

불소화 처리된 페놀계 활성탄소를 이용한 톨루엔 가스흡착 특성

김민지 · 정민정 · 김민일 · 최석순* · 이영석†

충남대학교 바이오응용화학과, *세명대학교 바이오환경공학과
(2015년 8월 3일 접수, 2015년 9월 1일 심사, 2015년 9월 14일 채택)

Adsorption Characteristics of Toluene Gas Using Fluorinated Phenol-based Activated Carbons

Min-Ji Kim, Min-Jung Jung, Min Il Kim, Suk Soon Choi*, and Young-Seak Lee†

Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

*Department of Biological and Environmental Engineering, Semyung University, Jecheon 27136, Korea

(Received August 3, 2015; Revised September 1, 2015; Accepted September 14, 2015)

초 록

휘발성 유기화합물(Volatile organic compounds, VOCs) 중 톨루엔 가스의 흡착특성을 향상시키기 위하여 불소화 반응을 이용하여 활성탄소를 처리하였다. 이 활성탄소의 기공특성과 표면특성 평가를 위하여 비표면적 측정기와 X선광전자 분광법(XPS)을 사용하여 분석하였고, 가스크로마토그래피를 이용하여 톨루엔 가스 흡착능과 제거효율을 고찰하였다. 100 ppm의 톨루엔 가스가 300 cm³/min으로 주입될 때, 불소화 처리된 활성탄소의 통과시간이 미처리 활성탄소에 비하여 약 27% 증가하였다. 0.1 g의 불소처리 활성탄소 흡착제는 19 h의 흡착시간 동안 100 ppm 농도의 톨루엔 가스를 모두 제거하였다. 이러한 실험 결과들은 톨루엔과 같은 발암성 물질을 제거하는 처리 기술로 활용될 수 있음을 보여 주었다.

Abstract

Activated carbons (ACs) were treated by fluorination to improve the adsorption property of toluene gas among volatile organic compounds (VOCs). The pore characteristics and surface properties of these activated carbons were evaluated by BET and XPS and the adsorption property and removal efficiency of toluene gas was investigated by gas chromatography. The breakthrough time of fluorinated ACs was increased about 27% compared to that of untreated ACs when the toluene gas of 100 ppm was flowed at a flow rate of 300 cm³/min. Fluorinated AC of 0.1 g adsorbent totally adsorbed toluene gas in 100 ppm to 100 % during the adsorption time in 19 h. These results can be used as a treatment technology or removal of carcinogenic materials such as toluene.

Keywords: fluorination, toluene, volatile organic compounds (VOCs), activated carbons, gas adsorption

1. 서 론

휘발성 유기화합물(Volatile organic compound, VOCs)은 탄화수소 화합물의 총칭으로, 대기 중에 질소산화물(NOx)과 광화학 반응을 일으켜 2차 오염물질인 오존(O₃), 알데히드(RCHO) 등과 같은 광화학산화물을 생성하는 물질을 지칭한다[1,2]. 이때 발생하는 광화학 산화물은 스모그 발생 및 폭발 등의 사고를 일으킬 수 있으며[3], 사회적 문제로 야기되고 있는 지구온난화 및 오존층파괴 등의 원인이 된다. VOCs는 배출량이 매년 10% 이상 급증하고 있는 실정이며[4], 저농도에서도 인체에 치명적일 수 있기 때문에 이를 효과적으로 제거할 수 있는 처리기술의 개발이 요구되고 있다.

현재 국내에서는 VOCs를 처리하기 위해 흡착법, 흡수법, 축열식 촉매산화법(Regenerative Catalytic Oxidation : RCO), 축열식 열산화법(Regenerative Thermal Oxidation : RTO) 등의 기술을 이용하여 많은 연구가 이루어지고 있다[4-6]. RTO 방식은 고농도의 VOCs 처리에 경제적이며 처리효율이 높은 장점이 있지만, 초기 설비비용이 높고 고온 유지가 필요하여 운전비가 많이 드는 단점이 있다[6]. 그리고 RCO 방식은 다른 공정에 비해 비교적 경제적이지만, 고농도의 VOCs 제거에는 적합하지 못하고, 촉매를 주기적으로 교체해 주어야 하는 어려움이 있다[6,7]. 일반적으로 저농도 VOCs를 제거하기 위해서는 흡착법이 가장 높은 처리효율을 갖는 것으로 보고되고 있으며, 이때 많이 사용되고 있는 흡착제로는 활성탄소(activated carbon, AC)가 있다[1,8]. 활성탄소는 비표면적이 넓고(1000~1500 m²/g) 복잡한 기공형태를 가지고 있어 뛰어난 흡착능을 갖지만, 돌파점(breakthrough point)이 짧기 때문에 흡착제를 자주 교환해 주어야 하는 단점이 있다[1]. 또한 활성탄소 교체주기를 지나칠 경우에는 VOCs가 직접 대기로 방출되는 위험이 따른다[1]. 이와 같은 활성탄소의 단점을 보완하기 위해 표면처리 및 침착 활성탄소 제조 등의 다양한 연구가 이루어지

