

5. 새로운 이산화탄소 회수 기술 (Emerging Technologies)

지금까지 온실가스의 일반현황 및 대표적인 기술인 흡수법, 흡착법, 막분리법을 소개하였다. 현재까지 개발된 이산화탄소 회수기술의 완성도와 국내의 기술수준을 보았을 때 흡수공정이 단시일내에 적용할 수 있는 공정으로 들 수 있으며, 흡착공정은 실증공정을 거친 다음 상용화 공정을 적용할 수 있는 기술로 평가되며, 미래기술로는 막분리기술을 들 수 있다. 이러한 분리기술의 장단점을 요약하면 다음 <표 5-1>과 같다.

<표 5-1> 이산화탄소 분리기술 특성 비교

	흡수	흡착	막분리
장점	·기술성숙도 높음 ·대용량 가스처리 가능	·장치가 간단 ·소규모 가스처리 유리	·장치가 간단하고 조작이 용이 ·모듈화가 가능
단점	·재생에너지 높음 ·흡수액열화 ·장치 부식 심함	·대용량 배가스 처리 어려움 ·탈착에너지 소모 많음	·고가의 분리막 ·분리막 안정성이 낮음 ·대용량 배가스 처리 어려움 ·기체간 분리계수가 낮음

상기 표에서와 같이 각 공정기술별로 다양한 장단점을 가지고 있으며 이를 극복하기 위한 다양한 연구가 진행중이다. 이러한 연구들 중 대표적인 기술을 소개하면 다음과 같다.

5-1. 탄산염시스템(Carbonate-based system)

탄산염시스템은 용액에 용해되어 있는 탄산염과 이산화탄소가 반응하여 중탄산염(bicarbonate)을 생성하는 기술이다. 이러한 중탄산염은 재생시 이산화탄소를 배출하며 탄산염은 다시 사용될 수 있다. 재생시 소요되는 재생에너지는 아민법에 비하여 매우 작은 장점이 있다. Texas 대학의 Rechelle교수는 K_2CO_3 를 용액으로하며 piperazine(PZ)을 이산화탄소 용해를 증진시키는 매개체로 사용한 K_2CO_3/PZ

시스템(K 5 mole, PZ 2.5 mole)을 개발하였다. 이 시스템은 30% MEA 수용액보다 10-30% 빠른 이산화탄소 흡수속도를 보이며 흡수능에서도 만족할만한 성과를 보였다. K₂CO₃/PZ 시스템에서는 아민흡수법보다 산화물 용해도가 작아 용액의 활성감소가 작으나 아민수용액보다 가격이 비싼 단점이 있다. 현재의 연구결과는 30%의 아민수용액에 비하여 40% 높은 흡수능을 보이며 에너지소비는 5% 작은것으로 나타났다(http://www.che.utexas.edu/rochelle_group/index.html참조). 국내에서는 21C 프론티어사업의 지원을 받아 한국에너지기술연구원의 윤여일 박사팀에서 상기시스템을 연구중이며 Rochelle 교수팀보다 성능이 우수한 시스템을 개발하여 현재 국내외 특허출원중이다.

5-2. 수용성 암모니아 공정 (Aqueous Ammonia)

암모니아 공정은 아민수용액공정과 유사하다. 암모니아, 물, 이산화탄소가 반응하여 암모늄중탄산염(ammonium bicarbonate)을 형성한다. 암모니아공정은 아민공정에 비하여 반응열이 작고, 흡착능이 크고, 흡수/재생시 흡수능의 degradation이 작으며, 가격이 싼 장점이 있다. 또한 배가스중에 포함된 SO_x, NO_x와 반응하여 비료 (ammonium sulfate, ammonium nitrate)를 만들 수 있어 부가적인 효과를 얻을 수 있다. 그러나 암모니아는 휘발성이 크기 때문에 배가스를 60-80°F (1 ~ 12°C)정도로 냉각시켜야만 이산화탄소 흡수가 크고 암모니아의 손실을 막을 수 있다. 또한 재생시의 휘발온도보다 높은 온도로 인하여 암모니아의 손실이 발생한다. 따라서 공정중에 발생하는 암모니아의 손실의 억제하기 위한 많은 연구들이 진행 중이다(Resnik et. al., Proceeding of the 23rd Annual International Pittsburgh Coal Conference & J. Environ. Tech. Manage., 4, 89-104, 2006). 또 다른 공정은 Alstom에 의해 개발중인 chilled ammonia 공정이다. 이 공정은 32-50°F (-14 ~ -4°C)의 낮은 온도에서 조업하며 배가스는 이산화탄소 흡수전에 상기온도로 냉각시켜야만 한다. 국내에서는 한국에너지기술연구원의 김종남 박사팀에서 암모니아를 이용한 이산화탄소제거 공정을 개발하여 2008년부터 실제 공정에 적용하는 시험을 수행할 예정이다.

