

이단 적층 흡착탑을 이용한 CO₂ PSA 공정

이화웅 · 최재욱 · 송형근 · 나병기

한국과학기술연구원 청정기술연구센터

CO₂ PSA Process using Double-Layered Adsorption Column

Hwaung Lee · Jae-Wook Choi · Hyung Keun Song · Byung-Ki Na

Korea Institute of Science and Technology, Clean Technology Research Center

요 약

화력발전소의 연소가스에서 고순도의 CO₂를 분리, 회수하는 것을 목적으로, 에너지 비용이 적게 드는 것으로 알려진 PSA(Pressure Swing Adsorption)공정을 이용하였다. 흡착제로서 활성탄 및 제올라이트를 사용하여 연소가스에서 CO₂를 회수할 수 있는 장치를 제작하고 이를 조업하는 조건을 확립하고자 하였다. CO₂ 회수용으로 적합하지 않다고 알려져 있는 활성탄을 이용하여도 세정단계의 변형을 통한 새로운 사이클을 이용하여 고순도의 CO₂를 생성물로 얻을 수 있었다. 또한 활성탄과 제올라이트 각 흡착제의 흡착특성을 이용하여 이들 두 흡착제의 장점을 최대한 이용할 수 있도록 흡착탑의 일부만을 제올라이트 13X를 채워 조업하는 2단 적층 흡착탑을 이용하여 회수율의 향상을 얻을 수 있었다. 흡착탑의 도입부 쪽에 활성탄을, 배출부 쪽에 제올라이트를 채움으로써 최대의 효과를 얻을 수 있었는데, CO₂ 농도 13%, 유량 10 SLPM, 흡착압력 2.2기압에서 제올라이트를 부피비로 25%만 사용하여도 40%의 회수율 향상을 얻을 수 있었으며 50%를 이용한 경우에는 회수율이 67%까지 증가하였는데 이는 제올라이트만을 이용한 경우의 회수율과 비슷한 결과였다.

ABSTRACT : In this study, PSA, known as the most economic process, was used to recover CO₂ from the power-plant flue gas. Activated carbon and zeolite molecular sieve 13X were used as adsorbent. Activated carbon has been deemed inadequate adsorbent for separating CO₂ from the flue gas. However, highly concentrated CO₂ could be obtained as a product on the activated carbon adsorbent using the new operating cycle modifying the rinse step. Also, the recovery of CO₂ was improved using double-layered adsorption column packed with the activated carbon and the zeolite 13X simultaneously. Adsorption column was filled with the activated carbon in the feed-end side, and the zeolite 13X in the product-end side. The recovery of CO₂ increased about 40% with only 25% zeolite, and increased 67% with 50% zeolite at the experimental conditions of 13% CO₂ concentration, 10 SLPM flow rate and 2.2 atm adsorption pressure.

1. 서 론

공업의 발달은 주 에너지원으로서 화석연료를 소비함에 의해 이루어졌으며 그 양적 팽창에 의한 부산물로서 CO₂가 대기중에 대량으로 방출하기에 이르렀다. 대기중의 CO₂ 농도 증가는 지구 온실화 효과에 의한 생태계의 파괴를 초래하게 되어 이는 선진 각국의 CO₂ 배출량 규제책인 그린라운드로 가시화되어 언제 큰 불이익을 당할지 모르는 상태에 놓여있다. 이러한 이유에서 대기중의 CO₂ 배출 억제에 반드시 이루어져야 한다. 그러나 CO₂는 석탄, 석유, 천연가스 등의 화석연료의 소비에 의해 필연적으로 배출되게 되므로 단순히 배출량을 억제시키는 것은 산업 전반에 걸친 생산과 소비를 위축시키게 되어 생산성 및 생활수준의 감소 등 경제성장의 정체 또는 퇴조를 야기하게 된다. 따라서 산업 현장에서의 CO₂ 배출 억제책은 현실적으로 불가능한 현실이기 때문에 배출되고있는 CO₂를 회수하려는 기술적인 노력이 절실히 필요한 것이다. 이를 위하여 현재 세계 각국에서는 CO₂ 배출량의 감소를 위한 다각적인 연구가 이루어지고 있다. 이에 관련된 연구로는 CO₂를 배출하지 않는 대체에너지, CO₂의 배출감소를 위한 에너지 절약, CO₂의 이용이나 고정화, 배출하는 CO₂의 회수 등이 있다. CO₂ 자체의 부가가치가 높지 않으므로 장기적인 차원에서는 화석연료를 대체할 새로운 에너지원이나 오염물질을 배출하지 않는 새로운 공정의 개발에 대한 연구가 필수적으로 요구되지만 현재로서는 화석연료에 대한 의존도가 상대적으로 높은 실정이고 동시에 그린라운드로 가시화된 국제적 환경규제에 시급히 대응하기 위해서는 배출되고 있는 CO₂의 회수에 대한 연구가 가장 시급한 실정이다.

대표적인 CO₂ 배출원으로는 화력발전소, 제철소, 시멘트 공장, 석유화학 공업, 발효공업 등이 있다. 그 중, 화력발전소로부터 유출되는 연소가스는 약 12~17%의 CO₂와 76~78%의 N₂, 그리고 4~5%의 O₂와 그밖에 미량의 수분과 SO_x, NO_x 화합물을 포함한다. 또한 시멘트공장으로부터 유출되는 연소가스는 보통 25~30%의 CO₂와 56% 정도의 N₂, 그리고 8~10%의 O₂와 미량의 불순물로 구성되어 있다

[1,2]. CO₂를 배출하는 다른 산업들의 경우, 위의 두 가지 경우를 제외한 대부분의 공장에서 배출되는 배출기체는 CO₂와 N₂ 이외에 메탄, 수소, 일산화탄소 등 여러 가지 물질이 포함되기 때문에 일단계 공정으로 CO₂를 선택적으로 회수하는 것은 매우 어렵다. 따라서 이들 연소가스는 다단계 공정으로 처리해야 하므로 경제적인 회수가 매우 어려운 실정이다. 따라서 본 연구에서는 CO₂의 배출량이 많고 N₂ 및 O₂ 이외의 다른 기체의 함량이 낮은 화력발전소와 시멘트공장의 경우를 대상으로 하였다. 시멘트 공장의 경우는 배출 기체중의 CO₂ 농도가 상대적으로 높아서 (25% 이상) 회수를 통한 상업적인 분리 및 회수가 가능한 반면, 화력발전소의 경우는 배출되는 CO₂의 농도가 낮기 때문에 그 동안은 상업화의 경제성이 떨어지는 것으로 알려져 있었다. 그러나 화력발전소가 CO₂의 가장 큰 배출원이므로 이에 대한 연구 개발이 반드시 이루어져야 한다. 따라서 본 연구는 이와 같은 화력발전소의 연소가스에서 고순도의 CO₂를 일단계 공정을 이용하여 분리, 회수하는 것을 목적으로 하였다.

