J. Kor. Soc. Environ. Eng., 36(3), 198~205, 2014
Original Paper
http://dx.doi.org/10.4491/KSEE.2014.36.3.198
ISSN 1225-5025

석탄 비산재의 물에 대한 침출 특성과 탄산화 성능에 관한 연구

Leaching Property of Coal Fly Ash Using Water as the Solvent and Its Carbonation Performance

신지윤 · 한상준 · 위정호†
Jiyoon Shin · Sang-Jun Han · Jung-Ho Wee†

가톨릭대학교 환경공학과
Department of Environmental Engineering, The Catholic University of Korea

(2012년 12월 7일 접수, 2014년 3월 10일 채택)

Abstract : The present paper investigates the leaching property of coal fly ash (FA) using distilled water as solvent and its performance of mineral carbonation. The highest leaching efficiency is obtained at 100 min after leaching begins and the overall leaching efficiencies of Ca and Na via five consecutive leachings were calculated to be 25.37% and 7.40%, respectively. In addition, because $Ca(OH)_2$ produced during the leaching reacts with SiO_2 which is the major component of FA, the Pozzolanic reaction may occur and thus reduces leaching efficiency. Total carbonation capacity of FA by absorbing CO_2 into FA leachates is 6.08 mg CO_2/g FA and the contribution of alkali substances such as Ca, Na, Mg and K to this value is calculated to be 5.19 mg CO_2/g FA. Carbonation efficiencies of Ca and Na based on leachates are 85.62% and 77.70%, respectively. On the other hand, the ratios of Ca and Na in raw FA to participate in carbonation are calculated to be 9.04% and 5.26%, respectively.
Key Words : *Coal Fly Ash, Mineral Carbonation, Leaching, Carbon Capture and Storage, Climate Change*

요약 : 본 논문은 상온에서 물을 이용하여 석탄 화력 발전소에서 배출되는 비산재(Coal fly ash, FA)의 침출 특성과 탄산염 광물화 성능에 관해 연구하였다. 침출률은 100분에서 가장 높았고 5회를 통한 비산재 내 Ca와 Na의 총 침출률은 각각 25.37%와 7.40%로 측정되었다. 또한, 비산재 침출 시 생성되는 $Ca(OH)_2$와 비산재의 주성분인 SiO_2가 반응하여 포졸란 반응이 일어나 침출률을 저하시키는 것으로 판단된다. 침출 여과액을 통한 비산재의 탄산화 성능는 6.08 mg CO_2/g FA로 측정되었으며 이중 Ca, Mg, Na, 및 K 성분이 기여한 값은 5.19 mg CO_2/g FA로 약 85%로 계산되었다. 또한 침출액 기준 Ca와 Na의 탄산화율은 각각 85.62%와 77.70%이며 비산재 기준 Ca와 Na의 탄산화율은 각각 9.04%와 5.26%로 확인되었다.
주제어 : 석탄 비산재, 탄산염 광물화, 침출, 탄소 포집 및 저장, 기후 변화

1. 서 론

이산화탄소(CO_2) 포집 및 저장(Carbon capture and storage, CCS) 기술[1~5] 중, 탄산염 광물화(Mineral carbonation) 공정은 CO_2를 특정 금속 또는 금속화합물과(또는 광물) 반응시켜 지질학적으로 안정한 탄산염 형태로 CO_2를 고정화하는 기술이다.[6~10] 따라서 탄산염 광물화는 CO_2를 안정적이고 영구적으로 저장할 수 있는 장점 때문에 많은 주목을 받고 있다.

탄산염 광물화의 원료로는 천연 광물과 산업 부산물이 이용될 수 있다. 그러나 천연 광물을 이용하는 경우 원료의 선택 및 수급, 전처리 등이 다소 복잡하고 또 다른 환경적 문제를 유발할 수 있으며 또한 경제성이 낮다. 반면 산업 부산물은 탄산염 광물화의 유효 성분인 알칼리성 금속들을 상당량 포함하고 있고[11] 상대적으로 기공율이 높으며 표면적이 커서 반응성이 높다.[12,13] 또한 무엇보다도 수급이 용이하여 경제적으로 상당히 유리하게 탄산염 광물화의 원료로 이용 가능하다.

특히, 미분탄 화력발전소에서 발생하는 석탄 비산재(Coal fly ash, 이하 비산재; FA)를 탄산염 광물화의 원료로 이용하는 경우, 더욱 효율적인 운전이 가능하다. 왜냐하면 비산재 내에는 알칼리성 금속 성분이 상당량 포함되어 있는데[14] 특히 Class C 비산재와 갈탄 비산재는 CaO 및 MgO 조성이 매우 높고 탈황 설비에서(Flue gas desulfurization, FGD) 발생되는 비산재의 CaO 농도는 특히 높다.[12,15~22] 또한 산업 부산물의 재활용이라는 측면과 CO_2 배출량이 많은 석탄 화력발전소 현장에서 바로 비산재를 이용함으로써 수송거리와 비용을 최소화할 수 있는 경제적 효과를 기대할 수 있기 때문이다.

비산재는 석탄의 성상, 산지, 보일러의 연소 조건에 따라 그 특성이 다르지만 현재 발생하는 비산재의 대부분은 시멘트 및 콘크리트 첨가제로 사용되고 있다. 그러나 세계적으로 봤을 때 그 사용량은 배출량의 30% 정도에 불과하다.[19]

2009년 국내에서 발생한 총 석탄재는 835만 톤이며 이 중 비산재는 62.9%인 525만 톤으로 알려져 있다.[23] 2010년의 경우, 발전 5사가 전기생산을 위해 소모한 총 석탄의 양은 약 7889만 톤이며 이때 발생한 석탄재는 약 841만 톤으로[24,25] 2009년 비율을 적용했을 때 발생한 비산재는 약 529만 톤으

† Corresponding author E-mail: jhwee@catholic.ac.kr Tel: 02-2164-4866 Fax: 02-2164-4765

로 추정된다. 현재 우리나라의 비산재는 90% 이상이 콘크리트 혼화재와 시멘트 원료로 사용 되고 있다.[26,27)]

