

제철소의 연소배가스 CO₂ 분해용 (Ni, Zn)-ferrite 미세분말 합성공정 연구

김정식 · 안정률
서울시립대학교 재료공학과
(1999년 12월 27일 접수)

Synthesis Processing of the Fine (Ni, Zn)-ferrite Powders for CO₂ Decomposition of the Flue Gas in the Iron Foundry

Jung-Sik Kim and Jung-Ryul Ahn

Dept. of Materials Science and Engineering, The University of Seoul, Seoul 130-743, Korea
(Received December 27, 1999)

초 록

제철소의 제련공정에서 발생하는 연소배가스 중에는 대기오염 물질인 CO₂가 15~20% 정도 포함되어 있으며, 환경 오염을 방지하기 위하여 대기 중 CO₂ 방출 저감기술이 필요하다. 본 연구에서는 CO₂ 저감기술에 활용 가능한 촉매재료로서 Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ 초미세 페라이트 분말을 공침법으로 제조하여 CO₂ 분해특성을 살펴보았다. 산소 결핍 페라이트 (Oxygen deficient ferrites, ODF) MeFe₂O_{4.δ}는 약 300°C의 낮은 온도에서 C와 O₂로 분해시킨다. 제조된 페라이트는 XRD 분석 결과, 페라이트의 전형적인 스핀넬 구조를 보여주고 있으며, ICP-AES, EDS 정량분석에 의하여 초기 혼합 조성비와 거의 동일한 조성비로 합성되었음을 알 수 있었다. 공침법에 의해 제조된 페라이트의 비표면적은 77~89.5 m²/g로 나타났으며, 입자크기는 약 10~20 nm로 관찰되었다. 산소결핍 페라이트 Ni_xZn_{1-x}Fe₂O_{4.δ}의 CO₂ 분해 효율은 x=0.3일 때 가장 우수하였으며 3원계 페라이트가 2원계 페라이트에 비해 더 우수한 분해성능을 보이는 것으로 나타났다.

ABSTRACT

Flue gases in the iron foundry consist of 15~20% CO₂ as an air pollution gas whose emission should be mitigated in order to protect the environment. In the present study, ultrafine powders of Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ as a potential catalyst for the CO₂ decomposition were prepared by the coprecipitation methods. Oxygen deficient ferrites (MeFe₂O_{4.δ}) can decompose CO₂ as C and O₂ at a low temperature of about 300°C. The XRD result of synthesized ferrites showed the spinel structure of ferrites and ICP-AES and EDS quantitative analyses showed the composition similar with initial molar ratios of the mixed solution prior to reaction. The BET surface area of the (Ni, Zn)-ferrites was about 77~89.5 m²/g and their particle size was observed about 10~20 nm. The CO₂ decomposition efficiency of the oxygen deficient (Ni_x, Zn_{1-x})-ferrites was the highest at x=0.3, and the ternary (Ni, Zn)-ferrites was better than that of binary Ni-ferrites.

Key words : (Ni, Zn)-ferrite, Coprecipitation, Co₂ decomposition, Powder Characterization

1. 서 론

대기 중 CO₂ 가스의 축적으로 인한 지구온난화 및 이상 기후현상이 심각한 국제적 환경문제로 떠오름에 따라 대기 오염 배출을 줄이기 위한 다양한 기술개발이 이루어지고 있다. 특히, 화석연료의 연소배가스에 포함된 CO₂ 배출량을 줄이기 위한 방법의 하나로 촉매 물질을 이용한 CO₂ 분해장치를 개발하고자 노력하고 있다. 우리나라 포항제철소의 경우, 고로에 사용되는 연료가 연소된 후 배출되는 부생 가스에는 약 15~20%의 CO₂가 포함되어 있는 것으로 알려져 있으며 환경오염방지를 위하여 적절한 CO₂ 저감기술 개발이 필요한 것으로 본다. 최근 Me₂Fe_{3-x}O₄ (Me=2가 전이 금속 원소 : Ni, Zn, Co 등)의 화학식을 갖고 스핀넬 구조

