

이산화탄소(CO₂)의 정제(Purification)

이상덕
대덕 공업

Purification of carbon dioxide

SangDuck Lee
Dae duk chemical

1. 서론

이산화탄소(Carbon Dioxide)란 탄소(Carbon)와 산소(Oxygen)의 화합물(Compound) - 무게비율:27.3%대 72.7% - 이며, 기체를 탄산가스라고도 하는데 이는 공기 중에 0.03%로 미세하게 존재하고 공기보다 약 1.5배 무거우며, 액체 또는 액화상태(Liquid or Liquefied CO₂)상태 또는 고체형태(Dry Ice)로도 존재하며 실온 및 대기압에서는 무색, 무취의 불연성 가스이다. 그 용도로는

- 1) 액체탄산(L-CO₂)에 있어서는 식품 음료용으로 맥주 및 탄산음료의 식품 첨가물로서, 공용으로는 Inert Gas로서 용접 및 소화, 탱크 Purge Gas용, 급속 냉각제, 주물공업의 이형제, 산화방지제, 가연성 위험물 저장탱크의 Sealing 용, CO₂ gas laser 추진용으로 사용되며, 농업용으로는 식물 성장 촉진제, 곡물의 저장, 감의 탄닌산 제거(당도유지), 채소와 과일의 저온 저장용-CA(Controlled Atmosphere) Storage, 의약품용으로는 국소 마취제, 살충제, 소독가스(E.O 와 혼합가스), 인큐베이터용으로, 기타 용도로 수처리 및 폐수처리-pH control(염색단지, 댐과 터널 공사장), 담배의 Puffing, 가축(돼지, 닭, 양, 염소 등)의 도살, 분부기 추진용(화장품, 의약품, 살충제 등)으로 사용하며,
- 2) 고체 탄산(Dry Ice)에 있어서는 보냉용(빙과류, 식품, 의약품, 혈액 등)과 분위기 가스 연출용, 고압 분사 세척(Blast Cleaning)용, 압력탱크의 내압 시험 등으로 사용되고 있으며,
- 3) 기체 탄산(Gaseous CO₂)에 있어서는 탄산바륨(Barium Carbonate)생산시 원료용과 MDI 및 MDF 생산시 필요한 CO로의 환원용으로 사용되고 있다.

2. 원료공급원별 CO₂ 발생현황

상업적으로 이용 가능한 조(粗)탄산가스 공급원(Unrefined Carbon Dioxide Gas Sources)은 전세계적으로 다음과 같이 대략 8가지가 있다.

- 1) 코크스 제조용 가마, 천연가스 등의 연소과정에서 발생하는 가스(Combustion gases)
- 2) 암모니아 생산공정(NH₃ production plant)에서 발생하는 부산물 가스
- 3) 수소생산공정(H₂ plant)에서 발생하는 부산물 가스
- 4) 지하 광천에서 발생하는 가스
- 5) 석유화학 산화에틸렌(E.O)생산공정에서 발생하는 가스
- 6) 주정발효공정(Fermentation processes)에서 발생하는 가스
- 7) 석회석 연소과정(Burning of limestone)에서 발생하는 부산물 가스
- 8) 제강공정의 고로(Blast furnace)에서 발생하는 부산물 가스 국내 원료 탄산가스 공급원으로는 1)암모니아 생산공정, 2)수소 생산공정, 3)석유화학 E.O.생산공정, 4)주정발효공정이 있다.

3. CO₂의 정제

1) 정제의 필요성

일반적으로 공정가스의 정제의 필요성은 생산업체의 주공정상 촉매의 보호와 생산설비 및 장비의 부식방지에 있으며, 식품첨가물로서의 CO₂의 경우에는 국민 건강을 보호하기 위해 발암 및 인체 유해 물질에 관한 국제보건기구나 관계당국의 허용기준치 이내의 순도 유지와 맥주나 탄산음료회사의 자사 제품에 대한 보존과 각사 특유의 맛(향미)의 품질유지를 위한 기준치에 부합되는 CO₂ 생산업체에 의한 CO₂ 순도의 유지를 하는데 있다.

