

기획특집 - 이산화탄소 포집기술

연소 후 이산화탄소 포집기술 현황

민 병 무

한국에너지기술연구원, 기후변화기술연구본부

Status of CO₂ Capturing Technologies in Post Combustion

Byoung Moo Min

Climate Change Technologies R&D Division, Korea Institute of Energy Research

Abstract: 지구 온난화방지를 위한 국제적인 협약인 기후변화협약의 이행수단인 교토의정서가 2005년 2월부터 발효하고, 세계 온실효과에 지대한 영향을 미치는 이산화탄소에 대한 배출규제가 예상되고 있다. 이와 같은 이산화탄소의 배출원은 에너지 분야에서 주로 배출되므로, 연소설비 후단에서의 이산화탄소 포집과 처리는 향후 기후변화협약의 이행에 매우 중요한 역할을 하고 있다. 본 고에서는 연소 후 포집기술에 대한 기본적인 기술적 특성과 개발기술의 특성 등을 분석함으로써, 현재의 기술수준 파악과 향후 이 분야의 기술개발 방향을 설정에 도움을 주고자 한다.

Keywords: carbon dioxide, CCS, post-combustion, absorption, adsorption

1. 서 론

기후변화협약의 이행수단인 교토의정서가 2005년 2월부터 발효하므로, 기후변화협약상 Annex-I 그룹으로 분류된 국가들 가운데 일부는 온실가스 배출규제 의무를 받게 될 것이며, 우리나라를 포함한 선진 개도국들에 대한 온실가스 배출규제에 대한 의무부과도 본격적으로 거론되고 있다. 특히, 우리나라는 OECD회원국이며, 2005년 세계 9위의 이산화탄소 배출국(5.9억톤-CO₂/년)임과 동시에 OECD국가 중 1990년 대비 가장 높은 이산화탄소 배출 증가율(90.1%)을 기록하고 있어, 세계 10위권의 경제규모를 갖는 국가로, 다른 선진국으로부터 지구온난화방지에 대한 적극적인 노력과 대응을 요구받고 있다[1].

이산화탄소의 주배출원은 화석연료를 이용하는 에너지분야인데, 이로부터 이산화탄소의 배출을 저감시킬 수 있는 방안은 에너지 절약

기술 도입, 신·재생에너지 이용확대와 원자력과 같은 비탄소 에너지원의 이용확대가 거론될 수 있으나, 기술의 한계성과 세계 에너지원의 부존특성을 감안하면, 이산화탄소를 궁극적으로 포집하여 처리하는 기술인 CCS (Carbon dioxide Capture & Storage)기술의 적용은 필연적이다.

이와 같은 CCS기술의 중요성은 이미 IEA보고서에서 제시하고 있는데, 여러 가지 시나리오 중에서 2050년 세계적으로 감축되어야 할 이산화탄소의 감축 목표량 32 Gt-CO₂ 중 각 분야에서 CCS기술로 저감 가능량은 약 22%인 것으로 보고하고 있으며, 특히 발전분야에서의 CCS기술로 저감되는량은 전체 목표량의 약 12%에 달하는 것으로 예측하고 있다[2].

CCS기술은 기본적으로 이산화탄소의 포집과 운반·수송 및 격리개념에서의 저장으로 구분되어 있으며, 이 중에서 이산화탄소의 포집기술은 연소시스템 또는 배출공정 중 이산화탄소 분리공정의 적용위치에 따라 크게 연

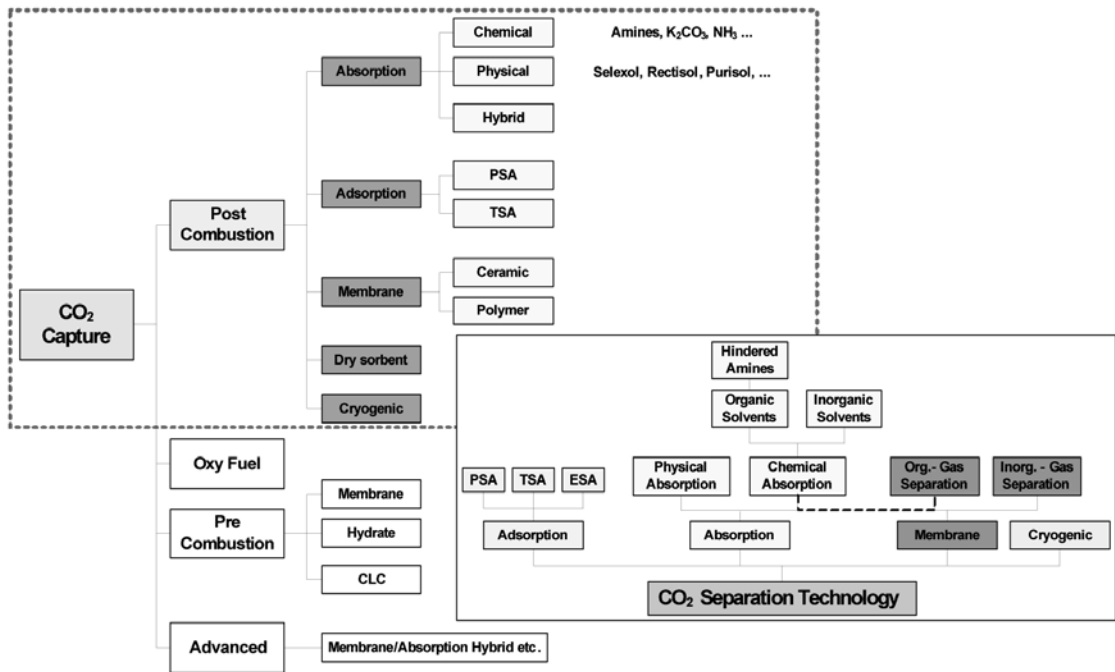


Figure 1. 연소 후 이산화탄소 포집기술의 분류체계.

소 전, 연소 후, 연소 중(순산소 연소)으로 세분화된 기술분야 중, 본 고에서는 연소 후에서의 이산화탄소 포집기술을 중심으로 기술적, 경제적인 특성을 비교 검토하였다.

연소 후 이산화탄소 포집기술은 화석연료의 연소로부터 발생하는 연소 배가스 또는 공정 가스 중에 포함된 이산화탄소를 분리가 가능한 기술을 적용하여 선택적으로 이산화탄소를 포집, 회수하는 기술인데, 일반적으로 연소 배가스 또는 공정가스는 공정 특성상 공정의 마지막 부분에서 집중화되어 고정원으로 배출되는 특징에 따라 이산화탄소의 포집이 비교적 효과적으로 이루어질 수 있으며, 연소후 포집기술로 적용할 수 있는 기술은 Figure 1과 같다.

이 그림에서 보는 바와 같이 연소 후 포집 공정에 적용할 수 있는 기술은 기존의 가스 분리기술은 모두 적용이 가능하나, 경제적 기술적 특성에 따라 적용 상 제한적인 요소가 있을 수 있으며, 다른 적용분야에 비하여 적용 기술이 다양하다는 특성이 있다. 대표적인 경

우로 석탄발전 시스템에서의 이산화탄소 포집을 위하여 분류된 분리 기술별 적용위치를 참고적으로 Figure 2에 제시하였다.

2. 연소 배가스 및 연소 후 포집기술의 특성

2.1. 연소 배가스 특성

2005년 국내에서 발생한 이산화탄소 순 배출량은 5.33억 톤인데, 이 중에서 에너지 연소 분야에서 배출한 이산화탄소의 양은 4.91억 톤으로, 전체 이산화탄소 배출량의 약 92%을 차지하고 있으며[3], 연소 배가스의 배출특성이 집중적으로 대규모로 배출되는 점을 고려하여 향후 국가 온실가스 배출규제 시 우선적으로 이산화탄소 포집기술이 적용될 수 있는 분야로 평가되고 있다.

