

## O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> 처리로 인한 활성탄의 SO<sub>2</sub> 흡착능 조사

고윤희 · 서경원\* · 박달근\*\*

아주대학교 에너지학과, \*아주대학교 화학공학과, \*\*한국과학기술연구원

### Investigation of SO<sub>2</sub> Adsorption Capacity of the Activated Carbon with O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> Treatment

Yoon Hee Ko, Kyung Won Seo\* and Dal Keun Park\*\*

Department of Energy, Ajou University

\*Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Ajou University, Suwon, Korea

\*\*Division of Chemical Engineering, KIST, Seoul, Korea

#### 요 약

본 연구에서는 코코넛 껍질로부터 제조한 활성탄을 열 및 산소-암모니아의 혼합가스로 전처리하여 표면의 특성 변화와 이산화황 흡착능에 미치는 영향을 살펴보았다. 전처리한 활성탄으로 이산화황 흡착실험을 수행한 결과, 전처리한 활성탄은 기본 활성탄 시료보다 높은 흡착능력을 보였다. 본 연구의 전처리 실험에서는 산소와 암모니아를 주입하여 활성점을 제공하는 산소와 환원성 분위기를 조성하는 질소관능기를 도입하였다. 전처리 조건은 0~25%의 암모니아와 473~1273K의 온도이며 처리조건을 변화시킴으로써 표면 기능의 척도가 되는 세공구조와 원소조성 및 표면 관능기 등에 직접적인 영향을 주었다. 흡착능력은 고정층 반응기에서 전자 비틀림 저울로 이산화황 흡착량을 측정하여 비교하였고, 이 과정 중의 활성탄 표면의 특성변화를 원소분석, 승온탈착법, 산-염기 적정법, 주사현미경법 등의 분석 방법을 통해서 알아보았다. 그 결과, 이산화황의 최대 흡착 능력은 온도조건 973~1173K에서 나타났다. 또한, 암모니아로 처리하지 않은 활성탄에 비하여 암모니아로 처리한 활성탄은 그 주입농도에 관계없이 이산화황의 흡착제거율을 약 48% 정도 향상시켰다.

**Abstract**— Activated carbons, modified by oxygen and ammonia treatment, were tested for their catalytic activity in the SO<sub>2</sub> adsorption. The modified activated carbons showed higher SO<sub>2</sub> adsorption capacity compared with the untreated activated carbons. In this study the surface of activated carbon was modified to introduce the surface oxygen and nitrogen functional groups from NH<sub>3</sub> and/or O<sub>2</sub> treatment. In this experiment the conditions of modification varied with the NH<sub>3</sub> concentrations(0~25vol%) and temperature (473~1273K) of the furnace, which directly affect surface functionalities, elemental composition, surface area and pore structure. The adsorption capacities were measured in an electric torsion balance(Cahn 2000). The activated carbons were characterized by temperature programmed desorption(TPD), Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), and acid-base titration. The maximum capacity of SO<sub>2</sub> adsorption of the carbon sample(SO<sub>2</sub> mg/m<sup>2</sup> surface area) was obtained in the temperature range of 973~1173K. The activated carbons, treated with NH<sub>3</sub>(up to 25% with O<sub>2</sub> 3% of fixed amount), adsorbed SO<sub>2</sub> about 48% more than the untreated activated carbons.

#### 1. 서 론

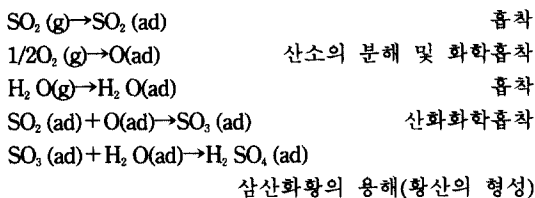
화력발전소와 같은 고정배출원에서 배출되는 배기

가스는 그 양이 많고 처리공정이 일반적인 흡착공정에 비하여 고온이나, 촉매공정에 비해서는 저온이므로 흡착제의 선택 및 공정조건의 선택이 중요하다. 산업

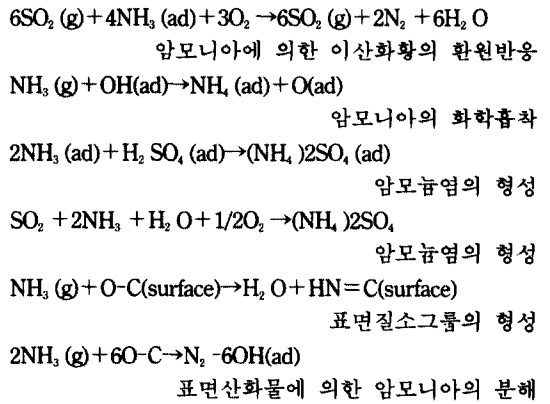
적으로 흡착제 또는 촉매로서 활성탄, 활성차르, 활성코크스 등의 탄소물질이 다양하게 활용되고 있는데 특히 코코넛 껍질은 높은 밀도를 가지므로 강도가 높고 기공 부피가 커서 기상 흡착 공정에 적합한 것으로 알려져 있다. 이러한 장점을 가진 활성탄이 배연 탈황 탈질 등의 동시 제거 공정에 사용하고 있다. 이 배연 탈황 탈질 공정은 크게 산화흡착에 의한 이산화황의 제거와 환원제인 암모니아에 의한 질소산화물의 선택적 접촉환원으로 이루어지며 흡착제인 활성탄의 적절한 처리를 통해 탈황 공정에서의 제거율을 향상시키는 것이 촉매 활성의 증가를 가져올 뿐 아니라 질소산화물의 제거율도 향상시킬을 보여준다. 본 논문에서는 선행 연구 결과<sup>1)</sup>로부터 질소산화물의 선택적 환원반응을 위해 주입하는 암모니아가 질소산화물의 제거 뿐 아니라 이산화황 흡착에도 영향을 미치는 것을 발견하고, 구체적인 흡착능력 향상 인자를 규명하기 위해 활성탄을 산소-암모니아의 혼합가스로 전처리하고 활성탄 표면의 물리화학적 변화를 살펴보기로 하였다.

