

이산화탄소 광물고정화 효율 증진을 위한 사문석의 전처리 방법의 비교

장나형 · 박성권 · 심현민 · 김형택[†]

아주대학교 에너지시스템학부
(2009년 8월 6일 접수, 2009년 11월 10일 채택)

Comparison of Pretreatment Method for the Enhancement of CO₂ Mineralogied Sequestration using by Serpentine

Na-Hyung Jang, Sung-Kwon Park, Hyun-Min Shim, and Hyung-Taek Kim[†]

Division of Energy Systems research, Graduate School, Ajou University, Suwon 443-749, Korea
(Received August 6, 2009; Accepted November 10, 2009)

이산화탄소의 광물고정화는 자연계의 풍화 작용을 모사한 것으로 매우 안정한 반응이지만 반응 속도가 매우 느리다. 이러한 반응 속도 증가를 위하여 광물의 전처리가 필요하다. 본 연구에서는 이산화탄소 광물고정화 속도 증가를 위한 두 가지의 전처리 방법을 소개하고 고정화 효율 증가를 확인하였다. 열적전처리는 630 °C에서 행해지는데, 이는 이산화탄소가 고정화되는 것을 방해하는 사문석 분자 내의 -OH기의 제거한다. FT-IR 피크를 통해 -OH기가 제거되는 것을 확인할 수 있다. 화학적전처리는 사문석 내의 주요 광물고정화 성분인 마그네슘 성분을 75 °C의 추출 온도에서 황산을 이용하여 추출해내는 것이다. 황산의 수소이온이 사문석 내의 결합을 약화시켜 마그네슘이 추출되도록 한다. 이는 ICP-AES와 XRF를 통하여 추출량을 확인하였다. 전처리가 끝난 사문석을 이용하여 이산화탄소 광물고정화 반응을 진행시 열적전처리의 경우 43%의 이산화탄소 고정화 효율을 나타내는데, 전처리를 하지 않았을 때 27%의 효율에 비하여 증가하였음을 확인하였다. 하지만 이 경우 많은 에너지가 소비된다는 단점이 있다. 화학적 전처리의 경우 열적전처리에 비해 45 atm, 25 °C라는 비교적 온화한 조건에서 진행되는데, 이산화탄소 고정화 효율도 전처리 전인 24%에서 42%까지 상승하는 것을 확인할 수 있다.

Since the reaction of mineral fixation proceeds with a very slow rate, the pretreatment method to increases the rate of carbonation reaction should be required. To increase the reactivity of serpentine with CO₂, two pretreatment methods are performed in this study. The heat treatment is done at 630 °C. A heat-treated serpentine shows that the strength of -OH has a lower peak in FT-IR spectrum. Chemical pretreatment is the method of leaching of magnesium from serpentine using sulfuric acid at 75 °C for 1 h. Because the protonation of the oxygen atoms polarizes and weakens the Mg-O-Si bond, the removal of magnesium atoms from the crystal lattice was facilitated. After performing the pre-treatment of serpentine, CO₂ fixation experiments are performed with treated serpentine in the batch reactor. Heat-treated serpentine is converted into 43% magnesite conversion, whereas untreated serpentine has 27% of magnesite conversion. Although the results of the heat-pretreatment are encouraging, this method is prohibited due to excessive energy consumption. Furthermore chemical pretreatment serpentine routes have been proposed in an effort to avoid the cost prohibitive heat pretreatment, in which the carbonation reaction was conducted at 45 atm and 25 °C. Chemical-treated serpentine, in particularly is corresponded to a conversion of 42% of magnesite compared to 24% for the un-treated serpentine.

Keywords: carbon dioxide, pretreatment, mineral carbonation, serpentine

1. 서 론

자연계에서 발생하는 이산화탄소는 탄소순환과정에 따라 자연계에 의해 흡수되고 대기 중에 적정수준으로 농도를 유지한다. 하지만 산업의 발달에 따른 과도한 이산화탄소의 배출은 자연계가 허용할 수 있는 범위를 초과하여 지구온난화에 영향을 미치는 온실가스의 80%를 차지하며 환경에 많은 문제를 야기하므로 인위적으로 처리해 주어

야 한다. 이러한 이산화탄소 처리를 위한 다양한 기술방안이 연구되고 있으며, 본 연구는 그 중 자연계의 이산화탄소 흡수매체 중에 하나인 광물을 이용하여 이산화탄소를 영구 고정화하는 방법이다[1].

