

마이크로파를 이용한 프레온의 흡착분리 Adsorptive Separation of Freon by Microwave Irradiation

김 윤 갑 · 小林 悟²⁾ · 장 원 철¹⁾

이 태 진¹⁾ · 櫛山 曉²⁾ · 水野 光一²⁾

계명전문대학 환경공업과, ¹⁾영남대학교 화학공학과

²⁾일본 국립자원환경기술종합연구소

(1997년 12월 22일 접수, 1998년 3월 24일 채택)

Yoon-Kab Kim, Satoru Kobayashi,²⁾ Won-Chul Chang¹⁾

Tae-Jin Lee,¹⁾ Satoshi Kushiya,²⁾ Koichi Mizuno²⁾

Department of Environmental Industry, Keimyung College

¹⁾*Department of Chemical Engineering, Yeungnam University*

²⁾*National Research Institute Resources Environment in Japan*

(Received 22 December 1997; accepted 24 March 1998)

Abstract

Gas adsorption on adsorbents depends on temperatures and pressures. When these parameters are fixed, the adsorption capability and selectivity can not be changed. If the gas adsorption is controlled by another factor like electromagnetic field, the adsorption and desorption can be managed by much intentional way. The microwave has characteristics to excite particular components such as water without destroying it. In this study, microwave was irradiated to the adsorbent of an NaY zeolite which is almost transparent to microwave. As vapor of 1, 1, 2-trichloro-1, 2, 2-trifluoroethane (CFC-113) and water flowed simultaneously on the zeolite packed in a column at room temperature, only water was adsorbed. The adsorbed water was removed from the zeolite and then replaced by CFC-113, since the microwave was irradiated. Greater the power of microwave was, more CFC-113 was adsorbed. The water adsorption took place again after a latent period by stopping the microwave irradiation.

Key words : microwave, adsorption, Freon

1. 서 론

CFCs는 오존층 파괴를 일으키는 지구환경오염물질로 그 심각성이 널리 인식되고 있다(Molina and Rowland, 1974). 이에 흡착회수, 재이용이 하나의 해결책으로 대두되고 있으며, 회수공정의 개발은

CFCs 물질 뿐만 아니라 앞으로 규제가 강화될 VOCs 물질의 회수공정의 일환으로 연구되어지고 있다. CFCs에서 회수가 가능한 품목은 발포제로 이용되고 있는 CFC-11, CFC-12와 반도체 세정용으로 이용되는 CFC-113가 있다. 또한 CFCs는 용도별 사용에 따라 대기 중에 방출되는 경로, 제조, 충전, 사용, 폐기시 각각의 배출되는 농도나 양이 달라질

수 있다. 세정제나 발포용의 CFCs는 공정상에서 대략 수백에서 수천 ppm 정도로 수분을 함유한 형태로 배출된다. 이 경우 흡착이나 흡수법을 사용하지만 공정상 수분제거장치를 거쳐야 하는 등 복잡하고 큰 규모가 일반적이다.

흡착기술의 개발은 흡착용량이 큰 흡착제의 개발과 흡착과 재생의 효율을 좋게 하는 공정의 개발에 관점을 두고 있다. 효율을 좋게 하는 흡착·재생조작은 열 전달과 압 전달이 신속하게 이루어져야 하고 에너지의 교환을 낭비없이 진행되는 것이 중요하다. 가스의 흡착조작은 크게 나누면, 흡착제에 용제함유가스를 접촉시켜 포화 흡착시킨 후 탈착회수를 행하는 TSA 방식과 고압에서 흡착시켜 저압에서 탈착하는 PSA 방식이 있다(강석호 등, 1988; 1989). 이러한 흡착기술을 바탕으로 지금까지 대기오염물질의 제거공정이나 가스분리공정이 TSA나 PSA와 같이 거의 온도나 압력에 기초하여 연구되어져 왔으며, 이외의 인자에 의한 흡착공정에 대해서는 연구된 적이 거의 없다. 그러나 만약 온도나 압력외에 마이크로파 등에 의해 흡착제어가 가능하다면 지금까지와 다른 새로운 흡착평형 및 흡착기술이 이루어지리라 생각된다.

마이크로파는 주파수대가 수천 MHz(파장 30cm)에서 수만 MHz(파장 약 1cm) 범위의 전자기파로써 일반적으로 전기 및 전자분야외에 식품이나 재료분야의 건조 및 열처리공정에 사용되어 왔다. 마이크로파 가열은 전기장이 전극변화로부터 전하의 재배열을 유도하는데 일정한 주파수 이상에서 쌍극자는 전계의 변화속도를 따라갈 수 없어 진동을 하게 되어 열이 발생하게 됨으로 일어난다. 특히 물분자와 같이 영구쌍극자 모멘트를 갖는 경우는 쉽게 재배열되는 특징이 있다. 이 원리를 이용한 것이 전자레인지다. 최근에는 마이크로파의 특성을 이용하여 유기합성이나 유해가스처리 등에 관하여서도 연구되고 있다.

