

## 고순도 산소제조용 ITM 및 공정개발

김종기, 설부용, 박정훈 \*

한국에너지기술연구원 청정에너지연구부

### Development of ITM material and process for producing high purity oxygen

Jong-Gi Kim, Bu Yong Sung, Jung Hoon Park \*

*Clean Energy Research Department, Korea Institute of Energy Research(KIER),  
Yeosung P.O Box 107, Taejeon 305-343, Korea*

#### 요 약

이산화탄소 규제 대응 전략으로, 배출되는 온실가스를 분리, 회수, 처리하는 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 현재 이산화탄소 저감 연구는 공정개발 초기부터 이산화탄소 배출을 방지하거나 분리하기 쉬운 형태로 설계하는 방식으로 전환되고 있다. 그 예로 고온 순산소 연소 시스템이 제안되었다. 이는 CO<sub>2</sub>를 가장 효과적으로 저감시키는 방법 중의 하나로 연소에 사용되는 산화제로 순산소를 사용하여 원료를 절감할 수 있고 산소를 사용하기 때문에 배가스 중에 질소분율이 감소하여 배가스에 의한 현열손실을 줄일 수 있으며 또한 배가스 현열을 회수하여 산소를 고온으로 예열시켜 에너지를 추가적으로 절감할 수 있다. 이를 위해 산소를 선택적으로 투과시켜 고순도 산소를 제조할 수 있을 뿐만 아니라 산소제조 장치비를 절감할 수 있는 ITM (Ion Transport Membrane) 산소제 및 산소 투과 공정을 개발하고자 한다.

#### 1. 서 론

ITM을 이용한 산소제조 기술은 기존의 산소제조 공정에 비하여 에너지 소모가 적고 공정이 단순하며 장치비가 적게 드는 장점이 있어서 최근들어 미국, 일본, 유럽등의 선진국에서 ITM 소재 및 공정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 1980년대 후반부터 미국 DOE, 일본 NEDO 등에서 국가적 차원에서 고온 ITM 연구에 대한 투자가 시작되었으면 현재 미국의 경우 Air Product, BP, Ceramtec 등의 회사에서 실용화 적용연구를 수행하고 있는 상

태이다. 그러나 현재 국내의 경우에는 ITM에 활용 가능한 소재 개발 등의 기초연구가 수행되었으며, 저가로 분말을 제조할 수 있는 기초 분말합성 기술이 개발되어있는 실정이다.

ITM 소재의 기본 구조는 기체의 투과 흐름이 원활하도록 다공성의 지지체 위에 산소이온만을 선택적으로 투과할 수 있는 치밀한 ITM 소재가 코팅된 구조로 구성되어 있다. 즉 이 분리막의 양면에 산소 분압차를 유지하면 산소 농도구배 차이로 산소만이 선택적으로 투과되어 산소 분압이 낮은 쪽에서 고순도의 산소를 얻어낼 수 있다. 이러한 ITM 소재 및 공정은 기존의 PSA, 침냉법 등의 산소제조 공정보다 낮은 공정비로 고순도의 산소를 제조할 수 있으므로 저가의 순산소 제조 연구로써 필요성이 매우 높다고 할 수 있다.

본 연구에서는 700°C 이상의 고온에서 장시간 조업가능한 신소재 제조 장치 개발을 달성하기 위해서 페롭스카이트 분말과 ITM 미세구조 제어를 통해 산소 투과도 0.5 cc/cm<sup>2</sup>·min을 갖는 dense ITM 소재와 구조체 및 직경 1 inch의 평판형 분리막을 개발한 후 산소분리실험용장치에 적용하여 성능, 안정성 및 내구성 평가를 하고자 한다.

## 2. 실험 및 방법

ITM 분말을 제조하기 위해 고상 반응법(Solid state reaction method)을 이용하였다. ITM 소재의 조성은 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>(LSCF 6428)와 La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>(LSGF 7364)의 두가지 조성을 선택하였다. 출발원료로 LaO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, GaO<sub>3</sub> 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 화학조성비에 맞게 칭량하고 이소프로판 알콜과 지르코니아 볼과 함께 24시간동안 습식으로 혼합하였다. 혼합분말은 각각 1000°C 및 1150°C에서 12시간 동안 열처리하여 분말을 하소(calcination) 하였고, 하소된 분말을 다시 이소프로판 알콜을 milling media로 하여 48시간동안 습식 ball milling 하였다. 제조된 분말을 1인치 직경을 갖는 원통형 금속몰드를 이용하여 일축가압 성형하였으며 이후 225MPa의 압력으로 정수압 성형하여 최종성형체를 제조하였다. 제조된 성형체는 대기중에서 각각 1300°C 및 1500°C에서 소결하였다. 고상반응법으로 제조된 ITM 분말의 입도 및 형상을 관찰하기 위해서 레이저 입도 분석기(Fritsch, Anaysetee 22, Germany) 및 비표면적 분석기(Quantachrom, Quantasorb, U. S. A.)를 이용하였고, 분말의 미세구조와 분리막의 소결체의 결정구조를 확인하기 위해 X-선 회절 분석기를 이용하여 확인하였다.

