CO₂固定化를 위한 電氣爐製鋼슬래그의 칼슘成分 浸出

*尹 起 炳

仁川大學校 新素材工學科

The Extraction of Ca in Electric arc Furnace Slag for CO₂ Sequestration

*Ki-Byoung Youn

Department of Materials Science & Engineering, Incheon University

요 약

지구온난화 원인으로 지목되고 있는 CO₂가스를 저감시키기 위한 방안 중의 하나로 칼슘이나 마그네슘 등을 함유하는 천연규산염 광물의 탄산염화가 제안되고 있다. 전기로제강슬래그는 칼슘, 마그네슘 등을 주성분으로 하는 규산염들로 구성되어 있어, 이 슬래그를 천연규산염 광물 대신에 탄산염화의 대상원료로 사용하면 CO₂가스저감은 물론 탄산칼슘과 같은 산업원료를 제조, 활용할 수 있는 가능성이 있다. 전기로제강슬래그 탄산염화에 의한 탄산칼슘 제조공정은 칼슘성분의 분리단계와 분리된 칼슘성분의 탄산염화단계로 구성된다. 슬래그 중의 칼슘성분 분리를 위한 초산침출 연구결과는 이미 보고되어 있으며 분리된 침출용액 중의 칼슘이온의 탄산염화는 고압의 CO₂가스 하에서도 반응속도가 매우 느린 것으로 예측되고 있다. 본 연구에서는 보다 효율적인 침출 및 탄산염화 공정의 개발을 위하여 염산수용액 침출에 의한 칼슘성분 분리에 관한 실험을 수행하였으며 그 침출결과를 초산침출 실험결과와 비교, 분석하였다. 용액 중의 Ca²⁺의 CO₂가스에 의한 탄산염화 반응에 대한 열역학적 자료를 통하여 용액의 pH에 따른 Ca²⁺과 CaCO₃의 phase boundary를 고찰하였다. 슬래그 중의 칼슘성분 분리를 위해서는 염산이 초산에 비하여 더욱 효율적인 침출용매이며, 염산을 침출용매로 사용 시는 침출용액 중의 미반응산의 회수 및 재순환이 유리할 것으로 기대된다.

주제어 : 이산화탄소, 고정화, 전기로제강슬래그, 침출, 칼슘

Abstract

Mineral carbonation has been proposed as a possible way for CO₂ sequestration. The electric arc furnace slags consist of calcium, magnesium and aluminum silicates in various combinations. If they could be used instead of natural mineral silicates for carbonation, considerable energy savings and CO₂ emissions reductions could be achieved. Indirect aqueous carbonation of the slags consists of two steps, extraction of calcium and carbonation. Acetic acid leaching of electric arc furnace slags had been already studied to extract Ca in them, but it was reported that the carbonation of the extracted Ca²⁺ in the leached solution would suffer from too slow kinetics, even at high pressure of CO₂. In this work, to develop more efficient extraction of the electric arc furnace slags, hydrochloric acid leaching to separate calcium from them was studied, and the results were compared with the acetic acid ones. The phase boundary between Ca²⁺ and CaCO₃ in the solution with pH was determined by thermodynamic calculations. Hydrochloric acid was more effective than acetic acid for the extraction of Ca in electric arc furnace slag, and there is a possibility to recycle an unreacted hydrochloric acid in the leached solution by electrolysis or evaporation.

Key words : Carbon dioxide, Sequestration, Electric arc furnace slag, Extraction, calcium

* Received : February 23, 2010 · 1st Revised : April 7, 2010 · 2nd Revised : December 27, 2012 · Accepted : February 8, 2013

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

Major of Advanced Materials Engineering, University of Incheon, 119 Academy-ro, Yeonsu-gu, Incheon, 406-772, Korea

