

세라믹막을 이용한 이산화탄소 고온분리 및 회수 재이용 기술 개발 - 일본의 연구 개발 현황 -

정 상 진* · 이 용 택

*일본 파인세라믹스 센터, CO₂ 프로젝트 연구실
경희대학교 화학공학과, 재료과학기술연구소
(1998년 5월 21일 접수)

Development of High Temperature CO₂ Separation and Utilization Technology by Ceramic Membranes - Recent Research Trends in Japan -

Sang Jin Jung* and Yong Taek Lee

*CO₂ Project Laboratory, Japan Fine Ceramics Center (JFCC)
Department of Chemical Engineering & Institute of Materials Science and Technology,
Kyung Hee University, Yongin-gun, Kyunggi-do, 449-701, Korea
(Received May 21, 1998)

요 약 : 고정발생원으로부터 배출되고 있는 이산화탄소를 분리하여 회수 및 재이용하는 기술개발이 에너지 보전 측면에서 뿐만 아니라 환경오염 문제 등을 해결할 수 있는 중요한 과제이다. 특히 내열성, 내식성 및 기계적 강도가 뛰어난 세라믹의 특성을 이용한 기체분리막을 응용한다면 고온으로부터 저온까지의 폭넓은 온도, 압력, 가스조성의 배기가스로부터 이산화탄소를 분리하는 것이 가능해진다. 따라서 본 총설에서는 현재 일본에서 국책과제로 진행되고 있는 이산화탄소의 고온분리에 대한 연구개발 (이하, 'CO₂ 프로젝트'로 약칭) 현황을 소개하고자 한다.

1. 서 론

현대 문명사회에서 에너지 사용의 대부분이 화석연료를 대상으로 소비하므로써 인간활동을 유지하고 있다. 그러나 인류가 존재하기 위해서 사용하는 에너지가 지구환경 및 생태계의 파괴를 가속시키고 있어 지난 92년 브라질의 리우에서 지구온난화 방지를 위한 협약이 채택된 후 1997년 12월 일본의 교토에서 온실가스 감축에 관한 실제적인 강제 규정을 채택하였다. 규제 대상 가스는 이산화탄소, 메탄, 질소산화물, 프레온가스로 한정 지었다. 그 중에서도 대기중 이산화탄소 농도의 증가가 지구 온난화의 주 원인으로 알려져

있으며 특히 국제에너지기관(IEA)에서는 에너지 수급에 큰 변화가 없는 한, 이산화탄소의 배출량은 2010년까지 전세계에서 47%나 증가한다는 보고서를 발표하여 그 배출량의 감소가 전세계적으로 중요한 과제로 되어 있다[1].

따라서 우리나라 뿐만 아니라 일본의 경우도 이산화탄소 배출량의 약 60~70%가 화력발전소 등의 대규모 고정발생원으로부터 배출되고 있기 때문에, 이러한 고정발생원으로부터 배출되고 있는 이산화탄소를 분리하여 회수·재이용하는 기술의 개발이 시급히 요청된다[2].

발생원으로부터 이산화탄소를 분리하는 방법으로는, 아민 용액 등에 의한 화학흡수법, 제올라이트 등의 물

리흡착법, 고분자막을 이용하는 방법 등이 있지만, 이것들은 모두 100 °C이하의 저온가스에 적용되는 방법들이다[3].

한편, 이산화탄소는 상온에서 불활성이며 고온에서 반응성이 높은 성질을 가지고 있기 때문에, 발전소나 대규모 고정발전원 등에서 발생한 고온가스로부터 이산화탄소의 열적손실을 최소한으로 억제하여 고온의 상태로 분리할 수만 있다면 이 활성을 효율 좋게 이용할 수 있다.

이와 같이 고온분리를 위해서는 에너지가 적게 소요되고 분리효율이 높은 기술의 개발이 필요하며 이는 에너지보전 측면에서 뿐만 아니라 환경오염 문제 등을 해결할 수 있는 중요한 기술개발 과제이다.

따라서 최근에 상전이를 일으키지 않는다는 점에서 21세기의 신 기술로 주목받고 있는 분리기술중 분리막법이 연구되고 있으며 그 막 재료로서는 높은 내열성을 가지고 있고 내식성 및 기계적 강도가 뛰어난 세라믹 재료가 유망할 것으로 보인다[4~6]. 만약 이와 같은 세라믹의 특성을 이용한 기체분리막을 응용한다면, 고온으로부터 저온까지의 폭넓은 온도, 압력, 가스 조성의 배기가스로부터 이산화탄소를 분리하는 것이 가능해진다.

현재 일본에서는 1992년부터 8개년 계획으로, 에너지 산업기술 종합개발기구(NEDO)에서 지구환경 산업기술 개발사업으로 일본 파인 세라믹센터(JFCC) 및 일본 파인 세라믹협회(JFCA)가 주관이 되어 세라믹 재료의 고온특성을 이용해서, 300 °C이상의 고온가스로부터 이산화탄소의 회수를 가능하게 하는 분리막의 개발을 진행하고 있다. 또한 분리한 고온의 이산화탄소에서 잠열을 활용할 수 있도록 응용기술의 개발뿐 아니라 시스템의 최적화 및 시장적응성 등의 조사연구도 진행시켜 나가고 있다. 이에 따른 연구개발비는 작년 한해동안만 7억엔 (약 50억)정도가 투입되었으며 올해의 예산규모는 더욱 큰 규모로 책정되어 있다.

최근 분리, 회수 및 재이용기술의 연구개발은 어느 나라 할 것 없이 아직 기초적인 연구단계에 있으므로 국내에서도 중·장기적 시점에 입각해서 산·학·연의 협동으로 진행해 나간다면 머지않아 실용화가 가능한 프로세스의 개발이 이루어질 수 있다고 판단된다.

