

## 제철 슬래그를 이용한 광물 탄산화 기술의 개발 현황과 연구 방향

손민아 · 김국희 · 한건우<sup>†</sup> · 이민우\* · 임준택\*\*

포항산업과학연구원 기후에너지연구그룹

37673 경상북도 포항시 남구 청암로 67

\*계명대학교 화학공학과

42601 대구광역시 달서구 달구벌대로 1095

\*\*포스코 신사업실

06194 서울특별시 강남구 테헤란로 440

(2016년 9월 13일 접수, 2016년 12월 14일 수정본 접수, 2016년 12월 16일 채택)

## Development Status and Research Direction in the Mineral Carbonation Technology Using Steel Slag

Minah Son, Gookhee Kim, Kunwoo Han<sup>†</sup>, Min Woo Lee\* and Jun Taek Lim\*\*

*Climate and Energy Research Group, Research Institute of Industrial Science & Technology,  
67, Cheongam-ro, Nam-gu, Pohang-si, Gyeongbuk, 36763, Korea*

*\*Department of Chemical Engineering, Keimyung University, 1095, Dalgubeol-daero, Dalseo-gu, Daegu, 42601, Korea*

*\*\*New Business Department, POSCO Center, 440, Teheran-ro, Gangnam-gu, Seoul, 06194, Korea*

(Received 13 September 2016; Received in revised form 14 December 2016; accepted 16 December 2016)

### 요 약

이 논문에서는 CO<sub>2</sub> 활용 기술 관점에서 광물 탄산화 기술의 하나인 제철 슬래그를 이용한 침강성 탄산칼슘(Precipitated Calcium Carbonate, PCC) 제조 기술의 개발 현황을 고찰하였다. 광물 탄산화 기술의 원리, 특징, 전세계적 개발 현황을 살펴보고, PCC 제조기술 및 시장동향도 파악하였다. 광물 탄산화는 안정적이고 친환경적인 기술로, 산업 부산물의 경제적 처리를 가능하게 한다. 일반적으로 슬래그중 Ca 용출 및 고액 분리 과정후 상등액과 CO<sub>2</sub>의 반응을 통해 탄산칼슘을 제조한다. 이 기술은 파일럿 단계까지 기술개발이 진행되었으며(알토대학교의 Slag2PCC), 상용화를 위해서는 경제성 증대가 필요할 것으로 판단된다. 개발을 위한 핵심 기술로는 슬래그로부터 Ca의 효과적 용출 및 불순물 제거, 탄산칼슘의 입도 및 입형 제어를 통한 고부가가치화, 잔사 슬래그의 활용방안 발굴, 연속공정 구현을 위한 반응 조건 최적화 등을 들 수 있다.

**Abstract** – In the present paper, we investigated the development status of precipitated calcium carbonate (PCC) production using steel slag, which is one of mineral carbonation (MC) technologies, from the standpoint of CO<sub>2</sub> utilization. Principle, feature, and global and domestic development status of the mineral carbonation technology were discussed together with the overview of the production method and market of PCC. Mineral carbonation is known as stable and environmentally-friendly technology enabling economical treatment of industrial wastes. Typically, PCC is produced by the reaction of CO<sub>2</sub> with supernatant solution after Ca extraction from steel slag followed by the separation of solid and liquid. The development status of MC using steel slag is at the pilot stage (Slag2PCC at Aalto University), and there remains the process economics improvement for commercialization. Key technologies for the further development are efficient extraction of Ca ions from steel slag including impurities removal, valorization of PCC via shape and size control, usage development and value-addition of residual slag, and optimization of reaction conditions for continuous process setup, etc.

Key words: CO<sub>2</sub> utilization, Steel slag, Mineral carbonation, Ca extraction, PCC (Precipitated Calcium Carbonate)

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mdguru@rist.re.kr

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

대표적인 온실가스인 이산화탄소(carbon dioxide, CO<sub>2</sub>) 감축 문제는 전 세계적인 이슈로 부상하고 있으나, CO<sub>2</sub> 포집·저장 기술(CCS, Carbon Capture & Storage)과 같이 실질적인 온실가스 감축 기술들은 경제성 측면에서 아직 상용화가 어렵다는 것이 일반적인 견해이다. 즉, 포집된 CO<sub>2</sub>의 처리를 통한 경제성 확보가 쉽지 않은 상황이라고 할 수 있다. 국내의 경우 CO<sub>2</sub> 시장의 대부분을 차지하는 조선업계(용접용), 음료용 등 액화탄산 시장은 약 100만 톤/년 이내, 액체탄산 공급가격은 약 15만원/톤이며, 시장은 거의 포화된 상태로 알려져 있다[1]. 따라서, 대량 CO<sub>2</sub> 배출원인 발전소나 제철소 등에만 국한시켜 CO<sub>2</sub> 포집 및 판매 사업을 추진한다 하더라도 포집된 CO<sub>2</sub>(보통 수만 톤/년)의 상업적인 시장은 상당히 제한적이라고 볼 수 있다.

그럼에도 불구하고 전세계의 많은 국가들은 ‘지속가능한 발전(sustainable development)’을 위한 필수불가결한 요소로 CO<sub>2</sub>로 대표되는 온실가스 감축에 주목하고 있으며, 우리 나라에서도 이의 중요성을 인식하여, 국가적 온실가스 감축 목표를 천명하였다. 정부는 2009년 코펜하겐 총회에서 2020년 온실가스배출전망(Business As Usual, BAU) 대비 30% 감축목표를 선언했고, 2015년 제출한 INDC (Intended Nationally Determined Contribution)에는 2030년까지 BAU 대비 37%를 감축할 것을 표명하였다[2]. 아울러 온실가스 감축을 위한 산업·발전·수송·건물부문의 감축방안을 소개하였고, 그 중 발전부문의 주요 감축수단으로 CO<sub>2</sub> 포집·저장 기술의 상용화에 주목하였다. CCS 기술은 발전소/제철소 등 CO<sub>2</sub>를 대량으로 배출하는 배출원으로부터 CO<sub>2</sub>를 포집한 후 지중이나 해양에 오랜 기간 CO<sub>2</sub>를 저장하는 기술이다. 하지만 우리 나라의 경우 지질학적 여건상 CO<sub>2</sub> 저장지의 확보가 쉽지 않고, 저장시설 역시 막대한 투자 및 관리 비용을 요구한다. 이에 따라 최근에는 CO<sub>2</sub>를 포집하여 단순 저장하는 개념을 넘어 유용한 자원으로 재사용하고자 하는 개념인 CCUS (Carbon Capture, Utilization & Storage) 기술이 주목받고 있다. CCUS 기술은 CO<sub>2</sub>를 활용하여 부가가치가 높은 물질로 전환하는 것을 특징으로 하며, CO<sub>2</sub>의 재활용을 통한 저장소 문제를 해결할 수 있을 뿐만 아니라 기존의 CCS 기술에서 발생하는 CO<sub>2</sub> 저장 비용을 상쇄시키는 장점이 있어 새로운 대안이 될 전망이다[3].

CCUS 기술 중 다양한 광물 자원을 CO<sub>2</sub>와 직접 또는 간접적으로 반응시켜 탄산염의 형태로 전환시키는 기술인 광물 탄산화(mineral

carbonation, 혹은 광물화(mineralization))는 CO<sub>2</sub>를 안전하게 격리/저장 할 수 있는 기술이다. 하지만, 처리 용량이 현재 중규모이며, 원료물질의 과쇄 등 에너지 집약적인 전처리 과정, 전체적으로 느린 반응 속도, 광물 자원과 CO<sub>2</sub> 배출원의 위치적 문제, 탄산염을 수용할 수 있는 대규모의 수송·저장 시설 부족 등의 문제로 그 효과가 제한되고 있다[4]. 이러한 문제점에도 불구하고 광물 탄산화는 저장 가능량과 안정성 면에서 매우 뛰어난 방법임이 보고되었고, 상용화되었을 경우 Table 1에서 볼 수 있듯이 대량의 CO<sub>2</sub> 처리가 가능하며, 영구적인 CO<sub>2</sub> 저장기술이 될 수 있어 전도가 유망한 기술이다[5,6]. 또한 광물탄산화 과정에서 생성된 탄산염(예-탄산칼슘(calcium carbonate, CaCO<sub>3</sub>), 보다 엄밀하게는 침강성 탄산칼슘(precipitated calcium carbonate, PCC))을 고부가 물질로 활용할 수 있다는 측면에서도 기술개발이 필요한 분야이다.