† Corresponding Author: Chungnam National University,
Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Daejeon 34134,
Korea
Tel: +82-42-821-7007 e-mail: youngslee@cnu.ac.kr

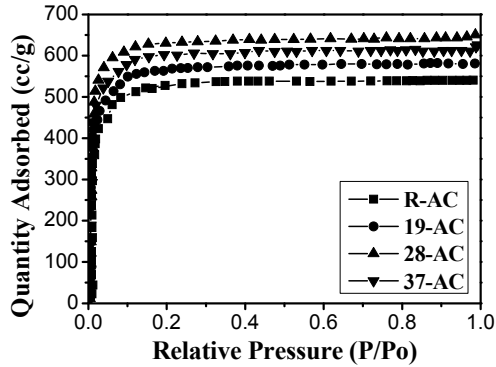


Figure 1. Nitrogen isotherms of untreated and fluorinated ACs.

고 있으며[9-13], 그중에서도 불소화(fluorination) 처리법은 상온에서 반응할 수 있고[14], 재료의 기공 부피 조절이 가능하기 때문에 많은 분야에서 다양하게 이용되고 있다[15-17].

여러 가지 VOCs 중, 톨루엔 가스는 높은 발암성을 가지며 주로 페인트, 고무, 염료 등의 기초 원료 등 다양한 발생원에서 대량으로 생성되어 문제가 되고 있다[18,19]. 따라서 본 연구에서는 톨루엔 가스를 피흡착물질로 선정하였고, 폐놀계 활성탄소의 표면처리 시 불소가스 주입함량에 따른 톨루엔 가스의 흡착 및 제거 특성을 고찰하였으며, 표면 불소화 반응에 따른 폐놀계 활성탄소의 기공특성과 표면특성의 변화를 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

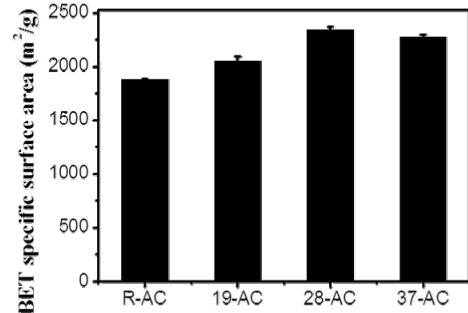
본 연구에서는 폐놀계 다공성 활성탄소(MSP-20, Kansai Coke and Chemicals Co., Ltd., Japan)를 톨루엔 가스 흡착제로 사용하였다. 폐놀계 활성탄소의 불소화 반응은 불소가스(99.8%, Messer Griesheim GmbH)와 질소가스(99.999%)를 이용하여 실시하였다.

2.2. 폐놀계 활성탄소의 불소화 반응

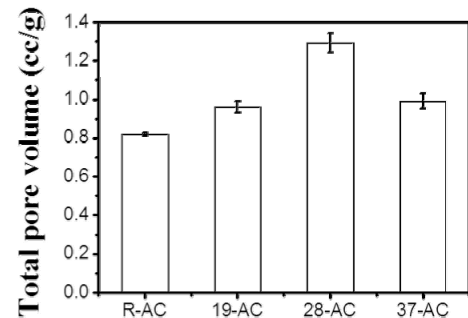
폐놀계 활성탄소 표면에 불소를 도입하기 위하여 불소화를 실시하였으며, 이 불소화 반응은 배치식 반응기 내에서 수행되었다. 반응기 내부를 질소가스로 2회 배기하여 안정화하였으며, 폐놀계 활성탄소의 불소화 반응 조건은 온도와 반응시간을 각각 25 °C, 10 min으로 고정하였다. 불소화 반응 시 F₂의 주입 압력(0.1, 0.2, 0.3 bar)을 각각 다르게 설정하여 수행하였으며, 상세한 불소화 방법은 본 저자의 이전 논문에 기술하였다[20]. 미처리 폐놀계 활성탄소를 R-AC, 나머지 샘플은 불소가스와 질소가스의 비에 따라 19-AC, 28-AC, 37-AC로 명명하였다(F₂ : N₂ = 1 : 9, 2 : 8, 3 : 7).

2.3. 불소화 처리된 폐놀계 활성탄소의 물성 분석

불소화 표면처리된 폐놀계 활성탄소의 기공특성 변화를 조사하기 위하여 ASAP 2020 (Micromeritics Ins. Corp., US)을 이용하여 분석을 실시하였다. 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 방법을 통하여 계산하였으며, 기공분포도는 밀도함수이론(density-functional theory; DFT)으로 계산하여 평가하였다. 한편 불소화 처리 전과 후의 폐놀계 활성탄소 표면 결합구조 및 화학성분을 확인하기 위하여 X선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)를 사용하여 분석을 실시하였다.



(a)



(b)

Figure 2. BET and total pore volume of ACs.

