

페로니켈 슬래그로 부터 제조된 Mg(OH)₂를 이용한 CO₂ 고정화

송호양, 서종범[†], 강성규[‡], 김인득[§], 최봉욱, 오광중*

부산대학교 사회환경시스템공학과
609-735 부산광역시 금정구 장전동 산30

[†]현대제철(주) 기술연구소
343-711 충남 당진 송악읍 고대리 167-32

[‡]백구엔지니어링(주) 환경R&D 부서
440-803 경기 수원시 장안구 송죽동

[§]부산광역시 연제구청 환경위생과
611-703 부산광역시 연제구 연제로 2

(2014년 1월 24일 접수; 2014년 3월 17일 수정본 접수; 2014년 3월 21일 채택)

CO₂ Fixation by Magnesium Hydroxide from Ferro-Nickel Slag

Hao-Yang Song, Jong-Beom Seo[†], Seong-Kuy Kang[‡]
In-Deuk Kim[§], Bong-Wook Choi, and Kwang-Joong Oh*

Department of Civil and Environmental Engineering, Pusan National University
San 30 Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 605-735, Korea

[†]Technical Research Center, Hyundai Steel company
167-32 Kodaeri, Songak-eup, Dangin-si, Chungnam, Korea

[‡]Department of Environmental R&D, BK Environmental Construction
Songjuk-dong, Jangan-gu, Suwon-si, Gyeonggi 440-803, Korea

[§]Busan Metropolitan City Yeonjegu Environment & Sanitation division
2 Yeonje-ro, Yeonje-gu, Busan 611-703, Korea

(Received for review January 24, 2014; Revision received March 17, 2014; Accepted March 21, 2014)

요 약

본 논문은 페로니켈 슬래그를 이용하여 간접적으로 CO₂를 고정화시키는 기술에 대한 연구를 하였으며, 효율적으로 Mg를 추출하여 제조된 Mg(OH)₂의 CO₂ 고정화 최적 조건을 제시하고자 하였다. 실험 결과, 최적의 추출조건은 1 M H₂SO₄, 반응 온도 333 K이었으며, 용출액에 NaOH를 첨가하여 pH값을 8까지 높일 경우, 침전물은 Fe₂O₃로 확인되었다. 또한 pH 값이 11 까지 높아질 때, 그 성분은 Mg(OH)₂로 나타났다. 이렇게 제조된 Mg(OH)₂ slurry 용액을 CO₂ 고정화실험에서 준 2차 탄산화 반응 모델을 통해 적용한 결과, 반응온도 및 초기 CO₂분압에 따라 초기 CO₂의 고정화 속도를 증진할 수 있는 반면 반응온도가 323 K 이상 높아질 경우, 고정화속도가 감소하는 것으로 나타났다. 또한 CO₂ 고정화반응 시 이온을 조사한 결과, CO₂를 고정화 할 수 있는 최적의 pH 조건으로 8.38 이상 유지해야 할 것으로 판단되었다. 종합적으로 본 연구에서는 페로니켈 슬래그를 이용하여 CO₂를 고정화하기 위한 최적의 조건을 도출하였으며, 향후 CO₂를 고정화 하기 위한 연구의 기초자료로 활용 할 수 있을 것으로 판단된다.

주제어 : 페로니켈 슬래그, 동력학적 모델, CO₂ 고정화 속도

Abstract : In this study, the Mg(OH)₂ slurry was made from ferro-nickel slag and then used for CO₂ sequestration. The experiments were in the order as leaching step, precipitation, carbonation experiments. According to the leaching results, the optimal leaching conditions were H₂SO₄ concentration of 1 M and the temperature of 333 K. In the Mg(OH)₂ manufacturing step, NaOH was added to increase the pH upto 8, the first precipitation was confirmed as Fe₂O₃. After removal the first precipitation,

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kjoh@pusan.ac.kr

doi: 10.7464/ksct.2014.20.1.042

pISSN 1598-9721 eISSN 2288-0690

http://cleantech.or.kr/ct/

the pH was upto 11, the $Mg(OH)_2$ was generated by XRD analysis. The $Mg(OH)_2$ slurry was used for CO_2 sequestration. The pseudo-second-order carbonation model was used to apply for CO_2 sequestration. The CO_2 sequestration rate was increased by the CO_2 partial pressure and temperature. However, CO_2 sequestration rate was decreased when temperature upto 323 K. After CO_2 sequestrated by $Mg(OH)_2$, the CO_2 can be sequestrated stable as $MgCO_3$. This study also presented optimal sequestration condition was the pH upto 8.38, the maximum $MgCO_3$ can be generated. This study can be used as the basic material for CO_2 sequestration by ferro-nickel slag at pilot scale in the future.

Keywords : Ferro-nickel slag, Kinetic modeling of sequestered, CO_2 sequestration rate

1. 서론

화석연료의 사용에 기인한 CO_2 의 배출량은 급격히 증가하고 있다. 특히 제철산업에서는 전 세계 CO_2 배출량의 3~5%를 차지하고 있고 한국 제철산업에서 발생하는 CO_2 는 한국 전체의 12.4%를 차지하고 있다[1]. 기후변화협약에 적극적으로 대응하기 위한 CO_2 저감기술은 CO_2 포집 및 저장(CO_2 capture and storage, CCS)기술이 가장 효율적으로 CO_2 를 처리할 수 있는 것으로 알려져 있다. 이 기술은 1) 배가스 중 CO_2 의 분리 및 포집, 2) 포집된 CO_2 의 수송, 3) 지중저장, 4) 해양저장, 5) 탄산염 광물로의 전환(광물탄산화: mineral carbonation), 6) CO_2 전환 등 기술로 구성되어 있다[2]. 특히 광물탄산화기술은 열역학적으로 CO_2 를 안정시켜 장기적으로 처리가 가능하고 대기로 CO_2 가 누출되지 않는 기술로서 지속적으로 연구가 진행되어 왔다[3]. 이러한 탄산화 광물기술은 크게 직접 탄산화기술, 간접 탄산화기술로 분류할 수 있다. 간접 탄산화기술 중 indirect aqueous carbonation 방법은 다양한 무기산을 사용하여 원료로부터 탄산화 유효성분을 용출하고 NaOH 등 알칼리물질을 사용하여 pH를 높여 CO_2 와 반응시켜 탄산염광물을 생성하는 방법이며[4], 이 방법은 CO_2 의 고정화속도를 높일 수 있는 장점을 갖고 있다. 그러나, 현재의 기술 수준이 초기 단계로서 상대적으로 중·소규모의 CO_2 처리에 적합하고 처리비용이 높은 단점을 갖고 있다[3]. 1 ton의 CO_2 를 탄산화 시키기 위해서 지출되는 비용은 약 50~100 \$로서, 지중 저장비용의 약 10배, 해양저장의 3배이기 때문에 경제성을 높이기 위해서는 향후 부가가치를 갖고 있는 부산물을 생산함으로써 처리비용을 절약해야만 한다[2]. 특히, 건축폐기물 및 산업부산물(slag, fly ash, red mud, cement kiln dust와 waste cement)은 풍부한 Ca성분과 Mg 등이 함유되어 있기 때문에 CO_2 를 고정화시키기 위한 원료로 충분히 활용될 수 있다[5-7]. 철강산업에서 발생하는 제철 슬래그는 전 세계적으로 배출량이 매우 많은 산업 부산물로서 제철 슬래그를 이용하여 약 171 Mt의 CO_2 를 고정화 할 수 있으며, 전 세계의 CO_2 배출량의 약 0.6%를 저장할 수 있는 잠재성을 갖고 있는 것으로 알려져 있다[8]. Doucet et al.[9]은 제철슬래그를 이용한 간접탄산화 실험을 통해 CO_2 를 고정화시키는 연구를 진행하였으며, 다양한 산 추출액(HNO_3 , H_2SO_4 , NaOH)을 이용하여 상온에서 제철슬래그 중의 칼슘을 효율적으로 추출하고 HNO_3 를 이용하여 0.26~0.38 kg CO_2 /kg slag를 고정하였다. 또한 초산을 이용하여 31~86%의 칼슘을 추출하여 99.5~99.8%의 침강성 탄산칼슘($CaCO_3$)을 제조하는 연구도 진행되었다[10]. 이 연구에서는

