

무해화된 폐석면을 이용한 2단계 광물탄산화 : 탄소포집, 재활용 및 저장공정

임병현*, 김동욱*, 김환철*

*공주대학교 환경공학과

e-mail:dwkim@kongju.ac.kr

Two-step mineral carbonation using Detoxified asbestos containing waste : an carbon capture, Recycling and storage process

Byung-Hyun Lim*, Dong-Wook Kim*, Hwan-Cheol Kim*

*Dept. of Environmental Engineering Center, Kongju National University

요약

석면 함유 폐기물에서 이산화탄소 배출을 줄일 수 있는 CCS 기술 적용 가능성을 제시하였다. 현재 precipitated calcium carbonate(PCC) 생산은 버려지는 페콘크리트로 생산하는 기술이 연구가 많이 되었으나 무해화된 석면 함유 폐기물의 간접탄산화를 이용하면 0.038g(CaCO₃)/1g(DACW)의 비율로 CaCO₃를 생산할 수 있고 0.017g(CO₂)/1g(DACW)의 이산화탄소 가스를 제거할 수 있는 잠재력이 있다. 무해화된 석면 함유 폐기물에 산(Acid)을 이용하여 Ca²⁺, Mg²⁺이온을 용출하고 pH-Swing을 통해 광물탄산화 반응을 진행하여 CO₂제거 및 CaCO₃, MgCO₃를 생산하였다.

1. 서론

석면은 섬유로 주로 사용되었으나 내열재 또는 방화재로서의 활용성이 증대되었으며 이후, 건축자재로 사용이 확대되었다. 1960년대부터 공기중에 노출된 석면이 인체에 심각한 건강 문제를 발생시키는 것으로 알려지게 되었고 발암물질로 강력히 규제됨에 따라 그 활용성이 크게 감소되었다[1].

석면으로 인한 피해사태가 증가하기 시작한 1997년부터 청석면과 갈석면의 수입사용을 금지한 이후 수입이 지속적으로 감소하였으며 2008년 까지 총 1,229,206톤을 수입한 것으로 판단된다[2]. 한국은 1960년대에 정부의 경제개발 계획으로 석면이 함유된 슬레이트 사용이 증가하기 시작해 1970년대 석면슬레이트 제품의 생산 및 사용이 급증하였다. 한국에서 1980년대 이전까지 건축자재로 가장 많이 사용된 슬레이트의 주성분은 시멘트(80 - 85 %)와 백석면(15 - 20 %)으로 파악된다[2]. 석면슬레이트는 시간이 경과함에 따라 바람, 온도, 습도의 영향에 의해 결합력이 점차 약해지는데, 특히 빗물에 의해 파괴가 가속되고 석면섬유가 주변 환경으로 방출되는 것으로 알려져 있다. 탄소 포집 및 저장(CCS)는 기후 변화에 대처하기 위한 수단으로 이는 중요한 저장 기술로 간주되어

충분한 신재생 에너지 발전 기술이 설치되는 동안 화석 연료의 의존성을 낮출 수 있는 중요한 기술이다[3]. Mineral carbon capture는 영구 탄소 저장의 유일한 형태이며 CO₂를 영구히 저장 수 있는 잠재력이 있다.

염산(HCl) 추출 공정은 사문석(Serpentine)에서 마그네슘을 추출하기 위해 1940-1950년대에 개발되었다[4]. 원료에 알칼리 금속이 1% 이상이면 반응이 잘 이루어지지 않으며 철의 추출 및 침전을 초래하여 탄산화 과정에서 바람직하지 않은 오염 물질이 생성 될 수 있어 1990년대 후반 이후로 많은 관심을 끌지 못하였다[3],[5]. 주로 탄산화 연구는 페콘크리트(Waste concrete)로 진행되었으나 페콘크리트의 Ca 함유량이 높지 않아 CO₂ 가스 흡수량이 기대에 미치지 못하는 실정이다 [6],[7],[8]. 압력, 온도, 용매를 통해 흡수율을 높이려고 노력하고 있으나 물질 자체에 함유되어있는 Ca 함량이 높지 않으면 Mineral Carbonation은 높게 반응할 수 없는데 석면을 함유한 폐기물 중 석면 슬레이트는 Ca 함량 비율이 페콘크리트 보다 약 2배 높게 함유하고 있어 Mineral Carbonation에 유리하다. 그러나 석면은 1급 발암물질로서 다루는데 상당히 위험하나 석면 성분을 무해화시키면 Mineral Carbonation에 Waste Concrete 보다 더 유리한 물질로 사용이 가능하다. 그중 간접탄산화 공정은 일반적으로 용액의 pH를 산성 상태에서 높은 순도의 Ca²⁺, Mg²⁺을 분리한 후 pH Swing을 통해

염기성 상태에서 CaCO₃, MgCO₃를 생산할 수 있는 것으로 알려져 있다.

