

도장공정에서 수거한 폐활성탄에 흡착된 VOCs의 탈착특성 연구

김주연 · 윤성민 · 박근익 · 윤수경* · 길인섭** · 박희재** · 이영우***,†

충남대학교 화학공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220
*한양대학교 133-791
서울시 성동구 행당동 17
**시흥환경기술개발센터 429-793
경기도 시흥시 정왕동 2121 한국산업기술대학교 공학관 P동
***충남대학교 녹색에너지기술전문대학원
305-764 대전시 유성구 궁동 220
(2010년 4월 26일 접수, 2010년 7월 23일 채택)

Investigation on Desorption Characteristics of VOCs Adsorbed on used Activated Carbons Collected from Painting Process

Joo Yeon Kim, Sung Min Yoon, Kunyik Park, Soo Kyung Yoon*, In Sub Kil**, Hui Jae Park** and Young-woo Rhee***,†

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

*College of Engineering, Hanyang University, 17 Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea

**Siheung Enviromental Technology Development Center Korea Polytechnic University,

2121 Geongwang-dong, Siheung-si, Gyeonggi 429-793, Korea

***Graduate School of Green Energy Technology, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received 26 April 2010; accepted 23 July 2010)

요 약

시화/반월 산단 내에서 활성탄 흡착탑을 사용하는 업종 중 도장 공정을 사용하는 대표적인 업체에서 수거한 폐활성탄의 탈착특성을 조사하였다. 탈착특성을 조사하기 위하여 열중량분석기(Thermogravimetric Analyzer)를 사용하였다. 탈착특성 자료를 바탕으로 탈착 특성비교에 중요한 요소인 반응차수와 활성화에너지를 구하기 위하여 Friedman법과 Freeman-carroll법을 사용하였다. 도장 공정에서 수거한 폐활성탄으로 Friedman법을 이용하여 활성화에너지를 계산한 결과 20.6~43.2 kJ/mol을 나타내었으며, Freeman-Carroll법을 이용하여 활성화에너지와 반응 차수를 계산한 결과 활성화에너지는 12.3~26.5 kJ/mol, 반응 차수는 0.1~1.7을 나타내었다.

Abstract – Desorption reaction characteristics of the used activated carbons collected from painting process in Shiwha/Banwal industrial complex were investigated. Thermogravimetric analyzer was used to investigate the desorption characteristics. Activation energies and reaction orders for desorption reaction characteristics of used activated carbons were estimated by employing Friedman method and Freeman-Carroll method. In the used activated carbons collected from painting process, it was found that the activation energies were 20.6~43.2 kJ/mol in Friedman method and 12.3~26.5 kJ/mol in Freeman-carroll method, and reaction orders were 0.1~1.7.

Key words: Activated Carbon, Desorption Characteristics, Kinetic Study

1. 서 론

최근 가속화된 산업화와 더불어 경제성장으로 인하여 세계적으로 경제적, 산업적으로는 성장했으나 심각한 환경문제를 동반하면서 세계적으로 환경문제에 대한 관심과 규제가 높아지고 있다. 여러 가지 대기오염 물질 중에서도 휘발성유기 화합물(Volatile organic

compounds, VOCs)은 지구온난화 및 광화학 스모그의 원인이 되며 악취를 동반하고 휘발성이 강한 유기화합물의 경우에는 산단 내 작업자의 건강장애까지 일으키는 물질로 2009년 환경부에서 발표한 대기환경보전법에 따르면 톨루엔, 스틸렌 등 37가지의 물질을 휘발성 유기화합물로 규정하여 규제를 강화하고 있다.

시화/반월 산단의 경우 여러 산업체와 더불어 주거단지가 함께 형성되어 있어 산단에서 배출되는 VOCs에 의한 피해는 산단 내 작업자뿐만 아니라 인근 주민에게까지 미치고 있어 VOCs의 효율적인 처리가 시급하다. 따라서 시화/반월 산단 내에서는 이러한 피해를

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ywrhee@cnu.ac.kr

*이 논문은 충남대학교 유승곤 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

Table 1. Emission amount of VOCs by emission sources

Emission sources	Emission amount (ton)	Emission rate (%)
Painting	362,481	52.2
Motor vehicles	202,678	29.1
Manufacture of paints	34,875	5.0
Oil stations	29,556	4.3
Pavement works	23,753	3.4
Printing	21,475	3.1
Washing and dry cleaning services	19,898	2.9
Total	694,716	100

방지하기 위해 다양한 형태의 VOCs 제거 시설이 설치 운용되고 있으며 시화/만월 산단에서 사용하는 대표적인 VOCs 제거 시설로는 활성탄 흡착탑이 있다.

