

활성탄에 대한 CFC-113의 흡착, 탈착 특성

박종호 · 전재호 · 황계순 · 이원국[†]

한국과학기술원 화학공학과
(1994년 8월 20일 접수, 1995년 1월 23일 채택)

Adsorption-Desorption Characteristics of CFC-113 on Activated Carbon

Jong Ho Park, Jae Ho Jun, Kye Soon Hwang and Won Kook Lee[†]

*Dept. of Chem. Eng., Korea Advanced Institute of Science and Technology,
373-1, Kusung-dong, Yusung-ku, Taejon 305-701, Korea
(Received 20 August 1994; accepted 23 January 1995)*

요 약

활성탄에 대한 CFC-113의 흡착평형량을 여러 온도(298 K, 313 K, 343 K, 373 K, 393 K)에서 결정하였다. 이 실험결과를 예측하기 위하여 Langmuir평형식을 사용하였으며 그 결과를 수치해석에 사용하였다. 흡착 파과실험은 유량, 농도, 온도를 변화시키면서 수행하였다. 물질 전달계수는 흡착 파과곡선과 constant pattern해를 비교함으로써 구하였다. 탈착실험은 탈착가스의 유량과 온도를 변화시키면서 그 영향을 살펴보았다. 이러한 실험결과를 수치해석하기 위하여 비평형, 비단열 모델을 사용하였다. 모델에서 물질전달식은 온도에 따라 물질 전달계수가 변하는 선형구동력모델로 나타내어지고, 흡착제와 기상의 열적 평형 가정이 사용되었다.

Abstract—Adsorption isotherms of CFC-113 on activated carbon were determined at various temperature (298 K, 313 K, 343 K, 373 K, 393 K). The isotherms were predicted by Langmuir model fairly well and the results were used to simulate the adsorption and desorption experimental data. Fixed bed adsorption experiments were performed, varying flow rate, concentration and temperature. Mass transfer coefficients were estimated comparing constant pattern solution with experimental breakthrough curves. Fixed bed desorption experiments were made, varying temperature and flow rate. A nonequilibrium, nonadiabatic model was used to simulate experimental data. In the model, mass transfer rate was expressed by linear driving force with mass transfer coefficients varying with temperature and thermal equilibrium between adsorbent and gas phase was used.

1. 서 론

CFC-113은 전자산업에서 세정제로 사용되어온 필수 화학제품이다. 그러나 이 CFC-113이 지구의 보호막이라 할 수 있는 오존층을 파괴하여 지구의 환경을 오염시킨다는 연구결과가 알려진 후 CFC-113의 생산과 사용을 제한하는 몬트리올 의정서가 발효되게 되었다. 우리나라

라도 이 의정서내용에 합의함에 따라서 CFC-113의 대체품의 개발과 병행하여 사용후 배출된 CFC-113을 회수하여 재사용하는 기술의 개발이 요구된다.

이러한 상황에서 주목받고 있는 기술은 온도변환 공정(Thermal Swing Adsorption Process)을 이용한 CFC-113의 회수이다. 온도변환공정의 장점은 강하게 흡착하는 물질의 분리 회수에 용이하고 흡착가스 중의

흡착질 농도 변화에 따른 대응이 쉽다는 것이다. 온도 변환공정은 용제회수와 압력변환공정 중 기상의 불순물을 제거하기 위한 전처리공정에 주로 이용되어 왔으며 [1], 그 공정은 흡착, 고온탈착 그리고 탈착과정에서 뜨거워진 칼럼의 흡착 용량을 높이기 위한 냉각단계로 이루어져 있다. 흡착칼럼의 동특성을 이해하기 위해서는 흡착제에 대한 흡착질의 흡착평형량을 알아야 하고 칼럼 내에 존재하는 물질전달 저항과 열손실에 대한 연구가 필요하다. 흡착칼럼의 동특성에 대한 연구는 많이 수행된 반면 탈착특성에 대한 연구는 흡착특성에 대한 연구보다 활발하지 못했다.

고온탈착과정의 해석적인 연구는 주로 평형모델을 이용하여 이루어졌다. Pan과 Basmdjian[2], Rhee 등 [3]은 칼럼이 단열이라고 가정하고 평형모델을 이용하여 평형 데이터와 유체상에 대한 물질 및 열 수지식만 으로 파과 곡선을 구하였다. 특히 Basmdjian[4]은 pure thermal wave가 형성되는 계에서는 온도변환공정 중 냉각공정이 필요하지 않음을 보였다. Carter[5]는 부분적으로 사용된 흡착탑에서 유체흐름의 방향에 따른 칼럼의 효율에 대해서 다루었다. Kumar와 Dissinger[6]는 처음으로 고온탈착에서 열 손실을 고려한 모델을 제시하였으며 단열 칼럼에서는 에너지 요구량이 가장 적은 온도가 특성온도(characteristic temperature) 근처에서 형성됨을 보였다. 하지만 Kumar와 Dissinger의 모델에서는 온도에 따른 물질전달계수의 변화를 고려하지 않았다. Schork와 Fair[7]는 흡착탑 외부로의 열 손실과 온도에 따른 물질전달계수의 변화를 고려한 모델을 제시하였으며 열손실이 있을 경우에 최적의 탈착 온도가 단열일 때보다는 높은 온도에서 얻어짐을 보였다. Huang과 Fair[8]는 Schork와 Fair의 모델을 다상 분계에 확장 적용하였다.

