

③ 연소전 탈탄소화

CO₂ 회수비용 최소화 한다

글 | 백점인 _ 한국전력공사 전력연구원 선임연구원 perbaek@kepco.co.kr

연소전 CO₂ 회수는 탄소질 연료를 H₂와 CO₂로 전환시킨 후 CO₂를 회수하는 기술로 높은 CO₂ 농도와 압력으로 인해 CO₂ 분리가 용이하고, 장치를 소형화할 수 있으며, 다양한 기술을 적용할 수 있고, CO₂ 압축비용 절감 등을 통한 CO₂ 회수비용 저감이 가능하다. <그림1>은 CO₂ 농도 증가에 따라 CO₂ 회수비용이 낮아짐을 보여주고 있다.

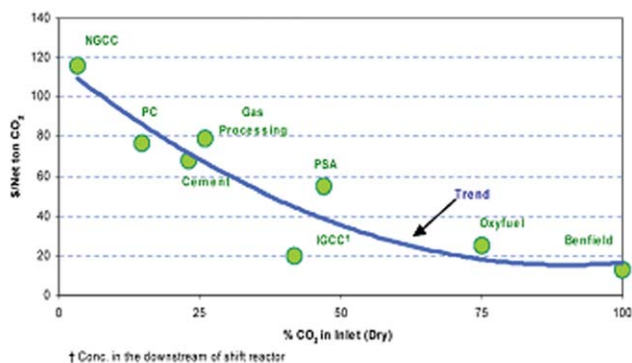
연소전 CO₂ 회수의 주요 대상은 석탄가스화복합발전(IGCC)이다. IGCC는 CO₂ 회수를 고려하지 않는 경우 현재 석탄화력발전의 주종을 이루고 있는 미분탄 연소 발전소에 비해 설비투자비와 발전 원가가 비싸기 때문에 큰 이점이 없다. 하지만 CO₂ 회수를 고려하는 경우는 CO₂ 회수비용, 발전원가, 설비투자비, 오염물질 배출 등 여러 가지 면에서 유리하기 때문에 차세대 석탄발전으로 각광받고

있다. 미국 DOE에서는 CO₂ 회수에 따른 전력당가 상승 억제 목표를 연소 후 회수의 경우 20%로 잡고 있는 반면 연소 전 회수는 10%로 잡고 있다.

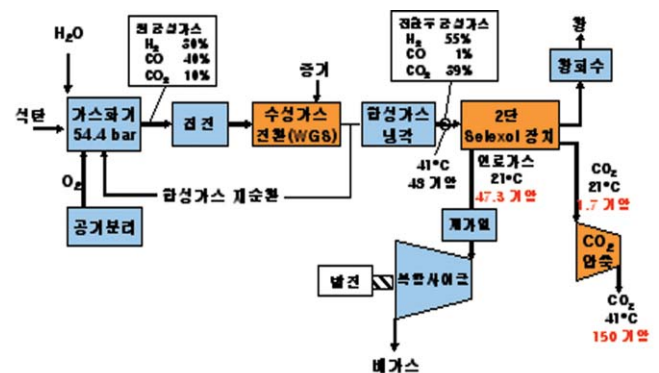
연소전 CO₂ 회수 주요 기술로는 상업기술인 물리흡수법(SELEXOL)이 있으며 SELEXOL공정 대비 CO₂ 회수비용을 줄이기 위한 신기술로는 SEWGS(Sorption Enhanced Water Gas Shift), 막분리, CO₂ 하이드레트법 등이 개발되고 있다.

