

## 12. 가스 흡착 (Adsorption Theory)

### 12.1 머리말

흡착 : 기상의 가스성분이 다공성 고체표면에 물리적 또는 화학적으로 결합되는 현상

- 반응온도를 낮출수록 흡착속도와 흡착량이 증가한다.
- 휘발성유기화합물의 경우 흡착된 물질을 탈착시켜 재생할 수 있다.
- 흡착된 물질의 탈착은 압력을 이용하거나 온도를 높여서 수행한다
- 약취제거, 유기용제회수, 배가스 정화용으로 응용됨
- 흡착제로는 활성탄, 알루미나, 제올라이트 등이 사용되며 모두 비표면적이 매우 크다.
- 흡착시스템으로는 고정층반응기와 유동층 또는 이동층 반응기가 있다.
- Breakthrough curve

### 12.2 흡착이론

#### 12.2.1 물리적 흡착과 화학적 흡착

##### 1) 물리적 흡착(physical adsorption)

- ① 가스분자와 흡착제 표면의 활성점 사이에 Van der Waals 힘에 의한 결합
  - 흡착제 표면에 흡착물질층이 여러층으로 형성될 수 있다.
  - 용액내 분자들 사이의 결합력과 유사한 힘을 갖는다
- ② 가스 중의 분자간 상호 인력보다도 고체와의 인력이 크게 되는 때에 일어난다
- ③ 흡착 시 발열반응이 일어나며 반응열은 응축열(증발열)보다 조금 큰 정도로 흡사
- ④ 평형상태에 있어서는 흡착제상의 흡착질의 분압이 접촉하는 가스상의 분압과 동일하게 된다.
- ⑤ 흡착제에 대한 용질의 분압이 높을수록 흡착량이 증가
- ⑥ 분자량이 클수록 흡착이 잘 된다.(공기분자량보다 클 때 효과적)
- ⑦ 가역적 결합(재생용이): 온도의 상승이나 압력의 감소에 의하여 쉽게 탈착된다.

##### 2) 화학적 흡착(chemisorption)

- ① 흡착제와 흡착질 사이에 화학적 작용에 의해서 일어나기 때문에 흡착반응은 화학적 결합의 파괴 및 재형성과정을 포함하고 있다.
- ② 물리적 반응보다 훨씬 결합이 강하여 흡착과정에서도 발열량이 많다.
- ③ 활성화에너지가 일반적인 화학반응과 같이 높은 값을 보인다.
- ④ 비가역적인 경향이 많다. = 재생이 쉽게 일어나지 않는다.
- ⑤ 흡착제와 흡착된 물질간의 인력의 범위가 짧기 때문에 흡착제 표면에 단분자막(층) 형성

## 12.2.2 등은 흡착식 (Adsorption Isotherms)

### 1) Langmuir 등은 흡착식

$$\frac{\bar{P}}{a} = \frac{k_1}{k_2} \bar{P} + \frac{1}{k_2}$$

#### (가) Langmuir 등은 흡착식의 기본 가정

흡착제 표면에 흡착site가 균일하게 분포되어있고, 흡착된 분자 간에는 인력이나 척력이 작용하지 않아서 상호영향이 없기 때문에 세로운 물질의 흡착에너지는 coverage에 영향을 받지 않으며 단분자 흡착층을 이룬다.

- ① 흡착제 표면에 흡착가스는 단일층을 형성한다.
- ② 흡착된 물질 (adsorbed molecules) 사이에는 인력이나 척력이 작용하지 않기 때문에 새로운 물질의 흡착에너지는 coverage에 영향을 받지 않는다.
- ③ 평형상태에서 흡착속도는 탈착속도와 같다.

#### (나) 흡착식의 유도

- 흡착속도( $r_a$ )

$$r_a = k_a \bar{P} (1 - f)$$

$k_a$  = 흡착속도상수

$\bar{P}$  = 오염증기의 분압

$f$  = 흡착제의 표면적 중 흡착에 사용된 면적(surface coverage)

- 탈착속도( $r_d$ )

$$r_d = k_d f$$

$k_d$  = 흡착속도상수

$f$  = 흡착제의 표면적 중 흡착에 사용된 면적

- Surface coverage ( $f$ )

평형상태에서, 흡착속도( $r_a$ ) = 탈착속도( $r_d$ )

$$k_a \bar{P} (1 - f) = k_d f$$

그러므로  $f$ 는

$$f = \frac{k_a \bar{P}}{k_a \bar{P} + k_d}$$

- 흡착제 단위중량당 피흡착물질(오염증기)의 질량( $a$ )

\* 참고>  $a = X/M$  (X:오염가스 중량, M: 흡착제 중량)

가정에서 흡착이 단일분자층을 이룬다고 하였으므로 흡착제 단위질량당 피흡착물의 질량( $a$ )은 흡착제표면 중 채워진 분율에 비례한다.

$$a = C_a f$$

$$a = \frac{C_a k_a \bar{P}}{k_a \bar{P} + k_d} = \frac{C_a \frac{k_a}{k_d} \bar{P}}{\frac{k_a}{k_d} \bar{P} + 1}$$

$k_a/k_d = k_1, C_a k_1 = k_2$ 로 정리하면,

$$a = \frac{k_2 \bar{P}}{k_1 \bar{P} + 1}$$

• 직선식인 Langmuir 등온흡착식으로 정리

$$\frac{1}{a} = \frac{k_1 \bar{P} + 1}{k_2 \bar{P}} = \frac{k_1 \bar{P}}{k_2 \bar{P}} + \frac{1}{k_2 \bar{P}} = \frac{k_1}{k_2} + \frac{1}{k_2 \bar{P}}$$

$$\boxed{\frac{\bar{P}}{a} = \frac{k_1}{k_2} \bar{P} + \frac{1}{k_2}}$$

(다) Langmuir isotherm의 취약점

대부분의 화학흡착이 Langmuir isotherm의 형태를 따르지만 정확하지는 않다.

실제로는 adsorbate간의 척력이 작용하며 흡착물의 흡착열이 실제로는 흡착제의 surface coverage가 증가함에 따라서 감소하기 때문이다.

흡착제 표면은 heterogeneous character를 갖으며 (실제는 acid-base 구조를 갖는다)

표면과 adsorbate간의 결합은 한가지 이상의 형태를 갖는다.

