

휘발성 유기용제가 흡착된 흡착제의 초임계 이산화탄소를 이용한 재생특성

이승범·성대형*·홍인권

단국대학교 공과대학 화학공학과, *(주)세풍 공학연구소
(1997년 1월 20일 접수, 1997년 9월 4일 채택)

Regeneration Characteristics of Adsorbent Loaded with VOCs using Supercritical Carbon Dioxide

Seung Bum Lee, Dae Hyung Seong*, and In Kwon Hong

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea

*Engineering R&D Center, Sepoong Paper Co., Ltd.

(Received January 20, 1997, Accepted September 4, 1997)

요약 : 휘발성 유기용제의 주된 제거방법은 흡착제를 이용한 흡착 공정이 추천된다. 본 연구에서는 입상활성탄과 활성탄소섬유에 휘발성 유기용제를 흡착시킨 후 폐흡착제를 탈착컬럼에 넣고 318.15 K의 온도에서 압력을 변수(2000~3000 psi)로 하는 초임계 이산화탄소를 이용하여 재생하였다. 초임계 이산화탄소의 압력이 증가함에 따라 탈착율과 요오드 흡착가는 증가하였으며, 재생시간은 MEK와 benzene의 경우 각각 70분과 60분이었다. 최대 탈착율은 3000 psi의 압력에서 MEK가 흡착된 입상활성탄과 활성탄소섬유의 경우 각각 초기 흡착량의 64.0%, 55.3%가 탈착되었으며, 벤젠이 흡착된 입상활성탄과 활성탄소섬유의 경우에는 각각 59.1%, 45.2%가 탈착되었다. 또한 Tan과 Liou의 모델로 출구농도를 예측할 수 있었다. 따라서 입상활성탄뿐만 아니라 활성탄소섬유의 재생공정에도 초임계유체 재생법의 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

Abstract : The typical removal method of volatile organic compounds is adsorption process. In this study, granular activated carbon and activated carbon fiber were used as adsorbents, and the adsorption behavior for the two types of adsorbent was compared. And they were regenerated by supercritical carbon dioxide extraction at a constant temperature, 318.15 K, and 2000, 2500, 3000 psi respectively. The desorption percentage of initial adsorbates and iodine values were increased with pressure of supercritical carbon dioxide. The regeneration time was 70 and 60 minutes in adsorbents loaded with methyl ethyl ketone(MEK) and benzene, respectively. The desorption percentages were 64.0% for granular activated carbon and 55.3% for activated carbon fiber loaded with MEK, and 59.1% for granular activated carbon and 45.2% for activated carbon fiber loaded with benzene. The exit concentration could be evaluated by Tan and Liou model. Therefore, the granular activated carbon and the activated carbon fiber could be regenerated by supercritical fluid extraction process.

1. 서 론

휘발성 유기용제(volatile organic compounds, VOCs)는 상온에서 증기압이 0.01 psi($= 0.0007 \text{ atm}$)보다 크고, 대기압에서 끓는점이 약 533.15 K이하인 탄소수 약 12이하의 유기물질로 연료, 용매, 그리고 vinyl chloride 등의 화학중간체로 사용된다 [1]. 그러나 휘발성 유기용제의 대부분은 발암물질이며 광산화제로서 작용하여 스모그나 오존 등을 형성하므로 온실효과, 대기독성(air toxicity)의 원인이 되고 있다. 그러므로 휘발성 유기용제의 배출량을 줄이거나, 배출되는 휘발성 유기용제를 제거하는 연구가 필요한 현실이다. 이중 추천될만한 방법으로 흡

착공정을 이용하는 방법이다. 흡착제로써 입상활성탄(granular activated carbon, GAC)이나 활성탄소섬유(activated carbon fiber, ACF)가 사용될 수 있으며 입상활성탄의 경우 경제성 측면에서도 회수비가 휘발성 유기용제 가격의 5~20% 정도이고, 회수율도 92~98%로 대단히 높다. 그러나 휘발성 유기용제로 흡착된 폐활성탄을 재생하지 않고 폐기시킨다면 폐활성탄 자체에 의한 2차 오염과 활성탄표면에 흡착된 폐흡착질이 탈리되어 2차 오염이 유발될 수 있다. 또한 활성탄소섬유의 경우에는 온도에 민감하여 용매추출과 증류를 통해 재생하고 있으나 추출 후 2차적인 분리를 하므로 비용이 많이 드는 단점이 있다. 따라서 초임계 이산화탄소 추출공정을 흡착제의 재생공정

