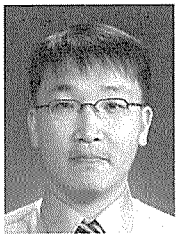
알칼리금속 첨착에 따른 활성탄의 NO 제거특성



김 정 헌
(주)대우건설기술연구원 환경연구팀 전임연구원

김 병 환
(주)대우건설기술연구원 환경연구팀 책임연구원

Ⅰ. 서 론

고정원에서 발생되는 대기오염물질 중 황산화물, 질소산화물, 먼지 등에 대한 제어가 대기오염물질의 제어에 있어서 주 관심사였으나 최근에는 단일물질보다는 광화학적 스모그와 같은 이차오염물질에 대한 관심이 높아지고 있는 실정이다. 또한, 석탄 등 화석연료의 연소에 의한 질소산화물의 배출은 산성비, 오존층 감소와 광화학적 스모그의 생성 등으로 인하여 이슈화되고 있다. 오존층 감소, 산성비, 지구 온난화에 영향을 미치는 질소산화물의 제거를 위한 한 방법으로 각종 신기술들이 제안되고 있으며, 마이크로웨이브를 이용한 탈질기술이나 플라즈마 탈질기술, 다양한 탄소물질들에 의한 흡착제거방법이 제안되고 있다.[1] 이러한 방법들 중 탄소를 이용한 흡착법은 경제적이면서 간단한 방법이나 흡착/재생에 따른 탄소의 소모와 흡착탑에서의 압력강하, 효율저하 등을 이유로 상업화되지 못하고 있으나, 활성탄소섬유에 의한 제거연구나 기존의 고비용 촉매를 배제한 경제적이면서 고효율을 달성할 수 있는 촉매와 흡착제의 개발에 초점이 맞추어지면서 다양한 각도에서 새롭게 연구가 진행되어지고 있다. 일반적으로 NOx를 제거하기 위해서 상업적으로 적용되어지고 있는 대부분의 기술은 선택적 촉매 환원법(SCR, Selective Catalytic reduction)이다.[2] SCR기술은 350℃부근에서 NOx를 N_2로 제거하는데 있어 매우 효율적인 기술이나 촉매의 마모, 교환, 피독성으로 인하여 NOx의 전환율을 감소시키거나 제거반응전에 환원제 산화 등의 부반응들을 야기하며 NH_3 Slip등의 문제점들이 지적되어 왔다.

다양한 탄소원들에 관한 연구 중에서 Potassium이 함유된 탄소원이 NO제거에 가능한 방법으로 알려져 왔다. 왜냐하면 이 방법이 저비용과 NO에 대한 만족할 만한 제거능, 기계적인 강도뿐 아니라 적절한 구조를 가진 것으로 알려져 있기 때문이다.[3] Potassium에 의한 NO의 제거 메커니즘은 첨착된 알칼리금속에 의해 제공된 OH^-, CO_3^{2-}가 표면에 제공되면서 NO와의 반응성을 증가시키며 NO는 NO_2, NO_3의 형태로 산화되면서 표면에 흡착되는 것으로 알려져 있으며, Potassium은 음이온에 의해 산화된 NO_2를 안정하게 활성탄표면에 흡착될 수 있게 만들어주는 것으로 보고된 바 있다.[3]

본 연구에서는 이러한 탄소원을 이용한 질소산화물

제어에 있어서 여러 가지 금속물, 산성, 염기성처리, 담지된 물질들의 함량 및 첨착법들에 따라서 NO의 제거효율들의 영향을 파악하였으며, 적절한 촉매의 선정 및 제조법을 확립하고자 하였다.

