

論文 8-1-4

高分子擔止劑에 의한 淸州工團內 工場排氣가스의
效率的 處理技術에 관한 研究(Ⅱ)
- 高分子 擔止劑의 吸着實驗을 중심으로 -
Study on Effective Treatment of Waste Gases in Chung-Ju
Industrial Complex with Polymeric Absorbent(Ⅱ)

이 상 혁^{*} 이 영 순^{**} 전 종 한^{***}
Sang-Hyuk Lee Young-Soon Lee Jong-Han Jeon

ABSTRACT

Two major hazardous gases, SO_x and NO_x, are emitted from fossil fuels. SO_x has been removed when oil is refined but NO_x hasn't. So NO_x is very serious problem in air pollution now. There are several technologies to remove NO_x, e.g. cooling method, scrubbers method, combustion method, polymer membrane method and adsorbent methods. Polymer membrane and adsorbent methods have good economic merit in removal systems of low content hazard gases. Traditional absorbents are porous silicas, aluminas, active carbon and zeolites. But these absorbents act only physisorption which has less removal performance than chemisorption. In this study, polymeric absorbent which has chemisorption as well as physisorption was analyzed about chemical structure and experimented about optimum operation conditions. The results showed that the chemical structure of the polymeric absorbent was expected as polystyrene having -N-CH₂COOH absorbent was revealed about 310m²/g. The molar ratio of absorbed NO to charged NO in absorption experiments was shown 60% of the polymeric absorbent and 45% of zeolite absorbent at 30°C.

* 한국교원대학교 기술교육학과
** 서울산업대학교 산업안전공학과
***대전산업대학교 공업화학과

1. 서 론

최근 대기환경 오염의 가장 심각한 문제는 대기중 NO_x 성분의 증가이다. 즉 대기중 SO_x 성분의 농도는 상당히 개선되고 있는 추세이나, NO_x 성분은 개선되지 않고 있다. 특히 대도시에서 이러한 경향이 두드러진다는 보고가 일본 정부의 공해 관련 보고서에서 밝혀진바 있다.⁽¹⁾ 이는 대도시에서 연료로 주로 사용되고 있는 석탄과 석유때문이다. 석탄과 석유에는 황과 窒素 성분을 함유하고 있어 연소도중에 SO_x와 NO_x성분의 가스를 다량으로 방출되는데 특히 NO_x 가스는 석유 1 l 당 약 12m³정도의 막대한 NO_x 및 SO_x 가스를 방출시키게 된다.⁽²⁾ 그러나 석유의 경우 精油過程에서 脫黃처리를 하기 때문에 대기중의 SO_x 농도는 감소하는 추세이나 NO_x는 그러하지 못하다. 따라서 대기오염 방지에 관한 최근의 연구는 NO_x 성분의 제거로 관심이 모아지고 있다. 이렇게 발생되는 SO_x 및 NO_x 가스는 대기중에 존재하는 水分과 自發적으로 반응하여 각각 硫酸과 窒酸으로 되어 비와 함께 地表面으로 내려오게 되는데 이를 酸性비라 한다. 산성비는 인체에 장애를 발생시키는 물론 환경에도 치명적인 작용을 하게된다. 즉 이들은 식물들을 고사 시키거나 강 또는 潮水의 PH를 저하시켜 수질오염을 가속화 시키기도 한다. 그리고 산성비는 건물의 철근 콘크리트를 부식시켜 건물의 수명을 단축시키는 물론 건물의 안전성에도 문제를 야기시키게 된다.⁽³⁾ 일반적으로 가스의 분리는 急冷 분리법이 사용되어 오고 있다. 이 방법은 대량의 고농도 가스 분리에는 가장 적합한 방법이나, 低濃度 가스의 분리 및 제거에는 부적합하다. 따라서 연료의 연소 및 생산공정에서 발생하는 有害, 危險 가스들을 제거하기 위한 기술로는 냉각법, 세정법, 연소법, 고분자 분리막법 및 흡착법 등이 있다.^{(4)~(6)} 특히 이들 중 유해가스의 제거효율이 우수하며, 사용도중 에너지 사용량이 적어 경제성이 높은 것으로 평가 받고 있는 것이 고분자 분리막법과 흡착법이다.⁽⁷⁾

