

막 분리공정의 연소 후 CO₂포집에 대한 도전과 전망

한국과학기술정보연구원
전문연구위원 박환서
(hwanse00@reseat.re.kr)

1. 서론

- 에너지효율향상, 신재생에너지 사용증가 및 CO₂포집저장(CCS) 등의 기후대책을 시행하지 않으면 2050년 대기의 CO₂농도는 현재의 약 2배로 증가될 것이다. 이미 연소 전, 연소 후 및 순 산소연소 등 CO₂포집(CC: CO₂ Capture)에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.
- 연소 후 CC은 연소배기를 용매에 직접 반응시켜 CO₂를 분리하는 공정으로 발전과 산업플랜트에 적합하며 특히 기존설비의 개선에 적용하기 쉽다. 그러나 과잉공기에 의한 희석으로 배기량이 많아지고 저압 및 습한 CO₂, N₂의 혼합가스를 처리해야 하므로 해결해야 할 과제가 많다.
- 이 연구는 연소 후 CO₂포집에서 막 분리공정의 장점과 한계성, 막 소재와 공정설계의 중요성 그리고 미개발과제와 전망을 최신기술로 분석하고자 한다.

2. 분리 막과 연소 후 CO₂포집의 개요

- 화학공정의 설계관점에서 연소 후 CC공정은 입구 혼합가스의 성분, 처리 후 CO₂순도와 기타 가스의 허용농도를 분명히 해야 하지만 지금까지 연구에서는 중요하게 취급되지 않았다. CO₂농도(vol%)도 가스터빈은 4%, 석탄발전은 15%, 시멘트, 철강플랜트는 20~30%이며, 합성가스 또는 바이오연료를 사용하는 플랜트 등은 더 많은 농도로 배출된다.
- 현재 연소 후 CCS연구는 입구를 건조 상태의 CO₂, N₂성분과 CO₂ 15% (vol)농도로, 출구를 90% CO₂순도, 90% 포집을 기준으로 하고 있으며

이 연구도 대부분 이 기준을 따르고 있다. 불분명한 CO₂순도목표는 포집 CO₂에 허용되는 미소성분까지 혼란시켜 출구조건을 나쁘게 하고 이송, 저장에 문제를 야기하므로 확실히 해결해야 한다.

- 막 분리CC의 선택기준은 ①가스성분, 포집효율, CO₂순도, 운전조건(온도, 압력), 배기량과 동적 물질전달계수, ②선택도, 운전비포함 에너지비용(OPEX)과 생산성포함 설치비용(CAPEX), ③포집비용(압축과 이송비용포함)이다.
 - 에너지증가는 2차 CO₂배출량(포집설비가 있는 경우의 배출량)의 증가이므로 공정설계를 할 때에 에너지비용과 설치비용의 상호작용을 연구하여 CO₂배출량 감소운전을 목표로 해야 한다. 회피 CO₂배출량(=포집설비가 없는 경우의 배출량 - 포집설비가 있는 경우의 배출량)은 에너지효율의 중요성을 나타내므로 2차 CO₂배출량을 줄여야 한다.
- 물리적인 분리 막은 선택도가 기·액 흡수용매와 비슷한 한계가 있으며 CO₂/N₂분리의 고정담체 막(FSCM: Fixed Site Carrier Membrane)과 액체 막(LM)에 많이 이용되는 치밀 고분자막은 선택도는 우수하나 에너지소비와 생산성에 대한 연구가 아직 미흡하다.

3. 막 접촉기(Membrane Contactors)의 강력한 CO₂흡수

- 최근 많이 연구하고 있는 강력한 기·액 흡수공정인 막 접촉기는 CCS 크기를 줄일 수 있으나 충전탑과 같은 용매를 사용하므로 용매특성과 재생조건 때문에 에너지효율은 아직 향상되지 않고 충전탑과 비슷하다.
- 막 접촉기의 막은 총 물질전달계수(k)의 손실 없이 기·액 계면영역을 증가시키고 막 기공을 가스로 채워야 하므로 습하지 않은 상태(non wetting condition)가 필요하다. 습하지 않은 상태는 기공크기, 용매와의 접촉 각, 막과 용매의 특성 및 막간 차압(Δp) 등 운전조건에 많은 영향을 받는다.
 - 막 재질은 소수성, 비극성 고분자(PP, PE, PTFE등)이며 Δp 는 기공크기에 영향을 많이 받으며 막 기공분포의 영향은 아직 밝혀지지 않고

있다. 막 접촉기 계면의 면적(충전탑 경우 200~400/m, 막 접촉기 경우 1000~50001/m)은 최대 막의 물질전달계수와 습하지 않은 상태와 양립할 수 없으며 막의 고유물질전달계수(km)는 막의 다공성, 두께 및 비틀림과 가스기공의 유효 CO₂확산계수의 영향을 받으므로 섬유와 모듈의 막 재질을 연구하고 있다.

