

초임계 이산화탄소에 의한 활성탄내의 페놀 탈착속도

김재덕·이윤용·전해수*

한국과학기술원 화공고분자연구부

* 고려대학교 공과대학 화학공학과

(1988년 3월 11일 접수, 1988년 6월 9일 채택)

Desorption Rate of Phenol from Activated Carbon with Supercritical Carbon Dioxide

Jae-Duck Kim, Youn Yong Lee and Hai-Soo Chun*

Division of Chemical Engineering and Polymer Technology, Korea Advanced Institute of Science and Technology

**Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Korea University*

(Received 11 March 1988; accepted 9 June 1988)

요 약

초임계 이산화탄소에 의한 활성탄에 흡착된 페놀의 탈착특성에 대해 실험 및 이론적으로 검토하였다. 35-55°C, 100-200 bar의 조건에서 초임계 이산화탄소를 1-8 SLPM의 유속으로 통과시켜 페놀을 탈착시킬 때 이산화탄소에 녹는 페놀의 용해도가 큰 온도와 압력에서 그리고 활성탄과 이산화탄소사이의 접촉시간이 길 때 페놀의 탈착율은 증가하였다. 또한 일정탈착조건에서 초임계 이산화탄소에 의하여 탈착되지 않는 비가역 페놀의 존재를 확인하였으며 이 양은 흡착노출시간이 길고 활성탄에 흡착된 최초 페놀흡착량이 많을 수록 증가하였으나 그 분율은 최초 페놀흡착량이 많을수록 감소하였다. 한편 1차 탈착후 얻은 활성탄의 페놀흡착성능은 virgin 활성탄의 흡착성능에 비해 약 30% 정도 감소하였으나 2차 및 3차 탈착후부터는 그 차이가 크게 줄어들었으며 탈착속도 실험결과는 비가역 페놀의 존재를 고려한 Modified Thomas model에 의하여 상관지을 수 있었다.

Abstract—Desorption characteristics of phenol from activated carbon with supercritical carbon dioxide was studied experimentally and theoretically.

Experiments were carried out at pressure of 100-200 bar and temperature of 35-55°C with carbon dioxide flow rate of 1-8 SLPM. At constant temperature, higher pressure is favorable to desorb phenol from activated carbon having the same adsorption history such as adsorption exposure time and phenol loading. At constant pressure, higher temperature at 200 bar and lower temperature at 100 bar were favored, showing that solubilities of phenol in supercritical carbon dioxide play an important role in desorbing phenol.

There exist some irreversible phenol adsorbed in activated carbon that cannot be desorbed with supercritical carbon dioxide under constant desorption condition. The fraction of irreversibly adsorbed phenol was increased as the adsorption exposure time was longer and the initial phenol loading onto activated carbon was decreased.

Model study was conducted to express the desorption rate in fixed bed. Experimental data for the desorption rate were well correlated by modified Thomas model.

1. 서 론

활성탄은 화학공업, 식품공업, 상수 및 용수처리, 하수 및 폐수처리 등에서 필수적으로 사용되는 흡착제로 대량으로 사용하는 업소에서는 경제적인 이유로 대개 재생하여 사용하고 있다. 지금까지의 활성탄의 재생법으로는 열재생법[1], 용매추출법[2], 화학반응법[3], 생물학적 재생법[4] 등이 알려져 있다. 특히 이 중에서도 현재 주로 사용되고 있는 방법은 열재생법이지만 이 방법은 많은 에너지를 필요로 하고 산화와 마모에 의해 활성탄이 5-10% 정도 손실되며 활성탄에 흡착된 유효성분을 재사용할 수 없다는 단점을 가지고 있다. 또한 용매추출법은 재생속도가 느리고 한번 사용한 용매는 다시 정제해야 하며 활성탄에 약간의 용매가 남아 있는 단점이 있으며 화학반응법이나 생물학적 재생법은 적용범위가 극히 제한되는 단점이 있다.

최근 미국의 A. D. Little 사에서는 초임계 이산화탄소를 사용하여 활성탄을 재생하는 새로운 고압재생법을 개발하여 상용화를 추진중에 있다[5-7]. 임계점 이상의 온도와 압력에 있는 초임계 유체는 기체와 액체의 물성을 절충한 특수한 물성을 나타내는데 밀도는 액체밀도에 가깝고 점도는 기체점도에 가까우며 확산계수는 액체의 확산계수보다 약 100배 정도 크게 나타난다. 일반적으로 용매의 용해력은 용매의 밀도와 밀접한 관계가 있기 때문에 액체와 같은 높은 밀도를 갖는 초임계 유체도 액체용매와 같이 액체나 고체를 용해하는 능력을 갖게 된다. 또한 초임계 유체의 점도는 액체에 비해 훨씬 작고 확산계수는 액체의 값보다 훨씬 크기 때문에 초임계 유체를 추출용매로 사용할 때 빠른 물질전달이 일어나 평형상태에 신속하게 도달한다. 이와같이 초임계 유체는 용질에 대해 높은 용해력과 빠른 물질전달 특성이 있기 때문에 활성탄에 흡착되어 있는 용질을 쉽게 탈착시킬 수 있다. 이때 활성탄 재생시 주로 사용되는 유체는 임계온도가 31.1°C로 상온부근이고 불활성이며 독성이 없고 가격이 저렴한 이산화탄소이다. 초임계 이산화탄소를 이용한 활성탄재생법은 기존의 활성탄 재생법에 비해 에너지를 대폭 절감할 수 있고 활성탄의 손실이 거의 없으며 재생 후 용매로 사용된 이산화탄소에 의한 활성탄의 오염문제가 발생하지 않는 장점이 있다[8]. 활성탄 재생이외에도 초임계 유체를 이용한 응용에는 glyceride, 효소, 비타민정제 등 의약품공업, 식용유추출, 호프추출, 카페인추출, 담배의 니코틴제거 등 식품공업, 석탄의 액화 및 가스화, 원유에서 아

스팔트분 제거, 원유 또는 중질유의 경질화 등 에너지 공업, 탄화수소분리, 유기화합물의 농축, 지방산분리 등 화학공업, 향료추출, 크로마토그래피, 고분자분획 등 매우 광범위하다[9, 10].

본 연구에서는 초임계 활성탄재생의 모사계로서 활성탄에 흡착된 페놀을 초임계 이산화탄소에 의하여 탈착시킬 때 온도, 압력, 이산화탄소유량, 활성탄의 충전량, 최초 페놀흡착량 및 흡착노출시간 등 흡착이력이 탈착속도에 미치는 영향에 관해 검토한 후 페놀의 탈착속도를 예측할 수 있는 수학적 모델을 제시하였다.

