

## 입상활성탄에 의한 물 중의 페놀의 제거:매개변수 추정

윤영삼 · 권성현 · 변윤섭 · 김인실 · 박판욱<sup>†</sup> · 정용욱\*

부산대학교 공과대학 화학공학과

\*부경대학교 화학공학과

(1997년 3월 28일 접수, 1997년 6월 21일 채택)

## Removal of Phenol in Water by Granular Activated Carbon: Parameter Estimation

Young Sam Yun, Seong Heon Kweon, Yoon Sup Byun, In Sil Kim,  
Pan Wook Park<sup>†</sup> and Yong Ok Jeong(Park)\*

Dept. of Chem. Eng., Pusan National University

\*Dept. of Chem. Eng., Pukyong National University

(Received 28 March 1997; accepted 21 June 1997)

### 요 약

수용액에서 입상활성탄에 의한 페놀의 제거를 통해 흡착제의 특성과 흡착관의 성능을 조사하고자 흡착평형등온, 흡착 속도와 충전층 흡착관의 실험을 수행하였다. 흡착거동에 대한 예측모델을 구성하여 finite element method(FEM)을 이용, 수치해를 구하였다. 흡착제의 흡착거동은 예측모델로 표면확산모델과 세공확산모델을 적용하여 고찰하였고, 두 모델 모두 흡착현상을 예측하는데 적용될 수 있었다. 그러나, 세공확산모델이 표면확산모델보다 실험치와의 부합도가 다소 좋았다. 그러므로, 충전층 흡착관 설계를 목적으로 운전 조건에 따른 충전층 흡착관의 거동을 예측하기 위하여 세공확산모델을 선정하였다.

**Abstract**—Experimental studies on adsorption equilibrium adsorption rate and fixed-bed adsorption were performed to investigate the adsorption behavior of an activated carbon and the capacity of fixed-bed adsorber for the removal of phenol from aqueous solution. The composed prediction model equations for adsorption behavior were solved by finite element method(FEM). Adsorption behavior of adsorbent was analyzed by the surface and pore diffusion models. Both of the models can be applied to predict the performance of the adsorbent. However, the pore diffusion model was slightly better than the surface diffusion model in representing the experimental data. Therefore, the pore diffusion model was applied to predict the adsorber performance by changing operational variables associated with adsorption process of phenol on the granular activated carbon for the design purpose for fixed-bed adsorber.

**Key words:** Adsorption, Finite Element Method, Fixed-Bed Adsorber Design, Pore Diffusion Model, Surface Diffusion Model

### 1. 서 론

물은 모든 생명체의 근원이며 생존을 위한 필수적인 자원으로 물 없이는 어떤 동식물도 생존을 유지할 수 없다. 그러나, 현재 배출되고 있는 오염물은 자연계 스스로의 자정한계를 넘어 인간은 물론 동식물의 생존 자체를 위협하고 있는 실정이다. 특히, 수질 오염은 일반적으로 그 영향과 피해가 만성적이며 대규모적일 뿐만 아니라, 오염된 수질의 회복에는 막대한 비용과 긴 시간이 소모되며 원상 회복은 거의 불가능한 특성을 지니고 있다.

그러므로, 과학자와 기술자는 물질 문명의 발달을 위한 산업화에 필수적으로 수반되는 오염을 최소화할 수 있는 공정개발은 물론 최대한의 오염물질을 제거할 수 있는 기술 개발에 많은 노력을 기울여

야 한다. 오염물질을 제거하기 위한 수처리 공정은 물리적, 화학적인 방법들이 사용되고 있고, 오염원의 종류에 따라 적당한 방법 및 공정을 적용 처리할 수 있다. 물리적 처리에 속하는 흡착법에는 실리카겔, 활성알루미나, 벤토나이트, 제올라이트 및 활성탄 등이 사용되며 수처리에는 주로 활성탄이 많이 사용되고 있다[1].

입상 활성탄 또는 분말 활성탄을 이용하는 흡착 공정[2,3]은 생물학적 처리가 불가능한 비교적 높은 농도의 살충제, 페놀, 합성 세제, 유기 염료 등과 같은 폐수의 1차 처리시 필수적인 공정이며 흡착 거동을 묘사하는 많은 수학적인 모델이 제시되었고, 흡착 거동을 규명하는 연구가 진행되고 있다[4-9]. 특히, 활성탄은 분리나 정제 공정에 이용되고 있어 이에 대한 흡착 공정의 연구는 가장 경제적이면서 효과적으로 오염원을 제거할 수 있는 교반형 흡착조 및 충전층 흡착

관 설계에 이용될 수도 있다. 이들 공정 장치의 조작이나 설계를 위한 기초 자료는 흡착공정을 가장 잘 묘사할 수 있는 수학적인 예측 모델에 대한 수치 모사를 통한 실험결과와의 최적 적합으로부터 모델식 안의 매개변수를 추정 제공될 수 있다.

추정된 매개변수를 사용, 완성된 예측 모델에 대한 수치모사 프로그램은 더 이상의 실험을 하지 않고서도 흡착공정 현상을 예측하여 흡착조 및 흡착탑의 설계를 가능케 한다[4, 8, 9]. 본 연구는 활성탄(F-400)을 이용, 정유, 코우크스, 페놀 수치 공장 등으로부터 배출되는 물 중의 페놀을 제거하기 위하여 흡착평형실험으로부터 흡착의 성능을 평가하고, 흡착속도와 충전층 흡착관실험을 통해 흡착 거동과 성능을 조사하였다.

또한 활성탄 입자의 기공 안 현상을 표면확산모델과 세공확산모델로 가정하여 실험결과와 각 모델에 대한 수치모사를 통하여 실험치와의 부합도가 더 우수한 모델을 선정, 흡착속도모델을 구성하였다. 구성된 흡착속도모델과 실험치와의 최적적합으로부터 매개변수를 추정하여 충전층 흡착관에 대한 예측모델의 출발값으로 사용하였다. 그리고, 충전층 흡착관 설계에 대한 기초 자료를 얻기 위하여 충전층 흡착관에 대한 운전 조건의 영향을 조사하였다.