광물탄산화를 위한 원료로 다양한 광물들이 사용 가능하지만, 이 논문에서는 산업 부산물 중 발생량이 매년 수천만톤을 상회하는 제철 슬래그(steel slag, 고로 및 제강공정에서 발생하는 슬래그)를 활용한 광물탄산화 기술 개발 동향을 고찰하고자 한다. 제철과정에서는 다량의 슬래그가 배출되며, 현재는 도로 노반재, 성토용 골재 등의 용도로 사용하고 있지만, 점차 이들 슬래그의 고부가가치화를 위한 다양한 노력들이 이루어지고 있다. 특히 슬래그는 광물탄산화 반응에 사용될 수 있는 알칼리 성분을 다량 함유하고 있어서 슬래그의 고부가가치화 측면은 물론 CO<sub>2</sub>의 저장 및 고정화 측면에서도 그 의미가 매우 크다.

이 논문에서는 광물탄산화 기술의 동향과 제철 슬래그를 활용한 탄산칼슘 제조기술의 기술개발 및 사업화 현황을 고찰하고자 한다. 먼저 광물 탄산화 기술의 특징 및 개발 현황을 파악한 후, 침강성 탄산칼슘 제조기술의 연구 동향을 기술하고자 한다. 마지막으로 제철 슬래그 활용 탄산화를 위한 핵심 요소 기술을 고찰하고, 상용화를 위한 기술개발 방향을 제시하고자 한다.

## 2. 광물 탄산화 기술 동향

### 2-1. CO<sub>2</sub> 활용 기술 및 시장

Fig. 1에 나타난 바와 같이 CO<sub>2</sub> 활용 기술은 크게 CO<sub>2</sub>를 직접 활용하는 비변환 기술과 다른 화합물의 형태로 전환 후 사용하는 변환 기술로 구분할 수 있다[7]. 비변환 기술의 경우, 조임계 추출 등과 같은 직접적 활용, 석유/가스 증진 회수, 열전달 매체나 고체(dry

Table 1. CO<sub>2</sub> demand and carbon mitigation potential of shortlisted technologies [6]

Existing Uses	Current CO <sub>2</sub> Demand [Mt/yr]	Future CO <sub>2</sub> Demand [Mt/yr]	Permanent	Carbon Mitigation Potential
Enhanced oil recovery (EOR)	75 to 300	> 600	Yes	40 to 129% Median: 51%
UREA yield boosting	30 to 70	70 to 110	No	No
Food treatment	c.a. 18	c.a. 30	No	No
Emerging uses				
Enhanced coal bed methane		30 to 300	Yes	56%
Enhanced geothermal systems		5 to 30	Yes	42%
Polymer processing		< 30	No	Vs. Traditional
Algae cultivation		> 300	No	58%
Mineralization		Unlimited	Yes	68%
CO <sub>2</sub> concrete curing		30 to 300	Yes	Vs. Traditional
Liquid Fuels				
Renewable methanol		> 300	No	Biogenic CO <sub>2</sub>
Formic acid		> 300	No	No

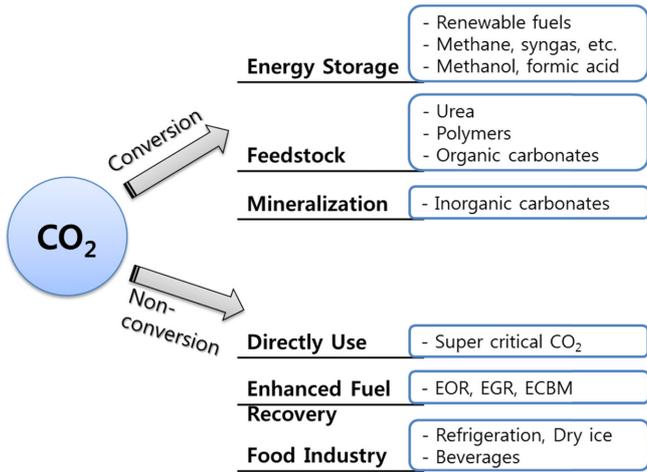


Fig. 1. Classification of CO<sub>2</sub> utilization [7].

ice)로 제조하여 세척 등에 활용, 혹은 농업용으로 활용하는 방안 등이 있다. 지중 저장은 염대수층(saline aquifer) 등에 액체 혹은 초임계상태의 CO<sub>2</sub>를 직접 주입하여 지질학적인 시간에 걸쳐 탄산염의 형태로 저장하는 기술이며 최근에는 석유증진회수(EOR, enhanced oil recovery) 등의 목적으로 CO<sub>2</sub>를 이용하기도 한다.

CO<sub>2</sub>를 다른 물질로 변환하는 방안은 에너지 저장 매체로 활용, 화학 원료 및 제품 전환 방안, 광물 탄산화하는 방안 등 크게 3가지로 분류할 수 있다. 에너지 저장 매체로써 연료 전환 기술은 CO<sub>2</sub>부터 합성가스를 제조하는 메탄 개질, 수소화 반응, 광반응 등을 포함한다. 이들 반응은 CO<sub>2</sub> 대량 회수 공정과 접목하여 직접 연료 전환이 가능할 수 있는 기술이다. 화학 원료 및 제품 전환은 유기카보네이트 혹은 폴리카보네이트 전환 공정을 통해 고분자 생산에 이용될 수 있으며, CO<sub>2</sub>를 화학적으로 전환하는 기술을 적용하여 메탄올, 개미산(formic acid), 메탄, 환형 카바메이트(cyclic carbamates) 등 다양한 물질을 생산할 수 있다[8].

CO<sub>2</sub>의 화학적 전환 공정중 상용화된 공정으로는 요소비료(CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, urea) 생산 공정과 페놀 및 CO<sub>2</sub>로부터 살리실산(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)COOH, salicylic acid)을 생산, 아스피린(aspirin or acetylsalicylic acid, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOCH<sub>3</sub>)COOH) 제조에 사용하는 공정 등이 알려져 있다[9]. 요소비료의 경우 전세계적으로 연간 1억톤 이상 생산되고 있으나, 일반적으로 CO<sub>2</sub>의 화학적 전환은 낮은 CO<sub>2</sub>의 반응성으로 인해 추가 에너지 공급 및 촉매가 요구되어 현재로서는 기존 공정 대비 비용 면에서 경제성이 없다고 인식되어 활발한 연구에도 불구하고 부가가치를 창출할 수 있는 기술 개발 사례가 거의 없다.

광물탄산화는 광물(대부분 칼슘 또는 마그네슘 실리케이트)을 CO<sub>2</sub>와 반응시켜 비활성인 칼슘 또는 마그네슘 탄산염으로 만드는 것을 의미한다. 생성된 탄산염은 물에 잘 녹지 않으며 대기 중으로 CO<sub>2</sub> 방출이 불가능해 환경적으로도 무해한 광물이 되므로, CO<sub>2</sub>의 영구한 저장 해결책을 제공할 수 있다.

CO<sub>2</sub> 전환 기술의 상용화에 있어서의 관건은 기존 공정 대비 CO<sub>2</sub> 전환 공정으로 대체했을 때의 경제성 확보 여부이다. 무기 탄산화 즉, 광물 탄산화를 제외한 나머지 공정은 모두 CO<sub>2</sub>에서 유기물(예- 카보네이트, 메탄올, 일산화탄소, 포름산, 알파올레핀, 카바메이트 등)을 제조하는 공정으로 표준 상태에서 열역학/화학적으로 안정한 CO<sub>2</sub>에 외부 에너지를 공급하거나 고효율 촉매를 사용한 반응 활성

Table 2. Estimated market overview of CO<sub>2</sub>-derived chemicals

Chemical	CO <sub>2</sub> content [%]	World market [Mt/yr]	Ref.
CaCO <sub>3</sub>	44	>100	[11]
NaHCO <sub>3</sub>	52	45	[12]
Urea	47	146	[12]
Polyolefins	<40	131	[13]
Acetic acid	73	12	[14]
Formic acid	96	0.6	[12]
Dimethyl carbonate	49	0.5	[12]

화 에너지의 감소가 필요하다[10]. 에너지 공급을 배제했을 경우, 촉매의 활성이 전체 반응의 수율 및 반응 최적 온도에 영향을 미친다. 고효율 촉매의 개발이 현재의 기술적 난제를 해결할 수 있는 열쇠가 될 것이다. 반면에 광물탄산화는 자발적 반응이며, 공정이 간단하고, 제품 시장이 풍부한 장점이 있으나, 유기물에 비해 상대적으로 저가의 생산품을 생산한다는 측면에서는 열위에 있다.

