

활성탄과 Zeolite 13X 흡착탑에서 VOC 흡착 특성 연구

최준근, 서성섭*
 홍익대학교 화학공학과
 (shuss@wow.hongik.ac.kr)

A Study on VOC Adsorption Characteristics in Activated Carbon and Zeolite 13X Bed

Jun-Keun Choi, Sung-Sup Suh*
 Department of Chemical Engineering, Hongik University

1. 서론

휘발성 유기화합물(Volatile organic compounds, VOCs)은 산업단지나 이동수단에 의해 대기 중으로 쉽게 증발되며, 상온에서도 기체 상태로 존재하는 특징을 가지고 있다. 이는 인체에 유해하고 환경오염의 주범으로 상당히 문제시 되고 있다. 이로 인해 대기환경 개선에 대한 사회적 관심이 높아지고 산업의 팽창에 따라 유해화학물질 사용량의 증가 및 다양화 등으로 대기환경기준의 강화 및 새로운 환경기준 항목 설정의 필요성이 제기되었다. 이 중 VOCs물질인 벤젠은 적정 관리기준 제정의 필요성이 지속적으로 제기되어 신규로 대기환경기준이 정해지기도 했다.

본 연구에서 사용되어진 흡착제로는 기공도가 크고 표면적이 넓어서 상업적으로 가장 많이 사용되고 있는 활성탄을 선택하였다. 또한 흡착량은 활성탄에 비해 떨어지지만 파쇄강도 및 충전밀도가 높은 제올라이트 중에서 VOCs를 흡착할 수 있는 기공크기를 가지고 있는 제올라이트 13X를 사용하였고 흡착질로는 배출량이 가장 많고 증기압을 고려하여 실험의 결과가 우수하다고 판단된 벤젠을 대표적인 VOCs물질로 선택하여 실험하였다. 먼저 흡착탑에 활성탄을 충전한 후 일정 농도의 벤젠을 연속적으로 주입한다. 이 때 벤젠의 주입 농도와 캐리어가스인 질소 유량을 변화시키며 실험을 진행하였다. 흡착제에 공급기체를 흡착시키고 나머지가 탑 출구에서 배출되면 그 농도 변화를 관찰한다. 같은 방식으로 제올라이트 13X의 실험을 진행하였다. 이를 통해 두 가지 흡착제의 흡착성능을 비교하였다.

2. 이론

흡착에 의해 VOCs를 제거하기 위해서 TSA(thermal swing adsorption)가 흔히 사용된다. TSA 공정에서의 흡착단계는 주기의 가장 낮은 온도에서 공급기체와 탑 내의 흡착제가 접촉함으로써 수행되어지며 선택적으로 보다 잘 흡착되는 성분들이 탑 내에 남게 되고, 공급혼합물 중 흡착이 상대적으로 잘 안 되는 성분들이 농축된 기체흐름으로 탑에서 생산된다. 이어지는 탈착단계에서는 흡착 시 온도보다 훨씬 높은 상태에서 재생유체를 이용하여 탈착하는 단계이다. 이러한 공정에서 흡착단계를 설계하기 위해서는 파과곡선을 관찰하면서 특성을 파악해야 한다. 파과곡선(Breakthrough curve)에서는 일정한 농도로 원료가 탑에 주입되어 흡착이 일어나기 시작하면 탑 내에서는 물질전달전면(mass transfer front)이 형성되고, 이것은 시간이 지남에 따라 앞으로 진행하면서 탑 출구방향으로 이동하게 된다. 기상의 농도가 0인 지점과 흡착제가 포화되어 더 이상 흡착하지 못하는 지점까지의 농도변화구간을 물질전달영역 MTZ(mass transfer zone)이라고 한다. 이 구간이 짧을수록 물질전달 저항이 적어 흡착이 빠르게 진행되기 때문에 흡착탑의 사용효율을 높일 수 있다.

3. 실험

(1) 실험장치

동적 실험장치는 크게 원료공급부, 흡착부, 측정부로 나눌 수 있다. 원료공급부는 CEM(Controlled Evaporator Mixer, W-102-120-K, bronkhost Co.)장치에서 액상상태의 벤젠을 기상상태로 변환시켜 주고, mixing valve에서 기화된 벤젠을 캐리어가스인 질소와 완전 혼합이 이루어진 후에 일정한 농도로 유지되면서 탑으로 유입된다. 흡착부는 Zeolite 13X와 활성탄(12-20 mesh)을 채운 탑(길이 10cm, 내경 2.1cm)에서 흡착과 탈착 등의 본격적인 실험이 이루어지는 부분으로, 탈착 시에 고온상태로 만들기 위해

heating coil(KM1A, JP heaters Co.)을 탑 벽면에 설치하였고, 중간에 J type의 열전대를 설치하여 흡착탑의 온도변화를 확인하였다. 흡착탑을 통과한 원료가스는 흐름의 마지막 단계인 측정부로 넘어간다. 측정부에서는 GC(Gas Chromatography DS6200, Donam instrument Co.)를 이용하여 기상의 벤젠 분율을 측정하게 된다. GC에서는 유기물질에 대하여 감도가 좋아 VOCs 분석에 주로 이용되는 F.I.D.(Frame Ionization Detector)를 사용하였고, 일정 간격으로 배출가스를 자동으로 채취하기 위해 자동 주입 밸브(Auto Injection Valve, KCA-20-32-3-I, Valco instrument Co.)를 사용하여 3분 간격으로 측정하였다.

