

4.3 흡착

흡착(adsorption)이란 기체나 액체 내에 있는 용질(solute)을 흡착제(adsorbent) 표면에 결합시켜 제거하는 방법이다. 흡착공정은 극히 묽은 농도의 용액 중 용질의 분리에 적합하며, 발효 배지로부터 생성물을 회수하기 위해 사용할 수 있다. 스트렙토마이신(streptomycin)을 회수하기 위하여 카르복실산 양이온 교환수지(carboxylic acid cationic exchange resin)로 흡착하는 것이 한 예이다.

흡착이란 용질이 액체상으로부터 흡착제(고체상)의 표면으로 이동하여 계면(interface)에 머물게 되는 현상이므로 흡착을 증가시키기 위해서 흡착제는 단위부피(질량)당 표면적이 넓은 기공이 많은 물질인 활성탄, 이온교환수지, 고분자 흡착제(polymeric adsorbents) 등이 사용된다. 기공들은 일반적으로 대단히 작기 때문에 내부 표면적이 외부 면적보다 훨씬 크다. 흡착을 이용하여 혼합물을 분리할 수 있는 것은 분자량, 모양, 또는 극성의 차이 때문에 일부 분자들이 다른 것들보다 표면에 더 강하게 붙들리거나 또는 기공이 너무 작아서 큰 분자들이 들어갈 수 없기 때문이다. 흡착 현상에는 여러 기작(mechanism)이 포함될 수 있는데, 물리적인 흡착에서는 반데르발스 힘(van der Waals forces) 같은 약한 힘이 우세하나, 이온교환흡착에서는 강한 이온결합을 사용한다.

주어진 온도에서 흡착제 단위질량당 흡착될 수 있는 최대량은 배지 내의 용질의 농도가 커지면 그에 따라 증가하는데, 이 관계를 흡착등온선(adsorption isotherm)을 이용하여 정량적으로 설명할 수 있다. 흡착등온선의 예로는 Langmuir(랑뮈어) 등온선, Freundlich(후로인트리히) 등온선, BET(Brunauer, Emmett 및 Teller) 등온선 등이 있다. Langmuir 등온선은 기체가 약하게 흡착되었을 때 상당히 잘 맞는 식이며, BET 등온선은 다공성 흡착제에 다분자 층(multilayer)이 흡착되는 경우에 사용된다.

액체로부터의 흡착에 대한 가장 잘 맞는 Freundlich흡착등온식은 다음과

같이 표시된다.

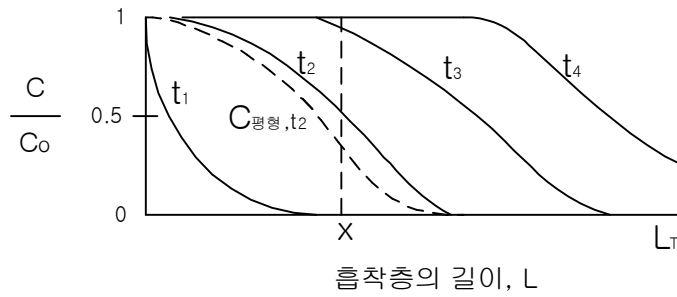
$$C_s^* = K C_L^{\frac{1}{n}} \quad (27)$$

여기서, C_s^* 는 단위 흡착제당 흡착된 용질의 양, C_L 은 용액 중의 용질의 농도이며 K 는 Freundlich 흡착상수, n 은 실험상수이다(단, $n > 1$).

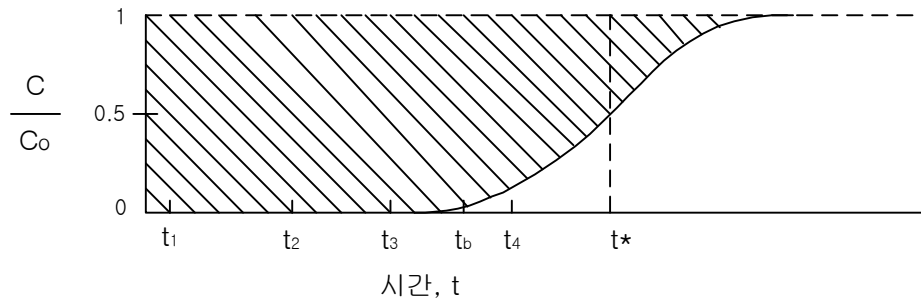
연속조작을 하는 흡착장치로는 고정층(fixed-bed), 이동층(moving-bed) 및 유동층(fluidized-bed) 흡착장치가 있다.