CFC-113의 흡착평형에 대한 연구는 몇몇 연구자에 의해 수행된 바 있으나[9, 10] 아직 흡착, 탈착동특성에 대한 연구는 이루어지지 않은 형편이다.

그러므로 본 연구에서는 CFC-113의 활성탄에 대한 흡착, 탈착특성의 이론적 해석에 필수적인 흡착평형량을 결정하고 흡착·탈착실험을 수행하여 흡착, 탈착 동특성을 알아보고 물질전달계수와 열전달계수를 구하며 이를 토대로 수치해석을 통해 실험결과를 예측하고자 한다.

2. 이 론

2-1. 모델

흡·탈착 파과곡선을 구하기 위해서 흡착제에 대한 흡착질의 흡착 평형식뿐 아니라 유체상에 대한 물질 및

열 수지식, 흡착제를 통한 물질전달저항, 칼럼을 통한 열 손실을 고려하였다. 모델식을 유도하는 데 다음의 가정을 하였다.

- (1) 각 기체는 이상 기체 상태 방정식을 따른다.
- (2) 칼럼을 통한 압력 강하를 무시한다.
- (3) 축 방향의 dispersion을 무시한다.
- (4) Radial방향으로 농도와 온도의 변화는 없다.
- (5) 흡착 평형은 Langmuir평형식에 따른다.
- (6) 입자 내 물질전달 속도식은 선형 구동력(linear driving force)모델을 따른다.
- (7) 공기의 흡착량은 무시할 정도로 작다.
- (8) 흡착제와 기체상은 열적 평형상태에 있다.
- (9) 기체의 열용량은 온도와 무관하다.
- (10) 탈착가스의 유량은 일정하다.

물질 수지식

$$u \frac{\partial y}{\partial z} + \frac{\partial y}{\partial t} + \rho_p \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{RT}{P} \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

물질전달 속도식

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k(T)(q^* - q) \quad (2)$$

흡착평형식

$$q^* = \frac{q_s(T)b(T)Py}{1 + b(T)Py} \quad (3)$$

에너지 수지식

$$u \frac{\partial T}{\partial z} + \left[1 + \frac{\rho_p C_{ps}}{\rho_g C_{pb}} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \right] \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{2H_w}{\varepsilon R_b \rho_g C_{pb}} (T - T_w) + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\rho_p \Delta H}{\rho_g C_{pb}} \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (4)$$

칼럼을 통한 열 전달 속도식

$$\rho_w C_{pw} A_w \frac{\partial T_w}{\partial t} = 2\pi R_b H_w (T - T_w) - 2\pi R_b U_a (T_w - T_{amb}) \quad (5)$$

I.C

$$\text{흡착 } y(0, z) = 0, q(0, z) = 0 \text{ for all } z \quad (6)$$

$$\text{탈착 } y(0, z) = y_0, q(0, z) = Q_0 \text{ for all } z \quad (7)$$

$$T_w(0, z) = T_{amb}, T(0, z) = T_{amb} \text{ for all } z \quad (8)$$

B.C

$$\text{흡착 } y(t, 0) = y_0 \text{ for all } t \text{ at } z = 0 \quad (9)$$

$$\text{탈착 } y(t, 0) = 0, T(t, 0) = T_{inlet} \text{ for all } t \text{ at } z = 0 \quad (10)$$

Table 1. Minimum column length, Z_{min} , needed to establish constant pattern profile in term of mass transfer zone, Z_a

Separation factor $1/(1+bc_0)$	Z_{min}/Z_a
0.83	≈ 5
0.71	≈ 2
0.56	1.1
0.33	0.74

그리고 이상 기체 상태방정식과 가정 (10)으로부터 칼럼 내의 유체속도는 아래와 같이 주어진다.

$$U = U_0 \frac{T}{T_r} \quad (11)$$

위의 편미분 방정식을 수치해석에 주로 사용되는 O.C (Orthogonal Collocation)을 이용하여 상미분방정식으로 변환시켰으며 이 때 사용한 collocation point의 수는 9개로 하였다. 이 연립상미분방정식은 IMSL의 DIV-PAG를 이용하여 해를 구하였다.

2-2. 물질전달계수의 추산

흡착평형이 선형이면 물질전달구간은 칼럼 내에 존재하는 물질전달저항과 축방향 확산에 의해 물질전달구간의 길이가 길어진다. 그러나 흡착평형식이 비선형이고 favorable한 경우에는 높은 농도의 이동속도가 낮은 농도의 이동속도보다 크기때문에 self sharpening 효과가 생기고, 이와 축방향 확산과 물질전달저항에 의한 diffusive 효과가 상쇄되어 어느정도 시간후에는 물질전달 구간의 형태가 일정해진다. 이를 constant pattern이라고 하며 이 때에는 물질 수지식[식 (1)]이 $\bar{q}/q_0 = y/y_0(1-y_0/1-y)$ 가 되므로 선형구동력의 경우 전달 속도식을 적분해 주면 쉽게 해를 구할 수 있다. Langmuir 평형식이고 선형구동력 모델이 적용될 경우의 해는 아래와 같다[11].

