

제올라이트와 활성탄을 이용한 대기 중 CO₂ 흡착 및 재생 특성 Ambient CO₂ Adsorption and Regeneration Performance of Zeolite and Activated Carbon

박일건[†] · 홍민선 · 김범석 · 강호근*
IL-Gun Park[†] · Min-Sun Hong · Byum-Seok Kim · Ho-Geun Kang*

아주대학교 환경공학과 · *평화엔지니어링 기술연구원
Department of Environmental Engineering, Ajou University
*Pyunghwa Engineering Technique Research Institute

(2013년 3월 11일 접수, 2013년 4월 22일 채택)

Abstract : Direct Air Capture (DAC) technology using reusable energy is a plausible process to capture CO₂ from non-point sources. In this paper, adsorption and desorption were repeatedly tested using low concentration CO₂. Three types of adsorbents were examined in cyclic CO₂ adsorption and thermal regeneration. Adsorption capacities of zeolite 5A, zeolite 13X and activated carbon were 21 mg/g, 12 mg/g and 6 mg/g, respectively. Zeolite 5A shows the highest adsorption capacities after cyclic thermal regeneration.

Key Words : Zeolite 5A, Zeolite 13X, Activated Carbon, CO₂ Adsorption, Regeneration

요약 : 대기 중 CO₂ 포집 기술은 비점오염원 배출 CO₂를 포집할 수 있는 유일한 기술 중 하나이다. 본 논문에서는 저농도 CO₂를 이용한 흡착 실험을 수행하였다. 세 종류의 흡착제를 이용한 흡착과 열재생을 반복하는 실험을 수행한 결과 제올라이트 5A, 13X 그리고 활성탄의 CO₂ 흡착량은 21 mg/g, 12 mg/g 그리고 6 mg/g으로 나타났으며, 열재생 반복실험 결과에서 제올라이트 5A가 가장 우수한 흡착 성능을 보여주었다.

주제어 : 제올라이트 5A, 제올라이트 13X, 활성탄, 이산화탄소 흡착, 재생

1. 서론

화석 연료의 사용 증가로 인한 이산화탄소 배출의 증가로 급속한 지구의 온난화가 초래되었으며, 전 세계적으로 기후 변화에 따른 폐해는 앞으로 더욱 심각해질 것으로 전망하고 있다. 이와 같이 지구온난화로 인한 기후변화는 범 지구적인 환경문제로 이에 대한 대처가 시급한 실정이다. 국제에너지 기구(International Energy Agency, IEA)는 전 세계가 신재생 에너지를 주 에너지원으로 사용한다고 가정해도 2050년 이후 대기 중 이산화탄소 농도가 우려할 만한 수준으로 높아진다고 보고하고 있다.¹⁾ 이처럼 지구온난화와 기후변화는 인류의 미래에 지대한 영향을 미칠 것이며 이에 대한 대비책으로 대기 중 이산화탄소 농도를 혁신적으로 저감할 수 있는 기술 개발이 시급히 요구되고 있다. 현재 지구상 평균 CO₂ 농도는 390 ppm²⁾이며, 질량으로는 3조톤에 이르고, 매년 150 억톤의 CO₂가 대기 중으로 배출되 평균 2 ppm씩 증가하고 있다. 온실가스에 의한 복사강제력은 2.6 W/m²으로 추산되고, 그 중 CO₂에 의한 것이 1.7 W/m²으로 나머지 0.9 W/m²이 CH₄, N₂O, CFC-12, CFC-11로 추정된다. 현재의 추세대로 라면 Fig. 1과 같이 2040년에는 450 ppm³⁾을 상회하여 생태계 및 수자원 등의 회복이 어려운 상태로 진행될 것으로 예상된다. 점오염원에서 배출되는 고농도 CO₂ 포집기술은

많은 연구자들에 의해 연구가 진행되어 왔으나 수송 및 주택 등에서 배출되는 50%에 육박하는 비점오염원⁴⁾ 배출 CO₂를 제거하는 기술은 미비한 실정으로 대기 중 CO₂를 효율적으로 제거하는 기술(Direct Air Capture technology; DAC)이 미국, 캐나다^{5,6)}에서 제안되었으며 이에 대한 경제성 및 타당성을 미국 물리학회에서 2년간 수행하였다.⁷⁾ DAC는 신재생 에너지를 이용할 수 있는 장점이 있어 향후 대기 중 온실가스를 저감할 수 있는 대안으로 떠오르고 있다.

