

## 복합음이온 교환섬유의 플라즈마 산화 처리한 NO의 흡착특성

조인희 · 강경석\* · 황택성†

충남대학교 공과대학 화학공학과, \* (주)시온텍  
(2006년 2월 3일 접수, 2006년 7월 18일 채택)

### Adsorption Properties of Oxidized NO by Plasma Using Hybrid Anion-Exchange Fibers

In-Hee Cho, Kyung-Seok Kang\*, and Taek-Sung Hwang†

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,  
Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

\* Siontech Co. Ltd., Daejeon 305-764, Korea

(Received February 3, 2006; accepted July 18, 2006)

**초록 :** 본 연구에서는 아민화 polyolefin-*g*-GMA 복합음이온 교환섬유를 이용하여 플라즈마 산화된 NO의 흡착특성을 고찰하였다. 플라즈마 산화에 의한 NO<sub>2</sub> 전환율은 NO 200 ppm, 산소 10%, 유속 30 L/min일 때 최대 49%이었다. 또한 복합음이온 교환섬유의 NO<sub>2</sub> 흡착량은 함수율이 높을수록 증가하였고 함수율이 최대 1.5 g H<sub>2</sub>O/g IEF이었으며, 복합음이온 교환섬유의 NO<sub>2</sub> 흡착은 10분까지 빠르게 진행되었고 120분에서 최대 80% 흡착되었다. 이온교환 용량은 함수율이 증가함에 따라 증가하였으며, 흡착결립 충전 비가 *L/D*=5에서 0.6 mmol/g IEF로 가장 높았다. 또한 이온교환 섬유의 흡착은 Langmuir 등온흡착 모델보다 Freundlich 등온흡착 모델에 가까웠으며, 다분자층에서의 흡착이 우세하게 발생한 것을 확인할 수 있었다.

**Abstract :** In this study, adsorption properties of oxidized NO by plasma using aminated polyolefin-*g*-GMA hybrid anion exchange fibers were investigated. The maximum conversion of NO<sub>2</sub> by plasma was 49% at the conditions of 200 ppm NO, 10% O<sub>2</sub> and 30 L/min of flow rate. The adsorption content for NO<sub>2</sub> of hybrid anion exchange fibers increased with increasing the swelling ratio and the highest value was 1.5 g H<sub>2</sub>O/g IEF. The adsorption of NO<sub>2</sub> by hybrid anion exchange fibers were very fast until 10 min and reached its maximum value of 80% at 120 min. Ion exchange capacity of hybrid anion exchange fibers increased with increasing the swelling ratio and it showed the highest 0.6 mmol/g IEF values at *L/D*=5. The adsorption isotherm model for hybrid anion exchange fibers were closer to Freundlich than Langmuir adsorption isotherm model. It was shown that adsorption of the multi-molecular layer was dominant.

**Keywords :** hybrid anion exchange fibers, plasma oxidation, NO<sub>x</sub>, adsorption isotherm model, multi-molecular layer.

## 서 론

최근 산업발전과 인구증가로 인한 오염 배출물질의 증가로 인하여 산성비, 지구 온난화, 스모그, 오존층의 파괴 등과 같은 대기 환경오염 문제가 심각한 실정이다. 이 중 토양오염 및 지구상의 동식물에 심각한 영향을 미치는 산성비는 화력발전소, 제철소, 소각로 등 각종 산업설비 및 디젤자동차의 증가로 인하여 화석 연료가 연

소할 때 배출되는 배 가스 중 질소산화물(NO<sub>x</sub>), 황산화물(SO<sub>x</sub>)이 주요 원인으로<sup>1</sup> 이들 배 가스에 대한 세계 환경규제 강화와 지구 보전을 위하여 이들의 저감기술 또는 처리기술의 개발이 필요한 실정이다.

지금까지 알려진 배연 탈황기술로서는 석회석 슬러리 이용 방법,<sup>2</sup> 황산으로 회수하는 방법, 가성소다 용액을 이용하는 방법 등이 있으며, 배연 탈질기술은 선택적 촉매 환원법(SCR),<sup>3,4</sup> 선택적 비촉매 환원법(SNCR), 플라즈마,<sup>5</sup> 전자선, X-선 등을 이용한 처리 방법 등이 있다. 이 방법들은 고농도의 배연가스 처리에 유리한 장점은 있으나 탈황 공정과 탈질 공정을 순차적으로 거쳐야 하므로 공

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

정이 복잡해지고, 경제적이기 못하며, 소규모 단위 공정 등에서 발생하는 저농도 배연가스의 처리에는 부적합한 단점이 있다. 따라서 이들의 단점을 보완한 새로운 처리방법의 개발이 필요하다. 새로운 처리방법 중 이온교환법은 공정이 간단하고 재생이 가능하며, 소규모 단위공정의 저농도 배연가스의 처리에 탁월한 성능을 지니고 있고 특정 가스에 대한 선택흡착성과 경제성이 우수한 장점이 있다.<sup>5-8</sup>

