

산업부산물의 Ca 성분 용출 특성 및 액상탄산화 반응을 이용한 침강성 탄산칼슘 제조에 관한 실험적 연구

임윤희^{a†} · 이주열^{a,b} · 신재란^a · 최창식^c · 홍범의^c · 강호종^d · 박병현^a

(주)애니텍 기술연구소^a, 경희대학교 환경응용과학과^b, 고등기술연구원^c, (주)아이케이^d
(2015년 3월 4일 접수; 2015년 3월 20일 수정; 2015년 3월 25일 채택)

An experimental study on preparation of precipitated calcium carbonate using Ca component dissolution characteristics and liquid carbonation by the Industrial byproducts

Yun-Hui Lim^{a†} · Ju-Yeol Lee^{a,b} · Jae-Ran Shin^a · Chang-Sik Choi^c
Bum-Ui Hong^c · Ho Jong Kang^d · Byung Hyun Park^a

^aTechnology Institute, Anytech Co., Ltd, 101-1301, Digital Empire II, 88, Sinwon-ro,
Yeongtong-gu, Suwon, Gyeonggi-do, 443-734, Korea

^bDept. of Applied Environmental Science, Kyung Hee University, 1732 Deokyoung daero,
Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, 446-407, Korea

^cPlant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering, 175-28, Goan-ro 51beon-gil,
Baegam-myeon, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, 449-836, Korea

^dIK Co., Ltd, 151, Geomdancheon-ro, Seo-gu, Incheon, 404-300, Korea
(Received March 4, 2015; Revised March 20, 2015; Accepted March 25, 2015)

요약 : 본 연구에서는 이산화탄소 고정화에 있어 이산화탄소 전환을 위해 MEA를 이용한 습식화학흡수법의 셔틀메카니즘을 도입하였다. 또한 알칼리 무기물질을 다량 함유한 산업부산물을 습식탄산화법을 이용해 처리하고자 하였다. 즉, 산업부산물의 화학적 처리를 통해 칼슘이온을 용출하였다. 산성물질을 이용한 용출상징수를 ICP로 분석한 결과, 칼슘이온이 최대 17,900 ppm(1.79%)을 확보하였다. 또한 MEA를 이용한 습식 흡수공정을 통해 상온, 상압조건의 이산화탄소 분위기에서 94%의 전환률을 얻었다. 슬러지의 액상탄산화를 통해 슬러지 mg 당 0.175 mg의 이산화탄소를 고정하였으며, 최종생성물의 XRD 분석결과 일반적인 탄산칼슘의 결정구조인 calcite 형상을 확인하였다.

주제어 : 액상탄산화, 이산화탄소, 흡수법, 산업부산물, 용출

Abstract : The present study utilized a shuttle mechanism of wet chemical absorption using MEA. In addition, industrial by-products containing a large amount of inorganic alkali substances

[†]Corresponding author
(E-mail: nstl007@hanmail.net)

were utilized for wet carbonization process. Chemical pretreatment of industrial by-products extracted calcium ions. ICP result of calcium ion was obtained up to 17,900 ppm(17.9%) by acidic substance. And also, In this work, 94% of recovery rate was obtained using wet MEA absorption process from CO₂ flow at the ambient condition. Through the liquid carbonation process, a sludge was fixed with rate of 0.175 mg of CO₂ per mg of sludge. It was found from XRD results that the structure of final product was composed of a calcite structure which is general structure of CaCO₃.

Keywords : Liquid carbonation, Carbon dioxide, Absorption, Industrial byproduct, Dissolution

1. 서론

산업혁명 이후 급격한 기후변화를 통해 지구온난화의 심각성이 대두되어 왔으며, IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change)는 대기 중 CO₂ 배출량을 감소시키지 못할 경우 지속적으로 지구의 온도가 증가할 것으로 예측했다 [1]. 세계 평균기온은 지난 100년간 0.75 °C, 해수면은 지난 43년간 약 7.7 cm 상승하였으며, 우리나라의 1인당 CO₂ 배출량의 경우 2007년 기준 세계 9위로 1990년대 대비 113%로 현저히 증가하고 있는 추세이다 [2,3]. 특히, 국내산업 총배출량(2004년 기준 2만650만톤)의 18.9%(3900만톤)를 차지하는 시멘트산업의 온실가스 배출량은 철강산업에 이어 두번째로 다량의 CO₂가 배출된다 [4]. 이에 시멘트업계에서는 자원순환이용 촉진, 고효율설비 도입, 대체연료의 사용 확대 등을 통해 2015년까지 시멘트 톤당 40 kg의 CO₂ 감축을 목표로 하고 있다 [5].

현재 지구온난화 문제해결을 위해 자원의 재활용, 대체에너지 개발, 친환경 소재 개발 등을 목표로 많은 연구가 진행 중이며, 건설업에도 CO₂ 저감 신소재 개발과 건설 부산물의 재활용을 위한 연구가 진행 중에 있다. 산업부산물 중 플라이애쉬, 고로슬래그, 실리카폼은 실리카 성분을 함유하고 있어 콘크리트의 성능 향상과 CO₂의 발생량을 저감하기 위한 부분적인 치환재료로 사용하고 있는 등 다양한 연구가 진행되고 있다 [6].

