

인산침착활성탄의 toluene과 MEK의 이성분계 흡착특성

김기중, 유영재, 김용화, 조동현, 이양우, 우명우, 정민철, 안호근*
 순천대학교 화학공학과
 (hgahn@sunchon.ac.kr*)

Adsorption characteristics for binary components system of toluene and MEK on phosphoric acid impregnated activated carbon

Ki-Joong Kim, Young-Jae You, Yong-Hwa Kim, Dong-Hyun Cho, Yang-Woo Lee,
 Myung-Wu Woo, Min-Chul Chung, Ho-Geun Ahn*
 Department of Chemical Engineering, Sunchon National University
 (hgahn@sunchon.ac.kr*)

서론

각종 유기용제 및 페인트류의 사용량 증가로 인한 휘발성유기화합물(VOCs) 배출량이 급격히 많아지고 있다. 이러한 VOCs는 단일성분이 아닌 두 가지 이상의 성분이 동시에 배출되고 있어 흡착성분간의 상호영향 등이 중요한 인자로 작용된다. VOCs를 제거하는 흡착제로서 활성탄(Activated carbon; AC)을 주로 이용하고 있고, 활성탄의 흡착성능과 선택성을 향상시키기 위하여 다양한 산 또는 염기를 침착하는 방법이 연구되고 있다. 자자들은 저농도의 VOC를 효율적으로 제거하기 위한 흡착제에 관한 연구과정에서 다양한 침착활성탄중에서 인산침착활성탄(phosphoric acid modified activated carbon; PA/AC)이 VOCs에 대하여 흡착성능이 우수하다고 보고한바 있다[1].

본 연구에서는 유기용제로 주로 사용되는 toluene과 methylethylketone(MEK)에 대하여, 흡착제로서 인산침착활성탄을 사용하여 이성분 흡·탈착 특성을 조사하였다. 주요 흡착특성으로서 toluene과 MEK를 선정하여 이성분계에 대한 과과곡선과 평형흡착성능을 조사하여 탈착특성을 평가하였다.

실험

실험에 사용된 흡착제는 AC에 인산을 0wt%~20wt%로 침착한 PA/AC를 사용하였다. PA/AC은 통상적인 습식법으로 제조하였고 증류수와 인산의 비율을 95:5로 한 시간 교반 후 정제활성탄(PAC)과 함께 rotary evaporator에서 약 60℃로 교반과 동시에 증발시켜 얻었다. 흡착제는 250℃에서 1시간동안 전처리한 후 실험에 사용하였고 흡착에 사용된 흡착제량은 0.2g이었다.

이성분계의 흡착 및 탈착특성을 조사하기 위한 실험장치는 상압 유통식으로 구성하였다. VOCs로는 toluene과 MEK를 이용하였고, VOC의 농도는 약 1mol%였다. 총 유량은 40ml/min으로 조절하여 U자형 흡착관(od. 1/4", sus)에 통과시켜 흡착실험을 수행하였다. VOC의 흡착 및 탈착에 따른 농도변화는 GC(Shimadzu, GC-14B)의 TCD를 사용하여 얻었고, GC는 항상 기체 흐름을 분석하기 위해서 sampling loop(5ml)를 장착하여 on-line

으로 샘플을 채취하여 흡착이 진행되는 동안 약 10분 간격으로 GC에 주입하였다. Column은 chromosorb W-AW(10% ATTM-1000 on 80/100, 5ft x 1/8", sus)를 사용하였고, 오븐 온도는 120°C로 설정하였다. TPD 실험은 상온에서 300°C까지 10°C/min으로 승온하였고, 탈착되는 가스의 농도는 승온 5분후부터 10분 간격으로 주입하였다.