연소가스에서 CO₂를 분리, 회수하는 기술로는 흡수법, 증류법 등의 습식법과 흡착법, 막분리법 등의 건식법이 있다. 현재 추세는 점차 습식법에서 건식법으로 바뀌고 있는 추세이다. 현재 가동중인 설비에는 주로 탄산칼륨 용액이나 알카놀아민 용액을 사용하여 흡수하는 기술이 사용되고 있으나 이러한 흡수공정은 투자비가 많고 운전비도 많이 소요되는 단점을 지니고 있다. 저온 증류법 역시 설비비가 높고 고농도 가스원에 경제성을 가진 것으로 알려져 있어 이 방법을 화력발전소 연소가스에 적용시키기에는 적합하지 않다. 막분리법은 최근에 급속히 발전되고 있으며 다른 방법에 비해 비교적 간단한 공정으로서 장래성이 있는 것으로 생각되지만 제품 순도를 높이는 데 한계가 있고 연소가스와 같은 불결한 상압의 원료기체를 대상으로 하는 경우에는 전처리 비용이나 압축비용이 전체적으로 경제성을 낮추는 역할을 하게된다. 반면에 흡착법은 높은 경제성과 적절한 흡착제의 선택 및 새로운 세부 공정 단계의 첨가에 의해 고순도의 제품을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다[3,4].

따라서 본 연구에서는 연소가스에서 CO₂의 분리 및 농축을 위한 분리 공정중 가장 에너지 비용이 적게 드는 것으로 알려진 PSA 공정을 채택하여 고순도의 CO₂를 얻고자 하였다. PSA 공정을 활용하여 연소가스로부터 CO₂를 회수하는 기존의 연구로는 활성탄의 평형 선택성에 의한 분리가 탄소분자체의 속도론적 분리보다 우수함을 밝힌것[5]과 평형 선택성에 의한 분리로는 활성탄보다 제올라이트 13X가 더 효과적임을 나타낸 것[6] 등이 있다. 그러나 이들의 연구는 전산모사를 바탕으로 흡착제를 비교한 것으로 실험을 통한 정량적인 검증 및 최적공정 단계의 조합에 대한 연구가 요구된다. 또한 Nicholas 등[7]은 CO₂와 N₂가 주성분인 혼합기체 중 고순도의 N₂를 생성물로 얻는 방법을 제시하였고, Essen 등[8]은 4탑 PSA 장치를 이용하여 CO₂와 N₂의 혼합기체에서 CO₂를 분리하는 공정을 제시하였다. 이들은 CO₂의 분리를 위해 네 개의 흡착탑을 이용하였고 경우에 따라서는 다단계 공정을 이용하였다. 흡착제로서 탄소분자체를 이용하였는데 탄소분자체나 제올라이트는 활성탄에 비하여 가격이 상당히 비싸고 조업 초기에 열처리 온도가 높아 장치비 부담이 크다는 단점이 있다.

본 연구에서는 흡착제로서 활성탄 및 제올라이트를 사용하여 연소가스에서 CO₂를 회수할 수 있는 장치를 제작하고 이를 조업하는 조건을 확립하기 위하여, 각 흡착제의 흡착특성을 파악하고 이를 기초로 이들 두 흡착제의 장점을 최대한 이용할 수 있는 적층 흡착탑을 이용하여 실험을 수행하였으며 조업조건 변화를 통해 최적의 충전 비를 도출해 내고자 하였다.

2. 실험

실험에 이용한 흡착장치는 3탑 PSA 장치로서 흡착장치의 간단한 모양을 Fig. 1에 나타내었으며 흡착탑의 제원은 Table 1에 나타내었다. 흡착제로서 활성탄(삼천리 Co.)과 zeolite molecular sieve 13X(Sigma Aldrich)를 사용하였으며, 그 물리적 특성은 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Characteristics of adsorption bed

Bed diameter (mm)	41.2
Bed height (mm)	900
Adsorbent amount (kg)	0.57
Particle diameter (mm)	3~4
Bed bulk density (g/cm ³)	0.47

Table 2. Physical Properties of Adsorbents

	Activated Carbon	Zeolite Molecular Sieve 13X
Particle size (mesh)	20~30	8~12
BET surface area (m ² /g)	1000	614
Total pore volume (cm ³ /g)	0.5~0.6	0.4
Average pore diameter (Å)	14~18	19

공급기체의 혼합비와 공급유량은 gas cylinder, MFC(Mass Flow Controller, Brooks 5850i), mixer에 의해 조절되고 혼합되어 공급된다. 원료기체의 조성은 화력발전소의 연소가스와 유사하게 혼합하여 사용하였는데, CO₂ 13%, N₂ 83%, O₂ 4%의 농도로 삼성분 혼합기체를 만들어 실험에 이용하였다. 흡착탑과 각 연결부분은 SUS-316으로 제작되었으며 흡착제의 활성화 과정을 용이하게 하고 동시에 본 PSA 공정 실험을 단일조건 하에서 수행하기 위하여 흡착탑의 외벽에는 heating jacket을 설치하였다. 흡착탑의 상, 하부에 pressure transmitter와 공급부에서부터 16.5, 35.5 54.5 73.5cm 지점에 thermocouple을 설치하여 압력변화 및 온도변화를 관찰할 수 있게 하였다. 각종 전자부품의 제어 및 데이터 처리를 위해서 PLC(Programmable Logic Controller, SIMMENS Co.)와 FIX32 MMI software를 이용하였는데, PLC로는 온도, 압력 및 유량 데이터를 관리하고 동시에 세부 공정 단계를 결정하는 pneumatic valve들의 개폐를 제어하게 하였다. BPR(Back Pressure Regulator)에 의해 흡착 압력이 조절되며 진공펌프(ULVAC, DA-30D)는 탈착 압력 및 세정단계를 주관하게 된다. 흡착탑의 상, 하부의 각 부분에서 배출되는 기체의 조성 분석 및 유량측정은 mass spectrometer와 wet test meter(GCA Co., 63115)에 의해 on-line으로 이루어졌다.

