

활성탄 흡착탑을 이용한 휘발성 유기화합물의 흡착특성 Adsorption Characteristics of VOCs in Activated Carbon Beds

노순영 · 김기호¹⁾ · 최재호 · 한삼덕 · 길인섭²⁾ · 김덕현³⁾ · 이영우*
충남대학교 공과대학 화학공학과, ¹⁾넥센타이어,
²⁾시흥환경기술개발센터, ³⁾한국산업기술대학교 생명화학공학과
(2008년 4월 3일 접수, 2008년 8월 4일 채택)

Soon Young Noh, Ki Ho Kim¹⁾, Jae Ho Choi, Sam Duck Han,
In sub Kil²⁾, Duk Hyun Kim³⁾ and Young Woo Rhee*
*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University,
Daejeon 305-764, Korea*

¹⁾Nexen Tire Corporation, Yangsan 626-230, Korea

²⁾Siheung Environmental Technology Development Center, Siheung 2121, Korea

³⁾Department of Chemical & Biotechnology Engineering,
Korea Polytechnic University, Siheung 2121, Korea

(Received 3 April 2008, accepted 4 August 2008)

Abstract

VOCs (Volatile organic compounds) are known as one of the harmful chemicals, causing cancer and global warming. Therefore, the proper control, removal, and reduction of the emission of VOCs are important tasks for the environmental protection. Among the method of VOCs removal activated carbon bed is the most efficient and economical method. In this study, the adsorption performance of toluene gas was investigated using various activated carbons. To find out the adsorption efficiency, the H/D (Height/Diameter) of the activated carbon and GHSV (Gas Hourly Space Velocity) of the toluene gas were manipulated with various conditions. The effect of the temperature, humidity and toluene-MEK-IPA mixed gas on adsorption were also investigated. As a result, a high adsorption performance was found when GHSV is lower at room temperature and low humidity. It was also found that the adsorption efficiency of toluene-MEK-IPA mixed gas system was lower than that of toluene gas system.

Key words : VOCs, Toluene, Activated carbon, H/D, GHSV

1. 서 론

휘발성유기화합물 (Volatile Organic Compounds, VOCs)은 증기압이 높아 대기 중으로 쉽게 증발되

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)42-821-5688, E-mail : ywrhee@cnu.ac.kr

고, 대기 중에서 질소산화물과 공존 시 태양광의 작용을 받아 광화학반응을 일으켜 오존 및 PAN(peroxyacetyl nitrate) 등 광화학 산화성 물질을 생성시켜 광화학스모그를 유발하는 물질을 말한다. 휘발성 유기화합물은 고정배출원에서의 유기용제 사용과 액체연료의 사용, 수송, 저장 및 자동차 등 이동배출원에서 사용되는 연료에 의해 대기 중으로 배출된다. 또한 산업체에서 많이 사용되고 있는 용매와 화학 및 제약공장 그리고 플라스틱의 건조공정에서 배출되는 유기가스 등 그 종류가 매우 다양하며, 저비점 액체연료, 파라핀, 올레핀, 방향족화합물 등이 있다. 특히 방향족화합물과 할로겐화 탄화수소물은 독성 화학 물질이고, 올레핀류의 탄화수소와 같이 광화학반응성이 크기 때문에 광화학산화물의 전구물질이 되며, 성층권의 오존층 파괴물질이기도 하며 또한 지구 온난화에도 영향을 미치는 물질이기 때문에 VOCs 회수에 대한 필요성이 증대되고 있다. 따라서 이를 효율적으로 회수할 수 있는 공정이나 장치의 개발이 요구되고 있다.

휘발성 유기화합물의 심각한 피해로 인하여 이의 감축을 위하여 휘발성 유기화합물의 배출을 규제하는 국가가 날로 증가하고 있다. 미국은 1990년 개정된 대기정화법에서 향후 8년간 189종의 독성 화학물질의 배출을 90% 이상 저감시킬 것을 법으로 제정하였다. 이러한 독성 화학물질의 70% 이상이 휘발성 유기화합물이라는 사실은 휘발성 유기화합물의 배출 저감을 위한 기술개발이 시급함을 나타내고 있다(김상환 등, 2007; Papaefthimiou *et al.*, 1997). 우리나라의 경우에는 대도시를 중심으로 오존 오염도가 더욱 심각해지고 오존주위의 발령회수가 계속적으로 증가하고 있어 2000년 대기환경보전법에 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠 및 아세트알데이드 등 37개 물질을 휘발성 유기화합물로 고시하고 2004년 말까지 휘발성 유기화합물 배출허용기준을 선진국 수준으로 강화하도록 하였다(환경부, 2001).

VOCs를 회수하는 방법에는 크게 응축법, 흡수법, 흡착법 및 생물탈취법으로 분류할 수 있는데, 그 중 흡착제로 활성탄을 이용한 흡착법이 가장 효율적이고 경제적인 것으로 보고되고 있다(Kim and Park, 2003). 또한 많은 연구결과에 의하면 활성탄 흡착공정의 성능에 영향을 미치는 인자로서 활성탄의 종류, 흡착질의 농도 및 유속 등이 있다고 보고되고 있다

(Wood, 1994; Cohen and Garrison, 1989; Nelson and Harder, 1976, 1974). 활성탄 중에는 야자각 활성탄의 경우 가장 VOC 제거효율이 높고, 흡착질의 농도가 높을수록 흡착가능한 분자들이 증가할 뿐만 아니라 활성탄 세공으로의 확산속도와 흡착속도가 증가하게 되므로 흡착량이 증가하는 것으로 알려져 있다. 또한 흡착질의 유속이 증가할수록 단위시간에 더 많은 양의 가스가 흡착층 내로 유입되기 때문에 흡착속도가 빨라지는 것으로 알려져 있다. 그러나 실제 산업체 현장에서 사용하고 있는 많은 활성탄을 대상으로 한 성능평가는 보고되지 않고 있다.

본 연구에서는 산업체에서 실제로 사용하고 있는 상업용 활성탄 흡착탑을 이용하여 대표적인 VOCs의 물질인 톨루엔, MEK (methyl ethyl ketone), IPA (isopropyl alcohol)에 대한 시간에 따른 흡착 성능 특성에 대하여 조사하였다. 이를 위하여 여러 가지 활성탄을 이용하여 실험실 규모의 활성탄 흡착탑을 모사하였고, 흡착질의 GHSV (Gas Hourly Space Velocity)와 흡착탑에 충전된 활성탄의 H/D (Height/Diameter)를 변화시켜 활성탄의 톨루엔 흡착 성능을 평가하였다.

2. 실험

2.1 흡착제의 특성

흡착제로는 상업용 활성탄을 사용하였고, 실험에 사용된 각 활성탄의 특징은 표 1과 같다. 야자각으로

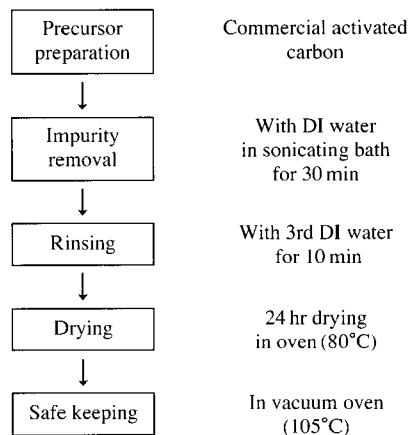


Fig. 1. Schematic diagram for the preparation of activated carbon.

Table 1. Characteristics of activated carbon.

