

## 계면활성제 수용액에 의해 재생된 활성탄 촉매의 탈질 성능

박혜민 · 박영권\* · 전종기†

공주대학교 화학공학부  
331-717 충남 천안시 서북구 부대동 275  
\*서울시립대학교 환경공학부  
130-743 서울 동대문구 전농동 90  
(2011년 3월 7일 접수, 2011년 3월 29일 채택)

### DeNO<sub>x</sub> Performance of Activated Carbon Catalysts Regenerated by Surfactant Solution

Hye Min Park, Young-Kwon Park\* and Jong-Ki Jeon†

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 275 Budae-dong, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungnam 331-717, Korea  
\*School of Environmental Engineering, Graduate School of Energy and Environmental System Engineering, University of Seoul  
90 Cheonmong-dong, Dongdaemun-ku, Seoul 130-743, Korea  
(Received 7 March 2011; accepted 29 March 2011)

#### 요 약

선택적환원 반응용 활성탄 촉매는 액정디스플레이 제조 공정에서 배출되는 붕소를 포함하는 배가스 중의 NO<sub>x</sub>를 제거하는데 사용되는데, 붕소가 촉매의 세공을 막거나 활성점에 침적되어 촉매 비활성화가 발생하게 된다. 폐촉매는 다양한 계면활성제를 포함하는 수용액 중에서의 세정, 건조 및 소성에 의해 재생이 가능하였다. 세정 과정의 조건, 계면활성제 종류, 소성 조건 등을 변화시키면서 재생 전과 후의 폐촉매의 물리화학적 성능 비교를 위하여 질소 흡착 실험, ICP에 의한 원소 분석을 수행하였다. 암모니아를 사용하는 선택적환원 반응은 고정층 촉매 반응기를 사용하여 120 °C에서 수행하였다. 90 °C의 수용액에서 비이온 계면활성제를 사용하여 세정하고, 질소 분위기에서 550 °C에서 소성하여 재생한 활성탄 촉매는 붕소가 가장 많이 제거되어 신규 활성탄과 유사한 수준의 표면적과 NO<sub>x</sub> 제거 효율을 회복하였다.

**Abstract** – Activated carbon SCR(CSCR) catalyst that is used to remove NO<sub>x</sub> in exhaust gas including boron discharged from the production process of liquid crystal display(LCD) shows deactivation when boron is deposited to block the pores within the catalyst or to cover its active sites. The spent carbon catalyst is regenerated by washing with various surfactants, drying and calcination. For comparison of the physical and chemical properties before and after the regeneration with the variables, type of surfactants and calcination condition, element analysis by ICP, N<sub>2</sub> adsorption were conducted. DeNO<sub>x</sub> in SCR with NH<sub>3</sub> was carried out in a fixed bed reactor at 120 °C. The activated carbon catalyst regenerated through washing with a non-ionic surfactant in H<sub>2</sub>O at 90 °C and calcination under N<sub>2</sub> gas at 550 °C shows similar level of surface area and NO<sub>x</sub> removal efficiency with those of fresh catalyst.

Key words: DeNO<sub>x</sub>, Activated Carbon, Regeneration, Surfactant

#### 1. 서 론

질소산화물(NO<sub>x</sub>)은 황산화물(SO<sub>x</sub>)과 더불어 산성비의 주요 원인일 뿐 아니라 광화학 스모그와 오존을 유발시키는 주요 대기오염물질로 알려져 있다. 현재 발전소, 소각로 등의 고정원에서 발생하는 배가스 중에 포함된 NO<sub>x</sub>를 제거하는 기술로는 촉매를 이용한 선택적 촉매 환원법(Selective Catalytic Reduction, SCR)이 20세기 이후 보편화 되어 있으며, 고정원에서 배출되는 질소산화물(NO<sub>x</sub>)을 제거하기 위한 방법으로 기술적, 경제적인 면에서 가장 우수하다고 알려

져 있다[1-8]. SCR 기술에서 가장 중요한 것은 여기에 사용되는 촉매의 성능인데, SCR 공정 투자비의 30~40%가 촉매가격인 것으로 알려져 있다[1].

저온 SCR 공정에서 최근에 널리 사용되는 촉매는 활성탄을 기반으로 하는 촉매계이다[9,10]. 촉매를 이용한 SCR 기술은 NO<sub>x</sub>를 N<sub>2</sub>로 제거하는데 있어 매우 효율적인 기술이나 촉매의 마모, 교환, 피독성으로 인하여 NO<sub>x</sub>의 전환율을 감소시키는 문제점이 있었다[11]. 특히 LCD 제조 공정 등에서 배출되는 붕소를 함유한 폐가스 중의 질소산화물(NO<sub>x</sub>) 제거에 사용하는 SCR 촉매는 붕소의 침적으로 인하여 촉매 내의 세공을 막거나 활성점을 덮게 되어 비활성화가 일어나게 되고, 이로 인하여 촉매의 수명이 매우 짧아진다는 문제점이 있다. 촉매재생기술을 개발하여 폐기되는 촉매를 재사용할 수 있으면

† To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jkjeon@kongju.ac.kr

\*이 논문은 KAIST 입선기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

다량의 피독촉매의 폐기로 인한 2차 환경오염을 방지하고 폐자원의 재활용으로 인한 경제적 가치가 크게 상승한다.