광물을 이용한 이산화탄소 저장은 규산염광물의 알칼리토금속성분인 마그네슘(Mg)과 칼슘(Ca)성분이 이산화탄소와 반응하여 열역학적으로 더 안정한 상태인 탄산염광물(carbonate)이 되면서 이산화탄소가 고정, 저장되는 방법이다.

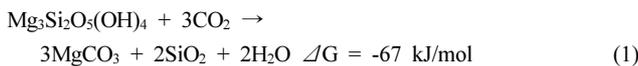
이 반응에 사용되는 규산염광물은 전 세계에 걸쳐 풍부하게 존재하며 탄산염반응을 일으킬 수 있는 알칼리토금속 성분이 포함된 광물이

[†] 교신저자(e-mail: htkim@ajou.ac.kr)

Table 1. XRF Data of the Serpentine Powder

| | Serpentine |
|--------------------------------|------------|
| MgO | 41.2 |
| CaO | 2.79 |
| SiO ₂ | 41.4 |
| Fe ₂ O ₃ | 11.8 |
| K ₂ O | 0.042 |
| Others | 2.768 |

어야 하는데, 특히 규산염광물 중 마그네슘(Mg)을 많이 함유한 사문석과 칼슘(Ca)을 많이 함유하고 있는 감람석이 적합한 광물 후보군이다. 마그네슘(Mg)과 칼슘(Ca)은 자연계에 가장 흔하게 존재하며, 각각에 2 mol% 정도를 구성하고 있다[2]. 칼슘은 마그네슘보다 탄산염화가 더 쉬우나 마그네슘이 전 세계에 걸쳐 고순도로 많은 양이 분포되어 있고 1톤의 이산화탄소를 처리하기 위한 광물필요량이 더 적게 소요되므로 칼슘보다 마그네슘에 더 초점이 맞춰져 연구가 진행되고 있다[2,3]. 따라서 마그네슘이 주성분을 이루는 사문석을 토대로 본 연구를 수행하였다. 다음의 식 (1)은 사문석의 탄산염광물화 반응식을 나타낸다.



위에서 설명한 것과 같이 이산화탄소가 사문석과 반응하여 탄산염광물(carbonate)이 형성될 때 발열반응이 진행된다. 따라서 열역학적으로 안정한 상태가 되어 저장되므로 영구고정화가 가능하다. 탄산염 반응은 자연계에서 실제로 일어나고 있는 반응이지만 매우 천천히 진행되는 반응이므로 인위적으로 온도나 압력을 변화시켜 반응속도를 증가시켜야 한다. 반응성을 높이거나 에너지 소비가 적은 반응조건을 선정하기 위해 전처리 단계가 필요하며, 이 전처리 방법에는 열적 전처리법과 화학적 전처리법이 있다.

본 연구에서는 두 가지 방법의 전처리와 각각의 CO₂ 고정화반응 최적조건을 도출했으며, 전처리 전후의 CO₂고정화 효율을 비교하였다.

1.1. 열적 전처리법

열적 전처리법이란, 사문석 내에 함유된 수분과 화학적으로 결합된 -OH (hydroxyl group) 기는 이산화탄소와 반응하여 탄산염광물화 반응을 저해하는데, 이 저해요인을 열처리를 통해 제거하여 탄산화반응의 효율을 증가시키는 것이다[4,5].

1.2. 화학적 전처리법(leaching)

화학적 전처리법은 산 용액을 이용하여 사문석에 포함되어 있는 마그네슘을 추출시키고 용액에 추출된 마그네슘 성분을 이용하여 이산화탄소를 고정화시키는 방법이다. 이 경우 사문석의 표면뿐만 아니라 내부의 마그네슘까지 추출되어 반응을 할 수 있기 때문에 전처리 전보다 고정화 효율을 증가시킬 수 있다. 화학적 전처리법의 경우 마그네슘이 용액상에 추출되어 있으므로 열적 전처리방법보다 저온, 저압에서 고정화 반응을 진행시킬 수 있다[4,5].

