

## 간접탄산염화를 위한 전기로제강슬래그 중 Ca, Fe 및 Si 성분의 초산수용액 침출

§윤 기 병

인천대학교 나노바이오공학과

### Leaching of Ca, Fe and Si in Electric Arc Furnace Steel Slag by Aqueous Acetic acid Solution for Indirect Carbonation

§Ki-Byoung Youn

Department of Nano Bio-engineering, Incheon University

#### 요 약

이산화탄소 저감을 위한 유효한 방법 중의 하나로 칼슘규산염 광물의 간접탄산염화 공정이 보고되고 있다. 이 공정은 염산, 질산 등의 산에 의하여 칼슘규산염으로부터 칼슘성분을 침출하는 단계와 이산화탄소에 의한 침출용액의 탄산염화 단계의 두 과정으로 구성된다. 침출용매로 초산수용액을 사용하는 경우에는 침출용액을 이산화탄소로 탄산염화 하는 과정에서 초산이 재생성 되어 침출단계로 순환되어 침출용매로 재사용될 수 있다. 제철 및 제강슬래그와 같은 산업부산물은 칼슘규산염을 많이 함유하고 있어 간접탄산염화공정의 원료로 사용될 수 있다. 본 연구에서는 초산수용액에 의한 국내 전기로제강슬래그의 침출효율을 조사하기 위하여, 초산수용액 농도, 침출온도 및 침출시간 등의 침출조건 변화에 따른 침출실험을 수행하였다.

**주제어** : 전기로제강슬래그, 침출, 초산, 간접탄산염화, 칼슘규산염

#### Abstract

It has been reported that aqueous indirect carbonation process of calcium silicate mineral could be one of the most promising methods for CO<sub>2</sub> sequestration. The process consists of two main steps, extraction of Ca from calcium silicate and carbonation of the extracted solution by CO<sub>2</sub>. Many types of acids such as HCl and HNO<sub>3</sub> can be used in the extraction step of the process. In the case of using aqueous acetic acid solution as the extraction solvent, acetic acid can be reproduced at the carbonation step of the extracted solution by CO<sub>2</sub> and recycled to extraction step for reuse it. Industrial by-products such as iron and steel slags are potential raw materials of the indirect carbonation process due to their high contents of calcium silicate. In this study, in order to examine the extraction efficiency of domestic electric arc furnace steel slag by aqueous acetic acid solution, extraction experiments of the slag were performed by using the aqueous acetic acid solutions of varying extraction conditions ; acetic acid concentrations, extraction temperatures and times.

**Key words** : EAF steel slag, Extraction, Acetic acid, Aqueous indirect carbonation, Calcium silicate

· Received : December 11, 2016 · 1st Revised : January 12, 2017 · 2nd Revised : January 25, 2017 · Accepted : February 2, 2017

§ Corresponding Author : Ki-Byoung Youn (E-mail : kbyoun@inu.ac.kr)

Department of Nano Bio-engineering, Incheon University, 119 Academy-ro, Yeonsu-gu, Incheon, 22012, Korea

