Research Paper

Evaluation of Accelerated Mineral Carbonation Efficiency Using Industrial By-products and Estimation of Its Domestic Carbon Dioxide Reduction Potential

Sangmin Lee^{1†} · Seong Min Yeon² · Sokhee P. Jung³

¹Department of Environmental Engineering, Kongju National University, 1223-24 Cheonan-Daero, Cheonan 31080, Republic of Korea

²Youngjin Environmental tech, Republic of Korea

³Department of Environment and Energy Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Republic of Korea

(Received October 29, 2021; Revised January 12, 2022; Accepted January 20, 2022)

Objectives : Cement Kiln Dust (CKD), a cement industrial by-product, was used in this study to improve the effectiveness of CO₂ removal and increase the production of precipitate calcium carbonate (PCC) in the accelerated mineral carbonation process, differentiating injection flow rate of alkaline agent into the process. Further, CKD, slag, waste cement powder (WC), coal fly ash (CFA) which are mainly used for mineral carbonation, were also compared for their total CO₂ removal capability by the year.

Methods : The morphology and composition of CKD were analyzed using FE-SEM, EDS and XRD to evaluate its applicability to mineral carbonation, and CKD extract and 1N NaOH were added into the reactor with the flow rate range of 1.1 to 3.0 mL/min for longer reaction time. And DTA was carried out for purity analysis of PCC. Last, for annual CO₂ removal potential evaluation, CKD, slag, WC and CFA was compared based on the result from this and previous researches.

Results : Result showed that 1N NaOH injection at flow rate of 1.1, 2.0, 3.0 mL/min accelerated the CO₂ removal by the 61.7, 77.2, 41.5% and 48.2, 52.2, 54.3 g of PCC was generated respectively. The annual amount of industrial by-product in Korea is 26,664,893 tons/year, 8,000,000 tons/year, 2,531,750 ~ 7,595,250 tons/year and 884,854 tons/year, respectively, in order of Slag, CFA, CKD, waste concrete fine powder (WC). Thus, the annual removal of CO₂ could be estimated in order of CKD > Slag > CFA > WC.

Conclusion : CKD is a fine powder form with a high specific surface area, high calcium content, and high alkalinity. Therefore, CKD is superior to waste concrete or slag in mineral carbonation in removing CO₂ and generating PCC. Considering the annual amount of CO₂ removal when applying industrial by-products to the CCUS process, CKD and slag are considered the most economical mineral carbonation materials.

Keywords : Mineral carbonation, Cement kiln dust, alkali addition, Carbon capture utilization and storage, Precipitated calcium carbonate

The Korean text of this paper can be translated into multiple languages on the website of <http://jksee.or.kr> through Google Translator.

† Corresponding author

E-mail: sangmin@kongju.ac.kr

Tel: +82-41-521-9424 Fax: +82-41-552-0380

© 2022, Korean Society of Environmental Engineers

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

연구논문

산업부산물을 이용한 가속광물탄산화 효율평가 및 국내 이산화탄소감축량 산정

이상민^{1*} · 연성민² · 정석희³

¹공주대학교 환경공학과

²영진환경테크

³전남대학교 환경에너지공학과

목적: 시멘트산업공정 부산물인 CKD를 사용한 가속광물탄산화 공정에서 CO₂ 제거량과 침강성탄산칼슘(Precipitated calcium carbonate, PCC) 생성량을 향상하기 위해, 알칼리제 주입 유속에 따른 CO₂의 제거량과 침강성탄산칼슘(PCC) 발생량을 비교하였다. 그리고 광물탄산화에 쓰일 수 있는 산업부산물인 CKD, 슬래그, 폐콘크리트미분말(Waste cement powder, WC), CFA의 CO₂ 제거능과 PCC 생성능을 비교하였고 이들의 국내 발생량 기준으로 연간 CO₂ 제거 가능량을 평가하였다.

방법: CKD의 광물탄산화 적용성을 평가하기 위해 CKD 미세분말의 미세구조와 성분을 FE-SEM, EDS 및 XRD를 통해 분석하였다. PCC의 성분과 순도분석을 위해 XRD와 DTA 분석을 수행하였다. 이산화탄소의 제거성능을 평가하기 위해 유입가스(5% CO₂)와 CKD 용출액을 이용하여 탄산화 반응을 수행하였다. CO₂ 제거성능을 향상시키기 위해 1N NaOH를 1.1, 2.0, 3.0 mL/min으로 주입 시 CO₂ 제거율과 PCC 생성량을 평가하였다. 본 연구결과와 선행 연구자료를 이용하여 CKD, 슬래그, 폐콘크리트, 및 CFA의 연간 CO₂ 제거 가능량을 산정하였다.

결과 및 토의: CKD 용출액과 알칼리 첨가제를 함께 사용한 경우 1N NaOH의 주입속도를 1.1, 2.0, 3.0 mL/min으로 주입 시, CO₂ 제거율은 각각 61.7, 77.2, 41.5%이었으며, PCC 발생량은 48.2, 52.2, 54.3 g이었다. 광물탄산화를 위한 산업부산물의 국내 발생량은 Slag, CFA, CKD, WC의 순으로 각각 26,664,893톤/년, 8,000,000톤/년, 2,531,750톤/년 그리고 884,854톤/년이고 CO₂의 연간 제거 가능량을 산출하면 CO₂의 연간 제거 가능량은 CKD > Slag > CFA > WC 순으로 산출된다.

결론: CKD는 미분형태로 비표면적이 높고 칼슘함량과 알칼리도가 높으며 광물탄산화에서 폐콘크리트나 슬래그보다 CO₂ 제거와 PCC 생성율이 우수하다. 산업부산물을 탄소포집 및 활용저장(Carbon capture, utilization and storage, CCUS) 공정에 적용 시 연간 CO₂ 제거량을 고려할 때 국내 기준으로 CKD와 슬래그가 가장 경제적인 광물탄산화 재료로 판단된다.

