

活性炭固定層에 의한 DBS-Eriochrome Black T의 二成分系 吸着

金東潤·朴末植*

釜山大學校 工科大学 環境工學科

*釜山大學校 工科大学 化學工學科

(1986년 10월 14일 접수, 1987년 2월 24일 채택)

Binary Adsorption of DBS-Eriochrome Black T by Activated Carbon Fixed Bed

Dong-Youn Kim and Mal-Sik Pack*

Department of Environmental Engineering, Pusan National University, Pusan 607, Korea

** Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Pusan 607, Korea*

(Received 14 October 1986; accepted 24 January 1987)

要 約

廢水中에 存在하는 界面活性劑인 DBS(Dodecyl Benzene Sulfonate)와 染料의 一種인 EBT[Eriochrome Black T, 1-(1-hydroxy-2-naphthylazo)-6-nitro-2-naphthol-4-sulfonic acid sodium salt]의 2成分이 包含된 水溶液系를 活性炭으로 充填된 實驗吸着塔에 吸着시켜 生成된 實測破過曲線을 Hsieh 등이 展開한 液相境膜, 固相境膜 및 固液混合境膜律速의 3가지 固定層 모델에 適用하여 잘 부합되는 모델式을 發見하고 吸着塔의 層高, 피흡착溶液의 塔內流入速度, 流入液의 濃度에 依한 吸着破過曲線의 影響을 研究하였다. 그 結果 固相律速 모델이 本 研究系에서는 가장 適合한 모델이었으며, 層高가 增加할수록 EBT의 overshoot는 길어지며 流入速度가 클수록 overshoot의 높이와 폭이 작아졌다. 그리고 流入液의 濃度가 클수록 EBT의 overshoot의 높이와 폭이 커짐을 確認하였다.

Abstract—An adsorption study was carried out for a water system consisted of two components of DBS-Eriochrome Black T on a fixed bed packed with granular activated carbon. The results were tested by data-fitting with breakthrough curves to elucidate which is the most optimum model among three different models—liquid phase controlling model, solid phase controlling model and combined liquid-solid phase controlling model—which were developed by Hsieh and co-workers. Also this work was studied on the breakthrough curve which was affected by variation of bed height, inflow rate of liquid phase, and concentration of each species of inflow liquid phase. It was confirmed that the optimum fixed bed model for the system is the solid phase controlling model. Appearance time of each species at top column is delayed and the width of overshoot is wider with increased length of bed height. Appearance time of each species at the top column is faster and the rate of concentration change of out flow systems is slower with the increase of flow rate. The width and height of overshoot is narrower and shorter, respectively, with the increase of flow rate.

1. 序 論

Vanier[1] 또는 Hsieh 등[2]은 活性炭으로 充填된 固定層 吸着 모델을 展開하기 위하여, 活性炭 粒子 表面의 境界를 기준한 液相側境膜과 固相側境膜의 二重境膜[3]의 存在를 가정하였으며, 液相境膜, 固相境膜 및 固液混合境膜 律速경우에 대한 3가지 固定層 모델을 展開하였다. 이 3 가지 모델은 單一成分이나 多成分系에 대하여 적용된다.

多成分系吸着에서는 吸着과정이 競爭的이고, 相互 간섭하기 때문에 單一成分系와 相異한 吸着현상이 나타난다. 즉 弱한 吸着力을 가진 成分이 强한 吸着力을 가진 成分에 의하여 脫着하는 것이 相異한 點이다. 따라서 弱한 吸着力을 가진 成分은 어떤 吸着經過 時間後에 流入濃度보다 流出濃度가 큰 Chromatographic effect [4, 5]를 보인다.

本 研究에서는 廢水中에 存在하는 界面活性劑인 DBS(Dodecyl Benzene Sulfonate)와 染料의 一種인 EBT[Eriochrome Black T, 1-(1-hydroxy-2-naphthylazo)-6-nitro-2-naphthol-4-sulfonic acid sodium salt]의 2 成分이 包含된 水溶液을 實驗吸着塔에 吸着시켜 生成된 實驗破過曲線을 Hsieh 등이 展開한 위의 3 가지 固定層 모델에 適用하여 잘 부합하는 모델式을 發見하고, 그리고 塔內活性炭充填層高, 피흡착수용액의 流入速度 및 流入液濃度변화에 대한 吸着破過曲線의 影響을 조사하고자 하였다.

2. 固定層 吸着 모델[6, 7]

活性炭으로 充填된 塔內에서는 吸着質의 軸方向擴散이 無視할 수 있을 정도로 적다고 가정하였다. 이런 조건하에서 吸着質을 포함한 水溶液을 流入시킨 t 시간후에 入口로부터 거리가 z 인 位置에서의 微小層高 dz 에 대한 非正常 物質收支를 생각하면, $t \sim t+dt$ 時間에서 吸着質의 減少量 Q_1 은 活性炭에 의한 吸着量의 變化量과 活性炭粒子사이의 空間內의 液体濃度の 變化量的 合으로서 다음과 같이 表示된다.

$$Q_1 = \epsilon \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right) dt dz + \rho \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right) dt dz \quad (1)$$

한편, z 에서 液相內 吸着質의 濃度變化 Q_2 와 $z+dz$ 에서 濃度變化 Q_3 사이의 濃度變化는

$$Q_2 - Q_3 = u c dt - u \left[c + \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right) dz \right] dt \quad (2)$$

와 같다. 따라서 $Q_1 = Q_2 - Q_3$ 에 의하여 多成分系吸着 固定層의 物質收支式은 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$u \left(\frac{\partial c_i}{\partial z} \right) + \epsilon \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right) + \rho \left(\frac{\partial q_i}{\partial t} \right) = 0 \quad (3)$$

$$i = 1, 2, 3, \dots, N$$

物質傳達面에서 吸着現象을 觀察하면 吸着劑의 外部와 內部에서 다음과 같은 各 成分에 대한 吸着速度式이 成立함을 알 수 있다. 물론 流体와 粒子와의 境界面에서는 各 成分에 대하여 吸着平衡이 成立한다고 생각한다.

