



추출흡착에 의한 고순도 분리 정제 기술 개발 (Ⅱ)

Development of Exsorption Process  
As a High-Purity Separation Technique (Ⅱ)

연구기관  
한국과학기술대학

과 학 기 술 처



여 백

# 요 약 문

## I. 제목

추출흡착에 의한 고순도 분리 정제 기술 개발

## II. 연구개발의 목적 및 중요성

### 가. 목적

본 연구의 목적은 다상·다성분계를 포함하는 추출흡착공정을 이론 및 실험적으로 모사하며 공정의 설계와 운전에 필요한 기초자료를 마련하는 것이다.

### 나. 중요성

종래의 단순한 추출 또는 흡착 공정 만으로는 분리효율이 낮고 비경제적인 대상에 대한 신분리기술의 개발이 국제적인 경쟁속에 진행되고있다. 추출흡착은 추출과 흡착을 복합하여 분리 효율을 높여 에너지 소모를 절감하고 추출제의 손실을 줄여서 가동비를 절감하며, 후속 분리 공정을 간편하게하여 장치비를 줄일수 있어 경제적이며 선택성의 향상으로 종전의 단순 공정으로는 분리가 불가능한 경우에도 적용할수 있는 신분리기술이다.

## III. 연구개발의 내용 및 범위

### 가. 추출흡착의 열역학적 평형연구

- (1) 액상내 흡착평형
- (2) 이성분 액상용액내에서 흡착평형
- (3) 삼성분 액상용액내에서 흡착평형

#### 나. 흡착탑의 물질전달

- (1) 충전탑내의 수력학적 특성
- (2) 충전탑의 동특성

#### 다. 포말부상현상연구

#### 라. 평형 및 비평형실험연구

- (1) 추출실험 및 액액평형
- (2) 평형 흡착특성
- (3) 비평형 흡착특성

#### 마. 매개변수 추산법

### IV. 연구개발의 결과 및 활용에 대한 건의

삼성분 액상 용액의 보고된 흡착평형 측정치를 Redlich-Kister, NRTL, UNIQUAC 모델들을 이용하여 계산한 예측치와 비교하였다. 이 비교로 부터 네개의 매개 변수를 갖는 Redlich-Kister 모델이 다른 두 모델에 비하여 우수한 것이 판명되었다. 이는 이성분 액상 용액 내에서의 흡착 평형 결과와 유사하며 이는 다성분계 흡착 모델에 대하여 Redlich-Kister 모델을 사용할것을 시사한다.

흡착탑에서의 물질전달을 고려하기 위하여 유체 상에 흡착제가 접촉되어 있는 충전탑 내의 수력학적 특성에 관하여 고찰한 후 흡착탑의 동특성을 설명할 수 있는 모델을 제시하였다. 제시된 모델은 축방향 분산여부와 속도식의 형태에 따라 다목적으로 쓰일 수 있다.

추출흡착에서 사용된 고품질의 활성탄과 각상에 분산된 액적을 분리하는 포말부상(froth flotation)을 이론적으로 해석하였다. 부력에 의하여 상승하는 기포와 주변의 미세입자와의 수력학적 작용력을 계산하여 기포면 근방에서 미세입자의 운동궤적을 구하였다. 윤활이론(lubrication theory)에서와 같이 현탁액에 비하여 포말과 미세입자(또는 액적)의 점도가 증가함에 따라 포말면과 미세입자사이에 높은 압력이 형성되어 저항력이 커지므로 입자의 접근이 용이하지 않다. 따라서, 포말 부상의 효율을 높이기 위하여는 포말의 점도가 매우낮은 기포를 쓰는것이 바람직하다.

실험연구에서는 n-heptane-acetic acid-water계의 액-액평형자료를 측정하여 용해도 곡선과 연결선(tie-line), 상점점(plait point)을 찾고 자료의 건전성을 확인하였다. Trioctyl phosphine oxide(TOPO)를 n-heptane에 용해시켜 분배계수가 변하는 것은 확인하였으나 공정의 개선여부를 알기에는 실험값이 미흡하였다. 회분식교반조를 써서 acetic acid-activated carbon계의 평형흡착특성을 실험하였다. 20℃ 및 40℃에서 실측된 자료는 흡착식과 잘 일치하였다. 흡착탑 내에서 acetic acid-activated carbon 흡착특성을 나타내는 파과곡선을 실험으로 결정하였다. 비평형 흡착현상을 선형흡착이론을 도입하여 모사하였으며 실험자료에 비선형회귀법을 이용한 매개변수 추산법을 적용하여 흡착탑내의 흡착평형상수(adsorption equilibrium constant)와 총괄흡착상수(lumped adsorption-rate constant)를 결정하였다. 평형 흡착농도(또는 흡착평형상수)는 온도의 증가에 따라 감소하는 반면에 흡착속도는 온도의 증가함수임을 확인하였으며 파과곡선의 형태는 온도에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 흡착평형상수와 흡착속도상수는 모두 주입용액의 농도가 증가함에 따라 감소하였으며 흡착평형상수는 총괄 흡착속도 상수에 비하여 농도의 증감에 매우 민감하게 변하는 것을 입증하였다. 충전탑의 비평형흡착 특성을 나타내는

자료로 널리쓰이는 전달단위수(transfer unit)를 실험자료로 부터 추산하였다. 전달단위수는 온도가 높을수록 증가하였으며 이는 흡착속도가 온도의 증가함수이기 때문이다. 흡착속도상수와 같이 전달단위수는 용액의 초산농도가 높을수록 감소하였으며 이는 흡착탑내의 흡착제가 용액의 농도가 높으면 빠른시간내에 포화되는데 기인한다.

지금까지의 추출흡착에 대한 기초연구를 통하여 공정의 응용에 필요한 기초를 마련하였다. 추출흡착 공정이 정밀화학, 의약, 식품등의 분야에서 고순도 분리에 사용되기 위하여는 각종 대상물질에 대한 추출흡착제의 개발 및 장치설계, 공정최적화에 대한 실용화 연구가 지속적으로 필요하다.

## Summary

Calculated values by use of Redlich-Kister, NRTL, and UNIQUAC model were compared with the experimentally measured adsorption equilibrium data on 3-component liquid-phase solutions. Redlich-Kister model with 4 parameters was appeared to be superior to the others. The results are similar to adsorption equilibrium data on 2-component systems, and suggest Redlich-Kister model be used for multi-compont adsorption. In order to consider mass transfer in a adsorption column, hydordynamic characteristics in a adsorption column, in which adsorbent contacts in fluid phase, were studied. We presented models that can describe dynamic behavior in the adsorption column. Suggested models could be used for many purposes depending on whether axial dispersion is included or not, and on the form of rate equation. Theroretical analysis has bean made on the froth flotation in which granular activated carbon is separated from suspending fluid. Trajectories of small particles were obtained by calculating the hydrodynamic interactions between the small particles and large bubbles rising due to buoyancy. The trajectory of a droplet on approaching the large drop does not deviate significantly from the undisturbed flow streamline until it comes within range of the hydrodynamic repulsion from the surface of the large drop. The magnitude of hydrodynamic repulsion becomes weaker for the less viscous fluid droplet, and this effect is a strong function of the separation distance from the surface of the large drop.

Liquid-liquid equilibrium data were obtained on *n*-heptane-acetic acid-water system, and consistencies were evaluated through the solutility curves, tie-lines and plait points. We found that the distribution coefficient significantly changes when TOPO was dissolved in



*n*-heptane. However, experimental data were not sufficient enough to verify its value in improving the processes. Experiments on the adsorption equilibrium characteristics with acetic acid-activated carbon system in a batch stirred vessel show good agreements between experimentally measured values at 20°C ~ 40°C and predicted values by the adsorption equation. The breakthrough curves, which show the adsorption characteristics of acetic acid-activated carbon in a adsorption column, were determined. Non-equilibrium adsorption phenomena were modeled by using linear adsorption theory. By applying a parameter estimation method incorporated with non-linear regression on the experimental data, we estimated adsorption equilibrium constant and lumped adsorption-rate constant in an adsorption column. The adsorption equilibrium constant turned out to be a decreasing function of temperature while adsorption rate constant was an increasing function of temperature. The breakthrough curves were not much sensitive to temperature. As the input concentration increases both constants decrease showing that adsorption equilibrium constant was more sensitive to temperature than lumped adsorption rate constant. The number of transfer unit, which is used in nonequilibrium adsorption, was estimated from experimental data. The number of transfer unit increased with increasing temperatures since the adsorption rate is an increasing function of temperature. As acetic acid concentrations increase the number of transfer unit decreases as the adsorption rate constant does. It is because the adsorbent are saturated with short time when solution concentration is high in the column

Foundations for industrial applications of the exsorption process were prepared through a basic theoretical and experimental studies on exsorption. In order to use the exsorption processes as a means of high-purity separation in the field of fine chemicals, medicine, and

food, we strongly feel the necessity of continuing research on the development of exsorption agents, on the design of exsorption process, and on process optimization for practical applications to various products.

## Contents

I.	Introduction - - - - -	24
II.	Thermodynamic Equilibrium in Exsorption Process - - - - -	28
	2-1 Adsorption Equilibrium Model in Liquid Phase - - - - -	28
	2-1-1 Thermodynamic Model - - - - -	28
	2-1-2 Application to Binary and Ternary Liquid Mixture systems	31
	2-2 Adsorption Equilibrium in Binary Liquid Mixture - - - - -	33
	2-3 Adsorption Equilibrium in Ternary Liquid Mixture - - - - -	35
IV.	Mass Transfer in Adsorption Column - - - - -	49
	3-1 Hydrodynamic Behaviors in Adsorption Column - - - - -	49
	3-1-1 Pressure Loss - - - - -	49
	3-1-2 Axial Dispersion - - - - -	50
	3-2 Dynamic Behaviors in Packed Column - - - - -	53
	3-2-1 Mathematical Modeling of Adsorption Column - - - - -	53
	3-2-2 Adsorption Equilibria - - - - -	55
	3-2-3 Single-Transition Systems - - - - -	58
	3-2-4 Isothermal Single-Transition Systems: Equilibrium	
	Theory - - - - -	61
	3-2-5 Isothermal Single-Transition Systems: Finite	
	Mass-Transfer Resistance - - - - -	70

<b>IV. Froth Flotation</b>	<b>76</b>
<b>4-1 Uniform Streaming and Linear Flows</b>	<b>79</b>
4-1-1 Uniform Stream Flow	79
4-1-2 Linear Stagnation Flow	81
4-1-3 Linear Shear Flow	85
<b>4-2 Quadratic Flows</b>	<b>88</b>
4-2-1 Axisymmetric Quadratic Flow	88
4-2-2 Non-axisymmetric Quadratic Shear Flow	91
4-2-3 Non-axisymmetric Quadratic Stagnation Flow	92
<b>4-3 Froth Flotation Mechanism</b>	<b>94</b>
<b>V. Experiments</b>	<b>100</b>
<b>5-1 Extraction and Liquid-Liquid Equilibrium</b>	<b>100</b>
5-1-1 Apparatus	100
5-1-2 Experimental Method	100
5-1-3 Results and Discussions	103
<b>5-2 Equilibrium and Nonequilibrium Adsorption</b>	<b>113</b>
5-2-1 Experimental Method	113
5-2-2 Prediction of Breakthrough Curve	116
5-2-3 Adsorption Equilibrium Isotherm	118
5-2-4 Nonequilibrium Adsorption Column	119
<b>VI. Conclusions and suggestions</b>	<b>127</b>

<b>6-1 Conclusions</b>	-----	<b>127</b>
<b>6-2 Suggestions</b>	-----	<b>128</b>
<b>References</b>	-----	<b>130</b>
<b>Appendix</b>	-----	<b>138</b>

# 목 차

제 1 장	서 론	24
제 2 장	추출흡착공정의 열역학 평형	28
	제 1 절 액상내 흡착평형 모델	28
	1. 열역학적 모델	28
	2. 이성분 및 삼성분액상계 응용	31
	제 2 절 이성분 액상용액내에서 흡착평형	33
	제 3 절 삼성분 액상용액내에서 흡착평형	35
제 3 장	흡착탑의 물질전달	49
	제 1 절 흡착탑내의 수력학적 특성	49
	1. 압력손실	49
	2. 축 방향 분산	50
	제 2 절 충전탑의 동특성	53
	1. 흡착탑의 수학적 모델	53
	2. 평형관계식	55
	3. 단전이계	58
	4. 등온단전이계 : 평형이론	61
	5. 등온단전이계 : 유한 물질전달저항(선형평형)	70
제 4 장	포말부상분리연구	76
	제 1 절 균일 및 선형흐름	79

	1. 균일흐름	79
	2. 선형정체흐름	81
	3. 선형전단흐름	85
제 2 절	비선형흐름	88
	1. 비선형축대칭흐름	88
	2. 비대칭성전단흐름	91
	3. 비대칭형정체흐름	92
제 3 절	포말부상기구	94
제 5 장	실험	100
제 1 절	추출실험 및 액-액 평형	100
	1. 실험장치	100
	2. 실험방법	100
	3. 실험결과 및 고찰	103
제 2 절	평형 및 비평형흡착특성	113
	1. 실험방법	113
	2. 과과곡선의 예측	116
	3. 평형등온흡착 실험결과	118
	4. 비평형흡착 실험결과	119
제 6 장	결론 및 제언	127
제 1 절	결론	127
제 2 절	제언	128

참고문헌	-----	130
부 록	-----	138



## List of Figures

- Figure 2- 1 Surface excess correlation of benzene in the mixture of benzene and ethyl acetate on activated carbon at 30°C.
- Figure 2- 2 Surface excess correlation of chlorobenzene in the mixture of chlorobenzene and benzene on silica gel at 20°C.
- Figure 2- 3 Surface excess correlation of dioxane in the mixture of dioxane and benzene on silica gel at 20°C.
- Figure 3- 1 Comparison of friction factor for flow through packed beds according to Chilton and Colburn<sup>(1)</sup> and Ergun<sup>(2)</sup>
- Figure 3- 2 Dependence of wall factor on particle – tube diameter ratio(Furnas<sup>(3)</sup>)
- Figure 3- 3 Element of packed beds
- Figure 3- 4 (a) Equilibrium isotherms and (b) equilibrium diagram showing distinction between "favorable", "unfavorable", and "linear" systems
- Figure 3- 5 (a) Development of physically unrealistic overhanging concentration profile and corresponding shock profile for a favorable isotherm ( $\beta < 1.0$ ). (b) Development of dispersive (proportionate-pattern) concentration profile for desorption of a uniformly saturated bed when the isotherm is favorable for adsorption, unfavorable for desorption ( $\beta_{ads} < 1.0$ ;  $\beta_{des} > 1.0$ )

Figure 3- 6 Characteristics, concentration profile, and breakthrough curve for desorption of a uniformly saturated bed. (Isotherm is favorable for adsorption, unfavorable for desorption.)

Figure 3- 7 Characteristics, concentration profile, and breakthrough curve for adsorption with an initially clean bed. (Favorable adsorption isotherm.)

Figure 3- 8 X-Y diagram (a) and corresponding breakthrough curve (b) for adsorption with a favorable-unfavorable (BET) type of isotherm. The broken curve is the hypothetical curve calculated according to equilibrium theory from Eq. (8.11). The actual profile (continuous line) consists of a shock front combined with a proportionate-pattern front. The intersection of these two fronts is at  $C'$ .

Figure 3- 9 Schematic diagram showing propagation of a chromatographic pulse under nonlinear equilibrium conditions. (The isotherm is assumed to be favorable for adsorption.)

Figure 4- 1: Schematic view of coordinate system and configuration of two drops in a streaming flow.

Figure 4- 2: Description of local linear and quadratic component flows in the vicinity of the large drop surface: (a) a linear stagnation flow  $U^\infty = E \cdot x$ ; (b) a linear shear flow  $U^\infty = \Gamma \cdot x$  either parallel or normal to the  $x$ -axis; (c) a quadratic



Figure 4- 7: Dimensionless drag as a function of the separation distance  $d$ ;  $U^\infty = K_4 z^2$   
 $e_x$ : ———,  $\lambda = \infty$ ; - - - -,  $\lambda = 0$ ; Markers are the corresponding exact solution results of Goren & O'Neill (1971)<sup>(14)</sup>.

Figure 4- 8: Normal component of the drop velocity  $U_r$  as a function of the separation distance  $d$ ; ———,  $\kappa = 0$ ; - - - -,  $\kappa \rightarrow \infty$ ; Markers are the corresponding exact-solution results of Goren & O'Neill (1971)<sup>(14)</sup>.

Figure 4- 9: Tangential component of the drop velocity  $U_\theta$  as a function of the separation distance  $d$ ; ———,  $\kappa = 0$ ; - - - -,  $\kappa \rightarrow \infty$ ; Markers are the corresponding exact-solution results of Goren & O'Neill (1971)<sup>(14)</sup>.

Figure 4-10: Trajectory parameter  $f(d, \lambda, \kappa, \delta)$  as a function of the separation distance  $d$ ; ———,  $\kappa = 0$ ; - - - -,  $\kappa \rightarrow \infty$ ; Markers are the corresponding exact-solution results of Goren & O'Neill (1971)<sup>(14)</sup>.

Figure 5- 1: Cloud point titration.

Figure 5- 2: Graphical representation of determination of mutual solubility curve.

Figure 5- 3: Determination of the plait point.

Figure 5- 4: Ternary liquid equilibria at 40°C (n-heptane-acetic acid-water)

Figure 5- 5: Ternary liquid equilibria at 40°C (n-heptane-acetic acid-water;  $\Delta$ -with TOPO (11.59% in organic solvent)).

Figure 5- 6: Distribution curve at 40°C.

Figure 5- 7: Estimation of plait point.

Figure 5- 8: Othmer-Tobias coordinates for consistency.

Figure 5- 9: Fixed-bed packed column for adsorption process.

Figure 5-10: Measured and estimated Freundlich isotherms for acetic acid-activated carbon system.

Figure 5-11: Breakthrough curves for acetic acid-activated carbon system of 0.1N feed concentration at three different system temperatures;  $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $30^{\circ}\text{C}$  and  $40^{\circ}\text{C}$ .

Figure 5-12: Breakthrough curves for acetic acid-activated carbon system of various feed concentration;  $C_o = 0.1N$ ,  $0.5N$  and  $1.0N$  at  $30^{\circ}\text{C}$ .

Figure 5-13: Adsorption equilibrium constant  $K$  as a function of system temperature; feed concentration  $C_o = 0.1N$  and  $1.0N$ .

Figure 5-14: Number of transfer unit  $N_T$  as a function of system temperature; feed concentration  $C_o = 0.1N$  and  $1.0N$ .

Figure A- 1: Breakthrough curves for acetic acid-activated carbon system of 0.5N feed concentration at three different system temperatures:  $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $30^{\circ}\text{C}$  and  $40^{\circ}\text{C}$ .

Figure A- 2: Breakthrough curves for acetic acid-activated carbon system of 1.0*N* feed concentration at three different system temperatures:  $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $30^{\circ}\text{C}$  and  $40^{\circ}\text{C}$ .

Figure A- 3: Breakthrough curves for acetic acid-activated carbon system of various feed concentration;  $C_o = 0.1N$ ,  $0.5N$  and  $1.0N$  at  $20^{\circ}\text{C}$ .

Figure A- 4: Breakthrough curves for acetic acid-activated carbon system of various feed concentration;  $C_o = 0.1N$ ,  $0.5N$  and  $1.0N$  at  $40^{\circ}\text{C}$ .

## List of Tables

Table 2–1 : Integral thermodynamic consistency test of binary adsorption isotherms.

Table 2–2 : Estimated adsorbent capacities on silica gel at 20°C.

Table 2–3 : Constants of the Redlich–Kister equation for the bulk liquid phase.

Table 2–4 : Constants for the adsorbed–phase activity coefficient models.

Table 2–5 : Constants for the adsorbed–phase activity coefficient models.

Table 2–6 : Constants for the adsorbed–phase activity coefficient models.

Table 2–7 : Average absolute differences between experimental and correlated binary surface excess values for three surface–phase activity coefficient models.

Table 2–8 : Experimental and predicted adsorption equilibria for ternary mixtures of benzene (1), ethyl acetate(2), and cyclohexane(3) on activated carbon at 30°C.

Table 2–9 : Average absolute differences between experimental and predicted ternary surface excess values for three surface–phase activity coefficient models.

Table 3–1 : Summary of analytical solutions for breakthrough curves for linear, isothermal trace component systems.

Table 5–1 : Equilibrium tie–line data at 40°C.

Table 5–2 : Equilibrium data with various TOPO contents at 40°C.

Table 5–3 : Equilibrium data with a constant TOPO contents (11.59 wt% in heptane) at 40°C.

Table 5–4 : Physical properties of activated carbon.

Table 5–5 : Freundlich isotherm parameters.



## 제 1 장 서론

추출, 흡수, 흡착 등과 같은 단일 원리를 이용한 분리 공정의 한계성을 극복하기 위하여 이와 같은 원리를 두가지 이상 복합한 새로운 분리 공정의 개발이 활발히 시도되고있다. 특히 원료 혼합물에 첨가제를 포함한 물질분리제를 더하여 분리 효율을 높이고 에너지를 절감하려는 노력은 각종의 분리 공정에서 시도되었다. 이들 연구는 화학 약품을 용해시킨 액체에 기상, 액상 또는 고상의 원료 혼합물을 통과시키거나 활성 화학 약품을 흡착시키거나 특정 작용기를 포함시킨 고체에 액상 또는 기상의 원료 혼합물을 통과시켜 분리 용량을 증가시키거나 선택성을 향상시키려 하였다 (6, 8, 9, 18, 35, 45, 48). 이와 같은 분리 공정은 초산수용액의 분리 (15), 용매막 공정 (7, 11, 12, 24, 26, 28, 47, 49), 습식 야금 (17, 44), 인산염으로부터 칼슘 제거 (14, 20), 각종의 산업 폐수로부터 저분자량의 카르복실산 또는 페놀의 분리 (8, 16, 48) 등에 응용되었다. 이에 비하여 고체 흡착제를 부유시킨 액체에 액상 또는 기상의 원료 혼합물을 접촉시킨 추출과 흡착 또는 흡수와 흡착을 결합시킨 새로운 분리 공정은 추출흡착(exsorption)이라는 이름으로 소개되었다. 추출흡착의 기본 개념은 용질과 용매 A가 혼합된 원료에서의 흡착제의 용질에 대한 선택도보다 용질과 용매 B가 혼합된 용액에서의 흡착제의 용질에 대한 선택도가 큰 경우 용질과 용매 A의 혼합 용액으로부터 용매 B로 용질을 추출 또는 흡수시켜 용매 B에서 용질을 흡착제에 흡착시킴으로서 종래의 추출, 흡수, 또는 흡착 등의 단순 공정에 비하여 분리 효율을 향상시키는 것이다. 추출흡착시 분리 효율의 향상은 단순한 추출에 비하여 추출제 내에 부유하는 흡착제에 의하여 분리 용량이 증가하거나 흡착제가 추출제 내에 부유함으로써 원료 용액에 부유하는 경우보다 분리 선택성이 증가함으로써 가능하다. 또한 추출흡착의 경우 종래의 단순 공정의 추출제, 흡수제, 또는 흡착제로서 부적합하던 물질의 이용이 가능한 경우가 있을 것이다. 이와 같은 추출흡착의 잠재력에 비하여 국내외적으로 그 기술 개발은 초기 단계이며 추출흡착의 기본 이

론을 확립하기 위하여는 다상 다성분계에 대한 열역학, 물질전달, 수력학 현상에 대한 연구가 필요하다 (23, 43).

추출흡착에 의한 고순도 분리 정제 기술 개발 제 일차년도에는 기본적인 추출흡착의 열역학 평형 특성, 물질 전달 현상 및 상 분리 현상을 규명하였다. 다성분 액상에서의 흡착 평형을 해석하고 추출흡착, 용매추출, 흡착의 용량 비교를 통하여 다성분 액상에서 추출흡착 공정을 열역학적으로 해석하였다. 추출흡착의 물질전달 현상은 용매추출 속도와 흡착 속도에 의하여 영향을 받음을 원료용액, 추출제, 흡착제 및 이들간의 액-액 경계면과 액-고 경계면에서의 전달 현상을 응용하여 규명하였다. 분산 액적의 수직, 수평 침강에 의한 상분리 현상 및 응집체의 수직, 수평 침강을 통한 분산 고체 흡착제의 상분리 현상을 연구하여 추출흡착 공정에서 필요한 상분리 효율을 예측하였다. 또한 평형 분배 계수와 흡착 평형을 통한 회분식 평형 실험과 연속식 교반조 및 고정층을 이용한 추출흡착 실험법을 개발하였다 (2).

추출흡착 공정은 다상 다성분계의 반회분공정므로 다성분계 추출 및 흡착 평형, 다상 다성분계의 물질전달현상, 다상의 불균일 혼합물로부터의 상분리 현상, 비평형 비정상상태 조업의 동특성을 해석을 통하여 공정 설계의 기초 자료가 확립되어야하나 이들에 대한 방법론은 많이 알려져 있지 않다. 삼성분계 액-액 평형에 대한 분배 곡선과 선택도 곡선은 용매의 추출 성능을 예측하여주며 이때 대응선은 NRTL식 또는 UNIQUAC식, 개량 UNIQUAC식 등의 매개변수에 의하여 추산되고 이 매개변수는 용해도 곡선, 대응선, 상접점 등에 대한 측정치를 이용한 회귀분석법에 의하여 결정된다 (3, 10). Minka와 Myers (30)는 이성분계 액상 흡착 자료로부터 얻어진 매개변수들로부터 삼성분계 흡착을 예측할수 있는 방법을 제시하였으며 Price와 Danner (34)는 이를 발전시켜 네개의 매개변수를 갖는 NRTL식이나 UNIQUAC식을 이용하여 예측의 정확성을 높였다. 저분자량 유기화합물의 활성 탄소에서의 확산은 기공 확산외에 농도에 의존하

는 표면 확산의 복합으로 이루어지므로 넓은 농도 구간에서 균일하게 맞는 흡착식으로 나타내  
 기는 어렵다 (5, 32). 활성탄에 저분자량의 유기화합물을 흡착시키는 경우 Freundlich의 평형 등  
 온선이 잘 맞는 것으로 알려졌으나 비평형 과정인 고정층 활성탄의 연속 흡착 공정에도 Freundlich의  
 모델이 쓰일수있는지에 대하여는 잘 알려져있지 않다. 등은 흡착탑의 동특성은 플러그 흐름과  
 분산 플러그 흐름의 두가지 경우에 대하여 선형의 흡착 속도식, 입자내 확산 제어, 입자내 확산  
 과 외부 필름 저항, 큰기공-작은기공 확산과 외부 필름 저항 등의 네가지 경우에 대하여 많은  
 연구가 진행되었으며(4, 13, 19, 21, 25, 27, 33, 36, 37, 40, 41, 46) 이 결과는 Routhven<sup>(42)</sup>과 Rhee 등  
 (38)에 의하여 요약되었다. 추출흡착을 연속식 공정으로 조업할 경우에는 흡착제는 고정층의 총  
 전물 역학을 하므로 흡착제를 액상으로부터 분리하는데 어려움이 없으나 회분식 공정으로 조업  
 할 경우 총괄물질전달속도를 높이기 위하여 미세한 분말의 흡착제를 사용하므로 이 고체 분말  
 과 원료용액과 추출제의 미세 액적 등 3상의 상분리 효율이 회분식 공정에서의 효율에 영향을  
 미치므로 이에 대한 연구는 추출흡착 공정 개발을 위하여 필요하다. 김과 박<sup>(1)</sup>은 활성탄 흡착층  
 에 의한 계면활성제 DBS와 염료의 일종인 EBT의 이성분계 흡착 실험을 수행하고 여러가지 흡  
 착모델과 비교하여 고상속 모델이 가장 적합함을 보였다. Rixey와 King<sup>(39)</sup>은 수용액중의 초  
 산을 흡착하는 고정층 흡착 실험을 각종의 흡착제 및 흡착탑이 젖은 경우와 마른 경우의 서로  
 다른 초기 조건 하에서 수행하여 파과 (breakthrough) 자료를 측정하였다. 이 파과 자료는 축  
 방향 분산이 있고 선형 속도식의 흡착 탈착이 일어나는 경우의 파과 곡선식과 비교하여 분산의  
 영향은 매우 작으며 파과 곡선은 흡착 탈착 속도 상수에 의하여 결정됨을 보였다. 고정층에서의  
 다성분계 흡착에 대한 해석은 수치해적인 방법으로 이루어진다. Nagel 등<sup>(31)</sup>과 Kluge 등  
 (22)은 3점 collocation법을 사용하여 단일 고정층 흡착의 파과곡선, 농도 및 온도 전선을 계산하  
 는 예를 제시하였으나 열역학, 속도론 및 공정 자료의 결핍으로 실험 측정치와의 비교는 하지  
 못하였다. McKay 등<sup>(29)</sup>도 외부 물질 전달, 큰 기공 및 작은 기공 확산에 근거하여 활성탄에서

의 저분자량 유기화합물의 흡착 모델을 수치적으로 해석하였으나 물성치의 부족으로 제한된 범위에서의 비교만이 가능하였다.

초산수용액으로부터 초산의 분리는 초산의 생산시 고순도의 초산을 얻어내는 경우와 산업 폐수로부터 초산을 제거하는 경우를 생각할 수 있으며 이를 위한 기존의 연구 방향은 새로운 추출제나 흡착제를 개발하려는 것이었으나 본 연구에서는 기존의 추출제 및 흡착제로써도 가능한 추출흡착에 의한 신 분리 기술을 개발하려한다. 추출제와 흡착제의 선택에 관계없이 추출흡착 공정이 갖고 있는 공통적인 문제점은 고품의 활성탄과 각 상에 분산된 액적의 분리이다. 추출흡착 공정의 분리 효율을 높이기 위하여 입자의 크기를 작게할 경우 중력에 의한 침강 분리 속도는 매우 느리므로 포말부상분리법이 널리 사용되며 본 연구에서는 부상분리 현상을 수력학적인 방법으로 해석하여 상분리속도를 구하였다. 고정층에서의 흡착현상은 흡착의 총괄속도상수 및 분배계수에 의존하므로 고정층 흡착시의 흡착제와 용질의 흡착 특성을 실험적으로 해석하여 실험에 의하여 얻어진 파과자료로부터 비선형 회귀법에 의하여 비평형과정의 총괄속도상수 및 분배계수를 동시에 추정할 수 있음을 보였다.

## 제 2 장 추출흡착공정의 열역학 평형

이성분 이상 다성분 액상계내에서 흡착평형 해석을 위한 열역학적 모델은 이미 제 1 차년도 연구에서 수행한바있다. 따라서 제 2 차년도에서는 다성분 액상내에서 흡착평형을 정확히 예측할수있는 활동도 계수모델 선정을 위하여 four-parameter Redlich-Kister, NRTL 및 UNIQUAC 방법을 다양한 계에서 적용.시험하였다. 본 연구결과는 추출흡착공정 설계시 필수적으로 요구되는 이론적 조업조건 확립을 위한 중요한 기초자료로 이용될수 있다.

### 제 1 절 액상내 흡착평형 모델

#### 1. 열역학적 모델

열역학적 계는 액상(adsorbate)과 불용성의 고체상(adsorbent)로 구성된다. 흡착제 근방에 있는 액상분자들은 고체상의 흡착제와 상호작용이 존재하는데 이러한 액상을 흡착상(adsorbed phase)라고 하며 흡착제와 멀리 떨어져 상호작용이 없는 액상을 bulk liquid라 한다. 액체와 흡착제가 평형에 도달하였을때 액상농도의 등온변화가 추출흡착시 가장 중요한 변수가 된다. 열역학적 해석과정에서 등장하는 두가지의 기본적 가정은 다음과 같다.

- (1) 모두  $n^0$ 몰로 구성된 원래의 액상용액은 평형에 도달한 후  $n'$ 몰을 포함하는 흡착상과  $n$ 몰을 포함하는 액상의 두상으로 분리된다.

$$n^0 = n + n'$$

- (2) 미세한 기공을 갖고 있는 흡착제의  $n'$ 은 다음식에 의해 추산가능하다고 가정한다.

$$\frac{1}{n'} = \sum \frac{x_i'}{m_i}$$

여기서  $m_i$ 는 성분  $i$ 로 구성된 순수액체 내에서 흡착제의 기공용량이고  $x_i'$ 는 흡착상에서 성분  $i$ 의 몰분율을 나타낸다. Gurvitsch의 법칙에 의하면  $m_i$ 는 대략 다성분 액상의 bulk 액체밀도에 비례한다.

흡착상의 변수  $n'$ 와  $x_i'$ 은 직접 측정할 수 없다. 일반적으로  $n'$ 은 2 항의 두번째 기본적 가정에 나타난 식으로 계산되며  $x_i'$ 은 상평형의 관계식으로부터 계산된다. 즉 평형상태에서

$$f_i = f_i' \quad (2-1)$$

여기서  $f_i'$ 은 흡착상에서 성분  $i$ 의 fugacity를 나타내며  $f_i$ 는 bulk solution에서 성분  $i$ 의 fugacity를 표시한다.

$$f_i = \gamma_i x_i P_i^s \exp \left[ \frac{v_i^s (P - P_i^s)}{RT} \right] \quad (2-2)$$

유사한 식으로

$$f_i' = \gamma_i' x_i' P_i^s \exp \left[ \frac{-(\phi - \phi_i^o)}{m_i RT} \right] \quad (2-3)$$

여기서  $\phi_i^o$ 는 순수액체(성분  $i$ )에서 흡착제의 immersion free energy를 나타내며  $\phi$ 는 다성분 액상에서 흡착제의 immersion free energy를 나타낸다.

상기의 식에서 추출흡착공정은 일반적으로 낮은 압력에서 이루어지기 때문에 압력효과를 보정해주는 poynting correction은 무시될 수 있다. 그러므로 평형관계식은 다음과 같이 간단히 표현된다.

$$\gamma_i x_i = \gamma_i' x_i' \exp \left[ \frac{-(\phi - \phi_i^o)}{m_i RT} \right] \quad (2-4)$$

Surface excess는 고체상의 흡착제가 다성분 액상에 존재할 때 bulk 용액성분의 등온변화를 측정하여 구하며 다음의 식을 만족하여야 한다.

$$n_i^e = n^o(x_i^o - x_i) \quad (2-5)$$

여기서  $x_i^o$ 와  $x_i$ 는 각각 용액내에 흡착제가 존재하기 전과 후에 몰분율이다. 상기의 식을 흡착제상의 변수로 표시하면 다음과 같다.

$$n_i^e = n'(x_i' - x_i) \quad (2-6)$$

상기의 두식을 정리하면 다음과 같다.

$$\sum n_i^e = 0 \quad (2-7)$$

이상의 열역학적 관계식들을 정리하면 다음의 식들을 유도할 수 있다.

$$n_i^e = \frac{\sum x_i x_j (1 - K_{ij})}{\sum x_j K_{ij} / m_j} \quad (2-8)$$

여기서

$$K_{ij} = \frac{\gamma_i' \gamma_j}{\gamma_j' \gamma_i} \exp \left[ \frac{(\phi - \phi_j^o)}{m_j RT} - \frac{(\phi - \phi_i^o)}{m_i RT} \right] \quad (2-9)$$

상기의 식에서  $K_{ij}$ 는 농도의 함수이며 흡착상에서 활동도 계수  $\gamma_i'$  과  $\gamma_j'$  은 흡착상의 농도  $x_j'$  의 함수이다.  $x_j'$  과  $x_j$ (bulk 액상의 농도)와의 관계는 다음과 같다.

$$x_j' = \frac{x_j K_{ij}}{\sum x_j K_{ij}} \quad (2-10)$$

여기서  $K_{ij}$ 는 다음과 같은 성질을 갖는다.

$$\begin{aligned} K_{ij} &= 1 & (i = j) \\ K_{ij} &= 1/K_{ji} \\ K_{ij} &= K_{ip} K_{pj} \end{aligned} \quad (2-11)$$

Immersion free energy( $\phi$ )는 또한 농도의 함수이며 Gibbs 흡착등온을 적분함으로써 계산된다.

$$-d\phi = \sum n_i' d\mu_i \quad (2-12)$$

## 2. 이성분 및 삼성분 액상계 응용

### (1) 삼성분 액상계

추출흡착 공정을 다루기 위해서는 기본적으로 삼성분계로 구성된 액상에서 흡착계산식이 요구된다. 3 항에서 취급한 해석방법을 따르면 다음과 같다.

$$n_1^e + n_2^e + n_3^e = 0 \quad (2-13)$$

즉 세개의  $n_i^e$  중 두개가 결정되면 자동적으로 나머지 하나가 결정된다.

$$n_1^e = \frac{x_1x_2(1-K_{12}) + x_1x_3(1-K_{13})}{x_1/m_1 + x_2K_{12}/m_2 + x_3K_{13}/m_3} \quad (2-14)$$

$$n_2^e = \frac{x_1x_2(1-K_{21}) + x_2x_3(1-K_{23})}{x_1K_{21}/m_1 + x_2/m_2 + x_3K_{23}/m_3} \quad (2-15)$$

여기서

$$K_{12} = \frac{\gamma_1'\gamma_2}{\gamma_2'\gamma_1} \exp \left[ \frac{(\phi - \phi_2^o)}{m_2RT} - \frac{(\phi - \phi_1^o)}{m_1RT} \right] \quad (2-16)$$

$$K_{13} = \frac{\gamma_1'\gamma_3}{\gamma_3'\gamma_1} \exp \left[ \frac{(\phi - \phi_3^o)}{m_3RT} - \frac{(\phi - \phi_1^o)}{m_1RT} \right] \quad (2-17)$$

$$K_{21} = 1/K_{12} \quad (2-18)$$

$$K_{23} = K_{13}/K_{12} \quad (2-19)$$



Immersion free energy( $\phi$ )도 또한 결정되어야 한다. Gibbs-Duhem식을 적용하면

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 + x_3 d\mu_3 = 0 \quad (2-20)$$

이상의 결과를 이용하면 아래의 식이 유도된다.

$$\frac{\phi - \phi_1^0}{RT} = \int_{x_1=1}^{x_1} \frac{x_2(1-K_{12}) \left[ \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} - \frac{1}{1-x_1} \right] + x_3(1-K_{13}) \left[ \frac{d \ln \gamma_3}{dx_1} - \frac{1}{1-x_1} \right]}{\frac{x_1}{m_1} + \frac{x_2 K_{12}}{m_2} + \frac{x_3 K_{13}}{m_3}} dx_1 \quad (2-21)$$

## (2) 이성분 액상계

이성분 액상계에서 흡착해석 결과를 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{\phi - \phi_1^0}{RT} = - \int_{x_1=1}^{x_1} \frac{(1-K_{12})}{\gamma_1 \left[ \frac{x_1}{m_1} + \frac{x_2 K_{12}}{m_2} \right]} d(\gamma_1 x_1) \quad (2-22)$$

여기서

$$K_{12} = \frac{\gamma_1' \gamma_2}{\gamma_2' \gamma_1} \exp \left\{ \frac{(\phi - \phi_2^0)}{m_2 RT} - \frac{(\phi - \phi_1^0)}{m_1 RT} \right\} \quad (2-23)$$

$$x_1' = \frac{x_1}{x_1 + x_2 K_{12}} \quad (2-24)$$

$$n_1^e = \frac{x_1 x_2 (1-K_{12})}{\frac{x_1}{m_1} + \frac{x_2 K_{12}}{m_2}} \quad (2-25)$$

$$n_2^e = -n_1^e \quad (2-26)$$

## 제 2 절 이성분 액상용액내에서 흡착평형

Borowko와 Jaroniec에 의한 다성분 흡착이론에 관한 최근의 review는 전 농도 영역에 걸쳐 연구되어 왔던 25종류의 삼성분계를 열거하고있다<sup>(1)</sup>. 이외에 세 종류의 삼성분계 데이터가 Goworek등에 의하여 보고되었다<sup>(2)</sup>. 이상의 삼성분계 중에서 단지 7종류의 계만이 본 모델을 시험하기위한 충분한 데이터를 갖고있다. 이 데이터들도 다양한 논문에서 수집되었기때문에 데이터의 질도 상당히 다르다. 따라서 본 연구에서도 정확한 흡착평형 실험데이터를 선정하기 위하여 관련 문헌들을 세밀히 분석 검토하였다. 표 2-1은 이성분 데이터에 대한 integral thermodynamic consistency test 결과를 보여준다. 만약 세 종류의 이성분계에 대한 immersion free energy 차이의 합이 0이라면 열역학적으로 consistent하게 된다. 표 2-1에서 마지막 column은 sum을 이성분데이터중 가장 큰 immersion free energy로 나눈 퍼센트를 나타낸다. 일반적으로 이 퍼센트가 실험 오차 범위내에 속하면 열역학적으로 consistent하다고 간주할 수있다. 이러한 기준하에서 계 I, IV, VI과 VII은 열역학적으로 consistent하며 계 II, III과 V는 consistent하지 않다. 계 II와 III은 흡착제로 사용되는 silica gel이 다른계에서 사용된것과 특성이 다르기 때문인것으로 추측된다. 계 IV, V와 VI는 흡착제 silica gel에 대한 혼합액체 *n*-heptane과 cyclohexane 흡착에 있어서 선택성이 어느 한 물질에 치중하고있지 않다고 가정하였다. Minka와 Myers는 실험적으로 결정된 흡착 능력을 보고하였다<sup>(3)</sup>. 흡착제 활성탄에 대한 benzene, ethyl acetate와 cyclohexane의 흡착력은 각각 5.48, 4.95와 4.30 mmol/g으로 나타났다. 본 연구에서 취급한 나머지 계들에대한 흡착력은 BET 흡착제 면적과 계산된 피흡착질의 분자면적에 의하여 결정되었다. 이러한 흡착제의 흡착력을 표 2-2에 정리하였다. 흡착제의 BET 면적은 흡착데이터 문헌에 보고된 수치를 그대로 사용하였으며, 추산된 분자 면적은 흡착데이터 문헌과 McClellan과 Harnsberger에 의하여 발표된 수치를 이용하였다. Bulk liquid상의 이성분계에대한 Redlich-Kister 파라미터의 값을 표 2-3에 정리하였다. Minka와 Myers의 연구에서 취급된 계를 제외

한 나머지 계들에 대한 Redlich-Kister 파라미터 값은 DECHEMA에<sup>(4)</sup> 수록된 Margules 모델로부터 결정하였다. 이성분계 nitrobenzene/*n*-heptane의 활성도계수는 UNIFAC 방법으로 결정하였다. 이와같이 UNIFAC 방법에 의하여 결정된 활동도 계수의 값을 Redlich-Kister 파라미터 결정시 사용하였다. 흡착상 (adsorbed phase)에서 이성분계 활동도 계수를 위한 Redlich-Kister, NRTL과 UNIQUAC 파라미터의 값을 각각 표 2-4, 2-5와 2-6에 정리하였다. 최적의 파라미터의 값은 앞에서 유도한 활동도 계수 관계식을 최소 자승법과 연결하여 구하였다.  $\alpha_{ij}$  파라미터가 양수이어야한다는 조건이 배제된 경우 NRTL 모델은 액상 흡착평형 데이터 추산시 상당히 우수한것으로 판명되었다. UNIQUAC의 파라미터 R과 Q는 DECHEMA로부터 취하였다. 이성분계의 표면 과잉(surface excess), 분리도(separation factor)와 표면상 몰분율은 각각 식 2-8, 2-9와 2-10으로부터 구한다. 이성분 액상에서 immersion free energy 차이는 식 2-22에 의하여 계산된다. 혼합액과 순수성분 2와의 immersion free energy 차이는 다음식에 의하여 결정하였다.

$$(\phi - \phi_2^0) = (\phi - \phi_1^0) + (\phi_1^0 - \phi_2^0) \quad (2-27)$$

상기의 식에서  $\phi_1^0 - \phi_2^0$  는 전 농도영역에서 식 2-22으로부터 구한다. 이성분 액상용액에서 표면과잉데이터의 상관관계를 결정하기위한 과정을 요약하면 다음과 같다.