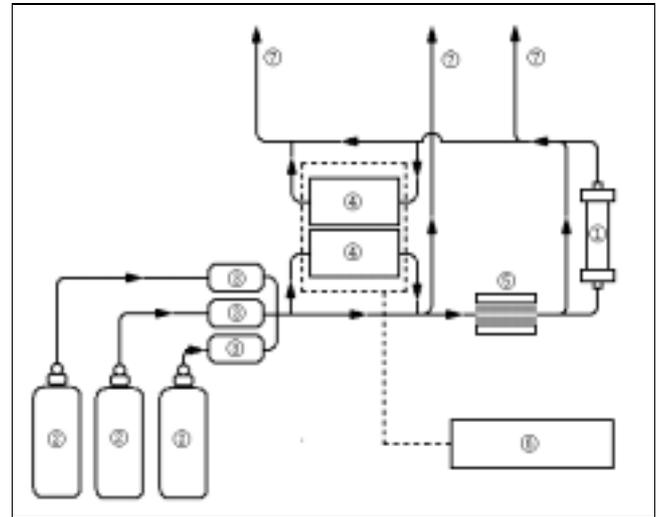
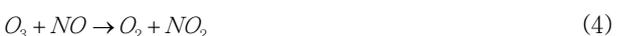
이러한 이온교환법에 사용되는 소재로는 막, 비드상 수지 및 섬유상 이온교환체가 사용되고 있다. 이온교환막은 소재의 특성상 사용의 한계가 있으며, 비드상 수지는 선택흡착성능은 우수하나 공정상 압력손실이 커서 처리속도에 한계가 있어 최근들어 이들의 단점을 개선한 이온교환 섬유에 많은 관심이 집중되고 있다. 이온교환 섬유는 흡착속도가 빠르고 섬유상으로 다양한 형태로 제조가 가능하고 비교적 흡착용량은 우수하나 부피가 커서 공정적용에 한계가 있다. 따라서 실제 공정에 적용하기 위해서는 이온교환 용량이 큰 이온교환체의 제조가 필요하고 또한 공정 적용 시 고밀도로 충전하는 기술의 개발이 필수적이다. 따라서 본 연구에서는 배연 가스 내  $NO_x$  중 90~95%  $NO$ 의 형태로<sup>9,10</sup> 반응성이 낮아 이온교환법으로 처리가 곤란한  $NO$ 를 선택적으로 흡착 제거하기 위하여 플라즈마 산화방법을 이용하여  $NO$ 를 산화한 후 이온교환 섬유의 충전 비를 달리하여 충전한 pack bed에서의 최적 흡착거동을 관찰하였다.

## 실 험

**시약 및 재료** 이온교환 섬유 합성을 위한 기재 섬유 PE/PP 복합 섬유는  $200 \text{ g/m}^2$ 의 부직포 형태로 남양부직포에서 구입하였다. 또한 glycidyl metacrylate(이하 GMA) 단량체는 Sigma-Aldrich사 제품의 특급시약을 사용하였으며, 관능화 반응시약은 (주)덕산화학의 1급 시약을 사용하였다. 흡착실험을 위한  $NO$  및  $SO_2$  표준 가스는 (주)대한표준가스에서 공급받았으며, 기타 시약은 1급 시약을 정제 없이 그대로 사용하였다.

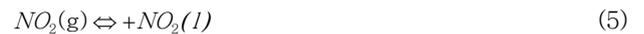
### 실험방법

**플라즈마를 이용한  $NO$  산화반응**: 방사선 조사방법으로 PE와 PP로 구성된 폴리올레핀계 섬유와 PET가 혼재된 섬유 기재에 GMA를 그래프트 공중합하고 이민화 반응시켜 합성한 복합음이온 교환 섬유를<sup>11</sup> 이용해  $NO$  배 가스를 제거하기 위하여 흡착실험 전처리 과정으로 Figure 1과 같은 저온 플라즈마 반응기를 이용하여  $NO$ 를 산화 반응시켜  $NO_2$ 로 전환하였다. 이때 플라즈마 반응기는 약  $200 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ 의 가스 처리가 가능하고 전력 공급 장치의 입력 전압과 주파수가 각각  $220 \text{ Vac} (\pm 10\%, \text{ 단상})$ ,  $60 \text{ Hz} (5\%)$ 이고 출력 전력량과 출력 주파수는 각각 최대  $2000 \text{ W}$ ,  $5 \sim 30 \text{ kHz}$ 로 유지하고 다음 반응식과 같은 route를 통하여 산화반응을 하였다.<sup>12</sup>



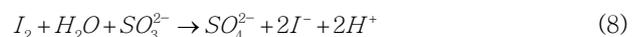
**Figure 1.** Scheme for continuous adsorption bed of ion exchanger. (1) Ion exchange column, (2) gas bomb, (3) MFC, (4) gas analyzer, (5) plasma equipment, (6) data acquisition system, and (7) vent.

**연속반응기의  $NO_2$  흡착특성**: 이온교환 섬유 흡착컬럼을 제작하고 이온교환 섬유 충전비, 가스농도 및 유속을 변화시켜 Figure 1과 같이 흡착컬럼, 가스 공급을 위한 MFC 및 배 가스 연속기록장치, 플라즈마 장치로 구성된 흡착장치를 이용하여 저온 플라즈마 산화 반응 생성물인  $NO_2$ 를 흡착반응 시험하였다. 이때 흡착반응기내에서  $NO_2$  흡착반응은 다음의 반응식과 같이 진행되었다.<sup>13</sup>



**배 가스 분석**: 본 실험에서 흡착반응 전·후의 가스 흡착량을 측정하기 위하여 flow sensor (Sierra Instruments사, 600 series)를 사용하였으며,  $SO_2$ 와 질소화합물인  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $NO_x$  분석은 Thermo Environmental Ins. 사의 43C를 사용하였고  $SO_2$  및  $NO$  분석은 Siemens사의 Ultramat 23을 이용하여 분석하였다.

