

소각재 및 산업부산물을 이용한 직접 수성탄산화 반응 특성

박동규¹, 한승만², 최창식^{1*}¹고등기술연구원

17180 경기도 용인시 처인구 백암면 고안로 51번길 175-28

²아주대학교

16499 경기도 수원시 영통구 월드컵로 206

(2024년 3월 14일 투고; 2024년 4월 5일 수정본 접수; 2024년 4월 5일 채택)

Characteristics of Direct Aqueous Carbonation Reaction Using Incinerated Ash and Industrial By-Products

Dong Kyoo Park¹, Seungman Han², and Changsik Choi^{1*}¹Institute for Advanced Engineering

175-28 Goan-ro 51 beon-gil, Baegam-myeon, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 17180, Korea

²Ajou University

206 Worldcup-ro, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 16499, Korea

(Received for review March 14, 2024; Revision received April 5, 2024; Accepted April 5, 2024)

요약

본 연구에서는 이산화탄소 자원화의 일환으로 실험실 규모의 직접 수성탄산화 반응기를 이용하여 소각재와 더불어 탈황석고, 저급 생석회 및 제강슬래그 등 다양한 알칼리성 산업부산물 6종을 대상으로 이산화탄소 포집 특성을 고찰하였다. 각 시료별 용해 특성과 더불어 반응 전, 후 열중량 분석을 통해 주요 반응 구조를 확인할 수 있었고, 이를 통해 반응성 CaO 함량을 정의하였다. 실험 결과, 생석회의 포집 용량 및 효율은 각각 473 g/kg, 86.9%로 결정할 수 있었으며, 탈황석고 및 소각재 역시 각각 51.1 ~ 131.7 g/kg, 51.2 ~ 87.7% 수준으로 비교적 높게 평가할 수 있다. 이에 반해 제강슬래그의 경우 생성 및 후처리 조건의 영향으로 포집 효율은 10% 미만으로 나타났으며 탄산화 공정 적용을 위해 생산 조건에 따른 영향에 대한 최적화가 요구된다. 본 연구를 통해 소각재를 비롯하여 생석회 및 탈황석고의 이산화탄소 포집특성이 이산화탄소 포집 공정 적용에 적절한 수준으로 판단할 수 있었으며, 이산화탄소 전환 탄산칼슘의 건설소재 등 자원화 기술 개발의 기초자료를 확보할 수 있었다.

주제어 : CCUS, 직접 수성탄산화, 소각재, 산업부산물, 저품위 탄산칼슘

Abstract : In order to better understand carbon dioxide recycling, the carbon dioxide capture characteristics of six different alkaline industrial by-products, including incineration ash, desulfurized gypsum, low-grade quicklime, and steelmaking slag were investigated using a laboratory-scale direct aqueous carbonation reactor. In addition to the dissolution characteristics of each sample, the main reaction structure was confirmed through thermogravimetric analysis before and after the reaction, and the reactive CaO content was also defined through thermogravimetric analysis. The carbon dioxide capture capacity and efficiency of quicklime were determined to be 473 g/kg and 86.9%, respectively, and desulfurized gypsum and incineration ash were also evaluated to be relatively high at 51.1 to 131.7 g/kg and 51.2 to 87.7%, respectively. On the other hand, the capture efficiency of steelmaking slag was found to be less than 10% due to the influence of the production and post-cooling conditions. Therefore, in order to apply the carbonation process to steelmaking slag, it is necessary to optimize the slag production conditions. Through this study, it was confirmed that the carbon dioxide capture characteristics of incineration ash, quicklime, and desulfurized gypsum are at levels suitable for carbonation processes. Furthermore, this study was able to secure basic data for resource development technology that utilize carbon dioxide conversion to produce calcium carbonate for construction materials.

Keywords : CCUS, Direct aqueous carbonation, Incinerated ash, Industrial by-product, GCC

*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: cschoi@iae.re.kr, Tel: +82-31-330-7205, Fax: +82-31-330-7118

doi: 10.7464/ksct.2024.30.2.113 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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

인류는 화석연료 사용을 통해 기술진보와 산업발전을 이루었으나 온실가스 발생량 증가로 기후변화의 위기에 직면해 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 선진국을 비롯한 많은 국가들은 저탄소 에너지 시스템으로의 전환과 함께 배출되는 이산화탄소를 포집하여 활용하는 기술개발에 힘쓰고 있다[1-3].

최근 이산화탄소의 고부가가치 제품 생산 등 유용한 자원으로 재사용하기 위한 이산화탄소 포집, 활용 및 저장(carbon capture, utilization and storage, CCUS) 기술 개발에 대한 다양한 노력이 진행 중에 있으며[4,5], 이는 발전, 철강, 시멘트, 석유화학 등 산업 전반에서 배출되는 이산화탄소를 포집 및 처리하는 기술로써 이산화탄소 배출 완화를 넘어 배출된 이산화탄소를 제거하는 탄소 네거티브 개념의 기술이다. 해외 주요국들은 CCUS 기술 상용화와 기술 채택을 장려하기 위해 다양한 정책수단을 도입하고 있다. 미국의 경우 ‘45Q Tax Credit’ 제도를 통해 CCUS 기술로 처리 및 활용된 이산화탄소에 대한 세액공제 혜택을 제공하고 있으며, 유럽연합은 ‘Net-Zero 산업법(net-zero industry act, NZIA)’을 통해 CCUS 등 전략적 넷제로 기술 지정 및 해당 산업의 제조 역량 40% 증대를 목표로 하고 있다. 이에 국내에서는 ‘이산화탄소 포집·수송·저장 및 활용에 관한 법률안(CCUS법)’을 통해 관련 기술개발 및 산업육성에 필요한 지원 정책을 계획하고 있는 실정이다.

CCUS 기술 중 광물탄산화 기술은 칼슘 및 마그네슘 등을 포함하는 금속 산화물 또는 규산염 광물을 이산화탄소와 반응하여 탄산염의 형태로 전환하여 이산화탄소를 열역학적으로 안정적인 형태로 반영구적 격리, 저장이 가능하다[6]. 광물탄산화 기술은 원료물질의 처리방식 및 생산물의 종류에 따라 크게 직접 탄산화 및 간접 탄산화 기술로 구분할 수 있다[7]. 간접 탄

산화 공정은 반응물의 유효 성분 추출을 위한 다양한 무기산을 이용한 전처리 후, 탄산화 하는 방법이다[8,9]. 간접 탄산화를 통해 생산된 이산화탄소전환탄산화물은 주로 고품위 제품으로써 특히, 고순도 탄산칼슘(precipitated calcium carbonate, PCC)의 경우 특수 제지, 섬유, 고무 및 합성수지 등 다양한 제품 생산과정에서 고가의 부원료로 사용될 수 있다. 이에 반해 화학약품을 통한 성분 추출 및 반응 후 폐수 처리 등 공정이 복잡하여 대형화가 어렵고, 운영비가 큰 단점이 있다.

