



논문

제올라이트 기반 흡착제의 혼합 VOCs 경쟁 흡착과 상대습도의 영향 Effects of Relative Humidity on Competitive Adsorption of Mixed Volatile Organic Compounds using Zeolite Adsorbents

안해영, 조윤정, 송지현*

세종대학교 건설환경공학과

Hae Young Ahn, Yun Jeong Cho, JiHyeon Song*

Department of Civil and Environmental Engineering, Sejong University, Seoul, Republic of Korea

접수일 2020년 8월 21일

수정일 2020년 11월 17일

채택일 2020년 11월 23일

Received 21 August 2020

Revised 17 November 2020

Accepted 23 November 2020

*Corresponding author

Tel : +82-(0)2-3408-3819

E-mail : songjh@sejong.ac.kr

Abstract Volatile organic compounds (VOCs), major ozone precursors, are emitted from various organic solvents, and control methods such as adsorption are required to reduce their emission. Humid atmosphere of VOC emission sources decreases the adsorption efficiency. In this study, therefore, adsorption performance of zeolite adsorbents was tested at different humidity conditions. For these lab studies, three model VOCs, toluene, 1,2,4-trimethylbenzene (TMB), and methyl ethyl ketone (MEK), were selected because they are compounds found in general solvents. Adsorption column experiments were performed at three relative humidity (RH) of 20, 50, and 80%, and the pore and surface diffusion model (PSDM) was used to predict the column adsorption. As RH increased, the total amount of VOCs adsorbed decreased, and the amount of water absorbed per unit mass of the adsorbent increased as well. At RH of 20%, the adsorption capacities of single compounds were 117, 139, and 86 mg/g, for toluene, TMB, and MEK, respectively, while they decreased dramatically to 83, 107, and 62 mg/g, respectively, with increasing RH to 80%. In particular at the high RH, the more hydrophilic compound, MEK, may promote moisture absorption on the adsorbent surface. When the three VOCs were introduced in a mixture to the adsorption column, MEK and toluene were initially adsorbed but later desorbed due to competitive adsorption with TMB. The modeling results of competitive adsorption by the PSDM were in agreement with the experimental results. At a dynamic condition, the effluent concentrations of the VOCs gradually increased when intermittent loading was repeated, because each VOC continued to accumulate in the adsorbent at different rates. Therefore, in order to optimize adsorption performance, it is necessary to consider the effects of humidity and competitive adsorption for the selection and design of adsorbent materials.

Key words: Zeolite, VOCs, Ozone precursor, Competitive adsorption, Relative humidity

1. 서 론

휘발성유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)은 공기 중에서 여러 종류의 환경문제를 야기하는 대표적인 대기오염물질이며, 다양한 화학적 성상을 갖는 유기화합물의 총칭으로 각기 다른 특성을 나타낸다. 일부 VOCs는 질소산화물과 광화학 반응을 통해 오존을 생성하여 오존 전구물질로 분류되며

(Park *et al.*, 2018), 2차 생성 미세먼지 발생에 영향을 미친다. 뿐만 아니라 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등 많은 VOCs는 인체 유해성이 크기 때문에 특정 대기유해물질로 지정되어 관리되고 있다. 또한 대다수의 VOCs는 후각을 통한 최소감지농도가 낮아 냄새를 유발하는 원인이 되기도 한다(Yun and Cho, 2017; Park *et al.*, 2009). VOCs는 유기성 용제를 사용하는 제조업 산업공정뿐만 아니라 일반도료 및 주유소, 세탁시설

등의 생활주변 발생원 등에서도 다량 배출된다(Yang *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2017). 배출원이 명확한 다른 대기오염물과 다르게 VOCs는 산업공정 및 생활 활동 등의 다양한 배출원에서 방출되며, 따라서 적극적인 규제 및 관리도 쉽지 않은 상황이다.

생활 주변 소규모 사업장에서 배출되는 VOCs를 제거하기 위한 일반적인 기술로는 활성탄, 제올라이트, 알루미나 등의 흡착법과, 열소각법, 촉매산화법 등이 있으며(Jung and Suh, 2019), 그중에서도 흡착 방식이 가장 광범위하게 적용되고 있다(Lee, 2018; Lee *et al.*, 2017). 그러나 산업 공정에 따라 배출 물질 및 VOCs 농도 범위가 상이하기 때문에 흡착제의 처리 효율이 낮은 실정이다. 또한 현장에서 다양한 물질이 혼합 배출되기 때문에 경쟁 흡착이 일어나 흡착제의 수명이 단축되는 문제도 야기된다(Gallego *et al.*, 2013; Brihi *et al.*, 2003). 따라서 일반적인 VOCs 방지기술로 사용되는 활성탄 흡착탑은 활성탄 교체 주기가 짧아서 경제적이지 않고, 화재 등에 취약하여 안전관리가 어렵다(Park *et al.*, 2015). 일반적인 활성탄 흡착제는 고습도 또는 고온 조건에서 흡착용량이 감소하며, 따라서 계절 및 기상조건에 따라 온도와 습도 조건이 다양하게 변하고, 장마철과 같이 특정 기간 혹은 공정 특성에 따라 상대습도 80%가 넘는 고습도 조건의 현장에서는 흡착제 성능이 급격하게 떨어지게 된다.

이러한 활성탄의 대체제로 사용되는 제올라이트(zeolite)는 분자체(molecular sieve)의 한 종류로서 3차원 다공성 구조를 지닌 결정성 알루미노 실리케이트이다. 제올라이트는 화재의 위험성이 있거나 유입 가스의 온도 및 습도 조건이 급변하는 VOCs 배출원

에 널리 사용되고 있으며(Kang *et al.*, 2015), 최근 관련 연구도 활발하게 이루어지고 있다(Izadyar and Fatemi, 2013; Lee *et al.*, 2012).

