

산성유해가스 제거를 위한 고효율 음이온교환 복합 폼 화학필터의 제조

정윤서 · 김인식 · 현승미 · 황택성[†]

충남대학교 공과대학 응용화학공학과
(2017년 7월 14일 접수, 2017년 8월 7일 심사, 2017년 8월 30일 채택)

High Efficiency Hybrid Ion Exchange Chemical Filter for Removal of Acidic Harmful Gases

Youn Seo Jung, In Sik Kim, Seung Mi Hyeon, and Taek Sung Hwang[†]

Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, 99, Daehak-ro, Yuseong-gu Deajeon 34134, Korea
(Received July 14, 2017; Revised August 7, 2017; Accepted August 30, 2017)

초 록

본 연구는 산성유해가스 제거를 위한 고효율 음이온교환 복합 폼 화학필터를 제조하기 위하여 폴리우레탄(PU) foam에 다른 종류의 PSA를 사용하여 상용이온교환수지를 부착하여 제조, 이의 내수성, 내화학성, 접착신율, 농도와 유속에 따른 HCl과 HF의 흡착특성에 관하여 연구하였다. 그 결과 접착신율은 ATE-701은 900%, AT-4000C는 1,500%, HCA-1000는 2,400%이며, 내수성 및 내화학성평가에서 HCA-1000의 탈리율이 6% 미만으로 우수한 내구성을 가짐을 확인하였다. HCl, HF의 농도와 유속이 증가함에 따라 흡착이 빠르게 일어났으며 유속과 농도에 관계없이 110 min 이후 100% 흡착과평형이 일어남을 확인할 수 있었다. 또한 SEM Morphology 관찰 결과 접착제가 고르게 분산되어 있고 이온교환수지의 다공구조가 유지되었으며, 흡-탈착 공정에서 성능저하가 없는 것으로 보아 내구성이 있음을 확인하였다.

Abstract

In this study, an outstanding anion exchange chemical filter was prepared for acidic gas removal. Commercial anion exchange resin was attached to polyurethane (PU) foam by using different types of pressure sensitive adhesive (PSA). The water and chemical resistance and also adhesive elongation were investigated. Also, the behavior of HCl and HF adsorption was evaluated as functions of the initial concentration and flow rate. ATE-701, AT-4000C and HCA-1000 showed 900, 1,500% and 2,400% of the elongation, respectively. It was confirmed that the desorption ratio of HCA-1000 was less than 6% and had excellent durability in water and chemical resistance tests. The adsorption occurred faster as the concentration and flow rate of HCl and HF increased. But 100% adsorption equilibrium occurred after 110 minutes, regardless of the concentration and flow rate. In addition, SEM morphology showed that the adhesive was uniformly dispersed, while the porous structure of the ion exchange resin was maintained, and the chemical filter exhibited excellent durability for the adsorption/desorption process.

Keywords: chemical filter, adsorption, acidic gas, anion exchange, ion-exchange resin

1. 서 론

최근 산업의 발달과 더불어 각종 환경오염 물질의 배출로 인한 환경오염 문제가 심각한 실정이다[1-3]. 특히 전자 및 반도체 산업이 발전함에 따라 반도체공정의 세정, 에칭, 코팅 공정 등에서 발생하는 volatile organic compounds (VOCs) 및 휘발성 산성가스인 HCl, HF와 같은 유해가스의 제거와 안전한 처리 방법이 필요한 실정이다[4-6].

지금까지 알려진 유해가스 제거 방법에는 흡착법, 이온교환법, 생물학적 방법, 막분리법 등이 있다[7-9]. 이 중 흡착법은 활성탄, 제올라이트와 같은 다공질 구조의 소재를 이용한 물리적 흡착방식으로 흡착효율은 우수하나 부피가 크고 재생 시 2차 폐수의 발생 및 flooding 현상 등 문제점을 지니고 있다. 흡수법은 유해 산성가스를 물에 흡수 용해시켜 제거하는 방법으로 공정 혼합가스에서 산성가스만을 선택적으로 제거할 수 없는 단점이 있다. 생물학적 방법은 산성가스 분해 미생물을 이용한 방법으로 이들 방법은 특정 미생물 발견이 어렵고 그 용도가 매우 제한적으로 많은 연구가 필요한 실정이다. 이에 반해 이온교환법은 산성가스에 대한 선택 흡착특성이 있고 효율이 높으며 재생이 가능한 장점이 있어 반도체 클린룸 공정에서 발생하는 미량가스의 효율적 제거 방법으로 많은 연구가 진행되고 있다[10-12].

[†] Corresponding Author: Chungnam National University,
Chemical Engineering and Applied Chemistry, 99, Daehak-ro, Yuseong-gu
Deajeon 34134, Korea
Tel: +82-42-821-5687 e-mail: tshwang@cnu.ac.kr

Table 1. Physicochemical Characteristics of Trilite AMP 16 Ion Exchange Resins

Functional group	Ionic form	Particle size (mm)	Ion exchange capacity (meq/mL)	Operating PH range	Moisture content (%)	Maximum operating temperature (°C)
-N ⁺ R ₃	OH ⁻	0.3~1.2	0.75	0~14	60~68	70

Table 2. Physicochemical Characteristics of Pressure Sensitive Adhesive (PSA)

	Appearance	Main Component	Solvent	Viscosity (cps)	Cohesion
ATE-701	Colorless	Acrylic acid ester copolymer	H ₂ O	1200 ± 100	900 ± 200
AT-4000C			Ethyl Acetate	700 ± 100	1000 ± 200
HCA-1000			Ethyl Acetate	6000 ± 600	No Creep

이온교환법을 이용한 산성가스를 선택적으로 흡착제거하기 위한 핵심 소재는 이온교환섬유, 이온교환수지 및 멤브레인 등이 있다[13]. 이 중 이온교환섬유는 흡착성능이 우수하고 섬유상으로 다양한 형태로 제조가 가능한 장점을 지니고 있으나 방사선 또는 전자선 조사와 같은 특수한 방법으로 제조가 가능하고 가격이 비싸고 부피가 커서 다량생산 공정 적용에 문제가 있다.