본 총설에서는 현재 일본에서 국책과제로 진행되고 있는 이산화탄소의 고온분리에 대한 연구개발 (이하, 'CO₂ 프로젝트'로 약칭)현황을 소개하고자 하며 국내에서도 세라믹막을 이용하여 이산화탄소의 제거기술에 대한 기초자료 확보와 분리막의 새로운 영역인 환경에의

응용분야에 조금이나마 보탬이 되었으면 한다.

2. 고온 이산화탄소 분리막 연구개발의 목적

CO₂ 프로젝트는 화력발전소 등의 대규모 고정발전원으로부터 이산화탄소를 연속적으로 회수하는 것이 가능한 세라믹 고온분리막 등을 개발하는 동시에, 회수한 이산화탄소의 재이용기술을 포함하는 시스템의 최적화 및 시장 적응성 등의 조사를 실행하고, 지구온난화의 방지에 기여하는 것을 목적으로 하고 있으며 그 개념도를 그림 1에 나타내었다[7, 8].

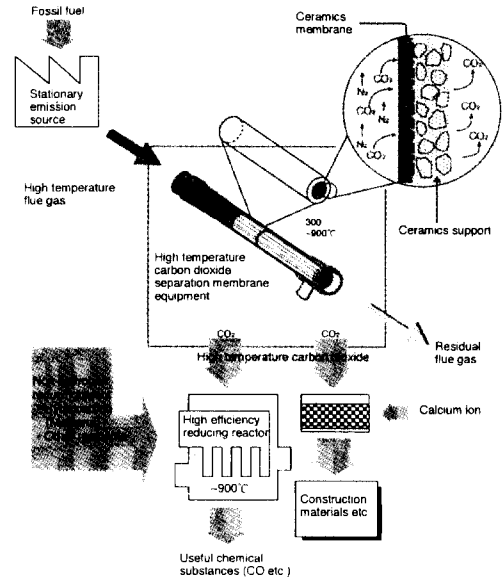


Fig. 1. 고온 이산화탄소의 분리 및 회수, 재이용기술 개념도.

3. 가스 분리의 원리와 연구개발의 방향성

이산화탄소의 고온분리가 적용 가능한 고정발전원 으로서는 화력발전소, 시멘트공장, 철강플랜트 등이 예상되며, 표 1에 석탄 연소보일러 및 천연가스 연소보일러의 배기가스의 대표적 조성을 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 보일러 배기가스를 대상으로 하는 경우에는 가스조성의 약 3/4을 차지하고 있는 질소와 이산화탄소를 분리하는 것이 목표가 된다.

일반적으로 동역학적인 분자의 크기는 질소가 약 0.36 nm, 이산화탄소가 0.33 nm로써 분자크기의 차이는 불과 0.03 nm이기 때문에 미세공을 정밀하게 제어한 다공질 세라믹막이 필요하게 된다. 그림 2에

Table 1. 보일러 배기가스 조성의 대표예 (화로출구)

성분	발생원	
	석탄보일러	천연가스보일러
이산화탄소 (용량 %)	14.6	9.3
수증기 (용량%)	7.5	18.3
질소 (용량%)	74.5	71.2
산소 (용량%)	3.3	1.2
SOx (용량%)	약 0.1	-
NOx (용량%)	약 0.05	0.00
먼지 (g/m ³ N)	약 10	-

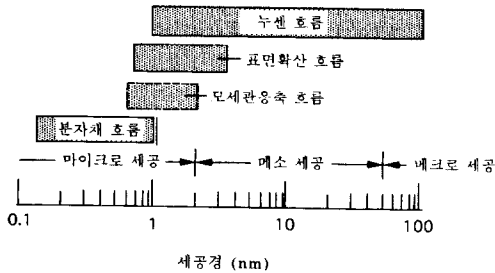


Fig. 2. 미세 공경의 분류.

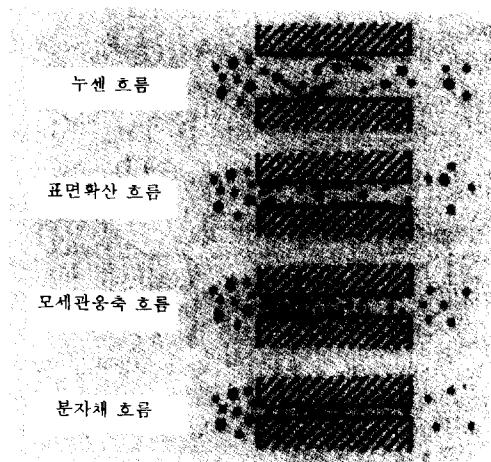


Fig. 3. 미세공 내에서의 기체의 이동기구.

기공의 분류, 그림 3에 기공내의 기체의 이동 메카니즘을 나타내었으며, 질소와 이산화탄소와 같이 분자의 크기가 비슷한 기체를 분리하기 위해서는 분자체 (sieve)작용이 기대되는 1 nm 이하로 미세기공을 제어해야 할 필요가 있다. 그러나 이와같은 미세기공의 제어에는 기술적으로 곤란한 데다 통기(通氣)저항이 크기 때문에 기체가 투과하는 속도(투과율)를 가능한 확

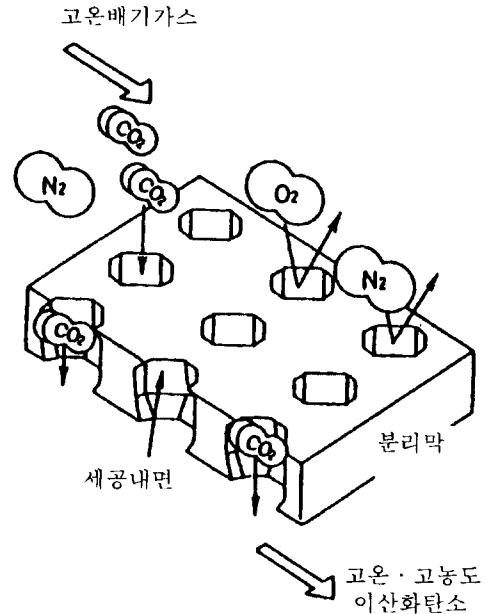


Fig. 4. 이산화탄소의 선택적 분리방법.

