

직접 공기 포집에 의한 이산화탄소 포집

홍연기*

한국교통대학교 화공생물공학과

Carbon Dioxide Separation by Direct Air Capture

Yeon Ki Hong*

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea National University of Transportation

50 Daehak-ro, Chungju, Chungbuk 27469, Korea

(Received 2023.10.23. / Accepted 2023.11.17.)

Abstract : Direct air capture (DAC) refers to the process of permanently removing CO₂ from the atmosphere by capturing CO₂ that has been emitted into the atmosphere from the past to the present directly from the atmosphere. DAC is a process that captures CO₂ that exists at 400 ppm in the atmosphere, so it has the problem of requiring a significant amount of air and high energy compared to CO₂ capture from a point source such as exhaust gas from a coal-fired power plant. In this study, we aim to introduce the performance, characteristics, and processes of absorbents that can be applied to DAC, focusing on the DAC process using absorbents developed to date, and present challenges that must be overcome in future DAC technology development.

Key words : Direct air capture(직접 공기 포집), CO₂ capture (CO₂ 포집), Carbon neutralization(탄소 중립), Regeneration energy(재생 에너지)

1. 서론

2022년 에너지 연소와 산업 공정에서 발생한 세계 CO₂ 배출량은 전년 대비 0.9% 증가한 368억 톤에 달해 역대 최고치를 경신하였다.¹⁾ 그 결과 2022년 대기 중 CO₂ 농도는 전년보다 2.13ppm이 증가한 417.06ppm을 기록했는데 이는 산업화 이전보다 50% 더 높은 수치이다. 2022년은 11년 연속으로 CO₂ 농도가 2ppm 이상 증가한 해로 미국 국립해양대기청(NOAA)이 대기 중 CO₂ 농도를 체계적으로 측정하던 1983년 이래 네 번째로 큰 연간 CO₂ 농도 증가세를 보였다. 또한 온실가스의 하나인 메탄의 경우 대기 중 농도가 산업화 이전 수준의 2.5배 이상이 되는 것으로 나타났다.²⁾

세계적인 대기 중 CO₂ 농도 증가는 우리나라도 예외는 아니다. 국립기상과학원에 따르면 한반도는 최

근 10년 동안 대기 중 CO₂ 농도가 연간 2.8ppm의 증가 수준을 나타내었다. 기상청의 대기 중 CO₂ 농도 관측 지인 안면도의 경우 2022년 대기 중 CO₂ 농도가 관측 이래 최대치인 425.0 ppm을 기록한 바 있다.³⁾

온실가스 증가에 따른 지구 평균 기온 상승을 억제하기 위해 국제사회에서는 이미 2015년 12월 파리에서 개최된 당사국 총회(Conference of the Parties, COP21)에서 197개국이 급세기 말까지 지구 평균 온도를 산업화 이전 수준보다 2°C 이하로 유지하고 더 나아가 온도 상승 폭을 1.5°C 이하로 제한하기 위해 협약을 체결한 바 있다.

과거에는 주로 CO₂ 배출원으로부터 CO₂ 포집에 초점을 맞추었다. 그러나 이와 같은 전통적인 포집 기술만으로는 지구 온도 상승 폭을 1.5°C 이하로 제한하는데 충분치 않다는 이유로 이미 대기 중에 배출된 CO₂를 포집하는 이른바 배출 흡수(negative emission)의

*Corresponding author, E-mail: hongyk@ut.ac.kr

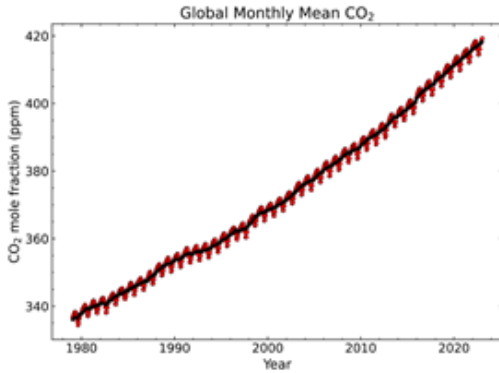


Figure 1. Monthly mean abundance of carbon dioxide globally averaged over marine surface sites.²⁾

중요성이 증가하고 있다.

