

활성탄에 흡착된 페놀의 아세톤 탈착 모델에 대한 연구

김승도 · 오영진

한림대학교 환경학과 열분해연구실

(2000년 4월 29일 접수, 2000년 10월 12일 채택)

Mathematical Modelling of Phenol Desorption from Spent Activated Carbon by Acetone

Seungdo Kim · Young-Jin Oh

Pyrolysis Research Lab., Department of Environmental Science, Hallym University

ABSTRACT

This research was designed to investigate the mathematical model and kinetics of phenol desorption from spent activated carbon, elucidating the desorption characteristics of phenol in the case of using acetone. The Freundlich isotherm constant (k_s) is expressed as a function of temperature: $k_s(T) = 0.1 \exp(797.297/T)$. The Freundlich isotherm constant (n) is a weak temperature function and is rarely affected by temperature below 50°C, whereas it is necessary to correct the n value with respect to temperature above 100°C owing to significant deviation (~5%). Based on the assumption that the surface desorption reaction of phenol is rate limiting, the desorption model was developed. Desorption reaction constant (k_d) was determined by means of fitting the theoretical results best to experimental ones. The Arrhenius relationships for k_d was expressed by: $k_d(\text{sec}^{-1}) = 0.0479 \cdot \exp(-3037/T)$. The model was verified by comparing the experimental ones under different reaction conditions with the theoretical results determined by the previously estimated k_d . Since the difference between them is with 5%, it is expected that the desorption model of this research seems to be appropriate to explain the desorption of phenol from activated carbon by acetone. According to studies of the model, regeneration time and ratio was estimated as a function of temperature under present conditions as follows: (1) regeneration time : $\tau_{\text{reg}}(\text{hr}) = -0.08130 T_c + 8.4775$, (2) regeneration ratio : $\eta(\%) = 0.2210 T_c + 83.745$. The regeneration time at 15, 55, and 100°C, respectively, was 7, 4.2, and 0.35 hours, whereas the regeneration ratio was 87, 96, and 99%, respectively. Also, studies of the

model would make it possible to determine the regeneration time and ratio under other specific conditions(temperature, applied acetone volume, amount of activated carbon, and initially adsorbed phenol amount).

Key Words : Phenol, Acetone, Activated Carbon, Desorption, Regeneration Time

요 약 문

본 연구는 활성탄 피흡착물인 페놀의 아세톤에 의한 탈착모델 및 탈착 동역학을 결정하여 활성탄으로부터 페놀이 탈착되는 현상을 구명하는데 그 목적을 두고 있다. 아세톤에 의한 페놀의 Freundlich 등온탈착 평형반응상수인 k_e 는 온도의 함수로서 다음과 같이 표현된다: $k_e(T) = 0.1 \cdot \exp(797.297/T)$. 또한 Freundlich 등온탈착 평형반응상수인 n 은 약한 온도함수로서 50℃ 이하에서는 온도에 따라 큰 영향을 받지 않으나, 100℃ 이상에서는 5% 이상 차이가 나기 때문에 온도에 대한 보정치를 적용하는 것이 필요하다. 페놀 탈착모델은 활성탄 표면에서의 탈착반응을 제한반응으로 가정하였으며, 탈착반응상수(k_d)는 실험치와 모델 이론치의 최적합도에서 결정하였고, Arrhenius 관계식으로 다음과 같이 표현된다: $k_d(\text{sec}^{-1}) = 0.0479 \cdot \exp(-3037/T)$. 모델에서 결정한 k_d 값을 검증하기 위해 다른 반응조건에서의 실험결과와 이론치를 비교하였으며, 두 값의 차이가 5% 이내인 것을 미루어 본 연구에서 설정한 탈착반응모델이 타당한 것으로 추정된다. 본 모델을 이용한다면 특정조건(온도, 용매 부피, 활성탄 양, 페놀 초기 흡착량)에서의 재생시간과 재생율을 결정할 수 있으며, 본 실험에서 사용한 조건에 근거한 재생시간과 재생율을 온도의 함수로서 표현할 수 있다: (1) 재생시간 : $\tau_{reg}(hr) = -0.08130 T_c + 8.4775$, (2) 재생율 : $\eta(\%) = 0.2210 T_c + 83.745$. 이 식을 적용하는 경우 반응온도 15, 55, 100℃에서 재생시간은 각각 7, 4.2, 0.35시간, 한편 재생율은 87, 96, 99%로 결정할 수 있다.