탄산칼슘 제조를 통해 CO_2 의 처리비용을 감소시켰으나, 탄산칼슘 외에 더 경제적인 가치가 있는 생성물을 제조함으로써 경제성을 확보할 수 있는 CO_2 탄산화 기술에 대한 지속적인 연구가 필요한 실정이다.

한편, 산화마그네슘(MgO)은 산화칼슘(CaO)에 비해 단위 질량당 CO_2 를 고정화할 수 있는 양이 많고 또한 생성된 탄산화마그네슘은 건축자료 및 단열제 등으로 활용할 수 있는 장점이 있다. 선행 연구에 따라 천연광물인 감람석(Mg_2SiO_4), 사문석($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$)과 폐석면 등은 마그네슘(Mg)을 함유하고 있어 CO_2 를 고정화 할 수 있는 원료 물질로 활용되고 있다[3,4]. 하지만 석면의 경우, 사용 규제에 따라 향후 석면 제품은 CO_2 고정화 원료로 공급하기 어려운 단점이 있다. 따라서 CO_2 를 고정화 할 수 있는 원료 중 공급량이 충분하고 Mg 성분이 함유된 산업부산물을 이용한 CO_2 의 고정화에 관한 연구가 필요성한 실정이다. 이러한 연구의 일환으로 제련 산업 중 페로니켈을 생산하기 위한 원 재료인 니켈광은 철과 니켈을 함유한 리테라이트 광석으로서 Mg의 함량이 높고 철분의 함량이 낮은 것이 특징이다. 페로니켈 슬래그는 현재 일부 소결용 원료로 재사용하거나 시멘트 원료, 도로용 골재 및 성토용과 같은 토목용으로 사용되기도 하지만 대부분 해안에 매립하여 처리하고 있다[11]. 특히 페로니켈 슬래그는 산화마그네슘(MgO)(약 33.5%), 이산화규소(SiO_2)(약 55.6%), 철(Fe)(약 5.5%) 등의 유용한 자원이 함유되어 있으며, 연간 약 100만 톤을 배출하는 것으로 알려져 있어 CO_2 를 고정화시키기 위한 폐자원으로 활용될 수 있다[12].

따라서 본 연구에서는 기존에 매립 처리하고 있는 페로니켈 슬래그를 활용하여 간접탄산화기술을 통해 CO_2 의 고정화 연구를 진행하였다. 실험은 페로니켈 슬래그로부터 Mg의 침출, 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$)의 침전, CO_2 의 고정화 순서로 진행하였다. 첫 번째로, 추출실험을 통해 추출액의 농도 및 반응온도 조건에 따라 Mg의 용출효율을 분석하여 최적 조건을 도출 하였으며, 둘째, 침전반응을 통해 침전생성물의 성분을 조사하여 불순물의 제거 여부를 확인하고 $Mg(OH)_2$ 제조 시 최적의 pH 조건을 제시하고자 하였다. 또한 수산화마그네슘 slurry를 이용한 CO_2 의 고정화 실험을 통해 온도, CO_2 분압 조건이 CO_2 의 고정화에게 미치는 영향을 평가하였다. 셋째, 동력학적 모델을 이용하여 CO_2 고정화양 및 반응속도를 분석하고 CO_2 고정화를 향상시킬 수 있는 최적조건을 도출하였으며, X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD) 및 X-선 분광분석(energy dispersive X-ray spectrometer, SEM-EDS)을 통해 생성된 탄산화물의 성분과 종류를 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1. 실험재료

본 연구에서 사용한 페로니켈 슬래그의 화학성분을 Table 1에 나타내었으며, 주성분은 실리카(SiO₂), 마그네슘(Mg) 및 철(Fe)성분이었다.

용출실험단계에서 선행 연구의 최적조건을 고찰하여 변수 범위를 설정하였다. Kim et al.[13]는 입자크기 200 μm 이하의 페로니켈 슬래그를 HCl로 처리하였을 때 6 M의 조건에서 마그네슘의 침출 효율이 가장 우수한 결과를 내었다. 또한 Maroto et al.[14]은 Mg의 용출을 위하여 아세트산, 염산, 인산, 황산, 수산화나트륨을 사용하였으며, 실험결과 가장 효과적인 추출용액은 황산임을 확인하였다. 이에 본 연구에서는 페로니켈 슬래그의 용출 조건을 다음과 같이 진행하였다. 건조한 페로니켈 슬래그를 볼밀(ball mill)을 이용해 53~106 μm 크기로 분쇄하였으며, 용출온도 범위는 303~353 K로 설정하였다[13]. 또한 각 금속의 용출 효율을 정량적으로 알아보기 위해 유도결합플라즈마 발광분광계(inductively coupled plasma-optical emission spectrometers, ICP-OES) (Shimadzu Corporation, ICPS-5000 ver.2)를 이용하여 분석하였다.

용출실험단계에서 용출액 중 철 등의 금속이온이 추출되어 수산화마그네슘을 제조하는 단계에서는 불순물이 포함될 수 있다. 이에 본 연구에는 Nduagu et al.[15]의 수산화마그네슘 제조법을 참고하여 실험을 실시하였다. 먼저 용출액에 NaOH를 주입하여 pH를 8~10까지 조절하여 1차 침전물을 생성시킨 후 여과하였다. 여과액에 NaOH를 계속 주입하여 그 용액의 pH를 11~12까지 상승시키고, 2차 침전반응을 진행한 후 침전물을 세척, 건조한 후, SEM-EDS분석을 통해 Mg(OH)₂의 생성여부를 확인하였다.

