

## 담배 팽화공정에 사용된 Freon-11의 회수

(냉각 및 압축 system에 관해서)

김기환 · 유광근 · 주영석 · 최영현 · 김병구

한국인삼연초연구소 제품개발부 제 4 실

### RECOVERY OF FREON-11 USED IN A PROCESSING SYSTEM OF TOBACCO EXPANSION (ABOUT COOLING AND COMPRESSION SYSTEM)

K.H. Kim, K.K. Yoo, Y.S. Joo, Y.H. Choi and B.K. Kim

*Div. of Products Res.*

*Korea Ginseng & Tobacco Research Institute*

*(Received for Publication, October 5, 1985)*

---

#### Abstract

The purpose of this study is to improve the method and the apparatus for recovering freon-11 used in a process for increasing the filling capacity of tobacco.

The first, the theoretical recovery rate of freon-11 was calculated from vapour pressure and thermodynamic properties of freon-11.

The second, the usability of theoretical data was evaluated by the comparison between the theoretical data and the experimental data from the pilot plant.

The result obtained under the present experiment condition was quite similar to the rate at 15kg/cm<sup>2</sup> and 5°C, but the theoretical data evaluated were 0.1 to 0.3% lower than the experimental data at 20 to 25kg/cm<sup>2</sup> and 5°C.

The recovery rate of the cooling and the compression system was about 95% with freon-11 used in this system and that with freon-11 concentrate of waste gas was about 3 to 3.6% at 20 to 25kg/cm<sup>2</sup> and 5°C.

#### 서 론

유기용매인 freon-11은 휘발성을 이용하여 포

1과 같이 aerosols 등의 분무액으로도 많이 사용된다<sup>9,10)</sup>

옛부터 공업적으로 freon-11이 널리 사용된 것

Table 1. Estimated consumption of fluorocarbons<sup>a</sup> in the U.S. in 1963. (9, 10)

Application	Consumption, million lb
aerosols	200
refrigerants	120
foam blowing agents	20
polymers	40
solvents and degreasing	10
exports and other uses	20

The term "fluorocarbons" has been used here but it should more precisely be organic fluorochemicals.

은 상온에서 반응성이 없는 비활성기체로서 인체에 유해성이, 다른 냉매나 분무제보다 적기 때문이며, 유해성을 비교하면 표 2에 나타낸 바와 같이 CO<sub>2</sub>보다 독성이 낮다<sup>15)</sup>.

또한 비열이 낮고 잠열이 적어 열역학적으로 유리한 점이 많기 때문에 사용가치가 매우 높다고 생각된다.

이 freon-11은 같은 종류의 냉매중에서는 위와 같은 유리한 점이 많기 때문에 연초공업에서도 담배팽화의 팽화제로서 미국 R.J Reynold<sup>1,2,5,6,11)</sup>에서 개발하여 사용하여 왔다.

당 연구소에서도 1982년부터 팽화기 개발에 freon-11을 사용하였고<sup>16,17)</sup>, 현재는 팽화과정중에 사용된 freon-11을 회수하는 연구를 계속하고 있다.

유기용매의 회수는 작업성향상, 환경공해 억제 및 경제성 향상에 매우 큰 비중을 차지하기 때문에 유기용매를 회수하는 대부분의 공장에서는 탄소흡수, 액체흡수, 기계적인 냉각 및 압축<sup>3)</sup> 내부 부유(浮遊)데크 및 B.O.C회사의 Chemshield direct system 등의 방법을 사용하고 있다.

본 연구는 특히 기계적인 냉각 및 압축에 관해 연구하고자 한다.

Freon-11 회수의 첫 단계 작업으로 용매의 상변화 이론을 도입하여 그 중 온도와 압력에 따른 freon-11의 "P" (vapor pressure)의 변화를 Tay-

Table 2. Structure and toxicity of halogenated methanes (4.7)

Compound	Underwriters laboratories classification
CCl <sub>4</sub>	3
CHCl <sub>3</sub>	3
CH <sub>2</sub> BrCl	3
CBr <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	4
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4-5
CCl <sub>3</sub> F	5a
CHClF <sub>2</sub>	5a
CBrClF <sub>2</sub>	5a
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	6
CClF <sub>3</sub>	6
CBrF <sub>3</sub>	6