본 연구에서는 사문석을 이용하여 이산화탄소를 고정화할 때의 효율을 높일 수 있는 두 가지 전처리 방법에 대한 것으로, 각각의 최적조건을 찾아 전처리를 진행하고 이산화탄소 고정화 반응을 진행시킴으로써 전처리 전후에 대한 고정화 효율의 증가 정도를 살펴보았다.

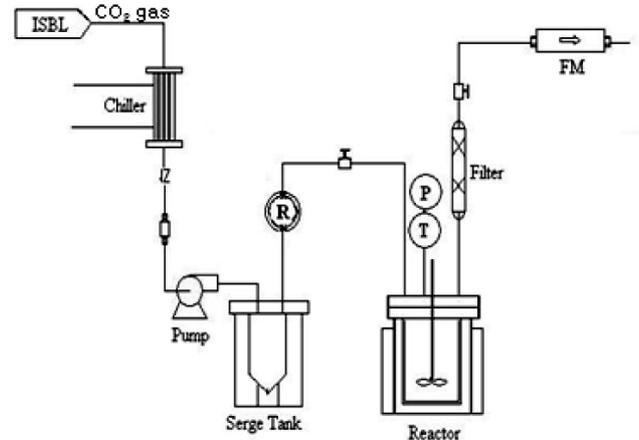


Figure 1. Schematic diagram of the supercritical reactor.

2. 실험

2.1. 시료 및 장치

실험에 사용된 사문석은 A사에 요청하였는데 그 성분은 Table 1과 같다.

사문석 시료는 볼밀(Ball mill)을 이용하여 미분화시키고 Electromagnetic sieve shaker를 이용하여 직경별로 분리하였다. 실험에서는 63 μm 이하의 직경으로 분리된 사문석을 사용하였는데, 사문석의 직경이 작으면 표면적이 증가하므로 산용액과의 반응이 촉진되어 추출량이 증가하기 때문이다[1,5].

Figure 1은 본 연구에 사용된 초임계반응기 diagram이다. Batch type반응기로 용량은 500 mL이며, 최대 반응 조건은 300 atm, 250 °C이다. 반응기 안에는 교반기가 설치되어 있어서 반응 중에 사문석용액의 교반이 가능하며, thermocouple과 압력 센서에 의해 실시간으로 반응기 내의 압력과 온도를 확인할 수 있도록 하였다. 또한 제어컴퓨터와의 연계로 반응 중의 압력이나 온도 profile을 수집할 수 있도록 설계되었다.

2.2. 전처리 방법 및 탄산염 광물화 반응 실험절차

열 및 화학적 전처리를 거친 후, 탄산염 광물화 반응까지의 전체적인 실험의 개요는 Figure 2에 나타내었다. 다음 절에서부터 각각의 전처리 방법과 탄산염광물화 반응의 실험절차에 대해서 상세히 설명하고자 한다.

2.2.1. 열적 전처리를 이용한 탄산염 광물화

수분과 -OH (hydroxyl group)기의 제거는 열처리를 통해 효과적으로 제거되는데 분쇄된 사문석 원석을 muffle furnace를 이용하여 공기와의 반응을 억제하기 위해 질소를 퍼지하면서 630 °C, 3 h 동안 열처리를 한다. 열처리된 사문석은 실온까지 냉각시켜 고정화 반응에 이용하는데, 냉각 도중 공기와의 반응을 억제하고 수분이 흡착되는 것을 막기 위해 진공 데시케이터에서 황산과 함께 2 h 동안 서냉시킨다.

이러한 전처리 과정 후 수분과 -OH기가 제거되었는지 확인하기 위해 전처리 전후의 질량변화를 측정하였고, FT-IR 분석을 통하여 -OH기의 거동과 조성 변화를 관찰하였다.

이렇게 처리된 사문석과 원료 사문석의 CO₂고정화 효율 비교를 위해 Figure 1의 초임계 반응기를 이용하여 실험하였다. 이산화탄소의

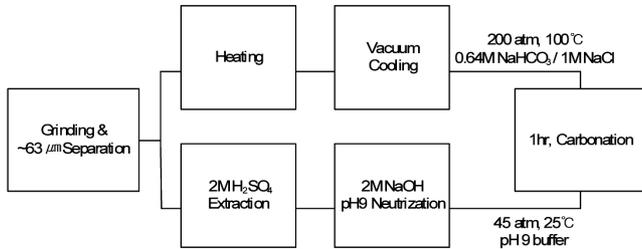


Figure 2. Scheme of carbonation on each pretreatment.

