

## 4. 이산화탄소 회수 기술 - 막분리공정

막분리 기술은 다른 기술들에 비해 어떠한 상변화가 요구되지 않으며, 장치가 간단하고, 운동부품이 없으므로 에너지 절약적이고 또한 상대적으로 운전, 제어, 스케일-업이 용이하다는 장점을 가지고 있어 모든 화학공정에서 매우 매력적인 공정으로 인식되고 있다. 이산화탄소 회수 분야에서도 막분리 공정은 미래기술로 인식되어 다양한 형태의 연구가 진행 중이다. 막분리 공정은 연소 후 처리 (post-combustion)와 연소 전 처리(pre-combustion)분야에 모두 적용할 수 있는 기술이나 본 고에서는 연소 후 처리 분야에 중점을 두어 서술하고자 한다.

### 4-1. 분리막 특성

분리막의 분리성능은 투과율(permeability)과 선택도(selectivity)에 의해 결정된다. 기체 투과율은 기체가 분리막을 투과하는 속도이다. 따라서 투과율은 분리막의 물리·화학적 특성, 투과기체의 성질(크기, 모양, 극성), 분리막과 기체의 상호작용의 함수이다. 분리막의 특성과 기체의 성질은 분리막을 통과하는 기체의 확산 특성을 결정한다. 또한 분리막과 기체의 상호작용은 분리막에 대한 기체의 흡착도(또는 용해도)와 연관된다. 분리막을 통한 기체의 투과율(P)은 흡착도(또는 용해도, S)와 확산계수(D)의 곱으로 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$P = SD \quad (1)$$

여기서 흡착도(또는 용해도)는 일정 압력과 온도에서 분리막 표면에 대한 기체의 평형 흡착량(또는 용해량)의 척도이고 확산계수는 기체가 얼마나 빨리 막을 통과하느냐의 척도이다.

<표 4-1>은 일반적으로 사용되는 투과율의 단위를 나타내었다. 참고로 투과도(permeance)란 용어가 투과율과 혼용되고 있는데, 투과율은 투과도를 분리층의 두께로 나누어준 값이다. 즉, 투과도는 분리층 두께에 의존적이어서 일반적으로 두께가 증가함에 따라서 감소한다. 따라서 투과율은 투과도를 분리층의 두께로 나누어줌으로써 분리층 고유의 투과성질을 나타내기 위한 단위이며,

투과도는 분리층의 두께와 관계없이 그 막이 얼마나 빨리 기체를 투과하느냐의 공학적 단위이다.

표 1. 투과도와 투과율의 단위

	SI 단위	기타 단위
투과도(permeance)	mol/m <sup>2</sup> ·sec·Pa	GPU <sup>a</sup>
투과율(permeability)	mol/m·sec·Pa	Barrer <sup>b</sup>

<sup>a</sup>GPU, Gas Permeation Unit = 10<sup>-6</sup>cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>2</sup>·sec·cmHg

<sup>b</sup>Barrer = 10<sup>-10</sup>cm<sup>3</sup>(STP)/cm·sec·cmHg = 3.4 x 10<sup>-16</sup> mol/m·sec·Pa

우수한 기체 분리막은 특정 기체에 대해 큰 투과율과 큰 선택도를 동시에 가져야 한다. 선택도는 특정 성분 기체가 타 성분 기체에 비해 얼마나 더 빨리 분리막을 투과하느냐의 척도이다. 선택도는 단일기체에 대한 투과선택도(permselectivity)와 혼합기체에 대한 분리계수(separation factor)로 분류되어 진다.

