

분리막을 이용한 이산화탄소 분리

이 규 호

한국화학연구소 분리소재연구실

Membrane Separation of Carbon Dioxide

Kew-Ho Lee

Membranes and Separations Lab., Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon, Korea

1. 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)로부터 분리하는 것이 중요한 과제로 대두되고 있다.

본 논문에서는 지구협약에 의해 방출규제가 따를 것으로 예상되는 Flue gas에 포함된 CO₂의 배출제어를 중심으로 분리막을 이용한 이산화탄소 분리회수 기술을 살펴 보고자 한다.

2. 지구온난화와 이산화탄소 배출규제

인간의 활동에 의해 발생하는 주요 온실기체로서는 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 280ppm이었던 것이 1950년말에는 315ppm이었고, 1990년에는 350ppm으로 증가하였다. IPCC (Intergovernmental Panel Climate Change) 보고서에 의하면 현 추세로라면 2030년에는 지구의 평균기온이 현재보다 1°C, 해수면은 약 20cm, 2100년에는 기온이 현재보다

3°C, 해수면은 65cm 상승할 것으로 전망하고 있다 [1]. 따라서 현재(1990년)의 수준으로 유지하기 위해서는 상당한 이산화탄소의 배출감소가 이루어져야 한다고 IPCC 보고서는 주장하고 있으며 세계 각국에서는 이에 대한 목표를 잠정적으로 정해 놓고 있다 (Table 1 참조).

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

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

3. 분리막을 이용한 CO₂ 분리회수

3.1. 분리막 재료

분리막에 의한 CO₂ 기체분리방법을 살펴 보면 재료에 따라 ① 고분자막, ② 액막, ③ 무기투과막을 이용하는 방법으로 대별할 수 있다. 고분자막을 이용하는 방법은 천연가스나 Bio gas 정제 등에서 실용화되고 있으며 기타의 방법은 원리적으로 가능하며 많은 연구가 진행되고 있으나 아직은 실용화 단계에 이

Table 1. 각국의 CO₂ gas 규제 목표

국명	대상가스	목표		기준년도
		안정화	삭감	
영국	CO ₂	2005년	-	1990
독일	CO ₂	-	2005년까지 25% 감축	
프랑스	CO ₂	2000년말 1인당 배출량 2t/년 이하	-	1987
네덜란드	CO ₂	1995	2000년말까지 3~5% 감축	1989
이탈리아	CO ₂	1995	2005년말까지 20% 감축	1990
캐나다	CO ₂	2000	-	1990
미국	기타 온실 gas	2000	-	1987
	모든 온실 gas	2000	-	1990

Table 2. CO₂ 분리회수방법

분리·회수 방법		흡수·흡착제	중요한 적용 gas	특징
물리 흡수법	Rectisol법 Selexol법	Methanol Polyethyleneglycol Dimethyl ether	합성 gas 정제 천연 gas 정제	CO ₂ 압력이 높은 곳에 유리
화학 흡수법	Alkanolamine법 벤필드법	Monoethanolamine K ₂ CO ₃	NH ₃ 제조용탈 CO ₂ 합성 gas 정제	CO ₂ 압력 낮은 곳에 사용 Steam stream으로 재생, 에너지소비 많음
흡착법	TAS법 PSA법	Molecular sieve 합성 Zeolite	심냉분리공기 전처리 Reforming gas 정제	중소규모의 CO ₂ 회수에 유리
막분리법	-	Cellulose Acetate polyimide	천연 gas 회수 CH ₄ 발효 gas 정제	고분자막이 높은 투과 성능을 나타냄
심냉법	Ryan-Holmes법		천연 gas 정제 CO ₂ gas 공법 gas 정제	저온, 고압하의 조작법

르지는 못하였다.

