

## 화학제품 제조업에서 발생한 VOC의 탈착반응 연구

박근익 · 윤성민 · 김주연 · 길인섭\* · 박희재\* · 이영우\*\*·†

충남대학교 공과대학 화학공학과, \*시흥환경기술개발센터, \*\*충남대학교 녹색에너지기술전문대학원  
(2010년 4월 16일 접수, 2010년 6월 27일 채택)

### Study on Desorption Reaction of VOC Produced from Manufacturing of Chemical Products

Kunyeok Park, Sung-min Yoon, Joo-yeon Kim, In-sub Kil\*, Hi-jae Park\*, and Young-woo Rhee\*\*·†

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

\*Siheung Environmental Technology Development Center, Korea Polytechnic University, Gyeonggi-do 429-793, Korea

\*\*Graduate School of Green Energy Technology, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received April 16, 2010; Accepted June 27, 2010)

시화/반월 산단 내에서 활성탄 흡착탑을 사용하는 업종 중 기타 화학제품 제조업종에서 수거한 폐활성탄의 탈착반응 특성을 조사하였다. 탈착특성을 조사하기 위하여 열중량분석기(Thermogravimetric Analyzer, TGA)가 사용되었다. 탈착 반응특성 비교에 중요한 요소인 반응차수와 활성화 에너지를 구하기 위하여 Friedman법과 Freeman-carroll법을 사용하였다. 기타 화학제품 제조업종에서 수거한 폐활성탄으로 Friedman법을 이용하여 활성화 에너지를 계산한 결과, 24.8 ~ 46.5 kJ/mol을 나타내었으며, Freeman-carroll법을 이용하여 반응차수와 활성화 에너지를 계산한 결과, 반응차수는 0.11 ~ 1.69, 활성화 에너지는 8.77 ~ 32.26 kJ/mol이었다.

The characteristics of desorption reaction for spent activated carbon produced from the manufacture of other chemical products in Shiwha/Banwal industrial complex were investigated. TGA (Thermogravimetric Analyzer) was used to study for characteristics of desorption and kinetics. Then Friedman method and Freeman-carroll method were used to find the activation energy and the order of reaction. Activation energy by Friedman method was 24.82 ~ 46.49 kJ/mol. And then activation energy and order of reaction by Freeman-carroll method were 8.77 ~ 32.26 kJ/mol and 0.11 ~ 1.69.

**Keywords:** VOC, activated carbon, desorption, kinetics, TGA

## 1. 서 론

휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)은 많은 산업현장에서 발생되고 있다. VOC는 인체에 치명적인 영향을 미치는 독성을 포함한 발암물질로써, 현재 합성, 세정, 도장 등과 관련된 석유 화학공업 분야에서 각종 유기용매가 사용되고 있으며, 이와 같은 요인에 의해 대기질의 변화를 초래하는 주요 요인의 하나로 알려져 있다[1,2]. 따라서 VOC를 효율적으로 회수할 수 있는 공정이나 장치의 개발이 필요하다[3-5].

특히 시화/반월 산단의 경우, 화학 산업체가 밀집되어 있기 때문에 VOC의 배출량이 높아 대기오염뿐만 아니라 인근 주민들에게 많은 피해를 주고 있다. 시흥환경기술개발센터에서 실시한 설문조사 결과, 시화지역 주민의 57.4%가 1주일에 평균 하루 이상 악취에 시달리고 있으며 악취발생원으로는 응답자 중 53.4%가 화학업체를 지목하고 있다[1].

시화/반월 산단 내 악취배출업체에서는 대기오염방지를 위해 배출 특성에 따라 다양한 형태의 악취방지시설을 설치·운영하고 있으며,

그중에서도 활성탄 흡착탑이 가장 많이 사용되고 있다. 활성탄 흡착탑에서 생산된 폐활성탄은 활성탄 공급 위탁업체에 의해 수거된 후 대부분 단순·소각 처리되어 재생탄으로 사용되고 있다. 활성탄 흡착탑에서 교체되는 폐활성탄에는 이론적으로 활성탄의 20~50 wt%에 이르는 VOC가 흡착되어 있기 때문에 현재와 같은 단순·소각처리는 환경적으로나 경제적으로 효율적인 처리방법이라고 볼 수 없다[6,7].