제조된 Mg(OH)₂ slurry를 이용하여 CO₂를 고정화하는 실험을 실시하였으며, 그 반응장치를 Figure 1에 나타내었다. 먼저 반응부는 주입가스의 온도를 유지시켜 주기 위한 공급조와 CO₂와 Mg(OH)₂ slurry가 반응하는 반응조, 그리고 압력을 확인하는 압력 반응계로 구성된다. 반응조는 electric band heater를 이용하여 온도를 조절하고, 온도는 K-type 열전대(thermocouple) (오차: ±0.1 K)에 의해 측정하였으며, 직류모터를 통해 교반할 수 있도록 일체형으로 제작하였다. 먼저 electric band heater를 이용하여 반응조를 목표 온도로 조정하고 반응조에 Mg(OH)₂ slurry를 주입한 후, 설정된 온도로 가열시켰다. 이후 공급조로 CO₂의 온도를 조절하여 반응조로 주입시키고, 가스분압이 평형압력에 도달한 후, 반응조와 연결된 밸브를 닫아 가스 공급조와 반응기의 가스흐름 차단하였다. 마지막으로 반응조 내부 압력 변화를 압력 기록계로 기록하여 데이터를 컴퓨터에

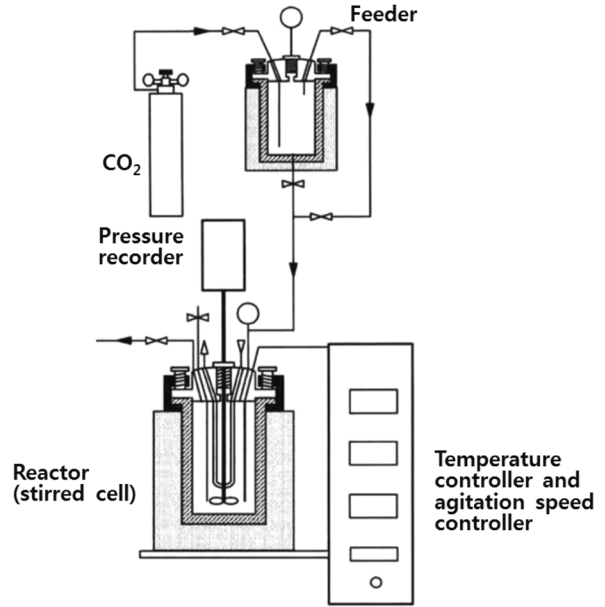


Figure 1. Experimental apparatus for sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of Fe-Ni slag in a continuously stirred reactor.

저장하고, 반응 후 일정한 교반속도(500 rpm)를 유지시켰다. 또한 반응시간에 따라 CO₂의 이온변화를 모니터링하기 위해 10 min 간격으로 샘플을 채취하여 이온농도를 분석하였다. 액상 CO₂와 CO₃²⁻이온의 양은 페놀프탈레인 지시약을 사용하여 NaOH로 중화적정 하였으며, HCO₃⁻농도는 메틸레드 지시약으로 염산으로 적정하였다[16].

시간에 따른 CO₂의 고정량(sequestered quantity of CO₂) 알아보기 위해 다음 식 (1)과 같은 이상기체법칙을 통해 계산 할 수 있다.

$$n_{\text{carbonation, real}} = \frac{P_{\text{carbonation}} \text{ pressure drop} V}{RT} \quad (1)$$

여기서, V는 반응부피, T는 반응온도(K), R는 이상기체상수 (8.32 L·kPa/K·mol)이며, 위 식 (1)을 통해 CO₂의 고정량을 시간에 따른 다음 식 $n_{\text{totalCO}_2} = f(t)$ 로 표현할 수 있다.

고-액 반응계면에서 동력학적 모델은 1차, 준1차, 2차, 준2차 등의 모델식을 통해 제시하였다[17-19]. 본 연구에서는 선행 계산을 통해 모델계산 결과 및 실험 결과와 가장 적합한 준2차 모델식을 이용하였다[19]. 준 2차 동력학 모델을 통해 CO₂를 고정화하기 위해 반응속도(reaction kinetics)를 분석하였으며, 사용된 준2차 탄산화반응모델은 다음 식 (2)와 같다.

$$\frac{dn_{\text{totalCO}_2,t}}{dt} = k_s(n_{\text{totalCO}_2,\text{max}} - n_{\text{totalCO}_2,t}) \quad (2)$$

여기서, k_s는 CO₂의 고정화 반응속도 상수이고, n_{totalCO₂,max}는 평형 시 CO₂의 최대 고정량이고, n_{totalCO₂,t}는 t시간일 때 CO₂의

Table 1. Comparative chemical compositions of Fe-Ni slag (wt%)

Constant	Fe ₃ O ₄	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Mn	P
wt%	8.60	50.97	2.57	2.14	33.75	0.35	0.003
Constant	S	TiO ₂	Zn	K ₂ O	Na ₂ O	Cr	
wt%	0.03	0.059	0.008	0.022	0.11	0.70	

고정량을 나타낸다. 식 (2)를 t=0부터 t=t로 정리하면, 다음 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$n_{\text{total,CO}_2,t} = \frac{n_{\text{total,CO}_2,\text{max}} \times t}{\left(\frac{1}{k_s \times n_{\text{total,CO}_2,\text{max}}}\right) + t} \quad (3)$$

모델식을 간략화 하여 변수 t_{1/2}는 t_{1/2} = 1/k_s × n_{total CO₂,max}로 표현 할 수 있다. t_{1/2}는 CO₂ 최대고정 된 시간의 1/2이며, t_{1/2}는 초기 CO₂가 고정화되는 속도를 이용하여 다음 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$v_{0,s} = \frac{n_{\text{total, CO}_2, \text{max}}}{t_{1/2}} \times k_s (n_{\text{total CO}_2,\text{max}}) \quad (4)$$

여기서 v_{0,s}는 CO₂가 고정화되는 초기속도(initial rate of sequestered CO₂)이며, 본 연구에서는 이런 동력학 모델식을 통해 초기 CO₂의 고정화 속도 및 CO₂가 최대고정화되는 양을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 용출액 농도 및 용출온도에 따른 영향

페로니켈 슬래그를 0.25~3.0 M H₂SO₄용액에서 4시간 동안 용출시킨 후, 용출 용액 내에 존재하는 이온의 종류 및 함량을 ICP로 분석하였다. Figure 2에서와 같이 용출액 농도에 따른 각 이온의 용출효율을 비교한 결과 Mg 이온이 가장 높았으며, 그 다음에 Fe의 용출효율이 높게 나타났다. H₂SO₄ 용액의 농도가 증가함에 따라 Mg와 Fe 이온의 용출효율은 증가하였으며, 특히 1 M의 조건에서 Mg의 용출효율은 75.97%로 최대로 나타나 H₂SO₄용액은 Mg를 선택적으로 용출하는데 적합한 것으로 판단되며, Si는 함량은 높으나 용출효율은 20%의 낮은

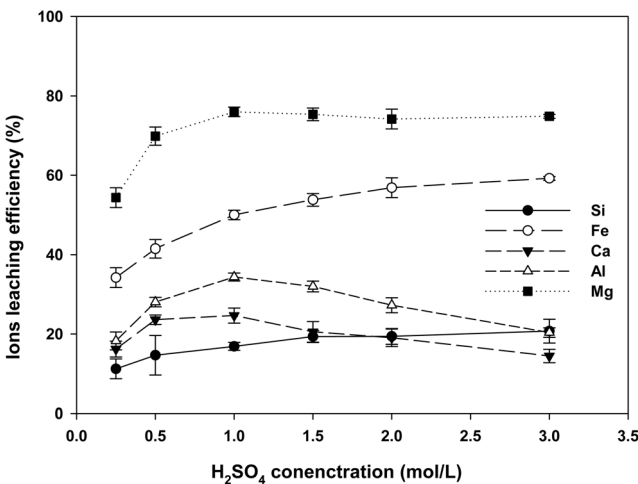


Figure 2. The effect of H₂SO₄ concentrations on the ions extraction efficiency.