Adsorbent	Type	Grade	Iodine number (mg/g)	
Activated carbon	Coconut shell	4 × 8 mesh	Fresh briquet	1,000
			Reprocessed briquet	800 ~ 850
			Charcoal	~ 400
Pellet	Ø 4 mm		Fresh briquet	1,000
			Fresh briquet	700
			Reprocessed briquet	800

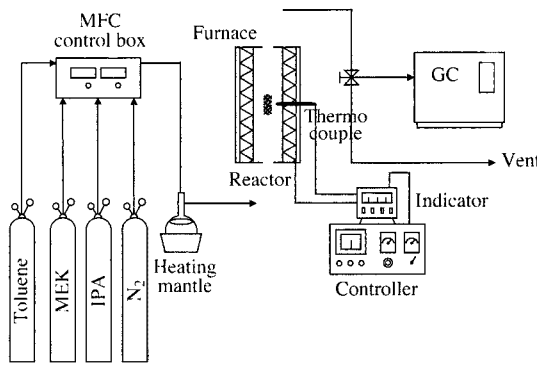


Fig. 2. Schematic diagram of apparatus for VOC removal.

만들어진 활성탄의 평균 크기는 4 × 8 mesh이고, 갈탄으로 만들어진 조립 성형탄은 지름이 4 mm이었다. 또한 각각의 활성탄마다 요오드가가 다른 신탄, 재생탄, 차콜이 준비되었다. 흡착성능을 조사하기 전 활성탄의 세공에 존재하는 불순물을 없애기 위하여 그림 1과 같이 전처리 공정을 거쳐 80°C의 건조기에서 충분히 건조시킨 후 활성탄의 산화를 방지하기 위하여 105°C의 진공 건조기를 이용하여 보관하였다.

2.2 실험 장치 및 실험 방법

활성탄 흡착탑의 VOC 제거 실험을 위하여 그림 2와 같은 실험실 규모 활성탄 흡착탑을 제작하였다. 흡착질의 일정한 유량 조절을 위하여 MFC(mass flow controller)를 이용하였고, 내경이 10 mm인 석영관을 흡착탑으로 이용하였으며, 고정상 활성탄 흡착층은 quartz wool을 이용하여 형성하였다. 본 연구에서는 상온에서 톨루엔의 GHSV와 흡착탑에 충전된 활성탄의 H/D를 다양하게 변화시켜 상온에서의 톨루엔 흡착 성능을 평가하였으며, 활성탄 흡착탑의 온도와

습도에 따른 톨루엔의 흡착 성능을 조사하기 위하여 furnace와 heating mantle을 이용하여 일정한 온도와 습도를 유지할 수 있도록 설치하였다. 또한 일정한 조건(H/D=2, GHSV=7,200/hr)에서 3성분계의 혼합가스가 활성탄의 흡착 성능에 미치는 영향을 조사하기 위하여 톨루엔(200 ppm)과 MEK(200 ppm), IPA(100 ppm) 표준가스를 이용하였다. 반응기를 통과한 가스는 Gas Chromatograph(GC-2010, Dong-il Shimadzu Corp.)에 VOC 전용 column인 DB-VRX(Agilent Technologies)와 유기화합물 검출에 쓰이는 FID(flame ionization detector)를 장착하여 10분마다 분석하였다.

고정층 흡착실험으로 얻어지는 파과곡선상에서 파과점과 포화점에서의 흡착된 흡착질의 양을 나타내는 흡착용량은 이론적으로 다음과 같이 구할 수 있다.

$$q = \frac{1}{W} C_0 Q \left(t_T - \frac{1}{C_0} \int_0^{t_1} C_t dt \right) \tag{1}$$

여기서, t는 시간(min), q는 평형흡착량(mg/g), C₀는 흡착층 입구에서의 톨루엔 농도(ppm), C_t는 임의의 시간에서의 흡착층 출구의 톨루엔 농도(ppm), W는 흡착제 충전량(g), t_T는 흡착제가 파과점, 포화점에 도달하는 시간(min), Q는 유입되는 톨루엔가스의 유량(L/min)을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1 활성탄의 BET 분석결과

활성탄 내에 분포되어 있는 세공의 크기와 구조를 표시하는 지표로는 요오드가(iodine number)와 사염화탄소(CTC, carbon tetrachloride) 흡착량, 메틸렌블루가(methyleneblue number), 당밀가(molasses number) 등이 있고, 이 지표들은 습식분석으로 측정할 수 있는 장점때문에 현장에서 활성탄의 성능을 판정하는 기준으로 많이 사용되어 왔다. 요오드가는 활성탄의 특성을 가장 잘 나타내는 지표로 알려져 있으며, 활성탄의 흡착성능을 나타내는 값으로 많이 사용되고 있다(Graham, 1997).

표 2는 본 실험에 사용된 활성탄의 BET 비표면적(S_{BET}), 미세세공부피(V_m), 총 세공부피(V_t), 평균세공

Table 2. BET specific surface areas and bulk densities of activated carbons.

Adsorbent	Grade	Iodine number (mg/g)	S_{BET}^a (m^2/g)	V_m^b		V_t^c (cm^3/g)	R^d (Å)	ρ^e (g/L)
				cm^3/g	%			
Coconut shell	Fresh briquet	1,000	863	0.33	95.5	0.35	8.1	559.24
	Reprocessed briquet	800~850	788	0.30	93.5	0.32	8.2	588.93
	Charcoal	~400	628	0.25	87.2	0.29	9.2	626.11
Pellet	Fresh briquet	1,000	598	0.24	90.1	0.26	8.8	631.75
		700	763	0.36	65.4	0.55	14.4	607.38
	Reprocessed briquet	800	533	0.23	81.4	0.29	10.8	537.39

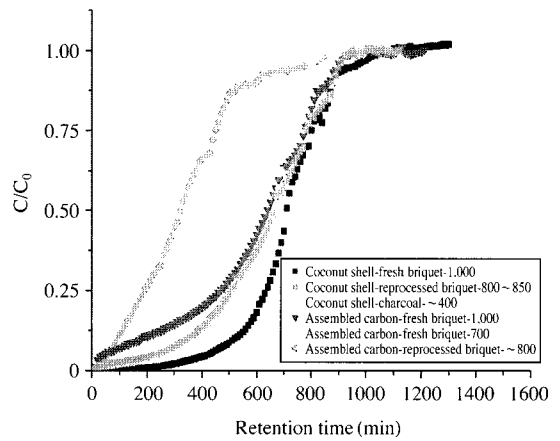
a: BET specific surface area; b: Micro-pore volume; c: Total pore volume; d: Average pore diameter; e: Bulk density

지름(R)과 용적 밀도(bulk density)를 나타내었다. 야자각으로 만들어진 활성탄의 경우 조립 성형탄에 비해 대체로 BET 비표면적이 크고 평균세공지름 또한 작게 나타났다. 야자각 활성탄의 신탄은 BET 비표면적이 863 m^2/g 로 가장 크고, 총 세공부피에 대한 micro-pore volume의 비율이 95.5%로 가장 높게 나타났다. 그러나 요오드가 1,000 mg/g인 조립 성형탄의 신탄의 경우, BET 비표면적과 micro-pore volume의 비율이 매우 낮게 나타났는데 이는 여러 지역에서 생산된 많은 종류의 갈탄을 일괄적으로 분쇄하여 성형한 것이기 때문으로 생각된다.

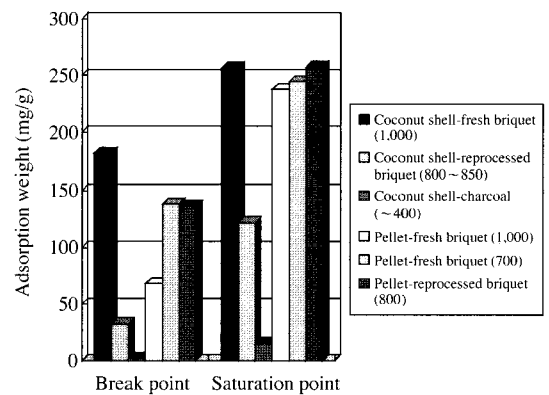
3. 2 전체 활성탄의 흡착성능 분석

활성탄의 종류에 따른 톨루엔의 흡착성능을 고찰하기 위해, 25°C에서 톨루엔의 유입농도를 200 ppm으로 고정하여 흡착 실험을 수행하였다. 그림 3은 전체 활성탄의 흡착성능을 비교하기 위하여 흡착질과 흡착제의 접촉 시간이 0.25초(H/D=2, GHSV=14,400/hr)일 때의 파과곡선과 흡착량을 보여주고 있다. 파과곡선에서 흡착질의 출구농도가 유입농도의 10%가 되는 지점을 파과점으로 정의하였고, 흡착질의 출구농도와 유입농도가 같아지는 지점을 포화점으로 정의하였다. 또한 활성탄 1g당 흡착된 톨루엔의 양을 흡착량으로 정의하고, 흡착량을 기준으로 각 파과점과 포화점에서의 흡착효율을 구하였다. 표 3에서 파과곡선과 흡착량에 대한 분석 결과를 간략히 수치화하여 나타내었다.