II. 실험장치 및 방법

1. 흡착반응기구성

본 연구에 사용된 실험장치의 구성은 Fig. 1에 나타낸 바와 같다. 고정층 흡착시스템은 크게 가스 이송부, 혼합부, 흡착반응부, 분석부로 나누어져 있다. 고정층 흡착컬럼은 ss 316의 재질과 내경 30, 100mm 크기의 두 가지 반응기를 2개의 히터로 나누어 사용하였다. 컬럼 안에는 흡착제를 지지하고 channeling 현상을 최소화하기 위해서 흡착제 상하에 steel mesh를 충전하였다. 컬럼의 외벽에 위치한 전기로에 의해 등온을 유지할 수 있게 되어 있으며, 이를 PID 온도조절기 (temperature controller)로 조절하게 되어 있으며, 온도와 압력은 line과 column안으로 삽입한 K-type의 thermocouple를 computer에 연결하여 data를 받을 수 있다. 모조가스의 경우 컬럼전단에서 이러한 사용가스들의 혼합이 원활이 이루어질 수 있도록 in-line static mixer와 mixing chamber를 설치하였다. Bypass line과 반응기로부터 빠져나가는 NO와 NO_2의 농도는 NOx 분석기 (Greenline MK-2)와 GC를 통하여 input과 output의 온도가 측정되게 되어있다. 흡착실험 전후에는 장착된 vacume pump를 통하여 진공을 만든 후에 He gas를 이용하여 200℃전후에서 purging line과 반응기내의 NOx를 제거할 수 있는 시스템이 구축되어 있다.

2. 재료 및 사양

본 연구에 사용된 활성탄은 총 5가지의 종류로 각 활성탄들의 기본적인 속성은 아래 Table 1.과 같다.

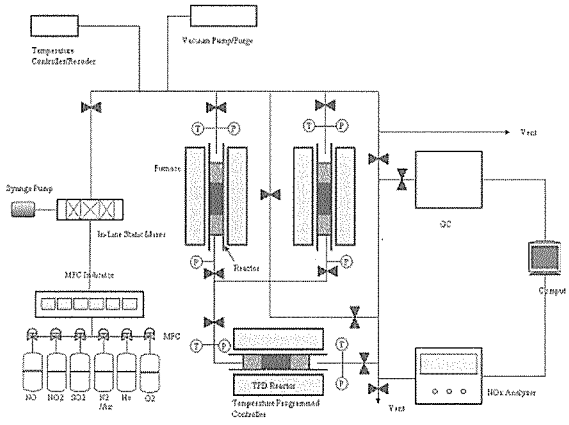


Fig. 1. Schematic diagram of a adsorption system.

활성탄에서 가스흡착은 흡착제 역할을 수행하는 활성탄의 기본적인 물리적 특성과 화학적인 특성에 영향을 받게 되므로 이에 대한 특성파악이 흡착능 파악에 중요하다.[4] 기본적인 물리적 특성은 Table 1에 원소분석의

Table 1. Physical characteristics of basic activated carbon.

NO.	Raw Material	Surface Area(㎡/g)	Pore Volume(㎤/g)	D mean(A°)	Remarks
1	Coal	805	0.37	18.4	NCLG
2	Coal	680	0.46	26.9	NCLP
3	Coal	832	0.45	18.4	SCLG
4	Wood	1190	0.45	28.5	SWDP
5	Coconut	1100	0.45	27.3	SCOP
6	Coconut(K-AC)	1404	0.54	18.02	KOH-AC

Table 2. The results of ultimate analysis.

NO.	Raw	Material Ultimate analysis(%)				
		C	H	O	N	S
1	Coal	52.85	0.86	46.18	0.08	0.03
2	Coal	78.80	0.29	20.56	0.30	0.05
3	Coal	80.67	0.23	18.88	0.09	0.13
4	Wood	82.13	0.24	17.40	0.21	0.02
5	Coconut	89.59	0.26	10.13	0.00	0.02

Table 3. Experimental conditions and specifications

Item		Condition
Reactor	Column	STS 316
	Column Size	I.D : 30,100mm, H : 400mm
	Flow Controller	MFC(Brooks Co.)
	Control Program	CS-200(National Instrument)
Gas	NO	2%/N_2 balance
	NO_2	2%/N_2 balance
	SO_2	2%/N_2 balance
	O_2	99.99%
	He	99.99%
Analysis	NO, NO_2, SO_2, O_2	Green Line(MK-2)
	CO, CO_2, NO_2	GC
Factor Range	Sample	1~9g
	Gas Operation Conc.	100~500ppm
	Solution Species	NaOH, Na_2CO_3, KOH
	Solution Range	0~1.5M
	Main Conc	120, 267ppm
	Temp.	ambient~200℃
	Linear Velocity	0.4~1.2m/min

결과는 Table 2에 나타낸 바와 같다. NO.6의 K-AC는 NO.5의 Coconut을 원료로 한 활성탄을 KOH에 담지하여 성능 향상된 활성탄이다.