현재, 세계적으로 비산재를 이용한 습식 기반 기술의 탄산염 광물화 연구가 일부 진행되고 있다. Schramke[28)]은 비산재가 탄산염 광물화의 원료로써 활용 가능하다는 것을 입증하였고 Tawfic 등[29)]은 적당한 습도를 가진 비산재에 고압의 CO_2를 주입하여 탄산화를 수행하였다. 이후 Soong 등[30)]은 비산재와 폐염수(Brine)가 섞인 현탁액의 탄산염 광물화 연구를 수행하였고 Back 등[31)]은 갈탄 비산재 현탁액의 탄산염 광물화 반응 메카니즘과 CO_2 농도 및 온도 등이 탄산화에 미치는 영향에 관해 연구하였다. Montes-Hernandez 등[19)]은 비산재를 이용한 탄산염 광물화의 산업적 적용 가능성을 언급하였고, Dilmore 등[32)]은 FGD에서 발생한 Class C 비산재와 폐염수 혼합액의 탄산화 실험을 수행하여 CO_2가 저장되는 양은 비산재 투입량과 비례한다는 점과 탄산화된 비산재는 무해하다고 주장하였다. Uiasz-Bochenczyk 등[18)]은 CaO 조성이 높은 비산재와 물의 혼합 현탁액의, Nyambura 등[12)]은 비산재와 염수를 혼합한 현탁액의 고압 탄산염 광물화 성능을 보고하였다.

그러나 이러한 기존 논문들의 대부분은 산을 이용하여 비산재 내 유효 성분을 침출하는데, 이 경우 침출률은 높지만 탄산화율이 매우 낮다. 따라서 고압반응기를 이용하여 탄산화를 수행하는데 이럴 경우 상당한 에너지가 소비되는 문제점이 있다. 또한 물을 사용한 연구의 경우, 탄산화의 기본이 되는 비산재의 침출 성능에 대한 이론이 충분하지 못하다. 따라서 본 논문은 물을 용매로 하여 국내에서 발생하는 비산재의 침출 특성과 유효 성분의 침출 효율 그리고 대기압 조건에서 이를 이용한 비산재의 탄산염 광물화 성능에 관해 연구하였다.

2. 이 론

2.1. 비산재 침출 및 탄산화 반응

비산재는 주로 실리카(SiO_2)와 알루미나(Al_2O_3)로 이루어져 있고 알칼리성 금속산화물이 일부 함유되어 있는 알루미노 실리케이트 물질이다. 본 논문에서 사용된 비산재는 한국 남동발전 영흥화력발전소에서 배출된 것으로 물로 침출 가능한 알칼리성 물질로는 Ca, Mg, Na 및 K 등이 있다.

이들은 주로 산화물 형태로 존재하며 물로 침출되면, 비가역적 수화반응이 일어난 후, 탄산화 반응에 의해 CO_2 고정화에 사용된다. 즉, Ca 및 Mg 성분은 식 (1)과 (2) 그리고 Na와 K는 식 (3)과 (4)에 따라 탄산염 광물화가 일어난다.

$$MeO + H_2O \rightarrow Me(OH)_2 \quad (1)$$

$$Me(OH)_2 + CO_2 \rightarrow MeCO_3 + H_2O \quad (2)$$

$$M_2O + H_2O \rightarrow 2MOH \quad (3)$$

$$2MOH + CO_2 \rightarrow M_2CO_3 + H_2O \quad (4)$$

(Me; Ca 또는 Mg, M; Na 또는 K)

여기서, 비산재에 포함된 유효 성분의 양과 이를 바탕으로 한 이론적 CO_2 반응 흡수량을 계산하고 실험으로 구한 실제 침출양과 실제 CO_2 흡수량을 통해 비산재의 침출률과 탄산화율을 계산할 수 있다.

2.2. 포졸란 반응

비산재가 물에 침출되는 경우, CaO의 침출로 인해 생성되는 $Ca(OH)_2$와 비산재 주 성분인 SiO_2가 반응하여 식 (5)로 표현되는 포졸란(Pozzolan) 반응[20,33~35)]이 일어날 가능성이 있다.

$$3Ca(OH)_2 + 2SiO_2 \rightarrow 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O \quad (5)$$

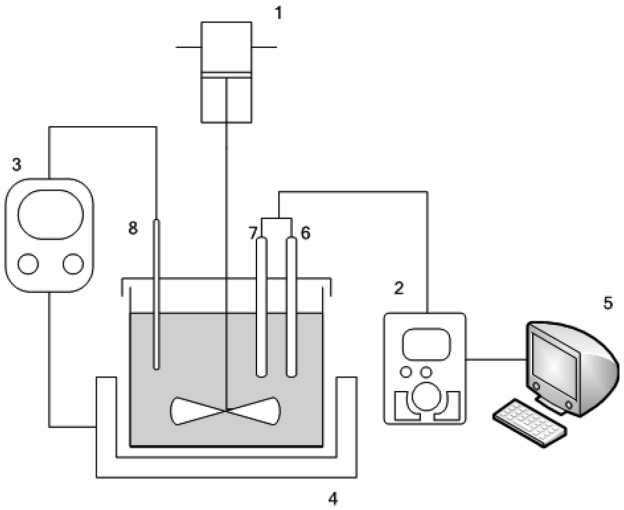
(또는 $2CaSiO_3 \cdot CaO \cdot 3H_2O$)

이로 인해 침출된 Ca는 불용성의 칼슘 실리케이트(또는 칼슘알루미네이트)로 전환, 소모되므로 비산재의 침출 및 탄산화 효율을 저하시킬 수 있다.

3. 실험 및 계산

3.1. 비산재 침출

본 연구에서 사용된 비산재 침출 장비를 Fig. 1에 표시하였다. 비산재 25 g을 원통형 Pyrex 반응기(내경, 110 mm; 높이, 80 mm)에 넣은 후, 증류수 500 mL를 첨가하여 lab stirrer (PL-S20, Poonglim)를 이용, 280 rpm으로 침출하였다. 온도 조절기를 이용하여 반응기 온도는 25 ℃로 유지하였고 침출



(1) Lab stirrer (2) pH/EC meter
(3) Temperature controller (4) Heating mentle
(5) Computer for data acquisition (6) pH sensor
(7) EC sensor (8) Temperature sensor

Fig. 1. Schematic diagram for leaching fly-ash in water suspension.

