

활성탄 및 제올라이트 13X를 충전한 이중흡착층 내에서 벤젠의 동적흡착 특성

강성원 · 서성섭[†] · 민 병훈*

홍익대학교 화학공학과 우)121-791 서울특별시 마포구 상수동 72-1
*수원대학교 화학공학과 우)445-743 경기도 화성시 봉담읍 와우리 산2-2

(접수일자 : 2004. 6. 15 / 채택일자 : 2004. 7. 18)

Dynamic Adsorptive Characteristics of Dual Adsorbents Bed Packed with Activated Carbon and Zeolite 13X for Benzene Adsorption

Sung-Won Kang, Sung-Sup Suh, Byung-Hoon Min*

Department of Chemical Engineering, Hongik University, Seoul 121-791, Korea

*Department of Chemical Engineering, University of Suwon, Kyongki 445-743, Korea

요 약

벤젠에 대한 흡착실험이 활성탄과 제올라이트 13X 흡착제에 대하여 수행되었다. 단일 흡착탑과 두 흡착제로 충전된 이중 흡착탑에서 동적흡착특성이 조사되었다. 원료의 유량은 파과시간에 큰 영향을 주지 않았다. 활성탄에 대한 벤젠의 비흡착량이 제올라이트 13X보다 큰 반면, 제올라이트 13X의 밀도가 더 크게 때문에 흡착탑 부피당 흡착량은 제올라이트 13X가 더 컸다. 이중흡착제로 충전된 흡착탑에 대한 동적실험에서 물질전달영역의 길이가 원료의 흐름방향에 따라 달라졌다. 원료 주입구에 활성탄이 충전되고 탑의 출구에 제올라이트 13X가 충전될 때 파과시간은 더 길고 파과곡선은 더 날카롭게 얻어졌다. 또한 두 흡착제의 충전비율에 따라서 파과시간과 파과곡선의 기울기가 영향을 받았다.

ABSTRACT : Benzene adsorption experiment was carried out for activated carbon and zeolite 13X adsorbents. Single column and dual column packed with two adsorbents were used to investigate the dynamic adsorptive characteristics. Effect of feed flow rate on the breakthrough curve was not significant. Specific adsorption amount of benzene for activated carbon was larger than that for zeolite 13X. On the contrary, adsorption amount per column volume was larger for zeolite 13X column because the density of zeolite 13X was larger. In the dynamic experiment using dual adsorbents column, length of mass transfer zone was changed by the feed direction. Breakthrough time was longer and breakthrough curve was sharper when activated carbon was packed in feed inlet and zeolite 13X was packed in column outlet. Also breakthrough time and breakthrough curve slope were affected by the packing ratio of the two adsorbents.

keyword : Volatile Organic Compound, Adsorption, Dual Adsorbent, Breakthrough Curve, Adsorption Isotherm

[†] Corresponding author : suhss@wow.hongik.ac.kr

1. 서 론

최근 급속한 경제성장으로 인하여 대기 중으로 다양한 오염 물질이 배출되고 있다. 오염 물질의 증가로 인하여 대기 중에 스모그와 같은 대기 오염 형태가 규모적인 면과 빈도적인 면에서 증가하고 있다[1]. 대기 오염 중에 광화학 반응을 일으켜 오존 오염에 영향을 미치고 있는 대표적인 물질이 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds)이다[2]. 휘발성 유기화합물은 산업의 발전에 따라 그 종류와 양이 급격히 늘어나고 있으며 산업의 형태에 따라 발생하는 특성이 달라지고 있다[3]. 1990년대부터 정부에서는 변화에 대응하기 위하여 환경에 관련된 각종 규제를 시행해 오고 있으며 이에 따라 새로운 산업으로서 환경 산업 시장의 규모가 점점 커지고 있다[1-2]. 이러한 규제에 대비하기 위하여 기존의 연소법에 의해 유기화합물을 제거하는 방법이 아닌 회수하는 방법에 해당하는 휘발성 유기화합물의 저감 기술이 활발히 개발되고 있다[4]. 기존의 연소에 의한 방법은 완전연소 측면에서는 오염물질의 배출이 적으나 회수가 불가능하다는 점과 연소에 필요한 연료 및 촉매 등의 부대비용의 측면에서 단점을 가지고 있다. 제거가 아닌 회수적인 측면을 고려한 기술로는 흡착, 흡수 그리고 응축이라는 공정이 많이 사용되고 있다[1]. 이 중 여러 공정들이 각각의 장단점을 가지고 있으나 휘발성 유기화합물의 배출 농도가 낮고 배출되는 절대량이 적은 곳에서 현실적인 공정으로 대두되는 것이 흡착 공정이다. 흡착공정에서 가장 중요한 변수중 하나는 조업시간이며 장치 설계 및 제작시에 장치의 규모 및 기타 여러 조건을 결정하는데 중요한 변수이다.

