

양이온 함침 활성탄에서의 저농도 이산화탄소 상온 흡착특성

Ambient Adsorption of Low-level Carbon Dioxide by Metal Treated Activated Carbon

이 경 미 · 조 영 민*

경희대학교 환경학 및 환경공학과, 환경연구센터

(2009년 4월 7일 접수, 2009년 6월 16일 수정, 2009년 7월 20일 채택)

Kyung-Mi Lee and Young-Min Jo*

Department of Environmental Science & Engineering, Kyunghee University,
Gyeonggido, Korea

(Received 7 April 2009, revised 16 June 2009, accepted 20 July 2009)

Abstract

Carbon based sorbents for CO₂ adsorption were prepared by impregnation with alkali metals (Li⁺, K⁺) and alkaline earth metals (Ca²⁺, Mg²⁺). BET surface area of test sorbents was lower than the intrinsic activated carbon. In particular, impregnation of Ca²⁺ or Mg²⁺ resulted in lower surface area of specific adsorption sites than that of Li⁺ or K⁺. While the adsorption capacity for CO₂ was high in the sorbents containing Ca²⁺ and Mg²⁺, strong interaction with CO₂ would cause to drop the capacity after regeneration. The adsorption was found high relatively in the flow with a high concentration of CO₂ and in a low flow rate. The adsorption isotherm for the present modified AC sorbents fits well with the Freundlich model.

Key words : Carbon dioxide, Activated carbon, Alkali metal, Adsorption, Isotherm model

1. 서 론

에너지 절약과 쾌적하고 안전한 실내공기환경에 대한 요구에 부응하여 환기설비의 기준과 그에 따른 세부규정이 재·개정되고 있으며, 환기시스템의 설치와 의무화되고 있다(김광현 등, 2008). 실내 공기 유해물질 중 이산화탄소는 실내 환기상태의 척도로

저농도에서는 인체에 무해하나 실내공간 내에서 5,000 ppm 이상의 농도에 장기간 노출시 피로감, 졸음 및 두통을 유발시킴으로 인해 보건상의 문제로 대두되고 있다(박정민 등, 2005). 더불어 이산화탄소는 온실 가스 중 하나로 지구 온난화 현상의 요인 중 가장 많은 부분을 차지하기 때문에 이산화탄소를 감소시키기 위한 다양한 연구들이 진행 중에 있다(Eva *et al.*, 2008).

실내 공기질 개선의 일환으로 다중이용시설의 이산화탄소 제어에 가장 적절한 기술은 흡착공정으로

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)31-201-2485, E-mail : ymjo@khu.ac.kr

알려져 있다(전종기 등, 2004; Vincent *et al.*, 2002). 흡착공정은 설비가 간소하고, 탈착 조건에 의해 흡착제의 반복 사용 및 자원 회수 등을 할 수 있는 장점이 있기 때문에 많은 연구가 이루어져 왔다. 특히 혼합 가스로부터 오염물질을 제거하거나 회수하는데, 낮은 에너지 비용으로 탁월한 효과를 얻을 수 있어 각광받는 기술 중 하나이다. 흡착은 흡착제의 표면과 피흡착물질 사이의 결합상태에 따라 화학적 흡착과 물리적 흡착으로 구분할 수 있다. 화학적 흡착은 전자의 이동으로 결합되는 경우를 뜻하며, 물리적 흡착은 Van der Waals나 정전기적 힘에 의해 결합된 상태를 의미한다. 특히 물리적 흡착의 경우 일반적으로 결합 세기가 약하여 탈착되기가 쉽지만 혼합가스 내에 포함되어 있는 특정 가스만의 흡착제거가 매우 어려운 것으로 알려져 있다(Tatsuya *et al.*, 1993). 반면에 화학적 흡착은 특정 가스에 대한 흡착은 매우 우수하지만 재생에너지가 많이 필요하거나 불가능한 특징이 있다.

흡착공정에서 흡착제 선정은 흡착 성능을 결정하는 데 가장 중요한 요소이다. 이에 따라 흡착 성능을 향상시키기 위한 흡착제 개발에 관한 연구가 다양하게 진행되고 있다(Arenillas *et al.*, 2005). 흡착제는 흡착량뿐만 아니라 분리하고자 하는 혼합 가스 내에서 제거하고자 하는 물질에 대한 높은 선택도를 가지고 있어야 하며, 재생 후에도 안정적인 흡착 성능을 유지해야 하며, 흡·탈착 반복 시행 후에도 기계적 강도가 유지되어야 한다(Zou *et al.*, 2002).

흡착공정에 이용되는 대표적인 흡착제로는 활성탄을 들 수 있다. 활성탄은 다공성의 탄소질 집합체로서 내부표면적이 넓고, 비극성이며, 물리·화학적으로 안정성이 뛰어나 공기 정화 및 용제 회수 분야 등에도 광범위하게 활용되고 있다(강경호 등, 2007). 그러나 순수 활성탄으로는 이산화탄소에 대한 흡착 성능의 한계가 있으며, 수분 및 혼합가스 내에서의 선택도가 낮아 흡착공정의 효율성을 높이기 위해 활성탄 표면 개질에 대한 연구가 다양하게 진행되고 있다(한재욱 등, 2005).

