

# 열탈착법 적용을 위한 AC 및 ACF의 공기 중 유기용제 흡·탈착특성

원정일\* · 김기환 · 신창섭

\*충북과학대학 환경공업과 · 충북대학교 안전공학과

## I. 서론

급속한 경제 성장에 따른 산업구조의 고도화 및 다양화로 인하여 유기용제는 많은 사업장에서 널리 사용되는 물질의 하나로 종류도 매우 다양해져 400여종 이상이 되며<sup>1)</sup>, 사용량도 매년 10%이상 증가하고 있어 근로자에게 직접 또는 간접적으로 폭로되어 건강에 나쁜 영향을 초래하고 있다.

유기용제에 의한 건강 장애를 예방하기 위해서는 유기용제의 사용 실태파악과 정확한 작업환경측정 및 평가를 통한 작업환경관리가 산업위생학적 견지에서 매우 중요하다고 생각할 수 있다<sup>2)</sup>.

산업안전보건법에서는 유기용제 취급 근로자의 건강보호를 위해 정기적으로 작업환경측정을 해야 할 12개의 유기용제 업무 및 54종의 유기용제 종류를 정하고 있으며, 이러한 법적 규정에 의해 대부분의 사업장은 6개월에 1회 이상 측정을 하고 있다<sup>3)</sup>.

유기용제 폭로평가를 위한 작업환경측정은 주로 활성탄을 이용하여 시료를 포집하고 이황화탄소(CS<sub>2</sub>)로 탈착한 후 분석하고 있다. 그러나, 활성탄/이황화탄소 법은 작업환경 중 비극성 유기용제의 경우에는 매우 정확한 측정값을 제시할 수 있어 전 세계적으로 널리 사용되고 있으나, 알콜류, 케톤류등의 극성 유기용제 및 증기압이 낮고 반응성이 있는 아민류, 페놀류, 알데하이드류에는 탈착 효율이 매우 낮아 유기용제에 대한 근로자 폭로평가를 정확히 측정하는데는 제한점이 많다.

최근 미국, 영국등 선진국을 중심으로 유기용제 측정의 정확성을 높이고 종래의 유기용제 분석에 사용되는 용매 탈착법을 보완한 열탈착용 다공성 흡착제의 개발과 활용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나, 상용화된 흡착제가 매우 고가이며, 흡착제의 종류에 따라 선택적으로 유기용제를 흡착하여 미지의 혼합 유기용제가 발생하는 작업환경에서의 유기용제 포집에는 문제점으로 제기되고 있다.

유기용제 측정에 대한 새로운 열탈착용 흡착제의 사용 가능 여부를 평가하기 위해서는 갖추어야할 여러 가지 조건이 있으나 그중 흡착능력에 대한 특성이 매우 중요하

다. 그러나 흡착특성에 관한 대부분의 실험적 연구 대상이 비교적 가스나 증기의 농도가 높은 화학공정, 정화통 흡착용량, 대기오염 배출구의 공기 정화 장치등 이었다.

따라서 흡착제의 파과 곡선에 관한 실험적 연구도 작업환경수준보다 매우 높은 농도 조건 및 일부 유기용제를 대상으로 이루어 졌으며, 높은 농도 조건에서의 흡착특성은 낮은 농도 조건에서의 흡착특성과는 상당히 다른 양상을 보 일수 있다.

본 연구의 목적은 흡착제로서 열탈착용 고체흡착제보다 가격이 매우 저렴하고 비표면적이 커 흡착능력이 우수하면서 안정성과 재생성이 좋으며, 표면기공 분포의 특성에 따라 탈착이 쉽게 이루어지는 장점을 갖고 있는 활성탄소섬유(activated carbon fiber, ACF)의 흡착 특성을 평가함으로써 작업환경에서 발생하는 유기용제 측정용 열탈착 흡착관을 개발하고자 하였다.