본 논문에서는 기타 화학제품 제조업종에서 발생된 VOC의 탈착반응특성에 대해 조사하였다. 2008년도 시화/반월공단의 전수조사 결과를 바탕으로[8], 활성화 에너지와 반응차수를 알아보았으며, 이를 위해 Friedman법과 Freeman-carroll법이 사용되었다.

## 2. 실험

2008년도에 실시한 시화/반월공단의 전수조사 결과에 따르면 610개 업체에서 총 1058기의 활성탄 흡착탑이 사용되고 있다[8]. 이들 업체 중 활성탄 흡착탑의 사용이 많은 업체들을 분류하여 총 18개 업종, 54개 업체를 선정하여 폐활성탄을 수거하였다.

본 연구에서는 54개 업체 중 기타 화학제품 제조업종의 5개 업종 즉, 인쇄잉크 제조업, 일반 도료 및 관련제품 제조업, 계면활성제 제조

† 교신저자(e-mail: ywrhee@cnu.ac.kr)

**Table 1. Selected Companies for the Experimental**

Type of industry	Company	Operating period (week)	Iodine value (mg/g)
Manufacture of Ink, Paint, Coating and Similar Products	A	24	750
	B	17	850
	C	21	900
Manufacture of General Paints and Similar Products	D	18	980
	E	15	840
	F	20	950
	G	21	900
Manufacture of Surface-Active Agents	H	14	870
	I	27	980
	J	18	800
Manufacture of Adhesives and Gelatin	K	17	900
	L	30	980
	M	22	910
Manufacture of Other Chemical Products n.e.c.	N	21	1080
	O	53	1050

업, 접착제 및 젤라틴 제조업, 그 외 기타 분류 안 된 화학제품 제조업에서 3개 업체씩 총 15개 업체를 선택하여 실험을 실시하였다. 15개 업체에서 수거한 폐활성탄의 사용기간과 요오드가 Table 1과 같다.

활성탄의 탈착특성을 알아보기 위해 TA instruments사의 TGA-2050이 사용되었다. 분당 50 mL의 질소를 흘려주면서 10 °C/min의 승온속도로 240 °C까지 승온시킨 후, 240 °C의 등온상태에서 180 min 동안 실험하였다. 또한, 승온속도의 변화에 따른 반응특성을 알아보기 위해 5, 20 °C/min의 승온속도에 대한 실험을 수행하였다.

폐활성탄의 반응특성을 알아보기 위하여 전환율을 다음과 같이 정의하였다[7,9].

$$X = \frac{\text{Decrement}(wt\%)}{\text{Final decrement}(wt\%)} \quad (1)$$

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

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

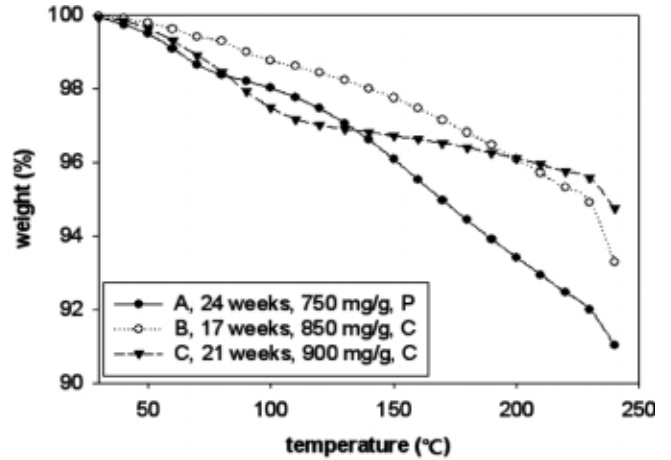
반응속도상수 k는 Arrhenius식에 의해 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

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

식 (2)와 식 (3)에서 식 (4)가 얻어진다.