이와 같은 연소 배가스로부터 이산화탄소를 포집하는 연소 후 포집기술은 배출되는 연소 배가스의 특성에 따라 포집기술의 선정과 운

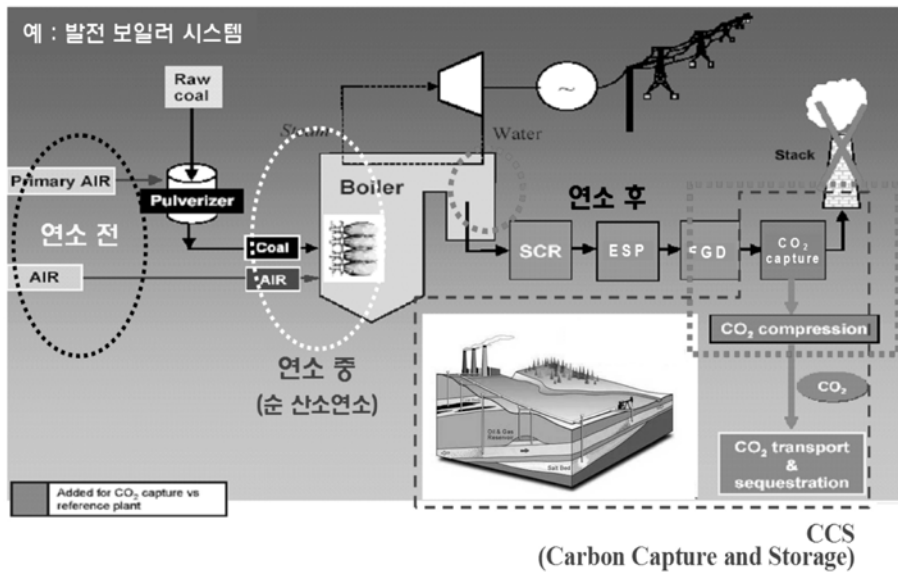


Figure 2. 석탄화력 발전시스템에서 포집기술의 적용에.

전조건 및 공정 구성 등에 영향을 받고 있는데, 연소 배가스의 특성은 사용연료에 따라 그 조성이 변하고 있다는 것은 이미 잘 알려진 사실이다. 일반적으로 국내 화력발전소에서 사용하는 대표적인 연료인 석탄, 석유 및 천연가스를 연소하는 경우에 대하여 각 연료의 특성과 연소 배가스의 특성을 Table 1에 제시하였다[4].

또한, 배출되는 연소 배가스의 특성 중에서 이산화탄소의 농도와 함께 배가스의 압력과 온도는 이산화탄소 포집기술의 선정에 매우 중요한 역할을 하고 있는데, 이와 같은 특성은 분리공정에서 분리효율에 이산화탄소의 분압과 온도가 직접적으로 영향을 주기 때문이다. 일반적으로 연소 배가스는 대부분이 약 80~100 °C의 온도와 대기압과 동일하거나 약간 높은 압력으로 배출되고 있으며, 석유화학공정 또는 석탄 가스화공정보다는 배출압력과 온도가 매우 낮은 것이 특징이다.

참고적으로 연소 후 포집과 유사한 형태로 적용되는 공정가스는 공정에 따라 이산화탄소의 농도가 상이한데, 일반적으로 이산화탄소의

배출이 많은 시멘트공정인 경우는 약 25~30% 정도의 이산화탄소가 배가스 중에 포함되어 있고, 철강공정에서 배출되는 고로가스에는 약 25% 정도의 이산화탄소가 포함되어 있으며, 배출압력은 공정에 따라서 약간의 차이가 있을 수 있다.

특히, 연소 배가스 중에 포함된 황산화물과 질소산화물 및 수분 등과 같은 성분은 흡수제, 흡착제 및 막과 같은 분리매체의 열화에 영향을 주므로 이산화탄소 포집공정의 선정에 중요한 영향인자로 고려되고 있으며, 배출되는 총 배가스 양도 공정 선정에 중요한 변수로 작용하고 있다.

2.2. 연소 후 포집기술의 특성

일반적으로 연소 후 포집기술은 앞에서 언급한 바와 같이 기존의 가스분리 공정인 흡수분리, 흡착분리, 막분리, 증류분리(심냉법), 혼합분리 기술이 모두 적용 가능한 기술인데, 근래에는 흡수분리의 일종으로 고체상의 흡수제를 이용한 건식흡수 기술이 연소 후 포집기술로 개발되고 있으며, 이들 기술에 대한 연소

Table 1. 대표적인 경우 화력발전소 사용연료 특성과 연소배가스 배출 특성

분 류	석 탄						종 유			LNG	
	역청탄			아역청탄			0.3%S	2.38%S	3.5%S		
	A	B	C	A	B	C					
발열량(kcal/kg) (석탄: 인수석)	6,237	6,256	6,177	5,976	5,434	5,685	9,840	9,881	10,277	13,015	
총 수 분	12.06	11.25	9.58	14.95	17.04	19.32	0.13	0.05	0.05	-	
공업 분석	고유수분	4.60	4.87	2.51	8.6	8.95	10.33				
	고정탄소	56.37	55.75	58.77	47.21	45.18	46.55				
	휘발분	31.97	28.17	26.37	39.28	38.81	40.11				
	Ash	7.06	11.21	12.35	4.91	7.07	3.00	0.02	0.02	0.01	
원소 분석 (습식 환산)	C	64.35	62.25	65.96	61.17	56.45	57.17	85.07	85.96	84.37	75.9
	H	4.08	3.74	3.88	4.46	4.11	4.33	11.61	11.26	11.44	23.8
	O	11.94	11.30	7.19	12.90	14.12	15.18	2.62	0.03	0.20	-
	N	0.87	0.67	1.48	1.27	1.15	1.12	0.28	0.15	0.23	0.3
	S	0.20	0.36	0.45	0.69	0.68	0.18	0.27	2.53	3.70	-
	Ash	6.51	10.45	11.46	4.57	6.44	2.70	0.02	0.02	0.01	-
Ao (Sm ³ /kg)	6.42	6.16	6.67	6.21	5.65	5.74	10.58	10.66	10.56	13.11	
m (A/Ao)	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.24	1.24	1.24	1.24	
Gw (Sm ³ /kg)	9.46	9.06	9.73	9.22	8.47	8.64	13.75	13.80	13.69	17.53	
CO ₂ (%)	12.73	12.85	12.67	12.40	12.47	12.38	11.57	11.65	11.53	8.10	
O ₂ (%)	5.70	5.71	5.75	5.65	5.61	5.58	3.80	3.82	3.81	3.70	
N ₂ (%)	75.15	75.27	75.88	74.51	73.96	73.62	75.15	75.38	75.29	73.00	
SO ₂ (ppm)	146.0	274.2	325.1	522.8	565.87	146.0	137.3	1,283.1	1,891.6	-	
H ₂ O (%)	6.41	6.16	5.69	7.43	7.95	8.40	9.47	9.15	9.37	15.21	
NO ₂ (ppm)	150	150	150	150	150	150	200	60	300	20	

후 포집공정으로 적용 시의 장·단점을 간략하게 Table 2에 요약하였다.