이온교환 수지는 흡착효율이 우수하고 가격이 저렴하나 입자상으로 공정적용이 어렵고 공정압력 손실이 높아 처리속도가 낮은 단점을 지니고 있다[11,14]. Hwang 등은 위와 같은 실용적 문제점을 개선한 새로운 소재를 제조하기 위하여 화학적으로 안정한 섬유 부직포에 이온교환 수지를 부착한 화학필터를 제조하고 이들의 특성을 규명하여 반도체 클린룸 화학필터 제조 및 응용에 관한 연구를 수행하였다. 그러나 이 연구에도 불구하고 복합 소재는 공정압력 손실이 크고 수분 흡수에 의한 부착된 이온교환 수지의 탈리현상에 의한 효율이 낮아지는 단점이 있다[12,15,16].

따라서 본 연구에서는 이들 단점을 개선한 새로운 산성가스 흡착소재의 탐색연구의 일환으로 수분흡수에도 수지입자의 탈리현상을 줄이고 폼 형태로 공정압력손실을 최소화할 수 있는 내구성이 우수한 이온선택성 화학필터를 제조하였다. 이 연구를 통해 개발된 고효율 흡착필터는 계면 접촉특성과 내구성 내화학성 및 morphology 등을 측정하여 평가하였고, 미량 산성가스에 대한 흡착성능을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

음이온교환 복합 폼 화학필터의 기제로 사용된 polyurethane foam (이하 PU foam이라 칭함)은 cell size 10, 20 ppi 셀 크기를 가진 두께 10 mm의 UMS (Gyeonggi-do, Korea)사의 PU foam을 사용하였고, 이온교환 수지는 Table 1과 같은 조건의 Samyang Corp. (Seoul, Korea)의 anion exchange resin (AMP 16 OH)을 사용하였다. 접착제는 주식회사 Samwon Chemical Co. (Korea)에서 생산되는 ATE-701과 AT-4000C와 Aekyung Chemical Co. (Seoul, Korea)에서 생산되는 HCA-1000인 Table 2와 같은 물성을 지닌 접착제를 사용하였다. 또한 희석제로는 Samchun Pure Chemical Co. (Seoul, Korea)의 순도 99.5%인 ethyl acetate를 정제 없이 사용하였다. Table 1은 Samyang Corp.에서 제공한 이온교환수지(AMP 16 OH)에 관한 물성표이며, Table 2는 Samwon Chemical Co.와 Aekyung Chemical Co.에서 제공한 접착제 (ATE-701, AT-4000C, HCA-1000)에 관한 물성표이다.

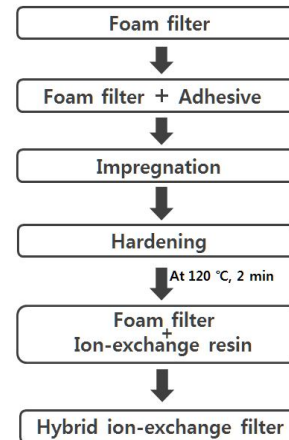


Figure 1. Preparation scheme of ion exchange chemical filter manufacturing process.

2.2. 음이온교환 복합 폼 화학필터의 제조

음이온교환 복합 폼 화학필터의 제조는 Figure 1에 나타난 순서와 Table 3의 실험조건으로 진행하였다. PU foam 기제를 ATE-701, AT-4000C 및 HCA-1000 접착제의 농도를 달리하여 함침 시킨 후 120 °C에서 2 min간 경화시킨다. 경화시킨 PU foam에 음이온교환수지를 균일하게 도포하여 실험에 사용하였다.

2.3. 접착제의 접착신율 측정

음이온교환 복합 폼 화학필터 제조에 사용한 접착제의 접착신율 측정을 위하여 ATE-701, AT-4000C, HCA-1000 접착제를 ASTM D638 시험규격에 따라 필름을 제조하여 경화시킨 후 2 cm × 2 cm 시편을 제조하고 속도를 200 mm/s로 통과시켜 접착신율을 측정하였다. 측정값의 오차를 줄이기 위해 5회 측정하여 평균값을 구하였고, 식 (1)에 대입하여 접착신율을 계산하였다.

$$\delta = \frac{I_1 - I_0}{I_0} \times 100 \quad (1)$$

여기서 I_1 는 전체 늘어난 길이를 나타내며 I_0 는 처음 길이를 나타낸다.