흡착공정에서의 마이크로파를 이용하는 경우는 세계적으로도 아직 미미한 실정이며, 지금까지는 주로 재생탈착공정에 국한되어 연구되어져 왔다. 마이크로파를 활성탄 등과 같은 탄소질 물질에 조사하면 활성탄 자체가 급격하게 온도상승을 일으키게 된다. 이러한 가열방법을 이용하여 탈착공정의 탈착속도를 빠르게 하는 시스템이 제안되었다(Mezey et

al., 1988). 또한 탄소상 물질 이외에 Mn-Zn Ferrite 분말과 제올라이트의 혼합물을 사용하여 탈리공정에 이용한 연구도 있다(相澤玲司, 1991). 이는 PSA 시스템의 탈착공정에서 마이크로파를 이용하여 흡착물질을 탈착시키는 방법으로, Ferrite가 마이크로파에 의해 일어나는 발열을 이용한 것이다. 흡착공정에서 마이크로파에 의한 제어는 본질적으로는 온도에 의한 제어의 일종이지만 마이크로파는 특정물질에 직접 에너지를 줄 수 있기 때문에 효율 면과 선택적인 면에서 새로운 효과를 기대할 수 있을 것이다. 가스분리에 있어 제올라이트를 흡착제로 사용하는 경우에 기공특성에 의한 분자채 효과가 있으며, 특히 저농도 가스의 흡착분리에 효과가 있다고 알려져 있다(Kapoor et al., 1989; Yang, 1987). 이러한 제올라이트의 특성과 마이크로파에 의한 빠른 온도의 상승이나 특정분자 여기의 특성이 서로 잘 조합된다면 새로운 흡착기술로써의 가능성이 있다.

앞으로 국내에서도 VOCs의 규제가 더욱 더 강화될 것으로 예상되며, 이에 VOCs를 회수하여 재사용할 수 있는 간단형 장치의 개발이 시급하다. 이러한 장치개발의 방안으로 마이크로파의 장점을 극대화시키는 새로운 연구는 기존의 흡착조작장치보다 장치의 간단화 및 조작성 향상을 이룰 수 있을 것이다. 따라서 본 연구에서는 기존의 흡착제어에서 온도와 압력외의 조작방법으로 마이크로파에 의한 제어의 기초적인 연구를 행하였다.

2. 실 험

2.1 흡착제 및 흡착가스

흡착제로서는 마이크로파에 의한 가열효과가 적은 NaY제올라이트($\text{Na}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}$ 이하 제올라이트라 함)를 사용하였다. 사용한 제올라이트의 비표면적은 $768\text{ m}^2/\text{g}$ 이고 함수율은 24%이었다. 흡착질 가스로는 VOCs 물질 중에 CFC-113(1, 1, 2-trichloro, 2, 2, 1-trifluoroethane)를 사용하였다. CFC-113의 농도는 CFC-113 1,050ppm에 나머지 He가스로 충전한 것을 사용하였고, 물은 7,895ppm으로 하였다.

2.2 실험장치

본 연구에 사용된 실험 장치는 그림 1에 나타나

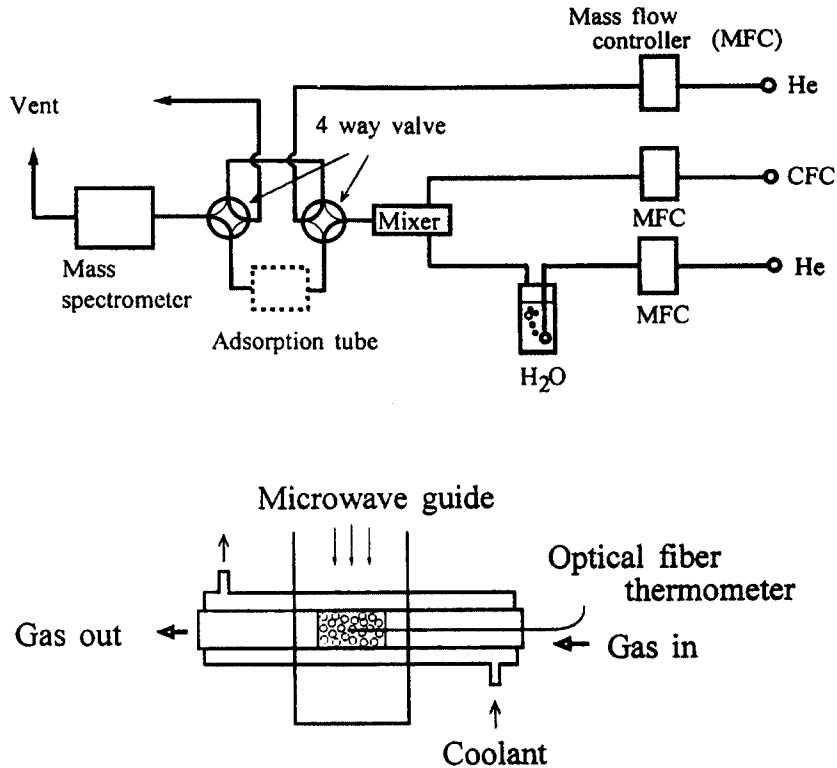


Fig. 1. Adsorption apparatus and adsorption tube with microwave guide.

었다. 실험장치는 일반적인 유통식 흡착장치에 마이크로파 조사장치를 부착한 형태이다. 유로부는 mass flow controller로 가스의 유량을 조절하였으며, 본 실험에서는 총유량이 400 ml/min이 되도록 하였다. 물의 농도는 일정한 온도를 유지하는 saturator를 통하여 수증기압에 해당하는 양만큼 유입되도록 하였다. 각각의 CFC-113와 물은 mixing chamber에서 잘 혼합되어 흡착관으로 유입되도록 하였다.

