

흡착탑에서 벤젠과 톨루엔의 파과거동

강성원 · 민병훈* · 서성섭

홍익대학교 공과대학 화학공학과
수원대학교 공과대학 화학공학과*
(2000년 1월 13일 접수, 2000년 6월 2일 채택)

Breakthrough Behavior of Benzene and Toluene in Adsorption Bed

Sung-Won Kang · Byong-Hoon Min* · Sung-Sup Suh

Department of Chemical Engineering, Hongik University
Department of Chemical Engineering, Suwon University*
(Received January 13, 2000 ; Accepted June 2, 2000)

Abstract : The VOCs(Volatile Organic Compounds) is one of the major cause for the atmosphere pollution. Breakthrough behavior of benzene and toluene in adsorption bed packed with activated carbon was experimentally studied. Composition and temperature of the gas flowing in the bed was measured and breakthrough curves for each component was obtained. Breakthrough time of benzene was earlier than that of toluene due to relatively weak adsorptivity. The relationship between breakthrough time and flow rate was obtained. The shape of temperature change with time was dependent on the position in the bed. Temperature changed faster and sharper in the inlet than in the outlet. It was noted that breakthrough behavior could be affected by the heat transfer properties.

1. 서론

우리나라는 급속한 산업화 속에서 고도 성장을 이룬 대표적인 나라이다. 그러나 여러 산업들이 새로 생겨나거나 팽창하는 과정에서 각종 유기물질들이 대기 중으로 방출되는 경우들이 많이 생겨나고 있다. 유기 용제 및 페인트, 도료 등의 사용으로 인한 대기 중의 휘발성유기화합물의 오염은 이미 대기오염 물질의 원인으로서는 뿐만 아니라 사회적 안정성의 문제까지도 야기시키고 있다.^{1,2} 또한 대기오염의 물질이 과거에는 몇 종류에 불과하였지만 최근에는 종류도 방대하고 그 양도 폭발적으로 증가하고 있다. 이러한 현실하에 우리나라는 뒤늦은 감은 있지만 대기환경보전법등을 통하여 규제범위의 확대와 처리시설의 확충에 나서고 있다. 현재 단계적으로 이루어지는 국내 법규와 외국의 선진국에서 규제에 대응하기 위해서는 보다 확실한 저감기술이 필요하다. 지금까지 개발된 저감기술로는 크게 두 가지로 나눌수 있다. 그 중 첫째는 소각 및 분해에 의해 VOC(Volatile Organic Compounds)를 원천적으로 다른 화합물로 분해시키는 방법과 둘째로 VOC를 회

수하여 재사용하는 방법으로 나눌수 있다. 첫째 방법인 소각 및 분해기술로는 연료를 공급하면서 고온에서 산화를 시키는 고온 산화 방법과 연료비의 경감을 목적으로 촉매를 사용하여 저온에서 산화시키는 촉매 산화, 자외선을 이용하여 분해하는 방법, 수질정화에 많이 쓰이는 방법인 미생물 분해법, 아직 상업화되지는 않고 있으나 반응기에서 강한 전자를 만들어 VOC가스와 충돌시켜 분해하는 코로나 파괴법, 현재 미국과 유럽에서 개발이 진행중인 플라즈마 기술법 등이 있다. 둘째 방법인 회수기술로는 비점을 이용한 냉각에 의한 응축과 흡착제를 이용한 흡착, 용제를 이용한 흡수, 막분리를 이용한 분리 등 다양한 방법이 있다. 그러나 전체적으로 고려하여 보면 각각의 방법은 그 기술특성상 장단점을 동시에 포함하고 있으므로 어느 것이 탁월하게 좋다고 판단할 수는 없다. 이러한 여러 공정 중 공정의 선택시 가장 중요하게 되는 인자들은 배출 가스의 조성도와 농도, 공정배출속도와 온도·압력·습도·반응속도, 오염물질의 종류, 연중운영시간, 에너지 비율등을 타당성 있게 검토하여야 한다. 앞에서 언급한 여러 방법 중 용제를 회수할 수 있는