직접 탄산화 반응은 고온, 고압의 건식 반응과 원료물질을 물과 혼합하여 반응하는 수성 반응 방식으로 다시 구분할 수 있으며, 공정이 단순하고 화학약품의 사용을 최소화할 수 있는 장점이 있다[10]. 또한 수성 탄산화의 경우 건식 반응에 비해 더 빠른 반응속도로 더 많은 이산화탄소를 고정할 수 있다. 일반적으로 직접 탄산화 제품은 저품위 탄산칼슘(ground calcoum carbonate, GCC)으로 도로포장용 콘크리트 및 테트라포드 등의 토목소재, 인공골재, 경량블록 및 천장재 등의 건축소재로 활용될 수 있다.

본 연구에서는 이산화탄소 자원화의 일환으로 실험실 규모의 직접 수성탄산화 반응 시스템을 이용하여 총 6종의 알칼리성 산업부산물을 대상으로 이산화탄소 포집 실험을 수행하였다. 이를 통해 산업부산물의 이산화탄소 포집공정 적용 가능성 확인하고자 하였으며, 본 연구결과는 상용급 플랜트 설계 및 최적화를 위한 기초 자료 및 이산화탄소전환 탄산칼슘의 건설소재 이용 등을 위한 기술 개발 자료로 활용할 예정이다.

2. 실험 방법

2.1 대상 원료

탄산화 대상 원료로써 소각 폐기물인 강원도 소재의 폐마

Table 1. Chemical composition of incinerated waste and industrial by-products

Composition [%]	BWIA	MSWIA	DSG	LQL	OS	RS
CaO	18.84	48.29	31.06	73.31	15.56	28.39
SiO ₂	30.66	3.38	5.26	6.22	4.18	23.67
Al ₂ O ₃	15.73	7.65	7.06	5.94	1.57	13.14
Fe ₂ O ₃	16.73	0.90	0.97	1.00	54.19	11.03
MgO	6.52	2.27	1.21	5.46	0.00	10.83
MnO	0.21	0.00	0.00	0.00	14.72	7.08
SO ₃	3.31	0.70	10.25	0.48	0.00	0.13
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	7.20	1.52
TiO ₂	0.70	2.26	0.13	0.00	1.83	0.81
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.77
Cl	0.00	1.86	0.40	0.00	0.00	0.45
K ₂ O	0.89	0.19	0.24	0.32	0.00	0.00
Etc	0.00	0.10	1.30	0.19	0.75	0.16
LI	6.41	32.40	42.10	7.08	0.00	0.00

이오매스 소각 비산재(biomass waste incinerated ash, BWIA)와 울산 소재의 생활폐기물 소각 비산재(municipal solid waste incinerated ash, MSWIA)를 이용하였으며, 더불어 알칼리성 무기부산물 중 배연탈황 공정의 탈황석고(desulfurized gypsum, DSG)와 공업용 저급 생석회(low-grade quicklime, LQL) 그리고 철강 부산물인 제강 산화슬래그(oxidation slag, OS) 및 환원슬래그(reduction slag, RS)를 이용하여 시료에 따른 직접 수성탄산화 반응 특성을 비교, 평가하였다. 각각의 시료에 대한 KS M 0017 X선 형광 분광 광도 분석 방법에 준하여 파장분산형 X선 형광분석(wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer, WD-XRF, Bruker, US)을 수행하였으며, 결과를 Table 1에 나타내었다.

대상 원료의 주요 성분은 CaO, SiO₂, Al₂O₃로 확인할 수 있다. 탄산화 반응의 주요 성분인 CaO 함량은 저급 생석회에서 가장 높았으며, 다음으로 생활폐기물 소각재 및 탈황석고가 각각 48%, 31%로 높게 나타났다. 이와 더불어 배연탈황 과정을 거친 탈황석고의 경우 SO₃ 함량이 10% 수준으로 나타났다. 그 외 폐바이오매스 소각재의 CaO 함량은 19% 정도 인데 반해 SiO₂ 함량이 31% 수준으로 매우 높았으며, Fe₂O₃ 역시 17% 수준으로 나타났다. 제강슬래그의 경우 CaO 및 Fe₂O₃ 함량은 각각 15 ~ 28% 및 11 ~ 54% 수준을 유지하였다.

2.2 직접 수성탄산화 반응 시스템

Lab-scale 직접 수성탄산화 반응기는 내경 100 mm, 높이 1,000 mm의 아크릴 재질 원통형으로 제작하였다(Figure 1).

반응기 내부는 중심축을 기준으로 바닥면으로부터 30, 170 및 310 mm 위치에 임펠러를 각각 설치하여 반응액의 고체입자 분산 및 혼합을 유지하도록 하였으며, 반응기 한 측면에 90

mm 간격으로 pH 및 전도도 측정센서를 설치하여 반응에 따른 반응액의 pH 및 전도도 변화를 측정하였다.

이산화탄소 혼합 가스는 유량 제어 후 반응기 하부의 환형 산기관을 통해 공급하였으며, 산기관의 가스 공급 방향을 하향으로 하여 반응액의 고상 물질에 의한 막힘을 방지하고 가스가 반응액 내 잘 분산될 수 있도록 하였다. 본 연구에서는 일반 소각시설의 연소배기가스를 모사하기 위해 CO₂ 12%(N₂ balance)의 혼합가스를 이용하였다. 공급된 가스는 반응액을 통과한 후 반응기 상부 출구로 배출되며 이때 On-line 가스 분석기(SKY8000, Safegas, CN)를 이용하여 실시간으로 CO₂ 및 CO, NO_x, SO₂, O₂ 농도를 측정하여 이산화탄소 포집량 및 포집 효율 등 반응 특성을 고찰하였다.

직접 수성탄산화는 대상 시료를 별도의 약품 처리 없이 직접 물과 혼합하여 반응액을 제조한 후 이산화탄소를 공급함으로써 반응이 진행된다. 본 연구의 반응액 제조 및 혼합가스 공급 등 운전 조건을 Table 2에 정리하였다.

