

제 7 장 CO₂ 포집 및 저장기술

지구 온난화 가스인 이산화탄소 (CO₂) 의 배출을 억제하기 위해서는 원천적으로 포집하여 저장하는 기술이 필요하다. 이제까지 성공적으로 개발되어 상업화까지 이어진 대표적인 CO₂ 포집기술로는 amine 흡수와 같은 화학적 흡수공정과 methanol, ether를 기본으로 하는 물리적 흡수공정이 있다. Amine 흡수공정은 amine계 물질을 물에 용해한 용액을 CO₂가 포함된 배출가스가 통과하도록 하여 선택적으로 CO₂를 포집하도록 하는 방법이다. Amine의 CO₂ 선택도를 높이기 위하여 기능기 (functional group)를 부착한 다양한 amine이 시도되었고 시너지 효과를 기대하기 위하여 amine+물+promoter의 형태로 적용하기도 한다. Amine 흡수법은 대단히 효과적으로 CO₂를 포집하는 방법이지만 용액의 부식성이 매우 크고 포집된 CO₂를 회수하기 위해 가해야 하는 열량이 너무 높아서 에너지 소비가 크다는 단점이 있다. 연소후 배가스에는 성공적으로 적용되었으나 가압조건인 연수전 배가스에서는 어려움이 있기도 하다. 한편, methanol이나 ether를 기본으로 하는 물리흡수법은 methanol, ether 계열에 promoter가 혼합된 용액을 역시 CO₂가 포함된 배가스와 접촉시켜 CO₂를 포집하는 방법인데 원래는 H₂S, COS 등 황물질의 포집을 위한 것으로 개발되었으나 CO₂ 또한 잘 포집한다는 사실을 알게 되었기에 범용적 적용을 시도하여 성공한 경우이다. Methanol을 기본으로 하는 rectisol process, di-methylene ether와 polypropylene glycol의 혼합물인 selexol 등의 물리흡수법은 고압에서도 이용이 가능하고 좋은 흡수효과를 보이거나 저온 (-30°C) 에서 적용해야 하는 문제가 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 보다 경제적이고 효과적인 CO₂ 포집기술이 개발되고 있는데 많은 연구가 진행되었고 주목할 만한 방법으로는 막분리법, 저온냉각법, 건식물리흡수법, 암모니아 흡수법, 흡착법, 매체순환식 연소법, 순산소연소법 등이 있다. 이러한 새로운 (novel) CO₂ 포집기술의 한 가지로 주목받는 것이 가스 하이드레이트를 이용한 CO₂ 포집법이다. 연소전/후 공정에서 각각 적용할 수 있도록 시도되었고 성과가 나오고 있는 가스 하이드레이트 포집법에 대해서 보고하고자 한다. CO₂가 포집기술을 적용하는 두 가지 상황은 연소전과 연소후가 있는데 연소후는 탄소성분 원료의 연소 후에 배출되는 대기압 수준의 CO₂와 N₂로 주로 구성되는 시스템에 적용하고자 하는 것이며 연소전은 고압 (20~50기압)으로 배출되는 CO₂와 H₂로 주로 구성되는 시스템에 적용하고자 하는 것이다.

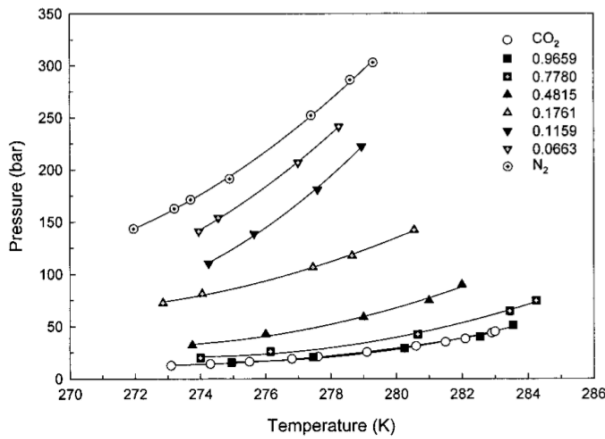
가스 하이드레이트를 이용하는 CO₂ 포집기술의 장점은 물과 소량의 첨가제로 구성된 물질을 이용하기 때문에 amine, ammonia 등과 같은 습식법의 단점인 부식에 대한 문제가 없는 환경 친화적 방법이며, membrane 분리법과 같은 내압력이 떨어지는 공정법에 비해 단순하고 가스의 배출압력을 그대로 이용하는 장점이 있다. 또한 가장 큰 매력으로는 가스 하이드레이트를 통해 배출되는 포집된 CO₂ 가스는 고압으로 얻어지므로 이후 저장, 수송에 그 압력을 그대로 활용할 수 있기에 전체 CCS 공정의 비용을 절감할 수 있다는 점이다. (수송, 저장을 위한 압축비용이 필요없다) 본 보고에서는 이러한 장점을 가지고

있는 가스 하이드레이트를 이용한 CO₂ 포집기술에 대하여 기술하고자 한다. 아울러, 이렇게 포집된 CO₂를 저장하는 방법으로 적용되는 가스 하이드레이트 이용기술을 보고한다.