흡착법은 多孔質의 실리카, 알루미늄, 활성탄, 제올라이트 등이 사용되어 왔었다. 그러나 이들은 저농도의 유해가스 특히 일산화질소의 경우에는 적합하지 않는 것으로 평가되고 있다. 그 이유는 이들 흡착제들의 흡착기능이 물리적 흡착기능인 physisorption에만 의존하기 때문이다. 따

라서 대부분 저농도로 존재하기 마련인 유해가스를 제거하기 위해서는 화학흡착기능인 chemisorption이 필요하다. 흡착제에 이러한 화학흡착 기능을 부여하고자 하는 방법이 고분자에 금속錯體를 결합시킨 고분자 담지제법이다.^{(8)~(9)} 고분자 담지제에 사용되는 고분자는 극성기를 갖는 작용기들이 화학 결합되어 있어 화학흡착기능을 더욱 향상시켜주게 된다.

본 연구에서는 淸州공단에서 발생하는 유해가스중 공장연료로 사용되는 석유의 연소시 방출되는 NO_x를 제거하기 위해 일부 업체에서 少量 수입하여 사용하고 있는 고분자 담지제의 성분을 분석하고, 고분자 담지제의 최적 사용조건을 확립하기 위해 고분자 담지제의 空隙率 및 가스제거효율 등에 관한 실험을 하였다.

2. 실험

2.1 고분자 담지제의 성분 분석 및 사용조건

2.1.1. 고분자 담지제 성분 분석

고분자 담지제의 성분을 분석하기 위해 일본 Mitsubishi Chemical Industry Co. Ltd., CR-10 based)을 구입하여 FT-IR(Furior Transformer Infrared Spectroscope), DSC (Differential Scanning Calorimeter) 및 TGA(Thermal Gravity Analyzer)에 의해 분석하였다. DSC는 Dupont사의 Model 1090을 이용하여 N₂ 가스를 통과시키면서 30℃에서 130℃까지 10℃/min의 속도로 온도를 상승시키면서 측정하였다.

TGA는 Perkin Elmer 사의 model 7 series Thermal Analysis System을 이용하여 N₂ 가스를 통과시키면서 50℃에서 500℃까지 20℃/min의 속도로 온도를 상승시키면서 측정하였다.

2.1.2. 고분자 담지제의 사용조건

(1) 공극율 측정

담지제의 공극율은 담지제의 흡착능력을 상대적으로 비교할 수 있는 척도가 된다. 공극율 측정은 BET(Brunauer, Emmet and Teller) 법에 의해

측정하였다. 측정방법은 고분자 담지제 시료 1.0g을 취하여 고분자 담지제의 열분해 온도 이하인 80℃에서 헬륨(He)가스를 30분간 통과시켜 고분자 담지제의 공기중에 존재하는 불순물을 제거시킨다. 그리고 시료용기를 액체질소에 함침시켜 냉각시킨 후 헬륨가스와 함께 흡착물질로 사용할 고순도(99.9%)의 질소가스를 흘려보내 배출구에 있는 검출기에서 열전도도(thermal conductivity)에 의해 흡착된 질소가스의 면적을 계산하였다.

(2) 고분자 담지제에 의한 NO₂ 가스 제거

Fig. 1에는 고분자 담지제의 NO 가스 흡착능력을 실험하기 위한 장치를 나타내었다. Fig. 1에서 전체 순환공정은 밀폐되어 있으며, 실험은 다음과 같은 방법으로 실시되었다.