- (1) 흡착제의 capacity  $m_i$ 를 결정한다.
- (2) 흡착실험 데이터로부터 순수성분들의 immersion free energy 차이를 전 농도영역에서 결정한다. (식 2-22)
- (3) 표면상 몰분율의 함수로써 표면상 활동도 계수를 결정한후 본 연구에서 취급하는 표면상 활동도 계수 모델(Redlich-Kister, NRTL, UNIQUAC)에 내재한 파라미터의 값을 regression하여 결정한다.
- (4) 식 2-22는 미분 방정식형으로 표현한다. 더우기  $K_{12}$ 의 값이 표면상 농도의 함수이기때문

에 직접 적분할수 없다. 표면상 농도는 또한 bulk용액 농도의 함수이다. Bulk 용액상 농도와 표면상 농도사이의 관계는 직접 구할수 없기 때문에 적분의 각 단계에서 동시에 몇개의 방정식을 푸는것이 필요하다. 식 2-22의 미분 방정식형은 4차 Runge-Kutta 방법에 의하여 적분된다.

(5) 식 2-22의 적분 결과는  $K_{12}$ 를 결정함에 이용되며 표면과잉값은 식 2-8에 의하여 계산된다.

새 종류의 표면상 활동도 계수 모델, Redlich-Kister, NRTL, UNIQUAC을 사용하여 결정된 이성분 액상 용액 흡착 등온의 상관관계 결과를 그림 2-1, 2-2와 2-3에 나타내었다. 다양한 종류의 계에 대한 이성분 액상용액내에서 표면과잉 실험치 및 예측치와의 평균오차를 표 2-7에 정리하였다. 표 2-7에 나타난바와같이 four-parameter Redlich-Kister 모델이 타 모델에 비해 추산성이 우월하였다. NRTL이나 UNIQUAC의 어느 모델도 표면상의 비이상 현상을 제대로 표현하지 못하고있다.

### 제 3 절 삼성분 액상 용액내에서 흡착평형

삼성분 액상 용액내에서 흡착평형 실험 데이터는 이성분 액상용액내에서 흡착평형 데이터에 비하여 매우 드문편이다. 삼성분계 용액으로 구성된 액상내에서 immersion free energy 차이는 식 2-21로부터 계산이 가능하다. 다른 immersion free energy 차이는 다음의 식으로부터 계산된다.

$$\phi - \phi_2^0 = (\phi - \phi_1^0) + (\phi_1^0 - \phi_2^0) \quad (2-28)$$

$$\phi - \phi_3^0 = (\phi - \phi_1^0) + (\phi_1^0 - \phi_3^0) \quad (2-29)$$

삼성분 액상내에서 표면과잉을 계산하는 과정은 이성분계와 유사하다. 현재까지 문헌에 보고된 7종류의 삼성분 액상내에서 흡착평형 실험데이터를 모델들의 예측치와 비교하였다. 온도 30℃에서 수행된 삼성분계 (benzene+ethyl acetate+cyclohexane)액상내에서의 활성탄 흡착평형 데이터를 Redlich-Kister, NRTL 및 UNIQUAC 모델을 이용한 결과와 비교하여 표 2-8에 나타내었다. 7종류의 삼성분 액상내에서 흡착평형 실험치와 예측치와의 절대 평균 오차 결과를 표 2-9에 정리하였다. 이성분 액상내의 흡착평형 결과와 유사하게 삼성분계에서도 four-parameter Redlich-Kister 모델이 타모델보다 우수한것으로 판명되었다.

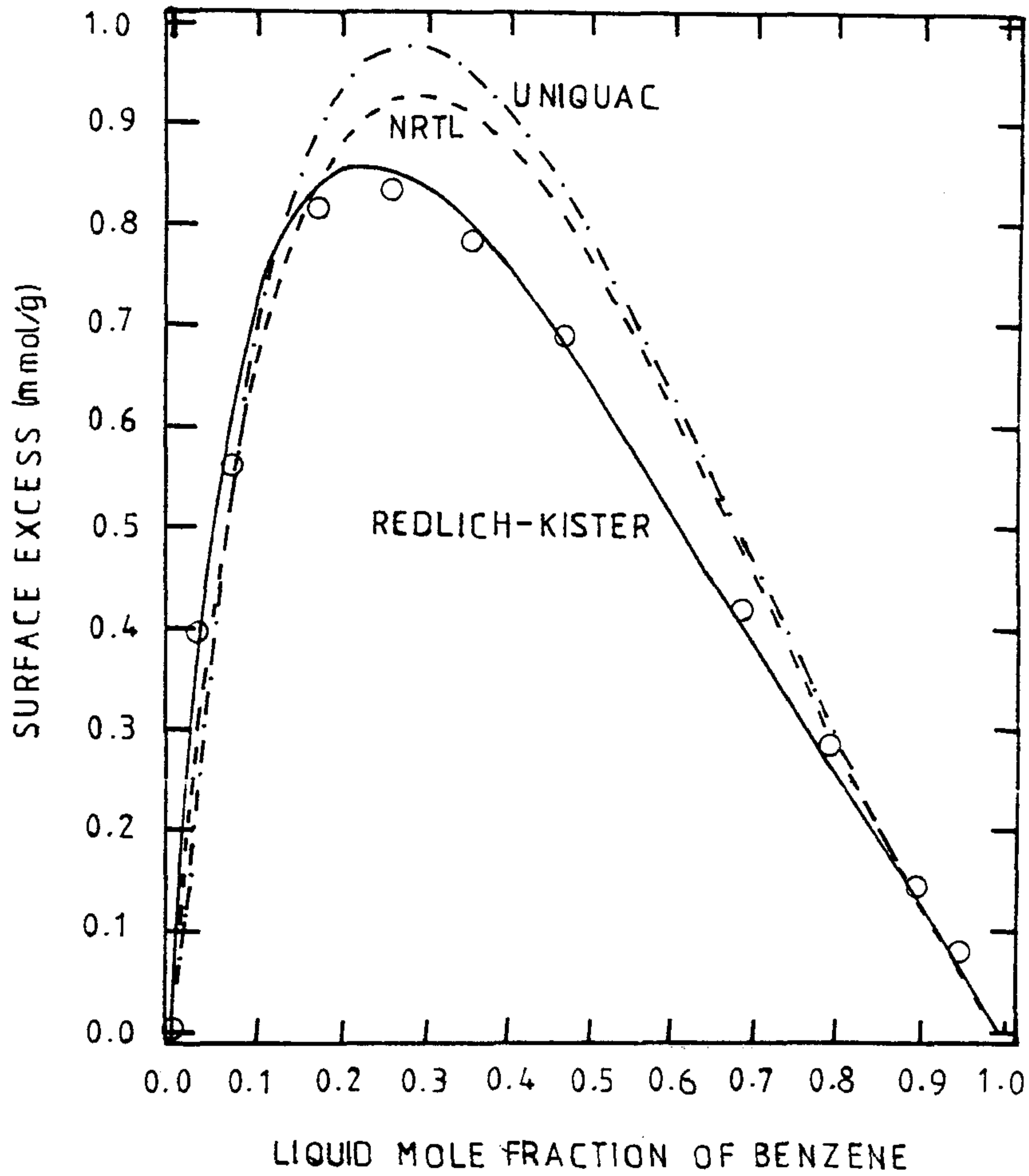


그림 2-1. Surface excess correlation of benzene in the mixture of benzene and ethyl acetate on activated carbon at 30°C.

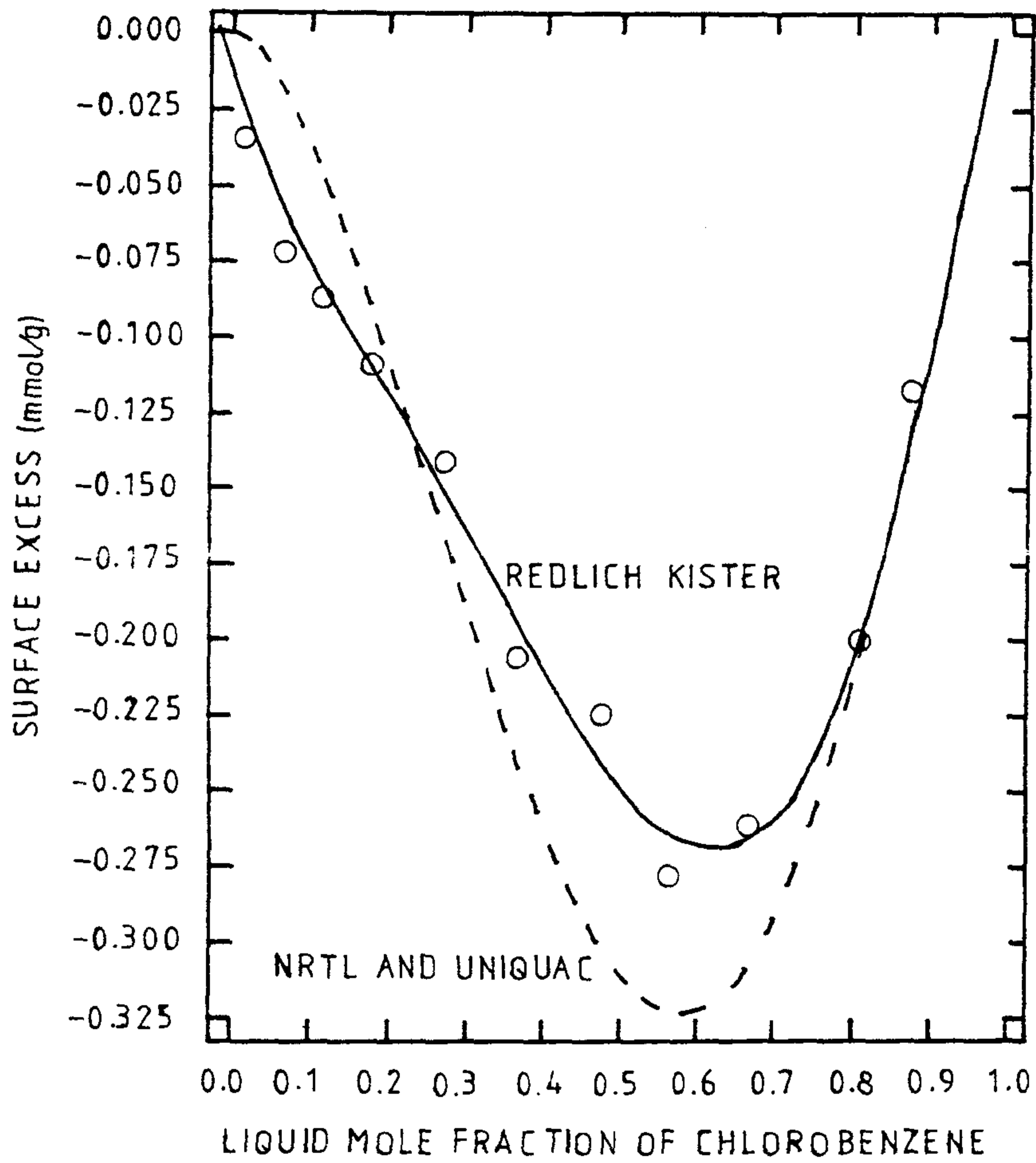


그림 2-2. Surface excess correlation of chlorobenzene in the mixture of chlorobenzene and benzene on silica gel at 20°C.

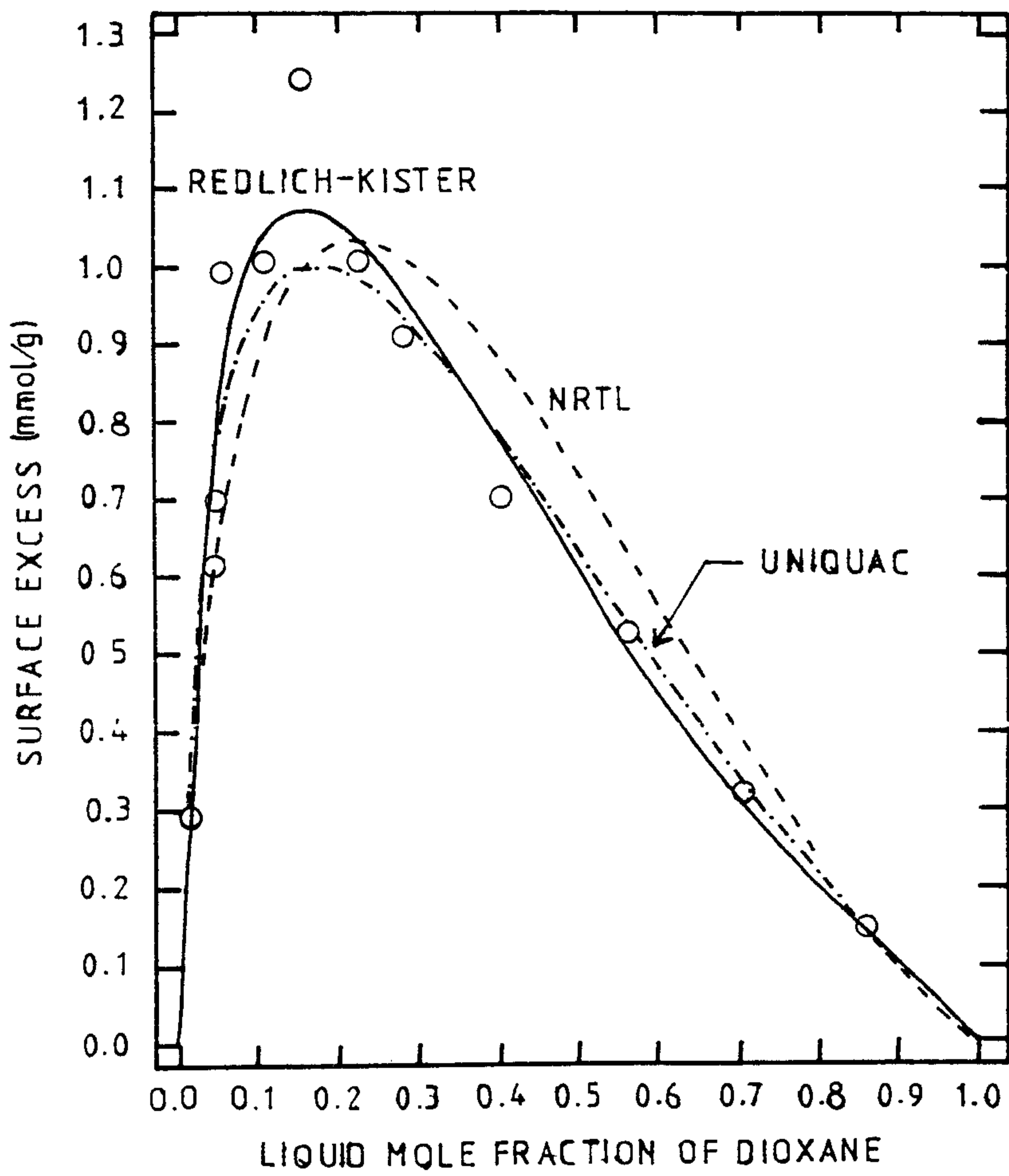


그림 2-3. Surface excess correlation of dioxane in the mixture of dioxane and benzene on silica gel at 20°C.



Æ 2-1. Integral Thermodynamic Consistency Test of Binary Adsorption Isotherms

system	ref	adsorbate components			adsorbate	temp, °C	$\phi_1 - \phi_2$ , cal/g	$\phi_3 - \phi_1$ , cal/g	$\phi_2 - \phi_3$ , cal/g	sum, cal/g	percent
		1	2	3							
I	3	benzene	ethyl acetate	cyclohexane	activated C	30	-3.49	5.58	-2.22	-0.13	2.3
II	2, 5	chlorobenzene	benzene	<i>n</i> -heptane	silica gel	20	0.96	4.31	-4.47	0.80	17.9
III	2, 5	nitrobenzene	benzene	<i>n</i> -heptane	silica gel	20	-1.51	7.15	-4.47	1.17	16.4
IV	5	benzene	<i>n</i> -heptane	cyclohexane	silica gel	20	-4.07	3.89	0.00	-0.18	4.4
V	5	toluene	<i>n</i> -heptane	cyclohexane	silica gel	20	-3.58	2.98	0.00	-0.60	16.8
VI	5	<i>p</i> -xylene	<i>n</i> -heptane	cyclohexane	silica gel	20	-3.19	3.05	0.00	-0.14	4.4
VII	6	dioxane	<i>n</i> -hexane	benzene	silica gel	20	-6.27	3.82	2.86	0.41	6.5

表 2-2. Estimated Adsorbent Capacities on Silica Gel at 20°C

adsorbate	BET area, m <sup>2</sup> /g	molec. area, m <sup>2</sup> /mmol	layer thickness	adsorbent capacity, mmol/g
chlorobenzene	497	277.6	2	3.58
benzene	497	247.5	2	4.02
<i>n</i> -heptane	497	342.7	2	2.90
nitrobenzene	497	283.0	6	10.54
benzene	497	247.5	6	12.05
<i>n</i> -heptane	497	343.3	6	8.69
benzene	292	247.5	3	3.54
<i>n</i> -heptane	292	343.3	3	2.55
cyclohexane	292	241.5	3	3.63
toluene	292	313.1	2	1.87
<i>n</i> -heptane	292	343.3	2	1.70
cyclohexane	292	241.5	2	2.42
<i>p</i> -xylene	292	333.0	2	1.75
<i>n</i> -heptane	292	343.3	2	1.70
cyclohexane	292	241.5	2	2.42
dioxane	365	255.3	3	4.29
<i>n</i> -hexane	365	338.4	3	3.24
benzene	365	262.6	3	4.17

Æ 2-3. Constants of the Redlich-Kister Equation for the Bulk Liquid Phase

binary mixture components		temp, °C	Redlich-Kister constants	
1	2		A	B
benzene	ethyl acetate	30	0.1551	0.0309
benzene	cyclohexane	30	0.5328	0.0519
ethyl acetate	cyclohexane	30	1.2206	-0.0226
chlorobenzene	benzene	20	0.1825	-0.1349
chlorobenzene	<i>n</i> -heptane	20	0.7346	0.0663
benzene	<i>n</i> -heptane	20	0.6173	0.1378
nitrobenzene	benzene	20	0.4565	-0.4228
nitrobenzene	<i>n</i> -heptane	20	2.0627	-0.0818
benzene	cyclohexane	20	0.5867	0.0234
<i>n</i> -heptane	cyclohexane	20	0.1176	-0.0224
toluene	<i>n</i> -heptane	20	0.4651	0.0760
toluene	cyclohexane	20	0.4861	-0.0255
<i>p</i> -xylene	<i>n</i> -heptane	20	0.3607	0.0332
<i>p</i> -xylene	cyclohexane	20	0.4864	-0.0652
dioxane	<i>n</i> -hexane	20	1.4096	0.0513
dioxane	benzene	20	0.2062	-0.1216
<i>n</i> -hexane	benzene	20	0.6423	-0.1166

表 2-4. Constants for the Adsorbed-Phase Activity Coefficient Models

binary mixture components		adsorbent	temp, °C	Redlich-Kister			
1	2			A	B	C	D
benzene	ethyl acetate	activated C	30	-0.4547	0.1717	0.0701	-0.0411
benzene	cyclohexane	activated C	30	-0.7838	0.5861	0.1506	-0.3063
ethyl acetate	cyclohexane	activated C	30	0.1917	0.5297	-0.1292	-0.3762
chlorobenzene	benzene	silica gel	20	0.0585	-0.1244	0.1021	-0.0163
chlorobenzene	<i>n</i> -heptane	silica gel	20	-0.0454	0.1429	0.1887	-0.3437
benzene	<i>n</i> -heptane	silica gel	20	-0.3991	0.1168	0.2318	-0.0674
nitrobenzene	benzene	silica gel	20	0.3523	-0.3544	-0.0542	0.0426
nitrobenzene	<i>n</i> -heptane	silica gel	20	0.7987	0.7914	0.2827	-0.4146
benzene	<i>n</i> -heptane	silica gel	20	0.0735	0.3976	-0.0124	-0.0566
benzene	<i>n</i> -heptane	silica gel	20	-0.3583	0.0573	0.2419	0.1135
benzene	cyclohexane	silica gel	20	0.0634	0.1955	0.0914	-0.0170
<i>n</i> -heptane	cyclohexane	silica gel	20	0.1176	-0.0224	0.0000	0.0000
toluene	<i>n</i> -heptane	silica gel	20	-0.1653	-0.6860	-0.0271	0.5237
toluene	cyclohexane	silica gel	20	-0.0285	0.1709	0.1185	-0.0701
<i>n</i> -heptane	cyclohexane	silica gel	20	0.1176	-0.0224	0.0000	0.0000
<i>p</i> -xylene	<i>n</i> -heptane	silica gel	20	-0.5976	-0.1811	0.2445	0.0974
<i>p</i> -xylene	cyclohexane	silica gel	20	-0.2251	0.2748	0.1605	-0.2373
<i>n</i> -heptane	cyclohexane	silica gel	20	0.1176	-0.0224	0.0000	0.0000
dioxane	<i>n</i> -hexane	silica gel	20	-0.4851	0.3965	1.1380	-0.3459
dioxane	benzene	silica gel	20	-0.6690	-0.0946	0.4739	-0.2187
<i>n</i> -hexane	benzene	silica gel	20	-0.1126	-0.1402	0.2189	0.0255

表 2-5. Constants for the Adsorbed-Phase Activity Coefficient Models

binary mixture components		adsorbent	temp, °C	NRTL		
1	2			$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\tau_{12}$
benzene	ethyl acetate	activated C	30	-168.14	32.43	-0.274
benzene	cyclohexane	activated C	30	52.509	-141.97	3.447
ethyl acetate	cyclohexane	activated C	30	2749.9	-1713.2	0.1106
chlorobenzene	benzene	silica gel	20	16.308	-7.005	-15.412
chlorobenzene	<i>n</i> -heptane	silica gel	20	9.363	-14.705	-17.611
benzene	<i>n</i> -heptane	silica gel	20	768.63	-424.85	0.891
nitrobenzene	benzene	silica gel	20	-10186.5	8335.28	-0.0139
nitrobenzene	<i>n</i> -heptane	silica gel	20	-180.78	453.83	-1.152
benzene	<i>n</i> -heptane	silica gel	20	40756.3	-44986.5	-0.00135
benzene	<i>n</i> -heptane	silica gel	20	44890.3	49392.6	-0.00113
benzene	cyclohexane	silica gel	20	96121.0	-100072	-0.00024
<i>n</i> -heptane	cyclohexane	silica gel	20	-255.09	372.60	0.2867
toluene	<i>n</i> -heptane	silica gel	20	27.238	-26.971	-0.4607
toluene	cyclohexane	silica gel	20	1305.48	-842.59	0.2342
<i>n</i> -heptane	cyclohexane	silica gel	20	-255.09	372.60	0.2867
<i>p</i> -xylene	<i>n</i> -heptane	silica gel	20	-8801.56	7706.20	-0.007
<i>p</i> -xylene	cyclohexane	silica gel	20	1293.74	-1970.71	-0.124
<i>n</i> -heptane	cyclohexane	silica gel	20	-255.09	372.60	0.2867
dioxane	<i>n</i> -hexane	silica gel	20	1084.70	-234.11	1.2657
dioxane	benzene	silica gel	20	153.83	-355.76	0.7656
<i>n</i> -hexane	benzene	silica gel	20	-12137.3	10723.0	-0.00612

Æ 2-6. Constants for the Adsorbed-Phase Activity Coefficient Models

binary mixture components		adsorbent	temp, °C	UNIQUAC	
1	2			A <sub>12</sub>	A <sub>21</sub>
benzene	ethyl acetate	activated C	30	-573.61	920.34
benzene	cyclohexane	activated C	30	-562.07	969.22
ethyl acetate	cyclohexane	activated C	30	754.19	-448.17
chlorobenzene	benzene	silica gel	20	-100.88	120.23
chlorobenzene	<i>n</i> -heptane	silica gel	20	-51.17	35.65
benzene	<i>n</i> -heptane	silica gel	20	692.83	-460.14
nitrobenzene	benzene	silica gel	20	-471.47	994.62
nitrobenzene	<i>n</i> -heptane	silica gel	20	495.99	-238.24
benzene	<i>n</i> -heptane	silica gel	20	649.26	-398.08
benzene	<i>n</i> -heptane	silica gel	20	565.97	-394.89
benzene	cyclohexane	silica gel	20	630.88	-382.47
<i>n</i> -heptane	cyclohexane	silica gel	20	-21.27	39.94
toluene	<i>n</i> -heptane	silica gel	20	-573.30	1152.44
toluene	cyclohexane	silical gel	20	612.98	-398.73
<i>n</i> -heptane	cyclohexane	silica gel	20	-21.27	39.94
<i>p</i> -xylene	<i>n</i> -heptane	silica gel	20	-580.74	1035.86
<i>p</i> -xylene	cyclohexane	silica gel	20	495.26	-359.28
<i>n</i> -heptane	cyclohexane	silica gel	20	-21.27	39.94
dioxane	<i>n</i> -hexane	silica gel	20	1010.65	-523.77
dioxane	benzene	silica gel	20	-679.17	1386.26
<i>n</i> -hexane	benzene	silica gel	20	-426.79	662.29

Fig. 2-7. Average Absolute Differences between Experimental and Correlated Binary Surface Excess Values for Three Surface-Phase Activity Coefficient Models

mixture	adsorbent	T, °C	av absolute error		
			Redlich-Kister	NRIL	UNIQUAC
benzene+ethyl acetate	activated C	30	0.022	0.059	0.082
benzene+cyclohexane	activated C	30	0.037	0.209	0.218
ethyl acetate+cyclohexane	activated C	30	0.044	0.093	0.116
chlorobenzene+benzene	silica gel	20	0.008	0.035	0.035
chlorobenzene+n-heptane	silica gel	20	0.034	0.055	0.054
benzene+n-heptane	silica gel	20	0.026	0.047	0.044
nitrobenzene+benzene	silica gel	20	0.022	0.052	0.354
nitrobenzene+n-heptane	silica gel	20	0.264	0.488	0.502
benzene+n-heptane	silica gel	20	0.027	0.032	0.140
benzene+n-heptane	silica gel	20	0.006	0.041	0.048
benzene+cyclohexane	silica gel	20	0.002	0.017	0.010
toluene+n-heptane	silica gel	20	0.005	0.053	0.018
toluene+cyclohexane	silica gel	20	0.003	0.004	0.006
p-xylene+n-heptane	silica gel	20	0.002	0.019	0.015
p-xylene+cyclohexane	silica gel	20	0.004	0.013	0.021
dioxane+n-hexane	silica gel	20	0.060	0.117	0.058
dioxane+benzene	silica gel	20	0.027	0.053	0.046
benzene+n-hexane	silica gel	20	0.048	0.151	0.140

Æ 2-8. Experimental and Predicted Adsorption Equilibria for Ternary Mixtures of Benzene(1), Ethyl Acetate(2), and Cyclohexane(3) on Activated Carbon at 30°C.

liq mol fraction		surface excess of benzene, mmol/g				surface excess of ethyl acetate, mmol/g			
		exptl	calcd			exptl	calcd		
$x_1^l$	$x_2^l$		Redlich-Kister	NRIL	UNIQUAC		Redlich-Kister	NRIL	UNIQUAC
0.087	0.841	0.576	0.597	0.565	0.546	-0.582	-0.625	-0.622	-0.719
0.130	0.075	0.960	1.004	1.045	1.090	0.283	0.303	0.480	0.512
0.176	0.675	0.708	0.744	0.755	0.700	-0.656	-0.677	-0.710	-0.738
0.252	0.515	0.705	0.741	0.795	0.730	-0.450	-0.507	-0.501	-0.495
0.291	0.115	0.947	0.947	1.179	1.150	0.154	0.146	0.270	0.281
0.410	0.199	0.718	0.731	0.918	0.863	-0.058	-0.038	0.016	0.026
0.510	0.126	0.720	0.694	0.892	0.844	-0.033	-0.012	0.020	0.021
0.615	0.230	0.487	0.483	0.560	0.523	-0.250	-0.227	-0.262	-0.260
0.719	0.117	0.387	0.407	0.454	0.427	-0.107	-0.101	-0.101	-0.103
0.759	0.157	0.313	0.320	0.338	0.325	-0.172	-0.176	-0.192	-0.194
0.857	0.072	0.218	0.211	0.202	0.196	-0.094	-0.082	-0.075	-0.078



Æ 2-9. Average Absolute Differences between Experimental and Predicted Ternary Surface Excess Values for Three Surface-Phase Activity Coefficient Models

mixture	adsorbent	T °C	av absolute error		
			Redlich - Kister	NRIL	UNIQUAC
benzene + ethyl acetate + cyclohexane	activated C	30	0.020	0.075	0.070
chlorobenzene + benzene + <i>n</i> -heptane	silica gel	20	0.031	0.028	0.039
nitrobenzene + benzene + <i>n</i> -heptane	silica gel	20	0.127	0.314	0.227
benzene + <i>n</i> -heptane + cyclohexane	silica gel	20	0.042	0.292	0.057
toluene + <i>n</i> -heptane + cyclohexane	silica gel	20	0.035	0.044	0.106
<i>p</i> -xylene + <i>n</i> -heptane + cyclohexane	silica gel	20	0.024	0.063	0.100
dioxane + <i>n</i> -hexane + benzene	silica gel	20	0.641	0.762	0.680

## 제 3 장 흡착탑의 물질전달

추출흡착공정의 성능은 용질, 용매 그리고 흡착제 간의 열역학적 평형관계에 의해 큰 영향을 받으며, 용질의 액-액 경계면, 벌크용액, 액-고 경계면, 그리고 흡착제 내부에서의 물질전달 속도에 의해서 크게 좌우된다. 용질의 물질전달 속도는 각 상에서의 용질의 확산계수의 영향을 받으며 흡착의 반응속도론은 통상의 흡착제와 유사하나, 추출흡착에서는 흡착이 용매 상에서 일어나는 것이 다른 점이다. 따라서 본 장에서는 유체상에 흡착제가 접촉되어 있는 충전탑내의 수력학적 특성에 관하여 고찰한 후 흡착탑의 동특성에 관해 기술하고자 한다.

### 제 1 절 충전탑내의 수력학적 특성

충전층에서 가장 먼저 고려되어야 할 사항은 같은 용량의 분리장치를 어떤 방법으로 에너지 소모를 줄이며 경제적으로 설계할 수 있는가 하는 것이다. 압력손실에 직접적인 영향을 주는 인자는 흡착제의 입도, 유속 및 충전층의 치수 등이며 열전달 특성과 축방향 혼합의 정도와 펌핑에 드는 비용을 결정시켜 줌으로써 경제성 평가에 영향을 미치게 된다.

#### 1. 압력손실

충전탑을 통한 흐름의 압력손실에 관한 실험결과는 마찰인자,  $f$ 를 사용하여 상관시키는 것이 편리하며  $f$ 는

$$f = \left[ \frac{2R_p}{L} \right] \frac{\Delta p}{\rho_f (\epsilon v)^2} \quad (3-1)$$

로 정의되는바 위에서  $\Delta p$ 는 길이  $L$ , 공탑속도(superficial velocity)  $\epsilon v$  인 충전층의

압력손실을 나타낸다. 가장 일반적으로 사용되는 마찰인자에 관한 두가지 상관관계식은

Chilton - Colburn<sup>(1)</sup>

$$\begin{aligned} Re < 40 & \quad f = 805/Re \\ Re > 40 & \quad f = 38/Re^{0.15} \end{aligned} \quad (3-2)$$

Ergun<sup>(2)</sup>

$$f = \left[ \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \right] \left[ \frac{150(1-\epsilon)}{Re} + 1.75 \right] \quad (3-3)$$

위의 두식은 형태가 다르게 표현되어 있지만 Ergun 식의 공극률이 0.35일 경우 서로 비슷한 값의 마찰인자가 계산된다(그림 3-1). 그러나 공극률이 포함된 식(3-3)이 더욱 탄력적으로 받아들여진다.

탑의 직경이 흡착제의 입도에 비하여 충분히 크지 못하면 벽면의 영향으로 인하여 압력손실을 보정해 주어야 한다(그림 3-2).<sup>(3)</sup> 본 연구의 흡착실험에 사용한 과립형 (granule) 활성탄의 입도( $\phi \sim 2.8\text{mm}$ ), 탑의 직경( $\phi \sim 51\text{mm}$ ) 및 유량( $18\text{m}^3/\text{min}$ )으로부터 보정인자는 약 0.85를 사용해서 무방할 것이다.

## 2. 축방향 분산

유체가 충전층을 통하여 흐를때는 축방향으로의 혼합이 일어나며 이 때문에 분리효율이 떨어지는 원인이 된다. 따라서 축방향으로의 분산을 최소화시키는 것은 분리장치 설계시 고려해야 하는 주안점이며, 특별히 분리인자가 작을 경우에는 대단히 중요하게

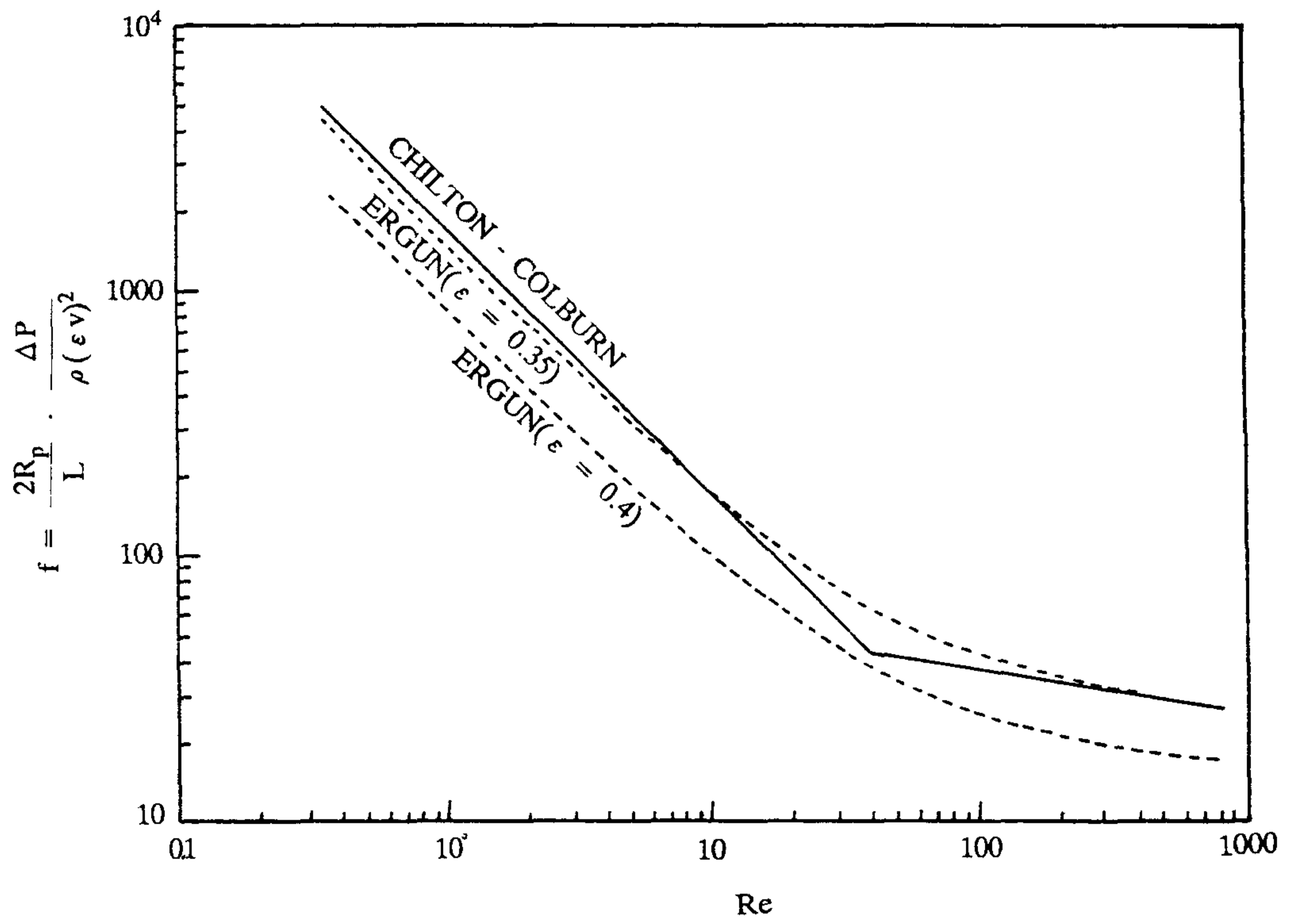


그림 3- 1 Comparison of friction factor for flow through packed beds according to Chilton and Colburn<sup>(1)</sup> and Ergun<sup>(2)</sup>

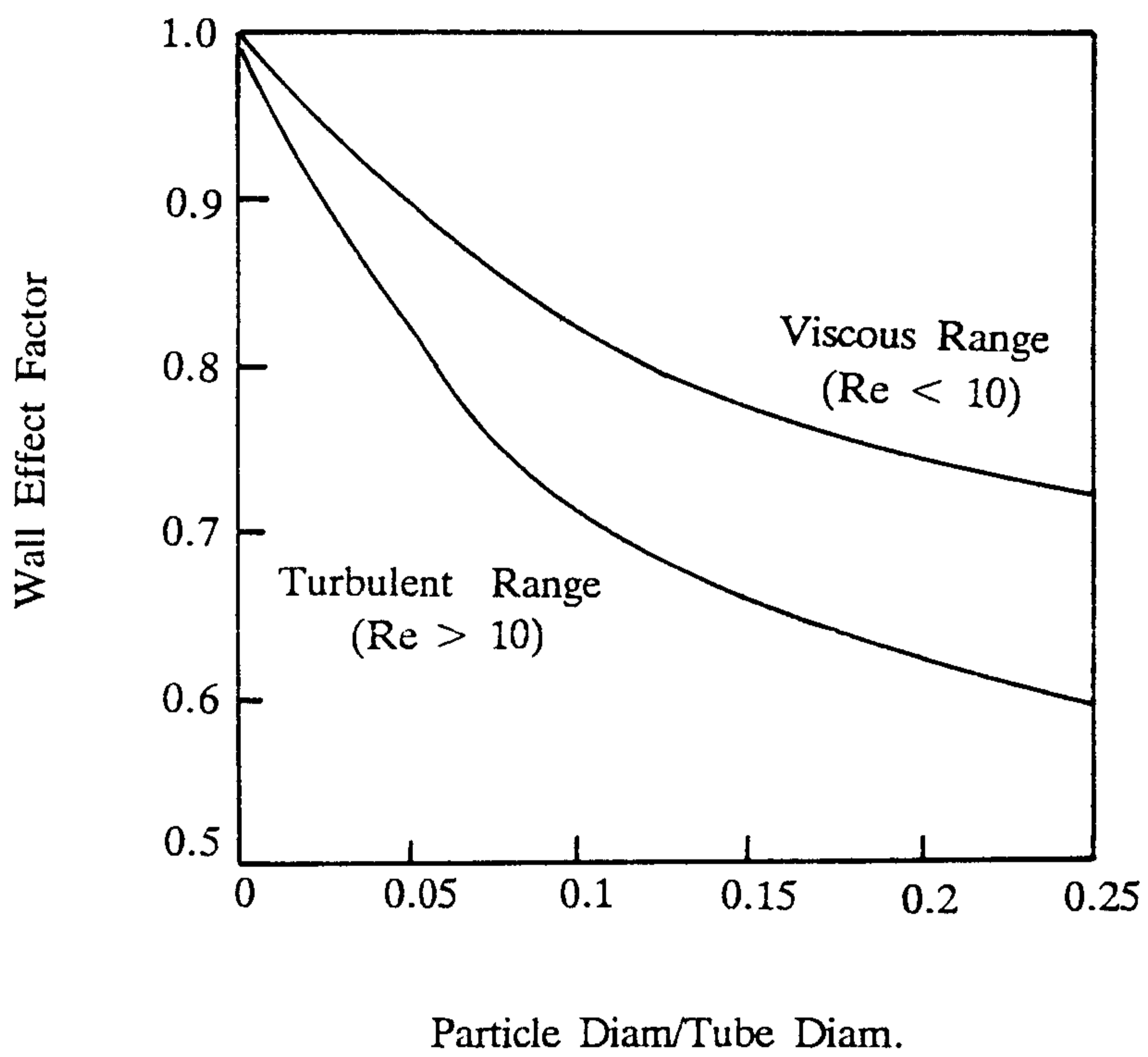


그림 3- 2 Dependence of wall factor on particle-tube diameter ratio(Furnas<sup>(3)</sup>)

다루어야 하는 문제이다.