2. 실험

2-1. 탈착시료제조

본 연구에서 사용한 활성탄은 일본 Toyo Calgon사에서 제조한 활성탄 모델 Filtrasorb-300이며 흡착제로 사용한 페놀은 일본 Kanto Chemical사의 Extra Pure Reagent로 더 이상의 정제없이 그대로 사용하였다. 활성탄은 사용하기 전에 먼저 탈이온수로 48시간 동안 끓이고 다시 탈이온수로 3-5회 세척하여 활성탄내 불순물을 제거한 후 100-110°C, 10mmHg에서 운전되는 진공건조기에서 건조시켰다. 여기서 얻은 활성탄의 무게를 정확히 평량하여 농도를 아는 페놀 용액과 함께 500ml Erlenmeyer 플라스크에 넣고 25°C로 유지되는 교반식 항온조에서 페놀을 흡착시켰다. 흡착후 페놀 용액의 농도는 UV분광분석기(Shimadzu model UV-260)로 분석하여 활성탄에 대한 페놀의 흡착량을 계산하였다. 페놀이 흡착된 활성탄은 40-50°C, 660-760mmHg의 진공건조기에서 약 3일간 건조시킨 후 Karl-Fisher 수분측정기에 의해 수분함량을 측정하여 함량이 0.5% 이하가 될 때 초임계 이산화탄소에 의해 탈착될 시료로 사용하였으며 각 시료의 최초 페놀흡착량 및 흡착노출시간을 Table 1에 나타내었다.

2-2. 탈착실험

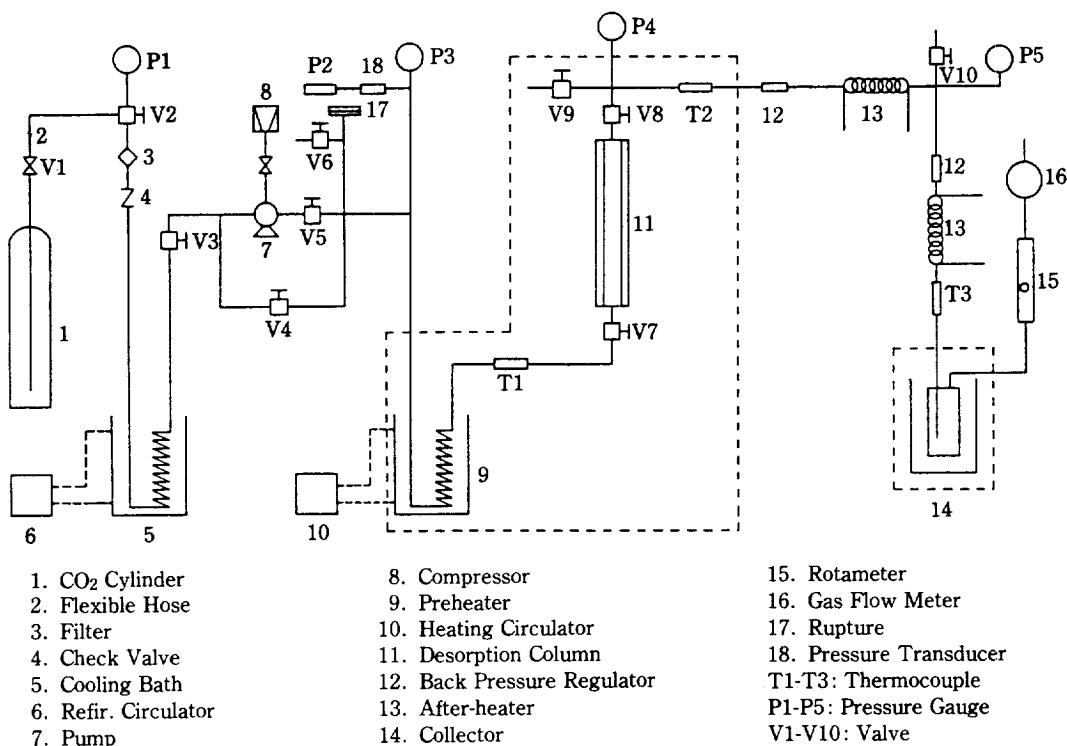
초임계 이산화탄소에 의하여 활성탄에 흡착되어 있는 페놀을 탈착시킬 때 탈착속도를 측정하기 위한 실험장치는 one-pass flow형으로 King 등[11]이 고안한 장치를 일부 수정하여 설치하였으며 그 개요도를 Fig. 1에 나타내었다. 탈착속도실험시 이산화탄소가 초임계상태로 유지되어야 하므로 탈착장치는 최대 400bar까지 사용할 수 있도록 모두 고압용 스테인레스강을 사용하였다.

Table 1. Samples for desorption experiments with supercritical carbon dioxide.

Sample	Phenol Solution Conc. (mmol/l)		Phenol Loading (g/g AC)	Exposure Time (hr)
	Initial	Final		
I	742.9	94.9	0.3022	24
J	372.9	1.7	0.1546	24
K	186.0	0.10	0.0501	24
L	720.9	65.5	0.3061	48
M	495.2	7.7	0.2326	24
N	746.4	72.6	0.3159	24
O	745.3	186.9	0.2628	1
P	745.3	108.0	0.3009	4
Q	745.3	78.1	0.3142	24
R	745.3	69.2	0.3230	192

이산화탄소실린더는 이산화탄소가 액상으로 나올 수 있도록 dip tube 형태의 실린더를 사용하였으며 이산화탄소중 포함되어 있을지도 모를 고형불순물을 제거하기 위하여 line 필터를 설치하였고 이산화탄소의 역류를 막기 위해 체크밸브를 설치하였다. 탈착탑의 가압은 air-driven 고압펌프(Haskel model MCP-110-C)에 의해 이루어졌고 펌프의 가동시 주입부의 공동화를 막

