

실리카제올라이트를 함침한 벌집상 흡착제에 대한 톨루엔의 흡·탈착 거동

유윤준[†], 김홍수[†], 한문희[†], 배준수[†], 주국택

한국에너지기술연구소 기능재료연구팀[†], 한국에너지기술연구소 분리공정연구팀

Adsorption and Desorption Dynamics of Toluene on High Silica-Zeolite Honeycomb-Adsorbent

Yoon-Il Yoo, Hong-Soo Kim, Moon-Hee Han, Jun-Su Bae and Kuck-Tack Chue,

Korea Institute of Energy Research, Functional Materials Research Team[†]

Korea Institute of Energy Research, Separation Process Research Team

1. 서론

유기용매를 사용하는 작업장에서 대기로 방출되는 휘발성유기화합물 (VOC : Volatile Organic Compound)에 대한 환경규제 강화에 대비하여 VOC 배출을 방지할 수 있는 기술의 중요성이 점차 강조되고 있다. 휘발성유기화합물은 자동차 운행, 도장산업, 반도체산업, 인쇄업, 대형 세탁시설, 유류저장 및 출하시설에서 오염공기로 배출되며 VOC 농도에 따라서 저농도원 오염공기와 고농도원 오염공기로 구분되고, 촉매연소, 직접연소, 흡착, 막분리, 응축, 흡수, 생물학적처리, 플라즈마를 이용한 처리등의 VOC 방지 기술을 사용하여 제거되고 있다¹⁾. VOC의 농도가 낮을 경우 촉매연소나 직접연소되지 않으므로 별도의 보조연료를 공급하지 않고 VOC 농도가 30~500 ppm인 오염공기를 촉매연소나 직접연소기술로 90~95% 정도로 제거하기 위해서는 VOC 함량을 약 1~8 g/m³로 농축하여야 한다^{2,3)}.

저농도원 오염공기로부터 VOC 성분을 농축하는 데에는 흡착공정이 흔히 활용되는데 활성탄, 제올라이트, 고분자수지를 충전한 다수의 고정층 또는 유동층 흡착탑을 사용하거나 세라믹슈트에 활성탄 또는 소수성 제올라이트를 함침한 벌집상 흡착제를 사용하는 흡착공정이 있다. 특히 무기질 세라믹 슈트의 제조공정이 개발되면서 벌집상 흡착제 rotor의 사용례가 크게 증가하고 있다. (Fig. 1 참조)

본 연구에서는 벌집상 흡착제 rotor를 이용한 휘발성유기화합물 흡착농축장치를 개발하기 위하여, 본 연구팀에서 세라믹슈트에 소수성 제올라이트를 함침하여 만든⁴⁾ 벌집상 흡착제의 성능을 분석하기 위하여 톨루엔의 흡착, 가열식 재생 및 냉각 과정을 실험적으로 알아보았다. 톨루엔의 흡·탈착 성능을 비교하여 소수성 제올라이트의 함침량을 최적화하고, 벌집상 흡착제를 이용한 VOC 농축용 흡착공정의 기본설계자료를 찾고자 하였다.

2. 실험 장치 및 방법

흡착제: 세라믹 화이버를 주성분으로 하는 Fig. 2와 같은 세라믹 슈트를 만들고, 세라믹 슈트를 Fig. 3과 같이 파형화한 후, Fig. 4와 같이 직경 9.7 cm, 길이 40 cm인 벌집상 흡착담체를 2개를 만들고 이 벌집상 흡착담체에 SiO₂/Al₂O₃ 물비가 200이상인 독일 Degussa-Huels에서 구입한 소수성 제올라이트(Wessalith DAY-P)를 함침하여 벌집상 흡착제를 제조하였다. 흡착제인 제올라이트의 담지량의 변화에 따른 흡착특성의 변화를 측정하기 위하여 흡착담체에 소수성 제올라이트의 함침량을 각각 달리하여 만든 벌집상 흡착제 2종 (sample No. I - 490 g ; sample No. II - 675 g)에 대해서 톨루엔의 흡착, 가열식 탈착, 냉각실험을 하였다.

