

흡착법을 이용한 염소계 휘발성 유기화합물의 제거 Removal of Halocarbonated Volatile Organic Compounds by Adsorption Technology

김 승 재* · 조 성 용 · 김 태 영
전남대학교 환경공학과
(2001년 2월 19일 접수, 2001년 8월 14일 채택)

Seung Jai Kim*, Sung Yong Cho and Tae Young Kim
Department of Environmental Engineering, Chonnam National University
(Received 19 February 2001; accepted 14 August 2001)

Abstract

Adsorption isotherms of dichloromethane and 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane on an activated carbon pellet, Norit B4, were studied. For these chemicals, Sips equation gave the best fit for the single component adsorption isotherm. The adsorption affinity on activated carbon was greater for dichloromethane than that of 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane.

An experimental and theoretical study was made for the adsorption of dichloromethane and 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane in a fixed bed. Experimental results were used to examine the effect of operation variables, such as feed concentration, flow rate and bed height. Intraparticle diffusion was able to be explained by surface diffusion mechanism. An adsorption model based on the linear driving force approximation (LDFA) was found to be applicable to fit the experimental data.

Key words : adsorption, dichloromethane, 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane, fixed bed

1. 서 론

염소계 휘발성 물질은 오존 등 광화학스모그 원 인물질이 될 뿐만 아니라 인간에게는 피부암과 백 내장과 같은 질병을 유발시키며, 지구환경에 대해서는 농작물의 수확량 감소, 지구온난화와 성층권의 오존 등을 파괴시킨다(Whang *et al.*, 1998; Cicerone *et al.*, 1974; Molina and Rowland, 1974). 따라서, 여러

가지 국제협약을 통하여 염소계 휘발성 물질의 배출과 제도가 규제되었다(Cho, 1995; Andersen, 1991; Wolf *et al.*, 1991). 그러나 지금까지 매우 유용한 물질로서 현대문명사회에 지대한 공헌을 해오던 염소계 화합물의 억제는 산업계에 커다란 문제로 대두되었다. 특히 전자산업과 자동차 산업이 주를 이루고 있는 우리 나라에서는 그 여파가 더욱 심각하다고 할 수 있다. 따라서 염소계 화합물을 대처할 만한 신물질의 개발과 현재 사용하고 있는 염소계 물질의 효율적이고 합리적인 관리가 필요하다고 볼 수 있다. 현실적으로 새로운 물질의 개발은 많은 시

* Corresponding author
Tel : +82-(0)62-530-1857, E-mail : sjkim@chonnam.ac.kr

간과 경제적인 투자를 요할 뿐만 아니라, 염소계 화합물의 생산억제로 인한 가격상승의 문제점이 있으나, 이러한 문제를 해결하는 방법 중의 하나가 회수 재사용 기술의 개발이라 볼 수 있다. 휘발성 유기화합물을 회수하는 방법으로는 응축법, 흡수법 및 흡착법 등이 있으나, 흡착법은 오래 전부터 이용된 화학공정 중의 하나로서 다양한 흡착제와 운전조건을 이용하여 우리가 원하는 분리를 효과적으로 수행할 수 있을 뿐만 아니라 하나의 장치로 여러 가지 물질을 동시에 제거 및 회수할 수 있는 가장 경제적이고 효과적인 방법이라 할 수 있다(Ruddy and Carroll, 1993). 따라서 본 연구에서는 휘발성 염소계 화합물 중 세정제와 용제로 많이 사용되고 있는 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane과 dichloromethane을 제거하기 위해 성형 활성탄을 사용하여 여러 온도에서 중량법을 이용하여 흡착평형량을 측정하였으며, 고정층 공정에서는 feed의 농도, 유속 그리고 충전제의 높이에 따른 휘발성 염소계 유기화합물의 흡착 특성을 고찰하여 회수공정개발의 기초자료로서 사용하고자 한다.

2. 이 론

활성탄으로 충전된 고정층에서 휘발성 염소계의 흡착에 대한 동적모델을 세우기 위해 다음과 같은 사항을 가정을 하였다.

