

물질전과정평가(MLCA)를 통한 TiN 복합수소 분리막의 환경성 평가

김민겸¹ · 한정흠¹ · 이영환¹ · 손종태² · 홍태환^{1,*}

¹한국교통대학교 화공신소재고분자공학부 신소재공학전공

²한국교통대학교 화공신소재고분자공학부 나노소재고분자공학전공

Evaluation of TiN Hydrogen Permeation Membrane by MLCA(Material Life Cycle Assessment)

Min Gyeom Kim¹ · Jeong Heum Han¹ · Young Hwan Lee¹ · Jong Tae Son² · Tae Whan Hong^{1,*}

¹Department of Materials Science and Engineering, Korea National University of Transportation

²Department of Nano Polymer Science & Engineering, Korea National University of Transportation

ABSTRACT: In this study, Material life cycle evaluation was performed to analyze the environmental impact characteristics of TiN-Zr membrane manufacturing process. The software of MLCA was Gabi. Through this, environmental impact assessment was performed for each process. Transition metal nitride have been researched extensively because of their properties. Among these, TiN has the most attention. TiN is a ceramic materials which possess the good combination of physical and chemical properties, such as high melting point, high hardness, and relatively low specific gravity, high wear resistance and high corrosion resistance. With these properties, TiN plays an important role in functional materials for application in separation hydrogen from fossil fuel. Precursor TiN was synthesized by sol-gel method and zirconium was coated by ball mill method. The metallurgical, physical and thermodynamic characteristics of the membranes were analyzed by using Scanning Electron Microscope (SEM), X-ray Diffraction (XRD), Gas Chromatograph System. As a result of characterization and normalization, environmental impacts were 94% in MAETP (Marine Aquatic Ecotoxicity), 2% FAETP (Freshwater Aquatic Ecotoxicity), 2% HTP (Human Toxicity Potential). TiN fabrication process appears to have a direct or indirect impact on the human body. It is believed that the greatest impact that HTP can have on human is the carcinogenic properties. This shows that electricity use has a great influence on ecosystem impact. TiN-Zr was analyzed in Eco-Indicator '99 (EI99) and CML 2001 methodology.

Key words: 물질전과정평가, 티타늄 질화물, 지르코늄, 지르코늄 코발트, 수소분리막, 줄겔법

1. 서 론

현대 산업사회를 지탱하는 주요 에너지의 형태는 석탄, 석유, 천연가스와 같은 화석연료이다. 화석연료의 수요는 산업의 발달과 고도화에 따라 수요가 폭등하고 있으며, 국제 사회의 주요 분쟁 이슈가 되기도 한다¹⁾. 한편, 화석 에너지 수요가 높은 국가일수록 다량의 온실가스를 배출하고 그에 따른 사회경제적 비용의 증가와 환경문제에 직면하고 있는 것도 현실이다. 국제에너지기구(International Energy Agency, IEA)의 2015년 에너지기술전망(Energy Technology Perspectives, ETP)에 따르면 지구 기온 상승을 2°C 이하로 유지하기 위해서는 이산화탄소 배출량을 2012년 대비 60%를 감축해야 한다고 경고하고 있다²⁾. 따라서 환경오염을 감소시키기 위해 지속 가능한 개발(sustainable development)을 영위하기 위한 다양한 노력들이 선진각국에서 보고되고 있다. 특히 국제화되고 정치화된 에너지 위기 및 환경오염 문제를 극복하기 위해서 수소 에너지가 주목 받고 있다. 수소는 화석연료와는 상이하게 자연 상태에서 바로 사용할 수 없고 일차에너지원으로부터 생산하여 내연기관 혹은 연료전지를 통하여 에너지를 생산하며, 부산물로 물만