$$k(t_2 - t_1) \left(\frac{1 + bRT}{bRT} \right) = \frac{1}{1 - (q_0/q_s)} \ln \left[\frac{\phi_2(1 - \phi_1)}{\phi_1(1 - \phi_2)} \right] + \ln \left(\frac{\phi_1}{\phi_2} \right) = F(\phi_1, \phi_2) \quad (12)$$

$$\text{where } \phi_1 = \frac{y_1}{y_0}, \phi_2 = \frac{y_2}{y_0} \quad (13)$$

Constant pattern이 형성되기 위한 칼럼 최소길이는 흡착 등온선의 비선형성이 커질수록 짧아지며 Garg와 Ruthven[12]은 Langmuir 평형식과 기공모델을 사용하여 separation factor($1/(1 + bPy_0)$)에 따라 constant pat-

Table 2. The properties of activated carbon

BET surface area(m^2/g)	1100-1200
Apparent density(g/cm^3)	0.72
True density(g/cm^3)	2.15
Pore size distribution	
Pore volume(cm^3/g)	0.93
Micropores(<1 nm)	0.42
Transition pores(1-100 nm)	0.09
Macropores(>100 nm)	0.42

tern이 형성되기 위해 요구되는 칼럼의 길이를 구하였다. 그 결과를 Table 1에 실었다. 이러한 constant pattern을 이용하면 물질전달계수를 쉽게 구할 수 있다. Constant pattern이 형성되면 그 해는 식 (12)가 되므로 time vs $F(\phi_1, \phi_2)$ 을 도시하면 그 기울기가 물질전달계수가 된다.

3. 실험

3-1. 흡착평형 실험

활성탄에 대한 CFC-113의 흡착평형량을 구하기 위하여 아래의 실험을 하였다. 흡착제로는 Norit B4 활성탄의 25/40 mesh를 사용하였으며, 전처리 과정으로 473 K의 진공 건조기에 24시간 동안 두어서 불순물을 제거하였다. 다른 온도에서 흡착평형 실험을 하기 전에 흡착제를 473 K에서 24시간 동안 진공상태로 두어 흡착된 CFC-113을 탈착시켰다. 실험에 사용된 흡착제의 특성을 Table 2에 나타내었다.

흡착실험은 활성탄을 0.2 g을 넣은 BET장치(Accusorb 2103)를 이용하여 수행하였으며, 평형에 도달하기까지 2시간 이상의 시간을 유지하였다. 흡착실험의 압력범위는 40 torr까지 하였으며, 온도에 따른 흡착량의 변화를 알아보기 위하여 298 K, 313 K, 343 K, 373 K, 393 K에서 각각 실험을 하였다.

3-2. 고정층 흡착탑 실험

흡착탑 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 흡착 칼럼으로는 길이 30 cm, 내경 3.7 cm의 stainless steel pipe를 사용하였고, 흡착탑의 입, 출구 부분에 feed가 충분히 분산되도록 glass fiber로 3 cm씩 채웠다.

탈착때 열 손실을 줄이기 위하여 흡착탑주위에 glass wool을 감았다. Feed는 syringe-pump(전가기전 Kasp 005/150MT)를 이용해 CFC-113을 공기와 혼합되도록 하였으며, 입구 부분에 30 L 크기의 용기를 연결하여 농도의 교란을 줄였다. 흡착탑 출구의 농도는 RI-detector(이연계기 model RI-413A)를 사용하여 연속적으로

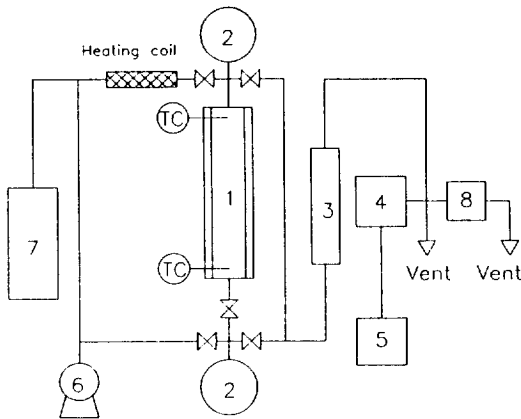


Fig. 1. Fixed-bed experimental set-up.

- 1. Adsorption column
- 2. Pressure gauge
- 3. Flow meter
- 4. Detector
- 5. Recorder
- 6. Syringe pump
- 7. Air cylinder
- 8. Sampling port

Table 3. The characteristics of fixed beds

Column length : 30 cm
Inner diameter : 3.7 cm
Adsorbant : activated carbon(Norit B4, 14-20 mesh)
Amount of adsorbant : 98.4 g
Packing height : 24 cm

분석하고 레코더(Cole-Parmer Instrument Comp.)로 기록하여 digitizer(HP 9845)를 사용해 농도를 계산하도록 하였다. 또한 탈착때 고농도를 측정하기 위하여 G. C(HP5890)를 이용하였다. 탈착실험에서 고온의 공기를 얻기 위해 열선을 탈착라인에 감았으며 또한 고온에서 흡착실험이 가능하도록 입구부분에 열선을 감았다. 온도의 측정 및 제어를 위해 탑의 입·출구 부분과 중간에 thermocouple을, 탑의 입·출구 부분에 온도 controller(한영전자 DX7)를 설치하였다. 칼럼의 출구부분에 유량계를 설치하여 유량을 측정하였다. Table 3에 사용된 흡착탑의 특성을 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 흡착평형 실험