일부 맥주회사는 자사제품의 품질관리를 위해 일반적인 허용 기준치보다 강화된 자체 품질 기준을 정하기도 한다. 예를 들면, 미국의 Miller 맥주회사는 맥주 제조시 생성되거나 첨가되는 CO₂내에 함유된 O₂허용기준치는 10ppm 이내로 하고 있으며, 맥주내에 용존된 O₂기준치는 50내지 70ppb로 하고 있다. 또한 미국의 Cock나 Pepsi와 같은 탄산음료 회사들도 COS(황화카보닐)의 경우 제품의 맛에 지대한 영향을 미치고 있으므로 납품되는 액체탄산(L-CO₂)의 COS 함량이 규격을 벗어나지 않도록 CO₂ 공급업체로 하여금 특별 품질 관리를 요구하고 있으며 그 허용기준치도 최근 0.5ppm에서 0.2ppm으로 더욱 강화 시켰다.

국민 건강과 관련하여, 근간에 국내 각종 “매스컴”을 통하여 기 보도된 바와 같이 작년 6월 영국의 한 CO₂ Maker(Terra Nitrogen Co.)의 Severnside 공장에서 생산된 L-CO₂가 Distributors(BOC, Messer UK, Hydrogas)를 통하여 음료 회사에 납품되어 제조된 탄산 음료 속에 발암 물질의 하나인 “벤젠”(C₆H₆)성분이 시험 분석에서 검출되어 시판 중이던 관련 탄산음료 제품을 전량 수거(Recall), 폐기한 사건이 발생되어 국내에서도

식, 음료용으로 공급되는 CO₂는 공업용의 그것과는 완전 차별하여 용도 구분의 필요성이 제기됨에 따라 국민건강과 직결되는 음료용 CO₂의 엄격한 품질관리를 위하여 CO₂ 정제의 필요성이 강조되고 있다.

2)정제 시설

가)CO₂의 원료 가스 공급원의 정제설비

CO₂의 원료가스 공급원(Raw CO₂ Gas Sources)인 주공장의 공정(수소, 암모니아 등)에서 자체적으로 정제시설을 갖추고 있다. 주원료인 Methane 이나 Naphtha인 Hydrocarbon 에 함유된 Sulfur 등의 불순물을 제거하기 위해서다. 즉 촉매의 Selectivity 나 Activity를 보장하고 생산 설비를 보호(부식 방지)하기 위해 공정상의 가스 흐름 속에 함유된 불순물을 제거할 필요가 있는 것이다. 이를 위해 접촉 개질(Catalytic Reforming)의 공정을 거치는데, 접촉 개질이란 고온하에 촉매를 이용 Hydrocarbon을 Steam과 반응시킴을 말하는데 이때 Sulfur를 포함한 대부분의 불순물이 제거된다. L-CO₂ 의 제조공정에서도 CO₂의 정제를 위한 설비가 아래와 같이 추가로 요구된다.

나) L-CO₂ 공장의 정제설비

- ① 수세정기(Water Scrubber)
세정수로서 원료가스를 처리(수용성 가스 처리)함.
- ② 활성탄 정제탑(Activated Carbon Tower)
냄새를 제거하고, 일부 불순물을 제거함. 특히, H₂S, COS, CS₂ 와 같은 유기 황화합물 등과 벤젠과 E.O 등의 불순물의 대부분을 제거하기에는 효과적임. 매 8시간 건조 및 탈취의 Regeneration을 위한 교대운전을 하자면 최소한 2기가 필요함.
- ③ 건조기(Dryer, Alumina Gel)
제습 장치로 수분을 제거함(10ppm 이하), 건조기 상단에 Wire Mesh 설치하여 Alumina Gel 이 다음 Flow 로 진행하는 것을 막음.
- ④ L-CO₂ Stripper Reboiler
L-CO₂는 Reboiler 로 모이고 혼합가스(불응축가스 및 기체 CO₂ 가스)는 대기로 방출시킴.
- ⑤ 수분리기(Water Separator)
수분을 분리 제거함.
- ⑥ 과망간산칼륨 세정기(Potassium Permanganate Scrubber, KMnO₄용액)
주로 산화성 이물질(Oxidizable Foreign Material)을 제거함
- ⑦ 암모니아 응축기(NH₃ Condenser)
불응축가스(Non-condensable Gas)를 제거함

