

활성탄에 염을 함침시킨 흡착제의 CO₂ 기체에 대한 흡착평형 연구

이 행복, 김 성현
고려대학교 공과대학 화학공학과

A Study on Adsorption Equilibrium of CO₂ Using Activated Carbon Impregnated with Salts

Haengbok Lee, Sunghyun Kim
Dept. of Chem. Eng., Korea University, Seoul, Korea

서론

연소배가스에서 이산화탄소를 회수하는 기술은 최근 세계적인 문제인 지구온난화에 대한 대책의 하나로 크게 부각되고 있다. 혼합가스에서 이산화탄소를 분리하기 위해 널리 이용되고 있는 기존의 공정인 아민흡수법(amine absorption)은 시설투자비가 많이 들고 에너지 소비가 크며 열화된 흡수액의 보충, 폐액처리, 재료부식, 제거효율의 한계성을 가지고 있으므로 최근 에너지 절약형 분리공정으로 흡착법에 대한 연구가 진행되고 있다. 흡착법에 의한 이산화탄소의 분리공정은 1) 건식법으로 운전되므로 부식문제가 없으며, 2) 설비의 가동시간이 짧고, 3) 조작이 간단하고 공정의 자동화가 가능하며, 4) 장치가 흡수법에 비하여 작고, 흡착제의 수명이 길며 손실이 없다는 장점이 있어 연소배가스로부터 이산화탄소를 분리하는데 가장 이상적인 공정으로 평가되고 있다. 따라서 본 연구는 활성탄과 활성탄에 염(NaCl, KCl, CaCl₂)을 함침시킨 흡착제에 대하여 저압(2 Bar)과 고압(30 Bar) 흡착평형실험을 행하고 이와 같은 이산화탄소에 대한 흡착평형 실험으로부터 흡착능력이 양호한 흡착제 선정 및 흡착제 제조 조건을 결정하고 이 계에 대한 기존의 흡착평형모형 (Langmuir, Langmuir-Freundlich, Toth model)에 의한 평가를 수행하여 CO₂를 제거하기 위한 흡착공정의 공업적 응용 (예: CO₂ PSA의 설계 및 운전)에 관한 기초자료제시와 해석을 하였다.

실험 장치 및 방법

Fig.1에 나타나 있는 흡착평형 실험장치를 제작하여 정적부피흡착법(static volumetric method)을 이용하여 흡착량을 측정하였다. 흡착질인 CO₂는 순도 99.9%의 기체를 사용하였다. 본 연구에 사용된 흡착제 제조를 위하여 구입된 활성탄은 입자상 제품으로 야자수로 제조된 국내의 삼천리(주) 제품의 활성탄인데 이것을 미국 표준체(U.S standard sieve)로 체가름하여 16~20 mesh(0.841~1.19 mm)크기의 활성탄을 분류, 선별하고 증류수로 세척한 뒤 건조시켜 진공건조기(vacuum drying oven)내에 저장하였다. 이와 같이 전처리된 활성탄의 특성은 다음의 Table 1과 같은데 일반적인 활성탄의 특성으로 비교하였을 때 micropore의 구조를 가진 일반적인 용도의 활성탄인 것으로 나타났다.

Table 1. Physical properties of activated carbon.

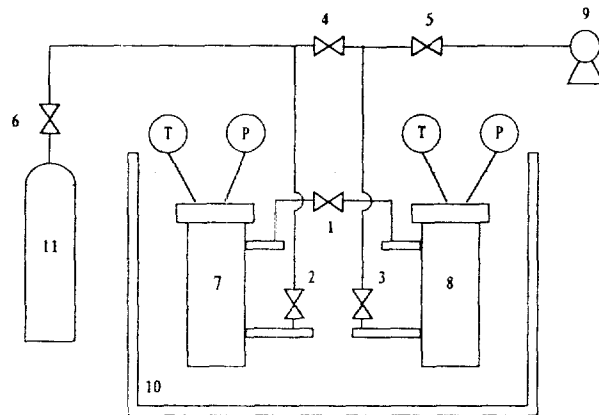
Specific surface area(m ² /g)	1264
Mean pore size(Å)	20.18
Pore volume(ml/g)	0.6376

