

활성탄에 의한 페놀계 유기용액의 흡착

남 영 우

송실대학교 공과대학 화학공학과
(1988년 12월 19일 접수, 1989년 3월 10일 채택)

Adsorption of Phenolic Organic Solution onto Activated Carbon

Young-Woo Nam

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Soong Sil University
(Received 19 December 1988; accepted 10 March 1989)

요 약

흡착장치의 성능에 영향을 미치는 교반속도, 초기농도, 흡착제 입도 등의 조업변수가 경막물질전달계수, 입자내 확산계수 및 세공확산계수에 미치는 영향을 검토하였다.

흡착장치의 흡착거동을 경막-고체확산모델(F-S 모델)과 경막-세공확산모델(F-P 모델)을 적용하여 해석한 결과 두 모델 모두 흡착장치의 흡착거동 해석에 사용될 수 있었으며, F-P 모델이 F-S 모델보다 실현치와의 부합도가 다소 좋았다. 세공확산계수는 흡착질의 초기농도의 영향을 많이 받으며 따라서 확산계수의 값이 초기농도의 영향을 받는 영역에서는 F-S 모델의 사용이 권장된다.

Abstract—The effect of operating variables like agitation speed, initial concentration and particle size of adsorbent which have influence on the performance of adsorber are studied. Adsorption behavior of adsorbers are analyzed by introducing the film-solid diffusion model (F-S model) and film-pore diffusion model (F-P model). Both of the models can be applied to predict the performance of adsorbers. F-P model is slightly better than F-S model to represent the experimental data. The effect of initial concentration on the pore diffusivity is so strong that in the region of influence, it is recommended to use F-S model.

1. 서 론

최근 산업의 발달로 인하여 많은 공장에서 공업용수를 다양 사용하는 관계로 공장 폐수가 많이 배출되고 있으며 이의 처리법으로 여러 형태의 물리적, 화학적, 생물학적인 방법들이 사용되고 있고 오염원에 따라 적당한 방법을 선정할 수 있다. 물리적 처리법에 속하는 흡착법에서는 실리카겔, 활성알루미나, 벤토나이트, 제올라이트 및 활성탄 등이 흡착제로 사용되나 수처리에서는 활성탄이 많이 이용되고 있다[1].

흡착처리법에 사용되는 흡착장치를 설계하려면 흡착과정에 대한 충분한 이해가 필요하며 일반적으로 고려해야 할 내용은 흡착평형과 흡착속도론에 관한 자료이며 흡착과 관련된 연구는 대부분 이 분야에 집중되어 있다[2-6].

일반적으로 흡착장치에서는 흡착제와 흡착질 사이에 국부적인 흡착평형이 이루어진다고 가정하기 때문에 흡착등온식이 필요하게 된다. 특히 폐수에 2성분 이상의 용질이 포함되어 있는 경우에는 성분상호간의 영향을 고려하여야 하므로 평형흡착량의 예측이 쉽지가 않다.

본 연구에서는 IAS(Ideal Adsorbed Solution) 이론을 도입하여 이성분계의 흡착평형을 예측하였다.

일반적으로 흡착속도는 흡착과정에서의 물질전달속도에 의하여 좌우되며 물질전달저항은 흡착제 외부의 액체경막을 통한 외부물질전달저항과 흡착제내의 내부물질전달저항으로 구분된다. 회분식계나 CFSTA(constant flow stirred tank adsorber)에서 교반속도가 빠른 경우 연구자에 따라서 외부물질전달저항을 무시한 경우도 있으나[7, 8] 고정층이나 교반조에서 슬리리 형태로 조업하는 경우 용액과 흡착제 사이의 상대속도가 별로 크지 않으므로 외부물질전달저항을 고려하는 것이 더 합리적인 것으로 생각된다[2-4, 9-13].

본 연구에서는 film-solid diffusion model(F-S 모델)과 film-pore diffusion model(F-P 모델)을 선정하여 이들을 회분식계와 CFSTA에 적용하여 이성분계에 대한 모델식을 IAS 이론을 도입하여 유도하였으며 모델식의 해와 실험결과를 비교하므로서 고려한 모델의 적용 가능성을 검토하였다. 파라메타인 경막물질전달계수와 확산계수는 조업변수의 영향을 받기 때문에 흡착질 초기농도, 교반속도, 흡착제 임도 등을 변화시키면서 이들 조업변수가 물질전달계수와 확산계수에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 이 론

2-1. 흡착장치의 물질수지식

비정상상태에서 CFSTA의 물질수지식은 다음과 같다.

$$V \frac{dC_i}{dt} = q(C_{oi} - C_{bi}) - k_i S (C_{bi} - C_{si}) \quad (1)$$

윗 식에서 V는 용액의 부피, q는 용액의 주입유량, C_{bi} 와 C_{si} 는 각각 성분 i의 모액과 흡착제 표면에서의 농도, C_{oi} 는 주입액의 농도이며, k_i 는 경막물질전달계수, S는 총 외부표면적을 나타낸다.