2.4. 불소화 처리된 폐놀계 활성탄소의 톨루엔 가스 흡착 및 파과 실험

불소화 처리된 폐놀계 활성탄소의 톨루엔 가스 흡착 특성분석을 실시하였다. 장치의 구성은 톨루엔 가스를 주입하기 위한 주입장치, 흡착제가 투입된 반응장치와 톨루엔 가스의 농도를 측정할 수 있는 측정장치로 이루어져 있다. 톨루엔 가스 흡착 반응기는 내경 10 mm, 외경 11 mm, 높이 200 mm의 석영관을 사용하였으며, 0.01 g의 폐놀계 활성탄소를 투입하여 흡착실험을 진행하였다. 반응기에 주입된 피흡착가스는 100 ppm의 톨루엔 가스가 포함된 공기를 사용하였고, 질량 유속 조절기(mass flow controller, Worldensys, Korea)를 사용하여 톨루엔 가스를 300 sccm (standard cubic centimeter per minutes; cm³/min)의 일정한 유속으로 주입하였다. 그리고 배출되는 톨루엔 가스 농도를 GC 분석장치(gas chromatography, Aglient, HP 6890, FID)를 이용하여 일정한 시간 간격으로 측정하여 파과시간 및 파과곡선을 산출하였다. 또한 불소화 처리된 폐놀계 활성탄소의 투입함량에 따른 톨루엔 흡착능력을 비교하였으며, 샘플명은 불소화 처리된 폐놀계 활성탄소의 투입량(0.01, 0.04, 0.08, 0.1g)에 따라 28-AC-0.01, 28-AC-0.04, 28-AC-0.08, 28-AC-0.1로 명명하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 불소화 처리된 폐놀계 활성탄소의 기공특성 및 화학적 조성 변화

흡착제의 비표면적과 기공분포 및 크기는 톨루엔 가스의 흡착거동에 중요한 영향을 미치는 인자이기 때문에 분석이 매우 중요하다. 미처리 및 다양한 불소 분압 조건으로 제조된 폐놀계 활성탄소의 질소 흡착등온선을 Figure 1에 나타내었다. 흡착등온선은 IUPAC의 기공유형 분류에 따라 type I~VI로 정의되는데[21], Figure 1에서 볼 수 있는 것처럼 모든 샘플의 질소 흡착량은 상대압이 0.1 이하 범위에서 급격히 증가하며, 그 이상 범위에서는 서서히 증가하는 흡착등온선을

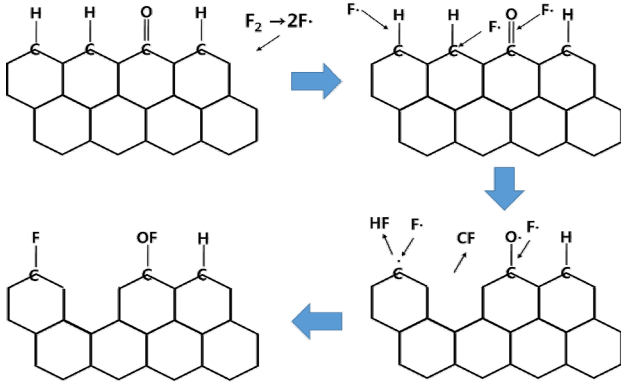


Figure 3. Mechanisms of the surface reactions of the ACs.

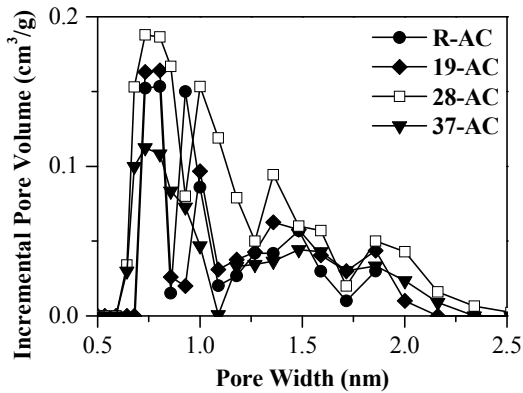


Figure 4. Pore-size distribution of untreated and fluorinated ACs as calculated by DFT.

나타내었다. 이것은 일반적으로 미세기공을 많이 보유하고 있는 재료에서 나타나는 전형적인 흡착등온선의 형태이다[21]. Figure 2에서는 R-AC, 19-AC, 28-AC 및 37-AC의 비표면적과 총 기공부피 변화를 고찰하였다. 미처리 폐놀계 활성탄소의 경우 1877 m²/g의 비표면적을 나타내었으며 불소화 처리 후에 비표면적이 모두 증가하는 경향을 나타내었는데, 이는 본 저자의 이전 실험 결과와 유사한 경향을 나타내었다[20]. 불소 분압이 0.2 bar로 주입되었을 때 비표면적이 최대 2342 m²/g까지 증가하였으나, 불소 분압을 0.3 bar로 주입한 경우에는 비표면적이 2278 m²/g으로 약간 감소한 값을 나타내었다. 또한 불소화 처리된 모든 샘플의 총 기공부피 변화도 비표면적과 같은 경향을 나타내었다. 28-AC와 비교하여 37-AC의 비표면적과 총 기공부피가 감소한 이유는 불소화 처리 동안 과불소화가 진행되어 오히려 기공구조가 무너지는 현상이 발생하였기 때문으로 생각된다. 일반적인 불소화 반응 메커니즘을 Figure 3에 나타내었다. 불소화가 진행될 때, 탄소재료 표면에서 수소와 불소의 치환반응이 일어나면서 탄소재료 표면에 불소 관능기가 도입되거나, 혹은 식각효과로 인하여 결정면이 떨어져 나가는 반응이 진행된다[20]. 그러나 폐놀계 활성탄소를 이용하여 불소화 반응을 할 경우, 미처리 폐놀계 활성탄소와 비교하여 비표면적 및 총 기공부피가 모두 증가하는 경향을 나타내었는데, 이는 선행연구에서 기술하였듯이 활성탄소의 미세결정구조가 무작위로 배열되어 있기 때문에 나타나는 현상으로 보여진다[20]. 본 연구에서는 불소화 처리 후 폐놀계 활성탄소의 비표면적 및 기공부피가 증가하였기에 톨루엔 가스를 흡착할 수 있는 활성점 또한 증가할 것으로 예상된다.