© The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. 서 론

인류의 주된 에너지원은 화석연료이므로 지구온난화의 주범으로 지목되고 있는 이산화탄소의 발생과 배출은 피할 수 없다. 현재 대기 중의 이산화탄소 농도는 400 ppm을 넘어섰으며, 국내외 산업구조를 볼 때 이산화탄소 농도는 계속 증가될 전망이다. 대기환경으로 배출되는 이산화탄소를 줄이는 관리방법으로는 에너지전환효율의 증가, 저탄소 또는 탄소가 없는 에너지원 사용, 배출되는 이산화탄소의 포집 및 격리 등이 있다. 현재 국내외적으로 관심을 가지고 연구, 개발되고 있는 이산화탄소 저감기술은 배출저감기술, 분리포집 및 저장기술, 변환고정화 기술 등으로 분류할 수 있다<sup>1)</sup>. 변환고정화기술은 칼슘이나 마그네슘과 같은 알칼리 성분을 이산화탄소와 반응시켜 탄산염으로 변환하여 이산화탄소를 고정화하는 저감기술이다. 이론적으로는 에너지 추가없이 탄산염화가 가능하고, 이산화탄소가 고정화된 후에는 별도의 관리가 필요없이 장기간 안정화가 유지되는 장점이 있어 1990년 Seifritz에 의하여 이산화탄소 고정화 기술로 언급된 이래 Olivine, Serpentine, Wollastonite 등 지구상에 비교적 풍부한 광물자원의 탄산염화에 관한 연구가 많이 진행되어왔다<sup>2-5)</sup>. 그러나 이 기술은 막대한 양의 광물이 필요하고 탄산염화 반응속도가 느리다는 문제점들이 제기되어 아직 산업적으로 적용되지 못하고 있다. 최근에는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 천연광물 대신에 칼슘이나 마그네슘 성분을 많이 함유하고 있는 산업부산물이나 폐기물을 고정화원료로 사용하는 연구와 반응속도가 느리고 고온, 고압이 필요한 직접탄산염화 대신에 칼슘이나 마그네슘 성분을 일차적으로 침출시킨 후 탄산염화하는 간접탄산염화에 관한 연구가 진행되고 있다<sup>6)</sup>. 특히, 천연광물자원이 부족한 국내에서는 제강슬래그, fly ash 등 칼슘이나 마그네슘성분을 함유하고 있는 산업부산물 또는 폐기물을 활용한 간접탄산염화기술이 이산화탄소 고정화기술로 관심을 받고 있다<sup>7)</sup>. 간접탄산염화 공정은 원료로 사용되는 광물이나 산업부산물로부터 칼슘이나 마그네슘 성분을 용해시키는 침출공정과 용해된 칼슘이나 마그네슘 성분들을 이산화탄소와 반응시키는 탄산염화공정으로 구분된다. 침출공정에는 일반적으로 염산, 질산, 황산 등의 산 수용액이 침출용액으로 사용되고 있으며, 침출이 끝난 후에는 고액분리하여 잔사를 제거한 침출용액을 가열하여 침출반응 후 남은 여분의 산을 증발, 회수하여 침출공정으로 재순환 활용한다. 침출용액의 가열과

정에서 얻어지는 슬러지 상태의 칼슘이나 마그네슘화합물은 수용액에 다시 용해시켜 이산화탄소를 주입하여 칼슘이나 마그네슘탄산염으로 변환시킴으로서 이산화탄소가 고정화된다. 이러한 간접탄산염화공정에서는 질산의 끓는점은 83°C, 염산은 48~110°C (38~20 wt%용액), 황산은 338°C 이므로 여분의 산을 회수하고 고형의 슬러지화합물을 얻기 위하여 침출용액을 가열하는 데는 많은 에너지가 필요한 단점이 있다. Kakizawa 등은 천연칼슘규화광물을 초산수용액으로 침출시킨 침출용액을 이산화탄소로 탄산염화반응을 진행시키면 칼슘탄산염과 동시에 초산이 재생성, 회수됨을 보고하였다<sup>8)</sup>. 즉, 여분의 산을 회수하기 위한 침출용액의 가열과정을 생략할 수 있어 추가에너지 공급없이 간접탄산염화 공정이 이루어질 수 있다. 이러한 초산수용액 침출공정은 칼슘조성과 구조가 천연칼슘규산염광물과 유사한 제철 및 제강슬래그 등의 산업부산물에도 적용될 수 있다. 본 연구에서는 산업부산물의 초산침출에 의한 간접탄산염화 공정연구의 일환으로 국내제강산업에서 발생하는 전기로제강슬래그의 초산수용액 침출에 관한 기초연구를 수행하였다.

## 2. 시료 및 실험방법

### 2.1. 시료

본 실험에 사용된 시료는 전기로제강공정의 부산물로 회수된 전기로제강슬래그로서 Jaw crusher 와 Hammer crusher를 사용하여 파쇄하고, 파쇄산물을 Ball mill로 분쇄, 입도별로 분리하여 평균입도 120  $\mu\text{m}$ 의 시료를 실험에 사용하였다. Table 1 및 Fig. 1은 각각 시료의 화학조성분석 및 X선회절분석 결과를 보이고 있다.