장점과 초기 투자 비용 외 추가로 투자하여야 하는 비용이 적고 연속적으로 조업이 가능하며 타 저감 기술에 비해 운전시 안전도가 높은 방법인 흡착법은 실용적인 기술로써 최근에 급격히 발전하고 있다. Yun과 Choi는 활성탄을 채운 흡착탑을 이용하여 benzene, toluene과 xylene에 대하여 흡착특성등을 연구^{3,4)}하였고 Kim 등은 활성탄소섬유를 이용하여 VOC의 흡착특성을 연구⁵⁾하였다. 그리고 Jung 등은 활성탄에 대하여 VOC의 흡착관계에 대하여 연구⁶⁾하였다. 흡착제로 쓰이는 활성탄은 경제적으로 값이 싸고 기공 분포가 VOC를 제거하기 적절하며 VOC의 표면흡착이 잘 이루어지기 때문에 많이 사용되고 있다.

본 연구에서는 VOC 중 가장 많은 배출량을 나타내고 있는 벤젠과 톨루엔을 제거하기 위한 공정으로서 발전가능성과 여러 가지 장점을 내포하고 있는 흡착법을 선택하였다. 이러한 흡착법에 의한 공정을 설계하기 위한 변수를 연구함에 있어 우선 흡착제로 많이 쓰이고 있는 활성탄을 종류별로 BET측정법에 의하여 측정하여 기공분포와 표면적이 가장 타당한 흡착제를 선택하였다. 이를 흡착탑에 충전시켜 일정농도의 기상 VOC를 흡착탑에 통과시켜 각 물질에 따른 파과실험을 수행하였다. 흡착탑 출구에서의 농도변화와 유속에 따른 흡착량 및 온도분포를 data acquisition system을 구축하여 정밀하게 조사하면서 흡착공정의 설계를 위한 여러

가지 기초데이터를 축적하고자 하였다.

2. 실험

VOC 제거를 위한 흡착실험은 동적방법(dynamic method)을 사용하였으며 본 연구에서 제작하여 사용한 흡착실험장치를 Fig. 1에 나타내었다.

실험에 사용된 흡착제는 BET법을 이용하여 기공분포 및 표면적이 벤젠과 톨루엔의 분자크기에 가장 적합하다고 판단되어진 Norit Co.에서 제조한 Activated Carbon 12-20 mesh를 사용하였다. 앞에서 선택되어진 활성탄은 ASAP-2000 Chemi-system(Micrameritics Co.)을 사용하여 BET법으로 측정한 비표면적이 1000~1100m²/g이고 particle density는 약 700kg/m³이었다. VOC는 흡착력이 크고 활성탄의 기공내에서 쉽게 응축이 일어나기 때문에 탈착을 완벽하게 하기 위하여 온도를 573K로 유지하면서 24시간이상 진공으로 건조 후 실험에 사용하였다. 또한 활성탄은 강도가 작기 때문에 여러번의 실험 후 분쇄되어 유출되는 것을 방지하기 위하여 흡착탑내에 200mesh의 망을 사용하여 지지하였다.

실험장치는 Fig. 1에서와 같이 크게 네 부분으로 나눌수 있는데 첫째로 원료 공급 장치 부분은 gas washing bottle을 만들어 액상의 벤젠 및 톨루엔이

