

Mineral Carbonation 원료용 수할석 전처리에 대한 연구

최원경, 문승현, 조태환[†], 이재근^{**}

*단국대학교 공업화학과, **한전 전력연구원, 구조연구실

A Study on Pretreatment of Brucite for Mineral Carbonation

Weon-Kyung Choi, Seung-Hyun Moon, Tae-Hwan Cho[†], Jae-Keun Lee^{**}

Department of Industrial Chemistry, Dankook University, 29 Anseo-dong,
Cheonan 330-714, Korea

Laboratory of Environmental and Structural Engineering, Korea Electric Power Research
Institute, 103-16 Munji-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon 305-380, Korea

ABSTRACT

Pretreatment procedure was investigated into brucite powders for mineral carbonation materials. Higher magnesium content was found from brucite powders and weight loss due to hydroxy group(-OH) elimination, explained by FT-IR spectra, was found after pretreatment. X-ray diffraction results showed that the crystallographic changing of brucite into magnesium oxides during pretreatment. XPS core spectra also showed chemical transformation of magnesium ingredient from hydroxides to oxide.

주요기술용어 : Fossil energy(화석 에너지), Mineral carbonation(탄삼염 광물화), Brucite(수할석), CO₂ sequestration(이산화탄소 포획), Greenhouse gas(온실가스),

1. 서 론

대기 중 온실가스 증가는 이상기후, 지구 온난화 등의 원인으로 지구생태계를 비롯한 인류문명 전체에 큰 위협으로 알려져 있다. 여러 온실가스

중 이산화탄소(CO₂)는 질소산화물가스(NO_x)나 황산화물가스(SO_x) 보다 그 독성은 약하지만 화석연료의 연소과정 중 많은 양이 발생하고 있으므로 온실효과를 억제하기 위해 우선적으로 해결해야 할 것은 온실가스이다^{1,2)}. 화석연료 사용은 산업혁명 이후 석탄이 산업화의 연료로서 주로 사용되었고 1950년대 이후 석유의 사용량이 급격히 증가하면서 석탄 소비량 보다 많은 양을 차지

[†] Corresponding author : thcho@dankook.ac.kr

하게 되었다^{3,4)}. 화석연료 소비량 증가와 더불어 대량의 이산화탄소가 대기 중에 확산되었고 이산화탄소는 가장 시급하게 해결해야 할 문제로 지적되고 있다. 대기 중에 방출되는 이산화탄소를 감소시키는 방법 중 중요한 3가지는 에너지효율 증대, 대체 에너지 현실화, 탄소격리를 들 수 있다. 탄소격리의 목적은 화석연료의 사용으로 발생한 탄산가스의 대기 중 유출을 차단코자 이산화탄소를 포획/저장하는 것이다. 이산화탄소의 발생이 거의 없는 대체에너지의 현실화는 저공해의 에너지 제공이 가능하지만 모든 국가들이 사용하는 에너지수요를 충족시키기에는 역부족이다. 대기에 방출된 이산화탄소는 자연적으로 분해되거나 비유해성 화합물로 변환되는 부분은 약 40% 정도이고 나머지 60%는 대기 속에 포함되게 된다. 대기 중의 이산화탄소는 주로 해양, 산림, 암석 등의 탄소흡수원에 흡수되어 자연적인 변형을 일으키고 있을 뿐 자연적 분해를 유발하는 화학적 반응기구를 거의 갖고 있지 않다. 이로 인해 때문에 대기 중의 이산화탄소는 감소할 수 없는 것으로 평가된다. 온실가스 배출이 규제되지 못하고 이산화탄소가 대기 중에 지속적으로 확산 되는 현실에서 이산화탄소의 위험성에 대한 대책이 지속적으로 요구되고 있다.

