

활성탄 고정층에서 2성분 혼합가스의 종류와 혼합 분율에 따른 포화 흡착량의 변화

김 호 원 · 이 송 우 · 이 민 규 · 천 재 기
부경대학교 응용화학공학부
(2007년 8월 6일 접수; 2007년 9월 7일 채택)

Variations of Equilibrium Adsorption Capacities According to Type and Mixing Fraction of Binary Mixed Gas on Activated Carbon Fixed-bed

Hyo-Won Kim, Song-Woo Lee, Min-Gyu Lee and Jae-Kee Cheon
Division of Applied Chem. Eng., Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
(Manuscript received 6 August, 2007; accepted 7 September, 2007)

Adsorption experiments of binary mixed gases composed of acetone/methylethylketone (MEK), MEK/benzene, MEK/toluene, and benzene/toluene were carried out on activated carbon fixed-bed. The variations of equilibrium adsorption capacity according to type and fraction of binary gas were investigated. In case of binary gases composed of acetone/MEK and benzene/toluene, equilibrium adsorption capacities of MEK and toluene were increased according to the increase of fraction of MEK and toluene, but equilibrium adsorption capacities of acetone and benzene were decreased. In case of binary gases composed of MEK/benzene and MEK/toluene, equilibrium adsorption capacities of benzene and toluene were increased according to the increase of fraction of benzene and toluene, but equilibrium adsorption capacities of MEK was decreased.

Key Words : Adsorption, Binary gas, Acetone, MEK, Benzene, Toluene, Fraction, Activated carbon

1. 서 론

휘발성 유기화합물(Volatile organic compounds, VOCs)은 여러 산업분야에서 매우 광범위하게 사용되고 있으며, 대부분이 건조공정에서 휘발되어 대기중으로 배출되고 있다. 이렇게 배출된 VOCs는 산업현장의 작업환경을 오염시킬 뿐만 아니라 화재, 폭발 등의 사고와 인체장애의 심각한 원인이 되고 있다. 기상으로 배출되는 VOCs를 제거하기 위한 많은 연구가 수행되어 왔으며, 이 중에서 활성탄을 흡착제로 사용한 흡착공정이 가장 경제적인 방법으로 평가되고 있다^{1~3)}. 흡착제인 활성탄은 다양한 원료로부터 제조하여 사용되고 있으며, 사용한 원료나 제조방법에 따라 활성탄의 내부 구조가 다양하게

나타나며, 형성된 내부 구조는 흡착특성에 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다^{4~9)}. Lee 등^{10,11)}은 acetone과 toluene 가스를 흡착질로 사용한 흡착연구에서 활성탄 고정층의 가스 평형 흡착량은 활성탄의 대표적인 특성치인 BET 비표면적과 총 세공 부피와는 상관관계가 상대적으로 적고, 총 누적표면적과 상관관계가 크다는 결과를 보고하였다. Lim 등¹²⁾과 Lee 등¹⁰⁾은 활성탄에 acetone과 toluene 가스를 흡착질로 사용한 흡착실험에서 흡착질의 농도가 증가함에 따라 평형 흡착량이 증가하고, 유속변화에 따른 평형 흡착량은 일정하며, 흡착온도의 증가에 따른 평형 흡착량은 감소한다고 하였다. Huang 등¹³⁾은 농도가 미량인 흡착질이 활성탄소섬유에 흡착할 때, 활성탄소섬유의 표면에 산소결합이 있을 경우 methylethylketone(MEK)의 흡착능이 benzene보다 우수하고, 농도와 비표면적이 클수록 benzene의 흡착능이 MEK보다 많음을 고찰하였다. 2성분을 흡착질로 사용한 연구^{14,15)}는 acetone과 MEK, benzene과

