

OA21) 흡착제의 세공크기분포에 따른 VOCs의 흡·탈착특성

권준호, 구경란, 강정화, 이송우, 나영수*, 안창덕*,
윤영삼**, 송승구
부산대학교 화학공학과, *세계화학공업(주),
**국립환경연구원낙동강물환경연구소

1. 서 론

공정 중에 발생하는 VOCs를 제거하기 위한 방법에는 크게 소각에 의한 산화 증류, 여과 및 흡착 등이 있으며 이 중 소각을 이용한 방법이 가장 널리 이용되고 있으나 연료비 부담의 문제점이 있다. 산업 유기용제의 회수와 에너지 절약의 관점에서 흡착공정이 가장 유리한 방법이라 할 수 있다⁵⁾. 흡착질 분자의 특성과 흡착제의 세공구조 및 표면적의 상호작용에 의한 흡착현상(adsorption phenomena)은 흡착제의 흡착질에 대한 선택성에도 많은 영향을 받는다. 균일한 세공을 갖는 흡착제일수록 입자 내의 확산이 빠르고 흡착성능이 우수하며, 선택흡착이 가능하므로 큰 흡착성능과 높은 선택성, 그리고 안정성을 갖는 흡착제를 개발하는 것이 흡착 공정의 목표이다.

본 연구는 흡착질의 분자크기분포에 따른 VOCs 물질의 흡·탈착특성을 통해 흡착에 가장 효과적인 세공영역을 고찰하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

흡착제는 여러 가지 원료로 제조된 6종류의 상업용 활성탄, ACA, ACC, ACT, ACI 그리고 ACW를 사용하였으며, 흡착질은 VOCs 물질 중 대표적인 극성용매인 acetone과 MEK를 사용하였다. 각 흡착제의 내부에 존재하는 불순물을 제거하기 위해 110°C 건조기에서 2시간 이상 건조하여 사용하였다.

2.2. 실험 장치 및 방법

흡착실험 장치는 크게 증기발생 부분, 흡착제 충전층(U자관), 그리고 분석부분으로 구성되어 있다. 증기 발생부분은 온도조절용 수조(water bath)와 흡착질을 담은 병, 그리고 유량계 등이 포함된다. 항온조의 온도를 일정하게 설정한 다음, 흡착질을 담은 병 속으로 일정량의 공기를 보내 기포를 발생시킴으로써 가스 상태의 증기가 발생되는데, 이때 흡착질을 담은 병으로 공급되는 공기량을 변화시켜 증기의 농도를 조절하였다. 발생된 VOC 증기를 by-pass line으로 통과시키면서 GC로 분석하여, 해당 VOC 증기의 농도가 설정치의 $\pm 5\%$ 이내로 유지될 때 three-way valve를 조절하여 U자 흡착관 내로 증기를 통과시키며 흡착

실험을 수행하였다. 흡착이 진행되는 동안 약 10~20분 간격으로 GC를 이용하여 증기의 농도를 분석하였다. U자관의 출구에서 유출농도(C)가 유입농도 (C_0)와 거의 같은 수준($C/C_0 \approx 1$)이 되었을 때를 흡착평형을 간주하고 흡착실험을 종료하였다.

탈착실험 장치는 펌프를 통해 공급된 공기는 실리카겔을 통과시켜 수분을 제거하였고 유량계로 유량을 조절하였다. 공급되는 공기는 유량계를 통과한 후 탈착관에 유입되기 전에 히터에 의해 80~90°C로 가열되었다.

2.3. 분석

각각의 Acetone vapor와 Toluene vapor의 농도는 GC(HP 5890)를 사용해서 분석했다. BET 비표면 측정기(Micrometitics, ASAP-2010)를 이용하여 77K에서 질소(N_2) 흡착에 의해 흡착제의 누적표면적(S_{BJH} , cumulative surface area)을 측정하였다. 측정 전 시료는 온도 250°C에서 완전히 탈기시킨 후 사용하였으며, 누적표면적은 BJH(Barrett, Joyner and Halendar) method(Barrett et al., 1951; Micrometitics, 1997)로 계산하였다. 흡착량은 흡착 전후의 무게차를 digital balance(Shimadzu, BL2200H)로 측정하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제의 세공크기에 따른 acetone vapor의 평형 흡착량변화

세공크기분포와 acetone vapor의 흡착량을 비교하면, 4~10Å의 BJH누적표면적이 상대적으로 큰 ACT흡착제가 BJH누적표면적은 ACT보다 크지만 4~10Å이하의 세공크기가 작은 ACW흡착제보다 두배이상 흡착량이 높게 나온 것을 볼 수 있다. 이는 acetone vapor의 분자크기가 4.3Å이기 때문에 Knudsen diffusion의 영역을 생각했을때 그 이하의 분자영역에서는 다층으로 흡착이 일어나지만, 그 이상의 세공크기에서는 단층흡착이 일어나는 것으로 생각된다.

