

활성탄 및 제올라이트 허니컴흡착로타의 VOC 흡.탈착 거동

유윤중, 김홍수, 안영수, 한문희, 주국택*, 정승호*, 장건익**
한국에너지기술연구원 기능재료연구팀, 분리공정연구센터*, 충북대학교 재료공학과**

Adsorption and Desorption Dynamics of VOC on Active Carbon and Zeolite Honeycomb-Adsorbent

Yoon-Jong Yoo, Hong-Soo Kim, Young-Soo Ahn, Moon-Hee Han,
Kuck-Tack Chue*, Seung-Ho Chung* and Gun Eik Jang**
Korea Institute of Energy Research, Functional Materials Research Team
Korea Institute of Energy Research, Separation Process Research Center*
Chung-Buk National University, Department of Materials Engineering**

1. 서론

유기용매를 사용하는 도장산업, 반도체공정, 인쇄공장, 대형세탁시설 등의 작업장에서 대기로 방출되는 휘발성 유기화합물(VOC ; Volatile Organic Compound)에 대한 환경규제 강화에 대비하여 VOC 배출을 방지할 수 있는 기술의 중요성이 점차 강조되고 있다. 이러한 작업장에서 배출되는 저농도(약 500ppm 이하)원 오염공기는 촉매연소나 직접연소되지 않으므로 VOC 함량을 약 1~8 g/m³로 농축하여야 한다¹⁾. VOC를 농축하기 위한 방법은 흡착공정이 흔히 활용되는데 활성탄, 제올라이트, 고분자수지 등을 충전한 다수의 고정층 또는 유동층 흡착탑을 사용하거나 세라믹섬유지에 활성탄 또는 소수성 제올라이트를 함침한 허니컴형 세라믹 흡착로타를 사용하는 흡착공정이 있다. 특히 세라믹흡착로타를 사용한 VOC제거 공정(Fig.1)은 흡착제거효율이 높고 장치의 콤팩트화가 가능하므로 기술개발수요가 증가하고 있으며, 세라믹 흡착로타를 사용한 제습 및 탈취공정도 많은 보급이 이루어지고 있다.

세라믹흡착로타의 제조방법은 세라믹화이버를 주원료로 한 세라믹섬유지를 만들고 이를 편파성형 한 후 일정크기의 원통형으로 말아서 허니컴 구조체가 형성되며, 구조체 내의 유기바인더를 열처리를 통해 태워 버림으로서 많은 공극을 형성시킨 후 여기에 흡착제를 고착시켜 세라믹흡착로타를 제조한다. 이러한 공정을 거쳐 고착되는 흡착제의 가스흡착특성에 따라 세라믹흡착로타는 그 용도가 달라진다. 흡착제를 허니컴 표면에 고착시키기 위한 방법으로 무기바인더와의 적정조성을 이룬 슬러리에 함침하는 방법이 이용되고 있는데,³⁾ 이때 제거대상가스의 흡착효율을 향상시키기 위해서는 세라믹로타 단위면적당 흡착제의 함침량이 많아야 하고, 분말흡착제의 물리적특성(비표면적 및 기공크기)이 최대한 유지되면서 표면에 고착되어야 한다. 또한 안정적인 흡착효율을 위해서는 원료가스의 송풍에 의한 흡착제의 이탈이 없어야 한다.

본 논문에서는 활성탄 및 하이실리카 제올라이트를 함침한 소형 세라믹흡착로타를 제조하여 톨루엔, 벤젠, MIBK 등 저농도(200~500ppm) 오염공기에 대한 흡착.재생특성을 고찰하였다. 이 결과는 추후 허니컴 세라믹흡착로타의 제조 및 VOC 농축 제거장치의 기초 설계자료로 이용될 수 있을 것이다.

2. 실험 장치 및 방법

2-1. 세라믹흡착로타의 제조

Al₂O₃-SiO₂ 화이버를 주성분으로 하는 두께 0.2mm 정도의 세라믹시트를 제조하여 이를 편파성형한 후 말아서 직경 9.8 cm, 길이 40 cm인 소형의 허니컴구조체를 만들었다. 그후

SiO₂/Al₂O₃ 몰비가 200이상인 소수성 제올라이트(Degussa-Huels, Wessalith DAY-P)와 야자계 활성탄(삼천리, SPC-100)을 구조체 표면에 각각 함침하여 제올라이트-로타 및 활성탄-로타를 제조하였다(Fig. 2). 이때 각각의 로타에 함침된 흡착제량(바인더 포함)은 제올라이트로타의 경우 188g, 활성탄로타의 경우 75g 이었다.

