

## CO<sub>2</sub> 저장용 Sepiolite의 고온 열화학처리 및 특성평가

최원경\*, 조태환\*<sup>†</sup>

\*단국대학교 공업화학과

## High Temperature Thermochemical Treatment and Characterization of Sepiolite for CO<sub>2</sub> Storage

WEON-KYUNG CHOI\*, TAE-HWAN CHO\*<sup>†</sup>

\**Department of Industrial Chemistry, Dankook University,  
29 Anseo-dong, Cheonan 330-714, Korea*

### ABSTRACT

Sepiolite was selected as a mineral carbonation candidate ore for carbon dioxide sequestration. Carbonation salt formation from alkaline earth metal ingredient needs to dehydroxylation of sepiolite at high temperature. An evident dehydroxylation was observed over 800°C and the variations of sepiolite characteristics after high temperature treatment was synthetically evaluated. Remarkable weight loss were measured after high temperature thermochemical reaction then crystallographic and spectroscopic changes were analyzed. The resulted alkaline earth metal oxides could explained by dehydroxylation based on thermochemical reaction.

**KEY WORDS** : carbon dioxide(이산화탄소), sepiolite(해포석), dehydroxylation(탈하이드록시화), storage(CO<sub>2</sub> 저장), high thermochemical treatment(열화학 처리)

### 1. 서 론

화석연료의 연소 부산물인 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)는 메탄(CH<sub>4</sub>)과 함께 대기 중의 농도가 급격히 증가하였고 공업화를 기반으로 발달한 현대 산업사회의 팽창과 도시화 확대에 따라 그 배출량은 기하급수적으로 증가하고 있다. 대기 중에 높아진 이산

화탄소는 자연 상태에서 분해되지 않고 지속적으로 대기층에 축적되어 태양광을 차단하고 특히 지표면의 복사열을 우주로 배출하는 순환을 차단함으로써 지표부근의 기온을 높이는 온실가스로서 작용하기 때문에 지구온난화와 기후의 변화를 일으키는 주요 원인 물질로 밝혀졌다. 이산화탄소는 60% 이상의 'greenhouse effect'를 유발하는 물질로서 공업화와 도시화를 통한 인류의 생존 활동에 따라 만들어지고 있으므로 온실가스 경감을 위한

<sup>†</sup>Corresponding author : thcho@dankook.ac.kr

주요 대상이 되고 있다. 이산화탄소의 발생은 전력 생산을 위한 화력발전소, 공업시설의 에너지공급 시스템, 운송용 자동차 등에서 발생하는 배출가스이며 발생원천은 석유, 석탄, 천연가스를 사용함으로써 근원적인 원인을 제공 되는 것이다<sup>1,2)</sup>.

원유의 지속적인 가격 상승에도 불구하고 아직 까지 화석연료는 가장 저렴한 에너지원으로 세계 에너지 공급량의 85%이상을 차지하고 있다. 화석연료를 사용하는 화력발전소를 대체 할 수 있는 원자력은 비싼 에너지원이며 안전성과 폐기물의 처리 문제 등을 일으킨다. 순수한 자연력인 태양에너지는 원자력보다도 비싼 에너지이며 효율적인 사용을 위해서는 아직 기술 개발 중인 에너지원이다. 수력이나 풍력 에너지량은 갈수록 증가하는 에너지소비량을 만족시키기엔 부족하다. 매장량이 10,000 Gton으로 추정되는 석탄의 연간 소비량은 6 Gton에 불과하기 때문에 앞으로 사용가능한 충분한 매장량을 갖고 있으며 수소에너지, 바이오매스 등 대체 에너지 대체도 공업화 산업화의 대량 소비를 책임지기에 아직 부족하며 기술개발도 충분하지 못한 연구단계에 머물러 있다<sup>3,4)</sup>. 이러한 점을 고려할 때, 대체에너지가 개발되기까지 당분간 화석연료는 세계의 에너지시장을 계속적으로 지배할 것으로 전망 된다<sup>5,6)</sup>. 화석원료는 대부분이 내연기관 등의 연소를 통한 에너지생산 시스템에서 사용되고 있기 때문에 대량의 CO<sub>2</sub>를 배출하여 지구온난화, 해양산성화, 생태계변화 등의 문제를 일으킨다. 특히 화력발전소에서의 이산화탄소 배출량은 총배출량의 1/3 정도를 차지하고, 가스복합발전의 경우 3~6% 이지만, 발전소의 CO<sub>2</sub>는 고정원에서 발생하므로 제어가 용이하고, 전력 및 열 생산 부문은 CO<sub>2</sub> 배출감소에 크게 기여할 부분이다.

