

유해가스 흡착용 이온교환 부직포의 합성 및 흡착특성

양갑석 · 김 민

동국대학교 안전공학과

1. 서 론

산업시설의 급속한 팽창과 더불어 날로 증가하는 환경오염 문제는 대기 배출오염원과 그 종류가 다양해지고 있어 점차 인체에 유해한 대기 오염이 중요한 사회적 문제가 되고 있다. 오염물질 중 암모니아를 포함한 유해 가스는 화학공정에서 뿐만 아니라 양돈양계장, 비료공장, 사료제조공장, 분뇨처리장 등으로 그 발생원이 다양하며 질소를 함유한 유기물이 생물학적으로 분해될 때 생성된다. 이러한 암모니아 가스의 대표적인 제거방법에는 이온교환법¹⁾, 생물학적 처리법²⁾, 연소법³⁾, 촉매산화법⁴⁾ 등이 있으며, 기존의 흡착제로 활성탄이나 제올라이트 등의 무기물이 주류를 이루고 있었지만, 암모니아 가스, 황화수소, 황산화물, 질소산화물 등의 유해 가스에 대한 흡착용량은 매우 적을 뿐만 아니라 입상이기 때문에 성형 가공면에서 한계가 있다. 따라서, 각종 유해가스에 대한 흡착성능이 높은 흡착재의 개발이 이루어져야 한다. 고분자막이나, 직포, 부직포, 합성지 등에 방사선 그래프트 중합법^{5~7)}을 사용하면, 기존의 성질을 잃지 않고 이온이나 유해가스성분의 흡착 기능을 도입할 수 있는 장점을 갖고 있기 때문에 섬유상 흡착재 개발에 있어서 중요한 수단이 되고 있다.

본 연구에서는 현재 필터와 같은 공업적으로 널리 이용되고 있는 부직포에 방사선 그래프트 중합법을 적용하여 GMA를 그래프트 시킨 다음 술폰산기를 도입하여 양이온 교환성 흡착재를 합성하고 암모니아 가스 흡착성능을 평가하고자 한다.

본 논문의 목적은 다음과 같다.

- (1) 방사선 그래프트 중합법을 이용하여 부직포에 양이온 교환기를 도입시키고 그 도입경로 및 반응조건을 검토한다.
- (2) 도입된 양이온교환 부직포의 암모니아의 흡착성능 및 특성을 조사한다.

2. 실 험

2-1 술폰산형 부직포의 합성

PE/PP부직포에 이온교환기 도입경로를 Fig.1에 나타냈다. 반응경로는 방사선 그래프트 중합법에 의한 에폭시기가 있는 단량체와 GMA의 도입 반응과 Sodium sulfite(Na_2SO_3)에 의해 도입된 에폭시기의 술폰화 반응, 그리고 잔여 에폭시기에 대한 물의 첨가반응으로 나눌 수 있다. 반응조건은 Table1.에 나타냈다.

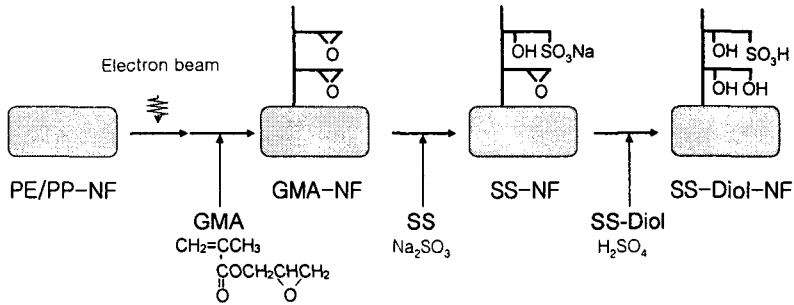


Fig.1 Preparation scheme of the cation exchange nonwoven fabric

기재를 5×10cm로 절단하고 질소가스로 치환된 폴리에틸렌백에 넣어 밀폐한다. 상온, 질소 분위기 하에서 조사량을 200kGy로 전자선을 조사하였다. 그 후 10v/v%의 GMA/MeOH 용액중에 넣어 303K로 반응시켰다. 일정시간이 경과한 후, 이 부직포를 꺼내어 부직포의 호모폴리머를 제거하기 위해 Dimethylformamide(DMF) 용액중에 넣어 반복 세척하였다. 그리고 감압상태에서 건조하였다. 여기서 반응시간을 변화시켜, 부직포의 그라프트율을 변화시켰다. GMA 그라프트율(dg)은 다음의 식으로 정의하였다.

$$dg = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100 [\%]$$

여기서, W_0 , W_1 은 건조상태에서 기재, 그라프트 중합후의 부직포의 무게이다.

