

세탁소 배출 휘발성유기화합물의 흡착 제거 기술 Adsorption of VOCs from Dry Cleaning

이승재 · 문승현 †
Seung Jae Lee · Seung Hyun Moon †

한국에너지기술연구원 폐기물에너지연구센터
Waste Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research

(2009년 7월 2일 접수, 2009년 10월 24일 채택)

ABSTRACT : This study investigated a possibility to develop an adsorption process for volatile organic compounds (VOCs) of the solvent emitted during dry cleaning. Pitch activated carbon fiber (ACF) was chosen as an adsorbent of VOCs, and an electric swing adsorption process was utilized for the reproduction of the adsorbent after the completion of VOCs adsorption. Effects of ACF types and several solvents such as trichloroethylene (TCE) and toluene were examined on breakthrough curves and amounts of adsorbed VOCs. ACF was pretreated under various conditions in order to enhance the amounts of the adsorbed VOCs. Temperatures and voltages were measured for the reproduction of the ACF after full adsorption. ACF having micropores exhibited high adsorption of TCE, and high surface area of ACF could increase the adsorption property of toluene. In general, ACF could adsorb 41~54% TCE of the adsorbent weight. The increase of inlet VOCs concentration significantly decreased the breakthrough time and slightly lowered the amounts of adsorbed VOCs. Thus, ACF could effectively adsorb VOCs in low concentration in the feed stream. ACF pretreated by heat under vacuum showed excellent toluene adsorption with controlling oxygen functional groups on the ACF surface, which revealed that vacant carbon site could be the adsorption point of toluene. Most adsorbed toluene was desorbed at 150°C.

Key words : Volatile organic compounds, Activated carbon fiber, Trichloroethylene, Toluene, Dry cleaning

요약 : 본 연구에서는 세탁소에서 배출되는 휘발성유기화합물을 흡착처리하는 공정의 개발 가능성을 검토하였다. 휘발성 유기화합물을 흡착하는 재료로는 펠치계 활성탄소섬유를 선택하였고, 흡착제의 재생방법으로는 전기변동법을 사용하였다. 용제는 트리클로로에틸렌과 톨루엔을 대상으로 하였으며 활성탄소섬유와 용제의 종류에 따른 파과곡선과 흡착량을 비교 검토하였다. 흡착량을 증대시키기 위하여 다양한 방법으로 활성탄소섬유를 전처리하였다. 또한 흡착이 완료된 활성탄소섬유의 재생에 필요한 온도와 허용전압을 측정하였다. 그 결과 트리클로로에틸렌의 흡착에는 미세 기공이 잘 발달된 활성탄소섬유가 우수한 성능을 나타낸 반면 톨루엔의 경우에는 비표면적이 큰 흡착제가 우수한 성능을 보였다. 활성탄소섬유는 흡착제 무게의 41~54%에 해당하는 트리클로로에틸렌을 흡착하였으며 유입되는 휘발성유기화합물의 농도가 높아지면 완전흡착시간은 급격히 짧아지고 흡착량은 서서히 감소하여 낮은 농도의 휘발성유기화합물을 처리하는 것이 보다 유리한 것으로 나타났다. 활성탄소섬유 표면의 산소작용기를 조절한 결과, 진공열처리를 한 활성탄소섬유의 톨루엔 흡착능이 가장 우수한 것으로 나타나, 톨루엔의 흡착은 빈자리 탄소(vacant carbon site)가 흡착점이라고 판단된다. 흡착된 용제는 150°C에서 대부분 탈착되었다.

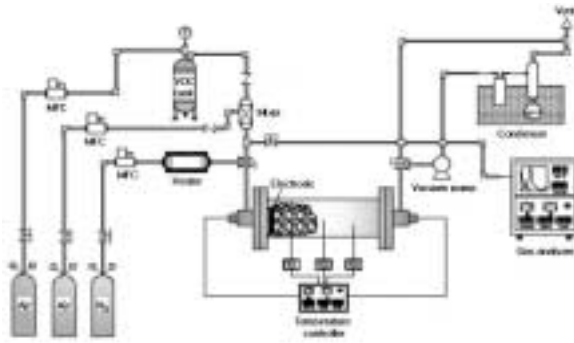
주제어 : 휘발성유기화합물, 활성탄소섬유, 트리클로로에틸렌, 톨루엔, 세탁소

1. 서론

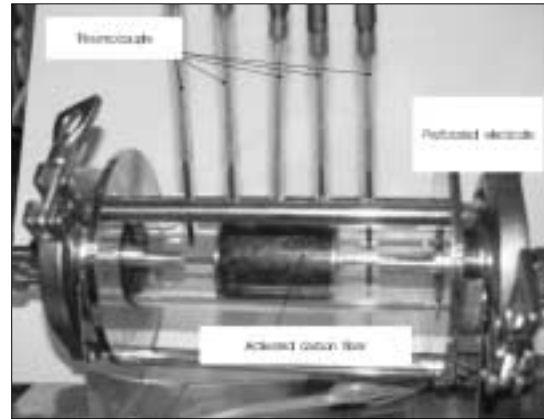
환경오염물 특히 분진, 황산화물, 질소산화물과 같은 대기오염물질은 화석연료의 연소에 동반하여 발생하는 것으로 인식되어 있으며, 이러한 물질에 대해서는 규제를 강화하여 저감 기술 또한 급속히 발달하고 있다. 반면에 악취나 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)은 발생원과 대상물질의 종류가 매우 다양하므로 처리에 어려움이 따른다.

