

Pure 및 modified Li_2ZrO_3 합성법과 이를 이용한 CO_2 제거에 관한 연구

전대수, 서강석, 김용진, 박주원, 강동환, 유경선¹, 한춘*, 이재구², 김재호²
 광운대학교 공과대학 화학공학과, ¹광운대학교 공과대학 환경공학과,
²한국에너지기술연구원
 (chan@daisy.kwangwoon.ac.kr*)

Synthesis and CO_2 sorption properties of pure and modified lithium zirconate

D.S. Jeon, K.S. Seo, Y.J. Kim, J.W. Park, D.H. Kang, K.S. Yoo¹, C. Han*,
 J.K. Lee², J.H. Kim²
 Dept. of Chem. Eng., Kwangwoon Univ., Seoul, Korea,
¹Dept. of Env. Eng., Kwangwoon Univ., Seoul, Korea,
²Korea Institute of Energy Research
 (chan@daisy.kwangwoon.ac.kr*)

1. 서론

현재 급격한 산업발전으로 인하여 풍요로운 삶과 함께 많은 양의 화석연료 사용으로 인한 환경오염 문제에 직면해 있다. 이는 지속가능한 발전을 위협하는 요소로 기술적으로 해결해야 하는 과제들 중의 하나이다. 특히 화석연료를 이용한 발전의 경우 대기오염을 유발하는 중요한 오염원중의 하나이며 배출가스의 조성은 이산화탄소 13%, 질소 73%, 수증기 10%, 산소 3%, 그 밖의 오염물질 1% 정도로 구성되어 있다. 이중 지구온난화의 주범인 이산화탄소를 제거하는 것이 최근 많은 논의가 진행중에 있으며 다양한 흡착제를 이용하거나 분리막을 이용한 연구가 상당부분 진행되었다. 고온에서 발생하는 이산화탄소를 폐가스 냉각없이 고온영역에서 제거하는 것이 중요한 요소로 평가되고 있으며 이를 달성하기 위하여 metal oxides, zeolites, hydrotalcite compounds 등의 연구가 최근 진행된 바 있다. 특히 NaKagawa와 Ohashi의 연구에 따르면 lithium zirconate(Li_2ZrO_3)는 450°C에서 550°C의 온도 범위에서 이산화탄소 제거율이 질량기준으로 20%정도로 비교적 다른 반응제들과 비교하여 높은 제거능을 보이는 것으로 보고된 바 있다. 또한 Li_2ZrO_3 는 폐가스내의 CO_2 제거시 문제점으로 지적되어 왔던 N_2 와도 전혀 반응하지 않아 더욱더 의미가 있다. 따라서 본 연구에서는 반응제의 이산화탄소 제거능 향상과 반응메카니즘 고찰을 위하여 Li_2ZrO_3 와 Li_2ZrO_3 에 K_2CO_3 , Na_2CO_3 , NaCl , LiCl 을 각각 첨가한 반응제를 이용하여 CO_2 제거반응시 첨가제가 미치는 영향을 파악하고자 하였다.

2. 실험

본 연구에 사용한 복합산화물은 ZrO_2 와 Li_2CO_3 를 기본물질로 출발하여 합성한 Li_2ZrO_3 (lithium zirconate)를 사용하였다. Li_2ZrO_3 는 ZrO_2 와 Li_2CO_3 순 분말상을 1:1 몰비로 혼합하여 아세톤이나 에탄올을 첨가하여 교반한 후 소성로에서 1000°C, 24시간 공기로 소성하여 제조하였다. 첨가제로는 K_2CO_3 , Na_2CO_3 , NaCl , LiCl 을 사용하였고 초기 제법과 동일한 과정으로 제조하였다. 이때 사용된 첨가제의 양은 모두 몰비로 0.2가 되도록 하였다. 사용된 첨가제의 액상존재 온도구간은 각각 K_2CO_3 의 경우 901°C~2227°C, Na_2CO_3 의 경우 850°C~2227°C, NaCl 의 경우 801°C~2227°C,

LiCl의 경우 616°C~1727°C으로 파악되었고 주물질인 ZrO₂, Li₂CO₃의 경우는 각각 ZrO₂의 경우 2677°C~4727°C, Li₂CO₃의 경우 720°C~1727°C으로 파악되었다. 이때 염화물(NaCl, LiCl)을 첨가제로 사용한 경우 첨가제의 비점이 낮기 때문에 이미 제조된 lithium zirconate에 각각의 염화물을 첨가하였으며, LiCl의 경우는 600°C에서 NaCl의 경우는 800°C에서 추가적으로 소성시켰다.

