

## 비극성용매 내의 벤젠 물질전달특성

최 성 우 · 김 혜 진 · 박 문 기  
계명대학교 환경과학과 · 경산대학교 환경과학과  
(2002년 4월 24일 접수; 2002년 6월 5일 채택)

### Mass transfer characteristics of benzene in nonpolar solution

Sung-Woo Choi, Hye-Jin Kim and Mun-Ki Park\*

Department of Environmental Science Graduate School Keimyung University, Daegu 704-701, Korea  
\*Department of Environmental Science Graduate School Kyungsan University, Kyungbuk 712-715, Korea  
(Manuscript received 24 April, 2002; accepted 5 June, 2002)

The absorption of benzene in nonpolar solution was studied in a laboratory-scale of bubble column varying of gas flow rates and gas-to-liquid ratios. A bubble column had a  $0.8 \sim 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  total volume (height 1500 mm, diameter 50 mm). Solution analysis was performed by GC-FID and GC-MSD. The objectives of this research were to select the best absorption fluid and to evaluate the mass transfer characteristics under specific conditions of each absorption. The results of this research were follow as:

First, the heat transfer fluid is more efficient than the other nonpolar solution in removing VOC. Second, The benzene removal efficiency improved according to an increasing rate of gas flow. Also, volumetric mass transfer rate of column can be enhanced by increasing gas flow rate. Finally, the relation of gas flow rates, liquid amount, and volumetric mass transfer coefficient was obtained as follows.

$$K_{ya} = 0.5906 (V_g/L)^{0.7611}$$

The following correlation of mass transfer coefficient and efficiency was proposed.

$$\eta = 0.06078 K_{ya}^{0.2444}$$

Key word ; VOC, Benzene, Mass transfer coefficient

#### 1. 서 론

휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOCs)은 증기압이 높아 대기 중으로 쉽게 증발되고, 대기 중에서 질소산화물과 공존시 태양복사에너지를 받아 광화학 반응을 일으켜 오존 및 PAN 등 광화학 산화성 물질을 생성시켜 광화학스모그를 유발하는 물질들을 생성한다. VOCs는 고정 배출원에서의 유기용제 사용과 액체연료의 사용, 수송, 저장 및 자동차 등 이동 배출원에서 사용되는 연료에 의해 대기 중으로 배출되며, 산업체에서 많이 사용

되고 있는 용매와 화학 및 제약공장 그리고 플라스틱의 건조공정에서 배출되는 유기가스 등 매우 다양하며, 저비점 액체연료, 파라핀, 올레핀, 방향족 화합물 등 우리 생활주변에서 흔하게 사용되는 유기 물질이다. 많은 산업공정에서 배출되는 VOCs는 배출량으로 규제를 하며, 배출환경규제에 부합되기 위해서는 대기 중으로 배출되기 전에 정화시켜야 한다. 이러한 VOCs의 일반적인 처리에는 고온산화(열소각)<sup>1)</sup>, 촉매산화(촉매소각)<sup>2)</sup>, 흡착<sup>3)</sup>, 흡수<sup>4)</sup>, 냉각응축<sup>5)</sup>, 생물학적 처리<sup>6)</sup>, 분리막 기술<sup>7)</sup> 등이 있다.

본 연구에서는 비극성인 VOCs를 비극성 용매에 흡수 처리하여 VOCs를 효과적으로 제어할 수 있는 기법을 제시하고자 한다. 본 연구의 구체적 목적은 첫째, 비극성 물질 VOCs의 처리에 적합한 비극성 용매를 선정하고 둘째, 기포컬럼에서 기체유량, 효

Corresponding Author : Sung-Woo Choi, Department of Environmental Science and Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea  
Phone : +82-53-580-5245  
E-mail : swchoi@kmu.ac.kr

올에 따른 물질전달특성을 바탕으로 VOC의 처리 기법의 기초 자료를 제공함에 있다.