결과 및 고찰

1. PA/AC의 물성

침착비율은 PAC의 무게비로서 0.5, 1, 2, 5, 10, 20wt%로 침착비율을 달리하였으며 다양한 침착비율로 침착된 PA/AC의 BET 표면적과 t-plot에 의한 세공부피의 변화 등 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다. PAC의 경우 비표면적은 892m²/g이나 인산을 1wt% 침착하면 1109m²/g로 증가하였다. 총 세공부피와 미세공, 중간세공의 부피는 인산을 1wt%로 침착하였을 때 최대를 나타내었고 그 이상 침착하면 감소하는 경향을 보였다. Fig. 1의 흡착등온선을 보면 PAC와 PA/AC의 흡착등온선은 Type I의 형태를 보였고, 다공성인 활성탄의 전형적인 특성을 보여주었다. 그러나 상대압력이 낮은 부분에서 급격한 상승곡선을 보이는 것이 특징이다. 질소가스 흡착량은 1wt%-PA/AC으로 나타났고 인산의 침착량이 1wt% 이상이 되면 감소하였다.

Table 1. BET surface areas and pore volumes for PA/AC

| Samples | BET (m ² /g) | Pore volume (cm ³ /g) | | |
|--------------|-------------------------|----------------------------------|-----------|----------|
| | | Total pore | Micropore | Mesopore |
| PAC | 892 | 0.42 | 0.35 | 0.08 |
| 0.5wt%-PA/AC | 877 | 0.41 | 0.34 | 0.07 |
| 1wt%-PA/AC | 1109 | 0.52 | 0.43 | 0.09 |
| 2wt%-PA/AC | 764 | 0.36 | 0.30 | 0.06 |
| 5wt%-PA/AC | 719 | 0.34 | 0.28 | 0.06 |
| 10wt%-PA/AC | 705 | 0.33 | 0.28 | 0.06 |
| 20wt%-PA/AC | 699 | 0.33 | 0.27 | 0.05 |

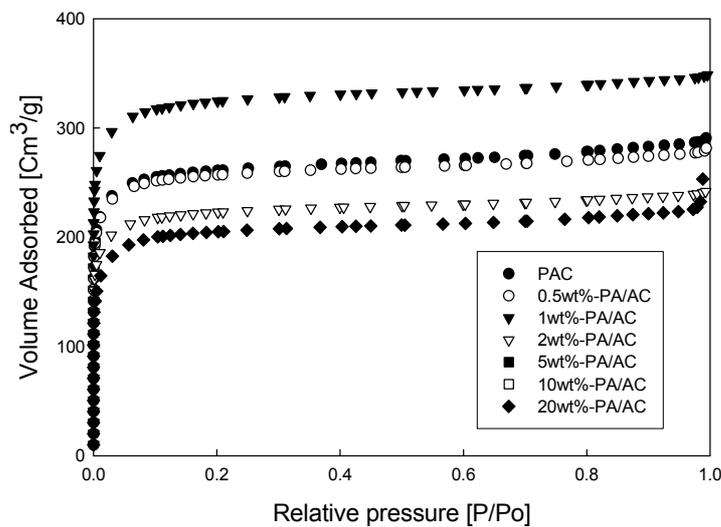


Fig. 1. Adsorption isotherms(N₂, 77K) for PAC and PA/AC.

2. 흡착강도

이성분계 실험에서 흡착질인 toluene과 MEK의 흡착강도(흡착친화력)는 1wt%-PA/AC를 이용하여 조사하였다. 탈착에 의한 재생방법으로 알려진 치환법(displacement method)을 이용하여 toluene과 MEK에 대한 흡착강도를 비교하였다. 먼저 1wt%-PA/AC에 1mol%의 MEK로 흡착시킨 후 같은 농도의 1mol%의 toluene을 흘려보내줄 경우, Fig. 2에 보는 바와 같은 toluene 흡착곡선을 얻을 수 있다. 초기에는 MEK가 3.13mmol/g이 흡착되어 있었으나, toluene이 공급되면서 MEK의 탈착이 일어나면서, 실험 시작 후 약 100min 후 MEK이 거의 탈착되어 흡착층 출구에서는 toluene만이 검출되었다. 이와 반대로 Fig. 2의 MEK 흡착곡선으로부터 toluene이 3.26mmol/g 흡착된 흡착층에 1mol%의 MEK를 흘려보내 주면 toluene이 완전 탈착이 이루어지지 않고 비교적 완만한 탈착속도를 흡착층 출구에서 톨루엔이 검출되고 있음을 볼 수 있다. 이상의 결과로부터 1wt%-PA/AC에서의 두 흡착질의 흡착강도는 toluene이 MEK보다 우수함을 알 수 있다. 이는 두 흡착질의 평형흡착성능 차이에 의한 것으로 흡착질이 두 성분 이상으로 혼합된 경우, 경쟁흡착에 의해 흡착강도가 낮은 흡착질의 파과곡선에서 초기 농도보다 높게 되는 roll up 현상을 나타내게 된 것으로 판단된다.