BET 비표면적 분석 결과를 통해 알 수 있었던 것처럼, 요오드가 1,000 mg/g인 야자각 활성탄의 신탄의 경우 다른 활성탄에 비하여 파과시간과 포화시간이 520분과 1,060분으로 가장 길었으며 흡착효율



(a) Breakthrough curve



(b) Adsorption weight at break point and saturation point

Fig. 3. Breakthrough curve and adsorption amount of toluene for the various activated carbons (H/D=2, GHSV=14,400/hr).

Table 3. Comparison of the break point, saturation point and adsorption amount for the various activated carbon (H/D=2, GHSV=14,400/hr).

Adsorbent	Type	Iodine number (mg/g)	Break point		Saturation point		Adsorption amount ^a
			Time (min)	Efficiency (%)	Time (min)	Efficiency (%)	
Coconut shell	Fresh briquet	1,000	520	96.3	1,060	66.7	256
	Reprocessed briquet	800 ~ 850	100	89.5	860	39.1	122
	Charcoal	~ 400	7	87.7	290	14.0	15
Pellet	Fresh briquet	1,000	180	93.4	960	61.0	238
		700	360	95.7	840	72.5	244
	Reprocessed briquet	800	350	95.4	990	63.6	257

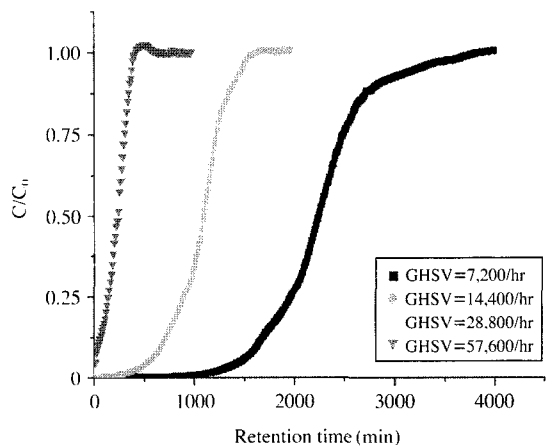
a: $\text{mg}_{\text{adsorbent}}/\text{g}_{\text{activated carbon}}$

도 가장 우수한 것으로 나타났다. 또한 총 세공부피에 대한 미세세공부피의 비율이 가장 높기 때문에 흡착 초기에 톨루엔의 흡착속도가 다른 활성탄에 비해 현저히 빠르다는 것을 알 수 있었다. 요오드가가 400 mg/g으로 가장 낮은 야자각 활성탄의 차율은 파과시간과 포화시간이 각각 7분과 290분으로 가장 낮았으며, 요오드가가 600 mg/g 이하일 때는 활성탄의 흡착효율이 거의 없는 것으로 나타났다.

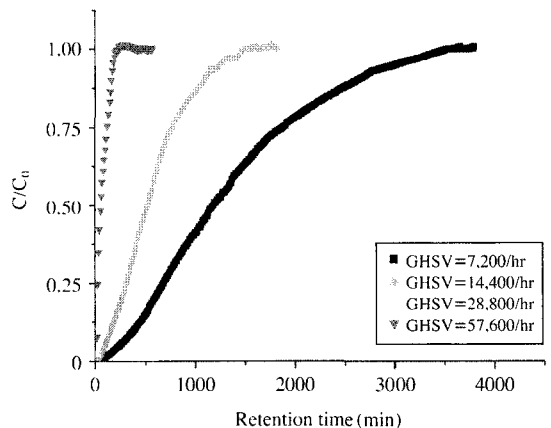
야자각 활성탄과 조립 성형탄의 신탄은 동일한 값의 요오드가(1,000 mg/g)를 가지고 있지만 파과시간, 포화시간, 흡착효율에 있어서 현저한 차이를 보이고 있다. 이것은 야자각 활성탄의 신탄이 보다 큰 BET 비표면적을 가지고 있고, 또한 톨루엔의 흡착이 주로 일어나는 미세세공부피의 비율이 조립 성형탄에 비해 훨씬 높기 때문이라고 판단된다. 따라서 조립 성형탄은 활성탄의 성능향상을 위한 실험재료로는 적합하지 않은 것으로 판단된다.

3.3 H/D와 GHSV의 변화에 따른 활성탄의 흡착성능 비교

요오드가가 다른 야자각 활성탄의 신탄과 재생탄을 이용하여 H/D와 GHSV의 변화에 따른 활성탄의 흡착성능을 비교하였다. 활성탄의 층진 높이가 낮으면 교체주기가 짧게 되고, 층진 높이가 너무 높으면 압력손실이 커지므로 적당한 H/D를 선택해야 한다. 활성탄 층을 통과하는 흡착질의 속도가 너무 느리면 흡착탑의 면적이 커지기 때문에 경제적이지 못하고, 통과속도가 너무 빠르면 유동화가 일어나 활성탄이 비산되므로 GHSV 또한 적당해야 한다. 따라서 활성탄의 H/D는 1, 2, 3, 4로 고정시키고, 각각의 H/D에



(a) Fresh briquet



(b) Reprocessed briquet

Fig. 4. Comparison of the breakthrough curve for various GHSV at H/D=1.

Table 4. Comparison of the adsorption efficiency for various GHSV at H/D=1.

Adsorbent	GHSV (/hr)	Break point			Saturation point		
		Time (min)	Adsorption amount ^a	Efficiency (%)	Time (min)	Adsorption amount ^a	Efficiency (%)
Fresh briquet	7,200	1,640	237	97.8	3,830	332	58.6
	14,400	670	189	97.4	1,600	303	65.5
	28,800	191	100	88.7	810	283	59.1
	57,600	40	44	93.2	410	252	50.6
Reprocessed briquet	7,200	390	55	95.9	3,520	197	38.1
	14,400	170	45	90.2	1,490	167	38.1
	28,800	27	15	94.8	580	112	32.9
	57,600	11	12	96.3	220	84	32.5

a: $\text{mg}_{\text{toluene}}/\text{g}_{\text{activated carbon}}$

따라 GHSV는 3,600~57,600 (접촉시간=0.0625~1 초)로 변화시켰다.

3.3.1 H/D 변화에 따른 활성탄의 흡착성능 비교

그림 4는 야자각 활성탄의 H/D가 1로 일정하고, 흡착질의 GHSV가 7,200, 14,400, 28,800, 57,600일 때 신탄과 재생탄의 톨루엔 파과곡선을 비교한 그래프이다. 또한 표 4에서 다음의 그래프를 바탕으로 톨루엔의 파과점과 포화점을 간략히 수치화하였고, 파과점과 포화점에서의 흡착량($\text{mg}_{\text{toluene}}/\text{g}_{\text{activated carbon}}$)과 공급된 톨루엔의 양과 흡착된 톨루엔의 양에 대한 흡착효율을 나타내었다. 그림 4를 통해 신탄은 GHSV가 7,200, 14,400, 28,800, 57,600일 때 파과시간은 1,640, 670, 191, 40 min으로 감소하였으며 흡착량도 237, 189, 100, 44 mg/g로 감소하는 것으로 나타났다. 또한 재생탄에서도 GHSV가 증가함에 따라 파과시간이 390, 170, 27, 11 min으로 감소하였고, 흡착량도 55, 45, 15, 12 mg/g로 감소하는 것으로 나타났다.