### 2. 재료 및 방법

Fig. 1은 열매체유, 광유, 윤활유 등의 흡수액을 이용한 VOCs 모사가스 흡수처리를 위한 전체 공정을 간략히 나타내었다. 공기압축기와 유량계에 의해 일정속도의 공기가 VOCs 발생장치에서 발생된 가스와 혼합되어 흡수컬럼의 하부로부터 유입되도록 설계하였다. 흡수컬럼 하부로부터 유입된 혼합 가스는 일정액의 용매를 통과하면서 흡수액과 향류로 접촉후 흡수컬럼 상부로 배출되게 하였다. 흡수 컬럼은 직경 50mm, 높이 1500mm를 사용하였으며,  $0.8 \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 의 흡수액을 컬럼 내에 채워 넣었다. 주입된 모사가스는 VOCs 중 비점이 낮고 대표적 유해물질인 벤젠을 선정하였으며 유량은  $0.08 \sim 0.33 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , 농도는 6~17% 조건으로 실험을 수행하였다.

시료 채취는 15~30 min 간격으로 흡수컬럼 하단에서 벤젠이 흡수된 흡수액 0.1 ml를 마이크로펌트로 채취하여 n-헥산 4 ml에 희석한 후 GC로 분석하였다. 벤젠의 정성분석은 Hewlett Packard사의 6890 GC/5973 MSD로 분석하였으며, 정량분석은 6890 GC/FID를 사용하였다. 용매 중 n-헥산 및 벤젠은 분석용 및 특급시약을 사용하였다. 일정량의 시료를 채취하여 n-헥산으로 희석한 후 이를 분석시료로 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

3.1. 흡수액량 및 기체속도에 따른 벤젠 흡수효율  
벤젠을 흡수하기 위해 설치한 기포컬럼에서 흡수

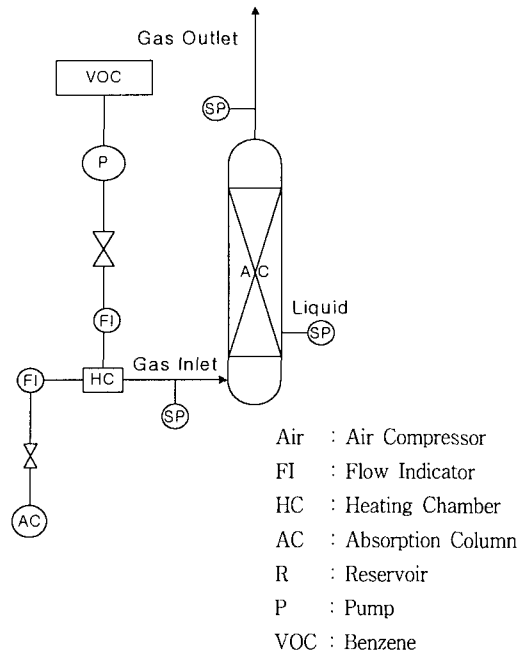


Fig. 1. Schematic diagram of absorption process.

액의 종류에 따른 벤젠의 흡수효율을 그림 2에서 나타내었다. 벤젠 가스는 17%의 농도로  $V_g = 0.17 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 의 상태로 주입되었고, 기포컬럼 내 흡수액은  $L = 0.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 이었다. 흡수액 내 벤젠은 15분 간격으로 포집후 GC-FID로 분석하였다. Fig. 2에 나타난 것처럼 15분대에서 벤젠의 흡수효율은 열매체유가 0.98로 가장 높았으며, 광유 0.91, 디젤엔진 오일 0.80으로 나타났다. 시간이 지남에 따라 효율은 점차적으로 낮아져 60분대에서 세 가지 비극성

Table 1. Analytical conditions of GC/MSD and GC/FID for benzene in absorption liquid

