

## 고분자 흡착제를 이용한 MEK의 회수에 관한 연구

이화웅 · 나광삼\* · 문 일\* · 송형근 · 나병기†

한국과학기술연구원 청정기술연구센터

\*연세대학교 화학공학과

(1998년 9월 10일 접수, 1998년 12월 28일 채택)

### Recovery of MEK with Polymer Adsorbent

Hwaung Lee, Kwangsam Na\*, Il Moon\*, Hyung Keun Song and Byung-Ki Na†

Clean Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology

\*Dept. of Chemical Eng., Yonsei University

(Received 10 September 1998; accepted 28 December 1998)

### 요 약

고정층 흡착장치를 이용하여 유기용매인 MEK(Methyl Ethyl Ketone)를 회수하기 위한 목적으로 수처리용으로 개발된 고분자 흡착제인 SP850을 기상 흡착계에 적용하여 흡착 및 탈착에 관계된 변수들을 변화시키면서 실험을 수행하였다. 여러 농도에 대한 파과실험을 통해 흡착농도에 따른 흡착량을 측정하여 흡착등온선을 얻을 수 있었으며 MEK의 흡착 특성을 파악할 수 있었다. 흡착법을 이용한 용매의 회수방법에서 가장 중요한 단계는 탈착과정이므로 흡착된 용매를 최대한 회수하기 위하여 실험변수를 변화시키면서 탈착 및 회수량을 측정하였다. 실험결과, 탈착량은 퍼지가스의 유량이 많을수록, 탈착압력이 낮을수록, 퍼지가스의 온도가 높을수록, 흡착질의 용매 농도가 높을수록 증가함을 알 수 있었고, 또한 흡착탑 외벽을 가열하는 경우가 탈착량이 많았다. 회수에는 반드시 진공이 필요하였으며 퍼지가스의 온도가 높을수록 큰 회수율을 보였다. 그러나 회수량은 탈착량보다 항상 작은 값을 나타냈는데 이는 응축기의 규모와 온도에 따른 영향으로써 응축기의 조건이 회수에 큰 영향을 줄을 알 수 있었다.

**Abstract**—The experimental study was performed to recover the organic solvent, MEK(Methyl Ethyl Ketone), and to examine the effect of experimental variables on adsorption, desorption and recovery by using fixed bed column. For this purpose, the polymer adsorbent, SP850, which was developed for water treatment was used. From breakthrough experiments with various feed concentrations, isotherms were obtained and the adsorption characteristics of MEK were understood. The recovered amount of MEK was measured under various experimental conditions because the desorption step was the most important step in improving the performance of solvent recovery process. From the experimental results, desorbed amount of MEK was proportional to the purge rate, the temperature of purge gas, and the concentration of adsorbent, while it was inversely proportional to the desorption pressure. Desorption of MEK was accelerated when the wall of adsorption column was heated. It was necessary to apply a vacuum during the desorption step. The recovered amount of MEK was always smaller than the desorbed amount of MEK. The capacity of condenser and the temperature of condenser fluid had a great effect on recovery of solvent.

**Key words:** Solvent Recovery, MEK, Adsorption, Desorption, Polymer Adsorbent

### 1. 서 론

흡착법을 이용한 용매의 회수에 있어서 가장 중요한 단계는 탈착, 즉 흡착제의 재생단계이다[1]. 탈착이 이루어지기 위해서는 흡착제와 흡착질 사이의 상호작용이 비교적 약한 물리적 흡착이어야 유리하다. 다시 말해, 흡착제는 흡착시 흡착질과 반응하여 산화 및 분해 반응과 같은 부반응을 일으키지 않아야 하며 그래야만 회수된 용제를 재처리하는 추가의 공정을 피할 수 있다. 그러므로 흡·탈착은 흡

착제와 흡착질의 상호작용과 탈착 용이성을 동시에 고려하여 실시되어야 한다. 일반적으로 탈착은 흡열공정이기 때문에 흡착시 발생된 열에 상당하는 에너지를 공급해 주어야 한다[2]. 따라서, 탈착은 흡착 시스템에서 에너지 요구량이 가장 큰 부분이다. 그러므로, 용제의 회수를 위해서 유기용제를 탈착시킬 경우 에너지 요구량을 고려하여 최적의 탈착조건을 찾아야 경제적인 회수가 가능하다.

본 연구에서는 용제 회수 방법 가운데 비교적 장치가 간단하고 저농도의 유기용제 처리에 적절한 흡착법인 고정층 흡착법을 선택하여 사용하였다. 흡착제 재생에 있어서, 스팀 재생법은 회수를 위해 증류공정이 추가로 필요하여 장치규모가 커지게 되므로 실험에서 제

†E-mail: nabk@kistmail.kist.re.kr

외하였고, 공기를 이용한 퍼지와 온도, 압력변화를 조합하여 재생을 실시하였다. 본 실험에서는 유기용매인 MEK를 대상으로 하여 고분자 흡착제인 SP850을 흡착제로 이용하여 탈착 및 회수에 영향을 주는 변수들을 변화시키며 실험을 행하여 최적의 조업조건을 찾고자 하였다[3, 4].

## 2. 실험

선행 연구에서 다룬 기초 흡착량 측정실험에서 흡착과 재생이 가장 우수한 성질을 나타낸 고분자 흡착제 SP850을 대상으로 흡착, 탈착 및 회수 실험을 수행하였다[3]. 현재 가장 많이 이용되고 있는 활성탄을 흡착제로 사용하는 경우는 화학적 흡착에 의하여 탈착에 어려움이 있으나 고분자 흡착제인 SP850의 경우는 용매와 물리적 흡착을 함으로써 비교적 탈착이 용이하기 때문이다[3]. 본 연구에서 사용된 고분자 흡착제 SP850은 일본 Mitsubishi사에서 수처리용으로 개발된 흡착제로써 스티렌과 디비닐벤젠의 공중합체이며 입자는 30-60 mesh의 구형이고, 기공크기는 100Å, 표면적은 1,000 m<sup>2</sup>/g, 세공용적은 0.89 ml/g, 팽윤도는 3.18 ml/g이며 5.19%의 수분을 함유하고 있다. 이것의 주된 특징은 활성탄과 비슷한 넓은 표면적을 가지며, 기공의 크기가 작아 저분자량의 유기물질 흡착에 용이하다는 것이다.