현재까지 알려진 SCR 촉매의 재생 방법은 황산( $H_2SO_4$ )이나 암모니아 수용액을 포함하고 있는 세정액으로 촉매를 세정하는 방법 [12], SCR 폐촉매의 세정 및 재생을 위하여 옥살산 수용액을 이용하여 세척한 후 텅스텐(W) 성분을 다시 함침하는 방법 [13] 등이 알려져 있다. 이러한 비활성화 요인에 의해 촉매활성이 저하된 폐탈질촉매를 재생하기 위한 기술은 산 또는 알칼리 용액을 사용하여 촉매표면에 증착된 피독 물질을 제거시키는 화학적 방법 등을 통하여 촉매 성능을 복원하는 방법이다. 그러나 매우 작은 기공 크기를 갖는 활성탄 촉매의 세공 내에 포함된 기포로 인하여 세공 내로 세정액이 침투하기 어려워 세척이 잘 이루어지지 않는다는 단점이 있다. 또한 여러 피독물질을 제거하기 위하여 다양한 세정성분을 사용해야 하고, 세정 후 폐액의 처리 문제가 발생한다.

본 연구의 목적은 LCD 공정의 배가스 De-NO<sub>x</sub> 공정에서 사용된 후 폐기된 활성탄 폐촉매를 계면활성제 수용액 내에서 세척한 후 건조시킨 후에 질소 분위기 하에서 소성하여 촉매활성을 용이하게 회복하고자하는 것이다. 폐촉매 재생 과정에서 세척액 중의 계면활성제, 세척과정의 온도 및 압력, 세척 후의 건조 및 소성 과정 등이 활성탄 촉매의 물리적 특성과 NO 전환율에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 폐촉매

본 연구에 사용된 폐촉매는 LCD 제조공정 배가스의 저온 SCR 반응에 장시간 사용되어 활성이 신규활성탄에 비해 10% 이하로 저하된 폐활성탄을 기반으로 하였다.

### 2-2. 계면활성제와 표면장력 측정

계면활성제는 소포제((주)지엘캡)와 분산제(한국산노프, SN-DISPERSANT 44S), 비이온 계면활성제((주)에스에프시, NP-5, NP-6, NP-8)를 사용하였다. 소포제는 고급 알코올계이고, SN-DISPERSANT 44S는 polycarboxylic acid type의 고분자 계면활성제이다. NP-5, NP-6 및 NP-8은 ethylene oxide계 비이온성 계면활성제이며, NP는 노닐페닐계를 의미하며 숫자는 ethylene oxide의 부가 mol수를 나타낸다. 계면활성제에 의한 수용액의 표면장력 저하 효과 분석 실험은 디지털 표면장력계(KRUSS K9)를 사용하였다. 표면장력 측정법은 가장 널리 알려진 Du Nouy ring 방법을 사용하였다.

### 2-3. 세정, 건조 및 소성

상압 세정 실험 과정은 다음과 같다. Oil bath에 실리콘 오일을 채운 후 원하는 온도까지 가열한다. 둥근 플라스크에 폐 활성탄 20 g과 증류수 300 ml를 넣고 회전하면서 세정한다. 30분이 경과한 후 활성탄과 그 용액은 걸러 따로 보관한다. 활성탄의 경우는 110 °C에서 10시간 동안 건조시킨 후 데시케이터에 보관하고, 그 일부를 다시 400 °C에서 공기 중에서 소성하여 데시케이터에 보관한다.

진공 처리 실험의 경우는 세정 전에 rotary evaporator에 설치된 aspirator를 작동하여 30 torr 정도의 진공을 걸고 약 10분간 유지한다. 기포 발생이 보이지 않으면 상압세척 실험 방법과 동일한 방법으로 세정실험을 수행한다.

고압 세정 실험의 경우는 고압 반응기에 폐활성탄 20 g과 증류수

50 ml를 넣고 밀봉한다. 질소를 이용하여 압력을 20기압으로 가한다. 원하는 온도까지 승온하고, 일정 온도를 유지하며, 임펠터를 가동하여 세정한다. 일정 시간이 경과한 후, 반응기를 냉각시키고 압력을 천천히 내려준다. Rotary Evaporator를 이용한 상압 실험의 동일한 방법으로 활성탄과 용액을 처리한다.