본 연구에서 k_i 는 Furusawa 와 Smith[15]가 사용하였던 초기농도 구배법을 이용하여 구하였으며, S는 다음과 같은 식[16]으로부터 구하였다.

$$S = \frac{3M}{R\rho_t(1-\epsilon_p)} \quad (2)$$

윗 식에서 M, R, ρ_t 그리고 ϵ_p 는 각각 전체 흡착제의 질량, 흡착제의 반경, 진밀도 그리고 공극률을 나타낸다.

본 연구에서 고려한 (1)식의 초기조건은 다음과 같

다.

$$t=0 \text{ 일 때 } C_{bi}=C_{oi}, C_{si}=0 \quad (3)$$

다음과 같이 무차원 농도와 시간을 정의하자.

$$X_{bi}=C_{bi}/C_{oi}, X_{si}=C_{si}/C_{oi}, \tau_i=(k_i C_{oi}) / (R\rho_t Q_{oi}) \quad (4)$$

여기에서 ρ_t 는 흡착제의 겉보기 밀도, Q_{oi} 는 초기농도 C_{oi} 와 평형관계에 있는 흡착농도이다. 성분 i에 대응하는 무차원 시간 τ_i 를 하나의 통일된 무차원 시간 (τ)으로 바꾸면 다음과 같은 식을 얻는다[17].

$$\frac{dX_{bi}}{d\tau} = \Phi_i (K_{bi} (1-X_{bi}) - K_{ai} (X_{bi} - X_{si})) \quad (5)$$

(5)식에서 Φ_i , K_{ai} , K_{bi} 는 각각 다음과 같다.

$$\Phi_i = \frac{Q_{oi} k_i C_{oi}}{Q_{oi} k_i C_{oi}} \quad (6)$$

$$K_{ai} = \frac{R\rho_t S Q_{oi}}{VC_{oi}} \quad (7)$$

$$K_{bi} = \frac{qR\rho_t Q_{oi}}{V k_i C_{oi}} \quad (8)$$

(5)식의 무차원화된 초기조건은 다음과 같다.

$$t=0 \text{ 일 때 } X_{bi}=1, X_{si}=0 \quad (9)$$

비정상상태에서 회분식 흡착장치의 물질수지식은 (1)식에서 주입유량 $q=0$ 인 경우이며, 앞에서 정의된 무차원 변수들을 이용하여 정리하면 다음과 같은 식을 얻는다.

$$\frac{dX_{bi}}{d\tau} = -\Phi_i K_{ai} (X_{bi} - X_{si}) \quad (10)$$

초기조건은 (9)식과 같다.

2-2. 흡착제 입자내에서의 물질전달 모델

2-2-1. F-S 모델(Film-solid diffusion model)

이 모델은 물질전달저항이 흡착제 겉표면의 경막 뿐만 아니라 흡착제내에서도 존재한다고 가정하며, 흡착제를 균일한 고체로 생각하여 일정값을 갖는 유효확산계수로써 내부물질전달저항을 나타내는 모델이다. 흡착제가 구형입자이고 입자내 확산계수(D_i)가 일정한 경우 물질수지식은 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{\partial Q_i}{\partial t} = \frac{D_i}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial Q_i}{\partial r}) \quad (11)$$

초기조건 및 경계조건은 다음과 같다.

$$t=0 \text{ 일 때 } Q_i(r)=0, (0 < r < R) \quad (12)$$

$$t>0 \text{ 일 때 } \left. \frac{\partial Q_i}{\partial r} \right|_{r=0} = 0$$

$$D_{\rho\rho} \frac{\partial Q_i}{\partial r} \Big|_{r=R} = k_i (C_{bi} - C_{fi}) \quad (13)$$

구차원 흡착농도 $Y_i = Q_i/Q_{oi}$ 와 무차원 거리 $\Theta = r/R$ 을 정의하고 (4)식의 무차원 농도 및 시간을 이용하여 (11)식을 정리하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{\partial Y_i}{\partial \tau} = \Theta_i K_{ci} \left(\frac{\partial^2 Y_i}{\partial \Theta^2} + \frac{2}{\Theta} \frac{\partial Y_i}{\partial \Theta} \right) \quad (14)$$

$$K_{ci} = \frac{D_i Q_{oi} \rho_p}{k_i C_{oi} R} \quad (15)$$

무차원화된 초기 및 경계조건은

$$\tau=0 \text{ 일 때 } Y_i(\Theta) = 0, \quad (0 < \Theta < 1) \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \tau > 0 \text{ 일 때 } \frac{\partial Y_i}{\partial \Theta} \Big|_{\Theta=0} &= 0 \\ \frac{\partial Y_i}{\partial \Theta} \Big|_{\Theta=1} &= \frac{1}{K_{ci}} (X_{bi} - X_{fi}) \end{aligned} \quad (17)$$

흡착장치의 물질수지식과 F-S 모델식 (14)를 적절한 초기조건과 경계조건하에서 연립 수치해를 구하면 흡착장치의 흡착거동을 예측할 수 있다. 본 연구에서는 Crank-Nicolson 유한차분법을 사용하여 (14)식을 수치해석하였다.