고정층 흡착(packed bed adsorption)에서 유체상과 고체상의 농도들은 시간과 흡착층의 위치에 따라 변한다(그림 5(a)). 처음에는 대부분의 물질 전달이 유체가 처음으로 새 흡착제와 접촉하는 흡착층 입구 근처에서 일어난다. 출발점에서 고체가 흡착질을 갖고 있지 않으면 유체의 농도는 거리에 따라 지수적으로 떨어져 흡착층 끝에 이르기 전에 0으로 된다. 이 농도 모양은 그림 5(a)의 곡선 t_1 과 같다. 여기서, $\frac{c}{c_0}$ 는 원료 속의 용질 농도에 대한 유체 속의 용질농도 비이다. 몇 분이 경과하면 입구 근처의 흡착제는 거의 포화되어 흡착 능력을 상실하여 물질전달의 대부분이 입구에서 멀리 떨어진 부분에서 일어난다.

이때 농도구배는 곡선 t_2 와 같은 S자 모양이 된다. 농도변화가 대부분 일어나는 지역을 물질전달 영역(mass transfer zone)이라 하며 그 범위는 $\frac{c}{c_0} = 0.95$ 에서 0.05까지이다. 시간이 경과함에 따라 물질전달 영역은 t_3 및 t_4 와 같이 흡착층 아래쪽으로 이동한다. 고정층 흡착에서 용질농도곡선 구하기 그림 5(a)와 같은 용질 농도곡선 $C_L = C_L(z, t)$ 은 충전층 내의 미분 물질수지를 세워서 구한다. 즉,



(a)



(b)

$\frac{C}{C_0}$: 원료 속의 용질농도에 대한 유체 속의 용질농도비

$C_{\text{평형}, t_2}$: 고체상과 평형에 있는 액체상에서의 농도

그림 5 고정층 내의 흡착에 대한 농도분포(a)와 파과곡선(b)

액상에서 제거된 용질의 양 = 흡착제에 흡착된 용질의 양

$$U \frac{\partial C_L}{\partial Z} + \frac{\partial C_L}{\partial t} = - (1 - \epsilon) \frac{\partial C_s}{\partial t} \quad (28)$$

여기서, U 는 액체의 공탑 속도(superficial velocity), ϵ 은 충전층의 다공성(void fraction of the bed), C_L , C_s 는 각각 액상과 고체상에서의 용질의 농도이다.

액체상으로부터 고체상으로 용질이 전달되는 속도(the rate of solute transfer)를 다음과 같이 표현하자.

$$\frac{dC_s}{dt} = K_a (C_L - C_L^*) \quad (29)$$

여기서, K_a 는 총괄 물질전달 계수(overall mass transfer coefficient), C_L^* 는 C_s 와 평형을 이루는 액상에서의 용질농도이다.

식 (29)를 식 (28)에 대입하면

$$U \frac{\partial C_L}{\partial Z} + \frac{\partial C_L}{\partial t} = -(1 - \epsilon) K_a (C_L - C_L^*) \quad (30)$$

위 식을 수치적으로(numerically) 풀면 그림 5(a)의 용질 농도곡선이 구해진다.

그림 5(b)와 같이 흡착층을 나가는 유체에 대한 농도대 시간의 곡선을 파괴곡선(breakthrough curve)라고 한다. 흡착층의 출구에서 배출되는 용질의 농도가 어떤 한계 허용치 이상 또는 분기점에 도달하면 원료의 공급을 중지시키고 새 흡착제 층으로 바뀌어야 한다. t^* 는 수직파괴곡선의 이상적 흡착 시간이다. 파괴곡선에서 t^* 는 $\frac{c}{c_0}$ 가 0.5에 도달하는 시간이다.

