

O_2-NH_3 처리한 활성탄의 탈황능 향상에 관한 연구

고윤희, 서경원*

아주대학교 에너지학과, 아주대학교 화학공학과*

요 약

본 연구는 에너지를 집중적으로 사용하는 발전소와 대규모 공장 단지에서 발생하는 배기가스 중에 포함된 황산화물의 제거 방법에 관한 것으로서, 활성탄의 적절한 전처리를 통해 이산화황 흡착능을 향상시켜 머지 않은 장래에 엄격히 적용될 대기오염 기준을 만족시킴과 동시에, 오염 물질의 제거 효율이 높고 폐기물 매립의 부담이 없는 건식 탈황 공정의 효율 향상에 기여하는 것을 목적으로 하고 있다. Activated Char나 활성탄을 이용하여 황산화물과 질소산화물을 동시에 제거하기 위해서는 Carbon 표면을 적절하게 처리함으로써 활성탄의 촉매활성을 향상시키는 것이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 활성탄을 열 및 O_2-NH_3 혼합가스로 전처리하여 표면의 특성 변화와 SO_2 흡착능에 미치는 영향을 살펴보았다. Coconut Shell로부터 제조한 활성탄을 NH_3 의 농도를 변화시켜가며 O_2 와의 혼합가스로 973~1173K에서 열처리하는 방법에 의해 전처리하여, 이를 고정층 반응기에서 SO_2 흡착 및 반응실험을 수행하였고, 이 과정 중의 활성탄 표면의 특성변화를 원소분석, TPD(Temperature Programmed Desorption), FTIR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy), Acid-Base Titration, SEM(Scanning Electronic Microscopy)등의 분석 방법을 통해서 알아보았다. 그 결과, 활성탄을 열 및 O_2-NH_3 혼합가스로 처리하여 환원성 분위기 하에서 표면 활성점을 증가시킴으로써 황산화물 흡착제거율이 향상됨을 얻었다.

1. 서 론

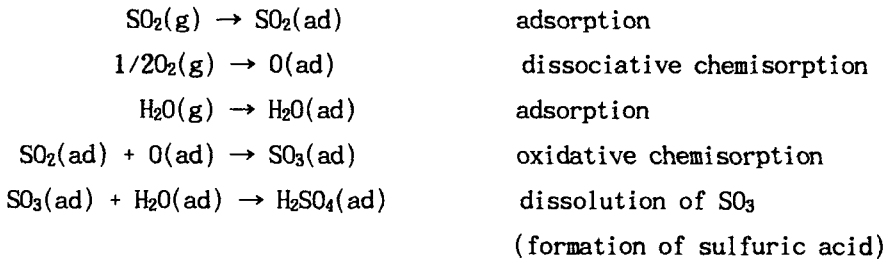
활성탄, 활성차르, 활성코크스 등의 탄소물질은 산업적으로 흡착제 또는 촉매로서 다양하게 활용되고 있다. 특히 화력발전소와 같은 고정배출원에서 배출되는 배기가스는 양이 많고 일반적인 흡착공정에 비하여 고온이나, 촉매공정에 비해서는 저온이므로 흡착제의 선택 및 공정조건의 선택이 중요하다. 활성탄을 이용한 배연 탈황 탈질 공정은 크게 흡착에 의한 SO_2 제거와 환원제인 NH_3 에 의한 NO_x 의 선택적 반응으로 이루어진다. 이 가운데 흡착

탈황 공정에서의 제거율 향상을 위해 흡착제인 활성탄의 적절한 처리가 요구되어지며, NH₃의 존재가 NO_x 제거 뿐 아니라 SO₂흡착에도 영향을 미치는 것을 발견하고 활성탄의 O₂-NH₃ 전처리로 표면의 물리화학적 변화를 살펴보기로 하였다.

