

## 고정층 흡착탑에서 석탄비산재로부터 합성한 Zeolite의 VOCs 흡착 해석

김성수<sup>†</sup> · 이창한 · 박상욱\*

부산가톨릭대학교 환경행정학과  
609-757 부산시 금정구 부곡3동 9번지  
\*부산대학교 화공생명공학부  
609-735 부산시 금정구 장전동 산 30  
(2010년 4월 30일 접수, 2010년 6월 1일 채택)

### Adsorption Analysis of VOCs of Zeolite Synthesized by Coal Fly Ash in a Fixed-bed Adsorber

Seong-Soo Kim<sup>†</sup>, Chang-Han Lee and Sang-Wook Park\*

Department of Environmental Administration, Catholic University of Pusan, 9, Bugok 3-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-757, Korea  
\*Division of Chemical Engineering, Pusan National University, Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea  
(Received 30 April 2010; accepted 1 June 2010)

#### 요 약

고정층 반응기에서 비산재로부터 합성한 제올라이트와 4종류의 활성탄을 사용하여 질소 기류에서 아세톤, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 증기의 파괴곡선을 측정하였다. 흡착실험은 101.3 kPa, 40 °C에서 혼합 가스의 유량 70 cm<sup>3</sup>/min, 흡착제의 공급량 5 g, 그리고 VOCs 증기의 농도는 포화조의 온도를 30 °C로 하여 행하였다. 실험으로부터 얻은 파괴곡선의 비선형해석으로부터 VOCs의 흡착과 흡착제의 비활성화를 동시에 고려한 비활성모델의 흡착속도상수와 비활성속도상수를 구하여 문헌의 다른 흡착등온모델과 비교하였다. 검토한 모델 중 비활성모델이 실험결과와 가장 일치하였고 다음으로 Freundlich, DRK 모델 순으로 높은 상관관계를 나타내었다. 또한 파괴곡선으로부터 구한 흡착제의 흡착용량은 VOC의 끓는점이 증가할수록 감소하였으며, 증기압이 증가할수록 증가하였다.

**Abstract** – VOCs such as acetone, benzene, toluene, ethylbenzene were adsorbed in a fixed-bed adsorber using zeolite synthesized from coal fly ash and 4 kinds of activated carbon at 101.3 kPa. The adsorber was operated batchwise with the charge of 5 g adsorbent to obtain the breakthrough curve of VOCs. Experiments were carried out at 40 °C, nitrogen flow rate of 70 cm<sup>3</sup>/min and sparger temperature of 30 °C. The deactivation model was tested for these curves by combining the adsorption of VOCs and the deactivation of adsorbent particles. The observed values of the adsorption rate constant and the deactivation rate constant were evaluated through analysis of the experimental breakthrough data using a nonlinear least square technique. The experimental breakthrough data were fitted very well to the deactivation model than the adsorption isotherm models in the literature. Also, adsorption capacities of adsorbents were obtained from the breakthrough curve to observe the correlation between adsorption capacity and the physical properties of VOCs.

Key words: VOCs, Zeolite, Activated Carbon, Adsorption, Breakthrough Curve, Deactivation Model

#### 1. 서 론

휘발성 유기화합물(Volatile organic compounds, VOCs)은 방향족 탄화수소나 할로겐화 탄화수소류와 같이 그 자체로서 직접적으로 인체에 유해한 발암성이나 유전독성을 가지고 있다. 자동차의 급증과 각종 유기용매의 사용증가로 인해 VOCs 배출량은 1999년 이후 꾸준히 증가하여 2007년에는 전국배출량이 874,699 ton에 달해 대기 질 변화를 초래하는 주요 원인물질 중의 하나가 되었다. 특히 VOCs

는 증기압이 높아 대기 중으로 쉽게 휘발되고, 대기 중에서 질소산화물과 공존 시 태양광에 의해 광화학반응을 일으켜 오존, PAN (Peroxyacetyl nitrate) 등의 광화학 산화제를 생성하는 물질로서 환경부에서는 법령으로 엄격히 규제하고 있다.

VOCs 제어기술은 파괴와 회수기술로 대별된다. 최근 VOCs의 배출량이 증가함에 따라 이를 효율적으로 회수할 수 있는 공정이나 장치의 개발이 요구되고 있다. VOCs를 회수하는 방법에는 응축법, 흡수법, 흡착법, 막분리법 등이 있으나, 공정 배기가스로부터 저농도의 VOCs를 회수하기 위하여 흡착법이 효율적이고 경제적인 것으로 보고되고 있다[1].

일반적인 흡착 공정에서 비표면적이 넓고 복잡한 세공구조 및 소

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sskim@cup.ac.kr

\*이 논문은 부경대학교 천재기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

수특성을 지니고 있는 활성탄이 가장 많이 사용되고 있으며[2], 활성탄을 사용하여 기상의 VOCs를 흡착 제거하는 연구가 오래전부터 많은 연구자에 의해 수행되고 있다[3-5].

제올라이트는 Na, K, Ca과 같은 알칼리 또는 알칼리토금속의 결정형 알루미늄실리케이트로서 3~10Å의 균일한 세공을 가지도록 합성하여 특정한 분자에 대한 선택성을 향상시켜 석유화학산업에서 널리 사용되고 있다.

흡착공정에서 흡착제의 흡착용량(adsorption capacity)은 흡착제와 피흡착제의 상호작용에 의해 결정된다. Lee 등[6]은 활성탄의 세공 구조와 아세톤증기 흡착특성과의 상관관계를 발표하였으며, Nelson 등[7,8]은 농도, 유량, 용제의 증기압 및 수증기 등이 활성탄의 성능에 미치는 영향에 대해 연구를 수행하였고, 다른 연구자들도 다른 조건에서 오염물질들에 대한 활성탄의 성능을 평가하였다[9,10].

