이산화탄소 분리 및 흡수기술

포항공과대학교 환경공학부
안 치 규

< 목 차 >

1. 서 론

2. 화학연료를 기반으로 하는 전력생산 공정에서 이산화탄소의 회수계획
   2.1. 이산화탄소 분리 및 회수를 위한 미분화 석탄을 이용한 기술 (pulverized coal combustion)
   2.2. 이산화탄소 분리 및 회수를 위한 가스화 공정 (Gasification)
   2.3. 이산화탄소 분리 및 회수를 위한 Oxy-combustion (Oxy-combustion)
   2.4. Chemical-looping combustion

3. 이산화탄소 고정 (Carbon fixation)
   3.1. 산림을 이용한 방법 (Forestation)
   3.2. 해양 경작 (Ocean fertilization)
   3.3. 광합성 (photosynthesis)
   3.4. 광물화 및 자연계와 생물체 모방 기술 (mineral carbonation, natural or biomimetic)
   3.5. 원위치 이산화탄소 포집 (In-situ CO_2 capture)
   3.6. 수화에 기초한 분리법 (Hydrated-based separations)

4. 이산화탄소 분리 기술
   4.1. 아민 흡수 공정
   4.2. 암모니아 흡수 공정 (Ammonium absorption process)
   4.3. 듀얼 알칼리 흡수 공정 (Dual-alkali absorption approach)
   4.4. 분자체 흡착제 (molecular sieve adsorbent)
   4.5. 이산화탄소 분리를 위한 분자 바스켓 “molecular basket”

4.6. 활성탄을 이용한 흡착
4.7. lithium 화합물을 이용한 이산화탄소 흡착제
4.8. 멤브레인을 기반으로 하는 이산화탄소 분리
4.9. 폴리머 계열의 멤브레인
4.10. 무기물계열의 멤브레인
4.11. 탄소 멤브레인 (carbon membrane)
4.12. 알루미나 멤브레인 (Alumina membrane)
4.13. 실리카 멤브레인 (silica membrane)
4.14. 제올라이트 멤브레인 (zeolite membrane)
4.15, 혼합 매트릭스와 하이브리드 멤브레인
4.16. Facilitated transport membrane

5. 이산화탄소 저장기술
5.1. 지중 저장 (Geological storage)
5.1.1. 지중 저장 기술과 기작
5.1.2. 지중 저장 용량
5.1.3. 저장 공간의 선정
5.1.4. 지중저장의 위해성 평가 및 환경적인 영향

5.2. 해양 저장 (Ocean storage)
5.2.1. 저장 기작 및 기술
5.2.2. 해양저장의 위해성 평가 및 환경적인 영향

5.3. 광물화 또는 산업적인 용도로 사용 (Mineral carbonation and industrial uses)
5.3.1. 광물화 (mineral carbonation)
5.3.2. 산업적인 이용 (Industrial uses)

6. 현재 CCS 기술의 개발 정도

7. 결론

8. 참고문헌

1. 서 론

20세기 접어 들면서 급속한 인구의 증가 그리고 이와 아울러 에너지 소비가 폭발적으로 증가하였다. 특히 많은 국가가 산업화됨에 따라 에너지 소비가 더더욱 증가하게 되었고 이에 EIA에서는 2004년에서 2030년까지의 에너지 소비량은 약 57%가량 증가할 것이라는 예상치를 내놓고 있다. 표 1에는 1900년과 2001년의 각각의 에너지 원 별 비중과 인구수, 인구당 에너지 소비량 그리고 이산화탄소 배출량을 나타내고 있다. 현재 전세계 에너지의 약 85% 이상이 화석연료로부터 나오고 있으며 특히 화석연료를 이용한 전기생산은 대략 전체 이산화탄소 배출량의 40%을 차지하고 있다. 이 중 석탄을 이용한 공정이 특히 이산화탄소 배출과 관련하여 심각한 문제를 발생시킨다. 화석연료의 사용으로 인해 발생하는 독성 대기오염물질과 온실가스 (Green house gas: GHG)는 환경적으로 다양한 문제점을 야기시키게 되며 이는 전지구적 차원에서 큰 문제를 낳고 있다. 인간의 활동에 의한 이산화탄소의 배출은 1990년대 후반에 7Gt/a 정도였으며 이는 주로 공업화에 의한 화석연료의 연소에 의한 것이며 숲의 파괴와 사막화에 따른 영향도 약간 포함되어 있다.

표 1. 세계 에너지 사용량 (1900년, 2001년) (Yang et al., 2008)

에너지 원	1900년 사용		2001년 사용	
	MTOE	% 또는 unit	MTOE	% 또는 unit
석탄	501	55	2395	24
석유	18	2	3913	39
천연가스	9	1	2328	23
원자력	0	0	662	6
재생에너지	383	42	750	8
총합	911	100%	10048	100%
인구	1.762	백만	6153	백만
인구 1인당 에너지 사용	0.517	TOE	1.633	TOE
전체 이산화탄소 배출량	534	MMTCE	6607	MMTCE
1인당 이산화탄소 배출량	0.30	MTCE	1.07	MTCE
대기중 이산화탄소	295	ppmv	371	ppmv
기대수명	47.3	Years	77.2	Years

TOE : Ton oil equivalent, MTOE: million ton of equivalent, MMTCE: million metric ton of carbon equivalent, MTCE: metric ton of carbon equivalent, ppmv: part per million by volume, 재생에너지에는 수력, 바이오매스, 지열, 태양광 및 풍력을 포함.

DICER
Digital Information Center for Environment Research

이산화탄소를 많이 배출하는 산업으로는 다양한 고정원들이 존재하고 있다. 표 2에서는 이산화탄소를 고정적으로 배출하는 산업들을 나타내었다. 표 2에서 보는 바와 같이 주로 화석연료를 사용하는 발전설비, 시멘트 제조공정, 정제, 철강산업, 석유화학산업, 석유 및 가스 공정이 대표적이며 특히 앞서 언급한 바와 같이 발전설비에서 가장 많은 이산화탄소를 배출하고 있음을 알 수 있다. 또한 그림 1에는 전세계에 분포해 있는 이산화탄소의 고정 배출원을 나타내었다.

표 2. 이산화탄소를 배출하는 다양한 산업들 (매년 0.1 MtCO2를 배출하는 산업은 제외하였음) (IPCC 2005)

Process		산업체 수	이산화탄소 배출량 $MtCO_2/yr$
화석연료	Power	4942	10539
	Cement production	1175	932
	Refineries	638	798
	Iron and steel industry	269	646
	Petrochemical industry	470	379
	Oil and gas processing	NA	50
	Other sources	90	33
바이오매스	Bioethanol and bioenergy	303	91
총		7887	13466

DICER
Digital Information Center for Environment Research

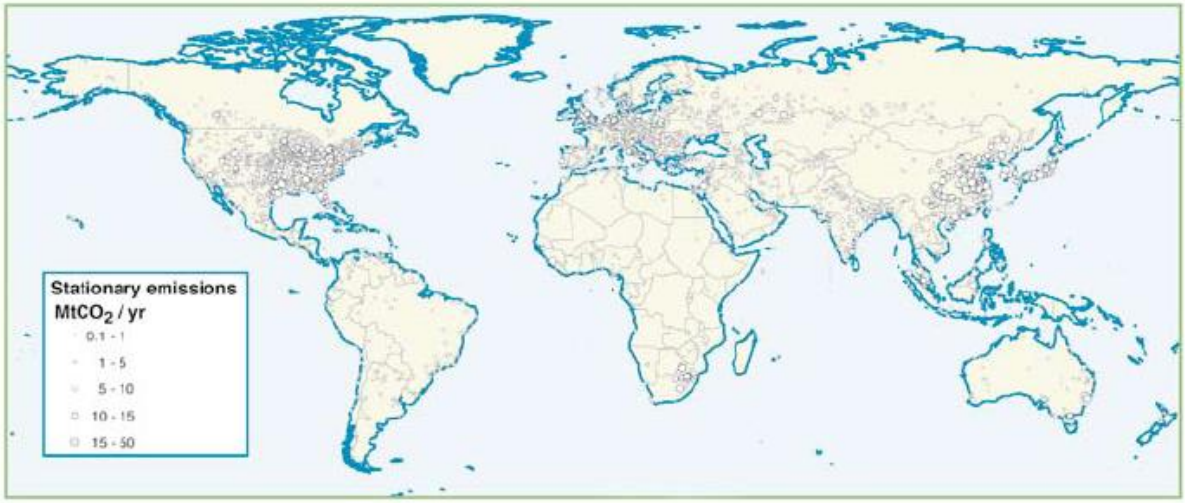


그림 1 이산화탄소를 방출하는 고정 배출원 분포 (IPCC, 2005)

과거 50여 년 동안의 온실가스 그리고 지구 온난화와 관련된 연구의 결과를 살펴보면 특히 최근 15년 동안 대기 중의 온실가스의 농도가 급속히 상승한 것을 볼 수 있으며 이는 지구 온난화에 주된 영향을 주었던 것으로 판단되고 있다. 대기 중에 온실효과를 나타낼 수 있는 다양한 가스가 존재하고 있지만 특히 이산화탄소가 주목을 받는 이유는 전체 지구 온난화에 대한 기여도 (이산화탄소의 경우 60%)가 다른 가스들에 비해 높기 때문이다. 그러나 대기 중에 존재하는 농도는 이산화탄소에 비해 높지는 않지만 단위 질량당 지구 온난화 지수 (Global warming potential)가 이산화탄소에 비해 상당히 높은 메탄이나 CFC (chlorofluorocarbon) 같은 기체에 대한 고려도 반드시 필요하다. 그렇지만 비록 지구 온난화 지수는 낮지만 다른 가스들에 비해 엄청난 양이 대기 중에 존재하기 때문에 지구온난화 및 온실가스와 관련된 연구는 이산화탄소에 초점이 맞추어져 있는 것이 현실이다. IPCC (International Panel on Climate Change)의 예측에 따르면 2100년까지 대기 중 이산화탄소의 농도가 570 ppmv 까지 증가할 것으로 판단하고 있고 이로 인해 지구 평균 기온이 약 1.9도씨 상승하여 평균해수면이 38m 높아진다는 결과를 보고하고 있다. IPCC의 예측이 맞는다면 지구 온난화로 인해 지구상의 모든 생명체가 멸종하게 되는 것은 필연적인 결과이다.

지구상에 존재하는 전체 탄소의 양은 일정하며 이들은 암석이나 대기 중 그리고 생명체에 나뉘어 다양한 형태로 존재하고 있으며 산업화 이전의 시기까지는 이들 탄소들은 정교한 시스템으로 서로간에 균형을 이루고 있었다. 그러나 산업화 이후에는 화석연료의 사용으로 인해 암석이나 지중에 저장되어 있는 탄소의 형태가 연소 과정을 통해 이산화탄소 형태로 변하여 대기 중으로 유출되었으며 이를 통해 대기중의 이산화탄소의 농도가 지속적으로 증가하게 되었다. 그림 2에는 1000년도에서 1997년도까지의 대기 중의 이산화탄소 농도의 변화와 1958년에서 2004년까지의 실제 이산화탄소 농도를 관측한 데이터를 나타내었다. 1000년도에는 대기 중의 이산화탄소 농도가 280 ppmv 이었으며 1900년도에는 295ppmv (북극의 아이스 코어 분석 결과를 바탕으로 산정한 이산화탄소 농도)로 900년 동안 5ppmv의 상승만을 보이고 있다. 그러나 하와이에서 실제 이산화탄소의 농도를 측정한 결과를 바탕으로 보면 1958년도에는 315 ppmv, 2004년도에는 377ppmv로 이산화탄소의 농도가 단기간 내에 급격히 상승한 것을 볼 수 있다.

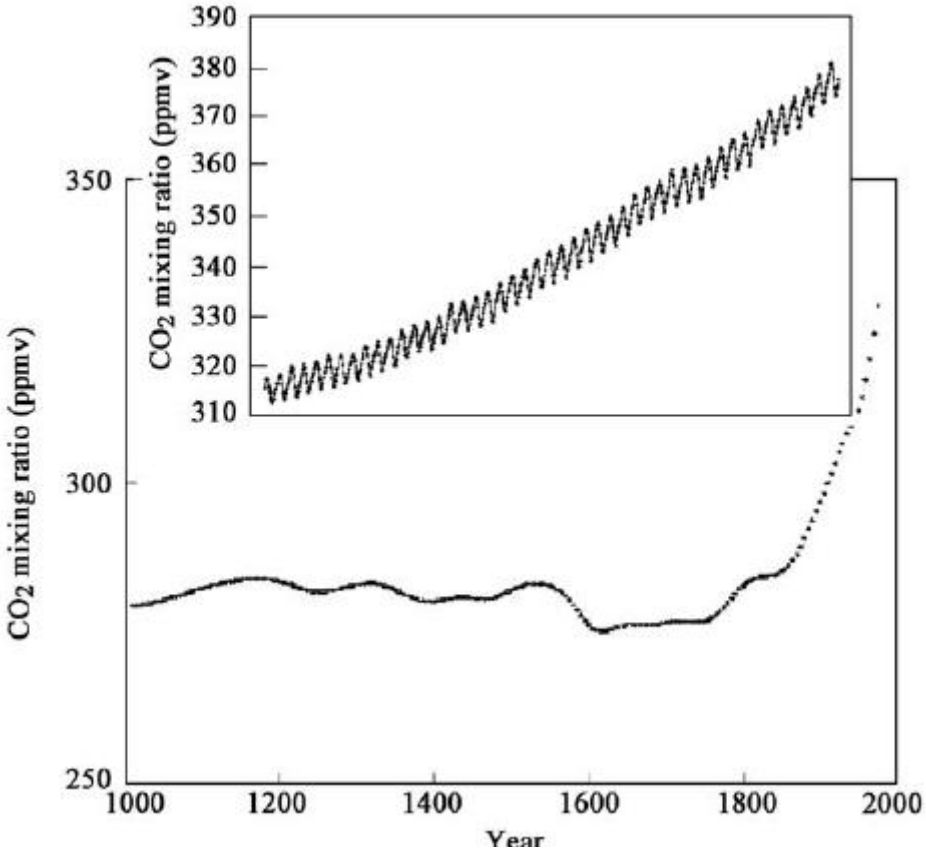


그림 2. 아이스코어 분석을 통한 1000~2004년도 까지의 이산화탄소의 대기 중 농도와 1958년도 부터 2004년도 까지의 실측치를 통한 이산화탄소 농도 변화 (Yang et al., 2008)

이산화탄소의 배출량을 줄일 수 있는 방법은 크게 세가지로 나뉠 수 있는데 첫째는 에너지 사용량을 적절한 수준으로 줄이는 것, 둘째 탄소의 사용량을 줄이는 것 (화석연료와 같은 탄소를 포함하는 연료의 사용), 그리고 마지막으로는 연소 과정 등에서 발생한 이산화탄소의 회수율을 높이는 것을 들 수 있다. 첫 번째는 에너지 효율을 높여 달성할 수 있으며 두 번째는 수소와 재생에너지와 같은 청정 에너지를 사용하여 화석연료 (탄소)를 기반으로 하는 에너지 체계를 변화시키는 것 그리고 세 번째는 보다 효율적인 이산화탄소 회수 및 저장 기술 (Carbon capture and sequestration: CCS)을 개발하고 적용함으로 달성할 수 있다.

이산화탄소의 저장 효율을 향상시키기 위해 적용할 수 있는 방법은 이산화탄소를 암석권(lithosphere)이나 생물권(biosphere)으로 저장시키는 속도를 증가시키는 방법과 자연적인 이산화탄소 sinker인 숲 (forestration)과 해양경작(ocean fertilization) 그리고 암석의 carbonization (mineral carbonization) 또는 인위적으로 이산화탄소를 직접 저장하는 기술 (지중저장 (geological injection) 및 해양저장 (ocean injection))과 같은 방법을 이용할 수 있다.

이산화탄소 저장기술 및 회수기술은 화석연료를 기반으로 하는 에너지 체계를 바꾸기 위한 재생에너지 생산 기술이 완전히 정립되기 이전에 중간단계로 고려해야 할 수 있는 기술이다. 따라서

이산화탄소 저장 및 회수기술은 상대적으로 비용이 비싸지게 되며 따라서 보험정책과 같은 다양한 정책적인 내용들이 필요하다. Riahi 등에 의해 수행된 연구의 결과를 살펴보면 이산화탄소 저장 및 회수 기술은 경제, 인구학, 에너지 소비 및 대체기술 정책과 밀접한 관련을 맺고 있다고 한다. 또한 그들은 이 보고서에서 이산화탄소 저장 및 회수 기술은 기후 변화와 같은 엄청난 환경적인 충격에 대비할 수 있는 기술로 장기간의 기술 정책과 연구개발이 필요하다고 결론 내리고 있다.

이산화탄소 분리기술은 에너지를 많이 소비하기 때문에 많은 연구들이 이산화탄소를 효율적으로 분리하기 위해 새로운 접근법을 사용하고 있다. 본 리뷰에서는 현재 진행되고 있는 이산화탄소 분리 및 회수 기술을 간략히 소개하고 각 기술들이 어떤 수준에 있는지 등에 대해 간략하게 논하고자 한다. 또한 현재 진행 중에 있는 이산화탄소의 저장기술에 대해서도 언급하고자 한다.

