

공정 조건에 따른 톨루엔 및 MEK에 대한 ACF의 흡탈착 특성

백근호¹, 김정수², 장현태³, 차왕석^{1*}
¹군산대학교 토목환경공학부, ²(주)유성환경, ³한서대학교

Adsorption/Desorption Properties of ACF on Toluene and MEK with Operation Condition

Geun-Ho Baek¹, Jung-Su Kim², Hyun-Tae Jang³ and Wang-Seog Cha^{1*}

¹School of Civil and Environmental Engineering, Kunsan Nat'l University,

²Yousung CO., Ltd,

³Dept. of Chem. Eng., Hanseo university

요약 휘발성 유기화합물인 저 농도의 MEK와 톨루엔을 사용하여 고정층 반응기에서 활성탄소섬유의 흡착 및 탈착 특성을 조사하였다. 활성탄소섬유의 성능은 평형흡수량, 평형에 도달하는 시간, 그리고 탈착효율로 파악하였다. 다양한 실험을 통해 흡착공정에 있어 중요한 공정변수인 유입가스농도, 유량, 수분함량, 흡착제 주입량에 대한 영향을 연구하였다. 흡착층의 온도, 유량 그리고 유입가스농도가 증가할수록 파과시간이 감소하였다. 그리고 흡착제의 충전높이가 증가할수록 파과시간은 길어짐을 알 수 있었다. MEK와 톨루엔으로 흡착된 활성탄소섬유는 일정속도 가열과정을 통해 만족스럽게 재생되었으며 두 휘발성 유기화합물 중 MEK가 150℃이하의 온도에서 훨씬 손쉽게 재생됨을 알 수 있었다.

Abstract Adsorption/desorption characteristics of low concentration methylethylketone(MEK) and toluene vapors in beds packed with activated carbon fibers(ACF) was investigated. Performance of ACF adsorption was characterized by the equilibrium capacity, time to reach equilibrium and desorption efficiency. Experiments were carried out to define the effect of operation variables, such as feed concentration, flow rate, moisture content and bed height. The breakthrough time was shorten with the increase of temperature, flow rate and feed concentration. In addition, an increase of packed height of adsorbents lengthen the breakthrough time. The ACF loaded with MEK and toluene was satisfactorily regenerated by programed heating. It is observed that MEK is more easily removed than toluene at below temperature of 150℃.

Key Words : VOCs(Volatile Organic Compounds), ACF(Activated Carbon Fibers), Adsorption, AC(Activated Carbon), Desorption, Toluene, MEK

1. 서론

휘발성 유기화합물질은 자연적으로 초지나 습지, 늪 등과 같은 토양의 자연현상에 의해 일부 발생되며, 인위적으로 운송수단이나 도로공업, 정유시설 등에서도 발생한다. 또한 가정에서 사용되는 컴퓨터 및 전자렌지 등의 가전제품을 사용할 때에도 발생되며, 벽지나 장판 등과

같은 생활용품에서도 배출되어 실내 환경에서도 고 농도로 존재하는 것으로 보고되고 있다. 이렇게 발생한 휘발성 유기화합물질은 대기중에서 NOx 물질들과 결합하여 광화학 스모그를 유발할 뿐만아니라 인체에 장기간 노출 시 발암물질로 인간의 건강에 해를 끼치는 물질이기 때문에 이를 규제하기 위한 조치가 점점 강화되고 있다 [1-3]. 이렇듯 휘발성 유기화합물의 제거를 위한 많은 방

본 논문은 군산대학교 공학연구소의 연구지원에 의해 수행되었음.

