

휘발성 유기화합물 흡착탑 폐활성탄의 탈착반응 및 열량특성 연구

윤성민, 김주연, 박근익, 윤수경[†], 길인섭[†], 박희재[‡], 이영우^{§*}

충남대학교 공과대학 화학공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220

[†]한양대학교 공과대학
133-791 서울시 성동구 행당동 17

[‡]시흥환경기술개발센터
429-793 경기도 시흥시 정왕동 2121 한국산업기술대학교 공학관 P동

[§]충남대학교 녹색에너지기술전문대학원
305-764 대전시 유성구 궁동 220

(2010년 2월 9일 접수; 2010년 3월 22일 수정본 접수; 2010년 3월 23일 채택)

Investigation on Desorption Reaction and Heating Value of Used Activated Carbons Collected from VOC Adsorption Towers

Sung Min Yoon, Joo Yeon Kim, Kunyik Park, Soo Kyung Yoon[†],
In Sub Kil[†], Hui Jae Park[‡], and Young-woo Rhee^{§*}

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University
220 Gung-dong, Yusung-gu, Daejeon 305-764, Korea

[†]College of Engineering, Hanyang University
17 Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea

[‡]Siheung Enviromental Technology Development Center, Korea Polytechnic University
2121 Geongwang-dong, Siheung-si, Gyeonggi-do 429-793, Korea

[§]Graduate School of Green Energy Technology, Chungnam National University
220 Gung-dong, Yusung-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received for review February 9, 2010; Revision received March 22, 2010; Accepted March 23, 2010)

요 약

시화/만월 산단 내 활성탄 흡착탑을 사용하는 대표적인 업체에서 수거한 폐활성탄의 탈착특성 및 열량특성을 조사하였다. 열중량분석기를 이용하여 폐활성탄의 탈착반응특성을 조사하였다. 탈착특성 데이터를 바탕으로 탈착반응특성 비교에 중요한 요소인 반응차수 및 활성화에너지를 구하기 위하여 Freeman-Carroll법을 사용하여 반응차수와 활성화에너지 값을 구하였다. 또한 폐활성탄에 흡착되어 있는 휘발성 유기 화합물의 총 탄화수소 배출특성을 이용하여 톨루엔을 기준으로 한 휘발성 유기 화합물의 열량을 계산하였다. 본 연구에서는 반응차수가 0.1~0.8, 활성화에너지가 6.8~26.4 kJ/mol로 나타났으며, 열량은 업체별로 0.4~10.7 kcal/kg으로 나타났다.

주제어 : 활성탄, 탈착특성, 반응특성, 열량

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ywrhee@cnu.ac.kr

Abstract : The characteristics of desorption reaction and the heating values of used activated carbons collected from the companies of Shihwa/Banwal industrial complex were investigated. The desorption characteristics of used activated carbons were analyzed based on the data obtained from a thermogravimetric analyzer. The activation energies and reaction orders for desorption reaction of used activated carbons were calculated by employing Freeman-Carroll method. Heating values of volatile organic compounds(VOC) desorbed from used activated carbons were estimated based on the data obtained from a total hydrocarbon analyzer. It was found that the reaction orders of desorption of used activated carbons were 0.1~0.8, their desorption activation energies, 6.9~26.4 kJ/mol, and VOC heating values, 0.4~10.7 kcal/kg.

Keywords : Activated carbon, Desorption, Kinetic study, Heating value

1. 서 론

고휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)은 거의 모든 산업현장에서 발생되고 있으며 그 종류도 매우 다양하며 인체에 치명적인 영향을 미치기 때문에 VOC 물질을 효율적으로 회수할 수 있는 공정이나 장치의 개발이 요구되고 있다. 특히 에너지 설비 및 주요 화학 산업체가 밀집되어 있는 시화반월산단의 경우 VOC의 배출량이 높아 대기오염 뿐만 아니라 인근 주민들의 피해 등 크고 작은 문제들이 끊이지 않고 있다.