각 샘플의 기공분포도를 알아보기 위하여 DFT (density functional

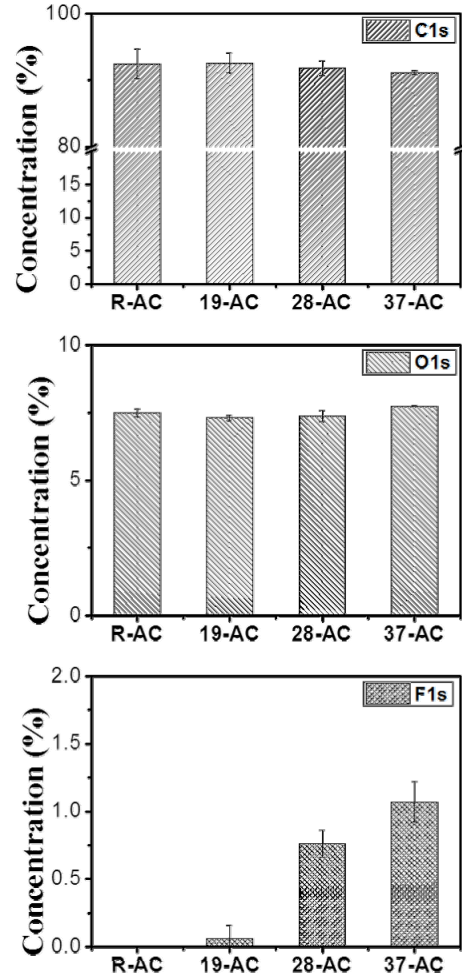


Figure 5. Elemental Composition of the ACs Determined by XPS.

theory)로 계산하였으며, 이를 Figure 4에 도시하였다. 미처리 및 불소화 처리된 폐놀계 활성탄소 모두 기공이 많이 발달한 구조를 나타내었으며, 그중에서도 28-AC가 가장 많은 기공을 가지고 있음을 확인하였다. 또한 본 연구에서 피흡착물질로 설정한 톨루엔 가스의 동적 분자 크기(dynamic molecular size)는 0.575 nm 정도로 알려져 있으며 [22], 흡착반응에서 최적의 기공 크기는 탄소표면과 흡착 가스 간의 상호작용 때문에 동적 분자 크기보다 1.5~2배 커야 한다[23]. 본 실험에서는 28-AC가 넓은 기공분포도를 가지고 있으며, 톨루엔 가스 흡착이 가능한 범위의 기공이 가장 많이 발달되어 있기에 톨루엔 가스 흡착효율에 긍정적인 영향을 미칠 것으로 사료된다.

미처리 및 불소화 처리된 폐놀계 활성탄소 표면 특성을 알아보기 위하여 XPS 분석을 실시한 결과, 선행연구와 유사한 결과를 나타내었다[20]. Figure 5와 같이 폐놀계 활성탄소는 불소 주입 함량이 증가함에 따라 C-F 반공유결합(Semi-covalent) 혹은 C-F 공유결합을 형성하므로 C1s 함량은 점차 감소하는 경향을 나타내었다[24-27]. 반면에 F1s의 함량은 주입된 불소의 함량이 높아질수록 점차 증가하여 최대 1.07%까지 재료표면에 도입되었음을 확인할 수 있었다. 또한, 탄소재료의 불소화는 Figure 3의 불소화 메커니즘에서 보여주고 있는 것처럼 라디칼 반응에 의하여 진행되는 것으로 알려져 있다. 이 라디칼 반응에서 불소가스의 부분압이 충분하여야 개시반응이 일어나고 그 이후에 성장, 종료 등의 절차를 거치게 된다. 본 활성탄소의 불소화

