

광물탄산화에 의한 CO₂ 고정화 기술

김형석¹⁾, 채수천²⁾, 안지환¹⁾, 장영남²⁾

1) 한국지질자원연구원 광물자원연구본부

2) 한국지질자원연구원 지구환경연구본부

최근 급속한 산업사회로의 발달로 인류의 생활 수준은 향상되었다. 그러나 화석에너지의 과다한 사용으로 지구 온난화의 주범인 온실가스의 발생량을 증가시켰다. 지구 온난화 문제는 1972년 로마클럽의 “성장의 한계” 보고서를 통해 제기되었다. 1980년대 들어 이상기후로 인한 자연재해가 세계 각지에서 빈발하면서 기후 변화 가능성에 대한 논쟁이 치열해져 정치적으로 이슈화되기 시작하였다. 1988년에 UNEP과 WMO가 UN 산하에 “기후변화에 관한 정부간의 협의체(IPCC)”를 설립하고 정책입안자들에게 권위 있는 과학적 정보를 제공하게 되었다.

최근 지구 온난화로 지난 100년(1906-2005)간 지구의 평균기온은 0.74℃ 상승하였고, 시간이 갈수록 기온 상승률이 증가되는 것으로 관측되고 있다. 1993년에서 현재까지 평균 해수면 상승률이 연간 3.1mm로 1961년의 연간 1.8mm의 상승율에 비하여 훨씬 높아졌다. 또한, IPCC의 기후 변화 시나리오에 의하면 21세기 지구의 평균기온이 최대 5.8℃, 해수면은 88cm까지 상승할 것이라는 충격적인 연구결과를 발표하였다.

우리나라의 경우, 1900년도 이후 6대 도시의 평균기온이 1.5℃나 상승하였고, 동해 해수면은 최근 14년간 연 평균 6.4mm 정도 상승하여 지

구 평균 해수면 상승율(3.1mm)의 2배에 이르고 있다. 연 평균 강수량을 비교해 보면 70년대의 1,240mm에서 2000년대에는 1,400mm로 지속적으로 많아 졌고, 집중호우 일수도 1.5배나 증가하였다.

기후 변화에 따른 영향으로는 세계 GDP의 5~20%에 해당하는 경제적 피해, 매년 1억 7천만명의 해안지역 홍수 피해, 10~40억명의 물 부족, 20~50%의 생물 멸종, 6천만명의 말라리아 노출 및 100~300만명의 영양실조로 사망 등 생태계, 보건, 생존과 관련된 다양한 분야에 많은 영향을 미칠 것으로 예상하고 있다.

2000년 발표된 미국의 PNNL 보고서(Pacific Northwest National Laboratory, PNNL-13095)에서는 인류가 현재와 같은 지구환경을 유지하기 위해서는 대기 중 CO₂ 농도를 최소한 550ppm 이하로 유지해야 한다고 보고한 바 있다. 1996년 기준으로 대기 중 CO₂ 농도는 363ppm으로 연간 6.2GtC(기가 탄소톤, 10⁹tC)에 해당하는 CO₂를 대기 중으로 배출하고 있다. 2030년이 되면 현재보다 약 2배 많은 연간 11.4GtC에 해당하는 CO₂를 배출할 것으로 예상하기 때문에 대기 중의 CO₂ 농도를 550ppm 이하로 유지하는 것은 쉽지 않을 것으로 전망된다.

국제사회의 최대 환경이슈로 등장한 온실가스 저감 문제는 기후변화협약을 통하여 활발히 논의되고 있으며 특히 1997년 교토에서 개최된 제3차 당사국총회에서 채택된 교토의정서에서는 CO₂의 배출량을 2012년까지 1990년 기준치에 5.2%까지 감축을 목표로 설정하였다. 이를 달성하기 위하여 배출권 거래(Emission Trading, ET), 청정개발체제(Clean Development Mechanism, CDM), 공동이행제도(Joint Implementation, JI)등 온실가스(주로 이산화탄소)를 상품으로 거래할 수 있는 교토 메커니즘 도입으로 환경문제에서 경제문제로 발전시켜 해결하고자 하였다.

우리나라도 기후변화에 대응하여 1999년부터 총리실 주관으로 관계부처 합동 종합대책을 수립하여 시행하고 있으며, 이를 효과적으로 추진하기 위해 관계부처 장관으로 구성된 기후변화대책위원회와 기후변화대책조정협의회 및 협상대책반 등 5개의 실무대책반을 두고 있다. 특히, 2008년도에는 기후변화대응 종합기본계획(총리실 주관)으로 전환하여 온실가스 감축의 무국으로의 진입이 예상되는 2012년에 대비하여 국제협상과 기후 변화를 초래하는 CO₂(g)를 저감하기 위한 에너지 관리방안, 조세·금융·공정거래 등 각종 제도 보완과 저탄소 산업의 신성장 동력화 등 보다 강력한 대응 방안을 모색하고 있으며, 2012년 국내 탄소시장의 규모를 국내 감축실적 거래와 국제시장 진출을 통하여 4,500억원까지 확대하려고 계획하고 있다.

따라서 기후변화협약의 적극적인 대응만이 자국의 경제발전을 기약할 수 있는 동시에 에너지, 경제 및 환경의 조화를 통한 지속가능한 발전이 가능하기 때문에 이산화탄소 배출을 근본적으로 저감하거나 배출된 이산화탄소를 처리할 수 있는 혁신적인 선진기술의 확보가 중요하다. 본 기고에서는 이산화탄소 처리기술 중 산업체에서 배출되는 이산화탄소를 알칼리 및 알칼리

토금속이 함유된 천연광물 또는 순환자원과 반응시켜 탄산염 물질로 만들어 고정화시켜 저장하는 광물탄산화 기술에 대해 기술하고자 한다.

감축대상 온실가스의 종류

교토의정서에 따르면 감축의무 이행여부를 판단하기 위하여 온실가스 배출량을 보고할 때 산정되는 온실가스물질로서 이산화탄소(CO₂), 메탄(CH₄), 아산화질소(N₂O), 수소불화탄소(HFCs), 과불화탄소(PFCs), 육불화황(SF₂)을 6대 온실가스로 지정하였다.

온실가스 종류마다 온실효과의 유발정도가 다르기 때문에 온실가스 배출량 산정 시 CO₂ 이외의 온실 가스는 실제 배출량은 표 1과 같이 각각의 온실가스에 GWP(Global Warming Potential)를 곱하여 CO₂ 배출량을 환산한 후 환산된 값들을 합산한다.

