

금속 나노입자를 이용한 이산화탄소 흡수 속도 촉진

최영주^{1,2}, 윤민혜¹, 박기태¹, 김인호^{2*}, 정순관¹

¹한국에너지기술연구원 그린에너지공정연구실, ²충남대학교 화학공학과

Enhancement of carbon dioxide absorption rate with metal nano particles

Young Ju Choi^{1,2}, Min Hye Youn¹, Ki Tae Park¹, In Ho Kim^{2*}, Soon Kwan Jeong¹

¹Green Energy Process Laboratory, Korea Institute of Energy Research

²Department of Chemical Engineering, Chungnam National University

요약 지구온난화 방지를 위해 이산화탄소를 제거하는 다양한 방법 중 이산화탄소 포집 및 저장 기술이 가장 유망한 기술로 부각되고 있다. 이산화탄소 포집 및 저장기술이 상용화되기 위해서는 저가의 효율적인 흡수제 개발이 필수적이다. 본 연구에서는 금속 나노입자를 이용하여 이산화탄소 흡수속도를 촉진하는 연구를 수행하였다. 코발트, 아연, 니켈의 세 가지 금속나노입자를 합성하였으며 나노입자 합성 방법 중 습식법과 건식법에 의한 영향을 비교 분석하였다. pH 변화를 이용한 이산화탄소 흡수 속도 측정 결과 습식법으로 제조한 니켈 금속나노입자가 가장 우수한 이산화탄소 흡수 속도 촉진효과를 보였다. 금속 나노입자를 이산화탄소 포집공정에 적용할 경우 흡수탑의 크기를 작게 하여 경제적인 공정 구현이 도움이 될 것으로 기대된다.

Abstract With increasing concern about global warming, CCS (Carbon dioxide capture and storage) has attracted much attention as a promising technology for reducing CO₂ emission. It is necessary to develop the cost-effective absorbents materials in order to rapid commercialize CCS technologies. In this work, he study for the promotion of absorption rate in CO₂ capture system using metal nanoparticle were investigated. Three kinds of metal nanoparticle, cobalt, zinc, and nickel, were prepared by wet and dry method and effect of preparation method on the absorption rate of CO₂ were compared. Among the tested using pH method, nickel nanoparticle prepared by wet method showed the most significant improvement of CO₂ absorption rate. In case that metal nanoparticle is applied to CCS process, it is expected to be more efficient in CO₂ capture process due to reduce the size of absorption tower.

Keywords : CCS, CO₂ absorption rate, Enhancement, Nickel, Metal nano particles

1. 서론

산업혁명 이후 급속한 경제발전에 따라 화석연료 사용량이 급격히 증가하였으며 화석연료의 연소과정에서 발생한 온실가스에 의해 지구온난화가 가속화되고 있다 [1]. 지구온난화는 물 부족, 생태계변화, 사막화, 홍수 등 다양한 형태로 인류 생존을 위협하고 있다. 국제에너지

기구(IEA : International Energy Agency)에서는 온실가스 감축 노력이 없을 경우 2100년 대기중 이산화탄소 농도 936ppm, 2005년 대비 평균기온 상승 3.7°C에 이를 것으로 예측하였으며 인류 생존의 전환점(tipping point)인 온도 상승 2.0°C 이내를 유지하기 위해서는 상당한 감축노력이 필요하다고 주장하였다[2]. IEA 에서 제시한 지구온난화 방지 기술은 효율 향상, 원자력 확충, 신

본 논문은 한국에너지기술연구원 주요사업으로 수행되었음.

*Corresponding Author : In Ho Kim(Chungnam National University)

Tel: +82-42-860-3623 email: ihkim@cnu.ac.kr

Received September 24, 2015

Revised October 1, 2015

Accepted October 8, 2015

Published October 31, 2015

재생에너지 보급, 이산화탄소 포집 및 저장 (CCS : Carbon Dioxide Capture and Storage) 기술 확대 적용과 같은 여러 기술이 제시되고 있으며 이중 CCS 기술이 12%로 가장 큰 기여를 할 것으로 예측하고 있다. CCS 기술은 흡착, 흡수, 막분리 등의 방법에 의해 이산화탄소를 분리 회수한 후 압축 저장하는 일련의 공정을 의미한다. 이러한 CCS 기술의 상용화에 가장 큰 걸림돌은 경제성과 대규모 실증 공정 설치 및 운영 부족을 들 수 있다. CCS 설치 및 운영비용에 절대적인 영향을 미치는 인자는 이산화탄소 포집과 이산화탄소를 포집한 물질의 재생에 소요되는 에너지인 것으로 보고되고 있다. 따라서 비용효과적인 이산화탄소 포집 물질 개발에 선진 연구기관을 중심으로 많은 연구개발이 진행 중이다.