본 순환공정 실험은 흡착 압력을 1.5기압으로,

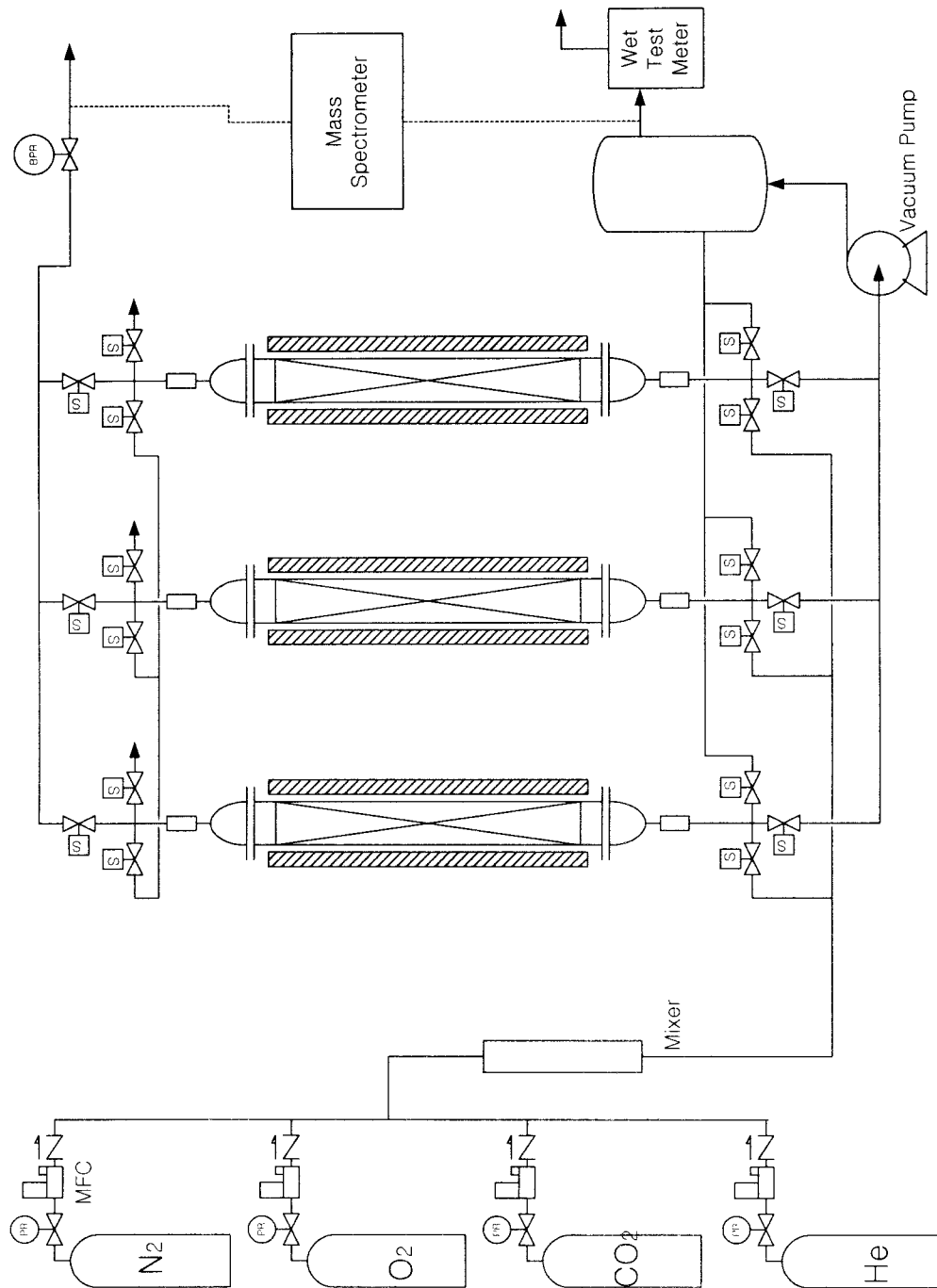


Fig. 1. Diagram of 3-bed PSA apparatus

탈착압력을 0.1기압으로, 원료기체 유량을 10 SLPM으로 고정된 상태에서 수행되었다.

이하 본 연구에서는 공정의 성능을 나타내기 위하여 순도, 회수율 및 환류비의 세 가지를 기준으로

이용하였다. 회수율은 생성물 흐름 중 포함된 목적성분의 양을 공급 혼합물 중의 동일 성분의 양으로 나눈 값으로 정의된다. 또한 순도는 회수된 흐름 중에 존재하는 공급물 성분의 평균농도로 정의하였다.

3. 공정의 선택

일반적으로 N_2 와 CO_2 의 혼합기체를 PSA법을 이용하여 분리할 때 활성탄을 흡착제로 이용하는 것은 적합치 않다고 알려져 있었다[3,4,6]. 그러나 흡착제로서의 활성탄은 가격 면이나 조업조건 면에서 볼 때 많은 장점을 가지고 있는 흡착제로서, 특히 수분의 영향을 적게 받는다는 큰 장점을 가진다. 이는 공정의 구성에 있어서 매우 중요한데, 일반적으로 제올라이트를 흡착제로 사용할 경우에는 원료기체 중의 수분을 완전히 제거하기 위한 별도의 흡수장치가 필요하며 이는 추가의 시설비를 필요로 하기 때문이다. 또한 조업 전에 고온의 열로($300^\circ C$ 이상) 흡착제를 가열하는 경우는 이에 따른 경제적인 부담이 가중되게 된다. 이는 PSA법이 다른 공정에 비해 경제적이다는 기본 전제에 위배되는 사항으로 본 연구에서는 흡착제로 활성탄을 사용함으로써 부수적인 경제적 부담을 줄이고자 하였다. 앞서 언급한 바와 같이 화력발전소에서 배출되는 연소가스 중에는 약 4% 이상의 수분이 존재하며 이는 PSA 장치의 연속 조업시 여러 문제를 야기하기 때문이다. 반면, 제올라이트를 흡착제로 이용하는 경우는 CO_2 에 대한 상대적인 흡착량이 크기 때문에 같은 압력범위 내에서의 조업으로도 활성탄보다 훨씬 우수한 순도 및 회수율을 얻을 수 있다. 이와 같은 이유에서, 본 연구에서는, 활성탄과 제올라이트 각각의 흡착제를 이용하여 실험을 수행하고 이를 바탕으로 이 두가지 흡착제의 장점을 최대로 살릴 수 있는 공정을 개발하고자 하였다. 이를 위하여 먼저 활성탄을 이용하여 최적의 성능을 나타내는 공정을 구성하고 이를 바탕으로 같은 공정에서의 제올라이트를 이용한 공정 실험을 수행하였다. 그리고 이들 두 흡착제를 함께 이용한 공정을 구성하여 실험을 수행하였다.

또한 보통의 강흡착질을 회수하는 PSA장치에서 네 개 이상의 흡착탑을 이용하고 두단계 이상의 공정을 이용하는데 반해 본 연구에서는 단지 세 개의 흡착탑만을 이용하여 한 단계로 우수한 순도를 얻는 공정을 구성하였다. 이를 위해서, 조업 사이클을 구성하는데 있어서 두 탑의 상부를 이어주는 압력균등화단계와 생성물을 이용한 세정단계를 함께 이용하

였다. 압력균등화단계와 생성물 세정단계는 별도로 각각 사용하여도 생성물의 순도 향상에 도움을 주나 이를 한 사이클에서 동시에 사용하면 생성물의 순도를 더욱 높일 수 있었다[9,10]. 따라서 본 연구에서는 하나의 진공펌프와 세 개의 흡착탑만으로 원하는 순도의 생성물을 얻을 수 있으며 이는 조업시 단지 진공펌프 하나에서 소비되는 전력비용만으로 조업이 가능하여 경제적으로 매우 우수하다.

좀더 구체적으로 말하자면, 기본적으로 강흡착질인 CO_2 의 회수를 위해서는 가압단계와 흡착단계를 거쳐 진공단계에서 CO_2 가 회수되도록 공정이 구성되므로 먼저 기존의 4단계 공정(가압, 흡착, 감압, 진공탈착)을 기초로 하였으며, 이를 기본으로 감압단계의 방향에 따른 영향, 감압단계에서 손실되는 CO_2 의 양을 줄이고자 압력균등화단계를 도입했을 때의 영향, 또한 순도를 높이기 위하여 진공단계에서 회수된 고순도의 생성물을 이용하는 세정단계의 영향 등을 고려하여 성능 향상을 위한 단계들의 조합을 통하여 최적의 공정을 구성하였다. 또한 제품의 회수율을 향상시키기 위하여 세정단계를 변형시키는 조합에 대한 연구를 수행하였으며 회수율을 극대화시킬 수 있는 세정조건을 찾고자 하였다.