In aliphatic fluorocarbons (and also compounds containing H, Cl, Br, and I), the toxicity is lower when the number of fluorine atoms is greater (4). This relationship was established by Underwriters Laboratories in the 1930s in studies of the hazards of refrigerants, and was confirmed by later work. Underwriters developed a classification system indicating the toxicity level, ranging from class 1 as the most toxic to class 6 as the least (7). The effect of F on toxicity in the methane series is illustrated in Table 6; as a reference point, carbon dioxide is in class 5a.

lor의 이론과 Gibbs 방정식을 이용하여 계산하고 주어진 온도에서 외부압력 변화에 따른 분위기중에 남아있는 freon-11의 농도와 회수되는 freon-11의 농도를 Dalton의 부분압의 법칙을 이용하여 이론적으로 계산한 다음, 실제 실험실적 방법으로 주어진 조건에서의 분위기 속의 농도를 측정하고 이론치와 비교하여 freon-11 회수율과 온도 및 압력과 같은 조건 변화와의 관계를 회귀정식으로 풀어 본 결과표를 보고자 한다.

모든 유기용매의 회수는 동일한 이론으로 회수가 가능하기 때문에 이론치의 적용 여부를 실험해 본다는 것은 그 파급효과가 매우 클 것으로 생각된다.

## 이 론

### 가. 상규칙

Gibbs의 상규칙은 자유도( $f$ ), 상의 수( $p$ ), 성분의 수( $c$ ) 사이의 일반적인 관계식으로써

$$f = c - p + 2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

일성분계 ;  $c=1, f=3-p, p=1, f=2$

이성분계 ;  $c=2, f=4-p, p=1, f=2$

### 나. 온도와 포화증기압과의 관계식

1 기압 (760 torr), 5°C 때 freon-11의 포화증기압은

$$\log p^{\text{vap}} = -A\left(\frac{1}{T}\right) + B \quad \dots\dots\dots (2)$$

증기압의 대수를 절대온도의 역수에 대하여 방정식을 작성하면 직선식 (2)가 되고 이 식 (2)로부터 freon-11의 순수한 물질에 관한 증기압<sup>13)</sup>을 기본 data로 하여 본 실험에서 원하는 온도에서의 증기압을 산출하고자 그림 1을 얻었으며 절대온도의 역수에 대한  $\log p$  값과의 관계식은 식 (3)과 같다.

$$\log p^{\text{vap}} = -1384.135\left(\frac{1}{T}\right) + 7.547 \quad \dots\dots\dots (3)$$

식 (3)으로 부터 5°C 때의 증기압을 계산하면 369 mmHg이다.

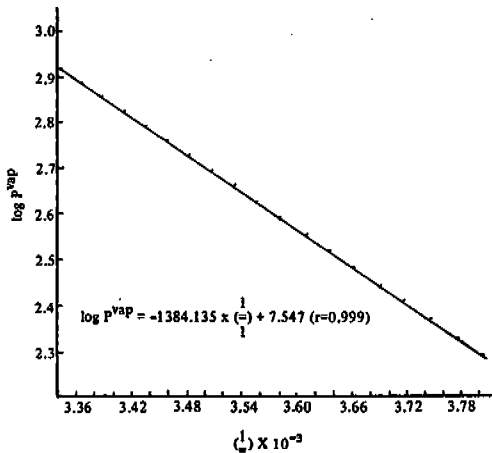


Fig. 1. Plotting the logarithm of the vapor pressure versus reciprocal of temperature.

### 다. 증기압과 외부압과의 관계

증기압과 외부압의 관계식을 유도하면 상변화를 위한 열역학적 조건으로,

$$\mu^g = \mu^l \quad \dots\dots\dots (4)$$

식 (4)에서 시작하여  $pT$ 곡선상에 특정점  $\mu^g$  ( $p_0, T_0$ )에 대하여 전개하면 식 (5)와 같고,

$$\mu^g(p, T) = \mu^g(p_0, T_0) + dp\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T + dT\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p + \dots\dots\dots (5)$$

식 (5)에서 평형조건,  $\mu^g = \mu^l$ ,에서 일정온도하에서는 식 (5)의 제 2 항 만을 고려하므로

$$dp^g\left(\frac{\partial \mu^g}{\partial p}\right)_T = dp^l\left(\frac{\partial \mu^l}{\partial p}\right)_T \quad \dots\dots\dots (6)$$

순수한 물질에 대한 몰 부피는  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m$ 이므로 식 (6)에서 Gibbs 방정식을 얻을 수 있다.

