

Ag(I)/Ag(II) 산화·환원계를 이용한 기·액 접촉 스크리버에서 악취물질 분해 연구

김병준, 정상준, 문일식*
 순천대학교 공과대학 화학공학과
 (ismoon@sunchon.ac.kr*)

The Studies of Odor gas removal using Ag(I)/Ag(II) Redox System in Wet Scrubber

Byoung June Kim, Sang Joon Chung, Il Shik Moon*
 Department of Chemical Engineering, Sunchon National University, Korea
 (ismoon@sunchon.ac.kr*)

서론

산업발달과 인구증가, 도시의 인구집중으로 인한 다양한 오염물질들이 대기 중으로 배출되고 있다. 이들 대기오염물질 중 악취 및 VOCs물질은 불쾌감과 혐오감을 주거나 장시간 노출 시 암을 유발하는 등 인체에 생리학적인 문제를 발생시키므로 심각한 사회적문제로 부각되고 있다[1].

악취 및 VOCs물질의 주요 배출지로는 축산시설, 사료·비료제조시설, 하·폐수처리장, 각종 화학공장 등으로 대부분 인위적인 발생원에서 배출되고 있는 실정이다. 현재 악취 및 VOCs물질을 제거하는 기술로는 수세법, 흡착법등의 물리적 처리방법과 연소법, 약제처리법등의 화학적 처리방법, 미생물탈취법, 활성오니법을 이용한 생물학적 처리법이 활용되고 있으며, 최근 플라즈마나 자외선, 광촉매를 이용한 유해물질 처리방법도 연구가 진행되고 있다. 하지만 물리·화학적 처리법은 경제적 비용이 높다는 문제점이 있으며, 생물학적 처리법은 운전의 어렵다는 단점을 가지고 있다. 악취는 저농도 다성분의 혼합기체로 존재하므로, 특정 성분만을 제거할 수 있는 공정 보다 여러 악취물질을 동시에 처리 가능한 기술이 필요하다[2,3].

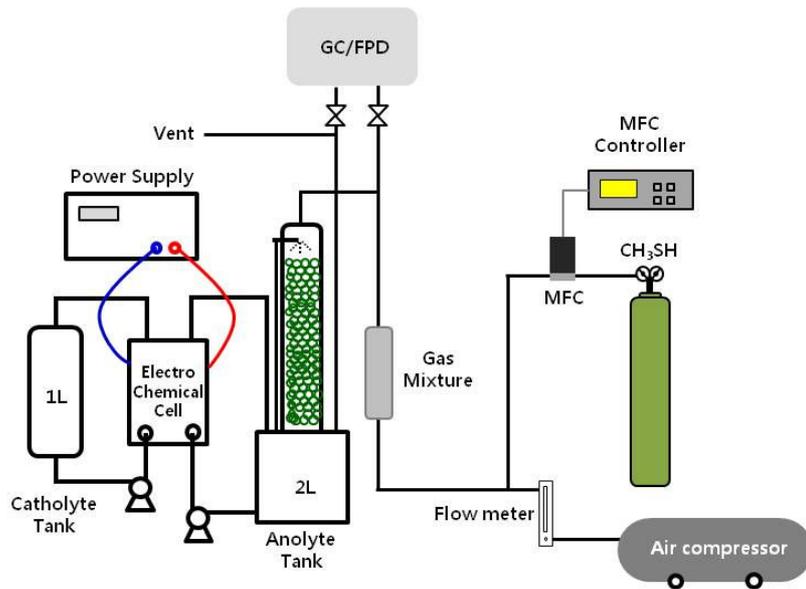
전기화학적 매개산화공정(Mediated Electrochemical Oxidation process)은 다 성분의 악취물질을 동시에 처리할 수 있는 차세대 기술로써, 전해셀에서 매개금속의 지속적인 재생이 가능하며, 고온·고압의 운전조건을 요구하지 않아 경제적이고, 2차 폐기물을 배출하지 않는다는 장점을 가지고 있다[4,5].

본 연구는 Ag(I)/Ag(II) 산화·환원계를 이용한 MEO공정에서 기·액 접촉 스크리버를 통해 다양한 조건하에서 주요 악취물질인 메틸메르캡탄(CH_3SH)의 제거효율을 연구하였다.

실험

본 연구에서 사용된 MEO공정의 전체적인 모식도를 Fig 1.에 도식하였다. 실험 장치는 매개금속을 산화시켜주는 전해셀, 기·액 접촉 반응부, 악취물질의 처리농도를 측정하는 분석부로 크게 나눌 수 있다. 우선 매개금속의 산화반응이 일어나는 전해셀은 격막셀로 140cm^2 의 면적을 가지는 Pt재질의 양전극과 음전극, Membrane(Nafion 324, Dufont, USA)으로 구성하였다. 양극액으로는 질산(99.8%, Junsei Chemical Co. Ltd.)과 질산(60%, Green Chemicals), 음극액으로 황산(95%, Green Chemicals) 수용액을 각각 2L와 1L 제조하여 사용하였다.