2.4. 수지의 계면결합력 측정

제조한 음이온교환 복합 폼 화학필터의 이온교환 수지의 부착강도를 측정하기 위하여 음이온교환 복합 폼 화학필터를 일정 크기로 절

Table 3. Fabrication Conditions of Hybrid Anion Exchange Chemical Filter

Code No.	PU Foam	PSA Concentration (wt%)			IER
		ATE-701/H ₂ O	AT-4000C/Ethyl Acetate	HCA-1000/Ethyl Acetate	
CFF-01	10 ppi	100	-	-	AMP-16
CFF-02		80	-	-	
CFF-03		60	-	-	
CFF-04		-	100	-	
CFF-05		-	80	-	
CFF-06		-	60	-	
CFF-07		-	-	100	
CFF-08		-	-	80	
CFF-09		-	-	60	
CFF-10	20 ppi	100	-	-	
CFF-11		80	-	-	
CFF-12		60	-	-	
CFF-13		-	100	-	
CFF-14		-	80	-	
CFF-15		-	60	-	
CFF-16		-	-	100	
CFF-17		-	-	80	
CFF-18		-	-	60	

단하여 무게를 측정하고 350 mL 증류수에 침적시킨 후 교반하면서 일정시간 간격으로 탈리된 이온교환 수지를 여과하여 건조시킨 후 무게를 측정하였다. 이때의 측정값을 식 (2)에 대입하여 부착강도를 계산하였다.

$$Bond\ strength = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100 \quad (2)$$

여기서 W₀는 탈리 전 이온교환 복합 폼 화학필터의 무게이며, W는 탈리 후 건조된 이온교환 복합 폼 화학필터의 무게이다.

2.5. 내화학성 시험

제조한 음이온교환 복합 폼 화학필터의 내화학성 측정을 위하여 일정크기로 절단하여 무게를 측정하고 5% NaOH 350 mL에 침적시킨 후 교반하였다. 일정시간 교반 후 탈리된 이온교환수지를 여과하여 50 °C 진공오븐에서 24 h 동안 건조시켜 탈리된 이온교환수지의 무게를 측정하고 식 (3)에 의해 내화학성을 계산하였다.

$$Bond\ strength = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100 \quad (3)$$

여기서 W₀는 탈리 전 이온교환 복합 폼 화학필터의 무게이며, W는 탈리 후 건조된 이온교환 복합 폼 화학필터의 무게이다.

2.6. SEM Morphology 관찰

음이온교환 복합 폼 화학필터의 수지와 matrix간 부착상태 및 계면 현상을 관찰하기 위하여 시편을 홀더에 붙인 뒤 ion sputter 내에서 ion current 5 mA로 gold coating한 후 SEC (Gyeonggi-do, Korea)사의

Table 4. Experimental Conditions of HF and HCl Adsorption

Parameters	Values
Temperature (°C)	25
HF concentration (ppm)	1000-3000
HCl concentration (ppm)	1000-3000
Flow rate (L/sec)	1-3

scanning electron microscopy (SNE 4500M)을 이용하여 morphology를 관찰하였다.

2.7. HF, HCl 산 가스 흡착 실험

제조한 음이온교환 복합 폼 화학필터의 HF와 HCl 산성가스 흡착 성능을 Figure 2와 같은 장치를 이용하여 연속공정으로 흡착 컬럼 실험을 진행하였다. 이때 컬럼의 직경과 길이는 각각 2.4, 10 cm의 컬럼을 사용하였으며, 컬럼에 시료를 각각 다르게 장착하고 Table 4와 같이 유속과 가스 농도를 달리하여 HF와 HCl 산성가스의 흡착실험을 진행하면서 흡착제를 통과한 가스를 MIDAC (Massachusetts, USA)사의 FT-IR NDR spectrometer를 이용하여 흡착제의 HF와 HCl 산성가스에 대한 흡착성능을 시험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 음이온교환 복합 폼 화학필터의 제조

Table 5에서 보는 바와 같이 이온교환 수지의 PU foam 기재 내 부착량은 ppi (pore per inch)와 아크릴계 PSA 접착제의 농도가 증가함에 따라 증가하였으나 접착제의 함량에 따른 이온교환수지의 부착량은 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 PU foam의 cell 내에 이온교환 수

Table 5. Fabrication of Hybrid Anion Exchange Foam Chemical Filter Using Pressure Sensitive Adhesive (PSA)

PU	PSA concentration wt%	Ion exchange resin (g)		
		ATE-701	AT-4000C	HCA-1000
10 ppi	100	4.32	4.91	4.45
	80	4.28	4.53	4.40
	60	3.83	4.50	4.61
20 ppi	100	5.32	5.92	5.76
	80	5.06	5.37	5.12
	60	4.79	5.11	4.58

Table 6. Adhesive Elongation of Pressure Sensitive Adhesive (PSA)

	ATE-701	AT-4000C	HCA-1000
Adhesive elongation (%)	900	1500	2400

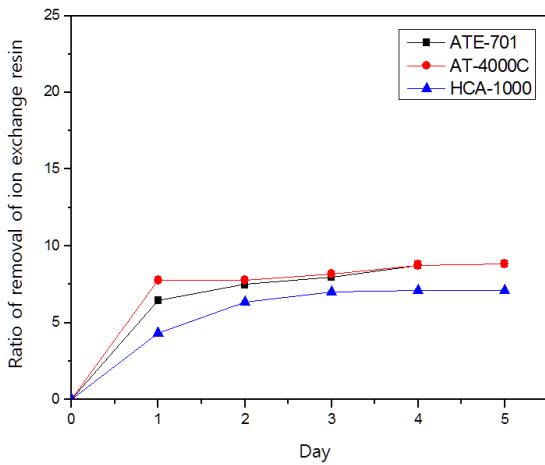


Figure 2. Effect of adhesive on the durability in water.

