

활성탄에 의한 CH₄, CO₂ 및 N₂ 삼성분계 분별흡착에 관한 연구

유만형 · 지영명

(서울시립대학교 화학공학과 교수 · LG생활용품연구소)

A Study on the Selective Adsorption of Ternary System of CH₄, CO₂ and N₂ with Active Carbon

Yoo, Man Hyong · Ji, Yong Myong

ABSTRACT

The purpose of this study was to analyze the maximum recovery conditions of CH₄ on batch system, and look into compatibility of adsorption models of mono and ternary system. The kinds of gases used in this study were CH₄ and their mixed gases. Their mixed gases were in the ratio of 55 : 40 : 5(CH₄ : CO₂ : N₂), and this was an imitated gas of the fourth decomposition stage in Landfill gas. In the case of mono-gas, the maximum adsorption conditions were reached at 276K under 700kPa. Initial adsorption behavior showed a nonlinear mode, but above 250kPa, the adsorption isotherm turned out a linear shape. In the view of adsorption amount of raw materials, the Langmuir-Freundlich isotherm model was proved to be a great fit model in comparison with other models. In the case of ternary gas adsorption system, the maximum adsorption conditions were observed at 276K under 632kPa. Initial adsorption behavior was similar to mono-gas case, but above 250kPa, it showed a linear shape with a small constant slope. The maximum recovery of CH₄, were measured at 266~276K under 700~1000kPa.

Key Words : Selective adsorption, CH₄, Ternary system, Adsorption model.

1. 서론

매립지에서는 각종 유기물질이 분해됨에 따라 많은 가스가 발생, 대기중으로 확산되면서 여러 환경적인 문제가 발생하는데, 최근에 와서는 매립지에서 발생하는 이산화탄소와 메탄가스 등이 지구 환경적 측면에서 새롭게 조명 받고 있다. 특히 지구상에서 연간 총발생량은 4~6억 톤으로 그 중 3~7천만 톤이 폐기물 매립지에서 발생하는 것으로 추정되고 있고, 이러한 가스들은 지구온난화를 야기시켜, 해면의 상승, 강우량의 변동, 생태계의 구조변화 등이 일어나 환경에 막대한 영향을 미치고 있다⁽¹⁾.

우리나라는 1970년대부터 급속한 경제발전과 더불어 생활수준의 향상에 따라 소비성향의 변화 및 인구의 도시 집중화 현상 등으로 도시 쓰레기의 배출은 양·질적 변화가 뚜렷하게 나타나고 있는데, 배출된 쓰레기의 94% 이상을 단순매립에 의존하고 있어 매립지의 확보 및 부지의 조기 안정화, 매립지가스의 이동 등과 같은 환경적 문제가 크게 대두되고 있는 현실이다⁽²⁾.

이 중 매립지가스(Landfill gas)의 경우, 환경적 측면에서는 그린하우스가스(Greenhouse gas)의 배출로 인해 큰 문제지만, 50 vol%이상의 메탄을 함유하고 있어, 대체에너지의 개발과 그린하우스가스를 이용하는 그린산업이 주목을 받는 시점에서, 신에너지 자원으로써 에너지의 효율적 이용에 큰 효과를 기대할 수 있다.

메탄은 현재 미국, 독일, 영국에서 가

정용 전력을 생산하는 신에너지(풍력, 수력, 조력, 쓰레기소각, 태양열)중에서 가장 저렴한 비용으로 최대의 효과를 얻는 그린에너지로 이용되고 있으며, 최근 더 많은 전력을 생산하기 위해 각국마다 연구 중에 있는데, 영국에서는 현재 150개의 매립지가스 전력생산공장에서 300,000여 가구에서 이용할 수 있는 충분한 전력을 생산 중에 있다^(4,5).

매립지가스의 생성의 가장 중요한 인자는 매립지의 쓰레기 양과 습도인데, 일반적인 습도 하에서는 보통, 매립지의 쓰레기 양에 비례를 하며, 안정화 단계인 4기에서는 메탄(Methane) 55~40 vol%, 이산화탄소(Carbon dioxide), 질소(Nitrogen)를 활성탄을 이용해 단성분 흡착함과 동시에 55:40:5의 vol%로 만든 혼합모사가스를 이용해 메탄을 최대한 회수하는 활성탄 분별흡착을 실시함으로써, 메탄의 회수 수율을 높이기 위한 삼성분계 분별흡착에 관한 연구를 수행하였다.