기 위해 냉각조를 설치하였다. 펌프를 통과한 이산화탄소의 압력이 장치의 허용압력 이상으로 올라가는 것을 막기 위해 파열판(PPI model H-11U-60K)을 설치하였고 bourdon type 압력계(PPI model WB-5-1-HR)와 압력변환기(PPI model SBF-5-1-A)로 신호를 받는 디지털 압력지시기(Doric model 420)에서 압력을 측정하였다. 탈착탑은 내경 0.635 mm, 외경 14.29 mm, 길이 500 mm인 고압용 관(부피 15.8 cm³)을 사용하였으며 탈착탑내에 충전된 활성탄의 유출을 막기 위해 활성탄의 위 아래에 철을 충전하였고 펌프를 통과한 이산화탄소의 온도를 원하는 탈착온도로 맞추어 주기 위해서 냉각조와 같은 모양으로 만든 가열조를 설치하였다. 탈착탑, 가열조 및 주위의 연결배관 등은 실험시 안전을 위해 철제 cabinet (60 cm×55 cm×18 cm) 안에 설치하였다. 또한 이 cabinet가 air bath의 역할도 할 수 있도록 온도조절기(Omega model 6002 T-A2)가 부착된 전열기 6개와 고온용 팬을 설치하고 외부는 단열하여 실험온도를 ±0.2°C의 범위에서 일정하게 유지시켰다. 이때 air bath내 온도는 좌우상하에 모두 4개의 열전대에서 신호를 받는 디지털 온도지시기(Omega TI model 2176A)로 측정하였고 탈착탑의

**Fig. 1. Experimental apparatus for desorption of phenol with supercritical carbon dioxide.**

입구 및 출구의 온도는 고압용 열전대(Autoclave model TSK 4)로 측정하였다.

탈착탑의 압력은 back pressure regulator 1(Tescom model 26-1721)에 의해 ± 1 bar의 범위내에서 일정하게 유지시켰다. 이때 탈착탑의 압력은 2단계로 낮추었으며 1차 팽창된 이산화탄소의 압력은 다시 back pressure regulator 2(Tescom model 44-2200)에 의해 조절하였다. 초임계 이산화탄소에 용해된 페놀은 -40°C 의 dry ice+methanol trap에서 포집하였고 탈착탑을 통과한 이산화탄소의 유량은 rotameter와 유량계로 측정하였다. 실험 후 탈착된 페놀의 양은 충전한 활성탄을 꺼내 desiccator에서 24시간 이상 정치한 후 무게를 재어 계산하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 탈착온도의 영향

탈착탑에 시료 L을 충전하고 초임계 이산화탄소를 약 3.5 l/min(STP) 의 유량으로 통과시킬 때 페놀 탈착율에 미치는 탈착온도의 영향을 Fig. 2에 나타내었다. 이때 페놀의 탈착율은 다음과 같이 정의된 값이다.

$$\text{Degree of Phenol Desorption} = \left(1 - \frac{\text{Phenol Loading after Desorption}}{\text{Initial Phenol Loading}}\right) \times 100$$

탈착압력이 100 bar일 때는 탈착온도가 35°C 일 때가 55°C 일 때보다 탈착율이 크지만 탈착압력이 150-200 bar일 때는 55°C 일 때가 35°C 일 때보다 탈착율이 커졌다.

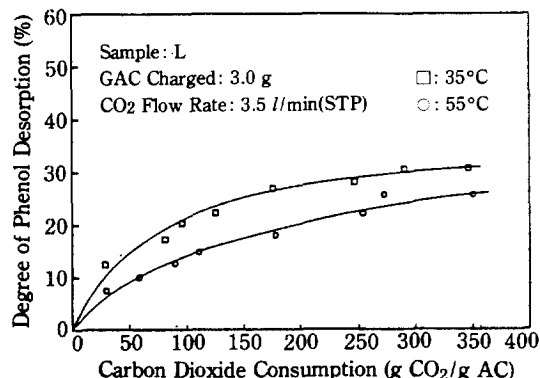


Fig. 2. Effect of temperature on desorption of phenol from activated carbon with supercritical carbon dioxide at 100 bar.

다. Van Leer와 Paulaitis[12]는 초임계 이산화탄소에 녹는 페놀의 용해도를 보고하였는데 이 용해도가 위의 탈착율에 직접적인 영향을 미치는 것을 의미한다. 즉 100 bar의 이산화탄소에 녹는 페놀의 용해도는 36°C 일 때가 60°C 일 때보다 페놀의 용해도가 크지만 150 bar의 이산화탄소에는 반대로 60°C 일 때가 36°C 일 때보다 페놀의 용해도가 약간 커지고 200 bar의 이산화탄소에는 용해도 차이가 더욱 커지게 된다. 결국 페놀에 대한 초임계 이산화탄소의 용해력이 활성탄과 페놀사이의 흡착력보다 커지게 되면 페놀이 탈착되기 때문에 페놀의 용해도가 증가하는 방향으로 탈착조건이 바뀌면 탈착율이 증가하게 된다.

또한 위의 그림들에서 나타난 것과 같이 탈착탑을 통과하는 이산화탄소의 양이 계속 증가하여도 탈착율이 100%에 도달하지 않고 55°C , 100 bar에서는 약 30%, 35°C , 100 bar에서는 약 35%로 각각 서로 다른 값에 접근한다. 이와같은 현상은 활성탄내의 활성점중에서 상대적으로 높은 에너지준위를 갖는 surface oxide로 이루어진 활성점이 존재하여 이 활성점에 페놀이 흡착될 경우 단순한 물리흡착이 아닌 화학흡착이 이루어지거나 촉매반응이 일어나 초임계 이산화탄소에 의해 탈착되지 않는 것으로 생각된다[13].

3-2. 압력의 영향

초임계 이산화탄소에 의하여 시료 L에서 페놀을 탈착시킬 때 탈착율에 미치는 압력의 영향을 Fig. 3 및 4에 나타내었다. 이 그림에 나타난 것과 같이 일정온도에서는 압력이 증가함에 따라 페놀의 탈착율이 증가하였고 탈착온도가 35°C 일 때보다 55°C 일 때 이 증가폭이

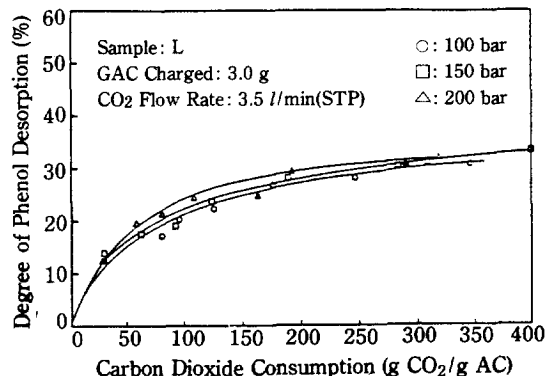


Fig. 3. Effect of pressure on desorption of phenol from activated carbon with supercritical carbon dioxide at 35°C .