지하저장, 해수저장, 광물화저장 등 여러 격리 방식이 가능한 것으로 알려졌지만, 지하저장이나 해수저장 방법은 발생하는 방대한 이산화탄소를 장기적으로 저장하는 것이 가능한 것으로 평가되었다. 하지만, 영구적인 방식은 될 수 없다⁵⁻⁷⁾. 자연적으로 지질에서 일어나는 암석은 풍화작용이 대표적인 탄소흡수원이며, 이러한 탄산염광물이 세계적으로 이산화탄소를 흡수/저장하는 가장 큰 규모의 대안으로 평가된다. 광물화저장 방식은 열역학적으로 안정한 알칼리토금속의 탄산염 형태로 영구적으로 저장할 수 있는 환경친화적인 이산화탄소 저장기술이다^{8,9)}. 이산화탄소의 광물화에 따른 생성물은 천연적으로 풍부하게 존재하는 고토석이나 방해석 등의 광물형태로 된다. 마그네슘이 풍부한 사문석이나 감람석이 반응원료

로 여러 측면에서 유리한데 이는 이들 광물이 전세계적으로 풍부하고, 채광이 용이하며, 비교적 높은 함량의 마그네슘을 포함하고 있기 때문이다.

이산화탄소 탄산염광물화의 주요 목표는 경제적으로 실용가능한 공정개발로서 이 공정개발의 필수적 요인은 광물화 반응성을 높이고 공정비용을 절감하는 것이다. 기체, 고체, 액체반응인 탄산염광물화 반응은 발열반응으로 안정한 탄산마그네슘을 생성하는 반응이다. 그러나 매우 복잡한 탄산염화 공정과 반응메카니즘 때문에 이들은 잘 이해되지 않고 있다. 탄산염공정을 지배하는 반응메카니즘의 근본적인 이해가 반응속도와 공정비용이 필수적이다. 따라서 광물화반응연구와 반응조건 연구가 이루어져야 한다.

본 연구의 목표는 기초적인 연구로 광물화 반응 원료로서 국내산 암석의 가능성을 평가하는 것으로 마그네슘의 성분비가 높은 수활석의 탄산염광물화 원료로 가능성을 평가하고자 했다. 특히 탄산염을 위한 암석의 전처리 공정과 전처리 전후 수활석의 광물학적인 특성변화에 대해서 구조적인 해석과 화학적 상태의 차이점을 평가하여 수활석의 탄산염광물화 원료로서 사용하는데 필요한 조건을 조사하였다.

2. 실험 방법

수활석(水滑石, Brucite, $Mg(OH)_2$)은 이산화탄소의 탄산염광물화를 위한 반응원료로 본 연구에서는 탄산염광물화 원료의 전처리에 대한 평가를 위해서 사용하였다.

Fig. 1은 전반적인 원료광물의 전처리 공정연구를 설명하는 순서도로 원광의 분쇄, 분석, 하소와 평가까지의 순차적인 과정을 간략히 설명하며 분석법에서 사용한 분석기기를 나타내었다.

이 광물들은 Attrition mill(대화테크)과 Labo, Planetary Potmill(ITOH, LA-PO.4)을 이용한 기계적 분쇄법으로 건식분쇄를 하였으며 분쇄한 시료는 자동 Sieve shaker(CISA)를 이용하여 $-53 \mu m$ 와 $53 \sim 125 \mu m$ 의 두 가지 사이즈로 분류하고,

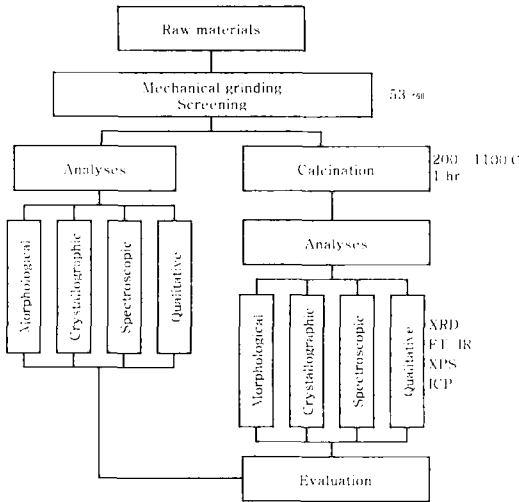


Fig. 1. Flow chart of heat treatment of brucite powder.