Tel : +82-32-835-8275 / Fax : +82-32-835-0778

©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

지구온난화가스는 에너지분야를 비롯한 각종 산업분야에서 발생하는 이산화탄소를 비롯하여 메탄, 아산화질소, 불화물가스, 육불화황 등 6대 온실가스로 구분되고 있으며, 국제간의 기후변화협약에 따라 의무적으로 배출량을 저감시켜야 될 실정에 있어 온실가스저감기술 개발에 관심이 집중되고 있다. 20세기 들어와 산업발전에 따른 에너지소비량이 증가함에 따라 이산화탄소의 대기 중의 농도는 350 ppm 이상으로 급격히 증가되었으며 이러한 증가추세는 계속될 것으로 예측되고 있다. 화석연료의 계속되는 사용과 무제한 경제성장에 의해 대기 중의 CO₂의 농도가 1,000 ppm을 넘어서면, 2,100년에는 적어도 지금보다 4°C 이상의 지구온도 상승을 가져올 것이며, 이러한 지구온난화는 결과적으로 예기치 못한 해양의 pH 감소, 해수면 상승, 대양난류 순환의 붕괴, 생태계 파괴 등의 기후변화에 의한 재앙이 일어나 결과적으로 지구종말의 결과를 초래할 수 있다.¹⁾ CO₂가스저감기술은 배출저감기술, 분리포집기술, 변환이용기술 등으로 구분할 수 있는데, 이러한 기술 중에서도 CO₂가스저감 및 산물활용이 가능한 변환이용기술 개발은 에너지와 자원이 부족한 국내실정에 비추어 볼 때 매우 중요한 기술개발과제이다. 최근에, 발생한 CO₂가스의 고정화 및 전환산물의 자원화를 위한 한 방법으로 칼슘이나 마그네슘을 탄산염화 하여 CO₂를 고정화시키고 고정화산물인 탄산염을 산업원료로 이용하려는 기술개발이 국내·외에서 활발히 진행되고 있다.²⁾³⁾ 탄산칼슘은 제지산업에서 중요한 원료로 사용되고 있으나, 석회석을 원료로 사용하여 제조하는 공정 중의 하소과정에서 약 0.65 kg CO₂/kg CaCO₃의 CO₂를 발생시키고 있다. 탄산칼슘의 원료가 되는 석회석을 calcium silicate 광물로 대체한다면 하소과정이 필요없어 CO₂ 발생량이 없고 오히려 탄산염화 공정 중에 타 산업에서 배출된 CO₂를 흡수시켜 이론적으로 약 0.44 kg CO₂/kg CaCO₃ 정도의 CO₂ 저감효과를 이룰 수 있다. 또한 에너지 측면을 고려하여 보면 석회석을 원료로 사용하는 경우에는 2,669 kJ/kg CaCO₃ 에너지가 소모되는 반면에 calcium silicate 광물의 경우에는 불과 223 kJ/kg CaCO₃가 소모되는 것으로 예측되고 있어 막대한 에너지 절감효과를 거둘 수 있는 가능성이 있다.⁴⁾ 2002년 기준 세계 총 PCC (Precipitated Calcium Carbonate) 소비량은 약 600만톤 정도이며 이의 제조공정에서 발생하는 CO₂가스는 약 400만톤으로 추산할 수 있으며,

calcium silicate를 원료로 사용하여 제조할 수 있다면 오히려 타 산업분야에서 발생된 약 300만톤의 CO₂가스를 저감시킬 수 있어 총 700만톤/년의 CO₂가스 저감효과를 가질 수 있으며 소비에너지도 약 1/10로 줄일 수 있어 국내·외 적으로 파급효과가 클 것으로 기대된다. 국내 제강업계에서는 연간 수백만톤 이상의 제강슬래그가 발생되고 있는데 이 슬래그의 주구성물질은 CaO를 함유하고 있는 calcium silicate 이므로, 이 슬래그로부터 Ca성분을 분리하여 CO₂가스로 탄산염화시키면 막대한 량의 CO₂ 저감 및 에너지절감과 자원에 고부가가치화를 부여할 수 있는 가능성이 있다. 그러나 이의 실현을 위해서는 Ca성분의 효율적 분리기술 및 CO₂에 의한 탄산염화 반응의 느린 반응속도, 낮은 전환율 등의 문제점을 해결할 수 있는 기술개발이 필요한 실정이다. 현재 제강슬래그의 침출, 탄산염화공정에 의하여 CO₂를 고정화하는 비용은 \$80~\$90/Ton CO₂로 계산되어 육상이나 해상저장법 등에 의한 CO₂고정화 처리비용(\$10미만/Ton CO₂)에 비하여 매우 높아 경제성이 부족하다.⁵⁾ 그러나 탄산염화에 의한 CO₂고정화 처리비용은 고정화 처리시설의 scale, 처리공정에서의 pulp density, 생산된 탄산염의 가격 등 여러 요인에 의하여 크게 달라질 수 있어⁶⁾ 이에 대한 많은 연구들이 진행되고 있다. 전기로제강슬래그 탄산염화에 의한 탄산칼슘 제조공정은 칼슘성분의 분리단계와 분리된 칼슘성분의 탄산염화 단계로 구성된다. 슬래그 중의 칼슘성분 분리를 위한 초산침출에 관한 해외연구결과⁶⁾ 이미 보고되어 있으나, 분리된 침출용액 중의 칼슘이온의 탄산염화는 이론적으로는 고압의 CO₂가스 하에서도 반응속도가 매우 느린 것으로 예측되고 있다. 초산침출에 의하여 Ca성분을 분리하는 경우는, pH가 낮은 산용액에서는 칼슘이온의 탄산염화반응은 진행되기 어려우므로 산침출 용액의 pH 증가를 위하여 NaOH등의 첨가제를 사용하므로 침출용액의 재순환이 어려워 처리규모 및 공정의 경제성 문제를 야기시킬 수 있다. 산침출 과정 후 미반응된 여분의 산을 회수, 재순환하기 위하여는 일반적으로 간단한 증류법 즉, 증발과 응축 방법을 사용하는데 여러 종류의 산 중에서 염산이 가장 낮은 온도 (48~110°C, 38~20 wt% solution)에서 증발 가능하다. 염산은 초산에 비하여 칼슘성분 침출에 더욱 효율적인 침출용매이며, 염산을 침출용매로 사용 시는 침출용액 중의 미반응산의 회수 및 재순환이 유리할 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 전기로제강슬래그 Ca성분의