온도변환공정을 모사하기 위해서는 온도에 따른 흡착평형량의 변화를 알아야 한다. 본 연구에서는 298 K, 313 K, 343 K, 372 K, 393 K에서 흡착평형 실험을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 물리적 흡착은 일반적으로 발열과정이므로 온도가 증가함에 따라 흡

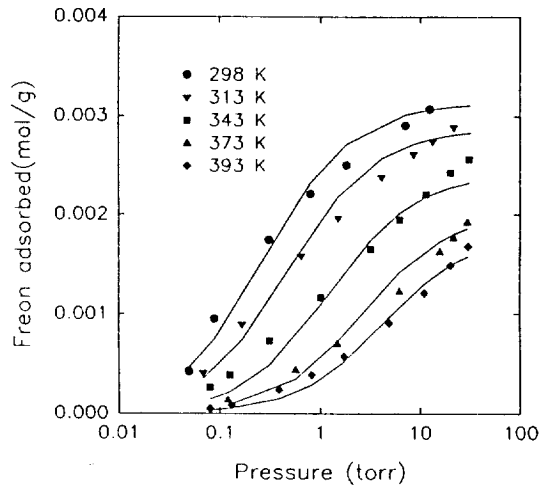


Fig. 2. Adsorption isotherms of CFC-113 on activated carbon.

Table 4. Parameter values as a function of temperature

	q_s	b
Langmuir	$-2.38 \times 10^{-3} + 1.64/T$	$4.8 \times 10^{-5} \exp(3340/T)$

착량이 감소한다. Fig. 2에서 이와 같은 경향이 나타나고 있으며 298 K에서 CFC-113의 분압 증가에 따른 흡착량의 증가율이 10 torr 이상에서는 작아짐을 알 수 있다.

온도에 따른 Langmuir모델의 parameter값을 Table 4에 나타내었다. Langmuir평형식이 예측하는 흡착량과 실험치의 절대오차를 실험치로 나눈 상대오차 평균은 7.5%이었다.

흡착열을 구하기 위하여 아래와 같은 Clausius-Clapeyron식을 사용하였다.

$$\left[\frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right]_q = \frac{\Delta H}{R} \tag{14}$$

위 식을 이용하여 흡착열을 구한 결과 표면 피복률에 관계없이 거의 일정하였으며 약 9.5 Kcal/mol이었다. 이 값은 임 등[10]이 보고한 10.83 Kcal/mol과 비슷한 값이다.

4-2. 고정층 흡착 실험

4-2-1. 흡착과과곡선

단위 시간당 단위 면적에 주입되는 흡착질의 양은 $u\epsilon C_0$ 로 주어지고 칼럼의 단위 면적당 흡착질을 함유할 수 있는 용량은 기체상과 흡착제를 합하여 $L[\epsilon C_0 + (1-\epsilon)\rho_p Q_0]$ 로 주어지므로 평형인 칼럼에서 saturation되는 시간은 아래와 같이 주어진다.

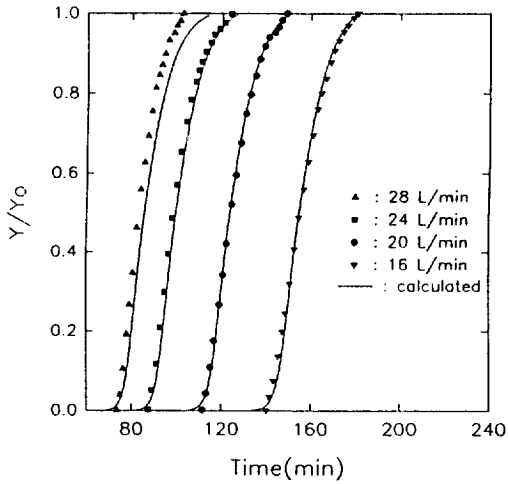


Fig. 3. Effect of flow rate on adsorption breakthrough curves(C_0 : 2500 ppm, T_m : 298 K).

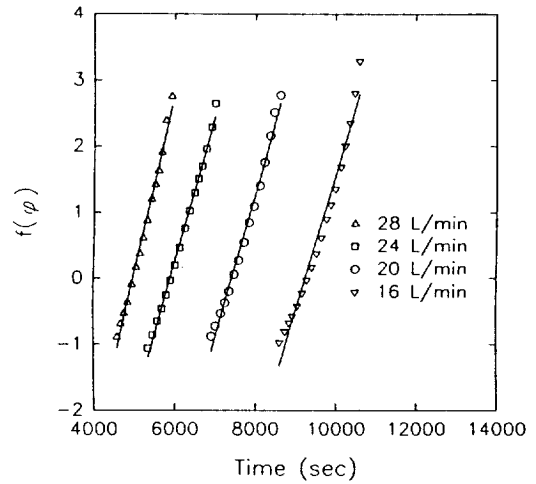


Fig. 5. Estimation of mass transfer coefficients from constant pattern approximation.

