

Zeolite 고정층에 의한 염색폐수중의 C.O.D. 성분의 흡착속도

도 갑 수

송전대학교 화학공학과

박 영 태

경북공업전문대학 공업화학과

(접수 1981. 4. 4)

Absorption Kinetics of C.O.D. Component in Dyeing Wastewater by Zeolite Fixed Bed

Kap-Soo Doh

*Department of Chemical Engineering,
SoongJun University, Seoul 151, Korea*

Yong-Tea Park

*Department of Industrial Chemistry,
Kyung Pook Technical Junior College, Taegu 632, Korea*

(Received April 4, 1981)

요 약

경북 영일산의 천연 Zeolite를 흡착제로 사용하여 염색폐수의 C.O.D. 성분을 제거하는 고정층 흡착탑의 kinetics를 구명하였다.

고정층 흡착탑의 액상흡착속도를 입상 Zeolite를 사용하여 유속, 충전층의 길이, Zeolite와 모래의 섞임비율 등을 변수로 하여 고찰하였다.

고정층 흡착탑에서의 흡착속도를 측정하고 물질수지식으로 부터 액막물질전달용량계수($K_L a_v$)와 흡착제표면물질전달용량계수($K_s a_v$)를 계산하였다.

입상활성탄과 Zeolite의 흡착 mechanism은 film diffusion과 intraparticle diffusion이 유효하므로 pore diffusivity와 surface diffusivity를 Hashimoto와 Glueckauf의 식을 사용하여 계산하였다. Reynolds No.와 $K_s a_v$ 와의 관계를 고찰하기 위하여 Reynolds No.와 Sherwood No.를 log-log

paper 상에 plot 한 결과 직선이 되고 그 기울기가 $1/3 \sim 1/2$ 이 되었다.

Zeolite 와 모래의 섞임비율이 1 : 3 인 경우가 K_{La} 가 0.3765, pore diffusivity 가 $1.32 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$ 가 되며 흡착능력 및 압력강하가 적당하므로 가장 좋은 비율임을 알았다.

Abstract

The kinetics of fixed bed adsorption of C.O.D. component in the waste water from a dyeing mill were studied at 20°C and 1 atm. pressure with the Zeolite mined out of Yeoungill, Korea. Rates of liquid phase adsorption in the fixed bed packed with granular active carbon and Zeolite sand mixture were discussed for the flow rate of waste water, for the height of adsorption column, and for the mixing ratio of Zeolite and sand.

In order to determine the kinetics of adsorption in the fixed bed adsorption column, material balance was applied to experimental data obtained from concentration-time profiles of the waste water passing through the bed of adsorbent.

K_{La} and K_{sa} were calculated from adsorption rate.

Adsorption mechanism of granular active carbon and Zeolite were film diffusion and intra-particle diffusion. Therefore, surface diffusivity and pore diffusivity were calculated respectively from the Glueckauf and Hashimoto's equation.

The plots between Reynolds and Sherwood number gave a straight line on log-log chart giving a slope of $1/2$ and $1/3$.

As a mixing ratio of Zeolite and sand 1 : 3 was found as a good transfer correlation giving K_{La} 0.3765 and pore diffusivity $1.32 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$.

I. 서 론

염색폐수의 3차처리를 흡착법으로 처리할 때 흡착제로서 염가의 국산 Zeolite 가 이용 가능성이 있음을 앞서 발표한 회분실험에서 밝힌바 있다.¹⁾

염색공장의 폐수처리를 위한 고정층 흡착장치를 설계 하는 데에는 속도론적인 데이터가 필요하다.

그러나 이들 자료가 극히 부족하고 특히 Zeolite 와 염색폐수에 관한 문헌은 거의 없다.

Kostecki 등^{2)~8)}은 활성탄이나 활성알루미늄을 흡착제로 하고 단일성분의 흡착질을 사용한 경우의 data 를 보고한 바 있다.