Corresponding Author : Jae-Kee Cheon, Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-620-1464
E-mail: jkcheon@pknu.ac.kr

toluene 등과 같이 비슷한 성질의 물질로 구성된 연구가 대부분이다. Kim 등¹⁶⁾은 활성탄에 toluene과 benzene으로 구성된 혼합가스의 흡착특성을 고찰하였으며, Park 등¹⁷⁾은 활성탄 고정층에서 n-hexane, toluene 및 MEK로 구성된 단일 및 2성분 가스의 파과특성을 고찰하였다. 지금까지는 단일 및 혼합 성분계에서 유속, 농도 및 활성탄의 세공면적과 부피 등에 따른 파과특성과 흡착능 비교에 관한 연구가 대부분이었다. 이에 반해 2성분 흡착질의 종류와 분율에 따른 평형 흡착량의 변화를 비교한 연구는 많지 않다.

따라서 본 연구에서는 활성탄에 VOCs 중 대표적인 물질로 알려진 acetone, MEK, benzene 및 toluene에 대해 acetone/MEK, benzene/MEK, toluene/MEK 그리고 benzene/toluene으로 구성된 2성분 혼합가스를 흡착질로 사용할 경우에 있어서 2성분 혼합물질의 종류와 혼합 분율의 차이에 따라 활성탄에 흡착되는 각 성분의 흡착량 변화를 고찰하고자 하였다. 이를 위해 연속식 활성탄 고정층 흡착장치를 사용하여 2성분 혼합가스에 대한 파과실험을 수행하고, 포화 흡착량의 변화를 측정하여 비교 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

흡착제는 미국 Calgon사 제품인 야자껍질을 원료로 한 입상활성탄을 사용하였으며, 8~16 mesh의 일정한 크기로 분쇄한 후 건조기에서 충분히 건조하여 사용하였다. BET 비표면 측정기(Micromeritics, ASAP-2010)로 분석한 활성탄의 물성치는 BET 비표면적(BET specific surface area)이 1,241 m²/g, 총 세공부피(single point total pore volume) 0.61 cm³/g 및 BJH method¹⁸⁾에 의해 계산된 총 누적표면적(total cumulative surface area)는 4,100 m²/g, t-Plot method¹⁸⁾에 의해 계산된 external surface area는 968 m²/g이고 micro area는 273 m²/g이었다. 흡착질은 acetone, MEK, benzene 및 toluene을 사용하였으며, 이들의 특성치는 Table 1에 나타내었다. 실험에 사용한 장치는 Fig. 1과 같은 연속식 흡착장치로서, 반응기는 내경 16 mm, 외경 20 mm 및 높이가 250 mm인 Pyrex 유리관을 사용하였으며 흡착온도는 20°C로 일정하게 유지하여 운전하였다. 기상의 흡착질 농도를 조절하기 위해 Air pump(Young Nam Yasunaga Co. Ltd. LP-40A)를 통해 공급되는 공기는 실리카겔 층에 통과시켜 흡착과정에서 발생할 수 있는 수분의 영향을 최소화하였다. 실린지 펌프(Cole Parmer International, U.S.A p-74901-10)에서 일정 유량으로 유입되는 액상의 acetone, MEK,

Table 1. Characteristics of adsorbates

Adsorbate	Molecular weight (g/mol)	Boiling point at 760 mmHg (°C)	Vapor pressure at 20°C (mmHg)	Polarity index ¹⁹⁾
Acetone	58.08	56	184	5.1
MEK	72.11	80	71	4.7
Benzene	78.11	80	74.6	2.7
Toluene	92.14	110.5	22	2.4

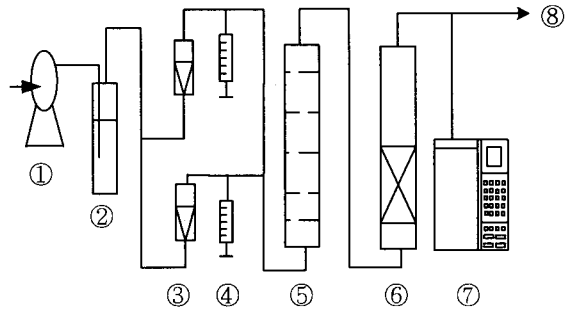


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus (① air pump, ② drying bottle, ③ flowmeter, ④ syringe pump, ⑤ mixing chamber, ⑥ adsorption bed, ⑦ GC, ⑧ vent).