이 표에서 보는 바와 같이 연소 후 포집기술로 적용 가능한 모든 기술은 모두 장·단점을 갖고 있으나, 일반적으로 알려진 바에 의하면 공정의 신뢰도나 처리용량 및 경제성을 고려하였을 때, 정성적으로 흡수분리 기술이 다른 기술에 비교하여 우위에 있는 것으로 알려지고 있다.

연소 후 포집기술을 포함한 CCS기술의 적용으로 인한 경제성은 현재 근본적인 문제점으로 부각되고 있으며, 이를 개선하기 위한 기술개발이 선진국을 포함한 세계 여러 국가들에 의하여 활발히 추진되고 있다. 이의 대상은

Table 2에서 제시한 기술적 단점을 극복하기 위한 것들인데, 이와 같은 적용가능 분리기술을 중심으로, 연소 후 포집기술의 기술적 특성과 개발동향에 대하여 다음과 같이 간략히 고찰하여 정리하였다.

2.2.1. 습식 흡수기술

흡수기술은 이산화탄소를 포함하고 있는 연소 배가스와 이산화탄소에 대한 선택성을 갖고 있는 흡수제를 접촉시켜 이산화탄소만을 분리하는 기술로, 크게 흡수제의 성상에 따라 습식과 건식으로 대별되고 있다. 전자는 액상의 흡수제를 이용하는 반면 후자는 고상의 흡수제를 이용하는 기술이며, 실제적으로 습식

Table 2. 각 분리기술별 연소 후 포집 시 장·단점 요약

기 술		장 점	단 점
흡수	습식	- 대용량 가스 처리에 용이 - 이산화탄소 농도변화에 적용성이 큼	- 흡수제 재생에 다량의 에너지 소비 - 흡수제 열화 및 재료부식
	건식	- 저농도 대용량 가스분리 가능 - 고온·고압의 가스시스템에 적용가능	- 장치 및 운전이 복잡 - 기-고 반응으로 반응속도가 느림
흡착		- 장치와 운전이 비교적 간단 - 환경영향 및 에너지 효율 우수	- 비정상상태에서의 운전(분리효율 낮음) - 대용량 처리 곤란 및 흡착제 비활성화
막 분리		- 장치와 운전이 비교적 간단 - 에너지 소비가 적음	- 대용량화 곤란(모듈 복잡체 : 고가 시설비) - 분리막의 열화로 내구성 취약
심냉(증류)		- 투자비가 저렴 - 오랜 경험으로 공정의 신뢰도가 높음	- 에너지 소비가 많음 - 대용량 가스처리에 곤란

흡수기술은 이미 석유화학공정 중 개질 공정에서 적용된 바 있는 기술적 신뢰성이 확보된 기술이다. 다만, 연소 배가스가 아닌 공정가스에서 이산화탄소를 포집하는 특징에 따라서 연소 후 포집기술로 적용하기 위하여 공정의 개선이 필요한 분리기술이다.

이와 같은 습식 흡수기술은 흡수제의 특성에 따라서 화학 및 물리 흡수공정으로 구분되는데, 이는 이산화탄소와 흡수제와의 결합이 화학적 또는 물리적 특성에 의하여 이루어지느냐에 의하여 결정된다. 일반적으로, 이산화탄소의 분압이 낮은 저압에서는 화학 흡수제의 이산화탄소 흡수능이 물리 흡수제보다 훨씬 높은 반면, 고압에서는 물리 흡수제의 흡수능이 훨씬 크며, 연소 배가스와 같이 이산화탄소의 분압이 낮은 경우는 물리 흡수제보다는 화학 흡수제를 이용하는 것이 유리하다.

이러한 흡수제의 특성에 따라서 물리 흡수에서의 주 재생방법은 시스템 내의 압력을 감소시키는데 반해, 화학 흡수에서는 흡수제 재생을 위해 가열이 필요하며, 이처럼 화학 흡수제의 재생에 필요한 에너지로 인하여 에너지 소비량 증가의 원인이 되고 있는데, 일반적으로 많이 적용되고 있는 알칸올 아민류의 흡수제를 이용하는 화학 흡수공정은 Figure 3과 같다.

이와 같은 화학 흡수공정에 이용되는 흡수제로는 주로 유기 아민계 화합물(alkanolam-

ine)인데, 화학 흡수제에 결합된 아민 그룹의 수소와 치환된 정도에 따라 1, 2, 3급 아민으로 구분한다. 대표적으로 1급 알칸올 아민은 MEA (Mono-ethanol amine), 2급 알칸올 아민은 DEA (Di-ethanol amine), 3급 알칸올 아민은 TEA (Tri-ethanol amine)이 있으며, 이들 아민류의 특성을 개선한 다양한 화학 흡수제가 현재 개발되고 있는 가운데 일본에서는 새로운 흡수제(KS-1, 2, 3)를 개발하여 일부는 상용화한 경우도 있다[5].

이들 화학 흡수제의 흡수반응과 재생반응은 일반적인 산염기 중화반응으로 표시할 수 있으며, 간략한 흡수 및 재생반응의 개념은 Figure 3과 같은데, 흡수제 열화의 원인이 되는 HSS (Heat stable salts)는 산 염기 중화반응에서 형성된 염중에서 열적으로 안정한 물질로 주로 황산화물과 같은 불순물에 의하여 생성된다.

한편, 물리 흡수제를 이용하는 물리 흡수분리공정은 이산화탄소의 분압을 조절하여 연소 배가스 또는 공정 가스로부터 이산화탄소를 포집하는 기술인데, 물리 흡수제는 고압의 연료 가스로부터 이산화탄소를 포집하는데 이상적이며, 대부분 환원분위기의 산업공정에 사용되고 있다.

이들 흡수제는 역수성 가스반응 전환기의 후단에서 이산화탄소 분압이 높은 연소 전 회수시스템(예 IGCC)으로부터 이산화탄소를 포

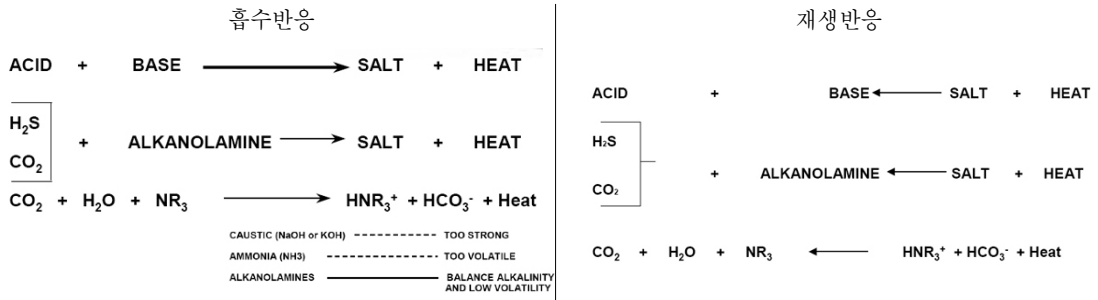
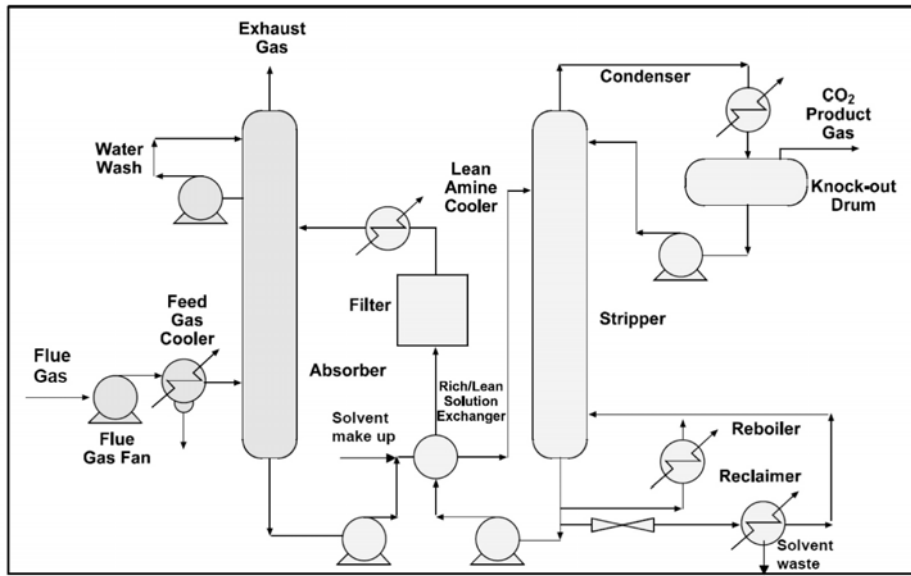


Figure 3. 대표적인 화학 흡수공정의 공정도.