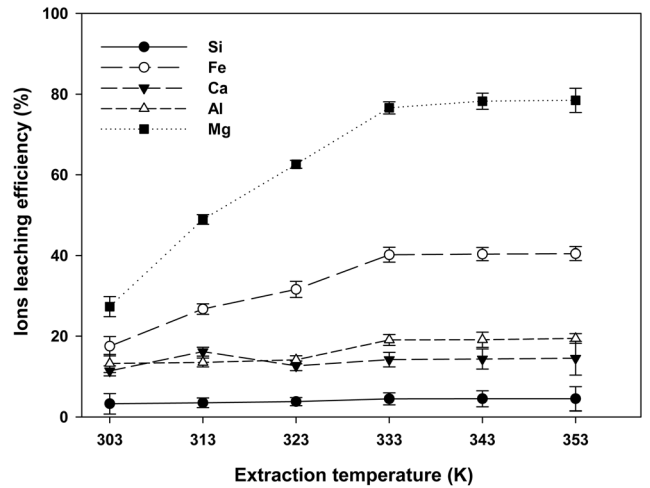


Figure 3. The effect of temperature on the ions extraction efficiency.

값을 보여주고 있다. 이는 마그네슘 팔면체에 의해 실리카 사면체가 연결되어 있는 화합물의 경우, 산성용액에서 Si-O 결합에 비해 Mg-O결합이 좀 더 쉽게 해제되어[20], Mg의 용출효율이 더 높게 나온 것으로 판단된다. 또한 페로니켈 슬래그는 MgO·SiO₂ 결정으로 구성되어 있어 산에 의해 용해된 후 비정질(amorphous) 형태로 변화됨을 이전 연구에서 보고하였으며[10], 이를 통해 Mg와 Si가 동시에 용출되는 것은 간접적으로 페로니켈 슬래그가 H₂SO₄의 용해로 인해 비정질 형태로 변화 된 것으로 사료된다.

Figure 3은 용출온도에 따른 각 이온의 용출효율에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 용출온도가 증가함에 따라 Mg, Fe이온의 용출 효율은 급격히 증가하나, Al, Ca, Si의 용출효율은 일정하게 유지되는 것으로 나타났으며, 이는 페로니켈 슬래그 중 SiO₂의 함량이 높아 황산에 의해 용출되지만 SiO₂는 겔 상태로 존재하기 때문에 여과된 후 남은 용액 중 Si의 잔류량은 낮은 것으로 판단된다[21]. Mg의 용출효율은 303~333 K일 때, 27.31~76.60%로 증가되지만 온도 333 K부터 일정하게 유지되었으며, 이러한 결과를 통해 Mg이온의 용출은 산의 농도보다는 온도의 영향을 더 크게 받은 것으로 판단된다. Lacin et al.[22]의 연구에 의하면 Mg 함유된 광물의 용해 속도는 온도증가에 따라 증가되었지만 높은 산 농도를 사용할 경우 고체입자표면에 난용해성고체막(difficult soluble solid film layer) 생성되어 Mg의 용출이 억제될 수 있음을 분석하였으며, Kose et al.[23]은 Mg가 함유된 광물은 반응온도 60 °C일 때 Mg의 용출효율이 최대 90%로 나타나, 반응온도는 광물의 용해도와 용출속도를 촉진한다고 보고하였으며, 본 연구에서도 유사한 경향을 보이고 있다. 이러한 연구결과를 통해 Mg의 용출량을 향상시키기 위해서는 산의 농도를 높이는 방법보다는 온도의 조건을 변화시키는 것이 유리하다는 것을 간접적으로 확인할 수 있다.

3.2. 1차 침전물 및 2차 침전물 물성 조사

Mg(OH)₂ 제조단계에서 용출된 Mg²⁺ 이온을 Mg(OH)₂로 전

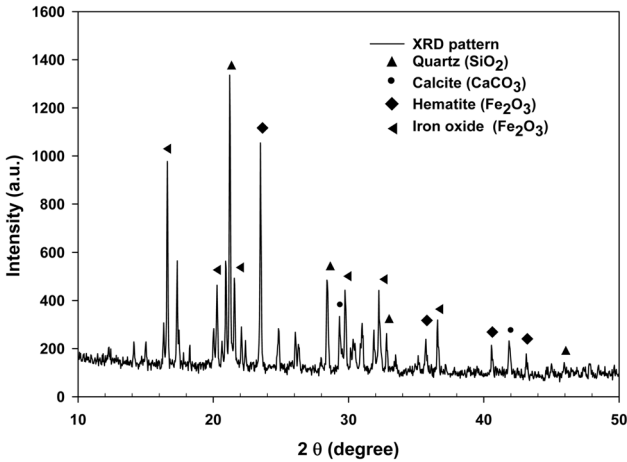


Figure 4. XRD pattern of first precipitation products after the Mg(OH)₂ manufacture experiments (pH 8~10).

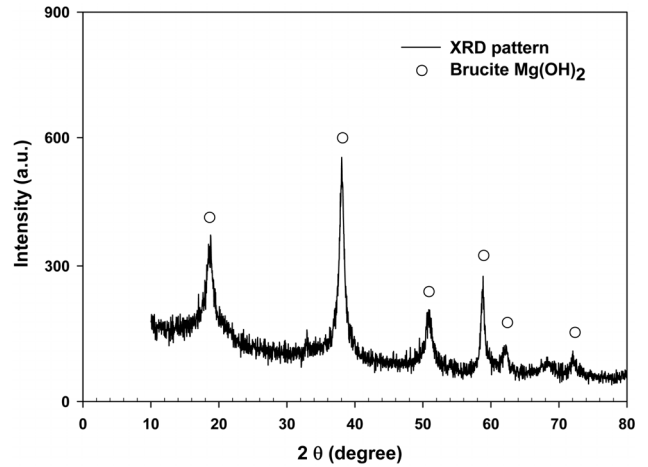


Figure 5. XRD pattern of second precipitation products after the Mg(OH)₂ manufacture experiments (pH 11~12).

환시하기 위해 OH⁻ 이온이 필요하다. 특히 NaOH는 강 알칼리성으로 탄산화반응을 촉진시킬 수 있는 촉매의 역할을 갖고 있기 때문에 본 연구에서는 NaOH를 용출액에 주입하여 용액의 pH를 증가시켰다[24]. 앞에서 제시한 용출액의 성분을 분석한 결과, Mg²⁺이온 및 Fe³⁺이온을 함유하는 것으로 나타났다. 특히 Fe³⁺이온의 경우, Mg(OH)₂ slurry의 순도에 영향을 줄 수 있기 때문에, 사전에 제거할 필요가 있으며, 또한 용액의 pH 수치가 높을 경우, Fe³⁺와 Mg²⁺ 이온이 동시에 침전되기 때문에 선택적으로 Mg(OH)₂을 침전시키기 위해서는

