

Li₂ZrO₃로 CO₂ 제거시 알칼리 첨가제 효과

박주원 · 강동환 · 조영도 · 유경선* · 이재구** · 김재호** · 한 춘†

광운대학교 화학공학과, *환경공학과

139-846 서울시 노원구 월계동 447-1

**한국에너지기술연구원 열공정연구센터

305-343 대전시 유성구 장동 71-2

(2005년 9월 20일 접수, 2006년 4월 19일 채택)

Effects of Alkaline Additives on CO₂ Removal by Li₂ZrO₃

Joo-Won Park, Dong-Hwan Kang, Young-Do Jo, Kyung-Seun Yoo*, Jae-Goo Lee**, Jae-Ho Kim** and Choon Han†

Department of Chemical Eng., *Department of Environmental Eng.,
Kwangwoon University, 447-1, Wolgae-dong, Nowon-gu, Seoul 139-846, Korea

**Thermal Process Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received 20 September 2005, accepted 19 April 2006)

요 약

가연성 폐기물 가스화반응으로 생성되는 합성가스내의 CO₂ 제거반응에서 Li₂ZrO₃와 알칼리염 첨가제의 효과를 열중량 분석기를 이용하여 그 특성을 연구하였다. Li₂ZrO₃는 고체상태의 ZrO₂와 Li₂CO₃를 합성하여 제조하였고, 반응성 향상을 위하여 K₂CO₃, Na₂CO₃, NaCl, LiCl 등의 알칼리염을 첨가한 후 열처리하여 사용하였다. 첨가한 알칼리염에 따른 반응성 향상은 K₂CO₃>NaCl>LiCl>Na₂CO₃ 순으로 나타났고 이는 Li₂CO₃의 partial melting에 기인한 것으로 사료된다. 반응 시료의 SEM 분석 결과 용융상태의 존재를 확인할 수 있었고, XRD를 통해 첨가된 알칼리염들의 화학적 성분 변화는 일어나지 않는 것으로 확인되었다. NaCl을 사용한 경우 반응 초기에 60분 정도의 유도시간이 발생하였으며, Na₂CO₃가 첨가된 경우 700~750 °C에서도 Li₂ZrO₃의 CO₂ 제거반응에 의해 생성된 Li₂CO₃의 분해가 유도되지 않아 반응성 감소현상이 나타나지 않았다.

Abstract – Effects of alkaline additives on the CO₂ removal reaction have been investigated by a thermogravimetric analyzer. Li₂ZrO₃ was synthesized by solid reaction of ZrO₂ with Li₂CO₃ and then alkali chemicals were added to the synthesized Li₂ZrO₃ and then heat treatment was carried out. Addition of alkali chemicals enhanced the reactivity of Li₂ZrO₃ with the following order; K₂CO₃>NaCl>LiCl>Na₂CO₃, which were resulted from the formation of partially melted Li₂CO₃. SEM photographs showed the presence of melted state and the XRD results showed that the chemical states of added salts were not changed. Addition of NaCl caused the induction time of about 60 min at the initial reaction stage and the addition of Na₂CO₃ inhibited the decomposition of Li₂CO₃ at about 700~750 °C.

Key words: Li₂ZrO₃, Alkali Salts, Partially Melting, CO₂ Removal, Diffusion

1. 서 론

현재 인류는 급격한 산업발전으로 인하여 풍요로운 삶을 누리게 되었지만 이와 더불어 많은 양의 화석연료 사용으로 인한 환경오염 문제에 직면해 있다. 발생폐기물 중 폐플라스틱이나 종이, 목재류와 같이 에너지원으로 활용할 수 있는 가연성 폐기물은 그 처리방법의 선정이 환경오염과 경제성에 많은 영향을 미치게 된다. 가연성 폐기물의 소각은 연소속도가 매우 빠르기 때문에 제어가 매우 어려우며 다이옥신류와 같은 매우 유해한 대기오염물질을 발생할 가능성

이 높아지게 된다. 다른 처리방법으로 매립을 고려할 수 있으나 이는 매립지반의 약화와 침출수 문제 등을 유발하게 된다. 따라서 보다 효과적인 처리방법의 개발이 요구되고 있으며 최근 가연성 폐기물 가스화 공정을 이용한 합성가스 제조방법이 새로운 대안으로 고려되어 왔으며 이에 많은 연구가 진행되었다[1-4]. 하지만, 생성된 합성가스를 효과적으로 이용하기 위해서는 합성가스내의 미량가스 정제와 함께 CO₂ 농도의 효과적인 제어가 동반되어야 한다.