1. 흡착

유체(고체 또는 액체)가 고체 Table면에 접촉하고 있으면 유체상의 특정성분은 고체 Table면에 모이고, 유체상 내부의 농도와 고체Table면의 농도가 다른 상태가 된다. 이 현상이 흡착인데, 이 때 유체상 중의 농도와 고체Table면 농도의 관계는 양상의 화학포텐셜이 알맞으면 평형을 이루고 평형관계(Adsorption equilibrium relation)라 불리우는 관계가 성립한다.

활성탄과 같은 다공질입자에 있어서는 활성탄의 단위중량 당 흡착량 q 와 유체

의 농도 C 사이의 관계로써 흡착평형을 나타내는데, 이 관계는

$$q = q(T, C) \quad (1)$$

로 나타나지만 온도가 일정한 조건 하에서의 관계를 흡착등온관계(Adsorption isotherm relation)라 하여,

$$q = q(T), \quad T = \text{const} \quad (2)$$

$$c = c(T), \quad q = \text{const} \quad (3)$$

이 관계를 흡착등량관계(Adsorption isotherm relation)라 부른다. 물론 똑같이 흡착등온농도관계 또는 흡착등압관계(Adsorption isobar relation)로 정의할 수 있다.

2. 단성분 등온흡착모델

2.1 랭그무어 등온선(Langmuir Isotherm)

식이 간단하고 화학흡착 현상을 나타내는데 적당하여 촉매반응의 속도식을 유도하거나 선택적 화학흡착으로 담지된 금속의 분산도를 측정하는데 많이 쓰인다.

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{bP}{1 + bP} \quad (4)$$

여기서 q 는 흡착량이고, b 는 반응속도 상수, P 는 압력으로 정의된다⁽⁸⁾.

2.2 프로인드리히 등온선(Freundlich Isotherm)

흡착실험에서 얻은 흡착등온선을 수식화하는 데 많이 쓰인다.

$$q = kP^{1/n} \quad (5)$$

여기서 k 는 흡착점의 수와 상관되는 상수이며, n 은 흡착세기와 흡착된 분자사

이의 반발력에 관계되는 상수이며 1보다 크다⁽⁸⁾.

2.3 템킨 등온선(Temkin Isotherm)

Langmuir 흡착등온선의 유도과정에 미분흡착열이 Table면 덮힘정도에 따라 선형적으로 감소된다는 가정을 도입한 등온선이다.

$$q = q_0(1 - a\theta) \quad (6)$$

q_0 는 덮힘정도에 따라 흡착열이 감소되는 정도를 나타내는 상수이다(Yang, 1987; Wankat, 1990).

2.4 랭그무어-프로인드리히 등온선(Langmuir-Freundlich Isotherm)

한 개의 분자가 n 개의 흡착점을 차지하면서 각각의 활성점이 다른 에너지를 갖고 있다면 다음의 식으로 Table시되며, 이를 Langmuir-Freundlich 등온선이라고 부른다⁽⁸⁾.

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{bP^{1/n}}{1 + bP^{1/n}} \quad (7)$$

3. 다성분 등온흡착모델

3.1 다성분 랭그무어 등온선(Langmuir Isotherm for binary and ternary system)

같은 흡착점에 흡착경쟁을 하는 계(system)에 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$q_i = \frac{q_m b_i P_i}{1 + \sum_i^N b_i P_i} \quad (8)$$

여기서 N 는 기체성분의 개수이며 P_i 는 각 기체들의 분압이다⁽⁸⁾.

3.2 다성분 랭그무어-프로인드리히 등온선 (Langmuir-Freundlich for binary and ternary system)

$$q_i = \frac{q_{\max i} b_i P_i^{1/n_i}}{1 + \sum_i^M b_i P_i^{1/n_i}} \quad (9)$$

여기서 M 은 기체성분의 개수이고 각각의 변수들은 모두 순수기체의 흡착 등온식으로 얻어진 결과들이다⁽⁸⁾.