활성탄 흡착탑은 흡착제인 활성탄을 이용하여 공장 내 발생하는 VOCs를 흡착시키는 방법으로 활성탄의 흡착효율이 떨어지면 활성탄의 교체가 필요하게 되고 이때 폐활성탄이 발생한다. 현재는 폐활성탄을 단순 소각처리 하고 있으나 폐활성탄에는 상당량의 VOCs가 흡착되어 있으므로 이를 효율적으로 처리하는 방안을 모색하는 것이 필요하다.

Table 1은 환경부에서 조사한 국내 휘발성 유기화합물질 배출량 현황을 나타낸 것이다. 배출원 별 VOCs 배출 비율은 도장 산업 52.5%, 자동차 운행 29.1%, 도로제조 5.0%, 주유소 4.3%, 도로포장 3.4%, 인쇄 3.1%, 세탁시설 2.9%로 나타났다[1].

본 연구에서는 효율적인 VOCs 처리 및 흡착 방법 수립을 위한 기초 연구의 일환으로 2008년도에 실시된 시화/만월산단의 전수조사를 바탕으로 국내 VOCs 배출량이 가장 많은 도장 공정을 사용하는 업체에서 수거한 폐활성탄에 흡착된 VOCs의 탈착특성을 분석하였으며 이를 바탕으로 전환율에 따른 활성화에너지를 알아보기 위해 Friedman법을, 전체 반응의 활성화에너지와 반응차수를 알아보기 위해 Freeman-Carroll법을 사용하여 탈착특성을 분석하였다[2-6].

2. 실험

2008년도에 실시한 시화/만월산단의 전수조사 결과에 따르면 610개 업체에서 활성탄 흡착탑을 사용하고 있으며 총 1,058기의 활성탄 흡착탑이 가동되고 있다[7].

이들 업체 중 활성탄 흡착탑 사용이 많은 업종을 분류하여 총 18개 업종에서 각각 3개 업체를 임의로 선정하여 54개 업체에서 폐활성탄을 수거하였다.

본 연구에서는 18개 업종 중 도장 공정을 사용하는 금속 열처리, 도금 및 기타 처리업종, 기타 기계 및 장비제조업종, 전동기, 발전기 및 전기변환 장치 제조업·전기 공급 및 전기제어장치 제조업종에서 각 업종별로 3개 업체씩 총 12개 업체에서 수거한 폐활성탄에 대해 실험을 실시하였다.

도장 공정의 종류로는 용액을 공기와 혼합하여 뿌리는 방식으로 도장하는 액체도장과 용액에 전류를 흐르게 하여 전기분해, 전기영동 등을 일으켜 도장하는 방식인 전착도장 등이 있는데 기타 기계 및 장비제조업종과 전동기, 발전기 및 전기변환 장치 제조업·전기공급 및 전기제어장치 제조업종에서는 액체도장만 사용하나 금속 열처리, 도금 및 기타 처리업종은 액체도장과 전착도장을 모두 사

Table 2. Selected companies for the experimental

Type of industry	Company	Operating period (week)	Iodine value (mg/g)
Treatment and coating of metals (liquid coating)	A	54	900
	B	28	1000
	C	29	985
Treatment and coating of metals (electro-deposition coating)	D	27	980
	E	20	1010
	F	29	910
Manufacture of other machinery and equipment (liquid coating)	G	19	895
	H	21	980
	I	26	1050
Manufacture of electric motors, generators and transforming, distributing and controlling apparatus of electricity (liquid coating)	J	24	1040
	K	18	1020
	L	19	980

용하므로 금속 열처리, 도금 및 기타 처리 업종은 도장 방식에 따라 업종을 둘로 나누어 실험을 실시하였다.