지 고정량이 한계가 있기 때문에 기체의 cell 크기에 따라 수지의 부착량에 영향을 미치는 것으로 사료되었다. 따라서 이러한 결과로부터 공정압력 손실을 최소화하고 이온교환 능력의 극대화할 수 있는 최적의 조건을 고려한 음이온교환 복합 폼 화학필터 제조 시 점착제의 농도보다 기체의 cell size가 이온교환 수지의 고정에 큰 영향을 미친다는 결과를 얻었다.

3.2. 음이온교환 복합 폼 화학필터의 점착신율(adhesive elongation) 시험

본 연구에서 제조한 음이온교환 복합 폼 화학필터의 점착제의 종류에 따른 점착신율을 측정하였다. 그 결과는 Table 6에서 보는 바와 같이 점착제 ATE-701, AT-4000C, HCA-1000의 점착신율은 각각 900, 1,500, 2,400%로 점착제 HCA-1000의 점착신율이 가장 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 점착제의 종류에 따라 점착신율이 다른 이유는 사용한 점착제의 점도가 다르고 특히 점착신율이 높은 점착제의 경우 경화되면서 약간 가교가 일어나 점탄성이 증가하기 때문으로 사료된다.

3.3. 음이온교환 복합 폼 화학필터의 내수성 및 내화학성 시험

제조한 음이온교환 복합 폼 화학필터의 내수성을 평가하기 위해 실험

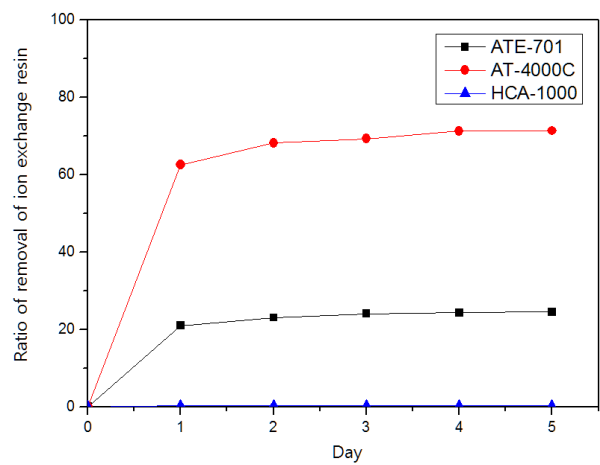


Figure 3. Effect of adhesive on the chemical durability in 5% NaOH.

시한 내수성과 내화학성 시험 결과가 Figures 2, 3에 나타나 있다. Figure 2에서 보는 바와 같이 내수성평가에서 점착제 ATE-701과 AT-4000C의 이온교환수지 탈리율이 약 8%이며, HCA-1000의 탈리율은 약 6%이므로 3가지 음이온교환 복합 폼 화학필터의 탈리율은 10% 이내임을 확인할 수 있었다. 내화학성평가는 Figure 3에서 보는 바와 같이 점착제 ATE-701을 사용하여 제조한 음이온교환 복합 폼 화학필터의 이온교환 수지 탈리율이 72%, AT-4000C는 24%, HCA-1000은 1% 미만으로 매우 낮게 탈리되었다.

이러한 결과로부터 본 연구에서 HCA-1000을 사용한 음이온교환 복합 폼 화학필터의 내수성 및 내화학성이 가장 우수한 것을 알 수 있다. 이는 점착제가 경화되면서 가교가 일어나 내화학성이 증가하기 때문으로 사료되었다. 따라서 이들 결과로부터 음이온교환 복합 폼 화학필터 제조 시 점착제로는 점성이 크고 가교가 가능한 HCA-1000 점착제가 내구성 측면에서 우수하다고 판단된다.

3.4. 흡·탈착 내구성 시험

음이온교환 복합 폼 화학필터의 산성가스에 대한 흡·탈착공정에서의 내구성을 평가하기 위하여 동일조건에서 1000 ppm의 HF, HCl 가스의 흡착·탈착 실험을 하였는데 그 결과가 Figure 4에 나타나 있다. Figure 4에서 보는 바와 같이 동일조건에서 흡·탈착 성능은 HF가

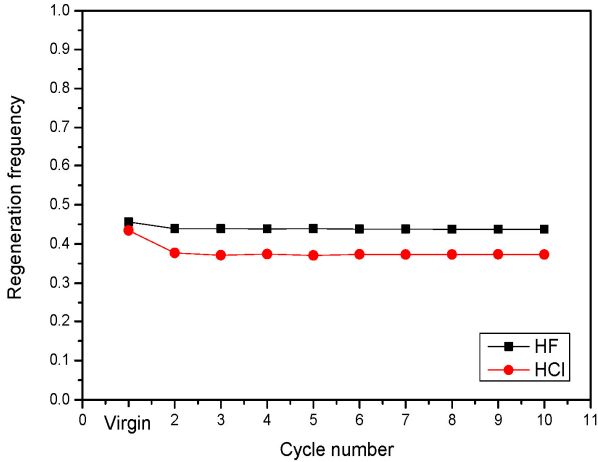


Figure 4. Durability of hybrid anion exchange foam chemical filter.

