

기-액 계면간 흡착열에 관한 연구

신정호 · 정갑섭 · *이성식

부산대학교 공과대학 화학공학과

*동아대학교 공과대학 화학공학과

(1983년 11월 25일 접수, 1984년 4월 16일 채택)

A study on the Heat of Adsorption at Gas-Liquid Interface

Jeong-Ho Shin, Kab Seob Jeong, *Sung-Sik Lee

Department of Chem. Eng., College of Eng., Pusan National University

**Department of Chem. Eng., College of Eng., Dong-A University*

(Received 25 November 1983; accepted 16 April 1984)

요 약

기-액 계면-흡착 조작에서 계면과 액 본체 사이의 흡착열을 구하기 위하여 이상용액과 단분자 흡착의 가정 하에서, 포말간의 동반액체를 고려하여, 회분조작에 대한 물질수지로부터 흡착열을 구하는 관계식을 도출하였다.

Sodium lauryl sulfate와 sodium dodecylbenzene sulfonate에 대하여 4×10^{-3} mol/l 이하에서 이 관계식과 회분흡착 실험자료에서 흡착열을 구하였다.

그 결과는 표면과잉 농도에 의하여 계산된 흡착열과 일치하였다.

이들 각 용액은 4×10^{-3} mol/l 이하의 농도에서, 기-액 계면 흡착모형은 단분자 흡착으로 생각되었다.

Abstract—In order to investigate the heat of adsorption at the interface between surface phase and bulk liquid of sodium lauryl sulfate and sodium dodecylbenzene sulfonate in the bubble-foam adsorptive separation, two equations were derived from the batch analysis around the overhead flow of the batch bubble adsorptive separation under the assumption of ideal solution and monolayer.

Using the experimental data obtained from the batch operation below the concentration of 4×10^{-3} mol/l sodium lauryl sulfate and sodium dodecylbenzene sulfonate respectively, the heat of adsorption were calculated by two equations.

The heat of adsorption calculated by the equation, which was derived considering the bulk liquid accompanied by the bubbles, was constant within the range of experimental concentration and was coincided with the value calculated by surface excess.

1. 서 론

공업폐수에 포함되어 있는 미량의 유해 및 독성 성분에 대한 효과적인 분리제거 및 회수가 환경오염과 자원회수의 견지에서 큰 관심의 대상이 되고 있다. 이러한 미량성분의 분리제거에는 처리의 신속성, 장치 및 조작의 간편성, 열적 경제성 등 공학상 여러 조건이 요구된다. 이와같은 공학상의 제 조건에 적합한 분리기술의 하나가 계면활성 물질이 기액계면에 흡착하는 특성을 이용하는 기포-포말 흡착분리이다.

이에 관한 최근의 연구로는 다단 포말분리장치에 의한 음이온 계면활성 물질의 제거(1), 흡착교질부상분리의 전기적 고찰(2, 3), Ni, Cr, Co 등의 포말부상분리(4), 포말분리에 있어서 분리선택도에 미치는 농도효과(5), 기포분리법에 의한 음이온 활성 물질 및 양이온의 제거(6, 7), 포말분리에 의한 Cu, Cd, Pb이온의 제거(8), Cr의 침전 부상분리 등 여러 연구(10~12)가 보고되고 있다. 그러나 기액계면 흡착조작의 기초 자료인 흡착열에 관한 연구로는 포말간에 동반되는 본체액의 완전 배액 하에서 흡착열을 구하는 관계식을 도출하여 DLH protein의 흡착열을 구한 연구(23)뿐이다. 이 방법으로 흡착열을 구하려면 포말간에 동반되는 본체액을 완전히 배액시켜야 한다. 이 완전 배액은 실험상 극히 곤란할 뿐 아니라 완전 배액에 접근할수록 포말의 파쇄가 곤란하고 포말의 파쇄액(foamate)이 고농도로 농축되어 농도 측정에 오차가 커진다.