4. 공정의 구성

PSA공정을 구성하기 위하여 첫 번째로 고려되어야 하는 것이 각 순수기체의 등온흡착특성이며 이를 통하여 필요한 단계를 선택하여 공정을 구성하게 된다. N_2 와 CO_2 의 활성탄에 대한 각 온도에서의 평형흡착등온선에 따르면 N_2 의 흡착량은 CO_2 에 비해 상대적으로 적지만 무시할 수 없는 양이며 이는 순도에 많은 영향을 주게된다[11,12]. 일반적으로 이 점이 N_2 와 CO_2 의 혼합기체에서 활성탄을 이용한 CO_2 회수를 어렵게 만드는 요인으로 작용하게 된다. 특히 본 연구의 대상 중 하나인 화력발전소 연소가스의 경우에는 N_2 가 기체의 대부분을 차지하므로 그 흡착량은 상대적으로 더욱 많아지게 된다. 따라서 활성탄을 흡착제로 사용하는 경우에는 흡착시 다량의 N_2 가 흡착제에 흡착하게 되므로 흡착이 끝난 후 흡착탑에

는 많은 양의 N₂가 존재하게 된다. 이는 탈착시 CO₂의 순도를 떨어뜨리는 작용을 하게되며 이때 고순도의 CO₂를 회수하기 위해서는 N₂의 탈착을 선행시키는 것이 중요한 과제이다. 다시 말해, 공정 구성시 탈착단계 직전에 흡착탑 내부의 CO₂ 농도를 높여줄수록 고순도의 CO₂를 얻을 수 있다는 의미로 이것은 감압단계의 구성에 따라 공정 성능이 크게 영향받을 것을 의미한다. 이러한 영향을 살펴보기 위하여 감압되는 방향 및 감압단계를 변형한 여러 단계의 조합에 따라 공정들을 구성하였다. 또한 순도의 향상을 위해 탑 내의 N₂를 CO₂로 치환시키기 위한 방법으로서 세정단계를 도입하여 함께 이용함으로써 CO₂ 회수시의 순도의 향상을 유도하였다.

이와 같은 방법을 이용하여 본 연구에서 이용된 조업단계는 활성탄을 흡착제로 이용하는 경우의 최적 성능을 얻기 위한 7단계로 구성되어 있으며 세 개의 흡착탑과 하나의 진공펌프를 이용하여 조업되게 된다. 이 공정의 조업 순서를 Fig. 2(a)에 나타내었다. 그림에서 RN은 세정과정을 의미하는데 이 부분이 두 부분으로 나뉘어진 이유는 흡착압력이 2기압 미만인 경우에는 압력균등화 이후의 탑내 압력이 상압 이하가 되기 때문에 이 압력에서부터 상압까지 탑의 배출부를 닫고 세정을 실시하기 때문이다. 즉, 앞의 RN1은 압력균등화단계가 끝났을 때의 압력에서 상압까지 생성물인 CO₂를 이용하여 가압하는 가압 세정과정을 의미하며, 뒤의 RN2는 생성물을 이용한 실제 세정단계를 의미하게 된다.

기초실험 결과[10-13], 순도에 영향을 미치는 변수로서 여러 가지가 있으며 그 중에서도 세정 및 흡착시간이 가장 크게 영향을 미침을 알 수 있었다. 다시 말해서 세정은 고순도의 CO₂를 생성물로 얻기 위한 필수적인 단계로서 공정의 조업에 있어서 많은 제약조건으로 작용한다. 세정시간이 길면 길수록 흡착탑 내의 CO₂ 농도가 높아져 제품의 순도는 높아지나 세정시간의 연장은 필연적으로 흡착시간의 증가를 수반할 수밖에 없다. 이는 조업이 연속적으로 이루어지기 때문에 하나의 탑이 흡착을 하는 동안 다른 두 개의 탑은 세정 및 탈착을 하기 때문이다. 선행연구의 결과[2,10]와 같이 활성탄을 흡착제로 이용하는 경우에는 세정시간을 충분히(500초) 준 경우

에는 순도가 매우 높은 상태로 생성물을 얻을 수 있었는데 이때의 회수율은 40% 선을 넘지 못했다. 이 이유는 흡착시간이 과다로 책정되어 흡착단계에서 과과 후의 CO₂ 손실량이 많아지기 때문이다.

이러한 문제점을 해결하고 같은 순도를 얻는 조건에서 회수율을 높이기 위하여 본 연구에서는 기존의 세정단계를 개선하여 세정단계를 두 단계로 세분하는 방법을 이용하였다. 이 방법의 기본적인 개념은 진공탈착 과정에서의 유량이 항상 일정하지 않다는 사실에서 출발한다. 즉, 진공펌프의 특성상 탈착단계의 초기단계에서는 생성물의 유량이 상당히 많으며 시간이 경과할수록, 다시 말해서 압력이 점점 떨어질수록 유량이 차차 감소하여 최종적으로는 생성물의 흐름이 거의 없는 상태에 다다르게 된다. 이러한 사실로부터 착안하여 세정단계의 시간을 두 부분으로 나누어 한쪽은 순수하게 세정만 실시하고 다른 한 부분은 생성물만 얻는 공정을 도입한 것이다. 이 방법의 장점은 각각의 시간을 조절함으로써 세정 및 생성물의 양을 조절할 수 있다는 것이다. 이 변형된 공정 스케줄을 Fig. 2(b)에 보였다. 그림에 나타난 PD는 세정을 멈추고 생성물만을 얻는 단계를 의미한다.

그림에서 보는 바와 같이 새로운 방법의 경우는 전 세정시간을 둘로 나누어 앞부분에서는 세정만 실시하고 뒷부분에서는 생성물만 얻는 방법으로서 이 방법은 많은 양의 CO₂를 단시간에 세정과정으로 도입할 수 있는 방법이다. 일정 순도를 얻기 위한 세정

(a)

Bed1	PR	AD	PE	RN1	RN2		EV	PE
Bed2	RN1	RN2		EV	PE	PR	AD	PE
Bed3		EV	PE	PR	AD	PE	RN1	RN2

(b)

Bed1	PR	AD	PE	RN1	RN2	PD		EV	PE
Bed2	RN1	RN2	PD		EV	PE	PR	AD	PE
Bed3		EV	PE	PR	AD	PE	RN1	RN2	PD

PR : pressurization; AD : adsorption;
 PE : pressure equalization; RN1 : rinse(pressureized);
 RN2 : rinse; EV : evacuation
 PD : production

Fig. 2. Operating schedule of PSA process

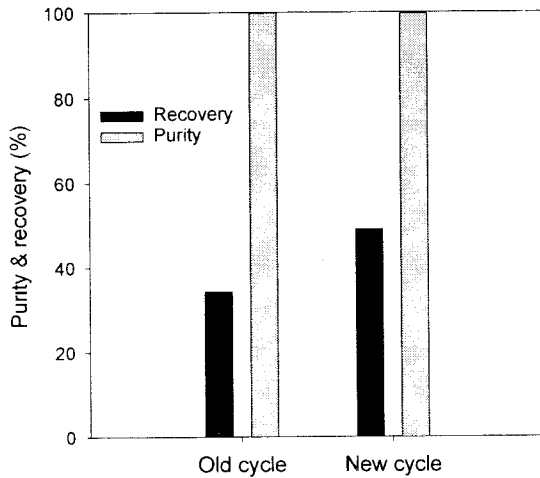


Fig. 3. Comparison of rinse methods

기체의 양은 일정할 것이며 따라서 비교적 짧은 시간에 세정을 마쳐도 충분한 양의 기체가 세정에 이용되게 된다. 그리고 나머지 시간을 통하여 계속 생성물을 얻음으로써 회수율을 향상시키고자 하였다. 또한 이 시간을 조금씩 변화시키면서 실험하여 순도를 희생하지 않는 범위 내에서 최고의 회수율을 얻을 수 있는 시간을 찾을 수 있었다. 활성탄을 흡착제로 이용한 경우에, 기존의 공정(Fig. 2(a))을 이용하면 원료기체 중의 CO₂ 농도 17%일 때 흡착시간을 500초 정도 주어야 99%이상의 고순도 CO₂를 얻을 수 있었다. 그러나 세정단계를 변형하는 방법을 사용함으로써 앞에서 보다 짧은 시간으로도 고순도의 CO₂를 얻을 수 있었는데 그 시간이 300초 정도였다. 흡착시간 502초의 기존 사이클과 흡착시간 300초일 때의 새로운 사이클(Fig. 2(b))을 비교하여 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 같은 순도를 얻는 조건에서 회수율이 증가함을 볼 수 있는데 이는 흡착시간의 감소만큼 흡착단계에서 포화된 후 그냥 배출되는 원료기체를 줄여줌으로써 얻게 되는 결과이다.