보하고, 또한 소요되는 동력을 절감시키기 위하여 막 두께를 가능한 한 얇게 하는 것이 요구된다.

한편, 미세기공 보다 큰 1 nm 이상의 영역에서 이산화탄소를 선택적으로 분리하는 방법으로는 세공경의 내벽면을 이산화탄소와 친화성이 있는 물질로 개질 해서 이산화탄소를 화학흡착 시킨 후에 표면확산에 의해 막출구로 이동시키는 것이 가능하다. 전자의 분자체 효과를 주로 이용하는 형태의 막을 기공제어형 분리막, 후자의 화학적 친화성을 이용하는 형태의 막을 표면개질형 분리막 이라고 부르는데 실제로는 그림 4에서 나타난 바와 같이 양자의 적용이 혼합되는 분리가 유력하다는 설도 있다.

또한 이 외에도 이산화탄소를 선택적으로 용해하는 능력이 있는 액체를 막에 침적시켜 용해 및 확산에 의해 분리하는 방법도 기술적으로 가능하다. 이 경우에 이용되는 액체로서는 알칼리 금속염이 알려져 있다.

CO₂ 프로젝트에 있어서 연구개발의 대상으로 하는 분리막은 앞에서 기술한 미세기공제어형 분리막, 표면개질형 분리막 및 용해·확산형 분리막 등의 3가지로 나뉘어진다.

또한 분리막은 가능한 한 얇게 할 필요가 있기 때문에 지지체에 기계적 강도를 부여하고 먼지입자를 차단하는 등의 기능을 가지는 막의 제조가 필요하다. 막의 지지체도 다공질 세라믹막으로 구성되지만 기공의 크기는 통기저항을 완화하기 위하여 수 μm에서

수십 nm 범위로 미세기공이 균질하게 분포 될 수 있도록 설계할 필요가 있다.

4. CO₂ 프로젝트의 연구내용

4.1. 분리막 지지체의 개발(9)

4.1.1. 다공질 알루미늄(Al_2O_3) 지지체

실용적인 분리막 모듈은 비표면적 $1,000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 이 중공 사 형태의 지지체 경우, 외경 3 nm 정도의 두께가 필요한 것으로 생각되어진다. 현재 α -알루미나 및 이트륨(Y)을 첨가한 안정화 지르코니아(ZrO_2)가 지지체의 재료로 쓰이고 있으며, 압출성형법으로 제작하여 기공율과 가스투과 특성을 측정·평가하였다. 또한 보헤마이트(bohemite-sol)로 지지체의 침적과 건조 및 가열을 5회 반복하여 지지체에 코팅을 행하여 얻은 분리막은 결함이 없고, 지지체와의 밀착성도 양호한 것으로 판명되어졌다.

4.1.2. 섬유강화 알루미늄 지지체

알루미나 단섬유를 강화한 다공질지지체를 압출성형 방법에 의해 알루미늄 튜브로 제작하였다. 강화한 단섬유 알루미늄은 압출할 때 배향되고 밀도가 높은 소결체를 얻을 수가 있으며 5 mm 외경의 튜브상 지지체의 제조가 가능하게 되었다.

4.1.3. 다공질 탄화규소(SiC) 지지체

몰라이트($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)를 첨가한 탄화규소에 기계적인 특성과 세공구조와의 관계를 고려하여 지지체의 평균공경과 몰라이트 첨가량, 고온등압(HIP) 처리조건과 기공율·굽힘강도와와의 관계를 밝혔다. 그 결과 몰라이트를 0~30% 첨가하므로써 기공율을 30~60%, 평균세공율을 $1.5 \sim 3.5 \mu\text{m}$ 까지 각각 변화시킬 수 있었다.

탄화규소를 원통형으로 성형시키는 방법으로는 압출성형시 결합제로서 사용된 여러 종류의 메칠세룰로오스에 대한 첨가량과 성형성과의 관계를 검토하였다. 그 결과 내경 18 mm, 외경 20 mm의 원통형으로 성형함에 있어서는 2.5%의 메칠세룰로오스 첨가로 46%의 기공율과 평균세공경 $1.3 \mu\text{m}$ 의 세공구조를 가지는 지지체를 제조할 수 있었다.

4.1.4. 다공질 질화규소(Si_3N_4) 지지체

미세하고 균일한 기공율을 가지는 막지지체 개발을 위하여 질화규소분말을 주원료로 해서, 이트리아, 알루미늄을 첨가해, 직접 HIP 처리로 소결하였다. 그 결과 얻어진 소결체는 평균세공경 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 으로 균일하게 얻을 수 있었으며 HIP 처리시간으로 기공율을 변

화시킬 수 있다는 것을 알았다. 그림 5에는 CO₂ 프로젝트에서 개발된 다중채널형의 알루미늄 지지체의 한 예를 나타내었다.

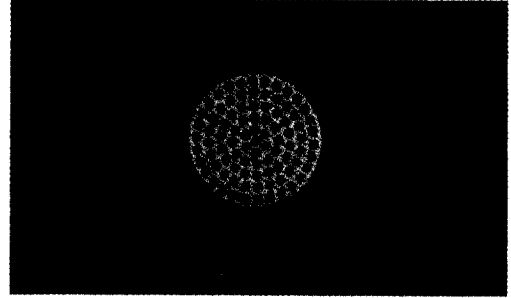


Fig. 5. 멀티채널형 알루미늄 지지체.

4.2. 분리막의 개발

이산화탄소의 고온분리에 적용 가능한 세라믹 분리막의 최종 개발목표로는 350 °C에서 각각 아래의 특성을 갖는 분리막을 개발하는 것이다[9].

내 용	목 표 치 (1999년)
이산화탄소/질소의 투과계수비	100
이산화탄소의 투과율	$3.4 \times 10^7 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$
내구성	500 시간

앞에서 설명 한바와 같이 CO₂ 프로젝트에 사용될 3 종류의 분리막의 현재의 개발상황을 다음에서 상세히 기술하고자 한다.

