

세라믹멤브레인을 이용한 이산화탄소 분리 및 재이용기술

정상진
요업기술원 뉴세라믹부 청정소재팀

CO₂ separation and Utilization by Ceramic Membranes

Sang-Jin Jung
Eco-materials Team, Department of New ceramic,
Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology

1. 서론

인류의 사회·경제활동의 확대에 따라 화석연료의 대량소비에 따른 대기중의 이산화탄소의 증대는 지구온난화의 주요한 원인으로 생각되어 이의 대폭적인 저감을 위하여 이산화탄소의 회수·고정 등의 기술개발에 의한 돌파구 마련이 국내외적으로 시급한 과제로 되어 있다.

이산화탄소는 상온에서 불활성이며 고온에서 반응성이 높은 성질을 가지고 있기 때문에 발전소 등의 대규모 발생원에서 발생한 고온가스로부터 이산화탄소의 열적손실을 최소한으로 억제하여 고온의 상태로 분리할 수만 있다면 이 활성을 효율 높게 이용할 수 있다. 고온에서 이산화탄소를 분리하기 위해서는 에너지가 적게 소요되고 분리효율이 높은 기술의 개발이 필요하며 이는 에너지보전 측면에서 뿐만 아니라 환경오염 문제 등을 해결할 수 있는 중요한 기술개발 과제이다.

이와 같이 고온분리를 위한 막 재료로서는 높은 내열성을 가지고 있는 세라믹재료가 유망할 것을 생각된다. 그러나 기존의 세라믹재료를 이산화탄소분리에 적용하는 데는 고온에 있어 이산화탄소의 분리기능 뿐만 아니라 내식성, 고강도 및 내열충격성 등의 역학특성이 요구된다. 따라서 이와 같은 기능을 가진 세라믹분리막을 이용한 고온의 이산화탄소분리기술을 개발할 필요가 있다^{1) 6)}.

그림1에는 석탄을 사용하는 화력발전소의 공정에 고온이산화탄소분리시스템을 적용하는 예에 대해 나타내었다. 분진을 제거한 배출가스는 300℃

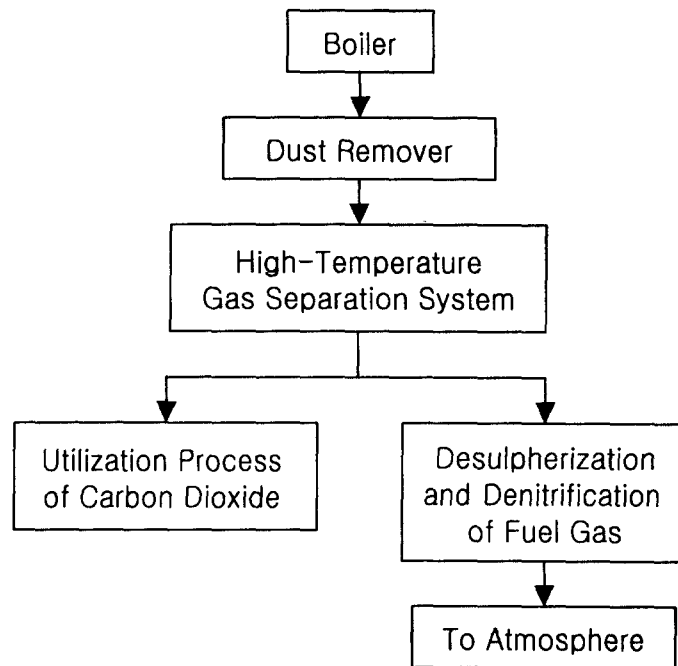


Fig. 1 High temperature gas separation system for conventional coal power plant

또는 그 이상의 온도로 가스분리시스템에 들어간다. 이 시스템에서 배출가스는 투과 측에서 CO₂를 분리하고 비 투과 측에는 CO₂의 농도가 낮은 가스가 방출되어 탈황·탈질 공정을 거쳐 대기로 방출된다.

배출가스의 주성분인 질소로부터 분자입경이 3~4Å인 이산화탄소를 분리하는 방법으로는 첫째, 이산화탄소와 세공벽과의 화학적친화력을 이용하는 표면수식형막, 둘째, 미세한 분자입경의 크기로 분리하는 체가름효과를 이용하는 세공제어형 분리막, 셋째, 이산화탄소를 용액중으로 선택용해·확산을 이용하는 액체담지형 분리막의 3가지 방법이 생각된다.

본 연구에서는 원리를 달리하는 상기의 3가지 방법을 고려하여 연구를 진행시켰으며 분리한 이산화탄소의 재 이용기술로서 CO₂의 직접분해 또는 메탄개질반응의 개질제로 사용하여 합성가스를 제조하는 기술이 검토되었다.