따라서 본 연구에서는 포말간의 동반액체를 고려하고 이상용액과 단분자 흡착의 가정 하에서 회분조작에 대한 물질수지로부터 흡착열을 구하는 관계식을 도출하여 이 관계식과 sodium lauryl sulfate(SLS)와 sodium dodecylbenzene sulfonate(SDBS)에 대한 회분흡착분리 실험결과에서 흡착열을 계산하였다.

그 결과를 표면 과잉농도와 완전 배액의 관계식으로 구한 결과와 비교하여 흡착모형을 고찰하였다.

2. 이 론

2-1. 표면과잉농도

정상상태의 연속기포 흡착조작에서 foamate중 용

질의 양 $C_D \cdot V_D$ 는 기포표면에 흡착된 용질의 양 $3G \cdot \Gamma / r$ 와 포말 간에 동반되는 동반액체 중의 용질 양 $C_A \cdot Q$ 와의 합과 같다. 계면상의 체적은 동반액체에 비해 무시할 수 있으므로 동반액 유량 Q 는 foamate유량 V_D 와 같다.

동반액 농도 C_A 는 기포탐내가 완전 혼합류라 하면 기포탐 하부의 유출액 농도 C_B 와 같다. 따라서 표면과잉농도 Γ 는 기포탐에 대한 물질수지로 부터 다음 식 (1)과 같이 된다.

$$\Gamma = r \cdot V_D \cdot (C_D - C_B) / 3G \dots\dots\dots (1)$$

여기서 V_D 와 C_D 는 foamate의 유량과 농도, r 은 기포반경, G 는 공기유량, C_B 는 기포탐 하단의 유출액 농도이다.

2-2. 포말을 완전배액할 때 회분해석(23)

본 연구에서는 매우 희박용액을 취급하므로 이상용액으로 가정할 수 있다. 따라서 표면상과 액본체상간의 평형농도는 열역학적으로 다음 관계식으로 표시할 수 있다.

$$C_S / C_B = e^{\lambda / RT} \dots\dots\dots (2)$$

회분조작에서 포말이 완전배액되어 foamate가 표면상만으로 된다면 $dV_D = dV_S = -dV_B$ 로 된다. V_B 는 기포내 본체액의 체적유량, V_S 는 표면상의 체적유량이다.

따라서 회분포말조작에 대한 물질수지에서 2차 미분항을 무시하면 다음식 (3)이 얻어진다.

$$dV_B / V_B = dC_B / C_S - C_B \dots\dots\dots (3)$$

식(2)를 식(3)에 대입하고 적분하면 다음과 같이 된다.

$$\ln \frac{V_{B^0}}{V_B} = \frac{1}{e^{\lambda / RT} - 1} \cdot \ln \frac{C_{B^0}}{C_B} \dots\dots\dots (4)$$

2-3. 포말간 동반액체를 고려할 때의 회분해석

포말과 함께 overflow하는 본체액이 완전배액 되지 않는다면 foamate는 포말에 동반되는 본체액과 표면상으로 형성된다. 표면상의 체적유량을 V_S , 동반액의 체적 유량을 V_A 로 표시하면 foamate의 미소 체적유량 dV_D 가 분리관에서 overflow할 때 물질수지는 다음과 같이 된다.

$$(V_D + dV_D)(C_D + dC_D) - (V_D C_D) = (C_S + dC_S) \cdot dV_S + (C_B + dC_B) \cdot dV_A \dots\dots\dots (5)$$

$V_D = V_A + V_S$ 이고 $V_A \gg V_S$ 이므로 식(5)는 다음과 같

이 된다.

$$d(C_D \cdot V_D) = C_S \cdot dV_S + C_B \cdot dV_D \dots \dots \dots (6)$$

표면상을 단분자층으로 가정하여 그 두께 δ 가 일정하다면 미소시간 $d\theta$ 동안에 overflow하는 표면상의 체적유량 dV_S 는 다음식으로 주어진다.

$$dV_S = \frac{3\delta G}{r} \cdot d\theta \dots \dots \dots (7)$$

식(7)과 식(2)를 식(6)에 대입하고 적분하면 다음과 같이 된다.

