

비흡착성 화합물을 포함하는 다성분 VOCs의 탄소흡착제 흡착특성

우광재 · 김상도 · 이시훈[†]

한국에너지기술연구원
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
(2006년 11월 20일 접수, 2007년 1월 8일 채택)

Adsorption Characteristics of Multi-component VOCs Including Poorly Adsorbable Chemicals on Activated Carbonaceous Adsorbents

Kwang Jae Woo, Sang Do Kim and Si Hyun Lee[†]

Clean System Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received 20 November 2006; accepted 8 January 2007)

요 약

실제 공정에서 사용빈도가 높은 비흡착성 화합물을 포함하고 있는 다성분계 가스상 휘발성유기화합물의 제거 및 회수의 최적설계 도출을 위하여 직경 10.2 cm × 높이 50 cm의 고정층 흡착탑에서 다성분계 휘발성유기화합물(toluene-xylene-MEK, toluene-MEK-IPA)의 탄소흡착제에 대한 흡착실험을 수행하였다. 탄소흡착제로는 펠렛형 입상활성탄과 활성탄소섬유를 사용하였으며, 흡착실험을 통하여 흡착과과곡선을 구할 수 있었으며 이로부터 흡착제별 흡착특성을 고찰하였다. 흡착제별 흡착성능은 활성탄소섬유, 활성탄소섬유 + 활성탄 조합흡착제, 활성탄 + 활성탄 조합흡착제, 단독 활성탄 순으로 나타났으며, 탄소흡착제에 대한 휘발성유기화합물의 흡착은 분자량이 크고 비극성인 화합물이 저분자량이면서 극성의 정도가 강한 화합물에 비하여 흡착성능이 우수하였다. 특히, 다성분계 휘발성유기화합물의 흡착에서 알콜류 및 케톤류의 화합물은 흡착성능이 우수한 방향족류 흡착질의 경쟁흡착으로부터 밀리어 저조한 흡착성능을 나타내었으나, 기공들의 크기분포가 다른 탄소흡착제의 적절한 조합으로부터 현장 적용이 가능할 정도로 비흡착성 화합물의 배출문제를 억제할 수 있었다.

Abstract – The adsorption characteristics of multi-component solvent vapors including poorly-adsorbable chemicals such as toluene-xylene-MEK and toluene-MEK-IPA on the activated carbonaceous adsorbents were investigated in a stainless steel fixed bed of 10.2 cm ID and 50 cm in height in order to identify those carbons for eliminating and recovering solvent vapors from industrial emission sources. The used activated carbonaceous adsorbents were pelletized commercial activated carbons and activated carbon fiber. Breakthrough curves and adsorption capacity at atmospheric pressures were obtained. It has been found that non-polar and larger molecules have been adsorbed better than polar and smaller molecules. In special, alcohols and ketones were poorly adsorbed caused by competitive adsorbability in multi-component mixture system. However, it could be overcome by profitable employment of organization of cooperative system which was composed of different porosity activated carbonaceous adsorbents appropriately.

Key words: VOC, Activated Carbon, Activated Carbon Fiber, Adsorption, Toluene, Xylene, MEK, IPA

1. 서 론

휘발성유기화합물(VOCs; volatile organic compounds)은 고정배출원에서의 유기용제 사용과 액체연료의 사용, 이동 배출원에서 사용되는 연료에 의해 대기중으로 배출되고, 산업체에서 많이 사용되고 있는 용매와 화학 및 제약공장, 도장·건조공정에서 배출되는 유해가스까지 다양하며, 저비점 액체연료, 파라핀, 올레핀, 방향족 화합물 등 주변에서 흔히 사용되는 유기물질을 포함한다. 이러한 휘

발성 유기화합물은 인체 및 동식물에 유해한 2차 오염물질인 광화학 산화물을 형성하는 전구물질로서 오존오염을 증가시켜 오존주의보의 원인이 되고 있으며 현재 점점 악화되는 대도시의 시정장애와 수치상 대기질 개선에도 불구하고 실제 피부로 느끼는 오염도를 커지게 하는 중요 대기오염물질이다[1-5].

휘발성유기화합물(VOCs) 처리기술의 선정시 우선 경제적이면서도 효율적인 기술을 선택해야 하는데, 이는 배출가스의 특성 및 조성, 오염물질의 물리·화학적 특성, 제거효율 등의 인자를 고려하여야 한다. 현재 국내외적으로 폭넓게 활용되고 있는 휘발성 유기화합물의 처리기술은 운전 및 관리가 용이하고 비교적 안정적 효율

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: lsh3452@kier.re.kr

을 나타내는 흡착방식이다[1].

흡착공정에서 가장 많이 활용되고 있는 활성탄은 독특한 물리적 특성과 표면의 다양한 화학적 기능기들로 인하여 다양한 흡착질의 흡착제로 활용되고 있다. 특히 미세한 역청탄 입자를 펠렛화한 입상활성탄(pelletizing granular activated carbon)은 미세기공(micropore)과 큰 기공(macropore)이 혼재하는 이봉분포(bimodal distribution) 구조를 갖게 되어 기상흡착에 있어서 보다 유리할 뿐만 아니라 자연발화온도가 높고 경도 또한 우수하여 현장에 널리 적용되고 있다. 지금까지 BTX(benzene·toluene·xylene)로 대표되는 방향족 탄화수소에 대한 활성탄의 우수한 흡착성능은 많이 보고 되고 있다. 하지만, 실제 공정에서 다량 사용되어지고 있는 대표적인 알콜류인 IPA(isopropyl alcohol)와 케톤류인 MEK(methyl ethyl ketone)에 대한 활성탄의 흡착특성에 관한 연구결과는 미흡한 실정이다. 지금까지 보고 된 바로는 IPA와 같은 알콜류는 극성물질이면서 분자크기가 작기 때문에 활성탄에 대한 흡착성능이 방향족류에 비하여 크게 낮으며, MEK와 같은 케톤류의 경우에는 흡착은 용이하나 활성탄에 흡착할 때 흡착열이 높아 활성탄의 온도가 상승하여 열화현상이 발생된다고 알려져 있다[6]. Kim 등[7] 및 Park 등[8]은 n-헥산, MEK, 톨루엔의 활성탄에 대한 흡착실험을 하였는데, 단일성분의 흡착등온선을 적용한 이상흡착용액 흡착 이론으로 2성분계의 혼합물 파과곡선의 실험을 모사하였다.

한편, 휘발성유기화합물 제거공정에서 흡착이나 탈착과정 모두 단일성분계가 아니고 복합성분으로 이루어진 다성분계임에도 불구하고, 방향족류-케톤류-알콜류의 다성분계에 대한 활성탄의 흡착특성에 대한 지금까지의 실험결과는 전무한 실정이다. 다성분계의 흡착은 성분간의 경쟁과 상호작용을 고려해야 하므로 단일성분계에 비해 측정이 용이하지 않을 뿐 아니라, 흡착특성을 해석하는데도 어려울 수 있다. 하지만, 실제의 휘발성유기화합물의 제거 및 회수공정을 최적으로 설계하는데 있어서 다성분계의 흡탈착에 관한 특성 연구는 반드시 선행되어야 할 과제라 할 수 있다[9].

활성탄의 흡착공정에서 단일성분의 흡착에서 뿐만 아니라 다성분계 혼합성분의 흡착에서 다성분간의 경쟁흡착과 상호작용에 의하여 특히 흡착성능이 저조한 성분, 즉 케톤류 그리고 알콜류에 대한 발전된 흡착공정이 개발되어야 한다. 물론 침착활성탄이나 기능성 지올라이트 등을 이용하는 방법도 있겠지만, 흡착과정이 화학적인 결합으로 탈착재생이 용이하지 않으므로 효율적인 방법이라 할 수 없다. 다행히도 구성원소, 탈착재생조건 그리고 물리적 흡착 메카니즘 등이 활성탄과 거의 유사한 활성탄소섬유(ACF: activated carbon fiber) 흡착제가 개발되어져 왔으며, 활성탄에서 대두되었던 문제점을 해결하려는 연구가 많이 시도되고 있다.

