

CO₂ 處理技術

金世東(譯)

〈星信洋灰(株) 技術課 次長〉

1. 서론

지구온난화의 원흉이 되고 있는 CO₂는 창생기의 지구 대기중 50기압 이상의 고압하에 존재하여 그것이 해수에 용해되면서 약 40억년 전에는 0.1기압으로 낮아졌다. 그 후 가장 오래된 산호초 등 광합성 생물이 출현하여 물을 분해시킴으로써 O₂의 생성과 CO₂의 고정화가 진행되어 해저에 대량의 석회가 축적되었다.¹⁾

그러나 대기중의 CO₂농도는 인류의 탄생과 더불어 인구의 증가로 인해 늘어나게 되었고 근년에는 화석연료의 다량소비로 인해 급속하게 증가하고 있다. 그 결과 1993년 인도의 가뭄, 미국 중부 아이오와주의 흉수, 일본의 냉하 등 기상이변이 속출하는 문제가 현실로 닥치게 되었다. 추산해 보면 CO₂농도는 1년에 1.3~1.5ppm씩 증가하고 있으며 1950년대 이후의 증가는 급격하다(〈그림-1〉).²⁾

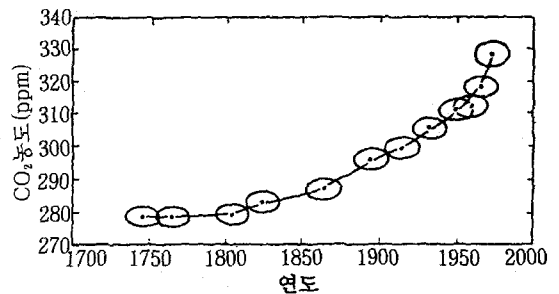
CO₂의 배출억제로는 화석연료의 사용을 억제하는 방법과 CO₂를 분리회수하여 고정화하는 방법이 있다. 전자는 에너지 절약이나 대체청정에너지에 관한 방법이며, 후자는 분리회수하여 메탄을 합성 원료로서 이용하는 방법이다. 본고에서는 주요 해양투기 및 탄산염에 의한 고정화에 대해 약술코자 하며 또한 지구온난화 및 CO₂에 대해서는 笠井의 총설을 참고하였다.³⁾

2. 온실효과

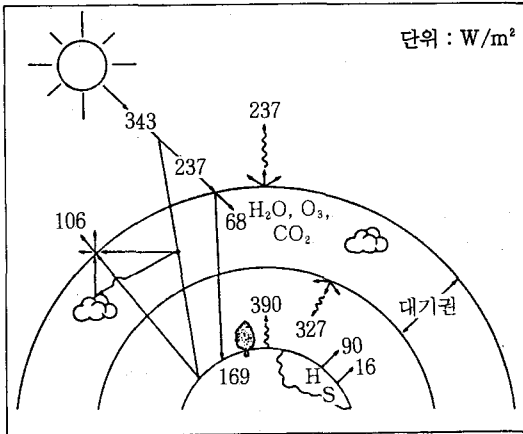
온실효과로는 다음과 같은 것이 있다.⁴⁾ 지구상의 평균기온은 약 15°C로서 이것은 태양에너지와 적외선 방출에 따라 냉각의 균형을 이루는데 이에 대기중의 H₂O, CO₂ 등 적외선을 흡수하는 온실가스가 매우 큰 역할을 하고 있는 것이다. 그럼에도 불구하고 지구상에는 영하 30°C 이하의 극한 세계가 있는 반면 CO₂는 대단히 많고, 금성과 같은 작열의 상태도 있다.

〈그림-2〉에 방사 balance의 개요를 나타내 보았다.⁵⁾ 지구에너지원은 태양에너지로서 343W/m²인데, 이중 106W/m²는 대기나 지표에서 산란되고 우주에도 방출된다. 또한 68W/m² 대기에 직접 흡수되고 나머지 169W/m²는 지표에 흡수된다. 지표에서는 그 온도를 받아 적외선으로서 390W/m²의 열을 방출한다. 대기중의 CO₂ 등은 이를 흡수하는 동시에 327W/m²의 적외선을 방출하므로 지표는 이들 적외선을 다시 흡수하여 온난화가 되는 것이다.

