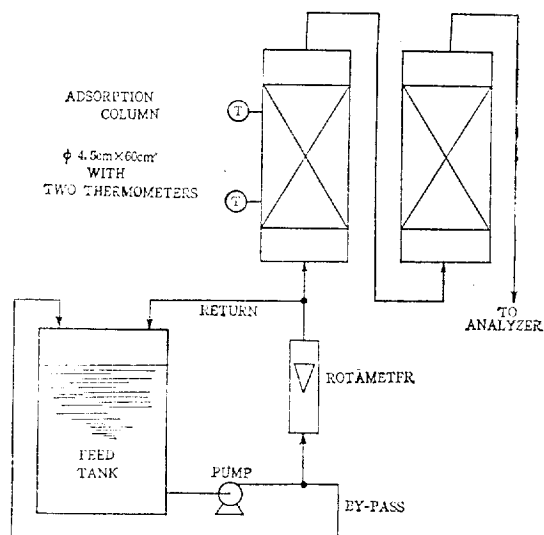


Fig. 1 Schematic Diagram of Experimental Apparatus

##### d. 흡착제

흡착제는 순밀도 1.07 g/cm<sup>3</sup>, bulk density 0.69 g/cm<sup>3</sup>, mesh size 4~6 mesh ( $d_p = 0.45 \text{ cm}$ ), porosity 0.501 인 입상 활성탄 (Active carbon granules made by Katayama Chemical Co. Japan)이다.

#### 3-3. 실험방법

##### a. 유출액 농도-시간 profile

각 시간에 따른 유출액의 농도를 측정하여 break-through curve 를 얻고 이에 따라 흡착속도를 구하게 된다. Bed 의 온도는 20°C(실온)에서 행해졌으며 각 변수의 범위를 (Table 1)에 나타낸다.

##### b. 흡착등온선의 결정

건조된 활성탄 입자를 Erlenmeyer flask 에 평량해 넣고, 실온(20°C)에서 평형의 80 %까지 도달하는 24 hr 동안 흡착시킨 후 물질수지로서 흡착등온선을 구했다. (Fig. 2)

Table 1. Experimental Variables

Run No.	Bed Height (cm)	Adsorbent Weight (g)	Flow Rate (l/min)	Feed ( $\times 10^3$ g/l) Concentration	$N_{Re}$	Notes
1	20	210	0.2	8	0.29	fresh A. C.
2	20	210	0.3	8	0.43	fresh A. C.
3	20	210	0.4	8	0.57	fresh A. C.
4	20	210	0.5	8	0.71	fresh A. C.
5	20	210	0.2	4	0.29	fresh A. C.
6	20	210	0.2	12	0.29	fresh A. C.
7	20	210	0.2	16	0.29	fresh A. C.
8	20	210	0.2	20	0.29	fresh A. C.
9	40	420	0.2	8	0.29	fresh A. C.
11	20	210	0.2	8	0.29	regenerated A. C.

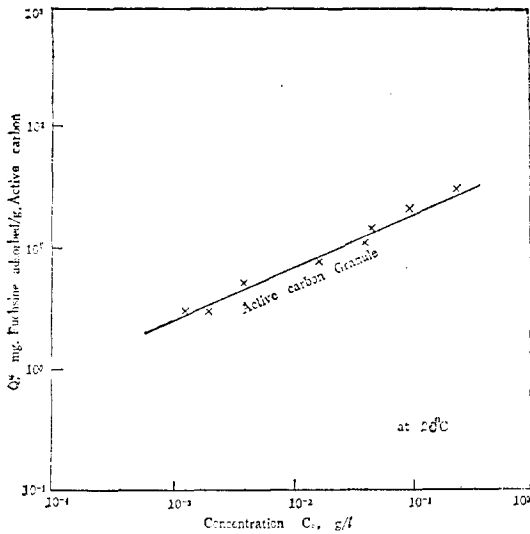


Fig. 2 Adsorption Isotherm of Adsorbent used

#### 4. 결과 와 고찰

유출액 농도-시간의 관계 그래프를 (Fig. 3)에 나타내었다. 각 시간에 대한  $\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_t$ 를 두 곡선에서 구하여 (1)식의 첫째 항을, 아래 곡선의 기울기로 부터  $\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_z$ 를 구하여 둘째 항을 알게 되므로 마지막 항의  $\left(\frac{\partial q}{\partial t}\right)_z$  즉  $r$ 을 각 시간에 대해 계산해 낼 수가 있다. 이를 (Fig. 4)에 나타내었다.