## II. 실험장치 및 방법

### 2.1 열탈착용 흡착관 제작

본 연구에 사용한 흡착제는 비표면적과 벤젠의 흡착능력 등이 우수한 셀룰로즈계 활성탄소섬유를 사용하였으며 활성탄소섬유와 비교를 위해 기존의 흡착관 흡착제인 20/40mesh의 입상활성탄(activated carbon, AC)을 사용하였다.

흡착관은 길이 90mm, 외경 6.3mm, 내경 5.0mm인 stainless steel(Perkin-Elmer,UK)관을 사용하였고, 사용전에 300℃의 진공오븐에서 4시간 열처리하였으며 활성탄소섬유 150mg을 충전한 흡착관은 그림 1과 같은 절차로 제작하였다.

제작된 흡착관은 가스크로마토그래피(GC)의 컬럼 오븐(300℃)에서 주입부(300℃)에 흡착관을 장착한 후 캐리어가스(N<sub>2</sub>)를 0.1 l/min로 흘러가게하면서 1시간동안 Conditioning하여 흡착제내의 불순물을 제거하였다.

### 2.2 대상물질

열탈착용 흡착제로 ACF를 적용 하기 위해 사용한 유기용제의 선정은 전국에 소재하고 있는 작업환경 측정기관 75개소에서 '98년도에 실시한 유기용제 취급사업장의 작업환경측정결과 작업장 공기중 혼합 유기용제의 검출빈도가 높고, 고전적 측정방법인 활성탄/이황화탄소법으로 비교적 탈착 효율이 낮은 유기용제로 알콜류인 메틸알콜(Aldrich, USA), 케톤류인 메틸이소부틸케톤(Aldrich, USA, MIBK), 지방족탄화수소인 n-헥산(Aldrich, USA), 방향족탄화수소인 벤젠(Aldrich, USA) 할로젠 화합물인 트리클로로 에틸렌(Aldrich, USA, TCE), 글리콜에테르류인 메틸셀로솔브아세테이트(Aldrich,

USA, EGMEA)를 사용하였다.

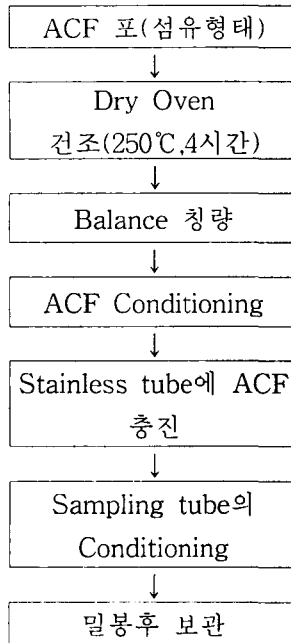
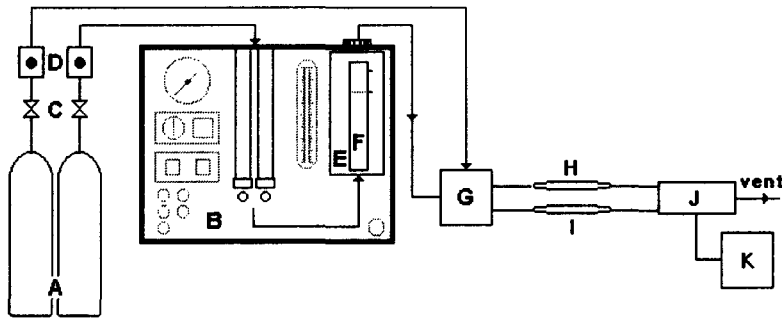


