J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 24, No. 1. March, 2007. 92~97

무기흡착제를 이용한 CO_2의 상온흡착

이주열 · 박영구* · 박준석* · 김승호* · 고재철** · 조영민***†

(주)애니텍, *강원대학교 환경방재공학과, **한국산업기술대학교 에너지대학원,
†경희대학교 환경응용화학대학

(2007년 2월 2일 접수 ; 2007년 3월 5일 채택)

Ambient adsorption of CO_2 using an inorganic sorbent

Ju-Yeol Lee · Young-Koo Park* · Joon-Seok Park* · Seung-Ho Kim*
Jae-Churl Ko · Young-Min Jo*****†

Anytech Co., Ltd, Incubating Center, Kyunghee University, Yongin, Korea
**Department of Environmental Disaster Prevention Engineering, Kangwon National University, Samcheok 245-711, Korea*
***Graduate School of Knowledge Based Technology and Energy, Korea Polytechnic University, Siheung 429-793, Korea*
****Department of Environmental Science and Engineering, Kyunghee University, Yongin 446-701, Korea*

(Received Feb. 2, 2007 ; Accepted Mar. 5, 2007)

Abstract : The present paper deals with gaseous carbon dioxide separation by a commercial adsorbent: X-type zeolite. Experimental work was carried out at an ambient condition focusing on how well meeting to the national guideline. A few types of reactor and material were examined, and practical capability was found in a granular bed type reactor with the flow of 2.5 CMM. An optimum design of reactor and adsorbent could provide the required concentration, less than 2500 ppm, for the continuous operation up to 10 hours. More work including automatic regeneration is now underworking.

Keywords : CO_2 separation, X-type zeolite, indoor air quality, granular bed

1. 서 론

이산화탄소로 대표되는 온실가스의 심각성은 최근 기후변화의 현실적 등장으로 더욱 고조되고 있다. 아울러 소득수준의 향상과 쾌적한 삶의 질에 대한 시민들의 요구가 증대함에 따라 밀폐 건물이나 다중이용 시설에서의 이산화탄소 농도가 새로운 관심사로 떠오르고 있다. 환경부는 이에 따라 실내공기질 관리 정책 마련을 위한 공청회를 개최하였으며, 대중교통수단 실내공기질 관리 가이드라인의 초안에는 대중교통수단의 공기질 권고기준으로 이산화탄소 2,500 ppm, 미세먼지 200 $\mu g/m^3$을 적용하고, 2011년부터는 각각 2,000 ppm, 150 $\mu g/m^3$으로

†주저자 (e-mail : ymjo@khu.ac.kr)

강화하는 내용이 있다[1].

미국은 90년대부터 실내공기오염을 가장 시급히 처리해야 할 5대 환경문제 중의 하나로 설정하고 실내공기질에 대한 연구와 권장과 지원을 시작하였다. 국내에서도 생활수준의 향상과 더불어 건강 및 환경문제에 대한 인식이 고취됨에 따라 다중이용시설 등의 실내공기질 관리법을 개정 및 공포하여 다중이용시설의 실내공기질을 알맞게 유지하여 국민의 건강을 보호하고자 하고 있다[2].

이산화탄소는 무색, 무미, 무취의 기체로 일반 대기 중에 0.03%정도 존재하며 지구 온난화 가스 가운데 55%를 차지하고 있다. 이러한 이산화탄소 배출량을 감소시키기 위해서 대체에너지 개발 및 발생원에 실제 적용 가능한 흡착, 분리, 회수, 공정 등에 대한 연구들이 진행 중에 있다[3]. 그 중 흡착법은 에너지 소비가 적고 흡착제를 회수하여 다시 사용할 수 있기 때문에 경제적인 이산화탄소 분리 기술로 평가되고 있다. 이러한 흡착공정 개발에 있어 흡착제는 공정성능을 좌우하는 중요한 요소로서, 우수한 성능을 가진 흡착제 개발 연구가 많이 보고되고 있다. 특히 활성탄 및 제올라이트는 이산화탄소의 분리 공정에 가장 많이 적용되는 대표적인 흡착 소재이다. 제올라이트는 결정성 알루미나 실리케이트로서 단일 크기의 미세공을 가지고 있어 친수성, 극성분자에 대한 우수한 흡착성능을 나타낸다[4].