Parameters	GC/MSD	GC/FID
GC	Hewlett Packard 6890 GC	
Detector	Hewlett Packard 5973 MSD 280°C	FID 250°C
Column	HP-1, 50 m × 0.2 mm × 0.5 μm film thickness, Capillary	HP-5, 30 m × 0.2 mm × 0.5 μm film thickness, Capillary
Column flow	0.8 ml/min	0.8 ml/min
Temperature	Injection 250°C, Oven: 40°C $\xrightarrow{5^\circ/\text{min}}$ 105°C $\xrightarrow{30^\circ/\text{min}}$ 300°C, 1min	Injection 250°C, Oven: 40°C $\xrightarrow{2^\circ/\text{min}}$ 80°C, 5min $\xrightarrow{30^\circ/\text{min}}$ 300°C, 20min
Carrier gas	He	N <sub>2</sub> , Air, H <sub>2</sub>
Recorder	MS Chemstation Software	Chemstation Software Rev. A.04.02

## 비극성용매 내의 벤젠 물질전달특성

용매의 흡수능은 비슷하였으나 열매체유의 흡수효율이 약간 높은 경향을 보여주었다. 흡수액으로 선정된 비극성용매의 흡수효율 비교시 열매체유가 가장 높았으며, 그 이유는 열매체유가 알킬벤젠 계열로 벤젠과 동일한 분자 고리를 가지고 있기 때문이며, 반면에 광유, 디젤엔진 오일은 파라핀 계열로 사슬모양을 하고 있어 열매체유에 비해 흡수효율이 낮아지는 것으로 사료된다. 따라서 이후의 실험에서는 벤젠의 흡수액으로 열매체유를 선택하여 실험을 하였다.

Fig. 3은 기포컬럼에서 기체속도에 따른 벤젠 흡수효율을 나타내었다. 벤젠농도를 6.6, 13%로 기화시켜 흡수 컬럼에  $V_g=0.17 \times 10^{-3}$ ,  $0.83 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 의 유량으로 주입하였다. 기체속도에 따른 벤젠의 흡수효율은 120분까지는 0.97에서 0.98로 높은 흡수효율을 보여 주었으며, 이를 벤젠의 질량으로 환산하면 약 0.25 kg에 해당되는 량이다. 기체속도에 상관없이 120분 이후부터 벤젠의 흡수효율이 감소하

였는데, 이는 흡수액  $10^{-3} \text{ m}^3$ 에 벤젠 0.25 kg이 흡수된 이후부터 벤젠의 흡수능 또는 보유능의 감소현상으로 사료된다. 이 시점은 추후 비극성용매, 특히 열매체유를 이용하여 VOC를 제어할 경우 매우 중요한 설계인자로 반영될 수 있다.

또한 흡수액량에 따른 벤젠의 흡수효율을 비교하기 위해 흡수액량을  $L=0.8 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 으로 달리하고, 10%의 농도로 기화시킨 벤젠을  $V_g=0.17 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 의 유량으로 흡수액 내로 주입하여 실험한 결과를 Fig. 4에서 나타내었다. 초기 30분까지 벤젠의 흡수효율은 흡수액량에 상관없이 0.98의 흡수효율을 나타내었지만, 60분이 경과한 이후부터  $L=0.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 에서 0.85,  $1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 에서 0.9로 시간이 경과함에 따라 흡수효율이 떨어졌으며, 흡수액량이 많을수록 높은 흡수효율을 나타내었다. 이것은  $1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 이  $0.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  보다 접촉면적이 크기 때문에 흡수효율이 높게 나타나는 것으로 사료된다.

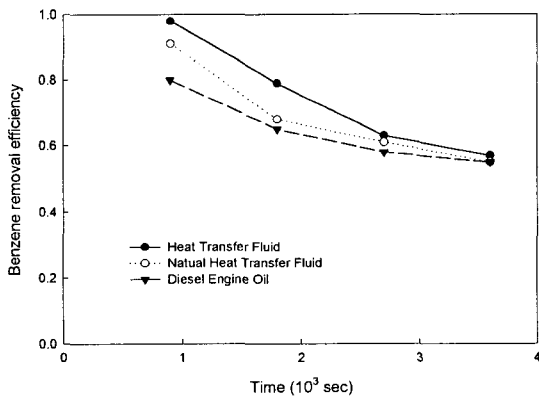


Fig. 2. Comparison of benzene removal efficiency by each absorption liquid.