각 용액은 Magnetic pump(NH-40PX-N, Pan world pump)를 이용하여 4 L/min 일정한 유속으로 전해셀에 공급하였고, 매개금속의 산화반응을 위해 10A로 일정하게 전류를 공급해 주었으며, 이때 시간에 따른 Ag(II)의 농도는 Ammonium iron(II) sulfate hexahydrate (Samchun Pure Chemical Co. Ltd. Korea)를 사용한 산화환원 적정법을 이용하여 측정하였다.

Figure 1. Schematic diagram of removal of CH_3SH in MEO process.

기액접촉 스크리버(ID = 5 cm; Height = 120 cm)는 Packing(Rasching ring, 1 cm, Glass)으로 채워져 있으며, 일정유속과 농도로 악취가스를 주입하였다. 이때 flow meter로 일정유속의 Air를 공급하여 주었으며, CH_3SH 는 일정농도의 가스 실린더에서 Mass Flow Controller(MFC)를 사용하여 주입시켰다. MEO공정에서 입·출구의 악취가스의 농도는 5 L 용량의 Tedlar bag(Top Trading Eng Co., Korea)을 이용하여 시료를 채취하였고, 채취한 시료는 Gas chromatograph(shimadzu, GC-2010, Japan)를 이용하여 분석하였다. Table 1.은 CH_3SH 의 GC 분석조건을 나타내었다.

Table 1. Operating condition of GC/FPD

GC/FPD	
Detector	FPD
Column	DB-1 (60 m × 0.25 mm ID × 0.25 μm)
Carrier gas	He, 25 ml/min
Air Flow Rate	110 ml/min
H ₂ Flow Rate	90 ml/min
Oven Temperature	50°C(9min)→40°C/min→200°C
Detector Temperature	250°C

결과 및 고찰

Fig 2.는 5ppm의 CH_3SH 를 70 L/min의 유속으로 스크리버에 주입하면서 매개금속인 Ag(I) 농도에 따른 제거효율의 변화를 알아보았다. 매개금속인 Ag(I)의 농도가 증가할수록 산화된 Ag(II)의 농도도 증가하여 제거효율도 높아지는 것을 확인 할 수 있었으며,

저 농도의 Ag(I)을 사용하여도 80%이상의 처리효율을 보였다. 하지만 0.05 M의 Ag(I)의 농도 이상에서는 처리효율에 큰 영향을 주지 못했다.

스크러버로 주입되는 양극액의 유속변화에 따른 제거효율을 Fig 3.에 나타내었다. 양극액의 유속이 증가함에 따라 기·액비(Gas-Liquid ratio)가 감소하기 때문에, 처리효율은 증가한다.

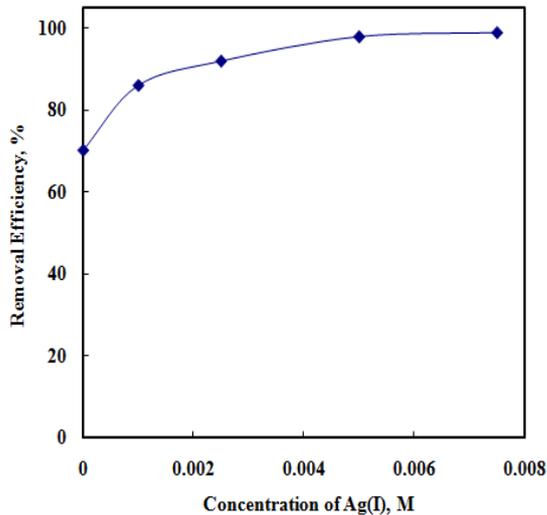


Figure 2. Removal efficiency of 5 ppm CH_3SH in 70 L/min flow rate at different Ag(I) concentration. ($[\text{HNO}_3]_{\text{initial}} = 6 \text{ M}$ at 25°C)

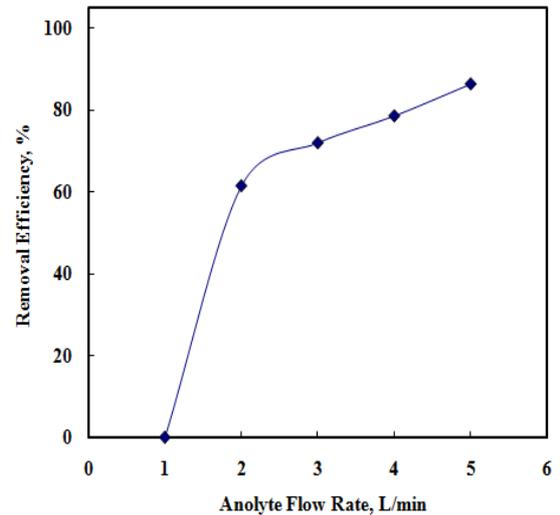


Figure 3. Removal efficiency of 5 ppm CH_3SH in 70 L/min flow rate at different Anolyte flow rate. ($[\text{Ag(I)}]_{\text{initial}} = 0.001 \text{ M}$ at 25°C)