- 1) 시스템은 등온 과정이다.
- 2) 흡착제는 구형이며, 흡착제 내의 세공구조는 동일한 분포로 이루어져 있다.
- 3) 반경방향의 농도편차는 무시할 수 있으며, 컬럼 내에서 유체의 속도는 일정하다.
- 4) 유체의 물리적 성질들은 일정하다.
- 5) 유체는 axial dispersion을 가지며 plug flow로 흐른다
- 6) 흡착속도에 비해 입자 내의 확산이 윗속이며, 따라서 세공 내의 각 지점에서 국부평형이 성립한다.
- 7) 물질전달 속도식은 선형구동력(linear driving force approximation)모델을 따른다.
- 8) 흡착등온선은 Langmuir 모델로 설명할 수 있다. 위의 가정을 고정층 흡착탑에 적용하면 다음과 같

은 물질전달식을 구할 수 있다.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} - v \frac{\partial c_i}{\partial z} - \frac{1-\epsilon_b}{\epsilon_b} \rho_p \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (1)$$

여기서 t 는 시간, c_i 는 벌크상의 농도, D_L 은 축방향 분산계수, v 는 interstitial velocity, z 는 축방향 거리, ϵ_b 는 bed 공극율, ρ_p 는 입자의 밀도, q_i 는 흡착된 양을 나타낸다.

고정층 흡착계산을 단순화하기 위하여 입자내부에서 parabolic 농도 분포를 가정하면 다음과 같은 수지식을 얻을 수 있다.

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_s (q_i^* - q_i) = \frac{3k_f}{r_p \rho_p} (c_i - c_i^*) \quad (2)$$

여기서 k_f 및 k_s 는 각 성분의 경막 및 입자내부의 물질전달계수를 나타내고 q_i^* 는 평형상태에서 흡착된 양, r_p 는 입자의 반경, c_i^* 는 평형농도를 나타낸다. 흡착제 입자의 외벽에서 흡착상과 피흡착상 사이에 평형관계가 유지된다고 가정하면 그 관계는 다음과 같은 형태로 나타낼 수 있다.

$$Q_s = f(C_{s1}, C_{s2}, \dots, C_{sN}) \quad (3)$$

여기서 Q_s 는 흡착제 외벽에서의 흡착된 농도, C_s 는 Q_s 와 평형관계인 기상 농도이다.

입자 내부에서 흡착농도의 parabolic profile 가정은 LDFA 모델을 의미하며 이 경우 k_s 는 입자내부에서의 표면확산 계수로부터 구할 수 있다(Gluckauf, 1955).

$$k_s = \frac{15D_s}{r_p^2} \quad (4)$$

여기서 D_s 는 표면확산계수이다.

고정층 흡착계산을 하는 경우 대개 수치해를 이용하는데 이를 간단히 하기 위하여 다음과 같이 무차원화 할 수 있다.

$$\frac{\partial \zeta_i}{\partial \tau} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial^2 \zeta_i}{\partial S^2} - \frac{\partial \zeta_i}{\partial S} - \alpha_i (\zeta_i - \zeta_i^*) \quad (5)$$

여기서, 무차원 변수들은 아래와 같다.

$$\zeta_i = \frac{c_i}{c_{i0}}, \tau = \frac{vt}{L}, S = \frac{z}{L}, \beta = \frac{vL}{D_L}, \alpha_i = \frac{3k_f L}{r_p v} \left[\frac{1-\epsilon_b}{\epsilon_b} \right] \quad (6)$$

$$\text{초기조건, } 0 < z < L, \zeta_i(z, 0) = 0 \quad (7)$$

$$\text{경계조건, } t > 0 \text{ 일 때 } z = 0, z = L$$

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial \zeta_i}{\partial S} \Big|_{z=0} = -(\zeta_i \Big|_{z=0} - \zeta_i \Big|_{z=0}^0) \quad (8)$$

$$\frac{\partial \zeta_i}{\partial S} \Big|_{z=L} = 0 \quad (9)$$

L DFA에 의한 고정층 흡착 계산에서 가장 중요한 부분이 입자 외벽에서의 경계조건식과 흡착 평형관계를 incorporation하는 것이다 (Moon and Tien, 1987; Wang and Tien, 1982). 식 (2)로부터 다음과 같은 조건을 얻을 수 있다.

$$c_i^* + A_i q_i^* = B_i \quad (10)$$

여기서

$$A_i = \frac{r_p \rho_p k_s}{3k_f}, \quad B_i = c_i + A_i q_i \quad (11)$$

3. 실험 및 방법

3.1 흡착제 및 흡착물질

휘발성 염소계 물질을 제거하기 위해 흡착제는 Norit (B4) 펠렛형의 성형 활성탄을 사용하였다. 흡착제는 사용하기 전에 진공건조기에서 충분히 건조시킨 후 silica gel이 채워진 desiccator 속에 보관하여 사용하였다. 흡착제의 세공용적, 세공크기 그리고 비표면적 측정은 질소흡착법을 이용하여 구하였으며, 측정되거나 조사된 성형 활성탄의 물리적인 특성은 표 1에 나타내었다. 본 연구에서 사용된 피흡착제는 발포제, 분사제, 유기용제 및 세정제로 많이 사용되고 있는 염소계 휘발성 물질인 1, 1, 2-trichloro-1,

Table 1. Physical properties of an activated carbon.