## 2. 수학적 모델

입상 활성탄에 대한 흡착공정연구는 다음 세 가지 단계로 구성된다.

- (1) 흡착제의 평가와 선정에 필요한 흡착용량과 흡착 강도를 측정하기 위한 '흡착평형등온실험 및 모델식'.
- (2) 액체 본체와 흡착제 입자 간의 경막에 의한 물질전달저항과 다공성 흡착제 입자 내부에서 용질의 확산계수를 구하기 위한 '흡착속도실험 및 모델식'.
- (3) 흡착등온과 흡착속도에서 구한 매개변수를 이용한 실제 충전층 흡착관 설계를 위한 '충전층 흡착관실험 및 모델식'으로 구성된다.

Bench scale이나 pilot plant의 흡착실험장치인 충전층 흡착관을 설계하거나 scale-up하기 위해서는 흡착평형등온실험과 흡착속도실험으로부터 흡착제의 평가와 선정이 선행되어야 한다[4].

### 2-1. 흡착평형등온모델

일정 온도에서 용액 중의 흡착질의 농도와 흡착제 입자 표면에 흡착된 흡착질의 농도사이 관계식인 비선형 흡착평형은 Freundlich 흡착등온식, Langmuir 흡착등온식, Temkin 흡착등온식 등이 있으나, 본 연구에서 행한 평형등온실험결과는 Freundlich모델과 잘 일치하였으므로 Freundlich모델을 본 흡착제의 평형등온식으로 선정하였다.

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad (1)$$

여기서 K와  $1/n$ 는 각각 흡착용량과 흡착강도의 지표가 되는 매개변수이다.

Freundlich 등온식은 농도가 물을 때도 선형으로 되지 못하는 단점이 있으므로 적용가능한 농도 범위에 한계가 있다. Adamson[10]은 고체상에서 농도가 증가할 때 흡착 엔트로피가 대수적으로 감소한다는 가정하에 Langmuir등온식으로부터 Freundlich 등온식을 유도하였다. 또한 활성탄 입자와 같이 표면이 균일하지 못한 흡착제 입자를 이용한 단일 성분의 수용액상의 흡착계에는 흡착열이 표면 피복도에 따라 지수적으로 감소하는 Freundlich 등온식이 Langmuir 모델보다 잘 맞는다는 것이 입증되었다[11].

### 2-2. 흡착속도모델

다공성 입자에 의한 흡착의 물질전달 기구는 다음과 같다.

- (1) 액체-고체의 표면경막을 통한 유체 본체로부터 흡착제 외면으로의 수송
- (2) 흡착제 세공내에 충전된 유체 중의 확산 또는 세공벽 표면을 따른 확산
- (3) 흡착제 내부 표면에서의 흡착

위의 세 단계 중 (3)의 흡착 현상은 실제로 매우 빨리 진행되기 때문에 전체 흡착 속도를 지배하는 율속단계는 (1)과 (2)이다. (1)단계는 용액 본체상에서 흡착제입자 외면에 인접한 경막을 통한 용질의 이동으로서 액체상에서의 확산에 의해 일어난다. 일정 교반 속도와 온도하에서 초기농도가  $C_0$ 인 수용액 중에서 흡착제에 의한 용질의 (1)단계 흡착속도를 무차원 모델식으로 나타내면 다음과 같다[7].

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

$$\text{여기서, } S_s = \frac{6 \cdot m_s}{d_p \cdot \rho_p (1 - \epsilon_p)}$$

초기조건 :

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

이때 무차원군은

$$\phi = \frac{C}{C_0}, \quad \phi_s^* = \frac{C_s}{C_0} \bigg|_{r=R_p}, \quad \tau = \frac{D \cdot t}{R_p^2} \text{ 이다.}$$

그리고, 식 (2)에 의해 용액 본체로부터 경막을 통하여 수송된 용질은 다공성 흡착제 입자의 기공 내부로 확산해 들어가는데 흡착제 내부에서의 물질전달 과정은 세공벽을 따라 확산하는 표면확산과 세공내에 채워져 있는 액체내의 확산인 세공확산의 두 모델로 설명할 수 있다.

#### 2-2-1. 표면확산모델

표면확산모델은 물질전달 저항이 흡착제 겉표면의 경막 뿐만 아니라 흡착제 내부에도 존재한다고 가정하며, 흡착제를 균일한 고체로 생각하여 일정한 값을 갖는 유효 확산 계수로써 내부물질 전달 저항을 나타내는 모델이다. 여기서 흡착제를 균일한 고체로 가정한다는 것은 고체상의 농도, 흡착제의 밀도 및 표면적은 단지 입자의 반경방향의 위치만의 함수로 생각하는 것이다. 이러한 가정하에 흡착제가 구형입자이고 입자내부의 확산계수가 일정할 경우 물질수지식은 다음과 같은 무차원식으로 표시된다[12].

$$\frac{\partial Y_r^*}{\partial \phi^2} + \frac{2}{\phi} \frac{\partial Y_r^*}{\partial \phi} - \frac{\partial Y_r^*}{\partial \tau} = 0 \quad (4)$$

경계 및 초기조건 :

$$\frac{\partial Y_r^*}{\partial \phi} = \beta(\phi - \phi_s^*) \bigg|_{\phi=1} \quad \text{at } \phi=1 \quad (5)$$

$$\frac{\partial Y_r^*}{\partial \phi} = 0 \quad \text{at } \phi=0 \quad (6)$$

$$Y_r^* = 0 \quad \text{at } \tau=0 \quad (7)$$

무차원군은

$$\left[ \begin{array}{l} Y_r^* = \frac{q_r}{q_0} ; \quad \phi = \frac{C}{C_0} ; \quad \phi_s^* = \frac{C_s}{C_0} \\ \phi = \frac{r}{R_r} ; \quad \tau = \frac{D_s t}{R_p^2} ; \quad \beta = \frac{k_s \cdot R_p \cdot C_0}{\rho_p \cdot D_s \cdot q_0} \end{array} \right]$$

여기서  $q_0 = KC_0^{1/n}$  이다.

