

廢溶劑 分別蒸溜 回收 反應의 平衡 및 速度論的 基礎研究

魯賢淑 · *金東秀

梨花女子大學校 工科大學 環境學科

Fundamental Studies on the Equilibrium and Kinetics for the Fractional Distillation Reaction of Waste Organic Solvent

Hyun-Sook Noh and *Dong-Su Kim

Dept. of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

요 약

분별증류법을 이용하여 폐유기용제를 회수하는 과정의 평형 및 반응 속도론적인 면에 대한 기초연구를 수행하였다. 산업용 유기용제로 가장 많이 사용되고 있는 toluene과 xylene으로 인공폐용제를 제조하였다. 증류된 용제의 순도를 GC를 이용하여 검증해 본 결과 회수율은 94~98% 범위로 매우 양호하였다. 평형론적 해석을 통해 증류반응에 대한 Gibbs 자유 에너지의 변화와 표준 엔탈피 및 표준 엔트로피의 변화를 산정하였으며 toluene과 xylene의 표준 엔탈피 변화값이 각각 44.833과 47.044 kJ mol⁻¹로 이들 물질의 몰증발열과 유사한 값을 나타내었다. 한편 반응 속도론적으로 해석해 본 결과 증류반응에 대한 활성화에너지는 toluene이 3.281 kJ mol⁻¹로 xylene의 2.699 kJ mol⁻¹ 보다 다소 높았으며 이는 표준 엔탈피 변화값과 비교해 볼 때 평형시에 비해 증류중 에너지 소비가 십분의 일 수준임을 파악할 수 있었다. 분별증류로 회수한 용제의 순도 역시 우수하여 회수한 폐용제가 원용제를 부분적으로 대체할 수 있는 가능성이 있음을 확인할 수 있었다.

주제어 : 폐유기용제, 회수, 분별증류, 속도론, 열역학인자

ABSTRACT

Fundamental investigations were conducted for the recovery process of waste organic solvent by fractional distillation in the aspects of equilibrium and kinetics. Mixture of toluene and xylene, which were both being used in the largest amount as industrial organic solvent, was taken as the artificial waste organic solvent and their distillation behaviors were studied. The purity of recovered solvent was investigated by Gas Chromatography and shown to be in the range of 94~98%. Based upon equilibrium calculations, the changes in the Gibbs free energy, standard enthalpy, and standard entropy for distillation reaction have been estimated. The standard enthalpy changes for toluene and xylene were shown to be 44.833 and 47.044 kJ mol⁻¹, respectively, which were similar to their molar heats of evaporation. The activation energies of distillation for toluene and xylene obtained from kinetic studies were 3.281 and 2.699 kJ mol⁻¹ and they were about one tenths of the standard enthalpy changes of distillation reaction. The highness of the purity of recovered organic solvents suggested the possibility that the recovered waste organic solvent could partly replace the original solvent.

Key words : waste organic solvent, recovery, fractional distillation, kinetics, thermodynamic parameters.

1. 서 론

산업이 발달함에 따라 환경에 대한 관심이 높아지면

서 폐용제에 대한 관심도 높아지고 사용빈도에 따른 그 독성과 관리의 위험성과 함께 비용절감에 대한 관점에서 폐용제를 회수하는 방법과 기술에 대한 요구가 증가하고 있다.¹⁾ 유기용제를 사용하는 횟수가 증가함과 동시에 사용하는 유기용제의 종류도 다종 다양하게 되어,

* 2002년 6월 25일 접수, 2002년 9월 5일 수리

* E-mail: dongsu@mm.ewha.ac.kr

고분자의 용해나 이동 매체, 인조피혁의 제조, magnetic 및 접착용 tape 제조, 인쇄, 페인트, film coating 등 매우 광범위한 분야에서 사용되고 있다.²⁻⁴⁾ 용제가 제품 생산 중 배출되거나 버려질 시에는 에너지 손실 및 환경을 오염시키고 화재, 폭발 등의 사고와 인체 장애의 원인이 되고 있어 일부국가에서는 폐기를 금하고 있을 정도로 이의 처리가 불가피하다. 이전 연구는 용제의 처리보다는 용제의 휘발성으로 인한 대기오염과 인체의 영향에 대한 것이 주를 이루었는데 이는 유기용제의 대기중 배출량이 상당하여⁵⁾ 대기오염과 이로 인한 인체 피해의 문제가 시급하였기 때문이다. 그러나 문제해결을 위해서는 근본적으로 유기용제의 적절한 처리가 더욱 시급하고 절실하여 최선의 방안인 재회수하는 방안에 대한 연구가 여러 방향으로 진행되고 있다.⁶⁻⁸⁾