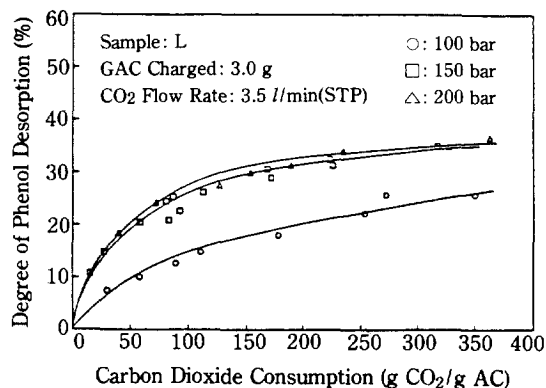


Fig. 4. Effect of pressure on desorption of phenol from activated carbon with supercritical carbon dioxide at 55°C.

커졌다. 이것은 온도의 영향에서와 마찬가지로 35°C일 때보다 55°C일 때 압력에 의한 초임계 이산화탄소에 녹는 페놀의 용해도 차이가 훨씬 크기 때문이다. 55°C에서 이산화탄소에서 용질의 확산계수는 100 bar일 때 약 $6.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이고 200 bar일 때는 $1.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 로 줄어든다. 또한 점도는 100 bar일 때 $3.2 \times 10^{-4} \text{ poise}$ 이나 200 bar일 때 $6.5 \times 10^{-4} \text{ poise}$ 로 증가한다. 즉 탈착압력이 100 bar에서 200 bar로 증가함에 따라 확산계수와 점도 등 transport property가 페놀의 탈착율을 낮추는 방향으로 작용하는데도 불구하고 탈착율이 증가하는 것은 100 bar에서 이산화탄소의 밀도가 0.331 g/cm^3 이나 200 bar에서는 0.755 g/cm^3 로 증가하여 페놀의 초임계 이산화탄소에 대한 용해도의 증가폭이 이를 보상하고도 남기 때문이다.

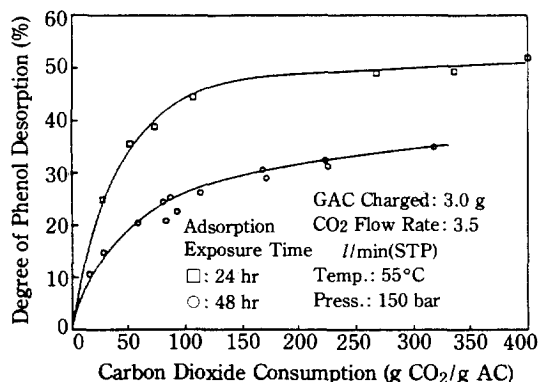


Fig. 5. Effect of adsorption exposure time on desorption of phenol from activated carbon with supercritical carbon dioxide.

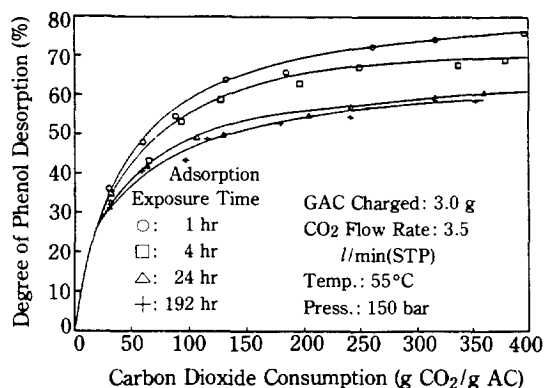


Fig. 6. Effect of adsorption exposure time on desorption of phenol from activated carbon with supercritical carbon dioxide.

3-3. 흡착노출시간의 영향

활성탄에 페놀을 흡착시킬 때 최초 페놀흡착량은 같지만 페놀 수용액과 활성탄사이의 접촉시간, 즉 흡착노출시간이 서로 다른 시료에 흡착되어 있는 페놀을 초임계 이산화탄소에 의하여 탈착시킨 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 또한 일정농도의 페놀 용액과 활성탄사이의 흡착노출시간을 1, 4, 24, 192시간으로 변화시켜 얻은 시료를 55°C, 150 bar의 초임계 이산화탄소에 의해 탈착시킨 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림들에 나타난 것과 같이 최초 페놀흡착량이 같은 시료라도 흡착노출시간이 증가하면 탈착율이 감소하였다. 이와같은 현상은 흡착노출시간이 길어질수록 흡착되어 있는 페놀과 활성탄사이의 흡착력이 커지고 또한 세공내의 페놀이 점점 미세공으로 확산되어 일정조건의 초임계 이산화탄소에 의해 탈착시키는 것이 어려워지기 때문이다. 흡착노출시간이 페놀의 탈착율에 미치는 영향을 파악하기 위해서 흡착 및 초임계 탈착의 주기적인 반복실험을 수행하였다. 이때 흡착실험은 Moon[14]의 bed형 흡착

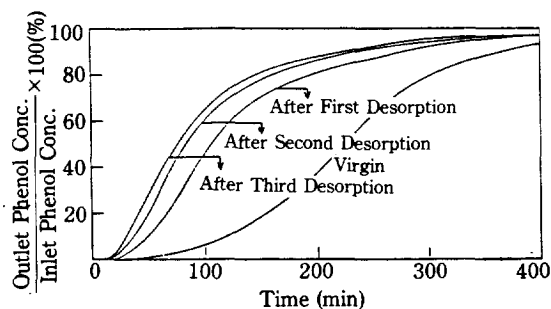


Fig. 7. Breakthrough curve for phenol adsorption.

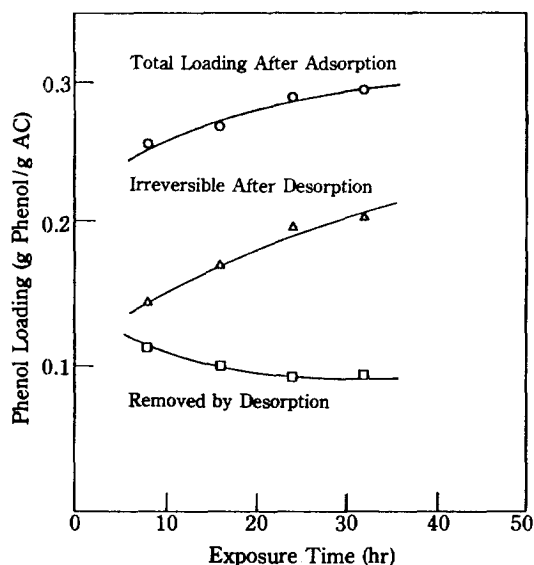


Fig. 8. Phenol loading as a function of exposure time.