### 2-4. 촉매 특성 분석

폐촉매 및 재생 촉매의 성분은 유도 결합 플라즈마 분광분석기(Inductively coupled plasma optical emission spectrometer, ICP-OES/AES)를 사용하여 분석하였다. 활성탄의 BET 표면적은 Micromeritics ASAP 2010을 이용하여 측정하였다. 촉매 sample을 건조시킨 후 0.3 g의 시료를 장착시켰다. 5시간 동안 250 °C, 진공 하에서 전처리를 수행한 후에 77 K에서 질소를 흘려주어 BET 표면적을 얻었다. 재생 활성탄의 물리적 강도는 UTM(Hounsfield, H25KS)를 사용하여 측정하였다.

### 2-5. De-NO<sub>x</sub> 반응 실험

재생 조건에 따라 생성된 활성탄의 질소산화물 저감효율을 측정하기 위하여 내경 260 mm, 높이 1,500 mm의 SUS 관을 제작하였으며, De-NO<sub>x</sub> 반응 시스템은 이전에 발표한 연구결과와 동일하다 [14]. 반응기 내 channeling 현상을 최소화하고 촉매 층을 고정하기 위하여 촉매 층 상하에 석영 솜을 충전하였으며, bypass line을 만들어 반응전의 유입 NO 농도를 측정하였다. 반응기에 공급되는 가스는 NO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>로 구성하였으며 Mass Flow Controller(Sierra Instruments, Inc. & Hi-Tec co.)를 사용하여 유량을 조절하였다. 반응기 내로 유입되는 혼합가스의 농도는 NO 1,000 ppm, NH<sub>3</sub> 1,000ppm, 산소 5 vol.%로 조절하였으며, 시료 양과 반응기로 유입되는 혼합가스량(W/F) 5 g min/l(SV≒6,000 hr<sup>-1</sup>)로 하였다. NO<sub>x</sub> 분석기(42i-HL, Thermo Ins)를 이용하여 NO의 유입농도와 반응 후 유출 농도를 측정하고 이로부터 질소산화물의 저감 효율을 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 신촉매 및 폐촉매의 성능

Table 1에서 보는 것과 같이 폐활성탄의 BET 표면적은 17 m<sup>2</sup>/g으로 나타나서 409 m<sup>2</sup>/g의 BET 표면적을 갖는 신규활성탄에 비해 표면적이 상당히 감소한 것으로 나타났다. 이는 폐활성탄이 LCD 공정에서 발생하는 배가스에 장기간 노출됨으로써 배가스에 포함되어 있던 각종 불순물과 피독물질이 활성탄표면에 축적되어 표면을 덮고 이로 인해 활성탄표면의 기공이 막히는 현상에 의해 폐활성탄의 비표면적이 신규활성탄에 비해 현저히 감소된 것이다. 특히 다량의 붕소성분이 피독물질의 주성분인 것으로 나타났다. 신촉매의 경우 붕소 함량이 0.069%로 거의 존재하지 않았으나 폐촉매의 경우는 5.47%까지 크게 증가한 것으로 나타났다. 붕소는 촉매의 활성점을 차단하고 환원제인 암모니아의 촉매 표면에서의 화학반응을 억제하여 질소산화물 저감성을 저하시킨다. 신촉매를 사용한 DeNO<sub>x</sub> 실험에서 NO 전환율이 55.9%였으나 폐촉매의 NO 전환율은 8.7%로 나타나서 DeNO<sub>x</sub> 촉매로서의 기능을 거의 상실하였다.

### 3-2. 세정 조건이 폐촉매 재생에 미치는 영향

#### 3-2-1. 상압 세정

**Table 1. Effect of aqueous solution temperature on B removal and surface area**

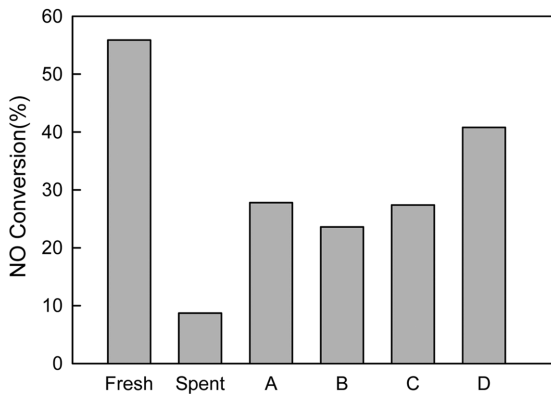
| Catalysts   | Washing temperature (°C) | Calcination   | Amount of B (%) | B removal (%) | BET surface area (m <sup>2</sup> /g) |
|-------------|--------------------------|---------------|-----------------|---------------|--------------------------------------|
| Fresh       | -                        | -             | 0.069           | -             | 409                                  |
| Spent       | -                        | -             | 5.47            | -             | 17                                   |
| Regenerated | 60                       | -             | 1.73            | 68.3          | 221                                  |
|             | 60                       | 400 °C in air | 1.87            | 65.3          | 437                                  |
|             | 70                       | -             | 1.53            | 72.0          | 448                                  |
|             | 70                       | 400 °C in air | 1.90            | 65.3          | 454                                  |
|             | 80                       | -             | 1.57            | 71.2          | 216                                  |
|             | 80                       | 400 °C in air | 1.56            | 71.5          | 445                                  |
|             | 90                       | -             | 1.14            | 79.2          | 374                                  |
|             | 90                       | 400 °C in air | 1.45            | 73.4          | 451                                  |