Table. 3에는 본 반응기의 주요 시스템 구성과 각 사양에 대하여 나타내었다. 각 구성에 대한 개요는 앞서 언급된 바와 같으며, 각 모사가스는 2%의 N_2 Balance를 사용하여 무산소 조건과 산소조건에서의 흡착영향에 대하여 알아보았으며, 전체 data는 NI(National

Instrument)사의 운영 프로그램인 CS-2000을 통하여 수집되어 안정적인 실험자료를 확보할 수 있었다. 샘플의 양은 1~9g으로, 가스의 농도는 100~500ppm, 반응기내의 온도는 상온에서 200℃내에서 운영되었으며, 반응기내의 선속도(Linear Velocity, LV)는 0.4~1.2m/min에서 수행되었다.

3. 성능향상 활성탄 제조

NOx와 같은 산성가스에는 염기성분위기의 표면으로 만들어 주는 것이 흡착에 유효하다고 알려져 있다.[5] 따라서 본 연구에서는 첨착물질로써 여러 가지 금속산화물을 담지하여 첨착함으로써 가장 효율이 높은 금속산화물을 선정하여 NO 제거용 흡착/촉매제를 개발하고자 하였다. 금속산화물과 여러 가지 첨착물질을 담지한 후의 성능향상 활성탄의 제조과정은 Fig. 2.와 같다. 앞서 언급된 여러 종류의 활성탄을 NO.200으로 Sieving한 후에 일정 크기로 분류한다. 분류된 활성탄들은 초기에 함유된 불순물을 최대한 제거하기 위하여 함침처리전에 진공 가열탈착을 통하여 제거하였다. 건조된 활성탄은 제조된 금속산화물용액에 의하여 첨착되어지고, 일정시간동안 교반과정을 거쳐 충분히 혼합되었다. 이 후 활성탄의 용매제거와 세척을 통하여 건조함으로써 활성탄의 세공표면에 금속산화물을 잔류시키게 된다. 이 과정 중에 N_2 분위기하에서 잔존용액의 휘발 및 활성탄의 미세기공과 금속산화물을 활성화하였다. 활성화된 최종 활성탄은 공기중 이물질과의 접촉을 방지하여 기능저하에 대비하였다.

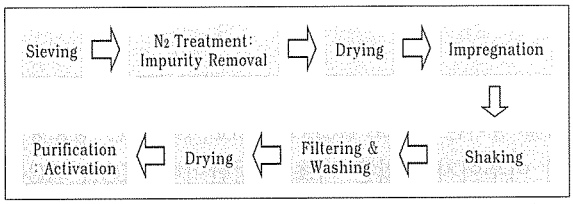


Fig. 2. Experimental procedure of impregnated activated carbon.

Ⅲ. 결과 및 고찰

본 실험의 목적은 활성탄에 담지될 경우에 유해가스 제거에 효율이 있다고 알려진 여러 종류의 금속산화물에 대한 질소산화물 제거성능 파악과 최적 첨착조건의 선정 및 질소산화물 가스 농도별, 온도별, 선속도별 적절한 제거효율의 확보에 있으며, 아울러 기존의 흡착탑과 SCR에 대한 대체 기술로써의 기초자료로 활용하기 위하여 수행되었다. 활성탄 흡착법에 의한 질소산화물의 제거기술은 낮은 전력을 소모하며, 초기설치에 필요한 공간이 비교적 적으며, 다른 공정들과 통합되어 사용되어 동시제거에 적합한 공정으로 알려져 있다.[6]

그러나, 흡착공정들은 비교적 저농도에 적합하며, 고농도 오염물이 존재할 시엔 활성탄의 흡착능이 감소하는 것으로 알려져 있다.[7] 그리고, 흡착공정 운영시에 환원제의 첨가나 다른 공정들과 비교하였을 때 낮은 deNOx 효율을 가지는 단점을 가지고 있다.[8] 따라서, 활성탄을 이용한 흡착공정은 SCR과 흡착복합공정에서 2차 처리시설로 운영되든지 다른 제거시설과 통합되어 기존 공정의 효율을 보완하면서 운영되어 질 때 대단히 유효한 공정으로 운영되어질 수 있다. 또한, 기존의 단순한 흡착탑에서 운용만으로 질소산화물의 흡착에 효율을 달성할 수 없으므로, 본 연구에서는 기존 활성탄을 가지고 비표면적이나 활성탄의 표면을 개질하여 NOx제거효율을 향상시키기 위한 연구를 수행하여 다음 결과를 얻었다.

