

산염기성 물질 주입에 따른 칼슘이온 분리 특성 연구

이예환 · 김정은* · 김성수*[†]

경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과, *경기대학교 환경에너지공학과
(2020년 1월 3일 접수, 2020년 1월 10일 심사, 2020년 1월 27일 채택)

A Study on the Characteristics of Calcium Ion Separation by Adding Acidic/Basic Reagents

Ye Hwan Lee, Jeongeun Kim*, 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 January 3, 2020; Revised January 10, 2020; Accepted January 27, 2020)

초 록

본 연구는 대부분의 산업부산물에 다량 포함되어 있는 칼슘이온을 자원화하기 위한 것으로 칼슘이온의 추출 및 분리 조건 별 특성을 확인하였다. 칼슘 추출원으로 산화칼슘, 추출용제로 염산을 사용했으며, 추출용제의 농도에 따른 추출량 및 추출액의 pH 변화 특성을 분석하였다. 추출용제의 농도가 높아짐에 따라 추출량은 증가하는 반면 추출액의 pH는 일정하게 유지되는 경향을 나타내었다. 추출된 칼슘이온을 분리하기 위하여 산·염기성 용액 주입하였으며, 침전물 발생 여부와 침전물의 형태에 대하여 분석하였다. 산·염기성 물질 중 황산, 수산화나트륨 용액을 칼슘추출액에 주입하였을 때 침전물이 발생하였으며 각각 CaSO₄, Ca(OH)₂ 형태로 분리되는 것을 확인할 수 있었다.

Abstract

The purpose of this study is to resource calcium ions contained in most industrial by-products, and confirm the characteristics of calcium ions by extraction and separation conditions. Calcium oxide was used as a calcium extraction source, and hydrochloric acid as an extraction solvent, and the extraction amount according to the concentration of the extraction solvent and the pH dependent characteristics of the extract were analyzed. As the extractant concentration increased, the extracted amount increased while the pH for the extraction was kept constant. In order to separate extracted calcium ions, an acid-basic solution was injected and the formation of precipitates and also the form of precipitates were analyzed. When the sulfuric acid and sodium hydroxide solution of acid and basic substances were injected into the calcium extract, precipitates were formed and separated into CaSO₄ and Ca(OH)₂ forms.

Keywords: Calcium, Extraction, Separation, pH

1. 서 론

산업 활동이 고도화됨에 따라 산업 현장에서 석탄재, 슬래그, 시멘트 킬른더스트, 폐건축자재 등 다양한 산업부산물이 발생하고 있다. 화력발전소에서 발생하는 석탄재는 미분탄 연소 후 발생하는 재로서 플라이 애쉬, 바텀 애쉬 등이 있으며 플라이 애쉬의 발생량은 전체 중 약 80%에 해당한다. 슬래그는 철강 제조 시 철광석으로부터 철을 분리하고 남은 암석 성분으로 구성되어 있으며 발생 공정에 따라 고로

슬래그, 제강슬래그 등으로 구분된다. 시멘트 킬른더스트는 소성로 등에서 배출되는 가스에 포함된 비산 분진을 집진한 것으로 휘발성이 강한 알칼리성 물질 및 SO₃가 높은 것이 특징이다[1]. 폐건축자재의 경우 건물의 철거 및 개보수 시 발생하며 폐 콘크리트, 폐 석면, 폐플라스틱 등이 해당된다[2]. 이러한 산업부산물 중 일부는 재활용되거나 대부분 매립되고 있는 실정이며 부산물의 발생량은 산업의 발달 및 수요의 증대로 인하여 더욱 증가할 것으로 예측된다. 이에 따라 막대한 처리 비용 소비, 매립지의 저장 한계 등 문제가 발생할 것으로 우려되어 이를 해결하기 위한 대책이 요구된다[3].