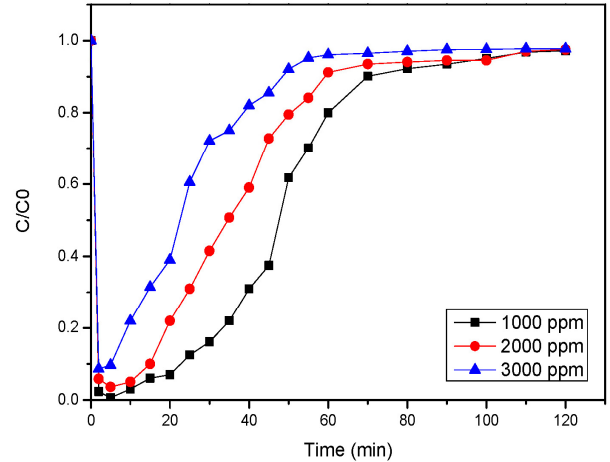


Figure 6. Effect of HF concentration on the gas adsorption.

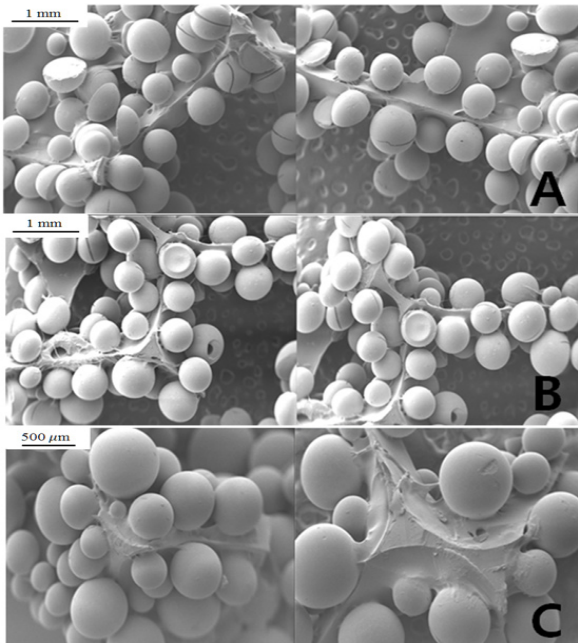


Figure 5. SEM images of hybrid anion exchange foam chemical filter (A) ATE-701 (B) AT-4000C (C) HCA-1000.

HCl 보다 약간 높게 나타났고 전체 흡·탈착률은 40% 전후로 낮게 나타나며 2회까지 약간 감소하였으나 그 이후 10회까지는 변동 폭이 5% 미만으로 일정하게 유지되고 있는 것으로 보아 제조한 음이온교환 복합 폼 화학필터의 흡·탈착 공정에서 내구성이 있다는 것을 확인할 수 있었다.

3.5. 음이온교환 복합 폼 화학필터의 Morphology 관찰

Figure 5는 점성이 다른 점착제 ATE-701, AT-4000C, HCA-1000을 이용하여 제조한 음이온교환 복합 폼 화학필터에서 PU foam과 이온교환수지의 계면결합 상태를 측정하기 위해 얻은 SEM 분석결과이다. Figure 5에서 보는 바와 같이 점착제가 기체에 결합되어 있는 이온교환 수지의 전체를 코팅하지 않고 수지의 일정 부분만 기체와 결합되어 있어 이온교환 수지의 다공 구조가 유지되어 점착제로 인한 이온교환 수지의 성능저하가 없을 것으로 판단된다.

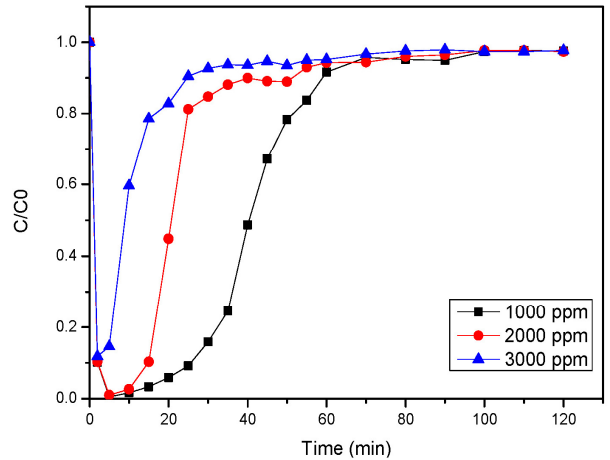


Figure 7. Effect of concentration of HCl on the gas adsorption.

또한 PU foam에 점착제의 종류에 관계없이 점착제가 고르게 분산되어있고 이들 점착제에 이온교환 수지가 조밀하게 결합되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 공정 적용 시 이온교환 수지의 팽윤에 의한 탈리 현상이 적을 뿐만 아니라 점착제의 점성이 증가할수록 점착신율이 증가하여 수지의 팽윤에 의한 탈리 현상이 적을 것으로 판단되었으며 이 결과는 점착신율 측정결과와도 일치하는 것을 다시 한번 확인할 수 있었다.