- 막 접촉기의 흡수안정성은 PTFE는 MEA용매에 가장 안정하나 PP는 부정적이며 막 재질의 구조적 변화와 같이 복잡한 현상과 불리한 습기 때문에 표면개조와 과부하압력 극복에 관한 연구가 필요하다.
- 막 접촉기의 생산성은 충전탑보다 낮고 CO₂포집비용은 많다. 강화계수를 보증할 수 있는 막의 물질전달계수, 막 크기 등의 평가가 필요하며 또 용매량, 용매손실량, 압력손실 및 수명 등 운전조건 차이에 대한 기술, 경제적 분석이 필요하다.

4. 기체분리 막 공정과 해결과제

- 고분자 막은 40~60°C에 적당하므로 고온용 소재와 제조방법이 필요하며 막의 선택도 역시 목표 순도에 비해 너무 낮기 때문에 기존의 O₂/N₂/CO₂/CH₄보다 높은 CO₂/N₂ 선택도 소재를 개발해야 한다. 또 연소 후 CC분리 막 공정은 대용량 배기량에는 경쟁력이 없으므로 모듈화해야 한다. 100만m²/hr 이상의 모듈로 천연가스 처리에 적용하고 있으며 극저온 순 산소연소에 분리 막 적용은 경쟁력이 있을 것이다.
- 물리적 기체분리 막은 화학반응이 전혀 없이 이미 산업에 적용하고 있다. 고분자는 상반되는 선택도와 투과도를 적당히 조절하는 방법이 체계적으로 이루어지고 치밀 고분자의 막 분리원인은 용해-확산모델로, 두 가스의 확산계수 비와 용해도 비는 운동력과 열역학으로 밝혔다.
 - CO₂/N₂의 최대 선택도 70~80은 경험치와 이론적 전산치가 동일하였으며 이는 대기압에서 기·액 흡수공정의 CO₂/N₂와 같은 정도였다. 단일 막에 의한 75의 선택도에서 0.8의 포집 비, 0.9의 순도는 불가능하지만 가스분리 막 공정에서는 2단으로 가능하나 막의 표면적 한계 때문에 막의 투과도를 증가시켜야 한다. 50의 선택도, 1000GPU의 투과

도에서 막의 CO₂포집비용은 \$23/t-CO₂로 추정되었다.

- 물리적 분리 막의 고유 선택도의 한계를 화학반응으로 기·액 흡수공정의 화학적 용매방법의 수준으로 향상시키고 있다. 즉 CO₂와 화학반응을 일으키는 고정담체 막은 아민 등 작용기(functional group)를 합성하기 때문에 아민과 비슷하고 CO₂와 일부 아미노반응으로 카바메이트나 탄산염을 형성하며 CO₂/N₂에서 200 이상의 선택도를 달성하고 있다.
- 화학반응을 위하여 막의 양면을 습하게 하므로 물리적인 분리 막보다 장점이 많으나 실제 습한 투과면에 문제가 발생되고 있다. 실제 운전에서 가스분리 막과 비슷하게 FSCM모듈의 가능성과 한계성을 평가한 결과에서 투과도 효과, 수증기 조절가능성 및 불리한 건조효과방지 등에 문제가 제기되었다.
- 액체 막은 높은 선택도(최대 4500)와 좁은 공간 때문에 수십 년 전부터 연구되고 있으나 실제 장기운전에서 투과도와 안전성이 문제로 되고 있다. 휘발성 유기용제나 저 비점의 액체에 대해서는 이온성 액체를 이용할 수 있으나 많은 연구가 필요하다.

5. 문제점과 도전과제

- 분리 막은 배기의 CO₂농도가 높을수록 분리효율이 증가하며, 최소 20%(vol) 이상이 적합하다. 75%의 CO₂/N₂선택도로 최대 90%의 순도를 얻을 수 있는 민감도조사에서 15%의 CO₂농도에서 포집효율은 50%(압축비0.01), 30%의 CO₂에서는 80%(압축비0.07)이었다.
- 지금까지 막 재질 선택도 연구는 CO₂선택구조로 한정되었으나 역 선택적(reverse selective) CO₂/N₂ 막 소재는 포집에너지를 최소화할 수 있고 고압 측에 CO₂를 포집하는 장점이 있으나 N₂/CO₂의 Knudsen 선택도가 약 1.12인 다공성 재질과는 다르므로 종래의 분자체 분리기구로는 제조할 수 없어 아직 활용되지 않고 있다.
- 분리 막/아민흡수 하이브리드공정은 천연가스 중의 CO₂포집에 적당하고 연소 후 CC에 대한 연구 자료는 없으나 30~60%vol의 CO₂가 배

출되므로 운전용 에너지소비는 아주 적어질 것이다.

