

## 수세 유무에 따른 염소 바이패스 분진의 광물 탄산화 연구

유혜진 · §염우성

한국세라믹기술원 탄소중립소재센터

### A Study on Mineral Carbonation of Chlorine Bypass Dust with and without Water Washing

Hye-Jin Yu and §Woo Sung Yum

*Carbon Neutrality & Materials Digitalization Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology,  
Jinju 52851, Korea*

#### 요 약

본 연구에서는 염소 바이패스 분진을 광물 탄산화하여 시멘트의 원료 및 콘크리트 혼화제로 적용하기 위한 초기 연구를 수행하였다. 염소 바이패스 분진의 물리적·화학적 특성을 확인하기 위해 수세 처리 유무 및 수세 횟수에 따른 XRD, XRF, 입도분포 분석을 수행하였으며 그에 따른 특성 변화를 확인하였다. 분진의 종류, 교반 온도, 시간 경과에 따른 염소 바이패스 분진의 광물 탄산화 결과 수세 미처리 샘플은 최대 24%이었으며 수세 처리 샘플은 27%이었으나 실험 조건에 따라 광물 탄산화의 속도 및 정도는 상이하였다. 수세 처리된 분진이 수세 미처리 분진에 비해 더 많은 광물 탄산화가 일어난 이유는 칼슘 함량이 더 높았기 때문이라고 판단되었다. 또한, 더 높은 교반 온도는 초기 광물 탄산화를 더 촉진시키지만 분진의 종류 및 시간 경과에 따라 상이한 결과가 도출되었다.

**주제어** : 광물 탄산화, 염소, 바이패스 분진, 수세, 열분석

#### Abstract

This study undertook initial investigations into the carbonation of chlorine bypass dust, aiming to apply it as a raw material for cement and as an admixture for concrete. Various experimental methods, including XRD(X-ray diffraction), XRF(X-ray fluorescence), and particle size distribution analyses, were employed to verify the physical and chemical properties of chlorine bypass dust, with and without water washing. The mineral carbonation extent of chlorine bypass dust was examined by considering the dust type, stirring temperature, and experiment duration. Notably, a higher degree of mineral carbonation was observed in water-washed bypass dust than its non-water-washed counterpart, indicating an elevated calcium content in the former. Furthermore, an augmented stirring temperature positively impacted the initial stages of mineral carbonation. However, divergent outcomes were observed over time, contingent upon the specific characteristics of dust types under consideration.

**Key words** : Mineral carbonation, chlorine, bypass dust, water washing, Thermal analysis

· Received : November 20, 2023 · Revised : November 29, 2023 · Accepted : November 29, 2023

§ Corresponding Author : Woo Sung Yum (E-mail : [wsyum@kicet.re.kr](mailto:wsyum@kicet.re.kr))

Carbon Neutrality & Materials Digitalization Division, Korea Institute of Ceramic Engineering 101, Soho-ro, Jinju 52851, Korea  
©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

지구온난화 방지를 위해 산업계에서는 다양한 탄소중립 기술을 활발하게 개발하고 있다<sup>1)</sup>. 시멘트 산업은 이산화탄소 다배출 산업으로 여겨지는데, 그 이유는 시멘트 1톤 생산 시 약 0.8톤의 이산화탄소가 발생하고, 이는 국내 산업계의 약 11%를 차지하기 때문이다<sup>2)</sup>. 시멘트 산업에서 많은 양의 이산화탄소가 발생하는 이유 중 하나는 화석 연료를 시멘트의 제조 연료로 사용하기 때문이며, 이에 따라 시멘트 산업에서는 탄소중립의 일환으로 화석연료 대신 폐합성수지를 연료로 활용하는 기술을 개발하고 있다.

폐합성수지는 기존 화석연료에 비해 단위 열량 당 이산화탄소 배출량이 적으며, 나아가 폐기물인 폐합성수지를 재활용할 수 있다는 장점이 있지만, 폐합성수지에 존재하는 염소 이온들이 시멘트 제조 과정 중 클링커에 첨가되어 클링커의 염화물 함량이 증가할 것으로 예상하고 있다<sup>3)</sup>. 클링커에 염화물 함량이 증가할 경우 시멘트의 물리적·화학적 특성에 일부 영향을 줄 수 있으며, 나아가 건설 및 토목 현장에 사용되었을 때 철근 부식 등을 발생시킬 수 있는 잠재적인 요소가 될 수 있으므로 많은 연구가 필요하다고 판단 된다.

