

ACF 흡착관 개발을 위한 파과특성에 관한 연구

원정일 · 김기환*

충북과학대학 환경생명과학과

* (사)한국소방안전협회

A study on breakthrough characteristics of activated carbon fiber by development of sorbent tube

Jung-Il Won, Ki-Hwan Kim*

*Department of Environmental Engineering, Chungbuk scientific college, 360-807,
Korea Fire Safety Association, Seoul, 150-038**

Abstract

This dissertation aims to develop adsorption tubes for measuring organic solvents in the working environment, by comparing and analyzing breakthrough condition and adsorption capacity with ACF.

1. In breakthrough characteristics, the raising velocity of breakthrough curve is increasing according to assault concentration, but 50% breakthrough time is decreasing. As breakthrough curve of calculated data using this agrees with the one of experimental data both of them can be used on determining sampling time of adsorption tubes. It is predicted by theoretical that 10% breakthrough time is increasing in the case of increasing filled adsorbent amount.
2. 10% breakthrough time is regularly decreasing as much as assault concentration is increasing. As a result, we can predict the life of adsorbent within the range of the low concentration, and adsorption amount that ACF can sample during 10% breakthrough time is increasing as much as assault concentration is increasing.

I. 서 론

급속한 경제성장에 따른 산업구조의 고도화 및 다양화로 인하여 많은 사업장에서 유기용제를 광범위하게 사용하고 있으며, 종류도 매우 다양해져 40여종 이상이 되고 사용량도 매년 10%이상 증가하고 있다.

사업장에서 사용되고 있는 유기용제는 휘발성이 매우 크고 유지류를 녹이고 스며드는 성질이

있어 이를 취급하는 근로자의 호흡기를 통해 흡입되거나 피부로 흡수되어 건강장해를 일으키기 쉽다¹⁾.

유기용제에 의한 건강장해를 예방하기 위해서는 유기용제의 사용 실태파악과 정확한 작업환경측정 및 평가를 통한 작업환경관리가 산업위생학적 견지에서 매우 중요하다고 생각된다²⁾. 유기용제 폭로평가를 위한 작업환경 측정에는 유기용제 특성에 적합한 고체흡착관/용매탈착법을 사용하고 있으나, 많은 단점이 실험을 통해 증명되면서 혼합 유기용제

에 대한 근로자 폭로 평가를 정확히 측정하는 데 사용이 점차 감소하고 있는 실정에 있다.

최근에는 미국, 영국 등 선진국을 중심으로 유기용제 측정의 정확성을 높이고, 종래에 사용되어 왔던 활성탄관/이황화탄소법을 보완한 열 탈착용 다공성 흡착제의 개발과 활용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나, 국내 산업위생분야에서는 고체흡착관/열탈착법에 대한 연구가 미흡하고, 상용화된 열 탈착용 고체 흡착관의 가격이 고가이며, 측정 대상 유기용제의 범위가 흡착관 종류별로 제한되어 있어 미지의 혼합 유기용제가 발생하는 작업환경에서의 유기용제 측정에는 문제점으로 제기되고 있어 널리 사용되지 못하고 있다³⁾.

유기용제 측정에 대한 새로운 열탈착용 고체흡착제의 사용가능 여부를 평가하기 위해서는 흡착용량 결정, 탈착효율 결정, blank 및 시료 보존성의 확인에 대한 조건을 갖추어야 된다⁴⁾. 작업장에서 특정 유기용제의 증기 농도를 측정하기 위하여 고체흡착제를 사용 할 경우 제일 먼저 흡착제의 흡착용량을 결정해야 하며, 유기용제를 손실 없이 채취하는 흡착용량은 시료채취 유량 및 시간, 흡착제의 양, 비표면적, 유기용제의 공기중 농도, 유기용제의 휘발성에 의해 영향을 받는다^{5),6)}.

흡착용량에 대한 연구는 그 동안 몇몇 연구자들에 의하여 경험적으로 설명되어 왔는데 Yoon과 James⁷⁾⁻¹⁰⁾가 가스 흡착력의 원리를 이용하여 고체입자에 단일물질의 가스와 증기가 흡착되고 파과되는 현상과 공기 중에 두 종류의 유기용제가 혼합되어 있는 상태인 2성분 계(binary system)에 노출된 정화통의 파과특성을 나타내는 식을 만들었다.

그러나 흡착특성에 관한 대부분의 실험적 연구 대상이 비교적 가스나 증기의 농도가 높은 화학공정, 정화통의 흡착용량, 대기오염 배출구의 공기정화 장치 등이었으므로 흡착제의 파과용량에 대한 실험적 연구도 작업환경 수준보다 매우 높은 농도 조건 및 단일 또는 특정물질로 제한된 2성분을 대상으로 이루어졌으며, 이러한 조건에서의 흡착특성은 낮은 농도 및 다양한 성분이 혼합되어 있는 조건에서의 흡착특성과는 상당히 다른 양상을 보일 수 있다.

따라서 열탈착용 고체흡착제로 상용화되지 않았으나 흡착제의 표면기공 분포 특성에 따라 탈착이 쉽게 이루어지고, 비표면적이 커 흡착능력이 우수하면서 안정성과 재생성이 좋은 장점을 갖고 있는 활성탄소섬유(Activated Carbon Fiber, ACF)를 이용하여 작업환경 상태의 조건에서 흡착특성에 대해 실험 하고자 하였다.

본 연구의 목적은 유기용제 취급 사업장의 작업환경에서 사용빈도가 높은 유기용제를 대상으로 작업환경에서 발생할 수 있는 다양한 농도 수준에서 ACF가 충전된 흡착관의 파과현상과 흡착능력을 평가함으로써 활성탄소섬유(ACF)를 이용한 새로운 흡착관 개발에 필요한 기초 자료를 제공하고자 하였다.

II. 실험장치 및 방법

1. 열탈착용 흡착관 제작

흡착관은 길이 90mm, 외경 6.3mm, 내경 5.0mm인 stainless steel (Perkin-Elmer, UK)관을 사용하여, 유기물질의 제거를 위해 사용 전에 150℃의 진공 오븐에서 4시간 열처리하였으며, 활성탄소 섬유의 충전량은 150mg으로 작업환경측정에서 사용되고 있는 활성탄관과 동일하게 하였다.

2. 대상 유기용제의 선정

유기용제의 선정은 유기용제 취급사업장의 작업환경측정결과 공기 중 혼합 유기용제의 검출빈도가 비교적 높고, 독성이 매우 강해 노출기준이 낮은 유기용제로 염소화 탄화수소인 트리클로로에틸렌(trichloroethylene, TCE)과 지방족 탄화수소인 n-헥산(n-hexane), 케톤류인 메틸이소부틸케톤(methyl isobutyl ketone, MIBK), 방향족 탄화수소인 벤젠(benzene), 글리콜 에테르류인 메틸 셀로솔브 아세테이트(methyl cellosolve acetate, EGMEA), 알콜류인 메틸알콜(methyl alcohol, MeOH)등 6종의 유기용제를 사용하였다.

