

ORIGINAL ARTICLE

제올라이트 종류별 수분 탈착특성 비교

이송우 · 나영수¹⁾ · 안창덕¹⁾ · 이민규*

부경대학교 화학공학과, ¹⁾세계화학공업(주) 연구소

Comparison of Desorption Characteristics of Water Vapor on the Types of Zeolites

Song-Woo Lee, Young-Soo Na¹⁾, Chang-Doeuk An¹⁾, Min-Gyu Lee*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

¹⁾Segye Chem. Co., Ltd., R & D Center, Kyungnam 626-120, Korea

Abstract

The purpose of this work is to study the desorption characteristics of water vapor on zeolites saturated with water vapor. Three kinds of zeolite; zeolite 3A, zeolite 4A, and zeolite 5A were used as adsorbent. The desorption experiments with several different temperatures in the range of 90~150°C and several different flow rates in the ranges of 0~0.4 L/min on zeolite bed were carried out. The desorption ability of water vapor was most effective on zeolite 5A among the compared zeolites. The higher the desorption temperature of water vapor was, the faster the desorption velocity was. The desorption ability of water vapor with an air supply was higher than that without an air supply. The most appropriate air flow rate was considered as 0.1 L/min.

Key words : Zeolite, Water vapor, Desorption, Desorption temperature, Flow rate

1. 서론

흡착제를 사용하여 대기 오염원 중의 휘발성 유기 화합물(VOCs)과 같은 물질을 제거하는 경우 VOCs에 포함된 수분의 영향을 무시할 수 없다. 수분이 흡착에 영향을 주는 정도는 흡착질의 종류와 흡착제의 구조 등에 관계가 있는 것으로 알려져 있으며, 특히 소수성 흡착질은 친수성 흡착질에 비해 수분에 더 많이 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Jeong 등, 2002; Takeuchi 등, 1995). 미세기공이 규칙적으로 형성되어 있는 제올라이트는 기공의 크기와 극성의 크기에

따라 흡착질 분자를 선택 흡착하는 것으로 알려져 있다(Karger와 Ruthven 등, 1992; Lee 등, 1999a). 제올라이트는 결정성 알루미늄실리케이트로서 단일 크기의 미세기공을 가지고 있고 친수성 분자 및 극성분자에 대해 우수한 흡착성능을 나타낸다. 단일 흡착제가 2성분 이상의 흡착질을 흡착할 때 흡착제와 흡착질 상호간의 특성 차이에 의해 경쟁흡착이 일어난다. 습도가 높은 환경에서는 수분에 의한 경쟁흡착으로 제거하고자 하는 성분의 흡착능에 많은 영향을 주는 것으로 알려져 있다(Lee 등, 2007; Lee 등, 2008a; Lee 등, 2008b). 대기 중의 수분은 대기 오염원을 제거하기 위

Received 21 May, 2012; Revised 30 October, 2012;

Accepted 26 December, 2012

*Corresponding author : Min-Gyu Lee, Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-629-6435
E-mail: mglee@pknu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

한 설비와 공정에 부정적인 영향을 미친다. 대부분 흡착공정은 전 단계에서 오염원에 포함된 수분을 제거한 후 사용하는 것이 일반적이며 오염물질의 흡착능 향상과 공정의 부하감소를 위해 반드시 필요하다.