2) Freundlich Isotherm

$$\boxed{a = k(\bar{P})^{1/n}}$$

(가) 흡착물의 분압조건에 따른 단위 중량 당 흡착중량

$$a = \frac{k_2 \bar{P}}{k_1 \bar{P} + 1}$$

식으로부터

① 피흡착물의 분압이 매우 낮을 때,

$$k_1 \bar{P} \ll 1 \text{ 이므로 } k_1 \bar{P} + 1 \approx 1$$

$$a = k_2 \bar{P}$$

② 피흡착물의 분압이 매우 높을 때,

$$k_1 \bar{P} \gg 1 \text{ 이므로 } k_1 \bar{P} + 1 \approx k_1 \bar{P}$$

$$a = \frac{k_2 \bar{P}}{k_1 \bar{P}} = \frac{k_2}{k_1}$$

③ 중간정도의 분압일 때는

$$a = k(\bar{P})^{1/n}$$

k= 상수

n= 상수 (0~1 사이값)

지수함수그래프로서 나타내면 직선성을 갖는 경우가 많다.

$$\log a = \log k + (1/n) \log \bar{P}$$

(나) Freundlich Isotherm 특징

f에 대한 제약이 없다. 즉 monolayer 흡착이 아닌 경우도 적용이 가능하다

k값이 클수록 흡착제의 흡착능이 크다

<확인문제 1>

온도가 270℃이며, 처리량이 3600m<sup>3</sup>/hr이며 NH<sub>3</sub> 농도가 63ppm인 배출가스에 활성탄을 10kg 주입하였더니 NH<sub>3</sub>가 23ppm이 되었다. 이때, 흡착제 단위중량 당 피 흡착물질의 질량은 얼마인가? 또, 이 흡착이 Freundlich 식을 따른다고 할 때, 평형상태에서 배출가스 중에 잔류하는 NH<sub>3</sub>의 중량을 구하시오. 운전시간 1시간

(1) 흡착제 단위 중량당 흡착량

• NH<sub>3</sub> 흡착량(X<sub>1</sub>)

$$Q \times (C_0 - C_1) = \frac{3600 \text{ m}^3}{\text{hr}} \times \frac{(63 - 23) \times 10^{-6} \text{ m}^3}{\text{m}^3} \times \frac{273 \text{ K}}{(273 + 270) \text{ K}} \times \frac{17 \text{ kg}}{22.4 \text{ m}^3} = 5.49 \times 10^{-2} \text{ kg}$$

• 오염증기의 분압을

$$a_1 = X_1 / M_1 \Rightarrow 5.49 \times 10^{-2} \text{ kg} / 10 \text{ kg} = 5.49 \times 10^{-3}$$

(2) 평형상태에서 배출가스 중 잔류하는 NH<sub>3</sub> (P<sub>1</sub>)= 23ppm

$$Q \times C_1 = \frac{3600 \text{ m}^3}{\text{hr}} \times \frac{23 \times 10^{-6} \text{ m}^3}{\text{m}^3} \times \frac{273 \text{ K}}{(273 + 270) \text{ K}} \times \frac{17 \text{ kg}}{22.4 \text{ m}^3} = 3.16 \times 10^{-2} \text{ kg}$$

<확인문제 2>

Freundlich 흡착식( $a = k(\bar{P})^{1/n}$ )을 따르는 오염가스가 60%제거될 때, 흡착층을 통과한 배출가스 중의 오염물 중량이  $3 \times 10^{-2} \text{ kg}$  이고, 같은 온도 같은 운전시간 조건에서 95%제거할 때는  $5 \times 10^{-3} \text{ kg}$  였다고 한다. 이 Freundlich 흡착식에 적용되는 상수값 n을 구하시오. 두 경우 같은 운전 온도조건과 운전시간이 적용된다.

(조건: 60%제거 시의 흡착제 단위중량당 오염가스의 질량비(a<sub>1</sub>)는 95%제거시의흡착제 단위중량당 오염가스의 질량비(a<sub>2</sub>)의 1.7배라고 한다. )

$$\frac{a_1}{a_2} = 1.7 = \frac{k(3 \times 10^{-2} \text{ kg})^{1/n}}{k(5 \times 10^{-3} \text{ kg})^{1/n}} = 6^{1/n}$$

$$\ln 1.7 = 1/n (\ln 6)$$

$$\therefore n = \ln 6 / \ln 1.7 = 3.37$$

**확인문제 3>**

유량이 4000m<sup>3</sup> 인 가스 중의 NH<sub>3</sub>농도가 80ppm이었다. 이 오염 농도를 4ppm으로 낮추기 위해서 활성탄을 몇 kg 주입하여야 하는가? (상수 k와 n은 각각 0.015와 3.5이며, 활성탄으로 유입되는 처리가스의 온도는 300℃이다.)

오염농도를 2ppm으로 낮추기 위한 활성탄 주입양(kg)

- 오염물 흡착량(X)

$$Q \times (C_0 - C) = \frac{4000 \text{ m}^3}{\text{hr}} \times \frac{(80 - 4) \times 10^{-6} \text{ m}^3}{\text{m}^3} \times \frac{273 \text{ K}}{(273 + 300) \text{ K}} \times \frac{17 \text{ kg}}{22.4 \text{ m}^3} = 0.11 \text{ kg}$$

- 평형상태에서 배출가스 중 잔류하는 NH<sub>3</sub>, (P<sub>3</sub>)

$$Q \times C = \frac{4000 \text{ m}^3}{\text{hr}} \times \frac{4 \times 10^{-6} \text{ m}^3}{\text{m}^3} \times \frac{273 \text{ K}}{(273 + 300) \text{ K}} \times \frac{17 \text{ kg}}{22.4 \text{ m}^3} = 5.785 \times 10^{-3} \text{ kg}$$

- 흡착제 단위 중량 당 흡착량(a)

$$a = X/M = k(\bar{P})^{1/n}$$

$$\Rightarrow 0.11 \text{ kg} / M_3 = 0.015 \times (5.785 \times 10^{-3} \text{ kg})^{1/3.5}$$

$$\Rightarrow M_3 = 0.11 \text{ kg} / 3.44 \times 10^{-3} = 31.96 \text{ kg}$$

답 : 약 32kg의 활성탄이 요구된다.