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{k_{i\epsilon}}{\rho} (c_i - c_{si}) = k_{si} (q_{si} - q_i) \quad (4)$$

$$i = 1, 2, 3, \dots, N$$

本 研究에 이용된 두 成分은 모두가 Langmuir型 等温式[18]에 잘 부합되므로 多成分系 吸着에 있어서의 吸着等温式으로서 다음과 같은 Butler 및 Ockrent가 유도한 競爭吸着의 Langmuir 모델[22]을 利用하였다.

$$q_{si} = \frac{a_i c_{si}}{1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{si}} \quad (5)$$

$$i = 1, 2, \dots, N$$

上記 式들을 無次元形으로 轉換하면 다음과 같은 固定層 吸着 모델이 成立된다.

$$\frac{\partial x_i}{\partial Z} + \rho a_i \frac{\partial y_i}{\partial \theta} = 0 \quad (6)$$

$$\frac{\partial y_i}{\partial \theta} = \xi_i^1 (x_i - x_{si}) = \xi_i^s (y_{si} - y_i) \quad (7)$$

$$\xi_i^1 = \frac{L k_{i\epsilon} (1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0})}{\rho a_i u} \quad (8)$$

$$\xi_i^s = \frac{L k_{si}}{u} \quad (9)$$

$$y_{si} = \frac{(1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0}) s_{si}}{1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0} x_{si}} \quad (10)$$

上記 方程式에 이용된 無次元變數들은 다음과 같이 定義된다.

$$x_i = \frac{c_i}{c_{i0}} \quad (11)$$

$$y_i = \frac{q_i}{q_{i0}} \quad (12)$$

$$Z = \frac{z}{L (1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0})} \quad (13)$$

$$\theta = \frac{u}{L} \left(t - \frac{\epsilon z}{u} \right) \quad (14)$$

$$q_{i0} = \frac{a_i c_{i0}}{1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0}} \quad (15)$$

吸着劑는 初期에 吸着質을 전혀 吸着하지 않은 것으로 하며 流入濃도를 일정하게 유지하였다.

따라서 初期條件과 境界條件을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$y_i(Z, 0) = 0 \quad (16)$$

$$x_i(0, \theta) = 1 \quad (17)$$

流体內 各 成分이 粒子內로 吸着될 경우 吸着質은 液相 境界內擴散과 固相境界內擴散을 經유하게 되는데 이 두 境界內에 있어서 擴散抵抗이 큰 쪽이 吸着速度를 支配하게 된다. 따라서 吸着機構는 液相律速, 固相律速, 液-固相混合律速의 3 가지 경우로 區分된다. 상기式(7)의 x_{si} 와 y_{si} 는 粒子表面境界面上에서 液相側과 固相側 濃도임으로 定測하기가 곤란하다. 따라서 x_{si} 와 y_{si} 를 測定과 計算이 가능한 형태로 變換시켜야 한다. 상기 3 가지 律速에서 各 律速에 따라 式(7)이 다음과 같이 變化한다.

2-1. 液相律速 모델

이 경우에는 固相內 濃度勾配는 無視된다. 따라서 液相側 境界面의 濃度 x_{si} 는 固相의 平均濃度 y_i 와 平衡된다고 가정되어지므로 式(10)에서 y_i 와 x_{si} 의 관계는 다음과 같이 表示된다.

$$y_i = \frac{(1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0}) x_{si}}{(1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0} x_{si})} \quad (18)$$

여기서 $i=1, 2, 3, \dots, N$ 모두에 대하여 y_i 와 x_{si} 의 비는 同一하며 이를 P_i 로 나타내면 다음과 같다.

$$P_i = \frac{x_{si}}{y_i} = \frac{(1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0} x_{si})}{(1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0})} \quad (19)$$

$$P_i (1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0}) = (1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0} P_i y_i) \quad (20)$$

或은

$$P_i [1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0} (1 - y_i)] = 1 \quad (21)$$

즉,

$$P_i = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0} (1 - y_i)} \quad (22)$$

그리하여

$$x_{si} = P_i y_i = \frac{y_i}{1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0} (1 - y_i)} \quad (23)$$

P_i 는 항상 양(+)의 값이기 때문에 式(22)와 式(23)은 다음과 같은 條件이 成立되어야 한다.

$$\sum_{i=1}^N b_i c_{i0} (1 - y_i) > -1 \quad (24)$$

따라서 式(7)은 다음과 같이 된다.

$$\frac{\partial y_i}{\partial \theta} = \xi_i^1 \left[x_i - \frac{y_i}{1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0} (1 - y_i)} \right] \quad (25)$$

2-2. 固相律速 모델

上記와 같은 方法으로 固相律速인 경우에는 境界面에 있어서의 固相濃度 y_{si} 는 液相濃度 x_i 와 平衡이 된다고 가정할 수 있다. 따라서 式(10)에서 y_{si} 와 x_i 사이의 平衡關係는 다음과 같이 표시된다.

$$y_{si} = \frac{(1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0}) x_i}{1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0} x_i} \quad (26)$$

x_i 에 대한 y_{si} 의 비가 式(26)으로 부터 $i=1, 2, 3, \dots, N$ 에 대해서 모두 일정하다고 볼 수 있다. 이 비를 P_s 라고 하면,

$$P_s = \frac{y_{si}}{x_i} = \frac{1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0}}{1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0} x_i} \quad (27)$$

여기서 P_s 는 x_i 의 函數이다. 固相境界面에서 濃度 y_{si} 는

$$y_{si} = P_s x_i = \frac{1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0}}{1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0} x_i} x_i \quad (28)$$

따라서 式(7)은 다음과 같이 된다.

$$\frac{\partial y_i}{\partial \theta} = \xi_i^2 \left[\frac{1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0}}{1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0} x_i} x_i - y_i \right] \quad (29)$$

2-3. 液-固相 混合律速 모델

上記 두 律速 경우에서는 式(7) 속의 速度항인 $\frac{\partial y_i}{\partial \theta}$ 로 부터 x_{si} , y_{si} 들의 消去가 可能하였으나 液-固相混合律速인 경우엔 不可能하다. 式(7)에서 x_i 와 y_i 에 對應하는 x_{si} 와 y_{si} 값을 다음과 같이 구한다. 먼저 式(7)을 다음과 같이 變換시키고

$$x_t - x_{st} = \frac{\sum_{i=1}^N b_i}{\sum_{i=1}^N c_{i0}} (y_{st} - y_i) = \phi_i (y_{st} - y_i) \quad (30)$$

