

廢콘크리트 微粉末과 無機性 廢副產物을 利用한 CO₂ 固形化[†]

*安芝煥 · 柳光錫

韓國地質資源研究院

The Solidification of CO₂ by Using Waste Cement and Inorganic Waste By-Products[†]

*Ji-Whan Ahn and Kwang-Suk Yoo

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resource

요 약

무기성 산업폐기물을 이용한 CO₂ 고형화 연구는 페콘크리트 시멘트 미분말 등 무기성 산업폐부산물의 성분 중의 CaO 또는 MgO 성분과 지구온난화의 주범인 CO₂와 반응시켜 탄소를 안정적으로 고형화시켜 대기 중의 CO₂의 발생을 저감시키는 연구이다. 본고에서는 산업 현장 및 도시에서 발생하는 CO₂의 대기 방출을 저감시킴과 동시에 산업폐부산물의 유효 자원화를 위한 CO₂ 고형화 연구의 국내의 기술 동향을 파악하고, 이를 통해 한국형 CO₂ 저감 및 활용 기술을 제시하고자 한다.

주제어 : CO₂, 지구온난화, 무기성 폐기물, 페콘크리트, 고형화

Abstract

This paper will introduce the study which is the solidification and reduction of CO₂, green house gas, by using inorganic industrial wastes such like waste cement, steel making slag, incineration ash and so on. These inorganic wastes contain a large quantity of CaO content in common, which is easily reacted with CaO resulting in formation of CaCO₃. It will be suggested in this study that the necessary of the reduction and solidification of CO₂ gas with using industrial inorganic wastes is for building the Korea carbon storage model in this study.

Key words : CO₂, Green house gas, Industrial organic waste, Waste concrete, Solidification

1. 서 론

국내에서 배출되는 온실 가스는 세계 10위 수준인 5억9천만CO₂t(이산화탄소 환산t, 2004년 기준)으로 2013년 포스트 교토의정서의 발효에 따라 우리나라는 2차 의무감축 대상에 포함될 것으로 예상되고 있다. 감축 의무를 약 5% 지게 될 경우 2004년 기준 약 3천만CO₂t의 온실가스 배출을 감축하여야 하고, 이는 년 간 약 4조원의 비용을 국내 산업체가 부담해야 하는 상황에 직면하게 되어 국내 산업의 지속적인 성장에 큰 걸림돌이

될 것으로 예상된다. 특히 국내 산업 구조는 국가 성장 동력 산업의 대형화에 따라 CO₂ 다소비 형 구조를 하고 있으며, 대표적 산업으로 중화학석유 산업, 철강 산업, 시멘트 산업, 화력발전 산업 등이 우리 국가 경제 성장의 주 축으로 큰 역할을 하여 왔다. 이에 향후 CO₂의 환경적 규제는 안정적이고 지속적인 국가 산업 성장력과 만 물려 시급히 해결해야할 시점에 도달하였다.

이를 대비하기 위해 국가 및 민간 기업에서는 산업 및 도시에서 발생하는 CO₂의 포집 및 저장을 위한 많은 연구가 진행되어져 왔으며, 일부 CO₂ 가스의 포집 기술 등은 일정 수준 기술 축적이 이루어져 왔다. 그러나 포집된 CO₂ 가스의 대량 저장을 위해 지중 저장

[†] 2009년 5월 8일 접수, 2009년 6월 8일 수리

* E-mail: ahnjw@kigam.re.kr

나 해양 배출에 대한 검토가 진행되어지고 있으나 국내 지중 저장 및 해양 저장에 대해 CO₂ 저장 안정성, 저장 가능량, 환경적 영향 평가 등의 검토가 진행 중에 있어 단기간에 포집된 CO₂를 저장 또는 처분할 대안을 마련하는 것이 시급한 실정이다. Fig. 1은 다양한 탄소 저장 방법에 따른 탄소 저장 가능량과 저장 가능 시간을 나타내고 있다. 그림에서와 같이 CO₂ 고형화 방법은 지중 저장이나 해양 저장 방법에 비해 저장 가능량과 안전성 면에서 매우 뛰어난 방법이라는 것을 알 수 있다.