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

식 (4)에 가열속도(β)를 연관시켜 로그를 취하면 다음과 같은 식을 Friedman식을 얻을 수 있다.



**Figure 1. Desorption characteristics of used activated carbons from manufacture of ink, paint, coating and similar products for temperature.**

$$\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = \ln\left[\beta \frac{dX}{dT}\right] = \ln A + n \ln(1 - X) - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

Friedman법은 임의의 전환율에 따른 kinetic 값을 통해 쉽게 활성화 에너지를 구할 수 있기 때문에 미분법 중 가장 많이 사용되는 방법이다. 그러나 이 실험은 등온실험이기 때문에 최종온도 240 °C에 도달하였을 때,  $\ln\left(\frac{dX}{dt}\right)$ 의 값은 계속 변화하지만  $\frac{1}{T}$ 의 값은 일정하게 되므로 등온상태에서 Friedman법의 기울기를 이용하여 활성화 에너지를 구하는 것은 어렵다. 따라서 최종온도에 도달한 이후에는 활성화 에너지를 구하기 어렵기 때문에, 최종온도 이전의 전환율에 대한 활성화 에너지를 구하였다.

하지만 열분해반응이 1차의 반응차수를 가질 경우, 그 적용범위가 한정되므로 반응차수가 1을 크게 벗어나는 경우 오차를 수반하게 되는 단점이 있다. 이와 같은 단점을 보완하기 위하여 Freeman-carroll법을 사용하였으며, 식 (4)를 식 (6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta \ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = n \Delta \ln(1 - X) - \frac{E}{R} \Delta\left(\frac{1}{T}\right) \quad (6)$$

식 (6)을 통해  $\Delta \ln(dX/dt)/\Delta(1/T)$ 과  $\Delta \ln(1 - X)/\Delta(1/T)$ 의 관계를 도출하여 승온속도별 반응차수와 활성화 에너지를 구할 수 있다.

### 3. 결과 및 고찰

Figure 1과 Figure 2는 인쇄잉크 제조업의 폐활성탄 탈착특성을 비교한 그래프이다. Figure 1은 온도에 따른 VOC의 탈착특성 그래프로 실험이 시작된 후 100 °C에서 수분이 탈착되었으며 이후 240 °C에서 대부분의 VOC가 탈착되었다. Figure 2는 시간에 따른 탈착특성 그래프로, 인쇄잉크 제조업종의 탈착량은 약 6~14%였으며, 업체 간에 8%정도의 차이가 나는 것을 알 수 있었다.

실험에 사용된 15개 업체의 활성탄의 탈착량을 Table 2에 나타내었다. TGA를 통한 탈착량은 6~15%로 나타났다. 동일한 업종 내에서도 폐활성탄에 흡착된 VOC의 탈착량이 다르다는 것을 알 수 있다. 동일 업종 내에서 적게는 2%, 많게는 8% 이상의 차이가 나타났는데, 이는 동일 업종이라 할지라도 업체에 따라 배출되는 VOC의 종류가 다를 수 있고,

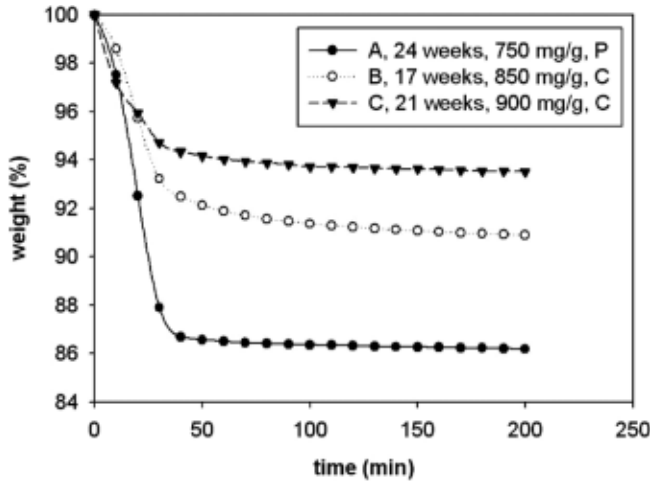


Figure 2. Desorption characteristics of used activated carbons from manufacture of ink, paint, coating and similar products for time.

