

산소발생기용 흡착제의 흡착특성

최상일, *장현대

한서대학교 수학과

*한서대학교 화학공학과

e-mail:htjang@hanseo.ac.kr

Adsorption Characitritics of Sorbent for Oxygen Generator

Sang-Il Choi, *Hyun Tae Jang

Dept of Mathematics, Hanseo University

*Dept of Chem. Eng, Hanseo University

Abstract

공기중의 산소농축 PSA 기술로 RPSA(Rapid Pressure swing adsorption)이 적용되므로 1979년 이후 소형의 의료용 장치로 상업화되기 시작하였다. 산소발생기(산소농축기)의 경우에도 개량형 RPSA방식을 적용한 기술로써 최근 우리나라도 고령화 사회가 되므로써 의료용으로 사용이 확대되고 있으며, 기타 작업장이나 특수 시설 등에서 사용이 증대되고 있다. 이러한 산소농축기의 핵심부품 중의 하나인 흡착탑의 경우 흡착제 구성 및 흡착탑의 구조에 의하여 성능이 좌우되고 있다. 현재 상용화된 제올라이트의 각 흡착제의 흡착특성을 도출하기 위하여 압력, 온도, 수분함유량에 따른 파과곡선을 측정하여 흡착탑의 단수에 따른 최적 단수를 도출하였다.

1. 서론

1950년 말에 제올라이트 분자체 흡착제가 개발됨으로 인하여 흡착분리 기술이 급속히 발전한 이후 최근에 제올라이트 X를 개량하여 질소/산소의 분리계수를 3~4정도에서 10정도로 향상시킨 2세대 흡착제의 개발에 따른 산소 PSA의 성능을 향상시켰으며, 흡착은 대기압보다 약간 높은 1.5~2.5 기압에서 수행되고 탈착은 0.25~0.35기압에서 수행되므로 공정의 효율이 개선되고 에너지 비용이 감소되었다. 따라서 적은 에너지 비용에 따른 산업용의 고순도 산소의 제조만이 아닌 의료용으로의 사용이 가능하여 외국에서는 개발 시판되고 있으며 생활여건의 다양화와 환경 오염의 증대 및 주거공간의 특이성, 작업장의 다양화 등으로 인하여 산소발생기의 용도가 다양해지고 있으며, 우리나라도 고령화사회로 접어들게 되면서 심폐기능이 약한 노인들에게 사용되면서 생활용 가전제품으로 인식되고 있다.

의료용 사용은 1979년 이후 상업화되었으며, 항공기내의 호흡용으로도 사용되고 있으며, 국내에서는 산업용으로 1984년도 동국제강에서 처음으로 일본의 Seitetsu Kagaku로부터 1,000Nm³/hr의 PSA 산소제조장치를 수입하여 설치하였으며, 인천제철, 대한중기 등에서 가동되고 있으며,

산업용으로는 1990년 이후 한국에너지산업(주)에서 자체 개발된 기술로 상업화하여 판매중이다. 품 중의 하나인 흡착탑은 외국의 카드리지형 완제품을 수입 장착하고 있으며, 모기술은 외국 기술을 사용하고 있는 상태이다. 본 연구에서 현재 상용화된 제올라이트의 각 흡착제의 흡착특성을 도출하기 위하여 압력, 온도, 수분함유량에 따른 파과곡선을 측정하여 흡착탑의 단수에 따른 최적 단수를 도출하고자 연구를 수행하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치

흡착층 피독 실험장치

대기중에 포함된 수분에 의한 영향과 2차 오염물질에 대한 피독특성을 시험하여 최적의 흡착제 및 흡착탑의 충전물질을 구성하여야 하므로 피독특성 시험장치를 구성 및 제작하였다.

수분 및 에 대한 피독특성을 실험하여 최적 흡착제 선정을 위하여 Fig. 1.에 나타난 바와 같이 장치를 구성하여 제작하였다. 장치의 실제 구성과 형태는 그림에 나타나 있다. 본 장치는 반응기를 동시에 2개를 사용할 수 있으며, 흡착제의 형상에 따라 초기에 흡착제 선별 작업에서는

충전층을 사용하고, 선별된 흡착제에 대하여 대용량 반응기를 장착 하여 사용할 수 있도록 구성하였다.

