

## 혼합 좌표계를 이용하는 Finite Element Method에 의한 충진층의 유체-고체계 해석

### II. 염소 유기화합물의 단일성분계에 대한 활성탄소의 흡착실험과 모사 : 매개변수 추정

박판옥 · 윤영삼 · 권오상 · 조태제\* · 정용욱\*\*

부산대학교 공과대학 화학공학과

\*동명전문대학 산업안전과

\*\*부산공업대학 화학공학과

(1993년 7월 26일 접수, 1993년 10월 12일 채택)

## Analysis of Fluid-Solid System in a Fixed-Bed by Finite Element Method Using Mixed Coordinate

### II. Experimental Study and Simulation of Activated Carbon Adsorption for Single-Solute Chloroorganics : Parameter Estimation

Pan Wook Park, Young Sam Yun, Oh Sang Kweon, Tae Je Cho\* and Jeung(Park) Yong Ok\*\*

*Dept. of Chem. Eng., Pusan National University*

*\*Dept. of Ind. Safety, Dong Myung Junior College*

*\*\*Dept. of Chem. Eng., Pusan National University of Technology*

(Received 26 July 1993; accepted 12 October 1993)

## 요 약

활성탄에 의한 수용액중의 염소유기 화합물을 제거하기 위한 흡착제의 성능을 조사하고자 흡착속도와 충진층 흡착관에 대한 실험방법과 예측모델이 사용되었다. 회분식반응기와 충진층 흡착관 모델식의 해는 finite element method(FEM)의 수치해법에 의해 구해졌다. 단일성분인 세 가지 용질은 chloroform(CF), monochloroacetaldehyde(MCA) 및 dichloro-acetaldehyde(DCA)를, 그리고 흡착제는 활성탄이 사용되었다. 흡착등온, 흡착속도 및 충진층 흡착관의 유출액의 농도 연역분포에 대한 실험데이터를 FEM에 의한 예측모델식의 모사결과와 비교하였다. 예측모델의 수치모사가 실험결과와 잘 일치하였으므로 최적적합으로 구한 매개변수들은 정확한 흡착속도 곡선과 파과곡선을 재생시킬 수 있었다.

**Abstract**—Experimental studies and predictive models for adsorption rate and fixed-bed adsorption column were used to investigate the performance of activated carbon in the removal of chloro-organic compounds in aqueous solution. Model equations in batch-reactor and fixed-bed column were solved by the technique of finite element method. Three species, chloroform(CF), monochloroacetaldehyde(MCA) and dichloroacetaldehyde(DCA), were the single solutes studied and activated carbon(Filtsorb: F-400) was used as a adsorbent. Experimental studies for adsorption isotherm, adsorption rate and for concentration history profiles of effluent from the column were compared with the results obtained from predictive models formulated

by finite element method. Since the numerical simulations of the model were in good agreement with experimental data, the parameters estimated by the best fitting could make the models regenerate accurate adsorption rate and breakthrough curves.

## 1. 서 론

유체-고체계(fluid-solid system)는 화학공정에서 압모니아, 메탄올, 또는 비닐아세테이트의 합성; 에틸렌, 메탄올, 나프탈렌, 자일렌 또는  $\text{SO}_2$ 의 산화반응; 석유화학공정인 접촉분해(FCC)와 나프타개질(naphtha reforming: 탈수소; 이성화; 수소첨가분해; 탈수소환화); 연소, 고체연료의 가스화, 원광의 산화와 환원반응 및 최근의 CO-산화와 NO-환원의 자동차 배기 가스의 촉매 전환기와 같은 고체(촉매)충진 또는 유동층 반응기와 혼합가스의 분리과 정제, 폐수중의 유해성분 제거 및 압력차 재생 방법(PSA)과 같은 흡착제 충전층 또는 유동층 흡착관의 고체와 유체간의 접촉장치로서 항상 열 및 물질전달의 수송현상이 수반된다.

유체-고체 공정내의 수송현상을 대표하는 지배방정식인 수학적 모델식은 열 및 물질이동에 의한 반응물이나 흡착물질의 반응기측 및 반경방향으로의 확산, 선형 또는 비선형의 흡착/반응물질의 고체입자 내부확산, 유체본체의 대류에 의한 확산, 고체입자와 유체본체간의 전달현상 그리고 고체입자와 반응기의 기하학적 구조와 흡착/반응기구로 구성된 대류-확산-흡착/반응(convection-diffusion-adsorption/reaction)문제로서 흡착제/촉매 및 흡착관/반응기에 대한 다수의 매개변수를 포함한다.

유체-고체계의 지배방정식의 해는 반응기의 축/반경 방향과 시간을 독립 변수로 하는 온도와 농도분포임으로 수학적인 해석해(선형일 경우)이거나 근사적인 수치해(비선형일 경우)일 수 있다. 그러나 근사적인 수치해를 구하기 위하여 적합한 수치방법의 선택이 중요하며 수치해의 질(quality)의 시험(test)은 해석해와 수치해의 동시성, 해석해와 실험결과와의 일치성 그리고 근사해와 실험결과와의 일치성을 구하는 방법이 모사(simulation)이다. 유체-고체계의 조작동력학을 모사하는 목적은 계의 동적 거동의 정확한 예측모사(modeling)에 의해 반응기의 성능을 계산하여 최적공정 설계를 용이하게 하고 조작조절계를 구성하는 요소에 특정기능을 부여하기 위한 것이다. 유체-고체계를 모사하는데 유한차분법(finite difference method: FDM)[1-3]과 직교성 병치법(orthogonal collocation method: OCM)[4-6]이 널리 사용되어 왔다. 그러나 고체역학과 열 및 유체역학에 널리 사용되어 온 유한요소법(finite element method: FEM)은 유체-고체계의 확산-반응(diffusion-reaction)문제의 해석에 적용된 바[7-10] 있으나 열 및 물질전달이 동시에 수반되는 유체-고체계의 대류-확산-반응/흡착(convection-diffusion-reaction/adsorption)문제의 해석에 FEM 적용은 아직 연구된 바 없다. 따라서 이들 수치해법의 장단점[8, 9, 17] 때문에 적용범위는 문제에 따라 한정될 수 있다.

본 연구진은 최근에 FEM의 대류-확산-반응문제[11, 12]와 유체 역학의 Navier-stokes식의 수치해석[13]에 적용을 시작으로 최근에는 지하다공성 암석층에 존재하는 잔류원유 측정을 위한 Single-Well Chemical Tracer에 대한 지열효과와 모사[14-16]에 이어 본 연구의 주제하의 혼합 좌표계를 이용하는 FEM에 의한 충전층 흡착관의 수치모사[17]를 수행한 바 유체-고체계인 흡착제 충전층 흡착관의 대류-확산-흡착문제에 대한 FEM 수치해를 해석해[18] 및 OCM해[5]와의 일치성을 구함으로써 FEM의 적용가능성을 입증하였다.