여기서 온실효과를 내는 가스로는 3원자 이상의



〈그림-1〉 대기중의 CO₂농도 측정치



〈그림-2〉 지구의 년평균 전체에너지 바란스

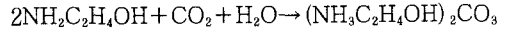
H₂O, CO₂, O₃, CH₄, NO₂, 프레온 등이 알려져 있다.⁵⁾ 프레온의 온실효과는 CO₂에 대해 2만~3만 배에 달하고 있다. 단지 양적으로 CO₂가 압도적으로 많다는 점이 문제이기 때문에 CO₂ 배출억제에 그 의미를 두는 것이다. 추산해 보면 CO₂의 온실효과에 대한 영향은 약 55%, 프레온류는 17%, 메탄은 15% 정도이다. 1990년의 예측으로는 40년후에 1.5~4.5℃ 정도 기온의 상승이 있을 것으로 추정된다.

3. CO₂의 분리회수 및 고정화 기술

1) 분리회수기술

CO₂의 분리회수에는 흡수법, 흡착법, 증류법 및 막분리법이 있다(〈그림-3〉).⁶⁾ 흡수법은 배가스중

의 CO₂를 모노에탄올아민(NH₂(C₂H₄OH)), 디에탄올아민(NH(C₂H₄OH)₂), 트리에탄올아민(N(C₂H₄OH)₃) 등의 용액에 다음과 같은 반응으로 흡수시킨 후 가열하여, CO₂를 회수하는 방법이다.



흡착법은 제올라이트나 활성탄 등의 흡수제로 CO₂를 흡착시킨 후 감압하여 가열함으로써 CO₂를 회수하는 방법이다. 예로서 일본의 東京電力에서는 Na-A형 제올라이트((Na₂O)₁₂ · (Al₂O₃)₁₂ · (SiO₂)₁₂ · aH₂O)의 Na 이온 일부를 Ca 이온으로 치환한 새로운 제올라이트(Ca-X형)를 개발하여 CO₂의 분리회수 시험을 실시중에 있다.⁷⁾

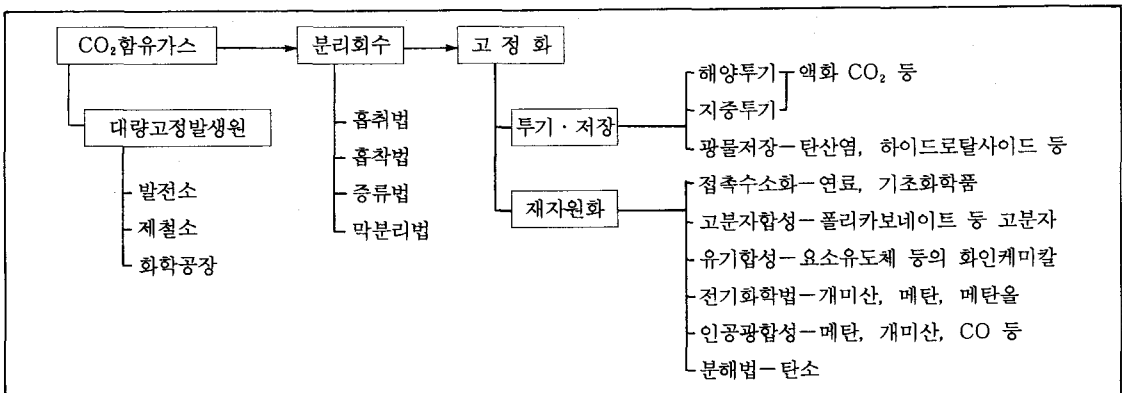
증류법은 저온, 고압하에서 증류조작하는 방법이다. 또한 최근에는 여러 가스의 막투과속도차를 이용한 막분리법이 주목되고 있다.

2) 해양투기에 의한 저장

고정화기술로는 CO₂를 투기·저장하는 방법, 탄산염으로 하는 방법, 그리고 CO₂를 탄소자원으로서 재이용하는 방법이 있다.