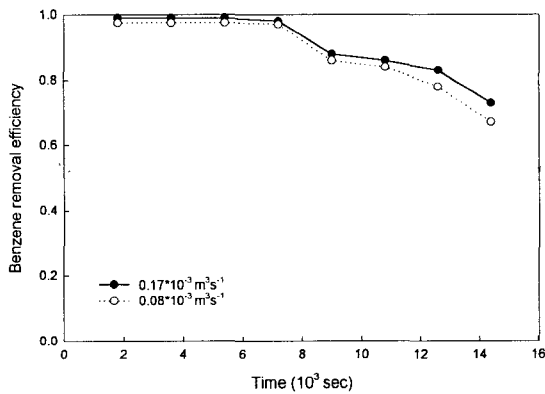


Fig. 3. Effect of gas flow rates on benzene removal by heat transfer fluid.

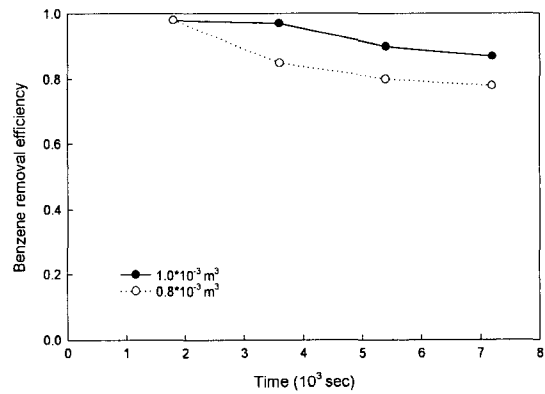


Fig. 4. Effect of absorption liquid amount on benzene removal by heat transfer fluid.

### 3.2. 물질전달특성 및 상관성평가

#### 3.2.1 가스상 벤젠농도와 액상 내 벤젠농도 비교

Fig. 5는 물질전달특성의 이론적 근거를 제공하기 위해 주입된 벤젠가스농도와 흡수액 내 벤젠농도를 비교하였다. 기상과 액상에서의 벤젠농도 변화는 시간에 따라 일정하게 비례함을 알 수 있었고, 벤젠 주입량과 흡수액에 흡수된 벤젠량은 벤젠 0.25 kg이 주입된 120분까지 거의 일치함을 볼 수 있었다. 이러한 결과를 통해 물질이동은 가스상 물질이동 저항에 의해 지배되며, G.M.Billerbeck의 연구<sup>8)</sup> 경우와 같이  $y$ 에 비교하여  $y^*$ 는 무시되어질 수 있으므로 부피물질이동비  $K_y a(y-y^*)$ 는  $K_y a y$ 로 나타낼 수 있다. 플러그 흐름 상태를 가정하여 벤젠 물질 수지식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$V_g dy = -K_y a y \frac{\pi d^2}{4} dz \quad Z = (0 \rightarrow H) \quad (1)$$

- $V_g$  : gas flow rate, m<sup>3</sup>/s
- $K_y a$  : volumetric gas-film mass transfer coefficient, 1/s
- $y$  : benzene concentration in gas
- $d$  : diameter of the column, m
- $dz$  : height of bubble column, m

액상에서 벤젠의 농도가 시간의 함수로 거의 직선을 나타내는 것을 볼 때 부피물질이동비  $dc/dt=m$ 이 일정하며, 가스상 액상 총괄물질이동식을  $Z=0, y=y_b, Z=H, y=y_t$ 라 두면 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$Lm = V_g (y_b - y_t) \quad (2)$$

- $L$  : liquid volume, m<sup>3</sup>
- $m$  : benzene transfer rate ( $m=dx/dt$ ), kgm<sup>3</sup>/s
- $y_b$  : input concentration in the gas, kg/m<sup>3</sup>
- $y_t$  : concentration in the gas, kg/m<sup>3</sup>
- $H$  : height of liquid, m

식(1), (2)를 통해서  $\pi d^2 H/4=L$ 라 두면, 가스상 부피물질이동비를 다음과 같이 유도할 수 있다.

