

고정층 흡착계의 점근해와 유효확산계수

南 泳 雨 · 李 賢 九
서울대학교 공과대학 화학공학과
(접수 1976. 12. 30)

Asymptotic Solution and Effective Dispersion Coefficient for a Fixed-bed Adsorption System

Yeong Woo Nam and Hyun-Ku Rhee
Department of Chemical Engineering, College of Engineering
Seoul National University, Seoul 130-02, Korea

(Received December 30, 1976)

요 약

고정층 흡착계의 농도분포에 관하여 점근해가 존재함은 일반적으로 증명이 된 바 있다. 본 연구에서는 Freundlich 등온식을 만족하는 흡착계에 대하여 흡착질 농도 분포의 점근해를 해석적으로 구하고 흡착영역의 폭이 축방향의 유효확산계수에 직접 비례하는 점에 착안하여 간단한 실험으로 축방향의 유효확산계수를 결정하는 소위 “점근해법”을 제시하였다. 한편 초산—물—charcoal 계에 대하여 흡착실험을 실시하고 breakthrough 곡선을 구하여 점근해의 응용성을 검토하였다. 농도분포의 실험치와 점근해를 대비하여 서로 일치함을 관찰하였고 흡착영역의 폭을 구하여 이로부터 축방향의 유효확산계수를 산출하였다. 동일한 방법으로 여러 유속에 대하여 유효확산계수의 값을 결정하고 문헌에 보고된 실험치와 잘 부합함을 확인하였다. 따라서 본 연구의 점근해법은 축방향의 유효확산계수를 결정하는 편리한 방법으로 활용될 수 있음이 입증되었다.

Abstract

It is well understood that under certain circumstances there exists an asymptotic solution for the adsorbate concentration profile in a fixed-bed adsorption system. The present study gives an analytical form of the asymptotic solution for an adsorption system subject to the isotherm of Freundlich type. It is also noticed that the adsorption zone thickness is directly proportional to the effective axial dispersion coefficient. This enables us to propose a scheme, the so-called asymptotic solution technique, to determine the effective axial dispersion coefficient. Breakthrough curves are measured for the acetic acid—water—charcoal system and comparison of those obtained from beds of different height demonstrates the applicability of the asymptotic solution. The experimental profile of the adsorbate concentration is then used to determine the adsorption zone thickness, from which the

effective axial dispersion coefficient is computed. The dispersion coefficients determined in this manner turn out to be in good agreement with literature values. Consequently, the asymptotic solution technique may be used as a convenient method for measuring the effective axial dispersion coefficient.

1. 서 론

고정층 흡착계의 물질전달과정은 표면적이 매우 크고 평형관계가 비선형으로 표시되기 때문에 여러가지 특이한 현상을 나타내는 것이며 이에 대한 실험 및 이론적인 연구가 활발하게 진행되고 있다. 특히 그 수학적인 모델이 비선형 편미분방정식으로 나타나기 때문에 응용수학분야에서도 많은 관심의 대상이 되는 것이다.

단일성분계에 대한 연구는 여러가지 관점에서 다양하게 발전되어 왔다. Glueckauf와 Coates¹⁾ 그리고 Michaels²⁾는 유체상과 고체상 사이의 물질전달계수를 이용하여 비평형물질전달관계를 간단한 속도식으로 표시하고 농도분포식을 구하였으며 Rosen³⁾은 이를 더욱 보완하였다. Kasten, Lapidus 및 Amundson⁴⁾은 고체상을 구형입자의 충전층으로 간주하고 입자내부에서의 확산을 고려하여 그 영향을 해석하였으나 선형흡착등온식에 국한된 것이었고 그 후 Vermeulen⁵⁾은 비선형 흡착등온식을 도입하여 농도분포의 해석을 시도하였다.

한편 Lapidus와 Amundson⁶⁾은 처음으로 축방향의 확산과 비평형물질전달을 동시에 고려하여 고정층 흡착계의 농도분포를 해석하였다. 이 연구가 선형등온식을 대상으로 한 것인데 비하여 Rosen과 Lapidus^{7,8)} 그리고 Cooney와 Lightfoot⁹⁾은 일반적인 평형관계식을 이용하여 농도분포곡선이 일정한 형태를 유지하며 일정한 속도로 이동하게 되는 경우가 존재하는지 철저히 검토하고 그때의 조건들을 세밀하게 조사하였다. 그 결과에 의하면 평형관계식이 비선형일 경우에는 농도분포곡선이 궁극적으로 일정한 형태를 갖게 됨을 알 수 있다.

