

강염기성 음이온교환 섬유 스크러버를 이용한 SO₂의 흡착특성

황택성[†] · 최재은 · 강경석*

충남대학교 공과대학 화학공학과, *(주) 시온텍
(2002년 6월 17일 접수, 2002년 9월 10일 채택)

Adsorption Properties of SO₂ Using Fibrous Strong-base Anionic Ion Exchange Scrubber

Taek-Sung Hwang[†], Jae-Eun Choi, and Kyung-Suk Kang*

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

*Siontech Co., Daejeon 305-764, Korea

[†]e-mail : tshwang@cuvic.cnu.ac.kr

(Received June 17, 2002; accepted September 10, 2002)

요약: 본 연구는 이온교환 부직포를 이용하여 대기중의 아황산 가스를 흡착제거 시키기 위하여 가스의 농도는 100~200 ppm, 유속을 0.6~1.0 m/sec, 습도를 30~90 RH%로 하여 SO₂의 흡착량을 측정하여 음이온교환 섬유 스크러버의 최적조건을 도출하였다. 이온교환체의 이온교환 용량은 pH=4에서 최대 3.75 meq/g이었으며 또한 유속이 0.6 m/s일 때 흡착평형시간이 30시간으로 최대를 나타냈으며, 온도가 80 °C일 때 흡착평형시간이 최대 10시간이상 짧아지는 경향을 나타냈다. 농도가 200 ppm의 경우 이온교환 섬유의 리간드와 SO₂와의 반응속도가 빨라져 흡착 파파가 빨라지는 경향을 나타냈으며 또한 스크러버 내의 상대습도가 90%일 때 7.6%/h의 제거율을 보였는데 이는 상대습도가 30%일 때 4.6%/h보다 30%정도 높은 제거율을 나타내었으며 또한 5 wt% NaOH 용액으로 5분 이내에 완전 탈착이 되었다.

ABSTRACT : The purpose of this research is to absorb and remove sulfur dioxide existing in the air by using ion exchange non-woven fabric. So we found out very appropriate condition of anionic exchange fabric scrubber by measuring amount of SO₂ adsorption under the atmosphere that concentration, velocity, and humidity was 100~200 ppm, 0.6~1.0 m/sec, and 30~90 RH%, respectively. Ion exchange capacity of ion exchanger showed the maximum value, 3.75 meq/g at pH 4, and adsorption equilibrium time was the maximum value, 30 h when gas velocity was 0.6 m/sec, moreover, at 80 °C, adsorption equilibrium time tended to decrease more than 10 h. When concentration was 200 ppm, while reaction speed between SO₂ and ligand of fibrous ion exchanger was getting faster, adsorption break point had a tendency to get faster as well. In addition, when relative humidity in the scrubber was 90%, adsorption efficiency was 7.6%/h that seemed to be 30% higher than 4.6%/h coming from the condition that relative humidity had been 30%, and it was totally absorbed under 5 wt% NaOH solution in 5 minutes.

Keywords : scrubber, fibrous ion exchanger, sulfur dioxide, swelling ratio, adsorption capacity.

서 론

최근 과학과 산업의 발달로 에너지 수요가 증가하고 있으며, 이에 따른 각종 환경 오염 물질의 배출로 인한 환경 오염 문제가 국제적, 사회적 문제로 대두되고 있는 실정이며 이의 발생을 억제하기 위한 규제가 선진국을 중심으로 환경 협약체결등 법제화로 강화되고 있다.¹⁻³

이러한 환경오염 배출물질은 크게 산성가스와 염기성가스로 대별되며, 이들에 의한 대기환경 공해는 물론 산성비 등으로 토양의 산성화를 가속시켜 농작물은 물론 산림 등에 매우 심각한 영향을 미쳐 이의 해소를 위한 대책에 부심하고 있다.

지금까지 알려진 대표적인 산성유해가스는 HCl, SO_x, NO_x 등으로⁴⁻⁶ 이중 SO_x가스는 대표적인 산성가스로 대기중의 산소, O₃ 등과 1, 2차 반응을 통하여 산성비, 토양 산성화의 주된 원인으로 여겨지고 있다. 따라서 이들로부터 대기오염을 방지하기 위하여 SO_x 가스의 제거가 필수적이라 하겠다.

이들을 제거하기 위해 현재 알려진 방법에는 흡수, 흡착, 연소방법이 있다. 흡착은 활성탄과 같이 비표면적이 큰 흡착제표면에 기체분자가 흡착되는 성질을 이용, SO_x를 흡착탑에 통과시켜 오염물질을 제거하는 기술로 이는 회수가치가 있거나 연소성이 없고, 농도가 희박한 경우에 유리한 방법으로 선진국의 경우 80년대 초까지 많이 활용되었으나 흡착제를 주기적으로 교체해야 하며, 설치면적이 크게 소요되는 단점이 있어 사용이 감소하고 있는 추세이다.

한편 연소방법은 오염 기체에 함유된 가열성 가스, 증기, 악취를 직접 또는 화학적으로 연소시켜 제거하는 기술로서 배기량이 많고, 오염가스의 농도가 낮을 때 사용가능한 기술이나 이들은 백금과 같은 고가의 촉매 등을 사용하고 설치비용이 많이 들고 작업조건이 까다로운 단점을 지니고 있다.