$$\int d(V_D C_D) - \int C_B \cdot dV_D = \frac{3\delta G}{r} \cdot e^{\lambda/RT} \cdot \int C_B \cdot d\theta \quad (8)$$

3. 실험

3-1. 기포흡착분리조작

기포흡착분리장치는 Fig. 1과 같다. 분리관은 직경 5cm, 높이 160cm의 아크릴관을 사용하였으며 최초 용액의 높이를 관상단까지 주입한 다음, 연속실험은 Fig. 1의 밸브 8로 유량을 조절하여 연속 공급하면서 실험하였으며, 회분식 실험은 160cm까지 주입 후 밸브 8을 닫고 실험을 행하였다. 공기도입은 관하단에 설치된 40개의 직경 0.03cm의 노즐을 통하여 용액 중에 분산시켰으며 공기유량은 800 cm³/min로 하였다. 온도는 일정온도의 물을 자켓 내로 순환시켜 25±0.5℃로 조절하였다. 기포직경은 사진촬영에 의한 평균값이 0.38cm이었다. 기포탐상부에서 배출되는 포말은 1000rpm으로 회전하는 직경 12cm, 높이 13cm의 다공원통파쇄기에 도입시켜 원심력으로 파쇄하였다. 이 포말의 파쇄로 얻는 for-

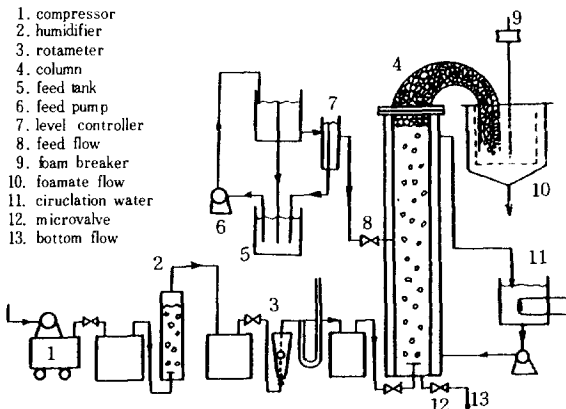


Fig. 1. Bubble - Foam Adsorptive Separation Apparatus

amate를 20분간씩 graduated cylinder에 받아 그 체적과 농도를 측정하였으며 같은 시간에 분리관 내의 액농도와 체적유량의 변화를 측정하였다.