본 연구에서는 실내공기 중 이산화탄소에 대한 흡착 성능을 증가시키기 위하여 순수 활성탄에 다양한 종류의 금속염을 함침시킴으로써 이산화탄소와의 친화력을 향상시키고자 하였으며, 이에 대한 흡착 특성을 다양한 조건에 따라 평가하였다. 또한 흡착 평형

량 측정결과를 흡착등온모델식에 적용하여 흡착메카니즘의 특성을 해석하였다.

2. 실험

2.1 흡착제 제조

알칼리 금속과 알칼리 토금속은 흡착제 표면에서 활성화된 염기점을 제공함으로써 이산화탄소를 비롯한 산성가스와 친화력을 증가시켜주는 역할을 한다(Tatsuro *et al.*, 1998). 본 연구에서는 직경 4 mm인 입상 활성탄(Calgon, USA)을 기본 흡착제로 사용하였다. 화학개질을 위한 염화물은 원소주기율표상의 1~2족 계열(Li, K, Ca, Mg)로서 각각의 전구물질로 LiCl, CH₃COOK, Ca(CH₃COO)₂, Mg(CH₃COO)₂를 사용하였다. 준비된 화합물을 각각 증류수에 용해시켜 0.1, 0.5, 1 M 농도의 수용액을 준비하였다. 알칼리 금속과 알칼리 토금속이 종류별로 녹아있는 수용액 500 mL에 활성탄 50 g을 각각 정량하여 혼합한 후 25°C에서 24시간 동안 함침시켰다. 금속 성분을 함침시킨 활성탄 입자는 증류수로 반복세척하여 잔류 화합물을 제거한 후, 120°C에서 2시간 동안 건조시켜 최종 시험용 흡착제를 완성시켰다.

완성된 흡착제의 비표면적은 BET 장치(Quantachrome-MS22)를 이용하여 측정하였다. 제조된 흡착제를 400°C 조건에서 전처리를 시행하여 수분 및 불순물을 제거한 후 질소가스에 대한 단일층 흡, 탈착량을 측정하여, BET 등온식으로부터 비표면적을 측정하였다.

2.2 이산화탄소 흡착시험

흡착실험을 위하여 그림 1과 같이 석영 유리 재질의 고정층 흡착 반응기(adsorption column)를 제작하여 본 연구에서 제조한 흡착제의 이산화탄소 흡착능을 측정하였다(이경미 등, 2008). 흡착반응기로 유입되는 유체가 상향 흐름이 되도록 장치를 구성하였고, 유입가스는 이산화탄소 표준가스에 건조공기로 희석하여 1,000 ppm에서 5,000 ppm까지 조절할 수 있도록 준비하였다. 반응기 내부 압력은 후단에 설치한 back pressure regulator를 이용하여 최고 1기압까지 변화를 주었다. 흡착층을 통과한 이산화탄소의 농도는 이산화탄소 분석기(SenseAir, ASEN ALARM)를

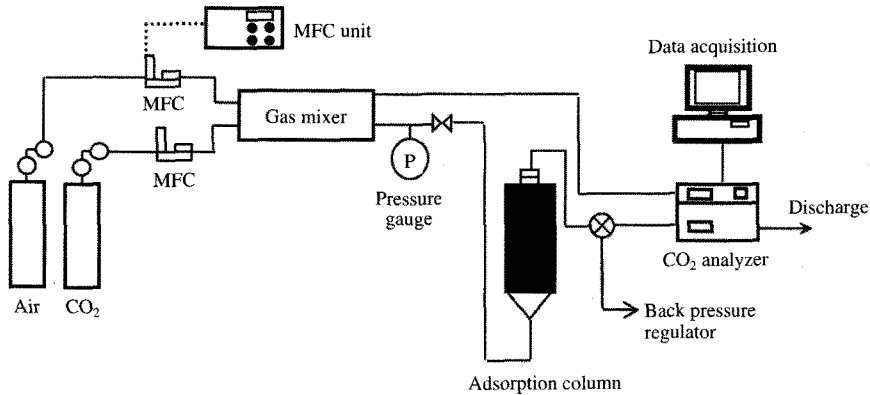


Fig. 1. Schematic diagram of experimental set-up.

Table 1. BET surface area of modified carbons with chemical treatment.

Adsorbents	AC-raw	AC-Li (0.1 M)	AC-Li (0.5 M)	AC-Li (1 M)	AC-K (0.1 M)	AC-K (0.5 M)	AC-K (1 M)
Surface area (m ² /g)	1215.2	1101.6	1027.8	997.5	1098.7	1045.2	1002.9
Adsorbents	AC-Ca (0.1 M)	AC-Ca (0.5 M)	AC-Ca (1 M)	AC-Mg (0.1 M)	AC-Mg (0.5 M)	AC-Mg (1 M)	-
Surface area (m ² /g)	897.2	801.8	682.9	998.7	810.2	718.3	-

이용하여 측정하였고, 측정된 데이터는 전산처리하여 실시간으로 저장되도록 구성하였다.