본 연구는 이미 발표한 회분실험의 결과를 바

탕으로 하여 Zeolite 고정층 흡착탑에 대한 kinetics 를 규명한 것이다.

활성탄과 Zeolite 를 흡착제로 사용하고 공장에서 채취한 염색폐수를 직접 사용하여 폐수의 유량, 충전층의 길이, Zeolite 와 모래의 섞임비율 등을 변수로 하여 흡착실험을 하였다.

흡착량을 시간별로 측정하여 break through curve 를 얻고 폐수와 흡착제표면 사이의 물질전달 속도를 구했다. 이 흡착속도를 이용하여 액막물질전달용량계수(K_{La})와 흡착제표면물질전달용량계수(K_{sa})를 계산하고 pore diffusivity 를 계산하여 이들 값으로 각 흡착조건 및 흡착제 종류 사이를 비교 고찰하여 국산 Zeolite 고정층 흡착탑의 설계자료를 얻었다.

II. 실험 방법

1. 흡착제 및 폐수

사용한 Zeolite는 회분실험 때와 같이 경북영 일산의 천연 Zeolite(Table 1)를 모래와 섞어 사용했으며, 입자의 크기를 Zeolite와 모래 다같이 +8/-20 mesh 크기로 선별해서 사용했다. 활성탄은 국산(유림활성탄 Co.)의 입상활성탄($\phi 2\sim 4$ mm)을 사용하였고 폐수는 염색공장에서 직접 채취하여 사용하였다.

Table 1. The Properties of Zeolite(%)

Sample	Ignition Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO+MgO	Si/Al	X-ray dif.
Zeolite	18.7	57.1	17.0	2.7	2.9	C

C: Clinoptilolite

Table 2. The Composition of Dyeing Waste Water

Item	PH	S.S.	C.O.D.	Oil	Cr	B.O.D
Composition	8.0	120ppm	179ppm	12ppm	neg.	neg.

염색폐수의 수질은 Table. 2와 같다.

2. 실험장치 및 방법

실험장치의 개요를 Fig. 1에 나타내었다. 배관은 0.8 cm 폴리에틸렌 튜브를 사용했으며 몇군데 by pass를 위해 낫쇠밸브를 달았다.

column은 내경 10 cm, 두께 0.5 cm, 길이 1 m 인 아크릴관을 사용했다. column의 상부와 하부에는 raschig ring으로 채우고 가운데에 흡착제를 넣어 사용했으며 흡착제와 raschig ring 사이에 활성탄과 Zeolite 분말의 혼입을 막기 위해 1 cm 두께의 glass wool로 채웠다.

