

Air-lift 반응기내 황화수소제거시 식물정유추출물의 역할

박종우 · 박영규^{1*} · 김정인²

UCLA 생물학과, ¹대진대학교 화학공학과, ²중앙대학교 산업경제학과

Role of Plant Extracts to Remove Hydrogen Sulfide in the Air-Lifter Reactor

JongWoo Park, Young G. Park^{1*}, and Jeong-in Kim²

Department of Biology, UCLA, Losangeles LA 94720, USA

¹Department of Chemical Engineering, Daejin University, Gyeonggi-do 487-711, Korea

²Department of Industrial Economics, Chung-Ang University, Gyeonggi-do 456-756, Korea

Abstract This paper reports on the experimental investigation carried out to evaluate the physical optimal conditions in the absorption column to remove odorous hydrogen sulfide gas. Hydrogen sulfide gas, as a highly undesirable contaminant, is most widely emitted from environmental treatment facilities. The absorbent mixed with natural second metabolites extracted from conifer trees and chemical absorbent of 2-aminoethanol was applied to remove it via chemical neutralization. The absorbent of natural second metabolites was achieved by a removal efficiency of 20-40% by itself depending on the treatment conditions, but the complex absorbent mixed with 0.1% amine chemical provides the removal efficiency of 98%. The optimal removal efficiencies have been examined against the two major parameters of temperature and pH. This study shows that the aqueous solution by natural second metabolites can be used as an appropriate absorbent in the column absorbed for the removal of hydrogen sulfide gas.

Keywords: liquid extraction, plant extract, odor, absorbent, hydrogen sulfide, mixed bioabsorbent

서 론

대기오염 발생원별 유황화합물, 질소화합물 및 탄소화합물 등에 대해서는 오염방제대책 및 새로운 기술개발 등에 힘입어 이들에 대한 처리공정의 개선이 이루어지고 있다. 이들과 함께 산업체에서 발생하는 악취성 대기가스는 대기 오염뿐만 아니라 산업체의 기계 부식, 독성, 인화성 등 제반 문제를 일으키고 있다. 이와 같은 배기가스를 정화하기 위하여 종래의 방법으로 화학필터 등을 사용하였지만 필터의 처리하는 과정에서 또 다른 환경오염 등의 여러 가지 문제점이 대두되고 있다. 다른 대체방법으로는 미생물을 이용한 배기가스 정화 시스템을 개발하여 대기오염 및 산업체 배기가스로 인한 산업체해의 주원인인 부식성, 독성, 인화성 및

작업환경 등을 개선시키고 있다. 미생물 탈취에 의한 유해 가스 제거방법은 이차공해가 없고 운전비용이 적게 든다는 이점이 있다. 그러나 미생물을 이용한 정화장치는 처리면적을 필요로 한다. 또한 투자비용도 크기 때문에 이에 대한 경제성이 문제점으로 대두되고 있다 [1-2].

위와 같은 전통적인 처리방법을 사용하지 않고 황화수소 가스를 제거하기 위하여 화학흡수제인 무기화합물인 Fe-EDTA를 이용 [3]하거나 아민계열 유기화합물에 의한 처리 방법 [4-6] 등이 제시되어왔다. 그러나 목재나 나뭇잎에 존재하는 휘발성 성분인 식물추출물 중 식물정유를 액추출하여 이용하는 방법도 하나의 대안으로서 최근에 연구 [7-8] 되고 있다. 특히 이 경우에 식물정유를 이용해 환경오염 방제 처리하는 경우는 드문 편이다. 그러나 최근에 대기가스 중 악취성분이 강한 암모니아 가스 제거를 위해 이러한 방법을 사용하는 것으로 알려 지고 있다 [9]. 식물정유는 terpene의 화학성분으로 이루어져 있으며 소나무와 침엽수류 나무의 정유성분 특성이나 조성에 관한 연구가 이루어져 왔다. 식물

*Corresponding author

Tel: +82-31-533-1970, Fax: +82-31-536-6676

e-mail: ypark@daejin.ac.kr

정유의 이용성은 의료용 및 살균용 그리고 식품조제로 사용한 바 있다 [10]. 그러나 식물정유 추출물을 환경오염방제를 위해 사용한 사례는 드문 실정이다. 특히, 이들을 악취물질의 단순형인 암모니아 가스의 중화반응을 이용하여 식물추출물을 이용한 대기 중 악취가스를 중화하고 그들의 화학적 성분을 규명하기 위한 실험은 지난번 실험결과에서 나타났다 [11-12].

본 연구는 산업시설에서 발생하는 대표적인 악취성분인 황화수소가스를 선정하여 이들을 중화처리하기 위해서 복합흡수제인 식물추출물과 모노에탄올아민을 혼합한 혼합액을 복합흡수제로 사용하였다. 이들의 처리결과에 따른 식물추출물의 물질성분들을 기기분석을 통해 제품의 화학구성성분을 밝히고 중화반응을 통한 제거효율을 열역학적인 물리적인 변수들과 연계하여 설명하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

화학공장에서 발생하는 유해가스 중 황화수소 가스 등은 자극성 있는 기체상의 물질이고 사람의 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 냄새를 주고 있다. 특히 황화수소 가스는 발생원이 다양하고 극히 낮은 농도에서도 취기를 발생하는 특성을 지닌다. 따라서 어느 정도 악취를 저감시키더라도 그에 따른 개선효과를 얻기가 어렵기 때문에 빈번한 민원의 대상이 되고 있다. 황화수소 가스는 합성섬유 공장이나 질소비료 제조공정의 화학공장에서 발생하지만 질소계의 유기물이 혐기성 분해가 일어나면서 발생하기도 한다 [13]. 이러한 황화수소의 제거효율을 평가하기 위해 300 ppm 이상의 농도로 조제한 가스를 혼합 사용하였다. 가스의 조제는 대덕가스 공업사를 통하여 일정한 농도 (3,000 ppm)로 조제한 가스를 제공받아 실험을 실시하였으며 일정한 농도로 가스농도를 혼합하기 위하여 불활성가스인 질소가스와 일정 농도로 혼합하였다. 혼합방법은 Fig. 1(b)에서 보듯이 MFC (Mass Flow Controller: Seawha, Korea)를 이용하여 고농도의 황화수소가스와 질소가스를 일정비율로 유량을 조절 (MFC 이용)하여 조제하였다.