Table 1. Chemical compositions of sample

Element	Composition(%)
Ca	15.18
Fe	21.61
Si	12.82
Mg	4.99
Mn	4.64
Al	0.85
Ti	0.55
S	0.17

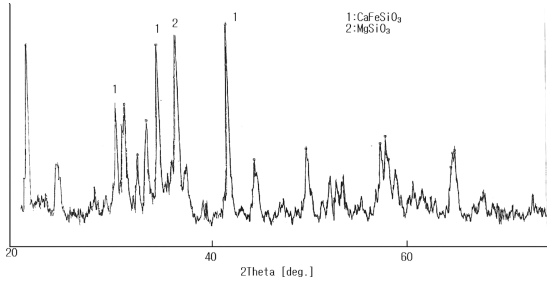


Fig. 1. XRD pattern of the sample.



Fig. 2. Experimental dissolution system.

## 2.2. 실험방법

전기로제강슬래그 침출실험은 Fig. 2에 보인 침출장치를 사용하여 수행하였다<sup>9)</sup>. 침출장치는 4구침출반응조 (1 l glass reactor), 용축시스템, 항온수조, 교반기 등으로 구성되어 있다. 일정농도의 초산수용액 300 ml를 침출반응조에 넣고, 항온수조 내에서 침출온도 까지 승온시킨 후, 1 l/min의 질소를 용액 내에 유입시키면서 400 rpm의 교반속도로 교반하여 정해진 온도가 안정적으로 유지될 때, 5g의 슬래그 시료분말을 용액에 투입하면서 침출을 시작하였다. 일정침출시간 경과 시 5 ml의 침출용액을 채취하여 syringe membrane filter(0.45 μm pore size)를 사용하여 여과하여 액체분석시료를 채취하고, ICP-AES에 의하여 용액 중의 각 성분의 침출이온농도를 분석하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 초산농도 영향

전기로제강슬래그 주요성분들의 침출에 미치는 초산수용액농도의 영향을 알아보기 위하여 침출용액 중의

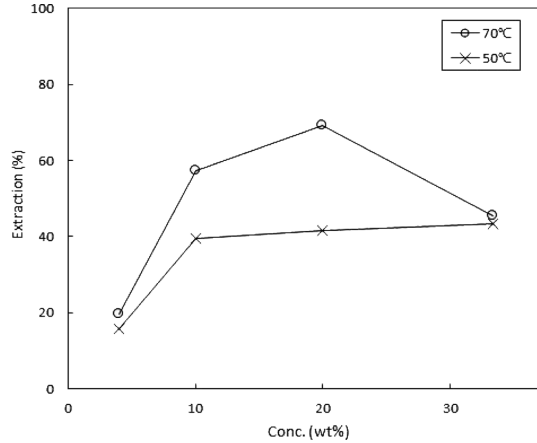


Fig. 3. Effects of acetic acid concentrations on the extraction of Ca from the electric arc furnace steel slag (400 rpm, 5 min.).

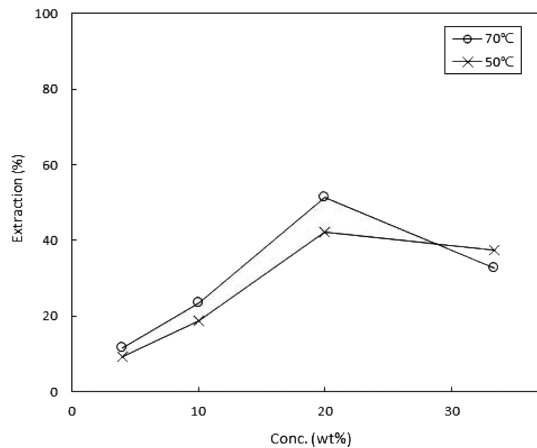


Fig. 4. Effects of acetic acid concentrations on the extraction of Si from the electric arc furnace steel slag (400 rpm, 5 min.).