이산화탄소 배출저감을 위한 에너지 절약기술, 배출된 이산화탄소 분리기술, 이산화탄소 저장기술 등의 연구는 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다. 현재까지 알려진 저장법은 수심 3 km 깊이의 해수에 이산화탄소를 투입하는 해저저장, 폐가스전이나 폐유전에 이산화탄소를 주입하는 지중저장, 지하암반 및 대수층에 이산화탄소를 주입하는

대수층저장이 가능성 있는 저장법으로 거론되고 있다<sup>7-10)</sup>. 가장 많은 양의 이산화탄소 저장용량을 가진 해저저장은 해수의 pH에 영향을 주어 해양생물의 생태계를 위협할 수 있으며, 저장 후 많은 양의 이산화탄소가 해수의 용승작용으로 인해 대기 중에 다시 방출될 것으로 예상된다. 폐가스전 및 폐유전 사용방식은 이산화탄소를 지하에 저장하는 동시에 이로 인한 압력증가로 천연가스 및 원유 생산을 유도하는 채가스공정(EGR) 및 채유 촉진공정(EOR)이 있다. 이 방법은 이미 시행되어 어느 정도 온실가스 저장기능을 하고 있으나 국내 지질 여건엔 부적절한 방식이다<sup>11,12)</sup>. 지하 대수층 저장은 지하저장소에서의 누출로 인해 과도한 이산화탄소가 지하수를 오염시킬 수 있다. 이들 저장 방식은 이산화탄소 저장장소와 저장방식에 제한을 받는 한시적인 저장법에 불과하다.

이산화탄소를 고형화하는 화학적 저장법이 화석연료 연소로 발생되는 CO<sub>2</sub> 저장법 중에 가장 안정적 방법이며, 주요 대체에너지원과 경쟁력 있는 비용으로 모든 국가에서 적용가능하고, 충분한 저장용량으로 후대에 부담이 되지 않도록 영구적으로 저장 가능한 방법이다. 탄산염광물화는 CO<sub>2</sub>와 알칼리토금속의 규산염을 발열 반응시켜 열역학적으로 안정한 탄산염으로 전환시키는 반응이다<sup>13,14)</sup>. 탄산염반응은 자연계에서 실제로 발생하고 있는 탄소순환과정의 일부로써, 마그네슘탄산염이나 칼슘탄산염의 형태로 풍부한 매장량을 갖고 있다. 그러나 자연계에서의 탄산염 반응은 매우 느리게 진행된다므로 인류활동으로 발생되는 CO<sub>2</sub>를 처리하기엔 역부족이다. 반응원료인 알칼리토금속은 지구 지표면에 풍부하게 존재하며, 특히 탄산염 형성에 필요한 기본성분인 산화마그네슘 함량이 많은 감람석, 사문석, 해포석 등에 관심이 집중되고 있다<sup>15,16)</sup>. 국내 여건상 적용이 불가능한 해저저장 및 지하저장법의 단점을 완전히 보완한 이산화탄소 탄산염 광물화 반응을 연구하여야한다. 대기 중 재방출을 영구적으로 안전하게 차단할 수 있는 저장기술을 개발하는 것은 지구온난화와 기후 이변 등의 피해를 줄이고 생태계의 보전을 위해 연구개발 되어야

할 분야이다.

본 연구에서는 해포석을 고온 열처리 후 해포석의 물리화학적 특성을 살펴봄으로서 탄산염광물화 반응 원료로서의 가능성을 평가한다. 이산화탄소의 안전하고 영구적인 저장방법인 규산염광물의 탄산염화 반응이 효율적으로 진행되기 위해서는 천연 광물에 포함된 특정 성분의 제거 과정을 열화학 반응을 통해 시도하며 결정학적, 분광학적<sup>17,18)</sup> 관찰을 통해 고온 열처리를 실시한 해포석의 체계적 평가를 실시하였다.

## 2. 실험방법

이산화탄소 탄산염광물화용 반응원료로서의 고온전처리 특성을 연구하기 위해 본 연구에서는 해포석(海泡石, Sepiolite,  $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ )을 사용하였다. 이 광물의 1차 분쇄는 Attrition mill (대화테크)을 사용하였고, 2차 분쇄는 Labo, Planetry Potmill(ITOH, LA-PO.4)을 이용한 기계적 분쇄법으로 건식분쇄 하였다. 분쇄한 시료는 자동 Sieve shaker(CISA)를 이용하여  $-53 \mu m$ 와  $53 \sim 125 \mu m$ 의 두 가지 사이즈로 분류하고, 고온 전처리 실험과 각종 분석에 맞추어 적절한 사이즈를 선택하여 사용하였다. 유도결합 플라즈마 질량분석(ICPMS) 장비를 이용하여 원광해포석의 성분 및 함량을 조사하였으며 이 분석에서는 분쇄전의 광물을 이용하였다.

원료광물의 고온 전처리공정은 3차 분쇄한 해포석을  $10^\circ C/min$ 의 승온단계, 설정온도에서의 90 min 열처리단계, 자연냉각단계의 세 단계로 구분하여 알루미늄 도가니에 넣어 별도의 반응 분위기를 설정하지 않고 Muffle furnace에서 실시되었다. 강열감량은 열처리 후 시료의 질량변화를 비교하여 평가하였으며  $100^\circ C$  온도 간격으로  $200 \sim 1100^\circ C$  하소온도 범위에서 실시하였다. 대기 중의 수분의 흡착을 방지하기 위해서 열처리 전의 시료의 질량은  $120^\circ C$ 에서 90분 간 진공 건조한 후 칭량하였다. 열처리를 마친 시료 평가의 첫 단계로서 강열감량을 조사하였으며, 고온 전처리한 해포석의

질량변화 측정은 대기 중 수분의 영향을 막기 위해 황산 데시케이터에서 2시간 방랭 후 칭량하였다.