한편 시멘트 업계에서는 폐합성수지를 연료로 사용함에 따라 증가하는 시멘트 염소 함량을 관리하기 위해 염소 바이패스 설비를 구축하고 있다. 염소 바이패스 설비는 염소를 다량 함유한 분진을 회수하는 설비로서 이를 통해 시멘트의 염화물 함량을 관리할 수 있다. 하지만 염소 바이패스 설비를 통해 회수된 염소 바이패스 분진은 일종의 산업 부산물로 재활용할 수 있는 방안이 모색되지 않았기 때문

에 연구를 통해 시멘트의 원료나 콘크리트 혼화재로 활용할 수 있는 방안을 연구하고 있다. 특히, 염소 바이패스 분진은 사용되는 폐합성수지의 종류, 사용량, 염소 바이패스 분진의 수세 처리 여부 및 수세 횟수 등에 따라 분진의 물리적·화학적 특성이 변할 수 있기 때문에 다방면에서의 많은 검토가 필요한 실정이다. 또한, 염소 바이패스 분진 외에도 폐콘크리트 미분말 등과 같은 산업 부산물도 다른 분야에 적용하기 위해 사전에 광물 탄산화 등으로 전처리를 하기 때문에 염소 바이패스 분진의 재활용 분야를 확장하기 위해서는 광물 탄산화 연구도 필요한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 국내 시멘트사에서 발생된 염소 바이패스 분진에 대해 수세 처리 여부 및 수세 횟수에 따른 재료의 기초적인 물리적·화학적 특성을 확인하였으며, 염소 바이패스 분진을 시멘트의 원료 및 콘크리트 혼화재 등으로 활용하기 위해 이산화탄소를 주입시켜 광물 탄산화 가능성을 확인하였다.

## 2. 원재료 및 실험방법

### 2.1. 원재료 분석

연구를 위해 국내 A사에서 염소 바이패스 제공 받았으며, 입수한 분진은 총 네 종류로 수세 처리를 0회에서 3회한 것으로 구분된다. 수세 처리 횟수에 따라 샘플명을 BF00, BF01, BF02, BF03으로 명명하였으며, 예를 들어 BF02는 수세 처리를 2회 수행한 분진을 의미한다. 염소 바이패스 분진은 Fig. 1과 같으며 수세 미처리 분진의 경우 수분이 거의 없는 상태이나, 수세 처리를 한 분진은 Fig. 1(b)와 같이 슬러지 형태로 존재한다. 따라서 염소 바이패스 분진의



(a) Before water washing



(b) After water washing

Fig. 1. Chlorine bypass dusts: (a) Before water washing and (b) After water washing.

기초 물리적·화학적 특성을 분석하기에 앞서 100°C의 오븐에 샘플을 24시간 동안 보관하여 수분을 모두 제거한 뒤 실험을 수행하였다. 수세 처리 횟수에 따른 분진의 특성을 분석하기 위해 레이저 회절 입도 분석기(HORIBA 사 LA-950)를 이용하여 입도분포 분석을 수행하였으며, X선 회절 분석(XRD, BRUKER사 D8 Advance), 그리고 X선 형광 분석(XRF, Rigaku사 Supermini200)을 통해 분진의 구성 광물 및 화학적 조성 변화를 확인하였다.

염소 바이패스 분진 수세 처리 횟수에 따른 입도분포 분석 결과는 Fig. 2와 같으며, y축의 q(%)는 입자 크기별 백분율을 의미한다. 수세 처리 횟수가 증가할수록 입자 크기가 작아지는 것을 확인할 수 있었으며, 특히 수세를 2회 이상 할 경우 입도분포가 매우 유사해지는 것을 확인할 수 있었다<sup>4)</sup>. 일반적으로 콘크리트 혼화재로 사용되는 고로 슬래그 및 플라이 애시의 입자 크기가 1~100µm 사이인 점을 고려하였을 때 염소 바이패스 분진은 수세 처리 횟수에 관계없이 일반 혼화재와 비슷한 수준의 입도를 가진 것을 확인하였다<sup>5)</sup>.