benzene 그리고 toluene을 건조공기로 기화시켜 가스를 제조하였다. 기화된 각 성분의 가스는 각 성분의 유량계에 의해 일정농도의 2성분 가스로 조절되어 반응기의 하부로 유입된 후 상부로 배출되게 하였다. 흡착층의 배출부를 FID(Flame Ionization Detector)가 장착된 gas chromatography(Donam, DS-6200)의 injection port에 연결하여 배출부에서 유출되는 가스의 농도를 일정 간격으로 분석하였다. GC의 분석조건은 oven 온도를 130°C, injector 온도는 250°C 그리고 detector 온도는 200°C로 하였으며, N₂:H₂:Air의 유량은 30 : 30 : 300로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 단일성분 가스의 흡착특성

흡착질로 사용된 acetone, MEK, benzene 및 toluene에 대한 단일성분 가스의 흡착특성을 고찰하기 위해 흡착질 농도는 200 ppmv, 유량은 4 l/min 및 활성탄은 2 g의 조건으로 파과실험을 수행하여 얻어진 파과곡선은 Fig. 2와 같다. 파과실험에서 유출농도가 유입농도의 10%되는 점을 파과시간으로 정의할 때, acetone의 파과시간은 20 min, MEK는 70 min, benzene은 80 min 및 toluene은 160 min이었다. 그리고 포화 흡착량은 흡착의 시작시간부터 포

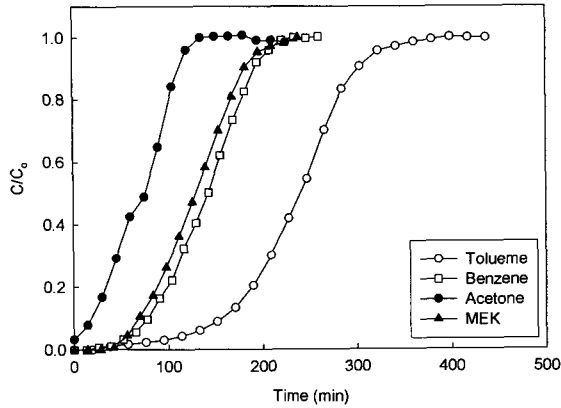


Fig. 2. Comparison of breakthrough curves of single gas composed of acetone, MEK, benzene, and toluene on activated carbon, respectively (inlet concentration 200 ppmv, flow rate 4 l/min, activated carbon 2 g).

화시간까지 파과곡선의 면적으로 계산하였다. 활성탄의 단위질량(gram) 당 흡착된 각 흡착질의 포화 흡착량을 몰질량(mol)으로 표시하면, acetone은 1.23 mmol/g, MEK는 2.36 mmol/g, benzene은 2.56 mmol/g 및 toluene은 3.47 mmol/g이었다. 비극성물질인 benzene과 toluene의 포화 흡착량이 극성물질인 acetone과 MEK의 포화 흡착량보다 상대적으로 많은 것은 전보¹⁵⁾에서 acetone과 toluene 2성분으로 고찰한 흡착제와 흡착질과의 극성에 따른 상호간의 흡착강도 차이로 설명할 수 있었다.

3.2. 2성분 혼합가스의 흡착특성

Acetone, MEK, benzene 및 toluene으로 각각 구성된 2성분 혼합가스의 흡착량 변화를 고찰하기 위해 각각의 2성분 혼합가스들에 대한 파과실험을 수행하여 얻은 흡착량의 변화를 Fig. 3~Fig. 6에 도시하였다. 2성분 혼합가스의 총 농도는 200 ppmv로 일정하게 하고, 2성분 중 1성분의 분율을 증가시키며 파과실험을 수행하여 활성탄에 흡착된 각 성분의 평형 흡착량과 총 흡착량의 변화를 고찰하였다.