3. 기지농도(Assault concentration) 제조 및 실험

흡착특성을 실험하기 위해 많은 양의 유기용제

증기를 지속적으로 공급해 줄 수 있는 동적 방법(Dynamic system)을 사용하였으며, 실험장치는 Fig. 1과 같다.

표준가스발생기(Permeator Gastec, Model PD-1B-2, Japan)에서 실험대상 유기용제의 증기를 발생시켰으며, 확산 튜브를 바꿈으로써 유기용제 농도를 조절하였고, 혼합 장치 내에서 만들어진 농도가 균일하게 혼합 되도록 하여 200 ml/min의 유량으로 실험대상 물질을 온도 25±1℃ 및 습도 40±1%가 유지된 sampling tube 방향으로 흘려주면서 흡착을 시켰으며 sampling port에서 배출되는 농도를 GC/FID(Perkin-Elmer, UK)를 이용하여 미국국립산업안전보건연구원(NIOSH)의 분석 방법에 따라 확인하고, 모든 실험은 3회씩 반복 실시하며, 그 산술평균값을 실험농도로 사용한다.

4. 흡착모델식

고체 흡착제에 의하여 공기 중의 유기용제를 측정 할 때에 일반적으로 문제가 되는 것은 파과 현상 즉, 파과부피(breakthrough volume)를 들 수 있다. 파과부피란 주어진 오염농도에서 파과가 발생하기 전까지 채취한 시료의 부피를 리터(ℓ)로 나타낸 것으로서 어떤 오염물질을 시료로 채취하고자 할 때는 파과부피 보다 적은 공기의 양을 채취하여야 한다.

만약 이 부피를 초과하여 공기 시료를 채취하면 오염물질이 흡착관에 포화된 다음 더 이상 흡착되지 않고 빠져나가게 되는데 이를 파과현상이라 하며, 파과가 일어나면 오염물질의 농도를 파소평가할 우려가 있다.

흡착제의 성능은 파과시간(breakthrough time)으로 표시되고 있으므로 파과시간 예측을 위해 여러 모델식이 제안되었으며 Mecklenburg식과 Wheeler식¹¹⁾이 개발되었으나 식의 복잡성과 많은 실험 상수들로 인해 잘 사용되지 않으며, Nelson 등¹²⁾은 이 식들을 보완하여 단일 성분의 유기용제에 대한 초기 파과시간($t_{10\%}$) 계산을 간단히 할 수 있는 공식을 개발하였다.

또한 Yoon 등^{7)~10)}은 시간에 따른 분자의 흡착될 확률의 감소속도는 흡착될 확률과 파과될 확률에 비례한다는 원리를 적용하여 단일물질 및

혼합물질에 대한 정화통의 파과 시간 예측에 필요한 공식을 제시하였다.

이러한 공식이 정화통의 성능을 검사하는데 적용할 수 있도록 되어 있지만 정화통에 활성탄이 사용되고 있다는 점에서 유기용제를 포집하는데 사용하는 고체 흡착제에도 적용이 가능할 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 실험결과 나타난 파과시간과 Nelson 등¹²⁾ 및 Yoon 등^{7)~10)}이 제시한 식에서 산출한 파과시간을 이론값으로 하여 비교, 고찰하였으며 흡착 모델식은 다음과 같다.

(1) Yoon의 모델식

$$t = \tau + \frac{1}{k'} \ln \frac{P}{1-P} \quad (1)$$

여기서, t 는 파과시간, τ 는 50% 파과를 얻기 위해 필요한 시간, k' 는 속도상수(min^{-1}), P 는 오염가스가 통과될 확률이다.

$$W_t = \frac{CF}{W_c} \left[t + \frac{1}{k'} \ln Q \right] \quad (2)$$

여기서, W_t 는 흡착관으로부터 파과시간별 흡착량, W_c 는 흡착관 내에 있는 흡착제의 총 무게, C 는 유기용제 농도(ppm), F 는 유속(L/min), Q 는 오염가스가 흡착될 확률이다.

(2) Nelson의 모델식

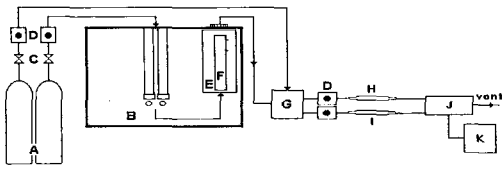
$$t_{10\%} = \frac{2.42 \times 10^6 \cdot W_c \cdot (a + b \cdot t)}{C^{\frac{2}{3}} \cdot M \cdot Q} \quad (3)$$

여기서, $t_{10\%}$ 은 흡착관의 10% 파과시간(min), W_c 는 흡착제의 무게(g/g), C 는 유기용제의 농도(ppm), M 은 분자량, Q 는 흡착제에 흡착되는 속도(L/min), a, b 는 유기용제의 휘발상수, t 는 유기용제의 boiling point(℃)이다.

III 실험결과 및 고찰

1. 농도변화에 따른 파과특성

여러 가지 유기증기나 가스에 대한 방독마스크 정화통 및 흡착관의 파과특성은 많은 연구자들이



- A : Cylinder
- G : Mixing chamber
- B : Calibration gas generator
- H : AC sampling tube
- C : Needle valve
- I : ACF sampling tube
- D : Flow meter
- J : Sampling port
- E : Constant temperature bath
- K : Gas Chromatography
- F : Permeation tube

Fig. 1. Schematic diagram of laboratory exposure chamber.

실험을 통하여 발표한 바 있으며, Yoon^{13,14)} 등은 유기용제의 파과에 있어 농도에 따라 파과곡선이 대칭적으로 S자 형태의 움직임을 나타내고 농도가 낮을수록 더 긴 파과시간을 보인다고 발표하였다.

본 연구에서는 활성탄소섬유(ACF)의 파과특성을 파악하기 위해 대상 유기용제 별 다양한 농도 범위에서 파과 실험을 수행하여 Fig. 2~Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 2의 MeOH는 실험초기부터 파과가 시작되어 파과율 10%이전에는 주입농도에 따른 파과시간이 큰 차이를 보이지 않았으나, 그 이후에는 주입농도에 따른 특성이 명확해지는 것을 알 수 있었다. 또한 흡착제의 충전량을 작은 흡착관에 주입하기 위해 150mg으로 제한하여 방독면, 흡착탑 등의 파과특성 실험에 사용된 흡착제의 충전량보다 상대적으로 작아 전체 파과시간이 짧았으며, 파과곡선의 상승속도도 낮게 나타났다.