각 실험과 분석 등에 적절한 사이즈를 선택하여 사용하였으며 유도결합 플라즈마 질량분석(ICPMS)을 이용하여 원광사문석의 성분 및 함량을 조사하였다.

원료광물의 전처리공정의 일부 과정인 원료광물의 열처리 과정을 각각 10°C/min의 승온단계, 설정온도에서 90 min 열처리단계, 자연냉각단계의 세 단계를 구분하여 실시되었다.

강열감량은 열처리 후 시료의 질량변화를 비교하여 평가하였으며 100°C 온도 간격으로 200~1100°C 하소온도 범위에서 실시하였다. 대기 중의 수분의 흡착을 방지하기 위해서 열처리 전의 시료의 질량은 120°C에서 90분간 진공 건조한 후 칭량하였고 열처리 후 시료의 중량변화 역시 대기 중 수분의 영향을 막기 위해 전기로로부터 채취한 시료를 황산 데시케이터에서 2시간 방랭 후 칭량하였다.

탄산염광물화 원료광물의 전처리 공정의 개발 연구에 사용된 시료들의 결정학적 구조를 조사하기 위해 X-ray Diffractometer(Rikaku Co.)를 사용하였다. 측정조건은 40 kV tube voltage와 30 mA tube current에서 Cu-K α 선($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$)을 사용하였고, 전처리 전후의 시료들의 열적특성을

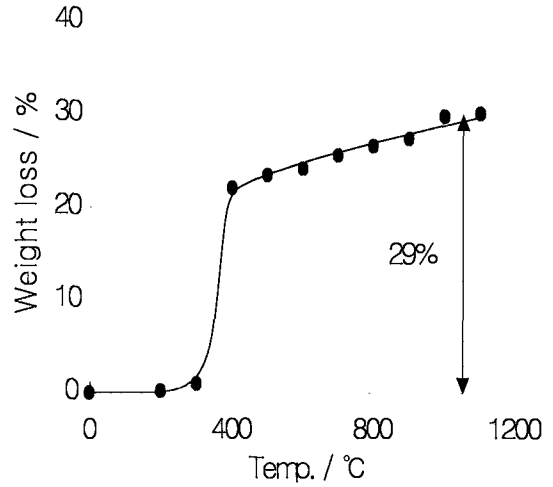


Fig. 2. Weight losses of brucite powders at various temperature.

조사하기 위해서 TGA(TA Instrument, SDT-2960 V3.0F)을 이용하였다. 측정조건은 승온속도 10°C / min으로 1100°C까지 측정하였으며 질소가스를 100 mL / min으로 주입하며 실시하였다.

전처리 전후 수화석의 hydroxy기(OH)의 변화는 FT-IR 분광기 (Bio-Rad. FTS 135)를 이용하여 분광학적 조사 하였으며 시료들의 산화안정성 및 산화상태를 조사하기 위해서 X-선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy)을 실시했다.

3. 결과 및 고찰

수화석의 조성분석은 기계적인 분쇄법으로 분쇄한 분말들을 화학적 전처리 후 유도결합 플라즈마 질량분석(ICPMA)법으로 성분원소를 조사하였고 이들의 결과를 바탕으로 수화석을 구성하는 산화물을 결정하여 Table 1에 나타냈다. 이 표에 나타내듯이 수화석을 구성하는 산화물로는 MgO와 SiO₂가 각각 52.72%와 10.36%로서 활석의 70%이상을 차지하는 주된 성분임을 알 수 있다. 주성분 이외의 산화물은 Fe₂O₃(0.88%),

CaO(1.81%) 그리고 Al₂O₃(0.32%), K₂O(0.12%) 및 미량의 Na₂O와 TiO₂가 확인되었다. 마그네슘 산화물(MgO)의 높은 함량으로 미루어볼 때 수활석의 탄산염광물화에 원료광물로서의 가능성이 충분할 것으로 평가된다.

