

총 설

대기중 이산화탄소 배출 제어를 위한 분리막 기술

서봉국 · 박유인 · 이규호[†]

한국화학연구원 분리막다기능소재연구센터
305-600 대전시 유성구 장동 100
(2002년 11월 29일 접수, 2002년 12월 13일 채택)

Membrane Separation for CO₂ Emission Control

Bongkuk Sea, You-In Park and Kew-Ho Lee[†]

Membrane & Separation Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology(KRICT),
100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea
(Received 29 November 2002; accepted 13 December 2002)

요 약

온실효과에 의한 지구 온난화 현상의 주요 원인이 되는 이산화탄소의 대기중 배출 제어를 위한 대책 기술의 하나로서 에너지 저 소비형 분리막 기술이 최근 주목을 받고 있다. 본 논문에서는 이산화탄소를 효율적으로 분리하기 위한 각종 분리막의 개념을 소개하고, 지금까지 개발된 이산화탄소 분리용 고분자막, 무기막, 중공사 접촉기막을 중심으로 국내외 연구 개발 동향과 향후 연구 전망에 대해서 해설하였다.

Abstract – Membrane separation technology is attracting much attention as an efficient tool for carbon dioxide reduction to migrate the green house effects. In this paper, we introduce concepts of membranes for carbon dioxide separation and review many researches relating to polymeric membranes, inorganic membranes and hollow fiber membrane contactor.

Key words: Membrane Separation, Carbon Dioxide, Membrane Contactor, Polymeric Membranes, Inorganic Membranes

1. 서 론

지구 규모의 대기환경 문제와 관련하여, 온실효과에 의한 지구 온난화 현상은 자연적인 에너지흐름 방식의 역제로 인한 기후변화를 유발하며, 이러한 기후변화는 기상이변, 강수량 변화, 해수면 상승 등을 초래하여 식량공급, 수자원공급, 인간건강 등 생태계와 사회경제적 분야에 돌이킬 수 없는 영향을 미칠 것으로 예견되고 있다. 이러한 원인이 되는 규제대상 온실가스에는 이산화탄소, 메탄, 아산화질소, 과불화탄소, 수소불화탄소, 육불화황 등이 있지만, 이 중 이산화탄소가 전체 온실가스 배출량의 80% 이상을 차지하고 있으며, 주로 인간 활동에 의해 인위적으로 배출되고 있어 최근 세계 기후변화 협약등에서도 규제가 엄격히 요구되고 있다. 이러한 지구온난화 현상의 심화에 따른 범세계적인 공감대 형성으로 1992년에 브라질 리오에서 개최된 유엔 환경개발 회의에서 기후변화협약이 채택되었으며 우리나라는 1993년 12월에 166개 가입국 중 47번째로 가입하였다. 또한 1997년 일본 교토에서 열린 제 3차 기후변화 협약 당사국총회에서는 교토의정서를 채택하여 선진국에 대한 2000년 이후의 구속력 있는 온실가스 감축목표를 설정하였으며, 교토의정서의 조기 발효를 위한 구체적인 합의를 목표로 2000년 11월 네덜란드 헤이그에서 제 6차 기후변화협약 당사국총회가 열리기도

하였다[1]. 따라서 이러한 선진국들의 동향을 감안한다면 1998년 기준으로 온실가스 배출량 세계 10위로서 우리나라도 지속적인 온실가스 감축노력이 이루어져야 할 것이다. 특히 산업구조상 화석연료의 의존도가 높은 우리나라의 경우, Table 1에 나타난 것과 같이 온실가스 배출량이 1997년 말 현재 1990년에 대비 70%나 증가하였으며 이산화탄소가 온실효과 발생에 차지하는 비중은 86%(1990년 기준)이며 1997년 배출량은 1억 2천만 톤으로 이중 50%가 단위 고정원으로 대량 방출하는 시멘트, 철강, 발전산업이 차지하였으며 배출량이 연 9.1% 이상 증가하는 추세이다[2]. 따라서 이에 대한 대응방법으로 에너지-산업정책 측면에서의 대책이 필요하며 좀더 적극적인 대응방법으로는 대체에너지 개발과 더불어 이산화탄소 분리·회수기술 개발이 필수적이며 매우 시급하다. 이산화탄소 배출 억제를 위한 기술로서는 에너지 변환 효율의 향상, 새로운 에너지원으로서의 전환, 배출된 이산화탄소의 회수 등이 있다. 그러나 에너지 변환 효율 향상만으로는 이산화탄소의 배출을 충분히 억제하기 어렵고, 또한 새로운 에너지원으로서의 전환도 당장은 실현되기 힘들다. 그러므로 현재 상황에서 이산화탄소의 회수가 이산화탄소 배출 억제를 위한 효과적인 대책이라고 할 수 있다.

이산화탄소를 분리·회수하는 기술은 석유화학공업, 천연가스의 정제 그리고 암모니아 합성 등에 이미 적용되고 있다. 그러나 이러한 분리·회수 기술이 아직은 유기 복합적인 체계를 가지고 있지 못하며, 중요한 것은 가스의 발생원에 따라(예를 들면, 온도, 압력, 가스의 농도 및 종류) 처리방법을 달리 적용해야 한다는 것이다. 이산화탄소의 분리·회수기술

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: khlee@kRICT.re.kr

Table 1. Recent trends in domestic green house gas emissions

	1990	1995	1996	1997
Total amount of emission (10^6 ton)	83.9	125.1	135.8	141.3
Emission per person (ton/person)	1.9	2.8	3.0	3.1
Emission portion (%)				
Energy & fuel	81.1	82.0	83.1	83.9
Industrial process	8.9	9.2	9.0	8.8
Agriculture etc.	5.3	3.4	3.2	3.0
Forestry (sink)	-7.5	-4.4	-4.7	-5.1
Waste	12.2	9.8	9.5	9.5

에는 흡착법, 흡수법, 분리막법 및 이와 같은 공정을 조합한 혼성법 등이 있으며 현재 미국, 일본 및 유럽 선진국에서는 이미 많은 연구가 이루어져 화력발전소 및 제철소 등 이산화탄소 대량 발생원에 실제 적용되어지고 있다. 선택 투과막을 이용하는 분리막법은 흡수법이나 흡착법과 같은 기존의 분리공정에 비해 역사가 짧은 새로운 분리공정으로써 분리막을 이용한 기체의 분리는 1970년대 말부터 실질적인 연구개발이 시작되어 현재 미국과 일본 등 일부 선진국에서는 산소, 수소, 그리고 이산화탄소 분리기술이 실용화 단계에 있다. 최근에는 막의 소재개발, 제막법의 발전, 그리고 우수한 막모듈의 개발로 수처리 및 고농도 정제, 회수와 같은 다른 분야에도 많이 이용되고 있다.

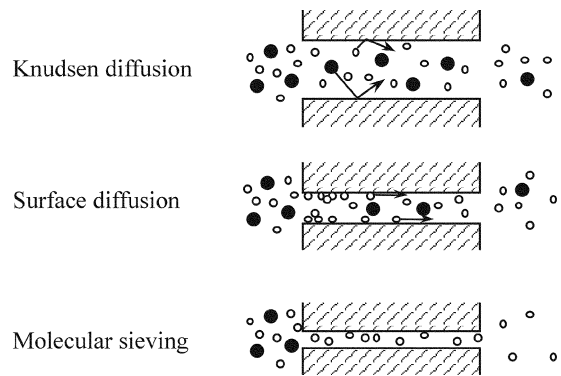
이산화탄소의 회수는 농도가 비교적 높고, 배출량도 많은 대규모 고정 발생원을 대상으로 하는 것이 효율적이다. 그 중에서도 화석 연료의 연소배기 가스를 가장 집중적으로 배출하는 화력 발전, 철강, 시멘트 등의 플랜트에서 이산화탄소를 회수하는 것이 적당하다. 한편, 이러한 연소배기 가스는 통상의 화학 플랜트에서 취급하는 물질량과는 다른 막대한 양이다. 대량의 이산화탄소를 송풍하여 집중적으로 그리고 효율적으로 처리하기 위한 방법으로서, 기존의 가스 분리 기술인 화학 흡수법, 흡착법, 심냉 분리법 등에 비해서 분리막법은 다음과 같은 장점이 있다. 첫째, 분리막법은 분리시에 상변화를 동반하지 않아 기본적으로 에너지 면에서 효율적이므로, 이산화탄소 선택률이 높을수록 분리에 소요되는 에너지는 적어진다. 둘째, 공기 중에 유해 물질의 배출이나, 폐수 처리 등의 문제가 없는 환경 친화형 청정 공정이다. 셋째, 막의 투과 속도 향상과 모듈화에 의해 설비의 규모를 줄일 수 있고, 설비의 조작성도 우수하다. 기체분리 막은 크게 고분자막, 무기막, 그리고 액막(촉진수송막)으로 나눌 수 있으며 고분자막과 무기막의 경우 아직은 흡수공정 등 다른 기존의 분리공정에 비해 투과도와 분리계수가 낮다는 단점을 극복하기 위해 선진 각국에서는 막 소재 개발과 공정개발에 주력하고 있다. 또한 최근에는 기존의 분리공정과 분리막법을 혼성한 혼성법과 같이 연소배가스의 발생원에 따라 효율적인 분리공정 적용을 위하여 미국과 일본 등 선진국에서는 이산화탄소 분리회수 기술개발이 분리공정간의 유기·복합적인 체계로 진행되고 있다.

본 논문에서는 지구 온난화 현상의 원인이 되는 이산화탄소를 효과적으로 분리 회수하는 기술의 하나로 분리막법의 개념과 연구 현황 및 그 가능성과 전망에 대해서 소개하였다.

