

규회석-증류수 현탁액을 이용한 고농도 CO₂ 가스의 탄산염 광물화 Mineral Carbonation of High Carbon Dioxide Composition Gases Using Wollastonite-distilled Water Suspension

송해정 · 한상준 · 위정호[†]
Haejung Song · Sang-Jun Han · Jung-Ho Wee[†]

가톨릭대학교 환경공학과

Department of Environmental Engineering, The Catholic University of Korea

(2014년 1월 20일 접수, 2014년 4월 30일 수정, 2014년 5월 7일 채택)

Abstract : The present paper investigates the performance of direct wet mineral carbonation technology to fix carbon dioxide (CO₂) from relatively high CO₂ concentration feeding gas using wollastonite (CaSiO₃)-water (and 0.46 M acetic acid) suspension solution. To minimize the energy consumed on the process, the carbonation in this work is carried out at atmospheric pressure and slightly higher room temperature. As a result, carbon fixation is confirmed on the surface of CaSiO₃ after carbonation with wollastonite-water suspension solution and its amount is increased according to the CO₂ composition in the feeding gas. The leaching and carbonation ratio of wollastonite-water suspension system obtained from the carbonation with 50% of CO₂ composition feeding gas is 13.2% and 10.4%, respectively. On the other hand, the performance of wollastonite-acetic acid in the same condition is 63% for leaching and 1.39% for carbonation.

Key Words : Mineral Carbonation, Wollastonite, Carbon Capture and Storage, Calcium Carbonate, Leaching, Climate Change

요약 : 본 논문에서는 CO₂ 포집 및 저장에 필요한 에너지 소비를 최소화하기 위해 25-65℃ 범위의 온도 및 대기압에서 비교적 높은 CO₂ 조성율(15-50 vol%) 갖는 가스 중 CO₂를 고정화하기 위해 규회석(CaSiO₃)-증류수 및 초산 현탁액을 이용한 직접 습식 탄산염 광물화를 수행하여, 각 현탁액에서의 Ca 침출률과 CO₂ 흡수 특성 및 탄산화율에 대해 규명하였다. 규회석-증류수 현탁액의 탄산화 결과 규회석 표면에 고정화된 탄소를 확인하였고 CO₂ 조성이 높을수록 저장량은 선형적으로 증가하며 CO₂ 조성이 50%일 때 규회석 내 Ca 침출률은 13.2%, 탄산화율은 약 10.4%지만 같은 조건에서 규회석-초산 현탁액의 침출률은 약 63%, 탄산화율은 1.39%로 확인되었다.

주제어 : 탄산염 광물화, 규회석, 탄소 포집 및 저장, 탄산칼슘, 침출, 기후 변화

1. 서론

현재, 국내외에서 이산화탄소(CO₂) 포집 및 저장기술(Carbon Capture and Storage, CCS) 개발을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁾ 화석연료를 사용하면서 온실가스 문제에 직접 대응할 수 있는 CCS 기술은 현재 다양한 프로젝트가 실증 개발 중이지만, 수송 및 저장에 따른 경제성과 안정성에 대한 논란이 해소되지 않는다면 상용화가 불가능한 실정이다.²⁾

CCS 기술 중 탄산염 광물화(Mineral carbonation) 공정은 CO₂를 특정 금속 또는 금속화합물과 반응시켜 열역학적으로 안정한 탄산염 형태로 저장하여 CO₂를 고정화하는 기술로 많은 연구가 진행되고 있다.³⁻⁶⁾ 이러한 탄산염 광물화의 원료 물질로 규회석(CaSiO₃), 감람석(Mg₂SiO₄), 현무암과 같은 천연광석과 제강슬래그, 비산재, 시멘트 및 광산 폐기물, 슬러지 먼지와 같은 알칼리성 고체 잔여물이 적합하다고 알려졌다.⁷⁾ 이 중에서 규회석은 아시아나 미국에 분포된 스킨(Skarn)이나 변성암에 있는 일반적인 광물로 주로 결정질 석회암에서 생성되는 섬유상 결정 구조를 갖는 광석이다. 순수한 규회석의 이론적인 화학 조성은 CaO가 48.3 wt.%

SiO₂가 51.7 wt.%로 규회석은 경제적 가치는 낮지만, 플라스틱, 세라믹 및 야금업에서 충전제와 다양한 첨가물로 이용된다.⁸⁾ 부존 지역은 미국의 윌스보로, 뉴욕, 텍사스, 캘리포니아와 프랭클린, 뉴저지 등; 이탈리아에서는 솜마 화산; 루마니아의 바넷; 독일의 작센주; 멕시코의 자카테카스, 모레로, 치아파스; 그리스 그리고 중국 등 여러 나라에 분산되어 있다.^{9,10)}

탄산염 광물화는 원료 물질의 전처리 없이 광석 자체 또는 원료 물질에 첨가되는 알칼리성 금속 성분을 직접 탄산화시키는 직접 탄산염 광물화와 원료 물질 내 존재하는 알칼리성 금속을 침출시킨 후 CO₂와 반응시키는 간접 탄산염 광물화로 분류할 수 있다. 또한, 탄산화 반응이 일어나는 분위기에 따라 건식과 습식으로 나눌 수 있다. 따라서 물 또는 산성 용매를 이용하여 원료 물질에서 알칼리성 금속을 침출한 후 수행되는 탄산화는 간접적 습식 탄산화로 분류될 수 있다.

현재 다양한 습식 탄산염 광물화 연구가 활발히 진행되고 있다.¹¹⁻¹⁴⁾ O'Conner 등은¹¹⁾ 습식 탄산염 광물화에 영향을 미치는 인자와 광석의 처리 공정 등에 관해 연구하였고, Lackner 등은¹⁵⁾ 염산을 이용하여 규산염 광물로부터 Ca와 Mg를 침

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

출한 후 CO₂를 탄산염 형태로 저장하는 간접 습식 탄산염 광물화를 제안하였다. Pan 등¹⁶⁾은 다양한 산업 잔여물을 원료 물질로 사용하여 이들의 탄산화 성능과 기존 연구들을 비교한 결과 알칼리성 고체 폐기물의 성능이 우수하다고 보고하였다. 또한 Montes-Hernandez 등¹⁷⁾은 석탄 비산재를 이용하여 가압된 상태에서 습식 탄산염 광물화를 수행하여 1 ton의 비산재가 26 kg의 CO₂를 고정화할 수 있다고 발표하였다.

원료 물질로 규회석을 이용한 간접적 탄산염 광물화 연구도 다수 발표되었다. Kakizawa¹⁸⁾은 60℃에서 규회석을 고농도 초산 용액으로 침출한 결과 Ca의 침출률은 최대 약 40%로 보고하였고, 같은 온도에서 CO₂ 압력이 50 bar일 때 최대 탄산화율 약 20%이라고 주장하였다. 또한, Zhang 등¹⁹⁾은 규회석에서의 Ca의 침출률을 높이기 위해 용매로 염산을 이용하였고, 염산의 재생을 위해 tri-isooctyl-amine을 첨가하여 25℃, 5 MPa에서 탄산화를 수행한 결과, Ca의 최대 침출률 및 탄산화율은 각각 95%와 약 40%라고 보고하였다. Baldyga 등^{20,21)}은 규회석에 숙신산, 초산, 디카르복실산 등의 용매를 이용해 침출 및 탄산화 수행 결과 80℃, 30 bar에서 숙신산의 성능이 가장 높았으며 침출된 Ca의 탄산화율은 90%이라 발표하였다.