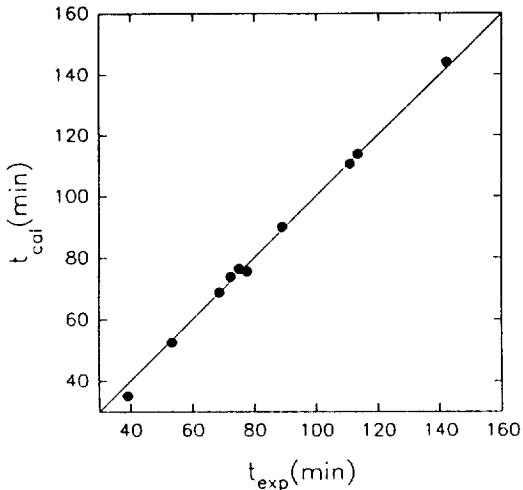


Fig. 4. Comparison of breakthrough times with calculated values.

$$t_{tr} = \frac{L}{u} \left(1 + \rho_p \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \frac{Q_0}{C_0} \right) \quad (15)$$

즉 유량이 크면 위의 식에서 보듯이 유속이 높아지므로 파파가 빨리 일어나게 된다. 위 식은 기체와 흡착제간에 평형이 성립하는 경우에 적용되는 식이나 t_{tr} 가 칼럼 내에서의 기체의 평균 체류 시간이라 생각할 수 있으므로 이 식을 적용할 수 있다. 그러므로 유량이 클수록 흡착질의 농도가 높을수록 칼럼의 온도가 높을수록 파파는 빨리 일어난다. 모든 실험에서 그러한 경향을 나타내었으며 그 대표적인 예로써 Fig. 3에 유량에

따른 파파 곡선과 이론적으로 계산한 결과를 나타내었다. 흡착, 탈착과 온도변환공정을 운용하는 데 있어서 흡착파과시간의 정확한 예측은 필수적이다. 파과시간은 출구농도가 feed농도의 5%가 되는 시간을 기준으로 했으며 Fig. 4에 실험으로 관찰된 흡착 파과시간과 이론적으로 구한 흡착 파과시간을 비교하였다. 실험으로 얻어진 파과시간과 계산으로 구해진 파과시간이 거의 일치함을 알 수 있다.

4-2-2. 물질전달계수

Constant pattern을 이용하여 carrier가스의 유량, 흡착질의 농도, 온도에 따른 물질전달계수를 구하였다. Carrier가스의 유량에 따른 흡착파과곡선으로 물질전달계수를 구하기 위해 time vs $F(\phi_1, \phi_2)$ 를[식 (12)] 도시한 예를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보듯이 주어진 유량에서의 그래프는 직선으로 나타나며 이는 constant pattern이 형성되었음을 말해준다. 흡착가스 중의 CFC-113의 농도가 2500 ppm일 때 separation factor는 298 K, 313 K, 333 K, 353 K, 373 K에서 각각 0.11, 0.17, 0.29, 0.42, 0.55이므로 칼럼의 길이가 물질전달구간의 길이 정도이면 constant pattern이 형성된다. 본 실험의 결과 373 K에서도 물질전달구간의 길이가 10 cm를 넘지 않았으며 이는 칼럼의 길이보다 작기때문에 constant pattern이 형성되기에 충분한 길이이다.

Fig. 6에 carrier 가스의 유량, 흡착질의 농도, 온도에 따른 물질전달계수를 나타내었다. 이에 따르면 유량에 따른 물질전달계수의 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 물질전달계수에 영향을 미치는 인자 중 유속에 의해 영향을 받는 인자는 축 방향 확산과 외부 필름에 의한

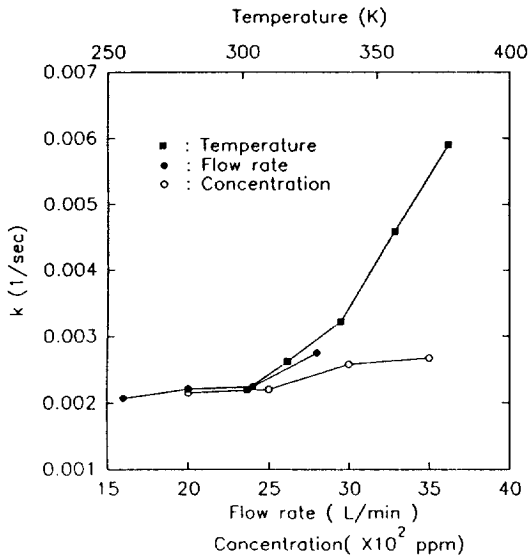


Fig. 6. Effects of temperature, concentration and flow rate on mass transfer coefficients.

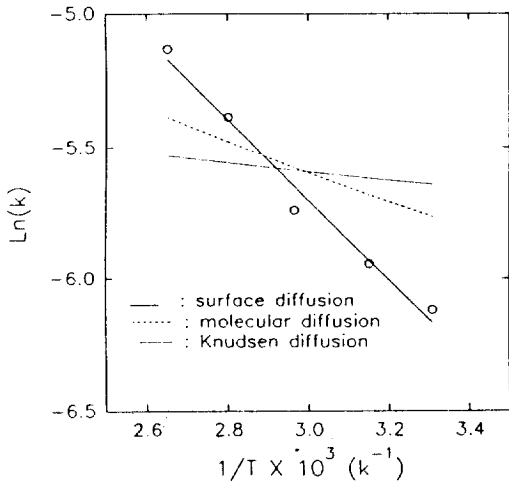


Fig. 7. Temperature dependence of mass transfer coefficients for different functions.

