

충진층 흡착관 내에서 입상활성탄에 의한 페놀 제거 : 매개변수 감응도 해석

윤영삼·황종연·권성현*·김인실*·박판욱*
국립환경연구원 금강수질검사소·부산대학교 화학공학과
(1998년 8월 24일 접수)

Removal of Phenol by Granular Activated Carbon from Aqueous Solution in Fixed-Bed Adsorption Column : Parameter Sensitivity Analysis

Young-Sam Yoon, Jong-Yeon Hwang, Seong-Heon Kweon*
In-Sil Kim*, and Pan-Wook Park*

Kum River Water Quality Research Laboratory, National Institute of Environmental Research
*Dept. of Chem. Eng., College of Engineering, Pusan National University
(Manuscript received 24 August 1998)

The adsorption experiment of phenol(Ph) from aqueous solution on granular activated carbon was studied in order to design the fixed-bed adsorption column. The experimental data were analyzed by unsteady-state, one-dimensional heterogeneous model. Finite element method(FEM) was applied to analyze the sensitivity of parameter and to predict the fixed-bed adsorption column performance on operation variable changes. The prediction model showed similar effect to mass transfer and intraparticle diffusion coefficient changes suggesting that both parameter present mass transfer rate limits for GAC-phenol system. The Freundlich constants had a greater effect than kinetic parameters for the performance of fixed-bed adsorption column. FEM solution facilitated prediction of concentration history in solution and within adsorbent particle.

Key words : Fixed-Bed Adsorption Column, Finite Element Method, Concentration History, Parameter Sensitivity

1. 서 론

활성탄은 금세기 초부터 공업적으로 생산되기 시작하여 식품, 의학, 화학공업 등의 근대 산업 분야에서 흡착제로 응용되는 중요한 위치를 차지 하게 되었다. 최근에 대기오염, 수질오염, 악취 등의 공해방지, 환경보전, 상수의 고도 처리 분야에서 활성탄이 중요하게 사용되고 있다(박영태 譯, 1996). 활성탄은 직경이 Angstrom(Å) 단위의 수천개의 세공으로 구성되어 있는 다공성 흡착제로서 활성탄의 세공구조는 분자체나 활성 알루미늄과 달리 무정형이며 미세 입자가 적층된 불완전한 구조 때문에 흡착이 가능하고 흡착제 표면의 흡착부는 유체와 흡착제 분자간의 에너지 준위차인 흡착 포텐셜에 의해 지배되며(Digiano et al., 1978) 흡착질의 흡착제에 대한 친화력은 Freundlich 등온식에서의 parameter인 지수항으로부터 결정된다. 또한 물질전달에 대한 총괄속도는 고체-액체간의 경막 물질전달과 입자내부 확산 및

세공벽에서의 표면 물질전달 단계중 하나 혹은 복합적으로 작용한다. 세공벽 표면에서 확산되는 속도는 경막 물질전달 과정이나 입자 내부확산보다 느려서 액상흡착에서 율속단계가 되며 매우 묽은 용액의 경우 흡착속도는 경막 물질전달에 의해 지배된다(Urano and Koichi, 1981). 입자내부 확산은 흡착질의 이동 방식에 따라 세공 내부유체에서 흡착질의 이동이 일어나는 세공확산과 세공벽에 흡착된 상태로 이동하는 표면확산의 두개의 확산기구로 나타나는데 이 두가지 확산이 동시에 일어나는 결합확산(combined diffusion)을 주장하는 보고도 있다(Crittenden et al., 1984; Feick and Quon, 1970).

충진층 흡착관의 설계를 위해서는 충진층 흡착관을 이용하는 실험을 수행하여 공정변수들의 영향을 결정할 수 있는 입자내부의 확산계수, 경막물질전달 계수, 파과곡선(breakthrough curve), 파과시간, 파과곡선모양 및

과과점 등의 중간자료를 구하여(Grant and Manes, 1966), pilot plant나 실제 공장설계시 효과적이고 경제적인 평가기준으로 사용할 수 있다(Crittenden and Weber, 1978). 그러나 충전층 흡착관의 실제 설계나 공정제어를 위한 pilot plant규모의 실험은 대규모 공장설계 및 조작에 적용할 조업조건과 공정변수들의 거동 및 특성에 대한 수송과 전달현상의 지식이 요구되며 시간과 경비가 많이 소요된다. 따라서 유체-고체계의 조작동역학을 수치모사함으로써 계의 동적거동의 정확한 예측모사에 의해 충전층 흡착관의 성능을 계산하여 최적공정설계를 용이하게 할 수 있다. 유체-고체계 공정내의 수송현상을 대표하는 지배방정식인 수학적모델식은 열 및 물질이동에 의한 흡착물질의 축 및 반경방향으로의 확산, 선형 또는 비선형의 흡착물질의 고체입자 표면확산, 유체본체에의 대류에 의한 확산, 고체입자와 유체본체간의 전달현상 그리고 고체입자와 흡착관의 기하학적 구조와 흡착기구로 구성된 대류-확산-흡착문제로서 흡착물, 흡착제 및 흡착관에 대한 다수의 매개변수를 포함하므로 충전층 흡착관 설계의 기초자료인 흡착제량, 유량, 충전층 높이 및 관의 직경 등을 결정하기 위해서는 모든 매개변수의 영향을 고려하여야 한다. 따라서 컴퓨터에 의한 예측모델의 모사는 적합한 수학적 모델식을 선택하고 간단한 장치의 bench scale의 실험을 병행하여 최적적합 모사 함으로써 예측모델들을 검증하고, 매개변수의 변화에 따른 감응도를 해석함으로써 실제 공장규모의 흡착관 매개변수 결정시 신뢰할 만한 정량적인 값들을 제공하게 된다(Rook, 1974).

본 연구는 대표적인 수질 오염물질인 페놀을 활성탄을 이용 흡착제거하는 연구로서 흡착제는 미국 Calgon 사 제품인 Fittrosorb 400을 사용 흡착평형등온실험 및 충전층 흡착관 실험을 수행한다. 흡착 실험을 통해 충전층 흡착관의 설계에 필요한 매개변수(Freundlich 상수, 경막물질전달 및 입자내부확산계수)를 실험치와의 최적적합을 통해 추정한다. 추정된 매개변수를 이용 충전층 흡착관의 조업 변수, Freundlich 상수 및 물질전달계수의 변화가 충전층 흡착관의 성능에 미치는 영향을 검토하여, 궁극적으로 최적의 충전층 흡착관의 설계에 필요한 기초자료를 제공하는데 목적을 두었다.