식물정유추출을 위해 사용된 침엽수 수목재료는 소나무, 전나무 등을 사용하였다. 잎과 나무는 지면에서 1.5 m높이에서 가지를 절단하여 수집하였다. 추출된 monoterpene 물질은 분자량이 100이상의 비교적 분자량이 크고 2개의 isoprene으로 이루어진 식물체의 2차 대사과정의 중간 생성물로 알려져 있다. 대개 식물정유로 추출된 monoterpene은 지리적 변종, 계절적 영향, 조직의 연령, 침엽수의 수직적, 수평적 위치 등에 따라 성분 등이 달라 질 수가 있다. 본 연구에서는 광릉수목원 등지에서 생육되고 있는 수령 30년생의 침엽수림을 대상으로 하였으며 잎은 가을 (10월에서 11월)에 채취하였다. 정유추출을 위해서 절단된 잎과 수목의 크기는 한일믹서

기로 분쇄하여 5 cm²이하로 절단하였다. 1분간 분쇄한 후 식물추출액을 얻기 위해 샘플을 준비하였다.

복합흡수제의 제조는 아민계열의 삼천화학사의 순도 99.0%의 2-아미노에탄올인 1차 알카놀 아민인 MEA (monoethanol amine)을 구입하여 사용하였다. 식물추출용액을 베이스 물질 즉, 희석용액의 용매로 사용하였다. 사용한 MEA의 농도는 0.01%이상으로 식물에서 추출된 용액을 5배 희석한 용액에 조제하여 사용하였다.

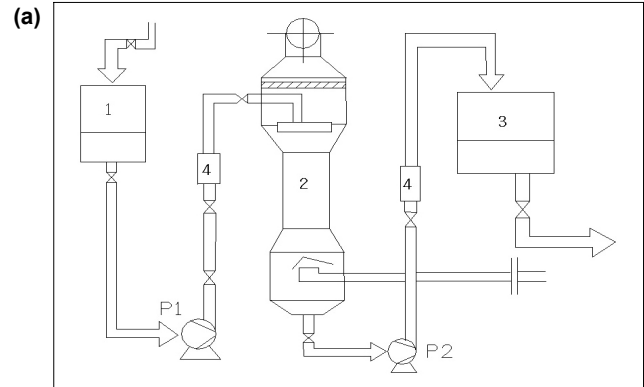


Fig. 1. Picture of experimental apparatus. (a) Schematic diagram of a scrubber tower. 1: tank of an essential oil 2: scrubber tower 3: wasted neutralized solution, 4: valve 5: P1,P2: pump. (b) Picture of experimental apparatus.

실험방법

본 연구에서 사용한 흡수탑은 입력가스로 흡수액에 air-lift 반응기를 이용하여 흡수액과 반응하여 탈취시키는 방법을 사용하였다. 탈취반응이 충분히 일어난 후에 가스검지기를

이용하여 배출구로부터 배출되는 악취대기가스 중의 황화수소의 농도를 측정하였다. 악취대기가스성분을 제거하기 위해 Fig. 1(a)의 주반응기 개략도를 도식하였다. 본 실험을 수행하기 위해 제작, 설치된 실험 장치의 흡수탑은 직경 8.9 cm, 높이 130 cm로 sus로 직접 제작하였다. 흡수탑에 흡수제 1,500 mL를 주입 한 후, MFC (Seahwa, 2 ch Automatic Gas Mixig station SHGM-2000N)로 유속을 3 L/min로 하여 가스를 흡수탑으로 공급하여 준다. 3분후 Output에서 황화수소 가스 검지기기를 이용해 나오는 가스를 측정하였다.

추출방법은 알코올과 물의 증류를 통한 제조하며 추출방법은 알코올 증류가 제대로 이루어지지기 위해 78°C온도에서 150분간 증류하는 방법으로 가열하여 이때 발생하는 증류수를 추출하기 위해 온도조절 방법의 단계를 거쳐 제조한다. 추출되는 저분자 물질이고 정유추출의 효율을 증진시키기 위해 1리터의 10% 알코올에 500 g의 분쇄샘플을 넣고 5시간동안 추출한 후 정유추출을 시도하였다. 추출을 위한 증류기는 2 kW의 용량의 전기 heating mantle를 사용하였으며 pyrex 재질의 추출장비를 제작하여 사용하였다. 추출된 정유의 양은 추출 종료 후 1시간 동안 충분히 냉각 시킨 다음 추출장치에 부착된 게이지로 감압증류 방법을 이용하여 식물정유를 추출하였다.