式(10)과 (30)을 결합하여 式(10)의 x_{st} 를 消去하면 y_{st} 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$y_{st} = \frac{(1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0}) (x_t - \phi_i (y_{st} - y_i))}{1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0} (x_t - \phi_i (y_{st} - y_i))} \quad (31)$$

이것을 整理하면 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} & b_i c_{i0} \phi_i y_{st}^2 - [1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0} (x_t + \phi_i y_i) \\ & + \phi_i (1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0}) - \sum_{i=2}^N b_i c_{i0} \phi_i y_{st}] y_{st} \\ & + (1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0}) (x_t + \phi_i y_i) = 0 \end{aligned} \quad (32)$$

$$i = 1, 2, 3, \dots, N$$

본 흡착질의 성분은 그 成分임으로 式(32)는 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} & b_1 c_{10} \phi_1 y_{s1}^2 - [1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0} (x_t + \phi_i y_i) \\ & + \phi_1 (1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0}) - \sum_{i=2}^N b_i c_{i0} \phi_i y_{s1}] y_{s1} \\ & + (1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0}) (x_t + \phi_1 y_1) = 0 \end{aligned} \quad (33a)$$

$$\begin{aligned} & b_2 c_{20} \phi_2 y_{s2}^2 - [1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0} (x_t + \phi_i y_i) \\ & + \phi_2 (1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0}) - \sum_{i=2}^N b_i c_{i0} \phi_i y_{s2}] y_{s2} \\ & + (1 + \sum_{i=1}^N b_i c_{i0}) (x_t + \phi_2 y_2) = 0 \end{aligned} \quad (33b)$$

상기 두 式에서 y_{si} 는 Hsieh 등이 구한 解法[8]에 따라 구하며, x_{si} 는 y_{si} 를 式(30)에 代入하여 구한다. 式(7)에 y_{si} 나 x_{si} 의 계산값을 代入하여, 液-固相混合律速 모델의 解를 求하는데 利用된다. 上記 各 律速 경우에 대한 式(6)과 式(7)의 解는 Hsieh 등의 algorithm[7]을 利用한 Kim[9]의 Computer program에 의하여 구하였다.

3. 實 驗

3-1. 實驗裝置

本 研究에 使用된 實驗裝置는 Fig. 1 및 Fig. 2와 같다.

Fig. 1의 回分式 實驗裝置는 擴散係數와 吸着平衡 도 달시간을 알기 위한 흡착속도 곡선을 作成하기 위한 것으로서 3l 容器에 impeller를 設置하고 주위에

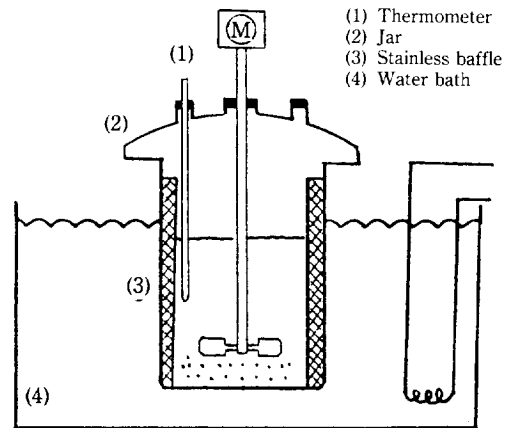


Fig. 1. Batch type experimental apparatus.

stainless baffle를 設置하였다.

恒温槽로써 25°C 恒温이 維持되도록 調節하여 實驗을 行하였다. Fig. 2의 連續式 實驗裝置는 吸着破過曲線을 作成하기 위한 것으로 一定한 流量의 維持를 위하여 二重管으로 된 一定 head 維持裝置와 流量計를 利用 feed를 供給하였으며, column 内の 溫度를 25°C로 維持하기 위하여 pump를 利用 5l/min 程度의 流量으로 column 주위에 一定溫度의 恒溫水를 jacket 內로 供給하여 溫度를 維持하였다. 塔은 直徑이 2cm, 높이 30cm인 glass column이었다.

3-2. 實驗材料

吸着劑로 使用된 活性炭은 Calgon Filtersorb 400이 있으며, 吸着劑의 前 處理는 25×35 mesh 粒狀活性炭을 水交換水로써 手차례 洗滌한 후 105°C 乾燥機에서 4일간 乾燥한 것을 데시케이터에 保管하여 使用하였

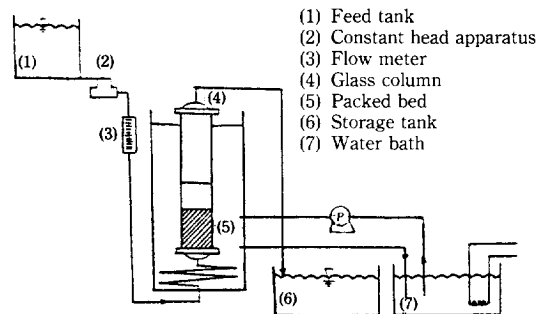


Fig. 2. Continuous fixed bed experimental apparatus.

Table 1. Physical properties of Filtersob 400 [10].

Parameter	Value
Total surface area (m ² /g)	1000—1200
Pore Volume (cm ³ /g)	0.94
Effective diameter (mm)	0.42—0.71
Density (g/cm ³)	0.441
Specific surface area (cm ² /cm ³)	78.37
Internal porosity	0.728

다. 그리고 製造會社에 의해 주어진 物性値는 Table 1에 表示하였다.

吸着物質로 使用된 EBT는 Fluka AG會社の 순도 99% 以上の 標準試藥을, DBS는 東京化成化學工業社の 순도 99% 以上の 試藥을 使用하였다. 使用藥品의 stock solution 제조용 완충수용액은 이온교환수지를 통과한 증류수에 인산염을 용해해서 pH 7.0±0.5로 조절한 수용액이었다.