직접 수성탄산화 반응에 따른 이산화탄소 포집량은 이산화탄소 공급량과 배출량 간의 차이로 구할 수 있으며, 일정한 이산화탄소 공급 조건에서 이산화탄소 공급량과 배출량은 Equation (1), (2)와 같다.

$$m_{CO_2, In} = V_{Gas, In} \times \frac{C_{CO_2, In}}{100} \times \frac{44.01}{22.4} \tag{1}$$

$$m_{CO_2, Out} = \frac{V_{Gas, In} \times (1 - C_{CO_2, In}/100)}{1 - C_{CO_2, Out}/100} \times \frac{C_{CO_2, Out}}{100} \times \frac{44.01}{22.4} \tag{2}$$

이와 더불어 대상 시료의 이산화탄소 포집 효율은 이론적 포집량 대비 실제 포집량의 비로써 Equation (3)과 같이 결정할 수 있다. 여기서, 이론적 이산화탄소 포집량은 반응성 CaO 함

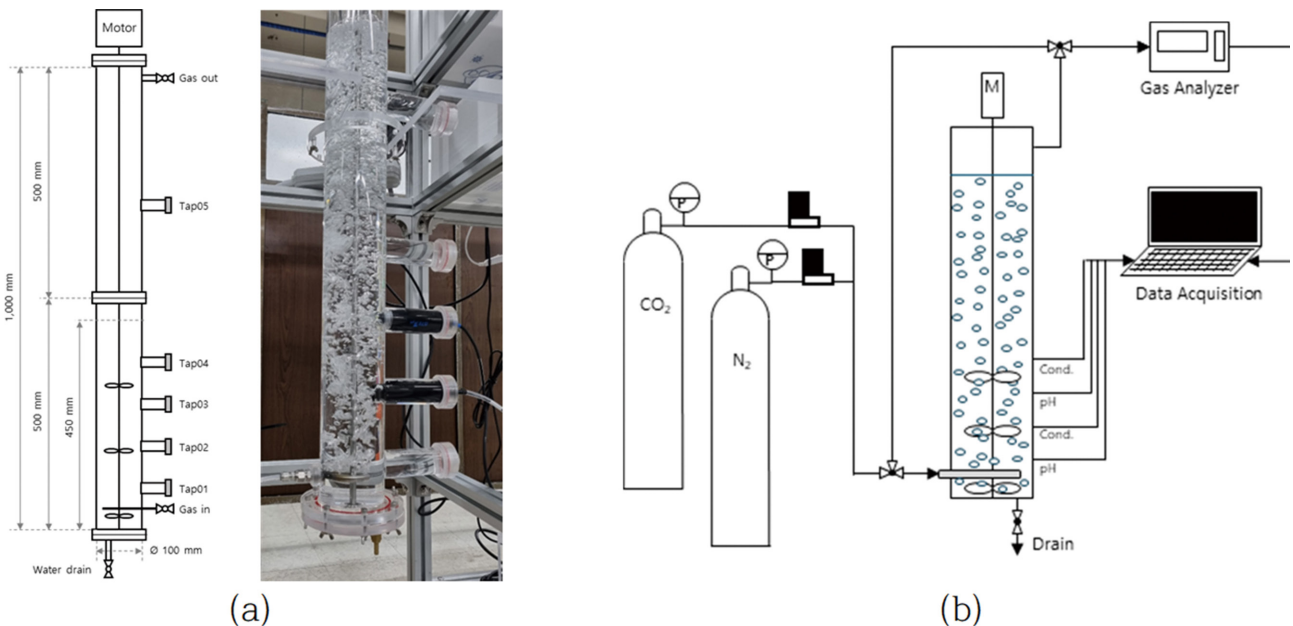


Figure 1. Schematic diagram of (a) direct aqueous carbonation reactor and (b) reaction system.

Table 2. Experimental condition of direct aqueous carbonation

Condition	BWIA, MSWIA, OS, RS	DSG, LQL
Sample charge [g]	186	76
Solid concentration [%]	5	2
Water supply [kg]	3.5	
Water level [mm]	450	
Gas flow rate [L/min]	7	
CO ₂ concentration [%]	12	
Impeller [RPM]	300	
EBRT* [s]	30	

* Empty bed residence time

량을 기준으로 하며, 반응성 CaO 함량은 총 CaO 함량에서 탄산염(CaCO₃) 및 황산염(CaSO₄)의 CaO 함량을 제외한 값으로 정의한다(Equation (4)).

$$\eta_{CO_2\text{capture}} = \frac{\text{Actual amount of } CO_2 \text{ capture}}{\text{Theoretical amount of } CO_2 \text{ capture}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{Reactive CaO} = \text{Total CaO} - \text{CaO as CaCO}_3 - \text{CaO as CaSO}_4 \quad (4)$$

대상 원료물질과 직접 수성탄산화 반응을 통해 생성된 이산화탄소 포집 생성물은 탈수 및 건조 과정을 거친 후 열중량 분석(thermogravimetry analysis, TGA, Setaram, FR)을 통해 생성물의 특성을 비교 분석하였다. 열중량 분석은 시료 8 mg에 대하여 비활성 분위기(N₂ flow) 조건에서 10 °C/min의 일정한 승온속도로 900 °C까지 가열하면서 시료의 무게 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 직접 수성탄산화 반응 특성

대상 시료에 대하여 강열조건 1,000 °C에서 2시간 동안 강열감량(loss of ignition, LI, WITEG Labortechnik GmbH, DE) 분석을 실시하여 결과를 성분분석 결과와 함께 Table 1에 나타내었다.

강열감량 결과, 손실량은 탈황석고 및 생활폐기물 소각재에서 각각 42%, 32% 가량 높게 나타났으며, 저급 생석회 및 폐바이오매스 소각재는 대략 6 ~ 7% 수준으로 확인할 수 있다. 이에 반해 제강슬래그의 경우 강열조건에서의 무게변화는 나타나지 않았다.

대상 시료와 물을 혼합하여 제조한 반응액을 탄산화 반응 전 시료 중의 Ca 성분이 충분히 용해될 수 있도록 약 10분간 혼합한 후, 이산화탄소 혼합가스를 공급하였다. 이산화탄소 공급 전 각 시료별 반응액 제조에 따른 반응액의 pH 변화는 Figure 2와 같다.

소각재 및 탈황석고, 저급 생석회의 경우 물과 혼합하면 반응액의 pH 지수는 1분 이내에 12 이상으로 빠르게 증가하여 12.6 ~ 12.9 수준으로 CaO 포화농도에 가깝게 유지되었다. 반

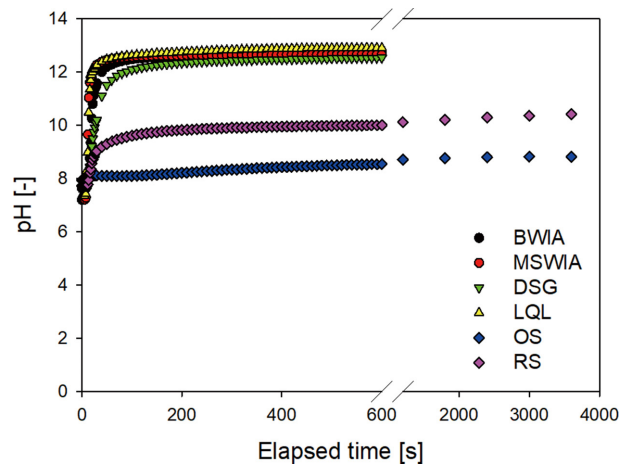


Figure 2. Change in pH of reaction solution before supplying CO₂.