*교신저자 : 차왕석(wscha@kunsan.ac.kr)

접수일 11년 04월 20일

수정일 (1차 11년 05월 24일, 2차 11년 05월 30일)

게재확정일 11년 06월 09일

법들이 개발, 적용되어지고 있는데 크게 제거와 재생 공정으로 나누어지며, 재생공정은 증류, 여과, 흡착, 흡수 등이 대표적이고, 제거공정으로는 소각, 촉매소각, 촉매산화 등의 방법이 활용되고 있다. 이 중 회수율 및 에너지 절약 면에서 흡착법이 가장 유리하며, 이러한 이유로 여러 종류의 흡착제를 이용한 흡착법이 광범위하게 연구되고 있다. 흡착법에 사용되는 흡착제 중 가장 활발히 사용되는 활성탄은 휘발성 유기화합물의 농도 및 각종 부하에 대한 대응성이 좋고, 특정 물질에 대한 독성을 보이지 않는 장점을 가지고 있어 현재 많이 사용되고 있다. 그러나 2차 오염물의 발생과 과도한 압력 손실, 높은 분진 발생률, 재생사용의 어려움 등의 단점을 가지고 있어 이를 보완하기 위한 모색이 필요한 실정이다[4-6].

활성탄소섬유는 알루미늄보다 가볍고 내열성, 내부식성, 내충격성이 강하며 고온에서의 열팽창 수축이 거의 없으며, 열이나 전기의 전도도, 기계적 강도나 물성을 다양하게 조절할 수 있다. 또한 표면에 미세 기공이 잘 발달하여 질소산화물, 황산화물 등을 처리하는 연구에 활발히 이용되고 있으며, 휘발성 유기화합물 처리에도 시도되고 있다[7].

본 연구에서는 기존에 주로 사용되었던 활성탄을 대신할 수 있는 활성탄소섬유를 이용하여 휘발성유기화합물 질인 톨루엔과 MEK (Methyl Ethyl Ketone)의 흡착성능을 다양한 공정조건에서 연구하였다.

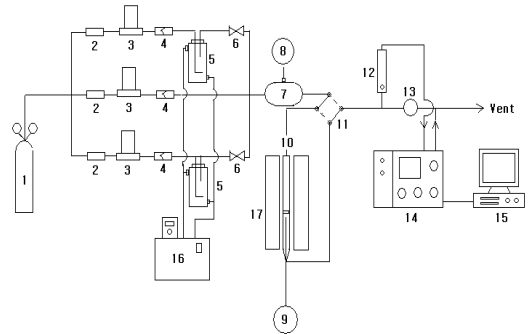
2. 실험 장치 및 방법

2.1 실험장치

본 실험에 사용한 실험장치의 개략도는 그림 1과 같다. 실험장치는 크게 유량조절부, 증기발생부, 흡착제 충전층, 분석부로 구성되어 있다. 실험장치 시스템은 전체적으로 1/4 inch 테프론 재질의 튜브를 이용하여 주요 장치들을 연결하였다. 유량조절부에서는 휘발성 유기화합물 제조에 사용된 공기를 일정한 유량으로 주입할 수 있도록 MFC(Mass Flow Controller)를 사용하였다. 증기발생부에서는 MFC로 조절된 공기를 톨루엔 또는 MEK가 담긴 용기에 주입하여 다양한 농도의 휘발성 유기화합물이 제조되도록 하였으며 또한 농도의 교란을 최소화하기 위해 mixing chamber를 두었다. 유리재질의 흡착실험용 반응기는 직경 10mm, 길이 450mm이며, 반응기 중간에 glass frit를 두어 충전된 흡착제를 고정할 수 있게 하였다. 반응기 주위로 흡착실험시 흡착층의 온도 유지와 탈착 실험시 흡착층 가열을 위해 IR 히터를 장착하였으며,

흡착층 하부에 K형 열전대를 장착하여 IR 히터를 조절하였다.

분석부에서는 4방 밸브를 사용하여 휘발성 유기화합물의 흡착전과 후의 농도를 on-line으로 측정할 수 있도록 구성하였으며, 분석은 GC(Gas Chromatography)기기의 FID(Flame Ionization Detector)를 사용하여 분석하였다.



- | | |
|------------------------------|----------------|
| 1. Air | 2. Filter |
| 3. MFC(Mass Flow Controller) | 4. Check valve |
| 5. VOCs generator | 6. 2-way valve |
| 7. Mixing chamber | 8. PI |
| 9. T/C | 10. Reactor |
| 11. 4-way valve | 12. Flow mater |
| 13. Micro valve | 14. G.C |
| 15. Computer | 16. Water bath |
| 17. IR heater | |

[그림 1] 휘발성 유기화합물 흡착실험을 위한 실험장치 개략도

[Fig. 1] Experimental apparatus for adsorption of VOCs.

