

## 활성탄 흡착탑에서 휘발성 유기화합물의 열 재생 특성(I): 흡착단계

황계순<sup>†</sup> · 최대기\* · 공성용\*\*

포항산업과학연구원 대기환경연구팀  
\*한국과학기술연구원 환경복원연구센터  
\*\*한국환경정책평가연구원

(1997년 6월 18일 접수, 1998년 1월 13일 채택)

## The Thermal Regeneration Characteristics of Volatile Organic Compounds on an Activated Carbon Bed(I): Adsorption Step

Kye-Soon Hwang<sup>†</sup>, Dae-Ki Choi\* and Sung-Yong Gong\*\*

Air Protection Research Team, Research Institute of Industrial Science & Technology

\*Environment Remediation Research Center, Korea Institute of Science & Technology

\*\*Korea Environmental Institute

(Received 18 June 1997; accepted 13 January 1998)

### 요 약

활성탄 흡착탑에서 메틸렌 클로라이드 증기의 흡착단계의 실험을 수행하였고 모델식을 이용하여 이를 해석하였다. 흡착단계의 농도와 온도 곡선을 계산하기 위하여 비평형, 비등온, 비단열 특성을 고려한 수학적 모델식을 개발하였다. 흡착 파과실험을 수행하여 흡착 파과곡선에 대한 여러 조작 변수들의 영향을 조사하였으며, 선형 구동력 물질전달 속도식을 가정한 본 모델식이 실험결과를 잘 예측할 수 있다는 것을 확인하였다. 농도 곡선과 온도 곡선에 대한 열 전달계수와 물질 전달계수의 영향을 조사하였다. 총괄 열 전달 속도는 비 정상상태 영역에서는 칼럼벽과 대기와의 열 전달계수에 의해 제어되고, 정상상태 영역에서는 기상과 칼럼벽 사이의 열 전달계수에 의해 제어되는 것으로 나타났으며, 물질 전달속도는 표면 확산이 유효 단계인 것으로 나타났다. 또한, 본 시스템에서는 흡착 파과곡선이 흡착탑의 초기 온도에 영향을 받지 않는 것으로 나타났으므로, TSA 사이클과 같은 사이클릭 운전시에 냉각 단계를 생략해도 무방하다고 볼 수 있다.

**Abstract**—The experimental and theoretical study was carried out for the adsorption of methylene chloride vapor on a activated carbon bed. A nonequilibrium, nonisothermal, and nonadiabatic mathematical model was developed to calculate the concentration and temperature profiles. A linear driving force mass-transfer model was found to be acceptable fit to the experimental data. The effects of operation variables, such as initial bed temperature, feed concentration etc., were investigated. Also, the effects of heat and mass transfer coefficients on the temperature and the concentration curve were studied. The overall heat transfer rate was controlled by the heat transfer between gas phase and bed wall,  $h_{wg}$ , at unsteady state, while after reaching the steady state, heat transfer between wall and ambient,  $U_{wa}$ , was rate controlling step. But the heat transfer coefficient between adsorbent and gas phase,  $h_{ga}$ , had little effect on the temperature curves. It was also founded that mass transfer was limited by the surface diffusion. The cooling step followed by hot purge regeneration step in the TSA cycle might be omitted because the breakthrough curve of this system was not affected by the initial bed temperature.

**Key words:** Methylene Chloride, Activated Carbon, Adsorption, Thermal Regeneration, Breakthrough Curve, Linear Driving Force

### 1. 서 론

휘발성 유기 화합물(Volatile Organic Compounds: VOCs)은 대기 중에서 태양빛을 받아 광화학반응을 일으켜 바닥층(ground level) 오존을 만들고, 스모그를 형성하여,  $SO_x$ ,  $NO_x$ 와 함께 대기 환경오염의

주요인이 되는 물질이다. 특히, 염소계 유기화합물은 자동차, 전기, 전자공업, 기계공업, 금속공업 등에서 세정제, 도료나 접착제 등의 용제, 화학반응 용매나 화학제품의 중간원료가 사용되는 등 그 용도가 매우 다양하며, 대부분이 사용 중에 혹은 사용후에 기체나 액체 상태로 배출되어 심각한 환경오염을 일으키고 있다. 즉, 대기 중으로 배출된 기체상태의 염소계 유기화합물은 오존층을 파괴하거나 지구온난화에 영향을 주고, 또한 광화학 스모그 현상을 일으켜 자연

<sup>†</sup>E-mail : kshwang@risnet.rist.re.kr

환경을 오염시킨다[1].

대기로 방출되는 휘발성 유기화합물을 효과적으로 제거하고 회수할 수 있는 방법 중의 하나가 흡착공정을 이용하는 것이다[2-5]. 흡착공정을 이용하여 기체 혼합물을 분리, 회수하는 방법에는 온도를 조작변수로 이용하는 TSA법(Thermal Swing Adsorption)과 압력을 조작변수로 이용하는 PSA법(Pressure Swing Adsorption)이 대표적이다. PSA법은 에너지가 적게 들고 공정의 순환 시간이 짧아 단위 시간당 재생량이 많다는 잇점이 있다. 반면에, TSA법은 온도에 따른 흡착량의 변화를 이용하여 회수하는 공정이기 때문에 강하게 흡착하는 물질에 효과적이거나, 공정의 순환 시간이 길어 단위 시간당 처리량이 적다는 단점이 있다[4,5]. 일반적으로 휘발성 유기화합물은 낮은 압력에서도 강하게 흡착하는 물질이기 때문에 일반적으로 TSA법이 적절하다고 알려져 있다. 이러한 흡착공정을 이해하고 설계하기 위해서는 기본적으로 고정층 흡착탑에서의 흡-탈착 특성 데이터 및 이를 해석할 수 있는 수학적 모델식이 필요하다.

본 연구에서는 유기 용제의 회수에 널리 쓰이는 활성탄을 흡착제로 선정하고, 흡착질은 대표적인 휘발성 유기화합물인 염소계 유기 용제인 메틸렌 클로라이드를 선정하였다. 본 연구의 근본적인 목적은 흡착 공정을 이용하여 대기 중으로 방출되는 염소계 유기 용제의 회수와 이를 해석할 수 있는 수학적 모델식의 개발에 있다. 이와 같은 연구 목적을 달성하기 위하여, 활성탄 흡착탑에서 메틸렌 클로라이드 증기의 흡착단계의 실험을 수행하였고 모델식을 이용하여 이를 해석하였다. 흡착단계의 농도와 온도 곡선을 계산하기 위하여 비평형, 비등온, 비단열 특성을 고려한 수학적 모델식을 개발하였으며, 흡착 파괴실험을 수행하여 흡착 파괴곡선에 대한 여러 조작 변수들의 영향을 조사하였다.

## 2. 수학적 모델

### 2-1. 수학적 모델식

흡착과 탈착 단계의 실험결과와 고정층 흡착탑의 흡-탈착 동특성을 해석하기 위해서 수학적 모델식을 수립하였다. 본 연구에서 수립된 모델식은 흡착제에 대한 흡착질의 비선형 흡착 평형식, 유체상과 고체상에서의 물질 및 에너지 수지식, 흡착제를 통한 물질 전달 저항, 칼럼을 통한 열 손실 등을 고려한 비평형, 비등온, 비단열 모델식이며, 다음과 같은 가정을 하였다.

- (1) 각 기체는 이상 기체 상태 방정식을 따른다.
- (2) 칼럼을 통한 압력 강하는 무시한다.
- (3) 칼럼내에서의 유체 속도는 일정하다.
- (4) 축 방향의 확산은 무시한다.
- (5) 칼럼내에서 반경 방향으로의 농도와 온도의 변화는 무시한다.
- (6) 흡착 평형은 온도 함수로 표현되는 Langmuir 흡착 평형식에 따른다.
- (7) 물질 전달 속도식은 선형 구동력(linear driving force) 모델을 따른다.
- (8) 칼럼 벽에서 축 방향의 열전도에 의한 열전달은 무시한다.
- (9) 입자내에서의 온도구배는 무시한다.
- (10) 운반기체(carrier gas)의 흡착량은 무시한다.
- (11) 입자의 형태는 구형이다.
- (12) 유체상의 물질값은 운반기체(carrier gas)의 물질값이라고 볼 수 있고, 입자와 칼럼의 물질값은 일정한 상수이다.

위의 가정을 고정층 흡착탑에 적용하여 다음과 같은 물질 및 에너지 수지식을 얻을 수 있다.

