

분리막을 이용한 이산화탄소 분리

(한국화학연구소 분리소재연구실)

이 규 호

분리막을 이용한 이산화탄소 분리

이 규 호

한국화학연구소 분리소재연구팀

I. 서 론

이산화탄소의 분리회수가 필요한 공정은 지금까지 천연가스정제, 암모니아 제조시 수소정제, 매립지 가스, Enhanced oil recovery (EOR), Bio 가스정제 등이 있었으며 최근에는 지구온난화의 주원인인 CO₂를 배출가스(Flue gas)부터 분리하는것이 중요한 과제로 대두되고 있다.

본 논문에서는 지구협약에 의해 방출규제가 따를것으로 예상되는 Flue gas에 포함된 CO₂의 배출제어를 중심으로 분리막을 이용한 이산화탄소 분리회수 기술을 살펴보고자 한다.

II. 지구온난화와 이산화탄소 배출규제

인간의 활동에 의해 발생되는 주요 온실기체로써는 이산화탄소 (CO₂), 메탄 (CH₄), 염화불화탄소 (CFC), 산화질소 (NO_x) 등이 있으며 이중 이산화탄소에 의한 온실효과 기여도는 55%로 가장 크며 화석연료 사용의 증가에 따라 이의 생성 또한 증가하고 있다.

산업혁명 이전의 이산화탄소의 농도는 280 ppm 이었던것이 1950년말에는 315 ppm 이었고 1990년에는 350 ppm으로 증가하였다. IPCC (Intergovernmental Panel Climate Change) 보고서에 의하면 현 추세대로라면 2030년에는 지구의 평균 기온이 현재보다 1℃, 해수면은 약 20cm, 2100년에는 기온이 현재보다 3℃, 해수면은 65 cm 상승할것으로 전망하고 있다. ¹⁾ 따라서 현재 (1990년) 의 수준으로 유지하기 위해서는 상당한 이산화탄소의 배출감소가 이루어져야 한다고 IPCC 보고서는 주장하고 있으며 세계 각국에서는 이에대한 규제 목표를 잠정적으로 정해 놓고있다.

(표 1 참조)

표 1. 각국의 CO₂ gas 규제 목표

국 명	대상가스	목 표		기준년도
		안 정 화	삭 감	
영 국	CO ₂	2005년	-	1990
독 일	CO ₂	-	2005년까지 25% 감축	
프랑스	CO ₂	2000년말 1인당 배출량 2 t/년 이하	-	1987
네델란드	CO ₂	1995	2000년말까지 3-5% 감축	1989
이탈리아	CO ₂	2000	2005년말까지 20% 감축	1990
캐나다	CO ₂	2000	-	1990
미 국	기타온실 gas			
	모든온실 gas	2000	-	1987
일 본	CO ₂	2000	-	1990

이산화탄소는 에너지 수요증가와 밀접한 관계가 있으며, 화력발전소, 제철소, 시멘트 공장, 기타 화학관련 공장에서 발생하는 양이 이산화탄소 총배출량의 약 60 ~ 70%를 차지하고 있다.

이러한 배출 이산화탄소를 제어하려는 여러가지 시도가 있으며 표 2에 그 주요한 방법의 개요와 특징을 요약하였다. 이산화탄소의 발생원에 따라 (온도, 압력, 공존가스의 농도, 종류) 그 적용법을 선정해야 하며²⁾, 에너지 소비가 적으며 분리효율이 높은 새로운 방법들을 계속 연구 개발하여야 한다.

표 2. CO₂ 분리 회수 방법

분리 . 회수 방법		흡수 . 흡착재	중요한 적용 gas	특 징
물리 흡수법	Rectisol 법	Methanol	합성 gas 정제	o CO ₂ 압력이 높은곳에 유리
	Selexol 법	Polyethyleneglycol Dimethyl ether	천연 gas 정제	
화학 흡수법	Alkanolamine법	Monoethanolamine	NH ₃ 제조용탈 CO ₂	o CO ₂ 압력 낮은 곳에 사용 o Steam stream 으로 재생, 에너지소비많음
	벤필드법	K ₂ CO ₃	합성 gas 정제	
흡착법	TAS 법	Molecular sieve	심냉분리공기 전처리	o 중소규모의 CO ₂ 회수에 유리
	PSA 법	합성 Zeolite	Reforming gas 정제	
막 분리법	-	Cellulose Acetate polyimide	천연 gas 회수 CH ₄ 발효 gas 정제	o 고분자막이 높은 투과성능 을 나타냄
심냉법	Ryan-Holmes 법		천연 gas 정제 CO ₂ gas 공법 gas 정제	o 저온,고압하의 조작법

III. 분리막을 이용한 CO₂ 분리회수

1. 분리막 재료

분리막에 의한 CO₂ 기체분리 방법을 살펴보면 재료에 따라 ① 고분자막, ② 액막, ③ 무기투과막을 이용하는 방법으로 대별할 수 있다. 고분자막을 이용하는 방법은 천연가스나 Bio gas 정제등에서 실용화되고 있으며 기타의 방법은 원리적으로 가능하며 많은 연구가 진행되고 있으나 아직은 실용화 단계에 이르지 못하는 못하였다.