흡착관은 유전손실이 아주 작은 석영제로써 내경 8 mm, 길이 15 cm를 사용하였다. 이 흡착관 외부에는 내경 20mm의 석영관을 붙여서, 그 사이를 유전손실이 작은 프레온 액체를 냉매로 순환시켜, 흡착층의 온도를 조절하였다. 흡착층 중앙부의 온도는 광화이버 온도계를 이용하여 온도를 자동 기록하였다. 마이크로파 발전관은 2.45 GHz, 최대출력 1.2 kW의 마그네트론 관을 사용하였고, 마이크로파는 발전관으로부터 도파관을 통하여 도입되었으며 도파관 중간에 흡착관을 설치하였다.

흡착관에서 마이크로파가 조사받는 부분은 흡착관 중앙부의 약 6 mm 정도이다. 본 연구에서 마이크로파는 0.2 ~ 1.0 kW의 출력으로 변화시켰으나 실제 입사효율은 약 5%이었다. 출가스는 GCMS로 연속적으로 농도를 측정하였다. GCMS의 농도 측정시에 질량수는 물질의 최대피크치로써 물은 18, CFC-113는 101로 하였다.

2.3 실험방법

본 실험의 조작방법은 다음과 같은 순서로 행하였다. ① 흡착제가 충전된 흡착관에 He를 흘리게 하면서 가열을 행하여 흡착해 있던 물과 불순물을 탈착시킨다. ② 흡착관에 흡착가스를 유입시켜 파관에 도달할 때까지 흡착을 행한다. 이때 흡착층 외측에 냉매를 흘려 흡착층 온도를 조절한다. ③ 파관에 도달한 시점에서 마이크로파를 조사한다. ④ 마이크로파를 적당한 시간으로 조사한 후 정지시키고, 물의 출구농도가 입구농도와 같아질 때까지 계속 가

스를 유입시킨다. ⑤ 출구농도를 연속적으로 분석하고 온도변화를 기록한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 2 성분계의 파과곡선

그림 2에 CFC-113와 물 2성분계의 혼합가스가 흡착온도 25°C, 유량 400 ml/min의 조건에서 나타난 파과곡선이다. 고정층 흡착공정에서 다성분계에 대한 파과곡선의 형태는 많은 연구자들에 의해 rollup 현상으로 알려져 있다(Kapoor *et al.*, 1989; Yang, 1987). 이러한 현상은 약흡착성 성분이 흡착된 자리에 강흡착성 성분으로 치환되는 것이다. CFC-113와 물의 2성분계가 입구로부터 유입되면 흡착층의 입구부분부터 흡착대가 형성된다. 먼저 약흡착성인 CFC-113는 앞으로 나아가 흡착되며, 흡착이 진행됨에 따라 강흡착성인 물성분 파두(wavefront)의 전진에 의해 CFC-113와 치환되어 CFC-113를 탈착시키면서 진행된다. 본실험에서는 CFC-113는 10분 정도에서 파과가 시작되었으며, 물은 30분 정도에서 파과가 일어나기 시작하였다. 2성분계가 완전히 포화되는 데는 약 90분 정도가 소요되었다.

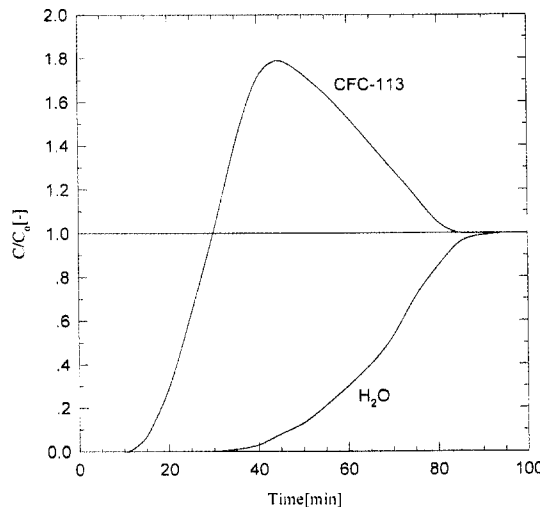


Fig. 2. Breakthrough curve for CFC-113 on NaY Zeolite.

3.2 마이크로파에 의한 흡탈착 패턴

그림 3은 통상의 흡착조작에 마이크로파를 조사하였을 경우에 CFC-113와 물의 출구농도 변화를 나타낸 것이다. 그림 중앙은 흡착층 내의 온도변화이다. CFC-113 1,050 ppm과 물 7,895 ppm의 혼합가스가 파과에 도달한 후, 그림에 표시된 S시점에서 마이크로파를 0.8 kW의 출력으로 조사하였다. 이때 흡착층의 온도를 25°C로 유지하도록 하였다.