레미콘회수수란 콘크리트의 제조 및 운반에 사용되는 기기와 장비를 세척하는 과정에서 발생하며, 이때 발생한 세척수 내 골재를 제거한 잔존 산업부산물을 의미한다 [7]. 회수수 내 수산화알칼리를 다량 포함하고 있어 강알칼리성을 나타내

며 폐기시 별도의 중화과정이 필요하며, 자연방류하거나 폐기시 환경오염 및 자원낭비의 원인이 된다 [5,8]. 현재 회수수는 연간 2천만톤 정도이며 레미콘회수수 처리에 대한 중성화 비용과 에너지 절감을 위한 재활용 방안이 필요하다.

탄산칼슘(CaCO₃)은 종이, 페인트, 충전재, 플라스틱, 제약 등 여러 산업 분야에 널리 사용되고 있으며, 제조 방법에 따라 결정질의 석회석을 물리적으로 직접 파쇄 및 분쇄 등에 의해 얻어지는 중질 탄산칼슘(ground calcium carbonate)과 화학적 침전반응에 의해 얻어지는 침강성 탄산칼슘(precipitated calcium carbonate)으로 나눌 수 있다 [5,9,10]. 중질 탄산칼슘은 입자의 형태 제어가 어렵고 입도가 균일하지 않기 때문에 침강성 탄산칼슘의 수요와 다양성이 증가되고 있는 추세이다 [9,11]. 침강성 탄산칼슘 제조 중 기-액 반응법은 수산화칼슘(Ca(OH)₂)용액에 이산화탄소(CO₂)의 기체를 주입하여 제조하는 방식이다 [5]. 액-액 반응법은 염화칼슘(CaCl₂)용액과 탄산나트륨(Na₂CO₃)을 반응시켜 탄산칼슘을 제조하는 방식이 있다 [12,13].

본 연구는 레미콘회수수에 포함된 Ca 성분을 용출하여 기존의 액-액 반응인 direct-CO₂ bubbling 방식에 이산화탄소 흡수제인 상용화된 MEA 수용액을 이용한 습식화학흡수단계를 추가로 도입하였다. 즉, 이산화탄소의 흡수속도를 향상시키기 위해 화학흡수제와의 반응을 통해 생성된 탄산이온을 빠르게 금속양이온에 전달하는 셔틀메카니즘을 응용함으로써 상온, 상압조건에서의 액상 탄산화를 유도하여 침강성 탄산칼슘을 제조하고자 하였다 [5,14].

즉, CCS(Carbon dioxide Capture and Storage)기술과 CCU(Carbon dioxide Capture and Utilization)기술을 동시에 활용하며, 습식화

흡수 및 액상탄산화에 의한 pH 변화와 최종 생성물의 물성분석을 통해 탄산칼슘 합성과 이산화탄소 전환률에 대한 실험적 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1 시료준비 및 실험방법

본 연구에서는 참여기관인 IK사부터 제공받은 레미콘회수수를 교반을 통해 슬러지 내 포함된 Ca 성분을 물리적인 방법으로 용출시킨 후 상징수와 슬러지로 분리하였다. 분리된 슬러지의 경우 용출 전구물질로는 염산(HCl), 질산(HNO₃)의 강산을 선정하였으며, 용출용액 농도(0.1 ~ 1.0 N)에 따른 영향을 확인하였다. 상온에서 일정시간 교반과정을 거친 후 Ca가 용출된 상징수와 슬러지는 여과장치를 이용하여 고액분리를 하였으며, 분리된 상징수를 액상 탄산화의 수산화칼슘용액의 주요물질로 사용하였다.

아민을 이용한 이산화탄소 흡수에 있어서 아민은 1차 아민(Monoethanolamine, MEA)을 흡수제로 선정하였다. 이때 흡수반응의 빠른 진행을 위해 99.99%의 고농도 이산화탄소를 버블링 방식으로 주입하였으며, 상온, 상압의 조건에서 1시간 동안 포화시켰다. 이산화탄소가 포화 흡수된 MEA 수용액(5 ~ 30 wt.%)은 앞서 분리한 상징수와 혼합 비율(0.5 ~ 1.5)에 따른 액상탄산화에 의한 침강성 탄산칼슘의 생성을 확인하였다. 화학반응에 의해 생성된 탄산칼슘을 여과를 통해 회수한 다음 60 °C의 온도범위에서 건조함으로써 최종생성물인 CaCO₃를 회수하였다.

Fig. 1은 레미콘회수수의 고액분리 및 용출, 이산화탄소 흡수 및 액상탄산화의 단계별 제조과정을 나타낸 것이다.

2.2 물성분석

용출 전·후의 슬러지 내 Ca 함량은 XRF (S4, BRUKER)를 이용하여 측정하였으며, 여과된 상징수는 ICP (LEEMANABS Inc., Direct Reading Echelle ICP) 장비를 통해 상징수 내 포함된 양이온의 농도를 분석하였다. 이산화탄소 흡수 전·후의 MEA 수용액 및 액상탄산화에 의해 생성된 탄산칼슘이 포함된 수용액 상태의 화학적 작용기 변화는 FTIR (spectrum one system, Perkin-Elmer) 분석장비를 이용하여 KBr에 코팅된 시료를 400 ~ 4,000 cm⁻¹의 파장범위에서