2.2 흡착 및 탈착 실험방법

ACF에 흡착물 이외의 물질이 흡착되는 것을 최소화하기 위해 실험 수행 전에 200℃의 불활성 분위기에서 4시간 동안 소성시킨 후 사용하였다. 흡착 실험전 흡착반응기에 ACF를 일정량 충전하고 공기를 흘리면서 흡착온도를 일정하게 유지하였다. 흡착온도에 도달하면 3방 밸브를 사용하여 일정농도의 휘발성 유기화합물이 흡착반응기에 유입되도록 하였다. 흡착반응기에서 배출되는 휘발성 유기화합물의 농도는 연속적으로 실시간 측정하였다.

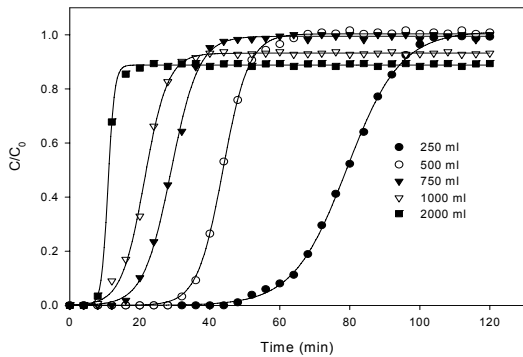
휘발성 유기화합물 농도측정 곡선으로부터 흡착된 양을 Simpson rule을 이용하여 계산하였으며, 흡착이 완료된 후 AFC의 무게를 측정하여 계산 값과 실제 측정값을 비교하였다.

탈착실험은 흡착제가 휘발성 유기화합물에 의해 충분히 포화된 이후에 실시되었으며, IR히터를 이용하여 탈착실험에 있어 중요한 운전조건인 신속한 온도상승이 이루어지도록 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 유속에 따른 흡착특성

유속의 변화에 따른 활성탄소섬유의 흡착특성을 연구하기 위하여 흡착층의 온도를 25℃로 하고 주입되는 톨루엔의 농도를 100ppm으로 하여 일정 무게에 대한 흡착제에 흡착되는 양이 유량에 따라 어떻게 변하는지 조사하였다. 반응기 내부로 주입되어서는 유량은 250ml, 500ml, 750ml, 1000ml, 2000ml로 다양하게 변화시켰다. 그리고 본 실험에 사용되어진 활성탄소섬유는 중국에서 제조된 직경 1.2cm에 높이가 0.28cm disc 형태로 1개당 평균 질량이 0.0135g 이고, 이러한 흡착제 2장을 흡착층에 충전하여 실험을 실시하였다.



[그림 2] 유속에 따른 ACF의 흡착특성
[Fig. 2] Change of breakthrough curves of ACF for flow rate.

그림 2에서 보는 바와 같이 유량이 증가함에 따라 파과시간이 빨라지는 것을 볼 수 있는데 이것은 흡착물 fluid의 유속이 증가함에 따라 가스 막에서 물질전달계수의 증가와 함께 흡착질의 기공내 확산이 촉진되기 때문에 보다 짧은 MTZ의 길이를 가지게 되고 이로 인해 보다 빠른 파과시간을 보이는 것으로 판단된다.

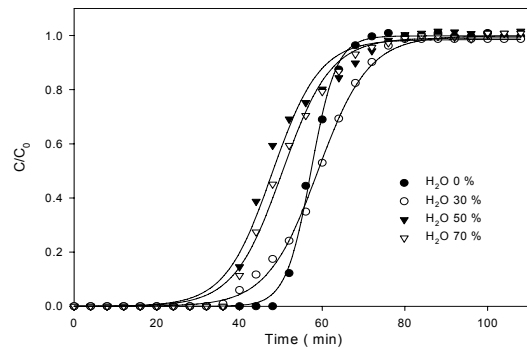
이는 김한수 등의 폐놀계 활성탄소섬유를 이용하여 벤젠, 톨루엔, 크실렌을 대상으로 흡착실험 연구 중 유량에 의한 흡착특성 실험 결과와 일치함을 알 수 있었다[8].