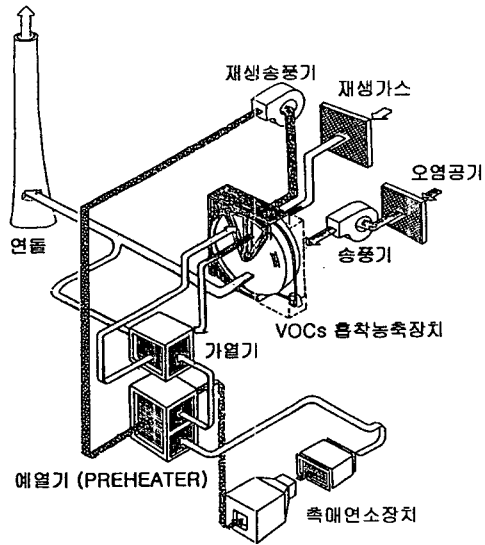


Fig. 1. 벌집상 흡착제를 사용한 VOC 제거장치의 사용 예

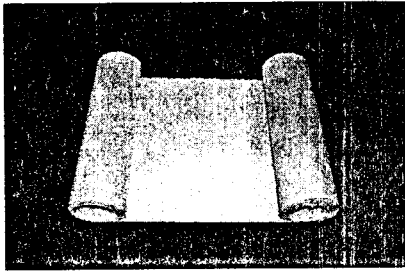


Fig. 2. 벌집상 흡착제의 원료 세라믹 쉬트

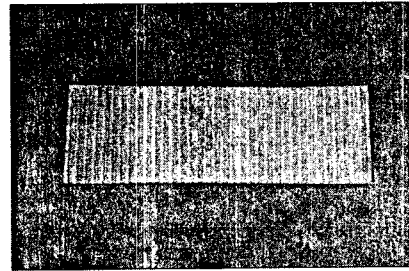
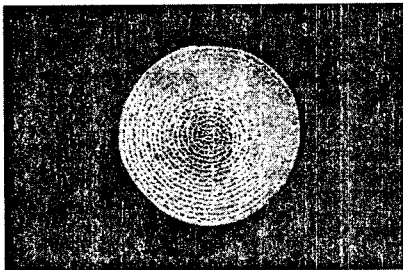
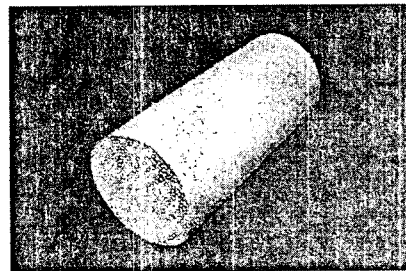


Fig. 3. 파형화 세라믹 쉬트



(a) 세워 놓은 모습



(b) 누어 놓은 모습

Fig. 4. 벌집상 흡착 담체

실험장치: 벌집상 흡착제의 성능분석과 흡착공정의 기초설계자료를 얻기 위하여 Fig. 5에 나타낸 실험장치를 이용하였다. 실험장치는 내경 9.7 cm, 길이 40 cm의 원통형 흡착탑 1기, 송풍기 1기, 재생용 가스가열기 및 유량계로 구성되었다. 흡착탑은 가열 재생시 외부와의 열 손실을 최소화하기 위해서 단열을 하였으며 5 cm, 20 cm, 35 cm 지점에 열전대를 달아서 온도 변화를 측정하였다. 오염공기는 톨루엔이 담긴 용기(직경 10 cm, 높이 30 cm)에 압축공기를 약 1.5~3.5 Nl/min로 발포시켜서 얻어지는 가스를 송풍기에서 배출되는 외기와 혼합하여 만들었으며, 톨루엔 농도는 bubbling용으로 공급되는 압축공기의 유속을 조절하므로써 360~570 ppm으로 변화시켜 사용하였다.