본 연구에서는 유기용제에 함유된 VOCs 물질들을 대상으로 고습 조건에서 흡착능 영향이 적은 소수성 제올라이트를 적용하여 일련의 흡착 실험을 진행하였다. 상대습도에 따른 개별 VOC 물질의 흡착 특성 및 수분 흡수를 비교하여 수분과 개별 VOC 물질 간의 경쟁 흡착을 확인하였다. 또한 VOCs를 혼합하여 유입하는 경우에 물질 간의 경쟁 흡착을 컬럼 실험 및 수치 모델을 이용하여 검토하고, 혼합 물질 유입 시의 흡착제 수명 예측 및 지배 물질을 확인하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 제올라이트 흡착제 선정

VOCs 흡착 제거를 위해서 상대적으로 소수성인 합성 제올라이트(zeolite Y, 지심테크, 한국)를 흡착제로 선정하였다. 본 연구에서 사용한 제올라이트 Y 흡착제는 직경 3 mm 사이즈의 ball 형태이며, 자체 밀도는 0.99 g/mL, 비표면적(BET 기준)은 580 m²/g이다. 연구에 사용한 합성 제올라이트 Y의 흡착 성능을 비교하기 위한 대조군으로는 제올라이트 13X (Alfa aesar, USA)를 선정하였다.

2.2 실험 대상 VOCs 선정

도장 및 인쇄 등의 소규모 배출원에서 사용하는 유기용제에 함유된 주요 VOCs 중에서 함유 비율이 높

Table 1. Chemical and physical properties of VOCs tested in this study.

	Toluene	1,2,4-Trimethylbenzene	Methyl ethyl ketone
Abbreviation	Tol	TMB	MEK
Chemical formula	C ₇ H ₈	C ₉ H ₁₂	C ₄ H ₈ O
Molar mass	92.14 g/mol	120.19 g/mol	72.11 g/mol
Density	862.3 g/L	875.8 g/L	805.0 g/L
Boiling point	111°C	169°C	79°C
Water solubility	0.52 g/L	0.057 g/L	275 g/L
Kinetic molecular size	5.85 Å	7.60 Å	5.30 Å

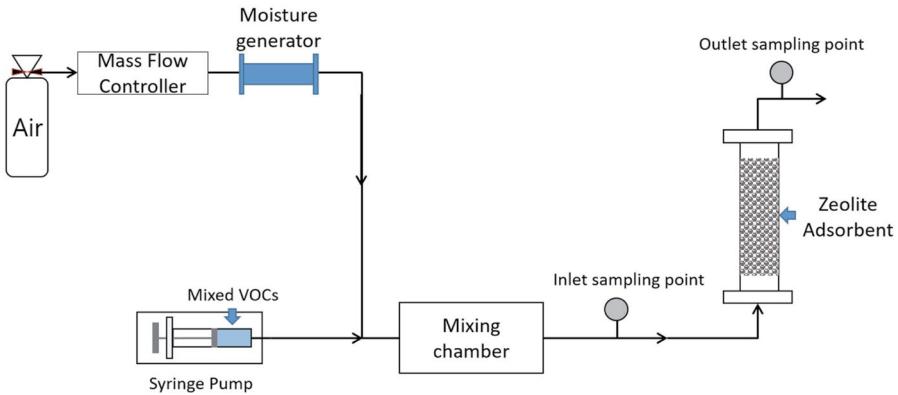


Fig. 1. Schematic diagram of the adsorption column test in this study.

으면서 오존 생성 경향이 강한 물질을 대상 물질로 선정하였다(Kim et al., 2020). 표 1은 연구에서 대상 물질로 선정한 3종의 VOC인 톨루엔(toluene), 1,2,4-트리메틸벤젠(TMB), 메틸에틸케톤(MEK)의 물리화학적 특성을 정리한 것이다. 3가지 물질의 밀도는 유사하지만, 끓는점은 MEK > toluene > TMB 순으로 높다. Water solubility는 MEK가 다른 두 물질에 비해 현저하게 높고, toluene과 TMB는 물에 거의 녹지 않아서 상대습도가 높을 경우 MEK와 toluene, TMB의 수분과의 경쟁 흡착 경향이 차이가 클 것으로 예상된다.

2.3 연속 유입 컬럼 실험

제올라이트 Y의 VOCs 저감 성능평가를 위해 컬럼 흡착 실험을 진행하였고, 상대습도 50% 조건에서 제올라이트 Y의 흡착능을 상대습도 20% 및 50% 조건에서의 제올라이트 13X 흡착 성능과 비교하였다. 컬럼 흡착 실험 장치 구성은 그림 1과 같으며, 제올라이트 흡착제를 원통형 컬럼에 25 mL 충진하였다. 대상 VOCs 농도는 순수 air를 MFC를 이용하여 일정 유량 흘려주고 각 개별물질 액상을 syringe pump를 이용하여 일정 유량으로 유입시켰다. 관 내로 주입된 VOC 액상이 충분히 휘발되도록 한 후 가스상 농도를 측정하였고, air와 syringe pump 유량을 변화시켜 유입 VOCs 농도를 각각 $500 \pm 20 \text{ ppm}$ 이 되도록 조정하였다. VOCs가 혼합된 공기를 기체공간속도 $14,400 \text{ hr}^{-1}$

로 연속 유입시키면서 컬럼 유입과 유출 농도를 주기적으로 측정하였다.

상대습도에 따른 제올라이트 흡착제의 VOCs 흡착 능을 정량화하고자, 컬럼에 유입되는 상대습도를 20, 50, 80% 조건으로 변경하며 실험을 진행하였고, 각 조건에서의 VOC 물질별 제거량과 수분 흡수량을 비교하였다. 상대습도는 그림 1의 모식도 상에 있는 moisture generator를 이용하여 조절하였다. Moisture generator의 용기 안에 중류수를 투입하고 주변을 열선을 감아서 수증기 발생량을 조정하였고, 외부 공기를 통과시켜 수증기를 반응기 라인에 투입하였다. 열선 온도 및 펌프 유량을 조정하고 유입부의 상대습도를 체크하면서 상대습도를 조절하였다.

