

CO₂ 分解 反應에서 金屬 酸化物이 添加된 Fe₃O₄의 影響

金丞鎬 · 朴永九

三陟産業大學校 環境工學科

Effects of Magnetite added with Metallic Oxide on the Decomposition Reaction of Carbon Dioxide

Seung Ho Kim and Young Goo Park

Department of Environmental Engineering, Sam-Chuk National University

ABSTRACT

The Carbon Dioxide is the gas, which causes green house effects, unusual changes in the weather, destruction of the life. Almost every nation in the world is trying to search the countermeasure to this poisonous gas. I synthesized Fe₃O₄ and NaOH, in order to decompose the Carbon Dioxide. Among the particles synthesizing Fe₃O₄, I chose the equivalent ratio 1.00 which can decompose the Carbon Dioxide best, and fixed that equivalent ratio and added the 0.005~3.00 mole percentage of NiCl₂ and synthesized Fe₃O₄. I studied the decomposition of the Carbon Dioxide and methanized reaction, by measuring its crystal structure, thermochemical character and specific surface area. In decomposing the Carbon Dioxide, I used oxygen-deficit Magnetite which I produced by injecting the hydrogen gas into the synthesized sample. I observed the methanization reaction by raising the temperature of sample up to 650°C and having it reacted with the hydrogen gas. The decomposition of the Carbon Dioxide was added 0.005, 0.03, 0.05 mole percentage of NiCl₂ was more effective than pure Fe₃O₄. All sample in which the decomposition of the Carbon Dioxide took place produced the methane gas.

Keywords : Magnetite, Metallic oxide, Carbon dioxide, Decomposition reaction

I. 서 론

산업혁명이후 지구온난화에 대한 에너지의 영향은 약 60%를 차지하고 있으며, 에너지 사용으로 발생된 온실가스는 CO₂, CH₄, CFC, NO₂ 및 기타 물질 등으로 알려져있다. 1990년 IPCC보고에 의하면 현재의 에너지 사용의 추세라면 2025년까지 연간 2.1%가 증가하고 이에 따른 이산화탄소의 배출은 1.7%증가할 것으로 전망된다. 따라서 이산화탄소는 산업혁명 이전보다 2배 증가할 것이며, 2100년에는 기온이 3~6.5°C, 해수면은 약 65 cm 상승하게 되기 때문에 기상의 이변이 발생하여 생태계 파괴는 물론 인류의 생존이 위협에 처하게 될 것으로 예상된다.

이산화탄소의 분리 및 회수 방법으로는 흡수법, 분리막법, 흡착법 등이 연구되고 있다. 화학흡수법은

아민류 등의 흡수제가 사용되고 있으며, 석탄유동층 연소보일러 배가스에서 이산화탄소를 회수하여 소오다회 공장에 사용하는 시설이 가동되고있다.¹⁾ Dow Chemical Co.는 MEA에 구리이온을 첨가하여 부식을 방지하여 사용하였으며,²⁾ Union Carbide Co.는 Amine Guard공정을 사용하여 흡수탑에 넣기 전에 O₂와 NO_x를 제거하여 사용하였다.³⁾

분리막법은 이산화탄소를 분리하는데 소요되는 에너지가 작고 조작이 간편한 장점을 갖고 있다. 이런 분리막의 재료는 고분자분리막과 무기막 등이 있다. 그러나 연소배가스 중에 이산화탄소의 농도가 낮을 때는 이산화탄소 분리 비용이 흡수법이나 흡착법보다 1.5~2배정도 높다.⁴⁾ 현재 이산화탄소의 분리용 고분자 분리막으로는 polyamide막이 주목되고 있다.⁵⁾ 연소 배가스에서 이산화탄소를 흡착분리로서