투과율을 측정하였다. 슬러지, 액상탄산화가 이루어진 슬러지 그리고 최종생성물인 CaCO₃의 화학적 결정구조 변화는 XRD (Bruker, D8 Advance)를 통해 분석하였으며, 측정조건은 40 kV, 40 mA 출력으로 2θ 범위 5 ~ 75°, 주사속도는 6° /min으로 측정하였다. 슬러지 자체의 액상탄산화 후 건조된 시료 및 최종 생성물인 침강성 탄산칼슘에 대한 열분석은 TGA/SDT (Q5000 IR/Q600, TA) 장비를 통해 측정하였으며, 흡열반응과 무게감량의 관찰을 통해 CaCO₃의 생성 여부를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 레미콘회수수 및 Ca 용출에 따른 성상분석

본 연구에서는 탄산칼슘 합성에 있어 Ca의 주요 원료물질로 산업부산물 중 레미콘회수수를 자원으로 재이용하는 개념을 도입하였다. Table 1은 레미콘회수수(pH 12 이상)의 물리적 교반 후 여과장치를 이용해 분리된 상징수와 슬러지에 포함된 Ca 소스의 함량을 ICP와 XRF를 통해 분석한 결과이다. 상징수의 경우, 1,100 ppm의 Ca²⁺ 이온을 함유하고 있으며, 고액분리를 통해 회수한 슬러지의 경우, 48.70%로 높은 비율 CaO를 포함하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 물리적 교반을 통해 용출되는 양은 극히 적어 상징수를 활용한 액상탄산화시 탄산칼슘의 회수에는 무리가 있을 것으로 산성물질을 이용한 슬러지에 포함된 Ca 성분을 화학적으로 용출하고자 하였다.

슬러지에 포함된 Ca 성분을 용출하기 위하여 폐기물 공정시험방법 중 용출시험방법에 의거하여 용출을 진행하였다. 또한 용출조건의 최적화를 통한 Ca 성분을 극대화를 위하여 용출시 투입되는 산성물질(HCl, HNO₃)과 농도(0.1 ~ 1.0 N), 교반시간, 혼합비율 등을 변수로 화학적 용출을 진행하였다. Table 2는 용출시험방법을 기준으로 pH 5.8 ~ 6.3의 염산 수용액을 슬러지와 1:10 비율로 혼합한 후 6 hr 동안 교반 후 여과장치를 통해 고액분리가 진행된 용출상징수의 ICP 분석결과로, Ca²⁺가 13,600 ppm으로 물리적 교반을 통해 회수한 상징수의 12배 이상의 Ca를 확인할 수 있었다. 그러나 Fig. 2와 같이 액상탄산화 진행 후 여과와 건조를 통해 회수한 최종생성물인 탄산칼슘이 노란색을 띠었으며, 이는 용출

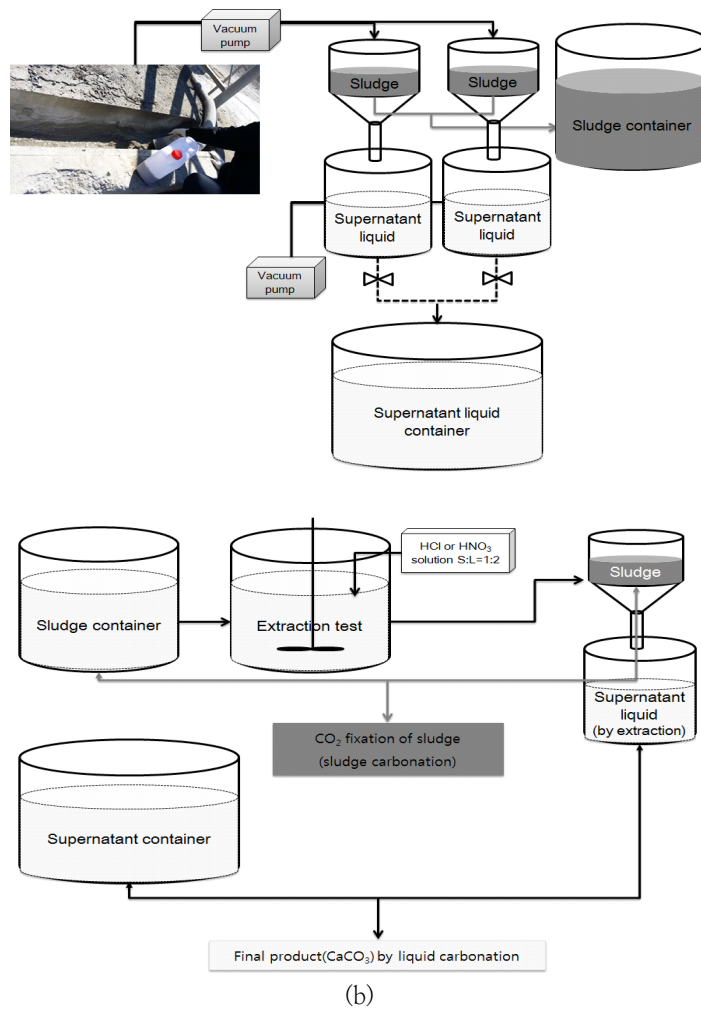
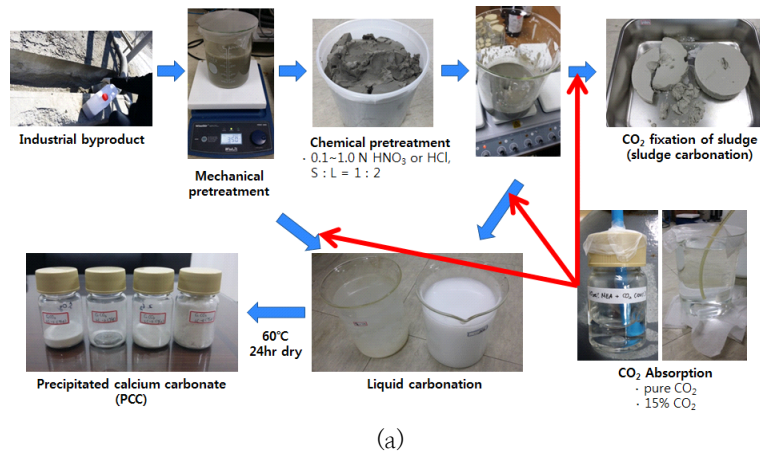