위에 나열된 산업부산물은 대부분 알칼리성 무기물이며 칼슘 또는 마그네슘 등 알칼리 성분을 다량 포함하고 있다[4]. 산업부산물 중 비산재(석탄재 및 MSW ash)는 7~12%, 슬래그는 31~49%, 시멘트 킬른더스트는 약 60%, 폐 석면 및 폐 콘크리트는 각 44, 15% 정도의 알칼

[†] 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

리 물질을 함유하고 있으며 전체적으로 연간 57백만 톤의 산업부산물 이 배출되고 있다[4]. 하지만 부산물에는 칼슘 또는 마그네슘 이외에도 공정 조건 및 원료 조성 따라 다양한 물질들이 포함되어 있다. 일반적으로 비산재, 시멘트 킬른더스트, 슬래그는 규소, 알루미늄, 황, 철 등의 이온이 존재한다[5-7].

다양한 조성의 산업부산물을 자원화 하기 위한 연구들이 다수 보고 되고 있다. Lee *et al.*[8]은 연소재를 이용하여 기존에서 사용되던 고가의 천연 화산석을 대체할 멸청용 조정제를 제조하기 위한 연구를 수행하여 천연자원 보존 및 폐기물 자원화를 목적으로 하였다. Kim *et al.*[9]은 소각분말 용융슬래그를 하수 중 인 제거를 위한 정석재로 사용하였으며 이용 가능성을 평가하였다. Lee *et al.*[10]은 슬래그를 천연골재 대체재료 및 해양모장 조성용 소재로서 다공질 콘크리트로 활용하는 방안에 대하여 제시하였다.

이외에도 산업부산물을 이용한 광물탄산화 연구가 수행되고 있다. 광물탄산화는 산업 활동을 통해 배출되는 이산화탄소와 산업부산물을 저장할 수 있는 기술로서 전 세계적으로 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그 중 호주의 Alcoa사는 알루미늄 제조 공정에서 발생하는 보크사이트 부산물 슬러리에 CO₂를 주입하여 건축자재나 토양 개질제로 활용하는 기술을 개발 중이며, CO₂ 저장량이 타 기술에 비해 높은 것으로 알려져 있다[11]. 국내에서는 Rist 등에서 산업부산물을 이용한 광물탄산화 기술을 연구하고 있다[11].

산업부산물을 자원화하기 위한 기술에서 중요한 쟁점은 필요 이온을 제외한 불순물을 분리하기 위한 것이다. 콘크리트에 있어 칼륨, 나트륨, 염소 등은 부식성 물질로서 내구성을 저하시키는 특징이 있으며 탄산칼슘 등을 제조하는 광물탄산화에 있어 불순물은 최종 생성물의 순도를 낮춰 경제성을 확보하기가 어렵다. 현재 불순물을 효과적으로 제거하기 위한 방법으로 pH swing method 등 알려져 있다[12]. pH swing method는 pH를 조절함으로써 수용액 상의 이온을 선택적으로 침전시키는 것으로 Crom *et al.*[13]은 slag 내 양이온 추출액에 NaOH를 주입하여 pH를 조절하였으며 pH 8.4에서 Al, Mg, Si가 선택적으로 침전된다고 보고하였다. 하지만 대부분 산업부산물을 이용한 연구에 해당하며 칼슘을 단독적으로 이용하여 수행한 연구 결과는 부족한 실정이다.

본 연구에서는 산업부산물에서 알칼리 물질인 칼슘을 추출하고 분리할 수 있는 조건에 대한 것으로 산화칼슘을 이용하여 기본적인 칼슘 추출 및 분리 특성에 대하여 확인하고자 하였다. 추출용제 농도에 따른 칼슘이온 추출 특성, 산·염기성 물질 주입을 통한 칼슘이온 분리에 대하여 실험을 수행하였다. 본 연구는 산업부산물에서 칼슘이온을 선택적으로 추출 및 분리할 수 있는 기반이 될 것으로 판단된다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료 및 방법