1-1. 고분자 분리막 (polymer membrane) 에 의한 기체분리

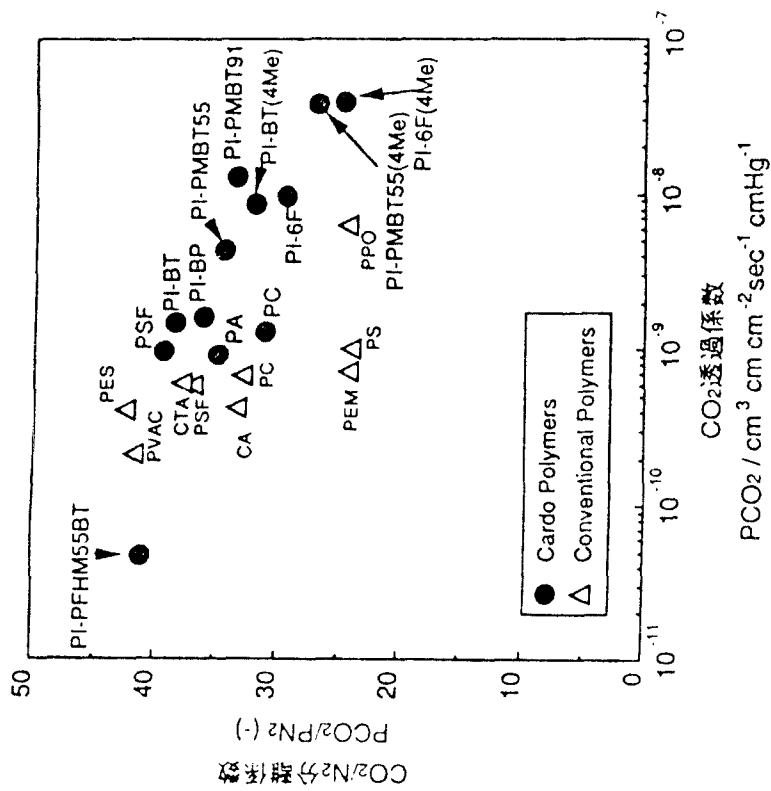
고분자 분리막에 의한 기체 분리는 기체분자가 막에 용해되고 용해된 분자의 확산 그리고 막의 반대편에서의 확산된 기체의 탈용해의 3단계를 거쳐 진행된다. 이때 기체분자의 투과도는 용해도 계수와 확산계수와와의 상관관계에 놓이게 된다. 기존의 분리 고분자 분리막 가운데 polyimide, cellulose acetate 그리고 polysulfone 막등이 높은 투과계수를 나타내었다(표. 3).

표 3. 고분자막의 투과도 및 분리계수

고 분 자	분리계수	투과도 (Barrer)
Cellulose Autate	26 - 30	20
Polysulfone	20 - 30	7
Silicon polycarbonate	10 - 12	896
Polyimid	20 - 50	1
Polyphenyleu-oxide	15 - 20	50

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm/cm}^2 \text{ sec cmHg}$$

고분자 분리막에 의한 CO₂ gas의 분리법은 실용화되고 있으나 flue gas로부터 CO₂ 분리회수를 위해서 CO₂/N₂의 분리계수가 높고 CO₂의 투과도가 큰 고분자막의



CA: Cellulose acetate, CTA; Cellulose triacetate, PC; polycarbonate, PEM; Polyethyl methacrylate, PES; Polyethersulfone, PPO; Polyphenyleneoxide PS; Polystyrene, PSF; Polysulfone, PVAC; Polyvinylacetate