나머지 물질은 주입농도의 증가에 따라 파과시간이 감소하여 파과특성이 명확히 구별되는 것을 알 수 있으며, 이전의 연구자들이 실험한 흡착관의 파과특성과 같이 농도가 감소할 수록 파과시간은 증가하고, 파과곡선의 상승속도는 낮게 나타났다.

이로써 속도상수(k')는 농도가 감소할수록 낮은

값을 나타낼 것이라는 것을 알 수 있었으며, 대상 유기용제의 농도가 낮을수록 파과곡선의 기울기는 완만한 경사를 보였다.

이러한 결과는 각 유기용제의 분자량, 증기압, 분자구조, 극성 및 확산계수의 차이 때문인 것으로 생각되며, 유기증기의 양이 적은 저 농도 수준에서는 당연한 결과로 판단된다.

Yoon의 모델식에 의한 흡착관의 다양한 농도 범위에서 이론적인 파과특성을 유도하는데 필요한 k'와 τ값을 결정하기 위해 측정시간에 따른 ln[P/(1-P)]의 선형관계를 회귀분석 하여 대상 유기용제 별 TLV 수준의 실험농도 범위에 대한 선형관계에 따른 파라메타의 계산 값을 Table 1에 나타내었다.

Table 1의 TCE 209ppm에서 k'가 불규칙하게 나타났는데 이에 대해 Trout등¹⁵⁾은 정화통의 충전상태에 대하여 흡착제가 불충분하게 채워지면, 편류현상에 의하여 수명이 감소한다고 발표한 바와 같이 작은 흡착관을 사용하여 흡착제를 충전 시 불균일한 점이 영향을 준 것으로 생각된다. 그리고 전체적으로는 주입농도에 비례하여 증가하는 경향을 보였다.

Yoon 등, Nelson과 Guenier 등은 측정관(charcoal sampling tube)을 이용하여 파과특성을 실험한 결과, 다양한 유기용제의 농도를 변화시키기에 따라 농도가 증가할수록 k'는 증가하고, τ는 감소한다고 보고하였다.

본 연구에서도 k'는 주입농도가 증가할수록 증가하는 경향을 보였으며, τ는 주입농도 증가와 함께 감소하는 경향을 보였다. 이와 같은 결과를 통해 속도상수(k')와 50%파과시간(τ)는 농도에 의존하는 것을 알 수 있다.

또한 비례상수(k)는 MeOH의 경우 평균 및 표준편차가 4.5±0.3이었고, Benzene은 5.9±0.3, n-Hexane는 9.8±1.4, TCE는 11.6±2.2, EGMEA는 28.1±1.2, MIBK는 29.8±6.3으로 주입농도에 의존하지 않는 결과를 나타내었다. 이에 대해 Yoon등은 물질에 따라 고유의 값을 갖고 있어 시료공기의 오염농도가 변해도 k값은 변하지 않는다고 보고하였으며, 본 실험에서도 MIBK를 제외한 나머지 물질에서 주입농도에 따른 k값의 변화가 매우 낮았으며, 이전의 연구자와의 차이는 실험조건에서 대상 유기용제 및 주입농도가 다르기 때문에 발생한 것으로 생각된다.

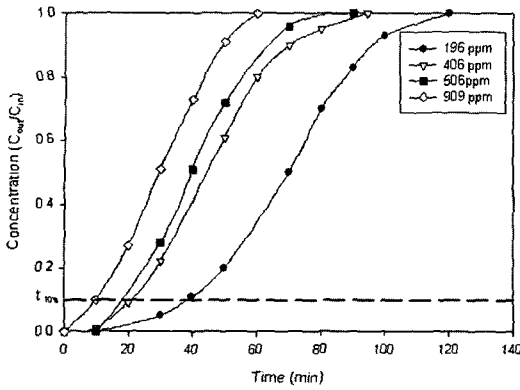


Fig. 2. Effect of methanol concentration on the adsorption characteristics of sampling tube

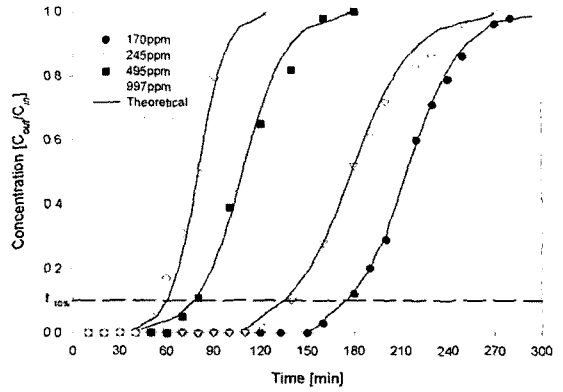


Fig. 5. Comparison of theoretical breakthrough curves with experimental data for the adsorption of n-Hexane on ACF

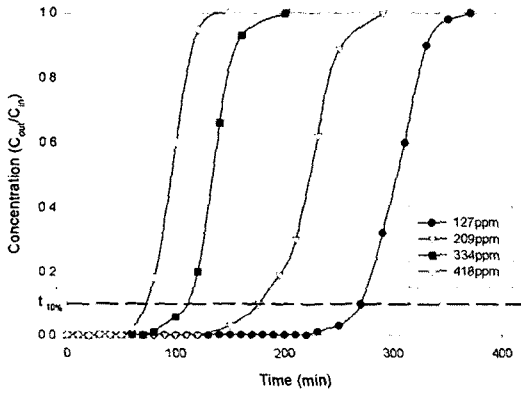


Fig. 3. Effect of TCE concentration on the adsorption characteristics of sampling tube

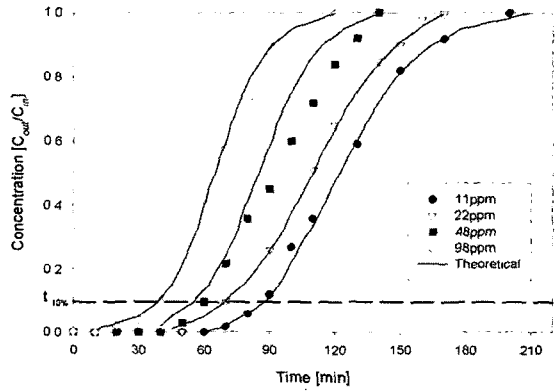


Fig. 6. Comparison of theoretical breakthrough curves with experimental data for the adsorption of Benzene on ACF

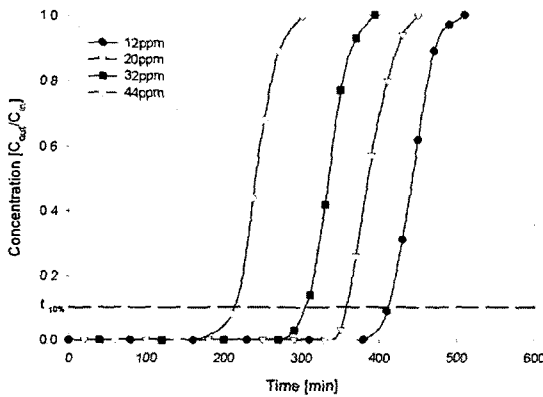


Fig. 4. Effect of EGMEA concentration on the adsorption characteristics of sampling tube