CO<sub>2</sub> 유래 화합물중 화학산업에서 생산하고 있는 대표적인 화합물의 세계 시장 및 기술 개발 현황을 Table 2에 간략하게 제시하였다[11-14]. 탄산칼슘과 중조(탄산수소나트륨, NaHCO<sub>3</sub>, 베이킹 소다로 알려져 있음) 등 무기 탄산염은 화합물 생산시 CO<sub>2</sub> 고정화량(Table 1 참조), 시장 크기 및 시장 성장성 등의 관점에서 시장성이 높은 화합물이다. 특히, 산업적 용도가 많은 침강성 탄산칼슘의 제조는 시장 측면에서 더 유리한 범용화합물(commodity chemicals)로 기술개발 가치가 높다고 할 수 있다. 요소비료의 경우 현재는 국내에서 생산할 경우 경제성이 높지 않아, 대부분 수입하는 것으로 알려져 있다. 폴리올(polyolefines)의 경우 가장 범용성이 높은 화합물 중 하나이지만, 안정적인 CO<sub>2</sub>의 특성으로 인해 촉매 및 공정 개발 등 아직까지는 기초 연구가 진행되는 상황이다. CO<sub>2</sub>를 활용하여 초산(acetic acid)이나 개미산(formic acid)을 생산하는 연구도 진행되고 있지만, 현재는 연구 단계에 머무르고 있는 실정이다.

2-2. 광물 탄산화 기술의 원리 및 특징

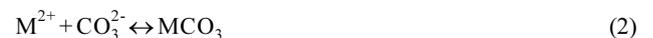
2-2-1. 광물 탄산화 기술의 원리

광물 탄산화 기술은 산업체에서 포집되거나 배출원에서 배출되는 CO<sub>2</sub>를 알칼리토금속(칼슘, 마그네슘 이온 등)이 풍부한 천연광물 또는 산업체에서 배출되는 무기계 순환자원에 속하는 산업부산물과 반응시켜 탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>) 및 탄산마그네슘(MgCO<sub>3</sub>) 등의 탄산염 광물로 만들어 CO<sub>2</sub>를 안정하게 고정화 또는 저장시키는 기술이다[15].

광물 탄산화 기술은 간단하게는 아래와 같은 반응식으로 나타낼 수 있다(M: 금속).



CO<sub>2</sub>가 수용액상에 용해되어 탄산화하는 수상 반응의 경우, 아래의 식 (2) 혹은 (3)으로 나타낼 수 있다. 생성된 탄산염은 주어진 온도, 압력 조건하에서 매질상의 용해도를 초과하는 양만큼 고체로 얻을 수 있다.



위 반응은 본래 자리에서(in-situ 처리) 또는 다른 곳에서(ex-situ 처

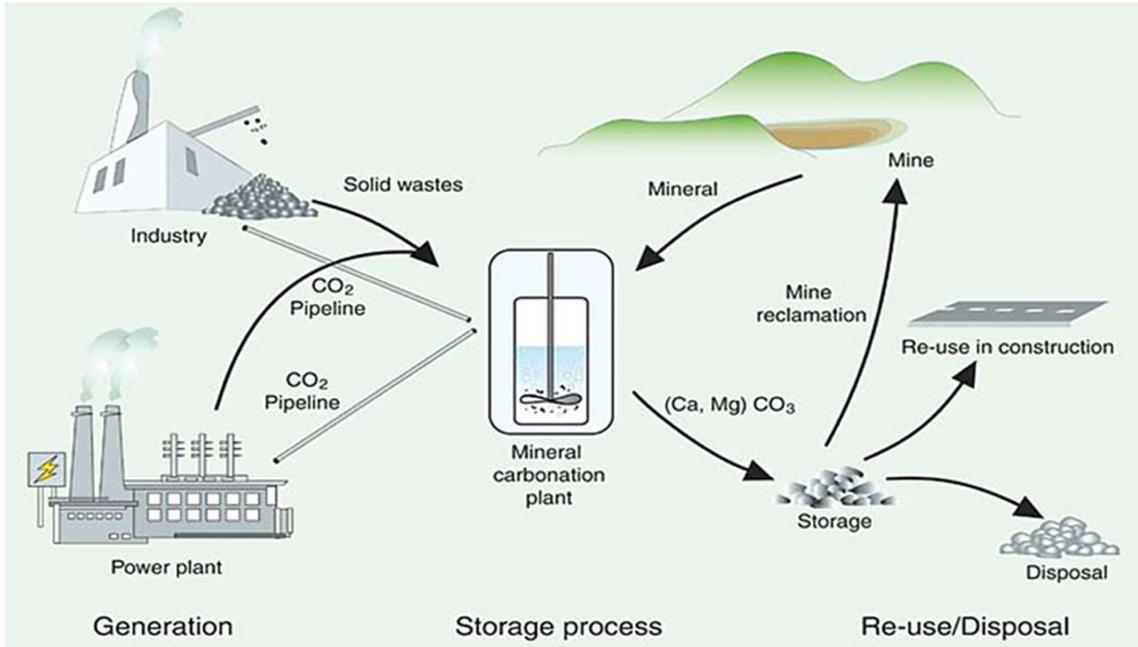


Fig. 2. A schematic of mineral carbonation process [18].

리) 일어날 수 있다. In-situ 처리의 경우, 현장에서 CO<sub>2</sub>를 실리케이 트가 풍부한 지질층이나 알칼리 대수층에 직접 주입함으로써 이루어진다. 이는 최적화된 조건으로 CO<sub>2</sub>가 지하에 주입되어 광물탄산 화의 자연과정을 촉진한다는 의미에서 전통적인 지중 저장과 차이 가 있다[16,17]. Ex-situ 처리의 경우, 천연광물과 알칼리성 산업 부 산물의 탄산화 공정이며, 실리케이트 암석의 탄산화는 실리케이트 를 채광, 전처리한 후 외부 화학공장에서 수행할 수도 있다. 한편, 금속산화물 함유 산업 부산물(폐콘크리트, 시멘트, 제철 슬래그 등) 은 탄산화를 위한 장소를 이동할 필요 없이 부산물이 발생된 동일 한 사업장 내에서 탄산화 처리가 가능하다.

광물 탄산화 기술은 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 발전소, 제철소 등의 산업체에서 대량 발생하는 CO<sub>2</sub>를 포집, 수송 및 원료물질과의 반 응을 통해 탄산화 반응을 진행시킨다[18]. 이 후 생성된 탄산화 광 물은 폐광의 친환경적인 복원, 산업체 등으로도 활용 가능하다.

광물 탄산화는 크게 CO<sub>2</sub>가 원료 물질과 직접적으로 반응하여 탄 산화되는 단일 공정의 직접탄산화(direct carbonation)와 원료 물질 에서 반응성이 우수한 칼슘 또는 마그네슘 금속을 추출 또는 용출 (extraction 혹은 leaching)한 후, 중간 단계의 물질을 탄산화하는 간 접 탄산화(indirect carbonation), 그 외의 접근법으로 구분되며, Fig. 3에 방법을 표현하였다[19]. 직접탄산화법은 기체-고체 탄산화 와 액상(수성) 탄산화로 세분할 수 있으며, 액상 공정은 다시 첨가 제의 사용 유/무에 따라 분류할 수 있다. 간접탄산화법은 기체-고체 탄산화와 첨가제를 추가한 액상 탄산화로 나뉘며, 액상공정은 2단 계 혹은 다단계 공정으로 수행된다.

2-2-2. 광물 탄산화 기술의 특징

CO<sub>2</sub>를 활용하여 제조하는 화합물은 크게 유기화합물과 무기화 합물로 구분할 수 있다. 기술적인 측면에서 유기화합물 합성에 필 요한 요소는 CO<sub>2</sub> 환원제(탄소, 탄화수소, 수소 등)와 에너지(열, 전 기 등)가 있으며, 무기화합물 합성에는 금속원(광물, 산업부산물

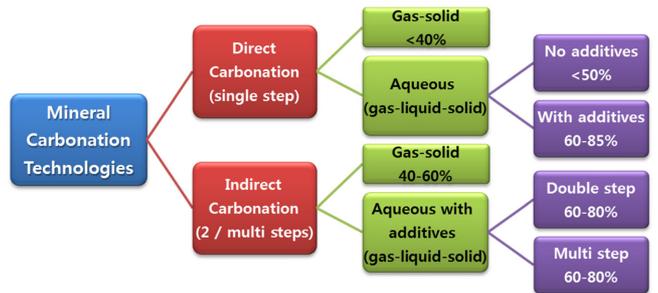


Fig. 3. Mineral carbonation process routes; the most promising technologies at the current state of research and development [4].