**등온흡착 모델의 결정**: 이온교환 섬유의 등온흡착 모델을 결정하기 위하여 본 실험에서는  $500 \text{ mL}$  플라스크에  $1 \text{ g}$ 의 이온교환 섬유와 질산용액  $250 \text{ mL}$ 를 넣고 반응시켰다. 반응 시 플라스크를 완전히 밀봉하고 상온에서 24시간 동안 교반시켜 식 (8)~(9) 반응식과 같이 반응시켰다. 상등액  $10 \text{ mL}$  분취하여  $50 \text{ mL}$  탈 이온수,  $0.1 \text{ mole}$  iodine ( $I_2$ ) 용액  $10 \text{ mL}$ ,  $50\%$  sulfuric acid  $10 \text{ mL}$ 가 들어있는  $200 \text{ mL}$  삼각플라스크에 넣고 혼합하였다. 이 혼합용액을  $0.1 \text{ mole}$  sodium thiosulfate ( $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ) 표준용액으로 적정하고 식 (10)으로 sulfite 농도를 계산하였다.



**Table 1. Conditions of Plasma Oxidation and Adsorption of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub>**

Plasma power (W)	Input gas condition				Adsorption condition		
	O <sub>2</sub> (%)	NO (ppm)	SO <sub>2</sub> (ppm)	Gas flow rate (L/min)	Swelling ratio (g H <sub>2</sub> O/g IEF)	L/D*	
15	5~10	150~350	-	30	-	-	
15	10	150~350	-	20~40	-	-	
15	10	200	-	30	0.5~2.0	-	
15	10	200	-	30	1.5	1.0~5.0	
15	10	200	500	30	-	-	
15	10	200	200~1000	30	1.5	2.5	

\*L/D= column length/diameter.

$$\text{Concentration of } SO_3^{2-} = \frac{(A-B) \times C}{(W \times 2)} \quad (10)$$

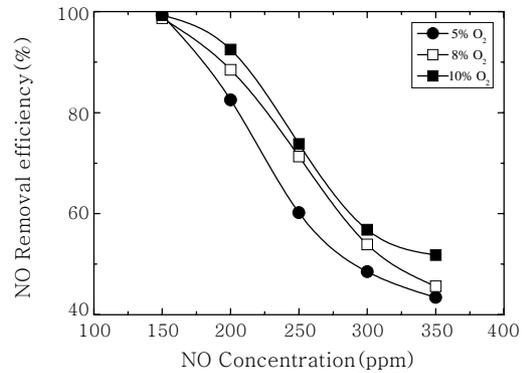
여기서, A는 소모된 표준 sodium thiosulfate의 부피, B는 시료를 적정하는데 소모된 표준 sodium thiosulfate의 부피를 나타내며, C는 sodium thiosulfate의 농도, W는 시료의 부피, 숫자 2는 thiosulfate와 monosulfite의 당량 비를 나타낸 것이다.

**NO<sub>2</sub> 흡착실험** : 본 연구에서는 플라즈마 산화반응으로 산화 처리한 NO<sub>2</sub>에 대한 흡착실험을 하였다. 흡착실험을 위한 NO의 플라즈마 산화는 Table 1과 같이 모사가스의 농도, 유량 및 유입되는 산소의 농도를 변화시켜 반응하였다. 또한 산화물의 흡착실험은 이온교환 섬유가 함유한 수분의 양이 가스 흡착에 미치는 영향을 고찰하고자 Table 1과 같은 실험조건 하에서 일정 양의 이온교환 섬유를 정량하여 10분 정도 증류수에 팽윤시킨 후 꺼내어 실험하였으며, 이때 단일 가스와 SO<sub>2</sub>/NO<sub>2</sub> 혼합 가스의 경우 흡착 능력을 비교하기 위해 이와 같은 두 경우를 병행하여 실험하였다.

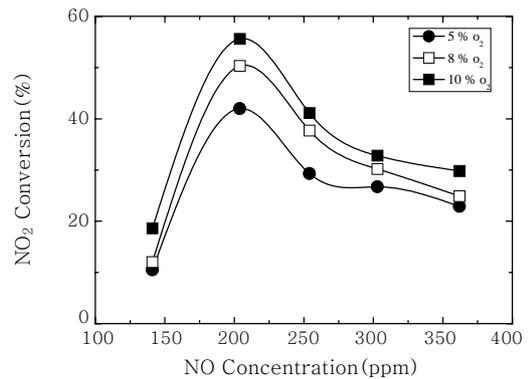
### 결과 및 토론

**플라즈마에 의한 NO 산화반응**. 이온교환 흡착반응에 의한 NO 제거를 위하여 반응성이 없는 NO를 플라즈마 산화반응으로 NO<sub>2</sub>로 전환하고 이를 전환율 및 제거율을 측정하였는데 그 결과가 Figures 2, 3에 나타나 있다. Figure 2는 산소의 농도를 변화시켜 플라즈마 산화시킨 NO의 제거율과 농도와의 관계를 나타낸 것이다. Figure 2에서 보는 바와 같이 초기 NO의 농도가 증가함에 따라 제거율은 감소하는 경향을 보였다. 또한 플라즈마 산화처리시 주입하는 산소의 양이 증가함에 따라 NO 제거율은 높게 나타났다. 이렇게 NO의 농도가 증가함에 따라 제거율이 낮아지는 이유는 일정한 플라즈마 처리조건에서 NO<sub>2</sub>로의 전환율이 어느 농도 이상에서는 더 이상 전환되지 않아 컬럼 내에 비흡착성인 NO의 농도가 높아지기 때문이며, 또한 주입되는 산소의 농도가 높아지면 플라즈마 산화반응성이 증가하여 전환율이 높아지기 때문에 산화된 NO의 흡착제거율이 증가하는 것으로 사료되었다.