양이온교환기의 도입방법으로서는 GMA 그라프트 중합 부직포를 Sodium sulfite(SS)와 Isopropyl alcohol(IPA)의 혼합 수용액(SS/IPA/H₂O=10/15/75)에 투입시켜 그라프트 체인중의 에폭시기를 술폰산기로 변환 시켰다. 반응 후 그라프트 체인중에 남아있는 에폭시기는 353K에서 0.5M H₂SO₄용액에 2시간동안 투입하여 디올기로 변환시켰다. 부직포에 생성된 술폰산기의 밀도는 적정법에 의해 측정하였다. 얻어진 부직포를 SS-Diol-NF형 부직포라고 하며, 술폰화 반응에서 술폰산기 밀도와 전화율은 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{SO}_3\text{H 밀도} = \text{SO}_3\text{H기의 몰수} / W_2 [\text{mol/kg}]$$

$$\text{Conversion} = (\text{SO}_3\text{H기의 몰수} / \text{GMA의 몰수}) \times 100 [\%]$$

여기서 W_2 는 술폰산기 도입 후의 부직포의 중량이다.

Table. 1 Preparation conditions

| | |
|---|--|
| Radiation-induced graft polymerization | |
| Irradiation dose | 200kGy |
| Concentration of GMA | 10v/v% in methanol |
| Reaction temperature | 313K |
| Sulfonation | |
| Concentration of SS | Na ₂ SO ₃ /IPA/H ₂ O(=10/15/75) |
| Reaction temperature | 353K |
| Reaction time | 1-24h |
| Hydrolyzation | |
| Concentration of H ₂ SO ₄ | 0.5M |
| Reaction temperature | 353K |
| Reaction time | 2h |

2-2 술폰산기를 도입시킨 부직포의 암모니아 흡착특성

SS-Diol-NF부직포 흡착시험은 Fig.2에 나타난 측정장치를 사용하여 배치법에 의해 측정하였다. 폭 45cm, 넓이 30cm, 높이 60cm, 내용적 0.0405m³의 아크릴제품의 용기를 제작하였고 밑 중앙의 5-10cm 사방에 소정 중량의 SS-Diol-NF부직포를 놓았다. 용기 내의 암모니아 가스 농도를 균일하게 조정한 후에 실험을 개시하였다. 용기의 윗 방향의 중앙에 샘플링 탭을 붙여 소정 시간에 따라 용기내의 가스를 채취하였으며 가스의 정량은 암모니아용 검지관(Gastec 3La, Gastec co., ltd.)을 사용하였다. 또한 항온조에 온도를 일정하게 25℃로 유지시켜 경과시간에 따른 암모니아 가스농도를 측정하였으며, 흡착용량은 다음과 같이 구하였다.

$$\text{흡착용량 } Q[\text{mmol/g}] = q/W$$

$$\text{가스 흡착량 } q[\text{mmol}] = (C_0 - C_i) \times 10^{-6} \times L / (22.4 \times (298/273) \times 10^{-3})$$

여기서, W는 막의 중량[g]이고, C₀, C_i는 각각 초기농도와 최종 샘플링시 가스 농도이고, L은 체적이다.

3. 결과 및 고찰

3-1 술폰산형 부직포의 합성

그라프트율 100%부직포를 사용하여, 양이온교환기로서 술폰산기를 도입시켰을 때의 반응시간에 따른 전환율과 이온교환기 밀도를 각각 Fig.3에 나타내었다. SS-Diol-NF부직포의 경우, 반응시간 5시간에 38%의 전환율을 얻을 수 있었다. 이 때의 술폰산기의 밀도는 1.03mol/kg로 나타났으며, 이렇게 반응시간을 조정하여 술폰산기 밀도가 다른 부직포를 얻을 수 있다.