**보충예제**

Toluene 증기 100ppm을 함유하는 공기 200m<sup>3</sup>/min을 활성탄 1000kg을 사용하여 흡착하면 흡착에 소요되는 시간(hr)는?

(단, toluene의 활성탄에 대한 흡착율은 0.25kg/kg, toluene증기의 흡착율은 90%이며 toluene 함유 배출가스온도는 25℃이다.)

문제> 암모니아를 제거하기 위해서 활성탄을 흡착제로 사용하였는데, NH<sub>3</sub> 농도가 56ppm 인 배기가스에 활성탄 20ppm을 주입시켰더니 NH<sub>3</sub>의 농도가 16ppm이 되었고, 52ppm을 주입시켰더니 NH<sub>3</sub>의 농도가 4ppm이 되었다. NH<sub>3</sub> 농도를 10ppm으로 하기 위해서는 활성탄 농도(ppm)을 얼마로 하여야 하는가? (단, X/M = kC<sup>1/n</sup>)

$$\frac{56 - 16}{20} = k 16^{1/n} \quad \text{①}$$

$$\frac{56-4}{52} = k 4^{1/n} \quad \textcircled{2}$$

$$\frac{2}{1} = \frac{k 16^{1/n}}{k 4^{1/n}} = 4^{1/n}$$

$$\ln 2 / \ln 4 = 1/n \quad \therefore n=2$$

$$\textcircled{2} \text{식에 } n \text{을 대입하면, } 1 = k 4^{1/2} \quad \therefore k = 1/2$$

$$\frac{56-10}{M} = k \cdot 10^{1/n} = 1/2 \cdot 10^{1/2}$$

$$M = 46 / 1.58 = 29 \text{ppm}$$

### 12.2.3 흡착능 (Adsorption Potential)

<참고>

자유에너지(G) = 반응의 자발성에 대한 기준으로서 사용되는 열역학적 양

$$G = H - TS$$

평형상태에서

$$dG = dH - d(TS)$$

$$= d(U + PV) - d(TS)$$

$$= \{dU + (PdV + VdP)\} - (TdS + SdT)$$

$$= (dQ + dW) + (PdV + VdP) - (TdS + SdT)$$

$$= (dQ - PdV) + (PdV + VdP) - (TdS + SdT)$$

$$= \cancel{(TdS - PdV)} + \cancel{(PdV + VdP)} - \cancel{(TdS + SdT)}$$

$$dG = VdP - SdT$$

$$H = U + PV$$

$$dU = dQ + dW = dQ - PdV$$

$$dS = dQ/T$$

Goldman과 Polanyi의 흡착능 개념

흡착능 : 흡착온도 T에서 증기 1몰을 평행분압  $\bar{P}$ 로부터 포화증기압  $P_v$ 까지 압축하는데 동

반되는 자유에너지의 변화량

일정온도조건에서  $dT=0$

$$dG = VdP - SdT = VdP = nRT/P dP$$

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{1}{P} dP$$

일정온도 T에서 증기 1mol에 대하여 평행분압  $\bar{P}$ 로부터 포화증기압  $P_v$ 까지 압축하는데 동반되는 자유에너지의 변화량이라는 정의에 따라 위 식을 정리하면,

$$G - G_v = \Delta G_{ads} = RT \ln \left( \frac{P_v}{\bar{P}} \right)$$

$\Delta G$  = 흡착 자유에너지변화량

$P_v$  = 온도 T에서의 포화증기압

Dubinín

유사한 가스들이 같은 흡착제에 흡착된다는 사실을 발견

흡착물수당 흡착부피로 나눈 값을 기초로 흡착량을 결정하였을 때, 흡착능이 거의 같았다.

$$\left[ \frac{RT}{V'} 2.303 \log \left( \frac{P_v}{\bar{P}} \right) \right]_i = \left[ \frac{RT}{V'} 2.303 \log \left( \frac{P_v}{\bar{P}} \right) \right]_j$$

$V'$ : 비몰부피

$i, j$ : 서로 다른 가스를 표시하는 하첨자

## 12.3 흡착제의 물리적 성질

1) 흡착제의 선택조건

- ① 흡착제는 일반적으로 단위질량당 표면적이 큰 것이 좋다.
- ② 기체의 흐름에 대한 압력손실이 적어야 한다.
- ③ 어느 정도의 강도와 경도가 있어야 한다.
- ④ 흡착율이 우수해야 한다.
- ⑤ 흡착제의 재생이 용이해야 한다.
- ⑥ 흡착물질의 회수가 용이해야 한다.
- ⑦ 온도 및 가스조성에 대한 고려를 해야 한다.

2) 흡착질의 물성에 따른 구분

(가) 친수성

- 활성백토, silicagel, active alumina, synthetic zeolite(합성비석)등  
= 원료가 주로 무기질인 것
- 대기 중에 있는 수분과 탄화수소 중 의 수분을 흡착하는데는 silicagel, 합성 지올라이트가 유리함

(나) 소수성

- 목탄, 골탄, 활성탄 등 유기질인 것으로 되어있다.
- 무극성이어서 유기용제와 같은 무극성 또는 약한 극성물질을 잘 흡착하게 된다.

3) 활성탄

- 분자량이 큰 화합물을 흡착하는 경향이 크다.
- 수중에 있는 벤젠 등과 같은 탄화수소류를 흡착하는데 적합
- 활성탄이 수분을 이미 흡착하고 있더라도 탄화수소류와 접촉하면 수분을 탄화수소로 치환하여 흡착
- 저급탄화수소류가 이미 흡착되었더라도 고급 탄화수소류가 유입되면 치환됨

• 제조공정

- carbonaceous material -> 탄화(charing) -> 활성화(activation)
- carbonaceous material : coconut shell, bones, wood, coal, petroleum coke
- 대부분의 공업용 활성탄은 bituminous coal을 이용하여 제조한다.
- 활성화되지 char 만을 이용해서 유해가스를 처리하는 공정도 있으며 이때 사용하는 char는 대부분 lignite를 이용한다. (lignite, subbituminous, bituminous, anthracite-> ASTM 분류)

• 물성

- 활성탄의 표준규격 : I<sub>2</sub>흡착능, CCl<sub>4</sub> 흡착능, 비표면적규격,
- 일반적으로 비표면적 1000m<sup>2</sup>/g 이상

• 종류

입상탄(granule), 분말탄(powder), 성형탄(pelletized), 활성섬유 (activated carbon fiber)

• 단점

- 입상활성탄의 경우 깨지기 쉽다.
- 인화성이 높다
- 분말 활성탄의 경우 고정층 응용시 차압이 크게 걸린다.