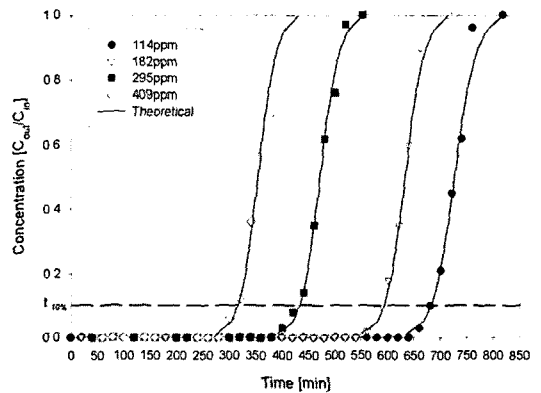


Fig. 7. Comparison of theoretical breakthrough curves with experimental data for the adsorption of MIBK on ACF

Table 1. Values of the parameters k' , τ and k for various solvents

Solvents	Concentration (ppm)	k' (min ⁻¹)	τ (min)	k
MeOH	196	0.071	70.0	5.0
	406	0.090	44.4	4.0
	506	0.121	39.6	4.8
	909	0.147	29.6	4.4
	AM±SD ^a			4.5±0.3
Benzene	11	0.053	122.2	6.5
	22	0.055	109.2	6.0
	48	0.062	93.3	5.8
	98	0.085	65.0	5.5
	AM±SD ^a			5.9±0.3
n-Hexane	170	0.057	213.6	12.2
	245	0.058	178.3	10.3
	495	0.071	108.5	7.7
	997	0.112	80.0	9.0
	AM±SD			9.8±1.4
TCE	127	0.050	302.9	15.1
	209	0.047	222.5	10.5
	334	0.075	133.0	10.0
	418	0.112	95.2	10.7
	AM±SD ^a			11.6±2.2
EGMEA	12	0.069	442.3	30.5
	20	0.074	385.5	28.5
	32	0.087	334.6	29.1
	44	0.124	235.0	29.1
	AM±SD ^a			28.1±1.2
MIBK	114	0.050	725.9	36.3
	182	0.056	632.0	35.4
	295	0.057	471.1	26.9
	409	0.059	353.3	20.8
	AM±SD ^a			29.8±6.3

* AM±SD : Arithmetic mean + standard deviation

흡착제가 충전된 흡착관의 파과실험은 Guenier 파 Muller¹⁶⁾, Cohen¹⁷⁾, Yoon등⁹⁾에 의하여 수행된 바 있으며, 이 중 Yoon등은 활성탄관을 이용하여 오염물질의 파과특성에 대해 실험한 결과 k' (속

도상수)와 τ (50% 파과시간)의 파라메타 값을 구하면, 흡착관의 파과곡선을 이론적으로 계산할 수 있고 이 파라메타를 이용하여 흡착관의 10% 파과 및 오염물질의 흡착량을 계산 할 수 있다고 보고 하였다.

Table 1의 값을 가지고 흡착관에 흡착모델식을 적용하여 대상 유기용제별 실험농도 범위에서의 계산값과 실험값의 파과곡선(0~100%)을 비교한 결과를 Fig. 5~Fig. 7에 나타내었으며, 이때 계산값을 계산하기 위하여 식(1)을 이용하였고, 대상유기용제별 주입농도에 따른 k' 와 τ 는 Table 1의 값을 사용 하였다.

파과곡선의 계산값과 실험값에 대해 비교한 결과 Benzene의 주입농도 48ppm에서 파과곡선이 불규칙하고 잘 일치되지 않는 결과를 얻었다. 이는 Benzene의 실험농도를 작업환경 수준에 근접하게 유지하는 과정에서 발생한 실험상의 오차로 생각할 수 있으며, 전체적으로는 거의 계산에 의해 구한 것과 같은 파과곡선을 나타내었다. 이로써 흡착관의 k' 와 τ 가 흡착모델식을 통해 얻은 결과와 잘 일치하는 것을 알 수 있었고, 이를 흡착관의 충전량 변화에 따른 파과특성을 예측하는데 사용할 수 있었다.

흡착제의 흡착량과 파과시간은 농도에 의존함으로 작업환경 중에 발생하는 유기용제의 농도가 높을 경우 파과시간이 짧아져 유기용제 증기를 충분히 포집 할 수 없다. 따라서 이전의 연구자들이 샘플관의 파과특성에 대한 실험을 통해 방독마스크 정화통의 수명을 예측한 것과 같이 본 연구에서도 Yoon등의 흡착 모델식을 이용하여 흡착제 충전량을 변화 시켰을 때의 파과특성을 예측해 보았다.

Table 2는 흡착제 충전량을 150mg으로 고정하여 흡착관의 파과특성 실험을 통해 얻은 ACF의 흡착량을 이용하여 각 대상 유기용제의 농도에서 흡착제 충전량을 300mg, 600mg, 1200mg으로 변화할 경우의 전체 흡착량을 계산하였으며, 이 값을 가지고 Yoon식 (2)를 이용하여 파과시간(τ)를 구하였다.

전체 흡착량은 대상 유기용제 모두 농도가 낮아 질수록 감소하였으며, 흡착제 충전량이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 50% 파과시간(τ)은

Table 2. The calculated values of 50% breakthrough and adsorption capacity by filled adsorbent amount

Solvents	Concentration (ppm)	Adsorption capacity(mg)				50% Breakthrough time (min)			
		Filled adsorbent amount(mg)				Filled adsorbent amount(mg)			
		150	300	600	1200	150	300	600	1200
MeOH	909	47	94	188	306	29	118	470	1410
	506	45	90	180	360	48	193	771	2314
	406	37	74	148	296	55	222	888	2664
	196	34	68	136	272	84	340	1360	2720
Benzene	98	27	55	110	220	69	274	110	3300
	48	25	50	100	200	94	377	1500	4500
	22	12	24	48	96	127	510	2057	6171
	11	8	15	32	64	142	570	2400	7200
n-Hexane	997	415	830	1660	3320	89	356	1423	4269
	495	294	588	1176	2352	123	490	1960	5880
	245	238	476	952	1904	198	793	3173	9520
	170	171	342	684	1368	213	855	3420	10260
TCE	418	380	760	1520	3040	104	496	1983	5948
	334	363	726	1452	2904	146	605	2420	7260
	209	358	716	1432	2864	244	976	3906	11716
	127	297	594	1188	2376	318	1273	5091	15274
EGMEA	44	77	153	308	616	235	1080	4338	13014
	32	71	143	284	568	335	1339	5325	15975
	20	50	100	200	400	386	1543	6186	18557
	12	34	68	136	272	442	1769	7034	21103
MIBK	409	801	1602	3204	6408	353	1413	5654	16962
	295	760	1520	3040	6080	471	1884	7537	22611
	182	632	1264	2528	5056	632	2528	10112	30336
	114	455	910	1820	3640	726	2904	11617	34851

농도가 감소할수록 증가하였고, 흡착제의 충전량이 2배 증가할수록 4배씩 규칙적으로 증가하는 경향을 보였으며 충전량이 150mg일 때 대상 유기용제 중에서 파과시간이 29.4~84.1분으로 가장 빠르게 나타났던 MeOH가 충전량이 1200 mg으로 증가하였을 경우 1410~2720분으로 약 33배 이상의 파과시간이 증가하였다.