비교적 효율이 높은 것으로 알려져 있는 CO_2 흡수기술은 물리·화학적으로 CO_2와 결합력이 있는 흡수제를 이용하며, 흡수-탈거의 반복공정을 통하여 CO_2를 선택적으로 분리하는 기술이다. 연소배가스와 같이 CO_2의 농도가 낮은 경우에는 화학흡수법이 적합하며, 물리적 흡수법은 CO_2의 농도가 높은 설비에서 유리한 것으로 보고되고 있다[5]. 탈거시 고온 고압 조건이 필요하여 에너지 소비가 크다는 점과, 흡수제의 열화, 흡수제에 의한 부식 문제가 있어, 소요에너지 최소화와 신규 흡수제 개발이 주요 도전과제이다.

그 외에 유망한 공정 가운데 막분리법은 CO_2만을 선택적으로 투과시키는 막을 사용하여 CO_2를 분리하는 기술이며, 막 소재로는 고분자, 무기질, 복합막, 촉진수송막 등이 있다. 분리막 공정은 천연가스로부터 CO_2를 분리할 때 고온, 고압의 CO_2를 분리하는 방법으로 상용화되어 있으나, CO_2 압력이 낮은 연소배가스에 대해서는 상용화되지 않은 상태이다. 고분자막은 CO_2 분리능이 떨어지고 에너지 소비가 많아 적용이 어려운 반면, 무기막은 가격이 비싼 대신, 수명이 길고 선택도를 높일 수 있는 장점이 있어 향후 이산화탄소 회수에 이용하는 것이 가능해질 전망이며, 최근에는 막-흡수제 하이브리드 시스템이 주목을 받고 있다.

특정한 대형 연소공정이 아닌 일반 실내공기 중 CO_2 농도 조절을 위한 상온, 상압에서 작용할 수 있는 흡착제에는 다음과 같은 종류가 있다. 가장 대표적인 것으로 소다석회가 있으나, 이는 화학적 흡착공정인 바, 재생이 불가능하고 흡착효율의 변화가 심하여 자주 교체해 주어야 하는 단점이 있다. 흡수용량이 소다석회의 5배 이상 되는 리튬수산화물 ($Li(OH)_2$)은 가격이 매우 높기 때문에 잠수함 등 극히 제한적이고, 고난이도의 분위기에서만 종종 적용되고 있다. 한편, CO_2와의 흡착반응성이 가장 우수한 고체상 아민은 다공성 중합체 과립으로서 습도의 영향을 받지 않을 뿐만 아니라, 따뜻한 공기(60-70℃)나 증기, 또는 압력을 가하여 재생할 수 있다. 그렇지만 100℃ 이상의 고온에 노출되면 유해물질인 아민성분을 유출시키는 치명적인 약점이 있으므로 밀폐된 실내공간 등에서는 사용하기 곤란한 점이 있다. 따라서 본 연구에서는 인간과 직접 접촉하는 공간에서 안전성이 확보되어 있으며, 재생이 상대적으로 용이한 제올라이트성 무기흡착제를 사용하여 그 효용성을 검증하고자 하였다.

활성탄을 활용한 CO_2 흡착분리의 가능성은 국내에서도 Kim 등이 상세한 연구결과를 발표한 적이 있다[4]. X 형태의 제올라이트가 CO_2를 흡착할 수 있다는 연구는 Calleja 등에 의해 제시된 적이 있으며[6], Walton 등에 의해 심층적으로 그 메카니즘이 연구되기도 하였다[7]. 대형 보일러에서 발생하는 고온 가스를 대상으로 Kubota 등이 보다 실질적인 상용 가능성을 타진한 연구를 발표하기도 하였다[8]. Kamiuto 등은 하니콤 형태의 반응기를 제조하여 처리대상가스와의 접촉면적을 극대화하여 질소로부터 CO_2를 분리하는 메카니즘을 온도의 함수로 해석하였다[9].

본 연구에서는 보다 실질적으로 실내공간에 적용 가능한 반응기 형태를 대상으로 대기압, 실온하에서의 흡착분리 가능성을 검토하고자

하였다.