만들어지는 청정에너지원이다^{3,4)}. 지금까지 알려진 고순도 수소 생산을 위한 가장 적합한 방법 중의 하나는 막 분리를 사용하여 메탄을 개질기나 석탄 가스화 중에 생성된 합성 가스와 같은 수소를 다른 가스와 분리하는 것이다⁵⁾. Pd 및 Pd계 막은 연료 전지 시스템의 연료 개질기의 설계에서 수소 취화 및 수소 취성을 겪지 않으면서 수소의 선택적 침투를 촉진시키는 능력 때문에 채택된 것으로 알려져 있다⁶⁾. 그러나 Pd의 높은 비용으로 인해 Pd 이외의 신규소재가 비용 및 효율적인 요소를 고려하여 새로운 막 개발에 많은 노력을 촉진시켰다. 지르코늄은 열적, 화학적, 기계적 안정성을 향상시키는 이점이 있다. 또한 TiN은 높은 용점(2927), 경도, 내마모성 및 상대적으로 낮은 비중과 같은 물리적 및 화학적 우수한 특성으로 다양한 응용 분야에서 기술 소재에 중요한 역할을 하고 있다. 물질전과정평가(MLCA, Material Life Cycle Assessment)는 어떤 제품이나 서비스 전과정(원료채취, 제품 생산, 사용, 폐기)에 걸친 환경부하 즉, 투입물에 의한 자원 고갈, 배출물에 의한 환경영향을 평가하기 위해 투입, 산출물의 정량적 자료 목록을 작성, 환경영향을 평가하여 환경성표를 개선시키기 위한 대안을 검토하는 과정이라고 할 수 있다. 또한 환경경영 체제

* Corresponding author: 홍태환, 충북 충주시 대학로 50, 국립한국교통대학교 신소재공학과 나노재료연구실, Tel: 043-841-5388, Fax: 043-841-5380, Email: twhong@ut.ac.kr

에 관한 국제 표준화 규격으로 통칭되어지는 ISO 14000 series의 기술적 근간을 이루고 있어 국제적으로 중요시되는 기법이라 할 수 있다⁷⁾.

LCA가 “요람에서 무덤까지”처럼 환경 부하를 측정하는 데 있어 가치 있는 방법이지만 제품 전체 공정에 대한 데이터를 얻고 평가하는데 있어서는 제한이 있다. 모든 제품은 재료로부터 만들어지며 하나의 재료는 서로 다른 기술을 이용하여 만들어 지거나 서로 다른 제품에 사용된다. ECOMATERIALS (Environment Consicuous MATERIALS)를 위한 부품 설계에 적용하기 위한 MLCA는 말 그대로 공정보다 물질, 재료에 중점을 둔 환경 평가 방법으로 소재 연구에 중요한 도구를 제공할 수 있다. 첫 번째는 재료 상태를 위한 평가 기술이며 둘째는 재활용이 가능한 재료의 디자인 기술 그리고 마지막으로 자연과 조화를 이루는 재료이다. 이에 본 연구에서는 줄겔법을 이용하여 제작한 TiN과 Zirconium을 이에 합성하는 과정을 MLCA를 수행하여 잠재적인 환경영향을 평가하고자 한다⁸⁾.

2. 전과정평가 수행

2.1 목적 및 범위정의

TiN을 Sol-gel 합성한 후 Zirconium을 도핑 했을 때의 재활용과 폐기에서 유발되는 환경부하를 정량화하고 환경성을 비교, 분석한다. 또한 주요 원인을 규명하고자 한다.

2.2 특성 평가 결과

합성한 복합재료 분말의 결정구조 분석을 위해 X선 회절분석기를 사용하였고, 20~80°의 조사범위와 1.5405 Å의 Cu Kα를 사용하여 분석하였다. 또한 전계방사형 주사 전자현미경을 통해 합금화된 시료의 표면형상과 입자크기를 관찰하였다. Gas Chromatograph System를 이용하여 분

리막의 투과도를 분석하였다. 입자 크기와 수소 투과도의 상관관계를 연구 보고한 Lu,Yanli 등⁹⁾이 보고한 바에 따르면 나노화된 입자의 반응 비표면적의 증대는 수소의 흡착과 탈착에 용이하다고 한다. 이러한 선행 연구를 참고하여 본 연구의 분리막으로 사용한 Zr doped TiN 나노입자 분말은 수소 투과도 개선에 긍정적으로 기여할 것으로 판단된다.¹⁰⁾

Fig. 3은 TiN, Zr, TiN-Zr, TiN-Zr membrane 복합재료 분말의 XRD 분석결과이다. 각각의 합성 분말 TiN-Zr와 수소분리막 측정 후의 TiN-Zr membrane에서 peak의 면적과 회절 강도에서 큰 변화가 없는 것으로 상의 변화는 나타나지 않는 것으로 판단된다.

2.3 데이터 범주

데이터 범주는 크게 자원, 에너지, 수계 배출물, 대기 배출물 등으로 분류하였다.