면, 제강슬래그 반응액, 특히 산화슬래그의 경우 pH 지수는 매우 완만하게 증가하였으며, 약 1시간 정도 추가로 혼합 시간을 유지하였음에도 불구하고 시료의 Ca 성분이 충분히 용해되지 않아 pH 지수가 각각 8.8, 10.4 수준으로 낮게 유지되었다. 이는 제강공정의 고온 용융 조건에서 생성된 슬래그의 유리화에 의한 영향으로 판단되며, 유리화된 시료의 경우 증급속을 포함하여 급속 성분 등의 용출을 억제한다[11].

각 시료별 제조된 반응액에 이산화탄소 혼합가스를 공급하여 반응 시간에 따른 반응액의 pH 지수 및 반응기 출구에서의 이산화탄소 농도 변화를 Figure 3에 나타내었다. 이때 모든 실험 조건에서 CO 및 NO_x, SO₂는 검출되지 않았다.

생활폐기물 소각재 및 탈황석고, 저급 생석회의 경우 이산화탄소 공급 이후에도 반응액 pH 지수는 이산화탄소 공급 전 pH를 일정 시간 유지할 수 있었다. 이때 반응기 출구 이산화탄소 농도는 이산화탄소가 공급 시작과 동시에 빠르게 상승한 후 각각 평균 농도 5.5%, 7.7%, 6.4%를 일정하게 유지하였다. 이는 반응액 내 용해된 Ca 성분의 탄산화 반응을 통한 이산화탄소 포집과 더불어 Ca 성분의 반응에 따른 소비량에 상응하는 Ca 성분의 용해에 따른 보상 효과의 결과이다.

이후 이산화탄소의 추가 공급에 따른 Ca 성분의 소모로 인해 pH 지수는 7.2 ~ 7.9까지 빠르게 감소하였으며, 출구 이산

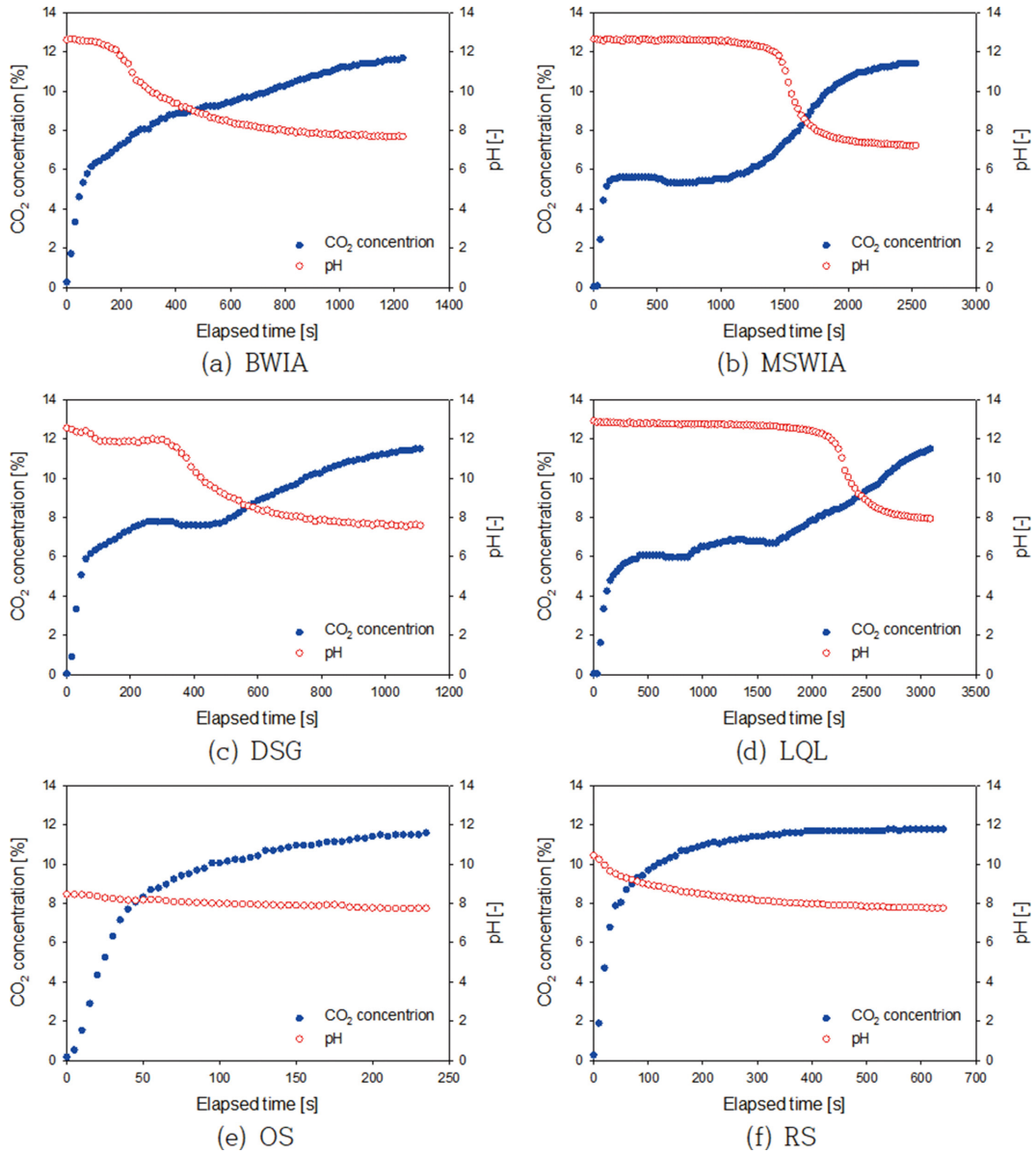


Figure 3. Changes in reaction solution pH and CO₂ concentration.

화탄소 농도는 점차 증가하여 각 시료별로 반응시간 42분, 19분 그리고 51분 후에 공급 농도에 수렴하는 경향을 보였다.

앞서 일정 구간에서의 이산화탄소 출구 농도는 반응액 시료 농도와 시료별 Ca 함량의 영향을 받는 것으로 생각된다. 반응액 농도는 물질전달 효과에 영향을 미치며, 생활폐기물 소각재의 경우 상대적으로 고농도 조건인 5%를 유지하면서 출구 이산화탄소 농도가 가장 낮았다. 반면, 탈황석고의 경우 Ca 함량이 상대적으로 낮았으며, 공급된 이산화탄소 대비 Ca 용해량이 부족하여 평균 출구 농도가 가장 높게 나타났다. 또한 폐바이오피오매스 소각재 역시 Ca 함량 및 용해량의 부족으로 출구 이산화탄소 농도가 일정하게 유지되지 않고 지속적으로 증가하는 것으로 나타났다.