규회석을 이용한 직접적 습식 탄산염 광물화에 대한 연구도 일부 수행되었다. Huijgen 등²²⁾은 규회석의 직접 습식 탄산염 광물화는 온도, CO₂ 분압 및 입자 크기에 영향을 받으며, 200℃, 20 bar의 CO₂ 분압 및 38 μm 이하의 입자 크기 조건에서 15분 동안 최대 70%의 탄산화율을 보고하였고, Daval 등²³⁾은 가혹한 지하 환경에서(90℃, CO₂ 분압; 25 MPa) 알칼리도가 다른 물과 초임계 CO₂를 이용한 탄산염 광물화를 수행하였다. 그 결과 초임계 CO₂의 탄산화보다는 중성인 물에서 탄산화가 더 빠르다고 보고하였는데, 그 이유는 초임계 CO₂를 이용한 탄산화는 규회석 표면에 CaCO₃ 막이 형성되어 탄산화가 방해되는 반면 물에서는 침출이 일어나기에 따라 CaCO₃ 막 생성이 억제되며 탄산화가 균일하게 일어나기 때문으로 설명하였다.

이처럼 규회석을 이용한 탄산염 광물화 연구가 다수 수행되었지만, 대부분 간접적 습식법으로 진행되었다. 즉, 대부분 특정 산성 용매를 사용하여 Ca 침출 후 고온, 고압 조건에서 탄산화가 이루어져 많은 에너지가 추가로 소비되어 경제성을 담보하기 쉽지 않고 실제 적용되기 어렵다. 실제로 Teir 등²⁴⁾은 규회석을 이용한 탄산염 광물화 공정의 경제성을 분석한 결과, 탄산염 광물화를 통해 침강성 CaCO₃ (PCC)을 생산할 때 에너지 소비량은 기존 PCC 공정의 에너지 소비량 보다 약 10-64% 더 크다고 주장하였다.

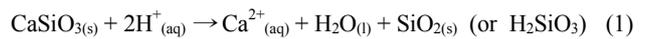
따라서 본 연구에서는 에너지 소비를 최소화하기 위해 상온 및 비교적 높은 CO₂ 분압을 유지하는 대기압 조건에서 규회석을 이용하여 침출과 탄산화가 동시에 일어나는 직접적 습식 탄산염 광물화를 통해 CO₂ 배출원으로부터 CO₂ 포집과 고정화 효과를 동시에 얻을 수 있는 공정기술에 대한 성능을 확인하고 그 가능성을 제시하였다.

2. 이론

2.1. 규회석의 침출 반응 메커니즘

Weissbart 등²⁵⁾은 산 용매에 의한 규회석 내 Ca 침출 메커니즘을 설명하였다. Fig. 1(a)와 같이 규회석이 산 용매에 노출되면 2개의 H⁺은 규회석 표면의 Ca를 공격, 치환하고 이때 Si-Ca-Si 결합이 깨지면서 Ca가 용액으로 침출된다.

H⁺와 결합한 규회석 내 Si-O-Si (siloxane linkage) 결합 물질은 원규회석으로부터 결합력이 약해져 Fig. 1(b)와 같이 규산([SiO_x(OH)_{4-2x}]_n)의 단량체(monomer) 및 다양한 규산 복합체(Polymer)의 형태로 용매 쪽으로 분리 이동된다.^{26,27)} 이때 반응을 식 (1)로 표시할 수 있다.



규회석의 침출 반응은 H⁺의 치환률, 즉 H⁺의 농도에 큰 영향을 받는다. 따라서 침출 용매는 산해리상수(pKa)를 비교하여 선택해야 한다. 규회석이 규산에 의해 침출되기 위하여 H⁺가 해리되는 반응은 식 (2)와 (3)으로 나타낼 수 있으며, 이때 규산의 pKa₁은 9.84이고, pKa₂는 13.2이다.^{26,27)}

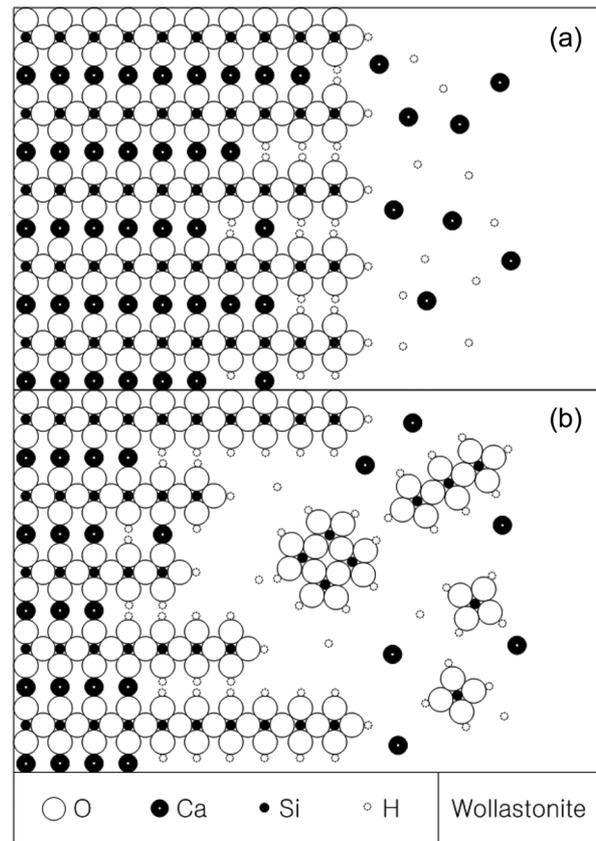
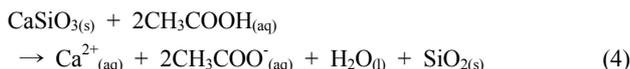


Fig. 1. Conceptual model of the steps involved in forming and dissolving the silica-rich leached layer in wollastonite, (a) Hydrogen ions exchange for Ca, which diffuses out of the structure into solution, (b) This leached layer then dissolves releasing silica monomers and polymers to solution.²⁵⁾



따라서 규회석의 침출이 가능한 용매의 pKa는 최소한 규산의 pKa₁ 보다는 낮아야한다. 또한, Ca의 침출 반응과 탄산화 반응이 동시에 일어나기 위하여 용매의 pKa 값은 탄산의 pKa₁인 3.6보다 높아야 한다.^{28,29)} 따라서 탄산염 광물화를 위한 규회석 침출용매의 pKa는 규산과 탄산의 pKa₁의 사이 값을 가져야 하며 많은 유기산이 이에 해당된다. 예를 들어 초산의 pKa 값은 4.75이므로 규회석의 탄산염 광물화를 위한 용매로 사용할 수 있다.²⁹⁾

Kakizawa¹⁸⁾은 초산에 의한 규회석의 침출 반응을 식 (4)로 표현하였다.



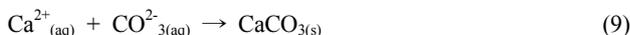
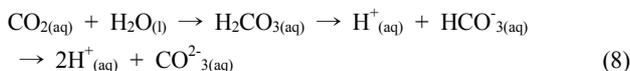
2.2. 규회석의 탄산화 메커니즘

2.2.1. 규회석-증류수 현탁액의 탄산염 광물화 반응

규회석을 이용한 습식 CO₂ 탄산염 광물화는 3상 반응으로 고체-기체 반응인 건식 반응보다 반응속도가 크다.³⁰⁻³²⁾ 규회석-증류수 현탁액의 탄산화 반응은 CO₂가 흡수되어 HCO₃⁻이 형성되는 식 (5)에 의해 시작된다. 여기서 형성된 H⁺가 식 (1)에 따라 규회석 내 Ca를 침출시킨 뒤, 식 (6)에 따른 탄산염 광물화가 가능하여 규회석-증류수 현탁액 침출 및 탄산화 반응은 식 (7)로 표현할 수 있다.