12개 업체에서 수거한 폐활성탄의 사용기간과 공급된 활성탄의 요오드가는 Table 2와 같다. 활성탄의 요오드 흡착량은 요오드가라고도 하며, 활성탄의 흡착성능을 나타내는데 가장 좋은 지표로 알려져 있으며 활성탄의 요오드가 높을수록 좋은 흡착성능을 나타낸다. Table 2에 나타난 바와 같이 I·H·활성탄의 요오드가가 1,050으로 가장 높고 G사의 요오드가가 895로 가장 낮았다. 다양한 업체에서 수거된 활성탄인 만큼 활성탄의 사용주기도 적게는 18주에서 많게는 54주로 많은 차이가 있었다.

또한 각 업종에서 사용하는 활성탄의 구조와 특성을 파악하기 위하여 BET 분석을 시행하였다. Table 3은 12개 업체에서 수거한 폐활성탄의 형태와 BET 비표면적(m^2/g), 세공부피(cm^3/g), 평균세공 크기(\AA)를 분석한 자료이다. 활성탄은 아자각으로 만들어진 조립성 형태와 갈탄 두 종류가 사용되었으며 업체별로 비표면적 4.1~953 m^2/g , 세공부피 0.01~0.50 cm^3/g , 세공크기 0.2~0.4 \AA 로 나타났다.

활성탄의 탈착특성을 알아보기 위해 TA instruments사의 TGA-2050을 사용하였다.

TGA(Thermogravimetric Analyzer)를 이용한 활성탄의 속도론적

Table 3. BET specific surface areas and pore sizes of selected activated carbons

Company	Adsorbent	S_{BET}^a (m^2/g)	V_m^b (cm^3/g)	R^c (\AA)
A	Pellet	678	0.35	0.2
B	Pellet	20.7	0.01	0.3
C	Coconut shell	257	0.12	0.2
D	Coconut shell	812	0.36	0.2
E	Coconut shell	4.1	0.01	0.4
F	Coconut shell	152	0.07	0.2
G	Coconut shell	123	0.06	0.2
H	Pellet	953	0.50	0.2
I	Coconut shell	32.8	0.01	0.2
J	Coconut shell	263	0.11	0.2
K	Coconut shell	245	0.10	0.2
L	Coconut shell	121	0.05	0.2

^aBET specific surface area

^bTotal pore volume

^cAverage pore size

연구는 가열에 의한 시료의 무게 변화를 관찰함으로써 속도상수들을 손쉽게 구할 수 있다는 간편함뿐만 아니라 물질의 특성 파악 외에도 가열을 통한 여러 현상을 이해하기 위한 수단으로써 많이 연구되어 왔다.

평균 70~80 mg의 폐활성탄을 이용하여 분당 50 ml의 질소를 흘려주면서 10 °C/min의 승온속도로 513 K까지 승온시킨 후, 513 K의 등온상태에서 180분 동안 실험하였다. 또한, 승온속도의 변화에 따른 탈착특성을 알아보기 위해 5, 20 °C/min의 승온속도에 대한 실험도 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1과 2는 도장공정을 사용하는 업종중 대표적으로 금속 열처리업종에서 수거한 폐활성탄의 탈착특성을 비교한 그래프이다.

Fig. 1은 시간에 따른 VOCs 탈착특성 그래프로, 보는 바와 같이 같은 업종일 경우에도 탈착 곡선에 많은 차이를 보이며, 7~20%로 업체간에 14% 정도의 차이가 나타남을 알 수 있었다. Fig. 2는 온도에 따른 VOCs의 탈착특성 그래프로, 도장 공정에서 수거한 폐활

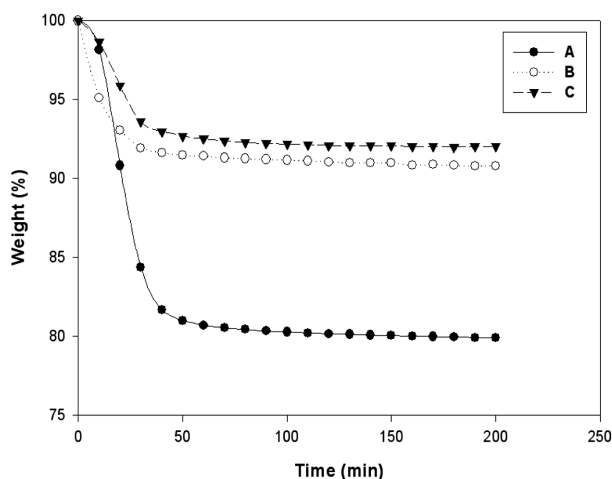


Fig. 1. Desorption characteristics of used activated carbons from the treatment and coating of metals(liquid coating) at 513 K with heating rate of 10 °C/min.