반응 중 비산재 현탁액의 pH와 전기전도도(Electrical conductivity; EC)는 pH 미터를(Orion 4 Star, Thermo Scientific) 이용하여 실시간으로 매 5초마다 측정하였다.

비산재를 2시간 침출한 후, 1 μm 여과지를 이용, 1차 침출 여과액을 얻었다. 이후, 1차 침출과정에서 얻어진 비산재 여과 케이크에 대하여 다시 동일한 조건(2시간의 침출)으로 네 차례에 걸쳐 추가적인 침출실험을 수행하였다. 이들 1-5차 침출물 각각에 대한 침출된 유효 성분 양 계산을 위해 ICP-AES (Genesis, Spectro: Optima-4300 DV, Perkin Elmer, NCRIF)를 이용, 침출액 중 Ca, Mg, Na, 및 K의 농도를 분석하였고 또한 BET (BELSORP-max)와 SEM (HITACHI S-4800)을 이용하여 침출 전 후, 비산재의 물리적 특성을 비교 분석하였다.

3.2. 탄산염 광물화

Fig. 2에 표시된 실험 장치를 통해 CO_2 포집를 위한 비산재 침출 여과액의 탄산화 실험이 수행되었다.

탄산화 반응기는 침출에 사용된 동일한 Pyrex 용기를 사용하였다. 반응기에 비산재 침출 여과액을 채워 밀폐시킨 뒤, 반응기 내 공간 및 장치의 모든 배관을 N_2로 퍼징하였다. 흡수되는 가스 내, CO_2, O_2 및 N_2의 조성은 실제 석탄화력발전소에서 배출되는 가스의 조성과 같은 15, 6 및 79 mol%로 유지되며 이를 위해 각 기체의 유속을 450, 180, 2370 mL/min로 조절하여 가스 혼합기로 공급, 혼합한 후 반응기로 주입하였고 반응기 내, 균일한 CO_2 흡수 반응이 일어나도록 lab stirrer를 이용하여 280 rpm의 속도로 교반시켰다. 그 외 CO_2 흡수량 및 관련 계산 과정은 앞서 발표된 논문[36]과 동일하다.

3.3. 침출률 및 탄산화율 계산

비산재 내, 주요 탄산화 유효 성분인 Ca, Mg, Na, 및 K의 침출률은 Table 1에 표시된 비산재 내, 각 유효 성분의 함유량에 대해 실제 침출된 양을 나눈 값으로 식 (6)으로 표시된다.

$$\text{침출률}(\%) = \frac{\text{실제 침출된 유효 성분의 양 (mg component/g FA)}}{\text{비산재 내, 유효 성분의 양 (mg component/g FA)}} \times 100 \quad (6)$$

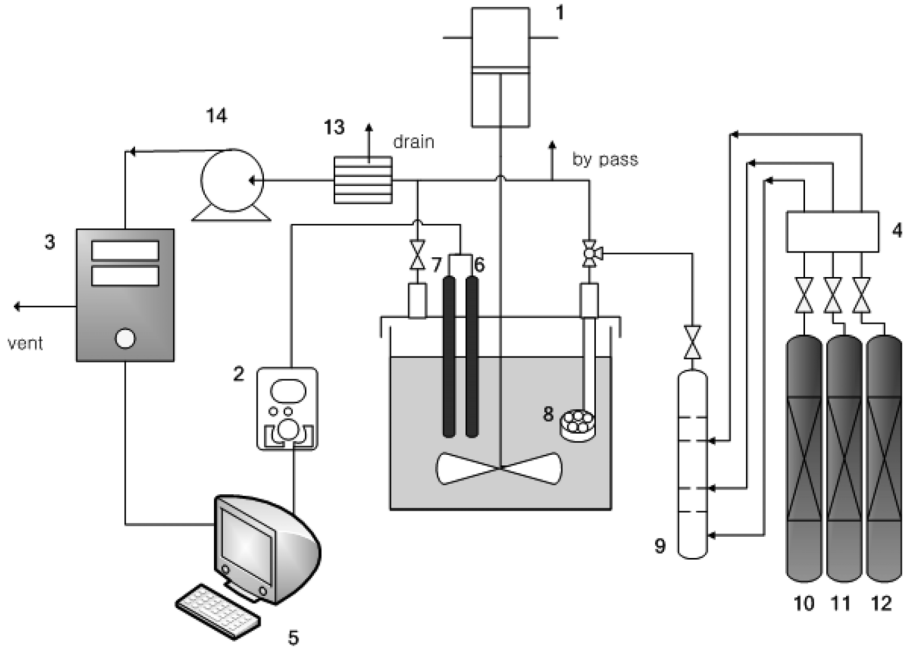
탄산화율은 비산재와 침출액을 기반으로 각각 구분하여 식 (7)과 (8)로 표시하였다.

$$\text{비산재 기반 탄산화율}(\%) = \frac{\text{CO}_2\text{와 반응한 유효 성분의 양 (mg component/g FA)}}{\text{비산재 내, 유효 성분의 양 (mg component/g FA)}} \times 100 \quad (7)$$

$$\text{침출액 기반 탄산화율}(\%) = \frac{\text{CO}_2\text{와 반응한 유효 성분의 양 (mg component/g FA)}}{\text{실제 침출된 유효 성분의 양 (mg component/g FA)}} \times 100 \quad (8)$$

Table 1. Composition of alkali components in raw fly ash used in present study

Alkali components	Ca	Na	Mg	K
Composition (mg/g FA)	42.13	20.54	11.82	9.60



(1) Lab stirrer (2) pH/EC meter (3) Gas analyzer (4) Mass flow controller (MFC) (5) Computer for data acquisition
(6) pH sensor (7) EC sensor (8) Sparger (9) Gas mixer (10) N_2 cylinder
(11) CO_2 cylinder (12) O_2 cylinder (13) Dehumidifier (14) Sampling pump

Fig. 2. Schematic of the CO_2 capture (carbonation) system using fly-ash leachate.