제조한 흡착제의 이산화탄소에 대한 흡착량은 흡착반응 시간에 대한 파과곡선을 이용하여 다음 식에 의해 계산하였다.

$$q = \frac{Q \cdot C_i}{W} \left[\int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C_0}{C_i} \right) dt \right] \quad (1)$$

이때 q 는 몰 흡착량을 의미하며, Q 는 반응기 내로 유입되는 가스유량, W 는 흡착제 질량, C_i 와 C_0 는 흡착 반응기의 전-후단에서의 이산화탄소 농도, 그리고 t_s 는 포화 흡착되기까지의 시간을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 다공성 구조로 구성되어 있는 활성탄에 알칼리 금속과 알칼리 토금속의 양이온을 교환시킨 흡착제를 제조하였다. 제조한 흡착제의 기본 특성을 관찰하고, 고정층 반응기를 이용하여 이산화탄

소에 대한 흡착특성을 평가하였으며, 이때 이산화탄소의 농도는 다중이용시설의 실내공간에서 발견되는 비교적 고농도인 3,000 ppm을 기준으로 적용하였다.

3.1 이산화탄소 흡착특성

제조한 흡착제의 비표면적을 측정하여 표 1에 요약하였다. 결과에서 볼 수 있듯이 함침시키는 수용액의 농도가 증가할수록 비표면적은 감소하였다. 특히 2가 이온(Ca²⁺, Mg²⁺)의 경우 비표면적 감소율은 더욱 크게 나타났으며, 이온 반경이 큰 양이온 물질일수록 기공의 폐쇄에 더 크게 영향을 주는 것으로 판단된다.

그림 2는 세 가지의 서로 다른 수용액 농도(0.1 M, 0.5 M, 1 M)로부터 1~2족 계열의 금속염을 함침시킨 활성탄 흡착제의 흡착능을 반응압력에 따라 나타낸 결과이다. 실험은 상온에서 진행하였으며, 반응기로 유입되는 유체의 이산화탄소 농도는 3,000 ppm으로 고정하였다. 실험 결과에서 볼 수 있듯이 반응기 내부의 평형압력이 증가함에 따라 이산화탄소의 흡착량은 증가하였다. 이는 반응기 내부 압력이 높을

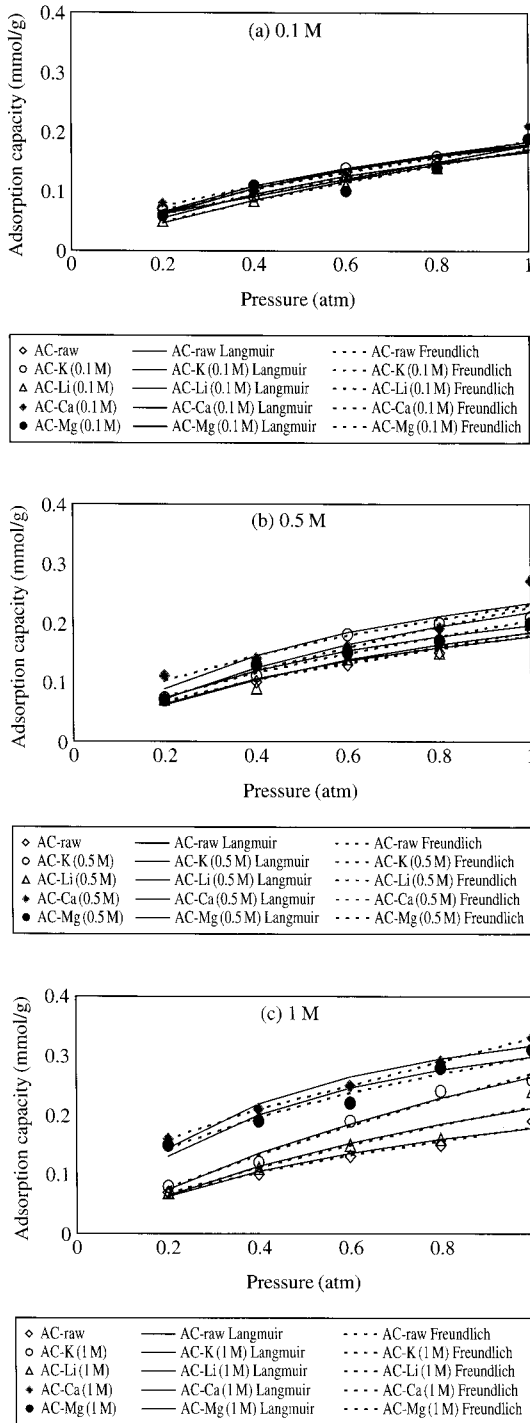


Fig. 2. Adsorption capacity of CO₂ in terms of the concentration of precursor solution (inlet concentration: 3,000 ppm).