활성탄의 촉매활성은 산성도, 표면작용기, 원자조성 등의 화학적 특성, 그리고 표면적, 기공구조 등의 물리적 특성과 밀접한 관련성을 가지며, 특히 활성탄 표면의 탄소-산소 작용기가 이산화황의 흡착 및 표면 특성에 결정적인 영향을 미친다. 흡착능력은 활성탄의 종류별로 다르게 나타나는데 그 이유는 각기 일반적인 특성(표면적, 기공구조 등) 및 활성탄 표면의 화학적 물리적 성질이 다르기 때문이다. 탄소의 화학적 특성은 가장자리와 기저면의 상대적 비율에 따라서 다양하게 변화하며 표면에 흡착하는 화학종은 활성탄의 화학적 특성을 결정한다고 할 수 있다<sup>2)</sup>. 산소와 수증기 그리고 암모니아의 존재가 활성탄의 흡착에 영향을 미치는 것을 보인 선행 연구<sup>3)</sup>로부터 흡착가스의 조성을 산소 3%, 수증기 7%, 암모니아 0~25%와 나머지는 질소로 결정하였다. 배연가스는 수분을 함유하고 있으므로 흡착가스 중에 수증기 7%를 포함시켰다. Mochida 등은 배기가스로부터 이산화황이 흡착제거되고 이 흡착된 이산화황이 서서히 삼산화황으로 산화 되어 황산의 형태가 되며 저온에서는 대부분의 삼산화황이 촉매 표면에서 황산으로 존재하게 된다고 하였다.

활성탄상에서 이산화황의 촉매산화반응은 다음의 메카니즘을 따르는 것으로 알려져 있다<sup>2)</sup>.



활성탄상에서 이산화황의 흡착반응계에서는 여러 가지 반응이 동시에 또는 연속적으로 일어나므로 반응단계가 복잡하며, 탄소촉매의 표면과 반응물인 이산화황, 산소, 물 및 암모니아들 사이의 반응에 의하여 표면 산화물 복합체가 생성 또는 파괴됨에 따라 촉매의 표면 특성이 변하는 등 복잡한 양상을 보인다<sup>2)</sup>. 활성탄을 산소-암모니아 처리 하였을 때 활성탄의 미세기공에서 일어나는 반응은 다음과 같다<sup>2)</sup>.



활성화 공정의 정확한 메카니즘은 알려지지 않고 있으나, 활성화제와 탄소원자간의 반응성이 탄소원자의 위치에 의존하므로 방향족 층의 가장자리, 모서리, 홈, 단층 및 불연속점에 존재하는 탄소는 비공유전자쌍을 가지고 있어 전위 에너지가 높다. 결과적으로 이들 탄소원자들은 반응성이 높아 산화반응에 의하여 표면산화물을 형성하게 되는 것으로 보인다<sup>3)</sup>.

Stöhr 등<sup>6)</sup>은 암모니아 처리에 의하여 활성탄의 산화물 흡착능이 증가함을 보였으며, Jüntgen 등<sup>7)</sup>은 이산화황/질소산화물 동시공정에서 탄소표면에 형성된 황산암모늄염이 재생 시에 분해하면서 표면에 질소원자를 고정시키는데 질소함량 1~3% 범위에서 촉매 활성이 이에 비례하여 증가함을 밝혔다. Steenberg<sup>8)</sup>은 약 673K에서 산소로 활성화된 탄소는 알칼리 성분을 흡착하며, 1073K에서 활성화된 탄소는 알칼리 성분은 흡착하지 않고 산성 물질을 흡착하는 것을 발견하였다. 이렇게 산성물질이 흡착되는 것은 표면에 염기성 물질이 존재하기 때문인 것으로 보인다. 최근 몇 년 동안 탄소 표면 그룹에 대한 연구가 매우 관심있게 연구되고 있지만 어떠한 방법으로도 탄소 표면 그룹의 특성과 그 정확한 존재량을 분석하기에는 어려움이 따른다. 본 연구에서는 원소 분석, 산-염기 적정, 승온 탈착 분석, 이산화탄소에 의한 표면적 측정, 그리고 주사현미경 분석 등을 통해 산소-암모니아 혼합가스로 처리한 활성탄의 특성 변화를 관찰하였고 이산화황의 흡착제거율에 미치는 영향을 살펴보았다.

## 2. 실험

본 실험에서 사용한 시료 활성탄은 코코넛 껍질을 원료로 한 것으로서 표면적이  $856\text{m}^2/\text{g}$ 이고 원소 분석 결과 산소 26.75%, 질소 0.3% 이하이며 회재 함량이 매우 낮기 때문에 기타 무기물의 영향은 무시하였다. 기본 활성탄 시료와 전처리한 활성탄에 대하여 원소 분석, 산염기 적정 및 승온 탈착 분석을 수행하고 표면적을 측정하였다.