2. 화학연료를 기반으로 하는 전력생산 공정에서 이산화탄소 회수 계획

이산화탄소를 배출하는 모든 공정들을 고려하였을 때 화석연료를 기반으로 하는 전력 생산공정은 이산화탄소를 가장 많이 발생시키는 단위 공정으로 알려져 있으며 이는 전체 이산화탄소 배출량의 전체의 약 33-40%을 차지하고 있다. 따라서 엄청난 양의 이산화탄소가 대기 중에 배출되기 이전 단계에서 배 가스로부터 분리하는 공정이 반드시 필요하게 된다. 전력 생산 공정에서 이산화탄소를 분리 및 회수하기 위해 몇 가지 공정들이 소개되고 있다. 1) 전형적인 석탄을 연료로 하는 발전설비에서의 전 연소 공정 (post-combustion process) 2) 가스화 (gasification), 개질 (reforming), oxy-fuel process에서 적용 가능한 후 연소 공정 (pre-combustion process)이 있다. 여기서 oxy-fuel process는 oxy-firing 또는 oxy-combustion process로 불리기도 한다. 최근 새로이 떠오르고 있는 chemical-looping combustion (CLC) 기술로 gas stream에서 복잡한 이산화탄소를 분리 공정을 간단하게 개선한 공정으로 소개되고 있다.

2.1. 이산화탄소 분리 및 회수를 위한 미분화 석탄을 이용한 기술 (pulverized coal combustion)

Post-combustion process에서는 이산화탄소가 NOx와 SOx가 포함되어 있는 혼합 가스 상으로부터 분리된다 (그림 3). Post-combustion capture의 한 가지 방법은 화학약품을 이용하여 이산화탄소를 흡수하는 기술인데 이때 사용할 수 있는 화학약품으로는 monoethanolamine (MEA)를 들 수 있다. 이 기술은 천연가스를 생산하는 공정에서 60여 년도 넘게 사용되어온 기술로 이 공정을 이용하면 상대적으로 순도가 높은 이산화탄소를 회수할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 그러나 이산화탄소 흡수를 위해 요구되는 흡수공정의 비용과 공정의 크기가 SO_2 scrubber와 비슷할지라도 흡수 탑에서 전체 가스 흐름의 1/3 또는 1/4을 소비한다는 단점을 가지고 있다. 또한 주된 공정의 footprint가 60%까지 증가하기도 한다. NETL (National Energy Technology Laboratory)의 추산에 의하면 2000년 기준으로 보면 post-combustion process를 사용할 경우 70%의 전기 생

DICER
Digital Information Center for Environment Research

산 비용이 높아진다고 보고되고 있다. 다른 기술에 비해 잘 정립되어 있지만 위에서 나열한 단점으로 인해 post-combustion process를 대체할 수 있는 기술을 찾게 되었으며 그 후보 기술로는 membrane gas separation 기술을 들 수 있다.

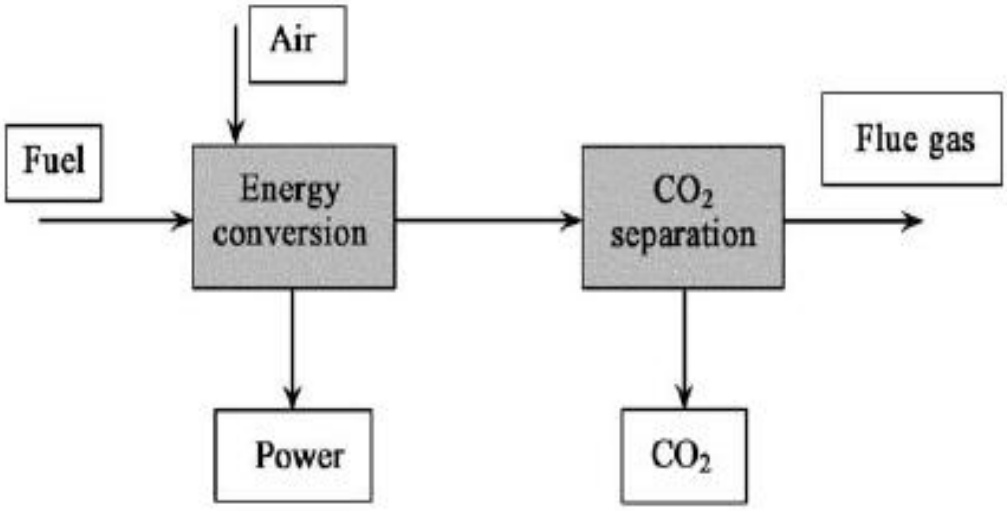


그림 3. 이산화탄소 포집을 위한 미분화 석탄 공정 (Yang et al., 2008)

2.2. 이산화탄소 분리 및 회수를 위한 가스화 공정 (Gasification)

Pre-combustion process에서 주입되는 연료는 첫 번째 단계에서 개질(천연가스의 경우)과 가스화(석탄의 경우) 그리고 shift reaction에 의해 이산화탄소와 수소의 혼합물로 전환된다. 이때 이산화탄소는 전환된 가스 흐름 내에서 수소와 분리되고 분리된 수소는 gas turbine 이나 연료전지에 다시 사용된다. 그림 4에서는 이와 관련된 전형적인 공정 흐름도를 나타내고 있다. 가스화 기술 (gasification)은 석탄을 부분 산화시켜 가스형태의 연료로 만드는 공정이며 이 때 수소와 일산화탄소가 생성된다. 이렇게 생성된 합성 가스 (syngas)는 전형적인 combined-cycle power plant와 유사한 방법으로 연료로 사용된다. 이러한 공정을 IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle)라고 부르고 있다.

이 과정에서 다양한 기술을 통해 이산화탄소를 회수할 수 있지만 일반적으로 많이 사용하는 방법은 화학약품 (MEA absorption process)을 사용하는 공정과 물리적 방법 (pressure swing adsorption)을 사용하는 공정을 대표적으로 들 수 있다. 물리적인 흡수 공정은 비교적 정립되어 있는 기술의 하나로 20년 동안 미국의 North Cakota의 Great Plains Synfuels plant에 적용된 사례도 있다.

Pre-combustion capture 기술은 post-combustion capture 기술에 비해 상대적으로 운전비용이 저렴하다는 장점을 가지고 있다. Pre-combustion capture 공정을 갖춘 IGCC 전력생산 설비는

DICER
Digital Information Center for Environment Research

pulverized coal-fired plant에 비해 보다 효과적이고 이는 새로운 plant를 설치할 때 고려될 만 하다. US DOE (Department of Energy)의 추산에 따르면 2000년 기준으로 pre-combustion process를 사용하면 전력 생산비용이 25% 증가한다고 보고되고 있다. 본 시스템을 사용하여 최종적으로 목표로 하는 수준은 현재의 25% 수준의 전력생산 비용을 10%의 수준으로 낮추는 것이다.

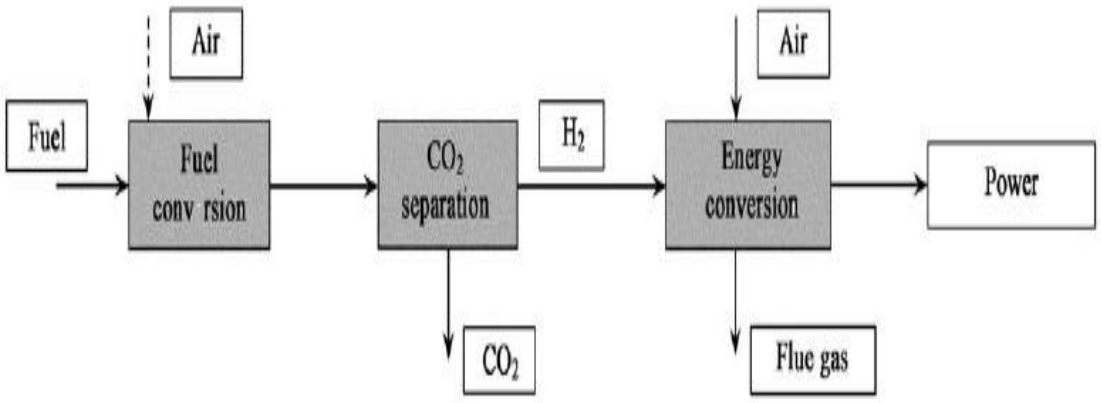


그림 4. 이산화탄소 포집을 위한 가스화 공정 (Yang et al., 2008)

2.3. 이산화탄소 분리 및 회수를 위한 Oxy-combustion (Oxy-combustion)

Oxy-combustion 공정에서는 순수한 산소가 공기로부터 분리되어 에너지 전환 장치로 보내지며 농축된 이산화탄소 배가스는 부분적으로 재사용되어 허용 가능한 온도 범위 아래로 furnace 온도를 유지하는데 사용된다. 연소는 산소와 이산화탄소가 혼합된 환경에서 이루어지며 이 결과 배 가스에는 높은 순도의 이산화탄소만이 남게 된다. 그림 5에서는 oxy-combustion 공정의 개략적인 공정도를 나타내고 있다. 배 가스에는 질소가 없는 환경이 만들어지고 입자상 물질과 황화물은 일반적으로 사용되는 기술에 의해 배 가스 내에서 제거된다. SO_2가 제거된 후 배 가스는 건조 기체 기준으로 약 90% 순도의 이산화탄소가 남아 있게 된다. 따라서 이산화탄소의 추가적인 분리 공정이 불필요하고 단순히 압축하여 저장하거나 또는 다른 저장 장치로 이송시키면 이산화탄소의 분리 및 저장이 끝나게 된다.

본 기술의 가장 중요한 장점은 이산화탄소를 분리하는 단계와 NOx의 제거를 위한 추가적인 공정이 없어도 된다는 것이다. 보일러의 크기는 산소만이 연소과정에 주입되기 때문에 작게 설계가 가능하기 때문에 SO_2 scrubber와 같은 추가적인 장치도 그 크기를 작게 꾸밀 수 있다. 본 기술의 단점은 SO_2의 농도가 높을 경우에는 설비의 부식이 우려된다는 것이 있다.

본 기술은 아직까지 개발단계에 있으며 초기 투자비용은 post-combustion과 비슷하다. 초기 비용은 USD로 2040$/kW로 추산할 수 있으며 특히, 산소를 분리하는 공정에서는 전체 배출량의 약 23%에서 37%를 소비하며 비용은 chemical absorber와 비슷하다.

DICER
Digital Information Center for Environment Research

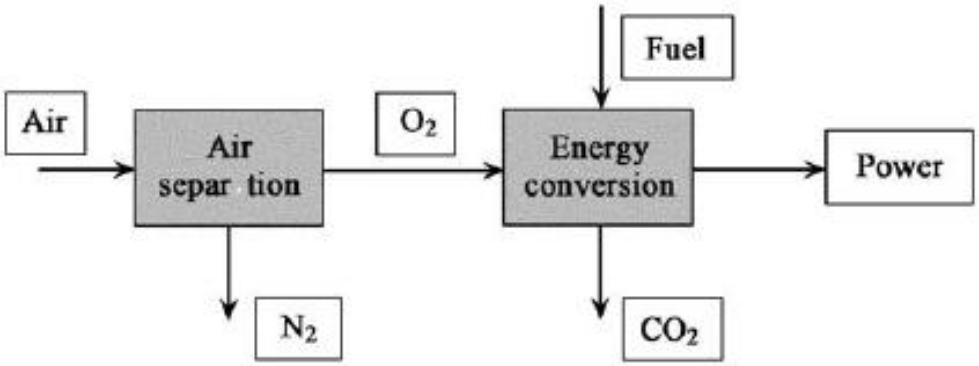


그림 5. 이산화탄소 포집을 위한 oxy-firing 공정 (Yang et al., 2008)

2.4. Chemical-looping combustion

Chemical-looping combustion (CLC) 기술은 독특한 이산화탄소 회수 기술로 연료와 연소공기가 직접적으로 만나지 않고서도 연소가 일어난다. 이 때문에 비혼합 연소 (unmixed combustion)라고 불리기도 한다. 앞서 언급한 바와 같이 연료와 공기 사이의 직접적인 접촉이 없는 대신 산소를 옮겨주는 매개체가 있어서 공기를 연료로 이동시켜 주는 역할을 한다. 산소를 매개하는 매개체로 사용될 수 있는 것은 metal oxide 형태의 작은 입자인 Fe_2O_3, NiO, CuO, Mn_2O_3가 있다. 간략하게 그린 CLC 공정도는 그림 6에 나타나 있다. CLC는 두 개의 반응기로 구성되며 하나는 산소가 하나는 연료가 들어가 있는 반응기로 구성된다. 여기서 산소를 매개하는 물질이 반응기 사이를 돌아다니며 연료가 연소되는 것을 도와준다. 공기가 들어 있는 반응기에는 매개체가 산소에 의해 산화되고 (1번 반응), 연료가 들어있는 반응기에는 metal oxide가 연료에 의해 환원된다. 이 과정에서 부산물로 이산화탄소와 물이 생성된다 (2번 반응).

$$O_2 + 2Me \rightarrow 2MeO \quad (1)$$

$$C_nH_m + (2n + 1.2m)MeO \rightarrow nCO_2 + 1/2mH_2O + (2n+1/2m)Me \quad (2)$$

이들 두 반응의 반응 온도에 의해 발생하는 에너지 양이 결정된다. 1번 반응은 발열반응이며 2번 반응은 흡열반응이지만 어떤 경우에는 연료와 산소 매개체의 반응이 약한 발열반응이 되기도 한다. 이론적으로는 모든 형태의 연료가 CLC에서 사용 가능하다

CLC는 전통적으로 사용되어오던 연소 방식에 비해 몇 가지 장점을 가지고 있는데 1) 공기가 들어있는 반응기에서 발생하는 배기 가스는 주로 질소(N_2)로 무해하며 2) 잘 설계된 시스템에서는 높지 않은 온도에서 화염이 없이 산소 매개체의 재생이 일어나기 때문에 열적 NOx가 발생하지 않는다. 배기가스의 주된 성분은 이산화탄소와 물이며 이산화탄소와 물의 분리는 콘덴서를 통해서 분리 가능하다. 또한 이 공정은 전통적으로 사용되어온 amine scrubbing 공정에 비해 낮은 에너

DICER
Digital Information Center for Environment Research

지가 소요된다는 장점을 가지고 있다.

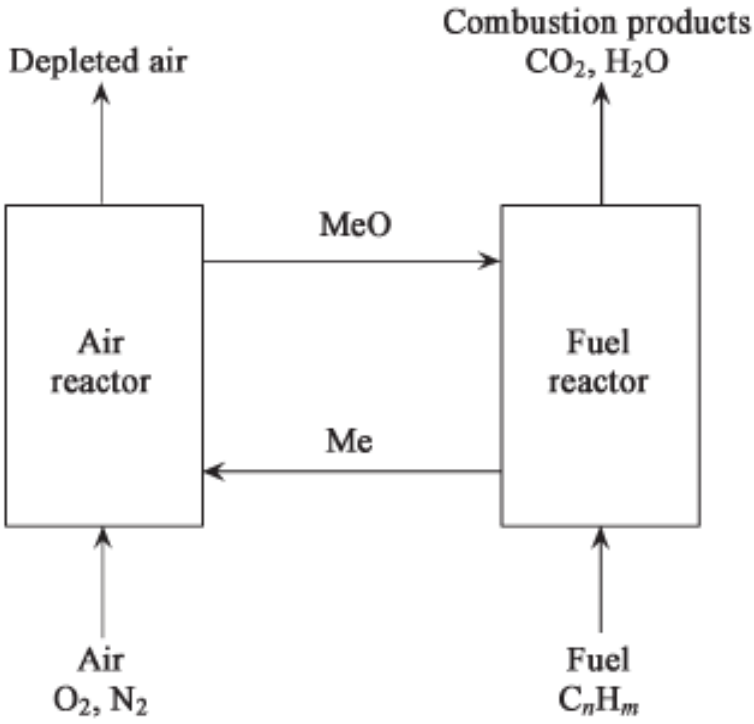


그림 6. Chemical-looping combustion (Me: metal, MEO: metal oxide as oxygen carrier) (Yang et al., 2008)

3. 이산화탄소 고정 (Carbon fixation)

이산화탄소의 고정은 자연적인 방법과 인위적인 방법으로 나뉠 수 있으며 이를 통해 이산화탄소를 고정시키기도 하고 대기 중으로의 배출되는 시간을 지연시키기도 한다. 이 때 사용할 수 있는 방법은 산림을 이용하는 방법 (forestation)과 해양 경작 (ocean fertilization), 광합성 (photosynthesis), 광물화 (mineral carbonation), 하이트레이트화 (hydrate) 등이 있다.

3.1. 산림을 이용한 방법 (Forestation)

지구상에 존재하는 식물체가 광합성을 통해 고정시킬 수 있는 탄소의 양은 1.4±0.7 Gt-carbon 정도이다. 광합성을 통해 대기 중의 이산화탄소가 식물체로 고정되며 이러한 방식의 탄소 흐름을 증가를 위해 숲을 가꾼다거나 하는 방법을 이용할 수 있다. 즉, 불모지에 식재를 한다거나 사막을 초원화하는 방법이 여기에 해당될 수 있다. 이러한 방법을 이용하여 이산화탄소를 고정화할 경우

이산화탄소 고정화 초기 단계에서는 이산화탄소가 식물체로 고정되거나 축적되지만 산림이 완전히 이루어졌을 때에는 이산화탄소의 배출과 고정이 균형을 이루어 실질적인 이산화탄소 고정효과는 거둘 수 없게 된다. 식물체에 의해 고정될 수 있는 이산화탄소의 양은 년 평균 5-10Gt으로 예상된다.