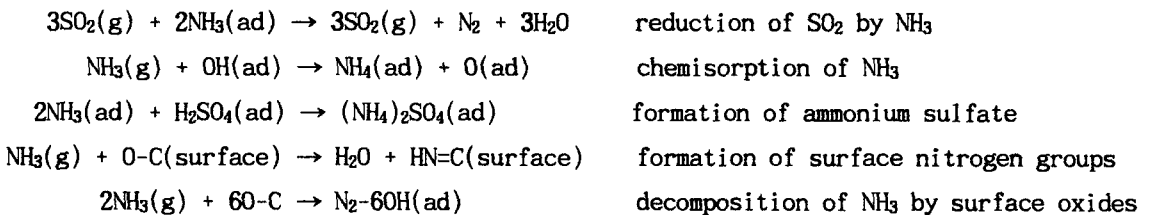
2. 본 론

활성탄의 촉매활성은 산성도, 표면작용기, 원자조성 등의 화학적 특성, 그리고 표면적, 기공구조 등의 물리적 특성과 밀접한 관련성을 가지며, 특히 활성탄 표면의 탄소-산소 작용기가 SO₂의 흡착 및 표면 특성에 결정적인 영향을 미친다. 활성탄의 물리화학적 특성은 표면에 존재한 화학종의 존재에 의하여 강한 영향을 받는다. 뿐만 아니라 탄소의 표면 구조도 물리화학적 특성에 영향을 미치는데, 존재하는 탄소에 비하여 반응성이 훨씬 크다. 결과적으로 탄소의 화학적 특성은 edge site와 basal plate sites의 상대적 비율에 따라서 다양하게 변화하며 표면에 흡착하는 화학종은 활성탄의 화학적 특성을 결정한다고 할 수 있다.

활성탄상에서 SO₂의 촉매산화반응은 다음의 메카니즘을 따르는 것으로 알려져 있다.



활성탄을 O₂-NH₃처리 하였을 때 활성탄의 미세기공에서 일어나는 반응은 다음과 같다.



활성화 공정의 정확한 메카니즘은 알려지지 않고 있으나, 활성화제와 탄소원자간의 반응성이 탄소원자의 위치에 의존하므로 aromatic sheet의 가장자리, 모서리, 흠, 단층 및 불연속점에 존재하는 탄소는 비공유전자쌍을 가지고 있어 potential energy가 높다. 결과적으로 이들 탄소원자들은 반응성이 높아 산화반응에 의하여 표면산화물을 형성하게 된다.

2.1 실험방법 및 결과

2.1-1 O₂-NH₃혼합가스 전처리 방법

본 실험에서 사용한 활성탄은 coconut shell source로서 표면적이 856m²/g 이고, 원소분석 결과 O 26.75%, N 0.3% 이하이며, 회재 함량이 매우 낮기 때문에 기타 무기물의 영향은 무시하였다. 100~14 mesh 범위의 크기를 갖는 시료 활성탄 5.0g을 고정층 반응기 내에서 O₂ 3(vol.%)와 NH₃ 0~25(vol.%)로 조성을 변화시키며 4.5hr 동안 온도 473~1273K, 유량 1.31ml/sec의 조건으로 처리한 후 질소를 흘려주면서 상온까지 냉각한다. 처리 전후의 중량 변화를 측정하여 burn off를 결정하고 각 시료에 대하여 원소분석, 산-염기 적정 및 승온탈착(Temperature Programmed Desorption) 분석, 표면적을 측정하고 SO₂흡착 실험을 하였다.

2.1-2 원소분석

원소분석은 산화, 분해 및 환원 방법을 사용하여 활성탄의 구성성분인 탄소, 수소, 질소, 유황 및 산소의 정량적인 조성을 구하고, 이외에 수분, 금속성 물질의 함량을 결정하는 방법이다. 탄소와 수소의 함량은 밀폐된 계에서 시료를 순수한 건조 산소로 1123~1223K에서 완전 연소한 후 생성된 CO₂와 H₂O를 정량함으로써 구한다. 질소성분의 분석은 시료를 황산 및 K₂SO₄와 혼합한 후 수은을 가하여 완전히 반응시킨후 생성된 암모니아를 황산 수용액으로 증류시켜 NaOH수용액으로 역적정하여 질소함량을 결정한다. 유황분의 정량분석은 시료를 연소시켜 황산 이온을 생성시킨 후 이를 침전시켜 정량한다. 산소 함량은 전체 성분에서 다른 성분들의 함량을 뺀 값으로 결정한다.