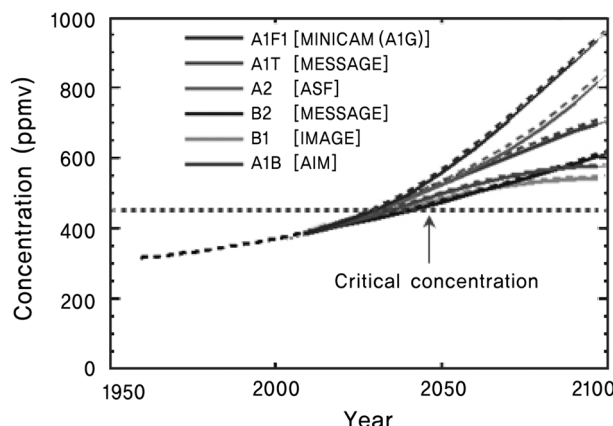


Fig. 1. Projection of CO₂ concentrations using six circulation models.

[†] Corresponding author E-mail: park1302@ajou.ac.kr Tel: 031-219-2407 Fax: 070-7500-5350

이에 본 연구에서는 흡착능력이 우수한 제올라이트 5A, 13X⁹⁾와 활성탄을 이용하여 대기 중 저농도의 이산화탄소 저감을 위한 적용 가능성을 도출하고자 실험실 규모에서 저농도의 이산화탄소 흡착 및 재생 성능을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료

실험에 사용된 흡착제는 각각 2 mm의 구형 제올라이트 5A, 13X (Cosmo Fine Chemicals, Korea)와 펠렛 형태의 활성탄(가야활성탄)으로 실험 전에 원료 흡착제의 불순물을 제거하기 위해 200℃의 진공 건조오븐에서 6시간 건조하여 사용하였다.

2.2. 흡착제 특성 분석

흡착제의 특성은 BET (Brunauer-Emmett-Teller)⁹⁾ 비표면적 측정장치(Micro-metric, ASAP-2010)를 사용하여 77.4 K에서 흡착제의 질소등온흡착곡선을 측정하여 비표면적(S_{BET})은 BET 식으로, 외부비표면적(S_{EXT})은 t-method를 사용하여 계산하였고, BET 비표면적으로부터 외부비표면적을 뺀 값으로 미세기공표면적(S_{micro})을 구하였다. 총세공부피(V_{total})와 미세공부피(V_{micro})는 상대압력(p/p_0) 0.99에서의 액체질소부피와 t-plot 직선의 절편 값으로부터 각각 계산하였고, BJH (Barrett-Joyner-Halenda) method¹⁰⁾를 이용하여 평균세공지름(D_{pore})을 구하였다.

2.3. 이산화탄소 흡착 성능평가

CO₂ 흡착 성능평가는 Fig. 2와 같은 고정층 흡착장치로 가스주입부, 흡착반응기, 탈착반응기, 가스분석계측부로 구성되어 있다. 흡착반응기는 길이 50 cm, 직경 6 cm 크기의 아크릴로 제작하였고, 반응기 내부에 흡착제를 각각 50 g씩 충전하였다.

흡착물질로 사용된 CO₂ 표준가스(Deokyang Co.)는 저농도에서 흡착제의 흡착 특성을 도출하기 위하여 대기 중 저농

Table 1. Specifications of CO₂ standard gas used in this experiment

Components	Specifications
CO ₂	700 ppm
N ₂	balance

도의 CO₂ 조건을 고려하여 질소를 balance로 한 저농도의 표준가스를 사용하였고, 반응기에 유입되기 전에 유량계를 통해 일정하게 공급하였다. Table 1은 흡착물질로 사용된 표준가스의 조성을 나타낸다.

또한, 대기 중 조건을 고려하여 상온(25℃), 상압(1 atm)에서 흡착실험을 수행하였고, CO₂ 가스는 가스분석기(KIMO-AQ200)를 반응기 출구에 설치하여 by-pass를 통해 입구농도와 출구농도를 실시간으로 측정하였다.