3.2 수분함량에 따른 흡착 특성

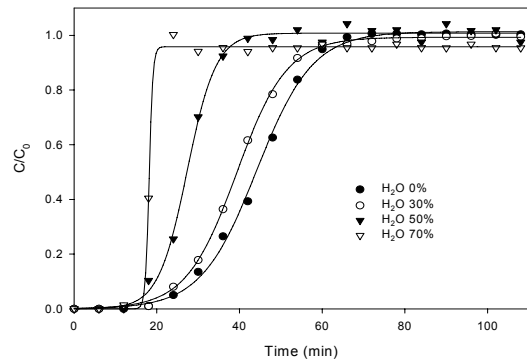
최근에 사용되어지는 흡착 시스템을 고려할 때 공정 내부로 주입되는 대부분의 fluid는 수분을 함유하게 된다. 이러한 점을 고려할 때 실제 활성탄소섬유를 이용한 흡착공정 역시 수분함량에 관한 영향이 고려되어야 하며 그에 대한 연구도 수행되어야 한다. 따라서 본 실험에

서는 중국에서 제조된 활성탄소섬유(BET(m²/g) : 1296)를 이용하여 흡착층의 온도를 25℃로 한 후 주입되는 톨루엔의 농도를 100ppm로 하여 실험을 진행하였다. 그림 2는 활성탄소섬유의 수분함량에 따른 휘발성 유기화합물(톨루엔, MEK(methyl ethyl ketone))의 흡착특성을 나타낸 그림이다.

그림 3에서 보는 바와 같이 두 종류의 휘발성 유기화합물 모두 수분의 함유량이 증가할수록 파과시간이 빨라지는 것을 볼 수 있다. 이것은 수분이 함유된 상태에서의 흡착물 fluid내의 물 분자들에 의한 활성탄소섬유의 활성화 부분의 점유에 의한 것으로 물 분자의 활성탄소섬유 활성화 부분이 점유되면서 흡착물의 pore 내의 확산속도가 증가하고 이것은 MTZ의 길이 감소로 연결되어 파과시간이 단축되기 때문에 판단되어진다. 이러한 결과는 Zheng-Hong Huang 등의 MEK와 벤젠의 흡착 실험에서 수분의 영향에 대한 결과와 일치하고 있다[9].



(a) 톨루엔

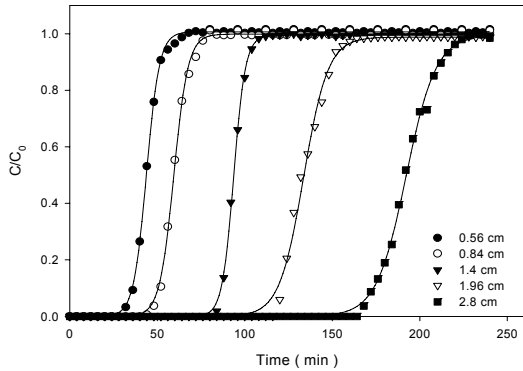


(b) MEK

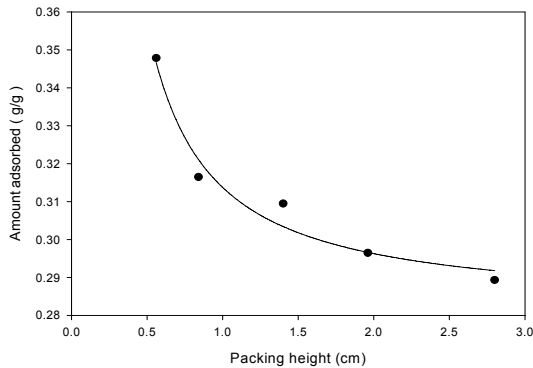
[그림 3] 수분함량에 따른 ACF의 흡착특성
[Fig. 3] Change of breakthrough curves of ACF for moisture content.

