

고정층 흡착탑에서 유기용제의 흡착 거동

김대중, 문희*

고등기술 연구원, 전남대학교 공업화학과*

Adsorption behavior of Organic Solvents in a fixed adsorber

Dae Joong Kim, Hee Moon*

Institute for Advanced Engineering

Department of Chemical Technology, Chonnam National University*

1. 서론

용해제로 널리 이용되는 톨루엔과 인솔벤 및 자기테이프, 필름공업에 사용되는 MEK와 헥산은 휘발성이 강한 유기용제로 대부분 공정 중에 유출되어 환경오염을 유발시킨다. 이러한 유기용제를 효과적으로 분리, 회수할 수 있는 방법중의 하나가 흡착법이다. 흡착공정을 이용해서 흡착장치의 성능을 예측하고, 또한 설계와 Scale-up 하기 위해서는 흡착장치내의 흡착물질의 농도분포와 파과곡선에 대한 자료가 필요하다. 본 연구에서는 재생하기가 비교적 쉽고 유기용제의 회수에 널리 이용되는 활성탄을 흡착제로 이용하였으며 고정층 흡착탑에서의 유기용제의 흡착 거동은 제안된 모델을 이용하여 살펴보았다.

2. 실험

고정층에서의 파과곡선을 측정하기 위해서 먼저 활성탄을 스테인레스강 흡착관에 충전하고 질소기류중에서 573.15 K로 4시간 이상 동안 활성화를 시켰다. 이렇게 전처리 하고 난후 질소의 일부를 일정조성의 유기용제가 들어있는 증발기에 보내서 질소와 혼합시켰다. 유기용제와 섞인 질소기류를 일정한 온도 (308.15 K)와 유속($5.08 \sim 8.14 \times 10^{-3}$ m/s)으로 활성탄이 충전되어 있는 흡착관으로 보낸 다음 흡착관을 통과하고 나온 질소기류중의 유기용제는 PEG-6000이 충전된 분리컬럼과 불꽃 이온화 검출기 (FID) 가 갖추어진 가스 크로마토그래피로 유기용제의 농도를 측정하였다. 혼합기체에서 유기용제의 농도는 질소의 유량, 증발기의 온도의 변화로 조절하였다.

과곡선을 구하였다. Fig.1과 Fig.2는 n-hexane/MEK의 2성분계 파과곡선을 나타낸 것이다. 그림에서 기호로 나타낸 점은 실험에 의하여 얻어진 결과이고 실선 및 점선은 IAST(Ideal Adsorbed Solution Theory)와 LDFA(Linear Driving Force Approximation)를 바탕으로 한 흡착모델을 이용해서 모사된 파과곡선을 나타낸 것이다.

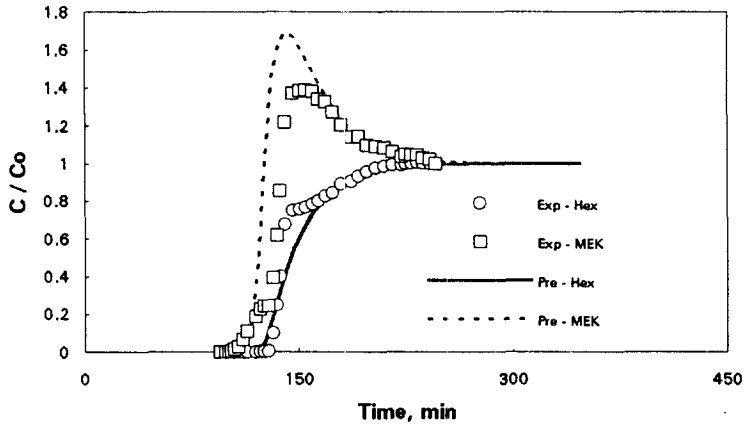


Fig1. Experimental and predicted binary breakthrough curves of n-hexane(1)/MEK(2) system($C_{10}=0.659 \text{ mol/m}^3, C_{20}=0.535 \text{ mol/m}^3, L=9.420 \times 10^{-2} \text{ m}$ and $V=1.270 \times 10^{-2} \text{ m/sec}$)

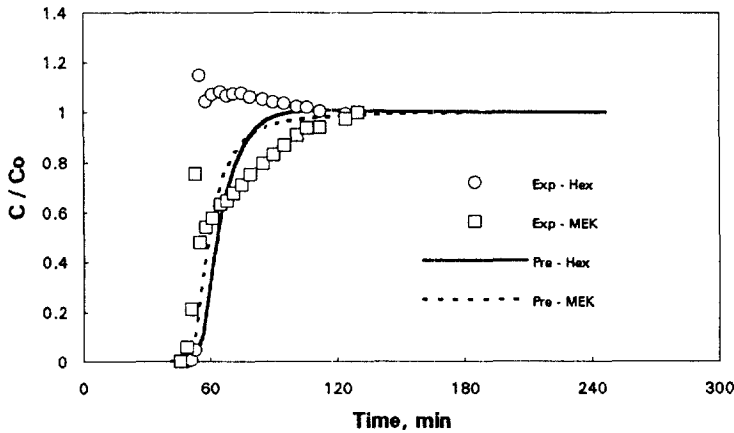


Fig2. Experimental and predicted binary breakthrough curves of n-hexane(1)/MEK(2) system($C_{10}=1.559 \text{ mol/m}^3, C_{20}=1.681 \text{ mol/m}^3, L=9.704 \times 10^{-2} \text{ m}$ and $V=1.168 \times 10^{-2} \text{ m/sec}$)