활성탄소섬유는 활성탄과는 달리 매우 짧은 접촉시간에 최대 흡착성능을 보인다. 활성탄에는 중기공(mesopore)이나 대기공(macropore)들이 있고 이들이 차지하는 세공 부피의 분율이 꽤 크기 때문에 흡착질의 모세관 응축 현상이나 확산 이동이 흡착시간을 길게 하지만,

활성탄소섬유에는 거의 미세기공(micropore)만이 발달하여 있어서 흡착질은 좁은 미세기공에서 이루어지는 미세기공 채움현상이나 좀 더 넓은 미세기공에서 이루어지는 협력 흡착(cooperative adsorption)이 주 메카니즘이어서 흡착시간이 대단히 짧다. 따라서 활성탄소섬유는 활성탄에서는 흡착능력이 저조하였던 알콜류 및 케톤류에 대하여도 흡착능력이 우수할 뿐만 아니라 다성분계의 흡착에서도 흡착질 상호간의 경쟁흡착에 큰 영향을 받지 않게 된다[6].

본 연구의 근본적인 목적은 활성탄소흡착제를 활용하여 현장에서 널리 사용되고 있는 다성분계 휘발성유기화합물의 효율적인 흡착제거방법 도출에 있다. 따라서 본 실험에서는 펠렛(pellet) 형태의 활성탄 두 종류 및 활성탄소섬유 흡착제에 대한 휘발성유기화합물의 단일성분 그리고 다성분계 혼합가스의 흡착성능을 실험하여 흡착특성을 고찰하였다. 흡착질로는 방향족류-케톤류-알콜류 중 가장 대표적인 toluene-xylene-MEK 및 toluene-MEK-IPA 3성분계를 선정하여 흡착제에 따른 흡착 파과곡선을 구하였으며, 이로부터 흡착제들의 다성분계 흡착특성 및 다성분간 흡착질의 경쟁 흡착력을 평가할 수 있었다. 특히, 활성탄 단독 흡착제만으로 처리가 곤란하였던 저분자량·극성물질의 효율적인 제거를 위하여 활성탄과 활성탄소섬유의 조합 그리고 제조사별 활성탄의 조합기술을 개발하여 실제공정에 용이하게 적용되도록 하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

본 실험에서 사용한 탄소흡착제로는 국내산 활성탄(AC: activate carbon) 두 종류(신광화학공업(주), (주)한독카본)와, 일본산 활성탄소섬유(ACF: activated carbon fiber, mitsubishi)이었으며, 흡착제로 사용된 활성탄과 활성탄소섬유의 물성을 Table 1에 나타내었다. 흡착제를 실험하기 전에 oven에서 12시간 동안 110 °C에서 건조시킨 후 데시케이터에서 실온으로 냉각해 사용하였다. 흡착질(adsorbate)로는 toluene·xylene(Samchun, Korea, 99.5%), MEK·IPA(Supelco, Japan, 99.9%)를 사용하였으며, 각 휘발성유기화합물(VOC: volatile organic compounds)의 물성 및 3성분계 혼합물의 조성을 Table 2에 나타내었다. Toluene-xylene-MEK 3성분계는 국내 실제 조선회사의 페인트 도장공정에서 사용되고 있는 배합비율인 49 : 33 : 18 wt%를 적용하였으며, toluene-xylene-IPA 3성분계는 페인트 제조공정에서 실제로 적용되고 있는 70 : 15 : 15 wt%의 무게비율을 적용하여 실험하였다.

2-2. 실험장치 및 실험방법

고정층 흡착탑에서 다성분계 휘발성유기화합물(VOC)의 흡착-탈착 실험을 수행하기 위한 개략적인 실험장치도를 Fig. 1에 나타내었다. 본 실험장치는 현재 실제로 현장에 적용되고 있는 흡착시설의 조업조건 그대로 설계된 장치로서, 유입되는 기체의 공탑속도(50 cm/s),

Table 1. Structure property characteristics of AC and ACF

Adsorbents	Adsorbent size	BET surface area (m ² /g)	Micropore area (m ² /g)	Micropore volume (cc/g)	Average pore diameter (Å)
Activated carbon (Shinkwang)	10 mmL×Ø4 mm (pellet)	1,020	1,061	0.56	22.43
Activated carbon (Handok)	10 mmL×Ø4 mm (pellet)	953	932	0.40	18.34
Activated carbon fiber (Mitsubishi)	Ø10 µm (tow)	1,058	1,039	0.46	18.64

Table 2. Physical properties of VOC adsorbates and three components compositions

VOCs	Molecular weight (g/mol)	Carbon N.	boiling point (°C)	density (g/cm ³)	3-comp. composition wt% (#1)*, (#2)*	Liquid phase vol% (#1)*, (#2)*	Theoretical molecular diameter (Å)
Toluene	92.1	7	111	0.86	(49) ^{#1} (70) ^{#2}	(48.9) ^{#1} (68.3) ^{#2}	6.98
Xylene	106	8	138	0.87	(33) ^{#1} (-)	(32.6) ^{#1} (-)	7.28
MEK	72.0	4	80	0.80	(18) ^{#1} (15) ^{#2}	(18.5) ^{#1} (15.7) ^{#2}	6.58
IPA	60.1	3	82.4	0.785	(-) (15) ^{#2}	(-) (16.0) ^{#2}	6.24

#1 : Toluene-Xylene-MEK 3-components

#2 : Toluene-MEK-IPA 3-components

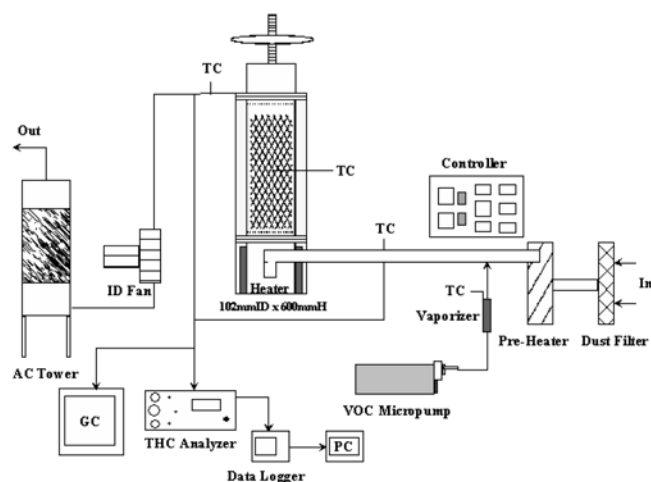


Fig. 1. Schematic diagram of the adsorption experimental apparatus.

체류시간(1 s) 그리고 bed 높이(50 cm)를 현장시설과 동일한 조건으로 맞춘 것이다[1].

Fig 1에서 보는 바와 같이 실험에 사용된 흡착탑은 내경 102 cm × 높이 60 cm 스테인레스 스틸 재질의 column이었으며, 흡착탑 내부 중앙에 온도센서가 설치되어 실시간으로 bed 온도가 data logger에 의해 측정되었다. 흡착탑의 외부는 흡-탈착시 열손실을 방지하기 위하여 보온재질로 단열처리 되었다. 흡착탑은 흡착제의 유출을 방지하기 위하여 상하단에 각각 스텐망이 설치되었고, 흡착탑 하부에는 탈착시 혼합가스를 가열하기 위하여 외부에 4 kw 급 가열기가 설치되었다. 또한, 공기 유입부에는 25 °C 항온을 유지하기 위한 2 kw pre-heater가 설치되었으며 전단에는 협잡물/먼지 제거를 위한 filter가 구비되었다.