주제어: 광물탄산화, 시멘트킬른더스트, 알칼리주입, 이산화탄소 포집 및 저장기술, 침강성 탄산칼슘

1. 서론

2018년 IPCC special report에서 지구온난화가 최근 10년 동안에 0.2℃ 상승하였고 현재의 온도상승 추세를 유지한다면 2032년에서 2052년 사이에 1.5℃ 상승할 것으로 예측하고 있다. 지난 100년 동안 한국의 평균기온은 1.8℃ 상승했는데 이는 세계평균인 0.8 ~ 1.2℃ 보다 높은 값이다.¹⁾ 2050년까지 탄소중립을 달성하기 위해서 정부는 기후와 에너지 정책의 상생을 도모하고 효과적으로 이산화탄소를 제거하고 부가가치가 큰 부산물을 동시에 생산하여 경제성을 확보할 수 있는 탄소포집 및 활용(carbon capture and utilization, CCU) 기술의 개

발 및 상용화가 시급한 실정이다. CCU 기술은 아민계열의 화학적 흡수제²⁾를 이용하는 화학적 방법, 미세조류의 광합성을 이용하는 생물학적 방법³⁾ 그리고 광물자원을 채굴 분쇄하여 칼슘이나 마그네슘을 용출한 후 탄산화시키는 광물탄산화법으로⁴⁾ 분류할 수 있다.

광물탄산화는 1990년 Seifritz가 “CO₂ binding” 개념을 최초로 언급하였으며 이후 Ca-탄산염 광물과 Mg-탄산염 광물로의 전환을 이용한 CO₂ 고정화에 관한 연구가 진행되었다.⁵⁾ 초기 광물탄산화 연구는 주로 현무암과 같은 감람석, 사문석 및 규회석 등 천연 규산염 광물을 이용하여 진행되었다.⁶⁾ 광물탄산화를 위해서 천연광물에서 칼슘이나 마그네슘을 효율

적으로 용출하기 위해서는 산성 조건이 필요하며 이후 CO₂를 PCC로 전산화하려면 알칼리 조건이 필요하다. 이러한 상반된 pH 환경이 한 공정 속에 포함되어 있는 것은 광물탄산화 반응 속도를 저하시키는 문제를 가지고 있다. 이를 해결하기 위해서 산성추출조건을 다시 알칼리 조건으로 전환해줄 필요가 있으며 다양한 방법을 통해 이를 구현하는 광물탄산화를 가속 광물탄산화라 한다.

현재 광물탄산화 기술 연구가 활발하게 진행되고 있으며 천연광물 대신 페콘크리트^{7,8)} 슬래그^{9,11)} Cement Kiln Dust (CKD)^{12,13)} 및 Coal Fly Ash (CFA)^{14,15)} 등의 산업부산물을 이용한 연구가 진행되었다. 산업부산물의 사용은 재료의 채굴 및 파쇄 비용을 절감할 수 있고 생성된 침강성 탄산칼슘을 건축자재, 제지산업, 및 안료산업 등에 활용할 수 있다는 장점이 있다.

한국지질자원연구원(2009)은 석고, 콘크리트, 슬래그, ALC, 플라이애쉬, 액티노라이트 등의 다양한 원료광물을 이용하여 다양한 방식의 간접탄산화공정을 제시하였고 산업부산물(석고, 슬래그)과 자연산광물(사문석, tremolite)에 대한 탄산화반응을 비교·연구하였다. 석고의 탄산화 반응 시 탄산화율은 94 ~ 97%였고 슬래그의 경우 환원슬래그에서 53 ~ 67%, 고로슬래그에서 33 ~ 42%로 나타났다.¹⁶⁾

페콘크리트의 자원 재순환하는 과정에서 페콘크리트를 파쇄하고 분쇄하는 과정에는 강알칼리성을 띠는 순환골재 미분말이 발생하는데 이를 CKD라 하고 CKD를 재활용 방법들이 연구되고 있지만, 현재까지는 지정폐기물로 분류되어 중화처리를 거쳐 매립 처분되고 있는 실정이다.¹⁷⁾

CCU 기술 적용에 있어서 안정성, 친환경성, 그리고 경제성 핵심 요소가 된다. 광물탄산화는 CO₂를 열역학적으로 안정한 형태인 CaCO₃ 침전물로 전환시키기 때문에 가역적으로 CO₂로 환원되기는 매우 어렵고 지중저장기술에 비해 지진이나 자연재해로 인한 누출에 대한 안정성이 우수하다. 또한 화학용매를 사용하는 화학적 흡수법에 비해 유기용매를 사용하지 않기에 친환경성이 크다. 그러나 현재 CO₂ 배출권 거래에서 CO₂ 1톤당 배출권 가격은 2019년 기준 국내가 4만원이고 EU의 경우 €63로서 8.6만원에 해당한다. 현재까지는 배출권거래가 격보다 저렴하게 광물탄산화를 수행하기는 어렵지만 세계적으로 탄소중립의 물결과 더불어 배출권거래가격 추이가 €80 (11만원)을 상회할 것으로 판단되며 이 시점 이후 광물탄산화의 경제성은 적용 가능한 수준으로 전환되기 시작할 것이다.

본 연구에서는 CKD를 이용한 광물탄산화공정에서 CO₂ 제거량과 PCC 생성량을 제고하기 위해 알칼리제 첨가와 유속에 따른 CO₂의 제거량과 PCC 발생량을 비교하였고 광물탄산화에 적용 시 경제성이 뛰어난 산업부산물인 CKD, 슬래그, 페콘크리트 미분말, 그리고 CFA의 국내 발생량을 기준으로 CO₂ 제거 가능량을 비교·평가하였다.