에도 적용하므로써 낮은 온도에서 흡착제를 재생하는 연구가 국내외에서 진행되어 왔다[2-6]. Kander와 Paulaits[2]는 초임계 이산화탄소를 이용하여 활성탄에 흡착된 폐놀을 탈착하였고, DeFilippi 등[3]은 초임계 이산화탄소를 이용하여 살충제(pesticides)가 흡착된 활성탄을 재생하였는데 387.15 K, 150 atm 이상의 공정조건에도 불구하고 초임계유체 재생법이 경제적으로 유용하다고 발표하였다. 이러한 초임계 이산화탄소를 이용한 흡착제의 재생공정은 비인화성, 비독성과 같은 공정의 안정성, 2차분리공정이 필요없다는 상대적인 경제성, 빠른 물질전달속도와 밀도조절이 용이하여 용해도 조절이 쉬운 장점을 가지게 된다.

따라서 본 연구에서는 흡착제로 입상활성탄뿐만 아니라 활성탄소섬유를 이용하여 휘발성 유기용제를 흡착시킨 후 휘발성 유기용제가 흡착된 폐흡착제를 초임계 이산화탄소를 이용하여 2차적인 분리없이 단일공정으로 탈착하여 재생특성을 규명하므로써 본 공정이 실제공정으로의 이용가능성을 제시하고자 하였다.

2. 이 론

2.1. 초임계유체 탈착모델

초임계 이산화탄소에 의한 재생효율을 시험하기 위해 재생과정을 모사할 수 있는 많은 모델들이 연구되어지고 있다. 이 중 충진 컬럼내의 흡착질의 질량보존을 기초로하여 재생과정에 초점을 둔 Tan과 Liou의 모델을 초임계유체 탈착모델로 선정하였다. Tan과 Liou의 모델은 축방향 분산(axial dispersion) 효과가 무시된다고 가정할 때, 컬럼내에서의 물질전달은 다음과 같이 나타내진다[5].

$$\epsilon \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} = -(1-\epsilon) \frac{\partial S}{\partial t} \quad (1)$$

이 때 컬럼내에서 초기조건과 경계조건은 다음과 같다.

$$t=0, \quad C=0 \quad (2)$$

$$z=0, \quad C=0 \quad (3)$$

초임계유체와 고체사이의 물질전달계수와 초임계 이산화탄소에서 휘발성 유기용제의 유효확산, 등온선 등의 정보가 부족하기 때문에 활성탄에서의 물질전달은 선형 탈착 동력학으로 표현한다. 이때 비가역 완전탈착에 이르면 흡착농도는 단층흡착농도에 비해 작게되므로 다음과 같이 표현할 수 있다[7].

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -kS \quad (4)$$

$$t=0, \quad S=S_0 \quad (5)$$

컬럼출구에서의 농도는 (1)~(5)식을 연립하여 얻은 해이며 다음과 같다.

$$C_e = \frac{1-\epsilon}{\epsilon} S_0 \left[\exp \left(-k \left(t - \frac{\epsilon L}{u} \right) \right) - \exp(-kt) \right] \quad (6)$$

이 식을 사용하여 void fraction(ϵ)과 초기 흡착농도(S_0)만

알면 유출농도를 계산할 수 있다. 여기서 탈착 속도상수, k 는 실험데이터와 식 (6)을 curve fitting함으로써 구할 수 있으며, 총 탈착량은 시간에 대해 출구농도를 적분함으로써 산출될 수 있다.