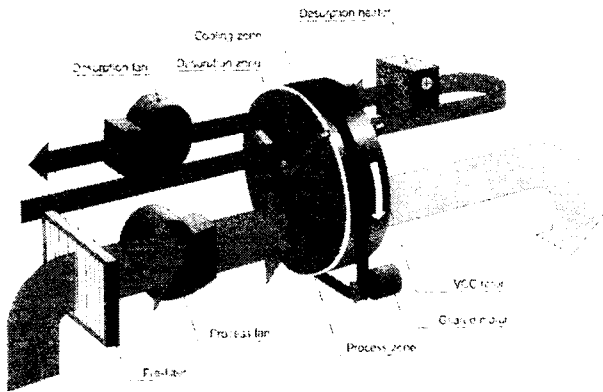


Fig. 1. 허니컴 흡착로타를 이용한 VOC 제거장치의 사용예

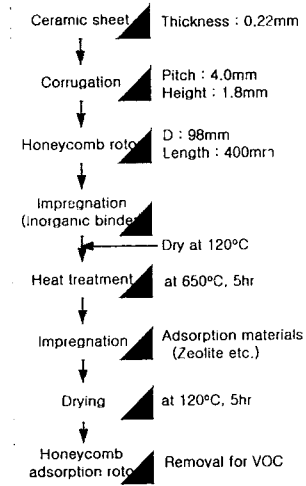


Fig. 2. 허니컴흡착로타의 제조과정

2-2. 오염공기의 흡착제거실험

제조된 소형의 허니컴흡착로타에 대한 오염공기의 흡착제거 및 탈착성능분석을 위해 사용된 실험장치의 개략도를 Fig. 3에 나타내었다. 실험장치는 내경 9.8 cm, 길이 40 cm의 원통형 흡착탑 1기, 송풍기 1기, 재생용 공기가열기 및 유량계로 구성되었다. 흡착탑은 가열 재생시 외부와의 열손실을 최소화하기 위해서 단열을 하였으며 5 cm, 20 cm, 35 cm지점에 열전대를 달아서 온도 변화를 측정하였다. 오염공기는 원료성분이 담긴 발포조(직경 10 cm, 높이 30 cm)에 압축공기를 약 1.5~3.5 Nl/min로 공급시켜서 얻어지는 가스를 송풍기에서 배출되는 외기와 혼합하여 만들었으며, 오염공기 농도는 발포조에 공급되는 압축공기의 유속을 조절하므로써 200~500 ppm정도로 변화시켜 사용하였다.