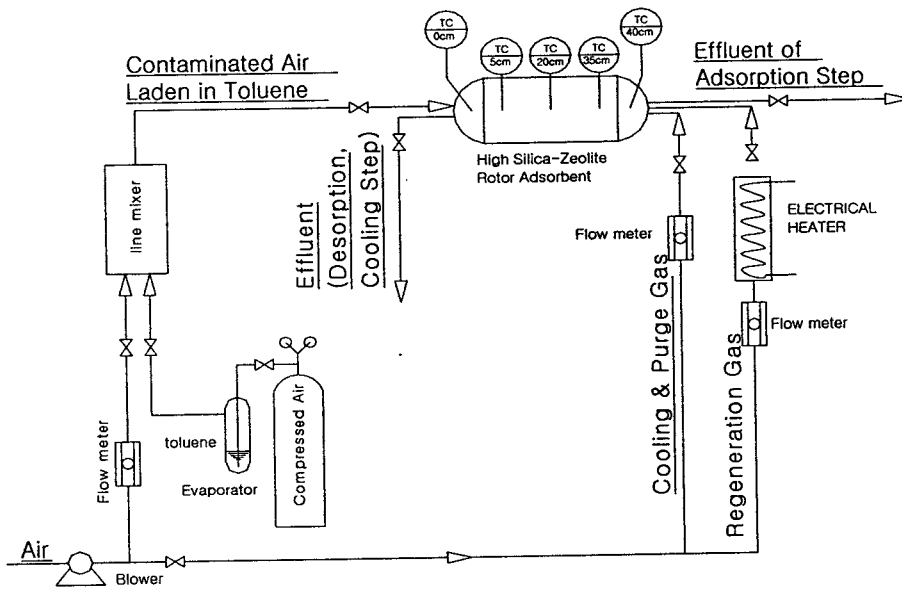


Fig. 5. Schematic diagram for high silica-zeolite rotor adsorbent test

실험절차: 흡착제를 충전한 흡착탑에 약 170℃까지 가열된 외기를 120 Nl/min으로 공급하면서 흡착제를 완전히 재생시킨 다음, 외기를 동일 유속으로 공급하면서 흡착제를 상온까지 냉각시켰다. 실험주기는 흡착과정, 가열재생과정, 냉각·세정과정을 거쳐서 일주기 실험을 하였다. 오염공기 제조장치에서 나오는 톨루엔 농도가 원하는 일정한 값에 도달한 후 오염공기를 흡착탑에 공급하기 시작하였고, 출구에서 배출되는 톨루엔 농도를 일정 시간 간격으로 분석하여 흡착과파곡선을 구하였는데 톨루엔 분석에는 GASTEC 검출기를 사용하였다. 흡착과정은 출구에서 배출되는 톨루엔 농도와 온도가 원료가스의 조건과 거의 동일할 때까지 즉, 흡착제가 원료가스와 평형에 도달하였을 때까지 지속하였다. 흡착과정에서 톨루엔으로 포화된 흡착탑에 외기를 약 170℃까지 가열하고 흡착과정에서 오염공기가 공급된 방향과 반대 방향 즉, counter-current로 가열된 공기를 공급하여 재생하였다. 출구 (Fig. 5에서 0 cm 지점)에서 배출되는 탈착가스의 톨루엔 농도를 일정 시간 간격으로 분석하였고, 거의 완전 탈착되었을 때까지 가열재생을 지속하였다. 흡착탑의 각 지점 (0 cm, 5 cm, 20 cm, 35 cm, 40 cm)에서 시간에 따른 온도 변화를 측정하였다. 냉각 및 세정공정은 외기를 counter-current로 흡착탑에 공급하면서 흡착탑을 상온까지 냉각시켰다.

3. 결과 및 고찰

흡착과파: 벌집상 흡착제 (sample No. I, 흡착제 무게 490 g)이 충전된 흡착탑에 약 14°C의 오염공기를 120, 57.5 Nl/min로 공급하였을 때 흡착탑 출구에서 검출된 톨루엔의 시간에 따른 농도를 Fig. 6(a)에 나타내었다. 원료가스의 공급유속이 120과 57.5 Nl/min인 조건에서 톨루엔의 평균 농도는 각각 360 ppm과 420 ppm이었으며, 흡착과파곡선으로부터 포화시간이 13분과 29분임을 알 수 있다. 흡착과파곡선으로부터 흡착제에 흡착된 톨루엔의 흡착량을 구했는데 흡착제 100 g당 톨루엔이 0.523, 0.628 g (또는 wt.%) 흡착되었다. 오염공기의 톨루엔 농도가 낮기 때문에 흡착반응에 의한 흡착제의 온도 변화는 거의 나타나지 않았다.

세라믹 쉬트에 소수성 제올라이트 (DAY-P)의 함침량을 증가시켜서 만든 벌집상 흡착제 (sample No. II - 675 g)를 충전한 흡착탑에 톨루엔의 평균 농도가 420, 500, 570 ppm인 오염공기를 123 Nl/min로 공급하여서 얻은 흡착과파곡선을 Fig. 6(b)에 나타내었다. 흡착과파곡선으로부터 계산된 흡착제 단위 무게당 톨루엔의 흡착량은 오염공기 농도가 420, 500, 570 ppm인 조건에서 각각 2.4, 2.83, 3.16 g (또는 wt.%)로 증가하였다.