그림 1. Preparation of sampling tube using ACF

### 2.3 기지농도(Known Concentration)제조 및 실험

흡착특성을 실험하기 위해 많은 양의 유기용제 증기를 지속적으로 공급해 줄 수 있는 동적 방법(dynamic system)을 사용하였으며, 실험장치는 그림 2와 같다. 표준가스 발생기(Permeator Gastec, Japan, Model PD-1B)에서 실험대상 유기용제의 증기를 발생시켰으며, 희석가스로는 질소를 사용하였다. 표준가스발생기의 농도는  $C=(K \times Dr \times 10^3)/Fr$ 의 식에 의해 구하였다. 이때, K는 가스계수, Dr은 확산계수, Fr은 유량(ml/min)을 나타낸다. 유량과 확산 튜브를 바꿈으로써 유기용제 농도를 조절하였고 혼합 장치 내에서 만들어진 농도가 균일하게 혼합 되도록 하였으며 농도가 일정하게 유지되는지를 확인하기 위하여 혼합장치에서 가스실린지(gas tight syringe #1705,Hamilton Co. USA)로 30 $\mu$ l의 기체를 뽑아 GC에 주입하여 일정 농도가 유지되는지를 확인 한후 200 ml/min의 유량으로 실험대상 물질을 H.I의 sampling tube(AC 및 ACF)쪽으로 흘려주면서 흡착을 시켰다. 탈착 특성을 실험하기 위한 시료의 농도 수준은 유기용제 취급 작업장에서 근로자의 노출수준 범위를 고려하여 대상물질의 노출기준을 기준으로

0.001TLV에서 2.0TLV의 5개 범위로 조제 하였으며, 가스 실린지를 이용하여 GC의 packed column injector에 장착된 흡착관에 액상시료를 주입하고 5분동안 증기화시켜 흡착하였다. 분석은 ATD/GC를 이용하여 영국보건안전청(HSE)의 MDHS 72방법에 따라 실시 하였다.



- |                               |                        |
|-------------------------------|------------------------|
| A : Cylinder                  | G : Mixing chamber     |
| B : Calibration gas generator | H : AC sampling tube   |
| C : Needle valve              | I : ACF sampling tube  |
| D : Flow meter                | J : Sampling port      |
| E : Constant temperature bath | K : Gas Chromatography |
| F : Permeation tube           |                        |

Fig. 2. Schematic diagram of laboratory exposure chamber

### III 결과 및 고찰

흡착관을 이용하여 작업환경중의 유기용제를 채취할 때는 파과 현상을 주의하여야 한다. 즉 흡착제로 충전된 관에 유기용제가 함유된 공기가 도입되면 용제가 흡착제에 흡착되고 공기가 흡착 관에서 대기로 배출된다. 어느 정도 시간이 경과되어 흡착제가 포화되면 배출 가스 중에 유기용제도 따라나오기 시작하는데 이때를 파과점(Breakthrough point)이라 하고 파과점에 도달 할 때까지 흡착된 양을 파과 흡착량 이라 한다. 보통입구 용제 증기 농도의 5-10%일때를 파과점으로 정하고 있으며, 파과점 이상의 시료를 채취 한 경우에는 오염물질의 농도를 과소 평가할 우려가 있어 작업환경 측정 평가에 사용하지 않는다.

본 연구는 유기용제 취급 사업장에서 많이 사용하고 있는 벤젠, 메틸알콜, 메틸이소부틸케톤, n-헥산, 트리클로로에틸렌, 메틸셀로솔브아세이트등 6종의 유기용제에 대하여 작업환경 농도

수준에서 AC 및 ACF의 파과 실험을 행하였다. 도입기체의 유량은 실제 작업환경의 유기용제 측정시 사용하는 유량에 맞추기 위해 200ml/min, 흡착제의 충전량은 150mg으로 하였으며, 흡착시의 온도는 25℃의 일반적인 작업환경 내의 온도를 유지하고 실험을 행하여, 그 결과를 Fig.4에서 9까지 각각 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 파과점( $C_{out}/C_{in} = 0.05 \sim 0.1$ )에 도달하는 시간은 AC 충전 층 보다 ACF 충전 층에서 메틸알콜을 제외하고는 20~320분 정도 더 길었으며, 특히 MIBK, EGMEA의 파과 시간에 대한 차이가 매우 큰 것을 알 수있었다. 이는 흡착에 관여하는 흡착제의 기공 크기가 8Å~20Å사이의 미세 기공(micropore)에서 대부분 이루어지는데 AC에는 약간의 mesopore(20Å < d < 500Å)와 많은 양의 macropore(d > 500Å)로 구성되어 있는 반면 ACF는 20Å이하의 미세공이 표면에 노출되어 있어 빠른 흡착속도와 많은 흡착량을 갖는 특성에 의한 결과로 판단된다.<sup>4</sup>