CO₂ 제거실험은 열중량분석기(TGA51, TA Instruments)를 이용하여 반응시 복합산화물 반응제 50mg을 백금 쟁반에 채우고 분당 40°C씩 상승시켜 반응온도 범위 400 ~ 800°C구간에서 등온상태로 CO₂유속을 150ml/min로 1440분 동안 주입시키며 실험하였다.

4. 결과 및 토론

복합산화물에 따른 반응온도 구간(400°C~ 800°C)에 따른 흡착량은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 Li₂ZrO₃와 Li₂ZrO₃에 K₂CO₃, NaCl, LiCl을 각각 첨가한 경우 500°C에서 이산화탄소 제거율이 질량비 기준으로 20~24%정도로 동일한 거동을 보였는데 반하여 Na₂CO₃를 첨가한 경우는 700°C에서 14%의 증가율을 보였다. XRD(Philips XPERT MPD, Fig. 2) 그림에서 볼수 있듯이 Li₂ZrO₃의 경우 2 theta value가 20, 26.5, 42.5에서 주 peak를 보이며, 생성된 조성이 lithium zirconate 복합산화물임을 확인할 수 있었다. lithium zirconate에 K₂CO₃, NaCl, LiCl을 각각 첨가한 경우도 Li₂ZrO₃의 주 peak가 그대로 보여졌다. Na₂CO₃를 첨가한 lithium zirconate 경우는 2 theta value가 28, 31.6, 33에서 주 peak가 확인되었다. 이것은 복합산화물의 생성물이 Li₂ZrO₃와 함께 Na₂ZrO₃도 생성되었다는 것을 확인할 수 있었다. 그래서 lithium zirconate에 Na₂CO₃를 첨가한 경우에서만 700°C에서 가장 높은 흡착능을 보이는 것으로 사료된다.

Fig. 3와 Fig. 4는 반응온도 400°C와 반응온도 500°C에서 첨가제 종류를 변화시켰을 때 복합산화물의 첨가제 조성이 이산화탄소 제거능에 미치는 영향을 도시한 결과이다. Fig. 3에 도시한 반응온도 400°C의 경우 염소계 화합물의 경우 순수한 lithium zirconate 보다 낮은 반응성을 나타내었고 K₂CO₃와 Na₂CO₃를 첨가한 반응제는 순수한 lithium zirconate 보다 향상된 반응성을 나타내었다. 특히 Na₂CO₃를 첨가한 경우가 가장 우수한 성능을 보여주었다. 반응온도 500°C에서는 염화물을 첨가제로 사용한 경우 반응초기의 유도시간이 존재하는 부분을 제외하면 전체적으로 반응성의 향상과 함께 최종 전환율에 있어서도 우수한 결과를 보여주었다. K₂CO₃와 Na₂CO₃를 첨가제로 사용한 경우 초기의 반응성이 향상되었으나 최종 전환율에 있어서는 염소계 첨가제를 사용한 경우보다 다소 감소하였다. 최종전환율에 있어서 차이를 보이는 이유는 염소계 첨가물의 경우 탄산염과 비교할 때 분자크기가 더 작아 작은 미세공까지 이산화탄소를 이송할 수 있기 때문인 것으로 사료된다. 또한 염화물을 첨가제로 사용한 경우 염화물 자체의 융점이 다른 탄산염과 비교할 때 낮기 때문에 염화물을 사용한 경우의 반응성 향상은 비교적 낮은 온도에서 발생할 것으로 예측될 수 있다. 그러나 염화물의 경우 순수물질만의 용융온도가 LiCl의 경우 600°C, NaCl의 경우 800°C로 고온에서는 반응성의 향상을 기대하기 어려울 것으로 예상되고 고온에서 사용되는 경우 부식의 문제가 발생할 것으로 예측된다.