### 2-2-2. 세공확산모델

세공확산모델도 표면확산모델과 마찬가지로 물질전달 저항이 흡착제 겉표면의 경막뿐만 아니라, 흡착제 내부에도 존재한다는 가정을 포함하고 있지만 흡착제를 불균일하게 보아 흡착제 내부에 세공이 있으며 흡착상에서 용질분자의 이동과 더불어 흡착제 세공내의 유체상에서의 용질의 확산을 고려하는 수송기구이다. 이러한 가정하에 활성탄 기공내부의 용액과 기공표면과의 흡착은 Freundlich 평형등온관계식을 적용하여 물질 수지식을 세워 이 식을 무차원식으로 나타내면 다음과 같다[12].

$$\frac{\partial^2 \phi^*}{\partial \varphi^2} + \frac{2}{\varphi} \frac{\partial \phi^*}{\partial \varphi} - \kappa \frac{\partial \phi^*}{\partial \tau} = 0 \quad (8)$$

경계조건 및 초기조건:

$$\frac{\partial \phi^*}{\partial \varphi} = \beta(\phi - \phi^*|_{\varphi=1}) \quad \text{at } \varphi=1 \quad (9)$$

$$\frac{\partial \phi^*}{\partial \varphi} = 0 \quad \text{at } \varphi=0 \quad (10)$$

$$\phi^* = 0 \quad \text{at } \tau=0 \quad (11)$$

이때 무차원변수는

$$\left[ \begin{aligned} \phi &= \frac{C}{C_0} ; \quad \phi^* = \frac{C_r}{C_0} ; \quad \varphi = \frac{r}{R_p} ; \quad \tau = \frac{D_p t}{R_p^2} \\ \beta &= \frac{k_s \cdot R_p}{D_p} ; \quad \kappa = \rho_p \frac{K}{n} \phi_r^{(1/n)-1} \cdot C_0^{(1/n)-1} + \varepsilon_p \end{aligned} \right] \quad \text{이다.}$$

### 2-3. 충전층 흡착관모델

충전층 흡착관은 충전층내로 용액을 통과시키면서 고체-유체를 접촉시키는 조작으로서 충전층내의 다공성 흡착제 입자-용액간의 물질전달, 입자 격자간을 통하여 흐르는 유체의 흐름에 의한 물질전달 그리고 고체 입자내부에서 입자 표면 및 기공확산에 의한 물질전달로 설명된다. 충전층 흡착관내의 개개의 흡착제 입자들은 축방향의 위치와 시간에 각각 다른 조건의 용액 농도에 노출되어 있고, 고체 입자 내부 표면에서의 흡착등온 관계 때문에 유체의 농도 변화와 고체 입자 내부의 농도연역분포는 상호의존적이다. 충전층 흡착관의 용액상의 물질 수지식을 다음의 가정하에 무차원식으로 나타내면 식 (12)로 표현할 수 있다.

- 가정
1. 유체의 속도는 일정하다.
  2. 경막 물질전달계수와 고체 내부의 확산계수는 일정하다.
  3. 흡착평형은 Freundlich 등온식으로 나타낸다.
  4. 충전층을 통한 압력손실을 무시한다.
  5. 충전층 반경방향의 농도는 균일하며 이 방향의 확산은 무시한다.

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe_m} \Theta \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi^2} - \Theta \frac{\partial \phi}{\partial \xi} - v(\phi - \phi^*|_{r=R_p}) \quad (12)$$

경계 및 초기조건:

$$\frac{\partial \phi}{\partial \xi} = -Pe_m (\phi|_{\xi=0} - \phi|_{\xi=0+}) \quad \text{at } \xi=0 \quad (13)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial \xi} = 0 \quad \text{at } \xi=1 \quad (14)$$

$$\phi = 1 \quad \text{at } \xi=0, \tau=0 \quad (15)$$

무차원변수,

$$\left[ \begin{aligned} \phi &= \frac{C}{C_0} ; \quad \phi^* = \frac{C_r}{C_0} ; \quad \xi = \frac{z}{L} ; \quad Pe_m = \frac{uL}{D_L} \\ v &= \left( \frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b} \right) \cdot 3k_f R_p / D_p ; \quad \tau = \frac{D_p t}{R_p^2} ; \quad \Theta = \frac{R_p^2 u}{D_p L} \end{aligned} \right]$$

그리고, 흡착제 입자내부의 물질수지식은 흡착속도모델에서 기술한 식 (4)와 (8)과 같다.

## 3. 실험

### 3-1. 실험재료

본 연구에 사용된 흡착제는 일본의 Hayashi Pure Chem. Industries 가 제조한 페놀이며, 입상활성탄은 미국의 Calgon사가 생산한 F-400 을 표준체로 10-20메쉬 크기를 택하여 실험을 행하였다. 유연탄을 원료로 하여 제조한 이 활성탄의 물성치는 BET-N<sub>2</sub>표면적이 1,050 m<sup>2</sup>/g이고 입자의 밀도는 0.39 g/cm<sup>3</sup>이다.