칼슘이온의 추출원은 calcium oxide (96%, Samchun)를 이용하였으며, 추출용제는 hydrochloric acid (35~37%, Samchun) 용액을 희석하여 사용하였다. 칼슘이온을 추출하기 위하여 magnetic stirrer를 이용하여 추출원과 추출 용제를 교반하였다. 일정시간 교반 후 GF/C filter (CAT no. 1822-047, Whatman co.)를 이용하여 용액과 고형물을 분리하였다. 칼슘이온 추출 특성을 도출하기 위하여 추출용제의 농도에 따른 실험을 수행하였다. 추출용제를 0.5~2 M의 농도로 제조하였으며, 추출원 주입량은 추출용제 100 mL 기준 10 g으로 하였다. 추출 시간은 10 min이며 상온 조건에서 수행하였다.

칼슘이온 분리 실험은 칼슘이온이 포함된 수용액에 다양한 산·알칼리성 용액을 주입하여 수행하였다. 칼슘이온 수용액은 2 M의 hydrochloric acid 100 mL와 10 g의 calcium oxide를 이용하여 제조하였다. 주입한 산·염기성 용액은 nitric acid (60%, Samchun), sulfuric acid (97%, Samchun), ammonium hydroxide (28%, Junsei), sodium hydroxide (98%, Samchun) 용액으로 하였다.

2.2. 분석 및 측정

2.2.1. Inductively coupled plasma (ICP) 분석

칼슘이온과 추출용제를 이용하여 제조한 추출액 내 칼슘이온의 농도를 분석하기 위해 waters 600E/431/125 (Waters co.)를 이용하였다. 표준용액을 이용하여 0~100 mg/L 사이에 검량선을 작성하였으며 추출원액을 50~2,500배 희석하여 분석하였다.

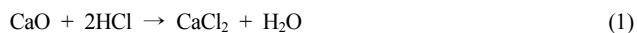
2.2.2. X-ray diffraction (XRD) 분석

시료의 결정구조를 분석하기 위하여 실시하였으며, PAN analytical Co.의 X'Pert PRO MRD에 의하여 분석하였다. Radiation source로는 Cu K α ($\lambda = 1.5056 \text{ \AA}$)가 사용되었으며, X-ray generator는 30 kW 이고, monochromator는 사용하지 않았다. 2θ 는 10~90 °의 범위에서 6 °/min의 주사속도에 의하여 측정되었다. 또한 시약급 CaO, Ca(OH)₂의 XRD 분석을 수행하였으며 추출 및 분리 후 XRD 분석 결과와 비교하여 화합물을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 추출용제 농도 및 pH의 상관관계

산업부산물에서 양이온을 추출하기 위해 다양한 추출용제가 사용되어 지고 있으며, 추출용제에 따라 추출 효율, 추출액의 pH에 영향이 있다는 연구 결과가 발표되고 있다[12]. 선행 연구를 통하여 다양한 추출용제에 따른 추출효율을 확인하였으며, hydrochloric acid를 추출용제로 사용하였을 때 효율이 우수하게 나타났다[14]. 이에 따라 hydrochloric acid의 농도별 칼슘이온의 추출량 및 추출액의 pH를 측정하였으며, 추출효율과 pH의 상관관계에 대하여 이론적인 계산을 수행하였다. Hydrochloric acid를 이용하여 산화칼슘에서 칼슘을 추출할 때 생기는 반응식은 다음과 같다.