현재까지의 연구결과를 토대로 할 때 가장 상용화에 근접한 이산화탄소 포집 공정은 연소후 습식흡수공정으로 알려져 있다. 습식 흡수공정에 사용되는 흡수제는 알카리 아민 계열 흡수제가 주류를 이루고 있으며 K_2CO_3 , 암모니아를 이용한 연구개발 역시 진행 중이다. 이러한 흡수제 개발에 가장 중요한 인자는 흡수제의 재생에 소요되는 에너지를 저감하는 부분이나 흡수제의 흡수속도도 공정 설치비 및 운영비에 많은 영향을 미치기 때문에 흡수속도를 증진시키는 연구 역시 활발히 진행 중이다. 흡수속도 증진을 위해서 사용되는 촉진제는 shuttle mechanism을 촉진하는 피페라진, 아미노산, 아민 기능을 가진 이온성 액체등과 homogeneous mechanism을 촉진하는 탈탄산무수화효소(carbonic anhydrase) 등 다양한 형태가 제시되고 있다[3-6]. shuttle mechanism을 촉진하는 촉진제의 경우 주 흡수제의 20~40%를 차지하는 다성분계 흡수제의 개념이 강하며 속도 촉진 효과는 지대하나 이로 인한 재생에너지 상승 역시 피할 수 없는 문제점을 가지고 있다. 탈탄산무수화 효소의 경우 고가이며 온도 및 pH 영향이 크기 때문에 이산화탄소 포집 공정에 직접 적용하기는 용이하지 않다[7]. 본 연구에서는 흡수제의 다른 특성에는 영향을 미치지 않으면서 흡수속도를 촉진하는 촉진제로서 금속나노입자에 대한 평가를 수행하였다. 특히 금속나노입자의 종류와 합성방법이 이산화탄소 흡수속도에 미치는 영향에 대하여 중점적으로 고찰하였다. 이러한 나노입자는 탈탄산무수화효소와 유사한 형태로 이산화탄소 흡수를 촉진할 것으로 예상되며 온도, pH, 압력에 무관하여 상용공정 적용이 용이할 것으로 기대된다.

2. 실험

2.1 재료

본 연구에서는 세 가지 금속나노입자를 제조하였으며, 그 제조에 사용한 물질은 다음과 같다. Nickel(II) chloride hexahydrate ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 99.0%), cobalt(II) acetate tetrahydrate [$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, 99.0%], zinc(II) chloride ($ZnCl_2$), sodium borohydride ($NaBH_4$, 98%), sodium citrate (Na-citrate) 그리고 sodium chloride ($NaCl$)는 sigma-aldrich사의 제품을 이용하였다.

2.2 나노입자 합성

니켈, 코발트 그리고 아연금속 나노입자를 건식법과 습식법으로 각각 제조하였다. 첫 번째로, 건식법을 이용한 제조 방법은 다음과 같다. 금속염화물, $NaBH_4$ 그리고 $NaCl$ 을 막자사발에 넣고 잘 같이준다. 소량의 물방울을 혼합물에 천천히 첨가하며 잘 섞는다. 이때 혼합물의 색은 검정색으로 변하며, 열과 증기발생을 동반한다. 이렇게 얻어진 고체물질을 증류수와 에탄올을 이용하여 세척한다.

두 번째로, 습식법을 이용한 금속나노입자 합성은 다음과 같다. 0.1% Na-citrate 용액 10mL, 0.1% $NaBH_4$ 용액 10mL 그리고 1% 금속염화물 용액 100mL를 준비한다. 60°C에서 금속염화물 용액 100mL에 Na-citrate 용액 1mL, 을 천천히 첨가하며 교반시킨다. 앞의 혼합물에 $NaBH_4$ 용액 1mL를 상온에서 천천히 반응시킨다. 그 후 증류수를 이용하여 세척하고 60°C의 진공오븐에서 건조시킨다. 금속나노입자의 형상은 FE-SEM (Hitachi S-4800) 분석을 통해 확인하였다.