수록 이산화탄소 분자가 활성탄 미세공의 내부까지 침투하여 흡착되기 때문에 사료된다. 즉 미세한 세공의 분포가 많을수록 이러한 물리흡착에 의한 흡착량 증가를 기대할 수 있다. 활성탄은 무수히 많은 작은 기공과 넓은 표면적이 기체 분자 흡착의 주된 역할을 한다. 활성탄에서의 흡착은 물리적인 인력 (Van der Waals)에 의한 것이 지배적인 것으로 알려져 있으며, 표면은 다른 흡착제와 비교하여 전기장을 형성하기 어렵다 (Yang, 2003). 이러한 물리흡착이 지배하는 경우 흡착제와 피흡착물질과의 결합력이 약하기 때문에 쉽게 탈착이 일어나고, 혼합가스 내 특정 가스에 대한 선택적 분리 또는 제거가 어렵다. 따라서 극성 분자나 강한 사중극자 모멘트를 갖는 분자의 흡착을 위하여 흡착제 입자의 표면에 산화물 그룹을 도입시켜 흡착능과 선택도를 향상시킬 수 있다.

이산화탄소는 흡착제의 기공 내에서 물리적인 힘에 의해 흡착되거나 화학반응에 의하여 고정될 수 있다. 특히 이산화탄소와 같이 약산성을 띠는 기체는 흡착제에 존재하는 양이온이 강한 염기점으로 작용하여 흡착 성능을 향상시킬 수 있다. 따라서 활성탄 표면에 염기성 자리가 많이 제공될수록 흡착능은 증가하게 되므로 그림 2에서 보는 것과 같이 알칼리 금속 및 토금속의 함침 농도가 증가할수록 흡착량이 증가하게 된다. 흡착제의 화학적 개질을 통하여 염기점을 제공함에 따라 유효 흡착점을 확장시키는 반면 흡착제의 공극부피와 유효 비표면적을 감소시킨다 (표 1). 그럼에도 불구하고 기존 활성탄에 비해 화학처리된 활성탄의 흡착능이 우수한 것을 알 수 있다. 즉, 흡착제 미세공 표면에서의 물리적인 메카니즘 외에 이산화탄소 분자와 금속 양이온 사이의 전자이동에 의한 화학적 흡착이 이루어진다. 이는 Ca²⁺가 함침된 흡착제의 경우 낮은 비표면적을 갖음에도 불구하고 비교적 높은 흡착능을 갖는 이유이다. 예를 들면 1기압에서 활성탄의 단위면적당 흡착량은 1.56 × 10⁻⁴ mmol/m²이지만 칼슘아세테이트 1 M 수용액에서 Ca²⁺ 함침 처리된 활성탄은 단위면적당 4.83 × 10⁻⁴ mmol/m²의 이산화탄소를 흡착하였다. 즉, 화학결합에 의한 흡착량 증가는 약 3.27 × 10⁻⁴ mmol 정도로 물리적 흡착량에 비하여 최대 3배까지 증가하였다. 그러나 리튬이 함침된 활성탄의 경우 상대적으로 적은 2.40 × 10⁻⁴ mmol/m²의 차이를 보였다.

화학처리된 흡착제 중 가장 높은 효율을 보였던

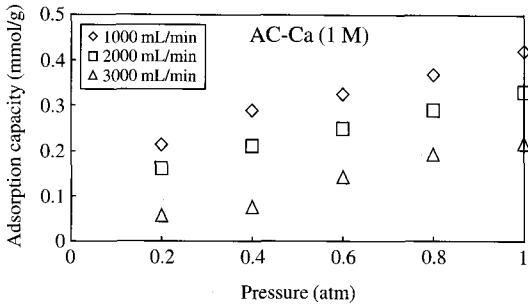


Fig. 3. Adsorption capacity with inlet flow rate.

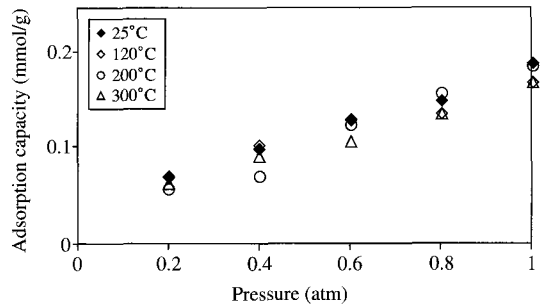


Fig. 5. Adsorption capacity of AC-raw with regeneration temperature.

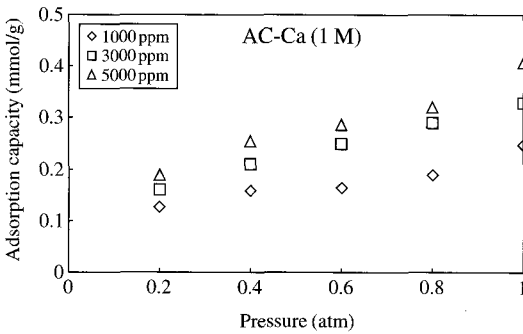


Fig. 4. Adsorption capacity with gas inlet concentration.

