Appl. Chem. Eng., Vol. 29, No. 1, February 2018, 43-48
https://doi.org/10.14478/ace.2017.1104

Article

PCC 제조를 위한 칼슘이온 추출 조건에 관한 연구

이예환 · 이상현 · 황인혁 · 최성열 · 이상문* · 김성수*,†

경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과, *경기대학교 환경에너지공학과
(2017년 10월 13일 접수, 2017년 11월 1일 심사, 2017년 11월 16일 채택)

A Study on the Calcium Ion Extraction for PCC Production

Ye-Hwan Lee, Sang Hyun Lee, In-Hyuck Hwang, Sung-Yeol Choi, Sang Moon Lee*, and Sung Su Kim*,†

Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, 154-42 gwanggyosanro, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea
**Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, 154-42 gwanggyosanro, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea*
(Received October 13, 2017; Revised November 1, 2017; Accepted November 16, 2017)

초 록

본 연구에서는 PCC (precipitated calcium carbonate) 제조에 있어 칼슘이온 추출 최적화를 위하여 추출 용제, 용제의 농도, 추출원의 투입량, 전처리 공정 등 다양한 추출 조건에 따른 실험을 수행하였다. 칼슘추출원으로 CaO를 사용하였으며, 칼슘이온의 추출량과 CaO의 입자크기를 확인하기 위하여 ICP와 SEM 분석을 수행하였다. 그 결과 2 M의 hydrochloric acid를 용제로 사용한 경우 100%의 칼슘이온이 추출되었으며, 추출원의 최적 투입량은 6 g으로 확인하였다. 반면 반응시간, 반응온도, 입자 분쇄 및 열처리 공정은 칼슘이온 추출량에 큰 영향이 없음을 확인하였다.

Abstract

In this study, we performed various extraction condition experiments such as types and concentrations of extractants, amounts of extraction sources, pretreatment processes, to optimize the calcium ion extraction for precipitated calcium carbonate (PCC) production. CaO was used as a calcium extraction source, The extraction amount of calcium ions and the particle size of CaO were determined by ICP and SEM results. As a result, 100% calcium ion was extracted when 2 M hydrochloric acid was used as an extractant, and the optimum amount of the extraction source was 6 g. On the other hand, it was confirmed that the reaction time, reaction temperature, particle milling and heat treatment process had no significant effect on the calcium ion extraction amount.

***Keywords**: carbon capture and storage, indirect carbonation, calcium ion, extraction*

1. 서 론

산업이 발달함에 따라 산업 활동의 에너지원으로 사용되고 있는 화석연료에 대한 무분별한 사용으로 인하여 온실가스가 대기로 다량 방출되어 지구온난화 및 생태계의 교란 등 환경오염을 야기하였다[1]. 이러한 피해를 낳고 있는 온실가스는 수증기를 포함하여 메탄, 아산화질소, 오존, CFCs, HFCs, PFCs 및 SF_6 등이 있는데 전체 온실가스 중 80% 이상을 이산화탄소가 차지하고 있다[2]. 이에 따라 세계 각국에서 이산화탄소 저감을 위한 정책이 강화되고 있고 대한민국 정부도 2030년까지 BAU 대비 37%의 온실가스 배출량을 감축하겠다는 목표를 설정하였다.

† Corresponding Author: Kyonggi University,
Department of Environmental Energy Engineering, 154-42 gwanggyosanro, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea
Tel: +82-31-257-7689 e-mail: sskim@kyonggi.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2018 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

이산화탄소 저감을 위한 기술 중 가장 널리 알려진 기술은 탄소 포집 및 저장(carbon capture and storage, CCS) 기술이다. 탄소 포집 및 저장 기술은 상당한 양의 CO_2를 저감할 수 있는 현실적 방안으로 평가받고 있으며 국내에서도 2000년대 초부터 본 기술의 연구 및 개발 사업을 꾸준히 추진하고 있다[3,4]. 탄소 포집 및 저장 기술은 1) 배가스 중 CO_2의 분리 및 포집, 2) 포집된 CO_2의 수송, 3) 지중저장, 4) 해양저장, 5) 탄산염 광물로의 전환(광물탄산화: mineral carbonation), 6) CO_2 전환 등 기술로 구성되어 있다[5].

탄소 포집 및 저장 기술 중 광물탄산화는 현재 연구단계에 있으며 대규모의 이산화탄소를 격리하는 지중저장, 해양저장과는 달리 중·소규모의 이산화탄소 저장에 적합하다. 이산화탄소 저장 후 생성되는 탄산염 광물이 열역학적으로 안정하기 때문에 장기적인 처분이 가능하며 대기로 기체가 누출될 염려가 없는 안전한 방법이다[1]. 현재까지 광물탄산화 기술은 국내외에서 진행 중인 다양한 이산화탄소 활용 기술 중 잠재 CO_2 저감량 및 경제성 측면에서 타 기술과 비교 시, 비교적 우수한 것으로 평가받고 있는 기술이다[6].