흡착제에 흡착된 CO₂의 흡착량은 파과곡선(breakthrough curve)을 이용하여 식 (1)과 같은 물질수지 식으로부터 계산하였다.^{11,12)}

$$q = \frac{FC_i}{w} \left[t_s - \int_0^{t_s} \left(\frac{C_o}{C_i} \right) dt \right] \quad (1)$$

여기서,

q : CO₂의 흡착량(mol/g)

F : 흡착반응기로 유입된 가스의 유량(mL/min)

C_i : 흡착반응기 입구에서의 CO₂ 농도(ppm)

C_o : 흡착반응기 출구에서의 CO₂ 농도(ppm)

w : 흡착제의 질량(g)

t_s : 입구농도와 출구농도가 같아지는 시간(min)이다.

2.4. 이산화탄소 재생 성능평가

흡착제의 재생 성능평가를 위해 Fig. 2와 같이 탈착반응기는 고온에서도 안정한 SUS 재질로 제작하였고, 반응기 내부의 온도를 조절하기 위하여 전기히터를 설치하였다. 흡착제의 재생 성능은 흡착공정에서 CO₂가 포화 흡착된 흡착제를 탈착반응기에 충전하고, CO₂를 포함하지 않는 고순도 질소

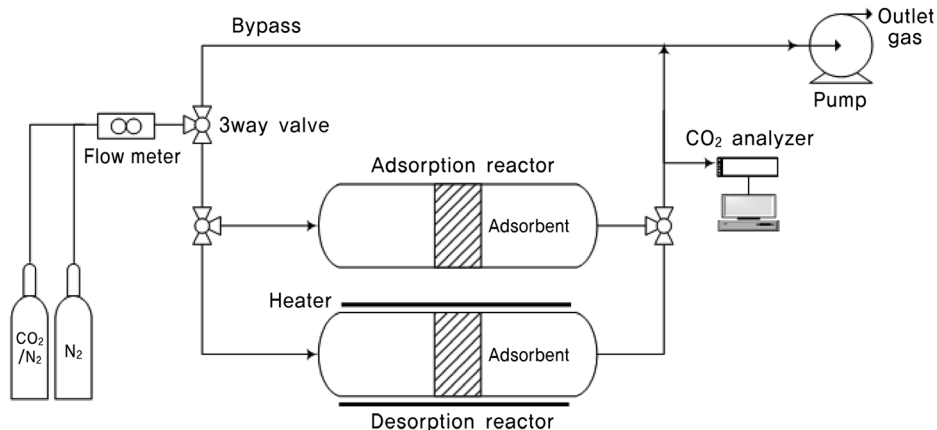


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 2. Structural properties of adsorbents

Adsorbent	Surface area			Pore volume		Pore size
	S _{BET} (m ² /g)	S _{Micro} (m ² /g)	S _{EXT} (m ² /g)	V _{Total} (cm ³ /g)	V _{Micro} (cm ³ /g)	Diameter (Å)
Zeolite 5A	1,099	970	129	0.44	0.36	16.3
Zeolite 13X	603	557	46	0.28	0.20	18.9
AC	632	560	72	0.28	0.22	17.4

가스(99.9%)를 3 L/min의 유량으로 반응기 내로 일정하게 흘러주면서 200℃ 온도에서 3시간 동안 탈착공정을 진행하였다. CO₂가 완전 탈착된 재생 흡착제를 흡착반응기에 충전하고, 3 L/min의 유량으로 CO₂ 표준가스를 주입하면서 흡착실험을 수행하였다. 이후 동일한 반복으로 흡착 후 재탈착하는 과정을 반복 수행하면서 흡착제의 재생 성능을 도출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제의 특성

Table 2는 흡착제의 비표면적, 세공부피 그리고 평균세공 크기를 나타낸 것으로 제올라이트 5A의 비표면적이 1,099 m²/g으로 가장 넓은 것으로 나타나 제올라이트 13X(603 m²/g), 활성탄(632 m²/g)에 비해 흡착능이 우수할 것으로 판단된다. 평균세공지름은 제올라이트 5A가 16.3 Å, 제올라이트 13X가 18.9 Å, 활성탄이 17.4 Å으로 IUPA (International Union of Pure and Applied Chemistry)에서 규정한 20 Å 이하의 미세공(micropore)임을 알 수 있다. CO₂의 kinetic diameter가 3.3 Å^{13,14)}인 점으로 미루어 볼 때 본 연구에서 사용하는 흡착제는 흡착하고자 하는 CO₂ 기체보다 큰 기공을 보유하고 있어 미세공 채움이 일어날 수 있는 조건에 부합하는 것으로 분석되었다.

