

알칼리금속염으로 처리된 활성탄에 대한 CO₂의 흡착특성

유 동 관 · 김 성 현

고려대학교 화학공학과

(1997년 12월 24일 접수, 1998년 1월 24일 채택)

Adsorption Characteristics of CO₂ on Activated Carbons Treated with Alkali-metal Salts

Dong Kwan Ryu and Sung Hyun Kim

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received December 24, 1997, Accepted January 24, 1998)

요 약 : 연소배가스로부터 CO₂를 선택적으로 분리하기 위한 활성탄 흡착공정 사용시 흡착능 향상을 위하여 CO₂와 친화력이 있는 화합물을 함침시키는 방법과 KOH를 함침시킨 후 고온에서 열처리함으로써 활성화시키는 방법이 사용되었다. 알칼리금속, 알칼리토금속, 또는 전이금속의 염화물을 함침시킨 활성탄에 대한 CO₂의 흡착량을 측정한 결과 함침 전의 활성탄의 흡착량보다 적었다. 이것은 함침되는 물질이 CO₂에 대한 친화력이 없이 단지 활성탄의 미세기공만 막는 결과임을 알 수 있었다. 알칼리금속수산화물 중 KOH를 함침시킨 활성탄에 대한 CO₂의 파과실험 결과 유입되는 기체에 수분이 있을 경우 흡착량이 증가했는데 이것은 KOH가 CO₂를 흡수하는 성질 때문이었다. 그러나 이 흡착제에 함침된 KOH가 CO₂와 반응하여 K₂CO₃로 변함에 따라 재현성이 없음을 알 수 있었다. KOH를 함침시킨 후 800°C에서 열처리하여 활성화시킨 활성탄의 경우 함침된 KOH의 양이 증가할수록 CO₂의 흡착량이 증가했으며 KOH와 활성탄의 무게비(KOH/Activated-Carbon)가 4일 때 최대였다. 이 흡착제에 대해 온도별로 측정된 CO₂의 흡착량으로부터 Clausius-Clapeyron식을 이용하여 등량흡착열을 구했다. 그리고 고정층 파과실험을 통해 CO₂농도와 유속에 따른 파과특성을 살펴보았다.

Abstract : Two methods were used to enhance the adsorption capacity of activated carbons. One is to impregnate activated carbons with chemical compounds which have a good affinity for CO₂. The other is to activate by heat-treating after impregnation with KOH on activated carbons(AC). The chemical compounds impregnated on AC were alkali metal, alkaline earth metal, and transition metal chlorides. The adsorption capacity of CO₂ on AC impregnated with these metals was less than that of pure AC. These compounds have not the chemical affinity for CO₂ and obstruct the micropore of AC. The experiment of breakthrough for CO₂ on AC impregnated with KOH showed the increase of the adsorbed amount of CO₂ in influent gases containing water vapor. This means that KOH adsorbs CO₂ gas. However, the adsorbents impregnated with KOH had not the reproducibility because of the production of K₂CO₃ by the reaction of KOH with CO₂. The amount of CO₂ adsorbed on the heat-treated AC at 800°C increased with the amount of impregnation. The adsorption capacity of CO₂ was the largest when the ratio of weight of KOH to AC equal to 4. The isosteric heat of adsorption was calculated by the equation of Clausius-Clapeyron from adsorption capacity data of CO₂ for the temperature change. In addition, the characteristics of CO₂ breakthrough curve were surveyed for the change of flow rate and concentration.

1. 서 론

일반적으로 흡착분리공정 기술개발은 대략 3단계의 과정을 거쳐 게 되는데 흡착제의 선정, 흡착탑의 거동해석, 연속공정 구성 및 운전으로 이루어진다. 이중 흡착제의 선정은 대상 혼합물에 어떤 흡착제를 사용하여 효율적인 분리 결과를 얻을 수 있는가를 결정하는 기초단계이면서도 가장 중요한 과정이다. 이를 위해 여러 흡착제에 대한 흡착평형량과 이로부터 얻어지는 선택도, 흡착열, 그리고 흡착질과 흡착제 사이의 물질전달저항과 흡착제의 기공 분포도, 기공부피, 기공율, 비표면적, 밀도(bulk density), 파쇄강도 및 마모저항 등과 같은 물리적 특성을 종합적으로 비교 검토하여 흡착제를 선정해야 한다. 근래에는 기존의 흡착제에 흡착질과 가역반응이 용이한 화학물질을 첨가시켜 CO₂에 대한 흡착제 성능을 향상시키는 연구가 진행되고 있다[1].

연소배가스로부터 CO₂를 분리하기 위해 흡착분리공정에 일반적으로 사용되는 흡착제는 활성탄으로 내부 표면적이 매우 커서 다른 흡착제보다 비극성이거나 약한 극성을 갖는 유기분자들을 더 많이 흡착할 수 있는 특성을 가지고 있다. 예를 들어, 활성탄에 대한 메탄의 흡착능은 1기압, 상온에서 제올라이트 분자체 5A(Zeolite

molecular sieve 5A)보다 두 배 가량 많다[2]. 그렇지만 흡착분리공정의 효율성을 높이기 위해 활성탄을 화학적으로 처리하여 유효 흡착점(specific adsorption site)을 증가시키므로써 흡착능을 향상시킬 수 있는 연구가 최근에 활발히 진행되고 있다[3, 4].

본 연구에서는 연소배가스로부터 CO₂를 선택적으로 분리하기 위한 흡착분리공정용 흡착제인 활성탄에 여러 가지 금속염을 함침시키는 방법과 열처리하여 활성화시키는 방법을 사용하여 흡착능이 향상될 수 있는 흡착제를 제조하고자 한다. 이렇게 제조된 흡착제에 대한 CO₂와 질소 순수성분의 흡착평형량을 측정 후 흡착등온선과 흡착열을 도출하고 고정층을 통한 파과실험에 의한 흡착거동을 살펴본다.