우리나라에서는 현재 휘발성유기화합물에 대하여 37개 물질을 지정하여 관리 대상물질로 고시하고 있으며 국내의 배출량은 약 75만 톤/년으로 파악되고 있다. 가장 많은 VOC가 배출되는 업종은 도장산업, 생산공정, 이동오염원의 순서이며 나머지는 도료제조, 도로포장, 세탁시설, 인쇄, 주유소 등에서 배출되고 있다¹⁾. 따라서 현재의 VOC처리 기술 개발은 대량 발생원인 도장산업, 생산공정 및 자동차 배가스에 많은 연구와 관심이 집중되고 있다.

† Corresponding author : E-mail : shmoon@kier.re.kr Tel : 042-860-3221 Fax : 042-860-3134



(a) Experimental apparatus



(b) Column

Fig. 1. Experimental apparatus and Column.

VOC의 처리 방법으로는 연소법(직접열산화법, 재생촉열산화법, 재생촉매산화법, 무화열산화법), 생물학적 처리법(생물여과법, 활성오니법), 흡착법 등이 대규모 공정에 활발하게 적용되고 있으며, 특히 연소법이 많이 보급되어 있다. 이러한 방법들은 VOC가 일정한 농도로 연속하여 발생되는 경우에 유리하지만 단속적이거나 소규모, 간헐적인 발생원에 대해서는 경제적인 면에서나 기술적인 면에서 적용이 어렵다. 전체 발생량의 약 18%를 차지하는 도료제조, 도로포장, 세탁시설, 인쇄, 주유소와 같은 소규모, 간헐 발생원에 대해서는 흡착법을 제외한 기존의 방법들로는 대응이 어려울 것으로 생각된다.

흡착법은 기공이 잘 발달된 흡착제를 이용하여 다른 가스 와 혼합된 VOC성분을 물리흡착 또는 화학흡착하여 분리, 제거하는 기술로서 흡착제로는 실리카겔, 활성탄, zeolite, 알루미늄 등이 사용되고 있다. 흡착제가 포화흡착 상태에 도달하면 재생을 하기 위하여 강한 가열 방법인 온도 순환식 흡착법 (Thermal Swing Adsorption, TSA)이나 진공 방법인 압력 순환식 흡착법(Pressure Swing Adsorption, PSA)을 사용하고 있다. 하지만 이와 같은 방법들은 주변 장치가 많이 필요하고 흡착제의 물성 열화가 우려되므로 중, 소 규모의 흡착 공정에서는 고온의 공기나 스팀을 사용하여 흡착제를 재생하는 경우가 많은데, 공기 또는 스팀을 사용하면 탈착시간이 길고 탈착되는 VOC와 혼합되어 다시 분리를 하거나 처리해야 하는 문제가 남게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 최근 새롭게 대두되고 있는 것이 전기변동흡착법(Electric Swing Adsorption)이다. 이 방법은 흡착제로 활성탄소섬유를 사용하고 흡착이 완료되었을 때 양단에 전기를 흘려서 탄소로 이루어진 흡착제가 발열하는 특성을 이용하여 고순도의 VOC를 회수하는 기술이다. 활성탄소섬유는 표면에 미세 기공이 잘

발달하여 질소산화물²⁾, 황산화물³⁾ 등을 처리하는 연구에 활발히 이용되고 있으며, VOC의 처리도 시도되고 있다. Jing 등⁴⁾은 레이온계 활성탄소섬유를 이용하여 포름알데히드를 흡착하는 연구를 수행하였고, Cheng등⁵⁾은 활성탄소섬유 충전층에 톨루엔을 흡착시킬 때 기공확산과 표면 확산을 동시에 고려한 모델을 제시하여 이론적인 근거를 마련하였다. 한편 Luo등⁶⁾은 활성탄소섬유를 구형, 구조체, 직조 형태로 성형하여 VOC의 흡착에 사용하고 전기가열식으로 재생하는 연구를 하여 적용 가능성을 넓혔다. 이외에도 탄소계 흡착제를 재생하는 방법으로 스팀^{7,8)}, 따뜻한 건조가스^{9,10)}, 진공¹¹⁾, 간접^{12,13)} 또는 직접¹⁴⁾ 전기 가열 방식들이 보고되고 있다.

본 연구에서는 핏치계 활성탄소섬유를 성형하지 않은 상태로 고정층에 충전시켜서 트리클로로에틸렌과 톨루엔의 흡착 성능을 비교하였고, 다양한 방법으로 활성탄소섬유를 전처리하여 표면의 산소작용기를 제어함으로써 흡착 성능을 향상시켰으며 이와 함께 흡착점에 대하여 규명하였다. 또한 흡착된 VOC의 탈착에 필요한 온도와 이에 필요한 허용전압을 조사하여 세탁소에서 발생하는 VOC를 ACF에서 전기변동법으로 처리할 수 있는 가능성을 제시하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험재료

세탁소에서 사용하는 용제는 석유계와 비석유계로 나뉘어 지며 우리나라에서 사용하고 있는 용제는 석유계가 대부분을 차지하는 것으로 파악되었다¹⁵⁾. 그러나 석유계 용제는 다양한 성분이 혼합되어 있으므로 대표적인 성분인 톨루엔

(Samchun chemicals, 99.0%)을 실험 대상 용제로 선정하였고, 비석유계의 대표적인 성분으로는 트리클로로에틸렌 (Samchun chemicals, 99.0%, Trichloroethylene, TCE)을 선정하였다.