Activated carbon	
Supplier	Norit (B4)
Pellet diameter (cm)	0.39
Pellet length (cm)	0.67
BET surface area (m ² /g)*	826
Pore distribution micropore (< 1 nm), (%)**	45.16
Porosity	0.42

* from manufacture, ** from nitrogen adsorption at 77K

Table 2. Physical properties of solvents and gas.

	Cl ₂ FCClF ₂	CH ₂ Cl ₂	N ₂
Manufactured	Yakuri (Japan)	Junsei (Japan)	Daechang (Korea)
Molecular weight [g]	187.38	84.93	28.01
Purity grade	G.R	G.R	99.99%
Boiling point temp. (K)*	320.8	313	384.8
Critical point temp. (K)*	487.3	510	126.2
Critical point press. (atm)*	33.35	62.18	33.9

* Properties are obtained from Lange's Handbook of Chemistry.

2, 2-trifluoroethane과 dichloromethane을 선택하였으며, carrier gas는 불활성 기체인 질소를 사용하였다. 사용된 시약의 물성치를 표 2에 나타내었다.

3.2 실험방법

단일성분의 고정층 흡착실험에서 파과곡선을 측정하기 위한 실험장치는 그림 1과 같다. 흡착탑을 제외한 장치의 모든 line은 지경이 1/4 inch인 stainless steel tubes로 구성되어 있으며, 흡착탑의 직경은 1/2 inch이었다. 실험하는 동안 본 system의 온도를 일정하게 유지하기 위해 모든 line은 heating band를 이용하였으며, 휘발성 염소계 물질로 채워진 증발기의 항온을 유지하기 위해 항온순환조 (Jeio Tech)를 연결하였다. 용매의 포화효율을 증가시키기 위하여

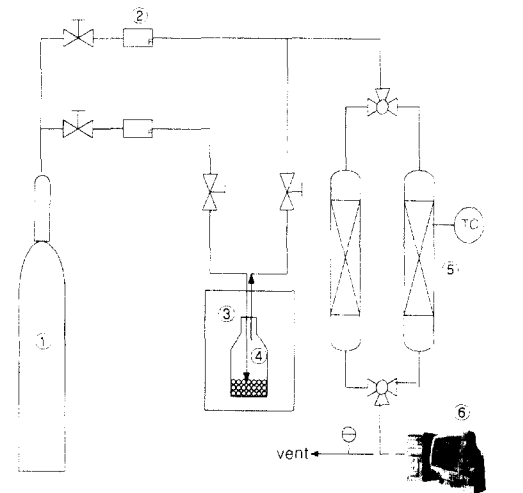


Fig. 1. Flow diagram of adsorption system.

Table 3. Experimental conditions for a fixed bed adsorption.

Variables	Range	Unit
Bed length	0.15 ~ 0.25	m
Flow rate	$0.369 \times 10^{-2} \sim 0.890 \times 10^{-2}$	m/s
Bed porosity	0.42	-
Packing density	693.5	kg/m ³
Bath temperature	288 ~ 308	K

Table 4. Various isotherm models for single component.

Isotherm	Equation	Parameters
Langmuir	$q = \frac{q_m b C}{1 + b C}$	q_m, b
Freundlich	$q = k C^{1/n}$	k, n
Sips	$q = \frac{q_m b C^{1/n}}{1 + b C^{1/n}}$	q_m, b, n

증발기 내에 6 mm의 유리구슬을 충전시켜 사용하였으며, 용매의 농도는 기-액 평형가정하에 포화증기압으로부터 구하였다. 흡착탑에 활성탄을 충전시킨 후 carrier gas인 질소 gas를 휘발성 염소계 (Cl₂FCCClF₂, CH₂Cl₂)가 들어 있는 증발기로 보내 흡착질과 혼합시켰다. 휘발성 염소계 용매와 섞인 질소를 일정유속 ($0.369 \times 10^{-2} \sim 0.89 \times 10^{-2}$ m/s)으로 활성탄이 충전되어 있는 흡착탑으로 보낸 다음 흡착관을 통과한 Cl₂FCCClF₂과 CH₂Cl₂는 gas sampler로 polymer DC-200이 충전된 분리컬럼과 불꽃이온화 검출기 (FID)가 갖추어진 가스크로마토그래피 (Shimadzu, GC-14B)로 농도를 측정하였다. 단일성분에 대한 고정층 실험조건은 표 3에 정리하였다.

