

## 연소배가스에서 탄산가스의 분리 회수 기술

조순행, 김종남, 주국택, 박교식\*  
한국에너지기술연구소, 에너지자원기술개발지원센터\*

### Carbon Dioxide Recovery from Flue Gas

S. H. Cho, J. N. Kim, K. T. Chue, K. S. Park\*  
KIER, RaCER\*

#### 서론

CO<sub>2</sub>는 탄화수소를 개질하여 수소를 제조할 때에 부생가스로 발생되어 흡수공정을 사용하여 분리회수되어 다른 공정의 원료로 사용되거나 액화탄산가스로 상품화되고 남는 것은 대기중으로 방출되어 왔다.

최근에 지구환경보전을 위한 관심이 높아지며 지구온난화 방지 대책 기술로 CO<sub>2</sub> 배출 감소를 위한 에너지절약 기술, 배출되는 CO<sub>2</sub>의 분리회수 기술, CO<sub>2</sub>를 이용하거나 고정화하는 기술, 화석연료를 사용하지않는 대체에너지 기술 등이 필요하게 되었다.

지금까지 공업적으로 혼합가스에서 CO<sub>2</sub>를 분리회수하는 기술로는 탄산칼리용액이나 알카놀아민용액을 사용하여 흡수하는 기술이 사용되어져 왔으나 흡수공정은 부식이 심한 용액을 사용하여 장치투자비도 많고, 재생을 위한 에너지, 약품비 등 운전비가 많이 든다. 특히 연소배가스와 같이 산화물이나 산소가 함유되어 있는 가스를 취급할 때에는 흡수액의 열화 및 부식이 더욱 심해져서 문제가 되므로 각종 부식방지제를 사용한다든가 부식이나 열화가 심하지 않은 흡수액을 개발한다든가 하는 노력이 계속되고 있다. 최근에는 에너지절약형 분리기술로 고분자막이나 액막, 또는 무기막을 이용하는 기술이 개발되고 있으며, 흡착분리 기술도 개발되고 있다.

여기에서는 여러가지 CO<sub>2</sub>분리기술의 현황과 국내에서 에너지절약형으로 개발되고 있는 기술을 소개하고자 한다.

#### 흡수법

흡수공정은 흡수제에 가스를 물리적으로 용해시키는 물리흡수법과 흡수제중의 용질 성분과 가스 성분이 화학반응에 의하여 흡수되는 화학흡수법, 또는 반응흡수법으로 나눌 수 있다. 물리흡수는 흡수가스의 분압이 높은 경우에 유리하고 화학흡수법은 가스의 분압이 낮은 곳에서 유리하다.

화학흡수법으로 CO<sub>2</sub>를 제거, 또는 분리회수하는 기술은 오래 전부터 개발되어 1930년대에 TEA(triethanol amine)을 사용하는 기술이 특허를 얻었으며 그후 여러가지 아민이 개발되어 현재는 MEA(monoethanol amine), DEA(diethanol amine), MDEA(methyldiethanol amine) 등이 흔히 사용되고 있다.

연소배가스로부터 CO<sub>2</sub>를 회수하는 공정은 종래의 수소제조 장치에서 CO<sub>2</sub>를 제거하는 공정과 여러가지 다른 점이 있다. 흡수탑 조작 압력이 거의 상압 근처이기 때문에 CO<sub>2</sub>의 분압이 낮고 용제와의 흡수속도가 낮아져서 용액 순환량이 많아져야 하고 아민의 농도는 높여 주어야 한다. 그리고 연소배가스에는 산소, 유허산 화물 및 질소산화물이 있어 알카놀아민계 용제의 열화, 장치의 부식을 촉진한다. '70년대 후반에 Kerr-McGee사에서 흡수공정으로 배가스로부터 CO<sub>2</sub>를 회수하여 소다회공장에 사용하였다. 현재 ABB Lummus와 공동으로 상업화하고 있으며 '91년에 200톤/일, 300톤/일 규모로 석탄유동층연소보일러 배가스에서 CO<sub>2</sub>를 회수