본 연구에서는 실용적인 측면을 감안하여 시중에 상용화 되어 많이 쓰이고 있고 휘발성 유기화합물을 제거하기에 적절한 흡착제인 활성탄을 선택하였다. 그러나 활성탄은 오랜 조업을 하게 될 경우에 파쇄에 따른 질량손실과 탑 효율의 저하 현상을 나타내게 된다. 따라서 흡착제 질량당 흡착량이 활성탄에 비해 다소 적긴 하지만 강도가 우수하고 휘발성 유기화합물을 흡착하기에 적합한 기공 구조를 가지고 있는 제올라이트 13X를 선택하여 두 흡착제의 흡착

특성을 연구하였다. 흡착질로는 휘발성 유기화합물 중에서 배출되는 양이 상대적으로 많고 산업 전반에 걸쳐 배출비율이 높은 물질인 벤젠을 선택하여 동적 실험방법에 의해 흡착량을 조사하였다. 일반적으로 휘발성 유기화합물은 대기 중에 배출될 경우 고농도로 배출되지 않고 저 농도로 소량이 배출된다[5]. 따라서 본 연구에서도 이와 같은 현실을 감안하여 벤젠의 양을 저 농도 및 소량으로 맞추기 위해 과량의 질소로 희석시킨 후 흡착량 및 과과시간 등을 측정하였다. 앞에서 선택되어진 흡착제 중 활성탄은 가격이 저렴하고 기공분포가 휘발성 유기화합물을 흡착하기에 적합한 기공분포를 가지고 있다[6]. 반면 제올라이트 13X는 활성탄보다 강도가 커서 내구성이 좋으며 밀도가 커서 흡착탑 단위부피당 더 많은 양을 충전 할 수 있어 장치가 작아진다는 장점이 있다. 본 연구에서는 절대적인 흡착량과 물질전달 특성이 함께 고려될 때 흡착탑의 성능이 어떻게 평가될 수 있는지 조사하여 실제 조업 시 유리한 흡착제를 판단하는데 필요한 자료를 제시하고자 한다. 탑의 총괄적인 효율을 좋게 하기 위하여 두 가지의 흡착제를 일정한 비율로 충전 할 경우에 나타나는 변화에 대하여도 살펴보았다.

2. 실험

2.1 실험장치 및 방법

동적방법에 의하여 흡착제의 흡착량 및 탑내의 흡착 특성을 살펴보기 위하여 제작한 실험장치를 Figure 1.에 나타내었다. Figure 1.에 나타낸 바와 같이 동적 흡착 실험 장치에서는 운반 가스인 질소를 MFC(Mass Flow Controller, Bonkhost Co., F-201C-FA-22-V)를 이용하여 유량을 조절한 후 벤젠을 기화시켰다. 벤젠은 액상이므로 기화를 조절함에 있어 LFC(Liquid Flow Controller, Bronkhost Co., L1FAC-22-O)로 유량을 조절하였고 완전한 혼합 기화를 위하여 CEM(Controlled Evaporator Mixer, Bronkhost Co., W-102-120-K)을 이용하여 혼합 농도를 유지하였다. 일정하게 유량이 조절되어진 도입가

스는 흡착제가 충전되어 있는 흡착탑으로 도입된다. 도입된 원료가스는 탑을 통과하면서 흡착이 일어나게 되고 일정시간이 지나면 탑 출구로 배출된다. 이때 탑 출구에서는 기체 크로마토그래피(Donam instrument Co., DS6200)를 이용하여 online으로 기상의 벤젠의 분율을 측정하게 되고 측정된 기상의 분율이 시간의 함수 형태로 나타나는 파과곡선을 얻는다. 기체 크로마토그래피에서는 유기물질에 대하여 감도가 좋은 F.I.D.(Frame Ionization Detector)를 사용하였고 Auto Injection Valve(Valco instrument Co., KCA-20-32-3-I)를 이용하여 2분 간격으로 배출 가스를 자동으로 채취하면서 분석하였다. 탑 내 온도 변화는 흡착제가 충전되어진 탑의 상부·중부·하부에 K type 열전대를 삽입하여 측정하였다. 또한 흡착탑 전·후에 Pressure Transmeter (Wikai Co., S-10)를 설치하여 각 위치에 따른 압력을 측정하였다. 온도와 압력은 ADAM data acquisition board를 사용하여 아날로그 신호를 디지털 신호로 변환하여 값들을 저장하여 결과를 기록하였다. 또한 흡착이 끝난 후 흡착탑을 heat coil을 이용하여 250℃에서 24시간 동안 가열하면서 탈착시켜 그 다음 순서의 흡착이 일어날 수 있도록 흡착제를 재생하였다.

2.2 흡착제 및 흡착질

본 연구에서 사용한 흡착제는 12~20mesh 크기의 활성탄(Activated Carbon, 12~20mesh, granular,

Darco Co., 24224-1)과 제올라이트 13X (Molecular Sieve 13X, 8~12mesh, beads, Aldrich Co., 20864-7)이다. 각 흡착제의 물리적 성질을 Table 1.에 나타내었는데 BET 측정장치(ASAP2010, Micromeritics Instrument Co.)와 Pycnometer(Accupyc2375, Micromeritics Instrument Co.)를 사용하여 측정된 값을 수록하였다.