제강슬래그의 경우 앞서 설명한 바와 같이 Ca 성분의 용해율이 매우 낮아 이산화탄소 공급에 따라 반응액의 pH는 빠르

게 7.8 수준으로 감소하였으며, 이산화탄소 공급 개시 후 4분 및 11분 만에 이산화탄소 출구 농도가 공급 농도에 수렴하여 반응이 종료되었다.

각 시료별 반응 시간에 따른 이산화탄소 포집속도 및 누적 포집량을 Figure 4에 나타내었다.

이산화탄소 포집속도는 반응이 진행됨에 따라 Ca 성분의 소모로 인해 점차 감소하였으며, 생활폐기물 소각재 및 탈황석고, 저급 생석회의 경우 pH 및 이산화탄소 농도 변화와 마찬가지로 포집속도를 일정하게 유지하는 구간을 확인할 수 있었다.

시료에 따른 평균 이산화탄소 포집속도 및 최종 누적 포집량을 Table 3에 비교하였다.

저급 생석회의 경우 시료 혼합비가 작음에도 불구하고 포집속도와 포집량은 가장 높게 나타났으며, 다음으로 생활폐기물 소각재 역시 높은 포집속도와 포집량을 확인할 수 있었다. 탈

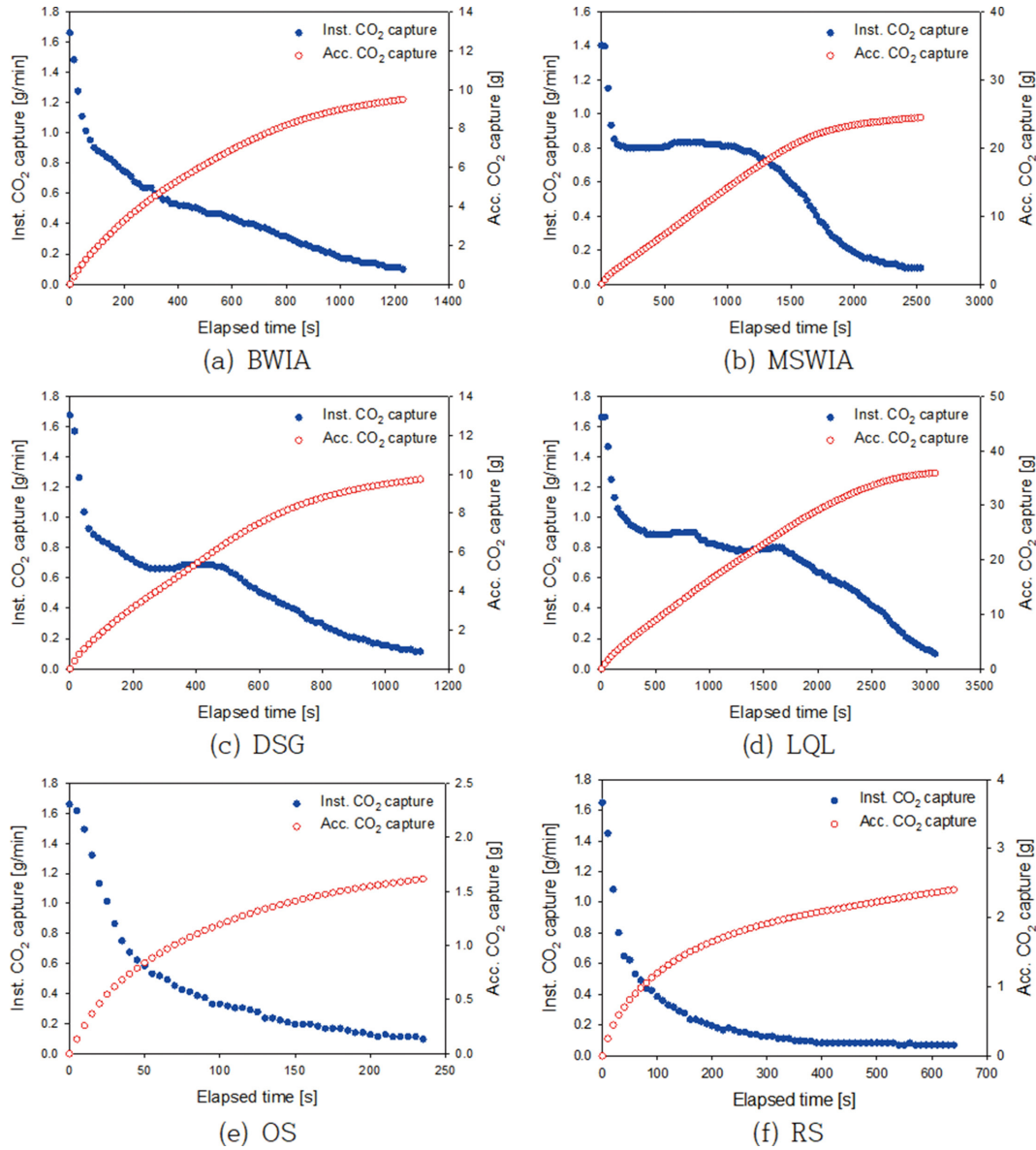


Figure 4. Instantaneous CO₂ capture rate and accumulative amount of CO₂ capture.

Table 3. Mean CO₂ capture rate and accumulative amount of CO₂ capture

Sample	BWIA	MSWIA	DSG	LQL	OS	RS
Mean CO ₂ capture rate [g/min]	0.47	0.58	0.54	0.70	0.44	0.24
Accumulative amount of CO ₂ capture [g]	9.5	24.5	9.8	36.0	1.6	2.4

황석고 및 폐바이오매스 소각재의 경우 포집속도와 누적 포집량은 각각 0.5 g/min 및 10 g 수준에서 유사한 경향을 보였다. 반면, 제강슬래그의 경우 반응을 길게 유지할 수 없었고, 결과적으로 누적 포집량 역시 매우 낮게 나타났다.

3.2 이산화탄소 포집 생성물

대상 원료 및 탄산화 반응 생성물의 열중량 분석 결과를 Figure 5에 나타내었으며, 비교를 위해 Ca 함유 화합물 중 Ca(OH)₂ 시약(순도 95%, Samchun, KR) 및 CaCO₃ 시약(순도

98%, Samchun, KR)의 열중량 분석 결과도 함께 나타내었다.