2.3 pH 변화를 이용한 이산화탄소 수화반응 특성 분석

본 연구에서 금속나노입자를 이용한 이산화탄소 수화반응성은 시간에 따른 pH 변화를 이용하여 측정하였다. 이산화탄소가 수용액 혹은 흡수제에 용해될 경우 수소가 온이 발생하고 이는 pH를 감소시킨다. 본 연구에서는 100ms의 감도를 갖는 pH측정기를 이용하여 분석하였다. 실험에 앞서 pH 8의 Tris/HCl 버퍼용액과 이산화탄소 포화용액을 준비한다. 이산화탄소 포화용액은 이중재킷 반응기 안에 증류수를 채워 넣고 분산판을 이용하여 100%의 이산화탄소를 상온에서 2시간 포화시켜 준비하

였다. 이렇게 준비한 두 용액을 1:1 부피비로 혼합하여 이산화탄소의 수화반응 속도를 측정하였다. 이때 버퍼용액에 첨가한 금속나노이온은 동일하게 0.1g씩 첨가하였으며, 금속나노이온이 이산화탄소의 수화 반응에 미치는 영향을 평가하기 위한 비교 대조군으로 금속나노입자가 첨가되지 않은 버퍼용액을 사용하였으며 blank라 명명하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 제조한 금속나노입자 중 니켈 나노입자 형상은 다음 Fig. 1과 같다. 습식법에 의해 제조된 니켈 나노입자의 형상으로 80nm 이하의 크기를 보였으며 다른 나노입자 역시 100nm 이하의 크기를 나타내었다.

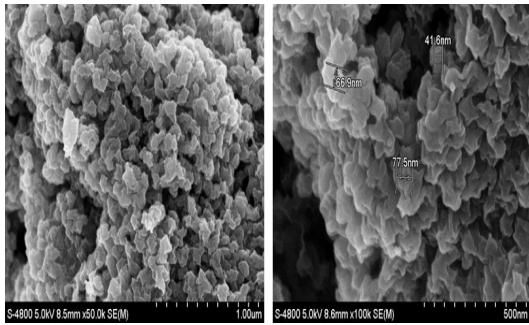
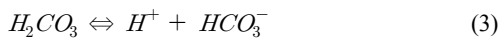
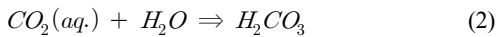


Fig. 1. SEM images of Ni nano particles.

수용액상에서 이산화탄소는 다음과 같은 반응 경로를 따른다.



따라서 pH 변화 속도는 전체 반응 속도를 대변할 수 있다. 이러한 pH를 이용한 전체 반응속도 측정은 탄산무수화효소에 의한 이산화탄소 흡수속도 측정에도 많이 이용된 방법이다[8,9]. 습식법으로 제조된 금속나노입자를 이용한 이산화탄소 흡수 결과는 다음 Fig. 2 같다. 그림에서 blank는 금속나노입자를 첨가하지 않았을 경우의 pH 변화로 금속나노입자 이용 흡수속도 비교의 기준점

이다. 코발트 나노입자의 경우 기준보다 느린 결과를 나타내었다. 이는 가스상의 이산화탄소를 강하게 흡착하여 수용액 상의 이산화탄소(aq. 상태)로 전환되는 것을 저해하거나 최종 생성된 bicarbonate의 역반응을 진행시키는 것으로 추정된다. 아연 나노입자의 경우 기준점과 거의 일치하는 경향을 보였다. 이는 아연 나노입자의 경우 이산화탄소 흡수에 아무런 영향을 끼치지 못함을 의미한다. 니켈 나노입자의 경우 기준점보다 빠른 pH 변화가 관찰되었다. 이는 니켈 나노입자가 이산화탄소 수화반응을 빠르게 하는 촉진제로서 작용함을 의미한다. 수용액상에서 이산화탄소의 흡수시 전체 반응의 율속단계로 나타나는 것이 위의 반응식(2)에서와 같은 탄산의 형성으로 알려져 있다. 그러나 탈탄산무수화효소의 경우 효소 내에 존재하는 아연 활성점과 이산화탄소가 직접 반응하여 탄산이 존재하지 않는 상태로 bicarbonate를 형성하기 때문에 이산화탄소 흡수속도가 없는 경우보다 약 1천만 배 빨라진다고 보고되고 있다.