집하는데 적합하며, 물리 흡수제의 대부분은 낮은 증기압과 높은 끓는점을 갖는 유기용매로 이들 물리 흡수제는 이산화탄소와 약하게 결합하므로, 탈거탑에서 단지 약간의 감압 또는 승온으로도 이산화탄소를 쉽게 분리할 수 있어 에너지 손실이 적은 이점이 있다.

대표적 물리 흡수공정으로는 methanol (Rectisol process), dimethylether of polyethylene glycol (Selexol process), propylene carbonate (Fluor process), n-methyl-2-pyrrolidone (NMP-Purisol) 등이 있으며, 이산화탄소 포집용 물리 흡수제는 암모니아 생산 공장 등에서 오랫동안 사용되어 왔고, Rectisol 공정은 합성가스,

수소, 도시가스 처리에 주로 사용되고 있는데, 미국 North Dakota 소재 IGCC발전소는 Rectisol 공정을 적용하여 고 순도의 이산화탄소(5,000 t-CO₂/d)를 포집하여 캐나다 Weyburn유전에 관수송하여 원유 회수증진(EOR)에 사용한 바가 있다. 이와 같은 습식 흡수제의 특성과 운전조건 및 개발자를 Table 3에 제시하였다.

앞에서 제시한 흡수제는 대부분 상용 흡수제로서 주로 석유화학공정에 적용된 흡수제들이다. 이들 흡수제를 연소 배가스와 같이 연소 후 포집기술로 적용하기 위하여서는 연소 배가스에 적합한 흡수제로 개선되어야 하므로 이 분야의 연구가 1990년 초반부터 집중적으

Table 3. 각종 이산화탄소 포집용 흡수공정용 흡수제의 특성 및 운전조건

흡수공정	용매	공정조건 (온도와 압력)	개발자/인가자
화학 흡수제			
유기(아민류)			
MEA	2.5 N MEA와 부식 방지제	~ 40 °C, 상압~중압	Dow Chemical (미국)
Amine Guard (MEA)	5 N MEA와 부식 방지제	~ 40 °C, 상압~중압	Union Carbide (미국)
Econamine (DGA)	6 N DGA	80~120 °C, 6.3 MPa	Societe National Elf Aquitaine (SNEA version) (프랑스)
ADIP (DIPA & MDEA)	2~4 N DIPA 2 N MDEA	35~40 °C, > 0.1 MPa	Shell (네덜란드)
MDEA	2 N MDEA		
Flexisorb/ KS-1, KS-2, KS-3	Hindered amine	MEA와 유사	Exxon (미국) MHI (일본)
무기			
Benfield and versions	K ₂ CO ₃ 와 촉매 Lurgi와 Catacarb (AsO ₃)	70~120 °C, 2~7 MPa	Lurgi (독일), Eickmeyer and Associates (미국), Giammarco Vetrocoke (이태리)
물리화학적 혼합 흡수제			
Sulfinol-D와 Sulfinol-M	DIPA/MDEA, 물과 THT/DEA의 혼합물	> 0.5 MPa	Shell (네덜란드)
Amisol	메탄올과 MEA, DEA, DIPAM/DEA의 혼합물	5/40 °C, 1 > MPa	Lurgi (독일)
물리 흡수제			
Rectisol	Methanol	-10/-70 °C, > 2 Mpa	Lurgi와 Linde (독일), Lotepro Cor. (미국)
Puritol	NMP	-20/+40 °C, > 2 MPa	Lurgi (독일)
Selexol	DMPEG	-40 °C, 2~3 MPa	Union Carbide (미국)
Fluor Solvent	PC	상온이하, 3.1~6.9 MPa	Fluor (미국)

NMP: N-methyl-2-pyrrolidone, DMPEG: dimethyl ethers of polyethylene glycol, PC: Propylene carbonate, MEA: monoethanolamine, DIPA: diisopropanolamine, THT: tetrahydrothiophene, MDEA: methyldiethanolamine, DIPAM: diisopropylamine

로 추진되었다[6].

이들의 연구는 흡수제의 열화 방지와 재생 에너지 감소 및 흡수능의 향상이 목표로 추진되었는데, 이와 같은 연구는 기존의 대표적인 1급 아민인 MEA 흡수제에 비하여 반응속도는 늦으나, 흡수능과 재생 에너지가 낮은 입체장애 아민인 AMP (2-amino 2-methyl propanol)를 기본 물질로 하여 흡수제를 개발하고 있다.

또 다른 흡수제로서 탄산칼륨, 탄산나트륨, 암모니아수 등이 있는데, 이 중 탄산칼륨 공정이 현재 이 분야의 기술시장을 독점하고 있으며, 이 탄산칼륨 공정은 다른 공정에 비하여 흡수제 및 공정구성의 다양성에 의하여 널리 이용되고 있으며, 일반적으로 20~40% 칼륨염 수용액을 사용하고 있다.

최근 암모니아수를 이용한 기술이 미국과

Table 4. 기존 및 신 흡수제의 운전모사 결과 비교

	Fluor's Econamine FG+SM	MHI KS-1
흡수제	MEA 30 wt%	Hindered amine (AMP)
조건	호주탄, 수명 25년, PC 초임계보일러, 설비이용율 85%	
개선사항	- 열재생 방법 개선 - 분할흐름배열(split-flow configuration) - 고농도 MEA 및 개량된 MEA 사용	HA (hindered amine)
충진물	random tower packing	structured packing
대상발전소	현재 상용화된 620 °C의 초초 임계압 증기사이클 기준	
인입 SO ₂	10 ppm	1 ppm
발전출력, MW (without/capture)	758 / 666 (소내부하율 12%)	754 / 676 (10%)
발전효율, % (처리 전/후)	44 / 34.8	43.7 / 35.3
설치비용, \$/kW (without/capture)	1222 / 533	1171 / 687
전력생산비용, c/kWh (without/capture)	4.39 / 1.85	4.28 / 2.02
CO ₂ 배출, g/kWh (without/capture)	743 / 117	747 / 92
CO ₂ 처리비용, \$/tCO ₂ (avoidance)	29.5	30.9

중국 중심으로 부상하고 있는데, 이는 연소 배가스 중에 포함된 불순물에 의한 흡수제의 열화가 적으며, 재생 에너지가 낮은 특징에 의하여 적용을 위한 연구가 진행 중에 있으나, 암모니아의 높은 증기압으로, 공정상 배출되는 암모니아의 농도를 최소화하기 위하여 운전온도를 낮추어야 하는 문제점이 개선되어야 할 과제이고 미국 DOE/NETL, EPRI, ALSTOM, AEP 등에서 상업규모로 추진할 계획이다.