2.4 데이터 수집 및 계산

본 연구에서는 네덜란드 Pre consulting 기관에서 개발한 End-point 개념의 Eco-Indicator 99[®] (EI99) 방법론과 CML 2001 방법론을 사용하였다. EI99 방법론에서는 3가지 피해 범주, 인간건강, 생태계 건강, 자원을 범주로 고려하고 있으며 이 범주는 각각 발암성, 호흡기 영향, 기후 변화, 방사능, 오존층, 생태독성, 산성화, 토지 이용, 자원 및

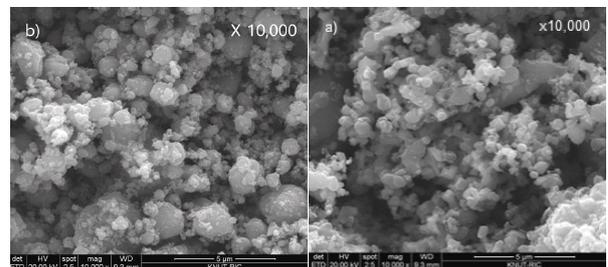


Fig. 2. Fe-SEM of (a) TiN(sol-gel), (b) TiN-Zr composites.

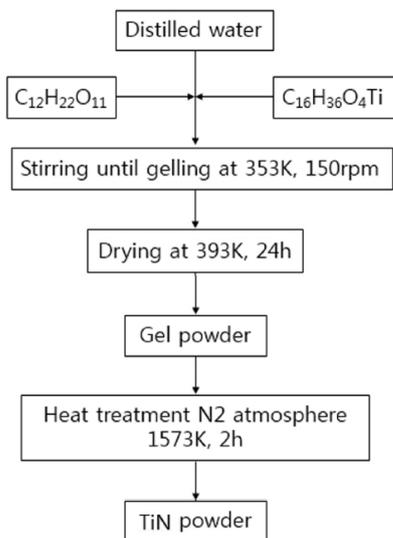


Fig. 1. Flow charts of experimental procedure of TiN.

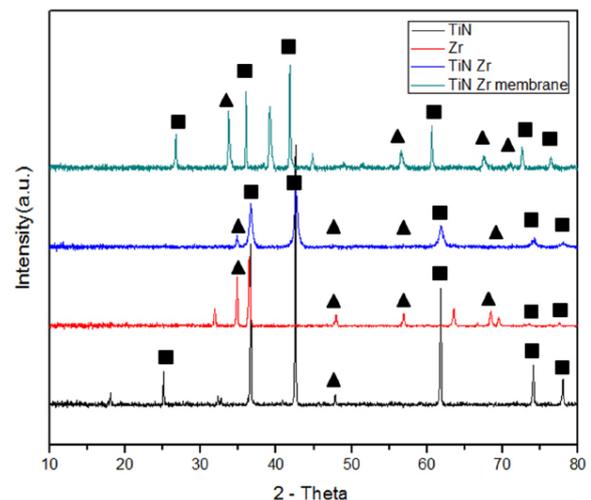


Fig. 3. The results of XRD patterns on TiN, TiN-Zr, TiN-Zr membrane (TiN; ■, Zr; ●).

연료 채취 등으로 나뉜다. 지표로는 인간 건강 범주에서는 인간이 장애를 가지고 살아가는 기간(Disability Adjusted Life Years, DALY)을 지표로 하여 종말점 수준의 지수를 도출하며 생태계 건강에서는 자연계로 오염물질이 배출되어 산성화, 생태독성에 의해 단위면적(m²)당 종이 잠재적으로 사라질 확률(PDF*m²*yr)로 나타나며 자원고갈 범주에서는 자원 1kg을 채취하기 위해 투입되는 잉여 에너지를 지표로 선정한다¹¹⁾. 본 연구에서는 최초 TiN 제조 공정에서 추출된 10g의 전구체와 TiN : Zr = 9 : 1의 mol ratio로 Zr 1.638 g의 공정을 합산하였다. 또한 전력량을 시간과 사용량의 곱으로 계산하였다.

3. 전과정영향평가 및 해석(Life Cycle Impact Assessment & Interpretation)

전과정영향평가의 절차는 분류화, 특성화, 정규화로 진행된다. 이 순서에 맞춰 환경영향을 도출하고 이를 토대로 주요 이슈를 규명하였다. 영향평가 과정에서는 분류화 10개 세부 영향 범주로 분류하였다. 10개의 영향범주로는 무생물 자원고갈(abiotic resource depletion, ARD), 지구 온난화(global warming potential, GWP), 오존층 고갈(stratospheric

ozone depletion potential, ODP), 산성화(acidification potential, ACP), 부영양화(eutrophication potential, EUP), 생태독성(ecotoxicity potential, ETP), 인간독성(human toxicity potential, HTP)이 포함된다. 이 중 생태 독성은 수계생태독성(fresh-water aquatic ecotoxicity potential, FAETP)과 해양생태독성(marine aquatic ecotoxicity potential, MAETP), 토양생태독성(terrestrial ecotoxicity potential, TETP)을 포함하였다⁴⁾.

