Appl. Chem. Eng., Vol. 28, No. 3, June 2017, 332-338
https://doi.org/10.14478/ace.2017.1025

Article

휘발성 유기화합물 제거를 위한 저온 vacuum swing adsorption 공정의 실용화 연구

전미진*, · 박서현* · 이형돈* · 전용우*,†**

*한국산업기술시험원 환경융합기술센터, **서울시립대학교 환경공학과
(2017년 3월 23일 접수, 2017년 3월 27일 심사, 2017년 4월 4일 채택)

Practical Study of Low-temperature Vacuum Swing Adsorption Process for VOCs Removal

Mi-Jin Jeon*,, Seo-Hyun Pak*, Hyung-Don Lee*, and Yong-Woo Jeon*,†**

**Korea Testing Laboratory Environmental Convergence Technology Center, Seoul, 08389, Republic of Korea*
***School of Environmental Engineering, University of Seoul, Seoul 02504, Korea*
(Received March 23, 2017; Revised March 27, 2017; Accepted April 4, 2017)

초 록

본 연구에서는 주요한 휘발성 유기화합물의 발생원인 도장공장 중에서 중소규모의 공장에 적용 가능한 저온 vacuum swing adsorption (VSA) 기술에 대하여 연구하였다. 저온 VSA 기술이란 기존의 thermal swing adsorption (TSA)의 단점을 보완하기 위하여 저온(60~90 ℃)에서 감압하여 흡착질을 탈착하는 방식이다. 국내에서 시판되고 있는 상용 활성탄을 이용하여 대표적인 VOCs인 톨루엔의 흡·탈착 특성을 랩(Lab)규모로 실험하였으며, 이를 바탕으로 30 m^3min^{-1} 규모의 VSA 시스템을 설계하여 실제 도장 공장에 적용하여 VSA 시스템의 현장적용 가능성에 대하여 평가하였다. 랩 규모 실험 결과, 2 mm 펠렛형 활성탄은 4 mm 펠렛형 활성탄보다 높은 톨루엔 흡착능을 나타내었으며, 이에 파일럿 규모의 VSA의 충진 활성탄으로 사용되었다. 탈착 실험에서는 80~90 ℃의 온도와 100 torr의 압력이 최적 조건으로 결정되었다. 랩 규모 실험 결과를 바탕으로 파일럿 규모 VSA 시스템을 설계하였으며 실제 도장 공장에 현장 적용하여 95회 흡·탈착 실험을 반복 수행하였다. 수행 결과, 연속 흡·탈착 반복실험 후, 도정공장에서 배출된 VOCs를 98% 이상 효과적으로 제거 가능함을 확인하였으며 VSA 시스템의 안정적인 현장 적용이 가능함을 검증하였다.

Abstract

The objective of this work was to study the low temperature vacuum adsorption technology applicable to small and medium scale painting plants, which is the main emission source of volatile organic compounds. The low-temperature vacuum swing adsorption (VSA) technology is the way that the adsorbates are removed by reducing pressure at low temperature (60~90 ℃) to compensate disadvantages of the existing thermal swing adsorption (TSA) technology. Commercial activated carbon was used and the absorption and desorption characteristics of toluene, a representative VOCs, were tested on a lab scale. Also based on the lab scale experimental results, a 30 m^3min^{-1} VSA system was designed and applied to the actual painting factory to assess the applicability of the VSA system in the field. As a result of lab scale experiments, a 2 mm pellet type activated carbon showed higher toluene adsorption capacity than that of using 4 mm pellet type, and was used in a practical scale VSA system. Optimum conditions for desorption experiments were 80~90 ℃ and 100 torr. In the practical scale system, the adsorption/desorption cycles were repeated 95 times. As a result, VOCs discharged from the painting factory can be effectively removed upto 98% or more even after repeated adsorption/desorption cycles when using VSA technology indicating potential field applicabilities.

Keywords: *VOCs, adsorption, desorption, VSA process, practical study*

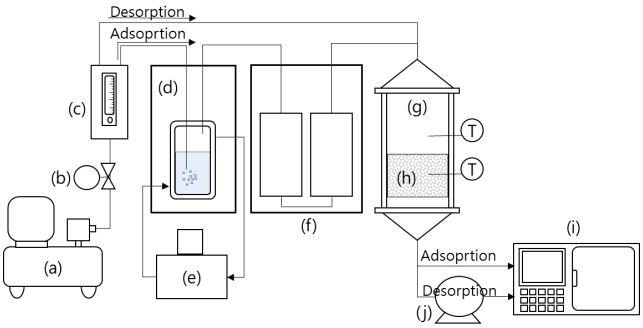
1. 서 론

휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)은 자동차 배기가스나 정유시설, 인쇄시설, 도장시설 등에서 배출되는 주요한 대기오염물질 중 하나로, 증기압이 높아 대기 중으로 쉽게 증발되며 질소산화물과 광화학반응을 일으켜 광화학 스모그를 유발하는 물질을 총칭한다. 이들은 그 물질 자체가 독성 및 발암성을 지니기도 하고 악취 및 오존생성의 원인물질로 작용하기도 하여 인체 건강과 환경에 부정적인 영향을 준다[1,2]. 따라서 세계 각국에서는 VOCs 배출을 저감하기 위한 법적 규제를 도입하고 있으며, 우리나라 역시 VOCs 배출 규제를 점차 강화하고 있어 VOCs 배출 억제 및 방지시설에 대한 관심이 높아지고 있는 실정이다[3].