흡착제의 파과점($C_{out}/C_{in} = 0.1$)에 도달하는 시간인 10% 파과시간은 Yoon식 (1)을 이용하여 구하였으며, Table 3에 나타내었다.

모든 대상 유기용제에서 흡착제의 충전량을 2

배로 증가 시켰을 때 10% 파과시간은 약 6배로 증가하였으며, 충전량이 4배로 증가하였을 때는 약 20배, 충전량이 8배로 증가하였을 때는 약 70배의 10% 파과시간이 증가하였다. 또한 MeOH, Benzene의 경우 충전량의 증가에 따른 10%파과시간이 급격하게 증가한다는 것을 알 수 있었다.

따라서 고농도의 유기용제 증기가 발생하는 작업 환경에 대해 ACF를 흡착제로 이용해 측정할 경우 흡착제의 양에 비례하여 포집용량이 증가함으로 Yoon식을 이용할 경우 흡착제 충전량의 변화에 따른 파과특성을 정확히 예측할 수 있었다.

Table 3. The calculated values of 10% breakthrough and adsorption capacity by filled adsorbent amount

Solvents	Concentration (ppm)	Time required for 10% breakthrough (min)			
		Filled adsorbent amount (mg)			
		150	300	600	1200
MeOH	909	10	102	455	1395
	506	17	175	793	2196
	406	21	198	900	2440
	196	38	309	1150	2689
Benzene	98	40	248	1074	3274
	48	60	342	1465	4464
	22	70	470	2017	6131
	11	83	529	2359	7159
n Hexane	997	54	336	1403	4249
	495	78	495	1929	5849
	245	140	755	3135	9482
	170	177	817	3382	10222
TCE	418	70	476	1963	5928
	334	106	576	2391	7231
	209	170	929	3859	11669
	127	270	1229	5047	15230
EGMEA	44	211	1062	4320	12996
	32	304	1314	5300	15950
	20	356	1513	6156	18527
	12	411	1737	7002	21071
MIBK	409	313	1376	5617	16925
	295	427	1846	7499	22573
	182	582	2489	10073	30297
	114	680	2860	11573	34807

2. 흡착관의 파괴시간

흡착관을 이용하여 작업환경중의 유기용제들을 채취할 때는 파괴 현상을 주의하여야 한다. 즉 흡착제로 충전된 관에 유기용제가 함유된 공기가 도입되면 용제가 흡착제에 흡착되고 공기는 흡착관에서 대기로 배출된다.

어느 정도 시간이 경과되어 흡착제가 포화되면 배출 가스 중에 유기용제도 따라 나오기 시작하

는데 이때를 파괴점(breakthrough point)이라 하고, 파괴점에 도달할 때까지 흡착된 양을 파괴 흡착량이라 한다.

보통 입구 용제의 증기 농도가 배출가스 중에 5~10%일 때를 파괴점으로 정하고 있으며, 파괴점 이상의 시료를 채취한 경우에는 오염물질의 농도를 과소평가할 우려가 있어 작업환경측정 평가에 사용하지 않는다.

흡착제의 성능은 파괴시간으로 표시되고 있음으로 파괴시간을 예측하기 위해 여러 모델 식이 제안되었으며 Mecklenburg식과 Wheeler식¹¹⁾이 개발되었으나 식의 복잡성과 많은 실험 상수들로 인해 잘 사용되지 않으며 Nelson등은 이 식들을 보완하여 단일 성분의 유기용제에 대한 초기 파괴시간($t_{10\%}$) 계산을 간단히 할 수 있는 공식을 개발하였다.

또한 Yoon 등은 시간에 따른 분자의 흡착된 확률의 감소속도는 흡착된 확률과 파괴된 확률에 비례한다는 원리를 적용하여 단일 및 혼합물질에 대한 정화통의 파괴시간 예측에 필요한 공식을 제시하였다.

이러한 공식이 정화통의 성능을 검사하는데 적용할 수 있도록 되어 있지만 정화통에 활성탄이 사용되고 있다는 점에서 유기용제를 포집 하는데 사용하는 고체 흡착제에도 적용이 가능할 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 파괴점을 10%로 하여 대상 유기용제의 농도 수준별로 실험한 결과 나타난 파괴시간의 변화를 Fig. 8~Fig. 10에 나타내었다.

여기서 파괴순서를 보면 MeOH, Benzene, n-Hexane, TCE, EGMEA, MIBK순이었으며, 파괴시간을 비교하기 위해 시간가중평균 노출수준(TLV-TWA)에 가장 근접한 농도에서 10% 파괴시간을 비교한 결과 MeOH의 경우 38.3분, Benzene은 83.3분, n-Hexane은 176.7분, TCE는 270.0분, EGMEA는 410.9분, MIBK는 680.0분으로 나타났다.

이러한 결과에 대해 Nelson등¹²⁾은 흡착제로 활성탄을 이용할 경우 휘발성이 낮은 물질에는 강한 흡착력을 갖고있어 파괴시간이 길고, 휘발성이 높은 물질인 MeOH, Methylamine, Methy chloride등은 농도에 관계없이 비교적 짧은 파괴시간을 나타낸다고 보고하였으나, 본 연구에 사용한 ACF에서는 다

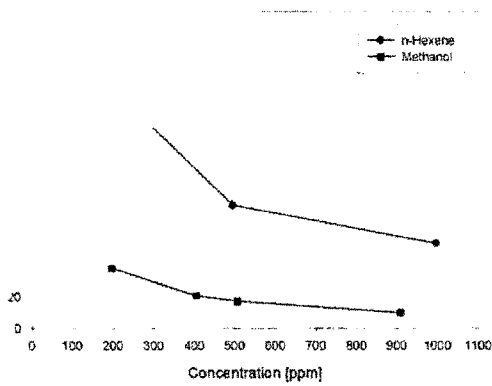


Fig. 8. Experimental data for 10% breakthrough time by concentration of n-Hexane and MeOH.