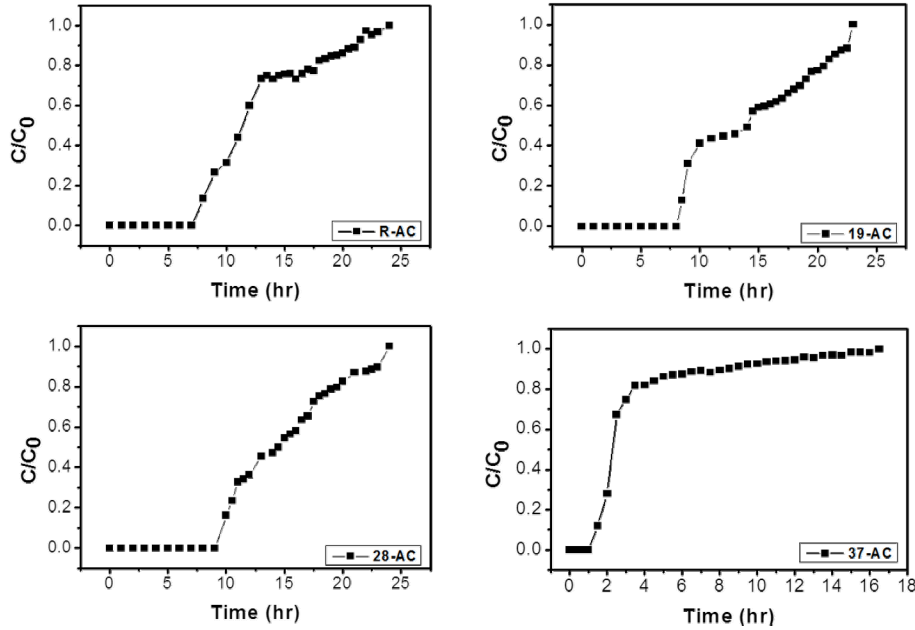


Figure 6. Breakthrough curve of toluene for the various ACs.

Table 1. Comparison of the Breakthrough Point and Saturation Point for the ACs

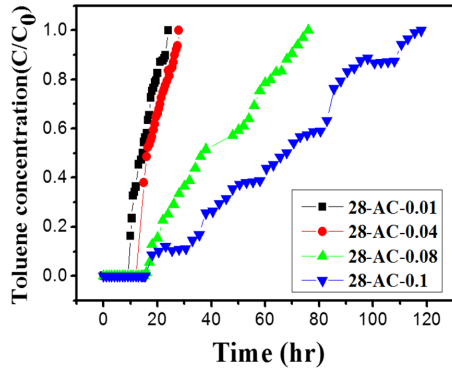
Sample	Breakthrough point		Saturation point	
	Time (hr)	Efficiency (%)	Time (hr)	Efficiency (%)
R-AC	8	86.4	23	3.1
19-AC	8.5	87.8	23	11.8
28-AC	10	83.7	23.5	10.3
37-AC	1.5	88.1	16	1.8

반응에서는 불소가스 부분압이 2 : 8에서 불소라디칼의 개시 반응 후 급속한 성장 반응이 진행되는 것으로 판단된다. 이렇게 불소가 도입된 탄소재료 표면은 불소 원소의 높은 전기음성도(4.0) 때문에 극성을 띠게 된다고 알려져 있다[28]. 주입된 불소가스의 부분압이 증가하면 표면에 불소함량이 증가하게 되고, 반응성이 큰 불소화 반응으로 인하여 식각반응이 동시에 진행되어 탄소의 구조가 붕괴되어 상대적으로 탄소함량이 줄어들고 산소함량이 늘어나게 된다. 따라서, 표면의 작은 양의 불소관능기 도입으로도 비표면적과 기공특성의 변화를 야기시킬 수 있는 것으로 판단된다.

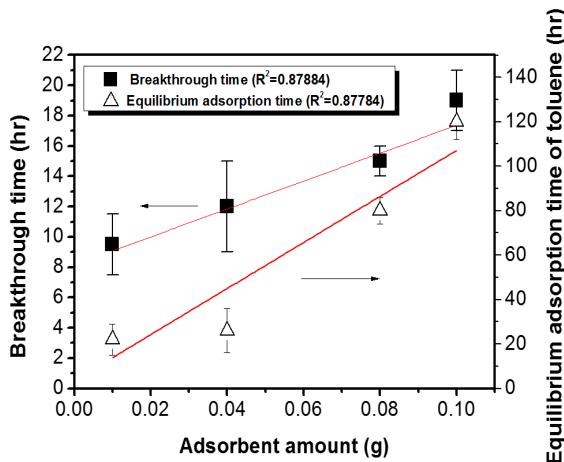
3.2. 불소화 표면처리된 폐놀계 활성탄소의 톨루엔 가스 제거능 평가

일반적으로 파과곡선은 일반적으로 장치 내의 유체역학적 특성에 따라 변하기 때문에[3], 흡착 실험 시 반응기의 용량과, 길이, 가스 유입속도, 농도 등을 고정하여 흡착거동을 확인하였다. 흡착반응은 25℃에서 0.01g의 흡착제를 투입하여 수행하였으며, 흡착물질인 톨루엔 가스의 농도와 주입유량은 각각 100 ppm 및 300 sccm으로 설정하였다. 위 조건에서 실험한 톨루엔 가스 제거 특성 결과를 Figure 6 및 Table 1에 나타내었다. Figure 6의 x축은 시간, y축은 초기 유입농도에 대한 유출농도의 비(C/C₀)로 나타내었으며, 파과점은 C/C₀ = 0.1일 때의 시간으로 간주하였다[29]. 불소화 처리를 하지 않은 폐놀계 활성탄소는 톨루엔 가스가 공급되고 7 h 동안 100%의 제거율을 유지하였으