위와 같은 현상은 고정층 흡착계의 물질수지식이 점근해를 갖는 것을 의미하며 실제로는 흡

착등온식의 비선형성에서 비롯되는 농도분포의 self-sharpening 경향과 확산 및 물질전달저항으로 인한 반대작용이 서로 연관되어 양자가 균형을 이루는 상태에서 농도 분포는 점근해로 표시되는 것으로 이해된다. 이러한 현상은 최초로 Bohart와 Adams¹⁰⁾ 그리고 Wicke¹¹⁾에 의하여 인지되었다. 이점에 착안하여 Rhee, Bodin 및 Amundson¹²⁻¹⁴⁾은 점근해의 여러 특성을 구명하고 실제로 점근해를 유도하였으며 축방향의 확산과 물질전달저항의 영향을 해석하는 한편 몇 가지 중요한 결론을 제시하였다.

본 연구에서는 Freundlich 등온식을 만족하는 흡착계에 대하여 흡착질 농도분포의 점근해를 해석적으로 구하고 흡착영역의 폭이 축방향의 유효확산계수에 직접 비례하는 관계를 이용하여 실험으로 결정되는 흡착영역의 폭으로 부터 축방향의 유효확산계수를 산출하는 소위 “점근해법”을 제시하는 한편 실제로 초산—물—charcoal 계에 대하여 실험을 실시하여 여러 유속에 대한 유효확산계수를 결정하고 그 결과를 종래의 “주파수응답법(frequency response technique)” 및 펄수함수법(pulse-function method)”에 의한 결과¹⁵⁻¹³⁾와 비교, 검토함으로써 점근해법의 유효성과 실용성을 입증하고자 한다.

2. 이론 전개

2.1. 기본방정식

공극율이 α , 공간유속(interstitial velocity)이 u , 유체상 및 고체상 각각의 단위체적에 대한 흡착질의 몰농도가 각각 c 및 n 으로 표시되는 고정층 흡착계를 생각하여 다음의 조건들이 성립한다고 가정하자.

- (1) 공극율 α 와 유속 u 는 균일하게 유지된다.

- (2) 고정층의 단면적은 일정하고 농도는 유체가 흐르는 방향으로만 변한다.
- (3) 유체상과 고체상 사이에는 항상 국부적인 흡착평형(local adsorption equilibrium) 관계가 성립한다.
- (4) 축방향의 모든 확산효과는 유효확산계수(effective dispersion coefficient) E_a 로 대표되며 그 값은 일정하다.
- (5) 고정층은 등온상태를 유지하며 흡착에 수반되는 부피변화는 무시된다.

이와같은 고정층을 통하여 흡착질을 함유하는 혼합물을 공급하면 축방향의 거리 z 에서 시간 t 때의 흡착질에 대한 물질수지식은 다음과 같이 표현된다.

$$\alpha E_a \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \alpha u \frac{\partial c}{\partial z} = \alpha \frac{\partial c}{\partial t} + (1-\alpha) \frac{\partial n}{\partial t} \quad (1)$$

$$n=f(c) \quad (2)$$

식 (2)는 흡착등온식(adsorption isotherm)을 나타내며 많은 경우에 함수 f 는 비선형으로 주어지고 실제로 다음의 조건들을 만족한다. 즉

$$f'(c) > 0, f''(c) < 0 \quad (3)$$

Langmuir 등온식이나 Freundlich 등온식은 모두 위의 경우에 포함된다.

고정층의 총길이를 L 이라 하고 다음과 같이 무차원 상수와 변수들을 정의하면

$$\nu \equiv (1-\alpha)/\alpha = \text{유체상과 고체상의 부피의 비} \quad (4)$$

$$Pe \equiv uL/E_a = \text{축방향의 Peclet No.} \quad (5)$$

$$x \equiv z/L = \text{무차원 위치변수} \quad (6)$$

$$\tau \equiv ut/L = \text{무차원 시간변수} \quad (7)$$

식 (1)은 다음과 같이 정리되고

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial \tau} + \nu \frac{\partial n}{\partial \tau} \quad (8)$$

여기에 경계조건과 초기조건이 추가된다. 즉

$$\begin{cases} x=0 \text{ 에서, } c=c_F \text{ (일정)} \\ x=1 \text{ 에서, } \partial c/\partial x=0 \\ \tau=0 \text{ 에서, } c=c_I \text{ (일정)} \end{cases} \quad (9)$$

크로마토그래피 방정식의 수치해석 경험에 의하면¹⁹⁾ $x=0$ 에서 Dankwerts의 경계조건대신 식 (9)의 고정치조건을 적용하여도 그 오차가 충분히 작아서 거의 차이가 나타나지 않는다.