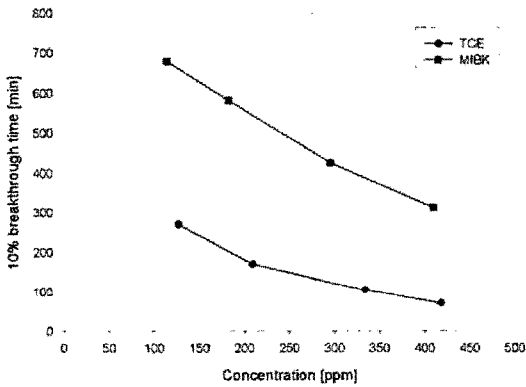


Fig. 9. Experimental data for 10% breakthrough time by concentration of TCE and MIBK.

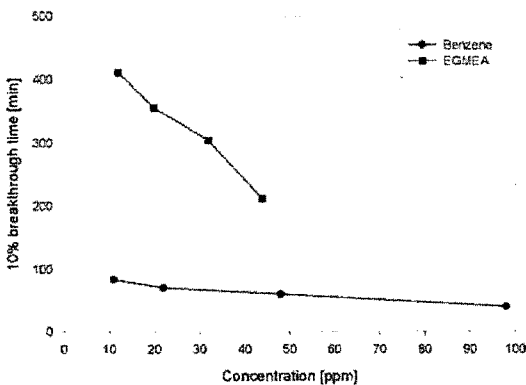


Fig. 10. Experimental data for 10% breakthrough time by concentration of Benzene and EGMEA.

른 대상 유기용제에 비해 매우 빠른 과과시간을 나타내었으며, 주입농도 증가에 따라 과과시간이 감소하는 경향을 나타내었다. 전체적으로 볼 때 대상 유기용제의 물리적인 특성에 의한 차이에 따라 분자량이 작을수록, 비점이 낮을수록, 증기압이 높을수록 빠른 과과시간을 나타내었다.

또한, 대상 유기용제의 농도수준별 10% 과과시간의 변화에 대한 결과는 주입농도가 증가할수록 감소하였으나 MeOH의 경우 주입농도의 증가에 따른 과과시간의 감소비율은 낮았으며, 나머지 물질의 감소 비율은 주입농도가 약 2.0배 증가할수록 10% 과과시간은 0.6~0.8배의 범위에서 규칙적으로 감소하는 경향을 나타내었다.

이러한 결과에 대해 Nelson등은 정화통의 수명에 축을 위해 여러 농도범위에서의 과과시간을 실험하여 일반적으로 농도가 10의 계수로 증가하면 정화통의 과과시간은 4 또는 5의 계수로 감소한다는 결과를 이용해 낮은 농도에서의 정화통의 수명을 예측하였다고 보고한 것과 같이, 본 실험의 결과를 환산하면 주입농도가 10배 증가할수록 10% 과과시간이 3~4배 감소하여 유사한 결과를 얻은 것을 알 수 있었다.

따라서 실험 결과 나타난 과과시간과 Yoon등의 식(1) 과 Nelson등의 식(3)을 이용해 구한 과과시간과 비교한 결과를 Table 4에 나타내었다.

10% 과과시간에 대한 실험값과 계산값을 비교한 결과 Yoon식에 의해 구한 계산값은 편차가 $\pm 7.7 \sim 47.0$ 의 범위에 있으며, 평균 4.4로 MeOH의 506 ppm에서 25.1%와 909 ppm에서 47.0%를 제외하고는 실험값과 잘 일치하는 결과를 얻었으며, 낮은 농도일수록 더욱 잘 일치하는 경향을 나타내었다.

또한 Nelson식에 의해 구한 계산값은 편차 $\pm 93.5 \sim 94.9$ 의 범위에 있으며 평균 ± 100 로 *n*-Hexane을 제외한 나머지 물질의 편차 상으로 이식을 이용하여 10% 과과시간을 구할 경우 신뢰할 수 없는 결과를 얻을

이러한 결과는 Yoon식이 가 이용하여 고체입자에 가스화 되는 현상을 활성탄관을 실험을 통해 얻어진 Nelson식은 일정농

Table 4. Comparison of experimental data with calculated data for 10% breakthrough time

Solvents	Concentration (ppm)	10% Breakthrough time (min)				
		Experiment	Yoon	Deviation ¹⁾ (%)	Nelson	Deviation ¹⁾ (%)
n- Hexane	170	176.7	175.1	-0.9	167.7	-5.1
	245	140.0	135.2	-3.4	131.5	-6.1
	495	78.3	77.6	-0.9	82.3	5.1
	997	54.2	60.4	11.4	51.6	-4.8
	AM±SD ²⁾			1.6±0.7		2.3±5.3
MeOH	196	38.3	39.1	2.1	2.5	-93.5
	406	20.8	20.1	-3.4	1.6	-92.3
	506	17.1	21.4	25.1	1.3	-92.4
	909	10.0	14.7	47.0	0.9	-91.0
	AM±SD			17.7±23.1		92.3±1.0
TCE	127	270.0	270.1	0.04	301.8	11.8
	209	170.0	175.8	3.4	216.5	27.4
	334	105.7	103.7	-1.9	158.4	49.9
	418	70.0	75.6	8.0	136.4	94.9
	AM±SD			2.4±4.3		46.0±36.2
Benzene	11	83.3	80.7	-3.1	145.4	75.8
	22	70.0	69.3	-1.0	91.7	31.0
	48	60.0	55.4	-7.7	54.5	-9.2
	98	40.0	39.2	-2.0	33.9	-15.3
	AM±SD			3.5±3.0		20.6±42.2
MIBK	114	680.0	682.0	0.3	287.6	-57.7
	182	582.2	592.8	1.8	210.5	-63.8
	295	426.7	432.6	1.4	152.5	-64.3
	409	313.3	316.1	0.9	122.7	-60.8
	AM±SD			1.1±0.6		61.7±3.1
EGMEA	12	410.9	410.5	-0.1		
	20	356.1	355.8	-0.1		
	32	303.8	309.3	1.8		
	44	211.1	208.8	-1.1		
	AM±SD			0.1±1.2		

1) % Deviation = 100(calculated - experimental) / experimental

2) AM ± SD : Arithmetic mean ± standard deviation

점(boiling point)과 화학적 조성에 따른 분류별로 고정된 상수를 사용하여 정화통의 수명예측을 위해 제시된 수식으로 인해 작업환경에서 발생하는 유기용제 측정용을 위한 흡착제의 특성과는 다른

실험조건에 의해 발생한 차이로 생각된다.