대기중 유기용제를 회수하는 경우 활성탄을 이용한 흡착이나 코로나 방전을 이용한 방법 등의 연구가 시행되고 있고, 액체 유기용제의 경우는 활성탄을 이용하여 흡착한 후 탈착하거나 특수막을 이용하여 여과 후 회수하여 재사용 방법이 있다. 그러나 흡착회수의 경우 탈착의 어려움과 경비문제가 있고 특수막을 사용시에는 재질과 특성에 대한 연구가 선행되어야 하는 어려움이 있어 대부분 분별증류법을 사용하여 회수하고 있다.^{9,10)} 분별증류는 액체를 가열하여 액체 일부 성분이 증기상으로 상변화한 후 응축에 의해서 증기를 냉각시켜서 다시 액체상으로 변환시키는 과정으로, 섬유화학 공장으로부터 발효, 합성 공장에 이르기까지 널리 이용되는 분리 방법이다.^{11,12)} 이 방법은 액체의 끓는점을 이용한 간단한 방법이지만 적절하게 이용하려면 액체와 기체의 평형론과 용제에 따른 반응속도론의 연구가 선행되어 그 기초자료를 기반으로 실험에 임할시에 기대효과도를 것이라 사료된다. 그러나 많은 연구가 수행되었음에도 불구하고 환경의 영향을 고려한 재활용 측면에서의 기초자료에 대한 연구가 미미한 실정이다.¹³⁻¹⁵⁾

따라서, 본 연구는 유기용제의 끓는점을 이용한 분별증류법에서 부피 회수율에 따른 액체와 기체의 평형론과 반응속도론에 대해 알아보았으며 대상 유기용제는 산업현장에서 비교적 사용 빈도가 높고 문제 발생 빈도도 높은 toluene과 xylene을 선정하였다. 전기를 이용하여 전달된 열에 의해 끓는점에 이른 용제가 증류하면 응축기를 거치면서 액체가 되는 증류장치를 제작하여 부피 수율을 알아봤으며 이와 동시에 증류된 용제는 가스 크로마토그래피로 농도를 측정하여, 그 순도를 시약급 원액과 비교하여 보았다. 이 연구를 통해 산업체의

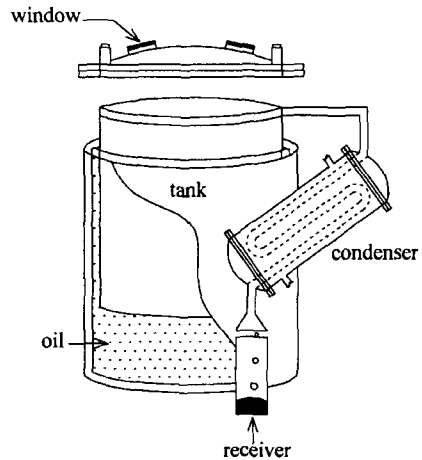


Fig. 1. Schematic diagram for experiments.

용제 구입과 처리에 따른 경제적 부담을 줄이고 소각이나 매립 등으로 인한 처리 시에 야기되는 2차 오염을 줄이는데 일익을 담당하게 되리라 기대되며 용제회수기술의 진보에 기초자료를 제공할 수 있을 것이라 사료된다.

2. 실험방법

2.1. 실험장치

분별증류의 부피 수율을 측정하기 위한 장치를 제작하였는데 개략도는 Fig. 1 과 같다. 작업현장에서 회수된 폐용제는 증류탱크에 주입되고, 탱크 중간부에 열 매체 오일을 주입하여 전기를 이용, 간접적으로 열을 전달하는 방식을 선정하여 용제로 인한 폭발성과 반응성을 최소화하였다. 증류된 용제의 배출부에 응축기를 설치하여 증류된 용제가 다시 액체로 상변화후 배출되도록 설계하였다. 전기히터에 의해 열이 가해지고 탱크의 온도가 높아지게 되면서 용제의 비점차에 의해 비점이 낮은 용제가 먼저 증발되어 나오고 비점이 높은 용제는 탱크안에 남게 된다.

위 개략도를 기준으로 제작한 장비는 Fig. 2 와 같다. 탱크와 탱크지지대는 스테인레스 철판을 사용하여 $\phi 370 \times 914$ mm 크기로 제작하였다. 응축기는 수냉식을 사용하였으며 heater는 3 kw를 사용하였고 뚜껑은 flange type이고 실험 중 관찰을 용이하게 하기 위해 투시창을 2개 포함하여 제작하였다. 좌편의 사진은 증류장치의 앞모습이며, 우편은 장치의 계기판이다. 증류 배출구에 메스플라스크를 위치하여 그 배출용량을 정확히 측정할 수 있게 하였다. 증류장치 뒤편에 setting

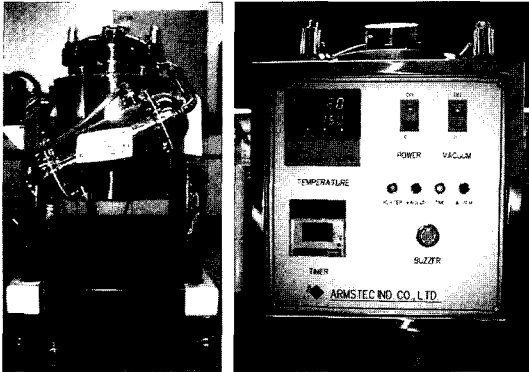


Fig. 2. Fractional distillation apparatus used in the experiment.

system으로 온도는 현재온도와 setting 온도를 설치하였고, 시간은 시 두 자리와 분 두 자리로서 시간의 경과를 알 수 있게 하였다. 우측에 power와 vacuum 스위치를, 아래에 상태등을 설치하여 기계의 작동상태를 알 수 있게 하였고 부저를 설치하여 과열될 경우 경보를 울림으로써 대비하게 하였다.¹⁶⁾

2.2. 실험 및 분석

산업체에서 비교적 사용빈도가 높고 문제발생도 빈번한 toluene과 xylene을 선정하여 공업용시약을 사용해서 혼합시료를 준비하였다. 용량별 실험에서는 일정 온도 (toluene; 115°C, xylene; 150°C)에서 1L, 2L, 3L, 4L로 용량을 달리 하여 실험하였고, 온도별 실험에서는 각각의 끓는점에 따라 toluene은 115°C, 120°C, 130°C를 실험한 반면, xylene의 경우 150°C, 160°C, 170°C를 실험하였다. 각 조건에 따른 부피수율은 메스플라스크를 사용해 5분마다 1 mL 단위까지 읽어 분석하였다.

