

## Serpentine을 이용한 CO<sub>2</sub> 미네랄 탄산염화 반응 특성에 관한 연구

이대환 · 김형택 · 최병철 · 최봉국  
아주대학교 에너지학과

### A Study on the Reaction Characteristics of CO<sub>2</sub> Mineral Carbonation by Using Serpentine

Dae-Hwan Lee · Hyung-Taek Kim · Byung-Chul Choi · Bong-Guk Choi  
Dept. of Energy Studies, Ajou University

#### Abstract

급속한 경제성장과 산업발달로 인해 국내외 에너지 소비량은 매년 크게 증가하고 있으며 이에 따라 화석연료의 사용도 증가하는 추세이다. 연소반응을 통한 화석연료의 사용은 GHG 중 가장 큰 요인인 CO<sub>2</sub> 를 배출한다. 따라서 막대한 양으로 배출되고 있는 CO<sub>2</sub> 발생을 억제하기 위하여 다양한 이산화탄소 고정화 기술이 연구 중에 있다.

그중에서 경제성이 있고, 환경친화적이며 대량의 CO<sub>2</sub> 를 안정적이고 영구적으로 처리할 수 있는 기술로 주목되고 있는 연구가 광물질을 이용한 CO<sub>2</sub> 미네랄 Carbonation 처리기술에 대하여 반응특성을 고찰하였다. 대상 광물질로 Ca 보다 CO<sub>2</sub> 처리시 친화적인 것으로 알려진 Mg가 많이 함유된 Silicate 계열의 사문석(Serpentine[Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>])을 대상으로 Carbonation 반응특성을 실험을 통하여 고찰하였다. 실험은 TGA를 이용한 분석실험과 200cc 급 Autoclave를 이용한 CO<sub>2</sub>의 직접주입실험을 수행하였다. TGA분석과 200cc 급 Autoclave를 이용한 실험을 통해서 Serpentine 의 경우 실험에서 정한 운전조건에서 CO<sub>2</sub> 와의 Carbonation 반응에 적합한 물질로 판단된다는 결론을 도출하였다.

#### 1. 서론

국내외 에너지 소비가 크게 증가하는 가운데 그중 많은 부분을 아직까지도 화석연료가 상당부분 차지하고 있다. 따라서 이 화석연료의 사용증가로 인해서 GHG 중 가장 큰 요인인 CO<sub>2</sub> 의 배출 또한 크게 증가하였다. 기후시스템에 위협이 되는 대기 중 온실가스 농도(이미 CO<sub>2</sub> 농도는 산업화 이전의 285ppm에서 366ppm으로 증가)를 안정화시키기 위해서 1992년 리우 지구환경선언에서 154개국에 의해 채택된 유엔기후변화협약(UNFCCC : UN Framework Convention on Climate Change)이후 1997년에 Kyoto 협약이 체결되었고 이 협약에서 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, HFCs, PFCs, SF<sub>6</sub>의 6종이 GHG로 지정되어 1990년 대비 평균 5.2% 감축을 목표로 하고 있다. 전세계적으로 GHG 중 가장 큰 요인인 CO<sub>2</sub> 의 배출을 감소시키기 위해서 CO<sub>2</sub> 를 대규모로 처리할 수 있는 여러 가지 CO<sub>2</sub> 고정화 기술이 연구되고 있다.

현재 연구가 진행중인 CO<sub>2</sub> 고정화 기술은 크게 CO<sub>2</sub> 를 심해에 직접 주입하여 저장하는

해양저장기술, 식물 등을 이용하여 토양에 저장하는 지중저장기술과 광산이나 유정 등에 주입하여 오일 생산량을 늘리는 동시에 CO<sub>2</sub> 를 저장하는 지질학적 저장기술이 있다. 해양저장기술과 지중저장기술의 경우 저장되어있던 CO<sub>2</sub>가 수백년 후 다시 공기 중으로 배출될 수 있다는 단점이 있으며 이와 같은 기술들은 해양과 지중에 살고 있는 생물에 어떠한 영향을 끼칠지 모르기 때문에 생태계에 영향을 줄 수 있다는 문제가 제기되고 있다. 그래서 이러한 기술들보다 경제성이 있고, 환경친화적이며 안정적인 기술로 주목되고 있는 연구가 광물질을 이용한 Mineral Carbonation이다. 외국에서 진행되었던 선행연구에서는 Carbonation 대상물질로 Mg 성분이 다량 함유된 광석을 사용하여 실험을 진행하였다. 그중에서 Serpentine[Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>] 과 Olivine[(Mg, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>] 이 주 재료로써 이용되었다.