계면활성물질은 SLS (片山化学)와 SDBS (東京

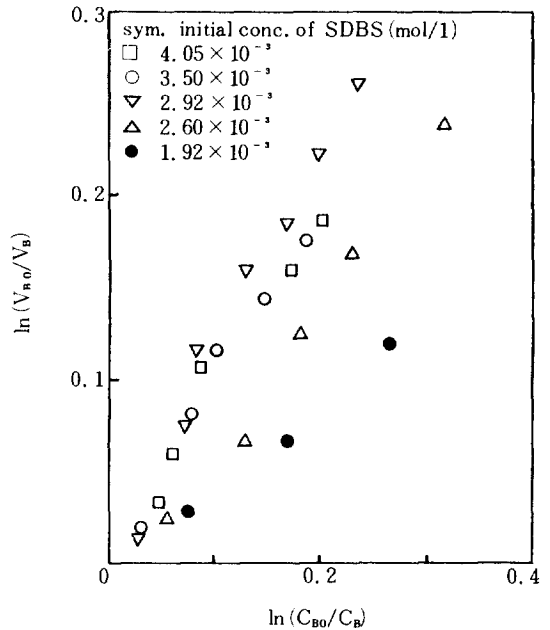


Fig. 2. $\ln(V_{B0}/V_B)$ vs. $\ln(C_{B0}/C_B)$

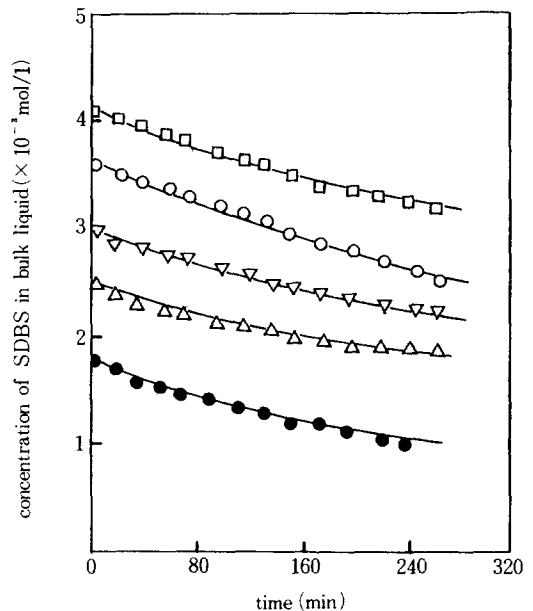


Fig. 3. Concentration of SDBS in Bulk Liquid vs. Time

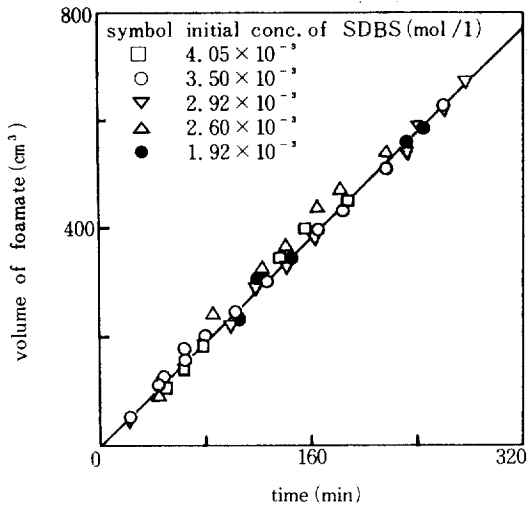


Fig. 4. Volume of Foamate Collected for 20 min. vs. Time

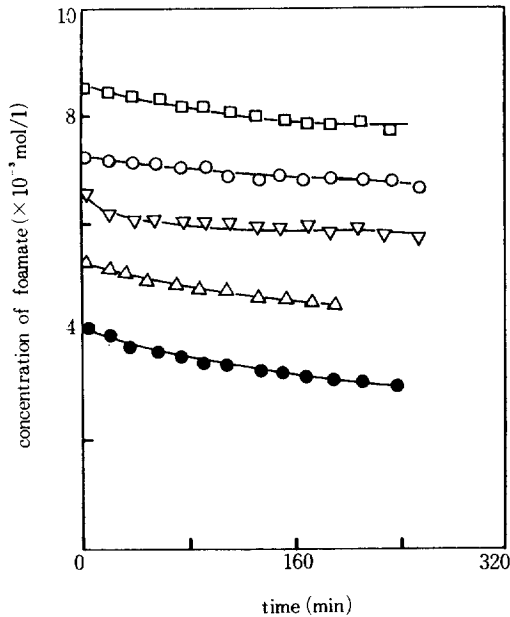


Fig. 5. Concentration of Foamate vs. Time

化成)를 사용하였으며 실험농도 범위는 $4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 이하로 하였다.

3-2. 농도 측정

계면활성물질의 농도는 전기전도도 측정장치를 사용하여 $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 에서 측정하였다. 농도 대 비전