2. 실험

2.1. 흡착제의 제조

CO₂의 흡착량을 증가시킬 수 있는 흡착제를 제조하기 위하여 사용된 원료 물질은 국내 삼천리사(Samchully Corp.)와 가야활성탄소공업사(Kaya Corp.)에서 생산된 입자상 활성탄으로 야자수를 원료로 하여 만든 것이었다. 흡착제를 제조하기 전 단계로 입자크기

를 고정시키기 위해 미국 표준체로 체가름하여 16/20 mesh(0.841/1.19 mm)크기의 활성탄을 분류, 선별한 다음 증류수로 여러 번 세척한 뒤 건조기(drying oven, 120°C)에서 24시간 동안 건조하여 데시케이터에 보관하였다. 이와 같이 전처리된 활성탄은 화합물의 함침과 열처리를 통해 새로운 흡착제로 제조되는데 여기에 함침되는 화합물은 금속염화물과 알칼리금속염이었으며, 열처리시에는 KOH를 사용하였다. 활성탄에 여러 가지 화합물을 함침시키는 과정을 KOH의 예를 들어 설명하면 다음과 같다. 선정된 화합물을 증류수에 녹여 KOH 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 M의 수용액 또는 KOH와 가야활성탄(KAC)의 무게비가 KOH/KAC = 1, 2, 4, 6이 되도록 수용액 250 ml를 만들고 전 처리된 활성탄 50 g을 정량하여 수용액과 혼합한 후 회전식 진공증발기에 넣고 3시간 동안 60°C에서 진공상태로 가열한다. 이렇게 해서 만들어진 혼합물을 여과하여 건조기에 넣고 24시간 동안 건조시킨 다음 함침된 활성탄을 온도 프로그램이 가능한 관형로에 넣고 질소 분위기 하에서 가열한다. 가열조건은 각각의 제조방법에 따라 다른데 금속염을 함침시킨 활성탄을 제조할 때에는 처음에는 110°C에서 1시간 동안 가열한 다음 150°C에서 4시간 동안 가열하여 완성하였으며 열처리를 통한 활성탄 제조시에는 800°C에서 100분 동안 가열한 다음 열처리된 활성탄을 다시 증류수에 넣고 여러 번 세척하여 잔류 화합물을 철저히 제거한 후 세척된 활성탄을 다시 건조기에 넣고 24시간 동안 건조하여 완성하였다.

2.2. 흡착평형 및 고정층 실험

CO₂의 흡착량은 흡착평형 실험장치와 고정층 실험장치를 사용하여 측정하였다.

흡착평형 실험장치는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 두 개의 용기를 중심으로 기체 실린더, 측온저항체(PT 100Ω), 진공펌프, 압력변환기(pressure transducer), 기록장치(AD convertor & computer)로 구성되어 있다. 두 개의 용기중 하나는 기체공급용기(loading cylinder)로 기체가 흡착용기(adsorption bed)로 전달되기 전에 기체의 물수를 계산하기 위해 필요한 용기이며 체적은 123.26 ml이고 흡착용기는 흡착제가 스테인리스 망 위에 충전되는 용기로 체적이 129.30 ml이다. 각 용기는 스테인리스 스틸(SUS316)로 제작하였으며 온도조절이 가능한 항온조 안에 설치하였다. 흡착용기에 공급된 기체의 양과 온도는 압력변환기 및 측온저항체에 의해 측정되었고 여기에서 송출된 전압은 AD convertor를 통하여 컴퓨터로 저장되었다.

고정층 실험장치는 Fig. 2와 같고 내경 2.2 cm, 길이 20 cm인 Pyrex유리관을 중심으로 외부에 내경 4.5 cm인 유리관으로 재킷을 만든 이중관 형태의 칼럼에 중심관에는 흡착제를 충전하고 재킷으로 일정 온도의 물을 순환시켜 흡착층의 온도가 일정하게 유지되도록 하였다. 흡착층 출구에서의 온도 변화를 측정하기 위해 K-type 열전대를 흡착제 중심부로 삽입하였다. 흡착층으로 유입되는 유체는 하향흐름이 되도록 설계하였고 유체의 유속을 조절하기 위해 칼럼 입구에 유량계(rotameter)와 metering 밸브를, 압력을 측정하기 위해 압력변환기를, 유입가스의 조성 분석을 위해 6-port 밸브(Valco instrument사)를 설치하였으며, 유입가스가 TCD가 장착된 Gas Chromatography (Donam system사 DS 6200)로 유입되어 분석되도록 하였다. 유입가스 중 수분의 함량은 CO₂를 항온조에 담겨져 있는 증발용기(vaporization cell)의 내부 밑부분으로 유입시켜 수증기와 혼합된 상태에서 질소와 섞이도록 하여 상대습도를 일정하게 유지토록 하였다. 배출가스의 농도를 분석하기 위해 칼럼 출구에 CO₂ 분석기(Altamont사 IR702D, 측정범위 : 0~20.1 vol%)를 설치하였으며 여기에서 나오는 출력을 AD convertor를 통하여 실시간으로 컴퓨터에 기록되도록 하였다.

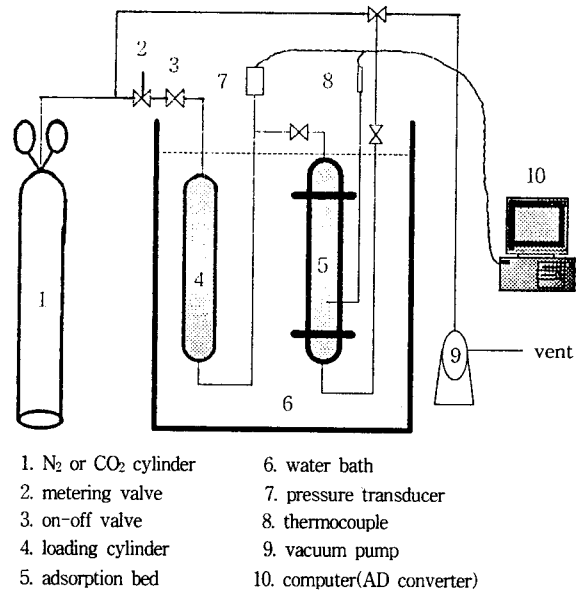


Fig. 1. The schematic diagram of static volumetric adsorption apparatus.

