

활성탄상에서의 유기용매의 흡착평형

장성호, 심재진, 이태진
영남대학교 공과대학 화학공학과

Adsorption Equilibria of Organic Solvents on Activated Carbons

Sung Ho Chang, Jae-Jin Shim, Tae Jin Lee
Department of Chemical Engineering, Yeungnam University

서 론

현재 널리 사용되고 있는 유기용매들은 환경을 파괴하고 있으며, 더욱이 Chlorinated hydrocarbon 용매(methylene chloride, 1,1,1-TCE, tridhloroethylene)들은 인체에 해로운 영향을 미친다는 사실이 알려졌다. 이러한 용매들을 용매회수장치로부터 대기중으로 확산되기 전에 회수하는 것이 매우 바람직하다.

CFCs는 독성이 없고 열역학적인 성질들이 우수하여 세정제, 냉매, 발포제, 분사추진제 등으로 산업계에 전반에 걸쳐 널리 사용되어 왔다. 그러나 Molina와 Rowland[1]에 의해 CFCs의 방출이 오존층을 파괴한다는 사실이 밝혀졌다. 성층권의 오존층 파괴는 유해한 자외선인 UV-B를 지구 표면에 직접 도달하게 만든다[2]. 그래서 CFCs는 1995년 말 Montreal 의정서에 따라 생산과 사용이 규제되었다. 여러 가지 용매의 회수 방법 중에 흡착은 휘발성 유기 용매의 회수에 가장 많이 이용된다. 용매들은 steam이나 고온의 수증기에 의해 쉽게 탈착된다.

Thermal Swing 흡착·탈착 방법은 현재 가장 널리 사용되고 있다. 회수 장치의 개발과 설계를 위해 넓은 온도 범위와 농도의 범위에서의 흡착 등온선이 필요하지만 높은 온도와 낮은 농도에서의 흡착data는 매우 드물다. Kobayashi[3]등은 zeolite를 흡착제로 CFC-12의 흡착등온선을 0-30 °C에서 구했으며, Machin과 Stuckless[4]는 silica gel을 흡착제로 CFC-11의 흡착등온선을 -5-10 °C에서 구하였다. 흡착제로는 활성탄이 많이 사용되지만 zeolite, silica gel을 사용하기도 한다. 활성탄은 값이 싸고 흡착성이 우수하여 용매의 회수공정에 널리 이용되고 있다[5].

본 연구에서는 methylene chloride, 1,1,1-TCE, CFC-11 그리고 CFC-113의 흡착을 넓은 온도 범위(25-200 °C)에서 입상활성탄(GAC)과 섬유상활성탄(ACF)을 흡착제로 하여 측정하였으며, 특히 낮은 농도에서의 흡착을 측정하였다. 이상의 실험 결과를 BET, Langmuir, Dubinin-Astakhov[6] 흡착식들을 이용하여 상관관계시키고 서로 비교·검토하여 보았다.

실 험

CFC-113 (Daiflon-113), CFC-11(Korfron-11)은 일본 Daikin사와 울산 화학에서 구입하여 사용하였으며, methylene chloride와 1,1,1-TCE는 특급을 사용하였다. Sorbonorit B4 입상활성탄(BET표면적 826 m²/g)과 KF-1500 섬유상활성탄(964 m²/g)은 Norit N.V.와 Toybo Co.에서 각각 구입하였다. 입상활성탄은 입자를 20-40

mesh로 분쇄한 시료의 일부와 5 mm이하의 크기로 만들어진 섬유상활성탄을 흡착에 사용하였다. 먼저 0.1 g의 활성탄을 흡착cell에 넣고, cell을 200 °C에서 12 시간 동안 진공pump에 의해 배기시키면서 활성탄에 존재하는 불순물은 제거하였다. 다음에 He으로 dead volume을 측정하고, 소량의 용매를 cell에 집어 넣어 평형압력을 측정하였다. 압력을 가하여 최종 평형압력에 도달할 때까지 조작을 반복하였다. Manifold와 transducer의 온도는 용매증기의 응축을 막기 위하여 실온보다 조금 높게 유지하였다. 흡착의 속도는 매우 느리므로 평형시간을 최소 30분 이상 유지하였다. 흡착량은 흡착제의 단위무게당 흡착하는 용매의 기체체적 (ml/g)으로 표시하였다.