### 3-2. 농도분석

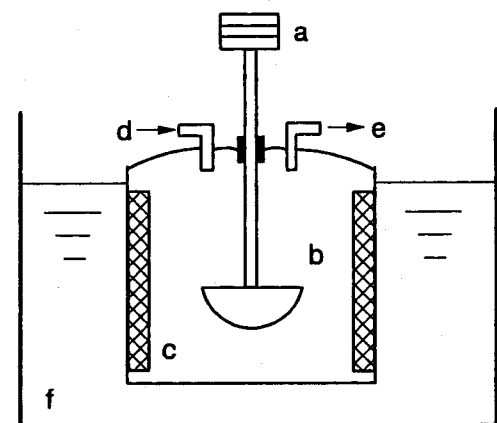
본 연구의 모든 실험에서 용액의 농도분석은 직경 6 mm, 길이 3 m 인 glass에 unisol F-200(GC science)를 충전시킨 column을 사용하여 GC로서 분석하였다.

### 3-3. 흡착평형등온실험

흡착등온실험은 Sumi Technology Co.의 Jar-Tester를 사용하여 20 °C의 항온조내에서 수행하였다. 초기농도(0.5-5.0 mmole/L)가 다른 용액을 일정량의 활성탄(-16/+20 mesh: 2 g/L)과 함께 부피가 250 ml 인 일련의 삼각플라스크에 주입하고, 교반속도를 200 rpm으로 하여 용액내에 와류가 형성되지 않도록 조심스럽게 교반하면서 완전평형에 도달할 때까지 흡착을 진행시켰다. 최종평형용액의 농도를 측정하여 용액 중의 용질 농도와 평형에서의 고체상에 흡착된 용질의 양을 구하였다.

### 3-4. 흡착속도실험

흡착속도실험은 Fig. 1에서와 같이 4L의 원통관 유리용기를 항온



a : Electric Motor      d : Reactant Injection Port  
b : Reactor              e : Sample Port  
c : Baffles                f : Water Bath

Fig. 1. Experimental apparatus for adsorption kinetics of phenol solution on granular activated carbon.

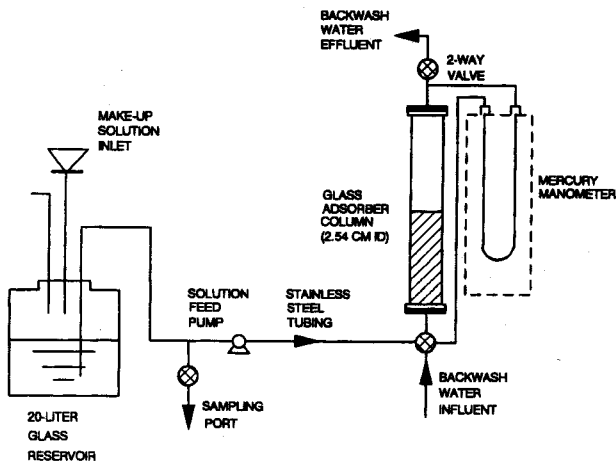


Fig. 2. Experimental apparatus for fixed-bed adsorber studies.

조내에 넣어 온도를 20 °C로 일정하게 하고, 흡습된 활성탄의 일정량 (2 g/L)을 투입하여 가능한 용액 표면에 외류가 일어나지 않도록 200 rpm의 속도로 균일하게 교반되도록 하였다. 입상활성탄의 세공 내부에 존재하는 공기는 용질의 흡착저항을 증가시키므로 공기를 제거하기 위하여 활성탄을 충전하기 전에 진공하에서 건조한 활성탄을 칭량하여 buret를 통하여 일정량의 증류수를 활성탄에 흡습시켜 흡제 입자 내부의 기공을 filling시킴으로써 입자 내부의 공기 유입을 방지한 다음, 흡착용기에 일정량의 활성탄을 투입한다. 용질의 초기 농도와 활성탄의 입도를 변화시켜주면서, 계가 평형에 도달할 때까지 일정 시간 간격으로 용액의 농도 변화를 측정하므로써 폐놀-입상활성탄계의 흡착 속도에 대한 초기 농도와 입도의 영향을 고찰하였다.

### 3-5. 충전층 흡착관실험

충전층 흡착관실험은 Fig. 2와 같이 내경 2.54 cm인 Pyrex제 유리관에 흡습된 활성탄 10과 17 g(충전층높이: 3.8, 6.5 cm)을 충전시켜 실험을 수행하였다. 일정 농도의 폐놀수용액을 FMI LAB PUMP (Fluid Metering, Inc., Model RP-G50)를 사용하여 하부에서 상부로 흘러 각 유속(10, 20 cc/min)에 대한 흡착관 상부 출구의 유출액의 농도를 일정 시간 간격으로 측정하여, 유속변화에 따른 농도연역분포(파과점과 파과곡선)를 구하였다. 또한 유속을 일정하게 하고 초기 농도와 충전된 활성탄량을 변화시켜 같은 실험을 행하여 유속, 초기 농도 및 충전층의 높이가 파과점과 파과곡선에 어떤 영향을 미치는지 고찰하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. 매개변수 추정

#### 4-1-1. 흡착평형등온식

폐놀 수용액에서 입상활성탄에 의한 흡착평형등온실험 데이터를 Fig. 3에 나타내었다. 실험데이터로부터 최소자승법을 이용하여 Freundlich식의 매개변수인 흡착용량의 지표가 되는 K와 흡착강도의 지표가 되는  $1/n$ 을 구하였다.