2. 기체 분리막의 투과 메커니즘

2-1. 다공성 세라믹 막

다양한 구조를 가지는 많은 다공성 세라믹 재료 중에서, 특히, 나노 또는 그 이하(sub-nanometer)의 세공 크기를 가지는 세라믹 박막은 원하는 분자를 크기에 따라 선택적으로 투과하는 기체 분리용 막(membrane)으로 이용할 수 있다. 이러한 목적으로 개발된 microporous silica, alumina, titania, zirconia, zeolite와 같은 세라믹 막은 내열성, 화학적 안정성, 기계적 물성 등이 유기 고분자 막 보다 우수하기 때문에,

**Fig. 1. Flow of molecules in a porous membrane.**

고온·고압 부식성 분위기에서의 응용이 기대되고 있다.

다공성 분리막을 투과하는 기체 i 성분의 투과 속도(permeance, $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)는 다음과 같이 정의한다.

$$P(i) = \frac{(\text{Moles of gas permeated per unit time})}{(\text{Membrane area})(\text{Partial pressure difference})} \quad (1)$$

다공성 세라믹 막에서, 기체 분자는 Fig. 1에 나타난 것과 같이 세공의 크기 또는 표면 특성에 따라 Knudsen 확산, 표면 확산(surface diffusion), 분자체(molecular sieve) 영역에서의 활성화 확산(activated diffusion) 등에 의해 세공을 투과한다[3].

Knudsen 확산은 기체가 투과하는 분리막의 평균 세공 크기가 기체 분자의 평균자유행로(mean free path)보다 작을 때 일어난다. Knudsen 확산 영역에서 투과 속도가(TM)^{-0.5}에 비례하므로, 온도가 증가함에 따라 투과 속도는 감소하고 가벼운 분자가 먼저 투과하게 된다. CO₂를 분리 대상으로 할 경우, 분자 크기는 0.33 nm로 N₂ (0.36 nm)보다 작음에도 불구하고 Knudsen 확산 영역에서는 분자량이 작은 N₂가 먼저 투과하게 되어, CO₂/N₂의 이론적 분리계수가 0.79가 된다. Knudsen 확산 영역에서는 투과 속도는 높지만 이론적 분리 계수 이상의 분리 성능을 기대하기는 어렵다. 분리 성능을 향상시키기 위해서는 세공 크기 및 세공 구조 제어, 세공 표면 개질 등에 의한 표면 확산을 유도한다.

표면 확산은 분자와 세공간의 상호 작용(interaction and chemical affinity)에 의해 세공 벽에 흡착되어, 표면을 따라 투과하는 메커니즘이다. 즉, 기체 분자가 세공 벽에 흡착하는 경우, 기체 농도(압력) 구배(concentration (pressure) gradient)가 생성되어 2차원적으로 분자가 이동하는 것이다. Micropore 영역에서는 세공 벽 사이의 쌍극자-쌍극자 상호 작용에 의해 분자의 potential energy 분포가 변화하여, 투과 거동이 상당히 복잡해진다[4]. 표면 확산 영역에서는 온도가 높아지면 흡착성의 저하로 투과 속도가 감소하는 경향을 나타낸다. CO₂의 투과도 및 선택도를 개선하기 위해 CO₂와 특이적으로 상호 작용하는 소재 개발 및 표면 개질 등이 시도되고 있다.

분자체(molecular sieving) 효과는 분자 크기에 따라 분리하는 메커니즘으로 세공 크기가 분자 크기 수준까지 접근했을 때 나타난다. 세공 크기보다 큰 분자는 전혀 투과하지 않으므로 분리 계수 측면에서는 가장 이상적이지만, 투과 속도가 너무 낮다. 이 영역에서는 투과 속도가 온도에 따라 증가하여 활성화 에너지가 (+) 값을 가지게 되어, 투과 속도가 $\exp(-E/RT)$ 에 비례하는 활성화 확산을 나타낸다. 많은 경우, 분리막의 세공 크기 분포에 의해 서로 다른 투과 메커니즘이 동시에 작용하게 된다.

2-2. 고분자 막

비다공성(non-porous or dense)의 고분자막을 통한 기체 투과는, Fig. 2에 나타난 것과 같이 기공이 없는 고분자막을 사이에 두고 기체가 고압

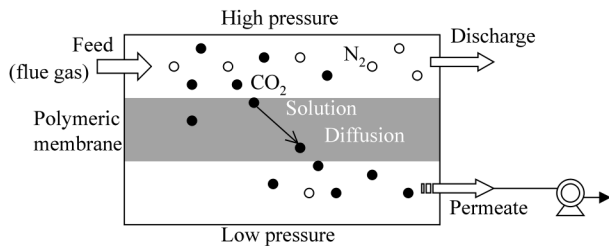


Fig. 2. Gas permeation and separation in polymeric membranes.

측에서 고분자에 용해되고 고분자 상을 통해 확산되어 저압측에서 탈착하거나 증발하는 방법이다. 이때 고분자에 용해되어 확산되고 탈착되는 정도가 기체분자마다 차이가 있는 것을 이용하여 분리가 이루어진다. 즉, 이 방법의 선택도는 비다공성의 고분자 자신의 물성 및 기체와 고분자막간의 상호작용에 의해 결정된다. 고분자막에 대한 기체의 용해도가 압력에 비례한다면 농도구배는 막을 통한 압력구배에 비례한다. 각 기체에는 Henry의 법칙이 적용되고 계면에서의 평형을 가정하면, 기체 i 성분의 투과 계수 P_i (permeability coefficient, $\text{mol}\cdot\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$)는 다음 식으로부터 정의된다.

$$J_i = P_i (\Delta p/L) \quad (2)$$

$$P_i = D \cdot S \quad (3)$$

여기서, J_i 는 i 성분의 flux($\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$), Δp 는 공급측과 투과측에 있어서 i 성분의 분압차(Pa), L 은 막 두께(m), D 는 확산 계수(m^2/s), S 는 용해도 계수($\text{mol}/\text{m}^3\cdot\text{Pa}$)를 각각 나타낸다. 일반적으로 고분자 막에서의 기체 투과 성능은 Barrer로 나타내기도 하며, $1 \text{ Barrer} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{cmHg} = 3.35 \times 10^{-16} \text{ mol}\cdot\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$ 에 해당한다.

이와 같이, 고분자 막의 기체 투과는 막 재료에 기체가 용해하여 확산(solution-diffusion)하는 것에 의해 투과하는 기구로 특징 지워지며, 각 기체의 투과 속도 차이를 이용하여 분리한다. 기체의 막 분리는 분리 대상 성분의 분압차에 의한 막 투과를 이용하는 방법이므로, 막 양측에 압력차를 발생시킨다. 일반적으로, 저농도의 공급측 기체가 투과측으로 농축되므로, 처리 대상의 배기가스를 가압하여 공급하면서 투과측은 감압하는 것이 분리에 효과적이다[5].

고분자 막은 내열성 및 내구성에서의 단점에도 불구하고, 세라믹 막에 비해 다양한 재료의 조합 및 성형이 용이하다는 장점 때문에 다양한 고분자 재료를 이용하여 상대적으로 많은 연구가 진행되었다.

3. CO₂ 선택 투과 분리막

3-1. 세라믹 분리막

고온의 배기가스를 냉각하지 않고 직접 적용이 가능한 소재상의 장점을 가진 세라믹막(무기막)이나 금속막의 경우 실험실적으로 우수한 기체 투과성능 및 선택도가 수없이 발표되었다. 그러나 박막으로의 가공이 어렵고 미세한 성형이 어려워 모듈화는 아직 이루어지지 않고 있고 기초연구단계에 머물러 있다. 그러나 상용화기술 개발시에는 고온의 배기가스를 직접 처리할 수 있기 때문에 그 파급효과와 관련시장이 매우 커 일본, 미국 등을 중심으로 집중적인 연구가 수행되고 있다. 최근 일본 Kyocera에 의한 기체분리용 실리콘계 복합막 개발 등 극미세 기공막 제조 및 막의 표면 개질에 의한 CO₂ 분리효율 향상에 많은 노력을 경주하고 있다. CO₂ 분리용 세라믹 막으로 silica, zeolite, carbon, alumina를 중심으로 연구되어 왔으며, 지금까지 연구 개발된 세라믹 막의 CO₂ 투과도 및 분리 성능을 Fig. 3에 나타내었다.

Brinker 그룹 [6-9]은 tetraethoxysilane과 methylethoxysilane의 공중합에 의해 유기-무기 hybrid 졸을 합성하여 막을 제조하였다. 그 성능은

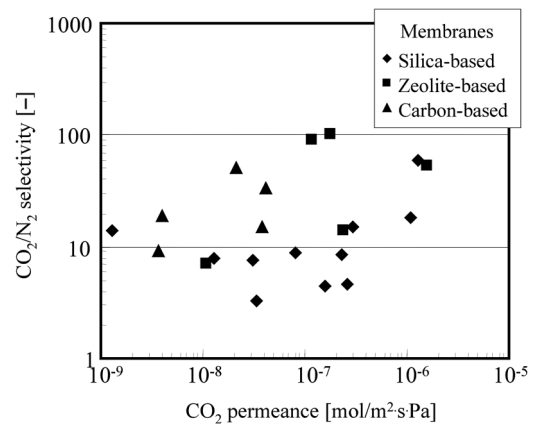


Fig. 3. Relationships between CO₂ permeance and CO₂/N₂ selectivity of inorganic membranes.