3.2. 흡착제의 이산화탄소 흡착 성능

Fig. 3-5는 각각의 흡착제의 유량에 따른 CO₂의 파과곡선을 나타낸 것이다. 일반적으로 출구농도가 입구농도의 약 10%가 되는 점을 파과점이라고 하며, 파과점 이후 출구농도는 급격히 증가하여 포화상태에 도달하게 된다. 제올라이트 5A의 경우 유량이 1 L/min일 때 파과시간이 413분, 2 L/min일 때 137분, 3 L/min일 때 122분으로 나타났다. 제올라이트 13X의 경우 1 L/min일 때 파과시간이 51분, 2 L/min일 때 24분, 3 L/min일 때 4분으로 나타났다. 또한, 활성탄의 경우 1 L/min일 때 파과시간이 75분, 2 L/min일 때 29분, 3 L/min일 때 10분으로 나타났고, 파과점 이후에는 CO₂ 농도가 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 파과곡선에서도 나타났듯이 제올라이트 5A와 13X, 활성탄의 CO₂ 흡착에 있어서 제올라이트 5A는 다른 흡착제에 비해 흡착 지속시간이 길게 나타나 CO₂에 대한 흡착능이 가장 우수한 것으로 나타났다.

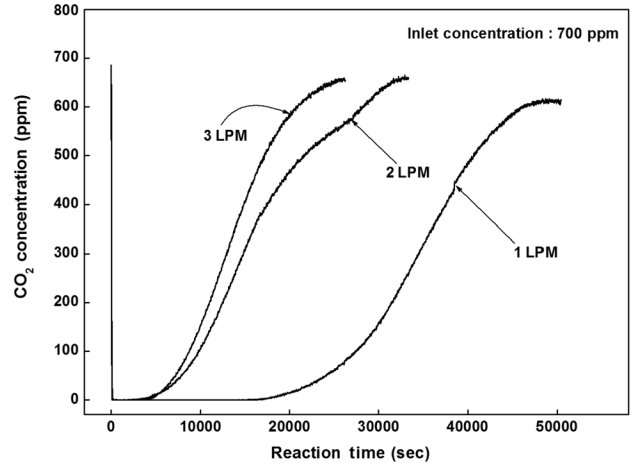


Fig. 3. Breakthrough curves of CO₂ on zeolite 5A under various flow rates.

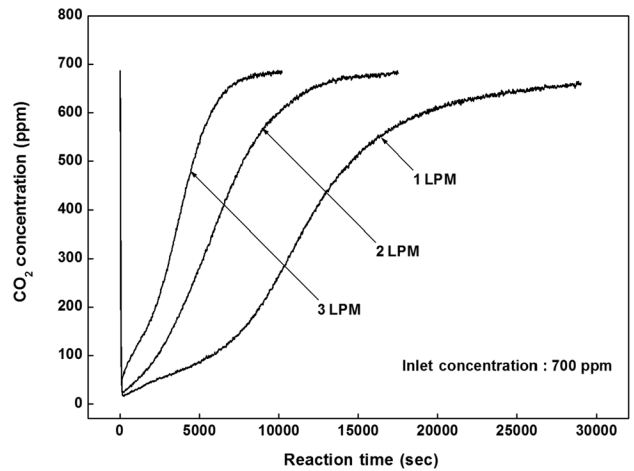


Fig. 4. Breakthrough curves of CO₂ on zeolite 13X under various flow rates.