CO₂ 저감 및 유효 이용을 위해 관심을 받고 있는 무기성 산업폐기물의 대부분은 국가 산업 성장과 함께 도시의 대형화에 따라 대량으로 발생하는 폐기물로서 건설폐기물, 철강 산업 슬래그 류, 소각재 등을 들 수 있다. 이들 산업폐기물은 CO₂를 안정적으로 고형화 할 수 있는 다량의 CaO 성분을 함유하고 있는 것이 특징이라 할 수 있다. 특히 건설폐기물의 경우, 최근 뉴타운 건설 및 구조물의 수명의 한계로 인해 2007년 6,6168만 톤의 막대한 량의 발생되고 있으며, 2007년 기준 10,224만의 사업장 폐기물 중 건설폐기물이 60%를 차지하고 있다. 또한 철강산업에서 발생하는 철강 슬래그 류도 연간 2,000만 톤 발생하고 있으며, 생활폐기물 소각재와 화력발전소 석탄재 등도 년 약 1,000만 톤이 발생되고 있다. 이렇게 엄청난 량으로 발생하고 있는 폐기물의 발생 산업은 대부분 다량의 CO₂를 발생하고 있

는 시멘트, 철강, 화력발전 산업으로써, 이들 폐부산물을 활용한 CO₂ 고형화 기술 실증화는 온실 가스 저감 및 감축을 시급히 실행해하는 국내 산업의 구조적 특성 상 매우 중요한 기술이라 할 수 있다.

이에 본 고에서는 단지기적으로 포집된 CO₂의 저감과 동시에 효율적인 처리가 가능한 CO₂ 고형화 연구를 소개하고, 최근 관련 기술의 국외 동향을 고찰함으로써 한국 산업형 CO₂ 고형화 기술의 필요성을 제시하고자 한다.

2. 무기성 폐기물의 CO₂의 고형화 기구

앞에서도 언급했듯이 CO₂를 고형화 가능한 폐기물의 주요 특성 중 하나가 CaO 및 MgO의 함량이다. Table 1은 다양한 탄소 화합물의 화학적 안정성을 나타내고 있다. 표에서도 알 수 있듯이 MgCO₃와 CaCO₃의 형태가 열역학적으로 가장 안정화 탄소 화합물이라는 것을 알 수 있다.

이런 관점에서 페콘크리트 시멘트 미분말과 철강 산업 슬래그 류에 다량의 CaO 성분을 함유하고 있어 CO₂ 고형화하는데 있어 매우 유리한 무기성 폐부산물이라 할 수 있다. 페콘크리트의 폐시멘트 미분말과 철강 산업 슬래그 류는 시멘트 및 철강 제조 과정에서 석회석을 주 또는 부 원료로 사용하는 공정 특성 상 발생하는 폐부산물의 주요 성분이 CaO 성분이다. 페콘크리트의 시멘트 미분말의 사례를 들면 다음과 같다.

페콘크리트 시멘트 미분말은 미반응 시멘트 4대 수경성 광물 인 Alite(3CaOSiO₂)와, Belite(3CaOSiO₂), Tricalium aluminate(3CaOAl₂O₃), Ferrite(4CaOAl₂O₃Fe₂O₃)계 광물

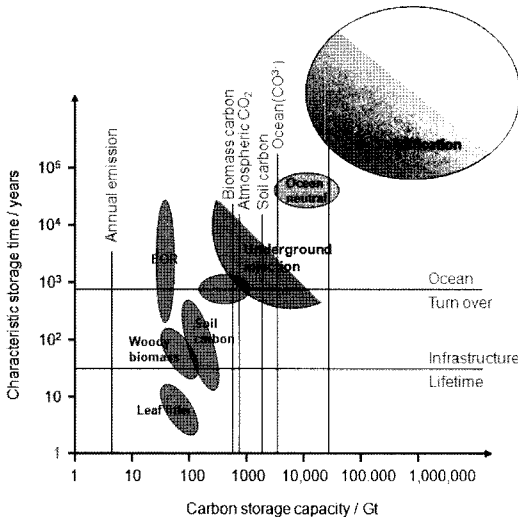


Fig. 1. CO₂ storage capacity and security of carbon capture and storage methods.

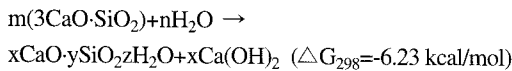
Table 1. Gibbs' Energy of Carbon Formation

	Gibbs' energy of formation ΔG°298 (KJ/mol)
Methane CH ₄	-51
CO	-137
Methanol CH ₃ OH	-165
Ethanol C ₂ H ₅ OH	-168
CO ₂	-394
Dimethyl carbonate	-492
MgCO ₃	-1012
CaCO ₃	-1129

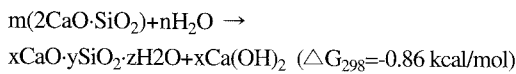
* 참고 문헌: K.S. Lackner, Science. 2003

과, 이들 광물과 물 분자가 반응하여 생성된 다양한 수화물로 구성되어 있다. 일반적으로 시멘트 중의 이들 4대 광물의 수화 반응을 통한 수화물의 생성 메커니즘은 다음과 같다.