주제어 : 페놀, 아세톤, 활성탄, 탈착, 재생시간

1. 서 론

활성탄은 탁월한 흡착력 때문에 여러 산업분야에서 광범위하게 사용되고 있으며, 특히 수처리 분야에서는 페놀 등의 난분해성 오염물질을 처리하는데 활성탄을 오래 전부터 사용하여 왔고, 최근에는 고도처리의 중요성이 강조되면서 활성탄 사용이 급증하고 있는 실정이다.¹⁾

그러나 활성탄의 설치 운영비가 높기 때문에 확대 보급에 한계가 있으며, 사용하고 난 폐활성탄은 위해성 오염물질을 함유하고 있어 처리 및 관리에 어려움을 겪고 있다. 그러므로 폐활성탄을 재생하여 지속적으로 재사용할 수 있다면 경제적인 측면뿐만 아니라 환경적인 측면에서도 바람직하다.²⁾

또한, 최근 폐자원의 재활용이 강조되면서 폐활성탄의 재생기술 개발이 각광을 받기 시작했으며, 폐활성탄의 재생기술은 크게 열재생, 화학적 재생, 생물학적 재생으로 구분할 수 있다. 그동안 열재생이 가장 보편적으로 적용되어 왔으나 고온에서 반응시키기 때문에 에너지 비용이 높고, 대기오염물질 등이 발생하는 문제점을 갖고 있다.^{3,4)} 화학적 재생은 비교적 최근에 들어서 유기용매를 이용한 재생기술의 개발이 활발히 이루어지고 있다.^{2,4,5,12,14,15)} 유기용매에 의한 재생의 장점은 첫째, 특별한 재생설비 없이 현장 재생이 가능하고, 둘째, 고가의 피흡착물의 회수 및 재이용이 가능하고, 셋째, 열재생과 달리 에너지 투입에 따른 부담이 없다. 그러나 유기용매의 비용이 높기 때문에 재생율을 극대화하면서 유기

용매 사용을 최소화할 수 있는 반응조건의 도출과 유기용매를 최수 재이용할 수 있는 방안에 대한 연구가 활발히 진행중에 있다.^{5,6,8,15~17)}

최근의 연구는 유기용매의 종류에 따른 재생율의 변화^{5,7~11)}, pH, 온도 등의 반응조건이 재생율에 미치는 영향^{4,12~17)} 등에 대한 기초적인 연구가 주로 이루어지고 있다. 유기용매에 의한 피흡착물의 탈착 현상과 탈착 동역학에 대한 연구가 상대적으로 미흡하여 재생설비를 설계하는데 문제점을 갖고 있다.

따라서, 본 연구는 피흡착물이 유기용매에 의해 탈착되는 현상을 모델화하여 이를 이론적으로 설명하고, 실험결과와 비교하여 재생 동역학을 구명하는데 그 목적을 두고 있다. 그 연구대상으로는 수처리 분야에서 문제가 되며, 완벽한 재생이 힘든^{1,5,12,18,19)} 페놀을 피흡착물로 선정하였고, 대표적 유기용매인 아세톤을 재생 유기용매로 사용하였다.

2. 탈착모델 개발

아세톤에 의한 페놀의 탈착과정은 활성탄에 흡착된 페놀이 용매인 아세톤으로 이동되는 물질 전달에 의해 이루어지며 다음과 같은 지배방정식으로 표현될 수 있다.

$$\rho_c(1-\varepsilon)V_c \frac{dq_p}{dt} = -k_d(C_p^* - C_p)V_i \quad (1)$$

여기서 ρ_c 는 활성탄의 겉보기밀도(mg/mL), ε 은 활성탄의 공극율, V_c 는 활성탄의 부피(mL), q_p 는 어느 시간 t 에서의 페놀의 활성탄 단위 흡착량(mg/g), k_d 는 탈착반응상수(sec⁻¹), C_p^* 는 평형에 도달되었을 때의 아세톤 중의 페놀 농도(mg/mL), V_i 는 아세톤 부피(mL)이다.

위 지배방정식의 가정은 아래와 같다.

(1) 페놀의 탈착이 진행되는 동안에는 탈착반응이 전체 반응을 지배한다.

(2) 페놀 탈착의 구배력은 평형에 도달되었을 때의 페놀 농도와 어느 시간 t 에서의 페놀 농도 차이에 의해 결정된다.

한편 평형농도 C_p^* 는 Freundlich 등온흡착식과

동일한 형태를 적용하여 아래와 같은 탈착등온식으로 표현하였으며,

$$q_p = k_e C_p^{1/n} \quad (2)$$

여기서 k_e , n 은 탈착평형상수이다. 등온흡착에 적용되는 Freundlich식이 탈착에도 적용될 수 있는 것은 미지수이므로 다음 절에서 실험적으로 검증하였다.