를 나타내는 페라이트 재료가 Tamaura등¹⁾에 의해 산소결핍 페라이트로 되면 300°C의 온도에서 CO₂가스를 탄소와 산소로 분해시키는 기능을 지녔다는 것이 보고되면서 CO₂ 저감 촉매 재료로서 관심을 갖고 이에 대한 많은 연구가 활발히 이루어 졌다.²⁻⁶⁾ 즉, 일반 페라이트를 수소 분위기에서 약 300°C 정도로 열처리시키면 Fe³⁺이온이 Fe²⁺로 환원되고 산소가 표면으로 방출되면서 결정내부에 음이온 산소 공공이 생성되어 페라이트 재료는 산소가 결핍된 결정구조로 변한다. 이 때 CO₂가스가 페라이트 표면과 접촉이 되면 페라이트 결정의 산소공공과 반응하여 C와 O₂로 분해되는 것이다.

페라이트의 CO₂분해 효율은 제조방법이나 여러 가지 공정 조건에 따라 큰 차이를 보이고 있는데 일반적으로 알려진 바에 의하면 입자크기가 미세할 수록, 혹은 비표면적이 클수록,

그리고 산소결핍 정도가 클수록 CO₂ 분해 기능이 높은 것으로 나타나고 있다. 따라서 높은 CO₂ 분해기능을 가진 페라이트를 제조하기 위해서는 입자크기가 미세한 분말을 합성하는 것이 중요하다. 기존의 페라이트 제조기술로서 가장 널리 사용되어 왔던 고상 반응에 의한 합성법은 고온에서 상호 입자간 원자확산에 의해 결정입자가 매우 큰 다결정 화합물 상이 형성되기 때문에 높은 CO₂ 분해 특성을 지니지 못한다. 그러나, 공침법, 수열합성법 등과 같은 습식 공정을 사용할 경우 50 nm이하의 초미세분말을 합성할 수 있는 것으로 보고되고 있다.^{7,9)} 지금까지 대부분의 연구는 2원계 페라이트 초미세분말을 합성하여 CO₂ 분해율에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔지만 3원계 페라이트에 대한 분말특성과 CO₂ 분해 특성에 관한 연구는 거의 이루어지지 않았다.

따라서 본 연구에서는 CO₂ 분해효율이 높은 미세 페라이트 분말을 제조하기 위해 3원계 (Ni, Zn)-ferrite를 공침법을 이용하여 초미세분말을 제조하였고, 합성된 페라이트 분말을 수소 환원시킨 산소결핍 페라이트에 대한 CO₂ 분해 특성을 살펴보았다.

2. 실험방법

본 연구에서 수행된 실험과정을 개략적인 흐름도(flow diagram)로 나타내보면 Fig. 1과 같다. 출발원료로는 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O, Zn(NO₃)₂ · 6H₂O, Fe(NO₃)₃ · 9H₂O를 사용하여 공침법으로 각각의 (Ni_x, Zn_{1-x})Fe₂O₄ [x=0.3, 0.5, 0.7, 1] 페라이트 분말을 제조하였다. 페라이트 분말의 제조에서는, 증류수 150 ml에 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, Ni(NO₃)₂ · 6H₂O, Zn(NO₃)₂ · 6H₂O를 각각 적정 몰비의 양으로 칭량하여 60°C에서 용해시키고 침전제로서 NaOH을 150 ml에 녹여 60°C로 유지하였다. 용해된 금속염을 침전시키기 위해 pH가 9가 될 때