3.2. 해양 경작 (Ocean fertilization)

해양에 축적될 수 있는 이산화탄소의 양은 육지의 식물체에 의해 고정될 수 있는 이산화탄소에 비해 훨씬 많다. 해양은 38,000Gt-carbon을 고정시키고 있으며 매년 1.7±0.5 Gt의 탄소가 대기로부터 고정되고 있다. 해양에 있는 플랑크톤에 의해 이산화탄소는 매년 50-100Gt이 흡수되며 이는 육지 식물체에 비해 훨씬 높은 수치이다. 고정된 이산화탄소의 일부분은 플랑크톤의 호흡과정에 의해 대기 중으로 다시 배출되지만 플랑크톤이 죽거나 다 자란 후의 입자상 유기물들은 깊은 바다로 가라앉게 되어 해양에 이산화탄소를 저장하는 효과를 거둘 수 있게 된다. 이러한 이산화탄소의 고정 속도는 해양 경작을 통해 보다 가속화 시킬 수 있다. 해양 경작은 플랑크톤의 성장에 제한을 주고 있는 영양 염류를 주입하여 플랑크톤의 성장을 보다 효과적으로 일어나게 하여 이산화탄소의 저장속도를 높이게 되는 것이다. 그러나 해양 경작은 해양 생태계에 치명적인 영향을 줄 수 있기 때문에 그 사용에는 주의를 기울여야 한다. 게다가 가라앉은 플랑크톤 등의 유기물질은 혐기성 상태에서 분해될 수 있기 때문에 이러한 분해 과정을 통해 이산화탄소보다 강력한 온난화 지수를 가진 메탄과 일산화질소가 생성될 수 있기에 본 기술을 실용화하기에는 이에 대한 보다 많은 연구가 선행되어야 할 것으로 판단된다.

3.3. 광합성 (photosynthesis)

현재 적용 가능한 대부분의 CCS 기술은 단기간 또는 중간 정도의 기간에서만 이산화탄소의 농도를 낮출 수 있는 해답을 제시할 뿐이다. 예를 들어 지중이나 해양 저장은 시간이 흐른 뒤에는 다시 대기 중으로 유출되기 때문에 이산화탄소의 대기 중 유출을 잠시 연기시킬 뿐이다. 따라서 현재 화석연료 기반의 에너지 체계를 재생에너지를 기반으로 하는 에너지 체계로의 전환만이 이산화탄소로 인한 문제의 근본적인 해결책이라고 할 수 있다. 그러나 재생에너지 기반이 에너지 체계를 갖추기 위해서는 이산화탄소의 고정 기술이 필요하게 되며 이중 식물체의 광합성을 이용한 이산화탄소의 고정은 지속적으로 지구온난화 가스의 문제를 경감시키는데 도움을 줄 수 있다. Stewart 등의 연구에서는 태양광 수집장치와 광섬유를 이용하여 식물체의 성장을 촉진시켰고 이를 통해 이산화탄소를 유용한 부산물의 형태로 전환시키는 것을 성공적으로 수행한 사례도 있다.

광 생물반응기는 자연적으로 일어나는 광합성 즉, 빛, 열, 이산화탄소를 유용한 형태의 물질 즉, carbohydrate, 수소, 산소로 전환시키는 기술을 이용한다. 생성되는 물질의 종료는 어떤 미생물종을 사용하고 어떤 환경에서 적용하였느냐에 따라 달라지게 된다. 아래의 식은 광합성 과정을 간

략한 식으로 표현한 것이다.

$6CO_2$ (aq) + $6H_2O$ (l) + light + heat → $C_6H_{12}O_6$(aq) + $6O_2$ (g)

시아노박테리아 또는 미세조류는 광합성에 중요한 역할을 수행하는 미생물로 알려져 있다. 미생물의 성장을 균일하게 조절하기 위해서는 400-700nm 파장의 빛을 광 생물반응기에 골고루 분산시켜줘야 된다. 이러한 빛의 분산이 필요한 이유는 식물체가 빛을 골고루 받아야 효율적으로 이산화탄소를 흡수할 수 있기 때문이다. 그러나 광 생물반응기의 개발이 50년도 더 되었지만 상업화할 정도로 효율이 높은 광 생물반응기는 아직까지 개발되어 있지 못한 실정이다. 현재 광 생물반응기와 관련된 연구는 open pond 시스템으로 10,000 달러/m^3의 비용으로 100t의 생물체를 얻는 연구까지 진행되었다.

3.4. 광물화 및 자연계와 생물체 모방 기술 (mineral carbonation, natural or biomimetic)

자연계에서의 중요한 이산화탄소 고정화 기술은 silicate나 calcium, magnesium을 함유하고 있는 암석에 의한 화학적 풍화작용 (weathering)이다. 본 기술은 아래의 silicate가 이산화탄소와 반응하여 carbonate 현태로 바뀌게 되는 기작을 이용하게 된다.

$(Mg,Ca)_x,Si_yO_x$+2y + xCO_2 → x(mg, Ca)CO_3 + ySiO_2

이산화탄소의 광물화 (mineral carbonation) 결과 이산화탄소는 안정된 형태의 고체로 전환되고 친환경적인 carbonate 형태의 암석으로 바뀌게 된다. 광물화된 이산화탄소 (mineral carbonate)의 에너지 상태는 60-180 kJ/mol로 이산화탄소(400kJ/mol)보다 낮은 수준이다. 결과적으로 암석화된 이산화탄소는 오랜 기간 동안 안정적인 형태로 존재할 수 있어서 임시적인 방법을 통한 이산화탄소 고정화보다 효과적이다. 이는 지중 저장 등의 형태로 이산화탄소를 저장하였을 때 발생할 수 있는 지각의 크랙 등으로 (지진, 화산폭발) 인하여 이산화탄소가 대기 중으로 다시 유출 문제도 해결할 수 있을 것으로 판단된다.

자연계에서 암석의 풍화과정을 통한 이산화탄소의 고정은 지질학적으로 아주 오랜 기간 동안 아주 천천히 진행되게 된다. 그러나 1990년대 인위적인 방법으로 이산화탄소를 광물화 시키기 위한 시도들이 이루어졌으며 이를 통해 광물화의 과정을 보다 빠르게 진행시켰는데 이때 사용된 방법은 두 가지로 강한 산을 사용하여 미네랄 이온을 용해시켜서 반응성을 높게 만드는 방법과 또 다른 방법은 높은 이산화탄소 분압을 높여 반응성을 높이는 방법이 사용되었다. 이산화탄소 광물화 기술은 산을 사용하였을 경우에는 주변 환경에 영향을 미치게 되며 이때 발생되는 문제 그리고 이산화탄소의 분압을 높이기 위해서는 엄청난 압력을 주어야 되기 때문에 에너지 소비가 높을 수 밖에 없다는 문제점을 가지고 있다.

Mechanochemical process를 이용한 silicate mineral의 carbonation에 대해 Utah, 대학과

Idaho 대학에서 많은 연구를 수행하였는데 이들의 연구는 인공적으로 또는 자연적으로 형성된 silicate 물질을 잘게 부수거나 가루 형태로 만들어 기체상의 이산화탄소와 반응시키는 연구였다. 이 때 자연적으로 형성된 silicate 즉, forsterite, lizardite, wollastonite와 같은 물질과 인공적으로 만든 magnesium silicate를 대상으로 하였는데 lizardite의 경우 기체상의 이산화탄소와 반응시킨 지 15분에서 20분 사이에 serpentine로 변하는 것이 관찰되었다. 이들 silicate를 대상으로 이산화탄소와 반응시킨 후 각각의 암석들을 분석해 본 결과 약간의 이산화탄소가 고정화된 것 또한 관찰할 수 있었다. 그러나 이 연구가 가지는 단점은 silicate 물질에 대한 이산화탄소의 반응성을 높이기 위해 가루 형태로 만들었는데 이는 암석을 가루형태로 바꾸는 과정에서 막대한 에너지가 소요되기 때문에 실제로 사용되기에는 문제점을 가지고 있다고 판단된다.

Maroto-Valer 등은 표면활성 (surface activation) 방법을 통해 이산화탄소의 광물화 과정의 속도 및 효율을 높이고자 하였다. 이들의 결과를 살펴보면 serpentine의 표면적이 물리/화학적 활성화 단계를 거치고 난 다음에 확연히 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이는 이산화탄소와의 반응성이 높아진다는 것을 의미한다. 또한 물리적 활성화와 화학적 활성화의 효율을 비교하면 화학적 활성화를 통해 얻은 비표면적이 보다 넓었다. 화학적 활성화에 사용된 다양한 약품들 중 황산을 이용한 방법이 가장 좋았으며 steam activation을 통해서 serpentine의 이산화탄소 회수 효율을 높일 수 있었다. 가장 좋은 이산화탄소 광물화 효율은 적어도 53% 이상이었으며 이는 추출된 $Mg(OH)_2$ 용액을 사용했을 때였다.

Liu 등은 생물학적인 촉매 (enzyme carbonic anhydrase)를 액상 용액에서 일어나는 이산화탄소의 carbonization을 보다 쉽게 일어나게 하기 위해 사용하였다. Enzyme의 고정화는 키토산-알지네이트 비드를 사용하였으며 이 때 칼슘의 농도를 확인하여 이산화탄소가 carbonate로 바뀌었음을 알 수 있었다. 이는 carbonic anhydrase을 이용하면 carbonate mineral의 침전 속도를 높일 수 있다는 가능성을 보여주는 결과라 하겠다.

Haywood 등에서는 radical 변경 없이도 이산화탄소를 안정한 mineral carbonate 안에 저장할 수 있는 현실적인 기술을 제안하기도 하였다. 이 기술은 철, 망간, 크롬, 니켈 광업에서 주로 공급되는 metal oxide를 이용할 수 있다.

3.5. 원위치 이산화탄소 포집 (In-situ CO_2 capture)

Hughes 등은 carbonation 기작을 이용하여 높은 온도 (~700 °C)에서 듀얼 유동상 연소 시스템을 이용하여 원위치로 이산화탄소를 포집하기 위한 연구를 수행하였다. 이때 아래의 반응이 반응기 내부에서 일어나게 된다.

$CaO + CO_2 \leftrightarrow CaCO_3$

본 시스템은 CLC과 유사하게 두 개의 반응기를 이용하는 시스템이며 1차 연료 연소는 carbonator에서 일어나며 CaO는 이산화탄소와 같은 반응기 내에서 원위치로 반응하여 이산화탄

소를 포집하게 된다. 이 과정에서 생성되는 $CaCO_3$는 Calciner에서 CaO로 재생되고 이때의 열은 petroleum coke와 같은 2차 연료로부터 얻는다.

3.6. 수화에 기초한 분리법 (Hydrated-based separations)

Hydrate-based separation은 배기가스를 높은 압력의 물과 반응시켜 hydrate 형태로 만드는 공정으로 이 과정을 통해 형성된 hydrate에는 이산화탄소가 고정되어 있게 된다. Hydrate는 이산화탄소를 배출하면서 녹게 되는데 이를 통하여 이산화탄소의 회수도 가능하다.

4. 이산화탄소 분리 기술

이산화탄소의 포집은 CCS 전체 비용의 약 75%를 차지하며 특히 CCS는 전기 생산 비용의 50%를 증가시키게 된다. 그러나 이러한 비용은 어떤 CCS를 적용하느냐에 따라 달라지게 되며 따라서 적절한 포집 기술을 사용하여 이산화탄소 포집 비용을 줄이는 것이 CCS 기술의 핵심이라 할 수 있다. 지금까지 흡수(absorption), 흡착(adsorption), 멤브레인(membrane), 생물공학 기술을 이용한 상당히 다양한 종류의 이산화탄소 분리 포집 기술이 개발되었고 소개되었다. 이들 기술은 적절한 적용은 해당 공정 별 비용분석을 통해 선택하게 된다.

아민을 (MEA 등) 이용한 흡수와 스트리핑 공정은 60년 동안 천연가스 생성 공정에서 사용되어 오던 기술이고 가장 잘 정리된 기술의 하나이다. MEA를 사용하면 98%의 회수율로 이산화탄소를 회수할 수도 있다. 그러나 이 기술은 아민의 안정도(stability)와 스트리핑 과정에서의 에너지 소비가 문제시 되기 때문에 이에 대한 추가적인 연구가 필요한 실정이다.

흡착기술은 제올라이트 (zeolite), 활성탄 (activated carbon)과 같은 다공성 고체 흡착제를 이용하는 기술과 같은 원리를 가지고 있지만 흡착제와 이산화탄소 간의 화학적 반응이 일어나기도 또는 일어나지 않기도 하는 등 그 기작이 약간 복잡한 편이다. 흡착기술에는 pressure swing과 temperature swing 기술이 널리 사용되고 있다. 이산화탄소의 흡착 및 흡수능과 관련된 자료는 표 3에 정리하였다.

표 3. 이산화탄소 흡수제의 성능비교 (Yang et al., 2008)

흡수제	흡수용량	배가스 조성
암모니아 용액	1.2 g-CO_2/g-NH_3	15 vol% CO_2, 85 vol% N_2
아민화시킨 mesoporous silica	0.45-0.6 mol CO_2/mol amine	100 % CO_2

DICER
Digital Information Center for Environment Research

아민화시킨 SBA-15	1528-4188 umol CO_2/g sorbent	약 2%의 수증기가 포함된 10% CO_2, 90% He,
PEI로 개질한 MCM-41	45 ml(STP) CO_2/g sorbent	15% CO_2, 4% O_2, 81% N_2
PEI로 개질한 MCM-41	246 mg CO_2/gPEI 또는 82 mg CO_2/g sorbent	N/A
Anthracite 활성탄	65.7 mg CO_2/g adsorbent	N/A
Lithium silicate	360 mg CO_2/g sorbent	100% CO_2

큰 규모로 멤브레인 분리 기술을 이용할 경우에는 산소나 질소에 대한 이산화탄소의 높은 선택도를 가지고 있는 물질을 개발된다면 다른 공정에 비해 장점을 가지고 있다. 이를 위해 다양한 방법들이 시도 되고 있는데 그 예로 아민 용액이 지지된 다공성 멤브레인을 이용하여 이산화탄소를 보다 효과적으로 분리할 수 있다. 그러나 현 단계에서 멤브레인 공정은 높은 플럭스에서도 높은 선택도를 나타내기에는 아직까지는 기술적으로 현실적이지 못한 실정이다.

4.1. 아민 흡수 공정

MEA를 이용한 공정은 지금까지 가장 광범위하게 연구되어온 이산화탄소 흡수 시스템 중 하나이다. 이와 관련된 연구들이 다방면으로 수행되었으며 이를 통해 흡수제의 개선, 공정 디자인의 개선, 공정 운전의 최적화 등이 이루어졌다.

천연가스 산업에서는 MEA를 천연가스로부터 이산화탄소를 흡수하기 위해 이미 오래 전부터 사용해오던 흡수제이다. 상업화된 MEA흡수 공정은 연소 배 가스로부터 이산화탄소를 흡수하기 위한 용도로 사용되었고 이 공정을 간략히 설명하면 이산화탄소를 MEA 용액에 통과시켜 이산화탄소와 MEA가 반응시키는데 이때 MEA-carbamate가 형성되면서 이산화탄소가 흡수되게 된다. 이후 이산화탄소가 대량으로 녹아있는 MEA 용액은 열을 가하여 재생시킬 수 있으며 이때 거의 순수한 이산화탄소를 회수할 수 있다. 그러나 이 공정은 큰 규모의 장치가 필요하고 에너지가 많이 소요되기 때문에 일반적으로 비경제적인 것으로 알려져 있다. 특히 MEA 용액을 재생하기 위해 소요되는 에너지는 전체 이산화탄소 포집 공정의 운전 비용의 70%까지도 차지하게 된다. 또한 MEA는 1) 이산화탄소의 흡수용량이 낮고 2) 흡수 설비를 부식시킬 수 있으며 3) 배 가스에 존재하는 SO_2, NO_2, HCl, HF, 산소에 의해 아민이 분해될 수 있고 4) 이산화탄소를 흡수한 아민 용액

DICER
Digital Information Center for Environment Research

을 재생하기 위해서는 높은 온도가 유지되어야 하기 때문에 에너지 소요가 많다라는 단점을 가지고 있다.

아민 흡수 공정에서 주로 사용하는 아민 용액으로는 MEA, diethanolamine (DEA), methyldiethanolamien (MDEA)가 있다. 그림 7에는 아민 용액이 이산화탄소와 반응하는 기작을 간략하게 나타내었다. 그림 7의 기작에 따르면 대부분의 이산화탄소는 bicarbonate 형태로 존재하게 된다. 이론적으로 따져보았을 때 1몰의 이산화탄소를 흡수하기 위해 2몰의 아민이 필요하게 되며 이때 안정한 bicarbonate 형태로 이산화탄소가 존재하게 된다.

아민 혼합액은 개개의 아민 용액의 흡수용량을 최대화 시키기 위해 사용될 수 있으며 아민 혼합액은 tertiary 와 primary 아민 또는 tertiary와 secondary 아민을 사용하기도 한다. 이는 아민 혼합액을 사용했을 때는 비슷한 총 아민 농도를 가지는 single system에 비해 알맞은 순환비를 통해 실질적으로 필요한 에너지의 양을 감소시킬 수 있다. 이는 아민 혼합액에서 어느 정도의 화학적 안정도가 유지되느냐에 따라 그 성능이 결정되긴 하지만 single MEA를 사용하는 것에 비해 MEA/MDEA와 같은 아민 혼합액을 사용하였을 경우 엄청난 양의 열량을 감소시킬 수 있게 된다.

