

아민화 PP-g-AAc 초극세 이온교환섬유의 산성가스(SO_x, NO_x) 흡착거동

최용재 · 최국종 · 이창수 · 황택성[†]

충남대학교 바이오응용화학부

(2008년 9월 3일 접수, 2008년 9월 29일 수정, 2008년 9월 29일 채택)

Behaviour of Acidic Gases(SO_x, NO_x) Adsorption on Aminated PP-g-AAc Ultrafine Fibrous Ion Exchanger

Yongjae Choi, Kuk-Jong Choi, Chang-Soo Lee, and Taek Sung Hwang[†]

Department of Chemical Engineering,

Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received September 3, 2008; Revised September 29, 2008; Accepted September 29, 2008)

초록: 본 연구는 아민화 polypropylene grafted acrylic acid(이하 PP-g-AAc로 표기) 초극세 이온교환섬유의 SO₂, NO₂에 대한 흡착거동을 고찰하였다. SO₂에 대한 흡착량은 초기농도가 높을수록 증가하였으며 농도가 낮을수록 흡착과과 시간이 짧아졌다. 흡착과과 평형은 60분 이내에 일어났으며 초기농도 100 ppm 이하에서는 약 80% 정도 흡착이 이루어졌고, SO₂ 농도 100 ppm 이상에서 90% 이상 흡착되었다. NO₂의 흡착량은 SO₂에 비해 낮은 선택흡착성을 나타내었다. 한편, 유속이 증가함에 따라 SO₂의 흡착률은 낮아졌으며 60분 이내에 흡착과과 평형에 도달하였고, NO₂의 흡착량은 60%로 SO₂에 비해 낮았다. 함수율 250 mL/g에서 SO₂의 흡착량은 92%이었다. 아민화 PP-g-AAc 초극세 이온교환섬유의 SO₂ 등온흡착모델은 Freundlich 모델보다 Langmuir 모델에 근접하였다.

Abstract: In this study, the behaviour of SO₂ and NO₂ adsorption on aminated ultrafine fibrous PP-g-AAc ion exchanger was investigated. The amount of adsorbed SO₂ increased with increasing the initial concentration of SO₂. The adsorption breakthrough time in the low concentration of SO₂ was faster than high concentration. The adsorption breakthrough occurred within 60 min. Approximately 80% of SO₂ was adsorbed below 100 ppm SO₂ and 90% of SO₂ over 100 ppm SO₂ respectively. The selective adsorption rate for NO₂ was lower than that of SO₂. The adsorption rate for SO₂ was decreased with increasing flow rate and that of NO₂ was 60%. The breakthrough occurred within 60 min. The adsorption rate for SO₂ was 92% in the 250 mL/g water content. Isotherm adsorption model for SO₂ was close to the Langmuir rather than Freundlich model.

Keywords: anion ion exchanger, adsorption, NO₂, SO₂, kinetic.

서 론

산업의 발전과 더불어 화학공장, 화력발전소 및 자동차의 증가로 인하여 이들로부터 배출되는 배가스에 의한 대기 환경오염이 심각한 실정으로 이들의 효율적인 처리가 대기환경 보전 측면에서 매우 시급한 실정이다.

이들 배가스의 주요성분은 SO_x, NO_x로 스모그 발생은 물론 산성비의 주범으로 토양 생태계 및 식생물의 파괴 등 지구환경 황폐화의 주요원인으로 이들의 제거를 위한 처리기술 및 새로운 소재의 개발이 필수적이다.

지금까지 알려진 SO_x, NO_x의 처리기술로는 선택적 촉매 환원법(SCR)과 비촉매 환원법(SNCR)이 주로 이용되고 있으며 최근 들어 플라즈마, 전자선, X-선 등을 이용한 처리방법과 나노기술을 활용한

방법 등이 개발되어 이용되고 있다.¹ 또한, SO_x의 제거방법으로는 석회석 슬러리법, 황산으로 회수하는 방법, 가성소다 용액을 이용하는 방법 등이 알려져 있다.²

이들 방법 중 SCR 법은 350 °C 부근에서 NO_x를 N₂로 환원하여 제거하는 방법으로 매우 효율적인 처리기술이나 촉매의 마모, 교환, 피독성으로 인하여 NO_x의 전환율을 감소시키거나 제거반응 전에 환원제의 산화 등 부반응에 의한 NH₃ 슬립 등의 단점이 있다. 따라서, 이러한 단점을 극복하기 위한 기술이 개발되고 있으나 상업화하는데 많은 문제점이 있어 새로운 소재의 개발이 시급한 실정이다. 따라서, 최근 들어 이들의 단점을 개선한 방법이 이온교환 수지를 이용한 처리 기술이다. 이온교환법은 특정 물질에 대한 선택흡착성이 우수하고, 재생이 용이하며, 비드, 섬유, 막 등 다양한 형태로 제조가 가능하고 특히 2차 폐기물이 발생하지 않고, 값이 저렴하며 내구성 및 효율이 우수한 장점을 지니고 있다.³⁻⁹

이온교환 수지는 주로 수처리용 선택 흡착소재, 반도체 클린룸의 화

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: tshwang@cnu.ac.kr

학필터 소재로 주로 사용되고 있으나 대기 중 산성가스의 흡착소재로 이용하려는 연구는 매우 미흡한 실정이다. 이는 배가스 중 SOx, NOx의 농도가 높아 이온교환체의 허용 범위를 초과하여 급격히 파괴되기 때문에 사용이 극히 제한적이었다.