기존의 CO₂ 분리정제는 주로 상온, 상압에서 다양한 흡착제를 이용하거나 분리막을 이용하여 수행되었으나, 폐기물 가스화 공정의 경우 고온, 고압에서 운전되기 때문에 CO₂의 분리 역시 고온, 고압에서 수행되어야 보다 경제적으로 유리하게 된다. 고온영역에서 CO₂

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: chan@kw.ac.kr

의 분리정제연구는 주로 CaO, MgO 등의 탄산염을 형성하기 용이한 금속산화물이나 γ -Al₂O₃에 담지된 금속산화물을 이용한 반응특성연구와 유동층 반응기를 이용한 공정연구가 진행되었다[5]. 특히 Nakagawa와 Ohashi[6]의 연구에 따르면 lithium zirconate(Li₂ZrO₃)는 450 °C에서 550 °C의 온도 범위에서 CO₂ 제거율이 질량기준으로 20% 정도로 비교적 다른 반응제들과 비교하여 높은 제거능을 보고하였다. 또한, Xiong과 Ida 등[7, 8]은 Li₂ZrO₃에 K₂CO₃를 첨가제로 사용하여 CO₂의 제거능이 순수 Li₂ZrO₃ 대비 23.4% 증가하였으며 반응온도 범위도 400~700 °C로 증가되었다고 발표하였다. 이와 같이 소량의 첨가제에 의한 Li₂ZrO₃의 CO₂ 제거능 향상에 관한 연구는 어느 정도 진행되어 왔으나 첨가제의 종류에 따른 CO₂ 제거특성변화 등의 연구는 미미한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 ZrO₂와 Li₂CO₃를 합성한 Li₂ZrO₃를 사용하여 열중량분석기를 이용 CO₂ 제거능 평가 실험을 수행하였고 Li₂ZrO₃의 CO₂ 제거능 향상을 위해 다양한 알칼리 첨가제를 사용해 그 성능을 비교 평가 분석하였다. 또한, XRD와 SEM을 이용하여 CO₂ 제거반응 후의 Li₂ZrO₃와 알칼리염이 첨가된 Li₂ZrO₃의 성분변화와 반응특성을 고찰하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구에서는 ZrO₂와 Li₂CO₃를 기본물질로 출발하여 합성한 Li₂ZrO₃를 복합산화물로 사용하였다. Li₂ZrO₃는 ZrO₂와 Li₂CO₃순 분말상을 1:1 몰비로 혼합하여 아세톤이나 에탄올을 첨가하여 교반한 후 소성로에서 1,000 °C, 24시간 공기로 소성하여 제조하였다. 첨가제로는 K₂CO₃, Na₂CO₃, NaCl, LiCl을 사용하였고 초기 제법과 동일한 과정으로 제조하였다. 이때 사용된 Li₂CO₃, ZrO₂와 첨가제의 양은 모두 몰비로 1.1:1.0:0.2가 되도록 하였다. 이때 염화물을 첨가제로 사용한 경우 첨가제의 비점이 낮기 때문에 이미 제조된 Li₂ZrO₃에 각각의 염화물(LiCl, NaCl)을 첨가하였으며, LiCl의 경우는 600 °C에서 NaCl의 경우는 800 °C에서 추가적으로 소성시켰다. 제조된 pure 및 modified Li₂ZrO₃ 입자를 열중량분석기(TGA51, TA Instrument)를 이용하여 복합산화물 반응제 50 mg을 백금 쟁반에 채우고 분당 40 °C씩 상승시켜 반응온도 범위 400~800 °C 구간에서 등온상태로 CO₂ 가스를 24시간 동안 주입시키며 CO₂ 제거 실험을 실행하였다. 반응 전·후 시료는 XRD와 SEM을 이용하여 시료 내 생성물의 성분을 분석하였다. 첨가제 실험으로는 K₂CO₃, Na₂CO₃, NaCl, LiCl을 Li₂ZrO₃에 첨가하여 modified된 Li₂ZrO₃를 위의 실험과 동일하게 반복 수행하여 제거된 CO₂의 양을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