본 논문에서는 배출 흡수 기술 중에서 최근 가장 주목 받고 있는 직접 공기 포집(direct air capture, DAC) 중에서 흡수제에 의한 습식 DAC를 중심으로 해당 공정의 원리와 연구 및 개발 사례를 소개하고 습식 DAC와 관련한 한계와 이를 극복하기 위한 방안을 제시하고자 한다.

2. DAC 기술

DAC는 말 그대로 과거로부터 배출되어 대기 중에 축적된 CO₂를 대기로부터 직접 포집함으로써 CO₂를 대기에서 영구적으로 제거하는 공정을 말한다. 앞서 언급한 바와 같이 대기 중 CO₂ 농도는 기체의 분리 관점에서는 수백 ppm 수준으로 매우 낮다. 이는 기존의 연소 후 CO₂ 포집 공정의 주요 대상이 되었던 석탄화력발전소 배가스에서의 CO₂ 농도에 비해 1/350에 불과하므로 의미 있는 양의 CO₂를 포집하기 위해서는 상당한 양의 공기를 처리할 수 있어야 한다. 또한 대기 중의 낮은 CO₂ 농도는 포집을 위한 높은 에너지 요구량과 함께 포집 비용을 증가시키게 된다.⁴⁾

DAC 기술에는 흡수, 흡착, 광물 탄산화, 막, 전기화학적 방법 등이 있으나 현재까지는 흡수와 흡착 기술이 가장 널리 연구되고 실증되고 있다. 흡수법에 의한 DAC 기술을 습식 DAC라고 하며 흡착법에 의한 DAC 기술을 건식 DAC라고 한다.

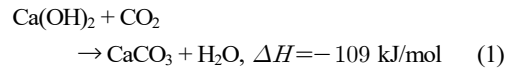
습식 DAC는 공기를 CO₂에 대한 높은 용해도 및 반응성을 갖는 액체 흡수제를 통과하게 하여 CO₂를 제거하고 남아 있는 공기를 다시 대기로 배출시키는 방

식이다. 이 공정에서는 주로 NaOH, KOH 또는 Ca(OH)₂ 수용액을 사용한다. 반면 건식 DAC에서는 아민으로 기능화된 흡착제, 금속 유기 골격체(metal-organic framework, MOF), 제올라이트와 같은 특정 흡착제에 CO₂가 화학적 또는 물리적으로 흡착하는 것에 기초한다.

건식 DAC의 경우 높은 흡착 용량, 큰 표면적 제공에 따른 빠른 CO₂ 포집 속도, 낮은 에너지 요구량 및 낮은 흡착제 재생 온도, 가열 또는 감압을 통한 유연성 있는 흡착제 재생과 모듈화의 용이성과 같은 장점이 있다. 단점으로는 열전달 특성이 나쁘고 흡착제 세공 내 물의 응축과 제조 및 유지 비용이 높다는 것이다. 반면 습식 DAC의 경우 액체 흡수제가 다루기 쉽고 격상이 용이하며 열전달 특성이 좋고 제조 및 유지 비용이 저렴하다는 장점이 있다. 그러나 흡수제 재생에 따른 높은 에너지 요구량, 느린 확산 속도 및 낮은 물질 전달 계수로 인해 느린 CO₂ 포집 속도, 물질 전달 제한에 따라 장치가 커진다는 점과 흡수제 손실이 단점으로 지적되고 있다.

2.1 습식 DAC

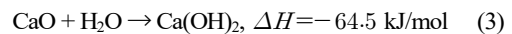
최초의 습식 DAC 공정은 1999년 미국 로스알라모스 연구소의 Lackner 등에 의해 제안되었다.⁵⁾ 이들은 수산화칼슘(Ca(OH)₂)을 이용하여 공기로부터 CO₂를 직접 포집하였다.