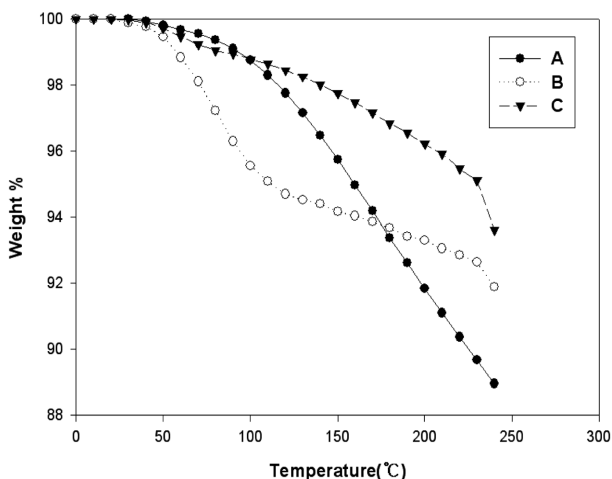


Fig. 2. Desorption characteristics of used activated carbons from the treatment and coating of metals(liquid coating) for temperature.

Table 4. Amount of desorption of activated carbons

Company	Amount of desorption (wt%)	Average of amount of desorption (wt%)
A	20	12
B	8	
C	7	
D	12	8
E	5	
F	8	
G	11	12
H	17	
I	9	
J	14	10
K	9	
L	8	

성탄은 373 K에서 수분이 탈착되고 513 K에서 VOCs 탈착이 대부분 완료되는 것을 볼 수 있었다. 또한 513 K에서도 VOCs가 완전히 탈착되지 않는 업체도 있었는데, 이는 활성탄의 종류와 활성탄에 흡착된 다른 불순물에 따른 영향이라고 판단된다.

실험에 사용된 12개 업체의 활성탄의 탈착량을 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보는 바와 같이 같은 업종이라도 도장공정의 종류에 따라 평균 탈착량이 8~12%로 차이를 보인다는 것을 알 수 있었으며, 같은 액체 공정이라고 하더라도 업체별 탈착량이 7~20%로 많은 차이를 보인다는 것을 알 수 있었다. 또한 동일업종이라고 할 지라도 업체별로 폐활성탄에 흡착된 VOCs의 탈착량이 적게는 6%에서 많게는 13%로 다르게 나타났다. Table 3과 4를 비교해보면 동일 업종에서 야자각(Coconut shell)보다 조립성형탄(pellet)을 썼을 때 탈착이 더 많이 일어났으며, 같은 활성탄을 사용했을 경우에는 활성탄 표면적이 높은 업체의 활성탄에서 더 많은 탈착이 일어나는 것으로 보아 동일업종에서 보이는 탈착량의 차이는 활성탄의 성능에 의존한다고 판단된다.

A사의 승온속도별 탈착 그래프를 Fig. 3에 나타내었다. 승온속도가 20 °C/min인 경우엔 실험 시작 후 약 20분만에 VOC가 탈착되었으며, 10 °C/min인 경우엔 약 40분 후 그리고 5 °C/min인 경우엔 약 70분 후에 VOC가 모두 탈착되었다. 승온속도가 높아질수록 탈착반응이 빠르게 진행되는 것을 알 수 있다.