현재 상용화되어 있는 흡착제는 활성탄, 실리카겔, 그리고 제올라이트 등이 있다. 제올라이트는 결정구조(crystalline structure) 중앙에 Si, Al 원자가 있고 그 주위를 4개의 산소가 둘러싸고 있는 정사면체로 구성된 구조를 가지고 있다. 제올라이트는 천연과 합성으로 분류되고 건조제, 탈취제, air separation, 수처리(water treatment), 그리고 촉매에 사용되며 합성 제올라이트는 세공직경에 따라 3A, 4A, 5A, 10X 그리고 13X로 구분된다(Chon, 1995). 지금까지 흡착에 관한 연구는 활성탄을 흡착제로 주로 사용하고 흡착제의 종류에 따른 흡착용량을 평가하거나 온도변화에 따른 흡착능을 비교 고찰한 것이 대부분을 차지하고 있다. 최근 연구자들은 흡착제의 세공크기별 표면적 또는 부피와 흡착량과의 상관관계를 고찰하고, 잘 발달한 특정 세공영역에서의 흡착능과 흡착질의 크기와 극성과의 상관관계를 고찰하였다(Lee 등, 2006; Lee 등, 2007; Lee 등, 2008a). 그러나 제올라이트나 실리카-알루미늄과 같은 무기계 흡착제의 흡탈착특성에 관한 연구는 부족한 실정이다(Ahn 등, 1999; Lee 등, 1999a; Lee 등, 2008b; Lee 등, 2011a; Lee 등, 2011b). 흡착법을 이용한 용매회수에서 가장 중요한 단계는 탈착이며, 이것은 흡착제의 재생단계이다. 일반적으로 탈착은 흡열공정이므로 많은 에너지가 공급되어야 하는 문제점이 있다. 그러므로 탈착에 의한 용제회수는 요구되는 에너지를 고려하여 최적의 탈착조건을 찾아야 경제적인 회수가 가능하다(Lee 등, 1999b). 흡착제를 사용하여 VOCs를 제거하는 경우 습도가 큰 영향을 미친다. 대부분의 흡착공정은 대기 중에서 이루어지므로 대기 중에 포함된 수분의 제거하고자 하는 성분과 경쟁흡착되어 흡착능이 감소된다(Lee 등, 1999a). 이 문제를 해결하기 위해 VOCs의 회수탑 전에 수분 흡착탑을 설치하여 수분을 미리 제거한 후 VOCs를 회수하는 것이 바람직하다.

본 연구는 VOCs의 회수탑 전에 수분 흡착탑을 설치하여 수분의 흡착 및 탈착특성을 고찰하기 위한 목적이다. 수분으로 포화된 제올라이트의 수분 탈착특

성을 탈착온도, 탈착공기의 유량 변화에 따른 탈착특성과 제올라이트의 재생에 따른 탈착특성을 비교 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

제올라이트는 미국 U.O.P.사가 제조한 직경이 각각 3 mm, 4 mm, 5 mm인 3종류의 성형 제올라이트 zeolite 3A, zeolite 4A, 그리고 zeolite 5A를 사용하였으며 이들의 물성은 전보(Lee 등, 2011b)와 같다. 이 3종류의 제올라이트를 각각 ZE3A, ZE4A, 그리고 ZE5A로 명명하였다. 제올라이트는 사용 전에 250°C에서 5시간 이상 건조시켜 제올라이트 내부에 있을 수 있는 분순물을 제거하고, 데시케이터에 보관하여 사용하였다. 실험에 사용한 수분(H₂O)은 1차 증류수를 초순수제조장치(Milli-Q water system)로 제조한 순수를 사용하였다. 전처리한 제올라이트 10 g을 그물망 속에 넣고 상온에서 수분으로 포화된 밀폐된 용기 속에 무게 변화가 없을 때까지 용기 속에 방치하며 수분으로 충분히 포화시킨 후 이것을 수분탈착용 시료로 사용하였다. 재생 실험 외에는 탈착에 사용한 제올라이트 시료는 실험에 재사용하지 않았다. 수분탈착 실험은 Fig. 1과 같은 탈착장치를 사용하였다. 펌프를 통해 공급되는 공기는 실리카겔을 충전한 건조병(drying bottle)을 통과시키면서 공기에 포함된 수분을 제거하였고, 유량계로 탈착공기의 유량을 조절하였다. 유량계를 통과한 공기는 탈착관에 유입되기 전에 히터를 사용하여 80~90°C로 가열하였다. 일정한 유량으로 탈착관에 유입되는 공기는 탈착관 내의 시료를 통과하면서 시료에 흡착된 수분이 외부로 탈착되도록 하였으며, 탈착관 내의 온도는 전기로를 사용하여

