한국환경과학회지 제19권(제12호), 1403~1407, 2010 DOI: 10.5322/JES.2010.19.12.1403
Journal of the Environmental Sciences

함침농도와 CO_2 가스 유입농도에 따른 활성탄의 흡착특성

이동환 · 감상규[1] · 이송우[2] · 이민규[2]*
동의대학교 화학과, [1]제주대학교 환경공학과, [2]부경대학교 화학공학과
(2010년 10월 11일 접수; 2010년 11월 3일 수정; 2010년 11월 3일 채택)

Adsorption Characteristics of Activated Carbons According to Impregnation Concentrations and Inlet CO_2 Gas Concentrations

Dong-Hwan Lee, Sang-Kyu Kam[1], Song-Woo Lee[2], Min-Gyu Lee[2]*
Department of Chemistry, Dongeui University, Busan 614-714, Korea
[1]Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea
[2]Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
(Manuscript received 11 October, 2010; revised 3 November, 2010; accepted 3 November, 2010)

Abstract

The adsorption characteristics of CO_2 gas on impregnated activated carbons with MEA (Mono-ethanolamine) and AMP (2-Amino 2-methyl 1-propanol) were studied to improve the adsorption ability of CO_2 gas on activated carbon. The equilibrium adsorption capacity of CO_2 gas was increased by increment of impregnation concentration up to 40 %, but decreased above 50 %. The adsorption capacity of activated carbon impregnated with AMP was higher than activated carbon impregnated with MEA. The breakthrough was fast according to increment of inlet concentration of CO_2 gas.

Key Words : Adsorption, Impregnation, Activated carbon, CO_2 gas, AMP, MEA

1. 서 론

산업이 발전함에 따라 지구온난화의 주원인인 이산화탄소의 배출량이 급속히 증가하고 있다. 기상청 자료에 따르면 2006년 기준으로 전 세계 배출 이산화탄소량은 전년대비 0.9 % 증가한 600백만 톤에 이르며 1990년부터 이산화탄소의 배출량은 연평균 4.5 %의 증가세를 기록하고 있다. 이산화탄소의 배출원은 에너지부문에서 84.3 %로 가장 높았으며 산업공정, 농업, 폐기물이 뒤를 이었다. 이산화탄소를 처리하기 위한 방법으로는 유용물질로 전환하는 방법과 분리하는 방법이 있다. 이산화탄소를 유용물질로 전환하는 방법에는 광물을 이용하는 화학적방법과 미생물을 활용한 생물학적 전환방법으로 나누어지며(Lee 등, 2009), 분리하는 방법에는 현재까지 막분리법, 흡수법, 그리고 흡착법에 대한 연구가 주를 이룬다(Yoo 등, 2007). 막분리법은 장치가 간단하고 조작이 용이하다. 하지만 고가의 분리막에 비해 안정성이 낮고 대용량의 배출가스를 처리하는데 어려움이 있다(Sea 등, 2002). 흡수법은 대용량 가스를 처리 할 수 있지만 장치의 부식이 심하고 이산화탄소를 재생하는데 많은 에너지를 필요로 한다(Oh 등, 2001). 그에 반해 흡착법은 공정이 간편하고 흡착제의 재사용 및 자원회수 등을 할 수 있는 장점이 있기 때문에 적은 비용으로 큰

*Corresponding author : Min-Gyu Lee, Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-629-6435
E-mail: mglee@pknu.ac.k

효과를 기대할 수 있다. 흡착법에서 흡착제를 선정하는 것은 가장 중요한 요소이다. 이에 따라 흡착 성능을 향상시키기 위한 흡착제 개발에 관한 연구가 다양하게 진행되고 있다(Arenillas 등, 2005). 활성탄은 다공성의 탄소질 집합체로서 내부표면적이 넓고, 비극성이며, 물리·화학적으로 안정성이 뛰어나 공기정화 및 용제회수 분야 등에도 광범위하게 활용되고 있다(Kang 등, 2007). 활성탄 자체로는 흡착능에 한계가 있어 흡착공정이 효율을 높이며, 유효 흡착점을 증가시켜 흡착성능을 증가시키고자 하는 방법으로 활성탄 표면개질에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있으며, 활성탄의 표면개질에는 주로 산 및 염기의 수용액을 사용하여 흡착성능을 개선하였다(Lee 등, 2008). CO_2 가스의 흡착성능 개선을 위해서는 활성탄에 아민류(amines)를 함침에 의해 고정화하여 사용한 연구가 시도되고 있다(Plaza 등, 2007).