다) 정제의 방법과 한계

(1) 정제의 방법

주공정에서 상이하게 부생되는 원료 CO₂가스의 종류에 따라 CO₂내에 함유된 모든 불순물(Impurities)을 특정 기준치 이내로 정제한다는 것은 기술적인 난점과 경제적인 면에서 상당한 부담이 따름. 주로 문제가 되고 있는 가스 공정상의 불순물의 일반적인 정제 방법은 다음과 같다.

① 황화합물(Sulfur Compounds)의 제거

황을 포함하지 않은 불순물은 Scrubbing(Dry or Wet) 또는 Condensing 으로 제거하며, 황이 포함된 유기 황화합물(H₂S, COS, Mercaptans 등)의 제거에는 화합물의 성분 종류에 따라 처리방법이 상이하다.

a. 황화수소(H₂S)의 제거

- Caustic Solution (10%~15% 수용된 Sodium Hydroxide의 용액)처리
- MEA(Monoethanamine)흡수제 처리
- 20%~30% Diethanolamine(에탄올아민)흡수제 처리
- Dry Box 또는 Liquid Purification(Absorbing 용액 : Soda Ash, Ammonia)
- Potassium Ferrocyanide(페로시아나화칼륨) 용액 K₃[Fe(CN)₆] 처리
- Iron Oxide 사용

b. Mercaptans 의 제거 - 악취 나는 유기 황화합물

- Activated Charcoal 사용
- 20% 수용된 Sodium Hydroxide의 용액 처리
- 흡착제 Silica Gel 및 Molecular Sieves(Synthetic Zeolite)등사용

c. 황화카보닐(COS)의 제거 - 탄산 음료의 맛에 지대한 영향이 있음.

- 20%~30% Diethanolamine (에탄올아민, 디에타놀아민)용액사용
- 산화이연 (Zinc Oxide)사용
- 흡착제 Molecular Sieves 사용
- Oxidation Via Ozone Generation or UV 활용.

d. H₂S 이외의 유기 황화합물의 제거

- Hot Potassium Carbonate(K_2CO_3 , 탄산칼슘)
- 고온에서의 유기 황화합물을 H_2S 나 SO_2 로 전환(금속 촉매 사용)
- Adsorption by Solids or Resorption(활성탄소와 Silica Gel 사용)

e. 소규모 Sulfur 제거 공정에는

- Activated Charcoal Filtering
- Oil Scrubbing Tower
- Catalyst Process : 황산 마그네슘(Magnesium Sulfate)과 산화아연(Zinc Oxide)으로 구성된 촉매이용

② 산화에틸렌(E.O., 불포화성 탄화수소)의 제거 - 추정 발암물질

CO_2 의 압축공정시 E.O.(Unsaturated Hydrocarbon)제거를 위해서는 순도 99%의 산소를 압축된 CO_2 와 같이 E.O 반응 탑으로 보낸 후 예열 과정을 거친 $300^\circ C$ 로 가열, 촉매에 의한 화학적 반응을 통해 E.O 와 Ethylen을 연소시켜 제거할 수 있음. 이 경우 아래와 같은 별도시설과 상당한 정제 비용이 소요됨.