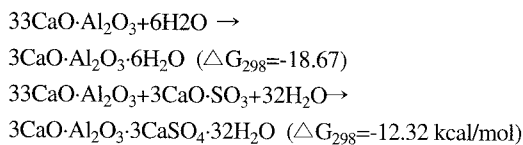
① Alite계 광물 (3CaOSiO₂) : 1종 보통 포틀랜드시멘트(Ordinary Portland Cement) 구성 광물 중에서 45-50%를 차지하고 있는 광물이며, 물과의 수화반응을 통해 수산화칼슘과 칼슘실리케이트계 수화물을 생성시킨다.



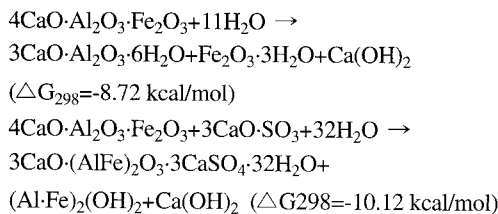
② Belite계 광물 (2CaOSiO₂) : 1종 보통 포틀랜드시멘트(Ordinary Portland Cement) 구성 광물 중에서 25-30%를 차지하고 있는 광물이며, 물과의 수화반응을 통해 수산화칼슘과 칼슘실리케이트계 수화물을 생성시킨다.



③ Tricalium aluminate계 광물 (3CaO·Al₂O₃) : 1종 보통 포틀랜드시멘트(Ordinary Portland Cement) 구성 광물 중에서 10-11%를 차지하고 있는 광물이며, 물과의 수화반응을 통해 Hydrogarnet를 생성시키며, 석고가 존재할 경우 Ettringite를 수화물로 생성시킨다.



④ Ferrite계 광물 (4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃) : 1종 보통 포틀랜드시멘트(Ordinary Portland Cement) 구성 광물 중에서 8-9%를 차지하고 있는 광물이며, 물과의 수화반응을 통해 Hydrogarnet와 석고가 존재할 경우 Ettringite를 수화물로 생성시킨다.



위와 같이 국내 1종 일반 포틀랜드 시멘트를 구성하

고 있는 4대 시멘트 광물은 물분자와 반응하여 다양한 수화물을 생성시킨다. 이와 같은 반응은 열역학적으로 자발적 반응으로 시멘트에 물을 첨가하면 자발적으로 경화하는 이유가 여기에 있다.

따라서 폐콘크리트 시멘트 미분말은 미반응 된 4대 시멘트 광물과 수화물로 이루어져 있으며, 대기 중의 CO₂ 가스와 반응하여 열역학적으로 가장 안정한 CaCO₃ (ΔG₂₉₈=-1129 kcal/mol)를 생성시킴으로써 CO₂ 가스를 안정적으로 고정화할 수 있다.

다음은 폐콘크리트 시멘트 미분말의 구성 성분 중 미반응 시멘트 광물과 CO₂가 반응하여, CO₂를 안정적으로 고정화되는 과정을 나타내고 있다.

① Alite계 광물 (3CaOSiO₂)과 CO₂ 반응 :
3CaO·SiO₂+3CO₂ → 3CaCO₃+3SiO₂ (gel)

② Belite계 광물 (2CaOSiO₂)과 CO₂ 반응 :
2CaO·SiO₂+2CO₂ → 2CaCO₃+2SiO₂ (gel)

③ Tricalium aluminate계 광물 (3CaO·Al₂O₃)과 CO₂ 반응 :
3CaO·Al₂O₃+3CO₂+3H₂O → 3CaCO₃+2Al(OH)₃ (gel)

④ Ferrite계 광물 (4CaOAl₂O₃Fe₂O₃)과 CO₂ 반응 :
4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃+3CO₂+3H₂O → 4CaCO₃+2Al(or Fe₂O₃)(OH)₃(gel)

다음은 폐콘크리트 시멘트 미분말의 구성 성분 중 수화물과 CO₂가 반응하여, CO₂를 안정적으로 고정화되는 과정을 나타내고 있다.

① 칼슘실리케이트계 수화물의 CO₂ 고용화 반응
xCaO·ySiO₂·zH₂O+xCO₂ → xCaCO₃+ySiO₂+zH₂O

② 수산화칼슘의 CO₂ 고용화 반응
nCa(OH)₂+nCO₂ → nCaCO₃+nH₂O

③ Hydrogarnet의 CO₂ 고용화 반응
3CaO·Al₂O₃·6H₂O+3CO₂ → 3CaCO₃+2Al(OH)₃ (gel)

④ Ettringite의 CO₂ 고용화 반응
3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O+6CO₂ → 6CaCO₃+3SO₄+3Al(OH)₃ (gel)

이와 같이 페콘크리트 시멘트 미분말을 구성하고 있는 성분 들은 CO₂ 가스와 반응하여 CaCO₃를 생성함으로써 CO₂ 가스를 안정적으로 고용화시킬 수 있다.

