

## 활성탄에 의한 염소가스의 흡착특성

이 재의, 윤 세훈, 김 동현  
아주대학교  
김 준형\*, 오 원진\*  
한국원자력연구소

### 요 약

염소가스의 활성탄 흡착성능을 흡착평형과 flow system 두 단계의 흡착실험을 통하여 측정하였다. 활성탄은 surface area와 pore size distribution이 구별되는 세가지 이상의 시료를 선정하였고 활성탄의 표면특성에 따른 염소가스의 흡착관계를 검토하였다. Flow system에서는 염소가스를 500ppm의 농도(v/v in helium)를 가지는 염소가스를 선택하였고 GC로 흡착경향을 분석하였다. 주어진 흡착탑(long bed)에서 흡착용량의 증가변화에 대한 흡착속도의 감소변화의 추이를 관찰하였으며 이로부터 염소가스 단일성분의 활성탄 흡착탑에 대한 흡착모델의 설계가 가능함을 알 수 있었다.

### I. 서론

사용후핵연료 건식개질 공정에서는 Ar, COx와 함께 Cl<sub>2</sub> 가스가 발생하게 되는데 이들 혼합가스 중에서 염소가스는 산화력이 강하고 부식성이 심하여 건식개질 공정의 다음 공정에 부식과 같은 심각한 영향을 미치기 때문에 이에 앞서서 제거해야 할 필요가 있다. 기체 흡착에 대한 연구는 이론적, 실험적으로 이미 많이 수행되어 왔으나, 염소가스흡착 연구에 대한 보고는 흡착실험의 어려움으로 인해 거의 보고되어지지 않고 있다. 특히, 저농도 염소가스를 함유하는 기체의 고정층(활성탄) 흡착연구는 염소성분의 부식과 관련한 실험의 어려움 뿐만 아니라 고농도의 염소가스의 생산 및 저장과 비교할 때 경제적으로 관심의 대상이 되지 못하는 연유 등으로 인해 보고된 바가 없는 실정이다. 오히려, 폐가스의 처리와 같이 환경 친화적인 면에서 본 과제의 저농도 독성가스를 제거하는 기술이 소개될 수는 있지만 그러기에는 또 실험적인 제약이 많이 따르는 이유도 있을 것이다. 이뿐만이 아니라 염소가스 자체의 위험성과 분석의 어려움도 한가지 이유가 될 것이다.

여기서 본 연구는 염소가스의 활성탄에 대한 정량적인 분석과 더 나아가서 이의 결과에 따르는 고정층 흡착의 모델링, 해석 기법의 검토까지를 해보고자 한다.

본 연구에서는 Cl<sub>2</sub> 가스의 효과적인 제거를 위하여 활성탄을 설정하였는데, 활성탄의 흡착성능과 이에 따르는 적절한 흡착탑의 설계를 비롯하여 이들의 운전조건을 확립하는 것을 주된 연구의 목표로 삼고 있다. 이를 위하여 기본적인 평형실험과 그리고 평형이론을 기본으로 한 고정층 계산모델을 개발하여야 하며 이에 앞서 고정층

계산모델에 필요한 실험자료를 확보하고 이를 근거로 저농도에서 장기간 실험결과를 근거로 흡착탑의 성능을 예측할수 있는 모델(해석기법)의 개발이 요구된다.

이에 앞서 흡착제의 선택에 있어서도 다른 흡착제와 비교할 때 활성탄과 염소분자의 물리적 부착력이 약한 것으로 보이며, 따라서 염소가스의 활성탄 흡착에 대한 연구결과는 문헌 상에 거의 제공되지 않고 있다. 고농도 염소가스 흡착의 경우 silica gel, zeolite 등에 이어 활성탄의 이용이 제시되는 정도이고 [1-2], 그 외에 염소가스의 Cu(III)에의 흡착, PSA(pressure swing adsorption)에 의한 재생 및 제거 등을 제외하면 거의 찾아보기 힘든 실정이다. 그러므로, 활성탄을 이용한 염소가스의 분리, 제거(또는 농축)는 활성탄의 개질을 통해 활성탄 표면과 염소분자간의 친화력을 인위적으로 증진시키는 등의 과정이 필요할 것이다. 이에 앞서, 활성탄의 물성변화에 따른 염소가스와의 친화력, 흡착력 등에 대한 제반연구를 통해 일반적으로 널리 사용되는 활성탄의 흡착제로서의 성능에 대한 제고검토가 가능할 것으로 보인다.

본 연구에서는 염소가스의 활성탄 흡착에 대한 연구를 정량적으로 수행하기 위해 물성이 다른 세가지 이상의 활성탄을 선택하고, 이로부터 흡착제의 특성, 흡착평형 및 특성, 흡착속도 등에 대한 실험을 수행하였다. long-bed의 실험결과로부터 염소가스 단일성분에 대한 활성탄의 흡착능력을 검토하고 활성탄 흡착탑에 대한 모델링 등을 검토하고자 하였다.