휘발성유기화합물(VOC)은 HPLC 용 정량펌프를 사용하여 주입하였고, 정량펌프와 공기 유입부와의 스테인레스 스틸 라인에 열선을 감아 40~50 °C로 유지시키면서 유기용제를 휘발시켜 가스상으로 유입공기와 혼합되도록 하였다. 각 실험에서의 유입 기체의 농도는 풍량에 따른 용제의 주입량을 계산하여 일정량 주입하면서 THC 분석기 및 GC를 통하여 확인한 후 실험을 행하였다.

유입 공기의 풍량은 터보팬(turbo fan)의 인버터를 통해 조절하였고 흡착탑 유출부에서 풍량을 측정하여 확인하였다. 흡착제는 활성탄의 경우 2 kg, 활성탄소섬유의 경우 100~150 g 그리고 활성탄과 활성탄소섬유의 조합실험에서는 활성탄과 활성탄소섬유의 무게비율을 9:1 및 7:3으로 하여 흡착탑에 충전하였으며, 이때의 bed 전체

높이는 50 cm로서 체류시간을 일정하게 하였다. 유입되는 유체의 풍량은 흡착공정의 경우 0.23 m³/min이었고, 이때의 유속은 50 cm/s, 체류시간은 1.0 s이었으며, 탈착은 110~130 °C 가열된 공기를 매체로 하여 흡착공정 풍량의 1/10~1/1 수준으로 조절하였다.

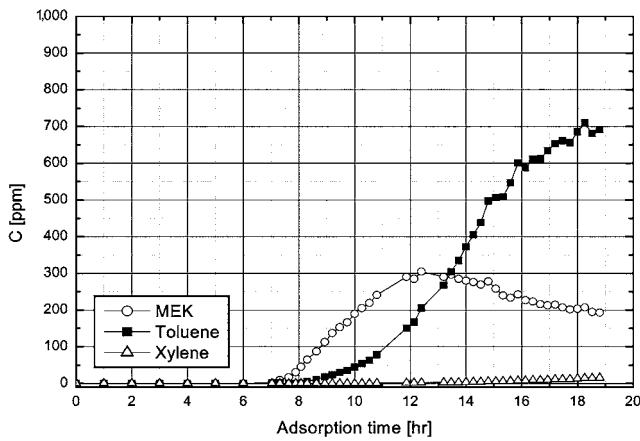
선정된 흡착질, toluene/xylene/MEK의 유입농도는 단일성분 흡착의 경우 각각 주입량을 77.66 ml/h로 동일하게 주입하였고, 이때의 각각의 농도는 toluene 1,272 ppm, xylene 1,118 ppm, 그리고 MEK 농도는 1,514 ppm 이었다. 3성분 혼합성분 흡착의 경우에도 단일성분 흡착의 주입유량과 동일하게 주입하였는데, 이때의 농도는 THC 7,000 ppm 이었다. 유입부에서의 THC 측정 결과 농도 fluctuation은 거의 없음을 확인할 수 있었다. 각 실험과정에서의 VOC 농도는 흡착탑 전후단에서 THC 분석기(total hydro carbon analyzer, Model-20), fuel gas 분석기 그리고 GC를 사용하여 실시간 온라인으로 측정하였으며, 실험 데이터는 data logger에 원하는 sampling rate로 수집되었다. 실험과정에서 발생할 수 있는 VOC는 실외에 설치된 마지막 단계의 활성탄 흡착탑(AC tower)에서 완전 제거된 후 대기로 배출되게 하였다.

3. 결과 및 고찰

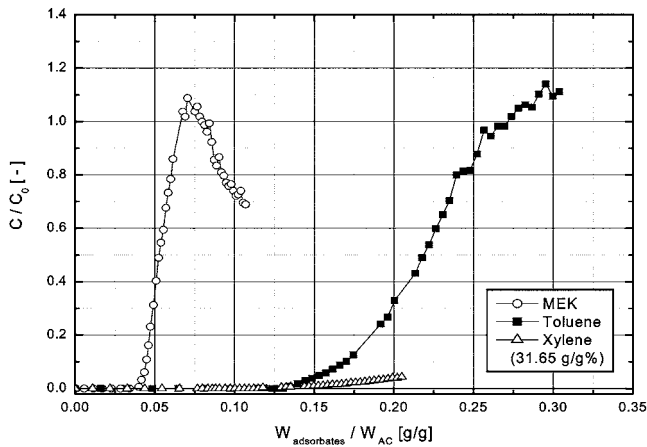
흡착탑이 VOC의 회수 및 제거방법으로 적용될 경우 실제공정에서는 단일성분의 VOC만 배출되는 것이 아니라 다양한 형태의 다성분계 조성으로 배출될 뿐만 아니라 알콜류나 케톤류와 같은 비흡착성 화합물이 포함되어 배출되는 것이 대부분이다. 따라서 본 실험에서는 비흡착성 화합물이 포함되어 있는 MEK-toluene-xylene 및 IPA-MEK-toluene 3성분계에 대한 활성탄과 활성탄소섬유의 탄소흡착제 흡착특성을 고찰하였다.

Fig. 2는 내경 102 cm, bed 높이 50 cm의 고정층 흡착탑에서 활성탄(Shinkwang AC 2 kg)의 MEK-toluene-xylene 3성분계에 대한 파과곡선(a) 및 무차원으로 표현된 흡착특성(b)을 나타내는 그림이다. Fig. 2(a)에서 볼 수 있듯이 3성분 다성분계로 VOC가 활성탄에 흡착될 경우에는 활성탄에 흡착이 용이한 toluene, xylene 방향족류는 전체적으로 파과가 시작됨에도 불구하고 어느 정도까지는 계속해서 흡착처리 되는 것을 볼 수 있다. 반면 흡착이 용이하지 않은 MEK 케톤류는 방향족 유기화합물보다 먼저 배출되는데, 이는 방향족류와의 경쟁흡착에서 밀려 micro pore에 더 이상 흡착되지 못하고 유출되는 것이다. 실제 공정에서의 파과시작은 그림에서 보는 바와 같이 흡착력이 약한 비흡착성 화합물에 의해 지배받게 된다[3, 4, 8].

Fig. 2(b)는 흡착능을 고찰하고자 Fig. 2(a)를 3성분 각 VOC 별



(a) breakthrough curves



(b) adsorption capacity profiles

Fig. 2. MEK-Toluene-Xylene three components adsorption on AC (Shinkwang AC 2 kg, $Q = 0.23 \text{ m}^3/\text{min}$).

로 무차원화 한 그림이다. 물론, 흡착특성을 시간에 따른 VOC 유출농도의 미적분으로부터 구할 수 있으나, 전문적인 소프트웨어가 필요할 뿐만 아니라 더욱 복잡한 과정이 요구된다[9, 10]. 따라서 본 실험에서는 어느 누구나 쉽게 접근할 수 있는 무차원군의 표현으로부터 흡착특성을 고찰하고자 하였다. Fig. 2(b)에서 $W_{\text{adsorbates}}/W_{\text{AC}}$ 는 흡착탑에 충전된 활성탄에 접촉되는 흡착질 각각의 시간에 따른 loading 양을 무차원화 한 것이며, 다음과 같이 쉽게 구할 수 있다. 또한 C/C_0 는 흡착질의 유출농도를 유입초기농도에 대하여 무차원화 한 것이다.

$$\frac{W_{\text{adsorbate}}}{W_{\text{AC}}} = \frac{F_{\text{VOC}} \times d_{\text{VOC}} \times t}{W_{\text{AC}}} \quad (1)$$

F_{VOC} = VOC의 feeding rate [ml/min]

d_{VOC} = VOC의 density [g/ml]

t = 흡착시간 [min]

Fig. 2와 같은 방법으로 구한 VOC 단일성분 및 3성분계에 대한 흡착제별 각각의 파괴시점에서의 흡착성능 및 포화흡착량을 Table 3에 정리하였다. Table 3에 직경 2.0 cm, 높이 20 cm의 활성탄 20 g을 충전할 수 있는 흡착탑에서의 흡착성능을 일부분 나타내어 본 실험장치에서의 결과와 비교하면서 실험오차를 가늠할 수 있게 하였다.