본 연구에서는 충전탑을 통하여 흐르는 유체의 거동을 모사하기 위하여 축방향으로 분산된 플러그 흐름 모델(axial dispersed plug flow model)을 택하였다.

## 제 2 절 충전탑의 동특성

물질전달에 대한 저항이 전혀없는 이상적인 플러그 흐름계에서는 입구에서 도입된 농도가 탑의 체류량에 해당하는 지연시간 후에 출구농도의 응답으로 나타난다. 실제로는 출구의 응답이 축방향 분산과 물질전달 저항의 혼합된 영향으로 분산된다. 따라서 응답에 대한 분산을 측정하면 수착의 반응과정(sorption kinetics)과 탑내의 축방향 분산의 정도를 알 수 있으며 지연시간의 측정은 흡착평형에 관한 정보를 제공한다. 이러한 정보를 얻을 수 있으려면 실험적으로 나타난 응답이 적절한 동특성 모델로 부터 계산된 이론적 응답곡선과 부합되어야 한다. 분리공정의 설계자의 관점에서 보면 그와 반대의 문제, 즉 기본적 운동속도론과 평형데이터로부터 파과곡선(breakthrough curve)을 예측하는 것이 매우 중요하다. 왜냐하면 그렇게 함으로써 많은 실험을 반복하지 않고도 탑의 동적 용량을 예측할 수 있기 때문이다.

### 1. 흡착탑의 수학적 모델

본 절에서는 흡착탑의 요소(element)를 취하여 내부에 들어있는 흡착제 입자와 요소에 대한 미분형의 물질수지식을 세움으로써 흡착탑의 동특성을 나타낼 수 있는 수학적 모델을 제시하고자 한다.

그림 3-3에는 흡착성 물질의 농도가  $c(z,t)$ 인 유체가 흡착탑의 요소를 통하여 흐르는 것이 묘사되어 있다. 흐름의 형태가 축방향으로 분산된 플러그 흐름으로 나타낼 수 있다면, 유체상의 미분형의 물질수지식은

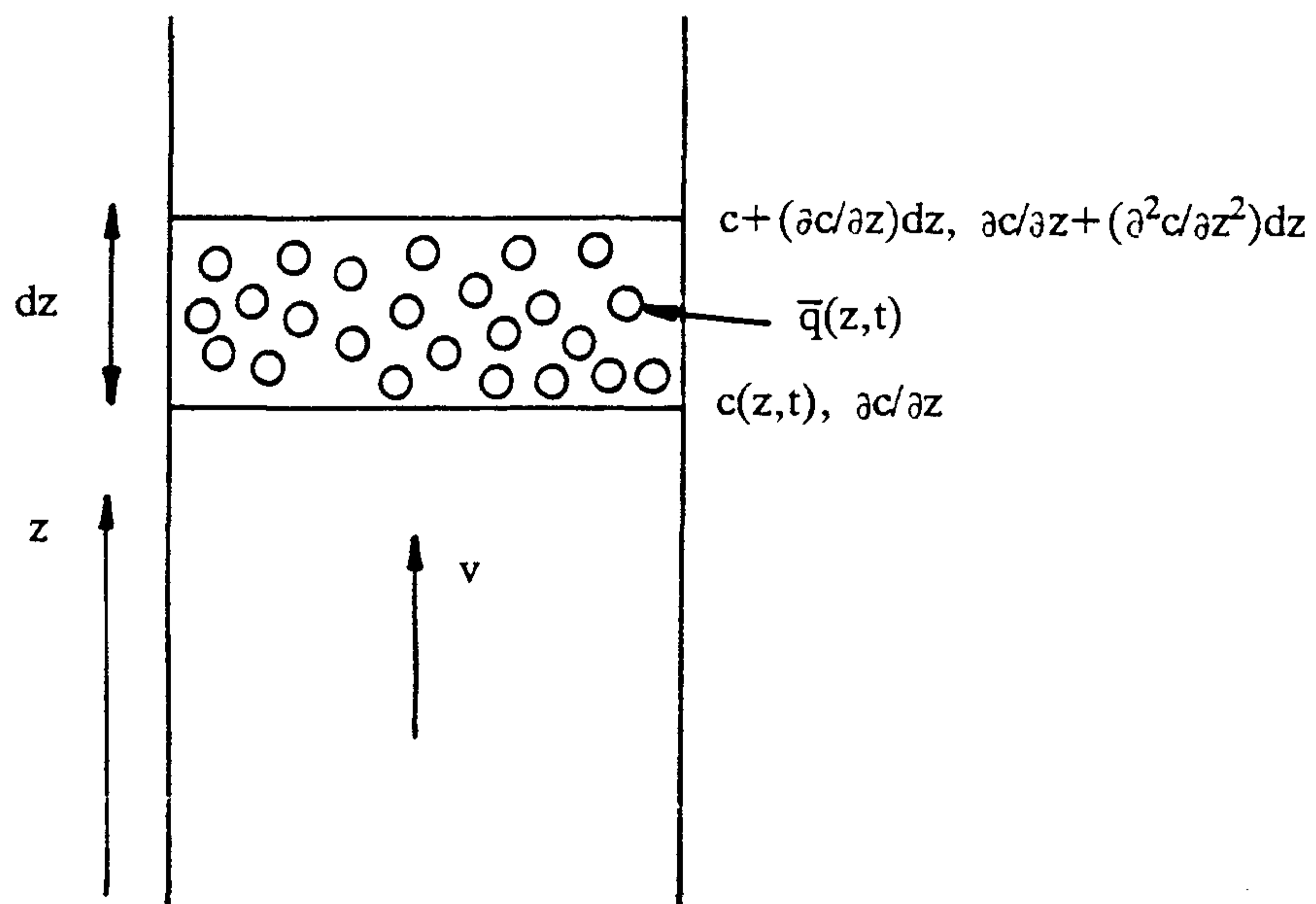


그림 3- 3 Element of packed beds

$$-D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial z}(vc) + \frac{\partial c}{\partial t} + \left[ \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right] \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (3-4)$$

와 같이 되며, 흡착속도를 나타내는 흡착제 입자에 대한 물질수지는

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = f(q, c) \quad (3-5)$$

윗 식은 하나의 식으로 표현되었지만, 물질전달속도식은 대개가 한 개 이상의 확산식과 그 경계조건, 즉 평형관계식 등을 포함한 일련의 식으로 이루어져 있다. 흡착탑의 동특성적 응답은 식(3-4)와 (3-5)에 대한 해 $[c(z,t), \bar{q}(z,t)]$ 와 탑에 부여된 초기조건 및 경계조건으로 주어진다. feed의 조성에 대한 섭동의 응답은 물질전달 지역과 평형등온선에 의해 결정된 특성 속도로서 탑을 통해 전파해가는 농도전면(front)의 영향을 받게 된다. 전면의 위치는 간단히 총괄 질량수지를 풀어도 알 수 있지만, 농도전면의 형태를 결정하기 위하여는 식(3-4)와 (3-5)를 동시에 풀어야 한다.

흡착성 물질이 2성분 이상인 계에서는 하나의 불활성 운반체(inert carrier)속에 한 가지 흡착성 물질을 다루기보다는 그 성분에 대해서 모두 윗 식들과 같은 질량수지식을 세울 수 있다. 그러나 연속성 조건( $c_1 + c_2 = C = \text{const}$ )이 만족돼야 하므로 위의 식들은 독립적이지 아니며 물질전달은 동일지역에서 일어나고 있다.

## 2. 평형관계식

농도의 율곽은 반응속도의 영향으로 상당히 변하지만 농도전면과 물질전달지역은 완전히 평형 등온선에 의해서 결정된다. 등온선은 관심 대상 지역의 농도범위에 걸쳐서 평형관계식이 linear, favorable 또는 unfavorable한가에 따라 세가지 경우로 구분된다.

그림 3-4는 평형등온선의 일반적인 형태와 X-Y 선도를 나타내고 있다. X-Y 선도는



평형관계식의 무차원적 표현인데  $(q^* - q_o') / (q - q_o')$ 과  $(C - C_o') / (C_o - C_o')$  같은 환산변수에 관하여 표시되었다. 여기서  $q_o - q_o'$ 와  $c_o - c_o'$ 은 물질전달 지역에서의 흡착상과 유체상의 농도변화를 나타낸다.

그림 3-4에 나타난 세가지 일반적인 경우는

$$\begin{aligned}
 \text{Favorable} \quad & \frac{q^* - q_o^1}{q_o - q_o^1} > \frac{c - c_o^1}{c_o - c_o^1} \\
 \text{Linear} \quad & \frac{q^* - q_o^1}{q_o - q_o^1} = \frac{c - c_o^1}{c_o - c_o^1} \\
 \text{Unfavorable} \quad & \frac{q^* - q_o^1}{q_o - q_o^1} < \frac{c - c_o^1}{c_o - c_o^1}
 \end{aligned} \tag{3-6}$$

전이에 대한 평형인자,  $\beta$ 를

$$\beta_{c_o' \rightarrow c_o} \equiv \frac{\left[ \frac{c - c_o'}{c_o - c_o'} \right] / \left[ \frac{q^* - q_o'}{q_o - q_o'} \right]}{\left[ 1 - \frac{c - c_o'}{c_o - c_o'} \right] / \left[ 1 - \frac{q^* - q_o'}{q_o - q_o'} \right]} = \left[ \frac{c - c_o'}{c - c_o} \right] \left[ \frac{q^* - q_o}{q^* - q_o'} \right] \tag{3-7}$$

로 정의하면 초기에 흡착제상에 흡착질이 존재하지 않는다면( $c_o' = q_o' = 0$ )

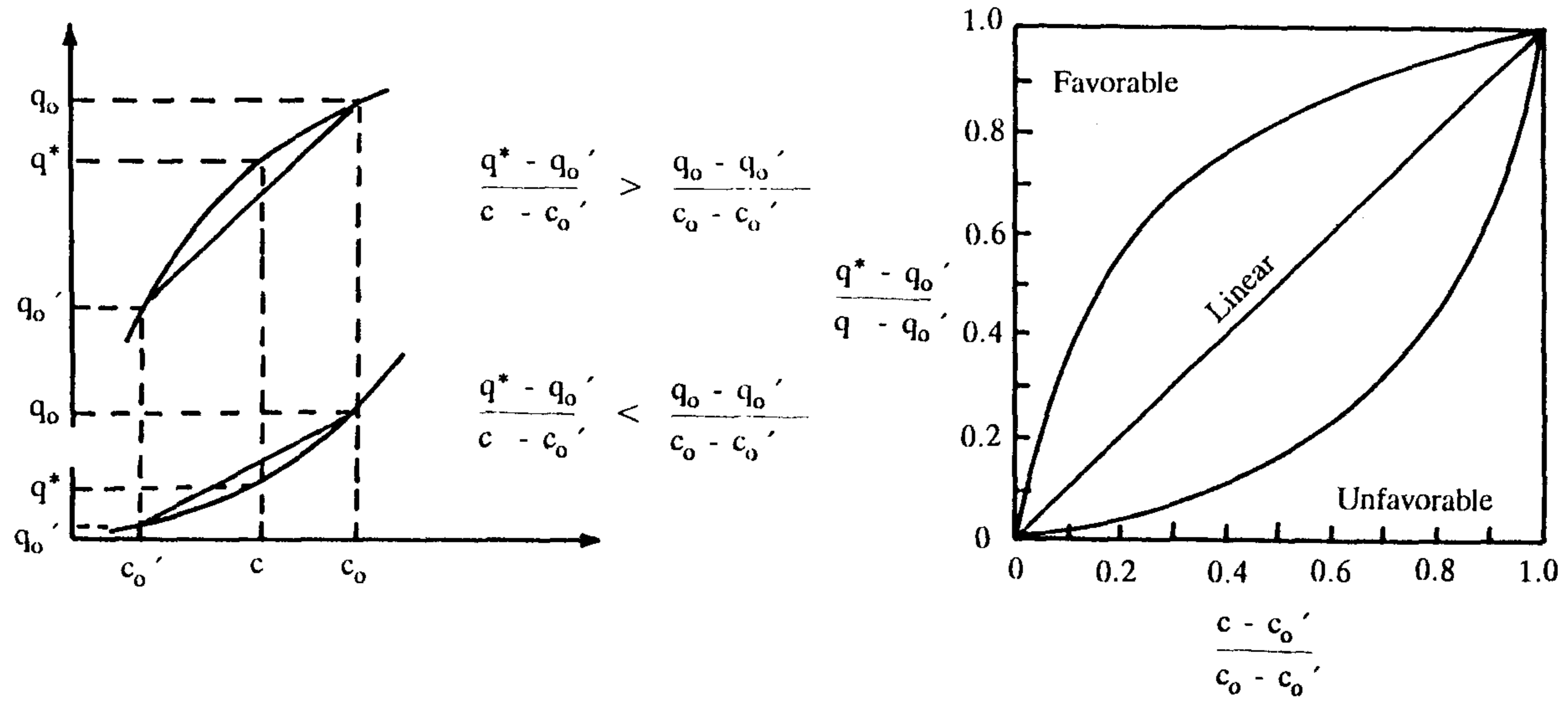


그림 3- 4 (a) Equilibrium isotherms and (b) equilibrium diagram showing distinction between "favorable", "unfavorable", and "linear" systems

$$\beta_{0 \rightarrow c_0} = \left( \frac{c}{q^*} \right) \left[ \frac{q_0 - q^*}{c_0 - c} \right], \quad \beta_{c'_0 \rightarrow c_0} = \frac{\beta_{0 \rightarrow c_0}}{\beta_{0 \rightarrow c'_0}} \quad (3-8)$$

탈착시에는  $c'_0$ ,  $c_0$  값과  $q'_0$ ,  $q_0$  값이 서로 바뀌고 평형인자는 역수관계로 된다.

$$\beta_{des} = \frac{1}{\beta_{ads}} \quad (3-9)$$

favorable, linear 그리고 unfavorable 평형의 판별기준은  $\beta_{0 \rightarrow c_0} < 1.0$ ,  $\beta_{0 \rightarrow c_0} = 1.0$ , 그리고  $\beta_{0 \rightarrow c_0} > 1.0$ , 이므로 하나의 등온선이 흡착에 대하여 favorable 하다면 탈착에 대하여는 unfavorable 할 것이다. 따라서 선형 등온선만이 흡·탈착 모두에 대하여 대칭적으로 동일한 공정이다.

일반적으로 평형인자는 농도의 함수이나 Langmuir 평형 등온선과 같이 특수한 경우는

$$\frac{q^*}{q_s} = \frac{bc}{1+bc}, \quad \beta_{c'_0 \rightarrow c_0} = \frac{1+bc'_0}{1+bc_0} = \frac{1-q_0/q_s}{1-q'_0/q_s} \quad (3-10)$$

$\beta$ 는 상수로서, 포화한도에 대한 상대적 농도변화의 크기에 관계된다. Langmuir 모델은 '상수분리인자'로 근사치를 구하는 것으로 흡착탑의 동특성을 다루는데 큰 이점을 가지고 있다.

### 3. 단 전이계(Single-Transition Systems)

흡착계의 동적 거동은 물질전달 전면의 성질과 계를 지배하는 수학적 모델의 난이도에 따라 분류할 수 있다. 물질전달 전면의 성질은 앞에서 설명한 대로 평형관계식에 의해 결정되고 수학모델의 난이도는 농도준위, 속도식의 선택과 유동모델의 선택에 의

해 결정된다.

#### 가. 평형관계식의 성질

- (a) 선형 등온선: 분산특성. 일반적으로 단계 또는 펄스 응답에 대한 분석해가 구해진다.
- (b) Favorable 등온선: 농도 전면이 상수형태로 접근한다. 접근적 상수형의 윤탁에 대한 분석해는 쉽게 구할 수 있으나 과과곡선 또는 펄스응답에 대한 일반적인 해석해는 몇가지 특수한 경우에만 가능하다.
- (c) Unfavorable 등온선: 분산특성. favorably 흡착된 물질이 탈착시 가장 흔히 관찰된다. 일반적으로 분석해는 가능하지 않다.

#### 나. 등온 또는 근사등온

- (a) 등온: 열전달저항은 무시해도 된다. 농도 전면의 전개는 축 방향분산과 물질전달 저항으로 인한 것이다. 불활성 운반체 안에 낮은 농도의 흡착성분이 존재하는 크로마토그래피에서 흔히 볼 수 있다.
- (b) 근사등온: 액체와 고체간의 열전달이 충분히 느려서 농도전면을 넓게하는 반면 탑과 주변간의 열전달은 독특한 열적전면과 관련된 2차 물질전달지역의 형성을 방지할 만큼 빠르다. 이러한 상황은 크로마토그래피계에서 흡착성 물질이 높은 흡착열을 가지거나 농도준위가 높은 경우에 일어난다.

#### 다. 흡착성분의 농도 준위

- (a) 미량 성분계: 흡착성분이 불활성 운반체에 낮은 농도로 존재하는 관계로 물질전달 지역내의 유속의 변화는 무시할 만 하다.
- (b) 다량 성분계: 높은 농도로 존재하는 흡착성분으로 물질전달 지역내에 상당한 유속의 변화가 존재한다. 보통 이러한 영향은 기체 시스템에서 상당히 중요하다.

라. 유동 모델

(a) 분산 플러그 흐름: 축방향 분산이 중요하며 식 (3-4)에서  $-D_L \partial^2 c / \partial z^2$  항은 반드시 고려해야 한다.

(b) 플러그 흐름: 축방향 분산은 무시해도 좋다. 따라서 식 (3-4)에서  $-D_L \partial^2 c / \partial z^2$ 이 빠진다.

마. 반응속도 모델의 난이도

(a) 물질전달 저항을 무시할만한 경우: 충전탑내 어느 지점에서든 순간(instantaneous) 평형을 가정한다.

(b) 단(Single) 물질 저항

(i) 확산모델

물질전달 저항의 대부분이 입자내의 확산에 의한 것이기 때문에 확산식과 그에 따른 경계조건으로 표시한다.

(ii) 선형 속도식

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k(q^* - q) \quad \text{or} \quad k'(c - c^*) \quad (3-11)$$

속도계수는 총괄 물질전달 계수를 나타낸다(lumped parameter)

(c) 2중 물질저항

(i) 외부 유체의 막에 의한 저항과 입자내 확산에 따른 저항

(ii) 두가지 내부 확산 저항(macropore-micropore)

(d) 3중 물질전달 저항

외부 막에 의한 저항과 두가지 내부 확산저항(macropore-micropore). 이러한 모델은 실제 어떤 경우라도 사실적으로 묘사할 수 있을 만큼 일반적이라 할 수

있다.

#### 4. 등은 단-전이계: 평형이론

##### 미량 성분계

가장 간단히 해석할 수 있는 시스템은 등은 플러그 흐름계로써 물질전달 저항을 무시할 만한 조건하에서 불활성 운반체로부터 미량의 흡착성 물질이 흡착되는 것이다. 이 경우 흡착성분에 대한 유체상의 미분형 질량 수지식은

$$v \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \left[ \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right] \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (3-12)$$

일반적인 평형등온식은

$$q^* = f(c) \quad (3-13)$$

물질전달 평형을 가정하면

$$\left[ \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \right]_z = \left[ \frac{\partial q^*}{\partial t} \right]_z = \frac{dq^*}{dc} \left( \frac{\partial c}{\partial t} \right)_z \quad (3-14)$$

$$\left( \frac{\partial c}{\partial t} \right)_z + \frac{v}{\left[ 1 + \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \left( \frac{dq^*}{dc} \right) \right]} \left( \frac{\partial c}{\partial z} \right)_t = 0 \quad (3-15)$$

윗 식은 운동과동식의 형태이며 교란이 탑을 통하여 전파되가는 속도는

$$w(c) = \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_c = - \frac{(\partial c / \partial t)_z}{(\partial c / \partial z)_t} = \frac{v}{\left[1 + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)\left(\frac{dq^*}{dc}\right)\right]} \quad (3-16)$$

평균체류시간은

$$\bar{t} = \frac{L}{v} \left[1 + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)\left(\frac{dq^*}{dc}\right)\right] \quad (3-17)$$

식 (3-16)은 크로마토그래피 계의 기본거동이 평형등온선의 형태에 영향을 받음을 보여준다. 만일 평형이 unfavorable 하다면  $dq^*/dc$ 는 농도의 연속증가 함수로 전파속도가 초기부터 최종상태까지 증가하여 확산과동으로 될 것이다. 등온선이 favorable하다면 반대의 상황이 일어나 초기상태의 전파속도가 최종상태보다 크게 된다. 이것은 물리적으로 비현실적인 경우로 그림 3-5에 나타내었다.<sup>(4)</sup> 이러한 압축과동의 제한적 거동은 충격파(shock wave)의 형태로써 탑을 통해 전파해 나가며, 그 전파속도는

$$w' = \frac{v}{1 + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)\frac{\Delta q^*}{\Delta c}} \quad (3-18)$$

로 파동전면에서의 질량수지로부터 구할 수 있다.

대부분의 흡착제는 흡착에 대하여는 favorable하며 탈착의 경우에는 unfavorable하다.

따라서 흡착시에는 물질전달지역이 압축성이어서 상수형태의 거동을 하나, 탈착시에는 확산형으로 되어 농도가 계속적으로 확산되어 간다.

한 예로써 Langmuir의 등온선을 따르는 계는

$$\frac{dq^*}{dc} = \frac{bq_s}{(1+bc)^2} \quad (3-19)$$

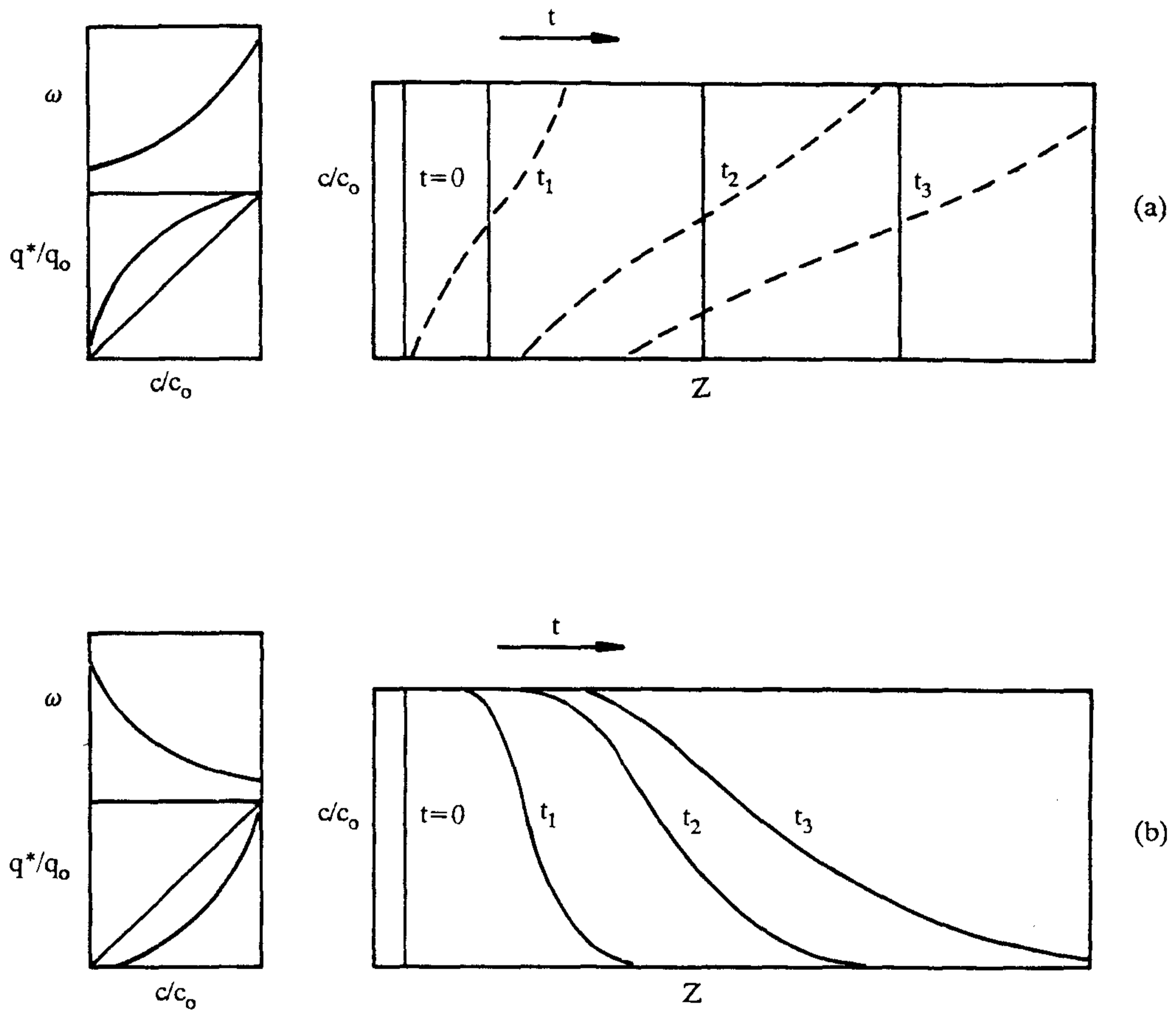


그림 3- 5 (a) Development of physically unrealistic overhanging concentration profile and corresponding shock profile for a favorable isotherm ( $\beta < 1.0$ ).  
 (b) Development of dispersive (proportionate-pattern) concentration profile for desorption of a uniformly saturated bed when the isotherm is favorable for adsorption, unfavorable for desorption ( $\beta_{ads} < 1.0$ ;  $\beta_{des} > 1.0$ )



윗 식을 속도식에 대입한 후 적분하면 순수 운반체로 균일하게 포화되어 있는 탑내의 탈착에 대한 파과곡선이 점근적으로 표현된다.<sup>(5)</sup>

$$\frac{c}{c_0} = \frac{\beta}{(1-\beta)} \left[ \left( \frac{\xi}{\tau} \right)^{1/2} - 1 \right], \quad \frac{1}{\beta^2} > \frac{\xi}{\tau} > 1 \quad (3-20)$$

윗 식에서 무차원 변수 들은 아래와 같이 정의 된다.

$$\beta = 1 - \frac{q_0}{q_s} = (1 + bc_0)^{-1} \quad (3-21)$$

$$\frac{\xi}{\tau} = \frac{(bg_s)z}{(vt-z)} \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \quad (3-22)$$

식 (3-15)는 표준 쌍곡함수의 형태

$$\left( \frac{\partial c}{\partial t} \right)_z + w(c) \left( \frac{\partial c}{\partial z} \right)_t = 0 \quad (3-23)$$

로써 좌표축 변형  $z' = z - wt$  으로 더욱 간단한 형태로 된다.

$$\left( \frac{\partial c}{\partial t} \right)_{z'} = 0 \quad (3-24)$$

따라서 농도분포의 운락은  $z-t$  평면에서 구배  $w$  인 특성선을 따라 전달된다. 그림

3-6에는 균일하게 포화된 층에서의 탈착의 특성선과 그에 상응하는 농도분포를 나타내었다. 최종 상태일때의  $w$  가 초기보다 크므로 특성선은 발산하고 있다. 반대의 경우는 그림 3-7에 도시되었다. 특성선은 서로 교차하며 발산하는 확산 파동 대신에 앞에서 설명한 충격파의 속도로 전파해 나간다.

BET 등온선과 같이 굴절이 있을 경우에는 평형이 낮은 농도에서 favorable하고 높은 농도에서 unfavorable하다. 결과적으로 농도 전면은 그림 3-8에 도시된 대로 두개의 파동이 복합된 형태로 나타난다. 즉, 충격파 후에 전이단계를 거쳐 확산전면이 된다. 전이점( $c'/c_0, q'/q_0$ )에서 충격파의 속도와 파동의 속도는 같기 때문에  $dq^*/dc = \Delta q^*/\Delta c$ 이다. 만일 등온식이 주어지면 어느 농도에서나  $t = L/w$  이므로  $c/c_0 > c'/c_0$  일 경우의 확산전면은 식 (3-16)으로부터 간단히 계산할 수 있다. 또한 전이점이 구해지면 완전한 파과곡선을 그릴 수 있다.<sup>(4)</sup>

크로마토그래픽 응답에 비선형 등온선이 미치는 영향은 식 (3-15)에서 볼 수 있다. 등온선이 선형이면 평형에서 확산이 일어나지 않는다.  $dq^*/dc$ 가 상수로 일정하기 때문에 모든 농도준위는 등속으로 이동하고 출구의 응답은 탑내 체류량에 해당하는 지연시간 후에 주입량을 그대로 재연시킨다. 그러나 비선형계에서는  $dq^*/dc$ 가 농도에 따라 변화하므로 미분형 농도 준위는 다른 속도로 이동하게 된다. 델타함수 입력은 단지 무한소의 시간 간격에 의해 분리된 흡착과 탈착의 두 단계를 의미한다. 그러므로 선도하는 농도 전면은 평형계의 favorable 흡착등온선에서 단계적으로 전파해가는 흡착의 전이이다. 이끌려가는 농도 전면은 확산적 조화형태로 전파해가는 탈착의 전이점이다. 따라서 탑을 통과하는 펄스의 형태는 그림 3-9에 도시된 바와 같이 뾰족한 전면과 뒷부분이 넓어지는 형식의 돌출부 모양을 하고 있다. 선형계에서는 체류시간과 크로마토그래픽 돌출부의 모양이 펄스크기에 관계없지만, 비선형계에서는 펄스가 증가할수록 체류

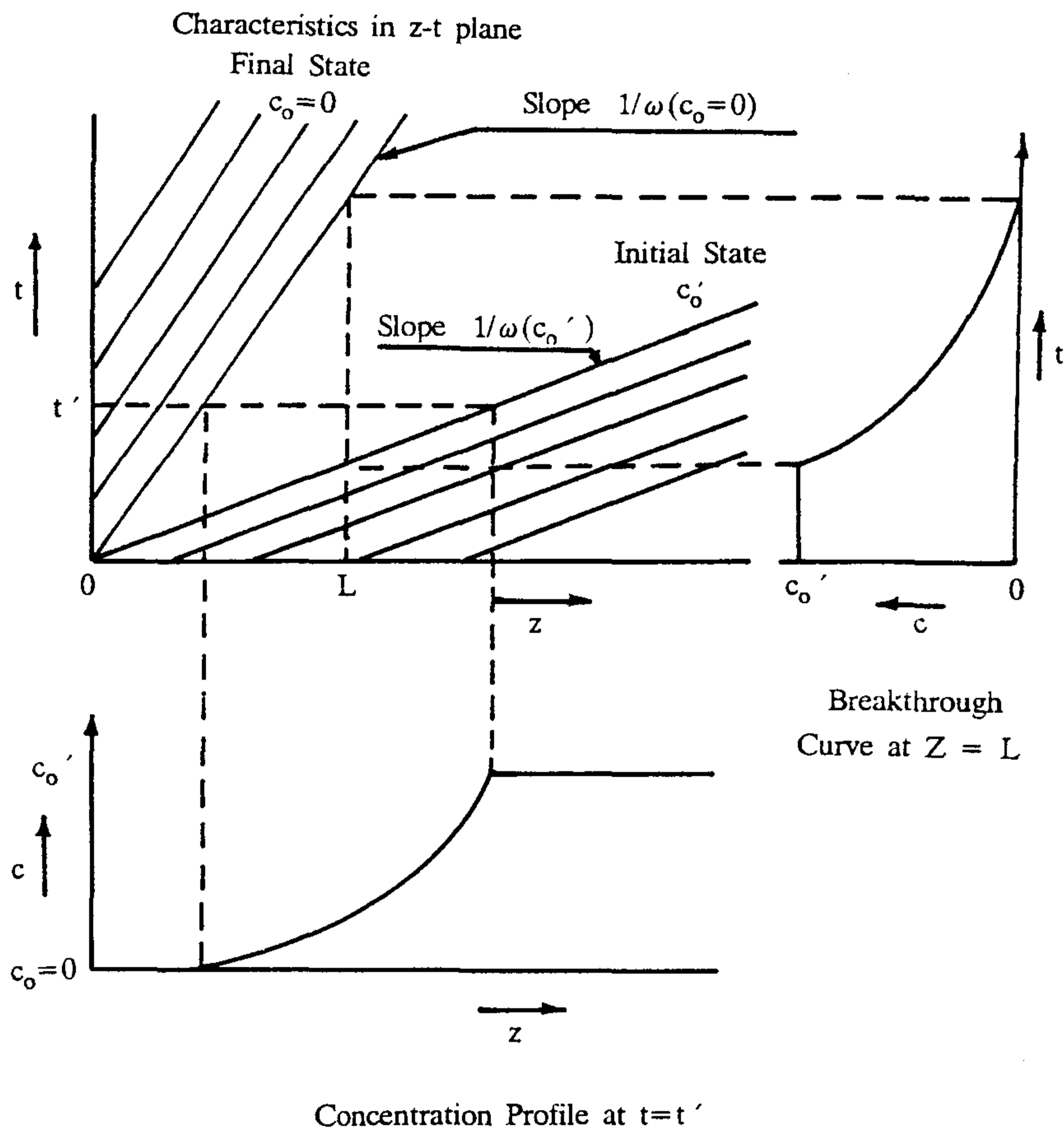


그림 3- 6 Characteristics, concentration profile, and breakthrough curve for desorption of a uniformly saturated bed. (Isotherm is favorable for adsorption, unfavorable for desorption.)

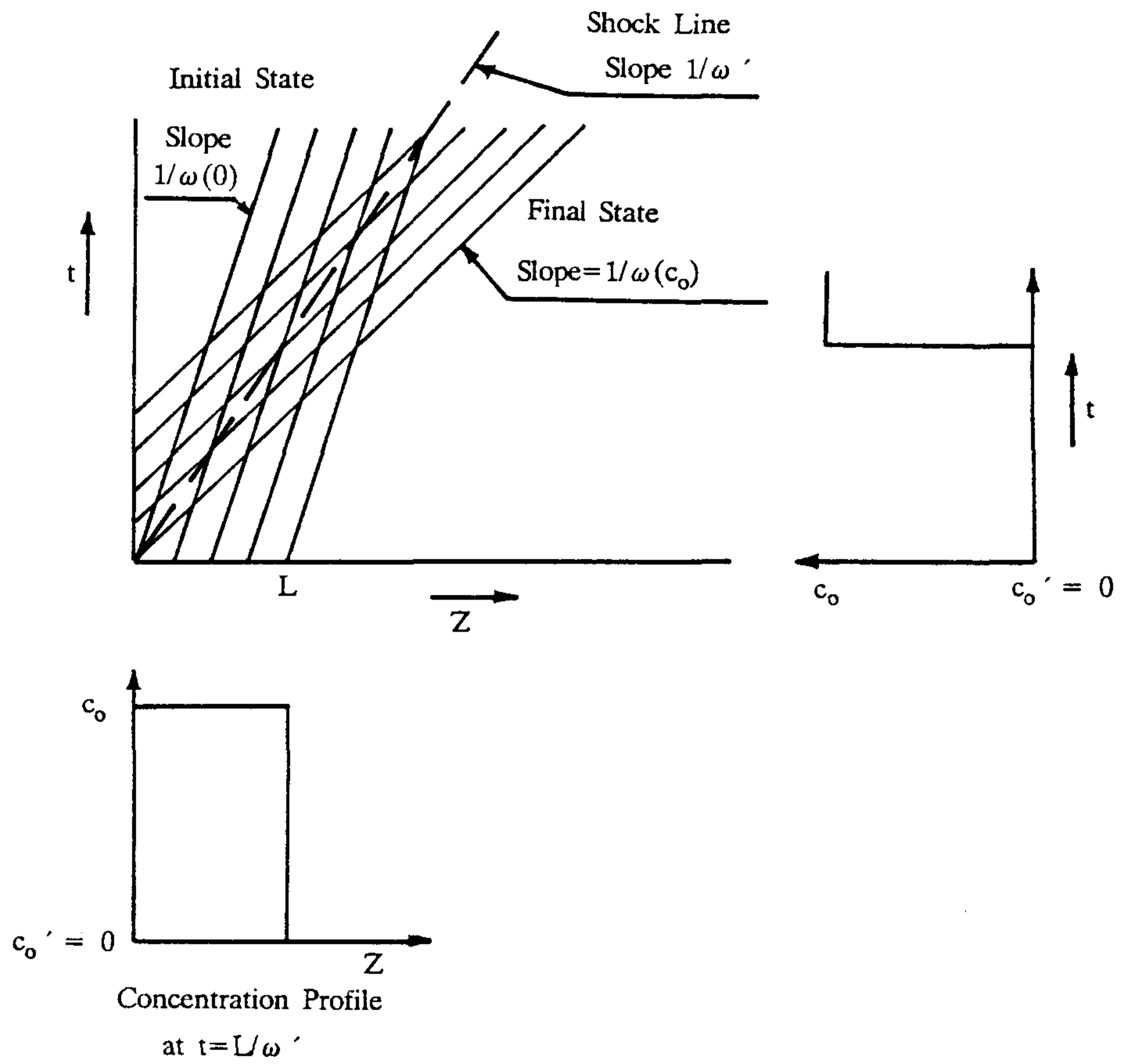


그림 3- 7 Characteristics, concentration profile, and breakthrough curve for adsorption with an initially clean bed.(Favorable adsorption isotherm.)

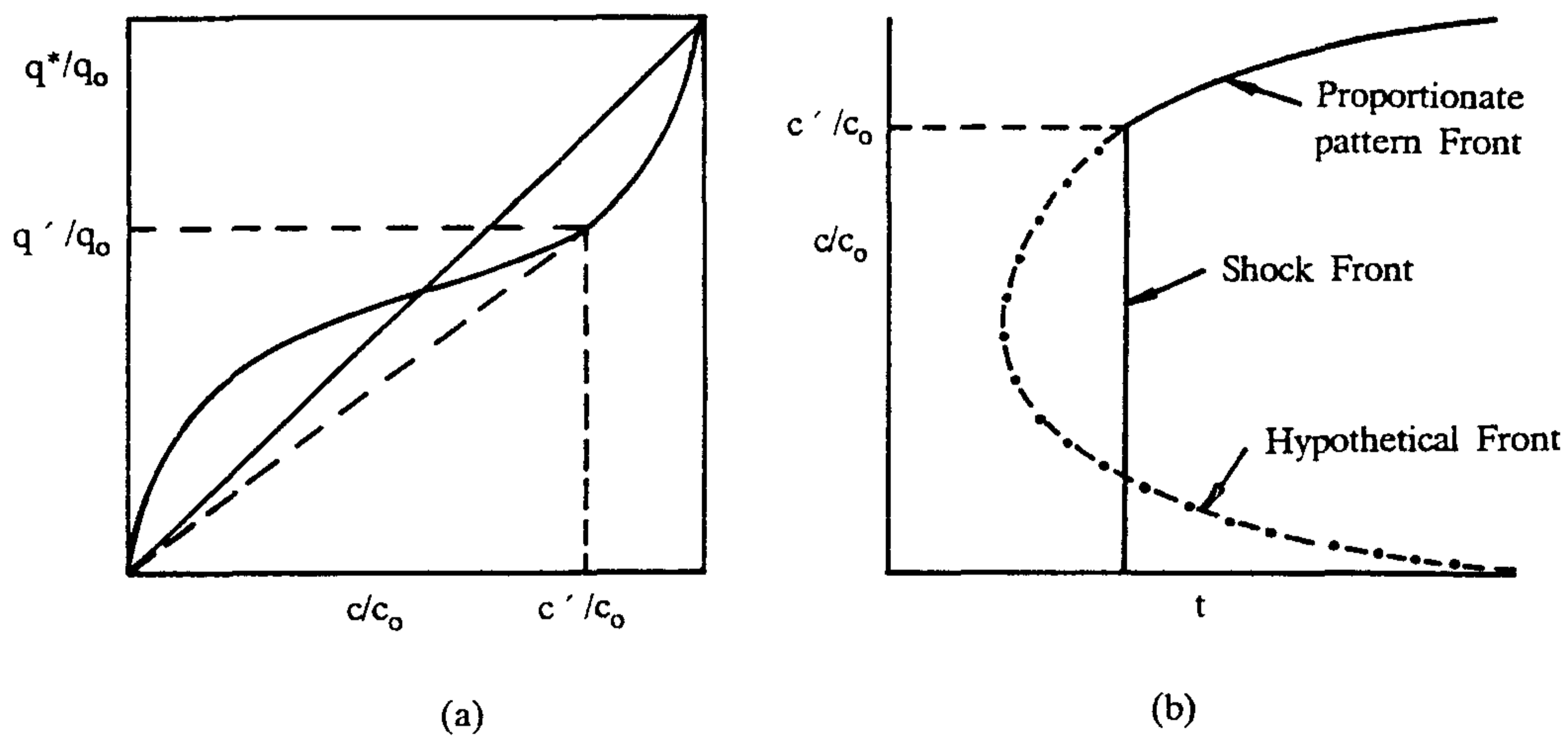


그림 3- 8 X-Y diagram (a) and corresponding breakthrough curve (b) for adsorption with a favorable-unfavorable (BET) type of isotherm. The broken curve is the hypothetical curve calculated according to equilibrium theory from Eq. (8.11). The actual profile (continuous line) consists of a shock front combined with a proportionate-pattern front. The intersection of these two fronts is at  $C'$ .