흡착제의 성능을 평가하는 방법은 흡착제의 흡착 평형 실험결과로부터 Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, BET 모델 등에 의한 흡착 등온식[11]을 제시하여 흡착제의 흡착용량과 과포화시간을 예측하는데 사용한다. 그러나 흡착제의 특징(표면적, 기공크기)과 피흡착질의 종류, 흡착제와 피흡착질의 상호작용 등이 복잡하여 피흡착질의 농도에 대한 흡착량의 관계를 예측하기 위하여 많은 수학적 모형으로 흡착등온선을 묘사하였으나 흡착등온선의 평형실험에 많은 시간이 소요되고 적절한 수학적 모형을 선정하기가 쉽지 않아 보다 간단하고 편리하게 흡착공정의 과포화곡선을 예측할 수 있는 등온식의 개발이 요구된다. 전체적인 과포화곡선을 예측할 수 있는 간단한 경험식[12]이 제시되었지만 측정된 과포화곡선을 해석하여 흡착제의 흡착용량을 예측하고 흡착 등온시간과의 상관관계를 고찰한 연구는 매우 미비하다.

본 연구에서는 석탄계 비산재로부터 합성한 제올라이트와 시판되는 4종류의 활성탄을 흡착제로 사용하여 고정층 흡착반응기에서 아세톤, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 증기의 흡착실험을 행하여 얻은 과포화곡선을 비활성 모델(deactivation model)로 해석하고 문헌의 흡착등온식과 비교하였으며, 흡착제의 흡착용량에 영향을 미치는 인자에 대하여 고찰하고자 한다.

## 2. 이 론

Yasyerli 등[13]은 기체-고체 무촉매 반응으로 인하여 고체 생성물이 형성될 경우 반응물의 표면에 형성되는 고체 생성물에 의해 확산 저항이 증가하여 반응속도가 감소하는 현상을 비활성 모델을 사용하여 해석하였다. 본 연구에서는 VOCs 증기의 흡착에 의한 흡착제의 흡착능 감소를 활성저하로 해석한 비활성 모델의 이론식으로 VOCs 증기의 과포화곡선을 해석하였다.

흡착제가 VOCs 증기를 흡착함에 따라 VOC 증기가 흡착제 표면에 접근하는데 확산 저항을 증가시켜 흡착제의 흡착속도가 감소한다고 가정하면 흡착이 진행함에 따라 흡착제인 고체의 기공 구조, 활성표면적, 활성도에 큰 변화를 초래한다. 이와 같은 모든 변화는 흡착제의 활성도를 감소시킨다. 비활성 모델에서는 VOC 증기의 흡착으로 인하여 흡착제의 포집(capture)속도 감소에 영향을 미치는 이들 인자들을 활성저하로 연관시키고, 입자와 입자사이의 전달 효과를 무시하고 충전탑의 축방향 분산(axial dispersion)과 물질전달 저항을 무시할 경우 등온과정과 준 정상상태에서 흡착탑의 VOC 증기(A)에 대한 물질수지식은 다음과 같다.

$$-Q_o \frac{dC_A}{dS} - k_o C_A \alpha = 0 \tag{1}$$

흡착제의 활성도(α)의 활성속도를 다음과 같이 나타낸다.

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k_d C_A^n \alpha^m \tag{2}$$

식 (2)에서 흡착제의 활성도(α)의 속도가 VOC 증기의 농도에 무관하고(n=0), 활성도에 1차(m=1)이면, 식 (2)의 적분은 다음과 같다.

$$\alpha = \exp(-k_d t) \tag{3}$$

식 (3)의 α를 식 (1)에 대입하면, 흡착시간, t에서 운반가스 중의 VOC 증기 무차원 농도 a(=C<sub>A</sub>/C<sub>Ao</sub>)는 다음과 같다.

$$a = \exp\left[-\frac{k_o S_o}{Q_o} \exp(-k_d t)\right] \tag{4}$$

한편, 식 (2)에서 흡착제의 활성도 속도가 VOC 증기 농도에 1차(n=1), 활성도(α)에 1차(m=1)이면 아래 식으로 나타낸다.

$$a = \exp\left\{-\frac{\left(1 - \exp\left[\frac{k_o S_o}{Q_o} [1 - \exp(-k_d t)]\right]\right)}{1 - \exp(-k_d t)} \exp(-k_d t)\right\} \tag{5}$$

## 3. 실험

### 3-1. 실험장치

Fig. 1의 내경 2 cm, 높이 30 cm의 파이렉스로 제작한 충전층 반응기[14]에서 VOCs 증기의 흡착실험을 행하였다. 흡착장치는 온도 조절기가 부착된 길이 30 cm, 내경 2 cm의 관형로(tubular furnace) 내에 설치하였으며, 흡착층의 길이는 5~7 cm 범위이었다. 흡착 실험은 40 °C에서 행하여졌고, 반응기 외벽에 부착한 열선(heating coil)과 흡착장치 내의 흡착제의 중간 부분에 각각 설치한 열전대를 사용하여 흡착온도를 조절하였으며, 흡착장치 내의 온도분포는 측정하지 않았다. 흡착탑의 유입가스는 비활성 기체, N<sub>2</sub>를 사용하여 포화증에서 VOC 액체를 증발시켜 공급하였으며 혼합가스의 유량이 70 cm<sup>3</sup>/min(25 °C)이 되도록 N<sub>2</sub> 유량을 질량조절기(mass flow

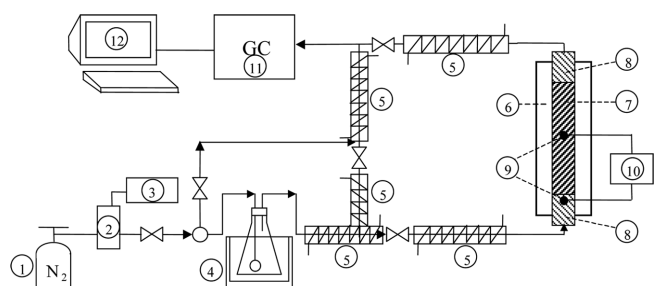


Fig. 1. Schematic flow diagram of a fixed bed apparatus.