Table 3에서, 단일성분에 대한 신광활성탄의 파괴시점은 MEK 10 g/g%, toluene 26 g/g% 그리고 xylene은 34 g/g% 흡착율에서 시작되었는데, 3성분계의 동시 흡착일 경우에는 MEK 4 g/g%, toluene 13 g/g% 그리고 xylene은 15 g/g% 흡착율에서 상호 경쟁적으로 흡착하면서 최종적으로 31.65 g/g%의 포화흡착량을 나타내는데, 파괴시점에서는 흡착력이 가장 약한 MEK가 가장 먼저 배출되고 그 다음으로 toluene이 배출되며 마지막으로 흡착력이 가장 강한 xylene이 배출되면서 포화되는데, MEK 흡착율은 단일성분 흡착율 보다 40% 정도 밖에 흡착되지 못한다. 이는 흡착성능이 우수한 toluene-xylene

Table 3. Adsorption capacity of single and three components VOCs for various adsorbents

Adsorbents	VOC	Adsorption Capacity (Breakthrough, g/g%)		Adsorption Capacity (Saturated, g/g%)	
Shinkwang AC 2 kg	MEK	10	(6)	10.2	(8.2)
	IPA	10	(7)	25.8	(20.3)
	Toluene	26	(23)	28.7	(37.7)
	Xylene	34		36.0	
	MEK-Toluene-Xylene	25*		31.7	
Handok AC 2 kg	MEK	13		25.0	
	IPA	13		27.0	
	Toluene	23		27.7	
	MEK-Toluene-Xylene	21*		29.7	
ACF 100g or 150 g	MEK	16	(14)	25.0	(22.0)
	IPA	23	(22)	29.9	(28.3)
	Toluene	30	(39)	47.0	(53.8)
	Xylene	20		32.0	
	MEK-Toluene-Xylene	40*		45.0	
Shinkwang AC 350 g + ACF 150 g	MEK	24	(18)	24.6	(18.7)
	MEK-Toluene-Xylene	32*		34.0	
Shinkwang AC 900 g + ACF 100g	MEK-Toluene-Xylene	30*		35.0	

*based on the THC(TVOC)

() 2.0 cm ID × 20 cm H adsorption bed (AC 20 g capa.)

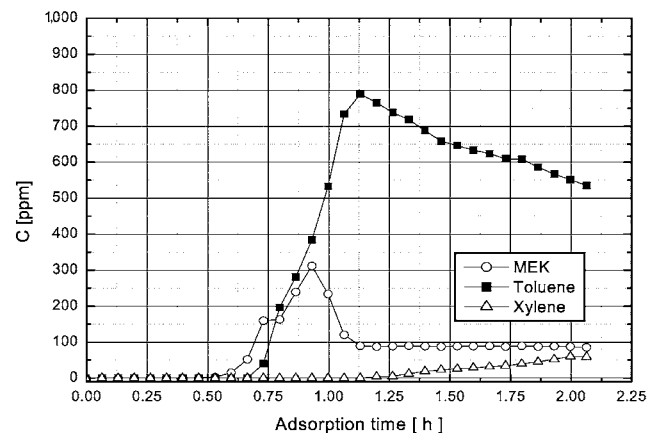
방향족류 휘발성 유기화합물보다 상대적으로 극성과 저분자량이라는 특성 때문에 흡착력이 좋지 않은 MEK가 소량 흡착되었다가 활성탄과 친화력이 강한 toluene-xylene에 의해 기공(pore)에서 경쟁적으로 흡탈착 되기 때문이다.

MEK와 같은 케톤류의 휘발성유기화합물은 반응성이 매우 크기 때문에 활성탄에 흡착할 때 발생하는 흡착열이 커서 활성탄의 온도가 증가하여 열화현상을 발생시킨다고 알려져 있다. 열화(deterioration)란 열에 의해 반응이 촉진되어 케톤류가 다른 물질로 전이되어지고 전이되어진 물질들은 활성탄의 기공을 막아 활성탄의 성능을 저하시키는 현상이다. MEK는 단일성분으로 흡착되어질 때는 활성탄에 어느 정도 잘 흡착되나 활성탄에 더욱 흡착력이 강한 휘발성유기화합물과 다성분으로 흡착될 때는 경쟁흡착에서 뒤지게 되므로 활성탄의 과과시점을 빠르게 할 뿐만 아니라 흡착열의 축열로 화재위험 또한 안고 있는 물질이다. 그리고 열화현상으로 활성탄의 수명을 단축시키기도 한다[6, 8].

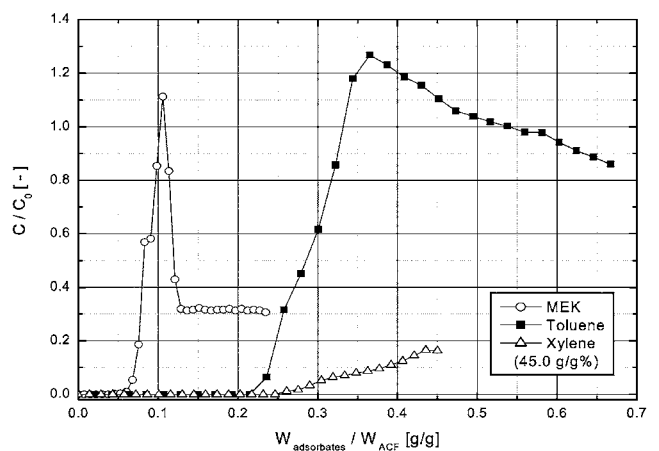
본 실험에서는, 활성탄의 MEK에 의한 열화현상 발생시 생성될 수 있는 전이물질인 diacetyl과 acetic acid는 70 °C 흡착온도에서도 측정되지 않았는데, 이는 전이물질이 생성되더라도 활성탄의 micro pore에 잔존하여 외부로 유출되지 않았기 때문으로 사료된다. 단지 MEK에 의한 열화현상은 배가스의 CO 5 ppm, CO₂ 0.1%, O₂ 20.7% 농도로 예측할 수 있었으며, MEK-toluene-xylene 3성분계의 3회에 걸친 흡탈착 반복실험 후 BET 분석으로 확인할 수 있었다. 탈착은 110~130 °C 가열공기를 매개체로 하여 흡착공정 풍량의 1/5 수준인 0.046 m³/min 풍량으로 수행하였다. 탈착결과를 Table 4에 정리하였는데, Table 4에서 볼 수 있듯이 toluene 단일성분의 8회 반복 흡착탈착을 수행하였던 활성탄은 원료 활성탄과 유사한 BET 특성을 나타내는 반면에 MEK가 포함된 MEK-toluene-xylene 3성분계의 3회 흡착탈착의 경우에는 BET 표면적의 현격한 감소와 micro pore의 막힘으로 인한 평균 기공크기의 증가 등의 BET 특성을 나타내는 것으로부터 MEK에 의한 열화특성을 확인할 수 있었다.