2. 수학적 모델

2.1 흡착평형등온모델

액상의 물질이 고상의 흡착제로 물질전달에 의한 흡착은 일정온도에서 흡착제가 평형에 도달하였을 때의 두 상간의 용질의 분비비로서 정의된다. 분비비는 흡착제의 단위무게당 흡착된 용질의 양(q_s)을 용액상에 흡착되지 않고 남아있는 용액의 잔류평형농도(C_e)의 함수로 표시하는 소위 흡착등온관계이다. 일반적으로 흡착제의 단위무게에 흡착된 흡착물질(용질)의 양은 용액중, 용질의 초기농도 증가에 따라 증가하지만 반드시 직접 비례하지는 않는다. 흡착등온관계는 특정계 (주어진 흡착제와 용질)의 실험에 의하여 결정되며, 흡착제에 대한 흡착용량을 결정하게 되므로 흡착제의 해석과 흡착조 및 흡착탑 설계를 위한 예측모델식의 설정에 중요한 역할

을 하게 된다. 이 흡착등온 관계는 반응기에서의 반응속도식에 상당하며, 흡착등온 관계를 기술할 수 있는 몇가지의 이론적인 평형모델식이 개발되어 있다. 실험적인 결과에 최적적합이 가능한 평형모델식을 선택하고, 평형모델식에 포함된 매개변수들을 결정함으로써 흡착용량의 설정에 의한 특정 흡착물질에 대한 여러가지 흡착제 중에서 가장 적합한 흡착제를 선택할 수 있게 된다. 평형등온 관계식은 Freundlich 흡착등온식, Langmuir 흡착등온식, Temkin 흡착등온식 등이 있으나, 본 연구에서 행한 평형등온 실험결과는 Freundlich모델과 잘 일치하였으므로 Freundlich모델을 흡착제의 평형등온식으로 선정하였다.

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

여기서 K 와 $1/n$ 은 각각 흡착용량과 흡착강도의 지표가 되는 매개변수이다.

식(1)에서 매개변수인 K 와 $1/n$ 을 결정하기 위해 평형등온 실험 결과와 data fitting할 수 있도록 대수를 취하여 선형화하면,

$$\ln q_s = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

식 (2)가 되어 q_s 와 C_e 에 대해 Plot하면 기울기와 절편으로부터 각각 흡착제의 흡착용량값인 K 와 흡착강도 $1/n$ 을 구할 수 있는데 n 이 1이면 흡착량은 선형적으로 증가하고 $n \rightarrow \infty$ 인 경우 흡착량이 일정해져서 Langmuir등온선에 접근하는 등 n 의 값에 따라 선형에서부터 Langmuir흡착 등온선까지 다양한 형태로 나타나므로 실험 결과를 모사하는데 적합하며 Adamson (Adamson, 1982)은 고체상에서 농도 증가시 흡착엔탈피가 대수적으로 감소하는 가정하에서 Langmuir등온식으로부터 Freundlich등온식을 유도하였는데 활성탄 입자와 같이 표면이 균질하지 못한 흡착제 입자를 이용한 단일성분의 수용액 흡착시에는 흡착물이 표면 덮힘률에 따라 지수적으로 감소하는 Freundlich등온식이 Langmuir등온식보다 잘 맞음을 보고하였다. 그러나 이 관계식은 농도가 짙어 졌을 때에 흡착량이 상한을 갖는 포화 흡착조건 및 저농도 영역에서 Henry의 식에 따라야 된다고 하는 2가지 조건을 충족할 수 없어 열역학적으로 불완전하지만 한정된 농도 범위에서 실험데이터에 잘 일치한다.

2.2 충전층 흡착관 모델

충전층 흡착관모델은 유리관에 흡착제를 충전시킨 후, 충전층 내로 용액을 통과시키면서 고체-유체를 접촉시키는 조작으로서 충전층 내의 다공성 흡착제 입자-용액간의 경막내의 물질전달, 입자격자간을 통하여 흐르는 유체의 흐름에 의한 전달, 흐름방향의 용질의 확산에 의한 전달 그리고 고체입자 내부에서의 표면 및 기공확산에 의한 물질전달로 설명된다. 충전층 흡착관 내의 개개의 흡착제 입자들은 축방향의 위치와 시간에 따라 다른 조건의 용액의 농도에 노출되어 있고, 고체입자 내부 표면에서의 흡착등온 관계 때문에 유체의 농도변화와 고체 입자내부의 농도연역분포는 상호의존적이다. 충전층을 통하는 유체를 축방향 분산플러그 흐름의 대류-확

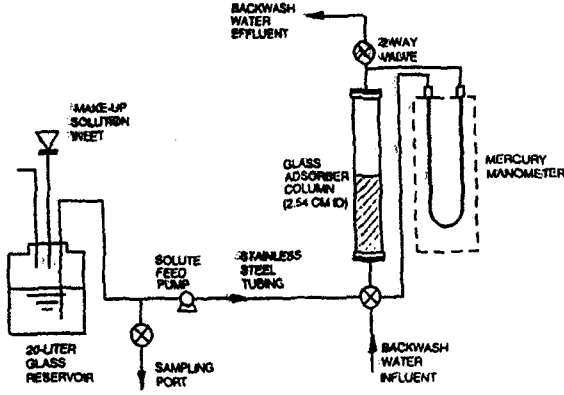


Fig. 1. Experimental apparatus for fixed-bed adsorption column.

산식으로, 그리고 고체 입자내부의 물질수지식을 확산-흡착식으로 기술하여 고-액 계면조건의 Flux는 상호의존성의 물질전달을 연속 유지시킨다.

고체입자 내부에서의 물질수지식과 입자주위를 흐르는 용액본체의 물질수지식을 유도하기 위하여 다음의 가능한 가정을 추가할 수 있다.

- 1) 유체속도는 일정하다.
- 2) 경각물질전달계수와 고체내부의 확산계수는 일정하다.
- 3) 흡착평형은 Freundlich등은관계이다.
- 4) 층진층을 통한 압력손실은 무시한다.
- 5) 층진층의 반경방향의 농도는 균일하며 이 방향의 확산을 무시한다.

즉, 농도구배는 단지 흐름 방향에만 존재한다.

층진층 내의 유체본체의 물질수지식:

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe_m} \Theta \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi^2} - \Theta \frac{\partial \phi}{\partial \xi} - v(\phi - \phi^* |_{r=R}) \quad (3)$$

경계조건과 초기조건:

$$\frac{\partial \phi}{\partial \xi} = -Pe_m (\phi |_{\xi=0} - \phi |_{\xi=0^+}) \quad \text{at } \xi=0 \quad (4)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial \xi} = 0 \quad \text{at } \xi=1 \quad (5)$$

$$\phi = 1 \quad \text{at } \xi=0, \tau=0 \quad (6)$$

무차원군:

$$\left[\begin{aligned} \phi &= \frac{C}{C_0}; \quad \phi^* = \frac{C_r}{C_0}; \quad \xi = \frac{z}{L}; \quad Pe_m = \frac{uL}{D_L} \\ \tau &= \left(\frac{1-\epsilon_b}{\epsilon_p} \right) 3k_f R_p / D_p; \quad \tau = \frac{D_p t}{R_p^2}; \quad \Theta = \frac{R_p^2 u}{D_p L} \end{aligned} \right] \quad (7)$$

그리고 흡착제 입자내부의 물질수지식은 아래와 같이 표면확산모델과 세공확산모델로 나눌 수 있다.

2.2.1 세공확산모델

세공확산모델은 물질전달 저항이 흡착제 겉표면의 경막뿐 만 아니라, 흡착제 내부에도 존재한다는 가정을 포함하고, 흡착제를 불균일하게 보아 흡착제 내부에 세공이 있으며 흡착상에서 용질분자의 이동과 더불어 흡착

제 세공내, 유체상에서 용질의 확산을 고려하는 수송기구이다. 이러한 가정하에 활성탄 기공내부의 용액과 기공표면과의 흡착은 Freundlich평형등은 관계식을 적용하여 물질 수지식을 세워 이 식을 무차원식으로 나타내면 다음과 같다(Crittenden et al., 1988).