반응 전 소각재 시료의 열중량 분석 결과, 350 ~ 450 °C의 저온 영역과 500 ~ 800 °C의 고온 영역에서 각각 무게 감량을 확인할 수 있다. 각각의 온도 구간은 Figure 5(g), (f)와 같이 Ca(OH)₂ 및 CaCO₃의 분해 반응구간으로써 H₂O 및 CO₂의 제거에 의한 무게 감소로 확인할 수 있다. 이와 더불어 알칼리계 탄산염 즉, K₂CO₃, Na₂CO₃ 그리고 MgCO₃ 역시 저온 영역에서 분해되며 이로 인한 무게 감소가 나타난다[12-15]. 탄산화 반응 전 원료의 경우 저온 영역의 무게 감량은 주로 Ca(OH)₂

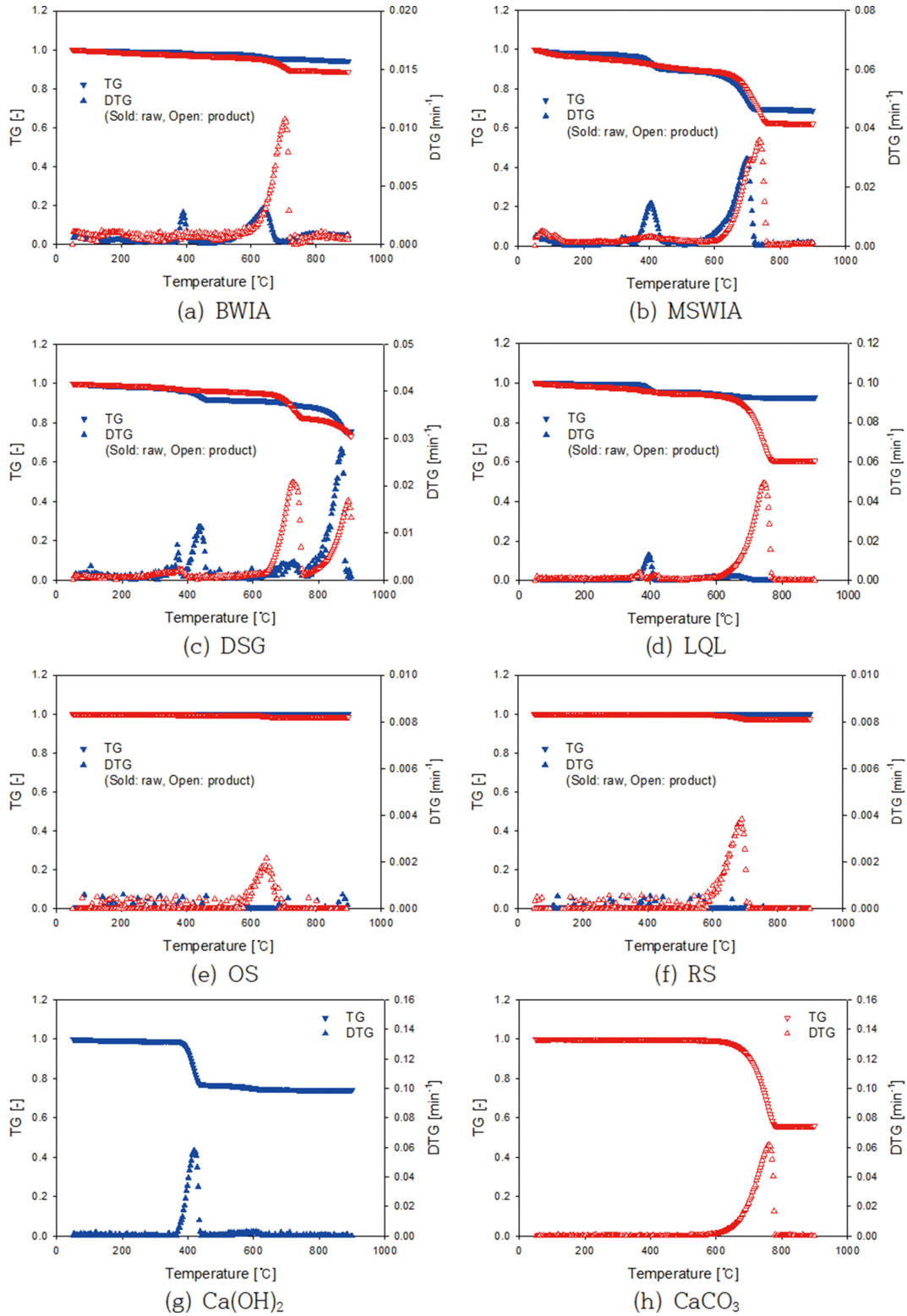


Figure 5. Comparison of TG and DTG curves of raw material, carbonation product and Ca-containing compounds.

의 영향으로 생각되며, 또한 원료 내 Ca 성분 중 일부는 반응 전 탄산염(CaCO_3)으로 전환되어 있음을 확인할 수 있다.

탈황석고의 경우 역시 저온 및 고온 영역에서 무게감량을 보였으며, 이와 더불어 800 °C 이상의 온도 구간에서 추가적인 무게 감량이 나타났다. 해당 무게 변화는 배연탈황 공정을 거

치면서 생성된 CaSO_4 의 영향으로 판단된다.

이에 반해 저급 생석회의 경우 저온 영역에서의 무게가 감소하는 것을 확인할 수 있으나, 고온 조건에서 시료 무게는 비교적 일정하게 유지되었다. 이를 통해 생석회의 경우 CaCO_3 함량은 매우 낮은 것으로 판단된다. 제강슬래그의 경우 900 °C가

지 가열하여도 거의 일정한 무게를 유지하였다.

직접 수성탄산화 생성물의 열중량 분석 결과, 모든 시료에 대하여 저온 영역의 무게감량은 3% 이하로 감소한데 반해, 고온 영역에서 상대적으로 매우 크게 증가하였다. 즉, 이산화탄소 포집량의 대부분은 시료 내 Ca 성분의 탄산화 반응에 의한 것이며, Mg 및 Na, K 성분의 영향은 크지 않음을 확인할 수 있다.

이와 더불어 탈황석고의 경우 원료와 마찬가지로 800 °C 이상의 조건에서 추가 무게감량을 확인할 수 있다. 즉, 탄산화 조건에서 황산염 형태를 유지하여 분해 등 반응에 의한 황산화물의 유출을 방지할 수 있었으며, 결과적으로 배기가스 중 황산화물은 검출되지 않았다.

원료 및 탄산화 생성물의 고온 영역 무게감량 결과를 이용하여 CO₂ 및 CaCO₃ 함량을 결정할 수 있었으며, 이를 통한 시료 내 CO₂ 증가분을 Table 4에 비교하였다. 여기서 CO₂ 증가분은 탄산화 반응에 의한 이산화탄소 포집량과 동일하다.

열중량 분석 기준 이산화탄소 포집량은 탄산화 반응 실험을 통해 결정된 포집량(Table 3)과 비교하여 유사한 결과를 보였

으며, 제강슬래그를 제외하면 평균 오차는 7% 수준으로 나타났다. 제강슬래그의 이산화탄소 포집량은 총 시료량의 1.3 ~ 2.5% 수준으로 작기 때문에 측정 및 분석 방법에 따른 차이가 상대적으로 증가한 결과로 판단된다.

3.3 이산화탄소 포집 효율

시료에 따른 반응성 CaO 함량 및 이론적 이산화탄소 포집량을 Table 5에 비교하였다.