탄산화 종료 후, 슬러리를 고액 분리하여, 침출액 내의 잔류 유효성분의 농도를 ICP로 측정하면 탄산화에 참여한 각 성분들의 개별적인 탄산화율이 계산된다. 이때 흡수된 CO_2 양은 식 (2)와 (4)를 근거로 Ca와 Mg에 대해서는 1:1, Na와 K에 대해서는 2:1의 몰비로 계산할 수 있다. 그러나 가스 분석기에 의해 측정된 실제 CO_2 흡수량은 총량만 계산되며 이 값을 탄산화에 참여한 비산재 양으로 나누면 비산재의 탄산화 성능이 계산된다.

4. 결 과

4.1. 침출 특성 및 침출률

4.1.1. 침출단수 계산

비산재의 침출 시간에 따른 EC 및 pH 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

식 (1)과 (3)에 의해 비산재 내, 알칼리성 금속이 침출되고 이때 OH^- 등이 생성되면서 EC와 pH가 증가한다. 초기 침출 속도가 매우 빨라 EC는 7분까지 급격히 상승한 후, 서서히 기울기가 감소하여, 14.4분 후, 최대 EC 값의 90%, 35.8분 후에는 최대 EC 값의 95%가 된다. pH는 초기 3분까지 급격히 증가하였지만, 이후 증가 추세가 현저히 감소되었으며, 특히 약 1시간 후부터는 오히려 다소 감소하는 경향을 보였다. 이에 대해서는 4.1.3절에서 자세히 설명하였다. 따라서 pH와 EC 기준으로 비산재 내, 유효 성분들은 초기 15분 이내에 약 90%가 침출된다.

Fig. 4는 1-5차에 걸친 침출과정동안 수행된 시간별 EC와 pH의 결과를 보여주고 있다.

2-5차 침출 시, EC 및 pH 변화 양상은 1회 침출의 경우와 거의 유사한 경향을 보였고 단지 EC와 pH의 절대값만 달라 침출 경향의 일관성이 확인된다.

Fig. 5는 1-5차 최종 침출액에 대한 EC와 Ca 및 Na의 농도 변화를 보여주고 있다. 그림 상에는 Mg 및 K의 농도 변화를 보여주고 있지 않은 바, 이는 이들 성분의 농도가 매우 낮았기 때문이다.

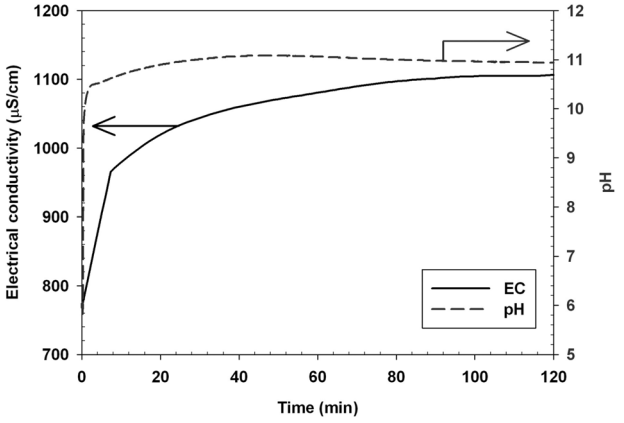


Fig. 3. Electrical conductivity (EC) and pH variation in fly-ash suspension according to time.

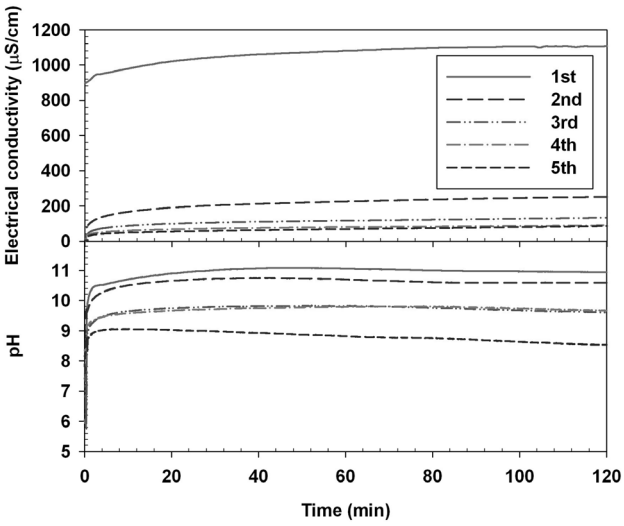


Fig. 4. Electrical conductivity (EC) and pH variation in fly-ash suspension according to time and to the number of leaching times as parameters.

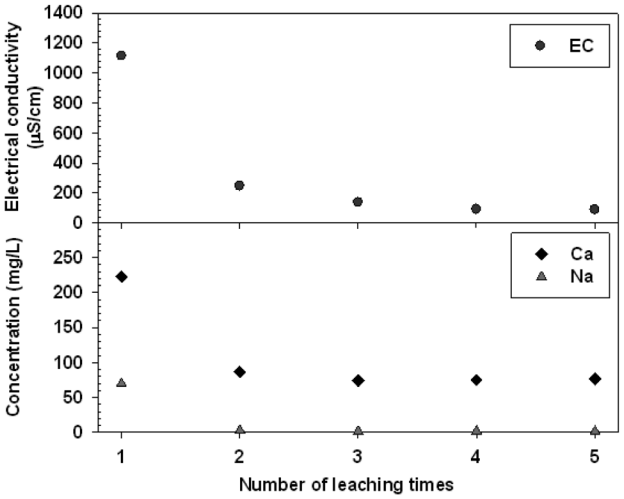


Fig. 5. Electrical conductivity (EC) and leaching amount of Ca and Na in fly-ash suspension according to the number of leaching times (after 2 h leaching completion).