3종의 VOC 혼합 유입 시의 경쟁 흡착 특성을 확인하고자 혼합 물질을 적용한 컬럼 실험을 진행하였다. 혼합물 컬럼 실험의 운전 조건은 단일 물질 컬럼 실험과 동일하며, VOCs 유입농도는 물질별로 각각 $500 \pm 20 \text{ ppm}$ (즉, 전체 혼합농도 $1,500 \pm 50 \text{ ppm}$), 상대습도는 50%로 실험하였다. 유입과 유출부에서 측정한 VOCs 농도와 습도 차를 이용하여 VOCs 흡착량(g)과 수분 흡수량(g)을 계산하였고, 관련 계산식은 아래와 같다.

$$\text{Cumulative adsorption mass (g)}$$

$$= \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{[(C_{in} - C_{out})_{t_{i+1}} + (C_{in} - C_{out})_{t_i}] \times Q}{2} \times (t_{i+1} - t_i) \right\} \quad (1)$$

C_{in} 과 C_{out} 은 유입과 유출부에서 측정한 VOCs 농도와 상대습도이다. Q 는 유량이고 측정 농도를 시간과 유량을 곱하여 mg 단위로 계산하였다.

2.4 측정방법

컬럼 실험 장치의 유입 및 유출 온도와 습도는 온습도계(176 H1, Testo, USA)를 이용하여 연속적으로 측정하였다. VOCs 농도 측정을 위해 기상시료는 gas-tight 주사기를 이용하여 직접 채취하였으며, 채취한 즉시 flame ionization detector가 장착된 gas chromatography (GC/FID, HP 6890, USA)에 주입하여 정량화하였다. GC/FID 운전 조건은 다음과 같다. Carrier gas는 Helium을 사용하였고, carrier gas 유량은 15 mL/min이다. GC/FID column은 HP-5 capillary column이고 injection temperature은 150°C detector temperature는 250°C 조건으로 분석을 진행하였다.

2.5 수치 모델

흡착제의 흡착능 실험 결과를 수치 모델을 이용하여 검토 평가하였다. 본 연구에서 활용한 흡착 수치 모델은 Pore and Surface Diffusion Model (PSDM)이며, 이는 흡착제가 충진된 컬럼으로 유입되는 오염물질의 흡착곡선을 예측하는 수치 모델이다. PSDM을 구성하는 데 적용된 가정들은 다음과 같다; (1) 컬럼 내의 난류 및 분산 현상이 없고, (2) 흡착제 표면에서의 이류와 확산이 무시되며, (3) 흡착제 입자 내부의 mass flux는 표면 및 기공 확산에 영향을 받고, (4) 흡착제 주변 공극의 오염물질 농도는 흡착제 표면의 고체상 농도와 평형을 이루고, (5) 확산 과정에서 흡착물질 간의 상호작용은 없다. 또한 흡착제에서 흡착물질의 개별 흡착평형은 Freundlich 등온흡착식 ($q_e = KC_e^{1/n}$)으로 나타낼 수 있으며, 흡착물질 간의 경쟁흡착은 Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST)로 예측할 수 있다. 위의 가정에 기반하여 PSDM의 지배방정식과 초기 조건 및 경계 조건을 구성할 수 있으며, 전체 수식은 다음과 같다.

- 컬럼에서의 지배방정식

$$\frac{\partial C_i}{\partial t}(z,t) + V \frac{\partial C_i}{\partial z}(z,t) + 3 \frac{k_{fi}(1-\varepsilon)}{\varepsilon R} [C_i(z,t) - C_{p,i}(r=R, z, t)] = 0 \quad (2)$$

Initial condition:

$$C_i(z,t) = 0 \quad at \quad 0 \leq z \leq L, t = 0$$

Boundary condition:

$$C_i(z,t) = C_{o,i} \quad at \quad z = 0, t > 0$$

- 흡착제 표면에서의 지배방정식

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 D_{s,i} \frac{\partial q_i}{\partial r}(r, z, t) \right. \\ \left. + \frac{r^2 D_{p,i} \varepsilon_p}{\rho_a} \frac{\partial}{\partial r} C_{p,i}(r, z, t) \right] \\ = \frac{\partial}{\partial t} \left[q_i(r, z, t) + \frac{\varepsilon_p}{\rho_a} C_{p,i}(r, z, t) \right] \end{aligned} \quad (3)$$

Initial condition:

$$q_i(r, z, t) + \frac{\varepsilon_p}{\rho_a} C_{p,i}(r, z, t) = 0 \quad at \quad 0 \leq r \leq R, t = 0$$

First boundary condition:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[q_i(r, z, t) + \frac{\varepsilon_p}{\rho_a} C_{p,i}(r, z, t) \right] = 0 \quad at \quad r = 0, t \geq 0$$

Second boundary condition:

$$\begin{aligned} D_{s,i} \rho_a \frac{\partial q_i}{\partial r}(r = R, z, t) \\ + D_{p,i} \varepsilon_p \frac{\partial C_{p,i}}{\partial r}(r = R, z, t) \\ = k_{fi} [C_i(t) - C_{p,i}(r = R, z, t)] \end{aligned}$$

- 흡착제 기공 내부에서의 지배방정식

$$C_{p,i}(r, z, t) = \frac{q_i(r, z, t)}{\sum_{k=l}^m q_k(r, z, t)} \left[\frac{\sum_{k=l}^m n_k q_k(r, z, t)}{n_i K_i} \right]^{n_i} \quad (4)$$

- 흡착능 Freundlich equation: $q_s = KC_s^{1/n}$ (5)

여기서, C는 기상 VOC 농도(mg/m^3), C_o 는 컬럼 유입농도(mg/m^3), C_s 는 흡착제 표면에서의 VOC의 평형농도(mg/m^3)이다. ε 는 흡착제의 공극률(-), v_s 는 흡착 컬럼 내부의 기체 유속(m/s), q 는 VOC 흡착량($\text{mg-acetaldehyde/g-adsorbent}$), q_s 는 평형상태에서의 VOC 흡착량($\text{mg-VOC/g-adsorbent}$). ρ_a 는 흡착제의 겉보기 밀도(g/m^3), D_s 는 VOC 표면 확산계수(m^2/s), r 은 흡착제 입자의 반경(m), L 은 흡착제 컬럼 길이(m), 그리고 R 은 흡착제 입자의 반지름(m)이다. 또한 K 와 $1/n$ 은 Freundlich 등온흡착 계수($(\text{mg}/\text{g}) (\text{L}/\text{mg})^{1/n}$ & dimensionless)이다. 앞서 제시한 지배방정식은 mass balance 과정을 통해 벌크상과 흡착제상의 편미분 방정식으로 각각 정리된다. 편미분 방정식은 직교 배열법을 통해 상미분 방정식으로 변환되며, 변

환한 상미분 방정식은 Gear의 stiff 역미분 방법 공식을 사용하여 계산된다.