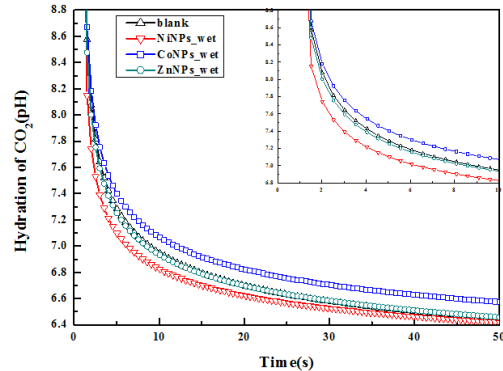


Fig. 2. Effect of nano particles on CO₂ absorption rate.

이산화탄소 수화반응 촉진효과를 보이는 니켈 나노입자에 대한 제조방법이 미치는 영향을 알아보기 위해 습식법과 건식법을 이용하여 나노입자를 합성하였고 이에 대한 이산화탄소 수화반응성을 평가한 결과는 Fig. 3과 같다. 그림에서와 같이 나노입자의 제조방법에 관계없이 이산화탄소 흡수속도를 촉진하는 것으로 나타났다. 그러나 습식법에 의해 제조한 나노입자가 보다 우수한 이산화탄소 수화반응 촉진 효과를 보였다. Bhaduri와 Siller 등은 금속 나노입자를 이용한 이산화탄소 수화반응 촉진을 위해서는 금속 표면의 산화가가 0을 유지하는 것이 중요하다고 주장하였다[10]. 따라서 건식법으로 합성한

나노입자의 경우 소량의 산소와 접촉하여 금속입자 표면이 산화되어 이산화탄소 수화 촉진 효과가 상대적으로 낮게 나타난 것으로 사료된다.

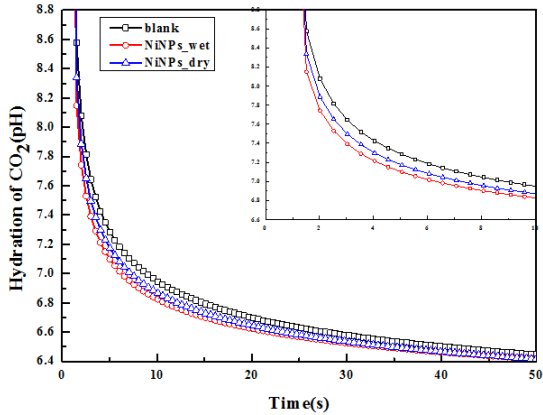


Fig. 3. Effect of synthetic methods of Ni nano particles on CO₂ absorption rate.

이산화탄소 흡수제의 경우 초기 흡수속도가 흡수탑 설계에 중요 인자로 나타난다. 본 연구에서도 각 나노입자의 수화반응 특성을 명확히 파악하기 위하여 pH 7.0 까지의 변화 시간을 비교하였다. 금속 나노입자를 첨가하지 않은 경우 13초의 반응시간이 필요한데 비해 습식 방법으로 합성한 니켈 나노입자의 경우 약 8초의 반응시간이 소요되었다. 즉 0.1g의 니켈 나노입자에 의해 약 40%의 흡수 속도 촉진 효과를 보였다.

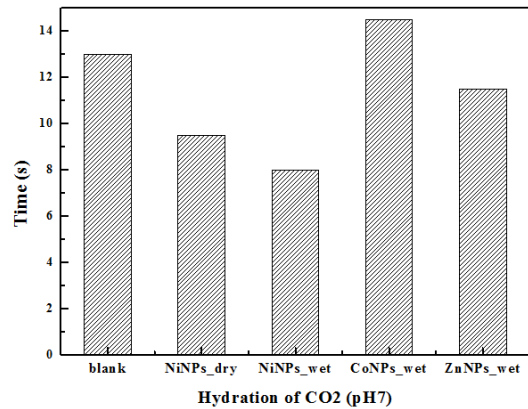
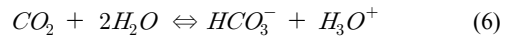
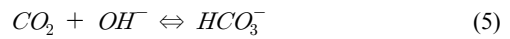
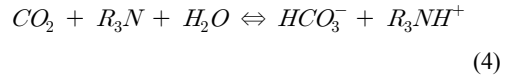


Fig. 4. CO₂ absorption time to pH 7.0 with nano particles.