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

이 안에서 bubbling되어진다. Bubbling을 시킬 때 MFC(Mass Flow Controller)에 의하여 유량이 조절되어진 carrier gas인 N_2 가 통과하면 N_2 기포에 벤젠과 톨루엔이 bubbling되어 기상으로 빠져나오면서 흡착탑으로 이동하게 된다. 그러나 bubble의 크기에 의해 동반되어지는 VOC의 양은 불규칙적으로 변화하므로 이를 일정한 농도로 유지하기 위하여 buffer tank의 역할 및 carrier gas와 일정하게 혼합시키기 위하여 inline static mixer를 사용하였다. 또한 외부에 항온조를 설치하여 일정온도를 유지하였다. 둘째로 반응부인 흡착탑은 VOC의 파과시간의 단축과 mass transfer zone의 영향을 고려하여 탑의 길이를 10cm, 내경을 17.5cm로 설계하였고 탑의 상부, 중부, 하부에 온도 변화를 측정하기 위하여 탑 입구 1cm와 출구 1cm, 그리고 중앙에 K-type thermocouple을 삽입시켜 온도변화를 측정하였다. 또한 실험시 일정농도를 유지하기 위하여 측정하게 되는 GC(Gas-Chromatography)로 흘려보내주기 위하여 bypass line을 만들었다. 셋째로 제어부는 유량의 조절을 위하여 MFC controller를 사용하였고 흡착탑에서의 온도변화와 장치의 각 부분에서의 압력변화를 측정하기 위하여 Advantech Co. 4000 Series를 이용한 data acquisition system을 사용하였다. 넷째로 분석부에서는 출구에서의 파과곡선을 측정하기 위하여 감도가 높은 F.I.D.(Flame Ionization Detector)가 탑재된 GC를 사용하여 측정하였고 GC의 column은 분리능을 높이기 위하여 capillary column(15m×0.53mm, ID: 12 μ m fused silica, BP²⁰¹)을 사용하였다.

실험방법은 MFC로 유량을 조절한 carrier gas인 N_2 를 gas washing bottle을 통과시키면서 VOC를

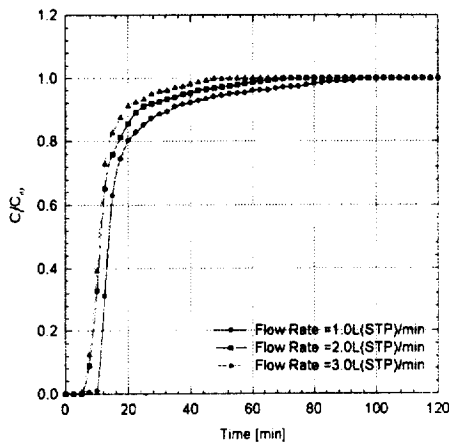


Fig. 2 Breakthrough Curve for Benzene

bubbling 시킨 후 N_2 의 bypass line을 만들어 inline static mixer에서 실험에 필요한 도입농도가 되도록 조절하였다. Inline static mixer에서 나오는 원료 기체를 흡착탑으로 보내지 않고 배출시키면서 GC로 농도를 확인하여 일정한 도입농도에 도달한 정상상태에 이르렀을 때부터 원료기체를 흡착탑으로 주입하여 파과실험을 수행하였다. 이 때 흡착탑 출구에서 나오는 VOC의 농도를 GC로 일정시간 간격으로 측정하여 파과곡선을 얻었다. 농도의 측정은 분리능 및 유기화합물 측정에 유리한 F.I.D.(Flame Ionization Detector)가 장착된 GC를 이용하여 수행하였다.

또한 흡착탑의 상부, 중부, 하부에 삽입한 K-type thermocouple을 이용하여 온도변화를 data acquisition system으로 기록하였다. 실험장치의 중간마다

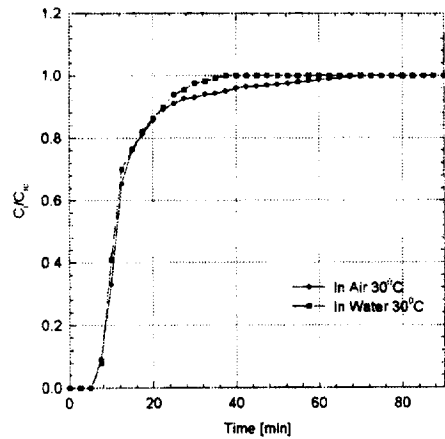


Fig. 3 Effective of surrounding condition for benzene

P.T.(Pressure Transmeter)를 설치하여 압력을 측정함으로써 압력변화 및 분압 등의 계산을 할 수 있도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

1. 출구에서의 농도변화

Fig. 2에서는 carrier gas의 유량이 1.2 및 3 l (STP)/min인 경우에 벤젠에 대하여 파과시간의 변화를 나타내었다. 유량이 증가함에 따라 흡착탑 내부에서 기체의 선속도가 증가하므로 파과시간도 짧아짐을 알 수 있다. 그러나 유량이 증가하면 흡착탑 내의 압력이 높아지도록 실험이 수행되었기 때문에 이는 흡착량의 증가를 가져왔으며 상대적으로