층진층내 고체상의 물질 수지식:

$$\frac{\partial^2 \phi^*}{\partial \psi^2} + \frac{w}{\psi} \frac{\partial \phi^*}{\partial \psi} - x \frac{\partial \phi^*}{\partial \tau} = 0 \quad (8)$$

경계조건 및 초기조건 :

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

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

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

무차원군:

$$\left[\begin{aligned} \phi &= \frac{C}{C_0}; \quad \phi^* = \frac{C_r}{C_0}; \quad \psi = \frac{r}{r_p}; \quad \tau = \frac{D_p t}{R_p^2} \\ \beta &= \frac{k_f \cdot R_p}{D_p}; \quad x = \rho_p \frac{K}{n} \phi^{*(1/n)-1} \cdot C_0^{(1/n)-1} + \epsilon_p \end{aligned} \right] \quad (12)$$

식(3)과 식(8)을 결합하여 구한 수치해를 출구에서 시간에 대한 농도변화의 실험데이터와 통계적인 시행오차의 원리에 의해 최적적합함으로써 최적치의 매개변수를 구한다.

3. 실험

3.1 실험재료

본 연구에 사용된 흡착질은 수질오염 물질로 잘 알려진 phenol이다. 입상활성탄은 미국의 Calgon사가 생산한 F-400을 표준체로 -16/+20메쉬 크기를 택하여 실험을 행하였다. 유연탄을 원료로 하여 제조한 이 활성탄의 물성치는 BET-N₂표면적이 1050m²/g이고 입자의 밀도는 0.39g/cm³이다.

3.2 농도분석

본 연구의 모든 실험에서 용액의 농도분석은 직경 0.53mm, 길이 30m, 막 두께 3.00µm인 fused silica capillary column을 사용하여 VARIAN star 3400CX GC를 사용하여 FID로 분석하였다.

3.3 흡착평형등은실험

착용량을 측정하기 위하여 초기농도(0.5 ~ 5 mmole/L)가 다른 용액을 일정량의 활성탄(-16/+20mesh:2g/L)과 함께 부피가 250cc인 일련의 삼각프라스크에 주입하고, 교반속도를 200rpm 으로 일정하게 유지하며 용액내에 와류가 발생하지 않도록 조심스럽게 교반하면서 계가 완전 평형에 도달 할 때 까지 흡착을 진행시켰다. 최종 평형 용액의 농도를 측정하여 용액중의 용질 농도와 평형에서 고체상에 흡착된 용질의 양을 구하였다. 흡착제 입자는 미국 Calgon사 제품인 Fitratorb 400을 판매제품 그대로 사용하였다.

3.4 층진층 흡착관 실험

Table 1. Molecular diffusion and axial dispersion coefficients

Components	Flow rate (cc/s)	Molecular diffusion coefficient $D \times 10^{10} (m^2/s)$	Axial dispersion coefficient $D \times 10^6 (m^2/s)$
Phenol	0.333	5.57	1.22
	0.167	5.57	0.63

Table 2. Film mass transfer and pore diffusion coefficients

Components	Initial conc. (mmole/L)	Flow rate (cc/s)	Bed length (m)	$k_f \times 10^6$ (m/s)	$D_p \times 10^{10}$ (m ² /s)
Phenol	1	0.333	0.038	11.34	12.7
	2	0.333	0.038	15.23	8.80
	3	0.333	0.038	17.81	11.9
	4	0.333	0.038	21.50	9.34
	4	0.167	0.038	5.48	9.34
	4	0.333	0.065	20.73	9.34

물이나 폐수 중에 용해되어 있는 유기물질을 제거하는데 사용되는 장치는 일반적으로 충전층 흡착관이 사용되고 있다. 충전층 흡착관 실험은 Fig. 1과 같이 내경 2.54 cm Pyrex 유리관 내에 진공하에서 건조한 GAC를 충전하여 초기농도, 충전층 높이 및 유량을 변화시켜 가며 조업 조건 변화가 충전층의 파과곡선, 파과점, 경막 물질전달 및 고체입자 내부확산 계수에 미치는 영향을 고찰하였다. Fig. 1과 같이 용액의 흐름은 상류방향으로 흘렀으며, 유입과 유출 용액을 주기적 채취하여 GC를 이용 분석함으로써 파과곡선(breakthrough curve)을 구하였다. 그리고 충전층 흡착제인 입상 활성탄의 세공내부에 공기의 존재는 용질의 흡착저항을 일으키게 됨으로 일정량의 활성탄을 충전하기 전에 유리 세공 거름 틀상에 일정량의 활성탄을 넣은 후 12시간동안 진공상태로 유지한 후 부착된 뷰렛을 통하여 소량의 증류수로 함침 시킨후 과량의 증류수를 걸러낸다. 걸러진 함침 활성탄을 거름종이로 옮겨 입자 표면의 수분을 증발시킨후 기공안만 증류수로 채워져 있는 활성탄을 흡착관에 충전시켰다. 충전층 세공(ϵ_b)과 충전층 상부공간에는 물이 존재하지 않은 상태에서 흡착용액을 유입시켰다.

4. 결과 및 고찰

흡착공정의 파과곡선은 실험실적인 규모 또는 중간시험공정의 장치를 이용한 충전층 흡착관의 실험에 의해 측정될 수 있으나 실제 공장규모로의 대형화하기 위한 설계자료와 성능은 실험결과를 기초로 한 예측모델식에 대한 매개변수와 운전조건의 영향으로 평가되어야 한다.

4.1 매개변수 추정

4.1.1 흡착평형등온식

흡착평형등온관계인 Freundlich식 식(1)의 계수 K와 $1/n$ 은 용질의 활성탄에 의한 등온 실험데이터를 Fig. 2에 식(2)을 통계적 최적 적합선을 필적시킴으로서 각 등온선의 절편으로 부터 흡착용량의 지표가 되는, $K(1.473)$ 또한 기울기로 부터 흡착강도의 지표가 되는, $1/$

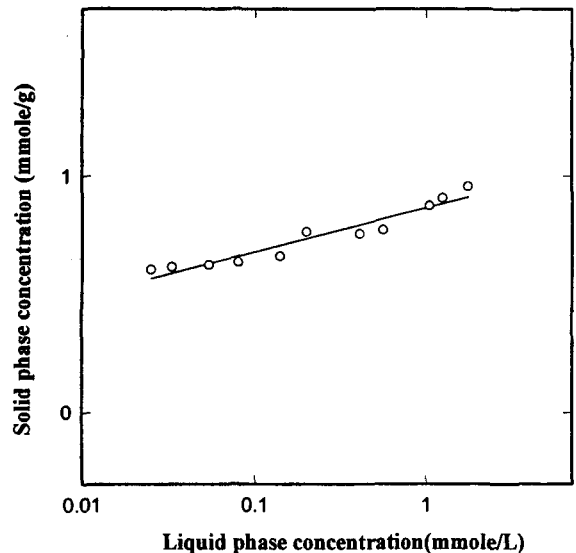


Fig. 2. Adsorption isotherm on phenol by F-400 activated carbon. (Adsorbent=16/+20mesh; 2g/L, Co=0.5-5.0mmole/L)

$n(0.332)$ 을 구하였다.