3. 실험

3.1. 폐흡착제의 재생실험

실험에 사용한 흡착질은 Junsei사의 1급시약인 MEK와 벤젠을 사용하였고, 흡착질을 용해시키는 용매로서는 순도 98%인 일본 마이다사의 휘탄을 사용하였다. 흡착에 사용한 흡착제는 입상활성탄(Kuraray GWC 10-32)과 활성탄소섬유(Kuraray FT 200-15)를 사용하였다. 입상활성탄은 석탄을 원료로 제조한 활성탄으로 충진밀도는 0.42~0.48 g/ml범위이고, 입도가 10~32 mesh로 micro-, transitional- macro- 기공이 균형있게 배열된 수처리용 활성탄이고, 활성탄소섬유는 기공반경이 12 Å, 기공부피가 0.5 ml/g, 길이가 40±5 m인 탄소섬유를 사용하였다. 입상활성탄과 활성탄소섬유의 전처리과정으로 Soxhlet 추출장치를 이용하여 초순수를 6시간 동안 환류순환하여 남아 있는 유기물을 제거한 후 393.15 K에서 12시간 동안 건조하였다. 또한 BET 표면적 측정장치(ASAP 2010, Micrometrics Co.)를 이용하여 질소흡착법에 의해 각 흡착제의 표면적을 측정하였다.

Fig. 1은 초임계유체를 이용한 흡착제의 재생실험장치의 개략도이다. 실험에 사용된 탈착질로는 순도 99.99%의 이산화탄소(서울특수가스)를 사용하였고, 실리카겔 상을 통과시켜 수분을 제거한 후 Hydro-Pac사의 기체 펌프로 가압하여 저장조로 공급하였다. 탈착 컬럼은 3000 psi 이상의 고압을 충분히 견딜 수 있도록 제작하였으며, 폐흡착제를 충진하는 탈착 컬럼의 길이는 10 cm이고 내경은 2 cm이다. 실험에 사용된 폐흡착제를 제조하기 위해 흡착실험은 278.15 K에서 2500 ppm의 MEK와 벤젠 수용액을 입상활성탄 및 활성탄소섬유에 흡착시켜 포화 흡착된 폐흡착제를 제조하였다. 10 g의 폐흡착제를 충진한 컬럼의 공극률(void fraction)은 입상활성탄의 경우 0.40이고, 활성탄소섬유의 경우에는 0.42이었다. 또한 2000~3000 psi의 실험압력은 전방 압력조절기(forward pressure regulator; Tescom 26-1021-24)로 조절하여 용매 저장조의 이산화탄소를 탈착 컬럼에 공급하였다. 탈착 컬럼 내부의 온도는 열전대를 설치하여 측정하였으며 항온조로 탈착 컬럼의 온도를 유지하였다.

マイクロミテ링 밸브로 유속을 0.25 cm³/min(298.15 K, 1 atm을 기준으로 공정 유속을 계산함)으로 일정하게 유지시키면서 휘탄을 넣은 cold trap으로 흘려 주었다. 시간에 따라 시료 1 μl를 채취하여 FID 검출기를 연결한 SFC(HP model G1205A)를 이용하여 분석하였다.

3.2. 재생성능 평가

MEK와 벤젠으로 포화된 폐흡착제를 재생한 후 재생성능을 평가하기 위해 한국산업규격[KS, M1802(1993)]에 제시되어 있는 요오드 흡착성능 측정법을 이용하였다. 요오드 흡착성능 측정법은 액상 흡착성능 측정법중에서 대표적인 방법으로 시료에 요오드용액을 가하여 흡착시킨 후, 상층액을 분리하여 티오

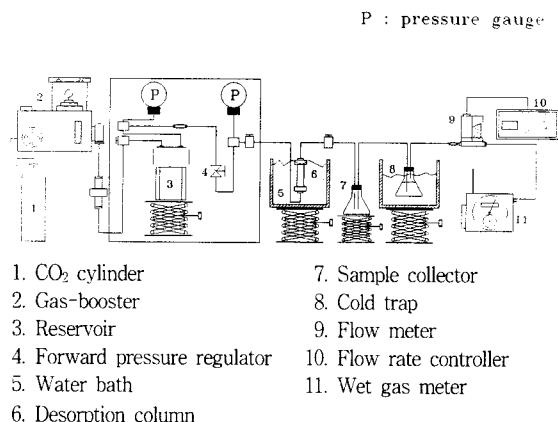


Fig. 1. Apparatus of regeneration experiments with SFE.