3-3. 實驗方法

3-3-1. 回分式 吸着實驗

本 實驗은 平衡吸着量 測定實驗을 위한 吸着平衡到達 時間을 조사하고 擴散係數 D_{pi} 와 D_{si} 를 구하기 위한 것이다. Fig. 1의 回分式裝置인 3 l 容량의 유리容器 (Jar)에 20 ppm의 EBT 혹은 DBS 水溶液 2 l를 넣고, 溫度 25°C, 攪拌速度 1500 rpm[11]으로 維持하면서 25×35 mesh 粒狀活性炭 0.4g을 投入하였다. 時間의 經過에 대한 吸着質의 濃度變化를 測定하여 吸着 速度 曲線을 作成하였다. 水溶液의 pH는 7.0으로 維持하였으며 1500 rpm의 고속교반을 유지한것은 物質傳達 係數의 영향을 배제시키기 위해서였다.

3-3-2. 平衡吸着量の 測定

本 實驗은 吸着溶液의 平衡濃度和 平衡吸着量과의 關係式인 吸着等溫線을 作成하고, 等溫式의 係數를 求하기 위한 것이다. 100 ml 용량의 갈색병에 20 ppm의 EBT와 DBS 水溶液 50cc를 주입한 各各에 대해 各各 다른양의 活性炭을 넣고 20개의 갈색병을 shaking table에 充填하여 EBT에 대해서는 回分式 吸着 實驗에서 나타난 平衡時間 12時間 동안, 그리고 DBS에 대해서는 36시간동안 150 rpm의 shaking table에서 吸着시켜, 平衡에 도달한 후 各 병의 平衡液濃度 C_e 와 各 병에 넣은 활성탄량을 조사하여 吸着等溫線作成에 利用하였다.

3-3-3. 固定層吸着 實驗

活性炭充填層의 높이, 水溶液 流入速度 및 水溶液의

濃度 等的 變化和 破過曲線과의 關係를 알기 위하여 充填層 높이를 0.5 cm, 1 cm, 1.5 cm로 流入速度는 20 cm³/min, 80 cm³/min, 160 cm³/min으로 그리고 流入 水溶液濃度는 20 ppm, 15 ppm, 10 ppm으로 各各 變化시켰으며, 塔低部로 부터 水溶液을 流入시켜 塔上部로 流出되게 操作하였다. 流出液의 濃度變化를 各種時間에 對해서 測定하여, 吸着破過曲線 作成에 利用하였다.

3-4. 分析方法

各種 分析用 試料中에 包含된 EBT와 DBS의 濃度를 測定하기 위하여 EBT는 波長 540 nm에서 Baush & Lomb 20 Spectro photometer를, DBS는 波長 223 nm에서 CECIL 220 UV Spectro photometer를 利用하여 分析하였다. 回分式 실험경우는 分析할 시료수용액내 활성탄이 포함되어 있으므로 4000 rpm 원심분리기에서 분말 활성탄을 제거한 후 측정하였다.

4. 結果 및 考察

各 律速 모델에 대한 解를 求하기 위하여 먼저 式(6)~式(10)의 各種 parameter들을 求하여야 한다. 이 parameter들은 各 成分의 液相物質傳達係數 k_{li} , 固相 物質傳達係數 k_{si} , 細孔擴散係數 D_{pi} , 吸着等溫係數 Q_m , a_i , b_i 이다.

4-1. 擴散係數 [12,13]

Dryden과 Kay[14]은 表面擴散律速인 경우에 非線形항을 근사적으로 線形化하여 表面擴散係數를 구하였고, Suzuki와 Kawazoe[15]는 等溫線을 直四角形으로 가정하여 細孔擴散係數를 구하였다.

Hashimoto와 Miura[12]는 表面擴散律速인 경우와 細孔擴散律速경우의 非線形 等溫線을 포함한 表面擴散 係數와 細孔擴散係數를 구하였다. 本 研究에서는 Hashimoto 및 Miura法을 이용한 金[16]의 Program을 使用하여 D_{si} , D_{pi} 를 구하였다. 朴[17]의 Program도 참고하였다.

D_{pi} 를 求하기 위하여 各 成分에 대한 吸着速度曲線이 필요하며, 回分式 吸着實驗에서 求한 EBT와 DBS의 吸着速度曲線들은 Fig. 3 및 Fig. 4와 같다. 이 實驗데이터들을 金[16]의 Program에 적용시켜 구한 D_{pi} 의 결과는 다음과 같다.

$D_{PEBT} = 1.851 \times 10^{-6}$ cm²/sec, $D_{PDBS} = 3.966 \times 10^{-6}$ cm²/sec이다.

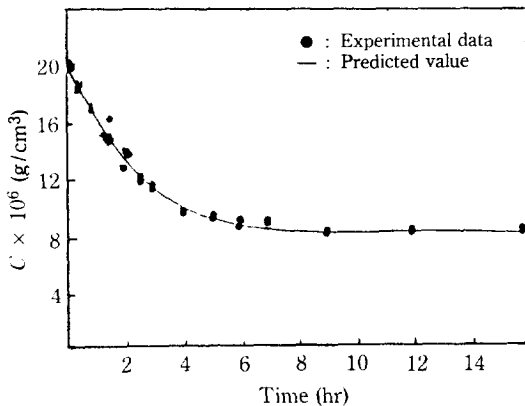


Fig. 3. Adsorption rate curve for EBT.

$[C_0 = 20 \times 10^{-6} \text{ (g/cm}^3\text{)}, \text{ Carbon} = 0.2 \text{ (g/l)}]$

4-2. 吸着等温係數

各成分의 吸着等温係數 a_i 와 b_i 은 다음과 같은 單一成分에 대한 Langmuir 吸着等温式[18]을 實驗데이터와 맞추어 계산한다.

$$q_i = \frac{Q_{mi} b_i c}{1 + b_i c} \quad (34)$$

$$a_i = Q_{mi} b_i \quad (35)$$

上記 係數들을 구하기 위하여 먼저 吸着等温線을 作成하여야 한다. 平衡液相濃度 C_e 와 平衡에 있는 活性炭의 平衡吸着量을 計算하는 式은 다음과 같다.