물질 수지식:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

고체상과 칼럼 벽으로의 열전달을 고려한 기상에서의 에너지 수지식:

$$\epsilon \rho_g c_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial t} + \epsilon \rho_g c_{pg} v \frac{\partial T_g}{\partial z} - h_s a_s (1-\epsilon)(T_s - T_g) + h_w a_{w1}(T_g - T_w) = 0 \quad (2)$$

흡착질의 흡착열을 고려한 고체상에서의 에너지 수지식:

$$\rho_p c_{pw} \frac{\partial T_s}{\partial t} + h_s a_s (T_s - T_g) + \rho_p \Delta H \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (3)$$

기상으로부터의 열 전달과 대기로의 열 전달을 고려한 칼럼에서의 에너지 수지식:

$$\rho_w c_{pw} \frac{\partial T_w}{\partial t} + h_w a_{w2}(T_w - T_g) + U_a a_a (T_w - T_a) = 0 \quad (4)$$

기상과 고체상간의 물질전달 속도식:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k(q^* - q) \quad (5)$$

기상과 고체상간의 흡착 평형식:

$$\frac{q^*}{q_s(T_g)} = \frac{b(T_g)Py}{1 + b(T_g)Py} \quad (6)$$

$$b = b_0 \exp(b_1/T_g), \quad q_s = a_1 + a_2/T_g$$

초기조건:

$$c(0, z) = c_0(z), \quad q(0, z) = q_0(z) \quad (7)$$

$$T_g(0, z) = T_{g0}, \quad T_s(0, z) = T_{s0}(z), \quad T_w(0, z) = T_{w0}(z) \quad (8)$$

본 연구의 경우에는 흡착 단계일 때 초기조건이  $c_0(z) = q_0(z) = 0$ ,  $T_{g0}(z) = T_{s0}(z) = T_{w0}(z)$ 이고, 탈착 단계일 경우는 흡착층이 흡착단계의 유입 농도로 포화되었으므로,  $c_0(z) = c_m$ ,  $q_0(z) = q_m$ ,  $T_{g0}(z) = T_{s0}(z) = T_{w0}(z)$ 이다.

경계조건:

$$c(t, 0) = c_m(t), \quad T_g(t, 0) = T_{g0}(t) \quad (9)$$

$$\frac{\partial c(t, L)}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial T_g(t, L)}{\partial z} = 0 \quad (10)$$

본 시스템에서 흡착 단계일 때는  $c_m(t)$ ,  $T_{g0}(t)$ 는 일정한 값이고, 탈착 단계일 때는 순수한 질소 기체를 퍼지 기체로 사용하였으므로  $c_m(t) = 0$ 이며,  $T_{g0}(t)$ 는 시간에 따른 함수로 표현하여 사용하였다. 이상 기체 법칙을 적용시키고 무차원군을 도입하면, 식 (1)-(5)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{\partial Y}{\partial \tau} = -V \frac{\partial Y}{\partial X} + \frac{Y}{T_g'} \frac{\partial T_g'}{\partial \tau} + \frac{YV}{T_g'} \frac{\partial T_g'}{\partial X} - \Theta T_g' \frac{\partial Q}{\partial \tau} \quad (11)$$

$$\frac{\partial T_g'}{\partial \tau} = -V \frac{\partial T_g'}{\partial X} + \gamma_1 T_g' (T_s' - T_g') - \gamma_2 T_g' (T_g' - T_w') \quad (12)$$

$$\frac{\partial T_s'}{\partial \tau} = -\gamma_3 (T_s' - T_g') - \gamma_4 \frac{\partial Q}{\partial \tau} \quad (13)$$

$$\frac{\partial T_w'}{\partial \tau} = -\gamma_5 (T_w' - T_g') - \gamma_6 (T_w' - 1) \quad (14)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial \tau} = \alpha(Q^* - Q) \quad (15)$$

위의 식에 도입된 무차원 변수는 다음과 같다.

$$Y=y/y_m, Q=q/q_m, Q'=q'/q_m, T_g=T_g/T_{g0}, T_s=T_s/T_{g0}, T_w=T_w/T_{g0}, V=v/v_m, X=z/L, \tau=\tau_m/L, \alpha=kL/v_m, \Phi=RT_g q_m \rho_p (1-\epsilon)/(ePy_m), \gamma_1=h_a a_1 (1-\epsilon) LRT_g / (\epsilon C_{pg} v_m P), \gamma_2=h_a a_1 LRT_g / (\epsilon C_{pg} v_m P), \gamma_3=h_a a_1 L / (\rho_p C_{pw} v_m), \gamma_4=\Delta H q_m / (c_m T_{g0}), \gamma_5=h_a a_2 L / (\rho_w C_{pw} v_m), \gamma_6=U_a a_2 L / (\rho_w C_{pw} v_m)$$

## 2-2. 수치적 해법

본 연구에서 고정층 흡착탑의 동특성을 해석하기 위하여 수립한 모델식에는 5개식 (11)-(15)의 편미분 방정식으로 이루어진다. 위의 편미분 방정식들을 수치적인 방법으로 풀기 위하여, MOL(Method of Lines) 방법을 이용하였다. MOL 방법을 이용하여 얻어진 연립 상미분 방정식들은 IMSL(International Mathematical and Statistical Library)의 부 프로그램인 DIVPAG 프로그램을 이용하여 계산하였다. DIVPAG 프로그램은 차수와 스텝 크기가 변할 수 있는 Gear의 방법을 이용한 프로그램이다. 축 방향의 분할은 2차 중심차법을 사용하였으며, 30개의 그리드 포인트를 사용하였다. 또한, 계산에 이용된 컴퓨터는 Crayc90 슈퍼 컴퓨터를 이용하였다.

## 2-3. 총괄 물질 전달계수

일반적으로 흡착과정의 물질전달 메카니즘은 4개의 단계를 포함한다. 유체 필름을 통한 전달, 기공확산, 표면흡착 그리고 표면 확산 과정이다. 표면 흡착속도는 고체의 표면에 충돌하는 기체분자의 충돌속도와 거의 같은 크기이므로 다른 전달과정 보다 매우 빠르다. 따라서 이 과정은 고체표면에서 순간적으로 평형상태가 된다고 가정한다. 흡착질은 초기에 벌크상의 기체로부터 외부필름을 통하여 입자의 외부표면까지 전달된다. 입자의 기공내로 확산된 흡착질의 분자들은 활성점에 흡착되고 나서 표면을 따라서 확산된다. 필름 이동과 기공확산은 연속적인 단계로 일어나지만, 기공확산과 표면확산은 일반적으로 동시에 일어난다. 세가지 단계의 어떠한 조합도 물질전달 속도의 율속 메카니즘을 이룰 수 있으며, 그 메카니즘은 흡착질/흡착제, 그리고 조작 조건에 따라 달라질 수 있다[4,5].

외부 필름에서의 물질전달계수는 칼럼내의 유체의 레이놀즈수에 따라 달라지며 이를 추정할 수 있는 관계식이 많이 제시되어 있다. 레이놀즈수가 아주 작은 경우에는 Petrovic과 Thodos[6]의 관계식을 이용하여 구할 수 있다.

$$k_f = \frac{0.357}{\epsilon} (N_{Re})^{0.64} (N_{Sc})^{0.33} \frac{D_M}{2R_p}, \quad 3 < N_{Re} < 2000 \quad (16)$$

본 실험의 대표적인 조건에서는 레이놀즈수가 55이므로 필름을 통한 물질전달 계수를 계산해 보면 6.8cm/sec이다. 기공이 있는 입자에서 기공확산은 분자 확산과 Knudsen 확산에 의해 일어날 수 있다. 분자의 평균 자유이동 거리가 기공의 직경보다 클 때는 벽과의 충돌로 인해 확산계수에 영향을 미친다. 이러한 현상을 Knudsen diffusion이라 하며, 본 연구에서는 Satterfield[7]의 관계식을 이용하였다.

$$D_k = 9.7 \times 10^{-5} \frac{r_c}{\tau_p} \left( \frac{T}{M_w} \right)^{0.5} \quad (17)$$

본 연구의 대표적인 조건에서, Chapman-Enskog 식으로부터 계산된 분자 확산계수와 위의 식으로부터 계산된 Knudsen 확산계수는  $1.0 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 와  $5.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이므로, 본 시스템의 경우 분자 확산 저항을 무시할 수 있다. 표면 확산은 Arrhenius-type으로 표현될 수 있는 일종의 활성 과정으로써 표면에 흡착된 흡착질의 농도차이에 의해서 일어난다. 이때 한 흡착점에서 다른 흡착점으로 확산되기 위해 필요한 활성화 에너지는 흡착열과 상관관계가 있으며 온도의 변화에 따른 확산계수의 변화는 아래와 같이 나타낼 수 있다[8].

$$D_s = D_{s0} \exp(-E_s/RT) \quad (18)$$

여기서  $E_s$ 는 표면 확산에 필요한 활성화 에너지로써 Sladek[9]은 실험적으로 흡착열의 45%임을 제시하였다. 이러한 표면확산은 표면 피복률이 커짐에 따라 증가한다. Schork과 Fair[10]은 기공 확산계수와 표면 확산계수를 평형식과의 관계를 통하여, 다음과 같은 단일 확산계수로 나타낼 수 있음을 제시하였다.