하여 소다회공장에 사용하는 시설이 가동되었다.<sup>1)</sup> Dow Chemical은 1982년 Gas SpecFT-1이라는 공정을 개발하여 세계 최초로 상용화 장치를 건설하였는데 이것은 MEA에 부식방지제로써 동이온을 함유한 첨가제를 사용하여 MEA농도를 30 % 정도로 높일 수 있었다.<sup>2)</sup> Union Carbide에서는 1984년에 Amine Guard공정을 사용하여 450 톤/일 규모의 장치를 설치하여 시험을 하였다. 그러나 여기에서는 흡수탑에 넣기 전에 O<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>를 제거하였다.<sup>3)</sup> 탄산가스의 흡수, 재생의 조작으로 보면 흡수탑 압력은 될 수 있으면 높게, 그리고 재생탑의 압력은 낮게 유지하는 것이 유리하다. 그러나 연소배가스는 통상 대기압이기 때문에 흡수탑에서의 압력손실을 감안하여 승압시켜 주어야 한다. 한편 재생탑은 흡수탑보다 부식이 심하므로 운전 압력을 낮게하여 재비기의 아민용액의 비점을 낮게 해주는 것이 부식 방지에 유리하다. MEA나 DGA와 같은 1급아민을 흡수제로 사용할 경우에는 산화성 가스와 용제가 반응하여 생성된 Heat Stable Salt 등은 용제의 손실 뿐만이 아니라 부식, 거품의 원인이 되므로 리클레이머를 사용하여 제거해 주어야 한다. 이러한 용제의 열화 방지 및 장치의 부식 방지를 위한 첨가제, 그리고 탄산가스의 흡수속도가 빠른 첨가제의 개발이 요구된다. MDEA와 같은 3급아민은 안정성이 높고 부식성도 낮으며 재생열이 적어서 많이 쓰이는데 반응속도가 느리므로 흡수촉진제를 사용하는 공정이 개발되어 BASF의 Activated MDEA, Dow Chemical의 Gas/Spec, UCC의 UCARSOL, Exxon의 Flexsorb-SE 등이 있다.<sup>4)</sup> 압모니아공장의 합성가스 제조할 때에 CO<sub>2</sub> 흡수용으로는 알칼리염 수용액이 많이 쓰인다. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KHCO<sub>3</sub>는 물에 용해도가 낮아서 결정이 생기지 않도록 주의해야 한다. 재생탑저에서 110 - 120 °C로 운전하여 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 30 - 40 %로 운전하기 때문에 열탄산카리공정이라고도 불린다. UOP의 Benfield 공정은 30 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>에 3 %의 DEA, 그리고 바나듐계의 부식방지제를 사용한다. EICKMEYER의 Catacarb공정은 용액의 활성을 향상시키기 위하여 아민보오레이트를 첨가하여 사용한다. 흡수액과 CO<sub>2</sub>의 반응열을 보면 MEA의 경우 22,000 kcal/kg mol CO<sub>2</sub>, DEA는 16,000 kcal/kg mol CO<sub>2</sub>, MDEA는 15,000 kcal/kg mol CO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 14,350 kcal/kg mol CO<sub>2</sub> 이다.

일본의 관서전력, 동경전력 등에서는 Dow Chemical의 흡수방법을 적용하여 화력발전소 배가스에서 CO<sub>2</sub>를 회수하는 pilot plant연구를 수행함과 동시에 여기에 소요되는 다량의 에너지를 줄이기 위한 고성능 흡수액의 개발을 위한 연구가 진행중이다. 2급아민을 사용하여 650 kcal/kg mol CO<sub>2</sub> 정도의 에너지를 소비하는 흡수액을 개발하여 기존의 흡수제보다 약 20 % 정도 에너지를 절약할 수 있었으나 흡수액의 열화 등의 문제가 있어 계속 장기적으로 연구 보완해야 할 것으로 보인다.<sup>3)</sup>

### 분리막법

기체분리막은 액화나 증류와 달리 분리 대상물의 상변환을 필요로 하지않기 때문에 분리 에너지가 작고 조작이 간편하여 수소분리, 질소농축, 산소부화 등에 사용되고 있다. 분리막은 고분자분리막, 액막(촉진수송막), 무기막 등이 있다. 고분자막에서 확산계수는 투과성에 기여하며 용해도계수는 선택분리성을 결정하게 된다. 연소배가스중에 CO<sub>2</sub> 농도가 10 - 20 % 일 때에 막분리로서는 불리한 저농도 성분을 투과분리하는 경우로서 현재의 막성능으로는 CO<sub>2</sub> 분리비용이 화학흡수법이나 흡착분리법보다 1.5 - 2배정도 높은 것으로 평가된다. 따라서 분리성, 투과성이 상당히 향상된 분리막의 개발이 필요하다.<sup>6)</sup> CO<sub>2</sub> 분리용 고분자분리막으로는 polyimide막의 적용이 주목되고 있는데 투과계수가 작아서 이것을 향상시키는 쪽으로 개발되고 있다. 아직은 분리계수가 70정도 밖에 되지 않으며 분리계수가 200이 넘어야 기존의 흡수공정과 경합을 할 수 있을 것으로 예측된다.