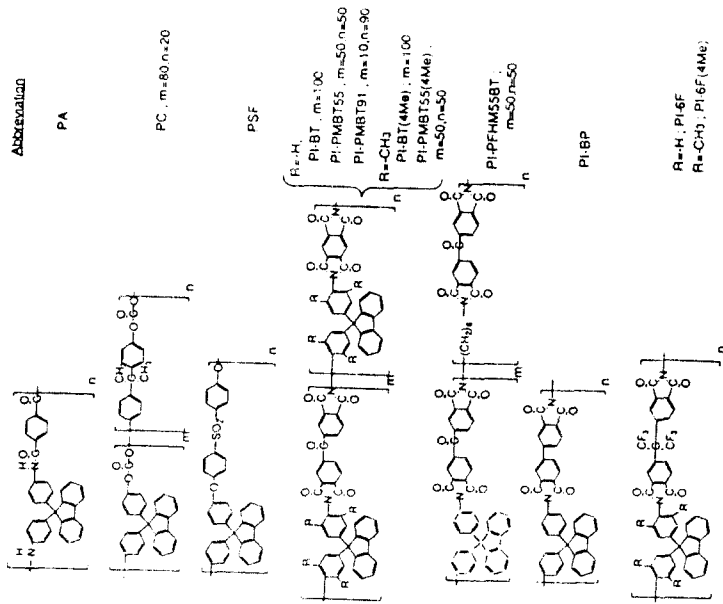


그림 1. Cardo polymer의 구조와 기존 고분자막과의 분리특성과 비교

합성법이 연구되어야 하며 분리계수가 100, 투과도 1000 Barr 이상의 막 module 개발이 기대되어지고 있으며 일본에서 개발중인 Cardio type의 고분자는 이것을 목표로 개발되고 있다 (그림 1).

1-2. 액막 (Liquid membrane) 에 의한 분리

투과 기체가 액체에 강한 용해성을 갖고 담체를 형성할 수 있는 반응성이 있을 때 가능한 방법이다.

즉, 액막은 기체성분이 고압측에 용해, carrier 와 반응하여 착제를 생성하고 막내의 농도구배로 저압측으로 확산하여 탈용해가 일어나게 되는데 다공성 지지체에 액막을 고정시킨 고정액체막이 주로 사용되고있다. 그림 2에 K_2CO_3 를 사용한 액막 중의 CO_2 의 분리기구를 예로써 나타내고 있다.

IMMOBILIZED CARBONATE SOLUTION

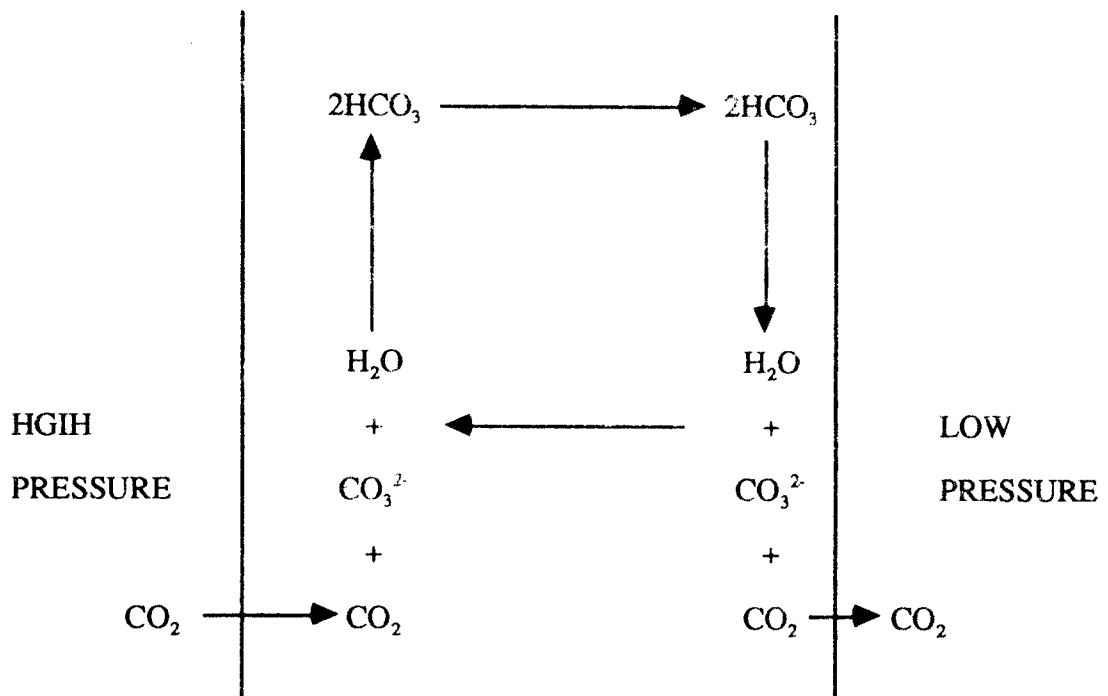


그림 2. 액막을 통한 CO_2 의 분리

K_2CO_3 를 액막으로 사용하는 경우 Crown ether와 그 유사한 화합물을 첨가하여 투과도와 선택도를 높이는 연구결과가 발표되고 있다.⁶⁾ CO_2 분리액막으로는 K_2CO_3 , Monoethanol amine Diethanol amine 등이 주로 사용되며 선택투과성이 큰 화합물을 새로 찾은 연구도 진행되고 있다.

