

Mn₃O₄의 합성과 CO₂ 분해 및 흡착에 관한 연구

김 승 호 · 박 영 구 · 고 재 철*
삼척대학교 환경공학과 · *화학공학과
(2000년 5월 29일 접수, 2000년 6월 19일 채택)

A Study on the Synthesis of Mn₃O₄ and the Decomposition and Adsorption of CO₂

Seung-Ho Kim · Young-Goo Park · Jae-Churl Ko*
Dept. of Environmental Engineering, Samchok National University
**Dept. of Chemical Engineering, Samchok National University*
(Received 29 May 2000 ; Accepted 19 June 2000)

요 약

본 연구는 염화망간과 수산화나트륨을 이용하여 당량비에 따라 산화망간을 합성하였다. 합성된 산화망간의 결정구조와 비표면적을 측정하였으며, 이산화탄소의 분해 및 흡착에 대하여 연구하였다.

합성된 시료의 결정구조 분석결과 Mn₃O₄의 주피크가 나타났으며, 약간의 MnO₂와 Mn₅O₈도 관찰되었다. 또한 비표면적은 13.92m²/g~32.33m²/g으로 측정되었다.

산화망간을 이용하여 450°C에서 이산화탄소의 분해를 실시하였으며, 당량비 0.75에서 가장 잘 분해되었다. 이산화탄소의 화학흡착량을 측정한 결과 2.885cc/g~19.628cc/g으로 관찰되었으며, 이산화탄소의 흡착을 위한 최적당량비는 1.00이었다.

Abstract - In this study, Mn₃O₄ was synthesized by the different equivalent ratios using solution of MnCl₂ · 4H₂O and NaOH. We have investigated the crystal structure and surface area by XRD, BET Method, studied on the decomposition and adsorption of carbon dioxide with synthesized Mn₃O₄.

As the results, we surveyed that main peak was Mn₃O₄, some peaks were MnO₂ and Mn₅O₈. The specific surface area was ranged from 13.92m²/g to 32.33m²/g.

The decomposition of CO₂ was observed by the differential equivalent ratios at 450°C. CO₂ was well decomposed at equivalent ratio of 0.75. The amount of chemisorption of CO₂ was ranged from 2.885 to 19.628cc/g. Optimal equivalent ratio was 1.00 for the chemisorption of CO₂.

Key words : Mn₃O₄, CO₂ decomposition, CO₂ chemisorption, BET, XRD

1. 서 론

화석연료의 사용 증가는 과학기술의 발전과 산업화의 원동력이며, 가정이나 서비스업을 비

롯하여 산업부분에 이르기까지 직접적인 연료 소비와 전력 등의 전환에너지의 이용 등 우리의 모든 생활은 항상 화석연료의 직·간접적인 영향을 동반하고 있다. 인간활동과 인간의 다

† 주저자 : ygpark@snu.samchok.ac.kr

양한 육구 충족을 위한 에너지 생산과 소비는 현재 심각한 대기오염현상을 발생시키고 더 나아가 그 지역만의 국지적인 피해가 아닌 지구 온난화, 오존층 감소 등에 따른 전지구적인 기상이변을 일으키고 있다[1].

화석연료의 사용공정에서 발생하는 가스 중 매우 많은 양의 이산화탄소, 황산화물, 질소산화물 및 일산화탄소 등은 재활용이 가능한 에너지임에도 불구하고 그냥 버려지고 있어 경제적 손실이 될 뿐 아니라 대기환경에도 악영향을 미치고 있다[2].

에너지 수요의 약 1/2은 전력에 의해 공급되고 있다. 그리고 그 가운데 약 6할은 화석연료를 소비하여 발전되고 있는 것이 현재 상황이다. 따라서 CO₂다량 발생원의 하나인 발전소에서의 CO₂ 억제기술의 개발은 지구 환경을 생각할 때 매우 중요한 과제로 되고 있다. 화력발전소나 시멘트 공장등 고정발생원으로부터 발생하는 CO₂는 그 자리에서 분리·회수하고 저장 또는 재이용하는 것이 바람직하다. CO₂의 분리·회수기술 그 자체는 이미 확립되어 있으나 이를 화력발전소와 같은 대량발생원에 적용하는 것은 아직 곤란하다. 대기중에 방출된 CO₂의 고정은 고정발생원으로부터 직접 회수하는 것과 비교하면 농도가 낮기 때문에 조금 어렵지만 생물의 광합성기능을 모방한 인공광합성의 기술도 왕성히 연구되고 있어 장래에는 실용화될 가능성도 있다. 설비비, 전력 및 증기 등 용역비를 생각하면 중소규모의 CO₂회수에는 흡착법이 적합하다고 한다. 이것은 CO₂를 함유하는 원료가스를 흡착탑에 보내 흡착제와 접촉시켜 CO₂를 흡착·제거하는 방식이다. CO₂분리에 사용되는 흡착제에는 지올라이트, 활성탄, 분자체 탄소 등이 있다[3-5].