한편, Figure 3은 NO 농도와 플라즈마 산화에 의한 NO<sub>2</sub> 전환율의 관계를 나타낸 그래프이다. Figure 3에서 보는 바와 같이 NO<sub>2</sub>의 전환율은 플라즈마 처리조건이 동일할 때 NO의 농도가 200 ppm에서 최대 전환율을 보였으며, 플라즈마 처리시 유입되는 산



**Figure 2.** Effect of NO concentration on the removal efficiency for different O<sub>2</sub> contents in NO gas : (●) 5% O<sub>2</sub> ; (□) 8% O<sub>2</sub> ; (■) 10% O<sub>2</sub>.



**Figure 3.** Plot of NO<sub>2</sub> conversion vs. NO concentration at 25 °C (flow rate=30 L/min) for different O<sub>2</sub> contents in NO gas.

소의 농도가 증가함에 따라 전환율도 증가하는 경향을 보였다. 이렇게 NO 200 ppm에서 최대 전환율을 보이는 것은 플라즈마에 의해 활성화된 이온이 유입되는 산소와 반응성이 가장 높기 때문이며, 그 이상의 농도에서 전환율이 다시 감소하는 것은 NO의 농도가 높아 산소가 한정 반응물로 작용하기 때문으로 사료되었다. 이는 산소의 농도가 높아짐에 따라 전환율이 증가하는 것으로부터 다시 한번 확인할 수 있었다. 앞서 말한 Figure 2의 제거율은 NO의 농도가 150 ppm에서 가장 높게 나타났는데 그 이유는 본 연구에서 사용한 복합음이온 교환섬유의 이온교환 용량이 최대 3.62 meq/g으로 일정 농도 이상의 NO<sub>2</sub>에 대한 선택흡착성에 한계가 있어 150 ppm에서 가장 높은 제거율을 나타내는 것으로 사료되었다.

Figure 4는 O<sub>2</sub>의 농도를 8%로 고정하고 유속을 달리하여 플라즈마 처리한 NO<sub>2</sub>의 전환율과 농도의 관계를 나타낸 그래프이다. Figure 4에서 보는 바와 같이 NO<sub>2</sub>로의 전환율은 Figure 3과 같은 경향을 보였으며, 유속이 증가함에 따라 유량이 많아져 NO<sub>2</sub> 전환율이 증가하였다. 또한 플라즈마 반응기를 통과하는 유속이 30 L/min인 경우 최대 전환율을 나타내었는데 이는 유속 40 L/min의 경우보다 플라즈마 반응기에서의 체류시간이 증가하여 활성화된 NO와 산소의 반응성이 증가하여 NO<sub>2</sub>로 전환이 용이하기 때문으로 사료되며, 플라즈마 온도가 상승함에 따라 NO가 NO<sub>2</sub>로 급격하게 전환되기 때문에 저온 플라즈마를 이용하여 냉각 효과를 부여

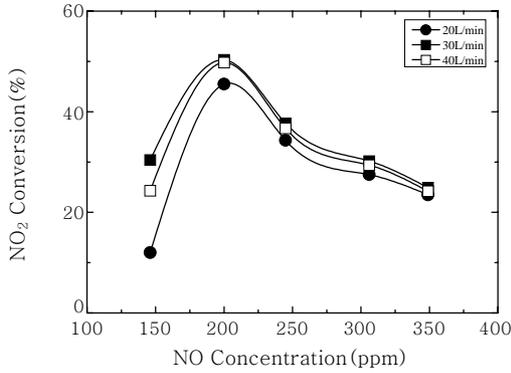


Figure 4. Plot of NO<sub>2</sub> conversion vs. NO concentration at 25 °C in 8% O<sub>2</sub> for different flow rates.

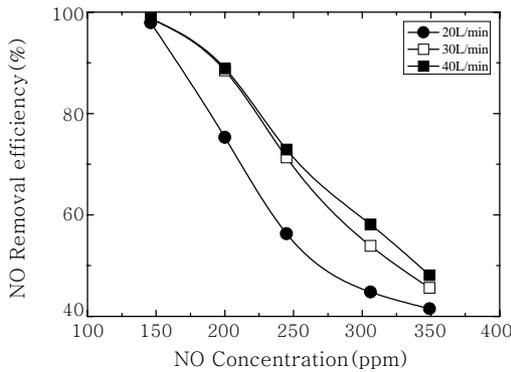


Figure 5. Effect of NO concentration on the removal efficiency for oxidized NO treated in 8% O<sub>2</sub> for different flow rates.

함으로써 NO<sub>2</sub>의 생성량이 증가하였을 것으로 사료된다.

Figure 5는 유속을 달리하여 NO의 농도변화에 따른 NO 제거율의 관계를 나타낸 그래프이다. Figure 5에서 보는 바와 같이 NO의 농도가 증가함에 따라 제거율은 감소하였으며, 유속이 증가함에 따라 30 L/min까지 증가하였으며, 그 이상의 유속에서는 거의 동일한 제거율을 나타내었다. 이렇게 유속의 변화에 따라 제거율이 감소하는 이유는 Figure 2에서 설명한 바와 같이 복합 이온교환 섬유의 이온교환 용량이 최대 3.62 meq/g으로 일정 농도 이상의 NO<sub>2</sub>에 대한 선택흡착성에 한계가 있어 150 ppm에서 가장 높은 제거율을 나타내는 것으로 사료되었다.