분석방법

식물정유 성분에 대한 GC-MS분석은 다음과 같은 실험 조건으로 진행하였다. GC/MS분석은 Hewlett Packard사의 HP6890 GC/HP5973 MSD (Mass Selective Detector)를 사용하였고 column은 HP-5MS fused silica capillary column (30.0 m, 250 μ m, 0.25 μ m, Hewlett Packard)을 사용하였다. carrier gas로는 helium이 사용되었고, injector와 detector의 온도는 250°C로 고정하였다. Oven 온도는 40°C에서 5분 정지 후 4°C/min으로 200°C까지 올려 15분간 정지시켰다. Injection Mode는 Split (50 : 1) 조건에서 SPME법으로 분석하여 분석결과 얻어진 spectrum과 Wiley library를 비교하여 동정하였다. HP 5973 MSD에서 Scan parameter인 low mass는 28, high mass는 550 그리고 acquisition mode는 scan mode 조건으로 성분들을 정량하였다 [10].

식물정유성분은 휘발성이 매우 강하기 때문에 샘플주입구의 상승온도로 인해 식물정유 샘플의 주입 후 휘발성이 강하게 나타나는 편이다. 이러한 샘플량의 휘발성으로 인해 정확한 분석이 불가능하기 때문에 이를 극복하기 위해서는 휘발성분을 재포집하는 포집관을 마이크로 시린지 주사관에 부착하여 주입을 시도하였다. 이러한 포집방법을 SPME (Solid Phase Microextraction)법을 적용하였다. 주사관 내부에 소수성 흡착력이 높은 65 μ m의 고분자섬유 (polydimethylsiloxane-Divinylbenzene: Supelco, USA)를 장착하였다. SPME 주사관을 GC 샘플주입구에서 25°C에서 30분간 추출하였다 [11]. 측정방법은 주사기모양의 SPME holder 하부의 흡착 fiber에 휘발성성분을 직접 흡착시킨 후에 바로 GC의 주입구에 주입

하여 주입구의 열에 의해 탈착시켜 분석하는 방법이다. 20 mL vial병에 시료를 넣어 밀폐하고 headspace법으로 액체시료를 fiber에 흡착시켰다. 흡착조건은 water bath에서 40°C로 유지하여 30분간 흡착하였다.

본 실험에서 사용한 SPME holder의 전체적인 구조는 총 길이 약 25 cm의 주사기와 유사한 모양이고, 하부에 길이 1 cm, 지름 0.5 mm의 매우 가늘고 짧은 흡착 fiber에 코팅되어 있는 화학물질에 휘발성성분을 직접 흡착시킨 후에, 바로 GC의 주입구에 주입하여 주입구의 열에 의해서 탈착시켜 분석하는 기구이다. 즉, 밀폐된 용기 안의 액상 또는 고체상의 시료에 존재하는 휘발성물질이 headspace의 기체상과 흡착 fiber와의 분배에 의한 흡착원리를 이용한 것이다 [12]. 따라서 신뢰성이 높은 정확한 분석결과를 얻으려면 흡착조건을 매우 신중하게 조절해야 된다. 흡착반응이 일어나는 SPME fiber는 하부의 매우 가느다란 주사바늘과 같은 대롱 속에 위치하고 있으며, 흡착 시에는 시료가 담겨있는 vial의 septum을 바늘이 통과하여 fiber가 들어있는 바늘이 시료용기의 headspace부분에 위치하게 된다. 이때에 plunger를 밀어주면 fiber는 headspace에 노출이 되어 흡착이 시작된다. 일정시간동안 흡착이 된 후에는 fiber를 다시 바늘 속으로 넣어준 후에 바늘을 용기로부터 이탈시키고, 바로 GC의 septum을 통해서 fiber바늘을 주입한 후에, 다시 plunger를 밀어 넣으면 휘발성화합물이 흡착되어있는 fiber가 주입구의 뜨거운 열에 의해서 탈착이 일어난다.

결과 및 고찰

활성물질의 화학구조 구명

SPME방법을 40°C에서 파이버에 흡착시킨 후에 GC-MS를 이용하여 분석한 결과는 다음과 같다. 40°C에서 흡착하게 되면 식물정유의 성분이 증발된 상태에서 SPME 파이버에 흡착되기 때문에 흡착성분이 제대로 측정되는 것으로 나타났다. 상온에서 잘 발견되지 않는 식물정유성분의 추출이 제대로 일어남을 알 수가 있다. 예를 들면, 송진의 경우에는 styrol, 뱃나무는 2-Coumaranone, 은행나무는 Antisal, 자작나무는 Endo-borneol, 사철나무는 1,8-Cineole, 소나무는 Borneol 등이 존재하는 것으로 나타났다. Fig. 2(a)에서 보듯이 수목에서 유효성분을 추출하는 것은 원료의 종류에 따라 여러 가지 방법이 있다. 본 연구에서 사용한 유기용매 추출법은 재료를 그늘에 말린 후 알코올의 유기용매를 이용하여 실온에서 치적시켜 추출한 것이다. 화학적 정성 분석은 추출액 중에 용매에 잘 녹지 않는 물질에서 부터 쉽게 결정화하는 방식으로 침전시켰다. 이와 같은 물질은 여과에 의해 얻을 수 있으나 대다수의 화합물들을 분리 정제하는 일은 그리 쉽지가 않다. 우선 1차 액-액용매추출 한 실험결과와 Fig. 2(a)에 나타났으며 1차 추출 후에 남은 용액을 재차 추출 한 실험 결과 약간의 성분들이 추출되는 것으로 Fig. 2(b)에

서 보여 주고 있다. 그러나 2차 추출후의 잔액을 추출한 실험 결과는 미소한 것으로 나타났다 (Fig. 2(c)). 그러나 Fig. 2(d)에서 보듯이 용매를 10%의 알코올을 이용하지 않고 물을 용매로 사용하였을 경우에 10% 알코올을 용매로 사용한 경우보다 식물추출물의 함유성분에 차이가 큰 것으로 나타났다.