본 연구는 이전의 연구[17]인 선형성의 흡착관의 수치모사를 확장한 일련의 실제 응용문제인 폐수중의 유해성분인 염소유기화합물의 활성탄충진층에 의한 흡착을 실험에 의한 결과와 FEM해와의 일치하는 모사를 시도하여 흡착관의 설계자료인 각종 매개변수를 추정하여 모델식에 대한 FEM 적용 타당성을 입증하는데 그 목적이 있다.

## 2. 수학적 모델

염소 유기 화합물의 수용액의 흡착제인 활성탄에 의한 흡착 공정은 다음 세 가지 단계: (1) 흡착제의 평가와 선정에 필요한 인자인 흡착제의 흡착 물질에 대한 흡착 용량과 흡착 강도를 측정하기 위한 “흡착 평형 등온실험의 모델식”; (2) 액체 본체와 흡착제 입자간의 경막에 의한 물질전달 저항과 다공성 흡착제 입자 내부에서 용질의 확산계수(총 확산계수=표면 확산+기공(유효)확산)를 구하기 위한 “흡착 속도 실험의 모델식”; 그리고 (3) 흡착 등온과 흡착 속도에서 구한 매개 변수를 이용한 실제 “흡착제 충전층 흡착관의 성능 실험의 모델식”으로 구성된다. 그러나 bench scale이나 pilot plant의 흡착 실험장치인 (3)의 경우를 설계하거나 scale-up하기 위해서는 (1)과 (2)에 의하여 흡착제의 평가와 선정 실험이 선행되어야 한다.

### 2-1. 흡착 평형 관계식

회분식 완전 혼합반응기내에서 활성탄(F-400)에 의한 CF, MCA 및 DCA의 흡착 평형실험 데이터는 Freundlich등온모델에 의해 기술될 수 있었다.

$$q_r = KC_r^{1/n} \quad (1)$$

여기서 K와  $1/n$ 은 각각 흡착용량과 흡착강도를 나타내는 매개변수이다.

### 2-2. 흡착 속도 관계식

일정교반속도와 온도하에서 일정농도,  $C_0$ 인 수용액중에서 흡착제에 의한 용질의 흡착속도식은 외부경막저항과 내부확산을 고려한 완전교반반응기 무차원모델식[27]은 다음과 같다.

$$\frac{d\phi}{d\tau} = -\frac{k_s S_s}{D_i} R_p (\phi - \phi_s^*|_{r=R_p}) \quad (2)$$

여기서,  $S_s = \frac{6m_s}{d_p \rho_s (1-\epsilon_p)}$  이다.

$$\phi = 1 \text{ at } \tau = 0 \quad (3)$$

$k_s$ 는 경막내의 물질전달계수,  $S_s$ 는 고체 입자의 특성 외부 표면적,  $C_0$ 는 입자 외각 표면의 농도,  $m_s$ 는 흡착제량 그리고  $D_i$ 는 내부총괄확산계수이며,  $\phi = C/C_0$ 와  $\phi_s^* = C_{r=R_p}/C_0$  그리고  $\tau = Dt/R_p^2$ 이다.

용액과 흡착제간의 물질수지식은 다음식으로 표시될 수 있다[26].

$$\dot{N} = -V \frac{dC}{dt} = m_s \frac{dq}{dt} \quad (4)$$

여기서 V는 액상의 체적이고, q는 흡착제입자에 흡착된 용질의 농도이다. 식 (3)을 초기조건  $C(t=0) = C_0$ 와  $q(t=0) = 0$ 으로 적분함으로써 액상과 고상간의 물질수지식이 얻어진다.

$$VC_0 = VC + m_s q_r \quad (5)$$

$$\phi + \frac{m_s}{V} K \frac{C_r^{1/n}}{C_0} = 1 \text{ or } \phi + C_D \phi_s^* = 1 \quad (6)$$

여기서  $\phi = C/C_0$ ,  $C_D = m_s K/V$  그리고  $\phi_s^* = C_r^{1/n}/C_0$ 이다.

활성탄 기공내부의 용액과 기공 표면과의 흡착은 Freundlich 평형등온 관계임으로 흡착제 입자내부 무차원 물질수지의 경막-기공확산 모델식[27]은 다음과 같다.

$$\frac{\partial^2 \phi_s^*}{\partial \varphi^2} + \frac{2}{\varphi} \frac{\partial \phi_s^*}{\partial \varphi} - \kappa \frac{\partial \phi_s^*}{\partial \tau} = 0 \quad (7)$$

$$\frac{\partial \phi_s^*}{\partial \varphi} = \beta (\phi - \phi_s^*|_{\varphi=1}) \quad (8)$$

$$\frac{\partial \phi_s^*}{\partial \varphi} = 0 \text{ at } \varphi = 0 \quad (9)$$

$$\phi_s^* = 0 \text{ at } \tau = 0 \text{ for } 0 \leq \varphi \leq 1 \quad (10)$$

여기서 사용된 무차원 변수와 무차원군은 각각 식 (11)과 (12)로 정의하였다.

$$\phi_s^* = \frac{C_r}{C_0}; \phi = \frac{C}{C_0}; \varphi = \frac{r}{R_p}; \tau = \frac{Dt}{R_p^2} \quad (11)$$

$$\beta = \frac{k_s R_p}{D_i}; \kappa = \rho_p \frac{K}{n} \phi_s^{*(1/n)-1} \cdot C_0^{(1/n)-1} + \epsilon_p \quad (12)$$

### 2-3. 증진층 흡착관

흡착제 증진층내의 개개의 흡착제 입자들은 축방향의 위치와 시간에 따른 다른 조건의 용액의 농도에 노출되어 있고, 고체 입자 내부 표면에서의 흡착등온관계 때문에 유체의 농도 변화와 고체 입자 내부의 농도 연역분포는 상호의존성이다. 증진층을 통하는 유체를 축방향 분산 플러그 흐름의 대류-확산식으로, 그리고 고체입자 내부의 물질수지식을 확산-흡착식으로 기술하여 고-액 계면조건의 flux는 상호의존성의 물질전달을 연속유지시킨다. 이들 두 상간의 상호의존성의 물질수지식은 경막-기공 확산모델로서 무차원형식[6]은 다음과 같다.