초산농도를 각각 4, 10, 20 및 33.3 wt%로 변화시켜 5분간 침출하였다. Fig. 3은 50°C와 70°C에서 각각 5분간 침출하였을 때 초산농도에 따른 Ca성분 침출결과를 보이고 있다. 침출온도 50°C의 경우, 초산농도가 10 wt% 까지 비교적 낮은 경우에는 초산농도가 증가함에 따라 Ca성분의 침출율도 증가하여 초산농도 10 wt%에서 40% 정도의 침출율을 보이고 있으나 그 이상의 농도에서는 거의 비슷한 침출율을 나타내고 있다. 한편, 침출온도 70°C의 경우에는 초산농도 20 wt%까지 초산농도가 증가할수록 Ca성분의 침출율도 증가하고 침출속도도 매우 빠르게 진행되어 69% 정도의 침출율을

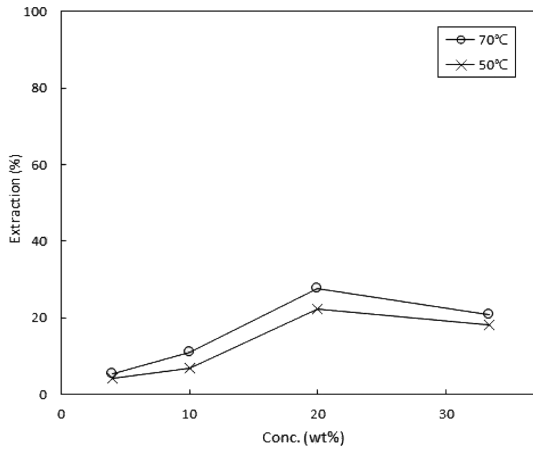


Fig. 5. Effects of acetic acid concentrations on the extraction of Fe from the electric arc furnace steel slag (400 rpm, 5 min.).

보이고 있으나 초산농도 33.3 wt%에서는 오히려 감소되어 45%의 침출율을 보이고 있다. Si성분의 경우는 Fig. 4에 나타난 바와 같이 침출온도 50°C와 70°C의 경우 모두 초산농도 20 wt%까지는 초산농도가 증가함에 따라 Si성분의 침출율도 증가하여 각각 42% 및 51%의 침출율을 나타내고 있으나 33.3 wt%의 초산농도에서는 침출율은 감소하고 있으며 70°C의 경우가 50°C의 경우보다 더 낮은 침출결과를 보이고 있다. 33.3 wt%와 같이 높은농도의 침출조건에서 Ca성분 및 Si성분의 침출율이 급격히 감소하는 것은 초산농도가 높은 경우 특히 높은온도에서는 침출반응이 진행됨에 따라 시료분말 내에 겔 상태의 비정질실리카 침출산물이 형성되어 제강슬래그입자 내부로 초산의 확산속도가 느려지기 때문으로 보고되고 있다<sup>8)</sup>. Fig. 5는 초산농도변화에 따른 Fe성분 침출결과를 보이고 있다. 초산농도변화에 따른 Fe성분의 침출율의 변화도 Ca 및 Si성분의 경우와 유사한 경향을 보이고 있지만 높은 농도에서의 침출율 감소는 Ca 및 Si성분의 경우보다는 다소 적게 나타나고 있다. 이는 제강슬래그 중의 Fe성분은 칼슘규산염 뿐만 아니라 여러종류의 산화물 형태로 존재하므로 실리카겔 형성에 따른 침출반응 지연현상의 효과가 적게 나타나기 때문으로 보인다. 아울러 Fe성분의 침출율은 30% 미만으로 Ca이나 Si성분의 침출율보다 낮은 결과를 보이고 있어 초산에 의한 Fe산화물의 침출반응은 빠르지 않음을 알 수 있다. 이상의 초산농도변화에 따른 각 성분들의 침출율을 조사한 결과, 전기로제강슬