침출 횟수에 따른 EC 변화는 지수함수 형태로 나타났으며 이를 이용하여 비산재가 증류수에 침출될 때 필요한 침출 횟수(또는 침출단)와 전도도와의 관계식을 계산하여 식 (9)에 표시하였다.

$$y = 1210 \cdot e^{-0.60n} \quad (9)$$

(y; EC, n; 침출 횟수, 또는 침출단 수)

따라서 2차 증류수(EC: 3.44 μS/cm)를 사용하여 비산재로부터 모든 성분을 침출하기 위해 필요한 침출 횟수 n은 총 10회(n = 9.77)이다. 반면, Fig. 5에서 보여주는 것처럼 EC와 Ca 및 Na의 농도 변화와 유사한 경향에도 불구하고 이들 성분의 경향으로부터 침출된 Ca와 Na 농도 변화는 EC 변화 경향과 유사하나 이 값을 근거로 계산한 침출 횟수는 10

회와는 다소 차이가 있어 두 금속 이외 다른 금속이 침출되는 사실이 확인된다.

4.1.2. 침출률 및 침출 경향

Table 2는 비산재 1-5차 침출물에 대한 네 가지 유효 성분별 침출량 및 침출률을 나타내고 있다.

1차 침출액에 대한 Ca와 Na의 침출률은 각각 10.56과 6.77 %인데 반하여 두 번째 부터는 침출률이 급격히 저하되어 2-5차 침출액의 경우 매우 낮은 값을 보였다. 총 5차에 걸친 Ca 및 Na의 총 침출률은 각각 25.37과 7.40%였다. 하지만 Mg와 K는 침출률이 매우 낮았다. 이는 비산재 내의 Mg와 K를 포함하고 있는 구성광물들의 결정구조 등 물리적인 특성으로 인해 MgO와 K_2O의 용해도가 상대적으로 낮고 또한 증류수에 침출되기 어려운 형태의 Mg 및 K의 화합물이 존재하기 때문으로 판단된다.

1차 침출액 중 시간에 따른 유효 성분들의 침출양을 매 10분마다 분석하여 그 결과를 Fig. 6에 표시하였다.

초기 10분에서 Ca의 액 중 침출양은 59.84 mg/L이며, 이후 대체로 증가하는 추세를 보였으나 50-60분에서는 침출이 거의 일어나지 않는다. 또한 90-100분에서 276.86 mg/L에서 276.35 mg/L로 다시 정체하였다. 그 후 한차례의 감소 뒤 278.19 mg/L의 값으로 회복하였다.

Na의 경우 Ca와 비슷한 경향을 보인다. 초기 10분, 63.57 mg/L에서 증가하다가 50-60분에서 정체하였으며 그 후 80분까지 86.99 mg/L로 증가하였고 이후 감소와 증가를 반복하였다.

K는 30분 지점에서 약 0.85 mg/L로 유지된 후, 증가하여 50분 지점에서 1.2 mg/L이며 이후, 미세하게 변화한다. 결국 Ca 침출률이 가장 높고 가장 안정적으로 침출되며 Na와 함께 비산재의 침출률을 고려한다면 100분에서 침출률이 가장 높다. 그러나 앞서 언급했듯이 이러한 유효 성분들의 시간에 따른 침출양 변화와 침출액의 EC 변화는 다소 차이가 난다. Fig. 3의 결과에서 EC는 초기 7.3분까지 급격하게 증가하나 이후, 감소하면서 96분 이후, 증가 폭이 미미하다. 하지만 Fig. 6에서 액 중 Ca와 Na 침출양은 약 80분까지 거의 일정하게 증가한다. 따라서 Ca와 Na 이외, OH^- 및 미량 원소들이 반응 초기 다량으로 침출되어 EC를 급격하게 상승시킨다. 또한 Fig. 6의 결과로부터 앞서 Fig. 3에서 언급한 침출 시작, 한 시간 전 후 부근의 pH 감소 현상을 설명할 수 있다. 즉, Fig. 6에서 50-60분과 100-110분에서 Ca와 Na 모두, 침출양의 변화가 없거나 오히려 감소한다. 이는 이 시간대에서 포졸란 반응이 일어나기 때문으로 판단된다. 다시 말해서 침출 시작 50분 후, 포졸란 반응이 시작되어 OH^-가 소비되어 pH가 감소하고 Ca와 Na의 침출이 방해받기 때문으로 예상된다. 또는 일부 사장석(Plagioclase; $NaAlSi_3O_8$-$CaAl_2Si_2O_8$)이 생성될 가능성도 있다.[12] 50분 이후 포졸란 반응이 평형상태가 되면, Ca와 Na의 재 침출이 일어나 농도가 높아지고 100분 전 후 다시 포졸란 반응이 일어난다. 따라서 본 논문의 침출 조건에서는 50분 주기로 10분 미만의 포졸란 반응이 일어난다는 예측이 가능하다.

Table 2. Leaching amount and yield of alkali components according to the number of leaching times (each reaching time; 100 min)

Number of leaching times	Leaching amount (mg component/g FA)			
	Ca	Na	Mg	K
1st	4.45	1.39	0.00	0.03
2nd	1.73	0.05	0.00	3.28×10^{-3}
3rd	1.48	0.03	0.00	1.68×10^{-3}
4th	1.50	0.03	0.00	2.30×10^{-3}
5th	1.53	0.02	0.00	4.48×10^{-3}
Total	9.16	1.52	0.00	0.04
Yield (%)	25.37	7.40	0.00	0.42