#### 4-1-2. 흡착속도모델

폐놀 수용액에 대한 입상 활성탄에 의한 흡착속도 실험데이터는 Fig. 4와 같이 연속적인 곡선을 보여주고 있다. 흡착속도 실험데이터는 시간에 대한 용액의 농도 변화만 측정되므로 이들 흡착속도 데이터 곡선에 대해서 흡착속도모델식의 입자 내부의 유효확산계수와 고상-액상간의 물질전달계수를 통계적 최적 적합을 통하여 구할 수

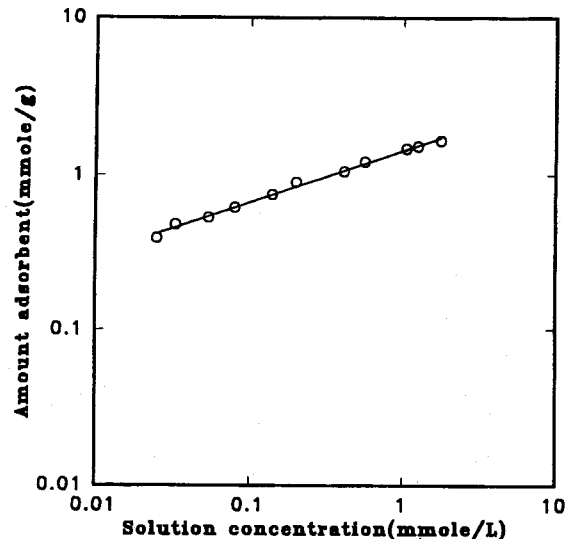


Fig. 3. Adsorption isotherm on phenol by F-400 activated carbon. (Adsorbent = - 16/+20 mesh; 2 g/L,  $C_0 = 0.5 - 5.0$  mmole/L)

있다. 식 (2)와 (4)(표면확산모델) 또는 식 (2)와 (8)(세공확산모델)의 상호의존성은 식 (2)의  $\phi_s^* = \phi_s^*|_{\phi_s=1}$ 의 관계를 가지므로 식 (2)와 (4) 또는 식 (8)을 결부시켜서 D와 k<sub>s</sub>의 변화에 대한 시행오차 계산으로 초기농도에 따른 용액의 농도변화율인 실험데이터 곡선에 통계적인 최적적합선을 Fig. 4와 같이 얻어 그 최적적합으로부터 구한 D와 k<sub>s</sub>의 최적값을 Table 1에 수록하였다.

Fig. 4에서 알수 있는 것과 같이 세공확산 모델이 표면확산 모델보다 실험치와의 부합도가 다소 좋았다[14]. 그러므로, 본 연구에서는 세공확산 모델을 흡착속도모델로 선정, 활성탄의 입도가 흡착속도에 미치는 영향을 고찰하고 충전층 흡착관의 고체상에 대한 모델로 사용한다. 활성탄 입도의 흡착속도에 대한 영향은 Fig. 5에서와 같이 입도가 작을수록 초기의 흡착속도를 증가시켰다. Fig. 5의 최적 적합으로부터 구한 경막 물질 전달 계수 및 내부 확산 계수를 Table 1에 수록하였다.

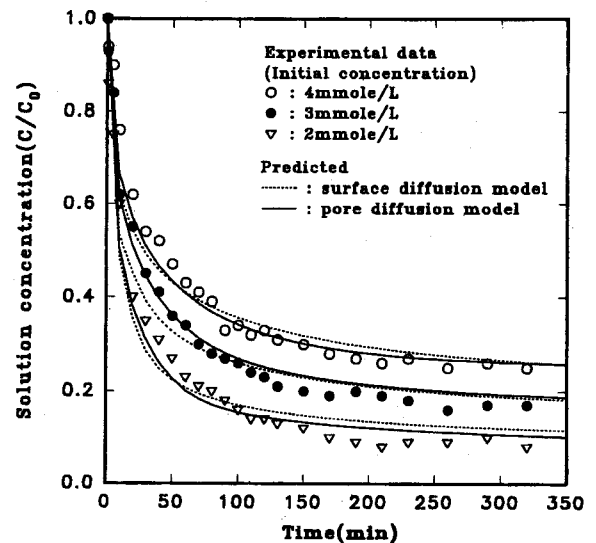


Fig. 4. Comparison of experimental data with surface and pore diffusion models. (Adsorbent = - 16/+20 mesh; 2 g/L, RPM=200)

Table 1. Estimated film mass transfer coefficients, surface and pore diffusivities of two models(RPM=200)

|                         | Initial concentration (mmole/L) | Particle diameter (mesh) | $k_f \times 10^5$ (m/s) | $D \times 10^{12}$ (m <sup>2</sup> /s) |
|-------------------------|---------------------------------|--------------------------|-------------------------|--|
| Surface diffusion model | 2                               | -16/+20                  | 9.18                    | 6.32                                   |
|                         | 3                               | -16/+20                  | 12.8                    | 4.15                                   |
|                         | 4                               | -16/+20                  | 14.8                    | 1.98                                   |
|                         | Initial concentration (mmole/L) | Particle diameter (mesh) | $k_f \times 10^5$ (m/s) | $D \times 10^{10}$ (m <sup>2</sup> /s) |
| Pore diffusion model    | 2                               | -16/+20                  | 9.82                    | 8.80                                   |
|                         | 3                               | -16/+20                  | 12.1                    | 11.9                                   |
|                         | 4                               | -16/+20                  | 13.5                    | 15.2                                   |
|                         | 5                               | -10/+16                  | 10.2                    | 10.4                                   |

#### 4-1-3. 충전층 흡착관모델

충전층내의 개개의 흡착제 입자들은 충전층 축방향의 위치와 시간에 따라 각각 다른 조건의 용액의 농도에 노출되어 있고, 입자 내부 표면에서의 흡착과 기공을 따른 확산때문에 입자 내부에서 농도 분포가 존재한다. 그러므로, 유체의 농도변화와 고체입자 내부의 농도변화는 상호의존적이다.

충전층 흡착관내에서 흡착물질의 흡착 성능 예측식 (12)는 충전층을 통과하는 유체 본체의 농도변화와 흡착제 입자내의 물질수지식 (4) 또는 (8)과 함수관계를 가지고 있다. 그러므로, 식 (12)와 (4) 또는 식 (8)과의 결합에 의한 충전층내의 용액의 축방향의 농도연역분포인 파과곡선을 구하는 문제는 식 (4)와 (8)이 식내에 농도에 대한 지수항을 포함하고 있기 때문에 비선형성이다.