4. 결과 및 고찰

단일성분의 흡착평형을 나타내는 흡착 등온선은 일반적으로 표 4에 나타난 간단한 흡착 등온선이 널리 사용되고 있다. q_m은 단분자층을 형성하는 포화 흡착량을 나타내며, b, k, n은 흡착상수이다. 성형 활성탄을 이용하여 휘발성 유기화합물인 Cl₂FCCClF₂과 CH₂Cl₂의 단일성분에 대한 흡착평형실험을 중량법을 이용하여 303K, 318K, 333K에서 측정하였다. 그림 2와 3은 각각의 흡착물질에 대한 흡착평형 데이터를 이용하여 결정된 등온식을 나타낸 그림이다. 흡착 등온식의 parameters는 실험 데이터를 이

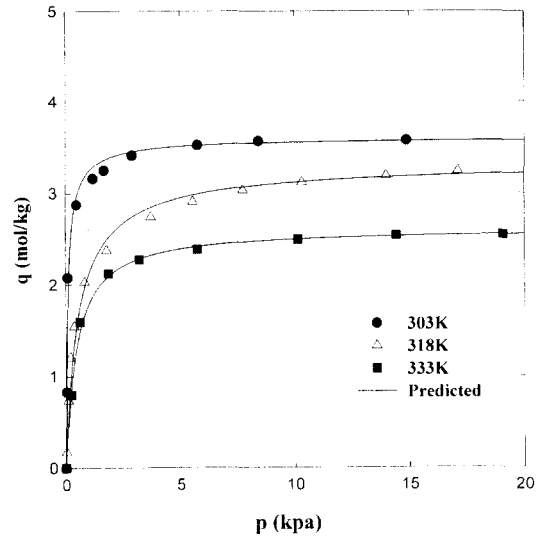


Fig. 2. Adsorption equilibrium curves of Cl₂FCCClF₂ on activated carbon for different temperatures.

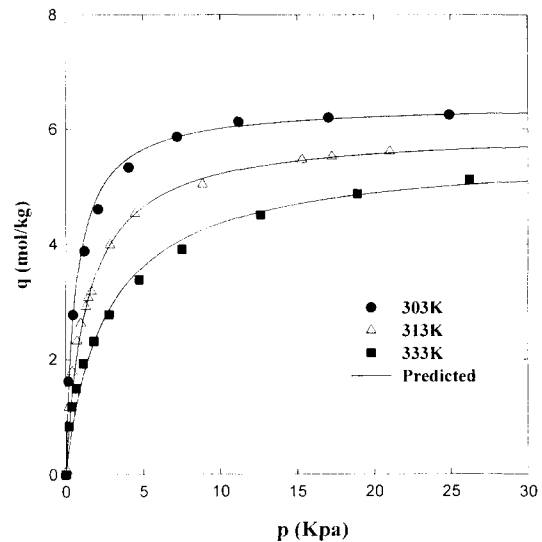


Fig. 3. Adsorption equilibrium curves of CH₂Cl₂ on activated carbon for different temperatures.

용하며 최소자승법으로 구하였으며, 그 결과를 표 5에 나타내었다. 표 5는 Cl₂FCCClF₂과 CH₂Cl₂에 대한 세 가지 형태의 흡착등온식에 대한 각각의 parameter 값과 오차 값을 나타내고 있는데, 이 결과로

Table 5. Adsorption equilibrium isotherm parameters of Cl₂FCCClF₂ and CH₂Cl₂ on activated carbon.

Species	Temp. [K]	Langmuir		Freundlich		Sips		
		q _m	b	k	n	q _m	b	n
Cl ₂ FCCClF ₂	303	3.48	5.76	2.64	5.18	3.60	8.79	1.13
	Error (%)		3.4		17.9		3.8	
	318	3.12	2.59	2.04	5.42	3.33	1.75	1.09
	Error (%)		3.8		4.3		3.2	
	333	2.69	1.89	1.51	4.38	2.6	2.17	1.01
	Error (%)		3.3		4.55		2.5	
CH ₂ Cl ₂	303	5.91	2.15	3.25	3.83	6.44	1.51	1.03
	Error (%)		1.8		2.8		3.5	
	318	5.83	0.78	2.76	3.96	5.96	0.73	1.01
	Error (%)		1.8		2.8		1.4	
	333	5.03	0.51	1.96	3.16	5.60	0.39	1.04
	Error (%)		5.1		4.1		3.4	

$$\text{Error (\%)} = \frac{100}{N} \sum_{k=1}^N \left[\left| \frac{q_{exp,k} - q_{cal,k}}{q_{exp,k}} \right| \right]$$