래그의 초산수용액 침출에서 Ca성분의 효율적 침출을 위한 초산농도는 20 wt%로 조사되었다. 그러나 이러한 농도의 침출조건에서는 탄산염화과정에서 불순물로 취급되는 Si 및 Fe성분들의 침출율도 크다. 침출용액의 탄산염화과정에 필요한 Si성분의 분리제거를 고려하면 이러한 성분들의 침출이 적고 특히 S, Teir에 의하여 보고된 바와 같이<sup>10)</sup> 기계적여과에 의하여 물리적으로 제거가 가능한 겔상태의 비정질실리카가 생성되는 높은 농도인 33.3 wt%가 간접탄산염화공정에 더욱 효과적인 침출조건이 될 수 있다. 카키자와가 제안한 초산침출용액의 CO<sub>2</sub>에 의한 직접탄산염화공정은 wollastonite나 serpentinite 등의 불순물이 거의 없는 천연광물의 처리에 적용될 수 있지만 슬래그와 같은 Fe성분을 많이 함유한 산업부산물의 경우에는 침출용액의 재순환 시 침출용액 중에 불순물 특히 Fe성분이 축적되는 문제가 있어 이의 분리 및 제거가 필요하나 아직까지는 이러한 문제점을 해결할 수 있는 적절한 처리공정은 보고되고 있지 않다. 탄산염화과정에서 재생성되는 초산의 재활용이 가능한 불순물 분리제거 방법에 따라 Ca성분 침출율이 높은 침출조건이 공정에 유리할지 불순물의 침출이 적은 침출조건이 유리할지가 결정될 수 있을 것으로 생각된다. 또한 향후 석출되는 탄산칼슘의 활용을 고려하면 탄산칼슘의 순도에 미치는 불순물의 영향도 침출조건을 결정하는 인자가 될 수 있다.

### 3.2. 침출온도의 영향

초산수용액을 사용하여 전기로제강슬래그를 침출 시 Ca, Si 및 Fe성분들의 침출에 미치는 침출온도의 영향

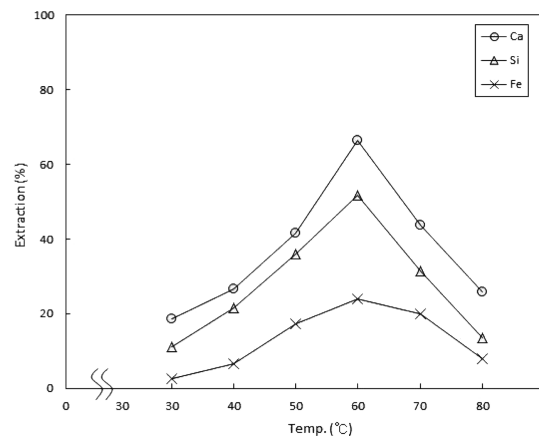


Fig. 6. Effects of extraction temperatures on the extraction of Ca, Si and Fe from the electric arc furnace steel slag.

을 조사하기 위하여 침출온도를 30°C에서 80°C까지 10°C 간격으로 변화시키면서 침출실험을 수행하였다. Fig. 6은 초산농도 33.3 wt%, 400 rpm의 침출조건에서 5분간 침출한 결과를 보여주고 있다. 그림에서 보는바와 같이 Ca성분의 경우 30°C의 낮은온도에서 19% 정도의 침출율을 보이고 있으며 침출온도가 증가함에 따라 침출율도 증가하여 60°C에서 69% 정도의 침출율을 나타낸 후 70°C 및 80°C로 침출온도가 높아지면 침출율은 급격히 감소하여 각각 45%, 27%를 보이고 있다. 또한 Si성분 침출결과에 경우도 침출율은 다소 낮으나 Ca성분의 침출과 유사한 경향을 보여 60°C까지는 침출온도가 증가함에 따라 침출율도 증가하여 54% 정도의 침출율을 나타낸 후 70°C 이상의 높은온도에서 침출율은 급격히 감소하고 있음을 볼 수 있다. 즉, 70°C 이상의 높은온도에서 제강슬래그를 침출 시에는 침출반응 중에 겔 상태의 비정질실리카의 생성효과가 뚜렷이 나타나고 있음을 알 수 있다. Fe성분의 경우도 Ca 및 Si 성분의 경우와 비슷한 경향을 보이나 두 경우에 비하여 침출율은 낮아 60°C에서 25%의 침출율을 보이며 70°C 이상의 높은온도에서의 침출율 감소는 Ca 및 Si성분의 경우에 비하여 다소 낮은 것으로 나타났다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 제강슬래그 중의 Fe성분은 규산염 내에 존재하는 부분과 Fe산화물로 구성되는 부분으로 나누어지기 때문이다. 이상의 침출온도에 따른 침출 결과를 종합하여 보면 초산수용액에 의한 제강슬래그 침출 시 5분 이내의 침출초기의 Ca 및 Si성분 침출반응속도는 60°C에서 가장 빠름을 알 수 있다.