식 (8)은 비선형 2차편미분방정식이므로 해석적인 해를 직접 구할 수는 없고 특정한 경우에 대하여 수치해를 구할 수 있지만 그 결과의 응용성이 제한되어 있다. 그러나 식 (8)의 접근해가 존재하는 것은 이미 알려진 바 있으므로 그 접근해를 해석적으로 구하여 응용을 도모하게 된다.

2.2. 접근해법

Rhee와 Amundson^{12,13)}에 의하면 흡착등온식이 식 (3)의 조건을 만족하는 경우에

$$c_F > c_I \quad (10)$$

의 관계가 성립하면 식 (8)은 유일한 접근해를 갖는다. 이 접근해에 관하여 보고된 사항을 요약하면 다음과 같다.

접근해와 같은 속도 λ 로 이동하는 좌표계에서 는, 즉

$$\begin{cases} \xi = x - \lambda \tau \\ \theta = \tau \end{cases} \quad (11)$$

농도분포가 ξ 만의 함수로 표시되고 다음의 조건을 만족하며

$$\begin{cases} \xi = -\infty \text{ 에서 } c=c_F, dc/d\xi=0 \\ \xi = +\infty \text{ 에서 } c=c_I, dc/d\xi=0 \end{cases} \quad (12)$$

이 때에 접근해의 이동속도 λ 는

$$-\frac{1}{\lambda} = 1 + \nu \frac{f(c_F) - f(c_I)}{c_F - c_I} \quad (13)$$

로 주어진다. 그리고 임의로 $\xi=0$ 일때 $c=c_0$ 로 두면 접근해는 다음식으로 표시된다.

$$Pe\xi(c) = \int_{c_0}^c \{ (1-\lambda)(c-c_F) - \nu\lambda[f(c) - f(c_F)] \}^{-1} dc \quad (14)$$

한편 임의의 파라미터 ε 을 도입하여 다음과 같이 두개의 농도범위 c^* 와 c_* 를 정의하고

$$\frac{c^* - c_F}{c_I - c_F} = \frac{c_I - c_*}{c_I - c_F} = \varepsilon < 0.5 \quad (15)$$

농도분포곡선상에서 $c=c^*$ 되는 지점으로부터 $c=c_*$ 되는 지점까지의 거리를 흡착영역의 폭 δ_ε 라고 하면 δ_ε 는 ε 의 값에 따라 달라지며 예를 들어 $\varepsilon=0.05$ 로 택하면 대응하는 δ_ε 는 실제로 흡착이 90% 달성되는 영역의 폭을 나타내게 된다. 접근해로 표시된 농도분포곡선으로부터 δ_ε 를 구하는 방법을 Fig. 1에 예시하였다.

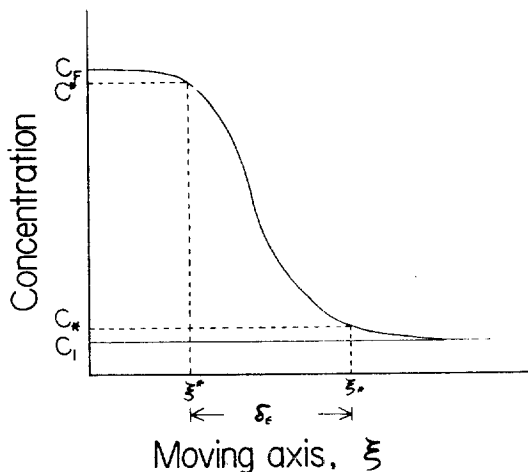


Fig. 1. Adsorption zone thickness.

식 (14)를 이용하여 다음 식을 얻고

$$Pe\delta_\varepsilon = \xi_* - \xi^* = \int_{c_I}^{c_F} \{(1-\lambda) - (c-c_F) - \nu\lambda[f(c)-f(c_F)]\}^{-1} dc \quad (16)$$

여기서 ε 의 값이 결정되면 식 (16)의 적분치는 고정된 값을 가지므로 δ_ε 는 Pe 에 역비례하는 것을 알 수 있다. 환언하면 흡착영역의 폭 δ_ε 는 유효확산계수 E_a 에 직접 비례하게 된다.

따라서 별도의 방법으로 흡착영역의 폭을 구하면 식 (16)의 관계로부터 유효확산계수를 산출할 수 있으며 이 방법을 “점근해법(asymptotic solution technique)”이라고 부르기로 한다.