용액상의 물질수지식:

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe_m} \Theta \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi^2} - \Theta \frac{\partial \phi}{\partial \xi} - v(\phi - \phi_p^*|_{r=R_p}) \quad (13)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial \xi} = Pe_m (\phi|_{\xi=0-} - \phi|_{\xi=0+}) \quad (14)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} = 0 \quad (15)$$

$$\phi = 1 \quad \tau \leq 0 \quad (16)$$

사용된 무차원 변수와 정의된 무차원군은 식 (17)과 (18)이다.

$$\phi = \frac{C}{C_0}; \xi = \frac{z}{L}; \tau = \frac{D_p t}{R_p^2} \quad (17)$$

$$Pe_m = \frac{uL}{D_L}; v = \left( \frac{1-\epsilon_0}{\epsilon_0} \right) \cdot \frac{k_s R_p}{D_p}; \Theta = \frac{R_p^2 u}{D_p L} \quad (18)$$

기공내의 용액과 기공표면의 흡착에 의한 Freundlich

평형조건을 받고 있는 고체내부의 무차원 물질수지식:

$$\kappa^* \frac{\partial \phi_p^*}{\partial \tau} = \varepsilon_p \left( \frac{\partial^2 \phi_p^*}{\partial \varphi^2} + \frac{2}{\varphi} \frac{\partial \phi_p^*}{\partial \varphi} \right) \quad (19)$$

$$\frac{\partial \phi_p^*}{\partial \varphi} \Big|_{\varphi=0} = 0 \quad (20)$$

$$\frac{\partial \phi_p^*}{\partial \varphi} \Big|_{\varphi=1} = \frac{\beta^*}{\varepsilon_p} (\phi - \phi_p^* | \varphi=1) \quad (21)$$

$$\phi_p^*(\varphi, 0) = 0 \quad (22)$$

사용된 무차원 변수와 정의된 무차원군은 식 (23)과 (24)이다.

$$\phi_p^* = \frac{C_p}{C_o}; \quad \varphi = \frac{r}{R_p}; \quad \tau = \frac{D_p'}{R_p^2} \quad (23)$$

$$\beta^* = \frac{k_f R_p}{D_p}; \quad \kappa^* = \frac{K}{n} \phi_p^{*(1/n)-1} \cdot C_o^{(1/n)-1} + \varepsilon_p \quad (24)$$

### 3. 실험재료 및 방법

#### 3-1. 흡착물질(용질)

염소유기 화합물인 시약급의 chloroform(CF: CHCl<sub>3</sub>), monochloroacetaldehyde(MCA: ClCH<sub>2</sub>CHO·H<sub>2</sub>O) 및 dichloroacetaldehyde(DCA: Cl<sub>2</sub>CHCHO·H<sub>2</sub>O)은 일본 Tokyo Kasei로부터 구입하였다. 시약급 약품 그대로를 증류수의 수용액으로 일정 초기 농도로 제조하여 흡착 평형, 흡착속도 및 흡착관실험을 행하였다.

#### 3-2. 흡착제

Filtrisorb-400(F-400: Cargon Corporation, Pittsburg, Pa.)를 표준체로서 20-30 메쉬 크기를 택하여 흡착평형, 흡착속도 및 흡착관실험을 행하였다. 이 활성탄은 유연탄(bituminous coal)을 원료로 하여 제조된 것으로서 그 물성치는 BET-N<sub>2</sub> 표면적이 1075(m<sup>2</sup>/g); 기공 체적이 1.0071(cm<sup>3</sup>/g) 그리고 밀도는 0.39 g/cm<sup>3</sup>인 것을 사용하였으며, 활성탄 F-400 내부의 기공 분포는 문헌([22]의 Fig. 1)을 참고하였다.

#### 3-3. 실험방법

##### 3-3-1. 등온 실험

흡착 등온 실험은 Sumi Technology Co.의 Jar-Tester를 사용하여 항온조내에서 두 가지 등온 실험을 행하였다. (1) 일정 농도의 용질의 수용액이 담긴 일련의 250 mL 삼각 플라스크의 각각에 다른 양의 활성탄을 넣어 200 rpm으로 완전 평형에 도달할 때까지 교반하

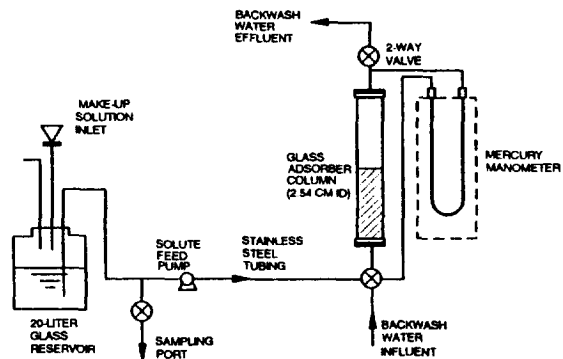


Fig. 1. Experimental apparatus for fixed-bed adsorber studies.

였다. (2) 일련의 일정량의 활성탄에 용액의 초기 농도를 변화시켜 평형 실험을 행하였다. 두 방법의 평형 농도 분포가 일치함을 알 수 있었다. 최종 평형 용액의 농도를 측정하여 용액과 평형의 고체상에 흡착된 용질량을 결정하였다.

##### 3-3-2. 흡착 속도 실험

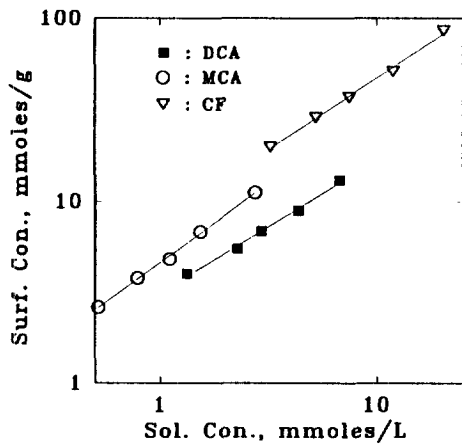
흡착 속도 실험은 4-L 원통 유리관을 항온조 속에 넣어 일정농도의 용질의 수용액을 200 rpm로 교반하면서 항온을 유지시킨후 흡수된 활성탄의 일정량을 투입하여 가능한 용액 표면이 와류가 일어나지 않고 균일한 교반이 되도록 하였다. 활성탄의 기공내부에 존재하는 공기를 제거하기 위하여 활성탄을 진공시킨 상태에서 소량의 증류수로 흡습시켜 흡습 활성탄으로 사용하였다. 용질의 초기 농도와 반응기에 일정량의 활성탄을 투입한 후의 평형에 도달할 때까지 주기적인 용액의 농도 변화를 측정함으로써 F-400에 의한 각 용질의 흡착 속도를 구하였다.

##### 3-3-3. 충전층 흡착관 실험

Fig. 1과 같이 흡착제 활성탄(20-30 mesh) 60 g을 충전한 흡착관(내경=2.54 cm pyrex 유리관)에 일정농도 C<sub>0</sub>인 각 용질의 수용액을 THE FMI LAB PUMP(Fluid Metering, Inc., Model RP-G50)를 사용하여 유량 20 mL/min으로 관의 하부 입구에서 상류로 흘러면서 상부 출구의 유출용액의 농도 변화를 주기적인 시간에 대해 측정하므로써 각 용질에 대한 F-400의 농도연역분포(파과점과 파과 곡선)를 구하였다.

##### 3-3-4. 분석 방법

흡착 등온, 흡착 속도 및 흡착관 실험에서 각 시료 용액의 농도 측정은 적분 기록계(spectra-physico, sp 4270 integrater) 부착 가스크로(Tracor 540 GC)에 unisol F-200(GL science)을 충전한 2 m×3 mm 유리관을



$C_0 = 1$  mmol/L  
Adsorbent : F-400; 0.5, 1, 1.5, 2, 3g

Fig. 2. Adsorption isotherms for different solutes.