적정 pH 범위를 평가해야한다. 이에 본 연구에서는 NaOH를 이용하여 침전반응 시 변화하는 pH의 적정범위를 분석하고자 하였다. 먼저 NaOH를 첨가하여 용액의 pH를 8~10까지 올린 후 생성된 1차 침전물을 여과하고 세척하여 105 °C에서 건조시켰다. Figure 4는 XRD분석을 통해 1차로 건조된 침전물을 분석한 것으로 quartz (SiO₂), calcite (CaCO₃), hematite (Fe₂O₃), iron oxide (Fe₂O₃) 등의 성분이 존재하는 것으로 나타났다. 1차 침전 반응 중 Fe(OH)₂의 빠른 산화반응으로 인해 Fe(OH)₃가 생성되어 건조 시 탈수되어 Fe₂O₃로 전환된다. Figure 5는 2차

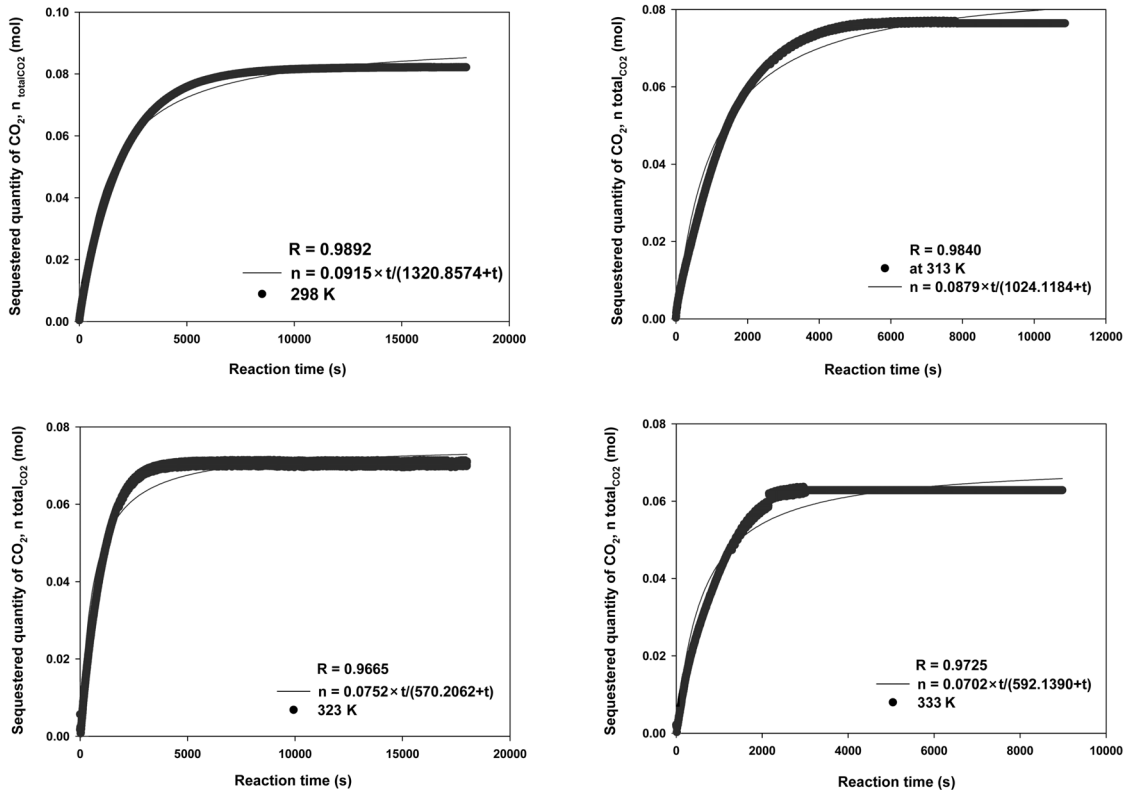


Figure 6. Kinetic modeling for sequestered quantity of CO₂ with Mg(OH)₂ at 298~333 K.

침전물을 XRD로 분석한 결과로서 Mg(OH)₂만 생성된다는 것이 확인되었다. 이에 pH 8~10의 조건에서 불순물은 1차 침전을 통해 모두 제거될 수 있으며, 이러한 결과는 이전 연구에서 나타난 결과와 유사한 것으로 나타났다[15,25-27].

3.3. Mg(OH)₂ slurry를 이용한 CO₂의 고정화 반응

3.3.1. 반응온도의 따른 영향

Mg(OH)₂ slurry를 이용한 CO₂의 고정화 영향을 살펴보기 위해 반응온도에 따른 식 (1)~(5)을 사용하여 시간에 따른 CO₂의 고정량을 계산하였다. Figure 6에 나타낸 바와 같이 모델의 regression (R) 값은 0.97~0.99로 높은 수준으로 나타나 Mg(OH)₂의 탄산화반응을 잘 묘사한 것으로 판단된다. Figure 7에는 모델 계산을 통해 293~333 K 온도 조건에서 CO₂의 고정화 속도 및 고정화 반응 상수를 제시하였다. 낮은 온도범위에서 초기 CO₂ 고정화 속도는 온도가 증가함에 따라 급격히 상승하며, 323 K 조건에서 최대치를 나타내었으나, 이후 감소하는 것으로 나타났다. 선행 연구에서는 Mg(OH)₂ 결정체는 온도가 증가함에 따라 용액에서 분해되어 OH⁻이온 및 Mg²⁺이온화 되는 것으로 나타났다[28]. 이러한 결과로 온도변화에 따라 Mg(OH)₂ 침전은 용액에서 이온화 되어 MgCO₃의 침전반응을 가속화 시키는 것으로 나타났다. 그러나 높은 온도에서는 CO₂가 탄산화반응에 부정적인 영향을 줄 수 있으며[29], 그 이유로는 CO₂ 총괄물질전달계수가 22~60 °C의 조건에서 지속적으로 감소하고 높은 온도에서는 CO₂를 고정화시키는데 부정적인 영향을 주는 것으로 알려져 있기 때문이다[30]. 이러한 연구 결과를 통해 반응속도를 향상시키기 위한 최적의 반응온도는 323 K로 판단되었다.

3.3.2. CO₂압력의 따른 영향

낮은 CO₂ 압력 조건(50~223 kPa)에서 CO₂ 고정화에 미치는 영향을 분석하기 위해 CO₂ 고정화실험을 실시하였으며, Figure 8은 CO₂ 압력에 따른 CO₂의 고정화 속도를 나타낸 것이다. CO₂ 압력이 증가함에 따라 고정화 속도는 1.26~8.36 ×

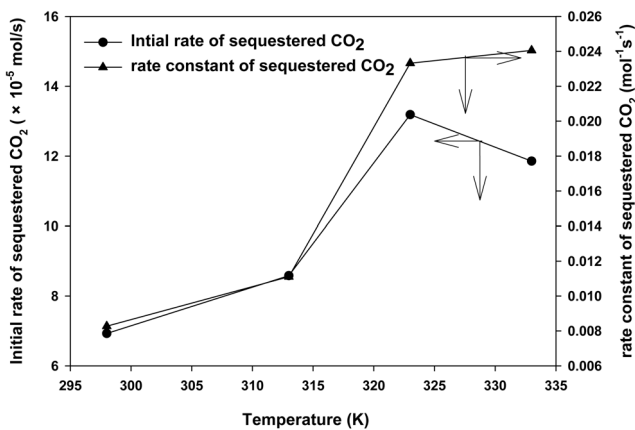


Figure 7. The effect of temperature on initial rate and the rate constant of sequestered CO₂ in Mg(OH)₂ slurry after CO₂ sequestration.