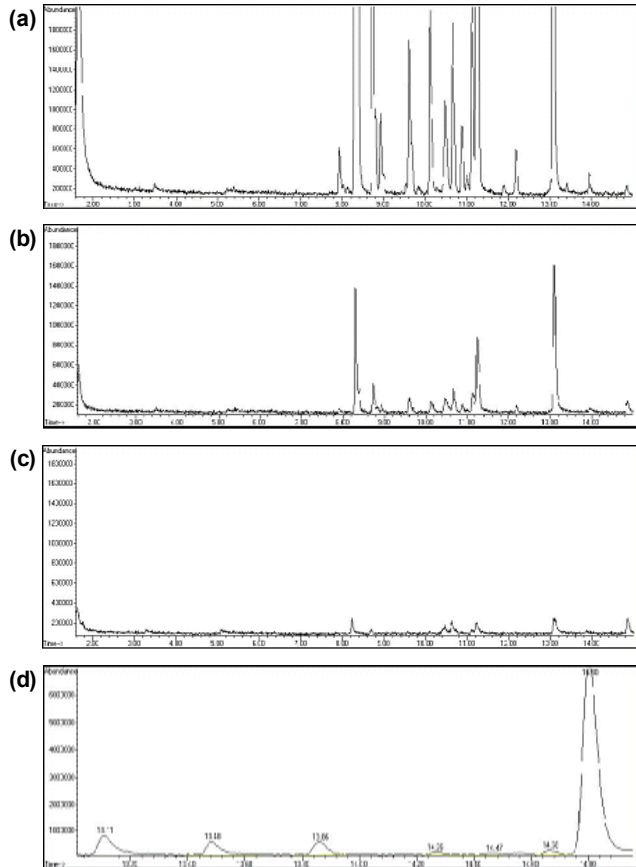


Fig. 2. A Chromatogram of extracted essential oil by GC-MS. (a) GC-MS result of first extract solution by alcohol (b) GC-MS result of second alcohol-extract solution from residue remained from 1st extract (c) GC-MS result of third alcohol-extract solution from residue remained from 2nd extract (d) GC-MS result of plant extract by water.

수목에 존재하는 휘발성 성분인 식물정유는 식물의 2차 대사물질로서 다양한 생리활성을 가지고 있다. 본 실험에서 사용된 소나무와 잣나무의 침엽수에서 추출한 식물정유성분은 알콜 등의 유기용제나 물에 의해서 추출되는 저분자 물질이다. 식물정유 성분은 monoterpene이 대부분이고 sesquiterpene류 및 diterpene류의 성분은 아주 소량인 것으로 나타났다. 특히 monoterpene의 정유인 경우에 알코올, 알데히드, 케톤, 에테르, 에스테르, 산 등으로 나눌 수가 있다.

GC-MS로 그 조성을 확인해 본 결과 식물정유는 세포질과 색소체에서 만들어 지는 것으로 알려져 있으며 주요 정유 성분들은 monoterpene인 것을 확인할 수 있었다. α -pinene이 전체화합물 100% 중 약 15%로 함유되어 있다. 그리고

Fig. 2(b)에 제시한 바와 같이, GC-MS의 기기분석 결과에 의해 추출성분의 종류를 밝혀 내는 것이다. 이렇게 하여 실험 분석결과 확인 후 주성분은 α -terpineol, carene 등의 화합물의 함량이 약 3%인 것으로 나타났다. 그리고 3%이하의 소량으로 추출한 성분은 linalool, Fenchyl alcohol 등이 있다. 이에 대한 전체 실험결과를 Table 1에 요약하였다. 문헌에 따르면 식물의 정유함량은 식물개체의 유전적인 요인 및 환경에 따라 달라질 수가 있다 [10].

Table 1. Chemical composition of essential oil extracted from plants

Terpenes	Compounds	Peak Area	Composition* (%)
miscellaneous	n Heptanol		2.0
monoterpene	α Pinene		15.0
monoterpene	Linalool		0.5
monoterpene	α Terpineol		2.6
monoterpene	Terpinene		2.1
monoterpene	Camphene		5.0
monoterpene	β Myrcene		6.5
monoterpene	Geraniol		1.2
monoterpene	δ 3-Carene		3.2
miscellaneous	D-Fenchyl alcohol		0.7
miscellaneous	Pinocarneol		6.2
miscellaneous	Cis-3-hexanol		0.1

황화수소가스 처리

황화수소가 용액 속에 흡수될 때, 흡수속도는 침수이론 (Penetration theory)에 따라 아래 식과 같이 나타낼 수가 있다.

$$N_A = 2\sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \frac{P_{A_i}}{H}$$

t 는 기스와 액체의 접촉시간이며 $\frac{\sqrt{D_A}}{H}$ 가 기스와 액체와의 흡수속도를 결정하는 중요한 변수이다 [14]. 용존 황화수소의 흡수속도 N_A 는 참고문헌 [14]에 따르면 헨리확산계수와 헨리상수의 비는 298 K일때 물에서보다 에탄올 용매에서 3.67배 높고 메탄올인 경우에는 5.88배가 높다. 그러나 식물추출물에서 황화수소의 $\frac{\sqrt{D_A}}{H}$ 의 값을 얻을 수는 없지만 앞서 언급한 비수용액 용매에서는 황화수소의 용해도가 증가한다. Table 1에서 보듯이 식물추출물 중 식물정유성분의 알코올성 성분 (n Heptanol, Linalool, α Terpineol, Geraniol, D-Fenchyl alcohol, Pinocarneol, Cis-3-hexanol)은 전체 식물정유 성분 중에 그들의 합이 13.3%을 차지하는 경우로서 식물정유의 많은 부분을 차지한다. 그들의 주요 반응 메커니즘은 monoterpene분자에 알코올 (-OH)기가 포함되어 있는 linalool, α -terpineol, geraniol 분자는 황화수소와 중화반응을 하여 설파이드염을 형성한다. 상기반응은 중화능력에 의거 이루어진 것이며, 반응결과 생성된 산/염기류는 주위에 있는 염기성과 재반응하여 염과 물로 변하는 연쇄반응의 진행에