흡착 수치해석은 PSDM을 이용한 흡착층 수치해석 프로그램인 AdDesignTM (Adsorption Design Software, Michigan Tech, USA)을 사용하였다. PSDM 시뮬레이션에 사용한 매개 변수들을 표 2와 표 3에 제시하였다. 제올라이트 Y의 물리적 변수들은 실측값을 사용하였다. Freundlich 등온흡착식 계수인 K와 $1/n$ 은 제올라이트 Y의 대상 물질 3종에 대한 등온 흡착 실험을 통해 측정한 실험 결과값을 사용하였다. 실험을 통해 얻은 등온흡착계수인 K 값만 단순 비교했을 때 TMB > toluene > MEK 순으로 흡착능이 큰 것으로 판단된다. 공극 확산계수(D_p), 표면 확산계수(D_s)와 경계면 물질 전달계수(K_f)는 시뮬레이션 과정을 통해 모델 예측 결과와 실험 결과 간의 차이가 최소화되는 값으로 추정하였다.

Table 2. Parameters used for PSDM model simulations.

Parameter	Value
Fixed-bed properties	
Bed length (cm)	6.2
Bed diameter (cm)	2.25
Bed mass (g)	16.5
Bed porosity	0.324
Adsorbent properties	
Particle apparent density	0.395
Particle shape factor	1
Air properties	
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	25
Density(g/cm^3)	181×10^{-3}
Viscosity($\text{g}/(\text{cm} \cdot \text{s})$)	1.8×10^{-4}

3. 결과 및 고찰

3.1 흡착제 물리적 특성

본 연구에서 사용한 흡착제의 물리적 특성 및 표면 주사전자현미경(SEM) 사진을 표 4와 그림 2에 제시하였다. SEM 사진으로 비교해 보면 제올라이트 13X 흡착제 표면에는 $2 \mu\text{m}$ 수준의 입자가 균일하게 분포하고 있으며, 소수성 합성 제올라이트 Y의 표면에는 $1 \mu\text{m}$ 이하의 입자가 균일하게 분포하고 있는 것을 확인할 수 있다. BET 분석결과 제올라이트 13X의 비표

Table 3. Freundlich isotherm and kinetic parameters used for PSDM model simulations.

	Parameter	Tol	TMB	MEK
Freundlich isotherm				
Measured values	- K (mg/g) (L/mg)	65.82	89.38	57.51
	- $1/n$ (-)	0.399	0.173	0.418
Kinetic parameters				
Estimated values	- K_f (cm/s) (film mass transfer coefficient)	3.0	2.0	4.5
	- D_s (cm^2/s) (surface diffusion coefficient)	1.3×10^{-5}	6.2×10^{-6}	5.1×10^{-6}
	- D_p (cm^2/s) (pore diffusion coefficient)	8.2×10^{-2}	7.3×10^{-2}	8.9×10^{-9}

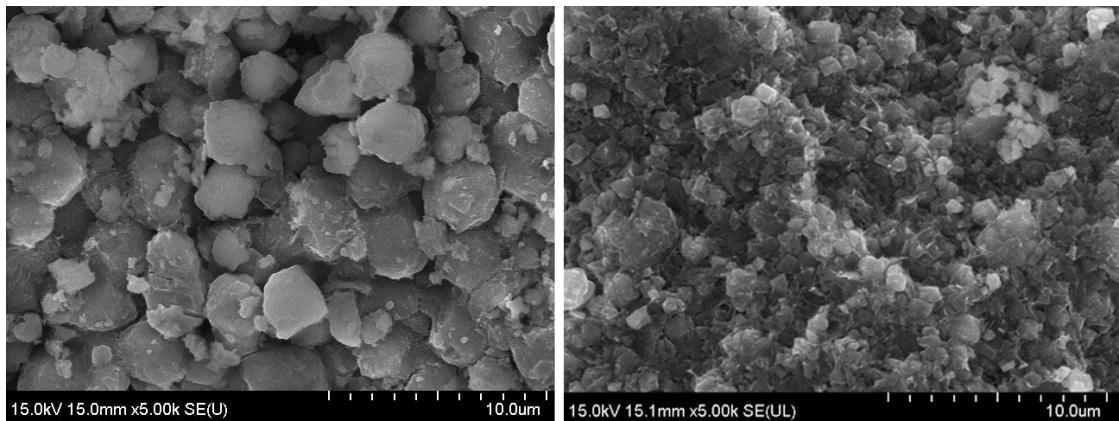


Fig. 2. SEM Images of zeolite 13X (left) and zeolite Y (right) used in this study.

Table 4. Properties of adsorbents used in this study.

	Zeolite 13X	Zeolite Y
Shape type	Ball	Ball
Diameter	3.0 ± 0.5 mm	3.0 ± 0.5 mm
Density	1.19 g/mL	0.99 g/mL
BET surface area	$714 \text{ m}^2/\text{g}$	$580 \text{ m}^2/\text{g}$

면적이 제올라이트 Y의 비표면적보다 넓은 것으로 나타났으나, 미세기공(micropore) 면적은 각각 $5.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 와 $13.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 제올라이트 13X에 비해 Y가 2.5배 이상이었다.

3.2 컬럼 흡착 실험

3.2.1 제올라이트 13X와 Y의 흡착능 비교

일반적인 흡착제가 2성분 이상의 대상 물질을 동시에 흡착할 때 흡착제와 흡착질 상호 간의 특성 차이에 의해 경쟁흡착이 일어난다(Lee *et al.*, 2006). 습도가 높은 환경에서는 수분에 의한 경쟁흡착으로 제거하고자 하는 성분의 흡착능에 많은 영향을 주는 것으로 알려져 있다(Lee *et al.*, 2008). 그림 3은 상대습도 20%와 50%에서의 제올라이트 13X와 상대습도 50% 조건에서의 제올라이트 Y의 톨루엔(toluene) 컬럼 실험 결과를 보여준다. 상대습도가 20% 조건에서 제올라이트 13X는 완전파과시점(즉, 유출농도/유입

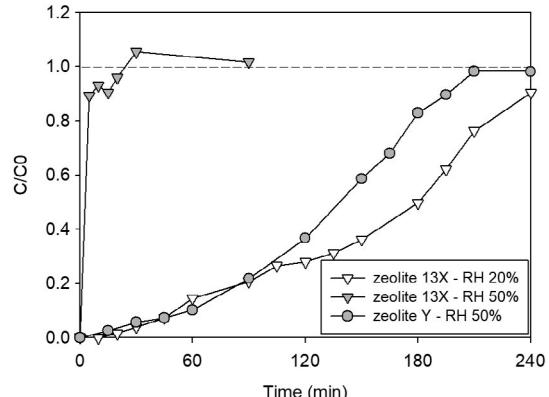


Fig. 3. Adsorptive capacities for toluene by zeolite 13X and Y at relative humidity (RH) of 20% and 50%.