- CC용 막 분리공정의 에너지효율에 대한 찬반주장과 투과 측의 압축, 진공상태유지의 장단점 그리고 막 성능의 수분영향 등 상세한 연구가 필요하다. 수분은 고분자를 쉽게 투과하므로 매우 큰 H₂O/CO₂ 선택도 (수 1000 정도)를 얻을 수 있으므로 CO₂/H₂O 혼합물이 발생하는 순 산소연소에는 유익할 것이다. 수분의 영향, 특히 CO₂투과도와 CO₂/N₂ 선택도변화와 CO₂/N₂/H₂O 혼합배기에 관한 연구결과도 상이하다.
- 입자상물질은 전기 및 여과 집진기에서 완전히 제거되지 않으므로 분리 막에서 고체침전으로 발전되어 막 접촉기, 치밀고분자 중공사막 및 액체 막의 성능에 어떤 영향을 주는지 아직 밝혀지지 않고 있다.

6. 결론

- 주어진 분리 막 공정은 CO₂발생원에서 포집공정까지 여러 조건과 운전 에 많은 변화가 예상되며 가장 적합한 막의 역할과 위치가 입증되기 전에 아래의 문제들이 정립되어야 한다.
 - ①소재와 기술문제의 복합적인 연구는 분리 막 공정과 CO₂포집의 핵심으로 이 두 가지는 엄격하게 동시에 취급해야 한다. ②개념 입증이나 파일럿연구는 실제 연소 후 배기조건으로 연구해야 한다. 최근 발표된 일부 분리 막 연구는 다른 포집기술과 비교할 때 분리 막에 대한 찬반양론의 다른 인식을 나타내기도 하였다. ③최종선택기준은 목표 CO₂순도 달성을 위한 건조, 압축까지 포함한 총 CO₂포집비용이다.
- 막 분리공정에서도 순 산소제조경우처럼 소재와 공정사양의 잠재력으로 신뢰할만한 비용을 예측할 수 있는 비용곡선(reliable cost curves)의 개발이 필요하며 많은 연구노력은 새로운 막 소재와 분리기술의 위상향상에 소중한 잠재력이 될 것이다.

출처 : Eric Favre, "Membrane processes and postcombustion carbon dioxide capture: Challenges and prospects", *Chemical Engineering Journal*, 171, 2011, pp.782~793.

◁ 전문가 제언 ▷

- 기체분리 막에서 CO₂분리는 섬유화학공정(CO₂/HC), 천연가스와 바이오가스의 정제(CO₂/CH₄), CCS 및 수소생산(CO₂/N₂, CO₂/H₂) 등에서 수요가 급증할 것이다(2030년 CCS의 세계시장만 600조원 예상).
- CO₂분리 막은 연소 전, 후 포집에 적용 가능하므로 고온내열성, 투과도와 선택도의 상반관계 극복, 저렴하고 수명이 긴 막 소재를 개발해야 한다. 최근 촉진수송 막(FTM), 혼합 매트릭스 막(MMM), 고유기공을 가진 금속 막과 고분자막(PIMs) 및 탄소분자체 막 등으로 500℃ 이상에서 투과도 1000Barrer 이상, 선택도 50 이상의 우수한 막을 개발하여 실증연구를 하고 있으나 아직 상용화된 것은 없다.
 - 한편 에너지소비를 줄이고 높은 투과도와 선택도를 동시에 얻기 위하여 역 선택성을 이용한 다단 배열의 공정 등을 개발하고 있다.
- 본 연구는 연소 후 CO₂포집용 막 분리공정에 대한 연구과제로 ①확실한 순도목표와 포집효율, ②포집CO₂의 미소가스 허용농도, ③막 성능에 대한 수분의 영향과 대책, ④에너지비용과 설치비용의 상관관계(회피 CO₂배출량저감), ⑤내열성, 선택도, 투과도를 동시에 만족시킬 수 있는 저렴하고 내구성 있는 막소재개발, ⑥캐스케이드 공정의 장단점, ⑦미세 입자상물질의 막에 대한 영향, ⑧다른 포집방법보다 우수한 에너지 효율의 입증 등을 제시하고 있다.
- 연소 후 CO₂포집을 위한 막 접촉기는 MEA 등의 용매를 사용하기 때문에 경쟁력이 없으므로 이온성 액체 등을 사용하여 단점을 해결해야 하지만 순 산소연소의 CO₂포집은 농도가 아주 높기 때문에 경쟁력이 충분하므로 적극적인 막 재질과 공정연구가 필요하다.
- 우리나라는 2008년부터 예기연을 중심으로 여러 막 재질과 공정을 연구하여 현재 IGCC/수소생산의 고온(500℃ 이상)용 Pd-Cu 금속 막의 공정설계와 파일럿을 완료하고 2018년 IGCC의 실증을 위하여 노력하고 있다.

이 분석물은 **교육과학기술부 과학기술진흥기금**을 지원받아 작성하였습니다.