3.3 흡착제 충전 높이에 따른 흡착특성

흡착제의 충전 높이에 따른 영향을 조사하기 위해 충전 높이를 0.56, 0.84, 1.4, 1.96, 2.8cm로 다양하게 변화시키면서 실험을 실시하였다. 이때 반응기의 흡착층 온도는 25°C이며, 유속은 500ml/min, 주입되는 톨루엔의 농도는 100ppm이었다. 그림 4는 흡착제 충전층 높이에 따른 활성탄소섬유의 흡착특성을 나타낸 그림이며, 그림 5는 그림 4를 바탕으로 충전 높이에 따른 흡착량을 나타낸 그림이다.



[그림 4] 충전 높이에 따른 ACF의 흡착특성
[Fig. 4] Change of breakthrough curves of ACF for packing height.



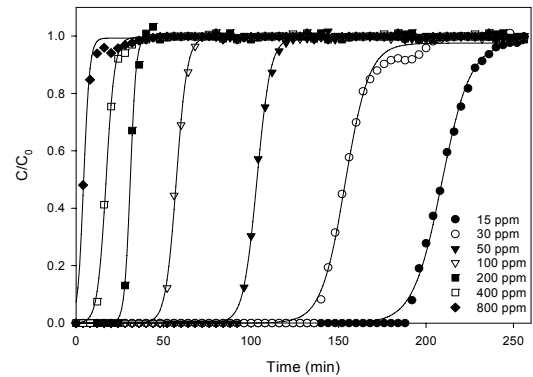
[그림 5] 충전 높이에 따른 ACF의 흡착량
[Fig. 5] Change of adsorbed amount of ACF for packing height.

그림 4에서 충전층의 높이가 증가할수록 파과시간이 증가함을 알 수 있다. 이는 흡착제 충전 높이가 증가할수록 첨가되는 흡착제의 양이 증가하기 때문에 그만큼 MTZ의 길이가 증가하게 된다. 그러나 충전 높이의 증가에 따른 파과시간 증가가 흡착제의 효율을 증가시킨다고 볼 수 없다. 그 이유는 그림 5에서 나타나듯 충전 높이가

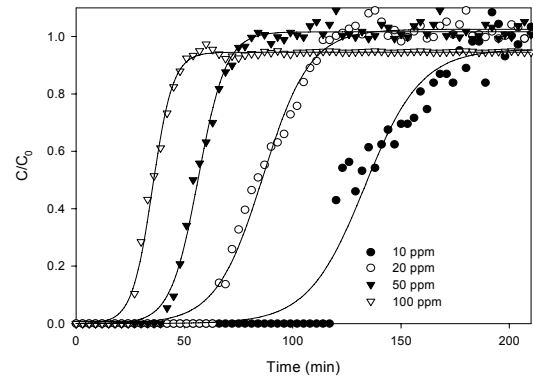
증가할수록 흡착량은 감소함을 알 수 있다. 이러한 현상은 김승재 등이 언급한 바와 같이 흡착제의 충전되는 양이 증가할수록 MTZ의 길이 증가에 따른 비사용층(LUB)의 증가도 함께 이루어져 흡착제의 비사용 영역의 증가를 의미하기 때문이다[10].

3.4 주입농도에 따른 영향

흡착물의 주입농도에 따른 영향을 조사하기 위해 주입 농도를 15ppm에서 800ppm까지 다양하게 변화시켰으며, 이때 온도는 25°C, 유량은 500ml/min, 수분함량은 0%이었다. 그림 6은 주입 농도에 따른 활성탄소섬유의 휘발성 유기화합물 흡착 특성을 나타낸 그림이다.



(a) 톨루엔



(b) MEK

[그림 6] 주입 농도에 따른 ACF의 흡착특성
[Fig. 6] Change of breakthrough curves of ACF for initial concentration.