공기, 질소, 산소, 암모니아, 황화수소를 각각 공급할 수 있도록 구성 하였으며 암모니아, 황화수소는 각각 표준 가스를 사용하였으며 유량조절장치(Mass flow controller, MFC)를 사용하여 실험조건에 의거하여 조절하여 사용하였다. 또한 수분이 흡착제에 흡착되므로 인하여 분리능이 크게 영향을 받으므로, 수분에 의한 영향을 보기 위하여 증습을 할 수 있도록 증습기를 설치하고 등은 조작하므로써 일정한 분율의 수분을 공급할 수 있도록 하였다. 또한 4-Port 밸브를 이용하여 수분의 공급을 조절하였으며 온도와 유량으로 수분 첨가량을 조절하였다. 반응기를 2개 설치하여 한 개의 반응기의 실험 수행시 나머지 반응기는 전처리를 실시하므로써 연속적인 조업을 가능하게 하였으며 공정은 그림 1에 자세히 나타나있으며 반응기의 전환은 3-way valve와 6-port valve, 4port valve를 이용하여 조절하였다. 또한 분석기로 유입되는 가스량을 조절하기 위하여 micro valve와 압력계를 이용하여 일정량을 연속적으로 공급하였다.

이와 같은 실험장치를 이용하여 흡착제의 연속식 흡착능과 흡착제의 수분 및 대표적인 피독가스인 황화수소, 암모니아에 대한 피독특성을 실험하였으며, 모노리스형 관형 반응기와 관형전기로를 설치하여 재생실험을 수행하였다.

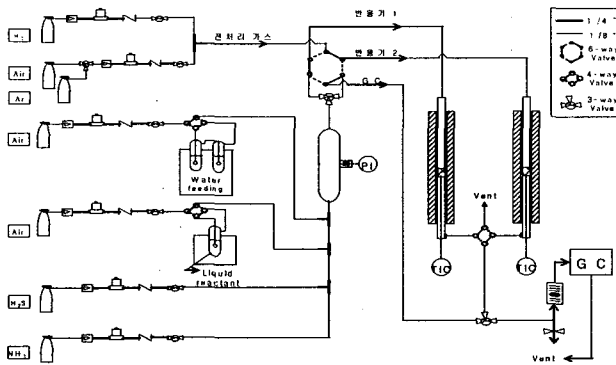


Fig. 1. Schematic diagram of the deactivation test reactor

- 흡착평형실험장치

압력에 따른 흡착제의 흡착능을 실험하기 위하여 그림 3과 같이 흡착평형 실험장치를 구성하였다. 압력용기를 두개 연결하고 연결된 압력용기의 한곳에는 흡착제를 충전할 수 있는 시료집계를 구성하였으며, 흡착시 온도의 영향을 배제하고 온도에 따른 흡착평형실험을 수행하기 위하여 수조에서 실험을 수행하였다.

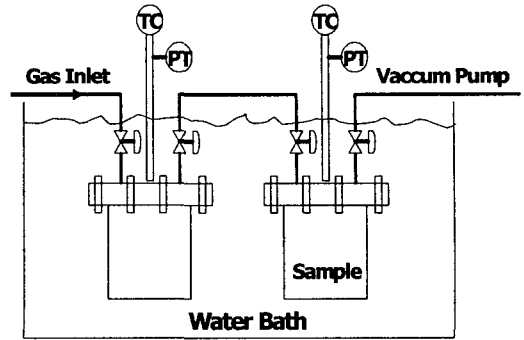


Fig. 2. Schematic diagram of the adsorption equilibrium apparatus.

2.1. 실험방법

- 피독 특성실험 : 흡착제의 흡착능 및 피독 특성에 대한 기초 자료를 통한 선별작업을 위하여 1/4 inch 반응기와 10mm, 13mm 반응기를 이용하여 공간속도 1,000 hr⁻¹ ~ 50,000 hr⁻¹에서 흡착제의 피독특성을 시험하였다. 실험장치는 두 개의 반응기를 동시에 사용하며 한 개의 반응기에서 반응이 진행되는 동안 다른 반응기는 전처리 반응기로 전처리를 통하여 균일한 조건에서 흡착제의 피독과 활성을 비교하고자 흡착제의 최고운전 온도에서 H₂, Ar, He를 사용하여 전처리 시키고 난 후 온도, 공간속도, 농도에 따라 Mass Flow Controller를 이용하여 공급하였다. 암모니아, 이산화탄소, 질소, 산소, 황화수소 측정은 PID(photo-ionization-detector), FID(Flame-ionization-detector), TCD(Thermal-conductivity-detector)를 동시에 사용하여 측정하였다.

- 흡착평형실험 : 피독실험 결과 우수한 내피독성을 지니는 흡착제를 대상으로 압력 및 온도에 따른 흡착평형 실험을 수행하여 흡착능을 도출하였다. 시료집계가 설치된 흡착용기에 시료를 충전한 후 시료가 충전되지 않은 기체공급용기에 질소를 일정 압력으로 충전하고 두 용기에 연결된 밸브를 열어 두용기가 평형이 되었을 때의 압력을 측정하여 이를 식을 이용하여 계산하였다. 이와 같은 과정을 압력, 온도, 가스의 조성에 대하여 실험하였다.