3. 1. 1. 고분자 분리막에 의한 기체 분리

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 확산 계수와의 상관관계에 놓이게 된다. 기존의 분리 고분자 분리막 가운데 polyimide, cellulose acetate 그리고 polysulfone막 등이 높은 투과계수를 나타내었다 (Table 3).

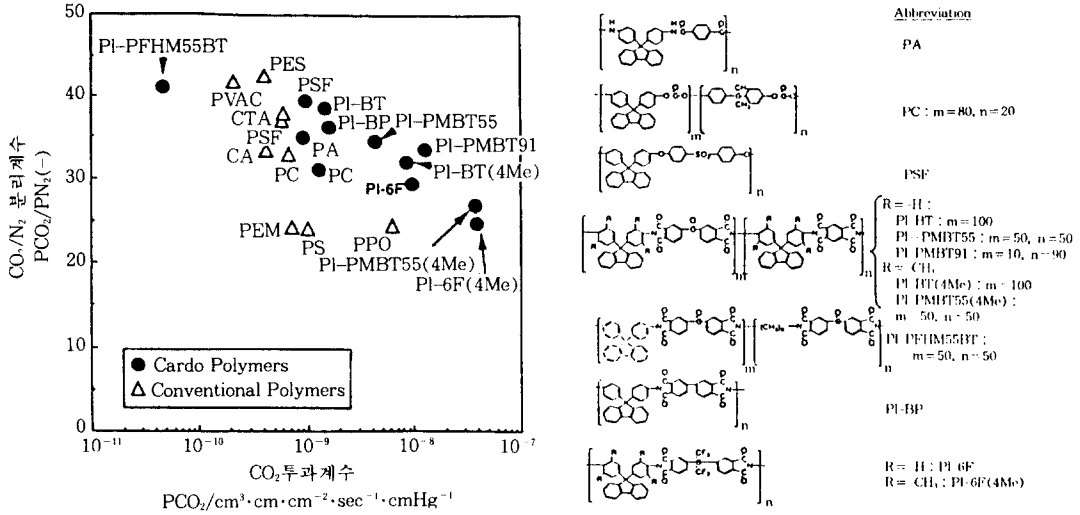
고분자 분리막에 의한 CO₂ gas의 분리법은 CO₂/CH₄분리가 실용화되고 있으나 flue gas로부터 CO₂ 분리회수를 위해서 CO₂/N₂의 분리계수가 높고, CO₂

의 투과도가 큰 고분자막의 합성법이 연구되어야 하며 분리계수가 100, 투과도 1000Barr 이상의 막 module 개발이 기대되어지고 있으며 일본에서 개발 중인 Cardo type의 고분자는 이것을 목표로 개발되고 있다(Fig. 1).

3. 1. 2. 액막에 의한 분리

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

즉, 액막은 기체 성분이 고압측에 용해, carrier와 반응하여 착제를 생성하고 막내의 농도구배로 저압측으로 확산하여 탈용해가 일어나게 되는데 다공성 지지체에 액막을 고정시킨 고정액체막이 주로 사용되고 있다. Fig. 2에 K₂CO₃를 사용한 액막중의 CO₂의 분



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

Fig. 1. Cardo polymer의 구조와 기존 고분자막과의 분리투과 특성 비교

Table 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 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³ (STP)cm/cm² sec cmHg

리기구를 예로써 나타내고 있다.

K₂CO₃를 액막으로 사용하는 경우 Crown ether와 그 유사한 화합물을 첨가하여 투과도와 선택도를 높이는 연구결과가 발표되고 있다[6]. CO₂ 분리액막으로는 K₂CO₃, Monoethanol amine Diethanol amine 등이 주로 사용되며 선택투과성이 큰 화합물을 새로 찾은 연구도 진행되고 있다.

액막에 의한 CO₂의 분리법은 원리적으로 아주 높은 분리계수를 얻을 수 있어 급후 연구가 활성화될 것이 기대되고 있다. 액막이 가지는 안정성의 문제와 장기간 사용문제들이 시급히 해결되어야 할 점이다.