활성탄에 대한 3성분계의 경쟁흡착력은 탈착공정을 통해서도 확인이 가능한데, 3성분계의 탈착은 결합력이 가장 약한 MEK부터 탈착되고 그 다음으로 흡착력의 세기 순으로 탈착된다. 이러한 경쟁흡착력은 단일성분을 포화흡착한 후에 다른 단일성분을 흡착하면서도 확인이 가능하다. 예를 들어 활성탄에 toluene을 포화흡착한 후에 흡착력이 toluene보다 더 강한 xylene을 흡착하면 xylene이 더 이상 흡착되지 못하고 배출되는 것이 아니라 흡착력이 약한 toluene이 어느 정도 배출된 후에 xylene이 배출되는 현상과 동일하다.

그러나, 활성탄소섬유의 경우에는 활성탄에서 발생하는 경쟁흡착과는 다를 수 있다. 활성탄소섬유 흡착제를 구성하고 있는 주 성분은 탄소원소로 활성탄과 동일하나, 활성탄소섬유 표면에 발달된 pore 구조와 크기분포는 활성탄과 다르기 때문에 상호 흡착력의 세기에 따른 경쟁흡착이 덜 일어난다. 이는 Table 1에서도 확인할 수 있는데, 본 실험에 사용된 활성탄소섬유(ACF)는 활성탄(AC) 보다 더 작



(a) breakthrough curves



(b) adsorption capacity profiles

Fig. 3. MEK-Toluene-Xylene three components adsorption on ACF (ACF 0.1 kg, Q = 0.23 m³/min).

은 기공들로 더 넓은 비표면적을 지니고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3은 활성탄소섬유(Mitsubishi ACF 0.1 kg)의 MEK-toluene-xylene 3성분계에 대한 흡착 과과곡선(a) 및 흡착성능 profile(b)이다. Fig. 3(a)에서 볼 수 있듯이 활성탄소섬유는 활성탄 충전량의 1/20 밖에 되지 않아 파과는 활성탄 경우보다 빠른 시점에서 시작되지만, 흡착제의 충전량 대비 파과시작 시점을 비교하면 활성탄소섬유가 활성탄의 경우보다 더 느리게 파과가 시작되는 것을 알 수 있다. 또한, 활성탄의 3성분계 흡착에서와는 달리 활성탄소섬유에서는 흡착력이 약한 MEK와 흡착력이 강한 톨루엔 모두 거의 비슷한 시점에서 배출되게 된다. 이러한 현상은 다음과 같이 설명되어질 수 있다.

활성탄에는 중기공(meso-pore)이나 대기공(macro-pore)들이 있고 이들이 차지하는 세공 부피의 분율이 매우 크기 때문에 흡착질의 모세관 응축 현상이나 확산 이동이 흡착시간을 길게 하지만, 활성

Table 4. AC physical properties for reiteration of adsorption/desorption (desorption condition; 110-130 °C hot gas, 0.046 m³/min)

Characteristics	Raw-AC	8 th adsorption/desorption (Toluene)	3 rd adsorption/desorption (MEK-Toluene-Xylene)
BET surface area (m ² /g)	1,020	1,020	931
Micropore area (m ² /g)	1,061	980	865
Micropore volume (cm ³ /g)	0.56	0.55	0.51
Average pore diameter (Å)	22.43	21.47	25.17

탄소섬유에는 거의 미세기공(micro-pore)만이 활성탄소섬유의 표면에 잘 발달하여 있어서 흡착질은 좁은 미세기공에서 이루어지는 미세기공 채움현상이나 좁더 넓은 미세기공에서 이루어지는 협력 흡착(cooperative adsorption)이 주 메카니즘이어서 활성탄소섬유는 짧은 접촉시간에 비흡착성 화합물에 대해서도 활성탄보다 비교적 우수한 흡착성능을 보인다. 따라서 활성탄소섬유는 활성탄에서는 흡착능력이 저조하였던 알콜류 및 케톤류에 대하여도 흡착능력이 우수할 뿐만 아니라 다성분계의 흡착에서도 흡착질 상호간의 경쟁흡착에 큰 영향을 받지 않게 된다[6]. Fig. 3(b)에서 볼 수 있듯이 활성탄소섬유에서 각각의 흡착질의 파과는 W/W 6%, 20%, 24%에서 각각 나타나며 포화흡착량은 45 g/g%을 나타내는데, 이는 활성탄에서의 경우보다 더 높은 흡착량이라 할 수 있다.

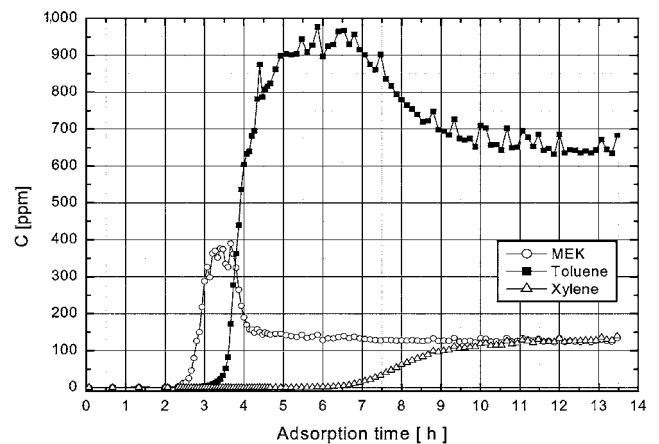
하지만 활성탄소섬유를 현장에 적용하기에는 한계가 있다. 활성탄소섬유의 충전밀도는 활성탄의 1/10~1/20 정도로 매우 작아 많은 양을 흡착탑에 충전할 수 없을 뿐만 아니라 압력손실 또한 활성탄의 5배 이상이 된다. 물론 활성탄보다 활성탄소섬유는 상당한 고가이다. 그렇다고 활성탄 흡착제 단독으로 적용하게 되면 처음부터 비흡착성 화합물은 흡착되지 않고 가동 즉시 활성탄 bed에서 유출되어 나오므로 비흡착성 화합물이 포함된 다성분계 VOC 방지기술로는 미흡한 점이 있다 하겠다. 다행히도 활성탄과 활성탄소섬유를 적절히 조합하여 활용하는 기술을 적용한다면 어느 정도는 현실적으로 가능하다고 사료된다. 즉, 1차적으로 흡착성이 높은 VOC에 대해서는 활성탄이 흡착제거하고, 흡착이 용이하지 않은 VOC에 대해서는 2차 흡착제인 활성탄소섬유가 흡착제거하여 전체적인 흡착탑 파과시점을 연장시키고자 하는 고안이다[1, 3].

이와 같은 발상을 토대로 활성탄과 활성탄소섬유를 조합하는 실험을 수행하여 실험결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4는 내경 102 cm 흡착탑에 1차 흡착제로 활성탄 350 g을 충전하고, 활성탄에 미처 흡착되지 못하였거나 경쟁흡착으로부터 밀려 나오는 비흡착성 화합물을 최종 흡착하도록 활성탄 상부에 활성탄소섬유 150 g을 충전한 흡착탑의 MEK-toluene-xylene 3성분계의 흡착파과곡선(a) 및 흡착성능(b)을 나타내는 그림이다. Fig. 4(a)에서 볼 수 있듯이, 활성탄+활성탄소섬유 조합은 활성탄 흡착탑에서 가장 먼저 유출되어 전체적인 파과시점을 초래하였던 MEK의 악영향 및 3성분계의 경쟁흡착으로 인한 저조한 흡착성능을 어느 정도는 완화시켜준다 할 수 있다. 이는 Fig. 4(b)에서 확연히 알 수 있는데, 활성탄의 경우에서 MEK, toluene, xylene 각각 W/W 4%, 13%, 15%의 파과시점의 흡착량을 보이는 반면, 활성탄+활성탄소섬유 조합에서는 각각 5%, 20%, 26%의 괄목할 만한 흡착량 증가로서 활성탄소섬유의 흡착성능과 거의 유사한 효율을 나타내었다. 이와 같은 현상은 활성탄으로부터 쉽게 slip 되어지는 비흡착성 물질을 보다 흡착속도가 월등한 활성탄소섬유가 최종 흡착제거할 뿐만 아니라 조합흡착제의 상단에 충전된 활성탄소섬유에 의해 흡착탑 전체 시스템의 압력이 다소 상승되었기 때문이라 해석할 수 있다.