$$D_{eff} = D_s + D_k \frac{\epsilon_p \rho_g}{\rho_p} \frac{\partial y^*}{\partial q} \quad (19)$$

총괄 LDF(Linear Driving Force) 물질전달계수는 고체상에 기준 농도차와 기상에 기준 농도차로 각각 정의될 수 있다. 본 연구에서는 식 (5)에서 정의된 고체상의 농도차에 기준 물질전달 계수를 사용하였으며, Schork과 Fair[10]가 제시한 다음식을 사용하였다.

$$\frac{1}{k} = \frac{\rho_p}{k_f \rho_g \alpha_p} \frac{q^*}{y} + \frac{R_p}{5D_{eff} \alpha_p} \quad (20)$$

## 3. 실험

고정층 흡착탑에서 휘발성 유기 용제의 흡-탈착 특성을 알아보기 위하여 본 연구에서 선정된 시스템은 활성탄 흡착제(Norit B4, granular type)와 메틸렌 클로라이드 흡착질이다. 흡착 단계의 운반기체(carrier gas)는 공기를, 그리고 탈착 단계의 퍼지 기체는 질소를 사용하였다. 흡-탈착 실험에 이용된 대략적인 실험장치도를 Fig. 1에 나타내었다. 또한, 흡착제의 물성치와 흡착탑의 특성치를 Table 1, 2에 각각 나타내었다. 흡착 칼럼은 20cm 활성탄을 충전시킨 길이 30cm, 내경 4.1cm, 외경 4.5cm의 스테인레스 스틸 파이프를 사용하였다. 흡착탑의 입, 출구부분에 유입기체가 충분히 분산되도록 철사망으로 5cm씩 채웠다.

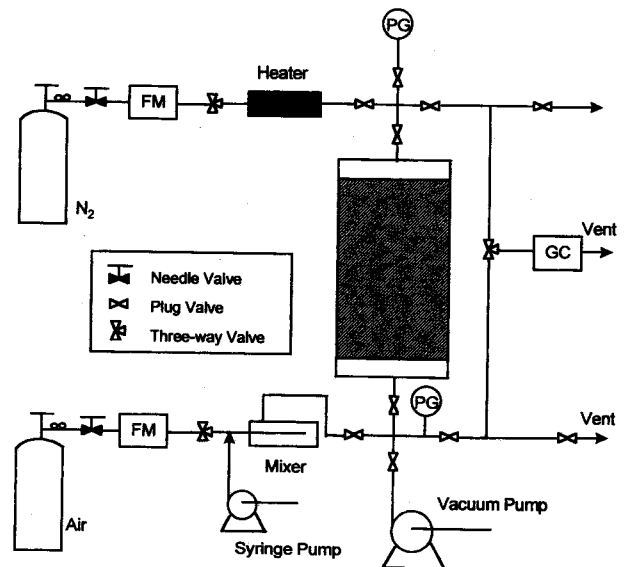


Fig. 1. A schematic diagram of the fixed bed experimental setup.

Table 1. The physical properties of particle

BET surface area(m <sup>2</sup> /g)	1,100-1,200
Apparent density(g/cm <sup>3</sup> )	0.72
True density(g/cm <sup>3</sup> )	2.15
Particle size(cm)	0.17-0.24

Table 2. Adsorption bed and packing characteristics

Bed length(cm)	30
Inside diameter(cm)	4.1
Outside diameter(cm)	4.5
Packing length(cm)	20
Packing amount(g)	110
Bulk density(g/cm <sup>3</sup> )	0.42

탈착 단계의 질소 기체를 가열하기 위해서 탈착 기체의 유입 부분에 가열기를 설치하였으며, 가열기에서 칼럼의 하단부까지 열손실을 방지하기 위해서 카울로 3cm의 두께로 단열하였다. 흡착탑의 각 지점에서 온도 구배를 구하기 위해서 3개의 열전대를 충전층의 입구, 중간, 출구 부분에 설치하고 차트 레코더에 연결하여 연속적으로 온도를 측정하였다. 흡착과 탈착단계의 유량은 실험계의 안쪽 부분에 유량계를 달고 3-way 밸브를 사용하여, 칼럼에 유입하기 전에 대기압하에서 측정하였다. 계의 압력은 흡착탑의 위와 아래에 정확한 압력 게이지를 달아서, 각 단계에 있어서 입구와 출구 부분의 압력을 측정하였다. 각 실험에서의 유입 기체의 농도는 공기의 유입 라인에 정밀한 시린지 펌프를 사용하여 메틸렌 클로라이드를 일정량 주입하여 원하는 농도를 만들어 사용하였고, 흡착탑에 유입하기 전에 기체 크로마토그래피(GC)로 농도를 확인하였다. 또한 공기와 메틸렌 클로라이드가 잘 혼합되도록 하기 위해서 기체 혼합기를 흡착탑의 유입 부분에 설치하였다. 흡-탈착 실험의 출구에서의 농도 분석은 HP사, GC 5890A의 TCD(Thermal Conductivity Detector)로 분석하였으며, 농도 분석에 사용된 분석 칼럼은 120 cm 길이의 Porapak Q column을 사용하였고, 운반 기체는 헬륨 기체를 사용하였다. 메틸렌 클로라이드의 체류시간(retention time)은 2.8분이었고 농도 분석은 매 4분마다 실시하였다. 실험조건에서 농도 분석은 10-20 ppm의 범위까지 매우 정밀하게 측정할 수 있었다.

흡착 단계의 메틸렌 클로라이드의 유입 농도는 1,000-4,000 ppm 이내의 범위이었다. 메틸렌 클로라이드의 유입 농도는 공기의 유량이나 시린지 펌프의 메틸렌 클로라이드 주입 속도로 조절하였다. 공기와 메틸렌 클로라이드를 유입한 후 약 15분 후에는 정상상태에 도달되었으며, 실험 시간 동안 매우 안정된 농도의 혼합물이 유지됨을 알 수 있었다. 모든 실험에서 메틸렌 클로라이드의 농도는 GC(Gas Chromatography)를 이용한 분석에 의해 계산되었으며, 공기와 메틸렌 클로라이드의 주입량에 의하여 확인하였는데, 이들의 값은 거의 일치하였다. 실험 압력은 대기압 근처의 범위 안에서 실험하였으며, 입구와 출구의 압력 강하는 약 0.11기압 이하의 범위이었다. 흡착 단계의 유입기체의 온도는 상온 근처이었고, 유량은 20-40 L/min 범위 이내로서, 일반적으로 상업적 용제회수 범위인 공탐속도 10-40 cm/sec 범위내에서 변화시켰다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. 흡착 평형

고정층 흡착탑에서 흡-탈착 과정을 수학적인 모델식으로 모사하기 위해서는 수학적인 모델식에 이용된 흡착 평형상수들이 필수적으로 요구된다. 더구나 TSA와 같은 흡착 분리공정은 온도가 주된 조작변수가 되므로 온도에 따른 흡착량의 변화를 알아야 하고, 또한 흡착 평형상수들의 온도 의존성을 알아야 한다. 활성탄 흡착제에 대한 메틸렌 클로라이드의 흡착 평형 실험을 용적 흡착장치인 Physical Adsorption Analyzer(Micromeritics Accusorb-2100E)를 이용하여 여러 온도, 압력범위에서 수행하였다. 흡착 평형 실험 데이터는 Langmuir 흡착 평형식으로 모사하였으며, 위의 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

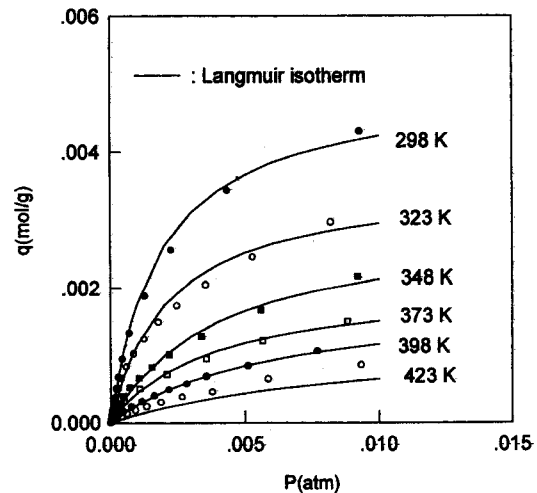


Fig. 2. Adsorption isotherms of methylene chloride vapor on activated carbon.