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W'} \quad (36)$$

平衡吸着量의 測定實驗에서 求한 各 瓶의 C_e 와 活性炭量 W 를 式(36)에 代入하여 吸着等温線을 作成하였다.

EBT에 대한 吸着等温線은 Fig. 5와 같으며, DBS에 대한 吸着等温線은 Fig. 6과 같다.

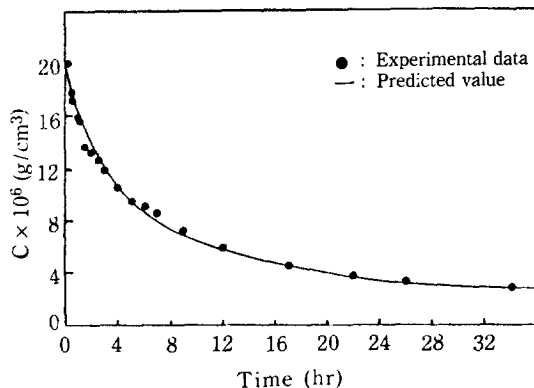


Fig. 4. Adsorption rate curve for DBS.

$[C_0 = 20 \times 10^{-6} \text{ (g/cm}^3\text{)}, \text{ Carbon} = 0.2 \text{ (g/l)}]$

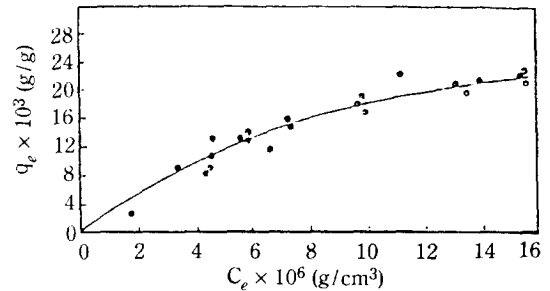


Fig. 5. Langmuir isotherm for EBT.

實驗結果를 最少自乘法에 適用시켜 計算한 結果 EBT에 대해서 Langmuir 상수 $Q_m = 0.04992$, $b = 51935.93 \text{ g/cm}^3$ 이며 相關係數는 0.98이었다. DBS에 대해서는 Langmuir 상수 $Q_m = 0.10585$, $b = 2353892.3 \text{ g/cm}^3$ 이며 相關係數는 0.9801이었다. 따라서 式(35)에 의하여 $a_{EBT} = 2592.64 \text{ cm}^3/\text{g}$, $a_{DBS} = 249159.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이다.

4-3. 物質傳達係數

式(8)과 式(9)의 ξ_i^1 와 ξ_i^2 를 계산하기 위하여 우선 液相物質傳達係數 k_{li} 와 固相物質傳達係數 k_{si} 를 決定하여야 한다.

液相物質傳達係數 k_{li} 계산은 下記에 表示된 Vermeulen 등[19]의 實驗式을 利用하였다.

$$k_{li} = \frac{2.62 \rho a_i (D_{fi} u)^{0.5}}{(1 + \sum_{j=0}^N b_j c_{j0}) A_i d_p^{1.5}} \quad (37)$$

이 중 D_{fi} 는 Wheeler[21]에 의하여 다음과 같이 표시되었다.

$$D_{fi} = \frac{D_{fi} x_{i0}}{2} \quad (38)$$

따라서

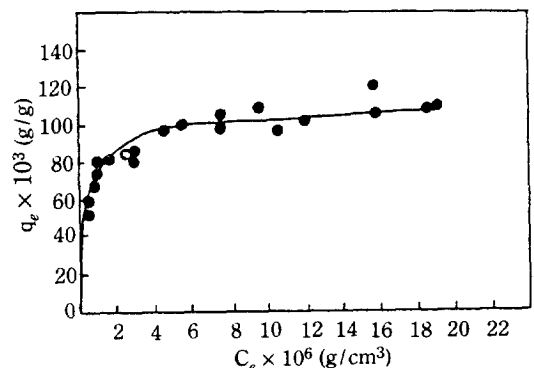


Fig. 6. Langmuir isotherm for DBS.

$$k_{it} = \frac{2.62 \rho a_i \left(\frac{2D_{pi} u}{x_{ip}} \right)^{0.5}}{\left(1 + \sum_{j=1}^N b_j c_{j0} \right) A_i d_p^{1.5}} \quad (39)$$

$$A_i = \frac{q_{i0} \rho}{C_{i0}} \quad (40)$$

固相境膜傳達係數 k_{si} 계산은 Vermeulen과 Quiler [20]가 전개한 다음식을 利用하였다.

$$k_{si} = \frac{60 D_{pi} x'_{pore} (1 - \varepsilon)}{A_i d_p^2} \quad (41)$$

$$x'_{pore} = \frac{0.775}{1 - 0.225 K_i^{0.4}} \quad (42)$$

$$K_i = \frac{1}{1 + b_i C_{i0}} \quad (43)$$

상기 4-1항에서 구한 D_{pi} , 4-2항에서 구한 a_i 와 b_i , 式(40)을 利用하여 구한 A_i , 그리고 Table 1의 ρ , x_{ip} , d_p 의 정수들과 塔의 流入濃도와 流入速度를 式(39)에 代入하면 의미의 塔操作條件에서의 各成分의 液相物質傳達係數 k_{it} 를 구할 수 있다. k_{it} 를 구할시 이 용한 상기 정수들과 式(43)에서 구한 K_i 그리고 bed의 void fraction ε 을 式(41)에 代入하면 각종 유입속도와 유입농도에서의 固相物質傳達係數 k_{si} 도 구하여 진다. 物質傳達係數計算에 이용된 각종 정수들을 정리하면 다음과 같다.