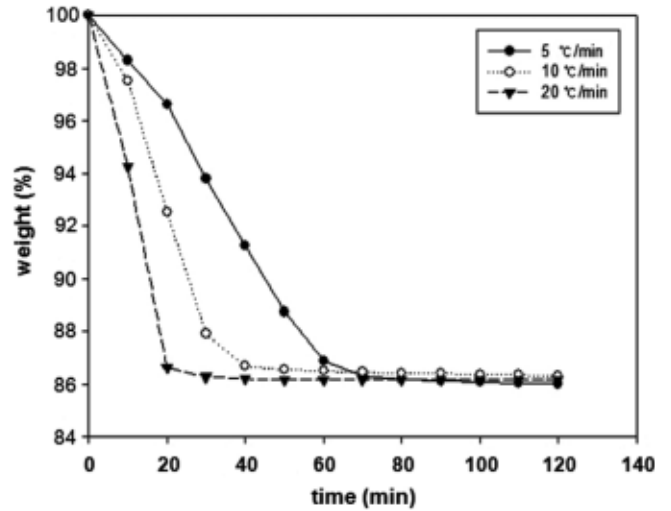


Figure 3. Effect of heating rate on desorption (company A).

Table 2. Amount of Desorption of Activated Carbons

Type of industry	Company	Amount of desorption (wt%)	Average of amount of desorption (wt%)
Manufacture of Ink, Paint, Coating and Similar Products	A	14	10
	B	8	
	C	6	
Manufacture of General Paints and Similar Products	D	13	8
	E	12	
	F	9	
Manufacture of Surface-Active Agents	G	8	11
	H	13	
	I	11	
Manufacture of Adhesives and Gelatin	J	12	9
	K	14	
	L	10	
Manufacture of Other Chemical Products n.e.c.	M	12	12
	N	15	
	O	8	

활성탄의 종류, 사용기간이 다르기 때문에 나타난 현상으로 판단된다.

Figure 3에서는 A사의 승온속도별 탈착 그래프를 나타내었다. 승온속도가 20 °C/min인 경우엔 실험 시작 후 약 30 min 만에 VOC가 탈착되었으며, 10 °C/min인 경우엔 약 50 min 후 그리고 5 °C/min인 경우엔 약 70 min 후에 VOC가 모두 탈착되었다. 승온속도가 높아질수록 탈착반응이 빠르게 진행되는 것을 알 수 있다.

Friedman법과 Freeman-carroll법을 이용하여 A업체의 반응특성을 Figure 4와 Figure 5에 나타내었다. Figure 4는 Friedman법을 이용하여  $\ln(dX/dt)$ 와  $1/T \times 10^3$ 의 관계식을 나타낸 그래프이고, Figure 5는 Freeman-carroll법을 이용하여  $\Delta \ln(dX/dt) / \Delta(1/T)$ 와  $\Delta \ln(1-X) / \Delta(1/T)$ 의 관계식을 나타낸 그래프이다. 이와 같은 방법으로 각각의 조건에서 반응차수와 활성화 에너지를 구할 수 있었으며, 같은 방법으로 다른 14개 업체의 반응특성을 조사하여 그 결과 값을 Table 3과 Table 4에 나타내었다.