3. 1. 3. 무기투과막에 의한 분리

미세공을 가진 다공질 무기막을 이용한 기체의 분리는 그 원리상 Kundsens flow에 의한 기체분리,

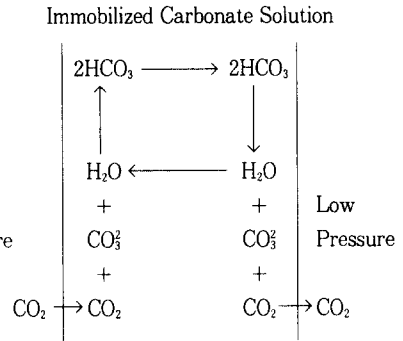


Fig. 2. 액막을 통한 CO₂의 분리

Surface diffusion에 의한 분리[3], 모세관 응축 작용에 의한 기체분리[4] 등으로 나누어 생각할 수 있다. 다공질 유리나 alumina, Silica와 같은 무기투과막은 내열성이 우수하여 고온에서 CO₂의 분리조작이 일어나는 경우에 적합하다. 아직 높은 투과도를 얻지는 못하고 있으나 이산화탄소의 surface diffusion과 모세관 응축작용을 이용한 분리 등은 앞으로 기대해 볼 만하다. 이와 함께 molecular sieve의 역할을 하는 Zeolite 무기막의 제조도 시도되고 있다. 이밖에 금속과 오염물질 등이 분리막으로 연구되고 있는데 무기막 제조에는 상분리에 의한 porous glass 외에 Sol-

gel법, 고분자물질의 열분해법, 무기입자의 소결법 등이 이용되고 있으며 polyorganosiloxane, polyorgano phosphazines, polythiazyls 등의 무기고분자도 점차 관심을 나타내고 있다.

3.2. 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(Table 4).

또한 복합막 제조의 경우 비대칭 다공성막이 지지체로 사용되며 활성층의 박막과 합한 복합막 구조를 가지고 있다. 활성막을 다공성 지지막 위에 복합시키는 여러 가지 방법이 있으나 그중 계면중합, 플라즈마 중합에 의해 매우 얇은 박막이 제조 되고 있다 [5].

고분자막의 경우 대부분 비대칭 복합막 구조로서 만들어지며 액체막의 경우에는 다공성 지지체에 액막을 함침시킨 고정막과 (immobilized liquid membrane) Fig. 3과 같은 흡수법을 개선한 중공사 흡수막 구조도 있다.

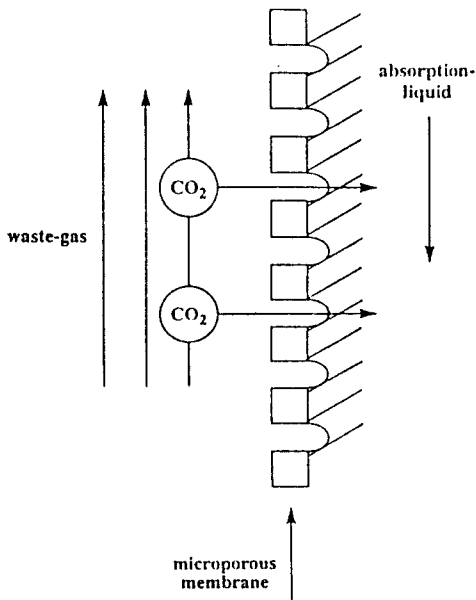


Fig. 3. 분리막 흡수법의 구조

Table 4. 분리막의 구조에 따른 분류

분리막	대칭막	비다공성막 다공성막
	비대칭막	Loeb-Sourirajan-type : 상전이법 복합막 : 용액도포법, 모노마중합법, 계면중합법, 플라즈마중합법

3.3. 막 모듈의 형태

막 모듈의 여러 형태 중 중공사막(hollow fiber membrane)은 다른 투과막 형태보다 여러 가지 특징이 있는데 모듈의 단위부피당 매우 넓은 표면적을 가지며 중공사막 자체로서 구조가 유지되기 때문에 외경과 내경의 비를 적당히 선택하면 고유의 강한 구조를 가지며 계속적인 높은 운전압력 아래에서 사용이 가능하다. 이와 같은 이유에서 기체분리의 경우 막 모듈의 형태가 중공사형으로 점차 바뀌어 가고 있다.