입계점은 31.1 °C, 73 atm인데, 선정한 실험 조건이 100 °C, 200 atm, 1 h으로 초임계 상태에서 반응이 진행된다[3]. 고정화반응에 사용한 용액은 0.64 M NaHCO₃/1 M NaCl 혼합 용액을 사용하였다. NaCl의 첨가로 Na⁺ 이온이 수용액 상태의 사문석의 silicate particle 표면 charge를 변형시켜 이온교환을 원활하게 하여, 반응을 돕고 Cl⁻ 이온은 Mg²⁺ 이온의 수용액상의 용해도를 증가시켜 좀 더 많은 탄산염광물화 반응을 유도한다. 또한 NaHCO₃의 첨가는 HCO₃⁻의 농도를 증가시켜 탄산마그네슘의 생성을 돕는다[3].

반응이 끝난 시료는 여과하여 오븐에서 건조하여 TGA를 이용하여 분석하는데, 여기에서 확보한 결과를 이용해 탄산염 광물화 반응에서의 탄산염 생성량을 식 (2)를 이용하여 구하였다[5].

$$\frac{\text{Actual amount of carbonation}}{\text{Theoretic amount of carbonation}} = \quad (2)$$

The mass (%) of carbonated Serpentine

2.2.2. 화학적 전처리를 이용한 탄산염 광물화

화학적 전처리인 마그네슘 추출실험은 1000 mL 3구 원형플라스크에 2 M 농도의 황산(H₂SO₄)을 500 mL을 채우고 Magnetic plate를 이용하여 교반하며, 추출을 위해 설정한 온도까지 올린다. 단 공기 중에서는 온도의 변화가 심할 것을 감안하여 물중탕(water bath)을 한다. 또 온도 상승 시 용액이 증발될 수 있으므로 응축기(condenser)를 설치하여 그 증발을 최소화시킨다. 반응온도는 조건을 변경하며 실험을 진행하여 최적의 추출 온도를 선정하였다. 추출 온도까지 상승하면 50 g의 63 μm로 분쇄된 사문석을 첨가하고 200~300 rpm으로 교반한다. 반응시간 역시 변화를 주어 진행하였으며 반응이 완료되면 여과시켜 고액 분리를 시킨다. 반응 후의 사문석 분말은 80 °C의 오븐에서 12 h 건조시켰다. 마그네슘이 추출된 황산용액은 유도결합플라즈마 분광광도계(ICP-AES) 분석을 통해 마그네슘의 추출량을 확인하였다. 건조된 사문석 분말은 EDX장착 주사 전자 현미경(SEM-EDX) 분석을 이용하여 추출현상을 확인하였으며 미세기공 표면적 측정장치(BET)를 통해 산 처리가 사문석 비표면적에 어떤 영향을 미치는지 조사하였다.

화학적 전처리 역시 CO₂ 고정화 효율 비교를 위해 전처리된 시료와 원료 사문석을 Figure 1의 반응기에 넣고 고정화 실험을 진행하였다. 반응용액은 황산 용액을 NaOH를 이용하여 pH 9로 만든 용액을 사용하는데 이는 황산용액 속의 마그네슘이 침전을 형성하는 조건이다. 반응 조건은 45기압, 상온, 1 h의 조건에서 CO₂ 고정화를 시키고 그 효율을 비교하여 전처리 효과를 비교하였다.

반응이 끝난 반응물은 열적 전처리와 마찬가지로 여과하여 오븐에서 건조하여 TGA를 통하여 분석하고 식 (2)를 이용하여 탄산염생성량을 구하였다.