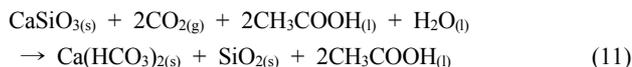
그러나 CO₂ 분압이 매우 높거나 pH가 탄산의 pKa₂ 이상에서 탄산화가 진행된다면 식 (8)에 의해 CO₃²⁻가 생성되어 식 (1)과 함께 반응식 (9)가 일어나 식 (10)으로 표현되어 CaCO₃가 형성되는 탄산염 광물화가 일어난다.



그러나 대기압에서 탄산화는 CO₂ 분압이 제한적이기 때문에 규회석 침출 이후 식 (10)에 의한 탄산염 광물화 효과는 낮다.

2.2.2. 규회석-초산 현탁액의 탄산화 반응

식 (4)에 따라 초산에 의해 Ca가 침출되고 초산의 pKa는 4.75이므로 탄산화시 식 (11)에 따라 중탄산염이 생성된다.



하지만 고압 반응기를 이용하여 CO₂ 분압을 MPa 단위로 상승시켜 탄산화가 진행된다면 CO₃²⁻ 농도가 증가하여 식 (12)와 같이 CaCO₃가 형성되는 탄산염 광물화 반응이 일어난다.



따라서 용매로 초산을 사용하여 Ca 침출 후 대기 조건에서의 탄산화는 식 (11)에 한정된다.

3. 실험 방법 및 계산

3.1. 실험 방법

3.1.1. 규회석의 특성 값

사용된 규회석은 국내 업체로부터 공급받은 중국산 산업용 제품으로(WSD-400) 입자 크기 분석기(PSA; Zeta Potential Measurement, Zetasizer nano ZS)로 측정된 입자 크기 분포를 Fig. 2에 나타내었다.

입자 크기의 범위는 0.6~6.5 μm로 1.11 μm 크기의 입자가 20.4%를 차지하고 있다. BET (BELSORP-MAX, BEL)로 측정된 규회석의 표면적의 넓이는 1.18 m²/g이며, Ca를 포함한 규회석 내 성분을 ICP-AES (Optima-4300 DV; NCIRF)로 분석하여 그 조성을 Table 1에 나타내었다.

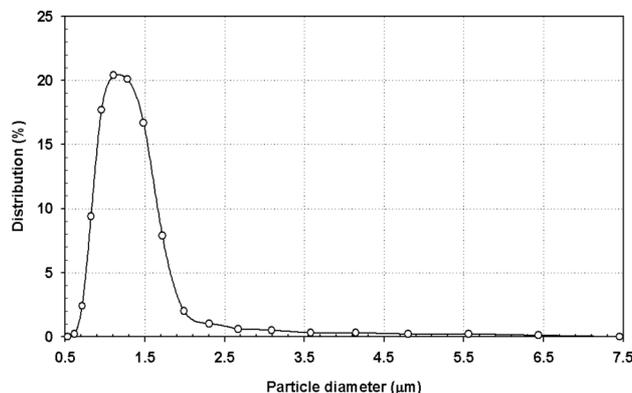


Fig. 2. Particle size distribution of wollastonite.

Table 1. Element compositions of wollastonite used in present study

Components	Ca	Mg	Fe	Al	Na	K
Composition (wt%)	33,61	0,39	0,14	0,25	0,06	0,11

규회석의 Ca 조성은 33.6%로 측정되었으며 미량의 불순물 때문에 이론적인 Ca 조성보다 약 1% 낮다.

3.2. 규회석의 침출

규회석의 습식 탄산염 광물화에 앞서 증류수와 초산을 용매로 Fig. 3에 표시된 장치를 이용하여 침출 실험을 수행하였다.

규회석은 물에 용해 또는 침출되지 않는다고 알려졌으나 탄산 수용액을 이용한 규회석의 직접적 습식 탄산염 광물화에 앞서 예비 실험의 의미로 수행되었다. 규회석 25 g과 증류수 또는 0.46 M의 초산 용액을 500 mL를 원통형 Pyrex 반응기(내경, 110 mm; 높이, 80 mm)에 넣은 후, 300 rpm으로 교반하며 120분 동안 침출하였다. 온도 조절기를 이용하여 반응기 온도를 25, 35, 45, 55 그리고 65°C로 유지하여 각각의 침출 실험을 수행하였고, 이때 규회석 현탁액의 pH와 전기전도도(Electrical conductivity; EC)는 pH-EC 미터(Orion

4 star, Thermo Scientific)를 이용하여 5초마다 측정하였다. 침출 종료 후, 1 µm 여과지로 여과하여 얻어진 여과액 중 Ca 농도를 ICP로 분석하였다. 또한 시간에 따른 Ca 침출률을 구하기 위하여 일정 시간 간격으로 침출액을 채취하여 Ca 농도를 분석하였다. 규회석 내의 Ca의 침출률은 식 (13)을 통해 계산된다.

$$\text{Ca 침출률(\%)} = \frac{\text{실제 침출된 Ca양(gCa/gCaSiO}_3\text{)}}{\text{규회석 내 Ca양(gCa/gCaSiO}_3\text{)}} \times 100 \quad (13)$$

또한, 침출 실험 후 규회석의 표면 변화는 SEM (S-4800, HITACHI)을 통해 분석하였다.

3.3. 규회석의 탄산염 광물화

Fig. 4에 표시된 실험 장치를 통하여 규회석-증류수 현탁액과 규회석-초산 현탁액의 탄산화 실험이 수행되었다.

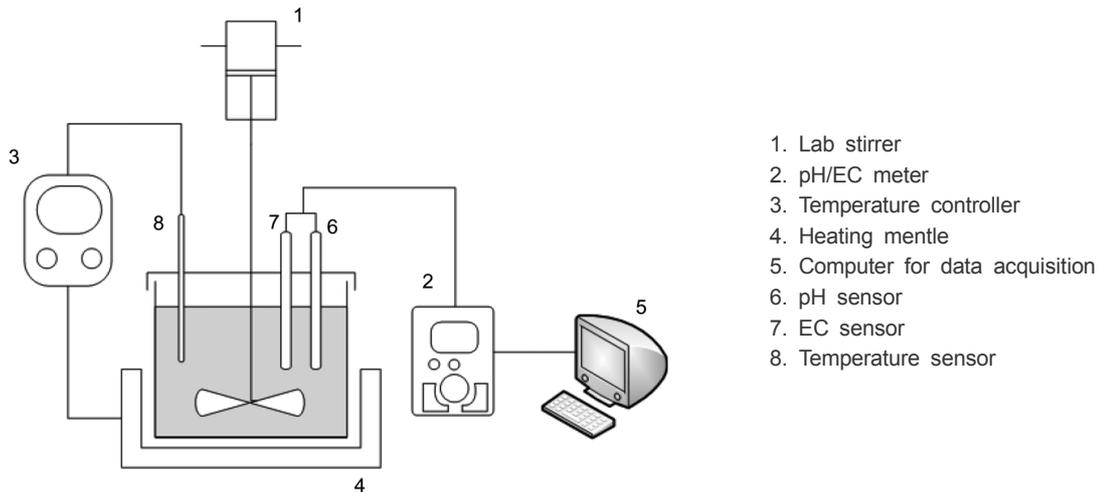


Fig. 3. Schematic diagram for leaching of wollastonite in water and acetic acid suspension.