II. 실험방법

실험장치에는 가스연결관, 가스차단밸브, 기체공급장치(1357cm³), 흡착용기(573 cm³), 압력-진공측정장치, 온도 컨트롤러 및 온도측정기, 진공펌프 배관 등으로 기본적인 모형은 Fig. 1과 같다.

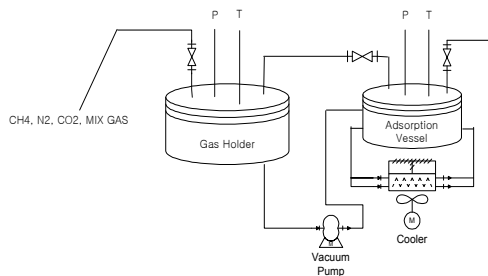


Fig. 1. Basic Diagram of Adsorption Equipment.

1. 시료의 전처리

활성탄은 가야(활성)탄소공업(주)의 이산화탄소 흡착용 제품을 사용하였는데, 전 처리과정은 진공오븐을 이용하여, 105 ±5℃로 24시간 열-진공 처리하여 탈착 작업을 실시하고, 이를 데시케이터에 보관하였다.

2. 순수기체 및 혼합기체 실험방법

가스홀더에 실험가스를 주입하고 안정화되면 중간밸브를 열어 이를 흡착조에 주입하고, 중간밸브를 조작하면서 온도별로 원하는 압력에 도달할 때 까지 계속적으로 반복하였는데, 다성분계의 경우 GC(HP 6890 series)를 연결하여 흡착 물조성을 측정하였다. 사용된 가스는 순도 99.9999%의 CH₄, CO₂와 N₂와 이를 55:40:5의 몰 조성으로 혼합한 혼합모사 가스를 사용하였다.

3. 사용된 활성탄의 물성

사용된 활성탄의 물성은 프로텍 코리아의 ASAP 2010(Micromeritics 社)의 장비로 의뢰해서 측정한 것으로 Table 1과 같이 측정었다.

Table. 1. Physical properties of active carbon.

Single point surface area	922.8155m ² /g
BET surface area	914.0895m ² /g
Langmuir surface area	1227.5235 m ² /g
Average pore diameter	25.3783 Å

III. 결과 및 고찰

실험은 276K~316K까지 10K씩 증가시키면서 압력을 변화시키며 단성분과 삼성분가스를 각각 3번씩 반복실험 하였다. 그리고 동일한 조건을 유지하기 위해 각 실험당 25g의 활성탄을 새 것으로 교체하였고, 전처리과정 또한 동일한 시간과 온도로 각 실험을 반복하였다.

1. 단성분기체의 평형흡착실험

1.1 CO₂의 평형흡착

Fig. 2에서 보이는 것과 같이 300kPa 정도까지는 흡착량이 비선형적으로 급격히 증가하였으나, 이상에서는 선형을 유지하였다. 단분자층 흡착모델에 적용시켰을 때, Fig. 2에서와 같이 Langmuir-Freundlich>Temkin> Langmuir>Freundlich 순으로 잘 맞는 것으로 상관계수를 이용하여 계산되었고, 276K, 700kPa에서 최대 흡착을 나타내는 것으로 나타났다.

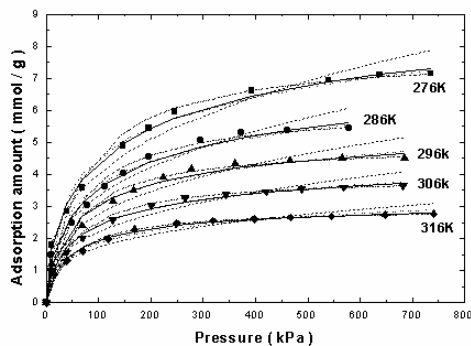


Fig. 2. Relation of Adsorption equilibrium data and Isotherm theories(CO₂ on Active carbon)

--- Langmuir - - - - Freundlich
 Temkin ——— Langmuir-Freundlich

Fig. 2에서 가장 잘 맞는 Langmuir-Freundlich와 개략적인 경향을 알 수 있는 Langmuir 등온선의 변수들의 상관성을 Fig. 3, 4, 5에 나타내었고, Fig. 4에서의 기울기로 Arrhenius 식을 이용하여 흡착열을 추정하면, Langmuir-Freundlich 0.69 kJ/mol, Langmuir 6.45 kJ/mol 로 계산되었다.