200℃에서 1100℃까지 100℃ 간격으로 열처리를 실시한 후 측정된 수활석시료의 질량변화를 Fig. 2에 나타냈다. 시료 표면에 흡착된 수분 및 화합물 구조를 구성하거나 내부에 포함된 수분, 유기물질의 분해, 연소 등이 원인으로 나타나는 현상이다. 300℃ 이후 수활석의 급격한 질량 감소가 나타나기 시작하고 400℃ 이후에는 질량 감소가 서서히 진행되는 것이 확인되었다. 이러한 결과는 수활석 내부에 포함된 수분이나 유기물질 등의 분해가 300℃에서 400℃사이에서 주로 이루어지고, 전체적으로 약 29%의 질량 감소가 나타나는 것이 확인 되었다. 이 결과로부터 본 연구에서 사용한 수활석에 포함된 휘발성분, 흡착수분, 화합물중의 수분 등이 제거되는 적정 온도를 알게 되었다. 일반적으로 흡착수분의 탈착온도가 120℃ 부근인 것을 고려하면 300~400℃ 사이의 급격한 질량 감소는 수활석에 화합물로 포함된 (OH)기가 제거되는 현상에 의해 나타난 것으로

Table 1. Contents of oxides and volatile substance for brucite ore.

Oxides	Contents / %
Silicon oxide / SiO ₂	10.36
Magnesium oxide / MgO	52.72
Iron oxide / Fe ₂ O ₃	0.88
Calcium oxide / CaO	1.81
Aluminium oxide / Al ₂ O ₃	0.32
Sodium oxide / Na ₂ O	0.09
Potassium oxide / K ₂ O	0.12
Titanium oxide / TiO ₂	0.01
Volatile substance / H ₂ O	33.69

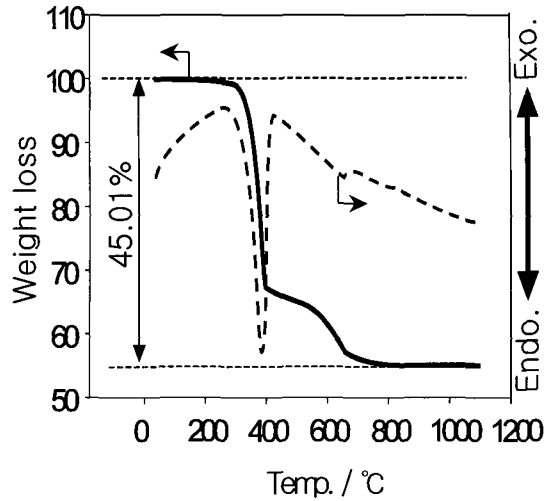


Fig. 3. TGA - DSC curves for brucite powders.

사료된다.

Fig. 3은 상온부터 1100℃까지 수활석의 연속적 열적특성 조사한 TGA -DTA분석 결과를 나타냈다. 300℃까지는 거의 질량의 변화가 없으나 300℃~400℃에서 약33% 급격한 질량 감소가 나타났으며, 400℃~580℃ 사이에서 약 5%의 완만한 질량감소를 나타낸다. 580℃~670℃ 사이에서 약 7%의 다소 급격한 질량감소를 나타내고, 이후 1100℃까지 질량감소의 큰 변화 없는 열분석이 이루어졌다. 이 그림과 같은 3단계의 TGA 곡선이 얻어졌으며 전체적으로 약 45%의 질량감소가 나타난 것으로 확인되었다. 이들 질량 감소는 수활석을 구성하는 화합물중 마그네슘수산화물이 대부분을 차지하는 것을 고려하면 열분석 과정에서 마그네슘과 결합한 -OH기가 분리/제거되는 과정에서 일어난 질량감소로 사료된다. 열질량분석(TGA) 결과를 앞의 Fig.2의 열처리질량변화와 비교해 보면 질량감소가 큰 폭으로 이루어진 온도범위가 300℃~400℃로 일치하며 유사한 경향성을 나타낸다. 한편 질량감소가 열분석 결과에서 크게 나타난 원인은 열분석(TGA) 실험은 산화방지를 위해 질소가스를 주입하면서 열분석을 실시하였기 때문에 금속성분들의 질량증가 원인이 없기 때문이다. 열처리질량변화는 대기 중에서 실시