연간 온실가스의 양은 1970년(28.7GtCO₂-eq/년)에 비하여 2004년(49.0GtCO₂-eq/년)에 약 80%이상 증가되었다. 온실가스 종류 중 화석연료의 사용, 바이오매스의 부패, 삼림 벌채 등으로 CO₂가 가장 많이 발생되고, 다음으로 CH₄ > N₂O > 불소(F) 가스 등의 순으로 많이 발생된다. 이들 가스 중 CO₂만이 국내 온실가스 감축사업의 대상 물질이며, 아산화질소(N₂O), 수소불화탄소(HFCs), 과불화탄소(PFCs), 육불화황(SF₆) 등은 국내 온실가스 감축사업에서 제외 대상이다. 즉, 온실가스 배출 감축 사업 등록 및 관리에 관한 규정(산자부 고시 2007. 90호, 2007.11)에서 CO₂만이 감축량만으로 인정받고 연간 500ton 이상의 CO₂를 배출하는 사업에 대해서 감축 CO₂ 톤당 최저 4,000원에서 최대 6,000원의 가격으로 구매하고 있다.

표 1. 교토의정서 6대 온실가스

온실가스 종류	지구온난화지수(GWP) [*]	주요 배출원	특성
CO ₂	1	연료 사용/산업공정	에너지 절약 에너지 대체사업
CH ₄	21	폐기물/농업/축산	발생원 광범위 포집어려움
N ₂ O	310	산업공정/비료사용	발생원 광범위 포집어려움
HFC _s	140-11,700	반도체 세정용 냉매	발생원 명확 빠른 증가세
PFC _s	6,500-9,200	반도체 제조시	화학적으로 안정 분해가 어려움
SF ₆	23,900	LCD 모니터 제조, 전력차단기	화학적으로 안정 분해가 어려움

* 지구온난화지수(GWP, Global Warming Potential): 단위 중량의 다양한 온실가스에 대하여 온난화에 기여하는 정도를 상대적으로 비교한 척도로서 보통 이산화탄소 1g 당의 복사강제력을 1로 볼 때, 이산화탄소 이외의 다른 온실가스 1g이 일정시간(일반적으로 100년)동안 지구대기에 미치는 복사강제력을 상대적인 값으로 환산한 값을 의미한다.

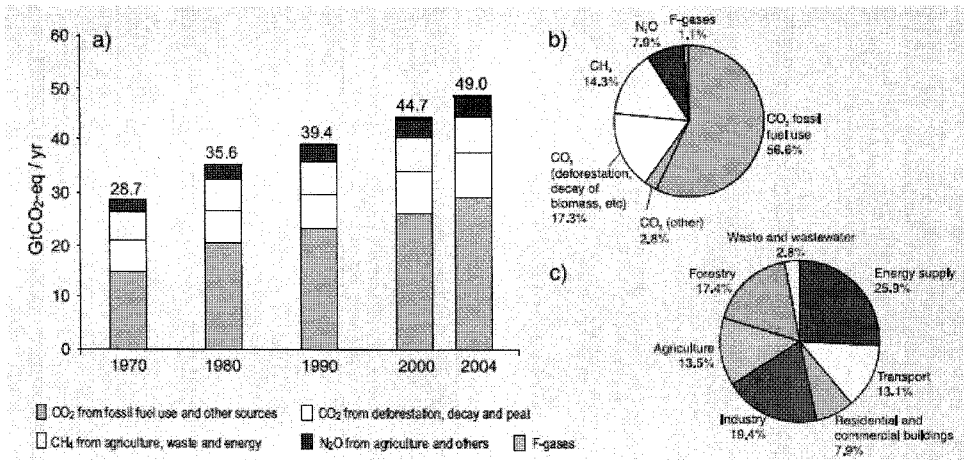


그림 1. a) 1970년부터 2004년까지 온실가스의 연간 발생량, b) 2004년에 발생한 온실가스 종류별 분포, c) 2004년도 온실가스 발생량의 산업별 분포.

이산화탄소 저감 및 처리기술

이산화탄소 감축을 위한 기술은 표 2와 같이 화석에너지를 사용할 때 발생하는 이산화탄소를 줄이는 이산화탄소 저감기술과 발생한 이산화탄

소를 처리하는 이산화탄소 처리기술로 구분되며, 구체적으로 에너지 절약, 신재생에너지 및 이산화탄소 처리기술로 분류된다.

이산화탄소 처리기술은 화석연료 연소 후 생성된 이산화탄소를 대기 중으로 배출시키지 않

표 2. 이산화탄소 감축 기술 분류

기술 분류	관련 기술	세부 기술
이산화탄소 저감기술	에너지절약 · 이용효율향상 기술	산업 에너지기술 건물 에너지기술 수송 에너지기술 전기 에너지 기술 청정 발전기술
	신재생에너지 기술	자연에너지 이용기술 신에너지 이용기술 폐기물에너지 이용기술
이산화탄소 처리기술	이산화탄소 처리기술	회수기술 저장/고정화/재활용 기술

는 것으로 회수, 저장 및 고정화/재활용 기술로 분류할 수 있다.

회수기술 중 흡수법은 선진국이 이미 상용화하여 운전하고 있으며, 흡착법은 실증 실험단계이고, 막 분리법은 연구개발 단계에 있다. 따라서 현재의 분리기술의 완성도와 국내의 기술수준을 보았을 때 연소가스 중에 포함된 이산화탄소를 분리하기 위하여 단시간 내에 적용될 수 있는 기술은 흡수식이며, 실증공정을 거친 다음 상용화 공정으로 적용할 수 있는 기술은 흡착식이며, 미래에 적용할 수 있는 분리공정은 막 분리법을 들 수 있다.

이와 같은 기술을 재래식기술로 분류할 수 있으며, 재래식 공정에 비교하여 CO₂ 회수비용을 1/10로 줄일 수 있는 미래기술은 건식재생 sorbent 공정이다. 미국 에너지부(DOE, Department of Energy)에서는 현재 재래식 CO₂ 회수기술을 기술혁신(technology breakthroughs)할 수 있는 미래기술로 Dry regenerable CO₂ sorbent, Vortex tube, CO₂ hydrate, Recovery of CO₂ in advance fossil processes using a membrane reactor, Electricity generation using a metal oxide reducing agent로 5가지를 제시하고 있다.

CO₂ 처리 기술 가운데 대용량의 처리에 적합 기술로서 지중저장 및 해양 2,700m 이하의 심해 중에 폐기하는 해양 처리가 현재로 가장 경제적이며 유리한 것으로 알려져 있다.