회수하는 공정의 흡착제는 주로 활성탄과 제올라이트 분자체가 사용되고 있다.⁶⁾

이산화탄소를 분해하여 유용한 물질로 회수한 다음 재활용하기 위하여 접촉수산화 반응을 이용한 고압법이 연구되고 있다.⁷⁾

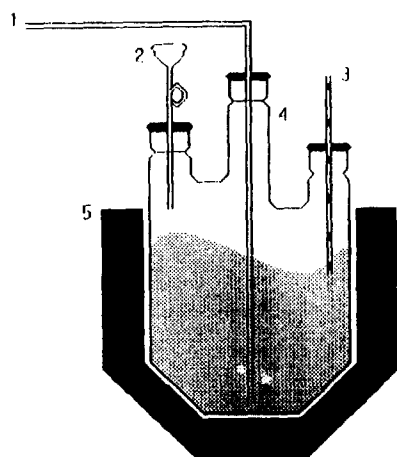
산화철 중 화학적으로 안정하고, 전자 재료로서 중요한 Fe₂O₃와 Fe₃O₄ 사이에는 가역적인 산화, 환원 전이과정이 일어나며 또한 그 특성도 다르다.

본 연구에서는 이러한 성질을 이용하기 위하여 magnetite(Fe₃O₄) 합성하고, 활성화 magnetite(Fe₃O₄)를 제조하여 이산화탄소의 분해에 이용 하였다. 특히 니켈을 첨가한 Fe₃O₄ 촉매를 이용한 접촉수산화 반응으로 이산화탄소의 분해와 메탄의 생성에 관한 특성을 연구 검토 하였다.

II. 실험 방법 및 장치

1. 시료의 합성

FeSO₄와 NaOH의 화학당량비(2NaOH/FeSO₄)를 1.00으로 고정하고 NiCl₂를 0.005, 0.03, 0.05, 0.30, 0.50, 3.00 mole%로 첨가하여 Fig. 1과 같은 장치에 의해 합성하였으며, 합성의 조성은 Table 1과 같다. 이 때 사용한 시약은 FeSO₄(Kanto chemicals Co.), NaOH(Junsei chemicals Co.), NiCl₂·6H₂O(Shinyo pure chemicals Co.)로 1 급 시약을 사용하였다. 소



1: air inlet 2: air outlet 3: thermometer
4: reaction cell 5: water bath

Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for synthesized of NiCl₂ added Fe₃O₄.

Table 1. Compositions of NiCl₂ for the preparation of Ni-doped Fe₃O₄

Sample number	Composition
S01	Fe ₃ O ₄ +0.005 mole% NiCl ₂
S02	Fe ₃ O ₄ +0.03 mole% NiCl ₂
S03	Fe ₃ O ₄ +0.05 mole% NiCl ₂
S04	Fe ₃ O ₄ +0.30 mole% NiCl ₂
S05	Fe ₃ O ₄ +0.50 mole% NiCl ₂
S06	Fe ₃ O ₄ +3.00 mole% NiCl ₂

정량을 정밀하게 칭량한 후 용존 산소를 충분히 추출시킨 상온의 증류수에 각각 용해 시켰다. 이 용액을 Fig. 1의 반응기에서 합성하였다. 이 때 공기 펌프를 사용하여 air bubbling을 실시하였으며, 생성된 침전물은 증류수로 충분히 세척하면서 여과하여 SO₄²⁻ 이온과 Cl⁻ 이온을 제거하였다.

여과된 시료는 진공 건조기에서 50°C로 10시간 동안 탈수하였으며, 각종 분석실험을 위하여 마노막사 사발(agate mortar)에서 300 mesh정도로 미분쇄 후 데시케이터에 속에 넣어 보관하였다.

2. 시료의 분석

Table 1에 의하여 합성된 시료의 결정구조를 확인하기 위하여 X-선 회절 분석(XRD)을 실시하였다. 합성시료의 비표면적을 BET법으로 측정하였다. 또한 합성시료의 열화학적 성질 분석을 위하여 TGA(thermo gravimetric analysis) 및 DTA(differential thermal analysis)을 실시하였다.