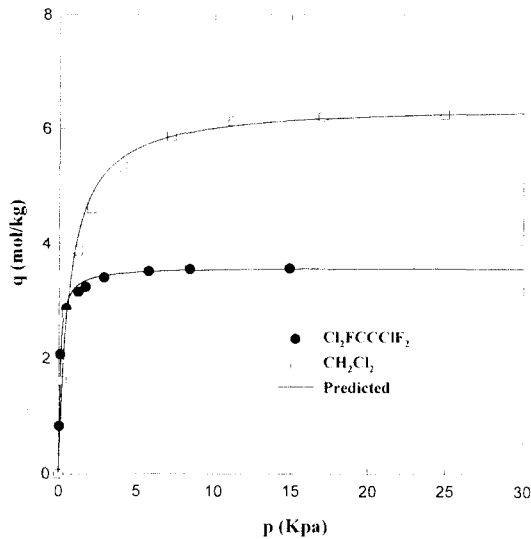


Fig. 4. Comparison of adsorption equilibrium curves for Cl₂FCCClF₂ and CH₂Cl₂ on activated carbon at 303K.

부터 Freundlich, Langmuir식 보다 Sips식에 의해 잘 묘사되고 있음을 나타내주고 있다. 흡착량은 온도가 증가함에 따라 감소하였으며, 흡착물질의 저농도 부근에서는 온도의 변화에 따른 흡착량의 차이가 크지 않게 나타남을 알 수 있었다.

그림 4는 303K에서 Cl₂FCCClF₂과 CH₂Cl₂의 흡착평형량을 비교한 그림으로 같은 온도에서 흡착량은 Cl₂FCCClF₂ 보다 CH₂Cl₂이 더 큼을 알 수 있었다. 이러한 결과는 흡착제와 흡착물질간의 상호작용, 흡착물질의 물리적 성질에 기인한 것으로 보인다.

상업적으로 이용되고 있는 흡착분리는 대개 고정층 장치를 이용하고 있다. 이는 흡착제와 피흡착제 사이의 흡착 친화도에 의하여 비교적 급격한 파과곡선을 얻을 수 있기 때문이다. 그러므로 고정층내에서 흡착물질의 거동을 고찰하기 위해서는 각 성분들의 파과곡선을 실험적으로 구함은 물론 모사적인 연구도 필요하게 된다. 파과곡선은 일반적으로 흡착평형, 물질이동 및 흡착장치의 유체역학적 조건에 의존한다. 흡착제로 충전된 고정층에서 흡착질의 물질전달 주요 인자로서는 경막물질전달계수인 *k_f*와 축방향분산계수 *D_L*이다.

그림 5는 경막물질전달계수가 파과곡선에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 경막물질전달계수가 증가할수록 파과곡선은 날카롭게 상승하였는데, 이는 경막물질전달저항이 작을수록 평형관계가 지배함을 나타낸 결과이다. 그림에서 보여 주고 있는 바와 같이 본 system에서 휘발성 염소계의 경우 *k_f*값은 10⁻³ m/s의 크기임을 그림으로부터 알 수 있었다. 본 연구에서 파과곡선의 모사를 위한 경막물질전달계수, *k_f*는 Wakao and Funazkri (1978)식에 의하여 구하였

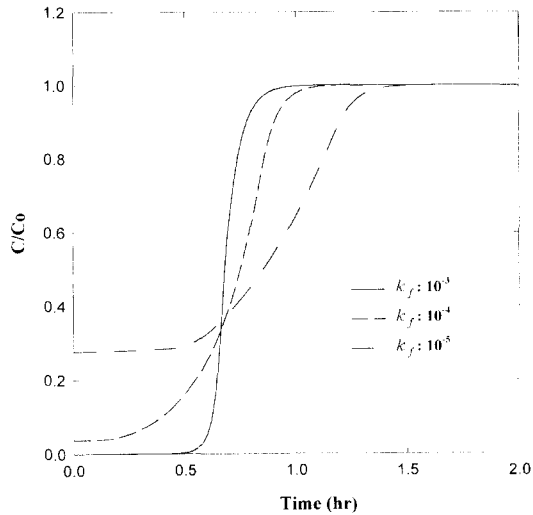


Fig. 5. Effect of k_f on single-species breakthrough curves of $\text{Cl}_2\text{FCCCIF}_2$.

Table 6. Mass transfer parameters for a fixed bed model simulation.