농도 ($C/C_0 = 1$)이 약 210분이었고, 이때까지의 누적 흡착량은 116.8 mg/g 이었다. 제올라이트 13X는 210분 이후 $C/C_0 > 0.99$ 에 도달하였고 유출부 농도 변화가 거의 없이 유지되어 완전파과된 것으로 판단하였다. 그러나 상대습도가 50% 조건에서는 실험 진행 5분 만에 컬럼 유출농도가 유입농도의 90% 수준에 도달하였으며, 완전파과시점은 20분, 전체 누적흡착량은 9.3 mg/g 이었다. 이러한 결과로 보아 제올라이트 13X는 습도에 취약하여 고습도 조건인 현장에서는 사용하기 부적절할 것으로 사료된다.

반면 소수성 제올라이트 Y는 상대습도 50% 조건

에서 toluene 누적흡착량(240분 기준)은 95.6 mg/g이었고, 이는 상대습도 20% 조건에서 제올라이트 13X의 흡착능과 유사한 결과이다. 제올라이트 13X와의 대조군 실험 결과를 통해 제올라이트 Y는 상대습도 50% 수준인 조건에서도 VOCs 흡착 성능이 높은 것을 확인하였다.

3.2.2 상대습도에 따른 개별 VOC의 제올라이트 Y 흡착 성능

그림 4는 상대습도 20, 50, 80% 조건에서 제올라이트 Y의 VOCs 흡착 실험 결과를 보여주며, toluene, TMB, MEK이 개별로 유입될 때 물질별로 상대습도에 따른 흡착곡선을 비교하였다. 실험은 총 240분씩 진행하였으며, 모든 조건에서 210~240분 사이에서 완전파괴에 도달하였다. 물질별 특성을 보면 toluene과 MEK은 상대습도 20%와 50% 조건에서 유사한 파과곡선을 보였고, TMB은 상대습도 50, 80% 조건의 파과곡선이 유사하였다.

그림 5는 그림 4의 실험 결과를 기준으로 240분간 습도조건에 따른 각 물질별 흡착량과 수분 흡수량을 계산한 것이다. 전반적으로 TMB, toluene에 비해 MEK의 흡착량이 낮은 것을 확인할 수 있다. TMB와 toluene의 경우 상대습도가 증가함에 따라 VOC 흡착량은 감소하고, 동시에 수분 흡수량은 증가하였다. MEK의 경우 상대습도 20%와 50% 조건에서는 MEK 흡착량 및 수분 흡수량이 유사하였다. 반면 습도 80% 조건에서는 수분 흡착량이 12~30배 수준으로 증가하고, MEK 흡착량은 이전 습도 조건에 비해 70% 수준으로 낮아졌다. 이는 MEK가 친수성이기 때문에 습도가 높은 조건에서는 MEK 흡착 과정에서 수분도 함께 흡수되기 쉬운 것으로 판단된다

3.2.3 혼합 VOCs에 대한 제올라이트 Y 흡착 성능 비교

그림 6은 상대습도 50% 조건에서 TMB, toluene, MEK이 혼합되어 유입될 때의 컬럼 흡착 실험 결과이다. 240분간의 대상 물질별 흡착곡선과 수분 흡수

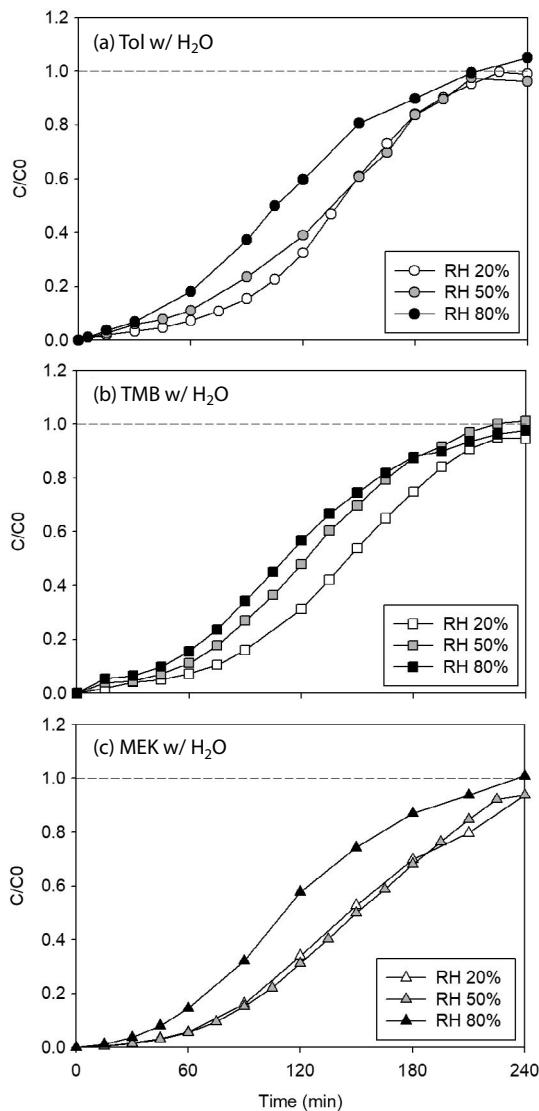


Fig. 4. Adsorptive capacities for toluene (Tol), 1,2,4-trimethylbenzene (TMB), and methyl ethyl ketone (MEK) by zeolite Y at relative humidities of 20, 50 and 80%.

