

수용액에서 입상활성탄에 의한 페놀류의 제거

권 성 헌 · 강 원 석 · 김 인 실 · 박 판 육 · 윤 영 삼 · 정 용 옥*

부산대학교 화학공학과 · 국립환경연구원 금강수질검사소 · 부경대학교 화학공학과

(1998년 7월 15일 접수)

Removal of Phenols by Granular Activated Carbon in Aqueous Solution

Seong-Heon Kweon, Won-Seok Kang, In-Sil Kim, Pan-Wook Park,
Young-Sam Yoon*, and Yong-Ok Jeong*

Dept. of Chem. Eng., College of Engineering, Pusan National University

*Kum River Water Quality Research Laboratory, National Institute of Environmental Research

**Dept. of Chem. Eng., College of Engineering, Pukyong National University

(Manuscript received 15 July 1998)

Aqueous phase adsorption of phenols by granular activated carbon was studied in a batch adsorption vessel. Adsorption isotherms of phenol(Ph), p-chlorophenol(PCP) and p-nitrophenol (PNP) from aqueous solution on granular activated carbon have been obtained. The experimental data were analyzed by the surface and pore diffusion models. Both models could be applied to predict the adsorption phenomena. However, the pore diffusion model was slightly better than the surface diffusion model in representing the experimental data for the initial concentration changes. Therefore, the pore diffusion model was used to predict the change of operating variables such as the agitation speed and particle size of adsorbent which have influence on the film resistance and intraparticle diffusion.

Key words : Adsorption Isotherms, Batch Adsorption Vessel, Surface and Pore Diffusion Model, Film Resistance, Intraparticle Diffusion

1. 서 론

현대의 수자원은 산업폐수의 영향으로 심각하게 오염되어 있으며 수질(폐수 및 지하수 등)에 포함된 유·무기 물질은 암을 비롯한 각종 질병과 돌연변이를 일으키는 등 유해물질로서 자연계 및 동·식물에 대한 피해는 물론 인간에게까지도 직·간접으로 치명적인 해를 미치므로 이에 대한 제거공정은 화학공정 및 관련분야에서도 중요하고 시급한 과제이나 이들을 제거하기란 용이하지 않다. 각종 폐수의 처리 방법에는 체질, 침강, 부상 등의 1차처리와 활성오니법, 살수여상, 생물학적처리 등의 2차처리 및 미세여과, 이온교환, 역삼투, 흡착등과 같은 3차처리가 있다(도감수 외, 1984). 이들 방법중 흡착에 의한 폐수처리법은 1차처리와 2차처리후 저농도의 오염물질을 최종적으로 고도처리 하는데 이용된다. 미량의 오염물질을 제거하기 위한 수처리 기술중의 한가지 방법은 입상활성탄(granular activated carbon : GAC) 혹은 분말활성탄(powder activated carbon : PAC)를 이용하는 흡착공정으로서(Rook, 1974; Grukhman, 1965) 생물학적 처리가 불가능한 비교적 높은 농도의 살충제, 페놀류, 합성세제, 유기염료 등과 같은 폐수의

3차 처리시 필수적인 공정인데 특히 활성탄과 같이 표면적과 공극률이 큰 흡착제는 분리나 정제공정에 널리 이용되고 있으며 흡착공정에 대한 연구는 가장 경제적이고 효과적으로 오염원을 제거할 수 있는 방법으로 널리 사용되고 있다(박판육 외, 1994; 박판육 외, 1992; Mill. et. al., 1985; Gordon and Murad, 1988; Traegner and Suidan, 1989; Annesini et al., 1987; 윤영삼 외, 1997). 다공성 흡착제인 입상활성탄에 의한 액상흡착 연구는 흡착제와 흡착 물질간의 흡착능을 평가하기 위한 평형흡착량의 측정 및 유체와 흡착제 외벽간의 물질전달과 흡착제내부에서의 확산에 관한 것으로 구분할 수 있다. 이들 중 흡착제 내부에서 확산과정이 수많은 연구자들에게 관심의 대상이 된 것은 흡착속도를 결정하는 흡착율속이 입자내부에서의 확산과정이기 때문이었다. 흡착제 내부의 확산은 흡착물질이 흡착제 세공의 유체를 통하여 확산되어 가는 세공확산과 흡착물질이 세공벽에 흡착된 상태로 hopping기구에 의해 확산하는 표면확산으로 구분된다. 활성탄의 평형흡착 현상은 일반적으로 흡착등온식으로 나타낼 수 있으며, 흡착현상을 실험식으로 표현하는 Freundlich 등온식과

단분자막 학설을 근거로 하는 Langmuir 등온식 및 그 밖에 여러가지 형태의 흡착등온식이 연구되어 왔다. 활성탄은 표면흡착 에너지가 매우 불균일하기 때문에 흡착열이 표면 점유도에 대하여 지수적으로 감소하는 Freundlich형 흡착등온식이 적합하다고 알려져 있다(Fritz and Schlunder, 1974; Moon and Lee, 1981).