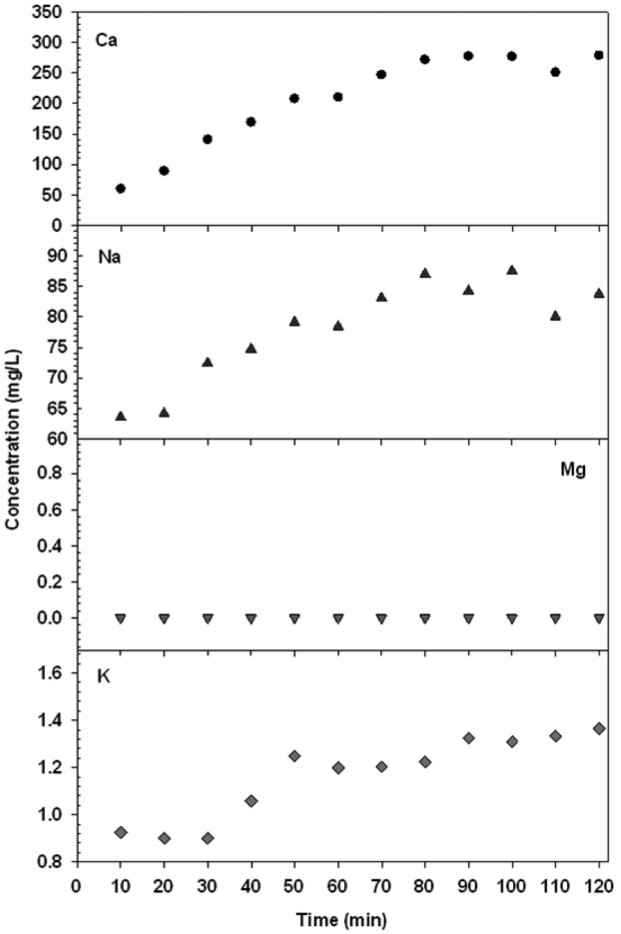


Fig. 6. Leaching amount of Ca, Na, Mg, and K in fly-ash suspension according to time.

침출 후, 비산재 여과 케이크에 대한 재 침출 결과를 나타낸 Fig. 4에서도 일정 구간에서 pH 감소가 나타난다. 따라서 물에 의해 비산재가 침출될 때 특정 시간에 포졸란 반응이 일어나는 것으로 판단된다.

침출 전 후, 비산재의 표면적 변화를 알아보기 위해 10 시간 침출한 비산재와 침출 전 비산재의 SEM 및 BET 분석 결과를 Fig. 7 및 Table 3에 표시하였다.

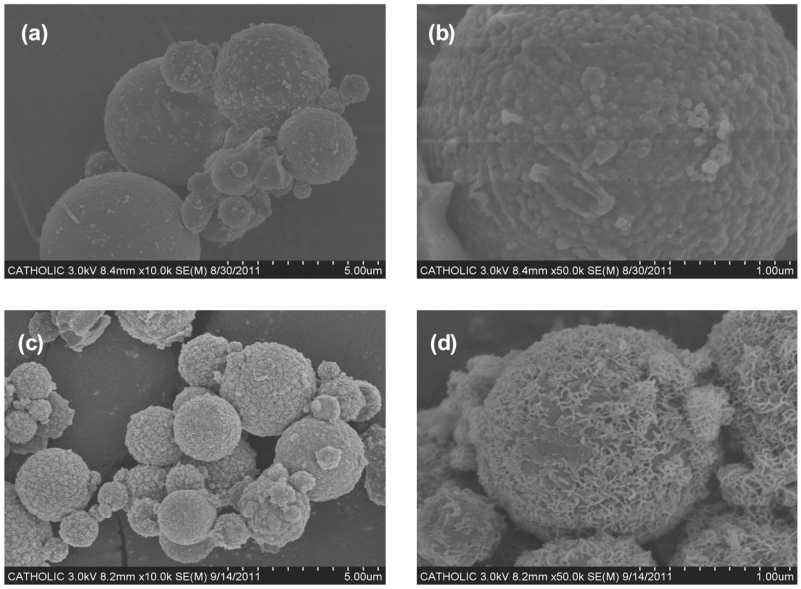


Fig 7. SEM images of fly ash before (a, b) and after (c, d) leaching.

Table 3. Variation of BET surface area of raw and 10 h leached fly ash

Sample	Surface area (m^2/g)
Raw fly ash	3.638
10h leached fly ash	8.295

침출 전 비산재는 상대적으로 매끄러운 표면인 반면 침출 후 비산재는 탄산화유효 성분과 기타 수용성 미량 원소들의 침출로 인해 기공이 노출되면서 새로운 공간을 보이며 골격 형태의 모습을 보인다(Fig. 7). 이와 같은 탄산화 유효 성분의 침출에 따른 비산재 표면의 변화는 BET 분석 결과(Table 3)에서 보여주듯이 침출 전에 비하여 약 2배 정도 증가된 결과와 잘 일치하고 있다.

4.1.3. 탄산화 실험과 탄산화율 계산

침출 여과액의 탄산화 결과, 시간에 따른 배출 가스 내 CO_2 조성과 침출액의 EC 변화를 Fig. 8에 나타내었다.

CO_2 공급이 시작됨에 따라 탄산화가 시작되어 배출 가스 내 CO_2 농도가 최대 7.7%로 하락한 후, 흡수량이 감소하면서 CO_2 배출 조성이 상승하여 탄산화 종료점에서 CO_2 초기 농도를 회복하였다. pH는 초기 10.89에서 시작하여 탄산화와 동시에 감소하며 CO_2 흡수가 진행됨에 따라 반응 종료 시까지 지속적으로 감소하였다.

총 탄산화 시간은 6.06분이며 CO_2 흡수량은 0.34 g이었다. 그러나 이 값에서 CO_2의 부분압이 0.15기압인 조건에서 예비실험을 통해 구해진 순수한 물 500 mL의 CO_2 흡수량 0.19 g을 제외하면 유효 성분과 반응한 CO_2 양은 0.15 g이며 따라서 침출에 의한 비산재의 CO_2 탄산화 성능은 6.08 mg CO_2/g FA로 계산된다.

반면 ICP 분석을 바탕으로 한 각 성분의 탄산화 결과를 Table 4에 표시하였다.

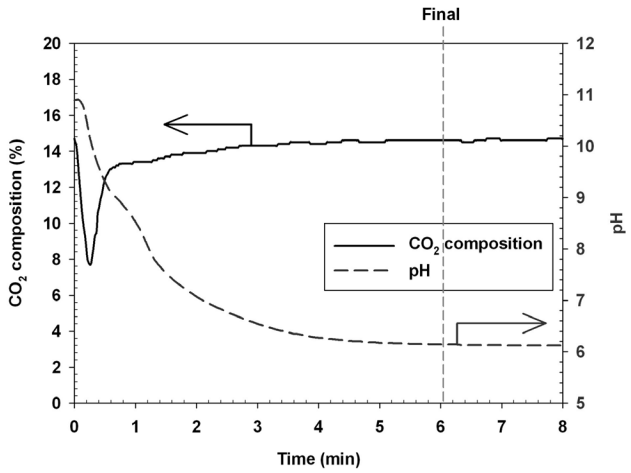


Fig. 8. Variation of outlet CO_2 composition, electrical conductivity (EC), pH and temperature in leachate of fly ash according to carbonation time.