실험장치와 같은 장치에서 수행하였고 탈착실험은 Fig. 1의 실험장치에서 55°C, 150 bar의 이산화탄소를 3.5 l/min(STP)의 유량으로 2시간 보내주어 수행하였다. Fig. 7은 흡착시의 파과곡선을 나타낸 것으로 virgin 활성탄에 비해 1차 탈착 후 활성탄의 페놀흡착 성능은 크게 낮아졌고 2차 및 3차 탈착 후의 이 차이는 점점 감소하였다. Fig. 8은 흡착-탈착의 주기적인 반복 실험결과 활성탄중 페놀흡착량의 변화를 나타낸 것으로 흡착노출시간이 증가함에 따라 총 페놀흡착량은 증가하며 탈착 후 활성탄에 남아 있는 비가역 페놀의 양은 총 페놀흡착량과 거의 평행하게 증가하였다. 이와같은 사실로부터 초임계 이산화탄소에 의하여 탈착되지 않은 비가역 페놀은 virgin 활성탄을 페놀수용액과 최초로 접촉시킬 때 빠른 속도로 생성되는 것과 흡착노출시간이 길어짐에 따라 서서히 생성되는 것 등 두가지 종류가 있음을 알 수 있다. 이 탈착되지 않은 분자는 아마도 물리흡착에 비해 보다 강력히 흡착된 상태인 화학흡착된 것으로 볼 수 있다[13].

3-4. 최초 페놀흡착량의 영향

흡착노출시간은 같으나 최초 페놀흡착량이 다른 시료를 초임계 이산화탄소에 의해서 탈착시킬 때 페놀탈착율의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 활성탄에는 주위의 활성점보다 에너지준위가 높은 활성점이 존재하여 이곳에 페놀이 흡착되면 일정조건의 이산화탄소에 의해서

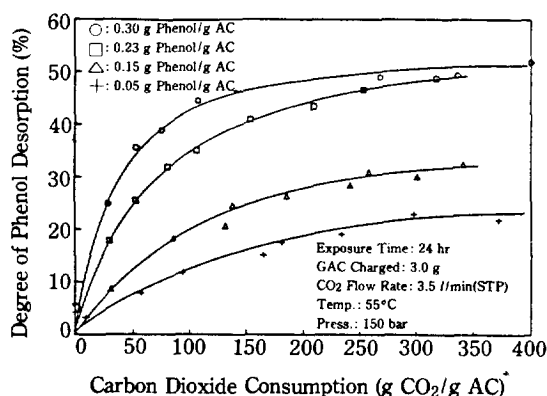


Fig. 9. Effect of phenol loading on desorption of phenol from activated carbon with supercritical carbon dioxide.

더욱 탈착시키기 어렵게 된다. 따라서 페놀흡착량이 적은 경우 상대적으로 에너지준위가 높은 활성점에 흡착된 페놀의 분율이 높아져 탈착율은 낮아졌다. 그러나 비가역 페놀의 절대량은 페놀흡착량이 커질수록 증가하였다.

3-5. 이산화탄소 유량 및 활성탄 충전량의 영향

페놀탈착율에 미치는 초임계 이산화탄소 유량의 영향을 Fig. 10에 나타내었다. 탈착초기에는 이산화탄소의 유량이 적을수록 활성탄과 이산화탄소사이의 접촉시간이 길어지기 때문에 탈착율이 증가하였으나 이산화탄소 소비량이 300g/g AC 이상일 때는 탈착이 거의 평형까지 이루어졌기 때문에 유량의 영향이 크지 않았다. King[15]은 초임계 유체 추출시 유체의 transport property는 기체의 값과 유사하고 밀도는 액체의 값과

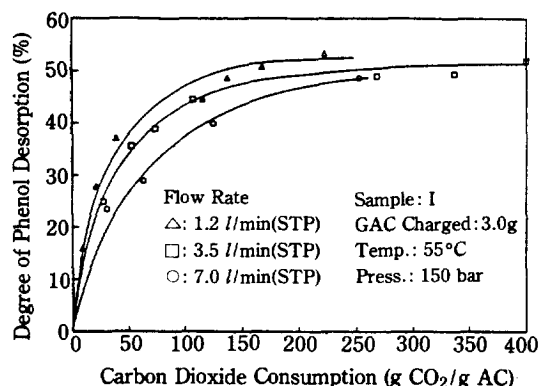


Fig. 10. Effect of carbon dioxide flow rate on desorption of phenol from activated carbon with supercritical carbon dioxide.

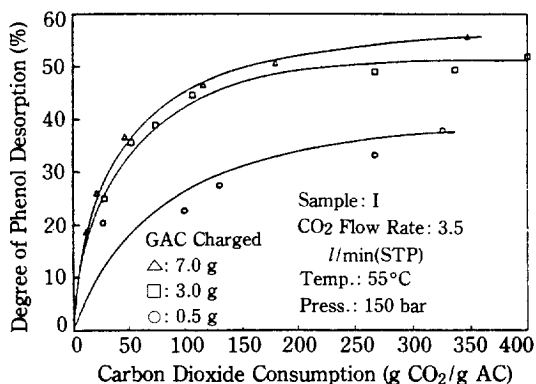


Fig. 11. Effect of activated carbon charged on desorption of phenol from activated carbon with supercritical carbon dioxide.

유사하기 때문에 용질의 물질전달속도는 액상 및 기상
의 물질전달속도에 비해 20배 이상 커진다고 보고하였
다. 또한 de Filippi 등[5]은 초임계 이산화탄소에 의
하여 활성탄에 흡착된 alachlor를 탈착시킬 경우 물질
전달속도가 매우 빨라 국부평형이론을 적용시킬 수 있
기 때문에 유량의 영향은 무시할 수 있다고 보고하였
다. 그러나 흡착력이 약한 alachlor와는 달리 흡착력
이 강한 페놀의 경우 유량에 따라 탈착율이 변하기 때
문에 물질전달을 고려하여야 한다. 또한 탈착탑에 충전
한 활성탄의 양이 탈착율에 미치는 영향을 Fig. 11에
나타내었다. 마찬가지로 탈착탑을 통과하는 이산화탄소
유량이 일정할 때 활성탄 충전량이 많으면 활성탄과 초
임계 이산화탄소 사이의 접촉시간이 길어지므로 탈착율
이 증가하였다.