1900년대 Kun 등이^{10,11} 이온교환 수지를 합성한 이래 주로 비드 형태로 수처리 등에 사용되고 있었으나 방사선, 전자선 등이 중합기술에 적용되면서부터 섬유상 이온교환체가 합성되고 이들이 수지상의 이온교환체 단점을 극복하면서 SOx, Nox 등 대기오염 물질 제거에 사용되기 시작하였다.

이온교환섬유는 Egawa 등이¹² 해수증의 우라늄을 회수하기 위하여 방사선 조사법으로 PAN계 이온교환섬유를 합성한 이래 이들 그룹에서 많은 연구가 이루어져 폴리프로필렌(PP) 매트릭스를 이용한 이온교환섬유가 개발되고 이들 기술을 바탕으로 EBARA사에서 이온교환섬유 제조기술을 상용화하여 반도체산업 및 초순수 제조장치, 이온교환 스크러버 필터로 사용한 바 있다. 한편, Soldatov 등은^{13,14}

전자선 조사방법으로 polypropylene-g-acrylonitrile(PP-g-AN) 공중합체를 합성하고 관능화하여 이온교환섬유를 제조하고 이들의 SOx 흡착성을 시험하였다. 그러나, 이들은 합성한 이온교환섬유의 SOx에 대한 흡착능 가능성성을 시험한 결과로 그이상의 연구결과는 보고되어있지 않다. 한편, Hwang 등은 복합이온교환섬유를 제조하여 연속공정으로 SOx, NOx 및 이들 혼성가스의 제거성을 고찰하였고, 이들 연구결과 복합이온교환섬유의 산성가스 흡착능이 매우 우수하다고 보고한 바 있다. 또한, Lee,¹⁵ Nho 등은¹⁶⁻¹⁸ 최근 들어 이들 산성가스를 제거하기 위하여 PES 및 PS 중공사 이온교환막을 제조하여 SOx 제거 연구를 진행 중이다. 그러나, 이들의 연구결과는 모듈 제작이 간편하여 공정 적용성은 우수하나 소재의 제조가 어렵고 비싸 사용에 한계가 있다.¹⁹⁻²¹

따라서, 본 연구에서는 지금까지 연구된 결과의 단점을 보완하기 위하여 섬유의 직경이 작아 비표면적이 큰 PP 매트릭스를 선정하고 여기에 아크릴산을 방사선 조사법을 이용하여 공중합시킨 후 이들 카르복실산 관능기 일부를 아민화 반응시켜 양쪽성 초극세 이온교환섬유를 합성하였다. 또한, 연속공정으로 이들의 SOx, NOx에 대한 흡

착거동 실험을 통하여 최적 조건을 규명하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에서 초극세 이온교환섬유를 합성하기 위해 Table 1과 같은 물성을 지닌 멜트블로운 polypropylene 섬유부직포를 사용하였다. 또한, acrylic acid, trimethyl amine는 Aldrich사의 순도 99%의 일급시약을 사용하였다. 또한, NO₂, SO₂가스는 (주) 대한표준가스에서 제조한 일정농도의 표준가스를 사용하였으며, 기타 용매는 시약급으로 정제 없이 사용하였다.

초극세 PPmb-g-AAc 공중합체의 합성. Melt blown polypropylene (PPmb) 섬유부직포와 acrylic acid(AAc) 단량체의 방사선에 의한 PPmb-g-AAc 공중합체의 합성을 위하여 Figure 1와 같은 반응 과정을 통하여 PPmb 섬유부직포를 5×5 cm 크기로 절단하고 세제 수용액에 담가 60 °C로 세척한 다음, 증류수로 수회 반복 세척한 후 진공 건조하였다. 일정량의 PPmb를 엠플병에 넣고 여기에 100 mL AAc/methanol 혼합용액과 Mohr's salt, H₂SO₄를 첨가한 후 질소 치환시킨 후 밀봉하고 방사선 조사에 의해 PPmb-g-AAc 그래프트 공중합체를 합성하였다. 합성 후 반응물인 PPmb-g-AAc 공중합체를 메탄올로 수차례 세척하고 60 °C 진공오븐에서 24시간 건조 후, 무게를 측정하여 공중합체의 그래프트율을 계산하였다. 합성한 PPmb-g-AAc 공중합체의 아민화에 의한 초극세 PPmb-g-AAc 이온교환섬유부직포를 합성하기 위하여 trime(a)thylamine(TMA)의 양을 변화시켜 아민화하여 aminated PPmb-g-AAc(이하 APPmb-g-AAc) 이온교환섬유 부직포를 합성하였다. 아민화 반응은 반응기에 1 g PPmb-g-AAc 섬유부직포를 넣고, 여기에 200 mL TMA와 10 g sodium iodide를 첨가한 후 질소기류 하에서 교반하면서 24시간 반응시켰다. 반응물을 10 wt% HCl 용액과 증류수로 여러 번 세척한