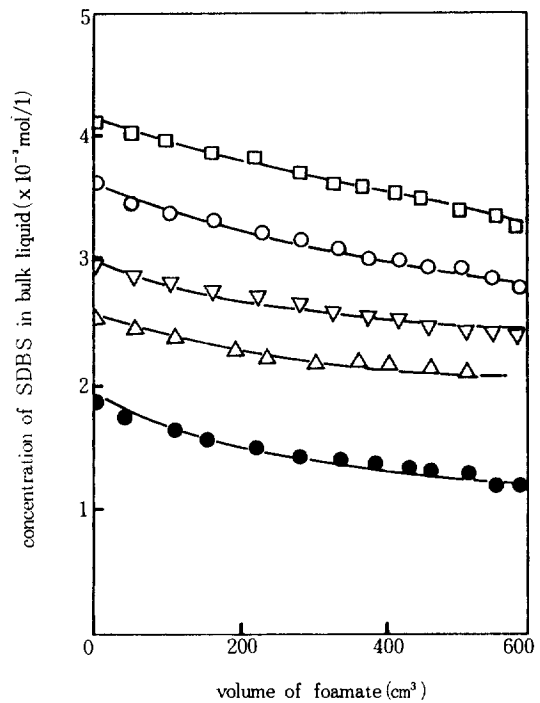


Fig. 6. Concentration of SDBS in Bulk Liquid vs. Volume of Foamate

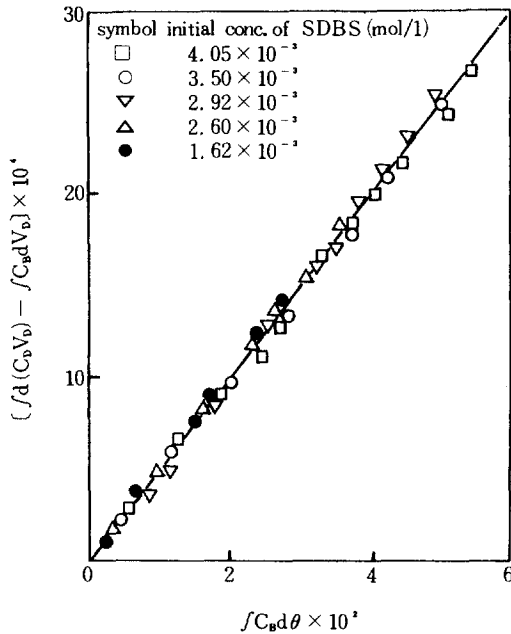
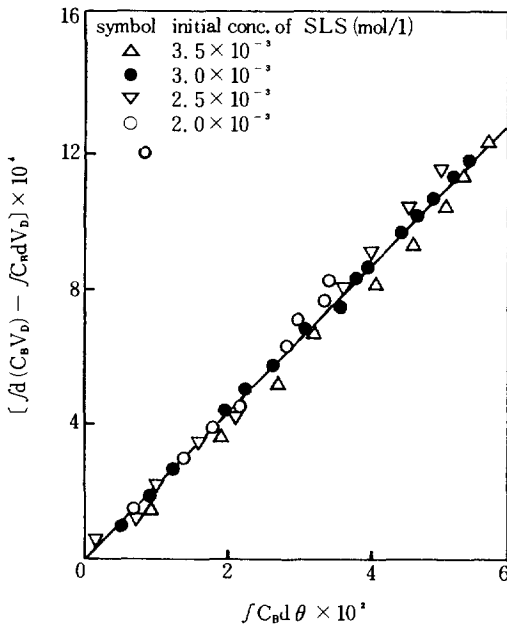
도도의 검량선이 직선인 범위는 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 이하이었다. 따라서 농도를 측정할 시료는 이 직선 범위인 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 이하로 희석한 다음 비전도도를 측정하여 검량선으로 농도를 구하였다.

4. 결과 및 고찰

SDBS를 사용하여 회분실험한 결과를 식(4)에 따라 Fig. 2에 도시한 결과 식(4)와 같은 $\ln(V_{B0}/V_B)$ 대 $\ln(C_{B0}/C_B)$ 의 직선관계로는 표시되지 않음을 알 수 있다. 이 직선관계의 불성립은 포말간에 동반되는 본체액을 고려하지 않았기 때문이다.

동반액체를 고려한 식(8)의 각 적분항을 도식적으로 구하기 위하여 실험결과를 Fig. 3, 4, 5, 6과 같이 도시하였다.