2성분계가 포화된 후 마이크로파를 조사시키면 물의 출구농도가 급격하게 증가하였다. 이는 마이크로파에 의해 제올라이트에 흡착된 물이 여기되어 탈착되고 있음을 나타내고 있다. 물의 농도 증가는 E' 시점까지 계속 증가하다가 감소하여 입구농도에 가깝게 된다. 이는 마이크로파 조사에 기인하여 흡착된 물의 탈착이 종료된 것을 나타내고 있다. 한편 CFC-113에서는 S시점에서부터 출구농도가 감소하기 시작한다. 이는 물의 탈착에 의해 제올라이트내의 빈 흡착자리(adsorption site)에 CFC-113가 흡착된 것이다(이하 이를 제1흡착이라 한다). 이후 CFC-113 농도의 감소경향이 적어지면서 마이크로파 조

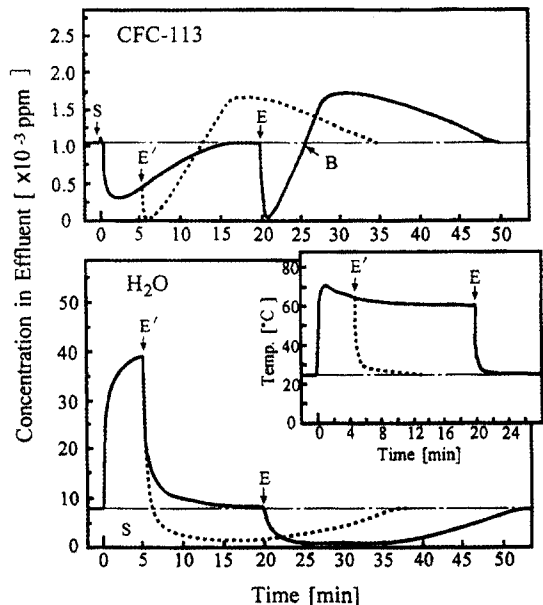


Fig. 3. A typical adsorption-desorption curve under microwave irradiation.

사상태 하에서의 흡착은 종료하게 된다. 물과 CFC-113가 입구농도에 가까워지는 E시점에서 마이크로파의 조사를 정지하면 물의 농도는 감소하기 시작한다. 이는 마이크로파에 의한 여기가 없어지기 때문에 제올라이트에 대한 통상적인 흡착이 시작되는 것으로 생각된다. 또한 같은 E시점에서의 CFC-113의 출구농도는 다시 감소하였는데, 이는 CFC-113가 다시 흡착하는 것이다(이하 이를 제2흡착이라 한다). E시점에서 물과 CFC-113가 입구농도와 같아지는 현상은 마이크로파가 조사되었을 경우 흡착질 분자가 여기되어 평형상태일 때 나타나는 현상으로 생각된다. E시점 이후에 마이크로파를 조사하지 않는 상태에서 혼합가스를 계속 흘리는 경우에는 일반적인 흡착현상이 진행된다. 즉, 흡착력이 강한 물은 계속 흡착하여 B시점 이후 물의 치환흡착에 의해 CFC-113는 탈착하게 된다.

이와 같은 상태 하에서 흡착층의 온도변화를 보면, 흡착층 외측에서 25°C가 되도록 냉매를 순환시킴에도 불구하고 마이크로파가 조사될 때는 온도상승이 일어난다. 이것은 계전체가 마이크로파에 의해 여기되기 때문이다.

이상의 결과로부터 마이크로파의 조사에 의한 흡탈착현상에서 흡습성이 강한 제올라이트에서는 물의 흡착이 억제되고, 반면에 CFC-113의 흡착이 증진되는 효과를 나타내는 것을 알 수 있었다. 상대습도 30% 공기 중의 CFC-113는 상온에서 제올라이트에 거의 흡착하지 않는 것으로 알려져 있는 연구결과(小林 悟 等, 1991)와 비교해 보면 기존의 흡탈착효과와 다른 새로운 효과가 일어나는 것을 알 수 있었다.

3.3 마이크로파 가열의 원리

마이크로파에 의한 흡탈착현상은 흡착제와 특정 분자의 여기에 의해 일어난다고 볼 수 있다. 흡착제의 마이크로파 가열은 흡착제의 유전손실계수가 매우 클 경우 쉽게 흡착제 자체가 발열하게 된다. 이러한 발열은 다음 (1)식으로 표현된다.

$$P=0.556 \cdot f \cdot E^2 \cdot \epsilon \cdot \tan \delta \times 10^{-10} [W/m^2] \quad (1)$$

여기서 f 는 마이크로파의 주파수, E 는 전계강도, ϵ 는 유전율, 그리고 δ 는 유전손실각이다. 특히 $\epsilon \tan \delta$ 는 유전손실계수이며 물질고유의 수치이다.

또한 마이크로파의 가열에는 흡착제의 발열외에 흡착분자들이 직접 여기하는 경우가 있다. 이러한 흡착분자의 여기에 의한 발열현상은 흡착물질의 유전손실에 의해서 일어난다. 마이크로파 조사하에서 분자가 기체상태로 존재하는 경우에는 유전손실계수가 현저히 낮아 발열이 일어나는 여기상태까지는 도달하지 않는다. 그러나 흡착분자의 경우에는 액체상태에 가까운 것이므로 마이크로파 가열에 의해 발열이 일어난다고 여겨진다. 특히 H_2O , H_2S 등과 같은 쌍극자 모멘트를 가지는 물질의 경우에는 유전손실이 상당히 높아 발열정도가 크다. 본 실험에서 흡착제로 사용한 제올라이트의 경우에는 유전율이 상당히 낮아 제올라이트 자체가 마이크로파를 받아도 발열하지는 않는다. 동일한 실험조건 하에서 실제로 물을 완전히 제거한 제올라이트에 He만을 흘리면서 마이크로파를 조사하였을 경우에 온도상승은 거의 나타나지 않았다. 이로부터 본 실험의 경우는 마이크로파 가열현상은 흡착제의 발열현상이 아니고 물의 흡착분자에 의한 가열현상으로 판단된