본 연구에서는 수질오염 물질로 잘 알려진 Ph, PCP 및 PNP를 활성탄이용으로 흡착제거하는 연구로서 흡착제는 미국 Calgon사 제품인 Fitrasorb 400을 사용하였다. 활성탄에 의한 폐놀류의 흡착기구를 조사하기 위하여 회분식 흡착실험을 수행하였다. 회분식 흡착제의 흡착실험 결과는 예측모델로 표면확산모델과 세공확산모델을 적용하여 해석하였다(윤영삼 외, 1997). 또한 이들 두모델의 실험 결과와의 부합도를 통해 활성탄(F-400)-폐놀류 흡착제에 대한 최적 흡착속도모델을 제시하였다. 비선형 미분방정식의 수치해를 구하는 수치기법으로 유한요소법을 사용, 예측모델식에 대한 수치해를 구하여 실험치와의 시행오차법에 의한 최적적합으로부터 회분식 흡착제의 경막물질전달계수 및 고체입자내부의 확산계수를 추정하였다.

2. 수학적 모델

2.1 흡착평형등온모델

액상의 물질이 고상의 흡착제로 물질전달에 의한 흡착은 일정온도에서 흡착제가 평형에 도달하였을 때의 두 상간의 용질의 분배비로서 정의된다. 분배비는 흡착제의 단위무게당 흡착된 용질의 양(q_e)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 역할을 하게 된다. 이 흡착등온관계는 반응기에서의 반응속도식에 상당하며, 흡착등온 관계를 기술할 수 있는 몇 가지의 이론적인 평형모델식이 개발되어 있다. 실험적인 결과에 최적적합이 가능한 평형모델식을 선택하고, 평형모델식에 포함된 매개변수들을 결정함으로서 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.

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

여기서 K와 1/n는 각각 흡착용량과 흡착강도의 지표가 되는 매개변수이다.

Freundlich 등온식은 농도가 끓을 때도 선형으로 되지 못하는 단점이 있으므로 적용가능한 농도범위에 한

계가 있다. Adamson(Adamson, 1992)은 고체상에서 농도가 증가할 때 흡착엔트로피가 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(Fritz and Schlunder, 1981).

2.2 흡착속도모델

회분식 완전혼합 교반조 내에서 일정 교반속도와 온도하에서 일정농도 C_0 인 용질의 수용액 중에서, 흡착제에 의한 용질의 흡착속도는 시간에 대한 용액중, 용질의 농도변화가 평형에 도달할 때까지 측정함으로서 구하여 진다. 흡착속도 측정은 용질의 용액본체로부터 흡착제 입자 내부표면으로 흡착되는 세가지의 물질전달 단계를 고려함으로서 흡착속도의 이론식을 설정할 수 있다.

- ① 액체-고체의 표면경막을 통한 유체 본체로부터 흡착제 외면으로의 수송
- ② 흡착제 세공내에 충전된 유체중의 확산 또는 세공벽 표면을 따른 확산
- ③ 흡착제 내부표면에서의 흡착

위의 세 단계중 ③의 흡착현상은 실제로 매우 빨리 진행되기 때문에 전체 흡착속도를 지배하는 유효단계는 ①과 ②이다. ①단계는 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 ①단계 흡착속도를 무차원 모델식으로 나타내면 다음과 같다(Crittenden et al., 1988).

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

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

초기조건 :

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

이때 무차원군은

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

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 경막뿐만 아니라 흡착제 내부에도 존재한다고 가정하며, 흡착제의 대부분은 매우 불균일하고 다공성 구조를 가지고 있으나 흡착제를 균일한 고체로 생각하여 일정한 값을 갖는 유효확산계수로서 내부물질 전달저항을 나타

내는 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(Crittenden et al., 1988).

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

경계 및 초기조건 :

$$\frac{\partial Y_r^*}{\partial \psi} = \beta \left(\phi - \phi_r^* \right) \quad \text{at } \psi = 1 \quad (5)$$

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

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

무차원군은

$$\begin{cases} Y_r^* = \frac{q_r}{q_o}; \quad \phi = \frac{C}{C_o}; \quad \phi_r^* = \frac{C_r}{C_o} \\ \psi = \frac{r}{R_p}; \quad \tau = \frac{D_s t}{R_p^2}; \quad \beta = \frac{k_s R_p \cdot C_o}{\rho_p D_s \cdot q_o} \end{cases}$$

여기서 $q_o = K C_o^{\frac{1}{n}}$ 이다.

