

활성탄과 고분자흡착제에 대한 Toluene, MEK, Cyclohexanone, 수분의 흡착평형

박은호, 진재성, 김응용, 정봉익, 주국택*

(주)테크윈 환경에너지사업부, 한국에너지기술연구원 에너지저장연구센터*

Adsorption Equilibrium of Toluene, MEK, Cyclohexanone and Water on Activated Carbon and Polymeric Adsorbent

E. H. Park, J. S. Jun, E. Y. Kim, B. I. Jung, K. T. Chue*

Environment & Energy Div., Techwin Co., Ltd.

Energy Storage Research Center, Korea Institute of Energy Research*

서론

휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds : VOCs)이란 대기 중에서 태양광선에 의해 질소산화물과 반응하여 지표면 오존농도를 증가시키는 모든 유기화합물들을 가리킨다. VOCs는 오존을 축적시켜 도심 스모그의 원인이 되며 대부분이 발암성 물질이며, 악취를 일으키는 등 인체의 건강에도 악영향을 초래하므로 VOCs의 감축을 대기질 관리의 주요정책수단으로 이용하는 국가가 증가하는 추세이며, 국내에서도 1999년부터 대기환경 규제지역에서 VOCs의 규제가 시작되었다.

VOCs의 제거기술로는 흡착법, 흡수법, 소각법, 응축법 등이 사용되고 있으나, 용제의 회수율이 높으며 저농도의 경우도 효과적으로 이용할 수 있는 장점이 있어 배출되는 VOCs의 양에 따른 적절한 흡착장치를 이용하면 가장 경제적이고 효과적인 방법인 흡착법이 주목을 받고 있다. 흡착법을 이용하여 VOCs를 처리하는 경우 흡착제의 용량, 선택도 및 분리거동 등을 고려하여야 하며, 이에 가장 큰 영향을 미치는 것이 흡착평형에 관한 내용이다. 단일성분의 흡착평형량은 모든 흡착계산의 기초가 되므로 가능한 다양한 조건에서 즉 넓은 압력범위, 여러 온도에서 실험되어야 하며 반복적인 확인 절차가 필요하다.

본 연구에서는 활성탄과 고분자흡착제에 대한 MEK, Toluene, Cyclohexanone, Water의 압력과 온도에 따른 흡착평형실험을 수행하여 흡착공정설계를 위한 기초데이터를 축적하고자 하였다.

실험

활성탄과 고분자흡착제에 대한 MEK, Toluene, Cyclohexanone, 수분의 흡착평형은 Fig. 1에 보여진 중량법 흡착평형 측정장치(Rubotherm)를 이용하였다. 시료가스는 액체용제를 진공용기에서 휘발시켜서 만들어 흡착평형측정에 사용하였는데, 진공펌프(Balzars)를 가동하여 Loading Chamber의 압력을 10^{-3} mmHg 이하로 유지시킨 상태에서 액체용제를 일정량 주입하여 시료가스를 제조하였다. 흡착제는 초기 약 0.3g을 정량하여 흡착용기에 충전한 다음 $130 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 로 가열하면서 진공펌프로 흡착용기의 압력을 10^{-3} mmHg 이하로 유지하면서 약 3시간