건설폐기물 시멘트 미분말과 함께 철강산업에서 발생하는 철강 슬래그 류도 CaO 함량이 40 wt% 내외로 CO₂ 고형화 가능한 대표적 무기성 폐기물이라 할 수 있다.

Fig. 2는 CO₂ 가스의 고형화 기구를 나타내고 있다. 대기 중의 CO₂ 가스는 수용액 상에서 수화반응과 이온화 반응을 거쳐 입자 표면으로부터 용출된 Ca²⁺ 성분과 반응하여 CaCO₃를 형성하게 된다. 이때의 CO₂ 수화 반응 속도와 이온화 반응 속도가 탄산화 반응의 속도를 결정하는 주요 율속 반응이며, 이 모든 물질의 이동은 확산에 의해 진행된다. Fig. 3에서는 CO₂ 고형화에 영향을 주는 주요 인자를 정리하였다. 도표에서 CO₂의 탄

산화 반응성과 관련 된 주요 인자로는 CO₂ 주입 형태 가 있으며, 이는 CO₂ 분압과 밀접한 관계가 있다. CO₂ 탄산화 반응성에는 CO₂와 반응하는 고체의 표면 상태 도 매우 중요한 반응 인자이다. 앞서서도 지적 했듯이 CO₂의 탄산화는 고체 표면을 구성하고 있는 구성 성분 과의 반응으로 입자 표면에서 일어나는 Topochemical 반응과 입자 구성 물질이 용액에 용출되어 수용액 상에 서 CO₂와 반응하는 Through solution 반응으로 나누어 설명할 수 있다. 이 두 반응 기구 모두 고체 입자의 비표면적과 입자 표면 성분 특성에 따라 CO₂의 반응성 이 결정될 수 있다. 다음은 CO₂ 확산 속도에 영향을 미치는 인자로 고체 입자의 기공 형태와 외부 탄산화 반응 조건을 들 수 있다. 고체 입자의 CO₂ 탄산화는 입자의 노출 표면을 통해 반응이 시작되며, 표면에 탄 산염을 형성하게 된다. 표면에 탄산염이 생성된 이후의 탄산화 반응은 표면에 생성된 생성물 층을 통한 확산에 의해 물질이동이 일어나며, 이때 물질의 이동은 기공의 형태 및 기공 율에 의해 크게 영향을 받는다.

탄산화 율에 가장 큰 영향을 미치는 인자로서 고액 비 를 들 수 있다. 앞서서도 지적하였듯이 CO₂ 탄산화 반응 에 있어 물의 량은 매우 중요한 인자이다. 이는 탄산화 반응이 CO₂ 가스의 수화반응과 이온화 반응을 거쳐 일어 나기 때문이다. 일반적으로 용액 비가 큰 경우, 즉 고체 입자가 용액에 분산되어져 있는 슬러리 상태의 경우, CO₃²⁻와 Ca²⁺가 용액으로 용출되어져 용액 내에서 탄산 염이 형성된다. 이외는 반대로 고액비가 작은 경우, 즉 고 체 입자에 물 층이 형성된 경우 탄산화 반응은 물 층이 존재하는 입자 표면에서 일어난다. 그러나 입자 표면에

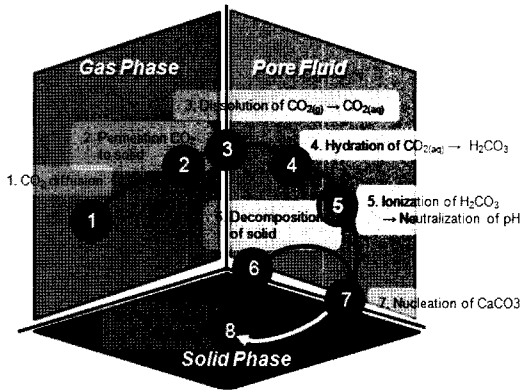


Fig. 2. Materials flux and mineral processing step of CO₂ solidification.

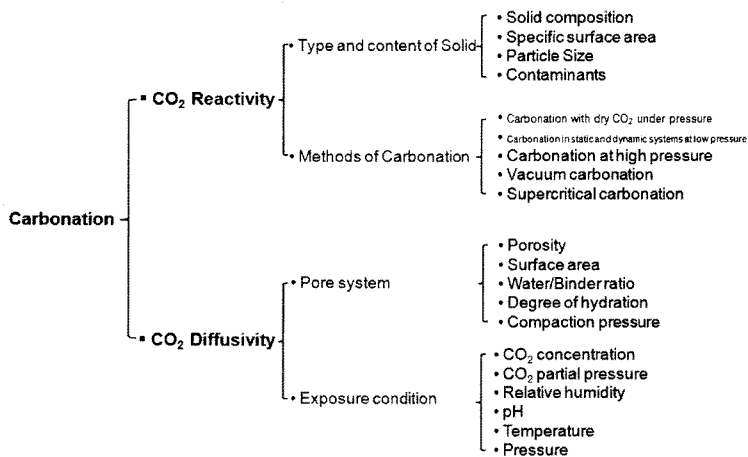


Fig. 3. Variables influencing carbonation process.