$$V_m^g dp^g = V_m^l dp^l, \quad \frac{dp^g}{dp^l} = \frac{V_m^l}{V_m^g} \quad \dots\dots\dots (7)$$

만약 증기가 이상기체라 가정하면  $V_m^g = RT/p^g$ 이므로 식 (7)은 다음과 같이 된다.

$$\frac{d \ln p^g}{dp^l} = \frac{V_m^l}{RT} \quad \dots\dots\dots (8)$$

액체의 몰 부피는 압력에 따라 크게 변하지 않으므로  $V_m^l$ 를 일정하다고 가정하고 식(8)을 가해준 외압 ( $p_1 \rightarrow p_2$ )에 대하여 적분하면 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$\ln \frac{p_1^g}{p_2^g} = \frac{V_m^l(p_1^l - p_2^l)}{RT} \quad \dots\dots\dots (9)$$

$R = 82.057 \text{ cal/atm} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  기체상수 식 (9)로서 액체의 외부압 변화에 따른 사용물질의 증기압 변화를 계산할 수 있다.

### 라. 기체중 freon-11의 증기조성 계산

5°C에서 freon-11의 증기조성은 Dalton의 법칙에 따라

$$X_A^g = \frac{p_A}{pT} = \frac{X_A^l pA}{pT} \quad \dots\dots\dots (10)$$

$X_A^0$  은 freon-11 에 0.01 %의 수분이 용해되어 있으므로  $X_A^1 = 0.995$  (액체중의 불분율) 이다.

$p_A^0$  ; freon-11의 포화증기압

$p_A$  ; freon-11의 부분압

$p_r$  ; 분위기의 압력

마. Freon-11의 회수량 계산

$$R = F_t - F_g \dots\dots\dots (11)$$

R ; 회수량

$F_t$  ; 회수장치에 주입되는 freon-11의 농도

$F_g$  ; 배기기체중 freon-11의 농도

(이론치로 계산된 값)

재료 및 방법

가. 시 약

Trichloromonofluoromethane (freon - 11) 은 Allied Chemical (Corporation Morris - town, New Jersey 07960) 제품으로 순도 99% 를 사용했고 n-hexane 은 J.T Baker Chemical Co. (Phillipsburg NJ 08865) 제품으로서 순도 99% 를 사용했다.

나. 팽화장치 및 회수장치

절각된 담배를 60 kg/hr의 속도로 팽화 처리하는 시험기 (그림 2 참조)에 시간당 18.68 m<sup>3</sup>/hr

의 freon - 11 gas를 1로 투입하면서 각초를 팽화하고 각초팽화 후 2에서 분리된 혼합기체는 열효율을 높이기 위해 recycle duct 3으로 유도되며 손실열을 4에서 보충하여 재 활용된다. 이때 계속 투입되는 freon-11 gas의 양(1.5 m<sup>3</sup>/min) 만큼의 혼합기체를 정상가동 후 1시간이 경과된 때부터 팽화기의 recycle duct 5에서 회수장치 입구로 유도하여 그림 3의 회수장치를 통과하면서 혼합기체중의 freon-11 gas를 회수하게 된다.

이 때 회수장치에 투입되는 기체중의 freon - 11 농도의 이론적인 계산은 팽화기에 투입되는 전체 freon-11 양중 recycle duct를 0.0705 m<sup>3</sup>/sec 씩 들어가 21초마다 1 cycle을 돌면서 완전히 회석되어 recycle duct 내의 농도를 균일하게 하고 이 기체중 일정량 (1.5 m<sup>3</sup>/sec)을 회수장치로 배출시킬 때 배출되는 기체중 freon-11의 농도를 recycle duct에 주입된 freon-11의 양에서 빼면 1회 recycle 할 때 freon-11 농도가 증가하는 양을 계산할 수 있다. 단, recycle duct 중의 기체는 회수장치로 배출되는 것 이외의 다른 부위로 누출되거나 또는 외부로 부터 fresh air가 흡입되지 않는다고 가정하여 계산하였다.