Table 3. Langmuir parameters and heat of adsorption

$b = 1.4 \times 10^{-1} \exp \left( \frac{2270}{T_g} \right)$
$q_s = -4.0 \times 10^{-3} + \frac{3.26}{T_g}$
$\Delta H = 6,700 \text{ cal/(mol K)}$

Fig. 2의 결과는 활성탄 흡착제에 대한 메틸렌 클로라이드의 흡착 평형이 위로 볼록한 형태(favorable-type)이고, Langmuir 흡착 평형식으로 잘 표현될 수 있다는 것을 보여준다. Langmuir 상수를 구하기 위해 비선형 최적화 프로그래밍(Nonlinear optimization programming)을 사용하였으며, Langmuir 상수의 온도 의존성을 Table 3에 온도의 함수로 나타내었다. 실험값과 Langmuir 흡착 평형식과의 차이는 온도에 따라 조금씩 다르나, 전체적으로 평균 편차가 10-20% 범위이었다.

주어진 흡착제에 대한 흡착질의 흡착열(heat of adsorption)은 흡착 평형 데이터로부터 구할 수 있는데, 본 연구에서는 아래와 같은 Clausius-Clapeyron 식을 이용하여 흡착열을 구하였다.

$$\left( \frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right)_q = \frac{\Delta H}{R} \quad (21)$$

위의 식으로부터 계산된 흡착열은 표면 피복률에 따라 조금씩 증가하는 경향을 보였으며, 본 실험의 범위에서는 5,500-7,500(cal/mol)이었다.

### 4-2. 열 전달계수

본 연구의 모델식에 사용된 열 전달계수를 구하기 위해 몇 개의 실험을 수행하였다. 열 전달계수를 구하기 위한 실험은 깨끗하게 재생된 흡착탑에 단지 질소 기체를 가열하여 퍼지시키면서, 칼럼의 입구와 출구, 중간 부분에서의 온도를 측정하는 실험이다. 이 실험의 목적은 흡착질의 물질 수지식과 무관하게 에너지 수지식만을 고려하여 본 계에 대한 열 전달계수( $h_w$ ,  $h_c$ ,  $U$ )를 구하고자 하는 것이다. 열 전달계수 추정 실험의 대표적인 조작조건을 Table 4에 흡착단계의 실험조건과 함께 나타내었으며, 모델링에 필요한 기초 파라미터들의 값을 Table 5에 나타내었다. 열 전달계수 추정 실험의 대표적인 예인 실험 N1의 결과를 에너지 수지식만을 이용하여 모델링한 결과

Table 4. Fixed-bed operating conditions for adsorption step

Run no.	$y_m \times 10^3$	$T_0(K)$	P(atm)	F(L/min)
A0	2.25	298	1.10	33.5
AC1	1.33	297	1.10	33.5
AC2	1.92	297	1.10	33.5
AC3	3.84	296	1.10	33.5
AF1	2.32	297	1.05	23.8
AF2	2.24	295	1.07	28.5
AF3	2.31	296	1.11	36.8
AT1	2.27	298	1.10	33.5
AT2	2.29	300	1.10	33.5
AT3	2.33	299	1.10	33.5
N1	0	297	1.09	33.5
N2	0	293	1.09	33.5

(F: at 1 atm, 298 K)

Table 5. Basic parameters for numerical calculation

Parameter	Unit	Values
L	cm	20.0
$\epsilon$	—	0.42
$\rho_p$	g/cm <sup>3</sup>	0.72
$\rho_w$	g/cm <sup>3</sup>	7.8
$a_s$	cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>	29.56
$a_{w1}$	cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>	0.98
$a_{w2}$	cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>	4.77
$a_a$	cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>	4.30
$c_{pg}$	cal/(mol K)	6.74
$c_{ps}$	cal/(g K)	0.20
$c_{pw}$	cal/(g K)	0.11

와 함께 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 있어서,  $X=0.5$ 와  $X=1.0$ 에 대한 실험은  $X=0$ 에서의 시간에 따른 온도값을 유입 조건으로 하여, 에너지 수지식으로부터 계산된 결과이다. 그러나  $X=0$ 에 대한 실험은 모델링에 의해 계산된 값이 아니고,  $X=0$ 에서의 시간에 따른 온도 곡선의 실험값을 지수함수로 나타낸 값이다. 이 함수값은 에너지 수지식만으로부터 온도 곡선을 계산할 때 유입 조건으로 사용된 값으로, 실험값을 가장 잘 나타내는 함수로 표현한 식이다.

앞 절에서 제시한 수학적 모델식에서, 에너지 수지식만을 이용하여 계산할 경우 3개의 열 전달계수( $h_w$ ,  $h_s$ ,  $U_a$ )의 값을 알아야 한다. 본 연구에서는 3개의 열 전달계수들을 조절 매개변수로 하여 실험 값과 가장 일치하는 값들을 구하였다[10-14]. 본 시스템에서 실험 값과 잘 일치하는 열 전달계수의 값은  $h_w=2 \times 10^{-3}$  cal/(cm<sup>2</sup> sec K),  $h_s=5 \times 10^{-4}$  cal/(cm<sup>2</sup> sec K),  $U_a=9 \times 10^{-5}$  cal/(cm<sup>2</sup> sec K)이었으며, 이 값은 스테인리스 칼럼-활성탄계에 대한 다른 사람들[10-12]이 보고한 값과 비슷한 범위의 값이다. 위에서 구한 열 전달계수들의 값은 흡착 단계와 탈착 단계의 파곡곡선 실험 데이터를 모델링하는데 사용되었다. 한편, Fig. 3에서 온도곡선의 실험값은 일정 시간이 지나면 정상상태에 도달한다는 것을 알 수 있다. 정상상태에 도달된 후의 칼럼의 입구와 중간, 중간과 출구 지점에서 온도 차이는 나타나는데, 이 온도차는 본 계가 완전 단열계가 아님을 나타낸다. 즉, 이 온도차를 클수록 단열계와 멀어진다고 볼 수 있다.

또한, 본 연구에서는 열 전달계수들의 변화가 온도곡선에 어느 정도의 영향을 미치는가를 알아보았다. 그중의 대표적인 결과로  $U_a$ 의 값의 변화에 대한 온도곡선의 영향을 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서

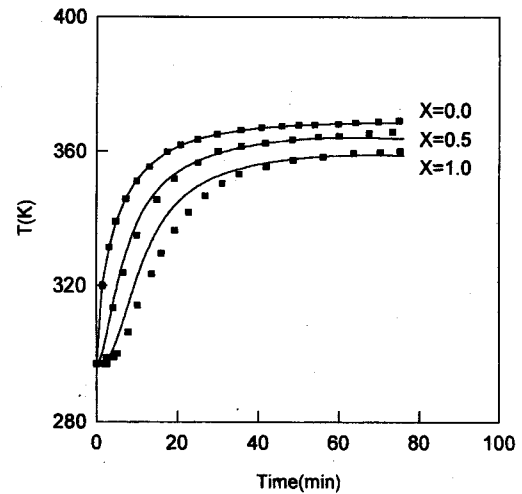
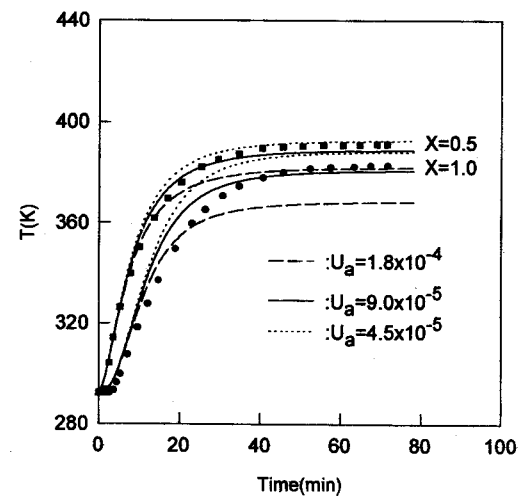


Fig. 3. Simulation of nitrogen heating Run N1.

$[h_w=2 \times 10^{-3}$  cal/(cm<sup>2</sup> sec K),  $h_s=5 \times 10^{-4}$  cal/(cm<sup>2</sup> sec K),  $U_a=9 \times 10^{-5}$  cal/(cm<sup>2</sup> sec K),  $T_{g,in}(K)=369 - 369 \exp(-0.322 t^{0.655} - 1.592)$ ,  $t$ : time(min)].


 Fig. 4. Effect of  $U_a$  on temperature profiles based on simulation for Run N2.

$[h_w=2 \times 10^{-3}$  cal/(cm<sup>2</sup> sec K),  $h_s=5 \times 10^{-4}$  cal/(cm<sup>2</sup> sec K),  $T_{g,in}(K)=397 - 397 \exp(-0.310 t^{0.701} - 1.334)$ ,  $t$ : time(min)].