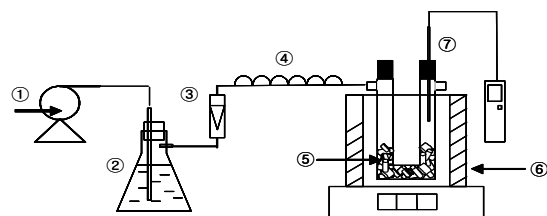


Fig. 1. Schematic diagram of water desorption apparatus (① air pump, ② dry bottle, ③ flow meter, ④ heater, ⑤ adsorbent, ⑥ electric oven, ⑦ thermocouple).

일정하게 유지시켰다. 시료의 수분 탈착량은 digital balance를 이용하여 탈착 전후의 무게를 측정하여 계산하였다. 수분으로 포화된 제올라이트의 초기 무게를 측정하고, 탈착실험 시작 후 일정 시간이 경과 할 때마다 무게를 측정하여 그 무게감소로 탈착량을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 탈착시간에 따른 탈착관의 온도변화

수분 탈착용 시료로 사용된 제올라이트들의 포화 수분흡착량은 20~30 wt% 범위였으며, 같은 종류의 제올라이트에서도 준비한 시료마다 포화흡착량의 차이가 조금씩 있었다. 이것은 ZE3A의 경우 입자의 직경이 각각 3 mm이고 ZE4A는 직경이 4 mm이며, ZE5A는 직경이 5 mm이기 때문에 같은 무게(10 g)의 시료일 경우 준비한 제올라이트 시료의 전체 부피 및 비표면적이 다르고 제올라이트별 특성의 차이에 의해 수분의 포화흡착량에 상대적인 차이가 있기 때문이라 사료되었다. 이 포화 흡착량을 초기 수분함유량으로 하여 수분의 탈착곡선을 도시하여 탈착특성을 고찰하였다.

탈착장치에서 수분의 탈착시간에 따른 탈착관의 온도변화를 알아보기 위해 수분으로 포화된 제올라이트 10 g이 충전된 탈착관을 온도 120°C, 탈착공기 유량 0.1 L/min으로 조절된 탈착장치에 장착하고 시간에 따른 탈착관 내의 온도변화를 측정하여 그 결과를 Fig. 2에 도시하였다. 탈착장치의 전기로 속에 탈착관

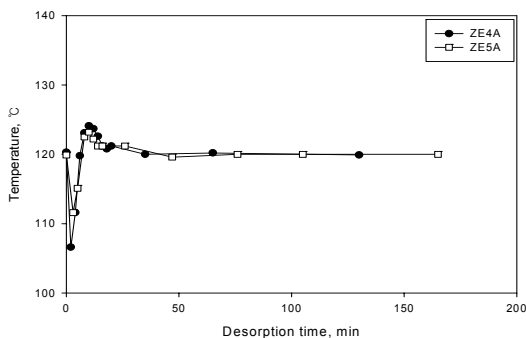


Fig. 2. Comparison of temperature changes of desorption column packed with ZE4A and ZE5A saturated with water at 120°C according to desorption time (zeolite amount 10 g, air flow rate 0.1 L/min).

을 넣을 초기의 온도변화 외엔 탈착시간 경과에 따른 온도변화는 없었으며 일정한 온도를 유지하였다.

3.2. 탈착온도에 따른 수분 탈착특성

탈착온도에 따라 제올라이트에 흡착된 수분의 탈착 특성을 고찰하기 위해 수분으로 포화된 ZE5A 시료를 탈착온도 90°C, 120°C, 그리고 150°C에서 공기 유량 0.1 L/min으로 탈착 실험하여 그 결과를 Fig. 3에 도시하였다.