본 연구는 CO_2 가스의 흡착특성을 향상시키기 위해 상용화된 활성탄에 MEA(Mono- ethanolamine)와 AMP(2-Amino 2-methyl 1-propanol)를 함침하여 CO_2 가스의 흡착특성을 고찰한 것이다. MEA와 AMP의 함침농도와 CO_2 가스의 유입농도를 각각 변화시켜 연속식 흡착장치에서 파과실험을 수행하여 CO_2 가스의 흡착특성 변화를 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

실험에 사용한 활성탄은 미국의 Calgon사의 야자껍질을 원료로 하여 제조한 입상 활성탄을 사용하였으며, 8-16 mesh의 일정크기로 분쇄한 후 건조기에 충분히 건조한 후 사용하였다. BET 비표면 측정기(Micromeritics, ASAP 2010)로 분석한 활성탄의 물성치는 BET 비표면적(BET specific surface area)이 1,242 m^2/g, 총 세공부피(single point total pore volume)가 0.613 cm^3/g, BJH method에 의해 계산된 총 누적표면적(total cumulative surface area)은 4,101 m^2/g, 평균 세공 직경은 19.75 Å이었다.

흡착질로 사용한 CO_2 가스는 봄베에 고압으로 저장된 CO_2 가스를 N_2 가스를 사용하여 실험에 필요한 원하는 농도로 조절하였다. 활성탄의 함침에는 MEA(Junsei 1급시약)와 AMP(Fluka 1급시약)를 사용하였다. 함침액은 일정농도(10～70 %)의 수용액을 제조하여 사용하였다. 함침방법은 활성탄이 일정농도의 함침액에 충분히 잠긴 상태에서 충분히 교반한 다음 25 ℃에서 24시간 방치한 후, 60 ℃로 조절된 건조기에 24시간 이상 방치하여 충분히 건조되게 하였다. 건조된 활성탄은 데시게이터에서 보관하여 실험에 사용하였다.

실험에 사용한 흡착장치는 Fig. 1과 같다. 반응기는 내경 16 mm, 외경 20 mm, 그리고 높이 170 mm인 Pyrex 유리관을 사용하였으며, 실험온도는 25 ℃로 일정하게 유지하여 운전하였다. CO_2와 N_2의 가스봄베에 유량계를 설치하여 유량을 조절하면서 일정농도의 CO_2 가스 를 제조하여 사용하였다. 흡착층의 배출부는 TCD(Thermal Conduction Detector)가 장착된 gas chromatography(SHIMADZU GC-9A)의 injection port에 연결하여 배출부에서 유출되는 가스 농도를 일정 간격으로 분석하였다. Gas chromatography의 분석조건은 Table 1과 같다.

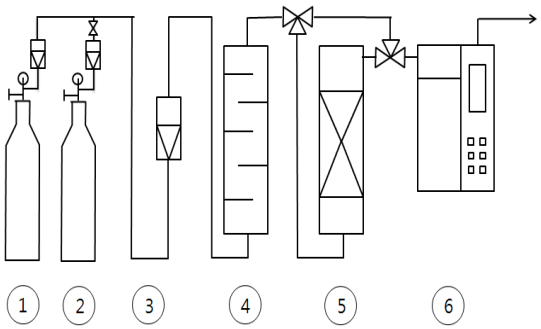

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus (① CO_2, ② N_2, ③ flow meter, ④ mixing chamber, ⑤ adsorption bed, ⑥ GC).

Table 1. Analysis conditions for CO_2 gas by gas chromatography

GC	SHIMADZU GC-9A
Detector	TCD(Thermal Conduction Detector)
Oven temperature	50 ℃
Injector temperature	80 ℃
Detector temperature	100 ℃

3. 결과 및 고찰

3.1. 함침농도에 따른 CO_2 가스의 흡착특성 변화

함침농도에 따른 CO_2 가스의 흡착특성 변화를 고찰하기 위해 함침액인 MEA와 AMP 수용액의 농도를 10～70 % 까지 변화시켜 함침 활성탄 MEA-AC와 AMP-AC 활성탄을 제조하였다. CO_2 가스의 농도는 5 %, 유속은 50 ml/min로 조절하여 Fig. 1의 연속식 흡착장치로 파과실험을 실행하였다. 파과실험에 의한 MEA-AC 활성탄의 파과곡선은 Fig. 2에 나타내었고, AMP-AC 활성탄의 파과곡선은 Fig. 3에 나타내었다.