2. 연구방법 및 재료

2.1. CKD 발생과 광물탄산화

시멘트를 구성하는 원료는 석회질, 점토질 등의 광물로서 시멘트의 주성분을 이루며 화학적 성분으로 CaO, SiO₂, Al₂O₃, 및 Fe₂O₃로 구성되어 있다. 석회석이 1400 ~ 1500℃에서 소성과정을 통해 클링커가 생성되며 클링커는 C₃S (3CaO·SiO₂), β-C₂S (2CaO·SiO₂), C₃A (3CaO·Al₂O₃), 및 C₄AF (4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃)로 표현된다. CKD는 시멘트 소성로 배기가스에서 제거되는 미분형태의 고알칼리성 폐기물이다. CKD의 많은 부분이 미 반응 원료이기 때문에, 일부 CKD는 생산 공정으로 재사용되며 생산 공정으로 반환되지 않은 CKD는 폐기물로서 매립 처분된다.

본 실험에서 사용된 CKD는 강원 삼척시에 위치한 “S 시멘트”의 시멘트 제조공정에서 석회석 원료분쇄 공정의 비산 분진과 분쇄 원료가 킬른에 투입되기 전 예열기 상부에서 약 550℃ 정도의 비교적 낮은 온도로 가열하여 발생된 가스를 집진기에 의하여 포집한 미세 입자이며 본 실험에 사용한 CKD의 평균입도는 5 μm이고 최소크기는 0.3 μm 최대크기는 50 μm로 나타났다.

2.2. CKD의 칼슘이온 추출효율

CKD를 160 g/L 농도로 수돗물에 혼합하여 용매의 농도가 1N HCl가 되도록 HCl을 첨가하여 30분간 교반상태에서 Ca²⁺을 추출 후 여과 후 여액을 광물탄산화 반응에 사용하였다.

CKD의 칼슘이온 추출 효율(X_{ca})는 식 (1)와 같이 정의된다.

$$X_{ca} (\%) = \frac{W_{ca_extract} \times 100}{W_{ca_total}} \quad (1)$$

여기서, W_{ca_extract}는 추출용액에 포함되어 있는 칼슘이온의 무게(g)이고 W_{ca_total}는 본 실험에서 CKD로부터 추출한 칼슘이온의 총량이다.

$$W_{ca_total} = \frac{C_{ca_CKD} (\%)}{100} \times W_{CKD} \quad (2)$$

W_{CKD}는 용출시험에 사용된 CKD의 무게(g)이고 C_{ca_CKD} (%)는 CKD에 함유되어 있는 칼슘의 함량이다.

2.3. FE-SEM, EDS, XRD 및 DTA 분석

CKD의 모양과 구성 원소를 측정하기 위해 FE-SEM (MIRA LMH, TESCAN, Czech)을 이용하여 분석하였다. SEM은 관찰하고자 하는 물체의 표면으로 전자빔을 쏜 다음, 표면에서 반사되어 돌아오는 전자빔을 통해 얻은 이미지를 컴퓨터로 재구성하여 물체(시료)의 표면을 3D로 보여주는 것으로 CKD의 모양을 확인하였다. EDS (X-flash4010, BRUKER, USA)로

Fig. 1. A schematic diagram of cement industry process and mineral carbonation mechanism.

CKD의 원소분석까지 진행하였다. 또한 침전된 탄산칼슘의 순도를 확인하기 위해 시차 열분석인 DTA (TA Instruments 社) 분석을 수행하였고 XRD (Rugaku 社)는 시료에 X선을 조사하여 원자 주위에 있는 전자에 의해 산란 및 간섭 결과 일어나는 회절을 해석하여 PCC의 구성성분 및 결정성 등을 알 수 있다.

2.4. Lab-scale 가속광물탄산화 공정

2.4.1. 가속광물탄산화 공정

실험실 규모의 간접탄산화를 진행하기 위해서 광물탄산화 반응기를 **Fig. 1**과 같이 설계 제작하였다. 공기와 CO₂를 MFC (Mass Flow Controller)로 혼합하여 5% CO₂를 광물탄산화 반응기로 유입시키고 광물탄산화 반응기로 유입된 5% CO₂ 가스는 CKD 용출액과 탄산화반응이 이루어진다. 광물탄산화 반응 진행 중 pH 변화를 관찰하기 위해 반응기에 pH 센서를 설치하였다. 반응기로부터 배출되는 CO₂ 가스는 CO₂ 센서로 유입되고 DAQ system을 통해 실시간으로 데이터를 저장한

Fig. 2. An experimental schematic diagram of lab-scale indirect mineral carbonation process.

다. CO₂ 유입관을 통해 유입된 5% CO₂ 가스는 그 관에 연결된 디퓨저를 통과하면서 작은 버블로 분산되고 분산된 작은 5% CO₂ 가스 버블은 반응기 안의 CKD 용출액과 접촉하면서 수면으로 상승하게 되고 수면 밖으로 배출된 가스는 가스유출구로 나가 CO₂ 센서로 이동하게 된다.

광물탄산화 공정은 CKD 용출액에 CO₂ 가스를 400 mL/min으로 주입하여 CO₂의 배출농도가 유입농도와 동일하게 될 때까지 탄산화 반응을 진행하였고 CKD 용출액에 1N NaOH를 각각 1.1 mL/min, 2.0 mL/min, 3.0 mL/min으로 주입시켜 NaOH 주입속도에 따른 CO₂ 제거량과 PCC 생성량을 측정하였다.

2.4.2. 이산화탄소 제거량 및 제거율 산정

CO₂ 제거량은 광물탄산화 반응기로 공급된 CO₂ 유량에 CO₂ 포집율을 곱해서 계산하였다. 여기서 CO₂ 공급량은 CO₂ 배출농도 곡선에서 CO₂ 유량에 총 반응시간을 곱해 산정한 면적으로 CO₂ 유입부피를 구한 후 이를 질량으로 환산하여 CO₂ 공급량(g)을 구했다. 여기에 CO₂ 배출농도 곡선에서 공급된 CO₂ 농도(%)에 총반응시간을 곱하여 나온 사각형의 면적에서 CO₂ 배출농도 곡선 아래부분의 면적을 sigma plot 적분 함수를 이용하여 산정한 후 이를 빼주면 CO₂ 배출농도 곡선

(a) PSA analysis

(b) FE-SEM (10000 x)

Fig. 3. Particle size distribution and FE-SEM image of CKD for mineral carbonation.