시화/반월 산단 내 악취배출업체에서는 대기오염방지를 위해 배출특성에 따라 다양한 형태의 악취방지시설이 설치, 운용되고 있다. 폐활성탄은 활성탄 공급 위탁업체에 의해 수거되고 대부분 단순 소각처리되어 재생탄으로 사용되고 있다. 활성탄 흡착탑에서 교체되는 폐활성탄에는 이론적으로 활성탄의 최고 20~50 wt.%에 이르는 VOC가 흡착되어 있기 때문에 현재와 같은 단순 소각처리는 환경적으로나 경제적으로 효율적인 처리방법이라고 볼 수 없다. 이러한 문제들로 인하여 시화/반월 산단 내의 활성탄 흡착탑에서 교체시 수거되는 폐활성탄에 흡착 포집되어 있는 VOC를 에너지자원으로 활용하는 방안을 모색하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 효율적인 VOC의 흡착 방법 및 에너지 회수방안 수립을 위한 기초 연구의 일환으로 2008년도에 실시된 시화/반월공단의 전수조사를 바탕으로 흡착탑을 사용하는 업체에서 수거한 폐활성탄에 흡착된 VOC의 탈착특성을 분석하였다[1-6]. 폐활성탄의 탈착특성 자료를 바탕으로 활성화에너지와 반응차수를 구하기 위해 Freeman-Carroll법을 사용하여 반응특성을 분석하였다. 또한 폐활성탄의 에너지 회수 가능성을 조사하기 위해 THC(Total hydrocarbon)를 이용하여 폐활성탄의 열량특성을 평가하였다.

2. 실 험

2008년도에 실시한 시화/반월공단의 전수조사 결과에 따르면 610개 업체에서 총 1058기의 활성탄 흡착탑이 사용되고 있다[7]. 이들 업체 중 활성탄 흡착탑 사용이 많은 업체들을 분류하여 총 18개 업종 54개 업체를 선정하여 폐활성탄을 수거하였다. 본 연구에서는 54개 업체 중 에너지 회수 가능성이

Table 1. Selected companies for the experimental

Type of industry	Company	Operating period (week)	Iodine value (mg/g)
Manufacture of printing	A	22	980
	B	19	910
	C	13	890
Manufacture of synthetic resin and other plastic materials	D	27	1,060
	E	20	920
	F	21	980
Manufacture of medicaments	G	25	950
	H	21	1,040
	I	26	905

높을 것으로 예상되는 3개 업종 즉, 인쇄업종, 합성수지 및 기타 플라스틱물질 제조업종, 의약품 약제품 제조업종 별로 3개 업체씩 총 9개 업체를 선택하여 실험을 실시하였다. 9개 업체에서 수거한 폐활성탄의 사용기간과 요오드가는 Table 1에 나타낸 바와 같다.

활성탄의 탈착특성을 알아보기 위해 TA Instruments사의 TGA-2050을 사용하였다. 예비실험을 통하여 513 K까지 승

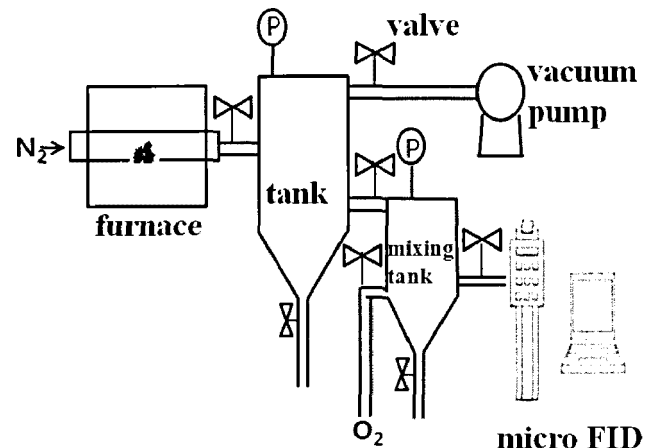


Figure 1. Schematic diagram of the experimental apparatus for measuring total hydrocarbon.

온했을 때와 623K까지 승온했을 때의 결과가 동일한 것을 알 수 있었다. 그러나 일부 활성탄은 513K 이후의 온도에서 활성탄이 타는 현상이 발생하였기 때문에 최종온도를 513K로 결정하였다. 분당 50 mL의 질소를 흘려주면서 10°C/min의 승온속도로 513 K 까지 승온시킨 후, 513 K의 등온상태에서 180분 동안 실험하였다. 또한 승온속도의 변화에 따른 반응특성을 알아보기 위해 5, 20°C/min의 승온속도에 대한 실험도 수행하였다[9].