마지막으로 흡수는 오염된 기체를 액상 흡수제와 접촉시켜 오염물질이 화학흡수제에 용해되거나 화학적으로 반응하는 성질을 이용, 유해가스를 제거하는 기술로 용해성을 높이는 충전물 충전탑에 SO_x를 통과시켜 제거하는 방식으로 운전 조건이 간단하고 조작 및 설치가 용이하여 산업현장에서 가장 일반적으로 사용되고 있다. 그러나 흡수방식은 제거효율이 낮

고 설치면적이 크게 소요되며, 특히 다량의 물을 사용하여 2차 공해를 유발하고 빠른 유속에서 flooding 현상이 발생하여 효율을 감소시키는 단점이 있어 이의 해결이 시급한 실정이다.⁷⁻⁹

따라서 본 연구에서는 흡착, 연소 및 흡수법의 단점을 보완한 고효율, 선택흡착과 재생이 가능한 이온교환섬유 충전한 이온교환 스크러버를 이용하여 농도 유속, 온도를 변수로 SO₂의 흡착특성을 고찰하였으며 이를 토대로 최적 흡착특성을 규명하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에 사용한 SO₂는 (주) 대성 산소의 순도 99.99%의 20000 ppm 표준가스를 희석하여 사용하였으며, 이온교환 섬유는 (주) 시온텍에서 공급하는 Table 1과 같은 물성을 지닌 Fiban AK-22를 사용하였다. 또한 Na₂CO₃, HCl, NaOH는 (주) 덕산화학의 특급시약을 사용하였으며 기타 용매 등은 특급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

실험장치. 본 연구에서는 Figure 1과 같은 이온교환 스크러버를 자체 제작하여 사용하였다. Figure 1의 장치는 재생액 탱크 (1), 섬유 이온교환체 (2), 재생액 펌프 (3), 컴프레서 (4), 유량계 (5), 콘트롤판넬 (6), 공기와 SO₂ 가스혼합을 위한 mixing chamber(7)로 구성되어 있다. 본 장치는 이온교환 흡착탑의 상단에 노즐을 설치하여 재생액을 주기적으로 분무가 가능하도록 콘트롤판넬을 설치하였으며 SO₂가스의 흐름은 이온교환 섬유와 충분히 접촉할 수 있도록 상향식으로 운전하도록 되어있다. 또한 운전 중 압력손실을 줄이기 위해 섬유 이온교환체를 7.5 mm 간격으로 수직 설치하였고, 흡수탑의 재질은 SO₂가스에

Table 1. Basic Properties of Fiban AK-22 Ion Exchanger

material	Fiban AK-22
matrix	Acrylic
function group	-NH, -NH ₂ , -COOH
surface density (g/m ²)	542.2
ion exchange capacity (meq/g)	3.5~6.0 (-NH, -NH ₂) > 1 (-COOH)
water uptake (gH ₂ O/g)	1.0~2.0
filament diameter (μ)	20~40

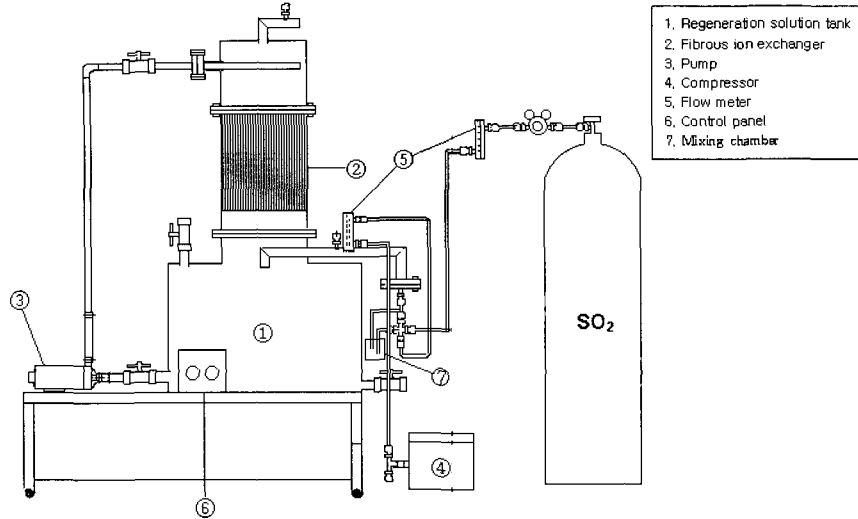


Figure 1. Schematic diagram of ion exchange scrubber.

의한 부식을 고려하여 아크릴재질을 사용하였으며, SO₂가스 체류시간과 유량조절은 조절식 콤프레서를 사용하여 조절이 가능하도록 설계하였다.