우선 K₂CO₃를 첨가제로 사용하여 Li₂ZrO₃의 CO₂ 제거 실험을 실시하였다. Fig. 1은 CO₂가스유량 150 ml/min에서 Li₂ZrO₃와 K₂CO₃가 첨가제로 사용된 K₂CO₃/Li₂ZrO₃의 반응온도에 따른 반응제의 전환율을 시간에 따라 도시한 결과이다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 Li₂ZrO₃의 경우 반응온도 400 °C에서는 CO₂에 대한 반응성이 매우 낮았으며 반응온도 500~600 °C에서 비교적 높은 반응성을 보이고 반응온도 700 °C에서는 높은 반응온도로 인하여 생성된 Li₂CO₃의 분해로 인하여 CO₂의 제거반응이 진행되지 못하였다. 그러나 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 Li₂ZrO₃에 K₂CO₃를 첨가제로

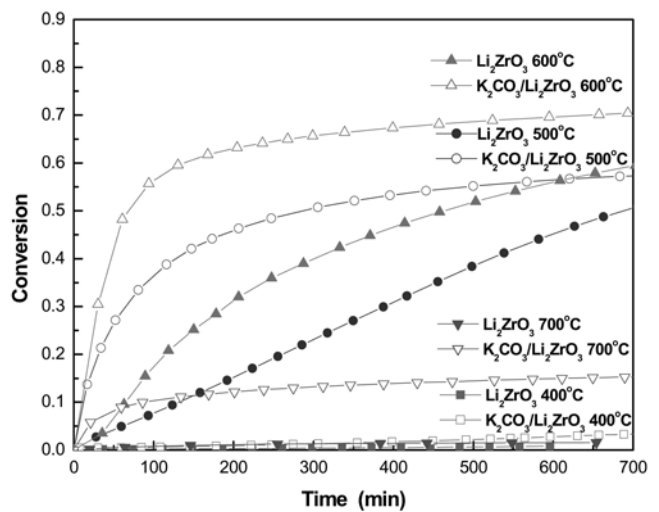
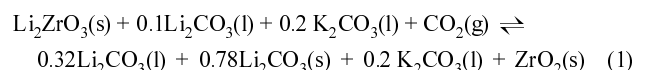


Fig. 1. Conversion of absorbents for various reaction temperatures.

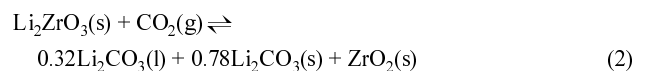
사용하면 CO₂에 대한 반응성의 급격한 증가가 나타나게 된다. 특히 반응초기의 반응성은 매우 증가하였고 최종 전환율에서도 CO₂ 제거능 향상이 나타나게 된다.

이러한 결과는 K₂CO₃를 첨가제로 사용하게 되는 경우 생성된 복합산화물의 입자표면에서 반응온도 증가에 의하여 일부분이 용융되어 CO₂의 기공내 확산속도가 증가하기 때문으로 사료된다[7, 8].

생성된 복합산화물의 조성으로 미루어 입자표면에서의 partial melting이 일어남은 K₂CO₃/Li₂CO₃계의 상평형도[8]에 의해서도 증명된다. 즉 K₂CO₃가 첨가되는 경우 ZrO₂와 Li₂O의 고상 용액은 보다 낮은 반응온도에서 액상으로 전환되고 CO₂ 흡착시 아래와 같은 반응을 일으킨다[9].