일본 MHI와 Kansai 전력회사에서 개발한 KS-1 흡수제는 이미 천연가스 연소 배가스로부터 이산화탄소를 회수하는 상용화 실적이 있는데, 기존의 화학 흡수제인 Econamine과 이 흡수제를 800 MW급 석탄화력발전소에 적용한 운전모사 결과는 Table 4와 같은데, 이산화탄소를 포집하는데 필요한 에너지 효율에 약간의 우수성이 나타나고 있으나, 유입 연소

배가스 중의 SO₂농도가 1 ppm 정도인 운전상의 제약조건이 제시되고 있다.

2.2.2. 건식 흡수기술

습식 흡수분리 공정에서는 액상의 흡수제를 이용하는 방법대신에 고체 흡수제를 사용하는 공정이 건식흡수공정이다. 건식 흡수제로 금속 산화물(예 CaO), 알칼리 금속 산화물(Na₂O, K₂O)과 탄산 알칼리(Na₂CO₃, K₂CO₃), 리튬 실리케이트와 리튬 지르코네이트 등의 고체 흡수제 등이 개발되었거나, 개발 중에 있으며, 일반적으로 사용되는 건식 흡수제의 기본물질은 알칼리 금속, 알칼리토금속이 주로 이용되고 있고, 실리카의 지지체에 아민계의 화합물을 결합시키거나 담지시키는 흡수제와 은과 같은 귀금속과 리튬 화합물도 이용되고 있다.

400 °C 이상의 고온 합성가스에는 CaO, 리

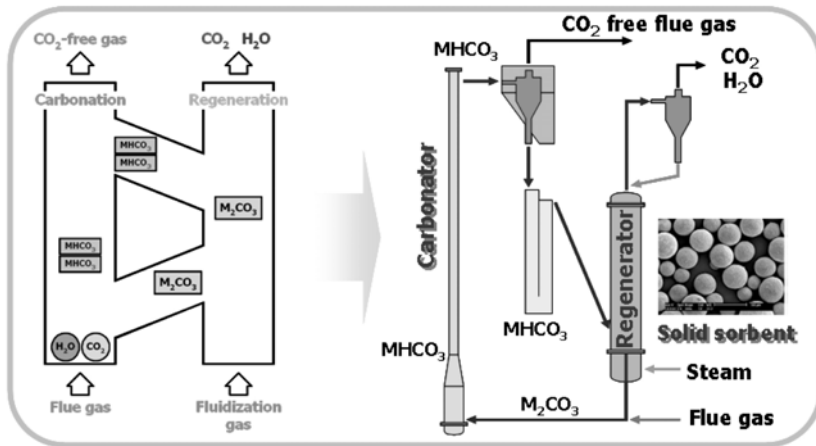


Figure 4. 건식 흡수과정 및 공정도.

튴 실리케이트와 리튴 지르코네이트 등이 사용될 수 있고, 아민 흡수법과 유사한 40~70 °C의 저온영역에서는 탄산 알카리 등이 사용되고 있는데, 최근 국내에서는 중온 영역의 연소 배가스 및 연료가스에 적용할 수 있는 금속산화물 흡수제 개발에 착수하였다.

일반적으로 건식 재생 흡수제를 이용한 흡수공정은 유동층 또는 이동층 공정으로 기체-고체 접촉이 좋고 대량의 연소 배가스(저온저압 가스기류)에서 고온고압의 연료가스(합성가스)에서도 사용할 수 있는 장점이 있으며, 상대적으로 이산화탄소 흡수능이 기존 아민에 비해 크기 때문에 공정의 소형화가 가능한 것으로 알려지고 있으나, 고형의 흡수제를 이동하는 등 운전의 복잡성과 실제공정에서 약 80%의 제거율을 나타내고 있어 이에 대한 개선이 필요한 상황이다. 이러한 건식 흡수기술에 의한 포집 공정도는 Figure 4와 같다[7].

2.2.3. 흡착기술

이산화탄소와 고체 소재의 흡착제 표면에서 분자사이의 친화력에 의하여 선택적으로 이산화탄소가 분리·포집되는 공정으로, 이산화탄소의 선택적 흡착은 온도, 분압, 표면장력 및 기공 크기에 의존하며, 일반적으로 활성탄 또

는 분자체 같은 구형의 고체 흡착제를 충전탑에 충전하여 사용한다.

공정은 흡착과 재생(탈착)과정을 반복하는 반복 사이클로 운전되며, 흡착과 탈착은 물리적 변수들에 의하여 반복되는데, 압력의 변화에 의한 흡착(PSA: pressure swing adsorption)과 흡착제에서 압력을 낮춤으로써 재생이 이루어지는 공정과 낮은 온도에서 흡착하여 가온하여 탈착하는 온도 변화에 의한 흡착(TSA: temperature swing adsorption)공정 및 재생을 저전압 전류를 흡착제에 통과시키는 ESA (electric swing adsorption)공정과 진공을 이용하는 VSA (vacuum swing adsorption)공정이 있다.

PSA, TSA (VSA 포함)공정들은 상업적으로 활용이 가능한 기술로서, 수소 생산, 산소의 대량 분리 및 천연가스에서 CO₂를 분리하는데 널리 이용되고 있으나, ESA는 아직 상업적 활용이 가능한 수준에 이르지 않았지만, 다른 기술들과 비교 시 적은 에너지로 이산화탄소를 포집하는 고급 공정으로 인식되고 있다. 이산화탄소를 포집하는데 ESA에서는 탄소섬유 복합 분자체(CFCMS: carbon fiber composite molecular sieve)을 이용하고 있다.

현재의 기술 수준으로는 흡착 기술은 흡착제

Table 5. 이산화탄소 막분리·포집기술의 각종 배출원의 적용가능성

분리회수기술	원 리	적용 규모 및 배가스	기술상의 과제	비 고	
막 분 리 법	고분자막	<ul style="list-style-type: none"> · 불순물을 많이 포함하는 배가스의 전처리가 필요함. 또한 가압이 필요하므로 소비동력비가 높음. · CO₂ 농도가 큰 배가스에 대해 에너지면에서 유리. · 대용량 배가스로의 적용을 위해서는 막 제조단가를 낮추어야 함. 	<ul style="list-style-type: none"> · 막분리능, 신뢰성과 내구성 향상 	<ul style="list-style-type: none"> · 천연가스와 EOR가스에 적용 	
	액막	<ul style="list-style-type: none"> · CO₂를 선택적으로 이송하여 물질을 지지하는 막에 의해 CO₂ 분리 	<ul style="list-style-type: none"> · 고분자막에 비해 투과계수가 높고 CO₂의 분리 선택도가 우수함. 아직 연구단계에 있으며, 실용화를 위해서는 안정성 및 투과속도와 관련된 연구가 필요. 	<ul style="list-style-type: none"> · CO₂ 투과속도 및 CO₂/N₂ 투과계수 비 향상 · 안정성의 향상 	<ul style="list-style-type: none"> · 기초연구단계
	무기막	<ul style="list-style-type: none"> · 무기막을 이용하여 분자, 표면확산 등에 의한 CO₂ 분리 	<ul style="list-style-type: none"> · 내열, 내식성이 우수하여 고온 배가스로부터 CO₂를 분리하는데 적합함. 단, 가압이 필요하여 석탄가스화에 의한 가압연료가스에도 적합함. 	<ul style="list-style-type: none"> · 투과·분리메커니즘 규명 · CO₂ 투과속도 및 CO₂/N₂ 투과계수 비 향상 	<ul style="list-style-type: none"> · 고온배가스 적용 검토

의 이산화탄소의 선택도와 흡착능이 낮으며, 대규모 배출원에서 많은 량의 연소 배가스를 가압하여야 하는 등의 문제로 인하여 대규모 배가스 중의 이산화탄소를 회수하는 데는 적합하지 않고, 소규모 배출원에 대한 이산화탄소 포집공정으로서는 적합한 것으로 알려지고 있다.