나, 8 h 경과 후 86.4%의 제거효율을 나타내었고 흡착제의 성능이 점차 저하됨을 알 수 있었다. 또한, 톨루엔 가스의 주입시간이 23 h 경과 하였을 때 3.1%의 매우 낮은 제거효율을 나타내었기 때문에 더 이상의 흡착이 일어나지 않는 포화상태에 도달하였음을 확인하였다. 불소가스를 0.1 bar로 주입한 폐놀계 활성탄소(19-AC)는 톨루엔 제거효율과 포화상태에 도달하는 시간 모두 미처리 폐놀계 활성탄소와 유사한 그래프를 나타내었으나, 미처리 폐놀계 활성탄소와 비교하여 파과곡선이 다소 완만해 지는 경향을 나타내었다. 불소가스를 0.2 bar 주입하여 처리한 폐놀계 활성탄소(28-AC)는 톨루엔 가스 주입 후 9.5 h까지 100%의 제거율을 나타내어 가장 높은 흡착 성능을 가짐을 확인하였다. 이후 톨루엔 가스 제거효율이 차차 감소하는 경향을 나타내었으며, 톨루엔 가스 주입시간이 24 h일 때 포화상태에 도달하였음을 알 수 있었다. 위의 결과를 통하여 불소화 처리된 폐놀계 활성탄소(19-AC, 28-AC)는 미처리 폐놀계 활성탄소와 비교하여 파과점에 도달하는 시간이 약 0.5~2 h 지연되는 것을 확인하였으며, 불소화 처리 후 비표면적과 기공특성이 변화하였기 때문에 나타나는 현상으로 판단되었다. 그리고 일반적인 흡착반응에서는 흡착제의 비표면적이 넓을수록, 기공 부피가 클수록 더 많은 물질을 흡착할 수 있다고 알려져 있으며[30], 본 연구에서도 불소화의 영향으로 흡착제의 비표면적과 기공부피가 증가하였고, 이로 인하여 톨루엔 가스를 흡착할 수 있는 활성점이 많아져 파과시간이 지연된 것으로 판단된다[3]. 그러나 불소가스를 0.3 bar 주입한 37-AC는 1.5 h일 때 88.1%의 제거효율을 나타내었으며, 미처리 폐놀계 활성탄소와 비교하여 파과시간이 앞당겨지는 현상을 나타냈다. 37-AC는 비표면적이 2278 m²/g으로 증가하였음에도 불구하고 이러한 현상을 나타내었는데 이 결과는 기준에 알려져 있는 이론과는 상이한 결과를 나타내었다. 이러한 현상 또한 불소화의 영향으로 판단되며 두 가지 경우(표면극성, 기공구조)로 설명할 수 있다. 우선 흡착제 표면에 형성되어 있는 표면관능기와 표면화학적 특성으로 설명 할 수 있는데, 37-AC는 불소 비율이 가장 높게 주입되었으며 그 결과 활성탄소 표면에 가장 많은 불소 관능기가 도입되었다. 앞서 언급하였듯이 이 불소 관능기 때문에 활성탄소 표면극성이



(a)



(b)

Figure 7. (a) Effect of adsorbent dosage on toluene gas adsorption in ACs treated at fluorination $F_2 : N_2 = 2 : 8$ (28-AC). (b) Breakthrough time and equilibrium adsorption time according to amount of adsorbent.

증가하게 되어 상대적으로 비극성이 감소하게 되었고, 비극성 물질인 톨루엔의 흡착능이 떨어진 것으로 판단된다[31,32]. 즉, 흡착공정에서는 표면특성도 중요하지만 흡착할 수 있는 미세기공이 많을수록 흡착 특성에 더 큰 영향을 미친다고 알려져 있다. 따라서 활성탄소에 불소화 처리 후에 기공특성이 향상되는 현상을 확인하였고, 이렇게 향상된 기공특성이 톨루엔 흡착에 긍정적인 영향을 미쳐서, 불소 관능기가 도입되어 표면이 극성으로 변하지만 미세기공이 많아지게 되어 흡착 효율이 증가하는 현상을 보여 주었다.

또한 표면화학적 특성뿐만 아니라 기공부피와 같은 구조적 특성도 흡착에 영향을 미칠 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이 톨루엔의 동적 분자 크기는 0.575 nm 정도로 알려져 있으며[22], 흡착반응에 최적의 기공 크기는 동적 분자크기보다 1.5배 이상 커야 한다[23]. Figure 4의 기공분포도에서 나타난 바와 같이, 19-AC 및 28-AC의 경우에는 미처리 페놀계 활성탄소와 비교하여 0.7~0.8 nm 부근의 기공크기를 갖는 기공이 증가하였다. 그러나 37-AC 경우는 과불소화로 인하여 기공구조가 무너져 미처리 페놀계 활성탄소보다 0.7~0.8 nm 부근의 크기를 갖는 기공이 감소하였기 때문에 흡착효율이 저하된 것으로 사료된다. 따라서 본 실험조건 중에서는 불소 분압을 2 : 8로 조절한 경우(28-AC)가 비표면적이 증가되며 동시에 활성탄소 표면에 도입되는 불소 관능기가 톨루엔 흡착을 방해하지 않는 최적의 조건임을 알 수 있었다.