이와 같이 세척 건조된 활성탄에 sodium chloride(NaCl), potassium chloride(KCl), calcium chloride(CaCl₂) 등의 염을 함침시키기 위하여 각각의 염을 증류수에 녹여 무게 % 기준으로 10, 20% 용액을 만들어 비이커에 보관하였다. 각각의 용액을 활성탄이 담긴 등근프라스크에 넣고 하루를 방치하였다. 염이 함침된 활성탄 혼합 슬러리를 여과하여 회전식 진공 증발기(rotary vacuum evaporator)를 이용 건조시킨 후 초기 활성탄 무게와의 변화로부터 함침 농도를 계산하였다.

진공건조기에 보관중이던 일정량의 흡착제(본 실험에서는 흡착제 5g을 사용함)를 정량하여 흡착평형 실험장치의 흡착제 받침대에 충전시킨다. 밸브 2, 3, 4, 5를 열고 전체 시스템을 진공으로 뽑아준다. 그 후 모든 밸브를 닫는다. 순수 성분인 CO₂를 일정압력이 될 때까지 밸브 2와 6을 열어 흡착가스를 충전시킬 수 있는 원통형에 넣은 후 밸브 2를 닫고 온도와 압력이 일정하게 될 때까지 기다린다. 밸브 1을 잠시 열어 순수 성분인 CO₂를 흡착제를 충전시킨 원통형공간에 흘려 보내주고 밸브 1을 닫는다. 기체와 흡착제 사이의 평형은 빨리 평형에 도달하나 열적 평형은 상당한 시간을 기다려야 하는데 본 실험에서는 열적 평형에 도달된 다음에 실험을 하였다. 흡착제 단위 질량당 흡착량은 흡착전과 흡착후의 흡착제 및 흡착가스를 충전시킬 수 있는 2개의 원통형 공간에 대한 물질수지식을 이용하여 계산하였다.

결과 및 고찰

본 실험은 293K, 313K의 온도와 진공에서 2Bar, 30Bar까지의 압력에서 행하였으며 각 온도에서의 활성탄 및 염을 함침시킨 활성탄에 대하여 CO₂의 평형 흡착량을 구하였다. 그리고 비선형회귀법을 이용하여 Langmuir, Langmuir-Freundlich와 Toth model에 대한 parameter들을 구하였으며 각 모델의 실험치와의 차이를 average relative error(%)로 계산하였다. Fig. 2와 3에서 볼 수 있듯이 온도가 낮을수록 그리고 압력이 높을수록 흡착량은 증가함을 알 수 있고 Langmuir, Langmuir-Freundlich와 Toth model에 의한 실험결과의 예측은 비교적 정확하였고 Langmuir model에 의한 예측보다는 매개변수가 더 많은 Langmuir-Freundlich와 Toth model에 의한 예측치가 더 정확함을 알 수 있었다. 2Bar까지의 저압영역과 30Bar까지의 고압영역에서의 흡착평형실험의 Langmuir Isotherm의 흡착능력상수 Q₀를 서로 비교한 결과 5~6배 정도의 차이가 있음을 볼 수 있었다. 이로부터 CO₂ PSA설계 및 운전을 위한 공정기초자료를 구할 수 있었다. 또한 sodium chloride(NaCl)를 함침시켰을 경우 흡착량이 증가하는 것을 볼 수 있었는데 이는 sodium chloride(NaCl)와 CO₂와의 친화력 내지는 sodium chloride(NaCl)가 CO₂흡착을 위한 새로운 흡착 site를 제공하기 때문으로 판단된다.