3. 이산화탄소의 분해

Table 1에 의하여 합성된 분말 시료를 Fig. 2의 반응기에 넣어 이산화탄소의 분해를 실시하였다. 이 때 반응기에 수소가스를 100 ml/min로 350°C에서 4시간 동안 유입시켜 산소 결함을 실시하고 여기에 이산화탄소를 넣고 반응기의 압력이 최초 14.7 psi에서 압력이 변화되는 과정으로 이산화탄소의 분해를 확인하였다.

4. 이산화탄소의 메탄화 반응

이산화탄소의 메탄화 반응은 Table 1에 의하여 합성된 S01~S06까지의 시료를 Fig. 2에서 이산화탄소를 분해하고, 이 시료를 650°C까지 온도를 상승시킨 후 양쪽 밸브를 막고 수소가스를 100 ml/min로 통하여 압력이 14.7 psi로 60분 동안 유지하여 메탄화 반

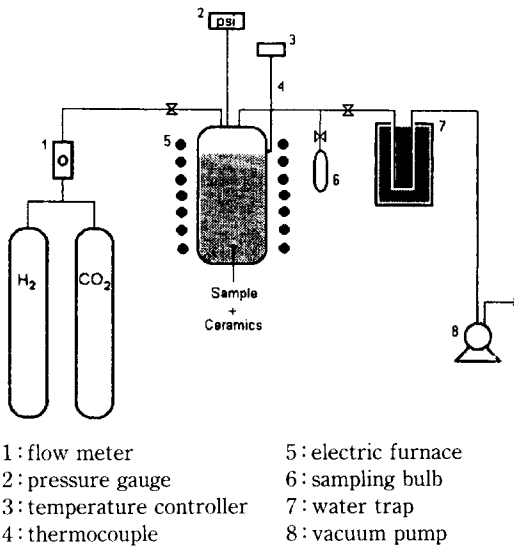


Fig. 2. Reaction apparatus used for the preparation of Fe_3O_4 .

응을 진행시켰다. 반응시간 30분 후 microsyringe로 생성된 가스를 Fig. 2의 Sampling bulb에서 채취하여 가스크로마토 그래픽으로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 합성시료의 결정구조 분석

Fig. 3은 FeSO_4 와 NaOH 의 혼합 당량비를 1.00으로 하고 NiCl_2 를 0.005, 0.03, 0.05, 0.30, 0.50, 3.00 mole% 첨가하여 합성된 magnetite의 X-선 회절도이다.

S01~S06까지의 XRD(X-Ray Diffraction) 피크는 거의 동일한 경향을 보이고 있다. ASTM(American Society for Testing Materials)의 19-629 카드의 Fe_3O_4 XRD 피크와 거의 동일하다. 그러나 NiCl_2 의 첨가량이 0.30 mole% S04시료인 경우 순수한 Fe_3O_4 의 주 피크에는 변화가 없으나 $2\theta=43.5$ 에서 새로운 약한 피크가 나타나고 있다. 그리고 합성된 시료 S05와 S06에서는 $2\theta=43.5$ 에서 그 피크가 더욱 발달되어 강도가 크게 나타났다. $2\theta=43.5$ 에서의 피크는 ASTM과 JCPDS의 비교로부터 NiO 피크로 확인되었다. 이것으로 합성된 시료가 주로 Fe_3O_4 이고 NiCl_2 는 NiO 의 형태로 Fe_3O_4 에 약간 존재하는 것으로 생각된다.

2. 시료의 비표면적

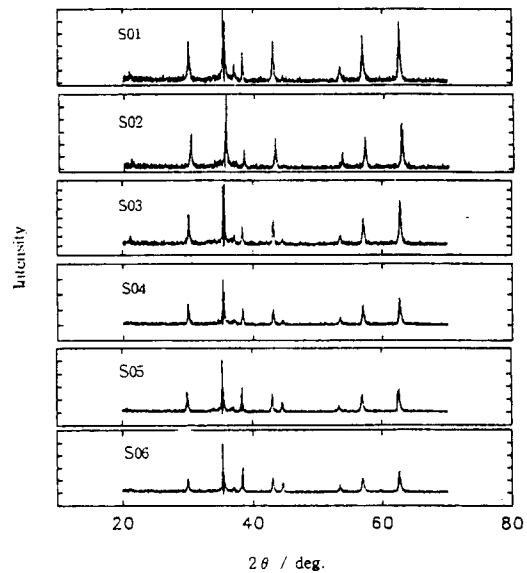


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Fe_3O_4 synthesized with different addition of NiCl_2 mole percentages.