폐수는 feed tank에서 head tank에 퍼올린

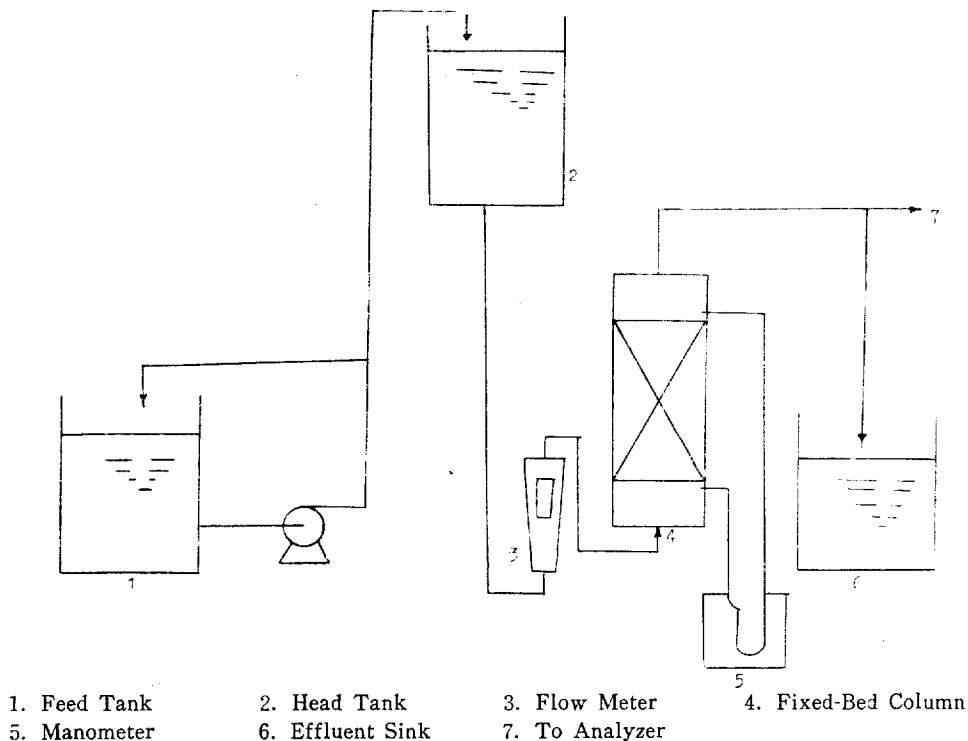


Fig. 1. Schematic Flow Diagram of Fixed-Bed Adsorption

후 다시 column의 하부에서 상부로 흘러보냈다. 이때 column에 들어가기 전에 20 ml/min~300 ml/min의 유량측정범위를 가지는 로타미터로 유량을 측정하였다.

유입폐수와 유출폐수의 C.O.D.를 시간별로 측정하였으며, C.O.D.의 측정은 공해공정시험법에 규정된 과망간산가리법¹²⁾으로 하였다. 이상의 실험을 유속과 흡착제 및 충전층의 길이 등을 바꾸어 가면서 흡착실험을 하였으며 온도는 20°C로 일정하게 유지하였다. 이때 Zeolite나 활성탄처리에 의한 C.O.D.의 감소는 화학약품에 의한 화학적 처리가 아니므로 모두 물리적 혹은 화학적 흡착에 의한 흡착량으로 간주할 수 있었다.¹⁾

III. 결과 및 고찰

1. 흡착속도

실험의 결과를 각 흡착제 별로 유출액농도-시간의 관계 graph를 Fig. 2, 4, 6, 7에 나타내었다. 특히 Zeolite와 모래의 혼합비가 1:2인 Fig. 4의 경우는 압력강하가 너무 커서 유속을 더이상 늘릴 수 없었다. 따라서 이 경우나 이 이하의 혼합비에 대하여는 처리유량이 너무 작아 실용적이 되지 못한다. 흡착능력에 있어서는 입상활성탄에 대하여 충전높이 30cm 유출시

간 400 min인 경우는 Fig. 2에서 보는바와 같이 50% 정도의 제거율을 나타내고 있으며 Zeolite와 모래를 1:3의 비율로 혼합한 경우는 충전높이 30cm, 유출시간 200 min인 경우 Fig. 6에서 45% 정도의 제거율을 나타내고 있다.

유출시간과 흡착능력이 낮은 것은 Zeolite의량이 활성탄의 약 1/2 정도 사용된 때문이다. 섞임비율이 1:4인 경우는 Fig. 7에서와 같이 흡착능력이 너무 떨어지므로 비실용적이다. 유출액농도-충전탑의 높이 graph를 Fig. 3, 5에 나타내었다. 다른 유출액농도-충전탑높이 graph는 Fig. 3, 5와 비슷한 결과를 주므로 graph 표시를 생략하였다.