$D_{pDBS} = 3.966 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$	$D_{pEBT} = 1.851 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$
$a_{DBS} = 249159.5 \text{ cm}^3/\text{g}$	$a_{EBT} = 2592.64 \text{ cm}^3/\text{g}$
$b_{DBS} = 2353892 \text{ cm}^3/\text{g}$	$b_{EBT} = 51935.9 \text{ cm}^3/\text{g}$
$A_{DBS} = 2527.0$	$A_{EBT} = 1191.95$
$\rho = 0.441 \text{ g/cm}^3$	$X_p = 0.728$
$d_p = 25 \times 35 \text{ mesh} = 0.0565 \text{ cm}$	$\varepsilon = 0.508 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$
$K_{DBS} = 0.0208$	$K_{EBT} = 0.4905$

4-4. 最適 固定層 吸着 모델 선정

活性炭充填層高 0.3 cm, 塔內의 流入水溶液의 濃도는 두 성분 모두 20 ppm ($20 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$)으로 하고, 流入速度를 $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ 으로 조절하여 上記 4-3항의 物質傳達係數 구하는 式에서 구한 결과는 Table 2와 같

Table 2. Mass transfer coefficients used for calculating the breakthrough curves.

Coefficient	Value (sec^{-1})
k_{1DBS}	0.2008
k_{SDBS}	1.18125×10^{-5}
k_{1EBT}	9.574×10^{-3}
k_{6EBT}	1.34×10^{-4}

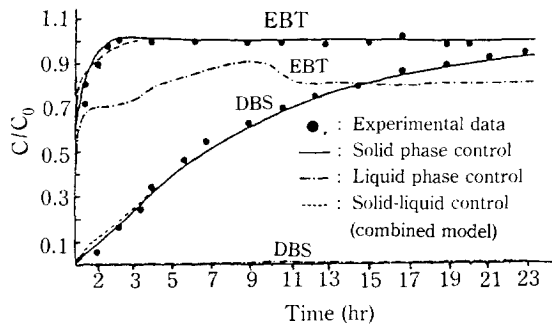


Fig. 7. Breakthrough curves for DBS-EBT and calculated results for different control models.

다.

上記 4-1, 4-2, 4-3, 4-4항에서 구한 各種 parameter를 式(6)~式(10)에 代入하여 유도한 上記 3 가지 律速 모델의 解를 圖示하면 Fig. 7과 같다. 상기 實驗條件에서의 破過曲線 實驗데이터는 黑點으로 表示하였다.

여기서 보면 固相律速 모델과 液-固相混合律速 모델에 기준한 計算結果가 實驗結果와 잘 一致함을 알 수 있으며, 液相律速 모델에 의한 計算結果는 전혀 맞지 않음을 알 수 있다. 그러나 液-固相混合律速 모델은 吸着初期에 약간의 不一致를 보이고 있다. 따라서 本二成分系 吸着에 있어서의 吸着機構에 關한 最適 모델은 固相律速 모델임을 確認할 수 있었다. Fig. 7에서 보면 流出口에서의 EBT가 吸着初期에 벌써 상당히 높은 값으로 나타나고 있으며 특히 流入濃도보다 높은 濃도를 나타내고 있다. 이러한 현상은 chromatographic effect라고 하며, EBT의 吸着力이 DBS 吸着力 보다 약하기 때문이다[4, 5]. 吸着力에 影響을 주는 많은 인자중 吸着等溫係數가 주는 影響이 가장 크게 미친다 [11].

充填層高를 0.5 cm로 하고 上記와 同一한 塔 實驗條件에서 測定한 破過曲線과 3 가지 律速 모델의 解를 비교하니, 역시 固相律速 모델의 解는 實驗데이터와 Fig. 8처럼 一致하나, 液相律速 모델의 解는 實驗데이터에서 너무나 크게 이탈됨으로 그림으로 圖示하기에는 적합하지 못하였다. 層高가 높을수록 液-固相混合律速과 液相律速 모델의 解도 實驗데이터에서 이탈되는 傾向이 점점 크게 나타나나, 液相律速 모델의 解의 이탈은 대단히 크게 나타났었다. 따라서 充填層高 0.3 cm에 대한 上記 3 가지 모델의 解를 實驗데이터와 비교하여 最適 모델 선정에 利用하였다.

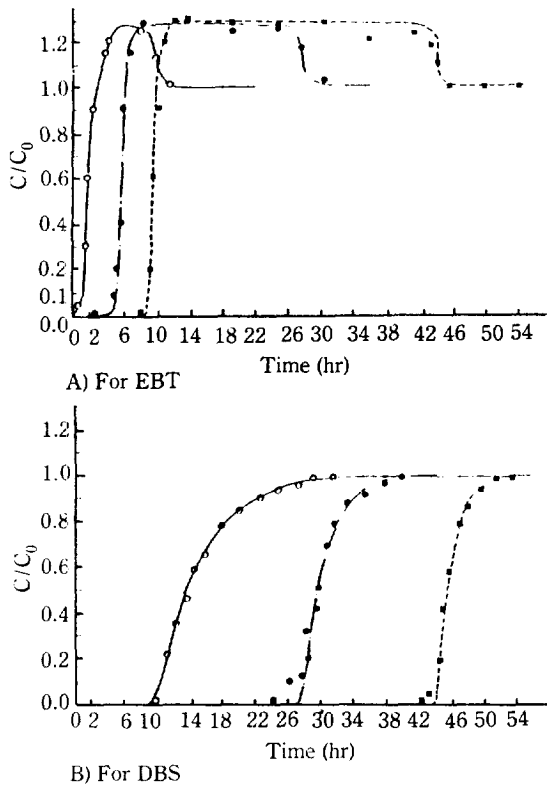


Fig. 8. Breakthrough curves for various bed heights.

[flowrate = 20 (cm³/min), inlet conc. = 20 × 10⁻⁶ (g/cm³)]

packing height (cm)	Experimental data	Calc. value
0.5	○	—
1.0	●	- - -
1.5	■	- · - ·

4-5. 層高의 影響

流入流量을 20 cm³/min, 流入液濃度를 各各 20 ppm으로 하고 層高를 0.5 cm, 1.0 cm 및 1.5 cm로 變化시킨 경우의 破過曲線과 固相律速에 기준한 計算結果를 Fig. 8에 표시하였다. 여기서 보면 實驗結果와 計算結果가 잘 一致함을 알 수 있다. 層高가 增加할수록 各成分의 出現 時間은 길어지며, EBT의 overshoot 經過幅은 길어지는 것과 同時에 수평으로 유지된다. 이것은 EBT의 吸着力이 DBS 보다 너무 작기 때문이다.