윗부분의 면적이 나오는데 이를 위 사각형의 면적으로 나눈값을 CO_2 제거율로 정의하여 산출하였다.

$$\begin{aligned} & \text{CO}_2 \text{ 고정량} \\ &= \text{CO}_2 \text{ 공급량} \left(\frac{L}{22.4L} \frac{1 \text{ mol}}{\text{mol}} \frac{44 \text{ g}}{\text{mol}} \right) \times \text{CO}_2 \text{ 포집율}(\%) \\ &= \text{CO}_2 \text{ 유량} \times \text{반응시간} \times \\ & \quad \frac{\text{최종배출평형농도} \times \text{반응시간} - \text{CO}_2 \text{ 배출곡선의 적분값}}{\text{최종배출평형농도} \times \text{반응시간}} \end{aligned}$$

3. 연구결과

3.1. CKD의 물리화학적 특성

CKD 입자의 입도 분석결과 최소입도는 $182 \mu\text{m}$, 최대입도는 $1,379 \mu\text{m}$, 중앙값은 $520 \mu\text{m}$, 평균입도는 $513 \mu\text{m}$ 이다. 입경중 가장 많은 비율을 차지하는 것은 $599 \mu\text{m}$ 의 입자로서 14.712%의 비율로 CKD의 입도 분포 중 가장 많은 비율을 차지하는 것을 알 수 있다.

3.2 간접광물탄산화를 위한 CKD의 Ca^{2+} 용출특성

3.2.1. 용출용매 농도에 따른 CKD의 Ca^{2+} 용출 특성

Fig. 4는 HCl 무기용매를 농도별로 적용하여 CKD 분말에서 해리된 Ca^{2+} 농도를 나타낸 것이다. CKD는 HCl 용매의 농도가 증가함에 따라 Ca^{2+} 의 농도가 선형적으로 증가하는 경향을 나타냈고 $R^2=0.992$ 로 매우 높은 상관성을 보여주었다. 2.0 M HCl 용매로 30분간 CKD를 용출할 때 23.7 g/L의 Ca^{2+} 농도를 나타냈다.

Fig. 5는 CKD를 30분간 용출한 후 남아있는 CKD 잔류물을 동일한 조건에서(1.0N HCl, 30 min 용출, 상온) 용출을 반복하여 추가로 용출할 수 있는 Ca^{2+} 의 최대량을 평가하기 위해 진행한 결과이다. 1차 용출 시 Ca^{2+} 농도는 19,700 mg/L를 나타냈고 30분 용출 시점에서 평형 pH는 12를 나타내었다. 이는 1차 용출시에는 투입한 CKD (160 g/L)의 알칼리도가 충

Fig. 4. The calcium ion extraction with HCl molar concentration.

Fig. 5. A behaviour of calcium extraction with extraction cycles.

분히 존재하기 때문에 1N HCl을 투입한 직후 용매의 pH가 잠시 하락하지만 곧 강알칼리성 평형 pH로 회복하기 때문이다. 2차 용출 시 용출된 Ca^{2+} 농도는 39,500 mg/L로 상승하였고 이때의 평형 pH는 4로 수렴하였다. 2차에서 평형 pH가 약산성으로 감소한 이유는 CKD 분말이 1차 용출에서 알칼리도가 우선적으로 소모되었기 때문에 잔류 알칼리도가 1N HCl과의 중화반응으로 발생한 결과이다. 3차 용출 시에는 용매의 평형 pH는 0.5 정도의 강산성으로 수렴하였고 용출된 Ca^{2+} 농도는 3,600 mg/L였다. 이는 3차에서는 알칼리도가 거의 남아 있지 않고 잔류 Ca^{2+} 함량도 적기 때문에 남은 고형물의 모두 해리됨에도 불구하고 용출 Ca^{2+} 농도가 2차에 비해 크게 작은 농도를 나타내었다.

3.2.2. CKD 용출 잔류물의 Ca^{2+} 재 용출특성

Fig. 6은 1N HCl 무기 용매로 CKD를 용출하기 전후 이미지를 FE-SEM으로 30,000배의 배율로 촬영한 것이다. 용출 전 CKD는 육각 판상구조 형상이 뚜렷하게 나타났으나 용출 후 CKD는 표면에 존재하였던 판상 결정구조가 많이 사라지고 내부에 일부 발견되었다. 잔류물의 표면은 불규칙한 형태로 해리된 모습을 보여주고 있다.

Table 1는 EDS를 통해 분석한 용출 전후 CKD의 표면분석을 통한 성분을 나타낸 것이다. 주성분 원소로는 칼슘과 산소로 나타났고 염소 성분도 14.69%까지 나타났다. 칼슘과 산소는 CaO를 구성하는 원소로 판단되며 염소이온은 시멘트 소성로의 보조연료로 사용되는 페플라스틱에서 기인한 것으로 판단된다. 일반적으로 시멘트 제조공정에서 발생 CKD의 1/2 정도는 시멘트 원료로서 재활용되고 나머지는 매립 등의 방법을 처분하고 있는 실정이다. 생활폐기물의 증가와 가용 매립장의 감소로 인해 폐기물의 처분에 대해 지자체에서 크게 고민하고 있으며 대안으로써 시멘트 생산 공정의 소성로(Kiln) 보조 연료로 페플라스틱을 연료화 하여 사용하려는 시도가 늘어나고 있다. 시멘트 소성로의 보조연료로 페플라스틱의 사용량이 증가하게 되면 CKD의 염소 함량은 더욱 증가하게 되고 이는

Fig. 6. A comparison of FE-SEM images of CKD (30000X). [Left: Before elution of CKD with HCl, Right: After elution of CKD with HCl]

Table 1. Surface analysis of CKD before and after elution using EDS.