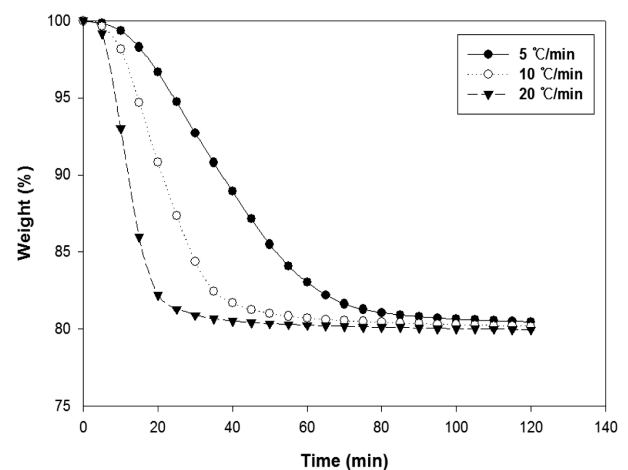


Fig. 3. Effect of heating rate on desorption(company A).

Fig. 3로부터 A사에서 사용된 폐활성탄의 반응특성을 알아보기 위해 전환율을 식 (1)로 정의하였다.

$$X = \frac{\text{감량(wt\%)}}{\text{최종감량(wt\%)}} \quad (1)$$

반응을 간단한 n 차 반응으로 가정하면 다음과 같은 반응속도식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)^n \quad (2)$$

반응속도상수 k 는 Arrhenius식에 의해 식 (3) 같이 나타낼 수 있다.

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

식 (2)와 (3)에서 식 (4)가 얻어진다.

$$\frac{dX}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-X)^n \quad (4)$$

식 (4)에 가열속도(β)를 연관시켜 로그를 취하면 아래와 같은 Friedman 식을 얻을 수 있다.

$$\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = \ln\left[\beta \frac{dX}{dT}\right] = \ln A + n \ln(1-X) - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

Friedman법은 여러 가열 속도에서의 실험값을 이용하여 임의의 전환율에 따른 kinetic 값을 통해 쉽게 활성화에너지를 구할 수 있다는 장점 때문에 미분법 중 가장 많이 쓰이는 방법이다. 그러나, Friedman법은 비등온상태에서 활성화에너지를 구하는 방법이기 때문에 실험에서 온도가 최종온도 513 K에 도달한 후 발생하는 반응에 대해서는 활성화에너지를 구하기 어렵다. 따라서 Friedman법을 이용하여 최종온도 이전의 전환율에 대한 활성화에너지를 구하였다. $n=1$ 로 가정하고 Fig. 3에 나타난 A사의 승온속도에 따른 탈착특성 데이터를 바탕으로 Friedman법을 사용하여 $\ln(dX/dt)$ 와 $1/T$ 의 관계를 Fig. 4에 도시하였다.

Friedman법의 경우 열분해 반응이 1차라고 가정하는 방법으로 반응차수가 1을 크게 벗어나는 경우에는 오차를 수반하게 된다. 따라서 Fig. 4에서 전환율에 따라 차이를 보이는 것은 Friedman법의 등

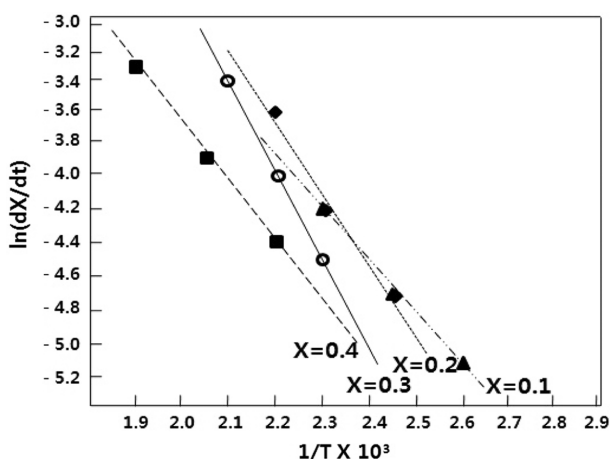


Fig. 4. Kinetic analysis by the Friedman method (company A).