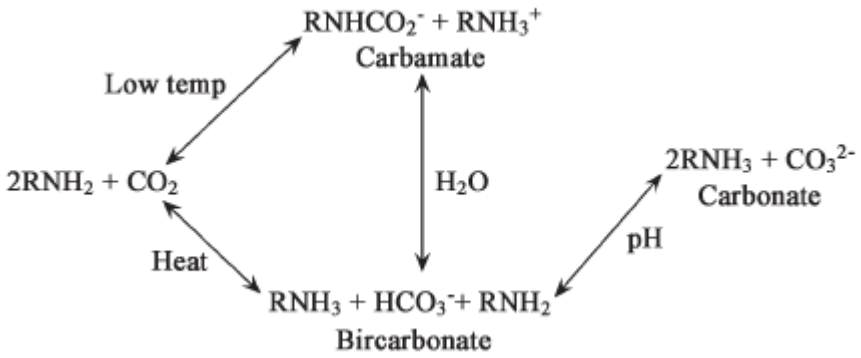


그림 7. Liquid amine-based system에서의 이산화탄소와의 반응 기작 (Yang et al., 2008)

4.2. 암모니아 흡수 공정 (Ammonium absorption process)

Aqua Ammonia Process 라는 이름으로 암모니아 용액을 이산화탄소 흡수에 이용한 연구는 Yeh 등에 의해 보고되었으며 이를 통해 MEA를 사용하는 공정의 단점을 해결하였다. 이 공정은 암모니아수를 흡수제로 사용하여 이산화탄소를 흡수하는 것을 기본으로 하며 또한 배 가스에 포함되어 있는 다양한 성분들을 제어할 수 있다는 장점을 가진다. 본 공정은 배 가스 중 SO_2의 NO를 SO_3와 NO_2 형태로 산화시키는 전 처리가 필요하다. 이산화탄소를 흡수한 후의 암모니아 용액에는 ammonium carbonate와 ammonium bicarbonate 가 존재하게 되는데 이에 열을 가하여 열적 분해 과정을 거쳐서 이산화탄소를 회수하고 암모니아를 재생시킬 수 있다. 암모니아를 이용한 공정은 MEA를 이용한 공정에 비해 약 60%정도의 에너지를 절약할 수 있다. 이 공정에서 발생하는 주된 부산물은 ammonium sulfate, ammonium nitrate, ammonium bicarbonate 이다. 여기서

DICER
Digital Information Center for Environment Research

ammonium sulfate와 ammonium nitrate는 비료로도 그 쓰임이 잘 알려져 있다. Ammonium bicarbonate와 관련된 시장은 특정하게 존재하지는 않기만 열적 분해과정을 통해 암모니아로 재생하는데 사용할 수 있다. 암모니아 흡수 공정은 값싸고 고 농도의 황화물을 포함하고 있는 석탄을 이용하는 공정에 적합하게 사용할 수 있다.

4.3. 듀얼 알칼리 흡수 공정 (Dual-alkali absorption approach)

듀얼 알칼리 흡수 공정은 Solvay dual-alkali 공정을 개선한 공정하여 Huang 등에 의해 보고되었다. Solvay 공정은 암모니아 (1차 알칼리; 이산화탄소가 sodium chloride와 반응하여 sodium carbonate를 생성하도록 하는 반응을 도와주는 촉매로 작용)를 사용하는 dual-alkali 공정을 말한다.

$CO_2 + NaCl + NH_3 + H_2O \rightarrow NaHCO_3^- + NH_4Cl$

여기서 Sodium carbonate는 sodium bicarbonate를 가열하여 얻을 수 있으며 암모니아는 lime (2차 알칼리로 석회암으로부터 얻을 수 있다)과 ammonium chloride의 반응을 통해 회수할 수 있다.

$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O$

이 공정을 이산화탄소 포집을 위한 공정을 사용할 경우에는 몇 가지 심각한 문제점이 있는데 이는 석회석을 암모니아의 재생을 위해 사용할 경우 석회석의 소비에 따른 에너지 및 비용과 이산화탄소의 발생, 그리고 calcination 하는 동안 많은 에너지가 소비된다는 문제점을 들 수 있다. 이산화탄소 발생의 문제는 2몰의 이산화탄소를 포집하기 위해 사용되는 석회석으로 인해 1몰의 이산화탄소가 calcination시 발생하게 된다. 따라서 전체적인 반응은 다음의 식으로 정리할 수 있다.

$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

$2NaCl + 2CO_2 + CaO + H_2O \rightarrow 2NaHCO_3 + CaCl_2$

여기에 Methylaminoethanol (MAE)을 1차 알칼리로 사용할 경우에는 암모니아을 이용한 공정에 비해 효율을 높일 수 있다.

$CO_2 + NaCl + HOCH_2CH_2(CH_3)NH + H_2O \leftrightarrow NaHCO_3^- + HOCH_2CH_2(CH_3)NH{\cdot}HCl$

이산화탄소의 흡수율은 MAE (0.75 mol-CO_2/mol-MAE)가 MEA (0.5 mol-CO_2/mol-MEA)보다 높다. 아민을 사용하였을 경우에는 carbamate 형태로 이산화탄소가 흡수된다면 0.5 mol-

DICER
Digital Information Center for Environment Research

CO_2/mol-amine이고 bicarbonate 형태로 흡수된다면 1.0의 이산화탄소 흡수량을 보인다.

4.4. 분자체 흡착제 (molecular sieve adsorbent)

분자체는 대상 기체의 분자량이나 분자크기에 의해 각각의 물질을 분리하는 원리를 이용하도록 제조되었다. 이 방법은 비용 효율적이며 이산화탄소 격리를 위해 다양하게 적용될 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또한 다양한 시도를 통해 즉, 분자체의 표면을 화학적으로 처리 등을 통하여 이산화탄소의 흡착효율을 높일 수 있었다.

높은 표면적을 가지는 흡착제는 아민과 같은 염기성 유기 그룹을 가지고 있는 화학물질을 지지하기 위해 사용되기도 한다. 이와 같은 방법으로 제조된 염기성 표면 그룹을 가지는 분자체는 산성을 띄는 이산화탄소 분자와 반응하여 물이 없는 상태에서는 ammonium carbamate를 그리고 물이 존재하는 상태에서는 ammonium bicarbonate와 carbonate를 형성하여 이산화탄소를 포집할 수 있다. 이 반응은 아래 그림 8과 같으며 분자체의 표면그룹과 이산화탄소가 반응하게 된다. 아민 흡수 공정과 유사하게 이산화탄소 흡수 용량은 물이 없는 상태에서는 0.5mol-CO_2/mol-surface bound amine group이고 물이 존재하는 상태에서는 1.0 mol-CO_2/mol-surface-bound amine group 이다. 중간크기의 세공을 가지는 silica와 MCM-48은 아미노 그룹이 흡착할 수 있는 충분한 크기의 세공을 가지고 있기 때문에 분자체로 사용하기에 보다 용이하다. 이산화탄소의 흡수량과 관련된 물리적인 특성은 다공성과 표면에 존재하는 기능기의 양이 얼마나 많은가 또는 이러한 기능기로 이산화탄소가 얼마나 잘 이동할 수 있는가에 따라 달라진다.

DICER
Digital Information Center for Environment Research

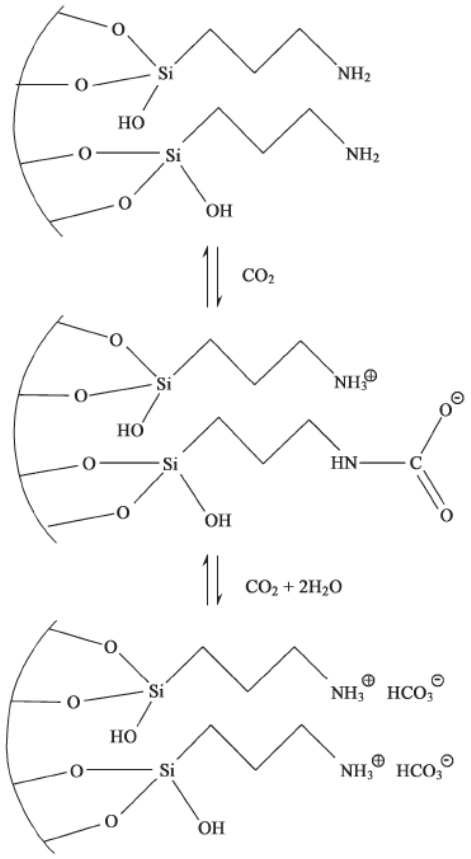


그림 8. 아민그룹과 이산화탄소의 표면반응 기작 (Yang et al., 2008)

4.5. 이산화탄소 분리를 위한 분자 바스켓 “molecular basket”

이산화탄소 분리를 위한 분자 바스켓 (molecular basket)에 대한 연구는 Song과 Xu 등에 의해 수행되었다. 이 연구에서 사용된 흡착제는 PEI로 개질한 mesoporous 한 특성을 가지는 MCM41을 사용하여 제조하였다. 그림 9은 MCM41과 PEI의 구조를 보여주고 있으며 그림 10에는 molecular basket의 간략한 개념도를 보여주고 있다. 일반적으로 PEI의 흡착량이 증가할수록 MCM-41의 표면적, 세공 크기, 세공부피는 감소하게 된다. 이는 PEI에 의해 세공이 막히게 되기 때문으로 판단된다. MCM41에 질량비로 30%보다 높은 양의 PEI가 흡착되었을 때, mesopore가 PEI로 채워지기 시작하고 PEI에 의해 이산화탄소의 흡착량이 증가하는 길항작용을 볼 수 있다. PEI의 흡착량이 50%일 때 가장 높은 이산화탄소 흡수량 (246 mg/g-PEI)을 거둘 수 있고 이 흡수량은 순수한 PEI의 23배이고 MCM-41의 30배나 높은 수치이다.

화학적인 개질 (chemical impregnation)한 molecular basket은 일반적인 molecular basket에 비해 더 높은 효율을 가지며 이러한 molecular basket은 석탄과 가스를 연료로 하는 보일러의 배가스로부터 이산화탄소를 선택적으로 분리하는데 사용할 수 있다.

DICER
Digital Information Center for Environment Research

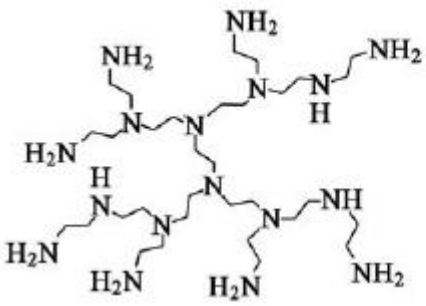
MCM-41

$$\left(-NHCH_2CH_2\right)_x\left(N-CH_2CH_2-\right)_y$$
$$CH_2CH_2NH_2$$

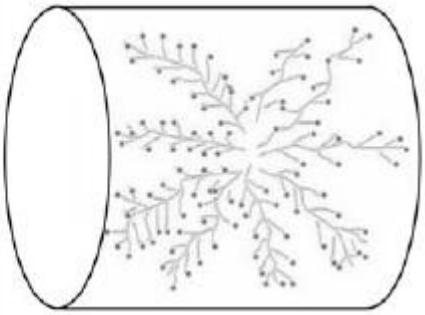
Polyethylenimine

- Uniform, "tailorable" 15-100 A mesopores
- Narrow pore size distribution
- High surgace area
- Large pore volume
- High thermal stability
- High amine group density, large amount of CO_2 adsorption sites
- Secondary and tertiary amine facilitate desorption
- Viscous liquid
- Slow CO_2 adsorption/desorpt kinetic

그림 9. MCM-41과 PEI의 구조 (Yang et al., 2008)



Polyethylenimine (PEI)



PEI in Nano-porous channel

- Large pore volume nano-porous support can store large amount of CO_2
- Branched CO_2-affinity polymers provide adsorption sites
- Branched amine facilitate the desorption
- Synergic effect on the CO_2 adsorption capacity and adsorption kinetic between nano-porous support and polyethylenimine

그림 10. 높은 선택도와 높은 흡수 용량을 가지는 molecular basket의 개념도 (Yang et al., 2008)

4.6. 활성탄을 이용한 흡착

Anthracite는 높은 표면적을 가지는 활성탄을 제조하는데 유용한 원료 물질로 사용될 수 있다. Maroto-Valer 등의 연구에서는 steam으로 활성화시킨 anthracite를 이용하여 이산화탄소의 흡착

DICER
Digital Information Center for Environment Research

특성에 대해 연구를 수행하였다. 그 결과 비표면적과 이산화탄소의 흡착량 사이에는 선형의 관계는 발견하지는 못하였다. 가장 높은 이산화탄소 흡착량은 anthracite를 800도씨로 2시간 활성화시켰을 때이며 이 때의 비표면적은 540 m^2/g으로 이 활성탄을 이용하여 65.7 mg CO_2/g-흡착제의 이산화탄소 흡착량을 얻을 수 있었다. 이 연구에서는 특정 크기의 세공이 효과적으로 이산화탄소를 흡착할 수 있음을 알 수 있음을 논하고 있다. 또한 anthracite를 활성화 시킨 활성탄을 암모니아로 처리하거나 PEI로 처리하면 이산화탄소의 흡착량을 더욱 증가시킬 수 있다. 이는 암모니아나 PEI로 처리하는 과정에서 alkaline nitrogen group을 가지는 기능기들이 활성탄 표면에 다량으로 생성되기 때문으로 판단된다.

4.7. lithium 화합물을 이용한 이산화탄소 흡착제

이산화탄소와 친화력이 강한 Lithium zirconate (Li_2ZrO_3)를 이용하여 비교적 높은 온도에서 이산화탄소를 흡착하는 연구가 Fauth 등에 의해 수행되었다. 이 기술은 아래의 반응식과 같이 Li_2ZrO_3를 이용하여 이산화탄소를 흡착하게 된다.

$$Li_2ZrO_3(s) + CO_2(g) \leftrightarrow Li_2CO_3(s) + ZrO_2(s)$$

위의 화학반응은 450-590도씨의 온도에서 가역적으로 일어나게 되며 이 반응의 방향은 온도를 변화시키는 단순한 방법만으로도 정반응 또는 역반응으로 반응 방향을 조절할 수 있다. Li_2CO_3와 K_2CO_3의 공융(共融) 성분을 형성시켰을 경우 이산화탄소의 흡수 반응이 더욱 가속화되는 결과도 얻을 수 있다. Lithium zirconate 흡착제를 개선한 두 개 상의 또는 세 개 상의 eutectic salt를 고온상에서 이산화탄소의 흡착능을 평가하였을 때 binary alkali carbonate, binary alkali/alkali earth carbonate, ternary alkali carbonate, ternary alkali carbonate/halide의 조합을 통해 이산화탄소의 흡착 속도와 흡착량을 현저히 증가시킬 수 있었다. Li_2ZrO_3 입자의 외부표면에 공융 carbonate 층의 형성은 흡착과정 동안 이산화탄소의 이동을 쉽게 한다.

또한 Lithium silicate를 이용하여도 이산화탄소의 흡착량을 증가시킬 수 있었는데 이는 lithium zirconate 보다 훨씬 높은 이산화탄소 흡착량을 관찰할 수 있었다. Lithium silicate는 720도 이하에서는 이산화탄소를 흡착하고 720도씨 이상의 온도에서는 이산화탄소를 방출하는 시스템을 갖추고 있으며 이는 아래의 반응 기작과 같다.

$$Li_4SiO_4 + CO_2 \leftrightarrow Li_2SiO_3 + Li_2CO_3$$

본 기술은 이산화탄소에 대한 높은 흡수용량, 빠른 흡착속도, 넓은 온도 범위와 높은 이산화탄소 농도에서 사용가능하고 또한 높은 안정도와 같은 특성을 갖춘 Lithium 화합물이 개발된다면 다른 이산화탄소 흡수제와 상업적으로 경쟁력이 있을 것으로 판단된다.

4.8. 멤브레인을 기반으로 하는 이산화탄소 분리

멤브레인을 사용하는 기술은 지난 20여년 동안 다양한 산업에서 광범위하게 이용되었다. 상업적인 용도로 사용된 멤브레인은 주로 폴리머 계열의 멤브레인이었다. 최근에는 연료전지, 멤브레인 반응기, 높은 온도에서의 각종 물질들을 분리하기 위해 다양한 영역에서 멤브레인을 필요로 하게 되었고 이에 무기물 계열의 멤브레인을 개발, 사용하게 되었다. 두 가지 종류의 멤브레인 즉, 무기물 계열과 폴리머 계열의 멤브레인을 이용한 분리 공정은 전형적으로 사용되어온 이산화탄소 분리 공정보다 더욱 효과적인 기술로 각광 받고 있다.

폴리머 계열과 금속 계열의 멤브레인은 석탄 가스화 또는 천연가스와 메탄올의 개질 과정에서 얻을 수 있는 합성가스로부터 청정연료를 얻기 위해 사용할 수 있다. 수소가스를 함유하고 있는 합성가스는 연료공정의 종류에 따라 압력이나 온도를 적절히 조절하여 가스의 흐름을 조절하여야 한다. 특히, 폴리머 계열의 멤브레인은 멤브레인이 열에 의해 파괴되는 문제 등이 있기 때문에 배가스는 반드시 냉각하여 사용하여야 한다. 연료가스가 주로 일산화탄소와 수소가스일 경우에는 다양한 폴리머를 수소를 분리하기 위해 사용할 수 있지만 실제적인 선택도는 폴리머의 플라스틱화 때문에 낮아질 수도 있다. 무기 멤브레인에는 팔라듐/은을 합성하여 사용할 경우 가장 높은 효율을 거둘 수 있다. 수소가스에 대해 100%에 가까운 선택도로 거의 순수한 수소가스만을 선택적으로 회수할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또한 금속계열의 멤브레인을 분리 공정에 적용할 경우에는 멤브레인의 압력감소를 줄이면서도 높은 효율을 거둘 수 있다.

멤브레인에 대한 특정 가스의 분산 특성은 멤브레인의 물리적 화학적 특성, 투과 물질의 특성에 따라 결정된다. 또한 멤브레인과 투과물질 사이의 상호작용은 멤브레인에서 가스의 용해도와 흡착도에 깊게 관여하고 있다.

멤브레인을 실용적인 형태로 만드는 것은 이를 이용한 공정을 사용화 하기 위해서는 상당히 중요한 문제이다. 대부분의 폴리머 계열의 멤브레인을 사용한 가스 분리는 폴리머 자체의 투과도와 밀접한 관계가 있지만 실제로 이러한 시스템을 사용할 경우에는 보다 복잡한 멤브레인의 구조를 가지는 가스 분리 모듈 형태로 제조하여야 분리 효율을 높일 수 있다. 특히 Dense membrane의 경우 비대칭 멤브레인의 층보다 훨씬 두꺼운 경향이 있으며 이를 이용한 공정 (Dense membrane possessing)은 다른 구조를 가지는 멤브레인보다 훨씬 낮은 가스 플럭스를 가진다. 여기서 비대칭 멤브레인은 종종 hollow fiber나 flat sheet 형태로 사용될 수 있다.