CO<sub>2</sub> 용해도가 높은 막을 형성하여 분리계수를 높게 할 수 있는 방법으로 다공질 막에 흡수액을 함침시키는 촉진수송막법이 있다. 이 방법으로는 높은 투과성이거나 선택분리계수를 얻을 수 있으나 액체의 누출이나 증발, 또는 비가역 반응물의 생성에 의한 열화 등이 있을 수 있다. 최근에 이온교환막에 하전을 이용하여 에틸렌디아민을 캐리어로 사용하는 액막이 개발되어 투과계수를 상당히 향상시켰으며 아크릴산그라프트폴리에틸렌 다공질막을 사용하여 분리계수를 더욱 크게 개량하였다.<sup>7)</sup>

또 하나의 시도는 분자체 기능을 가지는 막의 이용이다. 최근에 할로겐 원소로 처리된 폴리아닐린막의 분자체 효과를 이용하여 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>의 분리계수를 100 가까이 얻었으며 polyimide의 탄화처리에 의해서도 이와 비슷한 성능을 보였다. 이외에 무기다공질막의 공경을 실리콘 고분자의 in-situ중합, 코팅으로 제어하는 방법이나 졸-겔법에 의한 금속산화물의 코팅 등에 의한 분자체막의 제조가 시도되고 있으나 아직 고분자막을 능가하는 성과를 얻지 못하고 있다. 일본에서는 '90년 지구환경산업기술연구기구(RITE)가 설립되어 고선택성 고분자막, 프라즈마방전하에서 중합하여 선택성을 개량하는 초박막, 장기안정성이 있는 고투과성 촉진수송막, 고온에서 사용할 수 있는 무기막 등이 중점적으로 연구되고 있으며,<sup>6)</sup> 우리나라에서도 G-7과제로 CO<sub>2</sub> 회수를 위한 고분자분리막, 촉진수송막, 무기막 등이 연구되고 있다.

### 흡착법

흡착분리방법은 압력변화만을 이용하는 PSA(pressure swing adsorption)과 재생할 때에 가열하여 탈착시키는 TSA(thermal swing adsorption)으로 대별될 수 있는데 다량의 가스를 정제, 또는 농축시키는 용도로는 PSA가 많이 사용되며 대개 상온 근처에서, 그리고 높지 않은 압력으로 운전되며 재생시에 열을 많이 사용하지 않으므로 에너지절약형 분리방법으로 많이 채택되고 있다. 정유공장이나 석유화학공장에서 수소를 제조할 때에 납사, LPG, 또는 천연가스를 개질반응을 거친 다음 CO 전환반응을 거쳐서 흡수공정을 사용하여 CO<sub>2</sub>를 제거하였으나 최근에는 PSA공정을 사용하여 저온CO 전환공정, CO<sub>2</sub> 흡수 및 재생탑, 메탄화탑 등을 생략하고 바로 PSA로 대체하는 공정이 사용된다.

연소배가스에서 CO<sub>2</sub>를 회수하는 PSA기술로는 크게 두가지로 나누어 생각할 수가 있다. 첫째로 제철소 배가스와 같이 CO<sub>2</sub> 농도가 20 % 이상인 배가스에서 CO<sub>2</sub>를 회수하는 PSA는 1980년대말에 이미 실용화되기 시작하였다. 일본강관에서는 1987년에 제올라이트분자체를 사용하여 고로열풍로 배가스에서 CO<sub>2</sub>를 3,300 Nm<sup>3</sup>/h 정도 회수하는 PSA장치를 설치하였으며, 신일본제철에서는 활성탄을 사용하여 LDG보일러 배가스에서 CO<sub>2</sub>를 3,300 Nm<sup>3</sup>/h 정도 회수하는 장치를 1989년에 설치하여 운전중에 있다. 일본의 서부가스에서는 합성천연가스 제조시에 혼합가스로부터 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>를 분리하는 용도로 분자체탄소를 흡착제로 사용하는 PSA를 설치하여 상업화 운전중에 있다.