광물탄산화 방법은 직접 탄산화 방법(direct method)과 간접 탄산화 방법(indirect method)으로 구분된다. 직접 탄산화 방법은 광물 탄산화에 있어 가장 간단한 방법이며 적절한 원료, 예를 들어 Ca/Mg 성분이 높은 사문석 등을 단일 공정에 의해 탄산화시키는 방법이다. 직접 탄산화의 경우 직접 가스/고체 탄산화와 직접 수성 탄산화로 구분할 수 있다. 직접 가스/고체 탄산화의 경우 미립화 된 금속산화물을 특정 온도와 압력에서 가스 상태의 CO_2와 접촉시켜 탄산화 시키는 방법이다[1]. 이 공정은 채광공정과 연계 시 경제적이지만 탄산화 반응속도가 매우 느리다는 단점이 있다. 직접수성 탄산화의 경우 단일 공정에 의해 수행된다는 점에서 유망한 광물 탄산화법으로 높은 탄산화 정도와 반응 속도를 가지지만, 대규모인 경우, 고비용이 요구된다는 단점이 있다[7-9]. 이에 반하여 간접 탄산화는 처음 단계에서 원료(산화물 또는 수산화물)로부터 반응성분(보통 Mg 또는 Ca)을 추출하고, 다음 단계에서는 CO_2와 반응시켜 탄산염 광물화 시키는 방법이다[1]. 간접 탄산화의 경우 다단 가스/고체 탄산화, 2단 수성 탄산화 등 다양한 방법이 있다. 다단 가스/고체 탄산화 방법은 대기압 단계에서 Mg를 추출한 다음, 상승된 온도와 압력에서의 탄산화단계를 거치는 방법으로 생성된 MgO의 반응이 매우 느리고 많은 에너지가 소비되는 단점이 있다[1,10]. 2단 수성 탄산화는 추출과 침전 단계로 쉽게 구분될 수 있다는 점에서 조사된 방법이며 고품질의 $CaCO_3$를 생산하고 저렴하다는 장점이 있다[1,11].

최근 산업부산물 또는 폐기물을 칼슘추출원으로 이용한 간접 탄산화 연구가 많이 진행되고 있고 이에 따라 다양한 산업부산물 또는 폐기물에 포함되어있는 칼슘이온을 추출하는 조건에 대해 연구가 진행되고 있다[12-16]. 하지만 산업부산물 또는 폐기물에서 칼슘이온 추출 시 칼슘 이외의 타이온 또한 추출되기 때문에 타이온 함량에 따라 추출조건에 영향을 미친다. 따라서 본 연구에서는 타이온이 없는 조건을 위해 calcium oxide를 이용하여 2단 수성 탄산화법의 추출공정 적용을 위한 실험을 수행하였다. 칼슘이온 추출공정에서 사용되는 다양한 산 · 알칼리의 추출용제, 용제의 농도, 추출원의 투입량, 반응시간, 반응온도, 전처리 공정의 유무와 같은 공정변수별 추출량을 비교하여 간접 탄산화의 칼슘이온 추출공정에 적용할 수 있는 최적의 조건을 확인하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료 및 방법

2.1.1. 칼슘이온 추출원 및 추출용제

본 연구에서는 칼슘이온을 추출하기 위한 최적의 조건을 확인하기 위한 실험을 진행하였다. 칼슘이온의 추출원은 calcium oxide (96%, Samchun)를 이용하였고 추출용제는 ammonium acetate (97%, Samchun), ammonium chloride (98.5%, Samchun), sodium acetate (98.5%, Samchun), acetic acid (99.7%, Samchun), sulfuric acid (97%, Samchun), ammonium hydroxide (28%, Junsei), citric acid (99.5%, Samchun), oxalic acid (99%, Samchun), sodium citrate (extra pure, Duksan), hydrochloric acid (35-37%, Samchun) 용액을 사용하였다.

2.1.2. 칼슘이온 추출 실험 방법

Calcium oxide에서 칼슘을 추출하기 위하여 figure 1에 나타낸 순서에 따라 실험을 수행하였다. 일정한 온도 조건하에 칼슘이온 추출 실험을 진행하기 위하여 아크릴 재질의 항온 수조를 제작하였고 circulator를 이용하여 반응기의 온도를 유지하였다. 칼슘이온을 추출하기 위하여 magnetic stirrer를 이용하여 calcium oxide와 추출용제를 교반하였다. 일정시간 교반 후 GF/C filter를 이용하여 용액과 고형물을 분리하였다. 칼슘이온 추출 실험은 calcium oxide를 다양한 농도(0.7, 1, 2 M)의 산 · 알칼리성 추출용제 100 mL와 교반하여 진행하였다.

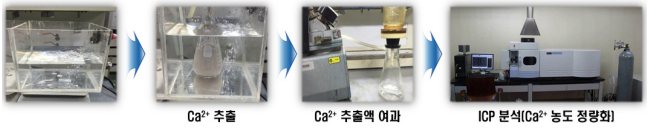

Figure 1. Experimental method for evaluation of calcium extraction.