3.4. 막분리 공정

분리막을 공정에 함께 사용하는 경우 막 모듈을 분리공정에 연결하여 사용하기 전에 분리 효율을 최대한으로 하기 위한 여러 가지 방법이 고려되어야 하는데 feed와 permeate의 압력, flow pattern, stage cut 등과 함께 다단공정(multi stage operation) 등이 연구되고 있다. 이와 함께 막분리법과 기존의 분리법인 흡수법, 흡착법, 침법법과 Hybrid 형태로 분리하는 공정이 검토되고 있다.

3.5. 분리막 기술평가

이산화탄소의 분리회수 공정을 계획 실행함에 있어서 유효한 방법을 찾는 것은 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 제반 이용되는 기술을 복합적으로 연계시키는 것이 필요하다. 이때 생각하여야 할 것이 ① 분리막의 재질 선택, ② 막의 제막성, ③ 막 모듈 개발, ④ 분리회수 공정 등의 화학공정 개발 등이며 이와 함께 중요한 사항으로는 경제성을 검토하여야 한다. 이 사항 중 ①, ②는 앞에서 언급을 하였다. 막 module의 개발은 막의 제막성과 그 용도에 따라 결정되지만 기체분리

막의 경우 단위부피당 표면적이 가장 큰 중공사막형이 주로 채택되고 있다. 또한 분리회수의 화학공정 개발에는 산업현장에서 배출되는 배기가스의 농도, 유량, 막에 투과되는 gas의 유량, 막의 투과성능, 조작성도 및 압력 등의 제한인자를 고려한 설계가 필요하다. 실제로 이와 같은 인자를 선택하여 제철소나 화력발전소 등에서 나오는 배기가스로부터 CO₂의 분리회수하는 공정 simulation이 행해지고 있다.

CO₂ 분리의 경제성 검토에는 CO₂ 회수율 및 농도 등을 고려하여, 화석연료의 사용 증가율 등을 정확히 계산해야 할 필요가 있다. 예를 들면 석탄화력발전의 경우, 발전출력, 발열량, 열효율 등과 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 분리공정 등에 막분리법이 포함되어 다양한 용도 개발이 기대된다는 것은 사실이나 경제성을 갖기 위해서는 선택투과성의 향상과 막의 안정성 등에 대한 향상이 요구된다.

4. 일본의 CO₂ 분리 연구 현황

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

4. 1. 국책과제

1) CO₂ Chemical Fixation and Utilization(3개의 국립연구소와 13개 민간기업 관여) : Flue gas로부터 분리막을 이용하여 CO₂를 회수하여 촉매를 활용하여 유용한 유기화합물로 전환(Fig. 4 참조)

2) CO₂ Biological Fixation(동경대학교 16개 민간기업 참여) : 미생물을 이용한 CO₂의 광합성 고정방법 개발

4. 2. 대학 : 기초연구

고분리선택성 고분자 합성, Inorganic membrane을 이용한 고온 Flue gas로부터의 CO₂의 분리회수 연구

4. 3. 기업

자동차업체, 제철소, 전력회사 등의 민간연구소에서 흡수법, 흡착법, 막분리법에 대하여 연구

예) 동경전력, 미쓰비시중공업 : 중공사막 흡수법 연구; pilot test(Fig. 5) 중부전력 : 고분자막과 PSA법의 Hybrid 연구

5. KRICT(화학연구소)의 CO₂ 분리 연구

화학연구소에는 G-7과제로서 분리막에 의한 CO₂의 분리회수, 수소 제조 및 촉매에 의한 탄화수소 및 알코올 제조연구를 3개의 연구팀에서 수행하고 있으