생성되는 탄산염 층은 이후의 물질 이동을 방해하는 층으로 작용하여 이후의 탄산화 반응 율을 저해시키는 원인이 된다. 이밖에도 CO₃²⁻의 용해도에 영향을 주는 온도, 압력, pH 등이 주요 탄산화 인자라 할 수 있다.

3. 국외 기술 동향

미국과 유럽, 그리고 일본에서는 CO₂ 고형화를 위한 단계적인 목적으로 다양한 연구 프로젝트가 진행되고 있다. 2000년 이후, 산업폐기물 및 부산물(철강슬래그, 시멘트 콘크리트, 석탄회 등) 칼슘을 다량 함유하고 있는)을 이용한 탄산화 반응이 주목받기 시작하였다. 네덜란드에서는 Huijgen와 Comans가 최초로 직액고반응을 이용하여 wollastonite와 슬래그로 탄산화 한 실험을 수행하였으며 핀란드에서는 Finland Teir *et al.*이 Kakizawa에 의해 제안된 간접법을 이용하여 탄산칼슘침전물을 목표로 한 연구에 착수하였다. 일본에서는 폐 시멘트/콘크리트를 이용한 탄산화 연구 주제로 연구가 진행되었으며, 미국과 캐나다에서도 폐기물과 산업부산물을 이용한 탄산화 반응이 주목을 받기 시작하였다. 반면 스위스에서는 Mazzotti, Hänchen 등이 Mg-based MC에 대한 연구에 착수하였고, Lackner는 대기 중의 CO₂를 바로 포집하여 탄산화 시키는 연구를 시작하였다. Lithuania, South Korea, Italy, Norway, Estonia, and Greece에서도 CO₂ 격리에 대한 연구가 시작되었다.

3.1. 미국 현황

국제적으로 유엔 기후 변화 방지를 위한 CCS(Carbon

Capture Storage) 사업을 통해 온실 가스 저감을 위한 연구 및 관련 제도가 준비가 활발히 진행되고 있다. Carnegie Mellon 대학의 IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Chang) 특별 보고서에서 CO₂ 포집 및 저장 기술 중 포집된 CO₂ 고형화 기술인 Mineral Carbonation과 산업에서의 고형화 활용 기술에 대한 중요성을 보고하고 있다. 이와 함께 미국 Department of Energy(DOE)에서는 1997년 시작으로 2022년까지 Carbon sequestration technology road-map and program plan을 구축하여 추진하고 있다. 본 프로그램의 핵심 R&D는 1) CO₂ capture, 2) Carbon storage, 3) MM&V(Monitoring, mitigation, verification), 4) non-CO₂ greenhouse gas control, 5) Breakthrough concepts의 5개 영역으로 분리하여 추진하고 있으며, 5개 핵심 R&D 중 Breakthrough concepts에 CO₂ Solidification [Mineral Carbonation] 포함 되어져 있다. 광물 탄산화 분야에도 활발한 연구가 진행되고 있는데, 대표적으로 콜롬비아대 지구공학센터의 Lackner 교수팀은 미국 내 알칼리광물을 이용한 반응 CO₂ 고정화 연구를 수행하고 있다.

3.2. 유럽의 현황

CO₂ 온실 가스 저감을 위해 유럽에서도 다양한 국가 프로젝트가 추진되고 있다. 그 중에서도 기술적 옵션으로 CCS 사업을 통해 포획된 CO₂를 지중 저장 외에 국가 산업에 활용할 수 있는 CO₂ 고형화 기술 개발에 많은 연구 투자를 추진 중에 있다. 특히 독일, 프랑스, 핀란드, 러시아, 이탈리아, 스위스 등에서 활발히 추진 중에 있으며, Fig. 4에 나타난 바와 같이 핀란드에서 CO₂ 고형화 프로