반응 후 생성되는 CaCl₂는 pH에 영향이 없으나, Ca(OH)₂의 경우 pH를 상승시키며 추출액에 영향을 미친다. Ca(OH)₂의 용해도는 20 °C 기준 1.74 g/L이며 몰농도로는 0.024 mol/L이다. 이때 이론적인 pH는 약 12.7이며 계산식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= 0.048 \text{ mol/L} \\ \text{pOH} &= -\log 0.048 = 1.3 \\ \text{pH} &= 14 - \text{pOH} = 12.7 \end{aligned}$$

본 연구에서는 추출용제를 0.5~2 M로 하여 산화칼슘과 반응을 진행하였으며 농도에 따른 칼슘이온 추출량을 분석하여 Figure 1에 나타내었다. 추출용제 농도에 따라 칼슘이온은 13,150 mg/L (0.5 M),

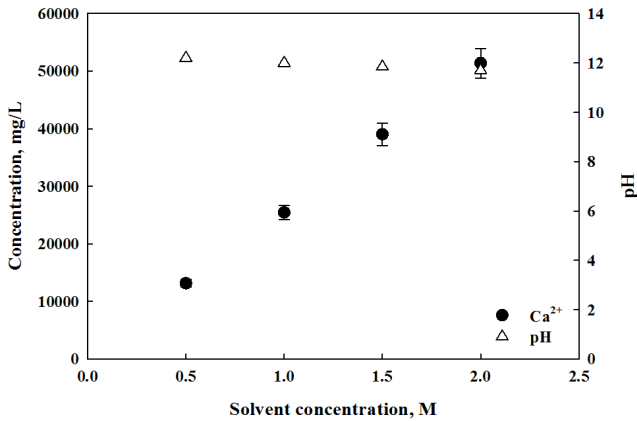


Figure 1. Dissolved calcium ion concentrations and pH of extract at various solvent concentration.

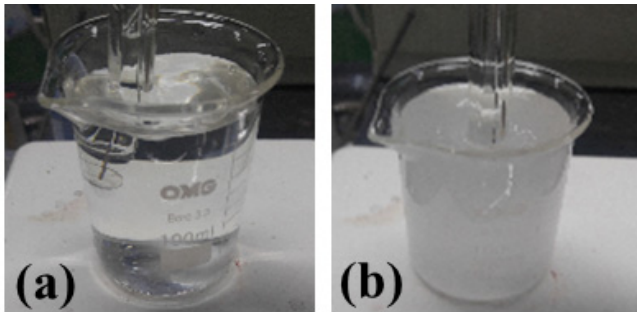


Figure 2. Image of solution after injected acid solution. (a) Nitric acid, (b) Sulfuric acid.

25,450 mg/L (1 M), 39,050 mg/L (1.5 M), 51,400 mg/L (2 M)으로 추출용제의 농도가 높아짐에 따라 추출량이 증가하였다. 반면, pH의 경우 농도에 상관없이 약 12 정도를 나타내었다.

3.2. 산·염기성 물질 주입을 통한 칼슘이온 분리

칼슘이온이 추출된 추출용제에 산·염기성 물질을 주입하여 칼슘이온을 분리하고자 하였다. 산·염기성 물질로는 질산, 황산, 암모니아수, 수산화나트륨 용액을 사용하였으며 선정 기준은 Ca 추출 효율이 낮거나 선택적 추출이 가능하다고 알려진 물질이다[15]. 추출액의 경우 hydrochloric acid 100 mL와 산화칼슘 10 g을 교반한 후 여과하여 제조하였다. 여과용액에 질산 및 황산을 20 mL 주입하였으며 Figure 2에 나타내었다. 질산용액을 넣은 경우 추출액에서 침전물이 발생하지 않았으나, 황산을 주입한 경우 침전물이 발생하였다. 황산용액 주입 후 생성된 침전물 및 칼슘이온 분리량을 확인하기 위하여 여과 후 고형물은 XRD 분석, 여과액의 경우 ICP 분석을 수행하였으며 Figures 3, 4에 나타내었다. XRD 분석 결과 생성물은 황산칼슘으로 나타났으며, ICP 분석 결과 약 10,000 mg/L의 칼슘이온이 감소되는 것을 확인할 수 있었다.