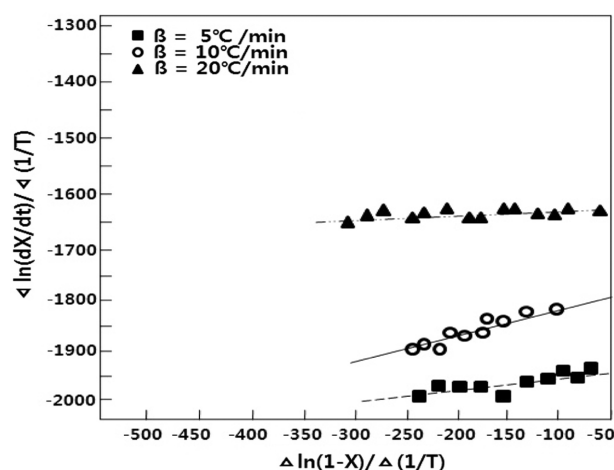


Fig. 5. Kinetic analysis by the Freeman-Carroll method (company A).

Table 5. Activation energies measured by the Friedman method

Company	E (kJ/mol)
A	34.2
B	31.7
C	27.6
D	24.0
E	27.1
F	34.9
G	32.0
H	29.0
I	43.2
J	30.7
K	20.6
L	23.2

온상태와 반응차수가 클 때 생기는 한계성 때문이라고 판단된다.

이러한 Friedman법의 단점을 보완하기 위하여 Freeman-Carroll법을 사용하였는데 식 (4)를 (6)과 같이 나타내면 Freeman-Carroll법이 된다[8-12].

$$\Delta \ln \frac{dX}{dt} = n \Delta \ln(1-X) - \frac{E}{R} \Delta \left(\frac{1}{T}\right) \quad (6)$$

$\Delta \ln(dX/dt)/\Delta(1/T)$ 와 $\Delta \ln(1-X)/\Delta(1/T)$ 의 관계를 Fig. 5에 도시하였다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 $\Delta \ln(dX/dt)/\Delta(1/T)$ 와 $\Delta \ln(1-X)/\Delta(1/T)$ 의 관계에서 직선성을 찾을 수 있었다. 따라서 본 연구에 적용한 Freeman-Carroll법의 적용 타당성을 확인할 수 있었다.

이와 같은 방법으로 각각의 조건에서 다른 11개 업체의 반응 특성을 조사하여 Friedman법에 의해 계산된 전환율에 따른 활성화에너지의 평균을 Table 5에 나타내었으며, Freeman-Carroll법에 의한 반응차수와 활성화에너지를 구하여 Table 6에 나타내었다. Table 5와 6에서 보는 바와 같이 Friedman법과 Freeman-Carroll법의 활성화에너지가 많은 차이를 보이는 이유는 Friedman법에서 탈착반응의 반응차수를 1로 가정하였기 때문이라고 판단된다. Friedman법을 이용하여 활성화에너지를 계산한 결과 20.6~43.2 kJ/mol을 나타내었으며, Freeman-Carroll법을 이용하여 활성화에너지와 반응차수를 계산한 결과 활성화에너지는 12.3~26.5 kJ/mol, 반응차수는 0.1~1.7을 나타내었다.

Table 6. Desorption reaction orders and activation energies determined by the Freeman-Carroll method

Company	5 °C/min		10 °C/min		20 °C/min	
	E(kJ/mol)	n	E(kJ/mol)	n	E(kJ/mol)	n
A	18.3	0.7	16.8	0.4	13.9	0.1
B	19.3	0.9	17.1	0.7	15.4	0.4
C	20.8	0.7	19.4	0.5	16.8	0.2
D	18.3	0.8	17.2	0.6	14.0	0.4
E	16.4	0.5	14.3	0.3	12.3	0.2
F	19.7	0.5	17.3	0.3	16.8	0.2
G	26.5	1.7	23.8	1.5	20.3	1.2
H	19.3	0.7	17.4	0.5	16.0	0.2
I	19.7	0.7	16.7	0.4	13.7	0.2
J	17.1	0.9	15.7	0.8	14.6	0.5
K	18.2	1.0	15.9	0.8	13.2	0.6
L	24.3	0.6	20.6	0.4	17.4	0.3

Table 6에서 보는 바와 같이 승온속도가 올라가면 활성화에너지와 반응차수가 낮아진다는 것을 알 수 있다. 승온속도가 높을수록 활성화에너지가 낮아지는 것은 승온속도가 증가하면 탈착이 빠르게 일어난다는 것을 의미하며 승온속도가 높을수록 반응차수가 낮아지는 것은 탈착에서 VOCs의 농도에 대한 영향을 적게 받기 때문이라고 판단된다.