활성탄의 충전 높이가 일정할 때 흡착질의 GHSV가 빠를수록 즉, 접촉시간이 짧을수록 파과시간과 포화시간이 짧아지며 흡착량과 흡착효율 또한 대체적으로 감소하는 것을 볼 수 있다.

이는 흡착질의 유량이 증가함에 따라 접촉시간이 짧아져 유입된 톨루엔이 활성탄의 세공에 흡착되지 못하고 배출되었기 때문이다. 표 2의 BET 비표면적 분석 결과에서 언급하였듯이 신탄의 경우 총 세공부피에 대한 미세세공부피의 비율이 95.5%로 재생탄의 경우보다 높기 때문에 흡착 초기의 흡착성능이 훨씬 우수한 것으로 나타났고, 톨루엔의 흡착은 주로

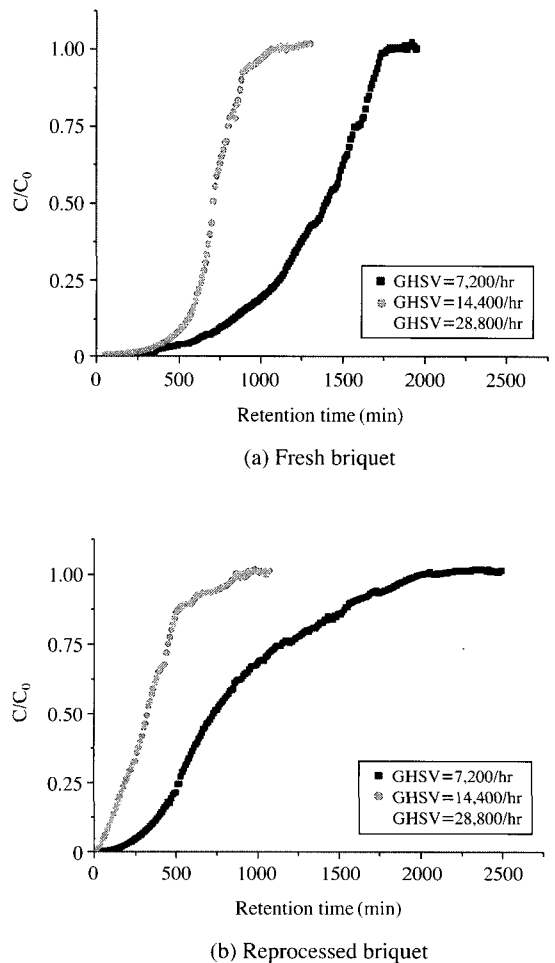
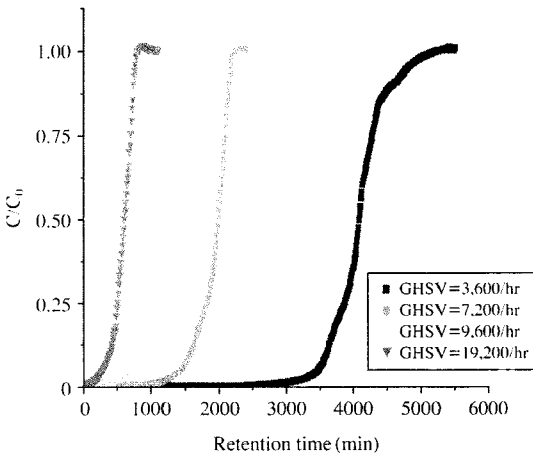


Fig. 5. Comparison of the breakthrough curve for various GHSV at H/D=2.

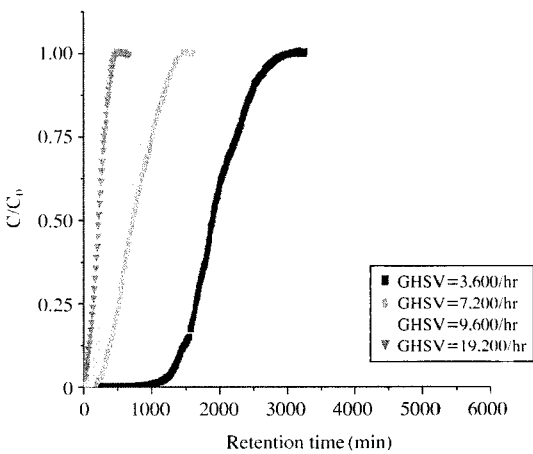
Table 5. Comparison of the adsorption efficiency for various GHSV at H/D=2.

Adsorbent	GHSV (/hr)	Break point			Saturation point		
		Time (min)	Adsorption amount ^a	Efficiency (%)	Time (min)	Adsorption amount ^a	Efficiency (%)
Fresh briquet	7,200	760	118	97.2	1,780	208	73.3
	14,400	520	182	96.3	1,060	256	66.7
	28,800	180	109	95.2	600	257	67.1
Reprocessed briquet	7,200	350	50	97.0	2,000	125	42.9
	14,400	100	32	89.5	860	122	39.1
	28,800	18	11	89.3	310	67	35.9

a: mg_{toluene}/g_{activated carbon}



(a) Fresh briquet



(b) Reprocessed briquet

Fig. 6. Comparison of the breakthrough curve for various GHSV at H/D=3.

micro-pore에서 일어난다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, GHSV가 57,600 (접촉시간=0.0625초)일 때의 신탄과 재생탄의 파과곡선에서 포화점을 초과하여 200 ppm 이상의 톨루엔이 검출된 것은 micro-pore에 흡착되지 못하고 meso-pore에 잔류하였던 톨루엔이 이후에 공급되는 톨루엔의 유량에 의해 밀려난 현상의 결과라고 판단된다.

그림 5, 6과 표 5, 6은 야자각 활성탄의 H/D가 2, 3으로 일정할 때 흡착질의 GHSV에 따른 신탄과 재생탄의 파과곡선과 흡착효율을 비교한 것이다.

표 5에서 보면, 신탄은 GHSV가 7,200, 14,400, 28,800일 때 파과시간은 760, 520, 180 min으로 감소하였고, 흡착량은 118, 182, 109 mg/g로 나타났지만 흡착효율이 97.2, 96.3, 95.2%로 감소하는 것을 알 수 있었다. 재생탄 또한 GHSV가 7,200, 14,400, 28,800일 때 파과시간은 350, 100, 18 min으로 감소하였으며, 흡착량과 흡착효율 모두 감소하는 것을 알 수 있었다.

3.3.2 GHSV의 변화에 따른 활성탄의 흡착성능

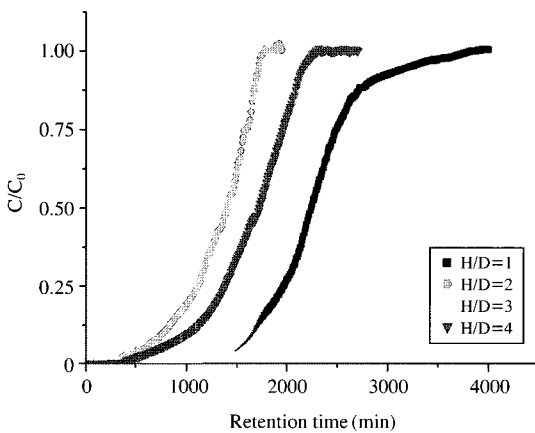
그림 7은 흡착질의 GHSV가 7,200으로 일정하고, 충전된 활성탄의 H/D가 1에서 4로 증가할 때 톨루엔의 파과곡선을 나타낸 그래프이다. 또한 표 7에 H/D 변화에 따른 파과점, 포화점, 흡착량과 흡착효율을 간략하게 수치화하여 나타내었다.