- |                         |                            |
|-------------------------|----------------------------|
| 1. Gas bomb             | 7. Sample                  |
| 2. Mass flow controller | 8. Glass wool              |
| 3. Flow indicator       | 9. Temperature probe       |
| 4. Saturator            | 10. Temperature controller |
| 5. Heating line         | 11. GC(gas chromatography) |
| 6. Furnace              | 12. Personal computer      |

controller)로 조절하였다. 기체유량은 비누막유량계를 사용하여 측정하고, 혼합가스에서 VOC 증기 농도는 기체 크로마토그래프법 (gas chromatography: GC)을 사용하여 측정하고 6-way valve를 사용하여 온라인으로 조작하였다. 포화조와 흡착장치, 흡착장치와 GC 사이의 연결관에 가열테이프를 부착하여 기화된 VOC 증기의 응축을 방지하였다. 본 실험에 사용한 GC는 일본 Shimadzu 회사제품 (GC 8A)이며 검출기(detector)는 열전도도(thermal conductivity) 검출기이며, 컬럼(column)은 직경 1/8 inch, 길이 10 ft의 Haysep D를 사용하고, 분석조건은 주입온도와 검출기 온도, 190 °C, He 기체의 유량은 25.7 cm<sup>3</sup>/min이었다.

### 3-2. 실험방법

5 g의 흡착제를 충전층 내에 투입하고 흡착제의 위와 아랫부분을 유리 섬유로서 지지한 후 충전층의 온도를 일정온도로 조절한다. 흐름시간(stream time)이 경과함에 따라 흡착장치 출구에서 VOC 증기 농도와 유량을 측정하여 VOC 증기의 파괴곡선 실험값을 구하는데 사용한다. 매 실험조건마다 3회 반복하여 실험하였으며, 각 모델에서 구한 흡착속도론 값은 반복실험으로 얻어진 값을 평균하였다. 측정방법은 Park 등[15]과 동일하다.

### 3-3. 제올라이트 합성

합성 제올라이트(FAZ)는 석탄용 보일러(H사)의 전기집진기에서 발생하는 비산재를 사용하여 합성하였다. 비산재로부터 제올라이트 합성은 비산재를 소성하여 전처리한 후 시약급 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 Si/Al의 몰비를 1:1.5로 조절하고, 이 시료와 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 1:1.2로 혼합하여 800 °C에서 1시간 동안 용융시킨 후 수용액 상태에서 교반하면서 숙성 및 결정화 과정을 거쳐 제조하였다. 합성된 제올라이트는 바인더를 첨가하지 않고 압축하여 pellet로 제작하여 실험에 사용하였다. 제올라이트의 성분은 X선 형광분석장치(XRF : PHILIPS PW2400)를 이용하여 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 포함한 성분비를 분석하였다. 합성과정을 도시화하여 Fig. 2에 나타내었으며, 합성제올라이트의 성분 분석 결과를 Table 1에 나타내었다.

### 3-4. 재료

N<sub>2</sub> 가스는 순도 99.9% 이상(하나가스)의 가스를 사용하였다. VOC는 아세톤, 벤젠, 톨루엔과 에틸벤젠의 시약급(Aldrich Chem. Co., Ltd.)을 사용하였으며, 흡착제는 석탄계 비산재로부터 합성한 제올라이트(FAZ)와 4종류의 활성탄을 사용하였다. FAZ와 4종류의 시판활성탄의 물성을 Table 2에 나타내었다. 입자의 크기(d<sub>p</sub>)는 체 분석법(sieve analysis), 총괄밀도(ρ<sub>B</sub>)는 ethanol 액체를 이용한 비중법, 고정층에서 입자간 기공률(f<sub>bed</sub>)은 매스 실린더를 사용하여 측정하였으며, 비표면적, 기공부피, 평균기공직경 등은 BET법(Micromeritics; ASAP 2000)으로 측정하였다.

Table 2. Properties of used adsorbents

Adsorbents	Maker	Type	Average size (mm)	Bulk density (kg/m <sup>3</sup> )	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	Average pore diameter (Å)
FAZ	synthesis	pellet	2	867.2	48.12	4
SAM	Samchully Ltd.	granular	3.5	485	804.59	23.5
USA	USA	cylindrical	3.7×7	631.1	1002.5	18.3
NORIT	Sigma-Aldrich	cylindrical	1×3.5	380	1049	20
SGA100	Shin Ki Chemical	granular	3.5	476	1150	20.3

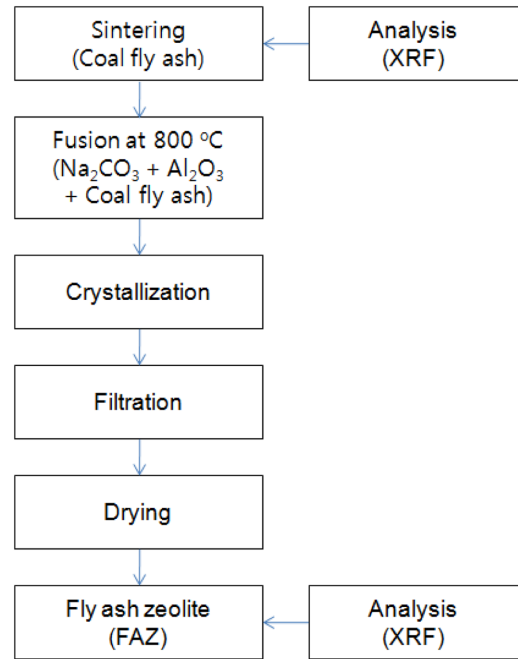


Fig. 2. Manufacturing procedure of FAZ by coal fly ash.