2.2.2 세공확산모델

세공확산모델도 표면확산모델과 마찬가지로 물질전달 저항이 흡착제 겉표면의 경막뿐 만 아니라, 흡착제 내부에도 존재한다는 가정을 포함하고 있지만 흡착제를 물균일하게 보아 흡착제 내부에 세공이 있으며 흡착상에서 용질분자의 이동과 더불어 흡착제 세공내, 유체상에서 용질의 확산을 고려하는 수송기구이다. 이러한 가정하에 활성탄 기공내부의 용액과 기공표면과의 흡착은 Freundlich 평형 등온 관계식을 적용하여 물질 수지식을 세워 이 식을 무차원식으로 나타내면 다음과 같다(Crittenden et al., 1988).

$$\frac{\partial^2 \phi_r^*}{\partial \psi^2} + \frac{2}{\psi} \frac{\partial \phi_r^*}{\partial \psi} - \chi \frac{\partial \phi_r^*}{\partial \tau} = 0 \quad (8)$$

경계조건 및 초기조건 :

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

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

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

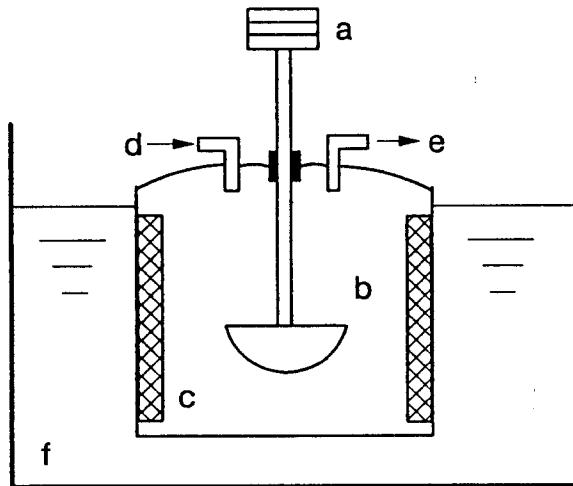
이 때 무차원변수는

$$\begin{cases} \phi = \frac{C}{C_o}; \quad \phi_r^* = \frac{C_r}{C_o}; \quad \psi = \frac{r}{R_p}; \quad \tau = \frac{D_p t}{R_p^2} \\ \beta = \frac{k_s R_p}{D_p}; \quad \chi = \rho_p \frac{K}{n} \phi_r^{*(1/n)-1} C_o^{(1/n)-1} + \epsilon_p \end{cases} \text{이다.}$$

3. 실험

3.1 실험재료

본 연구에 사용된 흡착질은 phenol, p-chlorophenol 및 p-nitrophenol이다. 입상활성탄은 미국의



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

Fig. 1. Experimental apparatus for adsorption kinetics.

Calgon사가 생산한 F-400을 표준체로 -10/+16, -16/+20 및 -20/+30 메쉬 크기를 택하여 실험을 행하였다. 유연탄을 원료로 하여 제조한 이 활성탄의 물성치는 BET-N₂ 표면적이 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 흡착평형등온실험

흡착등온실험은 Sumi Technology Co.의 Jar-Test-er를 사용하여 20°C의 항온조 내에서 수행하였다. 초기 농도(0.5~5.0mmole/L)가 다른 용액을 일정량의 활성탄(-16/+20mesh:2g/L)과 함께 부피가 250ml인 일련의 삼각플라스크에 주입하고, 교반속도를 200rpm으로 일정하게 유지하며 용액내에 와류가 형성되지 않도록 조심스럽게 교반하면서 완전평형에 도달할 때까지 흡착을 진행시켰다. 최종 평형용액의 농도를 측정하여 용액 중의 용질농도와 평형에서의 고체상에 흡착된 용질의 양을 구하였다.

3.4 흡착속도실험

흡착속도실험은 Fig. 1에서와 같이 4L의 원통관 유리용기를 항온조내에 넣어 온도를 20°C로 일정하게 하고, 흡습된 활성탄의 일정량(2g/L)을 투입하여 가능한한 용액 표면에 와류가 일어나지 않도록 교반하였다. 입상활

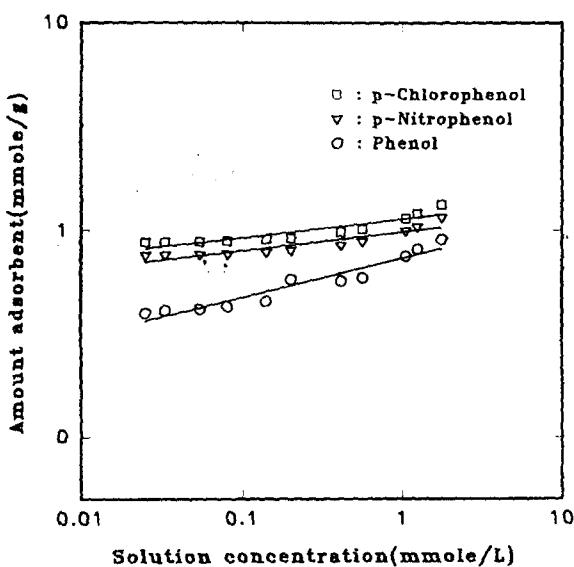


Fig. 2. Adsorption isotherms on phenol, p-chlorophenol and p-nitrophenol by F-400 activated carbon. (Adsorbent = 16/+20mesh ; 2g/L, C_0 =0.5-5.0mmole/L)

Table 1. Freundlich isotherm constants for single component adsorption

| Components | K | 1/n |
|---------------------|-------|-------|
| Phenol | 1.473 | 0.332 |
| p-chlorophenol(PCP) | 2.376 | 0.259 |
| p-nitrophenol(PNP) | 2.187 | 0.214 |

