

4. SF₆ 제거 기술

정 순 관

육불화황(SF₆: Sulfur hexafluoride)은 지구온난화지수가 23,900으로 6대 온실가스 중 가장 큰 물질로 알려져 있으며 우수한 유전특성(dielectric property)을 가진 무색, 무취, 무독(nontoxic), 불연성 기체이다. 상온뿐 아니라 높은 온도에서도 탁월한 절연성 때문에 고전압 전력기기의 절연매체로 주로 사용되며 반도체제조 공정에서 현상된 회로패턴을 화학적 또는 물리적인 방법으로 제거시키는 식각공정(etching)과 표면의 불순물을 처리하는 세정공정에 사용된다. 또한 마그네슘 제련공정 시 산화 혹은 발화 방지용 가스로 사용된다. 이외에 SF₆의 불활성 특성을 이용하여 건물의 환기시스템 효율 평가나 대기, 해양, 지하수의 유동장 해석 등을 위한 추적가스(tracer gas), 방음창, 타이어 등의 충전 물질 등으로 소량 사용된다.

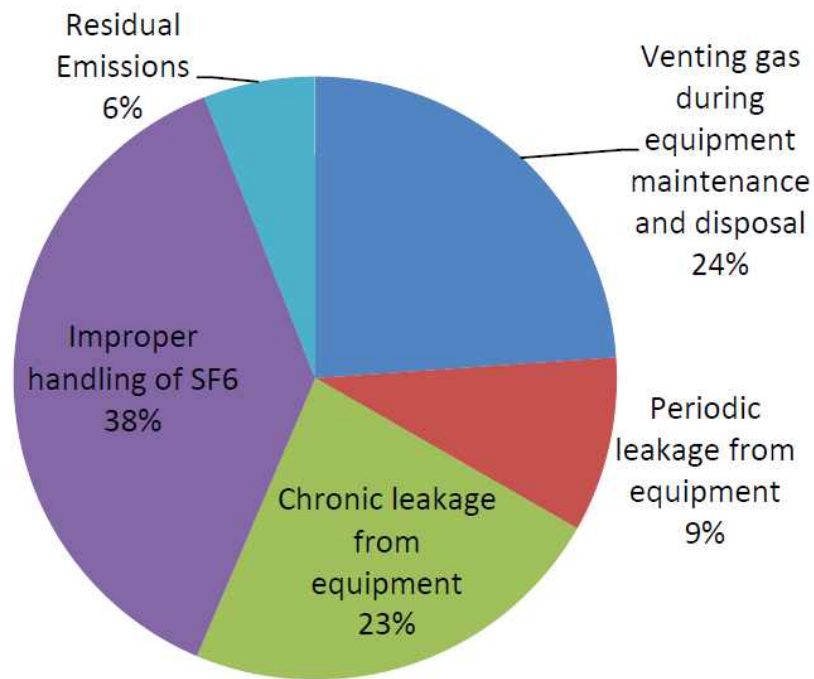
SF₆는 다른 불소화합물과 마찬가지로 대기중에 오랜 기간 체류하며 (atmospheric lifetime: 800~3,200years) 모든 양이 인류의 산업 활동에 의해 만들어졌다. 특히 1980년부터 1990년대까지 매년 7% 이상씩 배출량이 증가하여 1980년대 대기중 1 ppt(part per trillion, 1조분율) 농도가 2008년 6.8 ppt로 크게 상승하였다. 우리나라의 SF₆ 배출량은 2000년 11.3 백만톤 CO₂eq.에서 2011년 19.1 백만톤 CO₂eq.로 전체 온실가스 배출량의 2.7%를 차지하고 있다. 1990년 이후 우리나라 전자산업의 비약적인 발전으로 인하여 274.9% 증가하였으나 CDM 사업을 통하여 최근 감소하는 추세이다. SF₆는 할로카본과 SF₆ 소비 부문에서 전량 배출되고 있으며 반도체, 액정 생산 또는 충전기기 사용 중 누출에 의한 배출이 주요 배출원이다. 또한 액정 제조에 사용되는 SF₆ 사용량은 꾸준히 증가하고 있으나, 2010년부터 액정 제조시설에서 고온의 SF₆ 분해설비를 도입함으로써 2011년 배출량은 감소하였다¹⁾.