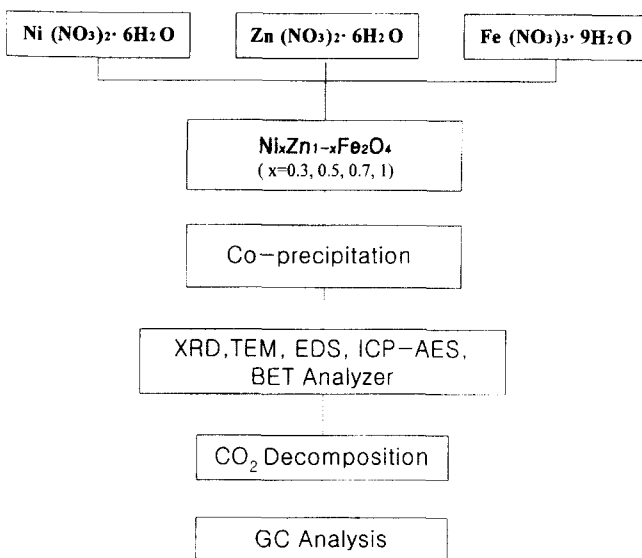


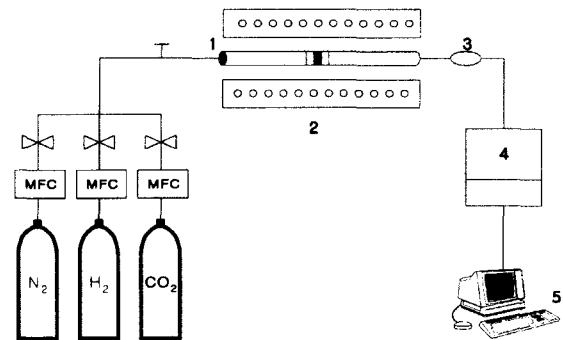
Fig. 1. Schematic diagram of experimental sequence.

까지 60°C로 유지된 NaOH용액에 혼합시킴으로서 반응을 시켰다. 이 때 혼합용액은 지속적으로 교반기로 교반시켜 주었고, 반응이 일어나는 동안 질소분위기에서 유지시켰다. 약 1시간동안 침전 반응을 시킨 혼합용액을 10000 rpm으로 침전물을 원심 분리시키고, 분리된 침전물을 증류수와 에탄올로 세척한 후, 최종적으로 60°C 진공 건조기에서 24시간동안 건조시켰다. 이렇게 얻어진 분말을 내부에 잔류될 수 있는 H₂O나 OH기를 제거하기 위해 300°C N₂ 분위기에서 1시간동안 열처리하였다. 공침법으로 얻은 분말은 ICP-AES, EDS 등에 의해 조성분석을 하였고 XRD, TEM을 이용하여 결정구조 및 입자크기를 분석하였으며 BET 비표면적 분석을 하였다. CO₂ 분해율을 분석하기 위하여 페라이트 분말을 300°C에서 H₂로 환원시켜 산소결핍 페라이트를 만든 후, 300°C 반응용기에 넣고 CO₂ 가스를 통과 시켜 배출되는 가스의 성분을 열전도 검출기(thermal conductivity detector)를 사용한 Gas Chromatography (Shimadzu model GC-8A)로 측정하였다. Fig. 2에 사용된 실험장치의 개략도를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말 특성 분석

공침법으로 각각 조성의 변화에 따라 제조한 Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ 페라이트의 조성과 BET 비표면적 값을 ICP-AES 및 EDS, BET Surface Analyzer로 측정된 결과는 Table 1과



1. Reaction cell with ferrite powder 2. electric furnace 3. syringe 4. gas chromatography 5. computer

Fig. 2. Schematic diagram for CO₂ decomposition reaction.

Table. 1. The Chemical Composition and BET Surface Area of (Ni_x, Zn_{1-x})-ferrite

| Sample(x*) | Chemical Composition (ICP-AES/EDS) | Surface Area** (m ² /g) |
|------------|---|------------------------------------|
| 0.3 | (Ni ²⁺ _{0.29} Zn ²⁺ _{0.74})Fe ³⁺ _{1.91} O ₄ | 79.1 |
| 0.5 | (Ni ²⁺ _{0.51} Zn ²⁺ _{0.51})Fe ³⁺ _{1.98} O ₄ | 77.6 |
| 0.7 | (Ni ²⁺ _{0.72} Zn ²⁺ _{0.32})Fe ³⁺ _{1.95} O ₄ | 89.5 |

Prepared by Coprecipitation.

* x is the initial molar ratio of solution prior to the reaction.