- 산소공급 System : 배관 및 공급 안전 장치.
- 폐열회수냉각기, 수분리기, 반응탑 및 가스 열교환기 등
- 촉매 반응로(백금 등)
- Blower
- Boiler

③ 벤젠(C_6H_6 , benzene, 방향족 탄화수소)의 제거 - 발암물질

- Recover in light oil fraction by (a) scrubbing gas with high boiling petroleum or creosote solvents, (b) adsorption on beds of granular active solids, or (c) compression and cooling
- MSC(Molecular Sieving Carbon)에 의한 벤젠(Aromatic Hydrocarbon)흡착(Adsorption)
- L- CO_2 생산공정에서는 활성탄소탑(Activated Carbon Tower)이 활용될 수 있겠으나, 10ppb 이하 수준의 저농도 제거는 불가능하며 원료 한산가스 공급원의 주공정의 탈황과 접촉개질(Catalytic Reforming)공정에서 처리되어야 할 것이거나 주공정의 설비 능력 정도에 따라 벤젠 제거 처리의 한계에 차이가 있음.

(2)정제의 한계

상기한 바와 같은 정제 방법에 의하더라도 CO₂ 정제 설비 전문회사인 미국의 BVPL 사의 전문 공정 요원들의 기술적 자문에 의하면 CO₂내에 함유된 불순물 성분에 따라 0.1 내지 200ppb(v/v) 수준의 기준치 이내로의 정제를 한다는 것은 기술적으로 거의 불가능하며, 일부 성분에 대하여 가능하다고 하더라도 추가 설비를 위한 막대한 투자가 소요됨으로 비용(cost)면에서 엄청난 부담을 안게 된다. 따라서 향후, 현재도 진행되고 있는 CO₂ 정제에 관한 기술적 진보(Technical Advance)에 기대할 수밖에 없는 상황이다.

4. 결론

미국의 식품 의약청(FDA)은 CO₂의 식품등급(Food Grade)규격을 계속 강화시키고 있으며, 선진 각국에서는 식품 첨가물에 대하여도 규정된 품질 기준에 적합하도록 제조방법, 시설 및 관리 방법을 규정하는 GMP(Good Manufacturing Practices : 우수 제품 제조 품질 관리 기준)제도를 시행하고 있다. 따라서 식품 첨가물의 하나인 CO₂도 당연히 포함, 적용되고 있다. 이 제도는 세계 보건 기구(WTO)가 권장하고 있으며 우리나라는 현재 원료 의약품 및 완제품에 대해서만 이 GMP(KGMP - 1997 제정, 공포)제도를 시행하고 있다.

맥주 및 탄산음료의 Bottlers에게 식품 첨가물로서 CO₂를 납품하는 우리 탄산업체는 수요 업체와 함께 상기한 “벤젠”사건을 자성의 계기로 삼아 스스로 공업용과 완전 차별화하여 식음료용으로서의 CO₂에 대한 철저한 품질 관리로 소비자 건강관리에 각별한 관심을 기울여야 할 것이다. 이는 국민 보건관리(For Public Health)면에서 뿐만 아니라 기업의 이미지 통합과 홍보관리(For Corporate image, Identity & Publicity)차원에서 아주 중요하다. 이미 한국에 진출하고 있는 Cock사는 국내 CO₂ 납품 업체로 하여금 전 생산 공정에 관하여 “통계적 공정관리”제도(SPC System)를 도입, Database의 구축을 적극 권장하고 있는 실정이다. 이는 수요처가 향후 인터넷 사이트나 LAN(지역내 통신망)을 통하여 공급처의 공정별 품질 관리를 직접 챙기겠다는 의지로 간주된다.

개방화 시대에 맥주 및 탄산 음료의 국제거래와 관련하여 선진국 기업과 경쟁할 수밖에 없는 현실 속에서 탄산 업계는 각 사가 상호 정보 교환과 탄산 조합을 통하여 CO₂와 관련된 선진 정제 기술을 포함한 각종 정보를 수집, 미국 FDA에 의한 품질 기준 강화와 GMP 제도에 대한 대비를 단계별로 철저히 해 나가야 할 것이다.