팽윤율 측정. 흡착·재생 공정에서 Fiban AK-22 이온교환 섬유의 팽윤성이 SO₂의 흡착에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 함수율을 측정하였다. 이온교환 섬유의 함수율을 측정하기 위하여 일정량의 건조 섬유 무게를 측정하고 탈 이온수에 24시간 침적시킨 후 과량의 탈이온수를 제거한 후 무게를 측정하고 식(1)을 이용하여 섬유 이온교환체의 팽윤율을 계산하였다.

$$\text{Swelling Ratio (S.R.)} = \frac{\text{swelling volume of copolymer}}{\text{apparent volume of drycopolymer}} \quad (1)$$

이온교환 용량 측정.¹⁰ 이온교환 섬유의 이온교환 용량은 다음과 같은 과정을 통하여 이온교환 용량을 측정하였다. 우선 시료 일정량을 10% 수산화나트륨 수용액으로 충분히 세척하여 OH-form으로 치환시킨 다음 증류수로 중성이 될 때까지 세척하고 70 °C에서 건조하였다. 건조된 수지 일정량을 정확히 평량한 후 250 mL 삼각플라스크에 넣은 다음 0.1 N 염산으로 총 부피가 100 mL 되도록 제조한 용액을 넣고 24시간 교반시켜 평형에 이르게 한 후 상등액 10 mL를 분취하여 페놀프탈레인 지시약을 넣고 0.1 N 수산화나트륨 표준용액으로 적정하고 식(2)에 의하여

이온교환 용량을 계산하였다.

$$\text{Capacity (meq/g)} = \frac{(V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}}) - 5(V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}})}{\text{섬유의 무게}} \quad (2)$$

여기서 NHCl, VHCl은 염산용액의 노르말 농도와 분취한 상등액의 mL이며, NNaOH 및 VNaOH는 각각 수산화나트륨의 노르말 농도와 소비된 수산화나트륨의 mL 수이다.

상대습도의 측정. SO₂의 상대습도가 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Lee 등의¹¹ 방법에 의해 미리 무게 (W)를 아는 CaCl₂ 충전 칼럼을 이용하여 SO₂의 유속을 1 L/min로 하여 5분간 통과시킨 후 다시 CaCl₂ 칼럼의 무게를 측정하여 식(3)에 의해 상대습도 (relative humidity: 이하 RH)를 측정하였다.

$$\text{RH} = \text{CaCl}_2 \text{ 무게 증가량 } (W-w) / X \times 100 \quad (3)$$

$$X = \frac{x}{760} \times a \times \frac{1}{22.4} \times 18$$

여기서 W: 흡수 전 CaCl₂ 칼럼 무게
 w: 흡수 후 칼럼 무게
 x: 수증기압(mmHg)
 a: 배기된 기체량(L) 이다.

Table 2. Adsorption Condition of Ion Exchange Se-rubber

parameter	values
inlet temperature (°C)	20, 40, 60, 80
concentration (ppm)	100, 150, 200
velocity (m/s)	0.6, 0.8, 1
desorption solvent (5 wt%)	NaOH, Na ₂ CO ₃ , Na ₂ CIO
desorption Flow rate (L/mm)	20

SO₂ 흡·탈착실험. 섬유 이온교환체의 SO₂ 가스에 대한 흡착 용량, 통과시간 및 파괴특성을 관찰하기 위하여 Figure 1의 이온교환 스크러버를 이용하여 SO₂ 가스 온도, 농도, 유속을 변수로 Table 2의 조건 하에서 흡착실험을 수행하였다.

이때 SO₂의 유속은 0.6~1 m/s, 온도는 20~80 °C, 농도 100~200 ppm 범위에서 흡착실험을 하였으며, 입구와 출구 측정구에 피토판을 사용하여 일정한 시간 간격으로 가스성분 포집법으로 흡수액에 흡수시킨 후 이온 크로마토그래피를 사용하여 SO₂ 농도를 측정 한 후 제거율을¹² 식(4)에 의해 계산하였다.

한편 SO₂ 탈착능을 실험하기 위하여 5 wt% NaOH 용액으로 탈착실험을 행하였으며, 흡·탈착 반복실험을 통하여 섬유 이온교환체의 내구성을 관찰하였다.

$$\text{제거율(\%)} = \frac{\text{통과전 농도} - \text{통과후 농도}}{\text{통과전 농도}} \times 100 \quad (4)$$

원소분석. 흡·탈착 전후의 Fiban AK-22 섬유 이온교환체의 원소의 조성 변화를 관찰하기 위하여 CE Instrument사 (model : EA 1110)의 원소분석기를 이용하여 시료를 분석하였다. 운반 기체로 헬륨을 사용하였으며 유속을 180 mL/min으로 하였다. 또한 산소의 유속은 15 mL/min으로 하여 시료를 완전 연소 후 연소 가스를 흡수관에 흡수시키고 시료의 조성을 백분율로 환산하였다.

SEM/EDX 분석. 흡·탈착 전후의 Fiban AK-22 섬유 이온교환체의 표면구조를 관찰하기 위하여 시편을 홀더에 붙인 뒤 ion sputter 내에서 ion current 5 mA로 gold coating한 후 JEOL사의 JSM-6300 Model 주사전자현미경 (SEM)으로 3000배의 배율에서 시료의 표면을 관찰하였으며 또한 Fiban AK-22

섬유 이온교환체의 SO₂의 흡착량 및 흡착 후 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 OXFORD사 Model ISIS의 에너지 분산 X선 분석기를 이용하여 이온교환 섬유의 미세 결정구조를 관찰하였다.