** measured by BET analyzer.

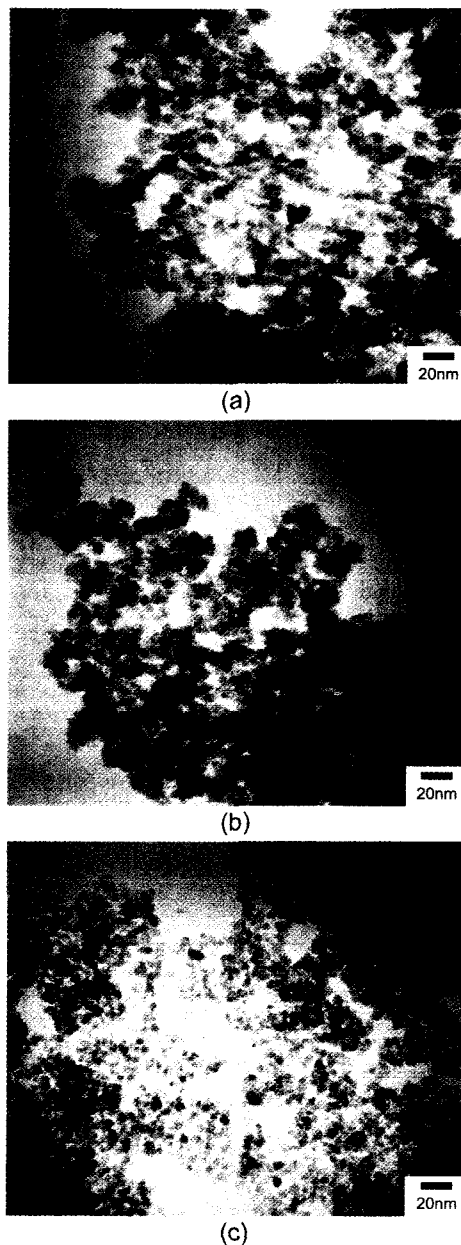


Fig. 3. Transmission electron micrographs of synthesized ferrites: (a) $x=0.7$, (b) $x=0.5$ and (c) $x=0.3$ in $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$.

같다. Table 1에서 나타난 바와 같이 반응 후 얻어진 페라이트 분말의 조성비는 반응 전 혼합시킨 초기 몰수와 거의 동일한 조성을 지님을 알 수 있다. 표에 기록된 성분 값은 ICP-AES 및 EDS에 의해서 분석된 4개 값의 평균치이다. BET 비표면적은 약 $77\sim 89.5\text{ m}^2/\text{g}$ 이었으며, Ni 성분비가 $x=0.5$ 일때($Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$) 비표면적은 가장 낮은 값으로 나타났다. Fig. 3은 공침법으로 제조된 각각의 분말을 TEM으로 관찰한 사진이다. 사진에서 볼 수 있듯이 입자크기가 약 $5\sim 20\text{ nm}$ 로서 매우 작은 구형의 입자를 가지고 있으며, 조성에 따른 입자의 크기는 Zn의 양이 많을 때($Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$) 더욱 미세한 입자가 형성된 것을 볼 수 있다. Fig. 4는

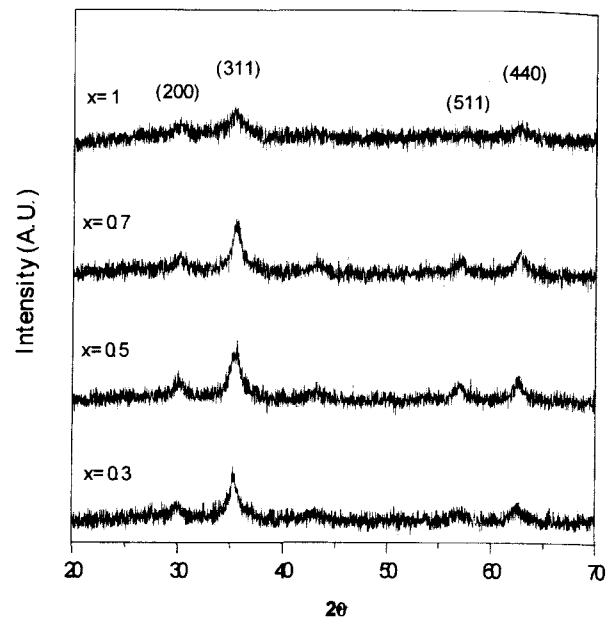


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of synthesized $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$.

각각의 조성에 따라 제조된 페라이트의 XRD Spectra로서 전형적인 스피넬 단일상 구조를 지닌 것으로 나타났으며, 제 2상의 peak는 관찰되지 않았다. 또한 XRD peak가 매우 넓게 나타난 것으로 보아 결정 입자크기가 매우 미세함을 나타내며, Zn이 첨가된 3원계 페라이트의 peak의 (intensity/width)비가 큰 것으로 보아 3원계 Ni-Zn 페라이트가 2원계 Ni 페라이트보다 결정화가 잘 일어난 것으로 사료된다.