액막에 의한 CO_2 의 분리법은 원리적으로 아주 높은 분리계수를 얻을 수 있어 금후 연구가 활성화 될 것이 기대되고 있다. 액막이 가지는 안정성의 문제와 장기간 사용문제들이 시급히 해결되어야 할 점이다.

1-3. 무기투과막에 의한 분리

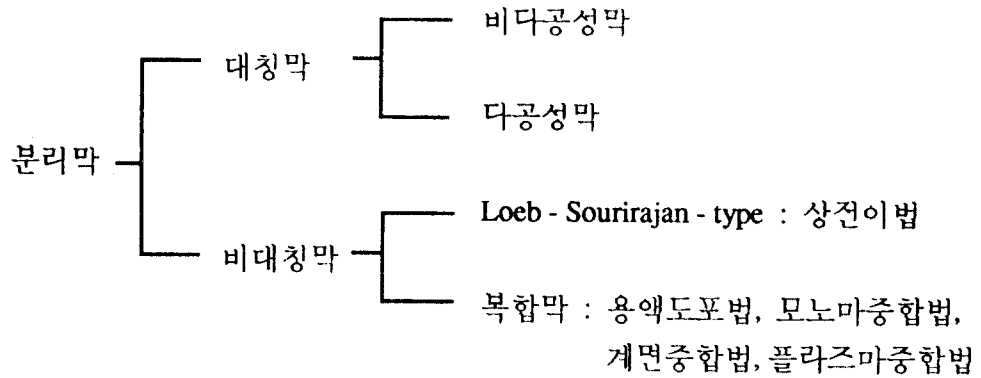
미세공을 가진 다공질 무기막을 이용한 기체의 분리는 그 원리상 Knudsen flow에 의한 기체분리, Surface diffusion에 의한 분리,³⁾ 모세관 응축 작용에 의한 기체분리⁴⁾ 등으로 나누어 생각할 수 있다. 다공질 유리나 alumina, Silica와 같은 무기투과막은 내열성이 우수하여 고온에서 CO_2 의 분리조작이 일어나는 경우에 적합하다. 아직 높은 투과도를 얻지는 못하고 있으나 이산화탄소의 surface diffusion과 모세관 응축작용을 이용한 분리등은 앞으로 기대해 볼만하다. 이와함께 molecular sieve의 역할을 하는 Zoolite 무기막의 제조도 시도되고 있다. 이밖에 금속과 요업 물질등이 분리막으로 연구되고 있는데 무기막 제조에는 상분리에 의한 porous glass 외에 Sol-gel 법, 고분자물질의 열분해법, 무기입자의 소결법등이 이용되고 있으며 polyorganosiloxane, polyorgano phosphazines, polythiazyls 등의 무기고분자도 점차 관심을 나타내고 있다.

2. 분리막 구조

분리막의 전체적인 구조에 따라 대칭막과 비대칭막으로 나뉘며 일반적으로 이산화탄소 분리막의 경우 복합막 형태의 비대칭막이 주로 사용되고 있다. 세공의 유무에 따라 다공성 및 비다공성막으로 구분되며 액막의 경우 다공성막이 지지체로 주로 사용되어지고 있다 (표 4).

또한 복합막제조 경우 비대칭 다공성막이 지지체로 사용되며 활성층의 박막과

표 4. 분리막의 구조에 따른 분류



3. 막 모듈의 형태

막모듈의 여러 형태중 중공사막 (hollow fiber membrane) 은 다른 투과막 형태보다 여러가지 특징이 있는데 모듈의 단위부피당 매우 넓은 표면적을 갖으며 중공사막 자체로서 구조가 유지되기 때문에 외경과 내경의 비를 적당히 선택하면 고유의 강한 구조를 가지며 지속적인 높은 운전압력 아래에서 사용이 가능하다. 이와 같은 이유에서 기체분리의 경우 막모듈의 형태가 중공사형으로 점차 바뀌어 가고있다.

4. 막분리 공정

분리막을 공정에 함께 사용하는 경우 막모듈을 분리공정에 연결하여 사용하기 전에 분리효율을 최대한으로 하기위한 여러가지 방법이 고려되어야 하는데 feed 와 permeat 의 압력, flow pattern, stage cut 등과 함께 다단공정 (multi stage operation) 등이 연구되고 있다. 이와함께 막분리법과 기존의 분리법인 흡수법, 흡착법, 침냉법과 Hybrid 형태로 분리하는 공정이 검토되고있다.