투과선택도( $\Pi$ )는 분리막에 단일 기체를 통과시켜 측정한 각 기체의 투과율 비로 정의된다. 즉, 기체 2 에 대한 기체 1 의 투과선택도( $\Pi_{1,2}$ )는 식 (2)와 같이 정의되며, 흡착량(또는 용해량)과 확산계수의 함수로, 흡착선택도(또는 용해선택도,  $\Pi_S$ )와 확산선택도( $\Pi_0$ )의 함수로 나타낼 수 있다.

$$\Pi_{1,2} = P_1/P_2 = (S_1/S_2)(D_1/D_2) = \Pi_S \Pi_0 \quad (2)$$

분리계수( $\alpha$ )는 혼합기체를 주입할 경우에 활용되는 선택도로 주입부(feed side)와 투과부(permeate side)에서 각 기체의 몰분율 비로 식 (3)과 같이 정의된다.

$$\alpha_{1,2} = (y_1x_2)/(y_2x_1) \quad (3)$$

여기서  $y_1$ 과  $y_2$ 는 주입부에서 기체 1 과 2 의 몰분율을,  $x_1$ 과  $x_2$ 는 투과부에서 기체 1 과 2 의 몰분율을 나타낸다.

분리막을 통과하는 가스 플러스( $J$ )는 다음 식(4)로 표현된다.

$$J = \frac{\Delta V}{At} \quad (4)$$

여기서  $\Delta V$ 는 투과된 가스의 부피,  $A$ 는 분리막면적,  $t$ 는 시간을 나타낸다.

투과도( $\pi$ )는 투과율(P)과 플러스를 통해 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\pi = \frac{J}{\Delta P} \quad (5)$$

$$\pi = \frac{P}{L} \quad (6)$$

여기서  $\Delta P$  는 분리막 upstream 과 downstream 사이의 분압차이며 L 은 분리막 두께이다.

#### 4-2. 주요 분리막

분리막은 지난 20 여년 동안 많은 분야의 산업공정에 이용되어왔으며 가장 많이 사용되고 있는 분리막은 고분자분리막이다. 그러나 최근에는 연료전지, 분리막반응기, 및 고온분리 공정으로 인하여 무기분리막에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 주어진 분리막을 통한 특정 가스의 확산특성은 분리막의 물리화학적 특성과 투과되는 가스종의 특성에 좌우된다. 또한 분리막과 투과되는 가스의 결합력, 즉 분리막에 대한 가스의 흡수도 혹은 용해도에 의존한다(Shekhawat D. et. al., A review of carbon dioxide selective membranes-A topical report., NETL, DOE 2003). 따라서 어떠한 재질로 분리막을 제조하는가에 따라 분리막 특성에 큰 차이를 나타낸다. 이산화탄소 및 다른 오염물을 제거하는 공정에 사용되는 각 분리막의 일반적인 특성을 살펴보면 다음과 같다.

##### 고분자 분리막 (Polymeric Membrane)

일반적으로 고분자분리막을 통과하는 가스성분은 solution-diffusion 메커니즘에 지배를 받으며 molecular sieve effect 나 Knudsen 확산에 의해서도 약간의 영향을 받는다(Powell and Qiao, J. of Mem. Sci., 279, 1-49, 2006). 물론 이러한 메커니즘은 무기분리막에도 동일하게 적용할 수 있다. 분리막의 주요 지표인 투과율과 선택도는 서로 상반되는 특성을 가지고 있다. 고분자분리막에서 가스성분은 고분자의 틈새를 통과한다. 또한 고분자사슬은 움직이기 때문에 가스성분을 고분자 틈새에서 주위 고분자 틈새로 확산되게 도와준다. 이러한 요인으로 인하여 고분자분리막에서 가스 분자가 효과적으로 확산할 수 있게 한다.

가스분자의 선택도는 고분자분리막의 틈새크기를 변화시키는 것에 의해 얻을 수 있다. 큰 틈새에서는 가스가 빠르게 확산할 수 있으나 선택도가 감소하게 된다.