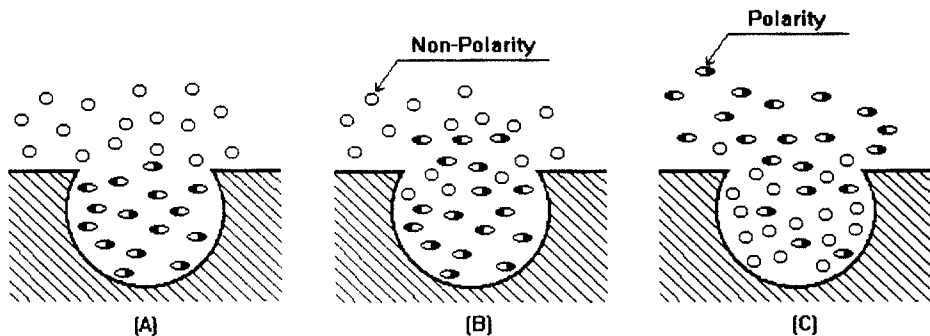


Fig. 4. Conceptual illustrations for adsorption state in zeolite.

다.

이러한 흡착분자의 가열에 있어 흡착분자가 유전 손실의 차이가 있다면, 흡착제 내의 흡착거동도 달라질 수 있다. 이것을 그림 4의 모식도로 살펴보자. (A)는 쌍극자 모멘트의 큰 분자가 우선적으로 흡착하고 있는 통상의 상태이고 (B)는 마이크로파의 조사를 개시한 순간이며 (C)는 마이크로파를 조사하였을 때의 흡착평형 상태이다. 즉, 쌍극자 모멘트(유전손실)가 큰 분자가 흡착하기 위해 세공 내에 들어오면, 분자가 마찰손실에 의해 생긴 열에너지를 얻어 탈착하고 빈 흡착자리를 유전손실이 작은 물질이 흡착하는 것이다.

3.4 마이크로파 조사시간에 대한 영향

앞의 그림 3에서 점선으로 표시된 실험결과는 마이크로파를 5분간 조사하였을 경우에 나타나는 흡탈착 패턴이다. 따라서 마이크로파의 조사시간에 따라 흡탈착의 패턴도 크게 변화였다. 그림 3의 실험 조건과 동일한 조건으로 하고 마이크로파의 조사시간만을 각각 변화하였을 때 흡착과 탈착량의 변화를 측정하였다. 이 결과를 표 1에 나타내었다. 제1흡착의 흡착량(Q_{f1}), 제2흡착의 흡착량(Q_{f2}), Q_{f1}과 Q_{f2}를 포함한 CFG-113의 전흡착량(Q_{fa})을 조사시간에 따라 나타내었다. Roll-up현상으로 탈착되는 CFC-113의 탈착량은 제1흡착량과 제2흡착량을 합한 전흡착량과 동일하게 나타났다. 여기에서 흡착량, 탈착량은 흡탈착 패턴에서 도적분으로 구한 것이다. 또 흡착 및 탈착량의 단위는 건조 제올라이트 1g당 25°C의 가스의 체적 ml/g으로 표시하였다.

CFC-113의 전흡착량(Q_{fa})을 보면 마이크로파의 조사시간이 길어질수록 흡착량이 증가해서 조사시간이 10~15분 정도 때부터 일정하게 유지되었다. 또 출력이나 흡착온도가 높을수록 흡착 및 탈착량이 증가하였다. 이것을 제1,2흡착량으로 나누어 보면 마이크로파 조사하에서 생겨나는 제1흡착은 마이크로파의 조사시간에 따라 서서히 증가하지만, 제1흡착량을 보충하는 형태로 제2흡착이 초기에 급격하게 증가하였다.

물의 단위 탈착량에 대한 CFC-113의 전흡착량(Q_{fa}/Q_{wd})을 그림 5에 나타내었다. CFC-113의 전흡착량(Q_{fa}/Q_{wd})이 그림에서와 같이 경과시간이 변해도 거의 일정하게 나타났다. 이는 물의 탈착에 의해

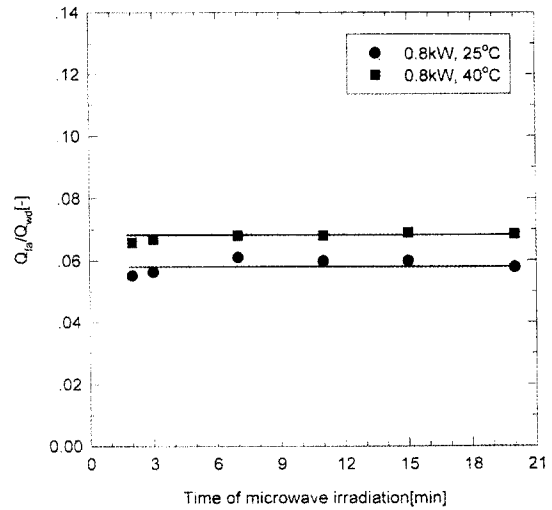


Fig. 5. Relationship between adsorption amount of CFC-113 and microwave irradiation time.

Table 1. Adsorption amount of CFC-113 [ml/g].