SF₆ 배출량이 많은 전력, 반도체, 마그네슘 제련 공정 중 우리나라와 연계할 수 있는 전력, 반도체 산업에서 발생하는 SF₆의 향후 배출 전망은 다음과 같다. 전 세계 전력시스템에서 배출되는 SF₆는 교토의정서 발효 이후 감축 수단을 설치함에 따라 1990년 49 MtCO₂eq.에서 2005년 41 MtCO₂eq.로 약 16% 감소하였다. 그러나 2030년까지 꾸준히 증가하여 약 64 MtCO₂eq.의 SF₆를 배출할 것으로 예측하고 있으며 중국, 미국, 인도, 브라질, 우리나라가 주요 배출국일 것으로 예상하고 있다. 반도체 제조공정에서는 1990년 2.8 MtCO₂eq. 배출에서 2005년 5.4 MtCO₂eq. 배출로 크게 증가하였다. 그러나 전 세계 반도체 제조의 90% 이상을 차지하는 우리나라, 중국, 일본, 미국, EU가 속해있는 World Semiconductor Council에서는 불소화합물을

1) 온실가스종합정보센터 “2013 국가온실가스 인벤토리 보고서” (2014)

1995년 이전의 수치로 감축하고자 하는 목표를 설정하였으며 이러한 노력으로 인하여 배출량은 2030년 약 3.3 MtCO₂eq.로 감소할 것으로 전망하고 있다. 가장 문제가 되는 분야는 평판디스플레이 (FPD: Flat Panel Display)산업으로 FPD 시장이 급속히 팽창함에 따라 FPD를 주로 생산하는 우리나라, 중국, 싱가포르, 일본을 중심으로 SF₆의 배출량이 2005년 3.3 MtCO₂eq.에서 2030년 133.2 MtCO₂eq. 배출 될 것으로 예측하고 있으며 향후 FPD 산업에 대한 SF₆ 배출 규제가 강화될 것으로 예상된다.²⁾

전력산업에서의 SF₆ 배출은 주로 송변전 장치의 sealing 문제에 의한 누출, 수리 및 폐기 과정에서 적절치 못한 조작에 의한 유출이 대부분을 차지한다. 미국 EPA에서는 장비의 결함에 의해 누출되는 양은 전체의 약 32%이며 나머지는 작업과정 중 배출되는 것으로 분석하고 있다.



[그림 4-1] 전력시스템 분야에서의 SF₆ 유출 분포.²⁾

따라서 근본적인 누출방지를 위해 전력산업 분야에서는 다양한 누출 모니터링 방법을 동원하여 누출을 탐지하고 수리하는 (LDAR : Leak detection and leak repair)것이 중요하며 LDAR로 극복할 수 없는 오래된 장비의 교체, SF₆ 가스 대체 작업자의 전문 교육을 통한 배출억제가 필요한 것으로 파악된다.

2) EPA, "Global mitigation of Non-CO₂ greenhouse gases: 2010-2030" (2013).

지구온난화지수가 높은 SF₆를 줄이는 방법 중 첫 번째는 사용되는 SF₆를 대체할 수 있는 물질을 개발하는 것이다. 그러나 SF₆ 수준의 절연성을 보이는 물질의 개발까지는 많은 연구개발과 기간이 필요하기 때문에 일정기간 SF₆의 사용은 불가피 할 것으로 예상된다. 두 번째는 공정효율을 증가시켜 SF₆ 사용량을 감소시키는 것으로 이는 타 온실가스 저감에도 동일하게 적용할 수 있는 가장 효율적인 방법으로 볼 수 있다. 마지막 방법이 후 처리 방법인 연소, 막분리, 열분해, 플라즈마, 촉매, 흡착 등의 기술들을 들 수 있다.