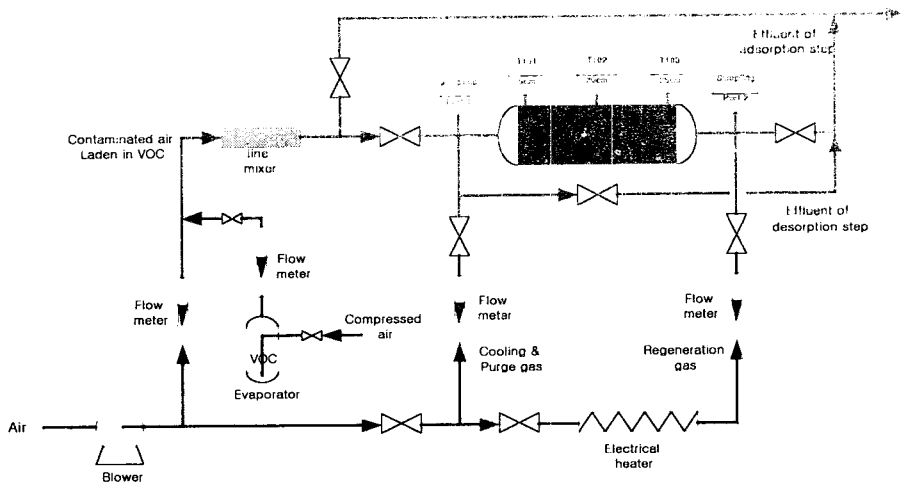


Fig. 3. 허니컴흡착로타의 정적 흡.탈착특성 실험장치

실험절차 : 흡착제를 충전한 흡착탑에 약 170℃까지 가열된 외기를 120 NL/min으로 공급하면서 흡착제를 완전히 재생시킨 다음, 외기를 동일 유속으로 공급하면서 흡착제를 상온까지 냉각시켰다. 실험주기는 흡착과정, 가열재생과정, 냉각·세정과정을 거쳐서 일주기 실험을 하였다. 오염공기 제조장치에서 나오는 오염공기 농도가 원하는 일정한 값에 도달한 후 흡착탑에 공급하기 시작하였고, 출구(Fig. 3에서 Sampling port 2)에서 배출되는 오염공기 농도를 일정 시간 간격으로 분석하여 흡착과과곡선을 구하였는데 오염공기의 분석에는 Total hydro-carbon analyzer (HORIBA, THC-5100)을 사용하였다. 흡착과정은 출구에서 배출되는 오염공기의 농도와 온도가 원료가스의 조건과 거의 동일할 때까지 즉, 흡착제가 원료가스와 평형에 도달하였을 때까지 지속하였다. 재생과정은 오염공기로 포화된 흡착탑에 약 170℃정도로 가열된 외기를 흡착과정과 반대방향으로 공급하면서 재생하였다. 이때 출구(Fig. 3에서 Sampling port 1)에서 배출되는 탈착가스의 농도를 일정시간 간격으로 분석하였고, 거의 완전 탈착되었을 때까지 가열재생을 지속하였으며, 흡착탑내의 각 지점 (5 cm, 20 cm, 35 cm)에서 시간에 따른 온도 변화를 측정하였다. 냉각 및 세정공정은 상온의 외기를 흡착탑에 공급하면서 흡착탑을 상온까지 냉각시켰다.

3. 결과 및 고찰

흡착제의 표면고착 : Fig. 4에 분말상의 제올라이트 흡착제와 활성탄이 세라믹로타 표면에 고착된 상태를 나타내었다. 제올라이트(Fig. 4(a))의 경우 세라믹시트의 공극 및 표면에 균일한 분포로 고착되어 있음을 보여주고 있으며, 흡착제의 2회 함침에 의한 고착량은 허니컴 무게의 31.8%인 188.5g을 나타내었고, BET surface area는 213 m²/g을 나타내었다. 이 결과는 허니컴중의 제올라이트 무게(0.318g/허니컴1g)만을 감안하면 670m²/g의 BET 값을 가지므로 제올라이트 원료분말의 BET 값인 765g/m²의 87.6%에 해당하는 값으로서, 제올라이트를 고착시키기 위하여 무기바인더를 사용함으로써 BET값이 감소한다는 사실을 감안할 때 양호한 결과라 생각된다. 활성탄(Fig 4(b))의 경우 2회 함침에 의하여 허니컴 무게의 14%인 75g이 고착되었는데, 그림에서 알 수 있듯이 활성탄 표면을 무기바인더가 다소 많이 덮고 있어 비표면적과 흡착반응속도의 감소가 있을 것으로 예측된다.



(a) 제올라이트의 표면고착상태



(b) 활성탄의 표면고착상태

Fig. 4. 세라믹허니컴로타 표면의 흡착제 고착상태

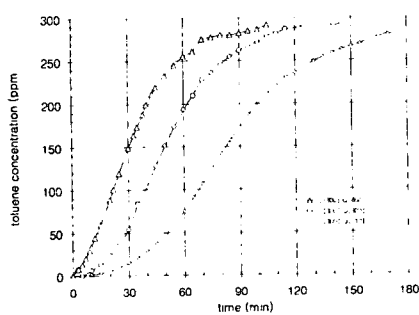
흡착과과 : 제조된 소형의 제올라이트로타 및 활성탄로타의 VOC흡착과과특성을 Fig. 5에 나타내었다. 제올라이트로타에는 톨루엔, MIBK, 벤젠에 대한 흡착과과특성을 분석하였으며, 제올라이트 흡착로타에서 흡착제거특성이 다소 미흡한 것으로 판단된 벤젠에 대해서는 활성탄로타를 사용하여 흡착과과특성을 분석하였다. Fig. 5(a)의 경우 제올라이트로타에 대

해서 톨루엔 평균농도 300ppm일때 유량변화에 따른 흡착과과 특성을 나타냈는데, 오염공기를 460, 300, 210 NL/min로 공급했을 때 포화시간은 각각 90분, 120분, 160분 정도임을 알 수 있으며, 이때 흡착제 100g당 톨루엔흡착량은 각각 3.45g, 3.58g, 3.88g 이었다.