흡·탈착 실험을 위하여 흡착탑의 크기를 늘인 새로운 실험장치를 구성하여 실험을 하였는데 본 연구에서 사용한 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 실험장치는 크게 유입공기내의 수분과 기타 불순물을 제거하는 전처리부와 원료가스의 농도를 맞추는 원료도입부, 흡착부 그리고 회수부로 구분할 수 있다. 전처리부에서는 원료기체의 수분과 불순물을 제거하고, 회수시 수분이 응축기 내부에서 응축되어 탈착기체의 액화를 방해하는 현상을 막기 위해 내경 10 cm, 높이 100 cm의 건조탑을 2개 제작하여 교대로 이용하도록 하였다. 흡수제로는 셀리카겔을 사용하였다. 원료도입부는 공기압축기와 필터, 그리고 MEK의 조성을 유지하기 위한 정량펌프(QG-150, FMI Inc.)로 구성되며 MEK의 유량을 조절하여 원하는 원료기체의 조성을 만들었다. 흡착탑은 내경 16 cm, 높이 30 cm의 크기로 제작하였으며 원료기체 및 퍼지가스가 축방향으로 고르게 분산되도록 흡착제는 흡착탑 중간 부분에 10 cm를 충전하였다. 흡·탈착시 흡착탑 내부의 온도변화와 열전달 효과를 관찰하기 위하여 흡착제를 충전한 상·하부와 흡착제 내부에 아래로부터 2.5, 5, 7.5 cm 지점에 thermocouple

을 설치하였다. 흡착탑 외부에는 탈착시 흡착탑 자체의 가열에 대한 효과를 관찰하기 위하여 heating jacket을 설치하였다. 탈착시 이용되는 퍼지가스는 흡착탑의 상단으로 공급되며, 흡착탑으로 유입되기 직전에 원하는 온도로 가열되어 흡착탑에 공급되도록 하였다. 회수부는 진공펌프와 응축기로 구성되는데 진공펌프를 지난 기체흐름에 응축기를 설치하여 탈착된 용제의 응축이 일어나도록 하였다. 응축기의 온도유지를 위하여 항온순환조(RC20, LAUDA)를 이용하였고 응축기 하단에 홀라스크를 설치하여 응축된 MEK를 회수하였다.

실험 전에 흡착제를 100 °C에서 6시간 동안 건조시켜, 흡착제에 흡착되어 있던 수분과 유기물들을 탈착시킨 후 이용하였으며 충전된 흡착제의 무게는 625.3 g이었다. 흡착특성을 알아보기 위한 파과 실험에서는 같은 실험조건의 유지를 위하여 원료기체의 조성을 변화시킬 때마다 열처리한 새 흡착제로 교환하여 실험하였다. 탈착 및 회수실험에서는 각 탈착 방법에 의한 탈착실험이 끝난 후 재생 방법을 달리하여 이용하였는데 흡착탑을 포화시켜 탈착실험을 수행하는 경우는 그대로 다시 포화시켰으며 파과점까지만 흡착시키는 실험의 경우에는 진공상태에서, 100 °C로 가열된 공기를 20 l/min의 유량으로 흘리면서 8시간 이상 방치하여 흡착제를 재생시킨 후 실험하였다. 단 원료기체의 조성이 바뀌는 실험에서는 매번 재생을 실시하고 실험을 행하였다.

흡착실험은 유량 100 l/min의 공기 흐름 중에 원하는 농도에 해당하는 일정량의 MEK를 정량펌프로 주입하여 2,000-8,000 ppm 범위에서 농도를 변화시키며 수행하였다. 파과시간은 흡착탑 출구의 MEK 농도가 허용농도인 200 ppm에 도달하는 시간으로 정하였다. 탈착실험은 퍼지가스만 이용한 경우와 진공을 함께 이용한 경우를 실험하였다. 퍼지가스는 Fig. 1에서 보인 바와 같이 흡착과정에서 이용되는 공기를 일부 순환시켜 이용하였다. 퍼지가스의 온도는 상온에서 140 °C까지 변화시키면서 실험하였으며 유량은 5-20 l/min 범위에서 실험하였다. 진공탈착시에는 28-560 torr의 압력범위에서 5-20 l/min의 퍼지가스를 온도와 유량을 변화시키며 함께 이용하였다. 응축기의 냉매 온도는 -17~-20 °C를 유지하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 흡착실험결과

먼저 흡착특성을 알아보기 위하여 파과실험을 수행하였다. 파과 실험은 상온에서 원료기체의 농도를 2,000 ppm에서 8,000 ppm까지

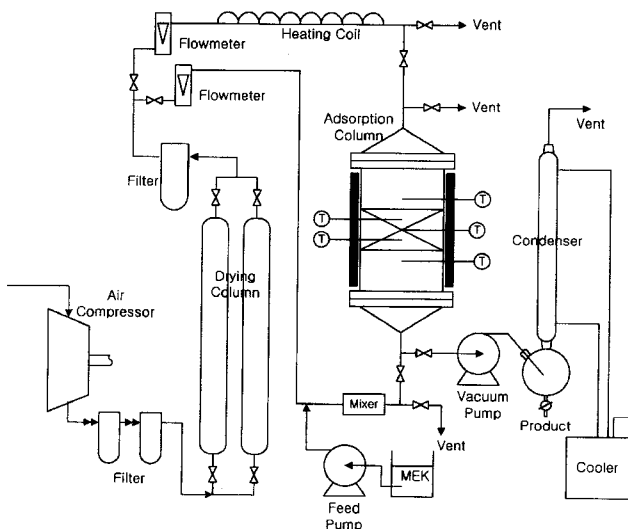


Fig. 1. Schematic diagram of MEK recovery apparatus.

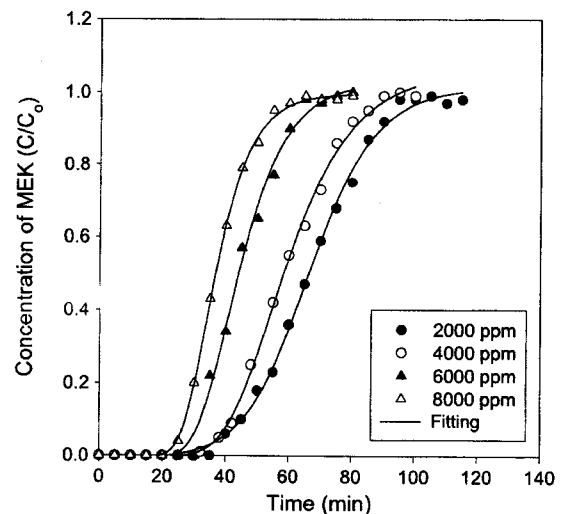


Fig. 2. Breakthrough curves of MEK at various concentrations.