Michael J. McKelvy 등[1]의 연구에서는 Brucite(Mg(OH)<sub>2</sub>)를 이용한 TGA 실험을 통해서 미네랄 Carbonation 반응은 반응시 수분이 함유되어있는 CO<sub>2</sub> 의 경우에 수분이 함유되어있지 않은 CO<sub>2</sub> 보다 훨씬 더 Carbonation 정도가 크다는 사실을 제시하였다. 그리고 압력에 따른 Carbonation 반응량과 미네랄이 함유된 수산화물은 Dehydroxylation 정도에 따라 Carbonation 반응이 차이가 많이 발생하고 있다. 또한, 물을 첨가함으로써 Rehydroxylation을 억제하고 Dehydroxylation을 증가시킴으로써 Carbonation 반응을 더욱더 증대시킬 수 있다고 보고하였다.

D. C. Dahlin등의 연구[2]에서는 Mg가 많이 함유된 Silicate계열의 Serpentine [Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>]을 이용한 반응은 지질학적으로 실제 존재하는 반응으로 반응속도를 증가시키기 위해서 이산화탄소를 고온(150 ~ 200℃) · 고압(2200 ~ 2700psi)의 초임계 유체상태로 변화시켜 반응을 진행시켰다. CO<sub>2</sub>는 초임계 유체상태에서 점도가 낮아 침투성이 우수하고 확산계수가 커서 물질 전달 속도를 증가시키므로 Mg-rich lamellar-hydroxide층에서 동시적이며 연속적인 반응을 촉진시키는 것으로 알려져 있으며 첨가제로써 주입된 NaCl과 NaHCO<sub>3</sub> 은 Dehydroxylation /Rehydroxylation반응에 동시다발적인 현상을 지속 시키는 작용을 하여 광물질의 비표면적을 증가시키는 역할을 한다고 보고하였다. 또한, Dehydroxylation의 증가는 반응성 향상에 도움이 된다고 주장하였다. 반응 후의 물질인 Magnesite[MgCO<sub>3</sub>]은 오랜 기간동안 안정한 상태로 존재할 수 있고 저장이 용이하기에 이 연구의 적용이 매우 효과적이라는 결과를 제시하였다. 또한 압력, Chemical Solution, 그리고 시간에 따른 각각의 반응률을 고찰하였는데 첫째, 압력의 경우 다음과 같은 실험조건[0.64M NaHCO<sub>3</sub>/1M NaCl (155℃, 3 hr)]에서 실험온도가 155℃ 일 때 압력의 증가는 Carbonation반응(Kinetic Solution)을 향상시키나 높은 온도(220 ℃이상) 가 된 후에는 Solution안에서의 CO<sub>2</sub>의 활성도가 감소한다. 둘째, Chemical Solution의 경우 다음과 같은 실험조건[ 115 atm CO<sub>2</sub> (185℃, 3hr)]에서 강산성과 강알칼리성에서는 낮은 반응률을 보인다. 실험에 필요한 Bicarbonate (HCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)의 이온을 확보하기 위한 최적농도는 1M NaCl과 0.64M NaHCO<sub>3</sub> 로 나타났다. 셋째, 시간에 따른 반응률을 살펴보면 다음과 같은 실험조건[0.64M NaHCO<sub>3</sub>/1M NaCl (155℃)]일 때 낮은 압력에서는 시간에 따른 반응률은 높지 않다. 그러나 적정의 압력(150~185 atm)에서는 반응률이 향상되었다. 그러나 좀더 높은 고압(220atm)에서는 오히려 반응률이 떨어지는 현상이 발생한다. 이상의 선행연구결과 조사를 통하여 최적의 미네랄 Carbonation 반응 조건은 온도는 155℃~185℃ 이며 압력은 155atm~185atm, 시간은 0.5hr~1hr 정도로 판단된다.