성탄의 세공 내부에 존재하는 공기는 용질의 흡착저항을 증가시키므로 공기를 제거하기 위하여 활성탄을 충전하기 전에 진공하에서 전조한 활성탄을 칭량하여 buret를 통하여 일정량의 중류수를 활성탄에 흡착시켜 흡착제 입자내부의 기공을 filling시킴으로써 입자내부의 공기 유입을 방지한 다음, 흡착용기에 일정량의 활성탄을 투입한다. 용질들의 초기농도, 활성탄의 입도 및 교반속도를 변화시켜, 계가 평형에 도달할 때까지 일정 시간 간격으로 용액의 농도변화를 측정하므로써 채널류-입상활성탄계의 흡착속도에 대한 초기농도, 입도 및 교반속도의 영향을 고찰하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 흡착평형

채널류 수용액에서 입상활성탄에 의한 흡착평형등은 실험 결과를 Fig. 2에 도시하였다. Fig. 2에서와 같이 Ph, PCP, PNP에 대한 실험결과는 0.5 - 5mmole/L 범위에서 좋은 직선성을 보여 Freundlich 흡착등온식의 적용이 무리가 없음을 보여주고 있다. 실험데이터에 대한 최소자승법을 이용하여 Freundlich식의 매개변수인 흡착용량의 지표가 되는 K와 흡착강도의 지표가 되는 $1/n$ 을 구하여 Table 1에 수록하였다. 평형흡착량은 PCP, PNP, Ph순서로 감소하고 있으나 흡착량의 농도의 존성을 나타내는 지수항은 PNP, PCP, Ph 순으로 증가

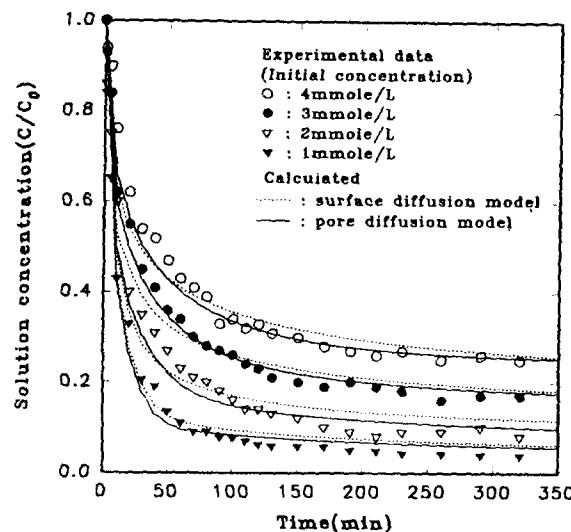


Fig. 3. Concentration decay curves showing the effect of initial concentration for the adsorption of phenol on carbon using surface and pore diffusion models. (Adsorbent=16/+20mesh ; 2g/L, rpm=200)

하였다. 낮은 농도 범위에서는 각 흡착질들의 흡착량의 차가 커 있으나 농도가 증가함에 따라 흡착량의 차는 감소하였다. 농도가 증가함에 따라 흡착량의 차가 감소하는 것은 한정된 흡착제의 흡착점 감소로 인해 흡착제의 흡착능력 감소에 기인한 것이다. 또한 PCP와 PNP에 비해 Ph의 흡착량이 낮게 나타나는 것은 Ph의 -OH기와 물의 수소결합이 흡착반응을 억제 시키므로 나타나는 현상이다. 이에 반해 PCP의 -Cl기와 PNP의 -NO₂기는 물과의 수소결합을 형성하는 -OH기의 수소결합 가능성을 방해하기 때문에 Ph에 비해 더 높은 흡착량을 보인다.

4.2 흡착속도

채널류 수용액에 대한 활성탄에 의한 흡착속도 실험 데이터는 Fig. 3 - 11과 같이 연속적인 곡선을 보여주고 있다. 흡착속도 실험데이터는 시간에 대한 용액의 농도 변화만 측정되므로 이를 흡착속도 데이터곡선에 대해서 흡착속도 모델식은 입자내부의 유효화산계수와 고상-액상간의 물질전달계수를 통계적 최적적합선을 통하여 구할 수 있다.

식(2)과 식(4)(표면화산모델) 또는 식(2)과 식(8)(세공화산모델)의 상호의존성은 식(2)의 ϕ_s^* 는 고상-액상간의 계면 즉 고체입자 최외각 표면의 농도이다. 이 ϕ_s^* 는 고체내부의 화산계수(D)와 농도분포(ϕ_s^* 또는 Y_s^*)에 따라 달라진다. 일정온도와 일정교반 속도하에서 일정량의 흡착제와 초기농도에 대한 흡착물질의 흡착제 내부에서 농도는 D 가 일정하면 일정한 분포를 가질 것이므로 식(2)의 $\phi_s^* = \phi_s^*|_{\phi_s^*}$ 관계는 식(2)과 식(4) 또는 식(8)의 상호의존성을 나타낸다. 그러므로 비선형미분방정식인 식(4) 또는 식(8)의 해인 입자내부의 농도연역분포를 구하여 $\phi_s^* = \phi_s^*|_{\phi_s^*}$ 관계로부터 용액의 농도변화율을 계산할 수