2-2-2. F-P 모델(Film-pore diffusion model)

이 모델 또한 F-S 모델과 마찬가지로 물질전달저항이 흡착제 겉표면의 경막 뿐만 아니라 흡착제 내부에서도 존재한다는 가정을 포함하고 있지만 흡착제를 불균일하게 보아 흡착제 내부에 세공이 있으며 그 세공에 대해서 내부물질전달저항이 존재한다는 차이점을 지니고 있다. 이 형태의 모델에서 세공화산과 더불어 세공내의 표면화산현상까지 고려하는 경우도 있으나 본 연구에서는 표면화산저항을 무시하고 세공화산저항만 고려하였다.

성분 i의 세공농도를 C_{pi} 라 하고 세공화산계수 D_{pi} 가 일정할 때 흡착제내에서의 물질수지식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial}{\partial t} (Q_i + \frac{\epsilon_p}{\rho_p} C_{pi}) = \frac{\epsilon_p D_{pi}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial C_{pi}}{\partial r}) \quad (18)$$

$X_{pi} = C_{pi}/C_{oi}$ 를 정의하고 세공내의 흡착질 축적량을 무시하면 다음 식을 얻을 수 있다[17].

$$\frac{\partial Y_i}{\partial \tau} = \Phi_i K_{ai} \left(\frac{\partial^2 X_{pi}}{\partial \Theta^2} + \frac{2}{\Theta} \frac{\partial X_{pi}}{\partial \Theta} \right) \quad (19)$$

$$K_{ai} = \frac{\epsilon_p D_{pi}}{k_i R} \quad (20)$$

무차원화된 초기 및 경계조건은 다음과 같다.

$$\tau=0 \text{ 일 때 } Y_i(\Theta) = X_{pi}(\Theta) = 0 \quad (21)$$

$$\tau > 0 \text{ 일 때 } \frac{\partial X_{pi}}{\partial \Theta} \Big|_{\Theta=0} = 0 \quad (22)$$

$$\frac{\partial X_{pi}}{\partial \Theta} \Big|_{\Theta=1} = \frac{1}{K_{ai}} (X_{bi} - X_{fi}) \quad (23)$$

$$X_{pi}(\Theta=1) = X_{fi} \quad (24)$$

흡착거동을 예측하기 위해서는 F-S 모델의 경우와 마찬가지로 흡착장치의 물질수지식과 (19)식을 연립하여 수치해를 구해야 한다. (19)식을 풀기 위하여 simple-explicit 유한차분법을 사용하였다.

3. 실험

3-1. 실험재료

흡착제로 사용된 활성탄은 일본 Junsei Chemical 사 제품으로 분쇄한 후 체분리하여 16-20 mesh로 분급된 것을 묽은 염산으로 세척하고 수차례 수세한 후 건조기에서 100°C로 7일간 건조한 것을 데시케이터에 보관하여 사용하였다. 활성탄의 물리적 특성치를 Table 1에 나타내었다. 흡착질로는 순도 99% 이상인 Phenol, p-chlorophenol(PCP), 및 p-nitrophenol(PNP)을 사용하여 단일성분계와 이성분계의 흡착실험을 수행하였다.

3-2. 농도분석

시료를 채취한 후 여과지를 사용하여 활성탄을 제거한 후에 UV-spectrophotometer(Shimadzu UV-240)로 각 물질의 특성파장(phenol 268 nm, PCP 280 nm, PNP 317 nm)에서 흡광도를 측정한 후 검량곡선으로부터 농도를 구하였다. 이성분계의 농도분석은 Lambert-Beer 식[18]을 이용하여 구하였다.

3-3. 흡착평형실험

흡착평형실험은 삼각 플라스크를 shaking water bath에 설치한 후 평형에 도달하는 시간이상으로 방치시킨 후에 평형흡착량을 구하는 종래의 방법과 더불어

Table 1. Physical properties of activated carbon

Properties	Value	Unit
Particle density	683	kg/m ³
True density	2596	kg/m ³
Surface area	1000000	m ² /kg
Particle porosity	0.737	—
Equivalent radius	0.49, 0.3575	mm
External surface area	8.97, 12.30	m ² /kg

속도론에 관한 기초자료를 얻고자 회분식 흡착장치를 사용하여 수행하였다. 흡착조는 높이 20 cm, 내경 15 cm인 2L 비이커로 Impeller를 설치하고 주위에 baffle을 설치하였다. 25°C로 유지되는 흡착조에 용액의 부피와 활성탄 무게와의 비가 0.5L/g 되도록 활성탄을 주입하고 교반속도를 700~800 rpm으로 유지시키면서 흡착질의 초기농도를 1, 2, 3, 4.5 및 6 mmole/l로 변화시키면서 단일성분 흡착실험을 수행하였으며 같은 방법으로 이성분계의 흡착평형실험을 수행하였다.

3-4. 회분식 흡착실험

회분식 흡착실험은 본 연구에서 고려한 모델에서 파라메타인 경막물질전달계수와 확산계수에 미치는 여러 조업변수(교반속도, 초기농도, 입도)의 영향을 알아보기 위하여 수행되었으며 Fig. 1과 같은 장치를 회분식으로 조업하였다.