4-6. 流速의 影響

層高 1 cm, 流入液濃度를 各各 20 ppm으로 하고 流入液의 流量을 160 cm³/min, 80 cm³/min 및 20 cm³/

min로 變化시킨 경우의 破過曲線과 固相律速에 기준한 計算結果를 Fig. 9에 표시하였다. 여기서도 實驗破過曲線과 固相律速 모델에 기준한 計算結果가 잘 一致함을 알 수 있다. 流量이 增加할수록 各成分의 出現 時間은 짧아지고 時間經過에 따른 濃度變化는 완만해진다. 그리고 EBT의 overshoot 높리와 길이도 작아진다. 流速이 增加할수록 塔內의 液体의 잔류기간이 짧아져서, EBT가 活性炭에 充分히 吸着되지 못한 關係로 이런 현상이 발생된다고 생각된다.

4-7. 濃度의 影響

層高를 1 cm, 流入液의 流量을 20 cm³/min, 流入液의 濃度를 10 ppm, 15 ppm 및 20 ppm으로 變化시킨

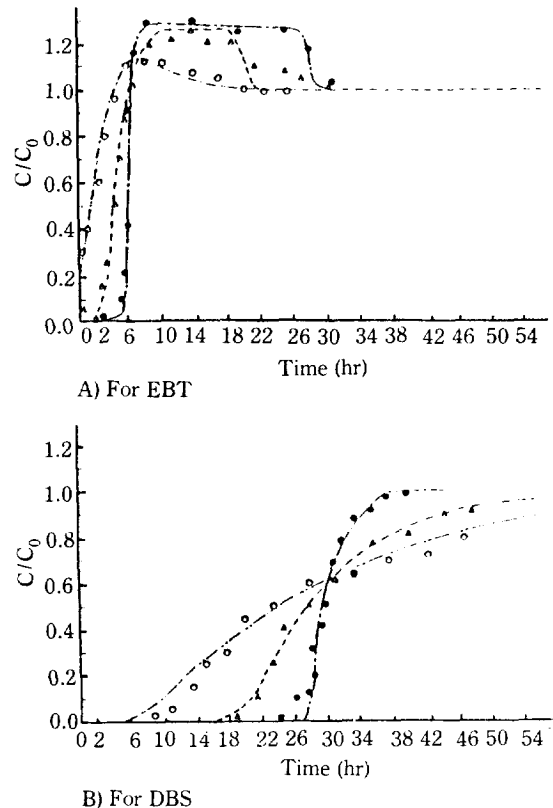


Fig. 9. Breakthrough curves for various flow rates.

[inlet conc. = 20 × 10⁻⁶ (g/cm³), bed height = 1 (cm)]

flowrate (cm ³ /min)	Experimental data	Calc. value
160	○	—
80	△	- - -
20	●	- · - ·

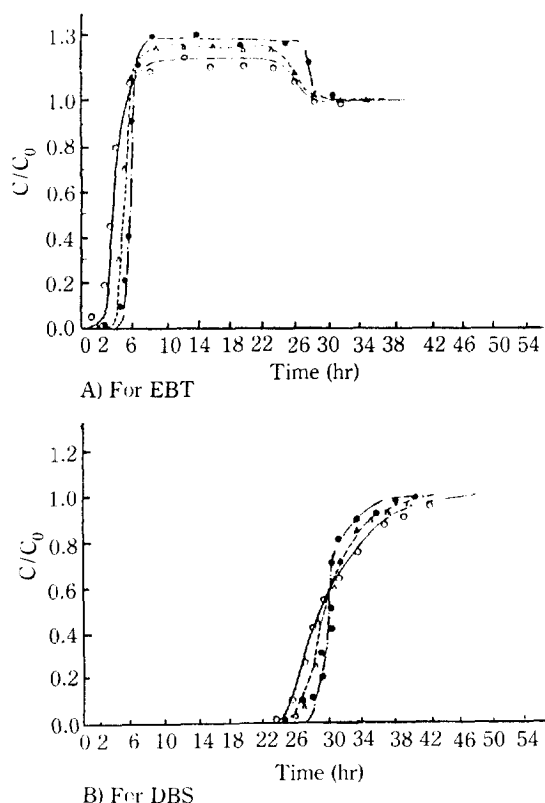


Fig. 10. Breakthrough curves for various inlet concentration.

(flowrate = 20 (cm³/min), bed height = 1(cm))
 inlet conc. Experimental calc. value
 $C_0 \times 10^{-6}$ (g/cm³), data
 10 ○ ———
 15 △ - - - - -
 20 ● - · - · -

경우의 破過曲線과 固相律速 모델에 기준한 計算結果를 Fig. 10에 표시하였다. 여기서 보면 實測破過曲線과 計算結果가 잘 一致함을 알 수 있다. 流入液의 濃도가 增加할수록 各 成分의 出現時間은 짧아지고 EBT의 overshoot는 增加하며 overshoot의 길이도 增加한다.

綜合적으로 考察해보면 活性炭의 固定層에 대한 EBT와 DBS의 二成分 水溶液의 吸着에 있어서 層高, 流入液의 流量과 濃도에 따른 破過曲線을 實測하고 그 結果를 液相律速 모델, 固相律速 모델, 液-固相混合律速 모델에 基準한 計算結果와 比較檢討한 結果 本 吸着系의 最適 모델은 固相律速 모델임을 確認할 수 있었다.

5. 結 論

活性炭(Filtersorb 400)에 대한 DBS-EBT의 二成

分 水溶液의 吸着에서 固定層 吸着塔에서의 破過曲線을 實測하고 그 結果를 液相律速 모델, 固相律速 모델 및 液-固相混合律速 모델에 기준한 計算 결과와 比較 檢討하였다.

1. 本 研究系의 固定層 吸着塔에 대한 最適 모델은 固相律速 모델이었다.