J.A. Kosteoci는 Activated Alumina를 사용하여 벤젠으로 부터 물을 흡착시키는 액상흡착에서 모든 조작이 등온하에서 일어나는 plug flow일 경우 흡착고정층의 한 단면에서 흡착질의 물질수지식을 식(1)과 같이 나타내었다.²⁾

$$\frac{F}{A} \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_t + \varepsilon \rho_L \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_z + \rho_B \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right)_z = 0 \quad (1)$$

이 물질수지식에서 첫째항 $(\partial c / \partial z)_t$ 를 유출액 농도-충전탑높이 곡선의 각점에서의 기울기로 구하고, 둘째항 $(\partial c / \partial t)_z$ 를 유출액농도-시간 곡선의 각점에서의 기울기로 구할 수 있으므로 마지막 항의 $(\partial q / \partial t)_z$ 즉 r 을 각 시간에 대해서 제

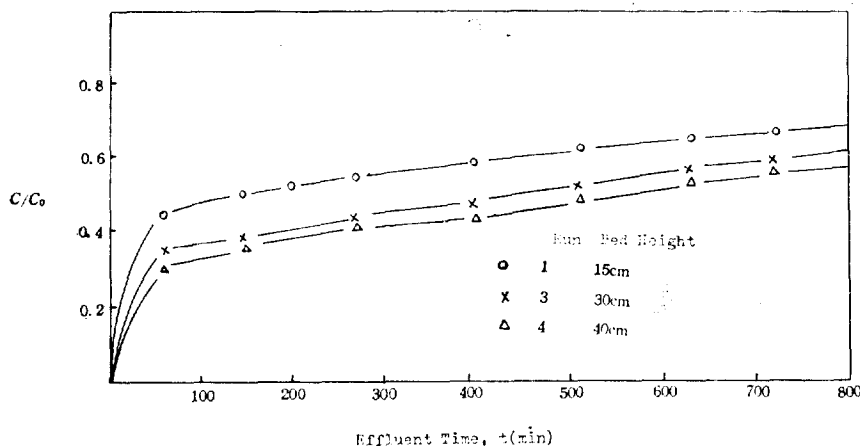


Fig. 2. Fixed-Bed Effluent Concentration Profile (Flow Rate; 150ml/min., Adsorbent; Granular Activated Carbon)

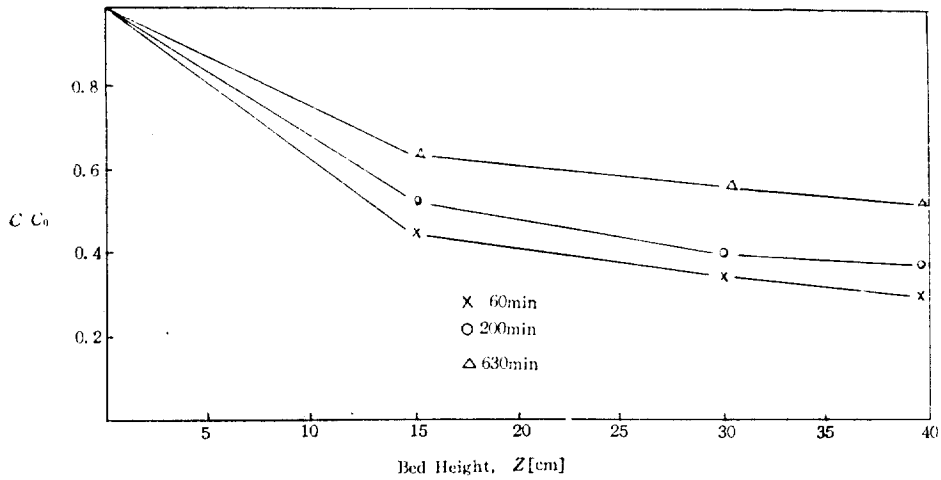


Fig. 3. C/C_0 vs. Bed Height Z (Data of Run 1, 3, 4)