흡착조는 내경 15 cm, 높이 24 cm인 아크릴 수지로 제작되었으며 흡착조내에 8개의 baffle을 설치하여 용액이 균일하게 혼합되도록 하였다. 특히, 본 연구에서는 흡착조를 슬러리 타입으로 조업하지 않고 교반기 축에 basket을 부착하여 흡착제를 basket에 넣고 조업하였다. Basket은 40 mesh stainless 망으로 가로 4.0 cm, 세로 0.5 cm, 높이 5.5 cm로 제작하여 교반기 축에 2개를 부착하였다. 이와 같은 조작법은 활성탄 슬러리의 여과과정이 생략될 수 있을 뿐만 아니라 흡착제와 용액간의 상태속도를 크게 하여 경막물질전달속도를 증가시킬 것으로 기대된다.

3-5. CFSTA 실험

회분식 흡착실험에서 구한 물성치를 이용하여 고려한

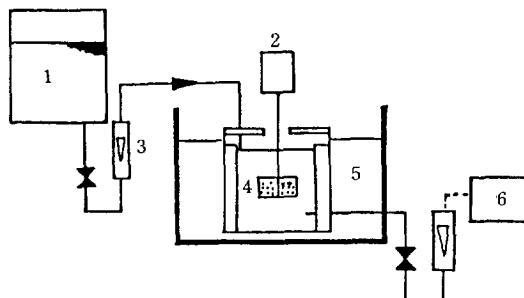


Fig. 1. Experimental apparatus for CFSTA.

1. Solution tank
2. Motor
3. Flow meter
4. Basket impeller
5. Constant temp. water bath
6. UV-spectrophotometer

모델의 적합성을 검토하고자 CFSTA에서 실험을 수행하였다. 실험은 Fig. 1과 같은 실험장치에서 흡착조에 주입되는 용액의 농도와 흡착조내의 용액의 초기농도가 같은 조건에서 실험이 수행되었다. 유량을 일정하게 유지하면서 흡착조내의 용액의 온도가 25°C 유지됨을 확인한 후 활성탄이 충전된 basket impeller를 사용하여 회분식 흡착실험과 같은 방법으로 조업변수를 변화시키면서 단일성분계와 이성분계에 대한 실험을 수행하였다.

4. 결과 및 검토

4-1. 흡착평형

활성탄을 흡착제로 하여 25°C에서 구한 단일성분계의 흡착평형농도와 흡착량과의 관계는 실험한 액상농도의 전영역이 Freundlich 등온식으로 표시되지는 않았으나 Freundlich 등온식을 만족하는 농도범위(대략 평형 액상농도가 0.03~2.0 mmole/l)내에서 각 성분의 등온식 상수를 Table 2에 나타내었다. 흡착실험은 위의 상수값들이 적용될 수 있는 조건에서 수행되었다.

Fig. 2는 PCP-PNP 이성분계의 흡착평형관계로서 IAS 법에 의한 예측치가 실험치와 잘 부합함을 보여주고 있으며 다른 이성분계의 경우에도 대체로 실험치와 잘 부합하였다. 이는 IAS 이론이 이성분 폐놀계 유기수용액의 흡착평형을 예측하는데 유효한 방법임을 보여주는 결과이다.

4-2. 경막물질전달계수

회분식 흡착장치에서 초기농도, 교반속도, 활성탄 입도 등을 변화시키면서 실험한 PCP, Phenol, PNP 등의 농도-시간 데이터에 초기농도 구배법을 적용하여 구한 각 물질의 경막물질전달계수의 값을 Table 3에 정리하였다. 경막물질전달계수의 값은 교반속도가 커지면 증가하였고 입자의 크기가 커지면 경막물질전달계수의 값은 대체로 증가하였지만(Phenol 제외) 초기농도의 변화가 경막물질전달계수에 미치는 영향은 확실치

Table 2. Freundlich isotherm parameters

Component	k	n
PCP	2.837	0.310
Phenol	2.672	0.410
PNP	3.645	0.299

* $q = k C^n$: q(mmole/g), C(mmole/l)

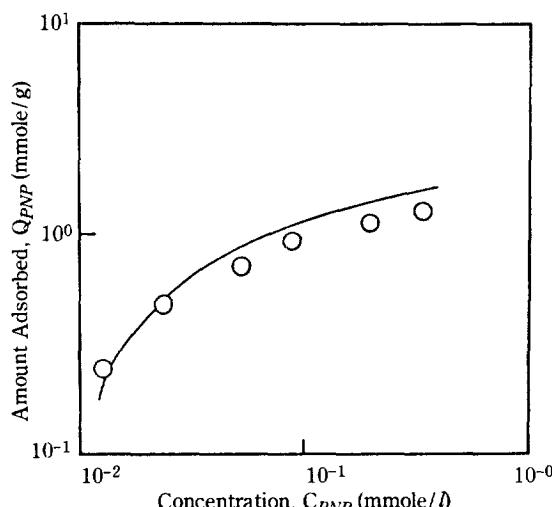


Fig. 2. Measured and predicted results for PNP-PCP system.