결과 및 검토

활성탄에 대해 4가지 유기용매의 흡착과 탈착을 실험하였다. 먼저 입상활성탄 (Sorbonorit B4)을 흡착제로 하여 용매의 흡착을 측정하고 다시 진공에 30분 정도 두어 흡착용매의 탈착을 관찰하였다. 그리고 2차, 3차 흡착을 같은 방법으로 실시하였다. cell의 온도는 25 °C로 유지시키면서 섬유상활성탄에 대해서도 같은 실험을 반복하였다. 25 °C에 대한 결과를 Fig.1에 나타내었다. 흡착과 탈착의 과정에서 이력현상은 관찰되지 않았다. 2가지 흡착제에서 methylene chloride가 가장 잘 흡착되었고, CFC-113은 흡착이 잘 되지 않았으며, 섬유상활성탄에 흡착되는 양이 입상활성탄에서의 흡착량보다 많았다.

본 실험에서 사용한 흡착제와 흡착질에 대하여 그 흡착열은 Clausius-Clapeyron 식에 의해 계산한 결과 1-10 kcal/mol로 나왔으며, 이 값은 응축열(4-7 kcal/mol)보다 조금 높은 값이다. 25 °C에서 흡착결과를 보면 1차 흡착량이 2차 흡착량보다 훨씬 많았으며, 2차와 3차의 흡착량은 거의 일치하였다. 175 °C이상의 흡착온도에서는 1차 흡착량과 2차 흡착량이 완전히 일치하여 가역적흡착이라 할 수 있다.

BET식과 Langmuir식으로 실험data를 분석하였는데 잘 일치하지 않았다. 미세세공을 가진 흡착제에 대한 흡착은 potential이론에 의해 좋은 결과를 가지며[6,7] 그중에서 Dubinin - Astakhov 식은 활성탄에 대한 흡착을 분석하는데 자주 이용된다.

$$W = W_0 \exp\{-(A/E)^n\} \quad (1)$$

$$A = RT(P^{sat} / P^{eq}) \quad (2)$$

여기서 A는 흡착 potential이며, W는 흡착질 용적, W₀는 미세세공용적, E는 흡착특성에너지, n은 6이하의 정수이다. lnW vs. Aⁿ의 선형 관계에서 n의 값을 변화시켜 직선을 만족시킬 때 y-축에서 W₀를 외삽에 의해 구한다. 식(1)을 변화시켜

$$\ln \{ \ln(W_0 / W) \} = n(\ln A - \ln E) \quad (3)$$

을 유도하여 $\ln \{ \ln(W_0 / W) \}$ vs. $\ln A$ 의 관계에서 각각의 온도에 대하여

정확한 n 및 E 의 값을 얻어낸다. 75 °C에 대한 값들을 Table 1에 나타냈다. Kawai는 n 값이 흡착제의 세공의 크기와 흡착제의 지름에 관계 있음을 보였다[8]. 본 실험에서는 섬유상활성탄의 세공의 크기가 입상활성탄보다 작음을 알 수 있었다. Fig.2는 섬유상활성탄/CFC-113계의 흡착특성곡선을 나타내는 것이며 흡착량이 온도에 무관함을 알 수 있었다.

결 론

Dubinin-Astakhov식으로 네가지 유기용매에 대한 흡착을 매우 정확히 상관관계시킬 수 있었으며, 흡착열은 응축열보다 작은 것으로 나타났다. Dubinin-Astakhov 상수인 n 과 E 는 예상한 대로 흡착질인 유기용매의 크기가 커질수록 커지는 경향을 보였다. 비극성 흡착제/비극성흡착질계에서는 온도에 무관한 흡착특성곡선이 만들어졌다. 매우 넓은 온도범위의 흡착결과는 흡착탑 설계에 좋은 기본자료로 활용될 것이다.

Table 1. Parameters for fitting Dubinin-Astakhov equation at 75 °C.