**연속 반응기의 NO<sub>2</sub> 흡착특성.** 복합음이온 교환섬유의 함수율 변화에 따른 NO<sub>x</sub>의 흡착특성을 관찰한 결과를 Figure 6에 나타내었다. 여기서 C<sub>0</sub>는 초기 NO의 주입농도를 나타내며, C는 배출된 NO<sub>2</sub>의 농도를 나타낸다. Figure 6은 10% O<sub>2</sub> 분위기 하에서 200 ppm NO를 30 L/min의 유속으로 플라즈마 반응기에 주입하여 전환된 100 ppm NO<sub>2</sub>의 함수율 변화에 따른 흡착거동을 나타낸 것으로 NO<sub>2</sub>의 흡착과과는 함수율이 증가할수록 지연되었으며 1.5 g H<sub>2</sub>O/g IEF 이상의 경우 함수율이 거의 일정한 곡선으로 나타나기 때문에 본 실험에서의 최적 함수율은 1.5 g H<sub>2</sub>O/g IEF인 것으로 사료된다. 이와 같이 함수율의 변화에 따라 흡착과과가 변화하는 것은 복합음이온 교환섬유의 흡착반응이 일어나기 위해서는 흡착물질의 이온화가 필수적이며, NO<sub>2</sub>가 함수율 1.5 g H<sub>2</sub>O/g

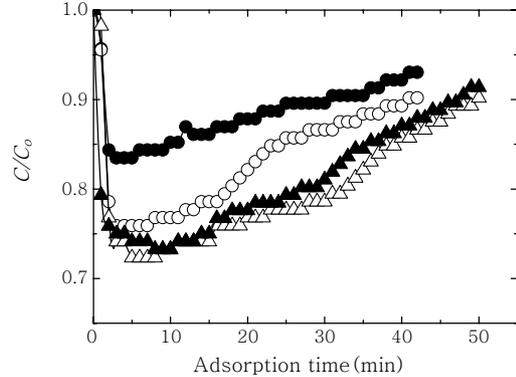


Figure 6. The adsorption of NO<sub>2</sub> by hybrid anion exchange fibers of different water content at 25 °C (g H<sub>2</sub>O/g IEF) ; (●) 0.5 ; (○) 1.0 ; (▲) 1.5 ; (□) 2.0.

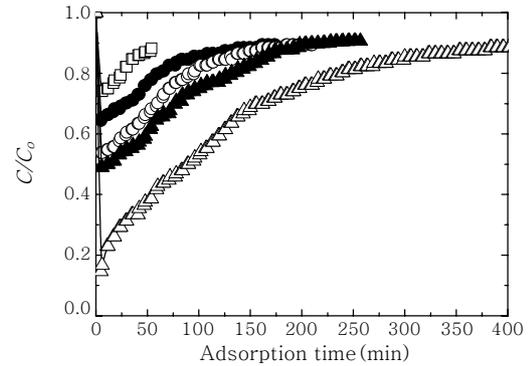
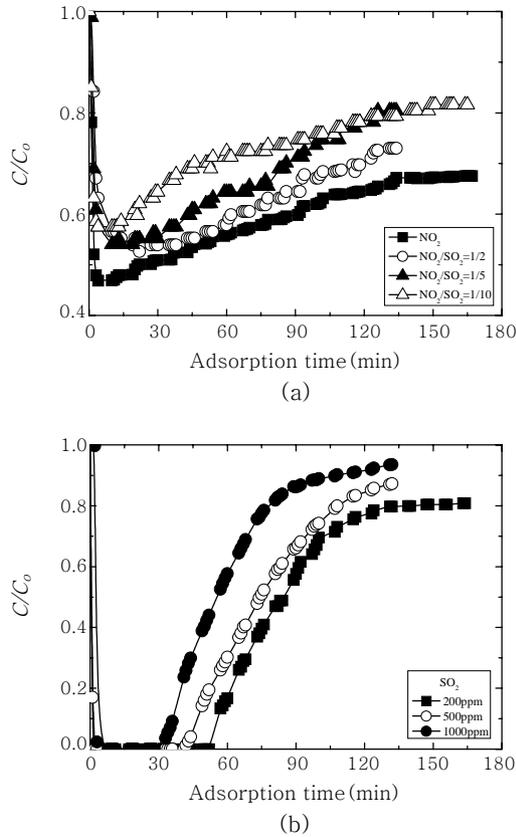


Figure 7. The adsorption of NO<sub>2</sub> by hybrid anion exchange fibers of different L/D : (□) 1.0 ; (●) 1.5 ; (○) 2.0 ; (▲) 2.5 ; (△) 5.0.

IEF에서 최대를 나타내는 것은 이 조건에서 NO<sub>2</sub>의 이온화가 최적으로 이루어지기 때문이고 그 이상 함수율이 증가하여도 흡착물질의 이온화가 이미 진행되어 흡착반응에 큰 영향을 미치지 못하기 때문으로 사료되었다.