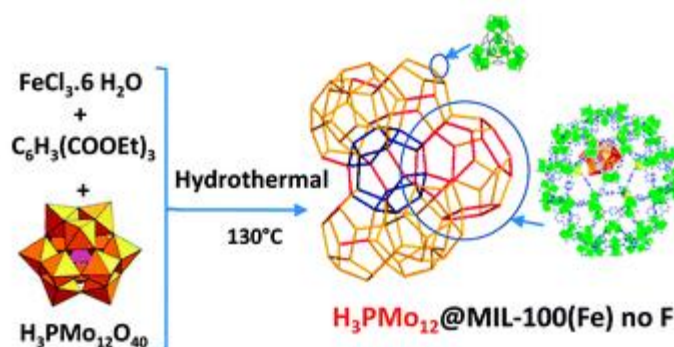
열분해 기술은 1200°C 이상의 온도에서 SF₆를 열분해 한 후 급랭시켜 제거하는 기술로 다이옥신과 같은 2차 오염물이 발생하지 않는 것으로 보고되었으나 높은 온도를 위한 에너지 소비가 많은 단점이 있다. 열분해 공정 적용에 제약이 되는 에너지 사용을 줄이기 위해 촉매를 적용하는 방법을 적용할 수 있다. 사용되는 촉매는 대부분 고체산 촉매가 이용되고 있으며 γ -Al₂O₃에 Ni, Co, Fe, Zn, Ce 등의 전이금속을 담지한 촉매가 주로 연구되고 있다. 또한 γ -Al₂O₃에 황산, 인산, 붕산 등 무기산을 담지시킨 촉매에 대한 연구도 진행 중이다.³⁾ 그러나 촉매 혹은 플라즈마 반응에 의한 SF₆ 분해는 S₂OF₁₀, CF₄, COF₂, F₂, HF, H₂S, SiF₄, S₂F₁₀, SF₄, SO₂F₂, SOF₂, SOF₄, S₂O₃F₁₀ 등 같은 다양한 독성 물질을 배출하여 인체에 해를 끼칠 수 도 있다. 이 중 S₂F₁₀, F₂O, SF₄는 미국 산업위생사협회(ACGIH: american conference of governmental industrial hygienists)에서 허용한계를 8시간으로 규제할 만큼 독성이 큰 물질로 알려져 있다.⁴⁾ 따라서 단순한 SF₆ 분해 뿐 아니라 부반응을 억제 시켜 제 2의 오염물을 저감할 수 있는 촉매 및 공정 개발이 필요하다.

SF₆를 분해하는 것이 아닌 포집하여 재활용할 수 있는 방안은 흡착 혹은 분리막 이용 공정이다. 흡착분리 방법은 장치 설치비와 운영비가 작고 운전이 용이하기 때문에 SF₆ 분리에 유망한 기술로 평가받는다. SF₆ 분리에 사용되는 방법은 주로 Pressure Swing Adsorption (PAS) 혹은 Vacuum Swing Adsorption (VSA)등이 활용된다. 이러한 공정에 사용되는 흡착제는 SF₆와 친화력(affinity)이 큰 제올라이트, 메조포러스 알루미나, 활성탄 등이 사용되나 높은 친화력 때문에 재생이 어려운 문제점이 있다. 따라서 높은 흡착량, 빠른 흡착속도를 보이며 낮은 재생에너지 특성을 갖는 흡착제 개발이 필요하다. 새롭게 개발되고 있는 다양한 흡착제중 가스 분리용으로 많은 연구가 되고 있는 MOFs (metal-frameworks)를 이용한 연구도 진행 중이다. MOFs는 well-defined 구조를 띠며 기공크기 조절이 가능하고 높은 비표면적을 가지고 있어 흡착제로 유용하게 사용될 수 있다. 또한 제올라이트 등에 비해 낮은 재생

3) 권태원, SF₆ 촉매분해 및 회수시스템 기술개발에 관한 연구“ (2012)

4) Wen-Tien Tsai, “The decomposition products of sulfur hexafluoride (SF₆): Reviews of environmental and health risk analysis”, Journal of Fluorine Chemistry 128 (2007).

에너지를 갖는 것으로 알려져 있다. 한국화학연구원에서는 MIL-100(Fe) granule을 이용한 SF₆ 분리 연구를 수행하였다.⁵⁾ MIL-100(Fe)는 5.5~8.6 Å 마이크로 기공과 25~29 Å 크기의 메조 기공으로 구성된 rigid zeotype 결정 구조를 가지며 높은 열안정성과 내화학적, 비교적 높은 생산성을 가지고 있는 것으로 보고되고 있다.⁶⁾