그림 7과 표 7을 통해서 알 수 있듯이 GHSV가 동일할 때, 즉 흡착탑에 충전된 전체 활성탄에 대한 접촉시간이 일정하다면 흡착성능 또한 같을 것이라는 예상과 달리 활성탄의 충전 높이가 변화함에 따라 활성탄의 흡착성능 또한 변화하는 것을 알 수 있었다. 이것은 GHSV가 동일하더라도, H/D가 1에서 4

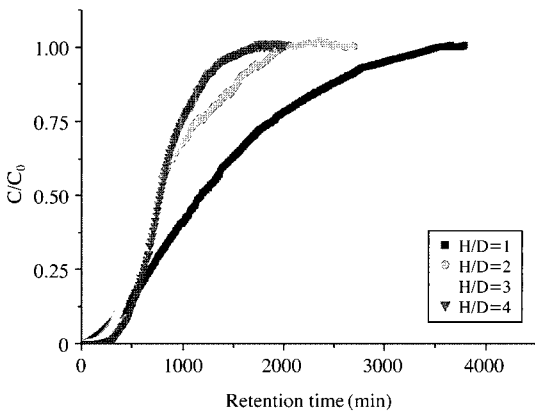
Table 6. Comparison of the adsorption efficiency for various GHSV at H/D=3.

Adsorbent	GHSV (hr)	Break point			Saturation point		
		Time (min)	Adsorption amount ^a	Efficiency (%)	Time (min)	Adsorption amount ^a	Efficiency (%)
Fresh briquet	3,600	3,610	264	99.2	5,300	300	76.9
	7,200	1,580	230	98.6	2,280	283	84.2
	9,600	890	170	97.5	1,850	261	71.8
	19,200	390	148	96.6	820	227	70.6
Reprocessed briquet	3,600	1,420	103	98.8	3,050	143	63.5
	7,200	355	51	97.5	1,420	111	53.2
	9,600	185	35	96.3	1,180	115	49.6
	19,200	61	23	94.8	470	84	45.8

a: mg_{toluene}/g_{activated carbon}



(a) Fresh briquet



(b) Reprocessed briquet

Fig. 7. Comparison of the breakthrough curve for various H/D at GHSV=7,200/hr.

로 증가하게 되면 공급되는 톨루엔의 유량 역시 4배로 증가하게 된다는 것을 말한다. 이 결과는 충전된 활성탄의 높이가 증가함에 따라 활성탄의 표면에서 톨루엔의 유량이 상대적으로 빠르기 때문으로 판단된다.

그림 8은 흡착질의 GHSV가 14,400으로 일정하고, 충전된 활성탄의 H/D가 1, 2, 4로 증가할 때 신탄과 재생탄 각각에 대한 톨루엔의 파괴곡선을 나타낸 그래프이다. 또한 표 8에 H/D 변화에 따른 파괴점, 포화점, 흡착량과 흡착효율을 간략하게 수치화하여 나타내었다.

GHSV가 7,200일 때와 마찬가지로, 활성탄의 충전 높이가 변화함에 따라 활성탄의 흡착성능 또한 변화하였다. 또한 신탄의 경우, 파괴점과 포화점에서 흡착량을 비교해보면, H/D에 따른 활성탄 1g당 톨루엔의 흡착량에는 큰 변화가 없다는 것을 알 수 있었다. 이로써 GHSV가 일정할 때 흡착제의 흡착량은 H/D에 의한 영향보다 흡착질의 유량에 의한 영향을 더 크게 받는다는 것을 알 수 있었다.

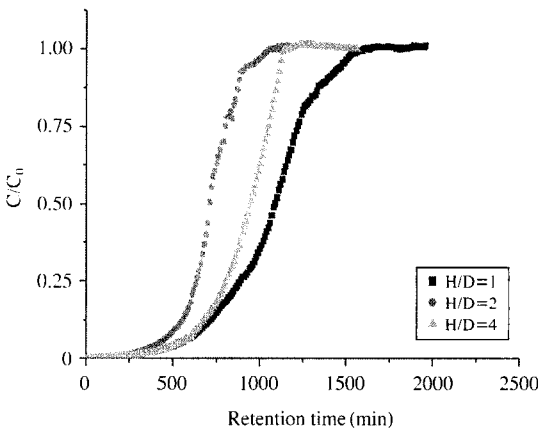
3.4 흡착질의 유량과 H/D의 변화에 따른 활성탄의 흡착성능

일정한 GHSV에서의 흡착성능 평가에서 확인하였듯 흡착제의 흡착량은 H/D와 GHSV에 의한 영향뿐만 아니라 흡착질의 유량에도 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. 흡착질의 유량이 일정할 때 활성탄의 H/D가 변하게 되면 활성탄과 흡착질의 접촉시간이 변하게 되므로 GHSV도 변하게 된다. 따라서 흡착질의 유량이 일정할 때 활성탄의 H/D의 변화를

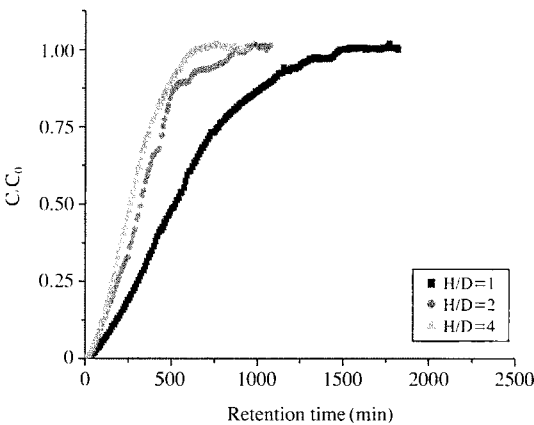
Table 7. Comparison of the adsorption efficiency for various H/D at GHSV=7,200/hr.

Adsorbent	H/D	Break point			Saturation point		
		Time (min)	Adsorption amount ^a	Efficiency (%)	Time (min)	Adsorption amount ^a	Efficiency (%)
Fresh briquet	1	1,640	237	97.8	3,830	332	58.6
	2	760	118	97.2	1,780	208	73.3
	3	1,580	230	98.6	2,280	283	84.2
	4	1,020	132	96.9	2,290	217	70.8
Reprocessed briquet	1	390	55	95.9	3,520	197	38.1
	2	350	50	97.0	2,000	125	42.9
	3	355	51	97.5	1,420	111	53.2
	4	465	64	98.9	1,700	113	47.8

a: mg_{toluene}/g_{activated carbon}



(a) Fresh briquet



(b) Reprocessed briquet

Fig. 8. Comparison of the breakthrough curve for various H/D at GHSV=14,400/hr.

비교하였다.

그림 9와 10은 흡착질의 유량이 377과 754 mL/min로 일정할 때 H/D의 변화에 따른 파과곡선을 나타낸 그래프이다. 표 9와 10에 활성탄의 H/D 변화에 따른 파과점, 포화점, 흡착량 그리고 흡착효율을 간략하게 수치화하여 나타내었다.

표 9를 보면 H/D가 1, 2, 3, 4로 증가할 때, 신탄의 파과시간은 191, 520, 890, 1,020 min으로 증가하였으나 파과점에서의 흡착량은 100, 182, 170, 132 mg/g로 H/D가 1일 경우보다 2, 3, 4일 때가 증가한 것을 알 수 있었다. 재생탄의 경우 파과시간은 27, 100, 185, 465 min으로 증가하였으며, 파과점에서의 흡착량 또한 15, 32, 35, 64 mg/g로 증가한 것을 알 수 있었다.