Parameters	Symbols	$\text{Cl}_2\text{FCCCIF}_2$	CH_2Cl_2
Axial dispersion coefficient	D_L [m/s]	4.20×10^{-5}	4.43×10^{-5}
Film mass transfer coefficient	k_f [m/s]	1.56×10^{-3}	2.10×10^{-3}
Molecular diffusivity	D_m [m ² /s]	1.15×10^{-5}	1.56×10^{-5}
Surface diffusivity	D_s [m ² /s]	1.10×10^{-9}	1.50×10^{-9}

으며, Sherwood number에 포함된 분자확산계수, D_m 은 Fuller *et al.* (1969)식으로 구하였다. 또한 축방향 분산계수, D_L 은 Edwards and Richardson (1968) 식으로부터 구하였으며, 이들 결과치를 표 6에 정리하여 나타내었다. 그림 6은 성형 활성탄에서 $\text{Cl}_2\text{FCCCIF}_2$ 과 CH_2Cl_2 의 단일성분에 대한 파과곡선을 비교한 그림으로 파과시간이 CH_2Cl_2 보다 $\text{Cl}_2\text{FCCCIF}_2$ 이 먼저 도출됨을 알 수 있었다. 이는 그림 4에서 볼 수 있듯이 흡착평형량이 $\text{Cl}_2\text{FCCCIF}_2$ 보다 CH_2Cl_2 이 더 크기 때문이다.

그림 7은 흡착층의 높이에 따른 $\text{Cl}_2\text{FCCCIF}_2$ 의 단일성분의 실험치와 LDFA 모델에 의해 모사된 파과곡선을 나타낸 그림이다. 그림에서 보듯이 흡착층의 길이가 길어짐에 따라 파과시간은 달라지나 파과곡선은 변하지 않고 일정한 형태를 보여주고 있

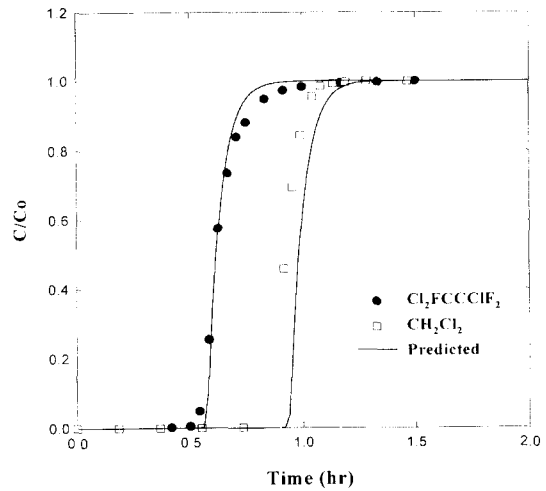


Fig. 6. Comparison of breakthrough curves of $\text{Cl}_2\text{FCCCIF}_2$ and CH_2Cl_2 adsorption on activated carbon (25°C, L: 0.15 m, v : 0.369×10^{-2} m/s).

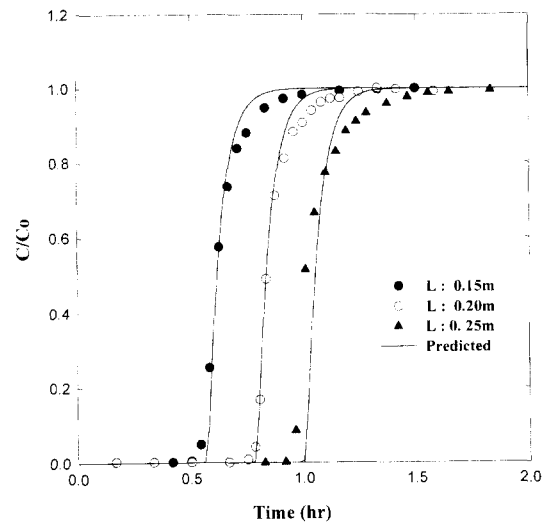


Fig. 7. Experimental and predicted breakthrough curves of $\text{Cl}_2\text{FCCCIF}_2$ adsorption for different bed heights (25°C, v : 0.369×10^{-2} m/s).