무차원 예측모델식 (4), (8), 그리고 (12)의 FEM을 이용한 수치해법은 흡착관 유출액의 농도연역분포 실험데이터인 파과곡선에 대하여 예측모델을 최적 적합시키면 가능하다. 이 최적적합 계산에 필요한 흡착평형 관계의 매개변수( $K$ 와  $1/n$ ), 충전층 흡착관내에서 외부 물질전달계수( $k_f$ ), 내부확산계수( $D$ ) 및 축방향 확산계수( $D_L$ )의 추정치는: (1)  $K$ 와  $1/n$ 은 흡착등온모델에서 구한 값을 사용하였다. (2) 충전층 흡착관의 외부물질전달계수  $k_f$ 와 완전혼합 반응기내에서의 경

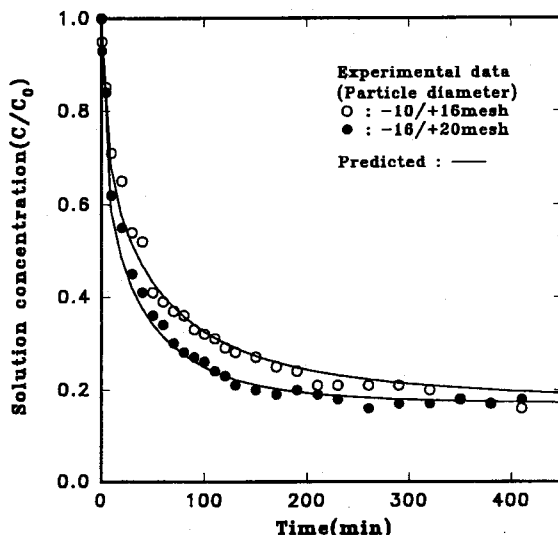


Fig. 5. Comparison of experimental data with simulated results using the pore diffusion model during a batch adsorption on different particle sizes of activated carbon. (Adsorbent=2 g/L,  $C_0$ =3 mmole/L, RPM=200)

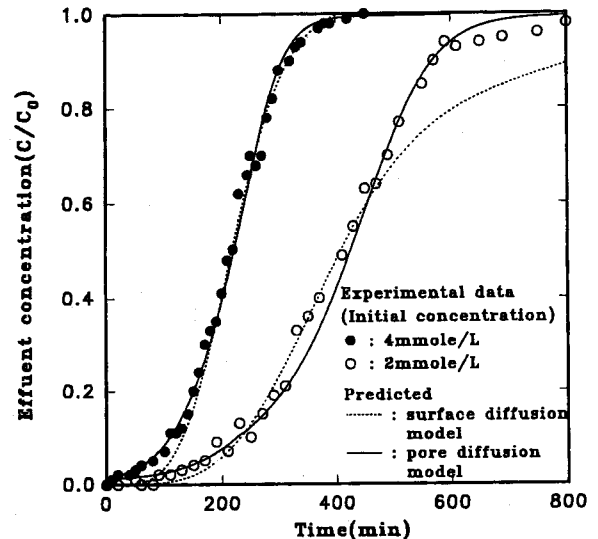


Fig. 6. Comparison of fixed-bed data with pore and surface diffusion models at different initial concentrations of phenol. (volumetric flow rate=20 cc/min,  $z$ =3.8 cm)

막물질전달계수  $k_f$ 의 예상가능한 차이는  $k_p > k_f$ 일 것이므로  $k_f$ 는 흡착 속도 모사에서 구한  $k_f$ 를 모사의 출발값으로 사용하였다. (3) 세공내의 확산계수는 수력학적 조건의 차이에 영향을 받지 않으므로 [12] 흡착속도모델에서 구한 확산계수를 사용하였다. (4) 축방향 분산계수는 Wilke-Chang의 상관관계식 [15]을 이용하여 계산한 분자 확산계수  $5.57 \times 10^{-10}$  m/sec와 페놀의 물성치를 이용, Wakao와 Funazkri [17]가 제안한 상관관계식을 이용하여 구한 입구 유량 0.167 cc/sec와 0.333 cc/sec인 경우의  $6.25 \times 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/sec와  $1.22 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/sec값을 사용하였다.

초기농도에 따른 충전층 흡착관 유출액의 실험 데이터에  $K$ ,  $1/n$ ,  $D$ ,  $D_L$ 값을 고정시킨 상태에서  $k_f$ 의 변화에 대한 예측모델의 시행 오차범의 반복계산에 의한 통계적인 최적적합선을 Fig. 6과 같이 구한 결과  $k_f$ 의 최적값은 표면확산모델에서  $1.19 \times 10^{-4}$  m/sec이고, 세공확산 모델일 때는  $2.15 \times 10^{-5}$  m/min이었다. 이와 같이 두 모델의 경막 물질전달계수는 큰 차이를 보인다. 그러나, 표면확산모델의  $k_f$ 는  $k_p$ 와 거의 비슷한 값을 가지고, 세공확산모델의  $k_f$ 는 완전교반조의  $k_f$ 보다 상당히 작은 값을 가진다. 일반적으로 완전교반조의 경막 물질전달계수가 충전층 흡착관의 경막 물질전달계수인  $k_f$ 보다는 상당히 큰 값을 가진다. 그러므로, 세공확산모델이 표면확산모델에 비해 본 충전층 흡착관의 고체상의 흡착속도모델에 더 적합할 것으로 생각된다.