본 연구에서 사용한 폐촉매 재생방법은 수용액 세정, 건조 및 소성으로 구성되었다. 이 중에서 세정 과정에서의 압력과 온도의 영향을 살펴보았다. 상압에서 세정온도가 폐촉매의 재생에 미치는 영향을 조사하기 위하여 수용액의 온도를 60, 70, 80 및 90 °C로 고정하고 30분간 세정하였다. 세정 온도가 활성탄 중의 붕소(B)의 농도와 BET 면적 및 NO 전환율에 미치는 영향을 조사하였다. Table 1과 Fig. 1에서 보듯이, 90 °C의 온도에서 처리한 촉매는 다른 온도에 비해 매우 높은 활성을 나타내었으며, 신촉매 활성 대비 약 73%의 활성을 보여주었다. 폐촉매가 8.7%의 활성을 보인 것에 비해 팔목할만한 활성 증가를 나타내었다. 특히 건조만 수행한 것에 비해, 추가로 소성한 경우가 BET 표면적이 크게 증가하였다. 수용액 상에서 붕소는 일반적으로 산화붕소 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 수화되어 생기는 산소산인 오르토붕산(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) 상태로 존재한다. 오르토붕산의 물에 대한 용해도는 60,

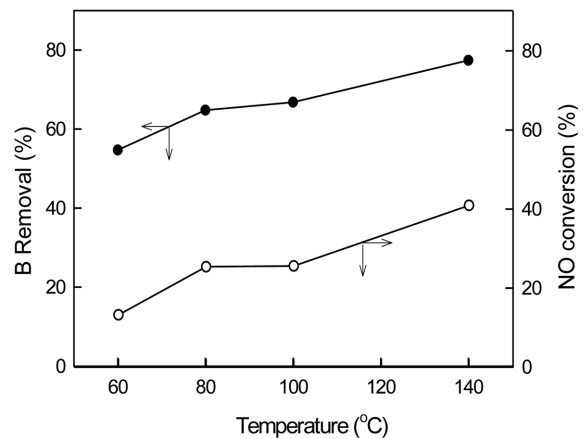
70, 80 및 90 °C에서 각각 13, 18, 23 및 30 g/100 ml H<sub>2</sub>O이며 이를 붕소의 용해도로 환산하면 각각 2.3, 3.2, 4.1 및 5.3 g/100 ml이다. 따라서 세정온도가 증가함에 따라 붕소의 용해도가 증가하기 때문에 폐활성탄의 붕소 제거율이 증가한다.

### 3-2-2. 고압 세정

압력이 활성탄 재생에 미치는 영향을 알아보기 위하여 고압반응기를 이용하여 폐활성탄 세척 실험을 수행한 결과를 Table 2와 Fig. 2에 나타냈다. 수온을 140 °C로 고정하고 압력을 5기압부터 20기압까지 증가시킨 경우에 압력이 증가할수록 폐활성탄의 붕소 제거율이 71.1%부터 77.4%로 약간 증가하였다. 또한 De-NO<sub>x</sub> 실험에서 NO 전환율도 35.4%로부터 40.9%까지 약간 증가하는 정도에 그쳤다. 세정 압력을 20기압으로 고정하고 세정온도를 60, 80, 100 및 140 °C



**Fig. 1. NO conversion of the catalysts regenerated in aqueous solution at a temperature of (A: 60 °C, B: 70 °C, C: 80 °C, D: 90 °C) and calcined at 350 °C in air. (DeNO<sub>x</sub> condition: NO: 1000 ppm, NH<sub>3</sub>: 1000 ppm, O<sub>2</sub>: 5 vol%, W/F: 5 g-min/L, temp.: 120 °C, press.: 1 atm).**



**Fig. 2. Effect of aqueous solution temperature under 20 atm on B removal and NO conversion. (DeNO<sub>x</sub> condition: NO: 1000 ppm, NH<sub>3</sub>: 1000 ppm, O<sub>2</sub>: 5 vol%, W/F: 5 g-min/L, temp.: 120 °C, press.: 1 atm).**