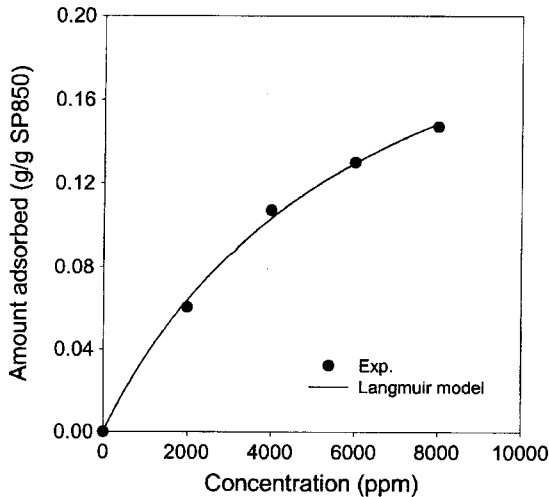


Fig. 3. Isotherm of MEK on polymer adsorbent, SP850.

의 농도를 2,000 ppm 단위로 나누어 4가지 농도에 대하여 행하였다. 실험의 결과로부터 얻은 파과곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 실선은 파과곡선식을 실험결과에 대하여 fitting한 결과이며 이 식은 흡착량 계산을 위하여 사용하였다. 흡착 농도가 높을수록 파과시간이 짧아지고, 농도파전면(concentration wave front)의 경사가 증가하는 경향을 보였다. 이 결과는 농도차가 물질전달의 구동력이 되므로 증기상과 흡착상의 농도차가 클수록 물질전달 속도가 증가해서 동일한 흡착공간을 포화시키는 시간이 상대적으로 짧아지게 되기 때문이다. 흡착속도가 커지면 흡착이 일어나는 영역인 물질전달대가 짧아지기 때문에 파과시에 흡착탑내의 흡착탑 미활용 부분을 감소시키는 결과를 가져오게 되고 이는 흡착제의 이용률을 높여주는 역할을 하게 된다. 파과실험을 바탕으로 SP850 흡착제에서의 MEK 농도에 따른 상온에서의 흡착등온선을 구하여 이를 Fig. 3에 나타내었다. 이때 흡착량은 파과실험결과에서 얻은 파과곡선을 이용하여 수치적분한 면적으로 구하였다. 그림에서 실선은 Langmuir 모델을 이용하여 계산한 값으로 실험값과 잘 일치함을 볼 수 있으며 Langmuir parameter  $q_{max}$ 와  $b$ 값은 다음의 Langmuir 식을 이용하여 구하였다.

$$\theta = \frac{q}{q_{max}} = \frac{bc}{1+bc} \quad (1)$$

여기서  $\theta$ 는 단층흡착분율,  $q$ 는 흡착량,  $q_{max}$ 는 평형흡착량,  $b$ 는 Henry 상수이며  $c$ 는 흡착농도이다. 수치적분으로부터 계산된 흡착량을 이용하여 (1) 식으로부터 Langmuir parameter  $q_{max}$ ,  $b$ 를 구하였는데 그 값은 각각  $2.485 \times 10^{-1}$ ,  $1.833 \times 10^{-4}$ 이었다. Fig. 3에서 보인 바와 같이 흡착질의 농도가 증가할수록 흡착제와 흡착질 사이의 농도차가 커지게 되어 포화흡착에 도달하는 시간이 짧아지기 때문에 흡착량이 비선형적으로 증가함을 알 수 있다.

흡착탑 내부에서의 흡착거동을 좀더 구체적으로 알아보기 위하여 흡착탑 내부의 온도분포를 살펴보았다. 6,000 ppm 농도에서 흡착시 축방향의 온도분포를 Fig. 4에 나타내었다. 흡착은 발열공정이므로 흡착이 진행됨에 따라 온도가 증가하다가 흡착 평형에 도달하면 더 이상의 실질적인 흡착은 일어나지 않게 되며 따라서 온도상승이 멈추고 계속적으로 도입되는 feed에 의해 온도가 떨어지게 된다. 흡착탑 출구의 온도분포를 보면 흡착이 진행됨에 따라 계속적으로 온도가 증가하는 현상을 보이게 되는데 파과시간에 이를 때까지 계속적으로 상승하게 된다. 이 그림은 온도의 이동 범위가 농도의 이동 범위보다 크다는 것과 온도파전면의 이동속도가 농도파전면의 이동속

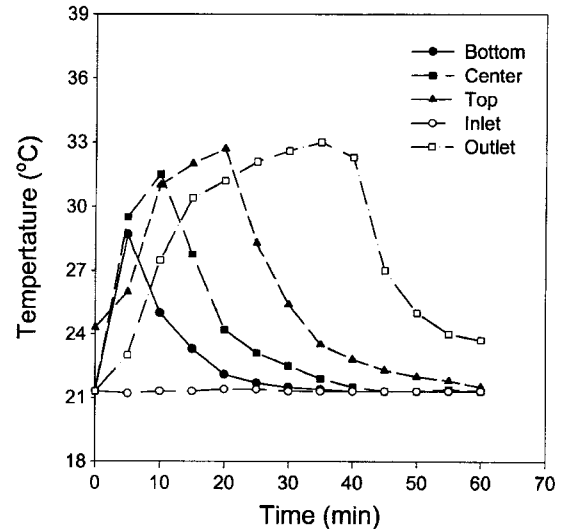


Fig. 4. Temperature profiles of adsorption column during adsorption step.

(feed concentration : 4,000 ppm)

도보다 빠르다는 것을 보여준다. 이는 흡착탑 내부의 온도 분포로도 확인할 수 있는데 실제로 파과가 일어나는 시간에 비해 온도가 증가하는 시간이 조금씩 앞서가는 현상을 볼 수 있다. 흡착의 경우, 낮은 온도에서 조업하는 것이 유리하므로 온도파전면의 이동속도가 농도파전면의 이동속도보다 빠를 경우, 앞으로 흡착이 일어날 흡착제의 온도를 미리 상승시키게 되어 흡착제의 흡착 성능을 저하시킬 가능성이 있다[5]. 이것이 연속조업에 있어서 흡착량이 평형 흡착량보다 항상 작아지는 하나의 원인으로 작용하게 된다. 한편 Fig. 3의 흡착등온선에서도 볼 수 있듯이, 흡착농도의 증가에 따라 흡착량이 증가하게 되는데 온도의 변화로부터 이를 확인할 수 있다. 즉 흡착량의 증가는 발열량의 증가를 수반하므로 흡착량이 증가하게 되면 흡착탑 내부의 온도도 함께 증가하게 된다. 이러한 현상을 Fig. 5에 나타내었다. 원료기체의 농도가 높아지면서 흡착량이 많아지게 되면 발열량이 늘어 온도의 증가폭도 커지고 또한 물질전달대의 이동속도

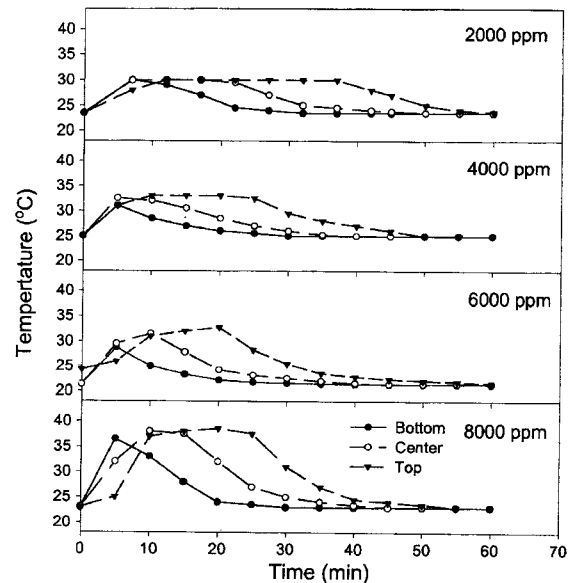


Fig. 5. Temperature profiles of adsorption column at various feed concentrations.