추출액에 염기성 물질인 암모니아수와 수산화나트륨 용액을 주입하였으며 Figure 5에 나타내었다. 암모니아수를 주입한 경우 추출액에서 침전물이 형성되지 않았으나, 수산화나트륨을 주입한 경우 침전물이 발생하였다. 주입된 수산화나트륨 대비 침전되는 칼슘이온량을 확인하기 위하여 수산화나트륨 주입량 별 실험을 수행하였으며 Figure 6에 나타내었다. 주입량은 칼슘이온 대비 주입되는 수산화이온량에

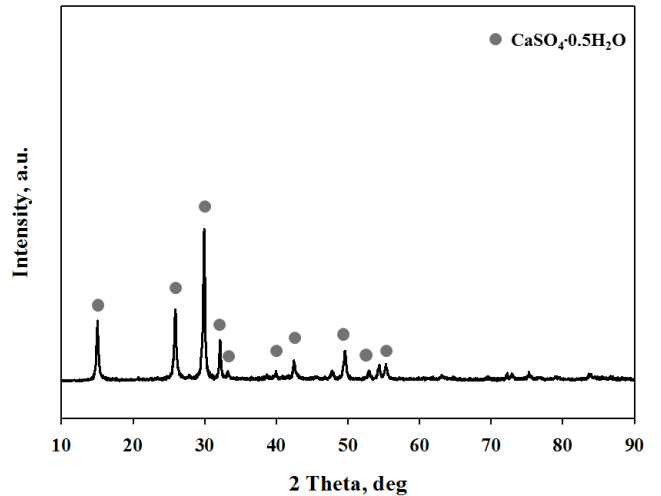


Figure 3. XRD patterns of the precipitate injected of sulfuric acid.

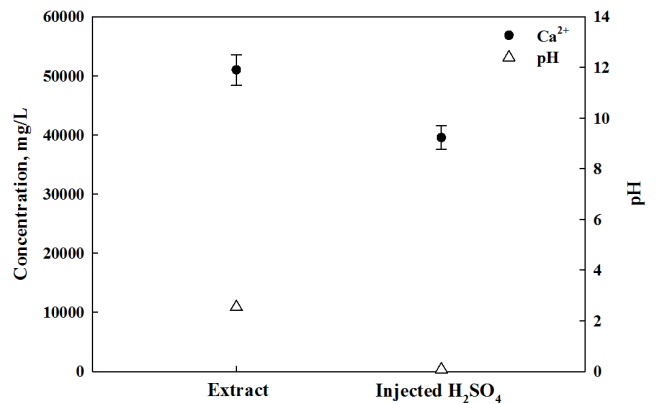


Figure 4. Dissolved calcium ion concentrations at injected of sulfuric acid.

따라 구분하였으며 OH/Ca²⁺ 비율이 1~4가 되도록 하였다. OH/Ca²⁺ ratio가 증가함에 따라 44,000 mg/L (추출액)에서 12,950 mg/L (1), 423 mg/L (1.5), 17 mg/L (2), 4 mg/L (4)로 칼슘이온의 분리량이 증가하였다. OH/Ca²⁺ ratio이 1.5 이상일 때 대부분의 칼슘이온이 침전되는 것을 확인하였으며 이 때 pH는 12.5이다. 수산화나트륨 용액을 주입하였을 때 생성된 물질을 확인하기 위하여 XRD 분석을 수행하였으며 Figure 7에 나타내었다. 분석 결과 침전된 물질은 대부분 Ca(OH)₂ 형태로 존재하는 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구는 산업부산물을 자원화하기 이전에 칼슘의 추출 및 분리 특성에 대하여 파악하고자 수행하였으며 다음과 같은 결론을 확인하였다.

1. 추출용제의 농도 별로 산화칼슘에서 추출되는 칼슘 농도 및 pH를 비교하였다. 추출용제의 농도가 높아짐에 따라 칼슘 추출량이 선형적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었으나, pH는 큰 변화 없이 약 pH 12를 나타내었다. 산화칼슘에서 칼슘이온이 추출되는 반응식을 고려하였을 때 이론적 pH는 약 12.7이나 실제 실험값과는 약간의 차이를 나타내었다.