이들 Fig.들에서 식(8)의 양변에 적분값들을 도식적으로 구하여 식(8)에 따라 도시한 결과 Fig. 7과 같이 직선으로 잘 표시되었다. 같은 방법으로 SLS에 대한 회분실험 결과를 식(8)에 따라 도시한 Fig. 8에서도 직선관계가 잘 성립되고 있다.

Fig. 7. $\int d(C_b V_b) - \int C_b dV_b$ vs. $\int C_b d\theta$ in Equation 8)Fig. 8. $\int d(C_b V_b) - \int C_b dV_b$ vs. $\int C_b d\theta$ in Equation 8)

이 Fig. 7 과 8 의 직선관계의 성립은 기액계면흡착에서 흡착열의 계산법으로 식(8)의 정확성을 표시하고 있으며, 식(8)의 도출과정에서 설정하였던 두 가정을 지지하고 있다. 따라서 본 실험의 농도

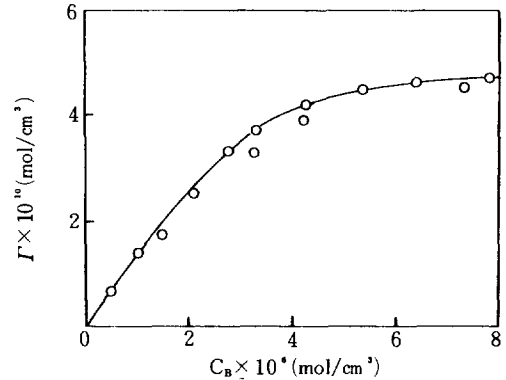


Fig. 9. Bulk Concentration vs. Surface Excess of SLS

범위에서 SDBS와 SLS 용액의 25°C에서 흡착모형은 단분자 흡착이라 할 수 있다.

SLS와 SDBS의 단분자층의 두께는 알려져 있지 않으나 구조식이 유사한 sodium lauryl acid의 단분자 흡착시 두께 δ 는 1.87×10^{-7} cm이므로 [24], SLS의 δ 도 거의 같을 것으로 가정하여 이 값을 사용하여 SLS의 흡착열 λ 를 구하였다.

Fig. 8에서 slope가 0.024이므로 식(8)에서 $e^{\lambda/RT} \cdot 3\delta G/r = 0.024$ 로 되어 $\delta = 1.8 \times 10^{-7}$ cm, $G = 13.3$ cal/cm³/sec, $r = 0.19$ cm를 대입하면 25°C에서 λ 는 3820 cal/mole이 된다.

SLS의 연속흡착에 의한 표면과잉온도에서 구한 λ 와 비교하기 위하여 연속조작의 실험결과를 식(1)에 따라 도식하면 Fig. 9와 같다.

이 Fig. 9에서 3.5×10^{-4} mol/cm³ 이하에서는 표면과잉농도 Γ 가 거의 농도에 비례하므로 다음과 같이 놓을 수가 있다.

$$\Gamma = m \cdot C_b \quad (9)$$

이때 m 은 Fig. 9의 slope로서 1.1×10^{-4} 이다. 표면상이 단분자층이라 가정하면 두께 δ 와 표면상의 농도 C_s 간에는 $C_s = \Gamma/\delta$ 로 되므로 식(2)는 다음과 같이 된다.

$$\Gamma = \delta \cdot e^{\lambda/RT} \cdot C_b \quad (10)$$

m 은 식(9)와 식(10)에서 다음으로 된다.

$$m = \delta \cdot e^{\lambda/RT} \quad (11)$$

SLS의 단분자층의 두께 δ 를 1.8×10^{-7} cm [24] 라 하면 25°C에서 λ 는 3800cal/mol이 된다. 따라서 SLS에 대한 기액계면흡착열은 식(8)의 회분조작과 식(9)의 연속조작으로 구한 값이 잘 일치함을 알 수 있다.

SDBS의 흡착열도 SDBS의 δ 가 sodium lauryl acid의 값과 같다고 가정하고 계산하면 SDBS에 대한 Fig. 7의 slope가 0.052이므로 λ 는 4280 cal/mol 이 된다.