Table 1 experimental condition.

sorbent	ZMS 5 Å, ZMS 4 Å, ZMS 13X, Mixing 1, Mixing 2, Mixing 3
operation method	Fixed Bed, adsorption isothermal, PRSA(Solenoid valve type, Swing valve type), PSA
make-up air	Dry Air, water 1.4%+Air, water3.0%+Air, NH ₃ +Air, H ₂ S-Air
Temp.(°C)	5 ~ 40

3. 결과 및 고찰

현재 시판되고 있는 상용 제올라이트 분자체의 경우 성능이 우수한 제품의 경우 입자의 일반적인 특성인 구형도, 진밀도, 겉보기밀도, 표면적, 강도 등의 분체의 1차물성 data만을 제공하고 있으며, 일반적인 용도인 흡착제로써의 기본 data는 전혀 제공하고 있지 않다. 또한 흡착의 경우 온도, 압력, 조성이 가장 큰 조업변수이다. 따라서 각 상용 제올라이트 분자체의 질소의 선택도와 흡착량을 다양한 압력과 유량에서 파과곡선을 측정하여 구한다. 또한 구하여진 파과곡선을 이용하여 PSA공정의 흡착등온 실험을 수행하였다. 타 흡착제 보다 현재 참여기업이 사용하고 있는 mixing1이 가장 우수하게 나타나고 있으며, 내수성 소수성 기능을 포함하고 있다. 특히 수분에 대한 흡착과과실험 결과에서도 30%의 감소만 나타나고 있다. 온도에 대한 영향도 그림2, 그림3에 나타난 바와 같이 실제 사계절에 해당하는 온도에서 질소의 경우는 거의 큰 차이를 나타내지 않고 있으며, 산소의 경우만이 차이를 나타내고 있음을 알 수 있었다.

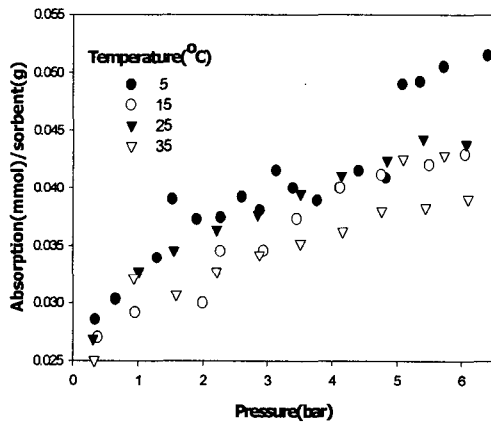


Fig. 3. Isotherms of Nitrogen gas on mixture 1.

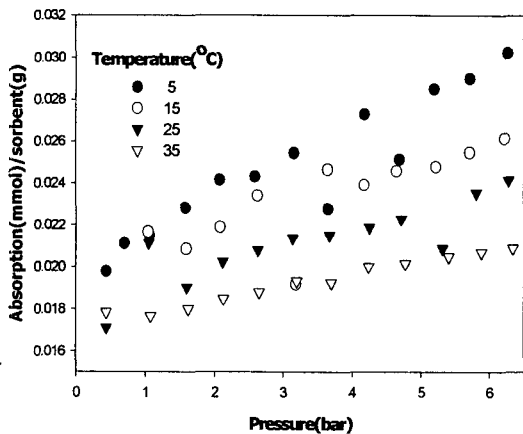


Fig. 4. Isotherms of oxygen gas on mixture 1.

References

- [1] Yang, R. T.: "Gas Separation Adsorption Process", Butterworths Publishers, MA(1987)
- [2] Turnock, P. H. and Kadlec, R. H., *AIChE J.*, **17**, 335(1971)
- [3] Jones, R. L., Keller, G. E. and Wels, R. C., *J. Separ. Proc. Technol.*, **2**, 17(1981)
- [4] Alpay, E., Kenny, C. N. and Scott, D.M., *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 3059(1994)
- [5] Ruthven, D. M., Farooq, S., Knaebel, K. S., "Pressure Swing Adsorption", VCH Publishers (1994)
- [6] Batta, L.B.: U. S. Patent 3,564,816 (1971)
- [7] Malek, A. and Farooq, S., "Study of a Six-Bed Pressure Swing Adsorption Process", *AIChE J.*, **43**(10), 2509 (1997)
- [8] Ivo, R. and Pavel, D., "Pressure Swing Adsorption : Analytical Solution For Optimum Purge", *Chem. Eng. Society* **48**(4), 723(1993)
- [9] Yahg, J. Y., Lee, C. H., Chang, J. W. : "Separation of Hydrogen Mixtures by a Two-Bed Pressure Swing Adsorption Process Using Zeolite 5A", *Ind. Eng. Chem, Res.*, **36**, 2789 (1997)
- [10] Jang, D.K.: M.S. Thesis, Hongik Univ, Seoul, Korea(1999)
- [11] Park, J.H., Kim, J.N. and Cho, S.H., *Chem. Eng. Society* **53**, 3951(1998)