※hardness : 14mesh screen 에 활성탄과 쇠구슬을 넣고 30분 가동후 남는 양을 측정 적어도 50% 이상되어야 hardness를 만족시키는 것이 된다.

#### 4) 그 밖의 흡착제

- Silicagel, Active alumina

분자구조 자체가 전기적인 극성이 있고, 비공유전자쌍을 가지고 있어서 극성을 띄는 화합물을 만나면, 강하게 결합한다. 수분과 같은 극성물질을 선택적으로 잘 흡착

- 합성 지올라이트(synthetic zeolite) = molecular sieve

제조과정에서 그 결정구조를 조절하여 특정한 물질을 선택적으로 흡착시키거나 흡착속도를 나르게 할 수 있다.

- activated alumina

온도에 따라 결정구조가  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ 의 순으로 phase가 변해간다.

## 12.4 고정상 흡착설비(Fixed Bed Adsorption System)

### 12.4.1 Breakthrough Curve (비약곡선)과 설계의 관계

#### 1) 고정상 흡착반응의 진행

고농도 피흡착물로 피흡착물이 고정상에 처음 유입될 때부터 고정상이 완전히 흡착 될 때까지 반응영역의 변화과정과 그때 출구에서의 시간에 따른 농도변화를 살펴보면, 유입구 쪽으로부터 완전히 반응된 영역(포화영역), 반응이 진행중인 영역(흡착영역), 미반응영역을 발견할 수 있다.

- 비약곡선(breakthrough curve)

고정상에서 유출되는 피흡착물의 농도를 운전시간 또는 유출용적의 함수로써 보여주는 그래프

- 파과점 (breakthrough point)

오염가스가 흡착제로 유입되는 동안 시간이 경과함에 따라 흡착제에 흡착되지 못한 오염가스가 일부 배출되는 시점에 이른다. 이 시점은 흡착제가 피흡착물질을 흡착제거할 수 있는 한계에 이른 상태로서 파과점이라고 한다. (일반적으로 유출농도가 입구농도의 5~10%에 달하는 시점으로서 한다.)

- 종말점(end point)

파과점을 지난 이후부터는 배출가스의 중의 오염농도가 급격히 상승한다. 돌과곡선의 최고농도에 이른 시점을 종말점이라고 한다.

#### 2) 흡착영역과 효율

고정상의 활성탄이 소모되는 동안 활성적 흡착영역은 상을 따라 이동한다.

AZ 뒷부분은 흡착제가 오염증기로 포화되는 반면 AZ 앞부분은 실제로 피흡착물인 오염증기가 전혀 존재하지 않는다.

흡착 영역AZ (adsorption zone)의 길이는 가스에서 흡착제까지 피흡착물의 전달속도함수로 표

시된다.

얇은 두께의 AZ는 양호한 흡착제의 이용상태를 나타내며 가파른 비약곡선으로 표시된다.

AZ의 길이는 흡착고정상의 최소두께를 결정한다.

### 3) 활성탄 성능에 영향을 주는 요인

실제 상용화되어 운전중인 흡착층에서는 TGA나 GC와 같은 실험장치로 구한 평형 흡착량의 30내지는 40% 정도만이 활용된다.

그림 12.5에 자세한 설명이 있음. (이 그림은 이상적인 등온흡착식에 의하여 예상되는 흡착량이 100g의 흡착제당 30g 의 값을 얻는다)

∵ 흡착등온실험은 시간의 제한을 받지않고 최종의 평형흡착량만을 구하지만 실제의 흡착반응기에서는 출구의 농도가 배출허용기준 이하로 유지되어야 하기 때문이다.

이것이 흡착제의 흡착능력을 최대한 활용하지 못하는 가장 큰 이유

∵ 또한 실제의 반응기에서는 흡착구간이 존재해서 흡착구간을 포함하여 그 이후의 흡착제들은 실험농도보다 낮은 조건에서 흡착반응이 일어나게 된다. 따라서

그 흡착제가 갖는 최대 흡착량까지 흡착되지 않는다 (12.5-B.)

∵ 실제의 흡착탑은 등온으로 운전되지 않는다. 따라서 흡착반응에 의하여 발생된 흡착열이 반응기내로 분산되기 때문에 실제의 흡착은 실험조건 보다 높은 곳에서 수행된다 (12.5-C)

∵ 실제의 공정에서 발생하는 가스 내에는 수분이 많이 존재한다. 따라서 흡착되어야 하는 가스가 수분과 흡착자리를 놓고 경쟁하게된다 (12.5-D)

∵ 재생공정을 거치고 나온 흡착제는 이미 표면에 수분을 어느정도 포함하고 있기 때문에 실제 흡착능은 이미 수분에 의하여 감소한 상태로 운전을 하여야 된다 (12.5-E)

### 4) 파과시간 및 흡착제 재생시간 구하는 방법

#### ◎ 일반개념

$$v = \frac{Q}{A} = \frac{S}{t}$$

v = 이동속도

Q = 유량

A = 단위면적

S = 이동거리 = 흡착이 진행된 구간

t = 이동시간

$$t = \frac{AS}{Q} = \frac{S}{v}$$

(가) 교과서 설명

- 파과시간 : 농도를 무시하고 대략적으로 구하는 방법

$$t_B = \frac{AS}{Q} = \frac{S}{v} = \frac{L - L_z}{v}$$

S = 이동거리 = 흡착이 완전히 진행된 구간 = 포화흡착구간  
 = 전체 흡착탑의 길이 - 흡착영역의 길이 = L - L<sub>z</sub>

- 재생시간

$$t_r = \frac{AS}{Q} = \frac{AS}{Q} = \frac{S}{v_r} = \frac{L}{v_r}$$

(나) 흡착영역이 두꺼운 경우 파과시간

$$t_B = \frac{A}{Q C_o} (X_{st} L_{st} + X_z L_z)$$

t<sub>B</sub> = 돌파점에 이르는 시간 (min)