점근해는 무한영역에 대하여 정의되는 것이므로 식 (9)에서와 같이 유한한 영역에 적용하는 것이 모순이나 실제로 흡착제의 실험관찰에 의하면 농도분포의 양단은 거의 평평하고(flat) c_F 및 c_I 의 값을 유지하므로 근사적인 의미에서는 그 적용가능성이 높을 것으로 예견된다.

2.3. Freundlich 등온식의 경우

흡착평형이 Freundlich 등온식으로 표시되는 경우를 생각하자, 즉

$$n=f(c)=kc^m \quad (17)$$

단 k 와 m 은 실험으로 결정되는 흡착상수이고 m 는 보통 0.1~0.5의 값을 갖는다. 이 경우에는 식 (3)의 조건이 성립하며 따라서 고정층을 흡착시키는 프로세스($c_F > c_I$)에 대하여 점근해가

존재한다.

특수한 경우가 아니면 실제 실험에서는 대체로 새로운 흡착제를 사용하게 되므로 다음과 같이 놓을 수 있으며

$$c_I=0 \quad (18)$$

식 (17)과 식 (18)을 식 (13)에 적용하여

$$1/\lambda = 1 + \nu kc_F^{m-1} \quad (19)$$

을 얻고 식 (17)과 식 (19)를 식 (14)에 대입하여 다음과 같이 점근해를 나타내는 관계식을 구하게 된다. 즉

$$\frac{(c/c_F)^{1-m}-1}{(c_0/c_F)^{1-m}-1} = \exp\left\{\frac{(1-m)\nu kc_F^{m-1}}{1+\nu kc_F^{m-1}} Pe\xi\right\} \quad (20)$$

한편 식 (16)에 대입하여 적분을 행하고 식 (15)를 이용하여 정리하면 흡착영역의 폭 δ_ε 는 다음과 같이 표시된다.

$$Pe\delta_\varepsilon = \frac{\nu k + c_F^{1-m}}{(1-m)\nu k} \ln \frac{1-\varepsilon^{1-m}}{1-(1-\varepsilon)^{1-m}} \quad (21)$$

이 식의 우변은 ε 의 값에 따라서 고정되는 상수이며 식 (21)은 “점근해법”에 의한 유효확산계수의 산출에 직접 이용될 수 있는 방정식이다.

3. 실험

앞에서 제시된 “점근해법”의 유효성과 실용성을 검토하기 위하여 초산—물—charcoal 계에 대한 흡착실험을 실시하였다.

흡착제는 공업용으로 사용되는 원통형 입자의 charcoal을 선택하였는데 입자의 평균 규격은 직경 3mm, 길이 6mm, 밀도 0.747g/cm³이었다. 흡착등온식의 형태와 흡착상수를 결정하기 위하여 20°C에서 평형실험을 실시한 결과 흡착평형을 Freundlich 등온식으로 나타낼 수 있음이 확인되었으며 흡착상수는 다음과 같이 결정되었다. (식 (17)참조)

$$20^\circ\text{C에서}, m=0.37, k=35.27 \text{ (mol/l)}^{0.63}$$

고정층 흡착컬럼은 내경이 1.12cm, 길이가 64cm인 유리관으로 제작하였으며 유속을 일정하게 유지하기 위하여 고정층위로 일정한 높이의 액주(liquid head)가 유지되도록 몇개의 분지(side stream branch)를 설치하여 사용하였다. 초산의 휘발을 방지하기 위하여 모든 장치는 구

경 1cm의 고무관으로 연결하여 밀폐시켰다.

고정층은 임의 충전(random packing)으로 준비하였는데 평균공극율은 $\alpha=0.415$ 로 나타났으며 실험을 전후하여 그 값이 변하지 않음을 확인하였다.

유속은 먼저 증류수를 통과시키면서 조절하여 두고 일정한 시간동안 기다려서 유속의 변화가 없음을 확인한 다음에 증류수를 초산으로 대체하여 실험을 진행하였다. 실험시의 공간유속(interstitial velocity)은 1.4~12cm/min의 범위에서 조절되었다.

고정층에 대한 흡착실험에는 초산의 농도가 $c_F=0.59\text{mol/l}$ 되는 용액을 준비하여 공급용액으로 사용하였다. 고정층을 통과하여 나오는 시료를 짧은 시간 간격으로 취하고 농도를 분석하여 breakthrough 곡선을 결정하였다. 농도의 분석에는 굴절계를 사용하였으며 항온순환장치를 부착하여 20°C의 등온상태를 유지하였다. 실험은 출구의 시료농도가 $c^*=0.95c_F$ (즉 $\varepsilon=0.05$)에 도달할 때까지 계속하였다.