탈착되는 VOC의 열량을 평가하기 위해서 PHOTOVAC, Inc.의 microFID(Flame Ionization Detector)를 이용한 THC 분석기를 사용하였으며 Figure 1에 THC 분석기를 이용한 실험장치의 모식도를 나타내었다. 실험하고자 하는 활성탄 시료 10 g을 유리관에 넣고 진공펌프를 이용하여 포집탱크와 혼합탱크를 진공상태로 만든 후, 가열로의 온도를 VOC가 탈착되는 온도인 513 K까지 올려 활성탄에 흡착된 VOC를 두 개의 포집탱크에 포집하였다. 원활한 THC 분석을 위해 두 개의 포집탱크 중 한 개 (Figure 1의 mixing tank)에 포집된 VOC를 분석하였다. microFID를 이용하기 위해서는 가스 중 산소의 농도가 10%이상 필요하기 때문에 100 mL/min의 산소를 계속 흘려주면서 THC 분석을 수행하였다. 측정은 1분에 한번씩 하였으며 대표적인 VOC인 톨루엔을 측정 기준물질로 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 2에 인쇄업종의 폐활성탄 탈착특성을 비교하였다. Figure 2에서 보는 바와 같이 탈착량은 업체별로 6~8% 정도로 동일 업종임에도 불구하고 업체간에 2% 정도의 차이를 보였다. 같은 방법으로 Figure 3에 합성수지 및 기타 플라스틱 물질 제조업, Figure 4에 의약품 약제품 제조업의 탈착특성을 나타 내었다. Figure 3과 Figure 4의 경우 Figure 2에 비해 동일 업종 내에서의 편차가 훨씬 컸다. 동일 업종임에도 불구하고 이와 같이 편차가 생기는 이유는 업종에 따른 특성이라기 보다는 동일 업종내에 존재하는 업체의 다양성 때문인 것으로 추정된다.

Table 2. Amount of desorption from used activated carbons

Type of industry	Company	Amount of desorption (wt%)	Average amount of desorption (wt%)
Manufacture of printing	A	7	7
	B	8	
	C	6	
Manufacture of synthetic resin and other plastic materials	D	7	13
	E	7	
	F	25	
Manufacture of medicaments	G	27	18
	H	18	
	I	10	

TGA 실험에 사용된 9개 업체의 폐활성탄 탈착량을 정리하여 Table 2에 나타내었다. 탈착량은 6~27%로 업체별로 큰 차이를 보였다. 동일 업종이라 할지라도 폐활성탄에 흡착된 VOC의 탈착량이 다르다는 것을 알 수 있다. 동일 업종에서

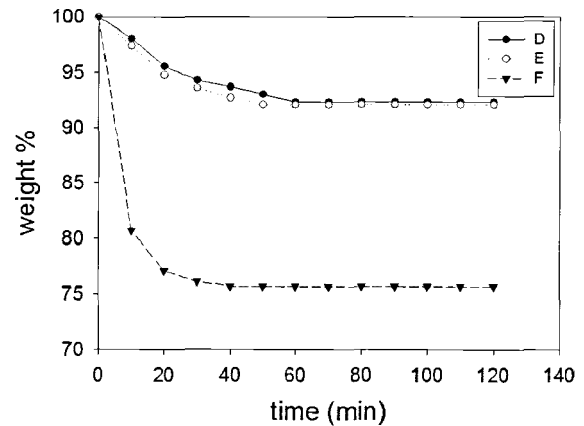


Figure 3. The desorption characteristics of the used activated carbons from the manufactures of synthetic resin and other plastic materials.

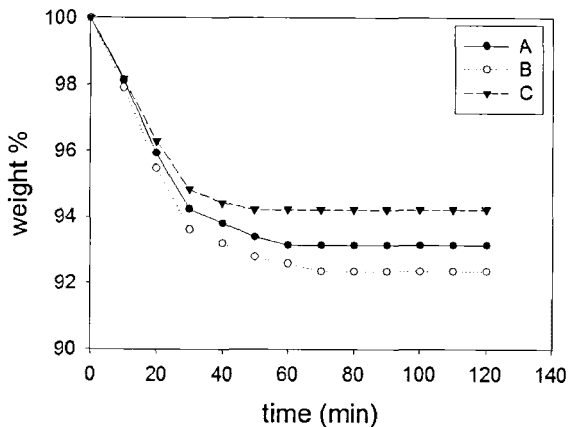


Figure 2. The desorption characteristics of the used activated carbons from the printing industry.