본 연구의 초점은 석면 함유 폐기물의 무해화와 경제적 가치가 내포된 Ca, Mg 화합물을 산(Acid)을 이용하여 용출시켜 간접탄산화를 진행하고자 한다. 이 과정에서 다양한 물리, 화학적 전처리 과정을 거쳤으며 최종적으로 CaCO₃, MgCO₃의 화합물을 얻고 CO₂의 포집 및 흡수에 대해 고찰하였다.

2. 실험재료 및 방법

폐석면 슬레이트를 1mm로 파쇄하여 전기로에서 1,300°C 반응으로 무해화시켜 사용하였다. 산(HCl, H₂SO₄)을 이용하여 Ca, Mg 등의 성분을 Ca²⁺, Mg²⁺로 용출하였다. 용출 후의 9.5L 반응조에 1atm, 25°C, Air(95%), CO₂(5%)의 가스를 950 cm³/min, 50cm³/min 유량으로 투입하여 CaCO₃, MgCO₃를 생산하고 CO₂ 포집을 진행하였다.

2.1 기기 및 시약

본 연구에서 사용되는 화합물인 석면 함유 폐기물은 (주)한국 종합플랜트사에서 공급받아 사용하였고, Hydrochloric acid(35.0-38.0 %), Sulfuric acid(95.0%), Sodium hydroxide(98.0 %) 등 사용한 시약은 OCI Company의 제품을 구입하여 추가 정제 없이 사용하였다. 분석기기 및 센서는 공주대학교 공동 실험실습관의 XRF(Fluorescence X-ray Element Analyzer, SEA2220A and mobile:SEA 200, SII Nano Technology Inc), SEM-EDS(NORMAL SEM-EDS, JSM-5400, INCAx-sight, Jeol/Oxford), ICP-MS(Inductively coupled plasma, OPTIM A200 DV), TGA(Thermo Gravimetric Analyzer, Pyris 1TG A, Perkinelmer), CO₂Sensor(FujiElectricCo.Ltd.)을 사용하였다.

2.2 석면 함유 폐기물의 무해화

미분화된 석면 함유 폐기물의 무해화(Detoxification asbestos-containing Wastes : DACW)를 위해 습윤 처리된 석면 함유 폐기물을 90°C 오븐에서 24시간 건조 후 1mm 이하로 미분화하여 공정을 진행하였다. 1300°C 10min 조건으로 석면 함유 폐기물을 10, 20, 30, 40, 50mm를 두께로 1kW 급 Micro-Wave를 이용하여 무해화 시켰다. 석면 함유 폐기물인 페슬레이트는 백석면인 Chrysotile(Mg₃Si₂O₅(OH)₄)과 시멘트의 탄산칼슘(CaCO₃)이 주성분이다. 이를 무해화하기 위하여 1300°C에서 10min 동안 열을 가해 무해화를 진행하였다.

2.3 Ca²⁺, Mg²⁺ 용출 및 광물탄산화 반응

반응기에 무해화된 석면 함유 폐기물 180g을 투입하고 10M HCl 수용액을 천천히 적가하여 25°C에서 12 h 반응 후 남은 무기물을 여과한 후 반응기(9.5L)에 투입하였고, CO₂(5%)가스를 이용하여 광물탄산화 반응을 일으켰다.