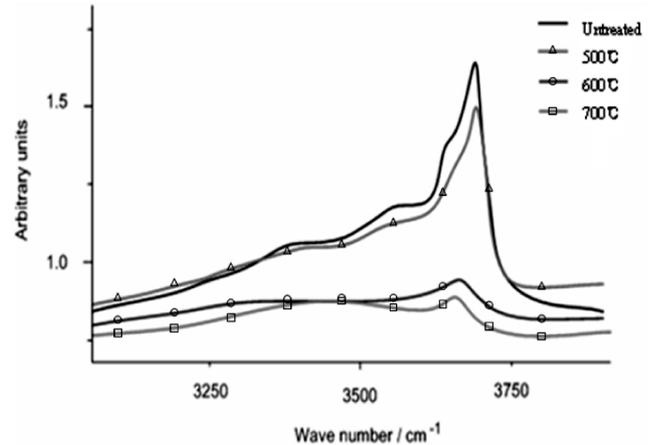


Figure 3. Comparing FT-IR data for each temperature condition of heat pretreatment.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열적 전처리와 탄산염광물화

FT-IR분석의 결과를 통해 사문석의 -OH기는 630 °C에서 1 h 열처리를 하는 것으로 충분히 제거됨을 확인할 수 있었다[3]. 열처리 온도에 따른 FT-IR 그림은 Figure 3에 나타내었다.

FT-IR상에서의 -OH기는 3650 cm⁻¹ 부근에서 피크로 나타나는데, Figure 3에서 보면 전처리를 하지 않은 시료가 이 부근에서 피크가 나오는 것으로 사문석이 -OH기를 함유하고 있음을 보여준다. 이 피크는 전처리 온도가 500 °C일 때까지는 존재하다가 600 °C 이상에서 제거되는데, 이는 600 °C 이상에서 사문석에 함유된 -OH기가 제거됨을 의미한다.

0.64 M NaHCO₃/1 M NaCl 혼합 용액을 반응용액으로 하여 100 °C, 200 atm의 반응조건에서 전처리 과정을 거친 사문석과 거치지 않은 사문석의 CO₂ 고정화 실험을 1 h에 걸쳐 진행하였다. 이는 반복된 실험을 통해 얻은 최적화된 조건이다. 사문석에 고정된 CO₂양은 TGA를 통해 확인하여 식 (2)를 이용하여 고정화 효율을 계산하여 Figure 4에 도시한 것처럼 전처리 과정을 거친 사문석과 거치지 않은 사문석의 CO₂의 고정화 효율을 비교해볼 수 있었다.

Figure 4와 같이 CO₂ 고정화 효율은 전처리 과정을 거친 사문석이 거치지 않은 사문석보다 약 2배 정도의 높은 효율을 나타냈다. 그 원인은 열적 전처리를 통해 사문석의 결정구조가 바뀌어 CO₂와 더 많이 반응할 수 있었으며, 또한 전처리 과정에서 -OH기가 제거되며 방해 반응 없이 CO₂와 반응을 할 수 있었던 것으로 사료된다.

3.2. 화학적 전처리와 탄산염광물화

화학적 전처리는 황산(H₂SO₄)을 이용하여 탄산염광물화 반응을 하는 마그네슘을 추출하는 것이 주목적이다. 이는 산용액의 수소이온(H⁺)이 사문석의 Mg-O-Si의 결합의 산소원자에 극성을 띠게 함으로써, 결합을 약하게 해 마그네슘을 추출시킨다[7]. Figure 5의 화학적 전처리 전후의 사문석을 분석한 SEM-EDX 그래프를 보면 마그네슘을 나타내는 피크가 반응 후에 거의 없어지는 것을 볼 수 있다. 이는 마그네슘이 화학적 전처리로 인해 사문석으로부터 황산으로 추출되는 것을 의미한다. 산의 역할은 이것 뿐만 아니라 사문석의 비표면적을 증가시켜 마그네슘이 밖으로 드러나게 하는 역할을 한다. 산 중에서 특히 황산이 증가율이 가장 높다고 알려져 있다[6].

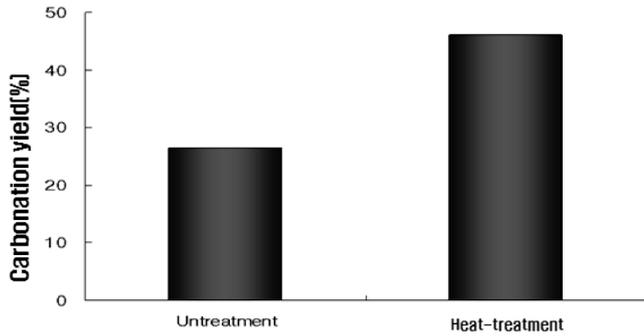


Figure 4. Heat pretreatment serpentine increase in carbonation yield of 26.45% to 46.09%.