알 수 있듯이  $U_a$ 의 값은 초기 온도에서 정상상태의 온도에 도달될 때까지는 별 영향을 주지 못하지만 정상상태의 온도에는 상당한 영향을 주는 것으로 나타났다. 반면에,  $h_w$  값은 정상상태의 온도에는 별 영향을 주지 못하지만 초기 온도에서 정상상태의 온도에 도달될 때까지는 상당한 영향을 주는 것으로 나타났으며,  $h_s$  값은 온도곡선의 전 범위에 걸쳐 별 영향을 주지 못하는 것으로 나타났다. 위의 사실로부터, 본 계의 열 전달 속도는 초기에서 정상상태의 온도에 도달될 때까지는 기상과 칼럼 벽사이의 열 전달계수인  $h_w$ 에 의하여 제어되고, 정상상태에서는 흡착칼럼과 외부의 열 전달계수인  $U_a$ 에 큰 영향을 받으며, 기상과 흡착제와의 열 전달계수인  $h_s$  값의 변화에는 별 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있었다.

#### 4.3. 물질전달 계수

본 연구의 모델식 계산에 사용된 물질전달 속도식은 선형 구동력 모델식(linear driving force model)이다. 이 모델식은 흡착에 의한 물질전달 속도가 평형농도와 실제농도의 차이에 비례한다는 것이며,

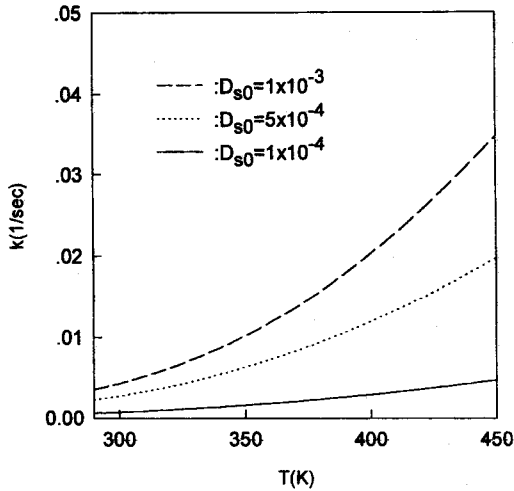


Fig. 5. Effect of temperature on overall mass transfer coefficient ( $P=1$  atm,  $T=298$  K,  $F=33$  L/min).

흡착상의 농도에 기초하여 나타내면 식 (5)와 같이 표현된다. 이러한 선형 구동력 모델은 많은 연구가들에 의하여 연구되었으며, 실제로 여러 시스템에서 흡착 속도식을 잘 예측할 수 있다고 보고된 바 있다[10-16].

총괄 물질전달 계수는 각각의 확산계수와 물질 전달계수의 값을 모두 알면, 실험으로 구한 흡착과 탈착의 파과 곡선에 의존하지 않고 계산될 수 있다. 필름 물질전달 계수를 구하는 관계식은 일반적으로 잘 알려져 있지만, 기공 확산계수와 표면 확산계수를 구하는 것은 쉽지 않다. 더구나 본 계와 같은 경우는 표면 확산계수의 값이 가장 중요한데, 표면 확산계수의 값은 잘 알려져 있지 않다. 그래서, 몇몇의 연구자들[10, 13]은 흡착과 탈착의 파과곡선을 계산할 때, 표면 확산계수의 상수인  $D_{s0}$ 를 조절 매개변수로 하여 실험 데이터에 가장 잘 부합되는 총괄 물질전달 계수를 구하였다. 본 연구에서도 이와 같은 방법을 이용하여 총괄 물질전달 계수를 추정하였다.

본 연구에서는 먼저, 총괄 물질전달 계수에 대한 온도, 유량 등의 영향을 식 (20)을 이용하여 계산하였다. 계산에 사용된 온도, 농도, 유량의 범위는 흡착탑의 흡-탈착 실험 범위를 충분히 만족시키는 조건을 사용하였다. 식 (20)에서, 총괄 물질전달 계수는 각 단계의 국부 저항에 관계되며 온도, 압력, 농도, 유량 등의 함수이다. 일반적으로 TSA와 같은 흡착공정의 조작은 상압 근처에서 조작하기 때문에 압력 변화가 극히 적으므로 압력에 대한 총괄 물질전달 계수의 변화는 무시할 수 있다. 총괄 물질전달 계수에 대한 온도, 온도, 유량 등의 영향을 알아 본 결과, 온도의 영향이 가장 큰 것으로 나타났으며 이의 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 총괄 물질전달 계수는 온도의 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내며, 그 증가 폭은 온도가 증가할수록 더욱 증가하는 것으로 나타났다. 총괄 물질전달 계수를 구성하는 각각의 전달 계수들은 모두 온도의 함수이나, 그 중에서도 지수함수로 표현된 표면 확산계수의 온도 의존성이 총괄 물질전달 계수에 가장 큰 영향을 주는 것으로 나타났다. 한편, 총괄 물질전달 계수에 대한 농도와 유량의 영향을 알아본 결과, 농도 변화에는 어느 정도 영향을 받으나, 유량의 변화에는 거의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 위의 사실로부터 총괄 물질 전달 계수의 온도 의존성은 유량과 농도의 영향보다도 매우 크므로, 흡착탑의 특성을 모사하는 모델식의 계산에서 총괄 물질전달 계수의 온도에 대한 영향은 고려되어야 한다고 볼 수 있다. 또한, Fig. 5에서는  $D_{s0}$ 의 변화에 따른 총괄 물질전달 계수의 변화를 알 수 있는데, 그림에서 볼 수 있는 바와 같이  $D_{s0}$ 의 변화는 온도의 변화와

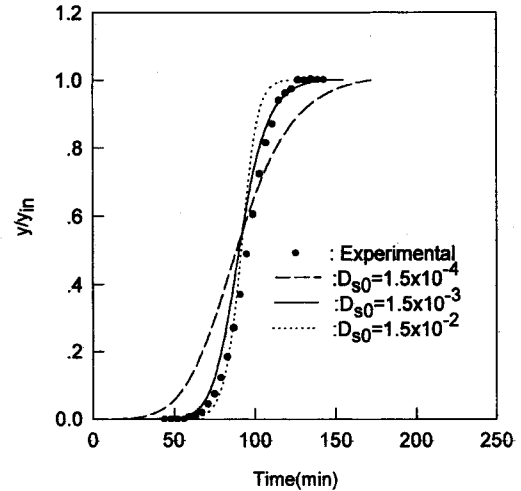


Fig. 6. Typical adsorption breakthrough curve for methylene chloride vapor on activated carbon (Run A0).

마찬가지로 총괄 물질전달 계수에 상당한 영향을 끼침을 알 수 있다. 위의 사실을 요약하면, 본 계의 실험 범위에서 총괄 물질전달 계수가 여러 인자 중에서 온도와  $D_{s0}$ 에 가장 큰 영향을 받음을 알 수 있으며, 이는 본 계인 메틸렌 클로라이드-활성탄 계가 표면 확산저항이 전체 물질전달 저항을 지배하는 단계라는 것을 말해주는 것이다.

#### 4.4. 고정층 흡착 실험

흡착단계의 주요 조작 변수들의 영향을 살펴보기 위하여 10개의 고정층 흡착 실험이 수행되었으며, 이의 조작 조건을 Table 4에 나타내었다.

Fig. 6에 흡착단계 실험의 대표적인 경우로서 실험 A0의 실험결과를 앞에서 제시한 모델식으로부터 구한 계산값과 비교하여 나타내었다. 또한, Fig. 6에는 조절 매개변수인  $D_{s0}$  값의 변화에 대한 흡착 파과곡선의 영향을 나타내었다. 흡착과 탈착의 파과곡선을 예측하는 모델식에서 총괄 물질전달 계수는 식 (20)을 사용하였다. 표면 확산계수를 구하기 위해서는 식 (18)을 사용하였으며, 전위 상수인  $D_{s0}$ 를 조절 매개변수로 사용하였다. 그 외의 확산계수와 전달 계수들은 앞에서 언급한 식들을 사용하였다. 각각의 확산계수와 전달 계수들은 온도와 농도, 그리고 유량과 압력의 함수이다. 본 계의 경우에 있어서는 압력과 유량이 거의 일정하다고 볼 수 있으므로 각각의 확산계수와 전달 계수들은 시간과 축방향의 온도와 농도 변화를 고려하였다.

실험 A0의 실험조건에서는 위 그림에서 알 수 있듯이 유입농도의 1% 파과가 일어난 시간이 63분, 50%의 파과가 일어난 시간이 95분, 99% 파과가 일어난 시간이 125분으로, 처음 파과가 일어난 시간부터 완전 파과가 일어나기까지 걸리는 시간이 매우 길다. 유기용제의 증기(organic solvent vapor)는 일반적으로 보통의 기체 분자들 보다 흡착력이 훨씬 크므로 흡착 평형상수가 매우 크다. 그러므로 유기용제들의 흡착 파과 곡선의 특징은 흡착 파과시간이 매우 크고 물질전달 구간도 매우 길다는 것이다. 본 연구의 흡착질인 메틸렌 클로라이드도 유기 용제이므로 이와 같은 경향이 나타난 것으로 판단되며, 활성탄 흡착제에 대한 메틸렌 클로라이드의 흡착 평형상수는 보통의 기체 분자들 보다 같은 조건에서 100배 이상 큰 것으로 나타났다.

