

활성탄에 의한 CFC-113의 흡착특성에 미치는 Presorbed Water의 영향

이재성, 전해수, 조성용*, 이윤용*
고려대학교 화학공학과, *KIST CFC Center

Adsorption Characteristics of CFC-113 onto Activated Carbon Contaminated by Presorbed Water

Jae Sung Lee, Hai Soo Chun, Sung Yong Cho*, Youn Yong Lee*
Dept. of Chem. Eng., Korea Univ., *CFC Center, KIST

서론

염화불화탄소(chlorofluorocarbon, CFC)는 독성이 없고 열역학적인 성질이 안정하여 냉장고와 에어컨의 냉매, 전자제품 및 정밀기기의 세정제, 단열재와 포장재용 플라스틱의 발포제, 에어로졸 분사추진제 등으로 전 산업계에 걸쳐 널리 사용되어 왔다.

그러나, CFC가 성층권의 오존층을 파괴할 수 있다는 것이 발견되었으며, 계속하여 이를 입증하는 연구결과들이 발표되어 왔다. 오존층이 손상을 받게 되면 유해 자외선이 걸러지지 않고 지구 표면에 도달하게 되어 인간을 포함한 지구생태계 전체가 손상을 받게 된다. 그러므로 본 연구에서는 흡착공정을 이용하여 CFC를 분리, 회수하는 연구를 수행하였다.

흡착공정은 다공성 고체를 사용하여 혼합물을 분리하는 공정으로, 경우에 따라 이성질체와 같은 상대 휘발도가 낮은 성분들의 혼합물, 비교적 적은 량의 혼합물, 휘발도가 높은 성분이 소량으로 존재하는 혼합물, 그리고 원하는 생성물의 농도가 비교적 낮은 경우의 분리조작에서 에너지사용을 줄일 수 있기 때문에 증류의 대체 기술로써 매우 효과적으로 이용되고 있다.

특히, 공업적으로 많이 사용되고 있는 순환식 흡-탈착 공정은 흡착, 탈착, 그리고 재생과정으로 구성되어 있으며 이를 이용한 여러가지 유기물질(VOC)의 흡착회수에 대한 많은 연구가 수행되어 왔다. 따라서 본 연구에서는 정밀기기 및 전자제품의 세정제로 많이 사용되고 있는 CFC-113(trichlorofluoroethane)의 입상 활성탄을 사용한 고정층 순환식 흡착-탈착-회수 공정에서 수증기로 탈착한 후 활성탄에 잔존하는 수분이 다음 흡착 단계에 미치는 영향, 즉 수분 함량에 대한 물질전달 계수의 변화, 그리고 유속과 유입물의 농도에 대한 흡착특성을 고찰하였다.

이론

흡착이 일어날때 일반적으로 다음과 같은 물질전달 기구를 갖는다:

· 유체 흐름상내에서 용질은 축방향(the direction of bulk flow)과 반경방향(the direction of perpendicular to the direction of bulk flow)으로 확산에 의한 전달.

· 물질전달에 있어 two-film theory 를 가정할 경우, 용질은 유체의

- 용질의 고체막으로부터 흡착제 세공내의 유체상으로 전달.
- 세공 전체로의 확산에 의한 용질의 전달.
- 세공내에서의 표면흡착.
- 흡착이 끝난 후 표면이나 고체상을 통한 용질의 확산에 의한 전달.

지금까지의 모델식들은 모두 위의 물질전달 기구의 한 단계 또는 그 이상을 사용해서 제안되어 왔다.

본 연구에서는 등은 흡착계에 대해서 다음과 같은 가정을 하였다: CFC-113의 흡착과 탈착으로 인한 유속과 온도의 변화는 무시할 수 있으며, 초기에 층(bed)내에는 흡착질이 존재하지 않고, 기체의 흐름은 축방향 분산이 있는 플러그 흐름으로 설명되어질 수 있다. 그리고 물질전달에 있어 세공 내부와 입자외부의 확산 저항을 고려하였다.

이들 가정으로부터 층과 입자에 대한 물질 수지식을 세우면 다음과 같은 미분 방정식을 얻는다.