파과곡선에서 유출농도가 유입농도의 10 %되는 점을 파과시간으로 정의할 때 MEA 용액으로 함침한 MEA-AC 활성탄들의 파과시간은 함침 농도에 따라 4～11분 범위였고, AMP 용액으로 함침한 AMP-AC 활성탄들의 파과시간은 함침 농도에 따라 6～9min 범위였다. MEA-AC 활성탄은 함침농도가 10 %, 20 %, 30 %까지 증가할수록 상대적으로 파과 시간이 길어졌고, 40 %일 때 파과시간이 가장 길어진 반면에 함침농도가 70 %일 때 파과시간이 가장 짧게 나타났다. AMP-AC 활성탄은 함침농도가 10 %에서 50 %까지 증가함에 따라 파과 시간이 조금 길어졌지만 큰 차이는 보이지 않았다. MEA-AC 활성탄과 마찬가지로 함침농도가 70 %일 때 파과시간이 가장 짧게 나타났다. MEA-AC 활성탄의 파과곡선 기울기가 AMP-AC 활성탄의 파과곡선 기울기보다 상대적으로 조금 크게 나타났다. 이것은 CO_2 가스가 더 이상 흡착할 수 있는 흡착점이 부족하여 포화가 빨리 이루어진다는 것을 의미한다. 흡착점은 활성탄의 외부 표면과 활성탄 내부에 잘 발달되어 있는 세공의 표면을 말하는데, MEA-AC 활성탄은 AMP-AC 활성탄 보다 함침에 의해 흡착할 수 있는 세공이 상대적으로 적게 형성되어 있다고 사료되었다.

MEA-AC 활성탄과 AMP-AC 활성탄의 함침농도에 따른 포화흡착량 변화를 Fig. 4에 비교하였다. 포화흡착량은 흡착시작으로부터 포화시간까지 파과곡선의 면적으로 계산하였으며, 포화흡착량을 함침활성탄의 단위 질량(g) 당 질량으로 표시하였다. 함침하지 않은 AC 활성탄의 포화흡착량은 9.6 mg/g 이었으며, 함침농도가 40 %까지 증가함에 따라 포화흡착량이 증가하는 경향을 보였고, 최대점에서 MEA-AC 활성탄과 AMP-AC 활성탄의 최대 흡착량은 각각 17 mg/g, 18 mg/g 이었다. 함침농도 50 % 이후부터는 흡착량이 감소하였다. 함침용액의 농도에 따른 파과실험에서 CO_2 가스의 흡착에 적합한 함침활성탄을 만들기 위한 MEA 및 AMP 수용액의 농도는 40～50 % 범위인 것으로 판단되었다. 포화흡착량이 함침 농도가 50 % 이상부터 감소한 것은 함침농도가 증가함으로 인해, 활성탄 표면에 흡착할 수 있는 MEA과 AMP의 분

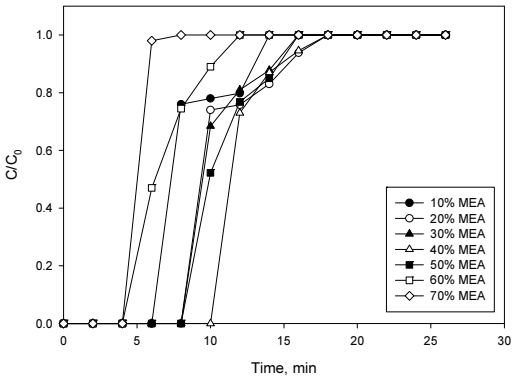

Fig. 2. Effect of MEA concentrations in impregnation solution on breakthrough curve of MEA-ACs (inlet CO_2 gas concentration, 5 %; flow rate, 50 ml/min; concentrations of impregnation solution, 10～70 %; activated carbon, 3 g; temperature, 25 ℃).

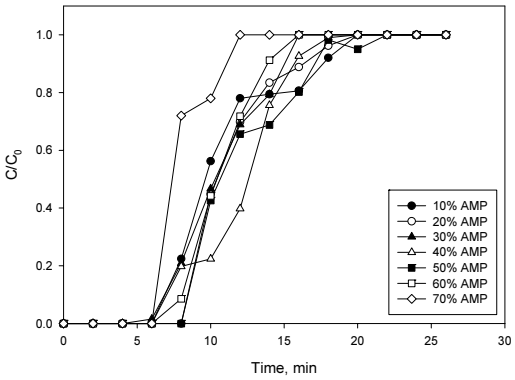

Fig. 3. Effect of AMP concentrations in impregnation solution on breakthrough curve of AMP-ACs (inlet CO_2 gas concentration, 5 %; flow rate, 50 ml/min; concentrations of impregnation solution, 10～70 %; activated carbon, 3 g; temperature, 25 ℃).