단일 흡착제의 흡착성능을 평가하기 위한 실험에서는 길이가 300mm이고 내경이 21mm인 흡착탑을 제작하여 한 종류의 흡착제만 충전할 경우에 흡착특성을 살펴보았다. 같은 크기의 흡착탑에 흡착제를 이층으로 충전했을 경우의 흡착탑의 상세 구조를 Figure 2.에 (a),(b),(c)로 나타내었다. 이 때 충전되어진 흡착제의 질량은 Table 2.에 수록하였다. 또한 흡착탑에 흡착제를 충전할 경우 단일 흡착탑에 충전하는 것과 두 개의 흡착 탑에 따로 충전할 때의 영향을 비교하기 위하여 흡착제를 각각 길이가 다른 흡착 탑에 충전한 후 두 개의 흡착 탑을 직렬로 연결하였을 때의 흡착 성능 변화도 살펴보았다. 이에 관한 구조를 Figure 2.에 (e)로 나타내었다. 이 때의 흡착제의 질량을 단일 흡착 탑의 경우와 같이 Table 2.에 나타내었다. 흡착 탑의 내경은 21mm로 모두 동일하게 제작되었고 두 개의 흡착 탑을 직렬로 연결할 경우 흡착제로 충전된 층의 길이의 합이 300mm가 되도록 하였다. 흡착제를 두 가지로 충전하는 실험에서 충전 비율을 활성탄과 제올라이트 13X에 대하여 1/3과 2/3 및 2/3과 1/3으로 하였다. 각각의 흡착

Table 1. Properties of Adsorbent and Packing Characteristics

Adsorbent	Activated Carbon(Darco Co.) 12~20mesh granular	Zeolite 13X(Aldrich Co.) 8~12mesh beads
*BET surface area, m ² · g ⁻¹	722.5	508.8
**Solid density, kg · m ⁻³	2080.6	2410.7
Particle density, kg · m ⁻³	1273.5	1567.1
Bulk density, kg · m ⁻³	392.1	630.7
Extraparticle Porosity	0.6921	0.4281
Particle Porosity	0.3845	0.3340
Total Porosity	0.8105	0.6191

*ASAP2010, Micromeritics Instrument Co.
**Accupyc2375, Micromeritics Instrument Co.

탑에서 물질전달의 영향을 검토하기 위하여 상부, 중부, 하부에 삽입한 열전대의 위치도 Figure 2.에 나타내었다.

본 연구에서 사용한 흡착질인 벤젠은 질소가스와 혼합 시 Table 3.에 나타낸 농도로 실험조건을 맞추었다. 이 때 벤젠의 실험 농도는 일반적인 상용화 공장에서 배출되는 배가스의 전형적인 조건을 기준으로 하여 산정하였다.

2.3 흡착량 계산

흡착탑에 흡착 물질을 온도와 유량이 일정하게 유지되도록 도입할 경우 흡착탑 안의 흡착제가 흡착물질을 흡착하는 동안은 탑의 출구에서 흡착 물질이 검출되지 않는다. 하지만 흡착제가 흡착의 포화점에 다다르게 되면서 탑 출구에서 흡착 물질이 빠져나오게 되는데 이때의 시간을 파과시간이라 부른다. 본 연구에서는 이러한 파과시간을 이용하여 다음의 식

에 의해 흡착제의 질량당 흡착량을 계산하였다.

$$N_i = \frac{FC_0}{w} \left[t_s - \int_{t_s}^0 \frac{C_i}{C_0} dt \right] \quad (1)$$

여기서 N_i 는 i 성분의 흡착량을 나타내고 F 는 도입되는 물질의 부피유량이고 C_0 는 도입되는 물질의 입구 농도, C_i 는 시간에 따른 출구 농도이다. w 는 흡착탑 내의 흡착제의 질량이고 t_s 는 흡착탑의 출구 농도가 C_0 로 되는 순간의 시간을 나타내었다.

또한 흡착량의 상관관계를 나타냄에 있어 흡착에 관해 일반적으로 사용되어지고 있는 Langmuir Isotherm을 사용하였다[6-9].

$$q = \frac{q_{\max} b P}{1 + b P} \quad (2)$$

여기서 P 는 흡착질의 압력을 나타내고 q_{\max} 와 b 는 Langmuir Parameter이다.

Table 2. Experimental Packing Conditions of Adsorbents

No.	Grouping	Adsorbent 1			Adsorbent 2		
		Packing Material	Packing Length	Adsorbent Mass	Packing Material	Packing Length	Adsorbent Mass
(a)	Single Bed	AC	300mm	32.79g			
(a)	Single Bed	Ze13X	300mm	67.06g			
(b)	Single Bed	AC	100mm	10.93g	Ze13X	200mm	44.71g
(b)	Single Bed	Ze13X	100mm	22.35g	AC	200mm	21.86g
(c)	Single Bed	AC	200mm	21.86g	Ze13X	100mm	22.35g
(c)	Single Bed	Ze13X	200mm	44.71g	AC	100mm	10.93g
(d)	Dual Bed	AC	200mm	21.86g	AC	100mm	10.93g
(d)	Dual Bed	Ze13X	200mm	44.71g	Ze13X	100mm	22.35g