### 2-1. 활성탄의 산소-암모니아 혼합가스 전처리 방법

14~100 메쉬 범위의 크기를 갖는 시료 활성탄 5.0g을 고정층 반응기(내경 2cm×길이 40cm) 내에서 산소 3%와 암모니아 0~25%로 조성을 변화시키며 Fig. 1과 같이 4.5시간 동안 온도 473~1273K의 범위에서 100K의 간격으로 총 9개의 온도(Fig. 1에서의 T) 조건 하에서 유량 1.31ml/s로 처리한 후 질소를 흘려주면서 상온까지 냉각시켰다. 이 때 처리 전후의 중량변화를 측정하여 연소율을 결정하였다.

### 2-2. 표면적 측정

활성탄과 같이 미세기공을 가진 고체시료의 표면적을 측정하는 방법으로는 가장 널리 이용되는 상온에서의 이산화탄소 흡착과 Dubinin-Raduschkevich식<sup>8)</sup>을 이용하여 표면적을 측정하였다. 활성탄 시료 0.1g을 U자 관에 장입하고 로(爐)를 이용하여 100°C로 가열하여 15시간 이상 진공 배기하여 시료 중에 존재하는 수분을 미리 제거하였다. 그리고 다시 상온까지 냉각한 후, 헬륨을 이용하여 dead volume을 측정하였다. 흡착은 약 350Torr까지 압력을 증가시키면서 흡착 등온선을 구하였고 평형 시간은 초가 40분, 그 후에는 20분 씩으로 하였다. 흡착조건이 저온 저압이므로 흡착기체를 이상기체로 가정하고 50~300Torr정도 범위에서 이산화탄소 흡착을 4~5 회 시행하여 평형압력을 측정한 후, 이로부터 각 평형압력에서의 이산화탄소 흡착량을 측정하였다. 이것을 Dubinin-Raduschkevich식에 대입하여 흡착등온선을 얻음으로써 표면적을 구하였다.

### 2-3. 원소분석

산화, 분해 및 환원 방법을 사용하여 활성탄의 구성 성분인 산소의 정량적인 조성을 구하였고 이외에 수분과 금속성 물질의 함량을 아울러 결정하였다. 탄소와 수소의 함량은 밀폐된 계에서 시료를 순수한 건조 산소로 1123~1223K에서 완전 연소한 후 생성된 이산화탄소와 수증기를 정량함으로써 구하였다. 질소 성분은 시료를 황산 및 황산칼륨과 혼합한 후 수은을

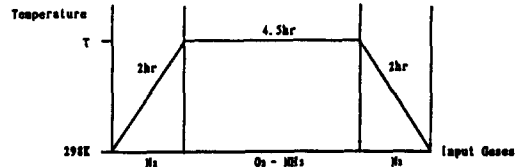


Fig. 1.  $\text{O}_2\text{-NH}_3$  mixed gas treatment.

가하여 완전히 반응시킨 후, 생성된 암모니아를 황산 수용액으로 증류시켜 수산화나트륨 수용액으로 역적정하여 질소함량을 결정하였다. 유황분의 정량분석은 시료를 연소시켜 황산 이온을 생성시킨 후 이를 침전시켜 정량하였으며, 산소 함량은 전체 성분에서 다른 성분들의 함량을 뺀 값으로 결정하였다.

### 2-4. 산염기 적정

시료 활성탄 0.5g을 0.05 N 염산 용액 50ml와 혼합하여 15시간 동안 교반한 후, 활성탄을 침강시켜 맑은 용액을 얻었다. 이 때 얻어진 상등액 30ml를 0.1 N 수산화나트륨 용액으로 역적정하여 탄소표면에 존재하는 염기성 표면 그룹의 양을 측정하였다. 이 때 pH의 변화가 매우 낮기 때문에 주사형 펌프로 0.1N 수산화나트륨 용액을 일정한 속도로 주입하면서 pH변환 곡선을 레코더에 나타내고 그 주입량을 계산하였다.

### 2-5. 승온 탈착 실험

활성탄의 표면에 존재하는 산소의 특성을 조사하기 위해 승온탈착실험을 수행하였다. 활성탄 시료 0.1g을 반응기에 장입한 후, 헬륨가스 흐름 하에서 10cc/min으로 가열하여, 373K에서 1시간 유지하였다. 다시 1473K까지 10°C/min의 속도로 승온 가열하면서 탄소 표면에 존재하는 산소 그룹이 분해되어 이산화탄소와 이산화탄소로 분출하는 것을 가스크로마토그래피로 분석하였다. 사용한 분리컬럼은 Porapak Q이고 온도를 313K로 유지하였으며, 열전도도 검출기(TCD)를 이용하였다.

### 2-6. 이산화황 흡착 실험

$\text{SO}_2$  흡착실험은 Fig. 2의 비틀럼 저울을 이용한 열중량 분석장치에서 수행하였다. 활성탄시료 0.5g을 시료 바구니(200mesh 316 stainless steel로 제작한 sample basket)에 장입하고 150°C로 가열한 후 4시간 동안 유지하여 수분을 탈착시켰다. 배연가스는 수분을 함유하고 있으므로 흡착가스 중에 포함시켜 이산화황 1500ppm, 산소 3%, 수증기 7%, 질소 가스를 1l/min의 속도로 흘려 보내면서 활성탄 시료의 질량증가를 측