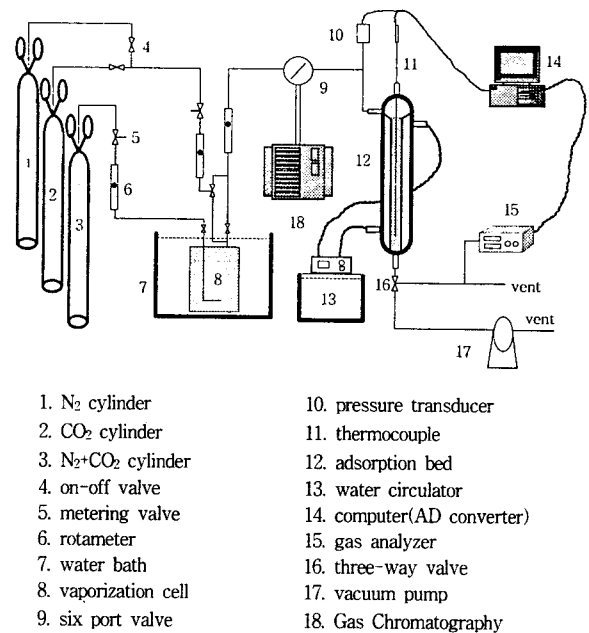


Fig. 2. The schematic diagram of the experimental apparatus for fixed bed adsorption.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제조된 흡착제의 물성분석

제조된 흡착제 중 대표적인 흡착제의 물리적 특성을 측정하여 Table 1에 나타내었다. 여기서 함침량은 초기 무게와 최종 무게의 차이의 비이며 시료의 물리적 특성은 Mi-cromeritics사 ASAP2010 비표면적 측정장치로 측정된 값이다. Table 1을 살펴보면 삼천리 활성탄(SAC)에 KOH가 함침되므로서 흡착제의 비표면적과 기공부피가 감소하고 있으며, 이와는 반대로 가야활성탄(KAC)에 KOH를 함침시킨 후 열처리한 흡착제의 경우에는 크게 증가함을 알 수 있

Table 1. Physical Properties of Activated-Carbon(AC) Prepared with Impregnation and Heat Treatment

Properties	SAC impregnated with KOH				KAC heat-treated after impregnated with KOH		
	pure SAC	KOH 1.0M/SAC	KOH 2.0M/SAC	KOH 3.0M/SAC	pure KAC	KOH/KAC=2	KOH/KAC=4
Amount of impregnation (wt%)	-	5.92	12.13	18.79	-	-	-
BET specific surface area (m ² /g)	767.05	556.13	441.12	322.36	522.52	585.90	696.62
Average Pore Diameter (Å)	22.22	28.50	28.42	28.69	28.92	29.14	28.46
Total Pore volume (ml/g)	0.4837	0.3963	0.3132	0.2312	0.3777	0.4269	0.4957
Bulk Density (g/ml)	0.8645	-	1.0171	-	0.8777	-	0.8582
Apparent Density (g/ml)	1.0653	-	1.3027	-	1.0746	-	1.0408
Porosity	0.2054	-	0.2192	-	0.1626	-	0.1754

* SAC : Samchully Activated Carbon
 KAC : Kaya Activated Carbon
 KOH1.0M/SAC : SAC immersed in the solution of KOH 1.0M and then impregnated with KOH
 KOH/KAC=2 : KAC heat-treated at 800°C after impregnation with the ratio of weight of KOH/KAC=2

다. 이는 함침법으로 제조한 활성탄의 경우 KOH가 기존 활성탄의 미세기공(micropore)을 막는 현상에 기인된 것으로 판단되는데 이 결과로 보아 KOH의 함침량이 많아질수록 흡착제의 비표면적과 기공부피는 감소할 것으로 예상된다[5]. 그러나 KOH를 함침시켜 열처리한 후 세척한 경우에는 열처리되기 전의 KOH의 함침량이 많아질수록 비표면적과 기공부피가 증가하였으며, Fig. 3에서 보는 바와 같이 평균기공크기의 변화에 대한 기공면적의 변화가 미세기공 영역에서 크게 나타남을 알 수 있다. 이것은 KOH를 함침시킨 후 열처리할 경우 고온에서 칼륨이 탄소내부로 확산하여 탄소와 층간화합물을 쉽게 형성함과 동시에 층간간격을 넓혀주므로서 미세기공을 형성시켜주기 때문인 것으로 판단된다[3, 6].

3.2. 금속염화물을 함침시킨 활성탄에 대한 CO₂의 흡착량 비교

흡착분리공정용 흡착제의 흡착능을 향상시키기 위해 대상 흡착질과 친화력이 있는 화합물을 함침시키는 방법을 이용한 연구가 진행되어왔다. 민 등[5]은 염화물을 함침시켜 일산화탄소와 CO₂의 분리공정에 사용할 수 있는 흡착제를 제조하였는데, 기존의 흡착제에 비해 약 10배의 향상을 가져온 것으로 보고하였다. 따라서 본 연구에서도 CO₂와 친화력이 있는 화합물을 선정하여 함침시키므로서 흡착능을 향상시키기 위한 실험을 실시하였다. 먼저 알칼리금속, 알칼리토금속, 또는 8족의 전이금속의 염화물을 선정하여 2.0 wt% 이하의 저 농도로 삼처리활성탄(SAC)에 함침시켰다. 흡착평형량은 흡착평형 실험장치로 0~250k Pa의 압력범위에서 측정하였으며 실험결과는 Fig. 4에서 보는 바와 같다. 여기서 각각의 흡착

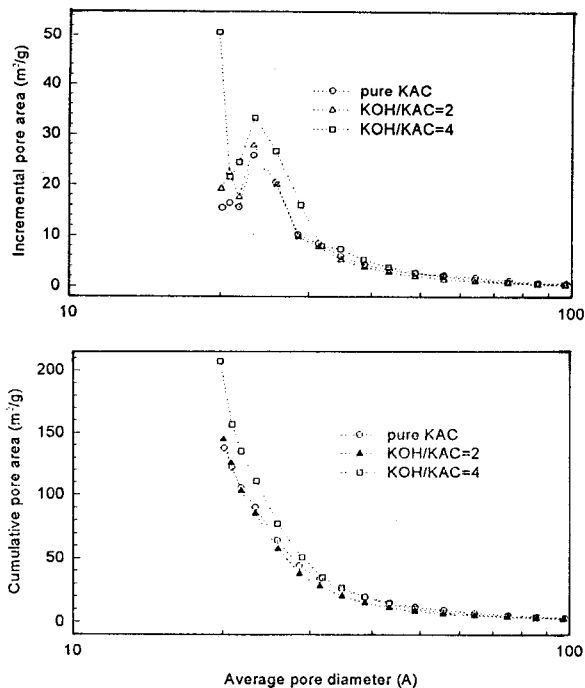


Fig. 3. The variation of pore area of KAC heat-treated at 800°C after impregnation of the ratio KOH/KAC=4 with average pore diameter.