Fig. 1. Preparation process of liquid carbonation.

Table 1. Cation Composition of Supernatant Liquid and Sludge from Sludge Water of Ready-mixed Concrete

	Analyzer	Chemical composition & Concentration				
		Supernatant liquid	ICP [ppm]	Mg	Fe	K
		0.01	0.01	313	178	1,100
Sludge	XRF [wt. %]	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO
		29.45	9.35	4.39	3.05	48.70

Table 2. pH and Cation Composition of Supernatant Liquid by Standard Extraction Test (pH 5.8 ~ 6.3 HCl, 6 hr)

Cation conc. [ppm]				
Mg	Fe	K	Na	Ca
93.30	-	56.00	32.60	13,600

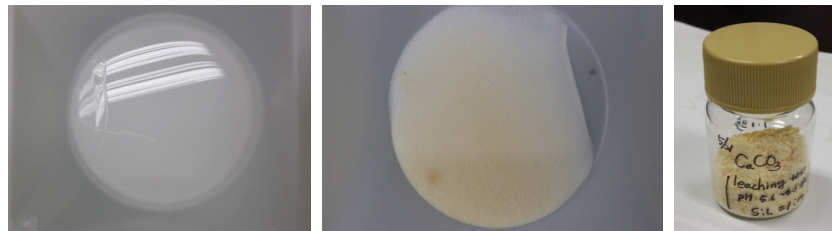
Fig. 2. Color of supernatant liquid and CaCO₃ by elution
(a) supernatant liquid by elution, (b) CaCO₃).

Table 3. pH Change of Sludge according to Stirring Time.

	Stirring			
	10 min	4h	14h	16h
pH	11.81	12.08	11.86	11.80

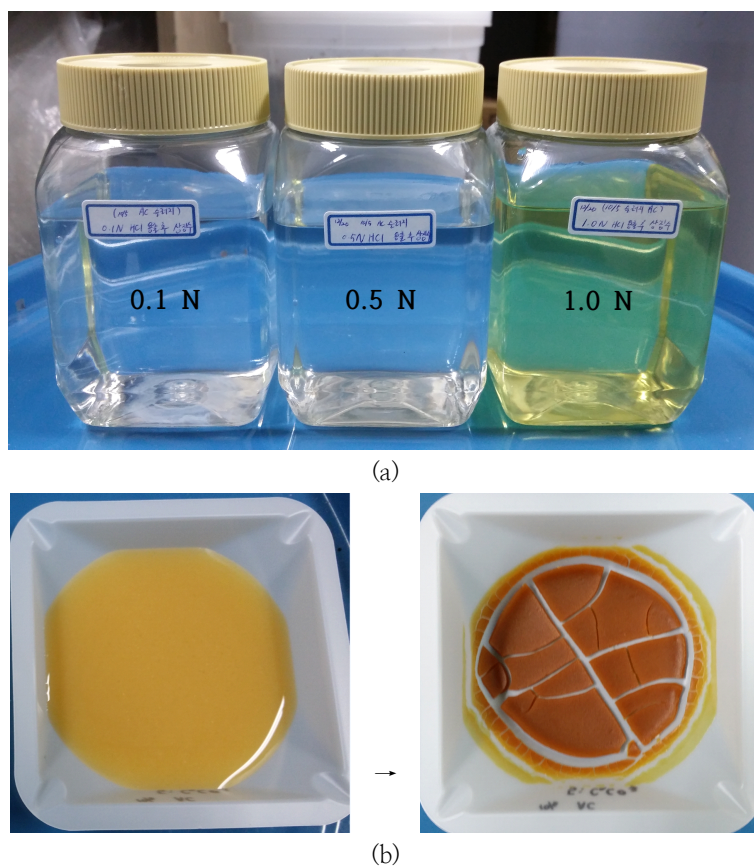
을 위해 주입되는 염산의 농도에 의한 것으로 주입 농도의 최적화가 필요한 것으로 사료된다. Table 3은 염산 0.1 N 기준, 슬러지와와의 혼합비율을 1:2로 고정하여 10 min ~ 16 hr까지 교반을 하는 동안 pH 변화를 살펴본 결과, 교반시간 4 hr에서 pH 12.08 또는 pH 12.13으로 가장 우수한 염기성을 보였다.