4. 탈착속도 Modelling

4-1. 탈착탑의 물질수지

페놀이 흡착된 활성탄층에 초임계 이산화탄소가 통과
하여 활성탄으로부터 페놀이 탈착될 때 Fig. 12의 미
소부피 Δz 에 대한 물질수지를 취하고 정리하면 (1)
식과 같이 나타낼 수 있다.

$$C \frac{\partial V}{\partial z} + V \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} - D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \left(\frac{\rho_p}{\rho_{CO_2}} \right) \left[\frac{\partial (1-\epsilon) q}{\partial t} \right] = 0 \quad (1)$$

그런데 본 연구에서는 유체중 페놀의 농도가 trace이므
로 탑내 유체의 유속, V 와 활성탄의 공극률, ϵ 은 일

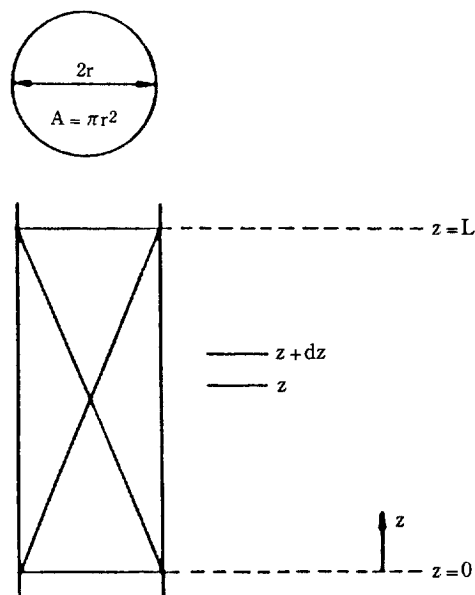


Fig. 12. Desorption column.

정하고 유체의 흐름은 plug 흐름이라고 가정하여 (1)
식을 간략하게 한 (2)식을 물질수지식으로 사용하였
다.

$$V \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_p}{\rho_{CO_2}} \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

이때 이 물질수지식의 초기조건과 경계조건은 다음과
같다.

$$q(z, 0) = q_0 \\ c(0, t) = 0$$

4-2. Thomas Model

식 (2)를 풀기 위해서는 활성탄중 페놀농도의 변화속
도를 나타내는 식이 필요하며 이 항을 일반적으로 표시
하면 다음과 같다.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = f(c, q) \quad (3)$$

일반적으로 다공성물질에의 흡착 및 탈착으로 물질전
달이 일어날 경우 전체 물질전달속도에 영향을 미치는
인자로는 유체층의 외부확산, 세공내의 세공확산과, 포
면확산 및 활성점과 용질사이의 흡착 및 탈착속도 등이
다. 위의 인자중 실제 율속단계는 확산에 의한 물질전
달단계이고 용질과 활성점사이의 흡착 및 탈착은 순간
적으로 일어난다고 가정하여도 큰 오차는 없다. 그러나
Thomas[16]는 Langmuir isotherm을 나타내는 계의

경우 모든 확산에 의한 영향을 무시하고 몰속단계가 흡착 및 탈착속도라 가정하여 얻은 속도상수를 실제 물질 전달계수와 *approximation relation*을 적용하였고 Ruthven[17]은 이 Thomas model과 모든 확산을 고려하여 얻은 model 사이의 오차는 매우 적다고 보고하였다. 즉 Langmuir isotherm을 따르는 계의 탈착속도는 식 (4)로 표시될 수 있다.

$$\begin{aligned} & \text{(Phenol-Activated Carbon)} \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} \text{Phenol+Activated Carbon} \\ & q \quad C \quad q_m - q \\ \frac{\partial q}{\partial t} &= k_1 C (q_m - q) - k_2 q \\ &= k_2 [C (\nu - Kq) - q] \end{aligned} \quad (4)$$

식 (4)를 식 (2)에 대입하여 해를 구하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \frac{q(x, y)}{q_0} &= \frac{J[k(1+KC_0)y, \nu kx/(1+KC_0)]}{J[k(1+KC_0)y, \nu kx/(1+KC_0)] +} \\ & \quad [1 - J(ky, \nu kx)] \exp[kKC_0\{\nu x/(1+KC_0) - y\}] \end{aligned} \quad (5)$$

4-3. Modified Thomas Model

Thomas model에 의하여 얻은 식 (5)는 시간이 무한히 흐르면 q 가 0에 접근하지만 실제 활성탄에 흡착된 페놀을 초임계 이산화탄소에 의하여 탈착시킬 때 시간이 무한하게 경과하여도 q 가 0에 접근하지 않고 어느 값에 접근한다. 즉 일정조건에서 더 이상 탈착되지 않고 남아 있는 페놀이 존재하기 때문에 본 연구에서는 탈착 isotherm으로 Langmuir isotherm 대신에 Koresh와 Soffer[18]가 제안한 Independent two-site Langmuir isotherm을 수정하여 사용하였다. 즉

$$q = \frac{q_{m1}K_1C}{1+K_1C} + \frac{q_{m2}K_2C}{1+K_2C} \quad (6)$$

만약 $K_2C \gg 1$ 이라면 식 (6)은 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$q = \frac{q_m KC}{1+KC} + q_{irr} = q_{rev}(T, P) + q_{irr}(T, P) \quad (7)$$

위 식에서 q_{rev} 는 온도 T , 압력 P 의 초임계 이산화탄소에 의하여 탈착될 수 있는 페놀의 양을 나타내고 q_{irr} 는 온도 T , 압력 P 의 초임계 이산화탄소에 의하여 탈착될 수 없는 페놀을 나타내며 이때 활성탄중 페놀농도의 변화속도는 식 (8)로 표시될 수 있다.

$$\frac{\partial q_{rev}}{\partial t} = k_2 [C (\nu - Kq_{rev}) - q_{rev}] \quad (8)$$

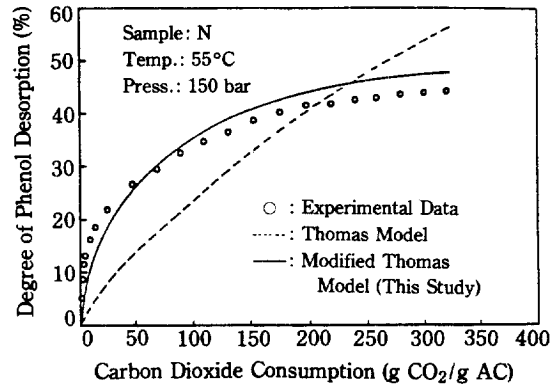


Fig. 13. Comparison between experimental data and calculated value by model.