해포석의 고온 전처리 연구에 사용된 시료들의 처리 전후의 결정학적 구조를 조사하기 위해 X-ray Diffractometer(Rikaku Co.)를 사용하였다. 측정조건은 40 kV tube voltage와 30 mA tube current에서 Cu-K $\alpha$ 선( $\lambda=1.542 \text{ \AA}$ )을 사용하였다. 전처리 전후의 시료들의 열적특성을 조사하기 위해서 TGA(TA Instrument, SDT-2960 V3.0F)을 이용하였다. 측정조건은 승온속도  $10^\circ C/min$ 으로  $1100^\circ C$ 까지 측정하였으며, 강열감량에 수반되는 질량변화와 비교하기 위하여 비활성 가스를 주입하지 않았다. 고온 전처리 전후 해포석에 포함된 hydroxy기(-OH)의 제거는 FT-IR 분광기(Bio-Rad. FTS 135)를 이용하여 분광학적 조사를 하였다. 시료들의 산화안정성 및 산화상태를 조사하기 위해서 Mg K $\alpha$ ( $h\nu=1253.6 \text{ eV}$ ,  $1 \text{ eV}=1.6302 \times 10^{-19} \text{ J}$ , 120 W) 단색화 장치를 사용한 X-선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy)을 실시했다.

## 3. 결과 및 고찰

고온 전처리를 통한 해포석의 열화학 반응 특성을 조사하기 위해 미처리 해포석분말을  $200^\circ C$ 에서  $1100^\circ C$ 까지  $100^\circ C$  간격으로 열처리를 실시한 후 측정된 해포석시료의 질량변화를 Fig. 1에 나타내었다. 열처리 전 해포석분말질량을 기준으로 열처리가 진행된 온도를 횡축에 표시했고, 열처리 온도에 해당하는 질량감소를 종축에 나타내었다. 열처리 온도가 높아지면서 해포석 분말의 질량감소도 증가하였으며, 질량감소 경향은 3단계를 거쳐서 안정화가 이루어졌다.  $300^\circ C$  이하의 온도에서는 질량감소 폭이 2% 이하로 나타났고, 이러한 소폭의 질량 감소는 고체표면에 흡착된 수분이나 유기물 등이  $120^\circ C$  이전에 탈착되는 특성에 따라 해포석분말 표면에 흡착되었던 휘발성 물질들이 제거되면서 나타난 질량변화로 판단된다.  $300^\circ C$ 에서  $600^\circ C$ 까지의 열처리온도에서 나타난 질량의 감소

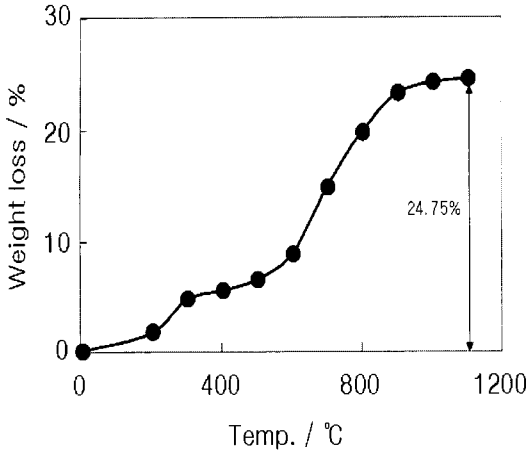


Fig. 1 Weight losses of sepiolite powders at various temperature

는 10% 이하로 비교적 큰 질량 감소의 변화가 없는 단계로서 해포석에서 특정한 열화학 반응이 발생하지 않는 것으로 판단된다. 600°C 이상의 열처리 온도에서 질량 감소폭이 커지기 시작하여 900°C에 이르기까지 계속적으로 이루어졌고 약 25%에 해당하는 질량감소가 관찰되었으므로 이 300°C의 온도 범위에서 해포석에 특정한 열화학 반응이 일어나면서 질량변화와 더불어 물리화학적 특성의 변화가 발생했을 것으로 생각된다. 900°C 이상의 온도에서 질량감소 폭이 일정하게 유지되는 세 번째 단계가 나타났으므로 900°C에서 해포석에서 일어난 열화학 반응이 종결된 것으로 판단되었다.