1.2 CH₄의 평형흡착

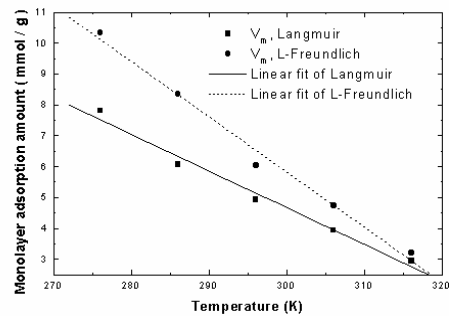


Fig. 3. Relation between Temperature and adsorption amount

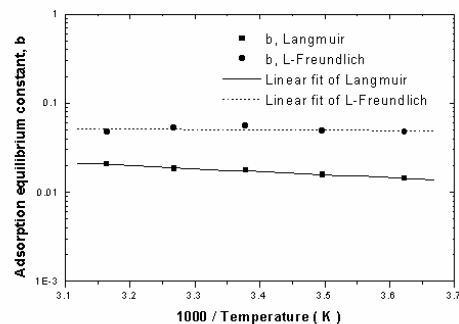


Fig. 4. Relation between Adsorption equilibrium constant and Temperature

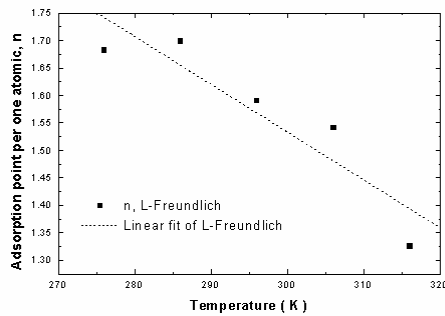


Fig. 5. Relation between Adsorption point, n and Temperature

Fig. 6에서 CH_4 의 흡착곡선은 CO_2 와 비슷한 유형으로 나타나며, 단분자흡착모델도 $\text{Langmuir-Freundlich} > \text{Temkin} > \text{Langmuir} > \text{Freundlich}$ 의 순으로 잘 맞는 것으로 나타났다. 또한 CH_4 의 최대흡착도 CO_2 와 마찬가지로 276K, 700kPa에서 나타나는 것으로 측정되었다.

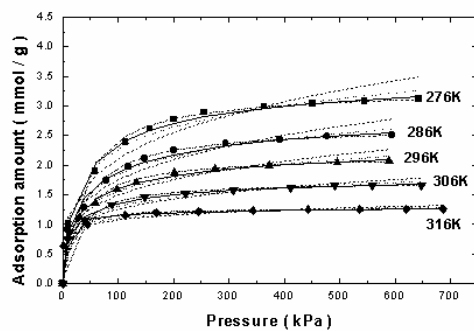


Fig. 6. Relation of Adsorption equilibrium data and Isotherm theories(CH_4 on Active carbon)

--- Langmuir - - - - Freundlich
 Temkin - - - - Langmuir-Freundlich

Fig. 7, 8, 9은 가장 잘 맞는 Langmuir-Freundlich와 대략적인 경향을 알 수 있는 Langmuir 등온선의 변수들의 상관성을 나타낸 것이다. Fig. 8을 이용해 계산된 흡

착열은 Langmuir-Freundlich의 경우 19.11 kJ/mol , Langmuir는 22.22 kJ/mol 로 흡착이 큰 CO_2 와 비교할 때, 약 3배정도 크게 분석이 되었다.

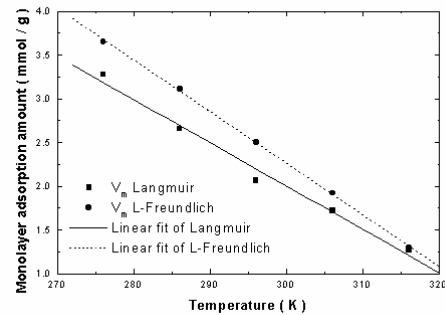


Fig. 7. Relation between Temperature and V_m .