한편 활성탄에 흡착되어 있는 페놀과 아세톤 중의 페놀의 양은 물질수지에 의해 다음과 같이 표현된다.

$$\rho_c(1-\varepsilon)V_c \frac{dq_p}{dt} = -V_i \frac{dC_p}{dt} \quad (3)$$

식 (1), (2), (3)은 연립 상미분방정식으로 아세톤 중의 페놀 농도는 다음과 같이 정리될 수 있다.

$$\frac{dC_p}{dt} = k_d((\alpha - \beta C_p)^n - C_p) \quad (4)$$

여기서 $\alpha = \frac{q_m}{k_e}$, $\beta = \left(\frac{V_i}{V_c}\right) \cdot \frac{1}{\rho_c k_e (1-\varepsilon)}$ 이며, q_m 는 페놀의 초기흡착량(mg/g)이다. 식(4)는 상미분방정식으로 Runge-Kutta 4차 방법을 적용하여 수치해석적으로 풀 수 있으며, k_d 의 값을 변화시키면서 결정된 C_p 의 계산값과 실험치를 비교하였고, 두 값의 최적합도에 근거하여 k_d 의 값을 결정하였다. 최적합도는 Reduced root-mean-square deviation(RMS)가 최소가 되는 k_d 의 값에서 결정하였고, RMS는 아래 식에서 결정할 수 있다.^{20,21)}

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(Q_{exp,i} - Q_{theo,i})^2}{Q_{exp,i}^2}} \quad (5)$$

여기서 N은 총 실험빈도수, $Q_{exp,i}$ 는 i 번째 실험값, $Q_{theo,i}$ 는 i 번째 이론값이다.

3. 실험 방법

3.1. 폐활성탄 제조

본 실험에서 사용한 활성탄은 국내 (주)삼천리에

서 제조한 직경이 4 mm인 160 mesh 크기의 조립 석탄계 활성탄을 사용하였다. 실험에서 사용한 신탄은 수작업으로 균일 크기의 활성탄을 선별하였고, 활성탄 제조 공정에서 생겨난 불순물을 제거하기 위해 증류수로 2시간 동안 끓인 후 아세톤으로 12시간 동안 세척하고 다시 증류수로 3~4회 세척한 후 24시간 동안 110℃에서 건조한 후 데시케이터에 보관 사용하였다. 실험에 사용한 활성탄의 물성치는 Table 1에서 보는 것과 같다.

앞선 방법에 의해 전처리된 신탄 1 g을 250 mL 삼각플라스크에 넣고, 2000 ppm 페놀 수용액을 실험 목적에 따라 100, 150, 200 mL로 다르게 투입한 후 항온진탕기(JEIO TECH, SI-600R; 25℃, 300 rpm)에서 3일 동안 등온흡착시켰고, 각 경우의 페놀 단위 흡착량은 166.1, 180.8, 204.9 mg/g이었다. 활성탄에 흡착된 페놀양은 초기 페놀 농도와 평형 농도간의 차이에서 결정하였다. 평형 흡착에 도달한 후 용액상의 페놀 농도는 공정시험법에 근거한 직접분광법(direct photometric method)에 의해 측정하였고, UV분광 광도계는 SMART PLUS 2700을 사용하였다.

3.2. 탈착 실험

탈착 평형실험은 2000 ppm 페놀 용액 200 mL에서 3일간 등온흡착하여 제조한 약 2.5 g의 폐활성탄을 유기용매 150 mL에서 3일간 5가지 온도조건(15, 25, 35, 45, 55℃)에서 반응시켜 탈착 평형에 도달하게 하였다. 반응 온도를 정확하게 유지시키기 위해 온도가 조정된 항온진탕기(JEIO TECH, SI-600R, 300 rpm) 내에 아세톤을 미리 넣고 2시간

동안 접촉시켜 온도를 맞춘 후에 약 2.5 g의 폐활성탄을 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.8 g으로 다르게 하여 아세톤 용액에 투입했다. 앞서 가정한 Freundlich식 형태의 등온 탈착반응식을 활용하여 Freundlich식 형태의 탈착평형상수인 k_d 와 $1/n$ 값을 결정하였다.

등온 탈착 동역학 실험은 아세톤 150 mL에 폐활성탄 1 g을 투입하고 항온진탕기 내에서 12시간 동안 진탕시키면서 시간별(초기 1시간 동안엔 10분 간격, 그 이후엔 1시간 간격) 용액 0.1 mL씩 채취하였고, 채취시료의 페놀 농도는 UV 분광광도계로 측정하였다.

4. 결과 및 토론

일차적으로 앞서 가정한 흡착에 광범위하게 적용된 Freundlich 등온 흡착식이 탈착에도 적용할 수 있는가를 검증하는 것이 필요하며, 이를 위해서는 평형에 도달하였을 때 아세톤내의 페놀 농도와 활성탄에 잔류하고 있는 페놀 양이 Freundlich 흡착식의 관계를 나타내는가를 살펴보는 것이 검증할 수 있는 하나의 방법이다. 아세톤에 의한 등온 탈착 실험결과를 Fig. 1에서 보는 것처럼 여러 온도 조건에서도 직선 관계를 나타내는 것으로 미루어 적어도 본 실험조건에서는 Freundlich식을 탈착에 적용해도 무방할 것으로 추정된다.