Fig. 4는 Table 1에 의하여 합성된 S01~S06까지의 시료를 50°C 에서 10시간 동안 진공 건조기에서 건조한 시료의 비표면적 측정 결과를 나타낸 것이다.

S02인 시료가 비표면적이 가장 크고 Ni 첨가량이 증가하면 점차 비표면적이 감소하고 있다. S01인

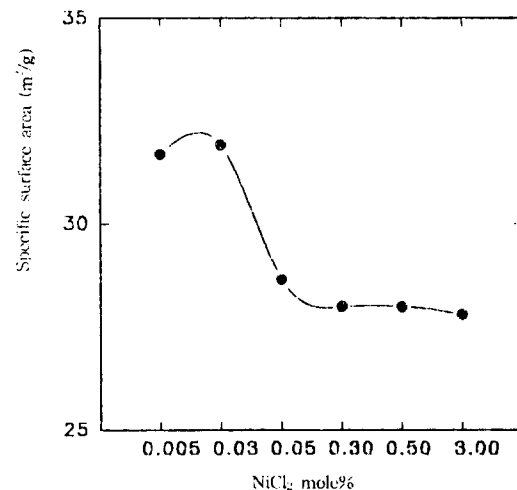


Fig. 4. Specific surface area of synthesized Fe_3O_4 compounds which was at different mole percentage of NiCl_2 addition.

시료의 경우는 그 값이 31.69 m²/g이며, S02인 경우는 31.91 m²/g, S03인 경우는 28.69 m²/g, S04인 경우는 28.04 m²/g, S05인 경우는 28.03 m²/g, S06인 경우는 27.85 m²/g이다. 순수한 Fe₃O₄의 비표면적값은 31.67 m²/g이다.⁸⁾ NiCl₂를 첨가한 시료 S01은 당량비가 1.00인 magnetite보다 0.02 m²/g이 비표면적이 크고 S02인 경우는 0.24 m²/g가 크다. 그러나 S03인 시료의 경우는 2.98 m²/g, S04인 경우는 3.63 m²/g, S05인 경우는 3.64 m²/g, S06인 시료는 3.82 m²/g 감소하였다. 이것은 NiCl₂가 첨가된 영향으로 판단된다.

3. 시료의 열화학적 성질

Fig. 5는 Table 1에 의하여 합성된 S01~S06까지의 시료를 50°C에서 10시간 동안 진공 건조기에서 건조한 시료의 TGA 및 DTA 측정 결과를 나타낸 것이다.

S01~S06까지 시료의 TGA는 온도 변화에 따라 중량의 변화가 거의 동일한 경향을 보이고 있으며, DTA도 거의 유사한 현상을 보이고 있다. 따라서 S01 시료만 나타내었다. 200°C부근에서의 중량 증가는 TGA 발열반응에 기인한 것으로 생각되며, 600°C까지의 중량 감소는 시료내에 함유하는 결합수의 탈수 현상으로 판단된다. 100°C부터 200°C까지 발열 피크를 보였으며, 520°C부터 540°C까지도 발열 피크를 보였다. 이것은 XRD분석에서 확인한 것처럼 Fe₃O₄에 NiCl₂를 첨가하여 그 양이 증가되어도 시료의 열화학적 성질에는 큰 영향을 미치지 않은

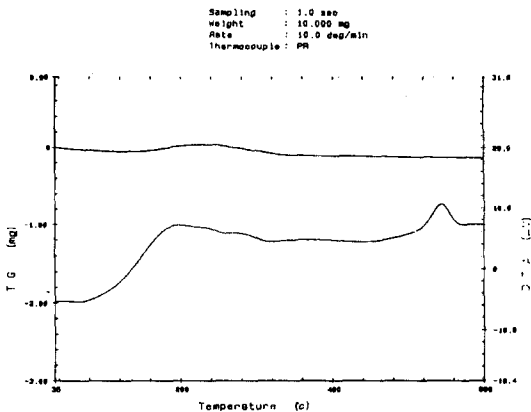


Fig. 5. TGA-DTA curves of synthesized Fe₃O₄ compound which was prepared with NiCl₂ 0.005 mole percentage.