총 CaO 함량과 마찬가지로 반응성 CaO 함량 역시 탄산염 및 황산염 비율이 낮은 저급 생석회에서 가장 높게 나타났다. 소각재 및 탈황석고의 경우 각각 탄산염과 황산염 형태의 CaO 비율이 높게 나타나 반응성 CaO 함량은 총 CaO 함량의 대략 55% 수준으로 나타났다. 제강슬래그의 경우 탄산염 및 황산염 함량이 낮아 반응성 CaO 함량은 총 CaO 함량과 거의 차이가 없었으며, 소각재 및 탈황석고의 반응성 CaO 함량과 비교하면 다소 크거나 유사하였다.

시료별 이산화탄소 포집 용량을 탄산화 실험 결과 및 열중량

Table 4. Comparison of CO₂ and CaCO₃ content of raw material and carbonation product based on TGA results

Content [wt%]		BWIA	MSWIA	DSG	LQL	OS	RS
Raw	CO ₂ *	3.18	20.26	4.27	2.87	0	0.01
	CaCO ₃	7.24	46.08	9.71	6.53	0	0.03
Product	CO ₂ *	7.41	28.75	14.65	34.34	1.31	2.46
	CaCO ₃	16.84	65.38	33.32	78.09	2.97	5.60
Increase in amount of CO ₂ [g]		8.5	22.2	9.2	36.4	2.5	4.7

*Weight loss in temperature range of 500 ~ 800 °C

Table 5. Comparison of reactive CaO content and theoretical amount of CO₂ capture

Sample	BWIA	MSWIA	DSG	LQL	OS	RS
Total CaO [%]	18.84	48.29	31.06	73.31	15.56	28.39
CaO as CaCO ₃ [%]	4.05	25.79	5.43	3.66	0	0.02
CaO as CaSO ₄ [%]	2.31	0.49	7.18	0.34	0	0.09
Reactive CaO [%]	12.47	22.02	18.45	69.32	15.56	28.28
Theoretical amount of CO ₂ capture [g]	18.2	32.2	11.0	41.4	22.7	41.3

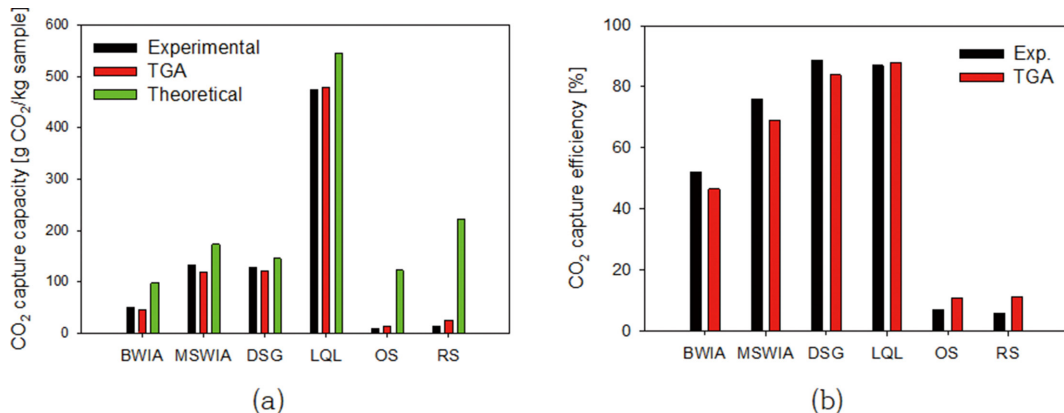


Figure 6. Comparison of (a) CO₂ capture capacity and (b) efficiency.

분석 결과를 이용하여 각각 결정할 수 있었으며, 반응성 CaO 기준 이론 포집 용량과 함께 Figure 6에 비교하여 나타내었다. 또한 각 시료의 이산화탄소 포집 효율 역시 함께 나타내었다.

그림과 같이 탄산화 실험 결과 및 열중량 분석 결과를 이용하여 각각 계산된 이산화탄소 포집 용량은 각 시료별로 유사하게 결정할 수 있었다.

이산화탄소 포집 용량은 시료별 반응성 CaO 함량과 반응 효율에 영향을 받으며, 반응성 CaO 함량이 가장 높은 저급 생석회의 경우 이산화탄소 포집 용량 및 포집 효율이 각각 473.5 g/kg, 86.9%로 매우 높게 나타났다.

반응 효율 측면에서 탈황석고 역시 이산화탄소 포집 효율은 매우 큰 반면, 반응성 CaO 함량 부족으로 이산화탄소 포집 용량은 128.3 g/kg으로 소각재와 유사하게 나타났다. 소각재의 경우 포집 효율은 석회석 기반 시료에 비해 다소 낮은 52.1 ~ 76.1% 수준에 해당하였으며, 포집 용량은 51.1 ~ 131.7 g/kg으로 나타났다.

본 탄산화 반응의 주요 반응물인 CaO 기준 이론적 최대 이산화탄소 포집 용량은 784.8 g CO₂/kg으로써 해당 시료의 반응성 CaO 평균 함량 30.6% 기준 이산화탄소 포집량은 이론 포집량 대비 평균 76% 수준에 해당한다. 이와 같이 해당 시료의 이산화탄소 포집량은 이산화탄소 포집 공정 적용에 적절한 수준으로 판단된다. 기존 생활폐기물 및 제지슬러지 소각재를 이용한 탄산화 반응의 이산화탄소 포집 용량은 101 ~ 134 g/kg으로 본 실험 결과와 잘 부합함을 알 수 있다[15,16].

제강슬래그의 경우 반응성 CaO 함량은 소각재와 유사한 반면 이산화탄소 포집 용량 및 포집 효율이 각각 8.7 ~ 12.9 g/kg, 5.8 ~ 7.1% 수준으로 다른 시료에 비해 매우 낮게 유지되었다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 고온 용융에 따른 유리화의 영향으로 시료의 용출 특성이 제한된 결과로 판단한다.

4. 결 론

본 연구에서는 6종의 소각 폐기물 및 알칼리성 산업부산물에 대하여 용해 특성과 직접 수성탄산화 반응 특성에 대하여 고찰하였으며, 성분 분석과 열중량 분석을 통한 이산화탄소 포집 특성의 정량적 평가 방법을 제시하여 실험 결과와 분석 결과를 비교 평가하였다. 연구 결과를 바탕으로 다음의 결론을 도출하였다.

(1) 페바이오매스 및 생활폐기물 소각재, 탈황석고, 저급 생석회 그리고 제강 산화슬래그 및 환원슬래그를 직접 수성탄산화 반응 원료로 선정하여 성분 분석과 Ca 용해특성을 고찰하였다. 소각재 및 석회석 기반 부산물의 경우, 별도 약품 추가 없이 물과 혼합함으로써 Ca 성분을 용이하게 용해할 수 있었으며, 혼합 후 수 분 안에 포화농도에 도달하였다. 반면, 제강 슬래그의 경우 Ca 함량은 충분한데 반해 Ca 성분의 용해는 매우 제한적이었다.