세탁소의 건조 공정에서 배출되는 VOC의 농도는 초기에 약 2,000 ppm을 유지하다가 서서히 감소하여 15분이 경과하면 무시할만한 수준이 되는 것으로 조사되어¹⁵⁾ 본 연구에서는 가장 높은 농도인 2,000 ppm의 VOC를 포함하는 가스를 지속적으로 흘리면서 흡착실험을 수행하였다. 흡착제로는 핏치계 활성탄소섬유(Osaka Gas사 제품 4종류)를 선정하여 벌크 상태로 충전하여 사용하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 흡착 및 탈착 실험

VOC의 흡, 탈착 실험을 하기 위하여 본 연구에서 구성한 시스템은 Fig. 1a와 같다. 흡착에 필요한 VOC는 펌프를 이용하여 외부 공기를 VOC액 저장조로 공급하면서 기화시켜 사용하였다. VOC액 저장조를 항온조에 보관하여 온도를 조절함으로써 공급 농도를 조절하였고, 공급 유량은 펌프로 공급되는 공기의 유량으로 조절하였다. 이 때 대기 중의 공기를 이용한 것은 흡착시 수분의 영향을 별도로 실험하지 않고 세탁소 현장의 조건과 유사하게 유지하기 위한 것이다. 흡착에 사용하는 ACF는 수분이나 오염물 등의 영향을 최소화하기 위하여 24시간 이상 105℃ 오븐에서 보관한 재료를 상온으로 냉각시켜서 사용하였다. VOC의 농도 측정에는 FID (Flame Ionization Detector)방식의 THC (Total Hydro Carbon) 분석기 (HORIBA FIA-510, Photovac MicroFID I/SC Exia)와 PID (Photo Ionization Detector)방식의 THC분석기(Photovac 2020 pro plus)를 사용하여 분석기의 측정값 차이가 ±5% 이내에 들 때까지 안정화하여 값을 취하였다.

흡착을 하기 전에 흡착 반응기에 ACF를 일정량 충전하고 공기를 흘리면서 흡착온도를 유지하였다. 흡착온도에 도달하면 3-way 밸브를 조작하여 1,600 mL/min의 유량으로 2,000 ppm의 VOC가 흡착반응기에 유입되도록 하였다. 흡착 반응기에서 배출되는 VOC의 농도를 연속적으로 측정하였다. 배출되는 VOC의 농도 곡선으로부터 흡착된 양을 Simpson rule을 이용하여 계산하였고, 흡착이 완료된 후 ACF의 무게를 측정하여 계산 값과 실제 측정값을 비교하여 정확성을 확인하였다.

흡착 반응기는 Fig. 1b에 보인 것과 같은 내경 30 mm, 길이 150 mm인 파이렉스를 사용하였고 내부에 일정량의 핏치계 ACF를 충전하여 사용하였다. 흡착 반응기의 온도는 반응

기 외부를 둘러싼 heating mat로 조절하였다. 흡착이 포화되고 난 후 탈착 실험이 연속적으로 수행되었는데 탈착에 필요한 온도 상승은 흡착반응기 내부 ACF의 양단에 연결된 단자를 통하여 전기를 통전함으로써 이루어졌다. (+)극과 (-)극은 모두 금속 타공판으로 제작되어 흡, 탈착시 기체의 흐름이 방해받지 않도록 하였다. 흡착 반응기 내부의 온도 분포를 비교하기 위하여 30 mm 간격으로 K type 열전대를 5개 설치하였으며 중앙의 온도를 제어온도로 하였다. 탈착과정에서 ACF를 통하여 흐르는 전류와의 간섭을 배제하기 위하여 열전대의 끝부분을 절연체인 고무로 처리하였다.

2.2.2. 활성탄소섬유의 전처리

ACF의 표면에 존재하는 다양한 종류의 산소작용기는 여러 가지 방법으로 조절이 가능한데 본 연구에서는 표면의 산소작용기를 제어하기 위하여 열처리, 산처리, 열과 진공처리, 산화처리 등의 전 처리를 수행하였다. 전처리 장치 중에서 열처리하는 장치는 직경 40 mm, 길이 700 mm인 고정층 흐름 반응기를 이용하였고 질산 전처리는 둥근형 플라스크에서 수행하였다. 열처리는 950℃에서 1 hr 동안 진행되었으며, 다양한 표면 산소작용기 제거(탈리)를 위해서 수행되었다. 질산 처리는 에틸렌글리콜을 채운 bath에서 30% HNO₃을 채운 후 ACF를 첨가하여 온도 115℃(±2℃)에서 3시간 동안 전 처리 하였다. 전 처리한 샘플은 증류수로 여러 번 세척한 후에 건조기에 건조하여 사용하였다.

2.2.3. 열중량 분석 실험

흡착된 VOC를 탈착시켜서 ACF를 재생하는데 필요한 온도를 측정하기 위하여 열중량분석 실험(Thermal Gravimetric Analysis, TGA)을 수행하였다. 흡착이 완료된 ACF 일정량을 열중량분석 장치(TA Instruments, Inc. 미국, SDT Q600)에 담고 분석기 저울의 눈금이 안정되었을 때 100 mL/min의 질소흐름 분위기에서 5℃/min의 속도로 200℃까지 승온하면서 시료 무게를 연속적으로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. ACF 종류에 따른 VOC의 흡착 특성 변화

흡착량과 흡/탈착 속도가 우수한 흡착제로 본 연구에서는 섬유형태 그대로의 핏치계 ACF (Osaka Gas사 제품)를 선정하였다. 동일한 회사에서 생산되는 ACF는 비표면적이 각각 700, 1,000, 1,500, 2,000 m²/g 인 4 종류(OG-7A, OG-

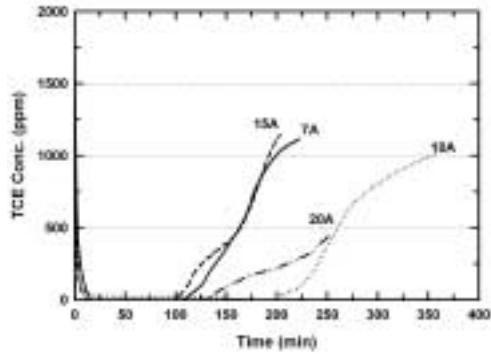


Fig. 2. Trichloroethylene (TCE) adsorption on ACF series made by Osaka Gas Co.