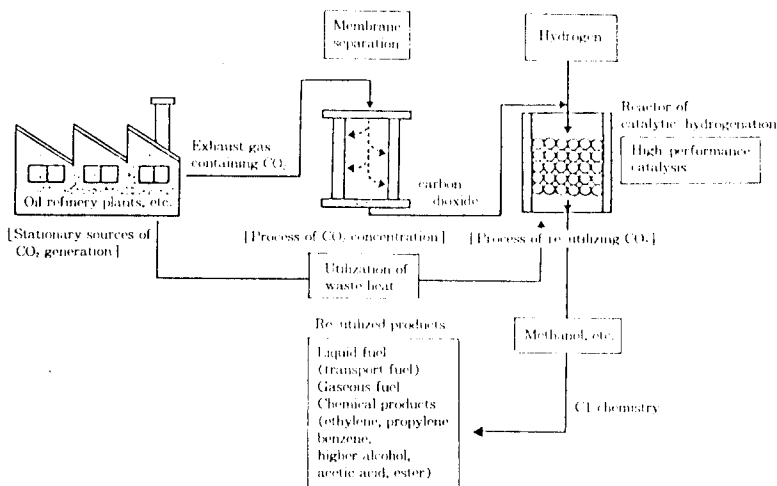


Fig. 4. CO₂의 화학적 고정화 개념도

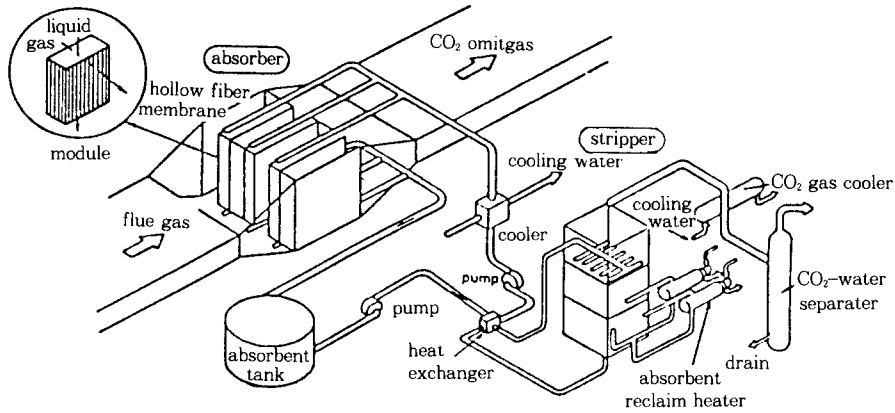


Fig. 5. 분리막 흡수법의 공정도

며 수행중인 CO₂ 분리 연구과제는 다음과 같다.

5. 1. 고분자 중공사막

이산화탄소에 대한 선택투과성 및 내구성이 큰 고분자 중공사막의 제조를 진행하고 있다. Polyimide와 polymer gel 계통의 고분자가 연구되고 있으며 현재 Polyetherimide 비대칭형 중공사막을 제조하여 표면처리에 의한 투과특성을 높이는 연구가 진행되고 있다. 제조된 중공사막의 구조가 Fig. 6에 나타나 있다.

5. 2. 무기 중공사막

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

5. 3. 중공사를 포함하는 액막

액막이 가지는 안정성 및 내구성의 향상을 위해 중공사막을 이용한 액막모듈의 제작 및 이를 이용한 이산화탄소의 분리를 수행하고 있다. 중공사의 종류와 수, feed gas와 흡수제의 flow rate 등의 변수를 바꾸어 가며 분리 특성을 살펴 보고 있으며 기존의 흡수법과 비교하여 분리효율을 높이고 있다(Fig. 7). Computer modeling과 simulation의한 최적화 조건을 찾는 연구도 진행중에 있다.