[그림 4-2] MIL-100(Fe)에 POM을 encapsulation한 MOF 구조도 ⁶⁾

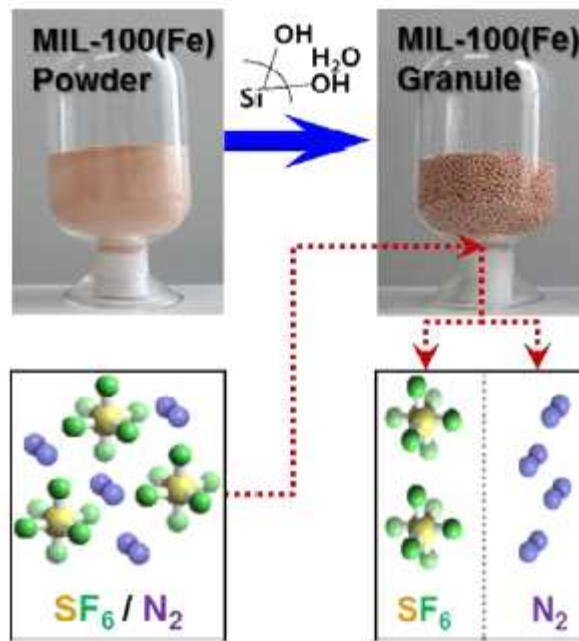
MIL-100(Fe)를 이용한 SF₆ 분리에는 Langmuir 흡착등온식 보다는 dual-site Langmuir-Freundlich 모델이 잘 일치한다고 주장하였다. 1기압 하에서 제올라이트 13X는 0.97 mmol/g의 SF₆ 흡착능을 보였으나 MIL-100(Fe)는 이 보다 우수한 1.45 mmol/g의 흡수능을 보인 것으로 보고하였다. 또한 재생 효율도 MIL-100(Fe)가 우수한 것으로 나타났다. 그러나 선택도는 제올라이트 13X가 우수한 것으로 나타났다. MOF를 이용한 SF₆ 분리 공정 개발은 미래 지향적인 기술로 평가되나 MOF 제조시 소요되는 비용과 장기운전성에 대한 검증이 필요하며 탈착과정에서 SF₆의 누출이 발생하는 단점을 극복하여야 한다.

분리막 공정은 설비의 규모가 작아 장치비가 저렴하며, 운전이 용이하고 공급 기체의 조성변화에 유연히 대응할 수 있으며 에너지소비가 적은 환경친화적 공정으로 평가받고 있다. 우리나라에서는 고분자 막을 이용한 SF₆에 대한 여러 연구가 수행 중이다. 고분자 분리막을 이용한 기체분리 공정은 막을 경계로 하여 고압 측의 막 계면에서 기체 분자가 용해되고, 용해된 기체분자가 막 내부의 자유부피(free volume)를 통해서 저압 측으로 확산된 후 저압 측의 계면에서 탈리되는 용해-확산 기구(solution-diffusion mechanism)를 통하여 분리가 이루어진다. 이러한 용해-확산

5) Kim et. al., "Separation of SF₆ from SF₆/N₂ mixture using metal-organic framework MIL-100(Fe) granule", Chem. Eng. J. (2015)

6) R. Canioni et. al. "Stable polyoxometalate insertion within the mesoporous metal organic framework MIL-100(Fe)" Journal of Materials Chemistry" (2011).

기구는 막으로 용해하는 과정과 막 내부로 확산하는 과정으로 이원화하여 구분할 수 있다. 기체분자가 막 계면으로 용해하는 과정은 막 소재와 기체의 친화력 (affinity)에 의해서 지배되고, 막 내부에서 확산은 막을 구성하는 소재의 강직성, 가교도, 결정화도 등 고분자 물성에 의존한다. N_2/SF_6 혼합기체 분리의 경우 25 °C에서 N_2 (3.6Å)와 SF_6 (5.02Å)의 큰 운동반경 차(kinetic diameter)를 나타내어 확산속도 차에 의한 분리가 가능하다.⁷⁾ 그 외 탄소채분리막, 제올라이트막 등 다양한 막분리 공정이 연구 개발되고 있으나 선택도와 투과도가 낮은 분리소재의 한계 극복 및 실 공정 적용을 위한 모듈화 등 많은 분야가 개선되어야 할 것으로 평가된다.



[그림 4-3] MOF를 이용한 SF₆ 분리 공정 모사도.⁵⁾

7) 김대훈 등, “폴리이미드 증공사 막을 이용한 N_2/SF_6 혼합기체 분리에 관한 연구”, Korean Chem. eng. Res, 46 (2010).