$$K_y a = -\frac{V_g}{L} \ln\left(1 - \frac{Lm}{V_g y}\right) \quad (3)$$

### 3.2.2 물질전달특성 및 상관성

기체속도에 따른 벤젠 흡수 효율과 물질전달계수를 비교하기 위해 부피물질전달계수와 기체속도의 관계를 Fig. 6에 나타내었다. 기체속도가 클수록 물질

이동이 잘 이루어지므로 물질전달계수는 기체속도에 비례함을 알 수 있었다. 즉 표면 속도가 클 경우 물질이동량이 커지며 이는 Higbie의 침투 이론<sup>9)</sup>에서도 증명된 바 있다. 또한 기포컬럼 내 흡수액에 따른 물질전달계수는 흡수액량이 많을 수록 높은 물질전달을 나타내는 것을 볼 수 있었으며 이는 흡수액량에 따른 변화와 계면접촉 속도의 축소로 인한 현상이라 볼 수 있다.

즉, 효율은 기체속도에 비례하며 기체속도는 부피물질전달계수에 비례하므로 효율이 클수록 기체속도가 부피물질전달계수에 끼치는 영향이 크다는 것을 알 수 있다. 부피물질전달계수와 효율의 관계는 자연로그 곡선으로 나타났으며,  $Lm/V_g y = \eta$ 라 두면 효율과 물질전달계수 사이의 관계식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_y a = -\frac{V_g}{L} \ln(1 - \eta) \quad (4)$$

시간의 변화에 따른 부피물질전달계수와 효율의 관계는 Fig. 7, 8에 나타내었다. 효율과 부피물질전달계수는 90분까지는 일정하였으나 흡수액에 250 kgm<sup>-3</sup>의 흡수가 이루어진 90분 이후부터 시간에 따른 효율과 부피물질전달계수는 감소현상을 나타내었으며, 효율에 비해 부피물질전달계수의 감소현상이 두드러지는 것은  $K_y a$  와  $\ln(1 - \eta)$ 의 비례관계 때문인 것으로 사료된다. 부피물질전달계수는 기체속도와 흡수액의 함수이며 효율은 부피물질전달계수의 함수임을 알 수 있다. 이들의 관계를 효율과 부피물질전달계수의 관계로 재정리해 나타내면 식(5)와 같다.

$$\eta = 1 - e^{-K_y a \frac{L}{V_g}} \quad (5)$$

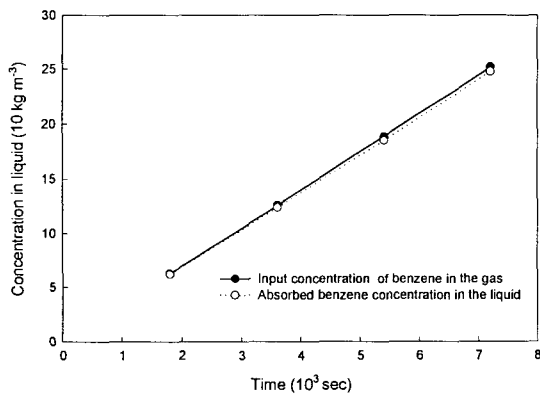


Fig. 5. Comparison of input and liquid benzene concentration.

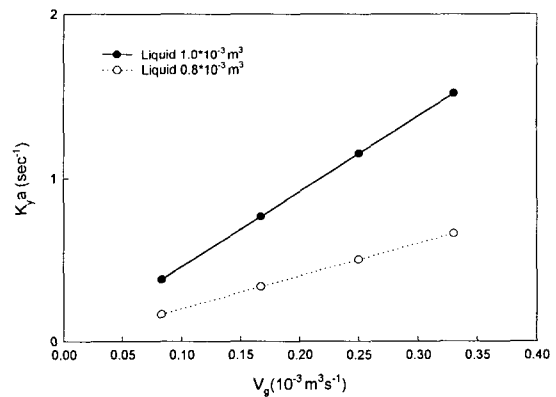


Fig. 6. Benzene volumetric mass transfer coefficient versus gas flow rate at bubble column.