A = 흡착층의 면적 (cm<sup>2</sup>)

Q = 가스의 부피유량 (cm<sup>3</sup>/min)

C<sub>o</sub> = 유입가스의 오염물질 농도(g/cm<sup>3</sup>)

X<sub>st</sub> = 포화층에서 충전물의 단위부피 당 흡착용량 (g/cm<sup>3</sup>)

X<sub>z</sub> = 흡착층에서 충전물의 단위부피 당 흡착용량 (g/cm<sup>3</sup>)

L<sub>st</sub> = 포화층의 길이(cm)

L<sub>z</sub> = 흡착층(불포화층)의 길이(cm)

문제>

흡착층으로 유입되는 공기의 유속이 20m/min이고, 유입 되는 오염물의 농도가 0.2g/cm<sup>3</sup>이다. 전체 흡착탑의 높이가 140cm이고 포화흡착층의 길이가 100cm였다. 이 흡착탑에서의 파과시간(min)은? (단, 포화흡착층에서의 충전물 단위 부피당 흡착용량은 4g/cm<sup>3</sup>, 불포화층에서의 흡착용량은 2g/cm<sup>3</sup>이다.)

풀이 >

$$t_B = \frac{A}{Q C_o} (X_{st} L_{st} + X_z L_z)$$

$$t_B = \frac{1}{20} (4 \times 100 + 2 \times 40)$$

$$t_B = \frac{1}{v C_o} (100\text{cm} \times 4\text{g/cm}^3 + 40\text{cm} \times 2\text{g/cm}^3)$$

$$= \frac{1}{(2000\text{cm/min}) \times (0.2\text{g/cm}^3)} = 1.2\text{min}$$

(다) 흡착층이 얇은 경우 파과시간

흡착층이 두꺼운 경우에는 유속이 30m/min 로 유지될 수 있지만, 깊이가 5cm 이하인 얇은 층에서는 유속이 약 12m/min 정도밖에 되지 않는다. 얇은 층에서는 사용시간을 달리 하여야 한다.

$$t_B = \frac{A}{QC_o} (Xz Lz)$$

(단, Lz = 5cm 이하)

#### 12.4.2 고정상 내의 압력강하 (Pressure drop across the fixed bed)

Ergun equation

압력강하 추정식

$$\frac{\Delta P g_c \varepsilon^3 d_p \rho_g}{D(1-\varepsilon)G^2} = \frac{150(1-\varepsilon)\mu}{d_p G} + 1.75$$

$\Delta P$  = 압력강하,  $\text{lb}_f/\text{ft}^2$

$g_c$  = 중력상수,  $4.17 \times 10^8 \text{lb}_m\text{-ft}/\text{lb}_f\text{-hr}^2$

$\varepsilon$  = 공극률 (void fraction),  $\text{ft}^3$ , voids/ $\text{ft}^3$  packed bed

$d_p$  = 입자직경, ft

$\rho_g$  = 가스밀도,  $\text{lb}_m/\text{ft}^3$

$D$  = 상의 깊이, ft

$G$  = 가스의 표면 질량 속도(gas superficial mass flux),  $\text{lb}_m/\text{hr}\text{-ft}^2$

$\mu$  = 가스점도,  $\text{lb}_m/\text{hr}\text{-ft}$

Union Carbide Corporation에서 도출한 경험식

$$\Delta P = 0.37D \left( \frac{V}{100} \right)^{1.56}$$

$\Delta P$  = 상의 압력강하, in.,H<sub>2</sub>O

D= 상의 깊이, inch

V= 표면 가스속도, ft.min

60~140 ft/min의 속도와 5~50inch의 상 깊이, 4×6 mesh크기의 활성탄을 사용할 경우에 한해 유효함

### 예제 12.1

활성탄 흡착층(12×6×2ft)이 벤젠의 회수에 이용되는데 이 설비는 1시간동안 운전된 후 1시간 동안 재생된다. 1atm에서 100°F(=37.78°C)에서 벤젠의 입구농도가 5000ppm이고 흡착제의 흡착성능은 활성탄 100 lbm를 기준으로 10 lbm의 벤젠이 흡착된다면 흡착탑의 차압은?

단, 활성탄의 중합밀도(bulk density) = 30lbm/ft<sup>3</sup>, 공극률(void fraction) =0.40, 입자크기= 4 ×10 mesh (0.011ft) 이며 유입가스의 분자량은 공기와 같으며 이상기체처럼 거동한다.

(a) Ergun equation (12.13) , (b) Union Carbide Corporation, (c)그림 12.6을 이용하여 상의 압력강하를 계산하라

<풀이>

(a)

$$\Delta P = \text{압력강하, lb}_f/\text{ft}^2$$

$$g_c = \text{중력상수, } 4.17 \times 10^8 \text{ lb}_m\text{-ft}/\text{lb}_f\text{-hr}^2$$

$$\varepsilon = \text{공극률} = 0.40$$

$$d_p = \text{입자직경, } = 0.011\text{ft}$$

$$\rho_g = \text{가스밀도} = \text{공기밀도} = 0.071\text{lb}/\text{ft}^3$$

$$D = \text{상의 깊이} = 2\text{ft}$$

$$G = \text{가스의 표면 질량 속도 lb}_m/\text{hr-ft}^2$$

$$\mu = \text{가스점도} = 0.047 \text{ lb}_m/\text{hr-ft} \text{ (부록 표B.2 참고)}$$

가스표면 질량속도(G) = 가스의 시간당 유입질량(lb/hr) / 활성탄 면적(=12×6ft<sup>2</sup>)

① 가스 시간당 유입질량 = 가스의 유량 (ft<sup>3</sup>/hr) × 유입가스의 밀도(lb/ft<sup>3</sup>)

② 유입가스 밀도( $\rho_g$ ) = 공기밀도로 가정

③ 가스 유량 = 흡착된 벤젠유량(ft<sup>3</sup>/hr) / 가스 중 벤젠 농도

④ 흡착벤젠 유량(ft <sup>3</sup> /hr)=	흡착벤젠질량(kg)	kmol수	22.4m <sup>3</sup>	(273+37.37)K	35.31 ft <sup>3</sup>
	hr	분자량(kg)	1kmol	273K	m <sup>3</sup>