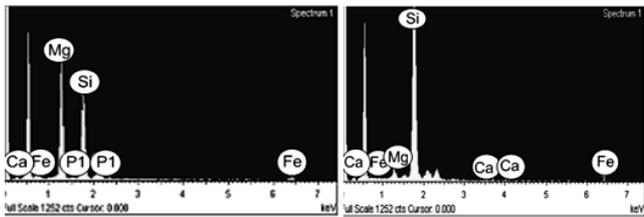


Figure 5. The SEM-EDX data of the serpentine powder after chemical pretreatment.

이를 확인하기 위하여 사문석시료와 2 M 농도의 황산(H₂SO₄), 75 °C, 1 h 조건에서 추출을 진행시킨 후 사문석의 BET를 측정하여 비표면적을 비교하였는데, 그 결과 비표면적이 11.1209 m²/g에서 98.7903 m²/g로 약 9배 증가함을 알 수 있었다. 비표면적은 황산의 농도와 추출시간에 비례하여 증가한다[3].

Figure 6은 황산용액 농도가 2 M일 때 추출온도 및 추출시간의 변화에 따른 사문석에서 추출되는 마그네슘이 황산용액으로 용해되는 정도를 비교한 그래프이다. 그래프에서 보면 알 수 있듯이 같은 추출 온도에서는 추출 시간이 증가할수록 추출량이 많아지고, 추출 시간이 동일한 경우 추출 온도가 증가할수록 추출량이 많아짐을 알 수 있었다. 그러나 추출온도 75 °C의 추출 경향을 보면 추출시간이 증가하더라도 18000 ppm 정도에서 크게 벗어나지 않았다. 이것으로 보아 추출 온도가 75 °C인 경우 추출시간이 1 h일 때부터 포화추출상태에 이른 것으로 사료된다.

따라서 그래프의 결과로 추출용매의 농도가 고정되어 있을 때 추출 시간과 추출온도가 증가함에 따라 추출량이 증가함을 알 수 있었다. 또한 그래프의 양상을 통해 포화 추출점에 이르는 75 °C, 1 h가 가장 적절한 추출조건이라고 판단하였다.

화학적 전처리가 된 시료는 황산 속의 마그네슘 성분이므로 pH 9가 될 때까지 NaOH를 이용해 중화한 용액을 반응 용액으로 사용하였다. NaOH를 사용하여 중화시키면 녹색빛의 Mg(OH)₂의 침전물이 생성되며, 이것은 탄산염광물화 반응의 주요 반응인자로 사용된다. 45 atm, 25 °C에서 1 h 반응시킨 결과 Figure 7과 같이 전처리를 한 경우 안한 경우보다 20% 이상의 CO₂ 고정화 효율 증가를 확인할 수 있었다. 이는 화학적 전처리를 통해 사문석의 마그네슘과 칼슘 성분이 반응이 용이하도록 추출되었기 때문이며, 또한 표면에 있는 마그네슘과 칼슘 성분 뿐만 아니라 사문석 내부에 있었던 성분들까지 황산에 의해 추출되었기 때문이라고 사료된다.

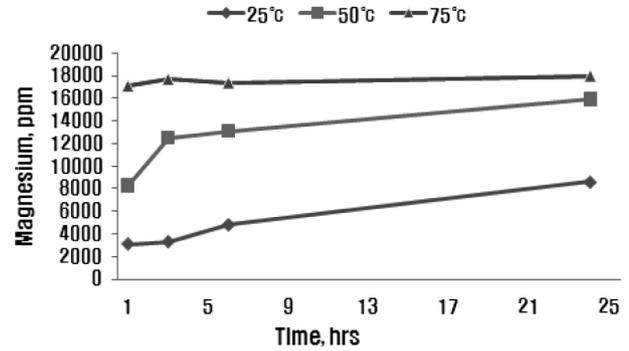


Figure 6. Effect of temperature and time on extraction of Mg from serpentine in 2 M H₂SO₄ solution (ICP-AES analysis of the solution samples).