가 빨라지게 되어 peak가 점점 앞으로 이동하는 현상을 볼 수 있다. 이상에서 고분자 흡착제 SP850에 대한 MEK의 흡착특성을 알아보았는데 이 실험으로부터 연속 조업시의 흡착 시간을 결정할 수 있었다. 연속조업시의 흡착시간은 환경기준치의 허용배출농도를 기준으로 (MEK의 경우 200 ppm)하여 조업되게 되므로 각 농도에서의 파과 실험결과로부터 이를 유지하는 시간을 결정할 수 있다. 파과시간은 2,000, 4,000, 6,000 및 8,000 ppm의 농도에 대하여 각각 45, 35, 27 및 23분 정도였다.

### 3-2. 탈착실험결과

흡착 공정을 연속적으로 수행하기 위해서는 흡착보다 탈착이 중요한데 이는 흡착시 발생한 발열량에 해당하는 일을 외부로부터 해주지 않는 경우 흡착된 흡착질의 완전탈착이 불가능하며 외부에서 주는 일의 형태나 종류에 따라 공정의 경제성 및 효율성이 직접적으로 영향을 받기 때문이다. 일반적으로 활성탄을 이용하여 용매를 회수하는 공정에서는 활성탄의 강한 흡착력으로 인해 스팀재생이 일반적으로 사용되고 있으나, 이 경우에는 탈착 효율이 좋은 반면 탈착하고 나온 수용액의 처리가 문제점으로 대두되며 고순도의 용매를 회수하기 위해서는 증류탑의 도입이 필수적이다. 따라서 본 연구에서는 이러한 이유때문에 스팀재생방법을 제외하고 여러 조건을 변화시키면서 탈착 및 회수실험을 수행하였다. 진공만을 이용한 재생은 유기용매 흡착계에서는 효과적이지 않기 때문에 퍼지가스나 가열을 하는 방법을 이용한다. 이때 가열의 방법으로는 두 가지가 있을 수 있으며 그 하나가 가열된 퍼지가스를 이용하는 방법이고 또 하나가 흡착탑 자체를 가열하는 방법이다. 본 연구에서는 진공과 퍼지 그리고 가열의 방법에 따른 탈착 성능을 실험을 통해 알아보았다.

탈착과정에서 가장 중요한 것이 탈착과정의 시간을 줄이는 일이다. 이는 흡착공정을 연속적으로 조업함에 있어서 순환 주기를 결정하기 위한 가장 중요한 변수이기 때문이다. 즉 흡착시간은 농도에 따라 결정되기 때문에 이 시간을 기준으로 탈착에 소요되는 시간이 길어지게 되면 장치에 추가적인 흡착탑을 도입해야 하는 경제적인 어려움이 직면하기 때문이다. 따라서 본 연구에서 여러 가지 변수를 도입하여 탈착특성을 규명하고 이를 통해 최적의 탈착조건을 찾고자 하였다.

먼저 상온의 퍼지가스를 이용한 탈착특성을 알아보기 위하여, 4,000

ppm으로 미리 포화 흡착된 흡착탑에서 상온의 퍼지가스 유량을 변화시키면서 60분간의 탈착량을 측정한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 퍼지가스의 유량이 많을수록 탈착량이 증가함을 볼 수 있는데 이는 퍼지가스의 유량이 클수록 증기상에서 MEK 분압이 낮아지게 되어 흡착상에 있던 흡착질이 상대적으로 증기상으로 많이 탈착되었음을 나타내는 결과이다. 그러나 상온의 퍼지가스만으로 탈착을 시키는 경우는 탈착량을 흡착량과 비교하여 볼 때, 최대 16% 정도에 불과하여 탈착률이 매우 낮음을 알 수 있다.

퍼지가스만으로는 탈착 효과가 크지 않기 때문에 퍼지가스를 흘리면서 진공을 함께 이용하여 탈착 효율을 높이려고 하였는데, 역시 4,000 ppm의 feed로 포화 흡착시킨 흡착탑을 상온의 퍼지가스 20 l/min를 흘리면서 탈착압력을 변화시켜가며 탈착량을 측정하여 보았다. 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 탈착압력이 낮을수록 탈착량이 증가함을 알 수 있으며 이는 압력차가 증가함에 따라 흡착량의 차이가 커지기 때문이다. 퍼지와 진공을 함께 이용하는 경우 74 torr 압력에서 흡착량을 기준으로 54.1%의 MEK를 탈착시킬 수 있었다.

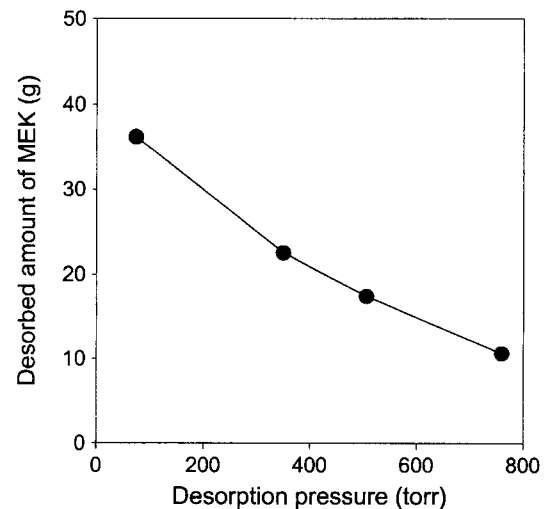


Fig. 7. Effect of desorption pressure on desorbed amount of MEK.  
(feed concentration : 4,000 ppm, purge flow rate : 20 l/min, ambient purge temperature)