3.2.1. 극성물질인 acetone과 MEK 혼합가스의 흡착특성

Fig. 3은 극성물질인 acetone과 극성물질인 MEK로 구성된 2성분 혼합가스 중에서 MEK의 분율을 증가시키며 파과실험을 수행하여 활성탄에 흡착된 acetone과 MEK 각각의 평형 흡착량과 총 흡착량의 변화를 나타낸 것이다. Acetone과 MEK로 구성된 혼합가스에서 MEK의 분율이 증가함에 따라 acetone의 평형 흡착량은 감소하고 MEK의 평형 흡착량은 증가하였으며, 각 성분의 평형 흡착량을 합한

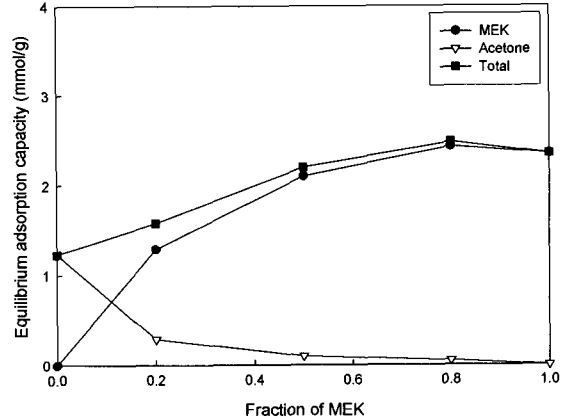


Fig. 3. Variations of equilibrium adsorption capacity of binary gas composed of acetone and MEK on activated carbon based on fraction: (∇) acetone adsorption capacity, (\bullet) MEK adsorption capacity, (\blacksquare) total adsorption capacity (total concentration 200 ppmv, fraction range 0~1.0, flow rate 4 l/min, activated carbon 2 g).

총 흡착량은 증가하였다. 또한 이 결과는 acetone의 분율이 증가함에 따라 acetone의 평형 흡착량은 증가하고 MEK의 평형 흡착량은 감소하며, 총 흡착량은 감소하는 것으로 해석할 수도 있다. MEK의 분율 증가에 따라 총 흡착량이 증가하는 것은 단일성분의 실험에서 MEK의 포화 흡착량이 acetone의 포화 흡착량보다 많은 것과 같은 결과로도 볼 수 있다. MEK는 몰당 분자량이 acetone보다 크고, Table 1에서 보이듯이 MEK의 polarity가 4.7로써 acetone의 5.1보다 낮아 비극성인 활성탄과의 흡착강도가 acetone보다 크기 때문으로 사료되었다¹⁵⁾. Acetone과 MEK의 동일한 흡착량은 혼합가스의 분율이 MEK 0.1과 acetone 0.9 일 때인 것을 알 수 있었다.

3.2.2. 극성물질인 MEK와 비극성인 benzene 혼합가스의 흡착특성

Fig. 4는 활성탄에 극성물질인 MEK와 비극성물질인 benzene으로 구성된 2성분 혼합가스로 파과실험을 수행하여 측정된 포화 흡착량의 변화를 비교한 그림이다. 비극성물질인 benzene의 분율이 증가함에 따라 극성물질인 MEK의 평형 흡착량은 감소하고 benzene의 평형 흡착량은 증가하였으며, 총 흡착량은 조금 증가하였다. 이 결과는 Table 1의 특성치 비교에서 같이 MEK와 benzene은 비록 극성에서는 차이가 있으나 물리적 특성이 비슷하며, Fig. 2의 단일성분 파과실험에서 MEK와 benzene의 파과특성이 비슷한 결과 때문인 것으로 판단되었다. Benzene의 분율이 0.35이고 MEK의 분율이 0.65인