Table 4는 용출전구물질인 산성물질의 종류와 농도에 따른 ICP 분석 결과이다. 염산의 농도가 1.0 N 일 때, Ca²⁺ 이온의 용출량은 최대

17,900 ppm(1.79%)으로 16배 이상 증가하였다. 그러나 Fig. 3과 같이 용출 상정수의 색이 노란색을 나타내며, 이를 이용한 액상탄산화 진행 시 점성이 큰 끈적끈적한 상태로 남아 염산과 생성된 탄산칼슘이 뭉쳐있는 것을 확인할 수 있었다. 이는 탄산칼슘의 순도에 영향을 미칠 것으로 사료된다. 0.5 N을 기준으로 염산과 질산으로 용출한 상정수의 경우 약 7,300 ~ 8,200 ppm 사이의 Ca²⁺ 이온을 확인할 수 있었다.

Table 4. Cation Composition of Supernatant Liquid by Elution

Acidic type	conc. [N]	Cation conc. [ppm]			
		Mg	K	Na	Ca
HCl	0.1	0.05	67.40	41.80	2,990
	0.5	291	60.60	48.90	8,120
	1.0	548	111	50	17,900
HNO ₃	0.5	302	65.30	45.40	7,360

Fig. 3. Color of supernatant liquid and CaCO₃ by elution
(a) supernatant liquid by elution, (b) CaCO₃.

3.2 액상탄산화에 의한 이산화탄소 고정화 및 탄산칼슘 합성

본 연구는 액상탄산화 이전 단계로 이산화탄소의 이온화를 위하여 알칼리용액인 MEA 수용액을 이용한 화학적 흡수시험을 진행하였다. Fig. 4

는 MEA 농도별 pH 변화와 이산화탄소 흡수에 의한 산/염기 반응에 따른 pH 변화 및 이산화탄소 흡수 수용액과 상징수를 이용한 액상탄산화 후 pH 변화를 나타낸 것이다. 이산화탄소와의 화학적 흡수를 위해 제조한 MEA 수용액의 경우

MEA 농도가 증가할수록 pH가 증가하였으며, 전체적으로 pH 12 전후로 강알칼리성을 나타내었다. MEA 수용액에 고농도 이산화탄소(99.99%)를 흡수시킨 후 pH 변화를 측정한 결과, 산/염기 반응에 의해 pH 8 이하로 감소한 것을 확인할 수 있었다. 즉, MEA 수용액과 이산화탄소와의 반응은 식(1), (2)와 같이 화학반응에 의해 bicarbonate(HCO₃⁻)가 생성되는 것을 확인할 수 있었다. [5,15,16]. 탄산이온이 포함된 아민수용액과 상징수에 포함된 Ca²⁺ 이온과의 화학적 반응에 의해 액상탄산화 반응이 진행되게 되며, 이산화탄소가 흡수된 pH 8의 약알칼리 MEA 수용액과 pH 12 이상인 상징수와와의 반응에 의해 pH 9 이하가 된다. 또한 이는 액상 내 포함도니 탄산이온과 칼슘이온의 함량에 크게 의존하며, 두 이온의 함량이 높을수록 액상탄산화의 진행을 확인할 수 있으며, 탄산칼슘의 비중이 2.71 g/cm³로 물보다 무겁기 때문에 반응이 진행됨에 따라 아래로 침전되는 것을 확인할 수 있었다 [5]. 즉, Fig. 5와 같이 MEA 수용액의 염기점을 나타내는 아민(-NH₂)과 이산화탄소와의 반응을 통해 carbamate를 생성하며, 생성된 carbamate와 상징수에 포함된 금속이온이 Ca²⁺ 이온과의 반응을 통해 침강성 탄산칼슘이 생성된다 [11, 5].

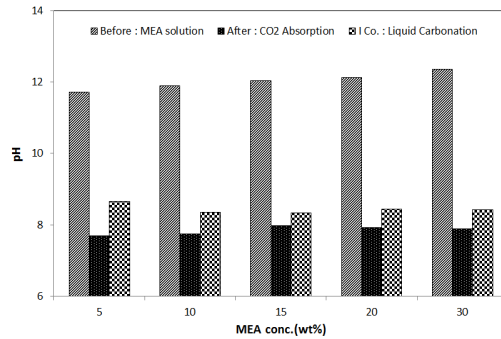
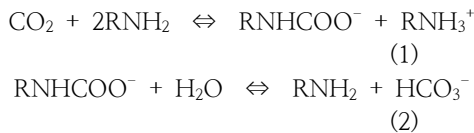


Fig. 4. Change in pH with MEA concentration, CO₂ absorption and liquid carbonation.

Fig. 6은 이산화탄소 흡수 전·후의 MEA 수용액과 상징수를 이용한 액상탄산화가 진행된 수용액의 FTIR 결과이다. 3,800 ~ 2,900 cm⁻¹에서 -OH기에 기인한 브로드한 밴드가 나타나고 있으며, 이는 물의 분해로부터 생성된 것이다.

액상탄산화된 시료의 경우, 1,500 ~ 1,400 사이 CO₃²⁻의 신축진동에 기인하는 흡수밴드가 나타나는 것을 볼 수 있으며, 이는 정진화 [17]의 연구결과와 거의 일치함을 보였다. 즉, 액상탄산화에 의해 탄산칼슘의 생성을 확인할 수 있었다 [11].