병류 다단흡착

병류 다단흡착(cocurrent multistage extraction)은 용액을 각 단에서 새로운 흡착제와 접촉시키는 방법으로, 그림 6(a)에 도시하였다. 여기서, i 단에 대한 물질수지식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

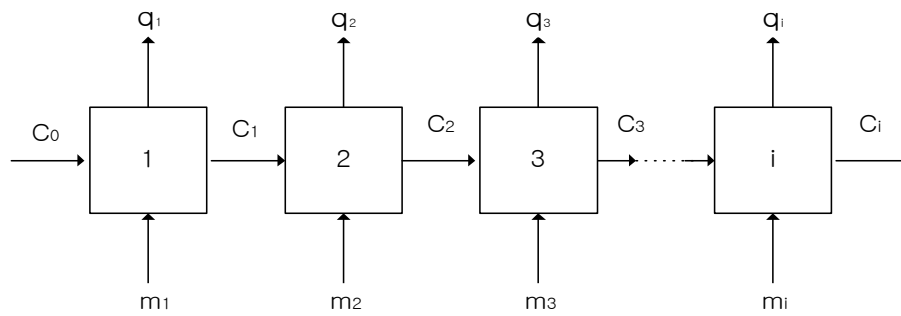
$$m_i q_i = V(C_{i-1} - C_i) \quad (31)$$

단, m_i 는 i 단에 공급되는 흡착제의 양, q_i 는 i 단에서 흡착제 단위량에 흡착되는 용질의 양, V 는 용액의 부피, C_i 와 C_{i-1} 은 용액내 용질의 농도이다. 식 (31)을 병류 다단흡착에서의 조작선의 방정식(operating line)이라고 하며, 이 식을

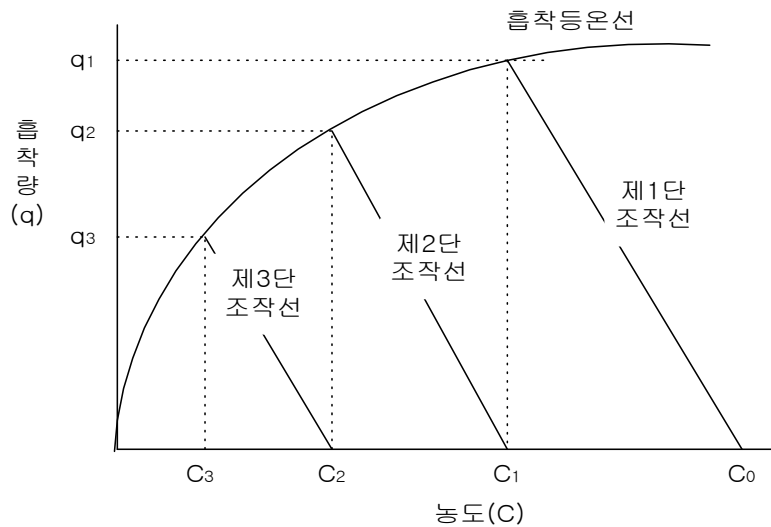
$$q_i = -\frac{V}{m_i} (C_i - C_{i-1}) \quad (32)$$

로 변형하면 기울기가 $-\frac{V}{m_i}$ 인 직선임을 알 수 있다.

실제 조작에서 초기농도(C_0), 처리 후 농도(C), 흡착제의 부피(m_i) 및 용액의 부피(V)가 주어지는 경우 그림 6(b)에 의하여 소요단수를 구한다. 즉, C_0 에서 시작하여 식 (32)에 의해 제 1단의 조작선을 그려서 흡착등온선(adsorption isotherm)과 만나는 점을 구하고, 그 점으로부터 수직선을 그어서 C_1 을 구한다. 마찬가지로 방법으로 C_2, C_3 등을 구하여 문제에서 원하는 처리 후 농도(C)보다 작아질 때까지 반복한다.



(a) 병류 다단흡착의 모식도



(b) 병류다단흡착의 단수구하기

그림 6 (a) 병류 다단흡착의 모식도, (b) 병류 다단흡착의 단수 구하기