2. 層高가 增加할수록 吸着塔 出口에서의 各 成分의 出現 時間은 길어지고 吸着力이 약한 EBT의 overshoot는 길어지며 그 높이는 거의 變하지 않고 水平으로 유지되는 傾向이 있다.

3. 流入液의 量이 增加할수록 各 成分의 出現時間은 짧아지고 時間에 따른 濃度變化는 완만해 진다. 그리고 overshoot의 높이와 길이는 작아진다.

4. 流入液의 濃도가 增加할수록 塔出口에서의 各 成分의 出現時間은 짧아지며 EBT의 overshoot의 높이와 길이가 커진다.

感 謝

本 研究는 文教部 學術研究 助成費 支援金으로 수행 되었으므로 感謝드립니다.

NOMENCLATURE

- a_i : Langmuir constant of species i defined by eq. (35), cm³/g
- A_i : partition coefficient defined by eq. (40)
- b_i : Langmuir constant of species i defined by eq. (34), cm³/g
- C : fluid concentration, g/cm³
- C_0 : inlet concentration in column or initial concentration in batch and equilibrium experiment, g/cm³
- C_e : final (equilibrium) concentration in equilibrium experiment, g/cm³
- c_i : concentration of species i in liquid phase, g/cm³
- c_{io} : column inlet concentration of species i in liquid phase, g/cm³
- c_{si} : liquid interphase concentration of species i , g/cm³
- D_{fi} : diffusivity in liquid phase of species i , cm²/sec
- d_p : mean particle diameter, cm
- D_{pi} : pore diffusivity of species i , cm²/sec
- D_{si} : surface diffusivity of species i , cm²/sec
- i : index of multicomponent species
- K_i : separation factor defined by eq. (43)
- k_{fi} : liquid phase mass transfer coefficient defin-

- ed by eq. (39), sec^{-1}
- k_{si} : solid phase mass transfer coefficient defined by eq. (41), sec^{-2}
- L : height of activated carbon packed in column, cm
- N : total number of adsorbable species present in solution
- P_l : defined by eq. (19)
- P_s : defined by eq. (27)
- Q_1 : defined by eq. (1)
- Q_2 : defined by eq. (2)
- Q_3 : defined by eq. (2)
- Q_{mi} : Langmuir constant of species i by eq. (34), g/g
- q_e : solid phase concentration in equilibrium with C_e , g/g
- q_{in} : solid phase concentration in equilibrium with c_{to} , g/g
- q_{si} : solid interphase concentration of species i , g/g
- q_i : solid phase concentration of species i , g/g
- t : time, sec
- u : flow rate, cm/sec
- V : volume of feed in equilibrium experiment, cm^3
- W : amount of activated carbon in equilibrium experiment, g
- x_i : dimensionless liquid phase concentration for species i defined by eq. (11)
- x_{si} : dimensionless liquid interphase concentration for species i
- x_{ip} : internal porosity of carbon
- x'_{pore} : defined by eq. (42)
- y_i : dimensionless solid phase concentration for species i defined by eq. (12)
- y_{si} : dimensionless solid interphase concentration for species i
- Z : dimensionless distances variable defined by eq. (13)
- z : distance from column inlet, cm
- ρ : bulk density of carbon in column, g/cm^3
- ε : void fraction of bed
- θ : dimensionless time variable defined by eq. (14)
- ξ_i^l : dimensionless liquid phase mass transfer coefficient of species i defined by eq. (8)
- ξ_i^s : dimensionless solid phase mass transfer coefficient of species i defined by eq. (9)
- ϕ_i : parameter defined as ξ_i^s/ξ_i^l

REFERENCES

1. Vanier, C.R.: Ph. D. Dissertation, Syracuse University, N.Y., USA (1970).
2. Hsieh, J.S.C., Turian, R.M. and Tien, C.: *AIChE J.*, **23**, 263 (1977).
3. Treybal, R.E.: "Mass Transfer Operation", McGraw-Hill, New York, NY (1968).
4. Weber, W.J., Jr., Pibragari, M., Herbert, M. and Thompson, R.: "Effectiveness of Activated Carbon for Removal of Halogenated Hydrocarbon from Drinking Water in Virus and Trace Contaminations in Water and Waste Water", Ann Arbor, MI (1977).
5. Thacker, W.E.: Ph. D. Dissertation, University of Illinois at Urbana Champaign, USA (1981).
6. 井出哲夫 編著: "水處理工學(理論과 應用)", 技報堂, Japan (1978).
7. Hsieh, J.S.C., Turian, R.M. and Tien, C.: *AIChE J.*, **23**, 265 (1977).
8. Hsieh, J.C.C., Turian, R.M. and Tien, C.: *AIChE J.*, **23**, 268 (1977).
9. Kim, D.Y.: Ph. D. Dissertation, Dong-A University, Pusan, Korea (1985).
10. Pojnanska, K.M.: M.S. Thesis, Clemson University, S.C., USA (1982).
11. 김주봉, 김동윤, 박말식: 대한환경공학회지, **7**(1), 75 (1985).
12. Hashimoto, K., Miura, K. and Nagata, S.: *J. Chem. Eng. Japan*, **8**(5), 367 (1975).
13. 김주봉, 김동윤: 대한환경공학회지, **6**(2), 12 (1984).
14. Dryden, D.E. and Kay, W.B.: *Ind. Eng. Chem., Japan*, **7**, 346 (1974).
15. Sujuki, M. and Kawajoe, K.: *J. Chem. Eng. Japan*, **7**, 346 (1974).
16. 김우찬: M.S. Thesis, Pusan National University, Pusan, Korea (1986).
17. 박말식: M.S. Thesis, Pusan National University, Pusan, Korea (1986).
18. Langmuir, J.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918).
19. Perry, R.H. and Chilton, C.H.: "Chemical Engineers Handbooks" 6th ed., McGraw-Hill, New York, NY (1973).
20. Vermeulen, T. and Quiller, R.E.: *Ind. Chem. Eng. Fundam.*, **9**, 197 (1970).
21. Wheeler, A.: "Advances in Catalysis", Reinhold, New York, **2**, 105 (1955).
22. Butler, J.A.V. and Ockrent, C.: *J. Phys. Chem.*, **34**, 2841 (1930).