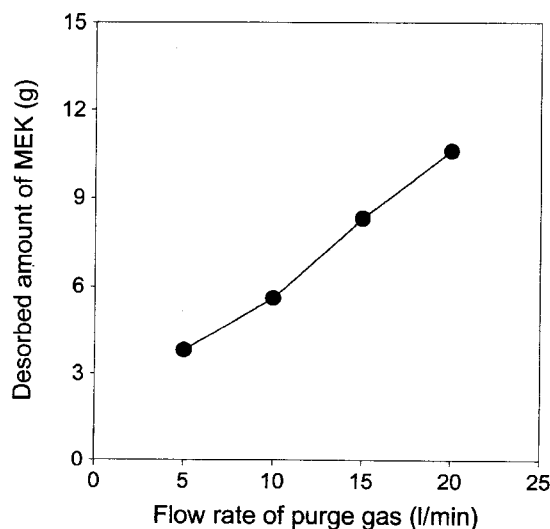


Fig. 6. Effect of purge flow rate on desorbed amount of MEK.  
(feed concentration : 4,000 ppm, ambient purge temperature)

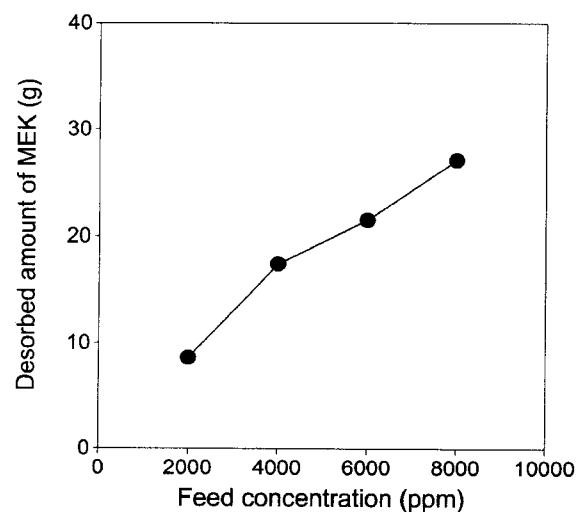


Fig. 8. Effect of feed concentration on desorbed amount of MEK.  
(purge flow rate : 20 l/min, vacuum : 506 torr, desorption time : 60 min, ambient purge temperature)

흡착시의 용매 농도에 따른 탈착량의 변화를 살펴보면 흡착시 원료기체의 농도가 높아질수록 탈착량이 증가하는 경향을 알 수 있는데 이를 Fig. 8에 나타내었다. 이 그림은 상온의 퍼지가스 20 l/min를 이용하고 진공도 506 torr, 탈착시간 60분인 경우의 결과를 나타낸 것으로 이는 동일한 진공도 하에서는 흡착농도가 높을수록 흡착량이 많기 때문에 흡착상과 증기상 간의 농도차가 커지게 되어 상대적으로 많은 양이 탈착되었음을 의미한다. 흡착농도에 따른 탈착량은 2,000 ppm과 4,000 ppm 사이의 범위에서는 탈착량의 차이가 큰 반면, 4,000 ppm 이상의 농도에서는 상대적으로 탈착량의 차가 크지 않은 것으로 나타났는데 이는 흡착농도에 따른 단위흡착량당 흡착량의 결과와 유사한 경향으로서 흡착등온선으로부터 유추할 수 있다.

이상은 상온의 퍼지가스를 이용하여 탈착실험을 수행한 결과이다. 이제는 탈착시 열을 공급하는 경우에 탈착 효율이 얼마나 증가하는지 알아보기 위하여 가열 방법을 달리하여 탈착실험을 수행하였다. 먼저 4,000 ppm으로 포화 흡착시킨 흡착탑에서 퍼지가스의 유량을 20 l/min로 고정시킨 후 이 퍼지가스의 온도를 변화시키면서 상압에서 60분간 탈착실험을 행한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 퍼지가스의 온도가 증가할수록 탈착량은 증가하였다. 흡착량은 온도의 함수로서 온도의 증가는 흡착량의 감소를 가져오게 되는데 탈착과정에서 퍼지가스의 온도 증가는 흡착상에 흡착되어 있던 MEK 흡착량의 감소를 가져오기 때문이다. 다시말해서, 고온의 퍼지가스가 평형 흡착량을 감소시키면서 흡착상의 MEK를 증기상으로 이동시키기 때문으로 퍼지가스의 온도가 높을수록 흡착탑의 온도를 증가시켜 큰 탈착효과를 얻을 수 있게 된다. 그러나 100 °C보다 높은 온도로 탈착을 하는 경우, 회수된 MEK의 색이 연한 노란색으로 변한 것을 관찰할 수 있었는데 이는 활성탄을 흡착제로 사용했을 경우와 같은 현상이라고 보여지며, MEK의 반응성이 큰 ketone기가 고온의 퍼지가스의 영향으로 산화되어 부산물인 diacetyl을 생성한 것으로 생각된다. MEK가 diacetyl로 분해되는 메카니즘은 Takeuchi 등에 의하여 보고되어 있으며 본 연구의 선행연구에서 생성된 부산물과 같은 물질임을 분석결과 확인할 수 있었다[4, 6]. 가열된 퍼지가스만 이용하면 100 °C 온도일 때 흡착된 기체의 농도를 기준으로 36 %의 MEK를 탈착시킬 수 있었다.

퍼지가스를 가열하면서 동시에 진공을 이용한 경우는 상온의 퍼지가스만 이용한 경우 또는 상온의 퍼지가스와 진공을 함께 이용한

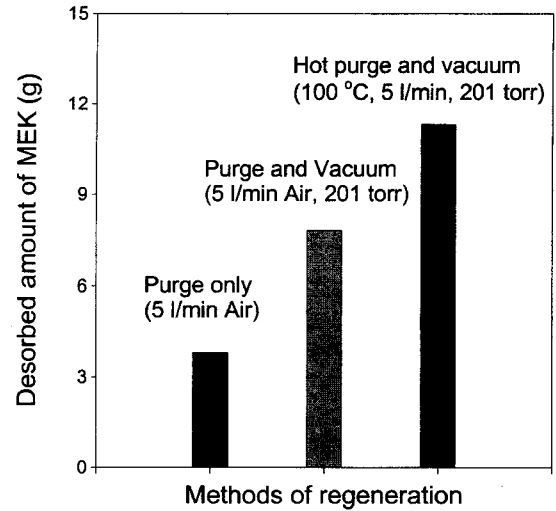


Fig. 10. Desorbed amounts of MEK according to regeneration methods.

(feed concentration : 4,000 ppm, purge flow rate : 5 l/min)

경우와 비교할 때 더 많은 탈착량을 보였는데 이들을 비교한 결과를 Fig. 10에 보였다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 진공과 가열된 퍼지가스를 이용한 경우가 그렇지 않은 경우보다 최대 네 배까지 탈착 및 흡착제 재생 속도면에서 가장 우수한 결과를 보였다. 이러한 결과에서 알 수 있듯이 고온의 퍼지가스가 탈착에는 유리하지만 부반응을 동반하게 되므로 탈착시 흡착질의 특성을 고려하여 탈착 조건을 설정해야 함을 알 수 있다.

