

PE8) 알칼리금속으로 이온교환된 제올라이트에 의한 저농도 이산화탄소 흡착 특성 연구

CO₂ Adsorption by Ion Exchanged Zeolites with Alkali Metals

이경미 · 김호경 · 조영민¹⁾

경희대학교 환경응용과학과, ¹⁾경희대학교 환경응용화학대학

1. 서 론

화석 연료의 연소에 의해 발생하는 배가스 중 이산화탄소는 온실 효과 기여도가 55% 이상을 차지하고 있다. 이에 따라 전 세계적으로 지구 온난화의 대책 중 하나로 이산화탄소 제어에 관한 많은 연구가 진행되고 되고 있다. 이산화탄소 제거, 회수 기술 중 흡착제를 이용한 흡착법은 공정 부피가 비교적 작고, 고농도 기체 처리에 유리한 장점이 있다(Vincent et al., 2002).

흡착 공정에서 가장 중요한 요소는 적절한 흡착제 선정에 있다. 가스를 분리하기 위하여 흡착제는 넓은 표면적과 높은 흡착량, 그리고 높은 선택성이 요구된다. 특히 제올라이트는 높은 비표면적과 3차원 공극 연결 구조로 이산화탄소에 대한 우수한 흡착능을 기대할 수 있다(Stacey et al., 2003). 또한 제올라이트에 화학적으로 처리를 함으로써 이산화탄소에 대한 선택성을 향상시킬 수 있다. 이산화탄소는 큰 극성화도를 갖는 산성기체이므로 기존 흡착제에 염기성을 향상시킴으로써 이산화탄소에 대한 흡착능을 높일 수 있다(Zou Yong et al., 2001).

본 연구에서는 연소배가스로부터 이산화탄소를 선택적으로 분리하기 위하여 상용 제올라이트에 다양한 알칼리 금속염을 이온 교환법을 이용하여 흡착능 향상을 기대할 수 있는 흡착제를 제조하고자 하며, 또한 알칼리 처리된 제올라이트 흡착제의 이산화탄소에 대한 흡착 특성을 살펴보고자 한다.

2. 연구 방법

본 연구에서는 상용 제올라이트 13X(UOP)를 염기성 수용액 내에서 이온 교환시켜 흡착 활성도를 향상시키고자 하였다. 균일한 이온교환을 위하여 제올라이트를 분말 형태로 분쇄하였고 이를 0.1M, 0.5M, 1M의 알칼리 금속염 수용액에 함침시켜 이온 교환시켰다. 본 연구에서 선택한 알칼리금속은 Ca, K, Mg으로써 아세테이트 계열의 염화물을 이온 교환용 전구체로 사용하였다. 이 때 수용액은 60~70℃로 유지하였고, 24시간 함침 후 이온교환수 또는 증류수로 여러번 세척하여 잔류화합물을 제거하였다. 이러한 과정을 3회 반복 후 120℃에서 건조하였으며, 이온 교환된 제올라이트 분말에 바인더를 첨가하여 약 3mm의 pellet 형태로 제조하였다. 이때 바인더는 PVA(5%)를 사용하였다. Pellet을 다시 120℃에서 건조 후, 500℃에서 6시간 소성시켜 최종 흡착제를 완성하였다.

제조된 흡착제의 흡착특성을 파악하기 위해 CO₂ 분석기(SenseAir, ASEN ALARM)를 이용하여 흡착량을 측정하였다. 흡착층으로 유입되는 유체는 상향흐름이 되도록 설계하였고, 유량은 MFC를 이용하여 조절하였고, CO₂와 공기의 혼합을 통하여 시험용 가스의 농도를 조절하였다. 본 연구에서는 시험용 가스의 공급 농도를 3,000ppm으로 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

알칼리 금속으로 이온 교환된 제올라이트의 비표면적은 BET(Quantachrome, MS-22) 분석을 통하여 관찰하였다. 그 결과 표 1에서 보는 바와 같이 제조된 제올라이트 pellet형은 기존 상업용 제올라이트 13X와 큰 차이를 보이지 않거나 약간 넓은 표면적을 갖는 것을 확인할 수 있다. Ca 아세테이트 0.5M로 이온 교환된 시료가 가장 큰 비표면적을 갖는 것으로 나타났다.

Table 1. BET Surface area for chemical modified adsorbents.

Sample	Zeolite 13X	Z-Ca 0.1M	Z-Ca 0.5M	Z-Ca 1M	Z-K 0.1M	Z-K 0.5M	Z-K 1M	Z-Mg 0.1M	Z-Mg 0.5M	Z-Mg 1M
Surface area (m ² /g)	580.5	620.3	710.1	670.2	701.1	730.00	620.3	600.8	571.1	600.1

그림 1은 알칼리 처리된 제올라이트 흡착제의 흡착성능을 비교한 결과이다. 결과에서 보는 것처럼 Ca로 이온 교환된 제올라이트의 경우 가장 높은 흡착량을 보이고 있다. 이온 치환된 양이온은 공극 내부의 정전기장에 영향을 미치고 이는 흡착과 흡착 표면의 상호작용에 영향을 주어 흡착량의 차이를 보이는 것이다. CO₂의 탄소 원자는 산소 원자에 비해 전자밀도가 낮아 부분적으로 양전하를 띤다. 따라서 전하의 중성화를 위하여 금속 양이온에서 얻은 음전하와 결합하고자 하는 성향이 있다. 즉 쉽게 음전하를 주는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 경우, 이러한 염기 자리를 증가시켜 이산화탄소와 같은 산성가스 분자에 대한 친화도를 향상시키게 되며, 이는 흡착능 증가로 이어지게 된다. 그림 1에서처럼 알칼리 금속의 경우 이온 교환하지 않은 Na형 제올라이트 13X가 K로 치환된 경우보다 더 우수한 흡착량을 갖으며, 알칼리 토금속의 경우는 Ca로 치환된 제올라이트가 Mg에 비하여 더 우수한 흡착능을 갖는 것을 알 수 있다.

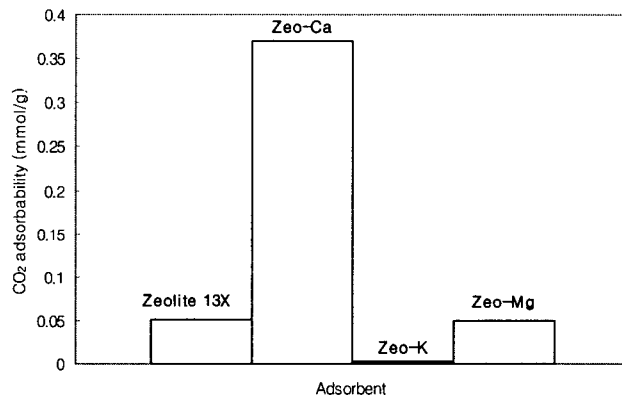


Fig. 1. Adsorption capacity of CO₂ on ion exchanged adsorbents.

사 사

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업(RTI05-01-02) 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

- Stacey E. Siporin, Brian C. McClaine, and Robert J. Davis (2003) Adsorption of N₂ and CO₂ on zeolite X exchange with Potassium, Barium or Lanthanum, *Langmuir*, 19, 4707-4713.
- Pressure swing adsorption for carbon dioxide sequestration from exhaust gases, *Separation and Purification Technology*, 28, 161-171.
- Zou Yong, Vera G. Mata, and Alirio E. Rodrigues (2001) Adsorption of carbon dioxide on chemically modified high surface area carbon-based adsorbents at high temperature, *Adsorption*, 7, 41-50.