Table 1. Basic Properties of PP Melt Blown Fiber

Matrix	Diameter(μm)	Elongations(%)	Specific tension(g/d)
PP	0.3	33	4.5

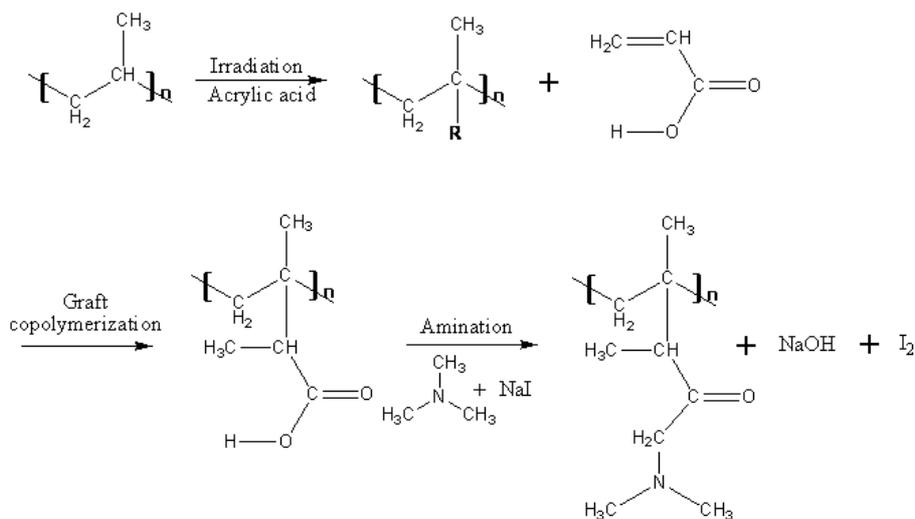


Figure 1. Synthesis mechanism of APPmb-g-AAc.

후 60 °C 진공오븐에서 24시간 건조하였다.

아민화 이온교환섬유의 기본물성 시험. APPmb-*g*-AAc 이온교환섬유의 함수율, 그래프트율, 이온교환능과 같은 기본물성을 실험하였다. 그래프트율은 아크릴산의 농도를 변화시켜 합성한 PP-*g*-AAc 공중합체의 반응전후 무게를 측정하여 그래프트율을 계산하였다. 한편, 함수율은 일정 질량의 이온교환섬유의 무게를 측정하고 이들을 탈이온수에 24시간 담가 팽윤시킨 후 꺼내어 표면수를 탈리시키고 무게의 변화로부터 함수율을 측정하였다. 또한, 이온교환성능은 일정시료를 0.1 N HCl 표준용액으로 적정시험을 거쳐 이온교환성능을 측정하였다.

이온교환용량 측정. 이온교환용량을 측정하기 위하여 1 N NaOH 수용액으로 세척한 후 다시 탈이온수를 사용하여 세척수의 pH가 중성이 될 때까지 세척한 후 70 °C 진공오븐에서 건조하였다. 건조된 이온교환섬유 부직포 0.2 g을 정량하여 200 mL 삼각플라스크에 넣은 후 0.1 N HCl 수용액 100 mL를 가하고 24시간 교반하였다. 교반 후 상등액 20 mL를 분취하여 0.1 N NaOH 용액으로 적정한 후, 다음 식을 이용하여 이온교환용량을 측정하였다.

$$\text{IEC}(\text{meq/g}) = \frac{(V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}}) - 5 \times (V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}})}{\text{Weight of sample}}$$

여기서, V_{HCl} 와 V_{NaOH} 은 적정에 사용된 HCl과 NaOH의 전체 부피이며, N_{HCl} 와 N_{NaOH} 은 HCl과 NaOH의 노르말 농도이다.

산가스 흡착 실험. 아민화 PP-*g*-AAc 이온교환섬유의 산성가스 흡착성능을 실험하기 위하여 섬유를 5 cm 되게 절단한 후 증류수에 담가 팽윤시키고 여과하여 자유수를 제거한 후 Figure 2와 같은 흡착장치 칼럼에 충전하고 흡착실험을 하였다. 흡착실험에서 칼럼의 하부에 유입되는 SO₂ 및 NO₂ 가스는 Sierra사의 MFC(Mass Flow Controller)에 의해 조절되며, 각각 다른 농도와 다른 유속으로 유입된다. 칼럼의 상부에서 유출되는 가스는 Figure 2에서 보는 바와 같이 Thermo Environment사의 SO₂ analyzer 및 NO-NO₂-NO_x analyzer를 통해 분석되어지며 측정되어진 값들은 Hybrid Recorder (Yokogawa, HR2300)을 이용하여 기록하고 컴퓨터와 연결하여 실

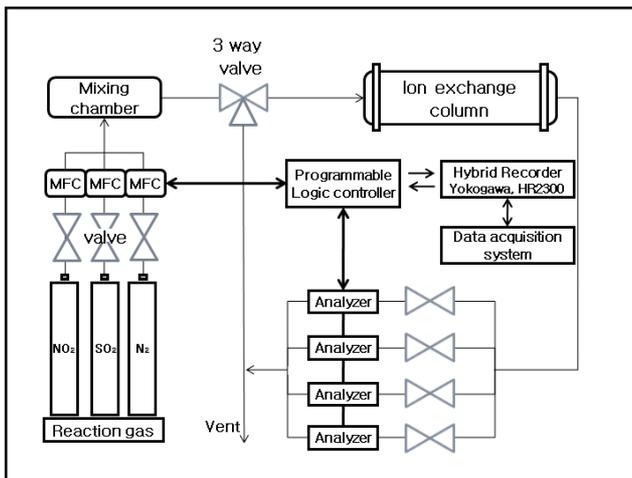


Figure 2. Schematic diagram for chemical gas removal by chemical filter.