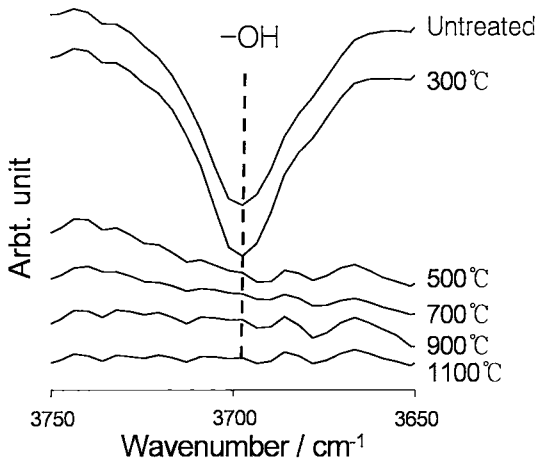


Fig. 4. FT-IR spectra of brucite powders at various temperature.

되었기 때문에 수활석을 구성하는 금속성분들이 열처리 중 산화되면서 질량이 증가되었고 동시에 -OH기의 제거도 이루어졌으므로 TGA분석보다 질량감소의 폭이 적은 것으로 생각된다¹⁰⁾.

시차열분석(DTA) 결과는 점선으로 나타냈으며 TGA곡선의 급격한 질량감소가 일어난 동일 온도 범위(300°C~400°C)에서 강한 흡열 peak를 보여주고 580°C~670°C 사이에서 약한 흡열 peak가 다신 나타난다. 이러한 수활석 질량감소의 원인으로 생각되는 -OH기의 제거 및 원광 수활석의 분해가 화학적으로 흡열반응인 것을 설명해준다.

열처리전후 화학적 구조 변화를 분석하기 위해 수활석 미처리 원광과 200~1100°C에서 열처리한 시료들을 FT-IR을 이용하여 분석하고 그 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 3697 cm⁻¹에서 나타난 미처리 수활석의 FT-IR 스펙트럼 peak는 -OH기의 영역(3700 to 3400 cm⁻¹)에 포함된 마그네슘과 hydroxyl groups의 stretching vibrations을 나타낸다¹¹⁾. 이 peak는 300°C의 열처리 까지 남아있지만 300°C이상의 열처리를 실시한 시료에서는 나타나지 않고 있으므로 -OH기가 제거된 것으로 생각된다. 열처리질량변화 실험과 TG-DTA분석에서 나타난 급격한 질량감소로 온도 300°C와

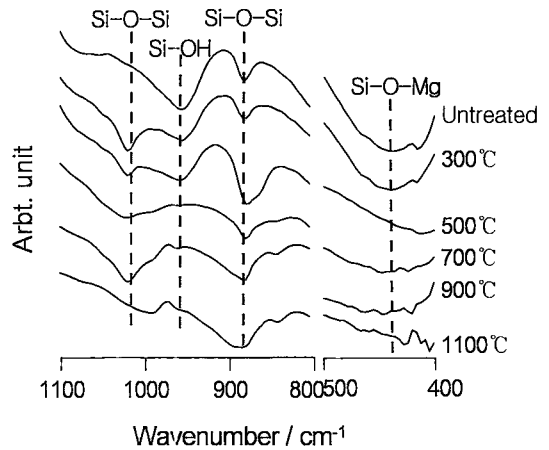


Fig. 5. FT-IR spectra of brucite powders at various temperature.

-OH기 peak가 사라지는 온도가 일치하는 것으로 보아 열처리과징 중 질량감소 원인이 -OH기 제거로 설명된다. Fig.5에 나타낸 파장 1200-400 cm⁻¹ 영역의 스펙트럼 peak(1080, 965 cm⁻¹)는 peak는 Si-O 결합과 Si-OH 결합의 stretching modes를 나타내고 있다. Si-OH 결합의 peak도 300°C 까지만 나타나고 이 이상의 온도에서는 나타나지 않기 때문에 수활석 결정에 포함된 -OH기 제거가 다시 한 번 설명되어진다. Si-O-Mg 결합 peak(450 cm⁻¹)도 300°C 까지만 나타났으며 이 이상의 온도에서 사라지는 것은 나타나지 않았다. 즉 수활석을 구성하는 세 원소의 결합이 끊어지고 결정구조의 재편이 일어난 것을 제시한다.

