

저렴한 유리강화 활성탄소섬유를 이용한 건식 동식 탈황 탈질 시스템의 개발

정애영, 이시훈, 김동표*

충남대학교 공과대학 공업화학과, *한국에너지기술연구소 저공해연구소

Preparation of the Inexpensive Fiberglass-Reinforced Activated Carbon Assemblies, and Development of Dry De-NOXSO System as Its Application

Ae-young Jeong, Si-Hyun Lee, Dong-Pyo Kim

Department of Industrial Chemistry Chungnam National University,
Korea Institute of Energy Research

Abstract

On the study, The activated carbon assemblies(ACA) were prepared by activation of the coated glass mat(woven type) with phenolic resin at 700°C under N₂ after drying and curing processes. Surface of the ACA was continuously modified with N₂, CO₂ or NH₃ at 700°C for 2 hour for comparison of adsorptive characteristics between the ACA and commercial activated carbon cloth. The ACA showed high surface areas up to 2440 m²/g when converted into the coated carbon base, and the surface was investigated by FT-IR and XPS. The basic ACA modified with NH₃ displayed the efficient removal capability of SO₂, which is 75 % of that in commercial activated carbon cloth. Therefore, it has proved the applicability of ACA as an inexpensive materials for Dry de-SOX system.

1. 서 론

범세계적으로 환경 보호에 대한 인식이 매우 높아지면서 그 주범이라 할 수 있는 공장 등에 있어서 보일러 등 고정 발전원 및 자동차 등 이동 발생원에서 배출되는 배기 가스 중의 황산화물, 질소 산화물, 매연 등을 제거하려는 노력이 이루어지고 있다. 매우 높은 표면적과 미세 기공을 가진 활성탄은 착색 물질, 악취 성분을 위시한 유기 물질 등을 흡착하는 성능이 우수하다. 현재 활성탄은 일반적으로 분말형, 입상형으로 제품화되어서 공기 정화, 휘발성 화합물 및 용제의 회수, 대기 오염, 수질 오염, 악취 등의 공해 방지, 환경 보전, 상수 고도처리 등의 용도에서 효과적으로 사용되며, 촉매 담체로서의 응용도 연구되어지고 있다. 하지만, 분말 활성탄은 불완전 연소 공정이기 때문에 장치 부식, 2차환경 오염이 문제되고 있을 뿐만 아니라 다양한 형상으로 가공하기가 어려운

단점이 있다. 이에 비해 활성 탄소 섬유는 기존의 분말 활성탄보다 흡착 속도와 흡착 용량 등 흡착 성능이 현저히 우수하고 사용 중 마모되어 형성되는 미분말에 의한 오염이 비교적 적다. 그러나, 복잡한 제조 공정으로 값이 매우 비싸고 여러 가지 물리적 형상으로 가공하는데 어려움이 있다. 따라서, 본 연구에서는 상업적으로 대량 생산되어 값이 매우 저렴한 유리 섬유와 페놀 수지 고분자를 이용하여 유리 섬유 표면에 페놀 수지 고분자를 코팅한 후에 CO₂, NH₃, N₂ 등의 가스 분위기 하에서 활성화함으로써 강도가 부여된 활성탄소체를 제조하였다. 또한 활성화 공정시 이용되는 활성화 가스로 인해 활성탄소체의 표면이 개질 될 수 있다는 점에 착안하여, 제조된 활성탄소체를 염기성으로 개질하여 대기 오염 성분인 산성 산화물(SO_x)과 질소 산화물(NO_x)에 대한 흡착 성능을 측정하였다.