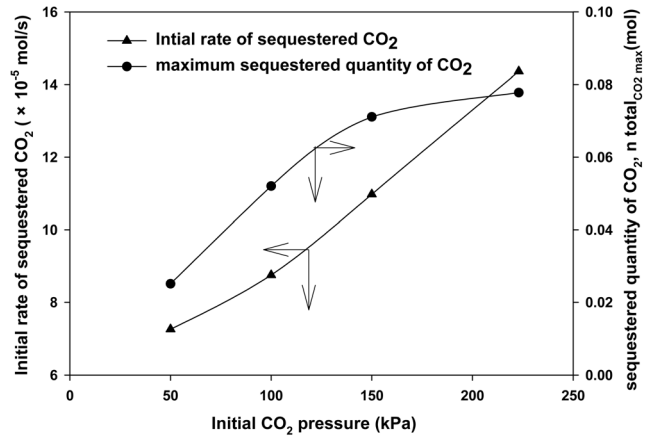


Figure 8. The effect of initial CO₂ pressure on the initial rate of sequestered CO₂ and sequestered quantity of CO₂ in Mg(OH)₂ slurry after CO₂ sequestration.

10⁻⁵ mol/s로 급격히 증가하여 높은 압력에서 CO₂의 고정화 시간을 감소시킬 수 있다.

Mg(OH)₂-CO₂-H₂O 반응 시스템은 고체상, 액체상, 기체상에서 같이 진행된다. 따라서 CO₂ 압력의 증가에 의해 액상에서의 물질전달이 진행되며, CO₂의 수화반응을 향상될 수 있다[31]. 또한, CO₂의 최대 고정량은 압력 50~150 kPa에서 0.025~0.071 mol까지 증가되나 150~223 kPa일 때 CO₂ 최대 고정량이 약 0.006 mol 가량 증가되는 결과가 나타나 이는 반응이 평형에 도달한 것으로 판단된다. 최종적으로 압력증가에 의해 CO₂의 용해도가 증가하고 CO₂가 이온화됨에 따라 MgCO₃의 생성이 촉진되고 CO₂ 고정량을 향상시킨 것으로 판단된다. 이러한 결과를 통해 압력증가에 따라 장치의 초기설치비용이 높아질 수 있기 때문에 적당한 압력을 선정할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 고정화 속도 및 CO₂의 최대 고정량을 종합적으로 고려하여 최적의 압력조건으로 150 kPa을 선정하였다.

3.3.3. 반응시간에 따른 이온분포 조사

Mg(OH)₂를 이용한 CO₂의 고정화반응 시 발생하는 이온별 농도변화를 분석하기 위해 10분 간격으로 Mg(OH)₂와 CO₂를 반응시켜 각 이온의 농도 변화를 Figure 9에 나타내었으며, 이때 pH의 변화를 Figure 10에 나타내었다. 탄산화반응 메커니즘을 살펴보면, CO₂ 가스가 물속으로 용해되어 액상CO₂가 OH⁻ 이온의 농도에 따라 HCO₃⁻, CO₃²⁻ 이온으로 이온화되며, CO₃²⁻이온과 Mg²⁺의 빠른 반응에 의해 MgCO₃로 침전되고 혹은 Mg(OH)₂와 액상CO₂가 직접반응 하여 MgCO₃를 생성한다[32]. Figure 9에 나타낸바와 같이 MgCO₃ 침전물은 30 min까지 지속적으로 증가하나, 이후, 약간씩 감소하는 경향이 나타났으며, CO₂의 지속적인 주입으로 인해 HCO₃⁻의 농도는 계속 증가하나, pH가 감소됨에 따라 CO₃²⁻의 함량은 감소하는 것으로 분석되었다. 반면 액상 CO₂는 반응 후, 30 min부터 지속적으로 증가하는 것으로 나타났으며, 이는 30 min부터 CO₂는 주로 HCO₃⁻ 및 액상 CO₂의 형태로 존재하기 때문이다. 또한

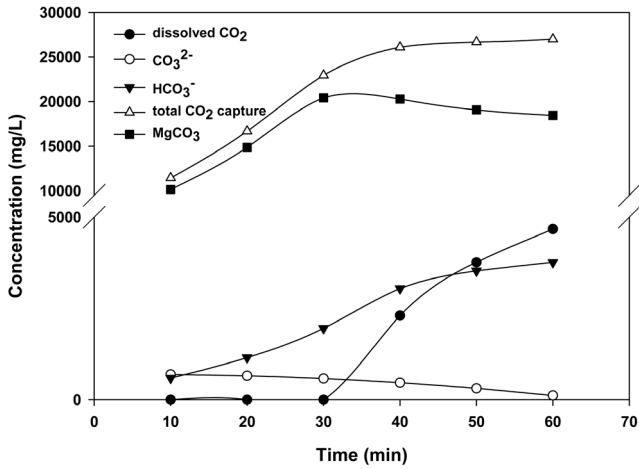


Figure 9. The concentration of carbon containing ions in Mg(OH)₂ slurry after CO₂ sequestration.

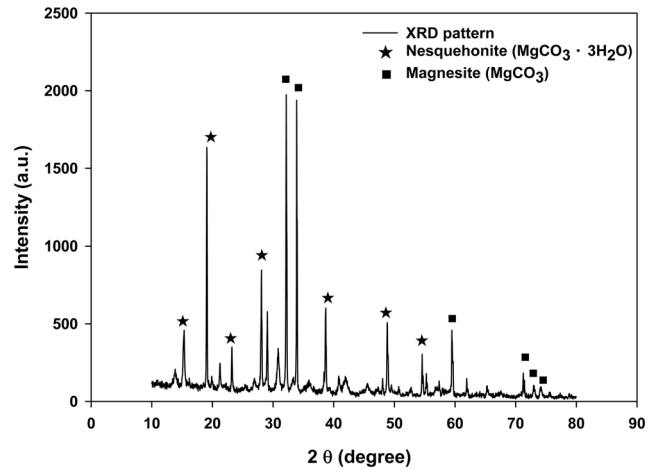


Figure 11. XRD pattern of product in Mg(OH)₂ slurry after CO₂ sequestration.

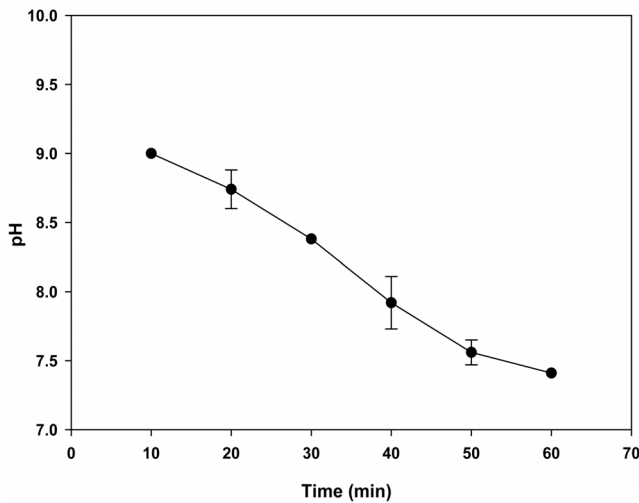


Figure 10. The pH change in Mg(OH)₂ slurry after CO₂ sequestration.