1. 알칼리금속별 흡착능비교

본 실험은 알칼리금속인 NaOH, Na_2CO_3, KOH에 대하여 각각 1M의 첨착용액에 대하여 NO의 제거효율을 살펴본 것이다. 초기 120ppm의 NO농도 주입시에 질소산화물 흡착능은 KOH>Na_2CO_3>NaOH의 순으로 흡착능이 뛰어났다. KOH를 제외한 다른 금속산화물이 담지된 활성탄은 NO 주입후 파과시간이 비교적 빠른 반면에

KOH-AC는 10.8min까지 5ppm 미만의 출구 농도를 유지하면서 파과점을 지나면서 s 곡선을 유지하면서 33min 근처에서 80%의 파과율을 나타내었다. Fig.4.는 각 금속산화물들의 단위 g당 활성탄에 대한 NO의 흡착량을 나타낸 것으로 NaOH는 2.07 ㎛ol, Na_2CO_3는 2.702 ㎛ol, KOH는 5.866 ㎛ol로 다른 금속산화물에 첨착된 활성탄들에 비하여 2배이상의 흡착능 향상을 나타내었다.

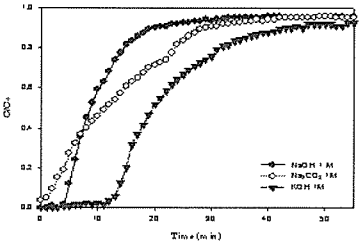


Fig. 3. A comparison of breakthrough curves over metal oxides coated activated carbon(NaOH, Na_2CO_3, KOH 1M, NO_i=120ppm, T=160℃, Q=4424ml/min, L.V=0.6m/min, AC loading= 5g)

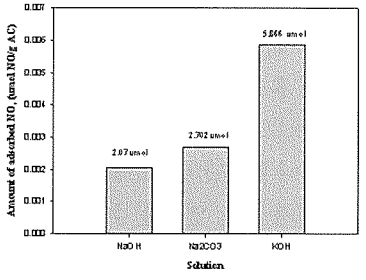


Fig. 4. Amount of NO adsorbed each on metal oxides coated activated carbon.

2. KOH 최적 첨착조건

Fig.5.는 알칼리금속 중에서 질소산화물의 흡착능이 뛰어난 KOH에 대한 최적 첨착조건을 알아보기 위한 것으로 KOH의 주입량을 변화시켜가면서 흡착된 NO의 흡착량을 산정하였다. 1.2M까지는 일정한 NO의 흡착량 증가를 나타내면서 성능이 향상됨을 관찰할 수가 있었으나, 1.2M이상의 주입량에서는 오히려 흡착능이 저하됨을 알 수가 있었다. 이때의 Potassium의 주입량은 무게비로 11.4wt%임을 알 수가 있었다. 이러한 흡착능 저하는 지나친 금속산화물의 주입으로 활성탄 표면의 미세기공들의 막힘현상들이 일어남으로 인하여 전체적인 흡착효율이 저하되기 때문으로 판단된다.

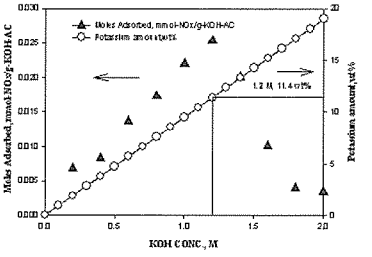


Fig. 5. Potassium loading and NO adsorbed amount as concentration of KOH

3. KOH 첨착과 시료량의 영향

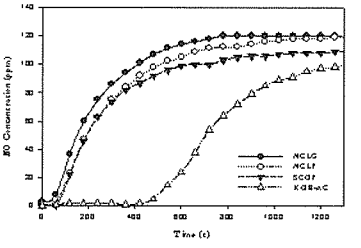


Fig. 6. A comparison between improved activated carbon and basic activated carbon.(NO_i=120ppm, T=160℃, Q=7840ml/min, L.V=1.0m/min, AC loading=5g)