3.2. CO₂ 분해 효율

페라이트가 CO₂ 가스를 분해시킬 수 있으려면 산소결핍 상태의 페라이트($Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_{4.5}$)가 되어야 하며, 주로 300°C의 수소환원 분위기에서 열처리시킴으로서 가능하다. 따라서 CO₂ 분해효율을 측정하기 위해 앞서 산소 결핍 페라이트를 얻기 위하여 수소 분위기에서 페라이트 분말의 적정 환원시간을 알아보았다. Fig. 5는 공침법으로 제조한 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 페라이트 분말을 300°C의 반응기에 넣고 H₂ gas를 10 ml/min의 유속으로 1~4시간 동안 각각 환원을 시킨 후, CO₂ gas를 10 ml/min의 유속으로 흘렸을 때 반응기의 출구를 통해 흘러나온 CO₂의 양이 5%인 시간을 구하여 수소 환원시간의 함수로서 나타낸 그래프이다. 3시간 동안 환원시킨 페라이트가 CO₂를 분해시키는 시간이 가장 길게 지속되었으며, 이것은 페라이트의 환원정도가 환원시간에 따라 커지면서 결정내부에 음이온 산소공공의 수가 증가되는 경향과 동일하다고 볼 수 있다. 그러나, 3시간이 지난 후에는 페라이트의 CO₂ 분해율이 감소되었으며, 이것은 단일상의 스피넬이 분해되어 제 2상이 생성되기 때문인 것으로 사료된다.^(3,4) 따라서 본 실험에서는 환원시간을 3시간으로 고정하여 실험을 진행하였다. Fig. 6은 공침법으로 제조된 페라

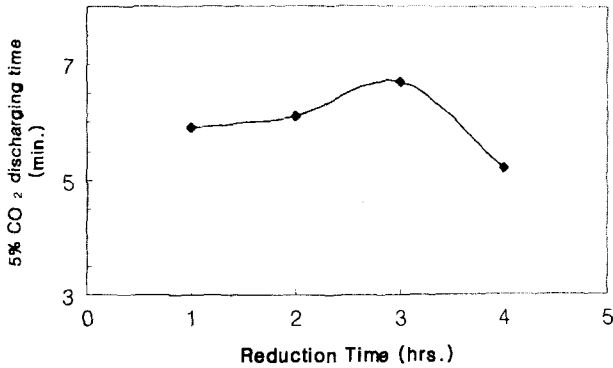


Fig. 5. Effect of reduction time for the CO₂ decomposition of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ at 300°C.

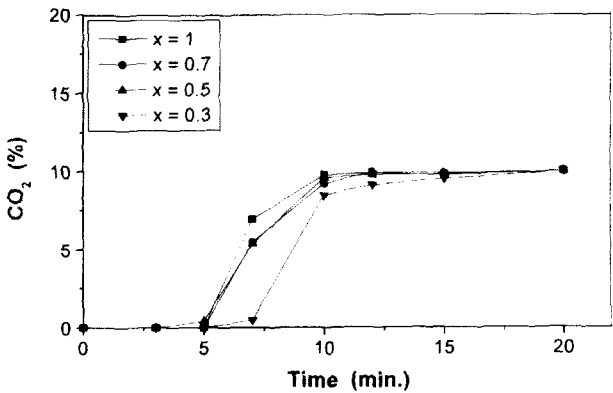


Fig. 6. The CO₂ decomposition of Ni_xZn_{1-x}Fe₂O_{4.6} at 300°C.