것으로 생각되며, 100~200°C까지의 발열 피크는 합성된 산화물이 부분적으로 산화가 이루어 지면서 격자 에너지의 변화에 기인하는 것으로 200°C까지 Fe₃O₄가 산화되어 γ -Fe₂O₃가 되는 것으로 판단된다. 이 온도 부근에서 Fe₃O₄가 γ -Fe₂O₃로 상이 변화하며 Fe₃O₄의 형상을 그대로 유지하고 있다는 보고가 있다.⁹⁾

520°C부터 540°C까지의 발열 피크는 γ -Fe₂O₃가 온도 상승으로 인하여 α -Fe₂O₃로 상전이가 발생한 것으로 생각된다.

Fe₃O₄은 공기중에서 산화가 이루어 지면 200°C부근에서는 γ -Fe₂O₃가 생성되고, 온도를 계속 상승시키면 약 370~650°C부근에서 이 γ -Fe₂O₃가 α -Fe₂O₃로 상전이가 일어난다는 보고가 있다.¹⁰⁻¹²⁾

4. 시료의 이산화탄소 분해특성

Fig. 6은 순수한 magnetite인 시료와 NiCl₂가 첨가된 S01~S06인 시료의 시간에 따른 압력 변화를 나타낸 것이다. NiCl₂가 첨가된 S01인 시료는 20분까지는 급격한 압력의 감소를 보이고, 20분부터 25분까지는 거의 변화가 없다. 이산화탄소가 완전히 분해된 것으로 판단되는 내부 압력이 0 psi가 되는 시간은 순수한 magnetite인 경우 20분이었으나 S01은 15분이었다. 순수한 magnetite보다 NiCl₂가 첨가된 S01인 시료가 이산화탄소의 분해속도가 5분정

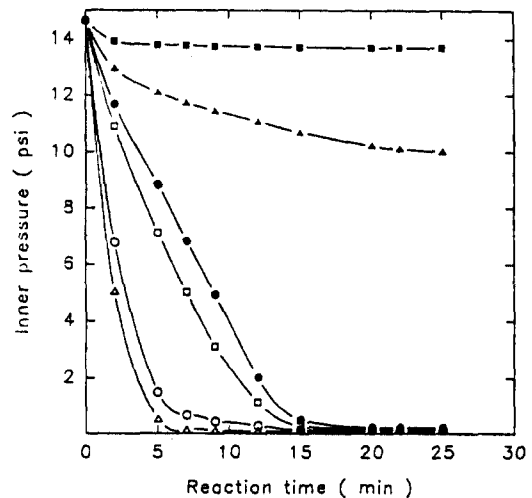


Fig. 6. Decrease of the inner pressure vs. reaction time for synthetic compound added with NiCl₂ mole percentage. ○ : S01, ● : S04, △ : S02, ▲ : S05, □ : S03, ■ : S06.

도 빠르다. 이것은 XRD에서 확인한 것처럼 $NiCl_2$ 가 첨가되어 Fe_3O_4 의 기본구조에는 변화를 보이지 않으나 반응속도가 빠른 것은 결국 촉매의 역할로 추정되며, 이산화탄소 분해반응에 대한 활성화 에너지가 큰 것으로 생각된다.