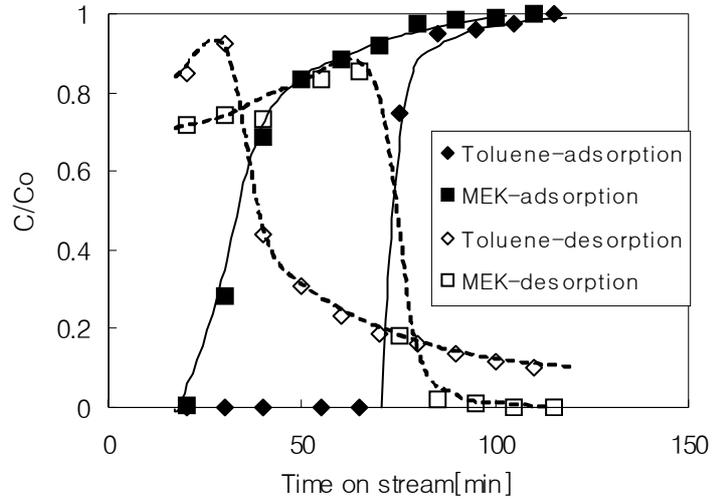


Fig. 2. Adsorption intensity of MEK and toluene.

3. 혼합가스의 파과특성

이성분에 대한 1wt%-PA/AC의 파과특성은 단일성분의 파과특성에 비하여 이성분 중에서 흡착친화력이 큰 성분 (key component)과 흡착친화력이 보다 작은 성분 (non-key component)의 흡착특성에 의하여 non-key component의 파과곡선이 roll up 현상을 나타나게 되며, 이성분이 동시에 흡착함에 따라 이성분의 각 성분 파과곡선과 각각의 단일성분 파과곡선이 형성되는 시간이 변할 것으로 생각된다. Fig. 3에서는 이성분의 각 성분에 대한 파과곡선과 동일한 농도의 단일성분 파과곡선에 대하여 파과곡선의 형성시간을 비교하여 보았다. 이성분(-b)과 단일성분(-s)에서

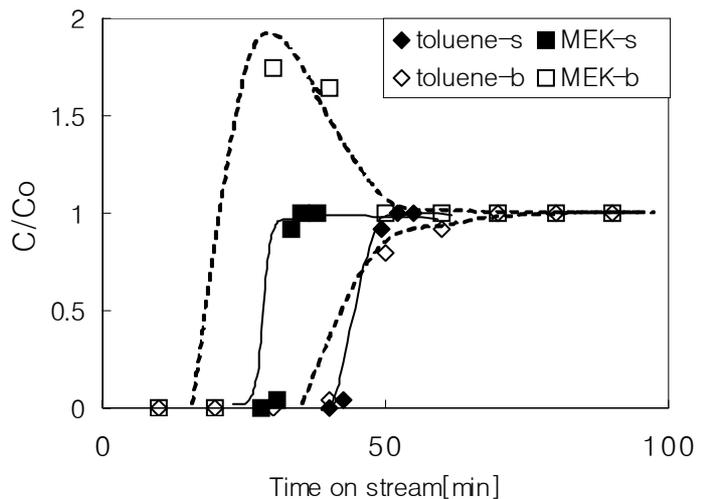


Fig. 3. Breakthrough curves single and binary systems.