황산나트륨 용액으로 적정하여 잔류 요오드 농도로부터 요오드 흡착량을 구하는 방법이다. 이 때 흡착 등온선의 요오드 잔류농도가 2.5 g/L 일 때의 흡착량으로 흡착성능을 평가하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 휘발성 유기용제 수용액의 흡착거동

흡착제의 흡착거동을 알아보기 위해 278.15 K 에서 2500 ppm 의 MEK와 벤젠 수용액을 입상활성탄 및 활성탄소섬유에 흡착시켰으며 시간에 따른 흡착거동을 Fig. 2에 나타내었다. 실험에 사용한 입상활성탄과 활성탄소섬유의 BET법에 의해 측정된 비표면적은 각각 $1246.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 과 $1637.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 각 흡착제의 흡착용량은 1g 의 입상활성탄의 경우에 0.368 g 의 MEK와 0.336 g 의 벤젠이 흡착되었으며, 흡착시간은 각각 6시간, 5시간이었다. 또한 1g 의 활성탄소섬유의 경우에는 1.252 g 의 MEK가 흡착되는데 2시간이 소요되었고, 벤젠의 경우에는 3시간동안 0.773 g 이 흡착되었다. 이러한 결과를 통해 활성탄소섬유가 입상활성탄에 비해 큰 흡착용량을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 포화흡착된 흡착제를 이용하여 초임계 이산화탄소로 재생실험을 수행하였다.

4.2. 흡착제의 재생성능 평가

탈착컬럼에 폐흡착제를 넣은 후 탈착컬럼의 온도가 318.15 K 로 일정해지면 이산화탄소를 공급하였다. 탈착컬럼에 도입된 이산화탄소가 초임계 상태에서 초기에 흡착질을 용해할 수 있도록 10분 후부터 추출을 시작하였다. 탈착압력은 2000, 2500, 3000 psi에서 각각 실험하였다.

Fig. 3은 318.15 K 의 온도에서 압력의 변화에 따른 MEK가 흡착된 입상활성탄의 탈착거동을 나타내었다. 초기 흡착량은 $0.368 \text{ g VOC/g GAC}$ 이고 그림에서 알 수 있듯이 압력이 증가함에 따라 탈착율이 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. 여기서 탈착율은 초기흡착량에 대한 휘발성 유기용제의 탈착량의 비로 정의하였다. 이러한 경향은 흡착된 MEK가 초임계 이산화탄소에 용해·추출되어 탈착되므로 압력이 2000 psi 에서 3000 psi 로 증가함에 따라 초임계유체의 밀도가 0.66539 g/cm^3 에서 0.82277 g/cm^3 으로 커져 MEK가 초임계 이산화탄소에 잘

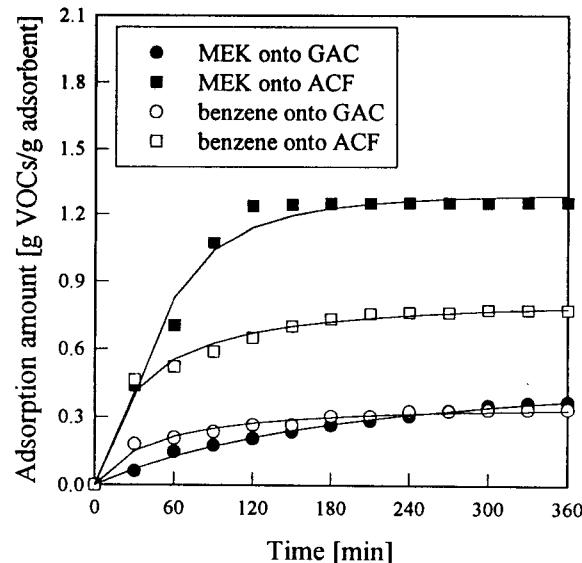


Fig. 2. Adsorption amounts of VOCs for GAC and ACF with time.