결과 및 고찰

팽윤율 측정. 섬유 이온교환체의 팽윤율은 흡착 공정에 있어서 섬유 이온교환체 내에서의 용매 및 용질의 확산속도 및 친화도에 영향이 있다. 따라서 본 연구에서는 스크러버 충전탑 충전제인 Fiban AK-22 이온교환 섬유의 함수율을 측정하였는데 그 결과가 Table 3에 나타나 있다.

Table 3은 스크러버 탈착액으로 사용되는 탈착시약 수용액에서 Fiban AK-22 이온교환 섬유의 팽윤율을 측정한 결과로 Table 3에서 보는 바와 같이 팽윤율은 NaOH 수용액에서 S·R=7.21로 가장 크게 나타났는데 이는 Na₂CO₃, Na₂CIO보다 NaOH가 극성이 커서 Fiban AK-22 이온교환 섬유내의 아민기와 친화력이 있어 섬유내부에 확산이 용이하여 팽윤율이 증가하는 것으로 사료되었다.

이온교환 용량 측정. Figure 2는 이온교환 스크러버

Table 3. Measured Swelling Ratio of Fibrous AK-22 Fibrous Ion-exchanger in NaOH, Na₂CO₃ and Na₂CIO

solvent	NaOH	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CIO
swelling ratio (g/g)	7.21	7.13	7.02

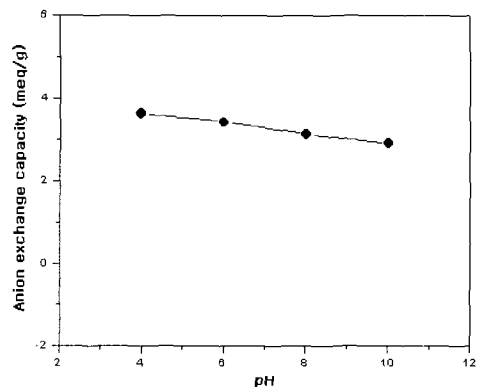


Figure 2. Anion exchange capacity as a function of pH.

의 충전재인 이온교환 섬유의 이온교환 용량을 pH 변화에 따라 측정한 결과이다.

Figure 2에서 보는 바와 같이 Fiban AK-22 이온교환섬유의 이온교환 용량은 pH=4에서 최대 3.75 meq/g이었으며 알칼리 영역에서는 감소하는 경향을 나타내었다.

이렇게 이온교환 용량이 pH=4에서 최대값을 갖는 것은 Kennedy의¹³ 연구결과에서 보는 바와 같이 pH가 감소함에 따라 수소이온의 증가로 인하여 반응이 이온교환쪽으로 진행되어 이온교환 용량을 증가시켜주는 것으로 보고하였는데 본 연구결과에서도 이와 같은 결과를 얻었으며 또한 이온교환 섬유내 리간드가 대상물질과 결합력이 증가하여 착물형성 이온강도가 증가하기 때문으로 사료되었다. 그 이후에서 이온교환 용량이 낮아지는 이유는 수소이온의 감소로 인하여 형성된 착물이 해리되어 착물이 붕괴되기 때문으로 사료되었다.

SO₂ 흡착실험. 이온교환 스크리버를 이용하여 온도, 농도 및 가스유속을 변수로 SO₂의 흡착실험을 하였는데 그 결과는 다음과 같다.

유속의 영향 : 이온교환 섬유를 이용한 가스 연속흡착실험에서 유속의 변화는 SO₂의 흡착에 매우 큰 영향을 미친다. 따라서 본 연구에서도 이들의 영향을 고찰하였는데 그 결과가 Figure 3에 나타나 있다.

Figure 3은 SO₂의 농도 200 ppm, 온도 20 °C,

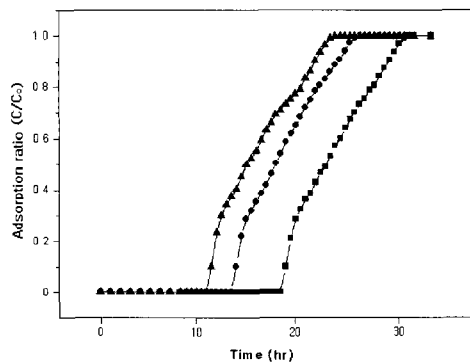


Figure 3. Normalized breakthrough curve for sulfur dioxide on Fiban AK-22 ion exchanger in difference of velocity. (C₀ : Inlet concentration, C : outlet concentration) (■) : 0.6 m/sec, (●) : 0.8 m/sec, (▲) : 1.0 m/sec.

상대습도 90%를 고정한 후 이온교환 섬유가 30단 충전된 충전탑에 유속을 0.6~1.0 m/s 범위로 변화시켜 SO₂의 흡착실험을 한 결과이다. Figure 3에서 보는 바와 같이 흡착시간이 증가함에 따라 SO₂의 흡착과파는 낮은 유속에서 길어지는 경향을 보였으며, 유속 0.6 m/s일 때 완전 흡착 평형시간은 약 30시간이었으며, 유속 0.8 m/s에서 흡착 파과시간은 약 25시간이었고, 1.0 m/s에서는 완전 흡착평형이 약 21시간이었다. 이렇게 유속 0.6 m/s에서 흡착 파과시간이 길어지는 이유는 SO₂가 스크리버내 이온교환 섬유의 내부까지 확산되어 흡착되기 때문이며 빠른 유속에서 흡착 파과시간이 짧아지는 원인은 유속이 빠름에 따라 SO₂가 섬유내부로 확산이 진행되지 못하여 흡착이 부분적으로 일어나기 때문으로 사료되었다.