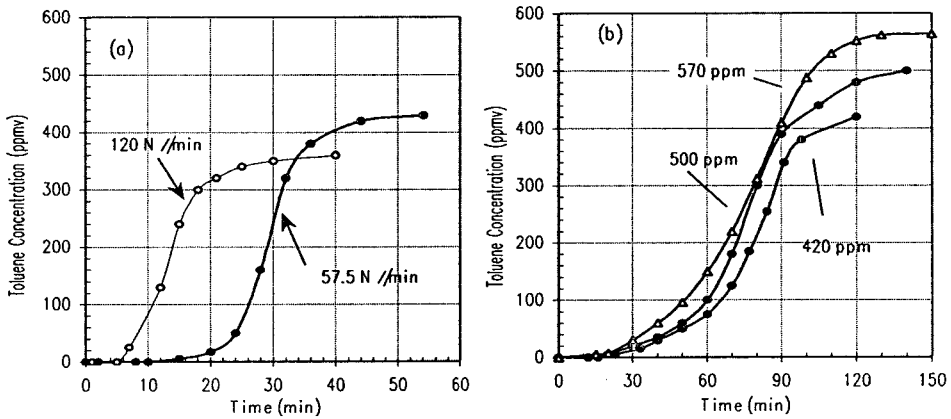


Fig. 6. Breakthrough curves of toluene adsorption on high silica-zeolite honeycomb-adsorbent. (a) sample No. I, (b) sample No. II: flowrate of contaminated air-123 Nl/min

가열 재생: 흡착이 완료된 시점에서 약 170°C까지 가열된 외기를 흡착탑의 후미에서부터 공급하여서 오염공기로 포화된 흡착제를 재생하였다. Fig. 7(a)는 재생가스의 유속을 59, 89 Nl/min로 달리하여서 sample No. I을 재생하였을 때 출구에서 검출된 시간에 따른 톨루엔의 농도와, 출구로부터 5 cm지점의 흡착탑의 온도 변화를 보여 준다. Fig. 7(a)로부터 가열 재생시 톨루엔의 농도가 1250~1300 ppm까지 농축됨을 알 수 있다. 톨루엔 탈착곡선 (peak)의 후미는 재생가스의 유속에 영향을 받는데, 유속이 증가함에 따라서 흡착탑의 온도 상승이 빠르고 이에 비례하여 톨루엔의 탈착도 빨리 이루어진다. 실험조건에서 톨루엔의 완전 탈착에 소요되는 시간은 15, 30분으로, 이 동안에 탈착된 톨루엔은 흡착제 단위 무게당 각각 0.5, 0.57g (또는 wt.%)로 흡착량과 거의 일치한다. Fig. 7(b)는 톨루엔 농도가 570 ppm인 오염공기로 포화된 sample No. II에 외기를 170°C로 가열하여 107 Nl/min로 공급하였을 때 탈착된 톨루엔의 농도를 보여준다. 톨루엔 흡착량이 3.16 wt.%)인 흡착제를 재생한 결과 최대 농도 8000 ppm까지 농축되며, 약 30분간 재생하였을 때 3.1 wt.%)의 톨루엔이 탈착되었다.

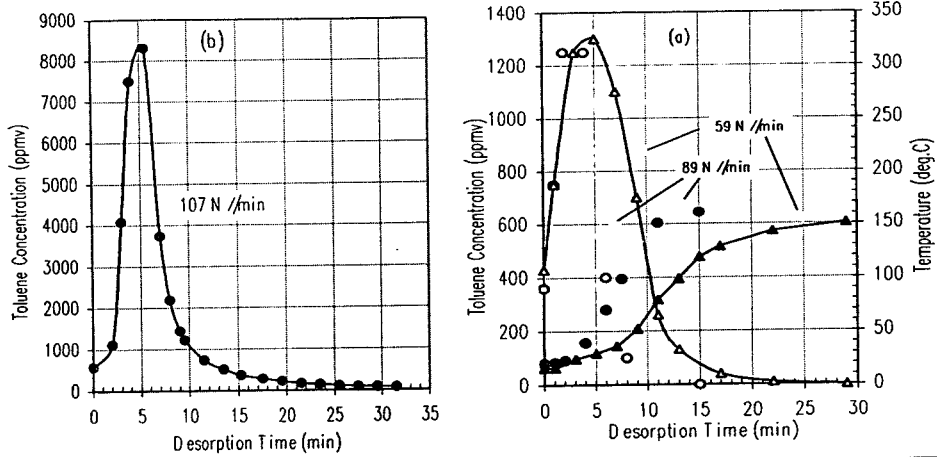


Fig. 7. Concentration profiles of desorbed toluene during counter-current thermal regeneration. (a) sample No. I, (b) sample No. II

흡착제 냉각: Fig. 8(a)와 (b)는 sample No. II로 충전된 흡착탑의 가열재생과정과 냉각과정에서 시간에 따른 온도변화를 보여준다. 가스 유속률 60 N/min으로 흡착탑의 후미에서부터 공급하였을 때, 35 cm, 20 cm, 5 cm 지점의 온도가 공급가스의 온도인 170°C에 도달하는데 각각 8, 12, 16분이 소요된다.