2. 실험 및 실험 결과

본 연구에서는 유리 섬유와 페놀 수지 고분자를 이용하여 저렴한 비용으로 활성탄소체를 제조하여 산성 황산화물(SO_x)과 질소 산화물(NO_x)에 대한 흡착 성능을 측정하고자 하였다. 유리 섬유 woven-Mat에 10%, 25%, 50wt% 페놀 수지 용액을 dip coating 법으로 함침하여 코팅하였다. 이를 상온에서 건조한 후 질소 분위기 하에서 100°C, 150°C, 170°C 세 단계로 각각 20분씩 가열하여 가교 및 경화시켰다. 700°C의 N₂ 분위기에서 활성화시킨 뒤 N₂, CO₂, NH₃ 하에서 화학적으로 표면을 개질하여 활성탄소체를 제조하였다. 제조된 시료는 BET 분석법으로 표면적의 변화, 기공 크기의 변화 등에 관하여 조사하였다. 표면의 화학적 물성은 FT-IR (InfraRed Spectroscopy), XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)등으로 분석하였다. 시료의 흡착성능은 SO_x, NO_x

기체의 흡착량을 정밀하게 분석하기 위해서 가스 detector를 이용하여 흡착 시료를 통과한 기체 내의 SOx, NOx의 농도 변화로 측정하였다.

가. 적외선 분광기(FT-IR) 분석

활성탄소체의 표면 작용기를 FT-IR(Genesis II, Mattson)을 이용하여 알아보았다. Fig. 1은 NH₃, CO₂, N₂로 활성화시킨 활성탄소체에 대한 IR Spectra이다.

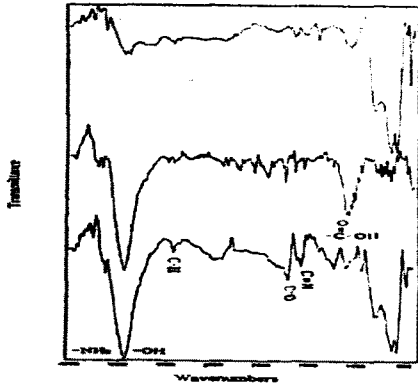


Fig.1 FT-IR of Carbons activated at 700°C under (a)NH₃, (b)N₂, (c)CO₂

Fig.1 (a)를 보면 3250~3450cm⁻¹범위에서 primary amine과 secondary aromatic amines의 peak가 -OH 흡수 peak와 중복되어 나타남을 알 수 있는데 이는 Fig. 1(b)의 동일 peak와 흡수폭을 비교함으로써 확인된다.[2][3][4] 500~580 cm⁻¹사이에서 aromatic nitrile, 1570~1650cm⁻¹에서 C≡N기에 의한 peak로 활성화 기체에 의해 시료의 표면이 염기성 작용기로 개질되었음을 알 수 있다. 그리고, amine이나 nitrile기는 염기성을 띠므로 산성 기체의 흡착 실험시 CO₂나 N₂ 기체로 활성화시키는 시료에 비해 흡착능이 보다 나올 수 있다는 예측을 가능하게 한다.[1] Fig. 1(b)와 (c)를 비교하여 보면 (c)의 경우 570~640 cm⁻¹ 사이에서 매우 큰 peak를 나타낸다. 이는 CO₂로 활성탄소체의 표면을 개질시켰을 경우 aromatic carboxylic acid group이 N₂로 표면개질을 시켰을 경우보다 많이 생성되기 때문이라 생각된다. 그런데, 1075~1190cm⁻¹에서 나타나는 carboxylic acid group의 peak의 경우에는 오히려 N₂로 표면 개질을 시켰을 때가 강하게 나타난다. 이것은 CO₂로 활성탄소체의 표면을 개질시켰을 경우 aromatic carboxylic acid group이 강하게 나타남으로 1075~1190cm⁻¹에서 보이는 carboxylic acid group의 강도가 상

대적으로 작아지기 때문이라 사료된다.

나. XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 표면 분석

앞에서 IR 분석에 의해 NH₃로 표면 개질을 시킨 시료의 표면에는 amine이나 nitrile기가 생성되었음을 알 수 있었다. Fig. 2는 NH₃로 표면 개질을 시킨 활성탄소체의 N원소에 대한 Curve fitting을 나타낸 것이다.