		Irradiation Time (min)					
		2	3	7	11	15	20
A	Q _{fa}	0.857	1.424	2.336	2.525	2.534	2.534
	Q _{f1}	0.156	0.389	1.146	1.413	1.440	1.462
	Q _{f2}	0.701	1.035	1.190	1.112	1.094	1.072
B	Q _{fa}	4.526	5.372	7.336	7.724	7.712	7.834
	Q _{f1}	0.757	1.379	3.447	4.366	4.399	4.592
	Q _{f2}	3.759	3.993	3.889	3.358	3.313	3.242
C	Q _{fa}	5.906	6.920	9.074	10.515	11.018	10.746
	Q _{f1}	1.112	1.751	4.169	5.935	6.661	6.662
	Q _{f2}	4.794	5.169	4.905	4.550	4.357	4.084

A : Microwave Power 0.4 kW, 25°C

B : " 0.8 kW, 25°C

C : " 0.8 kW, 40°C

생긴 빈자리와 CFC-113의 흡착량이 비례하는 것으로 나타난다. 즉, 물의 탈착에 의해 생겨나는 빈 흡착자리에 CFC-113가 흡착하는 것을 의미하는 것이다.

제1흡착은 마이크로파의 조사에 의해 생기는 것이고, 제2흡착은 마이크로파의 조사가 중지됨으로 일어나는 현상이다. 마이크로파가 조사되면 물의 탈착으로 생긴 빈자리에 CFC-113가 흡착하게 된다. 그러나 제 전체가 마이크로파에 의해 여기가 계속 되기 때문에, 빈자리 전체에 CFC-113가 흡착하지

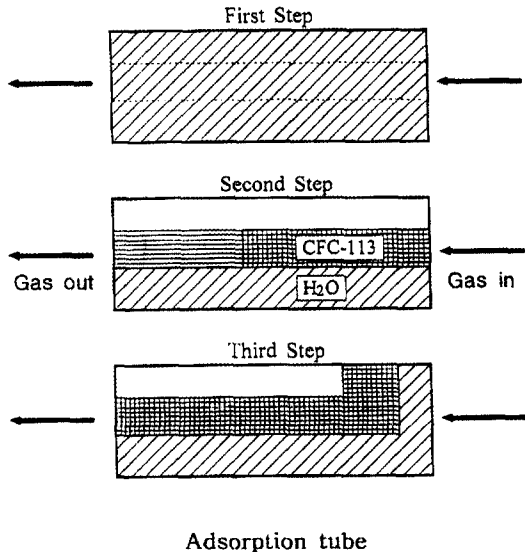


Fig. 6. Conceptual illustrations for adsorption step under microwave irradiation.

는 않는다. 이것이 제 1 흡착이다. 또한 마이크로파가 정지한 시점부터 남아 있는 빈자리 전체에 CFC-113가 흡착하게 되는데, 이 현상이 제 2 흡착이 생겨나는 원인이라고 생각한다.

이 과정을 모식도로 나타내면 그림 6과 같다. 제 1 단계는 마이크로파를 조사하기 전으로써 흡착층 전체가 물로 채워져 있는 상태이다. 제 2 단계는 마이크로파 조사에 의해 물이 탈착되고 빈자리에 입구로부터 CFC-113가 흡착(제 1 흡착)하는 단계이다. 마이크로파가 조사되면 계 전체가 여기되어 있기 때문에 그림과 같이 입구농도 부분에도 빈자리가 완전히 채워지지 않는다. 마이크로파의 조사시간이 짧은 경우는 물의 탈착량이 적어지고 CFC-113가 흡착할 수 있는 자리도 작아지게 된다. 제 3 단계는 마이크로파의 조사를 중지함으로써 계 전체의 여기가 없어지게 되고 입구로부터 물의 흡착이 시작된다.

3.5 마이크로파의 출력의 영향

그림 7은 초기 흡착층 온도를 25°C로 하고 마이크로파 출력을 0.2kW에서 1.0kW로 변화시켰을 때 CFC-113의 출구농도를 나타내었다. 조사시간은 CFC-113의 흡착량이 일정하게 되는 15분으로 동

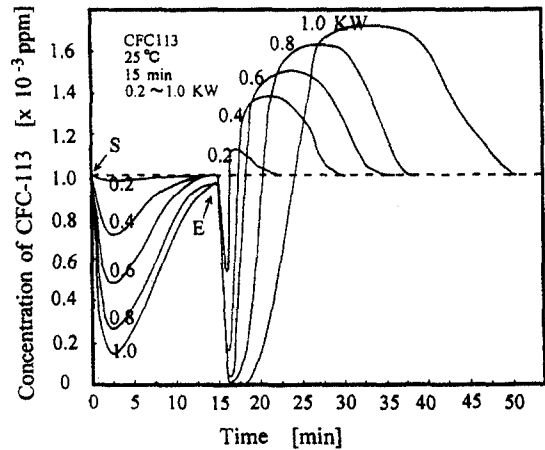


Fig. 7. CFC-113 adsorption-desorption curves showing the effect of microwave power.

일하게 하였다. 그림 7에서와 같이 마이크로파의 출력을 증가할수록 흡착량과 더불어 탈착량이 함께 증가하였다. 그림 7에서의 결과로부터 CFC-113의 전흡착량을 구하여 마이크로파 출력의 관계를 그림 8에 나타내었다. 마이크로파의 출력이 증가하면 CFC-113의 전흡착량의 크게 증가하였다. 이러한 결과로부터 마이크로파의 출력이 흡착에 큰 영향을 끼친다는 것을 알 수 있었다.