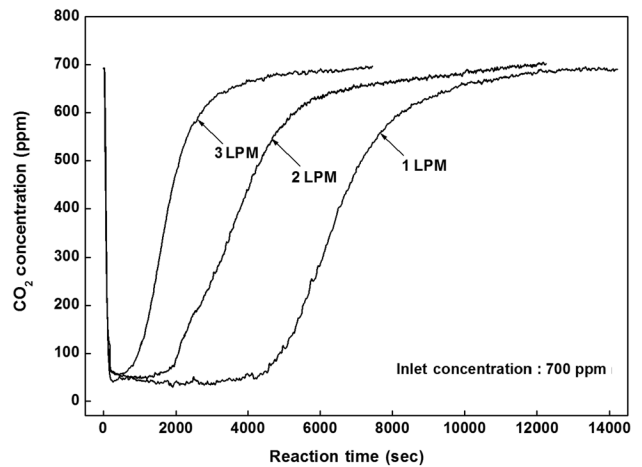


Fig. 5. Breakthrough curves of CO₂ on activated carbon under various flow rates.

모든 흡착제는 유량이 증가할수록 흡착능이 감소하는 것으로 나타났는데 이는 일반적으로 유량이 클수록 반응기 내에서의 체류시간 즉, 반응시간이 감소하기 때문인 것으로

Table 3. Breakthrough time on adsorbent under various flow rates

Adsorbent	Breakthrough time		
	1 L/min	2 L/min	3 L/min
Zeolite 5A	413 min	137 min	122 min
Zeolite 13X	51 min	24 min	4 min
Activated carbon	75 min	29 min	10 min

Table 4. Adsorption amount of CO₂ on adsorbents

Adsorbent	CO ₂ adsorbed amount	
	mmol-CO ₂ /g-adsorbent	mg-CO ₂ /g-adsorbent
Zeolite 5A	0.48	21
Zeolite 13X	0.27	12
Activated carbon	0.14	6

유량이 증가할수록 흡착제에 접촉되는 CO₂ 양이 증가하여 빨리 포화되는 것으로 판단된다. 반대로 유량이 감소하면 흡착시간이 증가하게 되는데 이는 흡착 반응에 필요한 시간이 증가하게 되어 흡착제의 미세한 기공에도 흡착이 일어나기 때문이다. Table 3은 각각의 흡착제의 파과시간을 나타낸다.

Table 4는 Fig. 3~5의 파과곡선으로부터 식 (1)을 적용하여 계산한 각각의 흡착제의 CO₂ 흡착량을 나타낸 것이다. 제올라이트 5A는 21 mg/g으로 13X나 활성탄에 비해 CO₂ 흡착량이 가장 많은 것으로 나타났다. 5A의 경우 13X에 비해 1.8 배, 활성탄에 비해 3.5배 CO₂를 더 흡착하는 것을 알 수 있다. 이는 3.1에서 살펴보았듯이 제올라이트 5A의 경우 제올라이트 13X와 활성탄에 비해 비표면적이 넓고, 표면에 미세공이 고루 분포하여 상대적으로 흡착능력이 우수한 것으로 판단된다.

Mulloth¹⁵⁾은 Toth equation을 이용하여 상온(25°C) 조건에서의 제올라이트 5A의 CO₂ 흡착량을 계산한 결과 0.0213 g-CO₂/g-adsorbent 으로 본 연구의 결과와 유사한 것으로 나타났다.

3.3. 흡착제의 재생 성능

흡착제의 재생 성능평가는 CO₂가 포화 흡착된 흡착제를 질소 분위기 하에서 200°C 온도에서 3시간동안 탈착한 후 흡착하는 공정을 3회 반복 실험을 통하여 흡착제의 재생 성능을 도출하였다. Fig. 6~8은 각각의 흡착제의 재생 성능을 나타낸 것이다. 모든 흡착제는 반복 재생 시 흡착능력이 조금씩 감소하는 것으로 나타났다. 제올라이트 5A의 경우 제올라이트 13X나 활성탄에 비해 흡착능력이 가장 우수하나 수분에 대한 저항력이 약하여 수분 증가 시 흡착능력이 감소하는데 Fig. 6에서 보는 바와 같이 3회 재생 시 흡착능력이 감소하는 것은 재생을 반복하는 과정에서 수분의 일부가 흡착이 된 것으로 판단된다. 활성탄의 경우 재생 횟수가 증가할수록 CO₂ 흡착능력이 급격히 저하되는 것을 알 수 있으며 특히, 3회 이상 재생 시에는 흡착능력이 현격히 낮아지는 것으로 나타났다. 이는 활성탄의 경우 흡착결과 결합제기가 낮아 제올라이트 보나 낮은 온도에서 탈착이 잘 이루어지나 고