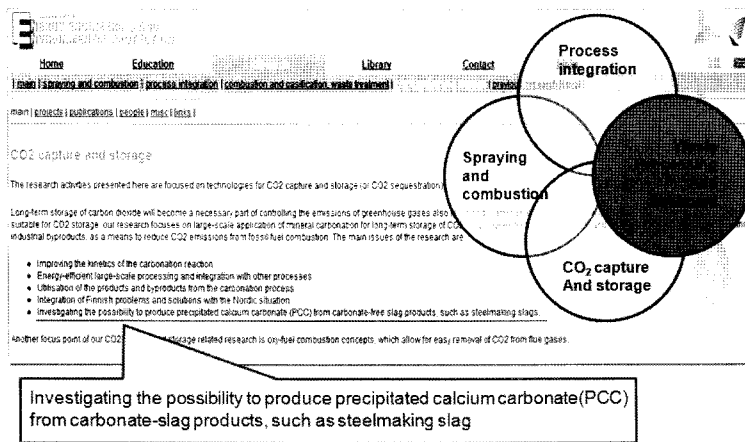
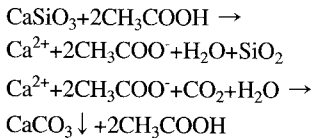


Fig. 4. Waste processing and treatment project for CO₂ solidification of Finland.

젝트의 일환으로 진행되고 있는 ‘Waste Process and Treatment’ 연구 프로젝트가 대표적 사례이다. 본 프로젝트는 1) Process integration, 2) CO₂ Capture, 3) Waste Processing and treatment, 4) Spraying and Combustion의 4개 전략 분야로 나누어 CO₂ 온실 가스 저감을 추진하고 있다. 본 프로젝트의 특징으로 CO₂ 온실 가스 저감을 위해 각 분야별 핵심 기술의 융복합화를 꾀하고 있으며, 특히 광물 자원 및 폐자원 처리 활용 기술과 CO₂ 고형화 기술과의 접목을 시도하고 있다.

핀란드의 아보아카데미와 VTT 기술연구센터의 Sanni Eloneva, Sebastian Teir, Ron Zevenhoven 등은 2005~8년에 걸쳐 강우 및 질산용액에서의 CaCO₃와 MgCO₃의 안정성과 CO₂ 탄산화를 통한 자원회수와 장기 저장 연구로서 칼슘규산염을 이용한 광물 탄산화, 사문석을 이용한 광물 탄산화, 아세트산과 철강슬래그를 이용한 광물 탄산화, 고로 슬래그를 이용한 광물 탄산화 등을 연구하였다. 이들은 여러 반응을 통해 고형화에 접근하였는데, 아세트산을 이용하는 반응을 주로 소개하고 있으며, 반응식은 다음과 같다.



Eloneva 등은 위 반응을 적용하여 철강슬래그로부터 80~90%의 탄산칼슘을 생산하였다.

네덜란드에서는 ECN(Energy Research Centre of the Netherlands) 주도로 environmental risk assessment 분야에서 2000년대 초부터 폐기물을 포함한 CO₂ 고형화를 추진하고 있다. 특히 Wouter J. J Huijgen, Rob

N. J. Comans 등은 광물 탄산화와 철강슬래그를 이용한 CO₂ 고형화, 액상 wollastonite를 이용한 광물화 메커니즘과 경제성 평가 등에 관한 연구를 진행하였다.

스위스의 ETH Zurich 대학의 Markus HÄNCHEN 그룹에서 olivine을 이용한 광물탄산화에 관한 논문 발표하였으며, 탄산화 반응에 필요한 인자들을 도출하여 물리적 분석을 통해 반응 메커니즘에 관한 연구를 수행하고 있다.

3.3. 일본의 현황

Research Institute of Innovative Technology for the Earth의 Katsunori Yogo와 AIST 대학의 Akihiro Yamasaki 그룹에서 steelmaking slag, alkaline-earth metal wastes, waste cement 등의 폐기물에서 Ca를 회수한 후 탄산화반응을 통해 이산화탄소 고정에 관한 연구를 활발하게 진행하였으며 실증 플랜트 건설 및 경제성 평가를 통해 프로세스 확립에 관한 노력을 기하고 있다.

도쿄대학의 Atsushi Iizuka 그룹(Ind. Eng. Chem. Res., 43, 7880-7887, 2004)은 폐시멘트를 이용하여 Indirect 반응을 통해 CO₂ 저감을 위한 프로세스 개발에 관한 연구를 진행하고 있다. Katsuyama *et al.*은 폐시멘트를 이용하여 CO₂의 탄산화를 통한 고순도의 CaCO₃를 얻고자 하였으며, 과정은 Fig. 5와 같다.