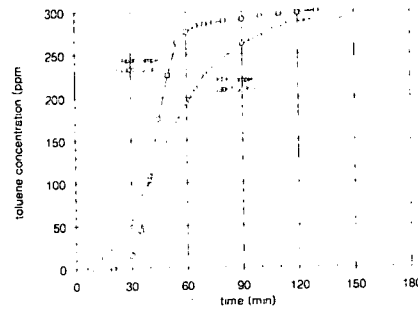
Fig.5(b)에 상용화된 톨루엔흡착제거용 제올라이트로타(일본 S사)와 본 실험을 위해 제조된 제올라이트로타의 톨루엔 흡착과과특성을 비교하여 나타내었다. 300ppm의 톨루엔 오염공기를 300NL/min로 공급했을 때 포화시간은 각각 60분, 120분 정도임을 알 수 있으며, 각각의 흡착제 100g당 톨루엔흡착량은 각각 3.01g, 3.58g 으로 나타났으나, 일본제품의 경우 오염공기의 흡착속도가 본 실험을 위해 제조된 흡착로타에 비해 빠르게 이루어져 초기흡착과과 특성이 우수하게 나타났다. 이것은 흡착분말의 표면고착량을 알 수 없기 때문에 흡착량은 중요한 고려대상으로 볼 수 없으나, 흡착제의 합침고착과정에서 무기바인더의 사용량을 적절히 조절하여 오염공기와 반응이 보다 쉽게 이루어질 수 있도록 개선할 필요가 있으며, 허니컴의 셀사이즈 및 구조에 있어서도 보완이 필요할 것으로 판단된다.

Fig. 5(c)는 제올라이트로타에 대해서 벤젠, 톨루엔, MIBK를 평균농도 300ppm, 유량을 300NL/min로 공급했을 때의 흡착과과특성을 비교 분석하였는데, 흡착제 100g당 VOC흡착량은 각각 0.64g, 3.58g, 4.97g 으로 나타났다. 그림에서 알 수 있듯이 톨루엔과 케톤류인 MIBK의 경우에는 흡착과과특성이 우수하게 나타나고 있으나, 벤젠의 경우 흡착량이 적어서 동일한 흡착 조건이지만 빠르게 포화됨을 알 수 있다.

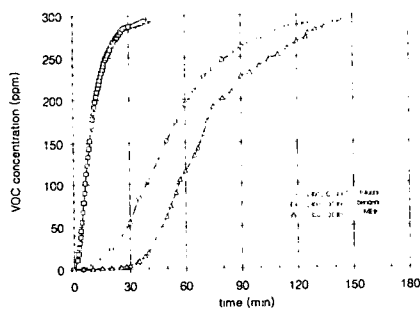
Fig. 5(d)에서는 활성탄로타 및 제올라이트로타에 평균농도 300ppm의 벤젠을 300NL/min의 유량으로 공급했을 때의 흡착과과특성을 비교 분석하였다. 두 흡착로타에 벤젠이 흡착포