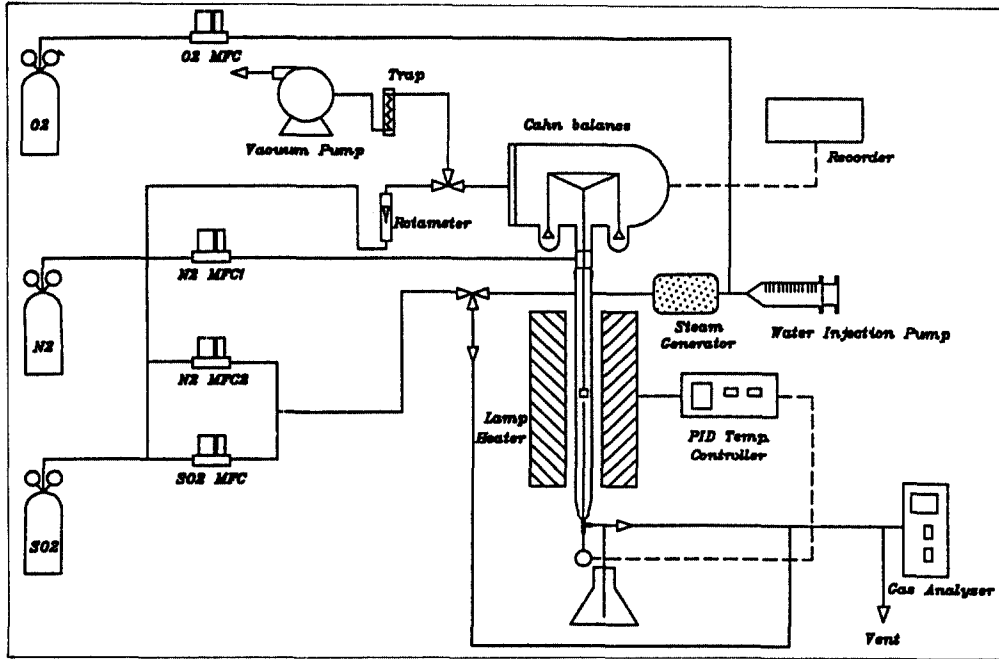


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus for SO<sub>2</sub> adsorption.

정하였다. 이산화황은 산화되어 삼산화황 상태로 활성탄에 흡착되며, 수증기와 반응하여 황산의 형태로 존재한다. 흡착량이 시간에 따라 계속적으로 증가하므로 동일한 시간(200min)이 경과한 후의 흡착량을 서로 비교하였다. 이산화황 흡착제거율은 단위 표면적당 이산화황 흡착량(SO<sub>2</sub> mg/m<sup>2</sup>)으로 정의하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 활성탄을 산소와 암모니아의 혼합 가스로 온도 조건 및 가스 조성 등 여러가지 처리조건을 변화시키면서 전처리하여 이산화황의 흡착제거율에 미치는 영향을 살펴보았다(Table. 1).

#### 3-1. 표면적과 표면구조의 변화

Fig. 3에서 보면 활성탄의 표면적 변화에 따른 흡착제거율이 표면적의 증가와 더불어 뚜렷한 향상을 보이고 있지 않다. 이것은 이산화황 흡착이 활성탄의 미세기공 구조 뿐 아니라 표면의 화학적 구조에도 의존한다는 것을 의미한다. 즉 본 연구의 결과로부터 활성탄의 표면에 도입한 표면 유기 그룹이 활성탄의 이산화황 흡착 및 표면 반응 특성에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 연소율은 열처리 전후의 무게 감량의 정도를  $Burn\ Off(\%) = \frac{(\text{초기무게} - \text{나중무게})}{\text{초기무게}} \times 100$ 으로 나타낸 것으로서 Fig. 4에서 보는 바와 같이 처리온도의 증가와 함께 증가하여 처리온도 1273K에서 20%로 최고의 연소율을 나타내지만 흡착 제거율은 크게 떨어지는 결과를 보인다. 이는 표면에 존재하며 활성점으로 작용하는 산소화합물이 일산화탄소와 이산화탄소로 거의 탈착하면서 활성표면적이 크게 줄어들었기 때문이다. 주사현미경법(SEM)으로 이를 확인한 결과, Fig. 5에 나타난 바와 같이 1273K의 온도에서는 과도한 산화로 소결 현상이 일어나 거대 기공이 형성된 것으로 보인다. 기본 시료활성탄에서는 원형의 기공이 발견되지 않았으며 비교적 평평한 표면에 갈라진 틈이 산재하고 있는데 표면적이 작고 잘 발달되지 않은 것으로 보인다. 그러나 1073K에서 산소-암모니아로 처리한 시료의 경우 표면이 산소 및 암모니아와 반응하여 13%의 연소율을 보이며 표면적도 증가한 것을 알 수 있다. 처리온도의 증가에 따라 연소율은 증가하지만 연소율이 증가함에 따라 표면적은 증가하다 감소하고 기공부피는 증가하는 것이 일반적인 현상이다. 표면적의 증가와 기공구조의 발달은 흡착에 유리하나 촉매반응의 경우 표면의 화학적 특성이 보다 더 중요하며 전체표면적보다 활성표면적이 더 중요하다. 표면적의 증가는 탄소 표면과 산소, 암모니아, 황산 등의 반응에 의하여 새로운 기공이 형성되거나 기공을 막고 있는 불순물이 제거되고 기공의

Table 1. Experimental conditions.