한편 위와 같은 방법으로 구한 breakthrough 곡선을 접근해로 간주할 수 있는지 확인하기 위하여 별도로 동일한 조건에서 높이 40cm의 고정층을 준비하여 breakthrough 곡선을 구하여 서로 비교하였다.

4. 결과 및 검토

4.1. Breakthrough 곡선과 접근해

고정층 흡착계의 농도분포는 무한히 긴 고정층을 무한히 오래 통과하였을 때 비로써 접근해에 도달하게 되는 것이지만 실험관찰에 의하면 농도분포는 상당히 빠른 속도로 접근해에 수렴하므로 유한한 길이의 고정층내에서도 충분히 접근해에 근접한 농도분포가 이루어질 가능성이 있다. 이 점을 확인하기 위하여 다른 조건은 모두 동일하게 유지하면서 고정층의 길이를 20cm로 하였을 경우와 40cm로 하였을 경우의 breakthrough 곡선을 각각 구하고 Fig. 2에 서로 비교하여 나타내었다.

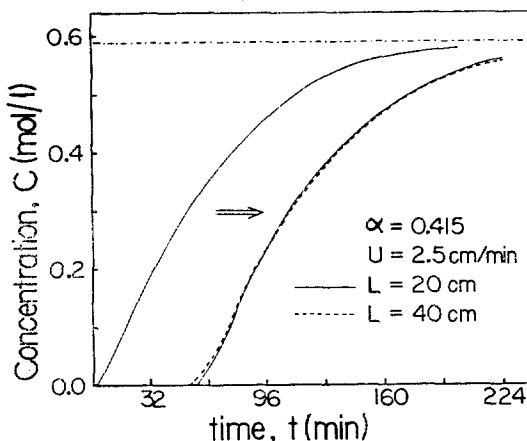


Fig. 2. Comparison between two breakthrough curves from beds of different height.

Fig. 2에 나타낸 바와 같이 길이 20cm의 고정층을 통과한 breakthrough 곡선(점선)을 평행이동하여 길이 40cm의 고정층을 통과한 breakthrough 곡선(실선)과 비교한 결과 양자는 거의 일치함을 알 수 있었다. 고정층 흡착계에서는 흡착영역의 폭이 상당히 작으므로 end effect를 무시할만하다는 점을 고려할 때 위의 관찰은 그 실험의 조건하에서는 임구로부터 20cm 되는 지점에서 이미 농도분포는 접근해에 충분히 근접한 상태에 달하고 있음을 의미하는 것으로 이해된다.

따라서 실험의 조건에 따라서는 유한한 길이의 고정층으로부터 breakthrough 곡선을 구하여 이것을 접근해로 간주하고 접근해법을 적용하여 유효확산 계수를 산출할 수 있다. 물론 고정층의 길이가 길수록 접근해법의 적용이 효과적인 것은 자명한 일이다.

한편 실제로 breakthrough 곡선을 접근해와 비교하기 위하여 전자의 시간축 t 를 이동좌표 ξ 로 변환할 필요가 있는데 이 과정은 식 (11)을 이용하여 이루어진다. 즉

$$\xi = x - \lambda\tau = z/L - \lambda ut/L \quad (22)$$

에서 $x=1(z=L)$ 로 고정되고 λ 는 식 (19)로 계산되므로 ξ 와 t 사이에 1대1의 대응관계가 성립하며 따라서 breakthrough 곡선인 $c(L, t)$ 는 접근해의 형태인 $c(\xi)$ 로 변환될 수 있다.

4.2. 농도포의 실험치와 점근해의 비교

실험조건인 $c_F=0.59\text{mol/l}$ 을 식 (19)에 대입하여 λ 를 구한 다음 식 (22)을 이용하여 실험으로 구한 breakthrough 곡선을 농도분포곡선 $c(\xi)$ 로 변환하였으며 이것을 농도분포의 실험치라고 불러 $u=2.5\text{cm/min}$ 에 대한 경우를 Fig. 3에 표시하였다.

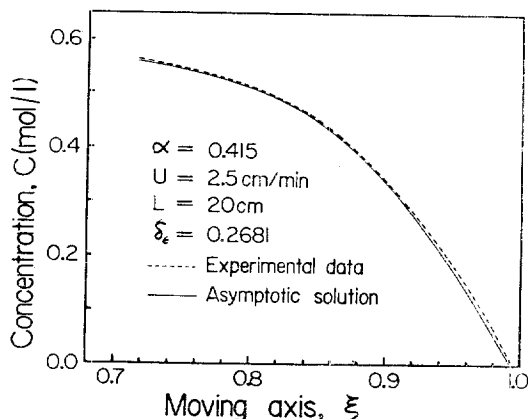


Fig. 3. Comparison of the experimental profile with the corresponding asymptotic solution for $u=2.5\text{cm/min}$.