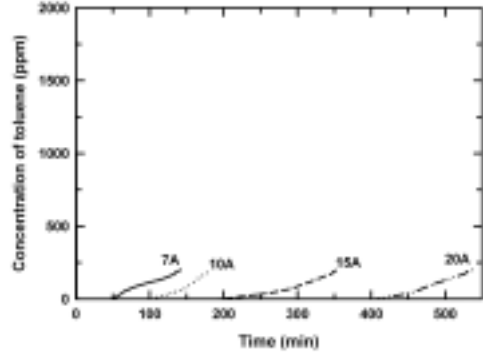


Fig. 3. Toluene adsorption on ACF series made by Osaka Gas Co.

10A, OG-15A, OG-20A)가 있으며 본 연구에서는 모든 종류에 대하여 흡착 실험을 수행하였다.

Fig. 2는 3 g의 ACF를 충전한 흡착반응기에 2,000 ppm의 TCE를 1.6 L/min의 유량으로 흘리면서 20°C에서 흡착실험을 수행한 결과로서 도입된 2,000 ppm의 VOC는 도입 즉시 흡착되기 시작하여 약 100~214분이 될 때까지 완전흡착 상태(유입농도의 90% 이상 제거)를 유지하였다. VOC를 도입하고 일정한 시간이 경과한 후(OG-7A의 경우는 약 100분)에는 배출되는 농도가 서서히 증가하기 시작하는데 본 연구에서는 도입되는 VOC농도의 10%가 배출되는 시간을 break-through time으로 정하고 이 때까지 흡착 공정을 운전하는 것으로 정하였다.

VOC가 흡착 제거되는 것은 기공에 의한 것이므로 4 종류의 ACF 중에서 비표면적이 가장 큰 OG-20A ACF가 가장 우수한 흡착 성능을 나타낼 것으로 기대되었으나 결과는 오히려 OG-10A의 경우가 월등히 우수한 성능을 보이고 있다.

질소의 응축온도인 77 K에서 상대 압력에 따른 N₂ 기체의 흡착량을 측정하는 BET 측정법(ASAP 2,400, Micromeritics USA 사용)을 이용하여, 비표면적, 평균세공크기, 세공 부피를 구하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보인 바와 같이 4 종류의 ACF의 기공 특성에서 OG-10A의 기공은 크기가 상대적으로 작아서 미세기공에 의한 표면적과 부피가 특히 잘 발달되어 있다는 것을 알 수 있다. 이와 연관지어 볼 때 TCE의 흡

착은 비표면적의 크기 뿐 만 아니라 미세기공의 발달 정도가 매우 중요하다는 것을 알 수 있다.

4 종류의 ACF에 대한 TCE 흡착 실험에서 완전 흡착 시간은 OG-10A > OG-20A > OG-15A > OG-7A의 순서로 길었다. 즉 배출 농도를 일정한 수준 이하로 유지하기 위하여 필요한 ACF의 양은 OG-10A의 경우가 가장 적으며, 동일한 양의 ACF로 가장 긴 시간 동안 흡착 공정을 운전할 수 있다는 것을 말한다. 한편 배출되는 농도가 유입되는 농도와 같아질 때까지 흡착을 진행시켰을 때 4 종류의 ACF가 흡착한 TCE의 총량은 각각 1.43 g (OG-7A), 2.09 g (OG-10A), 1.93 g (OG-15A), 2.37 g (OG-20A)이었다. 완전 흡착 시간은 OG-10A의 경우가 가장 길게 나타났지만 흡착량에서는 OG-20A의 경우가 더 많은 것으로 나타나고 있어서 총 흡착량은 미세기공의 양보다는 비표면적의 총량이 크게 작용하는 것을 알 수 있다. 즉, 미세기공이 발달한 ACF상에서는 한번 흡착한 TCE가 쉽게 탈착되지 못하므로 OG-10A의 경우가 가장 긴 완전흡착 시간을 보이는 것으로 판단된다. 하지만 일정량이 흡착되고 나면 추가의 흡착이 진행되기 어려우므로 이후의 배출농도는 급격히 상승하게 된다. 미세 기공의 비율이 상대적으로 적은 ACF에서는 흡착과 탈착이 평형을 이루는 동시에 기공내에서는 미세기공 응축 현상(Micro pore condensation)¹⁶⁾이 진행되므로 완전 흡착시간이 짧은 반면에 지속적인 흡착이 진행되어 총 흡착량은 ACF가 가지고 있는 전체 비표면적에 의하여 결정된다고 볼 수 있다.

TCE의 경우와 동일한 조건에서 4 종류의 ACF에 대한 톨루엔의 흡착실험을 수행하여 Fig. 3에 나타내었다. 흡착은 유입되는 톨루엔 농도의 10%인 200 ppm이 배출될 때까지 지속하였다. 모든 ACF에 있어서 초기에는 톨루엔이 완전 흡착되다가 일정시간이 경과한 후부터 배출되는 모양을 나타내었다. 비표면적이 가장 작은 OG-7A의 경우에는 완전 흡착 시간이 약 50분에 불과하지만 비표면적이 가장 큰 OG-20A의

Table 1. Surface characteristics of ACF series made by Osaka Gas Co.