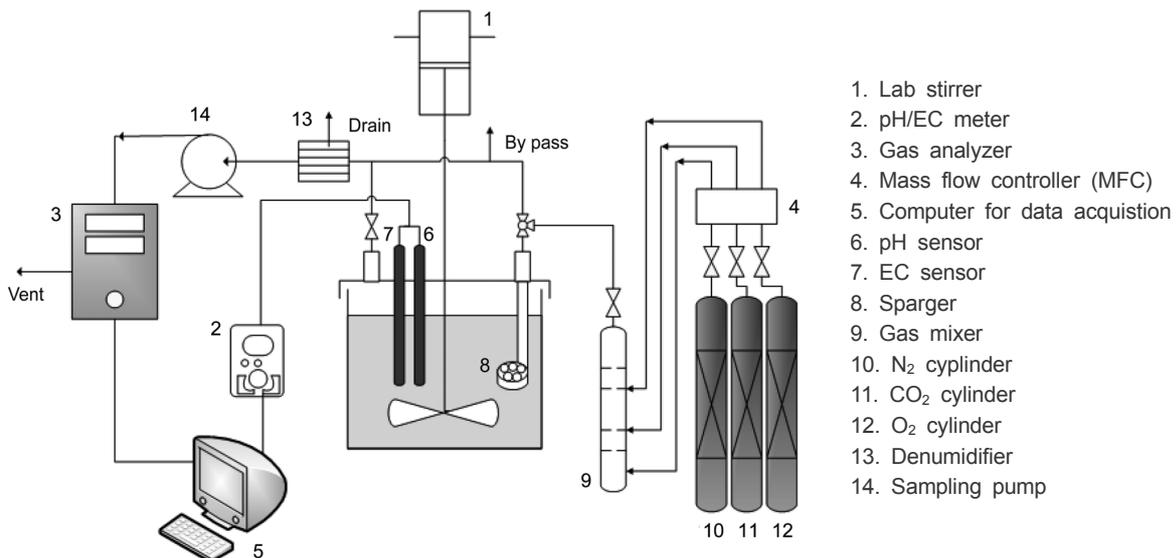


Fig. 4. Schematic diagram for CO₂ capture and carbonation using wollastonite in water and acetic acid suspension.

Table 2. Amount of CO₂ physically absorbed in distilled water³³⁾

CO ₂ composition (%)	15	24	28	33	39	45	50
Amount of CO ₂ physically absorbed (g CO ₂ /500 mL water)	0.23	0.36	0.42	0.50	0.59	0.68	0.75

침출 실험에서 사용된 같은 Pyrex 반응기 내에 규회석-증류수, 규회석-초산 현탁액을 채워 밀폐시킨 뒤 반응기 내 공간 및 장치의 모든 배관을 N₂로 세정하였다. 공급되는 가스 내 CO₂ 조성이 15, 24, 28, 33, 39, 45 및 50 mol%로 유지될 수 있도록 CO₂ 및 N₂의 유량을 조절하여 가스 혼합기로 공급, 혼합 후 3 L/min의 유속으로 sparger를 통해 반응기로 주입하였다. 이때 반응기 내에 균일한 탄산염 광물화가 일어나도록 교반기를 이용 300 rpm의 속도로 교반시켰다. 반응기를 통과하여 탄산염 광물화에 참여한 후 배출되는 가스는 가스 분석기(maMos 200, Madur Electronics)를 통과하며 1초마다 CO₂ 농도가 측정되어 탄산염 광물화를 위해 흡수된 총 CO₂ 양이 계산된다. 이 값에서 순수한 각각의 용매에 물리 흡수된 CO₂ 양을 뺀 값과 식 (7) 및 (10)을 이용하면 규회석 내의 CO₂와 반응한 Ca의 양이 계산되며 이를 바탕으로 규회석의 탄산화율은 식 (14)로 계산된다.

$$\text{탄산화율(\%)} = \frac{\text{규회석 내 CO}_2\text{와 반응한 Ca양(gCa/gCaSiO}_3\text{)}}{\text{규회석 내 총 Ca양(gCa/gCaSiO}_3\text{)}} \times 100 \quad (14)$$

이때 25℃, 증류수의 CO₂ 농도에 따른 물리 흡수량은 Aschenbrenner³³⁾의 값을 참고하여 Table 2에 나타내었다.

또한, CO₂와 반응한 Ca의 양에 탄산화 후 액 중 남아 있는 Ca의 양을 더하면 규회석 중 Ca의 총 침출량이 계산된다. 탄산화 실험 후 규회석 표면을 EDX (EDX S-10, Oxford)로 분석하였다.

초산 수용액의 CO₂ 물리 흡수량은 기존 논문에서 찾을 수 없었으므로, 실험을 통해 직접 측정하였다. 25℃에서 CO₂ 조성이 50%일 때의 흡수량을 2.92 g CO₂/L (0.46 M CH₃COOH)로 확인되었다. 이와 같이 초산 용액의 흡수량이 순수한 증류수에서보다 높은 것은 초산의 비공유 전자쌍에 의해 물보다 더 많은 CO₂를 물리 흡수하기 때문으로 판단된다.³⁴⁾

침출된 Ca 중 CaCO₃로 전환되는 비율은 식 (15)를 이용 계산하였다.

$$\text{침출된 Ca 중 탄산염 광물화 전환율(\%)} = \frac{\text{규회석 내 CO}_2\text{와 반응한 Ca양(gCa/gCaSiO}_3\text{)}}{\text{규회석의 총 Ca 침출량(gCa/gCaSiO}_3\text{)}} \times 100 \quad (15)$$

4. 결과

4.1. 규회석의 침출 경향 및 침출률

4.1.1. 시간에 따른 침출률

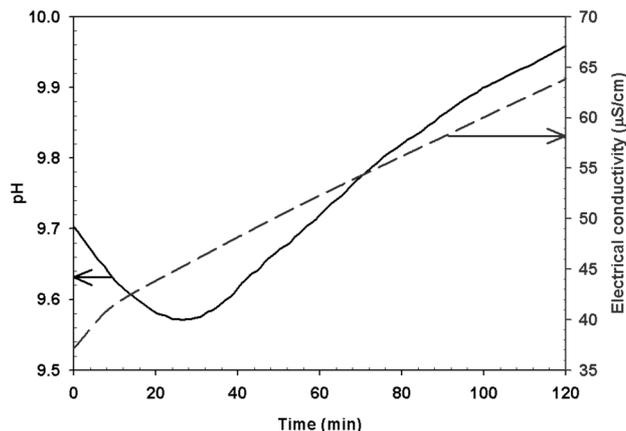


Fig. 5. Electrical conductivity (EC) and pH variation in leaching of wollastonite in water suspension according to time (Wollastonite; 25 g, DW; 500 mL, temperature; 25℃).