2. 실험

(1) 멤브레인 준비

① 졸-겔법에 의한 실리카 멤브레인

부분적으로 수화된 tetra-ethoxysilane (TEOS, $\text{Si}(\text{OEt})_3(\text{OH})$)의 에탄올혼합물과 template agent로서 유기배위자를 가진 Si 알콕사이드, 질르코늄 tetra-n-butoxide를 0.7:0.3:0.25의 몰비로 혼합한 위 묽은염산과 멤브레인중의 미세기공을 조절하는 template로서 투명한 SiO_2 졸을 함유한 물속에서 수화한다.

멤브레인의 지지체로서는 γ -알루미나층으로 코팅된 다공성 α -알루미나 튜브가 사용되었다. 그 외경은 3.3mm이고 평균기공크기는 $0.15\mu\text{m}$ 이다. 지지체위에 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 를 딴코팅법으로 침적시켰다. 건조후 공기중 500°C , 1hr 동안 하소시켰다. 크랙이나 편축이 없는 멤브레인을 얻기 위하여 이 공정을 4번 혹은 그 이상 실시하였다.

② 수열합성에 의한 제올라이트 멤브레인

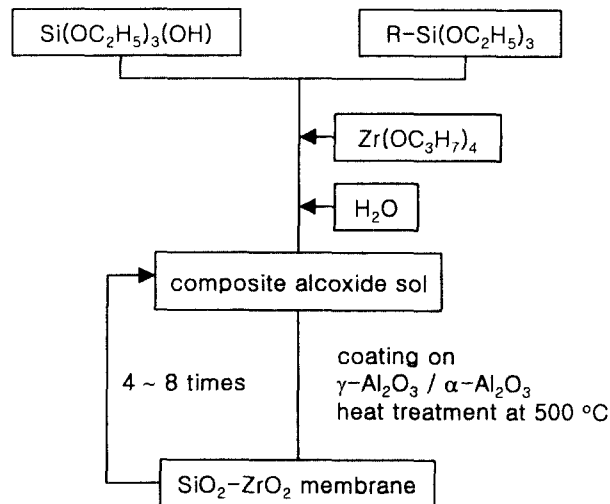


Fig. 2 Preparation procedure for $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ membrane

실리카멤브레인의 준비공정을 그림2에 보여준다. 제올라이트 멤브레인을

합성하기 위한 졸은 sodium hydroxide 와 tetra-n-propyl ammonium bromide(TPABr)의 혼합물에 colloidal silicate를 첨가함으로써 준비되었다. 졸의 조성은 몰비로 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{TPABr}:\text{H}_2\text{O}=0.05:0.1:1.80$ 이었다. 수열합성은 오토크레이브에서 알루미나 지지체에 170°C 에서 72시간동안 행하여졌다. 얻어진 멤브레인은 순수로 세척되고 50°C 에서 건조되었다. 그 다음에 60°C 에서 소결되어 TPABr을 날려 보냈다.

③ 양극산화법으로 얻어진 알루미나 멤브레인

순도 99%이고 두께 0.2mm의 알루미나판을 에탄올로 세척한 뒤 증류수로 씻어 내고 0.1mol/l CrO_3 , 0.1mol/l H_3PO_4 와 0.1mol/l H_2SO_4 를 1:1:1의 부피비로 혼합한 용액으로 80°C 에서 10분동안 전기화학법으로 세척하였다. 세척후 판을 증류수로 다시 한번 수세한 뒤 판의 한쪽면을 전해질용액으로써 황산에 넣어 DC와 pulse전압을 인가하여 양극산화시켰다.

(2) 물질동정 및 투과율 측정

얻어진 각종 멤브레인에 대한 기공크기분포 및 기공율측정을 질소흡착등온선법(N_2 adsorption isotherms, NAIs)으로 상대압력 10^{-8} 에서 0.975의 범

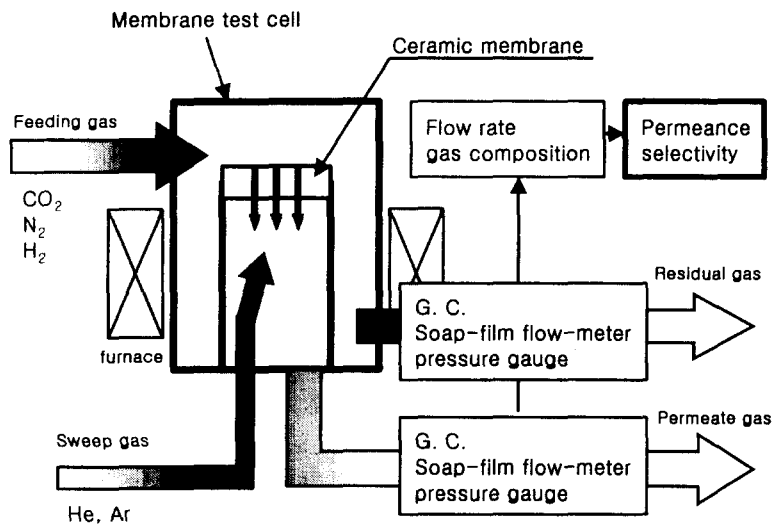


Fig. 3 Apparatus for the gas separation properties

위에서 측정되었다.