배출원별 VOCs 발생량은 도장시설, 세정시설, 세탁시설 등의 유기용제를 사용하는 산업시설이 대부분을 차지하며, 특히 도장시설은 국

† Corresponding Author: Korea Testing Laboratory Environmental Convergence Technology Center, Seoul, 08389, Republic of Korea
Tel: +82-2-860-1682 e-mail: ywjeon@gmail.com

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2017 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.



(a) Air compressor, (b) Regulator, (c) Flow meter,
(d) VOCs tank, (e) Circulating bath, (f) Mixing chamber,
(g) Fixed-bed adsorption/desorption reactor, (h) Activated carbon,
(j) Vacuum pump, (i) GC/FID

Figure 1. Schematic diagram for lab scale VSA system.

내 전체 VOCs 배출량의 약 40%를 차지하는 주요한 배출원으로 알려져 있다. 이들 시설은 유기용제를 직접 사용하기 때문에 적절한 방지시설을 설치하지 않을 경우 사용하는 용제의 대부분이 대기 중으로 직접 방출되기 때문에 적절한 VOCs 방지시설의 설치가 반드시 필요하다.

VOCs 처리기술에는 연소법, 흡착법, 세정흡수법, 생물학적 처리법 등이 있으며, 일반적으로 도장시설에서는 연소법과 흡착법을 이용하여 VOCs를 처리하고 있다[4-8]. 연소법에는 열소각 및 축열산화의 직접산화 방식과 촉매산화 및 축열촉매산화의 촉매산화 방식이 있으며, 고유량 고농도의 VOCs를 안정적으로 제어할 수 있어 대형 정유사, 자동차 도장부스, 화학제품 생산공장 등에서 일부 사용되고 있다. 그러나 초기 투자비용과 유지관리 비용이 고가이므로 중소규모의 도장시설에 적용하기엔 어려움이 따른다. 따라서 초기 투자비용이 저렴하고 비교적 좋은 효율을 나타내는 활성탄을 이용한 흡착법이 도장공정에서 가장 널리 사용되고 있다[9]. 그러나 활성탄은 짧은 파과점(breakthrough point)을 갖고 있어 주기적인 교체가 필요하며, 유지관리 측면에서 교체주기의 초과로 인해 VOCs가 직접 대기로 방출되는 문제가 발생할 수 있다. 이러한 짧은 교체주기로 인하여 실직적으로 중소규모의 사업장에서는 활성탄 교체비용에 따른 부담이 크게 작용하여 적절한 유지관리는 이루어지지 않는 실정이다. 또한 중소형 도장시설에서는 사용하는 도료나 첨가제 등에서 배출되는 VOCs 농도 변화가 크고 피도장물에 따라 작업패턴이 다양하며 간헐적인 배출이 주로 발생되기 때문에[10], 중소형 도장시설에 적합한 VOCs 방지기술로서 조업시간에 따라 흡착 후 주기적으로 탈착할 수 있는 흡착재생 순환기술에 대한 연구가 진행되었다[11].

일반적으로 활성탄을 재생하는 방법으로는 온도 차이를 이용한 온도순환식 흡착(Temperature Swing Adsorption, TSA) 방식이 널리 활용되고 있으며, 이 방식은 탈착시 고온의 공기나 스팀을 사용하기 때문에, 고온의 공기 이용 시 열에너지가 많이 소요되며, 공기의 낮은 열용량으로 다량의 공기가 필요하다. 또한 스팀을 이용할 경우 재생 활성탄과 수분을 분리하기 위한 건조 공정이 필요한 단점이 있다[12,13]. 따라서 이러한 단점을 보완하기 위하여 압력 차이를 이용한 압력순환식 흡착(Pressure Swing Adsorption, PSA)/진공순환식 흡착(Vacuum Swing Adsorption, VSA) 방식에 대한 연구가 진행되고 있다[14,15]. PSA/VSA 방식을 적용하여 다양한 VOCs 물질을 제거하기 위한 랩 규모의 실험이나 모델링에 대한 연구가 진행되어 보고되고 있으나 실제 현장 적용을 위한 실규모 연구는 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 중소형 도장공정에 적합하고 흡착재생의 순환이 가능하며, 운전비용이 적고, 화재 등의 염려가 낮은 저온(60~90 ℃)에서 감압하여 탈착하는 방식인 저온 VSA 기술을 활용한 실험을 수행하였다. 상용활성탄을 이용하여 대표적인 VOCs인 톨루엔의 흡·탈착 특성을 랩(Lab)규모로 실험하였으며, 이를 바탕으로 30 m^3min^{-1} 규모의 VSA 시스템을 설계하여 실제 도장공장에 적용하였다. 도장공장이 가동되는 동안 흡·탈착 연속운전을 37회 이상 수행하여 VSA 시스템의 현장적용 가능성에 대하여 평가하였다.