또한, Fig. 6에서는 실험결과를 앞에서 제시한 수학적 모델식으로 잘 예측할 수 있다는 것을 보여주고 있는데, 실험 A0를 잘 모사해주는  $D_{s0}$ 의 값은  $1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 로 볼 수 있다. 이  $D_{s0}$ 의 값은 다른 실험결과에도 적용하였는데, 본 실험의 범위에서는 다른 실험 조

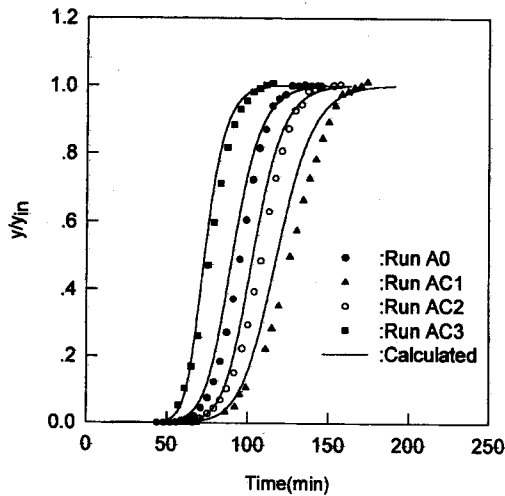


Fig. 7. Effect of inlet composition on adsorption breakthrough curve (Run A0=0.00225, Run AC1=0.00133, Run AC2=0.00192, Run AC3=0.00384).

건에서도 실험값을 타당하게 잘 나타내주었으므로, 본 계의 실험결과를 모델링하는데 이 값을 사용하였다. 한편, Fig. 6에서,  $D_{a0}$ 의 값을 증가시키면 처음 파파가 일어나는 시간은 늦지만 파파가 완전히 일어나는 시간은 빨라지며, 흡착 파파곡선의 기울기가 급격해진다.  $D_{a0}$ 의 값을 증가시키면 총괄 물질전달 계수가 증가하여, 유체상과 고체상의 물질전달이 빠르게 일어나므로, 물질전달 구간이 짧아지고 파파곡선의 기울기가 급격해진다.

실험 AC1, AC2, AC3는 흡착 파파곡선에 대한 흡착질의 유입농도의 영향을 알아보기 위하여 수행되었다. 이들의 실험에서 농도를 제외한 다른 실험조건은 실험 A0와 유사한 조건에서 수행하였다. 이들의 실험결과와 계산결과를 Fig. 7에 실험 A0와 같이 나타내었다. 일반적으로 유입기체의 농도가 높을수록 흡착질의 파파가 빨리 일어나며, 흡착 파파곡선의 기울기는 급격해지는데, 본 계에서도 이러한 경향이 나타났음을 볼 수 있다. 흡착질의 유입농도가 증가한다는 것은 흡착할 수 있는 분자들이 증가하는 것을 의미하므로 주어진 흡착제를 빨리 포화시킨다는 것은 쉽게 예측할 수 있는 현상이다. 고정층 흡착탑에서 흡착질의 입구농도가 증가하면 파파 시간이 감소하지만, 입구농도에 선형적으로 감소하는 것은 아니며, 이는 Fig. 7의 실험결과에서 잘 증명해 준다. 실험 AC3의 실험조건은 실험 AC2에 비하여 입구농도가 약 2배이다. 그러나, 흡착층이 50% 포화되는데 걸리는 시간을 비교하면, 실험 AC2는 약 110분이며, AC3는 약 72분으로 나타난 것을 알 수 있다.

흡착탑의 초기 온도 변화에 따른 흡착 파파곡선의 변화를 알아보기 위하여, 실험 AT1, AT2, AT3의 실험을 수행하였고, 이를 실험 A0와 함께 Fig. 8에 나타내었다. 칼럼의 초기 온도는 실험 AT1, AT2, AT3에 대하여 각각 324 K, 354 K, 382 K로 변화시켰다. Fig. 8의 실험결과와 계산결과는 본 계의 흡착 파파곡선이 흡착탑의 초기 온도에 거의 영향을 받지 않음을 보여주고 있다. 이와 같은 결과는 TSA와 같은 흡착 공정으로 메틸렌 클로라이드를 활성탄 흡착제로 회수할 때 뜨거운 기체를 이용하여 탈착시키는 탈착단계 후에 뜨거운 칼럼의 흡착능을 높이기 위해 뒤따르는 냉각 단계를 생략해도 된다는 것이다[17, 18].

비등온 고정층 흡착탑의 조작에 있어서 운반기체(carrier gas)는 흡착질과 그 계의 열에너지 모두를 이동시키는 운반 매개체로 작용한다. 이와 같은 계에 있어서 고정층 흡착 칼럼내를 이동하는 흡착질의 농도와 온도 전단면(front)의 이동속도는 운반기체의 유속, 계의

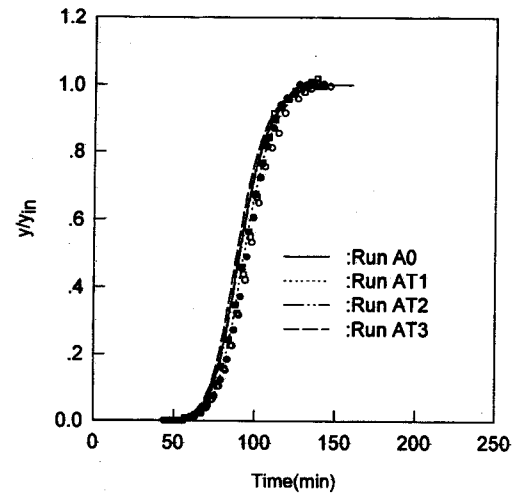


Fig. 8. Effect of initial bed temperature on adsorption breakthrough curve (Run A0=298 K, Run AT1=324 K, Run AT2=354 K, Run AT3=382 K).

열과 흡착특성, 흡착질의 전달특성 등에 의하여 결정되며, 이들 매개변수들의 상대적인 크기에 따라서 다른 형태의 온도와 농도 프로파일이 생성될 수 있다. 어떠한 조건하에서는 온도 곡선의 전단면이 농도곡선의 전단면 보다 빠른 속도로 이동하는데 이와 같은 현상을 순수 열파(pure thermal wave)라고 한다. Pan과 Basmaadjian[17]은 단열계의 평형모델의 해석을 통하여, 식 (22)와 (23)의 조건을 만족할 경우는 순수 열파가 생성됨을 보였다.

$$\frac{q_f}{Y_f} > \frac{c_{ps}}{c_{ps}} \quad (22)$$

$$\frac{q_g}{Y_f} > 1.5 \frac{c_{ps}}{c_{ps}} \quad (23)$$

위 식의 계산에 필요한 온도  $T_p$ 는 다음식에서 구할 수 있다.

$$T_p = T_f - \frac{q_f \Delta H}{c_{ps} (q_f/Y_f) - c_{ps}} \quad (24)$$

또한, 이들은 순수 열파가 생성되는 계에서는 고정층 흡착층의 흡착용량이 흡착탑의 초기 온도에 영향을 받지 않음을 보고하였다. 그래서 순수 열파가 형성되면 TSA 공정에서 탈착 단계후 뜨거운 칼럼의 흡착용량을 높이기 위한 냉각 단계가 필요하지 않음을 보였다. 본 실험에서  $q_f/Y_f$ 의 값은 실험 A0의 조건하에서 1.26(mol/g)이고,  $q_g/Y_f$ 의 값은 1.32(mol/g)이므로 순수 열파가 형성될 수 있는 조건을 충분히 만족하며, 실험결과와 모델식에서 계산된 결과에서도 이와 같은 결과가 얻어졌다. 그러므로 TSA와 같은 흡착 공정으로 메틸렌 클로라이드를 활성탄 흡착제를 이용하여 회수할 때는 냉각단계를 생략해도 된다고 볼 수 있다.