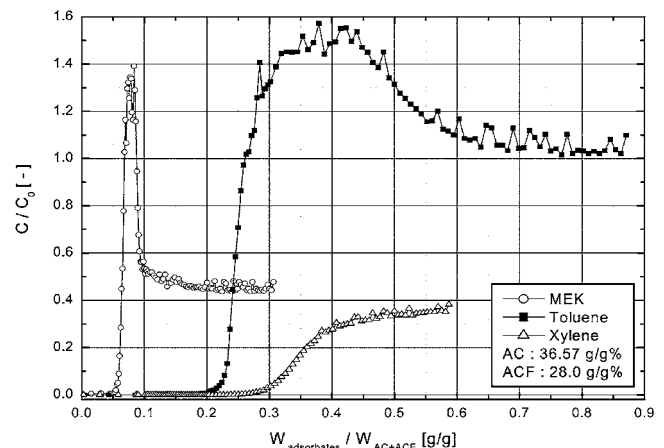
이와 같이 활성탄+활성탄소섬유의 조합은 활성탄 흡착탑에서 문제시되었던 비흡착성 물질에 의한 빠른 파과를 연장시켜 줄 수 있을 뿐만 아니라 활성탄에 친화력이 좋은 화합물에 대한 흡착성능의 향상 또한 꾀할 수 있다 하겠다.

알콜류의 IPA는 케톤류의 MEK와 마찬가지로 실제공정에서 사용빈도가 높은 화합물이면서 극성의 강도가 매우 큰 화합물이다[11].

Fig. 5는 IPA 단일성분(a) 및 IPA-MEK-toluene 3성분계(b)가 각



(a) breakthrough curves

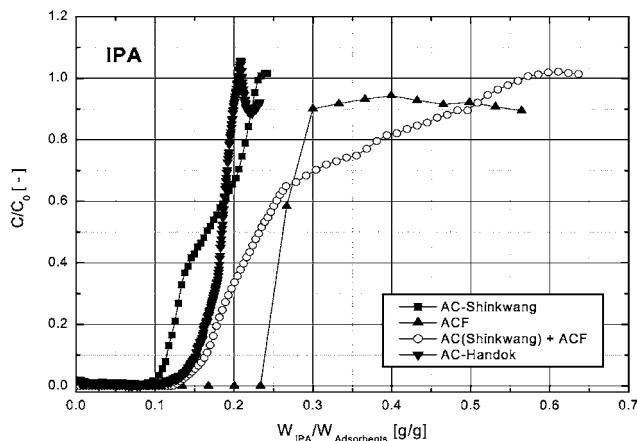


(b) adsorption capacity profiles

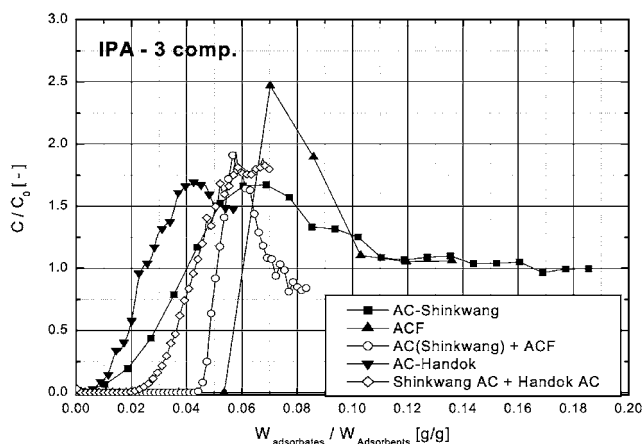
Fig. 4. MEK-Toluene-Xylene three components adsorption on AC+ACF (Shinkwang AC 0.35 kg + ACF 0.15 kg, $Q=0.23 \text{ m}^3/\text{min}$).

각의 흡착제에 흡착되어질 때 IPA의 흡착특성을 나타내는 그림이다. Fig. 5(a)에서 IPA 단일성분의 흡착성능은 Table 3에서 볼 수 있듯이 파과시점 및 포화흡착량 모든 경우에 있어서 활성탄소섬유>조합흡착제>활성탄 순으로 나타났는데, 특히 본 실험에 사용된 제조사별 활성탄 중에서 한독활성탄이 신광활성탄보다 IPA 단일성분 흡착에서 우수한 흡착성능을 나타내었다. 이는 Fig. 6의 활성탄의 기공기분포를 통하여 그 이유를 설명할 수 있다. Fig. 6 및 Table 1에서 한독활성탄은 전체적인 비표면적(BET surface area)과 기공부피(micropore volume)에 있어서 신광활성탄보다 저조하나 IPA의 저분자크기(이론적 분자크기 6.24 \AA)를 잘 흡착할 수 있는 10 \AA 내외의 기공들이 잘 발달되어 있기 때문이다. 하지만 IPA-MEK-toluene 3성분계의 흡착의 경우에는 다른 양상을 나타내고 있다.

Fig. 5(b)는 IPA가 다성분계에 포함되어 흡착되어질 경우 IPA의 흡착특성을 나타내는 그림이다. IPA-MEK-toluene 3성분계를 각각의 흡착제에 흡착실험을 행하게 되면, 흡착탑으로부터 IPA, MEK, toluene 순으로 배출되게 되는데, 이는 각각 흡착질의 분자구조 및 크기, 극성의 정도, 탄소원소에 대한 친화력의 차이 등의 요인으로 야기되며, 흡착탑으로 배출되어지는 순서가 탄소흡착제에 대한 친화력의 정도 및 경쟁흡착력의 강도라 할 수 있다. IPA는 MEK 보다 흡착탑에서 먼저 slip 되게 되는데, IPA는 MEK 보다 분자크기



(a) IPA single component adsorption



(b) IPA profiles in 3-components adsorption

Fig. 5. IPA adsorption characteristics in single component and IPA-MEK-Toluene three components adsorption systems for the various adsorbents.

가 작을 뿐만 아니라 극성의 강도가 더 크기 때문이라 사료된다.

Fig. 5(b)는 IPA-MEK-toluene 3성분계 흡착에서 경쟁흡착력에서 가장 뒤지는 IPA에 대한 실험결과인데, 과과시점에서 IPA의 흡착량은 활성탄소섬유>조합흡착제>활성탄 순으로 나타났으며, 이것은 MEK-toluene-xylene 3성분계 흡착에서 MEK의 흡착 실험결과와 일치하였으며 같은 이유로 설명되어질 수 있다.

반면, 본 실험에 사용된 제조사별 활성탄에 대한 IPA가 포함된 3 성분계 흡착특성을 고찰하면, IPA의 단일성분 흡착에서와 달리 신광활성탄이 한독활성탄 보다 더 우수한 흡착능을 보이면서 과과시점이 더 느리게 나타남을 알 수 있다. 이는 Fig 6에서 볼 수 있듯이, 신광활성탄은 한독활성탄 보다 10~40 Å 크기의 micropore 및 중기공(mesopore)들이 골고루 잘 발달되어 있어서 3성분계의 흡착에서 일어날 수 있는 저분자의 경쟁 흡탈착이 쉽게 나타나지 않기 때문이라 사료된다.