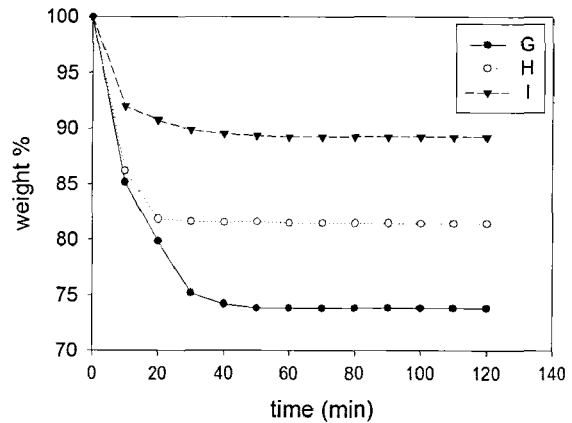


Figure 4. The desorption characteristics of the used activated carbons from the pharmaceuticals industry.

적계는 2%, 많게는 18% 이상의 차이가 나타났는데, 이는 동일업종이라 할지라도 업체에 따라 배출되는 VOC의 종류가 다를 수 있고, 활성탄의 종류, 사용기간이 다르기 때문에 나타난 현상으로 판단된다.

Figure 5에 A사의 승온속도별 탈착 그래프를 나타내었다. Figure 5에서 보는 바와 같이 승온속도에 상관없이 최종 감량은 동일하였다. Figure 5에 나타낸 A사의 열중량 실험 자료로부터 폐활성탄의 탈착반응특성을 조사하기 위해 전환율을 식(1)로 정의 하였다.

$$X = \frac{\text{Amount of desorption (wt\%)}}{\text{Final amount of desorption (wt\%)}} \quad (1)$$

반응을 간단한 n차 반응으로 가정하면 다음과 같은 반응속도식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)^n \quad (2)$$

반응속도상수 k는 Arrhenius식에 의해 식(3)과 같이 나타낼 수 있다.

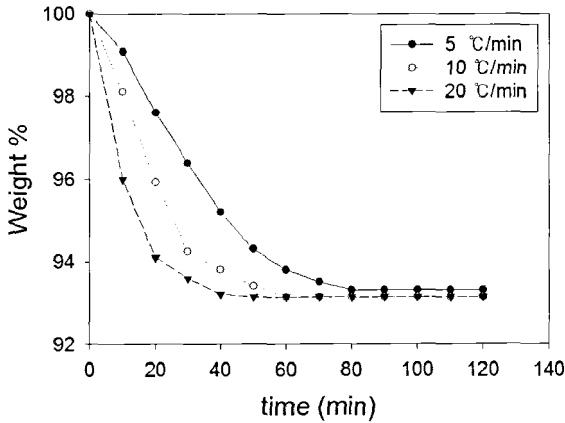


Figure 5. Effect of heating rate on desorption (company A).

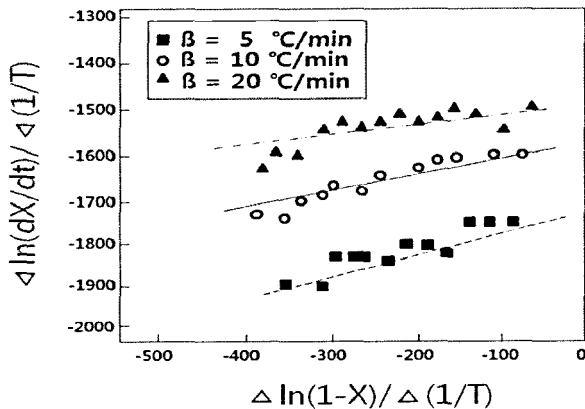


Figure 6. Kinetic analysis by the Freeman-Carroll method (company A).