먼저 시스템 내부에 존재하는 잔존가스를 제거시키기 위해 시스템을 진공펌프에 연결시켜 1시간 동안 진공 퍼지(purge)를 실시하여 잔존가스를 배기시켰다. 그리고 NO 가스의 흡착능력을 평가하기 위해 NO 가스의 농도가 1000 ppm인 NO/N₂ 혼합가스(NO 가스의 전체량은 0.246m mol)를 상온에서 가스 펌프를 사용하여 시스템으로 주입시켜 순환시켰다. 이때 가스 흡착은 일정한 온도를 유지시키기 위해 Fig. 1에 나타난 바와 같이 항온조를 사용하였다. 항온조에는 가스 펌프와 연결되어 있으며 고분자 담지제가 충전된 유리용기(adsorbing vessel)를 담고, 이 용기에 NO/N₂ 혼합가스를 1.6 dm³/min의 유량으로 흘려보내 용기내부에서 흡착 되도록 하였다. 그리고 흡착되지 않은 가스는 기포가 발생되면서 Fig. 1의 가스 포집기(gas holder)로 배기 되도록 조작하였다. 1회 흡착 실험을 위해 사용된 NO/N₂ 혼합 가스량은 6 dm³ 이었다. 흡착되지 않은 가스는 Fig. 1의 샘플링 채취구(sampling outlet)에서 포집하여 NO/N₂ 혼합가스중 NO의 농도 감소를 측정하였다. 그리고 고분자 담지제의 흡착 능력을 비교하기 위해 현재 수입되어 사용되고 있는 캐나다의 Circul-Air Inc.사 제품 MM-1000 grade(활성 알루미나 또는 제올 라이트 계열)를 구입하여 흡착온도 5℃에서 120℃까지 변화 시켜가면서 흡착능력을 비교 실험하였다.

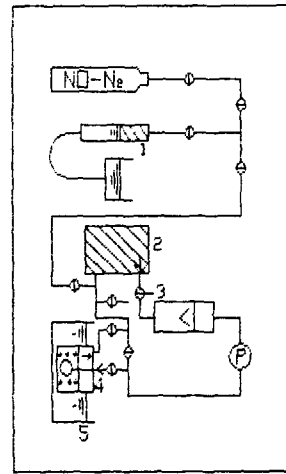


Fig. 1 Schematic diagram of gas adsorption apparatus :

1. Gas burette 2. Gas holder
3. Sampling outlet 4. Adsorbing vessel
5. Constant temperature water bath

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 고분자 담지제의 성분 분석 및 사용조건

Fig. 2에는 FT-IR에 의한 고분자 담지제의 분석 결과를 나타내었다. Fig. 1에서 IR spectrum의 특성 peak들을 살펴보면 500-700 cm⁻¹에서 ring deformation peak가, 1440 - 1470 cm⁻¹에서 -CH₃ antisym deformation peak가, 1480