곡선을 함께 제시하였다. 그림 4에 제시한 바와 같이 개별물질을 흡착할 때에는 동일 상대습도 조건에서 toluene과 MEK가 약 240분 전후에서 완전 파괴되었으나, 3개 물질이 혼합 유입되는 경우 toluene은 약 60분, MEK는 약 75분에서 완전 파괴되었다. 유출구 농도가 유입농도에 도달한 이후에는 toluene과 MEK

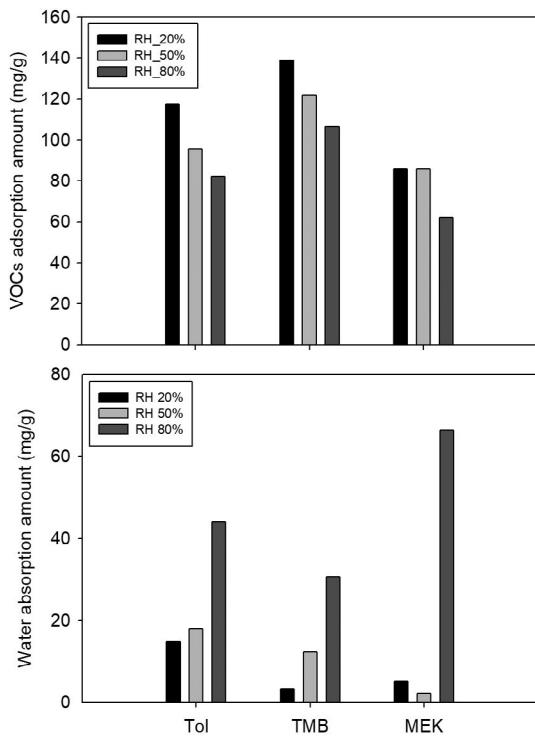


Fig. 5. VOCs adsorption amount and water absorption amount for zeolite Y.

의 유출농도가 유입농도에 비해 15~40%까지 더 상승하였는데, 이 현상은 파과되기 이전에 흡착되었던 toluene과 MEK가 경쟁흡착에 밀려 탈착되어 나오는 것으로 판단된다.

반면 TMB는 3개물질이 혼합된 조건에서도 개별 물질 유입 실험 결과와 유사한 파과곡선을 보였으며, 수분의 흡수곡선도 동일 상대습도 조건에서 TMB 개별 유입 실험 결과와 유사한 추세였다. 표 3은 240분 간 혼합 물질 유입 실험의 VOC 물질별 누적흡착량과 수분 흡수량을 계산한 결과이다. Toluene과 MEK의 흡착량은 TMB 흡착량의 각각 7%와 30% 수준으로 현저하게 낮았다.

단일 물질 유입 실험과 비교했을 때도 혼합 물질의 물질별 흡착량은 toluene 5%, MEK 29%, TMB 66% 수준으로 감소하였다. 그림 4와 5의 개별물질 유입 실험 결과와 그림 6의 혼합 물질 유입 실험 결과를 비

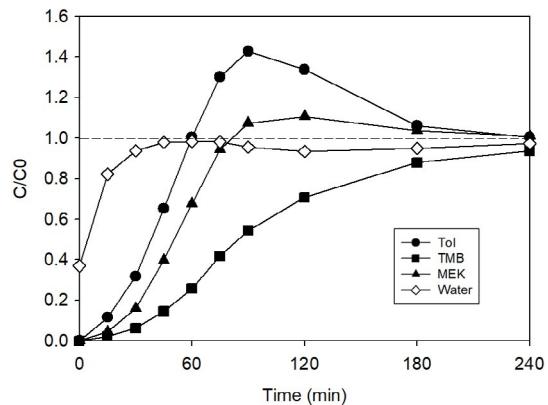


Fig. 6. Adsorptive capacities for the mixture of three VOCs (toluene, 1,2,4-trimethylbenzene, and methyl ethyl ketone) by zeolite Y at relative humidity of 50%.

교해보면, TMB, toluene, MEK이 혼합 유입될 경우 경쟁 흡착에 의해서 TMB에 의해 toluene과 MEK의 흡착능이 낮아졌다.

등온흡착계수 k 를 비교해 보았을 때 두 물질(toluene 65.82, MEK 57.51)에 비해서 TMB의 등온흡착계수 k 값은 85.38로 현저하게 높았고, 실제 개별 VOCs 흡착 실험에서도 TMB의 흡착량이 가장 높았다. 이를 통해 TMB가 본 연구에서 사용한 흡착제를 대상으로 흡착능이 가장 높은 것으로 판단된다. 혼합 물질 유입 시에 TMB와 다른 두 물질 간의 흡착력의 차이에 의해 경쟁 흡착이 되어 Toluene과 MEK의 흡착량이 낮아진 것으로 판단된다.

3.3 수치 모델을 이용한 흡착 성능 검토

3.3.1 혼합 물질 연속 유입 조건의 수치 모델 결과

제올라이트 Y를 대상으로 PSDM 수치 모델에 표 4와 5에 제시된 변수값을 적용하여 상대습도 50% 조건에서 toluene, TMB, MEK이 혼합 유입될 때의 파과곡선을 예측하였다. 그림 7은 수치해석 결과(선)와 실제 컬럼 흡착 실험 결과(점)를 나타낸다. 수치해석 결과 3가지 물질이 혼합될 경우의 toluene과 MEK의 파과곡선은 컬럼 실험 결과와 마찬가지로 빠르게 상승하였으며, TMB의 파과곡선은 컬럼 실험과 유사하

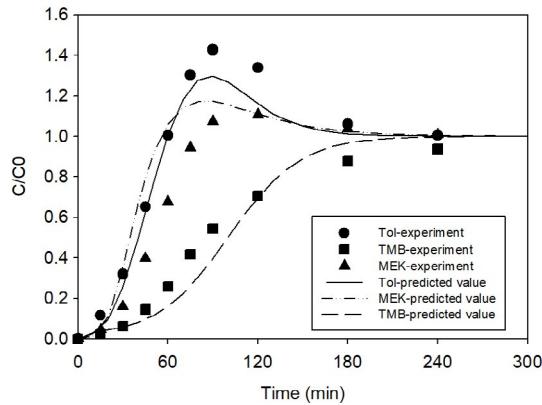


Fig. 7. Normalized effluent concentrations of VOCs determined from the column experiments (symbols) and the PSDM simulations (lines) at continuous flow.