Table 3. Desorption reaction orders and activation energies determined by Freeman-Carroll method

Company	5 °C/min		10 °C/min		20 °C/min	
	E (kJ/mol)	n	E (kJ/mol)	n	E (kJ/mol)	n
A	22.4	0.6	20.4	0.4	16.3	0.3
B	19.7	0.8	16.9	0.6	13.5	0.4
C	26.4	0.6	22.7	0.4	20.7	0.2
D	18.2	0.8	15.6	0.7	14.1	0.5
E	17.2	0.7	16.0	0.6	14.6	0.4
F	9.3	0.3	7.8	0.2	6.8	0.1
G	9.4	0.7	8.7	0.5	7.2	0.3
H	12.5	0.8	11.9	0.7	11.3	0.6
I	18.2	0.3	13.2	0.2	10.6	0.2

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

식(2)와 식(3)으로부터 식(4)가 얻어진다.

$$\frac{dX}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-X)^n \quad (4)$$

열중량 실험자료를 이용하여 폐활성탄의 탈착반응특성을 분석하기 위하여 Freeman-Carroll법을 사용하면 식(4)를 식(5)와 같이 나타낼 수 있다[8~9].

$$\Delta \ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = n \Delta \ln(1-X) - \frac{E}{R} \Delta\left(\frac{1}{T}\right) \quad (5)$$

$\Delta \ln(dX/dt) / \Delta (1/T)$ 과 $\Delta \ln(1-X) / \Delta (1/T)$ 의 관계를 Figure 6과 같이 나타내면 승온속도별 반응차수와 활성화에너지를 구할 수 있다[7]. 이와 같은 방법으로 각각의 조건에서 반응차수와 활성화에너지를 구하고 그 결과 값을 Table 3에 정리하였다.

Table 3에서 보는 바와 같이 승온속도가 높을수록 반응차수와 활성화에너지가 낮아지는 것을 알 수 있다. 이로부터 탈착반응에서 VOC의 농도에 대한 영향을 적게 받는다는 것을 간접적으로 알 수 있다. 또한 승온속도가 높을수록 활성화에너지가 낮아지는 것은 승온속도의 증가에 따라 탈착반응이 빠르게 진행된다는 것을 암시한다.

폐활성탄으로부터 탈착된 VOC의 전체 농도는 THC 배출 그래프를 적분하여 구할 수 있다. 혼합탱크에서 산소가 100 mL/min으로 유입되고 1분에 한 번씩 측정하였으므로 산소와 혼합된 VOC의 부피는 분당 100 mL이다.

혼합 탱크 내 전체 VOC량은 식 (6)과 같다.

$$V_{VOC_{total}} = 100 \text{ mL} \times \frac{\text{total ppm}}{\text{ml}} \times \frac{10^{-6} \text{ mL}}{\text{ppm}} \quad (6)$$

표준상태에서 기체 1 mol은 22.4 L이므로, 기체 1 mol은 25 °C에서 이상기체상태방정식을 가정하면 24.45 L가 된다. 따라서 톨루엔의 mol 수는 식 (7)과 같다.

$$\frac{V_{VOC_{total}}}{24450mL/mol} = mol \quad (7)$$

폐활성탄으로부터 탈착된 총 부피는 식 (8)과 같이 나타낼 수 있다.

$$V_{total} = V_{tube} + V_{tank} + V_{mixingtank} \quad (8)$$

또한 톨루엔의 연소열량은 9798 kcal/kmol 이므로 활성탄 1 g당 흡착된 VOC의 열량은 식 (9)와 같이 정리할 수 있다.

$$\frac{V_{total}}{100mL} \times \frac{mol_{toluene}}{10g_{activatedcarbon}} \times \frac{9798kcal}{kmol} = \frac{kcal}{1kg_{activatedcarbon}} \quad (9)$$

9개 업체에 대한 업종별 THC 배출특성 그래프를 Figure 7~9에 나타내었다. Figure 7에서 볼 수 있듯이 인쇄업종 3개 업체는 비슷한 THC농도를 나타내고 있다. Figure 8의 합성수지 및 기타 플라스틱물질 제조업의 경우 인쇄업에 비해 전체적으로 VOC농도가 적게 나타났다. Figure 9의 의약품 약제품 제조업에서는 I업체의 THC농도가 같은 업종인 G,H사의 THC농도와 비교하였을 때 많은 차이가 났다.

9개 업체에 대하여 Figure 7~9와 같은 THC 실험 자료를 바탕으로 식 (9)를 사용하여 폐활성탄에 흡착된 VOC의 열량을 계산하면 Table 4와 같이 나타낼 수 있다. Table 4에 폐활성탄 1톤으로부터 얻을 수 있는 경우 환산량(경유 1 L = 8,450 kcal)을 정리하였다. 통상적으로 100 m³/min 처리용량의 활성탄 흡착탑에 장입되는 활성탄의 양이 약 1톤 내외인 점을 고려한다면 이와 같은 환산자료를 이용하여 폐활성탄으로부터 회수 가능한 에너지량을 상대적으로 비교할 수 있다.