고정화/재활용 기술로 화학적, 생물학적, 광학적, 전기화학적 방법이 이용되고 있다.

광물탄산화 기술은 천연광물인 각섬석, 사문석, 규회석 등을 원료로 이용하여 탄산화 연구가 수행되었지만 경제성 문제가 있으며, 산업에서 발생하는 순환자원을 사용할 경우에만 "demonstration phase"이 가능한 것으로 보고하고 있다.

광물탄산화 개요

이산화탄소 처리 기술 중 광물탄산화 기술은 산업체에서 포집되거나 배출되는 CO₂를 산화물 및 수산화물 형태의 알칼리 및 알칼리 토금속 성분을 함유한 천연 광물 또는 산업체에서 배출되는 무기계 순환자원과 반응시켜 방해석(CaCO₃) 및 마그네사이트(MgCO₃) 등의 탄산염 광물로 만들어 CO₂를 안정하게 고정화 또는 저장시키는 기술이다.

알칼리 및 알칼리 토금속 성분을 함유한 천연 광물의 매장량과 탄산염 광물의 광물학적 안정성을 고려할 때 이산화탄소 저장 능력과 저장시간은 다른 이산화탄소 처리 기술과 비교하여 저장 능력이 크고, 장기적으로 안정하게 CO₂를 저장할 수 있는 방법임을 알 수 있다. 그러나 천연 광물을 얻기 위해서는 광산의 개발, 반응성을 높이기 위한 파분쇄 및 불순물의 제어, 운반, 탄산화 반응 조건, 반응생성물의 처리 등의 많은 과정을 거쳐야 한다. 또한, CO₂를 발생시키는 장소와 이들 광산이 매우 떨어져 있으면 경제성이 낮을 수밖에 없다. 그러나 산업체에서 발생하는 순환자원을 광물탄산화 재료로 활용하게 되면 이들 물질의 구성 광물이 CO₂와 반응성이 높은 물질로 존재하고, 광산개발, 운반, 파분쇄 등의 공정이 필요 없고, 분리/선별을 통해 공정부산물의 품질을 향상시킬 수 있기 때문에 천연광물보다 다소 경제성을 확보할 수 있다.

광물탄산화 물질의 종류

CO₂를 대량으로 저장할 수 있는 탄산화가 가능한 물질은 알칼리 또는 알칼리 토금속이다. 알칼리 탄산염 물질은 너무 쉽게 물에 용해되어 안정한 물질을 형성하기 때문에 알칼리 토금속

이 탄산화에 더 적합하다. 알칼리 및 알칼리 토금속이외에 탄산화가 가능한 물질은 대부분 너무 희귀하거나 값이 비싼 단점이 있다.

마그네슘과 칼슘은 가장 흔한 알칼리 토금속으로 이들의 산화물 및 수산화물은 탄산화에 매우 적합하지만 매우 제한적으로 이용된다. 그러나 마그네슘과 칼슘은 실리케이트 광물에 많이 존재하고 실리케이트 산이 탄산보다 약산이기 때문에 탄산화 물질로 이용할 수 있다. 탄산화 반응으로 생성된 탄산염 광물은 중탄산염을 형성하도록 하여 탄산화에 이용할 수 있다.

천연광물

마그네슘을 다량으로 함유한 암석은 듀나이트(dunite), 감람암(peridotites), 사문암(serpentinites)으로 모두 적은 실리카를 함유한 초염기성 암석이다. dunite와 감람암은 주로 forsterite(Mg₂SiO₄)와 fayalite(Fe₂SiO₄)의 화합물인 감람석을 함유하고 있다. 사문암은 주로 lizardite, antigorite, chrysotile과 같은 사문석 광물들로 구성되어 있다. 사문석과 감람석의 광상은 세계적으로 매우 큰 광체로 발견되고, 이들 광상의 위치가 CO₂를 발생시키는 산업체와 가깝게 있기 때문에 광물탄산화에 이용

표 3. 천연광물의 광물탄산화 특성

Rock	MgO wt. %	CaO wt. %	CO ₂ storage capacity(tCO ₂ /t)
Peridotites			
Dunite	49.5	0.3	0.56
Harzburgite	45.4	0.7	0.50
Lherzolite	28.1	7.3	0.14
Serpentinite	40	0	0.44
Gabbro	10	13	0.21
Basalt	6.2	9.4	0.14
Wollastonite	-	48.3	0.38

하기 좋은 조건을 갖춘 곳도 있다. 현무암(basalts)은 가장 흔한 화성암으로 Ca함유량이 다소 높으며 지구 곳곳에 분포되어 있다. 규회석(wollastonite)은 규산염질 석회암내 흔히 존재하는 광물로 칼슘 성분이 더 풍부하다. 이들 천연광물의 탄산화 가능 성분과 이론적인 CO₂ 저장 능력을 표 3에 나타내었다.

순환자원

천연자원과 마찬가지로 순환자원의 경우도 CO₂를 대량으로 저장할 수 있는 탄산화가 가능한 물질인 알칼리 또는 알칼리 토금속을 함유한 것이 많다. 대표적인 것으로 폐콘크리트, 철강 산업에서 발생하는 각종 슬래그, 생활폐기물 소각재 등 종류가 있다.

폐콘크리트의 경우는 시멘트의 수화반응으로 형성된 수화물이 주로 알칼리 및 알칼리 토금속을 많이 함유하고 있다. 일부 탄산화 반응이 진

행되어 탄산염으로 존재하기도 하지만 대부분은 CO₂와 미반응한 상태로 존재한다.

철강산업에서 발생하는 슬래그의 경우도 이들이 제강과정에서 불순물을 제거하기 위해서 석회석 및 돌로마이트 등을 사용하기 때문에 슬래그 내에는 당연히 알칼리 토금속인 Ca 및 Mg 성분이 많이 함유되어 있다.

이들 순환자원의 특징은 지속적으로 대량 발생한다는 것이다. 폐콘크리트의 경우는 2007년도에 4,300만톤이 발생되었다. 콘크리트의 배합비로부터 개략적으로 계산하면 약 50%의 CaO가 함유된 시멘트페이스트(cement paste)가 연간 약 620만톤 발생한다고 볼 수 있다. 향후 재건축의 활성화로 폐콘크리트의 발생량은 지속적으로 증가될 전망이다. 슬래그의 경우는 제철소 및 전기로 제강회사에서 연간 약 1,700만톤 발생되었다. 표 4에 철강 산업체에서 발생하는 각종 슬래그의 CO₂ 고정화 능력을 나타내었다.