온도 및 상대습도의 영향 : 이온교환 방법에 의한 SO₂ 흡착시 온도는 기체의 활동도를 증가시켜 흡착에 영향을 미친다. 따라서 본 연구에서도 이온교환 스크리버를 이용한 SO₂의 흡착실험을 온도를 변화시켜 실험하였는데 그 결과가 Figure 4에 나타나 있다.

Figure 4는 SO₂ 농도 200 ppm, 유속 1.0 m/s, 상대습도 90%에서 SO₂의 온도를 실온에서 80 °C까지 변화시켜 흡착실험을 행한 결과로 Figure 4에서 보는 바와 같이 이온교환 스크리버의 SO₂의 흡착 파과는 온도가 증가함에 따라 떨어졌으며 80 °C에서 흡착 파과시간이 최대 10시간 이상 낮아지는 경향을 보였다. 이렇게 온도의 증가에 따라 흡착 파과시간이

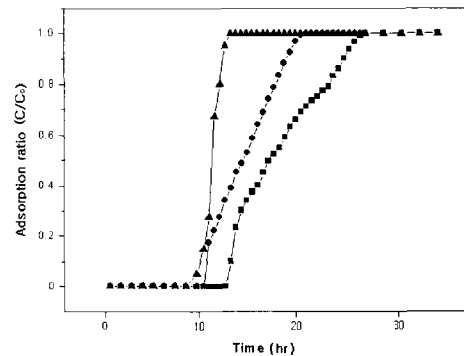


Figure 4. Normalized breakthrough curve for sulfur dioxide on Fiban AK-22 ion exchanger in difference of temperature.(■) : 20 °C, (●) : 50 °C, (▲) : 80 °C.

짧아지는 이유는 높은 온도에서 SO₂의 활동도가 증가하고 확산속도 또한 증가하며, 이온교환 섬유가 쉽게 건조되어 상대습도 (RH)가 낮아져 이온교환 반응이 느리게 진행되기 때문으로 사료되었다.

한편 산성 유해가스 특히 SO₂는 물에 대한 용해도가 매우 높아 습도에 매우 민감하게 반응한다. 따라서 본 연구에서도 가스의 농도변화에 따른 상대습도의 영향을 고찰하였는데 그 결과를 Figure 5에 나타나 있다.

Figure 5는 SO₂ 농도 200 ppm, 유속 1 m/s, 온도 20 °C로 유지하면서 상대습도의 변화에 따른 SO₂의 흡착량과의 관계를 나타낸 것으로 Figure 5에서 보는 바와 같이 SO₂의 흡착은 상대습도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였으며, SO₂ 농도 200 ppm, 상대습도 90%일 때 7.6%/h의 제거율을 보였는데 이들 결과로부터 이온교환 방식에 의한 SO₂ 흡착 시 습도가 큰 영향이 있다는 것을 확인할 수 있었고 본 연구결과는 Lee 등의¹¹ NO_x 흡착 실험결과와도 유사한 경향을 보였다.

농도의 영향 : 이온교환 스크리버에 의한 SO₂의 제거실험에서 SO₂의 농도 변화는 섬유 이온교환체의 흡착능에 많은 영향을 미친다. 따라서 본 연구에서도 이들 영향을 관찰하기 위하여 유속을 1 m/s, 상대습도 90%, 온도 20 °C로 일정하게 유지하고 SO₂의 농도를 100, 150, 200 ppm으로 변화시켜 흡착실험을 하였는데 그 결과가 Figure 6에 나타나 있다.

Figure 6은 농도변화에 따른 SO₂의 흡착 파과시간을 측정

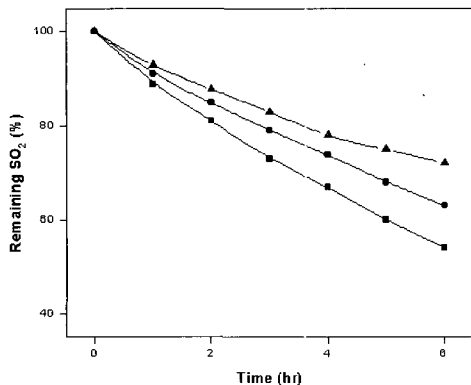


Figure 5. Plot of remaining SO₂ and time. (▲) : 30 RH%, (●) : 60 RH%, (■) : 90 RH%.

간을 측정한 결과 Figure 6에서 보는 바와 같이 흡착 파과시간은 SO₂의 농도가 증가함에 따라 파과가 빠르게 일어났으며 농도가 100, 150 ppm에서 30시간, 27시간이었으며 200 ppm에서의 파과는 약 20시간 후에 일어났다. 이렇게 파과시간이 농도가 증가함에 따라 감소하는 것은 고농도에서 이온교환 섬유의 리간드와 SO₂와의 반응속도가 빨라져 흡착 파과가 빨라지는 것으로 사료되었다.