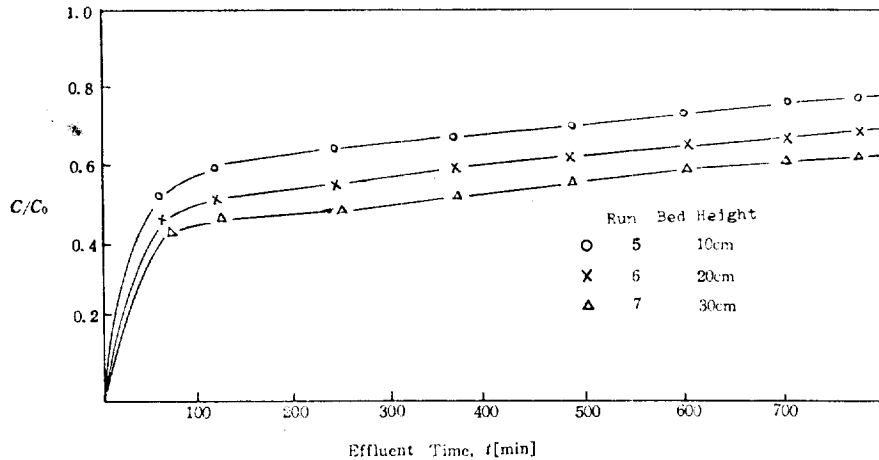


Fig. 4. Fixed-Bed Effluent Concentration Profile (Flow Rate; 50 ml/min., Adsorbent; Zeolite:Sand = 1 : 2)

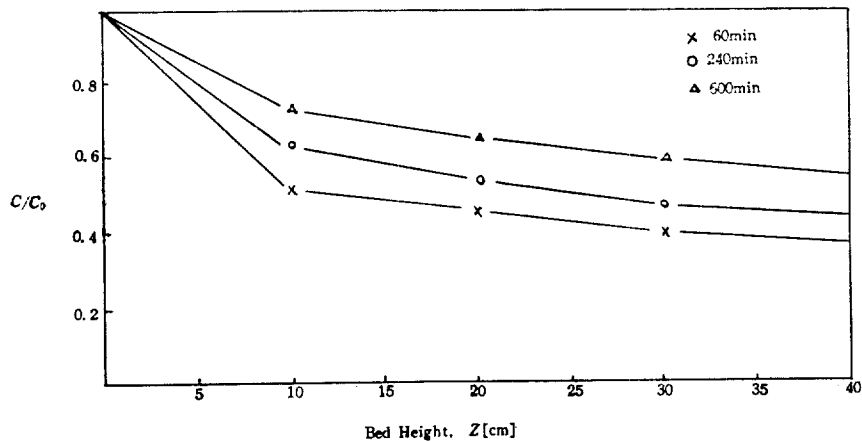


Fig. 5. C/C_0 vs. Bed Height Z (Data of Run 5, 6, 7)

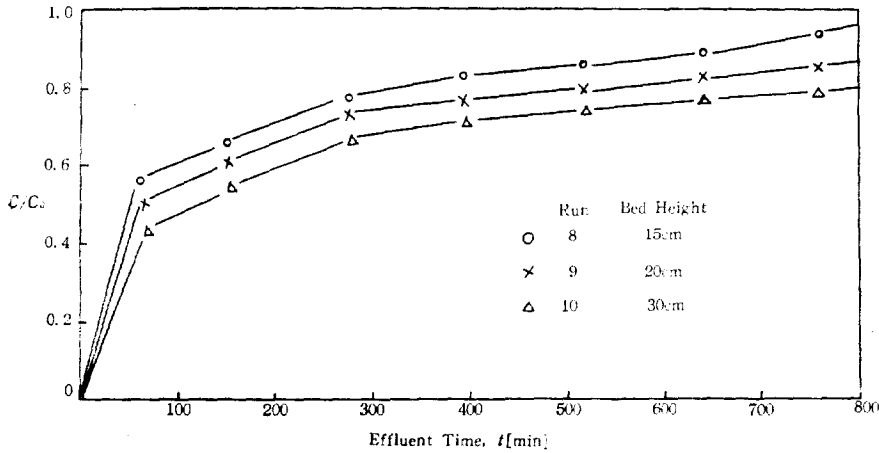


Fig. 6. Fixed-Bed Effluent Concentration Profile (Flow Rate; 100 ml/min., Adsorbent; Zeolite: Sand = 1 : 3)