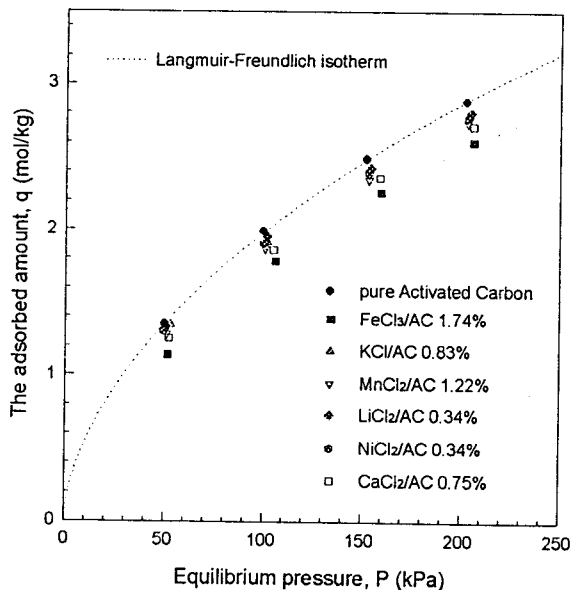


Fig. 4. The comparison of the adsorbed amount of CO₂ on SAC impregnated with metal-chlorides at 313 K.

제에 대한 CO₂의 흡착량이 순수한 활성탄보다 적음을 알 수 있는데 이것은 선정된 화합물이 CO₂에 대해 친화력이 없을 뿐 아니라 Table 1에서 보는 바와 같이 함침시킨 화합물이 활성탄의 기공을 막으므로서 표면적이 감소하는 데서 기인한 것으로 판단된다. 따라서 이러한 흡착제는 본 연구 목적에 부합되지 않으므로 대부분의 제조공정에서 발생하는 연소배가스에 수증기(H₂O)가 15% 이내로 포함되어 있음을 감안[7], 수분이 있을 때 CO₂를 흡수하는 성질을

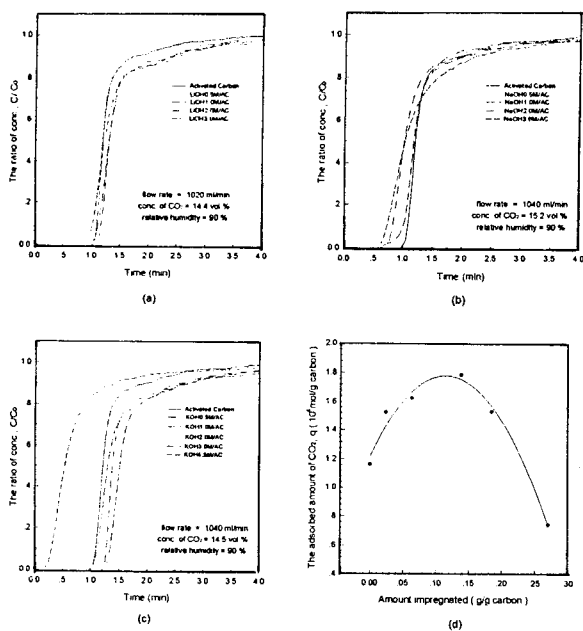


Fig. 5. The breakthrough curves of CO₂ on the bed of SAC impregnated with Alkali-metal hydroxides at 313 K; (a) LiOH, (b) NaOH, (c) KOH, (d) The relationship between the adsorbed amount and the amount of KOH impregnated.

가지고 있는 알칼리금속수산화물을 또다른 함침 화합물로 선정하였다.

3.3. 알칼리금속수산화물을 함침시킨 활성탄에 대한 CO₂의 흡착량 비교

알칼리금속수산화물을 함침시킨 활성탄에 대한 흡착량은 고정층 실험장치를 사용하여 측정하였다. Fig. 5는 LiOH, NaOH, KOH를 함침시킨 활성탄 각각에 대하여 CO₂의 흡착거동을 설명해 준다. 실험조건은 흡착온도 313 K, 흡착가스의 유속 1040 ml/min, 상대습도 90%, CO₂의 농도 14.4~15.2 vol%였으며 KOH, NaOH, LiOH를 함침시킨 활성탄을 함침농도별로 각각 30g씩 충전하여 실험하였다. 여기서 상대습도를 연소배가스의 수증기 함량과 달리 높게 한 것은 수분의 영향을 보다 더 명확히 관찰하기 위함이었다. 실험결과 기준물질인 순수한 활성탄에 대해 각각의 흡착제에 대한 파과곡선을 비교하여 흡착제의 흡착능 향상을 판단해 보았을 때 CO₂의 흡착능을 향상시킬 수 있는 화합물은 최종적으로 KOH임을 확인하였다. Fig. 5(c)는 KOH를 함침시킨 활성탄에 대한 파과곡선을 보여주고 있다. 이 그림에서 순수한 활성탄의 경우에는 CO₂의 파과점(break point)이 60초에 나타났으나 KOH를 함침시킨 활성탄은 함침량의 증가에 따라 75초, 79초, 87초로 늦어지다가 더 이상 늦어지지 않고 다시 64초, 16초로 급격히 빨라지고 있음을 알 수 있다. 이 중 활성탄을 KOH 수용액 2.0M에 침적시켜 만든 흡착제에 대한 파과점이 87초로 가장 늦게 나타났다. 이것으로 미루어 CO₂에 대한 KOH의 친화성을 알 수 있고 물질수지식으로부터 계산한 흡착량을 Table 2에 나타내었는데 KOH 2.0M/AC에서의 흡착량이 1.7849×10⁻⁴ mol/g으로 가장 많았으며 KOH의 함침농도별 흡착량을 보여주는 Fig. 5(d)에서 가장 적절한 함침량이 11.4 wt%임을 알 수 있다.

Fig. 6은 수분의 존재가 KOH를 함침시킨 활성탄에 대한 CO₂의 흡착능에 미치는 영향을 알아본 실험결과이다. 순수한 활성탄에 대

Table 2. The Adsorbed Amount Calculated from Breakthrough Curve of CO₂ Adsorption on SAC Impregnated with Alkali-metal Hydroxides

Adsorbed amount	Activated Carbon	KOH 0.5M/AC	KOH 1.0M/AC	KOH 2.0M/AC	KOH 3.0M/AC	KOH 4.5M/AC
함침량 (wt%)	-	2.32	5.92	12.13	18.79	23.19
q(10 ⁴ mol/g)	1.1626	1.5231	1.6261	1.7849	1.5298	0.7426