회수장치는 각 부위별 온도측정기, 압력측정기, 자동온도조절기, heat exchanger, low and high pressure compressor, phase separator 및 wa-

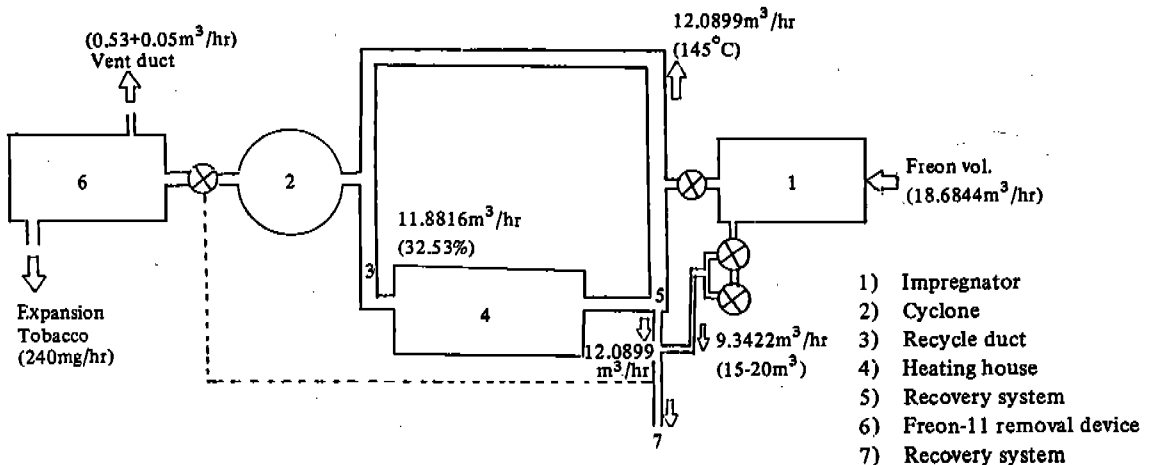


Fig. 2. Freon-11 distribution of during expansion step.

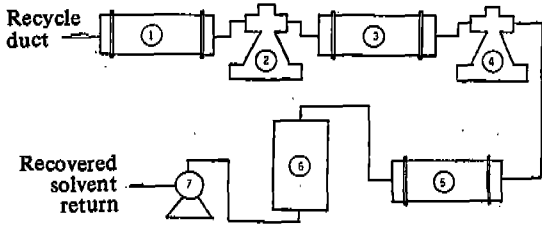


Fig. 3. Schematic diagram of freon-11 recovery system.

- 1) 1st heat exchanger
- 2) low-pressure compressor
- 3) 2nd heat exchanger
- 4) high-pressure compressor
- 5) 3rd heat exchanger
- 6) phase separator
- 7) pump

ter chiller (or refrigerator)로 구성되어 있다.

Heat exchanger의 구조는 그림 4와 같으며 부천시에 있는 보아기계에서 제작한 outside packed floating-head exchanger type AEP를 사용하였고 여기에 사용되는 냉각수는 보아기계에서 제작한 water chiller에서 냉각된 4°C의 물을 사용하였다.

1차 compressor는 마산시에 있는 광신기계제작품으로 압축능력은 0.5~2m<sup>3</sup>/min의 gas를 5~7kg/cm로 압축할 수 있으며, 고압용 compressor의 구조는 그림 5와 같고 서울시의 경남기업에서 제작한 것으로 압축능력은 0.5~2m<sup>3</sup>/min의 gas를 20~25kg/cm로 압축할 수 있다.

또한 여기에 사용되는 냉각수도 water chiller에서 냉각된 4°C의 물을 사용했다.

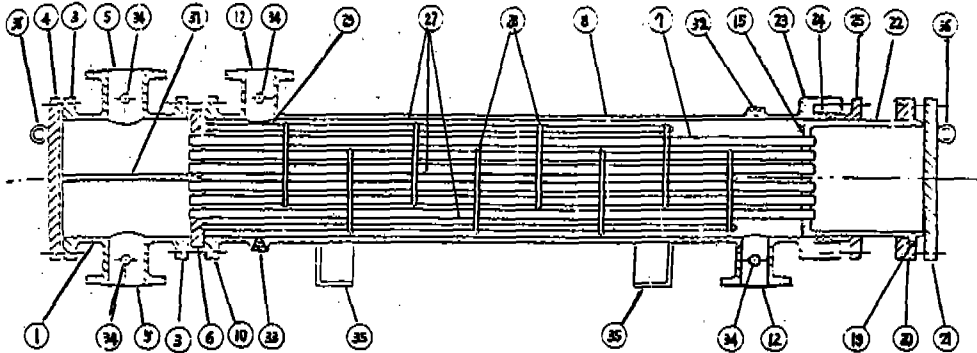


Fig. 4. Outside - packed floating-head exchanger (Type AEP)