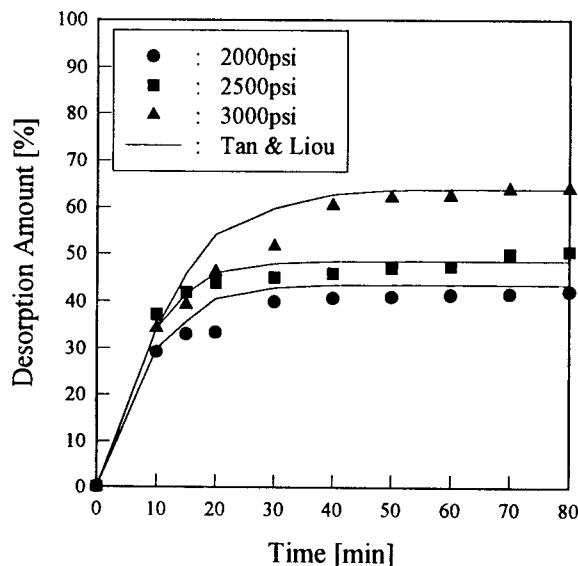


Fig. 3. Comparison of simulated results with experimental data of GAC loaded with MEK.

용해되기 때문이다[7-9]. 또한 탈착반응의 유속이 $0.25 \text{ cm}^3/\text{min}$ 으로 매우 작아 탈착이 빠른 시간에 이루어지지 않았으며, 탈착율의 변화가 미소한 70분 전·후에 탈착이 완료되었다. 압력 2000, 2500, 3000 psi에서 전체 흡착량은 각각 42.2, 50.6, 64.0%가 탈착되었다. Fig. 4는 벤젠이 흡착된 입상활성탄의 탈착거동으로 초기흡착량은 $0.336 \text{ g VOC/g GAC}$ 으로 압력이 증가함에 따라 탈착율이 증가되었으며 각 압력에서 전체 흡착량은 37.5%, 45.5%, 59.1%가 탈착되었으며, 탈착이 완료되는 시간은 60분이었다. 또한 컬럼출구에서의 농도를 Tan & Liou의 모델로 계산한 결과 실험값과 어느정도 일치함을 알 수 있었으며 초임계유체 재생법으로 흡착제를 재생할 경우 탈착정도를 예측할

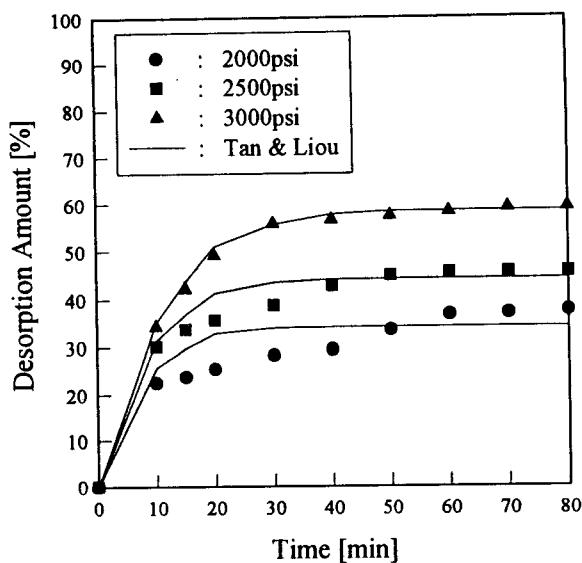


Fig. 4. Comparison of simulated results with experimental data of GAC loaded with benzene.

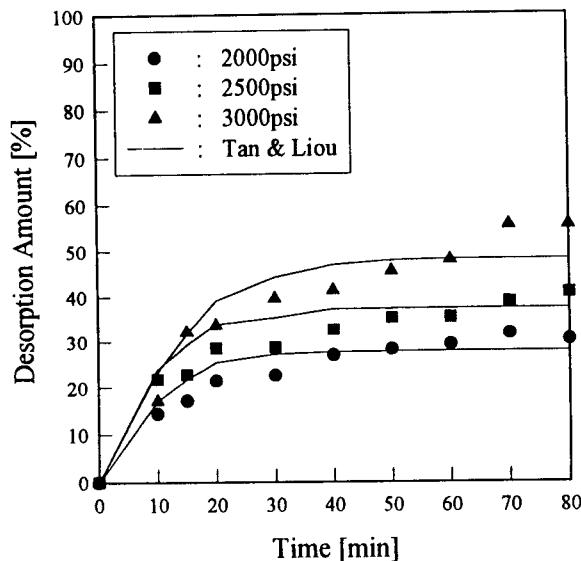


Fig. 5. Comparison of simulated results with experimental data of ACF loaded with MEK.

수 있었다.