본 연구 결과, 고압의 CO₂를 주입하여 폐시멘트에서 Ca, Mg 등의 이온을 추출되는 속도는 반응초기에는 매우 빠르게 증가하다 일정시간이 지나면 일정해지는 경향을 보였다. 또한 CO₂의 입력이 증가할수록 추출된 Ca의 농도가 증가하게 된다. 또한, 시멘트 입자의 크기가 작을수록 표면적이 넓어 빠르게 추출되는 결과를 나

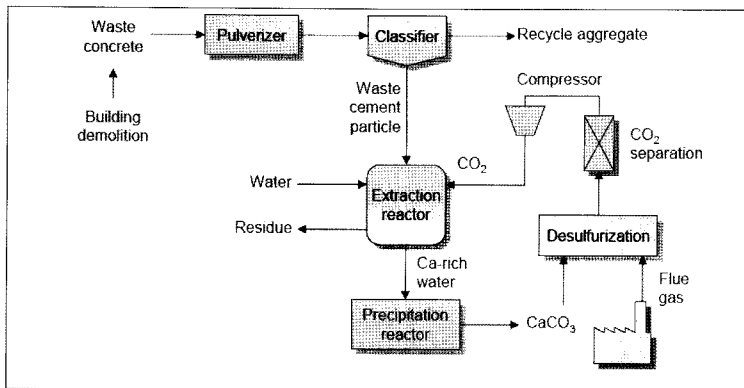


Fig. 5. Process of CO₂ solidification.

타내었다. 실질적인 프로세스 개발을 위해 프로세스의 디자인과 Bond's equation을 통해 에너지 필요량을 측정하여 전력소비에 관한 연구도 함께 수행하였다. 이온 추출에 영향을 주는 인자는 함수율과 CO₂의 압력, 온도, 그리고 반응기의 용량이며 함수율이 많을수록, CO₂의 압력이 낮을수록, 입자 크기가 작을수록 전력소비량이 적은 결과를 나타냈다. 이를 바탕으로 추출효율과 에너지효율을 고려하여 최적의 운전조건에 대한 결과와 생산된 CaCO₃를 사용하여 부가적인 수익을 창출할 수 있다는 보고를 하고 있다.

4. 국내 기술 동향

한국지질자원연구원은 2001년부터 과학기술부 및 환경부의 21세기프론티어사업의 일환으로 공공성 폐기물의 재활용을 위하여 CO₂가스 이용한 탄산염 생성을 통한 안정화 처리 기술개발 연구를 수행해 왔다. 특히 배가스 중의 CO₂가스를 활용한 무기성 폐기물의 재활용 기술로써 철강 산업 슬래그 등의 자원화를 위한 원천 기술과 인공 탄산화에 의한 폐기물 중의 유해 중금속의 안정화 및 메커니즘이 확립하였다는 것에 큰 의의가 있다. 이를 통해 소각로 배가스 및 시멘트 공장 등 산업 배출 CO₂ 이용한 탄산화 공정을 통한 공공성 폐기물(생활폐기물 소각재, 하수슬러지, 건설폐기물 등)의 자원화를 위한 복합처리 파일럿 실증 플랜트 구축하였으며, 온실 가스의 CO₂를 활용한 무기성 폐기물의 자원화 원천 기술이 실용화 단계에 있다.

5. 특허 현황

이산화탄소의 고형화에 대한 특허는 2000년대 중반 이후 늘어나는 추세이나, 국제 특허는 주로 몇 개의 나라에서 획득하고 있다. 대표적인 특허 내용들을 살펴보면, 노르웨이의 Gorset 등은 olivine으로부터 순수한 MgCO₃를 생산하고자 하였으며, 큰 규모의 적용에도 충분한 반응율을 보였다. 반응 조건으로 가압 CO₂ (50~150 bar)를 이용하여 pH 3~5를 유지하였다. 온도는 100~170도였으며, 50~80 bar CO₂ 압력상태 변화로 탄산염의 침전을 유도하였다. 140~250°C 온도는 탄산염의 침전에 유리하였다. 결과물은 99.28~99.44% MgCO₃였다. 국제특허번호는 PCT/NO2006/000427이며, 특허명은 Method for industrial Manufacture of Pure MgCO₃ from olivine containing species of Rock이다.

네덜란드의 Geerlings 등은 다양한 고체폐기물로부터 CaCO₃를 생산하는 과정을 시험하였으며, 이에 관한 특허를 보유하고 있다. 특허에는 paper bottom ash와 steel slag를 사용하였다. 국제특허번호는 PCT/EP2006/069796이며, 특허명은 Process for sequestration of Carbon Dioxide 이다.

이밖에도 Kodama *et al.*은 철강슬래그를 이용한 탄산화 고정화 특허를 출원을 하였다. 특허번호는 JP2005 097072이며, 특허명은 Method for fixing carbon dioxide 이다.

6. 결 언

한국에서 배출되는 온실가스는 세계 10위 수준인 5억9천만CO₂t(이산화탄소 환산, 2004년 기준)으로 2013년부터 2차 의무감축 대상에 포함될 것으로 예상된다. 감축 의무를 약 5% 지게 될 경우 2004년 기준 약 3천만CO₂t의 온실가스 배출을 감축하여야 하고, 이는 연간 약 4조원의 비용을 국내 산업체가 부담해야 하는 상황에 직면하게 되어 국내 산업에 큰 부담으로 작용할 것으로 예상된다. 이에 발생된 CO₂가스의 저감을 위해서는 일정수준 기술축적이 이루어진 CO₂가스 포집기술과 포집된 CO₂가스를 안정적이고 효율적으로 저장 또는 활용하는 기술의 개발이 필요하다.