Fig. 1과 Table 2에서 보는 것처럼 온도에 따라 Freundlich식 형태의 상수값이 변화되며, 기울기에 해당되는 n 값은 온도에 따라 거의 변하지 않으나, 절편에 해당되는 k_d 값의 변화는 뚜렷하다.

n 값은 피흡착물과 활성탄의 친화력을 나타내는 고유값이므로 온도의 영향을 거의 받지 않는 것으로 알려져 있다.^{22,23)} 그러나 Table 2에서 보는 것처럼 온도에 따라 작으나마 감소함을 알 수 있다. 온도에 따른 n 값의 변화가 실험 오차 범위에 속하지만, 온도에 따라 감소하는 양상이 모든 온도에서 관찰되는 것으로 보아 n 값이 온도의 약한 함수일 가능성을 시사하고 있다. 본 연구에서 n 값을 온도의 함수 형태로 표현하면 Fig. 2에서 보는 것과 같으며, 다항식 형태로 최적합도를 구하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

Table 1. Physical properties of virgin activated carbon

Characteristics	Virgin carbon
BET surface area(m ² /g)	1108
Meso pore area(m ² /g)	574.4
Micro pore area(m ² /g)	289.9
Micro pore volume(m ³ /g)	0.134
Apparent density(g/cm ³)	0.41
Real density(g/cm ³)	0.46
Particle size(cm)	0.4

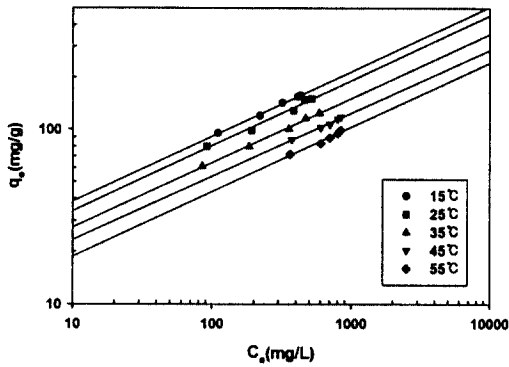


Fig. 1. Desorption isotherms of phenol from activated carbon at different temperatures (15, 25, 35, 45, and 55°C).

Table 2. Freundlich constants for phenol isothermal desorption at different temperatures (15, 25, 35, 45, and 55°C)

Temperature (°C)	$k_e[(\text{mg/g})/(\text{mg/L})^{1/n}]$	n	R^2
15	1.56124	2.7100	0.9718
25	1.48212	2.7071	0.9971
35	1.35843	2.7019	0.9968
45	1.20635	2.6925	0.9742
55	1.13326	2.6853	0.9972

$$n = -2.36023 \times 10^{-5} T_c^2 + 8.10392 \times 10^{-4} T_c + 2.70264; \quad R^2 = 0.996 \quad (6)$$

여기서 T_c 는 온도(°C)를 나타내며, 상관계수(R^2)값이 0.996으로 식 (6)을 사용하는데 큰 문제가 없을 것으로 판단된다. 50°C 이하에서는 온도에 따라 큰 영향을 받지 않아 $n \approx 2.70264$ 로 표현할 수 있으나, 본 실험결과로 유추해 볼 때 100°C 이상에서는 5% 이상의 차이가 나기 때문에 식 (6)을 활용·보정할 필요가 있다고 판단된다.

일반적으로 k_e 값은 온도의 함수^{21,24,25})로서 식 (7)과 같이 표현할 수 있으며, 온도가 증가함에 따라 k_e 값이 감소하는 것으로 미루어 온도가 높을수록 탈착되는 페놀의 양이 많아짐을 알 수 있다.

$$k_e(T) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{4Q}{RT}\right) \quad (7)$$

여기서 k_0 는 지수앞인자($(\text{mg/g})/(\text{mg/L})^{1/n}$),

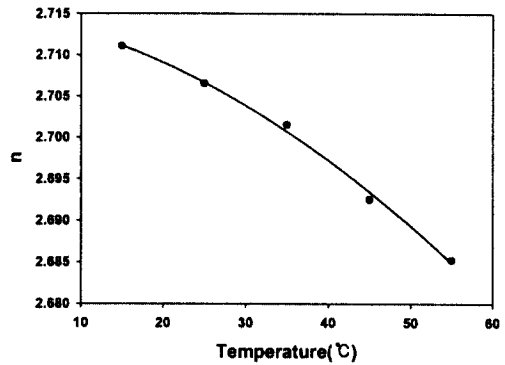


Fig. 2. Variation of Freundlich constant, n , with respect to temperature.