4.2.1. 기공제어형 분리막의 개발

(1) 제올라이트막

그림 6의 함침형 제올라이트 조밀막 형성모델에 따라 다음과 같이 Y형 제올라이트막을 제조하였다.

중공사형의 다공성알루미나 지지체의 바깥표면에 Y형 결정합성을 위한 단결정을 미리 부착시켜 결정화 원료 겔에 12시간 침적하므로써 제올라이트를 수열합성법으로 제조하였다. 그림 7의 결과와 같이 두께 $15 \mu\text{m}$, 세공경 2~3 nm를 가지는 조밀한 Y형 제올라이트막을 지지체 상에서 형성하였다.

제조된 분리막에 제올라이트 결정중량에 대해 약 20%의 수분을 흡착 보유시켜 온도에 따라 이산화탄소-질소 혼합가스 투과 실험을 하였다. 그 결과 그림 8과 같이 30 °C에서 이산화탄소 투과계수비가 100이라고 하는 매우 높은 값을 얻을 수 있었다[10].

Y형 제올라이트의 공경은 약 7 Å으로 이산화탄소

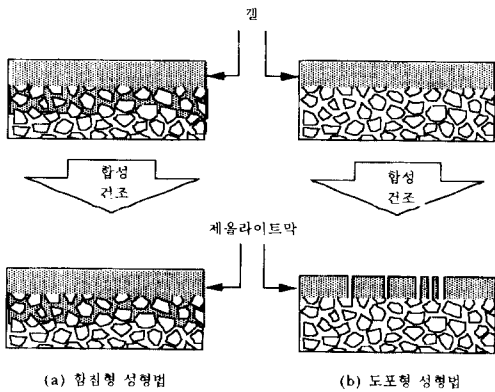


Fig. 6. 다공질 지지체상의 치밀막 형성의 개념.

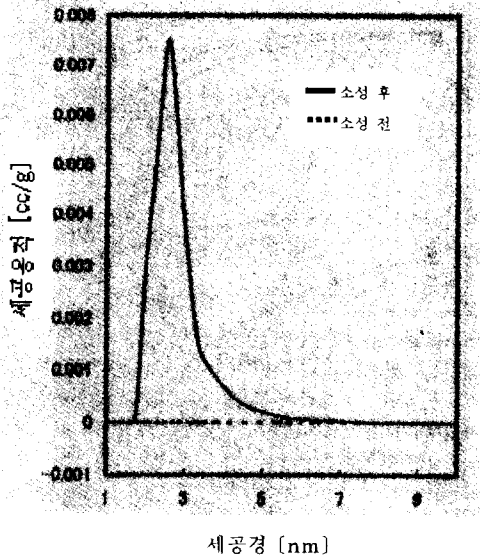


Fig. 7. Y형 제올라이트막의 세공 분포.

및 질소의 분자공경 보다 훨씬 크다. 혼합가스의 투과 실험 결과 분자체 작용에 의해서 높은 이산화탄소 투과계수비가 얻어졌는지에 대해서는 아직 밝혀지지 않았지만 앞으로 분리메커니즘의 해명과 제올라이트 합성조건의 최적화로부터 고온에 있어서 질소에 대한 이산화탄소의 선택특성이 더욱더 향상될 가능성이 있을 것으로 생각되어 진다.

한편, 지지체의 세공내에 졸을 침투시킨 후 수열합성과 제막을 동시에 진행시키는 Y형 제올라이트 막성형법과 유사한 방법으로 ZSM-5와 실리카라이트막을 그림 9에서 나타난 바와같이 알루미늄 지지체에 형성할 수 있었다.

(2) 실리카(SiO₂)막

졸-겔법에 의한 실리카막에서는 주로 출발용액의 조성 and 콜로이드 졸입자경의 제어를 검토하였다. 그 결과 1 nm 이하로 특성의 피크(세공분포)를 가진 재

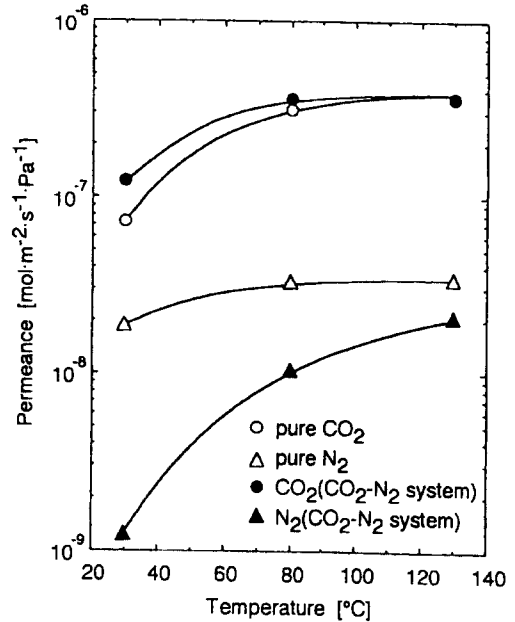


Fig. 8. Y형 제올라이트막의 온도 의존성.

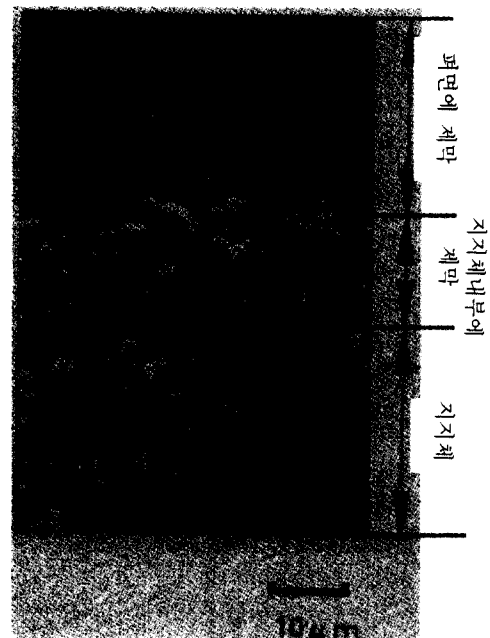


Fig. 9. 알루미늄 지지체에 제막된 ZSM-5의 단면도.