1.3 N_2 의 평형흡착

Fig. 10에서의 N_2 의 흡착량은 CO_2 , CH_4 와 비교할 때, CO_2 의 1/4, CH_4 의 1/2 정도로 작게 측정되었고, $\text{Langmuir-Freundlich} > \text{Langmuir} > \text{Temkin} > \text{Freundlich}$ 의 순으로 잘 맞는 것으로 나타났다. N_2 의 최대흡착은 276K, 500 kPa에서 일어나는 것으로 나타났다.

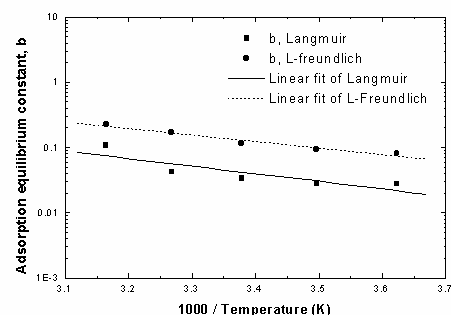


Fig. 8. Relation between Adsorption equilibrium constant and Temperature.

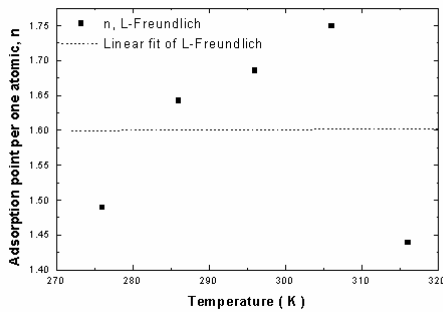


Fig. 9. Relation between Adsorption equilibrium point, n and Temperature.

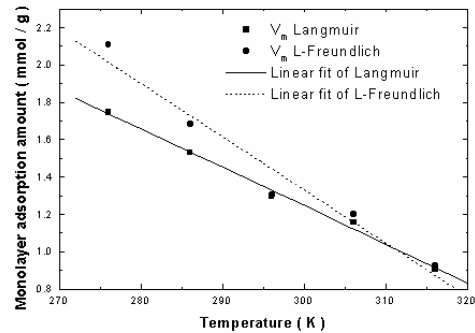


Fig. 11. Relation between Temperature and V_m .

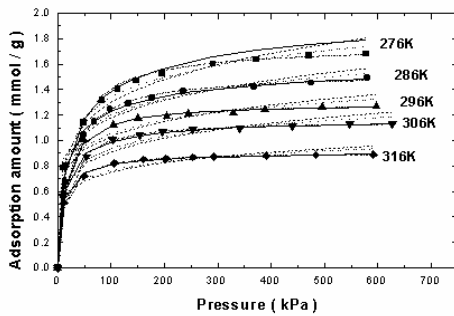


Fig. 10. Relation of Adsorption equilibrium data and Isotherm theories(N₂ on Active carbon)

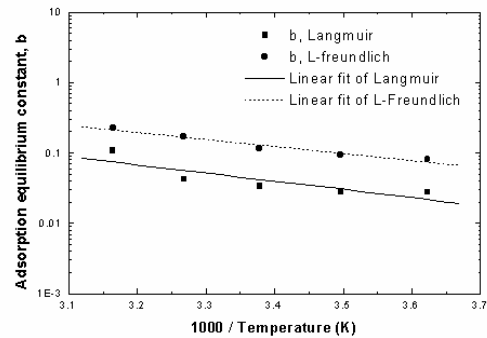


Fig. 12. Relation between Adsorption equilibrium constant and Temperature.

Fig. 11, 12, 13 역시 두 모델의 변수들의 상관성을 나타낸 것이다. 흡착열은 Langmuir-Freundlich 6.66 kJ/mol , Langmuir 14.22 kJ/mol 로 계산되었다. 흡착열의 조건에서 $\text{CH}_4 > \text{N}_2 > \text{CO}_2$ 의 순으로 가장 큰 흡착량을 보인 CO_2 가 제일 작게 측정되었는데, 이는 간단히 Arrhenius식에 의해 간편하게 도출한 결과로써, 흡착곡선간의 상관성과 단분자 흡착점, n 의 오차로 인해 속도상수인 b 의 편차가 발생, 이로 인한 것이다. CO_2 , CH_4 그리고 N_2 의 등온평형흡착의 결과 각 성분별 최대흡착조건은 온도는 276K, 압력은 약 700kPa인 것으로 측정되었다.