Table 3. Experimental Concentration Conditions of Adsorbate

	Volumetric total flow rate		
	0.3 NL · min ⁻¹	0.4 NL · min ⁻¹	0.5 NL · min ⁻¹
10000 ppm	0.0105 g · min ⁻¹	0.0140 g · min ⁻¹	0.0177 g · min ⁻¹
15000 ppm	0.0160 g · min ⁻¹	0.0212 g · min ⁻¹	0.0265 g · min ⁻¹
20000 ppm	0.0213 g · min ⁻¹	0.0285 g · min ⁻¹	0.0355 g · min ⁻¹

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 활성탄과 제올라이트 13X의 흡착 특성을 알아보기 위하여 활성탄과 제올라이트 13X를 각각 하나의 흡착제로만 흡착탑에 충전했을 때의 파과시간과 파과곡선의 기울기 및 그에 따른 흡착량 등을 조사하였다. 단일 흡착제 실험을 기반으로 하여 활성탄과 제올라이트 13X를 하나의 흡착탑에 일정 비율로 충전하여 충전비율에 따라 변화되는 파과시간과 파과곡선의 기울기 및 탑내 변화 등을 살펴보았다.

3.1 단일 흡착제로 충전한 흡착탑에서의 경향

단일 흡착제로 채운 300mm 길이의 흡착탑에서 도입 가스의 농도를 20000ppm으로 일정하게 유지한 후 유량을 0.3, 0.4, 0.5NL/min로 증가시키면서 활성탄과 제올라이트 13X에 대하여 탑 출구에서의 파과곡선을 측정된 결과를 Figure 3.에 나타내었다. 또한 단일 흡착제로 충전된 실험의 조건들을 Table 4.에 정리하였다. Table 4.에 나타난 파과시간은 출구로 배출되는 기체에서 측정되는 벤젠의 몰분율이 입구

로 도입되는 원료기체에서 벤젠의 몰분율의 50%가 되는 시간으로 간주하였다. 물질전달저항을 비교하기 위한 척도로서 측정된 파과곡선의 기울기는 벤젠의 파과농도가 도입농도의 50%가 되는 지점을 중심으로 20%가 되는 지점과 80%가 되는 지점의 데이터로부터 결정하였다. Table 4.에서와 같이 활성탄과 제올라이트에 대하여 유량을 변화시키면서 실험할 때 온도 편차가 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 이므로 균일한 온도조건에서 수행된 실험으로 간주해도 됨을 확인하였다. 본 실험의 조업 조건은 실제 유기용제 회수 공정과 비슷하게 하기 위하여 탑 내 압력을 일정하게 맞추지 않고 출구를 개방하여 탑 출구의 압력을 대기압과 같은 상태로 만들었다.

Figure 3.에서 조업조건이 동일할 때 제올라이트 13X를 충전한 흡착탑에서 보다 활성탄을 충전한 흡착탑에서 파과가 더 빨리 일어남을 알 수 있었다. 제올라이트 13X의 파과시간이 활성탄에 비해 대략 1.5 배 정도 긴 것으로 나타났다. 활성탄은 300mm 길이의 흡착탑에 충전될 때 32.79g이 충전되었고 제올라이트 13X는 벌크 밀도가 훨씬 더 커서 67.06g이 충전되었다. 흡착탑에 충전된 흡착제들의 전체 내부 표면적을 계산하여 보면 활성탄은 23690.8m^2 였고 제

Table 4. Single adsorbent experiment conditions and results

Run No.	Adsorbent	Flow rate [NL/min]	Concentration [ppm]	Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	Break-through time [min]	Break-through slope [min^{-1}]
A-1-SB	AC	0.3	20000	21.8	408.5	2.73×10^{-2}
A-2-SB	AC	0.4	20000	20.3	304.1	3.37×10^{-2}
A-3-SB	AC	0.5	20000	21.4	237.9	4.31×10^{-2}
A-1-DB	AC	0.3	20000	22.0	409.9	4.83×10^{-3}
A-2-DB	AC	0.4	20000	21.6	315.6	8.40×10^{-3}
A-3-DB	AC	0.5	20000	21.4	225.6	1.31×10^{-2}
Z-1-SB	Ze13X	0.3	20000	20.9	621.5	3.81×10^{-2}
Z-2-SB	Ze13X	0.4	20000	20.8	447.3	4.74×10^{-2}
Z-3-SB	Ze13X	0.5	20000	21.2	358.0	5.35×10^{-2}
Z-1-DB	Ze13X	0.3	20000	21.1	619.7	6.50×10^{-3}
Z-2-DB	Ze13X	0.4	20000	21.4	446.1	1.49×10^{-2}
Z-3-DB	Ze13X	0.5	20000	20.7	357.2	2.02×10^{-2}

올라이트 13X는 34120.1m²였는데 이는 활성탄에 비하여 제올라이트가 단위질량당 표면적이 더 적지만 밀도는 더 큼에 따라 나타난 결과이다. 하지만 흡착탑 안에서 제공되는 전체 표면적이 좀 더 큰 제올라이트 13X가 파과시간이 더 늦게 나타나 흡착탑 부피당 흡착용량이 더 크게 나타났다.