'SELEXOL 공정' 이 현재 사용가능한 상업기술

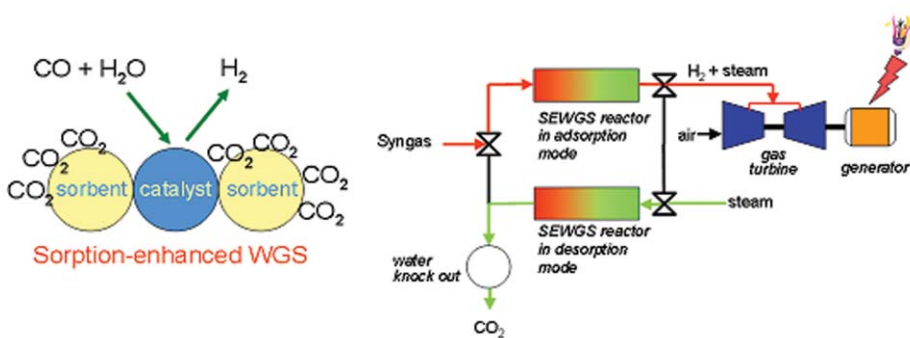
물리 흡수법의 대표적인 공정은 글리콜 계열 용매를 사용하는 SELEXOL 공정으로 현재 사용가능한 상업기술이다. SELEXOL은 헨리의 법칙에 따라 CO₂가 용매에 물리흡수되므로 CO₂ 분압이



<그림 1> 가스 기류 중 CO₂농도와 회수비용과의 관계



<그림 2> SELEXOL을 이용한 IGCC CO₂ 회수공정도



〈그림 3〉 CACHET 프로그램에서 개발중인 SEWGS

높을수록 CO₂ 흡수량도 증가한다. 〈그림 2〉는 SELEXOL 공정을 이용하는 IGCC의 공정도이다. 합성가스 중의 황화합물을 제거하는 정제공정도 SELEXOL을 이용하므로 2단 SELEXOL 장치가 필요하다. IGCC에서 CO₂ 회수를 하기 위해서는 기존의 공정에 수성가스전환반응(WGS) 공정과 CO₂ 회수 공정을 추가하여야 한다. WGS 공정은 석탄을 가스화하여 얻은 합성가스 중의 CO를 스팀과 반응시켜 CO₂와 H₂로 전환하는 공정으로 CO₂ 농도를 증대시켜 CO₂ 회수를 용이하게 한다.

SELEXOL 공정에서는 CO₂ 회수를 위한 고온 합성가스의 냉각, WGS에 필요한 스팀 추가 공급, 2단 수성가스전환 및 열교환, 연료 가스를 가스터빈 주입조건으로 가열, 회수된 CO₂의 저장을 위한 다단압축으로 인해 비용 및 에너지 효율 손실이 발생한다. SELEXOL 공정은 현재 약 55기가 운전되고 있는 상업기술로 IGCC에 접목하는데 있어 기술적인 문제가 상대적으로 적다.

‘SEWGS’, WGS 반응과 동시에 CO₂ 회수

SEWGS는 물리흡수법 공정에서 에너지 소모가 많은 WGS와 CO₂ 회수를 하나의 반응기에서 처리함으로써 CO₂ 회수공정의 경제성을 향상시키는 기술이다. 〈그림 3〉에서와 같이 WGS 촉매와 고체 CO₂ 흡수제를 같은 반응기에 넣어 WGS반응과 동시에 CO₂를 회수한다. SEWGS 기술개발의 대표적인 예는 CCP에서 수행 중인 CACHET 프로그램으로 미국 에어 프로덕트사와 네덜란드 ECN이 기술 개발을 주도하고 있다. CACHET 프로그램에서는 천연가스 개질로 얻은 합성가스를 대상으로 하고 있고 현재 파일럿 규모의 공정을 설치하고 시험 중이다. 이 설비는 압력변동흡착에 의해 CO₂를 회수하고 있고 고체 흡착제는 수증기를 이용하여 재생한다. CCP에서는 SEWGS를 반응분리막 이전 단계로 단기 적용 가능 기

술로 구분하고 있다. ECN은 CAPTECH 프로젝트의 일환으로 IGCC용 SEWGS 기술도 개발 중이다. 미국 DOE/NETL에서도 SEWGS 공정에 대한 개념을 설정하고 기술개발을 진행 중이다.