2. 실 험

2.1. 랩규모 흡탈착 실험

2.1.1. 활성탄 특성 분석

본 연구에서 사용한 활성탄은 국내에서 시판되는 상용활성탄인 삼천리카보텍의 펠렛형 활성탄을 사용하였다. 활성탄의 비표면적, 기공부피 등 물리적 특성을 확인하기 위하여 300 ℃ 진공분위기에서 전처리한 활성탄 시료에 대해 -196 ℃에서 질소 흡·탈착량을 질소 흡탈착 장치(ASAP2020, Micromeritics, USA)를 이용하여 측정하였다. 이를 통해 등온 흡·탈착 곡선을 얻어 Brunaure-Emmett-Teller (BET)법으로 비표면적을 계산하였으며, 미세기공 부피는 t-plot과 Horvath Kawazoe (HK)법으로, 세공분포도는 Density Functional Theory (DFT)법을 이용하여 계산하였다.

2.1.2. 흡탈착 실험

VSA 기술의 성능 확인과 실용규모 VSA 시스템의 설계인자 확보를 위하여, 고정층 흡탈착 반응기를 제작하였으며, 장치 모식도는 Figure 1에 나타내었다. 16.0 g의 활성탄 시료를 직경 20 mm의 반응기에 넣은 후, 300 ppm의 톨루엔 가스를 공급하며 흡착 실험을 수행하였다. 톨루엔 가스는 35 ℃로 유지시킨 톨루엔이 담긴 용기 내부에 공기를 주입하여 톨루엔 증기를 발생시키고, mixing tank에서 공기를 혼합하여 총 유량을 6 $Lmin^{-1}$으로 공급하였다. 흡착 후 배출가스는 valve system을 이용하여 250 μL씩 GC/FID (GC 2010 Plus, Shimazu, Japan)로 주입하여 분석하였으며, 배출가스의 톨루엔 농도가 공급된 농도와 유사한 300 ppm에 다다랐을 때 흡착 실험을 종료하였다. VOCs 제거 효율(VOCs Removal Efficiency)은 아래의 수식으로 계산하여 나타내었으며, 단위는 %이다. C_0는 초기 VOC 농도(ppm)를 나타내며, C_i는 흡착탑 후단 VOCs 농도(ppm)를 나타낸다.

$$VOCs\ Removal\ Efficiency\,(R,\%) = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \times 100$$

흡착실험이 종료된 후 반응기 외부의 히팅자켓을 이용하여 반응기 내부 온도를 탈착 온도로 증가시키면서 건조공기를 0.5 $Lmin^{-1}$의 유량으로 공급하며 탈착 실험을 수행하였다. 이때 반응기 내부의 진공도는 진공펌프를 이용하여 조절하였다. 또한 탈착된 톨루엔의 응축을 방지하기 위하여 반응기 후단과 GC/FID의 연결배관 외부에 열선을 감아 40~50 ℃로 유지하였다.

2.2. 실용규모 흡·탈착 실험

2.2.1. VOCs 발생 특성

실용규모 VSA 시스템의 설치 장소는 국내 S사의 도장 공장을 선정하였다. S사는 분체도장과 유체도장 공정을 보유한 소규모 VOCs 배출 사업장으로 가동시간은 8 h/일이고 전체 공정은 Figure 2와 같다.

Table 1. The Operating Conditions of The Adsorption/Desorption Process

Conditions	Adsorption	Desorption
Flow rate	30000 L/min	720 L/min
Temperature	Outdoor Air Temperature	90~100 ℃
Pressure	atmospheric pressure	100 Torr
Operating time	the operation time of 'S'paint factory	Minimum 5 hours

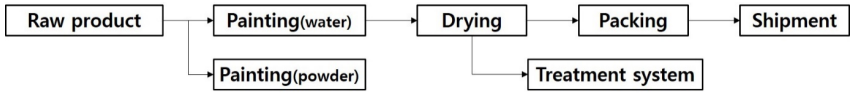


Figure 2. Total process for 'S'paint factory.

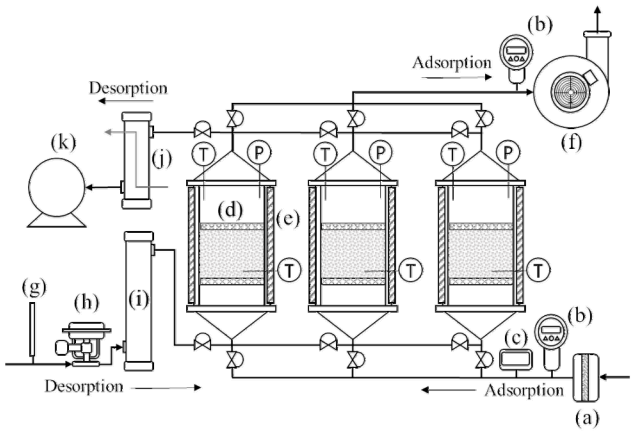
Figure 3. Pilot scale VSA system for 30 m^3/min.

유체도장에서는 페인트와 신나를 혼합한 도료를 스프레이건을 사용하여 피도체에 도착하고 도착되지 못한 도료는 water cotton을 통하여 흡수 처리시킨다. 이 공정에서 친수성 유기용제는 부분적으로 제거되고 소수성 유기용제는 대기 중으로 방출되는데, 이는 S사에서 보유한 흡착탑에 의하여 흡착 처리된다. 도장 직후 피도체에 도착된 도료의 유기용제는 연속적으로 휘발되며, 피도체가 건조로에 유입되면 주변 온도가 상승함에 따라 유기용제는 완전히 휘발되어 2차적으로 VOCs가 발생되고 이를 다시 흡착탑에서 처리하는 공정으로 이루어져 있다.