이트 분말 1 g을 300°C에서 3시간 동안 수소환원을 시켜 얻은 산소 결핍 페라이트를 300°C의 반응기에 넣고 10%CO₂-90%N₂의 혼합가스를 60 ml/min로 흘려 주었을 때의 CO₂ 분해율을 측정할 결과이다. 약 5분 동안 CO₂를 C와 O₂로 완전 분해시켰으며, 이 후로는 CO₂ 분해율이 점점 감소되어 약 10분 후에는 페라이트의 분해 능력이 완전히 상실되었다. 또한, Ni과 Zn의 조성비에 따른 페라이트의 CO₂ 분해능을 비교하여 볼 때, Zn의 함량이 많은 경우(Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe₂O₄)에 CO₂ 분해 유지시간이 가장 길었고 다른 두 경우에는 거의 같은 결과를 얻었다. 또한 3원계 Ni-Zn 페라이트가 2원계 Ni 페라이트보다 CO₂가 지속적으로 분해되는 시간이 더 오래 유지된 것으로 보아 3원계 페라이트가 더 우수한 CO₂ 분해 능력을 지닌 것으로 나타났다.

4. 결 론

CO₂ 분해 특성을 가진 초미세 Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ 분말을 공침법으로 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 초미세 3원계 Ni-Zn 페라이트를 습식 합성공정 중 하

나인 공침법을 사용하여 입자크기가 20 nm이하인 분말을 제조할 수 있었고 BET 비표면적도 77~89.5 m²/g의 큰 값을 나타냈다.

(2) 합성된 미세 Ni-Zn 페라이트는 전형적인 스피넬 결정 구조를 나타냈고 다른 상은 관찰되지 않았으며, 정량분석 결과 초기 반응 몰수와 거의 같은 3원계 페라이트를 합성할 수 있었다.

(3) CO₂ 분해특성을 가진 산소결핍 Ni-Zn 페라이트는 300°C에서 3시간 동안 수소 환원을 했을 때 가장 우수한 CO₂ 분해 특성을 보였다.

(4) 공침법으로 제조된 산소결핍 페라이트의 CO₂ 분해효율은 3원계 Ni-Zn 페라이트가 2원계 Ni 페라이트보다 우수한 특성을 보였으며 또한, 조성에 따라서는 Zn의 양이 Ni에 비해 많을 때 CO₂ 분해 특성은 더 우수하였다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 포항종합제철주식회사의 연구비(과제번호 : 19995037) 지원으로 수행하였으며, 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. Y. Tamaura and M. Tabata, "Complete Reduction of Carbon Dioxide to Carbon using Cation-Excess Magnetite," *Nature* (London), **346**, 255-256 (1990).
2. T. Kodama, H. Kato, S. G. Chang, N. Hasegawa, M. Tsuji and Y. Tamaura, "Decomposition of CO₂ to carbon by H₂-reduced Ni(II)- and Co(II)-bearing ferrites at 300°C," *J. Mater. Res.*, **9**, 462-465 (1994).
3. H. kato, T. Kodama, M. Tsuji, Y. Tamaura and S. G. Chang, "Decomposition of Carbon Dioxide by Hydrogen-reduced Ni(II)-bearing Ferrite," *J. Mater. Sci.*, **29**, 5689-5694 (1994).
4. T. Kodama, Y. Sano, T. Yamamoto, M. Tsuji and Y. Tamaura, "CO₂ decomposition to carbon with ferrite-derived metallic phase at 300°C," *Carbon*, **33**, 1443-1447 (1995).
5. T. Yoshida, K. Nishizawa, M. Tabata, A. Hiroshi, T. Kodama, M. Tsuji and Y. Tamaura, "Methanation of CO₂ with the H₂-reduced magnetites," *J. Mater. Sci.*, **28**, 1220-1226 (1993).
6. M. Tabata, Y. Nishida, T. Kodama, K. Mimori, T. Yoshida Y. and Tamaura, "CO₂ decomposition with oxygen-deficient Mn(II) ferrite," *J. Mater. Sci.*, **28**, 971-974(1993).
7. M. Tsuji, Y. Wada, T. Yamamomo, T. Sano and Y. Tamaura, "CO₂ decomposition by metallic phase on oxygen-deficient Ni(II)-bearing ferrite," *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 156-158 (1996).
8. S. Komarneni, M. Tsuji, Y. Wada and T. Yamamomo, "Nanophase ferrites for CO₂ greenhouse gas decomposition," *J. Mater. Chem.*, **7**(12), 2339-2340 (1997).
9. M. Tsuji, T. Kodama, Y. Yoshida, Y. Kitayama and Y. Tamaura, "Preparation and CO₂ Methanation Activity of Ultra-fine Ni(II) Ferrite Catalyst," *J. Catalysis.*, **164**, 315-321 (1996).