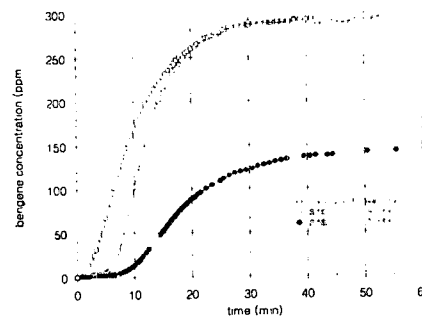
(a) 제올라이트로타의 오염공기 유속에 따른 톨루엔 흡착과과특성



(b) 제올라이트로타(J vs K)의 톨루엔 흡착과과특성



(c) 제올라이트로타의 VOC 흡착과과특성



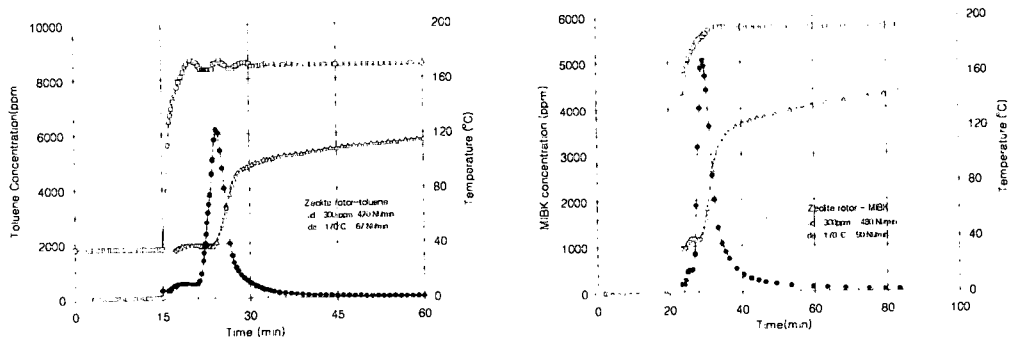
(d) 제올라이트로타 및 활성탄로타의 벤젠흡착과과특성

Fig. 5. 제올라이트로타와 활성탄로타의 VOC 흡착과과특성

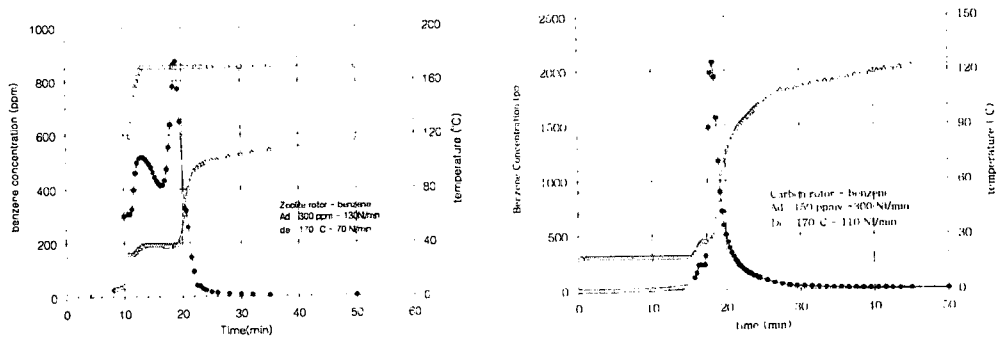
화되는 시간은 비슷하게 나타나고 있으나, 활성탄로타의 초기흡착특성이 우수하게 나타나고 있으며, 흡착제 100g당 흡착량 경우에도 제올라이트로타(0.64g)에 비해 활성탄로타가 0.91g으로 많이 나타났다. 활성탄로타에 고착된 활성탄의 양이 제올라이트로타에 흡착된 제올라이트보다 적은 것을 감안할 때, 벤젠이 제올라이트보다 활성탄에 선택적으로 빨리 흡착되고 포화흡착량도 훨씬 크다는 것을 알 수 있다.

흡착, 재생연속실험 : 허니컴흡착로타의 오염공기 처리량과 운전조건을 파악하기 위하여 각각의 오염공기를 공급하여 출구측 농도가 40ppm일 때 흡착을 완료한 후 170°C의 외기를 가하여 재생을 완료하는 연속공정실험을 행하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6(a,b,c)는 제올라이트로타에 대한 VOC의 연속흡착, 재생실험 결과이다. Fig 6(a)는 톨루엔에 대한 실험결과인데, 오염공기 농도를 300ppm으로 하고 공급유량을 420 NI/min으로 했을 때 출구농도 40ppm까지의 파과시간은 15분이며, 이때 톨루엔의 평균배출농도는 17ppm정도이고, 제거율은 95.3%를 나타내었다. 재생과정에 있어서는 170°C의 외기를 67 NI/min으로 공급했을 때 탈착되는 톨루엔은 최고농도 6300ppm까지 농축됨을 알 수 있었다. Fig 6(b)는 케톤류인 MIBK에 대한 실험결과이며, 오염공기 농도를 300ppm으로 하고 공급유량을 480 NI/min으로 했을 때 출구농도 40ppm까지의 파과시간은 24분이며, 평균배출농도는 10ppm정도이고, 제거율은 96.7%로 높게 나타났다. 재생과정에서 탈착되는 MIBK의 최고농도는 5200ppm정도를 나타내었다. Fig 6(c)는 벤젠에 대한 실험결과로서, 벤젠농도를 300ppm으로 하고 공급유량을 130 NI/min으로 했을 때 출구농도 40ppm까지의 파과시간은 10분이며, 이때 평균배출농도는 23ppm정도이고, 제거율은 91.2%를 나타내었다. 재생과정에서의 탈착되는 벤젠의 최고농도는 900ppm 정도임을 알 수 있었다.