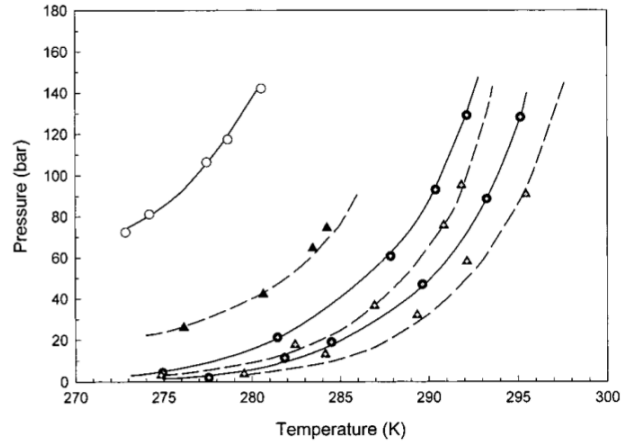
I. CO₂ 포집 기술

I.1 연소후 CO₂ 포집 기술

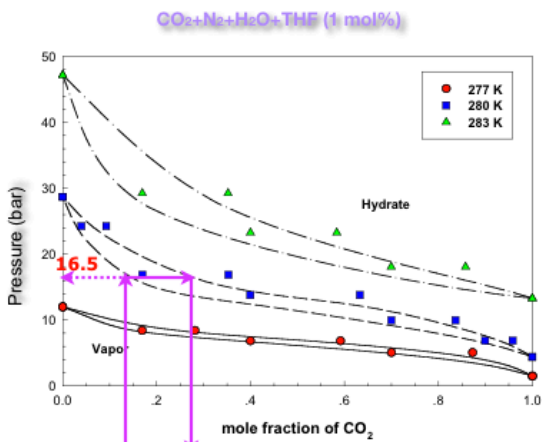
CO₂ 포집에 가스 하이드레이트를 적용한 시스템은 먼저 연소후 배가스에 적용한 사례로 시작하였다. 2000년에 발표된 hydrate based gas separation process (HBGS process) 보고 (Environ. Sci. Technol., 2000, 34, 4397-4400) 에 따르면 CO₂와 N₂로 구성되는 연소 배가스에 대하여 가스 하이드레이트 상평형 조건들을 측정하였고 그 결과 보통의 배가스인 17% CO₂ 혼합가스의 하이드레이트 형성에 필요한 최소압력을 확인했다.