보다 효율적인 침출 가능성을 알아보기 위하여 염산수 용액 침출에 의한 칼슘성분 분리에 관한 기초실험을 수행하여 그 침출결과를 초산침출 실험결과와 비교, 분석하고, 열역학적 기초자료를 이용하여 용액 중의 칼슘이온의 CO_2 가스에 의한 CaCO_3 로의 석출에 대한 이론적 고찰을 수행코자 한다.

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 결과이며, Ca성분함량은 15.18%, Fe성분함량은 21.61%를 보이고 있다.

2.2. 실험방법

전기로제강슬래그 중에 함유된 Ca성분의 분리를 위하여 초산 및 염산수용액을 사용한 침출실험은 Fig. 2에 보인 침출장치를 사용하여 수행하였다. 침출장치는

Table 1. Chemical compositions of sample

element	composition(%)
Ca	15.18
Fe	21.61
Mg	4.99
Mn	4.64
Al	0.85
Ti	0.55
S	0.17

Fig. 1. XRD pattern of the sample.

4구침출반응조(1 l glass reactor), 응축시스템, 항온수조, 교반기 등으로 구성되어 있다. 일정농도의 염산(또는 초산) 수용액 300 ml를 침출반응조에 넣고, 일정온도로 유지되고 있는 항온수조 내에서 침출온도 까지 승온시킨 후, 1 l/min의 질소를 용액 내에 유입시키면서 400rpm의 교반속도로 교반하여 정해진 온도가 안정적으로 유지될 때, 5 g의 슬래그 시료분말을 용액에 투입하면서 침출을 시작하였다. 일정 침출시간 경과 시 마다 약 5 ml의 침출용액을 채취하여 syringe membrane filter($0.45\ \mu\text{m}$ pore size)를 사용하여 여과하여 액체분석시료를 채취하고, 한국기초과학지원연구원에서 ICP-AES에 의하여 용액 중의 각 성분의 침출이온농도를 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Calcium silicate mineral을 산침출 시 Ca성분의 침출반응은 다음과 같이 표시될 수 있다.

이 Ca^{2+} 침출반응은 156°C 이하의 온도에서 열역학적으로 가능한 발열반응이다. 전기로제강슬래그 중의 Ca성분을 분리하기 위하여 산침출하는 과정에서 Fe, Si 등의 여러다른 성분 들도 침출된다. 특히 Fe성분은 침출용액 중의 Ca성분의 탄산염화 과정에서 생성되는 탄산칼슘의 순도 및 색도에 큰 영향을 미치는 불순물로 작용하므로 용액 중에 가능한 적은량의 침출이 바람직하다. 본 침출연구에서는 침출조건에 따른 Ca성분의 침출조사와 아울러 Fe성분의 침출경향도 조사, 분석하였다.

Fig. 2. Experimental dissolution system.