3. 이론

고정층 흡착에서 용액이 N 개의 흡착성분을 포함하고 있을때, 흡착층을 통한 유속이 일정하고 축방향 분산이 무시될 수 있다고 가정하면 각 성분의 물질수지는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$v \frac{\partial C_i}{\partial z} + \rho_b \frac{\partial Q_i}{\partial \theta} = 0 \quad (1)$$

$$C_i = 0, \quad Q_i = 0, \quad z > 0, \quad \theta < 0 \quad (2)$$

$$C_i = C_{i0}, \quad Q_i = 0, \quad z = 0, \quad \theta > 0 \quad (3)$$

여기서 v 는 겉보기 유속, ρ_b 는 흡착제의 충전 밀도이다. Q_i 는 입자내부에서의 평균 흡착량을 의미하며 θ 는 보정된 시간으로서 다음과 같이 정의된다.

$$\theta = t - \varepsilon_b \frac{Z}{V} \quad (4)$$

고정층 흡착계산을 단순화하기 위하여 입자내부에서 parabolic 농도 profile 을 가정하면 다음과 같은 수지식을 얻을 수 있다.

$$\frac{\partial Q_i}{\partial \theta} = \frac{3k_{fi}}{R\rho_b} (C_i - C_{si}) = k_{si} (Q_i - Q_{si}) \quad (5)$$

여기서 k_{fi} 및 k_{si} 는 i 성분의 격막 및 입자내부의 물질전달계수를 나타낸다. 흡착제 입자의 외벽에서 흡착상과 용액상 사이에 평형관계가 유지된다고 가정하면 그 관계는 다음과 같은 형태로 나타내어진다.

$$Q_{si} = f(C_{s1}, C_{s2}, \dots, C_{sN}) \quad (6)$$

입자내부에서 흡착농도의 parabolic profile 의 가정은 LDFA 모델을 의미하며 이 경우 k_s 는 입자내부에서의 표면확산 계수로 부터 구할수 있다.

$$k_{si} = 15 D_{si} / R^2 \quad (7)$$

4. 결과 및 토론

흡착제의 수명 및 재생 시기의 결정은 흡착장치의 설계에 중요한 문제가 된다. 상업적으로 이용되는 흡착 분리는 대부분 고정층 장치를 이용하고 있으며 이것은 분리되어야 할 물질과 흡착제와의 친화도의 차이에 의하여 비교적 급격한 파과곡선을 얻을 수 있기 때문이다. 고정층내에서 흡착물질의 거동을 살피고 본연구에서 제안한 흡착모델의 타당성을 검증하기 위해서 단일 성분 및 다성분의 파

Fig.1을 살펴보면 MEK가 n-hexane에 치환되어 입구농도보다 출구농도가 더 커지는 초과농도(excess concentration)현상을 보이고 있음을 알 수 있다. 반면 Fig.2는 MEK의 입구농도가 n-hexane의 입구농도보다 높음에도 불구하고 초기에는 MEK의 출구농도가 더 크게 나타났다. 그러나 점차 유출시간이 지남에 따라 n-hexane의 출구농도가 MEK의 출구농도보다 더 높아졌다. 이러한 결과는 반복 실험을 통해서 확인할 수 있었으며 경쟁흡착시 흡착제에 대한 친화도는 단일성분 흡착등온식에서 나타난 결과와 대조적으로 n-hexane이 MEK보다 크다는 것을 알 수 있었다. n-hexane/Toluene, MEK/Toluene과 같은 2성분계 흡착시스템은 흡착층으로 유입되는 흡착물질의 농도 크기가 전환되는 것에 관계없이 흡착 친화도가 낮은 물질인 n-hexane과 MEK가 먼저 파괴되었으나 Fig.1과 Fig.2에서 볼 수 있듯이 n-hexane/MEK의 흡착시스템에서는 입구농도의 크기가 전환됨에 따라 초과농도를 보이는 물질이 바뀌었다.

이와 같이 초과농도를 보이는 물질이 전환되는 현상과 흡착물질의 파괴곡선이 바뀌는 역전(reversion of break through curve)현상은 흡착탑으로 유입되는 흡착물질의 입구농도와 흡착상에서 흡착된 물질간의 상호작용때문에 나타난 결과로 보인다. 본 연구에서 제안된 흡착모델을 이용해서 모사된 파괴곡선으로 이러한 현상들에 대한 경향을 파악할 수는 있었지만 실험치와는 상당한 차이가 있음을 알 수 있었다. 따라서 흡착상에서의 흡착물질의 비이상성을 고려한 흡착모델을 이용하면 이러한 문제를 해결할 수 있을 것으로 생각된다.

4. 참고문헌

- 1) Moon, H. and Tien, C.: Chem. Eng. Sci. 43, 1269 (1988).
- 2) Takeuchi, Y. and Shigeta, A.: J. Chem. Eng. Japan. 24, 411 (1991).
- 3) Ruthven, D.M.: "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley & Sons, New York, 1984.