한편 Figure 7은 농도 200 ppm, 유속 1.0 m/s, 흡착온도 20 °C, 상대습도 90%에서 흡·탈착을 반복한 내구성 실험 결과로 Figure 7에서 보는 바와 같이 이온교환 스크리버를 이용한 SO₂의 제거율은 높은 상대습도와 SO₂의 일부가 재생액에 흡수됨으로 인하여 약 97% 정도 제거되었으며 또한 흡·탈착을

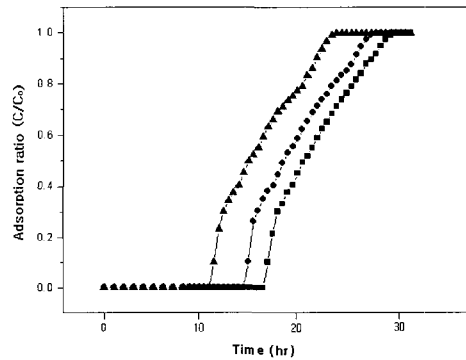


Figure 6. Normalized breakthrough curve for sulfur dioxide on Fiban AK-22 ion exchanger in difference of concentration. (■) : 100 ppm, (●) : 150 ppm, (▲) : 200 ppm.

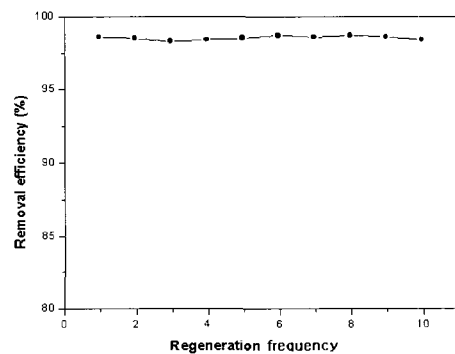


Figure 7. Plot of removal efficiency of Fiban AK-22 and regeneration frequency for sulfur dioxide.

여러 번 반복해도 스크러버의 성능저하가 없는 것으로 보아 내구성이 있다고 판단되었다.

원소분석. 본 연구에서는 순수 섬유에 흡착된 SO₂의 양을 정량적으로 확인하기 위하여 sulfur 원소분석을 하였는데 그 결과가 Table 4에 나타나 있다.

Table 4는 SO₂ 농도를 변화시켜 일정온도, 유속하에서 통과시킨 섬유를 건조시킨 후 원소분석한 결과

Table 4. Elemental Analysis of Fiban AK-22

composition of Fiban AK-22 (%)					
before adsorption					
C	H	N	S	O	
49.87	6.58	16.83	0	26.72	
after adsorption					
concentration of SO ₂ gas	C	H	N	S	O
100 ppm	49.87	6.43	16.83	4.52	22.35
150 ppm	49.87	6.45	16.83	4.31	22.54
200 ppm	49.87	6.44	16.83	4.25	22.61

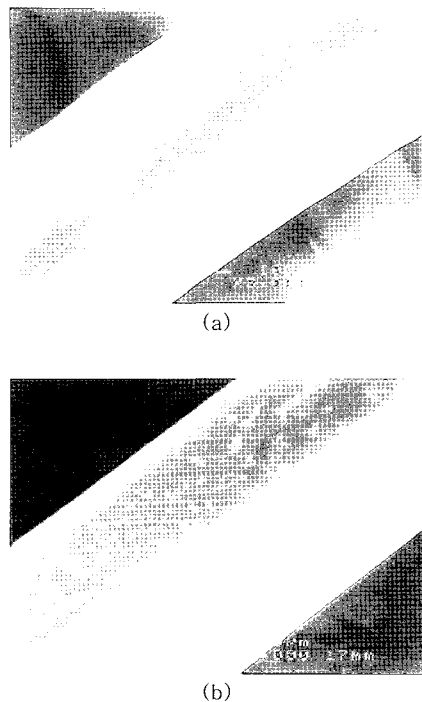


Figure 8. SEM Photographs of Fiban AK-22 Ion-exchanger before and after adsorption of sulfur dioxide.

로 Table 4에서 보는 바와 같이 농도가 증가함에 따라 통과된 섬유의 황의 농도가 증가되었으며 초기농도 100 ppm의 이온교환 섬유의 흡착된 황의 농도는 4.52%, 초기농도 150, 200 ppm의 흡착 이온교환섬유의 SO₂는 각각 4.31%, 4.25%로 약간 감소되었으나 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 또한 Fiban AK-22 이온교환 섬유의 이온교환 용량의 측정 결과와 원소분석 결과를 비교할 때 원소분석 결과 실제 흡착량이 차이가 있는 것은 앞에서 설명한 바와 같이 SO₂를 이온교환 스크러버에 통과시킬 때 상향식 구조에 의해 재생액 탱크를 통과하게 되어 탱크내의 상대습도가 높아 SO₂의 일부가 재생액에 흡수되어지기 때문으로 사료되었다. 또한 전체 SO₂의 제거량은 Figure 7에서 보는 바와 같이 97%이상으로 본 연구의 이온교환 방식 스크러버의 SO₂ 제거 성능은 매우 우수하다고 판단되었다.