25℃에서 120분간 규회석을 증류수로 침출시키면서 측정된 pH와 EC의 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

순수한 증류수의 초기 pH와 EC는 각각 7.5와 3.32 µS/cm이며, 규회석-증류수 현탁액의 최초 pH는 9.7, EC는 37 µS/cm로 측정되었다. 침출이 진행되면서 EC는 지속해서 증가하며, pH는 30분까지 감소한 후 일정하게 상승하였다. 이러한 EC와 pH의 지속적인 증가는 미량이지만 Ca, 규산 및 규회석 내 알칼리 수용성 불순물이 침출되기 때문이다. 초기 30분까지 pH의 감소는 규회석이 최초 증류수에 규산 형태로 침출되면서 수소 이온 농도가 높아지기 때문이며, 규산 생성 반응이 평형에 도달한 후, 식 (1)에 의해 수소 이온이 소모되면서 pH가 다시 증가하여 침출 120분 후, pH는 9.95, EC는 64 µS/cm로 상승하여 약 알칼리성을 유지한다.

이때 현탁액의 각 시간에서 측정하여 계산된 Ca 침출률을 Fig. 6에 표시하였다.

침출 시작 5분 후, Ca의 침출률은 0.45%이고 시간이 지남에 따라 미세하게 증가하여 90분 경과 후 0.57%를 보인 후, 더 이상 변화가 없어 침출 종료 시간을 90분으로 간주하였다.

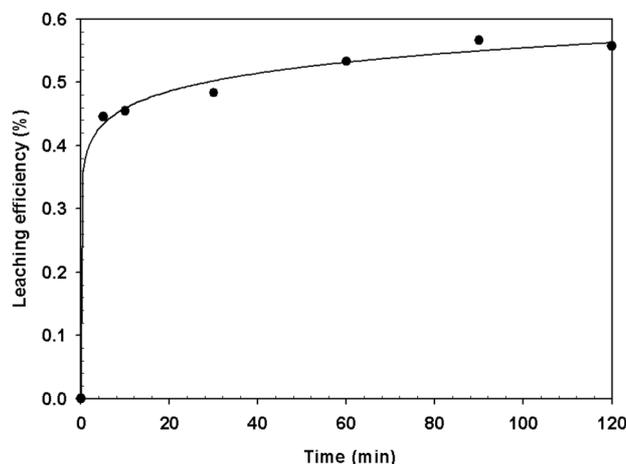


Fig. 6. Leaching efficiency of Ca in wollastonite-water suspension according to time (Wollastonite; 25 g, DW; 500 mL, temperature; 25℃).

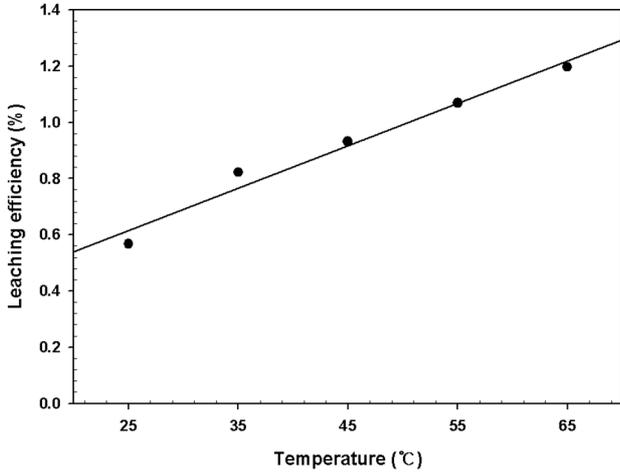


Fig. 7. Leaching efficiency of Ca in wollastonite-water suspension according to temperature during 90 minutes (Wollastonite; 25 g, DW; 500 mL).

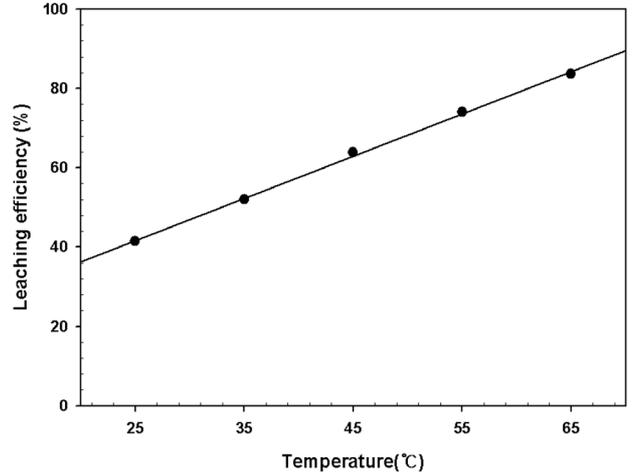


Fig. 8. Leaching efficiency of Ca in wollastonite by acetic acid solution (0.46 M) according to temperature (Wollastonite; 25 g, acetic acid; 500 mL, leaching time; 90 min).

4.1.2. 온도에 따른 침출률

4.1.2.1. 증류수를 이용한 침출

침출 시간을 90분으로 고정한 뒤, 증류수를 이용, 침출 온도에 따른 규회석의 Ca 침출률 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 침출률은 온도에 따라 선형적으로 증가하며, 65°C에서 1.20%로 25°C에서 보다 약 2배 정도 높다. 하지만 그 절댓값은 매우 적으며, 이를 질량으로 환산하면 4.02 mg Ca/g CaSiO₃이다.

4.1.2.2. 초산을 이용한 온도별 침출

증류수를 이용한 침출 실험과 같은 조건에서 초산을 사용한 침출 실험 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

증류수의 침출 실험과 같이 온도가 상승함에 따라 침출률이 증가하여 65°C에서 83.66% (0.28 g Ca/g CaSiO₃)로 가장 높았으며, 이 값은 25°C에서의 침출률 41.45% (0.13 g Ca/g CaSiO₃)의 약 2배 정도로 증류수 때와 같다. 따라서 규회석이 증류수와 초산으로 침출될 때의 활성화 에너지는 거의 같다.

이와 같이 65°C에서 초산 용액으로 침출한 이후 변화된 규회석 표면 모습을 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9(a)와 같이 규회석은 상대적으로 큰 결정들과 여기서 떨어져 나온 작은 물질들이 부분적으로 덮여있다. Fig. 9

(b)는 초산으로 침출된 후 규회석 표면의 모습으로 Ca가 침출되면서 작은 입자들이 사라지고 결정 내 기공이 형성되어 이를 중심으로 Ca 침출이 반복됨으로써 앞서 언급한 침출 반응으로 규회석이 용해되어 Ca가 다량 침출된다.²⁵⁾

4.2. 규회석의 탄산화 경향 및 탄산화율

4.2.1. 규회석-증류수 현탁액의 탄산화 실험 및 탄산화율

25°C에서 다양한 CO₂ 조성을 갖는 가스로 규회석-증류수 현탁액의 탄산화를 수행하였고 CO₂ 조성이 50%일 때, 결과를 시간에 따른 배출 가스 내 CO₂ 조성 and 현탁액의 pH와 EC의 변화값을 이용, Fig. 10에 나타내었다.

가스 주입 약 6분 후, CO₂ 초기 조성을 회복하여 탄산화가 종료된다. pH는 탄산화에 의해 급격히 낮아지며 탄산화 종료점부터 pH는 약 6으로 유지되었다. 반면, EC는 반응이 시작되면서 점점 상승한다. 이는 탄산에 의해 Ca가 침출되고 이 중 일부가 탄산염 광물화에 참여하지만, Ca의 침출 속도가 더 빠르기 때문이다. 다양한 CO₂ 조성을 갖는 가스로 규회석-증류수 현탁액의 탄산화 결과 흡수된 CO₂ 양을 Fig. 11에 나타내었다.