비극성용매 내의 벤젠 물질전달특성

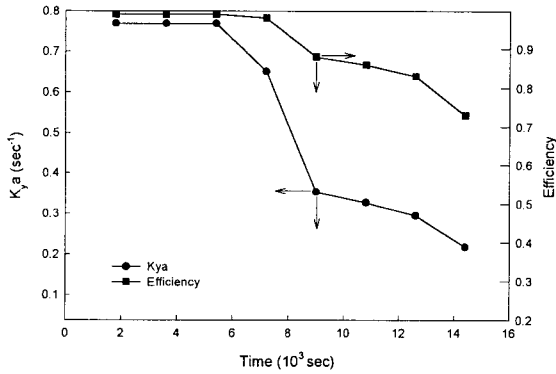


Fig. 7. Comparison of volumetric mass transfer coefficient, time and efficiency on  $V_g (=0.17 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1})$ .

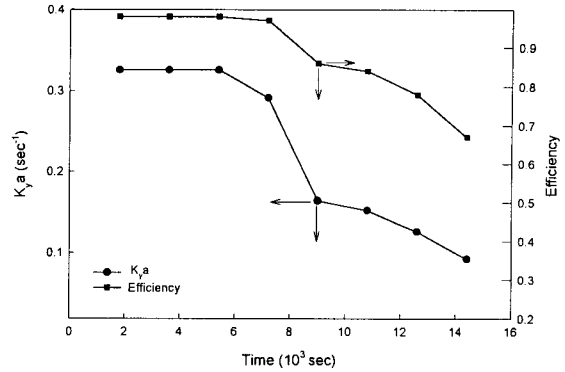


Fig. 8. Comparison of volumetric mass transfer coefficient, time and efficiency on  $V_g (=0.08 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1})$ .

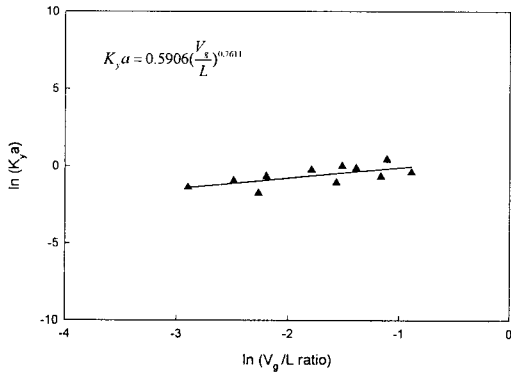


Fig. 9. Correlation in volumetric mass transfer coefficient and gas flow rate/liquid amount ratio.

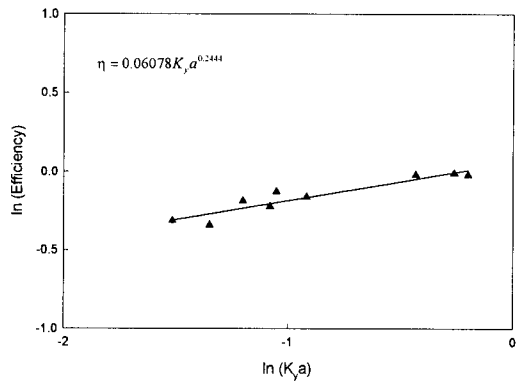


Fig. 10. Correlation in volumetric mass transfer coefficient and efficiency.

기포컬럼에서 물질 전달 계수는 일반적으로 유체의 물리적 특성, 흡수액의 높이, 컬럼 직경, 기체속도 등에 의해 영향을 받는다. 특히 Gaddis의 연구<sup>10)</sup>에서는 기포컬럼에서 부피물질전달계수를  $K_{y,a} = b V_g^n$  (상수  $b$ 는 기포 형태와 흡수액의 특성, 지수  $n$ 은 기체흐름 영역에 의존)의 관련식을 제시하였다. 본 연구에서는 부피물질전달계수와 기액비간의 상관성을 Fig. 9에 나타내었으며 효율과 부피물질 전달계수 사이의 상관성은 Fig. 10에 나타내었다. 본 상관성분석의 결과는 열매체유를 사용하여 VOC를 제어시 기액비에 따른 물질전달계수의 평가 및 흡수효율평가에 유용한 자료로 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 비극성용매를 이용하여 VOCs를 효과적으로 제어할 수 있는 기법을 제안하고자 하였다. VOCs 처리 방법은 현장 적용이 어렵거나 저효율 처리 시설이 대부분으로, 본 연구에서는 기존시설