2.1.3. 전처리 공정 방법

칼슘이온 추출효율 증진을 위해 분쇄와 열처리 공정을 수행하였다. 분쇄 공정은 attrition milling과 ball milling을 이용하여 2 h 진행하였고 열처리 공정은 muffle furnace을 이용하여 165, 320, 650 ℃에서 진행하였다.

2.2. 분석 및 측정

2.2.1. 추출된 칼슘이온 농도 분석

추출액 내 Ca^{2+} 농도를 분석하기 위해 Waters社의 Waters 600E/431/125를 이용하여 ICP 분석을 수행하였다. 유도결합 플라즈마 원자방출분광기는 플라즈마를 들뜨기원(excitation source)으로 이용하며 분석원리상 원자방출분광법에 바탕을 둔 대표적인 분석기기이다.

2.2.2. Calcium oxide의 표면 분석

칼슘이온 추출 효율을 증진시키기 위하여 분쇄공정을 진행하였다. 분쇄공정을 통한 시료의 표면상태를 관찰하기 위해 시료를 carbon tape에 고정하여 FE-SEM (field emission scanning electron microscope, 모델명 : JEOL Model JSM-6500F)분석을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 다양한 추출용제의 영향

칼슘이온 추출공정에서 사용된 다양한 산 · 알칼리성 용제에 대한 연구결과들이 보고되고 있다. Lee 등[12]은 hydrochloric acid를 이용하여 pH를 2-10까지 1단위로 조절한 용액을 제조하여 폐 콘크리트 내 칼슘이온 추출량을 확인하였으며, pH가 2인 조건에서 1 h 용출하였을 때 2280 mg/L의 칼슘이온이 추출되었다. pH가 5 이상에서 칼슘이온의 추출량이 급격하게 감소한다고 보고하였다.

본 연구에서는 최적의 추출용제를 확인하기 위해 다양한 산 · 알칼리성 추출용제를 이용하여 calcium oxide의 칼슘이온을 추출하였다. Figure 2는 ICP를 이용하여 추출액의 칼슘이온 추출량을 분석한 결과로써 비교 결과 acetic acid (71%), ammonium acetate (68%), hydrochloric acid (65.8%), ammonium chloride (62%), sodium citrate (51%)의 효율이 우수하였다. 반면 sodium acetate (2.3%), sulfuric acid (1.6%), ammonium hydroxide (0.9%), oxalic acid (0.01%)의 효율은 저조하게 나타났다. 이는 cement kiln dust (CKD)를 추출원으로 사용하여 칼슘이온을 추출한 Park[13]의 결과와 같은 경향을 보였다. Park[13]은 농도가 13종류의 용제를 이용하여 CKD 내 칼슘이온 추출량을 확인하였다. Sodium citrate (40.9%), hydrochloric acid (37.5%), ammonium chloride (36.2%), acetic acid (33%), ammonium acetate (32.3%)를 용제로 이용하였을 때 추출 효율이 높게 나타난 반면에 cit-

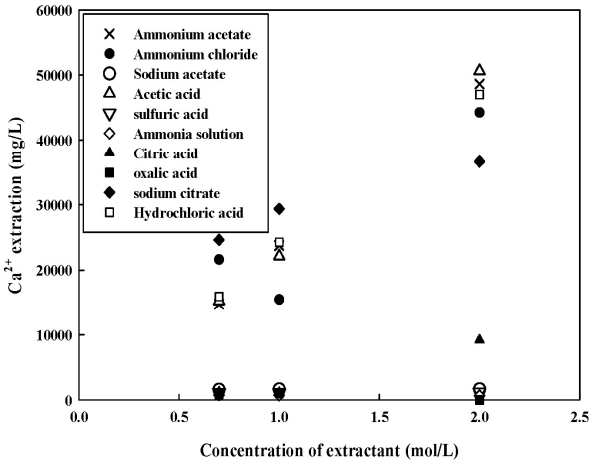

Figure 2. Dissolved calcium ions concentrations on various extractants and concentrations. Experiment condition (Calcium extract source : CaO, inlet quantity of calcium extract source : 10 g, reaction time : 10 min, injected quantity of extractant : 100 mL, background temperature : 25 ℃).