SEWGS 공정은 CO₂를 회수하면서 수성가스전환반응을 진행하므로 르 샤틀리에 법칙에 따라 평형전환율을 넘어선 CO 전환율을

얻을 수 있고, 공정단순화와 수성가스 전환에 필요한 추가 스팀의 양을 줄일 수 있으며, 스팀과 수소 혼합연료가스가 고온으로 가스터빈에 공급할 수 있다는 이점이 있다. SEWGS를 IGCC에 적용할 경우 고온 오염가스 정제가 병행되어야 SEWGS의 여러 가지 이점을 유지할 수 있다. 또한 SEWGS는 CO₂ 흡수능과 재생성이 우수한 고체 CO₂ 흡수제가 뒷받침되어야 한다.

SELEXOL 공정의 저온 CO₂ 흡수에 따른 효율 손실 문제점을 극복하기 위해 고온에서 CO₂를 회수할 수 있는 고체 CO₂ 흡수제가 미국, 유럽, 일본, 한국을 중심으로 개발되고 있다. 고체 CO₂ 흡수제의 CO₂ 흡수능은 15wt% 이상으로 SELEXOL 용매의 약 5wt%보다 3배 이상 높아 장치를 소형화할 수 있다. CACHET의 SEWGS에서는 K₂CO₃-프로모티드 하이드로탈시트를 CO₂ 흡착제로 사용하고 있으며 CO₂ 흡수능이 3.5wt%로 낮아 대체 흡수제를 개발 중이다.

미국 DOE/NETL에서는 IGCC에 사용하기 위한 SEWGS용 고체 CO₂ 흡수제를 개발하고 있다. 높은 CO₂ 흡수능과 CO₂ 선택성, 빠른 흡수반응 및 재생속도를 특징으로 하는 고체 흡수제 개발을 목표로 MgO를 기반으로 한 고체 CO₂ 흡수제를 개발하였다.

CO₂ 흡수능은 17.2wt% (200 °C, 10 atm)이고 재생온도는 375 °C로 높은 흡수능과 적절한 재생온도로 주목받고 있으나, 이 흡수제의 형상이나 제법 등에 대한 상세한 정보는 공개되지 않고 있다.

일본의 도시바에서는 K₂CO₃를 첨가한 Li₄SiO₄ 흡수제를 개발하였으며 상압 650°C에서 30~34wt%의 흡수능을 보여주고 있다. 미국 RTI에서도 Li₄SiO₄를 기반으로 한 흡수제를 개발하였으며 250~550°C, 0~20atm, CO₂ 농도 2~20%, H₂S와 같은 오염가스 존재 조건에서 우수한 흡수·재생 성능과 강도를 나타내었고, 고정



인도네시아

인도네시아 발리 누사두아에서 열린 UN 기후변화장 근처에서 세계 야생기금의 한 운동가가 이산화탄소 배출을 항의하는 풍선을 들고 시위를 하고 있다.

층 및 유동층 반응기에서 모사 합성가스를 사용한 실험에서 90% 이상의 CO₂ 제거 성능을 보여 주었다. Li₄SiO₄는 CO₂ 흡수뿐만 아니라 WGS반응을 촉진하는 특성도 있는 것으로 조사되고 있다. 한국의 전력연구원에서는 MgO를 기반으로 하여 중온영역에서 사용 가능하며 유동층 공정에 적합한 연소전 CO₂ 회수용 고체 흡수제를 개발하고 있다.