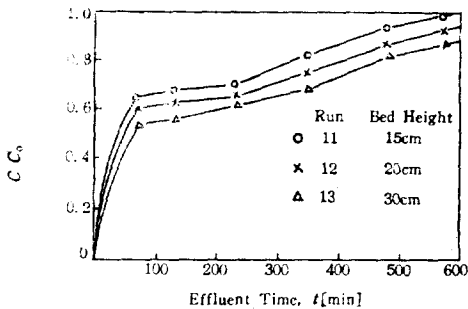


Fig. 7. Fixed-Bed Effluent Concentration Profile (Flow Rate; 100ml/min., Adsorbent; Zeolite: Sand = 1 : 4)

산할 수 있다.

여기서 구한 r 과 유출시간과의 관계를 Fig. 9, 10에 나타내었다.

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 흡착속도곡선을 도식적분하면 흡착량 q 를 식 (2)와 같이 계산할 수 있다.^{2), 4)}

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

또한 흡착속도는 액체와 입자간의 물질전달에 의존하므로 식 (3)과 같이 된다.

$$r = \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right)_z = K_L a_v (c - c^*) \quad (3-A)$$

$$= K_s a_v (q_i - q) \quad (3-B)$$

식 (3-A)는 액막을 기준으로 한 것이고 식 (3-B)는 흡착제표면을 기준으로 한 것이다. 식 (3)을 이용하여 식 (2)의 계산으로 q 를 계산하고 Fig. 8의 흡착등온선에서 c^* 를 알면 $K_L a_v$ 와 $K_s a_v$ 의 값을 구할 수 있다. 이들 계산값을 각 run 별로 표시하면 Table 3과 같다. Zeolite와 모래의 섞임비율로는 1 : 3의 경우가 $K_L a_v$ 가 0.027, $K_s a_v$ 가 0.3765로 가장 큰 값을 갖는 것을 알 수 있다.

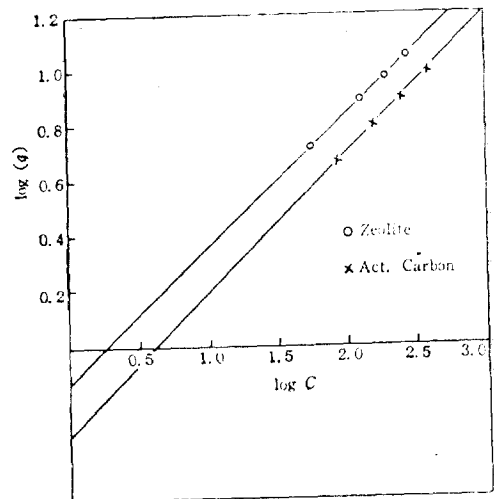


Fig. 8. Adsorption Equilibrium Isotherm

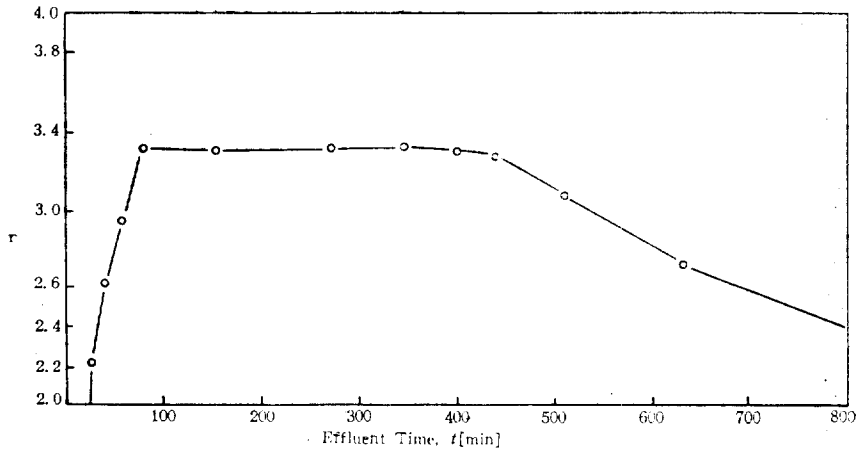


Fig. 9. Typical Graph of Adsorption Rate and Time (Data of Run 3)