5. 결 론

이상용액으로 가정하고 25°C에서의 실험 및 고찰로 얻어진 결론을 종합하면 다음과 같다.

1. SDBS와 SLS용액의 기-액 계면흡착은 4×10^{-3} mol/l 이하의 농도에서 단분자 흡착의 모형으로 생각된다.

2. 계면활성물질의 기액계면 흡착열은 식, $\int d(C_D V_D) - \int C_D dV_D = \frac{3\delta G}{r} \cdot e^{\lambda/RT} \cdot \int C_D d\theta$ 로 구할 수 있으며 δ 를 1.8×10^{-7} cm로 가정하면 이 식으로 구한 SDBS와 SLS의 흡착열은 각각 4280, 3800 cal/mol 이다.

Nomenclature

C : concentration	mol/cm ³
G : gas flow rate	cm ³ /sec
Q : flow rate of liquid accompanied by foams	cm ³ /sec
R : gas constant	cal/mol·K
r : radius of gas bubble	cm
T : absolute temperature	K
V : liquid flow rate	cm ³ /sec
Γ : surface excess	mol/cm ²
μ : chemical potential	cal/mol
λ : heat of adsorption	cal/mol
δ : thickness of surface phase	cm
θ : time	sec

Subscripts

A : liquid accompanied by foams
B : bulk of liquid
D : foamate
S : surface phase
O : initial state

References

1. Kubota, K. and Hayashi, S. : Kagaku Kogaku

- Ronbunshu, **4**, 384 (1977).
2. Wilson, D. J. and Kennedy, R. M. : Sep. Sci. & Tech., **14**, 319 (1979).
3. Wilson, D. J. and Kennedy, R. M. : ibid., **15**, 1339 (1980).
4. Barnes, J. C. and Brown, J. M. : ibid., **14**, 779 (1979).
5. Chou, E. J. and Okamoto, Y. : ibid., **13**, 439 (1978).
6. Kubota, K. and Hayashi, S. : Kagaku Kogaku Ronbunshu, **8**, 578 (1982).
7. Kubota, K. and Hayashi, S. : ibid., **13**, 439 (1978).
8. Huang, R. C. and Talbot, F. D. : Can. J. Chem. Eng., **51**, 709 (1973).
9. Bhattacharyya, D. and Carton, J. A. : AIChE. Journal, **17**, 419 (1971).
10. Kubota, K. and Hayashi, S. : Kagaku Kogaku Ronbunshu, **3**, 142 (1977).
11. Kato, K. and Nakamori, I. : ibid., **2**, 541 (1976).
12. Takahasi, M. and Kato, K. : ibid., **4**, 6 (1978).
13. Nakamori, I. and Kato, K. : ibid., **2**, 272 (1976).
14. Kubota, K. : Can. J. Chem. Eng., **53**, 706 (1975).
15. Bruin, S. and Hudson, E. J. : Ind. Eng. Chem. Fundam., **11**, 175 (1972).
16. Weijnenberg, D. C. and Mulder, J. J. : Ind. Eng. Chem. Proc. Des., **17**, 209 (1978).
17. Sebba, F. : Nature, **184**, 1062 (1959).
18. Schnepf, R. W. Gaden, E. L. and Schonfeld, E. : Chem. Eng. Progr., **55**, 42 (1959).
19. Harper, D. O. and Lemlich, R. : Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop., **4**, 13 (1965).
20. Jashnani, I. L. and Lemlich, R. : ibid., **12**, 312 (1973).
21. D. O. Harper, and R. Lemlich, : AIChE., **12**, 1220 (1966).
22. Leonard, R. A. and Lemlich, R. : ibid., **11**, 25 (1965).
23. Lemlich, R. : "Adsorptive Bubble Separation Techniques," Academic Press, New York, p. 169 (1972).
24. Davies, J. T. and Rideal, E. K. : "Interfacial Phenomena," Academic Press, New York, p. 160 (1963).