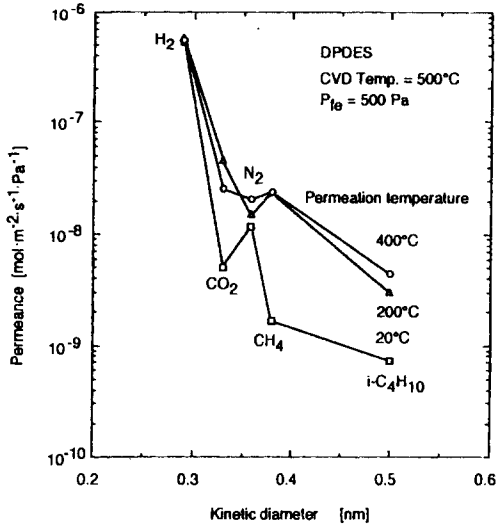


Fig. 10. CVD로 제작한 실리카/γ알루미나 복합막의 투과특성.

현성 있는 다공질 실리카막이 제조 되어졌다[8].

또한 화학증착법(CVD)을 이용하면 다공질의 분리막에서 나노미터(nm)정도의 세공경을 제어할 수 있고 제막 때에 발생하는 비교적 큰 결함(crack)의 회복 및 무결합화가 가능하다고 생각한다. 테트라에톡시실란 (TEOS)을 출발 원료로 강제유동 CVD법에 의해 얻어진 실리카막의 표면상태는 조밀한 구조를 나타내고 있으며 결함의 회복이 양호하게 행하여졌다는 것을 확인할 수 있었다. 그림 10의 결과에서 CVD로 제조한 실리카/γ-알루미나 복합막의 가스투과특성이 20~400 °C에서 측정되어 분자체의 효과가 확인 되었다[9].

(3) 탄소막

CVD에 의한 미세공경 제어의 기술적 가능성을 전구체 폴리아미산(polyamic acid)을 원료로 하여 600~900 °C로 열처리한 탄소막을 가지고 가스분리특성을 검토한 결과 프로필렌 열분해 탄소의 퇴적량(CVD처리시간)에 의해서 이산화탄소, 질소 등의 가스투과율이 변화하는 것을 알 수가 있었다. 더욱이 그림 11과 같이 이산화탄소-질소의 혼합가스에 의한 분리선택성이 최대치를 가지도록 하기 위해서는 2~3분 정도의 짧은 시간동안 CVD로 처리하는 것이 유효하다는 결과를 얻을 수 있었다[11].

(4) 실리카/산화붕소 (B₂O₃) 복합막

TEOS와 트리메틸보레이트(TMB)에 산소를 첨가하

면서 CVD를 행하여 실리카·산화붕소 복합화합물을 얻었다. 이 재료를 불소 또는 염산으로 에칭하고 산화붕소를 선택적으로 제거하여 그림 12와 같이 망목상의 골격을 가진 다공성 실리카 막을 제조할 수 있었다[8].

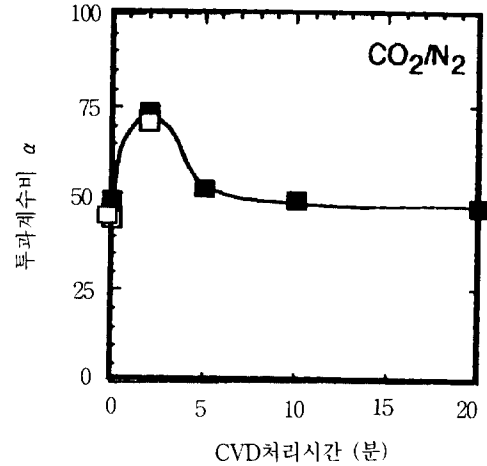


Fig. 11. 투과계수비에 따른 CVD처리시간의 영향 (35°C).

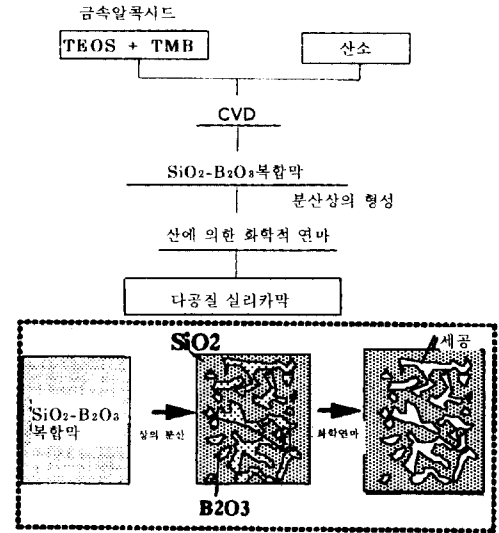


Fig. 12. 망목상의 골격을 가진 다공성 실리카막의 합성공정.

(5) 실리카/지르코니아 복합막

지지체를 겔용액에 침적시키는 방법으로 실리카/지르코니아계 적층 복합막을 제조하였다. 직경 10 nm의 다공성 알루미나튜브에 실리카/지르코니아 혼합겔층을 침적하여 지지체 표면에 혼합겔층을 코팅시킨 뒤, 건

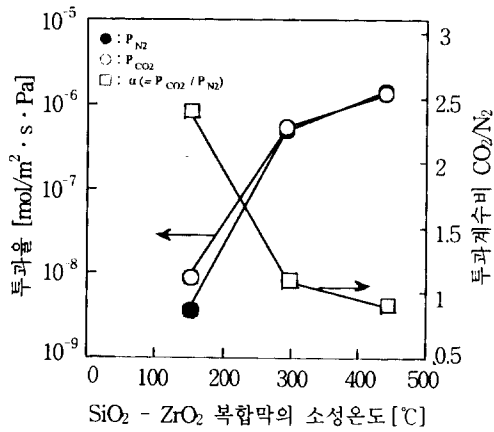


Fig. 13. SiO₂/ZrO₂ 복합막의 소성온도와 투과특성과의 관계.