Sample	O <sub>2</sub> -NH <sub>3</sub> Treatment Condition			Burn-off (%)	Surface Area (m <sup>2</sup> /g-cat.)	Adsorption (SO <sub>2</sub> , mg/m <sup>2</sup> S.A.)	Ultimate Analysis		Basic Groups (meq/g-cat.) Titration	
	Gas inlet N <sub>2</sub> Bal.		Temp. (°C)				O(%)	N(%)		
	O <sub>2</sub> (%)	NH <sub>3</sub> (%)								
S-O	Original Sample				856	0.06	26.72	0.3 이하	0.87	
S-15	0	0	800	8	909	0.068				
S-3	1			13	940	0.067				
S-6	3	0		14	989	0.106				
S-8	5			18	940	0.158				
S-27	3	1	800	15	857	0.093	27.24	0.71	1.17	
S-23		5		15	910	0.098				
S-11		10		13	900	0.106			1.23	
S-20		15		13	913	0.114	27.01	1.57	1.27	
S-26		25		12	980	0.1				
S-16		15		200	6	888	0.059	25.86	0.3이하	1.23
S-21				400	8	951	0.071			
S-17	500		13	899	0.1			1.27		
S-31	700		13	902	0.127					
S-20	800		13	913	0.114	27.01	1.57			
S-18	900		17	897	0.129	28.73	1.58	1.33		
S-22	1000		20	868	0.086					
S-19	NH <sub>4</sub> OH Sol. Treated Sample				983					

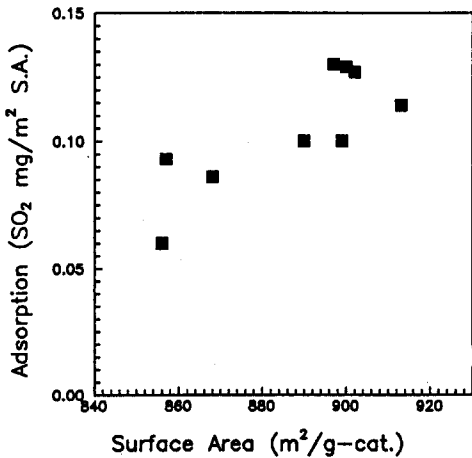


Fig. 3. Effect of the surface area(m<sup>2</sup>/g-cat.) on the SO<sub>2</sub> adsorption of the activated carbon with O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> (CO<sub>2</sub> adsorption at 298K).

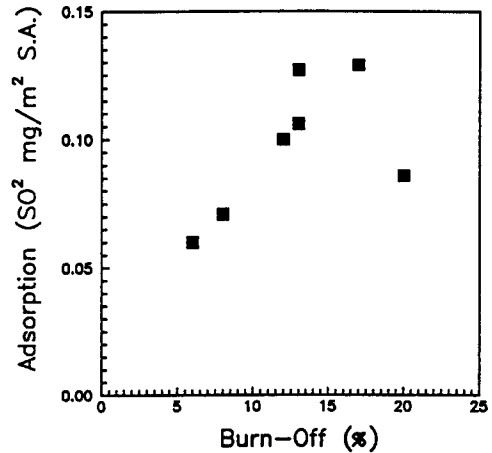


Fig. 4. Effect of the burn-off(%) on the SO<sub>2</sub> adsorption of the activated carbon treated with O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> (treatment: 3% O<sub>2</sub> and 0~25% NH<sub>3</sub>, 1.31l/min, 473~1273K, 4.5hr, adsorption: 1500ppm SO<sub>2</sub>, 3% O<sub>2</sub>, 7% H<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> bal., 1l/min, 200min).

연결구조가 잘 발달되어 결국 활성점이 향상되는 것으로 이해할 수 있다. 이러한 현상은 몇 가지 특징적인 가스의 분출 경향을 분석하는 승은 탈착 실험 결과로부터 확인할 수 있다.

3-2. 승은 탈착 실험

표면산화물의 양은 반응온도가 상승함에 따라 증가하며 높은 온도에서는 이산화탄소나 일산화탄소로

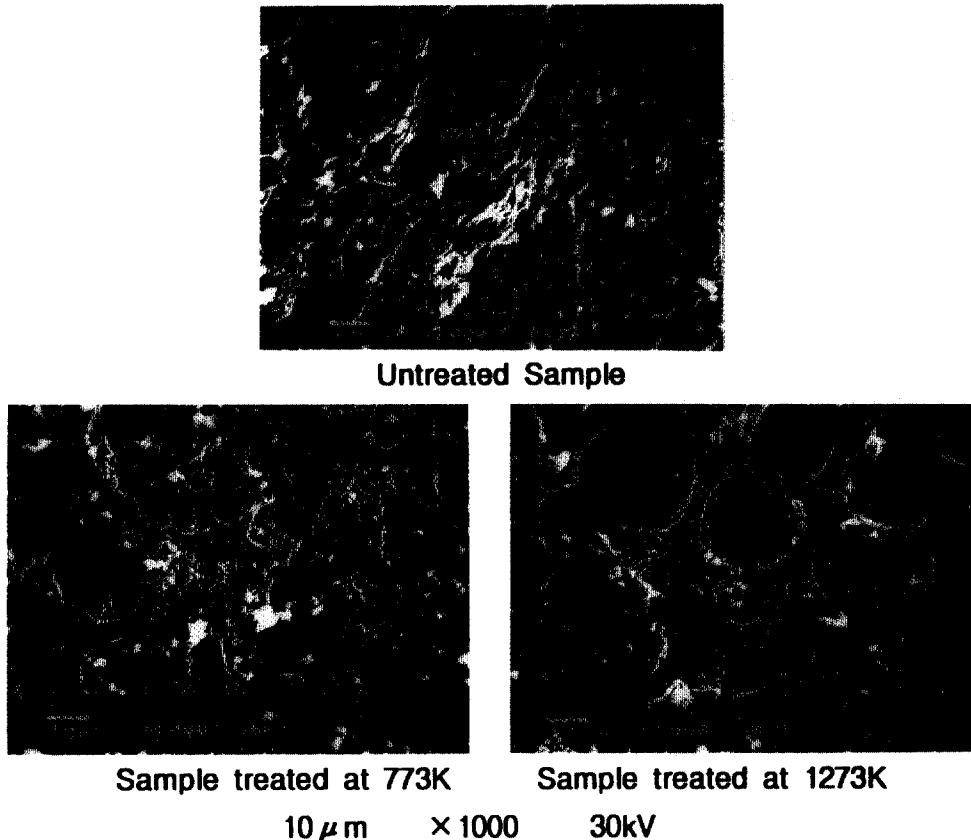


Fig. 5. Surfaces of the activated carbons.