**Table 2. Regeneration under high pressure**

| Catalysts   | Washing temperature(°C) | Washing pressure(atm) | Amount of B(%) | B removal(%) | BET surface area(m <sup>2</sup> /g) | NO conversion(%) |
|-------------|-------------------------|-----------------------|----------------|--------------|-------------------------------------|------------------|
| Fresh       | -                       | -                     | 0.069          | -            | 409                                 | 55.9             |
| Spent       | -                       | -                     | 5.47           | -            | 17                                  | 8.7              |
| Regenerated | 60                      | 20                    | 2.48           | 54.7         | 278                                 | 13.2             |
|             | 80                      | 20                    | 1.93           | 64.8         | 384                                 | 25.4             |
|             | 100                     | 20                    | 1.81           | 66.8         | 391                                 | 25.6             |
|             | 140                     | 20                    | 1.24           | 77.4         | 451                                 | 40.9             |
|             | 140                     | 10                    | 1.25           | 77.1         | 446                                 | 40.2             |
|             | 140                     | 5                     | 1.58           | 71.1         | 478                                 | 35.4             |

drying: 100 °C, 10 hr, calcination: 400 °C, 4 hr, air DeNO<sub>x</sub> condition: NO: 1,000 ppm, NH<sub>3</sub>:1000 ppm, O<sub>2</sub>: 5 vol%, W/F: 5 g-min/L, temp.: 120 °C, press.: 1 atm

**Table 3. Effect of vacuum treatment on B removal and surface area**

| Catalysts   | Vacuum          | Amount of B (%) | B removal (%) | NO conversion (%) |
|-------------|-----------------|-----------------|---------------|-------------------|
| Fresh       | -               | 0.069           | -             | 55.9              |
| Spent       | -               | 5.47            | -             | 8.7               |
| Regenerated | -               | 1.90            | 65.3          | 23.6              |
|             | 30 torr, 10 min | 1.64            | 70.1          | 33.7              |

Washing temperature: 70 °C, drying: 100 °C, 10 hr, calcination: 400 °C, 4 hr, air DeNO<sub>x</sub> condition: NO: 1,000 ppm, NH<sub>3</sub>: 1,000 ppm, O<sub>2</sub>: 5 vol%, W/F: 5 g·min/L, temp.: 120 °C, press.: 1 atm

로 증가시키면서 각각 30분씩 세척실험을 수행하였다. 세정온도가 60 °C인 경우에 붕소 제거율과 NO 전환율은 각각 54.7%와 13.2%로 나타났다. 세정온도가 증가할수록 붕소 제거율과 NO 전환율이 증가하여 세정온도가 140 °C인 경우에는 붕소제거율과 NO 전환율이 각각 77.4%와 40.9%로 크게 증가함을 알 수 있었다. 고압 세정실험에서는 압력의 영향은 크지 않았으나, 온도 증가의 영향이 훨씬 크다는 것을 확인하였다.

### 3-2-3. 진공처리 효과

세정 과정을 수행하기 전에 폐활성탄 세공 내로 수용액의 침투를 촉진하기 위하여 진공 처리를 하였다. 세정 전에 폐활성탄이 포함된 수용액에 30 torr의 진공을 걸고 약 10분간 유지하였다. 더 이상의 기포 발생이 보이지 않으면 진공을 풀고, 상압세척을 수행하였다. Table 3은 활성탄 세정 시 진공처리가 붕소 제거율 및 NO 전환율에 미치는 효과를 나타낸 것이다. 상압 세정 시 진공처리를 하지 않은 경우의 붕소 제거율과 NO 전환율이 각각 65.3%와 23.6%이었으나 진공 처리를 수행한 경우는 각각 70.1%와 33.7%로 증가함을 알 수 있었다. 즉 세정 과정을 수행하기 전에 진공 처리를 하여 폐활성탄 세공 내의 기포를 제거해 주는 것이 수용액의 세공 내로의 침투를 촉진하여 붕소 제거율을 높여 주는데 효과적임을 알 수 있었다.