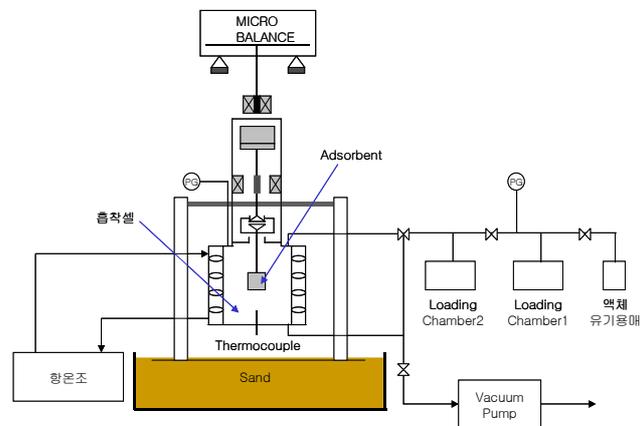


Fig. 1. Gravimetric apparatus for measurement of adsorption equilibrium

동안 수분과 불순물을 탈기시켰다. 항온조 또는 열선을 이용하여 흡착용기를 측정하고자 하는 평형온도로 유지시킨 다음, 이미 만들어진 시료가스를 흡착용기에 주입시킨 후, 흡착용기의 온도, 압력 및 무게의 변화가 없이 일정하게 유지되면 평형에 도달한 것으로 보고 흡착제에 대한 VOC 순수성분의 흡착평형량을 측정하였다. 활성탄은 Norit사의 SORBONORIT WX4를 사용하였으며, 고분자흡착제로는 DOWEX OPTIPORE V493을 구입하여 사용하였다. 실험에 사용된 활성탄과 고분자흡착제에 대한 물성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Characteristics of activated carbon and polymeric adsorbent

SORBONORIT WX4		DOWEX OPTIPORE V493	
Apparent density	375kg/m ³	Matrix structure	Macroporous Styrenic Polymer
Diameter	3.5mm	Physical form	Orange to Brown Spheres
Moisture	2wt.%	Particle size	20~50 mesh
Ash content	1wt.%	Moisture Content	< 50%
Iron	20ppm	BET surface Area	1,100 m ² /g
Ignition Temp.	500℃	Apparent density	0.34g/cc
Abrasion Index	5mg/min	Ash content	< 0.01%

결과 및 토론

Fig. 2는 활성탄 WX4에 대한 MEK의 흡착평형을 온도 20, 40, 70, 120℃에서 그리고 압력 10⁻³~35mmHg 범위에서 측정하여 나타내었다. MEK 압력이 1mmHg에서 흡착량은 평형온도가 20, 40, 70, 120℃로 증가함에 따라서 35, 25, 15, 4wt.%로 감소한다. WX4에 대한 MEK의 흡착등온선은 Langmuir식으로 잘 표현됨을 알 수 있다. Fig. 3은 온도 25, 40, 60, 80, 120℃, 압력 10⁻³~6.5mmHg 범위에서 WX4에 대해 측정된 톨루엔의 흡착량을 나타내었다. 일반적으로 활성탄에 대한 유기용제의 흡착은 발열반응과 유사하여 일정한 압력에서는 평형온도가 높아짐에 따라 흡착평형량이 낮음을 알 수 있다. Fig. 4는 30.5℃, 60℃에서 측정한 사이클로헥사논의 흡착평형 결과를 나타내었다. 압력 1mmHg에서 흡착평형량은 각각 13, 5.2wt.%이며 MEK와 톨루엔과 비교하였을 때 낮은 값을 보인다.