3.1. Ca 성분 침출

전기로제강슬래그의 Ca 성분 침출에 미치는 산농도의 영향을 알아보기 위하여 침출온도 70°C에서, 초산의 경우는 4 wt%, 10 wt%, 20 wt%, 33.3 wt%, 염산의 경우는 0.5 N, 1 N, 1.5 N, 2 N의 농도에서 침출실험을 수행하였으며 실험결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 초산의 경우, 산농도가 증가할수록 침출도 증가하고 있으나, 33.3 wt% 농도에서의 침출결과가 20 wt% 보다 낮은 결과를 보이고 있다. 이는 높은 온도에서의 산침출 과정에서 나타나는 겔상태의 실리카 형성이 높은 농도에서 더욱 증가하기 때문인 것으로 추측된다. 이에 비하여 염산침출의 경우는 침출용액 중의 염산농도가 증가할수록 Ca 성분 침출도 증가하고 있으나 1 N 이상의 농도에서는 Ca 성분 침출에 큰 영향을 미치지 않고 있음을 보이고 있다.

Fig. 3. Effect of acetic acid concentration in the extraction of Ca from the electric arc furnace slag(70°C, 120 μ m, 400 rpm).

Fig. 4. Effect of hydrochloric acid concentration in the extraction of Ca from the electric arc furnace slag(70°C, 120 μ m, 400 rpm).

Fig. 5와 Fig. 6은 각각 33.3 wt% 초산과 2 N 염산 수용액에서 시료를 침출 시, 침출온도에 따른 Ca 성분의 침출을 조사한 결과이다. 초산침출의 경우, 침출시간이 5분 이내인 반응초기에는 침출온도가 증가함에 따라 침출속도도 증가하여 60°C에서 최대의 침출속도를 보이고 있으나, 그 이상의 침출온도에서는 Ca 성분의 침출 속도 및 침출율은 오히려 감소하는 경향을 나타내고 있다. 침출시간이 20분, 60분으로 증가하면 침출경향은 비슷하나 침출속도는 50°C에서 최대를 보이며 침출시간 60분에서 Ca²⁺농도가 2,300 ppm 정도에 달해 약 90% 이상의 침출율을 보이고 있다. 전기로제강슬래그 중의 Ca 성분은 실리카 matrix 내의 미세기공을 통하여 침출, 분리되며 이 과정에서 다공질의 비정질실리카가 생성된다. 산침출 과정에서 실리카의 일부도 용해가 일어나며 이 용해된 실리카는 침출온도가 높은 경우에는 겔상태를 형성하게 된다. 따라서 침출온도가 70°C 이상으로

Fig. 5. Effects of leaching temperature on the extraction of Ca in the electric arc furnace slag(33.3 wt% CH₃COOH, 120 μ m, 400 rpm).

Fig. 6. Effects of leaching temperature on the extraction of Ca in the electric arc furnace slag(2 N HCl, 120 μ m, 400 rpm).

증가하면 침출되는 실리카는 겔상태를 형성하여 반응표면에서의 점도를 증가시켜 반응표면까지의 산 이온의 확산이 어려워지기 때문에 침출온도가 70°C, 80°C로 증가함에 따라 침출속도 및 침출율은 감소하는 경향을 보이고 있다.⁷⁾ 초기반응속도가 최대치를 나타낸 침출온도 60°C의 경우, 침출시간이 증가할수록 침출속도는 감소하여 침출시간 60분에서는 침출용액중의 Ca^{2+} 농도가 50°C의 경우보다도 더 낮은 값을 보이고 있는데, 이러한 결과로 볼 때, 침출온도 60°C의 경우에서도 70°C 및 80°C의 경우에 비해서는 적은 양이지만 반응시간이 증가할수록 겔상태의 실리카 형성이 이루어지고 있는 것으로 추정된다. 염산수용액 침출의 경우는 초산침출의 경우와는 달리, 침출온도가 증가할수록 침출속도 및 침출율은 계속 증가함이 관찰되고 있으며 특히 침출온도가 높은 70°C 및 80°C의 경우에서 매우 높은 침출속도를 나타내어 5분 이내의 짧은시간에 약 80% 이상의 침출율을 보이고 있다. 염산의 경우는 초산에 비하여 침출속도가 매우 빨라 겔상태의 실리카에 의한 침출영향이 상대적으로 적어 높은 침출온도에서 초산의 침출경향과는 다른 결과를 보이는 것으로 추정된다.