해포석의 분자식( $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ )을 고려해볼 때 해포석은 여섯 개의 물 분자를 포함한 수화물이며 히드록실기(-OH)를 갖는 규산염광물로 고온에 노출된 상황에 따라 휘발성의 물분자와 히드록실기(-OH)가 제거되는 열화학 반응이 일어날 것으로 생각된다. 열처리를 통한 강열감량 결과와 해포석 분자식에 대한 고찰로부터 본 연구에서 사용한 해포석에 포함된 휘발성분, 흡착수분, 화합물 중의 수분 등이 제거되는 적정 온도와 단계별 변화의 특징을 알게 되었다. 일반적으로 흡착수분의 탈착온도가 120°C 부근인 것을 고려하면 600~900°C 사이의 급격한 질량 감소는 해포석에 화합물로 포

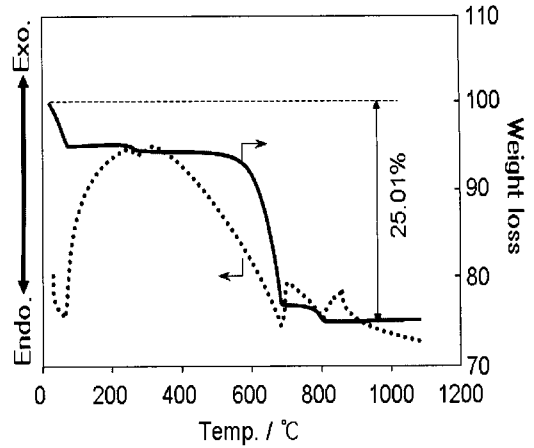


Fig. 2 TGA curve for sepiolite powders

함된 히드록실기(-OH)기를 포함한 휘발성 성분이 제거되는 과정에 의해 나타난 것으로 사료된다. 해포석에 포함된 물 분자와 히드록실기의 질량과 천연광물을 원료로 사용하면서 포함되는 불순물 등을 고려하면 고온 열처리 과정에서 화학양론적 질량에 해당하는 감소가 이루어진 것으로 보이며 고온 열처리를 통해 해포석에 포함된 무기성분 이외의 휘발성 성분들이 모두 제거된 것으로 판단된다.

해포석의 연속적 열적 특성을 조사하기 위해 상온에서 1100°C까지 온도 범위에서 열질량분석(TGA)과 시차열분석(DTA)을 실시하였고 Fig. 2에 분석결과를 나타냈다. 열질량분석이 시작되면서 상온으로부터 급격한 질량감소가 1차적으로 나타나 110°C 부근에서 질량의 변화가 없는 안정적인 경향을 보이고 있다. 동일 온도 범위의 시차열 분석 결과는 흡열 반응으로 나타나고 있으며 물리적인 탈착이 이루어지는 반응에서 흡열 반응이 일어나는 것을 고려하면 해포석의 표면에 물리흡착된 수분의 탈착에 기인하는 것으로 보인다. 이 온도 범위의 질량 감소와 흡열반응은 해포석에 흡착된 수분이 제거되면서 나타난 것으로 5% 정도 질량감소가 이루어졌으며 이러한 경향은 강열감량 과정의 초기 결과와 동일한 결과로 보인다. 300°C 부근에서도 1% 정도의 경미한 질량감소와 함께 흡열피크가 나타났으며 이러한 열화학반응의 원인은

해포석 결정 속에 함유된 소량의 휘발성분이 제거되면서 나타난 것으로 판단된다. 해포석의 결정 내부 공간에 포함된 휘발성분이므로 이들은 표면에 흡착된 휘발성분보다 약 200°C 높은 온도에서 제거된 것으로 생각된다. 열질량분석의 변화는 600°C 이후에 대폭적인 질량감소가 나타나기 시작하여 750°C 부근에서 안정화가 나타나고 있으며 850°C 부근에서 2% 정도의 소량의 질량감소가 나타났다. 동일 온도 범위에서 시차열분석곡선의 흡열피크도 열질량분석과 동일한 두 온도에서 뚜렷하게 나타나고 있다. 질량변화는 18% 정도의 감소폭이 나타났으며 이 질량 감소는 해포석 수화물을 형성하는 물 분자와 결정 구조에 포함된 히드록실기의 제거 과정에서 이루어진 것으로 판단된다. 열질량분석과 시차열분석을 통해 해포석의 열화학 특성변화는 4단계의 질량감소와 흡열과정을 나타내는 것으로 확인 되었으며 감열감량 측정에서 관찰된 결과보다 복잡한 과정을 포함하는 것으로 나타났다. 열질량분석과 시차열분석은 연속적인 열화학반응에 의해 얻어진 결과이므로 불연속적인 열화학 반응에 대한 감열감량 결과인 것에 비해 보다 정밀한 결과들이 얻어진 것으로 판단된다.