따라 황화수소 가스농도를 떨어뜨리게 된다. 이에 따라 식물 추출물은 황화수소의 흡수속도를 증가시키는 데 기여한다. 또한 수증에서 황화수소의 용해도는 온도에 따라 크게 달라질 수 있으며 온도가 낮을 수록 용해도는 크게 증가하여 20°C와 30°C을 비교하였을 경우에 20°C에서 유해가스의 용해도는 3배이상 증가 되는 것으로 나타났다.

수증에 황화수소는 H⁺와 HS⁻ 또는 H⁺와 S²⁻로 해리되고 해리된 HS⁻는 MEA의 아미노염과 반응을 증진시켜 아미노 화합물이 된다. 또한 비극성 약취분자와 화학적으로 반응하여 가스 상태의 황화수소 가스를 이온화시켜서 (RR'NH₂ + H₂S ↔ RR'NH₃⁺ + HS⁻) 이온화한 HS⁻이온이 식물정유와 에스테르 반응하여 중화반응이 진행된다. 결국 황화수소는 물리적으로 1차적으로 황화수소 가스를 흡수하여 염기성 화합물 및 물로 분해되어 버린다.

식물추출물중 식물정유성분은 Table 1에 제시한 화학성분에서 모노테르펜류의 a-terpineol 등의 알코올기와 비극성 약취분자가 화학적으로 반응하여 가스 상태의 황화수소를 에스테르 등의 화학결합을 통해 중화 (중화반응이 이루어지면 티올 에스테르 형성되는 것을 가정)시킴으로서 황화수소 가스를 제거한다. 물의 이온화 또는 물분자들의 극성화로 인해 물-식물정유 계면에서 중화반응을 유도하는 것이다. 이들은 복합바이오흡수제와 황화수소는 복합적으로 확산 흡수되어 약취가스가 식물정유가 갖는 에스테르기와 알코올기와 중화 반응하여 이루어진다.

식물정유의 화학성분에서 중화메카니즘은 알코올기 이외에도 알데히드기, 에스테르기가 포함되어 있는 경우에 황화수소 가스와 중화반응으로 염을 형성하는 유해가스 제거능을 갖는 것으로 기발표된 논문 [7]에 식물정유와 중화반응의 주요반응가설을 나타냈다. 즉, 이러한 식물정유 중화반응 가설에 의한 반응결과는 생성된 일부의 산/염기류는 주위에 있는 염기성과 재반응하여 염과 물로 변하는 것으로 발표하였다 [7]. 이와 같은 황화수소 가스가 식물정유와 어떤 비율로 공존할 때에 그 혼합물이 무취 또는 거의 무취와 같은 정도로 약해질 수 있다. 이와 같은 앞서 언급한 중화반응의 화학반응은 반응물간의 배향적 관계가 있는 황화수소 가스가 서로 짜 맞춤을 Odor Pair인 것으로 설명하고 있다 [15]. 황화수소 가스의 중화는 취기강도의 경감과 취기질의 개선 즉, 불쾌성이나 혐오성의 제거를 특징으로 하며, 특히 비교적 저농도의 취기대책에 유리하며 경험적으로 서로 조합시켜 분무, 살포 등의 방법으로 유해가스 제거에 적용할 수 있다 [11].

황화수소 처리조건 1: 식물추출물과 MEA배합율의 관계

황화수소 가스 제거에 사용하는 식물정유와 1차 에탄올 아민은 중화반응을 한다고 알려져 있다. 흡수탑내 황화수소의 분사는 질소가스와 혼합하여, 들어온 황화수소 가스와 시간, 공간적 교류를 유도한다. 비교적 긴 체류시간에 따라 식물정유의 유체흐름에 따른 확산이 증가하여 식물정유와의 반응성으로 인해 수증에 함유된 황화수소 가스와의 결합을

쉽게 유도할 수가 있다.

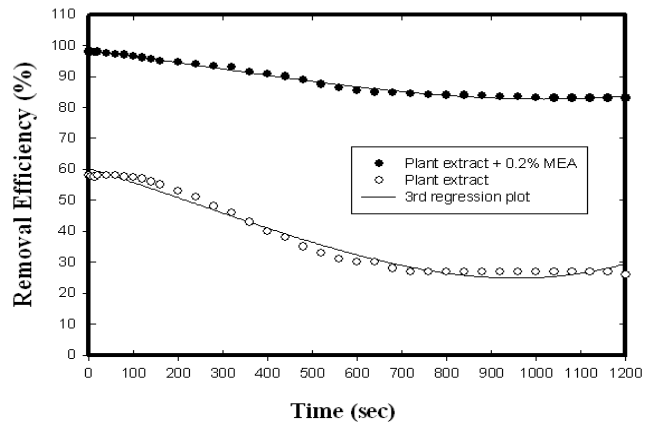


Fig. 3. Comparisons of removal efficiencies between plant extract and mixed absorbent at a 220 ppm concentration of H₂S at 25°C, pH = 7.2.