Table 4에서 보는 바와 같이 주입농도별 10% 파괴시간에 대한 실험값과 Nelson식에 의해 구한 계산값은 대상 유기용제별로 불규칙한 경향을 나타낸

반면, Yoon식에 의해 구한 계산값과 비교한 결과 MeOH의 고농도 수준을 제외하고는 두값 간에 대부분 잘 일치하는 경향을 볼 수 있었다. 이러한 결과로 비교적 저 농도 수준의 작업환경을 측정하기 위한 흡착제의 파과시간을 예측하기 위해서는 Yoon식을 적용하는 것이 타당하다고 생각된다.

작업환경 및 대기환경에 대한 유기화합물의 측정에 있어 여러 연구자들 마다 파과부피를 25%, 20%, 10%, 5%등 다르게 정하여 이를 초과하지 않도록 권고하고 있다.

따라서 본 연구에서는 산업위생 전문가들이 작

업장이나 대기환경의 휘발성 유기용제 측정 시 사용하는 흡착제의 파과점에 맞는 파과시간을 결정할 수 있도록 1%, 10%, 50%의 파과시간에 대한 실험 및 계산값을 비교하여 Table 5에 나타낸 결과, 파과될 확률이 낮을수록 실험값과 계산값이 잘 일치 되지 않았다.

특히 MeOH 계산값의 1% 파과시간에서 zero값이 나타난 것을 보아 Yoon등의 활성탄(AC)에서 얻은 결과와 같이 활성탄소섬유(ACF)도 MeOH 측정 시 흡착제로서는 비교적 효과가 낮은 것을 알 수 있었다.

Table 5. Comparison of experimental data with calculated data for breakthrough time

Solvents	Concentration [ppm]		Breakthrough time[min]		
			1%	10%	50%
n-Hexane	170	experimental	161.7	176.7	213.6
		calculated	133.0	175.1	231.1
	245	experimental	115.0	140.0	178.3
		calculated	88.2	135.2	197.9
	495	experimental	62.0	78.3	108.5
		calculated	43.8	77.6	122.6
	997	experimental	42.0	54.2	80.0
		calculated	39.0	60.4	88.9
MeOH	196	experimental	14.0	38.3	70.0
		calculated	5.3	39.1	84.1
	406	experimental	10.0	20.8	44.4
		calculated	0	20.0	55.5
	506	experimental	10.7	17.1	39.6
		calculated	1.6	21.4	47.9
	909	experimental	1.0	10.0	29.6
		calculated	0	14.7	36.4
TCE	127	experimental	230.0	270.0	302.9
		calculated	234.3	270.1	317.8
	209	experimental	141.7	170.0	222.5
		calculated	124.7	175.8	243.8
	334	experimental	80.0	105.7	133.0
		calculated	71.7	103.7	146.3
	418	experimental	55.0	70.0	95.2
		calculated	54.2	75.6	104.1

Solvents	Concentration [ppm]		Breakthrough time[min]		
			1%	10%	50%
Benzene	11	experimental	65.0	83.3	122.2
		calculated	35.5	80.7	141.1
	22	experimental	61.0	70.0	109.2
		calculated	25.7	69.3	127.4
	48	experimental	43.3	60.0	93.3
		calculated	19.2	57.9	109.4
98	experimental	15.0	40.0	65.0	
	calculated	10.9	39.2	76.8	
MIBK	114	experimental	646.7	680.0	725.9
		calculated	634.0	682.0	745.9
	182	experimental	550.0	582.2	632.0
		calculated	549.9	592.8	649.9
	295	experimental	386.7	426.7	471.1
		calculated	390.5	432.6	488.6
409	experimental	283.3	313.3	353.3	
	calculated	275.4	316.1	370.2	
EGMEA	12	experimental	392.2	410.9	442.3
		calculated	375.7	410.5	456.8
	20	experimental	336.7	356.1	385.5
		calculated	323.8	355.8	399.0
	32	experimental	290.0	303.8	334.6
		calculated	281.8	309.3	346.1
44	experimental	201.3	211.1	235.0	
	calculated	180.3	208.8	246.9	

3. 흡착관의 흡착용량

흡착제가 포집 할 수 있는 흡착용량은 흡착제의 양, 농도, 유량 등에 직접적인 영향을 받는다. 따라서 대상 유기용제의 작업환경에서 발생하는 농도 범위를 설정하였으며, 포집 유량은 너무 낮게 설정할 경우 장기간의 실험시간이 필요하게 되고, 높은 경우에는 파괴시간이 짧아져 정확한 흡착용량을 결정하는데 제약을 받게 됨으로 유기용제 측정에 널리 사용되는 유량범위인 0.2 l/min로 정하여 실험을 하였다.

황성탄소섭유가 포집할 수 있는 10% 파괴시간

동안의 흡착량 계산은 Yoon식 (2)를 이용하였으며, 그 결과는 Table 6에 나타내었다.

대상 유기용제별 흡착량을 비교하면 MIBK, TCE, *n*-Hexane, EGMEA, Benzene, MeOH순으로 흡착용량이 우수하였으며, 농도수준이 증가할수록 흡착량도 대부분 증가하였으나, MeOH의 경우 농도수준에 관계없이 흡착용량의 차이가 거의 없고, 본 실험에서 사용한 다른 물질과 비교하여 낮은 흡착용량을 나타내었다.

이는 흡착제와 MeOH와의 상호작용, 그리고 MeOH가 다른 대상물질에 비해 분자량이 작고, 비

Table 6. Adsorbed amount of solvents on ACF at 10% breakthrough time

Solvents	Concentration		Wt(mg/g)		Deviation of calculated from Experimental(%) ¹⁾
	ppm	mg/m ³	Experimental	Calculated	
n-Hexane	997	3513	249	282	13.3
	495	1744	184	186	1.1
	245	863	166	162	-2.4
	170	599	140	140	0
	AM±SD ²⁾				3.0±7.0
MeOH	909	1193	15	23	53.3
	506	664	15	20	33.3
	406	533	13	13	0
	196	257	15	16	6.7
	AM±SD				23.3±24.6
TCE	418	2246	254	250	-1.6
	334	1794	250	249	-0.4
	209	1123	246	258	4.8
	127	682	251	252	0.4
	AM±SD				1.8±1.5
Benzene	98	313	16	16	0
	48	153	16	15	-6.2
	22	70	6	6	0
	11	35	4	4	0
	AM±SD				1.6±3.1
MIBK	409	1675	700	699	-0.1
	295	1208	680	692	1.8
	182	745	580	593	2.2
	114	467	425	427	0.4
	AM±SD				1.1±0.4
EGMEA	44	212	69	68	-1.7
	32	154	65	66	1.5
	20	96	41	41	0
	12	58	32	32	0
	AM±SD				0.05±1.3

1) % Deviation = 100 (calculated - experimental) / experimental

2) AM ± SD : Arithmetic mean ± standard deviation

점이 낮으며, 증기압이 높은 물리적 특성에 기인한 것으로 생각된다.