(2) 실험방법

본격적인 흡착실험이 이루어지기 전에 2시간 전에 GC를 미리 가동하여 signal baseline 이 안정화될 때까지 캐리어가스를 공급하면서 capillary column의 이물질을 충분히 제거한다. 캐리어가스와 완전 혼합이 이루어진 기화된 벤젠이 흡착탑을 통과하지 않고 직접 GC로 유입되도록 by-pass line를 흐르게 하여 벤젠의 초기농도를 측정하고, 질소와 혼합된 벤젠을 활성탄으로 충전된 흡착탑으로 공급한다. 흡착탑을 통과한 원료가스가 초기농도와 같아지면 파과 완료로 가정하고 흡착실험을 중지한다. Zeolite 13X로 충전된 흡착탑 또한 동일한 방식으로 실험을 진행한다. 이 때 수행되어진 각 실험의 조작조건들을 Table 1에 나타내었다.

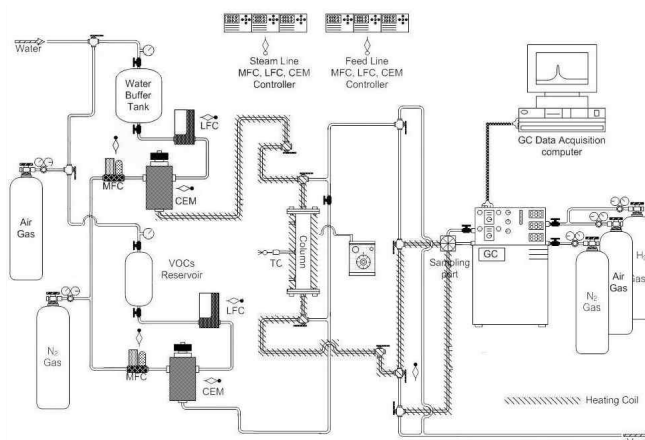


Figure 1. Experimental apparatus of dynamic adsorption.

Table 1. Experimental conditions of feed gas

Run No.	Adsorbent	Bed Length[mm]	Flow rate[NL/min]	Conc. [ppm]
A-1	Activated Carbon	100	0.3	10000
A-2	Activated Carbon	100	0.3	15000
A-3	Activated Carbon	100	0.3	20000
A-4	Activated Carbon	100	0.4	20000
A-5	Activated Carbon	100	0.5	20000
Z-1	Zeolite 13X	100	0.3	10000
Z-2	Zeolite 13X	100	0.3	15000
Z-3	Zeolite 13X	100	0.3	20000
Z-4	Zeolite 13X	100	0.4	20000
Z-5	Zeolite 13X	100	0.5	20000

4. 결과 및 토론

4-1. 벤젠 유입 농도에 따른 영향

흡착탑의 길이나 유량을 동일하게 한 채 흡착탑에 흡착제를 충전한 후 벤젠의 농도를 10000, 15000 그리고 20000 ppm으로 변화시켜 가면서 탑 출구의 파과곡선을 측정하여 Figure 2에 나타내었다.

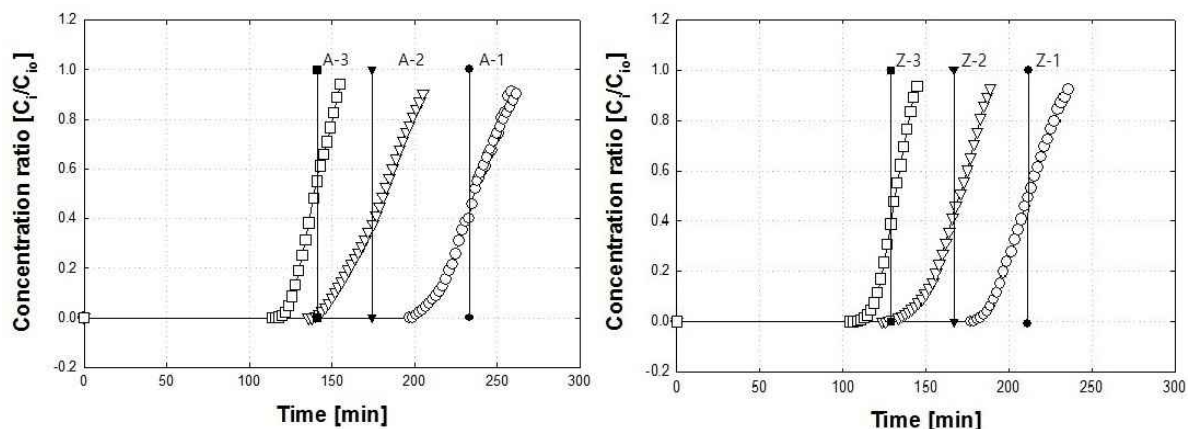


Figure 2. 농도 변화시 흡착 파과곡선; (a) 활성탄을 충전한 경우, (b) Zeolite 13X를 충전한 경우

세 경우의 그래프를 보면 초기 흡착단계에서는 유입농도가 높을수록 MTZ가 짧아지면서 흡착성능이 좋아지는 것을 확인 할 수 있다.