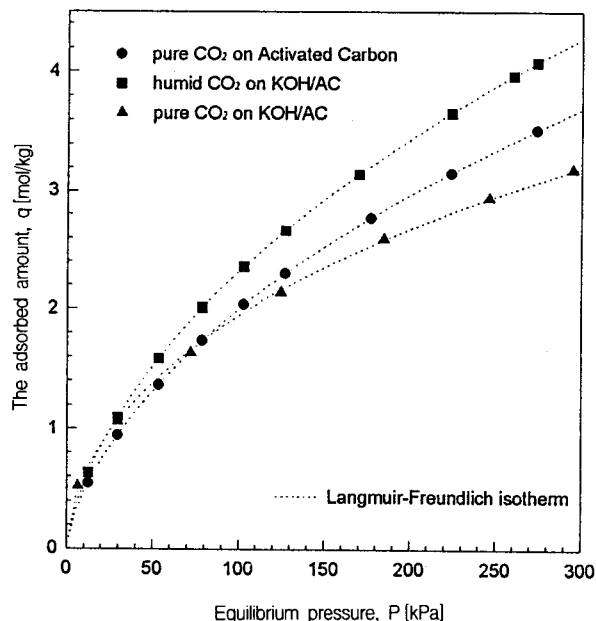
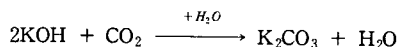


Fig. 6. The effect of water vapor for CO₂ adsorption on SAC impregnated with KOH at 313 K.

한 CO₂의 흡착평형실험 결과와 비교해 보았을 때 KOH를 함침시킨 활성탄에 CO₂ 단일성분 흡착시 함침으로 인한 흡착점(adsorption site)의 감소 등의 효과로 인해 흡착량이 떨어지고 있으나 수분이 존재할 때에는 약 1.5배 향상되었음을 알 수 있다. 이것은 수분이 CO₂의 흡착에 결정적인 역할을 하고 있음을 증명해 주는 것이다.

Fig. 7은 활성탄에 KOH를 함침시킨 흡착제의 재현성을 시험한 결과인데 2회 이상 사용할 때 흡착능이 현저하게 떨어짐을 알 수 있다. 이것은 유입가스 중 수분이 활성탄 표면에 함침된 KOH와 다음과 같이 반응하기 때문인 것으로 판단된다.



위의 반응은 상온에서 정반응이 우세하며 역반응으로 진행되기 위해서는 고온이 필요한 것으로 알려져 있다[8]. 흡착분리공정에서 사용되는 흡착제는 흡탈착이 여러 번 반복되어도 동일한 흡착능을 갖는 것이어야 하므로 활성탄에 알칼리금속 수산화물을 함침시켜 만든 흡착제는 비효율적이라 할 수 있다.

3.4. KOH를 함침시킨 후 열처리한 활성탄에 대한 CO₂의 흡착특성

고온에서 알칼리금속과 탄소와의 반응으로 인해 형성되는 탄소층간의 확장으로 비표면적과 기공부피가 증가하는데 이러한 현상

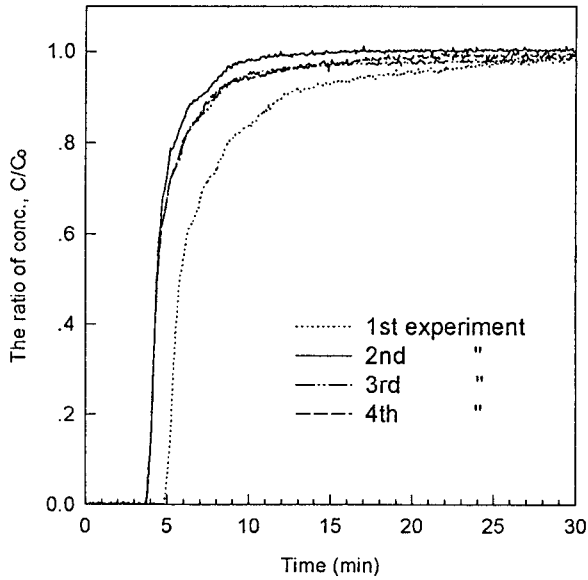
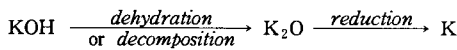


Fig. 7. The reproducibility of SAC impregnated with KOH for CO₂ adsorption.

에 기초를 둔 연구가 진행되었다. 활성탄에 함침된 KOH는 700°C 이상의 활성화온도에서 탈수 또는 분해, 환원되어 상당한 양의 금속성 칼륨(metallic potassium)으로 변화한다. 이렇게 하여 생성된 K가 증기상태로 활동하면서 탄소층 내부로 침투(intercalation)해서 알칼리금속-탄소 화합물(alkalimetal carbon compounds)을 형성하여 새로운 결정구조를 만드는데 이것은 탄소층과 알칼리금속층이 주기적으로 반복되는 형태를 띠는 것으로 이로 인해 탄소층의 간격이 넓어지는 것으로 알려져 있다.



이렇게 하여 생성되는 화합물은 C_xM(x=8, 24, 36, 48, 60, M=K, Rb, Cs)의 형태를 띠나 같은 알칼리금속 중 Na는 이러한 화합물을 만들기 어려운 것으로 알려져 있다[6, 8].

본 연구에서는 가야활성탄(KAC)에 가장 일반적으로 사용되는 KOH를 함침시킨 후 열처리하므로써 CO₂의 흡착능을 향상시키는데 중점을 두었다. 흡착제는 KOH와 활성탄의 무게비가 KOH/KAC=1, 2, 4, 6이 되도록 수용액을 만든후 건조기로 감압건조하여 800°C에서 100분 동안 열처리하여 제조하였다[4].

Fig. 8은 KOH/KAC=0, 1, 2, 4, 6으로 제조된 활성탄에 대한 CO₂의 흡착량을 비교한 것인데 이것으로부터 KOH를 함침시킨 후 열처리한 활성탄의 CO₂ 흡착량이 월등히 증가했음을 알 수 있다. 또 KOH와 활성탄의 무게비에 따라 흡착량이 증가하다가 더 이상 증가하지 않는 적정 무게비가 존재함을 알 수 있는데 그 값이 대략 KOH/KAC=4임을 알 수 있으며 이것은 Otowa 등[3]이 주장하는 바와 일치하는 내용이다.

Fig. 9는 KOH/KAC=4로 제조된 흡착제에 대한 CO₂의 흡착특성을 알기 위해 온도에 따른 흡착평형실험 결과를 보여주고 있으며 흡착분리공정에서 가장 일반적으로 사용되는 Langmuir-Freundlich isotherm을 사용하여 예측한 결과 오차범위가 2% 이내임을 알 수 있다. Table 3에 Langmuir-Freundlich isotherm의 매개변수 값을, Table 4에 매개변수를 온도에 대해 적절한 함수로 상호관계 값을 나타내었다.