에 적용 가능한 기술을 개발하여 산업체의 저비용, 고효율 VOCs 제어기술을 제공하고자 하였다. VOCs의 대표적 물질로서 벤젠을 선정하여 비극성 용매별 흡수효율을 평가하였으며, 벤젠과 흡수액간의 물질 전달 관계, 부피물질전달계수, 기체속도, 효율과의 관계를 비교해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 비극성 용매중에서 알킬벤젠 계열의 열매체유가 벤젠 흡수효율 0.98로 광유 0.91과 디젤엔진오일 0.8에 비해 높았으며, 열매체유에 벤젠의 흡수가 물리적 반응에 의존함을 알 수 있었다.
2. 기포컬럼 내의 물질전달계수의 범위가 0.17~1.52 s<sup>-1</sup>로 나타났으며, 부피물질전달계수는 기체속도에 비례하며 부피물질전달계수와 효율의 관련성을 알 수 있었다. 또한 효율이 클수록 기체속도가 부피물질전달계수에 끼치는 영향이 커지며 부피물질전달계수와 효율은  $K_{y,a} \propto \ln(1-\eta)$ 의 관계임을 알 수 있었다.

3. 부피물질전달계수는 유체의 물리적 특성, 기체 속도 등에 의존하므로 열매체유와 벤젠간의 부피물질전달계수와 기액비간의 상관성은  $K_{y,a} = 0.5906 (V_g/L)^{0.7611}$  와 같으며, 부피물질전달계수와 효율간의 상관성은  $\eta = 0.06078 K_{y,a}^{0.2444}$  로 나타났다.

참 고 문 헌

- 1) Dellinger, B. et al., 1990, Development of Thermal Stability Ranking of Hazardous Organic Compound Incinerability, Environmental Science and Technology, 24.
- 2) Guisnet, M. et al., 1999, Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds 1. Oxidation of Xylene over a 0.2 wt% Pd/HFAU(17) catalyst, Applied Catalysis B: Environmental, 20, 1-13.
- 3) Clausse, B. et al., 1998, Adsorption of Chlorinated Volatile Organic Compounds on Hydrophobic Faujasite: Correlation between the Thermodynamic and Kinetic Properties and the Prediction of Air Cleaning, Microporous and Mesoporous Materials, 25, 169-177.
- 4) Wang, J., H. Shejiao, F. W. Z. Yu, and J. Yong, 1997, An Axial Dispersion Model for Gas-Liquid Reactors Based on the Penetration Theory, Chemical Engineering and Processing, 36, 291-299.
- 5) Lordgooei, M., K. R. Carmichael, T. W. Kelly, M. J. Rood, and S. M. Larson, 1996, Activated Carbon Cloth Adsorption-Cryogenic System to Recover Toxic Volatile Organic Compounds, Gas. Sep. Purif., 10(2), 123-130.
- 6) Mohseni, M. and D. G. Allen, 2000, Biofiltration of Mixtures of Hydrophilic and Hydrophobic Volatile Organic Compounds, Chemical Engineering Science, 55, 1545-1558.
- 7) Sohn, W. I., D. H. Ryu, S. J. Oh, and J. K. Koo, 2000, A Study on the Development of Composite Membranes for the Separation of Organic Vapors, Journal of Membrane Science, 175, 163-170.
- 8) Billerbeck, G.M., J.S. Condoret, and C. Fonade, 1999, Study of Mass Transfer in a Novel Gas-Liquid Contractor: the Aero-Ejector, Chemical Engineering Journal, 72, 185-193.
- 9) Higbie, R., 1935, The Rate of Absorption of a Pure Gas into a Still Liquid during Periods of Exposure, Trans. AIChE, 31, 365-389.
- 10) Gaddis, E.S., 1999, Mass transfer in gas-liquid contactors, Chemical Engineering Processing, 38, 503-510.