파과 곡선에서 구한 흡착량은 표1과 같이 ACF에서의 흡착량이 AC에서의 흡착량 보다 1.08~3.89배 많았다. 이는 세공구조의 차이보다는 본 실험에서 사용한 흡착제의 비표면적이 AC 1,070m<sup>2</sup>/g, ACF 1,450m<sup>2</sup>/g으로 비표면적의 차이에 의한 결과로 설명 할 수 있다.

탈착 효율을 평가하기 위해 열탈착법을 이용한 혼합 유기용제의 5개 농도 수준별 탈착 효율은 표2와 같이 AC는 48.8~165.4% 인데 비해 ACF는 71.4~101.1%로 AC보다 ACF가 넓은 농도 범위에서 탈착 효율이 우수하였으며, 특히 AC에서는 n-Hexane, MIBK의 저농도 및 MeOH와 같은 극성물질의 탈착 효율이 ACF보다 매우 낮게 나타난 것을 알수 있었다.

#### IV. 결론

열탈착을 위한 작업환경 측정용 흡착관의 흡·탈착 특성을 구하는 실험을 한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

실험대상 유기용제 중 메틸알콜을 제외하고는 ACF가 AC보다 20~320분 가량 파과 시간이 길었으며, 특히 MIBK,와 EGMEA는 매우 큰 파과 시간의 차이를 보였고, 파과 곡선을 수치적분하여 구한 흡착량은 ACF가 AC 보다 1.08~3.89배 높은 흡착량을 보였다.

탈착 효율 실험에 있어서는 AC는 48.8~165.4%인데 비해 ACF는 71.4~101.1%로 AC보다 ACF가 넓은 농도 범위에서 탈착 효율이 우수하였다.

#### 참고문헌

- (1) Euro riview research in Health and Safety at work, organic solvent, pp.17,1996
- (2) 백남원, 윤충식, 정희명, 우리 나라에서 사용되는 일부 신나의 구성 성분에 관한 연구, 한국산업위생 학회지, Vol 8, pp.105~114,1998
- (3) 노동부, 산업안전보건법, 1998
- (4) S.J.Gregg, K.S.W.Sing, Adsorption, Surfa

Table 1 Adsorbed amount of VOCs on AC and ACF

Unit : g/g

adsorbate	AC	ACF
n-Hexane	0.143	0.108
Benzene	0.0091	0.0098
TCE	0.264	0.307
MIBK	0.288	0.475
Methanol	0.029	0.038
EGMEA	0.009	0.035

Table 2 The desorption efficiency of VOCs on AC and ACF

Components	Sorbent	Desorption efficiency(%)				
		0.001 TLV	0.01TLV	0.5TLV	1.0TLV	2.0TLV
n-Hexane	AC	165.4	114.4	105.7	86.6	94.9
	ACF	83.6	97.1	95.7	94.3	95.3
MeoH	AC	48.8	71.1	91.2	94.0	84.0
	ACF	81.5	88.5	91.8	97.3	88.7
Benzene	AC	84.9	100.2	100.9	99.6	99.5
	ACF	93.9	101.1	100.3	99.2	98.7
Trichloroethylene	AC	92.3	94.6	94.7	93.2	86.8
	ACF	92.6	93.6	95.7	88.5	84.7
MIBK	AC	66.3	70.5	75.5	84.7	73.8
	ACF	71.4	74.1	75.2	85.8	77.4
EGMEA	AC	72.7	72.2	89.5	78.4	82.0
	ACF	88.7	88.6	91.5	91.1	92.8