온도 90°C에서 탈착곡선의 기울기는 온도 120°C와 150°C에서의 기울기보다 완만하게 감소된 것을 볼 수 있었으며, 온도 120°C와 150°C에서의 기울기는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 이것은 수분의 비점이 100°C인데 그보다 낮은 온도인 90°C에서는 증발에 의한 수분의 탈착이 잘 이루어지지 않은 것으로 사료되었다. 설정한 탈착온도에서 50분까지 탈착을 진행한 후 제올라이트에 남아있는 수분의 양을 비교해 보면 온도 90°C에서는 13.9 wt%, 120°C에서는 9.4 wt%, 그리고 150°C에서는 7.9 wt%로 측정되었다. 온도가 높을수록 탈착이 더 잘 된다는 것을 알 수 있었으나, 120°C와 150°C에서는 그 차이가 크지 않으므로 에너지 절감 차원에서 120°C가 더 적합한 온도로 판단되었다.

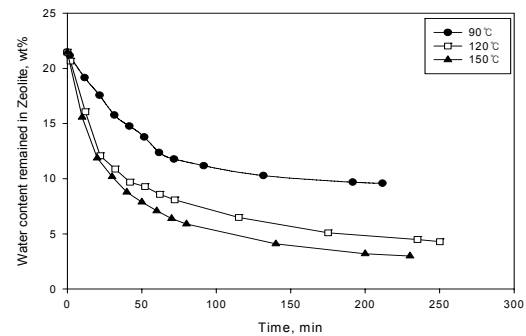


Fig. 3. Effect of temperature on the desorption of water on ZE5A with air flow rate 0.1 L/min.

3.3. 제올라이트의 종류에 따른 수분 탈착특성

제올라이트의 종류에 따른 수분 탈착특성을 Fig. 4에 나타내었다. 탈착시간 50분에서 각 제올라이트들의 탈착곡선의 기울기를 살펴보면 ZE3A는 0.44 wt%/min, ZE4A는 0.36 wt%/min, 그리고 ZE5A는 0.30 wt%/min으로 측정되었으며, 비교한 제올라이트

중에서 ZE3A의 탈착속도가 조금 큰 것으로 나타났다. 이것은 ZE3A가 ZE4A와 ZE5A에 비해 입자 크기가 비교적 작아 제올라이트 무게 당 차지하는 외부 표면적이 상대적으로 크기 때문에 외부와 공기흐름에 노출된 표면이 많기 때문인 것으로 판단되었다. 실제 공정에서 에너지 효율을 따져 보았을 때 초반에 탈착이 잘 이루어지는 50분까지 만을 고려해 보면, 탈착 시간의 증가에 따라 제올라이트에 잔류되어 있는 수분의 양은 ZE3A는 14.5 wt%, ZE4A는 11.6 wt%, 그리고 ZE5A는 9.7 wt%였다. 비교한 제올라이트 중 ZE5A가 탈착능력이 가장 우수한 것으로 나타났다. 수분탈착량은 초기에는 제올라이트 외부에 흡착된 수분의 양과 상관관계가 크지만, 탈착시간이 경과 할수록 수분탈착량은 제올라이트 내부에 형성되어 있는 기공의 크기와 상관관계가 크다고 판단되며, 전보(Lee 등, 2011b)에서 분석한 제올라이트의 세공특성 결과에서 이 영향을 확인할 수 있었다.

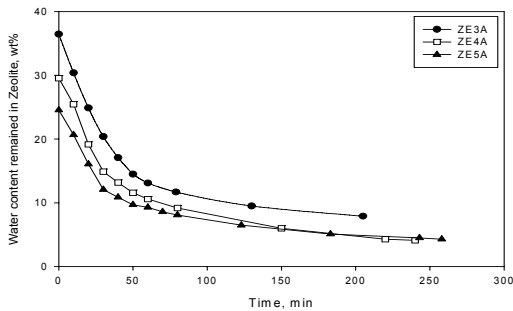


Fig. 4. Effect of zeolite type on desorption of water on zeolite with air flow rate 0.1 L/min at 120°C.