ACF type	BET surface area (m ² /g)	Average pore size (Å)	Micropore area (m ² /g)	Micropore volume (cm ³ /g)
A-7	617.902	20.5029	536.1437	0.27491
A-10	987.8486	5.7973	809.063	0.47583
A-15	1576.928	22.366	279.2764	0.367229
A-20	2162.9444	22.2662	646.032	0.319579

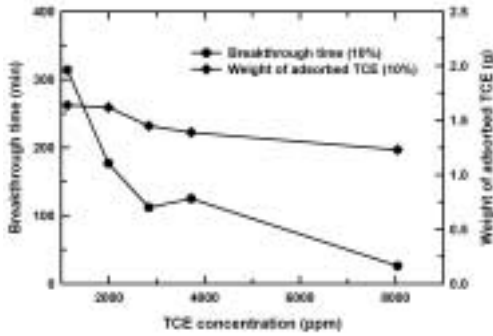


Fig. 4. Breakthrough time and trichloroethylene (TCE) adsorption amount of OG-20A ACF according to inlet concentration.

경우에는 완전 흡착 시간이 400분을 넘어서고 있다. ACF의 종류별로 흡착된 양을 비교하면 OG-7A, OG-10A, OG-15A, OG-20A는 0.39, 0.51, 0.99, 1.51 g-toluene/g-ACF을 보이고 있어서 앞에서 살펴본 TCE의 경우와는 달리 흡착량과 완전 흡착 시간이 모두 비표면적의 크기에 의하여 결정되고 있다. 하지만 OG-7A와 OG-20A의 비표면적 비율은 2.85배 이지만 완전 흡착 시간은 5배로서 전체 비표면적만의 영향이 아니라 미세기공 표면적의 비율 또한 흡착을 결정하는 요인으로 작용하는 것으로 판단된다.

톨루엔과 TCE의 흡착 특성이 다른 이유는 TCE와 톨루엔 분자 구조의 차이에 기인하는 것으로 사료된다. 기공의 모양이 slit형태¹⁷⁾인 ACF에서 TCE는 공간적인 3차원 구조를 가지므로 흡착에서 기공의 크기에 의한 영향을 크게 받지만 톨루엔의 경우에는 톨루엔의 골격을 구성하고 있는 벤젠 분자가 직사각형 평면에 가까운 형태를 가지므로(톨루엔은 약 3.7Å (폭) x 7.0Å(길이)인 크기를 가지고 있음) ACF 기공 벽면에 순차적으로 배열될 수 있기 때문에 기공의 크기에 상대적으로 적은 영향을 받는 것으로 판단된다.

3.2. VOC 유입농도의 영향

세탁소 건조기에서 배출되는 VOC의 농도는 초기에 약 2,000 ppm인 것으로 조사되었지만 경우에 따라 더 높은 농도가 배출될 것을 고려하여 유입되는 VOC (TCE)의 농도를 1,000~8,000 ppm으로 변화를 주고 OG-20A ACF 3 g을 충전한 흡착반응기에 1.6 L/min의 유량으로 흘리면서 20℃에서 흡착실험을 수행한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 유입된 VOC농도의 10%가 배출되는 시간을 나타내는 완전흡착시간은 유입농도의 증가에 따라 지수적으로 감소한 반면, 이 때까지의 흡착량은 약간 감소하는데 그쳤다.

흡착공정에서 VOC의 흡착은 ① Bulk gas에서 gas film을 지나면서 fiber표면으로 이동하는 bulk diffusion, ② 기

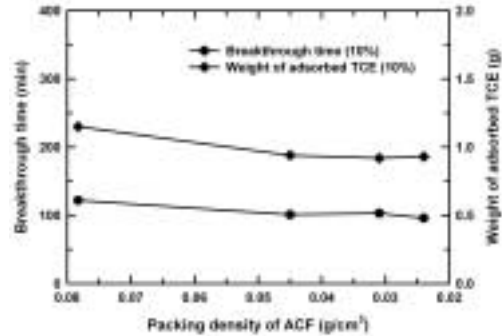


Fig. 5. Breakthrough time and trichloroethylene (TCE) adsorption amount of OG-20A ACF according to packing density.

공 내에서 확산이 이루어지는 pore diffusion, ③ 기공 내에서 VOC의 흡, 탈착이 진행되는 surface reaction으로 이루어지는데 유입되는 VOC의 농도가 높아지면 bulk diffusion과 pore diffusion이 빠르게 진행되고 surface reaction 역시 속도가 빨라지므로 완전흡착이 종료되는 시간이 매우 짧아지게 된다. 하지만 유입 농도가 증가하면 완전흡착이 빨라지는 대신에 탈착 역시 증가하게 되므로 ACF가 흡착할 수 있는 용량까지 도달하는 시간은 차이가 나더라도 총 흡착량에는 큰 영향을 미치지 않는다. 하지만 세탁소의 VOC를 흡착공정으로 처리하는 것은 일정한 농도 이상을 배출하지 않도록 관리하기 위한 것이므로 가능하면 낮은 농도로 장기간 배출되도록 관리하는 것이 유리할 것으로 판단된다.