Fig.6은 Table.1에 나타난 기초 활성탄들에 대한 흡착량을 알아본 것으로 NCLG, NCLP, SCOP는 성능향상이 이루어지지 않은 기초 활성탄이며, KOH-AC는 KOH로 금속산화물이 담지된 활성탄이다. 출구의 농도 분포를 나타낸 것인데, 기초활성탄들은 거의 흡착능을

나타내지 않고 있는 반면에 첨착된 활성탄은 일정 시간 동안 NO의 출구농도가 5ppm 미만으로 유지됨을 알 수가 있다. 이러한 사실은 실 공정에서의 수분영향, 타 가스와의 피독과 성능저하에 대한 추가적인 실험과 그에 따른 활성탄 성능 보완이 이루어진다면 활성탄을 이용한 NO의 제거가 충분히 가능할 것임을 나타낸다.

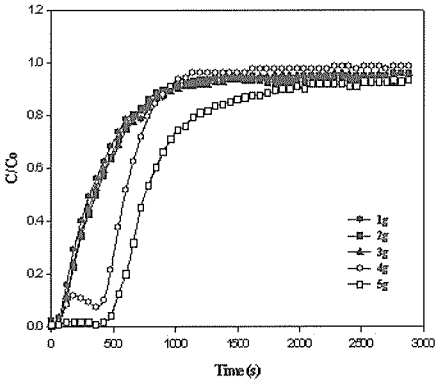


Fig. 7. NO breakthrough curves over KOH-AC for sample weight(NO_i=120ppm, T=160℃, Q=7840ml/min, L.V=1.0m/min)

Fig.7.에 KOH-AC의 시료량에 따라서 파과시간과 흡착능에 대하여 비교하였다. 각 시료의 양은 1, 2, 3, 4, 5g 당 Bed Depth의 길이도 달라지게 된다. 시료의 량이 1, 2, 3g일 경우에는 4g과 5g일 경우와 다른 양상을 보이고 있는데, 시료량에 따라서 거의 차이를 보이지 않고 있음을 알 수가 있다. 4g일 경우에 500s까지 나타나는 출구 농도의 저하는 시료에서 충분한 파과가 어느 정도까지 일어나기 전에 발생하는 흡착 실험시에 자주 발생하는 모습으로서 흡착이 진행되고 있음을 알 수 있는 plot이다. 1, 2, 3g에서 이러한 모습이 적당히 나타나지 않는 것은 시료나 실험시의 고농도로 먼저 첨착된 부분으로 인해서 반응기내의 channeling이 발생하였기 때문으로 판단되어진다. 5g일 경우에 가장 높은 흡착능과 긴 파과시간과 흡착량을 얻을 수가 있었다. 시료의 량이 5g일 경우의 반응기는 약 10분이 경과되어서야 파과되기 시작하면서 C/Co=0.9까지 되는 데 걸린 시간이 41분이 경과되어야 함을 알 수가 있었다. 반응기내의 선속도가 1.42m/min으로 주된 실험이 이루어진 0.6m/min보다는 빠른 파과 시간이 발생함을 알 수가 있으나, 비교적 높은 선속도임에도 불구하고 일정 시간동안 높은 제거능을 가짐을 알 수가 있었으며, 적절한 반응기내의 충진 시료의 양은 5g이상이어야 함을 알 수가 있었다.