마이크로파의 출력을 증가시켰을 경우에 CFC-113의 분해여부나 제올라이트의 결정구조의 파괴 여부를 확인해보기 위해 GCMS와 XRD 측정을 행하였다. 그러나 CFC-113의 분해나 제올라이트의 결정구조의 파괴는 본 실험조건 하에서는 전혀 일어나지 않았다.

3.6 온도의 영향과 이론적 검토

마이크로파가 조사되면 물의 유전율이 상당히 높기 때문에 흡착층 내부의 온도상승이 일어난다. 그림 8에서 흡착층 내부의 온도상승은 0.2kW의 출력에서는 15°C 정도 상승하였고 1.0kW에서는 45°C 정도의 온도상승이 있었다. 이때의 온도는 마이크로파를 조사시켰을 때 흡착층 내부의 평형온도이다. 흡착층 내의 온도상승은 마이크로파의 출력에 따라 크게 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 그림에서와 같이 CFC-113의 전 흡착량이 증가할 때에 흡착온도도 증가하는 현상이 나타났다. 이러한 결과는 단

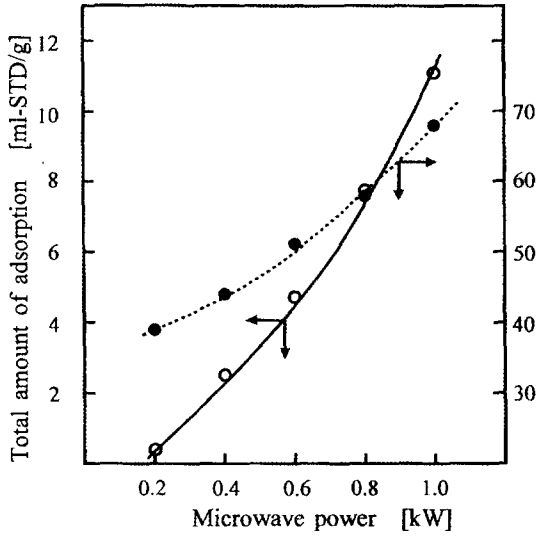


Fig. 8. Relationships between adsorption amount of CFC-113 and microwave power and between temperature and microwave power.

성분의 일반적인 흡착이론에서는 생각할 수 없는 결과이다. 과연 본실험에서 나타나는 현상이 온도만의 영향이 아니라, 마이크로파 등의 영향을 검토해 볼 필요가 있다. 따라서 아래에 이에 관한 현상을 이론적으로 검토하였다.

2성분계의 흡착에 있어서 CFC-113의 흡착은 아래 (2)식의 확장 Langmuir식으로 나타낼 수 있다.

$$\theta_{w,i} = \frac{K_{w,i} \cdot C_{w,i}}{1 + K_i C_i + K_w C_w} \quad (2)$$

여기서 θ 는 피복율(포화흡착량에 대한 흡착량, 포화흡착이 변하지 않기 때문에 흡착량에 비례한다), K 는 흡착평형정수, C 는 기상농도, 첨자 w, i 는 각각 물, CFC-113를 표시한다. (2)식에 있어서 $1 + K_i C_i \ll K_w C_w$ 로 하고 각각의 흡착열이 온도와 함께 변하지 않는다고 가정하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\log \theta_i = \frac{q_i - q_w}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const.} \quad (3)$$

여기서 q 는 흡착열을 나타내며, $K \propto \exp(q/RT)$ 의 관계가 있다. R 은 기상정수이다. 이 식에서 $q_i < q_w$ 이라고 한다면 CFC-113의 흡착량은 온도와 같이 증

가한다는 결과를 뒷받침한다. 그림 7의 결과는 마이크로파에 의해 온도상승이 일어나고, 그 온도효과로써 CFC-113의 흡착이 진행된다고 해석할 수 있다. 그렇지만 같은 Langmuir형의 흡착에서 다음과 같이 전개할 수 있다. CFC-113의 25°C(제1온도라고 한다.)와 어떤 온도(제2온도라고 한다. 예를 들어 60°C)의 피복율의 차, 즉, 온도상승에 따라 증가한 흡착량을 뺀 피복율($\Delta\theta_w$)은 식(4)로 나타낼 수 있다.

$$\Delta\theta_i = \theta_{i60} - \theta_{i25} \quad (4)$$

그리고 물의 피복율의 차, 즉, 온도상승에 따라 탈착된 양을 뺀 피복율($\Delta\theta$)은 식(5)로 나타낼 수 있다.

$$\Delta\theta_w = \Delta\theta_{w25} - \theta_{w60} \quad (5)$$

여기서 25°C에서의 피복율을 다음 식 (6)과 같이 가정할 수 있다. 이 가정은 본 실험에서 실제로 얻은 결과에 기초하지만, 만약 본 실험에서 문제가 있었다고 하더라도 물의 기상농도가 충분히 높다면 이 가정은 성립한다.

$$\theta_{w25} \approx 1, \quad \theta_{i25} \approx 0 \quad (6)$$

이 (6)식을 식(4), (5)에 대입하고 (2)식을 정리하면 $\Delta\theta_i$ 와 $\Delta\theta_w$ 의 비(P : 상대흡착량)를 얻을 수 있고 다음 식(7)의 관계로 나타난다.

$$P = \frac{\Delta\theta_i}{\Delta\theta_w} = \frac{K_i C_i}{1 + K_i C_i} \quad (7)$$

이 관계식은 우연하게도 CFC-113 단독의 Langmuir식으로 나타나지만, 이 식이 의미하는 것은 제2온도의 상승에 따라서 P 는 감소한다는 것을 시사한다.