## II. 실험

기본적으로 염소가스에 대한 활성탄의 흡착성능을 측정하기 위한 실험으로는 순수 질소와 헬륨, 염소가스(99.99%)를 이용하여 Isotherm을 측정하는 흡착평형 실험과, 헬륨 balance인 500ppm Cl<sub>2</sub>를 이용하여, 저농도의 flow system에서의 GC분석을 하는 흡착속도 실험으로 나눌수 있다.

### 흡착제의 특성과 흡착평형 실험

염소가스의 활성탄에 대한 흡착 평형을 얻기 위해 Figure 1 과 같은 평형장치를 이용하여 측정하였다. 평형실험 장치에는 부피를 정확히 알고있는 공간(7)과 활성탄이 장착되어 흡착이 일어나는 공간(6)을 준비하고 염소가스가 사용 가능한 (chlorine gas-proof type) 압력셀(8)을 설치하였다. 흡착공간(6)은 10ml규모의 초자로 된 반응기를 사용하였고 활성탄은 0.1-0.2g 정도를 사용하였다. 사용한 기체 중에서 helium (99.99%)은 활성탄에 inert gas로 취급하였고, nitrogen(99.99%)과 chlorine(99.99%) 가스에 대한 흡착능을 실험하였다. 활성탄은 vacuum drying oven에 120℃에서 3일 이상 건조시켜 사용하였으며, 한 번 사용한 활성탄을 재사용할 때에는 150℃에서 1.5시간 이상을 vacuum하에서 활성을 재생시켜 사용하였다.

흡착평형 실험은 흡착이 일어나지 않는 경우의 공간(6)의 압력변화-즉, helium을 사용할때의 공간(6)의 압력변화와 흡착이 일어나는 경우의 공간(6)의 압력변화-염소가스를 흡착시킬때와의 차이를 비교함으로써 염소가스의 활성탄에 대한 흡착평형을 얻게 된다. 또한 이외에도 활성탄의 물성을 알아보기 위하여, 입자상으로 KAERI(원자력연구소 제공), KW(구라레사 제공) 그리고 섬유상으로 FIBER(carbon fiber) 이 세종류의 활성탄을 BET측정하여(질소가스 이용), surface area, pore size 등을 분석하였다.

### 흡착속도 실험

염소가스의 활성탄층에 대한 흡착성능은 Figure 2와 같은 flow system으로 실험하였으며 활성탄층(6)은 흡착단을 더 높이기 위하여 100ml Shallow bed 대신 25ml 초저 반응기(long bed)를 사용하였고, 활성탄은 KAERI 0.1521g을 사용하였다. 흡착제의 흡착능은 on-line GC를 이용하여 분석하였다. 가스의 흐름은 MFC(mass flow controller)를 사용하였고 rotameter를 사용하여 일정한 흐름을 확인하였다. 흡착 실험은 상온 하에 시도하였으며 염소 흡착이 이루어진 활성탄의 재생은 앞서의 흡착평형 실험과 같이 150°C에서 helium가스를 주입하여 flushing시켜주는 방법으로 activation시켰다. 재생시간은 GC분석으로 판단하였으며 대략 4-6시간이 소요되었다.

GC의 column은 E. E. Neely[4]이 사용한 Column material과 유사한 종류인 packed column 30% Fluorolube grease(Type LG-160)(on Chromosorb WAW-DMCS 45/60)를 사용하여 On-line GC에서 분석하였다. 이때 GC상에서 저농도 시료에 대한 TCD가 detect 하는 감도를 좋게 하기 위해서 3ml sample loop(6-ports valve)을 이용하였다. 또한 valve의 부식이나 오염을 예방하기 위해서 GC외부에 6-port valve를 달아 매 실험후 MFC와 더불어 장시간 flushing시켜주어 내부의 chlorine gas를 제거하여주는 후처리를 하였다. 이에 따르는 Flow system에서 사용한 GC는 HP 5890 II에 TCD를 이용하였고, carrier gas flow는 Helium(99.99%) 15 ml/min 였으며, sample loop는 3ml(6 port valve)를 사용하였다.(oven temp.= 45°C , det. Temp.= 45°C)

활성탄 흡착에 사용한 염소가스는 model gas로 500 ppm(v/v% in helium) 농도를 사용하였는데, 희석된 염소가스의 농도 조작으로 순수 helium(99.99%)가스를 500 ppm 염소가스와 MFC로 혼합시켜 필요에 따라 100, 200, 300, 400 ppm으로 희석시켜 사용하였다.