2.4 pH Swing을 통한 광물탄산화 반응

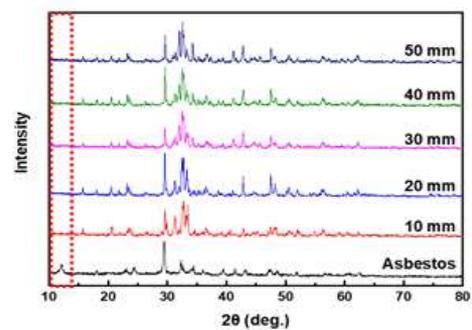
0.45µm Glass fiber filter paper로 여과한 용출액을 반응조(9.5L)에 투입 시킨 후 0.4N(NaOH, KOH)를 이용하여 pH-Swing 공정을 진행해 pH를 11~12까지 올려 주었고 CO₂ 센서가 Stable한 상태가 되면 1차 반응이 종료된 걸로 판단하여 0.4N(NaOH, KOH) 500mL 투입하여 추가 투입하여 CaCO₃를 생성하였다.

2.5 CaCO₃정제 및 분석

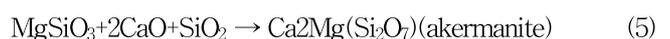
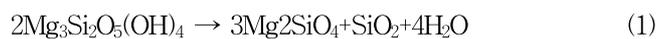
반응이 끝난 후 반응물을 0.45µm Glass fiber filter paper를 이용하여 CaCO₃를 여과하고 XRD를 통해 CaCO₃의 생성량 및 순도를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

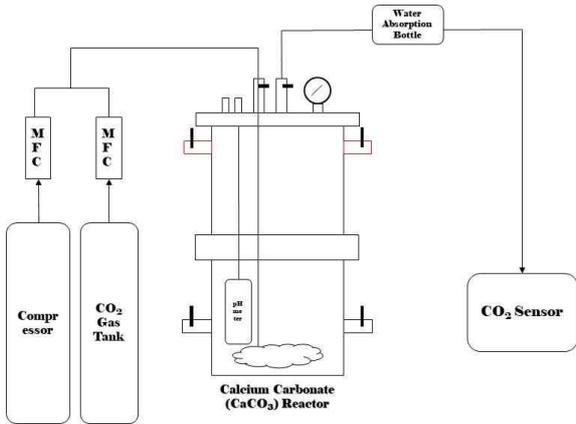
석면 함유 폐기물에서 가장 많은 비중을 차지하는 페슬레이트를 무해화 하였고 무해화한 시료에서 광물탄산화 이온을 용출하여 연구를 진행하였으며 [그림 1]에 1,300°C, 10min으로 무해화시킨 석면 함유 폐기물의 XRD를 통하여 석면의 주 피크가 제거됨을 확인하였고 열분해와 재결합 반응을 통해 최종적으로 larnite, merwinite, akermanite, 및 calcuim silicate 혼합물을 생성하는 것으로 나타났다.



[그림 1] XRD spectra of Wasted asbestos Slate and Detoxification asbestos Slate



5종의 주성분으로 구성된 무해화된 석면 함유 폐기물에 산을 이용한 광물탄산화 이온 용출과 반응조 모식도는 [그림 2]와 같다.



[그림 2] Process scheme for the Mineral Carbonation of components in DACW

3.1 광물탄산화 물질 분석

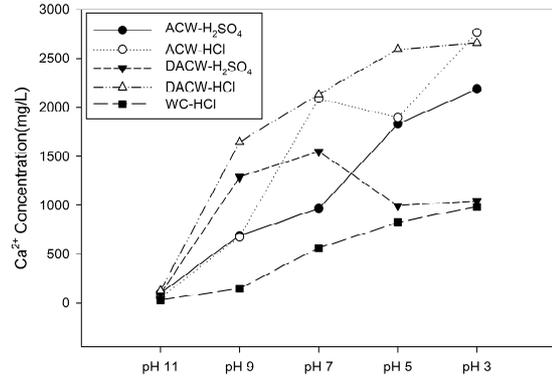
[표 1]에 XRF(Fluorescence X-ray)를 이용하여 광물탄산화 관련 이온인 Ca²⁺, Mg²⁺가 용출되는지 분석한 결과를 나타내었는데 ACW의 CaO, MgO 함유량은 각각 40.8%, 10.6%로 나타났고, DACW의 CaO, MgO 함유량은 각각 37.9%, 10.8%, WC(Waste Concrete) CaO, MgO 함유량은 22.1%, 2.7%로 나타난 결과 판단하였을 때 ACW, DACW의 광물탄산화가 WC보다 탄산화에 유리한 것으로 판단되었다.