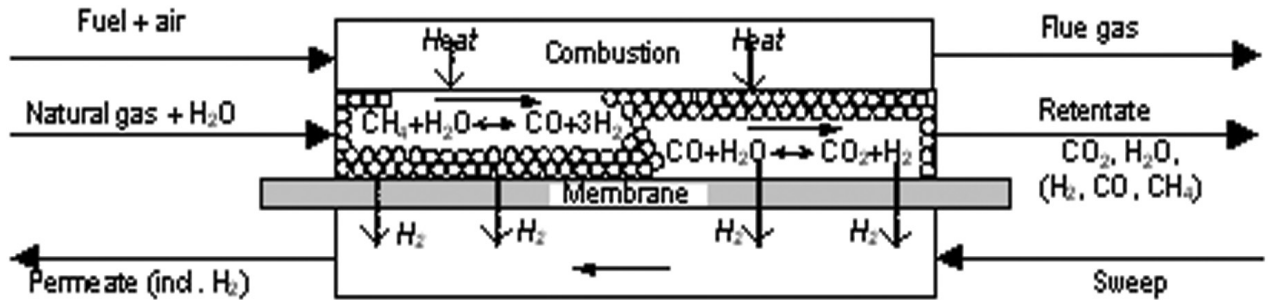
고체 CO₂ 흡수제를 이용한 고온 CO₂ 회수 공정은 기본적으로 고온 오염가스 정제 공정이 수반되어야 한다. 고온 오염가스 정제 공정의 경우 미국의 RTI와 한국의 전력연구원, 한국에너지기술연구원이 흡수제 및 공정에 대한 기술을 보유하고 있어 고온 CO₂ 흡수 기술을 뒷받침하고 있다.

막분리 기술 · CO₂ 하이드레이트법도 개발 중

막분리 기술은 에너지 소모가 적고 기체의 상변화가 없으며 유지보수 비용이 적어 CO₂ 회수비용을 획기적으로 줄일 수 있을 것으로 기대되고 있다. 연소 전 CO₂ 회수에 사용하기 위해서는 고온

에서도 안정하고 및 합성가스 중에 포함된 황이나 기타 성분에 내구성이 있는 분리막이 필요하다. 미국 DOE의 로스 앨라모 국립연구소(LANL)에서는 400℃까지 견디며 황에 대한 내구성이 있는 폴리벤지미달졸(PBI) 고분자막을 개발하였다. 또한 DOE/NETL에서는 고온에서도 휘발성이 거의 없는 이온액체가 보강된 고분자 분리막을 개발하였으며, CO₂ 선택성이 뛰어나고 300℃ 이상에서도 안정한 특징을 가지고 있다. 세라믹 막은 내열성이 뛰어나 고온 CO₂ 분리에 유리하나, 현재 개발 중인 CO₂/H₂ 세라믹 막은 고온에서 다량의 수분이 존재하는 경우 미세구조가 변하는 α -Al₂O₃ 지지체를 주로 사용하고 있어 400℃ 이상 고온에서 장시간 사용하는 경우 CO₂ 선택도가 낮아지는 단점이 있다.

반응분리막 기술은 SEWGS와 비슷한 개념으로 WGS가 일어남과 동시에 수소가 분리막을 통하여 분리되면 고압의 CO₂가 회수된다. 네덜란드 ECN에서 CACHET 프로그램으로 개발 중인 수소분리막은 개질 혹은 WGS 촉매와 수소선택성을 지닌 Pd 합금 분리막을 조합한 형태이다(그림 4 참조). 현재 다공성 세라믹에 Pd 분리막



〈그림 4〉 CACHET 프로그램의 수소분리막 개념도

을 입힌 600℃ 이하용 개질 또는 WGS 반응분리막 모듈(길이 50cm)과, 다공성 스테인리스 스틸에 Pd/Alloy 분리막을 입힌 350℃용 WGS 반응분리막 모듈(길이 30cm)을 개발하고 시험 중이다. 한편 CCP 프로젝트에서는 개질반응기와 세라믹 수소분리막을 혼용한 하이드로젠 멤브레인 리포밍을 개발 중이며 세라믹막은 800℃ 이상에서도 내구성을 지니고 있다.