탈착시 가열을 해주는 또 다른 방법의 하나로 흡착탑 자체를 외부에서 가열하는 경우 탈착특성을 살펴보았는데 4,000 ppm으로 초기 포화 흡착시킨 흡착탑의 외부표면 온도를 100 °C로 일정하게 유지시키면서 진공도 350 torr, 퍼지가스의 유량을 10 l/min로 고정시킨 상태에서 퍼지가스 온도를 변화시키면서 탈착실험을 수행하여 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 동일한 온도로 흡착탑 외벽을 가열한 상태에서 퍼지가스의 온도가 증가할수록 탈착량이 증가함을 볼 수 있으며 흡착제 재생 시간도 짧아졌다. 이 경우, 퍼지가스의 온도가 140 °C일 때

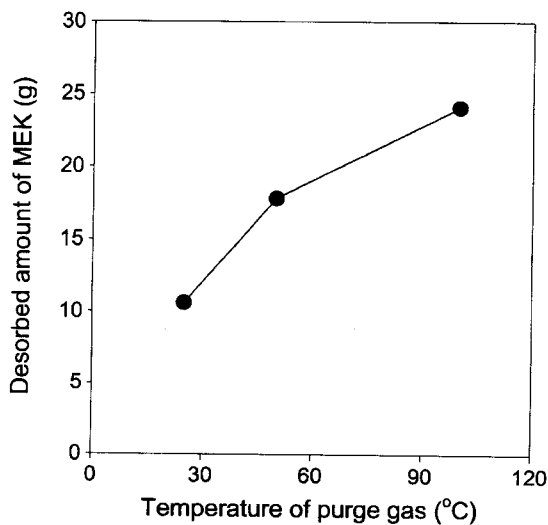


Fig. 9. Effect of purge gas temperature on desorbed amount of MEK. (feed concentration : 4,000 ppm, purge flow rate : 20 l/min, atmospheric desorption pressure)

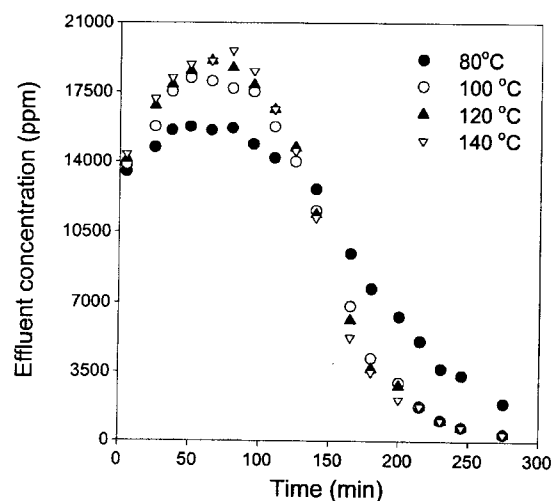


Fig. 11. Effluent concentrations of MEK at various purge gas temperature.

(feed concentration : 4,000 ppm, purge flow rate : 10 l/min, vacuum : 350 torr, 100 °C heating outer wall of adsorption column)

탈착량은 회수된 양을 기준으로 34.2%를 얻을 수 있었다. 이는 퍼지 가스 유량이 20 l/min, 탈착압력이 350 torr일 때 외벽을 가열하지 않았을 때의 결과인 35.9%에 비교해 볼 때 상당히 높은 값이다.

### 3.3. 회수실험결과

지금까지의 결과는 흡착탑을 임의의 농도로 포화시킨 후 여러 변수에 의한 탈착특성을 알아보았는데 실제 흡착공정을 구성하는데 있어서 탈착과정은 용매의 배출허용농도 이하에서 배출시켜야 하므로 포화 흡착이 아닌 파과점까지만 흡착을 진행시키게 된다. 여기서는 이러한 흡착조건에 따른 영향을 알아보기 위하여 파과점까지만 흡착을 진행시킨 후 탈착과정을 진행시켜 그때의 결과를 살펴보았다. 또한 탈착 시간은 중요한 실험변수이며, 파과실험의 결과로부터 흡착에 소요되는 시간이 30분을 전후하여 결정됨을 알았기 때문에 지금까지 60분간 탈착을 통해 탈착량의 비교를 수행하였는데 반해 이번에는 탈착시간을 함께 변화시키면서 실험을 수행하여 탈착시간의 영향도 알아보았다.

여러 흡착농도에서 흡착평형까지 흡착시킨 경우와 파과점까지 흡착시킨 경우, 상온의 퍼지 가스를 5 l/min의 유량으로 흘려주면서 201 torr 압력에서 120분간 탈착시켰을 때의 시간에 따른 MEK 탈착농도를 Fig. 12에, 그리고 각각의 흡착농도에 따른 회수량을 Fig. 13에 나타내었다. 앞의 탈착실험에서 퍼지 가스의 유량이 증가할수록 탈착이 잘 일어나는 것을 알 수 있었는데, 회수실험에서 퍼지 가스의 유량을 5 l/min로 이용한 이유는 응축기의 크기 때문이었다. 응축기의 접촉면적은 일정하므로 유량이 큰 경우는 탈착은 용이하지만 배출되는 기체의 유속이 커지게 되어 응축되는 양이 상대적으로 적어지는 결과를 보였기 때문이다. 본 연구에서 사용한 장치로는 5 l/min의

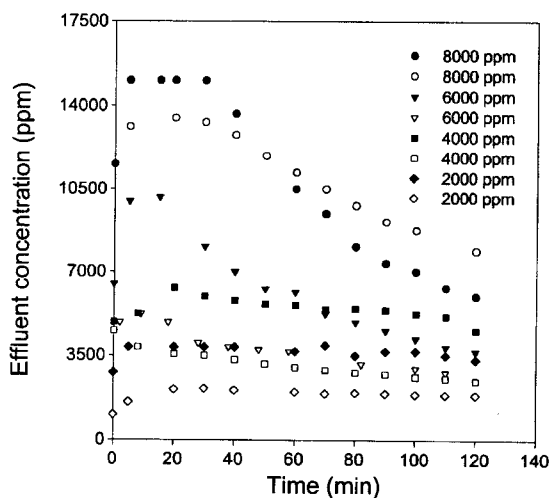


Fig. 12. Effluent concentrations at various adsorption conditions.