멤브레인의 조직관찰은 주사형전자현미경(Scanning electron microscope, SEM)에 의해 행해졌다. 투과율측정은 그림3에서 보여주는 장치를 이용하여 실온에서 350℃의 온도범위에서 수행되었다. CO₂와 N₂의 몰비가 동일한 기체혼합물을 공급가스로 해 투과특성이 평가되었다.

3. 결과 및 토론

(1) 멤브레인의 물질동정

실리카-질코니아 멤브레인의 단면에 대한 전자현미경사진을 그림4에 실었

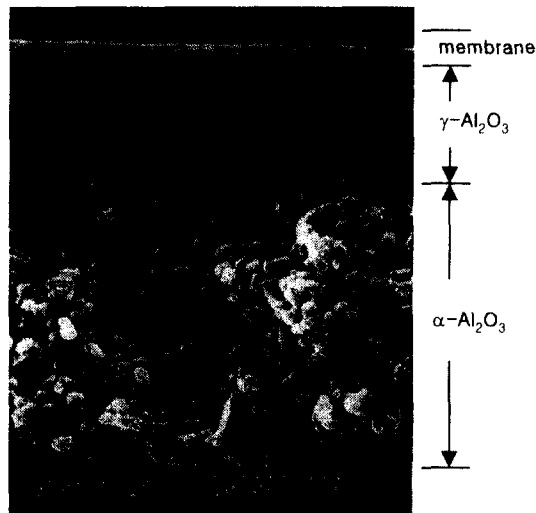


Fig. 4 SEM image of the SiO₂-ZrO₂ membrane

다. 멤브레인의 두께는 약 0.5μm 정도였으며 알루미나 지지체 위에 치밀한 멤브레인 층이 형성되어 있음을 알 수 있었다. 실리카-질코니아, MFI-제올라이트 및 양극산화 알루미나 멤브레인의 비표면적과 물리적특성들을 표1에 정리해 두었다. 제작된 멤브레인의 있어서 평균기공크기는 약 5Å이었다.

Table 1 Characterization of the membranes

membrane	support	average pore size (Å)	specific surface area (m ² /g)	porosity (%)	thickness of membrane (μm)
silica-zirconia	alumina	5	640	60	0.5
MFI-zeolite	alumina	5	460	40	5
anodic alumina	self standing	5	30	3	0.004

(2) 투과특성

이산화탄소 및 질소에 대한 기체투과유래 대한 측정결과를 그림5에서 보여 준다. 실리카-질코니아 멤브레인은, 350°C에서 이산화탄소에 대한 값이 $3 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 이고 질소에 대한 값이 $1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 였다. 실온에서의 투과율 측정값은 이산화탄소와 질소에 대해 각각 약 2배 와 2배정도로 감소함을 보였다. 제올라이트 멤브레인은 실온에서의 측정값이 다른 멤브레인 보다 더 높은 투과율을 나타내었다. 온도의 증가

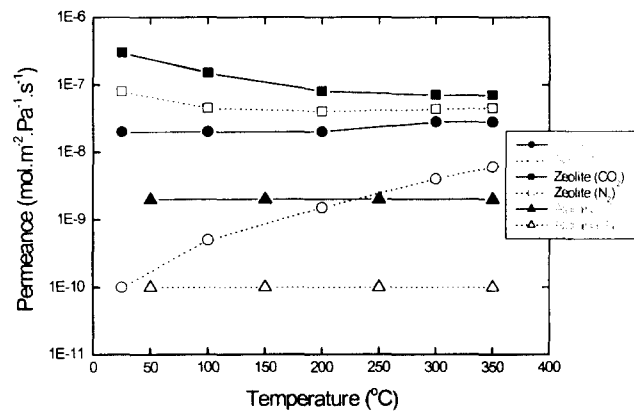


Fig. 5 Permeance for the membranes as a function of measuring temperature

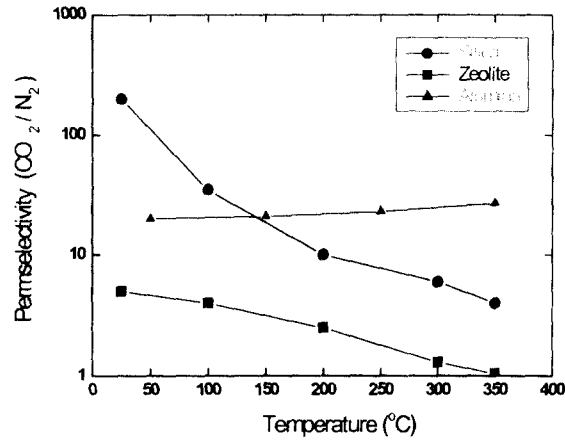


Fig. 6 Permselectivity for the membranes as a function of measuring temperature

에 따라 제올라이트의 투과율은 감소하였다.