2. 실 험

본 연구에서 사용한 흡착제는 고체입상형태의 X-type 제올라이트로서 CO_2에 대한 선택적 흡착능이 상대적으로 높은 상용 제품 (zeolite 13X)을 사용하였다. 주요 구조는 Al_2O_3와 SiO_2 사면체로된 삼차원 입체구조이며, 내부의 열린 pore와 channel로 구성되어 있다. 구형의 시료 크기는 직경이 2mm와 5 mm이었으며, 참고 시험용으로 준비한 석회석은 비정형 형상의 약 5 mm 이내의 입상이다.

실험 장치는 Fig. 1과 같이 구성하였으며, 희석용 가스(2)는 N_2 와 순수공기를 사용하였다. 시험용 가스의 공급 농도는 MFC(3)로 조절하였으며, 스텐레스재질의 가스혼합기(4)에서 완전 혼합되도록 하였다. 흡착반응기(6)로 들어가기 전의 농도와 반응기로부터 빠져나오는 가스의 CO_2 농도는 비분산적외선법(NDIR : Non-Dispersive Infrared)이 적용된 CO_2 전용 분석기(8)(SenseAir, ASENSE® ALARM)를 사용하여 입출구 변화를 측정하였다.

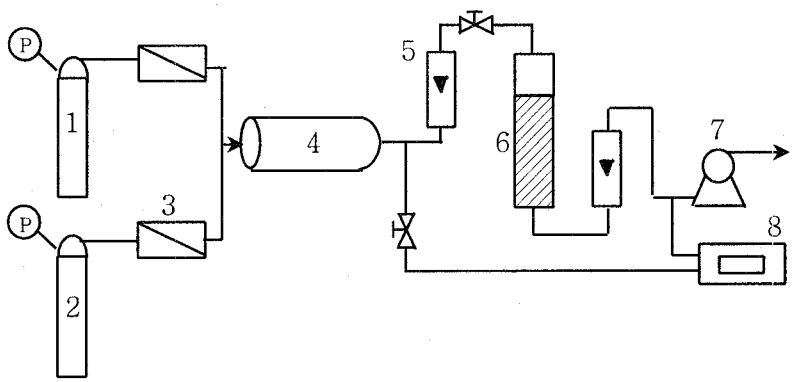
한편 반응기는 스테인레스 재질로 구성하였으며, 내부 유로를 다양하게 변형시켜가며 유입 가스의 체류시간을 변화시킬 수 있도록 하였다. 흡착제는 반응기 내부에 약 6.4 리터를 충전하였다. 시험유량은 2.5 CMM으로 고정시켰으며, 시험가스의 농도는 3,000~5,000 ppm까지 변화를 주며 반응기 유출 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 시중에서 시판되고 있는 상용 흡착제를 적용하여 실내공간에서의 이산화탄소 흡착 성능을 평가하고, 추후 물질 개질을 통한 흡착효율 가능성을 확인하고자 하였다. 반응기 내부 구조를 다섯 가지로 변화시켜가며, 반응기 형태에 따른 흡착능의 차이점을 관찰하고, 주입 농도변화 및 석회석과의 상대적 비교 등을 실시하였다.

3.1. 반응기 형태에 따른 비교

반응기로 유입되는 CO_2 기준 농도는 5,000 ppm이었고, 직경 5 mm인 구형 흡착제를 사용하였다. 직경이 13 cm, 길이가 26 cm인 실린더 형태의 반응기에 흡착제를 충전하고, 200분 동안 연속으로 5,000 ppm의 가스를 공급했을 때, 유출가스 내의 CO_2 농도를 Fig. 2 (a)에 나타내었다. 결과에서 보듯이 흡착 시작 후 100분까지는 거의 완벽한 CO_2 제거율을 보여주었다. 이후 흡착성능은 일정하게 감소하다가 150분이



1. CO_2 gas cylinder
2. N_2 gas cylinder
3. MFC
4. Gas mixer
5. Flowmeter
6 Sus-reactor
7. Blower
8. CO_2 analyzer

Fig. 1. Experimental set up.