복합음이온 교환섬유를 이용한 연속식 흡착반응에서 흡착제의 충전량이 흡착에 많은 영향을 미친다. 따라서 본 연구에서도 이러한 영향을 관찰하기 위하여 흡착제의 충전 비를 달리하여 실험하였다. Figure 7은 동일한 NO<sub>2</sub> 농도로 연속 흡착반응에서 흡착제인 복합음이온 교환섬유의 컬럼 충전 비에 따른 NO<sub>2</sub>의 흡착과과와의 관계를 나타낸 그래프이다. Figure 7에서 보는 바와 같이 농도가 일정할 때 NO<sub>2</sub>의 흡착 평형시간은 이온교환 섬유의 충전밀도 당 컬럼의 길이(L/D)가 증가할수록 지연되었으며, L/D=5일 때 약 400분에서 80%의 흡착이 일어났으며, 그 이후에서는 흡착속도가 완만히 증가하는 것으로 보아 흡착과과가 상당히 지연되는 것을 확인할 수 있었다. 이렇게 충전 비가 클수록 즉, 흡착시간이 길어질수록 흡착과과가 지연되는 것은 이온교환 섬유의 충전밀도가 커짐에 따라 접촉면적이 증가하여 NO<sub>2</sub>가 이온교환 섬유의 내부로의 확산이 용이해지고 관능기와와의 충분한 접촉이 이루어지기 때문으로 판단되었다.<sup>14</sup>

Figure 8은 함수율은 1.5 g H<sub>2</sub>O/g IEF, L/D=2.5의 흡착조건

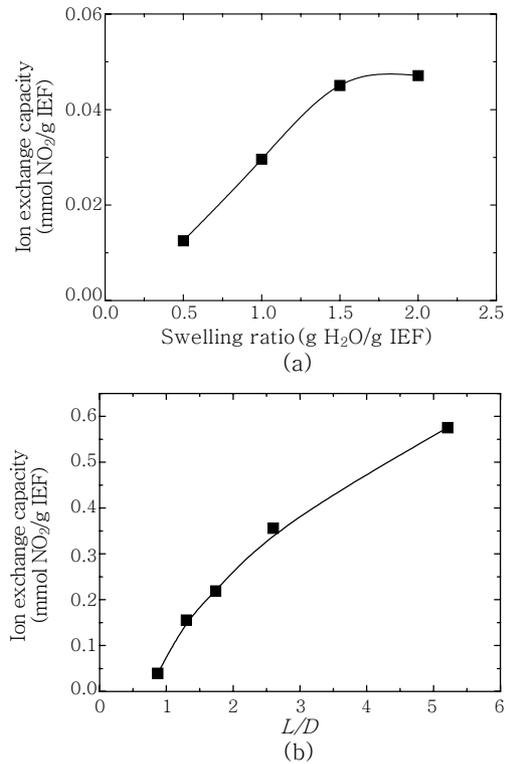


**Figure 8.** Adsorption curves for 97 ppm NO<sub>2</sub> with (a) 3 kinds of mixed gases and (b) 3 levels of SO<sub>2</sub>.

에서 NO<sub>2</sub>에 대한 SO<sub>2</sub>의 농도를 달리하여 혼합한 산성가스의 흡착 파과곡선[Figure 8(a)]과 SO<sub>2</sub>의 농도 변화에 따른 흡착 파과곡선[Figure 8(b)]을 나타낸 그래프이다. Figure 8(a)에서 보는 바와 같이 혼합비에 관계없이 초기 10분까지 흡착속도가 매우 빠르게 진행되었으며, 그 이후에서 흡착은 NO<sub>2</sub>에 대한 혼합된 SO<sub>2</sub>의 농도가 증가할수록 거의 비슷한 경향으로 흡착이 느리게 진행되었고 NO<sub>2</sub>가 가장 낮게 흡착되는 경향을 보였다. 또한 SO<sub>2</sub>가 혼합된 경우 흡착은 NO<sub>2</sub>보다 모두 증가하였으며, SO<sub>2</sub>의 농도가 증가할수록 흡착률 또한 증가하는 경향을 보였으며, 약 120분에서 약 80%의 흡착률을 보였다. 이렇게 혼합가스에 대한 흡착률이 증가하는 이유는 SO<sub>2</sub>의 이온화 경향이 NO<sub>2</sub>보다 크므로 이온 교환 섬유에 대한 반응성이 증가하였기 때문으로 사료된다.

한편, Figure 8(b)은 NO<sub>2</sub>와의 흡착률을 비교하기 위하여 SO<sub>2</sub>의 농도를 변화시켜 복합음이온 교환섬유의 흡착실험을 한 결과로 농도에 관계없이 10분 이내 모두 흡착되었으며, 그 이후에서는 농도가 증가함에 따라 흡착과과 속도가 빠르게 진행되어 1000 ppm SO<sub>2</sub>의 경우 약 90분에서 90%의 흡착이 이루어졌고 농도가 낮을수록 흡착과과 속도는 지연되는 경향을 보였다. 또한 이들의 흡착은 NO<sub>2</sub>에 비해 동일조건에서 모두 높게 나타나고 있으며, 이로부터 혼합가스에 대한 흡착이 NO<sub>2</sub>보다 모두 높게 나타나는 원인을 재확인할 수 있었다.

**이온교환 흡착용량.** 복합음이온 교환섬유의 이온교환 용량은 이



**Figure 9.** Effect of (a) swelling ratio and (b)  $L/D$  on the ion exchange capacity.

온교환 섬유 주변 용액에 존재하는 반대 전하를 띤 이온들이 복합음이온 교환섬유 내 이온들과 치환되는 정도를 말한다. Figure 9는 함수율과 충전 비의 변화에 따른 복합음이온 교환섬유의 흡착용량을 나타낸 것으로 Figure 9(a)에서 보는 바와 같이 함수율이 증가함에 따라 이온교환 용량은 1.5 mmol/g IEF까지 증가하였으며, 그 이상의 함수율에서는 거의 일정하였다. 또한 Figure 9(b)는 복합음이온 교환섬유의 컬럼 충전 비의 변화에 따른 NO<sub>2</sub>의 흡착용량의 변화를 plot한 것이다. Figure 9(b)에서 보는 바와 같이 흡착용량은  $L/D$ 가 클수록 증가하였으며,  $L/D=5$ 에서 0.6 mmol/g IEF의 이온교환 용량을 나타내었다.