S사에서 발생하는 VOCs 농도를 확인하고자 PID 방식의 VOCs 측정기(miniRAE 3000, RAE systems, America)를 이용하여 측정한 결과, 조업시간 동안 VOCs 농도는 평균 105.2 ppm으로 측정되었다. 발생된 VOCs의 종류를 확인하고자 배출가스를 3회 샘플링하여 GC/FID (2010 Plus, Shimadzu, Japan)를 이용하여 분석한 결과, 미량의 벤젠 및 자일렌을 제외하고 발생된 VOCs는 대부분 톨루엔(약 100 ppm)으로 확인되었다. 이는 국내에서 사용 중인 도료의 구성 성분 중 가장 많이 함유되어 있는 성분은 톨루엔이기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 분석결과를 활용하여 실용규모의 VSA 시스템 설계 시 최소 유입농도 수준을 톨루엔 기준 100 ppm으로 설정하여 제작하였다.

2.2.2. 30 CMM 규모 VSA 시스템

S사 도장 공장에 적용된 실용규모 VSA 시스템의 전체 전경은 Figure 3과 같다. 처리용량은 기존 S사 도장 공장이 보유한 흡착탑 처리용량(280 m^3min^{-1})의 10% 수준인 30 m^3min^{-1}으로 결정하였으며, 이에 따라 흡착탑의 크기 및 충진 활성탄의 양 등을 설계하였다. 장치는 크게 흡착가스 공급부, 흡 · 탈착탑, 흡착후 배기부, 탈착가스 공급부, 탈착 후 배기부로 구성하였다. 흡착가스 공급부에는 공급되는 가스의 유량을 확인하기 위한 유량계(CP 210, KIMO, France)와 VOCs 농도를 측정하기 위한 VOCs 측정기(RAE Guard 2 PID, RAE systems, America)를 설치하였고 유체 공장에서 발생되는 페인트 미스트의 유입을 방지하기 위하여 배관라인에 Pre-filter로 부직포형 섬유 필터를 장착하였다. 흡 · 탈착탑은 가동 효율성을 고려하여 설계하였으며 예비조를 포함하여 흡 · 탈착을 동시에 가능하도록 세 개의 반응기로 제작하였다. 탈착 시 설정된 온도를 유지하기 위하여 반응기 외부에 히팅자켓을 설치하였으며, 반응기의 내부의 온도 확인을 위한 K-타입 열전대를 설치하였고, 내부 압력 측정을 위한 압력센서 및 진공게이지를 설치하였다. 내부에 충진된 활성탄은 4 mm 펠렛형 국내 S사의 상용활성탄을 사용하여 20% 여유율을 두고 47.6 L 충진하였고 반응기의 단면적과 충진높이는 각각 0.33 m^2, 0.17 m, 접촉시간은 0.11 s로 설정하였다. 흡 · 탈착탑과 흡착 후 배기부 연결배관 사이에는 흡착시 40 m^3min^{-1}의 유량 흡입이 가능한 송풍기를 설치하여 안정적으로 30 m^3min^{-1} 이상 운전 가능하도록 하였다. 공급부와 마찬가지로 흡착 후 배기부에는 활성탄 흡착 후 배출가스의 농도를 측정하기 위한 VOCs 측정기(RAE Guard 2 PID, RAE systems, America)를 설치하였다. 탈착가스 공급부는 유속계 및 컨트롤 밸브를 설치하였으며, 탈착 온도를 유지하기 위하여 최대 250 ℃까지 승온시킬 수 있는 Pre-heater를 두었다. 탈착 후 배기부에는 탈착가스의 온도를 낮추기 위한 열교환기와 탈착 시 반응기 내부의 압력을 감압하기 위한 진공펌프를 설치하였다.



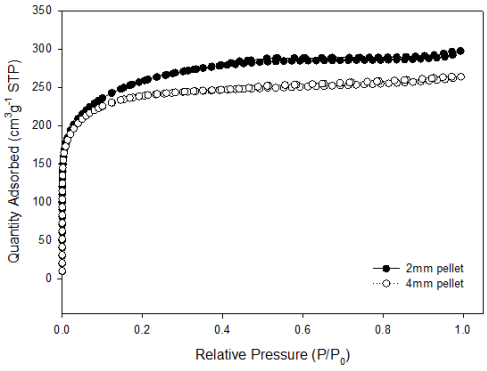
(a) Pre-filter, (b) VOCs sensor, (c) Flow meter, (d) Reactor, (e) Heating jacket, (f) Blower, (g) Current meter, (h) Control valve, (i) Pre-heater, (j) Cooler, (k) Vacuum pump

Figure 4. Schematic diagram of VSA system.