Fig. 7은 시약급 CaCO₃와 생성물의 결정구조를 XRD로 분석한 결과이다. 산성물질의 종류 또는 농도와 pH에 상관없이 탄산칼슘의 기본형상인 calcite의 결정구조를 나타냈다 [18]. 또한 액상탄산화가 이루어진 슬러지(sample E)의 경우도 calcite의 결정구조가 나타났으며, 이는 슬러지 자체에 포함된 Ca²⁺이온이 CO₃²⁻와의 화학적 결합

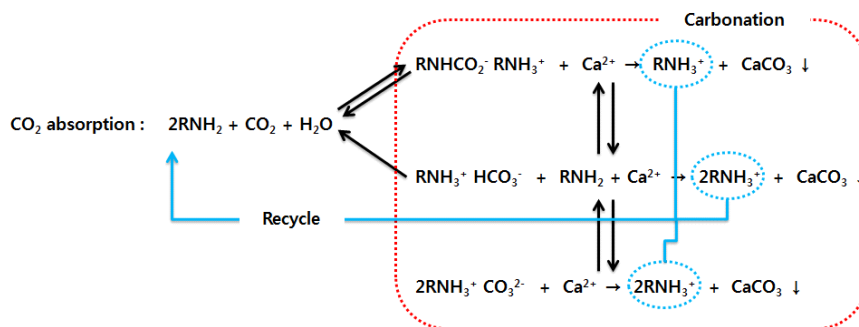


Fig. 5. Mechanism of metal carbonate formation (Park et al, 2013; Lim et al., 2013).

으로 슬러지 자체에도 CaCO₃가 형성된 것으로 사료된다 [11].

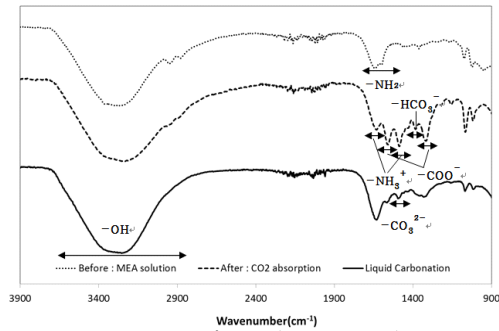


Fig. 6. IR spectra for solution in the spectral range of 4,000 to 400 cm⁻¹.

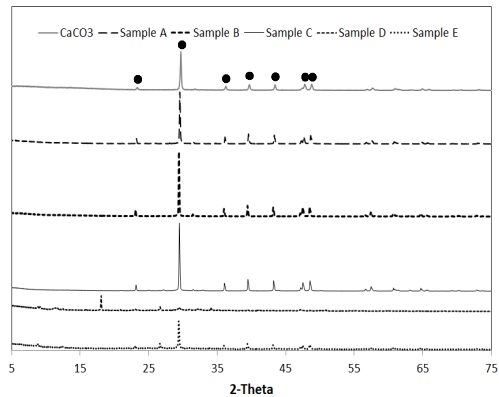
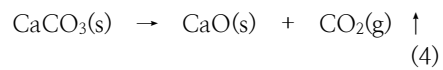


Fig. 7. XRD patterns of commercial CaCO₃ and samples ((a) commercial CaCO₃, (b) Sample A~C(final product (CaCO₃)), (c) Sample D(raw sludge), (d) Sample E(liquid carbonation of sludge, ●: Calcite).

Table 5는 액상탄산화 전·후의 ICP 분석을 통해 Ca 함량을 측정한 결과이며, 이를 이용하여 액상탄산화 전인 용출상징수 내 포함된 Ca 함량과 액상탄산화 후 탄산칼슘을 제외한 잔여 수용액의 Ca 함량의 측정을 통해 탄산칼슘의 전환율을 식(3)에 의거하여 계산하였다. 즉, 용출상징수에 포함된 Ca²⁺ 이온과 이산화탄소가 포화흡수된 MEA 수용액의 CO₃²⁻와의 화학적 반응에 의해 CaCO₃로 전환됨에 따라 Ca 농도가 감소한 것이다. 용출상징수와 액상탄산화 후 산 종류에 관계없이 99% 이상 전환된 것을 확인할 수 있었다.

$$\text{CaCO}_3 \text{ 전환율}(\%) = \frac{[(\text{용출상징수 내 Ca 함량} - \text{액상탄산화 후 최종생성물이 제외된 잔여 수용액 내 Ca 함량}) / \text{용출상징수 내 Ca 함량}] \times 100}{(3)}$$

Fig. 8은 시약급 CaCO₃와 용출상징수를 활용한 액상탄산화 반응에 의해 생성된 최종생성물인 침강성 탄산칼슘의 열분석 결과이다. CaCO₃는 600 °C 이상에서 질량이 서서히 감소하여 약 800 °C의 온도범위에서 반응이 완료되며, 일반적으로 탄산칼슘은 이와 같은 온도범위에서 식(4)과 같이 탈탄산화 반응이 일어난다 [17].



즉, 600 ~ 800 °C 사이에서 탄산칼슘이 CaO와 이산화탄소로 분해되고, 이산화탄소 가스는 공기 중으로 날아가기 때문에 이때의 감열감량은 날아간 이산화탄소 가스의 양(약 44 g)과 같다. Fig. 8(a)는 시약급 CaCO₃로 41.9%의 무게감량을 보였으며, 본 연구에서 제조한 탄산칼슘은

Table 5. Cation Composition of Solution and Conversion of CaCO₃

		Amount of Ca (ppm)	Conversion of CaCO ₃ (%)
Sample A (pH 5.8~6.3 HCl)	Before	13,600	99.9
	After	2.77	
Sample B (0.5 N HCl)	Before	7360	99.5
	After	32.8	
Sample C (0.5 N HNO ₃)	Before	7040	99.6
	After	30.2	