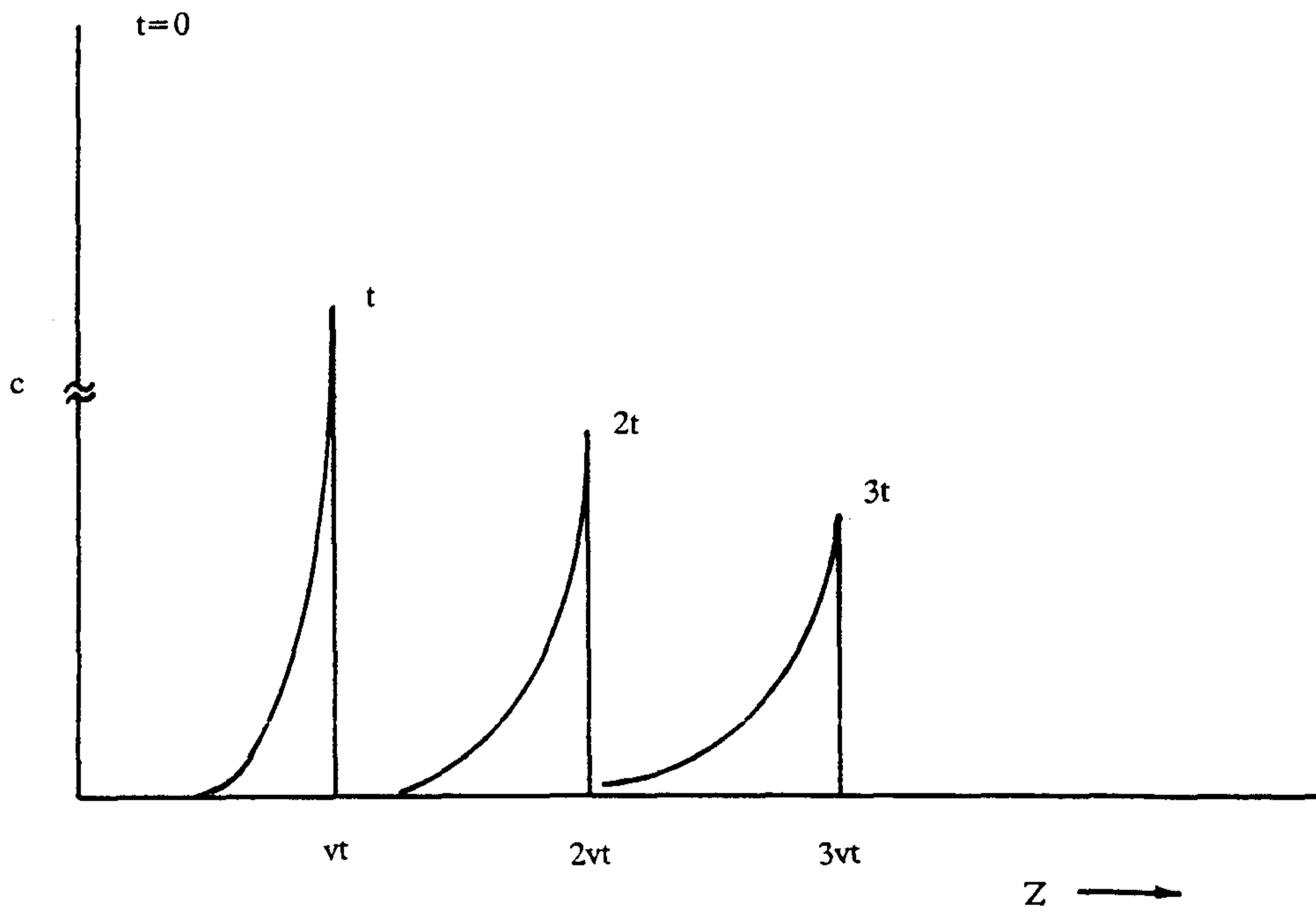


그림 3- 9 Schematic diagram showing propagation of a chromatographic pulse under nonlinear equilibrium conditions. (The isotherm is assumed to be favorable for adsorption.)

시간은 감소하며 들출부도 더욱 확산되게 된다. 그러므로 펄스의 크기를 변화시키므로써 계의 선형도를 실험에 의해 간단히 결정할 수 있다.

5. 등온 단-전이계: 유한 물질전달 저항(선형 평형)

해석해

평형등온선이 선형이면 원칙적으로 농도 전면과 파과곡선에 대한 분석해를 구할 수 있다. 전산기의 급격한 발달로 인하여 분석해가 차지하는 비중이 예전보다는 작아졌다고 하지만 아직도 분석해는 흡착탑의 동특성을 훨씬 더 알기쉽게 이해하는데 커다란 도움을 줄 뿐 아니라, 제한적인 경우에 대한 해석을 명쾌하게 해 주는데 공헌하고 있다.

저농도의 단일 흡착성분만을 포함한 계에 대한 유체상의 미분형 질량수지는

$$-D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + v \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \left( \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (3-25)$$

로 표현되며

$$\bar{q} = \left( \frac{3}{R_p^3} \right) \int_0^{R_p} R^2 q dR \quad (3-26)$$

초기에는 흡착질이 없으나 단계입력(step input)에 의해 흡착질이 들어갈 때 초기조건과 경계조건은

$$\begin{aligned} t < 0, \quad q(R, 0, z) = c(0, z) = 0 \\ t \geq 0, \quad c(t, 0) = c_0 \end{aligned} \quad (3-27)$$

파과곡선에 대한 해를 구하기 위해서는 평형 등온선과 일관된 흡착속도식과 함께 식 (3-25)를 그 경계조건들과 함께 풀어야 한다. 표 3-1에는 문헌상에 나타난 해들을 간추

려 실었다(Ruthven(1984))<sup>(6)</sup>. 여러가지 수학적 모델들은 속도식의 형태와 축방향 분산의 포함 여부에서만 다를뿐이다.



TABLE 8.1. Summary of Analytic Solutions for Breakthrough Curve for Linear, Isothermal Trace Component Systems

Flow Model	Author	1. Linearized Rate Expression: $\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k(q^* - q) = kK(c - c^*)$ Solution for Breakthrough Curve
1a. Dispersed Plug Flow [Eq.(8.32)]	Lapidus and Amundson <sup>(11)</sup>	$\frac{c}{c_0} = \exp\left(\frac{vz}{2D_L}\right) \left( F(t) + k \int_0^t f(t) dt \right)$ $F(t) = e^{-kt} \int_0^t I_0 \left\{ 2k \left[ K \left( \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) u(t-u) \right]^{1/2} \right\} \frac{z}{2\sqrt{\pi D_L u^3}} \exp \left[ \frac{-z^2}{4D_L u} - \frac{v^2 u}{4D_L} - kK u \left( \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) - ku \right] du$
	Levenspiel and Bischoff <sup>(12)</sup>	$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{1-t/\bar{t}}{2 \left[ \frac{D_L}{vz} \left( \frac{t}{\bar{t}} \right) \right]^{1/2}} \right\}, \quad \bar{t} = \frac{z}{v} \left\{ 1 + K \left( \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) \right\}$ <p style="text-align: right;">(asymptotic form for <math>k \rightarrow \infty</math>, long column)</p>
1b. Plug Flow [Eq.(8.7)]	Anzelius <sup>(7)</sup> Walter <sup>(2)</sup> Furnas <sup>(8)</sup> Nusselt <sup>(9)</sup> , etc. Klinkenberg <sup>(10)</sup>	$\frac{c}{c_0} = e^{-\xi} \int_0^{\tau} e^{-u} I_0(2\sqrt{tqu\xi}) \quad \tau = k(t - z/v), \quad \xi = \frac{kKz}{v} \left( \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right)$ $\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left( \sqrt{\xi} - \sqrt{\tau} - \frac{1}{8} \sqrt{\xi} - \frac{1}{8} \sqrt{\tau} \right) \quad (\text{approx. solution; error} < 0.6\% \text{ for } \xi > 2.0)$ $\frac{c}{c_0} = \frac{1}{\operatorname{erfc}(\sqrt{\xi} - \sqrt{\tau})} \quad (\text{asymptotic form for large } \xi)$

Flow Model	Author	<p>2. Intraparticle Diffusion Control: <math>\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} (DR^2 \frac{\partial q}{\partial R})</math>, <math>q(R_p, t-z/v) = q^* = K_c</math>          (no external mass transfer resistance)</p> $\bar{q} = \frac{3}{R^3} \int_0^{R_p} qR^2 dR, \quad \frac{\partial q}{\partial R}(0, t-z/v) = 0$ <p>Solution for Breakthrough Curve</p>
2a. Dispersed Plug Flow [Eq.(8.32)]	Rasmuson and Neretnieks <sup>(11)</sup>	$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \exp \left[ \frac{vz}{2D_L} - z \left( \frac{\sqrt{x^2(\lambda) + y^2(\lambda)} + x(\lambda)}{2} \right)^{1/2} \right]$ $\times \sin \left[ \frac{2Dt\lambda^2}{R^2} - z \left( \frac{\sqrt{x^2(\lambda) + y^2(\lambda)} - x(\lambda)}{2} \right)^{1/2} \right] \frac{d\lambda}{\lambda}$ $x(\lambda) = \frac{v^2}{4D_L} + \frac{3D(1-\epsilon)}{R^2 D_L \epsilon} H_1(\lambda)$ $y(\lambda) = \frac{2D}{R^2} D_L \lambda^2 + \frac{3D(1-\epsilon)}{R^2 D_L \epsilon} H_2(\lambda)$
2b. Plug Flow [Eq.(8.7)]	Rosen <sup>(13,14)</sup>	$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \exp[-\xi H_1(\lambda)/5] \sin[2\lambda^2\tau/15 - \xi H_2(\lambda)/5] \frac{d\lambda}{\lambda}$ $H_1(\lambda) = \lambda[\sinh(2\lambda) + \sin(2\lambda)] / [\cosh(2\lambda) - \cos(2\lambda)] - 1$ $H_2(\lambda) = \lambda[\sinh(2\lambda) - \sin(2\lambda)] / [\cosh(2\lambda) - \cos(2\lambda)]$ $\xi = \frac{15D}{R^2} \frac{Kz}{v} \left( \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right), \quad \tau = \left( \frac{15D}{R^2} \right) (t - z/v)$ $\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left( \frac{\xi - \tau}{2\sqrt{\xi}} \right)$

3. Intraparticle Diffusion with  
External Film Resistance

Flow Model	Author	Solution for Breakthrough Curve
3a. Dispersed Plug Flow	Rasmuson and Neretnieks <sup>(15)</sup>	As in 2b (above) with $H_1(\lambda)$ and $H_2(\lambda)$ replaced by $H_1'(\lambda, v)$ and $H_2'(\lambda, v)$
3b. Plug Flow [Eq.(8.7)]	Rosen <sup>(13,14)</sup>	As in 2a(above) with $H_1(\lambda)$ and $H_2(\lambda)$ replaced by $H_1'(\lambda, v)$ and $H_2(\lambda, v)$ $H_1'(\lambda, v) = [H_1 + v(H_1 \lambda^2 + H_2^2)] / [(1 + vH_1)^2 + (vH_2)^2]$ $H_2'(\lambda, v) = H_2 / [(1 + vH_1)^2 + (vH_2)^2]$ $v = DK/R_p K_f$ , [ $H_1(\lambda)$ and $H_2(\lambda)$ defined above]

Flow Model	Author	Solution for Breakthrough Curve
		<p>3. Intraparticle Diffusion with External Film Resistance</p> $\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} (DR^2 \frac{\partial q}{\partial R}), \quad D \frac{\partial q}{\partial R} (R_p, t) = \frac{3k_f}{R_p} [c(z, t) - q(R_p, t)/K]$ $\bar{q} = \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} qR^2 dR, \quad \frac{\partial q}{\partial R} (0, t) = 0$
3c. Plug Flow [Eq.(8.7)]	Rosen <sup>(13,14)</sup>	<p>As in 2a(above) with <math>H_1(\lambda)</math> and <math>H_2(\lambda)</math> replaced by <math>H_1'(\lambda, v)</math> and <math>H_2(\lambda, v)</math></p> $H_1'(\lambda, v) = [H_1 + v(H_1\lambda^2 + H_2^2)] / [(1 + vH_1)^2 + (vH_2)^2]$ $H_2'(\lambda, v) = H_2 / [(1 + vH_1)^2 + (vH_2)^2]$ <p><math>v = DK/R_p K_f</math>, [<math>H_1(\lambda)</math> and <math>H_2(\lambda)</math> defined above]</p> <p>with External Film Resistance</p> $q(r_c, t) = K_c(R, t), \quad \frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{3}{R_p} k_f [c(R_p, t) - C(z, t)]$ $\frac{\partial q}{\partial r} (0, t) = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial R} (0, t) = 0, \quad c(R, 0) = 0, \quad q(r, 0) = 0$ $\bar{q} = \frac{3}{r_c^3} \int_0^{r_c} r^2 q dr, \quad Q = (1 - \epsilon_p) \bar{q} + \epsilon_p \bar{c}$ $= (1 - \epsilon_p) \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} \bar{q} R^2 dR + \frac{3\epsilon_p}{R_p^2} \int_0^{R_p} c R^2 dR$
Flow Model	Author	Solution for Breakthrough Curve
4a. Dispersed Plug Flow	Rasmuson <sup>(17)</sup>	As in 3b with $H_1(\lambda)$ and $H_2(\lambda)$ replaced by $H_1(\phi_1)$ and $H_2(\phi_2)$
4b. Plug Flow	Kawazoe and Takeuchi <sup>(16)</sup>	<p>As in 3a with <math>H_1(\lambda)</math> and <math>H_2(\lambda)</math> replaced by <math>H_1(\phi_1)</math> and <math>H_2(\phi_2)</math> where</p> $\phi_1 = \frac{h}{\sqrt{2}} [\sqrt{H_1^2(\lambda) + H_2^2(\lambda)} - H_1(\lambda)]^{1/2}$ $\phi_2 = \frac{h}{\sqrt{2}} [\sqrt{H_1^2(\lambda) + H_2^2(\lambda)} - H_1(\lambda)]^{1/2}$ $h = \left[ \frac{3(D_c/r_c^2)}{K(\epsilon_p D_p/R_p^2)} \right]^{1/2}$

## 제 4 장 포말부상분리(froth flotation)연구

추출흡착에서 사용된 고�형의 활성탄(activated carbon)과 각상에 분산된 액적의 분리속도는 전체공정의 효율에 많은 영향을 미친다. 특히, 입자의 크기가 매우 작은 경우 중력에 의한 침강 분리는 속도가 느리므로 기포를 이용한 부상분리방법을 주로 이용한다. 본 절에서는 부상분리 현상을 수력학적으로 해석하여 미세한 액적과 고�형활성탄의 상분리(phase separation)속도를 결정하고자 한다.

부상분리공정에서는 입자에 비하여 크기가 매우 큰 기포를 상승시키며 기포의 표면에 작은 액적이나 고�형입자가 접촉되어 제거된다. 부상분리는 주로 입자가 비교적 큰 광물질의 분리회수에 널리 쓰였으나 최근에는 미세입자가 현탁된 용액에서 고�형 입자를 제거하는데에도 널리 활용되고있다<sup>(1,2)</sup>. 포말 부상분리에 관한 최근까지의 연구는 회분조작(batch operation)장치 내에서 입자의 농도를 시간에 따라 측정하여 거시적으로 부상분리속도를 결정하는데 중점을 두어왔다(참고: Reay와 Ratcliff 1973<sup>(3)</sup> & 1975<sup>(4)</sup>; Collins 와 Jameson 1976<sup>(5)</sup> & 1977<sup>(6)</sup>). 이러한 연구결과로부터 부상속도(즉, 입자농도의 감소속도)는 일차의 반응식으로 표현될수 있음을 알수 있다.

$$- \frac{dC}{dt} = kC \quad (4-1)$$

여기서,  $C$ 는 입자의 농도(number density)이며  $k$ 는 속도상수(rate constant)를 나타내며 다음과 같이 주어진다.

$$k = \alpha \frac{a^{1.5}}{A^3} \quad (4-2)$$

윗식에서  $a$ 와  $A$ 는 미세입자와 기포의 반경을 각각 나타낸다. 비례상수  $\alpha$ 는 입자와 기포계면의

정전기부하상태(charge state 또는 electromobility)와 기체주입속도 등의 함수이다. 그러나 경험식(4-1)과 (4-2)는 다른 실측 자료와는 잘 맞지 않는 것으로 알려져 있으며 보다 정확한 모델식을 개발하기 위하여는 기포주변에서 입자(또는 액적)와 기포면과의 수력학적 또는 물리화학적 상호작용을 정량적으로 표현하여 입자의 궤적(trajecory)을 예측하여야 한다.

포말부상분리에서는 기포와 미립자의 크기비( $\delta = a/A$ )가 매우 작으므로 구역섭동법(perturbation method)를 이용하여 기포와 미립자간의 상호작용을 규명할 수 있다. 입자에 비하여 상당히 큰 기포가 부력에 의하여 상승할때 유체의 일차 교란 속도 분포(primary disturbed-velocity distribution)는 Hadamard-Rybczynski 해(solution)로 주어지며, 미립자가 존재하므로 인하여 미립자 주변에서 이차교란(secondary disturbance)이 일어난다<sup>(7)</sup>. 기포의 상승에 의한 일차 교란속도를 그림 4-1과 같이 기포 표면에 위치한점  $O$ 근방에서  $\delta (=a/A \ll 1)$ 를 매개로 하여 Taylor 급수로 전개하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 U^\infty(\mathbf{x}) &= U^{HR}(\mathbf{O}) + \delta \mathbf{x} \cdot \nabla U^{HR}(\mathbf{O}) + \frac{1}{2!} \delta^2 \mathbf{x} \mathbf{x} : \nabla \nabla U^{HR}(\mathbf{O}) \\
 &= \frac{\sin\theta}{2(1+\lambda)} \mathbf{e}_x + \delta \cdot \left[ \frac{\cos\theta}{2(1+\lambda)} (x \mathbf{e}_x + y \mathbf{e}_y - 2z \mathbf{e}_z) \right. \\
 &+ \frac{\sin\theta}{2(1+\lambda)} \{ (1+3\lambda)z \mathbf{e}_z - x \mathbf{e}_x \} \left. \right] + \delta^2 \cdot \left[ -\frac{\cos\theta}{2} \frac{2-3\lambda}{1+\lambda} (xz \mathbf{e}_x + yz \mathbf{e}_y - z^2 \mathbf{e}_z) \right. \\
 &\quad - \frac{\cos\theta}{1+\lambda} (x^2+y^2) \mathbf{e}_z + \frac{\sin\theta}{4(1+\lambda)} \{ (1+3\lambda)y^2 - (2+9\lambda)z^2 \} \mathbf{e}_x \\
 &\quad \left. - \frac{\sin\theta}{4(1+\lambda)} \{ (1-3\lambda)x^2 \mathbf{e}_y + 2xy \mathbf{e}_y - 2(2-3\lambda)xz \mathbf{e}_z \} \right] + O(\delta^3) \quad (4-3)
 \end{aligned}$$

여기서  $U^{HR}$ 은 Hadamard-Rybczynski 해이며  $U^\infty(\mathbf{x})$ 는 일차교란속도를 나타낸다.  $\lambda$ 는 용액과 기포내의 기체의 점도비(즉,  $\lambda = \mu_1/\mu_2$ ;  $\mu_1$ 과  $\mu_2$ 는 기체와 용액의 점도를 각각 나타내며, 일반적으로  $\lambda \sim 0$ )를 나타낸다. 방위각  $\theta$ 는 기포와 입자의 중심을 연결한 선과 기포가 상승하는 방향 사이의 각이다. 따라서 기포 주변에서 입자의 궤적(trajecory)은 방위각  $\theta$ 와 거리

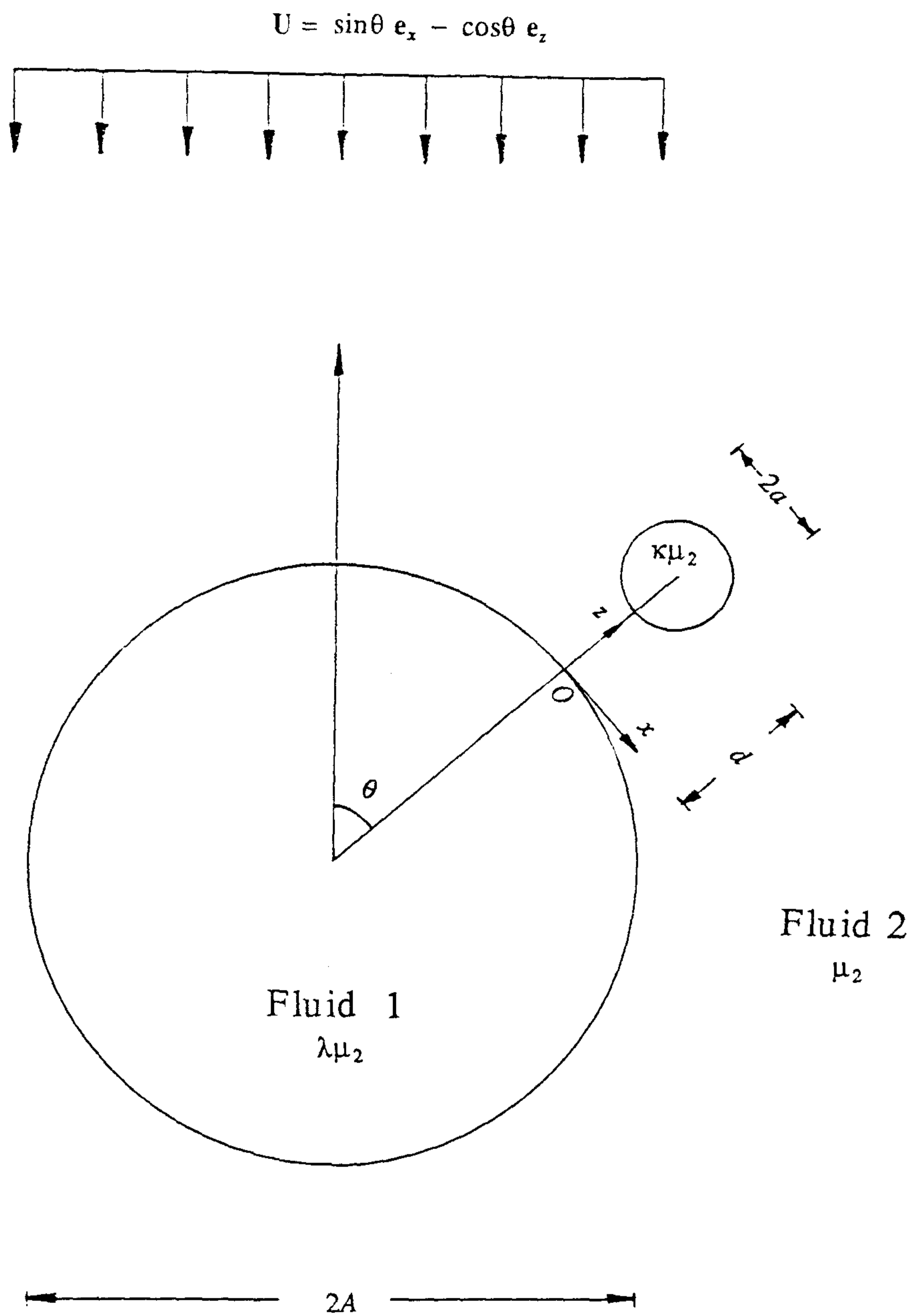


그림 4- 1: Schematic view of coordinate system and configuration of two drops in a streaming flow.

d(그림 4-1 참조)의 시간에 따른 변화를 계산하므로써 결정될수 있다. 식(4-3)으로부터 일차교란흐름(primary disturbed flow)은 그림 4-2에 도시한 바와같이 기포표면에 위치한 점 O에서의 미끄럼속도(slip velocity,  $U^{HR}(O)$ )와 같은 크기를 갖는 균일흐름(uniform streaming flow), 선형 및 비선형 전단흐름(linear and quadratic shear flows)과 선형 및 비선형정체흐름(linear and quadratic stagnation flows)으로 분해할 수 있음을 알수 있다. 따라서 각각의 분해된 성분흐름에서 미립자의 거동을 해석하여 입자와 기포의 상호작용을 규명할 수 있다.

## 제 1 절 균일 및 선형 흐름

### 1. 균일흐름

균일흐름에서 입자와 입자에 비하여 매우 큰 기포와의 상호작용은 본 연구의 일차년도연구 과제에서 이미 규명되었다. 기포표면에서 접선방향의 미끄럼속도  $U^{HR}(O) = \sin \theta / 2(1 + \lambda) e_x$ 를 갖는 균일흐름에서 입자에 작용하는 작용력은 다음과 같다.

$$\frac{\mathbf{F}}{6\pi\mu_2 U^{HR}(O)a} = C(\kappa) \left[ 1 + \sum_{n=1}^3 \left\{ -\frac{9}{16} D(\lambda) C(\kappa) \varepsilon^n \right\} + \left\{ \frac{15}{128} C(\kappa) \frac{2-5\lambda}{1+\lambda} - \frac{1}{128} B(\kappa) \frac{38-59\lambda}{1+\lambda} \right\} \varepsilon^3 \right] e_x + O(\varepsilon^3) \quad (4-4)$$

윗식은 일반적인 경우를 고려하여 미립자와 용액(suspending fluid)의 점도비가 임의의 값  $\kappa$  ( $= \mu_3/\mu_2$ ;  $\mu_3$ 는 미세한 액적의 점도)를 갖는 경우에 대하여 구한 것이며,  $\kappa$ 가 매우 큰 값을 가지면 고체 입자의 경우를 나타낸다. 식(4-4)에 포함된 매개 함수는 다음과 같이 점도비  $\lambda$ 와  $\kappa$ 의 함수이다.



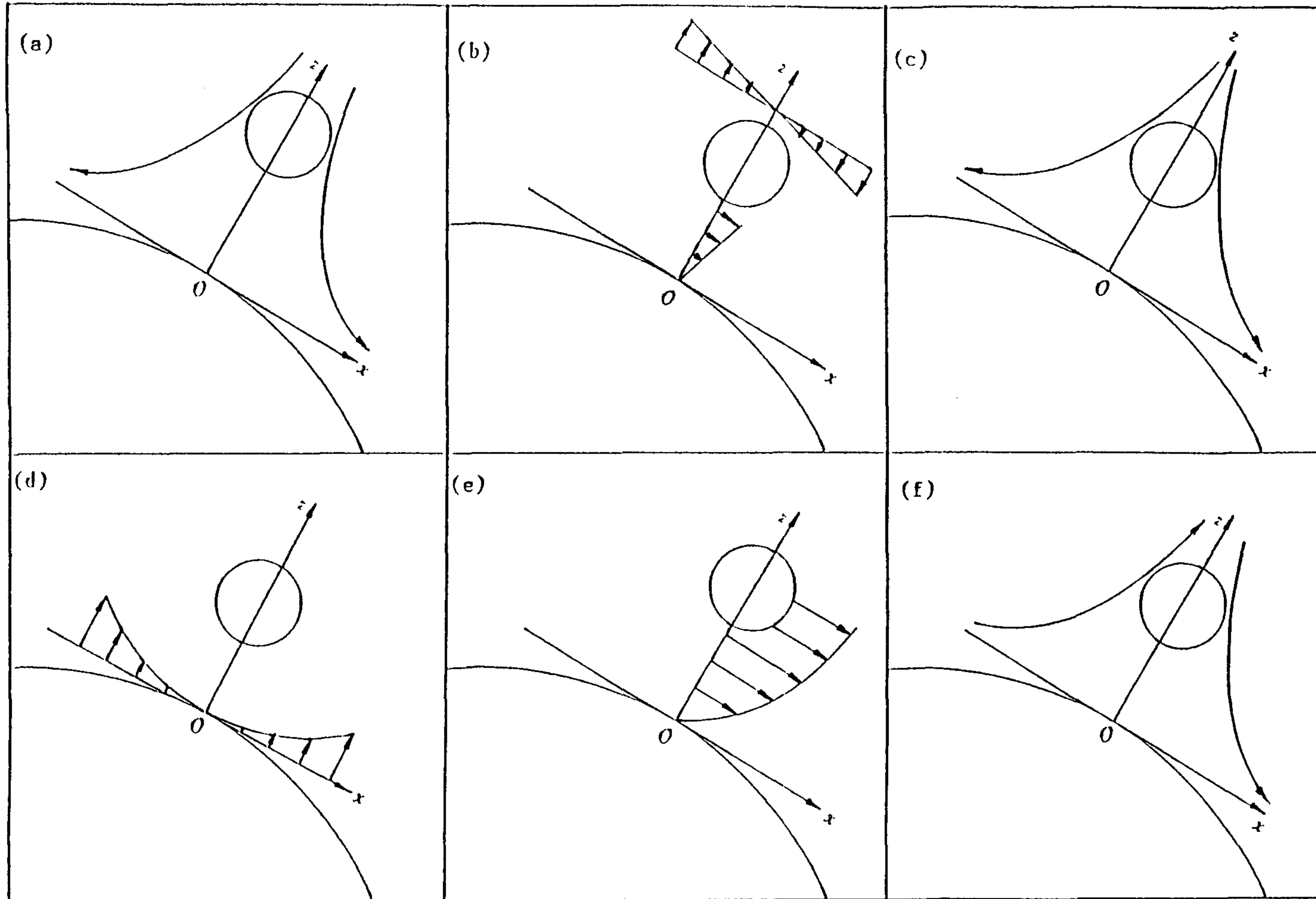


그림 4- 2: Description of local linear and quadratic component flows in the vicinity of the large drop surface: (a) a linear stagnation flow  $U^\infty = \mathbf{E} \cdot \mathbf{x}$ ; (b) a linear shear flow  $U^\infty = \mathbf{\Gamma} \cdot \mathbf{x}$  either parallel or normal to the  $x$ -axis; (c) a quadratic stagnation flow  $U^\infty = K_1(xze_x + yze_y - z^2 e_z)$ ; (d) a paraboloidal flow  $U^\infty = K_2(x^2 + y^2) e_z$ ; (e) a quadratic shear flow  $U^\infty = (K_3 y^2 + K_4 z^2) e_x$ ; (f) a quadratic stagnation flow  $U^\infty = (K_5 + K_6) x^2 e_x - K_5 xye_y - K_6 xze_z$ .

$$B(\kappa) = \frac{\kappa}{1+\kappa} \quad (4-5)$$

$$C(\kappa) = \frac{2/3+\kappa}{1+\kappa} \quad (4-6)$$

$$D(\lambda) = \frac{2/3-\lambda}{1+\lambda} \quad (4-7)$$

따라서, 포말 부상공정( $\lambda \rightarrow 0$ )에서는  $D(\lambda) \sim \frac{2}{3}$  이며 미립자가 고행(즉  $\kappa \rightarrow \infty$ )일 경우에는  $B(\kappa) \sim 1, C(\kappa) \sim 1$  이된다. 식(4-4)로부터 입자가 기포의 상승방향의 정면에 위치한 경우( $\theta \sim 0^\circ$  일때)에는 접선방향의 작용력이 소멸되며 상승방향의 측면에 위치할때( $\theta \sim 90^\circ$  일때) 접선방향의 작용력이 최대임을 알수 있다. 그림 4-3에는 접선방향의 작용력을 입자와 기포면사이의 상대적 거리의 함수로 도시하였다. 포말부상의 경우( $\lambda \rightarrow 0$ )에는 입자가 기포면에 가까워 질수록 작용력이 감소하는 경향을 보이며 이는 기포의 존재로 인하여 전단응력(viscous stress)이 감소하는데 기인한다. 또한 미립자에 비하여 상대적으로 큰 액적을 이용한 부상분리의 경우에는 점도비  $\lambda$ 가 커질수록 계면근방에서 전단응력이 커지므로 작용력이 커지게된다. 그림 4-3에는 본 연구에서 구한 결과의 정확도를 예시하기 위하여, O'Neill(1964)등<sup>(8)</sup>이 특수한 경우( $\lambda \rightarrow \infty, \kappa \rightarrow \infty$ )에 대하여 수치해법으로 구한 값을 함께 도시하였으며, 이들값이 본 연구 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

## 2. 선형정체흐름

그림 4-2a에 도시한 선형정체흐름(linear stagnation flow)은 속도분포가 다음과 같다.

$$U^\infty = E \cdot x, \quad E_{ij} = \frac{\cos\theta}{2(1+\lambda)} \cdot \delta (\delta_{ij} - 3\delta_{i3}\delta_{j3}) \quad (4-8)$$

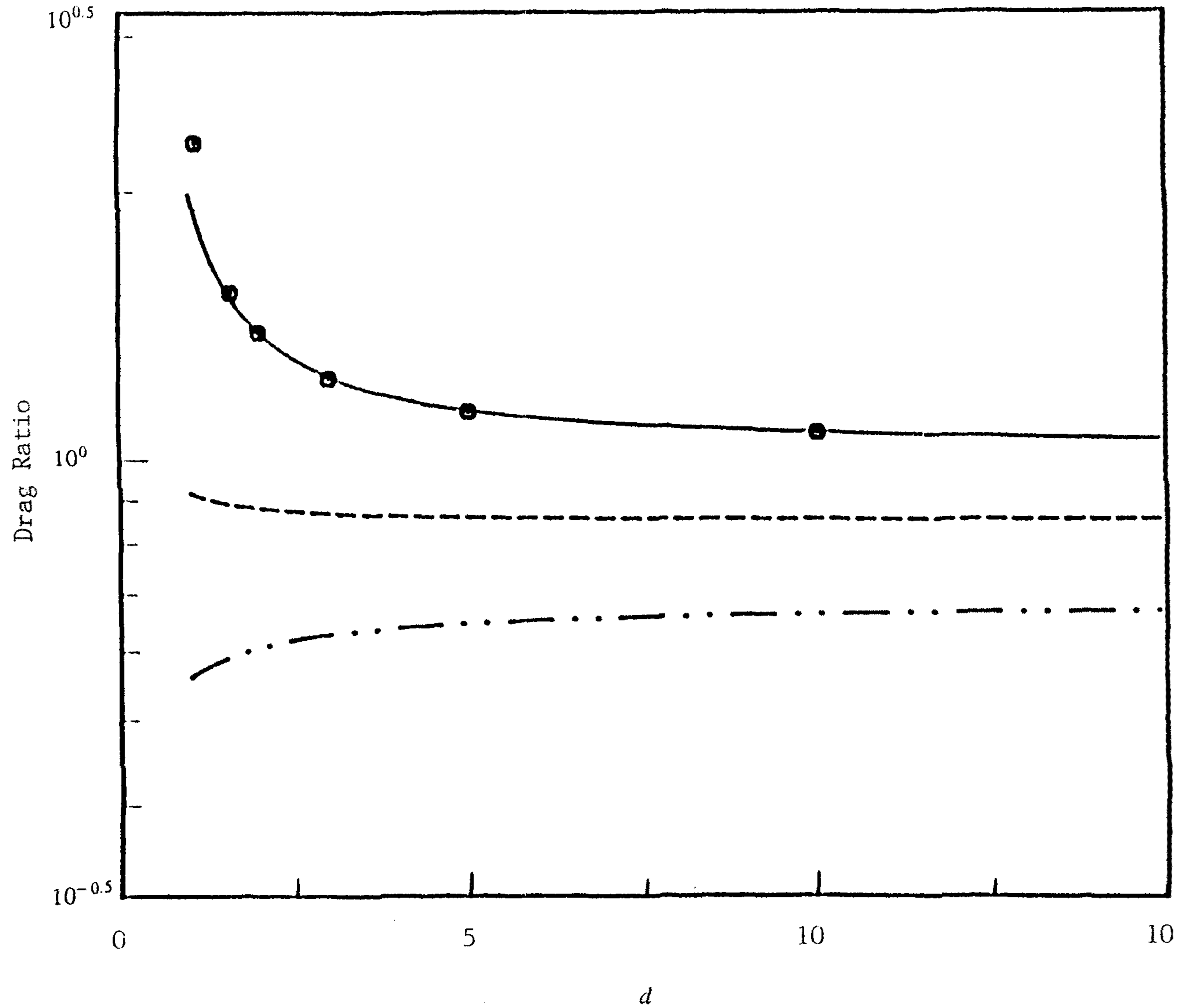


그림 4-3: Drag ratio as a function of the distance,  $d$ , between the drop center and the interface for parallel translation  
 — for  $\lambda = \kappa \rightarrow \infty$ ; - - - , for  $\lambda = \kappa = 1$ ; — · — · — · — · — , for  $\lambda = \kappa = 0$ . Markers are corresponding exact-solution results of O'Neill (1964).<sup>(8)</sup>

따라서, 입자가 기포의 상승방향의 정면에 위치 할때 (즉  $\theta \sim 0^\circ$  일때) 정체흐름의 효과가 최대가 되며 측면에 위치할때 그 효과가 소멸된다. 식(4-8)과 같은 일차교란흐름에서 입자와 기포의 상호작용력을 구역섭동법(domain perturbation)을 써서 구할수 있다(주: 상세한 해법은 Yang (1989)<sup>(9)</sup> 참조).

$$\frac{-\mathbf{F}}{12\pi\mu_2 adE} = C(\kappa) \left[ 1 + \sum_{n=1}^3 \left\{ \frac{9}{8} C(\lambda) C(\kappa) \cdot \varepsilon \right\}^n + \left\{ \frac{15}{16} C(\kappa) \frac{2+5\lambda}{1+\lambda} - \frac{1}{16} B(\kappa) \frac{32+83\lambda}{1+\lambda} \right\} \varepsilon^3 - \frac{15}{16} A(\kappa) C(\lambda) \varepsilon^3 \right] \mathbf{e}_z + O(\varepsilon^4) \quad (4-9)$$

이로부터 작용력  $\mathbf{F}$ 는 기포면에 수직방향임을 알수 있으며 부상제거의 효율을 결정하는 가장 중요한 성분이다. 식(4-9)에서  $E$ 는 정체흐름의 세기를 나타내는 변형속도(strain rate)이며

$$E = \frac{\cos\theta}{2(1+\lambda)} \cdot \delta \quad (4-10)$$

으로 주어진다. 또한 매개 함수  $A(\kappa)$ 는 다음과 같이 정의되며

$$A(\kappa) = \frac{2/5 + \kappa}{1 + \kappa} \quad (4-11)$$

고형 입자인 경우에  $A(\kappa) \sim 1$ 의 값을 갖는다. 그림 4-4에는 수직방향의 작용력을 점도비  $\lambda$ 와  $\kappa$ 를 매개로 하여 입자와 기포면사이의 거리  $d$ 의 함수로 도시하였다. 앞의 그림 4-3에 예시한 접선 방향의 작용력과는 달리 선형정체흐름에 의한 수직방향의 작용력은 계면과 입자의 거리가 가까울수록 증가하는 것으로 나타났다. 입자가 계면에 수직 방향으로 접근함에 따라 계면과 입자사이의 유체를 밖으로 밀어내야하므로 기포면과 입자사이에 높은 압력이 형성되며, 이로 인하여 수직방향의 작용력이 커지게 된다. 특수한 경우(즉  $\lambda \sim 0, \kappa \rightarrow \infty$ )에 대하여 Dukhin과 Rulev (1977)<sup>(10)</sup>는 기포근방의 선형정체흐름에서 고형입자와 기포면의 상호작용을 수치해석 하

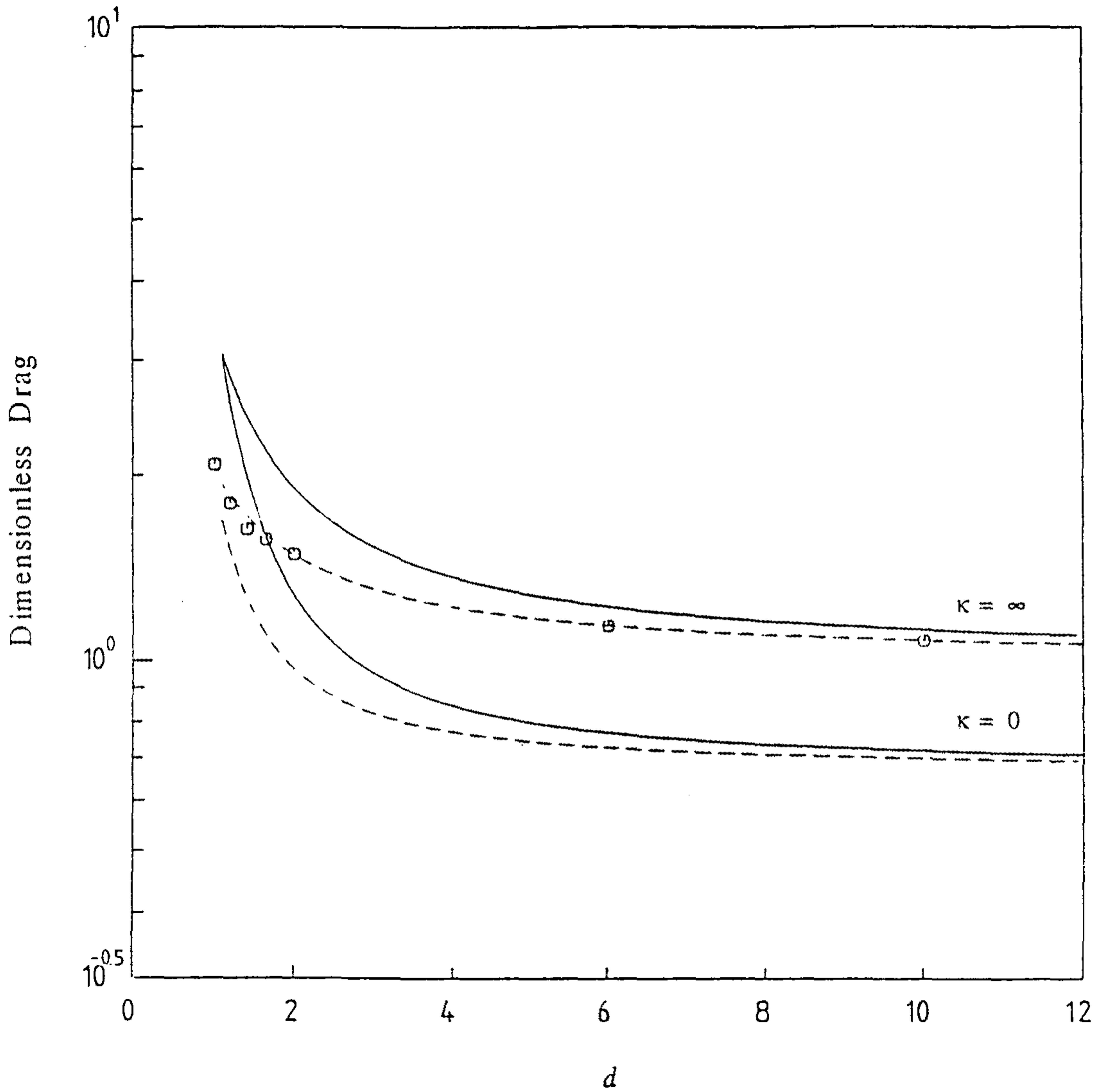


그림 4- 4: Dimensionless drag for linear stagnation flow as a function of the separation distance  $d$  between the drop center and the interface;  $U^\infty = E \cdot x$ : ———,  $\lambda \rightarrow \infty$ ; - - - -,  $\lambda = 0$ ; Markers are the corresponding exact-solution results ( $\kappa = \infty$  &  $\lambda = 0$ ) of Dukhin & Rudev (1977)<sup>(10)</sup>.