- ① 1/16" Metering Valve
- ②, ③, ④, ⑤ 1/4" Ball Valve
- ⑥ 1/8" Needle Valve
- ⑦ 흡착가스 충전공간
- ⑧ 흡착제 충전공간
- ⑨ Vacuum Pump
- ⑩ Water Bath
- ⑪ CO₂ Cylinder

<Figure 1.> 흡착 평형 실험장치

참고 문헌

1. Harry Verelst and Gino V. Baron.; J. Chem. Eng. Data, 30, 66-70(1985)
2. 민 병 무, "염화제일구리를 함침시킨 활성탄 흡착제의 CO 및 CO₂ 흡착특성", 박사학위 논문, 서강대학교, (1993)
3. R. T. Yang, "Gas Separation by Adsorption Processes", Butterworths Publishers, stoneham, MA, U.S.A.(1987)

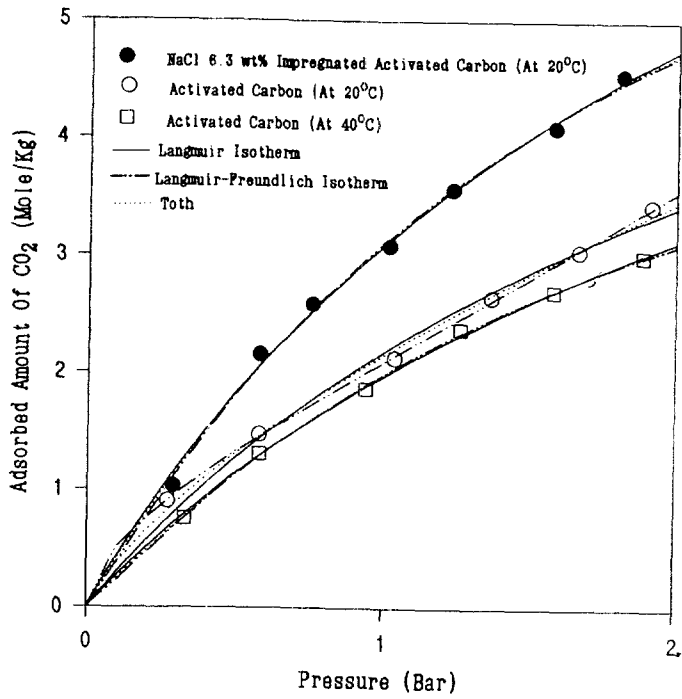


Figure 2. CO₂ Adsorption Isotherm Up to 2 Bar

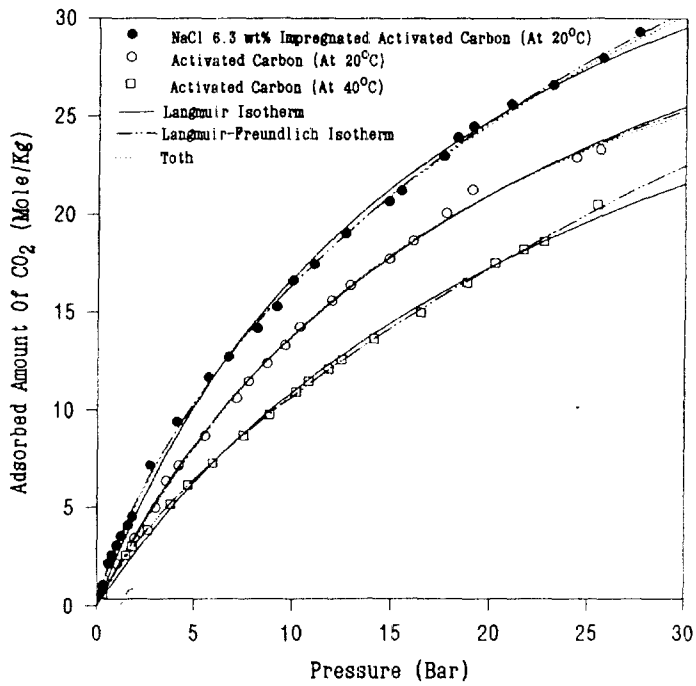


Figure 3. CO₂ Adsorption Isotherm Up to 30 Bar