각 실험 조건에서 농도가 같을 경우에 유량이 증가함에 따라 파과시간이 단축될 때에 정확히 반비례하면서 단축되는 것은 아님을 알 수 있었다. 탑 안의 전체 압력이 일정하면서 유속이 증가한다면 파과시간은 반비례하면서 빨라지지만 본 실험에서는 충전탑을 통과하는 부피 유량이 증가함에 따라 탑 안에서 압력이 증가하게 되고 이는 벤젠의 분압이 상승하는 작용을 가져오게 된다. 벤젠은 비선형 흡착을 하기 때문에 벤젠 분압이 상승할수록 파과시간은 빨라진다. 농도가 같을 경우에 유량의 변화에 따라 파과곡선의 기울기는 미세하게 증가하여 물질전달 영역이 줄어들음을 알 수 있었다. 그러나 큰 차이가 나지 않는 것으로 보아 물질전달 저항에 미치는 영향은 작음을 알 수 있다.

같은 길이의 흡착탑에서 유량과 벤젠의 농도가 동일할 때의 파과곡선의 기울기를 비교하여 보면 파과곡선의 기울기가 제올라이트 13X의 충전탑에서 더 급하게 나타났다. 이와 같은 이유는 입자크기가 더 작고 기공분포가 균일하지 않은 활성탄에서 전달저항의 영향이 더 크게 나타나고 충전 상태가 좀 더 균일함에 가까운 제올라이트 13X 충전탑에서 실제 흡착질의 경로가 활성탄에 비해 단순해지게 되기 때문이다. Figure 4.에는 흡착탑 안의 상부, 중부, 하부의 3곳에 삽입되어진 열전대의 온도변화를 나타내었다. Figure 4.에서 활성탄에 비하여 제올라이트 13X의 충전탑에서 온도변화가 늦게 나타나는 것을 통하여 흡착질의 이동속도가 상대적으로 늦음이 관찰되어졌다. 국부적으로 높은 온도를 형성하는 영역에서 제올라이트 13X가 흡착열이 크고 물질전달영역이 좁아 흡착열이 진행됨에 따른 온도 상승폭이 큼을 알 수 있었다.

Figure 5.에서는 단일 흡착제를 사용하는 경우에 300mm의 흡착탑을 통과할 때와 200mm의 흡착탑과 이후 직렬로 연결되는 100mm의 흡착탑을 연속으로

통과할 때의 파과곡선을 살펴보았다. 단일 흡착탑으로 이루어져 있는 공정과 직렬 이중 흡착탑으로 이루어진 공정에서 최종 파과시간은 비슷하게 나타났지만 직렬 이중 흡착탑에서 파과곡선의 기울기는 훨씬 작게 나타났다. 이는 흡착탑을 연결하는 부위를 유체가 통과할 때 유체 통과 단면적의 축소와 확대가 반복되면서 분산효과가 상당히 커졌음을 의미한다. 이러한 것은 흡착 공정에 있어 흡착탑의 사용 효율을 상대적으로 감소시키는 결과를 초래한다. 따라서 흡착탑에 이중으로 흡착제를 충전할 경우에 두 개의 흡착탑을 직렬로 연결하는 방법보다는 하나의 흡착탑에 흡착제를 이중으로 충전할 경우에 흡착탑의 효율면에서는 유리하다. 그러나 공정 주기가 다른 흡착제를 연속적으로 연결할 경우에 재생 시간이나 흡착제의 교체 시기등을 고려하고 충전의 단순함 및 용이성 등을 고려하여 본다면 하나의 흡착탑에 여러 흡착제를 충전하는 방법이 절대적으로 좋다고 할 수만은 없다. 따라서 모든 영향을 총괄적으로 고려하여 전체 공정주기를 대상으로 최적의 선택이 이루어져야 한다. 흡착단계에서 하나의 흡착질이 두 개의 흡착탑을 연속적으로 통과하도록 하는 흡착 시스템의 구축에서는 흡착탑 연결 부위의 분산 효과를 줄이기 위한 장치 설계 및 제작이 중요해 질 것이다.

3.2 흡착량 계산 및 흡착등온선

단일 흡착제로 충전된 흡착탑에서 도입 유량을 변화시키면서 수행한 실험에서 얻어진 파과시간을 이용하여 흡착량을 계산하였다. 탑 내의 벤젠의 분압을 측정 후 식(1)에 의하여 흡착제 질량당 흡착량을 구하였다. Figure 6.에서 각 점들은 본 연구에 선행적으로 수행되어진 정적 흡착 실험에서 얻어진 흡착량 측정 데이터이다. 선은 이들 데이터를 Langmuir isotherm에 맞춘 결과이다. Figure 6.을 통하여 정적 흡착 실험 장치에서 측정된 흡착량과 동적 흡착 실험에서 얻어진 흡착량이 거의 비슷한 결과를 나타낼 수 있었다. Figure 6.에서 정적 흡착 실험을 통해 얻은 흡착등온선은 낮은 농도에서는 분압이 증가함에 따라 흡착량이 빠르게 증가하다가 농도가 높아짐에 따라 흡착량의 증가속도에 둔화되어 최대흡