또한 Fig. 6과 같이 초기농도가 4 mmol/L일 때의 실험데이터에 최적적합시킨 수치모사 결과는 두 모델 다 실험치와의 부합도가 좋았지만 초기농도를 변화시켰을 때는 기준 수치모사의 결과에 초기농도만 변화시킨 수치모사와 실제 초기농도를 변화시킨 실험결과와의 일치성은 세공확산모델이 표면확산모델에 비해 더 우수함을 알 수 있다. 그러므로, 충전층 흡착관 설계의 기초자료인 매개변수와 운전 조건에 대한 정보제공을 위한 흡착속도의 수학적 모델은 세공확산 모델이 더 적합함을 알 수 있다.

#### 4-2. 충전층 흡착관에 대한 운전조건의 영향

흡착관의 축방향의 농도연역분포는 일정 직경관의 충전량 또는 충전층 높이 및 운전 조건인 용액의 유입량에 따라 파과곡선이 크게 영향을 받는다.

Fig. 7-8은 유량에 의한 유속의 변화와 흡착제의 충전량에 따른 충

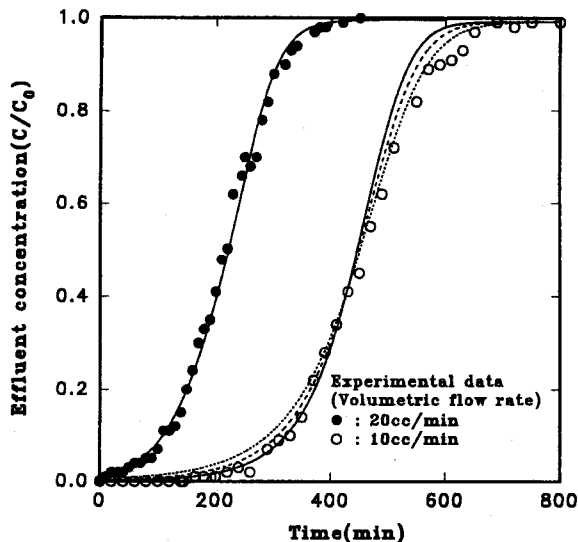


Fig. 7. Comparison of experimental data with simulated result for a fixed-bed according to volumetric flow rate using the pore diffusion model.

(Predicted: —;  $k_f=2.15 \text{ E-5 m/sec}$ , - - - -;  $k_f=1.77 \text{ E-5 m/sec}$ , .....;  $k_f=1.51 \text{ E-5 m/sec}$ ,  $C_0=4 \text{ mmole/L}$ ,  $z=3.8 \text{ cm}$ ).

전층 높이의 변화에 의한 파과곡선의 영향을 나타낸 것이다. Fig. 7은 기준파과곡선 즉, 유속이 20 cc/min일 때의 기준 수치 모사 결과에 유속만 10 cc/min으로 변화시킨 수치모사와 유속 10 cc/min일 때의 실제 실험결과를 비교한 것이다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 수치모사 결과와 실험데이터가 거의 일치하였고 유속이 20 cc/min인 경우  $k_f$ 값의 미소한 증가가 실험결과와의 일치성이 더 우수함을 알 수 있다. 이로부터 유속이 증가하면 경막 물질전달계수가 증가함을 예측할 수 있으며, 이는 물리적으로 예상한 바와 같다. 또한 유속의 증가는 파과점의 감소를 가져왔다.

Fig. 8은 충전층 높이 변화에 대한 충전층 흡착관의 파과곡선에 미치는 영향을 고찰한 그림으로서 충전층 높이의 증가에 따라 파과시

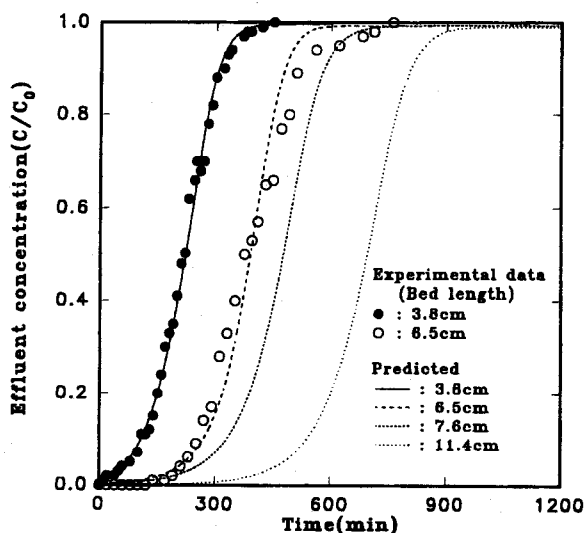


Fig. 8. Comparison of experimental data with simulated result for a fixed bed according to bed length using the pore diffusion model.

( $C_0=4 \text{ mmole/L}$ , volumetric flow rate=20 cc/min).

간이 길어졌으며, 파과곡선의 기울기는 큰 변화가 없었다. Fig. 8에서와 같이 기준 충전층 높이인  $Z=3.8 \text{ cm}$ 에 대해  $Z=6.5 \text{ cm}$ 로 증가시킨 실험결과와 수치모사 결과가 잘 일치하는 것으로 보아 본 흡착계에 대해 세운 수학적인 모델식이 충전층 흡착관의 흡착거동을 잘 표현하고 있음을 알 수 있다.

## 5. 결 론

폐놀-GAC계 흡착장치의 흡착거동과 성능을 평가하기 위하여 예측모델로 표면확산모델과 세공확산모델을 각각 수치모사하여 두 모델의 비교와 두 모델 중 실험결과와 더 잘 일치하는 모델을 선정하여 충전층 흡착관에 대한 감응도를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 평형등온실험결과 폐놀-GAC계는 Freundlich 평형등온식에 잘 일치하였으므로 Freundlich 흡착등온식으로부터 흡착 용량과 흡착 강도의 지표가 되는  $K$ 와  $1/n$ 를 구하였다( $K=1.473$ ,  $1/n=0.332$ ).

(2) 흡착속도 및 충전층 흡착관모델의 매개변수를 각각의 지배방정식의 수치모사의 최적적합으로 추정하였다.