그림 6에서 톨루엔과 MEK의 주입 농도가 증가할수록 파과시간이 빨라지는 것을 볼 수 있으며 또한 그 기울기가 점점 가파르게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 주

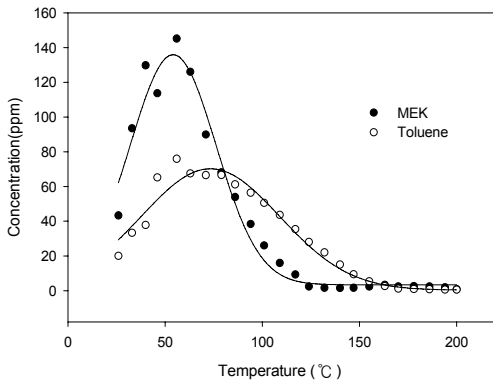
입되어지는 흡착물의 농도가 증가할수록 흡착물이 MTZ를 채우는 속도가 빨라지면서 MTZ의 길이가 짧아지는 것을 의미한다.

이러한 실험 결과는 Zheng-Hong Huang 등의 MEK와 Benzene의 농도별 흡착실험과 김한수 등의 벤젠, 톨루엔, 크실렌의 평형 흡착량 연구에서도 비슷한 결과를 볼 수 있는데 이처럼 주입농도가 증가함에 따라 흡착량이 증가하는 것은 흡착층 내로 유입되어지는 흡착물의 분압이 증가되면서 그에 따라 흡착제의 기공내 빠른 확산이 이루어지기 때문이다[8,9].

3.5 활성탄소섬유의 탈착 특성

흡착과 마찬가지로 탈착에서도 흡착물의 종류에 따라 탈착 특성이 달라지는데 이는 흡착물이 가지는 끓는점과 활성화 에너지 등이 각각 다르기 때문이다.

따라서 휘발성 유기화합물의 탈착특성을 조사하기 위해 톨루엔과 MEK를 대상으로 탈착실험을 실시하였다. 톨루엔과 MEK에 포화 흡착된 각각의 활성탄소섬유를 1분당 5℃씩 상승시키면서 200℃가 될 때까지 각각의 휘발성 유기화합물의 탈착정도를 조사하여 그림 7에 나타내었다. 이 때 탈착 기체의 유량은 500ml/min, 수분 함량은 0% 이었다.



[그림 7] 휘발성 유기화합물 종류에 따른 ACF의 탈착특성 [Fig. 7] Comparison of desorption pattern of ACF for Toluene and MEK.

그림 7에서 나타나듯 MEK의 경우 흡착층의 온도가 60℃ 부근에서 급격하게 탈착이 이루어져 120℃에서 완벽하게 탈착이 이루어졌다. 반면 톨루엔의 경우 MEK보다 높은 온도인 80℃ 부근에서 탈착이 시작되어 160℃에서 완벽한 탈착이 되었다. 이것은 MEK와 톨루엔의 탈착 과정이 다른 것을 보여주고 있으며 상대적으로 끓는점이

낮은 MEK의 경우가 좀 더 낮은 온도에서 탈착되는 특성을 가지고 있음을 확인 할 수 있다. 또한, ACF의 경우 약 20회까지 흡수-재생을 반복하여도 활성을 유지하기 때문에 장기적으로 볼 때 활성탄에 비하여 ACF가 경제적이다 할 수 있다. 그리고 ACF, 활성탄을 사용하여 톨루엔을 대상으로 탈착실험을 한 결과 ACF가 활성탄 보다 탈착에 소요되는 시간이 4배 이상 빠름을 알 수 있다[11]. 비표면적 크기에 있어 ACF_{C2} 960m²/g, ACF_{C1} 1296m²/g, ACF_J 1769m²/g의 순서이며 흡착량도 비표면적 크기와 동일한 순서로 0.29g/g_{흡착제}, 0.37g/g_{흡착제}, 0.39g/g_{흡착제}로 흡착됨을 알 수 있었다[11].

4. 결론

기존에 주로 사용되었던 활성탄을 대신할 수 있는 활성탄소섬유를 이용하여 대표적 휘발성유기화합물질인 톨루엔과 MEK의 흡착 특성을 다양한 공정조건에서 연구하였다.