(C_o of PCP = 3.0 mmole/l, — IAS method, ○ Experimental data)

Table 3. Estimated film mass transfer coefficients

Component	Initial Conc.	RPM	R	$k \times 10^3$
	(mmole/l)		(mm)	(m/min)
PCP	0.5	350	0.3575	2.68
	1.0	350	0.3575	4.00
	3.0	350	0.3575	2.65
	1.0	150	0.4900	3.51
	1.0	250	0.4900	4.80
	1.0	350	0.4900	5.16
Phenol	0.5	350	0.3575	2.46
	1.0	350	0.3575	5.69
	1.0	150	0.4900	3.07
	1.0	250	0.4900	3.83
	1.0	350	0.4900	5.02
	0.5	350	0.3575	4.61
PNP	1.0	350	0.3575	4.23
	3.0	350	0.3575	4.01
	1.0	150	0.4900	6.55
	1.0	250	0.4900	6.57
	1.0	350	0.4900	7.23

않았다.

Fritz 와 Schlunder[13]는 여러 종류의 활성탄을 사용하여 회분식 흡착장치에서 폐놀계 유기용액들의 흡착속도를 연구한 바 있으며 경막물질전달계수를 초기농도 구배법을 이용하여 구한 후 이를 속도론 모델에 적용한 바 있다[14]. Fritz 등은 교반속도 400 rpm에서 흡착

조를 슬러리 형태로 조업하였으며 그들이 얻은 경막물질전달계수와 본 연구에서 구한 경막물질전달계수의 평균값을 비교한 결과 본 연구에서 대략 PCP의 경우 20%, Phenol의 경우 30%, PNP의 경우 60% 더 큰 값을 얻었다. 이는 본 연구에서 사용한 basket impeller 가 슬러리 형태로 조업하는 것과 비교하여 물질전달을 상당히 촉진시키는 장치임을 확인해 주는 결과로 볼 수 있다.

이 성분계에서는 성분상호간의 간섭현상때문에 경막물질전달속도가 단일성분계와 비교하여 감소할 것으로 예상된다. 성분상호간의 경쟁적인 흡착현상은 평형흡착량의 감소를 초래할 것이며 이는 액체경막을 통한 물질전달속도가 작아짐을 의미한다. 이와 같은 경향은 이성분계에서 두 성분간의 흡착능의 차가 크며 클수록 흡착능이 작은 성분에 대하여 현저하게 나타날 것이며 이를 Table 4에서 확인할 수가 있다.

Table 4는 초기농도가 각 1 mmole/l인 이성분계의 경막물질전달계수를 초기농도 구배법을 적용하여 구한 것으로 팔호안의 값은 같은 조건에서 구한 단일성분계에서의 값이다. 모든 경우에 경막물질전달계수의 값이 단일성분계보다 작아진 것을 확인할 수 있으며 특히 흡착능의 차가 큰 Phenol-PNP 계에서 흡착능이 작은 Phenol의 물질전달계수가 단일성분계보다 현저하게 감소한 것을 관찰할 수 있다. 이와 같은 현상때문에 이성분계의 흡착거동을 해석하는 속도론 모델은 외부물질전달저항을 고려할 경우 성분상호간의 간섭현상을 고려하여 적절한 경막물질전달계수의 값을 사용하여 흡착거동을 예측하여야 할 것으로 생각된다.

Table 4. Film mass transfer coefficients for two solute system

Component	RPM	R	$k_1 (\times 10^3)$	$k_2 (\times 10^3)$
		(mm)	(m/min)	(m/min)
PCP(1)	350	0.3575	2.99(4.00)	4.04(4.23)
PNP(2) [†]	150	0.4900	2.07(3.51)	3.13(6.55)
	250	0.4900	2.55(5.16)	4.53(7.23)
Phenol(1)	150	0.4900	1.41(3.07)	3.17(3.51)
PCP(2) [†]	250	0.4900	2.24(3.83)	3.53(4.80)
	350	0.4900	3.12(5.02)	3.88(5.16)
	350	0.3575	2.68(5.69)	3.01(4.00)
Phenol(1)	350	0.3575	0.41(5.69)	3.37(4.23)
PNP(2) [†]	350	0.4900	0.36(5.02)	4.86(7.23)

*: ()안의 값은 단일성분계에서 구한 물질전달계수

4-3. F-S 모델

회분식 흡착장치에서 수행한 흡착속도론 실험결과와 F-S 모델에 의한 수치해를 비교하여 양자간의 편차를 최소로 하는 입자의 확산계수 D_i 를 구하여 Table 5에 나타내었다. PCP, PNP, Phenol 등의 D_i 값은 성분 및 조업조건에 관계없이 대부분 $1 \times 10^{-10} \sim 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{min}$ 범위의 값을 갖는 것으로 나타났다. 세 성분의 확산계수값의 크기는 흡착능의 크기와 순서가 일치하고 있으며, 동일한 조건에서 교반속도가 증가할 때 확산계수의 값도 대체로 증가함을 보이고 있는데, 교반속도가 증가할 때 외부물질전달속도가 증가한 것을 감안한다면 교반이 흡착조 성능에 큰 영향을 미칠 수 있으며 흡착조의 설계시 교반효과에 대하여 충분한 배려가 있어야 할 것이다.

회분식 장치에서 PCP에 대한 실험결과를 F-S 모델에 의한 수치해와 비교하여 Fig. 3에 도시하였다. 실험치와 수치해가 상당히 잘 부합함을 보여주고 있다. Phenol 및 PNP 단일성분계의 경우도 비슷한 결과를 얻었다.