Fig. 4에서는 전과정 영향 평가방법으로 CML2001을 통하여 해양생태독성(MAETP)이 99.9%로 대부분의 기여도를 보인다. 해양생태독성은 전기의 사용으로 인한 오염으로 나타나기 때문에 공정에서의 전기사용량이 환경 오염에 절대적인 영향을 끼친다.

Fig. 5에서는 EI99 방법론으로 분석하였을 경우에 산성화 지수가 43%로 크게 나타났고 31%의 생태독성이 나타났다. Fig. 6에서는 국가별로 특성화를 하였다. 이를 통하여 대체적으로 네덜란드와 한국이 비슷한 환경상태에 있다는 것을 확인하였다. 이 연구에서 한국에 끼칠 수 있는 가장 위험한 부분은 비생물적 고갈(ADP)이라고 나타났고, 육상생태독성 가능성(TETP)에서는 전혀 문제되지 않는 것으로 확인되었다¹²⁾.

Table 1. Environmental impact category (CML 2001).

| Environmental impact categories | Unit |
|---------------------------------|---------------|
| ARD | Kg/yr |
| GWP | Kg Co2eq |
| ODP | Kg CFC-11 eq |
| POCP | Kg C2H4 eq |
| ACP | Kg So2 eq |
| EUP | Kg PO4 eq |
| FAETP | Kg 1,4-DCB eq |
| MAETP | Kg 1,4-DCB eq |
| TETP | Kg 1,4-DCB eq |
| HTP | Kg 1,4-DCB eq |

Table 2. Environmental impact category Eco-Indicator 99' (EI99).

| Damage categories | Damage unit |
|-------------------------------|------------------------|
| Carcinogenic effect | DALY |
| Respiratory (organic) | DALY |
| Respiratory (inorganic) | DALY |
| Climate change | DALY |
| Ionizing radiation | DALY |
| Ozone depletion | DALY |
| Ecotoxicity | PDF×m ² ×yr |
| Acidification / Nutrification | PDF×m ² ×yr |
| Land-use | PDF×m ² ×yr |
| Minerals | MJ |
| Fossil | MJ |

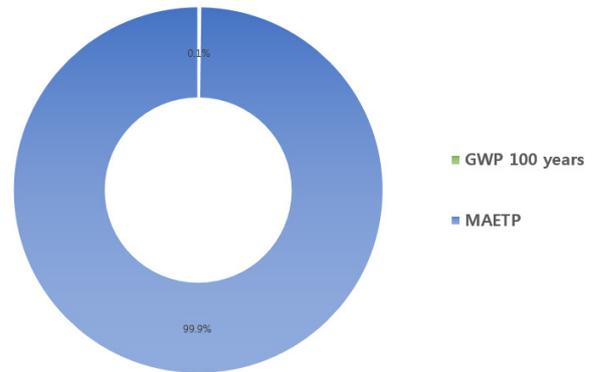


Fig. 4. Impact assessment results for manufacturing process of TiN-Zr by CML 2001.

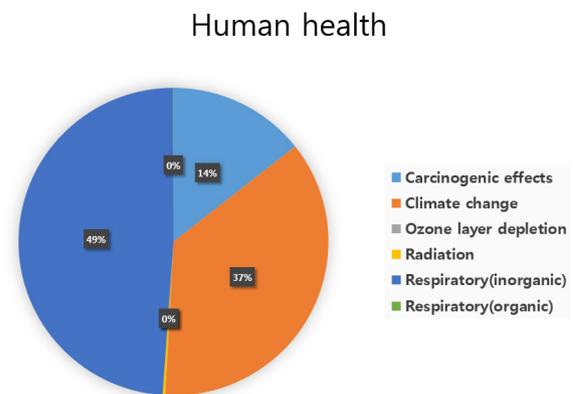


Fig. 5. Environmental impact assessment by Human health (CML 2001).