(filled : adsorption until saturation; blank : adsorption until breakthrough; feed concentration : 4,000 ppm; purge flow rate : 5 l/min; vacuum : 201 torr)

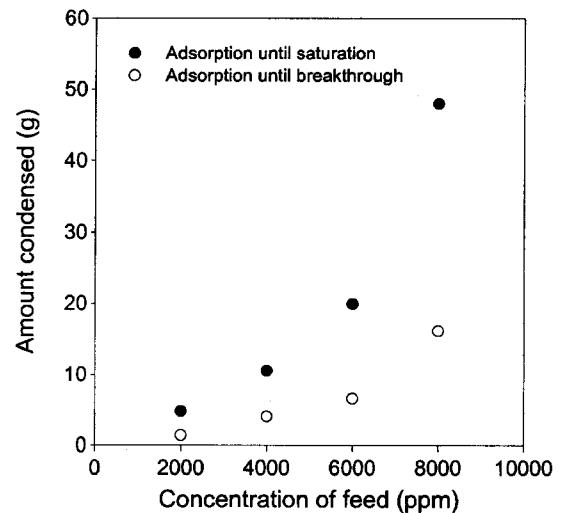


Fig. 13. Condensed amounts according to adsorption conditions.  
(purge flow rate : 5 l/min; vacuum : 201 torr)

유량이 탈착량에 대한 응축량에서 가장 우수한 결과를 보였다.

Fig. 12와 13에서 검은 기호는 흡착평형 후의 탈착농도를, 흰 기호는 파과점까지의 흡착 후 탈착농도를 나타내며 모든 흡착농도에 있어서 흡착평형까지 흡착된 경우가 탈착이 많이 되고 있음을 보여주고 있다. 평형흡착의 경우는 흡착탑내의 모든 흡착제가 균일하게 충분히 흡착하게 되나, 파과점까지 흡착을 진행시키는 경우에는 원료 기체의 농도에 따라 서로 다른 물질전달영역이 존재하게 되고 이때 발생하는 각각 다른 분포의 흡착되지 않은 흡착점의 존재는 전체 흡착량을 감소시키게 된다. 이러한 현상으로 인하여 흡착평형까지 흡착된 경우가 훨씬 많은 흡착량을 나타내게 된 것이다. 이 두 가지 경우의 비교를 위하여 Table 1에 포화흡착과 파과점까지 흡착한 경우를 비교하여 각각의 흡착량과 응축량을 나타내었다. 표에서 각각의 흡착량은 Fig. 2의 파과곡선으로부터 계산하였으며 파과점까지 흡착시킨 경우는 배출농도가 200 ppm이 되는 시점으로 하였다. 표에서 보면 흡착량의 경우 흡착농도가 높아질수록 두 가지 경우의 흡착량이 모두 커지는 것을 볼 수 있는데 이는 흡착농도가 증가할 때 물질 전달영역이 짧아지지만 파과곡선에서 보듯이 그 차이가 크지 않은 반면 파과시간은 현저히 단축되기 때문에 실제 파과점까지 흡착시키면 흡착탑내의 흡착영역은 아직 많이 남아있게 된다. 다시 말해, 높은 농도의 경우가 물질전달영역이 짧아져 농도파전면의 경사가 급해지기는 하지만 실제 흡착량 면에서는 저농도일 경우가 파과점까지의 상대 흡착량이 많은 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 2에서도 상대면적을 비교해 보면 확인할 수 있는데 본 실험에서는 파과점을 일정한 농도로 고정했기 때문에 흡착농도가 높아질수록 파과시간이 더욱 단축되는 효과를 가져오기 때문에 상대면적이 고농도에 작아지기 때문이다. 반면, 회수량의 경우는, 흡착농도의 증가에 따라 그 값은 크게 증가하지만 두 경우의 비, 즉 흡착농도에 따른 증

Table 1. Desorption characteristics according to adsorption conditions

Conc.(ppm)	Adsorbed amount of MEK(g)			Condensed amount of MEK(g)			Recovery(%)		
	Breakthrough(A)	Saturation(B)	Ratio(A/B)	Breakthrough	Saturation	Ratio	Breakthrough	Saturation	Ratio
2000	26.2	41.1	0.64	1.4	4.8	0.29	5.3	11.7	0.45
4000	40.0	66.9	0.60	3.7	10.5	0.35	9.3	15.7	0.59
6000	48.1	81.3	0.59	6.6	19.9	0.33	13.7	24.5	0.56
8000	50.1	91.9	0.55	16.2	47.9	0.34	32.3	52.1	0.62

가율은 거의 비슷함을 볼 수 있다. 결과적으로 두 가지 경우 모두 회수율은 흡착농도가 높을수록 높아지는 경향을 보이게 된다.

또한 원료기체의 농도가 높아질수록 포화흡착된 경우의 초기 탈착이 현저히 커짐을 볼 수 있는데 초기농도 8,000 ppm의 경우는 급격한 초기 탈착으로 인해 시간이 지남에 따라 탈착농도가 감소하고 오히려 파과점까지 흡착시킨 경우보다 탈착농도가 작아지는 현상을 나타냈다. 그러나 Fig. 13에서 볼 수 있듯이 탈착량은 포화흡착시와 현저히 많은데 이러한 경우가 연속 조업시 가장 바람직한 현상으로서 짧은 시간내에 많은 양의 흡착질이 탈착됨을 의미하는 것이다. 다시 말해 흡착농도와 탈착농도가 높을수록 회수량이 많아지게 된다.

Fig. 13의 회수량은 Fig. 10의 탈착량과 비교해 볼 때 같은 조건에서 회수량이 탈착량보다 적음을 볼 수 있다. 회수량은 응축기에서 액상으로 회수된 MEK의 양을 흡착량과 비교한 양으로서 흡착탑을 나올 때의 실제 탈착농도와는 다른 값을 나타내게 된다. 지금까지의 모든 결과에서, 탈착되어 흡착탑에서 빠져 나오는 모든 MEK가 응축되어 회수되지 않는다. 이는 응축기의 온도( $-20^{\circ}\text{C}$ )하에서 MEK가 가지는 증기압에 해당하는 양만큼은 응축되지 않기 때문에 나타나는 현상인데 이 차이는 Fig. 14에서 잘 나타나고 있다. Fig. 14는 4,000 ppm 농도의 원료기체를 파과점까지 흡착시킨 후 Fig. 12, 13에서와 동일한 조건에서 퍼지가스를  $100^{\circ}\text{C}$ 로 가열한 경우의 시간에 따른 MEK 농도를 나타낸다. 검은 기호는 탈착기체의 농도이며 흰 기호는 응축기를 지난 기체흐름의 농도, 즉 응축하지 않고 방출되는 기체의 농도를 나타낸다. 탈착 초기에는 뜨거운 퍼지가스에 의해 흡착제가 가열되면서 탈착량이 증가하게 되어 탈착량이 증가하다가 탈착이 계속 진행되면 흡착질이 감소하게 되고 40분 이후부터는 탈착 농도가 감소하는 현상을 보인다. 그러나 응축기를 나오는 기체의 MEK 농도는 항상 일정한 값을 보이고 있다. 응축기에서 응축이 일어나기 위해서는 Fig. 14에서 흰 기호로 나타난 배출 농도 이상인 경우에만 그 차이만큼 응축이 일어나게 된다. 그러므로 회수량을 증가시키기 위해서는 응축기의 접촉면적을 충분히 크게 하거나 온도를 가능한 낮추는 것이 바람직하다. Fig. 12와 14를 비교해 보면 동일한 조건하에서는 퍼지가스의 온도가 높은 경우가 탈착 및 회수량이 많은 것으로 나타났다.