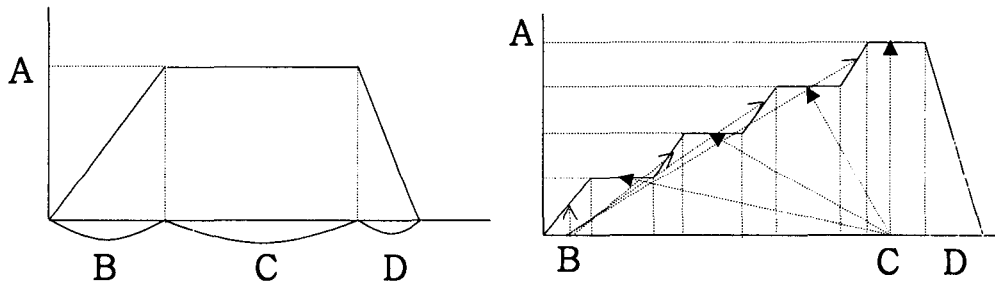
이와 같은 기연구자료에서 사용된 Serpentine[Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>]과 Olivine[(Mg, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>] 중 우리나라에서는 Olivine의 경우 귀금속으로 분류되어 구입 단가가 매우 비싼 단점이 지적되고 있다. 따라서 Serpentine[Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>]을 실험재료로 하여 연구를 진행하였다. 국내에 매장된 Serpentine[Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>]의 반응성을 평가하기 위해서 TGA실험과 200cc 급 Autoclave를 이용한 CO<sub>2</sub> 미네랄 Carbonation 반응특성실험을 각각 수행하였다.

## 2. 실험방법

실험은 열중량분석기(TGA)를 이용한 실험과 200cc 급 Autoclave를 이용한 Carbonation 실험을 각각 진행하였다. 먼저 가압 열중량분석기를 이용하여 광물질에 대한 CO<sub>2</sub>의 반응성을 평가하는 실험을 진행하였다. 이 실험은 TGA를 통해 고온조건에서 Serpentine 과 CO<sub>2</sub> 를 반응시켜봄으로써 온도와 압력에 따른 변화를 주고 그에 따른 각각에서의 반응성을 도출하여 반응성 향상 Methodology 를 찾아내는 기초실험으로 반응식은 (식 1) 과 같다.



각 실험은 두가지 방법으로 나누어 진행하였다. 첫째로 온도조건과 압력조건별로 각각 실험을 진행한 것과 압력조건을 1atm 으로 고정하고 온도를 step 형태로 계속 승온시키는 실험을 진행하였다. <실험 1>은 개별실험을 한 것으로 조건은 [그림 1] 과 <표 1> 와 같다. <실험 2>은 step 형태로 계속 승온시키는 실험을 한 것으로 조건은 [그림 2] 과 <표 2> 와 같다.



[그림. 1] 온도와 압력변수를 고려한 TGA profile [그림. 2] 등압조건에서의 TGA profile

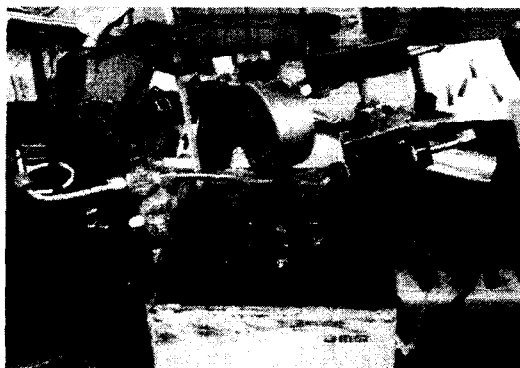
<표. 1> 온도와 압력변수를 고려한 TGA 실험조건

구 분	조건 A	조건 B	조건 C	조건 D	전체조건
내 용	온도	Heating	온도 유지	Cooling	압력
세부조건	350 °C	5 °C/min 으로 heating	3시간 유지	25 °C로 cooling	1 atm
	750 °C				10 atm
주입기체	-	He	CO <sub>2</sub>		-
주입유량	-	0.01l/min	0.01l/min		-
주입시료량	0.2g	0.2g	0.2g		0.2g