해포석의 구성 성분은 기계적인 분쇄법으로 분쇄한 분말들을 화학적 전처리 후 유도결합 플라즈마 질량분석(ICPMA)법으로 성분원소를 조사하였다. 이들의 결과를 바탕으로 해포석을 구성하는 산화물을 결정하여 Fig. 3에 그 결과를 나타내었다. 이 결과에서 알 수 있듯이 해포석을 구성하는 산화물로는 56%의 이산화실리콘(SiO<sub>2</sub>), 23%의 산화마그네슘(MgO), 21%의 산화칼슘(CaO)이 주성분으로 구성된 것이 확인되어 해포석의 90%이상을 차지하는 것을 알 수 있다. 주성분 이외의 산화물은 0.6%의 산화알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)과 0.03%의 산화철(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)로 구성된 것이 확인되었다. 해포석에 포함된 마그네슘과 칼슘의 높은 구성 비율은 광물의 구성성분 측면에서 이전 연구들에서 제시한 사문석, 활석, 수활석 보다 우수한 이산화탄소 포획 광물 후보로 생각된다<sup>15,16)</sup>. 탄산염은 에너지 준위가 가장 낮은 탄소의 형태이다. 마그네슘 산화물과 칼

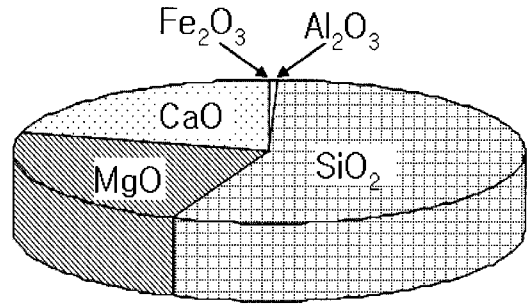
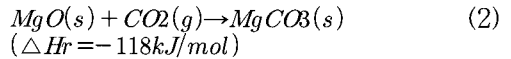
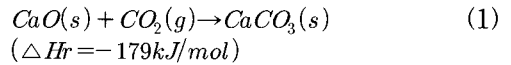
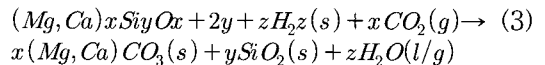


Fig. 3 Ingredients of sepiolite powders

슘 산화물의 탄산염화 반응은 강렬한 발열반응으로 다음의 반응식 (1)과 (2)에서 설명된다.



해포석에 포함된 마그네슘산화물(MgO)과 칼슘산화물(CaO)의 높은 함량으로 미루어볼 때 해포석의 탄산염광물화에 원료광물로서의 가능성이 충분할 것으로 평가된다. 마그네슘과 칼슘은 주로 마그네슘규산염과 칼슘규산염의 형태로 존재한다. 해포석은 마그네슘규산염 천연광물로서 탄산염광물화를 위해 복잡한 정제 공정이나 별도의 선광공정 등을 필요로 하지 않기 때문에 경제적인 측면에서의 가능성도 높게 평가할 수 있을 것으로 생각된다. 일반적인 규산염광물과 이산화탄소의 탄산염광물화 반응은 다음의 식(3)과 같다.



이들 반응 역시 발열반응이나, 순수 산화물의 탄산염반응 보다는 낮은 발열량을 보인다.

한편 유도결합 플라즈마 질량분석(ICPMA)법으로 얻어진 해포석의 수분의 함량은 강열감량실험과 열질량분석(TGA)에서 나타난 질량의 감소량

과 거의 일치하는 결과를 보이고 있으므로 실시된 해포석의 열처리 과정이 휘발성분 제거에 적당할 것으로 판단된다.

해포석의 열처리 전후 결정구조 변화를 조사하기 위하여 미처리 해포석 분말과 각 온도에서 열처리한 해포석 분말의 X선회절(XRD) 측정결과를 Fig. 4에 나타냈다. 열처리 과정 중 나타나는 해포석을 구성하는 휘발성 무기성분과 비휘발성 성분 사이의 열화학반응과 결정학적 특성변화의 상호관계를 X선회절 결과로부터 얻을 수 있었다. 미처리 해포석 분말의 X선회절 패턴은 단사정계(單斜晶系) 광물의 쇄상 구조를 나타내고 있으며 이 패턴은 600°C까지 열처리 과정에서는 결정구조 변화 없이 동일 구조를 유지하고 있는 것으로 나타났다. 열처리 및 열분석의 결과에서 나타난 질량감소의 결과와 비교하면 600°C 이후 열처리 온도에서 현저한 질량감소가 시작되므로 이 온도까지는 해포석 결정구조의 변화도 나타나지 않는 것으로 생각된다. 즉 해포석의 결정구조에 포함된 휘발성 성분이 제거되기 이전에 결정구조의 변화도 나타나지 않는 것으로 판단된다. 900°C 이상의 온도에서 열처리한 해포석 분말의 XRD 패턴들은 600°C의 온도까지 열처리한 해포석 분말들의 XRD 패턴과는 상이한 결과들을 나타내고 있다. 이 결과들로부터 enstatite(MgSiO<sub>3</sub>)와 cristobalite(SiO<sub>2</sub>)의 구조로 변화한 것이 나타나고 있다. 결정구조의 붕괴와 함께 나타난 해포석의 구조는 모두 사라져 결정 구조가 enstatite(MgSiO<sub>3</sub>)와 cristobalite(SiO<sub>2</sub>)의 넓어진 피크로부터 결정이 amorphous화 되어가는 것이 나타났다. 해포석의 열처리 결과로 나타나는 결과는 600°C 이후 dehydroxylation이 시작되면서 구조의 붕괴가 시작되고 이후 비정질화를 지나 재결정화가 이루어진 것이 확인되었다.