본 실험조건 중 톨루엔 제거효율이 가장 우수한 28-AC를 흡착제로 고정하였으며, 위와 동일 조건에서 흡착제 투입량을 변수로 하여 실험하였다. 투입량은 0.01, 0.04, 0.08, 0.1 g으로 설정하였으며, 흡착제 양에 따른 톨루엔 흡착 결과를 Figure 7 (a)와 (b)에 나타내었다. 흡착제 투입량을 0.1 g으로 설정하였을 때 파과시간이 최대 19.5 h까지 늘어났으며 최종적으로 흡착이 포화상태에 도달하기까지는 120 h이 소요되는 것을 알 수 있었다. 또한 첨가된 흡착제의 양이 증가함에 따라 파과시간 및 흡착 평형에 도달하는 시간이 일차적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 이를 통해 흡착제 양이 증가함에도 압력손실이 발생하지 않고, 가스흐름에 저항의 영향을 받지 않아 원활한 흡착이 가능함을 알 수 있었다.

4. 결 론

페놀계 활성탄소의 톨루엔 흡착성능을 향상시키기 위하여 불소화 반응을 진행하였으며, 불소화 처리 조건에 따른 활성탄소의 톨루엔 제거능을 평가하였다. 100 ppm의 톨루엔 가스를 주입하였을 때, 불소화 처리된 페놀계 활성탄소는 미처리 페놀계 활성탄소와 비교하여 파과시간이 최대 2 h까지 지연(27% 향상)되는 것을 확인하였다. 이는 불소화 처리 후 비표면적 증가로 톨루엔 가스가 흡착될 수 있는 활성점이 많아졌기 때문으로 사료된다. 그러나 과도한 불소화 처리로 페놀계 활성탄소 표면에 과량의 불소 관능기가 도입되면, 흡착제 표면은 극성을 띄게 되며 비극성 물질인 톨루엔과 흡착이 원활하지 않은 것으로 판단된다. 또한 과불소화 반응으로 인하여 기공구조가 파괴되고 톨루엔 가스 흡착효율이 저하된 것으로 사료된다.

References

1. S. C. Jung and S. H. Lee, Practical Usage of Low-Temperature Metal Catalyst for the Destruction of Volatile Organic Compounds (VOCs), *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **34**, 397-405(2012).
2. I. Hafaiedh, W. Elleuch, P. Clement, E. Llobet, and A. Abdelghani, Multi-walled carbon nanotubes for volatile organic compound detection, *Sens. Actuators B Chem.*, **182**, 344-350 (2013).
3. Y. Kim, D. Y. Kim, M. J. Jung, M. I. Kim, and Y. S. Lee, The preparation of TiO₂ coated activated carbon pellets driven by LED and removal characteristics of VOCs, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 314-319 (2013).
4. S. H. Kim, T. S. Kang, H. S. Yang, T. N. Y. Vu, and H. S. Park, Catalytic Deep Oxidation of Volatile Organic Compounds Toluene and Toluene+Xylene over Pt/ γ -Al₂O₃ Catalysts at Lower Temperatures, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **22**, 799-807 (2006).
5. H. H. An, A Study on VOCs Adsorption Properties Using Fine-fiber, *J. Korean Inst. Gas*, **14**, 35-40 (2010).
6. Y. N. Chun, E. H. Kim, M. S. Lim, and W. I. Cheon, Development of a Plasma-Dump Combustor for the VOCs Destruction, *Trans. Korean Soc. Mech. Eng.*, **11**, 2815-2820 (2014).
7. S. W. Huang, J. C. Lou, and Y. C. Lin, Treatment of VOCs with molecular sieve catalysts in regenerative catalytic Oxidizer, *J. Hazard Mater.*, **183**, 641-647 (2010).
8. H. S. Kim and Y. S. Park, Binary component adsorption characteristics of benzene and toluene at the fixed bed Adsorption column