$$\text{산소함량 (wt.\%)} = 100 - (\text{C} + \text{H} + \text{N} + \text{S})$$

2.1-3 산-염기 적정

시료 활성탄 0.5g을 0.05 N HCL 용액 50 ml와 혼합하여 15시간 동안 교반한 후, 활성탄을 침강시켜 맑은 용액을 얻었다. 이 때 얻어진 맑은 용액 30ml를 0.1 N NaOH 용액으로 역적정하여 탄소표면에 존재하는 Basic Surface Groups 의 양을 측정하였다.

2.1-4 승온탈착(Temperature Programmed Desorption) 실험

활성탄 시료 0.1000g 을 반응기에 장입한 후 10cc/min의 He 흐름중에서 가열하여, 373K에서 1시간 유지한다. 다시 1373K 까지 10℃/min의 속도로 승온가열하면서 탄소표면에 존재하는 oxygen groups의 분해에 의하여 생성되는 CO₂와 CO를 gas chromatography로 분석하였다. 분리컬럼은 Porapak Q 이고 313K로 유지하였으며, 열전도도 검출기(TCD)를 이용하였다.

다.

2.1-5 표면적 측정

활성탄과 같이 미세기공을 가진 고체시료의 표면적을 측정하는 방법으로는 상온에서 CO₂ 흡착과 Dubinin-Raduschkevich식을 이용하는 것이 일반화되어 있다. 활성탄 시료 0.1000g 을 U자 관에 장입하고 furnace를 이용하여 100℃로 가열하여 15시간 이상 진공 배기한다. 그리고 다시 상온까지 냉각한 후, He을 이용하여 dead volume 을 측정한다. CO₂흡착은 50 ~ 300 torr정도 범위에서 4 ~ 5 회 시행하여 평형압력을 측정하고 이로부터 각 평형압력에서의 CO₂ 흡착량을 측정한후, Dubinin-Raduschkevich식에 대입하여 D-R plot으로부터 표면적을 구하였다.

2.1-6 흡착 실험 장치

SO₂ 흡착실험은 Fig.1의 열중량 분석장치를 이용하여 수행하였다. 활성탄시료 0.50g 을 basket에 장입하고 150℃로 가열한 후 4시간 동안 유지하여 수분을 탈착시킨다. SO₂ 1500 ppm, O₂ 3%, H₂O 7%, N₂ balance gas를 1l/min 의 속도로 흘려 보내면서 활성탄 시료의 질량증가를 측정하였다. SO₂는 산화되어 SO₃ 상태로 활성탄에 흡착되며, H₂O와 반응하여 H₂SO₄의 형태로 존재한다. 흡착량이 시간에 따라 계속적으로 증가하므로 동일한 시간 (200min)이 경과한 후의 흡착량을 서로 비교하였다.

2.1-7 결 과

본 연구에서는 활성탄을 O₂-NH₃ 혼합가스로 전처리하여, 활성탄 표면에 산소와 질소의 작용기들을 도입함으로써 표면의 특성 변화와 생성된 basic oxygen groups가 SO₂ 흡착능에 미치는 영향을 연구하였다. 활성탄의 SO₂ 흡착능은 그 표면 특성과 밀접한 관련성을 보이는 데, 산화반응을 촉진하는 활성표면적과 산화반응에 의하여 형성된 SO₃가 흡착할 수 있는 미세기공이 중요한 역할을 하게 된다. SO₂ 흡착실험의 결과, 활성탄내 O의 함량이 증가할 수록 SO₂ 흡착능의 향상을 가져왔다.(Fig.2)