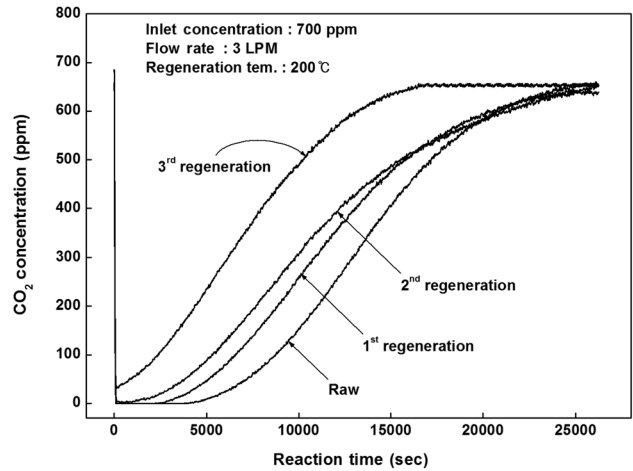


Fig. 6. CO₂ adsorption of regeneration before and after on zeolite 5A.

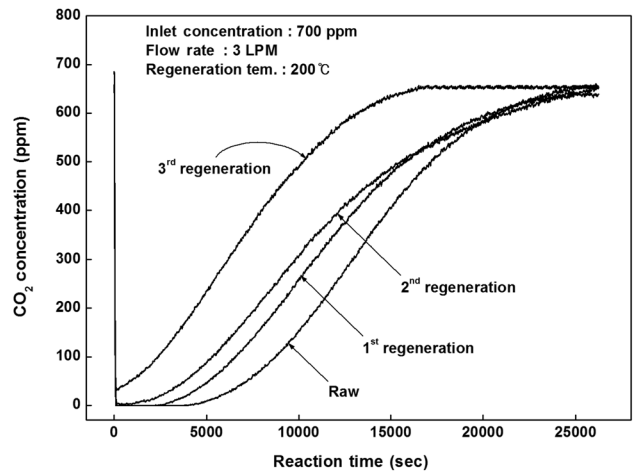


Fig. 7. CO₂ adsorption of regeneration before and after on zeolite 13X.

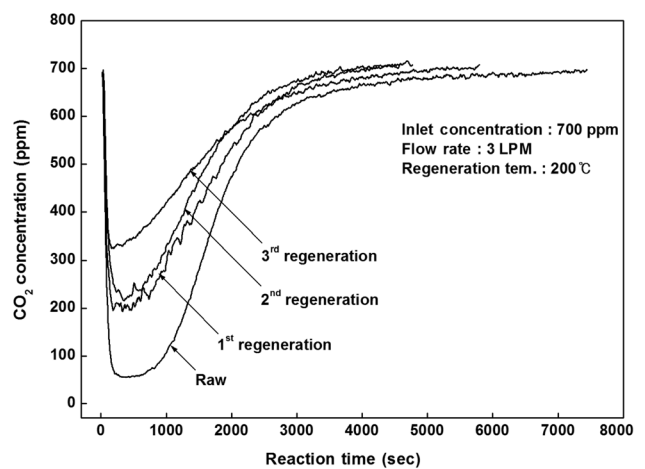


Fig. 8. CO₂ adsorption of regeneration before and after on activated carbon.

온의 열에 의한 활성탄의 구조적 균열에 의해 표면에 미세공과 더불어 다수의 중기공(mesopore) 및 대기공(macropore)이 나타나 재생 시 흡착 성능이 감소하는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 흡착능이 우수한 제올라이트 5A, 13X와 활성탄을 이용하여 실험실 규모에서 저농도의 CO₂ 흡착 및 재생 특성을 조사함으로써 대기 중 저농도의 CO₂ 저감을 위한 적용 가능성을 고찰하였으며, 다음 결과를 도출하였다.

1) 흡착제의 특성 분석 결과 비표면적은 제올라이트 5A가 1,099 m²/g으로 제올라이트 13X(603 m²/g)와 활성탄(632 m²/g)에 비해 넓게 나타났고, 모든 흡착제는 20 Å 이하의 미세공(micropore)으로 CO₂의 kinetic diameter가 3.3 Å 인 점으로 미루어 볼 때 미세공 채움이 일어날 수 있는 조건에 부합하는 것으로 나타났다.