CO₂-N₂-H₂O 혼합물의 가스 하이드레이트 상평형 조건

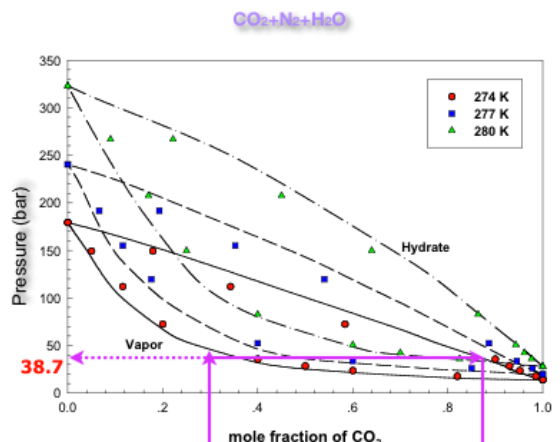


CO₂-N₂-H₂O-THF 혼합물의 상평형 조건



17.0 mol% CO₂

34.71 mol% CO₂



89.34 mol% CO₂

연소후 CO₂ 포집을 위한 HBGS Process 평형도

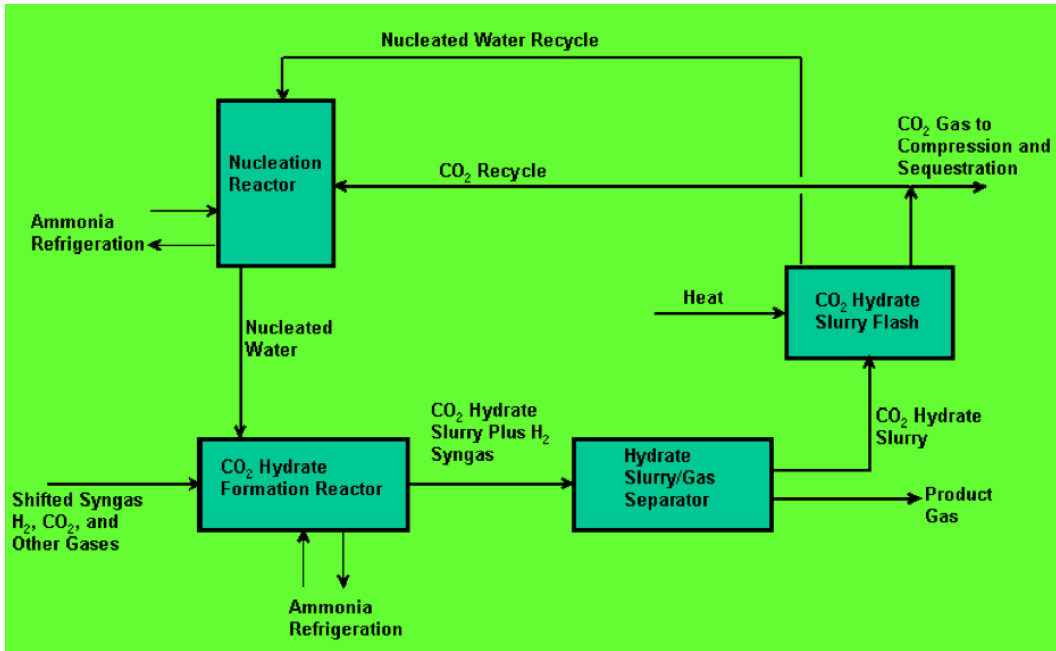
1 혹은 3 mol%의 THF가 투입되어 sII의 가스 하이드레이트가 형성되어 large cage를 THF가 채우고 small cage는 CO₂와 N₂의 경쟁으로 채워지는데 보다 쉽게 채울 수 있는 CO₂가 우선적으로 채워지는 효과를 얻을 수 있었다. 하지만 THF는 이것 뿐 아니라 하이드레이트 생성 압력을 크게 낮춰서 배가스 압축에 필요한 비용을 낮출 수 있는 잇점을 제공한다. 배출가스의 압력이 상압조건이므로 가능한 하이드레이트 생성압력을 낮춰 압축비용을 줄이기 위해서 THF 1mol을 투입한 용액에 가스 하이드레이트 형성을 유도하여 17 mol% CO₂ 배가스를 35% 내외의 CO₂로 얻고, 이 배가스를 다시 한번 가스 하이드레이트 형성을 시켜 농축하는데 이번에는 THF가 없는 상태의 순수 물에 반응시켜 2단계 하이드레이트 생성/해리 과정으로 90% 수준의 CO₂를 얻을 수 있었다. 이러한 상평형 조건으로 확인한 HBGS process의 적용 가능성은 열역학적으로 가능한 형태임을 확신할 수 있었고, 이후 가스 하이드레이트 형성을 통한 연소배가스의 CO₂ 포집공정 기술 연구가 활발히 진행되었다. 열역학적 가능성을 확인한 다음으로는 어떻게 하면 가스 하이드레이트의 형성을 잘 유도하여 연속공정화 할 것인가에 대한 문제가 해소되어야 하는데 이를 위해서는 제6장에서 기술한 다양한 가스 하이드레이트 반응기법으로 시도하였고, THF보다 유리한 운전 조건이 얻어질 수 있도록 다양한 promoter 첨가제에 대한 연구가 수행되었다.

연소후 CO₂ 포집을 위해 HBGS process가 적용될 가능성은 충분하였지만 물리적으로 얻어지는 배가스의 상압조건을 20기압 수준으로 압축하기 위한 비용을 생각하면 경쟁/시장지배기술인 습식법과 비교할 경우 경쟁력이 충분하지 않다는 경제성 평가 결과가 얻어질 것은 당연하다. 따라서 이 방법은 연소후 CO₂의 경쟁력있는 포집기술로는 적정치 않다는 결론이 얻어지고 이후 연소후 기술로의 적용은 2010년 이후 거의 발표되고 있지않고 있다. 하지만 소량의 promoter 첨가제를 투입하여 보다 낮은 압력, 바람직하게는 상압 근처까지 낮출 수 있는 가능성이 열린다면 가스 하이드레이트 적용기술은 활발히 공정개발될 수 있을 것으로 기대한다. 여전히 promoter 개발에 대한 연구는 지속적으로 발표되고 있는 실정이다.