따라서, K₂CO₃를 첨가한 경우는 반응식 (1)과 같이 액상의 Li₂CO₃가 존재하여 액상유도 반응이 진행되고 K₂CO₃가 첨가되지 않은 Li₂ZrO₃의 경우, 반응진행시 액상이 생성되지 않고 고상반응만으로 진행되기 때문에 미세공의 확산속도가 감소하게 되어 초기의 반응속도가 감소하게 된다. 그러나 반응식 (2)에서 보이는 바와 같이 최종 전환율에 있어서는 차이를 보이지 않아야 함에도 불구하고 액상 반응의 경우 다소 높은 최종 전환율을 나타내고 있다. 이러한 결과는 생성된 액상에 CO₂가 일부 물리적으로 흡수되어 최종 전환율의 상승을 유도하는 것으로 사료된다.



반응온도 500 °C에서 첨가제 종류를 변화시켰을 때 복합산화물의 첨가제 조성이 CO₂ 제거능에 미치는 영향을 실험하였고 그 결과를 Fig. 2에 도시하였다. 염화물을 첨가제로 사용한 경우 반응초기의 유도시간이 존재하는 부분을 제외하면 전체적으로 반응성의 향상과 함께 최종 전환율에 있어도 우수한 결과를 보여주었다. 이러한 유도시간의 존재는 초기 반응제의 부분용융에 열전달시간이 요구되어 발생하는 것으로 사료된다. K₂CO₃와 Na₂CO₃를 첨가제로 사용한

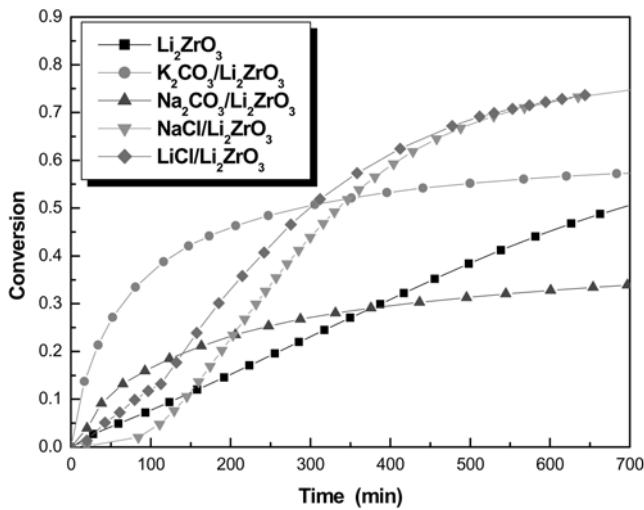


Fig. 2. Conversion of absorbents as a function of reaction time at 500 °C.

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 CO₂를 이송할 수 있기 때문인 것으로 사료된다. 또한, 염화물을 첨가제로 사용한 경우 염화물 자체의 용점이 다른 탄산염과 비교할 때 낮기 때문에 염화물을 사용한 경우의 반응성 향상은 비교적 낮은 온도에서 발생할 것으로 예측될 수 있다. 그러나 염화물의 경우 순수물질만의 용융온도가 600 °C와 800 °C로 낮아 고온에서는 반응성의 향상을 기대하기 어려울 것으로 예상되고 고온에서 사용되는 경우 부식의 문제가 발생할 것으로 예측된다. 또한, 온도에 따른 첨가제 효과는 변화할 수 있다.

Fig. 3은 반응온도별 첨가제의 종류에 따른 반응제의 CO₂ 제거량을 도시한 것이다. 그림에서와 같이 반응온도 400~600 °C 범위에서는 NaCl을 제외한 다른 첨가제의 경우 반응온도가 증가함에 따라 반응제의 CO₂ 제거량도 증가하였다. 이때 K₂CO₃와 LiCl이 첨가된 반응제가 가장 높은 CO₂ 제거량을 보였으며 600 °C에서의 K₂CO₃와 LiCl의 제거량은 각각 1.51 g^{CO₂}/g^{sorbent}, 1.49 g^{CO₂}/g^{sorbent}로 나타났다. 반응온도 600 °C에서의 NaCl의 경우 CO₂ 흡착량은 Li₂ZrO₃보다 적은 수치를 나타내고 있다. 이러한 결과는 NaCl이 녹는점인 804 °C보다 낮은 온도에서 휘발되는 특성으로 인해 발생한 것으로 사료된다. 또한, Na₂CO₃의 경우 반응온도구간 400~600 °C에서는 순수 Li₂ZrO₃와 거의 유사한 CO₂ 제거량을 나타내고 있다. 그러나 Na₂CO₃는 700 °C 이상의 고온에서 다른 첨가제들과 다른 거동을 나타낸다.