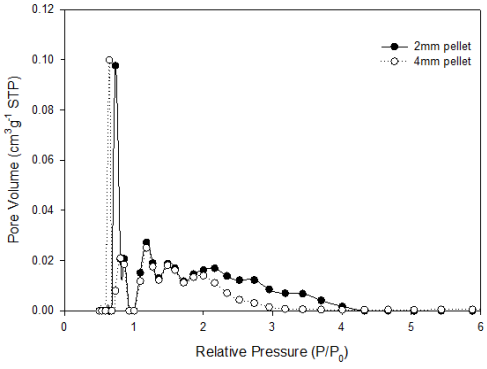
Table 2. Specific Surface Areas and Pore Volumes for Activated Carbon Samples

Sample	SBET (m^2g^{-1})	SMic (m^2g^{-1})	SExt (m^2g^{-1})	VTotal (cm^3g^{-1})	VMic (cm^3g^{-1})
2 mm pellet	928	477	451	0.46	0.20
4 mm pellet	882	621	261	0.41	0.25

Note : S_{BET}, S_{Mic}, S_{Ext} and V_{total}, V_{Mic} represent BET surface area, micropore surface area, non-micropore (i.e.,meso and macropore) surface area, and total pore volume, micro pore volume, respectively

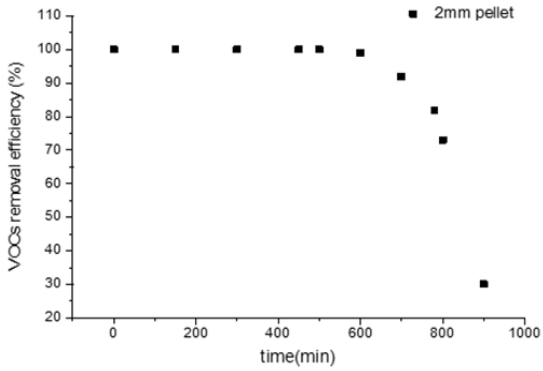


(a) N_2 adsorption/desoption isotherms

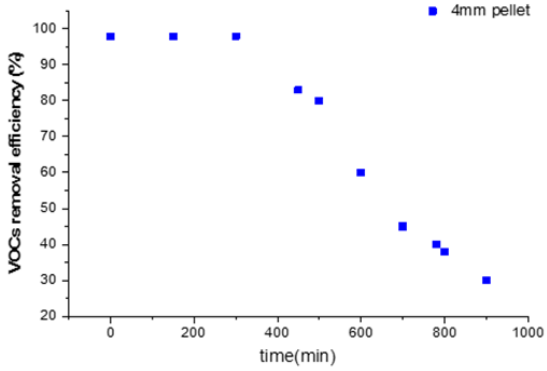


(b) Pore size distributions

Figure 5. Physical properties of activated carbon samples.



(a) 2 mm pellet type



(b) 4 mm pellet type

Figure 6. Characteristics of toluene adsorption for activated carbon samples.

2.2.2. 흡・탈착 실험

Pilot규모 VSA 시스템에서 흡착은 도장공장의 조업시간에 맞춰 진행하였다. 따라서 공장의 가동이 중단되면 VSA 시스템의 흡착 실험도 종료되었다. 두 개의 반응기(A, B)는 교대로 번갈아가며 운전되었으며, 흡착과 탈착은 각각 하루 동안 수행하였다. 흡착 및 탈착 조건은 Table 1에 나타내었으며, 실험장치의 전체 공정도는 Figure 4와 같다.

3. 결과 및 고찰

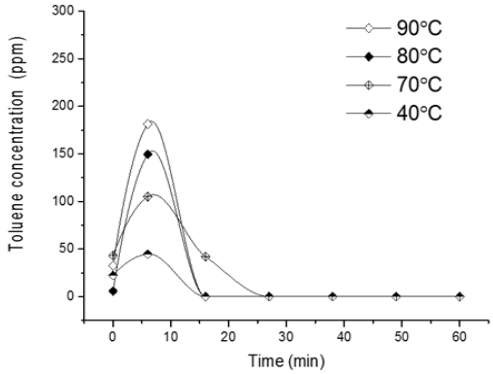
3.1. 활성탄 특성 분석

Lab규모 톨루엔 흡착실험에 사용된 활성탄의 물리적 특성의 확인을 위해 질소 흡・탈착 실험을 수행하였으며, Figure 5와 Table 2에 2 mm 및 4 mm 펠렛형 활성탄의 기공 특징을 나타내었다. 활성탄의 특성은 탄화 공정이나 활성화 온도, 시간, 방법 등에 따라 매우 다르나 일반적으로 비표면적은 500~1,700 m^2g^{-1}이며, 직경 20 Å 이하의 미세기공이 잘 발달된 것이 특징이다. 두 타입의 활성탄 모두 미세 기공이 잘 발달된 활성탄의 전형적인 흡착형태인 Type 1 흡착등온선을 보였으며, 비표면적 역시 유사한 값을 나타내었고, 세공은 0~10 nm 사이에서 분포하고 있는 것을 확인하였다. 2 mm 펠렛형 활성탄과 4 mm 펠렛형 활성탄의 비표면적은 각각 928, 882 m^2g^{-1}로 큰 차이가 나타나지 않았으나, 2 mm 활성탄이 조금 더 높게 측정되었다. 다만 미세기공의 경우 2 mm 활성탄이 4 mm 활성탄보다 더 적게 분석되었다.