각 온도에 따른 흡착등온선으로부터 얻을 수 있는 또 하나의 중

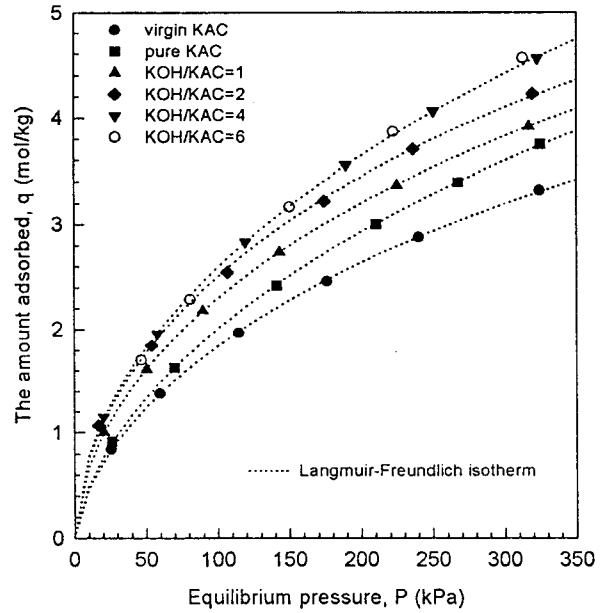


Fig. 8. The effect of heat-treatment on KAC at 800°C after impregnation with the various ratios of KOH/KAC for CO₂ adsorption at 298 K.

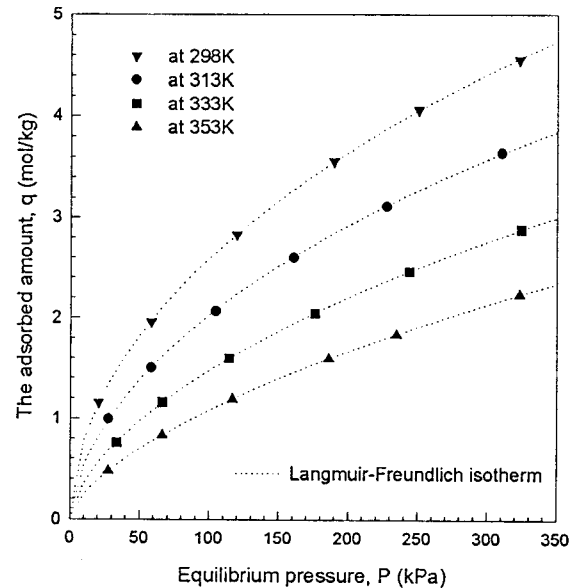


Fig. 9. The adsorption isotherms of CO₂ at various temperatures on KAC heat-treated at 800°C after impregnation with the ratio of KOH/KAC=4.

요한 정보는 흡착열에 관한 것인데 이상적인 Langmuir Isotherm에 의하면 흡착열은 점유율(coverage)에 따라 변하지 않는다. 하지만 실제 흡착계에서는 일정하지 않은데 이는 표면의 에너지 불균일성(energetic heterogeneity)과 흡착질간 상호작용의 영향이 매우 크기 때문이다. 순수기체의 흡착에서 흡착질의 에너지 불균일성에 대한 가장 직접적인 표현은 흡착량과 등량흡착열의 관계이다. 등량흡착열(Q)은 등량흡착등온선으로부터 아래의 Clausius-Clapeyron 식을 이용하여 구하게 된다.

Table 3. Langmuir-Freundlich Isotherm Parameters for CO₂ Adsorption on KAC Heat-treated at 800°C After Impregnation with the Ratio of KAC/KOH=4

Temperature[K]		298	313	333	353
Isotherm parameters					
$\theta = \frac{bP^{1/n}}{1 + bP^{1/n}}$	q_{max} [mol/kg]	17.256	13.491	9.794	8.748
	$b \times 10^3$ [1/kPa]	11.738	9.290	6.624	4.690
	n	1.692	1.561	1.398	1.350
	average error[%]	0.79	0.75	1.03	1.33

* coverage, $\theta = \frac{q}{q_{max}}$, $Error(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{(q_{exp})_i - (q_{cal})_i}{(q_{exp})_i} \right|$

Table 4. Langmuir-Freundlich Isotherm Parameters Correlated with Temperature for Pure Gas Adsorption on KAC Heat-treated at 800°C After Impregnation with the Ratio of KAC/KOH=4

equation	parameter	values
$q_m = k_1 + k_2 T$	k_1	62.8174
	k_2	-0.1557
$B_i = k_3 \exp(k_4/T)$	k_3	4.0732×10^{-9}
	k_4	1692.06
$n_i = k_5 + (k_6/T)$	k_5	1.2264×10^{-14}
	k_6	486.4192

* q_{max} = [mol/kg], B_i = [1/kPa], n_i = [-], k_1 = [mol/kg], k_2 = [mol/kgK], k_3 = [1/kPa], k_4 = [K], k_5 = [-], k_6 = [K]

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_q = \frac{-Q}{RT^2}$$

점유율에 따른 흡착열의 크기와 변화에 대한 정보는 흡착표면과 흡착상의 특성에 관한 유용한 정보를 제공해 주는 데, Fig. 10에서 보는 바와 같이 흡착량이 증가함에 따라 감소하는 형태를 띠고 있으며 흡착량이 작을수록 많은 양의 등량흡착열이 발생하고 있음을 알 수 있다. 흡착량 0~3.5 mol/kg 범위에서 계산한 등량흡착열은 순수한 가야활성탄(KAC)의 경우 5.1~7.6 kcal/mol였고, KOH/KAC=4의 비율로 열처리하여 제조된 활성탄의 경우 5.1~8.1 kcal/mol였다. Ross & Olivier[9]는 흡착량이 증가함에 따라 에너지 불균일성은 흡착열을 감소시키는 반면 흡착질간의 상호작용은 흡착열을 증가시킨다고 하였다. 따라서 실험범위 내에서 각각의 활성탄에 대한 CO₂의 흡착열은 흡착질간의 상호작용보다는 흡착제 표면의 에너지 불균일성에 의한 영향이 더 큰 것이며[10] 이것은 순수한 활성탄에 서보다 제조된 흡착제에서 약간 더 크게 나타남을 알 수 있다.

Fig. 11은 KOH를 함침시킨 후 열처리하여 제조한 활성탄에 대한 CO₂의 재현성을 보여 주고 있다. 5번째의 실험까지 재현성이 뛰어난 것을 알 수 있으며 이것으로부터 흡착분리공정에 이 흡착제를 사용할 수 있음을 알 수 있다.