PCP-PNP 이성분계의 흡착실험결과를 Fig. 4에 나타내었다. 실험은 각 성분의 초기농도가 1 mmole/l 인 조건에서 수행되었으며 수치해는 이성분계에서 구한 경막물질전달계수를 이용하여 구하였다.

회분식 실험에서 구한 파라메터를 이용하여 계산한 F-S 모델에 의한 CFSTA의 흡착거동을 실험치와 비교하여 Fig. 5와 6에 도시하였다. Fig. 5는 PCP 단일성분계에 대한 것으로 F-S 모델의 예측치와 실험결과가 잘 부합됨을 보여주고 있으며 이는 회분식 장치나

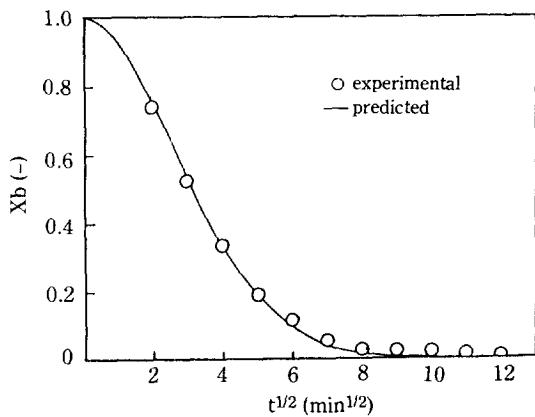


Fig. 3. Comparison of experimental data with simulated result for a batch run using the F-S model.

(PCP, $C_0 = 0.5 \text{ mmole/l}$, $k = 2.68 \times 10^{-3} \text{ m}/\text{min}$, 350 rpm, $D_i = 2.32 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{min}$, $V/M = 0.5 \text{ l/g}$, $R = 0.3575 \text{ mm}$)

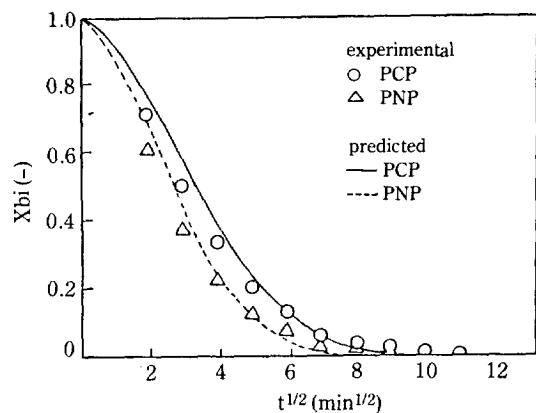


Fig. 4. Comparison of experimental data with simulated result of PCP-PNP systems for a batch run using the two component system film mass transfer coefficients.

(F-S model, 350 rpm, $R = 0.3575 \text{ mm}$)

CFSTA에서 단일성분계의 흡착거동이 F-S 모델로서 예측이 가능함을 보여주는 결과라 하겠다. Fig. 6은 PCP-PNP 이성분계의 경우로서 회분식 장치에서와 마찬가지로 흡착능이 강한 PNP는 양자가 비교적 잘 부합됨이 관찰되나 상대적으로 흡착능이 약한 PCP는 비교적 큰 편차를 보여주고 있다.

4-4. F-P 모델

회분식 장치에서 수행한 흡착실험 결과를 F-P 모델

Table 5. Estimated effective solid diffusivities

Component	Initial Conc.	RPM	R (mm)	$D_i (\text{m}^2/\text{min}) \times 10^{10}$
PCP	0.5	350	0.3575	2.32
	1.0	350	0.3575	1.15
	3.0	350	0.3575	1.37
	1.0	150	0.4900	1.10
	1.0	250	0.4900	2.14
	1.0	350	0.4900	1.82
Phenol	1.0	350	0.3575	1.12
	1.0	150	0.4900	0.903
	1.0	250	0.4900	1.19
	1.0	350	0.4900	2.00
PNP	1.0	350	0.3575	1.43
	1.0	150	0.4900	2.25
	1.0	250	0.4900	3.00
	1.0	350	0.4900	4.65

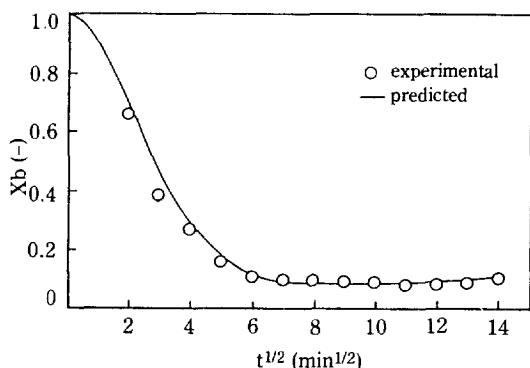


Fig. 5. Comparison of experimental data with simulated result for a CFSTA run using the F-S model.