Fig. 5은 결과는 반응온도 600°C에서 첨가제 영향을 평가한 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 Na₂CO₃와 LiCl을 첨가제로 사용한 경우가 가장 우수한 반응성과 최종전환율을 나타내었다. 그러나 NaCl을 이용한 경우 높은 반응성과 전환율에도 불구하고 유도시간의 존재로 인하여 초기의 반응성은 비교적 낮은 값을 유지하였다. 이는 초기에 반응제의 부분용융에 열전달시간이 요구되어 발생하는 것으로 사료된다.

Fig. 6은 가장 효과가 우수한 첨가제 중의 하나인 Na₂CO₃를 이용한 반응성 실험 결과를 도시한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 K₂CO₃와 다른 거동을 보여주고 있다. K₂CO₃를 첨가한 반응제의 경우 반응온도 700°C에서 carbonate의 분해에 의한 반응성의 감소가 나타

나 이산화탄소 제거반응이 거의 진행되지 못하였으나 Na_2CO_3 를 첨가제로 활용한 경우 이산화탄소 제거반응은 반응온도 750°C 까지 매우 빠르게 진행되며 분해가 되지 않음을 확인하였다. 이러한 결과는 첨가제 종류를 제어함으로써 이산화탄소의 제거온도를 효과적으로 제어할 수 있음을 보여주고 있다.

5. 결론

lithium zirconate에 K_2CO_3 , Na_2CO_3 , NaCl , LiCl 을 첨가한 경우에는 순수한 lithium zirconate보다 CO_2 흡착능이 온도에 따라 향상되었다. 이는 첨가제가 입자 표면에서 partial melting이 일어나 이산화탄소의 기공내 확산속도가 증가되기 때문이다.

순수한 lithium zirconate와 K_2CO_3 , NaCl , LiCl 을 첨가한 경우는 500°C 에서 질량비 기준으로 20% ~ 24%로 가장 높은 흡착능을 보였고 lithium zirconate에 Na_2CO_3 첨가한 경우는 700°C 에서 질량비 기준으로 14%로 흡착능이 가장 우수하였다.

염화물(NaCl , LiCl)을 첨가한 경우는 유도시간의 존재로 인하여 초기의 반응성은 비교적 낮은 값을 유지하였다. 이는 초기에 반응제의 부분용융에 열전달시간이 요구되어 발생하는 것으로 사료된다.

참고 문헌

- 1) Nakagawa K., Ohashi T., 1998, High temperature CO_2 absorption using lithium zirconate powder, Proceedings-Electrochemical Society, v. 145, pp. 370-376.
- 2) Rentian Xiong, Junichi Ida, Y.S. Lin, 2003, Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate, Chemical Engineering Science, v. 58, pp. 4377-4385.
- 3) Jun-ichi Ida, Rentian Xiong, Y.S. Lin, 2003, Synthesis and CO_2 sorption properties of pure and modified lithium zirconate, Separation and Purification Technology, v. 1, pp. 1-12.
- 4) Jun-ichi Ida, Y.S. Lin, 2003, Mechanism of high-temperature CO_2 sorption on lithium zirconate, Environ. Sci. Technol., v. 37, pp. 1999-2004
- 5) Heriberto Pfeiffer, Kevin M. Knowles, 2004, Reaction mechanisms and kinetics of the synthesis and decomposition of lithium metazirconate through solid-state reaction, Journal of the European Ceramic Society, v. 24, pp. 2433-3443.