저항이다. 따라서 본 계는 물질전달계수에 대한 축 방향 확산과 외부필름에 의한 저항의 영향이 무시될 수 있음을 뜻하고 입자 내 확산저항에 의해서 결정됨을 뜻한다. 이러한 사실은 온도에 따른 물질전달계수의 변화를 관찰함으로써 확인할 수 있다. 그림을 보면 온도가 증가함에 따라 물질전달계수가 급속히 증가하고 있다. 분자 확산, Knudsen diffusion, 표면 확산은 각각 $T^{1.7}$, $T^{1/2}$, $\exp(-E/RT)$ 에 비례한다[15]. Fig. 7에 각각의 온도 함수로써 최적화한 결과를 $1/T$ vs $\ln(k)$ 로 도시한

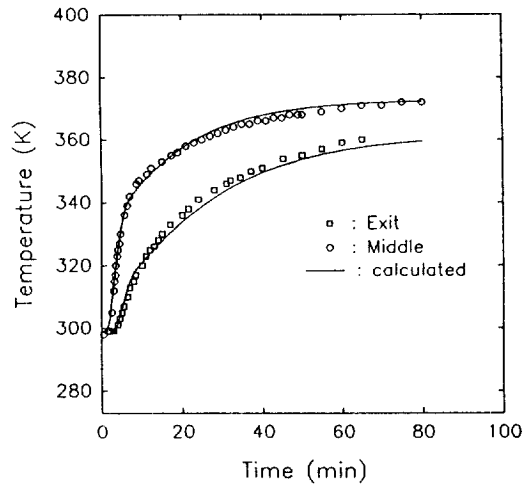


Fig. 8. Bed temperature for heating a clean bed with hot air(T_{hot} : 383 K, Flow rate: 24 l/min).

것이다. 이 그림으로부터 흡착제 내부에서의 확산이 주로 표면 확산을 통해 이루어짐을 나타내며 직선의 기울기는 $-E/R$ 이고 E 는 확산 활성화에너지(diffusional activation energy)로써 3.2 kcal/mol이다. 이는 흡착열의 34%로써 Sladek[13]이 제시한 45% 보다는 조금 작았다.

위의 결과로부터 물질전달계수는 온도만의 함수로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$k = k \cdot \exp(-E/RT) \tag{16}$$

4-3. 고정층 탈착실험

4-3-1. 열전달계수

흡착탑 외부로의 열전달계수를 알기 위하여 CFC-113이 흡착되지 않은 칼럼에 383 K의 공기를 주입하여 칼럼의 출구와 중간에서의 온도를 측정하였다. 이러한 실험결과와 열 손실을 고려한 에너지 수지식만을 이용해 구한 온도곡선을 비교하여 실험결과를 가장 잘 예측하는 열전달계수를 구하였다. 본 계에서 외부로의 열전달계수는 6.3×10^{-5} (cal/cm²/s/K)이고 칼럼 벽으로의 열전달계수는 6.8×10^{-4} (cal/cm²/s/K)이었다. 이는 Schork와 Fair[7]의 4.8×10^{-5} (cal/cm²/s/K), 8.2×10^{-6} (cal/cm²/s/K)과 각각 비슷한 수치이다. Fig. 8에 실험에서 얻어진 온도 곡선과 계산결과를 실었다.

4-3-2. 탈착가스 유량의 영향

Fig. 9에 purge gas 유량에 따른 탈착 농도 곡선을 나타내었다. 초기에 온도 차이에 의한 흡착량의 변화로 농도가 급속히 증가하여 feed의 농도보다 높아지는 데 이를 roll up이라 한다. 농도가 최대로 올라간 후에는

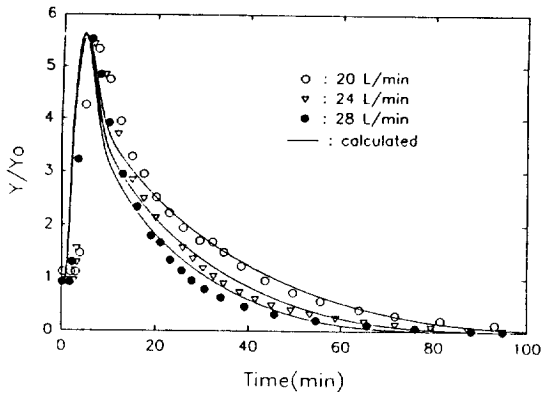


Fig. 9. Effect of purge flow rate on desorption curves (T_{hor} : 403 K, C_0 : 2500 ppm).

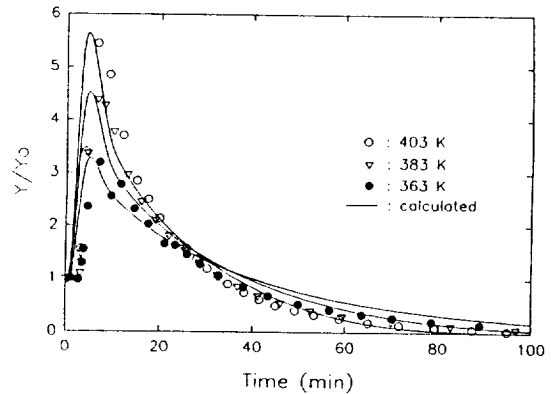


Fig. 10. Effect of purge temperature on desorption curves (Flow rate: 24 l/min, C_0 : 2500 ppm).