Table 5. Cumulative adsorption amounts of each VOC in the three mixture at relative humidity of 50% for 240 minutes.

	Toluene	TMB	MEK	Water
Cumulative adsorption amount	6 mg/g	85 mg/g	25 mg/g	5 mg/g

게 예측되었다. 다만 toluene은 예측곡선에 비해 컬럼 실험에서 경쟁 흡착에 의해서 더 많은 농도가 탈착되어 나왔으며, MEK은 예측곡선에 비해 컬럼 실험에서는 탈착량이 더 적았다. 수치 모델에서 사용한 등온흡착계수는 상대습도 50% 조건에서 등온흡착 실험을 진행하여 얻은 결과로, 상대습도에 따른 개별물질의 흡착능 영향은 반영이 되었다. 다만 본 연구에서 활용한 수치 모델의 한계로 혼합 물질 조건에서 상대습도에 따른 물질별 흡착능에 미치는 영향을 충분히 검토하지 못했다. 따라서 수치 모델 결과와 실험 결과와 다소 차이가 있는 것으로 판단된다.

3.3.2 혼합 물질 변동 부하 조건의 수치 모델 결과

그림 8은 실제 산업현장과 유사하게 유입되는 혼합 VOCs 농도가 변화하는 변동 부하 조건을 가정하고 3개 VOCs의 파과곡선을 수치해석을 통해 예측한 결과이다. 실제 산업 현장과 유사한 조건에서 수치해

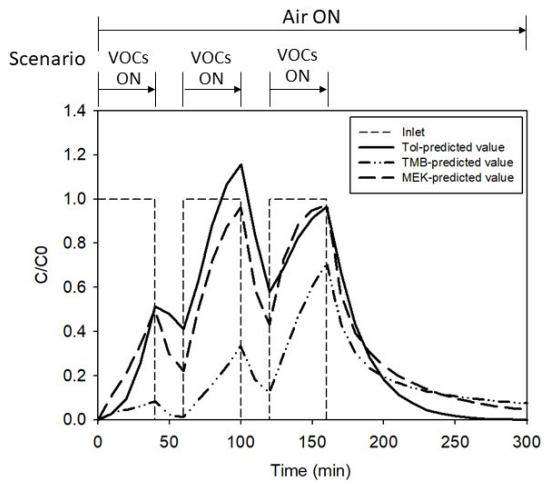


Fig. 8. Normalized effluent concentrations of VOCs estimated by the PSDM simulations (lines) at a dynamic loading scenario.

석을 진행하기 위해, VOCs 변동 부하 조건은 다음과 같이 구성하였다. 우선 처음 40분간 혼합 VOCs 농도 총 1,500 ppm (각각 500 ppm)으로 유입된 후 20분간은 VOCs가 함유되지 않은 신선한 외부공기만 동일 유량으로 유입되며, 이 과정을 3회 반복한다고 운전 시나리오를 구성하였다. 설정한 시나리오 조건에서 PSDM을 적용하여 흡착컬럼에서 배출되는 각각의 VOC 농도를 예측하였다.

초기 40분간은 toluene > MEK > TMB 농도 순으로 VOCs가 배출되었고, 이는 연속 유입 조건과 유사한 경향이다. 40분 이후 20분 동안에는 유입되는 VOCs는 없었으나(수치 모델에 유입농도 C₀ = 0 ppm 적용), 3가지 물질 모두 탈착되어 지속적으로 유출되는 것을 확인하였다. 2회 반복 유입에서 toluene은 유입 농도 대비 더 높은 농도가 배출되었고, MEK은 유입 농도와 유사한 농도가 배출되었다. 이후 VOCs 유입이 중단된 20분 동안에는 3가지 물질 모두 탈착되었다.

변동 부하 유입을 반복함에 따라 TMB의 유입농도 대비 배출농도가 점점 높아져 toluene과 MEK와의 유입농도 대비 배출농도의 차이가 점점 작아졌다. 특히 TMB의 배출농도가 높아짐에 따라 VOCs가 유입

되는 40분 동안의 toluene의 탈착량이 낮아지는 것을 확인하였다. 3회 반복 유입한 160분 이후 toluene의 배출농도는 다른 두 물질에 비해 가장 빨리 낮아졌다. 이는 toluene의 탈착이 TMB과 MEK에 비해 더 빠르게 일어나기 때문이다. 반복 변동 부하 유입에 따라 TMB 흡착량이 줄어들어 Toluene, MEK가 TMB 와의 경쟁 흡착에 영향을 덜 받게 되므로, 이에 따라 Toluene, MEK의 탈착으로 인한 배출농도가 낮아지는 것으로 판단된다. 수치해석 결과를 바탕으로 흡착제의 운전 주기를 결정하기 위해서는, 흡착능이 가장 낮은 toluene의 파과곡선을 우선적으로 고려하여 판단할 필요가 있다.

변동 부하 유입에 따른 300분간의 예측 파과곡선의 물질별 흡착량은 TMB가 72 mg/g으로 가장 높았으며, toluene과 MEK는 각각 30 mg/g, 26 mg/g 수준이었다. 300분 동안의 탈착률은 toluene, MEK, TMB 순이며, 특히 toluene은 흡착된 양의 100%가 탈착되었다. MEK는 흡착량 중 70% 수준의 18 mg/g이 탈착되고, TMB의 경우 흡착량의 22% 수준인 16 mg/g이 탈착되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 활성탄 대체 흡착제로 많이 사용되고 있는 소수성 제올라이트 흡착제를 대상으로 다양한 습도 조건 및 혼합 물질 유입조건에서 VOCs의 경쟁 흡착 성능을 평가하였다. 또한 PSDM 수치 모델로 흡착능 예측을 수행하고, 실제 컬럼 실험 결과와 비교 검토하였다.

친수성 제올라이트 13X는 습도가 존재하는 조건에서 VOCs 흡착량이 현저히 낮아져 실제 현장에서 사용할 수 없을 것으로 판단된다. 반면 소수성 제올라이트 Y는 다양한 상대습도 조건에서 흡착량이 일정 정도 유지되었다. MEK는 고습도(80%) 조건에서 흡착량이 매우 낮아졌는데, 이는 MEK가 toluene과 TMB에 비해 water solubility가 매우 높아 수분과의 경쟁

흡착 경향이 다르기 때문이라고 판단된다.