XRD 분석 결과는 Fig. 3과 같으며 수세 처리 유무에 따라 다른 형태의 XRD 패턴이 측정되었으며, 구성 광물 또한 상이하였다. BF00 샘플의 경우 주로 Sylvine(KCl)

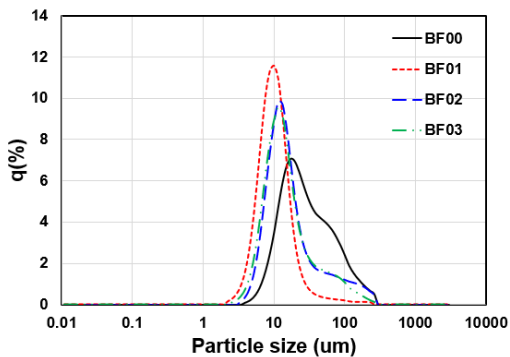


Fig. 2. Particle size distributions of chlorine bypass dusts.

과 Lime이 주요 광물로 확인되었으며 수세 처리를 한 분진(BF01~BF03)은 Syngenite, Portlandite, 그리고 Hydrocalumite가 확인되었다. XRD 분석 결과를 통해 염소 바이패스 분진을 수세 처리할 경우 광물의 변화가 생긴다는 것을 확인하였으며, 이는 수세 과정 중 칼륨과 염소가 물에 용해되어 걸러지는 것과 수세 처리 과정에서 용출된 이온들이 결합하여 새로운 광물로 재구성되었다고 판단되었다<sup>6)</sup>.

XRF 분석 결과는 Table 1과 같으며 수세 처리 횟수 증가에 따라 칼륨 및 염소의 양이 감소하는 것이 확인되었으며, 칼슘의 양은 상대적으로 증가하는 것으로 확인되었다. 이는 XRD 결과와 상응하였으며, 수세 횟수 증가에 따라

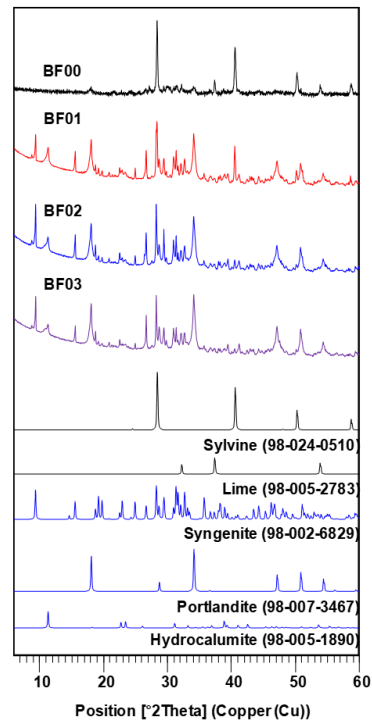


Fig. 3. XRD patterns of chlorine bypass dusts.

Table 1. Chemical composition of bypass dusts

Sample name	Elemental (wt%)										Sum
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Cl	others	
BF00	5.89	2.37	26.7	0.95	1.42	34.7	1.02	11.3	14.0	1.65	100
BF01	9.62	4.04	55.1	2.56	2.24	9.35	0.2	10.2	2.95	3.74	100
BF02	9.58	4.15	56.9	2.66	2.23	7.12	0.1	11.3	1.48	4.48	100
BF03	10.5	4.65	58.2	3.02	2.29	5.2	0.1	10.6	1.04	4.4	100

칼슘, 염소, 칼슘 이온 양 등이 변하는 이유는 수세 처리를 위해 공급된 물에 특정 이온들이 용해되어 분리되었기 때문이라고 판단되었다.