Table 2. Experimental Conditions of Adsorption Test

Parameters	Values
Anion exchange fiber (APPmb- <i>g</i> -AA)	grafted PPmb 20 v/v% acrylic acid
NO ₂ concentration (ppm)	20, 50, 80, 110, 140, 170, 200
SO ₂ concentration (ppm)	20, 50, 80, 110, 140, 170, 200
Gas flow rate (L/min)	5, 10, 15, 20, 25, 30
Water contents (gH ₂ O/gIEC)	0.5, 1.0, 1.5, 2.0
Mixing gas with SO ₂ (ppm)	20, 50, 80, 110, 140, 170, 200 (SO _x : 110)

험과정을 monitor하면서 데이터를 연속적으로 저장하였다. 유입되는 SO₂ 및 NO₂의 농도와 유속에 따른 흡착실험을 실시하였으며, 모든 실험 조건을 Table 2에 나타내었다.

전자현미경(SEM) 관찰. 방사선 그래프트 공중합과 아민화 반응 전후 시료의 모폴로지를 관찰하기 위하여 SEM(model LEO 1455VP, Germany)을 이용하여 시료를 gold coating한 후 배율을 변화시켜 시료의 SEM 사진 관찰을 하였다.

등온 흡착 모델. 이온교환섬유에서의 용액과 이온교환체 즉, 흡착제와 흡착제에서의 등온 흡착 특성은 Langmuir와 Freundlich models로 일반적으로 표현되고 그 식들이 식 (1), (2)에 나타나 있다.²²

$$Q_e = \frac{abC_e}{1 + bC_e} \quad (1)$$

$$Q_e = KC_e^{1/n} \quad (2)$$

여기서, Q_e 와 C_e 는 이온교환섬유의 평형 이온교환용량과 sulfurous acid 용액의 흡착 평형 농도를 나타낸다. a , b , K , n 는 등온흡착 모델의 상수값 들이다. 하지만, 계산의 정확성을 위해 Origin과 Graphpad prism을 이용하여 식 (3), (4)식으로 흡착등온선을 구하였다.

$$Y = (a * b * x) / (1 + b * x) \quad (3)$$

$$Y = a * x^{1/n} \quad (4)$$

결과 및 토론

아민화 이온교환섬유의 기본물성 실험.

함수율 및 이온교환용량 측정: 초극세 APPmb-*g*-AAc 이온교환섬유 부직포의 기본 성능을 확인하기 위하여 함수율 및 이온교환용량을 측정하였는데 그 결과가 Table 3에 나타나 있다. Table 3은 이온교환체의 아민화율과 함수율 및 이온교환용량의 관계를 나타낸 그래프로 함수율과 이온교환용량은 아민화율이 증가함에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 보였다. 또한 함수율은 250~400%로 매우 높게 나타났는데 이는 이온교환섬유 부직포에 아민기가 도입됨에 따라 친수화도가 증가하기 때문이다. 한편, 이온교환용량은 3.8~7.3 meq/g으로 매우 높게 나타났으며 기존 이온교환섬유의 최대 이온교환용량 3.2 meq/g 보다 훨씬 높게 나타나는 경향을 보였다. 이렇게 이온교환용량이 기존 이온교환섬유에 비해 2배 이상 높게 나타나는 이유는 본 연구에서 사용한 기재 섬유부직포의 비표면적이 기

Table 3. Properties of Aminated Polypropylene Melt Blown Non-woven Fabric

Matrix	The degree of grafting (%)	The degree of amination (%)	Water contents (%)	Ion exchange capacity (meq/g)
PPmb	140	78	4.5	7.3

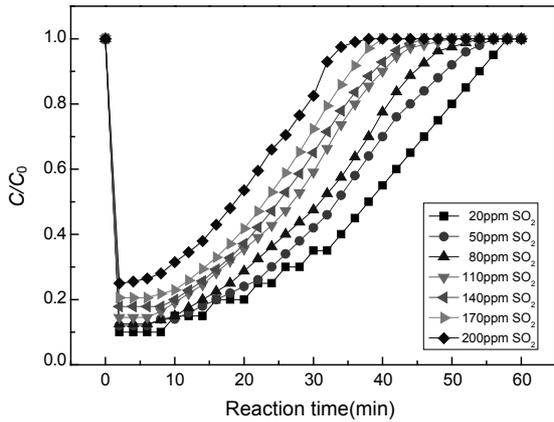


Figure 3. Outlet SO₂ concentration as a function of reaction time for various inlet concentration at 25 °C (flow rate: 20 L/min, water contents: 1.0 gH₂O/gIEC).

존 이온교환섬유 기재보다 월등히 커서 아민기의 도입량이 매우 크기 때문으로 사료되었다. 따라서, Table 3으로부터 본 연구에서 합성한 이온교환섬유의 흡착용량이 매우 높을 것으로 판단된다.²³

산성가스(SO₂,NO₂) 흡착특성.