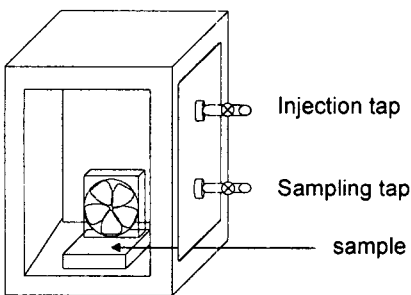


Fig.2 Experimental apparatus

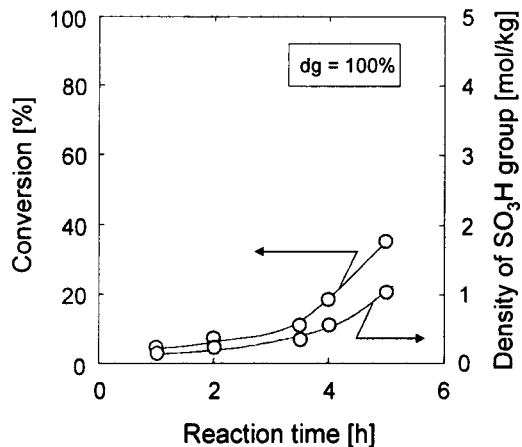


Fig.3 Conversion of epoxy to functional group vs reaction time at the nonwoven fabric

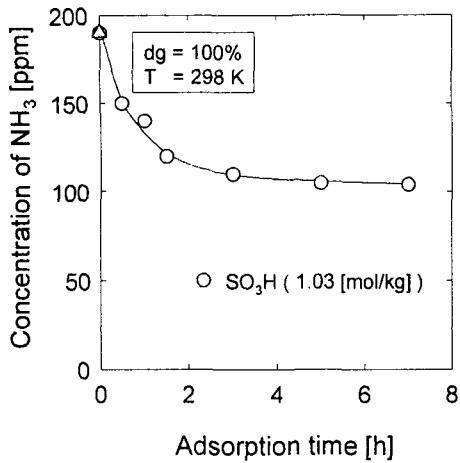


Fig.4 Remaining concentration of NH₃ vs adsorption time at the nonwoven fabric

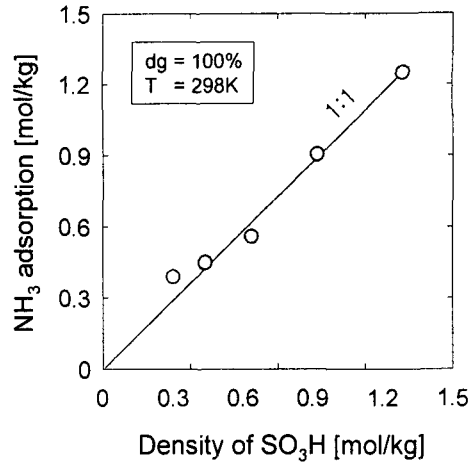


Fig.5 Adsorption capacity of NH₃ vs density of SO₃H group at the nonwoven fabric

3-2 술폰산기를 도입시킨 부직포의 암모니아 흡착특성

SS-Diol-NF부직포에 있어서 시간경과에 따른 암모니아의 흡착량에 대한 그림을 Fig.4에 나타내었다. 술폰산기 밀도가 1.03mol/kg인 SS-Diol-NF부직포에 대한 암모니아의 흡착반응은 반응시간 3시간까지 빠른 흡착율을 보였으며, 흡착 반응 5시간에 흡착 평형을 이루었다. 술폰산기 밀도에 따른 암모니아의 흡착용량을 Fig.5에 나타내었다. 그 결과, 술폰산기 밀도가 증가할수록 암모니아 흡착량이 증가하였으며, 암모니아의 흡착량은 이온교환 흡착량과 1:1의 관계를 나타냄을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] Clifford, D. and X. Liu, J. AWWA, 85(4), 135, 1933
- [2] E. Bundgaard, K. L. Andersen and G. Petersen, Wat. Sci. Tech. 21, Brighton, 1727-1730, 1989
- [3] 國部 進, "새로운 탈취기술", 화학공업조사회, 1994
- [4] Guy. Martin and Paul Laffort, "Odor and Deodorization in the Environmental", VCH Publishers, Inc., 1994
- [5] M.Kim, K.Saito, S.Furusaki, T.Sugo, J.Okamoto, *J.Membrane Sci.*, 56, pp.289-302 1991,
- [6] S.Tsuneda, K.Saito, S.Furusaki, T.Sugo, K.Makuuchi, *IndEng. Chem. Research*, 32, pp.1464-1470, 1993
- [7] K.Kobayashi, S.Tsuneda, K.Saito, H.Yamagishi, S.Furusaki, T.Sugo, *J.Membrane Sci.*, 76, pp.209-218, 1993