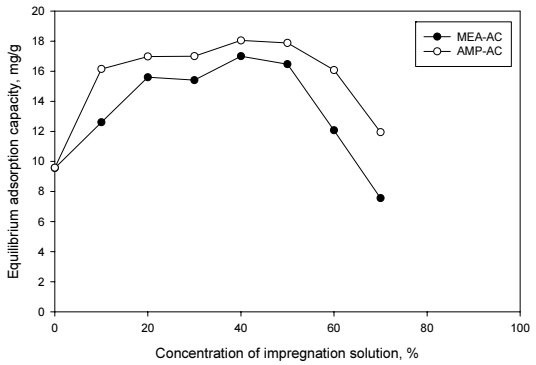

Fig. 4. Comparison of equilibrium adsorption capacities according to concentrations of impregnation solutions (inlet CO_2 gas concentration, 5 %; flow rate, 50 ml/min; concentrations of impregnation solution, 0～70 %; activated carbon, 3 g; temperature, 25 ℃).

자들이 과잉으로 존재하여 활성탄의 세공 입구를 막아 CO_2 가스가 흡착할 수 있는 표면이 상대적으로 감소되었기 때문으로 판단되었다.

3.2. CO_2 gas 유속에 따른 파과특성의 변화

함침활성탄의 CO_2 가스 유입속도에 따른 파과특성을 고찰하기 위해 40 % 함침용액으로 함침한 MEA-AC 활성탄과 AMP-AC 활성탄으로 파과곡선을 비교하여 Fig. 5에 나타내었다. 파과실험은 CO_2 가스의 유입농도는 5 %, 유속은 50 ml/min와 100 ml/min로 변화시켜 수행하였다. MEA-AC 활성탄은 유속이 50 ml/min에서 100 ml/min로 증가함에 따라 파과시간은 6.5 min에서 2 min으로 단축되었고, 포화흡착량은 각각 12.56 mg/g에서 9.54 mg/g로 조금 감소하는 경향을 보였다. AMP-AC 활성탄의 경우는 파과시간이 9 min에서 2.5 min으로 단축되었고, 포화흡착량은 각각 16.41 mg/g에서 14.41 mg/g 조금 감소하는 경향을 보였지만 파과시간 변화에 비해 큰 차이는 없었다.

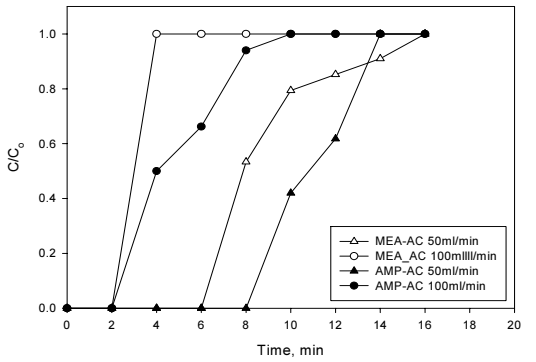

Fig. 5. Effect of flow rate of CO_2 gas on breakthrough curves for activated carbons impregnated with MEA and AMP solutions (inlet CO_2 gas concentration,: 5 %; flow rate, 50～100 ml/min; impregnation concentration, 40 %; activated carbon, 3g; temperature, 25 ℃).

3.3. CO_2 가스 농도에 따른 흡착특성의 변화

CO_2 가스 유입농도에 따른 흡착특성의 변화를 고찰하기 위해 파과실험을 수행하였다. 50 % 함침용액으로 함침한 MEA-AC 활성탄과 AMP-AC 활성탄을 CO_2 가스의 유입농도에 따라 비교한 파과곡선을 Fig. 6과 Fig. 7에 각각 나타내었다. 파과실험은 CO_2 가스의 유속은 50 ml/min로 고정하고, 가스의 유입농도는 5 %에서 30 %까지 변화시키며 온도 25 ℃에서 실험을 수행하였다. CO_2 가스의 유입농도가 증가함에 따라 파과가 빨리 일어났으며, 파과곡선의 기울기도 CO_2 가스의 농도의 증가에 따라 소폭 증가하는 경향을 보였다. 변화한 파과곡선의 범위는 MEA-AC 활성탄이 AMP-AC 활성탄보다 조금 더 넓게 나타났다.