순수한 magnetite와 $NiCl_2$ 가 첨가된 S02인 시료를 비교해 보면, 이산화탄소가 완전히 분해된 것으로 판단되는 압력이 0 psi가 되는 시간이 순수한 magnetite인 경우 20분이었으나 S02는 7분이었다. 이것은 $NiCl_2$ 가 첨가된 S02인 경우에 이산화탄소의 분해속도가 13분정도 빠르다. 반응속도가 S01보다 더욱 빠른 것은 촉매의 활성이 증가하는 것으로 추정된다. S03인 시료의 경우는 순수한 magnetite인 시료는 20분에서 이산화탄소가 완전히 분해되었고 S03인 시료도 20분에서 분해되었다. 그러나 S04인 시료는 압력 변화가 10분까지는 오히려 압력이 천천히 감소하고 있으나 이산화탄소의 완전분해는 20분에서 완료되었다. 또한 $NiCl_2$ 가 첨가된 S05와 S06인 시료들의 시간에 따른 압력 변화는 S05인 시료의 경우 이산화탄소 분해가 약간만 이루어지고 있다. 20분에서 순수한 magnetite는 이산화탄소의 분해가 완료 되었으나 S05인 시료는 10 psi를 나타내었다. S06인 시료는 반응초기의 압력이 14.7 psi에서 25분

에서도 13.8 psi를 유지하였다. 따라서 이산화탄소가 거의 분해되지 않은 것으로 판단된다.

5. 이산화탄소의 메탄화 반응

Fig. 7은 순도가 99.99%인 메탄의 Gas chromatogram이며, 체류시간 1.11에서 피크가 나타났다. 이것을 기준으로 $NiCl_2$ 를 0.005~3.00 mole%까지 첨가한 시료의 경우 이산화탄소를 주입하여 분해한 후 메탄 생성을 검토하였다.

Fig. 8은 $NiCl_2$ 를 첨가한 S01~S06 시료의 메탄화 반응이 완료된 후 Gas chromatogram 이다. $NiCl_2$ 가 첨가된 S01 시료의 경우는 체류시간이 1.11에서 나타났으며, S02는 1.10, S03~S06까지는 모두 1.07에서 나타났다. 이것은 이산화탄소와 수소가 접촉반응

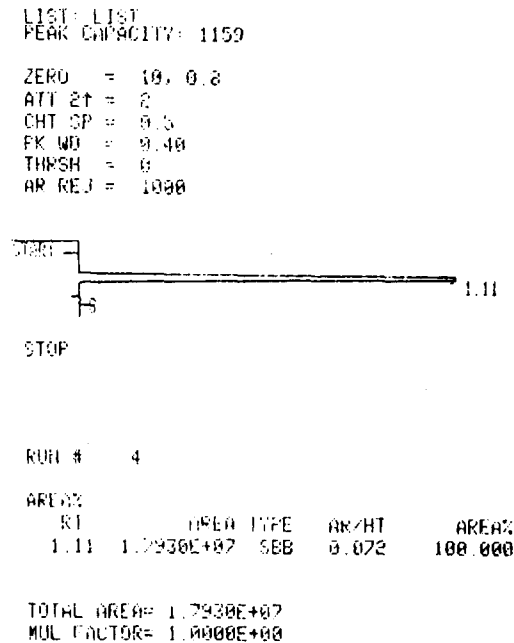


Fig. 7. Gas chromatogram of the pure methane.