유량이 작을 때에 비하여 흡착탑내의 분산이 적어 지므로 파과곡선의 늘어짐(tailing)현상이 줄어들었다. 파과곡선이 가파르게 도입농도 값으로 접근하는 것으로 보아 MTZ(mass transfer zone)가 좁음을 알 수 있다. 또한 열전달계수가 크게 차이가 나는 물 속에서는 공기 속에서 파과곡선을 Fig. 3에 나타내었다. 초기 파과시간의 영향은 큰 차이가 없었으나 도입 농도와 같아지는 최대 포화량까지 도달하는 시간은 주위가 대기중에 방치되어 있을 때가 훨씬 컸다. 이는 열전달계수가 물보다 공기가 적으므로 흡착탑내의 흡착열이 상당시간 존재하므로 인해 흡착량의 감소로 MTZ가 넓어졌기 때문이다.

Fig. 4에서는 파과시간을 흡착탑 밖으로 빠져나오는 기체의 물분율이 공급기체 물분율의 5%가 될 때의 시간으로 구한 파과시간을 나타내었다. 유량이 증가함에 따라 파과시간이 선형적으로 비례하여 줄어들지 않음을 알 수 있었다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 유량이 증가함에 따라 흡착탑내에서 기체의 선속도는 빨라지게 되므로 파과를 일찍 일어나게 한다. 그러나 압력도 함께 증가함으로써 탑안의 활성탄 단위무게당 VOC의 흡착량이 늘어나더라도 파과시간을 다소 늦추게 하는 결과를 가져오므로 선형적으로 비례하지 않았다.

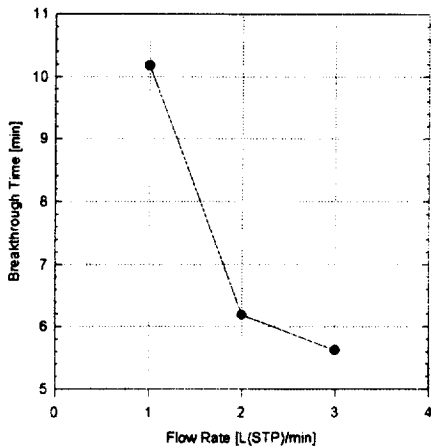


Fig. 4 Effect of flow rate on breakthrough time for benzene.

Fig. 5에서는 벤젠과 톨루엔에 대하여 같은 유량일 때 파과곡선의 차이를 비교하였다. 활성탄에 대해서 벤젠의 흡착량이 톨루엔보다 적기 때문에 파과시간도 짧아짐을 알 수 있다. 벤젠과 톨루엔의 파과시간의 차이가 뚜렷이 나타나므로 벤젠과 톨루엔이 동시에 포함된 배가스로부터 동적 흡착 방법

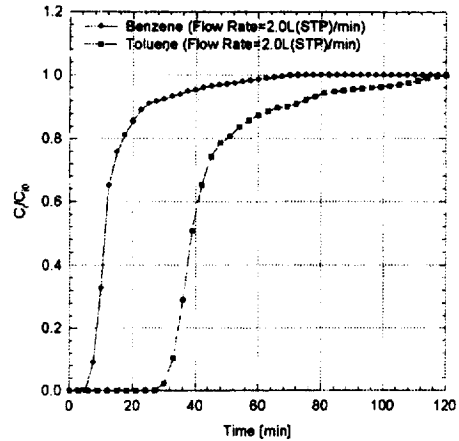


Fig. 5 Comparison of breakthrough curves for benzene and toluene.

에 의해서 두 물질을 각각 따로 분리하면서 회수할 수 있을 것으로 유추된다.