[표 1] XRF analysis data of ACW, DACW, WC

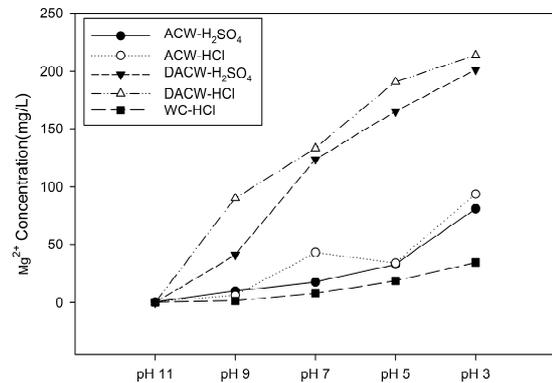
Component	ACW	DACW	WC
MgO	10.6	10.8	2.7
Al ₂ O ₃	7.4	8.2	8.7
SiO ₂	23.1	25.9	35.8
K ₂ O	2.8	2.4	4.9
CaO	40.8	37.9	22.1
Fe ₂ O ₃	15.3	14.8	18.5

3.3 용출 용매의 결정

pH 3, 5, 7, 9, 11로 pH를 조절하고 용매를 H₂SO₄, HCl로 달리 하여 ACW와 DACW 시료를 1g/100mL 용액에서 Ca²⁺, Mg²⁺를 용출하였다. [그림 3, 4]에 ICP-MS로 분석한 결과를 나타내었는데 분석한 결과 HCl 용매는 pH 3에서 ACW Ca²⁺ 값이 2,761.71mg/L, DACW Ca²⁺은 2,653.36mg/L으로 거의 동일하게 높게 분석되었다. 반면에 H₂SO₄로 용출 하였을 때는 pH가 낮아짐에도 Ca²⁺농도가 낮아지는 결과 나타났다. 이는 CaSO₄ 양금을 형성하여 용출 용액에 부적합한 것으로 판단된다. Mg²⁺은 Ca²⁺과 마찬가지로 HCl 용매, pH 3 ACW에서 Mg²⁺은 9.388mg/L 농도로 나타났으나 DACW에서는 213.87mg/L로 ACW 용출 농도 보다 높은 농도를 보였다.



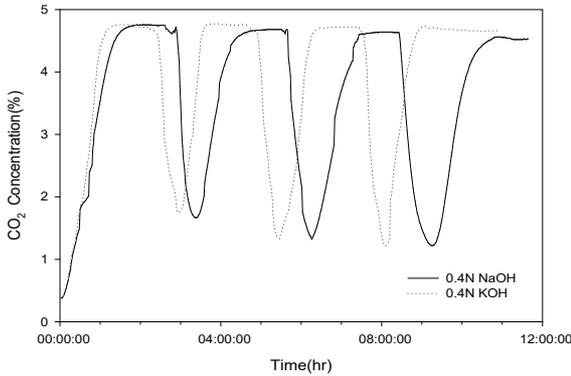
[그림 3] Ca²⁺ ion analysis result according to elution solvent



[그림 4] Mg²⁺ ion analysis result according to elution solvent

3.4 pH swing에 따른 광물탄산화 반응

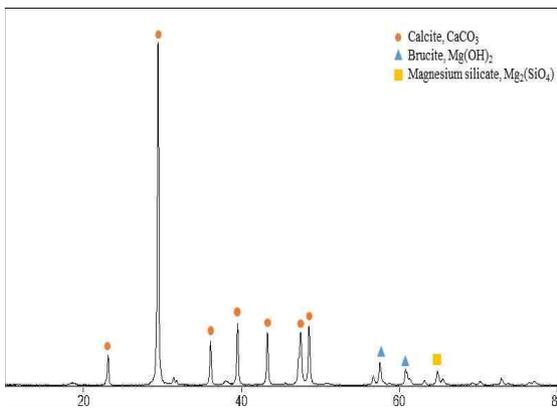
[그림 5] 광물탄산화 반응 과정 중 CO₂ 농도(%)를 나타내었다. DACW(Detoxified asbestos-containing waste) 180g/5L(pure water)에 pH 7로 고정하여 Ca²⁺이온을 용출시켰다. ICP-MS를 통해 Ca²⁺을 분석한 결과 31,000mg/L을 나타내었다. pH swing을 위해 0.4N NaOH, 0.4N KOH를 1Cycle당 500mL씩 투입하여 pH를 11~12까지 올려준 후 광물탄산화 반응을 진행하였다. 총 3 Cycle의 반응을 진행하였고 생성결과 KOH로 pH-swing을 진행하였을 때 CaCO₃를 38.1168g, 0.1702g(CaCO₃)/1g(DACW), NaOH로 Ph-swing을 진행하였을 때 CaCO₃ 29.5773g, 0.2202g(CaCO₃)/1g(DACW)을 생성하였다. KOH 0.1675mol, NaOH 0.1299mol의 CO₂가 흡수되었다.