3.6. 음이온교환 복합 폼 화학필터의 산성가스(HCl, HF) 흡착

3.6.1. 농도의 영향

음이온교환 화학필터의 산성가스(HF, HCl)의 농도 변화에 따른 흡착 특성 측정 결과가 Figures 6, 7에 나타나 있다. 출구농도가 입구농도의 약 10%가 되는 점을 과과점이라고 하며, 과과점 이후 출구농도는 급격히 증가하여 포화상태에 도달하게 된다[17]. Figure 6는 HF의 초기 농도를 달리하여 흡착 실험한 결과로 Figure 6에서 보는 바와 같이 흡착시간이 증가함에 따라 흡착률은 급격히 증가하였으며 HF 초기 농도가 증가함에 따라 흡착과과속도가 빠르게 진행되었다. HF 초기 농도가 1,000 ppm인 경우 흡착과과 시간은 70 min, 2,000 ppm인 경우 60 min, 3,000 ppm인 경우 55 min으로 흡착과과 시간이 감소되었으며 110 min 이후 최종 HF 흡착량은 농도에 관계없이 100%로 동

Table 7. Adsorption and Breakthrough of the HF and HCl

Inlet Conc. (ppm)	Flow rate (L/s)	(C/C0 = 0.8)		(C/C0 = 0.9)	
		Adsorbed HF (mmol HF/g IEF)	Breakthrough Time (min)	Adsorbed HCl (mmol HCl/g IEF)	Breakthrough Time (min)
1000	1	0.37	80	0.26	100
	2	0.38	51	0.27	90
	3	0.39	44	0.30	65
2000	1	0.37	70	0.28	80
	2	0.39	45	0.29	52
	3	0.40	29	0.31	36
3000	1	0.38	48	0.30	60
	2	0.39	25	0.30	45
	3	0.41	18	0.31	25

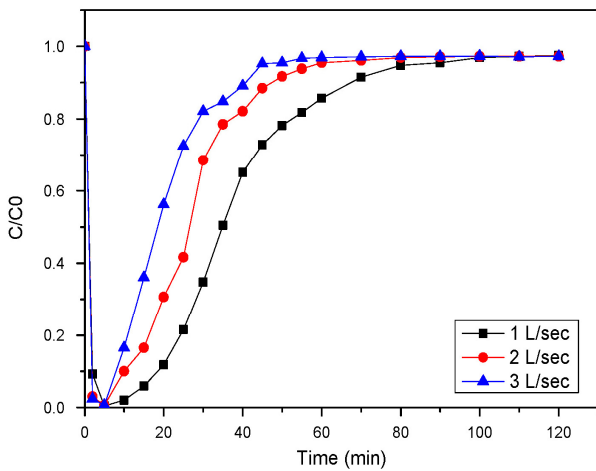


Figure 8. Effect of flow rate on the adsorption breakthrough of 1,000 ppm HF by hybrid anion exchange foam chemical filter.

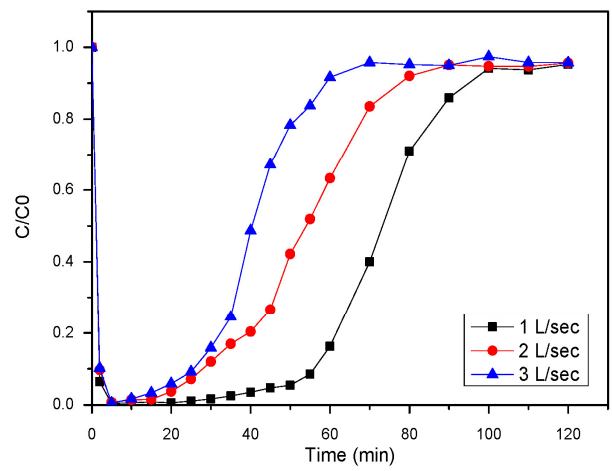


Figure 9. Effect of flow rate on the adsorption breakthrough of 1,000 ppm HCl by hybrid anion exchange foam chemical filter.

일하게 흡착되는 것을 확인할 수 있었다. Figure 7은 HCl의 초기 농도를 HF와 동일조건으로 흡착실험을 진행한 결과로 Figure 7에서 보는 바와 같이 음이온교환 복합 폼 화학필터의 HCl 가스의 흡착은 흡착시간이 증가함에 따라 HF보다 빠르게 진행되었으며 초기 농도가 1000 ppm인 경우 100 min에서 흡착과파가 이루어지기 시작하였으며 초기 농도 2,000, 3,000 ppm일 때 흡착과파 시간은 각각 80, 60 min으로 흡착과파가 시작되어 100 min 이후에서는 농도에 관계없이 약 100% 흡착과파가 진행되는 것을 확인할 수 있었다.

따라서 이들 결과로부터 제조한 음이온교환 복합 폼 화학필터의 HF와 HCl과 같은 산성가스에 대한 선택 흡착성은 우수한 것으로 판단되었으며 HF보다 HCl 가스의 선택 흡착성이 더 우수하다고 사료된다.

3.6.2. 유속의 영향

HF와 HCl 가스의 유속 변화에 따른 음이온교환 복합 폼 화학필터의 흡착량 변화를 확인하기 위하여 가스농도를 1,000 ppm으로 고정하고 실험한 결과가 Figures 8, 9에 나타나 있으며, Table 7은 농도와 유속에 따른 음이온교환 복합 폼 화학필터의 흡착량이다. Figure 8은 HF의 유속 변화에 따른 흡착과파 특성을 나타낸 그래프로 Figure 8에서 보는 바와 같이 HF 가스의 유속이 증가함에 따라 흡착이 빠르게 일어났으며 100 min에서 유속에 관계없이 100% 흡착과파가 일어나

는 경향을 보였다. 또한 유속이 증가함에 따라 흡착과파 시간이 짧아졌으며 흡착과파 시간은 유속 1, 2, 3 L/sec에서 각각 80, 51, 44 min으로 흡착과파가 빠르게 진행되는 경향을 보였다.