5-3. 새로운 흡착공정 (Novel CO₂ Capture Sorbents)

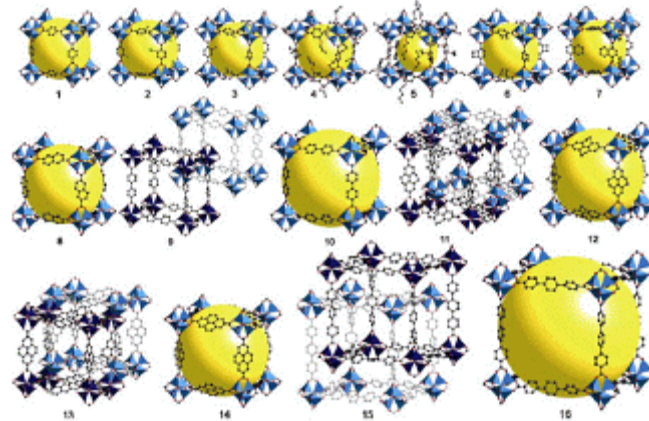
현재까지 이산화탄소 제거를 위한 많은 흡착제가 개발되어 왔으나 흡수법보다 이산화탄소를 흡수하는 능력이 떨어지며, 대규모 공정에 적용하기 어려운 점 때문에 상용화되지 못하고 있다. 미국 NETL에서는 이산화황을 처리하는 FGD(Flue Gas Desulfurization) 후단의 온도 (국내의 경우 약 90℃ 정도)에서 이산화탄소를 용이하게 흡수할 수 있는 아민이 함유된 흡착제(amine enriched sorbent)를 개발하였다. 비표면적이 큰 흡착제에 아민류를 고정하면 아민용액과 이산화탄소와의 흡착면적을 크게 증가시킬 수 있으며 MEA공정보다 에너지 효율면에서 우수한 것으로 보고되었다. 그러나 사용되는 흡착제가 MSM-41같은 실험실 규모에서 제조하거나 상용화된 제품은 가격이 너무 비싼 단점이 있어 이에 대한 추가적인 연구를 필요로 한다.

또한 3장에서 소개한 것과 같이 미국의 Research Triangle Institute (RTI)에서는 Na₂CO₃ 흡착제를 이용한 건식공정을 개발하였으며, 한국에너지연구원의 이창근 박사팀과 한국전력연구원의 위청걸박사팀은 내마모성과 이산화탄소흡수능이 우수한 신 흡착제의 개발과 고속순환유동층을 이용한 이산화탄소 회수 공정개발에 성공하였다.

5-4. 유기 금속 틀 (Metal Organic Framework)

MOF(Metal Organic Framework)이라 불리는 새로운 개념의 하이브리드 물질은 구조가 제어된 금속이온과 유기화합 리간드의 배위결합을 통하여 골격(framework)을 형성한 물질이다[그림 5-1]. 구조적으로 3,000 m²/g 이상의 비표면적을 가지고 있어 기존 이산화탄소 흡착제인 상용 물질 (Zeolite 13X, MAXSORB)의 2배 정도 흡착량을 보이고 있다고 보고되고 있다. 현재까지 약 600개의 MOF가 만들어 졌으나 MOF-177이 가장 큰 비표면적과 이산화탄소 흡수능을 보이고 있다고 보고되고 있다(Willis, R. R. et. al., Annual Report, Project DE-FG26-04NT42121, NETL 2006). 그러나 흡탈착 반복에 따른 효율평가와 배가스내 포함된 SO_x, NO_x등의 영향에 대한 연구를 추가로 진행하여야만 한다. DOE에서 요구하는 MOF의 특성은 재생시 작은 에너지 소요, 우수한 열적안정성, 내마모성, 오염물에 대한 내피독성 및 낮은 제조원가이다. 미국에서는 DOE의 지원을 받아 UOP, 미시간대학, 노스웨스턴대학에서 석탄화력발전소에서 배출되는 이산화탄소를 MOF를 이용하여