한편 화력발전소 배가스와 같이 CO<sub>2</sub>농도가 10 ~ 15 % 정도로 낮은 혼합가스에서 CO<sub>2</sub>를 분리회수하는 기술의 연구로는 일본의 전력회사가 가장 앞서 있다. 일본의 동북전력 센다이 발전소에서는 1992년에 미분탄연소배가스 1,700 Nm<sup>3</sup>/h를 처리할 수 있는 2단PSA pilot를 설치하여 CO<sub>2</sub>를 회수하고 있으며, 동경전력 요코쓰카 발전소에서는 COM(coal-oil mixture) 연소배가스 1,000 Nm<sup>3</sup>/h를 처리하여 CO<sub>2</sub>를 정제하는 pilot를 시험 운전하고 있다. 동경전력의 pilot는 2단PSA이지만 일단에서 가열재생하는 방식을 가미하여 PTSA방식을 채택하여 전력소비를 약 3분의 1로 절감할 수 있었다고 한다.

제철소 배가스와 같이 CO<sub>2</sub> 농도가 높은 배가스에서 CO<sub>2</sub>를 분리할 때에는 전력소

비가 0.3 ~ 0.4 kWh/CO<sub>2</sub> Nm<sup>3</sup>였으며, 동북전력에서는 약 1 kWh/CO<sub>2</sub> Nm<sup>3</sup>, 그리고 2 단 PTSA를 채택하는 동경전력에서는 0.3 kWh/CO<sub>2</sub> Nm<sup>3</sup> 를 소비한다. 국내에서는 통상산업부 지원하에 에너지절약형 CO<sub>2</sub> 흡착분리공정 기술개발 연구가 진행되고 있으며 소형 연속실험 결과로는 98 ~ 99 % CO<sub>2</sub>를 얻으며 회수율 90 % 정도를 달성할 수 있었다.

### 기타

그외에 연소배가스에서 CO<sub>2</sub>를 회수하기 위한 기술로 여러가지 분리방법을 결합하여 시스템의 효율을 높이고자 하는 연구도 시도되고 있다. 일본의 중부전력에서는 보일러 연소배가스와 같이 CO<sub>2</sub> 농도가 낮은 경우에 한가지 분리방법으로 고농도화하기에는 에너지가 많이 소비되므로 분리막으로 일차 농축시키고 PSA로 고농도화한다든가 PSA로 일차 농축시키고 심냉분리로 고농도화하는 시스템을 연구하였다.<sup>8)</sup>

한편 미국의 알콘연구소에서는 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>연소법을 시도하였다. 기존의 화석연료를 연소하는 방법은 공기를 산소원으로 사용하기 때문에 배가스에서 질소와 CO<sub>2</sub>의 분리 문제가 따르게 된다. 연소용 공기로 농축산소를 사용하면 배가스중에 CO<sub>2</sub>만 남게 되므로 바로 건조시켜 액화할 수 있다. 배가스중에 일부는 순환시켜 산소와 혼합하여 CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 혼합가스(O<sub>2</sub> 30 %)를 보일러에 공급하여 배가스중에는 CO<sub>2</sub> 농도가 95 %정도 되므로 액화하여 용이하게 액체탄산가스를 얻을 수 있다.

### 과제

연소배가스로부터 탄산가스 분리회수기술로 흡수공정기술은 흡수액의 개량, 부식방지제, 흡수촉진제 등이 연구개발되고 있으며, 에너지절약형 기술로는 분리막과 흡착공정이 개발되고 있다. 분리막은 분리계수와 투과계수의 향상, 촉진수송막의 안정성 등이 해결해야할 과제이고 흡착법은 시스템의 적절한 설계, 스케일업에 따르는 기계 장치 및 설계기술이 해결해야 할 과제이며 이러한 연구가 국내및 국외의 여러기관에서 수행되고 있다.

### 참고문헌

- 1) Nicholas, B., Ondrey, G. and Moore, S.: C.E., Aug. 30(1992)
- 2) Pauly, C. R., CEP, May, 59(1984)
- 3) Sample, J. L., Hydrocarbon Processing, May, 72(1985)
- 4) David, L. D., Increase Amine Unit Capacity with UCARSOL<sup>®</sup> Solvents, AIChE spring meeting, Houston, (1993)
- 5) Ota, H., 化學工學, 59, 44(1995)
- 6) 原谷賢治, 분리기술, 22, 266(1992)
- 7) Teramoto, M., 케미칼엔지니어링(일), Dec. 993(1994)
- 8) Saji, A., 연료 및 연소(일), 61, 403(1994)