한편 Figure 9는 HCl의 유속의 변화에 따른 음이온교환 복합 폼 화학필터의 흡착특성을 나타낸 그래프이다. Figure 9에서 보는 바와 같이 유속이 1 L/sec일 때 60 min까지 흡착과파가 서서히 진행되었으며 그 이후 100 min까지 빠르게 진행되어 흡착과파가 일어났다. 또한 2 L/sec일 때 40 min까지 완만한 흡착이 이루어졌으며 90 min까지 빠른 흡착이 진행되어 흡착과파가 일어났다. 3 L/sec일 때 가스 흡착은 30 min까지 서서히 일어났으며 그 이후 65 min까지 빠른 흡착이 진행되어 흡착과파가 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 유속이 증가하면 흡착 시간이 감소함을 확인할 수 있었는데, 이는 유속이 증가할수록 음이온교환 복합 폼 화학필터 내 이온교환수지와 접촉하는 가스의 양이 증가하여 빨리 포화되기 때문으로 판단된다. 반대로 유속이 감소할수록 흡착시간이 증가함은 I. G. Park[17]의 연구에 따르면 흡착반응에 필요한 시간이 증가함에 따라 음이온교환수지의 미세한 관공기에도 흡착이 일어나기 때문으로 보고된 바 있다. 또한 최대 흡착량은 동일 조건에서 HF 흡착보다 다소 낮은 95%의 흡착량을 나타냈는데 이는 초기 흡착에서는 HCl의 활동도가 HF 가스보다 높아 흡착이 빠르게 진행되기 때문이며 흡착과파율이 낮은 것은 HF 가스보다 HCl 가스의

Table 8. Amount of Adsorption and Breakthrough Time of HF, HCl Gas by Hybrid Anion Exchange Foam Chemical Filter

HF/HCl	Flow rate (L/sec)	Amount adsorption (mmol/g)		Breakthrough time (min)	
		HF	HCl	HF	HCl
1/1	1	0.08	0.11	35	90
	2	0.10	0.17	25	80
	3	0.11	0.15	22	65
1/3	1	0.06	0.28	15	45
	2	0.06	0.29	13	42
	3	0.06	0.29	12	35
3/1	1	0.20	0.10	23	43
	2	0.20	0.10	19	41
	3	0.26	0.09	15	40

분자반경이 커 음이온교환 복합 폼 화학필터 내 이온교환수지의 내부 표면 관능기와 접촉이 이루어지지 않기 때문에 사료된다.

3.6.3. HF와 HCl 혼합가스의 흡착 특성

제조한 음이온교환 복합 폼 화학필터의 HF와 HCl의 농도비를 달리 한 혼합가스로부터 각 이온의 선택 흡착성능을 실험한 결과가 Table 8에 나타나 있다. Table 8에서 보는 바와 같이 혼합가스로부터 HF와 HCl의 흡착량은 HF와 HCl의 농도의 비가 동일한 경우 유속이 증가함에 따라 흡착량은 HF보다 HCl이 높게 나타났으며 유속이 증가함에 따라 HF의 흡착량은 0.08 mmol/g에서 0.11 mmol/g으로 서서히 증가하였으며, HCl의 경우 0.11, 0.17 mmol/g으로 증가하다 0.15 mmol/g으로 감소하는 경향을 보였다. 또한 HF와 HCl의 농도의 비가 1 : 3인 혼합 산성가스에서의 HF의 흡착량은 0.06 mmol/g으로 동일하였으며, HCl의 경우 0.28, 0.29, 0.29 mmol/g으로 약간 증가하는 경향을 보였다. HF와 HCl의 농도비가 3 : 1인 혼합 산성가스에서의 HF의 흡착량이 0.20 mmol/g-0.26 mmol/g으로 HCl 흡착량 0.09 mmol/g-0.10 mmol/g보다 높게 나타났다. 또한 혼합가스 농도비에 관계없이 HF보다 HCl의 파과시간이 큰 경향을 보였다. 이들 결과로부터 음이온교환 복합 폼 화학필터의 혼합가스 상에서 흡착률과 흡착과파시간은 HF보다 HCl이 모두 크게 나타나는 것으로 보아 HCl의 이온선택성이 우수하다고 판단되었으며 이들 결과는 상기 단일가스 흡착실험 결과와 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구는 점착제, PU foam, 음이온교환수지를 이용한 우수한 성능의 음이온교환 복합 폼 화학필터를 제조하여 산성유해가스의 흡착특성에 대해 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

음이온교환 복합 폼 화학필터의 수지 부착량은 점착제의 양 보다 PU foam의 cell size가 큰 영향을 미쳤으며 cell size는 20 ppi가 가장 적합하다는 것을 확인하였다. 또한 유기계 점착제 AT-4000C와 HCA-1000의 점착신율은 각각 1500, 2400%로 수계점착제인 ATE-701보다 높게 나타났고 HCA-1000 점착제의 점착신율이 가장 높게 나타났다.

음이온교환 복합 폼 화학필터의 내수성 평가 결과 모든 점착제의 수지 탈리율이 10% 미만으로 내수성이 우수하였으며 내화학성 평가 결과 ATE-701, AT-4000C, HCA-1000의 탈리율은 각각 72, 24, 1%로

HCA-1000 점착제를 사용한 음이온교환 복합 폼 화학필터의 내수성 및 내화학성의 우수성을 확인하였다.