5. 결과 및 고찰

5.1 활성탄을 이용한 조업실험 결과

흡착탑에 흡착제로서 활성탄을 채우고 이상에서

설명한 새로운 조업 사이클을 이용하여 순환조업 실험을 수행하였다. 원료기체의 CO₂ 농도는 13%로 고정시켜 실험을 하였으며 세정시간(RN2) 및 조업 압력을 변화시키면서 공정의 성능을 관찰하였다. CO₂의 농도를 13%로 고정시켜 실험한 이유는 원료기체의 농도가 일정하지 않은 경우에도 항상 동일한 성능을 보장할 수 있는 장치를 설계하기 위한 것으로서, 이 수치를 일반적으로 배출되는 연소가스의 하한으로 간주하고 13~17% 사이로 배출되는 실제 연소가스 농도 변화에 흔들리지 않는 안정된 조업조건을 찾고자 함이었다.

흡착시간이 300초, 압력균등화 시간 12초, 세정가압시간 14초로 고정한 상태에서 순수한 세정시간과 생성물 얻는 시간만을 변형시키면서 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 세정시간 150초 이상에서는 99% 이상의 순도를 얻을 수 있었는데 세정시간이 늘어날수록 세정에 사용되는 CO₂의 양이 많아지면서 순도는 조금씩 상승하고 회수율은 조금씩 감소하는 경향을 볼 수 있었다.

이제는 흡착 압력의 변화에 따른 공정의 성능을 살펴보고자 한다. 지금까지의 실험에서는 조업 압력을 1.5기압으로 유지하고 실험을 수행하였다. 이 이유는 추가의 가압 없이 조업을 하기 위해서였다. 본 연구에서는 흡착압력을 2.2 atm까지 증가시키면서 실험을 수행하였는데 이 압력을 선택한 또 하나의 이유는 압력균등화단계의 조업의 용이성을 확보하기 위함이다. 압력균등화는 두 탑을 연결하여 같은 압력까지 방치하는 과정으로써 최종압력은 두 탑의 압력차의 절반 정도가 된다. 따라서 이 압력이 상압 이하였고 이때 세정을 위하여 생성물을 이용하여 상압까지 가압하는 절차가 필요하였다. 그러나 조업압력을 2 atm 정도로 유지한다면 두 탑간의 압력차의 중간값을 상압으로 맞출 수 있어 blowdown이나 추가의 가압과정이 필요 없이 순환조업을 수행할 수 있기 때문이다.

실험결과, 조업압력을 0.7기압(10 psi) 정도 높임으로써 동일 순도를 기준으로 회수율을 15%나 올릴 수 있었다. 이 실험결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림은 실험 조건이 흡착시간 300초, 압력균등화시간 10초, 진공탈착시간 320초일 때의 세정시간에 따른 순도 및 회수율의 변화를 나타낸다. 이 실험에서 얻은

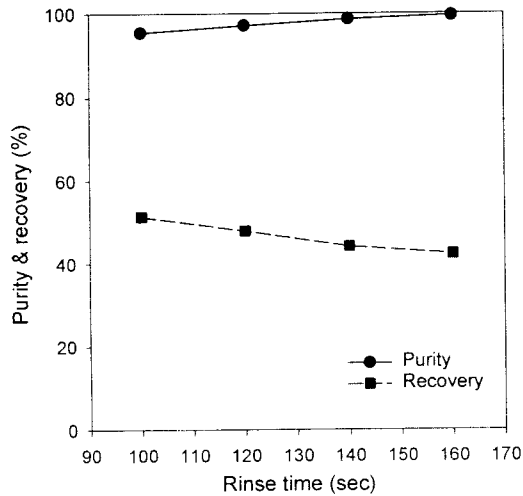


Fig. 4. Effect of rinse time on activated carbon at 1.5 atm

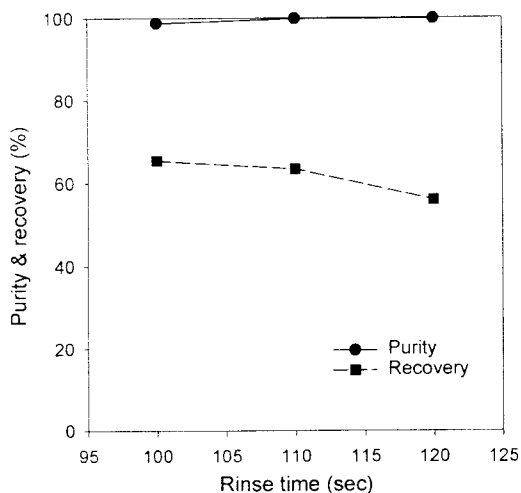


Fig. 5. Fig. 4. Effect of rinse time on activated carbon at 2.2 atm

최대 성능은 순도 99.9%에 63.4% 회수율로 CO₂를 얻을 수 있었다.

5.2 제올라이트 13X를 이용한 조업실험 결과

제올라이트를 이용한 실험은 앞의 활성탄 실험에서와 같은 장치에서 흡착제만 바꾸어 채우고 이루어졌다. 제올라이트는 별도의 열처리를 수행하지 않고 구입한 초기상태 그대로 충전하여 진공펌프를 이용하여 진공으로 30분 이상 탈착시킨 후 바로 실험을 수행하였다. 본 순환공정 실험은 흡착 압력을 1.

5~2.9기압, 탈착압력 0.1기압에서 조업하였으며, 앞서 수행된 활성탄을 이용한 실험에서 얻은 데이터를 기초로 하여 동일한 공정을 구성하여 실험하였다.

Fig. 2(b)에 보인 조업 사이클을 이용하여 흡착 압력 23psia, 흡착시간을 470초로하여 세정시간을 변화시키며 실험을 수행하였다. 세정시간은 세정만 일어나는(RN) 과정의 시간이며 이 시간 이외의 세정 단계에서는 생성물만 계속해서 얻게 되어있다. 세정시간을 60초에서 120초까지 변화시키면서 실험한 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 세정시간이 100초 이하인 경우는 세정 기체의 양이 부족하여 순도가 떨어지는 결과를 얻었으며 세정시간이 120초인 경우에는 원하는 고순도의 CO₂를 얻을 수 있었다. 반면 세정시간이 짧은 경우는 당연히 회수율이 높았으며 시간을 늘일수록 점점 감소하여 99.5%이상의 순도를 얻는 120초의 경우에 66%의 회수율을 얻을 수 있었다. 활성탄을 이용하는 경우보다 제올라이트를 이용하는 경우의 흡착시간이 상대적으로 긴 이유는 제올라이트의 CO₂ 흡착량이 활성탄보다 크기 때문에 파과가 일어나는 시간이 훨씬 길기 때문이며 이 이유가 회수율을 증가시키는 이유가 된다. 흡착시간은 상대적으로 늘어났지만 이와 연계되어있는 세정시간은 30초 이상 줄어들어 생성물을 순수하게 얻는 시간이 늘어났기 때문에 회수율이 크게 증가하게 된다.