4.1.2 충전층 흡착관 모델

실제 문제인 특정 흡착제에 의한 특정 흡착물질의 분리과 제거에 사용되는 충전층 흡착관은 이들 계의 bench scale 이나 pilot plant 의 실험으로부터 scale-up 해야 한다. Bench scale 이나 pilot plant 의 실험실 규모의 성능 평가는 시간에 대한 유출액의 농도변화인 파과점과 파과곡선의 측정이다. 실험실 규모의 장치를 scale-up하여 실제 공장화하는 장치설계는 bench scale 흡착탑에 대한 결정된 운전조건(용액의 초기 농도, 시간, 온도, 유량 및 압력)하에서 용액 처리량에 의한 충전층의 크기(규격)와 흡착제량을 결정하는 문제 이거나 또는 그 반대(역)의 문제 일수도 있다. 흡착관을 기술할 수 있는 수리적인 모델식은 상기 운전조건을 포함하는

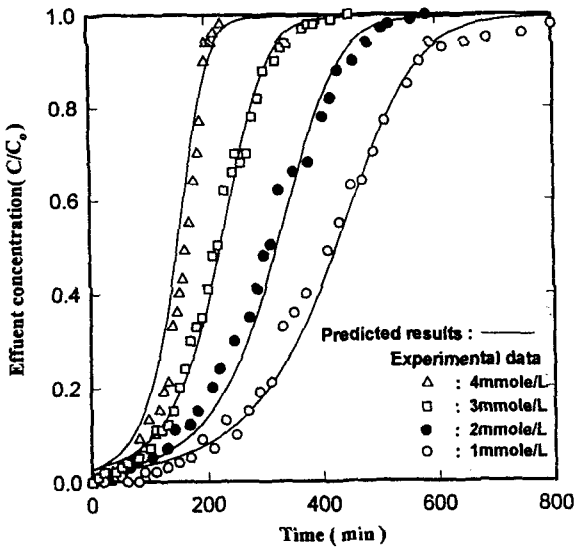


Fig. 3. Comparison of experimental data and simulated results for initial concentration changes. (volumetric flow rate=20cc/min, $z=3.8\text{cm}$)

장치내의 농도변화와 농도분포를 구할 수 있는 지배방정식이며, 이 식은 다수의 물리적이고 화학적인 매개변수를 포함하기 때문에 이 매개변수나 계수들은 실험적인 데이터인 농도연역 분포에 대해서 예측모델식을 최적 적합함으로써 결정될 수 있다.

본 연구에서는 충진층 흡착관의 모델식(3)에 대한 식(8)의 상호의존성 관계를 이용 FEM 수치해법을 적용하여 흡착물질인 Ph에 대한 충진층 흡착관의 흡착공정 성능을 좌우하는 농도연역분포를 구하였다.

FEM의 수치해석에 의한 충진층 흡착관 예측 데이터를 실험 데이터에 최적 적합시키기 위한 시행오차 계산에 필요한 흡착등온관계의 매개변수(K 와 $1/n$), 충진층 흡착관 내에서 유체의 축방향의 확산계수(D_L) 및 고체-액체간의 경막물질전달계수(k_f)와 고체 입자 내부의 확산계수(D_p)값들은 다음과 같이 결정한다.

1) K 와 $1/n$ 은 흡착등온관계식에서 구한 값을 사용하였다

2) 분자 확산계수, D 는 Wilke-Chang의 상관 관계식(Wilke and Chang, 1955)을 이용하여 계산하였으며, 축방향 분산계수, D_L 은 Wakao 와 Funazkri(Wakao and Funazkri, 1978)가 제안한 상관관계식을 이용하여 구하였으며, 그때의 값들을 Table 1에 수록하였다.

3) k_f 와 D_p 는 고정된 K , $1/n$, D_L 값과 D_p 와 k_f 의 변화에 대한 예측 모델의 시행오차 방식의 반복계산에 의한 통계적인 최적적합에 의해 구하여 그때의 최적값을 Table 2에 수록하였다.

4.2 충진층 흡착관에 대한 조작조건의 영향

4.2.1 초기 농도의 영향

Fig. 3은 충진층 흡착관의 운전 조건중 초기농도 변화

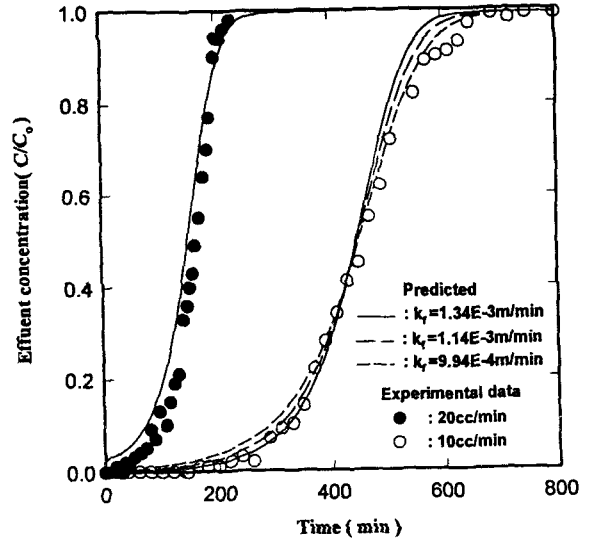


Fig. 4. Comparison of experimental data and simulated results for volumetric flow rate changes. ($C_0=4\text{mmole/L}$, $z=3.8\text{cm}$)

가 파과곡선에 미치는 영향을 검토한 결과이다. 용질인 Ph는 초기농도가 감소함에 따라 파과점을 증가시켰으며, 축방향 분산의 영향이 증가하였다.

초기농도 변화에 대한 경막물질전달 계수값의 크기는 Table 2에서와 같이 초기 농도가 증가 할수록 대체적으로 증가하는 경향을 보였다. 그러나 입자내부의 확산계수는 초기농도 변화에 대해 일정한 함수 관계를 나타내지는 않았다.

4.2.2 유량 및 충진층 높이의 영향

기준파과곡선에 대하여 유량 또는 충진층의 높이가 변화하면 파과곡선에 커다란 영향을 미치게된다. Fig. 4는유량에 의한 유속의 변화가 충진층 흡착관에 미치는 영향을 검토한 결과이며, Fig. 5는 충진층 차이에 따른 충진층 높이의 변화가 파과곡선에 미치는 영향을 나타낸 것이다. Fig. 4는 기준파과곡선 즉, 유량이 20cc/min일 때 실험데이터에 최적적합시킨 수치모사의 결과에서 구한 매개변수를 수정없이 그대로 사용하여 유량만 10cc/min변화시켰을 때의 실험결과에 수치모사 결과를 비교한 것이다. Fig. 4에서와 같이 수치모사 결과와 실험데이터가 비교적 잘 일치하였고, 유량이 감소함에 따라 k_f 가 다소 감소할 때 실험결과와의 부합도가 더욱 좋았다.

이로부터 유량이 감소하면 경막물질전달계수가 감소함을 예측할 수 있으며 이는 물리적으로 예상한 바와 같다. 또한 유량의 감소는 파과점의 증가를 가져왔다. 유량 및 충진층 변화에 대한 실험 결과에 시행오차법에 의한 최적적합으로부터 구한 경막 물질전달 계수 및 고체 입자 내부확산계수값을 Table 2에 수록하였다. Fig. 5는 충진층 높이 변화가 파과곡선에 미치는 영향을 고찰한 것이다. Fig. 5에서 알수 있듯이 충진층 높이가 3.