## 2.2. 실험방법

염소 바이패스 분진의 광물 탄산화를 수세 미처리 분진(BF00) 및 수세 2회 처리 분진(BF02)을 대상으로 수행하였으며, 광물 탄산화 실험을 통해 분진의 광물 탄산화 가능성 및 정도를 확인하였다. 모든 분진이 아닌 BF00 및 BF02 분진에 대해 선택적으로 광물 탄산화를 수행한 이유는 1) 수세 처리 여부에 따른 광물 탄산화 정도를 확인, 2) 수세 처리를 2회 이상 할 경우 광물 탄산화의 가장 중요한 요소인 칼슘 함량 변화가 크지 않으며, 3) 수세 처리 횟수가 증가함에 따라 경제성이 낮아지기 때문에 경제성을 고려하여 두 가지 분진을 선택하여 광물 탄산화를 수행하였다. 염소 바이패스 분진의 광물 탄산화를 위해 준비된 분진을 비커에 10g을 넣은 뒤 10배(100g)에 해당하는 증류수를 넣은 뒤 24시간 동안 교반을 수행하였다. 교반 온도에 따른 광물 탄산화 차이를 확인하기 위해 온도를 상온(R) 및 60°C로 설정하였으며, 교반 시간은 24시간 동안 수행하였다. 교반 중 물의 손실을 방지하기 위해 비커를 밀봉하였으며 교반 속도는 500rpm으로 설정하였다. 교반이 종료된 후 비커는 이산화탄도 농도 99% 환경의 데시케이터에 14일 동안 보관하였으며, 시간 경과에 따른 광물 탄산화 정도를 확인하기 위해 1일, 3일, 7일, 14일 차의 샘플에 대해 열중량 분석을 수행하였다. 실험에 사용된 염소 바이패스 분진의 종류, 물의 양, 교반 온도(상온(R) 및 60°C) 그리고 실험일을 기준으로 샘플명을 명명하였으며, 예를 들어 BF02 10-60 14 days는 수세 처리를 2회 한 분진에 대해 10배의 물을 넣은 뒤 60°C의 온도에서 교반 후 14일 동안 광물 탄산화를 수행한 샘플을 의미한다. 또한, BF00 10R 3 days는 수세 미처리 분진에 10배의 물을 넣고 상온에서 교반한 샘플을 3일 동안 광물 탄산화 한 샘플을 의미한다. 열중량 분석은 Rigaku 사의 STA8122 장비를 이용하여 수행하였으며, 실험 조건은 30°C에서 1,000°C까지 분당 10도의 승온 속도로 질소(N<sub>2</sub>) 환경에서 수행하였다. 기존 연구 결과에서 보고된 탄산칼슘의 열분해 온도 기준과 KS L 5201에서 제시하는 석회석 정량 방법의 기준을 참고하여 600°C~800°C에서 발생한 중량 감소량을 탄산칼슘 생성량으로 간주하였으며, 이를 통해 광물 탄산화의

정도를 확인하였다<sup>7)</sup>. 또한, 광물 탄산화가 수행된 분진에 대해 XRD 분석을 통해 탄산칼슘 여부를 확인하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 수세 미처리 분진(BF01) 광물 탄산화 분석

수세 미처리 염소 바이패스 분진의 광물 탄산화 결과는 Fig. 4와 같으며, 교반 온도에 따라 결과를 정리하였다. 교반 온도와 관계 없이 두 샘플 모두 시간이 경과함에 따라 광물 탄산화가 지속적으로 증가하였으나 교반 온도에 따른 차이가 확인되었다<sup>8)</sup>. 60°C에서 교반을 할 경우 초기 1일까지는 더 많은 양의 탄산칼슘이 형성되어 광물 탄산화에 유리하다고 판단되었으나, 3일 이후 큰 차이가 확인되지 않았으며 7일 이후에는 오히려 광물 탄산화가 상온에서 교반한 샘플에 비해 덜 이루어진 것을 확인할 수 있었다. 60°C에서 교반할 경우 열에너지에 의해 분진의 칼슘이 더 많이 용출되어 광물 탄산화에 이점이 있을 것이라 판단되었으나 초기에만 효과가 확인되었으며 시간 경과에 따라서는 추가적인 광물 탄산화가 미미하였다<sup>9)</sup>. 이에 대한 다양한 이유가 존재할 수 있으나 60°C에서 교반하면서 광물 탄산화에 부정적인 영향을 주는 이온들이 용출되어 광물 탄산화를 방해하였다고 판단되었으나 이에 대한 정확한 메커니즘은 추후 연구를 통해 확인해야 할 것으로 판단되었다.