앞에서 언급한 바와 같이 세정을 독립적으로 분리하여 조업하는 경우, 그렇지 않은 경우보다 같은 순도에서 회수율을 35% 정도 향상시킬 수 있었다. 이 상태에서 최대의 회수율을 얻기 위하여 조업 압력을 높여서 실험해 보았다. 흡착압력을 각각 1.5, 2.2, 2.9 atm으로 조업했을 경우, 445초의 일정한 흡착시간 하에서 각 흡착압력에 따른 순도 및 회수율을 Fig. 7에 도시하였다. 세정시간(RN)은 순도가 99.5%로 유지되도록 맞추었다.

일반적으로 알려져 있듯이 흡착 압력을 높일 경우 CO₂의 평형 흡착량이 커지게 되어 탑 출구로 버리는 CO₂를 줄임으로써 회수율을 높일 수 있다. 실제로 조업 압력이 증가하면 흡착단계에서 배출되는 기체의 CO₂ 농도가 점차 감소하는 현상을 볼 수 있었으며 이는 곧 회수율의 증가로 나타나서 2.2기압의

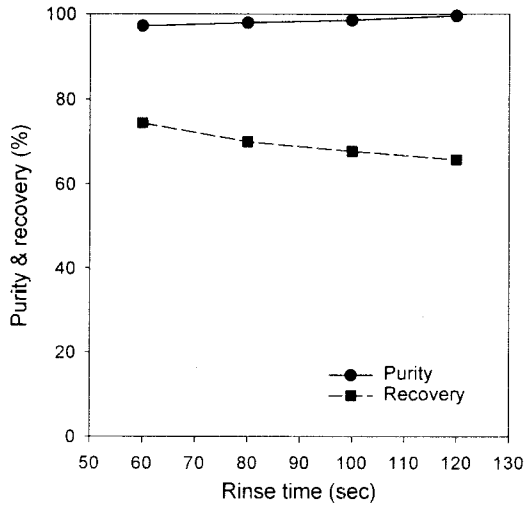


Fig. 6. Fig. 4. Effect of rinse time on zeolite 13X at 1.5 atm

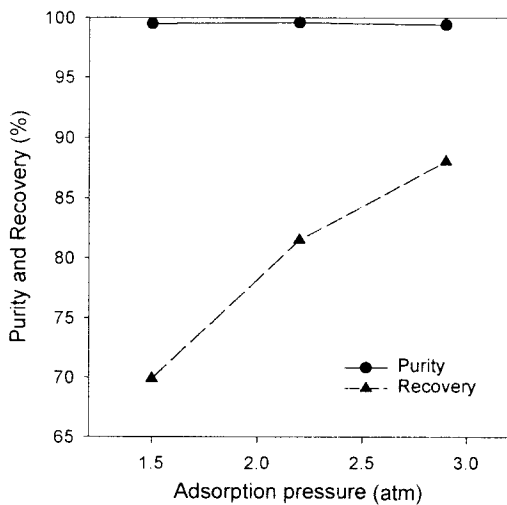


Fig. 7. Effect of adsorption pressure on zeolite 13X

압력에서는 압력균등화단계를 첨가한 경우 99.6% 순도에 81.5%의 회수율을, 2.9기압의 흡착압력 하에서 압력균등화단계를 첨가한 경우는 99.4%의 순도에 88%의 회수율을 얻을 수 있었다. 그림에서 볼 수 있듯이 흡착압력에 따른 회수율의 증가율이 다른 변수를 변화시켜 조업한 경우의 증가율 보다 현저히 큰 것을 알 수 있다.

5.3 두 흡착제를 함께 이용한 조업실험 결과

앞에서 활성탄과 제올라이트를 흡착제로 이용한

경우의 비교를 실험을 통하여 확인하였다. 각 흡착제는 각자의 특성을 가지고 있으며 이는 두 흡착제의 흡착등온선의 차이에 기인한다. 활성탄의 경우는 상대적으로 N_2 를 많이 흡착하기 때문에 흡착단계에서 손실되는 CO_2 의 양이 많아지고, 흡착단계에서 흡착된 N_2 를 CO_2 로 치환하기 위하여 세정단계에서 생성물의 소모가 많아지기 때문에 회수율이 상대적으로 낮아지게 된다. 그러나 활성탄은 가격이 싸고 수분에 영향을 적게 받아 공정의 구성에 용이하며 경제적이다. 이러한 이유에서 본 연구에서는 이 두가지 흡착제의 장점을 살리면서 조업시의 성능을 유지하고 전처리의 영향을 덜 받는 공정의 구성을 위하여 각 흡착제를 두층으로 적층하여 조업하는 방법을 실시하였다. 흡착탑의 원료기체 도입부 쪽은 활성탄을, 반대쪽엔 제올라이트 13X를 각각 분을을 달리하여 채우고 실험을 수행하였다. 도입부에 활성탄을 채운 이유는 활성탄이 원료기체 쪽에 위치해야 수분 등의 영향을 덜 받게되어 제올라이트를 보호하는 역할을 수행하게 되며 제올라이트는 상대적으로 N_2 의 흡착량이 적기 때문에 탑 끝부분에 위치하여 흡착단계에서 배출되는 CO_2 의 양을 최소화시키는 역할을 하게 된다. 이렇게 함으로써 두가지 흡착제의 장점을 최대한으로 살리고 경제성 또한 얻을 수 있게된다. 본 연구에서는 이 두 흡착제의 충전 비율을 활성탄과 제올라이트의 비로 3:1과 1:1로 바꾸어 채우고 실험함으로써 충전비율에 따른 흡착특성을 파악하고자 하였다.

먼저 활성탄을 원료기체 도입부 쪽으로(본 연구에서는 탑의 하부) 3/4의 높이로 채운 후 그 위에 섞이지 않게 제올라이트 13X를 채워 넣고 실험하였다. 이때 원료기체 유량은 앞의 실험과 마찬가지로 10 SLPM으로 고정하고 CO_2 농도는 13%로 일정하게 하였다. 흡착압력은 1.5기압과 2.2기압의 두 압력에서 실험하였고 조업은 앞의 Fig. 2(b)에 나타난 공정을 이용하였다. 1.5기압의 압력에서 조업했을 때, 가압시간 20초, 흡착시간 300초, 압력균등화시간 12초, 가압세정시간 14초로하고 세정시간의 변화에 따른 순도와 회수율을 Fig. 8에 나타내었고, 2.2기압의 압력에서 조업했을 때, 가압시간 25초, 흡착시간 295초, 압력균등화시간 10초로했을 때의 세정시간 변화에 따

른 순도와 회수율은 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 보인 바와 같이 흡착압력 1.5기압의 경우에 세정시간이 120초 이상인 경우, CO₂의 순도가 99%를 넘었고, 146초인 경우 99.9% 순도에 회수율은 50.3%였다. 2.2기압의 경우에는 110초 이상의 세정시간에서 원하는 순도를 얻을 수 있었는데 이때의 회수율은 72%를 얻을 수 있었다.