4. 결 론

도장 공정에서 수거한 폐활성탄에 흡착된 VOCs의 탈착특성에 대하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

폐활성탄의 탈착특성은 동일 업종이라고 하더라도 업체별로 차이를 보였으며 평균 탈착량은 8~12% 정도였다. 또한 같은 업종이라도 도장공정의 종류에 따라 평균 탈착량이 12%와 8%로 차이를 보였으며, 도장 공정이 같더라도 업체별 탈착량이 7~20%로 많은 차이를 나타냈다.

Friedman법을 이용하여 탈착반응의 활성화에너지를 계산한 결과 20.6~43.2 kJ/mol을 나타내었으며, Freeman-Carroll법을 이용하여 활성화에너지와 반응차수를 계산한 결과 활성화에너지는 12.3~26.5 kJ/mol, 반응차수는 0.1~1.7을 나타내었다.

감 사

본 연구는 시흥환경기술개발센터에서 시행한 2009년도 연구사업의 일환으로 수행되었습니다.

사용기호

E : activation energy[kJ/mol]
 k : reaction rate constant[min^{-1}]
 n : reaction order

R : gas constant[8.314 J/mol·K]

t : reaction time

T : reaction temperature[K]

X : conversion

그리스 문자

β : heating rate[°C/min]

참고문헌

1. Ministry of environment, Investigation on VOCs emission control equipment of concentration and removal efficiency (2001).
2. Lee, J. H., Baek, Y. C. and Hwang, J. Y., "A Study on the Environmental Right and the Control of Air Pollution," the Environmental Right, **27**(2), 223-242(2005).
3. Seo, B. K., Na, Y. S. and Song, S. K., "Technologies for Volatile Organic Compounds(VOCs) Treatment," *J. Environ. Sci.*, **12**(7), 825-833(2003).
4. Son, W. J., Kim, Y. G. and Choi, S. W., "A Study on Toluene Adsorption by Mesoporous Carbon," *Journal of Korean Society of Enviromental Engineers*, 767-770(2006).
5. Khan, F. I. and Ghoshal, A. K., "Removal of Volatile Organic Compound from Polluted Air," *J. Loss Prev. Process. Ind.*, **13**, 527-545(2000).
6. Kim, H. S., Jang, H. S., Park, B. B., Park, Y. S. and Min, B. M., "Adsorption Characteristics of Aromatic Volatile Organic Compounds on Adsorbents," *Journal of Korean Society of Enviromental Engineers*, **21**(3), 481-488(1998).
7. Rhee, Y. W., "The Study of Management Plan and Appropriate Replacement Cycle for the Activated Carbon and Scrubbing Liquid in Shiwha/Banwal Industrial Complex," Siheung Environmental Technology Development Center(2008).
8. Freeman, E. S. and Carroll, J., "The Application of Thermo-analytical Techniques to Reaction Kinetics - the Thermo-gravimetric Evaluation of the Kinetics of the Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate," *J. Phy. Chem.*, **62**, 394-397(1958).
9. Yang, D. J., Kim, J. K., Kil, I. S., Yoon, S. M., Kim, J. Y. and Rhee, Y. W., "Desorption Characteristics of Waste Activated Carbon Collected from Chemicals Manufacturing Industries in Shiwha/Banwal Industrial Complex," *Korean Journal of Odor Research and Engineering*, **8**(4), 173-178(2009).
10. Ania, C. O., Menendez, J. A., Parra, J. B. and Pis, J. J., "Micro-wave-induced Regeneration of Activated Carbons Polluted with Phenol. A Comparison with Conventional Thermal Regeneration," *Carbon*, **42**(7), 1383-1387(2004).
11. Chih-Ju Jou, G., "Application of Activated Carbon in a Micro-wave Radiation Field to Treat Trichloro Ethylene," *Carbon*, **36**(11), 1643-1648(1998).
12. Rhee, Y. W., "Investigation on Recovery of Energy Resources from Waste Activated Carbons Generated in VOCs Adsorption Towers of Shiwha/Banwal Industrial Complex," Siheung Environmental Technology Development Center(2009).