그렇다면 실제 응축되어 회수된 MEK의 양을 비교하기 위하여 탈착 방법에 따른 회수량을 비교하여 Fig. 15에 나타내었다. Fig. 15는 4,000 ppm의 원료기체를 파과점까지 흡착시키고 5 l/min의 퍼지가스를

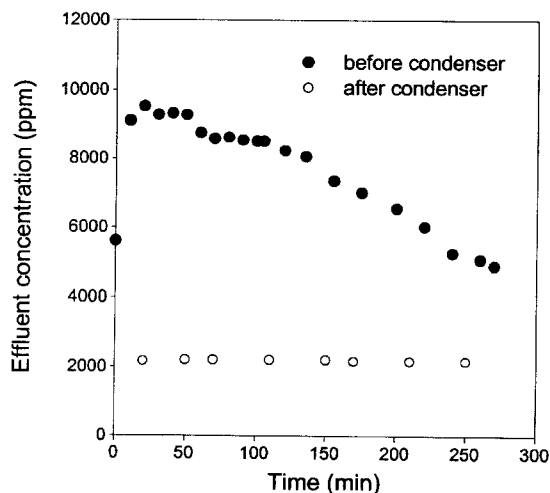


Fig. 14. Effluent concentrations during regeneration.

(feed concentration: 4,000 ppm; flow rate of hot purge gas: 5 l/min; vacuum: 201 torr; purge gas temperature:  $100^{\circ}\text{C}$ )

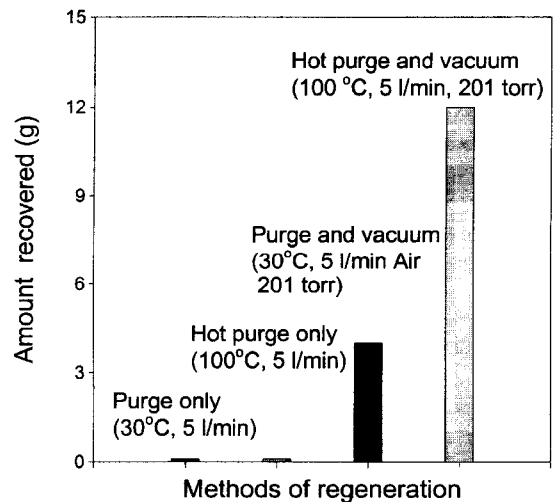


Fig. 15. Recovered amounts of MEK at various regeneration methods. (feed concentration: 4,000 ppm; purge flow rate: 5 l/min; regeneration time: 120 min)

를 이용하여 재생 방법에 따른 120분간의 회수량을 나타낸 그림이다. 실제로 상압에서 퍼지만을 이용한 경우와 상압에서 가열된 퍼지 가스를 이용한 경우는 탈착농도가 낮아 응축이 일어나지 않았으며 더욱 낮은 응축온도를 요구한다. 다시 말해서 MEK를 액상으로 회수하기 위해서는 진공의 도입이 필수적이었으며, 진공도가 낮을수록 회수율이 높았으며 동일한 진공하에서는 퍼지가스의 온도가 높을수록 회수량이 많았다. Fig. 15에서 보인 바와 같이, 4,000 ppm, 100 l/min의 원료기체에 대하여 탈착압력 201 torr이고 퍼지가스 유량 5 l/min, 온도  $100^{\circ}\text{C}$ 일 때 26%의 순수한 MEK를 액상으로 회수할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 유기용매인 MEK를 흡착법으로 회수하기 위해 고분자 흡착제인 SP850을 이용하여 흡·탈착실험을 수행함으로써 고분자 흡착제에서의 MEK 흡·탈착특성을 규명하였다. 파과 및 흡착 실험을 통해 흡착 농도에 따른 흡착량과 파과시간을 결정할 수 있었다. 흡착법을 이용한 회수방법에서 가장 중요한 단계인 탈착과정을 최적화하기 위하여 실험변수를 변화시키면서 탈착 및 회수량을 측정하고 탈착량은 퍼지가스의 유량이 많을수록, 탈착압력이 낮을수록, 퍼지가스의 온도가 높을수록, 그리고 흡착질의 용매 농도가 높을수록 증가하였다. 응축을 통한 액상 MEK의 회수를 위해서는 진공의 도입이 필수적이었으며 동일한 진공하에서는 퍼지가스의 온도가 높을수록 회수량이 많았다. 회수과정에서 응축기의 온도와 응축기의 크기가 중요한 변수임을 알 수 있었는데 이는 응축기가 작거나 응축온도가 높으면 응축과정에서의 손실이 많아지기 때문이다. 탈착 및 회수 방법 중 흡착탑 외부벽을  $100^{\circ}\text{C}$ 로 가열하고 201 torr의 진공하에서  $100^{\circ}\text{C}$ 의 공기를 5 l/min로 흘리면서 탈착을 수행한 경우가 가장 우수한 결과를 보였다. 퍼지가스의 온도가  $100^{\circ}\text{C}$ 보다 높은 경우에는 탈착시 MEK의 분해반응에 의한 부산물의 생성을 관찰할 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 환경부에서 지원한 연구과제에 의해 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. John, R. M.: *Chem. Eng. Prog.*, **89**, 37(1993).
2. Barry, H. M.: *Chem. Eng.*, **47**, 113(1960).
3. Lee, H., Kim, J., Han, C., Song, H. K. and Na, B.-K.: accepted to *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 120(1998).
4. Na, K., Moon, I., Kim, J., Na, B.-K., Chung, Y. and Song, H. K.: *Proceeding of KICHe '95, Theory and Applications of Chem. Eng.*, **1**, 319(1995).
5. Ruthven, D. M., Farooq, S. and Knaebel, K. S.: "Pressure Swing Adsorption", VCH(1993).
6. Takeuchi, Y., Nishinaka, K. and Yoshimura, Y.: The 3rd Korea-Japan Symp. on Separation, Seoul, Korea, 63(1993).