Fig. 6은 200~1100°C 사이에서 순차적으로 측정된 X선회절패턴은 수활석의 결정구조의 단계적인 변화를 설명하고 있다. 300°C까지 열처리한 X선회절 결과는 미처리시료광물과 큰 차이점이 없는 유사한 패턴을 나타내고 있으므로 이 온도까지 열처리는 원광시료에 큰 영향을 미치지 않는 조건으로 생각된다. TG-DTA, FT-IR 분석에서도 300°C까지 열처리한 시료들은 미처리 시료의 분석 결과와 차이점이 없는 동일한 결과들을 보이고 있으므로 수활석의 물리화학적인 변화와 더불어 결정화적인 변화도 300°C 이상에서 일

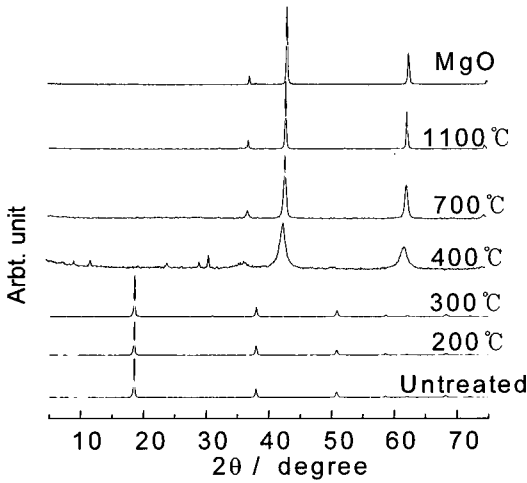


Fig. 6. XRD patterns of brucite powders and heat treated powders.

어나는 것을 설명한다¹⁰⁾.

400°C에서 열처리한 X선회절 결과에는 이전의 온도에서는 나타나지 않는 peak가 조금씩 나타나기 시작하여 700°C와 1100°C에서 열처리하여 얻은 X선회절패턴은 MgO와 일치하는 결과를 보여준다. 원광 수활석이 열처리과정에서 구성 성분들간 재배열이 일어나서 수산화마그네슘(Mg(OH))을 주성분으로 하는 수활석의 하이드록시(OH)기가 모두 제거되고 산화마그네슘(MgO)로 결정화가 이루어졌다.

미처리 수활석과 열처리한 수석들을 구성하는 성분금속 원소의 산화상태를 조사하기 위하여 XPS 분석을 하였고 그 결과를 Fig.7에 나타냈다. 미처리 활석원광은 마그네슘수산화물(Mg(OH)₂)의 peak가 나타났으며 700°C에서 열처리한 시료는 마그네슘산화물(MgO)과 마그네슘수산화물(Mg(OH)₂)의 peak가 거의 동일한 intensity를 보였다. 그리고 1100°C에서 열처리한 수활석에서는 마그네슘산화물(MgO)의 강한 peak를 볼 수 있다. 열처리 후 수활석을 구성하는 마그네슘은 열처리 과정 중 hydroxyl groups이 제거되고 산소와 결합한 MgO의 형태로 변화된 것이 확인되었다^{13,15)}.

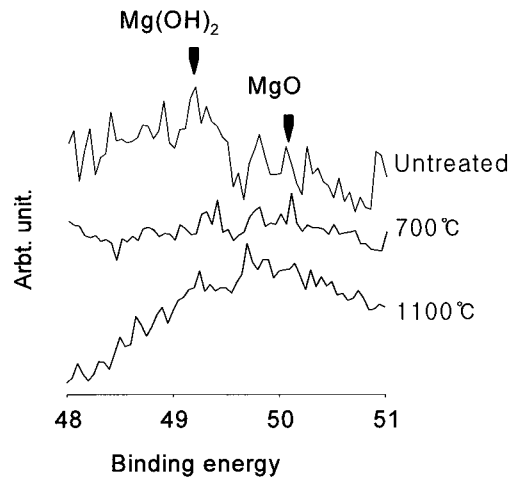


Fig. 7. XPS core spectra of brucite powders and heat treated powders.