4.9. 폴리머 계열의 멤브레인

일반적으로 가스 분자가 폴리머 계열의 멤브레인을 통과하는 기작은 용액-확산 (solution-diffusion)의 기작을 이용한다. 또 다른 기작으로는 분자체 효과와 Knudsen 확산이 있을 수 있다. 투과도 (permeability)와 선택도 (selectivity)는 멤브레인을 이용한 가스 분리 공정에서 자주 사용되는 용어로 이들 두 용어의 사이에는 trade-off가 존재한다. 이는 투과도를 증가시킬 경우에는 분리하고자 하는 기체에 대한 선택도가 떨어지고 또 선택도를 높이고자 하면 투과도가 낮아지는

문제가 발생하게 되는 것을 의미한다. 가스 분자는 폴리머 구조와 구조 사이의 빈 공간을 통해 이동하게 된다. 폴리머 사슬의 이동으로 인해 channel과 gap 사이로 가스 분자가 또 다른 gap으로 이동할 수 있어서 이러한 멤브레인 구조를 따라 가스분자가 효과적으로 이동할 수 있게 된다. 가스의 선택적인 이동은 특정크기를 가지는 채널을 통해 가능하게 된다. 큰 크기의 channel에서는 보다 빠르게 가스 분자가 이동할 수 있지만 가스분자에 대한 선택도의 경우에는 낮아지는 문제가 있다. 이는 앞서 설명한 선택도와 투과도 사이의 trade-off를 설명하는 내용이다.

멤브레인은 높은 순도의 가스를 얻지 않아도 될 경우에 배가스를 분리할 수 있는 비교적 비용이 낮게 소요되는 방법이라 할 수 있다. 배 가스내의 이산화탄소를 멤브레인을 이용하여 분리하고 할 경우 멤브레인의 사용에 제한을 가져다 줄 수 있는 몇 가지 문제점들이 존재한다. 이는 배 가스내의 이산화탄소의 농도가 낮을 경우 많은 양의 가스가 필요하게 되며 배 가스의 온도가 높을 경우에는 멤브레인이 빨리 파괴되기 때문에 배 가스의 온도를 멤브레인의 분리 공정을 사용하기 전에 100도씨 이하로 냉각해주는 과정 등이 필요하게 된다. 또한 배 가스내에 멤브레인의 부식을 일으킬 수 있는 성분이 포함되어 있을 경우에도 멤브레인 분리 공정을 사용하기 전에 이들 성분을 없애줘야 하는 문제점이 있다. 게다가 멤브레인을 이용할 경우 가스의 이동은 멤브레인 사이의 압력 구배에 의해 이동하게 되는데 이러한 압력 구배를 만들어 주기 위해서는 많은 양의 에너지가 소요되기도 한다.

멤브레인 제조를 위한 폴리머와 관련된 연구들은 주로 ployacetylene, polyaniline, polyarylene ethers, ployarylates, polucarbonates, polyetherimides, poly(ethylene oxide), polyimides, poly(phenylene ether), poly(pyrrolone)s, polysulfones를 이용하였으며 그림 11에는 일반적으로 많이 사용되는 몇몇 폴리머에 대한 구조를 나타내었다. 그리고 폴리머계열의 멤브레인의 성능 또한 표 4에 나타내었다.

DICER
Digital Information Center for Environment Research

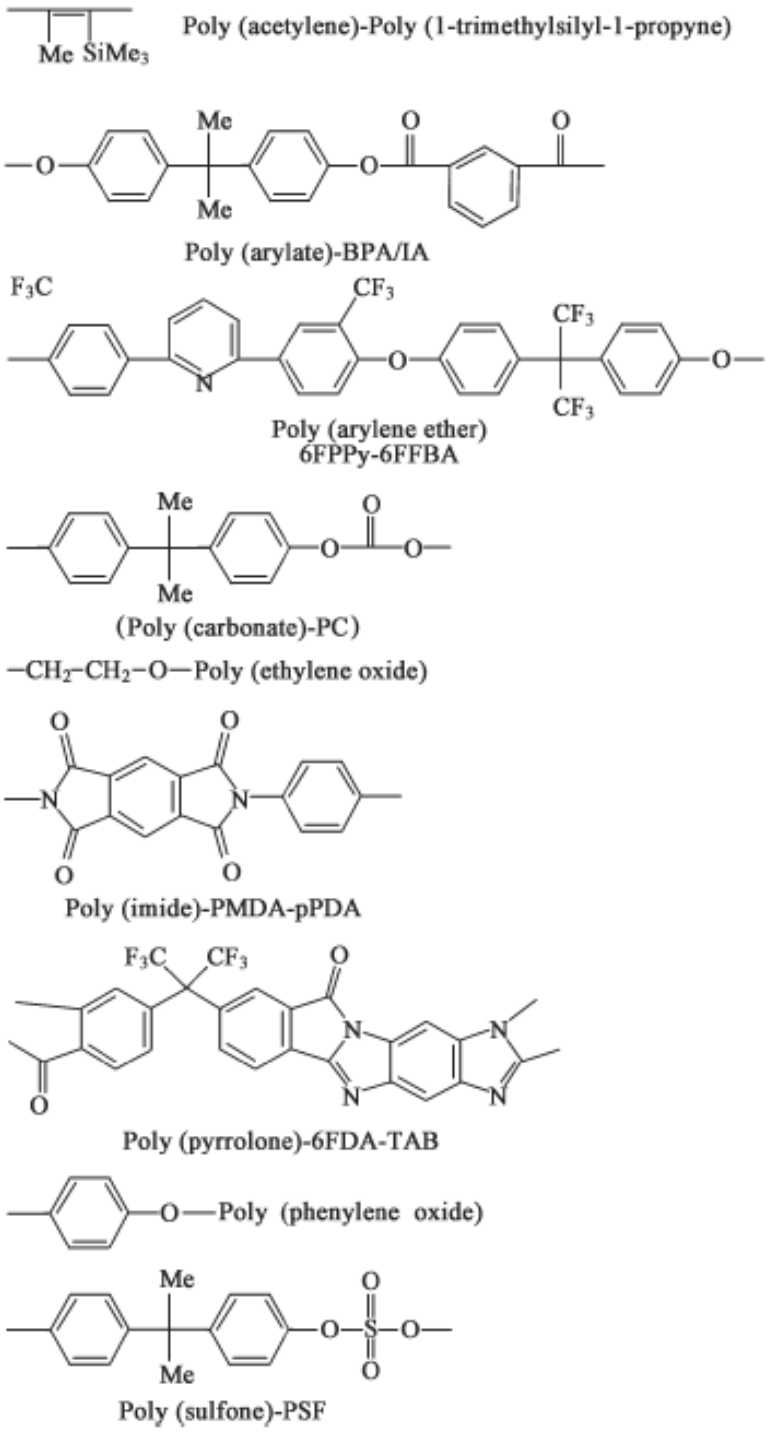


그림 11. 이산화탄소 분리를 위해 사용되는 다양한 폴리머들의 구조 (Yang et al., 2008)

DICER
Digital Information Center for Environment Research

표 4. 이산화탄소와 질소를 분리하기 위해 사용되는 폴리머 계열의 멤브레인의 물질별 투과성 및 선택도 (Yang et al., 2008)

Material	Permeance ($m^3/(m^2\ Pa\ S)$)	Selectivity ($\alpha CO_2/N_2$)
Polyimide	735	43
Polydimethylphenylene oxide	2750	19
Polysulfone	450	31
Polyethersulfone	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

가스의 효과적인 분리를 위해 사용할 수 있는 멤브레인은 폴리머 자체의 구조를 이용해 이산화탄소의 확산을 증가할 수 있도록 그리고 멤브레인에 대한 이산화탄소의 용해도가 증가할 수 있도록 설계되고 제조되어야 한다. 폴리머 계열과 무기물 계열의 물질을 혼합하여 제조한 mixed-matrix membrane을 사용할 수도 있는데 이 경우에는 단일 계열의 멤브레인에 비해 비교적 높은 성능을 나타낸다

4.10. 무기물계열의 멤브레인

무기물 계열의 멤브레인은 다공성 (porous)과 밀집된 구조(dense)로 크게 나눌 수 있다. 다공성 구조를 가지는 무기물 계열의 멤브레인은 세라믹 또는 금속 계열의 지지체 위에 얇은 다공성 막을 씌워서 만들어진다. 여기에 사용되는 지지체는 멤브레인의 기계적 강도를 높여주고 물질전달 저항 (mass-transfer resistance)을 낮추는 역할을 한다. Alumina, carbon, glass, silicon carbide, titania, zeolite, zirconia 멤브레인은 주로 α-alumina, γ-alumina, zirconia, zeolite, 또는 다공성 스테인레스 스틸과 같은 물질과 같은 다공성 지지체와 함께 사용된다. 특정한 기능기를 가지는 물질을 공유 결합시킨 표면 개질 방법을 사용하여 멤브레인의 성능을 바꾸는 기술도 멤브레인의 성능을 향상시키기 위해 종종 사용되고 있다. 이러한 개질 기술을 통해 멤브레인의 평균 세공 크기와 기체분자의 투과성을 향상 시킬 수 있다.

밀집된 구조를 가지는 멤브레인은 주로 palladium 또는 이의 합금 그리고 zirconia와 같은 고상 전해질의 얇은 층으로 형성되어 있으며 이 멤브레인은 수소나 산소의 분리에 효과적으로 사용할

DICER
Digital Information Center for Environment Research

수 있다. 가스의 이동은 solution-diffusion 기작이나 charged particles 사이에서 일어나게 된다. 그러나 이는 다공성을 가지는 멤브레인에 비해 낮은 투과도를 나타내기 때문에 그 사용범위가 다공성 멤브레인에 비해 넓지는 않다.
그림 12에서는 다공성 무기물 계열의 멤브레인을 통한 가스 분리 기작 (Kundsen diffusion, surface diffusion, capillary condensation, molecular sieving) 을 그림으로 나타내었다.

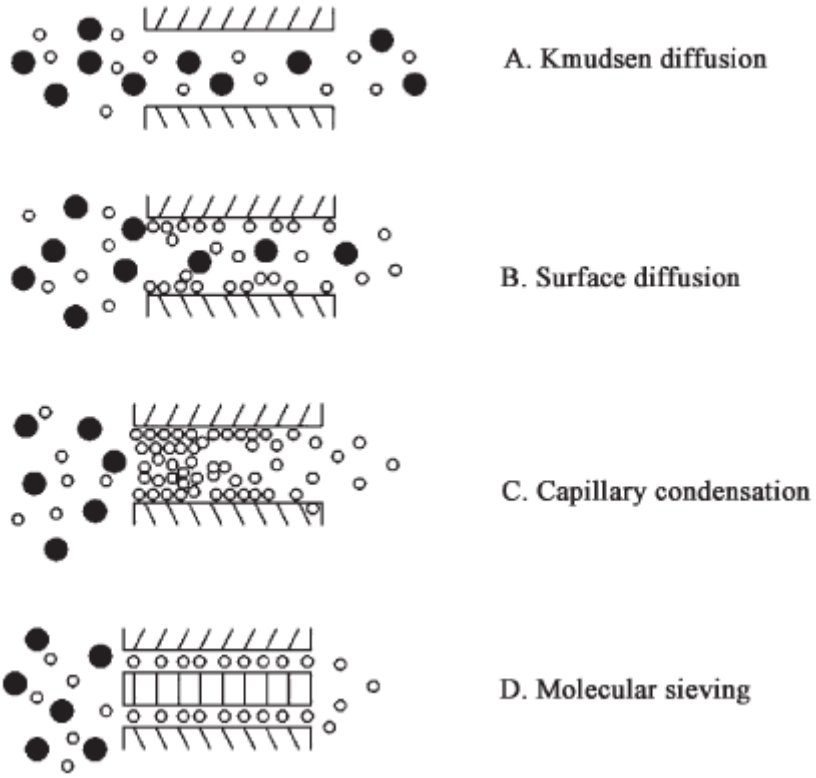


그림 12. 세공구조를 가지는 멤브레인을 기체 분자가 통과하는 기작 (Yang et al., 2008)

4.11. 카본 멤브레인 (carbon membrane)

가스 분리를 위한 카본 멤브레인은 thermosetting 폴리머의 pyrolysis 를 통해 만들어진다. 이때 전형적인 pyrolysis의 온도는 500에서 1000도씨로 원료물질의 종류와 멤브레인을 이용한 분리 성능에 따라 결정된다. Pyrolysis과정을 거친 폴리머는 1nm 이하의 크기를 가지는 세공들로 거의 균일하게 구성된다. 이는 분자 크기를 이용한 가스 분리를 가능하게 하는 세공크기이다. 이렇게 만들어진 거의 균일한 크기의 세공을 이용하여 가스를 분리할 수 있으며 따라서 카본 멤브레인을 이용한 주된 가스 분리 기작은 분자체 (molecular sieving) 기작이 대표적이다. 카본 멤브레인을 만들기 위한 원료물질, 멤브레인 준비 방법, 탄화과정 (carbonization)은 카본 멤브레인의 성능을 좌우하는 주된 요인이 될 수 있다. 탄소 멤브레인의 기계적인 안정성은 α-alumina와 같은 다공성 지지체를 이용하면 증가시킬 수도 있다. 카본 멤브레인은 고온에서 pyrolysis를 통해 만들어지기

때문에 높은 화학적/열적 안정성을 가지고 있어서 전력생산 설비로부터 나오는 고온의 배 가스내에 존재하는 이산화탄소를 분리하기 위해 적합한 방법이라 할 수 있다.

4.12. 알루미나 멤브레인 (Alumina membrane)

알루미나 멤브레인에서의 가스 분자는 mesoporous 한 알루미나 구조를 Knudsen 확산 기작을 이용하여 이동하게 된다. 서로 분자량이 비슷한 이산화탄소와 질소가 섞여있는 혼합기체나 이산화탄소와 수소가 섞여있는 혼합기체에서 보다 무거운 질량을 가지는 가스를 선별하기에는 알루미나를 이용한 멤브레인은 적합하지 못한 방법으로 알려져 있다. 알루미나를 사용하는 이유는 구조적 특성이 좋고 화학적 그리고 열적으로 상당히 안정하기 때문에 고온의 배 가스내에 존재하는 가스 성분들을 분리하기 위한 멤브레인의 지지체로 사용한다. 알루미나 멤브레인의 가스 분리 효율을 높이기 위해 다양한 개질 방법들이 적용되었으나 좋은 결과들은 얻지 못했는데 그 이유는 알루미나 멤브레인의 표면에서 이산화탄소가 확산될 때 확산이 잘 일어나지 않는 문제가 발생하였기 때문이다. 따라서 이산화탄소와 질소의 혼합기체에서 높은 분리도를 거두기 위해서는 가스와 멤브레인 표면의 화학적인 작용을 이용하여야 되기 때문에 멤브레인 표면에 이산화탄소를 분리할 수 있는 분리층을 만들어주는 화학적 개질 방법이 주로 사용되고 있다.

4.13. 실리카 멤브레인 (silica membrane)

실리카(silica)는 그 자체의 구조를 쉽게 바꿀 수 있고 안정적이기 때문에 이산화탄소를 선택적으로 분리할 수 있는 멤브레인을 제조하기 위한 물질로 종종 사용되어오고 있다. 상대적으로 낮은 온도에서 상 변화가 일어나는 알루미나나 산화조건 (oxidizing environment)에서 세공구조가 지속적으로 변하는 카본 멤브레인과는 달리 실리카는 산화 또는 환원조건에서도 열적, 화학적, 구조적인 안정성을 가지고 있기 때문에 그 사용 범위가 넓다. 실리카 멤브레인을 제조하는 방법은 주로 sol-gel 법이나 chemical vapor deposition (CVD) 기술을 사용한다.

4.14. 제올라이트 멤브레인 (zeolite membrane)

제올라이트는 최소 channel의 직경이 0.3 에서 1.0nm 의 범위를 가지는 균일한 세공구조를 가지는 aluminosilicate의 결정체이다.

제올라이트는 분자크기의 동공(cavity)와 세공을 가지고 있어 분리공정에서 널리 사용될 수 있으며 분자의 크기와 극성도에 따라 선택적으로 해당 분자를 흡착하는 능력을 가지고 있어서 가스 분리를 위해 제올라이트는 적절한 물질이라 하겠다. 제올라이트를 이용한 기체분자의 분리 기작은 분자체 (molecular sieving) 효과와 표면 분산 (surface diffusion) 이 주를 이룬다.

가스 분리를 위한 제올라이트 멤브레인은 일반적으로 스테인레스 스틸, α-alumina 또는 γ-alumina 와 같은 지지체를 튜브나 디스크 형태로 만들어서 합성한다. 제올라이트 멤브레인은 다양한 제올라이트를 사용할 수 있으며 주로 ZSM-5, Y type, silicalite, A type, P type, modernite, silicoaluminophosphate를 지지체 위에서 합성하여 제조한다. 일반적으로 제올라이트를 이용한 가스 흡수 공정에서 발생하는 흡수열은 수소<메탄<질소<이산화탄소의 순서로 증가한다. 이 순서는 각각 분자의 정전기적 특성(electrostatic properties)의 순서와 일치한다. 제올라이트를 이용한 이산화탄소의 분리는 주로 낮은 온도에서 이산화탄소/질소, 이산화탄소/메탄, 이산화탄소/수소 시스템에서 효율이 높다. 이는 이산화탄소가 다른 가스에 비해 제올라이트와 강한 결합을 형성하기 때문으로 판단된다. 이산화탄소/질소, 이산화탄소/메탄 시스템에서 이산화탄소는 작은 분자크기를 가지기 때문에 높은 온도에서도 투과율이 높다. 그러나 위의 각 시스템에서의 선택도 (selectivity)는 경쟁적인 흡착으로 인해 서로 유사한 결과를 보인다.