### III. 결과 및 고찰

본 연구의 의의는 Cl<sub>2</sub> gas 흡착의 정량화 가능성을 타진해 볼수있는것이라고 할 수 있는데, 우선적으로 BET 측정으로 알아본 활성탄의 물성은 Table 1에 나타나 있다.

Table 1에서 보는 바와 같이 FIBER의 경우 surface area가 다른것들에 비해 50% 더

큰 면적을 가지고 있고, total pore volume 또한 50%정도 더 가지고 있는 것을 알 수 있었다.

Table 1 Physical property of activated carbon

| NAME                            |                          | KAERI   | FIBER   | KW     |
|---------------------------------|--------------------------|---------|---------|--------|
| surface area(m <sup>2</sup> /g) | BET                      | 1141.2  | 1733.5  | 1124.9 |
|                                 | Langmuir                 | 1520.6  | 2374.8  |        |
|                                 | single point             | 1173.6  | 1730.5  | 1110.6 |
| volume (cc/g)                   | <1192.5(A)               | 0.5614  | 0.8344  |        |
|                                 | ads. 17- 3000(A)         | 0.0761  | 0.1861  |        |
|                                 | des. 17- 3000(A)         | 0.0845  | 0.1907  |        |
| pore size (A)                   | avg.                     | 14.7684 | 14.0539 |        |
|                                 | (BJH cumulative)ads. avg | 35.0868 | 27.0419 |        |
|                                 | (BJH cumulative)des. avg | 30.2931 | 25.2828 |        |

Fig.3은 활성탄의 isotherm 실험 결과를 보여주고 있다. 실험의 오차는 염소가스(99.99%)의 부식성에 의해 재현 실험과정에서 pressure probe(mercury manometer)의 일관성이 조금 떨어지는 것으로 나타났다. 그림은 FIBER와 KAERI 활성탄의 염소가스 흡착량을 압력에 대하여 도시한 것으로, FIBER가 KAERI보다 대략 80%정도 흡착능이 더 큰 것으로 나타났다.

흡착속도 실험인 GC 분석에서는 염소에 의한 부식 방지를 위하여 flow system의 모든 line을 glass와 teflon tube를 사용하였다. 최근들어 chlorine gas의 on-line GC분석시 chromosorb이나 SE-30등과 같은 column으로 연구되어지고 있다는 보고도 있지만, 본 실험에서는 실험결과 이러한 column이 chlorine gas의 아무런 peak도 detect할 수가 없었다. 그래서 30% Fluorolube grease(type LG-160) on Chromosorb WAW-DMCS 45/60를 주문제작하여 본 실험에 이용하였다. 이에대한 break-through curve는 Fig. 5.와 같다. 그림에서 보아도 알겠지만, KAERI 활성탄에 대한 chlorine gas의 흡착은 flow의 100%가 다 흡착하는 완전흡착대를 갖는 전형적인 흡착곡선을 나타내었다. 염소가스 실험결과 이러한 on-line GC분석의 경우 20ppm이하의 저농도에서 peak의 관찰을 할 수 없었다. 그래서 이 실험에서 사용한 활성탄 KAERI의 20ppm 이상의 chlorine gas 농도에 대한 흡착경향을 지금까지의 실험결과로는 거의 직선에 유사한 흡착경향을 나타내는 것으로 밝혀졌다. Fig.6은 농도에 따르는 흡착부피의 diagram 나타낸 것이다. 그림에서 보는바와 같이 400ppm ~ 20ppm 까지의 단위질량당 흡착부피는 거의 동일한 기울기를 가지는 직선으로 나타낼 수가 있었다. 그러나 500ppm의 농도에서 갑자기 기울기가 증가하는 것을 볼 수 있었는데, 이에 대한 재현성 실험이 요구되어진다.

앞으로 본 연구의 목표는 실제 활용 농도인 100ppm이하의 저농도 chlorine gas의

농도별 정량적인 분석과 공간속도에 따른 흡착량, 그리고 이외에 CO<sub>x</sub>와 같은 가스가 공존할때의 다성분 흡착경향에 대하여, 더 나아가서는 이에 따르는 흡착탑의 설계를 하는것이다.

#### 참 고 문 헌

1. H. Itoh et al., "Method of Concentrating Chlorine Gas", PCT WO 91/08824(1991).
2. Zarchy, A. S. et al., "Pressure Swing Adsorption Process for Chlorine Plant Offgas", USP 5376164 (1994), USP 5500035 (1996).
3. ECT, 3rd ed., G. Oplinger, chapter, Chlorine.
4. Neely, E. E., Analytical Chemistry, 32, 11, 1382-1383, 1960.
5. 清水 博 編著, 吸着技術 Handbook, NTS, 1993.
6. N. Tokunaga et al., "Adsorption isotherm of ethane, ethylene, and carbon-dioxide on activated carbon fiber at elevated pressures", J. Chem. Eng. Japan, V.21 N.3, 1988.
7. Walter WK, Manolopoulos DE, Jones RG, "Chlorine adsorption and diffusion on CU(III)", Surface Science, V.348 N.1-2, 3/01/96.