Ca²⁺ (1 M)로 함침된 흡착제를 이용하여 농도 및 유입유량에 따른 흡착능을 평가하였다. 그림 3은 이산화탄소 가스 유입유량에 따른 실험결과로 이산화탄소 농도를 3,000 ppm으로 고정시킨 후 유입유량을 1,000, 2,000, 3,000 mL/min으로 변화시켰다. 이때 반응기를 통과하는 가스속도는 0.016, 0.033, 0.049 m/s로 계산되었다. 즉 그림의 결과에서처럼 낮은 유량에서 높은 흡착량을 나타내는 이유는 반응기 내에서 유체의 체류시간이 증가함에 따라 이산화탄소 분자와 흡착제 사이의 접촉확률을 증가시키므로 미세기공 내부까지 충분히 스며들면서 흡착될 수 있기 때문이다. 반면 유입가스 속도가 증가하게 되면 흡착제가 이산화탄소 분자와 충분히 반응하지 못하고 빠른 유속으로 일부 이산화탄소가 그대로 배출됨에 따라 상대적으로 흡착효율이 낮게 나타난다.

그림 4는 유입 유량을 2,000 mL/min으로 고정시킨 후, 유입되는 이산화탄소 농도를 1,000, 3,000, 5,000 ppm으로 변화시키면서 흡착량 변화를 관찰한 결과

이다. 결과에서처럼 유입농도가 증가할수록 흡착능은 증가하였다. 이는 이산화탄소의 농도가 증가하는 것은 물질전달의 driving force인 농도차가 증가하는 것이기 때문에 흡착제의 절대 흡착량이 증가한 것이다. 즉, 농도가 높을수록 흡착 가능한 이산화탄소 분자들이 증가하고, 흡착제 표면으로의 확산속도와 흡착속도가 증가하게 되므로 흡착이 빨리 진행되기 때문에 평형에 도달하는 시간은 짧아지게 된다. 흡착제의 효율성은 흡착제와 피흡착 물질과의 접촉확률을 증가시켜주고, 동시에 흡착제가 포화될 때까지의 시간을 늘려줌에 따라 향상될 수 있다. 따라서 흡착공정 설계에 있어서 적절한 흡착가스의 유량과 농도조건의 선택이 중요하다.

3.2 흡착제의 재생

그림 5는 1 M 수용액으로부터 각각의 양이온으로 함침한 흡착제에 대하여 열재생 효과를 관찰한 결과이다. 우선 유효한 탈착 재생 온도조건을 찾고자 원시료 활성탄을 3,000 ppm의 농도로 포화 흡착시킨 후 진공오븐에서 120, 200, 300°C의 온도로 2시간 동안 가열, 재생하였다. 재생 후 1기압까지 반응기 내부 압력을 증가시켜가며 3,000 ppm의 농도 흐름을 조성하며 흡착능을 측정하였다. 그 결과 세 온도조건 모두 유사한 재생효과를 얻을 수 있었다. 이에 따라 가장 낮은 에너지를 요구하는 120°C를 본 연구의 탈착 조건으로 선택하였다.

그림 5에서 보는 바와 같이 K⁺와 Li⁺를 함침시킨 시료가 재생 후의 흡착능이 상대적으로 일정하게 유지되었던 반면에 Ca²⁺와 Mg²⁺의 경우 재생 후 흡착능은 약간 감소하는 것으로 나타났다. 즉 Ca²⁺와

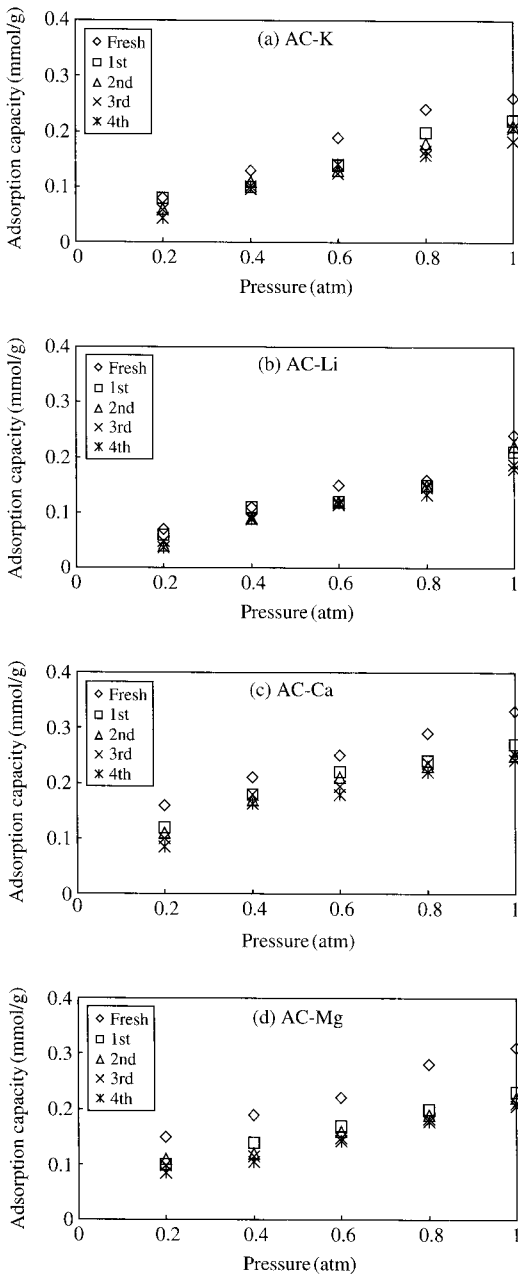


Fig. 6. Adsorption capacity with repeated thermal regeneration.