대상 VOCs를 혼합하여 유입하면 MEK과 toluene의 경우 실험 시작 60분 이후 경쟁흡착에 의해 탈착되어 유입농도보다 더 높은 농도로 배출되었다. 흡착수치 모델(PSDM)의 연속 유입 예측결과는 컬럼 실험 결과에 비해 toluene과 MEK의 파과된 이후 탈착량이 다소 낮게 예측되었다. 이는 실제 컬럼 실험에서는 VOCs 3종의 경쟁 흡착뿐만 아니라 수분과도 경쟁 흡착이 이루어졌기 때문인 것으로 판단된다. 변동 유입 부하 조건에서는 반복 유입에 따라 VOCs 배출농도가 점점 높아졌고, 이는 흡착된 VOCs가 흡착제 내부에 계속 축적되었기 때문인 것이다. 이 실험 및 모델 해석 결과를 활용하여 실제 현장 조건을 반영한 흡착제 재생 또는 교체 주기를 선정할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2020년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단 기후변화대응기술개발사업(2017M1A2A2086642)과 환경부 「기후변화특성화대학원사업」의 지원으로 수행되었습니다.

References

- Brihi, T.-E., Jaubert, J.-N., Barth, D., Perrin, L. (2003) VOCs Isotherms on Day Zeolite by Static and Dynamic Methods: Experiments and Modeling, Environmental Technology, 24(10), 1201-1210. <https://doi.org/10.1080/0959330309385662>
- Gallego, E., Roca, F.J., Perales, J.F., Guardino, X. (2013) Experimental evaluation of VOC removal efficiency of a coconut shell activated carbon filter for indoor air quality enhancement, Building and Environment, 67, 14-25. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2013.05.003>
- Izadyar, S., Fatemi, S. (2013) Fabrication of X zeolite based modified nano TiO₂ photocatalytic paper for removal of VOC pollutants under visible light, Industrial Engi-

- neering Chemistry Research, 52(32), 10961-10968. <https://doi.org/10.1021/ie400416e>
- Jung, M.-Y., Suh, S.-S. (2019) Adsorption and Diffusion Characteristics of Benzene, Toluene, and Xylene Vapors on Activated Carbon and Zeolite 13X, Korean Chemical Engineering Research, 57(3), 358-367, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.9713/kcer.2019.57.3.358>
- Kang, S.-C., Lee, H.-Y., Park, Y.-H. (2015) A Study on Dealumination of NaY Zeolite and its VOCs Adsorption Properties, Korean Chemical Engineering Research, 53(3), 339-349, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.9713/kcer.2015.53.3.339>
- Kim, K.-R., Lee, J.-Y., Lee, C.-M., Kwon, S.-M., Cho, S.-J., Sin, J.-H., Eo, S.-M., Shin, Y.-S., Cho, M.-S., Kim, J.-W., Kim, J.-H., Lee, Y.-K. (2020) Volatile content and VOCs emitted from inks used in the printing industry, Journal of Odor and Indoor Environment, 19(2) 166-176, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.15250/joie.2020.19.2.166>
- Lee, C.-H., Kam, S.-K., Lee, M.-G. (2017) Adsorption Characteristics of Dimetridazole Antibiotics on Activated Carbon Prepared from Agricultural Waste Citrus Peel, Korean Chemical Engineering Research, 55(6), 798-806, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.9713/kcer.2017.55.6.798>
- Lee, J.-J. (2018) Study on Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic Parameters for Adsorption of Brilliant Green by Zeolite, Korean Chemical Engineering Research, 56(1), 112-118, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.9713/kcer.2018.56.1.112>
- Lee, M.-G., Lee, S.-W., Lee, S.-H. (2006) Comparison of vapor adsorption characteristics of acetone and toluene based on polarity in activated carbon fixed-bed reactor, Korean Journal of Chemical Engineering, 23(5), 773-778, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.1007/BF02705926>
- Lee, S.-W., Cheon, J.-K., Park, H.-J., Lee, M.-G. (2008) Adsorption characteristics of binary vapors among acetone, MEK, benzene, and toluene, Korean Journal of Chemical Engineering, 25(5), 1154-1159, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.1007/s11814-008-0190-3>
- Lee, S.-W., Na, Y.-S., An, C.-D., Lee, M.-G. (2012) Comparison of Desorption Characteristics of Water Vapor on the Types of Zeolites, Journal of the Environmental Sciences, 21(12); 1463-1468, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5322/JES.2012.21.12.1463>
- Park, C.-G., Yoo, N.-J., Chol, B.-K., Ko, K.-B. (2009) A treatment of low-leveled high-volume VOCs emitted from printing process using concentration with zeolite adsorptive honey rotor and catalytic combustion system, Journal of the Environmental Sciences, 18(3), 283-288, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5322/JES.2009.18.3.283>
- Park, J.-H., Kang, S.-Y., Song, I.-H., Lee, D.-W., Cho, S.-Y. (2018) Characteristics of long-term behavior of VOC species in Korea - PAMS data analysis, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 34(1), 56-75, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2018.34.1.056>
- Park, S.-H., Kim, H.-J., Jeon, Y.-W. (2015) Toluene adsorption on acid treated activated carbon, Journal of Odor and Indoor Environment, 14(4), 351-356, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.15250/joie.2015.14.4.351>
- Yang, C., Qian, H., Li, X., Cheng, Y., He, H., Zeng, G., Xi, J. (2018) Simultaneous removal of multicomponent VOCs in biofilters, Trends in Biotechnology, 36(7), 673-685, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2018.02.004>
- Yun, J.-H., Cho, K.S. (2017) A review on the treatment of volatile organic compounds using absorbents, Journal of Odor and Indoor Environment, 17(2) 95-121, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.15250/joie.2018.17.2.95>
- Zhang, X., Gao, B., Creamer, A.E., Cao, C., Li, Y. (2017) Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review, Journal of Hazardous Materials, 338(15), 102-123. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.013>

Authos Information

안해영 (세종대학교 건설환경공학과 책임연구원)
 조윤정 (세종대학교 건설환경공학과 석사과정)
 송지현 (세종대학교 건설환경공학과 교수)