전기로제강슬래그의 Ca성분 침출에 미치는 침출시간의 영향을 알아보기 위하여 30°C, 50°C, 70°C의 침출온도에서 침출시간을 변화시키면서 침출정도를 조사하였다. Fig. 7에서 보는바와 같이 초산침출의 경우 침출온도가 낮은 30°C에서는 2시간 까지는 침출시간이 증가함에 따라 Ca성분의 침출도 증가하여, 침출용액 중의 Ca^{2+} 농도는 약 1,500 ppm(약 65% 침출율)에 도달하나 그 이상 침출시간을 증가시켜도 더 이상의 Ca성분 농도의 증가는 관찰되지 않았다. 침출온도 50°C의 경우에는 초기침출반응속도는 매우 빠르며 5분 이내에 약 1,200 ppm(약 52% 침출율) 정도의 Ca침출 농도를 보이고 있으며, 침출시간이 증가함에 따라 침출반응이 계속 진행되어 60분 침출 시 2,300 ppm(약 91% 침출율)에 도달하고 그 이상의 침출시간에서는 거의 비슷한 침출농도를 보이고 있다. 한편 침출온도가 70°C로 증가하면 침출반응 초기에는 매우 빠르게 Ca성분의 침출이 일어나나, 침출시간이 더욱 길어지면 Ca침출속도는 감소하는 경향을 나타내고 있으나 침출율은 꾸준히 증가하여 4시간 침출시 50°C 경우와 비슷한 침출율을 보이고 있다. 염산침출의 경우에는 Fig. 8에서 보는 바와 같이 초기침출반응속도가 매우 커서 침출시간 5분 이내에 반응온도 30°C에서는 약 70%, 50°C 이상에서는 약 90% 정도의 침출율을 보이고 있다. 침출시간이 더욱 증

Fig. 7. Effects of leaching time on the extraction of Ca in the electric arc furnace slag (33.3 wt% CH_3COOH , 120 μm , 400 rpm).

Fig. 8. Effects of leaching time on the extraction of Ca in the electric arc furnace slag (2N HCl, 120 μm , 400 rpm).

가함에 따라 침출반응은 계속 진행되어 20분이상 침출시 95% 이상의 침출율에 도달한 후 침출시간이 더욱 증가하여도 침출용액 중의 Ca성분 농도는 비슷한 값으로 유지되고 있다.

이상의 실험결과를 종합해 보면, 전기로제강슬래그로부터 Ca성분 분리를 위해서 초산수용액을 사용할 경우는 50°C의 침출온도에서 가장 효율적인 침출결과를 얻을 수 있었으며, 1시간 이상의 침출시간에서 90% 정도의 침출율을 얻을 수 있으나, 염산침출의 경우에는 50°C 이상의 침출온도에서는 20분 이내의 짧은 침출시간 내에서도 95%이상의 높은 침출율을 얻을 수 있어 초산에 비하여 매우 효율적인 침출용매임을 확인할 수 있었다.

3.2. Fe 성분 침출

Fig. 9와 Fig. 10은 침출온도 70°C에서 침출용액의 산 농도에 따른 Fe성분 침출결과를 보여주고 있으며 Ca성분의 침출결과와 유사한 경향을 보이고 있다. 초산

Fig. 9. Effect of acetic acid concentration in the extraction of Fe from the electric arc furnace slag(70°C, 120 μ m, 400 rpm).

Fig. 10. Effect of hydrochloric acid concentration in the extraction of Fe from the electric arc furnace slag(70°C, 120 μ m, 400 rpm).

의 경우 20 wt%에서 가장 침출이 많이 일어나고 있으며, 염산침출의 경우는 침출용액 중의 염산농도가 증가할수록 Fe성분 침출율은 증가하는 경향을 보이고 있다. 침출반응시간이 짧은 반응초기에는 1 N 이상의 염산농도는 Fe성분 침출에 큰 영향을 미치지 못하고 있으나 침출시간이 증가할수록 침출농도의 영향이 나타나 높은 농도에서의 Fe침출이 보다 더 활발하게 진행되고 있다.