4.15, 혼합 매트릭스와 하이브리드 멤브레인

분자체 구조를 가지는 멤브레인은 가스의 투과 특성은 상당히 우수하지만 이들 멤브레인의 공정에의 적용 가능성 (processibility)은 문제가 될 수 있다. 따라서 다양한 시도들이 이루어 졌는데 폴리머 계열의 멤브레인에 분자체 구조를 가지게 하면 processibility와 분자체의 selectivity를 둘 다 높일 수 있다. 이에 다양한 형태의 혼합 매트릭스를 가지는 멤브레인을 개발하고 있으며 polydimethylsiloxane-silicate을 포함하는 polymer-zeolite, polyimide-carbon 분자체, polyimide-silica, Nafion-zirconium oxide, HSSZ-13-polyetherimide, acrylonitrile butadiene styrene-activated carbon과 같은 혼합 매트릭스 멤브레인이 개발되었다. 폴리머계열의 멤브레인에 제올라이트를 채운 멤브레인의 가스 투과도는 제올라이트와 폴리머가 가지는 기본적인 특성에 따라 달라진다. 그러나 분자체와 폴리머의 계면에서 잘못된 결합이 있을 경우에는 고체 입자 주변에 비선택적인 가스 흐름이 형성되기 때문에 멤브레인의 분리 효율이 떨어지게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위해 sonication과 decantation 기술이 적용되어 사용되고 있다. 성공적으로 혼합 매트릭스를 가지는 멤브레인을 제조하기 위해서는 계면에서 발생할 수 있는 불량의 제어와 적절한 제올라이트와 폴리머의 선정이 반드시 필요하다 하겠다.

혼합매트릭스 멤브레인과 비슷한 개념을 가지는 하이브리드 멤브레인은 다공성 무기 지지체를 이산화탄소와 친화도가 좋은 화학약품으로 개질하여 만들 수 있다. 엄격히 말하자면 혼합 매트릭스 멤브레인과의 혼동을 피하기 위해 하이브리드 멤브레인은 표면 개질 무기 멤브레인 (surface modified inorganic membrane)이라는 표현을 쓰는 것이 더 적당하다. 하이브리드 멤브레인과 관련된 연구는 polyether-silica, trichlorosilane-γ-alumina, oragnosilane-Vycor glass, tetrapropylammonium-silica, titania-trimethoxysilaen, γ-alumina-trimethoxysilane, hexagonal mesoporous silica-aminopropylhydroxysilyl 과 같은 물질들의 조합이 주를 이루고 있다.

DICER
Digital Information Center for Environment Research

4.16. Facilitated transport membrane

Facilitated transport membrane (FTM)은 높은 선택도를 가지며 높은 플럭스에도 사용이 가능하기 때문에 가스 분리공정에서 주목을 받고 있는 기술이다. FTM의 높은 선택도는 멤브레인 내에 멤브레인을 통과하는 물질과 가역적인 반응을 일으킬 수 있는 carrier agent로부터 얻을 수 있다. 게다가 폴리머 계열의 멤브레인이 가지는 solution-diffusion 기작 뿐 아니라 가역적으로 complexing reaction이 일어나기 때문에 보다 효과적으로 대상 기체를 분리할 수 있다는 장점도 가지고 있다. 멤브레인을 통과한 물질은 멥브레인의 위쪽 stream에 녹게 되며 멤브레인 안에 있는 carrier agent와 반응하게 된다. 이는 멤브레인을 통과하여 복잡하게 확산되며 멤브레인의 아래쪽 stream에서는 녹아 있던 물질이 다시 회수되며 이때 carrier agent 또한 동시에 회수할 수 있다. FTM은 fixed carrier membrane, solvent-swollen polymer membrane, mobile carrier membrane 형태로 사용할 수 있다.

5. 이산화탄소 저장기술

지구 온난화와 방지와 관련된 기술은 크게 화석연료 이용 효율 향상 및 절약기술, 온실가스 제어 및 이용기술, 대체에너지 및 청정에너지 이용기술, 온실가스 포집, 처리 및 저장 기술로 크게 나뉜다. 앞서 에서는 이산화탄소의 포집 기술에 대해 간략하게 논하였다. 본 장에서는 이산화탄소의 저장기술에 대해 간략히 언급하고자 한다. 현재 이산화탄소의 저장기술은 크게 세 가지 범주로 나누어 지며 이는 지중저장 (geological storage), 해양저장기술 (ocean storage), 그리고 탄산염 광물화 (mineral carbonation) 등이 있다.

이를 간략하게 정의하자면 해양 저장기술은 기체, 액체, 고체 또는 수화물 (hydrate) 형태로 이산화탄소를 해양이나 해저 바닥에 저장하는 기술로 해양 생태계를 빠른 속도로 파괴시킬 수 있기 때문에 그 사용이 조심스럽다. 또한 앞서 언급한 바와 같이 해양 내에서 물의 순환 등으로 인해 탄소가 이동 하기 때문에 장기적인 저장 기술로 사용하기에는 무리가 따른다.

탄산염 광물화 기술은 이산화탄소를 칼슘과 마그네슘 등의 금속 산화물과 화학적으로 반응시켜 불용해성의 탄산염 광물로 만들어 이산화탄소를 저장하는 기술로 이와 관련된 기본적인 이론은 앞서 광물화를 설명하면서 간략하게 설명하였다. 이 기술은 이산화탄소와 금속산화물 사이의 반응 속도가 매우 늦고 많은 양의 반응에너지를 필요로 한다는 단점을 가지고 있다. 또한 광물화 후 발생한 폐기물의 저장과 처리 자체가 새로운 환경문제를 야기시킬 수 있기 때문에 아직까지는 이와 관련된 영향 및 화학 반응 속도를 높이기 위한 연구가 진행 중에 있다.

지중 저장 기술은 육상이나 해저에 750-1000m 심도에 존재하는 적합한 이산화탄소를 저장하기 적합한 지층에 직접 이산화탄소를 주입하여 저장하는 기술이다. 땅속 깊이 주입된 이산화탄소는 초임계 유체 상태로 존재하기 때문에 거동이 매우 느리고 그 사이에 주변 지층이나 지중 유체와 반응하여 고정화 되거나 이들 유체에 용해되면서 안정화된다. 이산화탄소 지중 저장기술은 1996년부터 미국과 캐나다 그리고 유럽연합 등에서 석유 및 천연가스 개발 사업과 관련하여 활발

히 진행 중에 있다. 이 기술은 석유 및 천연가스의 회수 (Enhanced Oil and Gas Recovery, EOR 또는 EGR)와 석탄층 메탄가스 회수 (Enhanced Coal Bed Methane Recovery, ECBMR)율을 높이는 효과도 아울러 가지고 있다.

앞서 설명한 큰 부류의 세가지 저장 기술 중 현재 지중 저장 기술이 기술적 측면에서 가장 비용 효과적이라 판단할 수 있다.

5.1. 지중저장 (Geological storage)

지중저장 기술은 다양한 지층 구조 즉, 오일이나 가스 유전, 염분이 있는 용액 (deep saline) 등에 이산화탄소를 저장하는 기술로 간략한 구조는 그림 13와 같다.

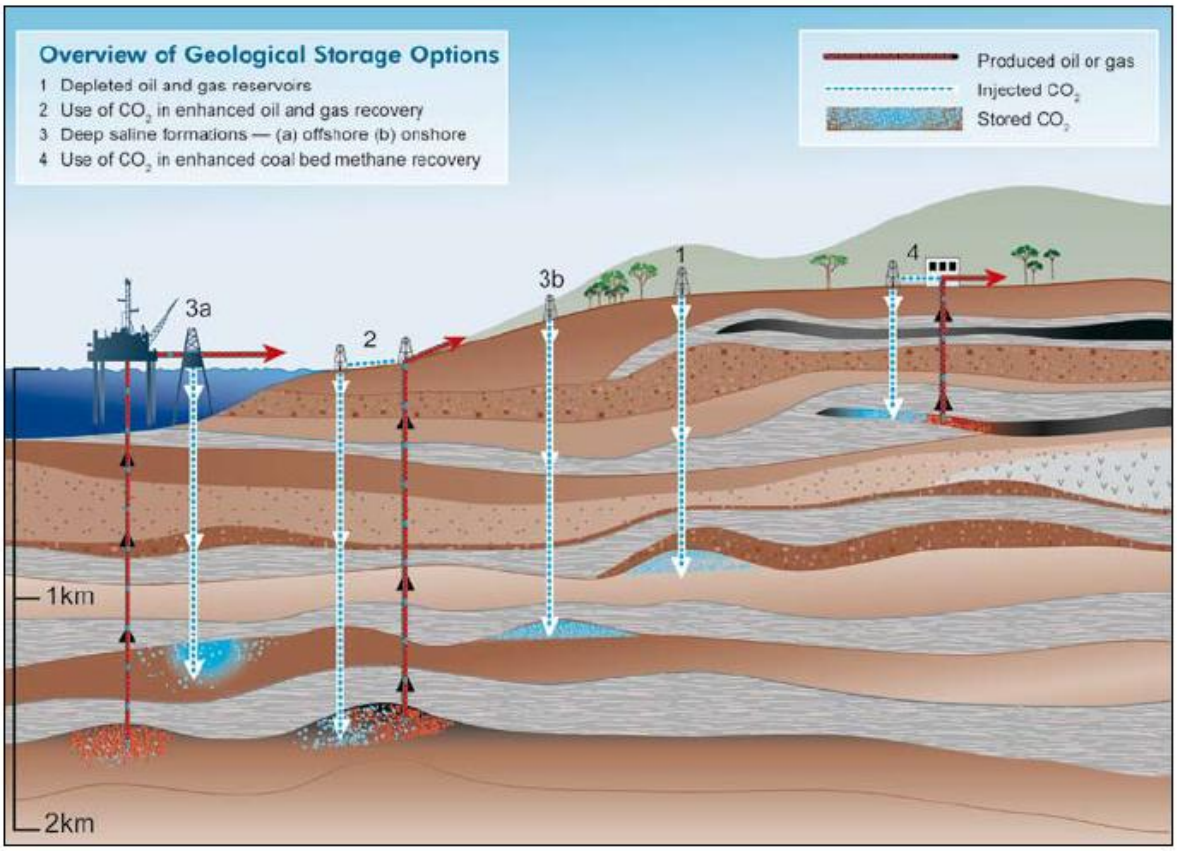


그림 13. 이산화탄소의 지중 저장 모식도 (IPCC, 2005)

이산화탄소의 지중 저장은 고정 배출원 등에서 포집된 이산화탄소를 농축하고 이를 지표면 아래로 주입하게 된다. 이때 지중에 오일, 천연가스, 바닷물과 같은 유체를 포함하고 있는 다공성의 지질 구조에 이산화탄소가 녹게 되는 것이다. 이 때 이산화탄소의 저장에 사용할 수 있는 지층구조는 육지나 바다에 형성된 모든 퇴적 분지 (sedimentary basin)와 석탄층이 가능하다.

이산화탄소 지중 저장과 관련된 연구는 상업적인 규모로도 진행되고 있으며 대표적으로는 북해

DICER
Digital Information Center for Environment Research

에 Sleipner project, 캐나다의 Weyburn project, 알제리의 In Salah project를 예로 들 수 있다 (표 5). 표 5에는 현재 진행중이거나 계획중인 이산화탄소 지중 저장 프로젝트를 나열하고 있다.

표 5. 이산화탄소 지중 저장 프로젝트 (IPCC, 2005)

프로젝트	나라	주입시작 년도	평균 주입량 (tCO_2/day)	전체 저장용량 (tCO_2)	저장조 지질 구조
Weyburn	캐나다	2000	3,000-5,000	20,000,000	EOR
In Salah	알제리	2004	3,000-4,000	17,000,000	Gas field
Sleipner	노르웨이	1996	3,000	20,000,000	Saline formation
K12B	네덜란드	2004	100 (2006년 1,000)	8,000,000	Enhanced gas recovery
Frio	미국	2004	177	1,600	Saline formation
Fenn Big Valley	캐나다	1998	50	200	ECBM
Qinshui Basin	중국	2003	30	150	ECBM
Yubari	일본	2004	10	200	ECBM
Recopol	폴란드	2003	1	10	ECBM
Gorgon (계획)	호주	~2009	10,000	unknown	Saline formation
Snohvit (계획)	노르웨이	2006	2,000	unknown	Saline formation

5.1.1. 지중 저장 기술과 기작

이산화탄소를 지층 깊숙이 주입시키는 기술은 오일, 가스의 탐사 또는 이들을 채유하는 과정에서 오래 전부터 사용되어오던 기술이다. 여기에 관련된 세부기술은 땅을 뚫는 기술 (well-drilling), 주입기술 (injection), 저장되는 위치 및 저장 후의 변화 등을 모니터링 하기 위한 시뮬레이션 기술이 사용되고 있다.

이산화탄소를 저장하기 위해 지층은 일반적으로 탄화수소가 채워져 있는 곳 (hydrocarbon reservoir)나 deep saline formation의 경우에는 800m 정도에 위치하고 있으며 이때 이산화탄소는

DICER
Digital Information Center for Environment Research

압력과 온도로 인해 액상으로 변하거나 초임계 상태로 변하게 된다. 이러한 상태가 되면 이산화탄소는 비중이 물의 50-80%정도로 바뀌게 된다. 이는 원유가 가지고 있는 비중과 유사한 상태로 되며 비록 가스상태가 초임계 상태가 되어 비중이 증가하였다고 해도 부력에 의해 주입된 이산화탄소가 다시 올라오는 결과를 낳을 수도 있다. 따라서 지중 저장 시에 가장 중요한 기술의 하나가 바로 이산화탄소의 재유출을 막는 기술이다. 지중에 주입된 이산화탄소는 해당 지층의 세공에 존재하고 있던 유체를 부분적으로 대체하게 되며 특히 오일과 가스 유전의 경우에는 대부분의 세공을 이산화탄소가 차지하게 된다.

이산화탄소가 해당 지질구조에 주입되면 이들은 물리적인 결합 또는 지질화학적인 트래핑 기작에 의해 지중에 존재하게 되며 불투수층인 셰일과 점토 층 등에 의해 이산화탄소가 다시 위로 올라오지 못하게 된다. 이러한 불투수층은 유체의 이동을 막는 뚜껑과 같은 역할을 하기 때문에 덮개암 (cap rock)이라 불리기도 한다. 이러한 기작 이외에도 이산화탄소는 해당 지층에 존재하는 세공들에 의한 모세관 (capillary) 현상으로 이동이 제한되기도 한다. 그러나 많은 경우에 이들 기작 이외에 덮개암 바로 아래쪽에서 옆으로 유체가 이동하는 현상도 발생하기 때문에 장기간 이산화탄소를 저장하기 위해서는 앞서 언급한 기작 이외의 다른 기작들도 중요하게 고려하여야 한다.

지중 저장 시 잘 알려진 기작으로는 주입되는 이산화탄소와 해당 지층에 존재하는 유체 그리고 바위 성분과의 반응을 들 수 있다. 그 첫 번째로 이산화탄소가 해당 지층에 존재하는 지하수에 녹는 기작이다. 이러한 기작으로 이산화탄소가 물에 녹게 되면 물의 비중이 높아져서 점점 아래로 내려 앉기 때문에 지표면으로 올라올 우려가 낮아지게 되며 수 백 년에서 수 천년 동안 안정적으로 이산화탄소를 저장할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 물속에 용해된 이산화탄소는 이후 암석으로부터 기인한 이온들과 반응을 일으켜 광물화가 진행된다. 그러나 이 과정은 매우 늦게 일어나는 단점을 가지고 있다. 앞서 언급한 다른 기작으로는 메탄보다 이산화탄소가 석탄층이나 유기물이 많이 포함된 셰일층에 잘 흡수되는 기작을 이용할 수 있지만 이 기작은 아직까지는 많이 연구되고 있지는 못한 실정이다. 만일 이러한 기작에 의해 이산화탄소를 저장할 수 있다면 hydrocarbon reservoir나 saline formation에 비해 깊이 들어가지 않고서도 안정적으로 이산화탄소를 고정할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

5.1.2. 지중 저장 용량

일반적으로 육지나 바닷가에 존재하고 있는 퇴적분지 (sedimentary basin)가 이산화탄소의 저장에 적절하다는 것은 잘 알려져 있는 사실이다. 본 리뷰에서는 퇴적 분지 이외에 가스유전, 석유유전, deep saline formation 그리고 석탄층에 대하여도 정리하고자 한다. 앞서 설명한 지질 구조뿐 아니라 현무암층, 오일이나 가스 셰일, 소금 동굴 (salt cavern), 폐기된 광산과 같은 구조에서도 이산화탄소의 저장을 위한 연구들이 진행되었다. 몇 가지 지질 구조에 저장할 수 있는 이산화탄소의 양을 평가한 내용을 표 6에 나타내었다.