표 4. 각종 철강 슬래그의 CO₂ 고정화 특성

Slag type	CaO-content	MgO-content	CO ₂ storage capacity(tCO ₂ /t)	CaCO ₃ production potential (tCaCO ₃ /t)
Blast furnace slag	40.5	10.3	0.43	0.72
Steel converter slag	46.2	2.1	0.39	0.82
EAF slag 1	39.6	11.0	0.43	0.71
EAF slag 2	43.3	5.6	0.40	0.77
AOD process slag 1	55.6	8.3	0.53	0.99
AOD process slag 2	57.1	7.5	0.53	1.02
Chrome converter slag	38.5	16.6	0.48	0.69
Ferrochrome slag	1.4	22.6	0.26	0.0024
Slag mixture	37.1	4.5	0.34	0.66
Blast furnace slag	33.6	17.1	0.45	0.60
Steel converter slag	54.3	1.5	0.44	0.97
Slag average	40.6	9.7	0.42	0.73
Basalt	9.47	6.73	0.15	0.17
Wollastonite	44.0	-	0.35	0.79

광물탄산화 기술의 종류

광물탄산화 기술은 크게 직접 탄산화(direct carbonation)기술, 간접 탄산화(indirect carbonation)기술, CO₂ 저감의 목적은 아니지만 탄산염을 생성시켜 기타의 목적으로 활용하는 기술로 크게 분류할 수 있다. 각 세부적인 기술별 특징을 설명하면 다음과 같다.

Direct carbonation

Direct carbonation은 광물탄산화 방법 중 가장 간단한 방법으로 Ca 및 Mg 성분의 함유량이 높은 광물을 단일 공정에서 탄산화시키는 방법이다.

Direct dry carbonation at high temperature (Direct gas-solid carbonation) 방법은 미립화된 금속 산화물을 특정 온도 및 압력에서 가스 상태인 CO₂와 접촉시켜 탄산화시키는 방법이다. CO₂가 탄산염으로 광물화되는 동안 고온의 증기가 발생된다. 이러한 방법은 채광공정과 연계된 공정이라면 유용 금속의 추출속도를 높일 수 있기 때문에 경제적이 될 수 있다. 그러나 탄산화 반응속도가 매우 느리기 때문에 현재는 거의 연구되지 않고 있다.

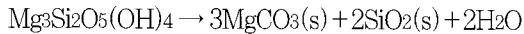
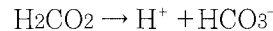
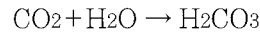


표 5. 광물탄산기술의 분류

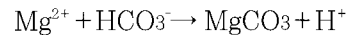
Mineral carbonation	Reaction
Direct carbonation	- Direct dry carbonation at high temperature
	- Direct aqueous mineral carbonation
Indirect carbonation	- Multistage gas-solid carbonation
	- Acetic acid route
	- Two-step aqueous carbonation
	- Indirect aqueous carbonation
Other processes and CO ₂ applications	- The production of precipitated calcium carbonate
	- Carbonation using brines
	- Accelerated weathering of limestone
	- Straightforward carbonation

Direct aqueous carbonation 방법은 수용액에서 단일 공정에 의해 탄산화가 진행되는 점에서 현재까지 연구된 가장 유리한 광물탄산화 방법인 것으로 판단된다. 높은 탄산화율과 반응속도를 보이지만, 대규모로 적용할 경우에는 비용이 많이 소요된다.

Direct aqueous mineral carbonation 방법은 초염기성 광물의 사문석화 작용을 모사하기 위해 고안된 것이다. 이러한 process에서 이산화탄소는 15~30%의 고/액비를 갖는 미립광물의 슬러리(slurry)에 투입되어 탄산염광물을 형성한다. 물속에서 CO₂는 용해되어 탄산을 형성하고 탄산은 H⁺와 HCO₃⁻로 해리된다.



H⁺이온은 광물을 분해시켜 Mg²⁺ 양이온과 규산을 형성시킨다. 이온화된 Mg²⁺ 양이온이 중탄산이온(HCO₃⁻)과 반응하여 탄산염 물질을 형성한다.

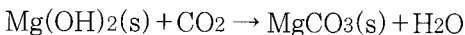
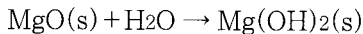


이러한 반응은 CO₂의 초임계 조건인 115~185atm의 압력과 155~185℃의 온도에서 NaHCO₃ 및 NaCl을 사용하게 되면 광물탄산화의 반응율이 30분 이내에 78%까지 증진된다고 한다.

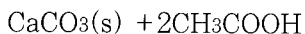
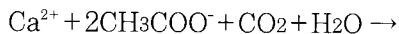
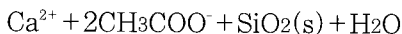
Indirect carbonation

본 방법은 먼저 원료 광물로부터 반응성분인 Ca 및 Mg를 추출하고, 다음 단계에서 Ca 및 Mg 성분과 CO₂를 반응시켜 탄산염으로 만드는 방법이다.

Multistage gas-solid carbonation 방법은 direct gas-solid carbonation을 사용시 대규모로 적용할 때의 매우 느린 반응속도를 극복할 수 있는 대안적 방법이다. 대기압 단계에서 Mg(산화물 또는 수산화물)을 추출한 다음, 높은 온도와 압력(500℃이상, 20bar 이상)에서 탄산화시키는 방법이다. Mg(OH)₂의 탄산화 반응보다 MgO의 탄산화 반응이 매우 느리기 때문에 direct gas-solid carbonation의 방법에 의해 천연광물로부터 MgO와 Mg(OH)₂을 생성시킨 후 상승된 압력 하에서 MgCO₃로 탄산화시키는 방법이다. 이러한 3단계의 gas-solid carbonation 방법으로 탄산화를 시킨 결과, 반응속도가 매우 느리기는 하지만, 압력을 증가시킴으로써 반응속도를 향상시킬 수 있다고 한다.



Acetic acid route 방법은 aqueous carbonation 공정에서 알칼리성 원료로부터 Ca 성분을 빠르게 추출하기 위해 약산인 acetic acid(CH₃COOH)를 사용하는 방법이다. 추출단계에서 사용된 acetic acid는 침전단계에서 회수하여 다시 사용하기 때문에 경제적일 수 있다.



Two-step aqueous carbonation 방법은 높은 CO₂의 압력에서 알칼리 성분을 추출한 후 낮은 CO₂의 압력에서 탄산염광물로 침전시키는

방법이다. 예를 들면 광물탄산화 성분이 함유된 광물질의 슬러리(slurry)를 높은 CO₂ 압력 하에서 Ca²⁺로 추출한 후 낮은 CO₂ 압력하에서 추출된 용액으로부터 CaCO₃를 침전시키는 방법이다.