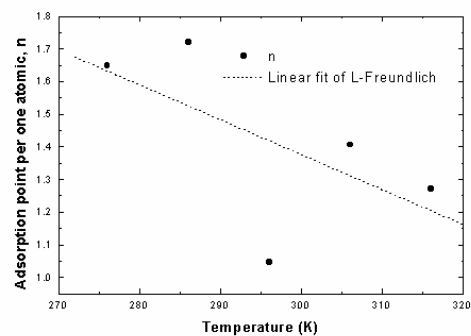


Fig. 13. Relation between Adsorption point, n and Temperature.

2. 삼성분 평형흡착

삼성분 혼합모사가스를 이용하여 단성분 평형흡착과 마찬가지로 276K~316K 까지 10K씩 증가시키면서 압력별로 측정하였는데, 흡착량은 흡착용기에 TCD가 장착된 GC (HP6890 series)를 연결하여 측정하였다.

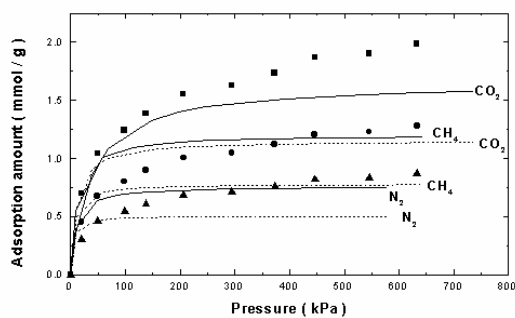


Fig. 14. Relation of Adsorption data and Isotherm theories at 276K.
(CH₄, CO₂, N₂ mixture gas on activated carbon)

■ : CO₂ ● : CH₄ ▲ : N₂
—— : Langmuir isotherm,
----- : Langmuir-Freundlich isotherm

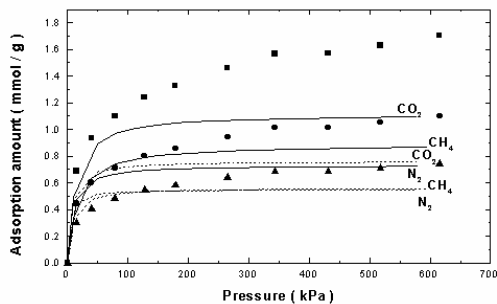


Fig. 15. Relation of Adsorption data and Isotherm theories at 286K.
(CH₄, CO₂, N₂ mixture gas on activated carbon)

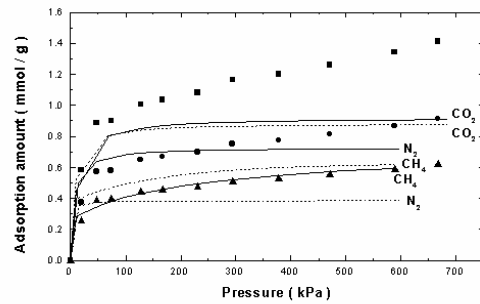


Fig. 16. Relation of Adsorption data and Isotherm theories at 296K.
(CH₄, CO₂, N₂ mixture gas on activated carbon)

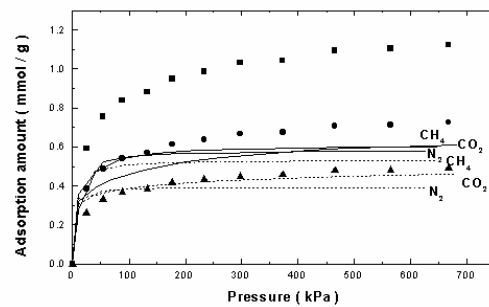


Fig. 17. Relation of Adsorption data and Isotherm theories at 306K.
(CH₄, CO₂, N₂ mixture gas on activated carbon)