4. 초기농도에 따른 특성

Fig.8은 반응기내에 유입되는 NO가스의 농도에 따라 반응기 출구의 유출 농도가 시간에 따라 변화하는 것을 plot한 것으로 120ppm, 267ppm일 경우에 산소 농도가 12% 존재하는 조건에서 발생된 출구 농도의 변화들을 나타낸 것이다. 두 농도에서 각각의 파과 농도나 시간이 앞서 언급된 N_2 balance일 경우와는 다르나, 이는 산소가 존재하기 때문으로 산소 농도에 따른 영향에 대해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다. 일반적으로 산소가 존재할 시에는 NO의 산화에 기여하게 되고 산화된 NO_2가 성능 향상된 활성탄에 흡착하게 되면서 일정 수준의 파과가 이루어지기 전까지는 흡착능이 증가하는

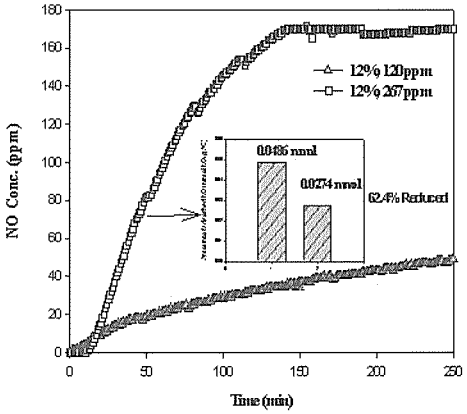


Fig. 8. A comparison of breakthrough over 120ppm and 267ppm.(O_2=12%, T=160℃, Q=4424ml/min, L.V=0.6m/min, AC loading=5g)

것으로 알려져 있다.[9] 농도별 실험에 의하면 농도가 고농도일수록 파과가 빨리 이루어지면서 총 흡착되는 양이 줄어드는 것으로 나타났다. 120ppm일 경우에 흡착량이 267ppm의 가스농도에 비하여 총 흡착되는 양이 3.5배이상 더 많은 가스를 흡착하였는데, 267ppm의 C/Co=0.5까지 걸리는 시간은 약 90min 이었던 반면에 이 시간에 120ppm은 C/Co=0.23인 것으로 나타났다. 이는 농도가 증가하여도 시간이 지나면 총 흡착되는 양은 비례하여 증가하여야 하나 실제적으로 반응기내에서 흡착되어지는 흡착제들은 고농도가스가 유입되면 일정부분의 농도가 먼저 파과되면서 전체적으로 흡착지대가 형성되지 못하고 고농도로 유입된 부분먼저 파과되면서 효율을 저하시키는 channeling 현상이 일어나기 때문에 전체 흡착효율을 유지하지 못하면서 bulk gas를 유출시키게 되기 때문이다. 본 KOH-AC가 고농도 유입에서는 적절한 효율을 유지하기 힘든 현상이 일어남을 알 수가 있었는데, 공정상에서 bulk gas의 균일한 흡착현상을 만들 수 있다면 NO제거에 더 기여할 것으로 판단된다.

5. 선속도에 따른 특성

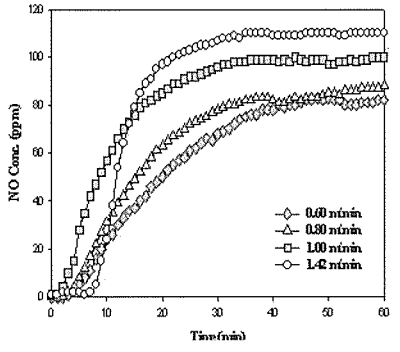


Fig. 9. Effect of NO reduction for linear velocity variation.(NO_i=120ppm, T=160℃, AC loading=5g)

Fig.9 에서는 KOH-AC에서 선속도를 달리하여 실험한 결과로 선속도가 빨라지면서 흡착속도는 증가하며 파과시간에 이르는 시간도 빨라진다. 단기간에 흡착되는 양은 많아지면서 빠른 파과가 이루어지는 것이나 전체적으로 흡착되는 양은 줄어드는 것임을 알 수가 있었다. NO의 catalytic conversion이 신속히 이루어져 일정시간이 경과한 후에는 NO의 발생 농도가 더 높게 나오게 되면서 상대적으로 NO에 대한 선택적 흡착점을 빠르게 잃어가게 됨에 따라 흡착이 느려지면서 흡착량은 많지만 파과시간은 짧아지는 결과를 보여준다.