2.3. 증류 혼합용제의 성분확인

혼합된 용제를 증류시 증류용제의 순도에 대해 알아보았다. 용제는 toluene과 xylene을 1:1(1L:1L), 2:1(2L:1L), 3:1(1.5L:0.5L), 4:1(2L:0.5L)의 비율로 혼합하였으며 온도는 xylene의 끓는점보다 높은 150°C로 하였다. 각각의 총량에 대하여 증류되는 부피량을 알아보았으며 각 증류단계마다 FID검출기가 장착된 GC (YOUNGLIN-600D)를 사용하여 oven온도 70°C, injection온도 210°C, detector온도 230°C로 하였고, 증류용제를 10,000배 희석한 100 ppm으로 하여 1 µL를 주입하였다. 각각의 용제는 원시료를 이용하여 10, 50, 100 ppm을 미리 실험하여 standard로 농도 계산에 이용하였다.

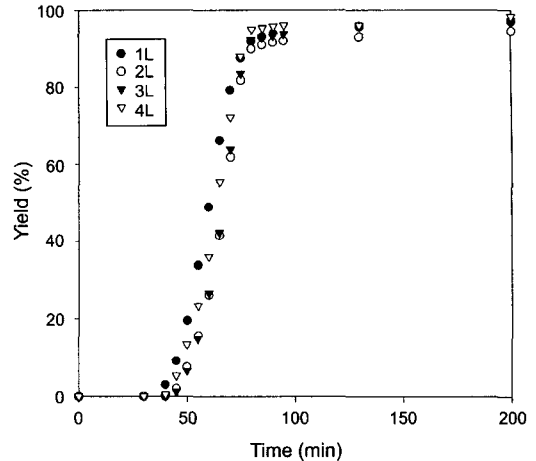


Fig. 3. Time course of distillation yield of toluene according to the initial volumn.

3. 결과 및 고찰

3.1. 회수율에 미치는 초기용량 영향

유기용제의 용량에 따른 증류량 변화를 알아보았다. Toluene의 경우 비점이 110.8°C이므로 실험장치의 온도를 115°C로 하고 용량을 1L, 2L, 3L, 4L로 변화시키면서 실험해본 결과 Fig. 3과 같이 비점은 110.8°C이지만 113°C일 때부터 증류되기 시작하였다. 용량이 적은 1L의 경우 열량에 대한 용량이 적어 증류시작시간이 빨랐다. 그러나 증류시작 후 수율은 모든 용량에서 유사하였으며 용량이 큰 4L의 경우 탱크의 잔여 증기량이 적기 때문에 최종수율이 98.2%로 우수하였으며 모든 용량에서의 최종수율은 94.5~98.2% 범위였다.

Xylene의 경우 온도 150°C로 하고 용량을 toluene의 경우와 같은 1L, 2L, 3L, 4L로 다르게 하여 실험해본 결과 Fig. 4와 같은 결과를 얻을 수 있었다. 고용량일수록 증류가 시작되는 시간이 늦어지는데 이는 용량이 클수록 끓는점에 도달하기 위한 열이 많이 필요하기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 최종수율의 경우 고용량일수록 우수한 것으로 나타났으며 소용량일 경우에도 최종수율은 모두 95%를 넘는 결과를 얻을 수 있었다. 이는 탱크에 남은 증기의 양은 모든 용량에서 유사한 것에 반해 고용량일수록 탱크에 남은 잔류 증기의 비율이 적기 때문이라고 사료된다.

3.2. 회수율에 미치는 증류온도 영향

유기 용제의 용량을 2L로 동일하게 하고 온도를 각

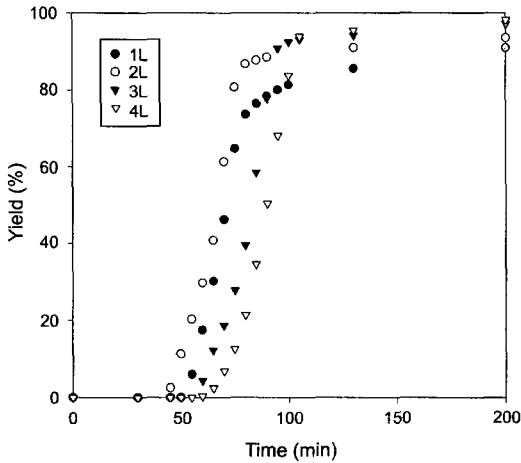


Fig. 4. Time course of distillation yield of xylene according to the initial volume.