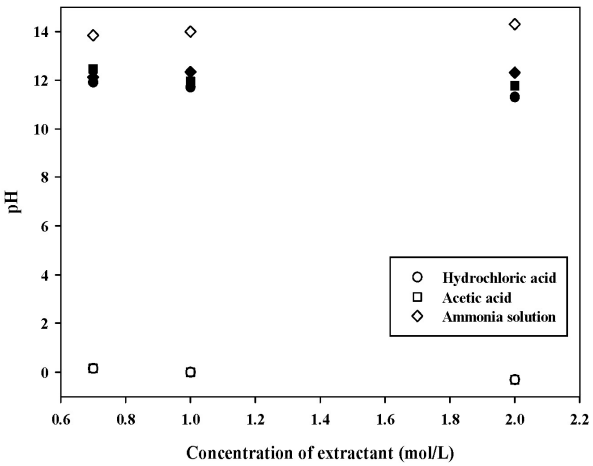

Figure 3. pH change by calcium ion extraction on various extractants and concentrations (○, □, ◇ : before calcium ion extraction, ●, ■, ◆ : after calcium ion extraction). Experiment condition (Calcium extract source : CaO, inlet quantity of calcium extract source : 10 g, reaction time : 10 min, injected quantity of extractant : 100 mL, background temperature : 25 ℃).

ric acid (0.02%), oxalic acid (0.2%), ammonia solution (0.7%), ammonium oxalate (2.0%), sulfuric acid (2.2%)을 용제로 사용했을 때는 추출이 거의 이루어지지 않았다고 보고하였다.

이러한 결과의 원인을 확인하기 위하여 추출효율이 우수한 acetic acid, hydrochloric acid와 추출효율이 저조한 ammonium hydroxide의 반응 메커니즘을 확인하였고 (1), (2), (3), (4)에 나타내었다.

$$CaO + 2CH_3COOH \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + H_2O \quad (1)$$

$$CaO + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O \quad (2)$$

$$CaO + 2NH_4OH \rightarrow Ca(OH)_2 + NH_3 + H_2O \quad (3)$$

$$CaO + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \quad (4)$$

추출용제에 따라 생성되는 물질의 용해도를 확인한 결과 $(CH_3COO)_2Ca$의 용해도는 34.7 g/100 mL (20 ℃), $CaCl_2$의 용해도는 74.5 g/100 mL (20 ℃)이고 $Ca(OH)_2$의 용해도는 0.173 g/100 mL (20 ℃)로 확인되었다. 또한 칼슘이온 추출 후 pH에 영향이 있음을 확인하였고 Figure 3에 나타내었다. Hydrochloric acid의 경우 농도에 따라 약 pH 11.3-11.9, acetic acid의 경우 pH 11.7-12.5, ammonium hydroxide의 경우 pH 12.1-12.3으로 변하였다. 용제의 종류에 따라 pH가 증가하기도 하고 감소하기도 하였는데 이러한 결과의 원인을 반응 메커니즘에서 확인하였다. 반응식 (1), (2), (4)을 확인하면 calcium oxide가 acetic acid, hydrochloric acid와 중화 반응하여 염과 물을 생성하고 CaO와 물이 반응하여 $Ca(OH)_2$를 생성하기 때문에 pH가 상승한 것으로 판단된다. Ammonium hydroxide를 용제로 사용하면 NH_3와 물이 생성되는데 NH_3는 pH 11.5를 띄는 약알칼리성 물질이므로 초기 pH에 비하여 낮아진 것으로 판단된다.

따라서 추출용제에 따라 생성되는 물질의 용해도가 추출효율에 영향을 미치고 추출용제에 따라 추출 후 pH 변화가 다르기 때문에 추출용제의 종류가 중요한 인자임을 확인할 수 있었다. 하지만 acetic acid의 경우 추출량은 높지만 여과할 때 고형물의 점도가 높아 여과에 어려움이 있어 간접 탄산화 적용을 위한 추출용제로서 적절하지 않을 것으로 판단하였다.

3.2. 추출용제의 농도 및 추출원의 투입량(고액비)의 영향

칼슘이온을 추출하는 공정에서 추출용제의 농도와 추출원의 투입량 역시 중요한 인자로 작용한다. Kunzler 등[14]과 Said 등[15]은 칼슘용출단계에서 가장 중요한 역할을 하는 인자는 용제의 종류와 농도, 슬래그의 입자크기와 고액비이며, 이는 결과적으로 기술의 경제성에 가장 큰 영향을 미친다고 하였다.

추출용제별 추출량을 토대로 추출 효율이 우수하였던 hydrochloric acid의 농도와 추출원의 투입량에 따른 실험을 진행하였고 칼슘이온의 추출량과 농도를 Figure 4에 나타내었다. hydrochloric acid의 농도는 0.3, 0.7, 1.2, 2 M로 하여 용제 100 mL에 투입하는 추출원의 양에 따라 고액비(추출원의 양, g/용제의 양, mL)로 나타내었다. 고액비는 0.01에서 0.07까지 0.01 단위별로 진행한 결과 고액비가 0.07인 조건하에서 2 M (48,500 mg/L)에서 칼슘이온 추출량은 0.03 M (6337.5 mg/L)일 때보다 최대 8배 이상 증가하였다. 용제의 농도가 0.03 M인 경우 고액비가 0.01 이상에서 약 5,000-6,000 mg/L, 0.7 M인 경우 0.02 이상에서 약 13,000-14,000 mg/L, 1.2 M인 경우 0.03 이상에서 약 20,000-21,000 mg/L, 2 M인 경우 0.06 이상에서 약 48,000 mg/L의 칼슘이 추출되었고 그 이상 추출원의 양이 증가하여도 칼슘이온 추출량의 큰 변화는 나타나지 않았다.