Table 1. Freundlich parameters, kinetic coefficients and fixed-bed coefficients of different solutes adsorbed by carbon(F-400)

		CF	MCA	DCA
Equilibrium isotherm	$1/n$	0.89	0.92	0.72
	$K$	6.61	4.60	3.28
(Freundlich parameters)				
Kinetic coefficients	$D_t$	$0.5E-8$ m <sup>2</sup> /s	$8.5E-9$ m <sup>2</sup> /s	$3.4E-9$ m <sup>2</sup> /s
	$k_s$	$8.1E-5$ m/s	$4.1E-5$ m/s	$2.3E-5$ m/s
Fixed-bed coefficient	$D_L$	$1.1E-9$ m <sup>2</sup> /s	$1.24E-9$ m <sup>2</sup> /s	$1.09E-9$ m <sup>2</sup> /s
	$D_p$	$5.4E-11$ m <sup>2</sup> /s	$6.5E-12$ m <sup>2</sup> /s	$3.3E-12$ m <sup>2</sup> /s
	$k_f$	$4.0E-5$ m/s	$1.2E-5$ m/s	$9.5E-6$ m/s

사용하여 FID로 측정하였다.

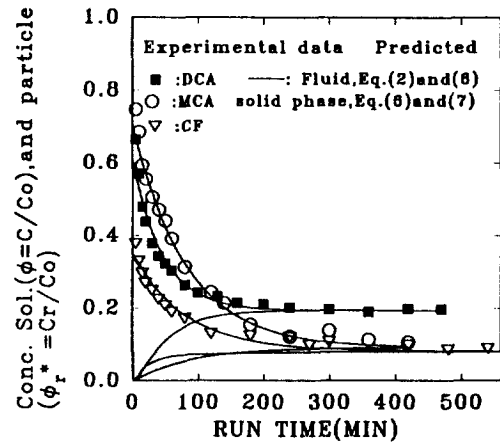
## 4. 매개변수 추정

### 4-1. 흡착 등은

두 개의 매개변수등온관계인 Freundlich식(1)의 계수  $K$ 와  $1/n$ 은 세 가지 용질의 활성탄에 의한 등은 실험데이터를 Fig. 2에 최적적합법으로 필적시킴으로서 각 등온선의 절편으로부터 흡착 강도  $K$ 를 기울기로부터 흡착세기  $1/n$ 을 구하였다. 활성탄(F-400)에 의한 각 흡착물질 CF, MCA 및 DCA의  $K$ 와  $1/n$ 을 Table 1에 비교하였다.

### 4-2. 흡착 속도

세 가지 흡착용질의 수용액에 대한 활성탄(F-400)의 흡착 속도 실험데이터는  $dC/dt$ 의 측정값인  $\phi-\tau$  관계로서



$C_0 = 1$  mmol/L  
Adsorbent = 9g/L

Fig. 3. Comparison of experimental data with simulated result for batch run using the FEM.

Fig. 3과 같이 연속적인 농도감소율을 나타내고 있으며, 흡착 속도는  $CF > MCA > DCA$  순서이다. 초기 흡착 속도는  $DCA > MCA$ 이고 시간이 경과함에 따라 후기 흡착 속도는  $MCA > DCA$ 이다. 세 가지 용질의 평형농도 크기는  $CF > MCA > DCA$  순서로서 분자량이 작은 용질은 흡착 속도도 클 뿐 아니라 평형농도도 가장 작음을 보여주고 있다.

세 가지 용질의 F-400에 의한 흡착 속도 실험데이터에 대한 경막-기공확산 모델식의 최적적합을 하기 위한 수치모사는 흡착제 구형입자의 반경대칭으로 5개의 요소(element)로 세분하여 각 요소의 결점(node)에서의 농도를 FEM를 사용하여 구하였다. 식 (2)의  $d\phi/d\tau$ 는 입자내 기공내부농도연역분포의 외각표면 농도  $\phi^*|_{r=R_p}$ 의 함수이므로 용액의 농도변화율도 흡착평형등온 관계로 인한 비선형 편미분방정식 식 (2)-(12)의 결합으로 수치모사하였다.

모델식의 수치모사를 하기 위한 매개변수의 계산출발값  $K$ 와  $1/n$ 은 각 용질의 Freundlich 상수값을 사용하였으며,  $k_s$ 는 흡착 속도 실험데이터의  $t=0$ 에서 기울기로부터 구한 값을 사용하였고,  $K$ ,  $1/n$  및  $k_s$ 값을 이용하여 시행오차 원리로서 실험데이터에 대한 모델식의 최적적합법으로  $D_t$ 와  $k_f$ 를 추정하여 Table 1에 비교하였으며, 이들 계수값을 이용한 흡착 속도 모델식의 모사는 Fig. 3의 상부실선으로 생성되었다. Fig. 3의 실선으로 모사된 액상의 농도연역에 상당하는 고체입자 내부의 농도연역분포식(7)의  $\phi^*(\tau, \phi)$ 는 하부의 실선으로서 최외각농도,  $\phi^*(\tau, \phi=1)$ 인 것 같지만 실제 계산된  $\phi^*$ 값은 내부의 5개의 결점에서 농도분포가 거의 최외

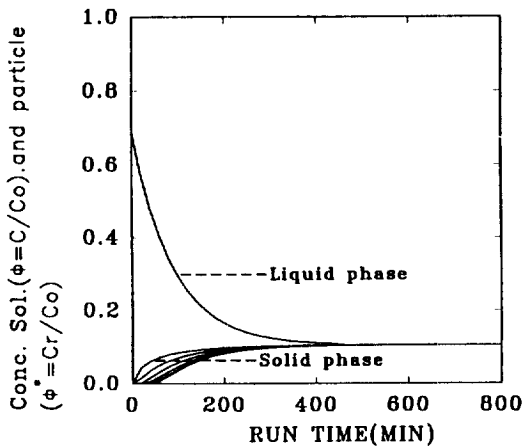


Fig. 4. The effect of sensitivity of diffusivity for MCA.  
 $D_i = 8.5E-11 \text{ m}^2/\text{sec}$

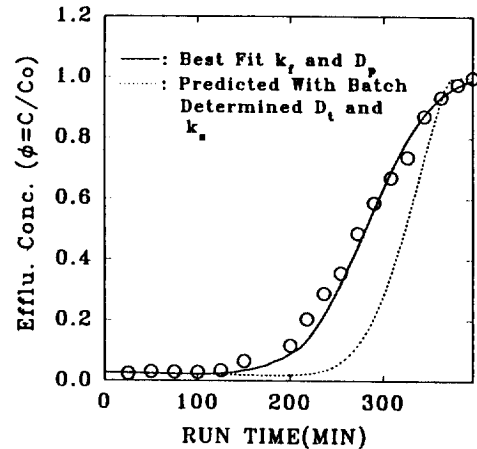
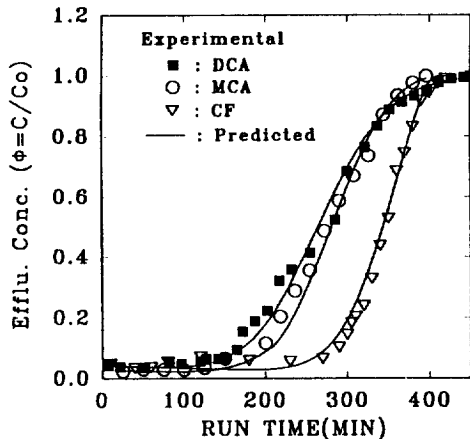


Fig. 6. Breakthrough curves by using starting values  $k_f$  and  $D_f$  predicted in batch reactor simulation for MCA.