Mg²⁺의 경우 흡착제와 이산화탄소와의 결합력이 강하여 더 높은 탈착에너지가 필요한 바, 120°C 이상의 온도가 필요한 것으로 추측된다. 앞에서의 흡착능 결

과(그림 2)에서 보듯이 Ca²⁺나 Mg²⁺로 함침된 흡착제의 경우 가장 높은 흡착능을 보인 반면 탈착효율은 가장 낮게 나타났다. 이는 Ca²⁺와 Mg²⁺의 경우 부가적으로 화학적 흡착에 의한 이산화탄소의 포집이 이루어지기 때문에 동일한 조건에서 탈착이 상대적으로 낮게 나타난 것으로 판단된다. 즉, Ca²⁺와 Mg²⁺의 경우 1차에서 4차까지의 흡착능이 일정하게 유지되는 이유는 최초 흡착시 강하게 결합된 이산화탄소가 충분히 탈착되지 못한채 남아있고, pore 내부에서 비교적 약하게 결합된 물리적 흡착의 경우만 흡, 탈착을 반복하기 때문에 1차 재생 이후 흡착능의 뚜렷한 감소가 나타나지 않은 것으로 사료된다. 가스 흡착제에 있어서 화학적 흡착이 주된 흡착 메커니즘일 경우, 복합 가스 내 특정 가스에 대한 선택도는 일정부분 향상시킬 수 있으나, 순수한 화학흡착일 경우 흡착제와 피흡착물질과의 결합력은 매우 강하여 탈착에 의한 재생효과는 매우 낮은 것으로 알려져 있다(Song *et al.*, 1998).

금속 양이온이 함침된 활성탄 흡착제는 주요 메커니즘이 물리흡착인 원시료 활성탄에 비하여 이산화탄소와의 결합력이 높아 선택도는 향상되고, 동시에 순수한 화학반응이 지배하는 흡착보다는 결합력이 낮기 때문에 일정한 재생효율을 유지한다(Ranjani *et al.*, 2005). 즉 화학적 처리로 인하여 흡착제의 비표면적이 감소될지라도 재생 가능한 화학흡착의 경우 비표면적에 따른 흡착능 저하는 크게 중요하지 않다. 그러나 양이온 성분이 세공 내부까지 충분히 함침되지 않으면 흡착 표면에서 화학적으로 흡착이 포화된 후 뒤에 도달하는 가스의 흡착은 어려워질 수 밖에 없다. 따라서 충분한 미세공 형성이 이루어진 상태에서 세공 내부까지 양이온 함침이 이루어질 수 있도록 양이온 교환공정을 설계해야 한다.

3.3 등온 흡착식

물리·화학적 흡착 형태를 해석할 수 있는 Langmuir 등온 흡착식은 각각의 흡착점은 단 한 개의 분자만을 수용하며, 모든 위치에 걸쳐 흡착에너지는 일정하다고 가정하고 있다(Ranjani *et al.*, 2005). 반면에 Freundlich 등온 흡착식은 Langmuir 흡착 등온선에 흡착 반응열이 표면 덮임률에 따라 지수적으로 감소한다는 가정에서 세워진 것이다.

$$\theta\left(\frac{q}{q_m}\right) = \frac{BP}{1+BP} \tag{2}$$

Langmuir 등은 흡착식(식(2))에서 θ 는 표면 덮임률을 의미하며, q 는 포화압력에서의 이산화탄소 흡착량, q_m 은 단분자층 흡착량, B 는 Langmuir 상수, P 는 반응기 내의 압력을 의미한다.

$$q = kP^{1/n} \tag{3}$$

식(3)은 Freundlich 등은 흡착식의 가장 간단한 형태이며, 이때 k 와 n 은 Freundlich 상수를 의미한다.

각 흡착제에 대한 이산화탄소의 흡착량을 흡착 반응 조건에 따라 예측하기 위하여 각 모델식의 변수를 구하여 표 2와 3에 요약하였다. 그리고 이 변수값을 이용하여 각 모델에 의한 예측 결과를 앞의 그림 2에 나타내었다. 흡착 등온식의 실험치와 예측치의 오차를 좀 더 명확히 나타내기 위해 다음과 같은 식으로 평균상대오차율을 계산하였다(Jiahui *et al.*, 2008).

Average Relative Error (ARE)

$$= \frac{100}{N} \sum_{k=1}^N \left| \frac{q_{i,exp.} - q_{i,cal.}}{q_{i,exp.}} \right| \tag{4}$$

여기서 N 은 결과 데이터의 수를 의미한다.