Park[13]은 다양한 농도(0.7, 1.05, 1.74, 2.61, 3.48 M)의 용액으로 실험을 하였고 1.74 M 이상의 농도에서부터는 용출효율은 변화가 없었고 평형상태에 도달하였다고 보고하였다. 고액비 실험 또한 진행하였는데 용제 50 mL에 반응하는 cement kiln dust (CKD)의 양을 1 g에서 5 g으로 증가할수록 용출되는 Ca의 양이 증가되었지만 5 g 이상부터는 변화가 없었다고 보고하였다. Lim 등[16]은 레미콘회수수를 이용하여 슬러지 내 칼슘 성분을 물리적인 방법으로 용출시킨 후 상징액과 슬러지로 분리하였다. 분리된 슬러지를 농도별(0.1, 0.5, 1 N) hy-

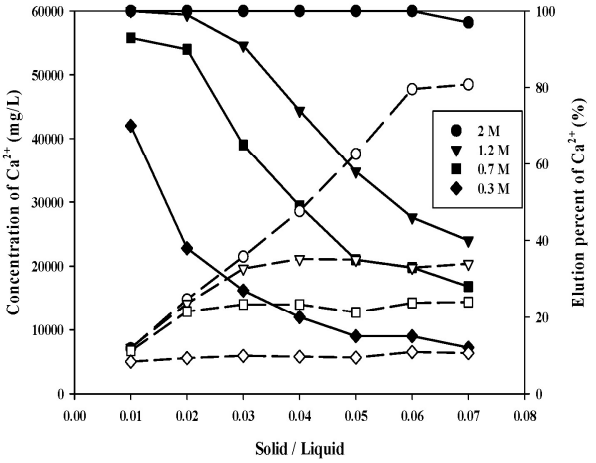

Figure 4. Dissolved calcium ions concentrations on various extractant concentrations and quantity of calcium extract source. Experiment condition (Calcium extract source : CaO, Extractant : HCl, injected quantity of extractant : 100 mL, reaction time : 10 min, background temperature: 25 ℃).

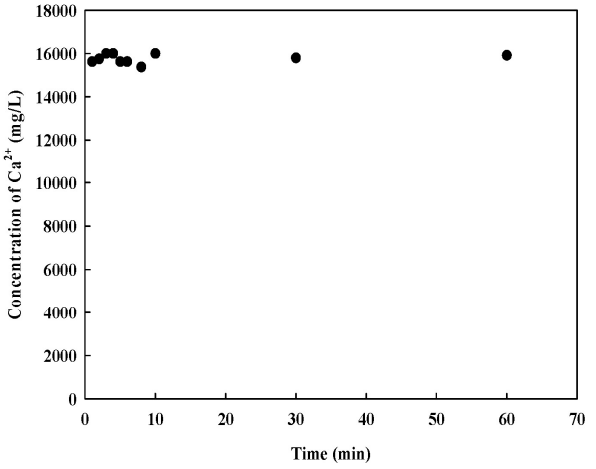

Figure 5. Dissolved calcium ions concentrations on various reaction times. Experiment condition (Calcium extract source: CaO, inlet quantity of calcium extract source : 10 g, Extractant : HCl, Extractant concentration : 0.7 M injected quantity of extractant : 100 mL, background temperature: 25 ℃).

drochloric acid로 용출하였고 1 N의 hydrochloric acid을 사용하였을 때 최대 17,900 ppm의 칼슘이온이 용출되었다고 보고하였다.

3.3. 반응시간의 영향

칼슘이온이 추출되는 반응속도에 따라 추출공정의 체류시간을 결정할 수 있으며 공정의 효율에 영향을 미칠 수 있다. 따라서 칼슘이온이 추출되는 반응 속도는 실 공정 적용에 있어 중요한 인자이므로 반응시간에 따른 추출 효율을 통하여 반응 속도를 확인하였다.

Park[13]은 CKD와 용제의 용출실험 반응시간을 최소 30 min에서 최대 120 min까지 간격을 두고 실험을 진행하였다. Sodium citrate를 제외한 용제에서 30 min 이내에 용출이 완결되었다. Teir 등[17]의 연구에서도 Acetic acid와 slag를 이용하여 반응시간에 따른 실험을 진행하였는데 30 min 이내에 완결되는 경향을 보였다고 보고하였다.

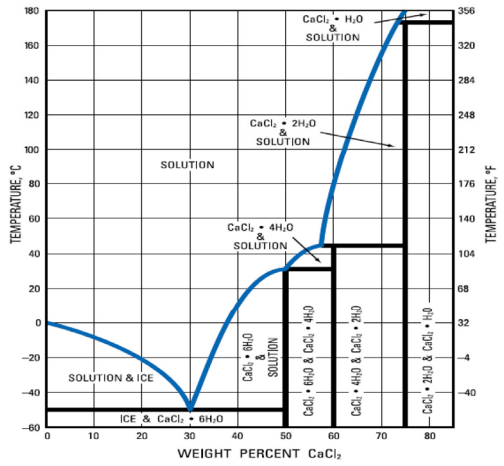

Figure 6. Phase diagram for $CaCl_2$-water system[18].