3.5. KOH를 함침시킨 후 열처리한 활성탄에 대한 CO₂의 고정층 파과실험

앞에서 KOH/KAC=4의 비율로 제조된 흡착제의 흡착능 향상이 가장 우수하였으므로 이 흡착제에 대해 고정층 파과실험을 실시하였다. 실험조건으로는 온도를 298 K로, 흡착제의 충전양을 33.5 g으

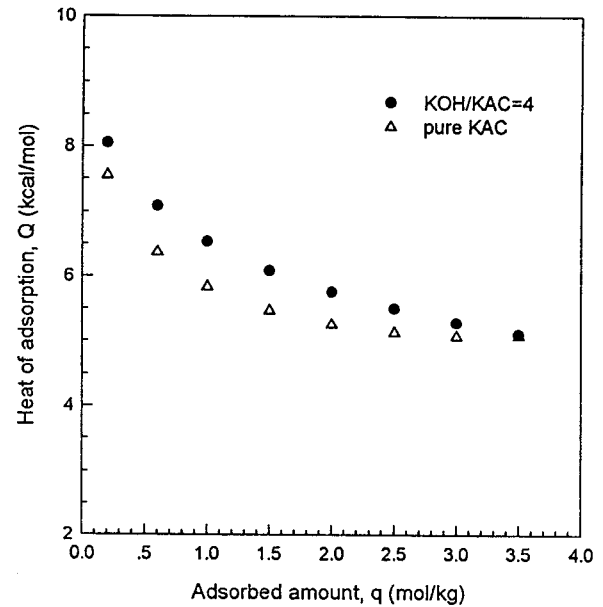


Fig. 10. The isosteric heat of adsorption for CO₂ on pure KAC and KAC heat-treated at 800°C after impregnation with the ratio of KOH/KAC=4.

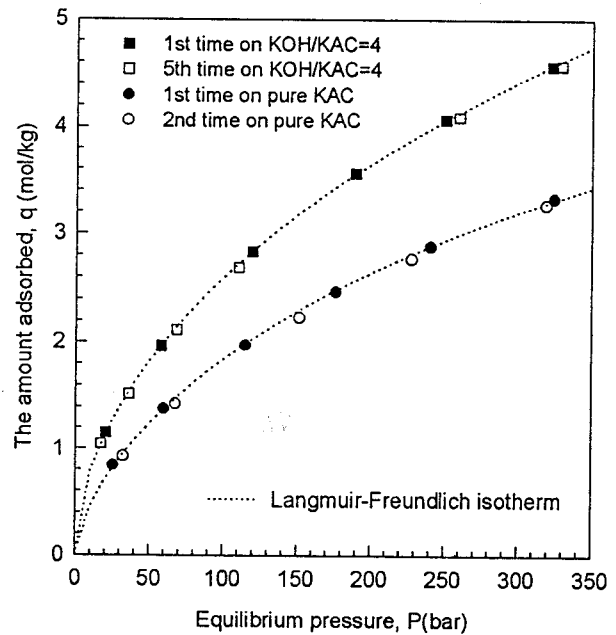


Fig. 11. The reproducibility of pure KAC and KAC heat-treated at 800°C after impregnation with the ratio of KOH/KAC=4 for CO₂ adsorption.

로 일정하게 유지시킨 다음 흡착가스의 유속과 흡착질의 농도를 변수로 하였다.

고정층에서는 동일한 유속일 때에 흡착가스의 농도가 높을수록 흡착질의 파과가 빨라진다. Fig. 12에서 보는 바와 같이 흡착가스의 유속을 1500 ml/min로 고정시킨 후 CO₂의 농도를 0.92, 3.25, 6.21, 16.61 vol%로 변화시키면서 실험한 결과 CO₂의 농도가 증가함에 따라 파과점이 3.93분에서 1.26분으로 변하고 있고 유출가스의 흡착질 농도가 유입가스의 흡착질 농도의 절반이 되는 양론 파

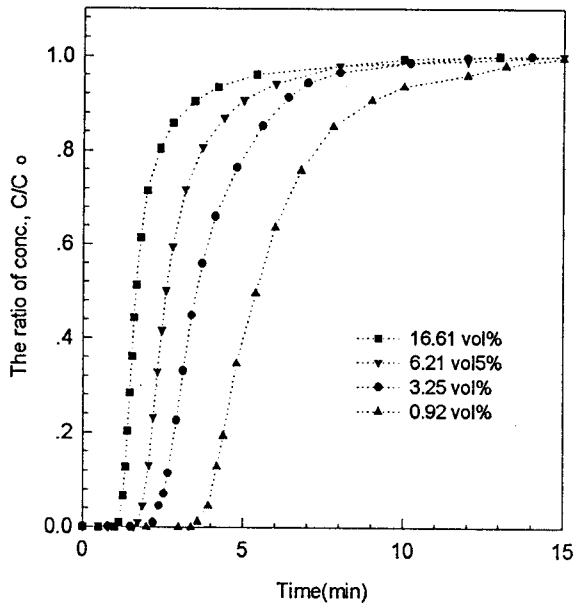


Fig. 12. The effect of adsorbate concentration on breakthrough of CO₂; adsorbent=33.5 g of KOH/KAC=4, Temp.=298 K, flow rate=1500 ml/min.

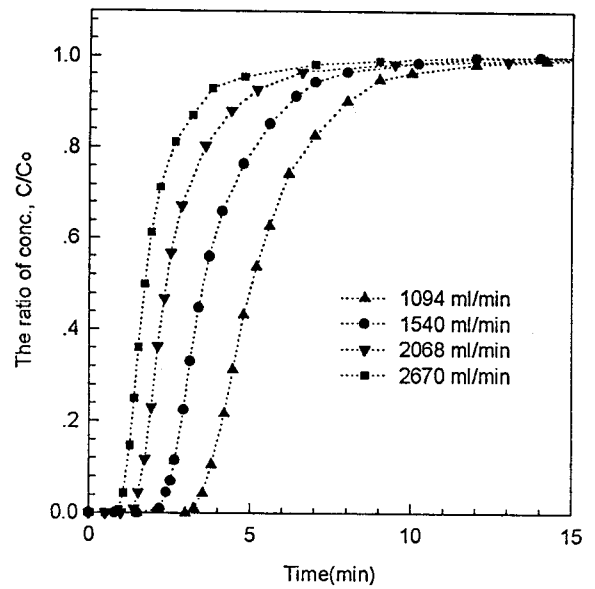


Fig. 13. The effect of gas flow rate on breakthrough of CO₂; adsorbent=33.5 g of KOH/KAC=4, Temp.=298 K, conc.=3.2 vol%.