이산화탄소를 회수하기 위해 분리막을 사용하는데는 몇가지 제약이 있다. 일반적으로 배가스내에 포함된 이산화탄소의 농도는 낮기 때문에(석탄화력발전소: 약 11%) 많은 양의 가스를 분리막을 통하여 통과시켜야 한다. 이것은 장치가 커지며, 운영비가 많이 소요되는 것을 의미한다. 높은 배가스 온도는 고분자 분리막을 쉽게 파괴한다. 따라서 반드시 100°C이하로 냉각시켜 사용해야 한다. 배가스중에 화학성분을 포함하고 있다면 분리막을 내화학성으로 만들거나 분리막공정전에 화학성분을 제거해야만 한다. 또한 고분자분리막은 양면에 큰 압력차가 발생하여야만 분리가 일어나기 때문에 높은 에너지 손실을 의미한다. 이산화탄소 회수를 위한 많은 고분자 분리막이 연구되었으며 이에 대한 값을 정리하면 <표 4-2>와 같다.

<표 4-2> CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리에 적용된 고분자 분리막 특성

Material	Permeance (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·Pa·s)	Selectivity αCO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
Polyimide	735	43
Polydimethylphenylene oxide	2750	19
Polysulfone	450	31
Polyestersulfone	665	24.7
Poly(4-vinylpyridine)/Polyetherimide	52.5	20
Polyacrylonitrile with poly ethylene glycol	91	27.9
Poly(amide-6-b-ethylene oxide)	608	61

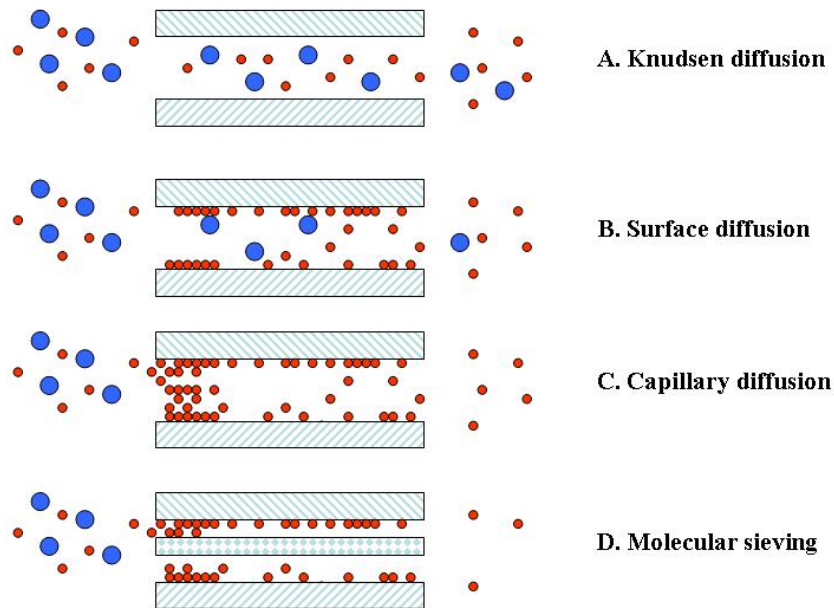
한 단의 고분자 분리막으로는 원하는 효율을 얻을 수 없어 일반적으로 여러단의 분리막을 모듈화하여 사용한다. 가스의 효과적인 분리를 위해서는 고분자 분리막 구조를 통한 이산화탄소의 확산속도 증가와 이산화탄소 용해를 증가시킬 수 있는 방안을 연구하는 것이 필요하다. 고분자분리막과 무기분리막을 혼합한 분리막 (mixed-matrix membrane)도 하나의 대안으로 들 수 있다.