2. 탑의 상부, 중부, 하부에서의 온도변화

벤젠이 흡착할 때에 탑의 상부, 중부, 하부에서의 온도변화를 측정된 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 측정결과 전체적인 온도변화는 유량이 증가함에 따라 온도변화량도 커짐을 알 수 있었다. 이는 유량의 증가에 따라 흡착량의 증가로 더 큰 발열반응이 일어나기 때문이다. 벤젠과 같은 유기화합물의 흡착열이 무시되지 않을 정도로 나타나는 공정을 개발할 때에 이러한 열효과에 대한 고찰이 중요해 질 것이다. Fig. 6에서 보이듯이 유량이 증가함에 따라 열의 확산도 상대적으로 증가하여 유량이 적을 때에 비해 유량이 클 때 온도변화가 시간에 따라서 급격히 일어났다. 또한 탑의 상부 부분에서의 흡착열이 탑의 중부 및 하부에 미치는 영향이 유량이 클 때에 더 크게 나타나는 경향을 보여서 탑의 하부로 갈수록 높은 유량에서의 온도 상승이 더 심하게 나타났다. 또한 유량이 증가함에 따라 온도가 감소할 때의 늘어짐 현상도 감소하였다. 이는 급속하게 포화 흡착량에 도달한 후 계속적으로 주입되는 공급기체의 양이 많기 때문에 유체의 열이동이 더 빨리 일어나 급속히 온도가 떨어짐을 알 수 있다.

Fig. 7에서는 같은 유량일 때 벤젠과 톨루엔의 흡착탑 내에서의 온도변화를 비교하였다. 이 결과도 앞에서 설명한 바와 같이 벤젠이 톨루엔에 비하여 빨리 파과가 되면서 온도변화도 급격히 일어남을 알 수 있고 톨루엔의 경우에는 온도의 상승 및 하락이 서서히 일어남을 알 수 있다. 벤젠과 톨루엔의 흡착탑 안에서의 열효과도 다르게 나타나므로

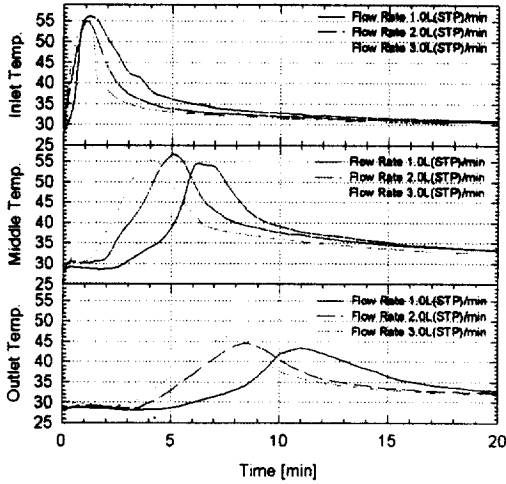


Fig. 6 Temperature change in adsorption bed for benzene adsorption.

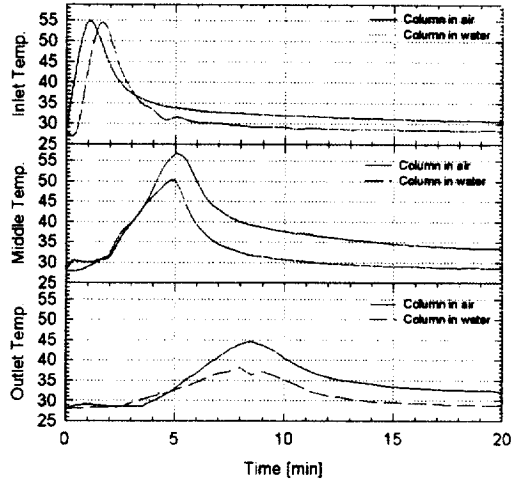


Fig. 8 Temperature change in column for benzene adsorption in various condition.

두 물질의 혼합된 배가스를 처리하는 공정의 개발에서 고려되어야 할 것이다. Fig. 8에서는 흡착탑의 외부 환경에 따른 온도변화를 나타낸 것이다. 주위가 공기로 되어 있을 때는 물일 때 보다 열전달계수가 작으므로 흡착열이 쉽게 빠져나가지 못하게 되므로 온도가 떨어지는 속도가 낮음을 알 수 있다. 그러나 상부에서 최대 온도는 주위가 공기로 되어 있을 때가 높다. 이는 열전달계수의 차이로 인해 물일 경우 열이 빨리 전달되어 최대 온도가 약간의 차이가 있음을 알 수 있다. 또한 중부와 하부의 경향에서도 상부와 같은 경향이 나타나며 경향의 차이가 더욱더 심해짐을 알 수 있다. 중부와

하부에서 물일 경우 온도의 상승과 하강의 급속한 변화는 MTZ영역이 좁다는 것을 유추할 수 있다. 이 실험에서 흡착탑의 주위가 단열일 때와 비단열일 때의 변화를 개략적으로 짐작할 수 있고 공정 설계시 온도의 영향에 따른 조차변수의 영향등을 연구하는데 중요한 자료가 된다.