흡착법은 흡착제의 재생방식에 따라 가열재생법(Theraml Swing Adsorption : TSA)과 압력스윙흡착법(Pressure Swing Adsorption : PSA)으로 분류된다. TSA는 온도차에 의한 흡착량의 차를 이용하고, PSA는 압력차에 의한 흡착량의 차를 이용하고 있다. 따라서 PSA는 흡착제 재생을 위한 복잡한 가열장치가 불필요하고 흡착탑을 바꾸는데 단시간 내에 조작할 수 있어 장치가 작아도 된다는 특징을 갖고 있다. 일반적으로 CO₂농도가 낮을 때에는 TSA가, 농도가 높은 Bulk분리에는 PSA가 적용된다. 흡착법에 의한 CO₂의 분리특성은 사용하는 흡착제에 따라 크게 좌우되므로 가장 적합한

흡착제를 선정하는 것이 중요하다. 따라서, 실제의 사용조건하에서도 가장 우수한 CO₂흡착능을 나타내는 흡착제의 선정 또는 흡착제의 제조에 관한 연구가 필요하다[6].

화석연료 사용시 발생하는 CO₂의 억제와 분해, 고정화 및 재활용을 위한 대책마련이 시급한 실정이며[7], 이산화탄소에 대한 저감방법으로는 에너지 절약, 화석연료가 아닌 신에너지로의 전환, 방출 이산화탄소의 고정화[8]등이 있으며, 대표적인 이산화탄소의 분리, 회수 기술은 흡수법, 흡착법, 막분리법[9], 심냉법 등이 있다.

본 연구는 지구온난화의 영향을 미치는 온실기체인 이산화탄소를 효과적으로 분해, 흡착하기 위하여 화학적당량비(2NaOH/MnCl₂)에 따라 Table 1에 의하여 합성하였고, XRD 분석과 BET를 측정하였다. 또한, 합성된 Mn₃O₄를 자체 제작한 반응기에 장착한 후에 수소를 주입하여 활성화를 시켰고, 여기에 이산화탄소를 주입하여 시간에 따른 압력의 감소로 이산화탄소 분해를 확인하였으며, 자동물리·화학흡착기를 이용하여 이산화탄소의 흡착량을 산정하였다.

Table 1. Conditions of Mn₃O₄ synthesis.

Parameter	R	T	H
Sample No.			
R01	0.50	40℃	10hr
R02	0.75		
R03	1.00		
R04	1.25		
R05	1.50		

R: Equivalent ratio(R=2NaOH/MnCl₂)

T: Reaction Temperature

H: Reaction Time

2. 실험방법

2.1. Mn₃O₄의 합성

본 연구에서는 염화망간(MnCl₂ · 4H₂O. Hayashi Pure Chemical Inc. Ltd. 1급)과 수산화나트륨(NaOH, Yakuri Pure Chemicals Co. Ltd. 1급) 수용액을 이용하여 화학적 당량비(2NaOH /MnCl₂)로 혼합하여 기능성 촉매인 Mn₃O₄를 합성하였다[10].

합성시료의 화학적 당량비(2NaOH/MnCl₂)는 0.5, 0.75, 1.00, 1.25 및 1.50으로 변화시켰고, 반응온도와 시간은 각각 40℃, 10hr으로 고정하였다. 산소를 제거하기 위하여 증류수를 충분히 비등시킨 후 40℃로 냉각시켜 용액을 제조하였고, 공기펌프로 air bubbling을 실시하면서 합성하였다. 합성 후 침전물의 여과는 흡인 여과기를 사용하였으며, Na⁺, Cl⁻ 이온을 제거하기 위해서 40℃ 증류수로 충분히 세척하였다.

합성 침전물을 흡인 여과를 거친 후 건조기에서 105℃로 2시간 동안 건조하였으며, 건조 후 데시케이터에 보관하였다. 충분히 냉각 후 마노막자 사발(agate mortar)을 이용하여 미분쇄하였으며, 데시케이터에 넣어두고 실험시에만 꺼내어 사용하였다.