CO₂의 투기·저장법으로는 해양이나 지중에 투기하는 방법이나 탄산염 또는 하이드로 탈사이트(Mg₄ · Al₂(OH)₁₃CO₃ · 3.5H₂O) 등의 광물로서 저장하는 방법이 제안되고 있다.⁸⁾

해양 투기법은 화력발전소, 제철소, 시멘트공장 등의 대량 고정발생원에서 CO₂를 분리회수하여 500m 이상의 심해에 주입하는 것으로서 대단히 효과적인 방법이다.¹⁰⁾ 또한 가스중의 CO₂를 흡수법으로 분리회수한뒤 압축 액화하여 이것을 500m 이

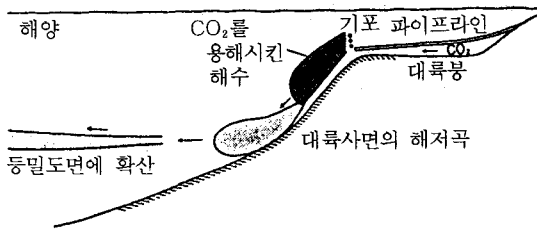


〈그림-3〉 CO₂의 분리회수, 고정화 공정(대량 고정발생원에서 배출되는 CO₂ 함유 배출가스를 여러가지 방법에 의해 분리회수 하여 액화 CO₂ 또는 고농도 CO₂로 만든 후 고정화한다.⁶⁾

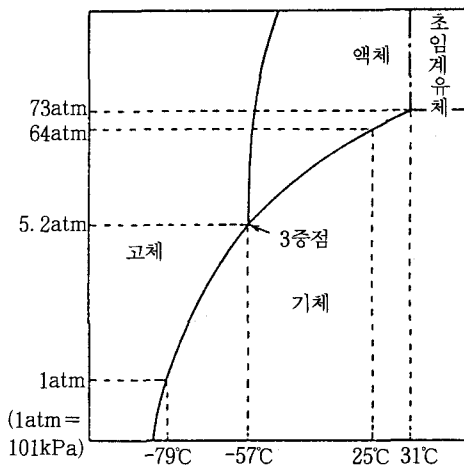
상의 심해에 파이프라인으로 투기하는 방법과 CO₂를 액체 그대로 밀폐하는 방법이 있다. Haugen의 연구¹¹⁾ 결과에서는 CO₂가스를 기포직경 1cm 정도로 하여 수중에 넣어놓았을 때 5~40m 상승하는 동안에 용해된다고 하였다. CO₂를 용해시켰을 때 해수의 밀도는 CO₂/mol 농도로서 0.013g/cm³가 증가하므로 수심 200~300m의 해역을 택하여 CO₂가스를 넣어놓으면 주변보다 높은 밀도의 수괴를 형성시킬수가 있다. 이 수괴는 연기모양의 흐름으로 침강하게 되는데 이는 해저지형의 경사면에 침강시키면 된다(〈그림-4〉).

이와같이 심해에 투기하게 되면 대기로 다시 돌아올 때까지 1000년 이상이 걸리며 또한 해저에서 탄산염 퇴적물과의 중화반응도 기대할 수 있다. 매우 훌륭한 아이디어이다.

1989년 일본의 잠수조사선의 조사에 따르면 심해 해열에서 액체 CO₂의 용출이 발견되었다고 한다. 이것은 해양에 액체 CO₂를 직접 투기할 때의 모델과 같다. 고압하에서 CO₂와 물이 만나서 CO₂ 클래스레이트(포접화합물)가 생성되는 것과 같이 자연



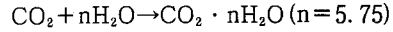
〈그림-4〉 CO₂의 심해주입



〈그림-5〉 CO₂의 상태도

상태에서의 사례가 확인된 셈이다.⁵⁾

〈그림-5〉에 CO₂의 상태도를, 〈그림-6〉에 CO₂와 물의 상태도를 나타냈다. CO₂와 물은 다음과 같이 반응하여 CO₂ 수화물을 생성한다.¹²⁾¹³⁾



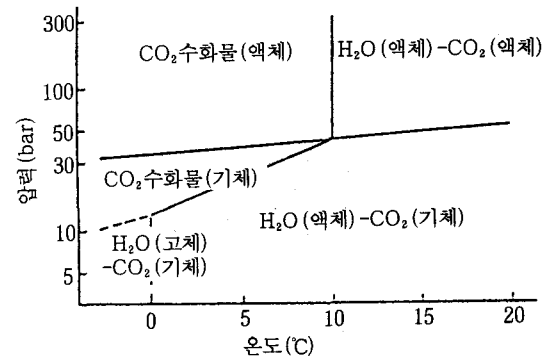
수화물의 안정영역은 10.2°C 이하, 44.5기압 이상이며 밀도는 1.114g/cm³이다. 그의 결정구조는 46개 물분자에 8개의 CO₂ 분자가 붙어있는 형태를 가지며 자연계에서도 발견되고 있다.⁵⁾¹⁴⁾ 이 CO₂ 수화물은 CO₂를 심해에 저장했을 때에도 마찬가지로 생성될 것이 상태도로부터 예측된다. 이 CO₂ 수화물을 효과적으로 이용함으로써 CO₂의 저장에 따른 해수의 산성화를 억제하거나 생태계에의 영향을 줄일 수가 있다.¹²⁾