⑤ 흡착벤젠의 질량 = 흡착성능 × 활성탄 질량

⑥ 활성탄 질량 = 활성탄 부피 × 활성탄 밀도

$$\text{⑥ 활성탄 질량} = \text{활성탄 부피} \times \text{활성탄 밀도} = \frac{(12 \times 6 \times 2) \text{ft}^3}{\text{ft}^3} \left| \frac{30 \text{lbm}}{\text{ft}^3} \right. = 4320 \text{lbm}$$

$$\text{⑤ 흡착벤젠 총질량} = \text{흡착성능} \times \text{활성탄 질량} = \frac{10 \text{lb 벤젠}}{100 \text{lb 활성탄}} \left| \frac{4320 \text{lb}_m}{\text{ft}^3} \right| \left| \frac{0.4535 \text{kg}}{\text{lb}_m} \right. = 196 \text{kg}$$

$$\text{④ 흡착벤젠 유량} (\text{ft}^3/\text{hr}) = \frac{196 \text{kg}}{\text{hr}} \left| \frac{1 \text{kmol 수}}{78 (\text{kg})} \right| \left| \frac{22.4 \text{m}^3}{1 \text{kmol}} \right| \left| \frac{(273+37.78) \text{K}}{273 \text{K}} \right| \left| \frac{35.31 \text{ft}^3}{\text{m}^3} \right. = 2263 \text{ft}^3/\text{hr}$$

$$\text{③ 가스 유량} (\text{ft}^3/\text{hr}) = \frac{2263 \text{ft}^3}{\text{hr}} \left| \frac{1}{5000 \times 10^{-6}} \right. = 4.525 \times 10^5 \text{ft}^3/\text{hr}$$

② 유입가스의 밀도,  $\rho_g$  ( $\text{lb}_m/\text{ft}^3$ )

$$\frac{\text{MW}}{\text{V}(\text{mol})} = \frac{\text{P} \times \text{MW}}{\text{RT}} = \frac{1 \text{atm} \times 28.92 \text{kg/kmol}}{0.082 \text{m}^3 \cdot \text{atm}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times 311 \text{K}} \left| \frac{1 \text{lb}}{0.4535 \text{kg}} \right| \left| \frac{\text{m}^3}{35.31 \text{ft}^3} \right. = 0.071 \text{lb}/\text{ft}^3$$

•  $R = 0.082 \text{L} \cdot \text{atm}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

• 가스분자량 = 공기분자량 =  $(28 \text{ kg/mol} \times 0.77) + (32 \text{ kg/mol} \times 0.23) = 28.92 \text{ kg/mol}$

$$\text{① 가스 시간당 유입질량} (\text{lb}/\text{hr}) = \text{가스 유량} (\text{ft}^3/\text{hr}) \times \text{유입가스의 밀도} (\text{lb}/\text{ft}^3) \\ = 4.525 \times 10^5 \text{ft}^3/\text{hr} \times 0.071 \text{lb}/\text{ft}^3 = 32128 \text{lb}/\text{hr}$$

$$\boxed{\text{가스표면 질량속도} (\text{lb}/\text{ft}^2 \cdot \text{hr})} = \frac{\text{가스 시간당 유입질량} \text{ lb}/\text{hr}}{\text{활성탄 면적} \text{ ft}^2} = \frac{32128 \text{lb}/\text{hr}}{12 \times 6 \text{ft}^2} = 446.2 \text{lb}/\text{ft}^2 \cdot \text{hr}$$

그러므로,

$$\frac{\Delta P g_c \varepsilon^3 d_p \rho_g}{D(1-\varepsilon)G^2} = \frac{150(1-\varepsilon)\mu}{d_p G} + 1.75$$

$$g_c = 4.17 \times 10^8 \text{lb}_m\text{-ft}/\text{lb}_f\text{-hr}^2$$

$$\varepsilon = 0.40$$

$$d_p = 0.011 \text{ft}$$

$$\rho_g = 0.071 \text{lb}/\text{ft}^3$$

$$D = 2 \text{ft}$$

$$G = 446.2 \text{lb}/\text{ft}^2$$

$$\mu = 0.047 \text{ lb}_m/\text{hr-ft}$$

$$\frac{\Delta P \times (4.17 \times 10^8) \times 0.4^3 \times 0.011 \times 0.071}{2 \times (1-0.4) \times 446.2^2} = \frac{150 \times (1-0.4) \times 0.047}{0.011 \times 446.2} + 1.75$$

$$0.087 \Delta P = 0.862 + 1.75, \quad \Delta P = 29.91 \text{ lb}_f/\text{ft}^2$$

만약 수주높이(cm)로 계산한다면,

$29.91 \text{ lb}/\text{ft}^2$	0.0069 psi	27.68 in H <sub>2</sub> O	2.54 cm	= 14.5 cm (= 5.71 inch)
		1 psi	1 inch	

(b) V = 표면가스속도 superficial velocity (ft/min) = 가스유량(ft<sup>3</sup>/min) / 면적(ft<sup>2</sup>)

$$= \frac{4.525 \times 10^5 \text{ ft}^3}{\text{hr}} \times \frac{1 \text{ hr}}{60 \text{ min}} \times \frac{1}{12 \times 6 \text{ ft}^2} = 104.75 \text{ (ft/min)}$$

(c) 그림의 x축이 104.75(ft/min)일때 y축은 7.8inch H<sub>2</sub>O/ft

그러므로, 7.8inch H<sub>2</sub>O/ft × 2ft = 15.6 inch H<sub>2</sub>O/ft

### 12.4.3 흡착제의 재생 (Adsorbent Regeneration)

흡착은 발열반응인 반면, 탈착은 흡열반응이다.