Table 2. Estimated film mass transfer coefficients and surface diffusivities

| Components | Initial conc. (mmole/L) | rpm | Particle diameter(mesh) | $k_s \times 10^3$ (m/s) | $D_s \times 10^{12}$ (m ² /s) |
|------------|----------------------------|-----|----------------------------|----------------------------|---------------------------------------------|
| Ph | 1 | 200 | -16/+20 | 10.2 | 8.24 |
| | 2 | 200 | -16/+20 | 9.82 | 6.32 |
| | 3 | 200 | -16/+20 | 12.1 | 4.15 |
| | 4 | 200 | -16/+20 | 13.5 | 1.98 |
| PCP | 1 | 200 | -16/+20 | 11.6 | 9.64 |
| | 2 | 200 | -16/+20 | 10.4 | 7.21 |
| | 3 | 200 | -16/+20 | 12.9 | 6.32 |
| | 4 | 200 | -16/+20 | 12.6 | 4.11 |
| PNP | 1 | 200 | -16/+20 | 9.38 | 9.32 |
| | 2 | 200 | -16/+20 | 12.3 | 6.56 |
| | 3 | 200 | -16/+20 | 11.5 | 5.22 |
| | 4 | 200 | -16/+20 | 12.8 | 3.21 |

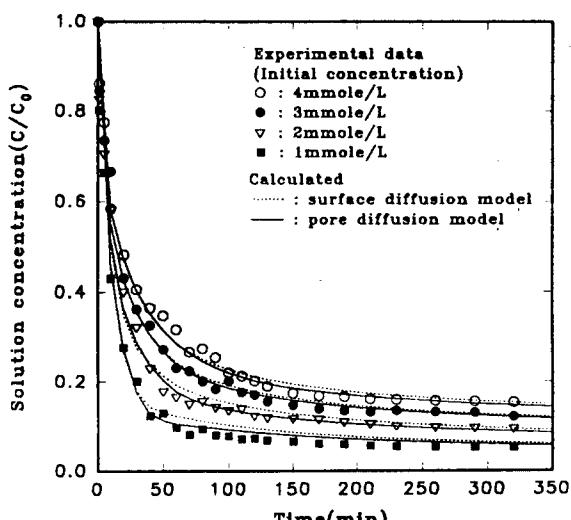


Fig. 4. Concentration decay curves showing the effect of initial concentration for the adsorption of p-chlorophenol on carbon using surface and pore diffusion models. (Adsorbent=-16/+20mesh ; 2g/L, rpm=200)

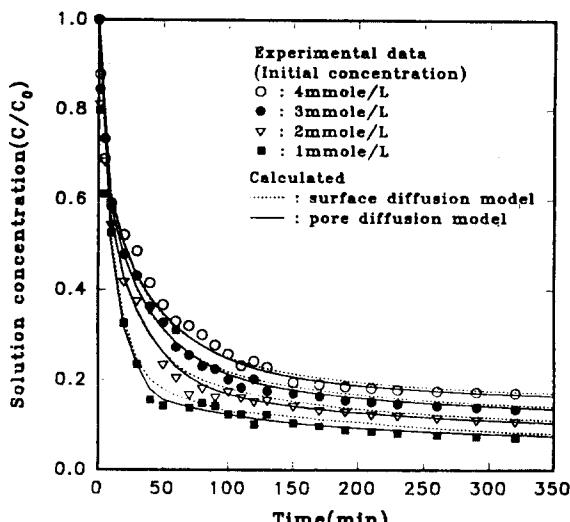


Fig. 5. Concentration decay curves showing the effect of initial concentration for the adsorption of p-nitrophenol on carbon using surface and pore diffusion models. (Adsorbent=-16/+20mesh ; 2g/L, rpm=200)

있다. 용액의 농도변화율인 식(2)와 입자내부의 용질농도 분포식(4)과 (8)을 결부시켜서 D 와 k_s 의 많은 값을 사용한 시행오차 계산에 의한 최적적합으로부터 초기농도, 교반속도 및 흡착제 입도의 변화에 따른 용액의 농도변화율인 실험데이터 곡선에 통계적인 최적적합선을 Fig. 3-11과 같이 구하여 D 와 k_s 의 최적값을 표면확산모델의 경우 Table 2 그리고 세공확산모델의 결과는 Table 3에 수록하였다. Fig. 3-5는 Ph, PCP와 PNP의 초기농도 변화에 따른 흡착속도 그래프를 나타낸 것으로서 경막물질전달계수의 경우, 초기농도 변화에 따라 일정한 규칙성을 나타내지 않았지만 표면 및 세공확산계수는 초기농도가 감소할수록 증가하였다. 또한, Ph의 경우 초기농도 변화에 대한 흡착속도 및 최종평형흡착량에 있어서 PCP와 PNP에 비해 대단히 민감하였으며, 세 물질 모두 세공확산모델이 표면확산모델보다 실험치