분해한다. 승온탈착실험으로 처리 전의 기본시료와 높은 이산화황 흡착량을 보인 처리한 시료 사이의 특징적인 가스 분출경향을 살펴본 결과, Fig. 6에서 보는 바와 같이 두 시료 모두 일산화탄소 분출량이 이산화탄소 분출량보다 많은 것으로 보아 대부분의 산화물이 이산화탄소로 분출되는 카복실 그룹보다 일산화탄소로 분출되는 그룹인 카보닐(C=O) 및 에테르(C-O-C) 그룹으로 존재하는 것으로 판단된다. 또한 전 처리한 시료의 경우, 1073K와 1373~1473K의 온도 범위 하에서 두 개의 피크를 보이는데 이는 각각 페놀(C-OH) 및 카보닐(C=O) 그룹으로서 락톤, 퀴논 등의 두 가지 형태의 염기성 표면그룹의 존재를 추정하게 해준다. 이로써 각각의 염기성 표면 활성점은 두 가지 형태의 결합을 가지는 산소 원자를 포함하며, 그 중 한 가지는 1073K에서 일산화탄소와 이산화탄소로 분해되고 또 다른 한 가지는 1373~1473K에서 분해됨을 알 수 있다. 특히 1073K에서 산소-암모니아 혼합가스로 처리한 시료는 원소 분석 결과 표면 산화물과 함께 질소의 함량이 다른 시료에 비하여 월등히 높았다. 이것은 탄소-질소

복합체가 1173~1473K에서 분해되는 것으로 보아 이에 기인하여 분출된 피크로 추정할 수 있다.

### 3-3. 원소 분석

Fig. 7에서 볼 수 있듯이 이산화황의 흡착 실험 결과, 활성탄 내의 산소 함량이 증가할수록 이산화황 흡착능의 향상을 가져왔다. 이는 산소의 화학흡착 및 표면반응도 탄소 표면의 가장자리에서 일어나며 탄소의 비공유 전자쌍과 반응하여 C-O 화합물을 형성하고 다시 암모니아의 흡착을 유도하기 때문이다. 암모니아만으로 처리한 시료에 비하여 산소와 암모니아를 동시에 주입하여 처리한 시료의 경우에 질소함량이 월등하게 증가한 것은 암모니아가 표면에 도입되기 위해서는 표면산화물이 반드시 존재하여야 함을 의미한다. 암모니아의 주입농도가 증가할수록 연소율은 감소하였는데(Table. 1) 이러한 현상은 산소의 화학흡착에 의하여 형성된 표면산화물이 분해되기 전에 암모니아가 표면산화물과 반응하여 열적으로 안정한 표면 질소산화물을 형성하기 때문으로 추정된다(C-N

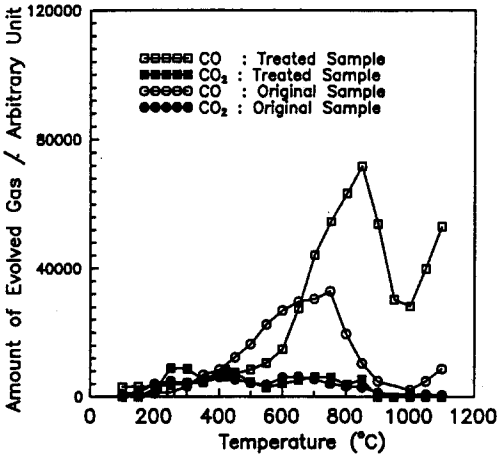


Fig. 6. Profiles of CO and CO<sub>2</sub> evolution during temperature programmed desorption of the original and O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> treated sample (treatment: 3% O<sub>2</sub> and 0~25% NH<sub>3</sub>, 1.31l/min, 473~1273K, 4.5hr, adsorption: 1500ppm SO<sub>2</sub>, 3% O<sub>2</sub>, 7% H<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> bal., 1l/min, 200min).

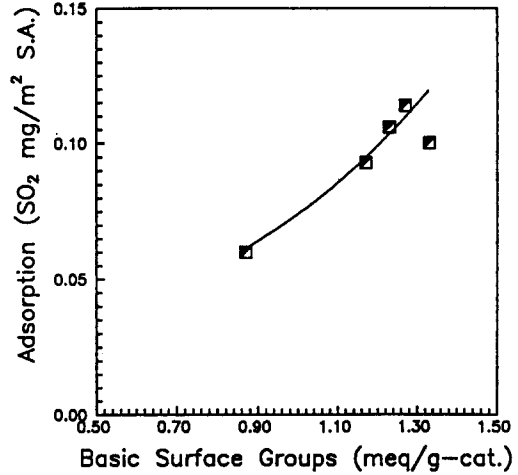


Fig. 8. Effect of relative amount of the basic surface groups on the SO<sub>2</sub> adsorption (treatment: 3% O<sub>2</sub> and 0~25% NH<sub>3</sub>, 1.31l/min, 473~1273K, 4.5hr, adsorption: 1500ppm SO<sub>2</sub>, 3% O<sub>2</sub>, 7% H<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> bal., 1l/min, 200min).