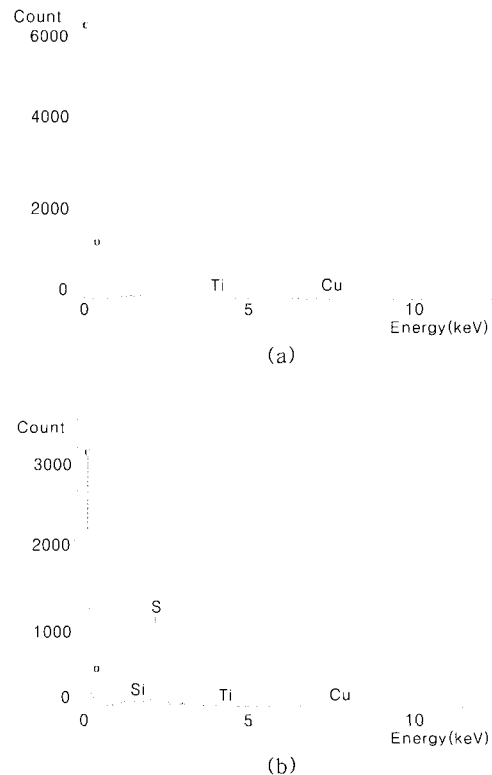


Figure 9. EDX patterns for Fiban AK-22 ion-exchanger before (a) and after (b) adsorption.

SEM/EDX 분석. SO₂ 흡착 전·후 섬유의 morphology의 변화를 관찰하기 위하여 전자주사 현미경 관찰을 하였는데 그 결과가 Figure 8에 나타나 있다.

Figure 8은 SO₂ 흡착 전후 단섬유의 SEM 관찰 결과로 Figure 8에서 보는 바와 같이 Figure 8(a)의 흡착전 섬유 표면은 표면의 주름이 매끄럽고 분명하게 나타난 반면 Figure 8(b)의 흡착 후 섬유의 표면은 SO₂의 흡착에 따라 표면에 불규칙적으로 분포되어있는 것이 희게 보이고 있다. 따라서 이들 결과로부터 이온교환섬유 표면에 SO₂가 흡착되었다는 것을 다시 한번 확인할 수 있었다.

Figure 9는 흡착 과과된 이온교환 섬유의 “S” 양을 정량적으로 알아보기 위해 측정된 EDX결과이다.

Figure 9에서 보는 바와 같이 흡착전 Figure 9(a)에서는 “S” 원소에 의한 피크가 나타나지 않은 반면 흡착후 Figure 9(b)에서는 이온교환 섬유에서는 2.5

keV 에너지에서 “S”에 의한 피크가 나타나며 또한 흡착후 “S” 원소의 함량은 4.2%로 늘어나는 것을 확인할 수 있었다. 1 keV 에너지에서의 산소에 의한 피크는 “S” 흡착전보다 낮게 나타났다. 이러한 결과로부터 탄소를 기준으로 “S”의 함량을 측정한 결과 Table 4의 원소분석에서 확인한 결과와 잘 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

SO₂의 흡·탈착 메커니즘. Fiban AK-22 섬유의 SO₂에 대한 흡착, 탈착반응 메커니즘을 고찰하였는데 그 결과가 Figure 10에 나타나 있다.

Figure 10은 SO₂ 흡착 메커니즘으로 Figure 10에서 보는 바와 같이 SO₂는 이온교환 섬유의 아민과 OH-기가 이온활성화되고 (I) 여기에 SO₂가 결합(II) 되어 탈수되면서 SO₃²⁻가 결합되어 흡착된다.

한편 결합된 SO₂ 이온을 Na₂CO₃ 재생액으로 반응 (III) 시키면 SO₂ 이온은 Na₂SO₃ 염으로 치환 (IV)