$10^{-7} \text{ mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$ 정도의 CO₂ 투과 속도와 70 정도의 CO₂/N₂ 분리 계수를 나타냈다. Y-type zeolite 막은 $9 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$ 의 CO₂ 투과 속도와 100 정도의 CO₂/N₂ 분리 계수를 보였다[10]. 혼합 기체의 투과 실험에서 흡착성 기체의 선택 투과도가 단독 기체일 때 보다 더 높아지는 흡착 효과도 보고되고 있다[11-13]. γ -alumina의 표면 수식에 관한 연구들이 다수 보고되고 있는데, Uhlhorn 등[14]은 MgO 수식에 의한 C₃H₈/N₂ 분리, Cho 등[15]은 CaO 또는 SiO₂ 수식에 의한 CO₂/N₂ 분리를 시도하였다. 또한, Hyun 등[16]은 CO₂의 표면확산에 의한 분리계수를 증가시키기 위해, silane coupling을 이용해서 γ -alumina 표면수식을 하였다. 그러나 이러한 막들의 분리계수는 Knudsen 확산에 의한 이론적 분리계수를 조금 웃도는 수준으로 실제 이용하기에는 분리성능이 충분하지 못하다. 또한, 1990년대 중반부터 일본 NEDO(New Energy Development Organization) 및 JFCC(Japan Fine Ceramics Center)에서 지원하는 이산화탄소 고온 분리 회수 및 재이용 기술개발 연구과제에서도 이산화탄소 분리용 세라믹 막이 연구되었다[17]. 주요 내용은 졸-겔법에 의한 silica 막 및 그 표면 개질에 의한 이산화탄소 선택 투과도의 향상(Hiroshima Univ. & Kyocera Co.)과 polyimide를 전구체로 하는 탄소막에 의한 CO₂/N₂ 분리(Kyushu Univ.)에 관한 것이었다. Sea 등[18, 19]은 CO₂를 효과적으로 선택 투과분리하기 위하여 Phenyl기를 가지는 alkoxysilane의 CVD법에 의해 γ -alumina 세공경의 제어를 시도하여, CO₂ 투과속도 및 CO₂/CH₄ 분리계수가 각각 $10^{-8} \text{ mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$ 및 11 정도로, 보다 향상된 세라믹 막을 제조하였다. 또한, 기체의 선택 투과 성능을 향상시키기 위해 박막화한 분자채 SiO₂/Al₂O₃ 복합막 개발도 연구되었다[20]. Okui 등[21]은 유기-무기 복합막을 합성하여 열분해 후에 잔존하는 유기질에 의해 CO₂ 표면 확산을 증대시킴으로써 분리 성능을 개선하였다. 이 외에도 polyimide 등의 열분해에 의해 합성한 분자채 탄소막을 CO₂ 분리에 적용하여 투과도 $10^{-7} \text{ mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$, CO₂/CH₄ 분리계수 200 정도의 성능을 나타내었다[22].

3-2. 고분자 분리막

이산화탄소 분리에 뛰어난 선택도와 투과도를 가진 고분자 소재를 개발하려는 연구가 미국, 일본을 중심으로 매우 활발하게 진행되었으며, 특히 CO₂/CH₄ 또는 CO₂/N₂ 분리를 목적으로 polyimide막을 중심으로 많은 연구가 이루어져 왔다[23-27]. 현재까지 개발된 이산화탄소 분리용 고분자막 소재는 CO₂/N₂의 분리특성이 탁월한 6FDA계 polyimide, cardo type polyimide, polysulfone, cellulose acetate가 가장 적합한 것으로 알려져 있다. 특히, 6FDA계 polyimide의 불소그룹은 이산화탄소에 대한 특별한 상호작용을 가지고 있어 이산화탄소에 대한 용해도가 우수하며, 또한 낮은 표면에너지에 의해 polymer의 응집력을 낮추므로

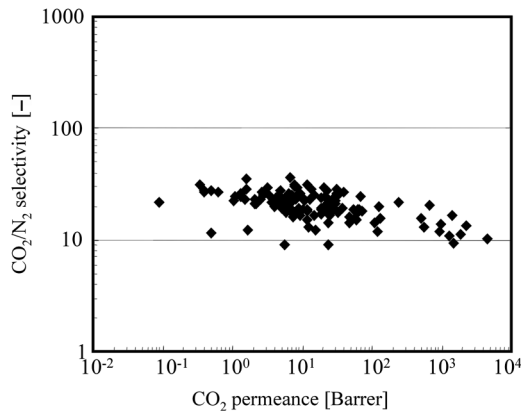


Fig. 4. Relationships between CO_2 permeance and CO_2/N_2 selectivity of polymeric membranes.

큰 자유부피를 가진다. 따라서 polysulfone, polyetherimide 등에 비해 이산화탄소에 대한 높은 투과계수 및 CO_2/N_2 에 대한 높은 선택도를 나타낸다. Fig. 4에는 지금까지 연구 개발된 각종 고분자 막의 CO_2 투과도 및 분리 성능을 나타내었다[28-36].

일본에서는 통상산업성의 지원을 받으며 이산화탄소 분리용 고분자 막과 무기막을 연구하고 있다. Hirayama 등[37]은 가교된 polyethylene glycol을 함유하는 methacrylate를 이용 하는 막재료를 합성하였는데 투과도 약 100 Barrer에 CO_2/N_2 의 선택도 약 35정도의 성능을 나타내었다. 그리고 Asahi Kasei사는 fluorine resin을, Toyo Boseki는 cellulose acetate를 이용하여 이산화탄소 분리에 응용하여 상용화하였다. 이외에도 NittoDenko사는 polyaniline 막을 개발하였는데 이산화탄소에 대한 투과도가 약 260 Barrer에 이르는 것으로 알려져 있다. 또한 DSTA (Director of Science and Technology) 및 RITE(Research Institute of Innovative Technology for the Earth)에서도 이산화탄소에 대한 분리투과 효율이 뛰어난 소재를 개발하였다고 발표했는데 특히 RITE의 polyalkyleneglycol di(meth)acrylate 펌막 및 중공사막은 질소에 대한 이산화탄소의 선택도가 50 이상이라고 발표했다.

일본 지구환경 산업기술 연구기구(RITE, Research Institute of Innovative Technology for Earth)에서는 fluorene 기를 가지는 cardo-type polyimide를 합성하여 CO_2 투과계수 100 Barrer, CO_2/N_2 분리계수 30이상의 성능을 얻었다[38]. Cardo-type 고분자는 loop 형태의 부피가 큰 화학구조를 가지는 고분자로, 큰 부피 구조에서 유래하는 높은 기체 투과성, 유기용매에의 높은 용해성 (중공사 막으로의 가공성) 그리고 방향족 구조에 의한 우수한 내열성을 지니고 있다. CO_2/N_2 는 분자 크기 및 확산계수의 차이가 크지 않으므로, CO_2 친화성 물질에 의한 용해도의 증대를 목적으로 하는 연구가 진행되고 있다. Suzuki 등[40]은 polyethyleneoxide를 가진 polyimide 막으로 투과도 100 Barrer에 분리계수 70정도의 성능을 보였으며, Yoshikawa 는 3급 아민을 가지는 aminoethyl 고분자를 합성하여 90 정도의 분리계수를 나타냈지만 투과도는 0.5 Barrer로 낮았다. Du-Pont사에서는 6-FDA 와 BTDA로부터 합성한 polyimide 막을 합성

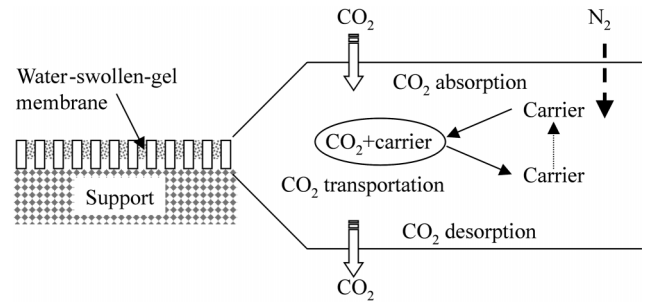


Fig. 5. Facilitated transport membrane.

하여 투과도 1,200 Barrer, 분리계수 80을 나타내었으며, 광 가교에 의해 투과도 및 분리계수가 각각 257 Barrer, 412로 향상되었다[40].

한편, 촉진수송(facilitated transport) 분리막은 막 물질이 분리하고자 하는 용질과의 가역적인 화학반응을 통해 feed side에서 strip side로 용질을 마치 pumping하듯이 분리해 주는 것으로 화학반응이 첨가되기 때문에 separation factor가 높을 뿐 아니라 flux도 높은 것이 특징이다. CO_2 carrier 물질을 포함하는 액상의 막에서는 보다 높은 분리 성능이 보고되었다. RITE에서는 고분자 gel에 담지한 K_2CO_3 수용액에 crownether의 일종인 kryptoc을 첨가하여 분리계수 1,800 정도를 얻었다. 또한, Matsuyama 등[41]은 acryl 산에 의한 plasma graft 이온 교환막에 ethylenediamine을 고정화한 합성막의 경우, 분리계수 및 투과도가 각각 4,000, $3.5 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 이상이라고 보고하였다. 그러나 성능의 불안정성이 이러한 액상막의 실용화에 있어서 문제점으로 지적되고 있다. 또한, 농도차이에 의한 분리보다는 압력차이를 발생시키면서 막의 내구성을 개선할 수 있으면, 높은 효율의 분리 막 공정이 가능할 것이다. 한편, 물을 함유하고 있는 고분자 막에 의해 기체 투과도가 증가하는 경향을 이용하여, water-swollen hydrogel 복합막을 CO_2 분리에 적용하는 연구도 이루어져왔다(Fig. 5 [42, 43]) Okabe 등[43]은 탄산칼슘이나 아민류를 첨가한 막에 의해 CO_2 투과도를 크게 향상시켰다.

이산화탄소 분리용으로 현재까지 개발된 기체 분리막 모듈은 천연가스 분리를 위한 CO_2/CH_4 기체혼합물 분리용인데, 캐나다의 Delta Projects의 Delsep, 미국의 Environgenics system에서 개발한 GASEP 등이 있다. 연구개발 시작이 늦어 현재까지 CO_2/N_2 분리용으로 상용화된 분리막 모듈은 아직 없으나 기체 분리막 모듈을 생산하는 Air Product 등 많은 회사들이 여기에 관한 집중적인 연구를 수행 중에 있다. Table 2와 Fig. 6에는 현재 상용화된 기체 분리용 고분자 막의 성능과 그 모듈을 나타내었다[44].