반응은 위와 같이 수산화칼슘이 CO₂와 반응하여 탄산칼슘을 형성하면서 시작된다. 이렇게 얻어진 탄산칼슘이 침전되고 이를 물로부터 분리, 건조하여 900 °C 이상에서 하소시킨다.



위 반응을 통한 탄산칼슘으로부터 산화칼슘(CaO)과 농축 CO₂가 얻어진다. 이후 산화칼슘은 수화되어 수산화칼슘으로 되돌아간다.



상기와 같은 일련의 반응은 닫힌 사이클로 진행된다.

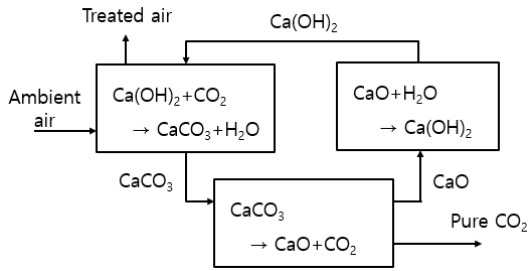
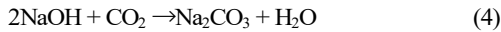


Figure 2. DAC Cycle with calcium hydroxide.

위의 사이클 반응을 이용한 DAC에서의 단점은 포집 과정에서의 상당한 양의 물이 손실되며 고온 하소에 따른 높은 에너지 요구(179.2 kJ/mol), 그리고 물에 대한 수산화칼슘의 낮은 용해도이다.

DAC에서 수산화칼슘이 갖는 상기의 문제점을 해결하기 위해 Baciocchi 등은 수산화나트륨(NaOH) 수용액을 사용하였다.⁶⁾ 수산화칼슘에 비해 수산화나트륨 용액은 CO₂와 더 강한 결합을 가지며 이때 형성된 카보네이트의 물에 대한 용해도도 더 높은 것으로 알려져 있다. 수산화나트륨은 CO₂와 다음과 같이 반응한다.



그러나 흡수된 CO₂의 탈거를 위해 위의 반응을 역으로 전환하기 위해서는 매우 높은 온도가 필요하므로 이를 해결하기 위해서는 흡수 반응을 통해 형성된 Na₂CO₃를 수산화칼슘을 이용하여 탄산칼슘으로 전환할 수 있다. 이후 수산화칼슘에 의한 DAC 사이클과 같다. 즉, 수산화나트륨에 의한 흡수 반응과 Fig. 2에서의 사이클 반응을 연결한 것이다.

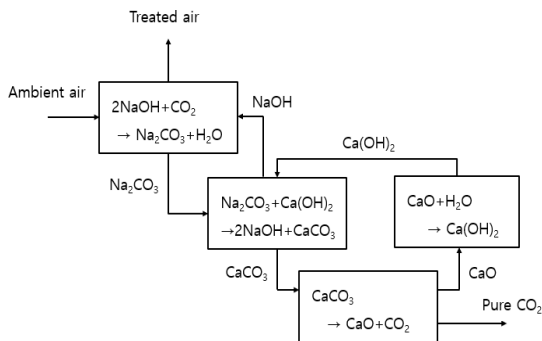


Figure 3. DAC cycle with aqueous sodium hydroxide.

수산화나트륨에 의한 DAC의 경우 수산화칼슘이 갖는 단점인 물에 대한 낮은 용해도와 해당 흡수제와 CO₂와의 반응에 의해 형성된 카보네이트의 물에 대한 낮은 용해도 문제를 해결할 수 있었다.

또한 수산화칼슘 및 수산화나트륨 모두 값이 싼 흡수제라는 장점을 갖고 있다. 그러나 흡수제 재생과정에서 높은 재생 온도로 인한 고에너지 요구는 여전히 문제라고 하겠다.