이와 같은 흡착분리기술에 대한 기술개발은 그 동안 이산화탄소의 흡착능이 좋은 흡착제의 개발과 공정의 Scale-up 및 펌프 및 압축기의 효율 향상 등으로 소비 에너지에 대한 절약을 유도하였는데, 결과적으로는 흡착공정에 대하여 전반적으로 약 50%의 에너지 절약이 가능한 것으로 보고하고 있으나, 연소 후 포집공정으로 적용하기 위하여서는 연소 배가스 중에 포함된 수분 등과 같은 흡착방해 성분의 제거와 흡착제의 표면 구조변화 등으로 인한 흡착능의 개선 등의 기술개발이 필요한 것으로 보고되고 있다[8].

2.2.4. 막분리기술

이 기술은 선택성과 특정 투과율을 갖는 장

벽 막(barrier film)을 이용하는 것으로, 막의 종류와 시스템의 특성에 따라 공정의 차이는 있을 수 있으나, 모든 이산화탄소 포집공정에 적용이 가능하다. 다만, 다른 포집공정에 비교하여 가압을 하여야 하고, 낮은 선택도 및 분리막의 대형화가 문제점으로 제시되고 있어 연소 배가스와 같은 저압의 가스 분리공정에는 한계가 있는 것으로 알려지고 있는데, 이러한 막분리 기술의 문제점은 Table 5와 같다.

이러한 특성에 의하여 막분리 기술은 또 연소전 이산화탄소 포집시스템과 같이 고압의 운전이 가능한 시스템에서의 적용이 용이하나, 막소재의 개발을 통하여 이와 같은 문제점을 해결하고자 기술개발이 추진되고 있는데, 이들의 내용은 다음과 같다.

- 고온 치밀질 이온전도성/탄소체 이산화탄소 분리막

무기질 분리막으로서 제올라이트, 알루미늄, 카본 또는 실리카 등에 대한 연구가 진행되었는데, 제올라이트는 기공의 형상구조에 의해 투

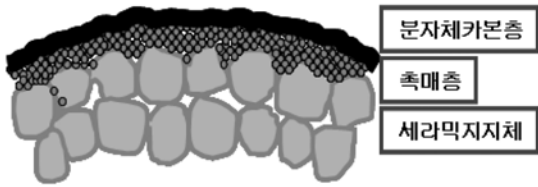


Figure 5. 탄소체 분리막.

과 유속이 제한받고, 질소와 이산화탄소의 분자 크기가 유사하여 선택성이 높지 않은 단점이 있다. 또한 다중벽 카본나노튜브(MWCNT)의 층진 베드를 이용하는 경우도 보고 되고 있으나 무기분리막을 배가스에 적용하기 위해서는 선택성, 투과도 및 화학적 안정성 측면에서 성능 개선이 요구된다.

고온에서 선택적으로 이산화탄소를 분리하기 위해서 기존에 사용하던 기공 구조를 이용하는 것이 아닌, 치밀한 구조체의 분리막이 필요하다. 즉, pin hole이 없는 활성층을 가지며 지지체를 통한 저항이 적고 기계적, 화학적으로 안정한 탄소분리막과 이온의 전도 특성을 이용하여 혼합기체 중 특정기체를 분리하는 이온전도성 분리막이 있다. 이온전도는 열적 활성화 공정으로서 온도의 증가에 따라 가속되며, 그 구동력은 전기화학적 포텐셜(분압)의 구배가 된다.

탄소체 분리막은 Figure 5와 같이 얇고 결점이 없는 활성층을 만들기 위해 hydrocarbon을 CVD로 세라믹 표면에 증착시켜 분자체 카본막을 생성시킨다. 분자체 막에 의해 직경의 차가 많은 수소와 이산화탄소, 메탄 등의 분리가 쉽게 일어난다. 이산화탄소, 메탄 등의 기체는 선택적 분리를 위해 지지체와 분자체 카본막 사이에 중간층인 촉매층을 첨가하므로써 막의 투과도와 분리 선택도가 개선된다.

치밀질 이온전도성 분리막을 이용한 이산화탄소 분리기술은 이산화탄소 회수 방안의 일환으로서 연소 후에 배출되는 혼합가스(연소 배가스)로부터 이산화탄소를 치밀질의 분리막을 이용하여 400 °C~650 °C의 고온에서 선택

적으로 분리하는 기술이다. 따라서 종래의 기공구조형 분리막과 분리기구가 상이하여, 이론적으로 질소분자가 분리막을 통하여 이동될 수 없으므로 무한대의 이산화탄소 선택성을 갖는 특징이 있다.

치밀질 이온전도성 분리막을 이용한 CO₂ 분리기술은 크게 2종류의 분리기술로 구분할 수 있다. 먼저 염기성 산화물을 이용한 고온의 CO₂ 분리기술은 Figure 6a와 같다. 즉, 고온에서 Li₂MO₃와 같은 염기성 산화물 분리막을 이용하여 이산화탄소와 질소 등이 포함된 연소가스를 흡수한 후 반대편으로 이산화탄소만을 배출하는 분리막 기술에 대한 연구이다.

다른 치밀질 이온전도성 분리막 기술은 Figure 6b와 같이 이산화탄소의 이온형태인 탄산이온이 이동될 수 있는 용융상태의 탄산염(carbonate salts)과 전자전도체의 복합구조로 구성되며, 고온에서 전도 현상을 이용하는 기술이다. 즉, 탄산이온이 이동될 수 있는 용융탄산염을 전자전도성을 갖고 있는 페롭스카이트 구조의 세라믹스를 지지체로 이용하여 분리막을 제조한 후 이산화탄소와 질소 등이 포함된 연소가스를 흡수한 후 반대편으로 이산화탄소만을 배출하는 분리막 기술이다.

- 저온용 반응/분자체 복합 폴리머 분리막

고분자막의 경우 막모듈의 대량생산이 가능하고 막의 가격도 아주 저렴하므로 대량으로 배출되는 이산화탄소의 분리회수에 아주 적합한 공정인데, 폴리설폰, 폴리이미드 등의 상용화된 이산화탄소 분리용 고분자막 소재는 공간배열의 무질서도와 이산화탄소에 대한 가소화 현상으로 기체간의 선택도가 낮아 이산화탄소의 회수에 경제성이 부족하여 적용을 하지 못하고 있다.

최근 유럽, 미국, 일본 등에서 높은 이산화탄소에 대한 높은 반응성 및 용해성을 가진 새로운 고분자막이 활발히 연구되고 있으며 기존 고분자소재의 투과성과 선택성의 한계를 획기적으로 뛰어넘는 결과를 보이고 있다.

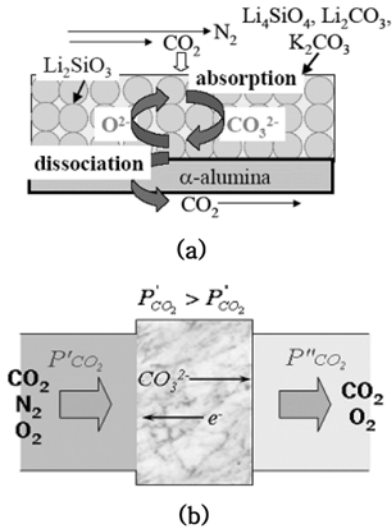


Figure 6. 치밀질 이온전도성 분리막.