6. TGA 분석

Fig.10은 Basic AC, KOH, N_2 balance에서 NO가 흡착된 KOH-AC, O_2(12%) balance에서 NO가 흡착된 KOH-AC, KOH-AC의 열적 거동을 알아본 것이다. KOH와 KOH-AC의 열적 거동이 Basic AC의 열적 거동과 다르게 나타남을 확연히 알 수가 있었으며, KOH-AC는 KOH와 열적 거동이 유사함을 나타낸다. KOH-AC는 Basic AC과 열적 거동이 다르게 나타나는 결과에서 KOH 함침이후에 활성탄의 물성이 변화됨을 확인할 수가 있었으며, TGA분석에서 KOH-AC가 KOH와 유사한 거동을 보이나 낮은 온도에서 거동하는 이유는 KOH의 결합에너지가 함침이후에 이온화로 인하여 낮아지기 때문으로 판단된다. NO가 흡착된 N_2, O_2 balance의 AC는 또 다른 열적거동을 나타내는 것은 NO 흡착 이후에 표면내의 결정형성이나 반응 생성물이 존재함을 의미한다.

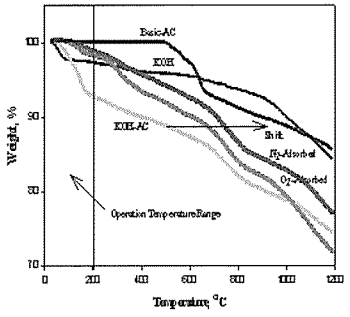


Fig. 10. TGA analysis on Basic AC, KOH, KOH-AC.

Ⅳ. 결 론

금속산화물이 첨착된 활성탄에 대하여 조건별 NO의 흡착능을 파악하여 본 결과 다음 결론을 얻을 수 있었다.

1. NaOH, Na_2CO_3, KOH 각각에 대하여 개질된 활성탄의 경우 KOH가 160℃, 유입농도가 120ppm에서 가장 우수한 NO 제거 성능을 나타내었다.

2. KOH에 의한 활성탄 첨착은 함유량이 1.2M, 11.4wt%로 제조되었을 경우에 NO 흡착량이 최적화됨을 알 수가 있었다.

3. 고농도의 NO에서는 반응기내에서 활성탄의 최적 흡착능을 나타내지 못하고 시료의 일정부분이 먼저 파과되는 현상이 나타나므로 최적 흡착효율을 얻기 위해서는 반응기내의 균일한 농도 분포 및 접촉효율이 필요하다.

4. 본 연구를 통하여, 실공정 배출가스를 대상으로 적절한 운영조건과 피독, 수분에 대한 실험이 추가적으로 이루어진다면 기존의 SCR을 대체하거나 보완할 수 있는 공정개발이 가능할 것으로 판단된다.

References

1) Avelina Garcia-Garcia, M.J. Illan-Gomez et al, "Thermal treatment effect on NO reduction by potassium-containing coal-briquettes and coal-chars", Fuel Processing Technology 61, 289-297, 1999

2) Bosch, H. and Janssen, F., Catal. Today,2, 369, 1988

3) A.Garcia-Garcia, M.J.Illan-Gomez, A.Linares-Solano, C.Salinas Martinez de Lecea, Fuel 76, 499, 1999

4) Young-Whan Lee, "Adsorption-Desorption and Surface Mechanistic Aspects of NOx and SO2 on Impregnated Activated Carbon.", Ph-D Dissertation, Yonsei University, 2002

5) A.Garcia-Garcia, M.J.Illan-Gomez, A.Linares-Solano, C.Salinas Martinez de Lecea, E. Raymundo-Pinero, Applied catalysis B:Environmental 20, 267-275, 1999

6) Oscik and Cooper, Adsorption, John Wiley & Sons, 1982

7) Cheremisinoff, Carbon adsorption for pollution control, PTR Prentice Hall, 1993

8) Carabineiro et al., I .F. Catal. Today., 2000

9) Young-Hwan Lee, Jin-Won Park, Jeong-Ho Yun, Jung-Hye Lee, Dae-Ki Choi, "studies on the Surface Chemistry Based on Competitive Adsorption of NOx-SO2 onto a KOH Impregnated Activated Carbon in Excess O2", Environ. Sci. Technol., 36, 4928-4935, 2002

(사)한국환경기술인연합회 입회

• 문의:(02)852-2291~3(연합회 사무국)
• 자격:지역협의회 가입하지 않은 준회원
• TEL:(02)852-2291(代)