제조된 ITM을 적용하기 위한 산소분리 장치는 장치 중앙에 ITM 산소투과반응기가 위치하고 전 열기에 의해 700°C 이상으로 가열되며 공기는 질소와 산소의 비를 79:21로 조절한 인공 공기를 upstream 방향으로 He gas를 down stream 방향으로 유입하여 투과실험을 수행하였다. 공급가스의 유량을 MFC에 의해 조절되고 압력은 back pressure regulator에 의해 원하는 압력으로 고정할 수 있다. 분리막을 통과한 산소는 sweep 가스에 의해 운반되어 냉각기를 거쳐 80~100 mesh molecular sieve 5A로 충전한 길이 6ft 컬럼으로 gas chromatography에서 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

고상반응법으로 제조된 분말의 레이저 입도 분석 및 비표면적 분석결과, LSCF분말의 평균입도는 약  $0.93\mu\text{m}$ , 비표면적은  $2.25\text{ m}^2/\text{g}$ 으로 분석되어 졌으며, LSGF 분말의 평균 입도는 약  $4.48\mu\text{m}$ , 비표면적은  $1.863\text{ m}^2/\text{g}$ 으로 측정되었다. SEM을 통하여 관찰한 결과 두 분말 모두 submicron 크기의 입자들이 상호 응집되어 있음을 확인하였다. 따라서 초기 분말에 있어서 LSCF의 분말이 더 미세하게 제조되었음을 알 수 있었다. 분리막의 소결체의 결정구조를 확인하기 위해 X-선 회절 분석기를 이용하여 확인하였다. 각 소결조건에서 소결된 LSCF 및 LSGF 분리막들의 X-선 회절 분석결과를 통해 두 소결체 모두 기본적으로 페롭스카이트형 결정구조를 보여주고 있었다.

산소투과량은 온도 증가에 따라서 선형적인 결과를 보여주고 있어 LSCF는  $900^\circ\text{C}$ 에서 최고  $0.26\text{ cc}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 의 산소 투과량을 보였으며, LSGF는  $950^\circ\text{C}$ 에서  $0.26\text{ cc}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 의 산소 투과량을 보여주어 LSCF의 산소투과량이 더 많다는 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

고상반응법으로 제조된 LSCF 6428과 LSGF 7382 분말은 모두 페롭스카이트 결정구조를 나타내었으며 입도분석과 비표면적 분석결과  $0.93\mu\text{m}$ 와  $2.25\text{ m}^2/\text{g}$ ,  $4.48\mu\text{m}$ 와  $1.863\text{ m}^2/\text{g}$ 의 값을 가졌다. 두 분말 모두 submicron 크기의 입자들이 상호 응집되어 있음을 확인할 수 있었다. 제조된 LSCF 6428 분리막은 고온에서 산소 분압차에 의해  $900^\circ\text{C}$ 에서 최고  $0.26\text{ cc}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 의 산소투과유속을 보였다. 반면 LSGF 7382 분리막은 상대적으로 적은 산소투과율을 보여주었다.

#### 참고문헌

1. Paul N. Dyer, R. E. Richards, S. L. Russ, D. M. Taylor, "Ion Transport Membrane Technology for Oxygen Separation and syngas Production." Solid state Ionics 134, 21 (2000).
2. A. C. Bose, R. E. Richards, a.F. Sammells, M. Schwarts, "Beyond State-of-the art Gas Separation Processes using Ion-Transport Membranes", Desalination 144, 91 (2002)