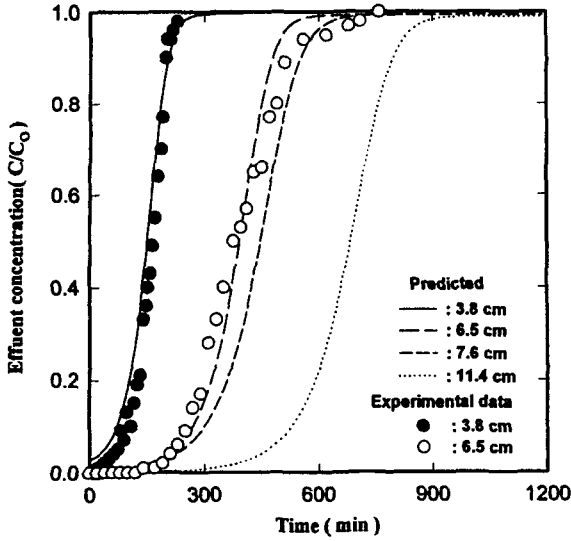


Fig. 5. Comparison of experimental data and simulated results for bed length changes. ($C_0 = 4\text{mmole/L}$, volumetric flow rate= 20cc/min)

8cm, 초기농도 4mmole/L 에서 구한 충전층 매개변수 값을 수정없이 충전층의 높이만 6.5cm로 변화시킨 실험결과에 수치모사결과가 잘 부합되었다. 기준파과곡선에서 충전층의 높이를 1.7, 2, 3배 증가시켰을 때의 파과곡선으로부터 충전층 높이의 증가는 흡착제량의 증가로 파과점의 증가효과를 가지는 반면 파과곡선의 형상은 변화하지 않았다. 이들 결과로부터 최소한의 조건에 대한 실험결과에 수치모사를 통해 충전층에 대한 미지의 매개변수를 구하여, 실험을 수행하지 않고 최적의 운전 조건을 구하거나 충전층 흡착관의 최적 설계에 직접적으로 응용할 수 있는 가능성을 찾을 수 있었다.

4.3 충전층 흡착관에 대한 매개변수 감응도 해석

4.3.1 흡착등온 상수의 영향

Freundlich 등온상수인 흡착용량의 지표가 되는 K와 지수항인 흡착강도의 지표가 되는 $1/n$ 의 변화가 파과곡선에 미치는 영향을 고찰하여 Fig. 6에 도시하였다. 기준값($1/n=0.332$, $K=1.473$)에서 흡착강도의 지표가 되는 $1/n$ 의 30% 증가는 파과점을 증가시켰으며, 파과곡선의 기울기는 다소 감소시켰다. 30% 감소의 경우 파과점은 짧아졌으며, 기울기는 다소 증가하였다. 흡착용량의 지표가 되는 K값의 변화 또한 $1/n$ 값의 변화의 경우와 비슷한 경향을 보였다. 그러나 Fig. 6에서와 같이 각각의 기준값에 대한 30% 변화의 경우 파과곡선은 $1/n$ 값의 변화에 비해 K값의 변화에 더욱 민감하게 응답하였다. Fig. 7은 흡착강도의 지표가 되는 $1/n$ 값을 1로 가정하여 이때의 파과곡선의 형태에 대해 고찰하였다. 여기서 $1/n$ 이 1이라는 것은 Freundlich 등온모델이 선형등온 모델로 전환됨을 의미한다. 즉, 비선형 Freundlich 등온식은 선형의 $q=K \cdot C$ 형태로 바뀐다. 그러므로 Fig. 7에서와 같이 파과곡선은 직선을 나타내게

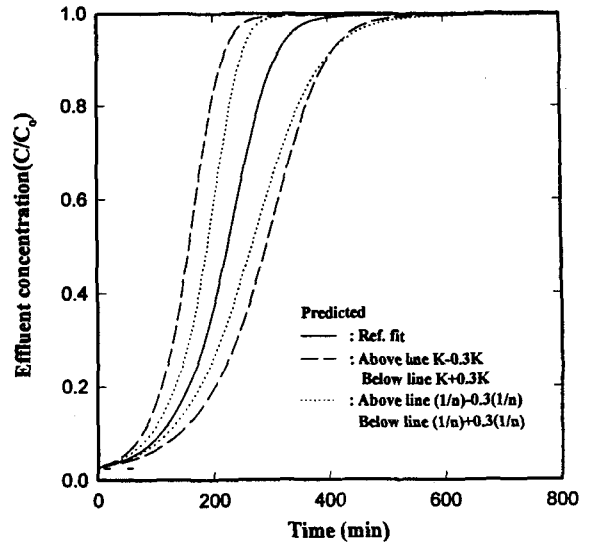


Fig. 6. Effect of the Freundlich isotherm constant and exponent changes for packed-bed performance. ($K=1.473$, $1/n=0.332$, $D_L=3.34E-8\text{m}^2/\text{min}$, $D_p=2.14E-10\text{m}^2/\text{min}$, $k_f=1.34E-3\text{m}/\text{min}$)

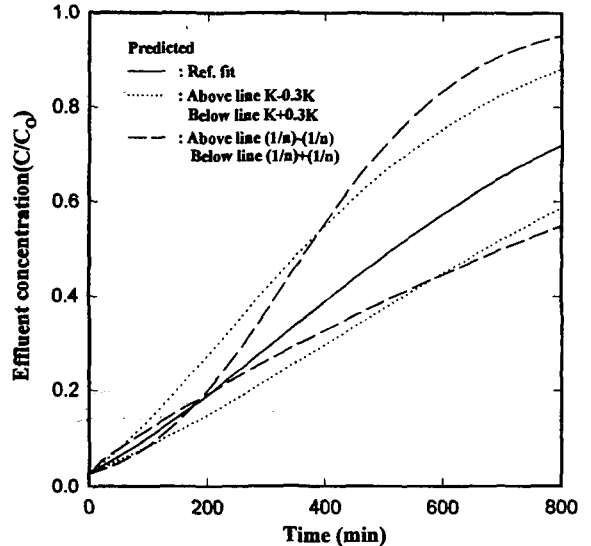


Fig. 7. Effect of the Freundlich isotherm constant and exponent changes for packed-bed performance. ($K=1.473$, $1/n=1.00$, $D_L=3.34E-8\text{m}^2/\text{min}$, $D_p=2.14E-10\text{m}^2/\text{min}$, $k_f=1.34E-3\text{m}/\text{min}$)

된다. $1/n$ 값을 1로 고정시킨 상태에서 K값을 30%변화시켰을 경우도 전체 흡착량에 영향을 미칠 뿐 파과 곡선은 거의 직선이 된다. 그러나 $1/n$ 값을 1에서 벗어나게 하여 30%변화시켰을 경우 파과곡선은 S-자모양으로 변하게 된다. 그리고 Fig. 6과는 달리 일정시간까지는 $1/$