활성탄의 흡착능은 미세기공구조가 확장되었음에도 불구하고 거의 변함이 없었다.(Fig.3, Fig.4) 이것은 SO₂제거효율은 활성탄의 micro-porous구조 뿐만 아니라 화학적 구조에도 의존하는 것을 의미한다. O₂-NH₃ 혼합가스로 전처리한 경우에는 NH₃ 농도 변화에 따른 영향을 받지 않았고 미량의 NH₃ 농도에도 크게 흡착량이 증가하였다.(Fig.3) 배연가스는 수분을 함유하고 있으므로 흡착가스 중에 H₂O(vapor) 7%를 포함시켰으며, 수분이 첨가되면 break through time이 감소하였다. 473~1273K로 온도를 변화시켜 본 결과, 973~1173K에서 최대의 흡착능을 보이는 것으로 나타났다.(Fig.4) basic surface groups의 열분해 실

험 결과 각각의 basic surface site는 두 가지 형태의 결합을 가지는 산소 원자를 포함하며, 그 중 한 가지는 1073K에서 CO와 CO₂로 분해되며 또 다른 한 가지는 1373~1473K에서 분해된다. natural surface oxides는 산소의 비가역 흡착에 의하여 탄소의 unsaturated site(>C=C<)에 형성된다. 산소원자는 -C-O-O-C- 결합을 형성하며, acid surface oxide에 비하여 열적으로 안정하므로 773~873K에서 분해되기 시작한다.(Fig. 5) 또한 Acid-Base Titration의 결과로부터 basic surface groups의 증가로 SO₂ 흡착능이 향상됨을 살펴보고(Fig. 6) FTIR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)분석으로 Amines(2800-3000cm⁻¹), Nitrile(2300cm⁻¹), Quinone(1650cm⁻¹, 2900cm⁻¹) 등의 basic surface groups를 확인하였다.(Fig. 7)

3. 결론

활성탄의 SO₂흡착능은 표면적에 비례하지 않고 활성탄이 지니고 있는 표면의 Oxygen functional groups의 양과 밀접하게 관련이 있다. 이 oxygen functional groups는 SO₂의 산화를 촉진시켜주는 작용을 한다. 그러나 이와같은 oxygen functional groups가 단위면적 당 너무 많은 활성점으로서 존재하면 흡착된 multilayer에 존재하는 SO₂의 반발력에 의해 흡착능이 감소한다. 반면 단위 면적 당 너무 적은 활성점의 양은 흡착성능을 감소시킨다. 따라서 최대의 흡착능은 적절한 양의 oxygen functional groups가 활성탄 표면에 존재할 때 가능하다. 이와 같은 표면의 oxygen functional groups는 열분해 조건의 제어로 어느 정도 조절이 가능하다. 열분해 온도에 따라 생성되는 oxygen functional groups의 양과 표면적 즉, 적당한 양의 산화반응 활성점과 함께 산성물질인 SO₂의 흡착을 촉진할 수 있도록 염기성의 표면 특성을 가지는 미세기공의 공존이 필요하다.

4. 참고문헌

- 1) Mochida, I., Kishimori, S., Hiroshi, F. : The Chemical Society of Japan, 1, 1429(1992)
- 2) Eugen, P., Sheng, L., Jean-Batiste, D. : Carbon, 25, 2(1987)
- 3) Peter, A. : Chemistry of Physics of Carbon vol.21 (1965)
- 4) Philip, L. Walker, Jr. : Chemistry and Physics of Carbon (1970)
- 5) Roop, C., B., Jean-Baptiste, D., Fritz, S. : Active Carbon (1988)