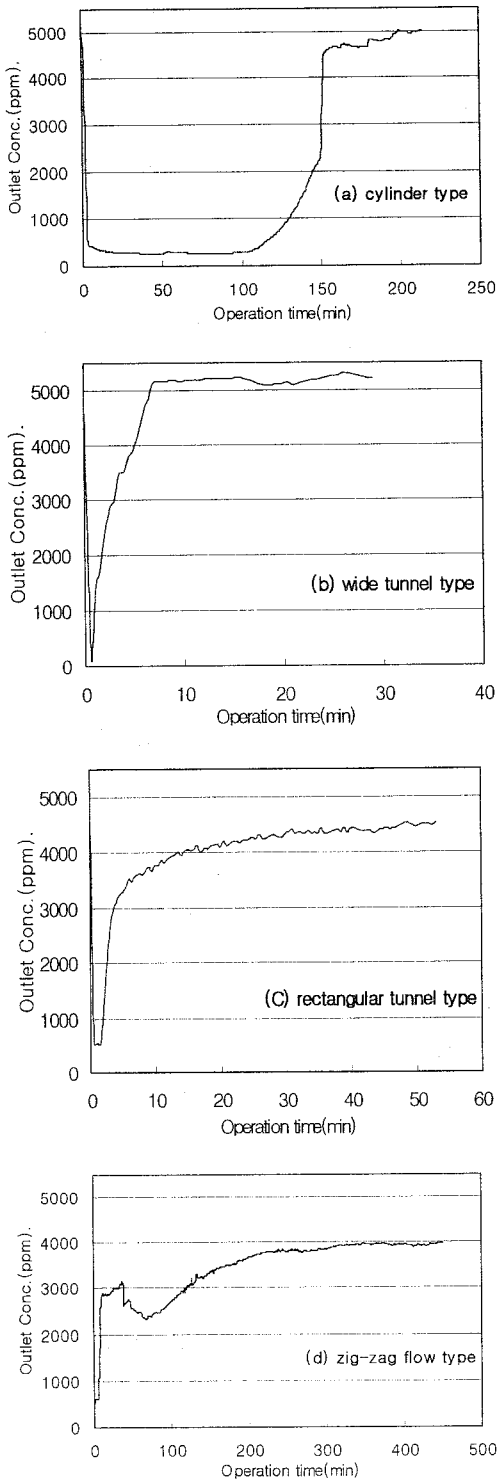


Fig. 2. Adsorption test using different reactors.

경과하면서 급격히 떨어짐을 알 수 있다. 이러한 현상은 CO_2 및 기타물질이 흡착제 표면에서 포화되면서 상대적으로 낮은 CO_2 흡착능을 나타내는 것으로 판단된다. 따라서 환경 가이드라인의 기준치인 2,500 ppm의 반응기 출구농도를 만족시키기 위해서는 반응기를 연속 가동하여 150분 이내에 흡착제를 재생시킴으로써 실내공간 CO_2 농도를 유지시켜줄 수 있을 것으로 사료된다.

Fig. 2 (b)는 직경 10 cm의 덕트로 시험가스가 유입되어 15 cm x 60 cm의 단면적으로 채워진 흡착층(두께 2 cm)을 통과하면서 제거되는 결과이다. 얻어진 결과로 비추어 볼 때 유입된 가스가 충분히 확산되어 흡착제 층과 접촉하지 못한 채, 부분적인 흡착제층 채널을 통과하게 된다. 따라서 가스에 노출되는 흡착제 양이 제한되어 있어 빠른 시간 내에 포화됨으로써 흡착효율의 지속성이 매우 낮게 나타났다. 즉, 가스가 유입되기 시작한지 약 5분이 경과하면서 급격히 흡착능이 떨어지며, 10여분이 지나면 혼합가스의 CO_2 흡착을 거의 하지 못하는 것으로 보인다. 이러한 반응기의 경우는 흡착제층의 입자 충전율을 조절함으로써 전,후 층을 유체가 고루 흐르면서 접촉할 수 있는 확률을 높이는 것이 바람직하다. 즉, 전반부보다는 후반부의 충전율을 높게 유지시키는 것이 유리할 것으로 판단된다.