3.2. 흡착제의 세공크기에 따른 acetone vapor의 평형 탈착량변화

탈착의 경우에는 ACT와 ACW 흡착제를 비교하였다. 초반 탈착량을 비교해보면 ACT보다 ACW가 탈착이 많이 일어나는 것을 관찰 할 수 있다. 이것은 ACW가 ACT보다 중간 세공 이상의 영역이 발달하여서 주로 흡착에 관여하는 영역의 흡착질이 쉽게 탈착이 되는 것을 보여준다. 또한 탈착비율과 흡착에 관계가 높은 10Å이하의 세공영역의 비율이 3:2로 비슷한 것을 확인 할 수 있었다. 그러나 탈착이 종료되는 시점에서의 잔여량은 크게 차이가 나지 않는 것을 보았을때, 탈착은 주로 Knudsen diffusion의 영역이상에서 많이 일어나는 것으로 생각된다.

3.3. 흡착제의 세공크기에 따른 MEK vapor의 평형 흡착량변화

세공크기분포와 MEK vapor의 흡착량을 비교하면, 4~15Å의 BJH누적표면적이 상대적으로 큰 ACT와 ACA흡착제가 BJH누적표면적은 다른 두 흡착제보다 크지만 4~15Å이하의 세공크기가 작은 ACW흡착제보다 흡착량이 높게 나온 것을 볼 수 있다. 이는 MEK vapor

의 분자크기가 5.56Å이기 때문에 앞에 acetone vapor 실험과 동일하게 Knudsen diffusion의 영역을 생각했을 때 그 이하의 분자영역에서는 다층으로 흡착이 일어나지만, 그 이상의 세공크기에서는 단층흡착이 일어나는 것으로 생각된다.

3.4. 흡착제의 세공크기에 따른 MEK vapor의 평형 탈착량변화

탈착의 경우에서도 acetone vapor와 동일하게 초반 탈착량을 비교해보면 ACT와 ACA보다 ACW가 탈착이 많이 일어나는 것을 관찰 할 수 있다. 이것은 ACW가 다른 두 흡착제보다 중간세공 이상의 영역이 발달하여서 주로 흡착에 관여하는 영역의 흡착질이 쉽게 탈착이 되는 것을 보여준다. 또한 탈착비율과 흡착에 관계가 높은 15Å 이하의 세공영역의 비율이 3:2로 비슷한 것을 확인 할 수 있었다.

5. 요 약

Acetone vapor흡착에서는 활성탄의 BJH 비표면적과 탈착량을 비교했을때 10Å 이하에서는 다층흡착이 일어나며 그 이상의 세공크기에서는 단층 흡착이 일어나는 것으로 판단된다. 동일한 특성을 가진 MEK vapor흡착에서도 활성탄의 BJH 비표면적과 탈착량을 비교했을 때 15 Å 이하에서는 다층흡착이 일어나며 그이상의 세공크기에서는 단층 흡착이 일어나는 것으로 판단된다. 위 실험을 통해 흡착질의 크기와 흡착제의 세공크기 분포에 Knudsen diffusion의 영역을 고려하여 흡착제를 사용하는 것이 좋은 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- 황계순, 최대기, 공성용, 1988, 활성탄 흡착탑에서 휘발성 유기 화합물의 열 재생 특성(I):흡착단계, 화학공학, 36(2), 159~168.
- Allen, T., 1990, Particle Size Measurements, 4th ed., Chapman & Hall, London, pp. 547~628.
- 이화웅, 나광삼, 문일, 송형근, 나병기, 1998, 고분자 흡착제를 이용한 MEK의 회수에 관한 연구, 화학공학, 37(2), 276~283
- 이후주, 이후근, 박근일, 노성기, 최호석, 이용택, 1999, 표면 개질화된 천연제올라이트의 수분 흡착 특성, 대한환경공학회지, 21(4), 643~651.
- 이화웅, 김진수, 한춘, 송형근, 나병기, 1999, 활성탄 및 고분자 흡착제에서 MEK의 흡,탈착 특성, 화학공학, 37(1), 120~125
- 배상규, 2005, 흡착제의 세공구조에 따른 toluene의 흡착특성, 부산대학교 석사학위논문
- 이송우, 2005, 산으로 개질한 Zeolite 5A의 세공구조에 따른 Toluene Vapor의 흡착특성, J. of KSEE, Vol. 27, No. 8, pp. 807~812.