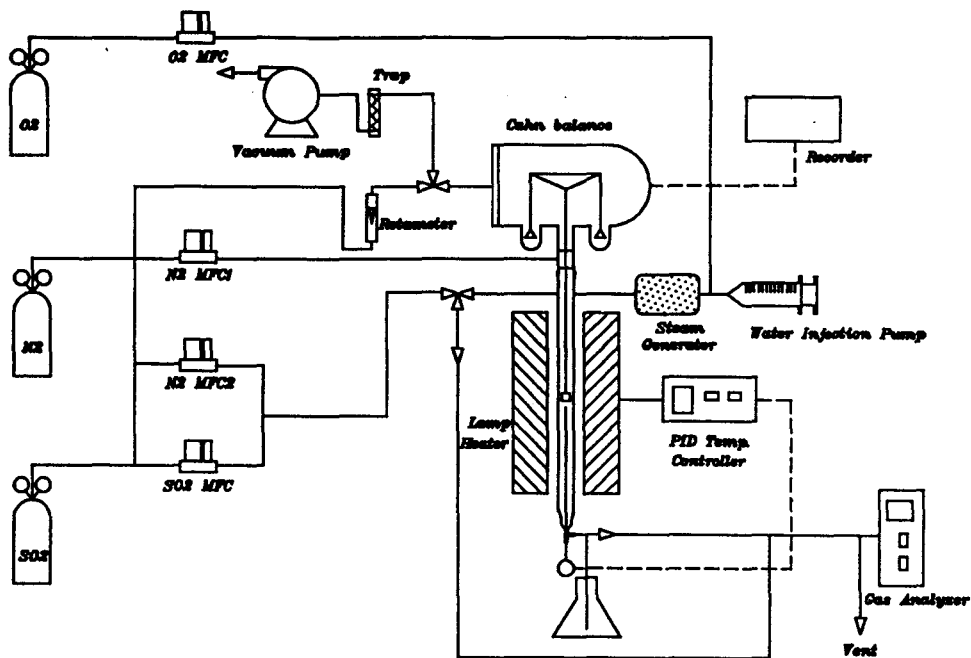


Fig.1 Schematic Diagram of SO₂ Adsorption Apparatus

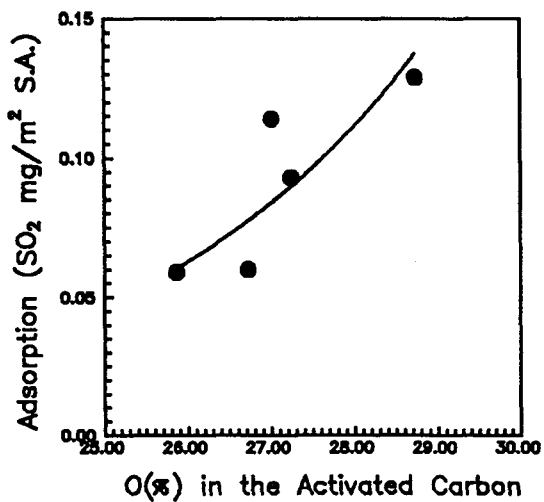


Fig.2 Effect of the O₂ Concentration Variation on the SO₂ Adsorption of the Activated Carbon treated with O₂-NH₃.

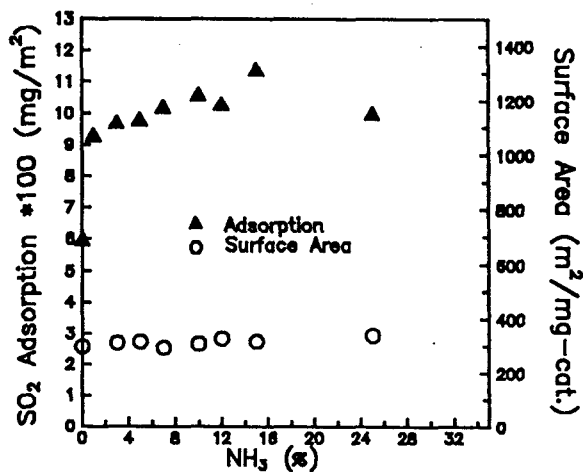


Fig.3 Effect of NH₃ Concentration Variation on the SO₂ Adsorption of the Activated Carbon treated with O₂-NH₃