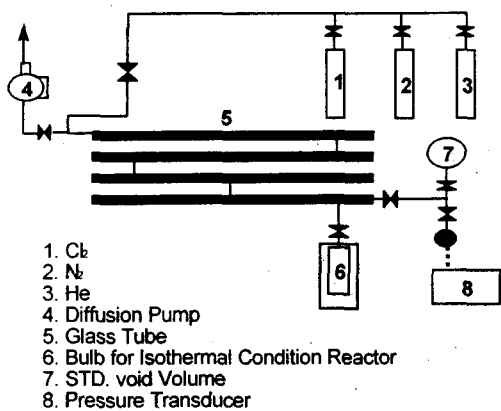


Fig. 1. Apparatus for adsorption isotherm

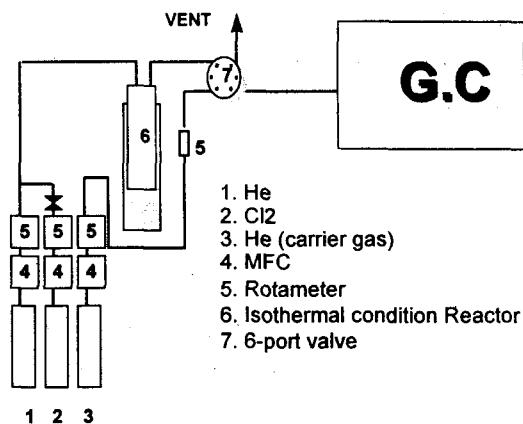


Fig. 2. Flow diagram for gas phase adsorption

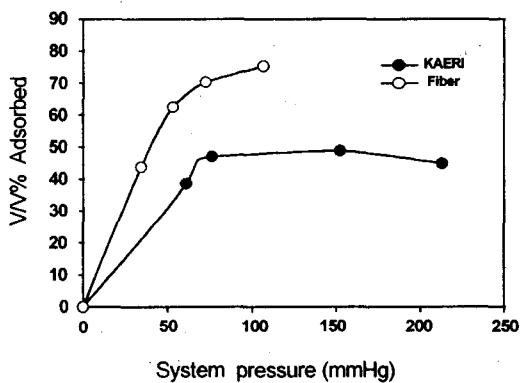


Fig. 3. Isotherm curve of chlorine on activated carbon

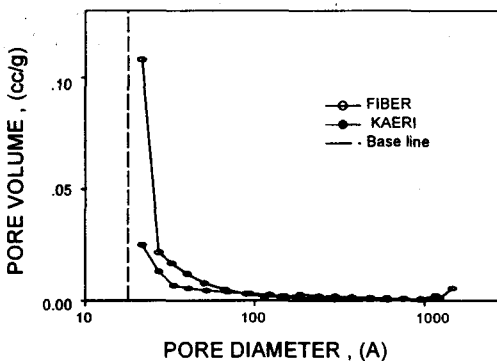


Fig. 4. Pore size distribution curve

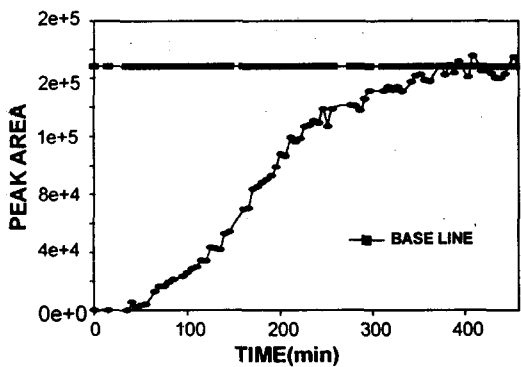


Fig. 5. Breakthrough curve for KAERI

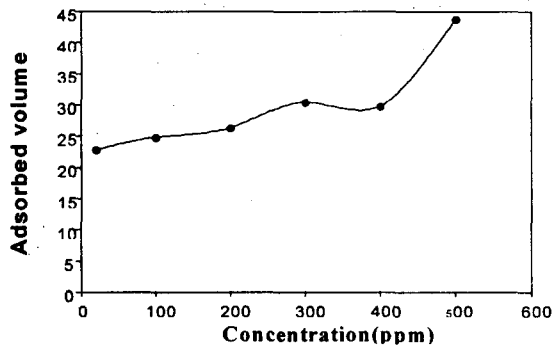


Fig. 6. Adsorbed volume for several concentration