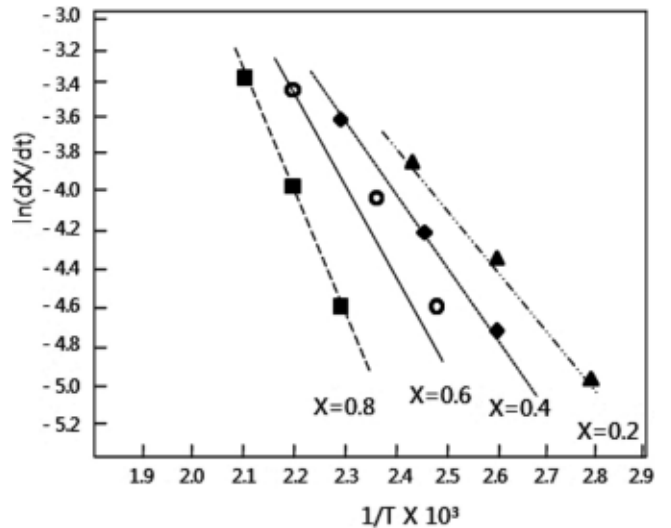


Figure 4. Kinetic analysis by the Friedman method (company A).

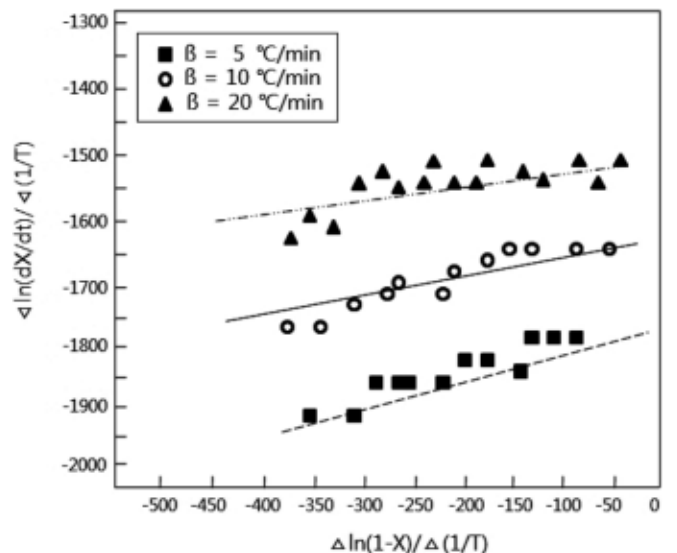


Figure 5. Kinetic analysis by the Freeman-carroll method (company A).

**Table 3. Activation Energies Determined by Friedman Method**

Company	E (kJ/mol)
A	33.31
B	37.27
C	31.98
D	32.87
E	33.44
F	27.96
G	24.82
H	26.91
I	33.74
J	46.49
K	43.15
L	29.74
M	36.36
N	32.92
O	31.31

**Table 4. 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	16.50	1.32	15.1	1.17	13.33	0.93
B	21.6	0.83	19.14	0.57	17.65	0.31
C	19.47	0.73	17.26	0.66	14.67	0.47
D	16.46	0.71	14.86	0.52	13.22	0.34
E	18.28	0.92	15.82	0.61	13.22	0.31
F	12.11	0.32	10.35	0.22	8.77	0.11
G	14.61	0.49	12.35	0.37	10.83	0.21
H	32.26	0.83	29.08	0.78	25.23	0.67
I	17.18	0.68	15.70	0.37	14.57	0.17
J	14.25	0.81	13.1	0.62	11.45	0.53
K	16.46	0.73	16.61	0.48	13.04	0.21
L	17.10	0.45	15.79	0.35	14.58	0.27
M	20.14	0.93	18.33	0.68	14.26	0.47
N	18.76	1.69	15.71	1.38	13.71	0.76
O	17.36	0.66	15.77	0.39	14.18	0.17

Table 3은 Friedman법에 의해 구해진 활성화 에너지를 나타낸 표이다. 활성화 에너지는 업체에 따라 24.82 kJ/mol에서 46.49 kJ/mol로 계산되었다. 동일 업종에 따른 유사성은 크지 않았으며, 동일한 업체 내에서도 3개 업체 중 하나의 업체는 비교적 큰 편차를 보이는 업종들이 많았다.