3.3. 흡수제를 이용한 분리막 접촉기

기존의 이산화탄소 분리·회수 공정 중 하나인 흡수장치는 기포탑(bubble tower), 충전탑(packed tower) 등을 이용하여 기체를 액상에 분산시킴으로써 물질 전달 속도를 증가시키고 동시에 기·액간의 접촉 면적을 넓히려 해왔다. 그러나 기체의 분산을 기반으로 하는 기존의 흡수장치는 기·액간의 접촉 면적 예측이 어렵고, 기체에 의한 액체의 범람(flooding) 및 편류(channeling)현상 등이 발생하여 액체나 기체의 유속

Table 2. Commercially available gas separation polymer membranes

Manufacturer	Polymer	CO_2 permeability [$10^{-12} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$]	Selectivity CO_2/N_2 [-]	ΔP_{max} * [kPa]
Ube	PI	735	43	10,000
Delair	PPO	2,750	19	2,000
Monsanto prism	PS	450	31	?

*Maximum allowable pressure difference.

PI=Polyimide; PPO=Polydimethylphenyleneoxide; PS=Polysulphone.

C. Hendriks, "Carbon dioxide removal from coal-fired power plants," Kluwer academic publishers, London (1994).

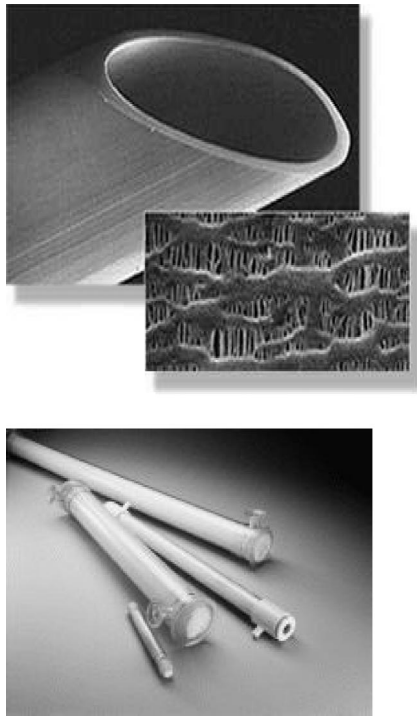


Fig. 6. Porous polypropylene hollow fiber and its membrane module.

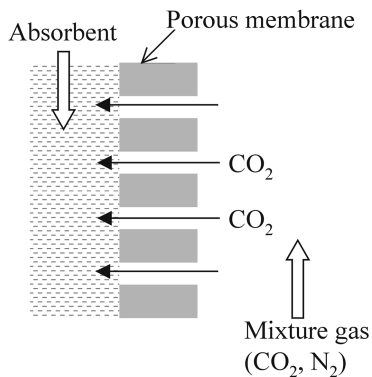


Fig. 7. Schematic diagram for porous hollow fiber membrane contactor.

에 제한을 주는 기술적인 단점들을 가지고 있다[45, 46]. 따라서 이러한 기존 공정들의 단점을 극복하기 위하여 새로이 관심을 갖게 된 공정 중 하나가 다공성의 소수성 고분자 분리막(microporous hydrophobic polymeric membrane)을 이용하여 기체와 흡수제인 액체의 접촉을 인위적으로 제어할 수 있는 중공사막 접촉기(hollow fiber membrane contactor) 방식이라 할 수 있다(Fig. 7). 중공사막 접촉기는 기체와 액체

의 흐름을 독립적으로 조절할 수 있으며, 운전의 안정성, 큰 기-액 접촉 면적, scale-up면에서 유리하다[47, 48] 중공사막 접촉기의 효시라고 할 수 있는 액막(liquid membrane)은 기체의 확산계수가 높고, 특정 기체에 용해도가 높은 액막인 경우에는 촉진수송에 의해 매우 높은 선택도를 얻을 수 있다는 장점이 있으나, 운전시 안정성이 크게 떨어져 이를 해결하기 위한 방안으로 중공사 함침 액막을 개발하였다. 이 방법은 공급기체와 투과기체가 각각 따로 흐르는 두 중공사막 다발을 한 모듈 내에 고르게 분포시키고, 각각의 중공사막들 사이에는 기체가 기포 형태로 액체 내에 유출되지 않을 정도의 약간 높은 압력으로 액체를 채워서 용해-확산 메커니즘으로 기체의 분리가 이루어지게 된다. 중공사 함침 액막은 액막 방식이 지닌 막의 기계적 불안정성을 크게 향상은 시켰으나, 중공사막들 사이에 채워져 있는 액체층이 상당히 두껍고 정지되어 있으므로 액상 물질전달 저항이 증가하게 되어 투과속도가 높지 않다는 단점을 갖고 있다. 따라서 액상의 물질전달 저항을 감소시키기 위하여 모듈 내에 고정되어 있던 액체를 순환시키려는 연구가 Teramoto 등[49]에 의하여 처음으로 시도되었다. 소위 유동액막이라는 방법을 택함으로써 중공사 함침액막에 비하여 액체의 순환효과로 모듈 내에서의 물질전달 저항을 낮출 수 있었다. 따라서 막 안정성과 특히 투과도에서 중공사 함침액막 보다 양호함을 보여주었다.

Shelekhin과 Beckman[50]은 한 개의 모듈 내에서 흡수 및 탈락이 일어나는 이 방법에서 탈피하여 흡수와 탈착모듈을 완전히 분리하고, 이들 사이를 흡수제가 순환하는 방식을 제안하였는데, 이는 기-액 접촉에 따른 흡수와 막 분리의 두 기능을 동시에 갖는 원리로서 순환식 중공사막 접촉기라 할 수 있다. 순환식 중공사막 접촉기의 가장 큰 장점은 빠른 전체 물질전달 속도와 안정된 조업조건을 들 수 있다. 반면에 고분자막을 매개로 기체와 액체가 접촉하기 때문에 물질 전달 저항이 추가되어 투과도가 감소할 수 있으며 중공사막의 기공 내에서 상(phase) 사이의 경계가 존재하기 위해서는 임계 압력차 이하에서 조업을 해야 하는 문제점을 갖는다. 하지만 이러한 중공사막의 소재나 구조에 의한 문제점들은 다양한 중공사막 소재 및 제조기술의 개발을 통해 해결할 수 있을 것으로 기대된다. 이러한, 중공사막 접촉기의 분리효율 향상을 위한 연구의 일환으로 내화학적 및 기계적 물성이 우수한 polyvinylidene-fluoride(PVDF)를 비롯하여 polysulfone(PSf), polytetrafluoroethylene(PTFE), polypropylene(PP)과 같은 물질전달 저항이 낮은 비대칭 중공사 막 소재가 연구되고 있다[47, 51, 52]. Table 3에는 상용화된 중공사 막 소재들을 나타내었다. 또한, 중공사막 접촉기는 중공사막 자체가 투과물질에 대해 특정한 선택성을 갖는 것이 아니고, 단지 기-액간의 접촉을 원활하게 해주는 매개체 기능만을 제공하므로 우수한 분리효율을 갖는 중공사막 접촉기를 구축하기 위해서는 공정개발과 함께 분리하고자 하는 물질에 선택적으로 작용하는 흡수제의 선정이 매우 중요하다. 기존 공정에서 이산화탄소 분리를 위하여 사용되어온 흡수제로는 순수물과 NaOH, carbonate 계열의 K_2CO_3 그리고 아민계열의 MEA, DEA 및 TEA 등이 있다. 화학적 흡수제는 이산화탄소와 가역적인 화학반응을

Table 3. Hollow fibers for membrane contactor

Manufacturer	Products	Hollow fibers
Celgard inc.	Liqui-Cel®	PP (Polypropylene)
Dainippon ink & chem. co.	SEPAREL®	PMP (Polymethylpenten)
Sumitomo electric ind.	Poreflon®	PTFE (Polytetrafluoroethylene)
Gore-tex	Gore-Tex®	PTFE (Polytetrafluoroethylene)
Membrana	Acculel®	PES (Polyethersulfone)
		PP (Polypropylene)
Millipore		PSf (Polysulfone), PTFE,
		PVDF (Polyvinylidene fluoride)
Mitsubishi	STERAPORE	PE (Polyethylene)

일으켜 복합화합물을 생성하며 반응이 없는 물리적 흡수제인 순수물에 비해 이산화탄소의 용해도가 크다는 장점이 있는 반면 아민계열 흡수제의 경우 장치의 부식 및 인체에 유독하다는 단점을 갖고 있다.

최근에는 기존의 분리공정에 비해 분리효율 및 경제성 등이 매우 우수할 것으로 기대되는 중공사막 접촉기와 흡수장치를 조합한 혼성시스템에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 이산화탄소 분리·회수 공정의 경우 일본의 미쓰비시 중공업과 동경전력이 공동으로 화력발전소(발전규모: 600 MW)에 혼성시스템을 구축하여 현재 운전 중에 있다.

4. 국내 연구 개발 현황

분리막법에 의한 분리기술은 1980년대에 국내에 도입되기 시작하여 현재 많은 연구가 진행되고 있으며 특히 수처리 공정 경우 이미 상업화되어 실제 공정에서 사용되고 있다. 이에 비해 기체분리를 위한 분리막 기술은 선진국에서는 상품개발을 통한 실용화 단계에 들어선 반면 국내에서는 아직 상업화가 미비한 실정이다. 특히 현재 지구 온난화 현상의 가장 큰 요인인 이산화탄소 분리를 위한 분리막 기술은 1990년대 초부터 한국화학연구원과 같은 몇몇 정부 출연연구소를 중심으로 일부 기업체와 대학에서 이산화탄소 분리를 위한 분리막 소재의 개발, 분리현상, 분리공정 개발과 같은 기초연구 및 응용기술에 대한 연구가 이루어져 왔다[53, 54]. 한국화학연구원(KRICT) 분리막다기능소재 연구센터에서는 이산화탄소 분리용 막으로서 다공성 세라믹 복합막, 고분자막 및 막접촉기에 관해서 폭 넓게 연구 검토해 왔으며, 그 결과들을 아래에 요약 정리하였다.