다. 이러한 경향은 Park (1994) 등이 보고한 실험 결과와 잘 일치함을 알 수 있었다. 그림 8은 흡착탑 입구 유속에 따른 $\text{Cl}_2\text{FCCCIF}_2$ 의 흡착거동을 고찰하기 위하여 흡착탑의 높이를 일정하게 하고 흡착

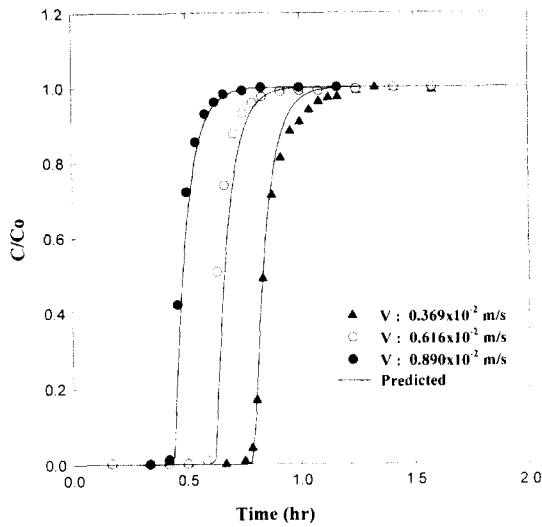


Fig. 8. Experimental and predicted breakthrough curves of Cl₂FCClF₂ adsorption for different flow rates (25°C, L: 0.2 m).

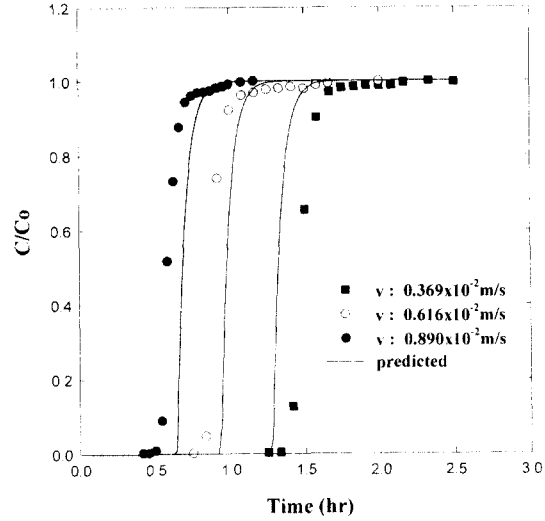


Fig. 9. Experimental and predicted breakthrough curves of CH₂Cl₂ adsorption for different flow rates (25°C, L: 0.2 m).

탑 입구의 유속을 변화시키면서 파과시간을 측정 한 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 흡착물질의 유속이 증가할수록 파과가 빨리 형성됨을 알 수 있었다. 일반적으로 유속이 증가함에 따라 파과곡선의 형태가 완만하게 변하지만 그림에 나타난 결과에 의하면 파과곡선의 형태가 변하지 않고 일정한 형태를 보이고 있는데 이는 유속의 변화정도가 크지 않기 때문으로 생각된다. 실험을 통하여 얻어진 단일성분의 파과곡선은 이용된 모델에 의하여 비교적 잘 묘사됨을 알 수 있었으며, 파과곡선의 형태가 급격하게 형성되는 것으로 보아 물질이동의 영향보다는 흡착평형관계가 지배적인 것으로 생각된다.

그림 9는 충전층에서 유속의 변화에 따른 CH₂Cl₂의 파과곡선을 나타낸 그림으로 유속이 증가할수록 파과가 일찍 형성됨을 알 수 있으며, CH₂Cl₂의 실험결과와 Cl₂FCClF₂의 실험결과와 거의 비슷한 결과를 얻을 수 있었다. 그림 10은 고정층 탑의 높이와 유속이 일정할 때 흡착관 입구의 농도변화에 따른 파과곡선을 나타낸 그림으로 흡착관 입구의 농도가 클수록 파과가 빨리 형성되고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 mass transfer zone (MTZ)의 이동속도로 설명할 수 있다. MTZ는 평형등온곡선의 구배, 입자의 밀도, bed의 공극률 및 투과속도의

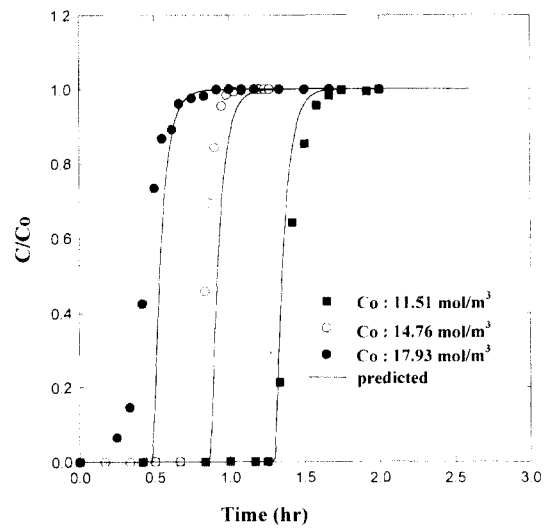


Fig. 10. Experimental and predicted breakthrough curves of CH₂Cl₂ adsorption for different concentrations (L: 0.2 m, v: 0.369 × 10⁻² m/s).