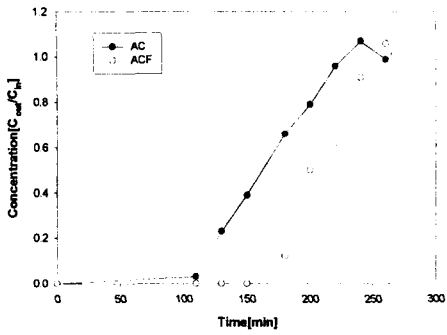


Fig. 4. Breakthrough curve of n-Hexane at 25°C.

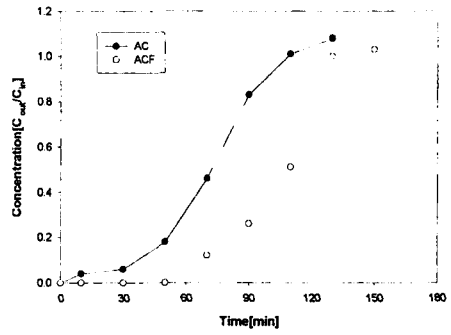


Fig. 5. Breakthrough curve of Benzen at 25°C.

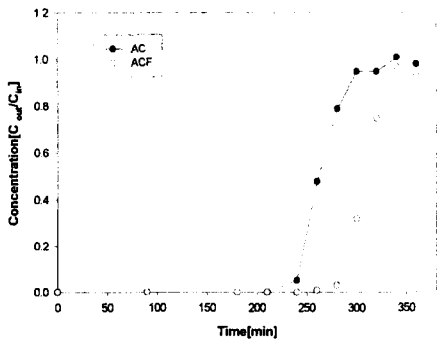


Fig. 6. Breakthrough curve of TCE at 25°C.

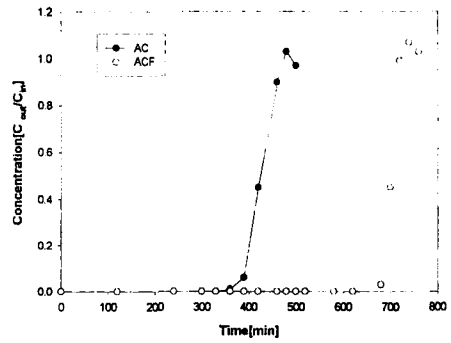


Fig. 7. Breakthrough curve of MIBK at 25°C.

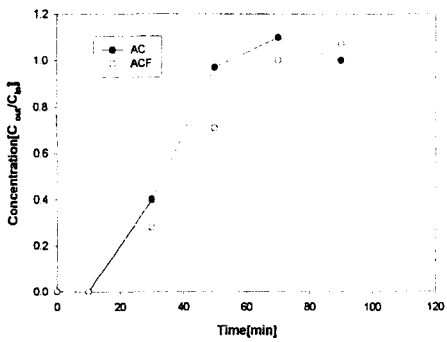


Fig. 8. Breakthrough curve of Methanol at 25°C.

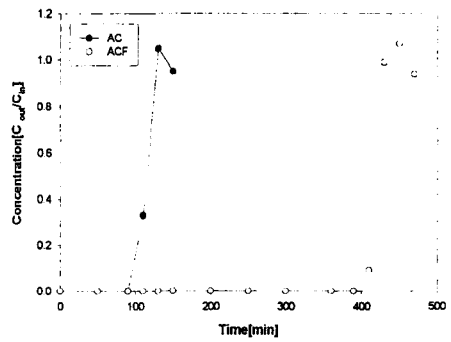


Fig. 9. Breakthrough curve of EGMEA at 25°C.