1.2 연소전 CO₂ 포집 기술

HBGS process의 연소후 CO₂ 포집기술 응용은 해결해야 할 중요한 문제점이 몇 가지 노출되면서 이를 극복할 노력이 필요했던 반면, 연소전 CO₂ 포집기술은 그의 적용 전망이 상대적으로 비교하여 매우 밝다. 연소전 CO₂ 포집, 그 중에서도 가장 먼저 시도해 볼 수 있었던 것은 IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) 발전에서 배출되는 연소가스 (fuel gas)에서의 CO₂ 포집이다. IGCC란 발전소의 효율을 극대화 하면서 전기를 생산하면서도 CO₂를 처리하고 H₂를 얻어내는 등 다양한 목적으로 생산품을 얻을 수 있는 신개념 발전소이다. 석탄을 가스화 (gasification)하여 CO와 H₂로 구성되는 합성가스를 얻은 다음 이를 수성가스화반응 (water gas shift reaction)을 통해 스팀을 공급하여 다량의 H₂를 얻으면서 CO를 CO₂로 전환한다. 여기서 적절한 포집방법을 통해 CO₂를 제거하고 H₂를 얻게되면 이를 turbine을 통과시켜 전기를 얻고 연료전지 등의 목적으로 H₂를 재활용할 수 있다. 전기를 얻는 발전을 하면서도 H₂를 얻을 수 있고, CO₂가 배출되지 않은 상태에서 원천적으로 처리할 수 있어 매우 깨끗한 화력

발전소로 탄생하는 것이다. fuel gas의 조성은 CO₂가 약 40%, 나머지 60%는 H₂로 구성된다. 더구나 fuel gas는 가스화 (gasification) 과정에서 얻게되는 압력을 그대로 가지고 배출되므로 하이드레이트 형성에 필수적인 압력조건을 그대로 가지고 있어 HBGS process로의 적용에 매우 유리한 상황으로 작용할 수 있다. 연소후 CO₂ 포집기술로의 적용에 문제가 있었던 상황을 해소할 수 있기 때문에 연소전 CO₂ 포집 기술이 더욱 매력적인 이유이다.