투과율의 측정결과에 따르면, 그 투과메커니즘이 실리카-질코니아 멤브레인에 대해서는 활성확산, 제올라이트 멤브레인에 대해서는 표면확산으로 생각된다. 한편, 양극산화 알루미늄 멤브레인은 위의 두 메커니즘과는 완전히 다른 거동을 보여준다.

이산화탄소와 질소의 투과율로부터 계산된 투과계수비를 그림6에 나타내었다. 실온에서는 실리카-질코니아 와 MFI-제올라이트에 대하여 각각 180, 4의 값을 보였고 양극산화 알루미늄 멤브레인에 대해서는 20의 값을 보여 주었다. 그러나 그 값이 350°C에서는 실리카-질코니아에 대해서는 4, 제올라이트에 대해서는 1로 감소하였다.

한편 양극산화 알루미늄 멤브레인의 분리계수비는 실온에서 20이었던 것이 350°C에서는 24로 약간의 증가를 보여 주었다. 투과계수비의 관점에서 보면, 양극산화 알루미늄 멤브레인은 그림1에서 보여주는 프로세스에서 고온 이산화탄소를 분리하는 가장 유망한 재료이다. 그러나 실제의 가스분리 프로세스에 적용하기 위해서는 몇 가지 문제점을 가지고 있다. 그 중의 하나가 멤브레인에 가해지는 고압차를 견딜만큼 충분한 구조안정성을 가지고 있지 못한 점이다. 또한 양극산화 알루미늄 멤브레인의 이산화탄소에 대한 낮은 투과유속을 들 수 있다.

이산화탄소 분리에 사용되기 위한 멤브레인은 질소에 대한 이산화탄소의 분리계수비가 높아야 한다. 양극산화 알루미늄 멤브레인의 경우에는, 펄스 전압 양극산화법에 의해 기공크기의 미세조정이 가능하고 미세기공에 대한 기공율의 증가가 기대된다. 한편 멤브레인에 이산화탄소의 친화력이 주어지면 고온에서의 높은 선택율이 기대되어 실리카-질코니아 멤브레인에 이산화탄소 친화력을 주기 위해서는 기본적인 유기배위자 및 금속 산화물을 포함하는 Si 알콕사이드를 이용하는 연구 등도 보고되고 있다. 또한 제올라이트 멤브레인에 있어서의 결함의 감소는 분리계수비를 증가시킬 수 있을 것이다. 그 대책으로서 미아크로 시드 사입법(Micro seeds implant) 등의 방법으로 결함이 없는 제올라이트 멤브레인 등의 기술개발도 필요할 것으로 생각된다.

4. 결론

실리카-질코니아, MFI-제올라이트, 양극산화 알루미늄 멤브레인 등을 졸-겔법, 수열합성법 및 양극산화법으로 제조하였으며 이들 막의 평균 기공크기는 5Å 정도였다.

기체투과 메커니즘은 실리카-질코니아 및 제올라이트 멤브레인에 대하여 각각 활성화 확산 및 표면확산으로 생각되나 양극산화 알루미늄 멤브레인에 대해서는 아직 그 투과 메커니즘이 확실하게 밝혀지지 않고 있다. 지금까지의 연구결과로는 양극산화 알루미늄 멤브레인이 고온에서 이산화탄소를 분리하는 재료로서 가장 유망한 재료로서 생각되나 낮은 유속과 높은 압력차에 견딜만한 충분한 내구성이 문제로서 남는다. 한편, 실리카-질코니아 와 MFI-제올라이트 멤브레인은 충분한 구조안정성을 가지고 있기 때문에 투과특성을 높이기 위한 이산화탄소 친화력을 부여하는 기술 등이 개발된다면 위의 두 재료 또한 고온 이산화탄소 분리에 가능성이 있는 재료로서 생각된다.

5. 참고문헌

1. Proposal for "Research and Development of High Temperature CO₂ Separation, Recovery and Recycling Technology" (1992)
2. M. Asaeda et al., Proc. of ICOM'96, S-18-1K (1996).
3. S. Morooka et al., Proc. of "Maku" Symp. '96, 218 (1996)
4. K Kusakabe et al., J. Memb. Sci., 115, 61 (1996)
5. M. Matsukata et al., Stud. Surf. Sci. Catal., 84, 1184 (1996)
6. H. Kita et al., J. Mater. Sci. Lett., 14, 206 (1995)