CO₂ 하이드레이트는 물 분자 격자 안에 CO₂를 가두고 있는 얼음과 같은 물질로 저온 고압에서 안정하다. CO₂를 포함한 가스를 저온 고압의 물에 주입하면 CO₂ 하이드레이트가 생기고 이 CO₂ 하이드레이트를 분리하여 해리시키면 순수한 CO₂만 배출된다. 현재 이 기술은 연구개발 단계로 미국에서 DOE 지원 하에 넥산트사에서 SIMTECHE CO₂ 하이드레이트 생산 공정이라는 명칭으로 기술을 개발 중이며, CO₂ 회수에 따른 IGCC 에너지 효율 감소를 6~8%로 낮추고 50% 비용감축을 가져올 수 있을 것으로 기대되고 있다.

이상의 기술 외에도 금속과 유기리간드의 공유결합으로 연결된 결정성 유·무기 나노세공체(MOFs), 유기 양이온과 무기 음이온으로 구성된 이온액체는 기존의 용매나 흡착제에 비해 CO₂ 흡수능이 훨씬 우수하고 고온 CO₂ 회수공정에 적합한 특성을 지니고 있어 이를 이용한 연소 전 CO₂ 회수기술은 CO₂ 회수비용을 획기적으로 줄일 수 있을 것으로 기대되고 있다.

한편 DOE/NETL에서는 GE, 코노코필립스, 셸의 IGCC에 대해 SELEXOL 공정을 적용하여 90% 수준으로 CO₂를 회수하는 경우의 발전 효율 및 경제성을 분석하였다. 발전효율은 5~9% 감소하였고, 설비투자비는 577~691\$/kW가 증가하며, 발전원가는 2.1~2.6센트/kWh(약 30% 이상) 증가하는 것으로 분석되었다. CO₂ 회수를 고려할 경우 IGCC는 미분탄발전소에 비해 설비투자비, CO₂ 회수비용, 발전원가 면에서 모두 유리한 것으로 나타났다.

고온 오염가스 정제와 고온 CO₂ 회수를 병행하는 경우에는 CO₂ 회수에 따른 효율 감소를 최소화할 수 있어 이에 대한 기술개발 경쟁이 가속되고 있다.

연소후 회수 보다 설비투자비 발전원가 저렴

연소전 CO₂ 회수는 석탄이나 메탄을 H₂와 CO₂로 전환한 후 CO₂를 회수하는 기술로 주요 적용대상은 IGCC이다. 연소전 CO₂ 회수는 연소 후 회수에 비해 설비투자비, CO₂ 회수비용, 발전효율 감소, 발전원가 등이 더 적어 향후 연소 전 CO₂ 회수를 이용하는 설비는 지속적으로 늘어날 것으로 예상되고 있다. 하지만 현재의 상업기술인 SELEXOL 공정을 이용한 CO₂ 회수는 발전원가가 25% 이상 상승하고 CO₂ 회수비용도 25\$/tCO₂ 이상으로 시장 목표인 발전원가 상승 10% 이하를 달성하기 위해서는 경제성이 우수한 새로운 기술이 요구되고 있다.

SELEXOL 공정을 대체할 연소 전 CO₂ 회수기술로 SEWGS, 막 분리, CO₂ 하이드레이트법, MOF, 이온액체 기술 등이 개발되고 있다. 이들 기술은 고성능 CO₂ 흡수·분리 소재를 사용하고 고온 고압 조건을 최대한 유지하면서 CO₂를 회수하므로 시스템 효율 감소와 CO₂ 회수비용을 최소화할 수 있다는 공통점을 가지고 있다. 연소 전 CO₂ 회수 기술에 대한 수요는 기후변화 대응, 고유가 대비 측면에서 지속적으로 증가할 것으로 예상되고 있으나 연소 전 CO₂ 회수기술이 시장에 보급되기 위해서는 집중적인 투자를 통한 초기 기술개발 완료와 대규모 실증을 통한 기술의 경제성 및 신뢰성 확보가 필요하다. ㉔



✍️ 쓰는 이는 경북대학교에서 석사학위를 받았다.