조 및 소성을 3회 반복하여 적층막을 얻을 수 있었다. 소성온도에 따른 혼합막의 투과율 측정을 행하고 투과계수비를 산출한 결과를 그림 13에 나타내었다. 그 결과 소성온도가 낮은 쪽이 높은 투과계수비를 나타냄을 알 수 있었다[8].

(6) 기타

이외에도 졸-겔법으로 제조한 실리카/알루미나막, Si/C/O막[12], 금속알콕사이드에 의한 γ -알루미나막, 보헤마이트 졸로부터의 실리카/알루미나 복합막 및 양극산화 알루미늄막[13] 등에 대해서도 개발이 진행되고 있다.

4.2.2. 표면개질형 분리막의 개발

(1) γ -알루미나 개질막

이산화탄소와 친화성이 있는 혼합물 재료(Na₂O-11Al₂O₃, MgO-6Al₂O₃, BaO-6Al₂O₃)를 γ -알루미나막 위에 도포해서 이산화탄소 친화성을 가지는 표면층을 제조하여 이산화탄소의 분리성능의 향상을 시도하였다. 그 결과 투과계수비 0.9를 얻었다.

분리계수가 작은 원인은 지지체인 γ -알루미나막의 세공이 커서 가스분리가 표면확산에 의해 지배되지 않았기 때문으로 추측된다. 이산화탄소 친화성 재료를 이용한 표면확산 메카니즘으로 가스분리를 행할 때에는 분리막 자신의 세공경을 더욱 적게 할 필요가 있는 것을 밝혔다.

(2) 황화동 퇴적막

다공성 알루미나 지지체에 이산화탄소 친화성 재료로서 알칼리 금속족 (Cs, Sr, etc.) 또는 알칼리 토류 (Ba, Ca, etc.)의 산화물, 또는 황화동을 담지시켰다.

황화동 담지막은 황화알루미늄 수용액과 질산동 수

용액을 다공질 지지체 내부에 반응시켜 끌어 올리면서 건조시켜 분리막을 형성했다. 이산화탄소/질소의 분리계수측정을 행하여 200 °C에서의 이산화탄소/질소 분리계수 3.3을 얻을 수 있었다.

(3) 티탄산 바륨(BaTiO₃)막(복합 산화물막)

고주파 스퍼터링을 이용해 티탄산바륨의 박막을 제작한 뒤 각 가스에 대한 투과율을 상온에서부터 150°C에 걸쳐 측정 하였으나 이산화탄소에 대한 투과선택성을 나타내지 못 하였다[14].

(4) 알루미늄/티타니아 (TiO₂) 복합막

티탄(Ti)-에폭시실란(epoxysilane)과 이소프로포옥사이드(isopropoxide)의 복합막을 금속-세라믹 복합계의 지지체(세라미슈)상에 침적법으로 형성하여 이산화탄소/질소계 혼합가스의 투과에 따른 농도 변화곡선을 관측하였다[15]

4.2.3. 용해·확산막

탄산염은 고온에서 용용해서 이산화탄소를 선택적으로 용해·확산 시킨다[16]. 따라서 이러한 특성을 이용한 이산화탄소 선택 용해막으로서의 가능성을 전기화학적 거동을 중심으로 검토하고 있다.

그림 14에는 CO₂ 프로젝트의 개발목표와 함께 앞에서 기술한 각종 분리막에 대한 투과계수비를 종합하여 나타내었다.

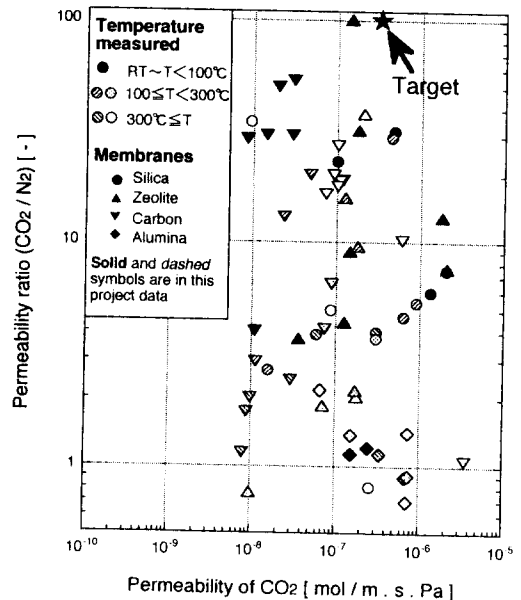


Fig. 14. 무기막에 의한 이산화탄소/질소의 분리성능.

4.3. 모듈 기술의 개발

분리막을 실용화하기 위해서는 다수의 분리막소재를 모듈로 가공할 필요가 있고, 집합기술 등의 관련요소기술의 개발을 진행시켜야 한다. 모듈형태로서는 충전밀도, 압력손실, 가공난이도 등을 종합적으로 검토해서 선정할 필요가 있으며 현재 개발중인 모듈로서는 알루미늄을 지지체로 하여 단위부피당 분리막의 유효표면적이 큰 중공사형과 그림 15와 같이 모노리스형 등이 고안되어 연구가 진행되고 있다.

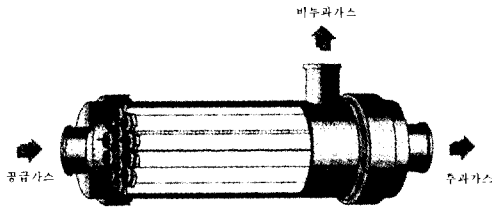


Fig. 15. 모노리스형모듈의 개념도.

4.4. 분리막의 평가 및 해석 기술의 개발

모듈이 완성되면 실용화를 위해서 플랜트의 최적화가 필요하다. 따라서 실험실 규모의 장시간의 운전결과를 검토하여 분리막의 평가 및 해석이 이루어져야 한다.