착량에 다가가는 형태를 보였다. 질소에 관한 흡착량도 흡착제의 선택도를 판단하기 위하여 정적 흡착 실험을 통해 같은 형태로 측정하였다. 활성탄은 제올라이트 13X 보다 벤젠에 대한 질소의 흡착량이 상대적으로 작아 공기중에 포함된 벤젠을 흡착할 경우 선택도가 더 크음을 알 수 있었다. 실험데이터를 Langmuir Isotherm에 맞추어서 구한 Langmuir parameter들을 Table 5.에 나타내었다.

Table 5.에서 나타낸 qmax는 최대흡착량을 나타내는 파라미터인데 활성탄이 제올라이트 13X에 비하여 최대흡착량이 20% 가량 크음을 알 수 있었다. 그러나 활성탄의 내부 비표면적이 제올라이트 13X 보다 40% 이상 크기 때문에 단위 비표면적당 흡착량은 제

올라이트 13X가 더 크다고 판단된다. b는 흡착이 일어나기 시작하는 초기에 흡착질 분압이 증가함에 따라 흡착량이 증가하는 기울기 값을 나타내는데 활성탄이 제올라이트 13X에 비해 크다는 것을 알 수 있었지만 그 차이가 그다지 크지는 않았다. 본 연구에서 운반기체로 사용한 질소의 순수한 성분에 대한 Langmuir isotherm을 구한 결과로부터 질소보다 벤젠의 흡착량이 상대적으로 많았고 b가 낮은 농도에서 흡착량이 증가하는 기울기인 점을 감안할 때 벤젠에 비해 질소의 흡착은 상대적으로 무시해도 큰 오차를 가져오지 않음을 알 수 있다. 그러나 흡착질인 벤젠의 농도가 본 실험조건보다 훨씬 작아질 경우 질소의 흡착량을 무시할 수 없기 때문에 산업체

Table 5. Calculated Langmuir Parameters

Adsorbent	Activated Carbon(Darco Co.) 12~20mesh granular		Zeolite 13X(Aldrich Co.) 8~12mesh beads	
	Benzene	Nitrogen	Benzene	Nitrogen
qmax (gmol · g ⁻¹) at 298K	3.857×10 ⁻³	1.588×10 ⁻³	3.159×10 ⁻³	1.491×10 ⁻³
b (Torr ⁻¹) at 298K	2.470×10 ⁻¹	2.802×10 ⁻⁴	2.402×10 ⁻¹	2.654×10 ⁻⁴

Table 6. Dual adsorbents experiment conditions and results for 300mm bed.

Run No.	Adsorbent		Flow rate [NL/min]	Conc. [ppm]	Temp. [°C]	Break-through time [min]	Break-through slope [min ⁻¹]
	Front	Rear					
AZ-1-SB	AC 1/3	Ze 2/3	0.3	20000	20.5	535.8	3.39×10 ⁻²
AZ-2-SB	AC 1/3	Ze 2/3	0.4	20000	21.1	371.9	4.12×10 ⁻²
AZ-3-SB	AC 1/3	Ze 2/3	0.5	20000	21.3	297.4	5.02×10 ⁻²
AZ-4-SB	AC 2/3	Ze 1/3	0.3	20000	21.4	462.8	3.01×10 ⁻²
AZ-5-SB	AC 2/3	Ze 1/3	0.4	20000	21.2	338.1	3.71×10 ⁻²
AZ-6-SB	AC 2/3	Ze 1/3	0.5	20000	21.5	257.9	4.72×10 ⁻²
ZA-1-SB	Ze 1/3	AC 2/3	0.3	20000	21.5	446.4	2.84×10 ⁻²
ZA-2-SB	Ze 1/3	AC 2/3	0.4	20000	21.3	328.7	3.51×10 ⁻²
ZA-3-SB	Ze 1/3	AC 2/3	0.5	20000	21.3	239.4	4.52×10 ⁻²
ZA-4-SB	Ze 2/3	AC 1/3	0.3	20000	21.3	509.9	3.17×10 ⁻²
ZA-5-SB	Ze 2/3	AC 1/3	0.4	20000	21.2	359.5	3.95×10 ⁻²
ZA-6-SB	Ze 2/3	AC 1/3	0.5	20000	21.0	276.9	4.81×10 ⁻²

에서 배가스의 조건에 따라 고려해야 할 부분이 달라질 수 있을 것이다.