본 연구는 수용액만을 이용한 이산화탄소 흡수속도를 평가하였으나 이를 다음과 같은 이유로 기존 흡수제의 이산화탄소 흡수속도 증진에 이용할 수 있을 것으로 예측된다. 이산화탄소 흡수제는 강한 부식특성으로 인하여 물 70wt.%에 흡수제 30 wt.%를 혼합하여 사용하는 것이 일반적인 방법이다. 3급 아민을 흡수제로 사용할 경우 다음과 같은 3가지 이산화탄소 흡수 반응이 도출될 수 있다.



반응식(4)는 3급 아민(R₃N)과 이산화탄소의 반응, 반응식(5)는 수산화물 이온과 이산화탄소의 반응이며 반응식(6)은 물과 이산화탄소의 반응이다. 이를 속도식으로 표현하면 다음 식(7)과 같이 위의 세 반응의 합으로 나타낼 수 있다.

$$k_{ob} = k_A + k_{OH} + k_{H_2O} \quad (7)$$

여기서 k_{ob}는 겉보기 흡수속도, k_A는 아민, k_{OH}는 수산화물 이온, k_{H₂O}는 물에 의한 이산화탄소 흡수속도 상수를 나타낸 것이다.

아민흡수제를 사용할 경우 이산화탄소가 유입되면 수산화물 이온은 초기에 사라지는 것으로 보고되고 있다 [11]. 따라서 반응식 (7) 중 k_{OH}로 표현되는 속도는 거의 무시할 수 있을 정도다. 따라서 반응속도에 영향을 주는 인자는 아민에 의한 이산화탄소 흡수와 물에 의한 이산화탄소 흡수이다. 물에 의한 이산화탄소 흡수속도가 느린 것을 본 연구와 같은 금속 나노입자를 이용할 경우 상승시킬 수 있기 때문에 전체 반응속도가 증가할 것으로 예측된다.

금속 나노입자를 통해 이산화탄소 흡수속도를 증가시킬 수 있음을 확인하였으나 반응 메커니즘, 금속나노입자 표면 등 추가적인 연구 진행과 함께 독성이 강한 것으로 알려진 나노입자의 외부 유출 방지 등과 같은 안전 환경보건관리(EH&S)에 대한 연구도 병행되어야 한다.

4. 결론

니켈, 코발트, 아연의 세 가지 금속 나노입자와 나노 촉매 합성방법에 따른 이산화탄소 흡수속도 촉진 효과를 연구하였다. 세 가지 나노입자 중 니켈 나노입자가 가장 우수한 이산화탄소 흡수속도 촉진 특성을 보였다. pH 7.0까지 변화 시간을 고려한 초기 흡수속도의 경우 니켈 나노입자를 사용한 경우 약 40%의 흡수시간이 감소하였다. 나노입자 합성 방법은 금속 나노입자의 표면 산화가 변화가 없는 습식 합성 방법이 더 우수한 이산화탄소 흡수 속도 증진 효과를 보였다. 습식법은 건식보다 합성 공정을 제어하기 유리하며 공정의 scale-up이 용이하기 때문에 나노입자의 대량 생산에 유리할 것으로 판단된다. 본 연구에서는 물에 대한 이산화탄소 흡수 속도에 대한 영향을 고찰하였으며 이를 아민흡수체에 적용할 경우 동일한 효과를 얻을 수 있음을 흡수반응식을 이용하여 제시하였다. 본 연구는 초기 연구이나 이를 확대발전시킬 경우 비용 효과적인 이산화탄소 포집 공정 설치에 유용하게 활용 될 것으로 평가된다.

References

- [1] D. H. Chu, M. Vinova, M. Bhagiyalakshmi, I. H. Baek, S. C. Nam, Y. Yoon, S. H. Kim, S. K. Jeong, "CO₂ mineralization into different polymorphs of CaCO₃ using an aqueous-CO₂ system", *RSC Advances*, vol. 3, pp. 21722 - 21729, 2013.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c3ra44007a>
- [2] Fifth Assessment Report, IPCC, 2008
- [3] M. Vinoba, M. Bhagiyalakshmi, A. N. Grace, D. H. Kim, Y. Yoon, S. C. Nam, I. H. Baek, S. K. Jeong, "Carbonic anhydrase promotes the absorption rate of CO₂ in post-combustion processes", *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 117, pp.5683-5690, 2013.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp401622c>
- [4] K. H. Lee, B. Lee, J. H. Lee, J. K. You, K. T. Park, I. H. Baek, N. H. Hur, "Aqueous hydrazine as a promising candidate for capturing carbon dioxide", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 29, pp.256-262, 2014.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.08.018>
- [5] J. vanHolst, G.F. Versteeg, D.W.F. Brillman, J.A. Hogendoorn, "Kinetic study of CO₂ with various amino acid salts in aqueous solution", *Chemical Engineering Science*, vol. 64, pp.59-68, 2009.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2008.09.015>
- [6] G. B. Damas, A. B. A. Dias, L. T. Costa, "A quantum chemistry study for ionic liquids applied to gas capture and separation", *Journal of Physical Chemistry B*, vol.