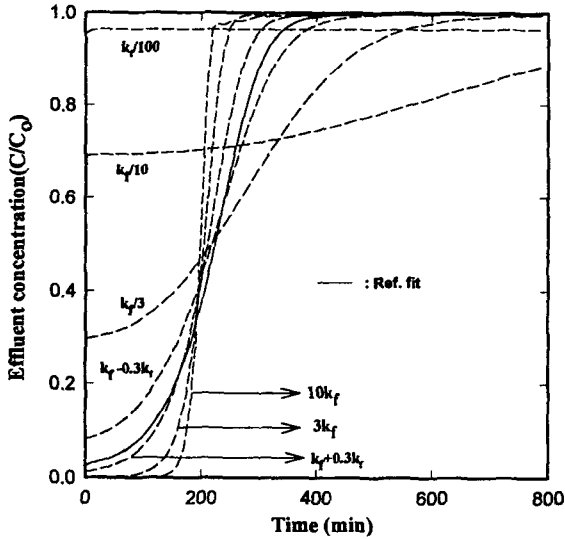


Fig. 8. Effect of the film mass transfer coefficient changes for packed-bed performance. ($K=1.473$, $1/n=0.332$, $D_L=3.34E-8m^2/min$, $D_p=2.14E-10m^2/min$, $k_f=1.34E-3m/min$)

n 의 변화가 K 의 변화에 비해 기준과파곡선에서 더 큰 편차를 보이나 일정 시간이 지나면 K 값의 변화가 더 큰 편차를 보였다.

4.3.2 흡착속도론적 매개변수의 영향

흡착관 내의 흡착제 입자는 유입용액의 농도가 고체 상의 농도와 평형을 이룰 때까지 본체용액으로부터 용질을 흡착할 수 있다. 유출액의 농도는 활성탄이 포화되어 더 이상 용질을 흡착할 수 없을 때 유입액의 농도와 같게 된다. 입자 외부와 내부의 물질전달속도가 대단히 빠르고, 플러그 흐름조건인 경우 유출액의 농도분포는 이상적인 파곡선을 보인다(Crittenden et al., 1988). 입자내부와 축방향 확산계수를 고정시킨 상태에서 경막물질전달계수, k_f 값의 변화에 대한 파곡선의 감응도를 Fig. 8에 나타내었다. 중앙의 실선은 기준파곡선을 나타내며, 기준값으로부터 k_f 를 3배 및 10배 증가시켰을 때 파곡선은 그림에서 알 수 있듯이 이상적인 파곡선에 가까워짐을 알 수 있다. 즉 경막 저항이 거의 존재하지 않는 조건에서 활성탄이 일정한 기공내의 유효 흡착점에 용질을 최대한 흡착하고, 최대 흡착용량을 초과할 경우 세공내의 저항 때문에 더 이상의 흡착이 진행되지 않고 유출액의 농도(C/C_0)가 짧은 시간 동안 1로 증가함을 알 수 있다. 이와는 반대로 k_f 의 감소는 경막저항에 기인 흡착속도가 감소하며, $k_f/100$ 일 경우 흡착속도가 매우느려 유입액의 농도와 유출액의 농도가 비슷한 값을 보인다. 이것은 경막저항이 너무 큰 값을 가져 용질이 경막을 통과 하는데 많은 시간이 소요되기 때문에 대부분의 유효 흡착점이 존재하는 세공내에 용질이 흡착되는데 긴시간이 소요되기 때문이다. 그러나 평형에 도달하는데 많은 시간이 소요 되겠지만 전체 흡착량은 일정함을 알 수 있다. 따라서 이와같은 경

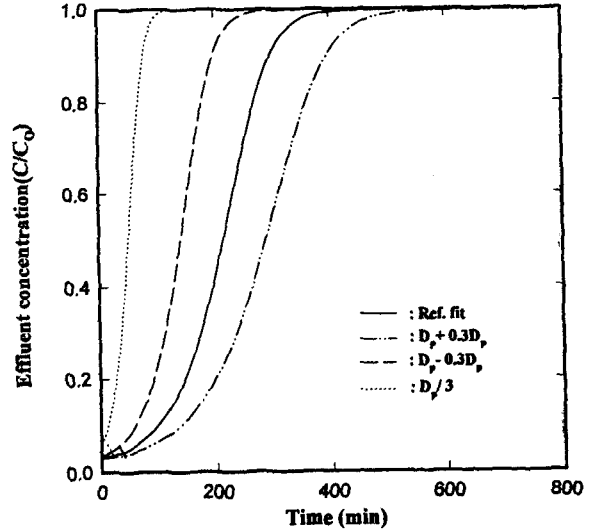


Fig. 9. Effect of the pore diffusivity changes for packed-bed performance. ($K=1.473$, $1/n=1.00$, $D_L=3.34E-8m^2/min$, $D_p=2.14E-10m^2/min$, $k_f=1.34E-3m/min$)

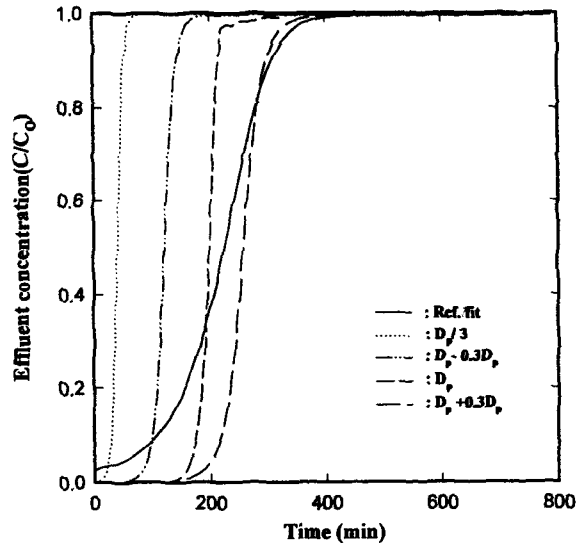


Fig. 10. Effect of the pore diffusivity changes for packed-bed performance at $10k_f$. ($K=1.473$, $1/n=0.332$, $D_L=3.34E-8m^2/min$, $D_p=2.14E-10m^2/min$, $k_f=1.34E-3m/min$)

우 경막저항이 흡착율속인자임을 알 수 있다.

Fig. 9는 경막물질전달계수 및 축방향 확산계수를 일정하게 하고 입자내부의 확산계수를 변화시켜 파곡선에 미치는 영향을 고찰 하였다. 실선은 기준파곡선을 나타내며, 기준선으로부터 확산계수값을 30%증가, 30%감소 및 3배 감소시켰을 경우 경막물질전달계수와 마찬가지로 기공내의 확산계수 또한 흡착속도에 중요한 영향을 미치는 율속인자임을 알 수 있다(Weber and

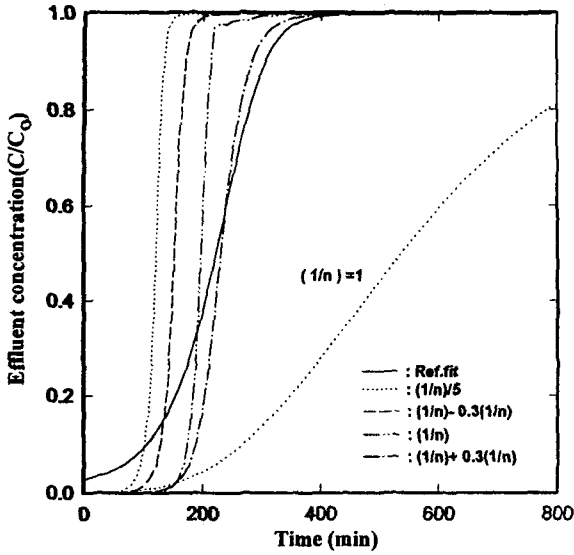


Fig. 11. Effect of the freundlich isotherm exponent changes for packed-bed performance at $10k_r$. ($K=1.473$, $1/n=0.332$, $D_L=3.34E-8m^2/min$, $D_p=2.14E-10m^2/min$, $k_f=1.34E-3m/min$)

Pirbazari, 1983). Fig. 8-9의 파과점까지의 충전층 출구농도를 살펴보면 경막물질전달계수가 커질 경우 파과점까지의 출구농도가 0을 나타내고 기공내의 확산계수가 증가할 경우의 파과점까지의 출구농도는 기준곡선의 파과점까지의 출구농도와 일치함을 알 수 있다. 이 결과로부터 파과점까지의 출구농도를 낮게 유지하려면 기공내의 확산계수보다는 경막물질전달계수를 크게 할 수 있게 조작하는 것이 훨씬 효과적이라는 것을 알 수 있다.