CO₂ 조성이 높을수록 CO₂ 흡수량이 선형적으로 증가하며 15%일 때 12.6 mg CO₂/g CaSiO₃, 50%일 때는 38.6 mg CO₂/g

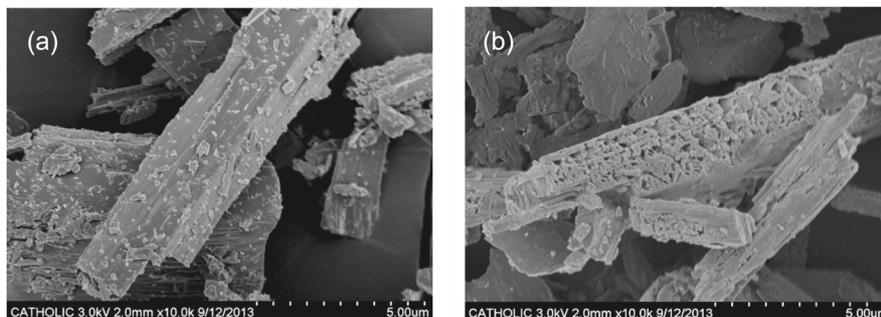


Fig. 9. SEM image of (a) raw wollastonite and (b) leached wollastonite by acetic acid (leaching time; 90 min).

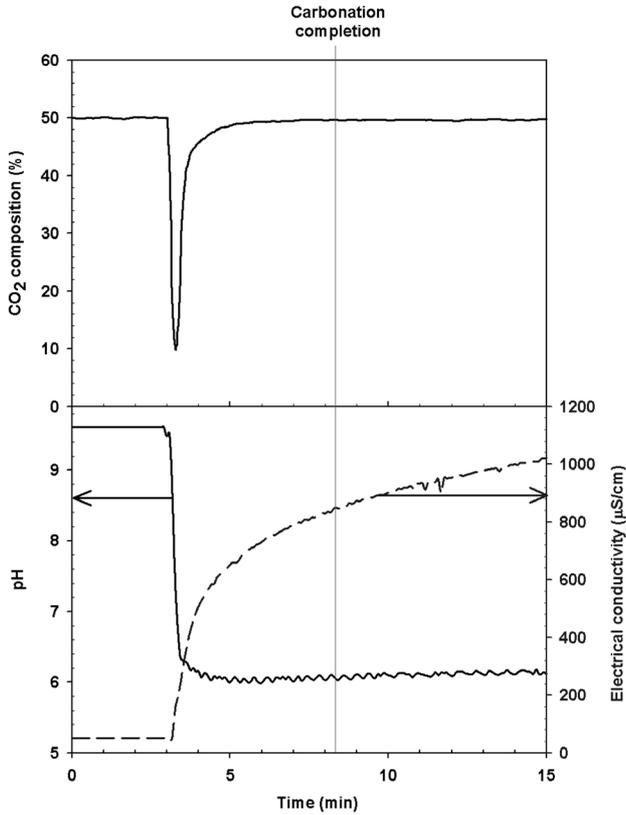


Fig. 10. Variation of CO₂ composition, electrical conductivity (EC) and pH during carbonation with wollastonite-water (25 g-500 mL) suspension according to time (Temperature; 25 °C).

CaSiO₃로 흡수량이 증가하였다. 각 CO₂의 조성에 따른 최종 pH 값은 15%일 때 6.5, 50%일 때 6.06으로 감소하는데 이는 CO₂ 분압이 증가함에 따라 산성도가 높아져 Ca의 침출률

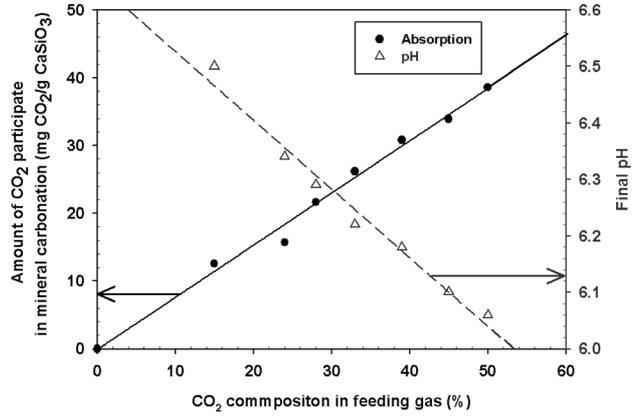


Fig. 11. Amount of CO₂ participated in mineral carbonation in wollastonite-water (25 g-500 mL) suspension according to CO₂ composition variation of feeding gas (Temperature; 25 °C).

과 HCO₃⁻ 농도가 증가하기 때문이다. 이에 미량이지만 생성되는 탄산염의 양도 증가할 것으로 판단된다.

탄산염의 생성을 확인하기 위해 CO₂ 조성이 50%일 때와 추가 실험을 통해 얻어진 90%일 때 탄산화 후 규회석 표면을 EDX로 분석하여 얻어진 결과를 Fig. 12에 나타내었다.

이 결과 규회석 표면에 C 원자가 생성되었고 탄산화가 90% 조성에서 수행된 규회석 표면의 C 원자 비율이 50%일 때에 비해 2배 증가되어 탄산염 광물화가 이루어졌음이 확인된다.

Table 3에 주입 가스의 CO₂ 조성에 따른 규회석-중류수 현탁액의 탄산화율과 총 침출률 등 탄산화 결과를 정리하였다.

각각의 CO₂ 조성에서 침출된 Ca 중 CO₂와 반응한 Ca량을 첫 줄에 표시하였다. 이 값과 탄산화 이후 여과액 중 남아있는 Ca양의 합을 두 번째 줄에 표시하였다. 이 값과 원

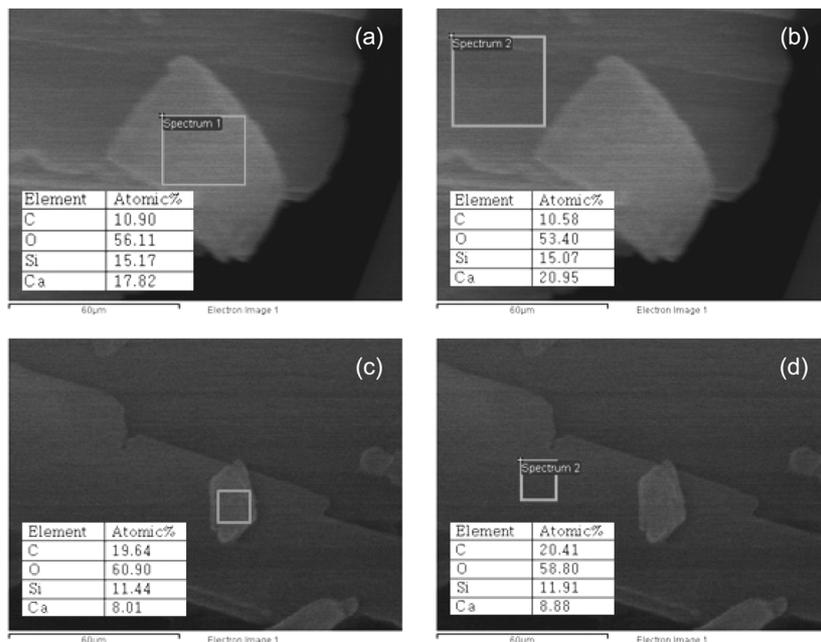


Fig. 12. Atomic ratio of wollastonite surface after carbonated by 50% (a), (b) and 90% (c), (d) of CO₂ composition feeding gas.