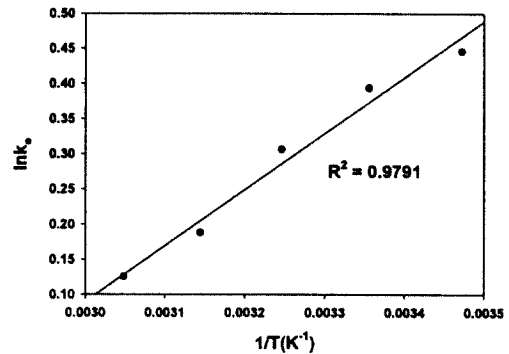


Fig. 3. Natural logarithm of k_e with respect to the reciprocal of absolute temperature.

ΔQ 는 반응열(kJ/mol)을 의미하며, R 은 가스상수로서 8.314J/mol·K이고, T 는 절대온도(K)이다. 그러므로 k_0 와 ΔQ 를 결정한다면, k_e 를 온도의 함수로 표현할 수 있게 되어, 어느 특정 온도에서의 Freundlich 탈착평형상수를 구할 수 있게 된다. k_0 와 ΔQ 를 결정하기 위해서는 식 (7)에 자연로그를 취하고 $1/T$ 에 대한 $\ln k_e(T)$ 를 그래프로 표시하면 기울기($-\Delta Q/R$)는 797.297, 절편($\ln k_0$)은 -2.30252로 결정할 수 있다(Fig. 3). 따라서 $1/T$ 에 대한 $\ln k_e(T)$ 의 기울기가 양의 값을 나타내므로 반응열은 부의 값을 가지게 되어, ΔQ 는 -6.63 kJ/mol이고, k_0 는 0.1(mg/g)/(mg/L)^{1/n}로 결정할 수 있다.

식 (2)를 이용하여 특정 온도에서의 페놀의 최대 탈착을 또는 재생율을 결정할 수 있다. Fig. 4는 온도에 따른 최대 재생율로서 60°C 이하에서는 재생

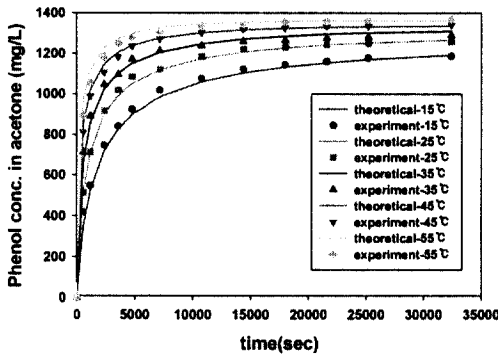


Fig. 4. Comparison of theoretical values with experimental results.

율이 직선적으로 증가하다가 점차 증가폭이 완만해져 98% 정도에서 수렴하는 것을 알 수 있다. 그러므로 현재와 같은 폐활성탄 조건(204.9 mg/g)으로 최대 재생율은 약 98% 정도일 것으로 추정된다. Fig. 4에서 보는 것처럼 실험치와 이론치가 유사한 것으로 미루어 식 (2)를 활용하여 특정 온도에서의 아세톤에 의한 페놀의 최대 재생율을 예측할 수 있게 되었고, 80°C 이상에서는 98% 이상의 탈착율을 얻을 수 있다.

아세톤에 의한 피흡착물 페놀의 탈착반응상수 (k_d)를 결정하기 위해서는 페놀 탈착 동역학 실험치와 식 (4)에서 결정한 이론치를 비교하여 $RMS^{20,21}$ 가 최소가 되는 최적합도에 근거하여 k_d 값을 각 온도별로 결정하였다. 이를 위해서 사용한 식 (4)의 변수 $\rho_c, \epsilon, q_{\theta}, V_i, V_c$ 는 각각 787.48 g/L, 0.105, 204.9 mg/g, 150 mL, 1.30 mL를 사용하였다.

Fig. 4는 이론치와 실험치를 비교한 것으로 각 온도별로 두 값이 3% 이내에서 상당히 일치하였으며, 온도별 탈착반응상수 k_d 는 Table 3에서 보는 것과 같다. 탈착반응상수값은 일반적인 화학반응과 비교하여 상당히 낮은 값으로 탈착 반응이 느리게 진행됨을 시사한다.