2) 흡착제의 CO₂ 흡착 성능 결과 제올라이트 5A의 경우 유량이 1 L/min일 때 파과시간이 413분, 2 L/min일 때 137분, 3 L/min일 때 122분으로 다른 흡착제에 비해 흡착 지속 시간이 길게 나타나 CO₂에 대한 흡착능이 가장 우수한 것으로 나타났다.

3) CO₂ 흡착량은 제올라이트 5A가 21 mg/g으로 13X에 비해 1.8배, 활성탄에 비해 3.5배 CO₂를 더 흡착하는 것으로 나타났다.

4) 흡착제의 재생 성능은 모든 흡착제에서 반복 재생 시 흡착능이 조금씩이 감소하는 것으로 나타났다. 제올라이트 5A의 경우 수분에 대한 저항력이 약하여 수분 증가 시 흡착능력이 감소하는데 3회 재생 시 흡착능이 감소하는 것은 재생을 반복하는 과정에서 수분의 일부가 흡착이 된 것으로 판단된다. 활성탄의 경우 재생 횟수가 증가할수록 CO₂ 흡착능이 급격히 저하되는 것으로 나타났다.

향후 본 연구를 통해 도출된 결과는 대기 중 저농도 CO₂ 저감 공정에 활용이 가능할 것으로 기대된다.

사사

본 연구는 국토해양부 건설기술혁신사업의 연구비 지원(과제번호 11-기술혁신A04)에 의해 수행되었습니다.

KSEE

참고문헌

1. IEA, "Prospects for CO₂ capture and storage," Energy technology analysis, pp. 27~36(2004).
2. U.S. National Oceanic & Atmospheric Administration (NOAA) Earth System Research Laboratory Home Page, <http://www.esrl.noaa.gov>(2013).
3. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) data distribution centre Home Page, <http://www.ipcc-data.org>(2001).
4. U.S. Environmental Protection Agency Home Page, <http://www.epa.gov/climatechange/ghgemissions>(2011).
5. Holmes, G. and Keith, D. W., "An Air-Liquid Contactor for Large-Scale Capture of CO₂ from Air," *Philosophical Trans. Royal Society A-Mathematical, Phys. Eng. Sci.*, **370**, 4380~4403(2012).
6. Keith, D. W., Heidel, K. and Cherry, R., "Capturing CO₂ from the atmosphere: Rationale and Process Design Considerations. Geo-Engineering Climate Change," Cambridge University Press, pp. 107~126(2010).
7. American Physical Society, "Direct Air Capture of CO₂ with chemicals," pp. 1~72(2011).
8. Cho, Y. M., Lee, J. Y., Kwon, S. B., Park, D. S., Choi, J. S. and Lee, J. Y., "Adsorption and desorption characteristics of carbon dioxide at low concentration on Zeolite 5A and Zeolite 13X," *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, **27**(2), 191~200(2011).
9. Bansal, R. C. and Goyal, M., "Activated carbon adsorption," CRC press, NW, pp. 97~112(2005).
10. Johan, C. G., Louk, A. A. P. and Javier, P. R., "Pore size determination in modified micro and mesoporous materials-Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis," *Micro. Mesop. Mater.*, **60**, 1~17 (2003).
11. Kim, D. J., Kim, J. W. and Yie, J. E., "Temperature-programmed adsorption and characteristics of honeycomb hydrocarbon adsorbent," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**(25), 6589~6592(2002).
12. Han, J. U., Kim, D. J., Kang, M., Kim, J. W., Kim, J. M. and Yie, J. E., "Study of CO₂ adsorption characteristics on acid treated and LiOH impregnated activated carbons," *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **16**(3), 312~316(2005).
13. Deanna, M. D., Berend, S. and Jeffrey, R. L., "Carbon dioxide capture-prospects for new materials," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 6058~6082(2010).
14. ChMaria, L., Carreon, S. L. and Moises, A. C., "AIPO-18 membranes for CO₂/CH₄ separation," *Chem. Commun.*, **48**, 2310~2312(2012).
15. Mulloth, L. M. and Finn, J. E., "Carbon dioxide adsorption on a 5A zeolite designed for CO₂ removal in spacecraft cabins," NASA Ames Research Center, pp. 1~9(1998).