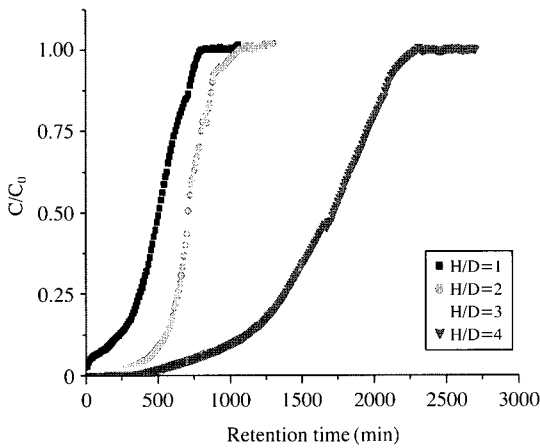
표 10에서 보면, H/D가 1, 2, 3, 4로 증가할 때, 신탄의 파과시간은 40, 180, 390, 640 min으로 증가하였으며 파과점에서의 흡착량은 44, 109, 170, 172 mg/g로 증가한 것을 알 수 있었다. 재생탄의 경우 파과시간은 11, 18, 61, 86 min으로 증가하였으나 파과점에서의 흡착량은 12, 11, 35, 24 mg/g로 대체적으로 증가한 것을 알 수 있었다.

공급된 톨루엔의 양과 흡착된 톨루엔의 양에 따른 흡착효율 또한 대체적으로 증가하는 것을 알 수 있었다. 파과점에서의 활성탄 1g당 흡착량은 활성탄의 층진 높이가 증가함에 따라 대체적으로 증가하는 것으로 나타났으나 포화점에서의 활성탄 1g당 흡착량은 큰 변화를 보이지 않는 것으로 나타났다. 이것은 활성탄의 층진 높이가 증가함에 따라 흡착제와 흡착질의 접촉시간이 상대적으로 길어져 톨루엔이 micro-pore로 흡착되는 양이 증가된 것으로 판단되며, micro-

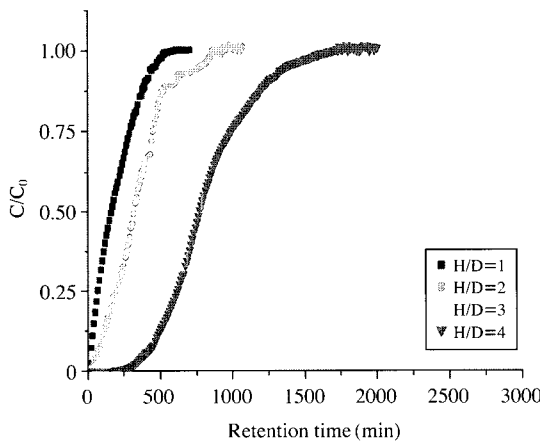
Table 8. Comparison of the adsorption efficiency for various H/D at GHSV=14,400/hr.

Adsorbent	H/D	Break point			Saturation point		
		Time (min)	Adsorption amount ^a	Efficiency (%)	Time (min)	Adsorption amount ^a	Efficiency (%)
Fresh briquet	1	670	189	97.4	1,600	303	65.5
	2	520	182	96.3	1,060	256	66.7
	4	640	172	97.5	1,160	249	77.7
Reprocessed briquet	1	170	45	90.2	1,490	167	38.1
	2	100	68	89.5	860	238	39.1
	4	86	24	96.6	650	80	42.2

a: $m_{\text{Stoluene}}/B_{\text{Activated carbon}}$



(a) Fresh briquet



(b) Reprocessed briquet

Fig. 9. Comparison of the breakthrough curve for various H/D at the flow rate of 377 mL/min.

pore로 어느 정도 흡착이 일어난 후부터는 접촉시간이 길어지더라도 더 이상의 흡착이 일어나지 않기 때문이라고 판단된다. 또한 그림 10의 H/D가 1일 때 신탄과 재생탄의 파과곡선에서 포화점을 초과하여 200 ppm 이상의 톨루엔이 검출되는 현상이 H/D가 증가함에 따라 점차 감소하는 것을 알 수 있었는데 이는 H/D가 증가함에 따라 밀려나오던 톨루엔의 재흡착이 일어나 그러한 현상이 점차 감소된 것으로 판단된다.

3. 5 온도와 습도에 따른 활성탄의 흡착성능

신탄을 이용하여 H/D를 2, GHSV를 3,600으로 고정시키고 온도와 습도의 변화에 따른 활성탄의 흡착성능을 비교하였다. 온도에 의한 영향을 알아보기 위해 습도를 0, 100%로 하고 활성탄 흡착탑의 온도를 상온과 70°C으로 하여 흡착 성능을 비교하였고, 습도에 의한 영향을 알아보기 위해 상온에서 Heating Mantle를 사용하여 톨루엔의 수분함량이 0%, 100%일 때의 흡착성능을 비교하였다. 온도와 습도에 의한 영향은 70°C에서 톨루엔의 수분함량을 100%로 하여 상온에서 0%일 때와 비교하였다.

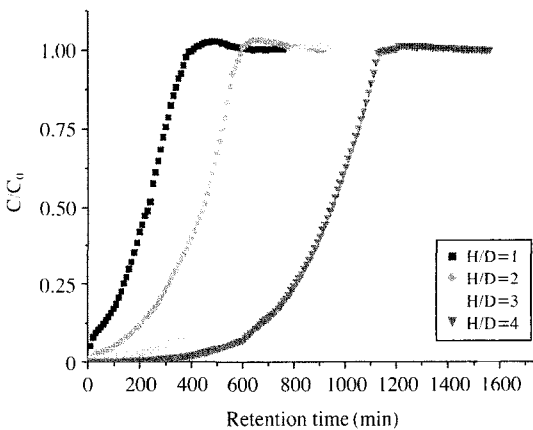
3. 5. 1 온도에 따른 활성탄의 흡착 성능

그림 11은 습도는 일정하고, 온도가 25, 70°C일 때의 톨루엔 파과곡선을 비교한 그래프이다. 표 11에서 다음의 그래프를 바탕으로 파과점과 포화점을 간략히 수치화하였고, 파과점과 포화점에서의 흡착량과 공급된 톨루엔의 양과 흡착된 톨루엔의 양에 대한 흡착 효율을 나타내었다. 표 11을 통해서 활성탄의 흡착온도가 높을수록 파과시간이 짧아지고, 파과점에서의 흡착량이 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 온도

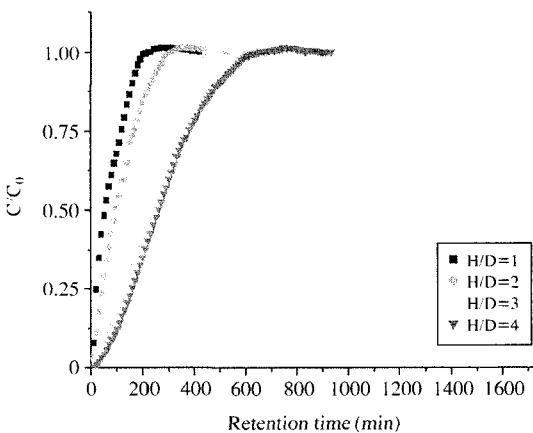
Table 9. Comparison of the adsorption efficiency for various H/D at the flow rate of 377 mL/min.

Adsorbent	H/D	Break point			Saturation point		
		Time (min)	Adsorption amount ^a	Efficiency (%)	Time (min)	Adsorption amount ^a	Efficiency (%)
Fresh briquet	1	191	100	88.7	810	283	59.1
	2	520	182	96.3	1,060	256	66.7
	3	890	170	97.5	1,850	260	71.8
	4	1,020	132	96.9	2,290	217	70.8
Reprocessed briquet	1	27	15	94.8	580	112	32.9
	2	100	32	89.5	860	122	39.1
	3	185	35	96.3	1,180	115	49.6
	4	465	64	98.9	1,700	113	47.8

a: mg_{toluene}/g_{activated carbon}



(a) Fresh briquet



(b) Reprocessed briquet

Fig. 10. Comparison of the breakthrough curve for various H/D at the flow rate of 754 mL/min.