이에 따른 평가기술은 이산화탄소의 투과성이나 질소와의 분리성 등의 막 본래의 성능의 평가기술, 고온 밀폐(seal) 기술, 막 성능에 중대한 영향을 미치는 미

세한 결함이나 핀홀 등을 검출하는 기술, 결정이나 미세공의 구조해석, 나아가서는 그림 16과 같이 pilot plant에서의 분리막의 내구성의 평가 및 해석 등의 기술개발을 행하고 있다.

또한, 막세공 내에서의 이산화탄소 분자의 거동을 원자레벨에서 해석·예측하기 위해서 분자동력학법(MD), 몬테카로법(MC)을 이용한 시뮬레이션을 행하고 있다[17].

4.5. 이산화탄소 이용기술의 요구

고온가스로부터 분리한 이산화탄소는 높은 잠열을 가지고 있다. 이 잠열을 이용해서 천연가스 등의 수소 이외의 반응제를 이용하여 이산화탄소를 유용물질로 변환시키는 기술을 연구하고 있으며 장래의 이산화탄소의 대량회수에 대처하기 위해서는 다양한 이용 및 처리기술의 검토가 필요하다. 예를들어 감습이온과의 반응에 의한 무기물질의 건축재료의 변환기술 등에 대해서도 연구가 진행되고 있다.

4.6. 개발시스템의 최적화 및 시장적용성 등의 조사

이산화탄소의 고온분리막 이용기술을 시스템화에서 이산화탄소의 감소를 실현하기 위해서는 에너지수지, 물질수지, 경제성, 적용가능한 고정발생원, 환경영향, 파급효과의 예측 등 종합적인 검토가 필요하며 현재 전문가를 결집해서 이러한 연구조사를 시행하고 있다.

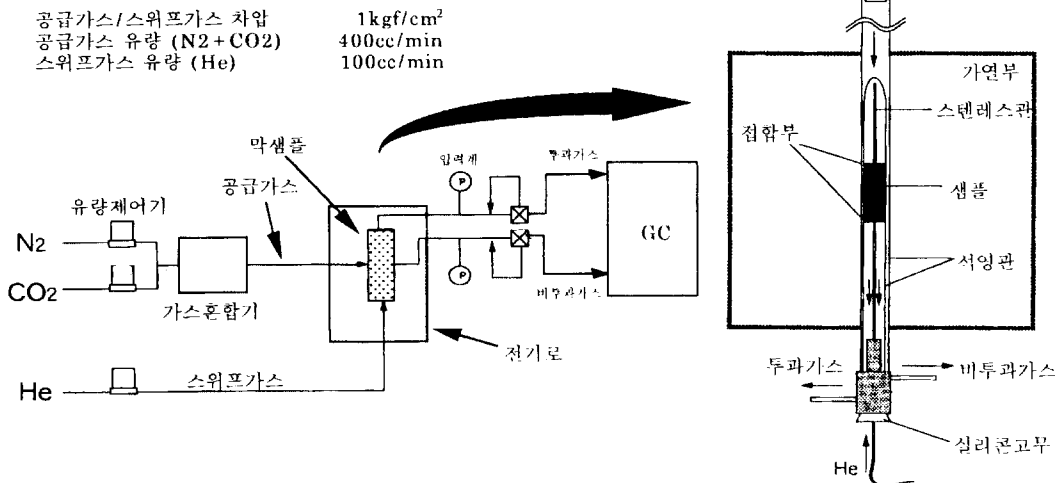


Fig. 16. 분리막의 평가 및 해석의 장치도.

5. 사업의 파급효과

CO₂ 프로젝트에서 연구개발되는 고온 이산화탄소 분리막과 그 모듈화 기술에는 표 2에서 나타난 바와 같이 많은 파급효과가 기대된다. 우선 연료전지 플랜트에 있어서 수소와 이산화탄소의 분리 및 석유화학 플랜트에 있어서 증류대체 등에 의한 에너지절약 효과를 거두는 용도 등을 들 수 있다.

또한, 가스터빈 입구의 고온·가압 연료가스에 고온분리막을 적용하여 수소와 탄산가스를 분리하는 것으로 부터 그림 17과 같은 미래의 선진형 발전시스템으로서 산소주입식 석탄가스화 복합발전(IGCC)이나 천연가스 개질 복합발전 등의 발전플랜트에 있어서 효율적인 이산화탄소의 회수가 기대된다.

이와같이 CO₂ 프로젝트가 목표로 하는 혁신적 기술은 이산화탄소의 고온분리막에 머무르지 않고 많은 산업분야에 있어서 파급효과를 가져오는 가능성을 가지고 있다.

6. 맺음말

이산화탄소의 회수 및 고정화나 효율적인 응용에 대한 연구로서는 본 총설에서 소개한 일본의 국책과제인 「이산화탄소 고온분리 및 회수·재이용기술 연구개발」 이외에도 「접촉 수소화 반응을 이용한 이산화탄소 고정화 및 유효 이용기술 연구개발(화학적 CO₂ 고정화 프로젝트)」 및 「세균 및 조류 등을 이용한 이산화탄소 고정화 및 유효 이용기술 연구개발(생물학적 CO₂ 고정화 프로젝트)」가 동시에 진행중에 있다.