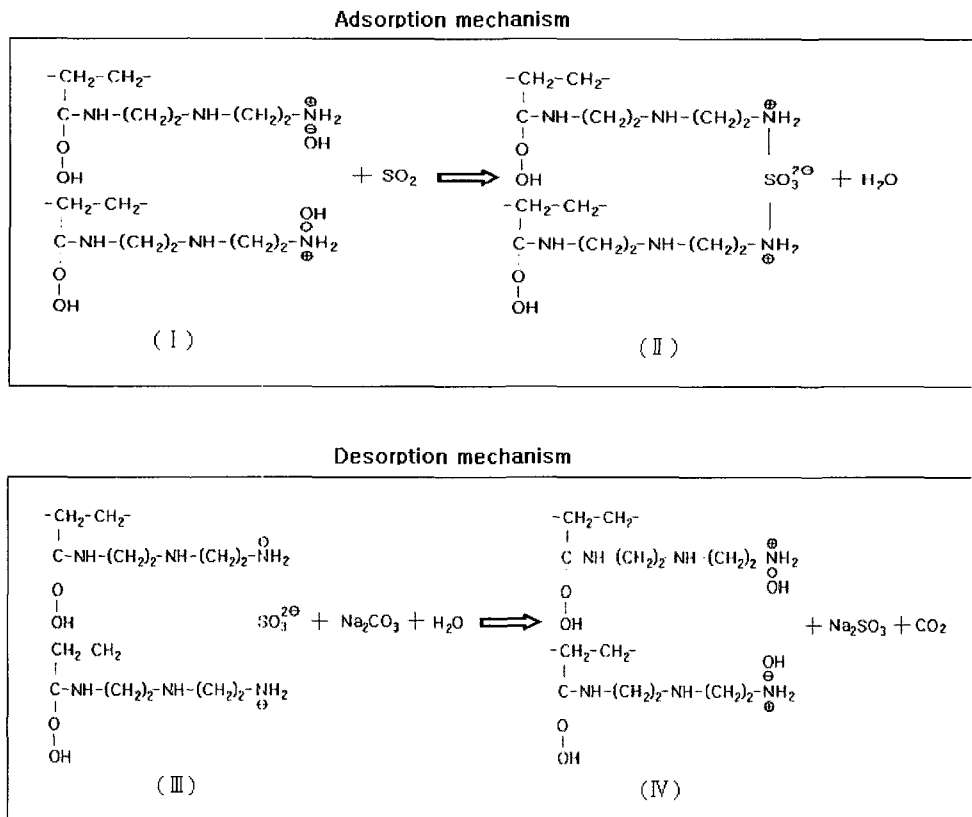


Figure 10. Adsorption and desorption mechanisms of Fiban AK-22 ion exchanger.

되고 CO₂를 생성하며 Fiban AK-22 이온교환 섬유의 아민과 OH기는 회복되어 재생되어진다.

결 론

이온교환 방식에 의한 산성 유해가스인 SO₂의 흡착실험을 하여 얻은 결과를 요약하면 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 이온교환 섬유의 이온교환 용량은 pH=4에서 최대 3.75 meq/g이었으며 pH의 증가에 따라 감소하였다.
2. 흡착시간이 증가함에 따라 SO₂의 흡착 파과는 낮은 유속에서 길게 나타났으며, 유속이 0.6 m/s 일 때 흡착 평형시간은 약 30시간, 0.8 m/s에서 25시간, 1.0 m/s에서 21시간이었다.
3. 이온교환 스크리버의 SO₂의 흡착 파과는 온도가 증가함에 따라 떨어졌으며 80 °C에서 흡착 파과 시간이 최대 10시간 이상 낮아지는 경향을 보였다.
4. SO₂의 농도가 증가함에 따라 파과가 빠르게 일어났으며 농도가 100, 150 ppm에서 30시간, 27시간이었으며 200 ppm에서의 파과는 약 20시간 후에 일어났다.
5. 상대습도가 증가함에 따라 SO₂의 제거율도 높게 나타났는데 상대습도가 90%의 경우 7.6%/h로 30%의 4.6%/h보다 30% 정도 높은 제거율을 나타내었다.
6. 농도가 증가함에 따라 흡착평형후 섬유의 황의 농도가 증가되었으며 "S"의 흡착은 평균 88%로 초기농도에 무관하였으며 SO₂의 총 제거량은 재생액에 흡수된 양을 포함 98%로 매우 높게 나타났다.

감사의 글 : 본 연구는 산업자원부의 2001년도 신기술실용화 기술개발사업 (Spin-off과제)의 지원에 의해 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. G. Gang, J. K. Lee, K. H. Lee, and H. S. Chun, *J. Korean Soc. Solid Waste Eng.*, **11**(4), 630 (1994).
2. S. C. Kwak, J. G. Gang, W. H. Kim, J. K. Lee, K. H. Lee, and H. S. Chun, *J. Korean Soc. Solid Waste Eng.*, **11**(4), 645 (1994).
3. J. Andrieu and J. M. Smith, *AIChE J.*, **27**, 840 (1981).
4. Y. O. Park and J. E. Son, *J. Korean Soc. Solid Waste Eng.*, **11**(3), 475 (1994).
5. C. T. Lee, M. S. Ahn, and S. Y. Bae, *J. Korean Soc. Solid Waste Eng.*, **12**(3), 353 (1995).
6. H. K. Lee, H. D. Cho, and S. H. Kim, *J. Chem. Eng.*, **32**(3), 273(1994).
7. Peter J. Kroll and Peter William, *Encyclopedia Env. Control Technol.*, **1**, 333 (1988).
8. Peter J. Kroll and Peter William, *J. APCA*, **36**(11), 1258 (1986).
9. Clyde R. Dempsey and E. Timothy Oppelt, *Air Waste*, **43**, 25 (1993).
10. H. M. Anasthas and V. G. Gaikar, *React. Funct. Polym.*, **27**, 23 (2001).
11. Y. K. Lee, K. J. Paeng, and K. H. Whang, *J. Korean Chem. Soc.*, **30**, 2 (1986).
12. J. Y. Park, Y. S. Koh, J. G. Jung, and J. D. Kim, *J. Korean Soc., Env. Eng.*, **22**, 211 (2000).
13. J. Kennedy, *J. Inorg. Chem.*, **22**, 269 (1961).