식 (8)을 식 (2)에 대입하여 해를 구하면 식 (9)와 같다.

$$\begin{aligned} \frac{q - q_{irr}}{q_0 - q_{irr}} &= \frac{J[k(1+KC_0)y, \nu kx/(1+KC_0)]}{J[k(1+KC_0)y, \nu kx/(1+KC_0)] +} \\ & \quad [1 - J(ky, \nu kx)] \exp[kKC_0\{\nu x/(1+KC_0) - y\}] \end{aligned} \quad (9)$$

탈착속도 실험시 탈착율은 실험전과 후에 충전한 전 활성탄의 무게 감량에 의하여 탈착율을 측정하였기 때문에 위의 q 값 대신에 z 방향에 대한 평균값, \bar{q} 를 구하여 사용하였다.

$$\bar{q} = \frac{\int_0^L q dz}{\int_0^L 1 dz} = \frac{1}{L} \int_0^L q dz \quad (10)$$

Fig. 13은 Kim[19]이 발표한 탈착평형실험자료로부터 얻은 Modified Thomas model의 매개변수를 사용하여 탈착속도 실험결과를 modelling한 결과를 나타낸 것이다. 이 그림에 나타난 것과 같이 Thomas model 보다 Modified Thomas model에 의해 훨씬 만족스럽게 실험결과를 modelling할 수 있었다. 따라서 이 Modified Thomas model의 매개변수가 실험 변수에 따른 정성적인 변화를 살펴보았다.

Fig. 14는 시료 L의 비가역 페놀의 양을 탈착온도 및 압력에 따라 표시한 것으로 35°C일 때 비가역 페놀의 양은 압력에 크게 관계없이 일정하지만 55°C일 때는 탈착압력이 높아짐에 따라 감소하였다.

Fig. 15는 시료 I의 탈착속도상수, k 를 Reynolds number에 따라 나타낸 것으로 일반적인 물질전달계수의 경우와 같이 k 도 Reynolds number의 영향을 받는다. 이 현상은 물질전달에 대한 유체측 저항이 존재함

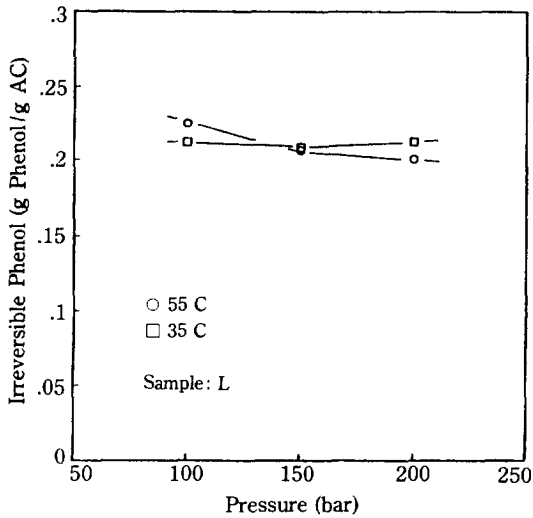


Fig. 14. Effect of temperature and pressure on irreversible phenol when phenol was desorbed from activated carbon with supercritical carbon dioxide.

을 나타낸다.

Fig. 16은 최초 페놀흡착량은 다르나 흡착노출시간이 같은 활성탄을 55°C, 150 bar의 초임계 이산화탄소에 의하여 탈착시킬 때 최초 페놀흡착량에 따른 비가역 페놀량을 나타낸 것으로 비가역 페놀량은 최초 페놀흡착량이 증가함에 따라 거의 직선적으로 증가하였다.

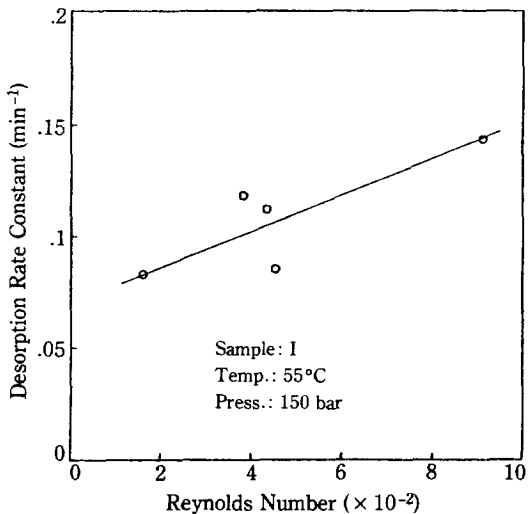


Fig. 15. Effect of Reynolds number on desorption rate constant when phenol was desorbed from activated carbon with supercritical carbon dioxide.

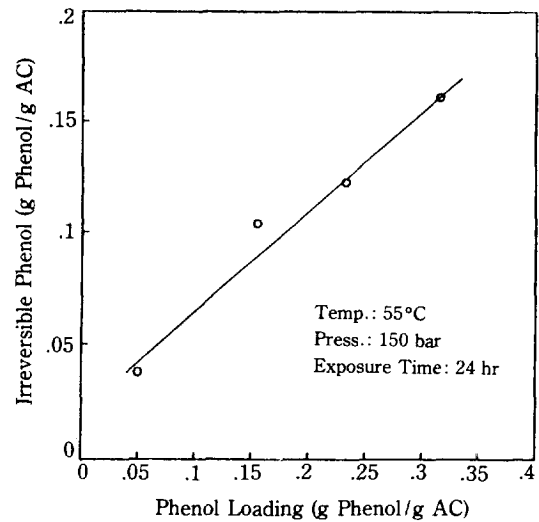


Fig. 16. Effect of initial phenol loading on irreversible phenol.

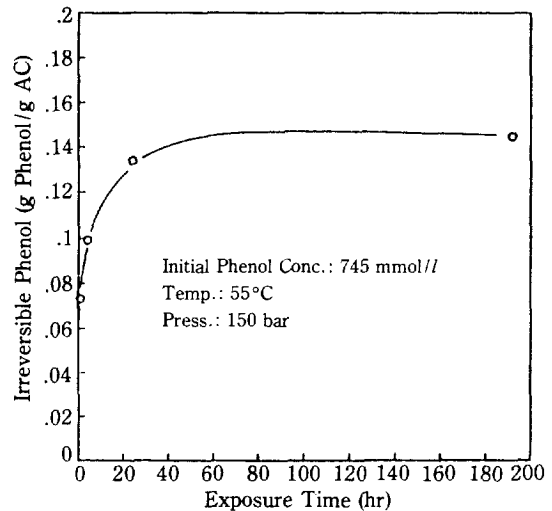


Fig. 17. Effect of exposure time on irreversible phenol.