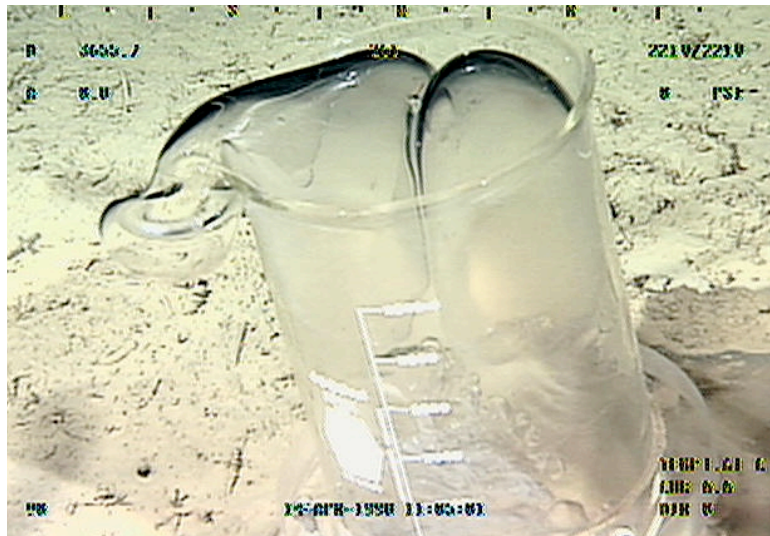


SIMTECHE process 개념도

미국의 venture 회사인 SIMTECHE는 미국 정부인 에너지부 (DOE, Department of Energy)의 NETL (National Energy Technology Laboratory) 지원을 받아 가스 하이드레이트 슬러리를 제조하여 연소전 CO₂ 포집공정을 만들었다. IGCC에서 나오는 fuel gas를 물에 반응시켜 CO₂ 하이드레이트 슬러리를 제조하고 슬러리와 가스를 분리한 후 슬러리에 열을 가하여 CO₂를 회수한 뒤 얻어진 핵형성화된 물 (nucleated water)를 다시 순환시켜 냉각한 후 재사용하는 시스템으로 구성된다. fuel gas의 압력 30~50 기압을 충분히 활용할 수 있다는 장점이 있음에도 불구하고 SIMTECHE 공정은 가압을 통해 구동력 (driving force)을 키워 이용하도록 설계되었다. 가압하여 1000 psig (70 bar)로 주입하도록 설계하였는데 연소후 CO₂ 포집에서와 마찬가지로 promoter를 투입하여 운전압력을 낮추는 노력이 필요하다. 또한, SIMTECHE process는 CO₂ 하이드레이트 슬러리를 제조하는데 있어 적절한 전환율을 확보해야 하며 다량의 슬러리를 제조해야 하는 관계로 길이가 긴 파이프 형태의 반응기를 써야 한다. 슬러리 형태로 유동성을 가져야 이후의 분리공정이 가능해 지는 만큼 미반응 물의 순환량도 적지 않다. 이러한 문제점을 개선하면서 첨가 promoter의 역할도 필요하다. 현재 DOE는 pilot plant를 설치하여 경제성 평가를 위한 운전데이터를 확보하고 있는 상태인데 알려진 보고자료에 따르면 DOE 목표인 CO₂ 처리비용 CO₂ 톤당 30달러 이하의 값을 기대할 수 있는 수준이라고 한다.

2. CO₂ 저장 기술

CO₂를 포집하여 최종적으로 저장할 수 있는 장소까지 수송한 뒤 이를 주입하여 처리하는 기술을 저장기술이라고 명명한다. 현재까지 논의되고 있는 CO₂를 저장할 수 있는 방법으로는 EOR에 이용하는 법(Enhanced Oil Recovery)가 대표적인데, 석유를 생산하는 유정에 회수된 CO₂를 투입하여 석유생산 효율을 높이고 대신 투입된 CO₂는 비워진 유류지층에 저장되는 개념이다. 전 세계적으로 여러 곳에서 EOR 법은 일반적으로 이용되고 있는 기술인데 생산이 시작된지 오래 지나 유류층에서의 압력이 떨어져 생산석유의 유량이 떨어지는 경우에 사용하는 기술이다. EOR법은 현재 가장 많은 양의 CO₂를 처리할 수 있는, 상업화가 가능한 방법인데 CO₂를 포집하여 투입이 가능한 유정이 근처에 존재하는 경우에만 가능하던 제약이 있기는 하지만 대단히 매력적인 방법이 될 수 있다. 한편, 이러한 위치적 한계를 떼어놓고 생각해 보면 포집된 CO₂를 저장하는 방법으로는 지하 대수층(aquifer)에 투입하는 방법, 해양에 용해시키는 방법, 심해 해저면에 액체 CO₂ 형태로 가두는 방법, 심해 해저면에 주입하여 가스 하이드레이트 형태로 보관하는 방법, 심해 해저 지층에 투입하여 지층 사이 사이에 하이드레이트 형태로 보존하는 방법, 그리고 해저 천연가스 하이드레이트 지층에 투입하여 CO₂, CH₄의 swapping으로 CH₄를 생산하고 CO₂를 하이드레이트 형태로 보존하는 방법 등이 거론되고 있다. 아직까지 어느 하나 확정적인 것은 없지만 대수층 저장과 swapping 방법이 가장 유망한 것으로 언급되고 있다.



위의 사진은 1999년 Science에 실린 Monterey Bay Aquarium Research Institute와 Stanford 대학의 심해저 무인선으로 실험한 결과인데, 해저 3627m에서 촬영한 모습이다. 비이커 위로 넘쳐나는 액체 CO₂가 보이며, 그 아래부분의 얼음처럼 보이는 것은 형성된 CO₂ 하이드레이트가 가라앉은 모습이다. CO₂는 부유성질이 있어서 기체로 주입하거나 액체상태로 해저에 주입하더라도 해수표면으로 떠오르게 되는데 이를 막기 위해서 하이드레이트 형태로 전환이 가능한 깊이인 400m 이하로 주입하면 부유성질을 막을 수 있다. 해수면의 온도가 연평균 4°C 정도로 유지되는 1000m 정도로 CO₂를 주입할 수 있다면 CO₂를 가스 하이드레이트 형태로 안전하게 보관, 저장하는 것이 가능하며 보다 안정성에 역점을 둔다면 해저면 땅 속으로 주입하여 토양층 사이에 CO₂가 퍼진 상태로 하이드레이트 형태로 보존하는 것이

보다 바람직할 수 있을 것으로 기대된다. 이에 대한 논의는 IMO (국제해양기구)에서 CO₂를 해양투기물로 볼 것인가 아닌가에 대한 유권해석이 필요한 상태이다.