벌크 유체상에 대한 물질 수지식:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial z} + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon}\right) 2ka(C - C|_{r=R}) \quad (1)$$

경계 조건:

$$D_z \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=0} = -u(C|_{z=0^-} - C|_{z=0^+}) \quad (2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (3)$$

입자상에 대한 물질 수지식:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_e \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (4)$$

초기조건:

$$q(r, t=0) = 0 \quad (5)$$

경계 조건

$$\frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (6)$$

$$D_e \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=R} = k(q^* - q) \quad (7)$$

흡착등온:

$$q^* = q_s \frac{K_{AC}}{1 + K_{AC}} \quad (8)$$

식(1) - 식(8)의 편미분방정식은 무차원 변수로 고치고 직교병치법(orthogonal collocation method)를 적용하면 상미분 방정식으로 바뀌고 이들 식은 수치적분에 의해 적분을 수행하여 풀 수 있다.

실험 장치 및 방법

실험에 사용한 활성탄은 수증기와 접촉시켜 원하는 수분함량을 얻었으며, 흡착이 진행되는 동안 증발하여 나오는 수분의 양을 측정하기 위하여 분자체(molecular sieve) 5A가 충전된 컬럼을 CFC-113이 흡착되는 컬럼과 병렬로 연결하였다. 그리고 수분이 각각의 함량에 따라 탈착되는 특성을 측정하기 위하여 두 컬럼(column)이 연결되는 부분에 습도계를 달았다. 분자체 5A는 진공 항온조내에서 0.1 mmHg로 1시간 동안 진공시키고 100°C에서 12시간 가열한 후 실험온도까지 식힌다음 사용하여 실험초기에 분자체 5A내에 포함된 수분을 최대한 제거하였다. 유입기체는 공기(air)로 기포화(bubbling)하여 액상으로 존재하는 CFC-113을 가스화시켜 microvalve로 농도를 조절하였다. 운반기체로 사용된 공기는 CFC-113과 섞이기 전에 실리카 겔과 접촉시켜 공기흐름내의 상대습도를 0.0%로 만들어 주었다. 실린더 공기의 유량은 레귤레이터와 레귤레이팅 밸브로 조절하고 유량의 측정은 유량계를 설치하여 측정하였다. 흡착 컬럼입구에서 농도를 연속적으로 측정하여 흡착시간동안 공급물의 농도를 일정하게 유지하였다. CFC-113의 입구와 출구에서의 농도는 RI-detector(이연계기, model RI-413)사용하여 연속적으로 측정하여 기록계로 기록하였다.

탈착되어 나오는 수분이 응축되지 않게 하기 위하여 두 컬럼 모두 물 재킷을 달아서 실험온도를 일정하게 유지하였다. 그리고 공급물의 분산을 좋게하고, 흡착제의 부서짐을 방지하기 위하여 컬럼의 아래와 위에 편직 메시(knit mesh)로 각각 4 cm씩 채웠다.

실험에 사용한 컬럼은 CFC-113을 흡착에는 직경 3.3cm, 길이 30cm, 수분 흡착의 경우, 직경 4.5 cm, 길이 30cm의 것을 사용하였다. 두 컬럼 모두 재질은 sus 316으로 제작하여 CFC-113과 water와의 반응이 없게하였다.

실험 결과 및 고찰

Fig.1 에는 공탑속도가 0.53 m/sec일때의 각 수분 함량에 대한 흡착 속도를 실험치와 계산치를 비교 도시하였다. 수분 함량이 14.9wt%보다 작을 경우, 주어진 공탑 속도에서 수분의 탈착은 CFC-113의 흡착이 끝나기 전에 모두 진행되어 이 시간 이후에도 흡착은 계속 진행되지만 tailing이 심하게 일어나지는 않는 것을 볼 수 있으며, 수분이 14.9wt%이상으로 포함되는 경우, 흡착이 끝날때까지 출구의 혼합 기체내에 수분이 존재하여 흡착 농도 파과 곡선의 테일링(tailing)에 크게 기여함을 알 수 있다.