(a) 제올라이트로타의 톨루엔 흡착재생특성 (b) 제올라이트로타의 MIBK 흡착재생특성



(c) 제올라이트로타의 벤젠 흡착재생특성 (d) 활성탄로타의 벤젠 흡착재생특성

Fig. 6. 제올라이트로타 및 활성탄로타의 VOC 흡착, 재생특성

Fig. 6(d)는 활성탄로타에 대한 벤젠의 연속흡착, 재생실험 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 벤젠 농도를 150ppm으로 하고 공급유량을 300 NI/min으로 했을 때 출구농도 40ppm까지의 파과시간은 14분이며, 이때 벤젠의 평균배출농도는 15ppm정도를 나타내었고, 제거율은 96.3%로 높게 나타났다. 재생과정에 있어서는 170°C의 외기를 110 NI/min으로 공급했을 때 탈착되는 톨루엔의 최고농도는 2100ppm정도로 제올라이트로타에 비하여 높게 농축됨을 알 수 있었다.

4. 결론

세라믹 화이버를 주원료로 한 세라믹쉬트를 제조하여 이를 편파성형한 후 허니컴형 세라믹로타를 제조하였다. 이를 열처리 한 후 소수성 제올라이트 및 활성탄을 각각 함침시켜 제올라이트 흡착로타 및 활성탄흡착로타를 개발하였다. 이들 세라믹흡착로타의 VOC에 대한 흡착, 재생특성을 분석하기 위하여 정적흡탈착 측정장치를 이용하여 VOC에 대한 흡착과 특성을 분석하였고, 흡착, 가열재생 연속실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 세라믹로타를 제조하여 제올라이트 및 활성탄을 구조체 표면에 고착시키기 위한 방법으로 함침법을 사용할 때 무기바인더와 흡착제의 적정비율은 2 : 8 정도임을 알 수 있었다.
- 2) 제올라이트로타에 대한 흡착과 특성에 있어서 오염공기농도를 동일하게 하고 공급유량을 변화시켰을 때 공급유량(유속)의 증가에 따라 파과시간 및 흡착량이 감소함을 알 수 있었다.
- 3) 제올라이트로타 및 활성탄로타에 대한 벤젠의 흡착과 특성을 분석한 결과 300ppm의 오염공기를 300NI/min로 공급했을 때 흡착과 파과시간은 30분정도로 동일하게 나타났으나, 흡착량과 초기흡착특성은 활성탄로타가 우수함을 알 수 있었다.
- 4) 제올라이트로타 및 활성탄로타의 VOC에 대한 흡착, 재생 연속실험결과 벤젠을 제외한 톨루엔, 케톤은 제거효율이 95%이상임을 알 수 있었으며, 벤젠의 경우 활성탄로타에 의한 흡착제거시 95%이상으로 나타남을 알 수 있었다.
- 5) 170°C로 가열된 외기를 공급하여 흡착제를 재생시 흡착되었던 VOC는 흡착시의 원료공기에 비하여 10배이상으로 농축되어 촉매연소가 가능함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Wilhelm Hauck, "Procede d'adsorption sur charbon actif avec regeneration thermique de la colonne par induction electromagnetique", 1997년 1월, INPL-France 박사학위논문.
2. Ruddy, E. N. and Carroll, L. A., "Select the best VOC Control Strategy", Chemical Engineering Progress, July(1993), p. 28-35.
3. 김홍수, 주국택, 유윤종, 배준수, 설용건, 한문희, "VOC 제거용 세라믹쉬트의 인장강도에 미치는 slurry 조성의 영향", 한국에너지공학회(1999년도) 추계학술발표논문집, p.197-204.
4. 유윤종, 주국택, 김홍수, 한문희, "실리카제올라이트를 함침한 벌집상 흡착제에 대한 톨루엔의 흡탈착거동", 한국에너지공학회(2000년도) 춘계학술발표논문집, p.307-312.
5. 김홍수, 유윤종, 주국택, 설용건, 한문희, "톨루엔 흡착제거를 위한 회전식 흡착제거장치 설계", 한국에너지공학회(2000년도) 추계학술발표논문집, p.205-210.
6. 유윤종, 주국택, 김홍수, 한문희, "하이실리카 제올라이트를 함침한 흡착로타의 VOC 흡탈착거동", 한국화학공학회(2000년도) 추계학술발표논문집.