포집된 CO₂가스의 가장 안정적 처리방법은 칼슘(Ca) 또는 마그네슘(Mg) 등의 산화물에 CO₂를 고정시켜 CaCO₃, MgCO₃ 등의 탄산염을 만드는 방법으로 CO₂가스를 고정시킬 수 있으며, 특히 CO₂가스를 고정하여 탄산염화 하는 기술은 공공성 폐기물인 생활폐기물 소각 바닥재, 폐콘크리트, 화력발전소 석탄회 등과 산업폐기물인 철강슬래그류 등의 재활용을 위한 유해 중금속 고정 등 안정화처리의 기술로도 알려져 있다. 따라서 온실가스의 안정적 저감과 폐자원의 재활용 활성화를 통한 자원순환체계 구축을 위해서는 온실가스인 CO₂가스를 효율적으로 활용하는 기술의 개발 및 보급이 요구된다.

참고문헌

1. Energy Efficiency and Renewable Energy, 2006 : Integrating Steel Production with Mineral Sequestration, download from <http://www1.eere.energy.gov/>
2. Deborah N. Huntzinger, 2006 : "CARBON DIOXIDE SEQUESTRATION IN CEMENT KILN DUST THROUGH MINERAL CARBONATION", MICHIGAN TECHNOLOGICAL

UNIVERSITY.

3. Arickx, S., Van Gerven, T., and Vandecasteele, C., 2006 : "Accelerated carbonation for treatment of MSWI bottom ash," *Journal of Hazardous Materials*, B137, 235-243.
4. Bin-Shafique, S., Walton, J., Gutierrez, N., Smith, R., and Tarquin, A., 1998 : "Influence of carbonation on leaching of cementitious waste forms," *J. Environ. Eng.* 22, 463.
5. BREWEB, 2003 : Environmental and Health Risks Associated with the Use of Processed Incinerator Bottom Ash in Road Construction.
6. Fernández-Bertos, M., Li, X., Simons, S. J. R., Hills, C. D., and Carey, P. J., 2004 : "Investigation of accelerated carbonation for the stabilization of MSW incinerator ashes and the sequestration of CO₂," *Green Chemistry*, 6(8), 428-436.
7. Giulia Costa, Renato Baciocchi, Alessandra Poletini, Raffaella Pomi, Colin D. Hills, and Paula J. Carey, 2007 : "Current status and perspectives of accelerated carbonation processes on municipal waste combustion residues," *Environ Monit Assess*, 135, 55-75.
8. Gonzales Miguel and Francisco Sinis, 2006 : Guide on Techniques for Recycling in Pavement Structures, Sustainable and Advanced Materials for Road Infrastructure (SAMARIS).
9. Huijgen, W. J. J. and Comans, R. N. J., 2003 : Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation: Literature review, ECN.
10. Jia Sun, Marta Fernandez-Bertos, and Stefaan J. R. Simons, 2008, "Kinetic study of accelerated carbonation of municipal solid waste incinerator air pollution control residues for sequestration of flue gas CO₂," *Energy Environ. Sci.*, 1, 370-377.
11. Lorber, M., 1998 : "Relationships between dioxins in soil, air, ash, and emissions from a municipal solid waste incinerator emitting large amount of dioxins," *Chemosphere*, Vol. 37, Nos. 9-12, 2173-2197.
12. Sakita S., Shimaoka T., Nishigaki M., and Tanaka T., 2006 : "Carbonation treatment of lead in municipal solid waste incineration bottom ash for beneficial use," In *Cement and Concrete Science (Ed.)*, Extended abstracts of the First International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering. London, UK.
13. Van Gerven, T., Van Keer, E., Arickx, S., Jaspers, M., Wauters, G., and Vandecasteele, C., 2005 : "Carbonation of MSWI bottom ash to decrease heavy metal leaching, in view of recycling," *Waste Management*, 25, 291-300.
14. Wiles, C. and Shepherd, P., 1999 : Beneficial Use and Recycling of Municipal Waste Combustion Residues - A Comprehensive Resource Document, National Renewable Energy Laboratory (NREL).
15. Kodama, S., Nishimoto, T., Yogo, K., Yamada, K., 2006 : Design and evaluation of a new CO₂ fixation process using alkaline-earth metal wastes, 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 19-22 June, Trondheim, Norway)

安 芝 煥

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
 - 당 학회지 제10권 4호 참조
-

柳 光 錫

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 선임연구원
 - 당 학회지 제16권 3호 참조
-