Table 3. Amount of Ca involved in mineral carbonation according to CO₂ composition variation of feeding gas and their performance

CO ₂ composition (%)	15	24	28	33	39	45	50
Amount of Ca reacted with CO ₂ during carbonation (mg Ca/g CaSiO ₃)	11.5	14.3	19.6	23.8	28.0	30.8	35.1
Total amount of Ca participated in carbonation including Ca remaining in carbonated solution (mg Ca/g CaSiO ₃)	17.6	21.1	24.0	28.9	34.9	36.6	44.4
Overall leaching ratio (participation ratio) of Ca from wollastonite in carbonation (%)	5.2	6.3	7.1	8.6	10.4	10.9	13.2
Ratio of mineral carbonation (%)	3.4	4.3	5.8	7.1	8.3	9.2	10.4

규회석에 포함된 총 Ca 양을 바탕으로 침출률과 탄산화율을 계산하였다. 그 결과 규회석-증류수 현탁액을 대기압에서 40% 이상의 CO₂ 가스로 탄산화하면 약 10% 이상의 Ca 침출률 보였고 특히 50% 농도에서 침출률은 13.2%이며 이때 탄산화율은 약 10.44%였다. 또한, 침출된 Ca 중 탄산염 광물화에 사용되는 Ca 전환율은 약 80%이었으며, 이 값은 일반적으로 알려진 PCC가 제조될 때 값과 유사하였다.

4.2.2. 규회석-초산 현탁액의 탄산화 및 탄산화율

25°C에서 CO₂ 조성이 50%인 가스를 이용하여 규회석-초산 현탁액의 탄산화 실험을 수행하여 시간에 따른 배출 가스 내 CO₂ 조성률과 현탁액 내의 pH와 EC 변화를 Fig. 13에 나타내었다.

탄산화 시작 전 초기 3분간 혼합 가스의 안정화 이후, CO₂ 가 주입되고 약 3분 후에 배출 가스 조성은 초기값에 근접하지만 미세한 조성 변화가 관찰되었다. 이러한 불안정성은 50분 후 감소하였고 따라서 이후 탄산화 종료 시간을 50분으로 설정하였다. 탄산화 시작 전 초기 3분 동안 현탁액 내의 pH와 EC는 초산 및 교반 효과에 의해 미량 증가한다. 탄산화 시작 후의 pH는 지속해서 증가하여 탄산화 종료 지점인 50분에 pH 4.0까지 증가하였다. 또한, 탄산화 전 증가하던 EC는 CO₂가 주입되자 급격히 감소하는데 이때 순간적으로 미량의 탄산염이 생성되기 때문으로 판단된다. 이후, 3.24 mS/cm로 시작하여 4.5 mS/cm까지 탄산화 전과 같은 기울기로 지속해서 증가한다. 이는 초산에 의한 Ca의 침출이 지배적으로 일어나며, 탄산화 반응에 의한 미량의 탄산염 생성 및 이에 따른 미량의 초산 재생이 동시에 지속해서 일어나기 때문으로 판단되며, 탄산화 과정 중 배출 가스의 CO₂ 조성이 안정화되지 않는 현상도 같은 이유로 설명될 수 있다.

이 결과로부터 규회석-초산 현탁액의 CO₂ 흡수량은 61.09 mg CO₂/g CaSiO₃이며, 이중 CO₂ 50% 조성의 용해도 값을 빼면 CO₂와 반응한 Ca의 양은 2.47 mg Ca/g CaSiO₃이다.

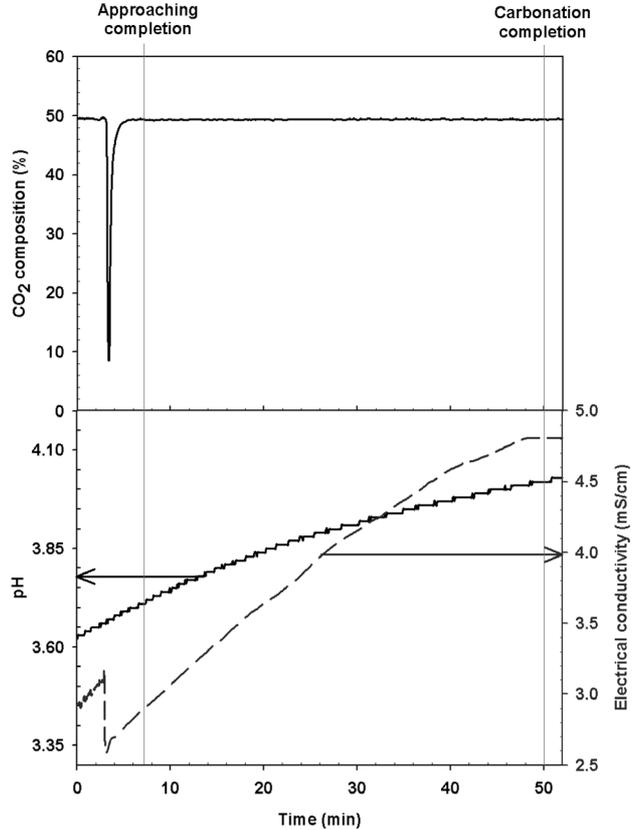


Fig. 13. Variation of CO₂ composition, electrical conductivity (EC) and pH during carbonation with wollastonite-acetic acid (25 g-500 mL) suspension according to time (Temperature; 25°C).

또한, 규회석-초산 현탁액의 탄산화 종료 후 여과액의 Ca의 양은 139.26 mg Ca/g CaSiO₃으로 이 값들을 바탕으로 규회석-초산 현탁액을 대기압에서 50% 조성의 CO₂로 탄산화 할 경우 침출률은 약 63%로 규회석-증류수 현탁액 보다 약 5배 정도 높다. 그러나 탄산화율은 1.39%로 증류수 현탁액보다 매우 낮다. 따라서 대기압에서 규회석-초산 현탁액은 Ca의 침출은 용이하지만 탄산화 측면에서는 규회석-증류수 현탁액이 상대적으로 우수하다.

5. 결론

본 연구에서는 상온 및 대기압 조건에서 비교적 CO₂ 분압이 높은 가스 중 CO₂ 포집 및 저장을 위해 원료 물질로서 규회석을, 용매로서 증류수 및 초산을 이용하여 침출과 탄산화가 동시에 일어나는 직접적 습식 탄산염 광물화를 수행하여 이에 대한 성능을 확인하고 그 가능성에 관해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 규회석을 물로 침출하면 초기에 규산이 형성되면서 65°C에서 Ca가 약 1.2% 침출되며, 같은 온도에서 0.46 M 초산용액에 의한 침출률은 약 84%로 두 현탁액 모두에서 침출

시간 90분 경과 후 Ca의 농도가 더 이상 증가하지 않았다. 또한 두 현탁액 모두에서 Ca의 침출률은 25-65°C 범위에서 온도가 증가함에 따라 선형적으로 증가하며, 65°C에서의 침출률은 25°C에서의 침출률 보다 약 2배 높다.

2) 규회석-중류수 현탁액의 탄산화 결과 흡수 가스의 CO₂ 조성이 높을수록 CO₂ 포집 및 저장량은 선형적으로 증가하며 CO₂ 조성이 50%인 가스를 이용한 탄산화 결과 규회석 내 Ca 총 침출률은 13.2%, 탄산화율은 약 10.4%로 확인되었다. 반면 같은 조건에서 규회석-초산 현탁액의 탄산화 결과, 침출률은 약 63%이나 탄산화율은 1.39%로 탄산화 측면에서는 규회석-중류수 현탁액이 상대적으로 우수하다.