5. 분리막 기술평가

이산화탄소의 분리회수 공정을 계획 실행함에 있어서 유효한 방법을 찾는것은

매우 중요한 일이다. 즉, 분리회수되는 CO₂의 순도, 성분, 처리량, 유효이용 기술 등을 고려하여 CO₂ 회수설비에 영향을 주지않는 적합한 방법을 이용해야 한다. 분리막을 이용한 CO₂의 분리회수 기술은 우선 분리막의 특성 및 제반이용되는 기술을 복합적으로 연계시키는것이 필요하다. 이때 생각하여야 할것이 ① 분리막의 재질 선택, ② 막의 제막성, ③ 막 모듈개발, ④ 분리회수 공정등의 화학공정 개발등이며 이와함께 중요한 사항으로는 경제성을 검토하여야 한다. 이사항중 ①, ②는 앞에서 언급을 하였다. 막 module의 개발은 막의 제막성과 그 용도에 따라 결정되지만 기체분리막의 경우 단위부피당 표면적이 가장 큰 중공사막형이 주로 채택되고 있다. 또한 분리회수의 화학공정 개발에는 산업현장에서 배출되는 배기가스의 농도, 유량, 막에 투과되는 gas의 유량, 막의 투과성능, 조작온도 및 압력등의 제반인자를 고려한 설계가 필요하다. 실제로 이와같은 인자를 선택하여 제철소나 화력발전소등에서 나오는 배기가스로 부터 CO₂의 분리회수하는 공정 simulation이 행해지고 있다.

CO₂ 분리의 경제성 검토에는 CO₂ 회수율 및 농도등을 고려하여, 화석연료의 사용 증가율 등을 정확히 계산해야 할 필요가 있다. 예를 들면 석탄화력 발전의 경우, 발전출력, 발열량, 열효율등과 이때 발생하는 CO₂의 양, CO₂ 분리회수량, 기타 변동비를 알아내야 한다.²⁾

분리막에 의한 이산화탄소 분리기술은 그 기대가 크며 그것은 막분리법으로 CO₂의 대량회수가 가능하며 조작성 용이하고 분리공정등에 막분리법이 포함되어 다양한 용도개발이 기대된다는 것은 사실이나 경제성을 갖기 위해서는 선택투과성의 향상과 막의 안정성등에 대한 향상이 요구된다.

IV. 일본의 CO₂ 분리연구 현황

배출가스에서 CO₂ 분리회수에 대한 연구는 일본이 가장 활발히 진행되고 있으며 그 내용을 살펴보면 다음과 같다.

1. 국책과제

1) CO₂ Chemical Fixation and Utilization (3개의 국립연구소와 13개 민간기업 관여)

: Flue gas로 부터 분리막을 이용하여 CO₂를 회수하여 축매를 활용하여 유용한

유기화합물로 전환(그림 4 참조)

2) CO₂ Biological Fixation (동경대학교 16개 민간기업 참여)

: 미생물을 이용한 CO₂의 광합성 고정방법 개발

2. 대학 : 기초연구

: 고분리선택성 고분자 합성, Inorganic membrane 을 이용한 고온 flue gas 로 부터의 CO₂의 분리회수 연구

3. 기업 : 자동차업체, 제철소, 전력회사등의 민간연구소에서 흡수법, 흡착법, 막분리법에 대하여 연구

예) 동경전력, 미쓰비시중공업 : 중공사막 흡수법 연구 ; pilot test (그림 5)

중부전력 : 고분자막과 PSA 법의 Hybrid 연구

V. KRICT (화학연구소) 의 CO₂ 분리연구

화학연구소에는 G-7과제로서 분리막에 의한 CO₂의 분리회수, 수소제조 및 촉매에 의한 탄화수소 및 알코올 제조연구를 3개의 연구팀에서 수행하고 있으며 수행중인 CO₂ 분리연구 과제는 다음과 같다.

1. 고분자 중공사막 (polymer hollow fiber membranes)

이산화탄소에 대한 선택투과성 및 내구성이 큰 고분자 중공사막의 제조를 진행하고 있다. Polyimide 와 polymer gel 계통의 고분자가 연구되고 있으며 현재 Polyetherimide 비대칭형 중공사를 제조하여 표면처리에 의한 투과특성을 높이는 연구가 진행되고 있다.

제조된 중공사막의 구조가 그림 6에 나타나 있다.

2. 무기 중공사막 (Inorganic hollow fiber membrane)

비대칭형 무기 중공사막을 Al₂O₃ 용액을 방사하여 소결하여 제조하였다. 방사여러 조건 및 소결조건에 따라 분리막의 미세구조가 바뀌고 있으며 분리특성의 향상 연구가 진행되고 있다. Molecular sieve 의 특성을 갖는 무기막의 표면개질 연구가 진행중에 있다.