제올라이트 13X의 경우 파과곡선의 좌우 대칭의 형태가 활성탄에 비하여 우수한 것으로 보아 탑 내 구조 및 기공구조 등이 균일한 형태로 이루어져 있어 channeling 현상과 같은 유체역학적 손실이 적게 나타남을 알 수 있었다. 또한 MTZ에 도달하는 시간이 활성탄에 비해 빠름을 확인할 수 있다.

4-2. 질소유량에 따른 영향

흡착탑에 흡착제를 충전시킨 후 벤젠의 농도를 20000ppm으로 일정하게 한 후 캐리어가 스인 N_2 의 유량을 0.3, 0.4, 0.5 NL/min으로 변화시키면서 탑 출구의 파과곡선을 측정하여 Figure 3에 나타내었다.

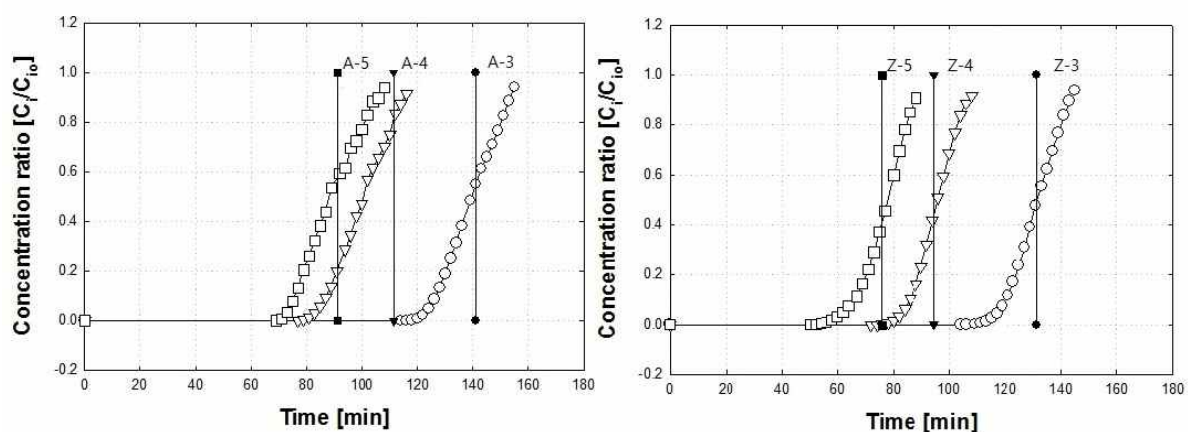


Figure 3. 질소유량 변화시 흡착 파과곡선; (a) 활성탄을 충전한 경우, (b) zeolite 13X를 충전한 경우

이 실험에서 캐리어 가스인 N_2 가 증가함에 따라 파과시간이 단축되었다. 이러한 결과는

벤젠의 압력이 증가함에 따라 흡착량도 늘어나는 당연한 결론이라 할 수 있다. 하지만 유량이 증가함에 따라 선속도가 상승하고, 이에 따라 압력강하가 커져서 탑 안의 압력이 올라가게 된다. 압력의 증가는 흡착량을 늘리며 분자의 확산에도 영향을 준다. 한편 선속도의 증가는 몇 가지 형태로 물질전달에 영향을 나타낸다. 이와 같이 상호작용 하면서 복합적인 영향이 나타나므로 어느 인자가 흡착탑 성능에 더 크게 영향을 주는지에 대해서는 세밀한 조사가 필요하다.

제올라이트 13X의 경우 활성탄에 비해 과과곡선의 선형성이 증가하였다. 또한 기울기 변화 관계도 직선에 가까워졌다. 이는 유량이 증가함에 따라 물질전달 영역이 작아짐을 의미하고 탑의 효율이 증대됨을 알 수 있다. 그러나 흡착량의 증가에 벤젠이 미치는 영향을 더 정확히 판단하기 위해서는 벤젠의 분압이 등온흡착식의 전 범위에 걸친 넓은 영역에 대하여 실험을 한 후 결과를 유추해야 할 것이다.

참고문헌

1. R. Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N, Lightfoot, "Transport phenomena", second edition, John Wiley & Sons, Inc(2002)
1. S. W. kang, "Adsorption and Desorption Characteristics of Benzene on Activated Carbon and Zeolite 13X in Fixed Bed", Ph.D thesis, Hongik University(2005)