등 금속 산화물), 금속 용출제 등이 필요하다. 무기화합물 제조를 위한 탄산화 기술이 유리한 이유는 광물 탄산화가 발열반응이므로 이 때의 반응열을 이용할 경우 외적인 열을 공급할 필요가 없어 에 너지 소모를 최소화할 수 있다는 점에 있다. 무기 탄산염을 포함한 여러 탄산염의 제조시 자유 에너지 변화량(free energy of formation at 25 °C)를 Table 3에 나타내었다. 이 계산에서는 기존 문헌[20]과 HSC Chemistry 8 (Outotec Technologies)를 이용한 계산치를 수록하였 다. 무기 탄산염 제조는 자유 에너지 변화량이 음이므로 자발적인 반응이며, 특히 탄산화를 통해 제조하는 탄산칼슘 등 무기화합물은 자유 에너지는 CO<sub>2</sub>보다 더 낮아 안정적인 물질이다. 따라서, CO<sub>2</sub> 의 장기적인 처분과 대기 누출의 우려가 적고[15], 이러한 잇점이 많은 연구자들이 광물 탄산화 기술에 주목하는 주된 이유 중 하나 이다.

또 다른 광물 탄산화의 기술적 장점으로는 여타 화학적 전환 법들 대비 CO<sub>2</sub> 전환 수율이 매우 높아 실질적으로 CO<sub>2</sub> 감축이 가능함을 들 수 있다[21]. 보통 유기물의 경우 CO<sub>2</sub> 고정화시 더 많은 양의 CO<sub>2</sub>가 배출되는 경우가 많다. 물론 새로운 촉매/공정의 개발을 통 해 기존 공정보다 CO<sub>2</sub> 배출 부하를 경감하는 경우에는(광의에서는) CO<sub>2</sub> 배출량을 감축한다고 볼 수도 있다.

**Table 3. Free energies of formation of selected compounds utilizing CO<sub>2</sub> at 25 °C**

No.Compound	Perry's Chemical Engineers' handbook [20] [kJ/mol]	This work (using HSC Chemistry) [kJ/mol]
1 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g)	129.658	129.044
2 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	124.499	123.806
3 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	62.609	68.091
4 H <sub>2</sub>	0	0
5 Carbon_graphite(s)	0	0
6 Ni(s)	0	0
7 C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (l)	-3.807	-6.69
8 CH <sub>4</sub> (g)	-50.794	-50.933
9 CO(g)	-137.269	-136.733
10 CH <sub>3</sub> OH(l)	-166.523	-167.467
11 HCOOH(l)	-346.017	-362.685
12 CO <sub>2</sub> (l)	-	-386.972
13 CO <sub>2</sub> (g)	-394.384	-394.349
14 Ni(OH) <sub>2</sub> (s)	-441.830	-449.268
15 MgO(s)	-569.735	-569.832
16 HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (l)	-	-588.54
17 CaO(s)	-603.751	-603.827
18 NiCO <sub>3</sub> (s)	-	-637.728
19 NaHCO <sub>3</sub> (s)	-847.929	-854.539
20 KHCO <sub>3</sub> (s)	-869.059	-868.689
21 MgCO <sub>3</sub> (s)	-1011.272	-1032.01
22 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (s)	-1104.743	-1067.27
23 CaCO <sub>3</sub> (s), calcite	-1133.027	-1129.4
24 CaCO <sub>3</sub> (s), aragonite	-1132.065	-1129.019
25 CaCO <sub>3</sub> (s), vaterite	-	-1129.171

경제적인 관점에서의 장점으로는 우선 산업부산물(혹은 산업폐기물)의 효과적 활용으로 인한 처리 비용의 경감 등을 들 수 있다. 즉, CO<sub>2</sub>의 고정화와 더불어 산업부산물을 친환경적으로 처리하는 동시에 처리 비용의 경감을 통해 공정의 경제성을 향상시킬 수 있다. 또한, 기술적 잇점인 발열반응으로 외부 에너지 소모가 적고(특히 간접 탄산화의 경우) 상온, 상압에서의 공정 개발로 추가적인 에너지 소모량을 최소화할 수 있어 공정의 운전 비용을 낮출 수 있다. 마지막으로 생성물과 공정 부산물의 산업적 활용도가 높은 점을 들

수 있다. 최종 제품인 탄산염은 도로 건설용 응집제, 시멘트 클링커, 제지 산업에서는 코팅 및 충진제에서부터 식품 첨가물까지 산업적 용도가 수 백 가지가 넘는 것으로 알려져 있다. 생성물과 공정 부산물의 산업적 활용도가 높은 점 등을 들 수 있다.

이 외에도 광물 탄산화 기술은 상대적으로 기술적 성숙도가 높아 빠른 상용화가 가능할 것으로 판단된다. 물론, 경제성 향상과 더불어 기술적으로 해결해야 할 과제들이 있지만, CO<sub>2</sub> 저감 및 고부가화 합물 생산을 통한 투자비 회수 및 추가 수익 창출 측면에서 다른 CCUS 기술에 비해 잇점이 많은 기술로 판단된다.

**2-3. 국내외 광물 탄산화 기술개발 현황**

**2-3-1. 해외 광물 탄산화 기술개발 현황**

광물 탄산화 연구 초기에는 천연 광물을 이용한 연구가 많이 진행되었으나, 현재는 미국, 일본, 유럽 등에서 페콘크리트, 제철 슬래그 등 산업 폐기물을 활용한 광물 탄산화 연구를 활발히 진행하고 있다. 상당수 test bed급 규모로, 일부에서는 사업화가 추진 중에 있으며, 이중 실증 규모의 기술개발 프로젝트를 수행하고 있는 대표적인 기업으로 Skyoinc, Calera, Alcoa, Twence 등을 들 수 있다[22]. 특히, Skyonic사의 경우, CO<sub>2</sub>의 직접적인 포집 뿐 아니라 중탄산소다 생산을 통한 간접적인 CO<sub>2</sub> 저감 효과까지 볼 수 있어 높은 상쇄 효과를 볼 수 있는 기술로 손꼽힌다. 기술의 잠재적 CO<sub>2</sub> 저감량이 매우 클 것으로 평가되는 기업으로는 호주의 Alcoa사가 있다. Alcoa 사는 알루미늄 제조 공정 중 보크사이트 잔여물 슬러리에 존재하는 가성소다에 CO<sub>2</sub>를 주입하여 건축자재나 토양 개질제로 활용하는 기술 개발을 수행 중에 있다. 원료가 되는 보크사이트 잔여물이 전 세계적으로 연간 7천만 톤 발생하는 것을 고려했을 때 기술의 CO<sub>2</sub> 저감량이 상당할 것으로 평가된다. 이 외에도 전 세계 중조 생산량의 70% 정도를 공급하는 Solvay 사, PCC를 제조하는 대표적 공정인 Slag2PCC 공정을 개발중인 Aalto University 등 해외 광물 탄산화 기술의 현황을 Table 4에 요약 정리하였다[22-27].

**2-3-2. 국내 광물 탄산화 기술개발 현황**

국내에서도 광물 탄산화를 활용한 CO<sub>2</sub> 저감방안의 중요성이 부각되면서 한전 전력연구원, KIST, 대우건설, RIST(포항산업과학연구원) 등 여러 기관에서 기술개발을 진행하고 있으며, 각 기관의 기

**Table 4. Summary of global development status of mineral carbonation technology**

Country of development	Organization	Characteristics and status of technology	Ref.
Australia	Alcoa	Production of NaHCO <sub>3</sub> by injection of CO <sub>2</sub> into NaOH from bauxite residue, a by-product of alumina refining process Applied to construction material or soil conditioner High potential of CO <sub>2</sub> reduction, c.a. 70 million tonnes of bauxite residue production around the world	[22]
USA	Skyonic	NaHCO <sub>3</sub> production by reaction of CO <sub>2</sub> and NaOH from brine electrolysis Production of HCl using H <sub>2</sub> and Cl <sub>2</sub> from electrolysis The first facility opened for potential reduction of CO <sub>2</sub> emission by 15%, 83,000 tonnes of CO <sub>2</sub> annually	[23]
	Calera	Building materials manufacturing by calcium carbonate production, mineralization by aqueous precipitation: reaction of CO <sub>2</sub> with alkalinity and Ca Source of alkalinity and Ca: industrial waste stream such as Ca(OH) <sub>2</sub> or separate streams such caustic soda (NaOH) and CaCl <sub>2</sub>	[24]
Netherlands	Twence	Production of NaHCO <sub>3</sub> by reaction of waste exhaust gas and NaOH, reused for exhaust gas cleaning Expected to reduce 6,000 tonnes CO <sub>2</sub> and produce 8,000 tonnes of NaHCO <sub>3</sub> by construction of commercial plant	[22,25]
Belgium	Solvay	NaHCO <sub>3</sub> (or Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) and CaCl <sub>2</sub> (by-product) production from the overall reaction between brine(NaCl) and limestone (CaCO <sub>3</sub> ): intermediate reactants are NaOH, water and CO <sub>2</sub> from limestone, ammonium chloride (NH <sub>4</sub> Cl), ammonia, CaO Known as ammonia-soda process and commercially operational (~70% of global NaHCO <sub>3</sub> supply)	[26]
Finland	Aalto Univ.	Slag2PCC process to produce PCC using NH <sub>4</sub> Cl based Ca extraction from steel slag and carbonation	[27]