MEK와 벤젠이 흡착된 활성탄소섬유의 탈착결과는 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. 초기흡착량은 각각 1.252, 0.773 g VOC/g ACF이며 MEK가 흡착된 활성탄소섬유의 경우 70분에서 탈착이 완료되었으며, 압력 2000, 2500, 3000 psi의 조건에서 초기 흡착량 중 30.1, 40.6, 55.3%의 MEK가 탈착되었다. 벤젠이 흡착된 활성탄소섬유의 탈착실험 결과 60분에서 탈착이 완료되었으며, 압력이 증가함에 따라 각각 초기흡착량중 29.8, 38.6, 45.2%가 탈착되었다. 이 때 흡착제가 완전히 재생되지 않는 것은 미세기공내에 흡착된 흡착질이 비가역 흡착거동 때문인 것으로 생각된다. Tan & Liou 모델을 이용하여 출구농도를

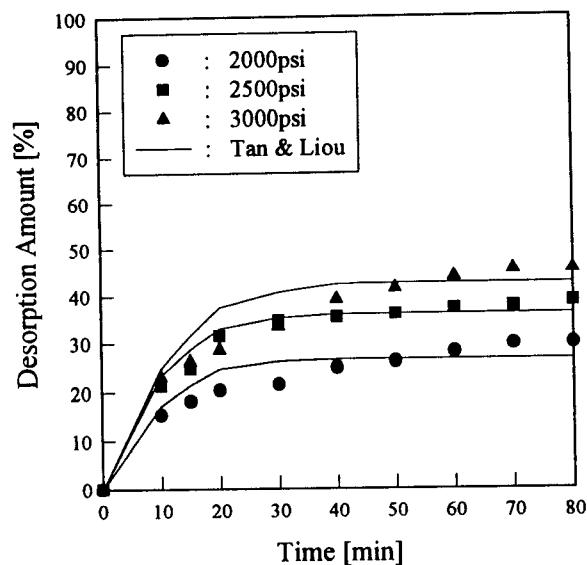


Fig. 6. Comparison of simulated results with experimental data of ACF loaded with benzene.

예측한 결과 압상활성탄에 비해 활성탄소섬유의 경우에는 실험값과의 차이를 나타내는 것을 알 수 있는데 이는 활성탄소섬유의 흡착력이 압상활성탄에 비해 커서 탈착량도 역시 크고 탈착실험에 대한 상대적인 오차가 크기 때문인 것으로 사료된다. 각 조건에서의 Tan과 Liou의 모델의 탈착속도상수, k 값을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Desorption Rate Constant(k) of Regenerated Adsorbent

Pressure (psi)	GAC		ACF	
	MEK	Benzene	MEK	Benzene
2000	-4.2327×10^{-2}	-4.5896×10^{-2}	-4.1070×10^{-2}	-4.2590×10^{-2}
2500	-4.1511×10^{-2}	-4.0995×10^{-2}	-3.8362×10^{-2}	-3.9020×10^{-2}
3000	-3.2233×10^{-2}	-3.4085×10^{-2}	-3.1671×10^{-2}	-3.5253×10^{-2}

초임계유체에 의해 탈착·재생되어진 폐흡착제의 재생특성을 확인하기 위해 요오드 흡착성능 측정법을 이용하였다. 흡착되지 않은 흡착제의 요오드 흡착성능은 압상활성탄의 경우 1259.9 mg/g이었고, 활성탄소섬유는 1557.7 mg/g이었으며 재생된 압상활성탄과 활성탄소섬유의 흡착성능을 요오드 흡착성능 측정법으로 측정한 결과를 Table 2에 나타내었다. MEK가 흡착된 압상활성탄의 경우 높은 압력에서 초임계유체로 재생된 경우의 요오드 흡착량이 크게 나타나는 것은 고압에서의 재생능이 우수하다는 결과와 일치하였다. 또한 벤젠이 흡착된 압상활성탄을 재생하는 경우에도 고압에서 재생된 경우가 요오드 흡착량이 큼을 알 수 있었다. 재생된 활성탄소섬유의 요오드 흡착성능 측정결과, MEK와 벤젠으로 포화된 활성탄소섬유의 경우에도 고압에서 재생될 경우 요오드 흡착량이 큼을 알 수 있었다.