하지만, 한독 활성탄은 Fig. 5(a)에서 볼 수 있듯이 IPA 단일성분 흡착에 있어서는 신광 활성탄보다 과과시점이 지연되면서 우수한 흡착능력을 나타냈다. 따라서 IPA-MEK-toluene 3성분계 흡착에서 과과점을 지배하는 IPA의 효과적인 처리를 위하여 제조사별 활성탄, 즉 신광 활성탄을 1차 흡착제로 그리고 신광 활성탄에서 빠져 나오는 IPA의 처리를 위하여 2차 흡착제로 한독 활성탄을 조합하였

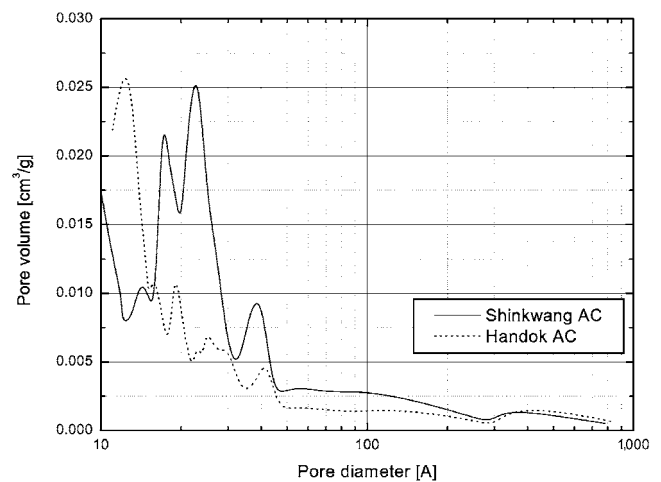


Fig. 6. Pore size distributions of Shinkwang AC and Handok AC.

는데, 활성탄+활성탄소섬유 조합보다는 과과점을 연장시키지는 못하였으나, 현장 적용성을 검토 하였을 때 만족할 만한 결과를 얻을 수 있었다. 활성탄소섬유의 활성탄과의 병행은 실험적으로는 월등하나 활성탄소섬유는 현장에 많은 양을 충전할 수 없을 뿐만 아니라 압력손실이 매우 커서 현장에 적용하기에는 더 많은 검토가 요구된다. 하지만 IPA와 같이 흡착력이 약한 단일성분만을 독특한 메카니즘으로 용이하게 흡착할 수 있는 한독 활성탄을 일반적인 활성탄과 조합해서 사용한다면 활성탄소섬유와 조합하는 것보다 현장 적용성이 더 우수하리라 사료된다. IPA-MEK-toluene 3성분계 흡착 공정에 있어서 신광 활성탄과 한독 활성탄을 조합하면 전체적인 과과시점을 효과적으로 연장시킬 수 있다 하겠다.

휘발성유기화합물은 공정에 따라 다양한 종류가 있다. 일반 페인트 희석제는 toluene과 xylene이 주성분이지만 인쇄용 잉크로는 IPA를 비롯한 알콜류의 용매를 다량 사용하고 있다. 향후 방향족 화합물의 인체에 대한 악영향 논란으로 메탄올을 비롯한 알콜류 용매는 더욱 많이 사용되리라 전망된다. 따라서, 활성탄에 대한 알콜류의 흡착실험을 추가적으로 수행하였으며, 이로부터 흡착질의 극성의 정도와 분자량 및 분자크기에 따른 흡착제의 흡착능을 고찰하였다.

Fig. 7은 알콜류 종류에 따른 한독활성탄 2 kg의 흡착특성을 나타내는 그림인데, 저분자량의 알콜일수록 활성탄에 흡착이 용이하지 않은 것으로 나타났다. 그림에서 보듯이 메탄올, 에탄올 그리고 IPA까지 활성탄 단독으로 처리하기에는 흡착능이 좋지 않아 현장 적용상 무리가 있다 하겠다. 메탄올부터 IPA까지의 알콜류가 활성탄에 대해 흡착용량이 낮은 것은 몇 가지 이유가 있다. 그 첫 번째 이유는, 메탄올과 같이 분자크기가 작은 알콜류 즉 분자크기가 6Å 이내인 알콜류는 활성탄의 평균 micro pore diameter인 20Å 기공에서 쉽게 빠져 나올 수 있으므로 물리적인 흡착은 용이치 않다. 물리적인 흡착은 기공크기의 1/2~1/10 정도의 크기를 가지고 있는 흡착질이 흡착능이 우수하다고 판단되는데, 강한 극성을 지니는 흡착질은 미세기공에서 쉽게 탈착되지 않으려면 1/2~1/3 수준의 크기는 되어야 된다고 사료된다. 그러나 분자크기가 큰 알콜류의 경우에는 활성탄에 대한 흡착특성이 다르다. 같은 극성이지만 직쇄상의 길이가 길고 분자크기가 크기 때문에 활성탄의 비극성 표면에 친화력이 생기게 된다. 이로 인해 분자크기가 큰 극성물질은 미세기공에 쉽게 안착하여 용이하게 흡착될 수 있다[12, 13].

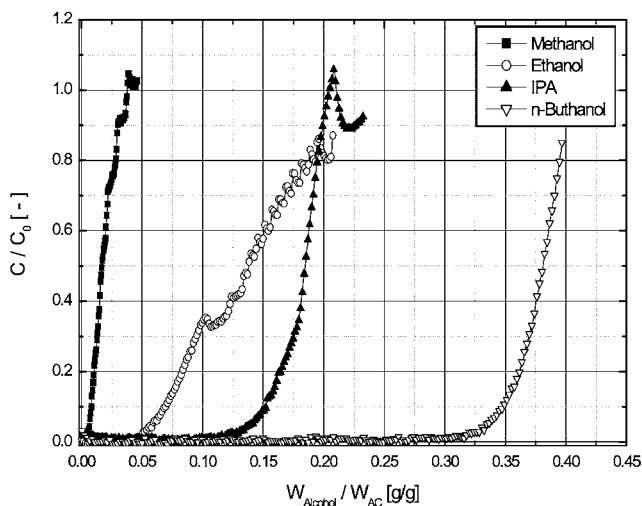


Fig. 7. Alcohols adsorption characteristics on AC (Handok AC 2 kg, $Q = 0.23 \text{ m}^3/\text{min}$, Feeding rate = 1.294 ml/min).

활성탄에 대한 알코올류의 분자크기에 따른 흡착용량을 고찰하면 다음과 같다. 메탄올, 에탄올 그리고 IPA 즉 이론적 분자크기가 6.25\AA 이내의 알코올류는 활성탄에 대한 흡착능력이 저조한 반면에 분자크기가 6.5\AA 이상인 부탄올에 대한 흡착능력은 30 g/g\% 이상으로서 활성탄에 흡착능이 우수한 방향족류와 유사한 흡착능력을 보여주고 있다.