Fig. 3의 실험곡선으로부터 $\varepsilon=0.05$ 에 대한 흡착영역의 폭 δ_e 을 구하고 식 (21)에 대입하여 Pe 를 결정한 다음에 식 (20)로부터 점근해를 계산하였다. 이 점근해를 Fig. 3의 좌표상에서 평행이동하면서 실험치와 가장 잘 일치하는 위치를 찾아 실선으로 나타내었다. Fig. 3에 표시된 것과 같이 실험치와 점근해가 잘 일치하는 현상은 “점근해법”의 유효성을 뒷받침하는 또 하나의 증거로 간주할 수 있다.

유속이 빨라지면 Fig. 3와 같은 비교에서 두 곡선의 상위가 점점 크게 나타나며 그 한 예로서 $u=5.75\text{cm/min}$ 의 경우를 Fig. 4에 나타내었다. 이 현상은 농도분포곡선이 점근해에 충분히 접근하지 못한 상태로 고정층을 벗어나는 데 기인하는 것이며 이러한 경우에도 고정층의 길이를 더 길게 하면 두 곡선의 상위를 작게 할 수 있고 따라서 점근해법의 적용이 가능하다.

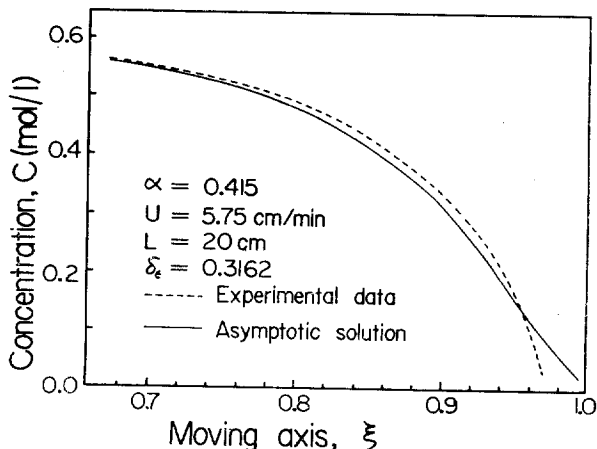


Fig. 4. Comparison of the experimental profile with the corresponding asymptotic solution for $u=5.75\text{cm/min}$.

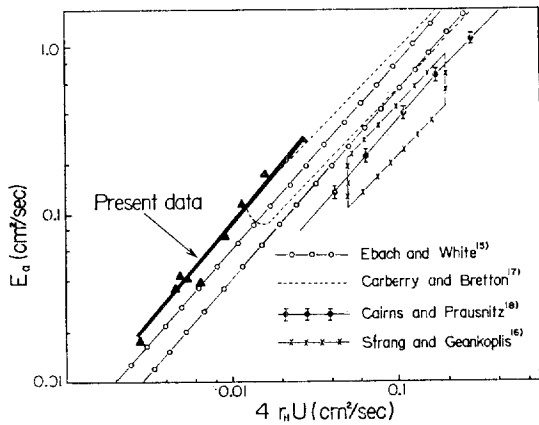
본 실험의 조건하에서는 유속이 7cm/min 이상으로 크게되면 실험곡선과 점근해사이의 상위가 매우 커서 실제로 유효확산계수의 계산에 이용하지 않았다. 결론적으로 점근해법은 유속에 낮은 범위에서 특히 유효하며 유속이 빠른 경우에는 고정층의 길이가 충분히 길지 않으면 점근해법을 적용할 수 없다.