**Table 5. Summary of domestic development status of mineral carbonation technology**

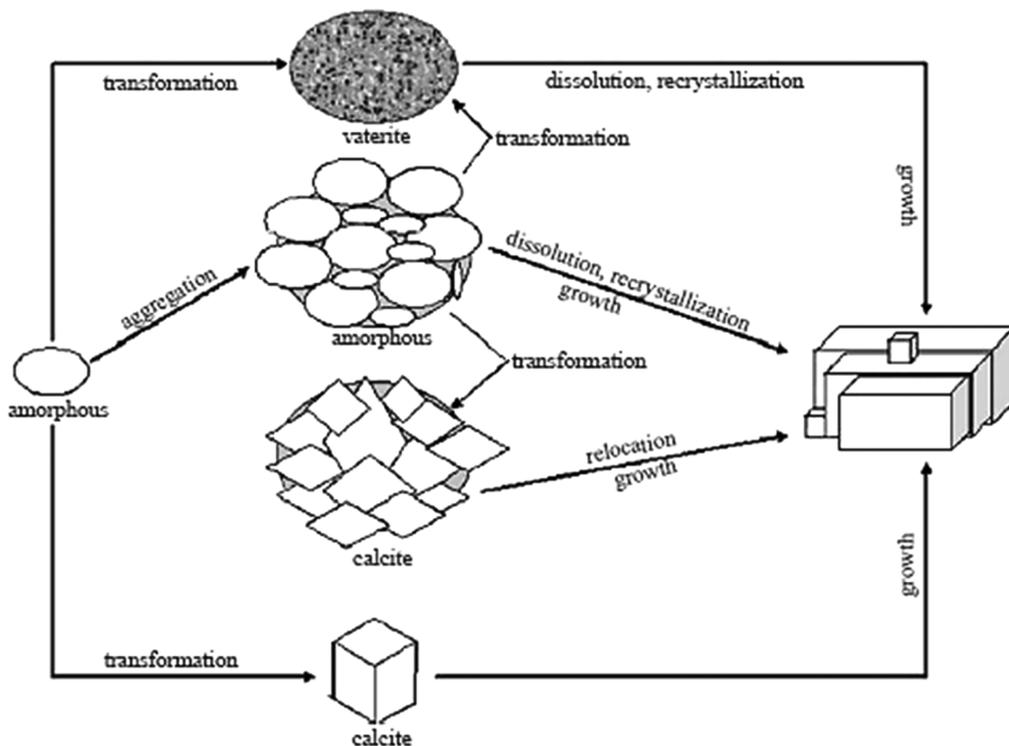
Organization	Characteristics of technology	Ref.
KEPCO / Korea-East-West Power	Production of NaHCO <sub>3</sub> , HCl and NaOCl by the reaction of CO <sub>2</sub> from thermal power plant with NaOH from electrolysis of brine	[22,28]
KEPCO	CO <sub>2</sub> electrolysis at ambient temperature to minimize energy consumption Recycling of HCl, by-product, to extract metal ions from industrial wastes Hybridization of carbonic anhydrase use and electrolysis to maximize CO <sub>2</sub> dissolution	[29]
Daewoo E&C	Carbonation of Ca/Mg-containing materials using alkali solution to promote conversion and CO <sub>2</sub> dissolution Use of carbonated slurry as construction materials (cement substitute, etc.)	[30]
KIST	PCC production from wastes such as waste cement and slag adopting low-power consuming NaCl electrolysis Production and utilization of HCl (used for Ca extraction) and NaHCO <sub>3</sub> (used for PCC precipitation) in the process	[22,31]
RIST	Co-production of CaCO <sub>3</sub> and NaHCO <sub>3</sub> using industrial wastes (steel slag) and CO <sub>2</sub>	

술 현황을 아래 Table 5에 요약·정리하였다[22,28-31]. 국내에서는 주로 정부 지원의 국책과제로 산업부산물을 이용한 광물화 기술과 해수 기반의 전기화학적 방법에 관한 연구가 주를 이루고 있다. 한편 전력연구원에서는 탄산무수화효소와 전기분해 공정을 기반으로 한 저에너지형 융복합 광물화 공정의 원천기술을 확보하였으며, 과일렛 후속 연구를 추진 중에 있다[29]. 대우건설에서도 산업 폐기물(비산재, 폐콘크리트, 폐수 등)을 발전소 및 폐기물 소각장에서 발생한 CO<sub>2</sub>와 알카리 현탁액 미세버블 반응기에서 반응시켜 CO<sub>2</sub>를 포집하고, 이 과정에서 생성된 탄산염 부산물을 건축자재 등으로 재활용하는 기술을 확보하였으며, 소각장에 적용·운영 중에 있다[30]. RIST에서는 산업 부산물과 CO<sub>2</sub> 포집 공정에서 포집한 CO<sub>2</sub>를 이용한 광물 탄산화 연구를 수행 중에 있으며, 탄산칼슘과 중조동시 제조를 통한 경제성 확보를 목표로 하고 있다. 국내 광물 탄산화 기술의 경우, 최근 온실가스 감축 관련 사회적 이슈로 여러 기관에서 기술개발을 시도하고 있지만, 아직까지 대량 처리, 경제성 확보가 된 상용화 기술은 없는 실정이다.

### 3. 침강성 탄산칼슘 제조 기술 동향

#### 3-1. 탄산칼슘 개요 및 시장

광물 탄산화를 통해 제조할 수 있는 가장 대표적인 탄산염으로 탄산칼슘을 들 수 있다. 탄산칼슘은 충전재(filler)로 가장 많이 사용되는 무기물 중 하나이다. 탄산칼슘은 비정질(amorphous)을 제외하고, 결정상(crystalline phase)에 따라 칼사이트(calcite, 주로 rhombohedral), 아라고나이트(aragonite, 주로 orthorhombic), 바테라이트(vaterite, 주로 hexagonal)가 있다. 결정 형태(morphology)로 보면, 칼사이트는 입방형 혹은 방추형, 아라고나이트는 침상형 혹은 주상형, 바테라이트는 구형 혹은 환구형 등을 주로 이루는 것으로 알려져 있다[32]. 탄산칼슘 결정구조 중 바테라이트는 열역학적으로 준안정한(metastable) 상이며, 따라서 자연계에는 거의 나타나지 않는다. 그러나, 높은 비표면적, 높은 용해도, 높은 분산도, 낮은 비중의 특징으로 인해 다양한 분야에서의 응용이 기대되고 있다. 탄산칼슘의 다양한 광물상이 만들어지는 과정을 Fig. 4에 개략적으로