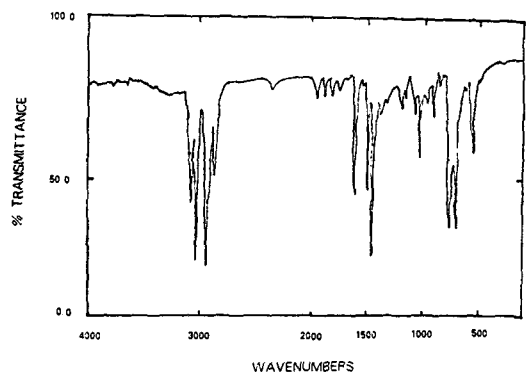


Fig. 2 FT-IR spectrum of the polymer absorbent

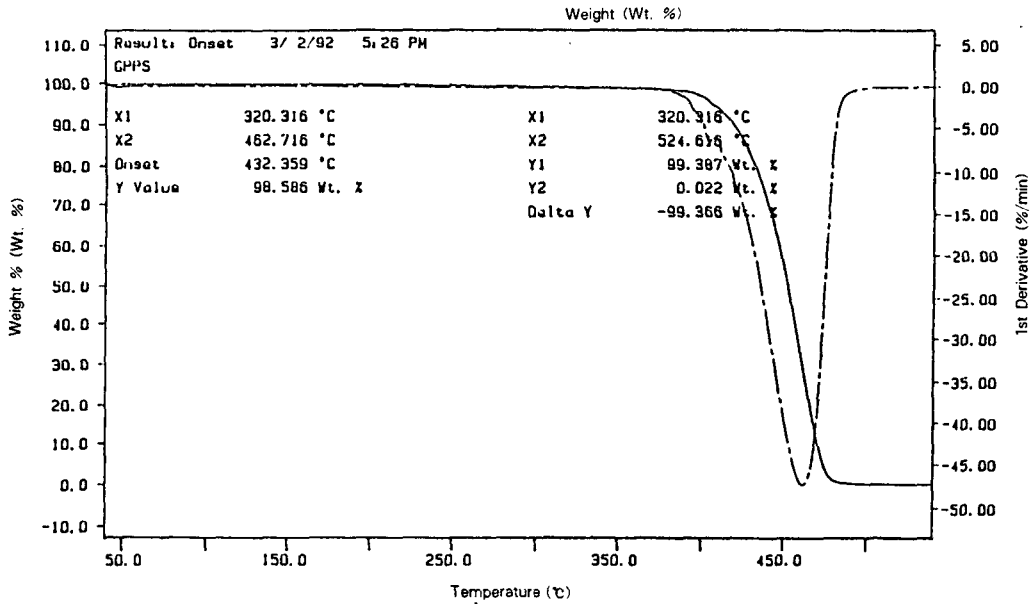


Fig. 4 TGA spectrum of polymeric adsorbent.

고분자 담지제의 사용조건을 알아 보기위해 실시한 BET 法에 의한 空隙率 측정 결과 고분자 담지제의 比 表面積은 약 310 m²/g로 나타나 폐가스 제거용으로 사용하기에 양호한 공극율을 갖는 것으로 나타났다.

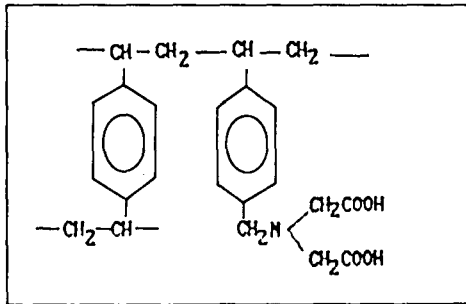


Fig. 5 The chemical structure of the polymeric adsorbent

3.2 고분자 담지제에 의한 NO가스 흡착실험

Fig. 6에는 고분자 담지제 및 제올라이트係 흡착제인 Circul-Air Inc.社 제품 MM-1000의 흡착능력을 비교하기 위해 온도 변화에 따른 흡착 능력,

Fig. 1의 시스템에 흘려보낸 NO가스의 제거 비율 (molal ratio of adsorbed NO gas to charged NO)에 대해 나타내었다.

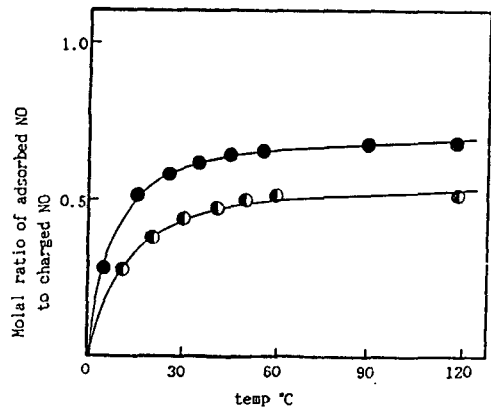


Fig. 6 Adsorption of NO by the aqueous dispersions of polymeric adsorbent (●), and zeolite MM-1000(○) from 6dm³ of the nitrogen gas containing 1000 ppm NO.

Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 본 실험에서 사

용한 고분자 담지제 및 제올라이트계 담지제는 온도에 따른 흡착 능력의 경향이 매우 유사함을 보여주고 있다. 즉 이들은 흡착 온도 30℃까지는 NO 가스 제거 비율이 급격히 증가 하였으나, 30℃ 부터 60℃까지는 NO 가스 제거 비율이 매우 완만하게 증가하였으며 60℃ 이후 부터는 온도에 따른 NO 가스 제거 비율의 증가가 거의 없음을 알 수 있었다. 그리고 흡착 온도 30℃ 에서 고분자 담지제와 제올라이트계 담지제의 흡착 능력을 비교하여 보면 고분자 담지제의 NO 가스 제거 비율이 약 60% 제올라이트계 담지제가 약 45%로 나타났다. 이로부터 고분자 담지제의 NO 가스 제거 효율이 제올라이트계의 것보다 약 30% 높다는 것을 알 수 있다. 고분자 담지제의 NO 가스 제거 효율은 실험온도 범위인 5℃ 부터 120℃ 전체 구간에서 제올라이트계의 것 보다 높게 나타났다.