4.3. 축방향의 유효확산계수

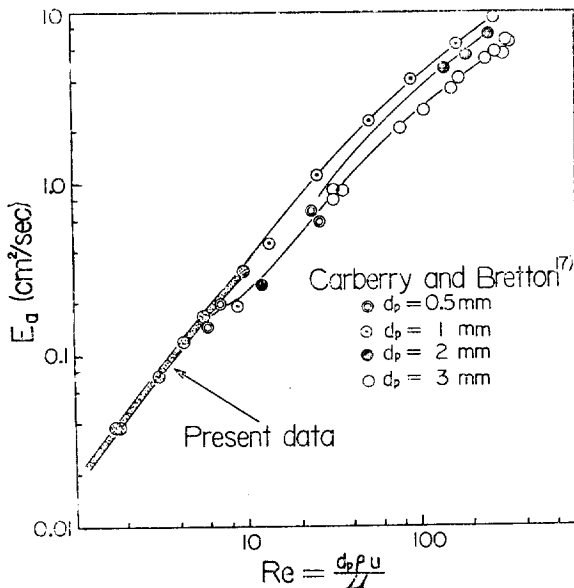
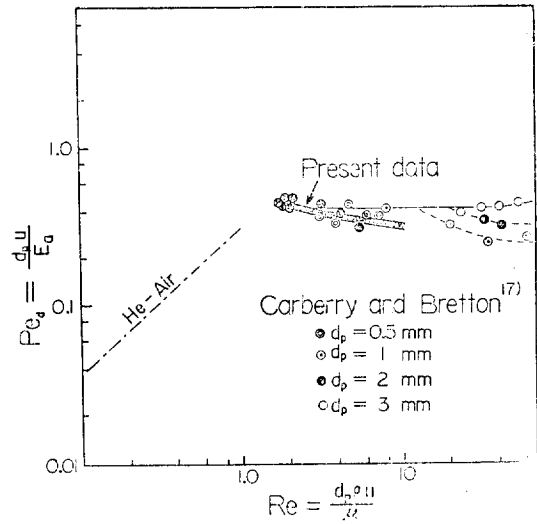
농도분포의 실험치와 점근해가 잘 부합하는 것을 확인한 다음에 흡착영역의 폭 δ_e 을 구하여 식 (21)로 부터 Pe 를 계산하고 다시 식 (5)에 의하여 축방향의 유효확산계수 E_a 를 산출하였으며 여러 유속에 대한 계산 결과를 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Summary of results.

Interstitial velocity $u(\text{cm/sec}) \times 10^2$	$Pe = \frac{uL}{E_a}$	$E_a(\text{cm}^2/\text{sec}) \times 10^2$	$Pe_d = \frac{d_p u}{E_a}$
2.27	24.952	1.82	0.540
3.98	20.558	3.87	0.445
4.00	20.857	3.92	0.442
4.06	20.505	3.96	0.444
4.17	20.85	4.00	0.444
4.35	20.471	4.25	0.443
7.31	19.392	7.54	0.420
9.58	16.696	11.48	0.362
12.20	14.286	17.08	0.309

Fig. 5. Plot of E_a vs. $4r_H U$

점근해법에 의한 결과를 문헌¹⁵⁻¹⁸⁾에 보고된 주파수응답법 및 펄수합수법에 의한 결과와 비교하기 위하여 E_a 를 $4r_H U$ 에 대하여 그래프로 나타내고 Fig. 5에서 문헌치와 비교하였다. 여기서 r_H 는 McHenry와 Wilhelm²⁰⁾에 의하여 정의된 수력학적 반경 (hydraulic radius), 즉 유체가 점유하는 부피와 젖은 면적 (wetted area)의 비를 나타내는데 원통형관에 구형입자가 충전되어 있을 경우에는 다음식으로 표시된다.

Fig. 6. Plot of E_a vs. Re .Fig. 7. Plot of Pe_d vs. Re .

$$4r_H = \frac{D}{(3D/2d_p)(1-\alpha) + 1} \quad (23)$$

단 D 와 d_p 는 각각 관의 직경과 입자의 직경을 나타낸다. 본 실험의 경우에는 $D=1.122\text{cm}$, 그리고 입자의 구형상당직경 (equivalent diameter)은 부피를 기초로 하여 계산한 결과 $d_p=0.433\text{cm}$ 이었다.

Fig. 5에 수록된 문헌치는 Raschig ring이나 유리구슬을 충전한 관에 물을 통과시키면서 트레이서로서 염료용액을 주입하여 유효확산계수를 산출한 결과이다. 본 실험의 결과는 특히 Ebach와 White¹⁵⁾ 및 Carberry와 Bretton¹⁷⁾의 결과와 상당히 근접함을 알 수 있다. 여기에 나타난 문헌치와의 상위는 부분적으로 점근해법이 물질전달저항을 무시한 점에 기인하는 것으로 생각된다.

한편 Fig. 6과 Fig. 7에는 E_a 및 Pe_d (Table 1 참조)를 각각 $Re=d_p \rho U/\mu$ 에 대하여 그래프로 나타내고 Carberry와 Bretton¹⁷⁾이 주파수응답법으로 구한 결과와 비교하였다. 특히 Fig. 6은 본 연구의 결과가 Carberry와 Bretton¹⁷⁾의 결과를 낮은 Re 범위까지 외삽한 효과를 나타내고 있으며 실제로 주파수 응답법은 유속이 낮을 때에는 사용될 수 없으므로 점근해법이 더 효과적임을 알 수 있다.