Adsorbent	Adsorbate	W_0 [ml/100g]	n [-]	E [kJ/mol]
Norit B4	CFC-113	39.58	2.5181	21.25
	CFC-11	57.40	2.0468	19.16
	Methylene Chloride	50.40	2.7445	20.83
	1,1,1-TCE	43.06	2.1261	15.48
KF-1500	CFC-113	57.40	2.9299	22.23
	CFC-11	70.11	2.3566	18.94
	Methylene Chloride	70.81	2.7390	20.84
	1,1,1-TCE	66.69	2.2328	15.32

참고문헌

1. Molina, M. J., and Rowland, F. S.: *Nature*, **249**, 810(1974).
2. Roan, S.: *Ozone Crisis. The 15 Year Evolution of a Sudden Global Emergence*, John Wiley and Sons, Inc., New York, (1989).
3. J.-J. Shim, D. K. Choi, and Y. Y. Lee.: "Development of CFC Recovery Equipment, " KIS T R&D Report, (1992).
4. Kobayashi, S., K. Mizuon, S. Kushiya, R. Aizawa, Y. Koinuma, and H. Ohuchi.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2340 (1991).
5. Machin, W. D., and J. T. Stuckless.: *J. Colloid Interface Sci.*, **108**, 46 (1985).
6. Dubinin, M. M., and V. A. Astskhov.: *Molecular Sieve Zeolite II*, Academic Press, New York, (1971).
7. Suzuki, M.: *Adsorption Engineering*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (1990).
8. Kawai, T.: *Kagaku Kogaku*, **40**, 393 (1976).

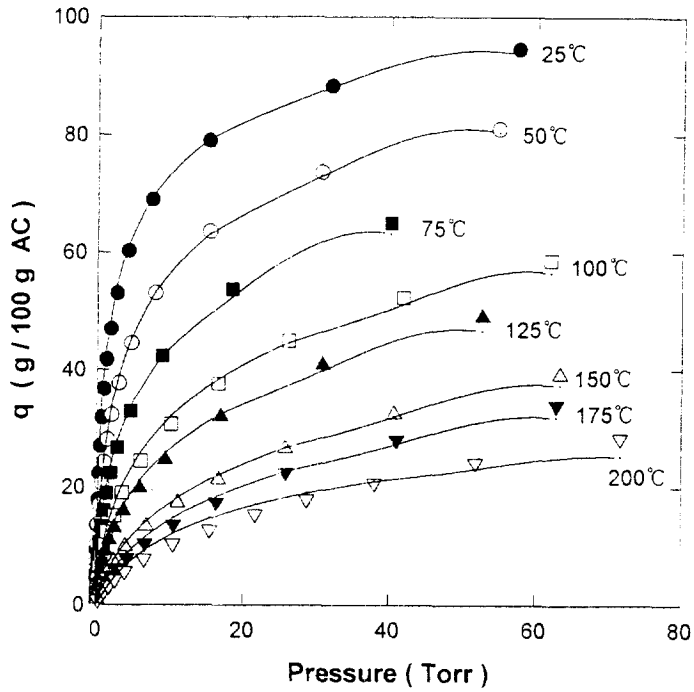


Figure 1. Equilibrium isotherms of organic solvents on the activated carbon fiber(KF-1500) where the curves were calculated by Dubinin-Astakov equation

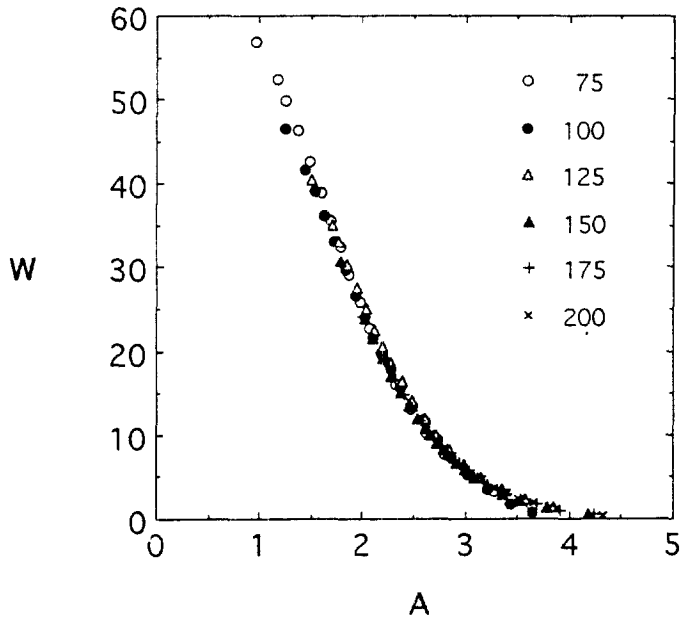


Figure 2. Adsorption characteristic curve for the activated carbon fiber / CFC-113 system