였으며 그들의 결과를 그림 4-4에 도시하였다. 그림에서와 같이 본 연구에서 구역섭동법을 써서 구한 결과와 수치해석의 결과와 잘 일치함을 보여주고 있다. 또한, 수직방향의 작용력은 점도비  $\lambda$ 와  $\kappa$ 가 증가함에 따라 커지며 이는 전단응력이 점도에 비례하는데 기인한다.

### 3. 선형 전단흐름

일차교란흐름을 분해하면 식 4-3에서와 같이 방향이 기포면에 수직 및 수평인 두가지 성분의 선형전단흐름으로 나눌 수 있다(그림 4-2b 참조):

$$\mathbf{U}^\infty = \mathbf{\Gamma} \cdot \mathbf{x}; \quad \mathbf{\Gamma} = \delta \cdot \frac{\sin\theta}{2(1+\lambda)} \cdot \begin{bmatrix} 0 & 0 & (1+3\lambda) \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4-12)$$

선형 전단흐름의 세기인 전단속도(shear rate)는 미세입자가 기포의 측면에 위치한 경우 (즉  $\theta \sim 90^\circ$ )에 최대가 되며 입자가 기포진행 방향의 정면에 존재하면 ( $\theta \sim 0^\circ$ ) 일차 교란흐름의 선형전단성분은 소멸된다. 우선 기포면에 수직인 전단흐름에 의한 입자와 기포와의 상호작용력을 계산하면 다음식으로 주어진다.

$$-\frac{\mathbf{F}}{6\pi\mu_2\Gamma_{31}ad} = \frac{1}{16} \cdot \frac{5\lambda A(\kappa) + 2\Theta(\kappa)}{1+\lambda} C(\kappa)\varepsilon^3 \left[ 1 - \frac{9}{16}D(\lambda)C(\kappa)\varepsilon \right] \mathbf{e}_x + O(\varepsilon^4) \quad (4-13)$$

여기서, 매개함수  $\Theta(\kappa)$ 는 미립자가 고체 일때(즉  $\kappa \rightarrow \infty$  일때)에는 1의 값을 가지며 그 이외에는  $\Theta(\kappa) = 0$  이된다. 또한 전단속도  $\Gamma_{31} = -\delta \cdot \sin\theta/2(1+\lambda)$ 로 정의된다. 특기할 것은 전단흐름의 방향은 계면에 수직이나 작용력은 계면의 접선방향인 점이다. 이러한 결과는 구형입자의 대칭성과 입자가 선형 전단흐름의 정체점(stagnation point)에 위치한다는 사실로 설명될수 있다<sup>(11)</sup>. 또한 수직 방향의 전단흐름에 의한 작용력은 크기가 매우 작으며 ( $O(\varepsilon^3)$ ) 입

자와 기포의 상대적 궤적에 큰 영향을 미치지 않는다.

수평방향의 전단흐름에 대하여도 작용력을 구하면 다음식과 같다.

$$\frac{F}{6\pi\mu_2\Gamma_{13}da} = C(\kappa) \left[ 1 + \sum_{n=1}^3 \left\{ -\frac{9}{16}D(\lambda)C(\kappa)\varepsilon \right\}^n + \left\{ \frac{15}{128}C(\kappa)\frac{2-5\lambda}{1+\lambda} - \frac{1}{128} \cdot B(\kappa) \cdot \frac{38-59\lambda}{1+\lambda} \right\} \varepsilon^3 - \frac{5\lambda A(\kappa) - 2\Theta(\kappa)}{16(1+\lambda)} \varepsilon^3 \right] e_x + O(\varepsilon^4) \quad (4-14)$$

여기서, 전단속도  $\Gamma_{13} = \delta \cdot \sin \theta \cdot (1 + 3\lambda)/2(1 + \lambda)$ 로 정의된다. 수평방향의 전단흐름에 의한 작용력은 계면에 접선방향이며 크기가 수직전단흐름의 경우보다 매우크다 (즉  $O(1)$ ). 그림 4-2b에 나타낸 바와 같이 수평전단흐름에서는 입자 중심에서의 일차교란속도가  $\Gamma_{13} de_x$  (즉  $O(1)$ )인 반면 수직전단흐름에서는 입자 중심이 전단흐름의 정체점에 해당되므로 수평전단흐름에 의하여 보다 큰 작용력이 유도된다. 그림 4-5에는 수평전단흐름에서의 작용력을 점도비  $\lambda$ 와  $\kappa$ 를 매개로 하고 기포면과 입자의 상대적 거리의 함수로 나타내었다. 균일흐름의 경우와 같이 포말 부상 공정의 경우 ( $\lambda \sim 0$ ) 작용력은 입자와 기포면의 거리가 가까울 수록 감소하며  $\lambda$ 가 크면 ( $\lambda > \frac{2}{3}$ ) 입자가 계면에 접근할 수록 증가한다. 이는 계면과 입자사이의 전단응력이 점도에 비례하기 때문이다. 점도비가 특수한 값을 갖는 경우 ( $\lambda = \kappa \rightarrow \infty$ )에 대하여 Goldman (1967a,b)<sup>(12,13)</sup>과 Goren 및 O'Neill (1971)<sup>(14)</sup>은 크기가 다른 고체 입자끼리의 수력학적 작용력을 수치해법으로 추산하였으며 그결과를 그림 4-5에 도시하였다. 그림으로 부터 본 연구에서 구역섭동법으로 구한 작용력이 특수한 경우에 계산된 결과와 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

선형 정체흐름과 전단흐름의 결과를 비교하면 정체흐름의 경우에는 기포면과 입자의 상호

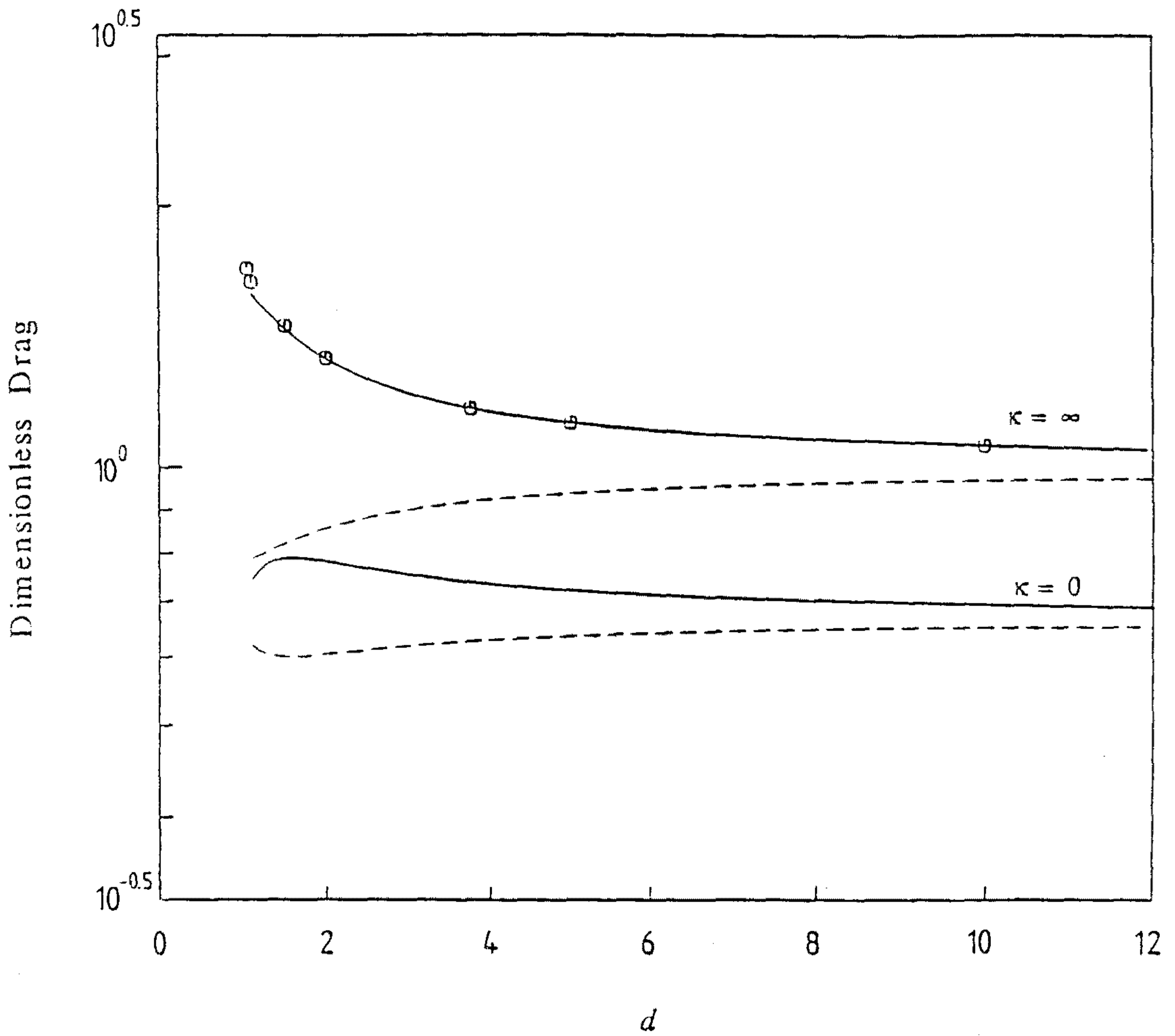


그림 4-5: Dimensionless drag for linear shear flow parallel to the interface as a function of the separation distance  $d$ ;  $U^\infty = \Gamma_{13}z\mathbf{e}_x$ : ———,  $\lambda \rightarrow \infty$ ; - - -,  $\lambda = 0$ ; Markers are the corresponding exact-solution results of Goldman *et al.* (1967b)<sup>(13)</sup> and Goren & O'Neill (1971)<sup>(14)</sup>.



작용력이 기포면에 수직인반면 전단흐름에서는 입자에 미치는 힘이 기포면의 접선방향으로 작용한다. 또한 포말부상공정 ( $\lambda \rightarrow 0$ )에서 정체흐름에 의한 상호작용력은 입자가 기포면에 가까이 위치할수록 급격히 증가하나 전단흐름의 경우 서서히 감소하는 경향을 보인다(그림 4-4 및 4-5 참조). 정체흐름에서는 입자가 경계면에 접근하는 운동을 하며 이때 기포면과 입자사이에 높은 압력이 형성되어 작용력이 증가하는 반면 전단흐름에서는 입자가 기포면의 접선방향으로 이동하며 기포면과 입자사이의 전단응력이 낮은 점도비로 인하여 감소하므로 작용력이 작아진다.

## 제 2 절 비선형 흐름

### 1. 비선형 축대칭 흐름

기포의 상승에 의한 일차 교란흐름(primary disturbance flow)은 제 1 절에서 고찰한 선형 흐름과 여러종류의 비선형흐름으로 분해된다. 비선형 흐름 중 축대칭성이 있는 교란속도는 다음과 같으며

$$U^\infty = K_1(xz\mathbf{e}_x + yz\mathbf{e}_y - z^2\mathbf{e}_z) + K_2(x^2 + y^2)\mathbf{e}_z \quad (4-15)$$

이차의 정체흐름(quadratic stagnation flow)과 전단흐름(paraboloidal flow)의 합으로 표현된다(그림 4-2c,d참조). 여기서 각 흐름의 세기를 나타내는 상수는

$$K_1 = -\frac{\cos\theta}{2} \frac{2-3\lambda}{1+\lambda} \cdot \delta^2 \quad (4-16)$$

$$K_2 = -\frac{\cos\theta}{1+\lambda} \delta^2 \quad (4-17)$$

로 주어지며 이로부터 비선형 축대칭흐름은 입자가 기포상승방향의 정면에 위치할수록 ( $\theta \sim 0^\circ$ ) 가장 빠르며 측면에서는 ( $\theta \sim 90^\circ$ ) 소멸됨을 알수 있다. 식(4-15)의 교란흐름에서 입자에 미치는 힘을 구하면 다음식과 같으며

$$\begin{aligned} \frac{F}{6\pi\mu_2 K_1 d^2 a} = C(\kappa) & \left[ \sum_{n=0}^3 \left\{ \frac{9}{8} C(\lambda) C(\kappa) \varepsilon \right\}^n + \left\{ \frac{15}{16} C(\kappa) \frac{2+5\lambda}{1+\lambda} - \right. \right. \\ & \left. \left. \frac{1}{16} B(\kappa) \frac{32+83\lambda}{1+\lambda} \right\} \varepsilon^3 - \frac{15}{8} A(\kappa) C(\lambda) \varepsilon^3 \right. \\ & \left. - \frac{1}{3} \frac{2/3+\lambda}{2/3-\lambda} \frac{B(\kappa)}{C(\kappa)} \varepsilon^2 \left\{ 1 + \frac{9}{8} C(\lambda) C(\kappa) \varepsilon \right\} \right] e_z + O(\varepsilon^4). \end{aligned} \quad (4-18)$$

입자에 미치는 작용력은 기포면에 수직방향이다. Goren과 O'Neill (1971)은 고히의 입자제거기 (rigid spherical particle collector ;  $\lambda \rightarrow \infty$ )를 이용하여 미세입자 ( $\kappa \rightarrow \infty$ )를 회수하는 공정을 모사하여 입자와 입자제거기 (particle collector) 표면의 수력학적 상호작용을 규명하였다. 이들이 구한 입자에 미치는 작용력은  $\lambda = \kappa \rightarrow \infty$  인 경우이므로 식(4-18)로 부터 쉽게 재현할 수 있다. 그림 4-6에는 식(4-18)의 작용력을 점도비  $\lambda$ 와  $\kappa$ 를 매개로하여 기포면과 입자의 상대적거리의 함수로 나타내었다. 또한 Goren과 O'Neill이 특수한 경우( $\lambda = \kappa \rightarrow \infty$ )에 구한 값들도 비교를 위하여 도시하였으며, 두 결과가 잘 일치함을 보여준다. 그림 4-6에서 특기할 것은 포말부상의 경우 ( $\lambda \rightarrow 0$ )에 입자가 기포의 표면에 가까이 위치할수록 저항력이 증가하여  $d \sim 2$  근방에서 최대값을 갖고 더이상 접근하면 오히려 감소하는 사실이다. 이러한 현상은 식(4-16)에서와 같이 비선형 정체흐름의 방향이 점도비  $\lambda = \frac{2}{3}$ 를 경계로 방향이 바뀌어지며 정체흐름과 전단흐름에 의하여 유도되는 저항력이  $d$ 가 감소함에 따라 각각 다른 속도로 변화하기 때문이다<sup>(15)</sup>.

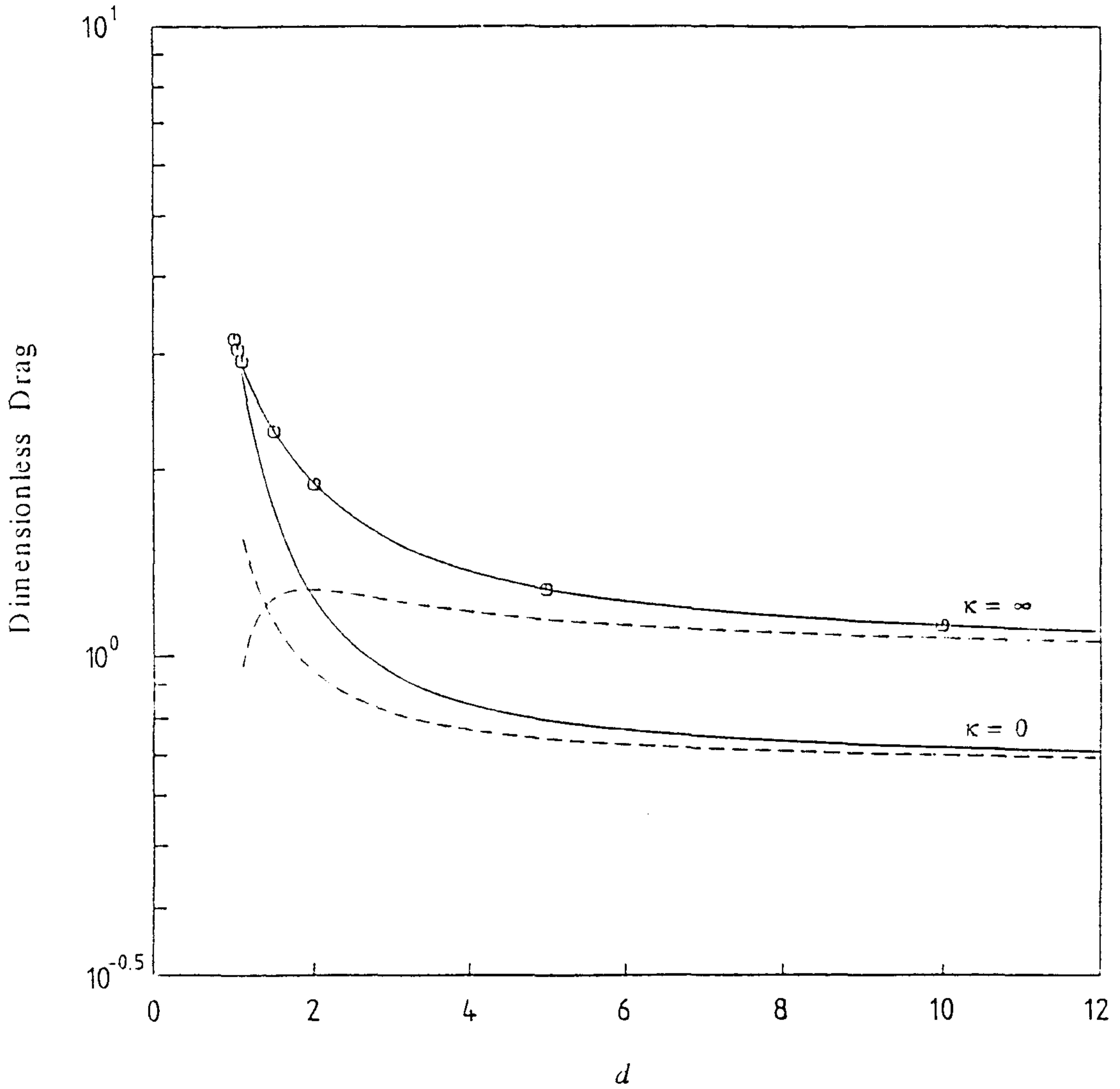


그림 4- 6: Dimensionless drag as a function of the separation distance  $d$ ;  $\mathbf{U}^\infty = K_1 (xze_x + yze_y - z^2 e_z) + K_2 (x^2 + y^2) e_z$ : ———,  $\lambda \rightarrow \infty$ ; - - - ,  $\lambda = 0$ ; Markers are the corresponding exact-solution results ( $\lambda = \kappa \rightarrow \infty$ ) of Goren & O'Neill (1971)<sup>(14)</sup>.

## 2. 비대칭성 전단흐름

포말부상공정의 정량적 해석에 필요한 비선형흐름으로는 그림 4-2e에 도시한 것과 같이 기포면에 접선방향인 전단흐름이 있다. 기포의 상승으로 인하여 유도되는 일차교란흐름의 한성분인 비선형전단흐름은 속도분포가 다음과 같이 정의된다.

$$U^\infty = (K_3 y^2 + K_4 z^2) e_x \quad (4-19)$$

여기서 전단흐름의 크기를 지배하는 인자  $K_3$  와  $K_4$ 는

$$K_3 = \frac{\sin\theta}{4} \frac{1+3\lambda}{1+\lambda} \delta^2 \quad (4-20)$$

$$K_4 = - \frac{\sin\theta}{4} \frac{2+9\lambda}{1+\lambda} \delta^2 \quad (4-21)$$

과 같다. 따라서 입자중심에서 전단흐름의 방향은 점도비에 관계없이 일정하며 흐름의 세기는  $\theta = 90^\circ$  일때 최대가 된다. 전단흐름에 의한 입자가 받는 저항력은 같은 방법으로 구할 수 있으며 결과는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \frac{F}{6\pi\mu K_4 d^2 a} = & C(\kappa) \left[ \sum_{n=0}^3 \left\{ -\frac{9}{16} D(\lambda) C(\kappa) \varepsilon \right\}^n \right. \\ & + \left\{ \frac{15}{128} C(\kappa) \frac{2-5\lambda}{1+\lambda} - \frac{1}{128} B(\kappa) \frac{38-59\lambda}{1+\lambda} - \frac{5\lambda A(\kappa) - 2\Theta(\kappa)}{8(1+\lambda)} \right\} \varepsilon^3 \\ & \left. + \frac{K_3 + K_4}{3K_4} \cdot \frac{B(\kappa)}{C(\kappa)} \varepsilon^2 \left\{ 1 - \frac{9}{16} D(\lambda) C(\kappa) \varepsilon \right\} \right] e_x + O(\varepsilon^4) \quad (4-22) \end{aligned}$$

식 (4-22)로부터 작용력은 기포면의 접선 방향임을 알수 있다. 본 연구 결과의 타당성을 검토하기 위하여 Goren 과 O'Neill(1971)이 특수한 경우 ( $\lambda = \kappa \rightarrow \infty$ )에 구한 값과 비교하였으며

이를 그림 4-7에 도시하였다. 고체입자를 고체상의 제거기(particle collector)를 사용하여 제거하는 경우 (즉 Goren과 O'Neill이 다룬 경우;  $\lambda = \kappa \rightarrow \infty$ )에는 입자와 제거기 표면근방의 높은 전단응력으로 인하여 입자가 제거기 표면에 가까울수록 저항력이 커지는 반면에 포말부상의 경우( $\lambda \rightarrow 0$  일때)에는 입자와 기포면과의 상대적 거리 변화에 민감하게 증감하지는 않으나, 입자가 가까울수록 약간씩 감소하는 경향을 보인다<sup>(16)</sup>. 또한 점도비  $\lambda$ 와  $\kappa$ 가 클수록 입자와 기포면과의 거리 변화에 따른 저항력 증감의 민감도가 커지는 것을 알 수 있다.

### 3. 비대칭형 정체흐름

식(4-3)에서와 같이 일차교란흐름을 점근 전개(asymptotic expansion)하면 지금까지 고려한 각종 선형, 비선형 흐름이외에 다음과 같은 비대칭성 정체흐름(non-axisymmetric stagnation flow)이 얻어진다(그림 4-2f 참조).

$$\mathbf{U}^\infty = \frac{1}{2}(K_5 + K_6)x^2\mathbf{e}_x - K_5xy\mathbf{e}_y - K_6xz\mathbf{e}_z \quad (4-23)$$

여기서 정체흐름의 세기를 나타내는 상수  $K_5$ 와  $K_6$ 는 아래식으로 정의된다.

$$K_5 = \frac{\sin\theta}{2(1+\lambda)} \delta^2 \quad (4-24)$$

$$K_6 = -\frac{2-3\lambda}{2(1+\lambda)} \sin\theta \delta^2 \quad (4-25)$$

앞에서와 같은 방법으로 이러한 정체흐름의 존재로 인한 입자에 작용하는 힘을 계산하면

$$\frac{\mathbf{F}}{\pi\mu_2(K_5 + K_6)a^3} = \left[ B(\kappa) \sum_{n=0}^2 \left\{ -\frac{9}{16}D(\lambda)C(\kappa)\epsilon \right\}^n + \frac{K_6}{K_5+K_6} \frac{3}{8} \cdot \frac{5\lambda A(\kappa)+2\Theta(\kappa)}{1+\lambda} C(\kappa)\epsilon \cdot \left\{ 1 - \frac{9}{16}D(\lambda)C(\kappa)\epsilon \right\} \right] \mathbf{e}_x + O(\epsilon^3) \quad (4-26)$$

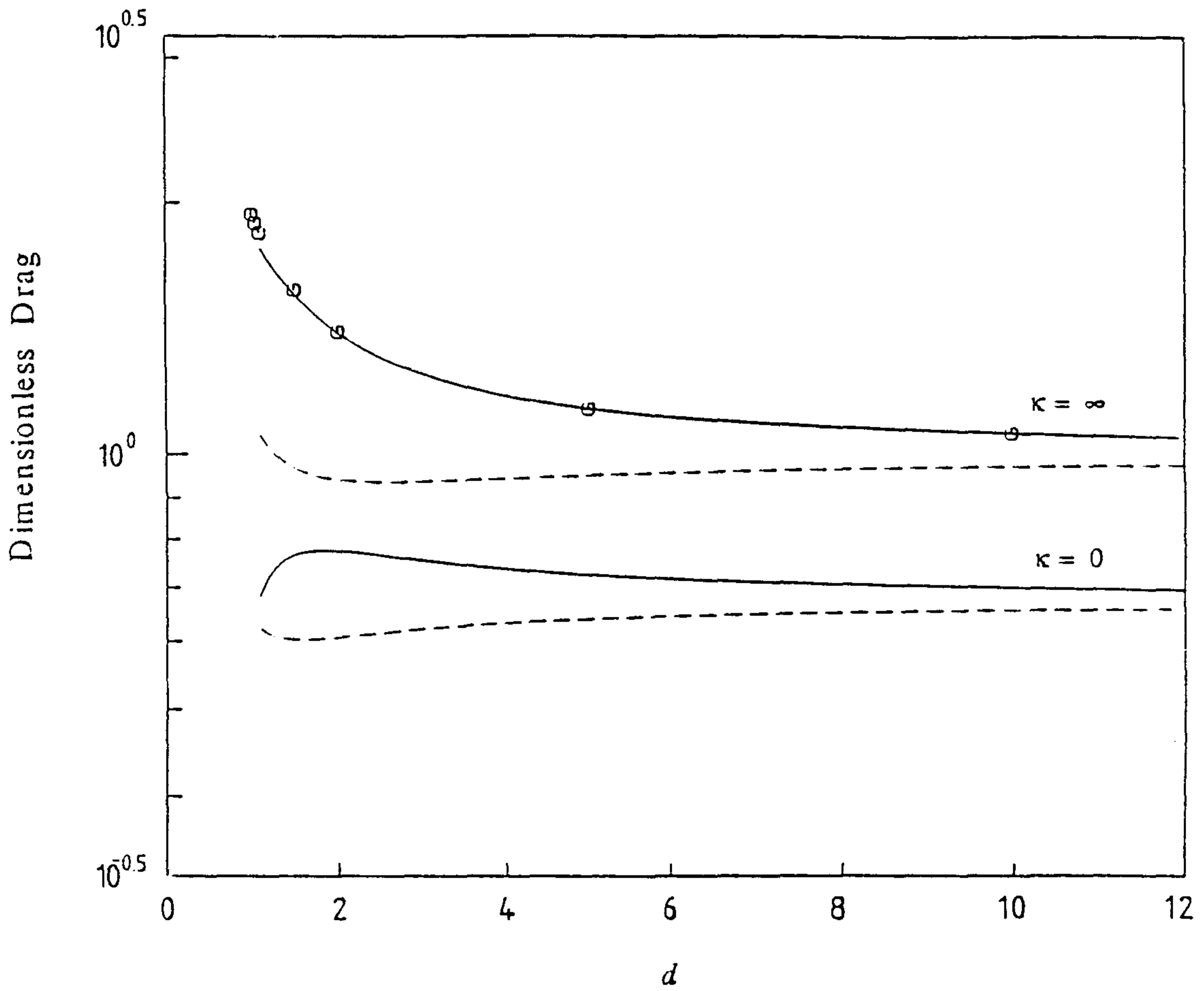


그림 4-7: Dimensionless drag as a function of the separation distance  $d$ ;  $U^\infty = K_4 z^2 \mathbf{e}_x$ : ———,  $\lambda = \infty$ ; - - - -,  $\lambda = 0$ ; Markers are the corresponding exact solution results of Goren & O'Neill (1971)<sup>(14)</sup>.

과 같다. 그림 2-4f와 같은 정체흐름에서 입자가 받는 저항력은 기포면의 접선 방향으로 작용하며 입자가 기포의 상승방향의 측면 ( $\theta \sim 90^\circ$ )에 위치할때 가장 큰 값을 갖는다.

### 제 3 절 포말부상기구(froth-flotation mechanism)

지금까지 기포와 미립자의 수력학적 상호작용을 규명하기 위하여 기포상승으로 인하여 유도된 일차교란 흐름속에서 미립자가 받는 저항력을 계산하였다. 각각의 성분흐름에 대하여 구한 저항력으로부터 기포주변에서 미립자의 운동속도를 계산할수 있으며 이로 부터 포말부상공정의 정량적인 해석에 필요한 입자의 궤적(trajecctory)을 결정할 수 있다. 기포표면 근방에서 미립자의 속도와 저항력의 상관관계는 다음식과 같이 표현될수 있으며

$$\mathbf{F} = \mathbf{K}_T \cdot \mathbf{U} \quad (4-27)$$

여기서  $\mathbf{K}_T$ (resistance tensor)는 본 과제의 일차년도 연구결과로 부터 구할수 있다.  $\mathbf{K}_T$ 의 성분 중 0이 아닌 것은 아래와 같이 주어진다.

$$K_T^{11} = K_T^{22} = 6\pi\mu_2 a \left[ \sum_{n=0}^3 \left\{ -\frac{9}{16} D(\lambda) C(\kappa) \varepsilon \right\}^n + \left\{ \frac{15}{128} C(\kappa) \frac{2-5\lambda}{1+\lambda} - \frac{1}{128} \cdot B(\kappa) \frac{38-50\lambda}{1+\lambda} \varepsilon^3 \right\} \right] \quad (4-28)$$

$$K_T^{33} = 6\pi\mu_2 a \left[ \sum_{n=0}^3 \left\{ \frac{9}{8} C(\lambda) C(\kappa) \varepsilon \right\}^n + \left\{ \frac{15}{16} C(\kappa) \frac{2+5\lambda}{1+\lambda} - \frac{1}{16} B(\kappa) \frac{32+83\lambda}{1+\lambda} \varepsilon^3 \right\} \right] \quad (4-29)$$

식 (4-27)과 지금까지 구한 저항력의 합으로 부터 기포표면 주변에서의 입자속도를 구할수 있으

며 이를 기포표면에 수직인 성분  $U_r$ 과 접선 방향 성분  $U_\theta$ 로 나누어 구해보면 다음식과 같다.

$$U_r = -\cos\theta \left[ \delta \cdot \frac{1}{1+\lambda} \left\{ 1 - \frac{15}{16} C(\lambda) A(\kappa) \epsilon^3 \right\} d + \delta^2 \cdot \left\{ -\frac{3}{2} D(\lambda) + \frac{1}{2} \frac{B(\kappa)}{C(\kappa)} C(\lambda) \epsilon^2 + \frac{45}{16} D(\lambda) C(\lambda) A(\kappa) \epsilon^3 \right\} d^2 \right] + O(\delta^3) \quad (4-30)$$

$$U_\theta = \sin\theta \left[ \frac{1}{2(1+\lambda)} + \delta \cdot \left\{ \frac{1}{2} \frac{1+3\lambda}{1+\lambda} - \frac{15}{32} \{ B(\lambda) \}^2 A(\kappa) \epsilon^3 \right\} d + \delta^2 \cdot \left\{ -\frac{1}{4} \frac{2+9\lambda}{1+\lambda} - \frac{1}{4} \frac{B(\kappa)}{C(\kappa)} C(\lambda) \epsilon^2 + \frac{15}{8} \{ B(\lambda) \}^2 A(\kappa) \epsilon^3 \right\} d^2 \right] + O(\delta^3) \quad (4-31)$$

그림 4-8과 4-9에는 속도성분  $U_r$ 과  $U_\theta$ 를 입자와 기포표면과의 거리의 함수로 도시하였다. 입자의 기포면을 향한 접근속도는 입자가 기포면에 가까워 질수록 급격히 감소하나 기포면에 접선방향인 성분속도는 수직성분에 비하여 완만하게 감소하는 경향을 보인다. 따라서 기포표면과 미세입자사이에 형성된 높은 압력에 의한 수력학적 저항력은 포말 부상효율을 낮추는 방향으로 작용함을 예측할 수 있다. 또한 미립자의 점도가 클수록 (즉,  $\kappa$ 가 클수록) 입자와 기포면과의 상호작용은 커지게 되어 입자가 기포면에 가까워짐에 따라 각각의 속도성분이 더욱 급격히 감소하게 된다. 그림 4-8,9에는 Goren 과 O'Neill이 특수한 경우( $\kappa = \lambda \rightarrow \infty$  일때)에 구한 값을 비교도시 하였으며, 본 연구결과와 비교적 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

식(4-30)과 (4-31)로 부터 기포면 근방에서 입자의 운동궤적을 구할수 있다. 입자의 운동궤적은 방위각  $\theta$ 의 변화에 따른 거리  $d$ 의 변화이므로 운동궤적식(trajecory equation)은 다음식과 같이 표현할 수 있다.

$$-\frac{\partial d}{\partial \theta} = f(d, \lambda, \kappa; \delta) \cot\theta \quad (4-32)$$

여기서 궤적 매개함수 (trajecory parameter)  $f(d, \lambda, \kappa; \delta)$ 는



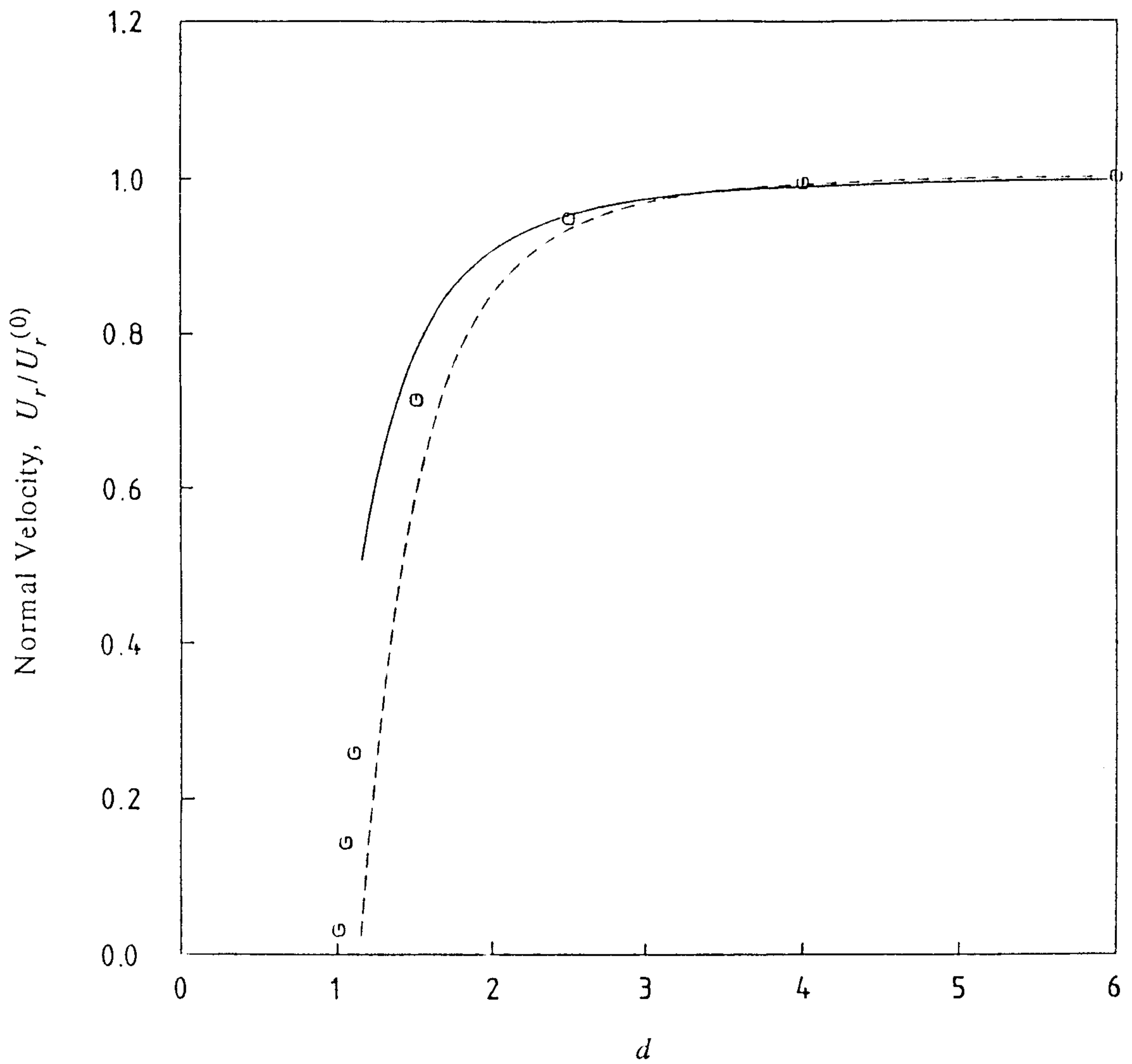


그림 4- 8: Normal component of the drop velocity  $U_r$  as a function of the separation distance  $d$ ; ———,  $\kappa = 0$ ; - - - -,  $\kappa \rightarrow \infty$ ; Markers are the corresponding exact-solution results of Goren & O'Neill (1971)<sup>(14)</sup>.