Fig. 11과 Fig. 12는 30°C, 50°C 및 70°C의 침출온도에서 침출시간에 따른 침출용액 중의 Fe성분 농도의 변화량을 보이고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 초산의 경우, 30°C의 침출온도에서는 4시간 침출시까지 침출용액 중의 Fe성분 농도는 꾸준히 증가하고 있으며, 50°C와 70°C의 온도에서는 반응초기의 침출속도는 매우 크나 20분 이상에서는 침출율의 증가는 크지 않음을 보이고 있다. 침출시간이 짧은 반응초기에는 70°C의 경우가 50°C보다 더 큰 침출속도를 보이나, 약 20분 경과 후 부터는 겔상의 실리카 생성 때문에 침출반응속

Fig. 11. Effects of leaching time on the extraction of Fe in the electric arc furnace slag (33.3 wt% CH₃COOH, 120 μ m, 400 rpm).

Fig. 12. Effects of leaching time on the extraction of Fe in the electric arc furnace slag(2N HCl, 120 μ m, 400 rpm).

도의 급격한 감소를 보여 침출용액 중의 Fe성분 농도는 50°C의 경우보다 더 낮음을 보이고 있다. 초산침출의 경우, 가장 효율적인 Ca침출조건인 50°C, 1시간의 침출조건에서 Fe성분의 침출농도는 약 1,500 ppm(42% 침출율) 정도이며, 모든 온도에서 4시간 정도의 장시간 침출 시에는 침출용액 중의 Fe성분 농도는 약 1,500 ppm 정도로 유사한 값을 나타내고 있다. 염산침출의 경우도 침출시간이 증가함에 따라 Fe성분의 침출은 증가하는 경향을 보이고 있다. 초기침출반응속도는 침출온도가 높을수록 큰 값을 보이며 가장 효율적인 Ca침출조건인 50°C, 20분의 침출에서 Fe성분의 침출농도는 약 2,100 ppm(58% 침출율) 정도이며, 2시간 이상의 침출시간에서는 30°C에서는 약 2,000 ppm, 50°C에서는 2,500 ppm, 70°C에서는 2,800 ppm 정도로 초산에 비하여 Fe성분 침출농도가 높은 것을 관찰할 수 있었다.

이상의 실험결과로부터, 침출용액 중의 Ca²⁺의 탄산

염화 과정에서 불순물로 작용할 수 있는 Fe성분의 침출을 최소화하면서 효율적인 Ca침출을 얻기 위해서는 50°C 침출조건에서 초산의 경우는 1시간 이내로, 염산의 경우는 20분 이내로 침출하는것이 바람직함을 알 수 있다.

3.3. CO₂에 의한 Ca²⁺의 탄산염화

침출용액 중의 Ca²⁺이 용액 중에 투입되는 CO₂가스에 의하여 CaCO₃로 석출되기 위해서는 CO₂가스의 용해에 의하여 CO₃²⁻이 생성되고, 생성된 CO₃²⁻이 Ca²⁺과 반응하여 CaCO₃로 석출되는 반응이 진행되어야 한다.⁸⁾

CO₂가스가 수용액 중에 용해되어 CO₃²⁻이 생성되는 반응의 진행을 단계별로 살펴보면, 우선 CO₂가스가 수용액 중에 용해되어 H₂CO₃를 생성하고(반응(1)), 생성된 H₂CO₃는 반응(2)와 (3)에 의하여 분해되어 CO₃²⁻를 생성한다.

반응 (1), (2), (3) 을 합한 전체반응식은 다음 (4)식으로 표시된다.

침출용액 중의 Ca²⁺이 반응(4)에 의하여 생성되는 CO₃²⁻와 반응하여 CaCO₃가 석출되는 반응은 다음과 같다.

따라서 용액 중의 Ca²⁺이 CO₂가스에 의하여 CaCO₃로 석출되는 전체반응식은 (4)식과 (5)식으로 부터 다음 (6)식으로 표시될 수 있다.

Fig. 13. Phase boundary between Ca²⁺ and CaCO₃(calcite).

따라서,

$$\text{Log } [\text{Ca}^{2+}] = 9.842 - \text{logPco}_2 - 2\text{pH} \quad (7)$$