CO₂ 고정화 반응 시 용액의 pH 값은 9.00~7.41까지 감소하였으며, 이를 통해 MgCO₃의 최대 생성조건은 30 min이 경과한 이후, pH가 8.38을 보였을 때, 최대로 생성되는 것이 확인되었다. 본 연구에서 제시한 최적의 반응 시간(30 min) 및 pH 조건(8.38 이상)을 통해 향후 페로니켈 슬래그를 이용한 CO₂ 고정화 Pilot 설비의 기초설계 및 운영 시, 본 연구 결과를 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

3.3.4. CO₂ 고정화 반응생성물 조사

페로니켈 슬래그를 이용한 CO₂ 고정화 반응에 따른 최종 생성물을 XRD 및 SEM-EDS 분석을 통해 성분을 조사하였다. Figure 11은 XRD 분석을 통해 Mg(OH)₂의 성분을 분석한 결과로 CO₂ 고정화를 통해 탄산화 된 생성물은 nesquehonite (MgCO₃·3H₂O)과 magnesite (MgCO₃)로 나타났다. 또한 SEM-EDS 분석(Figure 12)을 통해 탄산화생성물의 Mg 함량은 27.91 wt%, C 함량은 13.18 wt%, O 함량은 56.85 wt%, S 함량은

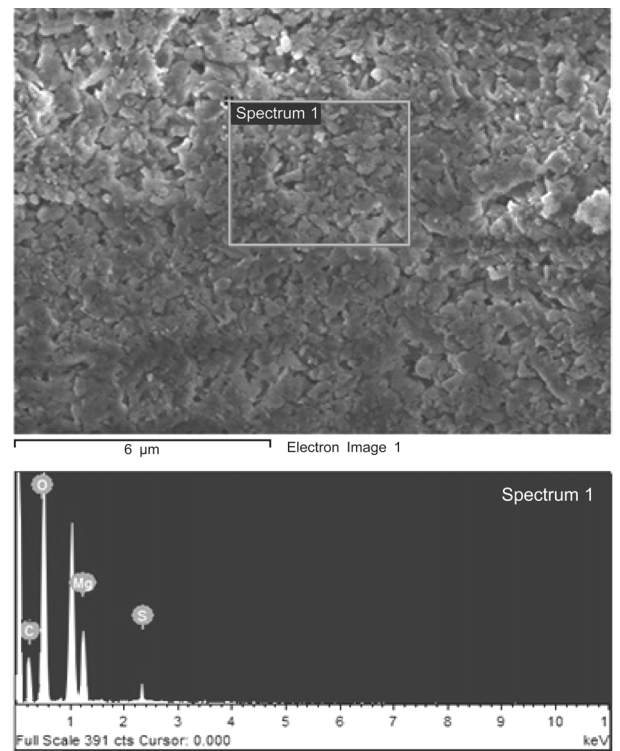


Figure 12. SEM image and the ED X-ray spectra of the product in Mg(OH)₂ slurry after CO₂ sequestration.

2.07 wt%으로 나타났으며, MgCO₃의 순도는 92.25%로 나타났다. 이전 연구에서는 MgO-CO₂-H₂O반응시스템에서 CO₂ 분압 및 반응온도에 따라 nesquehonite (MgCO₃·3H₂O), lansfordite (MgCO₃·5H₂O), aritnite (MgCO₃·Mg(OH)₂·3H₂O), hydromagnesite ((MgCO₃)₄·Mg(OH)₂·4H₂O) 등이 생성될 수 있다고 제시하였다[33]. 또한 Jarosinski and Madejska[34] 연구에서는 Mg(OH)₂와 CO₂가 반응할 경우, 25 °C, P_{CO2} = 1 bar조건에서 MgCO₃·3H₂O가 생성됨을 확인하였으며, 이러한 선행 연구결과는 본 연구결과와 유사한 것으로 나타났다. 특히 본 실험에

서 생성된 MgCO₃의 순도를 높이기 위해서는 MgCO₃·3H₂O은 100 °C 이상 가열할 경우, 탈수반응을 통해 MgCO₃로 전환될 수 있으며[35], 이러한 MgCO₃는 단열제, 연마제 등으로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 페로니켈 제련소에서 배출된 산업부산물 중 하나인 페로니켈 슬래그를 사용하여 간접탄산화 방법으로 CO₂를 고정화하는 연구를 진행하였다. 먼저 페로니켈 슬래그에 있는 Mg성분을 추출한 후 이를 활용하여 CO₂와 탄산화 반응을 통해 CO₂를 고정화하는 실험을 진행하였다. CO₂를 고정화하기 위해 H₂SO₄을 이용하여 페로니켈 슬래그를 활성화시켰으며, 실험결과, Mg를 용출하기 위한 최적조건은 1 M의 H₂SO₄를 333 K 조건에서 용출할 때, 최적의 용출효율(76%)이 나타났으며, MgO 제조 시 1차 침전반응에서 불순물이 제거된 것을 XRD 분석을 통해 확인하였다. 또한 CO₂ 고정화 실험결과, 반응온도 및 초기 CO₂ 분압 조건에 따라 초기 CO₂의 고정화 속도를 향상시킬 수 있는 반면 323 K 이상 높은 온도에서는 고정화속도가 감소되는 것으로 나타났다. CO₂ 고정화 반응과정 시 이온성분을 분석한 결과, CO₂를 안정적으로 고정화시킬 수 있고 MgCO₃의 생성량을 최대로 높일 수 있는 pH 조건은 8.38로 나타났다. 종합적으로 본 연구결과를 활용하여 향후 페로니켈 슬래그를 이용하여 CO₂를 고정화하기 위한 기초자료로 활용할 수 있을 것으로 판단되며, 최종적으로 CO₂ 고정화 반응을 통해 생성된 MgCO₃는 단열제 및 연마제 등의 화합물로서 활용이 가능할 것으로 판단된다.

감사

이 논문은 한국연구재단 BK21플러스 사업의 일환으로 수행된 연구결과입니다(21A20132012304).