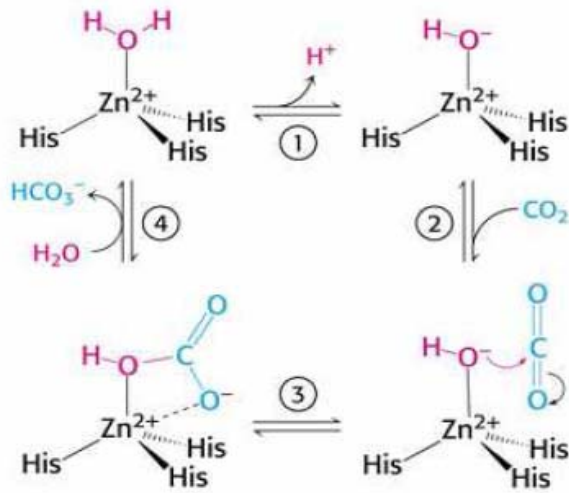
회수하고자 하는 연구에 가장 선도적인 그룹이다. 국내에서는 인하대학교 안화승교수팀에서 가장 선도적인 연구를 수행하고 있다(<http://iws.inha.ac.kr/~zeolyst/>).



[그림 5-1] 금속과 유기화합물의 결합형태 결합물질.

5-5. 효소를 이용한 이산화탄소 회수 (Enzyme-based system)

이산화탄소를 생물학적으로 회수할 수 있는 기술은 기존기술의 한계를 극복할 수 있는 대안중의 하나이다. 이러한 반응은 인체 혹은 생물학적으로 일어나는 반응을 공학에 적용한 것으로 대표적인 것이 효소를 이용하여 이산화탄소를 회수하는 기술이다. 일례로 인체내에서 뼈의 성장을 위해서는 carbonic anhydrase(CA)라는 효소가 인체내의 이산화탄소와 반응하여 CaCO_3 를 형성하여야한다. 이러한 메커니즘을 배가스중에 포함되어 있는 이산화탄소 제거에 적용한 것이 효소를 이용한 이산화탄소 회수기술이다. 이상과 같이 이미 존재하고 있는 생물학적 공정을 공학적 난관 극복에 이용하는 기술을 생체모방공학(biomimetics)라하며 CO_2 회수 분야에서는 New Mexico 연구원에서 이 기술을 최초로 제안하였다. CA와 이산화탄소와의 반응메카니즘을 살펴보면 다음 [그림 5-2]와 같다. CA내부에 있는 Zn이온은 먼저 물 분자와 배위결합을 통해 Zn hydroxide를 형성하고(1), 이산화탄소의 carbon을 공격한다(2). 이렇게 결합된 이산화탄소는 탄산염형태의 배위결합(3)을 통한 안정된 화합물을 형성함과 동시에 decarbonate를 통하여 물 분자와의 치환반응(4)을 일으킨다. 이러한 CA는 동식물에 다양하게 존재한다. 특히 CA type 2(HCA II)는 한 분자당 탄산염 전환속도가 1.4×10^6 molecule(CO_2)/sec으로 지구상에 존재하는 물질 중 가장 빠른 반응속도를 보인다.



[그림 5-2] CA와 CO₂와의 반응메커니즘.

현재 Carbozyme Co.에서는 분리막과 CA 효소를 이용한 이산화탄소 제거 반응을 연구중이며, CO₂ Solution에서는 CA를 담체에 고정하여 이산화탄소를 제거하는 흡수탑반응기에 대하여 연구중이다. 국내에서는 본 저자가 속한 연구팀에서 생체모방공학을 이용한 이산화탄소 제거 및 활용기술에 관한 연구를 수행하고 있다. 기존기술에서 활용되는 CA 효소는 효소내 아연(Zn)이 활성화에 중요한 역할을 수행한다. 그러나 아연 때문에 대량복제가 불가능하며 CA 효소 자체의 가격도 매우 비싼편이다. 이러한 난관을 극복하기 위하여 본 연구팀에서는 CA 효소를 대체할 수 있는 2종류의 효소를 개발하였으며, 이는 CA보다 반응속도면에서 약 60 - 80배 빠르며, 추출 및 복제가 매우 용이한 효소이다. 현재 이를 국내 및 해외 특허 출원중이다.