고온 배기가스로부터 직접 이산화탄소를 분리하기 위해 세라믹 복합막을 제조하였다. 침지 코팅법에 의해 지르코늄이 혼성된 polyzirconocarbosilane(PZC)을 알루미늄 지지체에 코팅한 후 300-450 °C에서 열분해하여 1 μm 정도의 두께를 갖는 무기막을 합성하였다. 150 °C에서 CO₂ 투과속도 및 CO₂/N₂ 분리계수는 각각 10⁻⁸ mol/m²·s·Pa, 5 정도였다[55]. 또한, 다공성 alumina 지지체에 졸-겔법에 의해 mesoporous γ-alumina를 중간층으로 도입한 후, tetraethoxysilane의 기상화합 증착법(CVD)에 의해 세공 크기가 정교하게 제어된 silica 박막을 코팅함으로써 균일한 양질의 고온 기체 분리용 세라믹 복합막 합성에 성공하였다(Fig. 8). 250 °C에서 CO₂ 투과속도는 4×10⁻⁸ mol/m²·s·Pa 이고, N₂ 및 CH₄에 대한 분리계수는 5-8 정도로 고온에서 안정된 분리성능을 나타냈으나, 실용화를 위해서는 선택 투과도가 10배 이상 개선되어야 하며 이에 대한 대책 기술 검토 및 모델화 연구가 병행되어야 할 것으로 사료된다[56].

이산화탄소를 효과적으로 분리 회수할 수 있는 고분자막 소재의 개발을 위해 상용 고분자에 비해 비교적 투과도와 선택도가 높은 수팽윤(water-swollen hydrogel)막 및 촉진수송막을 제조하였다[57, 58] 수팽윤막을 제조하는데 사용한 물질은 친수성 고분자로 기계적 성질이 우수

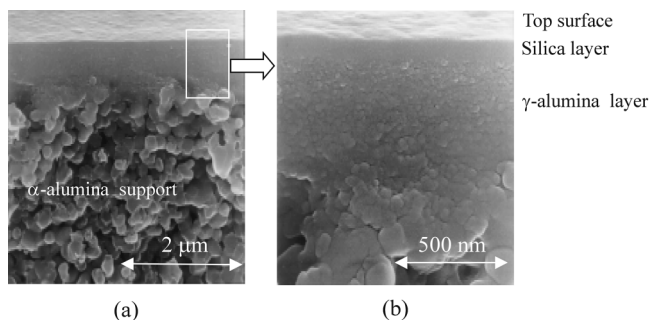


Fig. 8. SEM image of silica membrane formed in γ-alumina coated α-alumina support tube by CVD.

한 poly(vinyl alcohol)(PVA)과 sodium alginate(SA)를 사용하여 다공성 한외여과막 위에 dip-coating 하여 가교시킴으로써 제조하였다. 제조된 수팽윤막을 전자현미경으로 관찰한 결과 막 내의 SA 비율이 증가함에 따라 상분리가 일어남을 관찰할 수 있었다. 제조된 막의 기체 투과도는 SA 비율이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며 N₂의 투과도는 0.004-5.64×10⁻⁹ mol/m²·s·Pa 이었으며, CO₂ 투과도는 0.42-28.8×10⁻⁹ mol/m²·s·Pa 이었다. 또한 건조상태의 막에 비해 수팽윤성 복합막의 CO₂ 투과도는 1,000배 이상 향상됨을 알 수 있었다. 제조된 막의 선택도는 막 내에 SA의 양이 증가함에 따라 점차 감소하였다[57]. 촉진수송막은 이온성 고분자인 SA를 사용하여 막을 제조하고 여기에 이산화탄소의 이송체로 ethylenediamine(EDA)을 고정화함으로써 제조하였다. 제조된 막의 CO₂ 투과도는 막 내에 carrier 양이 증가함에 따라 증가하였으며 4.9-9.8×10⁻⁹ mol/m²·s·Pa 이었고 선택도는 7-20으로 carrier가 없는 막과 비교해 볼 때 2-10 배정도 향상되었다. 막을 통해 농축된 CO₂의 농도는 43.5-73.7%로 4.3-7.3 배로 농축된 CO₂를 얻을 수 있었다. 촉진수송막은 이산화탄소의 선택투과 성능의 장기 안정성 및 내구성에 있어서 실용화를 위한 연구가 더 진행되어야 할 것으로 생각된다. 이 외에도 상전이 공정에 의해 제조된 비대칭 다공성 PEI막의 표면을 염기성 수용액(NaOH)으로 처리함으로써 친수성 향상 및 막 표면 기공 크기 축소를 시도하였다[59]. 75 °C에서 N₂에 대한 CO₂의 분리계수는 20-30 정도로 크게 향상되었으나 CO₂ 투과도가 너무 낮았다.

또 다른 CO₂ 분리용 고분자막으로서 열가소성 polyurethane(PU)을 주 재료 사용하여 여기에 polyetherimide(PEI), polysulfone(PS₂) 등과 같은 엔지니어링 플라스틱을 블렌드함으로써 기체의 용해도 및 확산 속도를 개선하고자 하였다. 제조된 막의 CO₂ 투과도는 5-30 Barrer 이었으며 폴리우레탄 블렌드 막의 CO₂ 선택도는 15-28의 값을 나타내었다. CO₂ 선택도는 PEI/PU(15: 85 wt.%) 막의 경우가 가장 높은 선택도를 나타내었다[60]. Fig. 9에는 상용화된 고분자막과 본 연구실에서 개발한 이산화탄소 분리막의 선택 투과 거동을 비교하여 나타냈다. 일반적으로 이산화탄소 분리막의 실용화를 위해서는 CO₂ 투과도 300 Barrer, 선택도 50이상의 성능이 요구되는데, 본 연구실에서 개발한 분리막도 기존의 막에 비해 선택 투과도 성능면에서 상용화를 위한 가능성이 충분할 것으로 기대된다.

최근에는 실제 대단위 이산화탄소 분리공정에 적용 가능성이 높을 것으로 기대되는 흡수법을 개선한 분리막 접촉기-탈기 혼합 공정에 관한

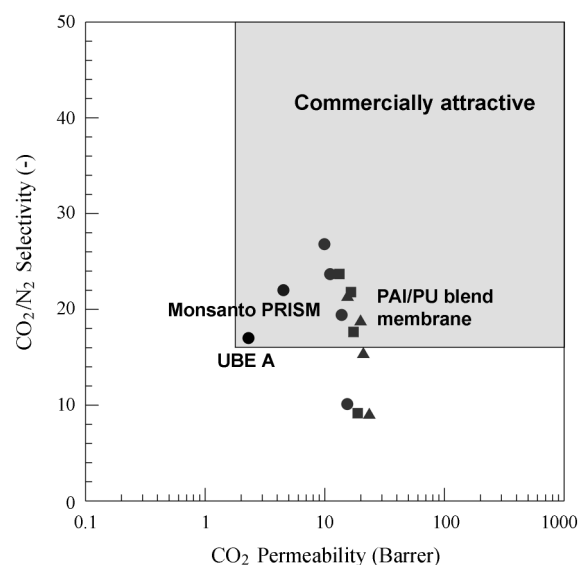


Fig. 9. Comparison of PAI/PU blend membranes with commercial gas separation membranes.

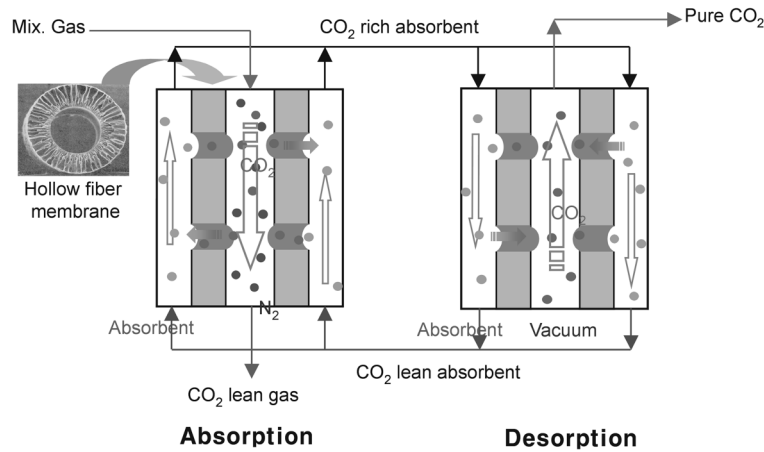


Fig. 10. Hollow fiber membrane contactor process for CO₂ recovery.

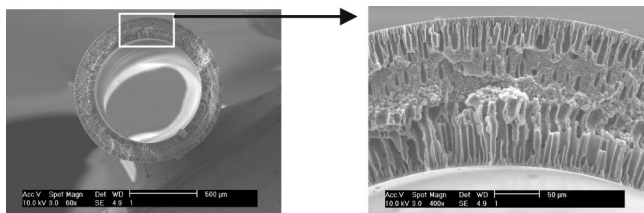


Fig. 11. SEM image of PVDF hollow fiber used as membrane contactor.

연구가 활발히 진행되고 있다[61-67]. Fig. 10에 나타난 것과 같이 다공성 고분자 중공사막의 기공을 통해서 흡수제와 혼합기체를 접촉시켜 이산화탄소를 흡수 제거하고, 다시 흡수제를 재생하는 순환식 분리막 접촉기 시스템을 구성함으로써 기존의 흡수법을 개선하였다. 분리막 접촉기로서 Fig. 11에 나타난 것과 같은 소수성이 좋은 비대칭 구조의 PVDF (polyvinylidene fluoride) 중공사막을 상전이에 의한 습식 방사법으로 제조하여 사용하였다. 기-액 접촉면적의 확대 및 계면에서의 안정성등에 의한 효율적인 물질전달을 고려하여 분리막 접촉기로서 가장 적합한 조건의 PVDF 중공사막을 제조하는데 성공하였다. Fig. 12에 나타난 것과 같이 PVDF 중공사막 접촉기는 기존의 흡수탑 및 다른 중공사막에 비해서도 단위 체적당 높은 이산화탄소 제거 효율을 나타내어, 성능 및 경제성 면에서도 유리할 것으로 기대된다. 현재, 대용량 배기가스 처리를

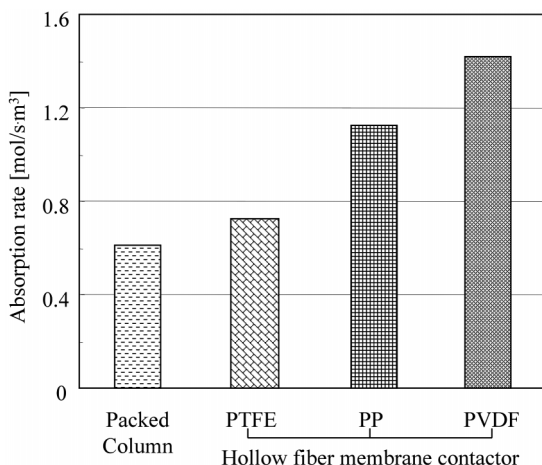


Fig. 12. CO₂ absorption rate per unit volume for absorber modules (Absorbent=monoethanolamine 5 wt%).