Table 1. Characterization of the synthesized zeolite(FAZ)

Component	wt%
SiO <sub>2</sub>	35.61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.07
Na <sub>2</sub> O	12.89
CaO	21.39
SO <sub>3</sub>	6.18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.06
MgO	1.14
TiO <sub>2</sub>	0.44
etc.	1.22
total	100.00
Si/Al mole ratio	1.51
Crystallinity(%)	54%

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. 흡착파괴곡선

포화조 온도 30 °C, 반응기 온도 40 °C, 혼합기체의 유량 70 mL/min(25 °C), 흡착제 5 g의 실험조건에서 충전층 출구에서 측정된 아세톤과 벤젠 증기의 농도로부터 흡착파괴곡선을 구하여 각각 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 아세톤 증기에 대한 파괴곡선인 Fig. 3으로부터 흡착제 종류에 따라 파괴곡선은 FAZ, USA, SGA100, SAM,

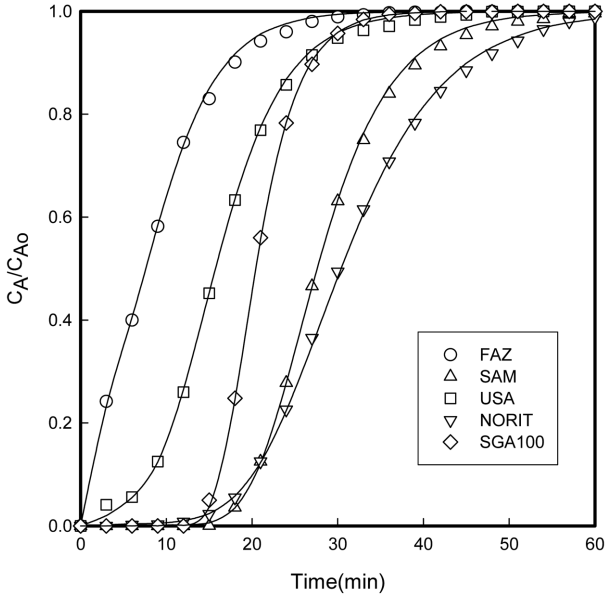


Fig. 3. Effect of adsorbents on the breakthrough curves of acetone vapor at  $T=40\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $w=5\text{ g}$ ,  $Q=70\text{ mL/min}$  and  $T_s=30\text{ }^\circ\text{C}$ .

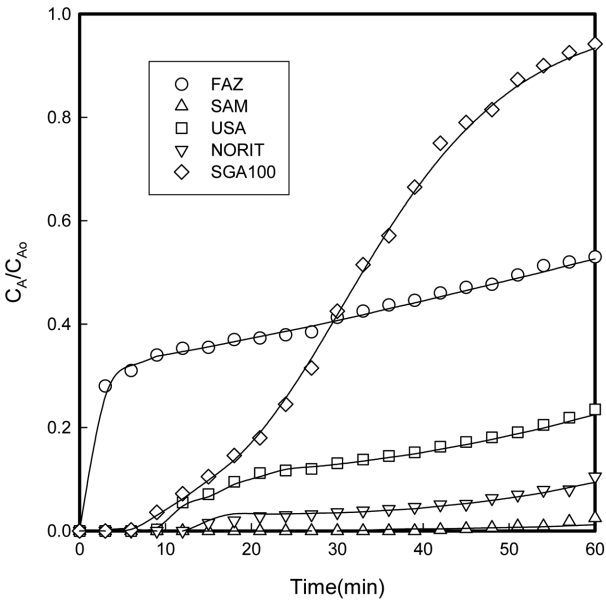


Fig. 4. Effect of adsorbents on the breakthrough curves of benzene vapor at  $T=40\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $w=5\text{ g}$ ,  $Q=70\text{ mL/min}$  and  $T_s=30\text{ }^\circ\text{C}$ .

NORIT 순서로 우측으로 나타났다. 이는 흡착제의 흡착용량과 관련 있는 것으로 4종류의 활성탄에 비해 FAZ은 비표면적이 훨씬 작으며( $48.12\text{ m}^2/\text{g}$ ), 활성탄 종류인 USA, SGA100, SAM, NORIT는 비표면적, 평균세공경, 표면성질 등의 복합적인 물성에 기인하는 것으로 생각된다. 벤젠에 대한 흡착과파곡선인 Fig. 4에서 FAZ의 파곡선 모양은 활성탄과는 다른 형태를 나타내며, USA, NORIT, SGA100은 60분이 경과하여도 출구농도는 유입농도의 50% 미만이었으며, 특히 SAM은 5% 미만의 값을 나타내었다. Fig. 5는 FAZ에 대한 VOC의 흡착실험 파곡선을 나타내었다.