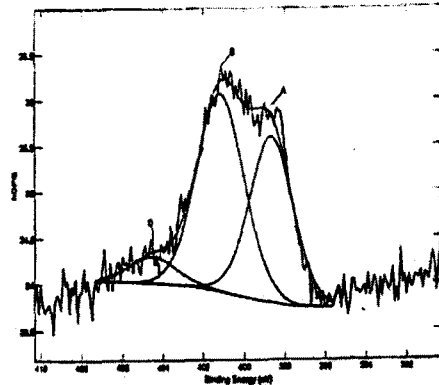


Fig.2 N Curve fitting of Carbons activated at 700°C under NH₃ Gas

398.6eV 부근에서 pyridine을 나타내는 Gaussian curve가 보이며, 401.1eV에서는 aromatic amine 또는 aniline, imines에 대한 curve가 나타내어진다. 그리고, 404.5eV에서 보이는 작은 Gaussian curve는 protonated pyridine 또는 amide를 나타내는 것이다.[1]

FT-IR과 XPS 분석을 통해 amine기와 nitrile기 또는 그 외의 작용기가 활성탄소체의 표면을 염기성으로 개질하여 산성 물질을 흡착하는데 작용할 수 있도록 돕는 역할을 하리라 예상할 수 있다.

다. 활성탄소체의 표면 형상 관찰

유리 섬유 위에 페늘 수지용액이 코팅되어 활성화된 표면을 관찰하기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscope, SA-40 Link)을 이용하였다. Fig.3은 활성탄소체의 표면과 단면을 측정된 것이다.

Fig.3(a)는 활성탄소체의 표면을 고배율로 확대하여 측정된 것으로 페늘수지용액이 유리 섬유 위에 고르게 코팅되어 유리섬유 가닥은 보이지 않는다. 그리고, Fig.3(b)는 활성탄소체의 단면을 측정된 것으로 섬유 사이로 페늘 수지용액이 고르게 침투하여 도포되었음을 확인할 수 있다.

라. 활성탄소체의 표면적의 변화

유리섬유에 페늘수지용액을 10%, 25%, 50%

로 코팅한 후 활성화시킨 결과 50% 용액인 경우 350mg/g(유리섬유 1g당 350mg의 탄소가 코팅되었으며 이를 350mg/g이라 표시한다), 25%용액인 경우 100mg/g, 10%용액인 경우는 40mg/g의 탄소 비율을 나타내었다. Table 1을 보면 10%, 25%, 50%로 폐놀수지용액의 농도를 바꿔감에 따라 N₂의 경우에서 표면적이 10% 용액에 대해 약 2.4배, 12.5배로 증가함을 알 수 있다.

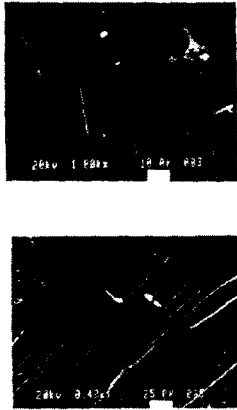


Fig.3 SEM micrograph of Activated Carbon Assemblies ; (a) surface, (b) cross section

Table 1 농도별 표면적의 변화

농도	10%	25%	50%
활성기체	(40mg/g)	(100mg/g)	(350mg/g)
NH ₃	61	130	634
N ₂	37	83	280
CO ₂	33	88	436

<단위 : m²/g >

이는 폐놀수지용액의 농도가 질을수록 유리섬유에 코팅되는 수지의 양이 많기 때문에 활성화에 의해 형성되는 활성탄소체의 표면적도 상대적으로 증가되는 것이라 생각된다. 또한 각 활성 기체에 대한 활성탄소섬유의 표면적을 비교해 보면 NH₃기체로 활성화한 시료가 N₂나 CO₂ 기체로 활성화한 시료보다 10% 용액에서는 약 2배, 25% 용액에서는 1.5배, 50% 용액에서는 NH₃ 기체로 활성화시킨 시료는 N₂로 활성화시킨 시료보다 약 1.5배정도 표면적이 높음을 알 수 있다. 이것으로 보아 NH₃ 기체로 활성화시킨 시료가 보다 많은 미세 기공을 형성하여 표면적을 높이는 효과가 가장 좋음을 알 수 있었다.