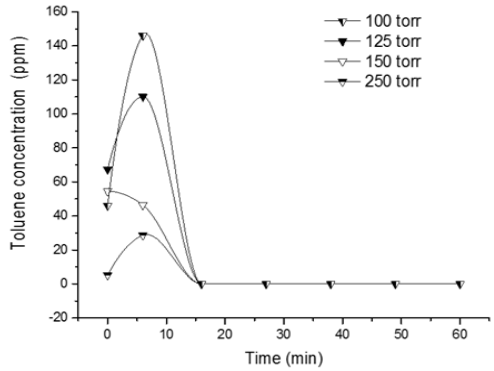
3.2. 랩규모 VSA 실험

3.2.1. 펠렛 크기에 따른 흡착 특성

실용 규모 VSA 공정 설계에 필요한 인자 확보 및 상용활성탄의 톨루엔 흡착능을 확인하기 위하여 랩규모 실험을 수행하였다. 2 mm 및 4 mm 펠렛형 활성탄에 대한 톨루엔의 흡착 파과곡선을 Figure 6에 나타낸 결과, 2 mm 펠렛형 활성탄의 경우 600 min이 경과한 후부터 파과가 진행되었으며, 파과가 시작된 후 급격하게 흡착 효율이 감소하는 것으로 확인되었다. 4 mm 활성탄의 경우에는 300 min 후 파과가 시작되었으며, 흡착효율은 상대적으로 완만한 속도로 감소하여 2 mm 활성탄과 다른 흡착 속도를 나타내었다. 활성탄이 파과되어 공급한



(a) effect of temperature



(b) effect of pressure

Figure 7. Toluene concentration of temperature and pressure with respect to time.

톨루엔 농도의 30%가 배출되는 시점(R = 30)까지의 질량(g)당 톨루엔 흡착량을 계산하여 보면, 2 mm 펠렛형 활성탄, 4 mm 펠렛형 활성탄이 각각 0.12 0.08 gg^{-1}으로, 2 mm 펠렛형 활성탄이 4 mm 펠렛형 활성탄보다 약 1.5배 정도 상대적으로 우수한 흡착성능을 나타내었다. 이는 펠렛 크기에 따라 기공크기나 확산속도 및 Mass Transfer Zone (MTZ) 길이가 달라지기 때문인 것으로 판단된다.

3.2.2. 온도 및 압력에 따른 탈착 특성

VSA 기술 적용 시 최적의 탈착 조건을 확인하기 위하여 톨루엔이 흡착된 활성탄에 대하여 온도 및 압력에 따라 탈착 실험을 수행하였다. 2 mm 펠렛형 활성탄을 사용하여 앞서 수행한 흡착실험 조건과 동일 조건에서 톨루엔을 파과시킨 후 공급된 톨루엔의 농도가 10~20 ppm 정도 배출될 때까지 흡착한 후 사용하였다. 동일한 탈착 압력 조건(100 torr)에서의 탈착 온도에 따른 톨루엔의 탈착 특성을 Figure 7(a)에 나타낸 결과, 일반적으로 탈착 온도가 증가하면 탈착률이 증가하므로, 본 실험에서도 온도가 증가할수록 탈착된 톨루엔의 최대 농도가 증가하는 경향을 확인하였다. 흡착된 양에 대한 탈착 효율을 계산하여 보면, 70 ℃에서의 탈착 효율은 약 90%, 80 및 90 ℃에서의 탈착 효율은 약 100%로 나타났으며, 온도 변화에 대한 탈착량은 크게 차이를 보이지 않았다. 따라서 VSA 기술의 현장 적용 시 에너지 효율성을 고려하여 최적 탈착 온도는 80 ℃로 결정하였다.

Figure 7(b)는 동일한 탈착 온도(80 ℃) 시 탈착 압력에 따른 톨루엔의 탈착 특성을 나타낸 것으로 톨루엔의 탈착량은 압력이 증가할수록 증가하여 100 torr의 압력에서 가장 높은 효율을 보였고 압력에 따라

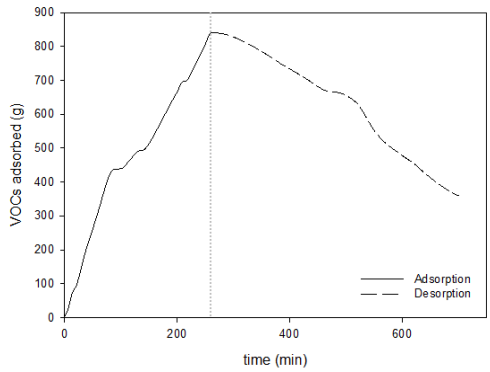


Figure 8. Adsorbed amount for VOCs of adsorption/desorption process with respect to time.

큰 차이를 보이는 것을 확인하였다. 이와 같은 결과를 토대로 VSA 기술의 현장적용 시, 흡 · 탈착 연속운전에 따른 흡 · 탈착 성능을 높이기 위하여 최적의 탈착 압력은 100 torr로 선정하였다.

3.3. 실용규모 VSA 실험

3.3.1. 흡탈착 특성

Lab규모 실험 결과를 바탕으로 실용규모 VSA시스템을 제작하였으며, 실 도장공장에 적용하여 현장테스트를 수행하였다. 연속운전 전 제작된 실용규모 VSA 실험장비의 성능을 알아보기 위하여 Lab규모 실험 결과에서 도출된 조건을 적용 후 흡 · 탈착 실험을 수행하였다.