가 높아짐에 따라 발열반응인 흡착반응이 줄고 상대적으로 흡열반응인 탈착반응이 증가하기 때문이다. 일반적으로 흡착질분자가 흡착제 표면에 흡착되는 순간 흡착질 분자의 에너지 일부를 열로 발산하게 된다. 그러나 열을 효과적으로 발산하지 못하면 흡착질 분자 자체의 vibration 등으로 인해 다시 탈착이 일어나게 된다. 또한 포화시간이 늦어짐에 따라 흡착 효율이 감소하는데 이는 유기물 포화와 연이은 활성탄의 흡착 능력 상실을 일으키기 때문이다(Song *et al.*, 2004).

3.5.2 습도에 의한 영향

그림 12는 온도는 상온으로 일정하게 하고, 습도가 0, 100%일 때의 톨루엔 파과곡선을 비교한 그래프이다.

활성탄의 흡착에 영향을 미치는 요인은 활성탄의 전처리 방법, 흡착질의 농도, 흡착질의 성분, 활성탄의 형태 등이 있다. 특히 소수성 흡착질은 친수성 흡착질에 비해 습도의 영향을 많이 받는 경향을 보인다. 따라서 표 11에서 알 수 있듯이 습도가 높을수록 파과시간이 짧아지고 파과점에서의 흡착량이 감소한다. 이는 물 분자와 유기흡착질분자 사이의 경쟁적 상호 작용뿐만 아니라 흡착되는 수증기량에 의한 영향이 있기 때문이다(변상훈과 류영기, 1997). 습도에 의한 영향도 온도에 의한 영향과 같이 포화시간이 늦어짐에 따라 흡착효율이 감소하였다.

3.5.3 온도와 습도에 의한 영향

그림 13은 온도와 습도가 각각 25°C, 0%와 70°C, 100%일 때의 신탄의 톨루엔 파과곡선을 비교한 그

Table 10. Comparison of the adsorption efficiency for various H/D at the flow rate of 754 mL/min.

Adsorbent	H/D	Break point			Saturation point		
		Time (min)	Adsorption amount ^a	Efficiency (%)	Time (min)	Adsorption amount ^a	Efficiency (%)
Fresh briquet	1	40	44	93.2	410	252	50.6
	2	180	109	95.2	600	257	67.1
	3	390	170	96.6	820	261	70.6
	4	640	172	97.5	1,160	249	77.7
Reprocessed briquet	1	11	12	96.3	220	84	32.5
	2	18	11	89.3	310	67	35.9
	3	61	35	94.8	470	115	45.8
	4	86	24	96.6	650	80	42.2

a: mg_{Stoluene}/g_{Activated carbon}

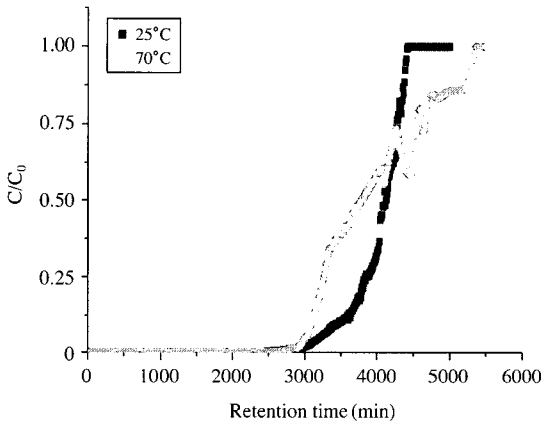


Fig. 11. Comparison of breakthrough curve at different temperatures.

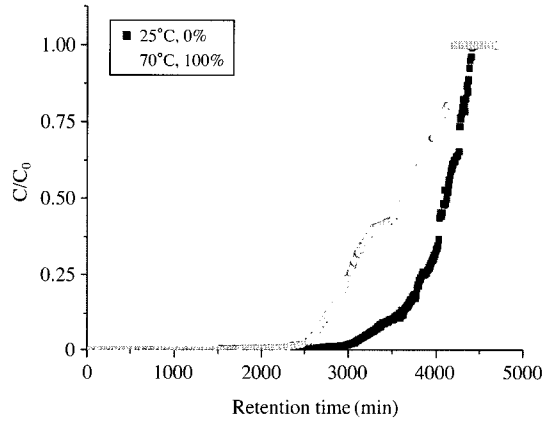


Fig. 13. Comparison of breakthrough curves at different temperature and relative humidity.

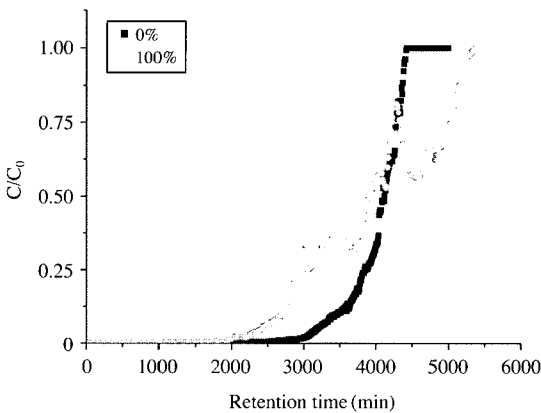


Fig. 12. Comparison of breakthrough curve at different relative humidity.

래프이다.

온도와 습도가 높을수록 파과시간과 포화시간이 짧아지고, 파과점과 포화점의 흡착량도 감소하는 것을 확인할 수 있다. 또한 표 11에 나타내었듯이, 다른 조건에서 포화점에서의 흡착량보다 현저히 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 앞서 언급한 온도와 습도가 톨루엔 흡착에 동시에 영향을 미치기 때문으로 판단 된다.

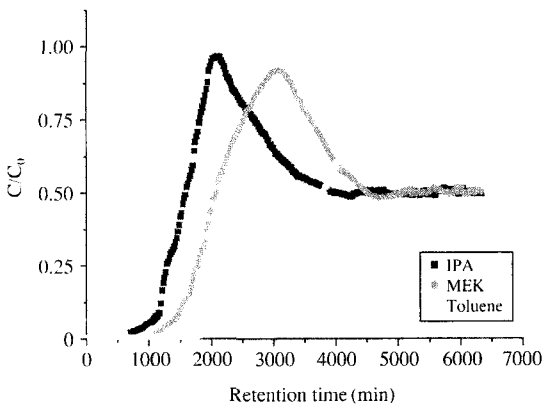
3. 6 3성분계의 혼합가스가 활성탄의 흡착 성능에 미치는 영향

그림 14는 흡착질의 GHSV가 3,600이고 충전된 활성탄의 H/D가 2일 때, 톨루엔-MEK-IPA 3성분계 혼합가스에 대해 신탄, 재생탄을 이용한 흡착성능 특

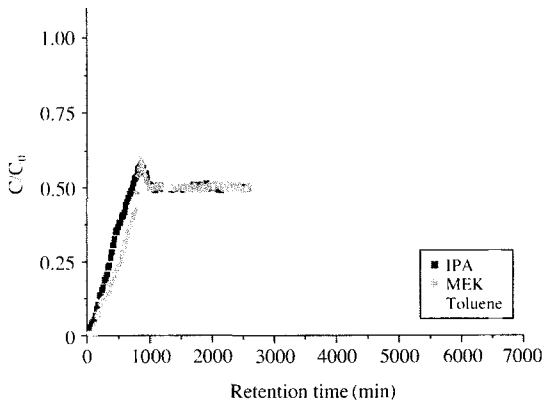
Table 11. Comparison of the adsorption efficiency at different temperature and relative humidity.

Adsorbent	GHSV (/hr)	Type	Break point			Saturation point		
			Time (min)	Adsorption amount ^a	Efficiency (%)	Time (min)	Adsorption amount ^a	Efficiency (%)
Fresh briquet	7200	25°C, 0%	3,470	273	98.9	4,420	319	90.6
		70°C, 0%	3,090	245	99.5	5,360	317	74.2
		25°C, 100%	2,750	215	98.4	5,340	315	74.4
		70°C, 100%	2,720	215	99.1	4,170	279	83.7

a: mg_{toluene}/g_{activated carbon}



(a) Fresh briquet



(b) Reprocessed briquet

Fig. 14. Comparison of the breakthrough curve at mixed gas (toluene, MEK, IPA).