### 3-3. 계면활성제 효과

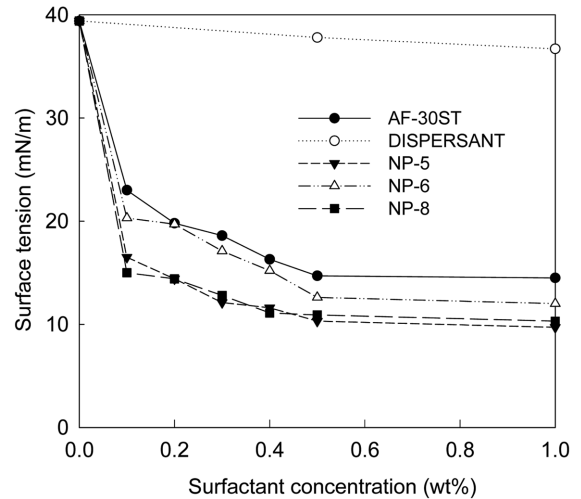
폐활성탄 세공 내의 붕소 세정 효과를 증가시키기 위하여 계면활성제 수용액을 세정 과정에 사용하였다. 본 연구에서는 5 종의 계면활성제를 사용하였다. 첫째는 고급 알코올계 소포제(AF-30ST)로써 주성분이 지방산 유도체이므로 생분해성이 우수하며, 환경호르몬 유발 물질을 함유하지 않기 때문에 기존 소포제보다 수중생물에 영향을 주지 않고 퇴적물이 쌓이지 않는 친환경 제품으로 알려져 있다. 두 번째는 분산제(SN-DISPERSANT 44S)이며 polycarboxylic acid type의 고분자 계면활성제이다. 그리고 polyoxyethylene nonylphenyl ether(NP) 계의 비이온 계면활성제 3종, 즉 NP-5, NP-6 및 NP-8을 사용하였는데 뒤의 숫자는 ethylene oxide 체인의 수를 의미한다.

우선 계면활성제의 적정 사용량을 산정하기 위하여 본 연구에서

**Table 4. Effect of surfactant on B removal and surface area**

| Catalysts   | Surfactant | Amount of B (%) | B removal (%) | BET(m <sup>2</sup> /g) | NO conversion (%) |
|-------------|------------|-----------------|---------------|------------------------|-------------------|
| Fresh       | -          | 0.069           | -             | 409                    | 55.9              |
| Spent       | -          | 5.47            | -             | 17                     | 8.7               |
| Regenerated | -          | 1.45            | 73.4          | 451                    | 40.8              |
|             | DEFOAMER   | 0.95            | 82.6          | 497                    | 44.6              |

Washing temperature: 90 °C drying: 100 °C, 10 hr, calcination: 400 °C, 4 hr, air DeNO<sub>x</sub> condition: NO: 1,000 ppm, NH<sub>3</sub>: 1,000 ppm, O<sub>2</sub>: 5 vol%, W/F: 5 g·min/L, temp.: 120 °C, press.: 1 atm

**Fig. 3. Surface tension with surfactant concentration.**

사용한 계면활성제들의 임계미셀농도(CMC)를 측정하였다. Fig. 3에 CMC 측정 결과를 나타냈다. 계면활성제의 농도를 증가시키면서 표면장력을 측정된 결과 계면활성제의 양이 증가할수록 표면장력이 감소함을 알 수 있다. 소포제, NP-5, NP-6 및 NP-8을 사용한 경우는 계면활성제의 농도가 0.5 wt% 이상에서는 더 이상 표면장력이 감소하지 않아서 이 농도를 CMC로 결정하였다. 표면 장력이 순수한 물의 경우 약 39.4 mN/m이고 소포제, NP-5, NP-6 및 NP-8을 사용한 경우 계면활성제의 농도가 0.5 wt%일 때 표면 장력이 각각 14.5, 9.7, 12.9, 10.3 mN/m로 큰 폭으로 감소하였다. 그러나 분산제(SN-DISPERSANT 44S)를 사용한 경우는 표면장력이 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서 분산제(SN-DISPERSANT 44S)를 제외한 4 종의 계면활성제를 사용하여 폐활성탄을 재생하고 난 후, 재생 촉매의 물리적 특성과 De-NO<sub>x</sub> 성능을 측정하였다. Table 4는 소포제를 사용하여 90 °C 수용액에서 재생된 촉매의 붕소의 제거율과 De-NO<sub>x</sub> 실험 결과를 나타냈다. 소포제를 사용했을 때 B 제거율과 BET 표면적이 각각 82.6%와 451 m<sup>2</sup>/g으로 나타났는데 이는 계면활성제를 사용하지 않은 경우(Table 1의 90 °C 수용액 재생 촉매)인 73.4% 및 451 m<sup>2</sup>/g 보다 증가하였음을 알 수 있다. 특히 재생 활성탄의 BET 표면적은 신규 활성탄보다 약간 넓은 것으로 나타났는데 이는 세정 과정에서 촉매 제조시 사용된 바인더가 일부 용해되어 표면적이 약간 증가한 것으로 추정할 수 있다. 소포제를 사용했을 때의 NO 전환율은 44.6%로 계면활성제를 사용하지 않은 경우의 NO 전환율인 40.8%보다 높은 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 계면활성제의 종류에 따라 재생된 촉매의 붕소의 제거율과 De-NO<sub>x</sub> 실험 결과를 나타냈다. 소포제, NP-5, NP-6 및 NP-8을 각각 사용하여 90 °C 수용액에서 세정하여 재생한 촉매를 비교하였을 때, 고급 알코올계 소포제가 NP계의 비이온 계면활성제보다 세정 효