3.4. 탈착공기의 유량에 따른 수분 탈착특성

탈착관에 주입하는 공기의 유량에 따른 탈착특성을 고찰하기 위해 탈착온도 120°C에서 ZE5A를 사용하여 탈착실험하여 그 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 도시하였다. Fig. 5에서 보면 공기를 주입한 경우와 주입하지 않은 경우에 탈착의 정도는 비교적 크게 나타났다. 이는 수분의 외부확산 속도와 관련된 것으로 판단되었다. 흡착제 내에서의 내부확산은 주입된 공기의 유무에 관계없이 그 속도가 동일하다. 그에 비해 흡착제 외부에서 일어나는 외부확산은 공기를 주입한 경우에는 공기의 흐름에 의해 기화된 수분이 탈착관 밖으로

쉽게 빠져나올 수 있는데, 공기를 주입하지 않는 경우는 그렇지 못하였다. 이러한 이유로 공기 유입이 없을 때의 탈착율이 공기 유입이 있을 때에 비해 크게 좋지 않게 나타난 것으로 사료되었다. 반면에 공기의 유량을 0.1 L/min에서 0.2 L/min과 0.4 L/min으로 증가시켜도 유량 0.1 L/min에 비해서 탈착율에는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 이는 제올라이트 표면의 외부로 지나가는 공기의 유량 크기에 관계없이 내부확산은 동일한 속도로 이루어지기 때문이라 여겨진다. 그러므로 유량은 0.1 L/min 일 때가 가장 적합한 것을 알 수 있었다.

Fig. 6은 탈착온도 120°C와 150°C에 공기유량을 0.1~0.2 L/min로 공급할 때 탈착온도 120°C와 150°C에 따른 탈착능의 차이를 비교한 것이다. 온도 120°C에서 공기의 유량을 0.1 L/min에서 0.2 L/min로 증가시켰을 때 유량증가에 따라 탈착능이 조금 증가한 것을 볼 수 있었으나, 온도 120°C에서 유량 0.2 L/min와 온도 150°C에서 유량 0.1 L/min는 비슷한 탈착특성을

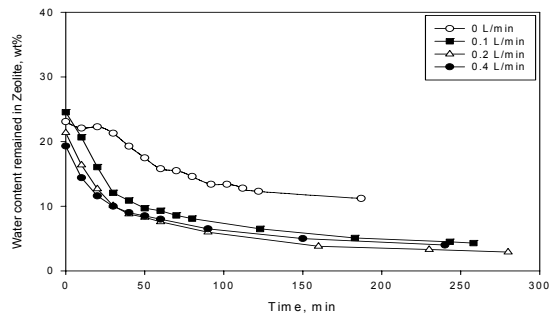


Fig. 5. Effect of air flow rate on desorption of water on ZE5A at 120°C.

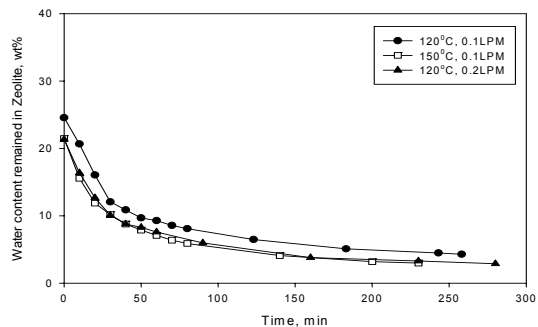


Fig. 6. Effect of temperature and air flow rate on desorption of water on ZE5A.

가지고 있었다. 일정량의 공기를 공급할 때 온도 120°C와 150°C에 따른 탈착량의 차이는 크지 않았다.