Fraust 등^{18),19)}은 활성탄에 유기용제를 흡착할 경우 수산기를 갖고 있는 Alcohol같은 분자는 표면

의 극성 site에 대해서는 관능 기 측이 흡착되고, 기저면 같은 비극성 site에는 파라핀 측이 흡착되는 특성이 있으며, 세공입구 부근의 극성기에 흡착된 수분에 의해 유기분자가 세공 속으로 확산

이 방해되고, 그 결과 흡착량이 감소된다고 보고 하였다.

본 연구에서도 이와 같은 이유로 활성탄소섬유가 MeOH와 같은 알콜류에 대한 흡착용량이 낮은 결과를 초래한 것으로 생각된다.

또한 실험값과 계산값에서 얻은 흡착량의 편차를 평균하여 비교한 결과 *n*-Hexane의 경우 3.0, TCE는 1.8, Benzene은 1.6, MIBK는 1.1, EGMEA는 0.05로 편차가 매우 낮게 나타났으며, MeOH의 506 ppm과 906 ppm에서 실험값과 계산값의 편차가 30%이상으로 크게 나타난 것을 제외하고는 나머지 대상 유기용제에서 실험값과 계산값의 10% 파과시간 동안 흡착된 양은 잘 일치하는 결과를 얻을 수 있었다.

IV. 결 론

유기용제를 포집하기 위해 사용하는 고체 흡착제의 흡착특성은 낮은 농도수준 및 다양한 성분이 혼합되어 발생하는 작업환경에서는 상당히 다른 양상을 보일 수 있다. 따라서 본 연구에서는 작업 환경 조건에 맞는 대상 유기용제 및 농도 수준 등을 설정하여 유기용제 측정에 새로운 흡착제로 연구되고 있는 활성탄소섬유(ACF)에 대한 흡착특성을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 흡착관의 10% 파과시간은 MeOH가 38.3분, Benzene 83.3분, *n*-Hexane 176.7 분, TCE 270 분, EGMEA 410.9분, MIBK는 680분이었으며, 주입농도가 약 2배 증가할수록 10% 파과시간은 0.6~0.8배의 범위에서 규칙적으로 감소하여 이 결과를 이용해 낮은 농도범위에서의 흡착제 수명을 예측하였다.
2. ACF가 포집할 수 있는 10% 파과시간 동안의 흡착량은 MIBK, TCE, *n*-Hexane, EGMEA, Benzene, MeOH순으로 흡착용량이 우수하였으며, 농도가 증가할수록 흡착량도 증가하였으나, 극성용매에 낮은 흡착량을 갖는 AC와 같이 ACF에서도 MeOH는 낮은 흡착량을 나타냈으며, MeOH를 제외한 나머지 대상물질의 실험값

이 Yoon의 흡착모델식을 이용하여 계산한 값과 잘 일치하는 경향을 보아 Yoon의 식을 이용하여 흡착제의 흡착특성을 예측 할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Organic Solvent research, "Euro review research in Health and Safety at work", EU, ISSN 1024-3240, 1996.
2. 백남원, 윤충식, 정희명, "우리나라에서 사용되는 일부 신나의 구성 성분에 관한 연구", 한국 산업위생학회지, Vol. 8, pp. 105-114, 1998.
3. 원정일, 김기환, 신창섭, "유기용제 측정용 흡착관 개발을 위한 AC 및 ACF의 흡착특성", 대한 위생학회지, 제17권 제3호, pp. 99-109, 2002.
4. 有害大氣 汚染物質 測定의 實際, (財)日本 環境衛生 센터, p. 120-123, 1997.
5. 백남원, 박동욱, 윤충식, 작업환경측정 및 평가, 신광출판사, p. 178-186, 1997.
6. Lin, S. H. and Hsu, F. M., "Liquid-Phase adsorption of organic compounds by granular activated carbon and activated carbon fibers", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 34, pp. 2110-2116, 1995.
7. Yoon, Y. H. and Nelson, J. H., "Application of gas adsorption kinetics-I. A theoretical model for respirator cartridge service life", Am. Ind. Hyg. Assoc. J., Vol. 45, pp. 509-518, 1984.
8. Yoon, Y. H. and Nelson, J. H., "Application of gas adsorption kinetics-II. A theoretical model for respirator cartridge service life and its practical applications", Am. Ind. Hyg. Assoc. J., Vol. 45, pp. 517-524, 1984.
9. Yoon, Y. H. and Nelson, J. H., "Contaminant breakthrough : A theoretical study of charcoal sampling tube", Am. Ind. Hyg. Assoc. J., Vol. 51, No. 6, pp. 319-325, 1990.
10. Yoon, Y. H. and Nelson, J. H., "Breakthrough time and adsorption capacity of respirator cartridge", Am. Ind. Hyg. Assoc. J., Vol. 53, pp. 303-316, 1992.

11. Leonard, A. J., and E. B. Sansone, "Prediction of activated carbon performance for sequential adsorbates", *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, Vol. 47, No. 8, pp. 509-511, 1986.
12. Gary, O. N., and A. N. Correia, "Respirator cartridge efficiency studies : VIII. summary and conclusions", *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, Vol. 37, pp 514-525, 1976.
13. Yoon, Y. H., J. H. Nelson, and J. Lara, "A theoretical interpretation of the service life of respirator cartridges for the binary acetone/m-xylene system", *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, Vol. 52, No. 2, pp. 65-74, 1991.
14. Yoon, Y. H., J. H. Nelson, and J. Lara, "A theoretical model for respirator cartridge service life for binary system : Application to acetone/styrene mixtures", *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, Vol. 53, No. 8, pp. 493-502, 1992.
15. Trout, D., P. N. Breyesse, T. Hall, M. Corn, and Y. Risby, "Determination of organic vapor respirator cartridge variability in terms of degree of activation of the carbon and cartridge packing density", *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, Vol. 47, pp. 491-496, 1986.
16. Guenier, J. P., and J. Muller, "Sampling of gaseous pollutants on activated charcoal with 900mg tube", *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, Vol. 28, pp 61-75, 1984.
17. Cohen, H. J., E. T. Zellers, and R. P. Garrison, "Development of a evaluating the service lives of organic vapor cartridges : Result so laboratory testing using carbon tetrachloride. Part II: humidity effects", *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, Vol. 51, pp. 575-580, 1992.
18. Fraust C. L., and E. R. Hermann, "Charcoal sampling tubes for organic vapor analysis by Gas Chromatography", *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, Vol. 27, pp. 68-74, 1966.
19. Cohen, H. J., D. E. Briggs, and R. P. Garrison, "Development of a field method for evaluation the service lives of organic vapor cartridges-Part III : Results of laboratory testing using binary organic vapor mixtures", *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, Vol. 52, No. 1, pp. 34-43, 1991.