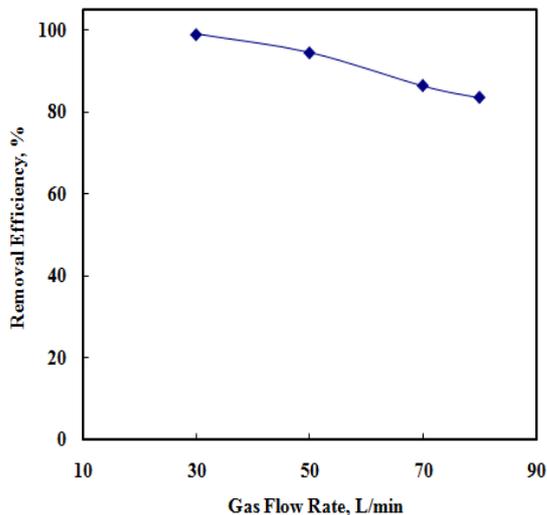


Figure 4. Removal efficiency of 5 ppm CH_3SH with different gas flow rate by 0.001 M Ag(I). ($[\text{HNO}_3]_{\text{initial}} = 6 \text{ M}$ at 25°C)

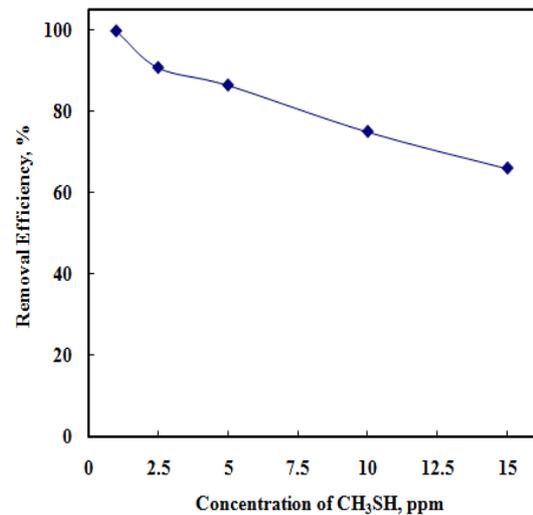


Figure 5. Removal efficiency for different concentration of CH_3SH in 70 L/min gas flow rate by 0.001 M Ag(I) into 6 M HNO_3 .

0.001 M Ag(I)을 포함한 전해질을 이용하여 5 ppm의 CH₃SH를 30~80 L/min으로 달리하여 스크리버에 주입하면서 가스유속에 따른 처리효율을 Fig 4.에 나타내었다. 가스유속이 증가함에 따라 제거효율은 감소하지만, 높은 유속에서도 CH₃SH는 약 80% 이상의 처리효율을 보였다.

동일조건하에서 CH₃SH의 농도에 따른 제거효율을 Fig 5.에 도식하였다. 저 농도에서의 CH₃SH의 처리 효율은 약 90% 이상이며, 농도가 높아짐에 따라 제거효율이 크게 감소하는 것을 알 수 있었다.

결론

Ag(I)/Ag(II) 산화·환원계를 이용하는 MEO공정에서 악취가스 중 황화합물인 CH₃SH를 처리하였다. Ag(I)의 농도와 양극액 유속의 증가에 따라 0.0075 M Ag에서 99%, 5 L/min의 양극액 유속에서 86.4%의 처리효율을 보여, 저 농도의 Ag(I)을 사용하여도 90% 이상의 처리효율을 나타낸다는 것을 알 수 있었다. 하지만 가스유속과 주입 CH₃SH 농도가 증가하면 제거효율은 약 100%에서 각각 80%와 65%로 감소하였다. 본 연구에서는 CH₃SH의 개별적인 처리효율을 평가하기 위해 저농도의 Ag(I)를 사용하였지만, 악취는 보통 저농도 다성분의 물질로 배출되기 때문에, 고농도, 고유속의 개별적 악취물질이나 복합 악취가스 처리를 위해 적절한 실험조건 도출이 필요하며, 높은 처리효율을 나타낼 것으로 예상된다.

사사

본 연구는 지식경제부의 출연금으로 수행한 차세대소재퓨전 그린테크놀로지 지역혁신센터사업의 연구결과입니다.

참고문헌

- [1] 이석조, 첨단환경기술, **6**, 5 (2001)
- [2] 정봉진, 장영기, 이은영, 이하영, 황희원, 김관, *Korean Journal of Odor Research and Engineering*, **5**, 245 (2006).
- [3] 박영성, 서문삼, *Korean Journal of Odor Research and Engineering*, **7**, 139 (2008).
- [4] J.C. Farmer, F.T. Wang, R.A. Hawley Fedder, P.R. Lewis, L. J. Summers and L. Follies, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 654 (1992).
- [5] M. Matheswaran, S. Balaji, S. J. Chung and I. S. Moon, *Chemosphere*, **69**, 325 (2007).