농도의 영향: 아민화 PP-gAAc 초극세 이온교환섬유의 산성가스 흡착실험에서 SO₂, NO₂의 농도변화에 따른 흡착량을 측정하였는데 그 결과가 Figure 3에 나타나 있다. Figure 3은 초극세 이온교환섬유 칼럼에 주입되는 SO₂의 농도를 달리하여 흡착실험을 행한 결과로 Figure 3에서 보는 바와 같이 초기 흡착은 SO₂의 농도가 높을수록 흡착량은 증가하였으며 낮은 농도에서 흡착과파가 빠르게 진행되는 경향을 보였다. 또한, 모든 농도에서 흡착과파는 60분 이내에 일어났으며 SO₂의 흡착은 초기농도 100 ppm 이하에서는 약 80% 정도 흡착이 이루어졌고, 그이상의 농도에서는 90% 이상의 흡착이 진행되는 것으로 보아 본 연구에서 합성한 초극세 이온교환섬유의 SO₂에 대한 선택흡착성이 매우 우수한 것으로 사료되었다.

한편, Figure 4는 초극세 이온교환섬유의 NO₂에 대한 흡착거동을 나타낸 것으로 Figure 4에서 보는 바와 같이 NO₂의 초기 농도가 증가함에 따라 흡착률이 증가하였으며 흡착과파는 SO₂와 같은 경향을 보였다. 그러나, Figure 3에서 고찰한 바와 같이 NO₂의 흡착량은 SO₂에 비해 낮은 선택흡착성을 나타내었다. 그러나, 화학적 방법이나 다른 흡착방식에 비해 흡착량이 높아 SO₂ 및 NO₂의 흡착소재로 적합할 것으로 판단되었다.

유속의 영향: 아민화 PP-g-AAc 초극세 이온교환섬유의 유속 변화에 따른 SO₂에 대한 선택흡착성능을 실험하였는데 그 결과가 Figure 5에 나타나 있다. Figure 5는 칼럼 내 SO₂ 유속을 10~30 L/min 범위로 변화시켜 초극세 이온교환섬유의 선택 흡착성능을 실험한 결과로 유속이 증가함에 따라 SO₂의 흡착률은 낮아졌으며 흡착

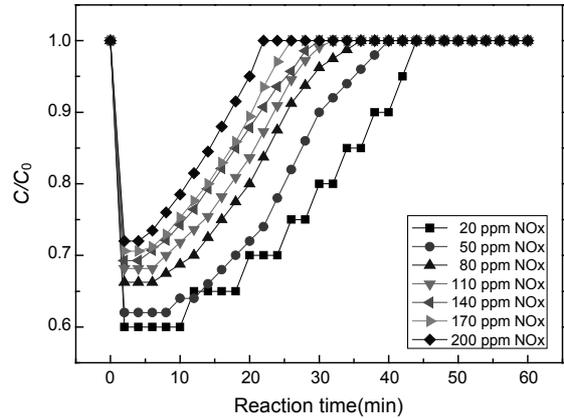


Figure 4. Outlet NO₂ concentration as a function of reaction time for various inlet concentration at 25 °C (flow rate: 20 L/min, water contents: 1.0 gH₂O/gIEC).

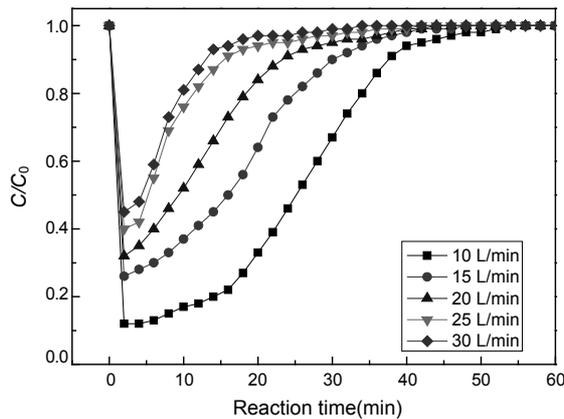


Figure 5. Outlet SO₂ concentration as a function of reaction time for various flow rate at 25 °C (SO₂ concentration: 200 ppm, water contents: 1.0 gH₂O/gIEC).

과파 시간은 낮은 유속에서 길어지는 경향을 보였으며 흡착과파는 모든 유속의 변화에서 약 60 이내에 이루어졌으며 유속이 증가할수록 흡착과파에 도달하는 시간이 짧아지는 경향을 보였다. 이는 유속이 증가함에 따라 칼럼 내 체류시간이 짧아져 초극세 이온교환섬유와의 접촉시간이 충분하지 않고 충전 섬유의 유로 내 channel 형성으로 인한 dead volume이 생겨 효율이 낮아지기 때문으로 사료되었다. 그러나, 모든 유속에서 물리적 흡착법 등 기존 방법보다 모두 SO₂의 제거율이 우수한 것으로 보아 흡착 소재로 적당할 것으로 사료되었다.