본 모델을 검증할 수 있는 방법 중 본 연구에서는 두 가지 면에서 이를 검증하였다. 우선, Table 3에서 제시된 k_d 값이 다른 조건에도 적용되는가를 살펴 보았다. 탈착온도가 25°C, 초기 흡착량(q_{θ})이 180 mg/g(모델식에서는 204.9 mg/g)인 경우와 초

Table 3. Desorption constant (k_d) with respect to temperatures

Temperature(°C)	$k_d(\text{sec}^{-1})$
15	1.267×10^{-6}
25	1.789×10^{-6}
35	2.470×10^{-6}
45	3.489×10^{-6}
55	4.521×10^{-6}

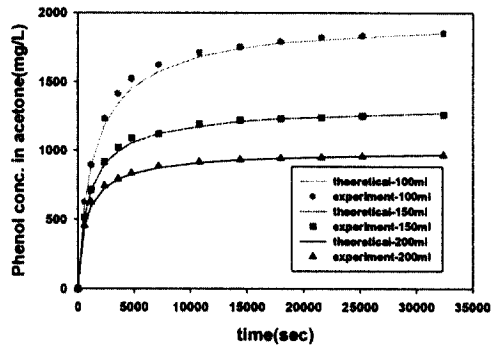


Fig. 5. Verification of model result by comparing the experimental results for different solvent volumes and initially adsorbed amount of phenol with theoretical results derived from k_d value ($1.789 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$).

기 흡착량은 동일하나 아세톤 탈착 부피(V_i)가 100, 200 mL로 달랐던 경우(모델식에서는 150 mL)에 얻은 탈착 동역학 실험치와 25°C의 k_d 값을 적용한 이론치를 비교하였다. Fig. 5에서 보는 것처럼 이론치와 실험치가 상당히 일치하는 것으로 미루어(<5%) 본 연구에서 도출한 k_d 값의 신뢰도가 높으며, 또한 k_d 값이 초기 흡착량과 유기용매 부피에 별로 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

한편 k_d 는 온도의 함수로서 Arrhenius 관계식으로 다음과 같이 표현할 수 있다.^{21,26,27)}

$$k_d = A_d \cdot \exp(-E/RT) \tag{9}$$

여기서 A_d 는 지수앞인자(sec^{-1})이고, E 는 활성화 에너지(kJ/mol)이다. 만약 k_d 에 대한 Arrhenius plot이 직선식으로 표시된다면 k_d 는 Arrhenius 관

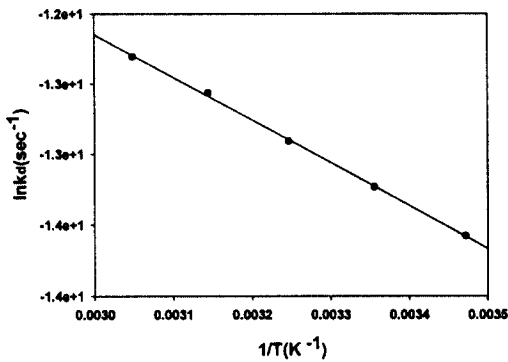


Fig. 6. Arrhenius plot of desorption constant (k_d) for phenol from activated carbon.

계식을 만족할 뿐만 아니라 본 모델이 타당함을 시사하고 있다. Fig. 6은 k_d 에 대한 Arrhenius plot으로 선형 상관계수(R^2)값이 0.9992로 Arrhenius 관계식을 충족시키며, 본 연구에서 제시한 탈착반응 모델의 타당성을 간접적으로 뒷받침하고 있다. 한편 Arrhenius plot의 기울기($-E/R$)는 -3037, 절편($\ln A_d$)은 -3.038이며, 이에 근거한 활성화에너지는 25.25 kJ/mol, 지수앞인자는 0.0479 sec^{-1} 이다. 활성화에너지가 큰 것으로 미루어 반응속도가 온도 변화에 민감함을 알 수 있다.

본 연구에서 개발한 모델을 이용한다면 어느 특정 조건(온도, 용매 부피, 활성탄 양, 페놀 초기 흡착량)에서의 재생시간을 결정할 수 있다. 유기용매 중의 페놀 농도가 평형 농도의 99%에 도달할 때까지의 시간을 재생시간으로 정의한다면, 주어진 조건에 대해 식 (4)로부터 재생시간을 수치해석적으로 산정할 수 있다. Table 4는 본 모델결과를 활용하여 결정한 재생시간과 재생율로서 이론치와 실험치는 5% 이내에서 일치하고, 온도 증가에 따라 재생시간은 직선적으로 감소하여(Fig. 7), 이를 경험적인 수식(empirical equation)으로 표현하면 다음과 같다.

$$\tau_{reg}(hr) = -0.08130 T_c + 8.4775; R^2 = 0.995 \quad (10)$$

한편 재생율도 15°C에 약 87%인 것이 55°C에는 약 10% 증가한 약 96%이다. 그러므로 탈착온도에 민감하게 재생율이 변화됨을 알 수 있다.