표 2와 3의 결과에서 보면 Langmuir 상수 B 값과 Freundlich 상수 n 값은 1가 이온(K^+ , Li^+)으로 합침된 흡착제의 경우보다 2가 이온(Ca^{2+} , Mg^{2+})으로 합침된 흡착제에서 상대적으로 높게 나타났다. 이 상수값들은 흡착세기 및 흡착자리수와 관련된 흡착능에 관한 상수로 2가 이온들의 경우가 이산화탄소와의 결합력에 있어서 더 우수함을 알 수 있다. 즉, B 값이 클수록 절대 흡착량이 증가하는 것을 의미한다. Freundlich 등은 흡착식의 상수 k 는 흡착점수가 증가하여 궁극적으로 흡착제의 흡착능이 증가할 수 있음을 암시한다(Ilje *et al.*, 2006). 따라서 k 값이 가장 큰 AC-Ca (1.0) 시료가 이산화탄소 흡착이 상대적으로 클 것으로 예상된다. 또한 상수 n 이 1 이상이 되면 압력 변화에 관계없이 일정한 흡착량을 유지할 수 있다. 한편, Langmuir식 단분자층에 대한 흡착량은 같은 농도의 수용액으로부터 이온교환된 시료 중에서 K^+ 와 Li^+ 이 상대적으로 높게 나타났다.

또한 그림 2의 흡착량 이론값과 표 2와 3에 정리된 오차율의 결과에서 알 수 있듯이 활성탄에 의한

Table 2. Parameters of the Langmuir isotherm model.

Adsorbent	q_m (mmol/g)	B	ARE(%)
AC-raw	0.33	1.19	6.59
AC-K (0.1)	0.37	0.97	7.28
AC-K (0.5)	0.45	0.96	6.44
AC-K (1.0)	0.74	0.55	5.77
AC-Li (0.1)	0.49	0.52	4.99
AC-Li (0.5)	0.37	0.96	10.09
AC-Li (1.0)	0.50	0.73	8.17
AC-Ca (0.1)	0.32	1.27	12.76
AC-Ca (0.5)	0.39	1.48	12.50
AC-Ca (1.0)	0.45	2.34	5.09
AC-Mg (0.1)	0.34	0.99	12.83
AC-Mg (0.5)	0.34	1.37	3.99
AC-Mg (1.0)	0.44	2.08	7.17

Table 3. Parameters of the Freundlich isotherm model.

Adsorbent	k	n	ARE(%)
AC-raw	0.18	1.66	3.49
AC-K (0.1)	0.19	1.56	5.54
AC-K (0.5)	0.23	1.43	6.37
AC-K (1.0)	0.27	1.29	5.49
AC-Li (0.1)	0.17	1.29	2.81
AC-Li (0.5)	0.15	1.59	8.26
AC-Li (1.0)	0.21	1.41	5.94
AC-Ca (0.1)	0.18	1.84	9.44
AC-Ca (0.5)	0.23	1.99	8.99
AC-Ca (1.0)	0.32	2.45	1.79
AC-Mg (0.1)	0.17	1.57	10.75
AC-Mg (0.5)	0.20	1.60	5.16
AC-Mg (1.0)	0.30	2.21	4.53

이산화탄소의 흡착은 Langmuir식보다는 Freundlich식에 잘 부합하는 것으로 나타났다. Langmuir식은 흡착점이 균일하고 흡착된 분자사이의 상호작용이 없다는 가정하에 유도된 식이다. 그러나 실제로 흡착제의 고체 표면은 대부분 균일하지 않고, 또한 흡착된 분자와 흡착제 사이의 상호작용을 무시하기 어렵다. 실제 흡착등온선에 대해 Langmuir 모델은 AC-K의 경우 평균 6.49%, AC-Li은 7.75%, AC-Ca는 10.12% 그리고 AC-Mg는 23.99%의 오차율을 보였으며, Freundlich 모델은 AC-K의 경우 5.8%, AC-Li는 5.67%, AC-Ca는 6.74% 그리고 AC-Mg는 6.81%의 오차율을 나타내었다. 즉 불균일한 표면에서의 흡착을 가정한 Freundlich식의 결과치가 Langmuir식에 의한 것보다 더 잘 부합한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 상용화되어 있는 가스 흡착용 활성탄에 알칼리 금속염과 알칼리 토금속염을 함침시킨 후, 고정층 반응기를 구성하여 이산화탄소에 대한 흡착특성을 관찰하였다.

흡착제의 기본 물성인 비표면적을 측정된 결과, 함침되는 수용액의 농도가 증가할수록 비표면적은 감소하였으며, 특히 2가 이온에 의한 감소율은 더욱 뚜렷하였다. 다양한 금속염화물을 함침시킨 흡착제에 대한 흡착량을 비교한 결과 순수 활성탄에 비해 모두 높은 흡착량을 나타내었다. 특히 Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 의 경우 낮은 비표면적임에도 불구하고 높은 흡착량을 보였는데, 이는 이산화탄소와 금속 양이온 사이의 친화력이 증가함에 따라 흡착량이 증가한 것으로 판단된다. 따라서 금속염 수용액의 농도가 증가할수록 함침된 금속 양이온의 양이 증가함으로써 흡착량이 증가하게 된 것이다.