( $C_0 = 1 \text{ mmol/L}$ , Bed Length = 23cm, Col. Dia = 2.54cm, Volume Flow Rate = 20cc/min, Carbon = 60grams 20 by 30 mesh)

Fig. 5. Breakthrough curves for different solutes on F-400 carbon.

각으로 밀집되어진 값이다.

#### 4-3. 충전층 흡착관

흡착물질의 분리와 제거에 사용되는 실제 공장규모의 흡착제 충전층 흡착관 성능은 bench scale이나 pilot plant 흡착관의 실험결과에 대한 모델식의 모사로부터 모델식에 포함된 매개변수들의 추정과 감응도 해석(투과 예정)으로 평가되며 실제설계자료를 얻을 수 있다.

활성탄 충전층 흡착관을 통한 CF, MCA 및 DCA의 흡착공정 실험데이터인 관 유출액의 농도연역(파괴곡선)을 Fig. 5에 표시하였다. Fig. 5에서 분자량이 작은

용질일수록 파괴점의 증가는 Fig. 3의 흡착 속도 실험 결과와 일치함을 보여주고 있다. 이들 파괴곡선에 대한 흡착모델식 식 (13)-(24)의 FEM에 의한 수치모사로 부터 충전층 흡착관내에서 외부물질전달계수,  $k_f$ 와 내부확산계수,  $D_p$  및 축방향확산계수,  $D_L$ 의 추정: (1) 식 (24)중의 평형등온계수는 Freundlich 상수를 사용하였다.; (2) 축방향 확산계수는 Wilke-Chang[23]의 상관관계식에서 계산한 값을 계산출발값으로 하였다.; (3) 물질전달계수와 내부확산계수의 출발값은 흡착 속도 모사에서 구한 최적적합  $k_f$ 와  $D_f$ 를 사용하였다. 충전층 흡착관과 완전혼합반응기내에서  $k_f > k_p$ 이고  $D_f > D_p$ 일 것이므로  $k_f$ 의 계산출발값은 Williamson 등[24]의 상관관계식에 의해 계산한 값으로도 사용하였다.

우선 활성탄에 의한 MCA의 흡착관 실험파괴곡선에 대한 흡착관모델식 식 (13)-(24)의 모사를 하기 위하여 완전혼합 반응기 모델의 흡착 속도 모사에서 추정된 Table 1의  $k_f$ 와  $D_f$ ,  $K$ 와  $1/n$  그리고 Wilke-Chang식으로 계산한  $D_L$ 값을 계산출발값으로 하여 충전층 흡착관 모델식 식 (13)-(24)를 계산한 결과 파괴곡선은 Fig. 6의 점선으로 모사되었다. 예상한 바와 같이 완전혼합반응기내의 유체의 흐름은 난류성 교반이기 때문에 (3)의 사실을 기초로 하고 있음을 알 수 있다.

계산을 쉽게 하기 위한 다른 방법은 흡착제 입자 내부의  $D_p$ 와  $k_p$ 대신에 흡착 속도에서 구한  $D_f$ 와  $k_f$ 의 최적값을 계산 출발값으로 사용하는 것이다. 이 경우의 MCA에 대한 농도연역분포는 Fig. 6의 점선이며, 이 점선의 계수들을 출발값으로 하여  $D_f$ ,  $k_f$ 와  $D_L$ 의 통계적인 시행오차 원리로 실험결과와 일치하도록 반복 계산하면서 MCA의 최적 파괴곡선인 실선으로 접근시켰다.

CF와 DCA에 대한 농도연역분포도 이와 같은 계산과정을 거쳐  $D_p$ 와  $k_f$ 의 최적값을 구한 결과 Fig. 5의 실선과 같이 실험결과와 일치시켰다. Fig. 5에서와 같이 실험데이터와 모사결과가 잘 일치하였으므로 이 때의  $D_L$ ,  $k_f$  및  $D_p$ 를 최적계수값으로 택하여 Table 1에 비교하였다.

Fig. 6의 점선으로 표시된 파과곡선을 실험파과곡선과 일치시키기 위하여  $D_p$ 와  $k_f$ 의 많은 값의 변화에 의한 모델식의 모사는 시행오차원리로서 최적적합  $D_p$ 와  $k_f$  값을 구하였으며, 나머지 용질에 대해서도 같은 방법으로 최적적합  $D_p$ 와  $k_f$ 를 구한 결과를 Table 1에 수록하였으며, 최적  $D_p$ 와  $k_f$ 를 이용한 모델식의 모사는 Fig. 6의 실선을 생성시켰다.

#### 4-4. 수치해법

흡착 속도의 지배 방정식의 해는 식 (2)와 (7)을 상호 결합시키므로 구할 수 있으나 식 (7)은 Freundlich 등은 관계 때문에 비선형 편미분 방정식이다. 흡착제 충전층 흡착관의 지배 방정식은 식 (13)-(24)이며, 식 (13)과 (19)는 상호의존성이고 특히 식 (19)는 Freundlich 등은관계를 포함하고 있고 개개의 고체입자들은 다른 조건의 위치와 농도의 용액조건에 노출되어 있기 때문에 비선형 편미분 방정식이다. 흡착 속도와 충전층 흡착관의 비선형 편미분 방정식의 수치해는 현재까지 유한 차분법[1-3]과 직교성 병치법[4-6]을 사용하였다. 본 연구에서는 흡착 속도식에서 용액중의 용질의 흡착에 의한 흡착제 입자 내부의 농도 분포식 (7)을 풀기 위하여 FEM을 적용하고자 중심 대칭인 구형 고체입자의 중심에서 입자 표면까지를 5개의 요소(element)로 세분하였다.

충전층 흡착관의 전영역,  $\Omega$ 은 유체상의 준영역,  $\Omega^1$ 과 중심 대칭의 구형의 고체입자상,  $\Omega^2$ 로 구성됨으로 각 상의 물질 수지식인 식 (13)과 (19)를 풀기 위하여 FEM을 적용하고자  $\Omega^1$ 을 10개의 요소(element)로, 그리고  $\Omega^2$ 를 6개의 요소로 세분하였다. 각 요소를 연결하는 모든 결점(nodal point)에 상당식들의 Galerkin weighting function을 적용하여 FEM식을 구성하면 비선형 편미분 방정식들은 Weak form의 비선형 상미분 방정식이 된다. 이 상미분 방정식을 computer program화 한다. 각 결점에서의 비선형 상미분 방정식은 각 결점에서 구하고자 하는 종속 변수인 결점값(결점에서의 농도)이며, 시간과 결점의 함수이므로 시간 적분을 하기 위하여 Newton-Raphson 방법과 predictor/multi-corrector algorithm을 사용하였다. FEM의 구성과 수치해법의 더 상세한 내용은 문헌[25]에 설명되어 있다.