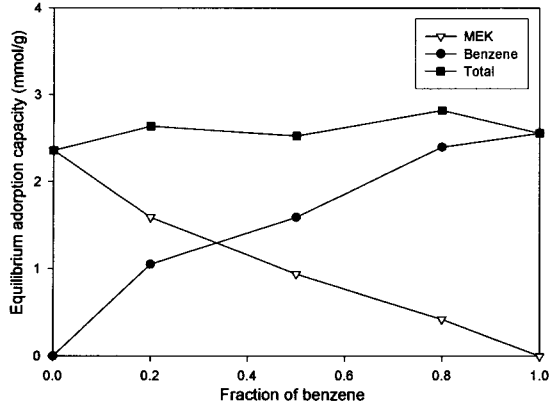


Fig. 4. Variations of equilibrium adsorption capacity of binary gas composed of MEK and benzene on activated carbon based on fraction: (▽) MEK adsorption capacity, (●) benzene adsorption capacity, (■) total adsorption capacity (total concentration 200 ppmv, fraction range 0~1.0, flow rate 4 l/min, activated carbon 2 g).

혼합가스일 경우 활성탄에서 동일한 흡착량을 가지는 것을 알 수 있었다.

3.2.3. 극성물질인 MEK와 비극성인 toluene 혼합가스의 흡착특성

Fig. 5는 활성탄에 극성물질인 MEK와 비극성물질인 toluene으로 구성된 2성분 혼합가스로 실험을 수행하여 측정된 포화 흡착량의 변화를 비교한 그림이다. 이 경우는 앞에서 검토한 극성물질인

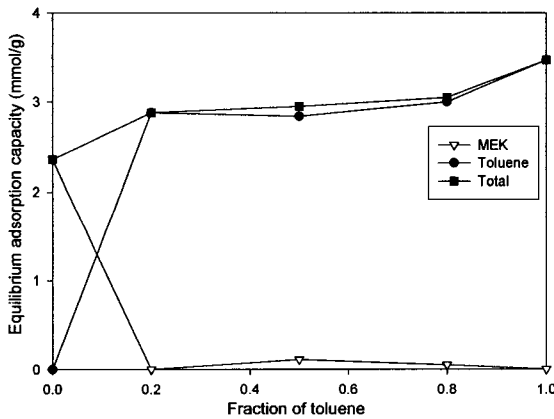


Fig. 5. Variations of equilibrium adsorption capacity of binary gas composed of MEK and toluene on activated carbon based on fraction: (▽) MEK adsorption capacity, (●) toluene adsorption capacity, (■) total adsorption capacity (total concentration 200 ppmv, fraction range 0~1.0, flow rate 4 l/min, activated carbon 2 g).

MEK와 비극성물질인 benzene으로 구성된 2성분 혼합가스의 경우와 유사한 결과를 보이나 비극성물질인 toluene의 분율이 0.2까지 증가할 때 극성물질인 MEK의 평형 흡착량은 급격히 감소하고 toluene의 평형 흡착량은 급격히 증가하였으며, 분율 0.2부터는 총 흡착량이 toluene의 평형 흡착량과 같은 경향을 보였다. Table 1에서 보듯이 같이 benzene과 toluene을 비교하면 toluene은 benzene에 비해 극성이 낮을 뿐만 아니라 benzene에 비해 분자량이 크고, 또한 증기압이 낮아 유동성이 상대적으로 작기 때문에 toluene에 비해 탈착이 용이하지 않음으로써 toluene의 평형 흡착량이 급격히 증가하는 것으로 사료된다. MEK의 분율이 0.9이고 toluene의 분율이 0.1인 혼합가스일 경우 활성탄에서 동일한 흡착량을 가지는 것을 알 수 있었다.