실제공정에서 발생하는 다성분계 휘발성유기화합물은 단일성분의 농도만을 다루는 것이 아니라 탄소계수값이 도입된 THC(total hydrocarbon) 기준으로 다루는 것이 일반적이다. Fig. 8은 각각의 흡착제에 대한 다성분계 휘발성유기화합물의 흡착특성을 나타내는 그림이다. 실제공정에서는 THC 기준으로 500~1,000 ppm 정도의 휘발성유기화합물이 발생되고 있는데, 배출허용기준은 배출규모에 따라 THC 50 ppm 또는 100 ppm으로서 발생량의 10%이며, 이를 흡착탑의 과파점(breakthrough point)으로 선정하기로 하였다. Fig. 8

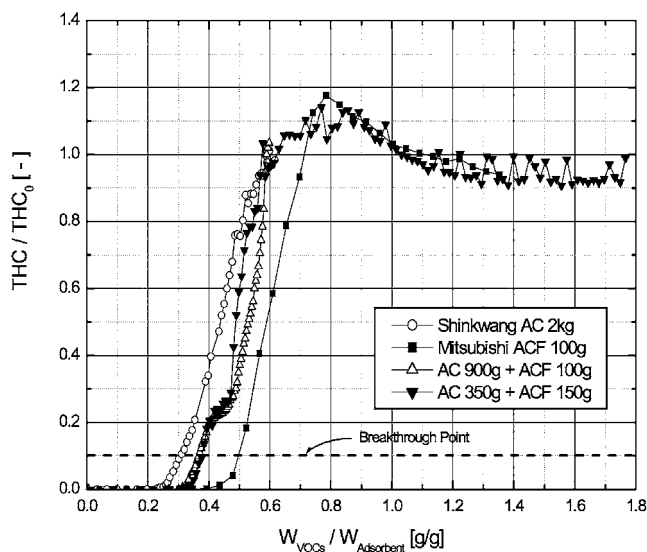


Fig. 8. VOCs adsorption characteristics in terms of total hydrocarbon concentration for the various adsorbents.

의 다성분계 흡착실험에서 과파점에서의 흡착성능은 활성탄소섬유 > 조합흡착제 > 활성탄 순으로 나타나고 있으며, 이는 VOC 각각의 농도를 기준으로 하여 실험한 Table 3의 결과와 동일하다.

이와 같이 활성탄 단독으로 처리하기 곤란하였던 MEK, IPA 등의 비흡착성 화합물이 포함된 다성분계 휘발성유기화합물의 흡착에 있어서, 활성탄소섬유층을 활성탄과 적절히 조합하거나 기공크기분포에서 차이가 있는 활성탄 두 종류 이상을 조합하면 활성탄과 활성탄소섬유가 지니고 있던 장점을 살리면서 단점은 상호 보완할 수 있다 하겠다. 따라서 활성탄소흡착제의 조합기술은 활성탄의 과파시점을 전체적으로 연장시키면서 비흡착성 화합물이 포함된 다성분계의 배출문제를 억제할 수 있다 하겠다.

4. 결 론

고정층 흡착탑에서 비흡착성 화합물이 포함된 toluene-xylene-MEK 및 toluene-MEK-IPA 다성분계 휘발성유기화합물의 탄소흡착제에 대한 흡착실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 휘발성유기화합물의 탄소흡착제에 대한 경쟁흡착력은 방향족류, 케톤류, 알코올류 순으로 나타났으며, 경쟁흡착력은 흡착질의 극성의 정도, 분자크기 및 분자구조 등으로 해석할 수 있었다.
- (2) 비흡착성 휘발성유기화합물이 포함된 다성분계의 흡착실험에서 과파시점에서의 흡착성능 및 포화흡착량은 활성탄소섬유, 활성탄 + 활성탄소섬유 조합, 활성탄 + 활성탄 조합, 단독활성탄 순으로 나타났다.
- (3) 활성탄의 휘발성유기화합물 단일성분 흡착에서 단독활성탄의 흡착성능이 신광활성탄 보다 우수하였으나, 다성분계 흡착에서는 신광활성탄이 더 우수하였으며, 이는 기공크기분포의 차이로부터 기인함을 확인할 수 있었다.
- (4) 활성탄 단독으로 처리하기 곤란하였던 비흡착성 화합물이 포함된 다성분계 휘발성유기화합물의 흡착에 있어서, 활성탄소섬유층을 활성탄과 적절히 조합하거나 기공크기분포에서 차이가 있는 활성탄 두 종류 이상을 조합함으로써 흡착탑의 과파시점을 연장시키면서 비흡착성 화합물의 배출문제를 억제할 수 있었다.
- (5) 본 연구를 통하여 다성분계 휘발성유기화합물의 효율적인 제거 및 회수를 위한 흡착탑 최적설계의 기초 자료를 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. Cha, J. S., Hong, J. H., Kim, D. J., Lee, D. K. and Kim, J. I., "A Study on the Emerging Technologies for the Reduction of Volatile Organic Compounds," Report of NIER, Korea, **23**, 75(2001).
2. Jeong, S. J., Lee, D. L., Kim, T. Y., Kim, J. H., Kim, S. J. and Cho, S. Y., "The Effect of Residual Water on the Adsorption Process of Carbon Tetrachloride by Activated Carbon Pellet," *HWAHAK KONGHAK*, **40**(6), 694(2002).
3. Park, J. S., Jung, J. H. and Lee, T. J., "Development and Field Installation of a System of Simultaneously Removing Dust and Volatile Organic Compounds from Furan Process in Foundry," *Kor. Chem. Eng. Res.*, **44**(2), 136(2006).
4. Park, Y. G., Moon, J. W., Ko, M. S., Park, H. S., Chah, S. W., Lee, S. W., Hong, S. C., Kim, H. Y. and Yi, J. H., "Estimation of

- the VOC Fugitive Emission Released from Process Units," *HWAHAK KONGHAK*, **41**(3), 382(2003).
5. Song, K. S., Seo, Y. S., Jeong, N. J., Yu, S. P., Ryu, I. S., Lee, S. N., Choi, J. J. and Jung, J. D., "Incineration Characteristics of Volatile Organic Compound in the Regenerative Catalytic Oxidizer," *HWAHAK KONGHAK*, **41**(3), 397(2003).
 6. Ryu, Y. K., Rho, D. S. and Lee, C. H., "Desorption Characteristics of MEK and Toluene from Activated Carbon Fiber by Supercritical Carbon Dioxide," *HWAHAK KONGHAK*, **36**(1), 56(1998).
 7. Kim, D. J., Shim, W. G. and Moon, H., "Adsorption Equilibrium of Solvent Vapors on Activated Carbons," *Kor. J. Chem. Eng.*, **18**(4), 518(2001).
 8. Park, J. T., Kim, J. S., Chung, K. H., Moon, H. and Seo, K., "Gaseous Adsorption Properties of n-Hexane, Methylenechloride and Toluene on Granular Activated Carbon," *HWAHAK KONGHAK*, **32**(3), 476(1994).
 9. Cho, C. H. and Lee, H. J., "The Prediction of Binary Gas Mixture Adsorption Equilibria from Single Component Adsorption Isotherm," *HWAHAK KONGHAK*, **29**(6), 709(1991).
 10. Hwang, K. S., Choi D. K. and Gong, S. Y., "The Thermal Regeneration Characteristics of Volatile Organic Compounds on an Activated Carbon Bed(I): Adsorption Step," *HWAHAK KONGHAK*, **36**(2), 159(1998).
 11. Yoo, K. S., Shin, J. W., Shin, S. W., Jeong, J. H., Song, K. S., Seo, Y. S. and Kang, S. K., "Characteristics of Methanol Adsorption over Thermally Treated Activated Carbon," *HWAHAK KONGHAK*, **41**(4), 491(2003).
 12. Pre, P., Delage, F., Faur-Brasquet, C. and Le Cloirec, P., "Quantitative Structure-activity Relationships for the Prediction of VOCs Adsorption and Desorption Energies onto Activated Carbon," *Fuel Processing Technology*, **77-78**, 345(2002).
 13. Fletcher, A. J., Yuzak, Y. and Thomas, M., "Adsorption and Desorption Kinetics for Hydrophilic and Hydrophobic Vapors on Activated Carbon," *Carbon*, (in press).