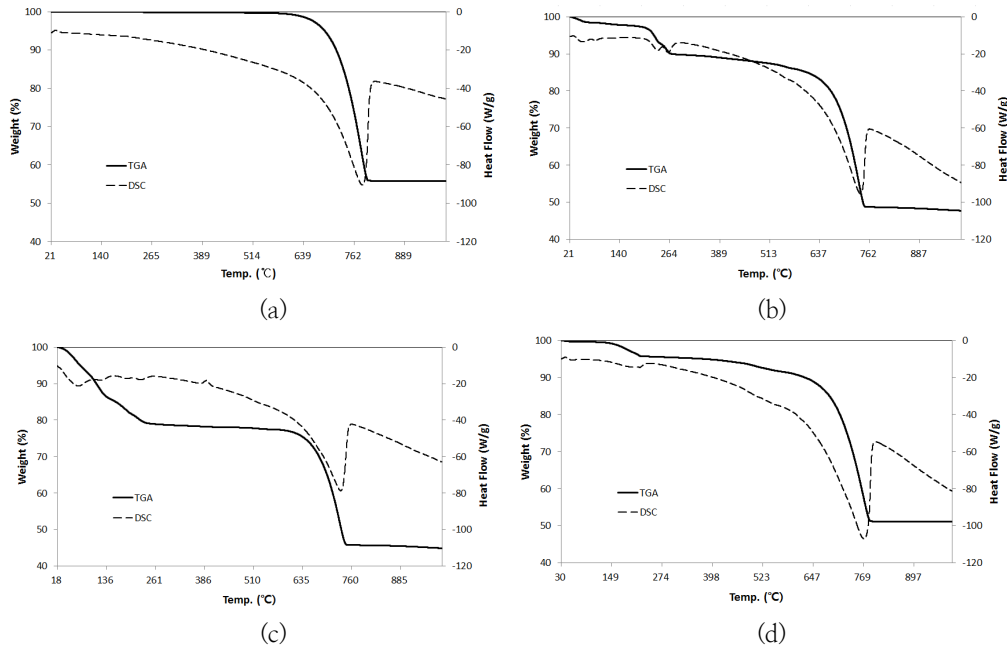


Fig. 8. TGA/DSC curves of CaCO_3 and sludge (a) commercial CaCO_3 , (b) Sample A (final product (CaCO_3)), (c) Sample D (raw sludge), (d) Sample E (liquid carbonation of sludge).

200 °C 이하에서 결정수 또는 자유수분에 의한 무게감량이 나타났으며, 이는 건조과정에서 일부 남아있는 수분에 의한 것으로 사료된다. 용출시험 방법에 의거하여 생성한 탄산칼슘(b)의 경우 37.3%의 감소량을, 0.5 N의 염산(c)의 경우 31.2%으로 무게감소량이 시약급 탄산칼슘보다 낮은 것으로 나타났다. 0.5 N의 질산(d)의 경우 40.4%로 시약급과 비슷한 감소량을 보여주었다.

4. 결론

본 연구는 산업부산물 중 하나인 레미콘회수수를 재활용함과 동시에 지구온난화의 주범인 이산화탄소의 포집 및 이를 자원으로 재이용하는 이산화탄소 포집, 활용 및 저장(Carbon Capture, Utilization and Storage, CCUS)에 관한 실험적 연구를 진행하였다.

이산화탄소 고정화에 있어 기존의 고온, 고압 공정과 달리 이산화탄소 전환을 위해 MEA를 이용한 습식화학흡수법의 셔틀메카니즘을 도입을

통해, MEA가 빠르게 Ca^{2+} 와 같은 금속양이온에 CO_3^{2-} 을 전달하는 메카니즘을 유도하여 기존의 높은 에너지 투입을 최소화한 공정 즉, 침강성 탄산칼슘 제조방법 중 액-액 반응법을 기초로한 액상 탄산화 기법을 도입하였다.

칼슘공급원으로는 산업현장에서 발생한 레미콘 회수수의 고액분리를 통해 상징수와 슬러지로 분리하였으며, 산성물질을 통해 슬러지에 포함된 다량의 Ca^{2+} 이온을 용출하여 활용하였다. 물리적 교반 후 고액분리를 통해 얻어진 상징수의 경우, 1,100 ppm의 Ca 성분을 함유하고 있었으며, 슬러지의 경우 CaO 형태로 48.7%를 포함하고 있는 것을 확인하였다.

슬러지는 폐기물 공정시험방법 중 용출시험방법에 의거하여 Ca 성분을 회수할 경우, 용출상징수에 13,600 ppm으로 물리적 교반 후 상징수에 포함된 Ca성분의 12배 이상이 용출됨을 확인할 수 있었다. 또한 산성물질의 종류와 농도에 따른 용출결과, 1 N의 산 농도에서는 최종생성물이 잔존하는 산성물질에 의해 높은 순도를 얻기 힘든 것으로 나타났으며, 0.5 N이 최적의 농도로

7,360과 8,120 ppm의 Ca 성분이 용출된 것을 확인할 수 있었다.

이산화탄소 흡수 전,후의 MEA 수용액과 용출상징수와 의 액상탄산화 후 pH 변화를 확인한 결과 강알칼리인 MEA의 경우 투입된 MEA 농도에 따라 pH 11 ~ 12 사이였으며, 이산화탄소와의 산-염기 반응으로 인해 pH 8이하로 중화되는 것을 확인하였다. 또한 용출상징수와 의 액상탄산화 진행 후 pH 9이하를 유지하는 것이 확인되었다.