#### 4.2. VOCs의 흡착반응속도론

VOC 흡착실험에서 얻은 파곡선으로부터 비선형 최소자승법을

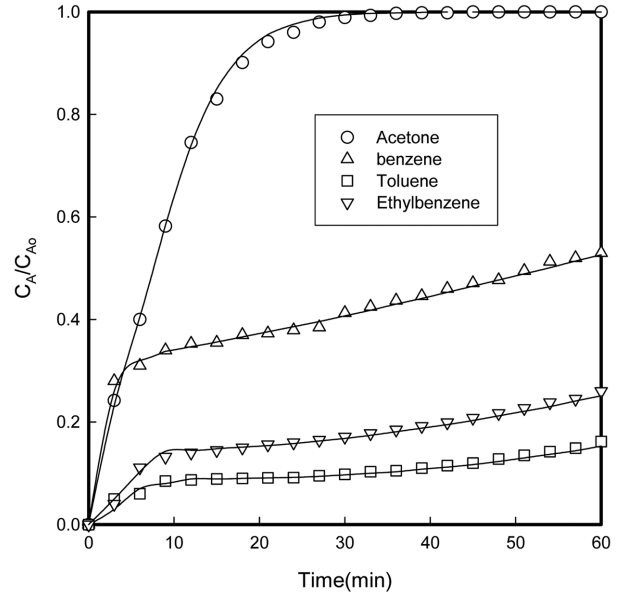


Fig. 5. Adsorption breakthrough curves of various VOC vapors in FAZ adsorbent at  $T=40\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $w=5\text{ g}$ ,  $Q=70\text{ mL/min}$  and  $T_s=30\text{ }^\circ\text{C}$ .

이용하여 비활성모델인 식 (5)의 계산값이 측정값에 가장 접근할 수 있는 흡착속도상수,  $k_o$ 와 비활성속도상수,  $k_d$ 를 구하여 Table 3에 나타내었다.  $k_o$ 는 실험에 사용한 4종류의 VOC에서 모두 FAZ이 활성탄 종류에 비하여 훨씬 큰 값을 나타내었다. 이는 석탄비산재로부터 합성한 제올라이트가 제올라이트 4A형으로서 아세톤을 비롯한 실험에 사용한 VOC에 특별한 친화력을 나타내는 것으로 생각된다. VOC가 흡착제 표면에 흡착됨에 따라 흡착제의 기공구조, 활성표면적, 활성도에 큰 변화를 초래하며 이와 같은 모든 변화는 흡착제의 활성도를 감소시키므로 흡착제의 활성도 감소속도상수인  $k_d$  값은 동일한 VOC에 대하여 흡착제 종류에 따라  $k_o$ 만큼 큰 편차를 보이지 않았으며, 아세톤의  $k_d$  값은 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠에 비하여 10 배 정도 높은 값을 나타내었다. 아세톤과 벤젠에서 흡착제 종류에 따른  $k_o$ ,  $k_d$  값의 상대적인 크기를 비교하여 각각 Fig. 6과 7에 나타내었다.

#### 4-3. 흡착제의 흡착용량

고정층 흡착실험으로부터 얻어지는 파곡선에서 실험시간까지 흡착된 흡착질의 양을 나타내는 흡착용량은 이론적으로 아래 식으로 구할 수 있다[1].

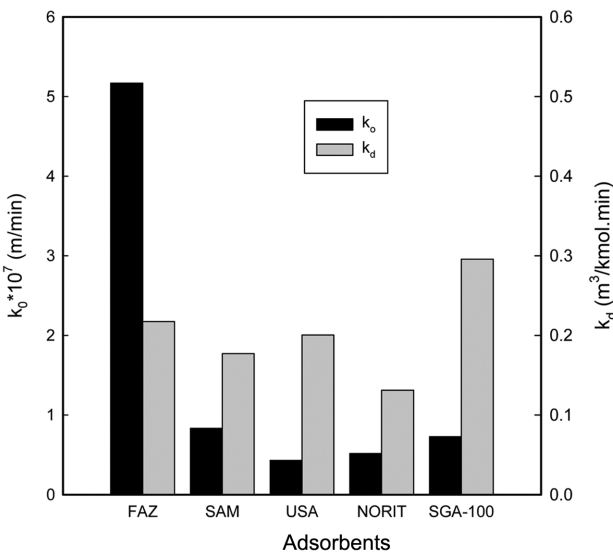
$$q = \frac{C_{A0}Q}{wM_w} \left[ t - \int_0^t a(t) dt \right] \quad (6)$$

파곡선과 식 (6)을 사용하여 포화 온도  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , 반응기 온도  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , 혼합기체의 유량  $70\text{ mL/min}$ , 흡착제  $5\text{ g}$ 의 실험조건에서 흡착제의 각각의 VOCs에 대한 흡착용량을 구하여 Table 3에 나타내었다. 고정층 활성탄 흡착탑에서  $Q_o=120 \times 10^{-6}\text{ m}^3/\text{min}$ ,  $w=2\text{ g}$ ,  $C_{A0}=6,000\text{ ppm}$ 의 조건에서 VOC 증기의 흡착실험을 한 Oh 등[16]의 연구결과에서는 톨루엔이  $48.6\text{ mg/g}$ 의 흡착용량을 나타내었다. 이들 값의 차이는 활성탄의 물성과 VOC 증기의 유입농도(분압)의 차에 기인하는 것으로 생각된다.