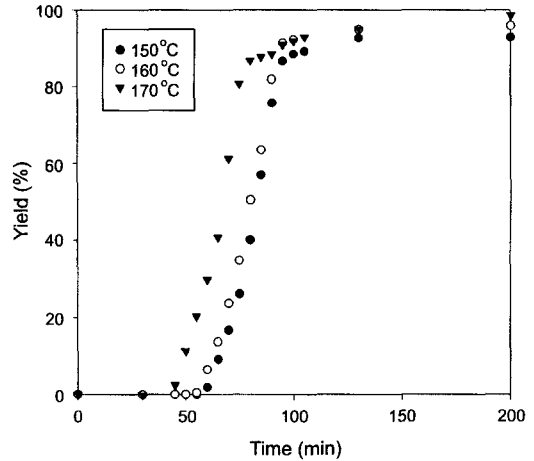


Fig. 6. Time course of distillation yield of xylene for different distillation temperatures.

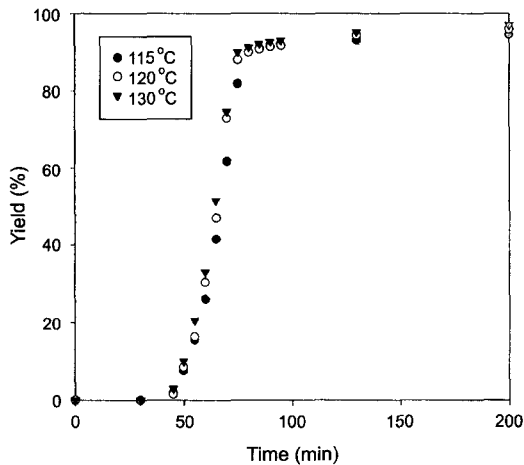


Fig. 5. Time course of distillation yield of toluene for different distillation temperatures.

기 다르게 하여 실험해본 결과 toluene은 온도별로 경향이 매우 유사하여 Fig. 5의 결과를 보였다. 113°C에서 증류를 시작하여 200분이 지나면 증류가 거의 완료되었고 거의 같은 시간에 증류를 시작하였으나 시간대별로 비교해 보면 고온일 경우 높은 수율의 결과를 얻을 수 있었다. 이는 열이 급격히 주어지면서 급속히 증기로 되어 응축기로 유출된 까닭이라고 사료된다.

Xylene은 Fig. 6과 같은 증류율을 보였으며 고온으로 가열할수록 증류시작점이 빨라져 150°C는 58분, 160°C는 54분, 170°C는 43분이 경과한 후 141°C에 도달하여 증류가 시작되었다. 같은 시간대에 저온일 경우 수율

이 낮은 것은 증류시작점의 차이 때문이라 사료되며 최종 수율은 94.5~97.4%의 범위였다.

3.3. 회수율의 평형론 해석

온도에 따른 증류전후 반응을 고찰하였다. 이를 위하여 온도별 실험의 결과를 이용하여 온도별 평형 상수를 계산하였다.

$$K = \frac{[\text{Sol.}]_i - [\text{Sol.}]_r}{[\text{Sol.}]_r} \quad (1)$$

where, K : Equilibrium constant

[Sol.]_i : Initial amount of solvent

[Sol.]_r : Residual amount of solvent after distillation

각 온도 조건에서 반응이 진행됨에 따른 Gibbs 자유 에너지의 변화는 다음과 같이 표현된다.¹⁷⁾

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (2)$$

where, ΔG: Gibbs free energy change (J mol⁻¹)

ΔG₀ : Standard Gibbs free energy change (J mol⁻¹)

R : Ideal gas constant (=8.3154 J K⁻¹ mol⁻¹)

T : Absolute temperature (K)

Q : Reaction quotient

반응이 평형 상태에 도달하면, ΔG는 0의 값을 가지므로 표준 Gibbs 자유 에너지는 변화는 다음 식(3)과 같이 전환될 수 있으며, 표준 엔탈피 및 표준 엔트로피와의 관계는 다음 식(4)으로 표현된다.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (3)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (4)$$

where, ΔH^0 : Standard enthalpy change ($J \text{ mol}^{-1}$)

ΔS^0 : Standard entropy change ($J \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

위 식들을 연결하면, 아래의 식의 결과를 얻을 수 있다.

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (5)$$

위 식의 $1/T$ 와 $\ln K$ 을 선형화시켜 직선의 기울기와 Y절편으로부터 각각 ΔH^0 와 ΔS^0 을 구하였다.

온도에 따른 식(5)의 $1/T$ 와 $\ln K$ 을 선형화시킨 Fig. 7과 8에 의하여, 이 직선의 기울기와 Y절편으로부터 각각 ΔH^0 와 ΔS^0 을 구하였다. 선형의 정도를 표시함으로서 의미 판단의 척도로 쓰이는 결정 계수가 toluene의 경우 0.955, xylene의 경우 0.9916으로 비교적 선형의 결과를 얻을 수 있었으며 위의 결과를 식(4)에 적용함으로써 ΔG^0 를 얻을 수 있었고, 각 반응 온도에서의 열역학적 변수들을 toluene의 경우 Table 1에, xylene의 경우 Table 2에 나타내었다.