이러한 실험 결과는 제올라이트계 담지제가 물리적 흡착 능력인 physisorption에만 의존하는 반면, 고분자 담지제는 physisorption외에 고분자 담지제의 화학 구조에서 나타낸 바와 같이 이미노 醋酸基(imino acetic acid)와 같은 작용기에 의해 화학적 흡착능력인 chemisorption을 발휘할 수 있기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

공장 배기가스의 효율적 처리기술을 확립하기 위한 일환으로 현재 국내에서 일부 사용하기 시작하고 있는 고분자 담지제의 성분 분석 및 사용조건, 그리고 배기가스의 흡착 효율성에 대해 연구한 결과 다음과 같은 결론들을 얻을 수 있었다.

현재 국내에서 사용하고 있는 고분자 담지제를 입수하여 FT-IR 및 DSC, TGA에 의해 분석한 결과 고분자 담지제의 화학적 성분은 polystyren이 주쇄(main chain)로 되어 있으며, aromatic ring이 측쇄(side chain)에 있고 이 aromatic ring에 이미노 醋酸基(imino acetic acid; $-CH_2N-(CH_2COOH)_2$)가 치환되어 있는 것으로 예측되었다.

고분자 담지제를 BET법에 의해 공극율을 측정한 결과 比表面積은 약 310 m²/g로 나타나 폐가스 제거용으로 사용하기에 양호한 比表面積을 갖는 것으로 나타났다.

고분자 담지제의 흡착 능력을 평가하기 위해 고분자 담지제와 제올라이트계 흡착제인 Circul-Air Inc.社 제품 MM-1000를 NO/N₂ 혼합가스중 NO 가스의 제거비율(molal ratio)을 온도를 변화시키면서 실험한 결과 다음과 같은 결과들을 얻을 수 있었다. 본 실험에서 사용한 고분자 담지제 및 제올라이트계 담지제는 온도에 따른 흡착 능력의 경향이 매우 유사하였으며, 고분자 담지제의 NO가스 제거 효율은 실험온도 범위인 5℃ 부터 120℃ 전체 구간에서 제올라이트계의 것 보다 높게 나타났다. 그리고 가장 효율적인 제거온도는 약 60℃ 이었고 이때 고분자 담지제의 제거비율이 약 60%(molal ratio 기준) 제올라이트계 담지제의 제거비율이 약 45% 이었다. 이러한 실험 결과는 제올라이트계 담지제가 물리적 흡착 능력인 physisorption에만 의존하는 반면, 고분자 담지제는 physisorption외에 chemisorption을 발휘 할 수 있기 때문으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. 日本通産省 立地公害局編, 「産業と公害」, 通産資料調査會, 1991.
2. 荻須吉洋, “燃焼ガスの處理”, 化學と工業, pp. 42, 92, 1972.
3. L.R. Ember, Chem. d Eng. Eews, pp.7-16, April 1990.
4. Hamilton, R.E., Selection Criteria for Hazardous Waste Gas Disposal, Solid State Technology, pp.95, July 1989.
5. Elliot, B., Balma, F. and Johnson, F., Exhaust Gas Incineration and the Combustion of Arsine and Phosphine, Solid State Technology, pp.89, January 1990.
6. Thomson, M., Hazard Gas Conversion Efficiency Using Dynamic Flame Combustion, Solid State Technology, pp. 94, February 1988.
7. N. Toshima, Ed., “Polymers for Gas Separation”, VCH, New York 1990.
8. 戸嶋直樹, 金子正夫, 關根光雄, “高分子錯本”(高分子新素材ワンポイント 25), 共立出版 1990.
9. 平井英史, 淺沼浩之, 表面, pp.25, 40, 1987.