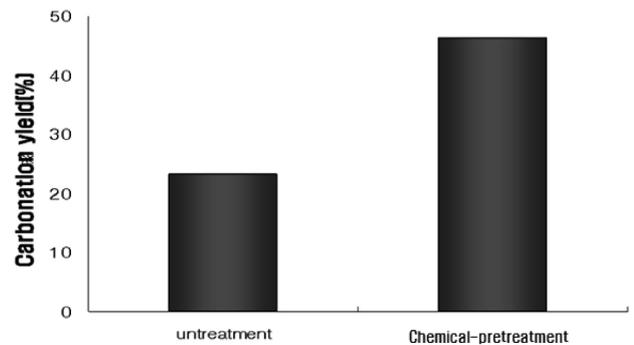


Figure 7. Comparison of carbonation yield between untreated 23.24% and chemical pretreatment 46.30% sample.

4. 결 론

이산화탄소의 광물고정화를 위한 탄산염광물화 반응에서 반응속도와 CO₂고정화 효율 증가를 위해 열적 전처리와 화학적 전처리를 이용하여 고정화 반응 실험을 실시하였고, 각 전처리 과정과 탄산염광물화 반응 실험을 통해 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 사문석의 -OH기는 탄산염광물화 반응을 저해하는데, 이것은 630 °C, 1 h의 열적 전처리를 통해 제거가 됨을 FT-IR의 결과를 통해 확인하였다.
- 2) 열적 전처리를 거친 사문석의 경우 그렇지 않은 사문석에 비해 CO₂고정화 효율이 2배 정도 높아진 것을 확인하였다. 이는 열적 전처리를 통해 사문석의 결정구조가 바뀌어 CO₂와 반응성을 높일 수 있었으며, 전처리 과정에서 -OH기가 제거되어 방해 작용이 줄어든 상태에서 CO₂와 반응을 할 수 있었던 것으로 사료된다.
- 3) 화학적 전처리에서 황산용액은 사문석표면의 마그네슘을 추출해내고 기공을 넓혀 내부의 마그네슘까지 추출해 CO₂고정화 반응을 쉽게 유도해주는 역할을 한다. 이것은 SEM-EDX결과를 통해 마그네슘이 추출되는 것을 확인했으며, BET결과를 통해 사문석의 비표면적이 11.1209 m²/g에서 98.7903 m²/g로 넓어짐을 알 수 있었다.
- 4) 화학적 전처리에서 추출용매의 농도가 고정되어 있을 때 추출 온도와 추출시간이 증가하면 추출량이 더 많아짐을 알 수 있었으며, 75 °C에서는 1 h이 지나면 포화 추출점에 도달하여 추출시간이 더 증가하여도 추출량이 변하지 않음을 확인하였다.
- 5) 화학적 전처리를 거친 사문석과 전처리를 하지 않은 사문석의

탄산염광물화 반응의 효율을 측정해본 결과 전처리를 거치면 20% 정도의 CO₂고정화 효율 향상을 확인하였다.

이러한 결과들을 통해 화학적 전처리와 열적 전처리는 각각 다른 방식과 원리이지만, 공통적으로 탄산염광물화 반응을 촉진시켜 적은 에너지 소비만으로도 광물을 대상으로 이산화탄소 고정화 반응속도와 CO₂고정화 효율을 증가시킬 수 있었다.

감 사

The research assistance received from Korea Energy Management Corporation and Ministry of Commerce, Industry and Energy (MOCIE) for this study is gratefully acknowledged.

참 고 문 헌

1. 이산화탄소저감 및 처리기술개발사업단, 더워지는 지구 그 원인과 대책, 5, 에너지관리공단 (2006).
2. 김원사, 조암광물학, 33, 민음사 (1998).
3. J.-S. Lee. A Study on the CO₂ Fixation of Various Minerals and Waste Materials under Super-critical Condition, 26 (2008).
4. M. M. Maroto-Valer, D. J. Fauth, M. E. Kuchta, Y. Zhang, and J. M. Andre'sen, *Fuel Process Technol*, **86**, 1627 (2005).
5. K. S. Lackner, C. H. Wendt, D. P. Butt, E. L. Joyce, and D. H. Sharp, *Energy*, **20**, 1153 (1995).
6. G. Alexander, M. M. Maroto-Valer, P. Gafarova-Aksoy, *Fuel*, **86**, 273 (2007).
7. W.-K. Choi, *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **16**, 74 (2005).