직사각형 터널 모양의 반응기를 대상으로 시험한 결과를 Fig. 2 의 (c)에 나타냈다. 반응기의 크기는 20 x 10 x 60 (cm)이며, 입자충전층은 35 cm로 중간의 공간 없이 구성하였다. 그래프에 나타난 결과를 살펴보면 반응 10분 이내에 흡착용량이 급격히 감소하고 있음을 알 수 있다. 아울러 본 반응기에서는 스테인레스 반응기 표면온도가 반응열에 의하여 최고 70℃까지 상승하는 현상이 관찰되었다. 이러한 온도상승은 가스 유입부 부근에서 집중적으로 발생하는 것으로 미루어보아 충전층 전반부에서 압력이 증가하며 대부분의 반응이 일어나며, 충전층 후반부로 유체가 흘러가면서 현저히 압력이 떨어짐에 따라 상대적으로 반응이 덜 일어나는 것으로 사료된다. 따라서 흡착제의 특정 부분에서 반응이 집중되고, 이로 인한 표면포화가 빠르게 진행된다고 판단된다.

Fig. 2의 (d)는 직육면체 형태의 터널형 반응기에 흡착제를 지그재그 구조로 채움으로써 유

체의 흐름에 간섭을 주었다. 이러한 구조는 유체가 반응기를 내부를 일직선으로 통과하지 않고, 흡착제와 고루 접촉할 수 있게끔 유도한 것이다. 따라서 전체적인 접촉효율 증가가 반응효율 증가의 결과를 보여주길 기대하였다. 그러나 그림에서 볼 수 있듯이 반응 시작 10 여분이 지나면서 CO_2 제거 효과가 감소하기 시작함을 알 수 있다. 결국 5 mm 크기의 구형 흡착제로는 장시간 흡착제거가 용이하지 않음을 알 수 있다.

3.2 가스 농도에 따른 흡착성능 고찰

Fig. 2 (d) 에 해당하는 반응기 구조를 대상으로 유입 CO_2 농도를 3,000 ppm, 4,000 ppm, 5,000 ppm으로 변경 시켜가며 흡착제거에 의한 반응기 유출부 농도를 측정하여 보았다. 모든 농도에서 초기 흡착성능은 매우 뛰어나고, 흡착 시작 후 10여분이 지나면서 흡착성능은 눈에 띄게 감소하며, 상당한 시간 동안 불안정한 흡착효율의 변화를 보여주었다 (Fig. 3 참조). 이후 100 분 이상의 흡착이 연속적으로 진행되면서 각각 독특한 흡착변화 형태를 나타내었다.

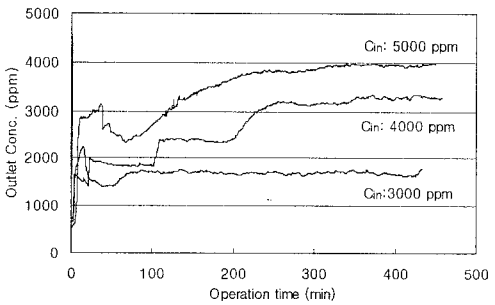


Fig. 3. CO_2 adsorption with different inlet concentration.

5,000 ppm의 유입가스 경우 완만한 증가를 지속적으로 보여주고 있는 반면, 4,000 ppm에서는 계단식 변화량을 보여주었다. 3,000 ppm 유입가스에 대하여는 약 1,700 ppm의 유출가스 농도를 꾸준하게 유지시켰다. 결국, 흡착제를 사용하는 일반적인 물리적 흡착 특성 상, CO_2 제어는 고농도보다는 저농도 분위기에 적용하는 것이 유리하고, 경제성 면에서도 우수함을 짐작할 수 있다. 다시 말해서 3,000 ppm의 CO_2 가스에 대하여는 0.5×10^{-6} L-CO_2/min · L-zeolite의 흡착능을 보여주는 반면, 5,000 ppm의 유입가스에 대해서는 0.4×10^{-6} L-CO_2/min · L-zeolite 로서 약 20%의 흡착성능 감소를 보여주었다. 따라서 이러한 기초 자료를 참고하여 흡착제 재생 주기나 대상 공정을 선택해야 할 것으로 판단된다.