3.2.4. 비극성물질인 benzene과 비극성인 toluene 혼합가스의 흡착특성

Fig. 6은 활성탄에 비극성 물질인 benzene과 비극성 물질인 toluene으로 구성된 2성분 혼합가스로 실험을 수행하여 측정된 포화 흡착량의 변화를 비교한 그림이다. Fig. 4에서 비극성인 benzene과 극성인 MEK의 경우에 benzene의 흡착량 증가가 비교적 완만하나, Fig. 6에서 보면 benzene과 toluene이 모두 비극성 물질임에도 toluene의 분율 변화에 따른 흡착량의 증가가 다소 급격한 양상을 보이고 있다. 이는 MEK와 benzene은 분자량과 증기압이 비슷하지만 toluene과는 큰 차이를 보이며,

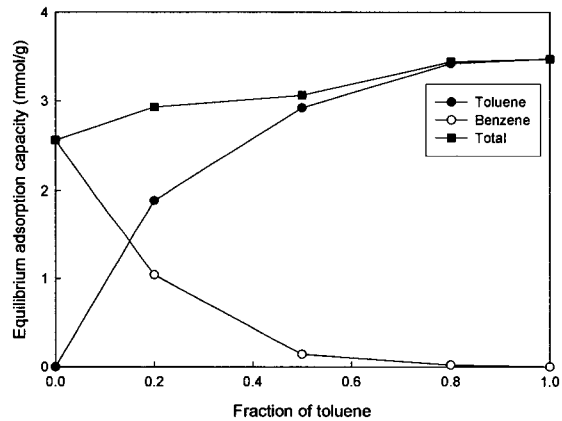


Fig. 6. Variations of equilibrium adsorption capacity of binary gas composed of benzene and toluene on activated carbon based on fraction: (○) benzene adsorption capacity, (●) toluene adsorption capacity, (■) total adsorption capacity (total concentration 200 ppmv, fraction range 0~1.0, flow rate 4 l/min, activated carbon 2 g).

benzene과 toluene이 비록 동족계열의 비극성물질이기는 하나 toluene은 benzene에 비해 분자량이 크고, 또한 증기압이 낮아 유동성이 상대적으로 작기 때문에 사료된다. Toluene의 비율이 0.5 이상에서는 benzene의 평형 흡착량은 서서히 감소하고 toluene의 평형 흡착량은 증가하였으며, 총 흡착량도 서서히 증가하여 비극성 물질인 toluene의 평형 흡착량과 같아지는 것으로 나타났다.

4. 결 론

Acetone, MEK, benzene 및 toluene으로 각각 구성된 2성분 혼합가스의 흡착량 변화를 고찰하기 위해 2성분 중 1성분의 비율을 증가시키며 과과실험을 수행하여 활성탄에 흡착된 각 성분의 평형 흡착량과 총 흡착량의 변화를 고찰하였다. 극성물질인 acetone/MEK 2성분 가스에서는 MEK의 비율이 증가함에 따라 acetone의 평형 흡착량은 감소하고 MEK의 평형 흡착량은 증가하였으며, 총 흡착량은 증가하였다. 극성/비극성 물질인 MEK/benzene 2성분 가스는 비극성 물질인 benzene의 비율이 증가함에 따라 극성 물질인 MEK의 평형 흡착량은 서서히 감소하고 비극성 물질인 benzene의 평형 흡착량은 증가하였으며, 총 흡착량은 비극성 물질인 benzene의 평형 흡착량과 같은 경향을 보였다. 한편 MEK/toluene 2성분 가스는 toluene의 비율이 증가함에 따라 MEK의 평형 흡착량은 급격히 감소하고, 비율 0.2까지 toluene의 평형 흡착량은 급격히 증가하였으며 비율 0.2부터는 총 흡착량과 toluene의 평형 흡착량은 같은 경향을 보였다. 비극성물질인 benzene/toluene으로 구성된 2성분 가스는 toluene의 비율이 증가함에 따라 benzene의 평형 흡착량은 서서히 감소하고 toluene의 평형 흡착량은 증가하였으며, 총 흡착량은 서서히 증가하였다.