- |   |  |
|---|--|
| 1) Stationary Head-Channel                  | 20) Slip-on Backing Flange               |
| 2) Stationary Head-Bonnet                   | 21) Floating Head Cover-External         |
| 3) Stationary Head Flange-Channel or Bonnet | 22) Floating Tubesheet Skirt             |
| 4) Channel cover                            | 23) Packing Box Flange                   |
| 5) Stationary Head Nozzle                   | 24) Packing                              |
| 6) Stationary Tubesheet                     | 25) Packing Follower Ring                |
| 7) Tubes                                    | 26) Lantern Ring                         |
| 8) Shell                                    | 27) Tie Rods and Spacers                 |
| 9) Shell Cover                              | 28) Transverse Baffles or Support Plates |
| 10) Shell Flange-Stationary Head End        | 29) Impingement Baffle                   |
| 11) Shell Flange-Rear Head End              | 30) Longitudinal Baffle                  |
| 12) Shell Nozzle                            | 31) Pass Partition                       |
| 13) Shell Cover Flange                      | 32) Vent Connection                      |
| 14) Expansion Joint                         | 33) Vent Connection                      |
| 15) Floating Tubesheet                      | 34) Instrument Connection                |
| 16) Floating Head Cover                     | 35) Support Saddle                       |
| 17) Floating Head Flange                    | 36) Lifting Lug                          |
| 18) Floating Head Backing Device            | 37) Support Bracket                      |
| 19) Split Shear Ring                        | 38) Weir                                 |
|   | 39) Liquid Level Connection              |

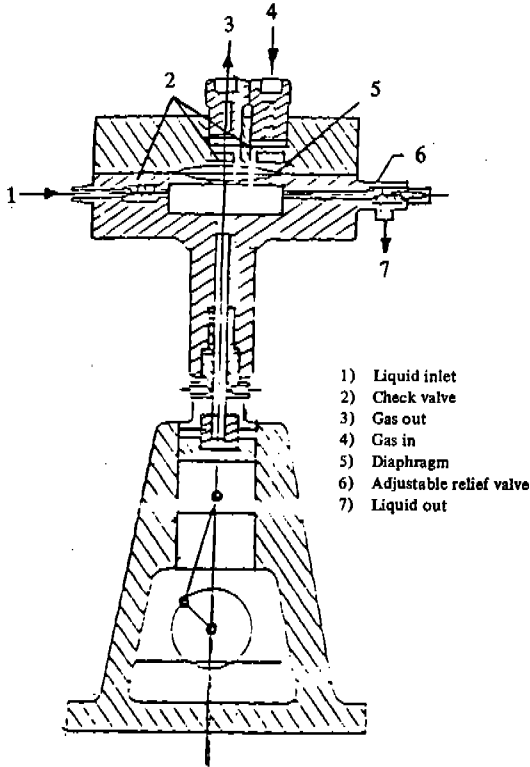


Fig. 5. Pressure products industries high-pressure diaphragm.

이 장치에서 1차 냉각 및 저압 compressor에서는 회수장치에 주입된 기체중 freon-11과 비슷한 담배성분의 저비점인 증기와 freon-11 일부를 회수하여, 2차 고압 compressor에서 freon-11 이외의 기체에 의한 영향을 최소화 하므로 이론치에 근접한 freon-11을 회수할 수 있도록 설계하였다. 특히 2차 고압 compressor는 압력별 회수능력을 시험할 수 있도록 25 kg/cm<sup>2</sup> 이하 원하는 압력을 수동으로 조절할 수 있도록 하였다.

#### 다. 회수장치의 최종 배기기체중의 freon-11 농도 측정

혼합기체중 freon-11의 포집장치는 그림 6과 같다.

회수장치 배기기체중에서 0.3 l/min의 혼합기체를 흡수장치로 유도하여 100 ml의 n-hexane이 들어있는 4 단계 trap에서 freon-11을 포집하였다. 각 trap은 ice bath에 넣어 0°C로 유지시켰다. 포집된 용액은 GC(Hewlette Packard 5840 A Avondale Pennsylvania U.S.A)를 이용하여 전보(8)와 같이 정량하였으며 GC 조건은 표 3과 같다.