2.2. 이산화탄소의 분해실험

Table 1에 의하여 합성한 Mn₃O₄ 시료를 40℃ 데시케이터에 보관한 뒤, 자체 제작한 반응기에 넣고 수소가스를 100ml/min.로 일정하게 5시간동안 흘려 보냈다. 이 때 사용한 수소가스의 순도는 99.999%이며, 반응기의 재질은 Stainless steel이며, 가열을 위해 온도조절기(Woo Joo Tech Co.)가 부착된 전기로를 사용하였다.

kiko Co., model;G-50S, 7×10⁻²torr)를 이용하여 진공상태로 유지하고, 반응기에 이산화탄소를 주입하여 반응기내의 압력을 14.7psia.로 상승시킨 후 시간에 따른 압력감소로 이산화탄소 분해를 확인하였다. 이 때 사용한 이산화탄소의 순도는 99.999%를 사용하였다. Fig. 1은 이산화탄소 분해장치를 나타낸 것이다.

Table 2. Conditions of chemisorb analysis.

Chemisorption Treatment Macro		Chemisorption Treatment Macro	
1	Change gas input to Helium	2	Set Furnace to 120℃ at 20deg/min.
3	Flow until Setpoint	4	Flow for 30Min.
5	Change gas input to port; 2	6	Set Furnace to 400℃ at 20deg/min.
7	Flow until Setpoint	8	Flow for 120Min.
9	Evacuate for 120Min.	10	Set Furnace to 40℃ in 1Min.
11	Lower Furnace/Bath	12	Evacuate until Setpoint
13	Raise Furnace/Bath	14	Evacuate until Setpoint

2.3. 이산화탄소의 흡착능 실험

화학적당량비에 의해 합성된 Mn₃O₄시료를 Quartz Chemisorption Sample Cell에 적정량

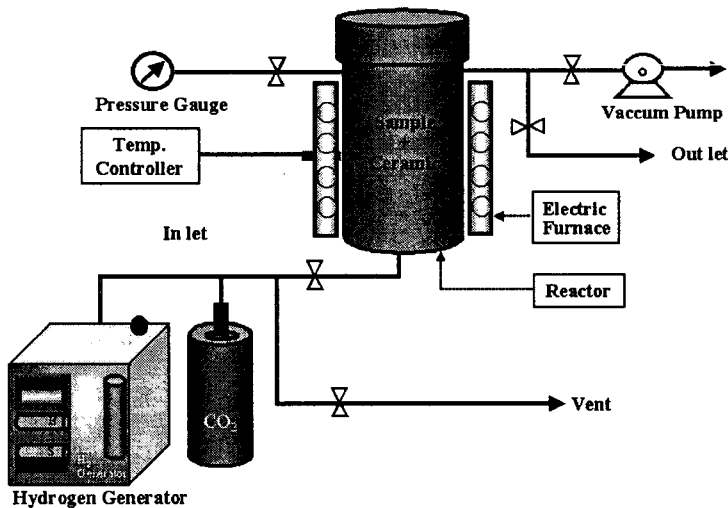


Fig. 1. Reaction apparatus for the decomposition of CO₂.

자체 제작한 반응기 내부를 진공펌프(Sinku 을 넣은 후에 AUTOSORB-1(Quantachrome

AS-1C)의 Gas Sorption System에 장착하여 흡착능 실험을 수행하였다. 이때 분석온도는 70℃, Thermal Eq. Time은 10Min.이고, 화학 흡착의 조건들은 Table 2와 같이 주어졌다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정구조 분석

합성시료의 XRD를 Rigaku Co.(D-Max 2200)로 $2\theta=15\sim70^\circ$ 범위에서 분석하였다. 측정조건은 $\text{CuK}\alpha_1(\lambda=1.5405\text{\AA})$, Ni filter를 사용하였다.

Fig. 2는 합성시료의 XRD를 측정한 결과이다. 혼합당량비에 따른 모든 시료가 Mn_3O_4 의 피크를 나타내고 있으며, MnO_2 , Mn_5O_8 의 피크도 약간 나타내고 있음을 확인하였다.

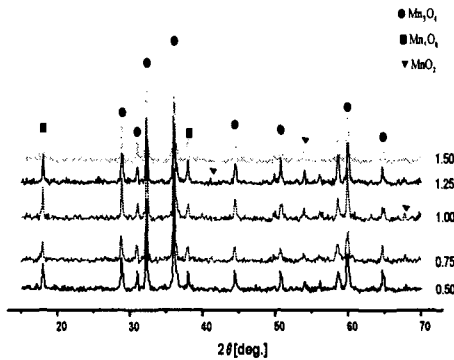


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of synthesized Mn_3O_4 in the different equivalent ratios of $2\text{NaOH}/\text{MnCl}_2$.