**Fig. 4. CaCO<sub>3</sub> production procedure with different morphologies [33].**

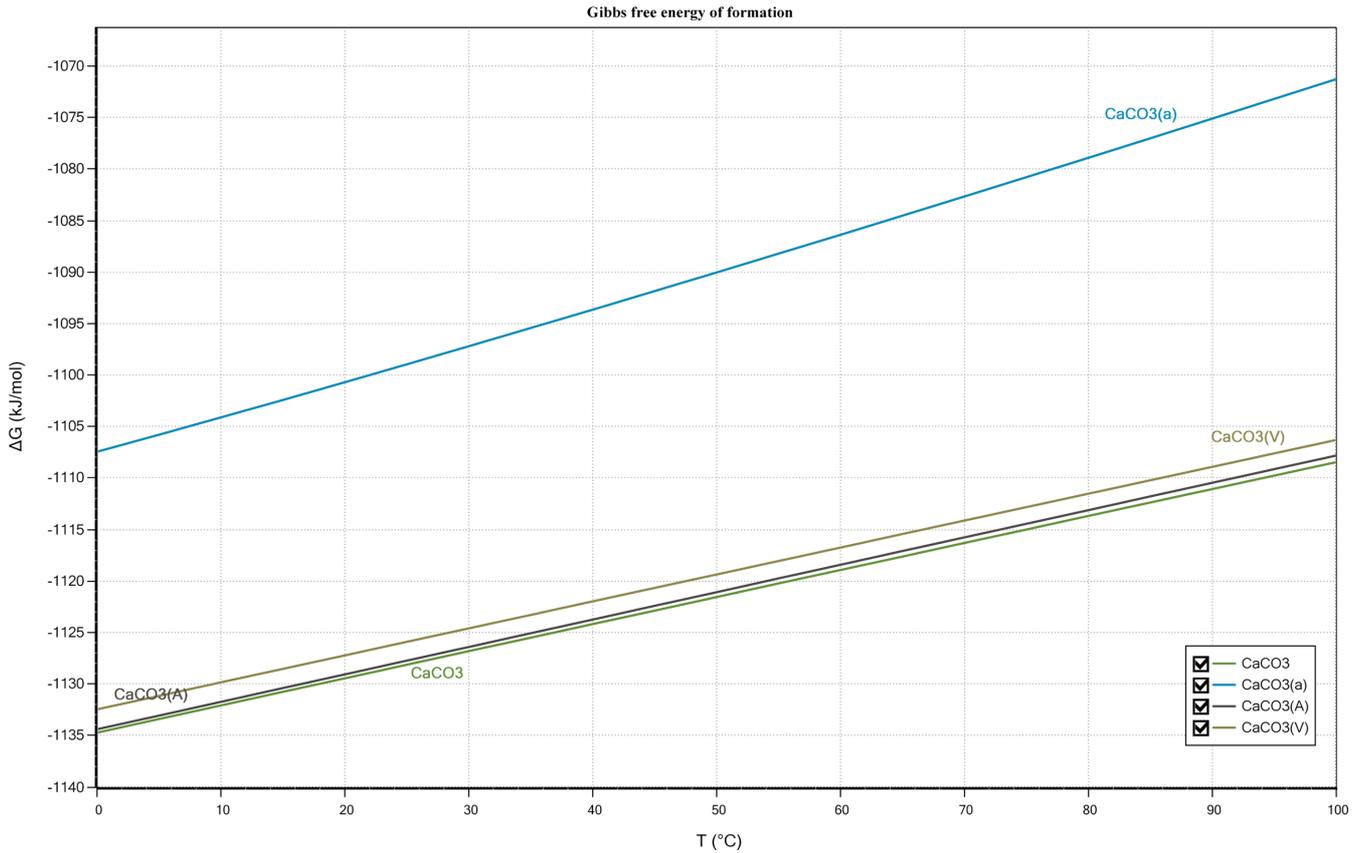


Fig. 5 Gibbs free energy profiles of calcium carbonates at different temperatures: values obtained using HSC Chemistry, CaCO<sub>3</sub> for calcite, CaCO<sub>3</sub>(a) for amorphous, CaCO<sub>3</sub>(A) for aragonite, CaCO<sub>3</sub>(V) for vaterite phases, respectively.

나타내었다[33]. 또한, HSC Chemistry 8 (Outotec Technologies)을 이용한 탄산칼슘 각 결정상의 자유에너지를 Fig. 5에 나타내었으며, 그림에서 보는 바와 같이, Gibbs 자유에너지가 가장 낮은 상은 칼사이트로 대부분의 열역학적 안정상은 칼사이트 형태로 존재함을 알 수 있다.

탄산칼슘은 제지, 플라스틱, 코팅, 식품 등 다양한 산업 분야에 쓰이는 물질이며, 순도, 결정구조, 입경 등에 따라 가격이 다양하다. 탄산칼슘은 석회석 직접 분쇄를 통해 얻을 수 있는 중질 탄산칼슘 (ground calcium carbonate, GCC)과 화학적 방법으로 제조할 수 있는 침강성 탄산칼슘(precipitated calcium carbonate, PCC)으로 나눌

수 있다. 침강성 탄산칼슘은 화학적으로 합성하기 때문에 합성 탄산칼슘으로 불리기도 한다. 중질 탄산칼슘과 침강성 탄산칼슘의 특성을 Table 6에서 간략히 비교하였다. GCC는 석회석 등을 분쇄/분급하여 제조하므로 저가이며, 가공성이 우수한 것으로 알려져 있다. 또한, 제지, 플라스틱 산업 등 용도가 다양하며, 탄산칼슘 시장의 약 80% 이상을 차지한다. PCC는 화학적으로 제조하여 비교적 고가이며, 고가의 화학제품을 대체하는 경제적 충전제로 많이 활용되고 있다. 산업별로는 제지용, 특수 플라스틱 산업, PET (polyethylene terephthalate) film, 페인트 도료 산업, 식·의약품용 칼슘화합물 산업에 사용되며, 제철소에서는 소결공정에서 석회석을 사용하기도

Table 6. Brief comparison of PCC and GCC. Data from a market survey report, InnoThink Consulting

Characteristic	PCC	GCC (powder)	GCC (slurry)
Application	Paper, sealant, ink, plastic, rubber, food additives, paper coatings	Paper, plastic, rubber, filler of coatings, paint, extender pigment of coatings	Mainly paper filler/coatings, extender filler of paint
Particle size [μm]	0.04~3(domestic standard)	1~30(domestic standard) 0.9~1(international standard)	
Whiteness [%]	94~99.5(domestic standard)	80~97(domestic standard) ≥ 96(international standard)	91.5~93(domestic standard) ≥ 94(international standard)
Oil absorption	24~130%(domestic standard)	11~40 ml/100g(domestic standard) 30~40 ml/100g(international standard)	
CaCO <sub>3</sub> purity [%]	-	-	60~77.5(domestic standard) 75~80(international standard)
Domestic market [ton/yr]	150,000	1,500,000	
Price trend	Steadily increase (domestic)	No major change recently Slight decrease on fine, surface treated GCC (0.4~1 μm) in USA	

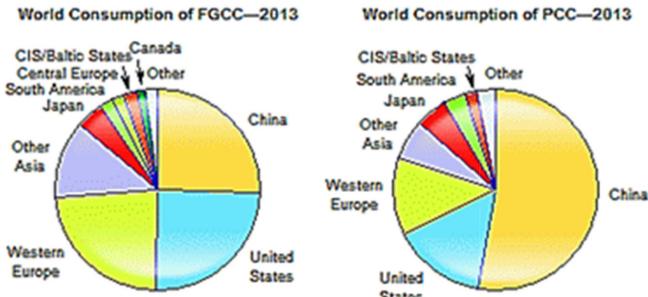


Fig. 6. World consumptions of fine GCC and PCC in 2013 [34].

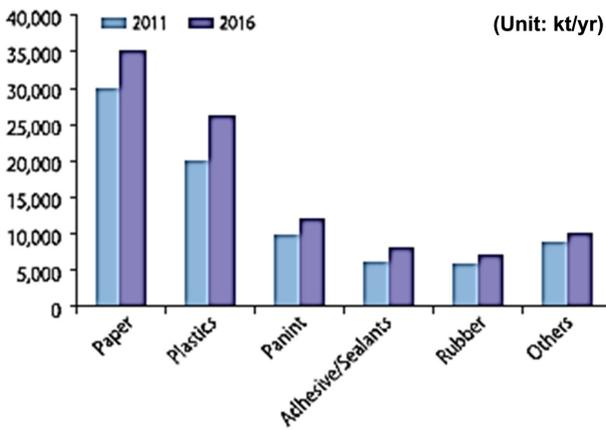


Fig. 7. An overview of the global CaCO<sub>3</sub> industry markets [35].

한다(~150 kg/t-pig iron).

세계 시장에서의 GCC와 PCC 소비 비율을 Fig. 6에 나타내었다. GCC와 PCC 모두 중국, 미국, 서부 유럽 국가들이 전 세계 소비량의 70% 이상을 소비하는 것으로 조사되었으며 PCC의 경우 대부분을 중국에서 소비하는 것으로 나타난다. 이는 중국의 산업 성장과 맞물려 그에 따른 PCC의 소비량이 증가하는 것으로 추정된다(Fig. 6)[34].

2011~2016년 탄산칼슘의 용도별 시장 전망을 Fig. 7에 나타내었으며, 탄산칼슘(GCC 및 PCC)의 수요가 증가함에 따라 생산량도 계속 증가하고 있다[35]. 탄산칼슘 시장을 용도별로 보면 2011년의 경우 제지용이 37%로 제일 크며, 그 다음이 플라스틱 25%, 도료 12%, 접착제/실란트 7%, 고무 7% 순이며, 기타 11%이다. 향후엔 플라스틱, 도료 시장이 급속하게 성장할 것으로 예측되고 있다. 전체 탄산칼슘의 세계 시장규모는 2011년에 약 8,100만 톤(GCC 84.2%, PCC 15.8%)이었으며, 2016년엔 약 9,800만 톤에 이를 전망이다 탄산칼슘의 톤당 가격은 GCC가 100~200달러, PCC가 375~550달러 수준이다.