3.3 이중 흡착제로 충전한 흡착탑에서의 경향

두 가지 흡착제를 충전 비율을 달리하여 충전한 흡착탑에서 농도가 20000ppm일 때의 파과곡선을 측정한 결과를 Figure 7.과 8.에 나타내었다. Figure 7.에서는 탑 입구에 활성탄을 충전시키고 탑 출구에 제올라이트 13X를 충전한 경우에 각 조업조건에 따른 파과곡선을 나타내었다. 이와는 반대로 제올라이트 13X를 탑 입구에 충전하고 탑 출구에 활성탄을 충전한 경우를 Figure 8.에 나타내었다. 일반적인 경향은 모든 충전 비율에서 탑 입구에 활성탄을 충전한 경우가 그렇지 못한 경우보다 파과시간이 길었음을 알 수 있었다. Table 6.에는 이중 흡착제를 충전한 실험에서 실험조건 및 결과를 수록하였다. Table 6.에 수록된 결과를 이용하여 흡착제 충전비율과 파과시간의 상관관계를 Figure 9.에 나타내었다. Figure 9.에는 단일 흡착제 충전탑에 대한 결과로부터 얻어진 데이터를 이용하여 계산한 결과를 동시에 나타내었는데 활성탄과 제올라이트 13X의 충전비율에서 제올라이트 13X 충전 비율의 상승에 따라 파과시간이 증가하는 경향을 도시하였다. 실제 실험한 결과도 이와 비슷하게 나타났다. 또한 Figure 10.에서는 각각의 실험에 대한 파과곡선의 기울기를 나타내었다. 탑 입구로 흡착질이 step 함수 형태로 주입되어진 후 두 종류의 흡착제가 연속적으로 충전된 탑을 따라 전진하면서 확산현상과 분산이 두 흡착층에서 나타나나 최종결과가 탑 출구의 파과곡선의 기울기로서 측정된 것이다. 제올라이트 13X의 충전 비율이 줄어들고 활성탄의 충전 비율이 높아짐에 따라 파과곡선의 기울기는 낮아져서 물질전달 영역은 확대되는 일정한 경향을 나타내었다. 이런 경향은 유량에는 상관이 없었다. 흡착제의 충전 비율이 똑같은 때에는 제올라이트 13X가 활성탄의 뒤에 충전되어진 경우가 앞에 충전되어진 경우보다 파과곡선의 기울기가 더 큰 것으로 나타나서 조업상 더 유리해짐을 알 수 있었다.

앞에서 언급한 내용을 종합하여 파과시간과 파과곡선 기울기 사이의 관계를 Figure 11.에 나타내었

다. 고정된 흡착탑에서는 흡착탑을 통과하는 유체의 유량이 느려지면 파과시간이 길어지고, 파과시간이 길어짐에 따라 흡착질이 흡착탑을 통과하는 동안에 물질전달 영역이 더 확대되어지고 이에 따라 파과곡선의 기울기가 적게 나타났다. 그런데 활성탄에 비하여 제올라이트 13X를 충전한 흡착탑에서 파과시간은 더 길면서 파과곡선의 기울기는 오히려 더 컸다. 이러한 측면만 고려한다면 제올라이트 13X 충전탑이 활성탄 충전탑에 비하여 조업 사이클 상 흡착단계 시간의 비중을 더 높여서 좀 더 높은 생산성을 얻을 수 있다고 판단이 된다. 그러나 활성탄에 비하여 제올라이트 13X가 등온흡착곡선의 비선형성이 더 크기 때문에 재생 단계에서 좀더 많은 세정기체를 필요로 하거나 좀더 강력한 탈착수단이 사용되어질 수도 있다. 따라서 흡착 단계에는 제올라이트 13X가 유리하더라도 탈착단계에는 불리할 수 있으므로 이러한 점을 고려하여 전 공정주기에 대한 해석이 향후 요구되어진다. 활성탄과 제올라이트의 각각의 특성을 동시에 고려하여 최선의 조업 결과를 얻기 위해서는 두 종류의 흡착제를 함께 충전한 탑에서의 최적화가 필요되어질 것이다.

두 종류 흡착제가 같은 비율로 충전되어진 흡착 실험에서 살펴보면 제올라이트 13X가 활성탄의 뒤에 충전되어진 경우가 파과시간이 더 길었고 파과곡선의 기울기도 급함을 알 수 있었다. 즉 한 흡착탑안에 두 흡착제를 직렬로 충전하여 사용할 경우에는 충전시키는 순서를 활성탄이 탑 입구에 위치하고 제올라이트 13X가 탑 출구에 위치하도록 하는 것이 더 효율적이다. 흡착질 농도와 흡착량 사이 상관관계인 등온 흡착곡선이 비선형성을 나타낼 때 이론적으로 파과곡선이 날카로워지는 효과를 가져오고 이러한 효과가 확산과 분산에 의해 흡착질 경계면이 퍼지는 현상을 보완해준다. 제올라이트 13X가 활성탄에 비하여 등온 흡착곡선의 비선형성이 더 심하기 때문에 파과곡선이 날카로워지게 하는 효과가 더 큰 제올라이트 13X가 흡착탑 출구쪽에 충전될 때 파과곡선 기울기가 더 크게 나타난 것이다.