최근 국제에너지기관(IEA)은 이 기술을 온난화 방지기술로 채택할 것을 제안한 바 있는데 93.7.25 일본경제신문 석간 제1면 톱에 「CO₂ 고정화 심해 저장」(IEA 제안)이라는 기사가 그것이다.

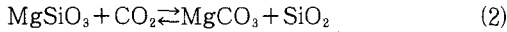
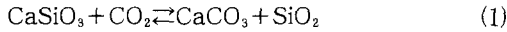
IEA는 가맹각국에 지구온난화 방지기술을 공동개발할 것을 제안하였다. 지구온난화의 원인이 되는 CO₂를 고정화하여 심해에 저장할 수 있는 혁신적인 기술의 실용화가 금세기에 이루어질 것으로 예상된다. 선진국 정상회의의 참가국은 IEA의 제안을 기본적으로 찬성하고 94년 하반기에 국제공동 프로젝트를 추진할 것을 결의하였다. 실용화에는 수백~수천억불의 개발비용이 뒤따른다.

3) 탄산염에 의한 고정화

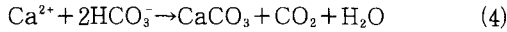
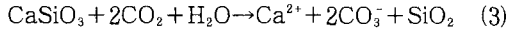
탄산염에 의한 CO₂의 고정화에는 효과적인 방법이 있다. 이는 Urey 반응으로 알고 있는 바와 같이 유명한 공정이다. 그 반응식은 아래와 같다.¹⁵⁾



〈그림-6〉 물과 시멘트의 상태도

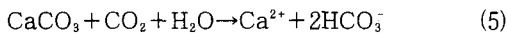


(1), (2)의 왼쪽으로의 반응은 화산활동 등에 의한 대기중의 CO_2 의 방출이고, 오른쪽으로의 반응은 다음의 2단계로 나누어 진행된다. 그것을 칼슘 규산염 쪽에서 보면,



(3) + (4)로서 (1)식의 오른쪽 방향에서의 반응이 된다. 여기서 (4)의 반응식에는 해양중의 생물이 크게 관여하고 있는데 원석조(円石藻), 유공충(有孔虫), 산호초 등이 생물체의 탄산염을 생성시킨다. 그러나 (4)식에 있어 중요한 것은 해양중에 탄산수소이온으로서 충분히 희석되어 존재하면 격리가 가능하다는 점이다. 다시말해 Ca^{2+} 이온 1mol에 대해 (4)식의 왼쪽의 상태라면 2mol의 CO_2 를 대기로 고정시키게 되는 것이다.

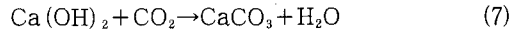
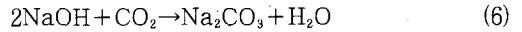
CO_2 의 고정법으로서 그 반응을 이용한 아이디어가 실험적으로 제안되어 있다(〈그림-7〉).¹⁶⁾ 그러나 칼슘규산염의 용해속도는 느리기 때문에 이를 빠르게 하는 방법이 필요하다. 예로서 submicron 이하의 초미립자로 분쇄하여 표면적을 크게 함으로써 활성화하는 기술 등이 중요하나 아직은 없다. 또는 위의 반응 뒤의 반응을 이용하는 것도 생각해 볼 문제이다.



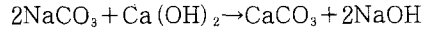
이는 CO_2 를 석회석과 반응시켜 중화희석수를 만드는 것이지만 탄산염에 피복된 해저에서의 CO_2 를 액화하는 것을 뜻한다. 해양중의 탄산수소이온을 증가시키면 CO_2 의 고정이 가능하다.

CO_2 는 다음의 반응에서와 같이 알칼리 금속, 알칼리 토금속의 수산화물에 흡수되어 탄산염을 생성

한다.