<표. 2> 등압에서의 TGA 실험조건

구 분	조건 A	조건 B	조건 C	조건 D	전체조건
내 용	온도	Heating	온도 유지	Cooling	압력
세부조건	350 °C	5 °C/min 으로 heating	각 조건 당 1 시간 유지	25 °C로 cooling	1 atm
	550 °C				
	750 °C				
	950 °C				
주입기체	-	CO <sub>2</sub>		-	
주입유량	-	0.01l/min		-	
주입시료량	0.2g	0.2g		0.2g	

200cc 급 Autoclave를 이용한 실험을 통하여 실제 CO<sub>2</sub> 미네랄 Carbonation 반응을 모사하였다. 실험 조건은 온도 60℃, 압력 160 atm이며 4시간 동안 시료인 Serpentine(106 $\mu$ m이하)을 이용하여 진행하였다. 8g 의 시료와 20ml의 1M NaCl 용액, 20ml의 0.5M NaHCO<sub>3</sub> 용액을 반응기 내에 주입한 후 CO<sub>2</sub> 를 분배를 통하여 얼음물에 담긴 관을 지나 흘려보내면서 액화시켜 Liquid pump를 이용하여 반응기 내에 가압하여 50 atm 으로 주입하였다. 그 후 Water bath에서 60℃로 유지시키면서 160 atm 상태를 유지하였다. 압력이 증가하게 되면 중간에 Vent를 시켜 압력을 일정하게 유지하도록 실험하였다. 반응기 내에서는 Magnetic bar를 이용하여 Stirring을 하여 Mixing 효과를 주었다. 4시간동안 진행한 후 CO<sub>2</sub> 를 전부 Vent 시켜 Sample을 채취하였다.



200 cc 급 Autoclave



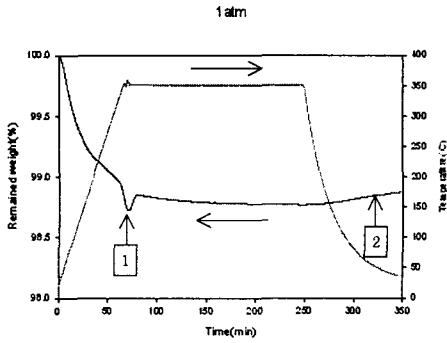
Pitting Line

[그림. 3] Autoclave 실험장치

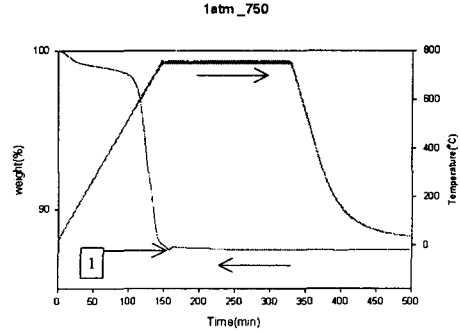
### 3. 결과 및 토의

열중량분석기(TGA)를 이용한 실험을 통한 결과를 보면 온도의 승온에 따라서 주입 미네랄의 수산화기가 분리되는 Dehydroxylation과정이 진행되는 것을 확인할 수 있었다. 설정온도까지 승온된 후, 주입가스를 비활성의 Helium가스에서 CO<sub>2</sub>로 변경함으로써 부분적인 Carbonation과 Rehydroxylation과정이 진행된 작은 파크변화를 관찰할 수 있었다. [그림 4]의 ①에 나타나있듯이 1기압 350℃에서 실험한 결과에서 그 변화를 확실하게 알 수 있다. [그림 5]와 [그림 6]의 ①에서도 마찬가지로 결과를 확인할 수 있었다. [그림 4]의 ②에서 볼 수 있듯이 Cooling 할 때 시료의 무게(Weight %)가 증가하는 모습을 통해 Rehydroxylation과정을 확인하였다. 그러나 [그림 5]와 [그림 6]에서는 Cooling 할 때 Rehydroxylation과정이 일어나지 않았다. 온도가 낮은 경우(350℃)에 남아있던 Hydroxyl Group 으로 인해 Rehydroxylation과정이 일어났다고 추정된다.