Figure 8은 실용규모 VSA 시스템에서의 흡 · 탈착 시간 동안 활성탄에 흡착된 VOCs량의 변화를 나타낸 것이다. 흡착은 도장공장이 가동되는 시간 동안, 30 m^3min^{-1}의 유량으로 평균 26 ppm의 VOCs가 공급되었으며, 톨루엔 농도로 환산 시 총 840 g의 VOCs가 흡착되었다. 반응기 후단에서는 배출가스 내 VOCs는 검출되지 않았으며, 이에 따라 공급된 VOCs가 전량 반응기 내 활성탄에 흡착되었음을 확인할 수 있었다. 탈착은 80~90 ℃의 온도와 100 torr의 압력 조건에서 진행되었으며, 720 $Lmin^{-1}$의 유량으로 최대 710 ppm의 VOCs가 탈착되었다. 탈착된 VOCs를 톨루엔으로 가정하여 계산하였을 때 약 480 g이 탈착되었으며, 이는 흡착된 양의 60% 수준이다. 본 실험에서는 도장공장의 조업시간에 따라 탈착 시작 후 435 min에 종료하였으며, 분석된 탈착 추세를 살펴볼 때 탈착 시간을 더욱 길게 유지할 경우 탈착량은 더욱 증가할 것으로 판단되었고, 이후 연속운전 가동시 탈착 시간은 최소 500 min 이상 유지하였다.

3.3.2. 연속운전에 따른 흡착 특성

실용규모 VSA 설비에 대한 현장 적용 안정성을 확인하기 위하여 흡 · 탈착 연속운전을 수행하였다. 반응기 A, B는 번갈아가며 운전되었으며, 흡착은 도장공장이 가동되는 시간 동안 진행하였고 탈착은 흡착한 다음날 바로 수행하였다. 흡 · 탈착 연속운전은 반응기 A의 경우 46회, 반응기 B의 경우 49회까지 수행되어 총 95회까지 진행되었다. Figure 9는 연속운전 시 A와 B 반응기에서 하루 동안 공급 및 배출되는 VOCs를 계산하여 나타낸 것으로 발생된 VOCs는 모두 톨루엔으로 배출된다고 가정하였다. 가동 개시 후 초기 40회까지는 VSA 장비의 시운전 및 안정화 운전을 진행하여 실험 데이터를 수집하지 않았고, 77회부터 87회까지는 도장공장의 정전으로 인해 수집된 데이터가 손실되었으며, 이러한 사항들은 Figure 9에 표시하였다. 발생되는 VOCs 농도 범위가 넓고 간헐적인 배출이 일어나는 중소형 도장시

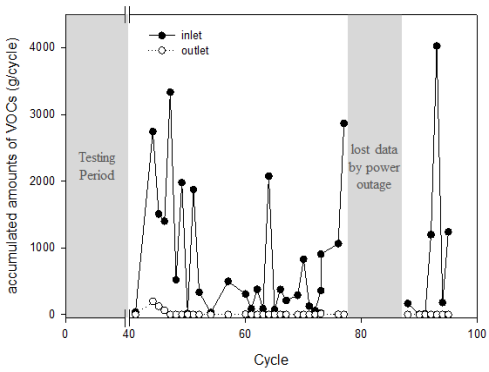


Figure 9. Accumulated amounts of VOCs of each vent point with respect to cycle.

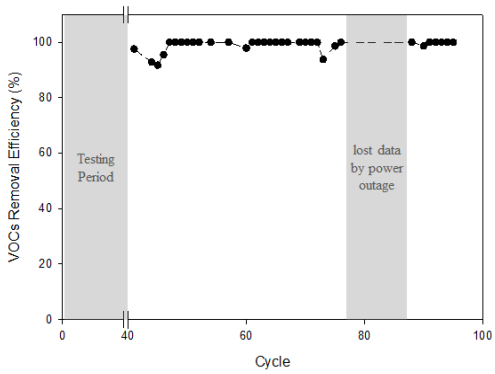


Figure 10. Removal rate for VOCs with respect to cycle.

설의 특징에 따라 pilot 규모의 VSA 설비로 공급된 일별 VOCs량은 매우 많은 차이를 보였다. 특히 VOCs를 많이 발생하는 유체 작업이 오랫동안 진행되는 경우 하루 최대 약 4025 g의 VOCs가 공급되었으며, 조업시간에 따라 크게 차이를 보였다. VOCs가 상대적으로 적게 발생하는 분체 작업이 진행되는 경우 VOCs는 일별 약 90 g 이하로 적게 공급되었다. 반면 흡착 시 배출가스의 VOCs 농도는 95회까지 연속운전을 수행하는 동안 거의 측정되지 않았다. 반응기에 충진된 활성탄 양으로 고려해보았을 때, 충진 활성탄 양은 약 2,800 g으로 앞서 수행된 랩규모 실험 결과로 계산하여 보면 반응기당 흡착 가능한 톨루엔의 양은 약 4,443 g이다. 연속운전 동안 흡착된 양을 계산해보면, A 반응기의 경우 19,497 g, B 반응기의 경우 15,816 g으로 총 35,313 g의 톨루엔이 흡착되었다. 이는 충진된 활성탄의 파과점을 충분히 초과한 양에 해당된다. 따라서 VSA 방식의 재생공정을 통하여 흡착성능을 유지할 수 있음을 확인할 수 있었다.