118, pp.9046-9064, 2014.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp503293j>

- [7] G. M. Bond, J. Stringer, D. K. Brandvold, F. A. Simsek, M -G. Medina, G. Egeland, "Development of integrated system for biomimetic CO₂ sequestration using the enzyme carbonic anhydrase", *Energy & Fuels*, vol 15, pp.309-316, 2001.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ef000246p>
- [8] M. Vinoba, M. Bhagiyalakshmi, S. Y. Choi, K. T. Park, H. J. Kim, S. K. Jeong, "Harvesting CaCO₃ polymorphs from in situ CO₂ capture process", *Journal of Physical Chemistry C*, vol 118, pp.17556-17566, 2014.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp503448y>
- [9] M. Vinoba, M. Bhagiyalakshmi, A. N. Grace, D. H. Kim, Y. Yoon, S. C. Nam, I. H. Baek, S. G. Jeong, "Carbonic anhydrase promotes the absorption rate of CO₂ in post-combustion processes", *Journal of Physical Chemistry B*, vol 117, pp.5683-5690, 2013.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp401622c>
- [10] G. A. Bhaduri and L. Siller, "Nickel nanoparticles catalyze reversible hydration of carbon dioxide for mineralization carbon capture and storage," *Catalysis Science & Technology*, vol. 3, pp. 124-1239, 2013.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c3cy20791a>
- [11] J.MC. Nathalie, P. W.j. Derks, S. Fradette, G. F. Versteeg, "Kinetics of absorption of carbon dioxide in aqueous MDEA solutions with carbonic anhydrase at 298 K," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol 9, pp.385-392, 2012.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.04.008>

최 영 주(Young-ju Choi)

[준회원]



- 2014년 2월 : 충남대학교 화학공학과 학사
- 2014년 3월 ~ 현재 : 충남대학교 일반대학원 화학공학과 및 한국에너지기술연구원 학연연구생

<관심분야>

이산화탄소 포집 및 전환, 화학공학

윤 민 혜 (Min-Hye Youn)

[정회원]



- 2007년 2월 : 서울대학교 화학생명 공학부 (공학석사)
- 2010년 2월 : 서울대학교 화학생명 공학부 (공학박사)
- 2010년 2월 ~ 2013년 12월 : 롯데 케미칼연구소 책임연구원
- 2014년 1월 ~ 현재 : 한국에너지 기술연구원 선임연구원

<관심분야>

환경공학, 화학공학

정 순 관 (Soon Kwan Jeong)

[정회원]



- 2000년 8월 : 고려대학교 화공생명 공학과 (공학박사)
- 2005년 7월 ~ 2006년 6월 : Washington University in St. Louis Post-Doc.
- 2013년 3월 ~ 현재 : UST 겸임교수
- 2002년 9월 ~ 현재 : 한국에너지 기술연구원 기후변화연구본부 책임 연구원

<관심분야>

이산화탄소 포집 및 전환, 환경에너지, 생체모방공학

박 기 태 (Ki Tae Park)

[정회원]



- 2011년 2월 : 고려대학교 화공생명 공학과 (공학박사)
- 2011년 3월 ~ 현재 : 한국에너지 기술연구원 기후변화연구본부 선임 연구원

<관심분야>

이산화탄소 전환, 전기화학

김 인 호 (In-ho Kim)

[정회원]



- 1979년 2월 : 한국과학기술원 화학 공학과 (화학공학석사)
- 1982년 8월 : 한국과학기술원 화학 공학과 (화학공학박사)
- 1983년 9월 : 스탠포드 대학 박사 후 과정
- 1984년 9월 : 럭키중앙연구소 선임 연구원

• 1987년 3월 : LG중앙연구소 책임연구원

• 1992년 3월 ~ 현재 : 충남대학교 화학공학과 교수

<관심분야>

생물분리공정