- with activated carbon, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **25**, 977-983 (2003).
9. K. Kadirvelu, M. Kavipriya, C. Karthika, N. Vennilamani, and S. Pattabhi, Mercury (II) adsorption by activated carbon made from sago waste, *Carbon*, **42**, 745-752 (2004).
 10. H. S. Ju, S. I. Lee, Y. S. Lee, and H. G. Ahn, Surface modification of activated carbon by acid treatment and adsorption property of heavy metals, *Appl. Chem.*, **4**, 173-176 (2000).
 11. S. Ko, D. H. Kim, Y. D. Kim, D. Park, W. Jeong, D. H. Lee, J. Y. Lee, and S. B. Kwon, Investigation on CO adsorption and catalytic oxidation of commercial impregnated activated carbons, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 513-517 (2013).
 12. S. X. Liu, X. Chen, X. Y. Chen, Z. F. Liu, and H. L. Wang, Activated carbon with excellent chromium (VI) adsorption performance prepared by acid-base surface modification, *J. Hazard. Mater.*, **141**, 315-319 (2007).
 13. B. Cardoso, A. S. Mestre, A. P. Carvalho, and J. Pires, Activated Carbon Derived from Cork Powder Waste by KOH Activation: Preparation, Characterization, and VOCs Adsorption, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 5841-5846 (2008).
 14. M. J. Jung, J. W. Lim, I. J. Park, and Y. S. Lee, Fluorination of Polymethylmethacrylate (PMMA) Film and Its Surface Characterization, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 317-322 (2010).
 15. J. S. Im, S. C. Kang, B. C. Bai, T. S. Bae, S. J. In, E. Jeong, S. H. Lee, and Y. S. Lee, Thermal fluorination effects on carbon nanotubes for preparation of a high-performance gas sensor, *Carbon*, **49**(7), 2235-2244 (2011).
 16. J. S. Im, J. Yun, Y. M. Lim, H. I. Kim, and Y. S. Lee, Fluorination of electrospun hydrogel fibers for a controlled release drug delivery system, *Acta Biomater.*, **6**, 102-109 (2010).
 17. J. H. Kim, J. S. Lim, K. W. Seo, and Y. S. Lee, Influence of fluorinated illite on thermal, antibiotic and far-infrared emission properties of polypropylene non-woven fibers, *Polymer(Korea)*, **37**, 86-93 (2013).
 18. N. S. Kong, S. G. Cha, and J. Y. Seo, Characterization of Toluene Vapor Removal Efficiency Using Alnus Firma Fruit in a Biological Treatment Process, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **19**, 689-699 (2003).
 19. M. G. Lee, P. J. Jun, D. H. Lee, and S. K. Kam, Removal of toluene vapor in the biofilter packed with activated carbon/ polyurethane composite media, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 864-868 (2003).
 20. M. J. Kim, M. J. Jung, S. S. Choi, and Y. S. Lee, Effects of the Fluorination of Activated Carbons on the Chromium Ion Adsorption, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 92-98 (2015).
 21. C. L. Mangun, K. R. Benak, J. Economy, and K. L. Foster, Surface chemistry, pore sizes and adsorption properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia, *Carbon*, **39**, 1809-1820 (2001).
 22. W. Jin, Y. Wang, X. Wang, L. Jin, J. Lu, and M. Luo, Sorption properties of ordered mesoporous silica for Toluene and Ethyl acetate, *Adsorpt. Sci. Technol.*, **29**, 405-412 (2011).
 23. J. S. Im, S. J. Park, T. J. Kim, Y. H. Kim, and Y. S. Lee, The study of controlling pore size on electrospun carbon nanofibers for hydrogen adsorption, *J. Colloid Interface Sci.*, **318**, 42-49 (2008).
 24. A. Tressaud, E. Durand, and C. Labrugère, Surface modification of several carbon-based materials: comparison between CF₄ rf plasma and direct F₂-gas fluorination routes, *J. Fluorine Chem.*, **125**, 1639-1648 (2004).
 25. R. B. Mathur, V. Gupta, O. P. Bahl, A. Tressaud, and S. Flandrois, Improvement in the mechanical properties of polyacrylonitrile (PAN) -based carbon fibers after fluorination, *Synth. Met.*, **114**, 197-200 (2000).
 26. Y. S. Lee and B. K. Lee, Surface properties of oxyfluorinated PAN-based carbon fibers, *Carbon*, **40**, 2461-2468 (2002).
 27. J. M. Lee, S. J. Kim, J. W. Kim, P. H. Kang, Y. C. Nho, and Y. S. Lee, A high resolution XPS study of sidewall functionalized MWCNTs by fluorination, *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 66-71 (2009).
 28. M. J. Jung, E. Jeong, S. Kim, S. I. Lee, J. S. Yoo, and Y. S. Lee, Fluorination effect of activated carbon electrodes on the electrochemical performance of electric double layer capacitors, *J. Fluorine Chem.*, **132**, 1127-1133 (2011).
 29. S. G. Kim and Y. R. Chang, Adsorption characteristics of toluene in the adsorption bed packed with activated carbon fiber, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **24**, 220-228 (2008).
 30. D. Y. Kim, Y. Kim, S. Cho, J. Y. Jung, M. I. Kim, and Y. S. Lee, Preparation of Pelletized Porous Adsorbent with Pyrolysis Temperature and Its Toluene Gas Adsorption Characteristics, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 587-592 (2013).
 31. A. Bismarck, R. Tahhan, J. Springer, A. Schulz, T. M. Klapötke, H. Zell, and W. Michaeli, Influence of fluorination on the properties of carbon fibers, *J. Fluorine Chem.*, **84**, 127-134 (1997).
 32. C. H. Shim and W. K. Lee, The change of adsorption characteristics for VOCs by HNO₃ activation of adsorbent prepared from MSWI fly ash, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **21**, 471-478 (2005).