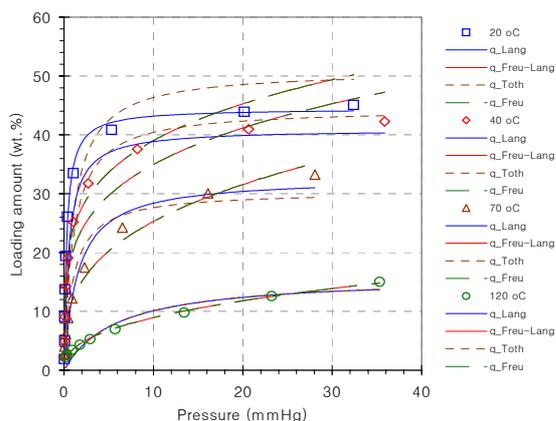


Fig. 2. Adsorption isotherm of MEK on activated carbon

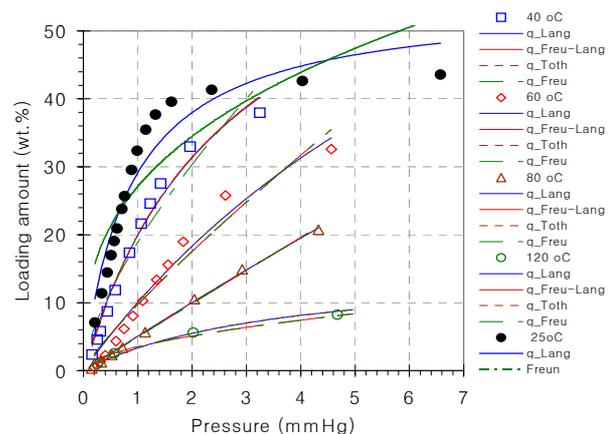


Fig. 3. Adsorption isotherm of Toluene on activated carbon

일반적으로 활성탄은 MEK 또는 사이클로헥사논의 흡착과정에서 촉매작용으로 인하여 산화, 분해 또는 중합반응이 발생하여 변질생성물의 흡착으로 인하여 흡착성능을 열화(劣火)시킨다. 본 흡착평형에 사용된 WX4 활성탄에 대한 사이클로헥사논의 흡착량이 톨루엔 또는 MEK 보다 낮은 이유는 흡착된 활성탄을 가열재생하는 과정에서 사이클로헥사논이 분해되어 생성된 부산물의 흡착에 의한 것으로 판단된다. Fig. 5는 활성탄 WX4에 대해서 온도 20°C와 35.5°C에서 측정된 수분의 흡착등온선을 보여주는데 수분압력이 포화증기압의 약 0.45 이하인 조건에서는 수분흡착량이 4wt.% 이하로 낮으나, 0.45에서 0.82까지 증가하면서 수분 흡착량은 50wt.% 까지 급격하게 증가한다. 활성탄의 표면이 비극성이기 때문에 수분에 대한 친화력이 낮아서 상대습도가 낮은 조건에서는 수분 흡착력이 작고, 반대로 상대습도가 약 50%이상에서는 세공에서 모세관응축에 의해서 수분 UPTAKE량이 증가함을 알 수 있다.