실험 AF1, AF2, AF3는 흡착 파파곡선에 대한 유량의 영향을 살펴보기 위하여 수행되었다. 이들의 다른 실험의 조건은 실험 A0와 유사한 조건에서 수행하였다. 이들의 실험결과와 계산결과를 Fig. 9에 실험 A0와 같이 나타내었다. 흡착 파파곡선에 대한 유량의 영향은 유입농도의 경우와 마찬가지로 유량이 증가함에 따라 파파시간이 짧아지고, 흡착 파파곡선의 기울기가 급격해지는 결과를 나타내었다. 흡착질이 흡착층을 따라서 이동하는 속도는 유체의 유속과 유체상의 흡착질 농도에 의존하게 된다. 본 계와 같이 흡착평형 관계가 위로 불룩한 형태(favorable type)인 경우는, 유체상과 고체상의

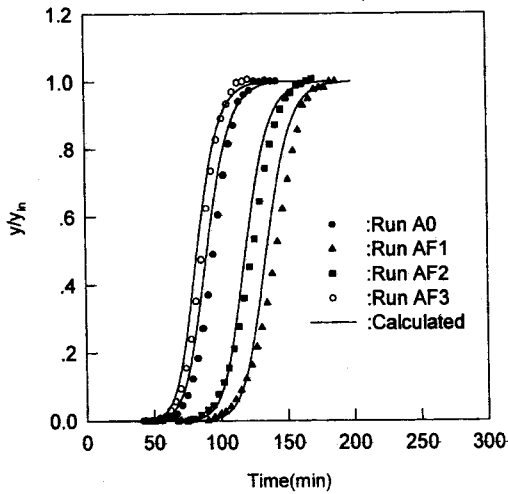


Fig. 9. Effect of flow rate on adsorption breakthrough curve(Run A0 =33.5 L/min, Run AF1=23.8 L/min, Run AF2=28.5 L/min, Run AF3=36.8 L/min).

흡착질의 농도비가 유량과 농도 증가에 따라 증가하기 때문에 흡착질이 칼럼내를 빠른 속도로 이동한다. 그러므로 유입농도와 유량이 증가함에 따라 흡착 파과시간은 짧아진다.

한편, 고정층 흡착탑에서 유체의 흐름특성은 유입기체의 유속에 의해서 영향을 받게 된다. 흡착제 외부에 형성된 기체막에서의 물질 전달 계수는 앞에서 제시한 식 (16)과 같이 흡착 기체의 유속으로부터 계산되는 Reynolds 수와 일정한 함수관계가 있다. 본 실험의 유속 범위에서 Reynolds 수는 39-61이며 이 값은 식 (16)을 적용하기에 적절한 범위이다. 이 영역에서의 기체막 물질전달 계수는 Reynolds 수에 비례하므로 총괄 물질전달 계수는 증가한다. 그러나 본 실험의 범위에서는 앞에서 보인 바와 같이 유량의 변화에 대하여 총괄 물질 전달 계수의 변화가 거의 없다고 볼 수 있다. 실험결과에서도 이와 같은 현상이 나타났으며, 이는 Fig. 9의 결과에서 확인할 수 있었다.

Fig. 10에는 흡착 파과곡선에 대한 압력의 영향을 수학적인 모델식 으로부터 계산된 결과만을 비교하여 나타내었다. Fig. 10에서  $P=1.1$  atm의 값은 실험 A0를 모델링한 결과이고,  $P=2$  atm과  $P=3$  atm의 결과는 다른 조건은 실험 A0의 조건과 같고, 단지 압력만 변화시켜 계산한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 흡착압력을 증가시키면 파과

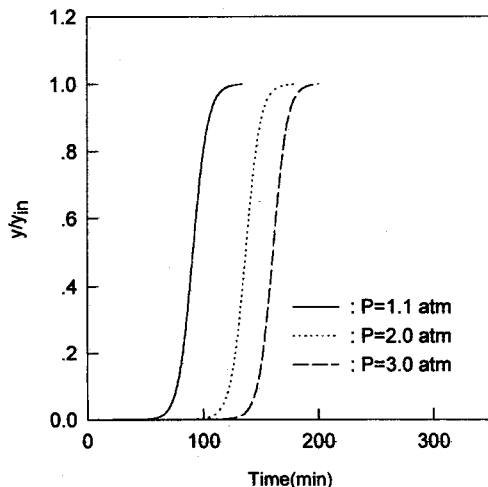


Fig. 10. Effect of total pressure on adsorption breakthrough curve (based on Run A0 condition).

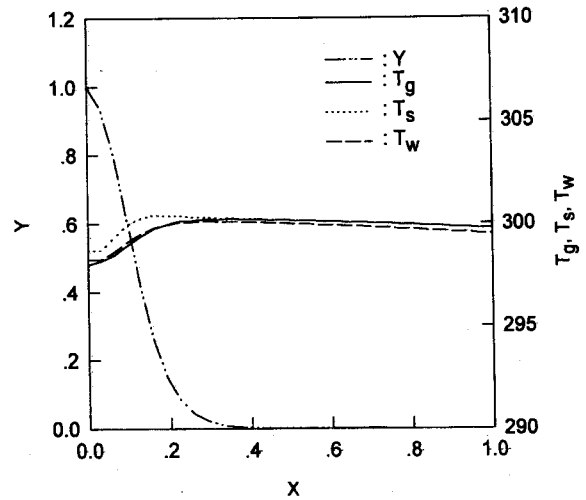


Fig. 11. Calculated concentration and temperature profiles at  $t=10$  min for Run A0.

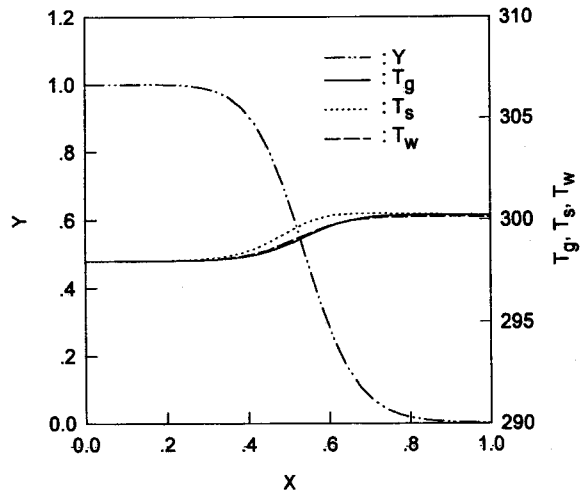


Fig. 12. Calculated concentration and temperature profiles at  $t=50$  min for Run A0.

시간이 늦어짐을 알 수 있는데, 이는 흡착평형으로부터 쉽게 예측할 수 있다. 본 계의 흡착평형관계는 Langmuir 식을 따르는데, 이 식에서 흡착질의 분압이 증가할수록 흡착용량은 증가한다. 따라서, 흡착단계의 압력을 증가시키면 파과시간이 늦어진다. 위의 결과로부터, 흡착공정을 이용하여 메틸렌 클로라이드 증기를 회수할 경우 흡착단계의 압력은 높이는 것이 유리하다고 판단된다.

Fig. 11, 12에 흡착층내에서 축 방향 길이에 따른 농도와 온도의 프로파일을 모델식으로부터 계산하여 나타내었다. 이는 실험 A0의 조건으로 계산하였으며, 흡착단계가 시작된 후부터 10분과 50분이 경과되었을 때의 값을 Fig. 11, 12에 각각 나타내었다. 이들의 계산 결과는 칼럼내에서 농도와 온도의 전달 단면이 시간에 따라 이동하는 과정을 보여준다. Fig. 11, 12에서 Y는 기상의 흡착질 농도를 나타내는데, 흡착단계를 시작한 후 시간이 10분이 되면, 물질전달의 전방 전달면이 총 흡착층 길이의 약 40% 지점까지 이동하였고, 50분이 지나면 총 흡착층 길이의 약 90% 지점까지 이동하였음을 알 수 있다. 또한 물질전달이 일어나는 물질전달 구간에서는 흡착으로 인한 흡착열이 발생하여 고체상, 기상, 칼럼벽의 온도가 조금 상승하는 것을 볼 수 있다. 물질전달 구간에서 고체상의 온도가 기상과 칼럼벽의 온도보다 조금 높게 나타났으며, 이는 흡착열이 고체상에서 발생하여 기상과 칼럼벽으로 이동하기 때문이다. 또한, 운반기체(carrier



gas)에 의한 열의 이동속도는 매우 빨라서 시간이 조금 흐른 후에는 물질전달의 전방 전단면이 도착하지 않은 부분도 흡착열에 의하여 온도가 올라감을 알 수 있다. 일반적으로 대부분의 유기용매는 흡착력이 강하기 때문에 흡착으로 인한 열이 많이 발생한다. 본 시스템에서 흡착열에 의한 온도상승은 약 3°C 정도로 나타났는데, 이는 본 연구의 실험범위가 매우 낮은 농도 범위이기 때문이다.

## 5. 결 론

고정층 흡착탑에서 활성탄 흡착제에 대한 메틸렌 클로라이드의 흡착 파과 실험을 수행하였고, 흡착탑의 동특성을 해석할 수 있는 수학적인 모델식을 개발하였다. 실험결과와 모델식의 계산으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 활성탄 흡착제에 대한 메틸렌 클로라이드의 흡착평형은 위로 불룩한 형태(favorable type)이고, Langmuir 평형식으로 잘 표현될 수 있다.