감사의 글

이 논문은 2006년도 부경대학교 기성회 학술연구비(PK-2006-045)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Ruthven D. M., 1984, Principles of adsorption and adsorption process, Wiley, New York.
- Bansal R. C., Goyal M., 2005, Activated carbon adsorption, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Khan F. I., Ghoshal A. K., 2000, Removal of volatile organic compound from polluted air, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 13, 527-545.
- Lee S. W., Kwon J. H., Na Y. S., Choi D. H., Ryu D. C., Song S. K., 2000, Characteristics of pore structure of steam activated carbon with carbonization temperature, J. Environ. Sci., 9(4), 345-349.
- Lee S. W., Na Y. S., Kim D. H., Choi D. H., Ryu D. C., Song S. K., 2000, Characteristics of steam activated carbon made from Youngwall coal, J. Environ. Sci., 9(4), 339-343.
- Lee S. W., Moon J. C., Kim D. H., Lee C. H., Choi D. H., Ryu D. C., Song S. K., 2000, The variation of pore size distribution of the coal-based extruded activated carbon, J. Environ. Studies, 18, 55-59.
- Lee S. W., Moon J. C., Lee C. H., Choi D. H., Ryu D. C., Song S. K., 2000, Variation of pore structure of coal-based activated carbon with burn-off of steam activation, J. Korean Soc. Environ. Engrs, 22(12), 2141-2148.
- Lee S. W., Moon J. C., Lee C. H., Ryu, D. C., Choi D. H., Ryu B. S., Song S. K., 2001, Analysis of pore characteristics between commercial activated carbons and domestic anthracite-based activated carbon, J. Korean Soc. Environ. Engrs, 23(7), 1211-1218.
- Lee S. W., Na Y. S., Kim D. H., Choi D. H., Ryu D. C., Song S. K., 2002, Pore characteristics of anthracite-based activated carbon according to granulation process, HWAHAK KONGHAK, 40(1), 128-132.
- Lee S. W., Bae S. K., Kwon J. H., Na Y. S., An C. D., Yoon Y. S., Song S. K., 2005, Correlations between pore structure of activated carbon and adsorption characteristics of acetone vapor, J. Korean Soc. Environ. Engrs, 27(6), 620-625.
- Lee S. W., Kwon J. H., Kang J. H., Na Y. S., An C. D., Yoon Y. S., Song S. K., 2006, Adsorption characteristics of toluene vapor according to pore size distribution of activated carbon, J. Environ. Sci., 15(7), 695-699.
- Lim J. K., Lee S. W., Kam S. K., Lee D. W., Lee M. G., 2005, Adsorption characteristics of toluene vapor in fixed-bed activated carbon column, J. Environ. Sci., 14(1), 61-69.
- Huang Z., Kang F., Liang K., Hao J., 2003,

- Breakthrough of methylketone and benzene vapors in activated carbon fiber beds, *J. Hazard. Mater.*, B98, 107-115.
- 14) 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.
- 15) 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.*, in press.
- 16) Kim H. S., Park Y. S., 2003, Binary component adsorption characteristics of benzene and toluene at the fixed-bed adsorption column with activated carbon, *J. Korean Soc. Environ. Engrs*, 25, 977-983.
- 17) Park J. T., Kim J. S., Chung K. H., Moon H., Seo G., 1994, Gaseous adsorption properties of n-hexane, methylethylketone and toluene on granular activated carbon, *HWAHAK KONGHAK*, 32(3), 476-482.
- 18) Micromeritics, 1997, ASAP 2010 Manual, Appendix C.
- 19) Allan F., Barton M., 2000, CRC Table of solubility parameters and other cohesion parameters, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.