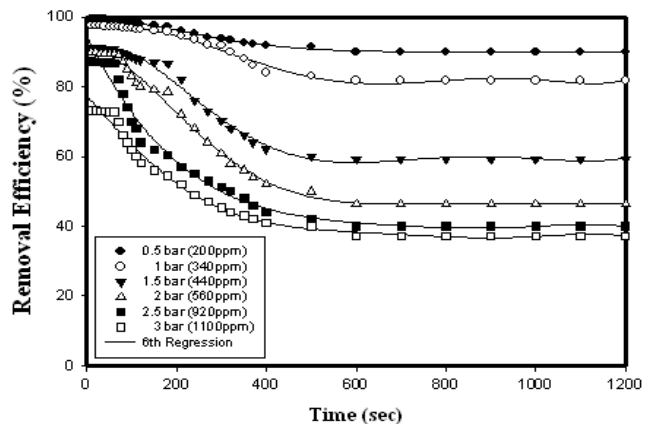


Fig. 4. Removal efficiencies of hydrogen sulfide gas according to initial concentration of hydrogen sulfide in the scrubber tower. Experimental conditions were performed with mixed absorbent of 0.1% MEA and explant extract at 25°C, pH = 7.2.

Fig. 3은 식물추출물만을 사용하는 경우에는 황화수소처리 효율이 30-40%인 것을 보여준다. 반면, 아민계열의 2-아미노에탄올을 첨가하는 경우에 0.2%의 농도에서 황화수소의 처리효율은 90%이상 증가하는 것으로 나타났다. 또한 Fig. 4에서 보듯이 황화수소의 초기농도는 처리효율에 상당한 영향을 미친다. 실험결과는 황화수소의 농도가 200 ppm인 경우에는 처리효율이 90%이상 나타난다. 그러나 황화수소의 초기농도가 1100 ppm로 5배이상 증가하게 되면 그 처리효율이 40%대로 떨어진다. 결과적으로 황화수소가스의 초기농도가 200 ppm씩 증가하는 경우, 상응하는 처리효율은 10~20% 감소하는 경향이 나타났다. 그러므로 초기 황화수소의 농도가 높은 경우에는 식물추출물의 농도를 조절하거나 첨가물을 넣어서 처리효율을 증진시킬 수 있는 방법을 생각하여야 할 것이다.

그러므로 Fig. 5에서 보는 바와 같이 황화수소가스 제거 실험결과와 용매를 증류수와 추출물로 하였을 때 200 ppm의 MEA의 초기농도에서 농도에 따른 제거율을 알아보는 실험을 수행하였다. Fig. 5에서 보듯이 증류수에서 MEA에 따른 제거율을 비교해 보면 MEA가 0.001 wt%일때 황화수소가스는 164 ppm, 0.005 wt%에서는 90 ppm, 0.01 wt%에서는 33.8 ppm, 0.05 wt%에서는 15 ppm, 0.1 wt%에서는 0 ppm으로 0.1 wt%에서 황화수소가스는 모두 제거되었다. MEA의 농도가 증가함에 따라 제거되는 황화수소가스의 양은 아민과의 황화수소가스와 중화반응으로 제거효율이 높아졌다. 그러나 그 비율은 MEA가 0.001 wt%에서 0.005 wt%로 증가되었을 때는 74 ppm 감소하였으나 0.005 wt%에서 0.01 wt%로 증가되었을 때는 56.2 ppm, 0.01 wt%에서 0.05 wt%로 증가되었을 때는 18.8 ppm, 0.05 wt%에서 0.1 wt%로 증가하였을 때는 15 ppm 감소되었다. 이는 MEA의 농도에 따라 황화수소가스의 제거율은 높아지나 일정농도 이상에서는 감소폭이 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 이는 용매를 추출물을 사용하는 경우에서도 비슷한 경향을 보였다.

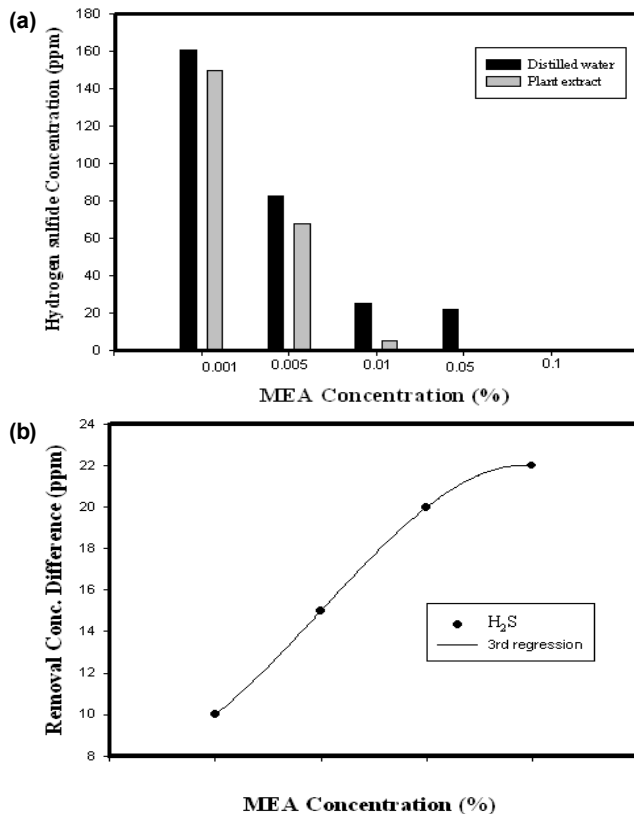


Fig. 5. Experimental comparisons between distilled water and plant extract solution Initial MEA concentration was 200 ppm. (a) Experimental comparisons between distilled water and plant extract solution supplied as a solvent depending upon various MEA concentrations. Initial MEA concentration is 200 ppm, (b) Comparisons of removal differences between distilled water and plant extract solution supplied as a solvent depending upon various MEA concentrations.