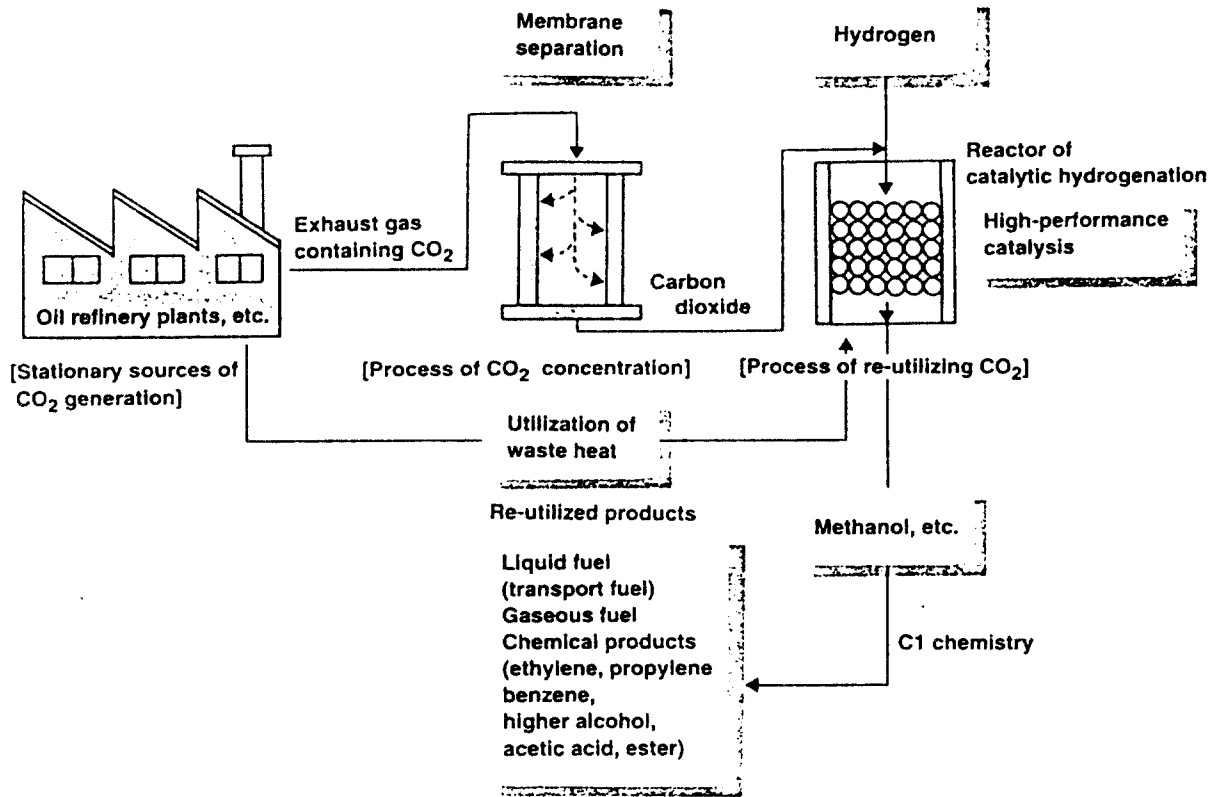


그림 4. CO₂ 의 화학적 고정화 개념도

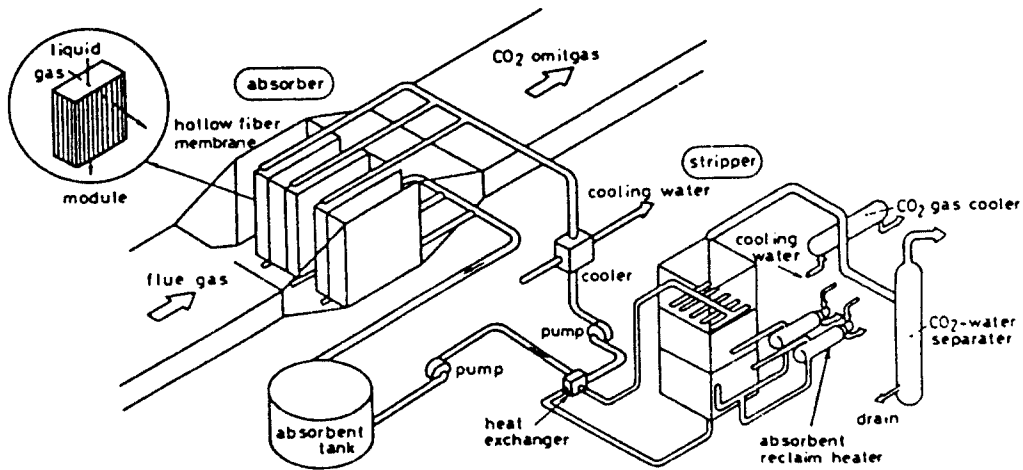
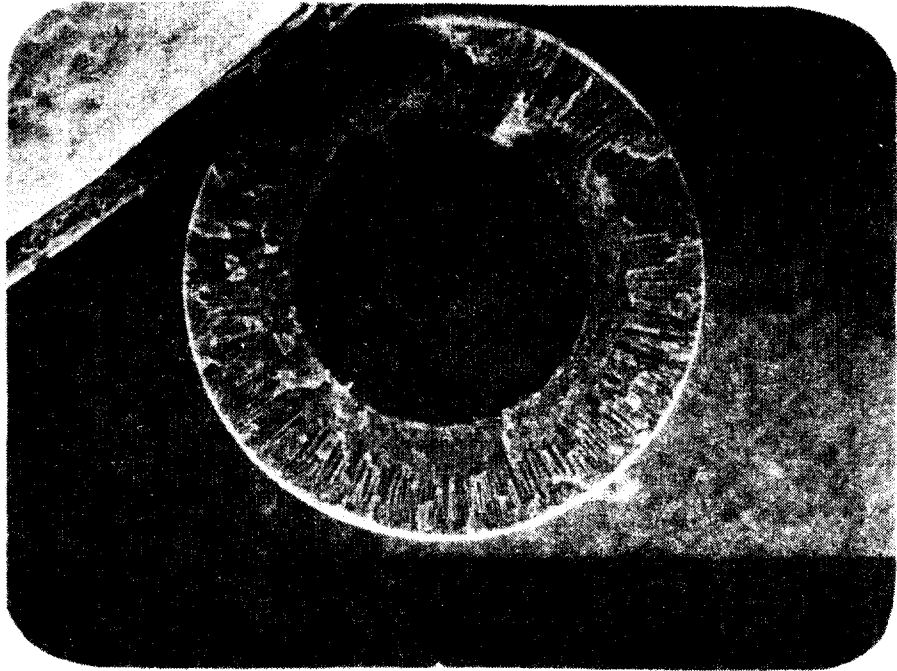
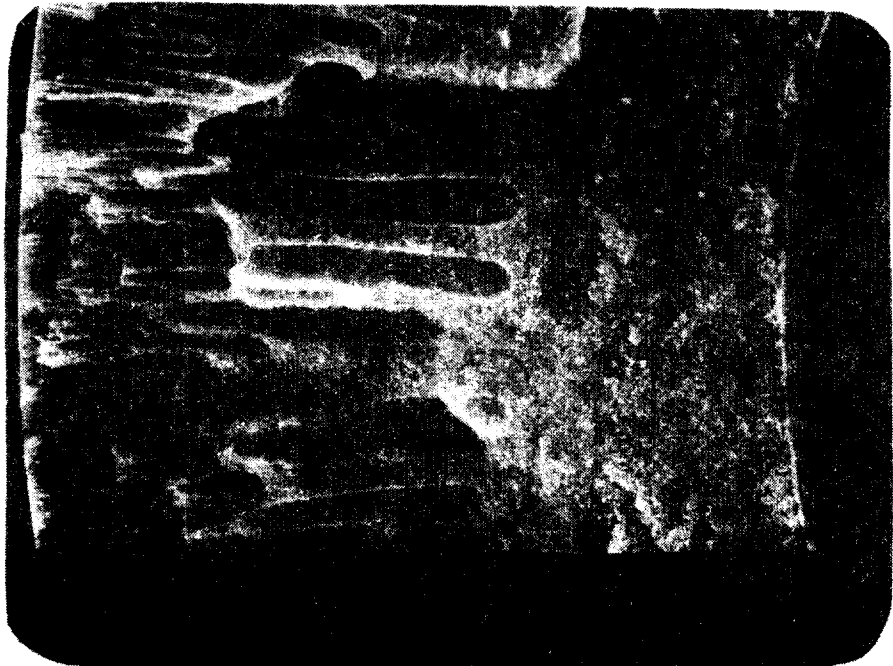


그림 5. 분리막 흡수법의 공정도



PEI/GBL/NMP = 25/0/75 중공사의 단면사진



PEI/GBL/NMP = 25/0/75 중공사의 단면확대사진

그림 6. KRICT에서 개발중인 기체분리용 hollow fiber membrane

3. 중공사를 포함하는 액막 (Hollow fiber contained liquid membrane)

액막이 가지는 안정성 및 내구성의 향상을 위해 중공사막을 이용한 액막모듈의 제작 및 이를 이용한 이산화탄소의 분리를 수행하고 있다. 중공사의 종류와 수, feed gas 와 흡습제의 flow rate 등의 변수를 바꾸어가며 분리특성을 살펴보고 있으며 기존의 흡습법과 비교하여 분리효율을 높이고 있다 (그림 7). computer modeling 과 simulation 의한 최적화 조건을 찾는 연구도 진행중에 있다.