이에 대해 CO_2 를 직접 탄산염으로 하여 고정화하는 방법이 있다. 그러나 NaOH , Ca(OH)_2 를 이와같은 제법으로 합성하는 방법이 대부분이다. 보통 NaOH 는 다음의 반응,

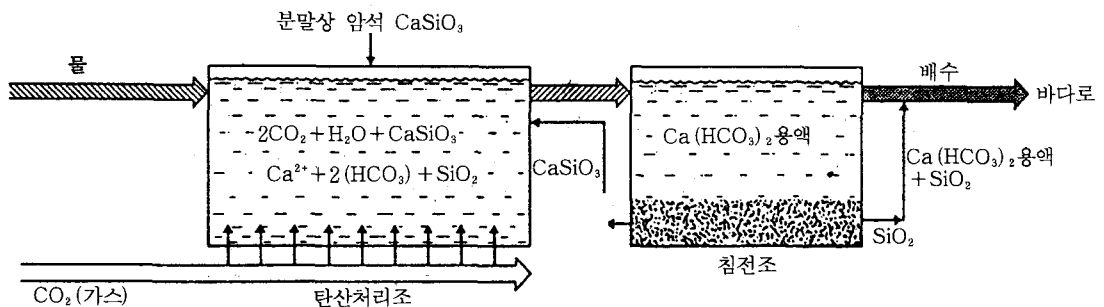


또는 NaCl 의 전기분해로 합성한다. 또한 Ca(OH)_2 는 CaO 에 물을 가하여 소화시켜 제조한다. 그러나 (6), (7)의 반응에 사용된 Ca(OH)_2 가 CaCO_3 의 열분해로 합성된다 할지라도 의미는 없고 또한 전기분해로 합성한 NaOH 는 비싸다는 문제가 있다. CaCO_3 를 원료로 하지 않는 Ca(OH)_2 나 NaOH 의 새로운 합성법의 개발이 필요하다. 그러한 의미에서 이온교환수지에 의한 폐시멘트중의 Ca(OH)_2 의 선택적 용해 등 Ca 를 함유하는 화합물로부터 Ca(OH)_2 를 추출하는 기술이 향후의 중요과제로 생각된다.^{17)~20)}

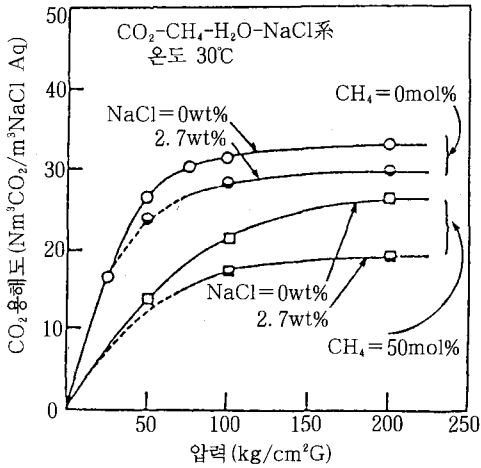
4) CO_2 의 지중저장

천연가스나 온천중에는 CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} 가 용존되어 있는 경우가 있는데 온천의 경우에는 탄산천으로 불리고 있다. 이것은 땅속에 탄산염 등이 존재하고 있다는 증거인데 실제로 땅속에는 막대한 양의 탄산염이나 유기물 등이 고정화되어 있다. 따라서 화석연료의 연소로 인해 방출되는 CO_2 를 회수하여 역으로 땅속에 되돌려 보내는 것은 자연의 효과적인 고정화법이라고 생각된다.²¹⁾

CO_2 는 비중이 크고 독성이 없으므로 장기간 저장해도 무방하다. 고갈된 유전이나 가스전에 CO_2 를 압입하는 방법은 경제적인 면에서 유망한 방법이다.



〈그림-7〉 tirey의 반응을 근거로 한 CO_2 고정처리계



〈그림-8〉 CO₂의 용해도에 미치는 염분 및 메탄의 영향

CO₂의 물에 대한 용해도는 매우 높다. 0°C, 10°C, 20°C의 물 100g에 각각 0.335g, 0.232g, 0.169g이 용해한다. 따라서 압력을 높일수록 많은 양이 용해한다. 飯島는 유전수나 가스전수가 염수라는 점에 착안하여 CO₂의 용해에 있어서의 압력 및 식염농도의 영향을 조사하였다.²²⁾ 다시말해 CO₂의 지중압입에 있어서 깊이 1000~3000m에서 CO₂로 처리가능한 대상층을 고려해 보면 아래와 같은 조건으로 용해도의 측정을 실시할 수 있다.

