

폴리스타이렌 디비닐벤젠 중합체를 이용한 구형 활성탄의 제조와 이의 NO_x 흡착성능 평가

소정아, 이진구¹, 김대정¹, 김병춘¹, 이원목*

국립한밭대학교, ¹(주)퓨어스피어

(wmlee@hanbat.ac.kr*)

Evaluation of NO_x adsorption performance using polystyrene based spherical activated carbon

Jung-A So, Jihn-Koo Lee¹, Dae-Jung Kim¹, Byung-Choon Kim¹, Won-Mook Lee*

Hanbat National University, ¹PureSphere Co.Ltd

(wmlee@hanbat.ac.kr*)

서론

질소 산화물 가스 (NO_x) 는 주로 화석 연료의 연소과정에서 발생하는 대기 오염물질로 산성비와 도시 스모그 현상을 일으키는 원인이 되는 것으로 잘 알려져 있다. 이러한 NO_x 을 제거하기 위한 기술로 상업적으로 가장 널리 쓰이고 있는 방법이 선택적 촉매 제거 시스템 (SCR) 이다[1]. 이 방법은 고온 가열 시스템을 갖추어야 하고 암모니아 및 산화수소 와 같은 환원제를 사용하여야 한다는 점에서 제약을 받으며 이러한 제약 사항에 대체할 수 있는 기술로서 활성탄소의 NO_x 흡착 방법이 사용될 수 있다[2-5].

본 연구에서는 NO_x 제거를 위해 고분자 수지로부터 제조된 구형활성탄소(SAC_{mip})를 사용하였다. 고분자 수지로부터 제조된 구형활성탄소는 조립활성탄소와 달리 가루날림이 적고 높은 파괴 압축강도를 가지고 있어 클린룸에 사용하는 케미컬 필터 재료로서 일반 조립활성탄소보다 효과적이다. 구형활성탄소를 이용하여 NO 및 NO₂ 가스 제거 실험을 하였으며 상업용 조립활성탄소를 가지고 각 NO_x 의 제거 성능을 측정 비교 분석 하였다.

실험

구형활성탄소는 폴리스타이렌-디비닐벤젠의 전구체를 이용하여 제조하였다. 구형 고분자 수지를 질산처리 후 250 °C 에서 1 시간 동안 공기 분위기 조건에서 산화 처리한 후 질소 분위기 하 500 °C 에서 1 시간 동안 탄화하여 구형 탄소를 제조하였다. 이를 수증기를 이용하여 900 °C 에서 2 시간 동안 활성화하여 구형활성탄소(SAC_{mip})를 제조하였다. 제조된 SAC_{mip} 의 NO_x (NO₂, NO) 제거 실험을 조립활성탄소(HG-SS, 아지노 모토)와 함께 실시 비교하였다. 각각의 시료를 직경 10 mm 인 유리 반응관에 0.5 cm³ 씩 충전시키고 공기와 혼합된 NO_x 가스를 전체 유량 1566 cm³/min 으로 NO₂ 의 농도를 500 ppm, NO 의 농도를 581 ppm 으로 각각 조정하여 주입하면서 반응기 입구 및 반응 후 출구의 NO 및 NO₂ 농도를 측정하였다. 수분이 활성탄소의 NO_x 제거 성능에 미치는 영향을 보기 위하여 반응기에 주입되는 공기를 수증기 포화기를 거쳐 NO_x 가스와 함께 반응기로 주입하였다. 이때 수증기의 양은 Antoine 식을 사용하여 구할 수 있다[6]. 또한 반응가스 내 암모니아 존재 시 활성탄소의 NO_x 제거 성능에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 상기 실험 조건에 암모니아를 2500 ppm 의 농도로 혼합한 후 실험 비교하였다.

가스분석기(Eurotron Instruments S.p.A., GreenLine MK2)를 이용하여 반응기 입구 및 출구에서의 NO, NO₂ 농도를 실시간 분석 기록 하였다. SEM(JEOL, JSM-6390)을 통해

활성탄의 표면을 관찰하고, 질소 흡착을 통한 BET(Micromeritics, ASAP2010) 분석을 통해 활성탄의 기공 특성을 분석하였다.

결과 및 토론

고분자 수지를 이용하여 제조된 SACmip의 표면을 주사전자 현미경을 통해 관찰하였다. 두 시편의 기공 특성을 Table 1에 요약하여 나타내었다.

(1) NO₂ 제거

탄소 표면에서의 NO₂가 흡착되는 원리는 Disproportionation 반응으로 주로 설명된다. 활성탄소는 두 가지의 흡착 사이트가 존재하는데 NO₂가 약하게 흡착되는 사이트와 2개의 NO₂ 분자의 Disproportionation 반응에 의해 형성되는 NO₃가 흡착되는 사이트가 있다. NO₂ 가스는 이러한 탄소 표면에서의 흡착 및 Disproportionation 반응에 의해 분해되어 방출되는 NO 가스로 분해되어 제거되는 것으로 알려져 있다[2].