이산화탄소에 대한 선택적 반응성이 있는 아민계 콤플렉스 막, ion liquids를 함유한 액막, 미세 가역반응 나노캐리어 하이브리드 소재막, Mixed materix 계열의 새로운 반응/분자체 복합 폴리머 막소재를 개발하고 이를 복합막화 함으로써 이산화탄소의 투과도 200 barrer, 이산화탄소/질소의 선택도를 100 이상으로 높이는 결과가 예상되고 있다.

이 밖에도 분리막과 화학 흡수공정이 결합된 혼성막 분리공정이 개발되고 있으며, 이는 막분리의 적용에 한계성인 투과속도와 선택도를 향상시키기 위한 방법으로, 이 공정에 적용되는 분리막은 나노세공의 무기막이 주로 이용되고 있다.

2.2.5. 심냉 분리기술(증류법)

이산화탄소의 임계 온도는 31.1 °C이고, 삼중점은 -56.6 °C인데, 고 농도의 이산화탄소 가스 기류를 압력과 온도(냉동/가열)를 미세하게 조작하여 선택적으로 액화하고 증류하여 포집하는 기술이다. 저온 증류는 이미 고농도(보통 70% 이상)의 이산화탄소가 포함된 가스기류에서 상업적으로 이산화탄소를 분리하는데 이용하고 있으며, 따라서 석탄 또는 천연

가스 보일러에서 배출되는 저농도 이산화탄소 가스기류에서 이산화탄소를 분리하는 데에는 적합하지 않은 기술이다. 즉 냉동에 에너지 소모가 많아 발전소용으로는 비경제적이다.

저온 증류 방식은 직접 액화 또는 초임계 이산화탄소를 생산할 수 있어 수송선 또는 파이프라인을 통한 경제적 이동이 가능한 잇점이 있어, 향후 저온 증류의 유망한 분야로서 연소 전 이산화탄소 회수 또는 순산소 연소 같은 높은 분압을 갖는 가스에서의 이산화탄소를 분리하는데 유용하게 쓰일 것으로 기대되고 있다.

3. 연소 후 포집기술의 선정

연소 포집기술의 선정을 위하여 고려되어야 할 사항은 크게 2가지로 구분된다. 첫 번째는 기술의 신뢰성이며 다음으로는 경제적 특성이다. 현재 이산화탄소를 연소 배가스로부터 포집하기 위한 상용공정은 극히 제한적으로 운전되거나 실제로 운전되지 않고 있는 상태이다. 따라서 기술적 신뢰성은 기존의 유사공정에서 적용되었던 경험에 의하여 판단되어야 한다. 예로서 MEA공정인 경우는 석유화학공정과 천연가스 정제공정에서의 적용사례를 참고할 수 있다.

또한, 경제적 특성도 지금까지 제시되고 있는 연소 후 이산화탄소 포집에 대한 경제성 자료는 모든 CCS기술의 경제성 자료와 같이 공정 모사에 의한 결과이다. 이와 결과는 IPCC에서 발간한 보고서에서도 확인되는 사항으로 동일한 공정이라도 이산화탄소 포집비용의 범위가 광범위하고 존재하고 있으므로, 이산화탄소 포집에 대한 경제성 자료의 신뢰도는 또 다른 판단의 기준이 될 수 있다[10].

이와 같은 연소 후 포집공정의 선정을 위한 판단의 기준이 있더라도, 정량적인 기준치가 없으면 상대비교가 매우 제한적일 수 있다. 특히 기술적 신뢰성에 대하여서는 객관적인 판

Table 6. 포집기술 선정 검토사항

선정기준	세부검토항목
- 기술적 신뢰도	- 적용 규모 - 공정 이용율 - 공정 수명 - 운전 조건 - 처리가스의 제한요소 - 환경영향(대기/수질)
- 경제적 신뢰도 (톤당 포집비용)	- 에너지 소비량 - 시스템 효율저하 - 설치비용 - 운전비용

단의 기준보다 주관적인 기준에 의하여 결정될 경우가 많으며, 경제성 특성을 분석하는 경우에도 분석자의 분석방법 주변환경 등에 의하여 경제성 자료가 크게 변하므로 이를 고려하여 공정이 선정되어야 하는데, 이들을 정리하면 Table 6과 같다.

4. 연소 후 포집기술의 발전 방향

앞에서 언급한 바와 같이 기존의 가스분리 기술을 연소후 포집기술로의 적용이 불가능한 것은 아니다. 이 처럼 기존 기술에서 향후 연소 후 포집기술로의 확실한 적용을 위하여서는 흡수제, 막소재, 흡착제 등과 같은 핵심소재의 개발과 공정화가 필요하다.

이와 같은 기술개발은 향후 세계적으로 문제시 되고 있는 온실가스의 배출저감을 보다 안정화된 기술로 포집하기 위한 것으로, 미국, 일본, EU 등과 같은 선진국에서 이미 막대한 예산으로 기술개발을 추진하고 있으며, 연소 후 포집 뿐만 아니라 연소 전, 또는 연소 중의 포집기술도 개발하고 있는 실정이다. 각국에서 수행하고 있는 주요 기술개발 내용을 정리하면 다음과 같다.

4.1. 미국

미국의 경우는 대부분 DOE 산하기관인

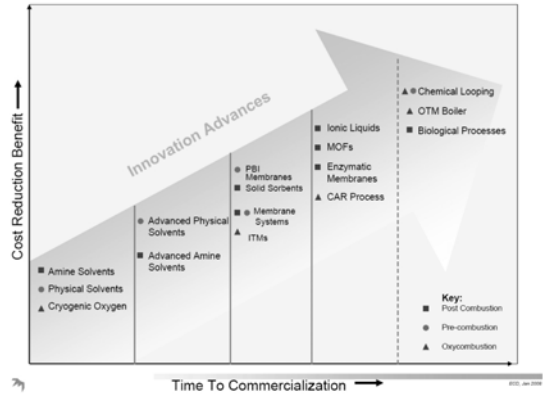


Figure 7. 미국 DOE 포집기술발전 방향.

NETL에서 주도적으로 기술개발을 추진하고 있는데 이들이 밝히고 있는 Breakthrough는 다음과 같은데, 이들의 결과와 함께 Figure 7과 같은 장기적인 추진 목표를 설정하고 추진 중에 있다[11].

- 건식 흡수제 개발 및 적용 : Sodium Bicarbonate Regenerable Sorbents
- 고성능 흡착제 개발 : Metal Organic Frameworks for CO₂ Capture
Metal Monolithic Amine-grafted Zeolites
- 습식 흡수제 개발 : Ionic Liquids as Novel Absorbents

4.2. 일본

일본은 사실 온실가스에 관련된 기술개발을 다른 선진국에 비교하여 보다 빠르게 진행하였다. 이의 결과로 이미 개발된 신 흡수제로 동남아 시장을 공략하고 있으면서 NEDO를 중심으로 계속 기술개발의 박차를 가하고 있는데, 이들이 추진하고 있는 내용은 흡수, 흡착, 막분리 기술에 대하여 장기적인 안목으로 개발하고 있으나, 일본에서는 단기적인 포집기술로서는 화학 흡수공정이 유력한 것으로 판단하고 CCS2020의 계획에 이 내용을 포함하고 있으며, 대표적인 경우로 RITE에서 수행하고 있는 관련과제의 기술개발 활동은 Figure 8과 같다[9].