그 결과 활성탄소섬유의 수분함량이 증가할수록 파과 시간이 빨라지는 것을 알 수 있었다. 또한 주입 유량 및 주입 농도가 증가할수록 휘발성 유기화합물인 톨루엔과 MEK의 파과시간이 빨라지는 것을 알 수 있었다. 그리고 흡착제의 충전 높이가 증가할수록 파과시간도 증가하는 것을 확인하였다. 탈착 특성은 MEK의 경우 약 120℃에서 99%이상 탈착이 이루어졌으며, 톨루엔의 경우 보다 높은 온도인 160℃에서 탈착이 이루어지는 것을 확인하였다.

References

- [1] Hae-Soo Shin, et al., "Measurement of indoor and outdoor Volatile Organic Compounds(VOCs) Concentration in ambient Air", J. KAPRA, 9, 4, pp. 310-319, 1993.
- [2] J. H Lee, et. al., "NOx and VOC Limitations to Ozone Formation", J. KOSAE, pp. 93-96, 1999.
- [3] J. B Kim, et al., "A Study on the VOCs Contamination of Ambient Air in Kyonggi-do Area (Ⅲ)", Korean J. Sanitation, 17, 2, pp. 63-70, 2002.
- [4] M. S. Son, et al., "Adsorption Characteristics of Three-components Volatile Organic Compounds on Activated Carbonaceous Adsorbents", Korean Chem. Eng. Res., 44, 6, pp. 669-675, 2006.
- [5] D. C. Moon, et. al., "Micropore Analysis and

Adsorption Characteristics of Activated Carbon Fibers", ANALYTICAL SCIENCE and TECHNOLOGY, 13, 10, pp. 89-95, 2000.

- [6] S. J. Lee, et. al., "Adsorption of VOCs from Dry Cleaning", Korean Society of Environmental Engineers, 31, 11, pp. 1025-1032, 2009.
- [7] S. J. Park, et. al., "Influence of Activation Temperature on Surface Structure Changes and Adsorption Properties of PAN-based Carbon Fibers", Korean J. Polymer, 22, 6, pp. 994-998, 1998.
- [8] H. S. Kim, et. al., "Adsorption Characteristics of Volatile Organic Compounds-BTX on Activated carbon fiber", J. KOSAE, 15, 6, pp. 805-812, 1999.
- [9] Z. H. Huang, et. al., "Breakthrough of methylethylketone and benzene vapors in activated carbon fiber beds", Journal of Hazardous Materials, 3978, pp. 1-9, 2003.
- [10] S. J. Kim, et. al., "Removal of Halocarbonated Volatile Organic Compounds by Adsorption Technology", J. KOSAE, 17, 4, pp. 355-362, 2001.
- [11] G. H. Baek, et. al., "Adsorption/Desorption Properties of VOCs on Activated Carbon Fiber" KAIS, 12, 5, 2011.05.31.

백 근 호(Geun-Ho Baek)

[준회원]



- 2009년 2월 : 군산대학교 환경 공학과(공학사)
- 2011년 2월 : 군산대학교 토목환경 공학부(공학석사)

<관심분야>

이산화탄소 포집기술, VOCs흡착

김 정 수(Jung-Su Kim)

[정회원]



- 2002년 2월 : 군산대학교 토목환경 공학부 환경공학과(공학사)
- 2004년 2월 : 군산대학교 토목환경 공학부(공학석사)
- 2004년 3월 ~ 2011년 2월 : (주)유성환경

<관심분야>

VOCs흡착, 폐기물 가스화 및 열분해

장 현 태(Hyun-Tae Jang)

[정회원]



- 1986년 2월 : 고려대학교 화학공학과(공학사)
- 1991년 8월 : 고려대학교 화학공학과(공학석사)
- 1996년 2월 : 고려대학교 화학공학과(공학박사)
- 1994년 3월 ~ 현재 : 한서대학교 화학공학과 교수

<관심분야>

흡착, 유동층반응

차 왕 석(Wang-Seog Cha)

[정회원]



- 1981년 8월 : 고려대학교 화학공학과(공학사)
- 1985년 2월 : 고려대학교 화학공학과(공학석사)
- 1993년 8월 : 고려대학교 화학공학과(공학박사)
- 1994년 3월 ~ 현재 : 군산대학교 토목환경공학부 교수

<관심분야>

폐기물 가스화 및 열분해