Element of CKD	Before elution	First elution
	Norm (wt, %)	Norm (wt, %)
C	5.29	5.90
O	25.93	40.37
F	1.12	-
Na	0.79	-
Mg	0.91	1.62
Al	1.85	2.53
Si	1.59	3.84
S	1.39	0.90
Cl	14.69	3.77
K	17.21	0.62
Ca	28.43	38.31
Fe	0.80	2.01
Total	100	100

시멘트 생산을 위한 재활용에 적합하지 않게 되기에 CKD는 처분해야 할 폐기물로 발생량이 늘어날 것이다.

EDS로 CKD의 용출 전과 후의 성분을 분석한 결과 성분 구성비는 용출 전 O는 41.14%, Ca은 18.01%, C는 11.19%, K은 11.18% 순이다. 용출 후 O는 56.62%, Ca은 28.45%, C는 11.03%, Si은 3.07% 순이다.

Table 1에서 EDS를 이용하여 CKD의 성분분석을 할 때 1차 용출 후 잔류고형물의 Ca 함량이 높아진 이유는 CKD 입자를 구성하는 원소 성분이 입자 표면과 내부까지 성분의 분포가 균질하지 않음을 의미한다. 용출 전 Ca와 Si, 그리고 O의 함량이 용출 후보다 낮고 Cl와 K 함량이 용출 후보다 높게 나온 것은 SiO₂나 CaO 분포가 Cl이나 K보다 내부에 높은 함량으로 존재한다고 판단된다. 이러한 추론을 보충하는 사실은 다음과 같다. CKD 발생은 시멘트킬른에 석회석과 보조연료로서 산

Table 2. Comparison of the amount of extracted Ca²⁺ and calcium content in CKD.

Items	Unit	Value	
CKD	mg/L	160,000	
Ca ²⁺ (by EDS)	%	28.4	38.3
Ca ²⁺ _{max}		45,440	61,280
1st Ca ²⁺ _{extract} with virgin CKD		19,700	
2nd Ca ²⁺ _{extract} with residue	mg/L	39,500	
3rd Ca ²⁺ _{extract} with residue		3,600	
sub total Ca ²⁺		62,800	
Ca ²⁺ _{ext} / Ca ²⁺ _{max} ratio	%	138.2	102.5
HCl addition	N/cycle	1	

업부산물과 생활폐기물이 함께 소각되며, 산업폐기물 중 염소 화합물이 소각되면서 시멘트 및 분진에 포함되는데 제조공정에서 염화칼륨이 생성시멘트의 표면쪽에 주로 포함될 확률이 높게 되기 때문으로 판단된다.

Table 2는 CKD 분말을 1N HCl로 3차례 용출을 하여 완전 해리시켰을 때 용출 단계별로 해리된 Ca²⁺ 농도와 용출 전 총 Ca²⁺ 질량과 EDS 분석 결과 Ca²⁺ 함량과 비교한 결과이다. EDS 분석 결과 CKD의 Ca²⁺ 함량은 28.4 ~ 38.3%이고 실험에 사용된 CKD는 160 g/L이므로 CKD 내 총 Ca²⁺ 함유량은 45,440 ~ 61,280 mg Ca²⁺이다. 3차례의 용출을 통해 발생한 Ca²⁺ 농도는 19,700, 39,500, 그리고 3,600 mg Ca²⁺/L이므로 3차에 걸쳐 CKD가 완전 해리되었을 때 발생하는 총 Ca²⁺량은 62,800 mg Ca²⁺이다. 따라서 3차에 걸쳐 완전 해리시킨 CKD로부터 발생한 Ca²⁺의 질량과 성분분석을 통해 제시된 Ca²⁺질량은 거의 일치하는 칼슘 물질 수지를 나타내고 있다. 일반적으로 광물탄산화를 할 때 직접탄산화의 경우 1차 반응 후 잔류물을 폐기하고 간접 탄산화의 경우도 1차 용출 후 잔류물을 폐기하는 경우가 많다. 본 연구 결과에 의하면 투입되는 무기 용매와 생성되는 칼슘이온의 양을 고려할 때 CKD

Table 3. Comparison of mineral carbonation according to NaOH flow rates.

Items	Conditions	1N NaOH (1.1 mL/min)	1N NaOH (2.0 mL/min)	1N NaOH (3.0 mL/min)
Saturation time (h)		17.25	45.15	136.33
CO ₂ -inf. (%)		5.01	4.99	5.05
Initial pH		11.83	12.29	12.81
CO ₂ removal (%)		61.69	77.18	41.47
CO ₂ removal (mol)		0.49	1.65	6.47
Produced PCC (g)		48.18	52.16	54.28
Produced PCC (mol)		0.48	0.52	0.54
non-PCC (mol)		0.01	1.13	5.93

미분의 경우 2차까지 재용출을 하는 것이 CKD의 활용을 극대화하고 폐기물 발생량을 줄여 친환경적인 공정에 더 가깝게 접근할 수 있다고 판단된다.

3.3. NaOH 알칼리 첨가제 주입 유속이 간접 광물 탄산화에 미치는 영향

Fig. 7과 Table 3은 NaOH 알칼리 첨가제의 주입속도에 따른 광물탄산화 거동과 PCC 생성특성을 비교한 것이다. CO₂ 주입 농도를 5%로 고정하고 알칼리 첨가제의 유속은 1.1 mL/min, 2.0 mL/min, 3.0 mL/min으로 각각 설정하였다. 1.1 mL/min에서는 CO₂ 제거율이 61.69% 발생 PCC는 48.18 g이 나왔다. 2.0 mL/min에서는 CO₂ 제거율이 77.18% 발생 PCC는 52.16 g이 나왔다. 3.0 mL/min에서는 CO₂ 제거율이 41.47% 발생 PCC는 54.28 g이 나왔다.