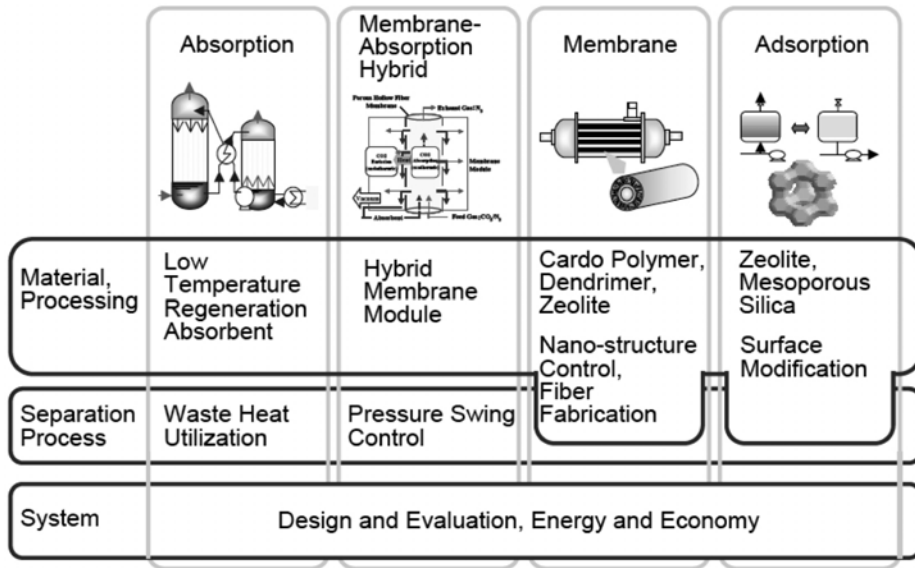


Figure 8. 일본 RITE의 이산화탄소 분리기술 개발내용.

4.3. EU

EU에서는 이산화탄소에 대한 Risk를 경감하기 위하여 공동으로 협력하여 추진하고 있는 상태로, 유럽연합의회로부터 결의된 사업 (Frame Work Projects)을 추진하고 있으며, CCS전반에 걸쳐 기술개발을 추진하고 있으나, 현재는 주로 이산화탄소 저장에 관련된 과제를 추진하고 있다. 이들이 예측하고 있는 연소 후 포집기술의 발전방향을 Table 7에 제시하고 있다[12].

이와 같은 포집기술의 성능향상에 의하여 이 기술을 석탄발전 시스템에 적용하였을 경우, 이산화탄소 포집으로 인한 자체전력소비율을 2015년에는 1995년 대비 약 50% 이상 절감할 수 있는 것으로 예상하고 있는데, 이때의 계산은 발전효율 향상도 포함한 것이다.

앞에서 언급한 바와 같이 연소 후 포집기술은 기존의 기술을 이용하여도 가능하나, 연소 배가스의 특성에 따라 흡수제 또는 흡착제 및 막 소재의 변형이 수반되므로 이에 대한 개선이 필요한 것으로 판단되며, 이에 따른 공정의 개선도 필요한 것으로 예측되고 있다.

이러한 기술개발은 이미 세계적인 수준으로 제시하고 있는 목표치를 능가할 수 있는 새로운 개념의 기술개발을 요구하고 있으며, 우리나라인 경우도 향후 온실가스 저감을 위한 CCS기술의 중요성을 인식하여 새로운 CCS기술개발에 박차를 가하고 있어 이 분야의 기술 수준 향상에 매우 기여함과 동시에 세계시장의 진입의 발판을 마련할 것으로 예상되고 있다.

5. 결 언

기후변화협약의 이행수단인 교토의정서의 발효로 국제적으로 온실가스 배출규제가 확실시되고 있는 이즈음에 지구 온난화에 지대한 영향을 미치는 이산화탄소는 에너지분야에서 주로 배출되고 있으며, 배출되고 있는 이산화탄소 배출저감을 위한 CCS기술 중 연소 후 포집기술은 이산화탄소 배출규제에 중요한 역할을 할 것으로 예상되고 있다.

연소 후 포집기술은 기존의 가스 분리기술이 모두 적용이 가능하나, 이들의 기술적 및

Table 7. 연소 후 포집기술의 포집성능 특성 예측

구 분	1995년	2005년	2015년
Thermal Energy (GJ/ton-CO ₂)	4.2	3.2	2.0
Power Equivalent (kWh/kg-CO ₂)	0.292	0.178	0.083
Power for Capture (kWh/kg-CO ₂)	0.040	0.020	0.010
CO ₂ Compressor (kWh/kg-CO ₂)	0.114	0.108	0.103
Total (kWh/kg-CO₂)	0.446	0.306	0.196

경제적 특성에 따라서 적용 상의 제한적인 요소가 있다. 이와 같은 제한적인 요소를 극복하기 위한 기술개발이 선진국을 중심으로 추진 중에 있으며, 이들 개발기술을 통하여 이산화탄소 포집비용이 획기적으로 감소할 수 있는 결과의 도출도 예상되고 있다.

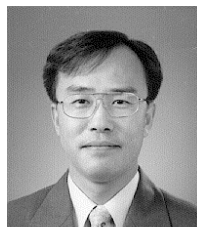
우리나라의 경우도 이미 이러한 추세에 맞추어서 최근 CCS관련 기술개발을 중점 과제화하여 추진하고 있는 것에 편승하여 새로운 개념의 세계적인 연소 후 포집기술 개발이 요구되고 있으며, 이를 위한 연구자 및 기술자들의 지혜와 아이디어 창출이 어느 때보다 절실히 요구되고 있는 실정이다.



참 고 문 헌

1. 기후변화종합대책위원회, 기후변화협약대응 제3차 종합대책 (2006).
2. IEA, Energy Technology Perspectives 2006 - Scenarios & Strategies to 2050, OECD (2006).
3. 대한민국정부, 기후변화협약에 의거한 제3차 대한민국 국가보고서 (2007).
4. 전력연구원, 복합배가스 처리를 위한 화력발전 현황조사 (2004).
5. 산업자원부, CCS기술 현황분석 및 개발전략 보고서 (2007).
6. S. Morimoto, K. Taki, and T. Maruyama, Current Review of CO₂ Separation and Recovery Technologies, Oct. 5, RITE (2002).
7. 한국에너지기술연구원, 대한민국특허 10-2004-0079764 (2006).
8. C. M. White, B. R. Strazisar, E. J. granite, J. S. Hoffman, and H. W. Pennline, Separation and Capture of CO₂ from Large stationary Sources and Sequestration in Geological Formations-Coalbed and Deep Saline Aquifers, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **53**, 645 (2003).
9. S. Kazama, RITE Activities in CO₂ Separation, RITE international Seminar CO₂ Capture from Pressurized Gas Stream, Jan. 14 (2005).
10. B. Metz *et al.*, IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Oct. (2005).
11. NETL, Carbon Capture Technology research and Breakthrough Concepts, Jan. (2008).
12. P. H. M. Feron, Progress in Post-Combustion CO₂ Capture, European CO₂ Capture and Storage Conference toward Zero Emission Power Plants, April 13, (Brussels) (2005).

✧ 저 자 소 개



민 병 무

1994. 2. 서강대학교 대학원 공학박사
 1987. 8. 충남대학교 대학원 공학석사
 1984. 2. 서울산업대 공학사
 1979.12.~현재 한국에너지기술연구원
 책임연구원
 화석연료연구팀장
 연소배가스사업단장
 청정에너지연구부장