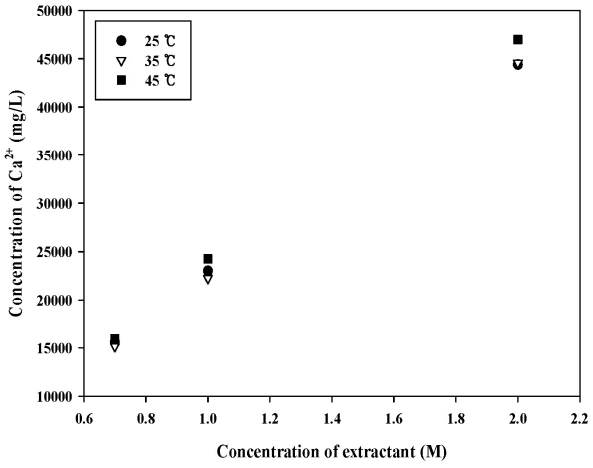

Figure 7. Dissolved calcium ions concentrations on various reaction temperatures and extractant concentrations. Experiment condition (Calcium extract source : CaO, inlet quantity of calcium extract source : 10 g, Extractant : HCl, reaction time : 60 min, injected quantity of extractant : 100 mL).

반응시간의 영향을 극명히 확인하기 위하여 칼슘이온 추출량이 낮았던 0.7 M의 hydrochloric acid을 이용하여 calcium oxide의 칼슘이온을 추출하였다. 반응시간은 0.5-60 min으로 진행하였다. 실험결과 반응시간에 따른 추출량 변화가 나타나지 않았고 0.5-1 min 이내에 반응이 완결되었다. 이는 타이온이 존재하는 산업부산물 또는 폐기물이 아닌 시약급 calcium oxide을 사용하였기 때문으로 판단된다.

3.4. 반응온도의 영향

Calcium oxide에서 칼슘이온이 추출되는 반응은 발열반응으로 반응온도가 칼슘이온 추출량에 미치는 영향을 확인하기 위한 실험을 수행하였다.

Hydrochloric acid를 농도별(0.7, 1, 2 M)로 준비하여 온도별(25, 35, 45 ℃) 실험을 수행하였고 실험 결과 45 ℃일 때 가장 많은 양의 칼슘이온(46,996 mg/L)이 추출되었지만 차이는 미미하였다. 이는 온도가 높아짐에 따라 $CaCl_2$의 용해도가 증가하기 때문이라고 판단하였다. 온도에 따른 $CaCl_2$의 용해도는 Figure 6에 나타내었다.

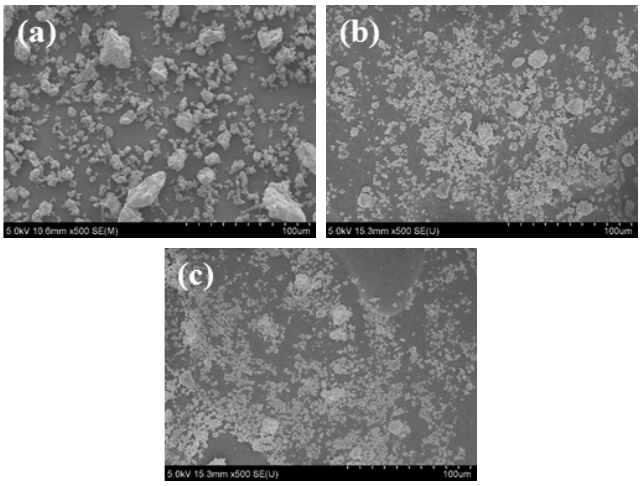

Figure 8. SEM images of CaO on various pulverization steps. (a) Raw CaO, (b) Attrition milling 2 h, (c) Ball milling 24 h.

반면 Teir 등[17]은 다양한 온도(30, 50, 70 ℃)에서 acetic acid를 용제로 사용하여 slag에서 칼슘 추출실험을 수행한 결과 반응 온도가 높을수록 효율이 낮아진다고 하였고 Park 등[13]은 다양한 용제를 이용하여 온도별(20, 40, 60, 80 ℃) 실험을 진행하였는데 온도가 용출효율에 미치는 영향은 거의 없는 것으로 나타났다고 보고하였다. 따라서 온도에 따른 영향은 미미할 뿐 아니라 칼슘 추출원에 따라 미치는 영향이 다르기 때문에 간접 탄산화공정 적용을 위한 중요인자는 아닌 것으로 판단하였다.