MEK의 양론과과시간을 비교하면 각각 약 20min과 30min으로 조금 차이를 보이는 반면, toluene의 경우는 약 38min과 40min으로 차이가 거의 없는 것으로 나타났다. 또한 혼합가스의 MEK의 농도가 흡착층의 출구에서 초기 유입된 농도의 약 1.7배까지 상승하는 roll up 현상이 나타나고 있다. 이와 같이 혼합가스에 있어 MEK의 과과특성이 크게 다른 것은 경쟁흡착 과정에서 흡착친화력이 강한 toluene이 MEK를 치환함으로써 일어나는 현상으로서 이는 두 가지 성분의 흡착친화력과 표면확산계수 등을 가지고 설명할 수 있다.

4. 혼합가스의 탈착특성

이상의 결과에서 MEK가 흡착된 고정 흡착층에 toluene를 흘려 보내주면 toluene의 농도 증가에 의해 MEK가 거의 탈착된 것으로 나타났다. Fig. 4에서는 MEK가 toluene에 의해 탈착되는 정도를 평가하기 위하여 온도프로그램에 의한 승온 탈착(TPD) 실험을 수행하였다. TPD 실험 결과, MEK와 toluene 두 성분 모두 약 150°C 부근에서 최고의 탈착율을 보이고, 흡착층에 남아있는 MEK의 농도는 C/Co가 0.1이하인 것으로 나타났다. 이는 MEK가 상온에서 toluene의 농도가 증가함에 따라 거의 탈착됨을 보여준다.

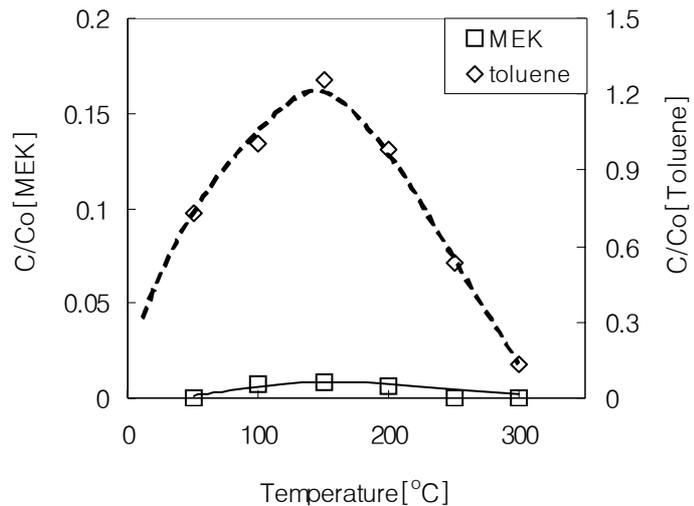


Fig. 4. Desorption characteristics of MEK and toluene after displacing saturated MEK by toluene.

결론

1wt%-PA/AC를 이용하여 톨루엔과 MEK 이성분에 대한 흡·탈착 특성을 알아보았다. 이 결과 PAC에 인산을 첨착할 경우 물리적 특성이 달라졌는데 1wt%일 때 비표면적과 세공부피 등이 가장 최대를 나타냄을 알았고, 1wt%-PA/AC에서 톨루엔이 MEK에 비해 강한 흡착강도를 나타냄을 알 수 있다. 그리고 톨루엔과 MEK의 이성분계 흡착에 있어서 과과특성은 주성분의 경쟁흡착에 의해 단일성분에 대한 과과특성과는 달리 non-key component인 MEK의 과과시간이 크게 단축되고 배출농도가 유입농도보다 상승하는 roll-up현상을 나타냈다. 또한 TPD 실험으로부터 흡착된 MEK는 toluene의 공급만으로도 거의 탈착이 이루어짐을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] K.-J. Kim, et al., Catal. Today, 111, 223-228, 2006.
- [2] 김한수, 박영성, 대한환경공학회지, 25 (8), 977-983, 2003.

사사

본 연구는 환경부의 “차세대핵심환경기술개발사업(Eco-technopia 21 project)”으로 지원받은 과제입니다.