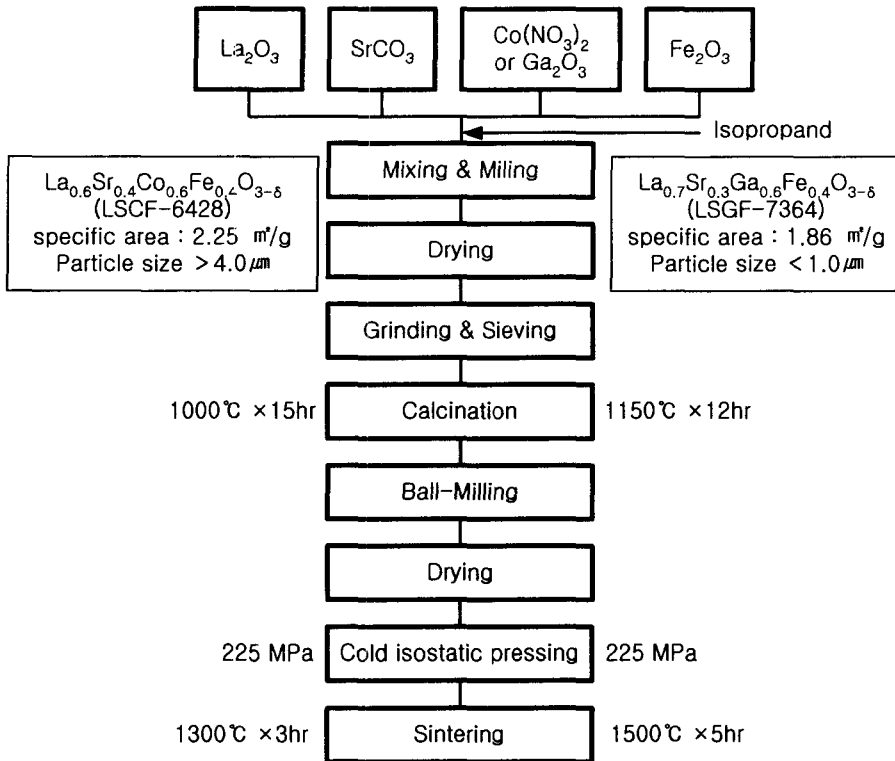


Fig. 1 Flow diagram of LSCF 6428 and LSGF 7364 membranes using solid state reaction.

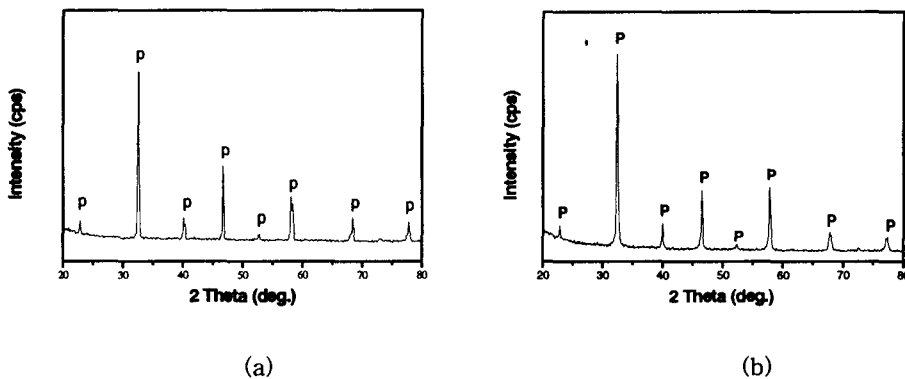
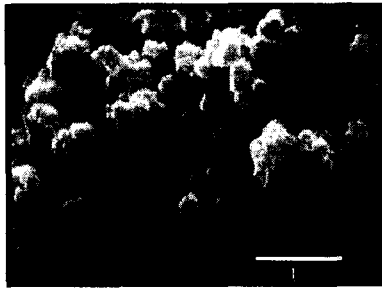
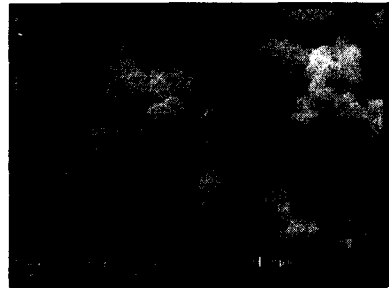


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of calcined powders (a) LSCF 6428 and (b) LSGF 7364.



(a)



(b)

Fig. 3. SEM micrographs of powders : (a) LSCF 6428 and (b) LSGF 7364.

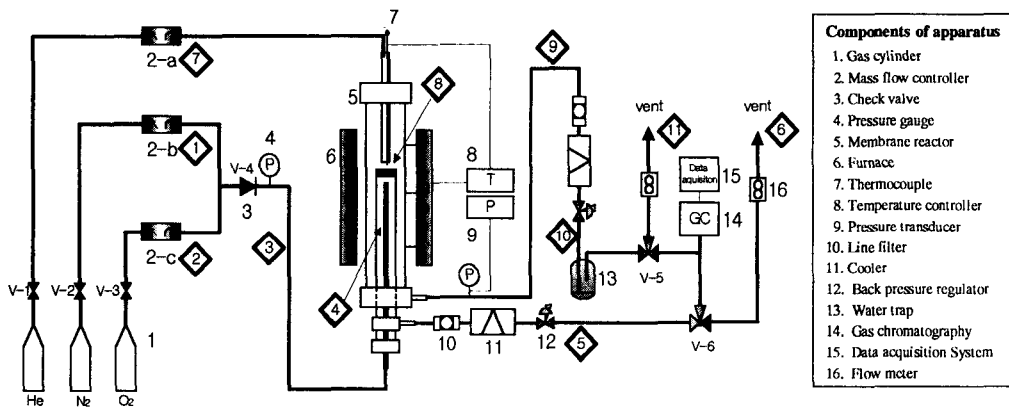


Fig. 4. Schematic diagram of ITM experimental equipment.