Na₂CO₃의 이러한 특이성을 고찰하기 위하여 온도별 CO₂ 제거 실험이 요구되었고 이에 Na₂CO₃를 이용한 반응온도별 반응성 실험 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 앞서 도시한 K₂CO₃와 다른 거동을 보여주고 있다. K₂CO₃를 첨가한 반응제의 경우 반응온도 700 °C에서 carbonate의 분해에 의한 반응성의 감소가 나타나 CO₂ 제거반응이 거의 진행되지 못하였으나 Na₂CO₃를 첨가제로 활용한 경우 CO₂ 제거반응은 반응온도 750 °C까지 매우 빠르게 진행되며 분해가 되지 않음을 확인하였다. 이러한 결과는 첨가

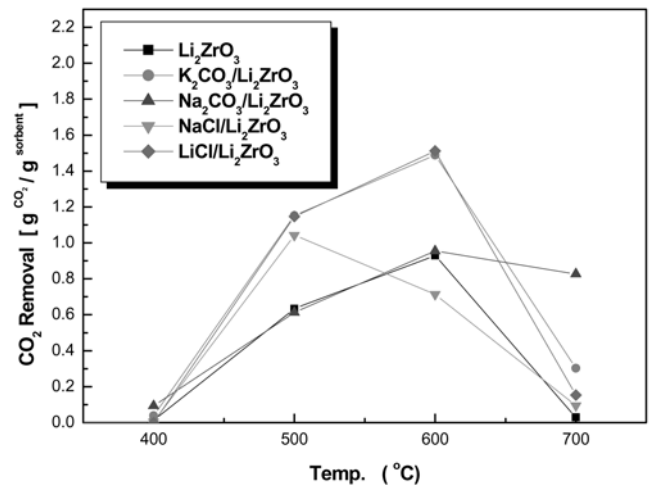


Fig. 3. CO₂ removal by alkaline additives for various reaction temperatures.

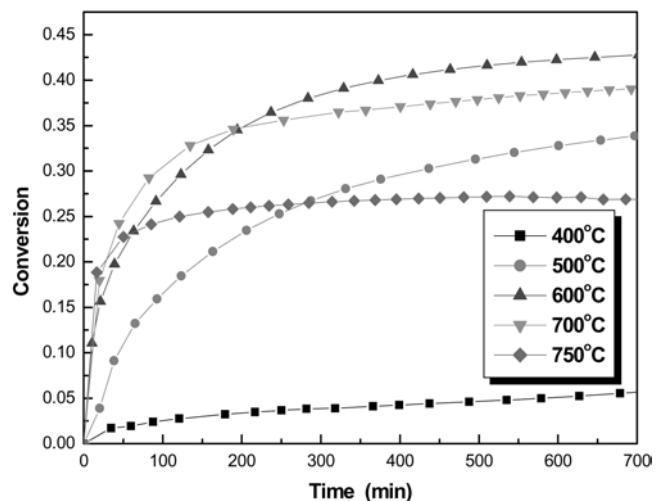


Fig. 4. Conversion of absorbent(Na₂CO₃/Li₂ZrO₃) for various reaction temperatures.

제 종류를 제어함으로써 CO₂의 제거온도를 효과적으로 제어할 수 있음을 보여준다.