6. 결 론

지구온난화의 주원인인 이산화탄소의 분리회수를

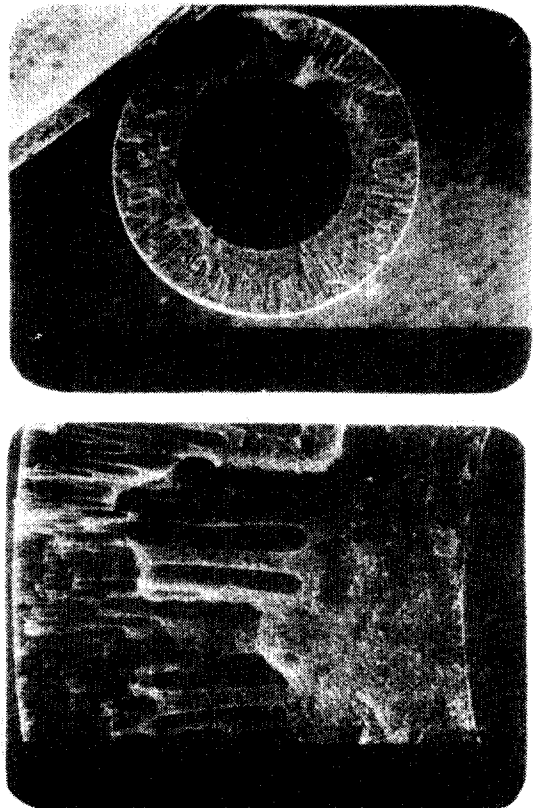
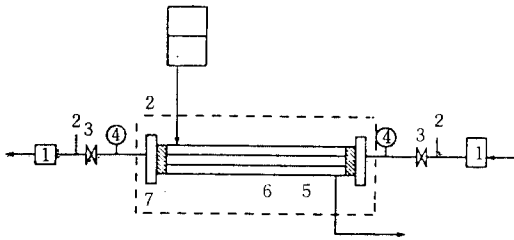


Fig. 6. KRICT에서 개발중인 기체분리용 hollow fiber membrane

위한 방법 중 분리막을 이용한 분리회수법과 KRICT에서 수행중인 연구과제에 대하여 살펴 보았다.

일반 산업체의 배기가스에서 이산화탄소의 분리회수 기술에는 기술적, 경제적 등의 많은 검토의 여지



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

Fig. 7. Hollow fiber liquid membrane 구조

가 남아 있다고 보며 분리막 등의 신기술 개발로 에너지 소비가 적은 저가의 분리기술의 실용화가 향후 기대되어진다. 분리막의 실용화를 위해서는 CO₂ 고분리 특성의 무기투과막, 액막, 고분자막의 개발 연구가 더욱 필요할 것이며 분리회수된 CO₂의 재자원화 활용기술도 함께 연구가 진행될 것으로 보인다.

지구온난화 문제와 관련된 이산화탄소 방출 규제에 대한 세계 각국의 의견이 아직 일치하고 있지 않지만 그 협정이 조인될 것이 확실한 바 우리 나라도 현재

의 실정에 맞게 정밀한 조사 및 발생요인을 분석하여 CO₂ 분리회수 및 활용에 관한 연구를 일층 심화하여야 할 것이다.

참고문헌

1. 심규성, *Energie R & D*, Vol. 13, (3) p. 145 (1991).
2. 탄산가스 고정화 이용기술에 관한 조사, 일본산업기술진흥협회(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. Okabe외, 3회 한·일 분리기술 심포지움 논문집, pp. 435~438(1993).
7. S. Sah, *Energie Convers. Mgmt.*, 33(5-8), 413-420 (1992).
8. J. P. Van der Sluys, *Energie Conver. Mgmt.*, 33 (5-8), 429-436(1992).