Fig. 10은 k_r 를 10배 증가시킨 상태에서 기공내의 확산계수의 변화에 대한 파과곡선의 영향을 고찰한 것이다. Fig. 8에서 고찰한 바와 같이 Fig. 10의 경우 k_r 의 10배 증가는 이상적인 파과 곡선 모양과 거의 일치하고 여기서 내부확산계수가 변함에 따라 활성탄이 흡착할 수 있는 용량이 변하여, 파과 시간이 변함을 관찰할 수 있다. 이 결과로부터 경막물질전달계수는 활성탄이 흡착할 수 있는 전체 흡착용량에 거의 영향을 미치지 않는 반면 내부확산계수는 활성탄의 전체 흡착용량에 크게 영향을 미침을 알 수 있다.

Fig. 11은 k_r 를 10배 증가시켜 고정 시킨 상태에서 흡착강도의 지표인 $1/n$ 의 변화가 파과곡선에 미치는 영향을 고찰한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 $1/n$ 이 증가하면 파과곡선의 기울기는 거의 비슷하지만 흡착할 수 있는 흡착량이 증가하고, $1/n$ 이 감소하면 흡착량이 감소함을 알 수 있다. 이것은 Fig. 6에서 전체 흡착량은 $1/n$ 이 증가할 수록 증가하고 감소하면 반대의 현상이 나타나는 것과 일치함을 알 수 있다. 또한 $1/n$ 을 1로 가정할 경우는 Freundlich등온식이 선형화되기 때문에 그림에서 직선으로 나타나고 있다.

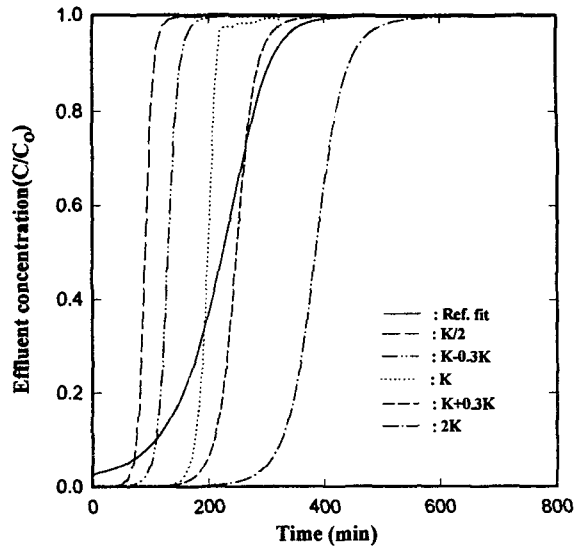


Fig. 12. Effect of the freundlich isotherm constant changes for packed-bed performance at $10k_r$. ($K=1.473$, $1/n=0.332$, $D_L=3.34E-8m^2/min$, $D_p=2.14E-10m^2/min$, $k_f=1.34E-3m/min$)

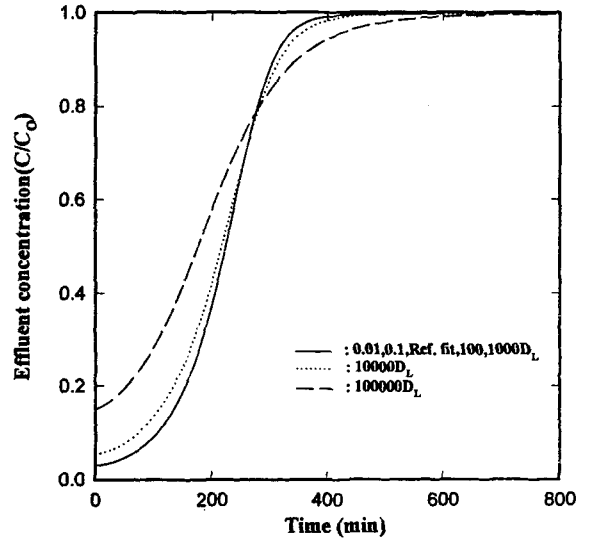


Fig. 13. Effect of the axial dispersion coefficient changes for packed-bed performance. ($K=1.473$, $1/n=0.332$, $D_L=3.34E-8m^2/min$, $D_p=2.14E-10m^2/min$, $k_f=1.34E-3m/min$)

그리고 k_r 를 기준선에 10배 증가시켜 일정하게 유지시킨 상태에서 흡착용량의 지표인 K 값의 변화에 대한 결과를 Fig. 12에 도시하였다. Fig. 11에서와 같이 흡착용량의 지표인 K 값의 변화에 따라 흡착용량을 나타내는 파과점이 변화됨을 알 수 있다. 따라서 충전층 흡착관의 흡착용량에 영향을 미치는 인자는 기공내 물질전달계수, 흡착강도 및 흡착용량이며 경막물질전달계수는

Fig. 8에서와 같이 흡착관의 파과곡선의 모양은 변화시켰지만 흡착용량을 나타내는 면적은 일정함으로 물리적으로 예상한 바와 같이 활성탄의 흡착량에는 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

4.3.3 축방향 확산계수의 영향

용액의 용질의 확산에 의한 파과곡선은 일반적으로 상대적인 흡착관의 충진층 높이에 따라 변화지만 충진층 높이가 길면 확산효과가 무시될 수 있다(Crittenden and Weber, 1978). 충진층 내에서 파과곡선에 대한 용액중의 용질의 축방향의 확산효과를 Fig. 13에 나타내었으며, 충진층 높이와 용액의 유속이 일정한 기준파과곡선에 대한 D_L 변화의 영향은 Peclet수로서 설명될 수 있다. 기준파과곡선의 D_L 값을 10배에서 100(확산효과 무시)로 감소시켰을 경우와 100배에서 1000배로 증가시켰을 경우 기준파과곡선으로 중첩되었으며 반면 D_L 를 10000배와 100000배로 증가시켰을 경우 Fig. 13과 같이 나타났다. 그러나 D_L 값의 상당한 크기의 증감에도 파과곡선은 거의 영향을 받지 않는 것은 일반적으로 충진층 흡착관에서 축방향의 확산효과를 무시한 계산과 일치함을 알 수 있다(Hand, 1984; Crittenden and Weber, 1978). Fig. 13의 장치조건은 $L/R_p=46$ 이므로 실제 Reynold수 영역내에서 $Pe_m(uL/D_L) \cong L/R_p$ 로 조작하는 상업적인 충진층 흡착관에서 충진층 높이가 흡착제 입자직경의 20배보다 적은 짧은 흡착관의 경우를 제외하면 축방향의 확산계수는 무시될 수 있다는 기존 연구자들(Crittenden and Weber, 1978; Weber and Liu, 1980; Raghavan and Ruthven, 1983)의 결과와 같이 축방향 확산 효과는 무시 가능하였다.