최근에는 이미 연소 후 습식 포집 기술에서 사용되어 검증된 아민계 흡수제를 DAC에 적용하기 위한 연구가 이루어지고 있다. 그간 아민계 흡수제가 DAC에 크게 사용되지 않은 이유는 대부분의 아민계 흡수제가 높은 휘발도로 인한 증발 손실 때문이며 이는 상당한 부피의 공기를 처리해야 하는 DAC의 개방성을 고려할 때 적합하지 않다. 그러나 물을 적게 포함하거나 물을 전혀 포함하지 않은 저수계 또는 비수계 아민의 경우 기존의 아민 수용액에 비해 증발 손실이 적어서 DAC로의 적용 가능성을 갖고 있다.

Barzagli 등은 모노에탄올아민(monoethanolamine, MEA), 2-(2-아미노에톡시)에탄올(2-(2-aminoethoxy) ethanol, DGA), 2-아미노-2-메틸-1-프로판올(2-amino- 2-methyl-1-propanol, AMP), 2-(에틸아미노)에탄올(2-(ethylamino) ethanol, EMEA), 및 2-(부틸아미노)에탄올(2-(butylamino) ethanol, BUMEA)를 주 흡수제로 하고 여기에 희석제로 디에틸렌 글라이콜 모노에틸 이써(diethylene glycol monoethyl ether, DEGMEE), 에틸렌 글라이콜(ethylene glycol, EG) 및 1-프로판올(1-propanol)을 사용한 비수계 흡수제를 DAC에 적용하였다.⁷⁾ 아민계 수용액에서 물을 유기 용매로 바꾸면 아민과 CO₂ 사이의 반응이 상대적으로 안정성이 떨어지는 카보네이트 종을 생성하는 방향으로 바꿀 수 있으며 이를 통해 재생 온도를 낮출 수 있다. 물이 없으면 바이카보네이트 및 카보네이트 이온을 형성하지 않고 CO₂와 과량의 1차 및 2차 아민과 반응하여 아민에 대한 카바메이트를 형성하게 된다. 또한 하이드록실기를 가진 유기 희석제는 염기 분위기에서 CO₂와 반응하여 알킬 카보네이트를 형성할 수 있다.



하이드록실기를 가진 희석제를 사용한 비수계 환경에서 아민의 흡수능은 수계와 마찬가지로 1차 아

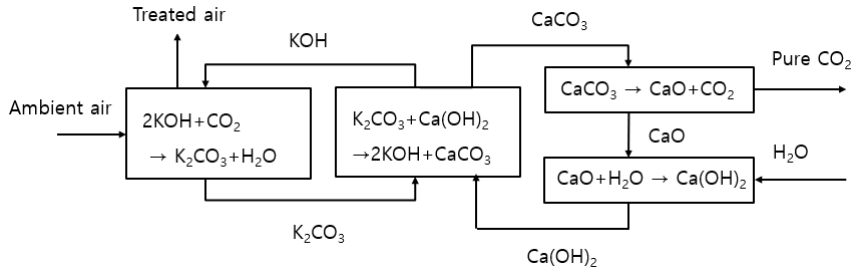


Figure 4. DAC cycle with aqueous potassium hydroxide.

민>2차 아민>AMP의 순서로 나타났으며 특히 1차 아민인 MEA와 DGA의 경우 수계와 비수계 모두 비슷한 흡수율을 나타냈다. 동일한 아민에 대해서 희석제에 따른 흡수율은 물>EG/1-프로판올>DEGMEE의 순서로 나타났으며 이러한 경향은 1차 아민뿐 아니라 2차 아민 및 입체 장애 아민인 AMP에 대해서도 동일하게 성립한다. DEGMEE에 비해 EG/1-프로판올을 사용한 아민 흡수제의 흡수율이 높은 것은 DEGMEE보다 EG/1-프로판올이 CO₂와 반응하여 알킬 카보네이트를 형성하는 반응성이 더 크다는 것을 의미한다.⁷⁾

2.2 습식 DAC 구현을 위한 기-액 접촉 방식 및 사업화 사례

Carbon Engineering (CE)에서는 2012년 수계 흡수제 기반 습식 DAC 시스템을 개발하였다. 이들이 사용한 DAC 사이클에는 Fig. 3에 있는 DAC 사이클에서 수산화 나트륨 대신에 수산화칼륨(KOH)을 사용한 것과 동일하다. CE는 산업적인 규모 DAC 사이클을 구현하였다.