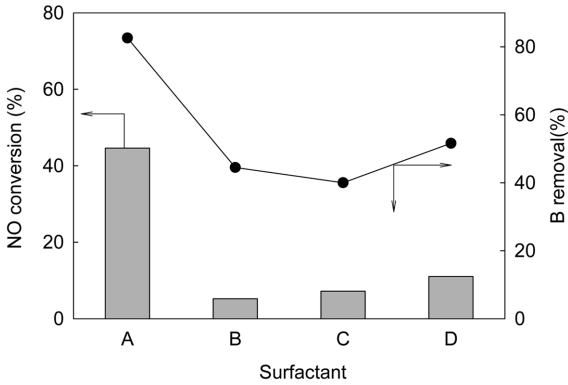


Fig. 4. Effect of surfactant on B removal and NO conversion (A: DEFOAMER, B: NP-5, C: NP-6, D: NP-8) (DeNO<sub>x</sub> condition: NO: 1000 ppm, NH<sub>3</sub>: 1000 ppm, O<sub>2</sub>: 5 vol%, W/F: 5 g-min/L, temp.: 120 °C, press.: 1 atm).

과가 더 우수하여 붕소 제거율이 높고 따라서 De-NO<sub>x</sub> 성능도 더 우수함을 알 수 있었다.

### 3-4. 질소 소성 효과

질소소성은 활성탄의 촉매 활성을 증진시키는 것으로 알려져 있기 때문에, 활성탄 재생 시에도 이의 효과를 연구하였다. Fig. 5는 질소 분위기에서 소성 온도가 재생 활성탄의 BET 표면적과 De-NO<sub>x</sub>

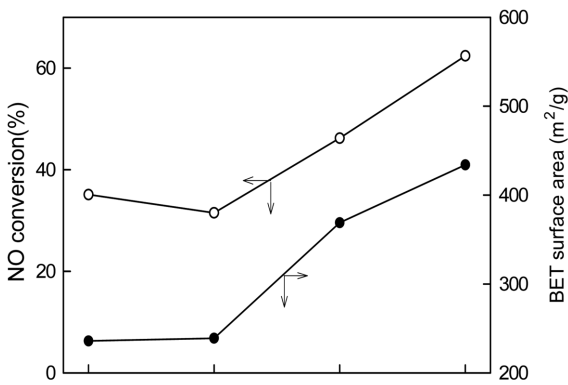


Fig. 5. Effect of calcination temperature on BET surface area and NO conversion (DeNO<sub>x</sub> condition: NO: 1000 ppm, NH<sub>3</sub>: 1000 ppm, O<sub>2</sub>: 5 vol%, W/F: 5 g-min/L, temp.: 120 °C, press.: 1 atm).

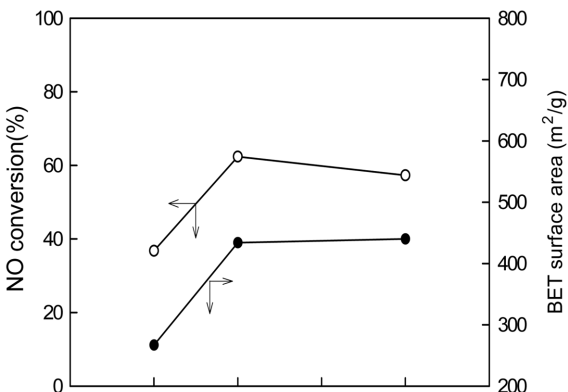


Fig. 6. Effect of calcination time on BET surface area and NO conversion (DeNO<sub>x</sub> condition: NO: 1000 ppm, NH<sub>3</sub>: 1000 ppm, O<sub>2</sub>: 5 vol%, W/F: 5 g-min/L, temp.: 120 °C, press.: 1 atm).

성능에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 소성 온도가 높을수록 재생 활성탄의 BET 표면적이 증가하였으며 NO 전환율도 증가함을 알 수 있다. Fig. 6는 소성온도를 550 °C로 하고 소성 시간을 변화시키면서 재생 활성탄의 BET 표면적과 De-NO<sub>x</sub> 성능에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 소성시간이 2시간일 때까지는 BET 표면적과 NO 전환율이 증가하지만 더 이상의 소성은 BET 표면적과 De-NO<sub>x</sub> 성능에 영향을 미치지 않았다. 550 °C에서 2시간 동안 질소처리를 한 재생 촉매가 가장 높은 활성을 나타내는 것을 알 수 있으며 NO 전환율은 62.4%로 본 연구에서 사용한 재생 촉매 중에서 가장 뛰어난 활성을 보였다.