복합 음이온교환 복합 폼 화학필터의 산성가스에 대한 흡-탈착공정에서의 내구성은 HF, HCl 가스 모두 10회까지 흡-탈착 성능 저하가 없는 것으로 보아 복합 음이온교환 복합 폼 화학필터의 산성가스 흡-탈착 공정에서 내구성이 있다는 것을 확인하였다.

음이온교환 복합 폼 화학필터의 SEM morphology 관찰 결과 음이온교환 수지가 점착제와 조밀하게 결합되어 수지의 팽윤에 의한 탈리 현상이 없으며, 점착제가 수지의 전체를 코팅하지 않고 일부분과 결합되어있어 수지의 다공구조가 유지됨을 확인하였다.

음이온교환 복합 폼 화학필터의 HF 흡착은 시간이 증가함에 따라 초기 흡착률은 급격히 증가하였으며 HF 초기 농도가 1,000, 2,000, 3,000 ppm으로 증가함에 따라 각각 70, 60, 55 min으로 흡착과파 시간이 감소되었으며 110 min 이후 100% 흡착과파가 진행되었다. 또한 HCl 가스의 흡착은 흡착시간이 증가함에 따라 HF보다 빠르게 진행되었으며 100 min 이후에서는 100% 흡착과파 평형이 이루어졌다.

HF 가스의 흡착은 유속이 1, 2, 3 L/sec로 증가함에 따라 각각 80, 51, 44 min으로 흡착이 빠르게 일어났으며 100 min에서 유속에 관계없이 100% 흡착과파가 일어났다. HCl 가스 흡착은 유속이 1, 2, 3 L/sec일 때 각각 60, 40, 30 min까지 서서히 일어났으며 최대 흡착률은 동일조건에서 HF 가스 흡착보다 다소 낮은 95%의 흡착률을 나타냈다.

감 사

이 논문(저서)은 2016년 교육부와 한국연구재단의 지역혁신창의인력양성사업의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2015H1C1A1035652), 이 논문(또는 저서)는 미래창조과학부의 재원으로 연구성과실용화진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(2016, 2016K000079, 산학연공동연구법인 지원사업).

References

1. J. G. Gang, J. K. Lee, K. H. Lee, and H. S. Chun, Minimization of dioxins in municipal waste incineration processes, *J. Korea Solid Wastes Eng. Soc.*, **11**, 630-644 (1994).
2. S. C. Kwak, J. G. Gang, W. H. Kim, J. K. Lee, K. H. Lee, and H. S. Chun, Formation characteristics of dioxins in municipal

- waste incineration, *J. Korea Solid Wastes Eng. Soc.*, **11**, 645-662 (1994).
3. J. Andrieu and J. M. Smith, Adsorption rates for sulfur dioxide and hydrogen sulfide in beds of activated carbon, *AIChE J.*, **27**, 840-842 (1981).
 4. H. M. Chein, T. M. Chen, S. G. Aggarwal, C. J. Tsai, and C. C. Huang, Inorganic acid emission factors of semiconductor manufacturing processes, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, **54**, 218-228 (2004).
 5. C. Q. Lu and D. D. Do, Preparation of economical sorbents for SO₂ and NO_x removal using coal washery reject, *Carbon*, **29**, 207-213 (1991).
 6. E. C. Moretti and N. Mukhopadhyay, VOC control: Current practices and future trends, *Chem. Eng. Prog.*, **89**, 20-26 (1993).
 7. S. Brosillon, M. H. Manero, and J. N. Foussard, Mass transfer in VOC adsorption on zeolite: Experimental and theoretical breakthrough curves, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3571-3575 (2001).
 8. F. Rezaei and P. Webley, Structured adsorbents in gas separation processes, *Sep. Purif. Technol.*, **70**, 243-256 (2010).
 9. S. Y. Lee and S. J. Park, A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture, *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 1-11 (2015).
 10. Spiro D. Alexandratos, Ion-exchange resins: A retrospective from industrial and engineering chemistry research, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 388-398 (2009).
 11. Y. S. Kim, T. S. Hwang, H. K. Lee, J. W. Park, and S. M. Kim, Removal of toxic gases on strong/and weak-base anion exchange fibers, *Ind. Eng. Chem.*, **10**, 504-510 (2004).
 12. S. W. Park, H. G. Lee, Y. W. Rhee, B. Y. Jung, and T. S. Hwang, Preparation of hybrid cation ion exchange fibers by web spray and their adsorption properties for ammonia gas, *Polymer (Korea)*, **31**, 479-484 (2007).
 13. T. S. Hwang, Y. S. Kim, J. W. Park, and H. K. Lee, Adsorption properties of SO₂ on pan-based fibrous ion exchanger and its potential for air purification, *Ind. Eng. Chem.*, **10**, 139-145 (2004).
 14. H. Watanabe, K. Fugikata, Y. Oaki, and H. Imai, Dynamic adsorption of toluene on pore-size tuned supermicroporous silicas, *Microporous Mesoporous Mater.*, **214**, 41-44 (2015).
 15. T. S. Hwang, J. E. Choi, and K. S. Kang, Adsorption properties of SO₂ using fibrous strong-base anionic ion exchange scrubber, *Polymer (Korea)*, **26**, 661-669 (2002).
 16. S. Meenakshi and N. Viswanathan, Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption, *J. Colloid Interface Sci.*, **308**, 438-450 (2007).
 17. I. G. Park, M. S. Hong, B. S. Kim, and H. G. Kang, Ambient CO₂ Adsorption and regeneration performance of zeolite and activated carbon, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **35**, 307-311 (2013).