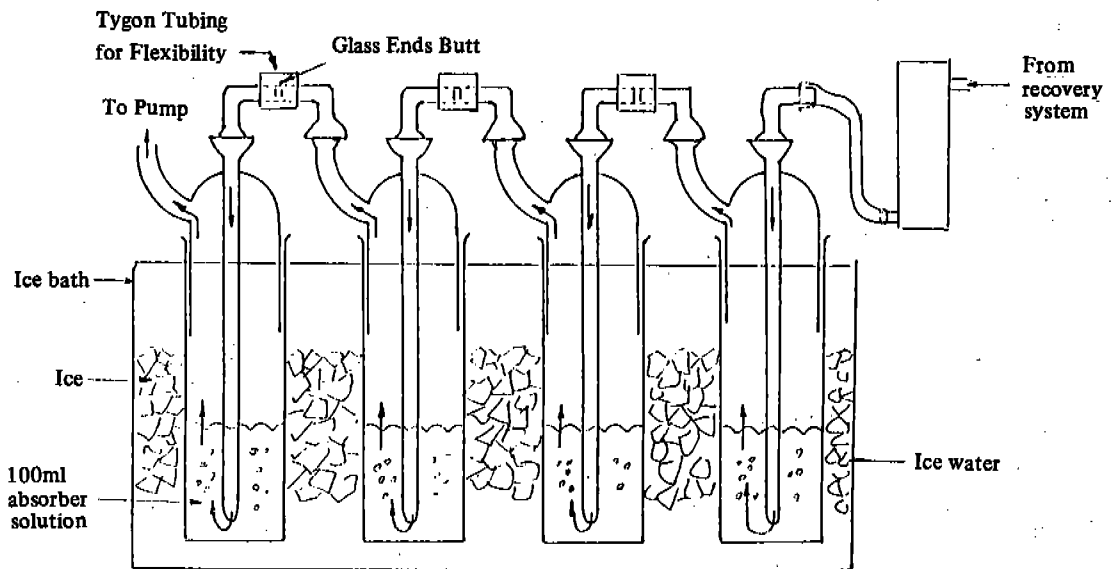


Fig. 6. Apparatus used for the freon adsorption

Table 3. G.C. operation condition of freon-11 determination for shredded tobacco.

Instrument	: H/P 5840 A
Column	: 4ft x 1/8" ID, inside diameter 80/100 mesh porapak Q
Column flow	: 100ml/min, Argon/CH <sub>4</sub> (%)
Oven temp.	: 150°C isothermal
Injection temp.	: 250°C
Detector temp.	: 230°C
Detector	: Election capture detector

### 결과 및 고찰

그림 1은 외부압이 상압 (1 atm)에서 얻어진 data 이므로 본 실험의 회수장치와 같이 압력이 1~25 kg/cm<sup>2</sup>로 증가하면 증기압도 커질 것 이므로 식 (9)에 따라 외부압력 변화에 따른 증기압의 변화를 계산하면 표 4와 같다.

식 (9)로서 회수장치의 주어진 압력에서 순수한 freon-11 증기의 증기압을 구할 수 있다.

물론 이 식들은 이상기체의 조건을 가진다고 가정한 이론식이다. 이러한 외부압력과 증기압 조건을 토대로 회수 system의 증기조성을 Dalton의 법칙인 식 (10)으로 계산할 수 있다. 물론 같은 방법으로 냉각온도와 외부압력 변화에 따라서도 계산할 수 있으며, 식 (10)에 따라 계산한 freon-11의 회수율은 그림 7과 같다. 그림 7을 이용하여 얼마나 정확히 회수율을 예측할 수 있는지, 실제 실험체와 어떤 차이가 있는지 등을 조사하기 위해 실제 실험장치로 분석한 결과를 표 5 및 그림 8에 나타냈다.

표 2는 회수장치에 주입되는 혼합기 체중 처음부터 1시간 경과에 따른 freon-11 농도를 계산한 것인데 1시간 후 freon-11의 계산된 농도는 32.35%로 실측치 30.28%와 비교하여 약간 높게 나타났으며 freon-11이 회수된 후 배기 중에서 측정된 freon-11의 농도는 그림 8과 같다. 그림 7과 그림 8의 값을 비교해 보면 5

Table 4. Changes in vapor pressure of freon-11 by external pressure.