Indirect aqueous carbonation 방법은 다양한 무기산(HCl, HNO₃)을 사용하여 광물로부터 탄산화 성분을 추출하고 NaOH 등이 알칼리 물질을 사용하여 pH를 높인 후 CO₂와 반응시켜 탄산염 광물을 형성하는 방법이다. 침출산이 소모되고 또한 알칼리 성분을 탄산염으로 침전시키기 위해 다시 많은 양의 알칼리성 물질이 소모되는 상당히 고가의 공정이므로 바람직한 탄산화 방법은 아니다.

Other processes and CO₂ applications

Direct carbonation과 indirect carbonation 공정과 더불어 광물탄산화와 유사한 공정이지만, CO₂ 저감에 목적을 갖는 것이 아니라 탄산염을 생성시켜 기타의 목적으로 활용하는 것이다.

Precipitated calcium carbonate 제조 방법은 CO₂를 이용하여 유용한 산물인 침강성 탄산칼슘(PCC, Precipitated Calcium Carbonate)을 합성하려는 목적으로 연구되었다. 이러한 방법은 indirect carbonation 중 two-step aqueous carbonation에 해당된다.

Carbonation using brines 방법은 석유 또는 천연가스를 추출하는 동안 발생하는 염수(미국에서 연간 7,500만 m³가 발생)를 탄산화 물질로 사용하는 방법이다. 탄산염을 생성할 수 있는 상당량의 비교적 고농도의 알칼리(Ca 및 Mg)를 함유하고 있지만, 탄산화 반응속도가 너무 느리기 때문에 염수의 성분, 온도, 압력, pH 등을 변화시켜 탄산화 반응속도를 증가시키는 연구가 필요하다.

Accelerated weathering of limestone

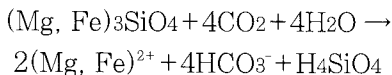
(AWL) 방법은 다음식과 같이 석회암의 풍화작용을 가속화시킴으로써 CO₂을 포집 및 저장하는 기술이다.



다양한 종류의 규산염 광물(wollastonite, olivine, potassium과 sodium feldspar, talc, calcium carbonate)을 대상으로 인공적으로 이산화탄소에 의한 용해 실험한 결과에 따르면 25℃의 물에서 600rpm의 교반속도에서 2cm³/s의 CO₂ 주입속도에서 0.1wt.%의 용해되었고 석회석과 규회석의 용해율이 가장 빠른 것으로 나타났다. 용해속도는 광물의 비표면적에 비례하지만, 고/액비, 교반속도 및 CO₂ 주입속도에 큰 영향을 받지 않은 것으로 나타났다. 따라서 광물의 비표면적이 용해에 영향을 주기 때문에 인위적인 풍화작용을 유도하기 위해서는 비표면적을 높이기 위한 미분쇄가 필요하다.

AWL의 산물은 바다로 쉽게 방출 및 회석될 수 있는 Ca(HCO₃)₂(aq)로 이러한 방안을 대규모로 적용시키기 위해서는 보다 많은 연구가 필요하다. 왜냐하면 상당량의 Ca를 함유한 물질을 AWL 설비 및 처분장(바다)으로 이동하는데 비용이 많이 소요될 수 있기 때문이다.

Straightforward carbonation은 산성을 나타내는 지역에 감람석을 살포하면 토양의 pH가 증가하며(토질 개선), 비교적 짧은 기간(30년) 내에 주변의 공기로부터 CO₂를 포집할 수 있다. 이러한 감람석을 산성토양에 살포하는데 있어 상당히 주의해야 하며, 고정화될 수 있는 CO₂의 양은 원칙적으로 비표면적에 제한을 받는다. 이론적인 감람석과 CO₂의 반응은 다음과 같고 이러한 반응은 강우량, 토양의 형태, CO₂ 분압, 온도 및 암석의 형태에 의해 결정된다.

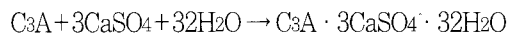
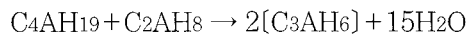
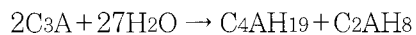
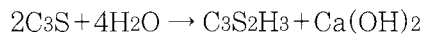
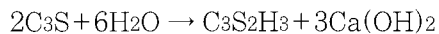


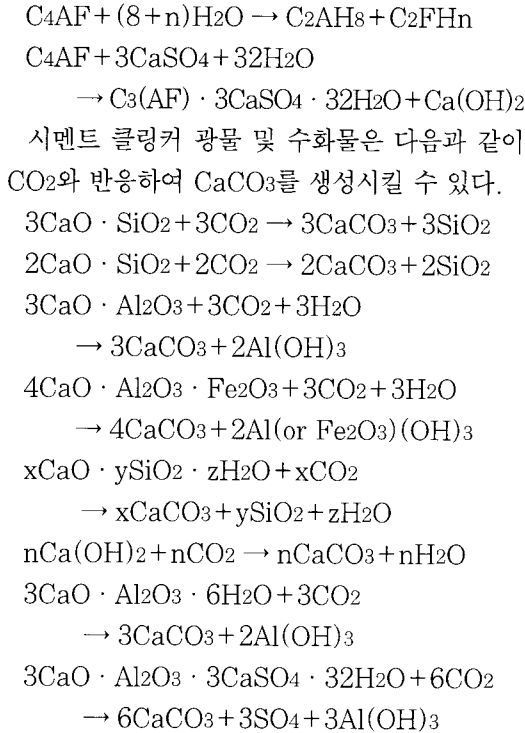
순환자원의 탄산화 반응

순환자원 중 페콘크리트는 포틀랜드 시멘트로 제조한 콘크리트 구조물을 해체하여 발생된 것으로 미반응한 시멘트 클링커 화합물 및 이들의 수화물이 혼재한다. 또한 철광석을 원료로 강을 제조하는 제철소 공정에서는 고로 슬래그 및 전로 슬래그가 부산물로 발생되고, 고철을 원료로 하여 강을 제조하는 전기로 제강회사에서는 제강 슬래그(산화슬래그, 환원슬래그)가 발생된다. 이들 슬래그는 표 4에서 알 수 있는 바와 같이 CaO 및 MgO를 많이 함유하기 때문에 광물탄산화 재료로 활용하기에 가장 적합한 물질이다.