Table 5. Purge requirements with flow rate

Flow rate(L/min)	20	24	28
Purge requirement (L/g adsorbent)	25.1	24.6	26.3

급격히 감소하다가 낮은 농도에서는 농도의 감소가 늦게 일어난다. Roll up의 정도는 탈착가스의 유량에 관계없이 거의 일정하였으며 수치해석을 이용하여 계산한 결과도 같은 경향을 나타내었다. 저농도에서는 탈착이 잘 되지 않으므로 에너지의 효율적인 이용 면에서 볼 때 완전 탈착하지 않는 것이 유리함을 알 수 있다.

또한 탈착가스의 유량에 따라 탈착에 필요한 시간은 작아짐을 알 수 있다. Table 5에 탈착가스의 유량에 따라 탈착에 필요한 탈착가스의 양을 나타내었다. 탈착가스의 유량에 따라 완전탈착에 필요한 탈착가스의 양은 24 l/min 근처에서 최소가 됨을 알 수 있다. 이러한 현상이 나타난 이유는 칼럼에 존재하는 물질전달 저항과 열손실 때문이다. 비평형 단열 칼럼의 경우에는 탈착가스의 유량이 작을수록 평형에 가까워지므로 효율은 높아진다. 하지만 열손실이 있는 경우에는 유량이 작아질수록 물질전달의 측면에서는 평형에 가까운 효과를 가져오지만 칼럼을 통해 손실되는 열의 양이 많아지게 되므로 효율을 떨어뜨리는 효과를 가져오므로 최적의 탈착가스 유량이 존재한다.

4-3-3. 탈착가스 온도의 영향

Fig. 10에 온도에 따른 탈착곡선을 나타내었다. 온도가 높을수록 흡착량의 차이가 커서 roll up의 정도가 커지고 완전탈착에 필요한 시간도 줄어든다. 탈착에 필요한 에너지는 아래 식으로 주어진다.

$$Q = n_p \rho_g C_{pg} (T - T_r) \quad (17)$$

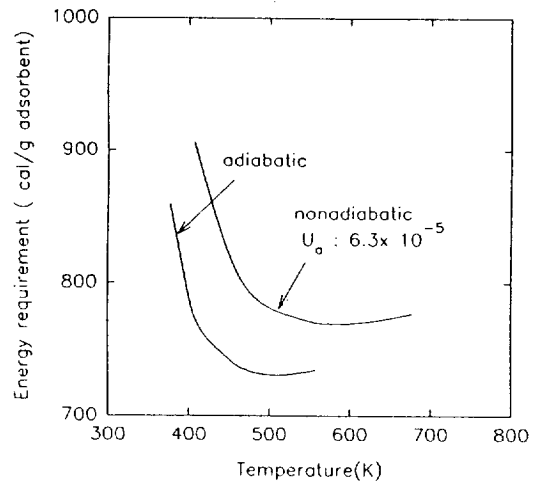


Fig. 11. Regeneration energy requirement as a function of temperature.

온도가 높아질수록 탈착에 필요한 가스의 양은 줄어든다. 그러나 탈착가스의 양은 온도가 증가함에 따라 무한히 줄어드는 것이 아니라 점근적으로 어떤 값에 접근해 간다. 즉 온도가 일정 온도 이상이 되면 탈착가스의 온도가 높아져도 탈착가스의 양은 크게 줄어들지 않게 된다. 그러나 온도가 높아짐에 따라 가스의 sensible heat는 선형적으로 계속 증가하므로 최적의 탈착 온도가 존재하게 된다. Kumar과 Dissinger[6]는 단열 칼럼에서 최적의 탈착온도가 특성온도 근처에서 형성됨을 보였으며 Schork와 Fair[7]는 열 손실이 있을 경우 특성온도보다 높은 온도에서 형성됨을 보였다. 본 계에 대해 단열일 경우와 열 손실이 있을 경우에 수치해석을 통해 구한 최적의 탈착온도를 Fig. 11에 나타내었다.

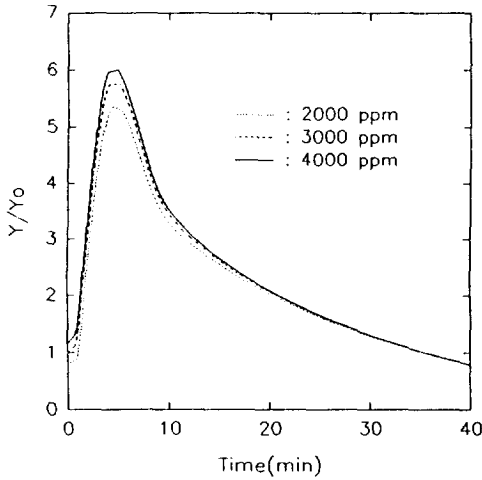


Fig. 12. Effect of feed concentration on desorption curves (T_{hot} : 403 K, Flow rate: 24 l/min).

단열일 경우에는 본 계의 특성온도(495 K) 근처에서 최적의 탈착온도가 형성되고 열 손실이 있을 경우에는 495 K보다 높은 온도에서 최적의 온도가 형성됨을 알 수 있다.