와 부합도가 다소 좋았다(Ham, 1989). 그러므로, 본 연구에서는 세공확산모델을 흡착속도모델로 선정, 활성탄의 입도 및 교반속도의 변화가 흡착속도에 미치는 영향을 고찰하였다. 활성탄의 입도 및 교반속도의 흡착속도에 대한 영향은 Fig. 6-11과 Table 3에서와 같이 입도가 작을수록, 교반속도가 빠를수록 초기의 흡착속도를 증가시켰으며, 최종 평형흡착량에 대한 영향은 입도의 변화가 교반속도의 변화에 비해 크게 나타났다. 또한 세물질의 확산계수 값의 크기는 흡착능의 크기와 순서가 일치하고 있으며, 동일한 조건에서 교반속도가 증가할 때 경막물질전달계수 및 확산계수 값은 증가하였다. Fig. 6-11의 최적적합으로부터 구한 경막물질전달계수 및 고체의 내부확산계수를 Table 3에 수록하였다.

5. 결 론

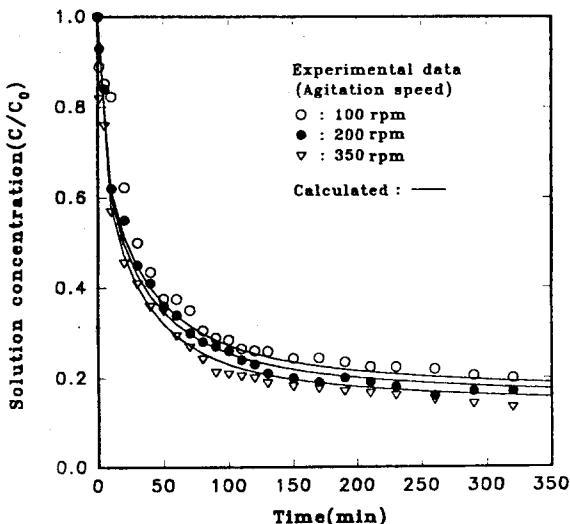


Fig. 6. Concentration decay curves showing the effect of agitation speed for the adsorption of phenol on carbon using pore diffusion model. (Adsorbent=2g/L, Co=3mmole/L, dp=-16/+20mesh)

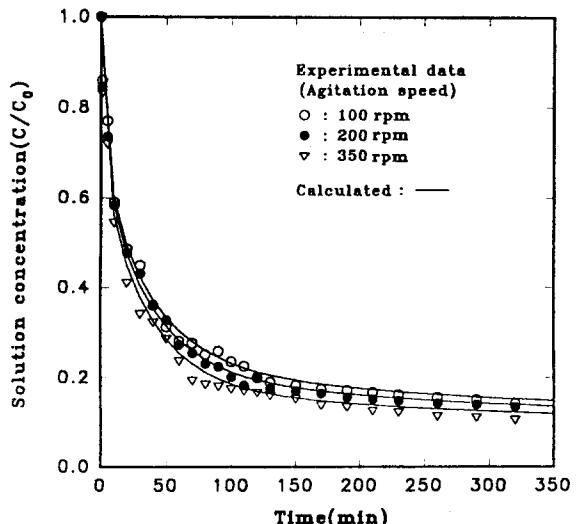


Fig. 8. Concentration decay curves showing the effect of agitation speed for the adsorption of p-nitrophenol on carbon using pore diffusion model. (Adsorbent=2g/L, Co=3mmole/L, dp=-16/+20mesh)

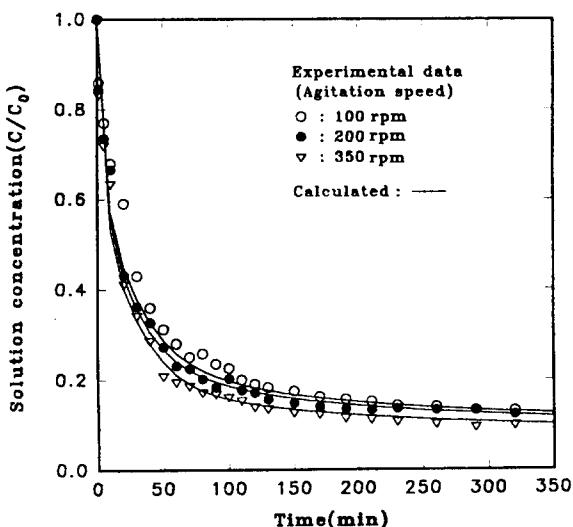


Fig. 7. Concentration decay curves showing the effect of agitation speed for the adsorption of p-chlorophenol on carbon using pore diffusion model. (Adsorbent=2g/L, Co=3mmole/L, dp=-16/+20mesh)