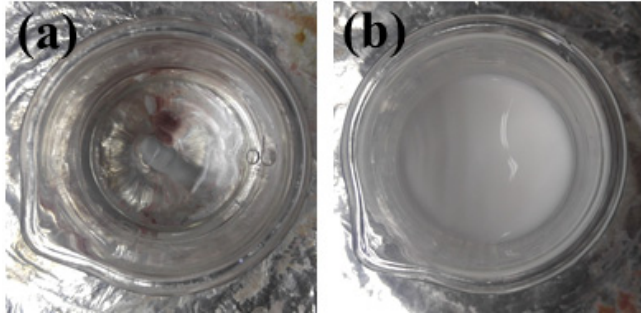


Figure 5. Image of solution after injected basic solution. (a) Ammonium hydroxide, (b) Sodium hydroxide.

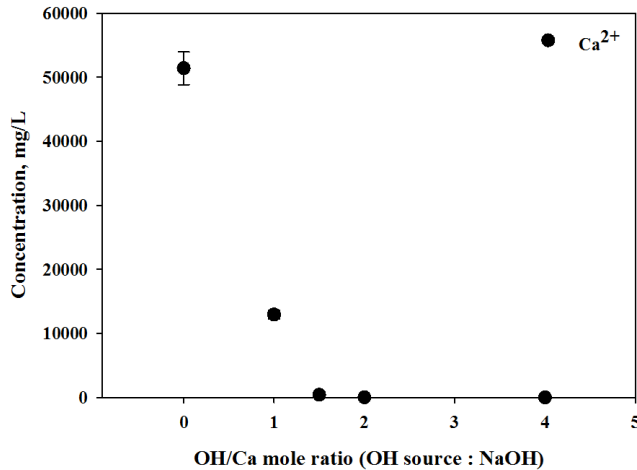


Figure 6. Dissolved calcium ion concentrations at injected of sodium hydroxide.

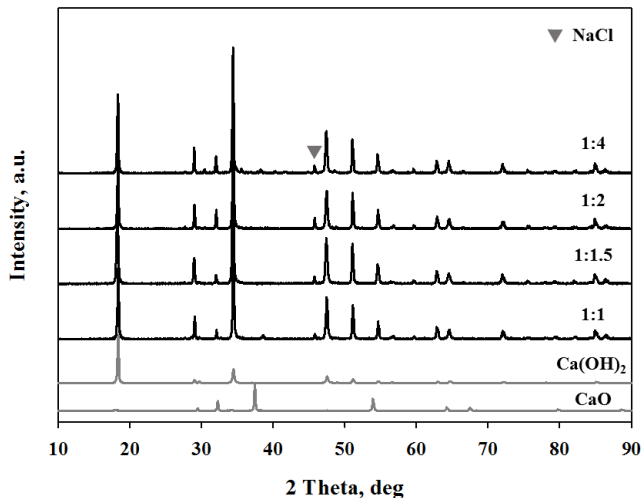


Figure 7. XRD patterns of the precipitate injected of sodium hydroxide.

2. 추출된 칼슘이온의 수용액 내에서 분리하기 위하여 4종류의 산·염기성 용액을 주입하였다. 산성 용액의 경우 질산, 황산을 사용하였으며 질산의 경우 침전물이 발생하지 않았으나 황산을 주입한 경우 CaSO_4 가 형성되어 침전물이 발생하는 것을 확인하였다. 염기성 용액의 경우 암모니아수와 수산화나트륨을 사용하였으며 수산화나트륨을

주입하였을 때 침전물이 발생하였다. 추출액 내 칼슘이온 대비 수산화이온 주입비를 변수로 설정하여 실험을 수행하였고 $\text{OH}^-/\text{Ca}^{2+}$ ratio가 1.5 이상일 때 칼슘이온이 대부분 침전하는 것을 확인하였고 이 때 pH는 12.5를 나타내었다. 침전된 물질의 XRD 분석 결과 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 형태로 수용액에서 분리되는 것을 확인하였다.