3.5. 전처리 공정의 영향

칼슘이온 추출 효율 증대를 위하여 분쇄공정 및 열처리를 하였다. 분쇄공정을 통하여 입자크기를 미립화하여 반응속도와 효율이 증진될 것이라 예상하였다. 분쇄공정은 attrition milling과 ball milling을 통하여 수행하였고 attrition milling은 2 h, ball milling은 24 h 진행하였다. 분쇄 공정 후 입자크기를 비교하기 위하여 500배율의 SEM 분석을 통하여 Figure 8에 나타난 것처럼 입자크기가 감소됨을 알 수 있었다. 입자크기에 따른 효율 확인을 위하여 실험을 수행하였지만 Figure 9에 나타난 것처럼 입자크기 감소에 따른 효율의 변화는 나타나지 않았다. 열처리를 통한 효율증진을 위하여 160, 320, 650 ℃에서 열처리를 하여 효율을 확인하였지만 효율 변화는 나타나지 않았다. 이에 따라 전처리 공정과 추출 효율의 상관성이 없음을 확인하였으며, 전처리 공정을 수행함에 있어 직・간접적으로 CO_2가 배출될 수 있으므로 전처리 공정은 적절하지 않다고 판단하였다.

4. 결 론

Calcium oxide를 이용하여 칼슘이온 추출 조건별 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 다양한 산・알칼리성 추출용제를 사용한 결과 acetic acid (71%), ammonium acetate (68%), hydrochloric acid (65.8), ammonium chloride (62%), sodium citrate (51%)을 사용하였을 때 효율이 우수하였고 이는 추출용제의 pH의 영향보다 생성되는 물질의 용해도가 중요함을 확인하였다.

2. 다양한 농도의 추출용제를 사용하여 칼슘이온을 추출한 결과 추출용제의 농도에 따라 최대 48,500 mg/L의 칼슘이온이 추출되었으며, 동일한 조건에서 농도가 낮은 용제를 사용하여 추출하였을 때 6,337.5 mg/L의 칼슘이온이 추출되며 약 8배의 추출 효율 차이를 나타내었다. 또한 추출원의 주입량에 따른 효율 실험을 수행한 결과, 2 M의 hydrochloric acid를 100 mL 주입하였을 때 약 48,000 mg/L의 칼슘이온이 추출되었으며, 추출원의 투입량을 증가시켜도 추출량 차이는 미미하였다. 이에 따라 추출용제의 농도가 중요인자임을 확인하였으며, 추출원의 주입량을 최적화함으로써 효율을 높일 수 있다고 판단하였다.

3. 반응온도에 따른 칼슘이온 추출량을 비교한 결과 45 ℃에서 추출량은 증가하였지만 차이가 미미하게 나타났다. 반응시간에 따른 추출량 비교 결과 큰 차이가 확인되지 않았고 이는 타이온이 존재하지 않는 시약급 calcium oxide를 사용했기 때문으로 반응온도가 빠른 것으로 판단하였다. 또한 분쇄공정과 열처리 공정 역시 칼슘이온 추출

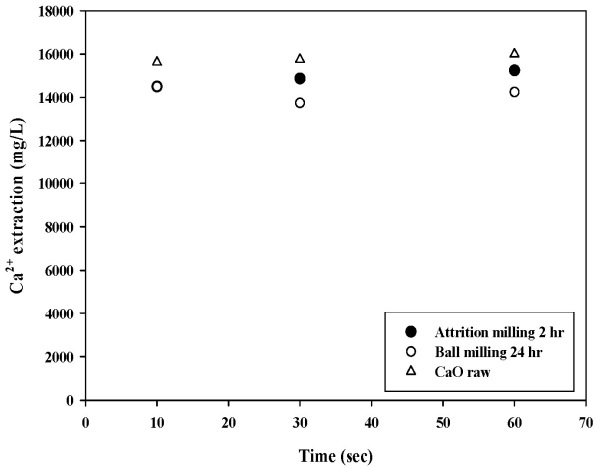

Figure 9. Dissolved calcium ions concentrations on various pulverization steps. Experiment condition (Calcium extract source: CaO, inlet quantity of calcium extract source : 10 g, Extractant : HCl, Extractant concentration : 0.7 M, injected quantity of extractant : 100 mL, background temperature: 25 ℃).

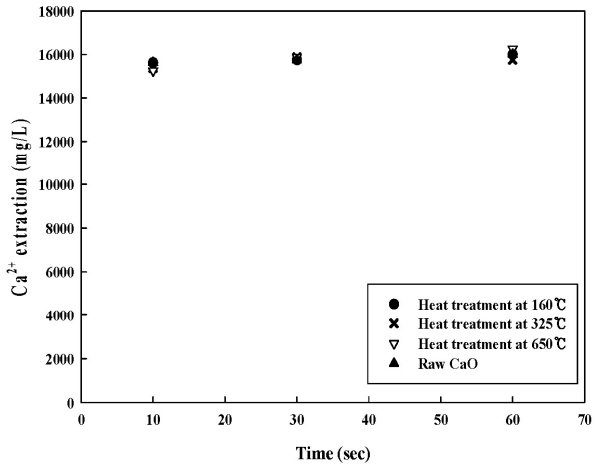

Figure 10. Dissolved calcium ions concentrations on various heat treatment steps. Experiment condition (Calcium extract source: CaO, inlet quantity of calcium extract source : 10 g, Extractant : HCl, Extractant concentration : 0.7 M, injected quantity of extractant : 100 mL, background temperature: 25 ℃).