Toluene과 xylene의 실험에 의한 ΔH^0 의 값이 44.833과 47.044 kJ mol^{-1} 로 이는 물질의 증발열과 유사한 값으로 파악되어 본 실험의 신뢰성이 높음을 확인할 수 있었다.¹⁸⁾ ΔH^0 의 값은 toluene과 xylene에서 둘 다 양수로 나타났으며 이는 열공급에 의해 반응이 증가하는 흡열 반응이라고 볼 수 있었다. ΔS^0 의 경우는 ΔH^0 의

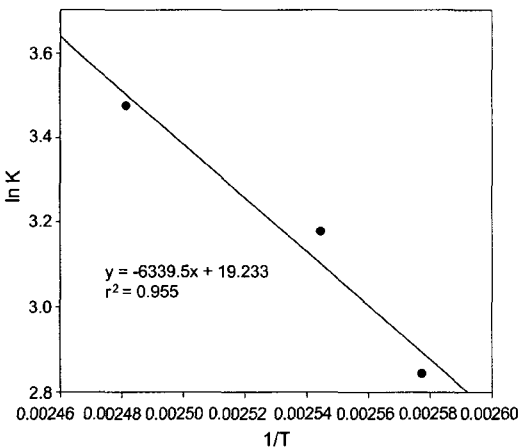


Fig. 7. Linear plot of $\ln K$ vs. $1/T$ for toluene.

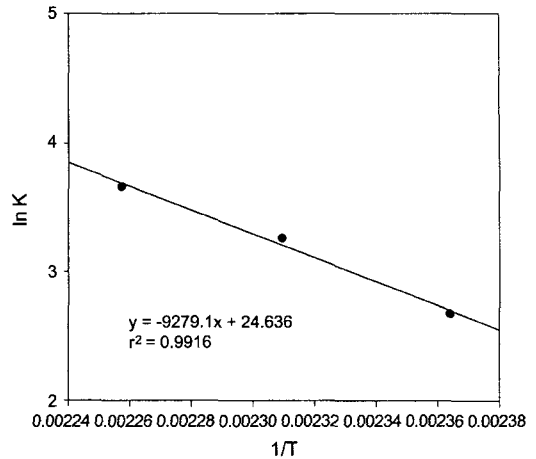


Fig. 8. Linear plot of $\ln K$ vs. $1/T$ for xylene.

Table 1. Thermodynamic parameters for the distillation process of toluene.

$T(^{\circ}\text{C})$	K	ΔG^0 (kJ mol^{-1})	ΔH^0 (kJ mol^{-1})	ΔS^0 ($\text{kJ K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
115	17.18	-9.945	44.833	0.141
120	37.46	-10.651		
130	32.33	-12.063		

Table 2. Thermodynamic parameters for the distillation process of xylene.

$T(^{\circ}\text{C})$	K	ΔG^0 (kJ mol^{-1})	ΔH^0 (kJ mol^{-1})	ΔS^0 ($\text{kJ K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
150	14.50	-10.832	47.044	0.137
160	67.97	-12.200		
170	26.03	-13.569		

값에 비해 매우 작았지만 양의 값을 나타내었으며 액체에서 기체로 되는 과정에서 유기용매의 엔트로피가 증가하였음을 나타낸다고 사료된다. 또한 ΔG^0 가 모든 온도범위에 대하여 음수로 나타나 전체적으로 자발적인 반응인 것으로 나타났다. 이 수치는 $|\Delta H^0| < |T \Delta S^0|$ 임을 의미하므로 유기용매의 증류는 엔탈피보다는 온도와 엔트로피의 변화에 상대적으로 크게 의존하는 것으로 사료된다. 또한 온도가 높아질수록 ΔG^0 의 값이 작아져 증류가 더 잘되는 것을 확인할 수 있었다.

3.4. 회수물의 반응속도론 해석

증류과정은 유기 용매가 열에너지를 공급받아 활성화

상태에 이른 후 액체에서 기체가 되며 응축기에서 열에너지를 방출하면서 다시 기체에서 액체로 되는 반응이라고 할 수 있다. 본 연구에서는 증류반응이 흡열 반응을 확인하였으며, 반응의 완결을 위해 에너지의 공급이 필요함을 알 수 있었다. 이에 액체상태에서 기체상태로 전환되기 위해 필요한 에너지인 활성화 에너지를 구하고자 하였으며, Arrhenius의 속도 상수와 계의 온도 사이에 관한 실험식인 식(6)에 의해 계산하였다.¹⁹⁾

$$k = A \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (6)$$

where, k : Rate constant (h⁻¹)

A : Frequency coefficient (h⁻¹)

E_a : Activation energy (J mol⁻¹)

위 식에 적용한 속도 상수는 서로 다른 온도 조건에서 일어나는 반응의 속도로서 온도별 증류반응의 차수로부터 얻었으며, 양변에 자연로그를 취하여 정리하면, 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

위 식의 1/T와 ln k를 선형화시켜 활성화 에너지와 빈도계수를 직선의 기울기와 Y절편으로부터 구할 수 있었다.

식(7)의 1/T와 ln k를 선형화시킨 결과, 결정 계수가 toluene의 경우 0.9684, xylene의 경우 0.9731로 비교적 선형의 직선을 구성하였으며, 이를 Fig. 9와 10에 나타내었다. 이 직선의 기울기와 Y절편으로부터 활성화 에너지와 빈도계수를 구할 수 있었다. 또한 각 반응 온도에서의 열역학적 변수들을 toluene의 경우 Table 3에, xylene의 경우 Table 4에 나타내었다.