(2) 시료 혼합 농도 2% 및 5%의 반응액에 대하여 일정한 이산화탄소 공급 조건(12%, 7 L/min)에서 각 시료의 탄산화 반응 실험을 실시하였으며, 반응 원료 및 생성물의 열중량 분석 결과, 대상 시료의 탄산화 반응은 주로 Ca 성분의 영향으로 확인할 수 있었다.

(3) Ca 함량이 가장 높은 생석회의 경우 이산화탄소 포집 용량이 473.5 g/kg으로 가장 높았고, 생활폐기물 소각재 131.7 g/kg, 탈황석고 128.3 g/kg, 페바이오매스 소각재 51.1 g/kg 순으로 Ca 함량에 비례하여 나타났다. 이에 반해 제강슬래그의 경우 포집 용량은 8.7 ~ 12.9 g/kg에 그쳤다.

(4) 각 시료의 이산화탄소 포집 효율은 CaCO₃, CaSO₄를 제외한 반응성 CaO 기준 이론 포집량 대비 실 포집량의 비로 정의하였으며, 이를 통해 반응에 참여하지 않는 성분의 영향을 배제할 수 있다. 생석회 및 탈황석고의 이산화탄소 포집효율은 평균 87.7%, 생활폐기물 소각재 및 페바이오매스 소각재는 각각 76.1%, 51.2%로써, 생석회 대비 대략 88% 및 60% 수준에 해당하며 이는 이산화탄소 포집 공정 적용에 적절한 수준으로 판단된다.

(5) 이와 같이 생석회 및 탈황석고를 비롯하여 생활폐기물 및 페바이오매스 소각재에 대하여 이산화탄소 포집을 위한 직접 수성탄산화 반응 적용 가능성을 확인하고, 산업부산물 이용 직접 수성탄산화 시스템 개발 및 최적화를 위한 기초 자료를 확보할 수 있었다.

(6) 제강 슬래그의 경우 이산화탄소 포집 효율은 10% 미만으로 나타났으며, 이는 제강 공정의 고온 용융 조건 및 슬래그 냉각 조건의 영향으로 판단된다. 따라서 제강 슬래그를 이용한 탄산화 공정 개발을 위해 상기 슬래그 생산 조건에 따른 영향에 대한 추가 연구를 통한 최적화가 요구된다.

감 사

본 연구는 2021년도 중소벤처기업부의 기술개발사업 지원에 의한 연구임 [P0016558].

References

- Roy, P. S., Yoo, Y. D., Kim, S., and Park, C. S. "Techno-Economic Analysis of Power To Gas (P2G) Process for the Development of Optimum Business Model: Part 2 Methane to Electricity Production Pathway," *Clean Technol.*, **29**(1), 53-58 (2023).
- Choi, J., Chang, T. S., and Kim, B.-S., "Recent Development of Carbon Dioxide Conversion Technology," *Clean Technol.*, **18**(3), 229-249 (2012).
- Kim, J.-H., Park, D.-K., Kim, J.-H., Kim, H.-J., Kim, H.-S., Kang, S.-H., and Ryu, J.-H., "Trend of CO₂ Free H₂ Production Technology for Carbon Neutrality," *J. Energy Climate Change*, **16**(2), 103-127 (2021).

4. Jo, H. and Kim, J., "Thermal Strategies of CCUS : CO₂ Conversion towards Valuable Products," *KIC News*, **26**(6), 3-23 (2023).
5. Yi, S., Choi, C., Cho, S., Seo, M., Ji, G., Kim, I., Choi, S., Chang, W. S., and Lim, S., "LCA for Manufacturing of Construction Materials using CO₂ Mineral Carbonation Technology," *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **35**(5), 464-470 (2018).
6. Kim, B.-H., Kang, P.-S., and Yoo, S.-K., "Characteristics of Capture for High Concentration CO₂ at Carbonation of Alkaline Sorbent," *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **33**(3), 257-264 (2016).
7. Zhao, Q., Chu, X., Mei, X., Meng, Q., Li, J., Liu, C., Saxén, H., and Zevenhoven, R., "Co-Treatment of Waste from Steelmaking Processes: Steel Slag-Based Carbon Capture and Storage by Mineralization," *Front. Chem.*, **8**, 571504 (2020).
8. Song, H.-Y., Seo, J.-B., Kang, S.-K., Kim, I.-D., Choi, B.-W., and Oh, K.-J., "CO₂ Fixation by Magnesium Hydroxide from Ferro-Nickel Slag," *Clean Technol.*, **20**(1), 42-50 (2014).
9. Choi, Y., Choi, C., Seo, M., Kim, S., Chang, W. S., and Jo, Y. M., "Aqueous Mineralization Process of Carbon Dioxide from Flue Gas using Aspen Plus and Exergy Analysis," *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **37**(1), 45-54 (2021).
10. Ji, L. and Yu, H., "Carbon Dioxide Sequestration by Direct Mineralization of Fly Ash," In Carbon Dioxide Sequestration in Cementitious Construction Materials, Woodhead Publishing, Cambridge 13-37 (2018).
11. Kim, J.-M., Cho, S.-H., Oh, S.-Y., and Kwak, E.-G., "Properties of Rapidly-Cooled Steel Slag by Atomizing Process," *Magazine Korea Concrete Institute*, **19**(6), 39-45 (2007).
12. Mahon, D., Claudio, G., and Eames, P., "An Experimental Study of the Decomposition and Carbonation of Magnesium Carbonate for Medium Temperature Thermochemical Energy Storage," *Energies*, **14**(5), 1316 (2021).
13. Victor, P., Kim, S., Yoo, J., Lee, S., Rhim, Y., Lim, J., Kim, S., Chun, D., Choi, H., and Rhee, Y., "Deactivation Behavior of K₂CO₃ Catalyst in the Steam Gasification of Kideco Coal," *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, **27**(5), 517-525 (2016).
14. Simoni, M., Hanein, T., Woo, C. L., Nyberg, M., Tyrer, M., Provis, J. L., and Kinoshita, H., "Synthesis of Ca(OH)₂ and Na₂CO₃ through Anion Exchange between CaCO₃ and NaOH: Effect of Reaction Temperature," *RSC Adv.*, **12**(49), 32070-32081 (2022).
15. Kim, D. and Kim, M., "Study on Carbon Dioxide Storage through Mineral Carbonation using Sea Water and Paper Sludge Ash," *J. Korean Soc. Mar. Environ.*, **19**(1), 18-24 (2016).
16. Nam, S.-Y., Um, N.-I., and Ahn, J.-W., "Quantitative Evaluation of CO₂ Sequestration in Ca-rich Waste Mineral for Accelerated Carbonation," *J. Korean Ceram. Soc.*, **51**(2), 64 (2014).