세계적으로 탄산칼슘 제조 기업들의 경쟁은 치열해지고 있으며, 최근 새롭게 공장을 건설하거나 인수하는 일이 많아지고 있다. Fig. 8에 글로벌 경쟁사의 탄산칼슘 생산량을 비교하였으며, GCC 생산은 Omya, Imerys, JM Huber, Cameuse, Lhoist 등에서, PCC 생산은 Mineral Technologies, Omya 등의 다국적 회사가 주도하는 것을 알 수 있다[36].

자체 시장조사 결과 국내 탄산칼슘 시장은 연간 2,000억 원 규모로 전체 사용량의 90% 정도가 GCC에 해당하는 것으로 알려져있다. 입자의 균일한 분산력을 요구하는 제지 제조시 일부 PCC를 생산하여 공급하지만, 플라스틱, 접착제/실란트, 고무 등에 사용되는 고급

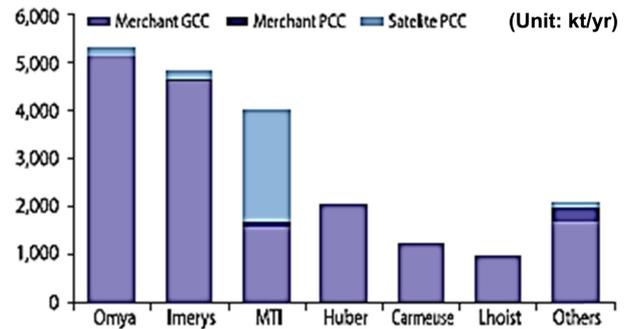


Fig. 8. Global competitors in GCC and PCC markets [36].

PCC는 대부분 해외에서 수입하고 있는 실정이다. 국내 GCC 시장은 150만 톤 규모로 추정되며, 파우더 형태와 슬러리 형태로 제조하고 태경산업(주), 성신미네랄즈, (주)GMC, (주)오미아코리아, (주)텍셀 등에서 생산/공급하고 있다. 국내 PCC 시장은 15만 톤 규모로 추정되며, 저품위 제품의 경우 백광소재, 오미아 한국 케미칼, 포스코캠텍, 동호칼슘 등에서 생산/공급하고 있으나, 고품위 제품은 전량 수입에 의존하고 있다.

### 3-2. 침강성 탄산칼슘 제조 기술의 국내의 연구 동향

침강성 탄산칼슘을 제조하는 방법으로는 기체-액체 반응법(Ca(OH)<sub>2</sub> 수용액과 CO<sub>2</sub> 반응), 액체-액체 반응법(CaCl<sub>2</sub>와 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 반응) 등이 있다. 기체-액체 반응을 이용한 전형적인 탄산칼슘 제조 기술은 다음과 같이 요약할 수 있다. 고순도의 PCC를 제조하기 위해 비교적 높은 순도의 석회석(limestone)을 소성하여, 생석회(CaO, lime)를 얻는다. 이를 수화시켜 소석회(slaked lime)를 얻는데, 이때 높은 수율을 얻기 위하여 과포화를 시키기도 한다. 소석회에 CO<sub>2</sub>를 주입하게 되면, 소석회중 Ca<sup>2+</sup> 성분과 만나 PCC를 생성하면서, 고체로 석출된다. 이와 동시에 용액상 Ca<sup>2+</sup> 농도가 감소하게 되어 화학적 평형을 위한 Ca<sup>2+</sup>의 용해가 일어나 지속적으로 PCC가 생성된다[37].

여기서는 여러 결정상 중 입도가 작고 구형으로 비표면적이 높아 고부가 활용성이 좋은 바테라이트를 중심으로 고찰하였다. 광물 탄산화 기술을 적용하여 다양한 결정구조의 PCC를 제조하는 연구는 많이 진행되어 왔으며, 대부분 Ca<sup>2+</sup>의 용해도가 높은 CaCl<sub>2</sub>를 활용하였다[33,38,39]. 탄산나트륨과 염화칼슘의 직접반응 및 첨가제 주입에 따른 결정 구조의 변화[38], CO<sub>2</sub> 주입 유량 및 농도에 따른 결정 구조의 변화[31], 높은 pH 하에서 바테라이트(hollow CaCO<sub>3</sub>)를 얻었거나[40], 혼합가스(CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>) 및 pH 조건 변화하에서 바테라이트 형성을 고찰 하는[41] 등 주로 CaCl<sub>2</sub>를 이용한 탄산칼슘의 제조에 관한 연구들은 실제 배가스의 직접 활용, 용출후 상등액상 Ca<sup>2+</sup> 농도가 낮다는 점 등에서 기술의 상용화 측면에서는 연구가 부족한 형편이다.

수용액 상에서 소석회(Ca(OH)<sub>2</sub>) 슬러리에 CO<sub>2</sub>를 주입하여 바테라이트 결정구조를 가진 탄산칼슘을 제조하는 연구도 보고된 바 있으며, 특히 OH가 존재함으로써 ACC(amorphous calcium carbonate)가 바테라이트로 전이하는데 방해가 됨을 주장하였다[42]. 액상의 소석회를 이용한 다른 연구에서는 압축, 액체, 초임계 CO<sub>2</sub>를 주입함으로써 기존 공정보다 초미립 능면체 칼사이트를 만들 수 있었으며, 입도도 작게 제어하였다[43]. PCC 제조조건 중 전기전도도를 6

mS/cm 이상으로 제어한 경우, 사방정계 탄산칼슘을 제조한 연구도 보고되었다[44].

한국지질자원연구원에서는 생석회(quicklime, CaO)나 석고 등으로부터 탄산화 과정을 거쳐 CO<sub>2</sub>를 고정화하는 연구를 지속적으로 진행해 오고 있다. Ca(OH)<sub>2</sub> 현탁액에 미세기포(microbubble)를 주입한 최초의 시도로 의미가 있으며, 반응속도가 일반적인 기포반응기를 이용한 CO<sub>2</sub> 공급의 경우보다 약 50% 이상 증가함을 실험적으로 확인하였다. 또한 미세기포를 활용하여 생산한 PCC의 대표적 물성인 비표면적 및 입도를 고찰한 연구결과도 보고되었다[45,46]. 미세기포를 활용할 때 비표면적이 증가하였으며, 입도도 작게 얻을 수 있어 향후 탄산칼슘의 소재로서 가치가 높게 형성될 수 있을 것으로 예측하였다. 이때 중요한 변수로는 Ca(OH)<sub>2</sub>의 농도, CO<sub>2</sub> 주입 속도 등이었다.

탄산칼슘의 제조 기술을 종합해 보면, 제조 조건에 따라 결정구조와 형상이 결정됨을 알 수 있다. 즉, 반응물의 농도, 온도, 주입 CO<sub>2</sub>의 조건(유량, 기상/액상 주입 등), 처리 시간, 첨가제 종류/양 등이 최종 탄산칼슘의 결정구조, 입도 등을 결정한다. 따라서, 최종 탄산칼슘의 요구 성상에 맞게 제조 조건을 최적화하는 연구가 이루어져야 할 것으로 판단된다. 또한, PCC 자체 제조기술을 보유하고 있는 업체가 많지 않고 고품위 PCC는 전량 수입에 의존하고 있는 국내 실정을 고려할 때, 원료 물질이 산업부산물인 아니더라도 전체 공정의 경제성을 높이기 위한 PCC의 고부가가치화는 지속적으로 추진될 필요가 있다. 고부가가치를 갖는 탄산칼슘을 생산하기 위해서는 작은 입경, 균일한 입도, 높은 백색도, 고순도 등의 물성 제어가 필요하며, 향후 연구개발은 이러한 목표 제품을 생산하기 위한 기술적 선택을 할 수 있는 방향으로 진행되어야 할 것이다.

#### 4. 슬래그 활용 탄산화 기술

##### 4.1. 슬래그 발생 현황

제철공정에서 발생하는 슬래그의 현황을 Fig. 9에 개략적으로 나타내었다[47]. 제철공정에서 생산되는 슬래그는 크게 고로 슬래그

(blast furnace slag, BF slag)와 제강 슬래그(steelmaking slag)로 나눌 수 있다. 고로 슬래그는 용광로에서 철광석으로부터 선철을 만들 때 생기는 슬래그로서 철 이외의 불순물이 모인 것으로 일반적으로 선철 1톤당 ~300 kg 이 발생한다. 전로를 이용한 제강 공정은 제선공정에서 만들어진 용선의 탄소 함유량을 저감시키고 인(P), 유황(S), 규소(Si)와 같은 불순물을 제거하는 공정으로, 이때 얻어지는 슬래그가 제강 슬래그(basic oxygen slag, BOF slag)이다. 스크랩 등을 투입하여 전기로 공정을 통해서는 전기로 제강 슬래그(electric arc furnace slag, EAF slag)가 발생한다. 용강의 탈규(Si 제거), 탈황(S 제거) 공정을 거쳐 얻어지는 슬래그를 예비처리슬래그라고 부르며, 예비처리가 끝나고 탈탄(C 제거), 탈린(P 제거)을 거치게 되면 제강 슬래그를 얻게 된다. 제강 슬래그는 보통 선철 1톤당 100~200 kg 발생한다.