5. 결 론

입상활성탄에 의한 페놀수용액의 단일성분 흡착에 대한 충진층 흡착관의 최적설계와 성능을 평가하기 위하여 예측모델로 비정상상태, 일차원 분균일상 모델을 적용 초기농도, 유량, 충진층높이 및 매개변수를 변화시켜가며 충진층 반응기에 미치는 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 평형등온 실험결과 페놀류-GAC계는 Freundlich 등온식이 적합하였으며, Freundlich 흡착등온식으로부터 흡착용량과 흡착강도의 지표가 되는 $K(1.473)$ 와 $1/n(0.332)$ 을 구하였다.

2) 충진층 흡착관의 매개변수를 지배방정식의 FEM에 의한 수치모사의 최적적합으로 추정 할 수 있었다.

3) 입상활성탄이 충진된 흡착관에 대한 매개변수와 운전조건에 의한 예측모델의 감응도 해석결과 : ①경막물질전달계수와 내부확산계수는 모두 흡착기구의 율속인자이었다. ②경막물질전달계수는 전체 흡착량에 거의 영향을 미치지 않았지만 내부확산계수는 크게 영향을 미쳤다. ③축방향의 분산계수는 파과곡선에 거의 영향을 미치지 않았다. ④유속이 변하면 경막물질전달계수가 변하였다. ⑤GAC-Ph계의 충진층 흡착관 모델의 매개변수 감응도 해석에 사용한 FEM 는 적합한 수치모사 방법임을 알 수 있었으므로 앞으로 유체-고체계

해석에 FEM 적용가능성을 찾을 수 있었다.

4) 특정 용질의 흡착에 사용될 수 있는 흡착제를 흡착 평형실험으로부터 선정 및 평가하고, 충진층 흡착관실험으로부터 매개변수를 추정한 후 실제 충진층 흡착관의 설계자료는 예측모델의 수치모사로부터 얻을 수 있었다.

사 용 기 호

- C : liquid phase concentration [mmole/L]
- C_0 : initial liquid phase concentration [mmole/L]
- C_e : equilibrium liquid phase concentration [mmole/L]
- C_r : solid phase concentration at particle radius [mmole/L]
- d_p : average particle diameter [m]
- D : molecular diffusivity [m^2/s]
- D_L : axial dispersion coefficient [m^2/s]
- D_p : pore diffusion coefficient [m^2/s]
- k_f : film mass transfer coefficient [m/s]
- K : adsorption equilibrium constant
- n : freundlich isotherm exponent
- Pe_m : mass Peclet number
- q_e : equilibrium solid phase concentration [mmole/g]
- r : radial coordinate in carbon particle [m]
- R : particle radius [m]
- t : time [s]
- u : interstitial velocity [m/s]
- z : axial coordinate [m]

그리이스문자

- ϵ_b : bed porosity
- ϵ_p : particle porosity
- κ : accumulation capacity by Freundlich contribution, ref.to eqns (12)
- θ : dimensionless bed length parameter, ref to eqns (7)
- Θ : constant, ref to eqns (7)
- ξ : dimensionless bed length, z/L
- ρ_p : density of carbon particle [g/L]
- τ : dimensionless time
- ϕ : dimensionless concentration, C/C_0
- ϕ^* : internal dimensionless concentration in particle, C_r/C_0
- ϕ_s : internal dimensionless concentration at outer surface of particle, C_s/C_0
- ψ : dimensionless radius of particle, r/R_p

상 첨 자

- * : particle phase

하 첨 자

- o : initial or entrance condition

b : bed
 e : equilibrium
 f : fluid
 L : longitudinal direction
 r : radial

참 고 문 헌

박영태 譯, 1996, 활성탄, 동화기술.

Adamson, A. W., 1982, Physical Chemistry of Surface", *Interscience Pub, Wiley, New York.*

Crittenden, J. C. and W. J. Weber Jr., 1978, Predictive Model for Design of Fixed-Bed Absorbers : Parameter Estimation and Model Development, *J. Environ. Eng. Div. Amer. Soc. Civil Engrs.*, 104(EE2), pp.185.

Crittenden, J. C., Sontheimer, H. and R. S. Summer, 1988, Activated Carbon for Water Treatment, 2nd Eds., *DVGW-Forschungsstelle Engler-Bunte-Institute University Karlsruhe.*

Digiano, F. A. Baldauf, G. and , B. Frick, 1978, A simplified competitive equilibrium adsorption model, *Chem. Eng. Sci.*, 33, pp.1667.

Fritz, W. and E. U. Schlunder, 1981, Competitive Adsorption of Two Dissolved Organics to Activated Carbon-1, *Adsorption Equilibria*, 36, pp.731.

Feick, J. and D. Quon, 1970, Mathematical Models for the Transient Behavior of a Packed Bed Reactor, *Can. J. Chem. Eng.*, 48, pp. 205.

Grant, R. J. and M. Manes, 1966, Adsorption of Binary Hydrocarbon Gas Mixture on Activated Carbon, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 5, pp. 490.

Hand, D. J., Crittenden, C. and W. E. Thacker, 1984, Simplified Models for Design of Fixed-Bed Adsorption System, *J. Environ. Eng. Div. Amer. Soc. Civil Engrs.*, 110(2), pp.441.

Hand, D. W., Crittenden, J. C., Asce, M. and W. E. Weber, 1984, Simplified models for Design of Fixed Bed Adsorption Systems, *J. of Environmental Eng.*, 110, 2, pp.440.

Neretnieks, I., 1976, Adsorption in Finite Batch and Countercurrent Flow with Systems Having a Nonlinear Isotherms, *Chem. Eng. Sci.*, 31, pp.107.

Rook, J. J., 1974, *Water Treatm. Exam*, 23, pp. 234.

Raghavan, N. S. and D. M. Ruthven, 1983, Numerical Simulation of a Fixed-Bed Adsorption Column by the Method of Orthogonal Collocation, *AIChE J.*, 29, pp.922.

Urano, K. and Y. Koichi, 1981, Equilibria for adsorption of organic compounds on Activated Carbon in aqueous solutions.1.Modified Freundlich Isotherm equation and adsorption potentials of organic compounds, *J. Colloid Interface Sci.*, 81, pp.477.

Wilke, C. R. and P. Chang, 1955, Correlation of Diffusion Coefficients in Dilute Solutions, *AIChE J.*, 1, pp.264.

Wakao, N. and T. Funazkri, 1978, *Chem. Eng. Sci.*, 33, pp.1375.

Weber, W. J. Jr. and M. Pirbazari, 1983, Treatment of Water by Granular Activated Carbon, *Advances in Chemistry Series 202*, Amer. Chem. Soc. Washington, D.C.. Weber, Jr. W. J. and K. T. Liu, 1980, Determination of Mass Transport Parameters for Fixed-Bed Absorbers, *Chem. Eng. Commun.*, 6, pp.49.