(PCP, $C_o = 1.0 \text{ mmole/l}$, $k = 4.00 \times 10^{-3} \text{ m/min}$, 350 rpm, $D_p = 2.55 \times 10^{10} \text{ m}^2/\text{min}$, $R = 0.3575 \text{ mm}$, $V/M = 0.5 \text{ l/g}$)

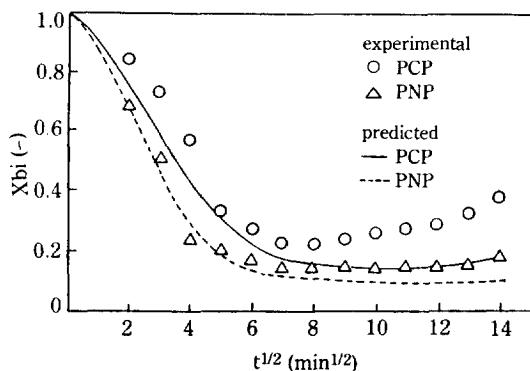


Fig. 6. Comparison of experimental data with simulated result of PCP-PNP systems for a CFSTA run using the two component system film mass transfer coefficients.

(F-S model, 350 rpm, $R = 0.3575 \text{ mm}$)

에 의한 수치해와 비교하여 양자간의 편차를 최소로 하는 D_p 를 구하여 Table 6에 수록하였다. F-S 모델에서 같이 교반속도가 증가함에 따라 D_p 값이 증가함이 관찰되며 (PCP 제외) 초기농도가 작아지면 급격히 증가하는 경향을 보인다. 이와 같은 현상은 Fritz 등[14]의 연구결과에서도 찾아 볼 수 있다. 따라서 F-P 모델은 초기농도가 작아지면 D_p 값의 차수가 변하기 때문에 이 모델의 적용시 D_p 값의 선정에 주의가 필요하다.

단일 및 이성분계 공히 F-S 모델과 큰 차이가 없었으며 따라서 단일성분계 및 이성분계의 경우 F-P 모델에 의한 예측치는 회분식 및 CFSTA에서 F-S 모델에 의한 결과들과 큰 차이가 없었으며 따라서 실험결과

Table 6. Estimated effective pore diffusivities

Component	Initial Conc.	RPM	R (mm)	$D_p(\text{m}^2/\text{min}) \times 10^5$
PCP	0.5	350	0.3575	17.6
	1.0	350	0.3575	2.55
	3.0	350	0.3575	0.97
	1.0	150	0.4900	3.42
	1.0	250	0.4900	1.01
	1.0	350	0.4900	6.89
Phenol	1.0	350	0.3575	0.22
	1.0	150	0.4900	0.47
	1.0	250	0.4900	0.49
	1.0	350	0.4900	1.10
PNP	1.0	350	0.3575	2.42
	1.0	150	0.4900	1.72
	1.0	250	0.4900	2.47
	1.0	350	0.4900	3.20

Table 7. Estimated deviation of two models

Component	Initial Conc. (mmole/l)	RPM	R (mm)	% deviation of models	
				F-S	F-P
PCP	0.5	350	0.3575	1.9	1.9
	1.0	350	0.3575	2.9	2.8
	3.0	350	0.3575	7.2	6.9
	1.0	150	0.4900	3.7	3.7
	1.0	250	0.4900	2.4	2.5
	1.0	350	0.4900	3.1	3.2
Phenol	1.0	350	0.3575	5.0	3.9
	1.0	150	0.4900	5.7	3.8
	1.0	250	0.4900	6.0	4.6
	1.0	350	0.4900	6.4	5.1
PNP	1.0	350	0.3575	2.8	2.8
	1.0	150	0.4900	8.9	7.9
	1.0	250	0.4900	7.8	7.2
	1.0	350	0.4900	7.3	3.3

와 비교하여 도시하지 않고 실험치와 예측치와의 편차를 계산하여 이들을 Table 7 및 8에 수록하였다.

4-5. 두 모델의 비교

회분식 흡착장치에서 수행한 단일성분계에 대한 실험치는 본 연구에서 고려한 F-S 및 F-P 모델 모두 수치해와 비교적 잘 부합하였으며, 양자간의 표준편차를 Table 7에 수록하였다. F-P 모델을 적용한 경우의 표준편차가 2-8%로서 표준편차가 2-9%로 나타난 F-S 모델과 비교하여 실험치와의 부합도가 다소 좋은 것으로

Table 8. Estimated deviations of batch two component system

Component	RPM	R(mm)	F-S model		F-P model	
			% deviation	% deviation	1	2
PCP(1)	350	0.3575	3.3	3.2	2.5	3.0*
			2.7	3.0	5.0	3.1
PNP(2)	150	0.4900	10.3	6.3	8.8	9.7*
			4.6	5.4	—	—
Phenol(1)	350	0.4900	8.0	7.1	8.2	5.4*
			16.4	7.9	14.5	9.7
PNP(2)	250	0.4900	10.9	3.1	10.1	3.0*
			14.5	2.6	8.7	3.1
Phenol(1)	350	0.4900	19.1	5.0	15.5	5.8*
			23.5	7.8	20.1	9.8
Phenol(1)	350	0.4900	19.3	3.8	18.5	4.3*
			22.5	5.7	22.5	7.6

*:Calculated using the two component system data.