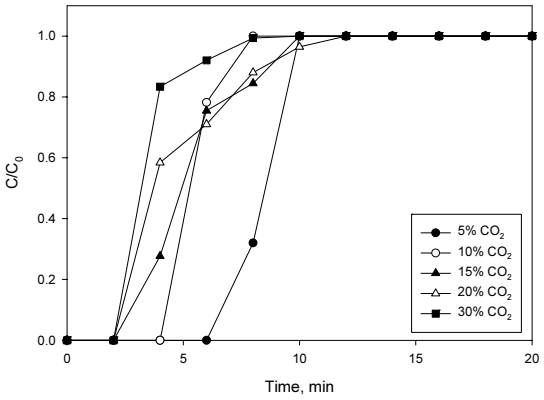

Fig. 6. Effect of CO_2 gas concentrations on breakthrough curve for MEA-AC activated carbon (CO_2 gas concentration, 5～30 %; flow rate, 50 ml/min; impregnation concentration, 40 %; activated carbon, 3 g; temperature, 25 ℃).

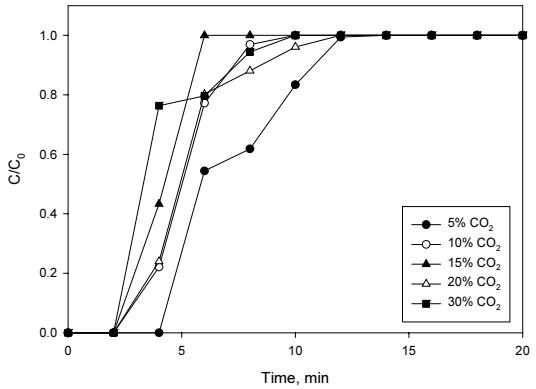

Fig. 7. Effect of CO_2 gas concentrations on breakthrough curve for AMP-AC activated carbon (CO_2 gas concentration, 5~30 %; flow rate, 50 ml/min; concentrations of impregnation solution, 40 %; activated carbon, 3 g; temperature, 25 ℃).

4. 결 론

상용화된 활성탄에 MEA(Mono-ethanolamine)와 AMP(2-Amino 2-methyl 1-propanol)를 함침하여 CO_2 가스의 흡착특성을 검토하였다. MEA와 AMP의 함침농도가 증가할수록 CO_2 가스의 흡착량은 증가하였으나 함침농도가 50 % 이상인 경우에는 흡착량이 감소하였다. 50 % 함침용액으로 함침한 MEA-AC 활성탄과 AMP-AC 활성탄의 흡착량을 비교한 결과 AMP-AC 활성탄의 흡착량이 더 높았다. CO_2 가스의 유입 유속이 증가함에 따라 파과시간은 단축되었으나 포화 흡착량에는 큰 차이가 없었다. CO_2 가스의 유입농도가 증가함에 따라 파과가 빨리 일어났으며, 파과곡선의 기울기도 CO_2 가스의 농도의 증가에 따라 소폭 증가하는 경향을 보였다.

감사의 글

이 논문은 2009학년도 동의대학교 교내연구비(2009AA098)에 의해 연구되었습니다.

참 고 문 헌

Arenillas, A., Smith, K. M., Drage, T. C., Snape, C. E., 2005, CO_2 capture using some fly ash-derived carbon materials, Fuel, 84, 2204-2210.

Kang, K. H., Kam, S. K., Lee, S. W., Lee, M. G., 2007, Adsorption characteristics of activated carbon prepared from waste citrus peels by NaOH activation, J. Environ. Sci., 16(11), 1279-1285.

Lee, S. W., Lee, M. G., Park, S. B., 2008, Comparison of surface characteristics and adsorption characteristics of activated carbons changed by acid and base modification, J. Environ. Sci., 17(5), 565-571.

Lee, J. C., Kim, J. H., Pak, D. W., Lee, W. K., 2009, Conversion of CO_2 to methane by hydrogenotrophic methanogens, KIC News, 12(5), 21-28.

Oh, K. J., Choi, W. J., Lee, J. J., Cho, S. W., Shon, B. H., 2001, Absorption characteristics of CO_2 and H_2S in AMP(2-amino-2methyl-1-propanol)+MDEA (N-methyldiethanolamine), J. Korean Soc. Environ. Engrs., 23(8), 1337-1347.

Plaza, M. G., Pevida, C., Arenillas, A., Rubiera, F., Pis, J. J., 2007, CO_2 capture by adsorption with nitrogen enriched carbons, Fuel, 86, 2204-2212.

Sea, B. K., Park, Y. I., Lee, K. H., 2002, Membrane separation for CO_2 emission control, HWAHAK KONGHAK, 41(4), 415-425.

Yoo, Y. J., Kim, H. S., Park, J. H., Han, S. S., Cho, S. H., 2007, Preparation of honeycomb adsorbent for carbon dioxide adsorption and its characteristics, J. Korean Ind. Eng. Chem., 18(3), 273-278.