가스의 유량이 증가할수록 흡착량은 감소하였고, 이는 이산화탄소와 흡착제 사이의 충분한 반응이 이루어지지 않았기 때문인 것으로 사료된다. 또한 이산화탄소의 농도가 증가할수록 흡착량은 증가하였는데 이는 고농도일수록 물질전달률이 향상되기 때문이다. 한편, 120°C에서 반복재생시험한 결과 1가 이온에 비해 2가 이온으로 함침한 경우 재생효과가 비교적 낮게 나타났다. 이는 이산화탄소와 흡착제 사이의 강한 결합력으로 탈착에 더 많은 에너지를 요구하기 때문이다.

Langmuir 및 Freundlich 흡착등온선으로부터 얻은 매개변수를 각 모델식에 적용하여 흡착량을 예측한 결과, 불균일한 표면에서의 흡착을 가정한 Freundlich식에서의 오차가 Langmuir식보다 더 낮음을 알 수 있었다.

Nomenclature

- B : Langmuir 상수
- C_i : 흡착 전 가스 농도(ppm)
- C_0 : 흡착 후 가스 농도(ppm)
- k : Freundlich 상수

- n : Freundlich 상수
- P : 압력(atm)
- q : 몰 흡착량(mmol/g)
- q_m : 단분자층에서의 몰 흡착량(mmol/g)
- Q : 반응기 내로 유입되는 가스 유량(mL/min)
- t_s : 흡착제가 포화되는 시간(min)
- W : 흡착제 질량(g)
- θ : 표면 덮임률

감사의 글

본 과제는 지식경제부의 지원으로 수행한 에너지자원인력양성사업의 연구결과입니다(2008-E-AP-HM-P-24-0000).

참 고 문 헌

- 강경호, 감상규, 이승우(2007) NaOH 활성화법으로 제조한 폐감귤박 활성탄의 흡착특성, 한국환경과학회지, 16(11), 1279-1285.
- 김광현, 이정재(2008) 전열교환 환기시스템의 외기변화에 따른 성능평가 및 에너지평가를 통한 운전방안에 관한 연구, 설비공학논문집, 20(1), 57-64.
- 박정민, 박영환, 이승환, 박성익(2005) 비분산 적외선 이산화탄소 센서의 온도 보상, 한국전기전자재료학회 05 하계학술대회논문집 제6권, 81-82.
- 이정미, 조영민(2008) 화학처리된 흡착제의 이산화탄소 흡착 특성에 관한 연구, 공업화학회지, 19(5), 533-538.
- 전종기, 박영권, 주국택(2004) 제올라이트 흡착제 상에서 이산화탄소 회수를 위한 PSA 공정연구; 공정성능에 대한 세정유량의 영향, 한국대기환경학회지, 20(1), 90-110.
- 한재욱, 김대중, 강 민, 김진원, 김지만, 이재의(2005) 산 처리 및 LiOH 침착 활성탄에서 이산화탄소의 흡착 특성에 대한 연구, 공업화학회지, 16(3), 312-316.
- Arenillas, A., K.M. Smith, T.C. Drage, and C.E. Snape(2005) CO₂ capture using some fly ash-derived carbon materials, Fuel, 84, 2204-2210.
- Eva, D., M. Emilio, V. Aurelio, and O. Salvador(2008) Enhancement of the CO₂ retention capacity of X-zeolites by Na- and Cs-treatments, Chemosphere, 70, 1375-1382.

- Gomes, V.G. and K.W.K. Yee (2002) Pressure swing adsorption for carbon dioxide sequestration from exhaust gases, *Separation and Purification Technology*, 28, 161-171.
- Ilje, P., A.K. Albert, C.M. Paul and V. Noort (2006) Sorption of organic compounds to activated carbons. Evaluation of isotherm models, *Chemosphere*, 65, 2343-2351.
- Jiahui, C., S.L. Leslie and W. Kean (2008) High-pressure CO₂ adsorption on a polymer-derived carbon molecular sieve, *J. Chem. Eng. Data*, 53, 2-4.
- Siriwardane, R.V., M.S. Shen and E.P. Fisher (2005) Adsorption of CO₂ on zeolite at moderate temperatures, *Energy & Fuels*, 19, 1153-1159.
- Song, H.-K., K.W. Cho, and K.-H. Lee (1998) Adsorption of carbon dioxide on the chemically modified silica adsorbents, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 242, 69-80.
- Tatsuro, H., H. Hiroaki, F. Takehisa, K. Yukio, H. Masakazu, S. Kenzi, and M. Toshiaki (1998) Effect of added basic metal oxides on CO₂ adsorption on alumina at elevated temperatures, *Applied Catalysis A : General*, 167, 195-202.
- Tatsuya, Y., K. Masahiro, O. Wentaro and O. Yoshisada (1993) Adsorption of CO₂ over univalent cation-exchanged ZSM-5 zeolites, *Molecular Physics*, 80(2), 313-324.
- Yang, R.T. (2003) *Adsorbent: Fundamentals and Applications*, Wiley-Interscience, pp. 99-105.
- Zou, Y., M. Vera, and A.E. Rodrigues (2002) Adsorption of carbon dioxide at high temperature-a review, *Separation and Purification Technology*, 26, 195-205.