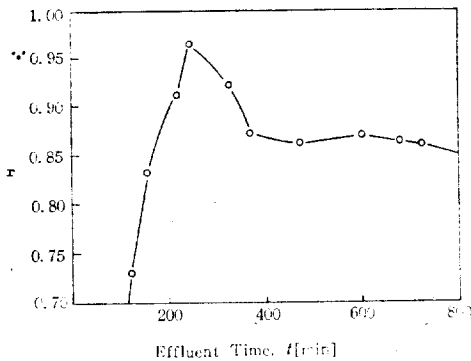


Fig. 10. Typical Graph of Adsorption Rate and Time (Data of Run 6)

2. 레이놀즈수와 $K_s a_v$

활성탄과 Zeolite의 흡착메카니즘을 film diffusion과 intraparticle diffusion이 유효속단계가 됨을 회분실험에서 밝힌바 있다.¹⁾ 그래서

Glueckauf⁹⁾ 식에 의한 surface diffusivity와 Hashimoto¹⁰⁾에 의한 pore diffusivity를 식(4) (5)에서 구했으며 그 값을 table 3에 표시하였다.

$$D_s = \frac{R^2}{15} \cdot \frac{K_s a_v}{\rho_B} \quad (4)$$

$$D_p = \frac{R^2}{15} \cdot \frac{K_s a_v (q_0/c_0)}{1 - \varepsilon} \quad (5)$$

활성탄과 Zeolite의 흡착에서 intraparticle diffusion이 film diffusion보다 더 지배적으로 일어나기 때문에 pore diffusivity를 사용하여 물질전달용량계수 $K_s a_v$ 와 레이놀즈수와와의 관계를 고찰하였다.

레이놀즈수와 $K_s a_v$ 와의 관계를 규명하기 위하여 레이놀즈수 $\frac{V_0 d_p \rho_L}{\varepsilon \mu}$ 와 Sherwood 수($K_s a_v d_p^2 / \rho_L D_p$)를 Fig. 11에 plot하였다. 입상활성탄과 입상 Zeolite가 두 경우 모두 log-log 좌표에서 직선으로 되며, 활성탄의 경우는 기울기가

Table 3. Experimental Data

Run No.	Re	$K_L a_v$	$K_s a_v$	D_s	D_p	notes
1	2.10	0.0398	0.8247	2.1×10^{-3}	1.01×10^{-4}	Activated Carbon
2	1.40	0.0340	1.0980	2.8×10^{-3}	1.34×10^{-4}	Activated Carbon
5	0.48	0.0107	0.1595	6.0×10^{-5}	5.57×10^{-6}	Zeolite(1:2)
8	1.00	0.0270	0.3765	1.3×10^{-4}	1.32×10^{-5}	Zeolite(1:3)
11	1.028	0.0103	0.1733	6.6×10^{-5}	5.95×10^{-6}	Zeolite(1:4)

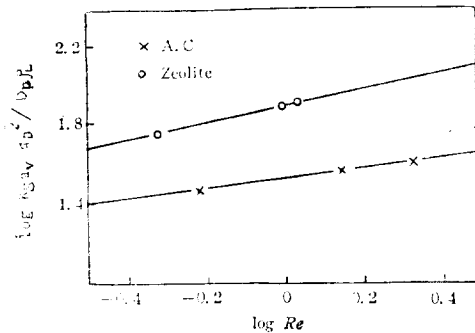


Fig. 11. $\log K_s a_v d_p^2 / D_p \rho_L$ vs. $\log Re$.