결론적으로 용매를 증류수 대신에 식물추출물을 이용하는 경우에는 0.05 wt%에서 황화수소가스가 거의 다 제거되었다. 식물추출물내 구성성분인 알코올 및 에스테르 작용기가 용매에 의한 황화수소가스의 용해도가 증가하기 때문이고 이로 인해 증류수에서보다 더 많은 황화수소가스가 제거되었다. MEA의 농도에 따라서는 제거되는 양이 감소하였으나 증류수와 식물추출물을 비교하였을 때는 MEA의 농도가 높아짐에 따라 제거되는 양이 증류수에서 제거되는 양보다는 증가하는 경향을 보였다.

앞서 언급하였듯이 식물추출물에서는 증류수에서보다 더 많은 황화수소가스가 제거되었다. MEA의 농도에 따라서는 제거되는 양은 감소하였으나 증류수와 식물추출물을 비교하였을 때는 MEA의 농도가 높아짐에 따라 제거되는 양이 증류수에서 보다 식물추출물에서 제거되는 양이 더 증가하는 경향을 보였다. 이를 Fig. 5(b)에 나타내었다. 일반적으로 복합흡수제의 MEA와 같은 아민계열의 흡수제는 황화수소가스와의 흡수능이 식물추출물보다 높지만 MEA의 농도가 높을수록 증류수에서 보다 식물추출물에서 처리효율이 높아지는 것은 황화수소가스가 아민염과의 반응으로 생성되는 부산물과 식물정유의 작용기와의 연쇄반응으로 반응이 촉진되는 것을 나타낸다.

황화수소제거를 위한 적정조건 2: 온도와 pH의 적정성

Fig. 6에 황화수소의 제거효율에 미치는 온도의 영향을 조사하였다. 20~40°C의 조건에서 최적의 온도조건을 찾기 위해 조사한 결과, 온도 상승에 따라 처리효율이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 복합흡수제가 황화수소가스와 접촉 시 가스의 농도가 수증의 성분농도와는 일정한 평형관계가 성립되고 수증으로의 가스의 용해도는 온도가 높아지면 감소하여 제거율을 저하된다. 특히 온도가 최적온도에서 10°C씩 증가하는 경우에 처리효율은 현저히 감소하는 것으로 나타났다. 이는 알카놀 아민에 대한 황화수소가스의 흡수반응은 발열반응 [16]으로 반응속도 상수가 온도 상승이 커지면 아레니우스 식에 의해 반응속도가 감소하기 때문에 용해도 감소와 반응속도 감소로 인해 황화수소 가스 제거율이 감소하는 경향이 나타난다.

복합흡수제를 이용한 pH 변화에 의한 제거효율은 황화수소가스와의 반응 상태에서 수용액의 pH를 조절하는 조건으로 실험을 수행하였다. 그 결과 pH가 낮은 약산의 경우, pH가 중성인 조건보다 제거효율이 감소하였다. 더욱이 pH가 7이상인 알칼리용액에서는 pH가 약산성인 경우보다 제거효율이 증가하였다. 이 같은 경우는 복합흡수제를 황화수소와 중화반응 시키기 위해서는 pH가 중성이상인 경우에 수소이온과 염이온 상태로 평형을 이루면서 상존하게 된다. 더욱이 알칼리성으로 pH가 높기게 되면 OH⁻의 증가로 용해도가 증가하고 이로 인해 화학적 중화반응이 일부 진행하므로 처리효율이 더욱 증가한다. 반대로 약산인 경우에는 복합흡수제의 이온화 화학반응이 중화반응으로서 평형이 늦추어진다.

따라서 pH가 중성인 경우보다 처리효율이 떨어진다. 그러므로 pH가 중성인 경우 복합흡수제와 황화수소 가스의 중화작용에 영향을 주므로 결국 Fig. 6에서와 같이 황화수소 가스의 제거효율은 95%이상을 보인다. Fig. 6와 Fig.7는 최적온도 및 최적 pH조건에서 황화수소 가스의 제거효율이 빠른 시간에 98%에 도달함을 알 수가 있다. 본 연구에서 온도와 pH의 조절로 식물추출물의 투여는 제거효과에 효과적임을 입증하였다.

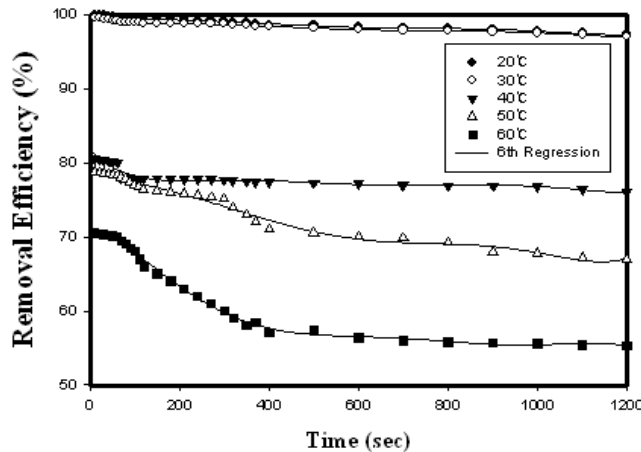


Fig. 6. Removal efficiencies of hydrogen sulfide gas depending on temperature. Experimental conditions were performed with mixed absorbents of 0.1% MEA and explant extract at pH = 7.2 and initial concentration of hydrogen sulfide is 200 ppm.