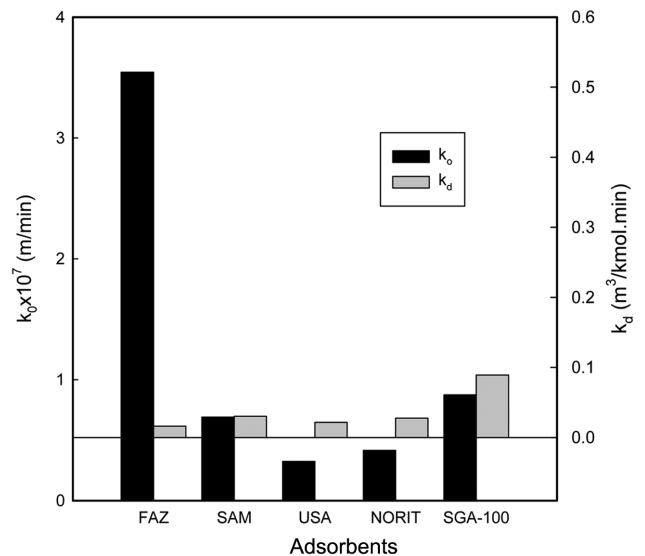
피흡착제인 VOC의 물성에 따른 흡착용량의 효과를 고찰하기 위

**Table 3.**  $K_o$  and  $k_d$  in adsorption of VOCs onto the adsorbents

VOCs	Adsorbent	T (°C)	Vapor pressure at 30 °C (atm)	Boiling point (°C)	$k_o \times 10^7$ [m/min]	$k_d$ [m <sup>3</sup> /kmol.min]	q [mg/g]
Acetone	FAZ	40	0.3739	56	5.167	0.2174	333
	SAM				0.833	0.1771	510.8
	USA				0.43	0.2005	403.2
	NORIT				0.518	0.1311	535.7
	SGA100				0.727	0.2957	445.1
Benzene	FAZ	40	0.1570	80.1	3.544	0.0162	320.8
	SAM				0.690	0.0303	439.9
	USA				0.3245	0.0218	400.2
	NORIT				0.416	0.0277	428.1
	SGA100				0.875	0.0892	311.2
Toluene	FAZ	40	0.0482	110.6	7.234	0.0190	148.9
	SAM				0.818	0.0145	159.9
	USA				0.818	0.0220	158.2
	NORIT				1.081	0.0299	160
	SGA100				1.197	0.0378	158.9
Ethyl benzene	FAZ	40	0.0166	136.2	10.037	0.0178	58.8
	SAM				2.196	0.0176	66.6
	USA				1.214	0.0179	65.8
	NORIT				1.684	0.0170	66.6
	SGA100				2.362	0.0307	62.6



**Fig. 6.** Adsorption rate constant and deactivation rate constant of adsorbents for acetone vapor(T=40 °C; w=5 g; Q=70 mL/min; Ts=30 °C).



**Fig. 7.** Adsorption rate constant and deactivation rate constant of adsorbents for benzene vapor(T=40 °C; w=5 g; Q=70 mL/min; Ts=30 °C).

해 Table 3에서 흡착용량을 VOCs의 끓는점과 증기압(30 °C)에 대하여 플롯하여 각각 Fig. 8과 9에 나타내었다. Antoine 식으로부터 구한 포화조온도 30 °C에서 VOC의 증기압과 끓는점도 Table 3에 나타내었다. Fig. 8에서 볼 수 있는 바와 같이 흡착제의 흡착용량은 VOC의 끓는점이 증가할수록 감소하였으며,  $q=748.08-5.08$  (b.p)로서 상관관계수( $r^2$ ) 0.896을 나타내었다. Fig. 9의 30 °C에서 VOC의 증기압과 흡착용량과의 관계에서는 VOC의 증기압 증가에 따라 흡착용량도 증가하였으며, 증기압이 낮은 에틸벤젠과 톨루엔에서는 흡착제 종류에 따른 흡착용량의 값이 거의 대등한 값을 나타내었다. 흡착용량과 증기압의 상관관계는  $q=838.75(VP)^{0.5513}$ 으로서  $r^2=0.946$

으로 나타났다. 이러한 경향은 VOC의 끓는점이 증가함에 따라 휘발성이 감소하기 때문이며, 반대로 동일온도에서 증기압이 높을수록 VOC의 평형분압이 증가하기 때문으로 생각된다.

**4-4. 흡착 등은 모델과의 비교**

흡착제의 흡착용량, 흡착열 등의 흡착특성을 예측하기 위하여 여러 형태의 흡착등온관계를 나타내는 평형모델이 사용되고 있으며 이들 모델은 흡착제에 흡착된 피흡착제의 흡착량을 수식화한 모델이다[17]. 그러나 이들 등온식을 작성하는데 필요한 평형실험은 많은 시간이 요구되므로 본 연구에서 사용한 비활성 모델과 기존에 사

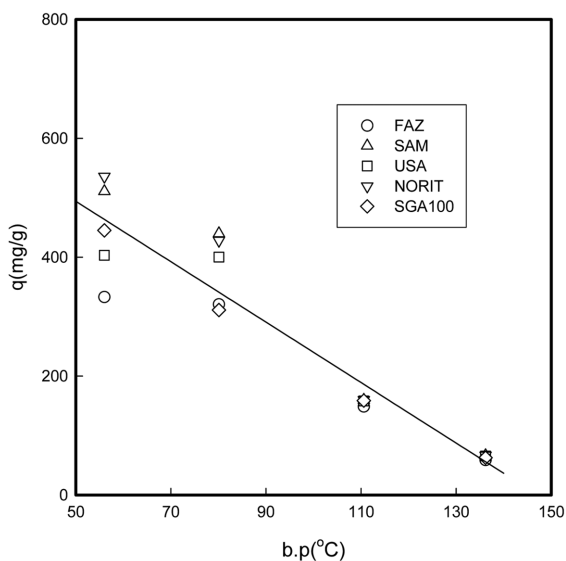


Fig. 8. Dependence of adsorbed amount of VOCs at 40 °C on boiling point( $q=748.08-5.0809$  b.p with  $r^2=0.896$ ).