External pressure (atm)	P <sub>1</sub>	Vapor pressure (mm Hg)
	P <sub>2</sub>	
1		369.853
2	1.004	371.333
3	1.008	372.812
4	1.0122	374.366
5	1.0163	375.882
6	1.0204	377.398
7	1.0246	378.952
8	1.0288	380.490
9	1.0329	382.027
10	1.0371	383.584
11	1.0413	385.139
12	1.0456	386.704
13	1.0498	388.272
14	1.0541	389.850
15	1.0583	391.432
16	1.0626	393.006
17	1.0670	394.615
18	1.0713	396.217
19	1.0756	397.825
20	1.0800	399.440
21	1.0844	401.061
22	1.0888	402.689
23	1.0932	404.323
24	1.0976	405.964
25	1.1021	407.611

(\*Note: freon-11, 5°C)

$$Y = 367.974 + 1.57385 X$$

$$Y = 0.0031 X^2 + 1.4929 X + 369.71473$$

X = External pressure, Y = Vapor pressure

~15 kg/cm<sup>2</sup>의 압력 범위에서는 이론치와 근사한 실험치를 얻었으나 20~25 kg/cm<sup>2</sup>에서는 이론치보다 약간 높게 나타났다. 그러나 크게 벗어난 것이 아니므로 본 이론식을 토대로 회수장치의 기계적 냉각 및 압축 system 설계시 온도와 압력 조건의 범위를 정확하게 설정할 수 있으므로 이에 따른 열역학적 관계를 계산하면 회수장치 설계에 필요한 모든 자료를 도출할 수 있다고 생각되며 지속적인 보완 연구가 필요하다고 생각된다.

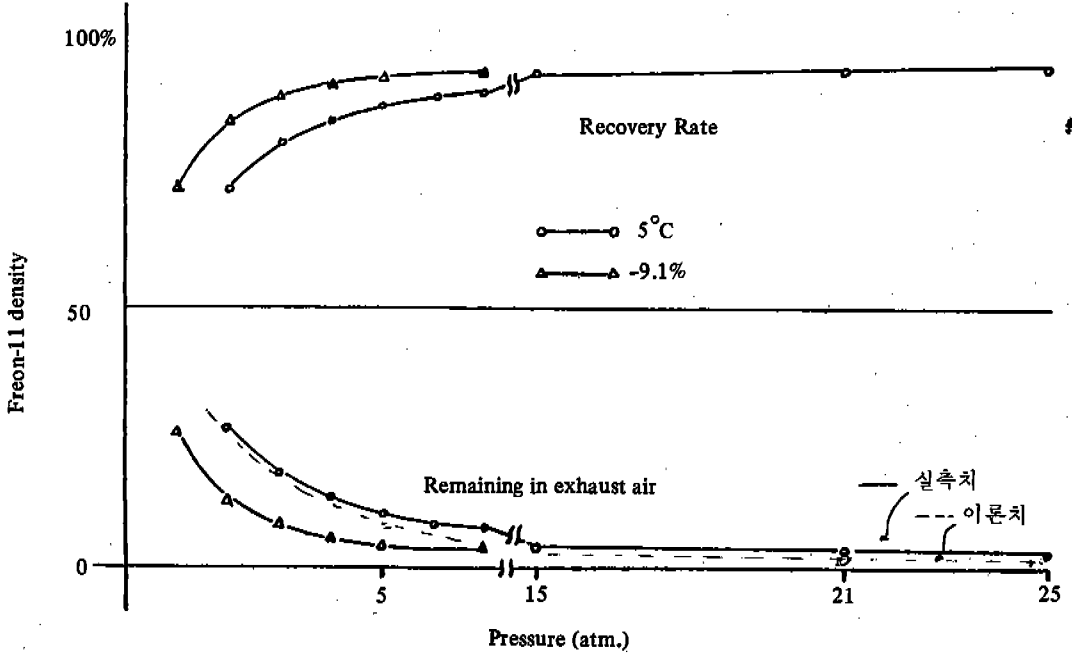


Fig. 7. Recovery rate of freon-11 at each pressure and temperature.

Table 5. Freon 11 contents in exhaust air of recovery system.