만약 결과가 온도만의 영향하에 있다면 P 는 제2온도의 상승에 따라 감소하지 않으면 인된다. 그림 9는 Q_{ii}/Q_{wi} (상대흡착량: P)를 마이크로파에 의해 승온한 온도와의 관계를 나타낸 것이다. 70°C의 고온에서는 감소경향이 인정되지만 전체적으로는 온도와 같이 상대 흡착량이 증가한다. 이 결과는 (7)식으로부터 유추되는 결과와는 다르게 나타나므로, 마이크로파에 의한 제어는 온도만의 영향이 아니라 는 것을 시사하고 있다. 그렇지만 이의 논의는 흡착

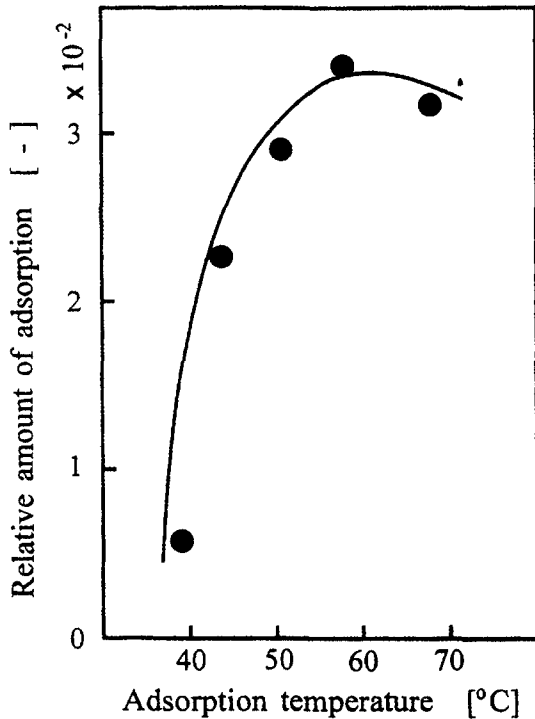


Fig. 9. Relationship between relative amount of adsorption and adsorption temperature.

평형에서 Langmuir형을 가정한 것이고 (6)식의 가정 하에서 $\Delta\theta_f = \Delta\theta_{160}$ 가 성립한다면 실제의 제에서는 다른 가능성을 부정할 수 없다. 따라서 본 실험 결과만으로는 마이크로파가 흡착평형에 직접 관여한다고는 단정 지을 수는 없다.

4. 결 론

이상과 같이 마이크로파를 이용한 물과 CFC-113의 2성분계 흡착에 관하여 검토하였다. 이 결과 마이크로파의 조사에 의해 물과 CFC-113의 분리가 가능하였다. 또한 제올라이트에서 CFC-113의 흡착을 증진시키는 것을 알 수 있었다. 이 원리에 대해서는 다음의 두 가지 점을 생각할 수 있다. 첫째 마이크로파가 흡착평형에 직접 관여하는 경우와 두 번째 마이크로파의 가열에 의한 온도상승에

따라 평형관계가 변화하는 경우로 생각할 수 있다. 본 연구에서는 어느 쪽이 흡착에 영향을 끼치는지는 확실하게 결론을 내릴 수 없었다.

제올라이트는 흡습성이 강하기 때문에 수분을 함유한 CFC-113의 경우, CFC-113의 흡착에는 적절하지 못한 것으로 알려져 있다. 하지만 본 실험결과에서는 마이크로파를 이용함으로써 물의 흡착을 어느 정도 막고, CFC-113의 흡착이 일어나는 결과로부터 제올라이트의 용도를 확대시킬 수 있을 것이다. 또한 마이크로파에 의한 제어는 열, 압력보다 간단하지만, 보다 세밀한 제어가 가능하게 되면 새로운 흡착 및 기타 기술의 발전을 기대할 수 있을 것이다.

감 사

이 논문은 1996년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

강석호, 김윤갑, 안희관, 이태진 (1988) Molecular Sieve-5A를 충전한 PSA공정에서 H₂-CO혼합물의 분리, 화학공학, 26(4), 245.
 강석호, 김윤갑, 배광수, 안희관, 이태진 (1989) 몇 가지 흡착제에 대한 프레온-12와 염화메틸렌의 흡착, 화학공학, 27(4), 404.
 相澤 玲司 等 (1991), 特開平 3 221115.
 水野 光一, 籀山 陸, 小林 悟 (1988) 日本化学會誌第57秋季年會豫稿集, 1F523.
 水野 光一, 籀山 陸, 小林 悟 (1994) 日化, 828
 水野 光一, 籀山 陸, 小林 悟 (1991) 公害, 26, 317.
 Mezey, E.J. and T. Dinovo (1982) US Patent 4 322 394.
 Molina, M.J. and F.S. Rowland (1974) Nature, 249, 811.
 Kapoor, A. and R.T. Yang (1974) Kinetic Separation of Methane-Carbon Dioxide Mixture by Adsorption on Molecular Sieve Carbon, Chem. Eng. Sci., 44(8), 1723.
 Yang, R.T. (1987) Gas Separation by Adsorption Processes, Butterworths Publishers, U.S.A.