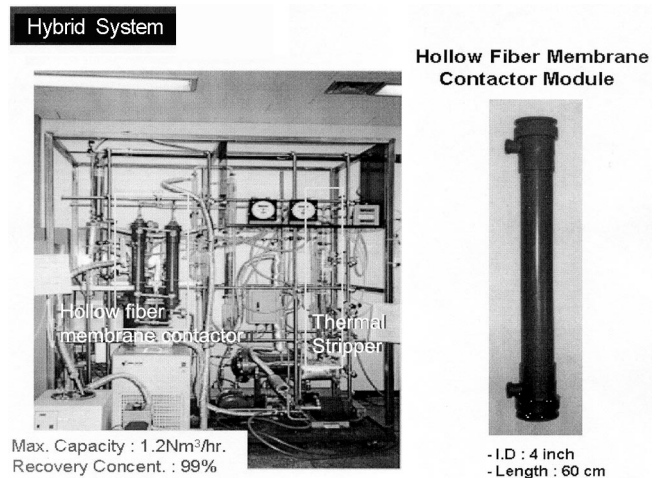


Fig. 13. Pilot plant set-up for hybrid process using hollow fiber membrane contactor.

위한 실증화 단계로 5 Nm³/h 처리규모의 pilot-plant를 건설하여 운전 중에 있으며(Fig. 13), 공정의 경제성 및 제거 효율을 향상시키기 위하여 중공사막의 장기 안정성을 고려한 고성능 흡수제 개발도 병행하고 있다[68, 69].

지난 10여 년간 한국화학연구원 분리소재연구센터에서의 이산화탄소 분리막 기술 연구는 관련 분야에 있어서 선진국 수준의 원천 핵심 기술을 확보하는데 성공하였으며, 향후 온실가스 저감을 위한 실용적인 기술로서 국내의 산업계의 기대에 부응할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구센터 외에도 국내 많은 연구자들이 분리막을 이용한 이산화탄소 분리기술 개발 연구에 참여하였다. Silica 및 alumina 계의 고온용 세라믹 분리막은 몇몇 대학에서 선행 연구로 진행되었지만 CO₂/N₂ 분리 계수가 10이하로 저조하였다[15, 16, 19, 20]. 최근에는 한양대에서 carbon-silica 계열의 유기 복합막을 개발하여, 실험실적인 수준이지만 CO₂ 투과도 200-300 Barrer, 선택도 50-70이상의 우수한 성능을 보고하였다[70]. 이산화탄소 분리용 고분자막은 KIST에서 polyimide막을 주로 연구하였으며, 분리 성능에 비해 투과도가 낮은 단점을 개선하기 위해 상전이법을 이용한 비대칭성 막을 제조하여 분리층의 초박막화를 시도하였다[71]. 또한, KAIST와 한국전력 연구원이 공동으로 1996년부터 1998년까지 이산화탄소 분리회수용 기술개발에 대한 연구가 수행되어, 에너지 절약형 복합 공정 중의 하나로 PTFE 중공사막 접촉기에 의한 이산화탄소 흡수 분리에 관하여 흡수제 개발과 함께 연구를 수행한 바

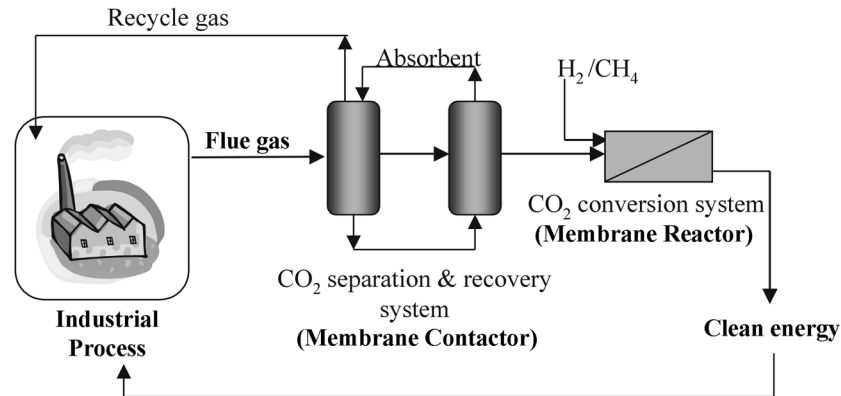


Fig. 14. Environmental friendly process for zero emission.

있다[72]. 그 밖에도 polysulfone 및 polyimide 계열의 중공사막 및 혼성 막분리 시스템을 이용한 이산화탄소 분리 회수 연구 결과가 보고되어 있다[73, 74].

한편, 대형 국책과제로는 G7 과제의 일환으로서 환경부 주관인 국가 선도기술 개발사업(온실기체 제어 및 이용기술)에서 분리막 기술을 이용한 이산화탄소 분리·회수 기술에 관한 다양한 연구가 1992년부터 1998년까지 정부 출연연구소와 대학에서 이루어졌다. 특히, 이 기간 동안 과기부, 환경부 및 산자부에서 총 102억 원 정도의 연구비를 투자하여 그동안 전무했던 이산화탄소 분리·회수·고정화기술의 기술을 마련하였다. 국가선도기술개발사업과는 별도로 1994년 말부터 추진 중인 청정에너지 기술개발 사업은 산업자원부의 지원으로 에너지관리공단 기술개발본부에서 주관하고 있는데, 이산화탄소 투과도 및 선택도가 우수한 복합막 소재를 개발하여, 향후 10년 이내에 모듈화 및 상용화(50 ton/day)를 목표로 하고 있다[75]. 현재 각 정부부처의 지원하에 출연연구소를 중심으로 대학 및 기업들이 적극 참여하고 있으며 따라서 이와 같은 분야에 대한 연구가 상당히 진전되어 향후 실제공정에 적용 가능한 이산화탄소 분리·회수 기술을 제공할 수 있으리라 사료된다. 특히, 2002년도부터는 정부 주도하에 ‘이산화탄소 처리 및 저감기술 개발’이라는 21세기 프론티어 연구개발 사업으로 확대 발전된 대형 국책 연구 프로젝트가 시작되어, 향후 10년간 1천억 이상의 연구비가 투입될 전망이다. CO₂ 처리를 위한 분리막 연구도 한층 더 발전될 것으로 기대된다.

5. 향후 전망

향후에는 기존의 CO₂ 분리기술의 단점을 보완할 수 있도록 두 개 이상의 분리기술을 복합한 분리시스템 기술로서 막/흡수, 막/PSA, PSA/심냉분리 등의 조합이 가능하며, 그 중에서도 에너지 소모, 공정설비 및 운전비, 그리고 분리효율 등을 고려할 경우 많은 전문가들에 의해 흡착 또는 흡수법과 분리막법의 혼성(hybrid)방식이 실제공정 적용 가능성이 높은 것으로 보고되었다(Table 4). 이산화탄소 흡수능력이 우수한 알칼리금속염 또는 아민 수용액 등의 흡수액을 소수성 막을 경계로 하여 이

산화탄소/질소 기체혼합물과 접촉시켜 이산화탄소를 선택적으로 흡수 분리하는 막흡수 접촉기, 2단 PSA(pressure swing adsorption)공정 대신에 1단을 막분리 공정으로 하고 2단을 PSA 공정으로 하는 막/PSA 공정, 또는 1단 PSA+2단 심냉법을 사용하는 PSA/심냉분리법 등의 혼성공정이 연구되고 있다. 또한, 현재 이산화탄소 분리·회수 공정 중 가장 널리 사용되어지고 있는 흡수법의 단점을 보완하기 위해 흡수장치인 충전탑(packed tower)을 분리효율이 높고 운전조건이 안전한 중공사막 접촉기로 대체하여 분리효율 및 경제성이 우수한 이산화탄소 분리·회수용 혼성시스템을 구축하는 연구도 진행되고 있다.

노르웨이의 Kvaerner Oil & Gas에서는 1998년 가을부터 막/흡수 접촉기를 이용하여 가스엔진 배가스(천연가스)를 2,610 kg/h 처리하여 85%의 CO₂ (195 kg/h)를 회수하고 있다. 일본의 중부전력에서는 PSA와 심냉법을 결합한 공정으로 12.6%의 CO₂가 포함된 연소배가스 40 Nm³/h를 처리하는 실험을 수행하여 액체 CO₂를 90% 회수율로 생산하였으며 이 때의 전력 원단위는 3.39 kW/Nm³ CO₂였다. 또한, 미쓰비시 중공업과 동경전력은 PTFE 중공사막 모듈의 막/흡수 접촉기를 이용하여 화력 발전소 배기 가스 중의 CO₂ 분리 제거에 관한 연구를 공동으로 수행하여, 6,000시간 이상 안정된 pilot plant 운전에 성공하였다.