DICER
Digital Information Center for Environment Research

표 6. 다양한 형태의 이산화탄소 저장 구조에 따른 이산화탄소 저장 용량 (IPCC, 2005)

저장 구조	이산화탄소 저장 용량 (최소) ($GtCO_2$)	이산화탄소 저장 용량 (최대) ($GtCO_2$)
Oil and gas field	675	900
Unminable coal seams (ECBM)	3-15	200
Deep saline formation	1000	10000 (불확실함)

5.1.3. 저장 공간의 선정

이산화탄소의 지중저장의 성공여부는 적절한 저장공간을 선정하는 것이 가장 중요하다고 할 수 있다. 따라서 저장공간을 선정할 때 이산화탄소의 저장 후에 이의 재 유출을 방지하기 위해 덮개암이나 불투수층이 해당 지층 위에 존재하느냐 등의 대상지역에 대한 다양한 특성을 고려하여야 한다. 저장 공간에 대한 조사 기술은 유전 탐사나 액상 폐기물 매립과 관련된 기술로 비교적 잘 정립되어 있다. 또한 컴퓨터 프로그램을 이용하여 저장된 이산화탄소가 지중에서 어떠한 이동을 보일 것인지도 예측도 가능하다. 본 과정에서 저장된 이산화탄소의 물리화학적 반응에 대한 고려는 필수적이고 저장기간 또한 반드시 고려되어야 한다. 이러한 모델은 유전 및 지하수의 거동과 관련된 모델을 이산화탄소의 저장에 맞게 적절히 수정된 형태로 사용되고 있다. 그림 14에는 지중 저장 공간으로 이용할 수 있는 지층 구조를 가진 지역을 나타낸 그림이다.

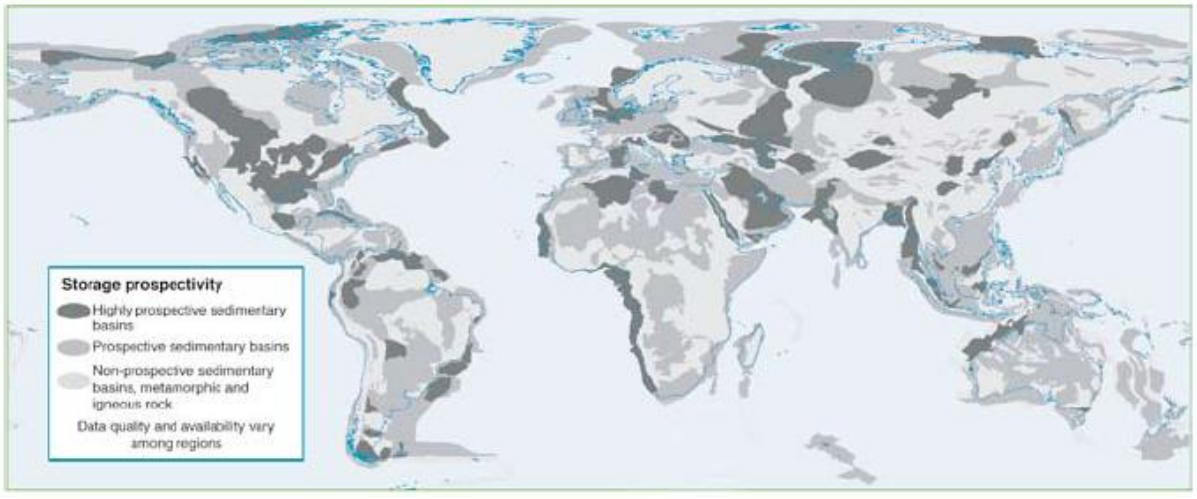


그림 14. 지중저장이 가능한 지층 구조의 분포 (IPCC, 2005)

DICER
Digital Information Center for Environment Research

5.1.4. 지중저장의 위해성 평가 및 환경적인 영향

비단 지중저장 기술뿐 아니라 다른 형태의 이산화탄소 저장기술을 사용할 지라도 저장한 이산화탄소가 다시 대기 중으로 유출되었을 경우 전지구적인 문제와 국지적인 문제를 야기시킬 수 있다는 사실은 틀림없다. 이때 발생할 수 있는 전지구적인 문제는 대량의 이산화탄소가 유출됨으로 인한 지구온난화를 들 수 있을 것이며 국지적인 문제로는 인간, 생태계, 지하수 등에 영향을 줄 수 있다는 것을 충분히 예상할 수 있다. 이는 1) 얕은 지하 및 지표면 근처 환경에서 상승하는 가스상에 의한 국지적으로 이산화탄소가 고농도로 존재할 경우 발생할 수 있는 영향, 2) 용해된 이산화탄소가 지하수의 화학구성에 줄 수 있는 영향 3) 주입된 이산화탄소에 의한 해당 지역에 원래 존재하고 있던 유체의 이동으로부터 발생하는 영향을 들 수 있다.

이산화탄소의 재 유출은 크게 두 가지 유형으로 구분할 수 있는데 첫 번째는 주입정 (injection well)이나 폐기된 저장 과정에서 갑작스럽게 이산화탄소가 유출되는 경우가 있는데 이 때는 well blow-out 기술로 빠른 시간에 확인 및 조치가 가능하다. 그러나 두 번째로 누출을 확인할 수 없을 정도로 조금씩 유출되는 경우에는 대수층 및 지하수 등에 용해되어 지하수의 화학 구성에 영향을 주거나 지표로 유출되어 해당 지역에 바람 등으로 인한 이산화탄소의 확산 및 희석이 없을 경우 이산화탄소가 고농도로 일부 지역에 존재하게 됨으로 인체 및 생명체 등에 심각한 영향을 줄 수도 있다. 그림 15에는 지중 저장한 이산화탄소의 잠재적인 유출 가능 통로 및 이를 해결할 수 있는 방법들을 간략한 그림으로 보여주고 있다.

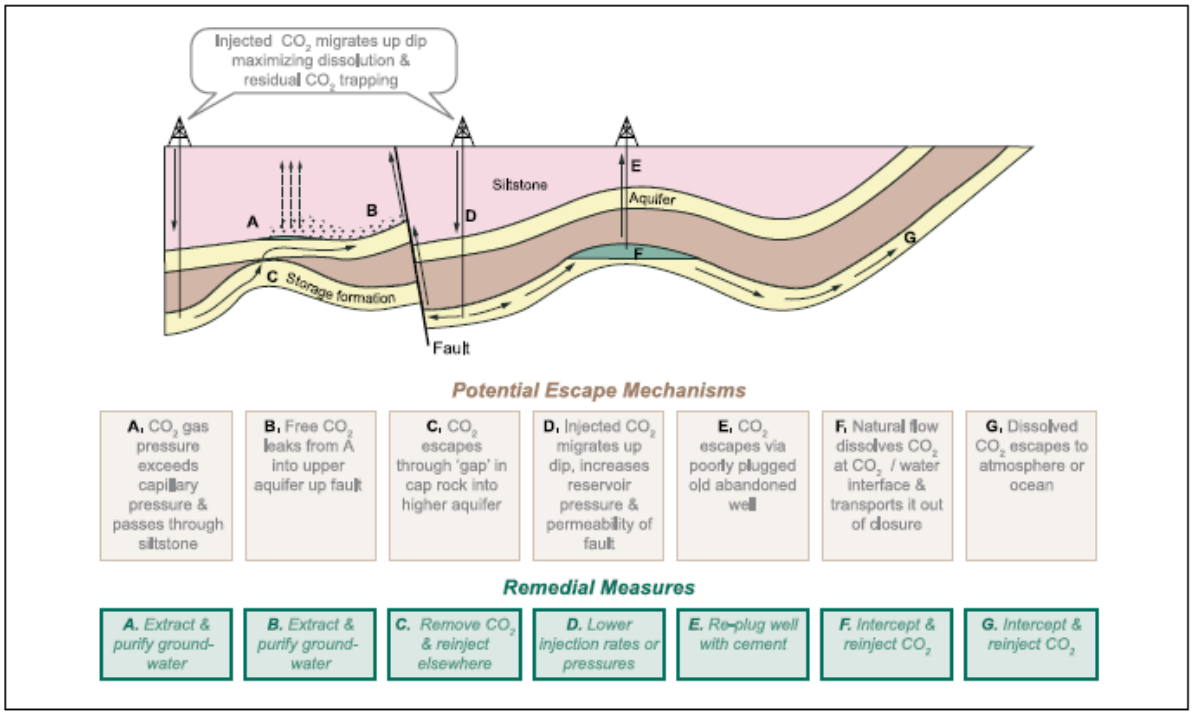


그림 15. 지중 저장된 이산화탄소의 잠재적 유출 가능 경로 (IPCC, 2005)

이산화탄소가 유출되는 경로를 보면 1) 저장된 이산화탄소의 압력이 덮개암에서 모세관 입장 압력 (capillary entry pressure)을 초과하였을 경우 셰일과 같은 낮은 투수성을 가진 덮개암 내의 공극을 통해 가능하고 2) 덮개암의 구멍이나 단열과 단층을 통하여 3) 부실하게 완성되거나 폐기된 유전 등과 같은 인위적으로 형성된 통로를 통하여 유출이 가능하다.

5.2. 해양저장 (Ocean storage)

지중 저장 이외에 이산화탄소를 저장할 수 있는 대표적인 기술로 1000m 보다 깊은 심해에 이산화탄소를 직접 주입하는 해양 저장 방법을 들 수 있다. 이 방법은 파이프라인이나 배를 통해 이산화탄소 배출원으로부터 회수된 이산화탄소를 이송하여 심해에 주입하게 된다. 해양 저장과 관련된 전체적인 개념도는 그림 16에서 보는 바와 같다.

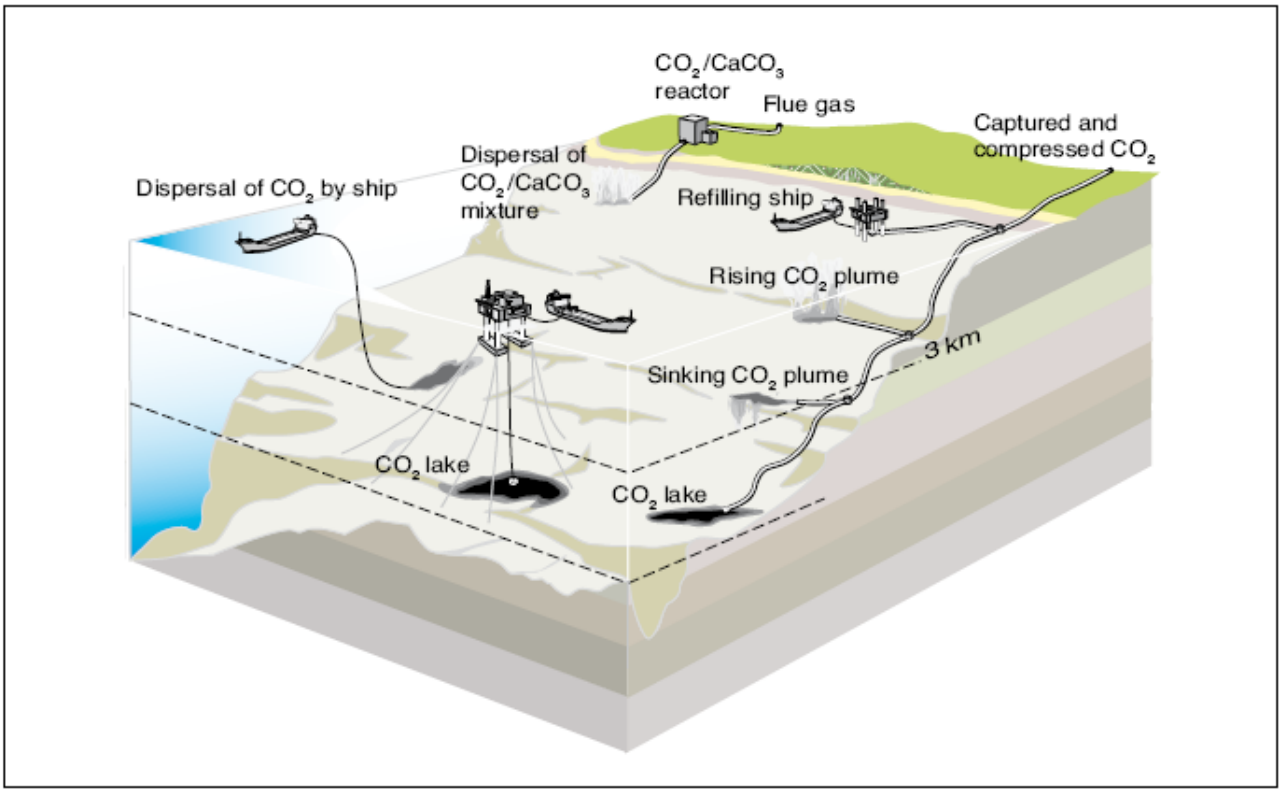


그림 16. 해양저장기술 모식도 (IPCC, 2005)

해양 저장 기술은 아직까지는 파일럿 규모까지도 적용되지는 않았지만 지난 25년 동안 이론적으로 정립되어 실험실 규모와 모델링 등을 통한 작은 규모로 연구들이 다양하게 진행되어 오고 있는 기술의 하나이다.

5.2.1. 저장 기작 및 기술

해양은 전체 지구 표면의 약 70%를 차지하고 있으며 그 평균 깊이는 3800m 나 된다. 이산화탄소가 물에 녹기 때문에 해양의 표면에서 대기와 해양 간 평형을 이룰 때까지 이산화탄소의 교환이 지속적으로 이루어진다. 이는 대기 중의 이산화탄소의 농도가 높아지면 해양에 녹아 있는 이산화탄소의 농도가 높아지는 것을 의미하기도 한다. 이러한 방식을 통해 지난 200년 동안 인위적으로 발생된 1,300 $GtCO_2$ 중 약 500 $GtCO_2$가 해양에 저장된 것으로 추정된다. 현재 해양에 의해 이산화탄소가 자연적으로 저장되는 속도는 연간 7 $GtCO_2$ 정도로 추산하고 있다.

해양에 저장될 수 있는 이산화탄소의 양은 물리적인 제한은 없지만 저장기간을 고려했을 때 저장되는 양은 해양과 대기의 평형에 의해 저장되는 양이 결정된다. 예를 들자면 대기중의 이산화탄소의 농도가 각각 350 ppmv와 1000ppmv 일 때 물론 해양의 pH 변화 등 다양한 환경요인들에 이산화탄소의 용해도가 영향을 받지만 최대 2,000 과 12,000 $GtCO_2$의 이산화탄소가 각각의 경우에 해양에 저장될 수 있다. 또한 해양 저장시 중요시되는 것은 저장된 이산화탄소가 얼마나 오랫동안 해양에 존재할 수 있는가 하는 문제이다. 이와 관련된 내용은 표 7에 정리하였다. 표 7에서는 해양에 주입된 이산화탄소가 시간에 따라 얼마나 남아있는가를 보여주고 있는데 주입되는 깊이가 깊을수록 오랫동안 해양에 남아 있음을 알 수 있다. 해양에 보다 오랫동안 저장시키기 위해 다양한 시도들이 이루어지고 있는데 그 예로 고상의 이산화탄소 하이드레이트를 만들거나 액상의 이산화탄소를 주입 또는 산성을 띄는 이산화탄소를 석회석과 같은 물질을 이용하여 중화시켜 저장하는 방법을 들 수 있다. 이들 중 이산화탄소를 carbonate 형태로 만들 수 있다면 10,000년 정도의 긴 시간 동안 저장이 가능하고 해양의 pH와 이산화탄소의 분압의 변화를 최소화하면서 저장할 수 있는 안정적인 방법이 될 것으로 예상하고 있다. 그러나 다량의 석회석과 에너지가 필요로 하기 때문에 이러한 문제도 반드시 고려되어야 될 것으로 판단된다.

표 7. 해양 저장 깊이에 따른 잔류 이산화탄소 분율 (IPCC, 2005)

연도	주입 깊이		
	800 m	1500 m	3000 m
2100	0.78±0.06	0.91±0.05	0.99±0.01
2200	0.50±0.06	0.74±0.07	0.94±0.06
2300	0.36±0.06	0.60±0.08	0.87±0.10
2400	0.28±0.07	0.49±0.09	0.79±0.12
2500	0.23±0.07	0.42±0.09	0.71±0.14

DICER
Digital Information Center for Environment Research

5.2.2. 해양저장의 위해성 평가 및 환경적인 영향

해양 저장은 이산화탄소를 대량으로 해양에 주입하기 때문에 해수의 pH가 감소되는 등 직관적으로 알 수 있는 위해성과 해양 생물의 폐사 등의 단기적인 영향 그리고 해양 생태계의 변화, 예측 불가능한 장기적인 영향 등을 고려할 수 있다. 이는 pH의 변화에 따른 해양 생물의 폐사율을 조사함으로 간접적으로 예측이 가능하다. 따라서 이산화탄소를 적절하게 분산되도록 설계하여 pH 변화 등을 최소화 시킬 수 있도록 하고는 있지만 해양 저장이 야기할 수 있는 해양 생태계의 변화는 생태계에서 순환되면서 어떤 결과를 초래할지에 대한 예측이 불가능하기 때문에 이의 적용을 위해서는 보다 많은 환경 요인들과 위해성 등에 대한 고려가 반드시 필요할 것으로 판단된다.

5.3. 광물화 또는 산업적인 용도로 사용 (Mineral carbonation and industrial uses)

지중 저장과 해양 저장 이외에 이산화탄소의 탄산염 광물화 (mineral carbonation)와 산업적으로 이용하여 이산화탄소를 고정함으로 대기 중으로 방출되는 이산화탄소의 양을 저감할 수 있다. 광물화의 경우에는 이산화탄소 포집 기술에서 간략하게 언급하였다. 이는 이산화탄소와 반응할 수 있는 광물을 이용하여 이산화탄소를 고형으로 만드는 기술을 일컫는다. 이산화탄소의 산업적인 이용은 탄소화합물을 생성하기 위한 원료로 이산화탄소를 이용하는 기술로 정의할 수 있다.