#### 1) 재생방법

- ① Contact with a hot inert gas : adsorbent가 인화성이 없다면 공기를 사용, 즉 가열
- ② Contact with low-pressure steam (stripping) : 가열은 가열이지만 가열매체로 steam을 이용하는 것. inert gas 접촉법보다 효과적이지만, steam에 의하여 재생성분의 화학변화가 일어나거나 steam과 재생가스의 분리가 어려우면 불활성가스를 carrier gas로 이용하는 편이 유리 함
- ③ Pressure reduction over the bed (pressure swing adsorption, PSA) : 배기가스 중 흡착질(오염 물질)의 분압을 낮춤으로서 탈착을 유도함. 또는 배출가스 자체의 압력을 낮춤으로서 분압을 낮출 수 있음 비교적 비경제적인 방법이지만 고가의 물질을 고농도로 회수 할 때는 효과적

#### 2) 필요한 steam양에 영향을 미치는 인자

- amount of carbon loading
- bed geometry
- ease of adsorbate removal
- rule of thumb : 1~4 lbm steam/ lbm of adsorbates

Q steam을 주입하는 방향은 반드시 흡착층의 출구방향에서 넣어주는데 그 이유는 무엇인가?  
가스오염물의 흐름방향과 반대방향으로 주입하여야 한다. 그래야만 bed 내의 fresh adsorbent가 gas 성분에 의하여 흡착되지 않는다.

Q: steam을 주입해서 온도를 빠르게 올려주는 것이 좋은데 그 이유는 무엇일까?  
탈착속도를 증가시킨다는 것은 그 만큼 탈착되어 나오는 양이 동일한 steam 양에 비하여 많아진다는 것이므로 후처리가 용이하다. 탈착속도가 느리다면 또한 많은 양의 steam이 온도를 지속적으로 유지하기 위하여 더 많이 소비될 것이다.

일반적으로 steam 주입에 의하여 70% 정도는 bypass 되어 빠지고 20%는 vessel과 흡착제에 전달되고 steam 주입시 주의해야 하는 사항으로는 steam 에 의하여 흡착제가 cooking되지 않도록 하여야 한다. cooking 이란 thermal degradation으로 고온영역에 흡착제가 존재하게 되면 흡착제 본래의 활성을 잃어버린다.

#### <참고> 대표적인 연속식 흡착-탈착 공정

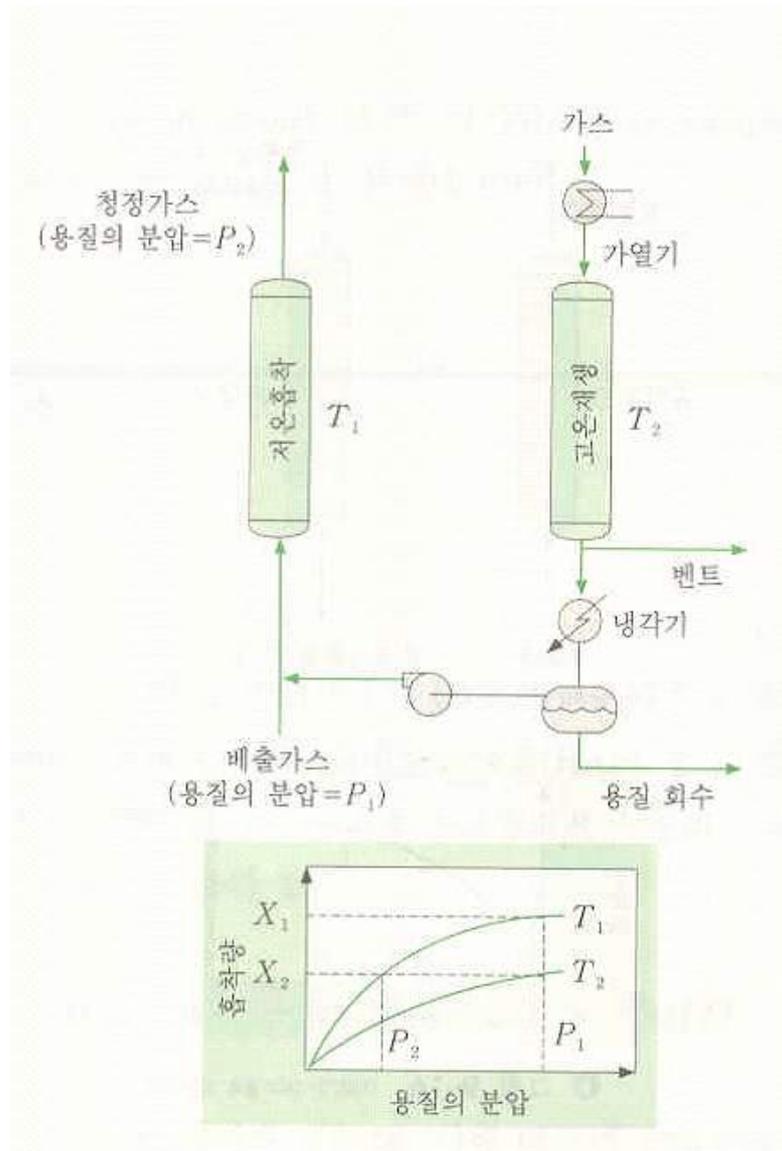
연속식 공정= 두개 이상의 흡착탑을 이용하여 처리공정이 중단없이 운전되도록 함

##### 1) Temperature-swing adsorption(TSA)

재생시간이 길기 때문에 대부분 저농도의 배출가스 처리에 사용된다.

탈착 시간은 일반적으로 수시간에서 하루이상까지 범위를 갖고 있다.

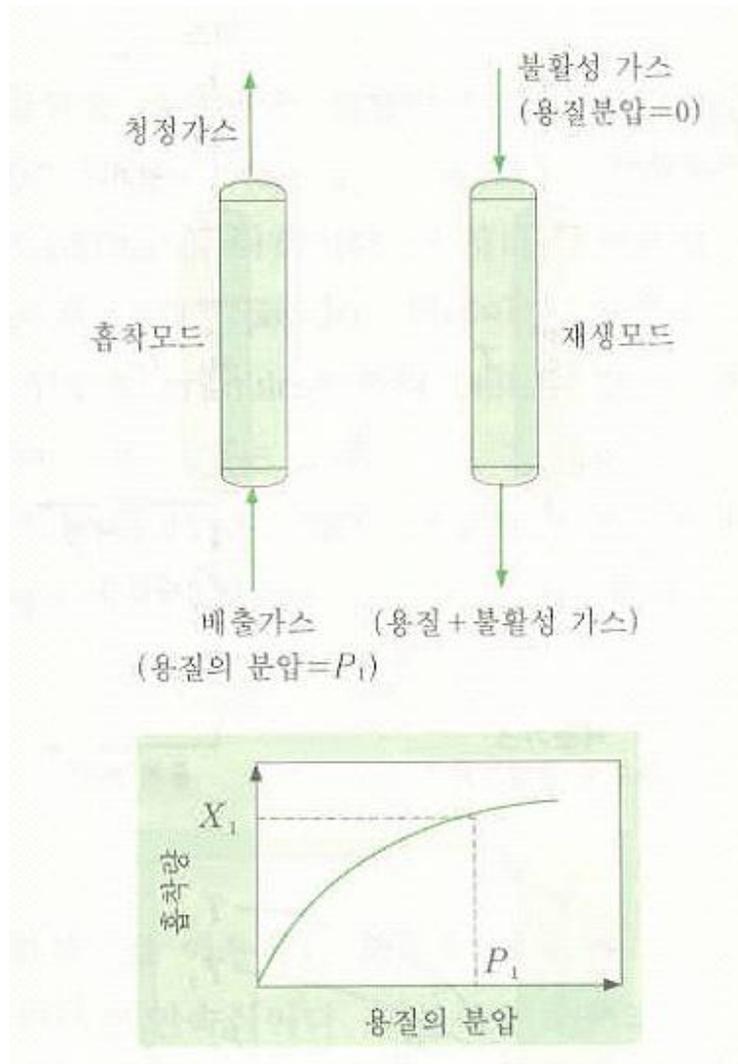
탈착을 위한 에너지소모가 많은 단점이 있다.