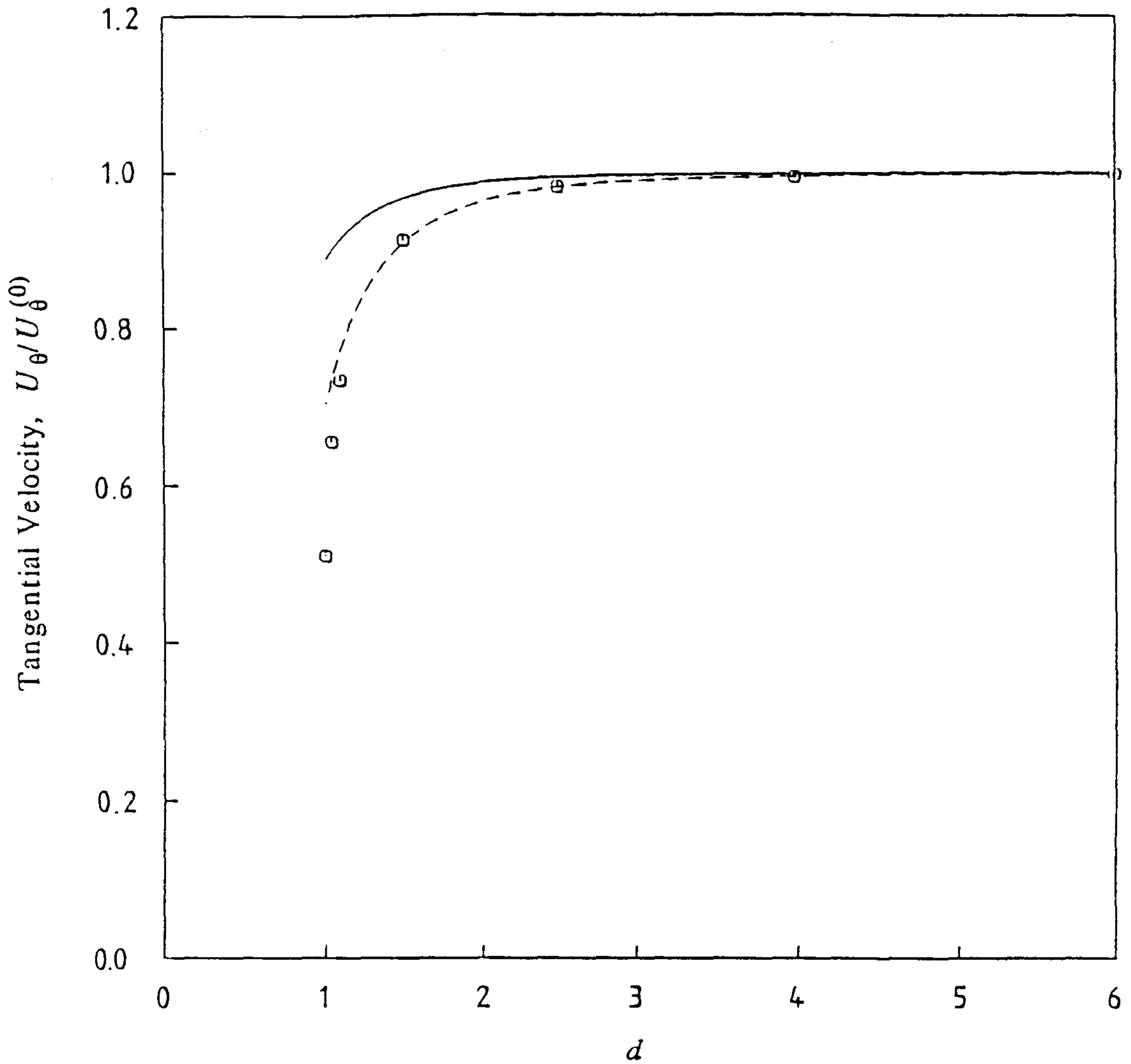


그림 4-9: Tangential component of the drop velocity  $U_\theta$  as a function of the separation distance  $d$ ; —,  $\kappa = 0$ ; - - - -,  $\kappa \rightarrow \infty$ ; Markers are the corresponding exact-solution results of Goren & O'Neill (1971)<sup>(14)</sup>.

$$f(d, \lambda, \kappa; \delta) = -\frac{(1+\delta d)}{\delta} \frac{U_r}{U_\theta} \tan\theta \quad (4-33)$$

로 정의된다. 따라서 매개함수  $f(d, \lambda, \kappa; \delta)$ 가 큰 값을 가질수록 입자가 기포표면에 가깝게 접근할 수 있다. 입자가 기포면에서 상당히 먼 거리에 있을 때 (즉  $d \gg a$ )에는 입자와 기포면의 수력학적 작용력이 매우 작아 무시될 수 있으며, 이때 매개함수  $f(d, \lambda, \kappa; \delta)$ 는 다음과 같은 거동을 보인다.

$$f(d, \lambda, \kappa; \delta) \propto d \quad (4-34)$$

즉, 매개함수  $f(d, \lambda, \kappa; \delta)$ 는 상대거리  $d$ 에 선형적으로 비례한다. 이때 (4-32)식으로 부터 입자의 궤적을 구해보면 입자가 일차교란흐름의 유선(streamline)을 따라 기포주위를 이동함을 알 수 있다. 그림 4-10에는 궤적매개함수  $f(d, \lambda, \kappa; \delta)$ 를 입자와 기포표면과의 거리  $d$ 의 함수로 도시하였다. 앞에서 언급한바와 같이 궤적 매개함수  $f(d, \lambda, \kappa; \delta)$ 가 거리  $d$ 에 선형적으로 비례하는 구간은 입자와 기포면과의 거리가 입자반경의 3배 이상일 때이며, 이구간 ( $d > 3a$ )에서 입자는 일차교란흐름의 유선을 따라 이동한다. 점도비  $\lambda$ 가 클수록 매개함수  $f(d, \lambda, \kappa; \delta)$ 가 크게 감소하며 이는 고품의 입자 제거기(particle collector;  $\lambda \rightarrow \infty$ )의 경우 저항력의 증가로 인하여 입자가 제거기 표면에 용이하게 접근할 수 없음을 나타낸다. 반면에 포말부상 ( $\lambda \rightarrow 0$ )의 경우에는 고품제거기 경우보다 궤적 매개함수  $f(d, \lambda, \kappa; \delta)$ 가 약 2배 큰 값을 가지므로 입자가 제거기 표면에 상대적으로 접근하기 쉬우므로 입자의 제거효율이 높음을 알 수 있다.

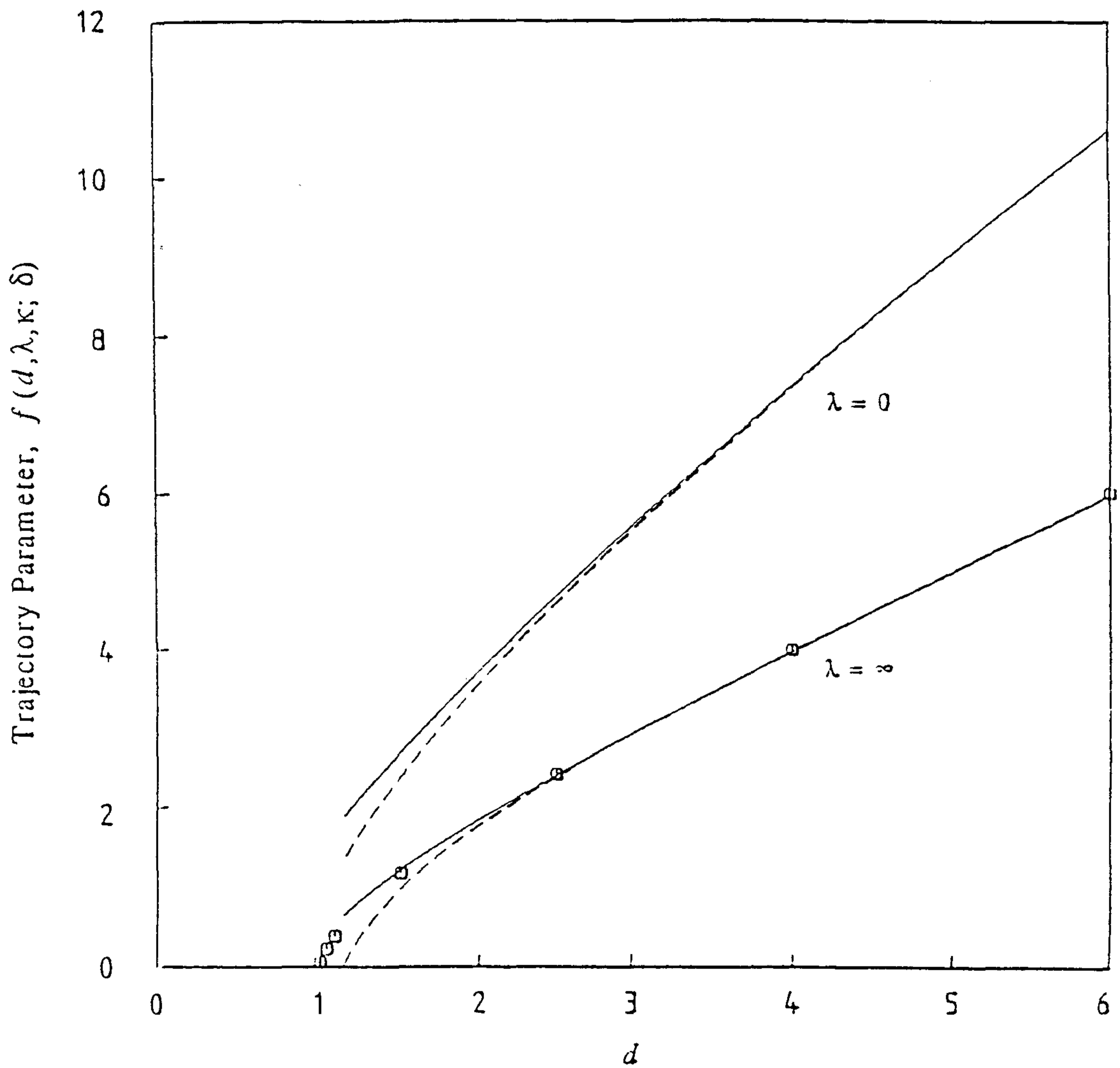


그림 4-10: Trajectory parameter  $f(d, \lambda, \kappa, \delta)$  as a function of the separation distance  $d$ ; —,  $\kappa = 0$ ; - - - -,  $\kappa \rightarrow \infty$ ; Markers are the corresponding exact-solution results of Goren & O'Neill (1971)<sup>(14)</sup>.

## 제 5 장 실험

### 제 1 절 추출실험 및 액-액 평형

추출흡착 공정의 설계에 필요한 heptane-acetic acid-water계의 액-액 평형값을 측정하고, heptane에 Trioctyl phosphine oxide (TOPO)를 용해시킨 경우의 평형값과 비교하였다.

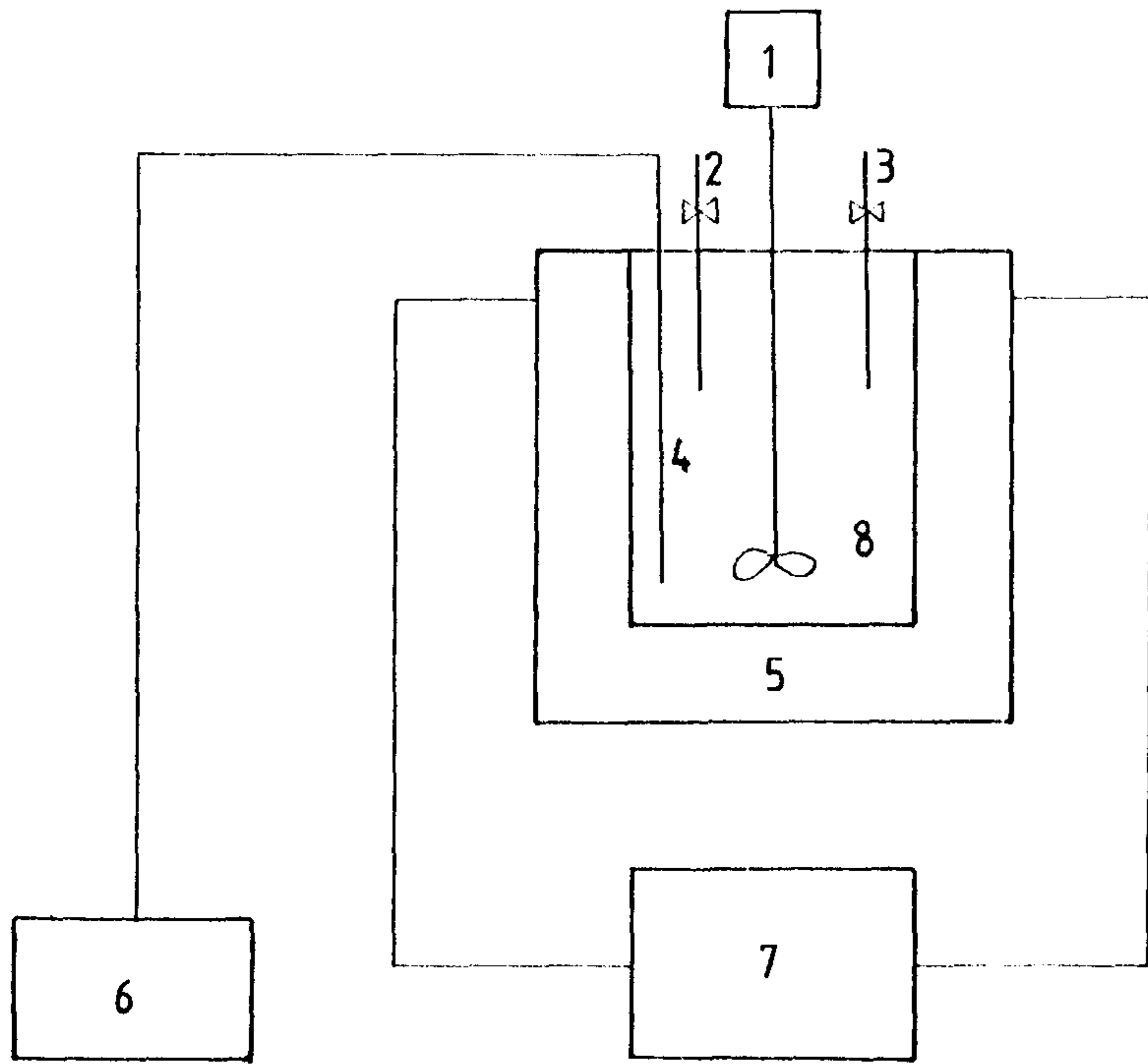
#### 1. 실험장치

3성분계의 용해도곡선 (binodal curve)을 측정하기 위하여 그림5-1과 같은 항온이 유지되는 cloud-point titrator를 사용하였으며 tie-line은 2-phase 영역에서 아는 양의 혼합물을 넣어 평형상태에 도달시킨후 가성소다 수용액으로 적정하여 분석하였다. TOPO (99%, Aldrich)는 상온에서 백색의 결정체로 물에는 녹지 않으나 유기용매로 사용한 heptane (97% min, Kokusan)에는 잘 녹으며, acetic acid (99.0% min, 동양화학)는 재증류한 물과 혼합하여 수용액을 만들어 용해도 곡선과 tie-line을 측정하였다.

#### 2. 실험방법

##### 가. 용해도곡선

용해도곡선을 측정하기 위한 여러방법중에서도 제일 간단한 Othmer등의<sup>(1)</sup> 방법을 사용하였다. 그림5-1에서와 같이 항온으로 유지되는 용기에 일정량의 acetic acid와 물(D점)을 교반하고 뷰렛을 이용하여 heptane을 첨가하면서 뿌옇게 되는 점(E점)을 확인한다(그림 5-2). 이상태에 acetic acid를 서서히 첨가하면 2-phase 혼합물은 consolute effect에 의해 다시 맑아지고 (F점) 여기에 heptane을 첨가하면 다시 뿌옇게 되면서 2-phase 영역(G점)에 도달한다. 이때의 점들은 각 순수성분의 밀도와 부피로부터 질량을 계산하여 무게 백분율로 표시한 후 삼각도표



- 1. Stirrer
- 2. Buret
- 3. Buret
- 4. Thermocouple
- 5. Constant temperature bath
- 6. Temperature Indicator
- 7. Circulator
- 8. Mixing vessel

그림 5- 1: Cloud point titration.

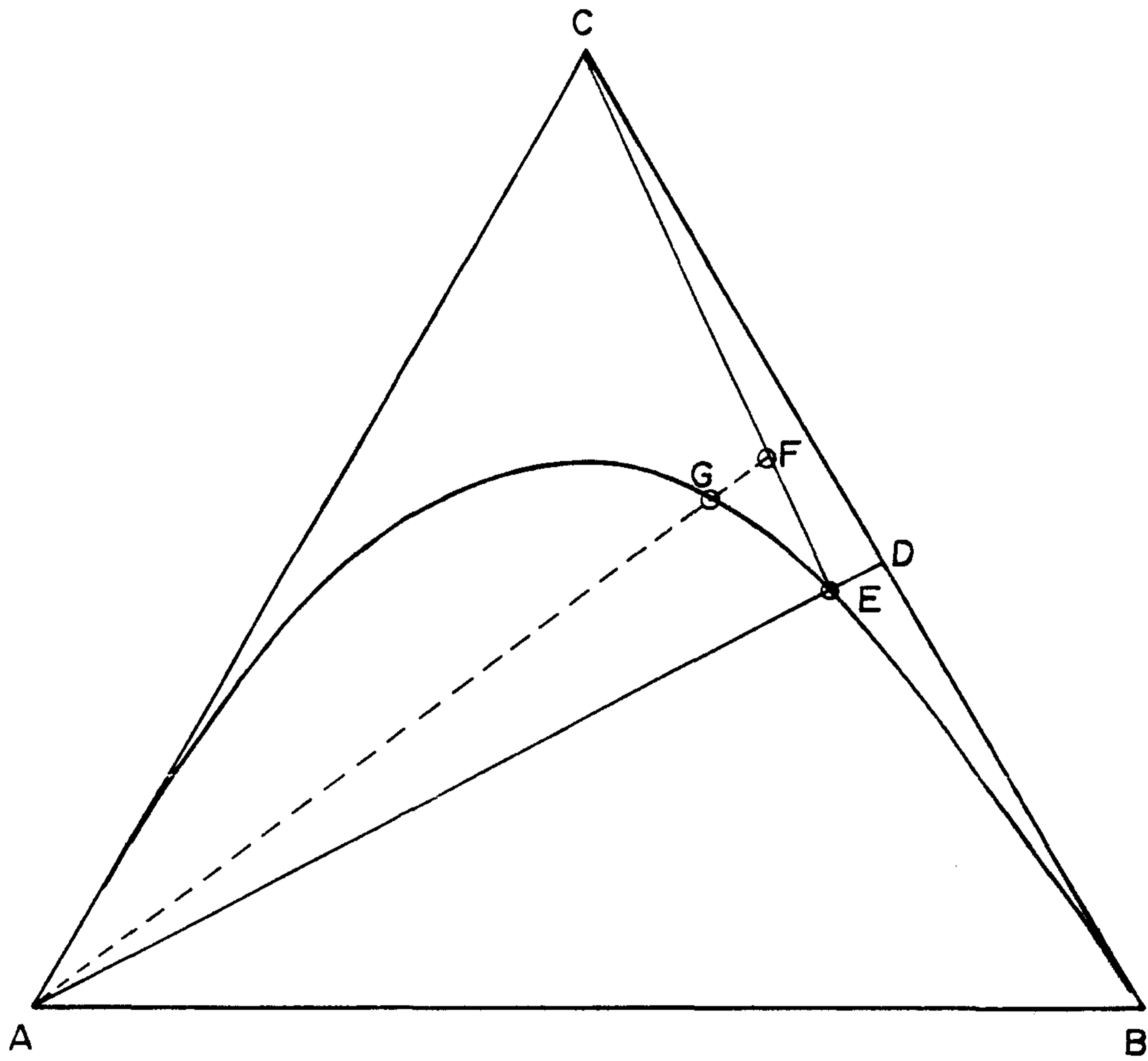


그림 5- 2: Graphical representation of determination of mutual solubility curve

에 기록한다. Organic phase에서의 용해도곡선도 같은 방법으로 완성한다.

#### 나. Tie-line

용해도곡선이 완성되면 tie-line은 간단히 구할 수 있다. Tie-line을 결정하기 위하여는 같은 양(10ml)의 acetic acid 수용액과 heptane 또는 TOPO가 용해된 heptane을 밀폐된 용기에 넣어 항온조에서 최소한 3시간 이상 흔들어 평형상태에 도달하면 가성소다 수용액으로 적정하였다. 표 5-1에는 40℃에서 실험한 Tie-line값이 기록되어있다.

#### 다. plait point

양편의 용해도곡선이 만나는 plait point는 삼각도표에서 graphical interpolation에 의해 위치를 정한후 trial method에 의해 실험적으로 확인하였다. 그림 5-3에서와 같이 P점이 plait point라고 하면 C점과 P점의 연장선과 AB와의 만나는점 R의 조성을 갖는 2 성분의 혼합물은 2-phase를 이루고있다. 이 혼합물에 성분 C를 첨가하여 2-phase의 액체가 단일액상으로 바뀌는 점이 plait point이며 R점이 맞는점이었다면 성분C를 첨가할때 두액상간의 interface의 위치가 변하지 않고 일정하게 유지된다. 이렇게 실험에의해 구한 plait point는 tie-line data를 이용하여 구하는 empirical correlation에 의한 점과 비교하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

그림 5-4에는 40℃에서 측정된 평형용해도 곡선과 tie-line이 그려져 있다. 이 온도에서 heptane-acetic acid-water계는 type I의 immiscibility를 보이며, tie-line의 기울기를 보면 농도의 변화에 따라 기울기가 서서히 한 방향으로 변하는 non-solutropic임을 알 수 있다. 그림 5-5에는 11.59 wt%의 TOPO를 n-heptane에 용해시킨 경우 40℃에서의 액액 평형관계를 나타낸 것으로 TOPO를 넣지 않은 경우의 용해도 곡선은 점선으로 표시 되어있다. TOPO가 용해되었을 때와 순수 heptane만 사용하였을때의 분배곡선은 그림 5-6에 나타나 있으며 표 5-2와 표 5-



Table 5-1. Equilibrium tie-line data at 40°C

organic phase[wt%]			aqueous phase[wt%]		
$X_{CA}$	$X_{AA}$	$X_{BA}$	$X_{CB}$	$X_{BB}$	$X_{AB}$
3.6	96.4	—	27.1	72.75	0.15
8.5	91.5	—	48.1	51.50	0.20
15.5	84.4	0.1	64.7	35.05	0.25
22.2	77.65	0.15	73.4	25.8	0.8
30.07	69.73	0.2	80.0	18.5	1.5
A=n-heptane			Plait point		
B=water			$X_A=18.7$		
C=Acetic acid			$X_B=1.8$		
$X_{CA}$ =wt% C in a A-rich phase			$X_C=79.5$		
$X_{AA}$ =wt% A in a A-rich phase					

Table 5-2. Equilibrium data with various TOPO contents at 40°C

TOPO contents [wt%] in org. Phase	$X_{CA}$	$X_{CB}$	$K_D = \frac{X_{CA}}{X_{CB}}$
2.6	2.0	28.4	0.0704
2.53	3.2	36.9	0.0867
3.88	8.0	65.7	0.1218
7.41	21.0	84.4	0.2488

Table 5-3. Equilibrium data with a constant TOPO contents (11.59 wt% in heptane) at 40°C

organic phase [wt%]		aqueous phase [wt%]		$K_D = \frac{X_{CA}}{X_{CB}}$
$X_{CA}$	$X_{AA}$	$X_{CB}$	$X_{BB}$	
5.0	95.0	45.5	54.2	0.1098
7.0	93.0	66.0	33.0	0.1061
34.0	65.8	77.0	21.48	6.44

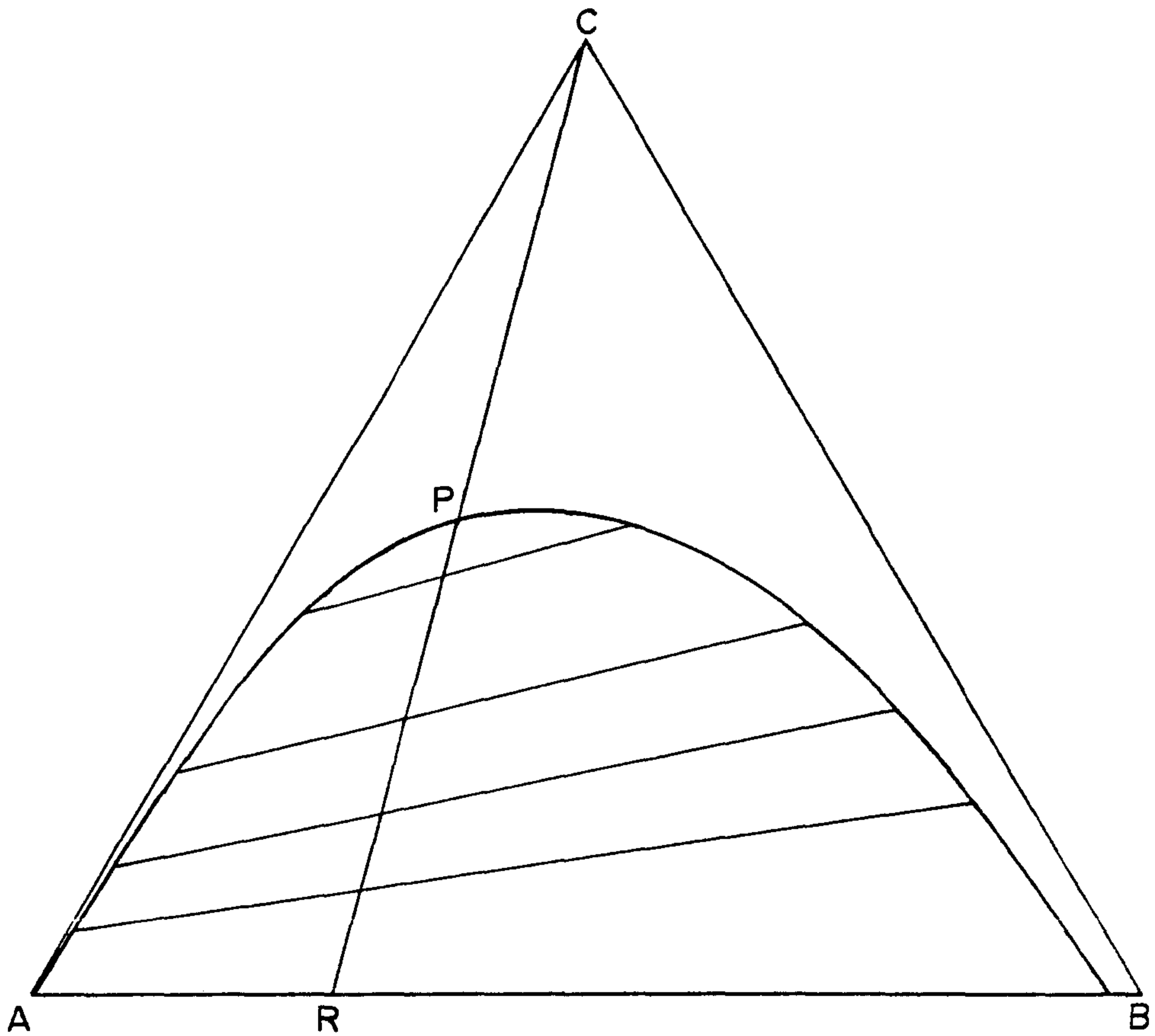


그림 5- 3: Determination of the plait point.

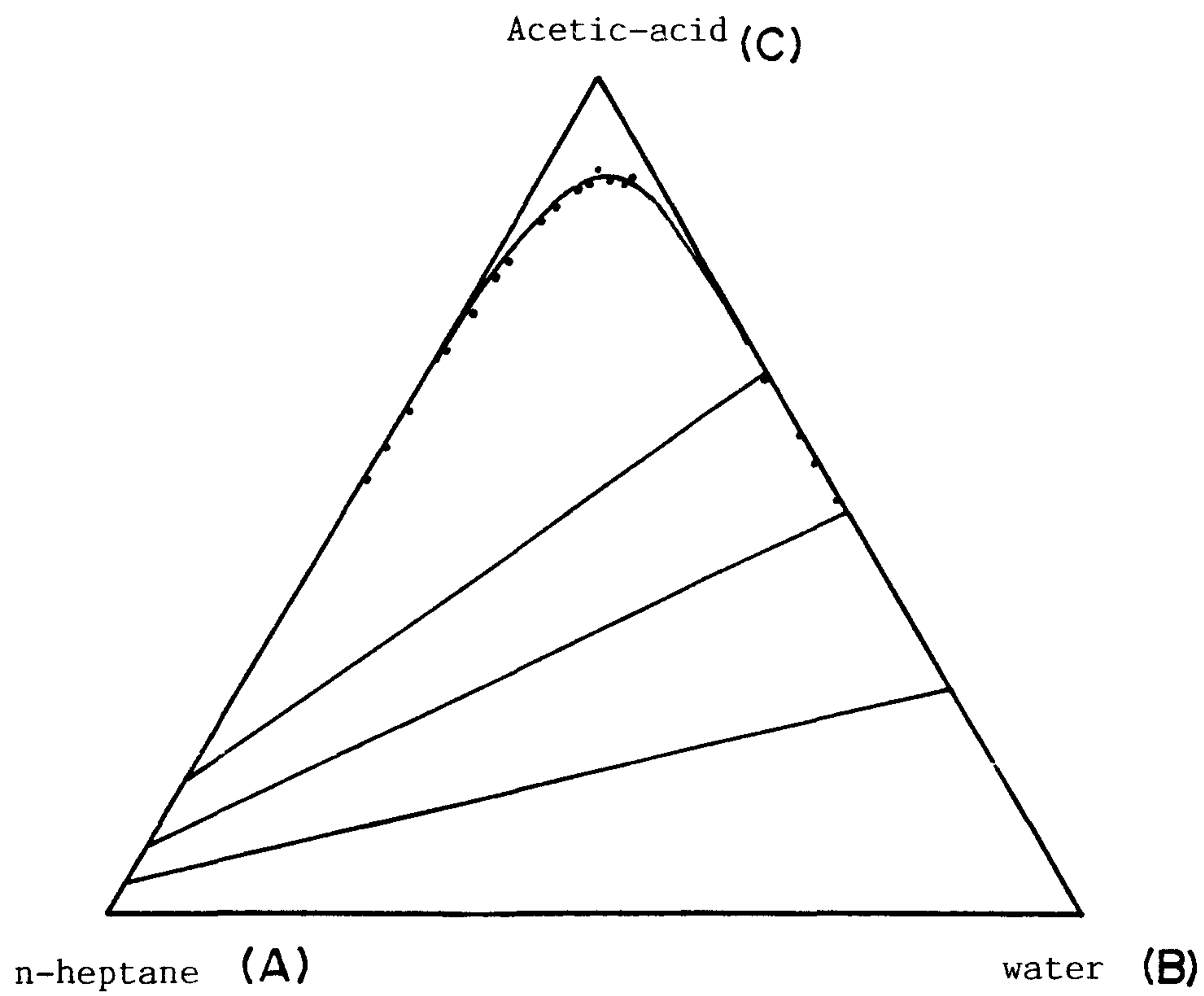


그림 5- 4: Ternary liquid equilibria at 40°C (n-heptane-acetic acid-water)

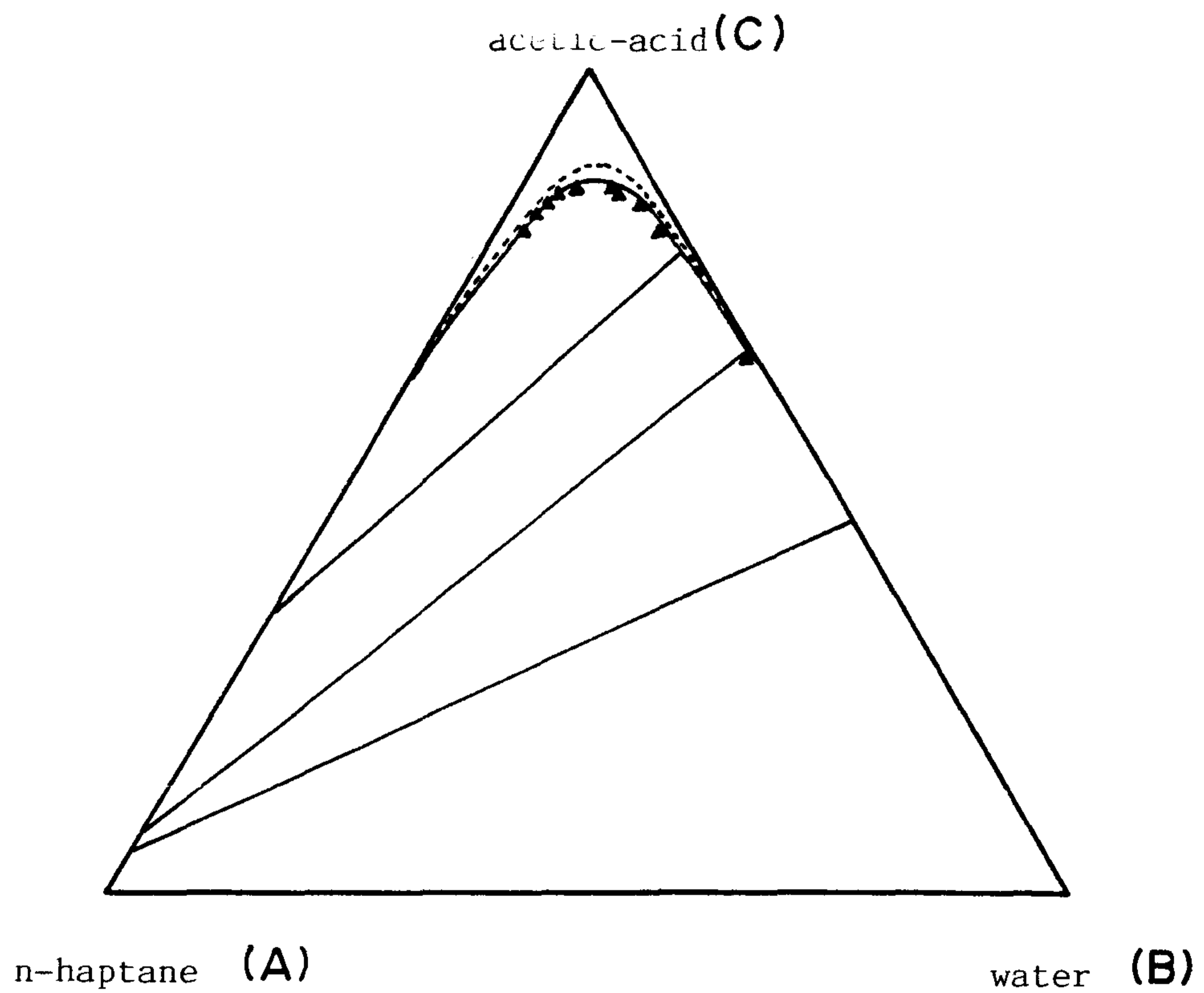


그림 5- 5: Ternary liquid equilibria at 40°C (n-heptane-acetic acid-water;  $\Delta$ -with TOPO (11.59% in organic solvent)).

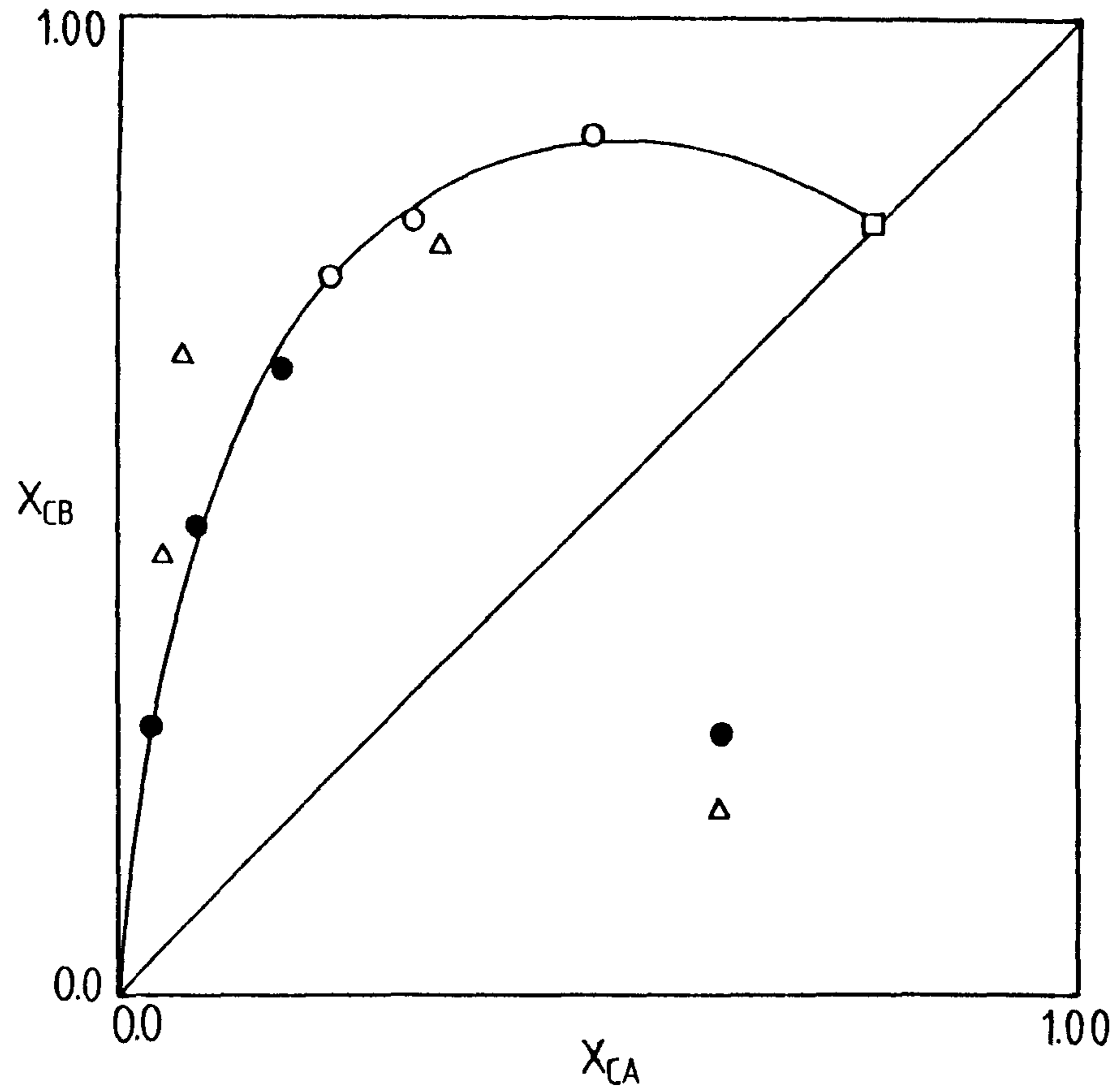


그림 5- 6: Distribution curve at 40°C.

3에는 TOPO를 사용하였을때의 평형 값이 표시되어있다.

Plait point에서는 water-rich phase와 heptane-rich phase의 구분이 없어지고, Plait point는 tie line의 극한점이기 때문에 tie line correlation 과 용해도 곡선은 한점에서 만난다. 그러므로 그림 5-7에서는 Hand<sup>(2)</sup> coordinate에 용해도 곡선과 tie line correlation을 그려 Plait Point를 추정하였으며 앞서 기술한 방법대로 실험적으로 확인 하였다. 또한 측정한 평형값의 건전성을 확인하기 위하여 Othmer-Tobias<sup>(3)</sup> coordinate에 측정한 tie-line을 나타내어 직선이 되는것을 그림 5-8은 보여주고 있다.