온도 30~100°C

압력 0~200kgf/cm²

염분 0~20wt. %

메탄 0~100mol% (氣相중의 mol比)

〈그림-8〉에 30°C에서의 염분농도 0 및 2.7wt. % 일 때의 CO₂의 물에 대한 용해도를 나타냈다.²³⁾ 2.7wt. %로 염분의 농도가 증가되었을 때 용해도는 대폭 감소하고 있다. 또한 기상중에 메탄올을 50mol% 함유시키면 용해도가 감소하고 메탄올을 함유하지 않을 경우에는 CO₂ 용해도에 대한 염분의 영향이 대단히 크다. CO₂의 지중압입에 대해서는 이와같은 기초연구가 매우 중요하므로 지중의 다양성에 맞는 조건하에서의 용해도 측정데이터가 많이 축적되기를 기대한다.

5. 결 론

수렴, 채취시대에는 환경과피 문제가 없었으나 인류가 농경을 시작한 이래 지구환경과피가 점차 심각해지고 있다. 인류가 새로운 기술을 발명하면 할

수록 환경과피가 더욱 커지고 있는 것이다. 산업혁명 이래 대기중의 CO₂농도 또한 증가하기 시작하여 근년에는 급증하고 있다.

CO₂의 배출억제가 어려운 점은 화석연료사용의 부산물로서 필연적으로 발생될 수 밖에 없으나 현재의 화석연료의존 체질을 용이하게 변경시키기가 어렵고 대체에너지의 개발이 경제적으로도 기술적으로도 용이하지 않다는 것, CO₂ 발생원이 매우 다양하다는 것 등에 있다.

그러나 최근 CO₂의 억제기술 개발연구가 여러 분야에서 시도되고 있다. 그중에서도 CO₂를 탄산염으로 고정화하는 방법이 가장 유력하여 기대가 매우 크다.^{24)~26)}

〈資料〉 石膏と石灰 No. 248, 1994.

〈참 고 문 헌〉

- 1) 平井正直, 日本の科學と技術, 32, 56(1991).
- 2) A. E. Nefel et al., *Nature*, 315, 45(1985).
- 3) 笠井芳夫, 石膏と石灰, No. 234, 3(1991).
- 4) 山本 晋, 日本の科學と技術, 32, 260(1991).
- 5) 大隅多加志, *科學*, 63, 17(1993).
- 6) 齋藤昌弘, 日本の科學と技術, 31, 52(1990).
- 7) 石橋道生, *セラミックス*, 28, 379(1993).
- 8) 進藤勇治, 小宮山浩, *Mol*, 28, 51(1990).
- 9) 坂本 宏, 網島 群, 日本の科學と技術, 31, 213(1990).
- 10) W. Seifritz, *Der Treibhauseffekt*, Carl Hanser Verlag(1991) p. 113; 參照文獻 5.
- 11) P. M. Haugan and H. Drange, *Nature* 357, 318(1992).
- 12) 進藤勇治, 地質ニュース, 地質調査所編462號, 13(1993).
- 13) K. Y. Song and R. Kobayashi, *Soc. Petroleum Engineers*, 500(1987).
- 14) H. Sakai et al., *Science*, 248, 1093(1990).
- 15) R. A. Berner et al., *Am. J. Sci.*, 283, 641(1983).
- 16) W. Seifritz, *Climatic Change*, 1, 59(1977).
- 17) 西野 忠, *セラミックス論文誌*, 101, 958(1993).
- 18) 西野 忠, *ibid.*, 96, 825(1988).
- 19) 西野 忠, 石膏と石灰, No. 208, 12(1987).
- 20) 西野 忠, *ibid.*, No. 217, 425(1988).
- 21) 小出 仁, 地質ニュース462號, 6(1993).
- 22) 飯島正樹 et al., *ibid.*, 462號, 32(1993).
- 23) 堀添浩俊 et al., 化學工學會第25會秋大會講演要旨集, E 313(1992).
- 24) 乾 智行, *セラミックス*, 28, 354(1993).
- 25) 玉浦 裕, *ibid.*, 28, 364(1993).
- 26) 地質調査所編, 地質ニュース(特集:サンビ礁と炭素循環) 465號(1993). ▲