미처리 해포석의 X선 회절패턴에서 관찰되지 않는 많은 피크들이 1000°C에서 열처리한 해포석의 X선 회절패턴에서 나타나고 있다. 이러한 결과로부터 열처리 과정 중에 일어나는 hydroxyl groups이 제거되는 화학적 변성과 더불어 원광 해포석의 결정구조와 큰 차이를 갖는 해포석이 형성

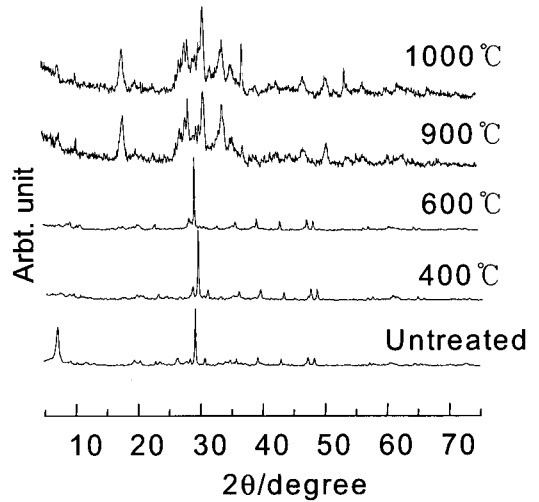


Fig. 4 XRD patterns of sepiolite powders and heat treated sepiolite powders

된 것으로 사료된다. 열처리한 해포석의 결정구조 변화에 대한 고찰을 위해서 해포석을 구성하는 산화물(SiO<sub>2</sub>, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 X선회절 결과와 직접 비교한 결과(Fig. 7)를 보면, 열처리 후에 성장한 X선회절 peak와 각 산화물들의 상당수의 X선회절 peak가 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 원광 해포석이 열처리과정에서 표면에 흡착된 수분이나 휘발성 물질의 기화 및 화합물을 구성하는 hydroxyl groups의 제거 후, 원광해포석 구성성분들이나 성분원자 간의 화학결합이 이완된다. 이후 해포석 구성성분들 간의 확산, 용해 등의 과정을 통해 처음 해포석의 성분들의 재배열이 일어난 것이다. 최종적으로 냉각과정 중에 재배열한 성분물질들은 각 상간의 분리가 일어나면서 다상(multi phase)의 복합 산화물과 유사한 변성해포석으로 변화된 것이다<sup>19,20</sup>.

원료광물 해포석의 열처리 전·후 성분금속 원소의 화학적 결합상태를 XPS를 이용하여 조사하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 미처리 해포석과 700°C에서 열처리한 해포석의 스펙트럼은 유사한 결과를 보이고 있으며 1100°C에서 열처리한 결과는 다른 두 시료들과는 상이한 결과를 나타낸다. 700°C까지 열처리한 해포석은 미처리 해포석과 마

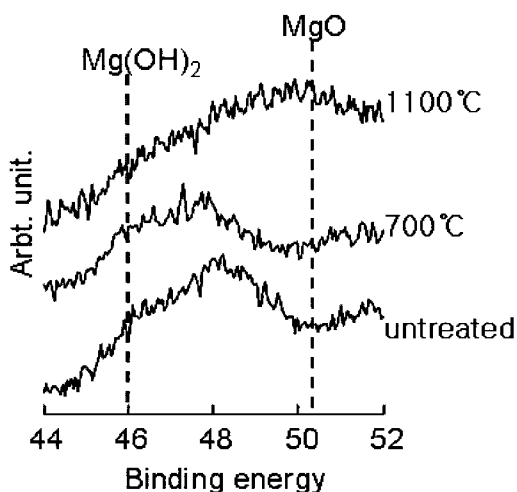


Fig. 5 XPS core spectra of sepiolite powders and heat treated serpentine powders

찬가지로 Mg(OH)<sub>2</sub>의 스펙트럼이 보이고 있기 때문에 이들 해포석에는 hydroxyl groups이 제거되지 않고 남아있는 것을 알 수 있다. 한편 1100°C 열처리한 해포석에는 MgO의 스펙트럼이 나타나고 있다. 해포석을 구성하는 마그네슘의 화학적인 결합상태의 변화로부터 해포석에 포함된 hydroxyl groups이 열처리과정을 통해 제거되고 산화물로

변이된 것이 설명 된다<sup>15,17</sup>. 이 결과 역시 열처리 질량변화, 열중량분석(TGA), X-선 회절 결과에서 설명되었던 해포석의 열처리 결과와 동일한 설명을 하고 있다. 열처리 질량변화, XPS 스펙트럼을 비교하면 질량감소가 일어나는 온도 범위 600-800°C에서 해포석의 화학적 상태의 변화가 없는 것으로 나타났다. 한편 열처리 질량변화, XRD 패턴을 비교하면 hydroxyl 그룹의 제거에 의한 질량감소가 종결되는 900°C 이후 결정구조의 변화가 일어난 것으로 나타났다.