함수이다. 선형등온흡착에서 평형등온곡선의 구배는 일정하므로 MTZ의 이동속도는 일정하다. 그러므로 파과시간은 입구농도에 영향을 받지 않지만, 그림 2에서 보는 바와 같이 성형 활성탄에 대한 CH₂Cl₂의

흡착등온선은 매우 favorable함으로 입구농도가 증가함에 따라 평형등온곡선의 구배가 감소하여 MTZ의 속도가 증가하게 된다. 따라서 파과시간이 일찍 형성된다.

5. 결 론

1. 성형 활성탄에서 단일성분에 대한 Cl₂FCCClF₂와 CH₂Cl₂의 흡착평형은 Sips식으로 잘 묘사할 수 있었으며, 흡착용량은 온도가 감소함에 따라 증가하였다.
2. 동일한 온도에서 활성탄에 대한 흡착용량은 Cl₂FCCClF₂보다 CH₂Cl₂이 더 큼을 알 수 있었으며, 흡착평형은 favorable type이었다.
3. 성형 활성탄에 의한 단일성분의 Cl₂FCCClF₂와 CH₂Cl₂의 파과곡선은 동일한 조건에서 CH₂Cl₂보다 Cl₂FCCClF₂의 파과시간이 일찍 형성됨을 알 수 있었다.
4. 성형 활성탄에 의한 Cl₂FCCClF₂와 CH₂Cl₂의 흡착공정은 입자내부의 물질전달이 지배적이었다.
5. 고정층에서 흡착거동을 예측하기 위해 LDFA (line driving force approximation) 모델식을 사용하였으며, 모델식의 해는 수치적으로 구하여 만족스러운 결과를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 (No. 98-1111-2066-2) 지원으로 수행되었기에 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

Andersen, S.O. (1991) Alternatives for CFC-113 and Methyl Chloroform in metal cleaning, EPA Report no. 400/1-91/019.
 Cicerone, R., J.S. Stolarski, and S. Walters (1974) Strato-

spheric Ozone Destruction by Man Made Chlorofluoromethanes, Science, 185, 1165.
 Cho, S.Y. (1995) A Study of Adsorption of Trichloromono-fluoroethane on an Activated Carbon Pellet, Carbon, 33, 6, 1184.
 Edward, M.F. and J.F. Richardson (1968) Gas Dispersion in Packed Bed, Chem. Eng. Sci., 23, 109.
 Fuller, E.N., K. Ensley, and J.C. Giddings (1969) Diffusion of halogenated hydrocarbons in Helium-The effect of structure on collision cross sections J. Phys. Chem., 73, 3679.
 Glueckauf, E. (1955) Formular for diffusion into spheres and their application to chromatography, J. of Chem. Soc., 51, 1540.
 Moon, H. and C. Tien (1987) Further Work on Multicomponent Adsorption Equilibria Calculations based on the Ideal Adsorbed Solution Theory, Ind. Eng. Chem. Res., 26, 2042.
 Molina, M.J. and F.S. Rowland (1974) Stratospheric sink for chlorofluoromethanes Chlorine Atom-catalyzed Destruction of Ozone, Nature, 249, 810.
 Park, J.T., J.S. Kim, K.H. Chung, H. Moon, and G. Seo (1994) Gaseous Adsorption Properties of n-Hexane, Methyl ethyl ketone and Toluene on Granular Activated Carbon, J. of the Korea Institute of Chem. Eng., 32, 3, 176.
 Ruddy, E.N. and L.A. Carroll (1993) Select the Best VOC Control Strategy, Chem. Eng. Progress, 89, 28.
 Wang, S.C. and C. Tien (1982) Further Work on Multicomponent Liquid Phase Adsorption in Fixed Beds, AIChE J., 28, 565.
 Wakao, N. and T. Funazkri (1978) Effect of Fluid Dispersion Coefficients on Particle to Fluid Mass transfer Coefficients in Packed Beds, J. Chem. Eng. Sci., 33, 1375.
 Whang, K.S., D.K. Choi, and S.Y. Gong (1998) The Thermal Regeneration Characteristics of Volatile Organic Compounds on an Activated Carbon Bed, J. of the Korea Institute of Chem. Eng., 36, 2, 764.
 Wolf, K.A. Yazdani, and P. Yates (1991) Chlorinated Solvent: Will the Alternatives be Safer, J. Air Wastedmanage, Assoc., 41, 1055.