3.3. ACF 충전 밀도의 영향

흡착 반응기에 ACF를 3 g 충전하면 약 7 cm가 채워지게 되는데, 충전하는 밀도에 따라 길이가 달라지게 된다. 충전 밀도가 커지면 길이가 짧아지면서 흡착 반응기의 부피를 줄이는 장점이 있는 반면에 압력강하가 커질 우려가 있다. 이와 반대로 충전 밀도를 낮게 유지하면 흡착 반응기의 부피가 커지면서 압력강하를 줄일 수 있지만 가스의 흐름이 균일하지 않게 되거나 심지어 채널링 현상이 일어날 소지도 있으므로 최적의 충전 밀도를 찾는 것이 매우 중요하다. Fig. 5는 충전 밀도를 0.024~0.078 g/cm³ 범위에서 변화시키면서 완전흡착시간과 흡착량을 측정된 결과를 나타내고 있다. 그림에서 볼 때 충전 밀도가 증가할수록 완전흡착 시간과 흡착량이 증가하는 경향을 보이고 있지만 큰 영향을 미치지 못하므로 VOC를 탈착할 때 탈착된 VOC가 원활하게 제거되어야 한다는 것을 고려한다면 충전 밀도를 0.03~0.05 g/cm³로 유지하는 것이 적절할 것으로 판단된다. 한편 충전 밀도에 따른 압력강하는 모든 경우에 있어서 6 mmH₂O로 그리 크지 않은 것으로 측정되어 압력강하는 무시할 수 있는 것으로 판단되었다.

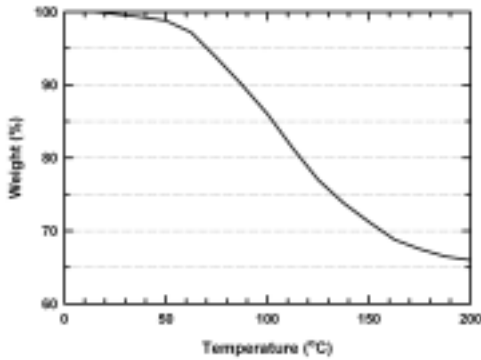


Fig. 6. Thermal gravimetric experiment of OG-15A ACF after VOC adsorption.

3.4. VOC의 탈착 실험

VOC를 흡착한 흡착제를 그대로 폐기한다면 제 2의 환경 오염원이 되는 동시에 자원의 낭비를 초래하게 되어 경제성에 심대한 약점으로 작용하게 된다. 따라서 흡착제를 재생하여 최대한 오래 사용하는 방안을 강구하여야 한다. 흡착제를 재생하는 방법은 흡착된 VOC를 탈착시키는 에너지원의 종류에 따라 PSA (Pressure Swing Adsorption), TSA (Thermal Swing Adsorption) 등으로 불리게 된다. 이와 같은 기존의 재생 방식은 과다한 부대설비를 필요로 하고 부가적인 환경오염 방지 설비를 필요로 하므로 소규모 사업체인 세탁소에는 적용이 어렵다. 따라서 본 연구에서는 별도의 부대 설비를 필요로 하지 않고 탈착된 VOC를 고순도로 회수할 수 있는 방법인 ESA (Electric Swing Adsorption) 방식을 개발하였다.

상기의 실험 결과들로부터 VOC를 충분히 흡착시킨 ACF는 약 1.5배로 무게가 증가한다는 것을 알 수 있다(3 g의 ACF는 1.5 g의 VOC를 흡착함). VOC를 충분히 흡착시킨 OG-15A ACF에 대하여 열중량 분석(Thermal Gravimetric Analysis, TGA)을 실시하여 Fig. 6에 표시하였다. 그림에서 보면 흡착된 VOC가 탈착함으로써 200°C에서는 무게가 66% 수준까지 감량되는 것을 볼 수 있는데 이는 앞에서 언급한 바와 같이 VOC를 흡착한 ACF에서 ACF자체의 무게와 흡착된 VOC의 무게가 2 : 1인 점을 감안한다면 200°C까지 승온할 때 모든 흡착 VOC가 탈착될 수 있다는 것을 보여주고 있다. 흡착된 VOC의 탈착은 50°C 부근에서 시작되어 150°C 부근까지 활발히 진행되는 것을 볼 수 있다. 150°C 부근에 이르게 되면 탈착 속도가 현저히 느려지게 되는데 이는 흡착된 VOC가 이미 대부분 탈착되었기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 탈착 온도는 150°C까지가 적절할 것으로 판단된다.

전기변동 흡착법은 외부에서 열을 공급하거나 진공을 가하여 VOC를 탈착시키는 것이 아니라 ACF의 양단에 전기를 통

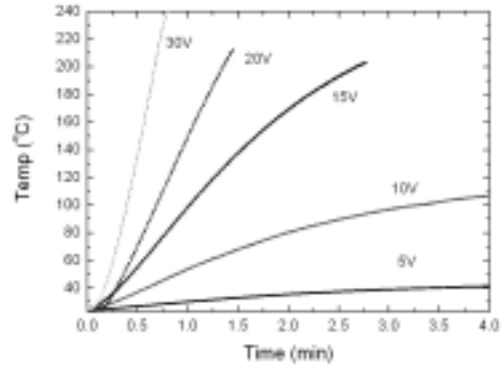


Fig. 7. The relationship between applied voltage and ACF temperature.