해포석의 열처리전후 화학적 구조 변화를 조사하기 위하여 미처리 분말과 200-1100°C에서 열처리한 해포석 분말을 FT-IR을 측정하고 그 결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타냈다. 미처리 해포석의 FT-IR 스펙트럼에 나타나는 OH기의 범위(3700 to 3400 cm<sup>-1</sup>) 내 3688 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 peak는 octahedral layer의 세 마그네슘의 hydroxyl groups에 해당하는 stretching vibrations을 나타낸다. 3688 cm<sup>-1</sup> 밴드에서 강하게 나타나는 hydroxyl groups의 peak는 열처리 온도 200°C에서도 나타나고 있으며 열처리 온도를 800°C까지 증가시켜도 사라지지 않고 있음이 확인되었다. 이 결과는 해포

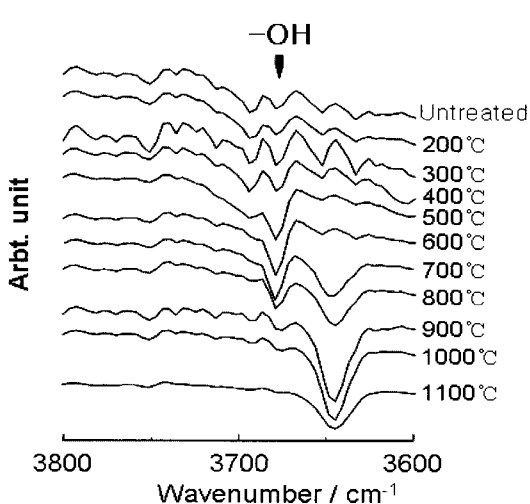


Fig. 6 FT-IR spectra of sepiolite powders at various temperature

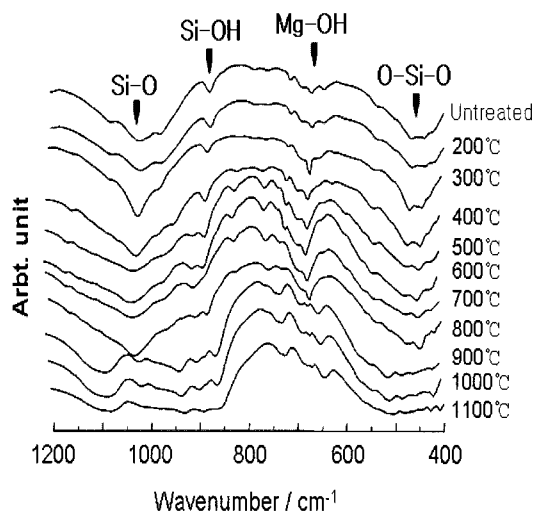


Fig. 7 FT-IR spectra of sepiolite powders at various temperature

석의 열처리 온도 800°C까지는 hydroxyl groups가 완전히 사라지지 않는 것을 설명한다. 900°C 이후의 열처리온도에서는 688 cm<sup>-1</sup> 밴드에서 나타났던 peak가 완전히 사라졌으므로 해포석의 결정 내에 존재하던 hydroxyl기가 제거된 것을 설명한다. 이 결과 역시 열처리질량변화 실험에서 나타난 질량감소 경향과 TG-DTA분석에서 나타난 질량감소의 원인이 hydroxyl기의 제거에 의한 것을 충분히 설명하고 있으며 X-선회절과 XPS 분석에서 나타난 결정학적 구조 변화와 산화상태의 변화를 다시 한 번 설명해 주고 있다. 즉 800°C 열처리까지 해포석으로부터 hydroxyl기가 제거되는 과정 중에는 해포석의 화학적 구조 결정학적 구조가 유지되고 있으며 hydroxyl기가 해포석으로부터 완전히 제거되는 900°C 열처리 이후 화학적 구조 결정학적 구조의 변화가 일어나는 것을 알 수 있다. 300~800°C 열처리 과정 중 해포석에 포함된 hydroxyl groups이 외부로부터 에너지를 받고, hydroxyl groups과 금속성분 사이의 결합이 점차 약해져 결국 금속성분과의 결합이 끊어진다. 이후 분리된 hydroxyl groups들이 기화되어 급격한 질량감소를 나타내면서 제거되는 것이다. Fig. 6에는 해포석의 실리콘 성분과 마그네슘성분이 결합하고 있는 화학적 상태를 설명하고 있다. 파장 1000-1080 cm<sup>-1</sup> 영역의 Si-O, 895 cm<sup>-1</sup>에서 Si-OH, 455 cm<sup>-1</sup>에서 Si-O-Mg, 625 cm<sup>-1</sup>에서 Mg-O의 peak의 변화들이 관찰된다. 금속성분이 산소의 결합피크는 열처리 전후에 걸쳐 모든 스펙트럼에서 관찰되고 있으며 금속성분과 hydroxyl기의 피크는 800°C까지만 관찰되고 900°C 이후의 열처리한 해포석의 스펙트럼에서는 나타나지 않으며 이 결과 역시 해포석으로부터 제거되는 hydroxyl기로 설명된다.