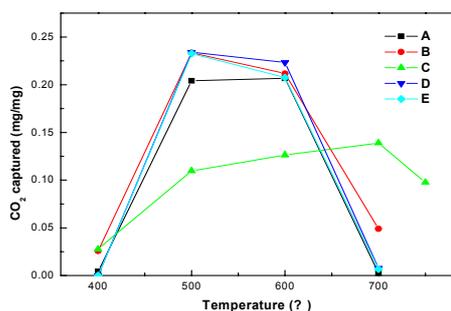


Fig. 1. Effect of reaction temperature on CO_2 removal capacity of tested absorbents. (A : Li_2ZrO_3 , B : $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{ZrO}_3$, C : $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{ZrO}_3$, D : $\text{NaCl}/\text{Li}_2\text{ZrO}_3$, E : $\text{LiCl}/\text{Li}_2\text{ZrO}_3$)

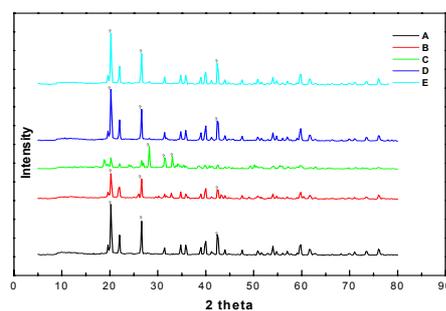


Fig. 2. XRD patterns of Li_2ZrO_3 and modified Li_2ZrO_3 (A : Li_2ZrO_3 , B : $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{ZrO}_3$, C : $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{ZrO}_3$, D : $\text{NaCl}/\text{Li}_2\text{ZrO}_3$, E : $\text{LiCl}/\text{Li}_2\text{ZrO}_3$)

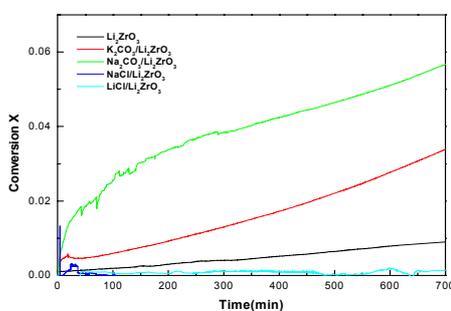


Fig. 3. Variations of conversion of absorbent as a function of reaction time with reaction temperature at 400°C .

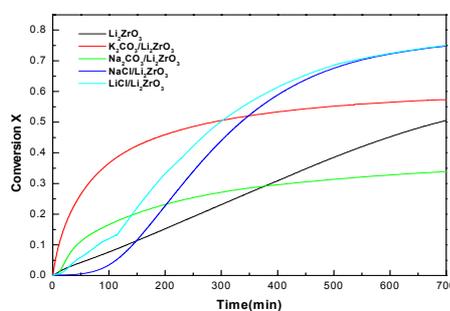


Fig. 4. Variations of conversion of absorbent as a function of reaction time with reaction temperature at 500°C .

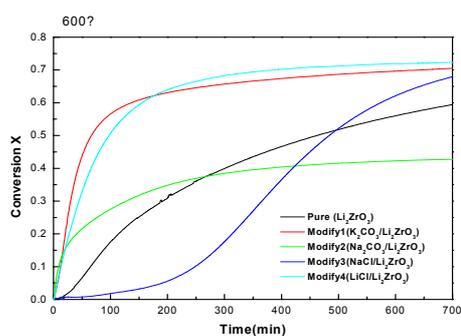


Fig. 5. Variations of conversion of absorbent as a function of reaction time with reaction temperature at 600°C .

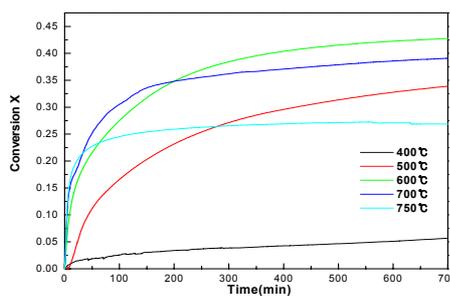


Fig. 6. Variations of conversion of absorbent ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{ZrO}_3$) as a function of reaction time with reaction temperature.