Table 2와 Table 4의 분석결과를 비교해 보면 인쇄업종의 경우 평균 탈착량이 7%로 3개 업종 중 가장 낮음에도 불구하고

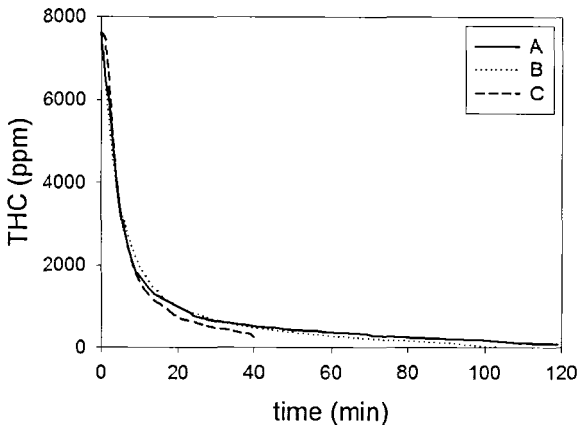


Figure 7. Characteristic curve of heating value based on toluene (the manufacture of printing).

Table 4. Heating values of VOC desorbed from used activated carbons by company

Type of industry	Com-pany	VOC concentration (ppm)	Diesel equivalent (L/ton)	Average concentration (ppm)	Average diesel equivalent (L/ton)
Manufacture of printing	A	78,684	0.71	71,775	0.95
	B	74,663	1.26		
	C	61,977	0.89		
Manufacture of synthetic resin and other plastic materials	D	12,541	0.28	6,535	0.15
	E	5,182	0.11		
	F	1,881	0.04		
Manufacture of medicaments	G	2,619	0.05	14,855	0.30
	H	4,783	0.10		
	I	37,163	0.76		

a) Heating value of diesel : 8,450 kcal/L

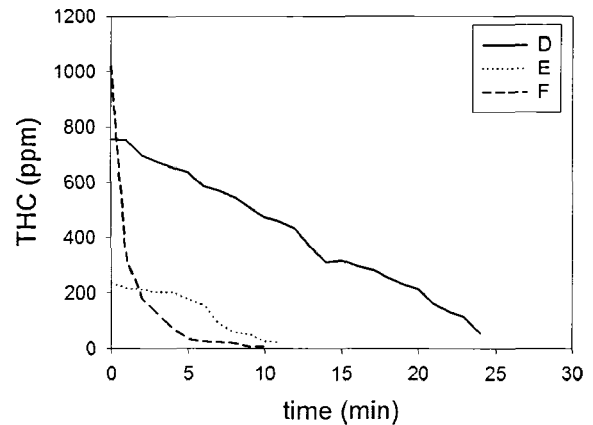


Figure 8. Characteristic curve of heating value based on toluene (manufacture of synthetic resin and other plastic materials).

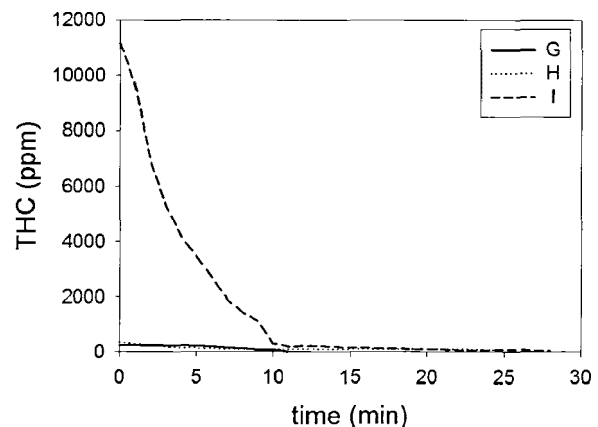


Figure 9. Characteristic curve of heating value based on toluene (the manufacture of medicaments).