한편 Figure 10은 SO<sub>2</sub> 농도 변화에 따른 이온교환 섬유의 이온교환 용량을 시험한 결과이다. 본 그래프에서 NO<sub>2</sub>의 경우 이온교환 용량은 0.02 mmol/g IEF으로 거의 일정하였으며, SO<sub>2</sub>의 경우는 약 1.0 mmol/g IEF 이었다. 혼합가스에 대한 이온교환 용량은 단일 가스에 비해 모두 높은 흡착용량을 나타내었는데 이는 Figure 8에서 설명한 바와 같이 SO<sub>2</sub>의 이온화 경향이 커서 흡착용량이 NO<sub>2</sub>보다 크게 나타나는 것으로 사료되었다. 또한 SO<sub>2</sub>의 농도가 증가할수록 SO<sub>2</sub>의 흡착용량과 혼합가스의 흡착용량이 증가하였는데 이는 SO<sub>2</sub>의 농도가 증가함에 따라 반응성이 큰 SO<sub>2</sub>의 흡착이 빠르게 진행되기 때문으로 사료되었다.

**등온흡착 모델.** 복합음이온 교환섬유의 산 가스에 대한 흡착거동을 살펴보기 위하여 복합음이온 교환섬유와 용액 즉, 액상과 고상에서의 등온 흡착특성을 하나의 흡착점에서는 하나의 분자만을 흡착시킨다는 Langmuir 모델과 그 외 흡착계의 경우인 Freundlich

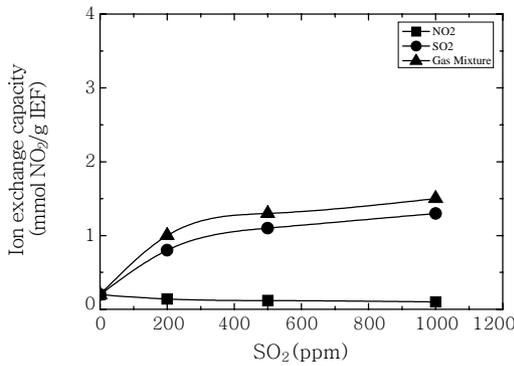
모델을 이용하여 다음의 식 (11)과 (12)으로 고찰하였다.

$$Q_e = \frac{abC_e}{1 + bC_e} \tag{11}$$

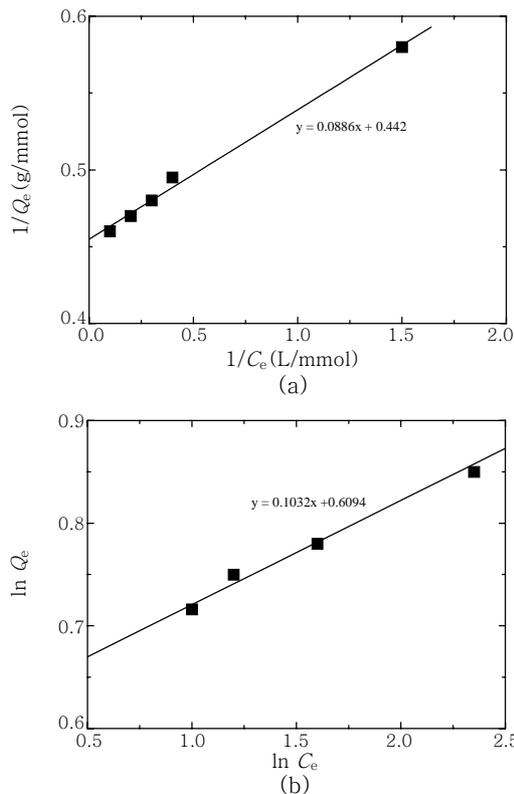
$$Q_e = KC_e^{1/n} \tag{12}$$

여기서,  $Q_e$ 는 흡착량이며,  $a, b$ 는 Langmuir 상수,  $C_e$ 는 평형농도,  $K, n$ 은 Freundlich 상수를 나타낸 것이다.

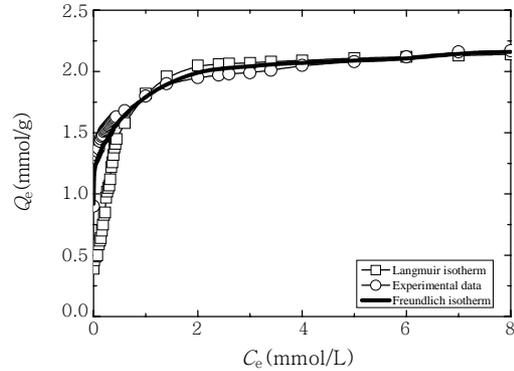
Figure 11은 등온흡착 모델의 파라미터를 구하기 위해 최소자승법을 이용하여 나타낸 그래프이다. Figure 11(a)는  $1/Q_e$  vs



**Figure 10.** Effect of gas concentrations on the ion exchange capacity.



**Figure 11.** Linear fitting of  $1/Q_e$  vs  $1/C_e$ (a) and  $\ln Q_e$  vs  $\ln C_e$ (b) by least square method.



**Figure 12.** Plots of measured data and adsorption isotherm models on the hybrid anion exchange fiber at 25 °C.

$1/C_e$  기울기 및 절편을 사용하여 Langmuir 등온흡착 모델의 파라미터  $a, b$ 를 각각 구한 것이고 Figure 11(b)는 Freundlich 등온흡착모델 파라미터  $K, n$ 을 구하기 위해  $\ln Q_e$  vs  $\ln C_e$ 의 기울기 및 절편의 값을 나타낸 것이다. 각각의 파라미터를 대입하여 얻어진 식을 식(13)과 (14)에 나타내었다.