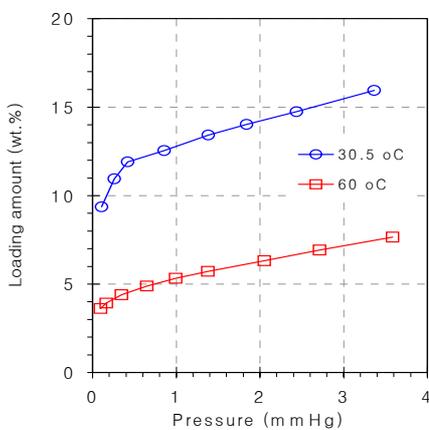


Fig. 4. Adsorption isotherm of CYC on activated carbon

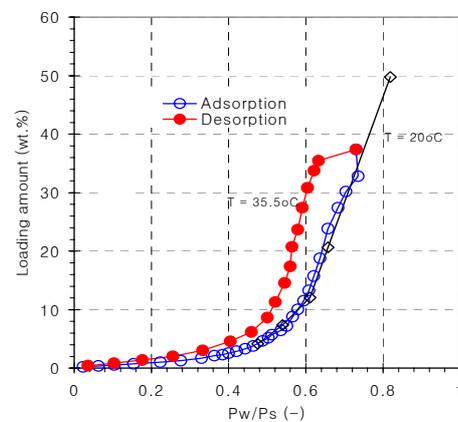


Fig. 5. Adsorption isotherm of water on activated carbon

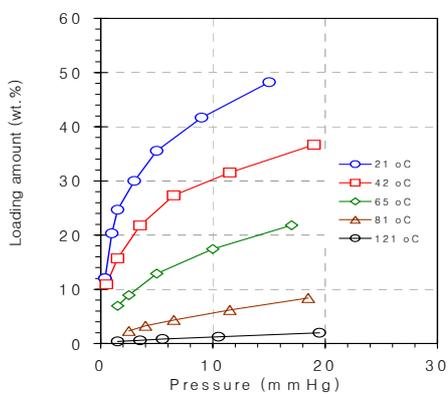


Fig. 6. Adsorption isotherm of MEK on polymeric adsorbent

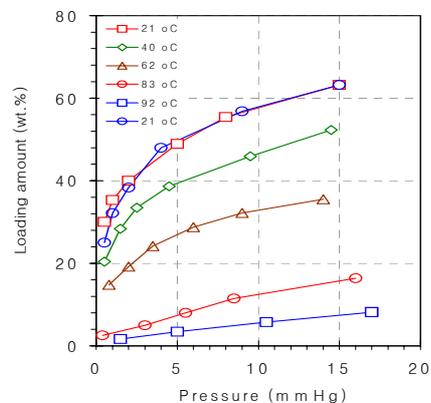


Fig. 7. Adsorption isotherm of Toluene on polymeric adsorbent

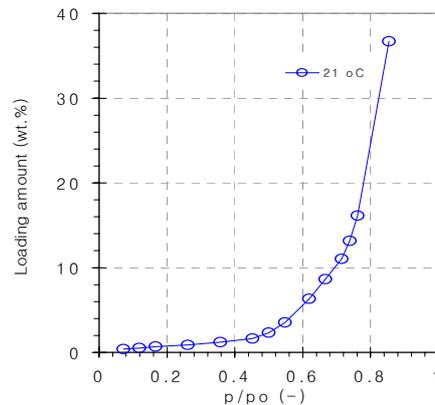
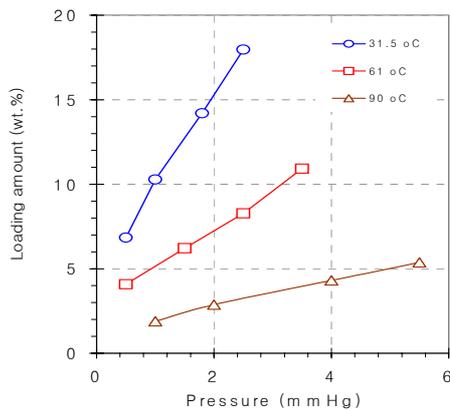


Fig. 8. Adsorption isotherm of CYC on polymeric adsorbent Fig. 9. Adsorption isotherm of water on polymeric adsorbent

Fig. 6은 V493에 대한 MEK의 흡착등온선을 보여준다. 온도 21°C에서 MEK 압력이 1mmHg일 때 흡착량은 약 20.5wt.%로써 톨루엔의 약 60% 수준이다. Fig. 7은 고분자흡착제 Dowex Optipore V493에 대한 톨루엔의 흡착평형을 나타낸다. 평형온도는 21, 40, 62, 83, 92°C와 압력 17mmHg 이하에서 측정되었다. 압력 1mmHg인 조건에서 온도가 21, 40, 62, 83, 92°C로 증가함에 따라 톨루엔 흡착량은 35, 24, 16, 3.8, 2wt.%로 감소한다. WX4의 톨루엔 흡착량과 비교하여 보았을 때 V493 흡착제의 흡착능력이 우수함을 알 수 있다. 또한, 고분자흡착제는 92°C 정도에서 탈착이 잘 이루어질 것으로 미루어 볼 때 실용 프로세스에서 재생에 드는 에너지가 활성탄에 비해 적게 소요될 것으로 판단되어진다. Fig. 8은 31.5, 61, 90°C에서 측정된 Cyclohexanone의 흡착등온선을 보여준다. 압력 1mmHg에서 Cyclohexanone의 V493에 대한 흡착량은 평형온도가 31.5, 61, 90°C로 증가함에 따라 10.5, 5, 2wt.%로 감소함을 보여준다. Fig. 9는 21°C에서 측정된 V493에 대한 수분의 흡착등온선을 보여준다. 수분 압력이 포화증기압의 약 0.6까지는 흡착이 거의 이루어지지 않고, 0.6이상에서는 세공에서 모세관응축으로 인하여 수분의 흡착량이 높아짐을 알 수 있다.

감사

본 연구는 환경부의 “차세대핵심환경기술개발사업(Eco-technopia 21 project)”으로 지원받은 과제입니다.

참고문헌

1. 임선기, NICE, 4, 446(2002).
2. 이호균, 양정일, 주국택, 화학공학의 이론과 응용, 6, 881(2000).
3. Ralph T. Yang, "Gas Separation by Adsorption Processes", Butterworth Publishers, Stoneham, MA(1987).