로 나타났다. 그러나 그 차는 별로 크지 않으며 확산계수를 고려한다면 오히려 조업변수의 영향을 별로 받지 않고 일정한 차수로서 확산계수의 값이 표시되는 F-S 모델이 초기농도에 따라서 차수가 변하는 세공확산계수를 사용한 F-P 모델에 비하여 흡착장치의 설계시 위험부담이 없이 사용될 수 있는 모델로 생각된다.

회분식 장치에서 구한 물성치를 CFSTA 단일성분계에 적용하였을 때 F-S 모델과 F-P 모델은 모두 실험치와 5-10% 범위의 편차를 보였다. 따라서 두 모델 모두 CFSTA의 흡착거동을 예측할 수 있는 모델임을 알 수 있다. 이성분계의 경우 앞에서 언급한 바와 같이 경막물질전달계수의 값이 단일성분계와는 다른 값을 보이게 된다. 회분식 장치의 이성분계 실험치와 경막물질전달계수의 값을 단일성분계와 이성분계에서 구한 값을 이용하여 계산한 수치해를 비교하여 편차를 구한 후 이를 Table 8에 나타내었다. F-P 모델이 F-S 모델보다 대체로 편차가 작게 나타났으며 단일성분계의 경막물질전달계수보다 이성분계에서 구한 경막물질전달계수를 이용하여 수치해를 구한 것이 두 모델에서 편차가 더 작게 나타난 것으로 보아 다성분계에서는 단일성분계의 물성치의 값을 보정하여 사용하는 것이 필요할 것으로 생각된다.

5. 결 론

흡착장치의 성능에 영향을 미치는 교반속도, 초기농

도, 흡착제 임도 등의 조업변수가 경막물질전달계수, 입자내 확산계수 및 세공확산계수에 미치는 영향을 검토하였다. 본 연구에서 사용한 basket 형 교반 흡착장치가 슬러리 타입의 흡착장치에 비하여 물질전달속도를 향상시킴을 확인하였다.

이성분계에서는 성분상호간의 간섭현상 때문에 계의 물성치가 단일성분계와는 다른 양상을 보이며 회분식 이성분계에서 구한 경막물질전달계수값을 이용하므로서 모델과 실험치와의 부합도를 향상시킬 수 있었다.

F-S 모델과 F-P 모델은 모두 CFSTA의 흡착거동을 예측할 수 있으며 F-P 모델이 F-S 모델보다는 좀 더 정확하게 계의 흡착거동을 예측할 수 있었으나 확산계수의 값이 초기농도의 영향을 받는 영역에서는 F-S 모델의 사용이 권장된다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

NOMENCLATURE

- C_b : concentration of bulk phase (mmole/l)
- C_f : concentration at the particle surface (mmole/l)
- C_o : initial concentration (mmole/l)
- C_p : concentration at the pore (mmole/l)
- D_i : effective solid diffusivity (m^2/min)
- D_p : effective pore diffusivity (m^2/min)
- k : film mass transfer coefficient (m/min)
- M : mass of carbon particles per unit volume of particle-free slurry (g)
- q : volumetric flow rate (m^3/min)
- Q_o : initial loading in equilibrium with Co(mmol/g)
- R : radius of particle (m)
- S : total external surface area (m^2)
- V : liquid volume without carbon (m^3)
- X : dimensionless concentration (-)

Greek Letters

- ϵ : porosity of carbon particle
- ρ_p : particle density (g/m^3)
- ρ_t : true density (g/m^3)
- τ : dimensionless radius of particle (-)
- θ : dimensionless time (-)

REFERENCES

1. Ruthven, D.M.: "Principle of adsorption and ad-

- sorption process", Wiley-Interscience (1984)
2. Furusawa, T. and Smith, J.M.: *AIChE J.*, **20**, 88 (1974).
 3. Weber, T.W. and Chakravorti, R.K.: *AIChE J.*, **20**, 228 (1974).
 4. Mckay, G.: *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 129 (1984).
 5. Moon, H. and Lee, W.K.: *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 1995 (1986).
 6. 전희동, 이문득: *화학공학*, **23**, 117 (1985).
 7. Costa, C. and Rodrigues, A.: "Adsorption at the gas-solid and liquid-solid interface", Elsevier Sci. Pub. Company (1982).
 8. Miller, C.O.M. and Clump, C.W.: *AIChE J.*, **16**, 169 (1970).
 9. Spahn, H. and Schlünder, E.U.: *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 529 (1974).
 10. Nertneiks, I.: *Chem. Eng. Sci.*, **31**, 1029 (1976).
 11. Mathew, A.I. and Weber, W.J.: *AIChE Symp. Ser.*, **73**, 166 (1976).
 12. Fritz, W. and Schlünder, E.U.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 721 (1981).
 13. Fritz, W. and Schlünder, E.U.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 731 (1981).
 14. Fritz, W. and Schlünder, E.U.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 743 (1981).
 15. Furusawa, T. and Smith, J.M.: *I&EC Fundls.*, **12**, 197 (1973).
 16. Mckay, G. and Allen, S.J.: *Can. J. Chem. Eng.*, **58**, 521 (1980).
 17. Lee, S.J.: M.S. Thesis, Soong Sil University, Seoul, Korea (1988).
 18. 박기채 역: "기기분석의 원리", 탐구당, 171(1983).