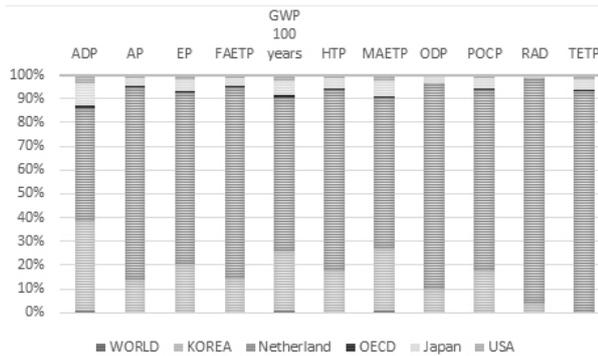


Fig. 6. Environmental impact assessment by country (CML 2001).

4. 결론

본 연구에서는 MLCA 소프트웨어를 통하여 TiN-Zr 합성에 따른 환경오염 평가를 하였다. MLCA 소프트웨어는 Gabi를 사용하였으며, Eco-Indicator 99'와 CML2001 방법을 사용하여 정규화 특성화 결과를 도출하였다. CML2001의 결과로 나타난 해양독성 99.9%는 대부분이 전기사용으로 인한 오염으로 나타났으며, 이를 제외한 다른 부분에서는 극소량의 오염도가 나타났다. 또한 EI99'로 확인한 결과에 따르면 화석연료의 고갈에 대한 부분이 심각하게 나타났다. 이는 지르코늄의 고갈뿐만 아니라 전기사용에 따른 환경오염과 자원고갈 문제가 심각하다는 것을 알 수 있다. 본 연구를 통하여 TiN-Zr 공정에서의 환경오염 문제점을 찾을 수 있었고 이를 통하여 소결과정에서의 전기사용 감소 또는 소결온도의 조절을 통한 절약 등의 환경보호를 모색해 볼 수 있다.

REFERENCES

- 1) Dyer, P. N., Richards, R. E., Russek, S. L., and Taylor, D. M, Ion Transport Membrane Technology for Oxygen Separation and Syngas Production, *Solid State Ionics* VOL.134.1, p. 21-33.

- 2) International Energy Agency (IEA), *Energy Technology Perspective 2015*, Paris.
- 3) Balat, M, Potential Importance of Hydrogen as a Future Solution to Environmental And Transportation Problems, *Int. J. Hydrogen Energy* VOL.33(15), p. 4013-4029.
- 4) Demirbas, A., and Dincer, K, Sustainable Greed Diesel: A Futuristic View, *Energy Sources Part A* VOL. 30(13), p. 1233-1241.
- 5) Ryi, S.-K., Han, J.-Y., Kim, C.-H., Lim, H. K., and Jung, H.-Y, Technical Trends of Hydrogen Production, *J. Clean Technol* VOL. 23(2), p. 121-132.
- 6) Shigeyuki, U., Matsuda, T., and Kikuchi. E, Hydrogen Permeable Palladium-Silver Alloy Membrane Supported on Porous Ceramics, *J. Memb. Sci* VOL. 56.3, p. 315 ~ 325.4.
- 7) Lee, S. H., and Jo, Y. M, Review of National Policies on the Utilization of Waste Metal Resources, *KIC News* VOL. 13(1), p. 2-9.
- 8) Lee, S.-S., Lee, N.-R., Kim, K.-I., and Hong, T.-W, Environmental Impacts Assessment of ITO (Indium Tin Oxide) using Material Life Cycle Assessment, *Clean Technol* VOL. 18(1), p. 69-75.
- 9) Lu, Y., Gou, M., Bai, R., Zhang, Y., and Chen, Z., Firstprinciples Study of Hydrogen Behavior in Vanadium-Based Binary Alloy Membranes for hydrogen separation, *Int. J. Hydro. Energy* VOL. 42(36), p. 22925-22932.
- 10) Kim, K.-I., Kim, Y.-S., and Hong, T.-W., Hydrogenation Properties on MgHx-Sc₂O₃ Composites by Mechanical Alloying, *Trans. Korean Hydro. and New Energy Soc* VOL. 21(2), p. 81-88.
- 11) Jeong, S.-J., Lee, J.-Y., Sohn, J.-S., and Hur, T., Life Cycle Assessments of Long-term and Short-term Environmental Impacts for the Incineration of Spent Li-ion Batteries (LIBs), *Korean Ind. and Eng. Chem* VOL. 17(2), p. 163-169.
- 12) Y. S. Lee, S. S. Lee, B. H. Lee, S. Jung, T. W. Hong, Evaluation of Hydrogenation Properties on Mg₂NiHx-Graphene Composites by Mechanical Alloying, *Transactions of the Korean hydrogen and new energy society* VOL. 25, p. 19-21.