Recovery condition		Freon 11 content in exhaust air	
Temp. (°C)	Pressure (kg/cm <sup>2</sup> )	*(ppm v/v)	%
5	4.5	128147.6	12.81
5	15	29698.0	2.97
5	20	36253.0	3.63
5	21	23371.0	2.33
5	23	21958.0	2.20

\*ppm (of vapor or gas in air plus vapor by volume at 25°C and 760 mmHg)

### 결 론

본 연구의 목적은 담배의 부풀성을 증가시키기 위해 공정 중에 사용된 유기용매(freon-11)를 회수하기 위한 방법과 장치를 개선하기 위한 것이

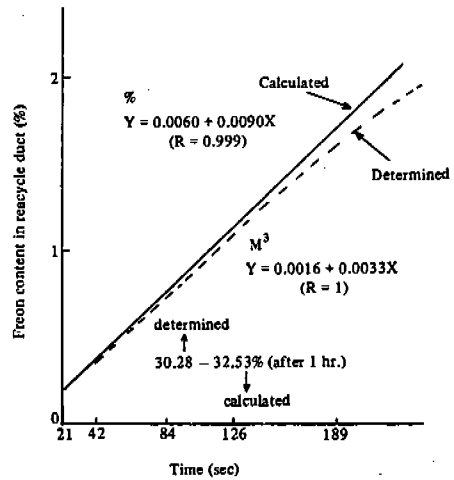


Fig. 8. Change in freon content in recycle duct.

다.

첫째 freon-11의 이론적 회수율은 freon-11의 증기압과 열역학적 특성에서 계산하였고, 둘째 이 이론치의 활용 가능성을 평가하기 위해 이론치와 실측치를 비교하였다.



본 실험에서 얻어진 결과 중  $1 \sim 15 \text{ kg/cm}^2$ ,  $5^\circ\text{C}$  의 실험조건에서는 실험치와 회수율이 매우 유사하였으나  $15 \sim 25 \text{ kg/cm}^2$ ,  $5^\circ\text{C}$  에서는 이론치가 실험치보다  $0.1 \sim 0.3 \%$  낮게 평가되었다.

냉각 및 압축에 의한 회수율은 본 회수장치에 사용된 freon-11 양의 약 96 % 까지 회수가 가능할 것으로 보며 회수장치의 배기기체 중 freon-11 농도는  $2 \sim 2.5 \%$  이었다.

### 참 고 문 헌

1. Ashburn, J.G., U.S. Pat. No. 3, 753, 440 (1973).
2. Banyasz, J.L., C.D. Owens, E.D. Mooz, A.C. Lilly, P. Martin, H.B. Merritt, and B.A. Semp, Au-A-16579 (1983).
3. Conrad, L.J., U.S. Pat. No. 4, 095, 605 (1978).
4. Clayton, J.W.J. Occupational M. ed. 4:262 (1962).
5. Fredrickson, J.D., U.S. Pat. No. 3, 524, 451 (1970).
6. Fredrickson, J.D. and E.S. Hickman, U.S. Pat. No. 3, 683, 937 (1972).
7. Hamilton, J.M. "The organic fluorochemical industry" in M. Stacey, J.C. Tatlow and A.G. Sharpe eds., "Advances in Fluorine Chemistry". Vol. 3, Butterworth Inc. Washington D.D. (1963).
8. Kim, K.H., K.K. Yoo, and Y.S. Joo, Journal of the Korean Society of Tobacco Science, 6:39 (1984).
9. Kirk, R.E. and D.F. Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology". 2nd Ed. Vol. 9, p. 744-751 (1951).
10. Kirk, R.E. and D.F. Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology". 2nd Ed. Vol. 6, p. 470-481 (1951).
11. Moore, A.G., U.S. Pat. No. 3, 693, 631 (1972).
12. Moore, W.J. "Physical Chemistry". 4th Ed. p. 212, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs New, Jersey, U.S.A. (1972).
13. Perry, J.H. and C.H. Chilton. "Chemical Engineers Handbook". 5th Ed. p. 3-60, McGraw-Hill, Kogakush, Ltd. (1973).
14. White, J.B. and Conrad, L.J. Au Pat. No. 19, 302 (1983).
15. Windfolz, M. "Merk Index". 9th Ed. p. 9319, Merck & Co. Inc., Rahway, N.J. U.S.A. (1976).
16. Yoo, K.K., K.H. Kim, Y.H. Choi, B.K. Kim, and Y.S. Joo,
17. Yoo, K.K., K.H. Kim, Y.H. Choi, B.K. Kim, and Y.S. Joo,