국내에서 이산화탄소의 혼성 분리법에 관한 연구는 외국에 비해 많지는 않지만 에너지 절약형 대체 공정으로 막/흡수, 막/PSA법이 주로 연구되고 있다. 온실가스사업단 과제에서 화학연구원과 에너지연구원에서는 막흡수 접촉기 및 막/PSA 혼성공정의 가능성을 각각 연구 중에 있다. 현대중공업 및 두산중공업과 같은 기업체에서도 에너지 절약형 혼성 분리 시스템에 관심을 가지고 그 가능성을 검토해 왔으며, 막/PSA 혼성공정을 중심으로 연구하고 있다. CO₂ 회수에 관해서는, 현재 막보다 투과도가 5배정도 향상되면, 막의 가격면에서 경제성 있는 분리공정이 될 것으로 예측하고 있어 분리막의 성능 개선이 관건이라 할 수 있다.

연소배기 가스의 처리가 후처리 개념이라면, 전처리에 대해서도 검토가 되고 있다. 미래의 발전소는 가스 터빈이 주력이라고 한다면, 석탄의 가스화 직후에 오염 물질을 제거하는 방법이 제안되었다[76]. 가스화 후의 주성분인 H₂, CO, CO₂를 증증기를 이용한 shift 반응으로 H₂, CO₂

Table 4 Processes for carbon dioxide separation in power plant

Process	Efficiency (%)	Power cost (C/kWh)	Recovery cost (\$/CO ₂ -ton)	Recovery (%)
Absorption	29.1	7	30	80
Adsorption, PSA	28.5	11	60	95
TSA	29.5	18	170	70
Membrane	31.1	8	40	90
Hybrid (Membrane+Absorption)	29.7	7	30	80

RITE annual report (1993)

로 하고, 막 분리로 CO₂를 제거한 후 수소 연소에 의해 가스 터빈 발전을 하는 것이다. 여기에는 내열성이 우수한 수소 분리용 세라믹 막이 요구된다. 또한, 막 반응기(membrane reactor)를 이용하여 H₂S, NH₃와 같은 오염 물질을 수소로 전환시키거나, CO₂를 methanol, syngas등으로 전환시키는 것도 고려되고 있어, 고온 내열성 세라믹 막의 중요성이 증가하고 있다. 최종적으로는 zero-emission을 목표로 하여, Fig. 14와 같이 CO₂를 분리해서 유용한 물질로 자원화 하여 순환시키는 closed system을 구축하여 환경 친화적인 청정 생산 공정으로 발전하는 방향으로 연구가 나아가야 할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. Ihm, N., *Survey Report on New Technology Trends for Greenhouse Gas Reduction*, Korean Intellectual Properties Office (KIPO), Seoul (2001).
2. [http://co2.kemco.or.kr/\(2000\)](http://co2.kemco.or.kr/(2000)).
3. Noble, R. D. and Stern, S. A., *Membrane Separations Technology*, Elsevier, Netherlands, 683-684(1995).
4. Uhlhorn, R. J. R., Keizer, K. and Burggraaf, A. J., "Gas Transport and Separation with Ceramic Membranes. Part II. Synthesis and Separation Properties of Microporous Membranes," *J. Membrane Sci.*, **66**, 271-287(1992).
5. Kesting, R. E. and Fritzsche, A. K., *Polymeric Gas Separation Membranes*, John Wiley & Sons Inc. New York, 19-20(1993).
6. Brinker, C. J., Ward, T. L., Sehgal, R., Raman, N. K., Hietala, D. M., Smith, D. W., Hua, D. and Headleg, T. J., "Ultramicroporous Silica-Based Supported Inorganic Membranes," *J. Membrane Sci.*, **77**, 165-179 (1993).
7. Brinker, C. J., Sehgal, R., Hietala, L., Deshpande, D. M., Smith, D., Loy and Ashley, C. S., "Sol-Gel Strategies for Controlled Porous Inorganic Materials," *J. Membrane Sci.*, **94**, 85-102(1994).
8. Raman, N. K. and Brinker, C. J., "Organic Template Approach to Molecular Sieving Silica Membranes," *J. Membrane Sci.*, **105**, 273-279 (1995).
9. Tsai, C. Y., Tam, S.-Y., Lu, Y. and Brinker, C. J., "Dual-Layer Asymmetric Microporous Silica Membranes," *J. Membrane Sci.*, **169**, 255-268(2000).
10. Kusakabe, K., Kuroda, A., Murata, T. and Morooka, S., "Formation of a Y-Type Zeolite Membrane on a Porous α -Alumina Tube for Gas Separation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 649-655(1997).
11. Xiao J. and Wei, "Diffusion Mechanism of Hydrocarbons in Zeolite: I. Theory," *J., Chem. Eng. Sci.*, **47**, 1123-1141(1992).
12. Kapteijn, F., Bakker, W. J. W., Zheng, G., Poppe, J. and Moulijn, J. A., "Permeation and Separation of Light Hydrocarbons through a Silicalite-1 Membrane: Application of the Generalized Maxwell-Stefan Equations," *Chem. Eng. J.*, **57**, 145-153(1995).
13. Bakker, W. J. W., Kapteijn, F., Poppe, J. and Moulijn, J. A. "Permeation Characteristics of a Metal-Supported Silicalite-1 Zeolite Membrane," *J. Membrane Sci.*, **117**, 57-78(1996).
14. Uhlhorn, R. J. R., Keizer, K. and Burggraaf, A. J., "Gas Transport and Separation with Ceramic Membranes. Part I. Multilayer Diffusion and Capillary Condensation," *J. Membrane Sci.*, **66**, 259-269(1992).
15. Cho, Y.-K., Han, K. and Lee, K.-H., "Separation of CO₂ by Modified γ -Al₂O₃ Membranes at High Temperature," *J. Membrane Sci.*, **104**, 219-230(1995).
16. Hyun, S. H., Jo, S.-Y. and Kang, B.-S., "Surface Modification of γ -Alumina Membranes by Silane Coupling for CO₂ Separation," *J. Membrane Sci.*, **120**, 197-206(1996).
17. Japan Fine Ceramics Center: Report on Carbon Dioxide Recovery and Utilizing Technology(1997).
18. Sea, B.-K., Kusakabe K. and Morooka, S., "Pore Size Control and Gas Permeation Kinetics of Silica Membranes by Pyrolysis of Phenyl-Substituted Ethoxysilanes with Cross-Flow through a Porous Support Wall," *J. Membrane Sci.*, **130**, 41-52(1997).
19. Kim, S.-S., Choi, H.-C., Park, T.-O., Kim, T.-K. and Sea, B., "CO₂ Separation Using Surface Modified Silica Membrane," *J. Korean Env. Sci. Soc.*, **9**, 311-318(2000).
20. Kim, S.-S., Sea, B., Lee, Y.-B., Kim, T.-O. and Park, H.-C., "Preparation of Silica Membrane by CVD of Phenyl-Substituted Methoxysilane and CO₂ Separation," *Korean J. Mater. Res.*, **11**, 622-624(2001).
21. Okui, T., Saito, Y., Okubo, T. and Sadakata, M., "Gas Permeation of Porous Organic/Inorganic Hybrid Membranes," *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **5**, 127(1995).
22. Hayashi, J., Yamamoto, M., Kusakabe, K. and Morooka, S., "Effect of Oxidation on Gas Permeation of Carbon Molecular Sieving Membranes Based on BPDA-pp'ODA Polyimide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2134-2140(1997).
23. Kawakami, H., Mikawa, M. and Nagaoka, S., "Formation of Surface Skin Layer of Asymmetric Polyimide Membranes and Their Gas Transport Properties," *J. Membrane Sci.*, **137**, 241-250(1998).
24. Maier, G., Wolf, M., Bleha, M. and Pientka, Z., "Gas Permeabilities of Polymers with Indan Groups in the Main Chain: 2. Polyimides," *J. Membrane Sci.*, **143**, 115-123(1998).
25. Suzuki, H., Tanaka, H., Kita, H., Okamoto, K., Hoshino, T., Yoshinaga, T. and Kusuki, Y., "Preparation of Composite Hollow Fiber Membranes of Poly (ethylene oxide)-Containing Polyimide and Their CO₂/N₂ Separation Properties," *J. Membrane Sci.*, **146**, 31-37(1998).
26. Stern S. A., Mi, Y. and Yamamoto, H., "Structure/Permeability Relationships of Polyimide Membranes: Applications to the Separation of Gas Mixtures," *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys.*, **27**, 1887-1909(1989).
27. Coleman, M. R., "Isomeric Polyimides Based on Fluorinated Dianhydrides and Diamines for Gas Separation Applications," *J. Membrane Sci.*, **50**, 285-297(1993).
28. Li, J., Wang, K., Nagai, T., Nakagawa, T. and Mau, A., "Effect of Polyethyleneglycol (PEG) on Gas Permeabilities and Permselectivities in its Cellulose Acetate (CA) Blend Membranes," *J. Membrane Sci.*, **138**, 143-152(1998).
29. Ismail, A. F. and Shilton, S. J., "Polysulfone Gas Separation Hollow Fiber Membranes with Enhanced Selectivity," *J. Membrane Sci.*, **139**, 285-286(1998).
30. Shah, V. M., Hardy, B. J. and Stern, S. A., "Solubility of Carbon Dioxide, Methane, and Propane in Silicone Polymers. Effect of Polymer Backbone Chains," *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys.*, **31**, 313-317(1993).
31. Erb, A. J. and Paul, D. R., "Gas Sorption and Transport in Polysulfone," *J. Membrane Sci.*, **8**, 11-22(1981).
32. Chiou, J. S. and Paul, D. R., "Gas Permeation in Miscible Blends of Poly (methyl methacrylate) with Bisphenol Chloral Polycarbonate," *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2935-2953(1987).
33. Hellums, M. W., Koros, W. J. and Schmidhauser, J. C., "Gas Separation Properties of Spirobiindane Polycarbonate," *J. Membrane Sci.*, **67**, 75-81(1992).
34. McHattie, J. S., Koros, W. J. and Paul, D. R., "Gas Transport Prop-