시멘트 페이스트는 시멘트의 수화물이므로 당연히 물을 제외한다면 시멘트 클링커 화합물과 같은 양의 CaO 및 MgO 등을 함유할 것이다. 고로 슬래그의 경우도 불순물을 제거하기 위한 용제(flux)로 석회석이나 돌로마이트를 사용하기 때문에 대부분 CaO 및 MgO의 함유량이 높다. 전로 슬래그 및 전기로 제강 슬래그의 경우도 마찬가지로 대부분 칼슘실리케이트 화합물로 존재하므로 포틀랜드 시멘트 클링커 및 수화물과 유사한 CO₂ 반응 특성을 보일 것으로 예상된다.

포틀랜드 시멘트 클링커는 주로 3CaO · SiO₂(C₃S), 2CaO · SiO₂(C₂S), 3CaO · Al₂O₃(C₃A), 4CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃(C₄AF)로 구성되어 있다. 단순한 화학반응식으로 표현하기 곤란하지만 상온에서 시멘트 화합물의 수화반응을 화학 양론식으로 요약하여 표시하면 다음과 같다.





각종 슬래그, 페콘크리트에 함유된 시멘트 페이스트, 각종 소각재는 열을 가해 만들어진 물질이므로 주로 시멘트 클링커 화합물과 유사한 물질로 형성되어 있다. 이들 물질은 물과 반응하여 수화물을 형성할 수 있기 때문에 시멘트 클링커 광물 및 그들의 수화물과 유사한 탄산화 반응 특성을 갖을 것으로 예상된다.

그러므로 이러한 반응이 원활히 일어날 수 있는 반응 조건을 상술한 여러 가지의 광물탄산화 기술인 직접탄산화(direct carbonation)기술 및 간접탄산화(indirect carbonation)기술을 적용하여 탄산화 속도 및 반응율을 높이는 경제적인 조건을 찾는 것이 가장 중요하다.

CO₂의 반응 특성

소석회[Ca(OH)₂]가 함유된 슬러리에 탄산가스를 주입하여 침강성 탄산칼슘을 제조하는 탄

산화 반응은 CO₂(g), H₂O(L), Ca(OH)₂(s) 등의 기체, 액체 및 고체 등 3상을 포함하는 불균일 반응이다. 석회유의 탄산화 반응은 다음과 같이 5단계의 기본 반응들로 진행된다고 보고하였다.

- (1) Ca(OH)₂(s) + H₂O → Ca²⁺ + 2OH⁻
- (2) CO₂(g) + H₂O → CO₂(aq)
- (3) CO₂(aq) + OH⁻(aq) → HCO₃⁻(aq)
- (4) HCO₃⁻(aq) + 2OH⁻ → H₂O + CO₃²⁻(aq)
- (5) Ca²⁺ + CO₃²⁻(aq) → CaCO₃ · (s)

이 반응들 중에서 (3), (4), (5)는 반응속도가 빠르기 때문에 전 반응의 속도결정 단계는 (1)의 Ca(OH)₂(s)의 용해 반응이거나 (2)의 탄산가스의 물에 용해되는 반응이다.

천연광물이나 순환자원의 경우도 마찬가지로 (1)에서부터 (5)의 반응과정을 거치면서 탄산화 반응이 일어날 것으로 예상된다. 이때 탄산화 반응의 율속단계는 소석회와 마찬가지로 알칼리 물질이 함유된 천연광물 및 순환자원이 물에 용해되는 속도와 탄산가스의 용해도 및 탄산이온의 종류에 좌우될 것이다. 또한 천연광물 및 순환자원에 함유된 알칼리 물질의 함유량 및 구성 광물의 성상이 매우 다르기 때문에 이들 구성광물의 특성을 고려한 적합한 탄산화 반응을 찾고 이들에 대한 탄산화 반응 메커니즘을 규명해야 할 필요성이 크다.

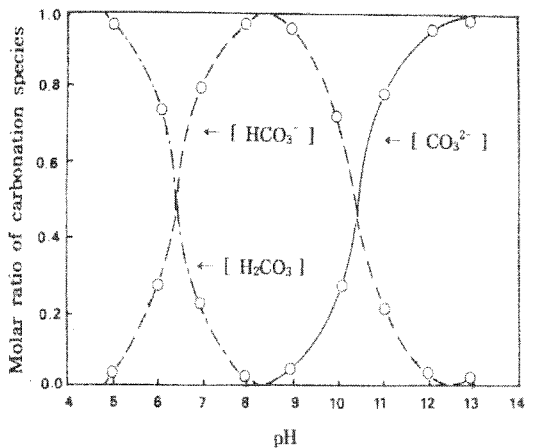


그림 2. pH에 따른 탄산염 몰비.

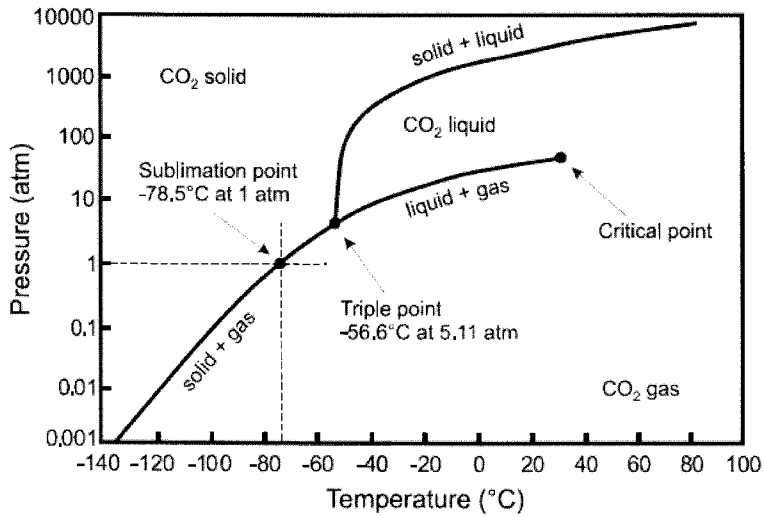


그림 3. CO₂의 Temperature - pressure digram.