[그림 5] Changes in CO₂ Concentration according to the addition of basic solution

3.4 XRD를 통한 생성물 분석

XRD를 통해 생성된 PCC(탄산칼슘 생성 침전)의 XRD데이터를 [그림 6]에 나타내었다. XRD peak 분석 결과 탄산칼슘 90.9 %, Brucite 4.2 %, Magnesium silicate 4.9 %로 조성이 나타났다.



[그림 6] XRD analysis data of CaCO₃

4. 결론

무해화된 폐석면 폐기물(DACW : detoxified asbestos-containing waste)의 주성분인 Ca, Mg 이온의 용출을 통하여 광물탄산화 반응을 진행하였다. 최종 생성된 CaCO₃는 XRD 분석을 통하여 확인하였다. Ca, Mg 성분은 산 처리하여 Ca²⁺, Mg²⁺를 용출시키고 반응조에 투입 후 NaOH, KOH 등 염기성 용액으로 pH를 11~12로 pH-Swing 해주었고 MFC를 이용하여 Air, CO₂로 CO₂(5%) 가스를 투입하였다. CO₂ 센서로 실시간 반응 Data를 확보하여 반응이 끝나는 End Point(CO₂ 약 5% 상태 1시간 지속)에서 염기성 용액의 재투입으로 재반응을 진행하여 반응을 3회 진행하였다. 발암물질이고 지정 폐기물인 석면 함유 폐기물을 무해화하여 구성 성분을 광물탄산화에 이용하면 CO₂ 저감과 자원 순환형 녹색 기술로의 전환이

가능함을 확인하였다. 향후에는 실용화를 위하여 연속 반응공정을 통한 지속적인 CaCO₃ 제조로의 추가적인 실험을 계속해서 진행할 예정이다.

Acknowledgements This subject is supported by Korean Ministry of Environment(MOE) as “Advanced Technology Program for Environmental Industry”.

Funding This Study was funded by Korean Ministry of Environment(MOE) as “Advanced Technology Program for Environmental Industry” (2018000110009).

참고문헌

- [1] Jeong, J., Yoo, E., Lee, S.-J., & Park, G.-T. (2015). Comparison on the releasing characteristics of asbestos fiber from plant slate roof and house slate roof. *Journal of Environmental Science International*, 24(7), 927 - 937.
- [2] KIM, Hyun-Wook, et al. Releasing of asbestos fibers from the weathered asbestos cement slate roofing. *Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene*, 2010, 20.2: 88-93. Kim Jong-man(2007).
- [3] Bobicki, E. R., Liu, Q., Xu, Z., & Zeng, H. (2012). Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(2), 302 - 320.
- [4] Goff, Fraser, and K. S. L. (1998). Carbon dioxide sequestration using ultramafic rocks. *Environmental Geosciences*, 5.3, 89 - 101
- [5] Sipilä, J., Teir, S., & Zevenhoven, R. (2008). Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation Literature review update 2005 - 2007. Report VT, 34(38), 52
- [6] Ben Ghacham, A., Pasquier, L. C., Cecchi, E., Blais, J. F., & Mercier, G. (2017). Valorization of waste concrete through CO₂ mineral carbonation: optimizing parameters and improving reactivity using concrete separation. *Journal of Cleaner Production*, 166, 869 - 878.
- [7] Dodoo, A., Gustavsson, L., & Sathre, R. (2012). Effect of thermal mass on life cycle primary energy balances of a concrete- and a wood-frame building. *Applied Energy*, 92, 462 - 472.
- [8] Dri, M., Sanna, A., & Maroto-Valer, M. M. (2013). Dissolution of steel slag and recycled concrete aggregate in ammonium bisulphate for CO₂ mineral carbonation. *Fuel Processing Technology*, 113, 114 - 122.