Table 4는 Freeman-carroll법에 의해 구해진 반응차수와 활성화 에너지를 나타낸 표이다. Freeman-carroll법에 의한 활성화 에너지는 8.77~32.26 kJ/mol이었으며, 반응차수는 0.11~1.69이었다. 활성화 에너지와 반응차수 모두 동일업종 내에서 유사한 특성을 나타내지 않았다. 이것은 앞서 Table 2에서 언급한 바와 같이 사용된 활성화탄의 종류와 사용기간 등에 영향을 받은 것으로 판단된다. 그리고 Friedman법에 의한 활성화 에너지와 상당한 차이를 보였다. 예를 들어 Table 3에서 J사와 K사의 활성화 에너지는 46.49와 43.15로 매우 높은 반면에, Table 4의 10 °C/min에서의 J사와 K사의 활성화 에너지는 13.10과 16.61로 상당히 낮은 값을 보였다. 이 차이는 Friedman법의 등온상태

와 반응차수가 클 때 생기는 한계성 때문으로 판단된다. 또한 Table 4에서 승온속도가 높을수록 반응차수와 활성화 에너지가 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이것은 승온속도가 높을수록 탈착반응에서 VOC의 농도에 대한 영향을 적게 받기 때문으로 판단된다.

## 4. 결 론

시화 반월 산업 내 기타 화학제품 제조업종의 폐활성탄에 대한 탈착반응특성을 조사한 결과, 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

1) 폐활성탄의 TGA 실험결과, 100 °C부근에서 수분이 탈착되었으며 240 °C에서 대부분의 VOC 탈착이 완료되었다.

2) 폐활성탄의 탈착특성은 업체별로 차이를 보였으며, 폐활성탄에 흡착된 VOC의 양은 6~15%였다. 폐활성탄 탈착특성은 동일업종 내에서도 많은 차이를 보였다.

3) 15개의 업체를 대상으로 Friedman법과 Freeman-carroll법을 이용하여 활성화 에너지와 반응차수를 계산한 결과, Friedman법에 의한 활성화 에너지는 24.82~46.49 kJ/mol이었으며, Freeman-carroll법에 의한 활성화 에너지는 8.77~32.26 kJ/mol, 반응차수는 0.11~1.69이었다.

## 감 사

본 연구는 시흥환경기술개발센터에서 시행한 2009년도 연구사업의 일환으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

1. J. Y. Kim, H. S. Lee, J. K. Yu, I. S. Kil, D. H. Kim, and Y. W. Rhee, *J. of Korean Society of Environmental Engineers*, **32**, 1229 (2005).
2. S. H. Byeon, J. G. Lee, and J. G. Kim, *J. of Korean Society of Environmental Engineers*, **32**, 1229 (2010).
3. H. T. Song, S. W. Kang, B. H. Min, and S. S. Suh, *Clean Technology*, **12**, 153 (2003).
4. B. K. Seo, Y. S. Na, and S. K. Song, *J. of the Environmental Sciences*, **12**, 825 (2003).
5. R. Samuelsson, C. Nilsson, and J. Burvall, *Biomass and Bioenergy*, **30**, 923 (2006).
6. Y. W. Rhee, Efficiency Evaluation of Activated Carbon Beds Operated in Shihwa/Banwal Industrial Complex, ed. M. C. Seo, Siheung Environmental Technology Development Center, Siheung, Korea (2007).
7. D. J. Yang, J. K. Kim, I. S. Kil, S. M. Yoon, J. Y. Kim, and Y. W. Rhee, *Korean J. of Oder Research and Engineering*, **8**, 173 (2009).
8. Y. W. Rhee, the Study of Management Plan and Appropriate Replacement Cycle for the Activated Carbon and Scrubbing Liquid in Shihwa/Banwal Industrial Complex, ed. J. K. Kim, Siheung Environmental Technology Development Center, Siheung, Korea (2008).
9. Y. W. Rhee, Investigation on Recovery of Energy Resources from Waste Activated Carbons Generated in VOC Adsorption Towers of Shihwa/Banwal Industrial Complex, ed. J. K. Kim, Siheung Environmental Technology Development Center, Siheung, Korea (2009).