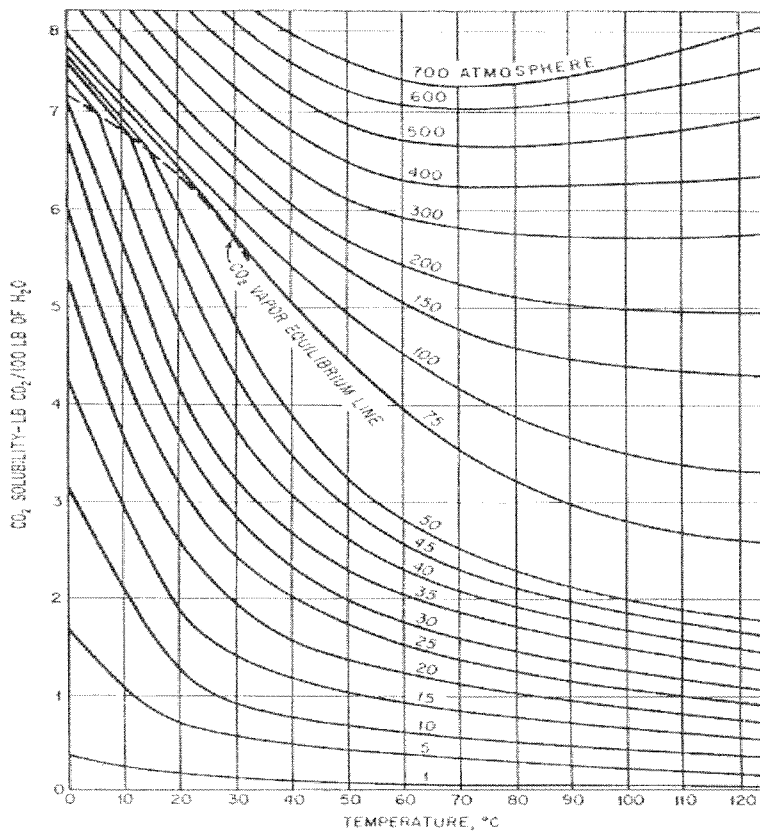


그림 4. 온도 및 CO₂ 분압에 따른 물속에서의 CO₂ 용해도.

탄산화 반응은 반응 물질과 물의 비율, CO₂(g) 분압, 온도, pH의 변화에 따른 CO₂(g) 용해도 및 탄산이온의 종류에 의해 좌우될 수 있다.

일반적으로 물의 비율이 많을 경우에는 알칼리 물질이 물에 용해되어 CO₂와 반응하는 Through solution reaction이 우세하고, 적을 경우에는 고체 표면에서 탄산염 물질이 생성되는 Topo-chemical reaction이 우세하다. 따라서 이러한 두가지 반응은 모두 고체 입자의 비표면적과 입자 표면의 특성에 따라 광물탄산화

반응성이 결정될 수 있다. 또한, 고체 입자가 분산된 용액의 pH에 따라서 그림 2와 같이 탄산이온의 존재상태가 달라지며, 온도 및 CO₂(g) 분압에 따라 그림 3과 같이 CO₂(g)의 용해도가 변화될 수 있고, 온도 및 CO₂(g) 분압에 따라 CO₂의 존재상태가 변화될 수 있다.

따라서 알칼리성 광물에 함유된 Ca성분은 Ca²⁺이온으로 용출시키고 주입된 CO₂(g)는 HCO₃⁻ 및 CO₃²⁻을 형성하는 조건을 갖추어야만 CaCO₃로 만들 수 있을 것으로 판단된다.

표 6. 각종 순환자원 및 시멘트에 함유된 calcium silicate 화합물의 탄산화 반응 연구 결과

Mineral phase[source]	Carbonation products	Conditions	Characterization techniques
Single silicate phases			
Dicalcium silicate, 2CaO · SiO ₂	Amorphous silica gel, aragonite (CaCO ₃)	T20℃; RH ^a 80%; Pco ₂ 1bar	XRD, SEM
	Calcium silicate hydro-carbonate: aragonite	T20℃; RH 50%; CO ₂ 5%:	DT-TGA; XRD; Gas Spectr.
	Low-lime C-S-H gel: calcite (CaCO ₃)	T20℃; W/S ^b 0.125; RH 50%; Pco ₂ 2bar	XRD; SEM-XRF
Tricalcium silicate, 3CaO · SiO ₂	Low-lime C-S-H gel: calcite; vaterite	T20℃; W/S 0.2; Pco ₂ 0-56bar	TGA; SEM; XRD
	Amorphous silica gel, aragonite	T20℃; RH 80%; Pco ₂ 1bar	XRD, SEM
	Calcium silicate hydro-carbonate: calcite	T20℃; RH 50%; CO ₂ 5%	DT-TGA; XRD; Gas Spectr.
Wollastonite, CaO · SiO ₂	Low-lime C-S-H gel: calcite	T20℃; W/S 0.125; RH 50%; Pco ₂ 2bar	XRD; SEM-XRF
		T20℃; W/S 0.2; Pco ₂ 0-56bar	TGA; SEM; XRD
Multi-component silicate phases			
Portland cement	CaCO ₃	T20℃; W/S 0.125	XRD, TGA
	Calcite	T20℃; W/S 0.125	XRD; SEM
Slag containing 2CaO · SiO ₂	CaCO ₃ ; Ca-containing SiO ₂	Pco ₂ 3bar	
		T100℃; W/S 10; Pco ₂ 20	XRD, SEM

^a RH, relative humidity maintained during carbonation.

^b W/S, the ratio of water added to anhydrous mineral powder prior to carbonation.

즉, 수용액에서 CaCO₃을 형성시킬 수 있는 최적 조건을 여러 가지 광물탄산화 기술을 통해서 규명해야만 효율적이면서 경제적으로 광물탄산화에 의해 CO₂(g)를 고정화시킬 수 있을 것으로 판단된다. 또한, 이러한 반응 특성의 규명을 통하여 탄산화 반응과정에서 부산되는 물질의 회수 방법과 재활용 방법을 찾아야 경제성을 높일 수 있을 것이다.

국내의 광물탄산화 기술개발 현황

해외

국제적으로 유엔 기후 변화 방지를 위한 CCS 사업을 통해 온실가스 저감을 위한 연구 및 관련

제도가 정비 되고 있다. IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change)보고서에서 포집된 CO₂ 고정화 기술인 Mineral Carbonation의 중요성을 보고하고 있다.