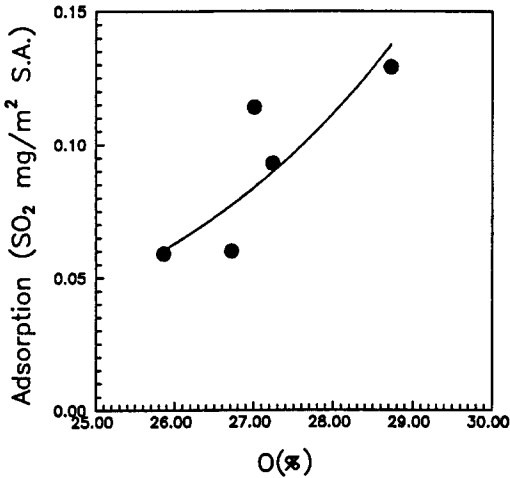


Fig. 7. Effect of the amount of O(%) on the SO<sub>2</sub> adsorption of the activated carbon treated with O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> (treatment: 3% O<sub>2</sub> and 0~25% NH<sub>3</sub>, 1.31l/min, 473~1273K, 4.5hr, adsorption: 1500ppm SO<sub>2</sub>, 3% O<sub>2</sub>, 7% H<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> bal., 1l/min, 200min).

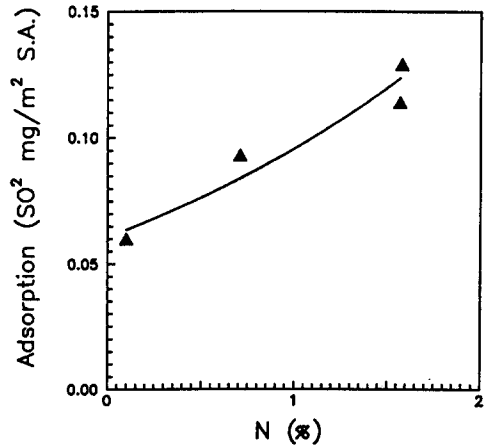


Fig. 9. Effect of the amount of N(%) on the SO<sub>2</sub> adsorption of the activated carbon treated with O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> (treatment: 3% O<sub>2</sub> and 0~25% NH<sub>3</sub>, 1.31l/min, 473~1273K, 4.5hr, adsorption: 1500ppm SO<sub>2</sub>, 3% O<sub>2</sub>, 7% H<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> bal., 1l/min, 200min).

복합체는 1173~1473K에서 분해되는 매우 안정된 화합물이다. 이러한 특성은 활성탄의 재생시 활성탄의 손실을 막을 수 있어 장점으로 작용한다. Mochida<sup>9)</sup> 등은 암모니아를 주입하여 흡착된 이산화황을 다시 재생하는 과정에서 탄소의 손실이 거의 없는 것을

발견하였다.

### 3-4. 산-염기 적정

암모니아의 농도를 달리 하여 처리한 활성탄 시료에 대하여 표면 염기 그룹의 형성 정도를 알아보기 위하여 산-염기 적정을 하였다. 그 결과 Fig. 8에서 볼 수 있듯이

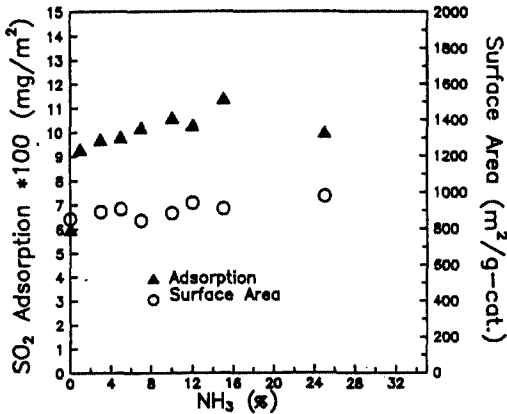


Fig. 10. Effect of NH<sub>3</sub> concentration variation on the SO<sub>2</sub> adsorption of the activated carbon treated with O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> (treatment: 3% O<sub>2</sub> and 0~25% NH<sub>3</sub>, 1.31 ml/min, 473~1273K, 4.5hr, adsorption: 1500ppm SO<sub>2</sub>, 3% O<sub>2</sub>, 7% H<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> bal., 1l/min, 200min).

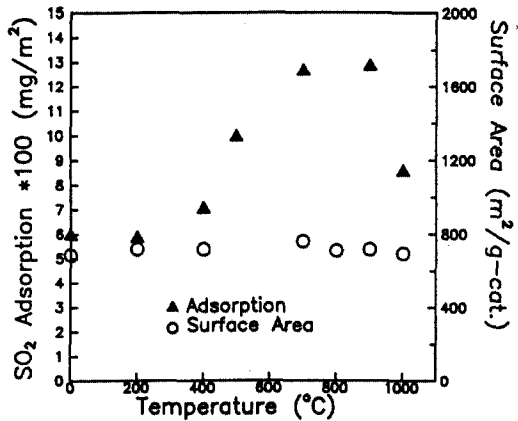


Fig. 11. Effect of the thermal treatment on the SO<sub>2</sub> adsorption of the activated carbon treated with O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> (treatment: 3% O<sub>2</sub> and 0~25% NH<sub>3</sub>, 1.31ml/min, 473~1273K, 4.5hr, adsorption: 1500ppm SO<sub>2</sub>, 3% O<sub>2</sub>, 7% H<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> bal., 1l/min, 200min).