3) 규회석-중류수 현탁액을 CO₂ 조성이 90%인 흡수 가스로 탄산화 후 규회석 표면에서 고정화된 C 원자를 확인하였고 그 양은 흡수 가스 중 CO₂ 조성이 50% 조건에서 생성된 값보다 2배 증가함으로써 탄산염 광물화가 일어났음을 확인하였다.

CO₂ 포집 및 저장에 필요한 에너지 소비를 최소화하기 위한 조건에서 수행된 본 연구에서 규회석-중류수 현탁액의 탄산염 광물화 성능은 낮지만, 어느 정도의 가능성을 확인할 수 있으며 탄산화된 규회석의 특성 분석 및 사용용도, 폐산 침출 후 알칼리성 물질의 첨가에 따른 효과 분석 등 후속 실험을 통하여 본 기술의 가능성에 대해 구체적인 분석이 수행될 계획이다.

사사

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

KSEE

Reference

- Electimes, http://www.electimes.com/home/news/main/viewmain.jsp?news_uid=107257(2013).
- Electimes, http://www.electimes.com/home/news/main/viewmain.jsp?news_uid=107339(2013).
- Huijgen, W. J. J., Witkamp, G.-J. and Comans, R. N. J., "Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO₂ sequestration process," *Chem. Eng. Sci.*, **61**(13), 4242-4251(2006).
- Han, K. U., Lee, C. H. and Chun, H. D. "Feasibility of mineral carbonation technology as CO₂ storage method considering the conditions of the domestic industry," *Chem. Eng.*, **49**(2), 137-150(2011).
- Kim, H. S., Chae, S. C., Ahn, J. H. and Jang, Y. N. "Technology trend : CO₂ storage technology by mineral carbonation," *Mineral Ind.*, **22**(1), 71-85(2009).
- Chae, S. C., Jang, Y. N. and Ryu, K. W., "Trend of mineral carbonation reaction to reduce CO₂," *J. Geol. Soc.*, **45**(5), 527-555(2009).
- Zhang, J., Zhang, R., Geerlings, H. and Bi, J. "A novel indirect wollastonite carbonation route for CO₂ sequestration," *Chem. Eng. Technol.*, **33**(7), 1177-1183(2010).
- Teir, S., Eloneva, S. and Zevenhoven, R., "Production of precipitated calcium carbonate from calcium silicates and carbon dioxide," *Energy Conversion Manage.*, **46**, 2954-2979(2005).
- US Geological Survey, "Minerals Yearbook Volume I-Metals and Minerals," (2002).
- <http://mineral.galleries.com/minerals/silicate/wollasto/wollasto.htm>
- O'Conner, W. K., Dahlin, D. C., Rush, G. E., Gerdemann, S. J., Penner, L. R. and Nilsen, D. N., "Aqueous mineral carbonation: Mineral availability pretreatment, reaction parameters, and process studies," *Minerals Metallur. Proc.*, **19**(2), 95-101(2002).
- Park, A.-H. A. and Fan, L.-S., "CO₂ mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process," *Chem. Eng. Sci.*, **59**(22-23), 5241-5247(2004).
- Huijgen, W. J. J. and Comans, R. N. J., Cheltenham, United Kingdom, "Carbon dioxide storage by mineral carbonation," IEA GHG Report(2005).
- Teir, S., Raiski, T., Kavaliauskate, I., Ginatras, D. and Zevenhoven, R., "Mineral carbonation and the finnish pulp and paper industry," Proceedings of 29th International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel System, Clearwater (FL), 18-22(2004).
- Lackner, K. S., Butt, D. P., Wendt, C. H., "Progress on binding CO₂ in mineral substrates," *Energy Conversion Manage.*, **38**, S259-264(1997).
- Pan, S. Y., Chang, E. E. and Chiang, P. C., "CO₂ capture by accelerated carbonation of alkaline wastes: A review on its principles and applications," *Aerosol Air Qual. Res.*, **12**, 770-791(2012).
- Montes-Hernandez, G., Perez-Lopez, R., Renard, F., Nieto, J. M. and Charlet, L., "Mineral sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash," *J. Hazard. Mater.*, **161**, 1347-1354(2009).
- Kakizawa, M., Yamasaki, A. and Yanagisawa, Y., "A new CO₂ disposal process using artificial rock weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid," *Energy*, **26**, 341-354(2001).
- Zhang, J., Zhang, R., Geerlings, H. and Bi, J. "A novel indirect wollastonite carbonation route for CO₂ sequestration," *Chem. Eng. Technol.*, **33**(7), 1177-1183(2010).
- Baldyga, J., Henczka, M. and Sokolnicka, K., "Utilization of carbon dioxide by chemically accelerated mineral carbonation," *Mater. Lett.*, **64**, 702-704(2010).
- Baldyga, J., Henczka, M. and Sokolnicka, K., "Mineral carbonation accelerated by dicarboxylic acid as a disposal process of carbon dioxide," *Chem. Eng. Res. Design*, **89**, 1841-1854(2011).

22. Huijgen, W. J. J., Witkamp, G. J. and Comans, R. N. J. "Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO₂ sequestration process," *Chem. Eng. Sci.*, **61**(13), 4242~4251(2006).
23. Daval, D., Martinez, I., Corvisier, J., Findling, N., Goffe, B. and Guyot, F., "Carbonation of Ca-bearing silicates, the case of wollastonite: Experimental investigations and kinetic modeling," *Chem. Geol.*, **265**, 63~78(2009).
24. Teir, S., Eloneva, S. and Zevenhoven, R., "Production of precipitated calcium carbonate from calcium silicates and carbon dioxide," *Energy Conversion Manage.*, **46**, 2954~2979(2005).
25. Weissbart, E. J. and Rimstidt, J. D., "Wollastonite: Incongruent dissolution and leached layer formation," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**(23), 4007~4016(2000).
26. Greenwood, N. N. and Earnshaw, A., "Chemistry of the elements, 2nd ed.," Butterworthe-Heinemann, Oxford, UK(1997).
27. Iler, R. K., "The Chemistry of Silica," Wiley, NewYork(1979).
28. Bruice, P. Y., "Organic chemistry 6th Ed.," Prentice Hall, (2006).
29. Alan, E., "Chemistry of the Elements 2nd Ed.," Butterworth-Heinemann, ISBN 0080379419(1997).
30. Chizmeshyya, A. V. G, McKelvy, M. J., Kocher, M., Nunex, R., Kim, Y. C. and Carpenter, R., "CO₂ mineral carbonation processes in olivine feedstock: insights from the atomic scale simulation," The Proceedings of the 29th International Technical conference on Coal Utilization & Fuel Systems, Clearwater(FL), USA(2004).
31. Geerlings, J. J. C., Mesters, C. M. A. and Oosterbeek, H., "Process for mineral carbonation with carbon dioxide," Patent WO02085788(2002).
32. Huijgen, W. J. J. and Comans, R. N. J., "Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation," literature review, ECN-C-03-016, Energy Research Centre of The Netherlands, Petten, The Netherlands(2003).
33. Aschenbrenner, O. and Styring, P., "Comparative study of solvent properties for carbon dioxide absorption," *Energy Environ. Sci.*, **8**(3), 1106~1113(2010).
34. Fockenber, T., Burchard, M. and Maresch, W. B., "Experimental determination of the solubility of natural wollastonite in pure water up to pressure of 5 GPa and at temperatures of 400-800°C," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**, 1796~1806 (2006).