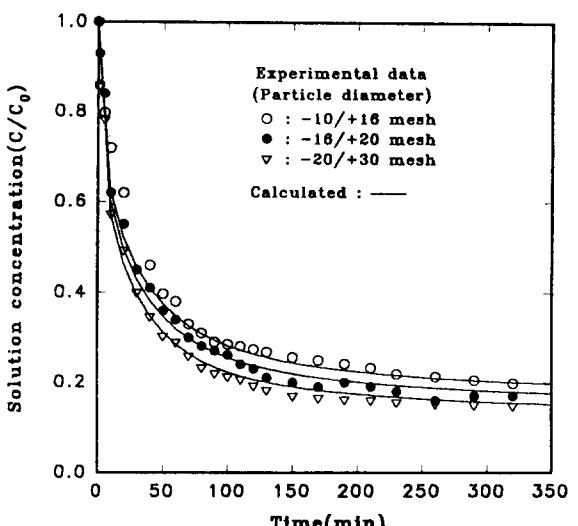


Fig. 9. Concentration decay curves showing the effect of particle size for the adsorptions of phenol on carbon using pore diffusion model. (Adsorbent=2g/L, Co=3mmole/L, rpm=200)

활성탄에 의한 폐놀류(Phenol, p-chlorophenol, p-nitrophenol)수용액의 단일성분 흡착에 대한 흡착장치의 흡착거동과 성능을 평가하기 위하여 예측모델로 표면화산모델과 세공화산모델을 수치묘사하여 두 모델의 비교와 두 모델중 초기농도 변화에 대한 실험결과와의 부합도가 더 좋은 세공화산모델을 선정하여 교반속도 및 흡착제 입도의 변화가 흡착속도에 미치는 영향을 조사한

결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 평형들은 실험결과 폐놀류-GAC계는 Freundlich 등온식이 적합하였으며, Freundlich 흡착등온식으로부터 흡착용량과 흡착강도의 지표가 되는 K와 $1/n$ 을 구하였다.

2) 각 흡착계에 대한 모든 흡착속도 실험결과에 대해 경막물질전달계수와 입자내 화산계수를 사용하여 이론

수용액에서 입상활성탄에 의한 폐놀류의 제거

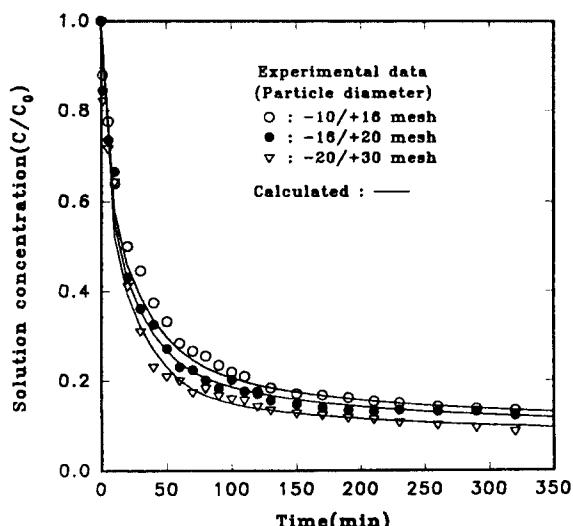


Fig. 10. Concentration decay curves showing the effect of particle size for the adsorptions of p-chlorophenol on carbon using pore diffusion model. (Adsorbent=2g/L, C_0 =3mmole/L, rpm=200)

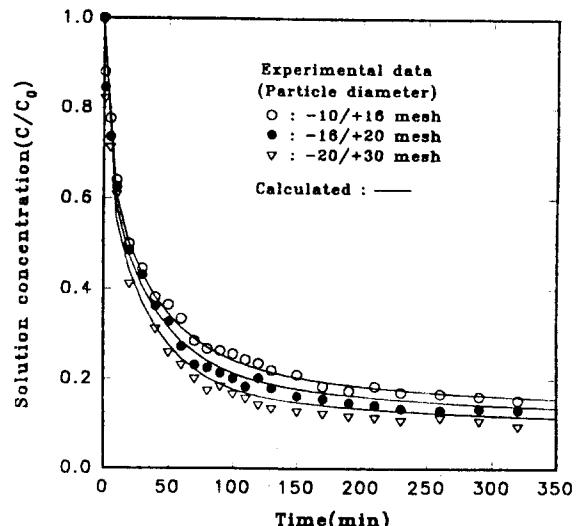


Fig. 11. Concentration decay curves showing the effect of particle size for the adsorptions of p-nitrophenol on carbon using pore diffusion model. (Adsorbent=2g/L, C_0 =3mmole/L, rpm=200)