표면 염기 그룹의 양이 증가함에 따라 이산화황 흡착량도 증가하는 경향을 보였고 염기성 표면그룹의 정량으로 염기성 표면그룹이 이산화황 흡착제거율의 향상에 기여하는 것을 확인하였다. 이는 형성된 산소 산화물이 표면의 산도를 증가시키므로 염기성 반응물인 암모니아의 흡착을 촉진하고 결과적으로 이산화황 흡착능력을 향상시키는 것으로 보인다. 즉 표면의 산성산화물이 암모니아와 반응하여 O-N이나 C-N 복합체를 형성하게 되며 이 질소화합물은 표면에 염기성 그룹으로 존재하여 이산화황의 흡착능을 향상시키는 것으로 보인다. 이는 Fig.9에서 활성탄 내의 질소 함량이 증가하는 것으로부터 확인할 수 있다.

3-5. 이산화황 흡착 제거율

산소-암모니아 혼합가스 내의 암모니아의 농도를 변화시켜 본 결과 Fig. 10에서 보는 바와 같이 흡착량은 미량의 암모니아의 농도(1%)에도 크게 증가하였으며 25%까지 증가시켜도 거의 비슷한 흡착량을 유지하였다. 이러한 현상은 표면에 형성산소 관능기의 양이 한정되어 있으며 암모니아가 이들과 화학 흡착하기 때문으로 사료된다. 또한 산소-암모니아의 혼합가스로 전처리하는 중에 473~1273K의 범위에서 온도를 변화시켜 본 결과, Fig. 11에 나타난 것처럼 기본 시료의 48% 정도 활성이 증가하는 것으로 나타났다(973~1173K에서 최대의 흡착능을 보임). 따라서 이 온도 범위에서 활성점과 표면 염기성 그룹의 양이 최대로 존재하는 것으로 보인다.

4. 결 론

실험 결과, 이산화황 흡착량은 표면적에 비례하여 증가하지 않았다. 즉 표면적 이외의 요인이 흡착 효과에 영향을 주는 것으로 보이며 그것은 표면에 존재하는 표면화합물 특히 산소관능기와 염기성 그룹의 양과 밀접하게 관련이 있다. 산소-암모니아 혼합가스로 전처리시 표면에서 탈착하는 과정에서 형성된 표면산소그룹이 질소산화물과 암모니아의 흡착을 촉진시키기 때문에 산성산화물인 황산화물의 흡착능이 증가한 것으로 보인다. 이로부터 이산화황 흡착능은 활성탄의 활성 표면적과 염기성의 표면 특성을 가지는 미세기공에 의하여 결정됨을 알 수 있다. 산소-암모니아 혼합가스 중 암모니아의 농도를 변화시켜 본 결과, 암모니아가 미량이라도 존재할 때 흡착량이 급격히 증가하였으며 농도를 증가시켜도 흡착량이 거의 비슷하게 나타나는 것으로 보아 암모니아가 한정된 표면산소그룹과 화학흡착하기 때문으로 사료된다. 한편, 온도를 변화시켜본 결과, 973~1173K에서 최대의 흡착능을 보였으며, 산-염기 적정의 결과로부터 염기성 표면 그룹의 양이 증가할수록 이산화황의 흡착능이 향상됨을 알았다. 또한 승온 탈착 실험으로부터 염기 그룹들은 표면 산소 그룹의 열분해로부터 활성점을 공급받아 에테르 및 카보닐의 형태로 산소를 고정하여 흡착가스 중에 존재하는 질소화합물과 반응하여 질소화합물로 재배열되는 것으로 보인다. 본 연구의 결과 활성탄의 표면에 도입한 염기성 그룹이 활성탄의 이



산화황 흡착 및 표면 반응 특성에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 고온에서 산소와 암모니아로 처리한 탄소의 표면은 열기성 표면으로 작용하며 산성반응물의 흡착을 촉진하고 산화반응의 활성을 증가시킨다. 결론적으로 이산화황의 흡착제로서의 활성 탄소 표면에 산화 환원 활성점이 균형있게 분포되어야 하는 동시에 흡착제로서 넓은 활성표면적과 잘 발달된 기공구조의 특성을 지녀야 함을 알 수 있다. 따라서 최대의 이산화황 흡착능은 열분해 온도를 함수로 생성되는 표면 산소 그룹의 존재와 활성표면적 즉, 적당한 양의 산화반응 활성점과 함께 산성물질인 이산화황을 흡착할 수 있도록 열기성의 표면적을 가지는 미세기공의 공존을 필요로 한다고 하겠다.

### 참고문헌

- 탈황 탈질 동시 공정 기술 개발 및 실용화 제 1차년도 연차보고서, 환경처, 과학기술처 (1994).
- H. Jüntgen, L. Walker Jr.: *Chemistry and Physics of Carbon* vol.22, Marcel Dekker Inc., New York, pp 145~195 (1989).
- J. K. Lee, D. j. Seo, D. K. Park and S. W. Park: *Chem. Eng. Sci.*, vol.49, 4483 (1994).
- I. Mochida, Y. Masumura, T. Hirayama: *The Chemical Society of Japan*, vol.4, 269 (1991).
- B. Steenberg: *Carbon Electrochemical and Physicochemical Properties*, John Wiley & Sons, New York, pp 88~95(1988).
- B. Stöhr, H. P. Boehm and R. Schlögl: *Carbon*, vol. 29, 707 (1991).
- H. Jüntgen and H.Kühl: *Chemistry and Physics of Carbon*, vol.22 (1989).
- M. M. Dubinin: *Chem. Rev.* vol.(60), 235 (1960).
- I. Mochida, S. Kisamori, S. Kawano and H. Fujitsu: *The Chem. Soc. of Japan*, vol.12, 1429 (1992).