그 결과 활성화 에너지는 toluene의 경우 3.281 kJ mol⁻¹, xylene의 경우 2.699 kJ mol⁻¹로 조사되었다. 활성화에너지는 반응 진행중 반응이 일어나기 위한 최소 에너지이고 ΔH⁰는 표준 생성 엔탈피 변화로서 평형시 액체가 기체로 되는데 필요한 에너지인 증발열로 정의된다. 위의 활성화 에너지 값을 Table 1과 2에서 ΔH⁰의 값인 44.833과 47.044 kJ mol⁻¹와 비교해 볼 때 약 10배의 차이가 있음을 확인할 수 있다. 따라서 toluene과 xylene의 경우 평형상태에서 액체를 기체로 증류시키는 것이 반응이 진행 중인 경우보다 에너지 소비가 10배 정도 더 크다는 것을 확인할 수 있었다.¹⁹⁾

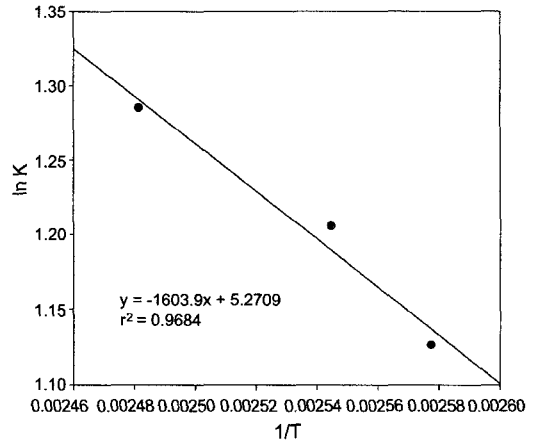


Fig. 9. Linear plot of ln k vs. 1/T for toluene.

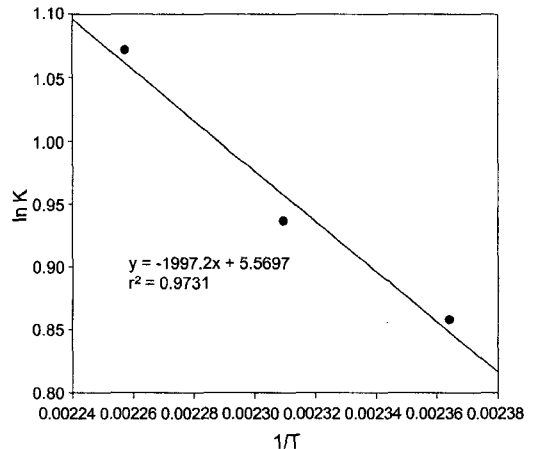


Fig. 10. Linear plot of ln k vs. 1/T for xylene.

Table 3. Kinetic parameters for the distillation process of toluene

T(°C)	1/T(K ⁻¹)	ln k	E _a (kJ mol ⁻¹)	A(h ⁻¹)
115	0.002577	1.321756	3.281	1.360
120	0.002545	1.315067		
130	0.002481	1.285092		

Table 4. Kinetic parameters for the distillation process of xylene

T(°C)	1/T(K ⁻¹)	ln k	E _a (kJ mol ⁻¹)	A(h ⁻¹)
150	0.002364	1.115	2.699	1.388
160	0.002309	1.037		
170	0.002257	1.081		

또한, 빈도 계수는 toluene의 경우 1.360 h^{-1} , xylene의 경우 1.388 h^{-1} 인 것으로 조사되었다.

3.5. 증류 혼합용제의 성분확인

운반기체와 고정상 액체의 두 상에 대한 분배계수가 온도가 일정할 경우 각 성분마다 고유한 값을 갖는 원리를 이용한 GC는 분석상의 용이함과 정성정량이 가능하고 비교적 결과의 신빙성이 높아 흔히 사용된다. 단일용제가 아닌 혼합용제의 경우 회수율 뿐 아니라 그 성분에 따라 회수용제의 가치가 결정되므로 혼합된 용제를 증류시 증류용제의 순도에 대해 알아보았다. 분별 증류가 용제의 끓는점을 이용하는 방법이므로 110.8°C 와 $138\sim 144^\circ\text{C}$ 로 끓는 점의 차이가 있는 toluene과 xylene을 여러 비율로 혼합하여 그 증류량을 Fig. 11에 나타내었으며 1:1인 경우를 제외하고는 혼합비가 높아 질수록 증류율이 좋아짐을 알 수 있었고 최종수율도 모두 97% 이상이었다. 1:1의 증류수율이 우수한 이유는 부피가 적기 때문으로 사료된다. 150°C 로 온도를 맞추었으나 약 120°C 에서 증류가 시작되는데 이는 toluene이 먼저 증류되기 때문이고 각각을 증류한 경우와 마찬가지로 약 200분이 경과하면 증류가 종료됨을 확인할 수 있었다.