4-3-4. Feed 농도의 영향

Fig. 12에 흡착가스의 농도에 따른 탈착곡선의 변화를 나타내었다. 흡착가스의 농도가 높아지면 탈착곡선에서 roll up은 증가하지만 일정시간이 지나면 출구에서의 농도가 같아짐을 볼 수 있다. 이는 흡착체에 많은 양이 흡착되었을 경우에도 완전탈착에 필요한 탈착가스의 양은 변함이 없음을 나타낸다. 즉 흡착가스 중의 CFC-113의 농도가 높을수록 온도변화 공정의 효율이 좋아진다. Basmadjian[14]은 평형모델에서 이러한 현상이 일어남을 보였으며 Shork와 Fair[7]는 열 손실과 물질전달저항이 있는 경우에도 위와 같은 현상이 일어남을 보였다.

5. 결 론

CFC-113의 활성탄에 대한 흡착, 탈착 실험을 수행한 결과는 아래와 같다.

- (1) Langmuir평형식을 사용하여 흡착 평형실험결과를 예측하였으며 평균 상대오차는 7.5%이었다.
- (2) 흡착 칼럼 실험을 통하여 칼럼의 동특성 해석에 필요한 물질전달계수를 constant pattern 식을 사용하여 구하였으며 이렇게 얻어진 물질전달계수를 사용하여 흡착과과시간을 잘 예측할 수 있었다.
- (3) 물질전달계수는 온도에 크게 영향을 받았으며 이로부터 물질전달계수가 표면 확산에 지배받음을 알

수 있었다. 따라서 물질전달계수를 온도 의존함수로 나타내어 모델식에 사용하였다.

(4) 탈착 온도가 높을수록 높은 roll up을 얻을 수 있었으며 탈착시간도 짧아졌다. 에너지소비를 최소화 하는 탈착온도는 모델을 통해 구해 본 결과 단열일 경우와 열 손실을 고려하였을 경우 공히 특성온도보다 높은 온도에서 형성되었다.

(5) 탈착 실험범위에서 탈착 가스의 유량에 따른 roll up의 증가는 볼 수 없었으며 탈착에 필요한 탈착가스의 양은 최적의 유량이 있음을 알 수 있었다.

(6) 모델을 이용하여 계산해 본 결과, 흡착가스에 포함되어 있는 CFC-113의 농도가 높으면 높은 roll up 현상이 일어나지만 탈착에 필요한 탈착가스의 양은 변하지 않았다.

(7) 비평형, 비단열모델에 의한 계산 결과가 흡착, 탈착 실험결과와 잘 일치하였다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

사용기호

- A_w : wall volume specific area [cm^2]
- b : isotherm parameter defined in eq. (3)
- C_{pb} : heat capacity of gas [$cal/molK$]
- C_{ps} : heat capacity of solid [cal/gK]
- C_{pw} : heat capacity of wall [cal/gK]
- k : mass transfer coefficient [s^{-1}]
- E : diffusional activation energy [cal/mol]
- $-\Delta H$: heat of adsorption [cal/mol]
- H_w : heat transfer coefficient at wall [cal/cm^2sK]
- P : total pressure [Pa]
- q : adsorbate concentration in solid phase [mol/Kg]
- q_s : isotherm parameter defined in eq. (3)
- Q_c : q^* with Co [mol/Kg]
- q^* : equilibrium adsorbed concentration [mol/Kg]
- R : gas constant [$J/mole \cdot K$]
- R_i : column inner radius [cm]
- R_o : column outer radius [cm]
- T : temperature [K]
- T_r : reference temperature [K]
- T_{amb} : ambient temperature [K]
- T_w : column wall temperature [K]
- T_{hot} : temperature of purge gas [K]

t : time [s]
 t_{st} : stoichiometric time [s]
 u : interstitial velocity [cm/s]
 u_0 : interstitial velocity at reference temperature [cm/s]
 U_a : heat transfer coefficient through wall [cal/cm²sK]
 y : mole fraction of adsorbate in gas phase
 y_0 : mole fraction of adsorbate in feed
 z : axial distance coordinate [cm]
 Z_a : mass transfer zone length [cm]

그리스 문자

ϵ : bed porosity
 ρ_p : particle density [g/cm³]
 ρ_g : gas density [g/mol]
 ρ_w : column wall density [g/cm³]

참고문헌

- Kumar, R. and Van Sloun, J. K.: *Chem. Eng. Prog.*, **85**, 34(1989).
- Pan, C. Y. and Basmadjian, D.: *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 45(1971).
- Lee, H. K., Heerdt, E. D. and Amundson, N. R.: *Chem. Eng. J.*, **3**, 241(1970).
- Basmadjian, D.: *Can. J. Chem. Eng.*, **53**, 234(1975).
- Carter, J. W.: *AIChE J.*, **21**, 380(1975).
- Kumar, R. and Dissinger, R.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **25**, 456(1986).
- Schorck, J. M. and Fair, J. R.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 457(1988).
- Huang, C. C. and Fair, J. R.: *AIChE J.*, **34**, 1861(1988).
- Kodama, K., Kaguei, S. and Wakao, N.: *Can. J. Chem. Eng.*, **70**, 244(1992).
- 임진규, 장원철, 이태진, 심재진, 최대기, 이윤용 : *화학공학*, **32**, 341(1994).
- Sircar, S. and Kumar, R.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **22**, 271(1983).
- Garg, D. G and Ruthven, D. M.: *AIChE J.*, **21**, 200(1975).
- Sladek, K. J., Gilliland, E. R. and Baddour, R. F.: *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **13**, 100(1974).
- Basmadjian, D., Ha, K. D. and Proulx, D. P.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **14**, 328(1975).
- Ruthven, D. M.: *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley, New York(1984).