제올라이트는 내부에 3~5Å 범의 매우 작은 미세 세공을 가지고 있기 때문에 제올라이트 내부에 흡착된 수분을 충분히 탈착시키기 위해서는 수분의 비점보다 상당히 높은 온도가 필요하다고 판단되어 탈착 온도를 150°C로 설정하여 제올라이트 종류와 공기유량에 따른 탈착특성을 비교 고찰하였다. 온도 150°C에서 공기를 공급하지 않았을 때의 시간에 따른 각 제올라이트별 수분 탈착량 변화는 Fig. 7과 같으며, 공기의 유량을 0.1 L/min로 공급했을 때의 시간에 따른 수분 탈착량 변화는 Fig. 8와 같다. 공기를 공급하지 않을 경우 흡착제가 함유한 수분의 양을 10 wt%이하로 탈착하지 못했으며, 공기를 0.1 L/min 공급했을 때 5 wt% 이하로 탈착시킬 수 있었다.

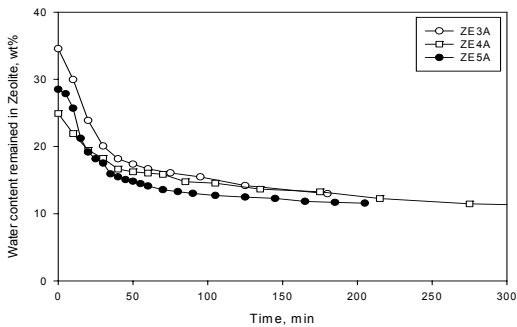


Fig. 7. Effect of zeolite type on desorption of water on zeolite without air flow at 150°C.

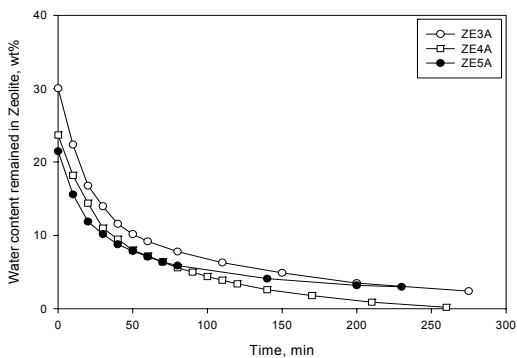


Fig. 8. Effect of zeolite type on desorption of water on zeolite with air flow rate 0.1 L/min at 150°C.

3.5. 제올라이트의 재생에 따른 수분탈착특성

제올라이트의 재생에 따른 수분 탈착특성을 고찰하기 위해 사용된 ZE5A의 반복적인 재생에 대한 재현성을 고찰하였다. 3일 동안 수분으로 포화시킨 제올라이트를 탈착하고, 그것을 다시 3일 동안 수분으로 포화시킨 후, 탈착하는 과정을 반복하는 실험을 3차까지 시행하여 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9와 같이 재생에 따른 수분의 포화율은 첫 번째 재생한 시료의 포화율을 기준으로 1 wt%정도 차이가 있었고, 40분까지 탈착 실험한 결과 흡착제에 남아있는 수분의 양은 거의 차이가 없는 것으로 나타났다. 이를 통해 ZE5A는 수분의 흡탈착에 있어서 그 재현성이 우수한 것으로 사료되었다.

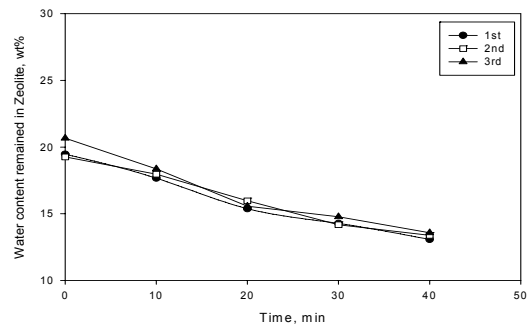


Fig. 9. Comparison desorption characteristics of water on ZE5A at 120°C with air flow rate 0.1 L/min according to regeneration cycle.