4. 결 론

이산화탄소 탄산염광물화 원료용 수활석의 열처리 전후의 광물학적 특성을 평가하여 다음과 같은 결과들이 나타났다.

- 1) 수활석을 구성하는 산화물로 MgO와 SiO₂가 52.72%와 10.36%로 주성분을 이루고 CaO, Fe₂O₃, Al₂O₃와 K₂O, Na₂O와 TiO₂가 소량으로 존재하는 것이 확인되었다.
- 2) 300°C 이상 열처리 후 수활석 분말은 많은 질량감소가 나타났고, TGA 분석에서도 300°C를 지나면서 상당량의 질량감소가 나타났다.
- 3) 미처리 수활석의 FT-IR 스펙트럼에 나타나는 -OH기(3688 cm⁻¹) peak는 400°C 이상 온도에서 열처리한 시료들에는 나타나지 않고 있으므로 -OH들이 기화되면서 질량감소와 함께 제거된 것으로 나타났다.
- 4) 수활석의 고유의 X선 회절패턴은 300°C까지 열처리한 시료들에서는 그대로 나타나고 있지만 400°C 이상 열처리한 시료들의 X선회절패턴은 산화마그네슘(MgO)의 X선회절패턴과 일치하고 있다.
- 5) XPS를 이용하여 조사한 원료광물 수활석의 마그네슘수산화물(Mg(OH)₂)은 열처리 후의 마

그네슘산화물(MgO)로 확인되었다.

이상의 결과들로부터 수화석의 열처리는 -OH기가 제거되면서 질량감소를 수반하고 마그네슘산화물(MgO)로 변형되었다.

후 기

이 연구 논문은 2003년도 산업자원부 지원으로 수행하는 전력산업연구개발사업의 일환으로 수행된 연구개발의 일부입니다.

참 고 문 헌

- 1) S. Solomon, J. Srinivasan, "Radiative forcing of climate change. In: Climate change 1995", Cambridge University Press, 1996, p. 108.
- 2) E. Bryant, "Climate process and change", Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1997. p. 209.
- 3) R. Bajura, "The role of carbon dioxide sequestration in the long term energy future", In: Fifth International Greenhouse Gas Technologies Conference, Cairns, Australia, Collingwood. VIC, AU: CSIRC Publishing, 2001. p. 52.
- 4) C. Jepma and M. Munasinghe. "Climate Change Policy", New York, NY: Cambridge University Press, 1998. p. 331.
- 5) K. Cole, P. Freund and W. G. Ormerod, "Predicting future variability of dissolved inorganic carbon in the ocean Fuel and Energy", Vo. 37, 1996, p. 145.
- 6) M. Peter, "Impacts on the marine environment from direct and indirect ocean storage of CO₂ Waste Management", Vol. 17, 1998, p. 323.
- 7) R. Pierce, "Greenhouse gas mitigation technologies, an overview of the CO₂ capture, storage and future activities of the IEA Greenhouse Gas R&D programme", Energy Conversion and Management, Vol. 37, 1996, p. 665.
- 8) K. Lackner, D. Butt and C. Wendt, "Progress on binding CO₂ in mineral substrates", Energy Convers Manage, Vol. 38, 1997, p. 259.
- 9) K. Lackner, C. Wendt, D. Butt, E. Joyce and D. Sharp, "Carbon dioxide disposal in carbonate minerals", Energy, Vol. 20, 1995, p. 1153.
- 10) R. L. Frost and J. T. Kloprogge, "Infrared emission spectroscopic study of brucite", Spectrochim Acta P A, Vol. 55, 1999, p 2195.
- 11) J. A. Warg, O. Novaro, X. Bokhimi, T. Lopez, R. Gomez, J. Navarrete, M. E. Llanos, E. Lopez-Salinas, "Characterizations of the thermal decomposition of brucite prepared by sol-gel technique for synthesis of nanocrystalline MgO", Materials Letters, Vol. 35, 1998, p. 317.