건식 및 습식 반응 조건에서 시간에 따른 NO₂ 제거 성능을 측정하였으며 그 결과는 Fig. 1과 같다. 먼저 건식 흡착 반응을 살펴보면 두 시편 모두 초기에 100%의 NO₂ 제거 효율을 보이고 시간이 경과함에 따라 제거 효율이 낮아져 각각 SACmip 23분, HG-SS 15분 경과까지 제거 효율이 80%로 유지되었으며 SACmip가 보다 우수한 NO₂ 제거 성능을 가지고 있음을 보였다. 또한 습식 반응 조건에서도 제거 효율 80% 유지 시간이 SACmip에서 약 57분이 유지된 반면 HG-SS는 36분이었으며 건식과 마찬가지로 구형 활성탄소가 NO₂ 제거에 우수함을 보였다.

실험 결과 두 시편 모두 습식 반응 조건에서 건식 반응 조건보다 NO₂ 제거 효율 80% 유지 시간이 증가됨을 보였다. 이는 부가된 수분이 NO₂와 결합하여 형성된 HNO₂ 및 HNO₃의 효과로 탄소기지와 NO₂ 사이의 반응을 촉진 시키기 때문이다[7].

활성탄소의 NO_x 제거에 대한 암모니아 가스 영향을 보기 위하여 암모니아 가스를 2500 ppm 농도로 조정하여 NO₂와 함께 공기로 희석하여 건식 및 습식 반응 실험하였으며 그 결과는 Fig. 2와 같다. 건식 흡착 반응에서 SACmip의 80% 성능 유지시간은 약 3시간으로 측정되었다. 이때 출구 NO 농도는 반응 초기 130 ppm에서 시작하여 3시간 후 65 ppm까지 감소함을 보였다. HG-SS에서는 SACmip와 전체적으로 유사한 반응 결과를 보였다. 습식 암모니아가스 조건 반응에서 NO₂ 80% 효율 유지시간은 건식 실험에 비해 오래 지속되었고 특히 SACmip에서 HG-SS보다 우수한 성능을 보였다.

(2) NO 제거

반응가스 내 산소존재 시 활성탄소 표면에서의 NO의 산화반응에 의한 제거 연구가 많이 보고되었으며 일반적으로 비표면적 보다는 활성탄소가 가진 기공 직경이 반응에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. NO가 탄소 표면에서 반응하게 되면 반응 초기에는 NO가스가 탄소 기공 내에 유입되어 산소와 함께 흡착이 되고 NO는 산화되어 NO₂가 형성되면서 가스상으로 배출되고 탄소 표면을 산화시킨다. 이렇게 탄소 표면에 결합된 산소는 흡착되는 NO를 산화시켜 NO₂로 탄소표면에 화학 흡착되거나 NO₂가스로 방출되어 NO가스가 제거된다[3].

두 시편의 건식 및 습식 반응조건에서 NO 제거 성능을 측정한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. SACmip는 50분 경과 후 NO의 출구 농도가 약 400 ppm의 농도로 포화되었으며 NO₂는 실험 후 170분 경과 시점에서 소량으로 검출되기 시작하였다. HG-SS는 반응 20분 후 출구의 NO 농도가 약 100 ppm으로 포화되었고 NO₂는 50분 경과부터 검출되기 시작하여 반응 후 100분 후에 500 ppm으로 포화됨을 보여 NO가 NO₂로의 산화반응이 SACmip에 비해 활발함을 보였다. 습식 반응에서는 두 시편에서 모두 유사한 경

향을 보였다. NO 출구 농도가 반응 시간 100 분 후 500 ppm 의 농도로 포화되어 검출되었고 반응시간 동안 NO₂ 는 검출되지 않았다. 이러한 결과는 NO 가 일정 이상의 수분이 존재하는 조건에서는 탄소표면에서 NO₂ 로의 산화반응이 일어나지 않기 때문이며 이는 Zhangcheng guo 등이 실험한 내용에서 30 °C 온도 반응 시 수증기 농도 1.0 % 이상인 수분 함량 조건에서는 NO 가 NO₂ 로 산화되지 못한 결과와 일치한다[8].

결론

NO₂ 제거 실험에서 건식, 습식, 암모니아 존재하는 반응가스 조건에서 모두 제조된 구형활성탄소(SAC_{mip})의 NO₂ 제거 효율이 유사하거나 오랫동안 효율을 유지함을 보였다.

NO₂ 습식반응 조건 실험에서 건식 반응 조건보다 80 % 효율 유지 시간이 증가되었으며 이는 부가된 수분이 NO₂ 와 결합하여 형성된 HNO₂ 및 HNO₃ 의 효과로 탄소기지와 NO₂ 사이의 반응을 촉진 시키기 때문이다.

NO 제거 실험에서 조립활성탄소(HG-SS)에서 구형활성탄소(SAC_{mip})보다 활발하게 NO 를 NO₂ 로 산화시켰지만 습식 조건에서는 두 시편에서 모두 NO 가 NO₂ 로의 산화반응은 나타나지 않았다.