Table 2는 Table 1의 활성탄소체의 표면적을 유리섬유를 제외한 탄소만의 표면적으로 환산한 것이다. 환산식은 다음과 같다.

$$\frac{\text{탄소의 양}}{\text{활성탄소체(유리섬유+탄소)}} \times \text{활성탄소체의 표면적} = \text{탄소의 표면적}$$

Table 2 환산한 농도별 표면적의 변화

농도	10%	25%	50%
활성기체	(40mg/g)	(100mg/g)	(350mg/g)
NH ₃	1586	1430	2445
N ₂	962	913	1080
CO ₂	858	968	1681

< 단위 : m²/g >

Table 2에서도 NH₃ 기체로 활성화시킨 시료의 표면적이 가장 높음을 알 수 있는데 이는 NH₃ 기체에 의한 미세 기공의 생성이 가장 많이 생성되기 때문이라 생각된다. 평균 기공 크기를 비교하여 보면 NH₃ 기체로 활성화시킨 시료는 15A 정도를 나타내며, CO₂ 기체로 활성화시킨 시료는 약 17A, N₂로 활성화시킨 시료는 약 20A이다. 따라서 NH₃ 기체에 의한 미세 기공의 생성이 가장 많음을 입증하여 준다.

마. 활성탄소체의 SO₂ 및 NO 흡착

Fig.4와 Table 3은 활성화 가스에 따른 활성탄소체의 SO₂ 흡착 결과를 시간에 대해 나타낸 것이다.

흡착량이 크게 차이가 나는 것은 앞에서 설명하였듯이 표면의 작용기에 의해서라 생각된다. NH₃로 표면 개질된 활성탄소체의 표면은 amine이나 nitrile group에 의해 염기성을 띄게 되는데, 염기성인 표면이 산성 가스인 SO₂를 끌어당겨 물리 흡착을 용이하게 해주기 때문이라 사료된다. 그리고, NH₃로 표면 개질된 활성탄소체의 표면적이 가장 높게 나타난다. 이것은 SO₂와 반응할 수 있는 active site가 더 많이 생성되었다고 볼 수 있다. 따라서, NH₃로 표면 개질된 활성탄소체는 높은 표면적과 표면의 염기적 성질에 의해 SO₂를 보다 많이 흡착할 수 있다.

Fig. 5와 Table 4는 NO 흡착결과를 시간에 대해 나타낸 것이다. Fig.5의 NO 흡착 곡선에서는 파과 현상이 나타나지 않고, NO 흡착도 미소량만 일어날 뿐 흡착이 일어난다고 하기에는 부족하다. 이것은 NO 가스를 SO₂와 혼합하여 흡착 실험을 하면 상호 경쟁작용에 의해 NO 가스가 SO₂에 비해 흡착하는데 방해받기 때문이다.[5]

NO 흡착에서도 미소량이지만 SO₂의 흡착에서 나타났듯이 NH₃로 표면 개질된 활성탄소체의 NO 흡착량이 가장 많음을 알 수 있다. 이것으로 산성 가스인 SO₂와 NO 가스를 흡착하는데

는 표면의 작용기와 표면적이 중요한 영향을 미침을 알 수 있다.