Table 4. Regeneration time and ratio of spent activated carbon loaded with phenol by acetone(acetone volume/activated carbon : 150 mL/g, initial adsorbed amount of phenol : 204.87 mg/g)

Temperature (°C)	Regeneration time			Regeneration ratio(%)
	Theoretical (hr)	Experimental (hr)	Deviation* (%)	
15	7.29	7.02	3.8	86.7
25	6.34	6.18	2.6	89.6
35	5.76	6.01	4.2	91.7
45	4.75	4.96	4.2	93.7
55	4.02	4.21	4.5	95.7

$$* \frac{| \text{Experimental} - \text{Theoretical} |}{\text{Experimental}} \times 100$$

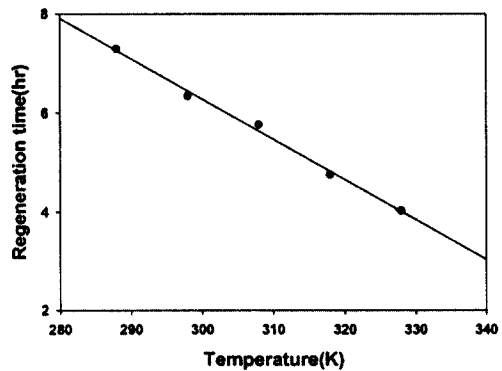


Fig. 7. Relationship between temperature (°C) and regeneration time(hr).

5. 결론

- 1) 아세톤에 의한 페놀의 Freundlich 등온탈착 상수인 k_s (단위: $(\text{mg/g})/(\text{mg/L})^{1/n}$)와 n 은 다음과 같이 온도의 함수로 표현할 수 있으며,

$$k_s(T) = 0.1 \cdot \exp\left(\frac{797.297}{T}\right)$$

$$n = -2.36023 \times 10^{-5} T_c^2$$

$$+ 8.10392 \times 10^{-4} T_c + 2.70264$$

n 은 일반적으로 온도의 함수가 아닌 것으로 알려지고 있어, 50°C 이하에서는 온도에 따라 큰 영향을 받지 않으나, 100°C 이상에서는 5% 이상 차이가 나기 때문에 위 식을 활용하

여 보정할 필요성이 있다.

- 2) 초기 흡착량이 활성탄 대비하여 20%, 단위 활성탄에 대한 용매 부피가 150 mL/g인 경우에 Freundlich 형태의 등온 탈착반응식을 이용하여, 온도에 따른 폐놀의 탈착율은 다음과 같이 예측할 수 있으며,

$$\eta(\%) = 0.2210 T_c + 83.745$$

반응온도가 70°C 이상에서는 아세톤에 의해 99% 이상의 폐놀 탈착율을 얻을 수 있다.

- 3) 본 연구에서 설정한 폐놀 탈착모델은 활성탄 표면에서의 탈착반응을 제한반응으로 가정하였으며, 탈착 구배력은 활성탄 흡착량에 대한 용매 평형 농도와 실제 폐놀의 농도와의 차이로 가정하였고, 평형 농도는 Freundlich 등온 탈착반응식을 활용하여 결정하였다. 온도별로 이론치와 실험치의 최적합도에 근거하여 탈착 반응상수를 결정하였고, 이를 검증하기 위해 폐놀의 초기 흡착량과 용매 부피를 다르게 한 실험결과와 k_d 를 적용한 이론값과 비교 평가하였으며, 두 결과가 5% 이내에서 일치한 것으로 미루어 본 연구에서 개발한 탈착모델이 타당함을 검증할 수 있었다. 또한 각 온도별로 결정된 k_d 값이 Arrhenius 관계식을 만족하였으며, 이는 다음과 같이 표현할 수 있다. 활성화에너지는 25.25 kJ/mol으로 반응속도가 온도 변화에 민감하게 변화됨을 알 수 있다.

$$k_d(\text{sec}^{-1}) = 0.0479 \cdot \exp\left(-\frac{3037}{T}\right)$$

- 4) 본 연구에서 개발한 모델을 이용한다면 어느 특정 조건(온도, 용매 부피, 활성탄 양, 폐놀 초기 흡착량)에서의 재생시간을 결정할 수 있다. 온도와 재생시간은 다음과 같이 직선식으로 표현할 수 있다.

$$\tau_{reg}(\text{hr}) = -0.08130 T_c + 8.4775; R^2 = 0.995$$

재생시간은 15, 55, 100°C에서 각각 7, 4.2, 0.35시간으로 결정할 수 있으며, 온도에 따른 에너지 투입량과 반응시간 등을 종합적으로 고

려하여 경제성있는 반응조건을 선정하는 것이 필요하다.