### 3.3. 침출시간의 영향

Fig. 7은 초산농도 33.3 wt%의 침출조건에서 50°C에서 70°C 사이의 침출온도에서 침출시간에 따른 Ca, Si 및 Fe성분들의 침출율을 보이고 있다. Ca성분의 경우 침출시간이 5분인 짧은 반응시간에서는 50°C, 60°C 및 70°C 경우 침출율은 각각 43%, 69% 및 45%를 보이고 있어 침출반응 초기에는 60°C의 침출온도에서 가장 빠른 침출속도를 보이고 있으나 침출시간이 증가함에 따라 50°C의 경우가 더 높은 침출율을 나타내어 침출시간 60분 이상에서 침출율은 91%정도에 도달하고 있다. Si 및 Fe성분들의 경우에도(Fig. 8, 9) Ca성분의 경우와 마찬가지로 반응초기에는 60°C의 침출온도에서 가장 빠른 침출속도를 보이고 있으나 침출시간이 증가함에 따라 50°C의 경우가 가장 높은 침출율을 나타내고 있다. Si의 침출율은 50°C, 60분에서 75% 정도의

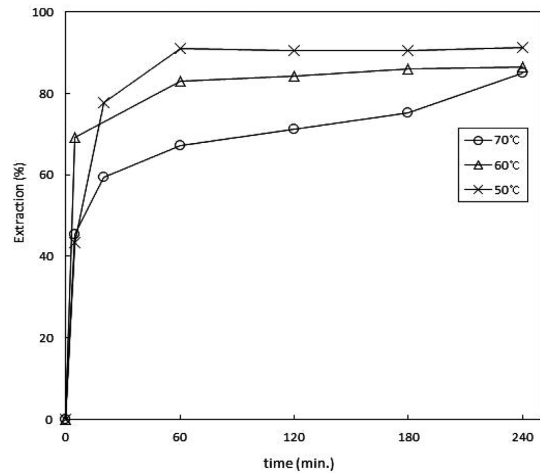


Fig. 7. Extraction % of Ca from the electric arc furnace steel slag with extraction times.

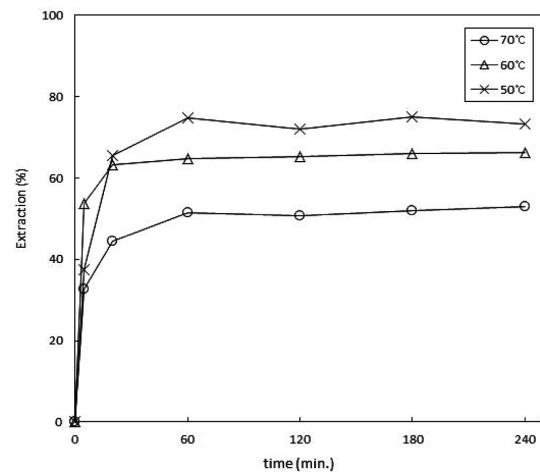


Fig. 8. Extraction % of Si from the electric arc furnace steel slag with extraction times.

침출율을 보이고 있으며, Fe성분의 경우는 반응시간이 증가함에 따라 침출율은 계속 증가하는 경향을 보여 240분에서 약 42% 정도를 나타내고 있다. 이상의 침출 시간에 따른 각 성분들의 침출결과를 보면, 침출반응 초기에는 60°C의 침출온도에서 가장 빠른 침출속도를 보이고 있으나 침출시간이 증가함에 따라 50°C의 경우가 더 높은 침출율을 나타내고 있고 70°C 경우 침출율은 다소 낮음을 알 수 있다. 이러한 결과는 70°C와 같은 고온의 침출조건에서는 침출반응 중에 겔 상태의 비정질실리카의 생성이 많아지기 때문인데, 침출용액을 탄