DAC 기술 구현을 위해서는 중요한 설계상의 특징이 있다. 대기 중의 CO₂ 농도가 매우 낮아서 흡수를 위한 기-액 접촉은 흡수 공정에서 일반적으로 사용되던 흡수탑과는 다른 형태를 가져야 한다. 만일 DAC에 흡수탑을 적용하면 짧으면서도 큰 면적으로 제공할 수 있어야 한다. 또한 상당한 부피의 공기를 처리해야 하므로 압력 강하에서의 제한이 있다. 따라서 충전탑 외에 분무탑 또는 개방형 정체 풀(open stationary pool)을 사용할 수 있다. 분무탑은 낮은 압력 강하를 가지면서 기-액 접촉에 대한 상당한 면적을 제공할 수 있다. 또한 충전탑과 달리 분무탑은 흡수 과정에서 형성되는 침전물을 처리하는 데에도 유리하다는 장점이 있다.

CE에서는 상용 냉각탑 기술을 기반으로 하여 기-액 접촉기를 개발하였고 이는 CE의 습식 DAC 기술의 핵

심이다. CE의 DAC용 접촉기는 기존 냉각탑과 비교했을 때 기하학적 형태와 사용되는 유체의 화학적 특성은 다르지만 팬, 구조 충전물, 디미스터, 및 유체 분배기에 있어서는 기존 냉각탑과 동일한 구성 요소를 가진다. 이는 보통의 화학 공정에서 사용되는 수직 방향의 맞흐름과는 다른 교차 흐름 방식의 냉각탑 요소를 사용한다는 점에서 화학산업에 사용되는 접촉기와는 상당한 차별성을 가진다.

3. 직접 공기 포집에 따른 에너지 요구량

DAC 기술은 공기에서 CO₂를 분리하기 때문에 배가스에서 CO₂를 분리하는 것보다 열역학적 이슈가 더 중요해진다. 열역학적 계산을 통해 온도, 압력, 그리고 흐름의 초기 및 최종 농도에 따른 어떤 정해진 분리 공정에 필요한 최소 에너지양을 추산할 수 있다. 일반적으로 최소 열역학적 일은 흐름의 엔서지의 차이에 의해 계산되지만, 등온 및 등압 공정에 대해서는 다음 식과 같이 깁스 자유 에너지에 의해 그 값을 구할 수 있다.

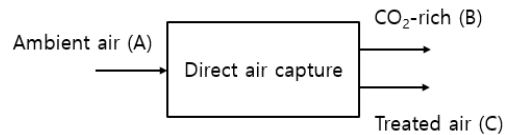


Figure 5. Schematic diagram of DAC process.

$$W_{\min} = RT(N_B^{CO_2} \ln y_B^{CO_2} + N_B^{nonCO_2} \ln y_B^{nonCO_2}) + RT(N_C^{CO_2} \ln y_C^{CO_2} + N_C^{nonCO_2} \ln y_C^{nonCO_2}) - RT(N_A^{CO_2} \ln y_A^{CO_2} + N_A^{nonCO_2} \ln y_A^{nonCO_2}) \quad (6)$$

여기에서 W_{\min} 은 최소 분리 일[kJ/mol], R 은 기체 상수 (8.314 J/mol·K), T 는 절대온도[K], $N_i^{CO_2}$ 는 흐름 i

에서의 CO_2 몰수, $N_i^{non\text{CO}_2}$ 는 흐름 i 에서 CO_2 를 제외한 다른 기체 성분의 몰수, $y_i^{\text{CO}_2}$ 는 흐름 i 에서의 CO_2 몰분율, 그리고 $y_i^{non\text{CO}_2}$ 는 흐름 i 에서 CO_2 를 제외한 나머지 기체의 몰분율이다.