Pilot 실험에서 연속적으로 운전되는 동안의 VOCs 흡착 효율을 Figure 10에 나타낸 결과, 시운전 및 장비안정화 기간과 공장 정전으로 인한 데이터 손실을 제외하고 현장 데이터를 수집한 41회부터 95회까지 평균 흡착 효율은 99.17%를 나타내었다. 44~46회에는 흡착 효율이 92~95% 정도로 다소 낮게 측정되었으나 이는 후단 VOCs 센서의 계측기 오류 때문인 것으로 판단되며, 센서 교정 후 포터블 VOCs 센서(MiniRAE 3000, RAE systems, America)와 VOCs 농도를 비교 평가하여 후단 VOCs 센서의 정상 작동을 확인하였다. 이후 연속운전 동안 97~100%의 흡착 효율을 유지하였으며, 현장 적용된 실용규모 VSA 시스템의 안정적인 VOCs 흡착 성능을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 VOCs의 배출이 간헐적이며 농도 범위가 넓은 중소형 도장공정에 적합한 자체 흡착재생 순환공정으로서, 상용활성탄을 이용한 저온 VSA 기술에 대하여 실험을 수행하였다. 활성탄의 특성 분석, 활성탄 크기에 따른 톨루엔 흡착능, 온도 및 압력에 따른 탈착능 등에 대한 Lab규모 실험을 수행하여 pilot규모의 VSA 시스템 설계 인자 및 실험 조건을 도출하였으며, 실제 도장공정에 VSA 시스템을 적용하여 연속운전을 수행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Lab규모 실험 결과, VSA 공정의 최적 탈착 조건은 80~90 ℃, 100 torr로 도출되었으며, 기존의 열탈착에 비해 적은 에너지를 사용하여 활성탄을 재생할 수 있었다.

2) 실제 도장공정에 적용한 pilot 실험 결과, 95회의 연속 운전 시에도 발생되는 VOCs를 99% 이상 흡착할 수 있음을 확인하였다.

3) 본 연구를 통하여 VSA 시스템의 안정적인 현장 적용이 가능함을 검증하였으며, VOCs 방지시설의 유지관리가 어려운 중소업체에 적용 가능할 수 있도록 향후 지속적인 연속운전 가동이 필요할 것으로 판단된다.

감 사

본 연구과제는 환경부 환경산업선진화기술개발사업의 “악취배출업체 적용을 위한 저비용자체재생방식 복합악취 처리기술 개발”과제에 의해 수행한 연구결과입니다(2014000110013).

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. A. Anfruns, M. J. Martin, and M. A. Montes-Morán, Removal of odourous VOCs using sludge-based adsorbents, *Chem. Eng. J.*, **166**, 1022-1031 (2011).
3. S. W. Baek, J. R. Kim, and S. K. Ihm, Design of dual functional adsorbent/catalyst system for the control of VOC’s by using metal-loaded hydrophobic Y-zeolites, *Catal. Today*, **93-95**, 575-581 (2004).
4. K. J. Kim and H. G. Ahn, The effect of pore structure of zeolite on the adsorption of VOCs and their desorption properties by microwave heating, *Microporous Mesoporous Mater.*, **152**, 78-83 (2012).
5. H. Zaitan, A. Korrir, T. Chafik, and D. Bianchi, Evaluation of the potential of volatile organic compound (di-methylbenzene) removal using adsorption on natural minerals compared to commercial oxides, *J. Hazard. Mater.*, **262**, 365-376 (2013).
6. S. Chandra Shekar, K. Soni, R. Bunkar, M. Sharma, B. Singh, M. V. S. Suryanarayana, and R. Vijayaraghavan, Vapor phase catalytic degradation of bis(2-chloroethyl) ether on supported vanadia-titania catalyst, *Appl. Catal. B*, **103**, 11-20 (2011).
7. M. Hussain, N. Russo, and G. Saracco, Photocatalytic abatement of VOCs by novel optimized TiO_2 nanoparticles, *Chem. Eng. J.*, **166**, 138-149 (2011).
8. S. Mudliar, B. Giri, K. Padoley, D. Satpute, R. Dixit, P. Bhatt, R. Pandey, A. Juwarkar, and A. Vaidya, Bioreactors for treatment of

VOCs and odours-a review, *J. Environ. Manag.*, **91**, 1039-1054 (2010).
9. H. An, B. Fen, and S. Su, CO_2 capture by electrothermal swing adsorption with activated carbon fibre materials, *Int. J. Greenh. Gas Control*, **5**, 16-25 (2011).
10. S. H. Lee, J. W. Lim, Y. J. Rhim, S. D. Kim, K. J. Woo, M. S. Son, H. J. Park, M. C. Seo, and S. K. Ryu, Design standard of activated carbon vessel for the intermittent emission sources of volatile organic compounds, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **23**, 250-260 (2007).
11. K. J. Kim, J. M. Park, O. S. Kwon, and D. J. Song, A development of VOC control technology for small surface coating, National Institute of Environmental, Inchon, Korea (2008).
12. M. Molina-Sabio, M. T. González, F. Rodriguez-Reinoso, and A. Sepúlveda-Escribano, Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon, *Carbon*, **34**, 505-509 (1996).
13. D. Alireza, K. Ali, R. Abbas, and A. Hassan, Regeneration of granular activated carbon saturated with gaseous toluene by microwave irradiation, *Turk. J. Eng. Environ. Sci.*, **3**, 49-58 (2010).
14. R. Dawson, A. I. Cooper, and D. J. Adams, Chemical functionalization strategies for carbon dioxide capture in microporous organic polymers, *Polym. Int.*, **62**, 345-352 (2013).
15. H. Sui, P. An, X. Li, S. Cong, and L. He, Removal and recovery of o-xylene by silica gel using vacuum swing adsorption, *Chem. Eng. J.*, **316**, 232-242 (2017).