순수 및 알칼리 첨가제가 첨가된 Li₂ZrO₃의 조성변화를 고찰하기 위하여 XRD가 사용되었다. Fig. 5는 pure 및 modified Li₂ZrO₃의 XRD 분석결과를 도시한 결과이다. 그림에 도시한 바와 같이 Li₂ZrO₃의 경우 2theta value 20,26,43에서 주 peak를 보이며 생성된 조성이 Li₂ZrO₃의 복합산화물임을 확인할 수 있었다. 첨가제로 주입한 Na₂CO₃, K₂CO₃, LiCl, NaCl 모두 각각의 특성 peak를 나타내며 복합산화물의 제조에 있어서 성분의 변화가 동반되지 않음을 확인할 수 있었다.

각 복합산화물의 형태 및 반응 전후의 변화를 알아보기 위하여 SEM 분석을 실시하였다. Fig. 6은 Li₂ZrO₃와 알칼리염이 첨가된 Li₂ZrO₃의 SEM 사진을 정리한 결과이다. Li₂ZrO₃의 경우 단결정의 복합체로 나타났고 첨가제를 주입하는 경우 결정의 크기가 감소하

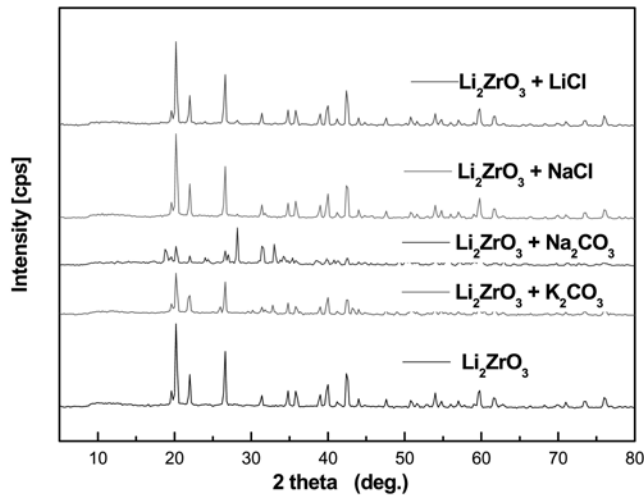


Fig. 5. XRD patterns of Li_2ZrO_3 and alkaline salts added Li_2ZrO_3 .

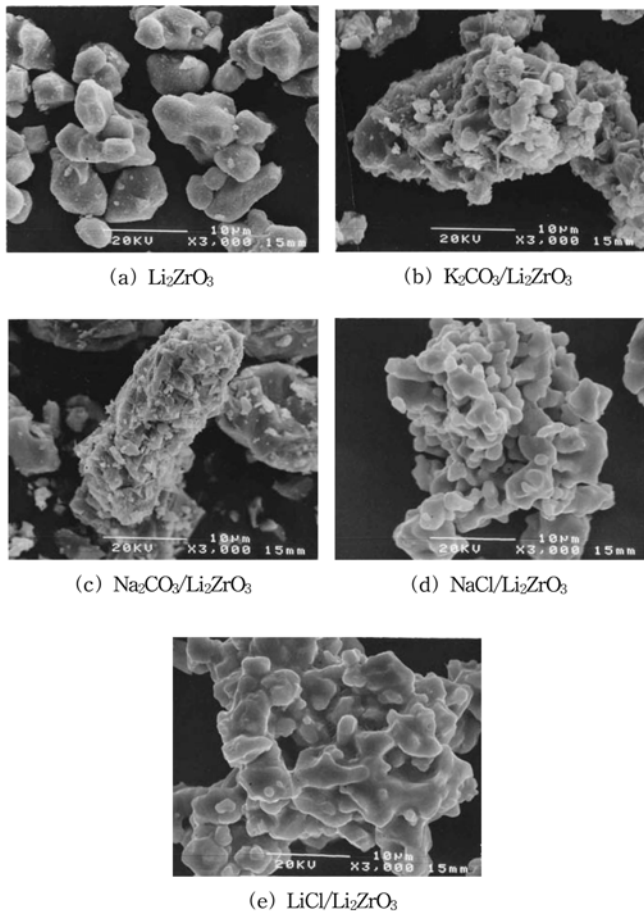


Fig. 6. Scanning electron micrographs of Li_2ZrO_3 and alkaline salts added Li_2ZrO_3 prior to reaction.