(3) 본 흡착계 표면확산모델과 세공확산모델은 둘 다 흡착속도와 충전층 흡착관의 흡착거동을 예측할 수 있으며, 세공확산모델이 표면확산모델보다는 실험치와 부합도가 다소 좋았다.

(4) 특정 용질의 흡착에 사용될 수 있는 흡착제를 흡착평형실험으로부터 선정 및 평가하고, 흡착속도실험과 충전층 흡착관실험으로부터 매개변수를 추정된 후 실제 충전층 흡착관의 설계에 필요한 기초자료를 예측모델의 수치모사로부터 얻을 수 있다.

## 사용기호

- $C$  : concentration in bulk liquid [mmole/L]
- $C_0$  : concentration in bulk liquid start of adsorption run [mmole/L]
- $C_e$  : concentration in bulk liquid at equilibrium [mmole/L]
- $C_r$  : concentration in pore within solid at radius [mmole/L]
- $d_p$  : average particle diameter [m]
- $D$  : diffusivity [ $\text{m}^2/\text{min}$ ]
- $D_L$  : axial dispersion coefficient [ $\text{m}^2/\text{min}$ ]
- $D_p$  : effective diffusivity in particle in pore diffusion model [ $\text{m}^2/\text{min}$ ]
- $D_s$  : effective diffusivity in particle in surface diffusion model [ $\text{m}^2/\text{min}$ ]
- $k_f$  : mass transfer coefficient between liquid and outer surface of particles in fixed-bed column test [m/min]
- $k_s$  : film transfer coefficient in batch reactor test [m/min]
- $K$  : adsorption equilibrium constant
- $L$  : column length [m]
- $m_s$  : mass of carbon particles [g]
- $n$  : Freundlich isotherm exponent
- $Pe_m$  : Peclet number
- $q_e$  : internal concentration in particle at equilibrium with  $C_e$  in batch reactor test [mmole/g]
- $q_r$  : internal concentration in particle at equilibrium with  $C_r$  or  $C_p$  [mmole/g]
- $r$  : radial coordinate in carbon particle [m]
- $R$  : particle radius [m]
- $S_s$  : outer surface of carbon particles per unit volume of particle-free slurry [ $\text{m}^2/\text{m}^3$ ]
- $t$  : time [min]

u : interstitial velocity [m/min]  
z : axial coordinate of column [m]

#### 그리스 문자

$\beta$  : modified Sherwood number, ref. to Eqs. (5) and (8)  
 $\epsilon_b$  : porosity of the bed  
 $\epsilon_p$  : porosity of carbon particle  
 $\zeta$  : dimensionless coordinate  
 $\Theta$  : dimensionless bed length parameter, ref. to Eq. (12)  
 $\kappa$  : accumulation capacity by Freundlich contribution, ref. to Eq. (8)  
 $v$  : constant, ref. to Eq. (12)  
 $\xi$  : parameter  
 $\rho_p$  : density of carbon particle [g/L]  
 $\tau$  : dimensionless time  
 $\phi$  : dimensionless concentration,  $C/C_0$   
 $\phi_i$  : internal dimensionless concentration in particle,  $C_i/C_0$   
 $\phi_o$  : internal dimensionless concentration at outer surface of particle,  $C_o/C_0$   
 $\varphi$  : dimensionless radius of particle,  $r/R_p$

#### 상첨자

\* : particle phase

#### 하첨자

o : initial or entrance condition  
b : bed  
e : equilibrium  
r : radial

#### 참고문헌

1. Ruthven, D.M.: "Principle of Adsorption and Adsorption Pro-

- cess", Wiley-Interscience(1994).  
2. Rook, J. J.: *Water Treatm. Exam.*, **23**, 234(1974).  
3. Grukhman, A. A.: "Introduction to the Theory of Similarity", Academic Press, New York(1965).  
4. 박관욱, 윤영삼, 권오상, 조태제, 정용욱: *화학공학*, **32**(1), 103 (1994).  
5. Crittenden, J. C. and Weber, Jr. W. J.: *J. Environ. Eng. Div. Amer. Soc. Civil. Engrs*, **104**(EE2), 185(1978).  
6. 박관욱, 김인실, 조태제, 정용욱: *화학공학*, **30**(5), 594(1992).  
7. Mills, P. L., Lai, S. S. and Dudukovic, M. P.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **24**, 64(1985).  
8. 박관욱, 권성현, 김인실, 윤영삼, 조태제, 정용욱: *J. of KSEE*, **17** (2), 113(1995).  
9. 박관욱, 김인실, 윤영삼, 조태제, 정용욱: *J. of KSEE*, **17**(1), 41 (1995).  
10. Adamson, A. W.: "Physical Chemistry of Surface", Interscience Pub, Wiley, New York(1982).  
11. Fritz, W. and Schlunder, E. U.: *Adsorption Equilibria*, **36**, 731 (1981).  
12. Crittenden, J. C., Sontheimer, H. and Summer, R. S.: "Activated Carbon for Water Treatment", 2nd Eds., DVGW-Forschungsstelle Engler-Bunte-Institute University Karlsruhe(1988).  
13. Raghavan, N. S. and Ruthven, D. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 1201 (1984).  
14. Ham, Y. W.: *화학공학*, **27**(2), 215(1989).  
15. Wilke, C. R. and Chang, P.: *AIChE J.*, **1**, 264(1955).  
16. Weber, Jr. W. J. and Pirbazari, M.: "Removal of Carbon Tetrachloride from Water by Activated Carbon In Treatment of Water by Granular Activated Carbon", McGuire, M. J. and Suffet, I. H(Eds.), *Advances in Chemistry Series 202*, Amer. Chem. Soc. Washington, D. C., 121(1983).  
17. Wakao, N. and Funazkri, T.: *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 1375(1978).