하여 탄소로 구성된 ACF가 자체 발열하도록 유도하는 방식이므로 앞의 실험에서 얻은 150°C 탈착이라는 온도에 도달하기 위하여 어느 정도의 전력을 필요로 하는지에 대하여 알아보았다. ACF는 전구체의 종류, 탄화 및 활성화 과정에 따라 일정한 범위의 전기전도도(Electrical conductivity)를 가지게 되므로, 전압에 따른 흡착제의 승온 속도를 조사함으로써 탈착시의 조업 시간과 최적 온도를 파악하는 것이 매우 중요하다고 할 수 있다. Fig. 7은 ACF 15 g을 채운 흡착탑에 5~30 V AC의 전기를 흘렸을 때의 시간에 따른 온도 변화를 측정된 결과이다. 전류를 흘린 후 30초에서 5, 10, 15, 20, 30 V 전압에 대한 온도는 각각 27, 37, 55, 71, 137°C로 전압이 높아질수록 ACF의 온도가 급격히 증가하였으나, 승온 속도는 전압에 직선적으로 비례하지는 않았다. 5 V의 전압을 허용하였을 때 승온 속도는 약 0.08°C/sec 였으나 전압을 2배로 상승시킨 10 V일 때 승온 속도는 약 6.25배인 0.5°C/sec에 달하였다. 이와 같은 현상은 Table 2에 보인 바와 같이 전압을 3배, 4배로 증가시켰을 때도 마찬가지로 나타나서 허용 전압이 높아질수록 비선형적임을 알 수 있다. 이는 ACF는 온도가 높아지면 전기저항이 줄어드는 NTCR(Negative Temperature Coefficient Resistivity) 특성을 가지기 때문이다. 또한, 일정한 전압에서 시간에 따른 온도 상승도 시간이 경과할수록 완만해지고 있는데 역시 ACF의 온도 상승에 따라 동일한 전압을 허용하더라도 발열량이 줄어들기 때문이다. 따라서 전기변동 흡착법을 이용하여 흡착제를 재생시킬 때 필요한 온도를 얻기 위한 전압은 온도에 직선적으로 비례하는 것이 아니라 기하급수적인 관계임을 고려하여야 하며 시

Table 2. Temperature of ACF according to applied voltage

Applied Voltage (V)	5	10	15	20	30
Heating rate (°C/sec)	0.08	0.5	1.36	2.29	4.58
Time to 150°C	∞	∞	101	60	33

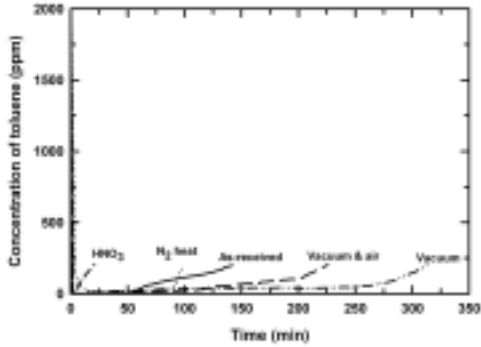


Fig. 8. Toluene adsorption of OG-7A ACFs after pre-treatment.

간과 허용전압을 조절함으로써 탈착시간과 소비전력을 조절할 수 있을 것으로 판단된다. 본 연구에서는 VOC가 150℃에서 대부분 탈착되므로 15 V 이상을 가하여 주었을 때 2분 이내에 150℃ 이상의 온도에 도달하는 것으로부터 흡착제를 단 시간에 재생할 수 있다는 결론을 얻었다.

3.5. 전처리 방법에 따른 흡착량 변화

비표면적이 가장 작은 OG-7A ACF를 대상으로 여러 가지 전처리 조건에 따른 톨루엔의 흡착 능력을 비교하여 Fig. 8에 나타내었다. 모든 경우에 동일하게 3 g의 ACF를 사용하였고 전체유량 1,140 mL/min, 톨루엔 농도 2,000 ppm 조건을 유지시킨 결과 흡착량은 전 처리 방법에 따라 매우 큰 차이를 나타내었다. ACF를 산처리, 열과 진공처리, 산화처리하게 되면 각각 C-OH기, 빈자리 탄소(vacant carbon site), C=O기가 발달하는 것으로 알려져 있다^{18,19)}.

질산으로 전 처리를 한 경우에는 전처리를 하지 않은 ACF의 경우보다 낮은 흡착 능력을 나타내었으며 진공 상태에서 열처리를 한 경우에 흡착제 무게의 87%에 해당하는 톨루엔을 흡착하는 우수한 성능을 보였다. 이와 같이 전처리에 의하여 활성이 크게 변화하는 것은 산소작용기의 변화와 기공의 특성이 달라지기 때문인 것으로 사료된다. 질소 분위기에서 열처리를 한 경우에는 미세 기공 사이의 벽면이 허물어져서 큰 기공으로 변하게 되므로 전반적으로 흡착 능력이 줄어들게 되지만 진공에서 열처리를 하게 되면 기공과 기공 사이에 새로운 기공이 형성되는 것과 동시에 표면에 빈자리 탄소가 형성되고 이 곳이 유기물인 VOC의 흡착점으로 작용하는 것이라고 판단된다. 기공이 적은 ACF를 VOC의 흡착에 사용할 경우에는 진공 열처리가 매우 좋은 활성 향상 방법이라는 것을 알 수 있다. 하지만 진공 열처리 후 다시 산소 조건에서 열처리를 하게 되면 빈 site를 산소가 차지하게 되어 C=O와 같은 형태로 바뀌게 된다. 이는 VOC의 입장에서 빈자리 탄소와 만나는

것보다는 흡착하기 어려울 것이므로 완전 흡착이 전반적으로 줄어든 것이다. 따라서 ACF를 이용한 VOC의 흡착(특히 비표면적이 낮은 ACF를 사용할 경우)에는 진공 열처리가 매우 좋은 활성 향상 조건이라고 판단된다. 질산으로 처리를 할 경우에는 C-OH기가 많이 생성되기 때문에 친수성 기를 많이 가지게 되는 반면에 VOC는 친유성에 가까우므로 전 처리를 하기 전보다 더 활성이 떨어지는 결과를 보인다. 그리고 친수성기의 생성은 상대적으로 수분의 흡착을 증가시키므로 VOC의 흡착이 줄어드는 원인이 되기도 한다. 또한 ACF의 재생을 위하여 전기 가열을 하는 경우에 수분의 온도 상승과 증발에 필요한 상변화 잠열 등은 탈착을 더욱 어렵게 하고 에너지 효율을 감소시키므로 질산 처리는 VOC의 흡착을 위한 ACF의 전처리 방법으로는 적절하지 않은 것으로 사료된다.