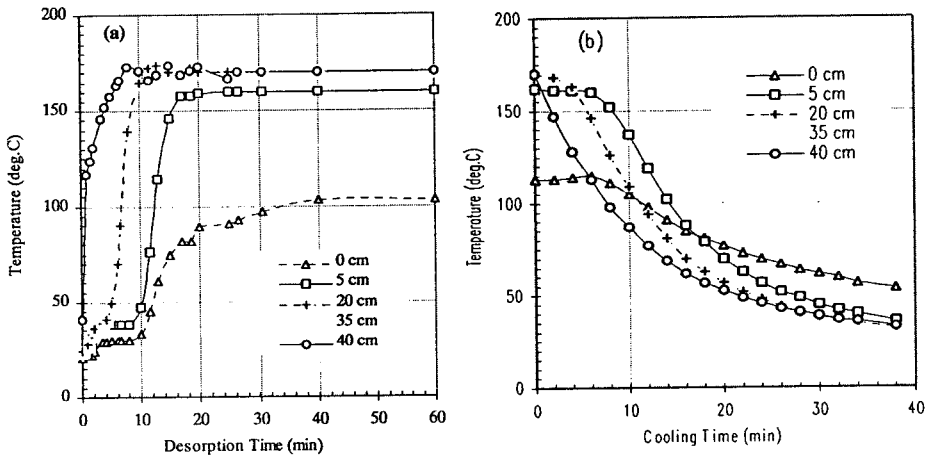


Fig. 8. Temperature variation at different positions of honeycomb adsorbent. (a) counter-current thermal regeneration, (b) counter-current cooling and purge

4. 결론

세라믹 화이버를 주원료로 한 세라믹 슈트를 파형화한 후 벌집상으로 성형하고 소수성 제올라이트를 함침시켜 벌집상 흡착제를 개발하였다. 벌집상 흡착제의 흡탈착성능을 평가하기 위하여 정적흡탈착 측정장치를 이용하여 소수성 제올라이트의 함침량을 달리한 흡착제 2종에 대한 톨루엔의 흡탈착 거동을 측정하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 제올라이트의 함침량이 작은 벌집상 흡착제의 경우 오염공기 중의 톨루엔의 평균농도가 360 ppm과 420 ppm일 때 포화시간은 13분과 29분이었으며, 이 때 톨루엔의 흡착량은 각각 0.523 wt%와 0.628 wt%였다.
- 2) 제올라이트의 함침량이 많은 벌집상 흡착제의 경우 오염공기 중의 톨루엔의 평균농도가 420, 500, 570 ppm일 때, 톨루엔의 흡착량은 각각 2.4, 2.83, 3.16 wt%였다.
- 3) 톨루엔이 3.16 wt% 흡착된 벌집상 흡착제에 170℃로 가열된 공기를 공급하여 재생시켰을 때 최대농도 8000 ppm까지 농축된 톨루엔을 얻을 수 있었으며 30분간 재생하였을 때 3.1 wt%의 톨루엔이 탈착되었다.
- 4) 170℃로 가열된 공기가 흡착탑에 60 Nℓ/min의 유속으로 공급되었을 때 흡착탑의 35 cm, 20 cm, 5 cm 지점의 온도가 170℃에 도달하는데 각각 8, 12, 16분이 소요되었다.

이상과 같은 흡탈착 성능은 벌집상 흡착제 rotor를 회전시키지 않은 상태에서 실험적으로 고찰한 것으로서 추후 회전식 VOC 농축시스템의 기초설계자료로 활용될 수 있으며, 최적설계를 하기 위하여 보다 많은 실험과 전산모사를 통한 예측을 수행할 예정이다.

참고문헌

1. Wilhelm Hauck, "Procédé d'adsorption sur charbon actif avec régénération thermique de la colonne par induction électromagnétique", 1997년 1월, INPL-France 박사학위논문.
2. Boulet A., "Choisir un procédé de traitement des COV", Decision Environnement, 38(1995), p. 27-31.
3. Ruddy, E. N. and Carroll, L. A., "Select the best VOC Control Strategy", Chemical Engineering Progress, July(1993), p. 28-35.
4. 김홍수, 주국택, 유윤종, 배준수, 설용건, 한문희, "VOC 제거용 세라믹슈트의 인장강도에 미치는 slurry 조성의 영향", 한국에너지공학회(1999년도) 추계학술발표논문집, p.197-204.