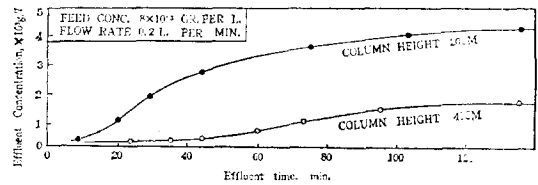
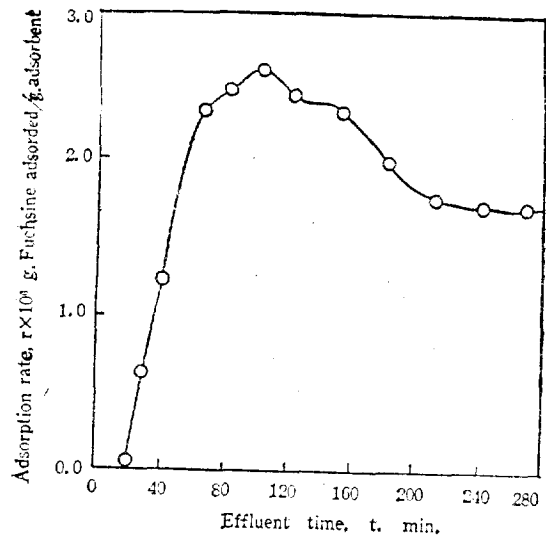


Fig. 3 Concentration Profiles of Fixed Bed Effluent

Fig. 4 Adsorption Rate vs. Time Graph;  
data of run 1 in (Fig. 6)

흡착속도  $(\partial q / \partial t)_z$ 는 일정한 bed 높이  $z$ 에서 시간의 함수이며  $q$ 는 시간과 bed 높이의 함수이다. 따라서 어떤 일정한 bed 높이  $z_0$ 에 대하여 흡착속도 곡선을 도

식적분하면 흡착된 량  $q$ 을 계산할 수가 있다.

$$q(z_0, t) = \int_0^t \left( \frac{\partial q}{\partial t} \right)_{z_0} dt \quad (2)$$

흡착제 입자가 구형이라는 가정을 세우면 전형적인 흡착 model을 적용시킬 수가 있고, feed의 농도가 4~20 ppm의 저농도이므로 external mass transfer가 주된 mechanism이라고 보는 게 타당하다. 이러한 가정하에서 속도식은 다음과 같다.

$$r = \left( \frac{\partial q}{\partial t} \right)_z = \frac{k_L a_V}{\rho_B} (c - c^*) \quad (3)$$

윗식에는  $c$ 나  $q$ 에 관한 항이 없으나,  $q$ 를 (2)식의 방법으로 알면 (Fig 2)의 흡착등온선에서 이에 상당하는  $c^*$ 를 얻을 수가 있고 (3)식을 이용하여  $k_L a_V$ 를 계산할 수 있다<sup>5), 6)</sup> 각 run의 data에 따라 실제로  $k_L a_V$ 를 계산해보면 거의 일정한 값을 얻는다. run 1의 경우  $k_L a_V$ 의 값은  $0.492 \text{ min}^{-1}$ 가 된다.

위 model과는 다른 여러가지 속도식이 있으나, 모두  $c=0$ 일때  $r=0$ ,  $c=c_f$ 일때  $r=0$ 의 조건<sup>7)</sup>을 만족시키지 못하므로 본 연구 실험의 mechanism으로는 적당하지 못하며 따라서 external mass transfer model에 타당하다고 하겠다.

한편 유속, 농도의 변수에 대한 영향을 각각 (Fig. 5)와 (Fig. 6)에 나타낸다. Feed의 농도가 증가할수록 평형에 도달하는 시간이 빠르다는 것을 알 수 있다.

한번 사용한 흡착제를 다시 재생하여 사용했을 때 그 흡착능력은 새 흡착제에 비해 약 60%로 떨어진다. (Fig. 7) 활성탄의 재생에 관한 연구를 별도로 시행하고 있다.