3.3 흡착제 종류

지그재그 흐름형 반응기에 세 가지의 서로 다른 흡착제를 충전시켜 CO_2 흡착능을 측정해 보았다. 직경 5 mm인 제올라이트 13X 알갱이와 2 mm 입자, 그리고 입자상 소석회($CaCO_3$)를 대상으로 유입가스 농도를 4,000 ppm로 설정하여 실험하였다. 10시간 이상 연속 흡착 실험한 결과, 가장 안정적인 흡착능을 보여준 것은 2 mm 크기의 13X 제올라이트였다. 장시간 낮은 유출 농도를 보여준 소석회의 경우, 주기적으로 불안정한 성능을 보여주었다. Fig. 4에서 보듯이 불규칙적인 유출농도의 순간적인 증가는 반응기를 현장에 설치하였을 때, 뜻하지 않은 문제점을 일으킬 소지가 있으므로 매우 신중히 성능 안정화를 검토해야할 것으로 사료된다. 무엇보다 소석회의 경우 CO_2와의 화학반응을 수반하는 바, 재생을 통한 재활용이 용이하지 않기 때문에 고농도 처리 공정에서는 적합하지 않을 것으로 판단된다. 상대적으로 제올라이트 13X (2 mm)는 2,000 ppm 이하로 10시간 이상 유출농도 제어가 가능하였다. 우선 5 mm 입자에 비하여 비표면적이 넓고, 유체와의 접촉확률이 훨씬 크기 때문인 것으로 추측된다. 한편, 두 입자층에 대한 유체흐름 압력강하는 평균유속 2.1 m/sec에 대하여 2mm 입자의 경우 300 pa, 5mm 입자층에서는 190 pa로 나타났다. 따라서 공정에서 허용할 수 있는 차압 범위의 흡착제층을 선택할 필요가 있다.

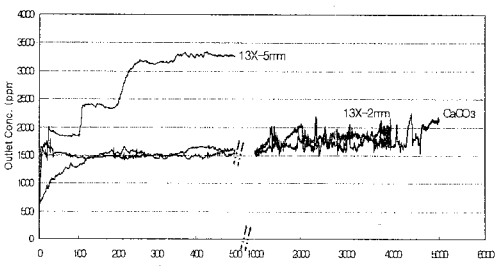


Fig. 4. Comparison of different types of adsorbents.

4. 결 론

본 연구의 실험 결과로부터 반응기 형태와 흡착제의 종류 및 크기, 장기성능 시험 등이 일차적인 흡착반응기 선정의 변수가 될 수 있음을 확인하였다. 특히 실내공기질 개선을 위한 제어공정으로 활용하기 위해서는 관리농도가 2,500 ppm 이하이어야 하므로, 장시간 시험을 통한 성능의 안정성을 확보할 필요가 있다. 본 연구에서 사용한 13X 형태의 제올라이트 흡착제는 상온, 상압에서 비교적 유사한 성능을 보여주었으므로, 추가적인 물질 개질을 통하여 흡착효율을 지속적으로 향상시킬 수 있는 좋은 시작 물질이 될 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업 (RTI05-01-02) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. S. Jo, Open Symposium in 2006, http://www.cjs.or.kr (2006).
2. Ministry of Environment, Guideline of Indoor Air Quality, http://www.me. go.kr (2003).
3. R. Siriwardane, M. Shen, E. Fisher, J. Poston and J. Shamsi, "Adsorption and Desorption on Solid Sorbents", US Department of Energy (2001).
4. J. T. Kim, J. S. Lee, J. S. Hong, J. K. Suh, C. H. Lee, and J. M. Lee, *J. of Kor. Ind. & Eng. Chem.*, **13**(4), 345 (2002).
5 K. Cheu, J. Nam, Y. Yun, and C. Soon, Fundamentals of adsorption, Proc. Int. Conf., D. LeVan (ed.), Kluwer Academic Pub., Boston, Massachusetts, pp.203-210 (1996).
6. G. Calleja, A. Jimenez, J. Pau, L. Dominguez, and P. Perez, *Gas Separation & Purification*, **8**(4), 247 (1994).
7. K. S. Walton, M. B. Abney, and M. Douglas LeVan, *Official Journal of the International Zeolite Association*, **91**(1/3), 78 (2006).
8. M. Kubota, H. Yoshida, C. Kyaw, F. Watanabe, H. Matsuda, M. Hasatani, and A. Saji, *Society of Chemical Engineers, Japan*, **31**(3), 204 (2005).
9. K. Kamiuto, P. Ermalina, and K. Ihara, *Applied Energy*, **69**(4), 285 (2001).