## 무기분리막 (Inorganic Membrane)

무기분리막은 구조에 따라 porous 분리막과 dense 분리막으로 나눌 수 있다. Porous 분리막은 기계적 강도 유지를 위해 porous 금속이나 세라믹 담체위에 올려서 사용하며 지지체는 가능한 한 물질전달 방해가 작아야 한다. 주로 사용되는 분리막은 알루미나, 탄소, 유리, 실리콘 카바이드, 타이타니아, 지르코니아 등이다. Porous 분리막은 기공 크기에 따라 마이크로 (< 2nm), 메조 (2 nm ~ 50 nm), 매크로 (> 50nm)로 나눌 수 있으며, 구조에 따라 대칭과 비대칭으로 구분된다. 분리막 표면을 개질하는 것이 가장 일반화된 분리막 효율 증진 방법이며 평균 기공 크기 조절과 투과되는 gas와 분리막간의 결합을 증진시키는 물질을 첨가하는 방법으로도 분리막 효율을 증진시킬 수 있다. 기공이 없는 dense 분리막은 팔라듐이나 팔라듐합금과 같은 금속의 얇은 층으로 구성되어 있다. 이러한 분리막은 수소나 산소의 분리에 효과적이며 solution-diffusion 메커니즘이나 charged particle 메커니즘에 따른다. Porous 무기분리막보다 낮은 투과율은 dense 무기분리막의 활용에 가장 큰 제약이다. 다음 그림은 porous 무기분리막의 4 가지 분리 메커니즘을 나타낸 것이며 자세한 내용은 Luebke 등의(Luebke D, Myers C., and Pennline H., Energy and Fuels, 20, 1906-1913, 2006) 논문에서 자세히 소개되어 있다.

## 탄소 분리막 (Carbon Membrane)

탄소 분리막은 열경화성 고분자의 열분해공정을 통해 만들 수 있다. 열분해 온도는 사용되는 전구체에 의해서 좌우되나 일반적으로 500 - 1,000°C 범위이다. 고분자 물질의 열분해는 아주 작은 기공 (< 1 nm)을 만들기 때문에 비슷한 크기의 가스를 분리할 수 있다. 따라서 분자체(molecular sieving)분리가 탄소분리막의 주요 메커니즘으로 나타난다. 기계적 강도는  $\alpha$ -alumina 와 같은 지지체에 탄소분리막을 담지하는 방법으로 얻을 수 있다. 탄소 분리막의 우수한 내열 및 내화학적 특성을 석탄화력발전소내의 배가스 중 함유된 이산화탄소를 처리할 수 있는 잠재력을 가지고 있다.



[그림 4-1] Micro porous 분리막을 통한 기체 분리

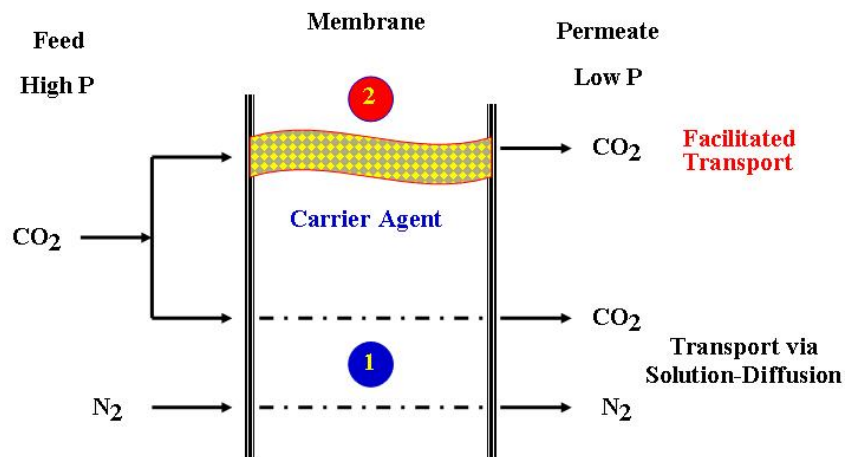
### 제올라이트 분리막(Zeolite Membrane)