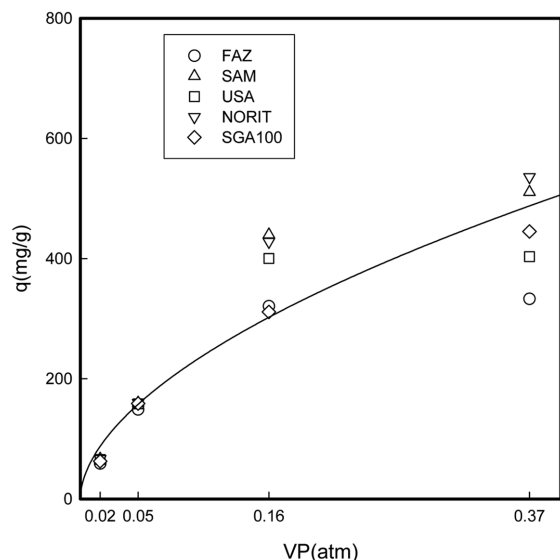


Fig. 9. Dependence of adsorbed amount of VOCs on vapor pressure at 40 °C( $q=838.75 VP^{0.5513}$  with  $r^2=0.946$ ).

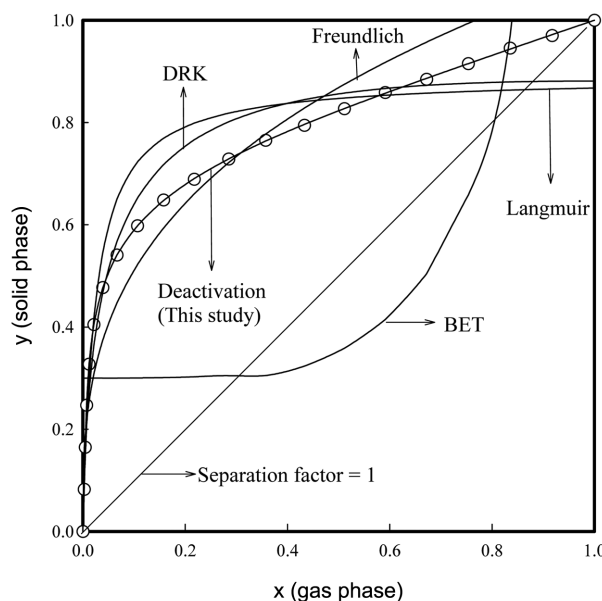


Fig. 10. Comparison of the models in describing to the breakthrough curves of acetone vapor according to Table 4.

용하고 있는 흡착 등온모델을 다음과 같이 비교하여 파괴곡선의 해석으로부터 흡착 등온식을 구하는 방법을 나타내었다.

흡착평형에서 고체상과 기체상에서 존재하는 VOC 증기의 농도 (각각 x와 y)와 충전층에서 측정된 파괴곡선에서 구한 VOC 증기의 농도(a)와의 관계는 다음과 같다[15].

$$x = \frac{\int_0^t a(t)dt}{\int_0^\infty a(t)dt} \tag{8}$$

$$y = \frac{t-x \int_0^\infty a(t)dt}{\int_0^\infty dt - \int_0^\infty a(t)dt} \tag{9}$$

Langmuir, Freundlich, BET(Brunauer-Emmett-Teller), DRK(Dubin-Radshkevich-Kagener) 모델의 흡착 평형을 나타내는 흡착 등온식을 Table 4에 나타내었다. 흡착온도, 40 °C, 포화온도, 30 °C, 혼합가스

Table 4. Selected adsorption isotherms of FAZ to fit the breakthrough data of acetone vapor for comparison with the deactivation model

Adsorption isotherms	Mathematical representation of adsorption isotherms	Linearized forms	Parameters and correlation coefficients
Langmuir	$y = \frac{ax}{(1+bx)}$	$\frac{1}{y} = \frac{1}{ax} + \frac{b}{a}$	a = 9.2254 b = 12.3159 $r^2 = 0.7911$
Freundlich	$y = ax^b$	$\ln(y) = \ln(a) + b \ln(x)$	a = 0.9529 b = 0.4806 $r^2 = 0.9709$
Brunauer-Emmett-Teller	$y = \frac{x}{(1-x)(a+bx)}$	$\frac{x}{y(1-x)} = a+bx$	a = -1.6690 b = 9.9556 $r^2 = 0.4377$
Dubin-Radshkevich-Kagener	$y = a \exp[-b \ln^2(x)]$	$\ln(y) = \ln(a) - b \ln^2(x)$	a = 0.7409 b = 0.1126 $r^2 = 0.8972$
Deactivation model(this study)	x according to Eq. (8) y according to Eq. (9)		$k_0\tau = 1.6897$ $k_d = 0.2174$ $r^2 = 0.9983$

유량, 70 cm<sup>3</sup>/min, 흡착제, 5 g의 실험조건에서 구한 충전층의 파과 곡선에서 무차원농도(a)를 사용하여 식 (8)과 (9)로부터 x와 y를 산출하였다. 상기의 각 모델을 선형으로 전환한 후 최소자승법으로 상수를 구하여 Table 4에 수록하였으며, x변화에 대한 y를 도시하여 Fig. 10에 나타내었다. 아울러 파과곡선에서 구한 농도(a)로부터 얻은 측정값을 Fig. 10(○표)에 나타내었다. Fig. 10에 나타난 바와 같이 측정값은 비활성모델에서 산출한 값에 상관관계계수, 0.998로서 잘 일치하였다. 흡착등온 모델에서 비활성모델 다음으로 Freundlich, DRK 순으로 높은 상관관계를 나타내었다. 이와 같은 결과는 본 연구에서 사용한 흡착제에 VOCs가 흡착하는 현상은 흡착제 표면의 단층보다는 다층으로 흡착하는 것으로 판단되며, 동일한 실험조건에서 활성탄에 흡착한 톨루엔 증기의 흡착결과[13]와 동일하였다.