4. 결론

수분으로 포화된 제올라이트 3A, 4A, 그리고 5A의 탈착 특성에서 제올라이트 5A가 가장 탈착능이 높은 것으로 나타났다. 이는 비교한 3종류 흡착제 중 제올라이트 5A의 평균 세공이 가장 크기 때문이라 사료되었다. 온도가 높을수록 탈착이 많이 되었으며, 120°C와 150°C에서의 큰 차이는 없었고 에너지 절감을 고려하였을 때, 120°C가 가장 적합한 온도로 판단되었다. 공기를 주입하여 탈착 할 때와 주입하지 않았을 때를 비교하였을 때, 공기를 주입했을 때가 탈착효율이 월등히 좋게 나타났다. 그리고 공기의 유량을 0.1 L/min 이상으로 해도 0.1 L/min 과 거의 유사한 결과를 보여 수분 탈착 시 가장 적절한 공기의 유량은 0.1

L/min 이라 판단되었다. 또한 제올라이트 5A를 여러 차례 포화과 재생을 반복하는 실험에서 우수한 재현성을 나타내었다.

감사의 글

본 논문은 기본적인 연구를 수행하는데 도움을 받은 환경부 차세대핵심환경기술개발사업(과제번호 : 012-061-046)과 이를 바탕으로 응용 수행된 지식경제부 기술혁신사업 중 자원순환 및 산업에너지기술개발 보급사업(과제번호 : 20105020200020)의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Ahn, H. W., Park, J. S., Koo, K. K., Lee, C. H., 1999, Sorption kinetics of N₂ on pelletized zeolite 4A and 5A (in Korean), HWAHAK KONGHAK, 37(3), 364-372.
- Chon, H., 1995, Catalysis an introduction, Hanlimwon.
- Karger, J., Ruthven, D. M., 1992, Diffusion in zeolites and other microporous solids, John Wiley & Sons.
- Lee, H. J., Lee, H. K., Park, G. I., Ro, S. G., Choi, H. S., Lee, Y. T., 1999a, Adsorption property of water vapor on the modified natural zeolite (in Korean), J. Korean Soc. Environ. Engrs., 21(4), 643-651.
- Lee, H. U., Na, K. S., Moon, I., Song, H. K., Na, B. K., 1999b, Recovery of MEK with polymer adsorbent (in Korean), HWAHAK KONGHAK, 37(2), 276-283.
- Lee, M. G., Lee, S. W., Lee, S. H., 2006, Comparison of vapor adsorption characteristics of acetone and toluene based on polarity in activated carbon fixed-bed reactor, Korean J. Chem. Eng., 23(5), 773-778.
- Lee, S. W., Cheon, J. K., Park, H. J., Lee, M. G., 2008a, Adsorption characteristics of binary vapors among acetone, MEK, benzene, and toluene, Korean J. Chem. Eng., 25(5), 1154-1159.
- Lee, S. W., Kam, S. K., Lee, M. G., 2007, Comparison of breakthrough characteristics for binary vapors composed of acetone and toluene based on adsorption intensity in activated carbon fixed-bed reactor, J. Ind. Eng. Chem., 13(6), 911-916.
- Lee, S. W., Na, Y. S., An, C. D., Lee, M. G., 2011a, Comparison of adsorption characteristics on zeolite 13X and silica-aluminar (in Korean), J. Environ. Sci., 20(6), 729-736.
- Lee, S. W., Na, Y. S., An, C. D., Lee, M. G., 2011b, Adsorption characteristics of water vapor on zeolite (in Korean), J. Environ. Sci., 20(5), 667-672.
- Lee, S. W., Park, H. J., Lee, S. H., Lee, M. G., 2008b, Comparison of adsorption characteristics according to polarity difference of acetone vapor and toluene vapor on silica-aluminar fixed-bed reactor, J. Ind. Eng. Chem., 13, 10-17.
- Jeong, S. J., Lee, D. L., Kim, T. Y., Kim, J. H., Kim, S. J., Cho, S. Y., 2002, The effect of residual water on adsorption process of carbon tetrachloride by activated carbon pellet (in Korean), HWAHAK KONGHAK, 40(6), 694-702.
- Takeuchi, Y., Iwamoto, H., Miyata, N., Asano, S., 1995, Adsorption of 1-butanol and p-xylene vapor and their mixtures with high silica zeolites, Separations Technology, 5, 23-34.