1N NaOH 주입속도에 따른 CO₂ 제거량은 유입속도 순으로 0.49, 1.65, 6.47 mol CO₂로 나타나서 주입속도의 증가에 따라 CO₂ 제거량이 비례 증가함을 보여주고 있으나 PCC 생성량은 유입속도별로 0.48, 0.52, 0.54 mol로서 NaOH 주입속도가 큰 영향은 미치지 않았다. 이는 PCC의 형성이 활발하게 일어나

Fig. 7. The effect of NaOH alkali addition speed on mineral carbonation.

는 pH 영역은 11 이상에서 발생하므로 pH 조건은 제한인자가 아니지만 PCC 형성에 필요한 Ca²⁺의 잔류량이 제한인자로 발생하였기 때문이다. non-PCC는 총 CO₂ 제거량 중 PCC로 기인하지 않고 제거된 양을 의미하는 것으로 “CO₂ removal (mol)-Produced PCC (mol)”으로 산정한 것이고 이는 이산화탄소가 탄산이나 중탄산의 형태로 액상으로 포집된 것으로 제거된 되었지만 열역학적으로 충분히 안정하지 않기 때문에 pH조건에 따라 다시 방출될 위험이 존재하는 부분이다.

3.4. PCC의 DTA 분석결과

광물탄산화 반응결과 생성된 PCC를 여과 및 건조 시켜 DTA를 온도범위 0 ~ 1,000 °C에서 실시하였다. 그 결과 PCC의 무게는 초기 100%에서 55%로 감소하였고 100% CaCO₃ 중 44%의 CO₂가 열분해로 인해 제거된다고 가정하였을 때 56%가 남으므로 PCC의 순도는 100%에 가까울 것으로 판단된다.

3.5. 산업부산물 재료별 광물탄산화 효율 및 적용성 비교

Table 4는 다양한 산업부산물의 화학적 조성과 산업부산물 종류별 CO₂ 제거량 그리고 PCC 생성량을 비교 분석한 것이다. CKD와 페콘크리트 미분말의 조성은 본 연구에서 XRD를 통해 분석한 결과이고 슬래그와 CFA는 Han (2011)의 문헌을 참조한 것이다. 광물탄산화에서 이산화탄소 제거에 사용되는 이온은 Ca²⁺이나 Mg²⁺이다. Ca²⁺ 이온이 포함된 CaO성분을 비교하면 CKD와 슬래그가 40 ~ 44% 정도의 높은 함량을 가지고 있고 페콘크리트 미분말의 경우 37%로 두 번째로 높은 함량을 나타내고 있어 광물탄산화에 적용하기에 적합한 물질로 판단된다.

산업부산물 종류별 단위 CO₂ 제거량 및 PCC 발생량은 선행 연구 조건마다 온도 및 압력 등의 실험조건이 상이하기에 제거량 및 발생량이 변동폭을 가질 수 있지만, 산업부산물을 광물탄산화에 적용할 때 CO₂를 제거량 및 PCC 발생량에 대한 통찰을 제공할 수 있다.

제철소에서 발생하는 슬래그는 크게 고로슬래그와 제강슬래그로 분류되고 이들의 연간 국내 발생량은 2020년 기준 26,664,893톤/년이고 발생슬래그는 시멘트 원료로 56.6%, 도로 및 성복토용으로 31.5% 재활용하고 있다.²¹⁾ 제철슬래그는 재활용성이 매우 높은 특성을 나타내고 있지만 시멘트 원로나 성복토용 같은 저부가가치 용도로 대부분 사용되기 때문에 광물탄산화 재료로 전환 시 소요 비용이 저렴하고 강알카리성의 화학적 특성과 구성 성분 중 CaO가 약 40% 내외를 차지하고 있어 광물탄산화를 위한 원료물질로써 매우 좋은 특성을 가지고 있다. Table 4에 의하면 슬래그를 이용한 광물탄산화물의 CO₂ 제거 가능량은 25 ~ 227 kg/톤 슬래그 범위로 분포하고 이중 BFS에 의한 광물 탄산화는 227 kg CO₂/톤 BFS이고, 56 kg PCC/톤 BFS를 생성했다.¹⁴⁾ Ghacham¹¹⁾은 또한 1.1

Table 4. Comparison of production and content of alkali metals in the various industrial by-products.

Industrial by-products		Content of alkali metal (%)		CO ₂ removal (Kg CO ₂ /t SM)	PCC production (Kg PCC/t SM)
		CaO	MgO		
Slag	BF-slag	40.0 ¹⁴⁾	8.6 ¹⁴⁾	52 (EAF) ¹⁷⁾	56 kg PCC/t BFS ¹⁸⁾
	Convert slag	41.5 ¹⁴⁾	6.5 ¹⁴⁾	227 (BFS) ¹⁸⁾	
				25-98 (Slag) ¹⁹⁾	
Waste concrete powder		37*	1.5*	40-120 ²⁰⁾	68-204 ²⁰⁾
Coal fly ash		7.5 ¹⁴⁾	1.7 ¹⁴⁾	31.1 ¹⁵⁾	170 ¹⁵⁾
Cement Kiln Dust		43.9*	0.7*	450*	340*

* In this study

MPa 조건에서 EAF 슬래그 톤당 52 kg의 CO₂가 제거되었다고 보고했다. 국내 슬래그 발생량인 26,664,893톤/년을 적용하면²¹⁾ 국내 슬래그를 전량 광물탄산화에 사용한다고 볼 때 제거 가능한 CO₂의 총량은 666,622 ~ 2,616,160톤CO₂/년으로 산정된다.