Table 2. Iodine Adsorption Amount of Regenerated Adsorbent [mg/g]

Pressure (psi)	GAC		ACF	
	MEK	Benzene	MEK	Benzene
2000	726.7	539.6	713.9	787.7
2500	786.8	655.8	766.5	829.4
3000	805.4	795.3	864.2	862.6

5. 결 론

초임계유체 재생법은 초임계유체의 높은 용해특성을 이용하여 흡착질을 추출하여 재생하는 방법으로 압력이 증가함에 따라 초임계유체의 밀도가 증가하며 이로 인해 용질에 대한 용해도가 증가된다. 증가된 용해도는 폐흡착제에 흡착된 흡착질의 탈착율을 증가시키는 것으로 확인되었다. 흡착제의 흡착용량은 입상활성탄의 경우 0.368 g MEK/g GAC와 0.336 g benzene/g GAC이었으며, 활성탄소섬유의 경우에는 1.252 g MEK/g ACF와 0.773 g benzene/g ACF이었다. 또한 초임계유체 재생법을 이용하여 입상활성탄과 활성탄소섬유의 재생시 소요되는 시간은 MEK의 경우 70분이었으며, 벤젠의 경우 60분이었다. 또한 초임계유체 재생법에 의한 MEK와 벤젠의 탈착율과 요오드 흡착성능은 입상활성탄과 활성탄소섬유에서 같은 경향으로 압력이 증가됨에 따라 증가하였다. MEK의 경우 압력이 2000 psi에서 3000 psi로 증가됨에 따라 입상활성탄의 경우에는 64.0%, 활성탄소섬유의 경우에는 55.3%로 탈착율이 증가하는 경향을 나타내었다. 벤젠이 흡착된 경우에도 3000 psi의 압력에서 탈착율은 입상활성탄이 59.1%, 활성탄소섬유는 45.2%로 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 Tan과 Liou의 모델로 출구농도를 예측할 수 있었으며 초임계유체 재생법으로 흡착제를 재생할 경우 탈착정도를 예측할 수 있을 것으로 사료된다.

사 용 기 호

- C : concentration of VOCs, mol/cm³
- C_e : exit concentration of VOCs, mol/cm³
- k : desorption rate constant
- L : column length, cm
- S : loaded VOCs on adsorbent, mol/cm³

- S_o : initially loaded VOCs on adsorbent, mol/cm³
- T : temperature, K
- t : time, sec
- u : superficial velocity at T and P of column, cm/min
- z : axial position in column, cm

그리스 문자

- ϵ : void fraction in the packed column

참 고 문 헌

- N. de Nevers, "Air Pollution Control Engineering", McGraw-Hill(1995).
- R. G. Kander and M. E. Paulaitis, in *Chemical Engineering at Supercritical Fluid Condition*, M. E. Paulaitis, J. Penninger, R. Gray, and P. Davison, Eds, Ann Arbor, MI, p. 461, (1983).
- R. P. DeFilippi, V. J. Krukonis, R. J. Robey, and M. Modell, "Supercritical Fluid Regeneration of Activated Carbon for Adsorption of Pesticides", Report, 1980, EPA Washington, D. C.
- M. P. Srinivasan, J. M. Smith, and B. M. McCoy, *Chem Eng. Sci.*, 45, 1885(1990).
- C. S. Tan and D. C. Liou, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 988(1988).
- B. R. Min, C. H. Lee, I. K. Hong, and W. S. Kim, "A Study on the Regeneration of Activated Carbon Fiber and the Recovery of Volatile Organic Compounds II", Korea Science and Engineering Foundation, 1997.
- F. Recasens, B. J. McCoy, and J. M. Smith, *AICHE J.*, 35, 951(1995).
- M. A. McHugh and M. E. Paulaitis, *J. Chem. Eng. Data*, 25, 326(1980).
- J. M. L. Penninger, M. Radosz, M. A. McHugh, and V. J. Krukonis, "Supercritical Fluid Technology", Elsevier, New York(1985).
- C. S. Tan and J. Y. Weng, *Fluid Phase Equilib.*, 34, 37 (1987).
- S. H. Lin and F. M. Hsu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 2110 (1995).