5-6. 이온성액체를(Ionic Liquid) 이용한 이산화탄소 회수

아민수용액을 대체할 수 있는 새로운 개념의 흡수제 중 하나가 이온성액체(ionic liquid)를 흡수법의 매개체로 이용하는 방법이다. 이온성액체는 이온만이 존재하는 액체를 의미한다. 큰 범위로 보면 용융염(molten salt)에 포함되나 기존의 용융염이 높은 melting point를 요구하는데 비해(예; NaCl의 녹는점: 801℃) 이온성액체는 큰 비대칭성으로 인하여 압축이 제약을 받아 결정화되기 어려워 100℃ 이하의 온도에서 액체상태로 존재한다. 따라서 이온성액체는 “유기양이온과 음이온으로

이루어져 있고 상온에서 액체를 존재하는 염²⁾으로 정의할 수 있다. 이온성액체는 상대적으로 크기가 큰 양이온과 작은 음이온으로 구성되어 있으며 각 이온을 조절하는 것에 의해 이온성액체의 물성을 변화시킬 수 있다. 이온성액체의 가장 큰 장점은 증기압이 거의 0에 가깝다는 것이다. 이는 기존 용매가 휘발되어 발생하는 대기오염, 인체의 피해, 용매의 손실 등을 해결할 수 있다는 것을 의미한다.

다양한 이온 교환을 통하여 이산화탄소 흡수가 용이한 이온성액체를 제조 할 수 있으며 이를 이용한 이산화탄소 회수 연구가 활발히 진행되고 있다. Kazarian등은 (Kazarian, S. G. et. al. *Chem. Commun.*, 2047-2048, 2000) 이산화탄소와 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim][PF₆])와 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([bmim][BF₄])의 반응성을 ATR-IR을 이용하여 분석하였으며 이산화탄소와 이온성액체 음이온과의 약한 Lewis산-염기 결합이 존재한다고 하였다. Cadena등(Cadena, C. et. al., *JACS*, **126**(16), 5300-5308, 2004)은 imidazolium-based 이온성액체의 실험과 분자모사를 통하여 이산화탄소 회수는 음이온이 결정적인 역할을 수행한다고 하였으며 양이온을 변화시켰을경우 이산화탄소 흡수에 대한 차이는 미미한 것으로 보고하였다. 그러나 Tang등(Tang, J. et. al., *Macromolecules*, **38**, 2037-2039, 2005)은 이온성액체를 고분자화시켜 이산화탄소와의 반응속도를 증가시킨 연구에서 이온성액체의 양이온이 이산화탄소 흡수에 결정적인 영향을 미친다고 하였다. 이와 같이 이온성액체를 이용한 연구는 이론적이나 실험적으로 정립화되어 있지 못한 상태로 현재 초기연구단계에 있는 상태이다. 국내에서는 한국에너지기술연구원, KIST, 경희대, 부산대등에서 이온성액체의 합성, 흡수, 분리막공정에 관한 기초연구를 수행중이다. 비휘발성과 이산화탄소에 대한 선택적인(탄화수소대비) 흡수, 낮은 재생에너지와 같은 장점이 있는 이온성액체를 활용한 이산화탄소 회수가 성공적으로 상용화되기 위해서는 다음과 같은 연구개발이 선행되어야 한다. (1) 높은 원재료 가격: 이온성액체 제조를 위한 초기 물질(starting material)의 가격이 고가이기 때문에 대량생산을 하더라도 이온성액체 가격을 낮추기는 힘들다. 이를 해결할 수 있는 방안을 제시하는 것이 이산화탄소 제거 분야뿐 아니라 다른 분야의 이온성액체 활용에 있어서 가장 중요한 요소이다. (2) 낮은 이산화탄소 흡수능 및 흡수속도: 단위 이온성액체당 이산화탄소 흡수능이 아민수용액에 비하여 작게 나타난다(MEA 대비 30%, AMP 대비 20% 이하). 또한 흡수속도도 아민수용액에 비교할 수 없을 정도로 작다. 재생에너지가 작게

소요되는 상태에서 흡수능과 흡수속도를 증진시킬 수 있는 방안 연구가 필요하다.

이상에서와 같이 아민수용액을 이용한 흡수공정의 문제점을 극복할 수 있는 다양한 형태의 이산화탄소 제거 공정이 연구개발중이다. 현재까지 완성된 공정을 제시하지는 못하고 있지만 아민공정이 가지는 높은 비용문제를 반드시 해결하여야만 하기 때문에 새로운 공정개발에 대한 연구는 지속적으로 진행될 것이 확실하며 흡수, 분리, 흡착 소재 및 공정개발, 경제성 평가 등 화학공학인들의 역할이 매우 중요한 시점이다.