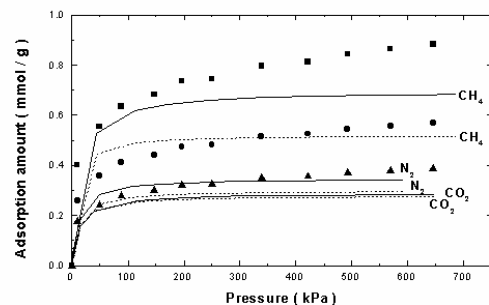


Fig. 18. Relation of Adsorption data and Isotherm theories at 316K.
(CH₄, CO₂, N₂ mixture gas on activated carbon)

각 온도로 계산된 삼성분 흡착모델과 비교한 것을 Fig. 14, 15, 16, 17, 18로 나타내었는데, 분석량과 모델의 흡착량은 1~2성분만 비슷하게 내었고, 단성분 흡착모델과는 다르게, 삼성분에서는 흡착량이 일치하지 않는 것으로 나타났는데, 특히 CO₂의 흡착량과는 상당한 많은 오차를 나타내었다. 삼성분 흡착량에서는 276K와 286K에서는 Langmuir Isotherm이 비교적 두 흡착이론 중에서 실제 흡착량과 상관성을 나타내었고, 306K와 316K에서는 Langmuir-Freundlich Isotherm이 상관성을 나타내었다. 세부적으로 온도별 흡착량과 모델 흡착량과 비교해 보면 Fig. 14의 276K에서는 Langmuir 등온선이 CO₂, CH₄와 N₂의 실험흡착량과 비슷한 흡착량을 나타내었고, Fig. 15의 286K에서는 Langmuir 등온선의 CO₂, CH₄, N₂가 실험 흡착량과는 비슷한 양상을 보이긴 하지만 N₂의 흡착 예측량만 거의 일치하였다. Fig. 16의 296K에서는 예측량과 실험 흡착량의 일치성을 전혀 보여주지 못하였고, Fig. 17의 306K에서는 Langmuir의 CH₄, Langmuir-Freundlich의 N₂만이 실험흡착량과 비교적 일치하였다. Fig. 18의 316K에서는 Langmuir-Freundlich 등온선의 CH₄와 N₂, Langmuir의 N₂가 실험흡착량과 비슷한 흡착량을 나타내었다.

또한 삼성분 흡착량에서는 모든 실험 온도에서 CO₂의 흡착량이 CH₄보다 크게 나왔는데, 단성분흡착 등온선의 변수를 이용해 예측한 삼성분모델 흡착량에서는 CO₂의 흡착량이 온도가 증가할수록 감소하여 316K에서는 CH₄, N₂, CO₂의 순서로 흡착이 제일 작게 측정되었다.

그리고 전체적인 흡착량으로 단성분흡착량과 비교해 볼 때, 최대 흡착조건인 276K, 700kPa에서 CO₂와 CH₄ 경우, 단성분 흡착량의 1/3정도의 흡착량을 나타내었고, N₂의 경우 1/2정도의 흡착량을 나타내었다.

이론적인 삼성분 흡착 등온식의 예상 흡착량과 실제 흡착량의 차이를 분석해보면, Langmuir등온선의 경우, 반응속도상수인, b 변수로 인해 오차가 발생한 것으로 판단이 된다. 이 변수를 이용해 계산된 흡착열이 CH₄, N₂, CO₂의 순으로 나타났는데, 발열반응이므로 온도가 상승함에 따라 흡착량이 전체적으로 감소하더라도 흡착열이 더 큰 것이 상대적으로 많은 흡착량을 차지하게 되는데, Fig. 14~18까지의 모델 흡착량을 보면 276K에서 CO₂, CH₄, N₂의 순으로 나온 흡착량이 316K에서는 CO₂, CH₄, N₂의 순으로 나온 것을 보면 알 수 있다. 이것은 Langmuir-Freundlich 등온선에서도 마찬가지로 적용이 된 것으로 해석할 수 있다.

그리고 실제 삼성분 흡착량은 200kPa 전까지 비선형적으로 증가하다가 200kPa 이상부터는 일정한 기울기를 유지하면서 흡착량이 증가하는 반면, 모델부터 계산된 흡착량은 Langmuir 형인 제1형을 유지하는 형태로 흡착량이 나타나게 되므로 이 때문에 또한 흡착량의 차이가 발생한 것으로 판단된다.