통계청 자료에 의하면 국내 시멘트 생산량은 2019년 기준 연간 50,635,000톤이고, 폐콘크리트 발생량은 44,242,695톤/년이다.²²⁾ Jo (2016) 등에 의하면 폐콘크리트에서 순환골재를 재활용할 때 발생하는 미분말은 폐콘크리트 발생량의 약 2% 전후의 비율로 발생한다고 한다.²³⁾ 2019년 폐콘크리트 발생량인 44,242,695톤/년 중 순환골재를 제외하고 광물탄산화에 이용될 수 있는 폐콘크리트 미분말은 884,854톤/년이 된다.

Table 4에 의하면 폐콘크리트에 의한 CO₂ 제거 가능량은 40 ~ 120 kg CO₂/ton WC의 범위와 68 ~ 204 kg PCC/ton WC의 PCC 생성을 보고하였다.²⁰⁾ 이를 국내 폐콘크리트 미분말 발생량을 적용하여 계산하면 연간 CO₂ 제거 가능량은 35,394 ~ 106,182톤CO₂/년에 해당된다. 폐콘크리트의 발생량과 이로 인한 CO₂ 저감량에 대한 보고는 문헌에 따라 차이가 있는데 이는 폐콘크리트 발생량을 순환골재를 포함시켜 산정하는 경우와 순환골재를 제외하고 미분말로 평가하는가에 따라 발생량의 차이가 발생하기 때문이다. 순환골재는 자갈과 같은 재료이기 때문에 광물탄산화에 적용하기에는 성분상 무리가 있다. 따라서 엄밀하게 평가한다면 순환골재를 제외한 방식의 산정방법이 광물탄산화 재료로서 현실적으로 타당하다고 판단된다.

CFA, 또는 석탄 연소 생산물(CCRs)은 석탄 연소 보일러에서 배출되는 연소 연료의 미세한 미립자로 구성된 석탄 연소 물질이다. CFA의 CO₂ 제거 가능량 및 PCC 생성량은 31.1 kg CO₂/ton CFA⁷⁾ 및 170 kg PCC/ton CFA.¹⁵⁾ 이를 국내 CFA 발생량인 8,000,000톤/년을 적용하여²⁴⁾ 연간 CO₂ 제거 가능량을 계산하면 240,000톤 CO₂/년에 해당된다. CKD는 시멘트 생산량의 5 ~ 15% 비율로 발생하므로 2019년 기준 시멘트 발생량은 50,635,000톤/년이므로 CKD 발생량은 2,531,750톤/년에서 7,595,250톤/년으로 추산할 수 있다. 이를 **Table 4**의 단위 CKD당 CO₂ 제거량을 곱해 CKD에 의한 연간

CO₂ 제거량을 1,139,288 ~ 3,417,863톤/년으로 추산된다.

광물탄산화 재료로서 적용이 유망한 4가지 산업폐기물의 연간 CO₂ 제거 가능량을 평가하기 위해 산업폐기물의 국내 발생량을 조사한 결과 산업부산물의 단위 질량당 CO₂ 제거 가능량은 CKD > Slag > WC > CFA 순으로 나타났다. 이는 광물탄산화 효율이 재료의 Ca²⁺ 및 Mg²⁺ 함량과 알카리도의 이변수 함수이기 때문이고 이러한 측면에서 CKD와 Slag가 광물탄산화에 유리한 특성을 가지고 있고 특히 CKD는 입도가 작은 미립자 형태로 발생하고 높은 비표면적을 가지고 있는 장점이 있고 Slag의 경우는 반응속도를 증진시키기 위해서는 미분형태로 분쇄하는 작업이 추가된다는 단점이 있다. 국내 산업부산물의 연간 발생량은 Slag > CFA > CKD > WC 순으로 발생된다. **Table 4**에서 제시한 산업폐기물 톤당 이산화탄소 제거량 단위를 곱해 연간 CO₂ 제거 가능량을 산출한 결과 CO₂의 연간 제거 가능량은 CKD > Slag > CFA > WC 순으로 높게 평가되었다.

4. 결론

1. 광물탄산화의 원료 물질로서 시멘트 산업의 부산물인 CKD는 높은 알카리도와 작은 입도 특성으로 인해 빠른 반응속도와 높은 Ca²⁺ 용출특성을 나타내고 HCl 무기용매의 농도에 따라 Ca²⁺의 용출 농도가 선형적으로 증가하는 경향을 나타냈고 R²=0.992였고, 2.0 M HCl로 30분간 CKD를 용출할 때 23.68 g Ca²⁺/L의 농도를 나타냈다.

2. CKD의 칼슘용출 시 발생하는 잔류물의 경우 재용출을 통해 추가적인 Ca²⁺을 얻을 수 있었고 CKD의 경제성을 최대화하고 폐기물 발생량을 줄이기 위해 2회 재용출을 하는 것이 높은 가성비를 나타냈다.

3. CO₂ 제거량 및 효율을 향상시키기 위해 첨가제로 1N NaOH를 유입속도별로 1.1, 2.0, 3.0 mL/min으로 주입 시 각각의 경우 CO₂ 제거율은 61.69, 77.18, 그리고 41.47%를 나타냈으며 48.19, 52.16, 그리고 54.28 g의 PCC가 발생하였다.

4. PCC 생성 물질량은 유입속도별로 0.48, 0.52, 0.54 mol로서 NaOH 주입속도가 큰 영향을 미치지 않았다. 이는 용액속

에 PCC 형성에 필요한 Ca^{2+} 이 소진되어 잔류량이 제한인자로 작용한 것으로 판단된다. 그리고 PCC를 DTA 분석한 결과 침전물의 CaCO_3 순도는 거의 100%에 가까운 고순도를 나타내었다.

5. 산업부산물의 국내 연간 발생량은 $\text{Slag} > \text{CFA} > \text{CKD} > \text{WC}$ 순이고 이에 산업부산물의 톤당 이산화탄소 제거량 단위를 곱해 연간 CO_2 제거 가능량을 산출한 결과 국내기준으로 CO_2 의 연간 제거 가능량은 $\text{CKD} > \text{Slag} > \text{CFA} > \text{WC}$ 순으로 높게 평가되었다.