량을 증가시키는데 큰 영향이 없었다.

본 연구 수행 결과를 토대로 추출 공정의 중요인자를 확인할 수 있었으며, 향후 산업부산물 또는 폐기물을 추출원으로 이용한 실험을 진행하여 calcium oxide의 결과와의 상관관계를 파악하고 실 공정에 적용하기 위한 연구가 필요하다고 생각된다.

감 사

본 연구는 환경산업선진화기술개발사업의 지원을 받아 수행되었습니다(2016000140004).

References

1. S. C. Chae, Y. N. Jang, and K. W. Ryu, Mineral carbonation as a sequestration method of CO_2, *J. Geol. Soc. Korea*, **45**, 527-555 (2009).
2. S. W. Lee, J. H. Bang, and S. C. Chae, Climate change and mineral carbonation, *J. Recreat. Constr. Resour.*, **11**, 36-39 (2016).
3. N. Heitmann and S. Khalilian, Accounting for carbon dioxide emissions from international shipping: Burden sharing under different UNFCCC allocation options and regime scenarios, *Mar. Policy*, **35**, 682-691 (2011).
4. S. D. Park, Carbon capture and Storage, *Phys. High Technol. (Korea)*, **18**, 19-23 (2009).
5. Y. Yoo, H. Choi, J. H. Bang, S. Chae, J. W. Kim, J. M. Kim, and S. W. Lee, CO_2 Sequestration and utilization of calcium-extracted slag using air-cooled blast furnace slag and convert slag, *Appl. Chem. Eng.*, **28**, 101-111 (2017).
6. J. H. Lee, D. W. Lee, and J. G. Shim, Development status of CO_2 Utilization Technology, *Korean Ind. Chem. News*, **18**, 28-40 (2015).
7. W. J. J. Huijgen and R. N. J. Comans, Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. Literature review, p. 31-60, Energy Research Centre of the Netherlands, Netherlands (2007).
8. K. S. Lackner, Climate change: A guide to CO_2 sequestration, *Science*, **300**, 1677-1678 (2003).
9. J. K. Stolaroff, G. V. Lowry, and D. W. Keith, Using CaO- and MgO-rich industrial waste streams for carbon sequestration, *Energy Convers. Manag.*, **46**, 687-699 (2005).
10. D. P. Butt, K. S. Lackner, C. H. Wendt, S. D. Conzone, H. Kung, Y. C. Lu, and J. K. Bremser, Kinetics of thermal dehydroxylation and carbonation of magnesium hydroxide, *J. Am. Ceram. Soc.*, **7**, 1892-1898 (1996).
11. Y. Katsuyama, A. Yamasaki, A. Iizuka, M. Fujii, K. Kumagai, and Y. Yanagisawa, Development of a process for producing high-purity calcium carbonate ($CaCO_3$) from waste cement using pressurized CO_2, *Environ. Prog.*, **24**, 162-170 (2005).
12. S. Lee, Y. Kim, J. M. Kim, C. H. Lee, J. K. Jeon, and W. S. Chang, Influencing parameters on mineral carbonation using waste concrete, *J. Korean Soc. Urban Environ.*, **16**, 215-224 (2016).
13. S. Park, *Storage of Carbon Dioxide through Indirect Carbonation of CKD*, Master Thesis, Korea Maritime University, Busan, Korea (2013).
14. C. Kunzler, N. Alves, E. Pereira, J. Nienczewski, R. Ligabue, S. Einloft, and J. Dullius, CO_2 storage with indirect carbonation using industrial waste, *Energy Procedia*, **4**, 1010-1017 (2011).
15. A. Said, H. P. Mattila, M. Jarvinen, and R. Zevenhoven, Production of precipitated calcium carbonate (PCC) from steelmaking slag for fixation of CO_2, *Appl. Energy*, **112**, 765-771 (2013).
16. Y. H. Lim, J. Y. Lee, J. R. Shin, C. S. Choi, B. U. Hong, H. J. Kang, and B. H. Park, An experimental study on preparation of precipitated calcium carbonate using Ca component dissolution characteristics and liquid carbonation by the industrial byproducts, *J. Korean Oil Chem. Soc.*, **32**, 116-126 (2015).
17. S. Teir, S. Eloneva, C. J. Fogelholm, and R. Zevenhoven, Dissolution of steelmaking slags in acetic acid for precipitated calcium carbonate production, *Energy*, **32**, 528-539 (2007).
18. Calcium chloride, A Guide to Physical Properties, Occidental Chemical Corporation.