Fig. 13은 용액 중의 Ca²⁺농도와 pH 간의 관계에 따른 Ca²⁺과 CaCO₃ (calcite)의 phase boundary를 보이고 있다. 온도나 압력이 증가하면 각 반응의 평형상수 값이 변화함에 따라 phase boundary는 좌측으로 이동하게 되어 CaCO₃ 안정구역이 넓어지게 된다. 염산수용액을 사용한 전기로제강슬래그 침출연구에서 얻은 침출용액 중의 Ca²⁺의 농도가 2,500 ppm (0.061 mole)정도 일 경우 phase boundary 상의 pH는 Pco₂가 1기압 및 35기압(273 K에서의 임계기압)에서 각각 5.53 및 4.76에 해당된다. 즉, 이론적으로는 침출용액 중의 Ca²⁺의 농도가 2,500 ppm 일 때 CO₂가스 1기압 하에서는 pH 5.53 이상의 조건에서 Ca²⁺는 CaCO₃로 석출될 수 있을 것으로 기대되나 실제로는 반응속도가 매우 낮아 9 이상의 pH조건이 요구된다. 반응식(5)에서 보는바와 같이, 용액 중의 Ca²⁺이온이 CaCO₃로 석출하기 위해서 필요한 Ca²⁺농도는 CO₃²⁻ 농도가 증가될수록 낮출 수 있다. 즉 Ca²⁺의 탄산염화에 의한 CO₂ 고정화를 효율적으로 진행시키기 위해서는 CO₂가스 투입 시 용액 중의 CO₃²⁻의 농도를 증진시킬 필요가 있으며 이를 위하여 용액의 pH, 온도, 압력을 상승시키거나, NaHCO₃와 같은 첨가제를 첨가하여 HCO₃⁻의 농도를 증가시켜 CO₃²⁻ 농도를 증가시키는 방법도 제안되고 있다.⁸⁾

4. 결 론

본 실험을 통하여 얻은 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 전기로제강슬래그를 초산으로 침출하는 경우에는

침출온도 50°C에서 가장 효율적으로 Ca성분을 침출 할 수 있었으며 33.3 wt% 초산농도에서 1시간 침출 시 약 91% 침출율을 얻을 수 있었다. 또한, 염산수용액으로 침출하는 경우에는 초산의 경우보다 초기침출반응이 매우 빠르게 진행되며 50°C 의 2 N 염산수용액에서 20 분 침출 시 95% 이상의 침출율을 얻을 수 있었다.

2. CO₂가스에 의하여 CaCO₃로의 석출에 필요한 침출 용액 중의 Ca²⁺농도와 pH 간의 관계를 열역학적 자료를 통하여 검토한 결과, Ca²⁺농도가 2,500 ppm(0.061 mole)의 경우 CO₂가스 1기압 및 35기압 하에서 Ca²⁺과 CaCO₃상 간의 경계에 해당하는 pH는 각각 5.53과 4.76의 결과를 얻었다.

3. 전기로제강슬래그의 Ca성분 분리를 위한 산침출 과정에서 약 2,000 ppm 이상의 Fe성분이 침출되어 침출용액의 탄산염화 에 의한 CaCO₃ 석출 시 불순물로 작용할 수 있으므로 순도가 높은 PCC를 합성을 위해서는 Fe성분의 분리, 제거공정이 필요하다.

사 사

이 논문은 인천대학교 2009년도 자체연구비 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

尹 起 炳

- PARIS 대학 재료공학 박사
- 현재 인천대학교 나노공학과 교수

참고문헌

1. Michael H. Huesemann, 2006; *Can advances in science and technology prevent global warming?*, Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change, 11, pp. 5 39-577.
2. C.domingo et al., 2006; *Calcite precipitation by a high-pressure CO₂ carbonation route*, J. of Supercritical Fluids, 36, pp. 202-215.
3. Johan Sipila et al., 2008; *Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation*, Literature review update 2005-2007, Abo Academy University Faculty of Technology Heat Engineering Laboratory report VT 2008-1.
4. Teir, S et al., 2005; *Production of precipitated calcium carbonate from calcium silicates and carbon dioxide*, Energy conversion and Management, 46, pp. 2954-2979.
5. J.J. Huijgen et al., 2007; *Cost evaluation of CO₂ sequestration by aqueous mineral carbonation*, Energy Conversion and Management 48, pp.1923-1935.
6. Sebastian Teir et al., 2007; *Dissolution of steelmaking slags in acetic acid for precipitated calcium carbonate production*, Energy, 32, pp. 528-539.
7. Sebastian Teir et al., 2007; *Production of magnesium carbonates from serpentinite for long-term storage of CO₂*, Int. J. Miner. Process, 85, pp. 1-15.
8. Zhong-Ying Chen et al., 2006; *Chemistry of aqueous mineral carbonation for carbon sequestration and explabation of experimantal results*, Environmental Progress, 25, No.2, pp. 161-166.