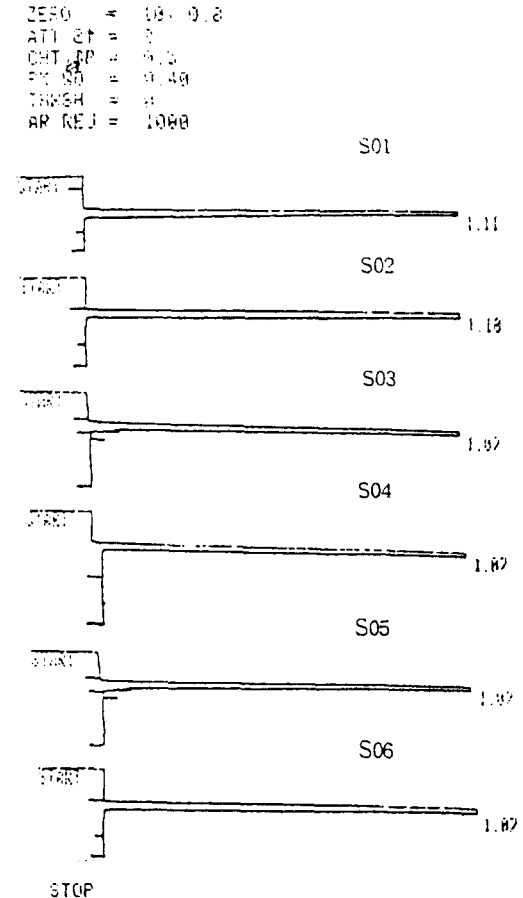


Fig. 8. Gas chromatogram of methane at synthetic magnetite added with $NiCl_2$ 0.005~3.00mole percentage.

으로 메탄이 생성것으로 판단되고, 이산화탄소가 잘 분해된 시료와 그렇지않은 시료의 메탄 정량분석이 필요하다.

IV. 결 론

이산화탄소의 분해를 위하여 황산철과 수산화나트륨을 혼합 당량비(R=2NaOH/FeSO₄)를 1.00으로 고정하고 NiCl₂를 0.005 mole%부터 3.00 mole%까지 여러가지 농도로 첨가하여 magnetite를 합성하였다. 합성된 시료의 결정구조 분석, 비표면적 측정 및 열화학적 성질을 측정하였다. 이 시료에 이산화탄소를 주입한 후 시간에 따른 압력변화로 이산화탄소의 분해를 확인하였다. 이산화탄소 분해에 사용된 magnetite를 650°C로 상승시킨 다음 수소가스를 주입해서 생성된 가스를 가스크로마토그래픽으로 메탄 생성 여부를 확인 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. NiCl₂를 0.005~3.00 mole% 첨가하여 합성된 magnetite는 순수한 Fe₃O₄의 기본 결정 구조에는 변화가 없었다.
2. 순수한 Fe₃O₄ 만으로서 이루어진 magnetite에서 보다는 NiCl₂가 0.005, 0.03 mole% 첨가해서 합성된 magnetite에서 이산화탄소 분해속도가 빨랐으며, 0.03 mole%의 경우가 가장 속도가 컸다.
3. NiCl₂가 0.5 및 3.00 mole% 첨가된 magnetite에서 이산화탄소의 분해는 거의 이루지지않았으나

메탄은 생성되었다.

4. NiCl₂가 첨가된 magnetite에서의 이산화탄소 분해의 최적온도도 350°C이다.

참고문헌

- 1) Nicholas, B., Ondrey, G. and Moore, S.: C. E., Aug., 30, 1992.
- 2) Pauly, C. R.: CEP, May, 59, 1984.
- 3) Sample, J. L.: Hydrocarbon Processing, May, 72, 1985.
- 4) David, L. D.: Increase Amine Unit Capacity with UCARSOL Solvents, AIChE Spring Meeting, Houston, 1993.
- 5) Ota, H.: 化學工學, 59, 44, 1995.
- 6) S. H. Cho: 연소배가스에서 탄산가스의 분리 회수 기술, Chemical Industry and Technology, **13**(4), 344 1995.
- 7) 荒川裕則: 觸媒, 31, 559, 1989.
- 8) Kim S. H., Park Y. G., Lee S. H.: 酸素 缺陷 Magnetite를 利用한 二酸化炭素의 分解, Kor. J. Env. Hlth. Soc., **21**(2), pp.68~74, 1995.
- 9) 日本化學會: 新實驗學講座, 丸善株式會社., **8**, 292-7, 1976.
- 10) De Bore, F.E., Selwood, P.W.: J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3365, 1954.
- 11) Y. Bando, M. Kiyama, T. Takada, S. Kachi: Jpn. J. Appl. Phys. 4240, 1965.
- 12) W. Feitnedkt, U. Mannweler: Helv. Chim. Acta **50**, 570, 1969.