### 3.2. 수세 처리 분진(BF02) 광물 탄산화 분석

교반 온도에 따른 수세 처리 분진의 광물 탄산화 결과를 Fig. 5와 같이 정리하였다. BF00 분진과는 다르게 BF02 분진의 경우 교반 온도에 따른 광물 탄산화 정도 차이가 미미하였는데, 이는 BF02 분진이 상대적으로 칼슘 함량이 높아 교반 온도에 관계없이 칼슘 이온이 안정적으로 공급되어 광물 탄산화의 정도에 큰 영향을 미치지 않았다고 판단되었다. 한편 동일 실험 조건에서 BF00과 BF02의 광물 탄산화를 비교할 경우, BF02 분진에서 더 많은 양의 탄산칼슘이 형성되어 광물 탄산화가 더 많이 이루어진 것으로 판단되었는데, 이는 BF02 분진이 BF00 분진보다 더 많은 칼슘 함량을 갖고 있기 때문이라고 판단되었다<sup>10)</sup>. 하지만 실험 종료일인 14일을 기준으로 광물 탄산화의 정도는 분진의 종류와 관계 없이 비슷한 수준이나 BF02 분진에서 약간 더 많은 수준의 광물 탄산화가 확인되어 분진

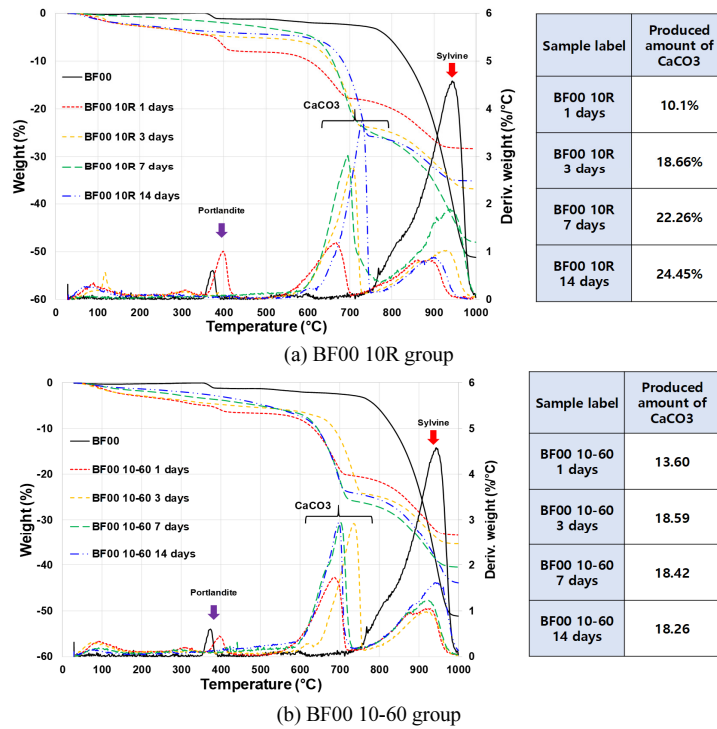


Fig. 4. TG and DTG curves of BF00 group : (a) BF00 10R group and (b) BF00 10-60 group.

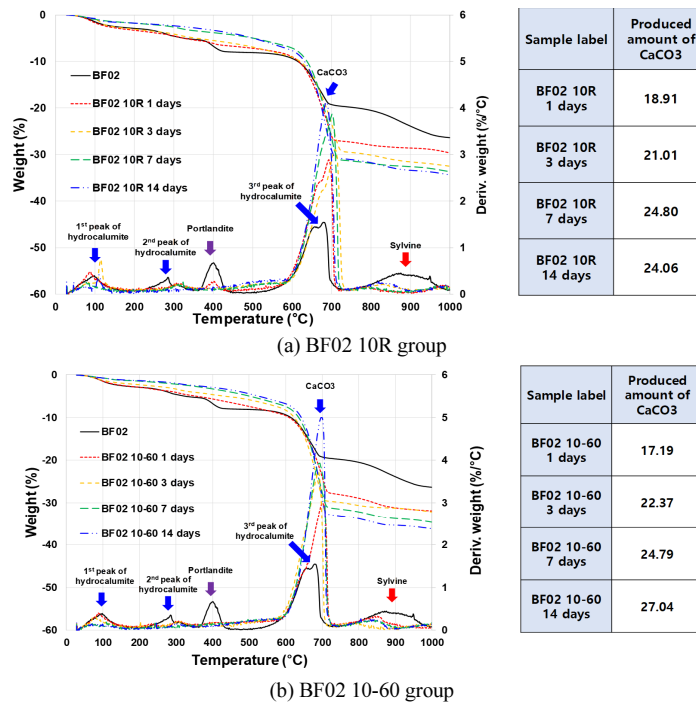


Fig. 5. TG and DTG curves of BF02 group : (a) BF02 10R group and (b) BF02 10-60 group.