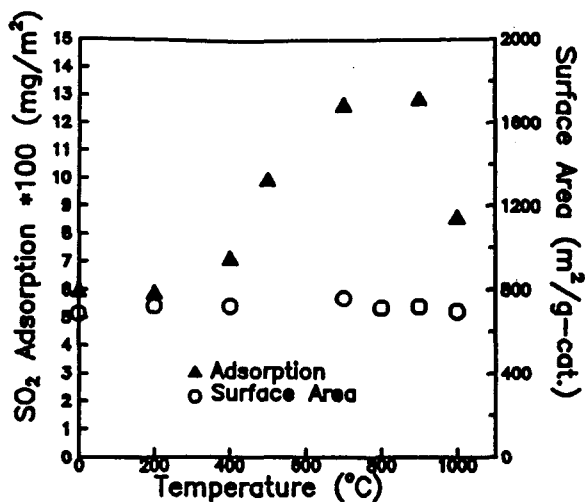


Fig.4 Effect of the thermal treatment on the SO₂ Adsorption of the Activated Carbon treated with O₂-NH₃

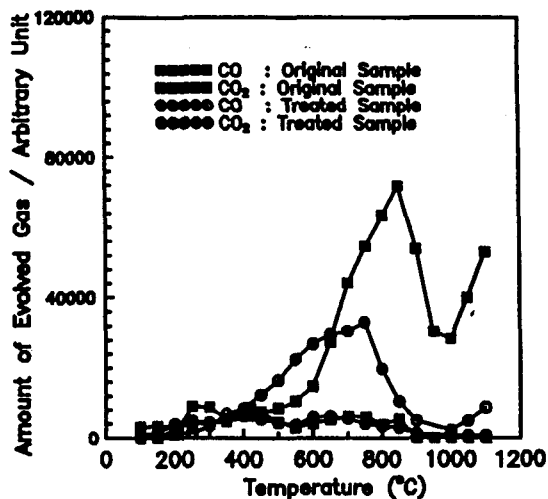


Fig.5 Profiles of CO and CO₂ Evolution during Temperature Programmed Desorption of the Original and O₂-NH₃ treated Sample

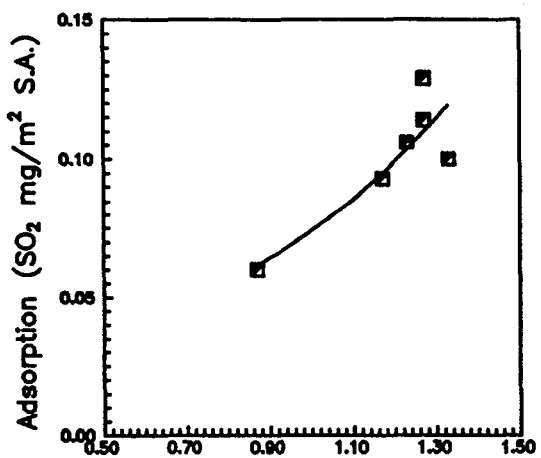


Fig.6 Effect of Relative Amount of the Surface Basic Groups on the SO₂ Adsorption

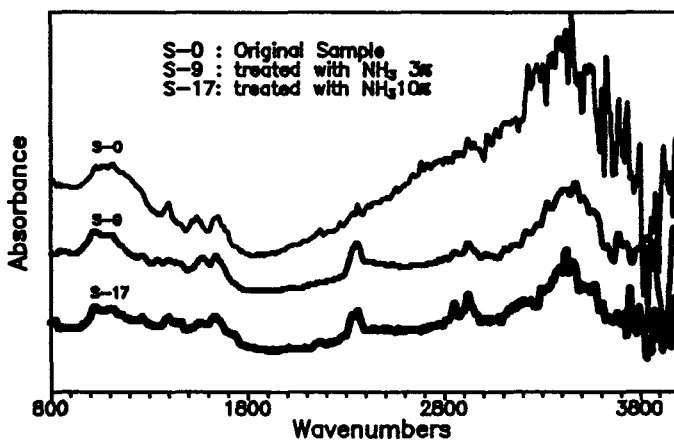


Fig.7 Surface Basic Groups in Activated Carbon treated with O₂-NH₃