고 평균 경유 상당량은 0.95 L/ton으로 가장 높은 값을 나타내고 있다. 또한 합성수지 및 기타 플라스틱 물질 제조 업종인 F사와 의약품 약제품 제조업종의 G사의 경우 탈착량이 각각 25%, 27%로 매우 높음에도 불구하고 경유 상당량은 각각 0.04, 0.05 L/ton으로 매우 낮았다. 이 두 업종의 평균 탈착량 또한 각각 13%, 18 % 임에도 불구하고 평균 경유 상당량은 각각 0.15, 0.30 L/ton으로 인쇄업종에 비해 상당히 낮았다. 이와 같은 결과는 인쇄업종에서 주로 사용되고 있는 물질이 열량이 높은 방향족 화합물이기 때문인 것으로 추정된다.

4. 결 론

업종별로 활성탄에 흡착된 VOC의 탈착특성 및 열량특성에 대해 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 폐활성탄의 탈착특성은 업체별로 차이를 보였으며 폐활성탄에 흡착된 물질은 6~27% 정도였다. 폐활성탄 탈착특성은 동일 업종 내에서도 많은 차이를 나타냈다.
- 2) 9개 업체를 대상으로 Freeman-Carroll법을 이용하여 계산한 탈착반응의 활성화에너지는 6.8~26.4 kJ/mol이었으며 반응차수는 0.1~0.8이었다.
- 3) 폐활성탄에서 탈착된 VOC의 평균 경유 상당량은 인쇄업종의 경우 탈착량이 작음에도 불구하고 0.95 L/ton으로 가장 높았으며 폐활성탄으로부터 에너지 회수 가능성이 가장 높은 업종이 인쇄업종임을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 시흥환경기술개발센터에서 시행한 2009년도 연구사업의 일환으로 수행되었습니다.

사용기호

- E : activation energy [kJ/mol]
 k : reaction rate constant [min^{-1}]
 n : reaction order
 R : gas constant [8.314 J/mol·K]
 t : reaction time
 T : reaction temperature [K]
 X : conversion
 V : volume [mL]
 A : frequency factor [s^{-1}]

참고문헌

1. Lee, J. H., Baek Y. C., and Hwang, J. Y., "A Study on the Environmental Right and the Control of Air Pollution", *Environmental Right*, **27**(2), 223-242 (2005).
2. Seo, B. K., Na, Y. S., and Song, S. K., "Technologies for Volatile Organic Compounds(VOCs) Treatment", *J. of the Environmental Sciences*, **12**(7), 825-833 (2003).
3. Khan, F. I. and Ghoshal, A. K., "Removal of Volatile Organic Compound from Polluted Air", *J. of Loss Prevention in the Process Ind.*, **13**, 527-545 (2000).
4. Kim, H. S., Jang, H. S., Park, B. B., Park, Y. S., and Min, B. M., "Adsorption Characteristics of Aromatic Volatile Organic Compounds on Adsorbents", *J. of Korean Society of Environmental Eng.*, **21**(3), 481-488 (1998).
5. Ania, C. O., Menéndez, J. A., Parra, J. B. and Pis, J. J., "Microwave-Induced Regeneration of Activated Carbons Polluted with Phenol. a Comparison with Conventional Thermal Regeneration", *Carbon*, **42**(7), 1383-1387 (2004).
6. Chih-Ju, J. G., "Application of Activated Carbon in a Microwave Radiation Field to Treat Trichloroethylene", *Carbon*, **36**(11), 1643-1648 (1998).
7. Rhee, Y. W., "the Study of Management Plan and Appropriate Replacement Cycle for the Activated Carbon and Scrubbing Liquid in Shihwa/Banwal Industrial Complex", Siheung Environmental Technology Development Center (2008).
8. Freeman, E. S. and Carroll, J., "The Application of Thermo-analytical Techniques to Reaction Kinetics the Thermogravimetric Evaluation of the Kinetics of the Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate", *J. Phy. Chem.*, **62**, 394-397 (1958).
9. Yang, D. J., Kim, J. K., Kil, I. S., Yoon, S. M., Kim, J. Y., and Rhee, Y. W., "Desorption Characteristics of Waste Activated Carbon Collected from Chemicals Manufacturing Industries in Shihwa/Banwal Industrial Complex", *Korean J. of Odor Research and Eng.*, **8**(4), 173-178 (2009).
10. Rhee, Y. W., "Efficiency Evaluation of Activated Carbon Beds Operated on Shihwa/Banwal Industrial Complex", Siheung Environmental Technology Development Center (2007).