식 (6)을 이용하여 현재 대기 내 CO_2 농도인 400ppm의 CO_2 를 직접 공기 포집하여 CO_2 가 처리된 흐름과 99%의 CO_2 를 포함한 흐름을 얻는 경우를 CO_2 농도가 12%인 석탄화력발전소의 배가스로부터의 CO_2 를 포집하는 경우를 비교하면 약 3배의 최소 에너지가 필요한 것을 알 수 있다. 실제 모노에탄올아민(monoe-thanolamine, MEA) 수용액에 의해 석탄화력발전소 배가스로부터 CO_2 를 포집하는 데 필요한 포집 에너지가 약 3.5 GJ/t CO_2 임을 고려하면 아직까지 DAC 기술을 이용한 CO_2 포집에 필요한 에너지는 상당한 수준인 것으로 파악된다. 현재 습식 DAC에 의한 CO_2 포집 비용은 약 \$200-700/t CO_2 인 것으로 알려져 있다. 이와 같이 포집 비용이 넓은 범위를 갖는 것은 DAC 기술이 아직 대규모로 실증되지 않았기 때문이다. DAC 기술에 의한 CO_2 포집 비용은 석탄화력발전소 배가스에 대한 CO_2 포집 비용과 비교했을 때의 최소 3배 이상이다.¹⁾

4. 결론

지구 온난화에 대한 보다 적극적인 대응 방법으로 DAC에 의한 CO_2 포집이 주목받고 있다. 그러나 공기로부터 CO_2 를 포집하는 것은 점원(point source)으로부터 CO_2 를 포집하는 것에 비해 포집 비용이 상당하다. 이는 대기 중의 CO_2 농도가 화력발전소를 포함한 점원에서 발생하는 배가스에서의 CO_2 농도에 비해 매우 낮기 때문이다. DAC 포집의 높은 비용과 불확실성을 극복하기 위해서는 저농도 CO_2 포집에 적합한 흡수제

개발이 필요하다. 또한 현재까지의 습식 DAC 기술은 높은 재생 온도에 따른 에너지 요구량이 과다하므로 중온 영역에서 재생이 가능한 흡수제의 개발이 필요하다. 이와 동시에 점원으로부터의 CO_2 포집에 비해 저농도 CO_2 포집에 따른 낮은 물질 전달 구동력과 대량의 공기 처리를 고려했을 때 공기와 흡수제의 접촉 효율을 높일 수 있는 공기 접촉기의 개발이 병행되어야 할 것이다.

Acknowledgement

본 연구는 2023년 한국교통대학교의 지원을 받아 수행하였음

References

- 1) IEA, CO₂ Emission in 2022, Mar 2023.
- 2) NOAA, Greenhouse Gases Continued to Increase in 2022, <https://www.noaa.gov/news-release/greenhouse-gases-continued-to-increase-rapidly-in-2022>, 2023
- 3) 국립기상과학원, 2022 지구대기감시 보고서, 2023. 6.
- 4) G. Leonzio, P. S. Fennell, and N. Shah, "Analysis of Technologies for Carbon Dioxide Capture from the Air," *Appl. Sci.*, 12, p. 8321, 2022.
- 5) K. Lackner, H.-J. Ziock, and P. Grimes, "Carbon Dioxide Extraction from Air: Is It an Option?", 24th Annual Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems, Clearwater, FL, Mar 8-11, 1999.
- 6) R. Baciocchi, G. Storti, and M. Mazzotti, "Process Design and Energy Requirements for the Capture of Carbon Dioxide from Air," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 45, p. 1047, 2006.
- 7) F. Barzagli, C. Giorgi, F. Mani, and M. Peruzzini, "Screening Study of Different Amine-Based Solutions as Sorbents for Direct CO₂ Capture from Air," *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 8, p. 14013, 2020.