- erties of Polysulphones: 2. Effect of Bisphenol Connector Groups," *Polymer*, **32**, 2618-2625(1991).
35. Aitken, C. L., Koros, W. J. and Paul, D. R., "Gas Transport Properties of Biphenol Polysulfones," *Macromolecules*, **25**, 3651-3658(1992).
 36. Aitken, C. L. and Paul, D. R., "Gas Transport Properties of Poly (arylether bissulfone)s and Poly (arylether bisketone)s," *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys.*, **31**, 983-989(1993).
 37. Hirayama, Y., Kase, N., Tanihara, Y., Sumiyama, Y., Kusuki, Y. and Haraya, K., "Permeation Properties to CO₂ and N₂ of Poly (ethylene oxide)-Containing and Crosslinked Polymer Films," *J. Membrane Sci.*, **160**, 87-99(1999).
 38. Hirayama, Y., Kazama, S. and Kamizawa, C., "Novel Membranes for Carbon Dioxide Separation," *Energy Conv. & Managn.*, **36**, 435-438 (1995).
 39. Haraya, K., "Membrane Processes for a Countermeasure of Air Pollution and Green House Effect," *Membrane*, **20**, 10(1995).
 40. Suzuki, H., Tanaka, H., Kita, H., Okamoto, H., Hoshino, T., Yoshinaga, T. and Kusuki, Y., "Preparation of Composite Hollow Fiber Membranes of Poly (ethylene oxide)-Containing Polyimide and Their CO₂/N₂ Separation Properties," *J. Membrane Sci.*, **146**, 31-37(1998).
 41. Matsuyama, H., Teramoto, M., Sakakura, H. and Iwai, K., "Facilitated Transport of CO₂ through Various Ion Exchange Membranes Prepared by Plasma Graft Polymerization," *J. Membrane Sci.*, **117**, 251-260 (1996).
 42. Zhang, W.-Z., Nodera, M., Satoh, A. and Komiyama, J., "Effects of Nonvolatile Additives on Permeabilities of O₂ and N₂ through Water-Swollen Poly (vinyl alcohol) Membranes," *J. Membrane Sci.*, **35**, 311-324 (1998).
 43. Nakabayashi, M., Okabe, E., Fujisawa, Y., Hirayama, S., Kazama, N., Matsumiya, K., Takagi, H., Mano, K., Haraya, K. and Kamizawa, C., "Carbon Dioxide Separation through Water-Swollen-Gel Membrane," *Energy Conversion & Management*, **36**, 419-422(1995).
 44. Hendriks, C., *Carbon Dioxide Removal from Coal-Fired Power Plants*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 63-64(1994).
 45. Kreulen, H., Smolders, C. A., Versteeg, G. F. and van Swaaij, W. P. M., "Microporous Hollow Fibre Membrane Modules as Gas-Liquid Contactors. Part 1. Physical Mass Transfer Processes," *J. Membrane Sci.*, **78**, 197-216(1993).
 46. Yang, M.-C. and Cussler, E. L., "Designing Hollow-Fiber Contactors," *AIChE J.*, **32**, 1910-1915(1986).
 47. Rangwala, H. A., "Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Solutions Using Hollow Fiber Membrane," *J. Membrane Sci.*, **112**, 229-240 (1996).
 48. Gabelman, A. and Hwang, S.-T., "Hollow Fiber Membrane Contactors," *J. Membrane Sci.*, **159**, 61-106(1999).
 49. Teramoto, M., Matsuyama, H., Yamashiro, T. and Okamoto, S., "Separation of Ethylene from Ethane by a Flowing Liquid Membrane Using Silver Nitrate as a Carrier," *J. Membrane Sci.*, **45**, 115-136(1989).
 50. Shelekhim, A. B. and Beckman, I. N., "Gas Separation Processes in Membrane Absorber," *J. Membrane Sci.*, **73**, 73-85(1992).
 51. Nishikawa N., Ishibashi, M., Ohta, H., Akutsu, N., Matsumoto, H., Kamata, T. and Kitamira, H., "CO₂ Removal by Hollow-Fiber Gas-Liquid Contactor," *Energy Conversion & Management*, **36**, 415-418(1995).
 52. Li, K. and Teo, W. K., "Use of Permeation and Absorption Methods for CO₂ Removal in Hollow Fiber Membrane Modules," *Sep. and Purif. Tech.*, **13**, 79-88(1998).
 53. Lee, K.-H., "Membrane Separation of Carbon Dioxide," *Membrane J.*, **4**, 78-84(1994).
 54. Kim, J.-H., Rhim, J. W. and Lee, S.-B., "Research Trend of Membrane Technology for Separation of Carbon Dioxide from Flue Gas," *Membrane J.*, **12**, 121-142(2002).
 55. Kang, P. H., Lee, K.-W. and Yang, H. S., "Study on the Preparation of Inorganic Composite Membrane and Characteristics of Gas Separation of Zirconium Modified Polycarbosilane via Pyrolysis," *Korean J. Ind. & Eng. Chem.*, **10**, 1099-1103(1999).
 56. Sea, B. and Lee, K.-H., "Molecular Sieve Silica Membrane Synthesized in Mesoporous Gamma-Alumina Layer," *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **22**, 1400-1402(2001).
 57. Park, Y.-I. and Lee, K.-H., "Preparation of Water-Swollen Hydrogel Membranes for the Separation of Carbon Dioxide," *J. Ind. Eng. Chem.*, **5**, 235-239(1999).
 58. Park, Y.-I. and Lee, K.-H., "Preparation of Water-Swollen Hydrogel Membranes for Gas Separation," *J. App. Polymer Sci.*, **80**, 1785-1791 (2001).
 59. Jurn, D.-G., Park, Y.-I. and Lee, K.-W., "Gas Permeation Characteristics of Surface-Modified Polyetherimide Membranes," *Korean J. Ind. & Eng. Chem.*, **11**, 34-39(2000).
 60. Kim, M.-J., Park, Y.-I., Sea, B., Youm, K.-H. and Lee, K.-H., "Morphology and CO₂ Transport Properties of Polyurethane Blend Membranes," *J. App. Polymer Sci.*, in press(2003).
 61. Chun, M.-S. and Lee, K.-H., "Analysis on a Hydrophobic Hollow-Fiber Membrane Absorber and Experimental Observations of CO₂ Removal by Enhanced Absorption," *Sep. Sci. & Tech.*, **15**, 2445-2466 (1997).
 62. Cho, I.-K., Lee, Y.-T., Park, Y.-I. and Lee, K.-H., "Preparation of Absorption Behavior of Carbon Dioxide on Membrane Contactor," *Membrane J.*, **10**, 39-46(2000).
 63. Lee, Y.-H., Park, Y.-I., Jeon, D.-G. Lee, Y.-T. and Lee K.-H., "Separation of Carbon Dioxide by Circulatory Hollow Fiber Membrane Contactor," *HWAHAK KONGHAK*, **38**(1), 32-37(2000).
 64. Yeon, S.-H., Sea, B., Park, Y.-I. and Lee, K.-H., "Carbon Dioxide Recovery Using Membrane Contactor-Stripper Hybrid Process," *HWAHAK KONGHAK*, **39**(6), 709-714(2001).
 65. Kang, M.-S., Moon, S.-H., Park, Y.-I. and Lee, K.-H., "Development of Carbon Dioxide Separation Process Using Continuous Hollow-Fiber Membrane Contactor and Water-Splitting Electrodialysis," *Sep. Sci. & Tech.*, **37**, 1789-1086(2002).
 66. Lee, Y.-T., Park, Y.-I., Lee, K.-H. and Noble, R., "Analysis of CO₂ Removal by Hollow Fiber Membrane Contactors," *J. Membrane Sci.*, **194**, 57-67(2001).
 67. Yeon, S.-H., Sea, B., Park, Y.-I. and Lee, K.-H., "Determination of Mass Transfer Rates in PVDF and PTFE Hollow Fiber Membranes for CO₂ Absorption," *Sep. Sci. Tech.*, **38**, 271-293(2003).
 68. Park, S.-B., Shim, C.-S., Lee, H. and Lee, K.-H., "Solubilities of Carbon Dioxide in the Aqueous Potassium Carbonate and Potassium Carbonate-Poly (ethylene glycol) Solutions," *Fluid Phase Equilibria*, **134**, 141-149(1997).
 69. Yeon, S.-H., Sea, B., Park, Y.-I. and Lee, K.-H., "Carbon Dioxide Absorption of Alkanolamine Aqueous Solution in PVDF and PP Hollow Fiber Membrane Contactor," *Korean J. Ind. & Eng. Chem.*, **13**, 787-792(2002).
 70. Kim, J.-H., Ha, S.-Y. and Lee, Y.-M., "Gas Permeation of Poly

- (amide-6-*b*-ethylene oxide) Copolymer," *J. Membrane Sci.*, **190**, 179-193 (2001).
71. Yong, H. H., Park, H.-C., Kang, Y.-S., Won, J. and Kim, W.-N., "Zeolite-Filled Polyimide Membrane Containing 2,4,6-Triaminopyrimidine," *J. Membrane Sci.*, **188**, 151-163(2001).
 72. Kim, Y.-S. and Yang, S.-M., "Absorption of Carbon Dioxide through Hollow Fiber Membranes Using Various Aqueous Absorbents," *Sep. & Purif. Tech.*, **21**, 101-109(2000).
 73. Hahm, M.-K., Sohn, W.-I., Lee, Y.-T., Kim, I.-H. and Lee, S.-B., "Preparation of Asymmetric Polyethersulfon Membrane and Its Gas Separation Performance," *Membrane J.*, **10**, 130-138(2000).
 74. Ahn, J. S. and Lee, S. M., "A Study on the Separation Characteristics of CH₄-CO₂ Mixed Gas by Polyimide Hollow Fiber Membrane," *HWAHAK KONGHAK*, **34**(6), 675-682(1996).
 75. Woo, K., Hwang, J. D., Jeong, S. Y. and Jang, G. H., "Analysis of the Abroad and Domestic Research Trends on Climate Change and Its Economical Effect on the Power Plant," *Clean Tech.*, **7**, 43-49(2001).
 76. Takeuchi, M., Matsumiya, N. and Niwa, S., *Greenhouse gas control technology; study on CO₂ global recycling system*, Elsevier Science Ltd., Netherlands, 433-438(1999).