## 5. 결과 및 고찰

충전층 흡착관의 설계에 중요한 것은 농도연역분포이며 이것은 어떤 특수한 용액에서의 공정성능을 좌우하는 평형조건과 흡착율에 의해 특성지워지며 평형조건과 흡착율은 흡착제와 흡착물의 물리적 특성, 농도, pH 및 온도에 영향을 받는다. 따라서 충전층 흡착관의 실험적인 실험규모의 장치(bench scale)나 중간규모의 장치(pilot scale)에서 공장규모화하기 위한 기본설계 자료는 파과곡선을 결정할 수 있는 파과점을 구하는 것이며, 이 파과점은 파과곡선의 모양과 위치를 결정하는 인자는 매개변수외에 관의 길이 유량 및 초기농도와 같은 운전조건의 상대적인 영향을 고려해야 한다.

### 5-1. 흡착 등은 관계

Fig. 2에서 활성탄(F-400)에 의한 CF, MCA 및 DCA의 흡착평형등온실험과 Freundlich 식 (1)과 잘 일치함을 보여준다. Table 1과 Fig. 2에서 활성탄(F-400)에 대한 각 용질의 흡착용량크기는  $K_{CF} > K_{MCA} > K_{DCA}$ 순서인 반면 흡착강도는  $MCA > CF > DCA$ 순서이다. 그러므로 참고문헌[22]의 Fig. 1에서 F-400의 세공분포로 보아 분자량이 작은 용질의 흡착용량의 증가는 작은 기공으로까지 확산되어질 수 있음을 의미한다. 이 현상은 흡착속도와 흡착관의 모사에서 활성탄입자 내부의 확산 계수값의 비교에서도 설명될 수 있다.

### 5-2. 흡착 속도

회분식 완전혼합기내에서 활성탄(F-400)에 대한 세 가지 용질의 일정한 용액의 초기농도에 대한 흡착 속도 측정실험은 용액농도의 시간에 대한 변화의 측정값이므로 농도변화율인 Fig. 3에서 각 용질의 초기 흡착 속도는 CF가 가장 크고 MCA와 DCA는 완만한 농도감소율을 나타내고 있다. 이 현상은 흡착강도와 관련시켜 설명될 수 있다. 그러나 흡착평형시간은  $t_{CF} > t_{MCA} > t_{DCA}$ 인 순서임으로 흡착용량의 크기순서와 일치함을 알 수 있다. 즉, 분자량이 작은 물질(용질)은 미소 세공까지 흡착되기 때문에 흡착용량이 증가하는 반면 큰 분자인 DCA는 미소기공에는 확산되지 못하고 큰 기공에만 흡착되어 빨리 평형농도에 도달함을 알 수 있다.

흡착 속도의 모델식인 식 (2)-(6)을 이용한 FEM에 의한 흡착율의 수치모사는 식중의 경막계수,  $k_s$ 와 입자 내부의 총 확산계수,  $D_p$ 값의 결정이다.  $k_s$ 는 식 (2)에서 각 용질의 초기흡착곡선( $t=0$ )의 기울기임을 알 수 있으므로 각 용질의 물질전달계수는  $k_{CF} > k_{MCA} > k_{DCA} > k_s$ 순서이다. 이들값으로부터 분자량이 작은 용질의 경막내의 물질이동에 대한 저항이 작게 될 것이라는 예상한 바의 물리적인 현상과 일치함을 알 수 있다. 용액의 농도변화율인 식 (2)는 흡착제 입자내부의 농도 분포식

(7)에 의존함으로써 모사의 일치성에 상당하는 고체입자 내부의 농도변화속도는 실험적인 측정이 불가능하다. 그러므로 식 (7)-(12)의 FEM에 의한 수치모사결과로부터 용액의 농도변화에 상응하는 입자반경의 5개의 절점에서 농도변화곡선을 Fig. 3 하부의 실선으로 표시하였다. 한 용액내의 고체입자내부의 5개의 절점에서 시간에 대한 농도변화의 실제 수치값은 다르게 되었으나 근소한 값의 차이는 용액의 강력한 교반때문에 경막 저항이 감소( $k_s$  증가)에 의한 고체 내부의 확산증가( $D_s$  증가)인 물리적인 현상을 예상할 수 있으며, 구의 표면에서 중심까지의 각 절점에서의 농도변화율은 거의 표면에서의 변화율과 같음을 보여주고 있다. 고체입자의 표면의 농도변화율과 모사에서의 흡착속도곡선과 일치하는 점이 평형시간임을 알 수 있다.

입자내의 농도연역분포식(7)은 입자 구의 반경의 함수임으로 구 내부의 농도의 분포를 확실히 알기 위하여 활성탄에 의한 MCA의 흡착 속도만을 택하여  $k_s$  값을 일정하게 하고  $D_s$  값을  $8.5E-5$ 에서  $8.5E-7$ 로 감소시켰을 때 용액의 흡착 속도 곡선과 입자 내부의 농도연역분포는 각각 Fig. 4의 상하부와 같은 분포를 보였으며, 용액의 농도연역은  $D_s$ 의 감소에 의한 입자 내부의 농도연역분포(concentration history profile)는 예상한 바의 확실한 물리적인 현상을 나타내고 있다.

### 5-3. 충전층 흡착관

흡착제 충전층 흡착관의 설계에 중요한 인자는 평형 등온의 매개변수와 흡착 속도이다. 그러나 흡착 속도는 흡착관내의 농도변화에 대한 경향을 예측할 수 있는 자료일 뿐이며 반면 평형등온식이 흡착관내의 흡착제 입자의 물질수지식(19)에 포함되어 있기 때문에 흡착관의 특성을 나타내는 파과점의 위치와 파과곡선의 모양은 평형등온의 매개변수인 흡착용량,  $K$ 와 흡착강도,  $1/n$ 에 직접적인 영향을 받을 뿐만 아니라 충전층내부를 통과하는 용액(유체)의 확산계수( $D_L$ ), 관내에서의 고체-액체간의 경막계수( $k_f$ ) 그리고 고체입자내부의 확산계수( $D_p$ )에 의하여 영향을 받는다.