감 사

본 연구는 2020년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(No. 20182010-202100).

References

1. M. Han, Evaluation of the compressive strength of the concrete incorporating the cement kiln dust based on maturity, *J. Archit. Inst. Korea Struct. Construct.*, **23**(7), 87-94 (2007).
2. W. Hong, Y. Park, and M. Choi, The study of comparison and analysis for the kinds of construction wastes and the ways of disposal of these wastes generated when founding and dismantling residential buildings, *J. Archit. Inst. Korea Plan. Des.*, **20**(2), 201-208 (2004).
3. E. Moon, S. J. Kim, H. G. Park, and Y. C. Choi, A study on the cementitious materials as carbon capture materials-micro-structure change by carbonation curing, *J. Korea Inst. Struct. Maint. Insp.*, **22**(6), 123-129 (2018).
4. K. Yoo, Carbonation technology for waste treatment, *KIC News*, **18**(3), 20-27 (2015).
5. J. S. Sim, K. G. Lee, Y. T. Kim, and S. K. Kang, Hydration characteristics of coal-fly ash containing high CaO compound, *J. Korean Ceram. Soc.*, **49**(2), 185-190 (2012).
6. C. Han, S. Kim, Y. Hwang, and C. Cha, Physical properties of cement kiln dust (CKD) and engineering properties of cement mortar incorporating CKD, *J. Archit. Inst. Korea Struct. Construct.*, **20**(11), 83-90 (2004).
7. Y. Yoo, H. Choi, J. Bang, S. Chae, J. Kim, J. Kim, and S. Lee, CO_2 sequestration and utilization of calcium-extracted slag using air-cooled blast furnace slag and convert slag, *Appl. Chem. Eng.*, **28**(1), 101-111 (2017).
8. M. Lee, Y. Jeoung, B. Ryu, and D. Jung, Development of the mulching landscape material on thermal response using mixture of ash, sludge and food waste, *J. Korean Soc. Environ. Technol.*, **18**(3), 267-273 (2017).
9. C. G. Kim, H. G. Shin, and S. W. Kim, Feasibility of powdered MSWI ash melted slag as a seed crystal of crystallization reaction for the removal of phosphorus from sewage, *J. Korea Org. Resour. Recycl. Assoc.*, **21**(1), 69-75 (2013).
10. B. Lee, Y. Jang, and Y. Kim, Engineering performance and applicability of environmental friendly porous concrete for a marine ranch using steel industry by-products, *J. Korea Concr. Inst.*, **25**(1), 115-123 (2013).
11. M. Son, G. Kim, K. Han, M. W. Lee, and J. T. Lim, Development status and research direction in the mineral carbonation technology using steel slag, *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**(2), 141-155 (2017).
12. D. Kim and M. Kim, Mineral carbonation using industrial waste, *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **32**(4), 317-328 (2015).

13. K. D. Crom, Y. W. Chiang, T. V. Gerven, and R. M. Santos, Purification of slag-derived leachate and selective carbonation for high-quality precipitated calcium carbonate synthesis, *Chem. Eng. Res. Des.*, **104**, 180-190 (2015).
14. Y. H. Lee, S. H. Lee, I. H. Hwang, S. Y. Choi, S. M. Lee, and S. S. Kim, A study on the calcium ion extraction for PCC production, *Appl. Chem. Eng.*, **29**(1), 43-48 (2018).
15. S. Eloneva, S. Teir, H. Revitzer, J. Salminen, A. Said, C.-J. Fogelholm, and R. Zevenhoven, Reduction of CO₂ emissions from steel plants by using steelmaking slags for production of marketable calcium carbonate, *Steel Res. Int.*, **80**(6), 415-421 (2009).