같은 흡착탑의 부피를 가정한다면 제올라이트 13X는 활성탄에 비하여 충전 밀도가 높고 질량당 가격이 비싸므로 흡착제의 비용이 상승된다. 벤젠을 사용

하는 산업체의 배출가스속에 벤젠이 주성분이면서 다른 흡착질이 함께 포함된 경우도 있다. 따라서 이러한 흡착제의 비용 효과, 다성분 분리 문제, 재생 효율을 흡착단계에서의 특성과 함께 결합하여 이중 흡착층 구조를 가지는 시스템에 대한 최적화를 수행해야 할 것이다.

4. 결 론

흡착탑에 단일 흡착제인 활성탄과 제올라이트 13X를 충전한 후의 파과시간과 파과곡선의 기울기 및 그에 따른 흡착량을 측정된 결과와 이중의 흡착제를 충전하여 실험한 결과로부터 다음과 같은 결론이 얻어졌다.

- 1) 도입 유량이 증가함에 따라 파과시간은 단축되는 현상을 가져왔으나 파과곡선의 기울기는 미세하게 증가하였다. 이로서 유량이 증가함에 따라 물질전달 영역이 줄어들기는 하나 그 영향은 작음을 알 수 있었다.
- 2) 활성탄과 제올라이트 13X를 비교하였을 때는 비흡착량이 활성탄이 크에도 불구하고 제올라이트 13X의 파과시간이 더 길게 나타났는데 이는 제올라이트 13X의 충전 밀도가 활성탄보다 크기 때문이다. 또한 제올라이트 13X가 물질전달 영역이 좁은 것으로 측정되어 입자크기가 더 작고 기공분포가 균일하지 않은 활성탄에서 전달저항의 영향이 더 크게 나타남을 알 수 있었다.
- 3) Single bed와 dual bed를 비교한 결과 dual bed 일 경우 흡착탑의 효율이 좋음을 알 수 있었다. 이는 흡착탑을 연결하는 부위를 유체가 통과할 때 유체 통과 단면적의 축소·확대 손실에 따른 현상이었다. 그러나 전주기를 대상으로 한다면 흡착제의 재생 및 충전의 단순함 등 여러 요인을 고려하여야 한다.
- 4) 흡착탑을 이용한 실험에서 계산되어진 흡착량과 기존의 정적흡착실험을 통하여 얻은 데이터를 비교한 결과 비슷한 결과를 보였으며 활성탄의 흡착량이 제올라이트 13X보다 비흡착량은 큼을 알

수 있었다. 그러나 제올라이트 13X는 비선형이 커서 활성탄에 비하여 탈착시에 불리함을 알 수 있었다.

- 5) 이중 흡착제를 하나의 흡착탑에 충전한 후에 흡착제의 방향에 따른 흡착탑 성능을 조사한 결과 제올라이트 13X를 탑의 후반부에 충전한 경우가 반대인 경우보다 흡착탑의 성능이 우수함을 알 수 있었다. 이는 등은 흡착곡선에서 제올라이트 13X가 비선형성이 더 심하기 때문에 파과곡선이 날카로와지게 하는 효과가 커서 제올라이트 13X를 탑의 후반부에 충전하는 것이 효율적임을 알 수 있었다.
- 6) 흡착제를 선택함에 있어 파과시간이나 파과곡선의 기울기등을 이용하여 탑의 효율을 유추할 수 있는 방법을 제시하였다. 그러나 흡착제를 흡착단계만을 이용하여 판단하기 보다는 흡착제의 비용 효과, 다성분 분리 문제, 재생 효율등을 결합하여 시스템에 대한 최적화가 요구되어진다.

감사

본 논문은 2004년도 환경청정기술연구센터의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

사용기호

- b = Langmuir isotherm parameter, 1/Torr
 C_i = Exit concentration of species i
 C_{i0} = Inlet concentration of species i
 F = Volume flow rate
 N_i = Moles adsorbed of species i
 P = Pressure, 1/Torr
 q = Adsorption amount, gmol/g
 q_{max} = Langmuir isotherm parameter, gmol/g
 t_s = Saturation time
 w = Mass of adsorbent

참고문헌

- [1] H. T. Song, S. W. Kang, B. H. Min, and S. S. Suh, *Clean Technology*, 12(4), 153-161(2003)
- [2] J. H. Yun, D. K. Choi, *American Chemical Society*, 42(5), 894-896(1997)
- [3] K. S. Hwang, D. K. Choi, and S. Y. Gong, *Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers*, 36(2), 159-168(1998)
- [4] J. H. Yoon, Ph. D. Dissertation, Korea Univ., Seoul, Korea(1999)
- [5] M. J. Kim, "Environmental statistics yearbook", Ministry of environment republic of korea, Seoul(2003)
- [6] R. T. Yang, "Adsorbent: Fundamentals and applications", John Wiley and Sons, New Jersey(2003).
- [7] P. C. Wankat, "Rate-Controlled Separations", Elsevier Applied Science, London(1990).
- [8] D. M. Ruthven, "Principles of adsorption and adsorption processes", John Wiley and Sons, New-York(1984)
- [9] D. P. Valenzuela, A. L. Myers, "Adsorption Equilibrium Data Handbook", Prentice Hall, New Jersey(1989).