Table 3. Estimated film mass transfer coefficients and pore diffusivities

| Components | Initial conc. (mmole/L) | rpm | Particle diameter(mesh) | $k_s \times 10^5$ (m/s) | $D_p \times 10^{10}$ (m ² /s) |
|------------|----------------------------|-----|----------------------------|----------------------------|---------------------------------------------|
| Ph | 1 | 200 | -16/+20 | 10.2 | 12.7 |
| | 2 | 200 | -16/+20 | 9.82 | 8.80 |
| | 3 | 200 | -16/+20 | 12.1 | 11.9 |
| | 4 | 200 | -16/+20 | 13.5 | 9.34 |
| | 3 | 100 | -16/+20 | 7.49 | 6.54 |
| | 3 | 350 | -16/+20 | 16.5 | 15.3 |
| | 3 | 200 | -10/+16 | 11.2 | 12.3 |
| | 3 | 200 | -20/+30 | 13.3 | 10.9 |
| PCP | 1 | 200 | -16/+20 | 11.6 | 22.3 |
| | 2 | 200 | -16/+20 | 10.4 | 18.4 |
| | 3 | 200 | -16/+20 | 12.9 | 20.3 |
| | 4 | 200 | -16/+20 | 12.6 | 19.2 |
| | 3 | 100 | -16/+20 | 9.58 | 16.4 |
| | 3 | 350 | -16/+20 | 16.4 | 24.4 |
| | 3 | 200 | -10/+16 | 11.3 | 21.3 |
| | 3 | 200 | -20/+30 | 12.9 | 20.4 |
| PNP | 1 | 200 | -16/+20 | 9.38 | 18.7 |
| | 2 | 200 | -16/+20 | 12.3 | 16.3 |
| | 3 | 200 | -16/+20 | 11.5 | 17.3 |
| | 4 | 200 | -16/+20 | 12.8 | 18.4 |
| | 3 | 100 | -16/+20 | 8.25 | 16.6 |
| | 3 | 350 | -16/+20 | 14.6 | 17.3 |
| | 3 | 200 | -10/+16 | 10.2 | 13.3 |
| | 3 | 200 | -20/+30 | 13.2 | 17.6 |

적인 농도곡선을 구할 수 있었다.

3) 폐놀류의 흡착속도 실험결과, 활성탄에 대한 흡착질의 친화력은 Ph<PCP<PNP순으로 증가하였다. 이 순서는 흡착량의 농도의존성을 나타내는 Freundlich-등온

식의 지수항값과는 반대결과를 보였다.

4) 본 흡착계에 대한 표면확산모델과 세공확산모델은 둘 다 흡착속도의 흡착거동을 예측할 수 있으며, 세공확산모델이 표면확산모델보다는 실험치와 부합도가 다소

좋았다.

사용 기호

| | |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| 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 | : diffusivity [m^2/min] |
| D_p | : pore diffusion coefficient [m^2/min] |
| D_s | : surface diffusion coefficient [m^2/min] |
| k_s | : film mass transfer coefficient [m/min] |
| K | : adsorption equilibrium constant |
| m_s | : weight of adsorbent [g] |
| n | : freundlich isotherm exponent |
| q_e | : equilibrium solid phase concentration [mmole/g] |
| q_r | : equilibrium solid phase concentration at particle radius [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 [m^2/m^3] |
| t | : time [min] |

그리이스 문자

| | |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| β | : modified Sherwood number, ref.to eqns (5) |
| ε_p | : porosity of carbon particle |
| κ | : accumulation capacity by Freundlich contribution, ref.to eqns (8) |
| ρ_p | : density of carbon particle [g/L] |
| τ | : dimensionless time |
| ϕ | : dimensionless concentration, C/C_0 |
| ϕ_i | : 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 |

상첨자

| | |
|---|------------------|
| * | : particle phase |
|---|------------------|

하첨자

| | |
|---|---------------------------------|
| o | : initial or entrance condition |
| e | : equilibrium |
| r | : radial |

참고문헌

- 도갑수, 김영운 공역, 1984, 폐수처리 공정과 응용, 동화기술, 서울.
- 박판육, 윤영삼, 권오상, 조태제, 정용옥, 1994, 한국화학공학회지, 32(1), 103.
- 박판육, 김인실, 조태제, 정용옥, 1992, 한국화학공학회지, 30(5), 594.
- 윤영삼, 권성현, 변윤섭, 김인실, 박판육, 정용옥, 1997, 화학공학, 35(5), 705.
- Annesini, M. C., Gironi, F., Ruzzi, M. and Tomei, C., 1987 *Wat. Res.*, 21, 567.
- Adamson, A. W., 1982, *Physical Chemistry of Surface*, Interscience Pub, Wiley, New York.
- Crittenden, J. C., Sontheimer, H. and Summer, R. S., 1988, *Activated Carbon for Water Treatment*, 2nd Eds., DVGW-Forschungsstelle Engler-Bunte-Institute University Karlsruhe.
- Fritz, W. and Schlnder, E. U., 1974, *Chem. Eng. Sci.*, 29, 1279.
- Fritz, W. and Schlnder, E. U., 1981 *Adsorption Equilibria*, 36, 731.
- Gordon, M. and Murad, J. B., 1988, *Wat. Res.*, 22, 279.
- Grukhman, A. A., 1965, *Introduction to the Theory of Similarity*, Academic Press, New York (1965).
- Ham, Y.W., 1989, 화학공학, 27(2), 215.
- Mills, P. L., Lai, S. S. and Dudukovic, M. P., 1985, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 24, 64.
- Moon, H. and Lee, W. K., 1981, *J. Colloid Interface Sci.*, 36, 731.
- Muller, G., Radke, C. J. and Prausnitz, J. M., 1980, *J. Phys. Chem.*, 84, 369.
- Rook, J. J., 1974, *Water Treatm. Exam.*, 23, 234.
- Traegner, U. K. and Suidan, M. T., 1989, *Wat. Res.*, 23, 267.