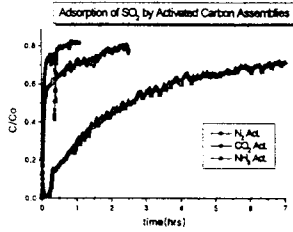


Fig.4 SO₂ Adsorption Curves of Activated Carbon Assemblies modified by Various Activation Gas

Table 3 활성화 기체에 따른 활성탄소체의 SO₂ 흡착량의 비교

흡착제의 종류 흡착 단위	흡착제의 종류		
	Woven N ₂	Woven CO ₂	Woven NH ₃
총 흡착량(SO ₂ mg)	50.8	134.9	582.4
단위 g당 SO ₂ 흡착량 (SO ₂ mg/ g carbon)	10.4	28.7	116.5

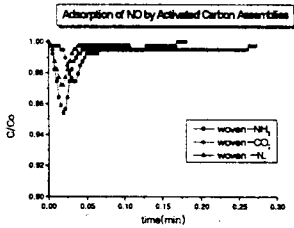


Fig.5 NO Adsorption Curves of Activated Carbon Assemblies modified by Various Activation Gas

Table 4 활성화 기체에 따른 활성탄소체의 NO 흡착량의 비교

흡착제의 종류 흡착 단위	흡착제의 종류		
	Woven N ₂	Woven CO ₂	Woven NH ₃
흡착량 (NO mg/g carbon)	0.022	0.035	0.066

Fig. 6과 Table 5는 NH₃로 표면 처리한 활성탄소체와 상용화 활성탄소섬유간의 SO₂ 흡착 성능을 비교한 것이다.

Table 5에서 단위 g당 SO₂ 흡착량을 비교하면 활성탄소체인 경우는 116.5 SO₂ mg/g cokes이고 활성탄소섬유의 경우에는 153.4 SO₂ mg/g cokes로 활성탄소체가 활성탄소섬유의 약 75% 이상의 흡착 성능을 나타낸다. 따라서, 본 연구에서 제조한 활성탄소체는 충분한 실용성을 지니고 있음을 알 수 있다.

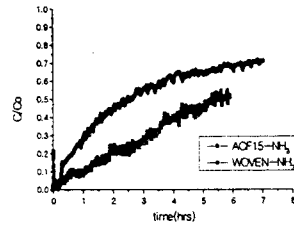


Fig.6 Comparison of SO₂ Adsorption between Activated Carbon Fiber and Activated Carbon Assembly modified by NH₃ Gas

Table 5 NH₃ 가스로 표면 개질된 활성탄소섬유와 활성탄소체의 SO₂ 흡착량의 비교

흡착 단위	흡착제의 종류	
	Woven NH ₃	ACF-15 NH ₃
총 흡착량(SO ₂ mg)	582.4	720.8
단위 g당 SO ₂ 흡착량 (SO ₂ mg/ g carbon)	116.5	153.4

3. 결론

본 연구에서는 활성탄소체와 상용성 활성탄소섬유로 SO₂를 흡착시킨 결과 두 가지 모두 NH₃ 가스로 표면을 개질시켰을 경우에 활성탄소체는 116.5 SO₂mg/g cokes, 상용화 활성탄소섬유는 153.4 SO₂mg/g cokes로 우수한 탈황 효과를 나타내었다. 그러나, NO는 0.065 NO mg/g cokes로 거의 흡착이 되지 않았다고도 할 수 있을 정도의 흡착량을 나타내었다.

또한 활성탄소체는 상용화 활성탄소섬유에 비해 제조 공정이 단순하며, 제조 단가가 저렴하고 상용화 활성탄소섬유의 75%이상의 흡착 성능을 나타내므로 충분한 실용성 및 상용성이 가능함을 입증해 준다. 반면에, 활성탄소체는 성형성이 우수하여 2차원적 형태(원, 사각형) 또는 3차원적 형태(Cylinder형)로의 제조가 가능하나 열처리 후 Brittle하기 때문에 기계적 강도의 개선이 필요하다.

4. 참고문헌

- [1] Christian Lincoln Mangun, B.S, University of Illinois,1990
- [2] M. Jagtoyen et al. Carbon 1992, 30(7), 1089
- [3] Andreas G. Andreopoulos, James Economy, Chem. Mater., 1991, 3(4), 594
- [4] Kazuhiko Tsuji, Ikuo shiraishi, Fuel, 1997, 76(6), 549
- [5] Jun Imai et al. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989, 746