4. 결론

활성탄소섬유를 이용하여 소규모이면서 간헐적으로 발생하는 세탁소의 VOC를 처리하는 흡착 공정 개발 가능성을 검토하였고 이를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 활성탄소섬유를 이용한 흡착에서 TCE의 경우는 미세기공이 잘 발달한 흡착제에서 완전흡착이 오래 진행된 반면 톨루엔은 전체 비표면적의 크기에 따라 완전흡착 시간이 결정되었다. 따라서 용제 분자와 기공의 형태가 흡착 특성을 결정하는 것으로 사료된다.
2. 유입되는 VOC의 농도가 높아지면 완전흡착시간은 기하급수적으로 감소하지만 전체 흡착량은 약간 감소에 그치므로 일정한 수준 이하로 배출 농도를 유지하기 위하여 저농도 장시간 운전이 필요하다. ACF의 충전 밀도에 의한 영향은 크지 않았으며 압력강하 역시 무시할 수 있는 것으로 판단된다.
3. ACF를 전 처리하면 표면의 산소작용기와 기공의 형태에 변화를 가져올 수 있는데 질산으로 처리한 경우 흡착 성능의 열화를 가져오고 진공에서 열처리를 하면 가장 우수한 성능 향상을 가져오는 것으로부터 톨루엔의 흡착점은 빈자리 탄소이라는 판단을 할 수 있었다.
4. 흡착된 VOC의 탈착을 위하여 150℃가 필요하였고 15 g의 ACF 양단에 15 V 이상의 전기를 통하였을 때 2분 이내에 150℃까지 상승하였다.

ACF의 전처리를 통하여 흡착제 무게의 87%까지 VOC를

흡착할 수 있고 허용전압과 시간을 조절하여 ACF의 온도를 제어할 수 있으며, 이를 통하여 VOC의 탈착이 가능하므로 소규모이면서 간헐적으로 발생하는 VOC를 흡착 방법으로 처리할 수 있는 공정의 개발이 유망한 것으로 판단된다.

KSEE

참고문헌

1. 환경부, "환경통계연감," 제21호, 123~124(2008).
2. Yoshikawa, M., Yasutake, A., and Mochida, I., "Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x by metal oxides supported on active carbon fibers," *Appl. Catal., A: General*, **173**, 239~245(1998).
3. Kisamori, S., Kuroda, K., Kawano, S., Mochida, I., Matsumura, Y., and Yoshikawa, M., "Oxidative removal of SO₂ and recovery of H₂SO₄ over poly(acrylonitrile)-based active carbon fiber," *Energy Fuels*, **8**(6), 1337~1340(1994).
4. Jing, L. I., Zhong, L. I., Bing, L. I. U., Qibin, XIA, and Hongxia, XI, "Effect of relative humidity on adsorption of formaldehyde on modified activated carbons," *Chin. J. Chem. Eng.*, **16**(6), 871~875(2008)
5. Cheng, T., Jiang, Y., Zhang, Y., and Liu, S., "Prediction of breakthrough curves for adsorption on activated carbon fibers in a fixed bed," *Carbon*, **42**, 3081~3085(2004).
6. Luo, L., Ramirez, D., Rood, M. J., Grevillot, G., Hay, K. J., and Thurston, D. L., "Adsorption and electrothermal desorption of organic vapors using activated carbon adsorbents with novel morphologies," *Carbon*, **44**, 2715~2723(2006).
7. Benson, R. E., and Courouleau, P. H., "European practice for solvent recovery in printing industry," *Chem. Eng. Prog.*, **44**(6), 459~468(1948).
8. Rafson, H. J., "Odor and VOC control handbook," Mc - Graw-Hill, New York (1998).
9. Qiao, H., "Research Institute of Chemical Defense technical report," Beijing, China, 7 (1989).
10. Ruthven, D. M., "Principles of adsorption and adsorption processes," Wiley, New York (1984).
11. Guerin, P., and Domine, D., "Process for separating a binary gas mixture by contact with an adsorbent," French patent 1233261 (1957).
12. Hauck, W., Grevillot, G., and Lamine, A. S., "Induktionsheizung : Anwendung auf die Regenerierung von beladenen Aktivkohle Festbetten," *Chemie Ing Techn.*, **69**(8), 1138~1142(1997).
13. Mocho, P., Bourhis, J. C., and Le Cloirec, P., "Heating activated carbon by electromagnetic induction," *Carbon*, **34**(7), 851~856(1996).
14. Petkovska, M., Tondeur, D., Grevillot, G., Granger, J., and Mitrovic, M., "Temperature swing gas separation with electrothermal desorption step," *Sep. Sci. Technol.*, **26**(3), 425~444(1991).
15. 한양대학교 환경 및 산업화학연구소, "VOC 배출 억제, 방지시설의 저감효과 및 농도 기준 설정 등에 관한 연구," 환경부 (2001).
16. Fujie, K., Minagawa, S., Suzuki, T., and Kaneko, K., *Chemical Physics*, **236**, 427(1995).
17. Rong, H., Ryu, Z., Zheng, J., and Zhang, Y., "Effect of air oxidation of rayon-based activated fibers on the adsorption behavior for formaldehyde," *Carbon*, **40**, 2291~2300(2002).
18. Laine, N. R., Vastola, F. J. and Walker Jr., P. L., *J. Phys. Chem.*, **67**, 2030(1963).
19. 성훈제, 문승현, 임태인, 채종성, 전영남, "전처리 ACF의 표면 특성이 NO산화에 미치는 영향," 대한환경공학회지, **26**(6), 670~674 (2004).