미국의 U.S. Department of Energy(DOE)에서는 1997년 시작으로 2022년까지 Carbon sequestration technology road-map and program plan을 구축하여 추진하고 있다. 또한, 미국에서는 이산화탄소 고용화에 대한 일반적인 개념은 미국에서 초임계 이산화탄소와 각 섬석, 슬래그 및 규회석과의 반응에 대해 많은 발표가 이루어져 있다. 천연 광물로서 각섬석, 사문석, 규회석 등을 원료로 이용하여 탄산화 실험을 수행하고 있다. 원료광물별로 광물탄산화 관련 특허를 출원하였고, 경제성을 검토한 결과, 자연산 시료의 처리비용이 100~150\$/

표 7. 이산화탄소 포집 및 저장기술 개발 현황

CCS component	CCS technology	Research	Demonstration phase	Economically feasible under specific conditions	Mature market
Capture	Pre-combustion Post-combustion Oxyfuel combustion Industrial separation (Natural gas processing ammonia production)		○	○ ○	○
Transportation	Pipe line Shipping			○	○
Geological storage	Enhanced Oil Recovery(EOR) Gas or oil field Saline formation Enhanced Coal Bed Metane recovery(ECBM)		○	○ ○	○
Ocean Storage	Direct injection (dissolution type) Direct injection (lake type)	○ ○			
Mineral carbonation	Natural silicate minerals Waste materials	○	○		
Industrial of CO ₂	Uses				○

톤 소요된다고 산출하였다.

유럽에서는 광물 탄산화와 관련하여 천연광물을 이용한 실험실 수준의 연구가 진행되고 있고, 산업부산물을 이용하여 demonstration을 위한 pilot plant 연구가 진행되었다. 특히, 독일, 프랑스, 핀란드, 러시아, 이탈리아, 스위스 등에서 광물탄산화에 관한 연구가 활발히 추진 중에 있으며 대표적인 CO₂ 고정화 프로젝트로 'Waste Process and Treatment'가 핀란드에서 추진 중에 있다. 네덜란드는 2000년대 초반부터 ECN(Energy Research Centre of the Netherlands) 주도로 enviromental risk assessment 분야에서 폐기물을 포함한 CO₂ 고정화 사업을 추진 중에 있다.

산업폐기물인 제철 슬래그 혹은 플라이애쉬를 활용하는 연구는 미국, 유럽, 일본 등에서 수행하고 있으며, 단위 공정의 비용 산출을 완료하였다. 이산화탄소 포집 및 저장 기술의 개발 현황을 표 7에 나타내었다.

국내에서는 현재까지 광물탄산화에 대해 체계적인 연구가 진행되지 않았다. 소규모 또는 부수적 연구결과로서 광물 탄산화에 관련된 연구 결과가 발표되고 특허도 일부 출원되어 있다. 특히, CO₂(g)를 많이 방출하고 있는 제철소나 전력회사에서 주로 관심을 갖고 자체적으로 CO₂(g)의 처리에 관련된 연구를 진행하고 있거나 특허를 출원하고 있다.

결 언

국제사회의 최대 환경이슈로 등장한 온실가스 저감 문제는 기후변화협약을 통하여 활발히 논의되고 있으며, 기후변화협약의 궁극적인 목표는 대기 중 온실가스의 농도를 생태계에 안전한 수준으로 안정시키는 것이다. 특히 1997년 교토에서 개최된 제3차 당사국총회(COP)에서 채택된 교토의정서에서는 CO₂의 배출량을 2012

년까지 1990년 기준치에 5.2%까지 감축을 목표로 설정하였다.

기후 변화협약 체결 이후 협약에 가입한 당사국이 모여 협약 이행 상황의 정기적 검토 및 협약 이행을 위한 조치 등을 결정하는 당사국총회(COP)를 설립하여 1995년 3월 COP1을 시작하여 연 1회씩 당사국 총회를 계속하고 있다. 1997년 일본 교토에서 열린 COP3에서 기후변화협약 감축의무국의 의무를 강제화하고, 시장 원리에 입각한 온실가스감축수단인 교토메카니즘을 도입하여 2008년부터 2012년까지의 1차 공약기간동안 의무를 이행하도록 하였다.

지난 2007년 인도네시아 발리에서 개최된 COP13에서는 교토의정서 체제를 대체할 새로운 체제와 기후변화협약의 기존전제인 "공통의 차별화된 책임" 원칙에 따라 선진국과 개도국의 참여 방법에 관하여 논의하였으며, 마침내 선진국과 개발도상국의 의무부담에 대하여 원칙적인 동의를 이끌어낸 Bali road map을 채택하였다. 이러한 최근의 협약동향을 볼 때, 기후변화협약의 영향력은 더욱 확대되어질 것으로 전망되며, 세계 10위권 이내의 온실가스 배출권이면서 OECD 회원국인 우리나라로서는 2012년 이후에는 어떠한 형태로든 온실가스감축의무를 수용하여야 할 것으로 예상된다.

온실가스 저감기술의 개발은 국내 회사들의 온실가스 의무 감축량을 충당하는 효과적인 방법이며, 나아가 CDM 사업을 통해 이익을 창출할 수 있는 분야이다. 현재 EU의 CO₂가스의 배출권 구입액을 약 5만원/T으로 기준할 때 국내 산업 부산물(폐콘크리트, 철강 슬래그, 폐석고 등)에 함유된 알칼리성 물질인 CaO 및 MgO 성분을 모두 탄산염광물로 변질시킨다면 이론적으로 연간 약 1,000만톤/년 CO₂톤을 저감하여 연간 약 5,000억원에 해당되는 배출권을 확보할 수 있으며 공정 부산물인 탄산염 물질(CaCO₃ 및 MgCO₃)과 실리케이트 물질을 활용하게 되면 이들의 품질에 따라 상당한 경제적 효과를 얻을

수 있을 것이다. 그러나 천연 광물 또는 산업부 산물을 탄산화시키는 비용이 배출권을 확보하는 비용보다 클 경우에는 경제성을 확보하기가 어렵다. 이러한 문제점을 개선하기 위해서는 가급적 광물탄산화에 소요되는 비용을 감소시킬 수 있는 효율적인 광물탄산화 기술을 개발하고, 최종 물질의 품질을 결정하는 탄산화 원료물질의 품위를 높이기 위한 전처리 기술의 개발, 그리고 공정 부산물로 발생되는 방해석(CaCO₃) 혹은 마그네사이트(MgCO₃)의 품위를 향상하고 활용할 수 있는 기술의 개발이 필요하다.

참고문헌

박상도 (2003) 이산화탄소 저감 및 처리 기술. NICE, 21, 739-745.

장영남 외 (2008) 광물탄산화 기술 기반구축 기획연구보고서. 한국지질자원연구원.

猿橋勝子 (1955) 日化. 76, 1294.

Bert Metz 외 (2005) IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Working Group III of the IPCC.

Olga Shtepenکو 외 (2006) The effect of carbon dioxide on β -dicalcium silicate and Portland cement. Chemical Engineering Journal, 118, 107-118.

Sanni Eloneva(2004) Mineral Carbonate Process Modelling and Carbonate Product Stability. Helsinki University of Technology.

산업광물은행 2007년도 홈페이지

<http://www.kimb.or.kr>