0.34이고, Zeolite의 경우는 0.45가 되며 이는 기왕의 연구¹¹⁾와 거의 같은 값을 나타내고 있다. 그러므로 레이놀즈수를 알면 Sherwood 수를 도표상에서 구하여 물질전달용량계수 $K_s a_v$ 를 구할 수 있다.

IV. 결 론

본 연구를 통하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

(1) 복잡성분인 염색폐수중의 C.O.D. 성분을 입상활성탄과 국산 Zeolite 고정층 흡착 탑에서 흡착시켜 각각의 break through curve를 얻고 각각의 흡착속도, 액막물질전달용량계수($K_L a_v$), 흡착제표면물질전달용량계수($K_s a_v$), pore diffusivity(D_p) 및 surface diffusivity(D_s)를 계산하였다.

(2) 물질전달 용량계수와 레이놀즈수와와의 관계를 규명하기 위하여 Reynolds 수와 Sherwood 수를 log-log paper 상에 표시한 결과 입상활성탄과 Zeolite가 다같이 직선으로 잘 성립하였고 기울기가 1/3~1/2이 되었다.

(3) Zeolite와 모래의 섞음비율이 1:3인 경우가 $K_s a_v$ 의 값이 0.3765로 가장 크고 또 흡착력도 적당하며 압력차가 20.4 mmHg인 것을 고려할 때 가장 좋은 비율이었고 입상활성탄의 대용으로 폐수 처리제로 사용할 수 있었다.

Nomenclatures

- A Column cross-sectional area, cm^2
- a_v Specific particle surface area in bed, cm^2/cm^3
- C Column effluent concentration, ppm
- C_0 Inlet concentration, ppm
- C^* Fluid phase concentration in equilibrium, ppm
- D_p Effective pore diffusivity, cm^2/sec
- d_p Average particle diameter, cm
- D_s Effective surface diffusivity, cm^2/sec
- F Flow rate, ml/min
- K_L Fluid film mass transfer coefficient, cm/sec
- K_s Coefficient concerning the intraparticle mass transfer rate, $\text{g}/\text{cm}^2 \text{ sec}$
- q Average solid phase concentration, mg/g
- q_i Concentration in outer surface of the particle, mg/g
- q_0 Solid phase concentration in column inlet, mg/g
- t Time, min
- z Adsorbent bed height, cm
- r Adsorption rate, $(\partial q / \partial t)_z$
- ε Bed porosity, free volume per packed bed volume
- ρ_L Fluid density, g/cm^3
- ρ_B Bulk packed density of adsorbent, g/cm^3
- Re Reynolds number
- Sh Sherwood number
- R Particle radius, cm
- V_0 Superficial velocity, cm/sec

References

1. 도갑수, 박영태, 화학공학, 18, (1980) 163.
2. J.A. Kosteki, et. al., Chem. Eng. Prog., Symp., 63(1967) 90.
3. T.Vermeulen and G. Klin, Chem. Eng.

- Prog., Symp. Ser., 67 (1971) 65.
4. 강석호, 백성기, 화학공학, 11, (1973) 242.
 5. Y. Takeuchi et. al., J. of Chem. Eng., Japan, 11 (1978) 458.
 6. F.B. Carleton et. al., Chem. Eng. Science, 33 (1978) 1239.
 7. J.E. Scamehorn, Ind. Eng. Process Des. & Dev., 18 (1979) 210.
 8. T.W. Weber and R.K. Chakavorti, AICHE J., 20 (1974) 228.
 9. E. Glueckauf, Trans. Faraday Soc., 51 (1955) 1540.
 10. K. Hashimoto and K. Miura, J. of Chem. Eng., Japan, 9 (1976) 388.
 11. K.Kawajoe and Y. Fukuda, Kagaku Kogaku, 29(1965) 374.
 12. 보건사회부 고시 제33호 "공해공정시험법", (1978. 8)