그러므로 이들 농도 파과 곡선으로부터, 흡착 초기 부분에서는 흡착 속도에서 큰 차이가 없고, 흡착 후반부에서 농도가 감소하다가 다시 증가하며, 농도 증가 속도가 상당히느려지는 경향으로 미루어 볼때, 비록 흡착 기구에 대한 정확한 표현식은 알 수 없지만, 표면에 흡착되어 있던 수분은 공급흐름에 의해 흡착 초기의 짧은 시간내에 모두 탈착되어 활성탄 표면의 큰 세공에서의 흡착농에는 큰 영향을 주지 않으나, 흡착 후반으로 갈수록 흡착은 큰 세공에서 미세기공으로의 흡착질의 확산에 의해 미세기공의 표면에서 일어나기 때문에 미세기공내에 먼저 흡착되어 있던 수분의 탈착과 CFC-113의 흡착, 그리고 탈착되어 미세기공내에 존재하는 수분의 CFC-113과 경쟁 흡착의 기구로 생각할 수 있다. 그리고 수분 함량과 공탑 속도에서 각각 임계점이 존재함을 알 수 있다.

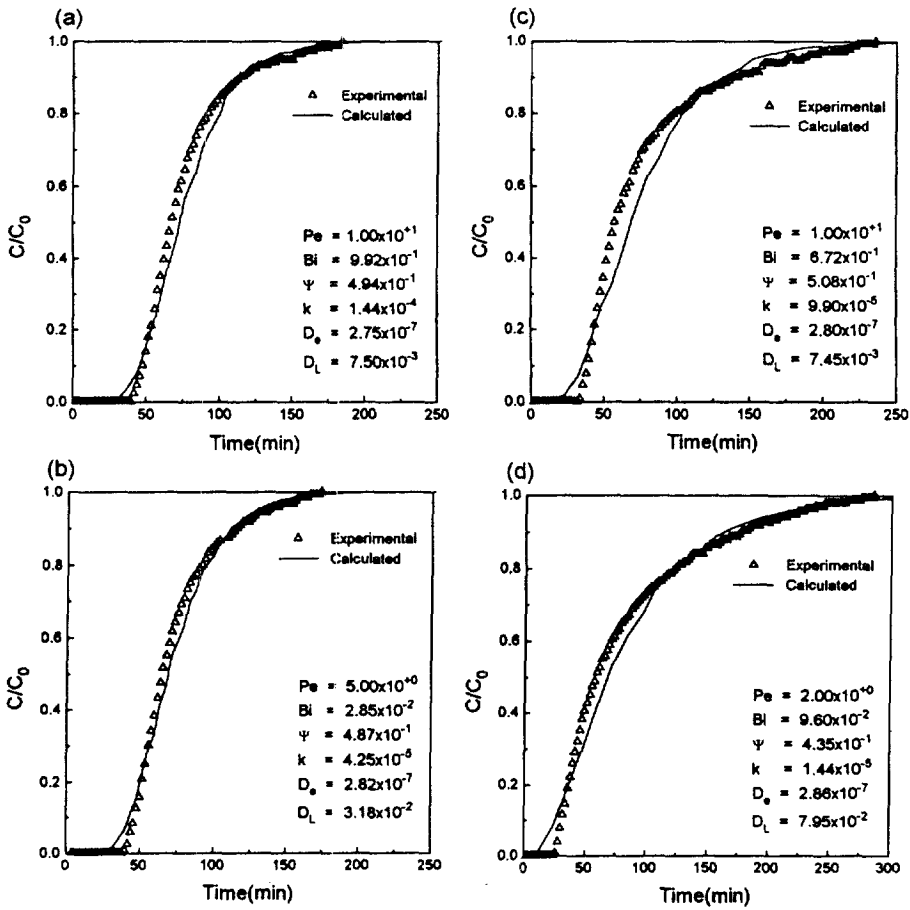


Fig. 1. Comparison of numerical solution with experimental data at $v=0.53\text{m/sec}$; (a) water content = 7.50wt%, (b) water content = 11.90wt%, (c) water content = 14.90wt%, (d) water content = 19.80wt%

참고 문헌

1. Rosen, J. B., "Kinetics of a Fixed Bed System for Solid Diffusion into Spherical Particles," J. Chem. Phys., **20**, 387(1952)
2. Villadsen, J. V. and W. E. Stewart, "Solution of Boundary value Problems by orthogonal collocation," Chem. Eng. Sci., **22** 1483 (1967)
3. Cho, et al.: "Adsorption Equilibria of CFC-113 on two Adsorbents," J. Chem. Eng. Japan, **28(2)**, 212 (1995)