Acknowledgement

이 논문은 2020년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2020R111A3A04037029). 또한, 2020년 공주대학교 학술연구지원사업의 연구지원에 의하여 연구되었음.

References

1. M. R. Allen, O. P. Dube, W. Solecki, F. Aragón-Durand, W. Cramer, S. Humphreys, M. Kainuma, J. Kala, N. Mahowald, Y. Mulugetta, R. Perez, M. Wairiu, K. Zickfeld, IPCC SPECIAL REPORT: Global Warming of 1.5°C, <https://www.ipcc.ch/sr15/chapter/chapter-1/>(2018).
2. S. Park, K. Song, H. Jo, Laboratory-scale experiment on a novel mineralization-based method of CO_2 capture using alkaline solution, *Energy*, 124, 589-598(2017).
3. H-M. Oh, C-Y. Ahn, CO_2 fixation and biodiesel production using microalgae, *KIC News*, 12, 1-9(2009).
4. A-H. A. Park, R. Jadhav, L-S. Fan, CO_2 Mineral Sequestration: Chemically Enhanced Aqueous Carbonation of Serpentine, *Can J. Chem. Eng.*, 81, 885-890(2003).
5. W. Seifritz, CO_2 disposal by means of silicates, *Nature*, 345, 486-486(1990).
6. S. C. Chae, J. Y. Nam, K. Ryu, Mineral Carbonation as a sequestration method of CO_2 : Review, *J. Geol. Soc. Korea*, 45, 527-555(2009).
7. H-J. Ho, A. Iizuka, E. Shibata, H. Tomita, K. Takano, T. Endo, Utilization of CO_2 in direct aqueous carbonation of concrete fines generated from aggregate recycling: Influences of the solid - liquid ratio and CO_2 concentration, *J. Clean Prod.*, 312, 127832(2021).
8. S. Lee, Y. J. Kim, J. M. Kim, C. H. Lee, J. K. Jeon, Effect of pH Adjusting Contactor on Indirect Carbonation Efficiency Using Waste Concrete, *J. Korean Soc. Urban Env.*, 17, 65-75(2017).
9. R. Baciocchi, G. Costa, A. Poletti, R. Pomi, Influence of particle size on the carbonation of stainless steel slag for CO_2 storage, *Energy Procedia*, 1, 4859-4866(2009).
10. E-E. Chang, S-Y. Pan, Y-H. Chen, H-W. Chu, C-F. Wang, P-C. Chiang, CO_2 sequestration by carbonation of steelmaking slags in an autoclave reactor, *J. Hazard. Mater.*, 195, 107-114(2011).
11. A. B. Ghacham, L-C. Pasquier, E. Cecchi, J-F. Blais, G. Mercier, CO_2 sequestration by mineral carbonation of steel slags under ambient temperature: parameters influence, and optimization, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 23, 635-646(2016).
12. S. Lee, Y. Kim, C. Choi, J. Lee, Characteristics of CO_2 sequestration in indirect mineral carbonation (IMC) using cement kiln dust (CKD), *J. Korean Soc. Urban Env.*, 18, 303-310(2018).
13. M-J. Kim, S. Y. Pak, D. Kim, S. Jung, Optimum conditions for extracting Ca from CKD to store CO_2 through indirect mineral carbonation, *KSCE J. Civ. Eng.*, 21, 629-635(2017).
14. S-J. Han, H. J. Im, J-H. Wee, Leaching and indirect mineral carbonation performance of coal fly ash-water solution system, *Appl. Energy*, 142, 274-282(2015).
15. G. Montes-Hernandez, R. Pérez-López, F. Renard, J. M. Nieto, L. Charlet, Mineral sequestration of CO_2 by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash, *J. Hazard. Mater.*, 161, 1347-1354(2009).
16. Z. T. Yao, X. S. Ji, P. K. Sarker, J. H. Tang, L. Q. Ge, M. S. Xi, Y. Q. Xi, A comprehensive review on the applications of coal fly ash, *Earth-Science Review*, 141, 105-121(2015).
17. H. Konno, Y. Nanri, M. Kitamura, Effect of NaOH on aragonite precipitation in batch and continuous crystallization in causticizing reaction, *Powder Technol.*, 129, 15-21(2003).
18. M. Mun, H. Cho, Mineral carbonation for carbon sequestration with Industrial Waste, *Energy Procedia*, 37, 6999-7005(2013).
19. M. Garside, Cement production global 2020 Statista, <https://www.statista.com>, September(2021).
20. USGS, Mineral Commodity Summaries 2020. US Geol Surv., <https://pubs.usgs.gov>, January(2020).
21. Korean Iron and Steel Association, <https://www.kosa.or.kr>, September(2021).
22. KOSIS, Korean statistical information service, <https://kosis.kr/index/index.do>, September(2021).
23. M-K. Jo, D-G. Kim, Guidelines of recycled aggregates powder for recycling of construction wastes, *Mag. RCR*, 11, 26-29(2016).
24. D. S. Kim, G. S. Han, D-K. Lee, D-S. Kim, G. S. Han, D-K. Lee, Recycling of useful materials from fly ash of coal-fired power plant, *Clean Technol.*, 25, 179-188(2019).

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Authors and Contribution Statement

Sangmin Lee

Department of Environmental Engineering, Kongju National University, Professor, Conceptualization, Methodology, Writing - original draft, Writing review and editing: [ORCID](#) 0000-0003-3284-8754

Seong Min Yeon

Youngjin Environmental tech., Staff Visualization, Writing - original draft [ORCID](#) 0000-0002-8425-4539

Sokhee P. Jung

Department of Environment and Energy Engineering, Chonnam National University, Professor, Writing - review and editing, [ORCID](#) 0000-0002-3566-5649