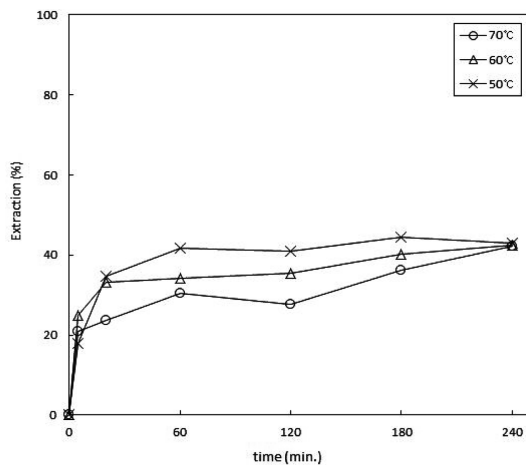


Fig. 9. Extraction % of Fe from the electric arc furnace steel slag with extraction times.

산염화하는 과정 전에 침출용액 중에서 Si 성분의 제거가 용이하다는 장점이 있다. 따라서, 침출율은 다소 낮지만 높은온도에서의 침출이 간접탄산염화공정을 위해서는 유리할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 실험을 통하여 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 전기로제강슬래그의 초산수용액 침출에서 Ca성분의 효율적 침출을 위한 초산농도는 20 wt% 이상으로 조사되었으며, 침출용액의 탄산염화과정에 필요한 Si 및 Fe성분의 분리제거를 고려하면 이러한 성분들의 침출이 적고 겔 상태의 비정질실리카가 생성되는 높은농도가 더욱 효과적인 침출조건이 될 수 있다.

2. 전기로제강슬래그의 33.3 wt% 초산수용액 침출에서 Ca성분의 경우 침출반응 초기에는 60°C의 침출온도에서 가장 빠른 침출속도를 보이나 침출시간이 증가함에 따라 50°C의 침출온도에서 더욱 높은 침출율을 나타내어 60분 침출 시 약 91%의 침출율을 나타내었다.

3. 전기로제강슬래그의 초산수용액 침출에서 높은온도에서 형성되는 겔 상태의 비정질실리카는 침출용액으로부터 여과 등의 물리적 방법에 의하여 용이하게 제거될 수 있어 침출용액 중의 Ca성분의 탄산염화반응공정을 위해서는 50°C보다 70°C의 높은온도 침출이 효율적일 수 있다.

#### 감사의 글

이 논문은 인천대학교 2014년도 자체연구비 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

#### References

1. Michael H. Huesemann, 2006; *Can advances in science and technology prevent global warming?*, Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change, 11, pp. 539-577.
2. Ron Zevenhoven et al., 2006; *Chemical fixation of CO<sub>2</sub> in Carbonates*, Catalysis Today, 115, pp. 73-79.
3. Hamdallah Bearat et al., 2006; *Carbon sequestration via aqueous Olivine mineral carbonation*, Environ. Sci. Technol., 40, pp. 4802-4808.
4. Wouter, J.J. Huijgen et al. 2006; *Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO<sub>2</sub> sequestration process*, Chemical Engineering Sci., 61, pp. 4242-4251.
5. Sebastian Teir et al., 2007; *Production of magnesium carbonates from serpentinite for long-term storage of CO<sub>2</sub>*, Int. J. Miner. Process, 85, pp. 1-15.
6. Zhong-Ying Chen et al., 2006; *Chemistry of aqueous mineral carbonation for carbon sequestration and explanation of experimental results*, Environmental Progress, 25, No. 2, pp. 161-166.
7. Y. Soong et al., 2006; *CO<sub>2</sub> sequestration with brine solution and fly ashes*, Energy Conversion and Management, 47, pp. 1676-1685.
8. Kakizawa, M. et al., 2001; *A new CO<sub>2</sub> disposal process via artificial weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid*, Energy, 26, pp. 341-354.
9. Ki-Byoung Youn, 2013; *The extraction of Ca in electric arc furnace slag for CO<sub>2</sub> sequestration*, J. of Korean Resources Recycling, 22, (1), pp. 64-71.
10. Sebastian Teir et al., 2007; *Dissolution of steelmaking slags in acetic acid for precipitated calcium carbonate production*, Energy, 32, pp. 528-539.

#### 윤 기 병

- PARIS XI 대학 재료공학 박사
- 현재 인천대학교 나노바이오공학과 교수