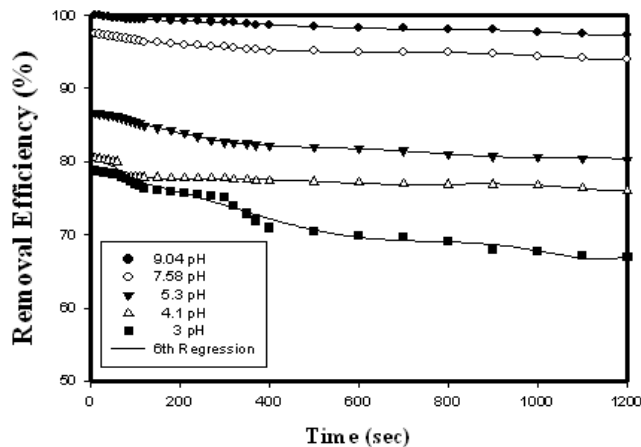


Fig. 7. Removal efficiencies of hydrogen sulfide gas depending on pH. Experimental conditions were performed with mixed absorbents of 0.1% MEA and explant extract at 25°C and initial concentration of hydrogen sulfide is 200 ppm.

요약

본 논문은 복합흡수제를 이용하여 유해가스를 처리하기 위해 식물정유의 주요구성성분을 파악한 식물정유로 황화

수소가스의 처리효율을 규명하고자 하였다. 또한 복합흡수제와 황화수소가스에 의한 제거반응을 위한 적정조건을 분석하였으며 그 결과는 아래와 같이 요약 할 수 있다.

- 1) 황화수소가스는 중화반응으로 처리하고 저 할 경우, 식물정유의 화학구조에서 알코올기, 알데히드기, 에스터기 등이 중화반응에 관여한다. 실험결과 앞서 언급한 화학작용기가 포함되어 있는 경우에 아민계열의 2-아미노에탄올 및 식물정유의 복합흡수제와 황화수소 가스의 중화반응으로 염을 형성하여 유해가스 제거효율이 98%에 도달한다.
- 2) 황화수소가스를 제거하는 중화반응의 경우에 온도와 pH에 따라 처리효율이 크게 달라졌다. 높은 온도보다는 낮은 온도에서 제거효율이 거의 98%이상 나타났다. 적정 pH는 중성영역에서 비교적 처리효율을 확인하였다.
- 3) 황화수소가스의 처리효율은 초기농도에 따라 처리효율이 크게 차이가 나타났다. 황화수소의 초기농도가 1,100 ppm 이상인 경우에 처리효율은 40%로 나타났다. 반면, 240 ppm 이상인 경우에는 10분 이내에 황화수소 가스 처리 효율이 90%이상 처리되는 것으로 나타났다.

감사

본 연구를 위해 도움을 준 한양대학교 홍윤주양, 박영은 양 협조에 감사하며 연구에 도움을 준 한국환경산업기술원의 관계자분들에게도 감사드립니다. 본 연구는 2010 대전대학교 연구비 지원에 감사드립니다.

접수 : 2010년 8월 1일, 게재승인 : 2010년 10월 21일

REFERENCES

1. Chang, C. H. and N. Shin (1998) Treatment of toxic gas, p. 132, Dongwha press, Seoul.
2. Yoo, S. and E. Lee (2007) Application of earthworm casting-derived biofilter media for hydrogen sulfide removal. *J. of Korean Society of Environmental Engineers* 29: 820-829.
3. Frare, L., M. Vieira, M. Silva, N. Pereira, and M. Gimenes (2010) Hydrogen Sulfide Removal from Biogas using Fe/EDTA Solution, *Environ. Progress & Sustainable Energy*. 29: 34-41.
4. Sartori, S., W. Ho, D. Savage, and G. Chludzinski (1987) Striclyly-hindered amines for acid gas absorption, *Separation and purification methods*. 16: 171-200.
5. Lee, S., Y. Park, and Y. Lee (2004) Adsorption characteristics of H₂S on active carbon impregnated with NaOH and MEA. *J. of Korean Society of Environmental*

- Engineers* 26: 682-691.
6. Park, Y. (2004) Removal Study of Ammonia Gas using Conifer Trees' Extracts. *J of Environmental Health Sciences*. 19: 7-14.
 7. Park, Y. (2004) Study of toxic gas removal characteristic by chemical analysis of essential oil using SPME. *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* 19: 231-235.
 8. Park, Y. (2007) Characteristic Study for methyl-mercaptan removal by an Essential Oil. *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* 22: 151-156.
 9. Kim, T., H. Park, and S. Kim (2000) Characteristics of ammonia removal by natural neutralizer. *J. of Korean Society of Environmental Engineers*. 22: 651-662.
 10. Yang, J., B. Kang, T. Kim, C. Hong, W. Seo, and M. Choi (2002) Efficient extraction methods and analysis of essential oil from softwood leaves, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* 17: 357-364.
 11. Park, Y. (2005) Study of Odor-Removal using an Essential Oil in Indoor. *Indoor Environment and technology* 2: 67-79.
 12. Park, Y. (2010) Kinetic Study of carbon dioxide absorption using aminoacid and nonaqueous amine solution. *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* to be submitted.
 13. Park, Y. (2007) Characteristic Study for methyl-mercaptan removal by an Essential Oil. *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* 22: 151-156.
 14. Soda, E., Z. Han, and H. Matzuyama (1985) Chemical kinetics of the reaction of carbon dioxide with ethanol amine in nonaqueous solvents. *AIChE Journal* 31: 1297-1303.
 15. <http://www.hanilac.com/KOR/>.
 16. Oh, K., W. Choi, S. Lee, and J. Lee (2003) The degradation of CO₂ and H₂S using aqueous alkanolamine solution. 24: 985-989.