5.3.1. 광물화 (mineral carbonation)

광물화는 알칼리 및 알칼리토 금속을 이용하여 이산화탄소를 고정하는 기술로 MgO나 CaO가 다량으로 포함되어 있는 serpenotine 이나 olivine을 주로 이용한다. 이들 암석에 이산화탄소를 고정화시키면 $MgCO_3$나 $CaCO_3$가 형성되어 안정한 형태로 이산화탄소를 저장할 수 있다. 이와 관련된 자세한 내용은 3.4절을 참고하기 바란다. 이 저장 기술에 사용할 수 있는 광물 성분은 규산질 암석에 포함된 금속산화물에서 주로 발견되기도 하지만 몇 몇의 산업들에서 발생한 폐기물에도 포함되어 있다. 대표적인 산업으로는 제철소에서 생성되는 슬래그와 비산재 또는 바닥재 (ash)에도 다량으로 포함되어 있으며 이를 이용할 수 도 있다. 광물화 시킨 후에 발생된 폐기물은 골재로 재사용되거나 광산에 매립하는 등의 용도로 폐기 또는 재활용 할 수 있다. 또한 안정한 형태로 결합하기 때문에 이산화탄소가 다시 대기 중으로 방출될 우려가 적어서 다른 저장 기술에 비해 모니터링의 필요성이 낮다는 장점도 가지고 있다.

이러한 이산화탄소의 광물화는 자연적으로는 풍화 (weathering) 과정으로 일어나기도 하는데 이는 속도가 매우 늦기 때문에 3.4절에 언급한 바와 같이 다양한 방법을 통해 이산화탄소의 반응속도를 증가시키기 위한 연구들이 이루어지고 있다.

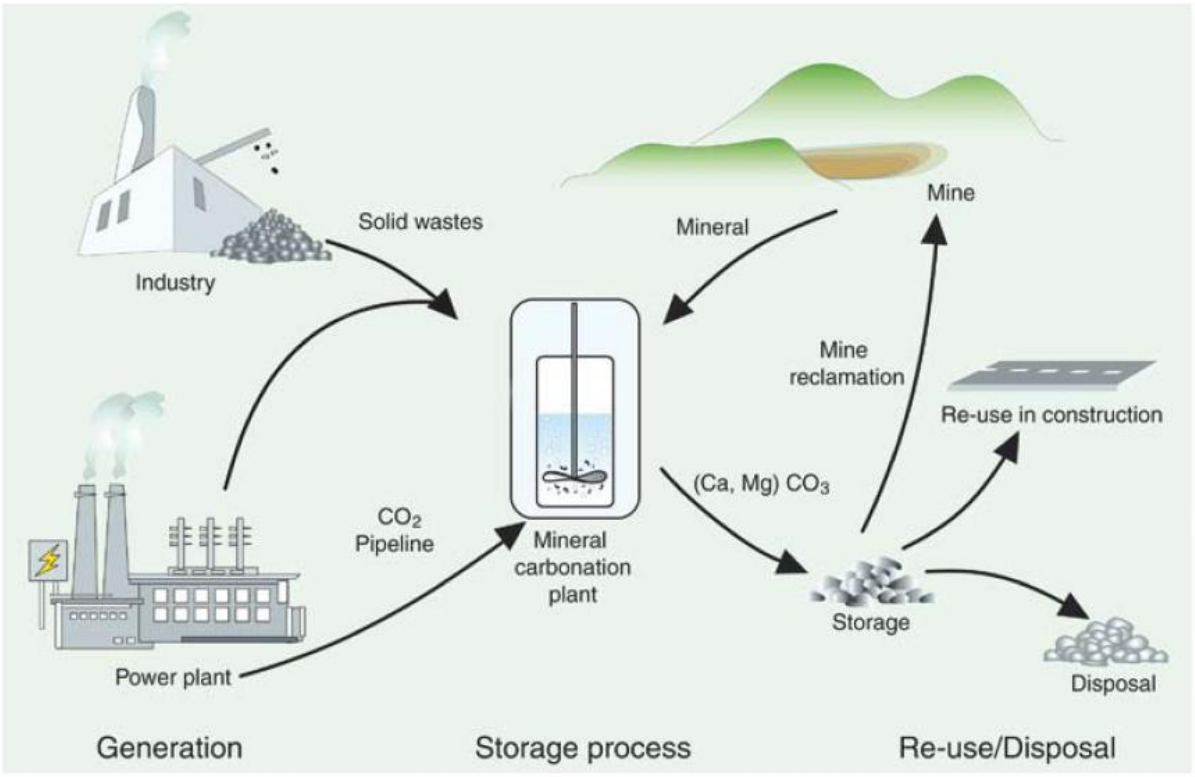


그림 17. 이산화탄소의 광물화

그림 17에는 일반적인 이산화탄소의 광물화 공정을 나타내었다. 이 공정은 이산화탄소와 반응할 수 있는 원석의 채광, 분쇄의 공정이 포함되며 또는 산업공정에서 발생한 폐기물을 이용하여 사용할 수도 있다. 광물화 과정을 통하여 이산화탄소를 고정화 하는 비용은 이산화탄소 톤당 약 50~100달러가 소요되고 이러한 고정화 비용은 이산화탄소를 배출하는 화력발전을 예를 들자면 발전에 의해 생성되는 에너지의 약 30~40%의 손실을 가져온다. 또한 이산화탄소 포집 및 저장 시스템을 갖추는데 10-40%의 추가 손실을 고려하면 이산화탄소를 저장하지 않는 화력발전에 비해 약 60~180%의 추가 에너지가 소요된다. 또한 광물화 공정에 사용되는 silicate는 1톤의 이산화탄소를 처리하는데 1.6~3.7톤이 소요되며 이때 2.6~4.7톤의 폐기물이 발생되기 때문에 이에 대한 처리 문제가 발생할 수도 있다.

5.3.2. 산업적인 이용 (Industrial uses)

이산화탄소의 산업적 이용은 주로 이산화탄소를 액화 탄소연료나 그 밖의 다른 합성유기화합물을 제조하는데 이용하는 과정이며 생산된 제품 자체가 이산화탄소를 고정하고 있기 때문에 이 자체를 이산화탄소의 저장소로 볼 수 있다.

이산화탄소는 현재 요소비료, 냉방제품, 음식물 포장용 기체, 소화기용 기체, 원예나 폐수처리 과정에서도 유용하게 사용될 수 있다. 또한 유전에서 원유의 회수율을 높이기 위해 이산화탄소를

이용하기도 한다. 이 경우는 이산화탄소의 지중 저장 기술의 개념과 어느 정도 일치하는 부분이 있다. 현재 이산화탄소를 산업적 용도로 이용하고자 하는 시도는 유기화합물과 폴리머의 합성, 연료의 생산 등의 기술을 대표적으로 들 수 있다. 이는 유기화합물과 폴리머를 생산하는 과정에서 화합물의 말단 탄소 원자 (ex 일산화탄소, 메탄 등)를 이산화탄소의 탄소원자로 대체하고자 하는 방법을 말하며 이 경우 높은 산화 상태를 유지하기 위한 촉매의 개발 연구와 함께 진행되고 있다. 또한 연료의 생산을 위해서는 이산화탄소에 에너지를 주입하여 액화탄소연료를 만드는 원료로 사용할 수 도 있다. 아래의 반응식은 이산화탄소를 이용하여 메탄올을 생성하는 반응을 보여주고 있다.

$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$

6. 현재 CCS 기술의 개발 정도

표 8에는 현재 개발 중에 있는 CCS 기술에 대한 개발의 성숙도를 나타내고 있다. 어떤 기술들은 현재 상용화 되어 다양한 이름으로 상업적으로 거래되고 있으며 어떤 기술들은 아직 개발 초기 단계로 실험실 규모에서만 진행되어 오는 경우도 있다. 표 8에는 이들 CCS 기술들에 대한 개략적인 성숙도를 나타내고 있으며 앞서 장에서 언급한 CCS 기술을 포함하지 않을 수도 있다.
표 8에서 설명하는 “research phase”는 과학적으로 해석 가능하고 또한 실현 가능성이 있지만 아직까지는 실험실이나 벤치 규모로 적용한 경우이고 “Demonstration phase”는 파일럿 규모로 현재 적용 가능하고 실제 규모로 진행하기 바로 앞 단계에 있어서 현실적으로 가장 실현성이 높은 단계를 의미한다. “Economically feasible under specific conditions”는 기술적으로 특정 산업에서 사용이 가능하며 세금 등의 정책적인 뒷받침이 된다면 실현 가능성이 높은 기술 단계를 “mature market”은 CCS 기술로 현재 사용하고 있는 기술을 의미한다.

이를 기반으로 현재 적용 가능한 CCS 시스템은 이산화탄소 배출원으로부터 이산화탄소를 포집하여 이를 농축하고 한 곳으로 집중 시킨 후 이를 탄산염 광물화, 지중 저장, 해양 저장 등 다양한 방법을 통해 이산화탄소를 처리하는 시스템을 고려할 수 있다 (그림 18)

표 8. CCS기술의 성숙도 (IPCC 2005)

CCS 구성	CCS 기술	Research phase	Demonstration phase	Economically Feasible under specific conditions	Mature market
포집 기술	후 연소 (post-combustion)			●	
	전 연소 (pre-combustion)			●	
	Oxyfuel combustion		●		
이송 기술	Industrial separation (천연가스 공정 등)				●
	Pipeline				●
	Shipping			●	
지중 저장	Enhanced oil recovery (EOR)				●
	Gas or oil field			●	
	Saline formations			●	
	Enhanced Coal Bed Methane recovery (ECBM)		●		
해양 저장	Direct injection (dissolution type)	●			
	Direct injection (lake type)	●			
광물화	Natural silicate minerals	●			
	Waste materials		●		
이산화탄소의 상업적 이용					●

DICER
Digital Information Center for Environment Research

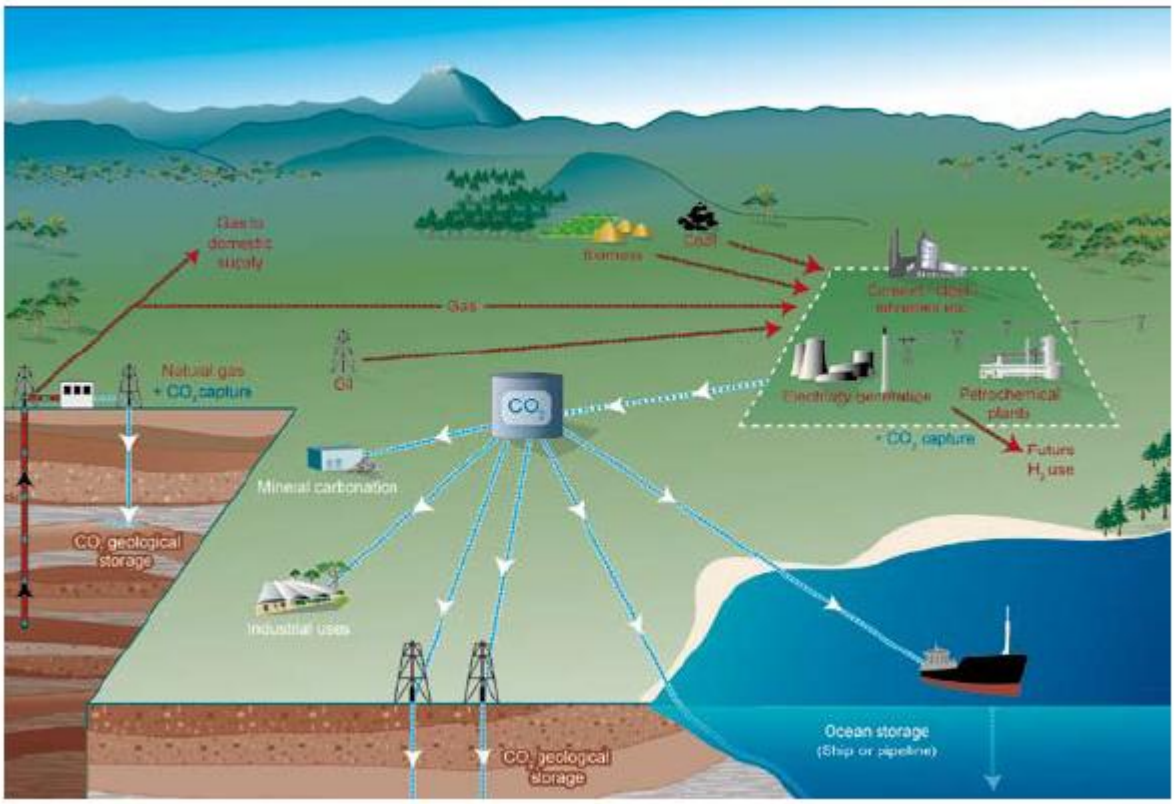


그림 18. 적용 가능한 CCS 시스템

7. 결론

화석연료는 적어도 이번 세기 동안은 1차 에너지원으로 지속적으로 사용될 것이다. 따라서 각종 산업 등에서 발생하는 이산화탄소는 다양한 방법으로 통해 회수되어야 지구 온난화 등의 엄청난 재앙을 막을 수 있을 것이다. 현재 사용하고 있는 방법들은 geological injection, direct ocean dump, forestation, ocean fertilization을 이용하여 이산화탄소를 이용하거나 대기 중으로의 방출 속도를 늦추는 방법을 사용할 수 있지는 이는 이산화탄소의 제거를 위한 정확한 해답은 아니다. 그리고 다양한 방법들이 개발되어 있지만 예를 들어 mineral carbonation (광물화)는 반응 속도가 늦기 때문에 그 사용에 제약이 있으며 아민 흡수공정은 비교적 잘 정립되어 있지만 큰 규모로 적용하기에는 많은 단점을 가지고 있다. 그나마 사용할 수 있는 공정으로는 흡착 공정을 들 수 있는데 아직 까지는 많은 문제점을 안고 있지만 선택적으로 적용이 가능한 방법이 될 수 있다. 또한 멤브레인 분리기술도 일반적으로 사용될 수 있는 이산화탄소 분리 공정에 비해 높은 플럭스에서도 사용 가능하고 높은 선택도와 안정성을 갖추는 등의 문제점을 해결한다면 이산화탄소 분리를 위해 효과적인 방법으로 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

이산화탄소의 분리 공정을 단순화시킬 수 있는 무배출 전력생산 설비와 같은 기술들도 대안으로 떠오르고 있기는 하지만 기타 다른 산업들에서 지속적으로 발생되는 이산화탄소를 포집 및 저장할 수 있는 기술의 개발은 반드시 필요하다. 현재까지 개발된 이산화탄소 포집 기술들 중 가장 현실성이 있어 보이는 기술은 멤브레인을 이용한 기술이며 이는 에너지 효율적이고, 넓은 부지를 필요로 하지 않고 쉽게 스케일 업 할 수 있기 때문에 미래의 이산화탄소 포집 기술로 적용할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 이산화탄소의 저장은 다양한 환경적인 요인과 비용 그리고 이로 인한 환경문제 등에 대한 종합적인 판단을 통해 적용해야 할 것으로 판단된다. 특히 저장된 이산화탄소에 의한 생태계의 변화 등에 대한 보다 많은 연구가 필요할 것으로 판단된다.

8. 참고문헌

(1) Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R.B., Bland, A.E., Wright, I., 2008, Progress in carbon dioxide separation and capture: A review, Journal of Environmental Sciences 20: 14-27.

(2) EIA, 2007. International Energy Outlook 2007. US DOE. http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html, accessed November 2007.

(3) IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), 2005, Carbon Dioxide Capture and Storage, Cambridge University Press, NY.

(4) Riahi K, Rubin E S, Schrattenholzer L, 2004. Prospects for carbon capture and sequestration technologies assuming their technological learning. Energy, 29: 1309-1318.

(5) Stewart C, Hessami M, 2005. A study of methods of carbon dioxide capture and sequestration-the Sustainability of a photosynthetic bioreactor approach. Energy Conversion and Management, 46: 403-420.

(6) Maroto-Valer M M, Fauth D J, Kuchta M E, Zhang Y, Andresen J M, 2005. Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO2 sequestration. Fuel Processing Technology, 86: 1627-1645.

(7) Liu N, Bond G M, Abel A, McPherson B J, Stringer J, 2005. Biomimetic sequestration of CO2 in carbonate form: Role of produced waters and other brines. Fuel Processing Technology, 86: 1615-1625.

(8) Haywood H M, Eyre J M, Scholes H, 2001. Carbon fioxide dequestrtion as dtable varbonate minerals-Environmental barriers. Environmental Geology, 41: 11-16.

(9) Hughes R W, Lu D Y, Anthony E J, Macchi A, 2005. Design, process simulation and construction of an atmospheric dual fluidized bed combustion system for in situ CO2 capture using high-temperature sorbents. Fuel Processing Technology, 86(14-15), 1523-1531.

(10) Yeh J T, Resnik K P, Rygle K, Pennline H W, 2005. Semibatch absorption and regeneration studies for CO2 capture by aqueous ammonia. Fuel Processing Technology, 86(14-15): 1533-1546.

(11) Song C, 2006. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO2 for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. Catalysis Today, 115: 2-32.

(12) Xu X, Song C, Miller B G, Scaroni A W, 2005. Adsorption separation of carbon dioxide from flue gas of natural gasfired boiler by a novel nanoporous “molecular basket” adsorbent. Fuel Processing Technology, 86(14-15); 1457-1472.

(13) Xu X, Song C S, Andresen J M, Miller B G, Scaroni A W, 2002. Novel polyethyleneimine-modified mesoporous molecular sieve Of MCM-41 type as adsorbent for CO2 capture. Energy and Fuels, 16: 1463-1469.

(14) Maroto-Valer M M, Tang Z, Zhang Y, 2005. CO2 capture by activated and impregnated anthracites. Fuel Processing Technology, 86(14-15): 1487-1502.

(15) Fauth D J, Frommell E A, Hoffman J S, Reasbeck R P, Pennline HW, 2005. Eutectic salt promoted lithium zirconate: Novel high temperature sorbent for CO2 capture. Fuel Processing Technology, 86(14-15): 1503-1521.