다음으로 흡착제의 충전 비율을 변화시켜, 활성탄을 1/2, 제올라이트 13X를 1/2 채우고 같은 실험을 수행하였다. 1.5기압의 흡착압력에서 조업했을 때, 가압시간 20초, 흡착시간 300초, 압력균등화시간 12초, 가압세정시간 14초로하고 세정시간의 변화에 따른 순도와 회수율을 Fig. 10에 나타내었고, 2.2기압의 흡착압력에서 조업했을 때, 가압시간 25초, 흡착시간 295초, 압력균등화시간 12초로했을 때의 세정시간 변화에 따른 순도와 회수율은 Fig. 11에 나타내었다. 그림에서 보인 바와 같이 흡착압력 1.5기압의 경우에 세정시간이 120초 이상인 경우, CO₂의 순도가 99%를 넘었고, 126초인 경우 99.6% 순도에 회수율은 62%였다. 2.2기압의 경우에는 100초 이상의 세정시간에서 원하는 순도를 얻을 수 있었는데 이때의 회수율은 82.7%였다.

제올라이트의 CO₂ 흡착량이 활성탄보다 월등히 크기 때문에 실제로 흡착 시간이 활성탄을 이용한 사이클과 동일하게 조업하는 것은 흡착제를 비효율적으로 이용하는 것이 될 수 있다. 이러한 사실을 확인하기 위하여 흡착시간을 변화시키면서 같은 실험

을 수행하였다. Fig. 12에서는 흡착압력 1.5기압에서 흡착시간을 앞의 그림의 흡착시간인 300초 전후의 시간으로 하고 실험한 결과를 보이고 있는데 흡착시간이 짧거나 더욱 길어지더라도 순도에는 별 영향이 없었으나 시간이 짧은 경우는 흡착제의 효율이 저하되어 회수율이 감소하는 반면 시간의 증가에 따라 회수율이 증가하는 경향을 볼 수 있다. 그러나 이는 흡착탑이 포화되기 직전까지만 늘어날 것이고 더욱 시간이 늘어나게 되면 다시 회수율이 감소하는 결과를 보인다. 본 연구의 조건에서는 흡착시간이 330초 일 때 최고의 회수율을 나타내었다. 이때 세정시간은 140초로 고정하고 실험하였다. 흡착압력 2.2기압의 경우도 마찬가지로 경향을 나타내며 세정시간이 120초로 일정할 경우의 흡착시간 변화에 따른 결과를 Fig. 13에 보였다.

이 결과들을 종합하면 Fig 14에 나타낸 것과 같다. 그림은 각각의 흡착제만을 채웠을 경우의 회수율을 x축의 양쪽 끝에 놓고 제올라이트의 분율에 따른 회수율의 변화를 각 압력에 따라 나타낸 것이다. 순도의 경우는 각 경우 모두 99.5%를 기준으로 맞추었다. 활성탄만 이용하여 실험한 경우보다 제올라이트를 함께 이용하는 경우 같은 순도에서 회수율이 높게 나타났다. 이는 실험 초기에 예측했던 결과와 일치하는 결과로서 예상했던 대로 활성탄만 이용한 경우보다 제올라이트를 탑 상부에 채운 경우 흡착단계에서 배출되는 CO₂의 농도가 줄어드는 것을 볼 수

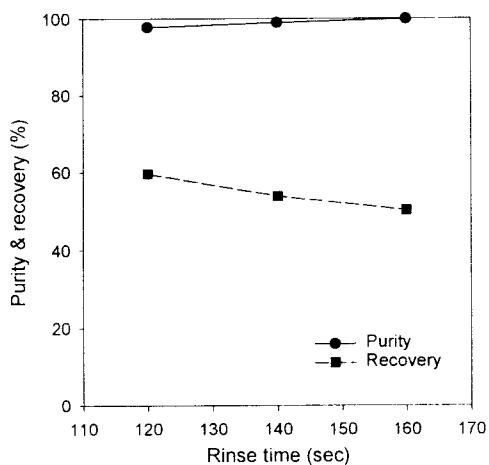


Fig. 8. Effect of rinse time on double-layered adsorption column (1/4 zeolite) at 1.5 atm

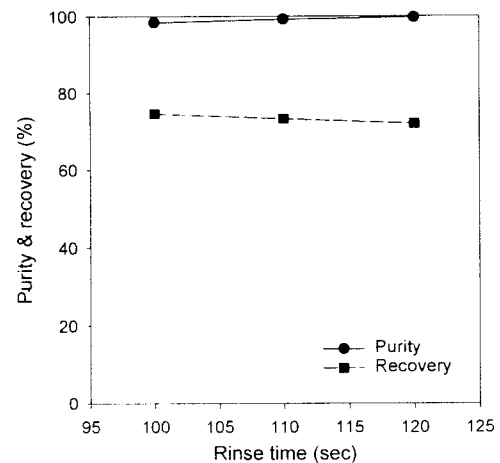


Fig. 9. Effect of rinse time on double-layered adsorption column (1/4 zeolite) at 2.2 atm

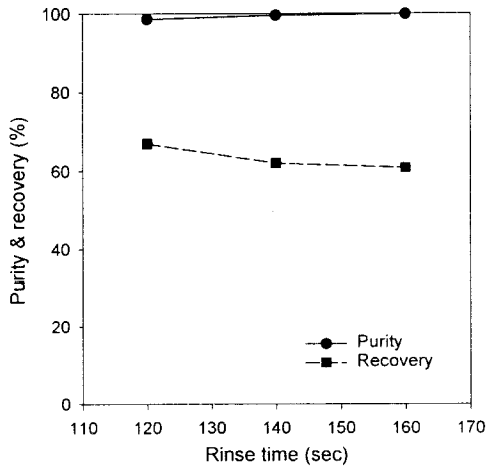


Fig. 10. Effect of rinse time on double-layered adsorption column (1/2 zeolite) at 1.5 atm

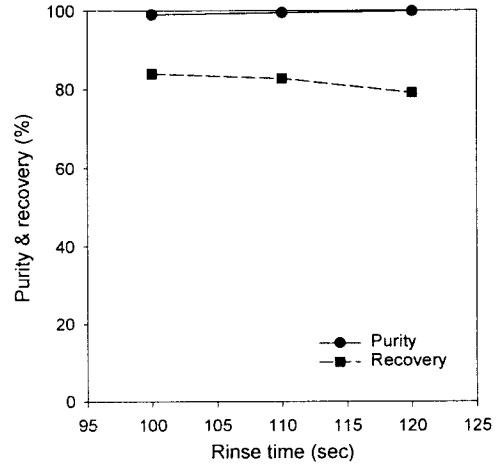


Fig. 11. Effect of rinse time on double-layered adsorption column (1/2 zeolite) at 2.2 atm

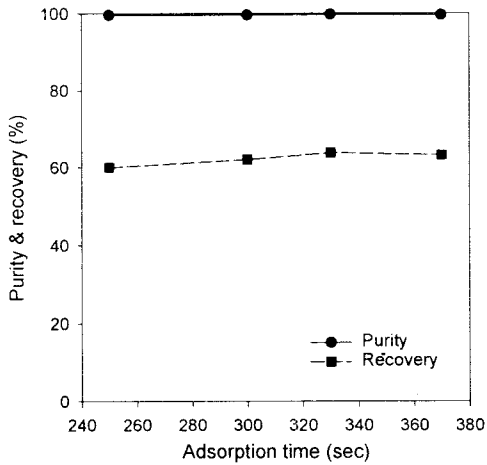


Fig. 12. Effect of adsorption time on double-layered adsorption column (1/2 zeolite) at 1.5 atm