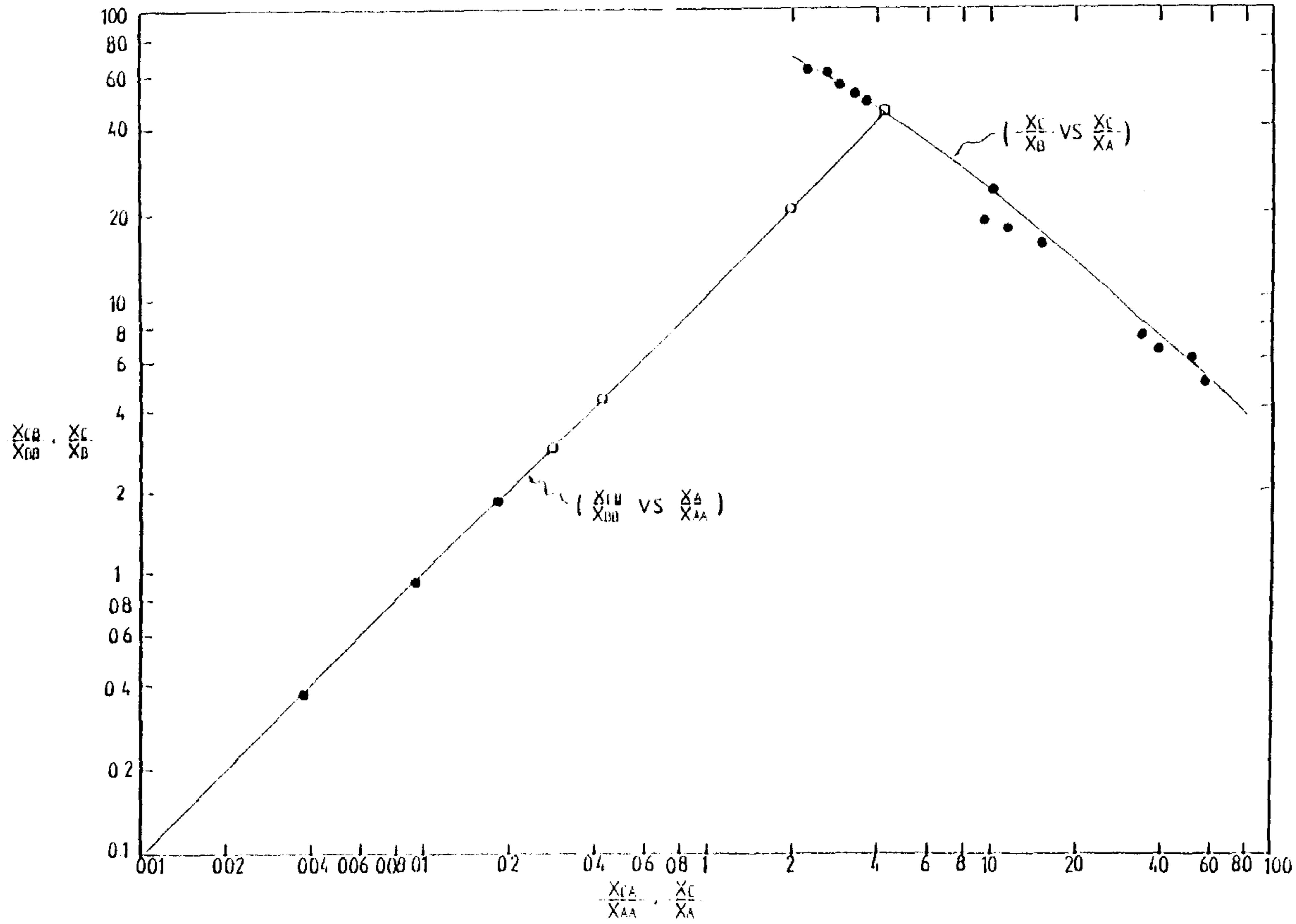


그림 5- 7: Estimation of plait point.



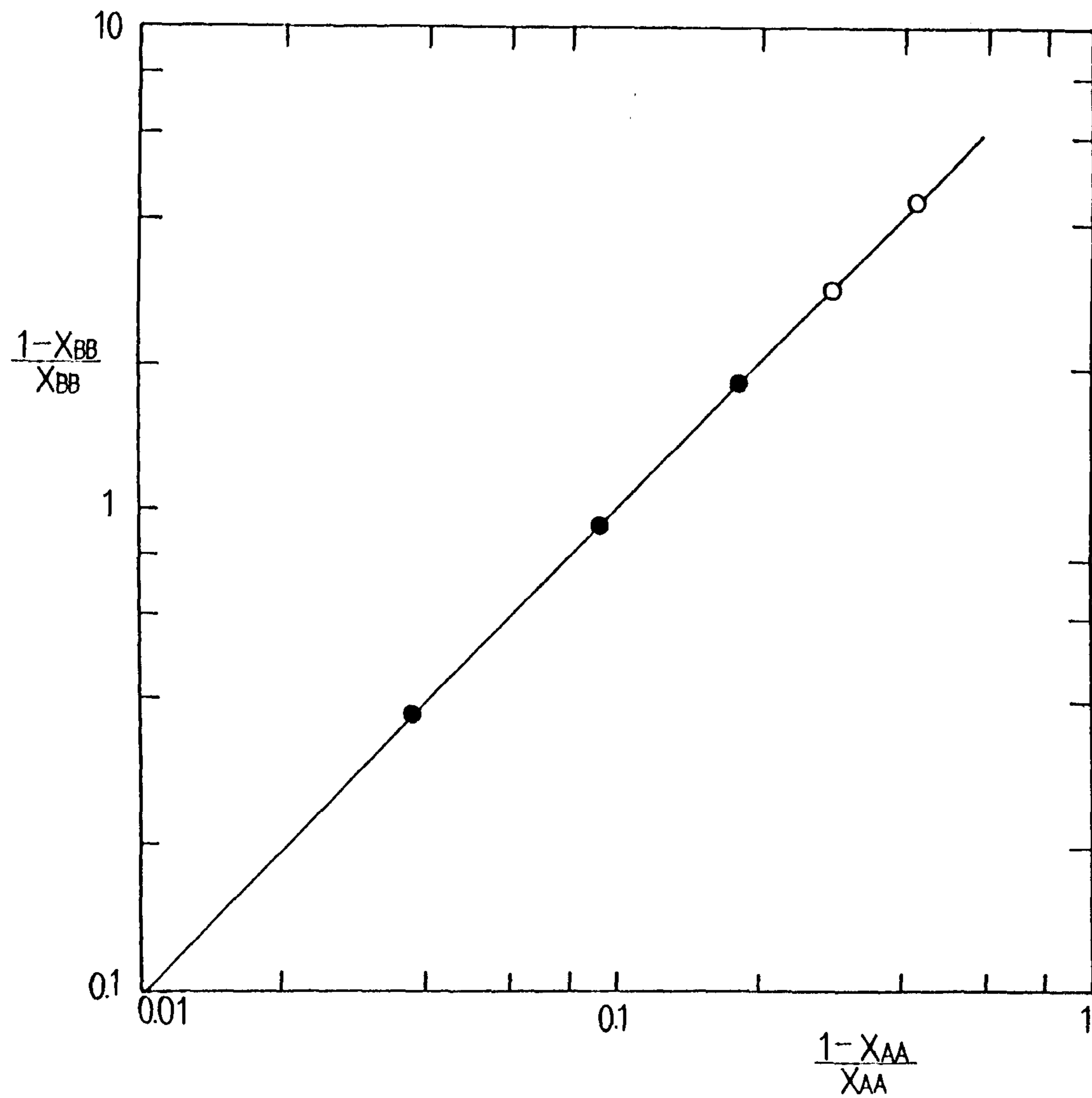


그림 5- 8: Othmer-Tobias coordinates for consistency.

## 제 2 절 평형 및 비평형흡착특성

흡착제와 용질의 평형 및 비평형 흡착특성을 규명하기 위한 실험연구를 수행하였다. 회분식 흡착실험을 통하여 평형등온흡착선 (adsorption isotherm)을 구하였으며 이로부터 평형흡착 매개 변수를 예측하였다. 비평형흡착 특성을 해석하기 위하여 그림 5-9와 같은 고정층 흡착탑 (fixed-bed adsorption column)을 이용하였다. 흡착탑 내에서의 흡착특성을 제시하는 자료로는 파괴곡선(breakthrough curve)이 널리 쓰이며 곡선의 형태로 부터 분산, 대류, 기공전달(pore transfer)등 물질전달속도와 흡착속도의 상관관계를 예측할 수 있다.

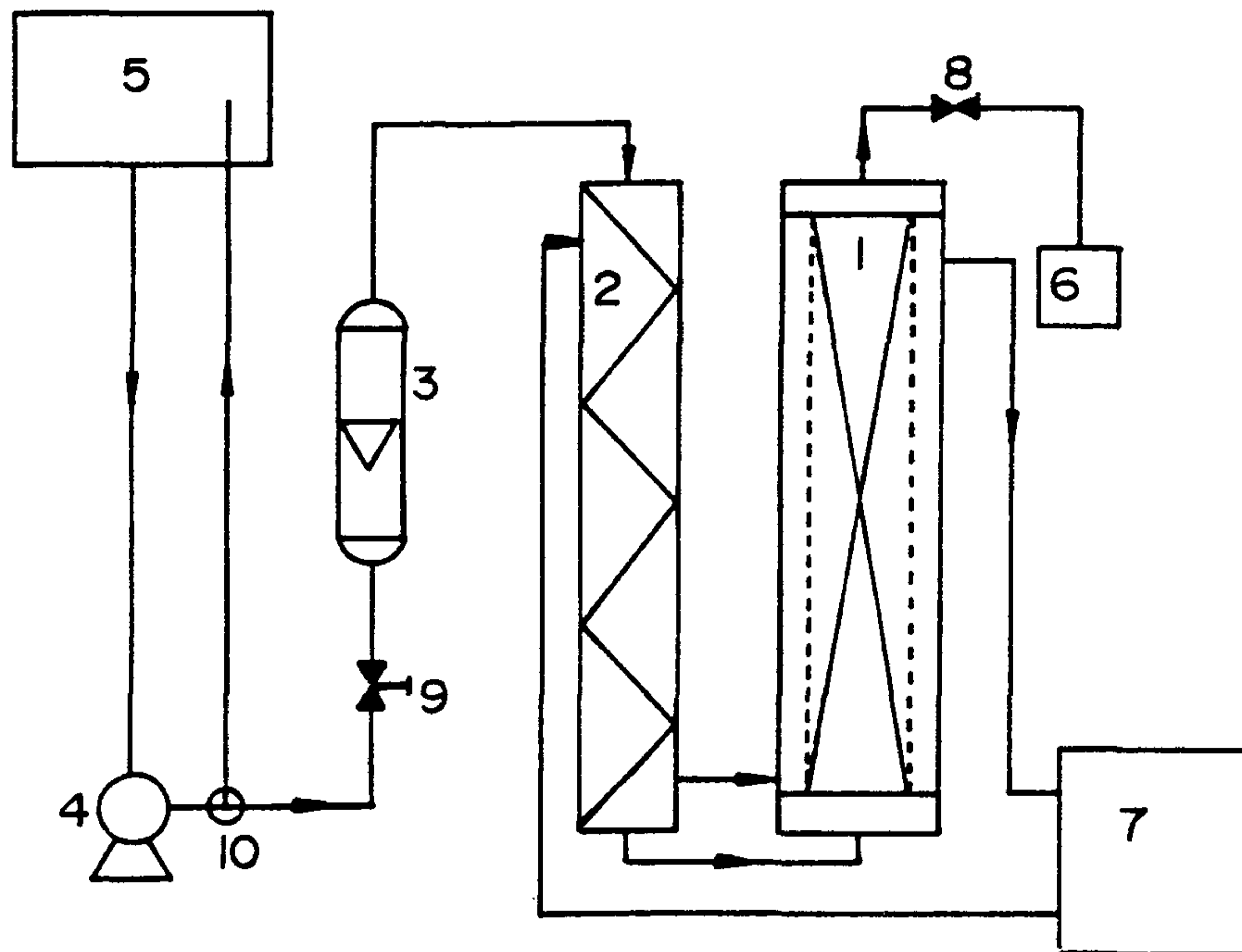
### 1. 실험 방법

#### 가. 재료

흡착제는 과립(granule)형의 활성탄을 사용하였다. 활성탄의 물리적특성은 표 5-4에 수록하였다. 실험에 사용한 용질은 초산 (동양화학: 순도 99% 이상)을 용매는 증류수를 이용하였다. 실험에서 얻어진 시료는 Abbe refractometer (Atago; Type 3T)와 NaOH(동양화학)를 써서 초산농도를 분석하였다.

#### 나. 장치

고정층 흡착실험은 길이가 50cm 직경이 2.54cm (1 in)인 Pyrex로 제조된 흡착탑을 사용하였다. 흡착실험 중 흡착탑 벽주변에서의 편류현상(channeling)이 거의 일어나지 않는 것으로 미루어 볼때 polycarbonate 와 같은 재질을 사용할 필요가 없었다. 흡착탑은 초자관으로 출구와 입구를 연결하였으며 초산 수용액은 원심펌프(centrifugal pump)를 이용하여 탑의 하부에서 상부로 주입하였다. 부피주입속도(volume flow rate)는 16 ~ 20 ml/min의 범위를 택하였으며 rotameter (Matheson)를 사용하여 주입속도를 측정하였다. 흡착탑을 거처나온 배출수(effluent)는



- |                       |                  |
|-----------------------|------------------|
| 1. Adsorption column  | 6. Sampling port |
| 2. Heat exchanger     | 7. Circulator    |
| 3. Flowmeter          | 8. Check valve   |
| 4. Pump               | 9. Needle valve  |
| 5. Solution reservoir | 10. Bypass valve |

그림 5- 9: Fixed-bed packed column for adsorption process.

Æ 5-4. Physical properties of activated carbon.

---

Properties	Values (units)
Tyler mesh	6 ~ 8 (2362 $\mu\text{m}$ ~ 3327 $\mu\text{m}$ )
bulk dry density	0.49 $\pm$ 0.01 g/ml
ash %	7 $\pm$ 1 wt%
internal porosity	0.65 $\pm$ 0.1
external void fraction	0.37 $\pm$ 0.02
BET nitrogen surface area	1000 $\pm$ 50 m <sup>2</sup> /g
average pore size	3 $\pm$ 1 nm

---

분획분취기 (fraction collector)에 회수하여 초산의 농도 분석을 하였다. 흡착탑의 온도는 흡착탑의 외벽에 냉매 또는 물을 순환시켜 조절하였으며 순환물질의 온도는 Haake 순환기(Haake F3-K)를 써서 제어하였다.

#### 다. 등온평형선 측정

흡착 평형실험은 삼각 플라스크를 향한 진동조 (shaking water bath)에 설치한 후 평형에 도달하는 이상으로 방치시킨후에 평형흡착량을 구하는 종래의 방법을 써서 흡착속도론에 관한 기초자료를 결정하였다. 항온조를 20℃ 및 40℃로 온도를 유지시킨후 삼각 플라스크에 초산 수용액 20ml와 활성탄 1g을 주입하였다. 흡착용질의 초기농도를 1 wt%~10 wt% (0.16 mol/ℓ ~1.67 mol/ℓ)의 범위에서 변화시키면서 단일 용질 흡착 실험을 수행하였다.

#### 라. 파과곡선 측정

흡착탑에 활성탄을 50cm 높이(약 106 ~ 120g 에 해당)로 충전한다. 이때 흡착탑의 상부와 하부에 활성탄이 쓸려나가지 않도록 유리솜(glass wool)으로 지지한 후 증류수를 충분히 흘려서 흡착탑의 기포와 흡착제(활성탄)에 포함된 불순물이 제거되도록한다.

예비조작을 마친 흡착탑에 초산 수용액을 주입하며 배출수의 농도변화를 경과시간에 따라 측정한다. 실험에 사용한 초산 수용액은 농도가 각각 0.1N, 0.5N 및 1.0N 이며 흡착제 (adsorption system)의 온도는 20℃, 30℃, 및 40℃에서 실험을 수행하였다. 20초 간격으로 배출수(effluent)를 채취한후 굴절계와 NaOH 규정용액(0.02 ~ 0.25N)을 써서 적정하여 초산 농도를 측정하였다. 시간에 따른 배출수의 초산농도 변화로부터 파과곡선을 작성하였다.

## 2. 파과 곡선의 예측

흡착탑의 파과곡선을 예측하기 위하여는 흡착탑 내에서의 물질전달현상을 이론적으로 규명하여야 한다. 제 3 장에서 살펴본 바와 같이 흡착탑내의 물질전달현상은 축방향 분산(axial dispersion), 대류(convection) 및 흡착에 의하여 일어난다. 예비실험을 통하여 축방향분산계수(즉, Peclet 수  $P_e = vz/D_L$ )를 구하면  $P_e \sim 10^3$ 임을 확인 할 수 있었다. 따라서, 초산-활성탄 흡착계에서는 축 방향 분산을 무시할 수 있으며, 고분자 흡착제를 이용한 초산-Porapak Q, 초산-Amberlite XAD-4등의 계에서도 비슷한 결과가 확인되었다<sup>(4)</sup>. 축방향분산 효과가 매우 작은 경우 흡수탑내에서 일어나는 물질전달 속도는 다음식과 같으며

$$v \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (5-1)$$

여기에 쓰인 각종 변수는 제 3 장에 정의되어있다. Neretnieks 등은 활성탄을 이용한 유기화합물의 흡착분리 연구에서 기공을 통한 확산과 표면확산이 저분자량 유기 화합물의 흡착평형에 동시에 영향을 주는 것을 밝혔다<sup>(5,6)</sup>. 이 경우, 흡착활성화에너지는 용질의 농도에 많은 영향을 받으므로 용질의 농도 변화범위가 넓은 흡착탑내의 비평형 흡착특성은 Langmuir 나 Freundlich 등은평형흡착식으로는 정확한 해석이 불가능하다. 본 실험연구에서도 실험에서 얻어진 파과곡선(그림 5-11등)이 Langmuir 및 Freundlich 등은흡착식과 식(5-1)을 이용하여 이론적으로 예측한 파과곡선과 잘 부합하지 않는것을 확인하였다. 따라서, 본 과제에서 흡착탑의 비평형흡착 연구의 방향은 실험결과로 얻어진 파과곡선으로부터, 비선형회귀법(nonlinear regression)을 적용한 매개변수 추산법 (parameter estimation)을 활용하여 흡착탑내의 흡착평형상수와 총괄흡착속도 상수를 추산하였다.

흡착탑내의 흡착제와 용액의 계면을 통한 흡착속도는 선형흡착이론을 도입하면

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k(KC - q) \quad (5-2)$$

로 주어지며 여기서  $K$ 는 흡착평형상수 (partition coefficient 또는 평형등온곡선의 기울기; adsorption equilibrium constant)를 나타내며,  $k$ 는 총괄흡착속도상수 (lumped adsorption rate constant,  $\text{min}^{-1}$ )이다. 파과곡선 실험에서는 충전탑 내부의 초기농도는 0이고 탑의 입구( $z=0$ )에서 용질의 농도가 계단함수(step function)로 초기에 공급된다. 이러한 초기조건과 경계조건을 이용하여 Laplace 변환법을 써서 파과곡선식을 유도할수 있다<sup>(7)</sup>.

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \exp(-\zeta - \tau) \Phi(\zeta, \tau) \quad (5-3)$$

여기서,

$$\zeta = \frac{kKz(1-\varepsilon)}{v\varepsilon}$$

$$\tau = k\left(t - \frac{z}{v}\right)$$

$$\Phi(\zeta, \tau) = e^{\zeta} \int_0^{\tau} e^{-u} I_0(2\sqrt{\zeta u}) du$$

로 주어지며  $I_0$ 는 Bessel 함수이다. 식(5-3)을 시간  $t$ 에 따라  $C/C_0$ 를 도시하여 파과곡선을 얻을 수 있으며, 실험에서 얻어진 파과곡선과 식(5-3)으로부터 매개변수추산법을 응용하여 흡착특성 변수  $k$ 와  $K$ 를 추산한다.

### 3. 평형등온흡착 실험결과

활성탄을 흡착제로하여 20°C 및 40°C에서 구한 단일용질계의 평형흡착농도와 흡착량과의 관계를 실험한 액상농도의 전영역에 대하여 매개변수추산법 (parameter estimation)을 써서 최적 Freundlich 등온흡착 매개변수를 추정하였다. 흡착제 1g당 흡착된 용질의 질량  $q_m(g)$ 과 용액의 평형농도  $C(\text{mol}/\ell)$ 사이의 Freundlich 등온흡착식은 다음과 같이 정의되며

$$q_m = k_m C^{1/n} \quad (5-4)$$

추산된 등온흡착 매개변수  $k_m$ 과  $1/n$ 은 표 5-5에 수록하였다.

표 5-5. Freundlich isotherm parameters

Temperature	$k_m$	$1/n$
20℃	0.895	0.114
40℃	0.930	0.227

그림 5-10은 단일성분계의 흡착평형관계로서 매개변수 추산법에 의한 Freundlich 등온흡착 식과 실험결과가 비교적 잘 부합함을 보여주고 있으며 온도가 높을수록 흡착제의 평형흡착농도가 감소하는 경향을 나타내고있다.

#### 4. 비평형 흡착탑 실험 결과

##### 가. 파과곡선

그림 5-11은 흡착제의 온도를 20℃, 30℃ 및 40℃로 각각 유지시킨후 0.1N 초산용액을 충전탑에 주입하여 구한 파과곡선 결과이다. 실험에서 얻어진 자료를 비선형회귀법을 응용한 매개변수 추산법을 써서 최적 총괄 흡착속도상수  $k$ 와 흡착평형 상수  $K$ 를 추산하였다. 총괄 흡착속도상수  $k$ 는 온도가 20℃에서 40℃로 상승함에 따라  $0.267 \sim 0.325 \text{ min}^{-1}$  범위에서 증가하였으나 흡착평형 상수  $K$ 는  $1.57 \sim 1.29$  범위에서 감소하는 추세를 보였다. 따라서 온도가 상승함에 따라 흡착속도는 증가하나 평형흡착농도가 감소하므로 그림 5-11에 도시한 파과곡선의 형태



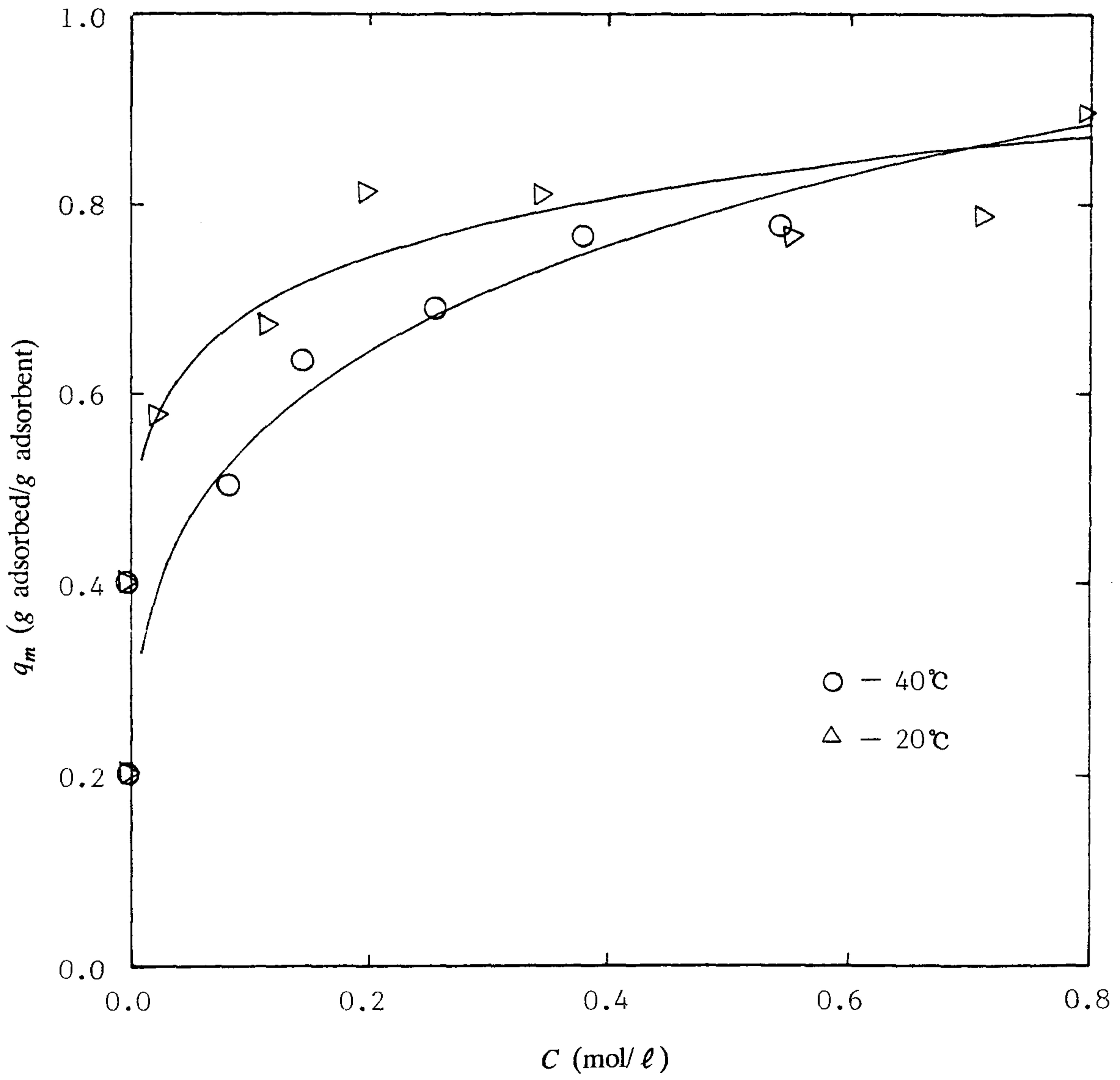


그림 5-10: Measured and estimated Freundlich isotherms for acetic acid-activated carbon system.

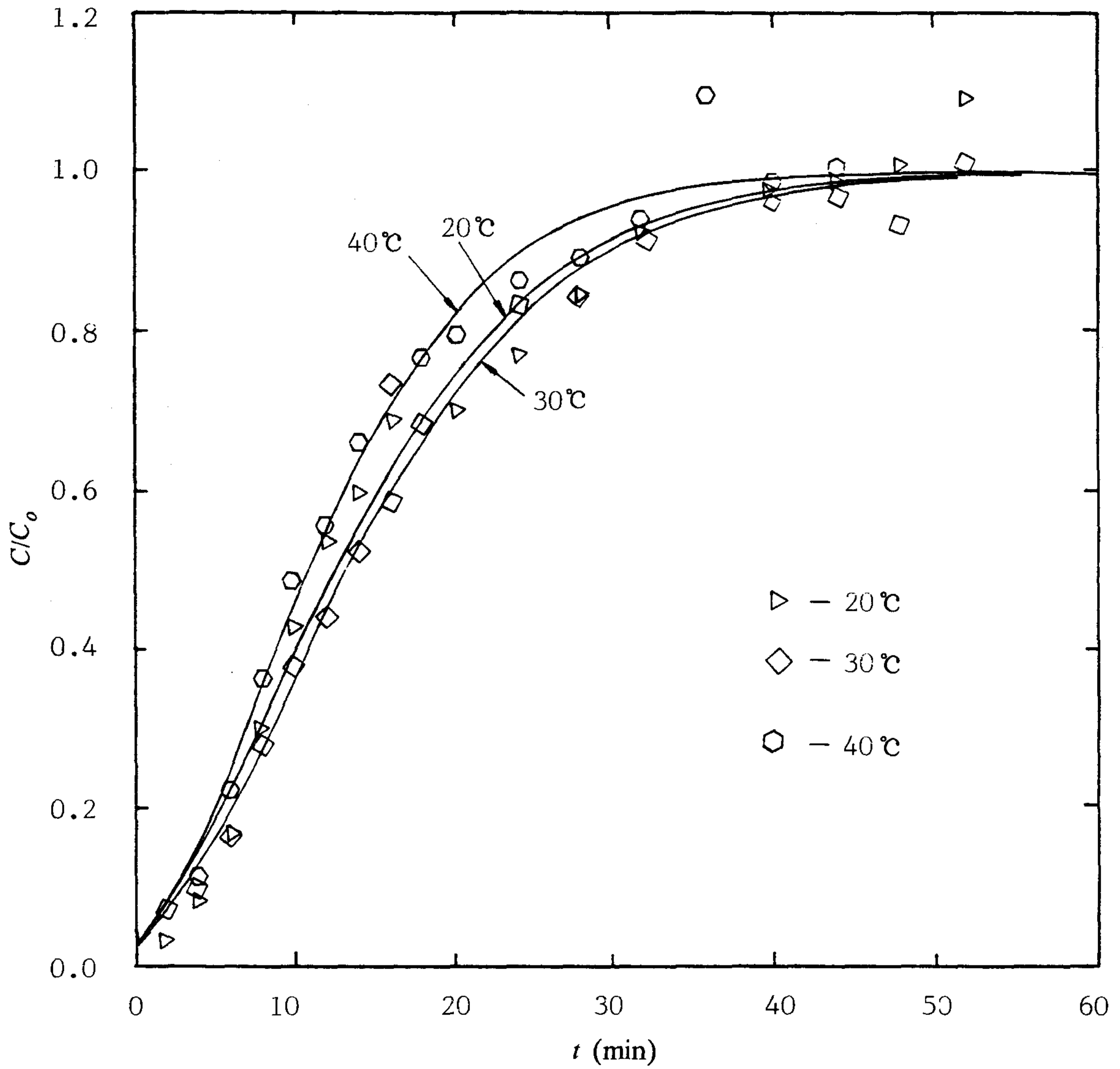


그림 5-11: Breakthrough curves for acetic acid-activated carbon system of 0.1N feed concentration at three different system temperatures;  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$  and  $40^\circ\text{C}$ .

는 온도변화에 민감하지 않은것으로 나타났다. 주입용액의 초산농도가 0.5N과 1.0N인 경우에 온도변화에 따른 파과곡선 자료를 측정하여 부록의 그림 A-1,2에 도시하였으며, 주입용액의 농도변화가 파과곡선의 온도의존도에 큰 영향이 없음을 확인할 수 있었다. 부록에는 총괄흡착 속도상수  $k$ 와 흡착평형상수  $K$ 를 추산하는 비선형회귀법을 요약하여 수록하였다.

그림 5-12는 흡착계의 온도를 30℃로 유지시킨후 주입용액의 초산용액을 0.1N, 0.5N 및 1.0N로 변화하면서 파과곡선자료를 측정하여 도시한 것이다. 주입용액의 초산 농도가 높을 때에는 빠른 시간내에 충전탑내의 흡착제가 포화되는 것을 알수 있다. 실측된 파과곡선자료에 매개변수추산법을 적용하여 최적 흡착평형상수  $K$ 와 총괄 흡착속도상수  $k$ 를 추산 하였다. 흡착평형상수  $K$ 는 주입용액의 농도가 0.1N에서 1.0N으로 증가함에 따라  $K$ 는 1.6 ~ 0.46의 범위에서 크게 감소하며, 총괄흡착속도  $k$ 는 0.22 ~ 0.27의 ( $\text{min}^{-1}$ )의 범위에서 약간 감소하는 경향을 보인다. 용액의 초산 농도가 높아짐에 따라 활성탄에 흡착될수 있는 평형흡착농도는 용질의 농도에 비하여 상대적으로 감소하므로 흡착평형상수  $K$ 는 감소한다. 일반적으로 총괄 흡착속도 상수  $k$ 는 용액의 용질농도에 거의 무관하며 본 실험자료에서도 용액의 농도증가에 따라  $k$ 가 약간 감소하는 것으로 나타났으며 이는 선형흡착이론 (식(5-2))을 선택한 결과로 보인다. 흡착계의 온도가 20℃ 및 30℃인 경우에 주입용액의 농도변화에 따른 파과곡선의 거동을 부록의 그림 A-3,4에 도시하였으며 30℃와 비슷한 경향을 나타내었다.

#### 나. 흡착평형상수

흡착평형상수  $K$ 의 온도와 농도변화에 따른 거동을 그림 5-13에 도시하였다. 흡착평형상수  $K$ 는 온도의 변화에는 민감하지 않으나 농도의 변화에는 크게 감소하는 경향을 보인다. 특히 용액의 초산농도가 높을 때에는  $K$  값이 온도에 따라 거의 증감하지 않으므로 농도가 큰 용액에서는 활성탄의 평형흡착농도가 온도와 약한 함수관계임을 알 수 있다.

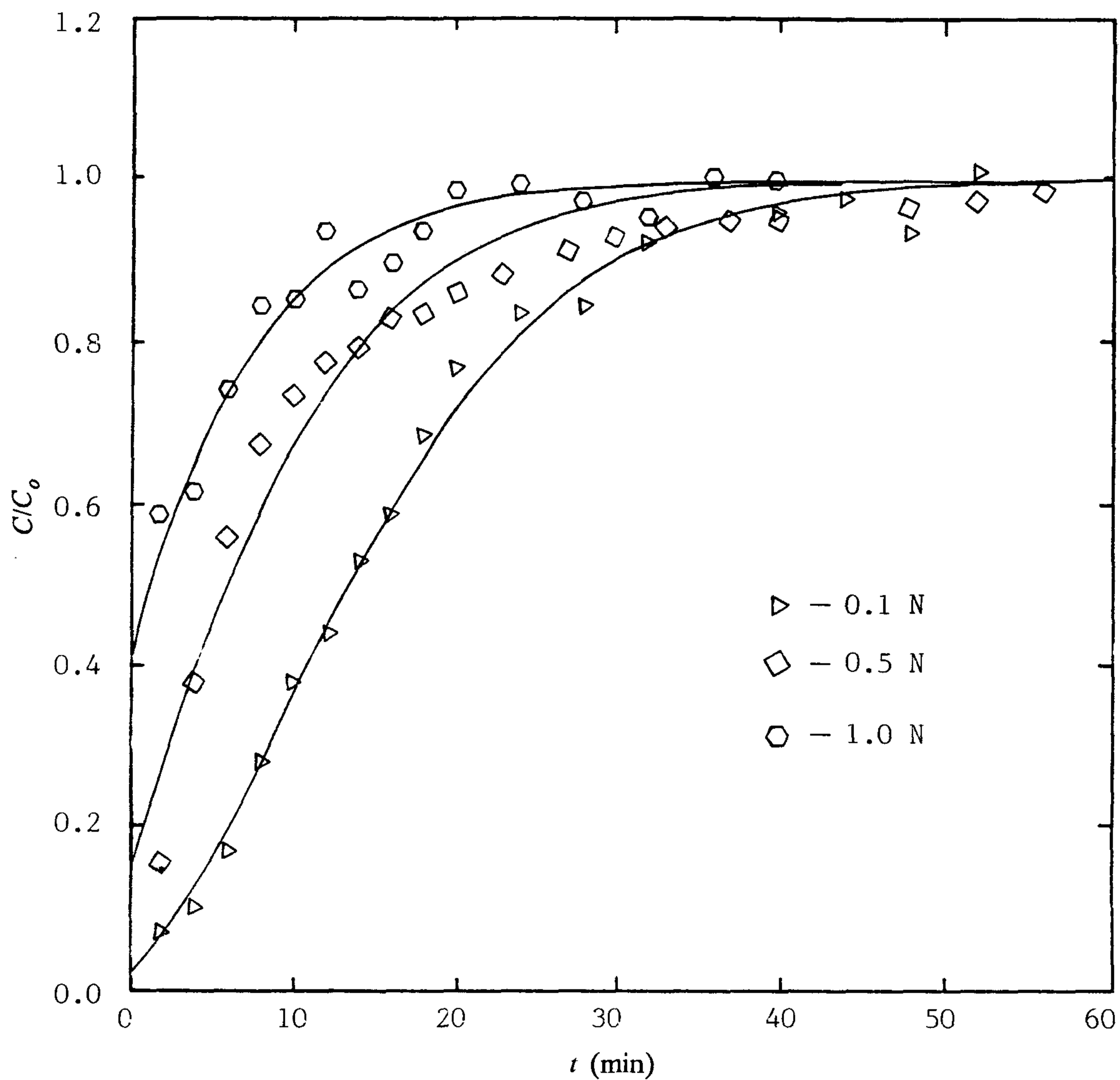


그림 5-12: Breakthrough curves for acetic acid-activated carbon system of various feed concentration;  $C_0 = 0.1N, 0.5N$  and  $1.0N$  at  $30^\circ\text{C}$ .

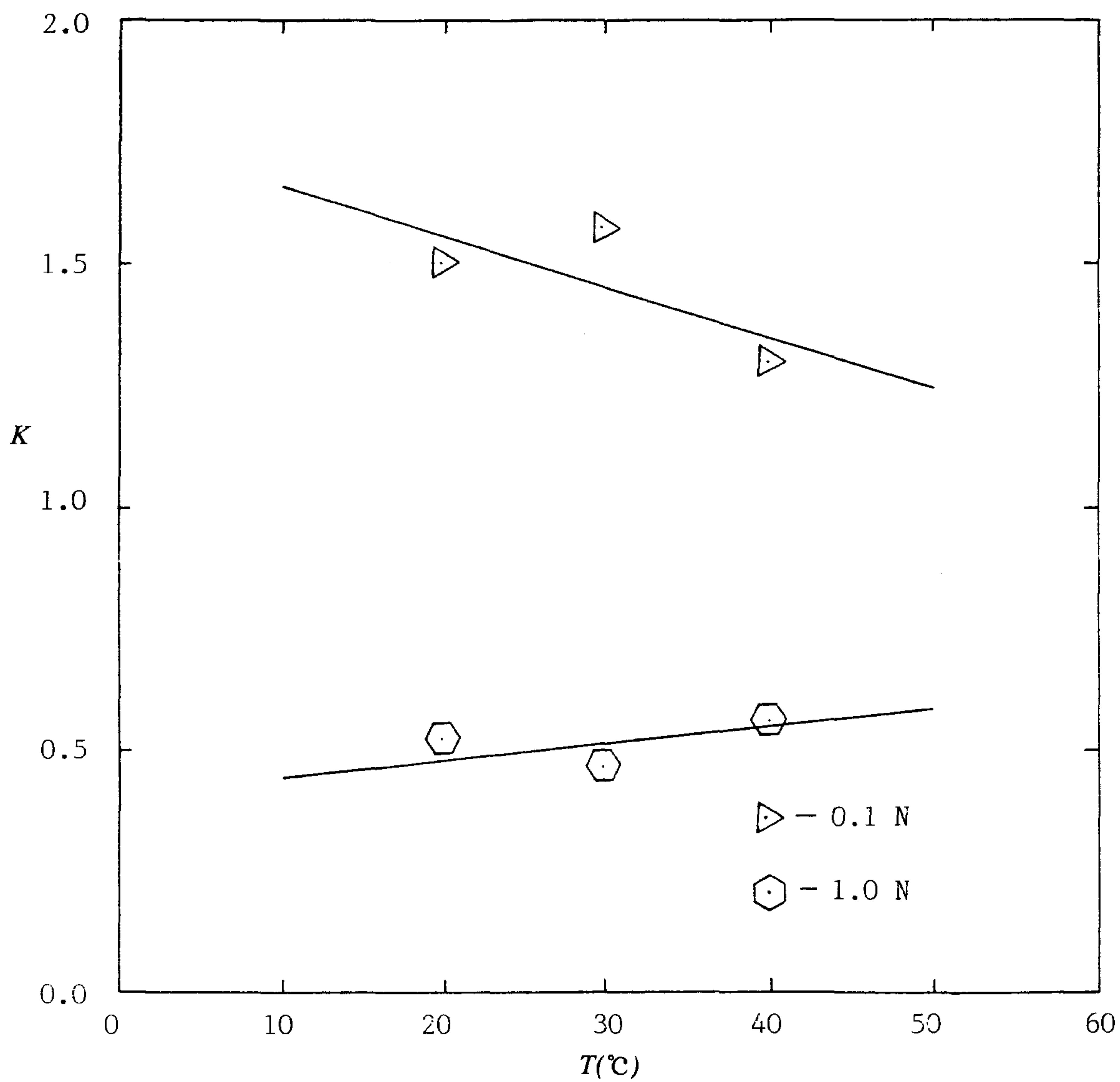


그림 5-13: Adsorption equilibrium constant  $K$  as a function of system temperature; feed concentration  $C_o = 0.1N$  and  $1.0N$ .

다. 전달단위수(number of transfer unit)

흡착탑의 설계와 평형특성을 나타내는 매개변수로는 전달단위수(number of transfer unit)  $N_T$ 이 주로 쓰이며 다음과 같이 정의된다.

$$N_T = k_z(1-\varepsilon)/(vz) \quad (5-5)$$

실험자료로 부터 추산된 총괄 흡착속도상수  $k$ , 흡착탑의 공극율( $\varepsilon = 0.37 \pm 0.02$ ) 및 평균체류시간( $z/v$ )으로 부터 전달단위 수  $N_T$ 를 쉽게 계산할 수 있다. 그림 5-14에는 온도와 농도 변화에 따른 전달단위수  $N_T$ 의 거동을 나타내었다. 전달단위수  $N_T$ 은 흡착계의 온도가 상승함에 따라 커지며, 이는 총괄 흡착속도상수  $k$ 가 온도의 증가함수인데 기인한다. 전달단위수  $N_T$ 의 용액의 농도 의존도는  $k$ 와 같으므로 농도가 증가함에 따라 전달단위수는 감소하는 추세를 보인다.