4. 결론

대기로 방출되는 유기 물질 중 환경 오염의 원인이 되는 벤젠과 톨루엔의 흡착탑내에서의 동적거동을 살펴본 결과 벤젠이 톨루엔에 비하여 파과시간이 단축됨을 알 수 있었다. 이는 두 물질의 흡착력과 크기배제 성질 때문임을 알 수 있었고 이를 분리하기 위해 동적 방법에 의한 분리가 가능함을 알 수 있었다. 또한 각각의 물질에 대해서 유량에 따라 파과시간이 단축되는 정도를 정량적으로 얻을 수 있었고 도입가스의 유량이 흡착탑 활용할 수 있는 자료가 되었다. 흡착탑에서 흡착이 일어날 때 흡착탑 주위의 열전달계수가 흡착거동에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 흡착탑이 크기가 커짐에 따라 흡착체에 의해 생기는 단일 현상에 대한 현상을 알 수 있었다. 또한 흡착탑내에 각 부분에서 파과가 일어남에 따라 생기는 흡착열에 의한 온도변화는 공급기체의 열이동 현상에 의해 상부, 중부, 하부에서 현상이 각각 다르게 나타났다. 또한 탑주위 물질의 열전달계수의 차이에 따라 파과모양이 달라질 수 있다는 것을 알 수 있었다. 이

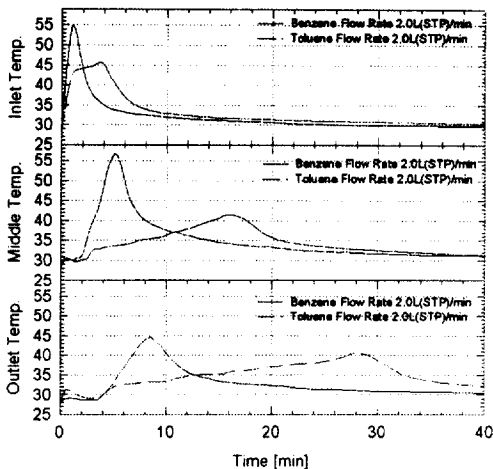


Fig. 7 Temperature change in adsorption bed for benzene and toluene adsorption.

와 같은 여러 가지의 결과는 VOC를 분리하는 공정에서 공정설계시 수반되는 중요한 기초자료를 구축하는데 큰 영향을 미칠수 있음을 알 수 있었다.

감사

본 연구는 1999년도 환경청정기술연구센터의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 박철진, VOC의 발생 현황 및 안전보건환경에 미치는 영향, 한국산업안전공단, 33-85(1998).
2. 한화진, 국내 VOC현황 및 배출원별 관리방향, 첨단환경기술, 6, 1-7(1996).
3. J.H.Yun and D.K.Choi, "Equilibria and Dynamics for Mixed Vapors of BTX in an Activated Carbon Bed", *AIChE J.*, 45, 751(1999).
4. J.H.Yun and D.K.Choi, "Adsorption Equilibria of Chlorinated Organic Solvents onto Activated Carbon", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 142(1998).
5. J.H.Kim, C.W.Seong, H.Y.Park, C.H.Lee and W.S.Kim, "Adsorption of Volatile Organic Compounds in Fixed Bed Packed with Activated Carbon Fibers", *Theories and Applications of Chem. Eng.*, 3, 373(1997).
6. S.W.Jung, M.S.Kim, J.K.Lee and A.K.Park, "The Relationship Between Characteristic Activated Carbons and VOCs Adsorption", *Theories and Applications of Chem. Eng.*, 3, 1577(1997).