## 4. 결 론

폐촉매의 활성을 재생시키기 위하여, 수용액의 온도를 달리하여 폐촉매를 처리한 결과, 90 °C의 온도에서 처리한 촉매는 다른 온도에 비해 가장 높은 활성을 나타냈으며, 건조만 수행한 것에 비해 추가로 소성한 경우가 BET 표면적과 NO 전환율이 증가하였다. 용해 시간은 60분 동안 처리했을 때 BET 표면적과 NO 전환율이 가장 좋을 수 있었다. 고압에서의 세척은 압력이 높을수록 높은 활성을 나타냈으나 온도나 용해시간에 비해 압력의 영향은 비교적 크지 않았다. 용해를 수행하기 전에 진공 처리를 하면 붕소 제거율과 NO 전환율이 증가하는 것을 알 수 있었다. 계면활성제 중에서 소포제를 사용했을 때 붕소 제거율과 NO 전환율이 증가함을 알 수 있었다. 진공처리를 하고 계면활성제를 사용하여 용해를 수행한 다음에, 550 °C에서 2시간 동안 질소처리를 한 재생 촉매가 가장 높은 활성을 나타내는 것을 알 수 있었으며 NO 전환율은 62.4%로 본 연구에서 사용한 재생 촉매 중에서 가장 뛰어난 활성을 보였다.

## 참고문헌

- Choi, J. C., Cho, C. H., Jeong, K. E., Jeon, J. K., Yim, J. H. and Park, Y. K., "Low-Temperature SCR of NO over Physical Mixture of MnO<sub>2</sub> and Metal-Loaded Activated Carbon," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**(1), 92-97(2008).
- Seo, P. W., Kim, S. S. and Hong, S. C., "A Study of the Increase in Selective Catalytic Reduction (SCR) Activity of the V/TiO<sub>2</sub> Catalyst Due to the Addition of Monoethanolamine (MEA)," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(4), 1220-1225(2010).
- Ouzzine, M., Cifredo, G. A., Gatica, J. M., Harti, S., Chafik, T. and Vidal, H., "Original Carbon-based Honeycomb Monoliths as Support of Cu or Mn Catalysts for Low-temperature SCR of NO: Effects of Preparation Variables," *Appl. Catal. A: Gen.*, **342**(1-2), 150-158(2008).
- Galvez, M. E., Boyano, A., Lazaro, M. J. and Moliner, R., "A Study of the Mechanisms of NO Reduction over Vanadium Loaded Activated Carbon Catalysts," *Chem. Eng. J.*, **144**, 10-20(2008).
- Valdes-Solis, T., Marban, G. and Fuertes, A. B., "Low-temperature SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over Carbon-ceramic Supported Catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **46** 261-271(2003).
- Wang, Y., Liu, Z., Zhan, L., Huang, Z., Liu, Q. and Ma, J., "Performance of an Activated Carbon Honeycomb Supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalyst in Simultaneous SO<sub>2</sub> and NO Removal," *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 5283-5290(2004).
- Stohr, B., Boehm, H. P. and Schlögl, R., "Enhancement of the

- Catalytic Activity of Activated Carbon in Oxidation Reactions by Thermal Treatment with Ammonia or Hydrogen Cyanide and Observation of a Superoxide Species as a Possible Intermediate; *Carbon*, **29**(6), 707-720(1991).
8. Carabineiro, S. A., Fernandes, F. B., Vital, J. S., Ramos, A. M. and Silva, I. F., "Uncatalyzed and Catalyzed NO and N<sub>2</sub>O Reaction Using Various Catalysts and Binary Barium Mixtures Supported on Activated Carbon; *Catal. Today*, **54**, 559-567(1999).
  9. Yoon, K. S. and Ryu, S. K., "Removal of NO Using Surface Modified Activated Carbon Fiber (ACF) by Impregnation and Heat-treatment of Propellant Waste; *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(6), 1882-1886(2010).
  10. Jo, Y. B., Cha, J. S., Ko, J. H., Shin, M. C., Park, S. H., Jeon, J. K., Kim, S. S. and Park, Y. K., "NH<sub>3</sub> Selective Catalytic Reduction(SCR) of Nitrogen Oxides(NO<sub>x</sub>) over Activated Sewage Sludge Char; *Korean J. Chem. Eng.*, Inpress(2010).
  11. Lee, S. J. and Hong, S. C., "Deactivation and Regeneration of a Used De-NO<sub>x</sub> SCR Catalyst for Wastes Incinerator; *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**(3), 259-263(2008).
  12. Nojima, S., Iida, K. and Obayashi, Y., "Methods for the Regeneration of a Denitration Catalyst; U.S. Patent No. 6,395,665(2002).
  13. Obayashi, Y. and Mitsuoka, S., U.S. Patent No. 4,615,991(1986).
  14. Cha, J. S., Choi, J. C., Ko, J. H., Park, Y. K., Park, S. H., Jeong, K. E., Kim, S. S. and Jeon, J. K., "The Low Temperature SCR of NO over Rice Straw and Sewage Sludge Derived Char; *Chem. Eng. J.*, **156**, 321-327(2010).