며 보다 큰 형태의 agglomerate 형태를 유지하는 것으로 나타났다. 특히 탄산염을 첨가제로 사용하는 경우 입자의 크기가 매우 작아지며 큰 형태의 agglomerate를 형성하였고 염화물을 첨가하는 경우 입자의 크기는 상대적으로 증가하였고 입자간 소결현상이 두드러지게 나타남을 확인하였다. 특히 탄산염을 첨가제로 사용하는 경우의 비표면적과 기공크기의 증가는 SEM 사진결과와 같이 작은 입자의 생성과 agglomeration에 의하여 설명될 수 있다.

이러한 비표면적과 기공크기의 변화를 알아보기 위하여 BET 분석을 실시하였고, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 볼 수 있는바와 같이 순수한 Li_2ZrO_3 보다 첨가제를 주입하여 제조한 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ 의 경우가 비표면적과 기공부피가 증가한 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 첨가제 주입에 의하여 보다 불규칙적인 입자의 생성이 유도되었기 때문으로 사료되며, 반응성 향상의 원인이 됨을 확인할 수 있다.

한편 Fig. 7은 반응온도 500°C 에서 Li_2ZrO_3 와 알칼리염이 첨가된 Li_2ZrO_3 의 반응 전, 후의 SEM 사진을 도시한 결과이다. 반응 후의 사진에서 보면 Li_2ZrO_3 의 경우 초기의 결정구조가 변화하며 Li_2CO_3 생성에 의한 미세공의 발달과 결정구조의 변화를 확인할 수 있었다. Fig. 8의 C, D와 같이 첨가제를 사용한 경우는 반응 후 반응체 표면이 심하게 용융되어 있음을 파악할 수 있으며 입자 사이에 거대한 조대공이 형성됨을 알 수 있었다. 이는 앞서 서술한 상평형도에서와 같이 첨가제 주입에 의하여 용융상이 낮은 온도에서 형성되었기 때문이며 이로 인한 CO_2 제거반응성의 향상이 유도되었음을 보여주는 것으로 사료된다.

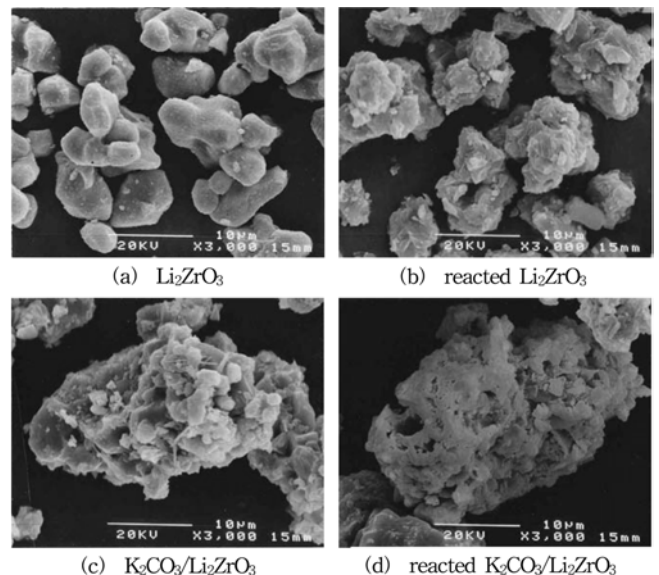


Fig. 7. Scanning electron micrographs of fresh and reacted samples at 500°C in $100\% \text{CO}_2$.

Table 1. BET of fresh and reacted samples at 500°C in $100\% \text{CO}_2$.

	Li_2ZrO_3	$\text{Li}_2\text{ZrO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{Li}_2\text{ZrO}_3 (500^\circ\text{C } \text{CO}_2)$	$\text{Li}_2\text{ZrO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3 (500^\circ\text{C } \text{CO}_2)$
Surface area (m^2/g)	1.1973	2.1161	3.9844	1.6653
Pore volume (cm^3/g)	0.001159	0.002310	0.004275	0.001739

4. 결 론

본 연구에서는 복합금속산화물을 이용하여 가스화로부터 발생하는 합성가스내 CO₂를 제거하고자 하였으며 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

(1) 알칼리염이 첨가된 Li₂ZrO₃의 CO₂ 제거량은 급격히 증가하였고, 첨가제에 의한 입자표면에서의 partial melting에 의해 CO₂의 기공내 확산속도가 증가되기 때문이라고 사료된다.