전체적으로 단성분 흡착량보다 삼성분 흡착량에서 CH₄와 N₂에 비해 CO₂의 흡착량이 현저하게 감소한 이유는, 삼성분 흡착에서는 활성탄의 미세세공에 상대적으로 분자량이 큰 CO₂분자가 흡착될 수

있을 만큼의 면적을 가진 흡착점들에, CH_4 와 N_2 의 분자가 흡착경쟁을 일으켰기 때문으로 판단된다.

종합적으로 분석해 보면 단성분 흡착의 경우 $\text{Langmuir-Freundlich} > \text{Temkin} > \text{Langmuir} > \text{Freundlich}$ 순으로 잘 맞았고, 삼성분 흡착에서는 적용모델이 1~2성분만 비슷하게 일치할 뿐, 3성분을 정확하게 예측하지 못하였다. 또한 활성탄을 이용한 삼성분 분별흡착에서 CH_4 의 최대 회수조건은 $266\text{K} \sim 276\text{K}$, $700 \sim 1000\text{kPa}$ 인 것으로 분석되었다.

IV. 결론

시간에 따른 분류 단계인 제4기에 해당하는 매립지 가스의 조성을 이용해 활성탄 분별흡착을 실시한 결과 다음과 같은 결론은 얻게 되었다.

1. 단성분 흡착과 삼성분 흡착은 250kPa 이전에는 비선형적으로 증가한 반면 250kPa 이상에서는 일정한 기울기를 가진 선형을 유지하는 Langmuir 형의 흡착등온선 형태를 나타내었다.
2. 활성탄을 이용한 흡착실험에서 단성분의 경우는 $\text{Langmuir-Freundlich} > \text{Temkin} > \text{Langmuir} > \text{Freundlich}$ 의 순으로 모델이 잘 맞는 것으로 나타났고, 삼성분의 경우 $\text{Langmuir-Freundlich}$ 와 Langmuir 모델이 흡착량을 잘 예측하지 못하였다.
3. 삼성분 흡착모델의 오차는 단성분

모델의 반응속도 상수인 b 의 오차로 인해 흡착량에서 편차가 발생하고, 250kPa 이상에서 모델은 평평한 선형을 유지한 반면 실 흡착량은 일정한 기울기를 가진 선형을 나타냈기 때문으로 판단된다.

4. 이론적으로 적용될 수 있는 모델은 단성분 흡착에서는 $\text{Langmuir-Freundlich}$ 등온선이고, 삼성분에서는 3성분의 실 흡착량을 정확히 예측하지 못하므로, 적용시에는 단지 대략적인 양상을 파악하는 것으로 만족해야 할 것으로 판단된다.

5. 시간에 따른 분류 단계인 제4기에 해당하는 매립지 가스의 조성으로 활성탄 분별흡착을 실시한 것과, CH_4 의 최대회수조건으로 $266\text{K} \sim 276\text{K}$, $700 \sim 1000\text{kPa}$ 인 것으로 분석되었다.

<참고문헌>

1. 삼성물산(주) 건설기술연구소(1996) 매립지가스 처리 및 이용기술 개발, 환경부
2. 한국과학기술원, 코오롱엔지니어링(주), 연세대학교, 삼보지질(주)(1992) 매립지가스(LFG)추출 이용기술개발에 관한 기초연구(III), 과학기술처.
3. Carla W. Montgomery(1989) Environmental Geology, second Edition, Wm. C. Brown Publishers, 339-341
4. Cossu R, Motzo G. M, Laudadio M(1995)

- Reclamation Plant for An Unlined Landfill
in the York County, USA, Proceedings
Sardinia 95, 5th International Landfill
Symposium, 851-865.
5. Douglas M. Ruthven(1984) Principles of
adsorption Processes, John Wiley & Sons.
 6. Philip C. Wankat(1990) Rate-Controlled
Separation, Elsevier Applied Science.
 7. R. T. Yang(1987), Gas separation by
Adsorption Processes, Butterworth
Publishers, Boston.
 8. Tchobanoglous G, Theisen H, Vigil S.
A(1993) Integrated Solid Waste
Management : Engineering and
Management Issues, McGraw-Hill Inc.