시간에 따른 증류성분을 GC로 성분조사한 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 먼저 증류성분과 원액과의 성분 차이를 비교해보고자 toluene 원액과 혼합용제중 초기에 증류된, toluene으로 사료되는 sample의 GC peak를 비교해본 결과 Fig. 12(a)에서와 같았다. 1분대에서 보

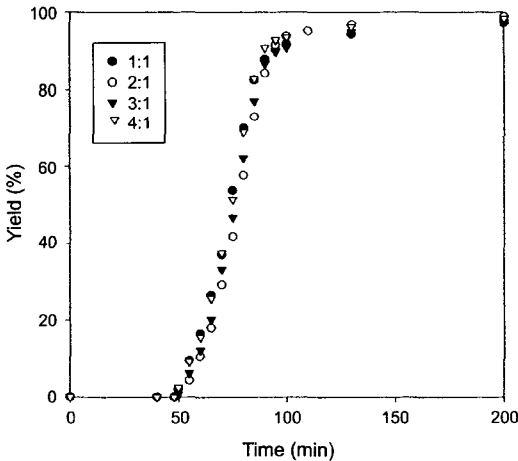


Fig. 11. Time course of distillation yield of mixed solvent depending on mixing ratio.

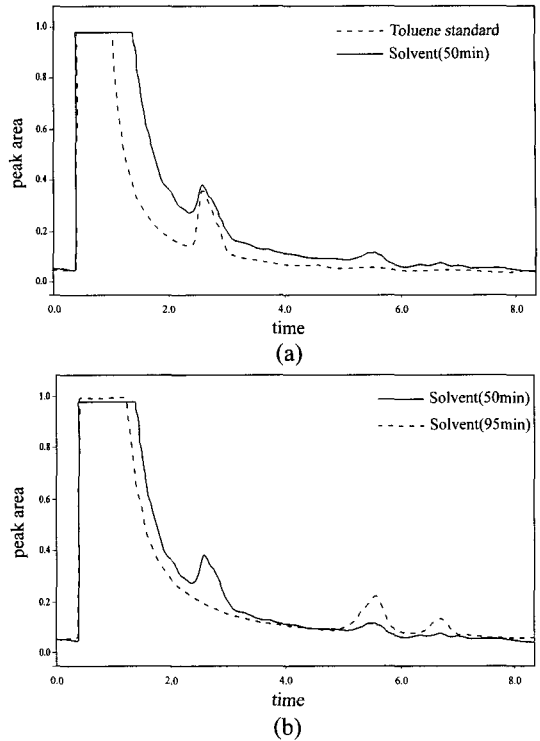


Fig. 12. GC results of mixed solvent for recovered solvent after (a) 50 min and (b) 95 min distillation.

이는 peak는 회석을 위해 사용한 methanol의 peak이며 10, 50, 100 ppm의 standard용액에 의해 toluene은 2.5분대에서 peak를 보임을 확인한 후, 100 ppm의 standard 용액을 점선으로 증류 시작후 50분 경과의 sample 용제를 실선으로 표시하여 비교하였다. Fig. 12(a)에 보이는 것과 같이 두 용제는 유사하게 2.5분대에서 최대 peak를 보이므로 초기 증류 성분이 toluene임이 검증되어 원액의 대체가능성을 확인할 수 있었다. 이와 함께 혼합용제의 경우 시간에 따라 온도가 증가하면서 증류 성분의 차이를 알아본 결과를 Fig. 12(b)에 보였다. 위의 경우와 같이 각각의 standard용액의 실험으로 toluene과 o-, m-, p- xylene의 peak를 실험해본 결과 5.5분대에 m-xylene과 p-xylene의 peak를, 약 6.6분대에는 o-xylene 성분의 peak를 확인하였다. 이에 실선으로 표시된 증류초기 성분인 50분 경과후의 sample용액과 점선으로 표시된 시간이 더욱 경과하고 따라서 온도가 더욱 증가한 후인 95분 경과후의 sample용액을 비교해보면 실선 sample용액은 toluene의 peak인 약 2.5분에서 peak를 보이는데 반해 점선 sample은 xylene 성분의 peak

인 약 5.5분과 6.6분대에서 peak를 보여 혼합용제의 분리 증류를 확인할 수 있었다. 따라서 증류용제가 원액과 성분이 유사하며 혼합용제의 경우 분리도 가능성이 검증됨에 따라 증류용제가 원액을 대체할 가능성이 매우 높음을 알 수 있었다.

4. 결 론

폐용제의 재활용 방안으로 분별증류를 이용한 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 유기용제의 용량별 증류경향을 살펴보면 저용량의 경우가 증류시작시간이 빠른 경향이 있었으나, 최종수율은 고용량의 경우가 우수하였다.
2. Xylene의 경우 저온일수록 증류가 일찍 시작되는 이유로 같은 시간대에 저온인 경우가 증류율이 높으나 최종수율은 160°C로 고온의 경우가 우수하였다.
3. 액체에서 기체가 되는데 필요한 활성화에너지는 toluene보다 xylene이 상대적으로 더 낮은 것으로 나타났다. 또한 ΔH^0 와 비교해볼 때 활성화에너지가 약 0.1배 수준인 것으로 보아, 평형일 때 액체를 기체로 전환시키는 반응이 증류중일 경우보다 에너지 소비가 약 10배 정도 더 많음을 확인할 수 있었다.
4. 혼합용제의 성분을 조사한 결과 끓는점에 따른 성분의 분리를 확인할 수 있었으며 그에 따라 원액과의 성분을 비교해 본 결과 대체가능성이 있음을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 수원대학교 환경정정기술연구센터의 지원으로 이루어 졌기에 이에 감사합니다.