Fig. 17은 일정한 농도의 페놀 용액과 활성탄사이의 흡착노출시간을 변화시켰을 때 비가역 페놀량을 나타낸 것으로 비가역 페놀은 페놀용액과 활성탄을 처음 접촉시켰을 때 순간적으로 생성되는 것과 서서히 생성되는 두가지 종류가 있으며 이 모든 비가역 페놀은 흡착노출시간이 약 70시간 이내에 생성됨을 알 수 있다.

5. 결 론

활성탄에 흡착된 페놀을 초임계 이산화탄소에 의하여

35-55°C, 100-200 bar에서 탈착시킬 때 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 일정온도에서 흡착이력이 같은 시료로부터 페놀을 탈착시킬 때 압력이 높을수록 페놀의 탈착율은 증가하였다.

2. 흡착이력이 같은 활성탄을 일정압력에서 탈착시킬 때 페놀의 탈착율에 미치는 온도의 영향은 초임계 이산화탄소에 녹는 페놀의 용해도에 직접적인 관련이 있었다.

3. 일정온도와 일정압력의 탈착조건에서 초임계 이산화탄소에 의하여 탈착되지 않는 비가역 잔류페놀이 존재하였다. 이 비가역 잔류페놀의 양은 흡착노출시간이 길수록 증가하였다.

4. 일정 흡착노출시간을 갖는 활성탄을 일정 탈착조건에서 탈착시킬 때 최초 페놀흡착량이 증가할수록 비가역 잔류페놀의 양이 증가하였고 페놀탈착율도 증가하였다.

5. 일정온도와 압력에서 흡착이력이 같은 시료로부터 페놀을 탈착시킬 때 이산화탄소의 통과유속이 느리고 활성탄의 충전량이 많을 때 활성탄과 이산화탄소 사이의 접촉시간이 길어져 페놀탈착율이 증가하였다.

6. 페놀-활성탄-이산화탄소계의 탈착속도에 대한 Modified Thomas model을 제안하였고 이는 실측치와 잘 부합되었다.

NOMENCLATURE

A	: Crosssectional area (cm ²)
C	: Phenol concentration in fluid phase (g Phenol / g CO ₂)
C ₀	: Phenol concentration in fluid at equilibrium with initial phenol loading (g Phenol/g CO ₂)
D _L	: Dispersion coefficient (cm ² /min)
I ₀	: Bessel function
J	: Function defined by $J(u,v) = 1 - \exp(-u) \int_0^u \exp(-t) I_0(2\sqrt{vt}) dt$
k	: Model parameter (mk ₂ , min ⁻¹)
k ₁ , k ₂	: Rate constant
K	: Langmuir isotherm equilibrium parameter (g CO ₂ / g phenol)
K ₁ , K ₂	: Modified Langmuir isotherm parameter (g CO ₂ / g phenol)
L	: Column height (cm)
m	: $\frac{\epsilon}{1 - \epsilon} \frac{\rho_p}{\rho_{CO_2}}$
q	: Phenol concentration in solid (g phenol / g AC)

q ₀	: Initial phenol loading (g phenol/g AC)
q _{irr}	: Phenol concentration that cannot be desorbed (g phenol/g AC)
q _m	: Maximum value corresponding to complete coverage of surface by a monolayer (g phenol / g AC)
q _{m1}	: q that can be desorbed (g phenol/g AC)
q _{m2}	: q that cannot be desorbed (g phenol/g AC)
q _{rev}	: Phenol concentration that can be desorbed (g phenol/g AC)
\bar{q}	: Axial average of q (g phenol/g AC)
t	: Time (min)
V	: Fluid velocity in z-direction (cm/min)
x	: z/V (min)
y	: (t - z/V)/m (min)
z	: Distance from column bottom (cm)
ν	: K q _m (g CO ₂ /g AC)
ϵ	: Void fraction
ρ_{CO_2}	: Density of carbon dioxide (g/cm ³)
ρ_p	: Particle density of activated carbon (g/cm ³)

REFERENCES

1. Lukchis, G.M.: *Chem. Eng.*, **6**, 83 (1983).
2. Slejko, F.L.: "Adsorption Technology", Marcel Dekker Ind., New York (1985).
3. Loven, A.W.: *Chem. Eng. Prog.*, **69**, 56 (1973).
4. Clifford, D., Chu, P. and Lau, A.: *Water Res.*, **17**, 1125 (1983).
5. de Filippi, R.P., Krukoni, V., Robey, R.J. and Modell, M.: EPA Report No. 600/2-80-054 (1980).
6. Eppig, C.P., de Filippi, R.P. and Murphy, R.A.: EPA Report No. 600/2-82-067 (1982).
7. O'Brien, R.M., de Filippi, R.P., Smith, C.E. and Hager, D.G.: US Army Toxic and Hazardous Material Agency Report 9/80-5-82 (1982).
8. 이운용, 홍원희, 최대기, 김재덕: KAIST Report No. N153-2487-6(1986).
9. Irani, C.A. and Funk, E.W.: CRC Handbook, Recent Developments in Separation Science, CRC Press, Boca Raton (1977).
10. Paulaitis, M.E., Krukoni, V., Kurnik, R.T. and Reid, R.C.: *Rev. Chem. Eng.*, **1**, 179 (1983).
11. King, M.B., Alderson, D.A., Fallah, F.H., Kassim, D.M., Kassim, K.M.: Sheldon, J.R. and Mahmud, R.S., "Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions", edited by Paulaitis, M.E. et al., Ann Arbor Sci., 31 (1983).
12. Van Leer, R.A. and Paulaitis, M.E.: *J. of Chem. Eng. Data*, **25**, 257 (1980).
13. Modell, M., de Filippi, R.P. and Krukoni, V.: "Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase", Vol. 1 edited by Suffet, I.H.

- and Mc Guire, J.J., Ann Arbor Sci. (1980).
14. Moon, H.: Ph. D. Dissertation, KAIST, Seoul, Korea (1984).
 15. King, M.B., Kassim, K. and Bott, T.R.: *Fluid Phase Equilibria*, **10**, 249 (1983).
 16. Thomas, H.C.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1664 (1944).
 17. Ruthven, D.M.: "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley & Sons, New York (1984).
 18. Koresh, K. and Soffer, A.: *J. Colloid Interf. Sci.*, **92**, 517 (1983).
 19. Kim, J.D.: Ph. D. Dissertation, Korea Univ., Seoul, Korea (1987).