참고문헌

1. Nakajima F, Hamada I. "The state-of-the-art technology of NO_x control," Catalysis Today, 29(1-4): p. 109-15, (1996).
2. Shirahama N, Moon SH, Choi KH, Enjoji T, Kawano S, Korai Y, et al. "Mechanistic study on adsorption and reduction of NO₂ over activated carbon fibers," Carbon, 40(14): p. 2605-11, (2002).
3. Zhang WJ, Rabiei S, Bagreev A, Zhuang MS, Rasouli F. "Study of NO adsorption on activated carbons," Applied Catalysis B: Environmental, 83(1-2): p. 63-71, (2008).
4. Claudino A, Soares JL, Moreira RFPM, Jos HJ. "Adsorption equilibrium and breakthrough analysis for NO adsorption on activated carbons at low temperatures," Carbon, 42(8-9): p. 1483-90, (2004).
5. Zhang W-J, Bagreev A, Rasouli F. "Reaction of NO₂ with Activated Carbon at Ambient Temperature," Industrial & Engineering Chemistry Research, 47(13): p. 4358-62, (2008).
6. Chatterjee K, Dollimore D, Alexander K. "A new application for the Antoine equation in formulation development," International Journal of Pharmaceutics, 213(1-2): p. 31-44, (2001).
7. Jeguirim M, Tschamber V, Brilhac JF, Ehrburger P. "Oxidation mechanism of carbon black by NO₂: Effect of water vapour," Fuel, 84(14-15): p. 1949-56, (2005).
8. Guo Z, Xie Y, Hong I, Kim J. "Catalytic oxidation of NO to NO₂ on activated carbon," Energy Conversion and Management, 42(15-17): p. 2005-18, (2001).

Figures and Table

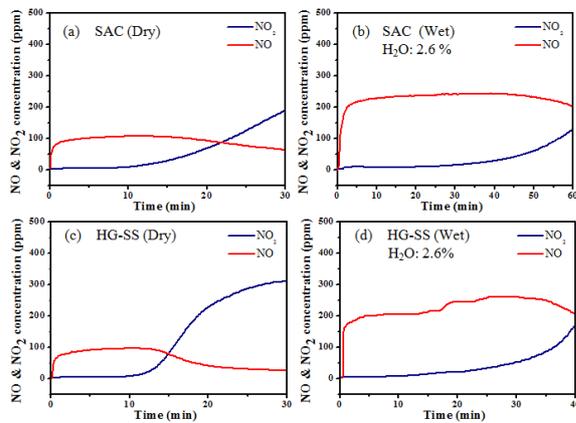


Fig. 1. Outlet concentration of NO and NO₂ during adsorption of 500 ppm NO₂ on SACmip and HG-SS. (Temp.: 22 °C, SV= 188,000 h⁻¹)

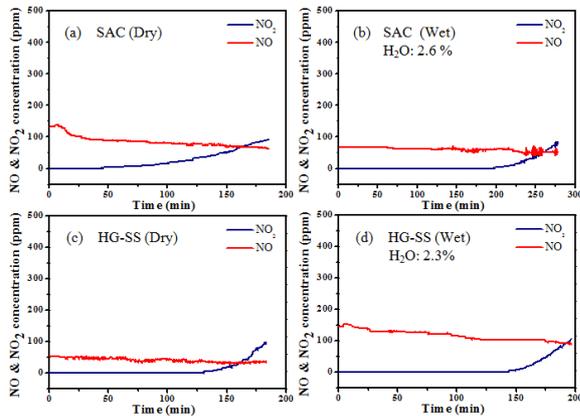


Fig. 2. Outlet concentration of NO and NO₂ during adsorption of 500 ppm NO₂ with 2500 ppm NH₃ on SACmip and HG-SS. (Temp.: 21 °C, SV= 188,000 h⁻¹)

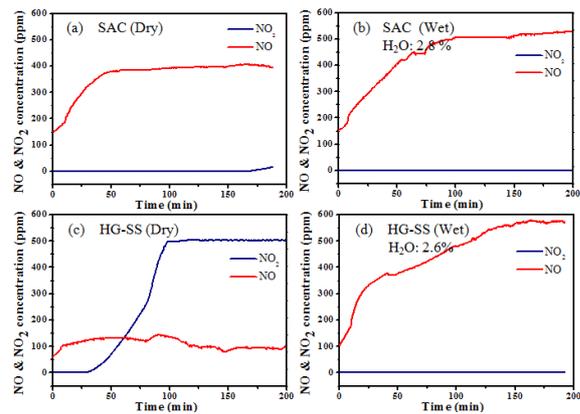


Fig. 3. Outlet concentration of NO and NO₂ during adsorption of 581 ppm NO on SACmip and HG-SS. (Temp.: 23 °C, SV= 188,000 h⁻¹)

Table 1 Textural property of HG-SS and SACmip

Sample Name	Surface area (m ² /g)	Average diameter (nm)	Total pore volume (cm ³ /g)
SACmip	2041	1.92	0.98
HG-SS	1412	1.70	0.60