위에서 비교, 검토한 결과는 유효확산계수의 결정에 대한 점근해법의 유효성과 실용성을 입증하는 것으로 이해된다.

5. 결 론

본 연구에서 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) Freundlich 등온식을 만족하는 고정층 흡착제에 대하여 농도분포의 점근해를 구하였다.

(2) 흡착영역의 폭이 축방향의 유효확산계수에 직접비례하는 관계를 이용하여 축방향의 유효확산계수를 결정하는 소위 “점근해법”을 제시하였다.

(3) 초산—물—charcoal 계에 대하여 실험으로 breakthrough 곡선을 구하고 대응하는 점근해와 비교하여 점근해법의 유효성을 검토하였다.

(4) 점근해법으로 결정된 유효확산계수를 주파수응답법 및 펄수함수법에 의한 문헌치와 비교하여 서로 부합하는 것을 확인하였다.

(5) 점근해법은 축방향의 유효확산계수를 결정하는 편리한 방법으로 이용될 수 있으며 특히 유속이 낮은 범위에서 효과적으로 활용될 수 있다.

사용기호

- c 액체상에서의 물농도 (mol/l)
 d_P 입자의 구형상당직경 (cm)
 D 관의 직경 (cm)
 E_a 축방향의 유효확산계수 (cm²/sec)
 k 흡착상수 (mol/l)^{1-m}
 L 고정층의 높이 (cm)
 m 흡착상수 (—)
 n 고체상에서의 물농도 (mol/l)
 $Pe = uL/E_a$, 축방향의 Peclet No. (—)
 $Pe_d = d_P u/E_a$ (—)
 r_H 수력학적 반경 (cm)
 $Re = d_P \rho u/\mu$ (—)
 u 공간유속 (cm/sec)
 $x = z/L$, 무차원 위치변수 (—)
 z 축방향의 거리 (cm)

희랍문자

- α 고정층의 공극률 (—)
 δ_e 흡착영역의 폭 (—)
 ε 농도범위를 규정하는 파라메터 (—)
 λ 점근해의 이동속도 (—)
 ρ 용매의 밀도 (g/cm³)
 μ 용매의 점도 (g/cm sec)
 $\nu = (1-\alpha)/\alpha$, 고체상과 유체상의 부피의 비 (—)
 $\xi = x - \lambda \tau$, 이동좌표 (—)
 $\tau = ut/L$, 무차원 시간변수 (—)

하첨자

- F $x=0$ 또는 $\xi=-\infty$ 에서의 조건
 I $\tau=0$ 또는 $\xi=+\infty$ 에서의 조건

참고문헌

1. E. Glueckauf and J. I. Coates, *J. Chem. Soc.*, **47** (1945), 1315.
2. A. S. Michaels, *Ind. Eng. Chem.*, **44** (1952), 1922.
3. J. B. Rosen, Ph.D. Thesis, Columbia University, 1952.
4. P. R. Kasten, L. Lapidus and N. R. Amundson, *J. Phys. Chem.*, **56** (1952), 683.
5. T. Vermeulen, *Ind. Eng. Chem.*, **44** (1952), 1922.
6. L. Lapidus and N. R. Amundson, *J. Phys. Chem.*, **56** (1952), 984.
7. J. B. Rosen, *Ind. Eng. Chem.*, **46** (1954), 1560.
8. L. Lapidus and J. B. Rosen, *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.*, **50** (1954), 97.
9. D. O. Cooney and F. N. Lightfoot, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **4** (1965), 233.
10. G. S. Bohart and E. Q. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **42** (1920), 523.

11. E. Wicke, *Kolloid Z.*, **167** (1939), 289.
12. H. Rhee, B.F. Bodin and N.R. Amundson, *Chem. Eng. Sci.*, **26** (1971), 1571.
13. H. Rhee and N.R. Amundson, *Chem. Eng. Sci.*, **27** (1972), 199.
14. H. Rhee and N.R. Amundson, *Chem. Eng. Sci.*, **28** (1973), 55.
15. E.A. Ebach and R.R. White, *AIChE J.*, **4** (1958), 161.
16. D.A. Strang and C.J. Geankoplis, *Ind. Eng. Chem.*, **50** (1958), 1305.
17. J.J. Carberry and R.H. Bretton, *AIChE J.*, **4** (1958), 367.
18. E.J. Cairns and J.M. Prausnitz, *Chem. Eng. Sci.*, **12** (1959), 20.
19. H. Rhee and N.R. Amundson, *Chem. Eng. Sci.*, **29** (1974), 2049.
20. K.W. McHenry and R.H. Wilhelm, *AIChE J.*, **3** (1957), 83.