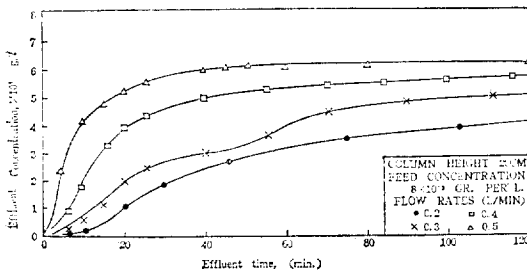


Fig. 5 Effect of Flow Rate of Feed

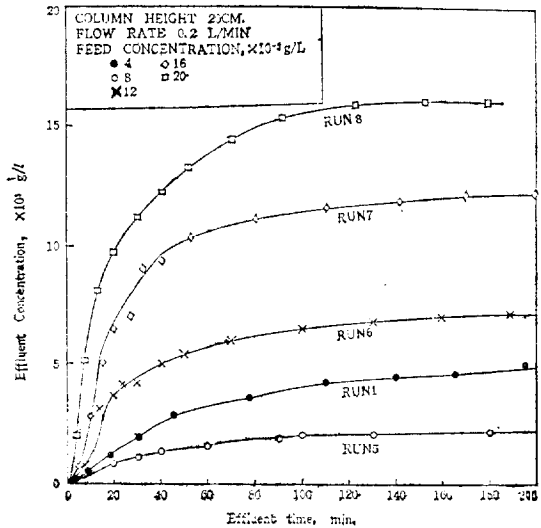


Fig. 6 Effect of Feed Concentration

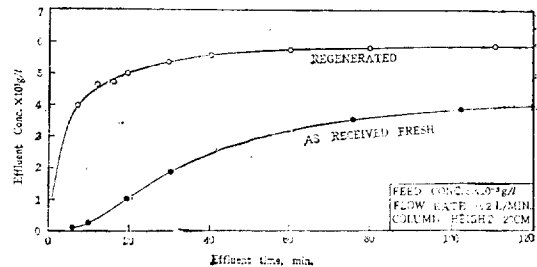


Fig. 7 Regeneration Test

## 5. 결 론

20 ppm 이하의 농도인 수용액을 4~6 mesh 粒狀活性炭의 固定層에서 흡착시켰을 때, 그 흡착 mechanism은 접촉시간이 긴 batch system에서와는 달리, external mass transfer model이라고 결론지을 수 있으며 이때  $k_L a_V$ 의 값은 약  $0.492 \text{ min}^{-1}$ 이다.

염산으로 재생한 입상활성탄의 흡착능력은 상품 "as received basis"에 비교할 때 60%정도 밖에 안 된다.

## 6. 부 언

이 논문은 1971년도 문교부 연구조사성비 (일련번호 627)에 의해서 이루어진 연구실험의 일부분임을 밝힌

다. 아울러 실험의 진행을 꾸준히 도와준 대학원생 유대우군에게 감사한다.

### Nomenclatures

$A$ : Cross-sectional area of fixed-bed,  $\text{cm}^2$   
 $a_v$ : External area of solid particles per unit volume of packed column,  $\text{cm}^{-1}$   
 $C$ : Concentration of column effluent,  $\text{g/l}$   
 $C_f$ : Feed concentration,  $\text{g/l}$   
 $C_0$ : Concentration of bath solution in isotherm test,  $\text{g/l}$   
 $C^*$ : Fluid-phase concentration in equilibrium with adsorbate concentration,  $q^*$ ,  $\text{g/l}$   
 $d_p$ : Mean diameter of granular adsorbent particle,  $\text{cm}$   
 $F'$ : Flow rate of solution,  $\text{l/min}$   
 $k_L$ : Liquid-phase external mass transfer coefficient,  $\text{cm/min}$   
 $N_{Re}$ : Reynolds number,  $V_0 d_p \rho_L / \epsilon \mu$   
 $Q^*$ : mg. of dye adsorbed per g. of adsorbent at equilibrium,  $\text{mg/g}$   
 $q$ : Adsorbate phase concentration,  $\text{g/g}$   
 $q^*$ : Adsorbate phase concentration in equilibrium with fluid-phase concentration,  $C^*$ ,  $\text{g/l}$   
 $r$ : Rate of adsorption,  $\text{g/g}$

$t$ : Effluent time,  $\text{min}$   
 $V_0$ : Superficial fluid velocity of dye solution,  $\text{cm/sec}$   
 $Z$ : Height of fixed bed,  $\text{cm}$   
 $Z_0$ : Constant height of bed,  $\text{cm}$   
 $\rho_B$ : Bulk density of adsorbent,  $\text{g/cm}^3$   
 $\rho_L$ : Fluid density,  $\text{g/cm}^3$   
 $\epsilon$ : Bed porosity  
 $\mu$ : Fluid viscosity, centipoise

### Literatures

1. 강석호, 백성기; *J. K. I. Ch. E.*, **10**, 2, 51, (1972),
2. Carter, J. W.; *British Chem. Eng.*, **14**, 303 (1969).
3. Carter, J. W.; *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **46**, 213 (1968).
4. Kosteki, J. A., F. S. Manning, and L. N. Canjar; *Chem. Eng. Progr.*, Symp. Ser. No. 74, Vol. 63, 90 (1967).
5. Gaffney, B. J., and J. B. Drew; *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1120 (1950).
6. McCune, L. K., and R. H. Wilhelm; *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1124 (1949).
7. Klotz, I. M., *Chem. Review*, **39**, 241 (1946).