한편, Figure 6은 Figure 5와 동일한 조건하에서 NO₂의 선택흡착성능을 실험한 결과로 NO₂의 흡착량은 SO₂의 경우와 동일한 경향을 보였다. 그러나, SO₂의 경우와는 달리 전체 흡착량은 최대 60%로 SO₂의 그것보다 낮게 나타났는데 이는 NO₂의 활동도와 초극세 이온교환섬유 내 관능기와 결합할 수 있는 이온화 경향이 낮아지기 때문으로 사료되었다. 그러나, 초극세 이온교환섬유에 의한 NO₂의 제거율은 기존 방법에 비해 높게 나타나는 것으로 보아 NO₂의 흡착소재로 적합할 것으로 사료되었다.^{15,24}

함수율 영향: 아민화 PP-g-AAc 초극세 이온교환섬유의 함수율 변화에 따른 SO₂의 흡착에 미치는 영향을 살펴보았는데 그 결과가

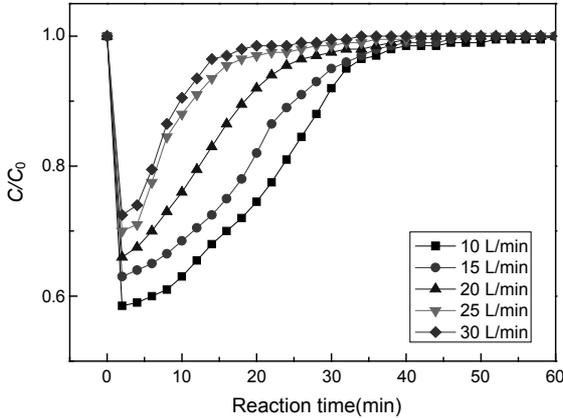


Figure 6. Outlet NO₂ concentration as a function of reaction time for various flow rate at 25 °C (NO₂ concentration: 200 ppm, water contents: 1.0 gH₂O/gIEC).

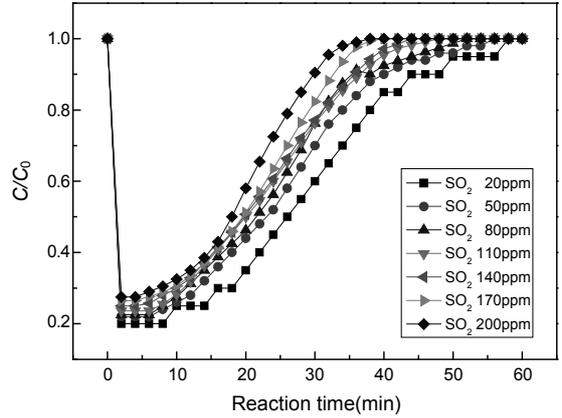


Figure 8. Breakthrough curves for SO₂ with the mixed gases of NO₂ (fixed 100 ppm) and SO₂ (varying initial concentration).

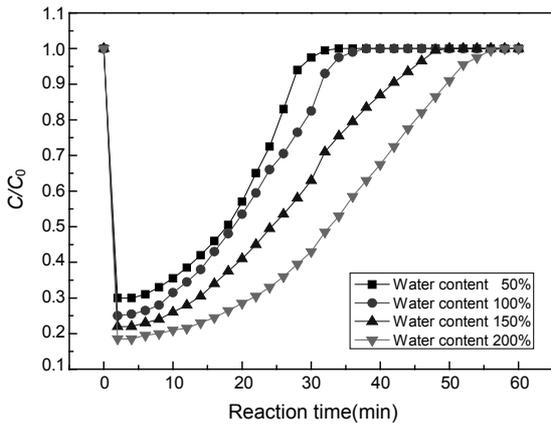


Figure 7. Effects in the water content for the SO₂ removal (SO₂ concentration: 200 ppm, flow rate: 20 L/min).

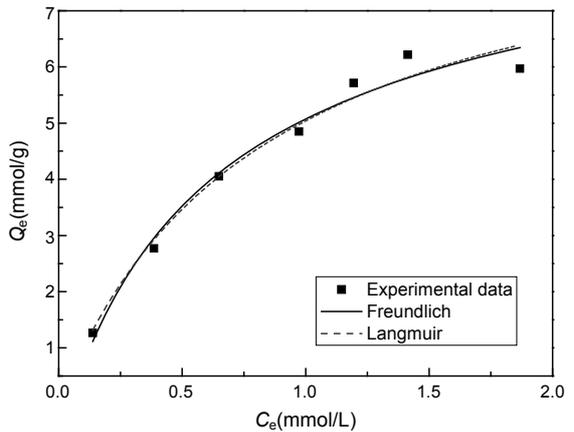


Figure 9. Plot of measured data and adsorption isotherm models on IEF at 25 °C.

Figure 7에 나타나 있다. Figure 7에서 보는 바와 같이 함수율이 증가함에 따라 SO₂의 선택흡착성이 매우 우수하였으며 함수율 250 mL/g에서 SO₂의 흡착량은 92%로 매우 높게 나타났다. 또한, 흡착과 평형 시간도 함수율이 증가함에 따라 길게 나타났는데 이는 SO₂의 용해성이 커서 높은 함수율에서 일부가 물에 용해되어 초극세 이온교환섬유 내 관능기의 활성화 능력이 커지기 때문으로 사료되었다.