## 5. 결 론

내경 2 cm, 높이 30 cm의 파이렉스로 제작한 충전층을 사용하여 반응기 온도 40 °C, 포화조 온도 30 °C, 혼합가스 유량 70 cm<sup>3</sup>/min, 흡착제 주입량 5g의 실험조건에서 석탄비산재로부터 합성한 제올라이트와 4종류의 활성탄에 대한 아세톤, 벤젠, 톨루엔 그리고 에틸벤젠 증기의 흡착실험을 행하여 파과곡선을 구하였다. 파과데이터를 비선형최소자승법을 사용하여 비활성모델로 해석하고 흡착속도상수와 비활성 속도상수를 구하고, 평형에서 고체상과 기체상에 존재하는 VOCs의 농도를 구하여 흡착등온모델로서 해석하였으며, 검토한 모델 중 비활성모델에 가장 잘 일치하였고, 다음으로 Freundlich, DRK 모델 순으로 높은 상관관계를 나타내었다. 파과곡선으로부터 구한 흡착제의 흡착용량은 VOC의 끓는점이 증가할수록 감소하였으며, 증기압이 증가할수록 증가하였다.

## 사용기호

$C_A$	: concentration of VOC in the gas phase[kgmol/m <sup>3</sup> ]
$f_{bed}$	: bed voidage
$k_d$	: deactivation rate constant[m <sup>3</sup> /kgmol·min]
$k_o$	: adsorption rate constant[m/min]
$Q_o$	: volumetric flow rate of inert gas and VOC[m <sup>3</sup> /min]
S	: vacant surface area of the adsorbent[m <sup>2</sup> ]
t	: adsorption time[min]
T	: adsorption temperature[°C]
$T_s$	: saturator temperature[°C]
w	: weight of adsorbent[g]

## 그리스 문자

$\alpha$	: adsorption activity of solid sorbent[-]
$\rho_B$	: bulk density of adsorbent[kg/m <sup>3</sup> ]

## 아래첨자

A	: VOC vapor
o	: initial value

## 참고문헌

- Kim, H. S. and Park, Y. S., "Binary Component Adsorption Characteristics of Benzene and Toluene at the Fixed-bed Adsorption Column with Activated Carbon," *J. KSEE*, **25**, 977-983 (2003).
- Lim, J. K., Lee, S. W., Kam, S. K., Lee, D. W. and Lee, M. G., "Adsorption Characteristics of Toluene Vapor in Fixed-bed Activated Carbon Column," *J. Environ. Sci.*, **14**, 61-69(2005).
- Noll, K. E., Gounaris, V. and Hou, W. S., *Adsorption technology for air and water pollution control*, Lewis Publishers, Inc., Michigan(1992).
- Kim, D. J., Shim, W. G. and Moon, H., "Adsorption Equilibrium of Solvent Vapors on Activated Carbons," *Korean J. Chem. Eng.*, **18**, 518-524(2001).
- Lee, M. G., Lee, S. W. and Lee, S. H., "Comparison of Vapor Adsorption Characteristics of Acetone and Toluene Based on Polarity in Activated Carbon Fixed-bed Reactor," *Korean J. Chem. Eng.*, **23**, 773-778(2006).
- Lee, S. W., Bae, S. K., Kwon, J. H., Na, Y. S., An, C. D., Yoon, Y. S. and Song, S. K., "Correlations Between Pore Structure of Activated Carbon and Adsorption Characteristics of Acetone Vapor," *J. KSEE*, **27**, 620-625(2005).
- Nelson, G. O. and Harde, C. A., "Respirator Cartridge Efficiency Studies: V. Effect of Solvent Vapor," *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **37**, 391-410(1974).
- Nelson, G. O. and Harde, C. A., "Respirator Cartridge Efficiency Studies: VI. Effect of Concentration," *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **37**, 205-216(1976).
- Wood, G. O., "Estimating Service Lives of Organic Vapor Cartridges," *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **55**, 11-15(1994).
- Son, M. S., Kim, S. D., Woo, K. J., Park, H., Seo, M., Lee, S. and Ryu, S. K., "Adsorption Characteristics of Three-components Volatile Organic Compounds on Activated Carbonaceous Adsorbents," *Korean J. Chem. Eng. Res.*, **44**, 669-675(2006).
- Ruthven, D. M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley, New York(1984).
- Yoon, J. H. and Nelson, G. O., "Application of Gas Adsorption Kinetics : I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life," *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **45**, 509-516(1984).
- Yasyerli, S., Dogu, T., Dogu, G. and Ar, I., "Deactivation Model for Textural Effects On Kinetics of Gas-solid Non-catalytic Reactions; Char Gasification with CO<sub>2</sub>," *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 2523-2528 (1996).
- Park, S. W., Choi, B. S. and Lee, J. W., "Breakthrough Data Analysis of Adsorption of Toluene Vapor in a Fixed-bed of Granular Activated Carbon," *Sep. Sci. Technol.*, **42**, 2221-2233 (2007).
- Park, S. W., Sung, D. H., Choi, B. S., Oh, K. H. and Moon, K. H., "Sorption of Carbon Dioxide onto Sodium Carbonate," *Sep. Sci. Technol.*, **41**, 2665-2684(2006).
- Oh, K. J., Park, D. W., Kim, S. S. and Park, S. W., "Breakthrough Data Analysis of Adsorption of Volatile Organic Compounds on Granular Activated Carbon," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**, 632-638 (2010).
- Suzuki, M., *Adsorption Engineering*, Kodansha Ltd., Tokyo(1990).