참고문헌

1. 구재현, 이재건: “용제에 함유된 입자의 건조 및 분리용 연속식 순간 진공건조시스템 해석”, 자원리싸이클링, 9(4), 28-36 (2000).
2. A. Lunghi, M. Cattaneo and P. Cardillo: “Explosion during Distillation in a Solvent Recovery Plant”, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 11, 249-252 (1998).
3. M. F. Mohamed, D. Kang and V. P. Aneja: “Volatile Organic Compounds in Some Urban Locations in United States”, Chemosphere, 47(8), 863-882 (2002).

4. I. K. Yoon and C. H. Park: “Effects of Gas Flow Rate, Inlet Concentration and Temperature on Biofiltration of Volatile Organic Compounds in a Peat-Packed Biofilter”, Journal of Bioscience and Bioengineering, 93(2), 165-169 (2002).
5. 유해화학물질 배출량조사(TRI)결과 (1999).
6. Y. G. Lee and M. F. Malone: “Batch Process Planning for Waste Minimization”, Ind. Eng. Chem. Res., 39, 2035-2044 (2000).
7. B. A. Perlmutter: “New Techniques for Solvent Recovery and Elimination of Wastewater Emissions during Vacuum Process Operations”, Environmental Progress, 16(2), 132-136 (1997).
8. X. Hu: “Recovery of Chloroform from Effluent with Solvent Extraction-Distillation Process”, Separation Science and Technology, 32(12), 2039-2050 (1997).
9. N. Qureshi, M. M. Meagher, J. Huang and R. W. Hutkins: “Acetone Butanol Ethanol (ABE) Recovery by Pervaporation Using Silicalite-Silicone Composite Membrane from Fed-Batch Reactor of Clostridium Acetobutylicum”, Journal of Membrane Science, 187(1), 93-102 (2001).
10. L. S. White and A. R. Nitsch: “Solvent Recovery from Lube Oil Filtrates with a Polyimide Membrane”, Journal of Membrane Science, 179(1), 267-274 (2000).
11. P. Pollien and A. Chaintreau: “Simultaneous Distillation-Extraction: Theoretical Model and Development of a Preparative Unit”, Anal. Chem., 69, 3285-3292 (1997).
12. M. A. Reis: “Waste Lubrication Oil Rerefining by Extraction-Flocculation. 3. A Pilot Plant Study”, Ind. Eng. Chem. Res., 30, 2449-2456 (1991).
13. A. Arce, J. C. Perez and A. Soto: “Vapor-Liquid Equilibrium Data for the Recovery of 1-octanol from Ternary Mixtures with Methanol and Water”, Fluid Phase Equilibria, 129, 187-195 (1997).
14. D. R. Birchler, M. W. Mike, A. L. Marks and R. G. Luthy: “Landfill Leachate Treatment by Evaporation”, Journal of Environmental Engineering, 13(5), 1109-1131 (1994).
15. A. L. Marks, R. G. Luthy and U. M. Diwekar: “Semi-Continuous Evaporation Model from Leachate Treatment Process Evaluation”, Environmental Progress, 13(4), 278-289 (1994).
16. E. Krell : “Handbook of Laboratory Distillation”, Verlag der Wissenschaften, Berlin (1982).
17. I. M. Klotz and R. M. Rosenberg: “Chemical Thermodynamics”, 5th Ed., 153-162, John Wiley and Sons, New York (1994).
18. “Handbook of Chemistry and Physics”, 60th Ed., D-83, CRC press, USA (1979).
19. J. G. Henry and G. W. Heinke: “Environmental Science and Engineering”, 2nd Ed., 193-194, Prentice-Hall International, New Jersey, USA (1996).



노 현 숙

- 명지대학교 생명과학과 이학사
- 현재 이화여자대학교 환경학과 석사 과정

김 등 수

- 현재 이화여자대학교 환경학과 교수
- 본 학회지 제8권 5호 참조

학회지 광고게재 안내

격월 년간 6회로 발간되는 한국자원리사이클링 학회지에 광고를 게재하고 있습니다. 알찬 내용의 학회지가 될 수 있도록 특별회원사 및 관련기관에서는 많은 관심을 가지고 협조하여 주시기 바랍니다. 광고게재 비용은 아래와 같으며, 기타 자세한 내용 및 광고게재에 관해서는 학회로 문의하시기 바랍니다.

	칼라인쇄 (1회)	흑백인쇄 (1회)	1년 6회 게재 기준			
			칼라 인쇄		흑백 인쇄	
			일 반	특별회원사	일 반	특별회원사
앞표지 안 쪽	50 만원	30 만원	170 만원	120 만원	130 만원	100 만원
뒷표지 안 쪽	50 만원	30 만원	170 만원	120 만원	130 만원	100 만원
뒷표지 바깥쪽	60 만원	40 만원	200 만원	150 만원	150 만원	120 만원
학회지 안(내지)	30 만원	20 만원	100 만원	80 만원	80 만원	50 만원

※Film을 주시는것을 기준으로 책정된 금액입니다.