3.2. CO_2 의 분해

자체제작한 스테레스 반응기에 시료 5g을 넣고, 수소가스를 100ml/min.로 450℃에서 5시간동안 주입하였으며, 반응기의 내부압력을 진공 펌프로 0psia로 한 후 여기에 이산화탄소를 주입하여 압력을 14.7psia로 하였다. 이 때 반응시간에 따른 압력감소로 이산화탄소 분해 효과를 30분까지만 나타내었다.

이산화탄소의 분해온도를 확인하기 위하여 시판 시약으로 350℃~550℃ 범위에서 실험을 실시하여 Fig. 3과 같이 결과를 나타냈으며, 최적 분해온도는 450℃로 이산화탄소 주입시 압력이 14.7psia에서 분해반응 후에 8.68psia로

나타났다. Fig. 4는 R01~R05의 시료에 이산화탄소를 주입하여 초기압력 14.7psia에서 분해반응시간 30분까지의 압력변화를 나타낸 것이다. 최초압력 14.7psia에서 화학적당량비의 변화에 따라 R01는 10.4psia, R02는 8.44psia, R03는 12.58psia, R04는 13.26psia, 그리고 R05는 13.02psia까지 압력변화가 나타났다.

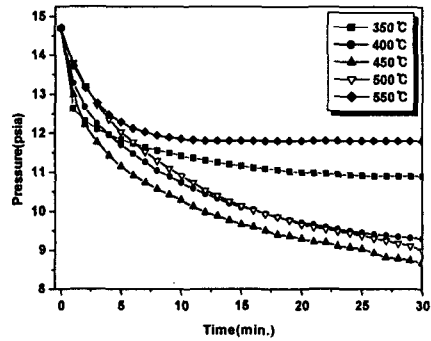


Fig. 3. The Decomposition Curves of CO_2 by various temperature.

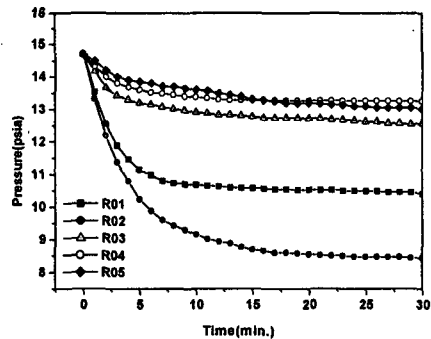


Fig. 4. The Decomposition Curves of CO_2 by different equivalent ratios.

3.3. 비표면적 측정 및 CO_2 흡착실험

합성한 Mn_3O_4 의 비표면적과 CO_2 흡착량을 조사하였다. 이 때 사용한 분석기기는 AUTOSORB-1 (Quantachrome AS-1C)의 Gas Sorption System을 사용했으며, Outgassing 조건은 28micron/minute, 300℃, 3hr이었다.

다분자층 흡착에 적용된 흡착등온선은 BET 흡착등온선이다. 이 흡착등온선은 흡착되는 분

자와 흡착제 사이에 선택성이 없는 물리흡착에 적용될 수 있고, 흡착등온선으로부터 단분자층 흡착량을 쉽게 결정할 수 있어, 흡착제나 촉매의 표면적을 구하는데 널리 이용되고 있으며, BET식은 다음과 같다[11-13].

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_{mc}} + \frac{c-1}{v_{mc}} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

Fig. 5는 화학적당량비에 따른 비표면적을 측정 한 결과로서, 비표면적은 당량비에 따라서 14.32m²/g, 13.92m²/g, 32.33 m²/g, 28.67m²/g 및 22.61m²/g으로 나타났으며, 당량비가 1.00에서 제일 큰 것으로 확인되었다.

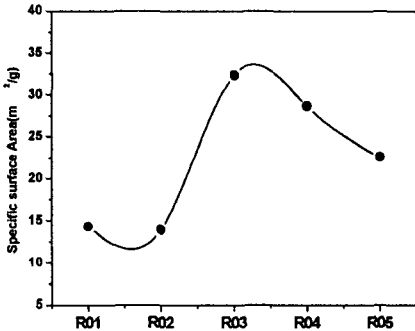


Fig. 5. Specific Surface Area of Mn₃O₄ by differential equivalent ratios.