Table 4. Amount of alkali components leached from raw fly ash and its carbonation performance

	Ca	Na	Mg	K
Amount of components leached from fly ash (mg/g FA)	4.45	1.39	0	0.03
Amount of leached components reacting with CO_2 (mg/g FA)	3.81	1.08	0	2.56×10^{-2}
Amount of CO_2 reacting with components (mg CO_2/g FA)	4.19	1.03	0	1.57×10^{-2}
Amount of leached components not reacting with CO_2 (mg/g FA)	0.64	0.31	0	0.44×10^{-2}
Leachate based carbonation ratio (%)	85.62	77.70	0	85.33
Raw ash based carbonation ratio (%)	9.04	5.26	0	0.27

Ca의 경우 첫 번째 침출 시, 비산재 1 g에서 4.45 mg이 침출되어 침출액에 존재한다. 이 중에 탄산화에 참여하는 양

은 3.81 mg이며 탄산화 후, 현탁액에 존재하는 양은 0.64 mg이다. 따라서 Ca의 경우 침출액 기반 탄산화율은 85.62%이며 침출액 중, 약 15%의 Ca가 탄산화에 참여하지 못한다. 이는 탄산염 광물화 반응의 평형상태이거나 또는 탄산 이온과 결합할 수 없는 형태의 Ca가 존재할 수 있기 때문으로 판단된다. 또한 Ca의 비산재 기반 탄산화율은 9.04%로 나타났다. 나머지 유효 성분에 대해서도 같은 계산이 적용되었으며 이와 같이 ICP 결과값을 근거로 계산된 비산재의 총 탄산화 성능은 5.19 mg CO_2/g FA이다. 그러나 이 값은 앞서 언급한 가스 분석기로 측정된 실제 비산재의 탄산화 성능 값 6.08 mg CO_2/g FA 보다 약 15% 작다. 실제 이 차이는 언급한 네 가지 유효 성분 이외 비산재에서 침출된 다른 성분들이 탄산화에 기여한 결과로 설명될 수 있다.

5. 결 론

본 논문은 상온에서 물을 이용하여 석탄 화력 발전소에서 배출되는 비산재의 침출 특성과 탄산화 가능한 유효 성분의 침출 효율에 관해 연구하였다. 또한 이를 바탕으로 대기압 조건에서 비산재 침출 여과액의 탄산화를 통해 비산재의 탄산염 광물화 성능에 관해 연구하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 비산재 25 g을 500 mL 증류수로 두 시간 침출하는 경우, 침출액의 전기전도도 변화를 기준으로, 비산재로부터 모든 수용성 물질을 침출하기 위해 필요한 총 침출 횟수는(또는 침출 단은) 10회이다.

2) Ca와 Na 성분을 기준으로 비산재의 침출률은 100분에서 가장 높다. 또한 두 번째 침출부터는 침출률이 급격히 저하되어 5회에 걸친 Ca와 Na의 총 침출률은 각각 25.37%와 7.40%이다.

3) 본 논문의 침출 조건에서 비산재 침출 시, CaO 침출로 생성되는 $Ca(OH)_2$와 비산재 주성분인 SiO_2가 반응하여 50분 주기로 10분 미만의 포졸란 반응이 일어나 침출률을 저하시키는 것으로 판단된다.

4) 비산재의 탄산화 성능 값은 6.08 mg CO_2/g FA로 계산되었으며 이중 네 가지 유효 성분이 기여한 값은 5.19 mg CO_2/g FA로 약 85%이다.

5) 침출액 기준 Ca와 Na의 탄산화율은 각각 85.62%와 77.07%이다. 따라서 탄산염 광물화 후, Ca와 Na은 탄산과 반응 평형 상태이거나 또는 일부 탄산 이온과 결합할 수 없는 형태로 존재하기 때문으로 판단된다. 또한 비산재 기준 Ca와 Na의 탄산화율은 각각 9.04%와 5.26%이다.

산성 폐수를 이용하여 비산재 내, 탄산화가 가능한 유효 성분을 침출한 후, 고압 반응기를 이용하여 CO_2를 고정화하는 공정과는 달리 본 연구는 물을 통한 비산재의 침출 및 대기압 하에서 CO_2의 탄산염 광물화의 가능성을 확인하였다. 이를 통해 저비용의 CO_2 배출 감축 및 비산재 재활용율과 용도의 폭을 넓힐 수 있겠다. 그러나 좀 더 구체적인 기술적 검토와 심도있는 경제성 분석이 수반되어야 한다.

사 사

이 논문은 2013년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(2013R1A1A2A100-10414).

KSEE

Reference

1. Shim, J. G., Kim, J. H., Jang, K. R. and Eum, H. M., "Absorption characteristics of MEA with carbon dioxide from the real flue gas using a pilot plant," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **25**(12), 1557~1563(2003).
2. Oh, K. J., Lee, S. S., Choi, W. J., Lee, J. J. and Shon, B. H., "Absorption and regeneration characteristics of carbon dioxide by aqueous MEA/AMP solutions," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **25**(5), 609~615(2003).
3. Wee, J. H., Kim, J. I., Song, I. S. and Song, B. Y., "Reduction of carbon-dioxide emission applying carbon capture and storage (CCS) technology to power generation and industry sectors in Korea," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **30**(9), 961~972(2008).
4. Min, B. M., "Status of CO_2 capturing technologies in post combustion," *KIC News*, **12**(1), 15~29(2009).
5. Song, H. J., Lee, S. M., Lee, J. H., Park, J. W., Jang, K. R., Shim, J. G. and Kim, J. H., "Absorption of carbon dioxide into aqueous potassium salt of serine," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **31**(7), 505~514(2009).
6. Huijgen, W. J. J., Witkamp, G. and Comans, R. N. J., "Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO_2 sequestration process," *Chem. Eng. Sci.*, **61**(13), 4242~4251(2006).
7. http://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs/srccs_chapter7.pdf
8. Han, K. W., Rhee, C. H. and Chun, H. D., "Feasibility of mineral carbonation technology as a CO_2 storage measure considering domestic industrial environment," *Kor. Chem. Eng. Res.*, **49**(2), 137~150(2011).
9. Chae, S. C., Jang, Y. N. and Ryu, K. W., "Mineral carbonation as a sequestration method of CO_2," *J. Geol. Soc. Kor.*, **45**(5), 527~555(2009).
10. Kim, H. S., Chae, S. C., Ahn, J. H. and Jang, Y. N., "Technology Trends : CO_2 sequestration technology via mineral carbonation," *Mineral. Sci. Ind.*, **22**(1), 71~85(2009).
11. Huijgen, W. J. J. and Comans, R. N. J., "Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation," Energy Research Center of The Netherlands, Literature review, ECN-C-03-016(2003).
12. Nyambura, M. G., Mugera, G. W., Felicia, P. L. and Ga-