최종생성물인 CaCO₃와 슬러지 자체의 액상탄산화 진행으로 CaCO₃가 포함된 슬러지의 결정구조 및 열분석결과 calcite의 탄산칼슘의 생성 및 600 ~ 800 °C사이 탈탄산화에 의해 CaCO₃가 CaO와 CO₂로 분해되는 것을 통해 침강성 탄산칼슘의 생성을 확인할 수 있었다. 즉, MEA를 이용한 습식 흡수공정을 통해 상온, 상압조건의 이산화탄소 분위기에서 94%의 전환률을 얻었으며, 슬러지의 액상탄산화를 통해 슬러지 mg 당 0.175 mg의 이산화탄소를 고정하였다.

본 연구를 통해 버려지는 산업부산물의 재활용 및 지구온난화의 주범인 이산화탄소를 포집, 고정함으로써 환경 친화적인 기술은 물론 이를 통해 생성된 침강성 탄산칼슘을 산업자원으로 재활용할 수 있는 기초자료가 될 것으로 사료된다.

감사의 글

본 논문은 2013년도 국토교통부 및 국토교통과학기술진흥원으로부터 지원받은 과제의 내용 및 결과물로서 이에 감사드립니다. 과제번호 : 13건설연구R02.

References

1. J. H. Park and I. H. Baek, Status and Prospect of Pre-combustion CO₂ Capture Technology, *KIC News*, **12(1)**, 3-14 (2009).
2. T. H. Kim and S. H. Tae, A Study on the Development of an Evaluation System of CO₂ Emission in the Production of Concrete, *Journal of the Korea Concrete Institute*, **22(6)**, 787-796 (2010).
3. J. M. Kim, Status and Prospect of Carbon Dioxide Storage Technologies, *KIC News*, **12(2)**, 31 (2009).
4. Y. S. Lee, S. S. Lee and H. Y. Song, Strength Properties according to the Conditions of Low Carbon Inorganic Composite using Industrial By-product, *Journal of the Korea Institute of Building Construction*, **12(1)**, 54-63 (2012).
5. Y. H. Lim, J. W. Lee, C. S. Choi, B. U. Hong, J. W. Park, D. Y. Lee and B. H. Park, Study on Liquid Carbonation using the Recycling Water of Ready-mixed Concrete, *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, **30(4)**, 770-778 (2013).
6. P. K. Mehta, Greening of the concrete industry for sustainable development, *Concrete International*, **24(7)**, 23-28 (2002).
7. H. J. Lee, An Experimental Study on the Alkali-activated Slag Cement using Recycling Water of Ready mixed Concrete, *Hanyang University*, Master's Thesis (2011).
8. M. H. Lee, S. H. Lee, Y. S. Park and J. M. Park, Properties of Retard Type Stabilizing Agent for Reuse of Sludge Water of Ready Mixed Concrete, *Journal of the Korea Concrete Institute*, **17(1)**, 105-112 (2005).
9. J. W. Hwang, Y. Lee and D. H. Lee, Morphological Change of Precipitated Calcium Carbonate by Reaction Rate in Bubble Column Reactor, *Korean Chem. Eng. Res.*, **47(6)**, 727-733 (2009).
10. M. J. Park, J. W. Ahn and h. Kim, Study on the Dispersion Stability of Precipitated Calcium Carbonate Suspensions, *Journal of the Korea Ceramic Society*, **38(4)**, 343-350 (2001).
11. Y. H. Lim, CO₂ Capture using Amino Acid Salts and Fixation by Alkali Aqueous Solution, *Kyung Hee University*, Ph. D. Dissertation (2014).
12. S. G. Lyu, G. S. Sur and S. H. Kang, A Study of Crystal Shape of the Precipitated

- Calcium Carbonate Formed in the Emulsion State, *HWAHAK KONGHAK*, **35(2)**, 186–191 (1997).
13. A. Tsutsumi, J. Y. Nieh, L. S. Fan, Role of the Bubble Wake in Fine Particle Production of Calcium Carbonate in Bubble Column Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2328–2333 (1991).
 14. S. W. Park, J. H. Min, M. G. Lee, H. Y. Jo and J. W. Park, Characteristic of CO₂ Fixation by Chemical Conversion to Carbonate Salts, *Chemical Engineering Journal*, **231**, 287–293 (2013).
 15. J. H. Robert, An Investigation of some Sterically Hindered Amine as Potential Carbon Dioxide Scrubbing Compounds, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36(5)**, 1779–1790 (1997).
 16. Y. E. Kim, J. A. Lim, S. K. Jeong, Y. I. Yoon, S. T. Bae and S. C. Nam, Comparison of Carbon Dioxide Absorption in Aqueous MEA, DEA, TEA, and AMP Solution, *Bull. Korean Chem.*, **34(3)**, 783–787 (2013).
 17. J. H. Jung, A Study on the Cubic Zirconia Single Crystal Growth using Aragonite Calcium Carbonate, *Dongshin University*, Ph. D. Dissertation (2013).
 18. S. W. Park, M. G. Lee and J. W. Park, CO₂ (carbon dioxide) Fixation by Applying New Chemical Absorption–precipitation Methods, *Energy*, **59**, 737–742 (2013).