성을 나타낸 것이다. 또한, 표 12에 톨루엔, MEK, IPA 각각의 파괴점, 포화점, 흡착량과 흡착효율을 간략하

게 수치화하여 나타내었다. 팔호안의 숫자는 동일한 조건에서 톨루엔/질소 표준가스 시스템을 사용했을 때의 결과이다. 공급된 3성분계 혼합가스는 흡착탑으로부터 IPA, MEK, 톨루엔의 순으로 배출되며 특히, IPA, MEK는 포화점 이후에 주입농도보다 더 많은 양이 배출되는 것을 알 수 있다. 이는 MEK, IPA가 톨루엔과의 흡착경쟁에서 밀려 micro pore에 흡착되지 못하고 더 빨리 배출된 것이라고 사료된다. 이러한 현상은 각각의 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(Woo *et al.*, 2007). 그림 14에 보였듯이 3성분계를 흡착질로 이용한 실험과 그림 6의 동일한 조건에서 톨루엔만을 흡착질로 사용한 실험을 비교하였을 때, 신탄에서 파괴시간도 3,470 min에서 2,660 min으로 감소하였고, 흡착량 또한 273 mg/g에서 105 mg/g으로 감소한 것을 알 수 있었다. 신탄의 파괴점뿐만 아니라 포화점, 재생탄의 파괴점, 포화점에서도 감소한 것을 볼 수 있었다. 3성분계를 흡착질로 이용한 실험일 경우, 톨루엔만을 사용한 경우에 비해 세 가지 성분이 경쟁적으로 활성탄에 흡착되기 때문에 신탄 및 재생탄 모두 파괴점 및 포화점에서의 흡착량이 현저히 감소하는 경향을 보였다. 이는 혼합가스 시스템의 경우 세 가지 성분이 경쟁적으로 활성탄에 흡착되기 때문이라 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 산업체에서 실제로 사용하고 있는 상업용 활성탄의 성능 평가를 위하여 활성탄 흡착장

Table 12. Comparison of the adsorption efficiency at mixed gas (toluene, MEK, IPA).

Adsorbent	Mixed gas	Break point			Saturation point		
		Time (min)	Adsorption amount ^a	Efficiency (%)	Time (min)	Adsorption amount ^a	Efficiency (%)
Fresh briquet	Toluene	2,660 (3,470)	105 (273)	98.5 (98.9)	5,940 (4,420)	151 (319)	63.7 (90.6)
	MEK	1,300	10	98.9	2,082	14	82.4
	IPA	960	6	98.2	1,600	9	80.0
Reprocessed briquet	Toluene	500 (820)	20 (64)	95.2 (996.7)	2,520 (4,250)	52.4 (179)	51.9 (53.0)
	MEK	160	1.4	97.9	800	4	62.7
	IPA	120	0.9	95.9	720	2.5	51.9

a: $\text{mg}_{\text{toluene}}/\text{g}_{\text{activated carbon}}$

치를 구성하여 상온에서 충전된 활성탄의 H/D와 톨루엔과의 GHSV를 변화시켜 활성탄의 흡착 성능을 평가하였으며, 흡착탑 내부의 온도와 습도에 의한 톨루엔의 흡착 성능을 조사하였다. 또한, 일정한 조건 (H/D=2, GHSV=7,200/hr)에서 3성분계의 혼합가스가 활성탄의 흡착 성능에 미치는 영향을 조사하기 위하여 각각 200, 100, 100 ppm의 톨루엔, MEK, IPA 표준가스를 이용하여 흡착 성능을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

BET 비표면적 분석결과를 통해 알 수 있었던 것처럼, 요오드가 1,000 mg/g인 야자각 활성탄의 신탄이 가장 우수한 흡착성능을 가지고 있었으며, 그것은 큰 BET 비표면적을 가지고 있고, 또한 톨루엔의 흡착이 주로 일어나는 micro-pore volume의 비율이 다른 활성탄에 비해 훨씬 높기 때문이다.

활성탄의 충전 높이(H/D)가 일정할 때 흡착질의 GHSV가 커질수록 즉, 접촉시간이 짧을수록 파과시간과 포화시간이 짧아지며 흡착량과 흡착효율 또한 대체적으로 감소하였다.

GHSV가 동일할 때, 즉 흡착탑에 충전된 활성탄 전체에 대한 접촉시간이 같을 때, 활성탄의 충전 높이가 변화함에 따라 활성탄의 흡착성능 또한 변화하였다.

흡착질의 유량이 일정할 때 H/D가 2, 3, 4배 증가함에 따라 파과점과 포화점은 그 이상으로 증가하는 것을 알 수 있었으며, 공급된 톨루엔의 양과 흡착된 톨루엔의 양에 따른 흡착효율 또한 대체적으로 증가하였다.

온도와 습도에 의한 활성탄의 흡착성능은 온도가

증가하거나 습도가 높아지면 파과시간과 포화시간이 짧아지고, 그에 따른 흡착량은 줄어들었다. 또한 파과시간과 포화시간이 늦어질수록 흡착효율은 낮아졌다.

톨루엔-MEK-IPA 3성분계 혼합가스는 흡착탑으로부터 IPA, MEK, 톨루엔의 순으로 배출되며 특히, IPA, MEK는 포화점 이후에 주입농도보다 더 많은 양이 배출되었다. 또한, 혼합가스의 경우 세 가지 성분이 경쟁적으로 활성탄에 흡착되기 때문에 순수한 톨루엔을 흡착시킬 때보다 파과시간과 흡착량이 현저히 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 시흥환경기술개발센터에서 시행한 2007년도 환경기술연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고 문헌

변상훈, 류영기(1997) 산업현장 VOCs 포집에 있어 습도의 영향, 화학공업과 기술, 15, 424-430.
 환경부(2001) VOC 배출억제 방지시설의 저감효율 및 농도 기준 설정 등에 관한 규정.
 Cohen, H.J. and R.P. Garrison (1989) Development of a field method for evaluating the service life of organic vapor cartridges: Results of laboratory testing using carbon tetrachloride, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 50, 486-496.

- Graham, J.R. (1997) Selecting activated carbons, Chemical Processing, October, 157-161.
- Kim, H.S. and Y.S. Park (2003) Binary component adsorption characteristics of benzene and toluene at the fixed-bed adsorption column with activated carbon, J. of KSEE, 25, 977-983.
- Kim, S.H., J.S. Kim, H.S. Yang, Vu Trinh Nhu Y. and H.S. Park (2007) Catalytic deep oxidation of volatile organic compound toluene over CuO/ γ -Al₂O₃ catalysts at lower temperatures, J. KOSAE, 23, 64-73.
- Nelson, G.O. and C.A. Harder (1974) Respirator cartridge efficiency studies: V. Effect of solvent vapor, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 35, 391-410.
- Nelson, G.O. and C.A. Harder (1976) Respirator cartridge efficiency studies: VI. Effect of concentration, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 37, 205-216.
- Papaefthimiou, P., T. Ioannides, and X. Virykios (1997) Combustion of non-halogenated volatile compounds over group VIII metal catalysts, Appl. Catal. B., 13, 175-184.
- Song, T.Y., Y.C. Lee, Y.S. Baek, and J.N. Kim (2004) Adsorption properties of Ca-exchanged clinoptililize under low-temperature, KIGAS, 8, 36-41.
- Woo, K.J., S.D. Kim, and S.H. Lee (2007) Adsorption characteristics of multi-component VOCs including poorly adsorbable chemicals on activated carbonaceous adsorbents, Korean Chem. Eng. Res., 45, 277-285.
- Wood, G.O. (1994) Estimating service lives of organic vapor cartridges, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 55, 11-15.