Table 5. The Adsorption Characteristics of CO₂ in Fixed Bed at 298K

Concentration[vol%]	0.92	3.25	6.21	16.61
Gas flow rate[ml/min]	1540	1540	1540	1540
Break point(C/C ₀ =0.05)[min]	3.95	2.42	1.89	1.24
Stoichiometric breakthrough time[min]	5.42	3.60	2.60	1.66
Bed capacity[10 ³ mol/g]... [Ⓐ]	0.06219	0.4805	1.3470	6.4101
Equilibrium capacity[10 ³ mol/g]... [Ⓑ]	0.09795	0.8257	2.2469	7.0536
[Ⓐ] / _Ⓑ	0.63	0.58	0.60	0.91
LUB[cm]	3.42	4.13	3.44	3.19

과시각은 5.42분에서 1.66분 사이에 형성됨을 알 수 있다. 이 실험에 대한 결과를 정량적으로 정리하여 Table 5에 제시했는데 출구에서의 농도가 유입농도의 5% (C/C₀ = 0.05)가 되는 파과점까지 흡착제 단위 질량당 흡착된 흡착질의 양과 고정층이 포화되었을 경우 단위 질량의 흡착제가 흡착한 평형용량을 비교하였을 때 전자가 후자의 58~91% 수준임을 알 수 있다. 한편 고정층 출구의 농도가 초기의 농도의 0.05일 때를 기준으로 하여 실험조건 결과로부터 LUB(length of unused bed)를 계산하면 3.19~4.13 cm이며 이 값은 흡착칼럼 전체길이의 25.3~32.8%였다. 이 값은 결국 CO₂의 물질전달 구간을 나타내주는 것으로 LUB가 짧을수록 흡착제의 효율이 높아지는 것이므로 이를 해결하기 위해서는 흡착가스의 유속 및 농도 등의 조건의 개선이 필요하며 이와 같은 결과는 KOH/KAC = 4의 비율로 함침시킨 후 열처리하여 만든 활성탄을 사용한 흡착분리공정의 설계에 중요한 정보를 제공해 줄 수 있다.

고정층에서 흡착가스의 유속의 영향을 살펴보기 위하여 흡착가스 중의 CO₂의 농도를 3.25 vol%로 고정시킨 후 흡착가스의 유속을 1094, 1540, 2068, 2670 ml/min으로 변화시키면서 파과실험을 실시하였는데 이 영역에서의 Reynolds수는 7.8~13.5이었다. 이 영역

에서 기체막 물질전달계수는 Reynolds수에 비례하며 유속이 증가함에 따라 기체막에서의 물질전달저항이 작아지게 되고 물질전달구간(mass transfer zone)이 좁아지게 된다. Fig. 13은 실험 결과인데 흡착가스의 유속이 증가할수록 CO₂의 물질전달구간이 좁아지고 있음을 알 수 있다. 그러나 고정층이 포화되는 부근에서 약간의 끌림현상이 일어나고 있는데, 이것은 고정층의 전처리시 사용한 N₂가 먼저 흡착되어 CO₂의 유입시 경쟁흡착이 일어나기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결 론

활성탄에 여러 가지 화합물을 함침시키는 방법과 알칼리금속염을 함침시킨 후 열처리하는 방법으로 제조된 흡착제에 대한 CO₂의 흡착평형실험 및 고정층 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 제조된 흡착제에 대한 물성분석 결과 알칼리금속염을 함침시킨 활성탄의 경우 함침량이 많아질수록 비표면적 및 기공크기가 감소하였으나 알칼리금속염을 함침시킨 후 열처리한 활성탄의 경우에는 증가하였다.
- 2) 여러 가지 금속염화물을 함침시킨 활성탄에 대한 흡착량을 비교한 결과 순수한 활성탄의 흡착량보다 적었는데 이것은 선정된 화합물이 CO₂와 친화력이 없이 단지 활성탄의 기공만 막는 결과임을 알 수 있었다.
- 3) 알칼리금속수산화물을 함침시킨 활성탄에 대해 고정층을 통한 파과실험 결과 KOH를 함침시킨 흡착제의 CO₂ 흡착량이 수분의 존재할 경우 순수한 활성탄보다 약 1.5배 증가하였으나 재현성이 없었다.
- 4) 알칼리금속 중 K를 포함한 화합물을 함침시킨 후 열처리한 활성탄에 대한 CO₂의 흡착평형실험 결과 KOH의 함침량이 많을수록 흡착량이 많아졌는데 KOH/KAC=4의 비율일 때의 흡착량이 가장 많았으며 재현성도 뛰어났다. Langmuir-Freundlich isotherm을 사용하여 실험값을 예측한 결과 오차범위가 2% 이내였다.
- 5) KOH/KAC=4의 비율로 함침시킨 후 열처리한 활성탄에 대해

파괴실험을 실시하여 CO₂의 파괴곡선을 얻었으며 흡착질 농도와 유속의 영향을 살펴보았다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구과제(과제번호:94-1400-06-01-3) 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 연구비를 지원해 주신 한국과학재단에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 北川浩, "이산화탄소와 메탄 혼합가스의 흡착특성", 公害, 24, 41(1988).
2. R. T. Yang, "Gas Separation by Adsorption Process," Butterworth Publishers, Boston, U.S.A.(1987).
3. T. Otowa, M. Yamada, R. Tanibata, and M. Kawagami, ed.

- E. F. Vansant, and R. Dewolfs, Elsevier, 263, NewYork, NY (1990).
4. 김제영, 이종규, 홍익표, 이성수, 화학공학, 34, 668(1996).
5. 민병무, 손현식, 김성현, 유기공, 화학공학, 31, 693(1993).
6. H. Marsh, N. Murdie, and I. Edward, "Chemistry and Physics of Carbon," ed. P. L. Walker, and P. A. Thrower, Dekker, 20, 213, NewYork, NY(1987).
7. 한국에너지기술연구소, "CO₂ 흡착분리공정 개발 연구"에 관한 최종 보고서, (1996).
8. T. P. Whaley, "Comprehensive Inorganic Chemistry," 1st ed, ed. A. F. Trotman-Dickenson, 454, Pergamon Press, Oxford (1976).
9. S. Ross and J. P. Olivier, "On Physical Adsorption," Interscience, NewYork(1964).
10. K. F. Loughlin, M. A. Hansanain, and H. B. Abdul-Rehman, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1535(1990).