(2) 알칼리염의 첨가로 Li₂ZrO₃의 반응성이 향상되었으며 실험에 사용된 4종의 알칼리첨가제의 성능은 K₂CO₃>LiCl>Na₂CO₃>NaCl의 순으로 조사되었다.

(3) 반응제의 SEM/XRD 분석결과를 통하여 액상의 존재를 확인하였고 첨가제로 사용된 알칼리염의 화학적 성분의 변화가 없음을 확인하였다.

(4) Na₂CO₃를 첨가제로 사용한 경우 700 °C 이상에서도 생성된 Li₂CO₃의 분해가 유도되지 않았으며 NaCl을 사용한 경우 반응초기에 유도시간이 발생하였다.

감 사

이 논문은 자원재활용기술개발사업단의 21C 프론티어사업 연구비와 2006년도 광운대학교 교내 학술 연구비 지원하에 연구되었습니다.

참고문헌

- Jing, T., Niu, Y. and Zhong, B., "Synthesis of Higher Alcohols from Syngas over Zn-Cr-K Catalyst in Supercritical Fluids," *Fuel Processing Technol.*, **73**, 175-183(2001).
- Rostrup-Nielsen, J. R., "Syngas in Perspective," *Catal. Today*, **71**, 243-247(2002).
- Yan, Q. G., Weng, W. Z., Wan, H. L., Toghiani, H., Toghiani, R. K. and Jr. Pittman, C. U., "Activation of Methane to Syngas over a Ni/TiO₂ Catalyst," *Appl. Catal. A: Gen.*, **239**, 43-58(2003).
- Kondo, M., "Gasification of Waste Plastics and Fuel Cells Power Generation," *Journal of the Japan Institute of Energy*, **32**(2), 76-78(2003).
- Effendi, A., Hellgardt, K., Zhang, Z.-G. and Yoshida, T., "Characterisation of Carbon Deposits on Ni/SiO₂ in the Reforming of CH₄-CO₂ Using Fixed- and Fluidised-bed Reactors," *Catalysis Communications*, **4**, 203-207(2003).
- Nakagawa, K. and Ohashi, T., "High Temperature CO₂ Absorption Using Lithium Zirconate Powder," *Proceedings-Electrochemical Society*, **45**, 370(1998).
- Xiong, R., Ida, J. and Lin, Y. S., "Kinetics of Carbon Dioxide Sorption on Potassium-doped Lithium Zirconate," *Chemical Engineering Science*, **58**, 4377-4385(2003).
- Ida, J., Xiong, R. and Lin, Y. S., "Synthesis and CO₂ Sorption Properties of Pure and Modified Lithium Zirconate," *Separation and Purification Technology*, **36**, 41-51(2004).
- Ida, J. and Lin, Y. S., "Mechanism of High-temperature CO₂ Sorption on Lithium Zirconate," *Environ. Sci. Technol.*, **37**(9), 1999-2004(2003).
- Pfeiffer, H. and Knowles, K. M., "Reaction Mechanisms and Kinetics of the Synthesis and Decomposition of Lithium Metazirconate Through Solid-state Reaction," *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 2433-2443(2004).
- Pineda, M., Palacios, J. M., Alonso, L., García, E. and Moliner, R., "Performance of Zinc Oxide Based Sorbents for Hot Coal Gas Desulfurization in Multicycle Tests in a Fixed-bed Reactor," *Fuel*, **79**, 885(2001).
- Tatsuro, H., Hiroaki, H., Takehisa, F., Yukio, K. and Toshiaki, M., "Effect of Added Basic Metal Oxides on CO₂ Adsorption on Alumina at Elevated Temperatures," *Appl. Catal. A: Gen.*, **167**, 195(1998).