

미세공 표면개질에 의한 CO₂ 선택투과분리 실리카막의 합성

김성수¹, 최현교¹, 박홍채¹, 김태옥¹, 서봉국²

부산가톨릭대학교 산업환경시스템학부,

¹부산대학교 무기재료공학과, ²동경대학 화학시스템공학과

1. 서론

최근, 지구온난화의 주요 원인물질로 알려진 탄산가스의 배출규제와 관련하여 고정 발생원으로부터 탄산가스의 분리·회수법이 검토되고 있다. 무기막을 이용한 고온 탄산가스 분리는 에너지 저소비형 공정일 뿐만 아니라 고온기체가 얻어지므로 촉매반응에 의한 탄산가스 이용기술과 조합될 경우에는 현열을 떨어뜨리지 않고 이용할 수 있으므로 유리하다. 지금까지 개발된 무기 막들의 CO₂/N₂ 분리계수는 Knudsen 확산에 의한 이론적 분리계수를 조금 웃도는 수준이거나, CO₂ 투과 속도가 낮아서 실제 이용하기에는 분리성능이 충분하지 못하다. 우수한 CO₂ 선택 투과 막을 개발하기 위해서는 세공경 제어뿐만 아니라, CO₂의 표면확산을 촉진시키기 위한 세공 표면 개질 처리가 병행되어야 한다.

본 연구에서는 고온 CO₂/N₂ 분리 막을 개발하기 위해, CVD법을 이용한 silica 막의 합성 과정에서 TEOS에 ethanol, 물, 산을 첨가하여 silica 막의 세공 구조 및 화학적 특성을 제어하고, 그 막의 CO₂, N₂의 투과 분리 특성을 평가하였다.

2. 실험

본 연구에서는 기체 투과막의 지지체로서 다공질 α -alumina(NOK Co. Japan)판에 γ -alumina를 코팅하여 사용하였다 (Kim et al. 1998). Aluminum isopropoxide를 출발원료로 하여 Yoldas법에 의해 제조한 γ -alumina 막은 평균 세공경 5-7nm였다. Silica 막은 TEOS에 ethanol, 물, 산을 첨가한 혼합 용액을 기화시켜, 300-600°C에서 강제 유동을 동반하는 기상 화학 증착법(CVD)에 의해 지지판 세공에 합성하였다. 반응이 진행되면서 지지판 세공경이 감소하게 되고, 그 결과 지지판 내부 압력(P_{fe})이 점점 감소하여 보다 효과적으로 막의 합성이 가능하게 된다. Alumina 지지판에 합성한 막은 CO₂, N₂ 기체 투과 실험을 통해서 선택 투과 특성을 평가하였다. 막 합성 장치 및 기체 투과 실험에 관해서는 이전의 연구에 자세히 보고되어 있다 (Kim et al. 1998).

3. 결과 및 고찰

CVD 합성 silica 막의 CO₂ 선택 투과 특성을 향상시키기 위해, TEOS(1mol)-ethanol(1mol)-H₂O(0.25mol) 혼합용액에 HCl(0.01mol)을 첨가하여 300°C, P_{fe}=170~600 Pa의 조건에서 합성한 막의 투과속도를 Fig. 1에 나타내었다. P_{fe}의 감소에 따라 N₂, CO₂ 투과속도가 감소하고 있으나 N₂보다 CO₂의 투과속도가 큰 값을 보이고 있다. 특히, P_{fe}=300 Pa에서 합성한 막의 실온에서 CO₂ 투과속도가 2.5×10⁷mol/m²·s·Pa 이었으며 N₂에 대한 CO₂의 분리계수는 2.91로 높은 투과속도와 분리능을 나타내고 있다. TEOS만

으로 합성한 막에서는 낮은 CO₂ 투과속도 영역에서도 CO₂보다 N₂가 우선적으로 투과하였다 (Sea et al. 1996). 출발 원료에 ethanol, H₂O 및 HCl의 첨가에 의해 합성한 silica 막 세공 표면의 친수성이 증가하여, CO₂의 표면 확산 증대에 의해 CO₂ 투과 속도 및 CO₂/N₂ 분리계수가 증가한 것으로 생각된다. 막의 합성 조건, P_{fe}의 변화에 따른 CO₂/N₂ 분리계수의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 투과 온도가 높아질수록 CO₂의 표면확산이 감소하여 CO₂ 선택 투과 성능이 저하되는 경향을 나타내고 있다. 높은 P_{fe} 영역의 막에서는 Knudsen 확산과 표면 확산이 경쟁적으로 작용하여, CO₂ 선택성이 저하되는 것으로 생각된다.

고성능 고온 CO₂ 선택 분리막을 실용화하기 위해서는, CO₂와 친화력이 있는 silica 원료를 이용하여 고온 안정한 표면 개질 및 더 정밀한 세공제어를 통해 분리계수 및 투과속도를 더 향상시킬 필요가 있다.

4. 결론

다공질 지지체로 α -alumina관 상에 제조한 γ -alumina film에 CO₂의 우수한 투과속도 및 N₂에 대한 높은 선택도를 나타내는 막을 제조하고자 TEOS에 ethanol, H₂O, HCl 첨가에 따른 표면개질 silica 막을 300°C에서 강제유동 CVD법으로 합성하였다. P_{fe}=300 Pa에서 합성한 개질 silica 막은 30°C에서 CO₂ 투과속도 및 CO₂/N₂ 분리 계수가 각각 $2.50 \times 10^7 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$, 3.0으로 CO₂ 선택투과 성능이 개선되었다. Silica 원료인 TEOS에 ethanol, H₂O 및 HCl의 첨가에 의한 CVD silica 막 세공 표면의 친수성기 증가로 인해, CO₂의 표면 확산을 증대시킴으로서 CO₂ 선택투과 성능을 향상시킬 수 있었다.

참고문헌

Kim, S.-S. et al., 1998, Hydrogen Permeance of Silica Membrane Prepared by Chemical Vapor Deposition Method on an α -Alumina Support TubeJ. Korean Env. Sci. Soc., 7, 669-677.

Sea, B.-K et al., 1996,, Gas Sep. Purif., 10, 187-195.

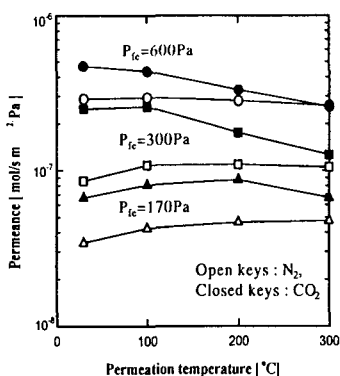


Fig. 1. Gas permeance of silica membrane .

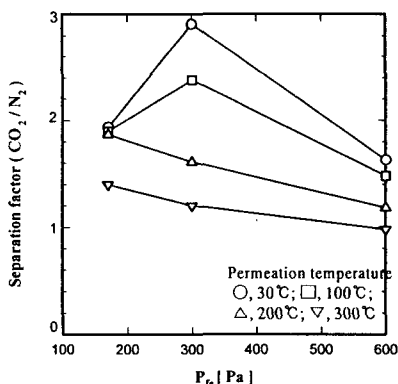


Fig. 2. CO₂ selectivity vs. final evacuation pressure (P_{fe}) .