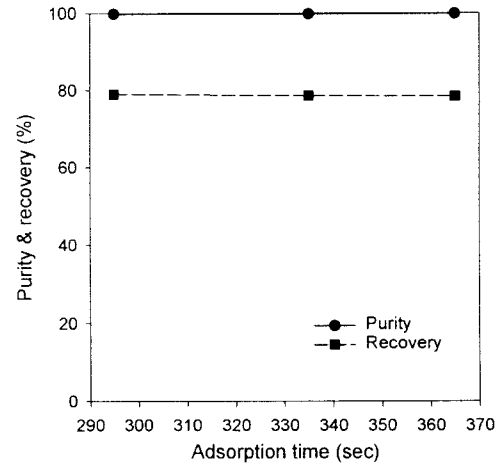


Fig. 13. Effect of adsorption time on double-layered adsorption column (1/2 zeolite) at 2.2 atm

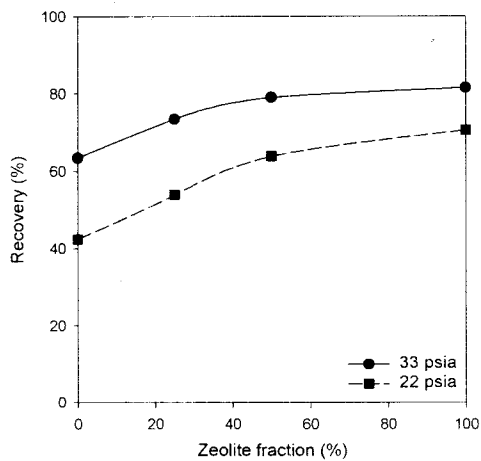


Fig. 14. Effectiveness of double-layered adsorption column

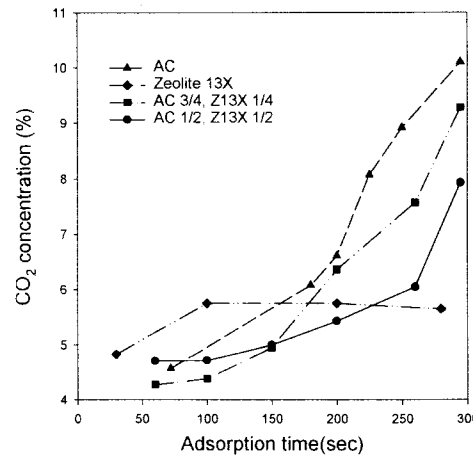


Fig. 15. Effluent CO₂ concentration from adsorption step at 1.5 atm

있으며(Fig. 15), 이러한 이유 때문에 회수율이 상승한 것으로 보여진다. 또한 회수율의 증가 경향이 선형적이 아님을 볼 수 있는데 이는 두 흡착제의 적층 조업이 유리함을 나타내는 것으로서, 사용한 제올라이트 양보다 더 많은 회수율 상승 효과를 얻을 수 있다는 사실을 의미한다. 하부의 활성탄은 원료기체에 포함된 미량의 불순물이나(SO_x, NO_x 등) 수분을 잡아주는 역할을 하여 제올라이트의 오염을 방지하는 동시에 자체적인 흡착특성을 이용하여 CO₂를 선택적으로 흡착시키게 되며, 바로 다음에 위치한 제올라이트 13X는 월등한 흡착특성을 이용하여 CO₂를 대부분 흡착하여 흡착시 방출되는 CO₂의 양을 최소화시켜 회수율을 극대화시키는 역할을 하게 된다. 이때 활성탄과 제올라이트의 적층비를 조절함으로써 원하는 회수율을 얻을 수 있다. Fig. 14에서 볼 수 있는 바와 같이 전체 흡착제 중에서 25%의 제올라이트를 이용하여 40%의 회수율 향상을 보여주었고 50%를 이용한 경우에는 회수율이 67%까지 증가하였다. 또한 이 수치는 제올라이트 13X만을 이용한 경우의 결과와 유사한 것으로서, 제올라이트의 사용량이 50%를 넘을 필요가 없음을 보여주고 있다. 따라서 제올라이트의 분율은 50% 이내의 범위에서 공정의 경제성을 고려하여 사용하는 것이 최대의 효과를 얻을 수 있는 방법으로 사료된다.

6. 결 론

화력발전소의 연소가스로부터 CO₂를 회수하기 위하여 흡착제로서 활성탄과 제올라이트 13X를 사용한 3탑 PSA공정을 연구하였다. CO₂ 회수용으로 적합하지 않다고 알려져 있는 활성탄을 이용하여도 세정단계의 변형을 통한 새로운 사이클을 이용하여 고순도의 CO₂를 생성물로 얻을 수 있었으나 제올라이트 13X를 이용한 경우와 비교했을 때 회수율이 높지 않다는 단점이 있었다. 그러나 활성탄은 매우 경제적인 흡착제이기 때문에 이를 최대한 활용하기 위하여 흡착탑의 일부만을 제올라이트 13X를 채워 조업함으로써 이 두 가지 흡착제의 장점을 최대한 살리는 결과를 얻을 수 있었다. 흡착탑의 도입부 쪽에 활성탄

을, 배출부 쪽에 제올라이트를 채움으로써 최대의 효과를 얻을 수 있었는데, CO₂ 농도 13%, 유량 10 SLPM, 흡착압력 2.2기압에서 제올라이트를 부피비로 25%만 사용하여도 40%의 회수율 향상을 얻을 수 있었으며 50%를 이용한 경우에는 회수율이 67%까지 증가하였는데 이는 제올라이트만을 이용한 경우의 회수율과 비슷한 결과였다.

감 사

본 연구는 전력연구원의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 김종남, 김권일, 유윤종, 조순행, *화학공업과 기술* **10**(5), 340(1992)
2. 전력연구원 기술보고서: "CO₂ 분리기술 개발 연구", TM.96TJ01.M1998.473 (1998)
3. Ruthven, D.M., Farooq, S and Knaebel, K.S.: "Pressure Swing Adsorption", VCH, New York (1994)
4. Yang, R.T.: "Gas Separation by Adsorption Process", Butterworths, Boston (1987)
5. Kikimides, E.S., Yang, R.T. and Cho, S.H.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2714(1993)
6. Chue, K.T., Kim, J.N., Yoo, Y.J., Cho, S.H. and Yang, R.T.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 591(1995)
7. Nicholars, D.M., Bushinsky, J.P., Kumar, R. and Kratz, M.: US 4,988,490 (1988)
8. Essen, E.R., Mulheim, W.K., Essen KK., Gelsenkirchen, K.G. and Oberhausen, K.H.: DE 3,345,379 (1983)
9. 김유창, 여영구, 이화웅, 송형근, 정연수, 나병기, *화학공학* **36**(4), 562(1998)
10. Lee, H., Na, B-K., Koo, K-K., Eum, H.M. and Song, H.K.: *Proceeding of the 5th international symposium on separation technology between Korea*

- and Japan*, p622, (1999)
11. 조영태, 구기갑, 엄희문, 이화웅, 송형근, 나병기, 99년 한국화학공학회 추계학술발표회, 화학공학의 이론과 응용, 5(2), 2785(1999)
 12. 조영태, 구기갑, 이화웅, 송형근, 나병기, 99년 한국화학공학회 춘계학술발표회, 화학공학의 이론과 응용, 5(1) 685(1999)
 13. 최완규, 여영구, 엄희문, 이화웅, 송형근, 나병기, 99년 한국화학공학회 추계학술발표회, 화학공학의 이론과 응용, 5(2), 2777(1999)