IV. 결 론

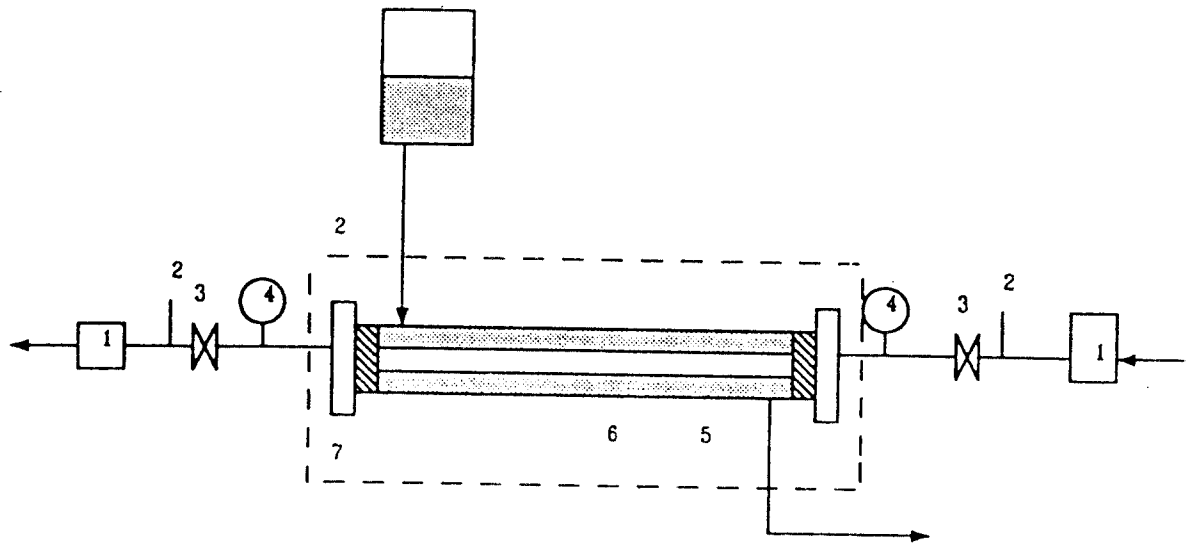
지구온난화의 주원인인 이산화탄소의 분리회수를 위한 방법중 분리막을 이용한 분리회수법과 KRICT 에서 수행중인 연구과제에 대하여 살펴보았다.

일반 산업체의 배기가스에서 이산화탄소의 분리회수 기술에는 기술적, 경제적 등의 많은 검토의 여지가 남아있다고 보며 분리막등의 신기술 개발로 에너지 소비가 적은 저가의 분리기술의 실용화가 향후 기대 되어진다. 분리막의 실용화를 위해서는 CO₂ 고분리 특성의 무기투과막, 액막, 고분자막의 개발연구가 더욱 필요할 것이며 분리회수된 CO₂ 의 재자원화 활용기술도 함께 연구가 진행될 것으로 보인다.

지구온난화 문제와 관련된 이산화탄소 방출 규제에 대한 세계 각국의 의견이 아직 일치하고 있지 않지만 그 협정이 조인될것이 확실한바 우리나라도 현재의 실정에 맞게 정밀한 조사 및 발생요인을 분석하여 CO₂ 분리회수 및 활용에 관한 연구를 일층 심화하여야 할것이다.

참 고 문 헌

1. 심규성 *Energie R & D*. Vol. 13. (3) p.145 (1991)
2. 탄산가스 고정화 이용기술에 관한 조사. 일본산업기술 진흥협회
(평성 2년 3월)
3. 이규호 "신소재 무기투과막" 보고서 N-0231 (한국화학연구소) (1991)
4. K. H. Lee and S. T. Hwang, *J. of colloid and Int. Sci.* 110(2) 544-555 (1986)
5. 이규호 "신규 복합막 제조와 분리특성 연구" 보고서 N-0228
(한국화학연구소) (1991)
6. K. Okabe 외, 3회 한일분리기술 심포지움 논문집, p.435-438 (1997)
7. S. Sah, *Energie convers. Mgmt*, 33 (5-8), 413-420 (1992)
8. J. P. Van der sluijs, *Energie conver. Mgmt*, 33 (5-8), 429-436 (1992)



- | | |
|-------------------------------|-------------------|
| 1: flow controller/flow meter | 2: sampling port |
| 3: valve | 4: pressure gauge |
| 5: liquid membranes | 6: hollow fiber |
| 7: temperature controller | |

그림 7. Hollow fiber liquid membrane 구조