$$\frac{1}{Q_e} = 0.0883 \cdot \frac{1}{C_e} + 0.442 \tag{13}$$

$$\ln Q_e = 0.6094 + 0.1032 \cdot \ln C_e \tag{14}$$

Figure 12는 이상적인 등온흡착 모델과 실제 수치로부터 얻어진 등온흡착 모델 식을 비교한 결과이다. Figure 12에서 보는 바와 같이 본 연구에서 합성된 복합음이온 교환섬유에서의 흡착은 흡착량과 평형농도의 관계를 관찰한 결과 Langmuir 등온흡착 모델보다 Freundlich 등온흡착 모델에 보다 가까웠으며, 이로부터 Freundlich 등온흡착 모델이 본 연구에서 합성된 복합음이온 교환섬유에서의 흡착을 보다 잘 표현함을 알 수 있었고 이로부터 본 연구에서의 흡착은 다분자층의 흡착이 우세하게 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Freundlich 등온흡착 모델과 이에 따른 파라미터 값 등을 통하여 이온교환 평형 흡착용량을 예측할 수 있다.

### 결론

폴리올레핀 혼성 섬유를 기체로 방사선중합에 의해 합성한 복합음이온 교환섬유의 플라즈마 산화반응에 의한  $NO_2$ 의 흡착거동을 고찰하였는데 그 결론은 다음과 같다.

- 1) 플라즈마 처리에 의한 산소농도가 증가함에 따라 NO 제거 효율 및  $NO_2$  전환율이 증가하였으며, 컬럼을 통과하는 기체의 유속이 빨라짐에 따라  $NO_2$ 로의 전환율이 증가하였다.
- 2) 복합음이온 교환섬유의  $NO_2$  흡착은 함수율이 증가할수록 증가하였으며, 또한 함수율의 증가에 따라 흡착과과 시간이 지연되었다.
- 3) 동일 농도에서 컬럼에 충전한 이온교환 수지의 양 즉, 충전비 ( $L/D$ )가 증가할수록  $NO_2$ 의 흡착이 지연되었으며,  $L/D=5$ 일 때

약 400분에서 최대 80% 흡착이 되었다.

4) NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>의 혼합 가스의 경우에는 혼합비에 관계없이 초기 10분까지 흡착속도가 매우 빠르게 진행되었으며 그 이후에서 SO<sub>2</sub>의 농도가 증가할수록 증가하였다. 또한 가스 농도에 관계없이 10분 이내에 모두 흡착이 완료되었다.

5) 복합음이온 교환섬유의 이온교환용량은  $L/D=5$ 일 때 최대 0.6 mmol/g IEF인 것으로 나타났으며, 농도에 따른 이온교환 용량은 NO<sub>2</sub>의 경우 0.02 mmol/g IEF, SO<sub>2</sub>의 경우 약 1.0 mmol/g IEF이었다. 혼합가스에 대한 이온교환 용량은 SO<sub>2</sub>의 농도가 증가함에 따라 증가하였다.

6) 합성된 복합음이온 교환섬유에서의 흡착은 Langmuir 등온흡착 모델보다 Freundlich 등온흡착 모델에 가까웠으며, 이들 결과로부터 본 연구에서의 흡착은 다분자층에서의 흡착이 우세하게 발생한 것을 확인할 수 있었다.

**감사의 글 :** 본 연구는 2005년 중소기업청 지원 중소기업 기술 연구회 사업에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. T. S. Hwang, Y. S. Kim, J. W. Park, and H. K. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 139 (2004)
2. S. H. Lee, K. C. Chung, J. W. Kim, M. C. Shin, and H. S. Lee, *Analytical Science and Technology*, **15**, 256 (2002).
3. H. Bosch and F. Janssen, *Catalysis Today*, **2**, 2369 (1988).
4. M. Rea and K. Yan, *Energization of pulse corona induced chemical processes*, Springer-Verlag Pub. Co., Berlin Heidelberg, 191 (1993).
5. A. Chakrabarti, A. Mizuno, K. Shimizu, T. Matsuoka, and S. Furuta, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **31**, 500 (1994).
6. 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, 205 (1993).
7. S. J. Scott, *A long life, high repetition rate electron beam source*, Springer-Verlag Pub. Co., Berlin Heidelberg, 339 (1993).
8. S. Pekarek, J. Rosenkranz, and H. Lonekova, *Generation of electron beam for technological processes*, Springer-Verlag Pub. Co., Berlin Heidelberg, 345 (1993).
9. W. C. Fernelius, L. P. Hammett, and H. H. Williams, *Ion exchange*, McGraw-Hill, New York, 1962.
10. S. I. Lee, K. C. Cho, and C. K. Shin, *J. Korea Society of Environmental Administration*, **5**, 429 (1999).
11. I. H. Cho, N. S. Kwak, P. H. Kang, Y. C. Nho, and T. S. Hwang, *Polymer*, **30**, 3 (2006).
12. J. Y. Park, Y. S. Koh, J. D. Lee, S. D. Son, S. H. Park, and H. S. Koh, *KIEEME*, **51**, 406 (1999).
13. Y. S. Kim, T. S. Hwang, H. K. Lee, J. W. Park, and S. M. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 504 (2004).
14. T. S. Hwang, J. H. Lee, and M. J. Lee, *Polymer*, **25**, 451 (2001).