화학적 CO₂ 고정화 프로젝트에서는 고정발생원으로부터 발생하는 대량의 이산화탄소를 저온에서 고분자막에 의해 분리하는 기술의 연구개발과 회수한 이산화탄소를 접촉수소와 반응시켜 메탄올 등의 유용한 화학물질로서 이용하는 기술의 연구개발(수소와 반응용 촉매의 개발)등이 진행되고 있다. 또한 생물학적 CO₂고정화 프로젝트에서는 고정발생원으로부터 발생하는 대량의 이산화탄소를 세균 및 조류 등의 광합성

Table 2. 가까운 장래에 실현이 기대되는 파급효과

파급분야	산업분야	구 체 예
고온프로세스 가스분리	에너지·화학공업·제철 등	<ul style="list-style-type: none"> · 석유계 연료가스로부터의 비연소성분 제거에 의한 칼로리 업 · 수성가스 시프트 반응에 있어서 주입가스 조성의 최적화에 의한 효율 향상 · 연료전지 출구로부터의 수소분리에 의한 효율 향상 · 고온로, 전화로, 가스로부터의 이산화탄소 분리 및 회수 등
증류대체	화학공업	<ul style="list-style-type: none"> · 알콜의 탈수 등
멤브레인 리액터	석유화학 등	<ul style="list-style-type: none"> · 사이크로헥산(cyclohexane)의 탈수소 반응에 의한 벤젠 제조시의 수율 업 · 에탄올, 올레산(oleic acids)에 의한 에스테르화 반응의 반응속도 업 · 메탄의 부분산화시의 과승반응의 억제에 의한 고효율화 등
자원채굴	자원공업	<ul style="list-style-type: none"> · 천연가스 유전에 있어서 탄화수소가스로부터의 불순물(CO₂, H₂S, H₂O)의 제거 등
저온가스	에너지 등	<ul style="list-style-type: none"> · 공기로부터의 질소/산소의 분리 등

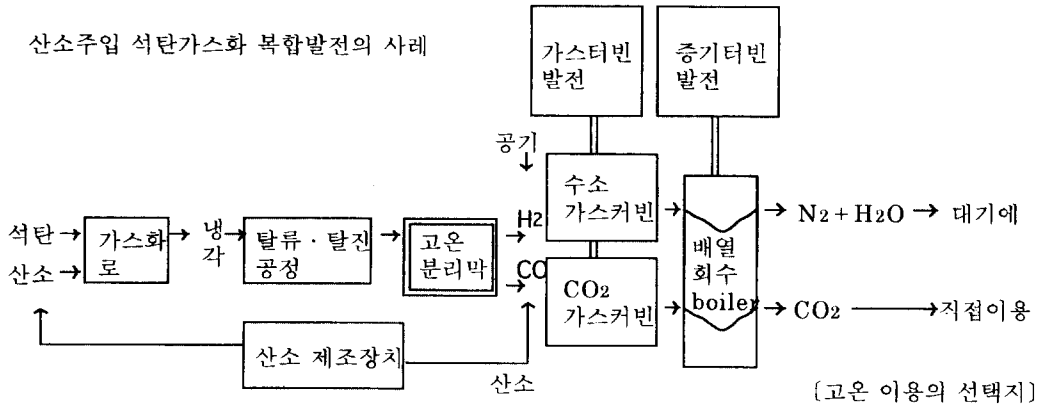


Fig. 17. 미래의 선진 복합 발전플랜트의 적용 개념도.

에 의해 효율적으로 고정시키고 광합성 생성물로부터 유용물질을 생산하는 기술의 연구개발을 상호경쟁적으로 진행시킴으로써 대내외적으로 환경에 대한 깊은 관심을 밝히고 있다.

이산화탄소의 분리 및 회수나 재이용에 대한 연구 개발은 지구환경 보존의 차원에서는 물론이거니와 나아가 이로부터 파생되는 부대효과도 매우 클 것으로 예상되고 있다. 특히 내열성, 내식성 및 내마모성이 뛰어난 세라믹막으로 화력발전소 등의 대규모 고정 발생원으로부터 배출되는 고온이산화탄소를 분리할 수 있는 분리막의 개발 및 응용으로 수소 등의 여러종류의 고온 가스분리막의 개발을 국내의 산, 학, 연의 협동연구에 의해 이루어져 실용화 되기를 기대한다. 또한 우리도 일본처럼 국가적인 차원에서 지구환경을 보전하기 위하여 “세라믹막을 이용한 이산화탄소의 제거”라는 연구과제로 중·장기적인 사업단 발족을 제안하며 본 총설이 그 기초 자료로써 활용되기를 바란다.

참 고 문 헌

1. C. Hendricks, "Carbon Dioxide Removal from Coal-Fired Power Plants", Klumer Academic Publishers, ISBN 0-7923-3265-5(1994).
2. 에너지 경제統計要覽, (1996)
3. 井上 祥平, 泉井 桂, 田中 昶二 編, 二酸化炭素, 東京化學同人 (1994).
4. セラミックスの化學, 柳田博明編著, 丸善應用化學シリーズ (1982).

5. 矢澤 哲夫, 뉴세라믹스, 6, 55 (1994).
6. 松方 正彦, 表面, 34, 385 (1996).
7. 平成4年度 二酸化炭素高温分離・回収再利用技術研究開発成果報告書 (1993).
8. 平成7年度 二酸化炭素高温分離・回収再利用技術研究開発成果報告書 (1996).
9. 竹林 忠夫, 稲田 健志, 세라믹스, 32, 356 (1997).
10. 諸岡 成治, 草壁 克己, 膜, 8, 157 (1996).
11. J.-i. Hayashi, H. Mizuta, M. Yamamoto, K. Kusakabe and S. Morooka, *J. Memb. Sci.*, 124, 243 (1997).
12. Z. Li, K. Kusakabe and S. Morooka, *J. Memb. Sci.*, 118, 159 (1996).
13. T. Inada, T. Hukui, Proc. of Korea-Japan Seminar on New Ceramics, p. 335 (1996).
14. K. Kusakabe, K. Ichiki and S. Morooka, *J. Memb. Sci.*, 95, 171 (1994).
15. U. S. Bjorkert, M. H. Lewis, & D. Holland, Novel Planer for Gas Separation; 6 Month Progress Report, Centre for Advance Materials Technology, University of Warick, March (1995).
16. K. Ota, K. Kuroda and M. Takahashi, Proc. The 7th Int. Symp. MOLTEN SALTS, PV90-17, 716 (1995).
17. 水上 浩一, 伊藤 信康, 高羽 洋充, 久保 百司, Adil Fahmi, 宮本 明, 세라믹스膜におけるクヌッセン擴散と細孔径の相關, 日本化學工學會第62年會, p. 319 (1997).