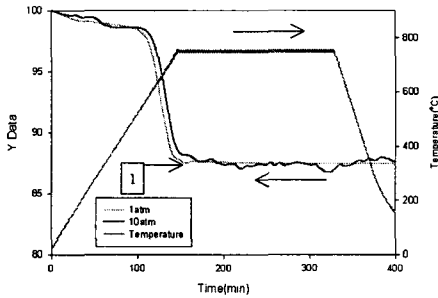
온도와 압력간에 따른 Dehydroxylation정도를 알기위해서 [그림 4]와 [그림 5]를 비교하여보면 알 수 있듯이 1기압 350℃일때보다 1기압 750℃일때 Dehydroxylation과정이 훨씬 더 많이 일어난다는 것을 확인하였다. 즉, 같은 압력에서는 온도가 높을수록 Dehydroxylation과정이 잘 일어남을 볼 수 있다. 그러나 [그림 6]에서처럼 750℃에서의 1기압과 10기압일때의 결과를 비교해보면 Dehydroxylation과정이 비슷하였다. 1-10기압 정도의 압력에서는 Dehydroxylation과정이 압력에 무관하게 진행된다는 사실을 보여준다. 위 결과를 토대로하여 Dehydroxylation과정은 압력보다는 온도에 좀 더 민감하게 반응한다는 결과를 얻을 수 있다. [그림 7]에서 Step 형태의 TGA 결과를 보면 온도가 750℃에서 Dehydroxylation과정이 잘 일어난다는 사실을 알 수 있다. 이상의 실험 결과들은 선행연구결과에서 제시한 미네랄 Carbonation 반응 메카니즘과 일치하는 결과였다.



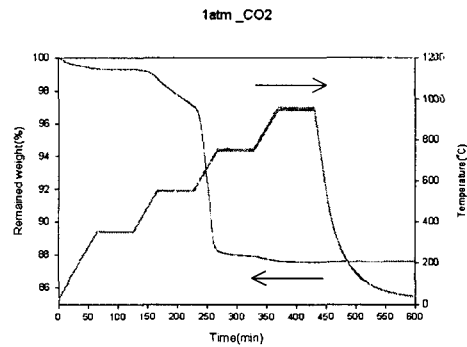
[그림. 4] 1기압 350°C에서의 TGA 결과



[그림. 5] 1기압 750°C에서의 TGA 결과

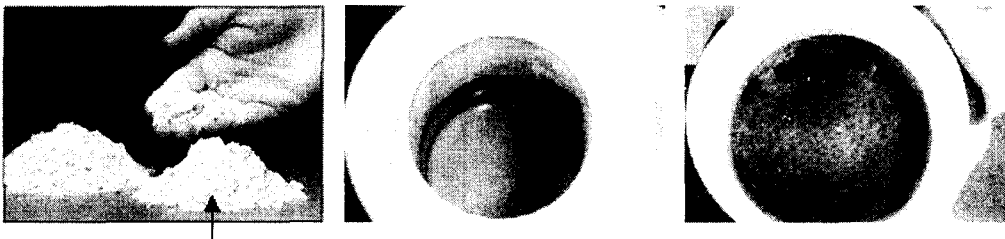


[그림. 6] 1기압 750°C 와 10기압 750°C에서의 TGA 결과비교



[그림. 7] 1기압 Step 형태 승온시 TGA 결과

다음으로 200cc급 Autoclave를 이용한 Carbonation 결과 반응을 살펴보면, 사용된 Serpentine의 반응 전 상태와 반응 후의 샘플의 상태는 [그림 8]에 나타내었다. 반응 전후의 질량변화를 측정하여 반응진행 여부를 확인하고자 하였으나, 신뢰할 만한 질량변화값을 얻지 못하였다. 하지만 반응전의 Serpentine의 경우 시료의 색깔이 흰색을 띠는 하얀색이었으나, 반응종료 후 얻어진 시료의 색깔은 검은 회색으로 시료의 반응 전후 색깔변화는 확연히 나타났다. 따라서 반응후에 탄소성분이 포함된 Carbonation 반응이 진행된 것으로 판단되었다. 정확한 반응진행 여부를 확인하기 위하여 반응 후의 Sample 은 SEM-EDS를 통하여 정성분석을 의뢰중이다.