#### 4. 결 론

본 연구를 통하여 다음 결론이 얻어졌고, 이들을 통하여 규산염 광물의 탄산염 광물화 원료로서 가능성을 평가했다.

- 1) 열화학 공정에서 해포석 분말의 질량감소가 가열 온도의 증가와 함께 나타났으며 최종적으로 약 25%의 질량감소가 확인되었다. 이들 질량감소는 해포석에 포함된 하이드록시기가 결정 구조로부터 제거 되면서 나타난 것이다. TGA 분석에서도 유사한 질량감소가 연속적으로 이루어졌다.
- 2) 해포석의 구성 성분은 Si, Mg, Ca이 주성분으로 구성되었고 Al과 Fe이 소량 포함된 것이 확인 되었다. 열화학 처리전의 해포석은 단사정계 광물의 쇄상 구조로 전형적인 규산염 광물이었으나 고온 열화학 처리이후 각 구성 원소들이 산화물로 재배열을 이루게 되었다.
- 3) 800°C 이후의 고온 열화학 처리를 거친 해포석은 하이드록시 그룹이 제거되어 금속 산화물로 화학적 구조의 변형이 확인되었다.

#### 참 고 문 헌

- 1) C. Schmidt, S. Klara and R. Srivastava, "DOE Carbon Sequestration Program", US Department of Energy. Proceeding of the Electric Utilities Environmental Conference 2002, Tucson, Arizona.
- 2) E. Bryant, "Climate process and change", Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1997. p. 209.
- 3) 김미선, 윤영수, 심상준, 박태현, 이정국, "각종 혐기성 미생물 발효에 의한 유기산 및 수소생산", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 13, No. 4, 2002, p. 330.
- 4) 심규성, 김창희, 박기배, "물의 전기분해에 의한 수소 제조기술과 경제성 분석", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 15, No. 4, 2004, p. 324.
- 5) C. Jepma and M. Munasinghe, "Climate Change Policy", New York, NY: Cambridge University Press, 1998. p. 331.
- 6) R. Bajura, "The role of carbon dioxide sequestration in the long term energy future", In: Fifth International Greenhouse Gas



- Technologies Conference, Cairns, Australia, Collingwood. VIC, AU: CSIRO Publishing, 2001. p. 52.
- 7) R. Pierce, "Greenhouse gas mitigation technologies, an overview of the CO<sub>2</sub> capture, storage and future activities of the IEA Greenhouse Gas R&D programme", *Energy Conversion and Management*, Vol. 37, 1996, p. 665.
  - 8) P. Freund and W. Ormerod, "Progress toward storage of carbon dioxide *Energy Conversion and Management*", Vol. 38, 1997, p. 199.
  - 9) M. Peter, "Impacts on the marine environment from direct and indirect ocean storage of CO<sub>2</sub> *Waste Management*", Vol. 17, 1998, p. 323.
  - 10) K. Cole, P. Freund and W. G. Ormerod, "Predicting future variability of dissolved inorganic carbon in the ocean *Fuel and Energy*", Vol. 37, 1996, p. 145.
  - 11) M. Holtz, P. Nance and R. Finley, "Reduction of greenhouse gas emissions through CO<sub>2</sub> EOR in Texas", *Environ Geosci* 2001, p. 99.
  - 12) H. Koide and K. Yamazaki, "Subsurface CO<sub>2</sub> disposal with enhanced gas recovery and biochemical carbon recycling", *Environ Geosci*, 2001, p. 24.
  - 13) K. Lackner, D. Butt and C. Wendt, "Progress on binding CO<sub>2</sub> in mineral substrates," *Energy Convers Manage*, Vol. 38, 1997, p. 259.
  - 14) K. Lackner, C. Wendt, D. Butt, E. Joyce and D. Sharp, "Carbon dioxide disposal in carbonate minerals", *Energy*, Vol. 20, 1995, p. 1153.
  - 15) 최원경, 문승현, 조태환, 이재근, "이산화탄소 탄산염광물화용 사문석의 열처리 및 특성평가", *한국수소 및 신에너지학회논문집*, Vol. 16, 2005, No. 1, pp. 74-81.
  - 16) 최원경, 문승현, 조태환, 이재근, "Mineral Carbonation 원료용 수활석 전처리에 대한연구", Vol. 16, 2005, No. 3, pp. 277-283.
  - 17) R. Schulze, M. Hill, R. Field, P. Papin, R. Hanrahan and D. Byler, "Characterization of carbonated serpentine using XPS and TEM", *Energy Conversion and Management*, Vol. 45, 2004, p. 3169.
  - 18) J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol and K. Bomben. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Eden Prairie Minnesota: Perkin.Elmer; 1992.
  - 19) Y. Watanabe, K. Banno, M. Sugiura, "Calcined sepiolite-supported Pt/Fe Catalyst", *Applied Clay Science*, Vol. 16, 2000, p. 59-71.
  - 20) Changling He, Emil Makovicky, Bjarne Osbæk, "Thermal treatment and pozzolanic activity of sepiolite", *Applied Clay Science*, Vol. 10, 1996, pp. 337-349.