혼합 산성가스(SO₂/NO₂) 흡착 특성: 아민화 PP-g-AAc 초극세 이온교환섬유의 NO₂/SO₂ 혼합가스에 대한 선택흡착성을 실험하였는데 그 결과가 Figure 8에 나타나 있다. Figure 8은 NO₂에 대한 SO₂의 농도를 달리하여 제조한 혼합가스의 흡착특성을 나타낸 것으로 SO₂의 농도가 증가함에 따라 흡착과 평형 시간은 짧아지는 경향을 보였으며 초기농도 20 ppm 이상에서 80%의 흡착 성능을 보였다. 그러나, 그 이상의 농도에서는 흡착과 평형 시간이 짧아지고 흡착량은 증가하였는데 이는 혼합가스 상에서 NO₂와 SO₂의 이온화 경향의 차이 및 이온의 활동도의 차이에 의한 경쟁반응에 기인하는 것으로 사료되었다.

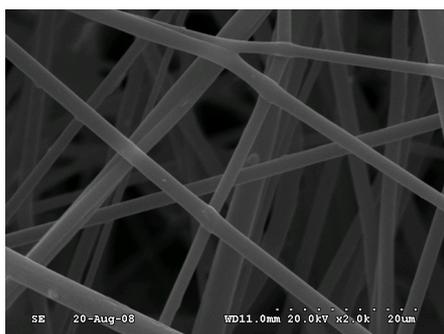
산성가스의 등온흡착 거동: 아민화 PP-g-AAc 초극세 이온교환섬유의 산성가스에 대한 등온흡착거동을 Langmuir와 Freundlich

Table 4. Results of Linear Fitting and Parameters of Isotherm Models

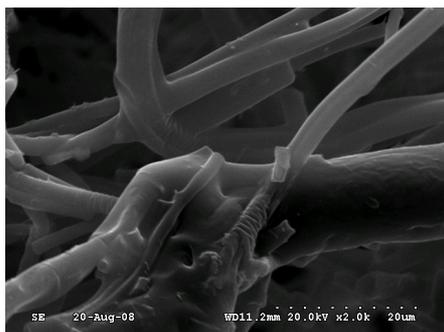
Types	Plot	Equation	a	b	c	r ²
Langmuir	Q _e vs C _e	Y = (a*b*x)/(1+b*x)	9.240	1.201	-	0.981
Freundlich	Q _e vs C _e	y = a*x ^b (b*x ^c - c)	5.075	0.429	0.292	0.977

모델을 적용하여 계산하였는데 그 결과가 Figure 9와 Table 4에 나타나 있다. Figure 9는 등온흡착 모델의 파라미터를 구하기 위해 등온흡착 프로그램을 이용하여 도시한 것으로 Figure 9 곡선으로부터 구해진 모든 값들을 Table 4에 나타내었다. 또한, 이들로부터 구해진 이상적인 두 가지의 등온흡착 모델과 실제 실험으로부터 구해진 값들을 비교하여 보았는데 Figure 9에서 보는 바와 같이 이상적인 등온흡착 모델과 실제 값들로부터 얻어진 등온흡착 모델식을 비교한 결과 아민화 PP-g-AAc 초극세 이온교환섬유에서의 SO₂ 흡착은 Freundlich 등온흡착 모델보다 Langmuir 등온흡착 모델의 상관계수가 0.04 정도 높게 나타났으며 큰 차이를 보이지 않는 것으로 보아 본 연구에서 합성한 아민화 PP-g-AAc 초극세 이온교환섬유의 SO₂에 대한 흡착은 Langmuir 등온흡착 모델이 Freundlich 등온흡착 모델보다 잘 적용되는 것으로 판단되었다.

전자현미경(SEM) 관찰: 아민화 PP-g-AAc 초극세 이온교환섬유의 산성가스 흡착 전후 모폴로지를 관찰하기 위하여 SEM 관찰을 하였는데 그 결과가 Figure 10에 나타나 있다. Figure 10(a), (b)는 SO₂ 흡착 전후 초극세 이온교환섬유의 모폴로지로서 SO₂ 흡착 전 섬유보다 흡착 후 섬유의 두께가 두꺼워졌으며 표면에 주름이 형성되는 것으로 보아 아민화 PP-g-AAc 초극세 이온교환섬유의 관능기에 SO₂가 흡착되었음을 확인할 수 있었다. 또한, Figure 10(c)는 아민화 PP-g-AAc 초극세 이온교환섬유의 NO₂에 대한 흡착 전후 SEM 사진으로 SO₂의 모폴로지와 비슷한 경향을 보였다. 이러한 현상은 기존 방사선 중합에서 관찰한 결과와 같이 방사선 그래프트 중합에 의해 형성되는 단량체 분기에 의한 결사슬 원자 간의 인력 및 반발력에 의해 분자 간격이 멀어져 섬유의 단면적이 증가하는 것으로 사료되었다.



(a)



(b)



(c)

Figure 10. SEM photographs of APPmb-g-AAc($\times 2.0$ k). (a) before adsorption; (b) after SO_x adsorption; (c) after NO_x adsorption.

결론

방사선 조사를 이용하여 제조한 PP-g-AAc 초극세 이온교환섬유 부직포를 이용하여 산성가스에 대한 흡착거동을 고찰한 결론은 다음과 같다.