References

- Min, D. J., "Strategy for Reducing Greenhouse Gas Emissions in the Steel Industry," Research Division, Ministry of Knowledge Economy, Korean Iron & Steel Association, October, 2010.
- Rubin, E. S., "Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage," IPCC, 2005.
- Chae, S. C., Jang, Y. N., and Ryu, K. W., "Mineral Carbonation as a Sequestration Method of CO₂," *J. Geol. Soc. Korea*, **45** (5), 527-555 (2009).
- Kim, H. S., Chae, S. C., Ahn, Z. H., and Jang, Y. N., "CO₂ Sequestration by Mineral Carbonation," *Miner. Sci. Ind.*, **22** (1), (2009).
- Lizuka, A., Fujii, M., Yamasaki, A., and Yanagisawa, Y., "Development of a New CO₂ Sequestration Process Utilizing the Carbonation of Waste Cement," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**(24), 7880-7887 (2004).
- Huijgen, W. J. J., Witkamp, G. J., and Comans, R. N. J., "Mineral CO₂ Sequestration by Steel Slag Carbonation," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 9676-9682 (2005).
- Back, M., Kuehn, M., Stanjek, H., and Peiffer, S., "Reactivity of Alkaline Lignite Fly Ashes towards CO₂ in Water," *Environ. Sci. Technol.*, **42**(12), 4520-4526 (2008).
- Bobicki, E. R., Liu, Q. X., Xu, Z. H., and Zeng, H. B., "Carbon Capture and Storage using Alkaline Industrial Wastes," *Prog. Energy Combust.*, **38**(2), 302-320 (2012).
- Doucet, F. J., "Effective CO₂-Specific Sequestration Capacity of Steel Slags and Variability in their Leaching Behavior in View of Industrial Mineral Carbonation," *Miner. Eng.*, **23**(3), 262-269 (2010).
- Eloneva, S., Teir, S., Salminen, J., Fogelholm, C. J., and Zevenhoven, R., "Steel Converter Slag as a Raw Material for Precipitation of Pure Calcium Carbonate," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**(18), 7104-7111 (2008).
- Kim, V., and Li, Y. J., "Ferro-Nickel Slag Leaching Characteristics by Physical and Chemical Processes," *Korea Solid Wastes Eng. Soc.*, 283-285 (2010).
- Chu, Y. S., Lim, Y. R., Park, H. B., Song, H., Lee, J. K., and Lee, S. H., "Extraction of Mg Ion and Fabrication of Mg Compound from Ferro-Nickel Slag," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **47**(6), 613-617 (2010).
- Kim, E. Y., Choi, S. W., Park, J. H., Kim, V., and Li, Y. J., "The Extraction Ability of Mg and Fe Components from Ferrous Slag Depending on their Particle Size and Hydrochloric Acid Concentration," *Kor. Solid Wastes Eng. Soc.*, **28** (6), 672-679 (2011).
- Maroto-Valer, M. M., Fauth, D. J., Kuchta, M. E., Zhang, Y., and Andresen, J. M., "Activation of Magnesium Rich Minerals as Carbonation of CO₂ Gas Disposal," Twenty-first Annual International Pittsburgh Coal Conference, Osaka, 2005.
- Nduagu, E., Bjorklof, T., Fagerlund, J., Warna, J., Geerlings, H., and Zevenhoven, R., "Production of Magnesium Hydroxide from Magnesium Silicate for the Purpose of CO₂ Mineralization - Part 1: Application to Finnish Serpentine," *Miner. Eng.*, **30**, 75-86 (2012).
- Kim, H. S., "The Basic Research on CO₂ Fixation by Mineral Carbonation Technology," Korea Institute of Geoscience And Mineral Resources, 87-88 (2009).
- Lagergren, S., "About the Theory of So-called Adsorption of Soluble Substances," *Handlingar.*, **24**(4), 1-39 (1898).
- Ho, Y. S., and McKay, G., "Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes," *Proc. Biochem.*, **34**, 451-456 (1999).
- Lopez, R. P., Hernandez, G. M., Nieto, J. M., Renard, F., and Charlet, L., "Carbonation of Alkaline Paper Mill Waste to Reduce CO₂ Greenhouse Gas Emissions into the Atmosphere," *Appl. Geochem.*, **23**(8), 2292-2300 (2008).
- Oelkers, E. H., "An Experimental Study of Forsterite Dissolution Rates as a Function of Temperature and Aqueous Mg and Si Concentration," *Chem. Geol.*, **175**(4), 485-494 (2001).
- Teir, S., Revitzer, H., Eloneva, S., Fogelholm, C. J., and Ze-

- venhoven, R., "Dissolution of Natural Serpentine in Mineral and Organic Acids," *Int. J. Miner. Proc.*, **83**(2), 36-46 (2007).
22. Lacin, O., Donmez, B., and Demir, F., "Dissolution kinetics of natural magnesite in acetic acid solutions Dissolution kinetics of natural magnesite in acetic acid solutions," *Int. J. Miner. Proc.*, **75**(2), 91-99 (2005).
 23. Kose, T. E., "Dissolution of Magnesium from Natural Magnesite Ore by Nitric Acid Leaching," *J. Eng. Archit.*, **XXV**(2), 43-56 (2012).
 24. Hernandez, G. M., Renard, F., Chiriac, R., Findling, N., and Toche, F., "Rapid Precipitation of Magnesite Micro-Crystals from $Mg(OH)_2$ - H_2O - CO_2 Slurry Enhanced by NaOH and a Heat-ageing Step (from -20 to 90 °C)," *Crystal Growth Design*, **12**(11), 5233-5240 (2012).
 25. Nduagu, E., "Mineral Carbonation: Preparation of Magnesium Hydroxide [$Mg(OH)_2$] from Serpentine Rock," Master Dissertation, Turku: Abo Akademi University, Finland, 2008.
 26. Experience, N., Romaoa, I., and Zevenhovena, R., "Production of $Mg(OH)_2$ for CO_2 Emissions Removal Applications: Parametric and Process Evaluation," Proceedings of ECOS 2012, June 26-29 (2012).
 27. Nduagu, E., Bjorklof, T., Fagerlund, J., Makila, E., Salonen, J., Geerlings, H., and Zevenhoven, R., "Production of Magnesium Hydroxide from Magnesium Silicate for the Purpose of CO_2 Mineralization - Part 2: Mg Extraction Modeling and Application to Different Mg Silicate Rocks," *Miner. Eng.*, **30**, 87-94 (2012).
 28. Hanhoun, M., Montastruc, L., Catherine, A. P., Biscans, B., Freche, M., and Pibouleau, L., "Temperature Impact Assessment on Struvite Solubility Product: A Thermodynamic Modeling Approach," *Chem. Eng. J.*, **167**(1), 50-58 (2011).
 29. Botero, C., Field, Herzog, H. J., and Ghoniem, A. F., "Impact of Finite-rate Kinetics on Carbon Conversion in a High-pressure, Single-Stage Entrained Flow Gasifier with Coal- CO_2 Slurry Feed," *Appl. Energy*, **104**, 408-417 (2013).
 30. Jung, K. S., Keener, T. C., Green, V. C., and Khang, S. J., " CO_2 Absorption Study in a Bubble Column Reactor with $Mg(OH)_2$," *Int. J. Environ. Technol. Manage.*, **4**(1), 116-136 (2004).
 31. Bertos, M. F., Simons, S. J. R., Hills, C. D., and Carey, P. J., "A Review of Accelerated Carbonation Technology in the Treatment of Cement-based Materials and Sequestration of CO_2 ," *J. Hazard. Mater.*, **112**(30), 193-205 (2004).
 32. Byeon, T. B., Lee, J. Y., Kim, D. Y., Lee, H. H., and Kim, H. S., "Carbonation Treatment Technology of Steel Making Slag," *Res. Inst. Ind. Sci. Technol.*, **19**(1), 32-39 (2005).
 33. Vagvolgyi, V., Hales, M., Frost, R. L., Locke, A., Kristof, J., and Horvath, E., "Conventional and Controlled Rate Thermal Analysis of Nesquehonite $Mg(HCO_3)(OH) \cdot 2(H_2O)$," *J. Therm. Anal. Calorim.*, **94**(2), 523-528 (1994).
 34. Jarosinski, A., and Madejska, L., " $MgCO_3$ Obtaining from Wastewaters Generated during the Acidic Leaching of Zinc Concentrates," *Minerlia Slovaca*, **42**, 317-320 (2010).
 35. Olajire, A. A., "A Review of Mineral Carbonation Technology in Sequestration of CO_2 ," *J. Petrol. Sci. Eng.*, **109**(22), 364-392 (2013).