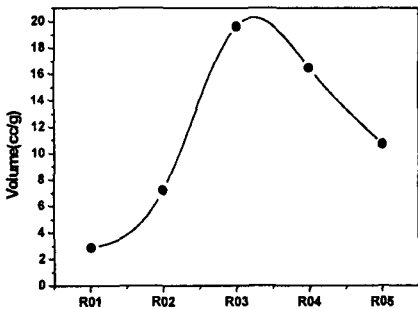


Fig. 6. Adsorption volume of CO₂ by differential equivalent ratios.

또한, Fig. 6은 화학적당량비에 따른 이산화

탄소의 흡착량을 나타낸 것이다. CO₂의 당량비에 따른 흡착량의 변화는 2.885cc/g, 7.219cc/g, 19.628cc/g, 16.497cc/g 및 10.729cc/g으로 당량비가 1.00일 때 제일 많이 흡착된 것으로 나타났다. 이것은 비표면적의 값과 비교하여 일치하는 경향을 나타냄을 알 수 있으며, 이산화탄소의 흡착은 비표면적 값에 비례하여 흡착량이 변화하는 것으로 보아 물리흡착이 주로 발생한 것으로 판단된다.

4. 결론

산업의 발달과 함께 에너지 소비량은 갈수록 증가하고 있고 이에 따라 환경오염 문제도 점점 심각해지고 있다. 화석연료의 사용에 따른 이산화탄소를 포함한 온실기체의 증가는 지구 온난화와 같은 이상기후를 일으키고 있다.

본 연구는 지구온난화에 기여도가 큰 온실기체인 이산화탄소를 효과적으로 분해, 흡착처리하기 위하여 열화망간(MnCl₂ · 4H₂O)과 수산화나트륨(NaOH) 수용액을 사용하여 화학적당량비(2NaOH/MnCl₂)를 0.50~1.50까지 변화하여 Mn₃O₄를 합성하였으며, 이 합성 시료에 이산화탄소를 주입하여 시간에 따른 압력변화로 분해효과와 흡착효과를 연구 검토한 결과로 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 합성된 모든 시료는 Mn₃O₄가 대부분이며, 약간의 MnO₂, Mn₅O₈도 관찰되었다.
- 2) 합성된 시료의 비표면적은 13.92m²/g~32.33m²/g으로 화학적당량비가 1.00일 때 가장 크게 나타났다.
- 3) 이산화탄소의 분해는 화학적당량비가 0.75일 때 압력변화가 가장 크게 나타났다.
- 4) 이산화탄소의 흡착량은 2.885cc/g~19.628cc/g으로 화학적당량비가 1.00인 시료에서 CO₂가 가장 많이 흡착되었으며, 주로 물리흡착이 발생한 것으로 판단된다.

참고 문헌

1. <http://www.tsi.or.kr/9808/980805.htm>
2. KIER, Study on the production of alternative fuels by carbon dioxide hydrogenation, KIER-961133, (1996)
3. 김영국, 엄문호, 박진원, A Study on the Absorption of CO₂ into Aqueous solutions

- of Alkanolamines, Theories and Applications of Chem. Eng., Vol.3, No.2, pp.2785-2788, (1997)
4. 강환구, 전희진, 김재호, 유병일, 유은경, The production of acetate from waste gas, Theories and Applications of Chem. Eng., Vol.4, No.2, pp.3277-3280, (1998)
 5. 이우근, 이찬기, 이해금, 이종범, 지구온난화의 대책기술, pp.235, (1999)
 6. 月刊 化工技術, 1(6), pp.31, (1997)
 7. 동양시멘트(주), The Decomposition of Carbon-dioxide and Methanation with Activated Magentite, pp.2, (1997)
 8. 荒川裕則 “觸媒”. 31, 559, (1989)
 9. 大矢晴彦, 丹羽雅裕, 高機能分離膜, pp.20, (1988)
 10. S. Ardizzone, C. L. Bianchi, D. Tirelli, Mn₃O₄ and γ -MnOOH powders, preparation, phase composition and XPS characterisation, Colloids & Surfaces A-Physicochemical & Engineering Aspects, Vol.134, No.3, pp.305-312, (1998)
 11. 전학제, 촉매개론, 한림원, pp.29-31, (1995)
 12. Brunauer, S., Emmett, P. H., and Teller, E.: J. Am. Chem. Soc., 60, 309, (1938)
 13. 조동성, 분체공학, 금강문화사, pp.135-137, (1997)