thura, N. P., "Carbonation of brine impacted fractionated coal fly ash: Implications for CO_2 sequestration," *J. Environ. Manage.*, **92**(3), 655~664(2011).
13. Ahmaruzzaman, M., "A review on the utilization of fly ash," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **36**(3), 327~363(2010).
14. Fauth, D. J., Soong, Y. and White, C. M., "Carbon sequestration utilizing industrial solid residues," *ACS Division Fuel Chem. Division Preprints*, **47**(1), 37~38(2002).
15. Anthony, E. J., Bulewicz, E. M., Dudek, K. and Kozak, A., "The long term behavior of CFBC ash-water system," *Waste Manage.*, **22**(1), 99~111(2002).
16. Gray, M. L., Soong, Y., Champagne, K. J., Baltrus, J., Stevens, Jr., R. W., Toochinda, P. and Chuang, S. S. C., "CO_2 capture by amine-enriched fly ash carbon sorbents," *Sep. Purif. Technol.*, **35**(1), 31~36(2004).
17. Maroto-Valer, M. M., Lu, Z., Zhang, Y. and Tang, Z., "Sorbents for CO_2 capture from high carbon fly ashes," *Waste Manage.*, **28**(11), 2320~2328(2008).
18. Uliasz-Bocheńczyk, A., Mokrzycki, E., Piotrowski, Z. and Pomykała, P., "Estimation of CO_2 sequestration potential via mineral carbonation in fly ash from lignite combustion in Poland," *Energy Procedia*, **1**(1), 4873~4879(2009).
19. Montes-Hernandez, G., Pérez-López, R., Renard, F., Nieto, J. M. and Charlet, L., "Mineral sequestration of CO_2 by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash," *J. Hazard. Mater.*, **161**(2~3), 1347~1354(2009).
20. Olivares-Marín, M., Drage, T. C. and Maroto-Valer, M. M., "Novel lithium-based sorbents from fly ashes for CO_2 capture at high temperatures," *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **4**(4), 623~629(2010).
21. Gray, M. L., Champagne, K. J., Soong, Y. and Finseth, D. H., "Parametric study of the column oil agglomeration of fly ash," *Fuel*, **80**(6), 867~871(2001).
22. Reddy, K. J., John, S., Weber, H., Argyle, M. D., Bhattacharyya, P., Taylor, D. T., Christensen, M., Foulke, T. and Fahlsing, P., "Simultaneous capture and mineralization of coal combustion flue gas carbon dioxide (CO_2)," *Energy Procedia*, **4**, 1574~1583(2011).
23. http://www.hankyung.com/news/app/newsview.php?aid=2010041470741
24. http://www.ceric.net/news/detail_02.asp?p=CERIC&tb=pubnews&code=cericnews&num=14736&ref=&page=1&startpage=1&key=&k_s=0&k_e=0&k_w=0&section_code=3
25. http://www.hankyung.com/news/app/newsview.php?aid=2010041470741
26. http://www.epic.or.kr/cont/yearbook/2010/yb2010_chap02_8.pdf
27. KISTI, "Prospect of recycling and alternative performance of fly ash as the cement clinker," February(2003).
28. Schramke, J. A., "Neutralization of alkaline coal fly ash leachates by CO_2(g)," *Appl. Geochem.*, **7**(5), 481~492(1992).
29. Tawfic, T. A., Reddy, K. J., Gloss, S. P. and Drever, J. I., "Reaction of CO_2 with clean-coal technology ash to reduce trace-element mobility," *Water, Air, Soil Pollut.*, **84**(3~4), 385~398(1995).
30. Soong, Y., Fauth, D. L., Howard, B. H., Jones, J. R., Harrison, D. K., Goodman, A. L., Gray, M. L. and Frommell, E. A., "CO_2 sequestration with brine solution and fly ashes," *Energy Convers. Manage.*, **47**(13~14), 1676~1685(2006).
31. Back, M., Kuehn, M., Stanjek, H. and Peiffer, S., "Reactivity of alkaline lignite fly ashes towards CO_2 in water," *Environ. Sci. Technol.*, **42**(12), 4520~4526(2008).
32. Dilmore, R. M., Howard, B. H., Soong, Y., Griffith, C., Hedges, S. W., Degalbo, A. D., Morreale, B., Baltrus, J. P., Allen, D. E. and Jaw, K. F., "Sequestration of CO_2 in mixtures of caustic byproduct and saline waste water," *Environ. Eng. Sci.*, **26**(8), 1325~1333(2009).
33. Lee, S. H., "On the pozzolani reaction," *Kor. Chem. Assoc.*, **158**, 40~44(2003).
34. Choi, J. G., Han, H. K. and Mo, S. Y., "Analysis of chemical formula of briquette ash-pozzolan before and after SO_2 adsorption and its adsorption characteristics," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **16**(1), 5~12(1994).
35. Chang, P. K. and Kim, Y. J., "Pozzolanic properties of fly ash from a coal fired power plant," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40**(7), 702~708(2003).
36. Yoo, M. R., Han, S. J., Shin, J. Y. and Wee, J. H., "A study on carbon dioxide capture performance of KOH aqueous solution via chemical absorption," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **34**(1), 55~62(2012).