제올라이트는 0.3 - 1.0 nm 크기의 일정한 지름을 가지고 있는 crystalline aluminosilicate를 의미한다. 제올라이트는 작으며 일정한 기공크기를 갖기 때문에 형태가 다른 물질(shape-selective)을 분리하는데 효과적으로 이용된다. 제올라이트 분리막에서는 분자체와 표면 확산 메커니즘에 의해 분리가 일어난다. 제올라이트 분리막은 지지체로 사용되는 porous 스테인레스 스틸이나 알루미늄 튜브위에 실시간(in-situ) 수열합성법으로 제조한다. 주로 사용되는 분리막은 ZSM-5, Y type, A type, Silicate, Modernite, Silocaluminophosphate 등을 들 수 있다. 제올라이트 분리막중 가장 많은 연구가 진행되고 있는 것은 FAU(faujasite) 제올라이트 막이다. FAU 제올라이트 막은 기공경이 7.4Å으로 타 제올라이트 분리막에 비하여 상대적으로 크며, 또한 골격을 이루는 SiO<sub>2</sub>의 일부가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 치환됨으로써 전기중성을 만족시키기 위해 Na, K, Cs, Rb 등 알칼리이온을 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 격자 내에 또한 마이크로기공채널 표면에 포함하고 있다. 따라서, FAU 제올라이트 막은 강하게 이산화탄소를 흡착시키며 흡착된 이산화탄소는 더 이상의 N<sub>2</sub>의 흡착과 마이크로기공채널로의 이동을 억제한다. 반면 흡착된 CO<sub>2</sub>는 표면확산에

의하여 마이크로기공채널을 빠른 속도로 투과한다. 따라서 FAU 제올라이트 막은 CO<sub>2</sub> 투과도가 1 x 10<sup>-6</sup>mol/m<sup>2</sup>secPa에 달하고, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도도 100 에 이르는 우수한 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리성능을 나타낸다는 보고가 있다(Cho, C. H., et. al, Membrane Journal, 17, 254-268, 2007).

### 수송촉진분리막 (Facilitated Transport Membranes)

수송촉진분리막은 높은 선택도와 큰 플러스를 동시에 구현하기 때문에 가스 분리 분야에서 큰 주목을 받고 있다. 다음은 수송촉진 분리막의 개념도이다.



[그림 4-2] 수송 촉진 분리막 개념도.

배가스중에 이산화탄소와 질소가 존재할 경우 기존 분리막은 ①과 같이 solution-diffusion 메커니즘에 의해 분리된다. 이 경우 앞절에서 언급한 것과 같이 선택도와 투과도중 하나의 효율은 감소될 수 밖에 없다. 그러나 ②와 같이 분리막 기공내에 이산화탄소를 선택적으로 흡수 혹은 흡착할 수 있는 반응물을 첨가시키면 선택도와 투과도 모두 증진시키는 분리막을 개발할 수 있다. 즉, 수송촉진제(carrier agent)에 이산화탄소가 선택적으로 흡수되어 일종의 complex 를 형성하며 형성된 complex 는 확산에 의해 낮은 압력부인 downstream 부에서

이산화탄소를 분리하며 수송촉진제는 재생된다. 따라서 높은 선택도와 투과도를 동시에 얻을 수 있다. 단점으로는 분리막 양단에 부하되는 압력차가 크면 첨가한 수송촉진제가 downstream 부로 유출되어 분리막기능을 잃어버릴 가능성이 있다.

이산화탄소 제거를 위한 분리막 공정이 에너지절약, 공간절약, 용이한 scale-up 등의 장점이 있기는 하나 발전소 배가스와 같은 고정원에 사용되기 위해서는 다음과 같은 요구를 충족시킬 수 있는 분리막을 개발하여야만 한다. 첫째 상온에서 50℃의 온도범위에서 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도가 100 이상, CO<sub>2</sub> 투과도가 약  $1 \times 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup>secPa에 달하는 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리성능을 가져야 하고, 둘째 SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> 등 오염물에 의한 분리성능저하가 발생하지 않으며 또한 오염물에 안정해야하며, 셋째 수분에 의해 분리성능저하가 발생하지 않아야 한다. 또한 요구된 우수한 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리성능은 약 0.2 기압 이하의 주입부와 투과부의 압력차 즉, 구동력에 의해 발휘되어야 한다.