반응전 Serpentine

반응후 Autoclave 안

Filtring 후 Serpentine

[그림. 8] 시료의 반응전과 반응후 비교

#### 4. 결론

TGA 분석을 한 결과 기 연구자료에서의 결과와 동일한 경향성을 나타내고 있다. 이 실험을 통해서 연구의 타당성을 지니게 되었다. 이번실험의 경우 수분이 함유되지 않은 CO<sub>2</sub>를 주입하였으나 추후에 수분을 함유한 CO<sub>2</sub>를 주입해본 후 반응성을 평가한다면 이 연구의 타당성을 확실히 할 수 있을 것이다. 200cc 급 Autoclave를 이용한 Carbonation 결과를 보면 시료의 변화가 확연하게 보이므로 반응이 진행되어 Carbonation 이 현저히 일어난 것으로 사료되며 이후 정성분석을 통해 정확한 반응 여부를 평가한다.

#### 5. 향후연구과제

이상의 예비실험을 통하여 80cc 급 회분식 고압반응기를 설계하여 제작중에 있으며 제작중인 반응기는 80cc용량의 4개의 회분식 반응기가 설치되며, Autoclave를 이용한 실험과 마찬가지로 실험을 진행한다. 실험조건을 다양화를 위하여 4개의 회분식 반응기를 설치하였으며 설정압과 샘플을 여러 가지로 적용할 수 있도록 설계하여 반응조건을 다양한 변화를 적용할 수 있도록 제작중이다. 고압반응기에서 조건을 다양화하고 시료에서도 Serpentine 뿐만 아니라 Mg를 함유하고 있는 물질인 Mg(OH)<sub>2</sub>와 MgO 등의 시료들을 이용하여 반응성을 평가하여 비교분석하는 것이 필요하다. 또한 이외에도 국내에서 많이 발생하고 있는 연소 후 석탄의 회성분을 이용하여 반응성 실험을 진행하여 적용성 여부를 판가름해본다. 회성분의 이용이 가능하다면 폐기물의 처리는 물론이거니와 CO<sub>2</sub> 배출의 억제까지 가능하므로 매우 효과적인 CO<sub>2</sub> Sequestration 방법이라 할 수 있다.

#### 6. 참고문헌

1. Michael J. McKelvy, Andrew V. G. Chizmeshya, Hamdallah Bearat, Renu Sharma, R. W. Carpenter, "Developing an Atomic-Level Understanding to Enhance CO<sub>2</sub> Mineral Sequestration Reaction Processes via Materials and Reaction Engineering", *Proc. 17th International Pittsburgh Coal Conference*, 18A, 2, 8-20(2000).
2. D. C. Dahlin, W. K. O'connor, D. N. Nilsen, G. E. Rush, R. P. Walters, P. C. Turner, "A Method for Permanent CO<sub>2</sub> Sequestration : Supercritical CO<sub>2</sub> Mineral Carbonation", *17th Annual International Pittsburgh Coal Conference*, September 11-15, Pittsburgh, PA.
3. Daniel J. Fauth, John P. Baltrus, Yee Soong, James P. Knoer, Brett H. Howard, William J. Graham, Mercedes Maroto-Valer, and M. Andresen, "Carbon Storage and Sequestration as Mineral Carbonates" , *Kluwer Academic/Plenum Publishers*, New York, Chapter 8, pp. 101-118(2002).
4. T. Kojima, A. Nagamine, N. Ueno, S. Uemiya, "Absorption and Fixation of Carbon Dioxide by Rock Weathering", *Energy Convers. Mgmt* Vol.38 Suppl.. pp. S461-S466(1997).
5. Klaus S. Lackner & Christopher H. Wendt, "Carbon Dioxide Disposal in Carbonate Minerals", *Energy* Vol.20 No.11, pp. 1153-1170(1995).