1) SO₂의 농도가 높을수록 초기 흡착량은 증가하였으며 농도가 낮을수록 흡착과정이 빠르게 진행되었다. 또한, 농도에 관계없이 흡착과과 평형은 60분 이내에 일어났으며 초기농도 100 ppm 이하에서는 약 80% 정도 흡착이 이루어졌고, 그 이상은 농도에서는 90% 이상 흡착되었다. NO₂의 경우 초기 농도가 증가함에 따라 흡착률이 증가하였으나 SO₂에 비해 낮은 선택흡착성이 있음을 확인하였다.

2) 초극세 이온교환섬유는 유속이 증가함에 따라 SO₂의 흡착률은 낮아졌으며 저농도에서 흡착과과 시간이 길었으며 60 이내에 과과가 진행되었다. NO₂의 흡착량은 SO₂에 비해 낮았으며 최대 흡착량은 60%를 나타냈다.

3) 함수율이 증가함에 따라 SO₂의 선택흡착성이 매우 우수하였으며 함수율 250 mL/g에서 SO₂의 흡착량은 92%로 높았다. 또한, 흡착과과 평형 시간도 함수율이 증가함에 따라 증가하였다.

4) SO₂의 농도가 증가함에 따라 흡착과과 시간은 짧아졌으며, 초기농도 20 ppm 이상에서 80%의 흡착성능을 보였다.

5) 아민화 PP-g-AAc 초극세 이온교환섬유에서의 SO₂ 흡착은 Freundlich 등온흡착 모델보다 Langmuir 등온흡착 모델의 상관계수가 0.04 정도 높게 나타났으며 큰 차이가 없었다.

6) SO₂ 흡착전 섬유보다 흡착후 섬유의 두께가 두꺼워졌으며 표면에 골이 증가하였다. 또한, NO₂의 경우도 SO₂의 모폴로지와 비슷한 경향을 보였다

감사의 글: 이 논문은 중소기업청에서 시행한 2008년 산학연 공동 기술개발지원사업(Joint Technology Development Consortium Business among Industry, Academy and Research Institute)의 논문입니다.

참고 문헌

1. A. M. Rubel and J. M. Stencel, *Fuel*, **76**, 521 (1997).
2. J. K. Yoon, K. H. Lee, J. H. Park, S. I. Yoon, B. K. Ha, and Y. S. Mok, *Trends in Metals & Materials Engineering*, **13**, 35 (2000).
3. A. Chakrabarti, A. Mizqauno, K. Shimizu, T. Matsuoka, and S. Furuta, *IEEE T. Ind. Appl.*, **31**, 500 (1994).
4. Y. L. M. Creighton, E. M. van Veldhuizen, and W. R. Rutgers, *Electrical and optical study of pulsed positive corona*, Springer-Verlag Pub. Co., Berlin Heidelberg, p.205 (1993).
5. S. J. Scott, *A long life, high repetition rate electron beam source*, Springer-Verlag Pub. Co., Berlin Heidelberg, p.339 (1993).
6. S. Pekarek, J. Rosenkranz, and H. Lonekova, *Generation of electron beam for technological processes*, Springer-Verlag Pub. Co., Berlin Heidelberg, p.345 (1993).
7. T. Hori, K Saito, S. Frusaki, T. Sugo, and J. Okamoto, *Chem.*

- Soc. Japan*, **12**, 1792(1986).
8. J. Okamoto, T. Sugo, A. Katakai, and H. Omichi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2967 (1985).
 9. K. Sugasaka, S. Katoh, N. Taki, A. Takahashi, and Y. Umezawa, *Sep. Sci. Technol.*, **18**, 307 (1983).
 10. K. A. Kun and R. Kunin, Union of South Africa Patent 2689 (1968).
 11. K. A. Kun and R. Kunin, *J. Polym. Sci.*, **B2**, 587 (1964).
 12. H. Egawa, *Polym. Proc. Jpn*, **32**, 38 (1983).
 13. V. S. Soldatov, G. I. Sergeev, and R. V. Martsinkevich, *Dokl. Akad. Nauk USSR*, **28**, 1009 (1984).
 14. V. S. Soldatov, *Izvest. Acad. Nauk BSSR, Chem. Ser.*, **6**, 39 (1982).
 15. H. H. Park, H. D. Jo, I. W. Kim, and H. K. Lee, *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**, 521 (2008).
 16. Y. C. Nho, J. L. Garnett, and P. A. Dworgany, *J. Polym. Sci.*, **31**, 163 (1993).
 17. J. S. Park, Y. C. Nho, and T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **21**, 701 (1997).
 18. J. S. Park, Y. C. Nho, and J. H. Jin, *Polymer(Korea)*, **22**, 39 (1998).
 19. C. S. Shin and T. H. Lee, *J. Kor. Inst. Chem. Eng.*, **27**, 588 (1989).
 20. J. Chen, L. Yang, M. Wu, Q. Xi, S. He, Y. Li, and Y. C. Nho, *Radiat. Phys. Chem.*, **59**, 313 (2000).
 21. El-Sayed A. Hegazy, H. Kamal, N. Maziad and A. M. Dessouki, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **151**, 386 (1999).
 22. K. Tani, T. Ohta, S. Nii, and K. Takashi, *J. Chem. Eng. Jpn*, **31**, 393 (1998).
 23. K. J. Choi, C. H. Lee, and T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **32**, 5 (2008).
 24. T. S. Hwang and M. K. Park, *Polymer(Korea)*, **27**, 1 (2003).