(2) 본 계의 열 전달 속도는 초기에서 정상상태의 온도에 도달될 때까지는 기상과 칼럼벽 사이의 열 전달 계수인  $h_w$ 에 의하여 제어되고, 정상상태에서는 흡착칼럼과 외부의 열 전달 계수인  $U_a$ 에 큰 영향을 받으며, 기상과 흡착제와의 열 전달 계수인  $h_g$ 값의 변화에는 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 또한, 본 계의 물질전달 속도는 여러 인자 중에서 온도와  $D_m$ 에 가장 큰 영향을 받으며, 표면 확산저항이 전체 물질전달 저항을 지배하는 단계인 것으로 나타났다.

(3) 활성탄 흡착제에 대한 메틸렌 클로라이드의 흡착 파과시간은 유입 기체의 유속과 입구 농도가 증가할수록 감소하고 압력이 높을수록 증가하였다.

(4) 본 계의 흡착 파과곡선은 흡착탑의 초기 온도에 거의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 즉 TSA 공정으로 메틸렌 클로라이드를 회수할 때 탈착단계 후에 뜨거워진 칼럼의 흡착 성능을 높이기 위해 뒤따르는 냉각 단계를 생략해도 된다는 것이며, 순수 열파(pure thermal wave)가 생성될 수 있는 조건을 충분히 만족시키는 계이다.

(5) 본 연구에서 개발한 수학적 모델식은 고정층 흡착탑의 실험결과를 잘 예측할 수 있었고, 고정층 흡착탑의 동특성과 TSA 공정을 해석하는데 유용하게 이용될 수 있다고 판단된다.

## 사용기호

- $a_s$  : ratio of the mean surface area to the volume of the column wall [1/cm]
- $a_p$  : particle external surface area to volume ratio [1/cm]
- $a_{w1}$  : ratio of the internal surface area to the volume of the column [1/cm]
- $a_{w2}$  : ratio of the log mean surface area to the volume of the column wall [1/cm]
- $b$  : Langmuir isotherm constant [1/atm]
- $c_{pg}$  : heat capacity of gas [cal/g mole/K]
- $c_{ps}$  : heat capacity of solid [cal/g/K]
- $c_{pw}$  : heat capacity of wall [cal/g/K]
- $c$  : adsorbate concentration in gas phase [g mole/cm<sup>3</sup>]
- $C$  : total concentration in the feed [g mole/cm<sup>3</sup>]
- $D_{eff}$  : effective diffusion coefficient [cm<sup>2</sup>/s]
- $D_k$  : Knudsen diffusion coefficient [cm<sup>2</sup>/s]
- $D_m$  : molecular diffusion coefficient [cm<sup>2</sup>/s]
- $D_{s0}$  : preexponential factor in surface diffusion [cm<sup>2</sup>/s]

- $D_s$  : surface diffusion coefficient [cm<sup>2</sup>/s]
- $E_s$  : surface diffusion energy of activation [cal/g mole]
- $F$  : flowrate at 1 atm, 298 K [L/min]
- $h_s$  : heat transfer coefficient from gas phase to solid phase, [cal/(cm<sup>2</sup> sec K)]
- $h_w$  : heat transfer coefficient from gas phase to wall [cal/(cm<sup>2</sup> sec K)]
- $k_f$  : fluid film mass transfer coefficient [cm/s]
- $k$  : LDF mass transfer coefficient [1/sec]
- $L$  : bed length [cm]
- $M_w$  : molecular weight [g/g mole]
- $N_{Re}$  : Reynolds number [-]
- $N_{Sc}$  : Schmidt number [-]
- $n$  : molar gas flow [mole/min]
- $P$  : total pressure [atm]
- $q_f^*$  : solid phase concentration based on feed temperature [mole/g solid]
- $q_p^*$  : solid phase concentration based on plateau temperature [mole/g solid]
- $Q^*$  :  $q^*/q_m^*$
- $q^*$  : value of  $q$  at equilibrium with  $y$  [g mole/g]
- $q_s$  : saturation concentration of adsorbate [g mole/g]
- $Q$  :  $q/q_m^*$ , dimensionless adsorbate concentration in solid phase [-]
- $q$  : adsorbate concentration in solid phase [g mole/g]
- $r_p$  : pore radius [Å]
- $R_p$  : particle radius [cm]
- $R$  : gas constant
- $T^*$  :  $T/T_0$ , dimensionless temperature [-]
- $t_d$  : regeneration time [min]
- $T_f$  : feed temperature [K]
- $T_p$  : purge gas temperature, plateau temperature [K]
- $T_r$  : reference temperature [K]
- $T$  : temperature [K]
- $t$  : time [min]
- $U_a$  : heat transfer coefficient from wall phase to ambient [cal/(cm<sup>2</sup> sec K)]
- $V_{bed}$  : bed volume [cm<sup>3</sup>]
- $V$  :  $v/v_m$ , dimensionless interstitial velocity [-]
- $v$  : interstitial velocity [cm/sec]
- $X$  :  $z/L$ , dimensionless axial distance [-]
- $Y_f$  : mole ratio of gaseous adsorbate to carrier gas [-]
- $Y$  :  $y/y_m$ , dimensionless mole fraction of adsorbate in gas phase [-]
- $y$  : mole fraction of adsorbate in gas phase [-]
- $z$  : axial distance coordinate [cm]

## 그리스 문자

- $\alpha$  :  $kL/v_m$  [-]
- $\alpha_p$  : particle external surface area to volume ratio [1/cm]
- $\gamma_1$  :  $h_a(1-\epsilon)LRT_{g0}/(\epsilon Pc_{pg}v_m)$  [-]
- $\gamma_2$  :  $h_w a_{w1} LRT_{g0}/(\epsilon Pc_{pg}v_m)$  [-]
- $\gamma_3$  :  $h_a L/(\rho_p c_{pw} v_m)$  [-]
- $\gamma_4$  :  $\Delta H q_m^*/(c_{pw} T_{g0})$  [-]
- $\gamma_5$  :  $h_w a_{w2} L/(\rho_p c_{pw} v_m)$  [-]
- $\gamma_6$  :  $U_a a_s L/(\rho_p c_{pw} v_m)$  [-]
- $\Delta H$  : heat of adsorption of adsorbate [cal/g mole]
- $\epsilon$  : bed void fraction [-]

- $\varepsilon_p$  : particle porosity [-]  
 $\Phi$  :  $RT_{go}q_{in}\rho_p(1-\varepsilon)/(y_{in}\varepsilon P)$   
 $\rho_b$  : bulk density [g/cm<sup>3</sup>]  
 $\rho_g$  : gas density [mole/cm<sup>3</sup>]  
 $\rho_p$  : particle density [g/cm<sup>3</sup>]  
 $\tau$  :  $v_{in}t/L$ , dimensionless time [-]

### 참고문헌

1. Mukhopadhyay, N. and Moretti, E. C.: "Current & Potential Future Industrial Practices for Reducing and Controlling Volatile Organic Compounds", American Institute of Chemical Engineers, New York(1993).
2. Ruddy, E. N. and Carroll, L. A.: *Chem. Eng. Progress*, **89**, 28 (1993).
3. Ruhl, M. J.: *Chem. Eng. Progress*, **89**, 37(1993).
4. Ruthven, D. M.: "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", Wiley, New York(1984).
5. Yang, R. T.: "Gas Separation by Adsorption Processes", Butterworths, Boston(1987).
6. Petrovic, L. J. and Thodos, G.: *I & EC Fundam.*, **7**, 274(1968).
7. Satterfield, C. N.: "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", R. E. Krieger, Huntington, New York(1981).
8. Smith, J. M.: "Chemical Engineering Kinetics", 3rd edn, McGraw-Hill, New York(1981).
9. Sladek, K. J., Gilliland, E. R. and Baddour, R. F.: *I & EC Fundam.*, **13**, 100(1974).
10. Schork, J. M. and Fair, J. R.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 457(1988).
11. Hwang, K. S. and Lee, W. K.: *Sep. Sci. Technol.*, **29**, 1857(1994).
12. Hwang, K. S., Jun, J. H. and Lee, W. K.: *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 813(1995).
13. Huang, C. C. and Fair, J. R.: *AIChE J.*, **34**, 1861(1988).
14. Kumar, R. and Dissinger, G. R.: *I & EC Process Des. Dev.*, **25**, 456(1986).
15. Liapis, A. I. and Crosser, O. K.: *Chem. Eng. Sci.*, **37**, 958(1982).
16. Chi, C. W. and Wasan, D. T.: *AIChE J.*, **16**, 23(1970).
17. Pan, C. Y. and Basmadjian, D.: *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 1653(1970).
18. Basmadjian, D.: *Can. J. Chem. Eng.*, **53**, 234(1975).