## 2) inert-purge cycle

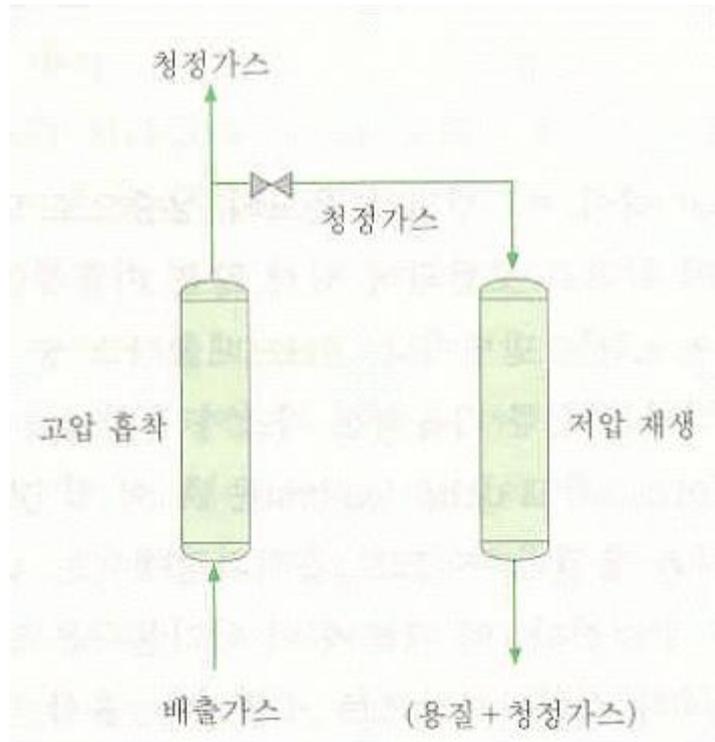
흡착질이 매우 소량 포함되어 있거나 포함되어있지 않는 비흡착 가스를 흡착탑에 주입하여 탈착을 유도하는 방법이다. 이는 배기가스 중 흡착질(오염물질)의 분압을 낮춤으로서 탈착을 유도하는 원리이다.

흡착 및 재생에 필요한 시간은 몇분~10분 정도 이다.



### 3) Pressure-swing cycle(PSA)

배출가스 자체의 압력을 낮춤으로서 분압을 낮출 수 있음 비교적 비경제적인 방법이지만 고가의 물질을 고농도로 회수 할 때는 효과적  
탈착에 필요한 시간은 몇 초에서 몇 분정도 이다.



#### 12.4.4 안정성의 고려(Safety Consideration)

LEL : Lower Explosive Limits

일반적으로 재생되어 나오는 가스의 폭발하한치의 25%를 넘지 않도록 설계한다.

#### 12.5 Fixed Bed Adsorption System

- 활성탄 흡착층의 설계와 운전 관련 인자들

- 열전달 : 흡착온도와 탈착온도를 유지하는데 필요한 제반장치 및 요소계산
- 물질전달 : 흡착속도를 포함한 장치내의 물질이동에 관한 계산
- 유체역학 : 층내에서의 흡착성분의 분포와 구배를 계산
- 공정제어 : 온도제어와 유량제어 기타 농도분석에 의한 활성탄 투입량제어
- 성분분석 : 입출구의 농도측정 및 분석

- 휘발성이 중간정도인  $C_8-C_{12}$ 에서 휘발성이 높은  $C_4-C_7$  유기화합물의 흡착구간(AZ) 길이는 일반적으로 0.5 feet에서 1.5 feet 정도까지 변화한다.

- 실제의 흡착층의 형상은 아래의 세가지 조건을 만족하여야 한다.

1. 충분한 cycle time을 갖을수 있도록 흡착층에서의 흡착량이 커야한다.
2. 압력손실을 최대한 줄이면서 물질전달 속도를 충분히 줄수 있는 유속을 갖아야 한다. 유속이 증가하면 압손이 커지므로 최적점을 찾는 것이 중요하다.

3. 흡착 층의 최소높이는 적어도 흡착구간(adsorption zone)의 길이보다는 길어야 한다.
- 대기오염방지설비를 살 것인가 아니면 직접 설계해서 쓸 것인가를 결정하는 rule of thumb  
20,000 ft<sup>3</sup>/min 보다 유량이 적으면 믿을만한 곳으로부터 사오는 것이 낫다.  
20,000 ft<sup>3</sup>/min 보다 유량이 크면 직접 설계하는 것이 비용을 절약할 수 있다.  
∴ 그러나 두 가지 모두 적어도 시스템에 대한 이해는 충분히 하고 있어야 바가지를 쓰지 않을 수 있다. 시스템이 커질수록 수%의 차이만으로도 많은 비용의 변화가 생긴다.  
ex) 탈황설비의 예.
  - 설계업자에게 1~11 항목에 대한 설명을 주면  
설계업자는 1~16까지의 항목을 기술하여 proposal을 작성한다.  
결국 1~16까지의 항목을 검토하여 가부를 결정하면 됨.