사 사

본 연구는 중소기업청의 산·학·연 공동기술개발 컨소시엄사업에 의해 수행되었으며, 원활한 연구수행을 위하여 도움을 주신 중소기업청과 참여기업인 강원미래기술(주)에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 한림대학교, 석유화학공정에서 활성탄의 순환 재이용을 위한 저산소 열분해 재생기술 개발, 산업자원부 최종보고서, pp. 1~223(1999).
2. EPA Report, Technologies for upgrading existing or designing new drinking water treatment facilities, EPA/625/4-89/023, USEPA, Cincinnati, OH, p. 110(1989).
3. Guymont, F. J., "The effect of capital and operation costs on GAC adsorption system design," *Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase*, McGuire, M. J. and Suffet, I. H., (Eds.), Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, Volume 2, pp. 531~545(1980).
4. 한국건설기술연구원, 활성탄 신재생공정의 효율 향상 및 실용화 기술개발 보고서, pp. 1~124(1997).
5. Cooney, D. O., Nagerl, A., and Hines, A. L., "Solvent regeneration of activated carbon," *Water Res.*, **17**, 403~410(1983).
6. Fuchs, F. and Kuhn, W., "The use of activated carbon to analyze natural waters with regard to their behavior in waterworks filters," *Trans. of Rep. on Special Prob. of Water Tech.*, **9**, 182~207(1976).
7. Pahl, R. H., Mayhan, K. G., and Bertrand, G. L., "Organic desorption from carbon-II.

- The effect of solvent in the desorption of phenol from wet carbon," *Water Res.*, **7**, 1309~1322(1973).
8. Himmelstein, K. J., Fox, R. D., and Winter, T. H., "In-place regeneration of activated carbon," *Chem. Eng. Prog.*, **69**, 65(1973).
 9. Parmele C. S., Alperin, E. S., and Exner, J. H., "Nondestructive regeneration of activated carbon - a viable chemical engineering technology," *Paper presented at the 1981 Annual AIChE Meeting*, New Orleans, pp. 25~28(1981).
 10. Martin, R. J. and Ng, W. J., "Chemical regeneration of exhausted activated carbon-I," *Water Res.*, **18**, 59~73(1984).
 11. Martin, R. J. and Ng, W. J., "The repeated exhaustion and chemical regeneration of activated carbon," *Water Res.*, **21**, 961~965(1987).
 12. Grant, T. M. and King, C. J., "Mechanism of irreversible adsorption of phenolic compounds by activated carbons," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 264~271(1990).
 13. Mange, P. and Walker, P. L., Jr., "Phenol adsorption on activated carbons: Application to the regeneration of activated carbons polluted with phenol," *Carbon*, **24**, 101(1986).
 14. Leng, C. C. and Pinto, N. G., "An Investigation of the mechanisms of chemical regeneration of activated carbon," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2024~2031(1996).
 15. Kilduff, J. E. and King, C. J., "Effect of carbon adsorption surface properties on the uptake and solvent regeneration of phenol," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1603~1613(1997).
 16. Sutikno, T. and Himmelstein, K. J., "Desorption of phenol activated carbon by solvent regeneration," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **22**, 420~425(1983).
 17. Suffet, I. H., "An evaluation of activated carbon for drinking water treatment. A National Academy of Science Report," *Jour. AWWA*, **72**(1), 41(1980).
 18. 김승도, 오영진, "초기 흡착량, 온도, pH가 활성탄 피흡착물인 페놀의 유기용매 탈착에 미치는 영향에 대한 연구," *대한환경공학회지*, **22**(11), 1985~1994(2000).
 19. 김승도, 안영호, "p-xylene이 흡착된 폐활성탄의 열재생 동역학에 대한 연구," *대한환경공학회지*, **21**(3), 547~555(1999).
 20. Chatzopoulos, D., Varma, A., and Irvine, R. L., "Activated carbon adsorption and desorption of toluene in the aqueous phase," *AIChE J.*, **39**(12), 2027~2041(1993).
 21. Bercic, G. and Pintar, A., "Desorption of phenol from activated carbon by hot water regeneration. Desorption isotherms," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 4619~4625(1996).
 22. Weber, W. J., Jr., *Physicochemical process for water quality control*, Willey-Interscience, p. 418(1972).
 23. Colella, L. S. and Armenante, P. M., "Adsorption isotherms for chlorinated phenols on activated carbons," *J. Chem. Eng. Data*, **43**, 573~579(1998).
 24. Macnaughton, S. J. and Foster, N. R., "Supercritical adsorption and desorption behavior of DDT on activated carbon using carbon dioxide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**(1), 275~282(1995).
 25. Madras, G., Erkey, C., and Akgerman, A., "Supercritical fluid regeneration of activated carbon loaded with heavy molecular weight organics," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1163~1168(1993).
 26. Keyes, B. R. and Silcox, G. D., "Fundamental study of the thermal desorption of toluene from montmorillonite clay particles," *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 840~849(1994).
 27. 류영기, 노덕수, 이창하, "초임계 이산화탄소에 의한 활성탄소섬유로부터 MEK와 톨루엔의 탈착특성," *화학공학*, **36**(1), 56~61(1998).