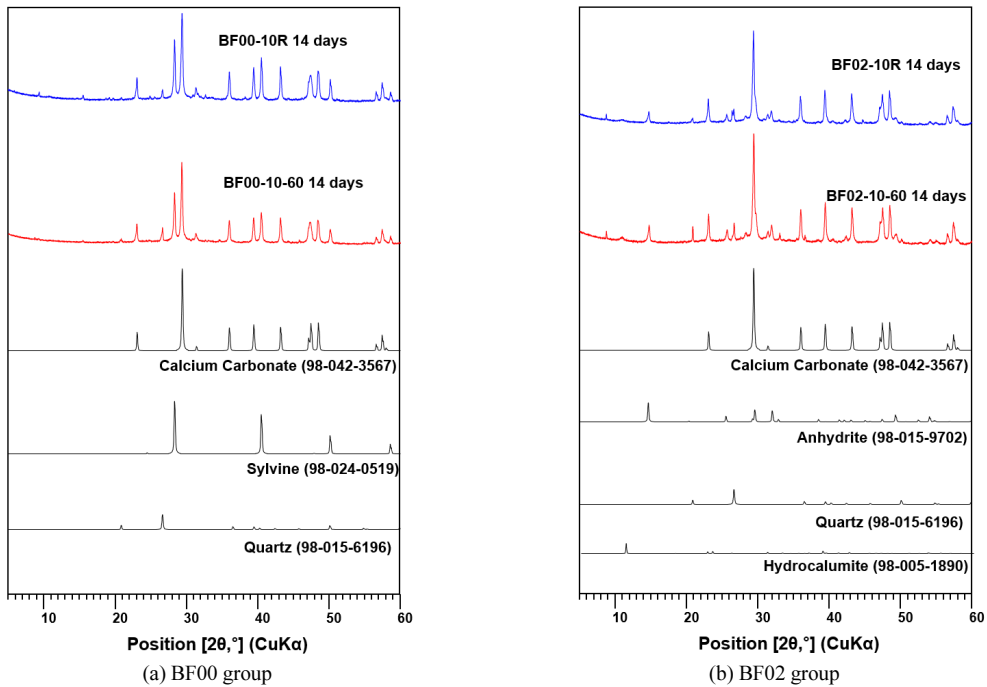


Fig. 6. XRD patterns of mineral carbonated bypass dust : (a) BF00 group and (b) BF02 group.

종류는 광물 탄산화의 절대적인 양보다는 속도에 영향을 준다고 판단되었다.

### 3.3. 광물 탄산화된 분진의 XRD 분석

광물 탄산화 14일 차 분진에 대해 XRD 분석을 수행하였으며 그 결과는 Fig. 6과 같다. 모든 샘플에서 주요 광물이 탄산칼슘인 것으로 확인되었으며, 석영(Quartz)이 일부 확인되었다. 또한, BF00 분진 경우 수세 처리를 수행하지 않았기 때문에 칼슘과 염소로 구성된 Sylvine(KCl)이 일부 확인되었으며, BF02 분진에서는 소량의 석고(Ayhydrite)와 Hydrocalumite가 확인되었다. XRD 분석을 통해 염소 바이패스 분진의 광물 탄산화가 이루어진 것을 확인할 수 있었다.