활성탄(F-400)의 충전층 흡착관내에서 CF, MCA 및 DCA의 용액의 흡착에 대한 유출액의 농도연역분포의 실험에 의한 측정데이터인 Fig. 5에서 용액의 물질수지식 (13)-(18)과 활성탄입자의 물질수지식 (19)-(24)를 수치해석하기 위하여 사용된 계수인  $D_L$ 는 상관관계식 [23]으로서 계산하였으며, 흡착관내의 경막물질전달계수,  $k_f$ 는 흡착 속도에서 구한  $k_s$ 와의 예상값의 차이는  $k_s > k_f$ 일 것이므로  $k_f$ 는 Williamson 등[24]에서 계산하였다. 세 가지 용질의 농도연역에서 (1) 파과점은  $t_{CF} = 280 \text{ 분} > t_{MCA} = 200 > t_{DCA} = 160 \text{ 분}$ 의 크기이다. 이 경향이

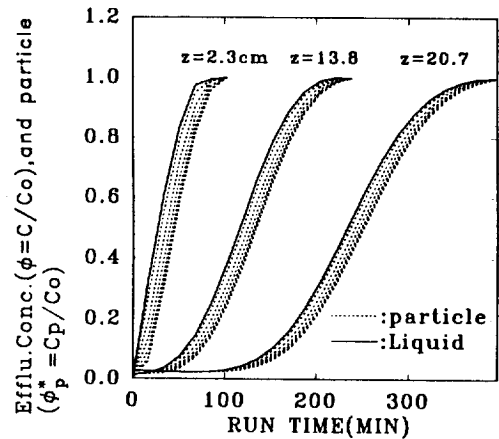


Fig. 7. Predicted breakthrough curves in particle and fluid at different bed length for MCA.

우선 흡착용량,  $K$ 값의 순서와 일치함은 활성탄의 일정량의 충전이 얼마나 오랫동안 일정 농도의 용액을 흡수할 수 있는가 즉, 흡착제의 처리 가능한 용액량을 의미한다: (2) 파과점으로부터 평형점까지의 파과곡선의 특성은 50% 농도점에서 기울기로서 평가할 수 있다. 즉 기울기의 크기는 CF와 MCA와는 비슷하지만 DCA는 가장 작다. 이 경향은 흡착 강도의 크기와 일치함을 보여주고 있다. Table 1에서 다음의 몇 가지 현상을 발견할 수 있다: (1) 회분식 교반조의 흡착 속도 모사에서 결정된  $D_s$ 와 충전층을 통과한 용액의 흐름에 의한 흡착관 모사에서 결정된  $D_p$ 의 예상가능한 값의 차이는 물리적인 현상으로 보아  $D_s > D_p$ 일 것이므로 활성탄(F-400)에 의한 각 용질의  $D_p$ 는  $D_s$ 보다  $10^{-3}$ 차수 정도 작은 값을 가진다: (2) (1)과 같은 이유 때문에  $k_f$ 는  $k_s$ 보다 1차수 작은 값을 가진다: (3) 각 용질의 흡착관의 축방향으로 확산계수,  $D_L$ 는 거의 비슷한 값을 가진다. 이 현상은 동일농도의 용액을 일정유량으로 충전층을 흘러므로써 용질의 분자량에 따라 다소의 확산정도가 다를 뿐 각 용질의  $D_L$ 은 비슷한 값을 알 수 있다. 각 용질의 최적  $D_p$ 와  $k_s$ 값은 예측 모델로 하여금 농도연역분포를 재생시킬 수 있게 하였다.

흡착관 모델식의 독립 변수는 흡착관의 축( $\xi$ )과 시간이므로 축방향의 농도연역분포는 일정 직경관의 충전량 또는 충전높이 23 cm에 해당하므로 충전층 깊이  $z = 2.3, 13.8$  및  $20.7 \text{ cm}$ 에 해당하는 용액의 파과곡선과 이 파과곡선에 상당하는 고체내부( $r$ 방향)의 농도연역분포를 Fig. 7에 모사하였다. 흡착 속도 모사에서 흡착제 입자내의 농도분포인 Fig. 3의 MCA와 흡착관 모사에서 흡착제 입자내의 농도분포인 Fig. 7과의 비교에서 예상가능한 물리적인 현상은  $D_s > D_p$ 이다. 그 이유는 전자의



난류성 교반에 의한 대류-확산은 후자의 plug 흐름에 의한 대류-확산보다 계면의 저항을 더 많이 감소시키기 때문이다. 그러므로 전자의  $k_f$ 의 큰 값에 의한  $D_t$ 의 증가는 입자 내부의 농도 분포를 입자 외각 표면의 농도 분포와 거의 일치되게 하는 반면 후자의 plug 흐름에 의한  $k_f > k_p$ 는  $D_t > D_p$ 되게 하여 Fig. 7과 같은 입자 내부의 농도분포현상을 통찰할 수 있게 하였다. 즉, MCA의  $D_t = 8.5E-7$ 으로 모사한 Fig. 4와 MCA의  $D_p = 6.5E-8$ 에 의한 농도연역분포인 Fig. 7은 흡착제 입자내의 확산계수의 값이 작으면 작을수록 입자 내부의 농도가 넓게 분포됨을 보여준다.

## 6. 결 론

흡착제인 활성탄(F-400)에 의한 CF, MCA 및 DCA의 용질에 대한 흡착 공정의 실험과 모사로부터 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

(1) 활성탄에 의한 염소 유기화합물의 흡착 등은 실험결과와 Freundlich 관계식과 잘 일치하였다(Fig. 2와 Table 1).

(2) 흡착 속도 실험의 농도연역 데이터와 식 (1)에서 구한 흡착 평형 매개변수를 이용한 모델식으로부터 구한 농도연역과의 일치성으로부터 흡착 속도의 물질전달 계수와 입자 내부의 확산계수의 최적값을 구할 수 있었다(Fig. 3과 Table 1).

(3) 흡착 속도 실험데이터에 상응하는 흡착제입자 내부의 용질의 농도연역분포와 확산 계수의 물리적 현상을 통찰할 수 있었다(Fig. 4).

(4) 충전층 흡착관 유출 용액의 농도연역과 흡착 등은 매개 변수를 이용한 관의 모델식의 FEM에 의한 수치 모사의 일치성으로부터 고-액 경막 계수와 입자내의 총괄 확산계수(기공확산)의 최적값을 추정할 수 있었다(Fig. 5와 Table 1).

(5) 흡착관의 예측 모델의 FEM에 의한 수치 모사에서 충전층 높이인 관의 축방향의 농도연역분포와 이에 상응하는 고체내부의 농도연역분포를 모사할 수 있었다(Fig. 7).

이상의 결과로부터 모델식의 FEM에 의한 흡착공정 모사는 실험결과와 잘 일치하였으며, 이 일치성으로부터 매개변수와 계수들의 최적값을 구할 수 있었다. 그러므로 FEM에 의한 수치모사의 정확성과 타당성을 입증할 수 있었기 때문에 앞으로 일련의 유체-고체계의 연속 연구인 흡착관의 성능 평가에 대한 매개변수의 감도(parameter sensitivity)와 촉매고정층 반응기(packed-bed catalytic reactor: pseudohomogeneous and heterogeneous)의 모델식에 대한 FEM 활용의 융통성

(flexibility)과 다양성(versatility)의 입증 가능성 발전이 본 연구의 결론이다.

## 감 사

본 연구는 한국학술진흥재단의 1992년도 연구비지원과 한국알콜주식회사의 부분적인 지원으로 원만한 연구를 수행하게 된 것을 한국학술진흥재단과 고 정성환 회장님의 영전에 감사드립니다.