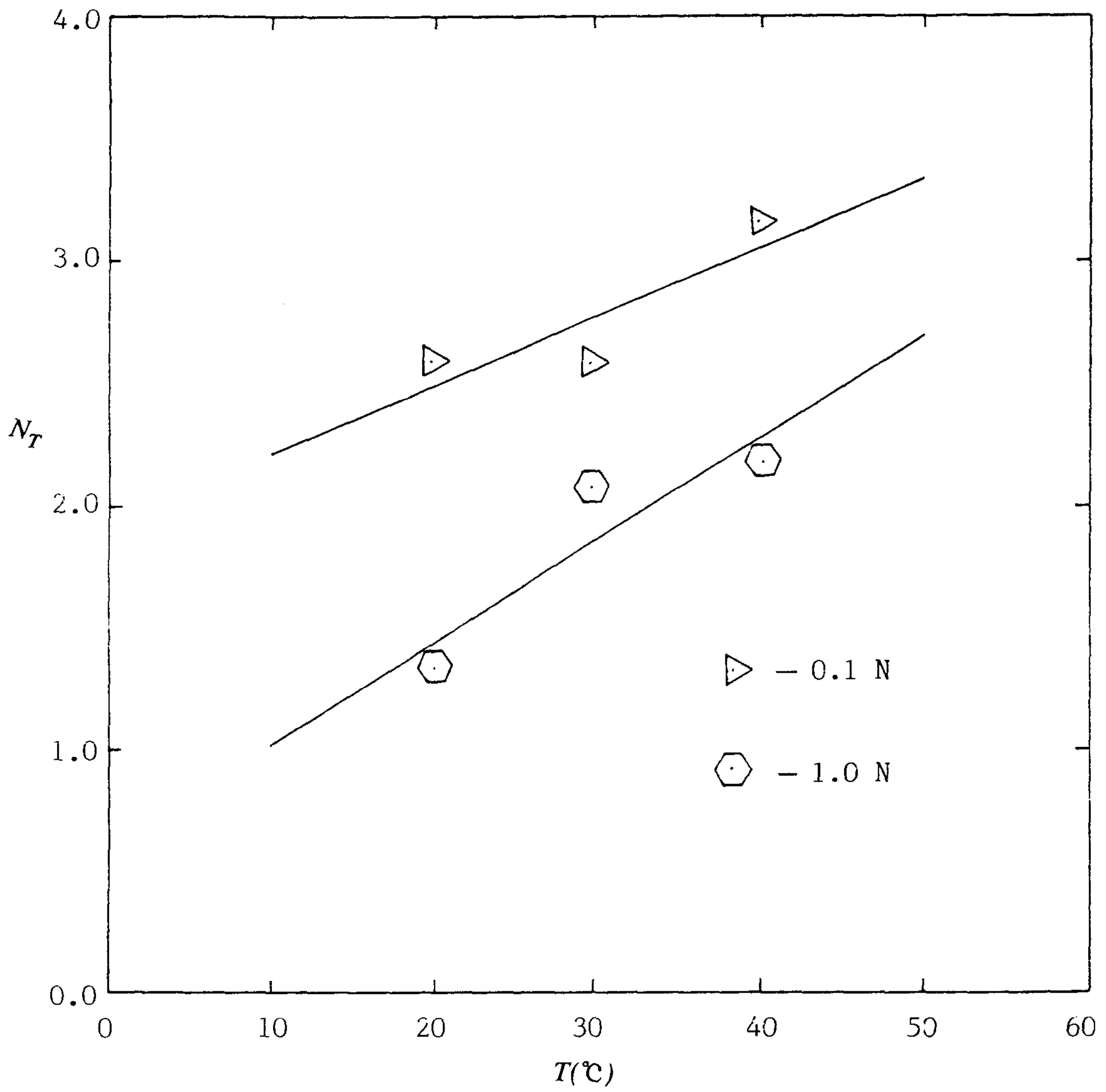


그림 5-14: Number of transfer unit  $N_T$  as a function of system temperature; feed concentration  $C_o = 0.1N$  and  $1.0N$ .

## 제 6 장 결론 및 제언

### 제 1 절 결 론

본 연구과제에서는 다상·다성분계로 구성된 추출흡착 공정을 이론 및 실험적으로 모사하여 공정의 설계와 운전에 필요한 기초자료를 마련하였다. 삼성분 액상 용액의 보고된 흡착 평형 측정치를 Redlich-Kister, NRTL, UNIQUAC 모델들을 이용하여 계산한 예측치와 비교하였다. 이 비교로부터 네개의 매개 변수를 갖는 Redlich-Kister 모델이 다른 두 모델에 비하여 우수한 것이 판명되었다. 이는 이성분 액상 용액 내에서의 흡착 평형 결과와 유사하며 이는 다성분계 흡착 모델에 대하여 Redlich-Kister 모델을 사용할것을 시사한다. 흡착탑에서의 물질전달을 고려하기 위하여 유체 상에 흡착제가 접촉되어 있는 충전탑 내의 수력학적 특성에 관하여 고찰한 후 흡착탑의 동특성을 설명할 수 있는 모델을 제시하였다. 제시된 모델은 축방향 분산여부와 속도식의 형태에 따라 다목적으로 쓰일 수 있다. 추출흡착에서 사용된 고품의 활성탄과 각상에 분산된 액적을 분리하는 포말부상(froth flotation)을 이론적으로 해석하였다. 부력에 의하여 상승하는 기포와 주변의 미세입자와의 수력학적 작용력을 계산하여 기포면 근방에서 미세입자의 운동궤적을 구하였다. 윤활이론 (lubrication theory)에서와 같이 현탁액에 비하여 포말과 미세입자(또는 액적)의 점도가 증가함에 따라 포말면과 미세입자사이에 높은 압력이 형성되어 저항력이 커지므로 입자의 접근이 용이하지 않다. 따라서, 포말 부상의 효율을 높이기 위하여는 포말의 점도가 매우낮은 기포를 쓰는것이 바람직하다. 실험연구에서는 n-heptane-acetic acid-water계의 액-액평형자료를 측정하여 용해도곡선과 연결선(tie-line), 상접점(plait point)을 찾고 자료의 건전성을 확인하였다. Trioctyl phosphine oxide(TOPO)를 n-heptane에 용해시켜 분배계수가 변하는 것은 확인하였으나 공정의 개선여부를 알기에는 실험값이 미흡하였다. 회분식교반조를 써서 acetic acid-activated carbon계의 평형흡착특성을 실험하였다. 20℃ 및 40℃에서 실측된 자



료는 흡착식과 잘 일치하였다. 흡착탑 내에서 acetic acid-activated carbon 흡착특성을 나타내는 파과곡선을 실험으로 결정하였다. 비평형 흡착현상을 선형흡착이론을 도입하여 모사하였으며 실험자료에 비선형회귀법을 이용한 매개변수 추산법을 적용하여 흡착탑내의 흡착평형상수 (adsorption equilibrium constant)와 총괄흡착상수(lumped adsorption-rate constant)를 결정하였다. 평형 흡착농도(또는 흡착평형상수)는 온도의 증가에 따라 감소하는 반면에 흡착속도는 온도의 증가함수임을 확인하였으며 파과곡선의 형태는 온도에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 흡착평형상수와 흡착속도상수는 모두 주입용액의 농도가 증가함에 따라 감소하였으며 흡착평형상수는 총괄 흡착속도 상수에 비하여 농도의 증감에 매우 민감하게 변하는 것을 입증하였다. 충전탑의 비평형흡착 특성을 나타내는 자료로 널리쓰이는 전달단위수(transfer unit)를 실험자료로 부터 추산하였다. 전달단위수는 온도가 높을수록 증가하였으며 이는 흡착속도가 온도의 증가함수이기 때문이다. 흡착속도상수와 같이 전달단위수는 용액의 초산농도가 높을수록 감소하였으며 이는 흡착탑내의 흡착제가 용액의 농도가 높으면 빠른시간내에 포화되는데 기인한다.

## 제 2 절 제 언

본 연구에서는 초산수용액에서 추출제로써 n-heptane과 흡착제로써 활성탄을 사용하여 초산을 분리하는 비평형의 동적 공정에 대하여 연구하였으며 추출흡착 공정을 고효율의 신분리 기술로 발전시키기 위하여는 다음의 연구가 계속되어야 한다.

- 추출흡착에 적합한 추출제와 흡착제가 개발되어야 한다. 종래의 공정에서 부적합하던 추출제나 흡착제중에서도 추출흡착에 의한 분리용량 및 선택성의 향상으로 추출흡착을 위한 추출제와 흡착제로 사용될수 있다.
- 위에서 언급한 추출제와 흡착제를 개발하기 위하여는 다상 다성분계의 열역학적 평형과 물질

전달 현상에 대한 자료 축적 및 해석에 대한 연구가 선행되어야 한다.

- 추출흡착은 고상의 흡착제로 인하여 반연속식, 또는 회분식 공정이 적합하며 이에따른 액-액-고상의 상분리 현상 해석 및 비평형 동적 공정의 해석과 설계법이 확립되어야 한다.

## 참고문헌

### 제 1 장

1. 김동윤, 박말식: 화학공학, **25**(2), p.183 (1987).
2. 양승만, 양지원: 추출흡착에 의한 고순도 분리 정제 기술 개발, 과학기술처, (1988).
3. 최중소, 임진남: 화학공학, **24**(3), p. 185 (1986).
4. Anzelius, A., *Z. Angew. Math. Mech.*, **6**, p. 291 (1926).
5. Bruin, S. and K. Ch. A. M. Luyben, *I. Chem. E. Symp. Ser.* **54**, p. 215, (1978)
6. Burwell, Jr., R. I., *Chem. and Eng. News*, **44**(34) (1966).
7. Caracciolo, F., E. L. Cussler, and D. F. Evans, *AIChE J.*, **21**(1), p.160 (1975).
8. Chang, C. H., D. W. Savage, J. M. Longo, *J. Colloid Interface Sci.*, **79**(1), p. 178 (1981).
9. Charpentier, J. C. *Trans. Int. Chem. Eng.*, **60**, p. 131 (1982).
10. Choi, J. S., D. W. Park, and J. N. Rhim, *KJChE J.*, **3**(2), p. 141, (1986). 1986.
11. Choy, E. M., D. F. Evans, and E. L. Cussler, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**(22) (1974).
12. Donaldson, T. L. and J. A. Quinn, *Chem. Eng. Sci.*, **30**, p. 103 (1975).

13. Furnas, C. C., *Trans. AIChE*, **24**, p. 142, (1930).
14. Gunduz, T. and B. Gumgum, *Separation Sci. Technol.*, **22**(6), p. 1645 (1987).
15. Helsel, R. W., *Chem. Eng. Progress*, p. 55 (May, 1977).
16. Henshaw, T. B., *Chem. Eng.*, p. 47 (May 31, 1971).
17. Inoue, K., Y. Baba, Y. Sakamoto, and H. Egawa, *Separation Sci. Technol.*, **22** (4), p. 1349 (1987).
18. Kawabata, N. and K. Ohira, *Environ. Sci. Technol.*, **13**(11), p. 1396 (1979).
19. Kawazoe, K. and Y. Takeuchi, *J. Chem. Eng. Japan*, **7**, p. 431 (1982).
20. Kirk, R. E. and D. F. Othmer, eds., *Encyclopedia of Chemical Technology*, **12**, Wiley, New York (1967).
21. Klinkenberg, A., *Ind. Eng. Chem.*, **46**, p. 2285 (1954).
22. Kluge, G., W. Flock, and G. Nagel, *Chem. Eng. Sci.*, **42**(1), p. 155 (1987).
23. Kuo, Y, *Chem. Eng. Prog.*, p. 37 (1984).
24. Kuo, Y and H. P. Gregor, *Separation Sci. Technol.*, **18**(5), p. 421 (1983).
25. Lapidus, L. and N. R. Amundson, *J. Phys. Chem.*, **56**, p. 984 (1952).

26. Lee, S. H. and L. G. Leal, *J. Fluid Mech.*, **98**, p. 193 (1980).
27. Levenspiel, O. and K. B. Bischoff, *Advances in Chemical Engineering*, Vol. 4, Academic Press, New York (1963).
28. Matson, S. L., C. S. Herrick, and W. J. Ward III, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **16**(3), p. 370 (1977).
29. McKay, G., S. McKee, and H. R. J. Walters, *Chem. Eng. Sci.*, **42**(3), p.1145, (1987).
30. Minka, C and A. L. Myers, *AIChE J.*, **17**, p. 186 (1973).
31. Nagel G, G. Kluge, and W. Flock, *Chem. Eng. Sci.*, **42**(1), p. 143 (1987).
32. Neretnieks, I., *I. Chem. E. Symp. Ser.* **54**, p. 49, (1978).
33. Nusselt, W., *Tech. Mech. Thermodynam.*, **1** p.417 (1930).
34. Price, Jr., P. E. and R. P. Danner, *Ind. Eng. Chem. Res.* **27**, p.506 (1988).
35. Puri, B. R., *Chemistry and Physics of Carbon*, P. L. Walker, Jr., ed., Marcel Dekker, New York (1970).
36. Rasmuson, A., *Chem. Eng. Sci.*, **37**, p. 787 (1982).
37. Rasmuson, A. and I. Neretnieks, *AIChE J.*, **26**, p.686 (1980).

38. Rhee H.-K., R. Aris, and N. R. Amundson, *First-Order Partial Differential Equations: Vol. 1.*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1986).
39. Rixey, W. G. and C. J. King, *AIChE J.*, **35**(1), p. 69 (1989).
40. Rosen, J. B., *J. Chem. Phys.*, **20**, p. 387 (1952).
41. Rosen, J. B., *Ind. Eng. Chem.*, **46**, p. 1590 (1954).
42. Ruthven, D. M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley, New York, (1984).
43. Seaburn, J. T. and J. Engel, *AIChE Symp. Ser.*, I. Zweibel, D. B. Brongton, and D. T. Camp, eds, p. 71 (1973).
44. Tavlarides, L. L, J. H. Bae, and C. K. Lee, *Separation Sci. Technol.*, **22**(2 & 3), p. 581 (1987).
45. Van Arsdale, G. D., *Hydrometallurgy of Base Metals*, McGraw-Hill, New York (1953).
46. Walter, J. E., *J. Chem. Phys.*, **13**, p.229 (1945).
47. Ward III, W. J., *AIChE J.*, **16**, P. 405 (1970).
48. Wardell and King, *J. Chem. Eng. Data*, **23**(2) (1978).
49. Wittenberg, J. B., *J. Biol. Chem.*, **24**(1), p. 104 (1966).

## 제 2 장

1. Borowko, M. and M. Jaroniec, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **19**, p137 (1983).
2. Goworek, J., J. Oscik and R. Kusak, *J. Colloid Interface Sci.*, **103**, p392 (1982).
3. Minka, C. and A.L. Myers, *AIChE J.*, **19**, p453 (1973).
4. DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*; Behrens, D., Eckermann, R., Eds.; Chemistry Data Series, Schon & Wetzel GmbH: Frankfurt/Main, F.F.G., extant 1982; Vol. 1.
5. Jaroniec, M., J. Oscik and A. Derylo, *Acta Chim.*, **106**, p257 (1981).
6. Vasilieva, V.S., V.I. Davydov and A.V. Kiselev, *Dokl. Akad. Nauk USSR*, **192**, p1299 (1970).

## 제 3 장

1. Chilton, T. H. and A. P. Colburn, *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* **26**, p178 (1931).
2. Ergun, S., *Chem. Eng. Prog.* **48**, p89 (1952).
3. Furnas, C. C., *U. S. Bureau of Mines Bulletin* No. 307 (1929).
4. Rodrigues, A.E., in *Percolation Processes* A.E. Rodrigues and D. Tondeur(eds). Sijthoff

and Noordhoff, Rockville, Md, p31 (1981).

5. Walter, J. E., *J. Chem. Phys.* **13**, p229 and 332 (1945).
6. Ruthven, D.M., *Principles of Adsorption & Adsorption Processes*, Wiley Interscience, New York (1984).
7. Anzelius, A., *Z. Angew. Math. Mech.* **6**, p291 (1926).
8. Furnas, C. C., *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* **24**, p142 (1930).
9. Nusselt, W., *Tech. Mech. Thermodynam.* **1**, p417 (1930).
10. Klinkenberg, A., *Ind. Eng. Chem.* **46**, p2285 (1954).
11. Lapidus, L. and N. R. Amundson, *J. Phys. Chem.* **56**, p984 (1952).
12. Levenspiel, O. and K. B. Bischoff, *Advances in Chemical Engineering*, Vol. 4, 95, Academic Press, New York, 1963.
13. Rosen, J. B. *J. Chem. Phys.* **20**, p387 (1952).
14. Rosen, J. B., *Ind. Eng. Chem.* **46**, p1590 (1954).
15. Rasmuson, A. and I. Neretnieks, *AIChE J.* **26**, p686 (1980).
16. Kawazoe, K. and Y. Takeuchi, *J. Chem. Eng. Japan* **7**, p431 (1974).
17. Rasmuson, A., *Chem. Eng. Sci.* **37**, p787 (1982).



#### 제 4 장

1. Sutherland, K.L. and J.W. Wark, *Principles of Flotation*, Australian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne (1955).
2. Fuerstenau, D.W. and T.W. Healy, *Adsorptive Bubble Separation Techniques*, ed. Lemlich, R., Academic Press, New York (1972).
3. Reay, D. and G.A. Ratcliff, *Can. J. Chem. Eng.* **51**, p178 (1973).
4. Reay, D. and G.A. Ratcliff, *Can. J. Chem. Eng.* **53**, p481 (1975).
5. Collins, G.L. and G.J. Jameson, *Chem. Eng. Sci.* **31**, p985 (1976).
6. Collins, G.L. and G.J. Jameson, *Chem. Eng. Sci.* **32**, p239 (1977).
7. Spielman, L.A., *Ann. Rev. Fluid Mech.* **9**, p297 (1977).
8. O'Neill, M.E., *Mathematika* **11**, p625 (1964).
9. Lee, S.H., R.S. Chadwick and L.G. Leal, *J. Fluid Mech.* **93**, p705 (1979).
10. Dukhin, S.S. and N.N. Rudev, *Kolloidnyi Zhurnal* **39**, p 270 (1977).
11. Happel, J. and H. Brenner, *Low Reynolds Number Hydrodynamics*, Martinus Nijhoff Publisher, The Hague (1983).

12. Goldman, A.J., R.G. Cox and H. Brenner, *Chem. Eng. Sci.* **22**, p637 (1967a).
13. Goldman, A.J., R.G. Cox and H. Brenner, *Chem. Eng. Sci.* **22**, p653 (1967b).
14. Goren, S.L. and M.E. O'Neill, *Chem. Eng. Sci.* **26**, p325 (1971).
15. Yang, S.M., T.Y. Lee and L.G. Leal, *Int. J. Multiphase Flow*, submitted for publication (1989).
16. Yang, S.M. and L.G. Leal, *J. Fluid Mech.* **149**, p275 (1984).

## 제 5 장

1. Othmer, D.F., R.E. White and E. Trueger, *Ind. Eng. Chem.* **33**, p1240 (1941).
2. Hand, D.B., *J. Phys. Chem.* **34**, p693 (1930).
3. Othmer, D.F. and P.E. Tobias, *Ind. Eng. Chem.* **34**, p690 (1942).
4. Rixey, W.C. and J. King, *AIChE J.* **35**(1), p69 (1989).
5. Neretnieks, I., *I. Chem. E. Symp. Ser. No.54*, 207th Event of the European Fed. of Chem. Eng. p49 (1978).
6. Neretnieks, I., *Chem. Eng. Sci.* **31**, p1029 (1976).
7. Rhee, H.-K., R. Aris and N.R. Amundson, *First-order Partial Differential Equations: Vol.1*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1986).

## 부록

### 파과곡선의 동특성 해석

고정층 흡착에서 일어나는 파과 곡선은 비평형 흡착 자료로부터 얻어지며 고정층의 충전 형태, 액상의 흐름 형태 등의 요소가 영향을 미치므로 평형 흡착으로부터 얻어진 총괄속도상수 및 분배계수를 이용하여 예측할 경우 무시 못할 오차를 수반한다. 본 연구에서는 파과곡선으로부터 비평형 매개변수를 추산하기 위한 비선형 회귀분석법을 개발하였다. 임의의 시간에 입력된 파과 자료와 식 (5.3)로부터 계산된 파과곡선과의 오차는 다음과 같이 정의된다.

$$y = \int_0^{t_N} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{C(t)}{C_0} - \frac{C_i}{C_0} \right]^2 \delta(t-t_i) dt \quad (A.1)$$

이때  $\delta(\cdot)$ 는 Dirac의 충격함수이고  $C(t)/C_0$ 는 식 (5-3)으로부터 계산된 값이고  $C_i/C_0$ 는 시간  $t_i$ ,  $i = 1, \dots, N$ 에서 측정된 값이다. 추산하려는 매개변수  $\zeta$ 와 총괄속도상수  $k$ 는 위의 오차를 극소화하는 값으로 선택되어야 하며 그 필요 조건은 다음과 같다.

$$\frac{\partial y}{\partial \zeta} = \frac{\partial y}{\partial k} = 0 \quad (A.2)$$

식 (A.2)는 Newton-Raphson의 반복계산법에 의하여 동시수렴될수 있다. 이 때 식 (A.2)와 식 (A.1)의 Hessian행렬은 계산상의 효율을 고려하여 차분법에 의하여 구하여지며 개량 Bessel 함수는 Taylor 급수를 이용하여 계산하였고, 이의 적분은 사다리꼴 공식을 이용하여 수치적분하였다. 오차  $y$ 를 극소화하는 최적  $\zeta$ 와  $k$ 에서 농도의 측정치  $C_i/C_0$ 와 계산치  $C(t)/C_0$ 의 오차는 3%이다. 본 계산에 사용된 전산언어는 Basic이며 프로그램은 아래와 같다.

```

1 'Estimation of the lumped rate constant KRC and XI
10 SCREEN 3:CLS
15 'Input data for the estimation process
20 READ N,DT,THETA,IDS:DIM F(N+1),G(N+1):TEND=N*DT
30 READ XI0,KRC0,DXI,DKRC
    
```

```

40 READ WB,EB,SB,NB:DWE=EB-WB:DSN=NB-SB:LINE(WB,SB)-(EB,NB),1,B
45 LOCATE 11,50:PRINT ID$
50 OPEN "DATA."+ID$ FOR INPUT AS #1
60 OPEN "OUTP."+ID$ FOR OUTPUT AS #2
65 'Experimental data
70 INPUT#1,TSAMP,C0,WCHAR,TEMP,FLOW,TIT$
80 PRINT#2,ID$
90 PRINT#2,USING "Sampling duration = ###.### min";TSAMP
100 PRINT#2,USING "Feed concentration = ###.### N";C0
110 PRINT#2,USING "Amount of char coal= ###.### g";WCHAR
115 PRINT#2,USING "Temperature = ###.### deg C";TEMP
120 PRINT#2,USING "Feed flow rate = ###.### gauge scale";FLOW
130 PRINT#2,"Titrant = "+TIT$
140 INPUT#1,M:DIM TD(M),CD(M)
150 PRINT#2," T, MIN C/C0"
160 FOR J=1 TO M:INPUT#1,TD(J),CD(J):CD(J)=CD(J)/C0
170 PRINT#2,USING "#####.#####";TD(J),CD(J)
180 CIRCLE(WB+DWE*TD(J)/TEND,SB+DSN*CD(J)),5
190 NEXT J:ITER=0
200 PRINT#2," Xi k Discrepancy"
210 'Newton-Raphson iteration loop to estimate XI and KRC
220 LOCATE 13,50:PRINT USING "Xi =#####.#####";XI0
230 LOCATE 14,50:PRINT USING "k =#####.#####";KRC0
235 'Compute the discrepancy function, its first order partial
236 'derivatives and Hessian matrix by finite difference method
240 IPLOT=1:XI=XI0:KRC=KRC0:GOSUB 410:Y0=Y
250 IPLOT=0:LOCATE 15,50:PRINT USING "Y =#####.#####";Y
260 PRINT#2,USING "#####.#####";XI,KRC,Y
270 XI=XI0+DXI:KRC=KRC0:GOSUB 410:Y1=Y:Y10=(Y1-Y0)/DXI
280 LOCATE 16,50:PRINT USING "Y10 =#####.#####";Y10
290 XI=XI0:KRC=KRC0+DKRC:GOSUB 410:Y2=Y:Y01=(Y2-Y0)/DKRC
300 LOCATE 17,50:PRINT USING "Y01 =#####.#####";Y01
310 IF ABS(Y10)<.0003 AND ABS(Y01)<.003 THEN 390
320 XI=XI0-DXI:KRC=KRC0:GOSUB 410:Y3=Y
325 Y20=(Y1+Y3-Y0-Y0)/(DXI*DXI)
330 XI=XI0:KRC=KRC0-DKRC:GOSUB 410:Y4=Y
335 Y02=(Y2+Y4-Y0-Y0)/(DKRC*DKRC)
340 XI=XI0+DXI:KRC=KRC0+DKRC:GOSUB 410
345 Y5=Y:Y11=(Y5+Y0-Y1-Y2)/(DXI*DKRC)
345 'Modify the parameters by Newton-Raphson method
350 DET=(Y20*Y02-Y11*Y11)
360 DELXI=(Y01*Y11-Y10*Y02)/DET:XI0=XI0+DELXI
370 DELKRC=(Y10*Y11-Y01*Y20)/DET:KRC0=KRC0+DELKRC
380 GOTO 210

```

```

390 CLOSE 2
400 END
410 'Subprogram to compute C/C0 as a function of time and
420 'the discrepancy from the experimental data
430 DU=KRC*DT:Y=0:J=1
440 ITER=ITER+1:LOCATE 12,50:PRINT USING "ITERATION = ###";ITER
450 FOR I=0 TO N:T=I*DT
460 CC=0:U=KRC*(T-THETA):IF U<0 THEN 530
465 LOCATE 11,56:PRINT TIMES$
470 DBI0=1:QXX=XI*U:K=0:BI0=1
480 K=K+1:DBI0=DBI0*QXX/(K*K):BI0=BI0+DBI0
490 IF DBI0>.0000001 THEN 480
500 F(I+1)=EXP(-(XI+U))*BI0
510 G(I+1)=0:IF I>0 THEN G(I+1)=G(I)+(F(I)+F(I+1))*DU/2
520 CC=G(I+1)+F(I+1)
530 IF J>M THEN 630
540 IF T+DT/2<TD(J) THEN 580
550 IF T-DT/2<TD(J) THEN 570
560 J=J+1:GOTO 530
570 DY=CC-CD(J):Y=Y+DY*DY/2:J=J+1
580 IF IPLOT=0 THEN 620
590 HOR1=WB+DWE*T/TEND:VER1=SB+DSN*CC
600 IF I>0 THEN LINE(HOR0,VER0)-(HOR1,VER1)
610 HOR0=HOR1:VER0=VER1
620 NEXT I
630 RETURN
640 DATA 100,1,0,408
650 DATA 2.0458,0.2367,0.01,0.001
660 DATA 20,620,350,50

```

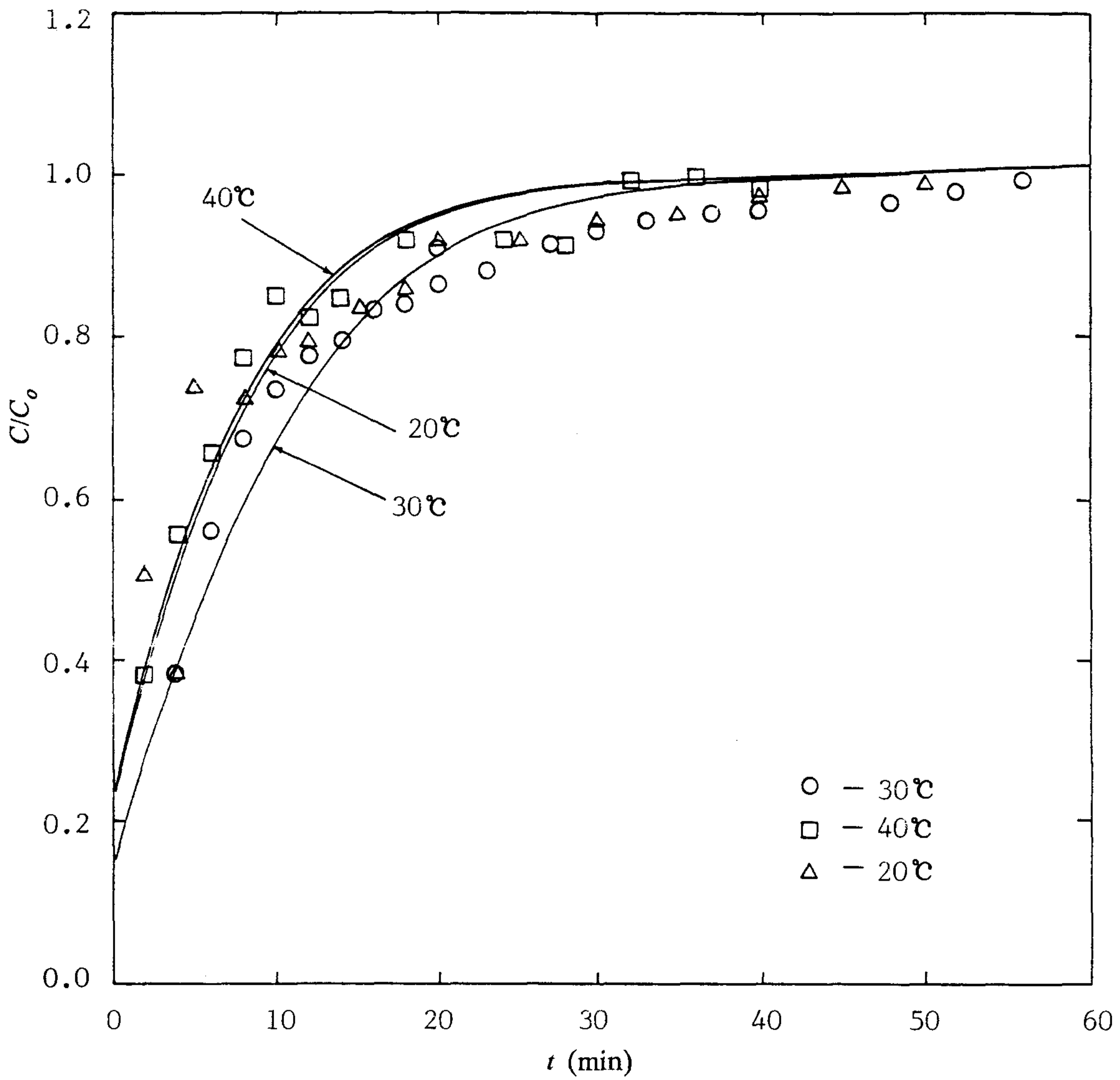


그림 A- 1: Breakthrough curves for acetic acid-activated carbon system of 0.5N feed concentration at three different system temperatures:  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$  and  $40^\circ\text{C}$ .

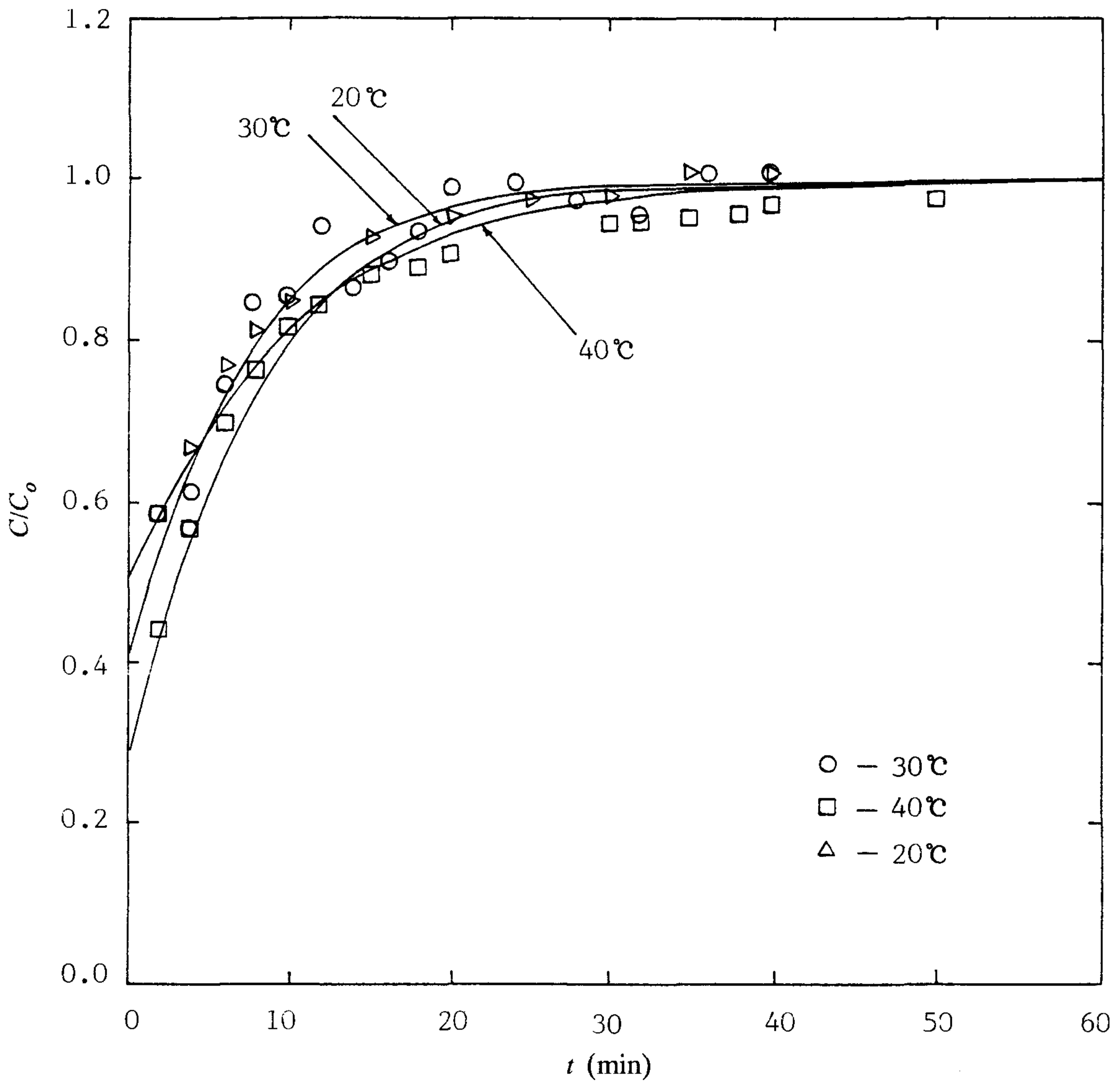


그림 A- 2: Breakthrough curves for acetic acid-activated carbon system of 1.0N feed concentration at three different system temperatures:  $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $30^{\circ}\text{C}$  and  $40^{\circ}\text{C}$ .

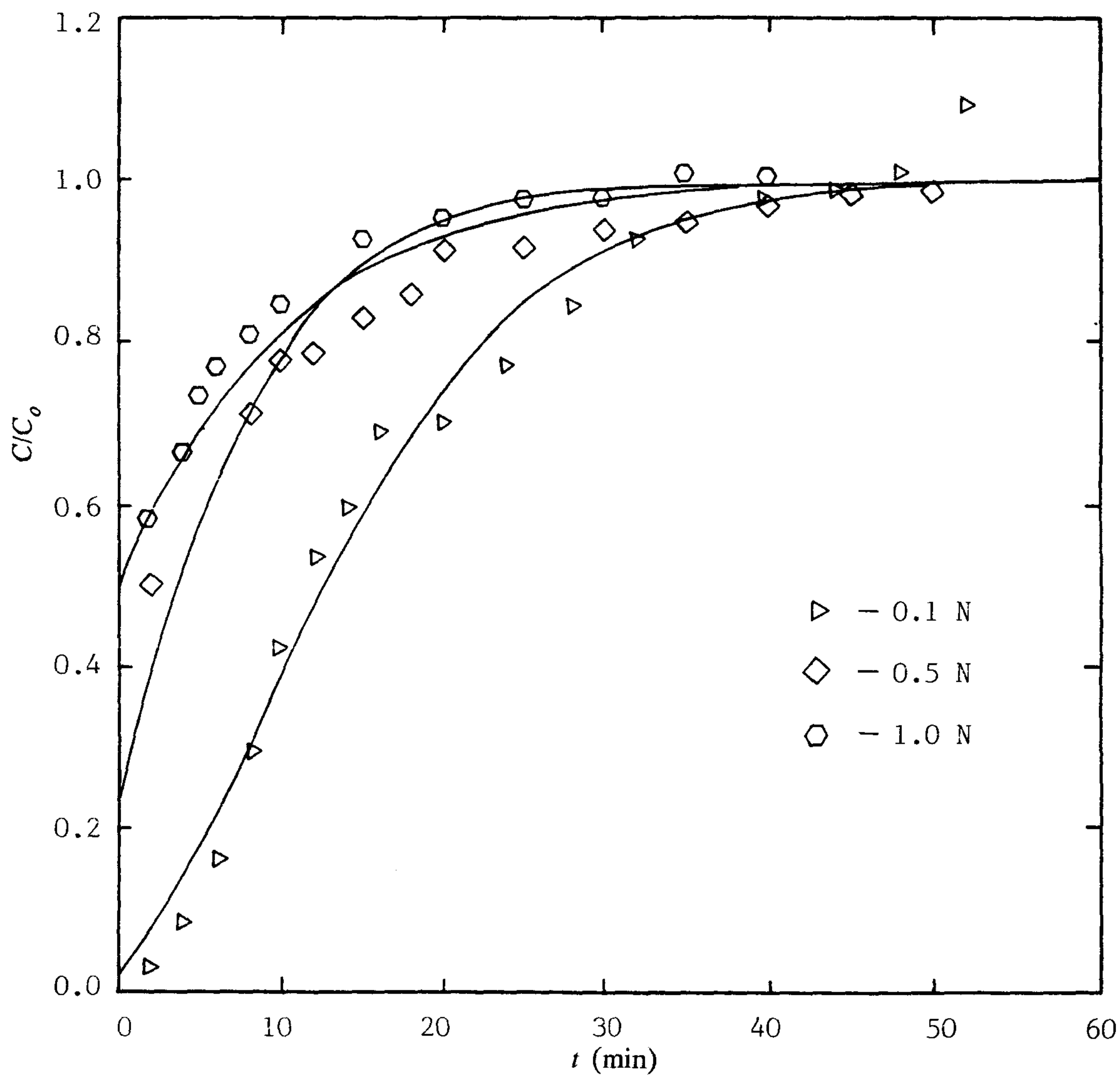


그림 A- 3: Breakthrough curves for acetic acid-activated carbon system of various feed concentration;  $C_o = 0.1N, 0.5N$  and  $1.0N$  at  $20^\circ\text{C}$ .



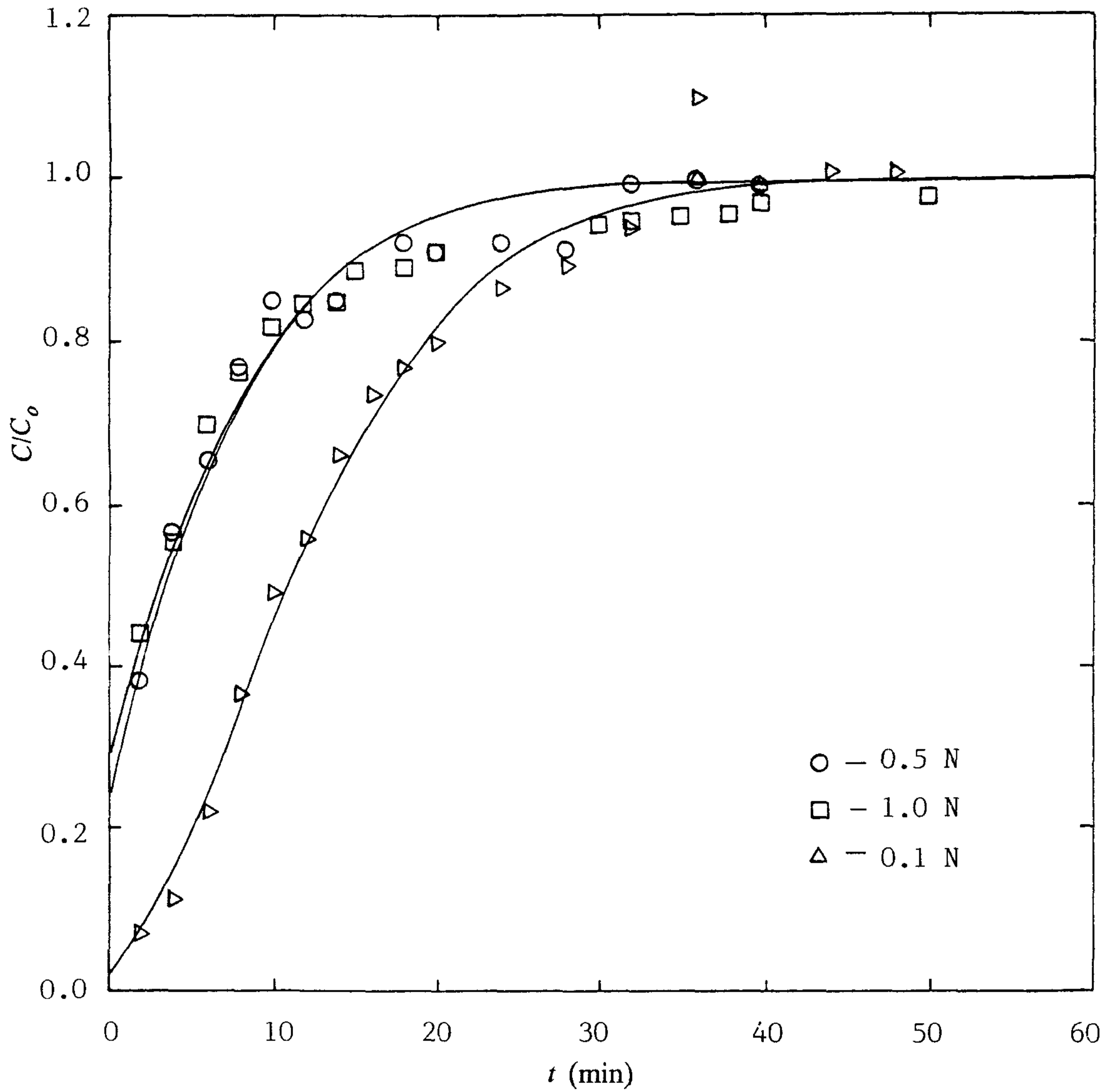


그림 A- 4: Breakthrough curves for acetic acid-activated carbon system of various feed concentration;  $C_0 = 0.1N, 0.5N$  and  $1.0N$  at  $40^\circ\text{C}$ .