## 4. 결 론

폐합성수지를 시멘트의 연료로 적용함에 따라 염소 바이패스 분진이 꾸준히 발생될 것으로 예상된다. 따라서 본 연구에서는 염소 바이패스 분진을 시멘트의 원료 및 콘크리트 혼화재로 사용하기 위해 전처리 과정의 일환으로

염소 바이패스 분진의 광물 탄산화 가능성을 확인하였다. 먼저 염소 바이패스 분진의 수세 처리 여부 및 횟수에 따른 물리적·화학적 변화를 XRD, XRF, 입도분포 분석 등을 통해 확인하였으며 수세 처리 여부에 따라 분진의 구성 광물 및 화학적 조성이 달라지는 것을 확인하였다. 수세 처리 시 칼슘과 염소 함량이 감소하고 칼슘 함량이 증가하는 것을 확인하였으며, 분진의 입도는 수세 처리 여부 및 횟수와 관계 없이 일반 혼화재와 비슷한 수준인 것으로 판단되었다. 염소 바이패스 분진의 광물 탄산화 실험 결과 수세 처리 여부 및 횟수와 관계없이 광물 탄산화가 이루어지는 것을 확인하였으며, 수세 처리를 수행한 분진(BF02)이 수세 미처리 분진(BF00) 보다 칼슘 함량이 더 많기 때문에 광물 탄산화에 더 유리한 것으로 판단되었다. 또한, 광물 탄산화는 시간이 경과함에 따라 증가하나 특정 시간이 지나면 그 폭이 감소하는 것으로 확인되었으며, 높은 교반 온도는 초기 광물 탄산화를 촉진시키지만, 분진의 종류에 따라 촉진의 정도가 상이하므로 이에 대한 원인 규명은 추가 실험을 통해 확인해야 한다고 판단되었다. 광물 탄산화된 분진에 대해 XRD 분석을 통해 주요 광물이 탄산칼슘인 것을 확인하였으며, 추후 연구를 통해 광물

탄산화된 염소 바이패스 분진의 활용 방안을 도출할 예정이다.

### 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 재원으로 탄소혁신스타즈 프로젝트사업(1415184331)의 연구비지원을 받아 수행되었습니다.

### References

1. Wang, F., Harindintwali, J. D., Yuan, Z., et al., 2021 : Technologies and perspectives for achieving carbon neutrality, *The Innovation*, 2(4), 100180.
2. Kim, Y., Worrell, E., 2002 : CO<sub>2</sub> emissions trends in the cement industry: An international comparison, *Mitig. Adapt. Strateg. Glob. Chang.*, 7, pp.115-133.
3. Korea Cement Association, Recycling of Circular Resources in Cement Industry, [http://recycling.cement.or.kr/contents/sub3\\_01.asp?sm=3\\_1\\_0](http://recycling.cement.or.kr/contents/sub3_01.asp?sm=3_1_0), May 8, 2023.
4. Lee, S. M., Lee, D. K., Kil, J. H., et al., 2023 : Characteristics analysis of chlorine bypass dust and water-washed residue, *Resour. Recycl.*, 32(5), pp.44-51.
5. Mehta, P. K., Monteriro, P. J., 2014 : Concrete: micro-structure, properties, and materials, pp.302-306, 3rd Edition, McGraw-Hill, New York
6. Lanzerstorfer, C., 2016 : Residue from the chloride bypass de-dusting of cement kilns: Reduction of the chloride content by air classification for improved utilisation, *Process Saf. Environ. Prot.*, 104, pp.444-450.
7. Song, H., Jeong, Y., Bae, S., et al., 2018 : A study of thermal decomposition of phases in cementitious systems using HT-XRD and TG, *Constr. Build. Mater.*, 169, pp.648-661.
8. Meda, D., Cappai, G., De Giudici, et al., 2017 : Accelerated carbonation by cement kiln dust in aqueous slurries: chemical and mineralogical investigation, *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 7(4), pp.692-705.
9. Taggart, M., Heitman, J. L., Shi, W., et al., 2012 : Temperature and water content effects on carbon mineralization for sapric soil material, *Wetlands*, 32, pp.939-944.
10. Yum, W. S., Do, J., 2022 : Use of Bacteria to Activate Ground-Granulated Blast-Furnace Slag (GGBFS) as Cementless Binder, *Materials*, 15(10), 3620.

---

#### 유 혜 진

- 부경대학교 토목공학과 학사
- 부경대학교 토목공학과 석사
- 현재 한국세라믹기술원 인턴 연구원

---

#### 염 우 성

- 인하대학교 토목공학 학사
  - 인하대학교 토목공학 석사
  - 울산과학기술원 도시환경공학 박사
  - 현재 한국세라믹기술원 선임 연구원
-