## 사용기호

- $C$  : concentration of adsorbate in bulk liquid  $[M/L^3]$
- $C_e$  : concentration at equilibrium  $[M/L^3]$
- $C_o$  : concentration in bulk liquid at start of adsorption run  $[M/L^3]$
- $C_p$  : adsorbate concentration in pore within the particulate phase for fixed-bed column  $[M/L^3]$
- $C_r$  : concentration in pore within solid at radius for batch-reactor  $[M/L^3]$
- $C_s$  : concentration in liquid at outer surface of particle  $[M/L^3]$
- $D_L$  : axial dispersion coefficient  $[L^2/T]$
- $D_p$  : total, effective diffusivity in fixed-bed column test  $[L^2/T]$
- $D_t$  : total, effective diffusivity in particles in batch reactor test  $[L^2/T]$
- $d_p$  : average particle diameter  $[L]$
- $K$  : adsorption equilibrium constant  $[L^3/M]$
- $k_f$  : mass transfer coefficient between liquid and outer surface of particles in fixed-bed column test  $[L/T]$
- $k_s$  : film transfer coefficient in batch reactor test  $[L/T]$
- $L$  : length of fixed-bed  $[L]$
- $m_s$  : mass of carbon particles per unit volume of particle-free slurry  $[M/L^3]$
- $n$  : Freundlich isotherm exponent
- $Pe_m$  : mass Peclet number
- $q_e$  : internal concentration in particle at equilibrium with  $C_e$  in batch reactor test  $[M/L^3]$
- $q_r$  : internal concentration in particle at equilibrium with  $C_r$  or  $C_p$   $[M/L^3]$
- $R_p$  : particle radius  $[L]$
- $r$  : radial coordinate in carbon particle(assumed spherical)  $[L]$
- $S_s$  : outer surface of carbon particles per unit volume of particle-free slurry  $[L]$

t : time [T]  
 u : interstitial velocity [L/T]  
 z : axial distance [L]

#### 그리스 문자

$\beta$  : modified Sherwood number, ref. to Eq. (12)  
 $\beta^*$  : modified Sherwood number, ref. to Eq. (24)  
 $\epsilon_p$  : porosity of carbon particle  
 $\epsilon_b$  : bed porosity  
 $\kappa$  : accumulation capacity by Freundlich contribution in adsorption rate, ref. to Eq. (12)  
 $\kappa^*$  : accumulation capacity by Freundlich contribution in fixed-bed, ref. to Eq. (24)  
 $\tau$  : dimensionless time  
 $\rho_p$  : density of carbon particle [M/L<sup>3</sup>]  
 $\rho_t$  : density of solid phase, true density, of carbon particles [M/L<sup>3</sup>]  
 $\phi$  : dimensionless concentration, C/C<sub>0</sub>  
 $\phi^*$  : dimensionless concentration for batch-reactor, C<sub>r</sub>/C<sub>0</sub>  
 $\phi_p^*$  : dimensionless concentration for fixed-bed, C<sub>p</sub>/C<sub>0</sub>  
 $\phi$  : dimensionless radial distance in particle, r/R<sub>p</sub>  
 $\Theta$  : dimensionless bed length parameter, R<sup>2</sup>u/D<sub>p</sub>L  
 $\xi$  : dimensionless distance, z/L  
 $\nu$  : parameter, ref. to Eq. (18)

#### 상첨자

\* : particle

#### 하첨자

b : bed  
 e : equilibrium  
 f : fluid  
 L : longitudinal  
 o : initial  
 p : particle  
 r : radial  
 s : surface  
 t : total

#### 참고문헌

- Meyer, O. W. and Weber, T. W.: *AIChE J.*, **13**, 457 (1967).
- Lee, R. G. and Weber, T. W.: *Can. J. Chem. Eng.*, **45**, 60(1969).
- Weber, W. J. Jr. and Crittenden, J. C.: *J. Water Poll. Control Fed.*, **47**, 924(1975).
- Weber, W. J. Jr. and Liu, K. T.: *Chem. Eng. Comm.*, **6**, 49(1980).
- Raghavan, N. S. and Ruthven, D. M.: *AIChE J.*, **29**, 922(1983).
- Raghavan, N. S. and Ruthven, D. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 1201(1984).
- Giudice, S. D. and Trotta, A.: *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 697(1978).
- Mills, P. L., Lai, S. S. and Dudukovic, M. P.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **24**, 64(1985).
- Mills, P. L., Lai, S. S., Dudukovic, M. P. and Ramachandran, P. A.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 191(1988).
- Mills, P. L., Lai, S. S., Dudukovic, M. P. and Ramachandran, P. A.: *Comp. Chem. Eng.*, **12**, 37(1988).
- Tezduyar, T. E. and Jeung(Park), Y. O.: *Comp. Meth. Mech. Eng.*, **59**, 307(1986).
- Tezduyar, T. E., Jeung(Park), Y. O. and Deans, H. A.: *Int. J. Num. Fluid.*, **7**, 1013(1986).
- Huh, J. D., Park, P. W. and Jeung, Y. O.: *Korean J. Chem. Eng.*, **6**(2), 112(1989).
- Jeung(Park), Y. O., Deans, H. A. and Tezduyar, T. E.: *SPE*, 9683(1989).
- Jeung(Park), Y. O., Deans, H. A. and Tezduyar, T. E.: *Int. J. Num. Meth. Fluid.*, **11**, 769(1990).
- Park(Jeung), Y. O., Deans, H. A. and Tezduyar, T. E.: Soc. Petro. Eng.(SPE) Formation Evaluation, Sept.(1991).
- 박관옥, 김인실, 조태제, 정용옥: *HWAHAK KONG-HAK*, **30**, 594(1992).
- Rasmuson, A. and Neretnieks, I.: *AIChE J.*, **26**, 686(1980).
- Crittenden, J. C. and Weber, W. J. Jr.: *J. Envir. Eng. Div., Engrs.*, **104**, EE2, 185(1978).
- Crittenden, J. C. and Weber, W. J. Jr.: *J. Envir. Eng. Div., Engrs.*, **104**, EE3(1978).
- Crittenden, J. C. and Weber, W. J. Jr.: *J. Envir. Eng. Div., Engrs.*, **104**, EE6(1978).
- Lee, M. C., Snoeyink, V. L. and Crittenden, J. C.: *J. AWWA*, **440**(1981).
- Wilke, C. R. and Chang, P.: *AIChE J.*, **1**, 264(1955).
- Williamson, J. E., Bazare, K. E. and Geankoplis, C. J.: *Ind. Eng. Chem. Fend.*, **2**, 126(1963).
- Park(Jeung), Y. O.: Ph. D. Thesis, University of Houston, 1989.
- Crittenden, J. C., Sontheimer, H. and Summer, R. S.: "Activated Carbon for Water Treatment", 2nd Eds, 1988, DVGW-Forschungsstelle Engler-Bunte-Institut Universitat Karlsruhe.
- Furusawa, T. and Smith, J. M.: *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **12**(2), 197(1973).