국내에서 2010년의 경우 고로 슬래그 약 11백만 톤, 제강 슬래그 약 9.3백만 톤(전로 슬래그 약 6백만 톤, 전기로 슬래그 약 3.3백만 톤)이 발생하였으며, 2011년에는 각각 13.6백만 톤, 10.3백만 톤, 총 24백만 톤 등 발생량이 증가하는 실정이다[47]. 최근 국내 조강 생산량은 연간 7천만 톤을 상회하며, 따라서 제철 슬래그도 약 3천만 톤 가까이 배출되고 있다[48]. 고로 슬래그의 60% 이상이 시멘트 원료로 재활용되고 있으며, 제강 슬래그의 약 40%는 성토용골재, 25% 정도는 도로용골재로 재활용되고 있는 실정이다(2011년 기준) [48,49].

국내 고로, 제강 슬래그의 주요 구성성분을 Table 7에 각각 나타내었다[49]. 고로/제강 슬래그 모두 CaO의 함량이 약 40% 내외임을 알 수 있으며 Ca, Mg 외에도 SiO<sub>2</sub>, Al, Mn, FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등이 포함되어 있으나, Si와 Al 등은 CO<sub>2</sub>와 자발적인 반응을 이루기 어렵고, Mn, Fe 등은 탄산염의 자유 에너지가 CaCO<sub>3</sub>보다 상대적으로 높다[20]. 그외, K, Na도 탄산염 형태로 안정화될 수 있으나, 그 함량이 1% 미만으로 매우 작은 것으로 알려져 있다[50]. 따라서, 연간 3천만 톤에 이르는 슬래그 발생량중 1%만 활용하여 Ca를 탄산화할 경우 12만 톤의 CaO(슬래그중 약 40% 가정)를 활용할 수 있으며, 이를 단순히 CO<sub>2</sub> 고정화량으로 환산하면 약 9만 톤-CO<sub>2</sub>/년

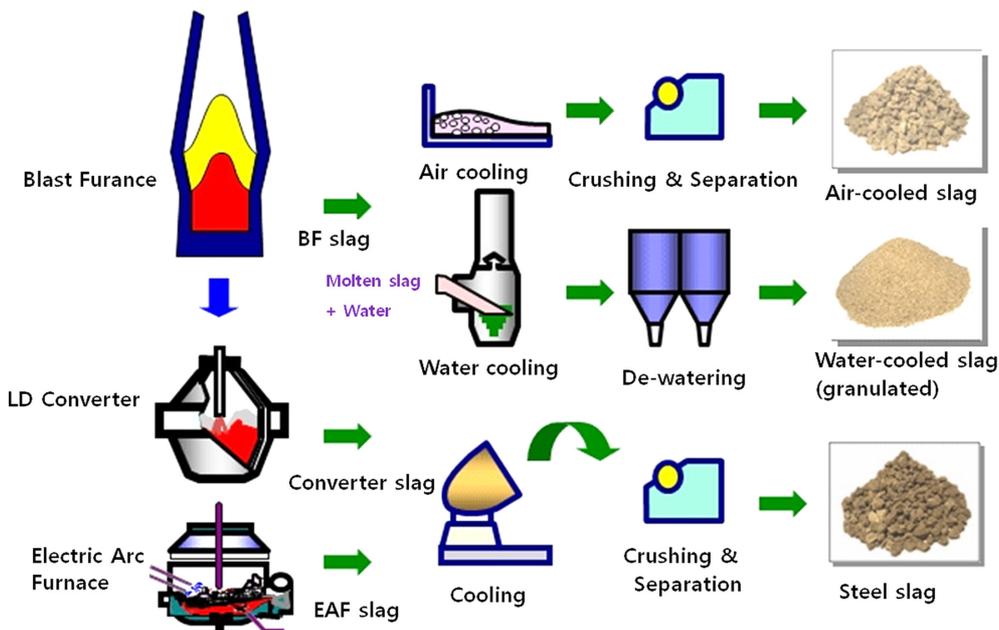
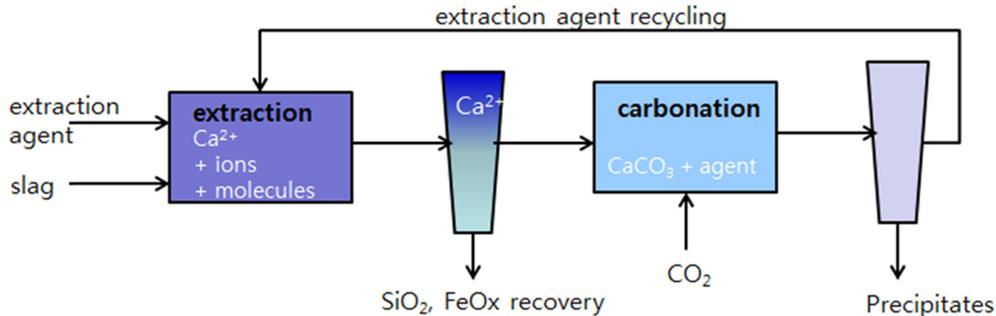


Fig. 9. Slag production processes in iron and steel industry [47].

**Table 7. An example of major chemical composition of steel slags: units in wt% [49]**

Classification	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T-Fe	MgO	SO <sub>3</sub>
BF slag	33.80	41.81	11.77	0.49	6.86	0.50
Converter slag	13.80	44.30	1.50	17.50	6.40	

**Fig. 10. Typical mineral carbonation process.**

정도가 가능하다(CaCO<sub>3</sub> 생산량 약 21만 톤).

슬래그 등 산업부산물물을 활용한 광물탄산화, 그 중에서 탄산칼슘 제조 기술은 Fig. 10과 같이 간략하게 나타낼수 있으며, 이 공정은 크게 산업부산물물로부터 Ca의 용출, 불순물의 제거, 탄산화, 생성물 분리 및 용출제의 재사용으로 구성할 수 있다. 용출제(화합물 종류, 농도)와 적절한 용출 조건(온도, 압력, 용출액/슬래그 비(liquid-to-solid ratio, L/S ratio), 용출시간 등) 하에서 슬래그중 Ca의 용출을 진행한다. 이때 Ca<sup>2+</sup>의 효과적인 용출은 원료 물질에 함유되어 있는 Ca의 양이 용출액상으로 최대한 많이 존재해야 하며, 다른 양이온(Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> 등)이 배제되어야 한다. 용출액은 분리 공정을 거쳐(보통 실험실에서는 진공 필터(filter) 이용), 상등액(supernatant)과 잔사(residual slag)로 분리한다. 용출 상등액상에 존재하는 Ca<sup>2+</sup>와 CO<sub>2</sub>를 반응시키기 위해 기상으로는 상등액에 CO<sub>2</sub>를 주입하며, 이때 주입된 CO<sub>2</sub>가 온도, pH 등 조건에 의해 중탄산이온(bicarbonate, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 탄산이온(carbonate, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)으로 존재한다.

#### 4.2. 국내·외 기술개발 동향

최근의 산업부산물물 활용 탄산화 기술개발 동향 연구에 따르면, 슬래그를 활용한 탄산화 연구는 핀란드, 일본 등에서 연구가 진행

되고 있으며, 경제성 향상의 숙제가 있지만, 간단한 원리, CO<sub>2</sub> 포집/수송의 불필요, 국내의 독자적인 저장 기술 확보 등을 위해 광물탄산화 기술개발의 필요성이 제기되었다[51]. 슬래그를 이용한 국내의 광물탄산화 연구에 있어서 실험 조건과 용출율 등 실험 결과를 Table 8에 요약하였다[52-59].

Table 8에서 보는 바와 같이 대표적인 용출제로는 초산(CH<sub>3</sub>COOH) 등 산 종류와 염화 암모늄(NH<sub>4</sub>Cl)이 많이 사용되었다. 이 외에도 Song 등[60]은 1 M의 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)을 이용하여 페로니켈 슬래그로부터 마그네슘을 용출한 후, 수산화나트륨을 용출액에 넣어 수산화 마그네슘을 생성, 현탁액에 CO<sub>2</sub>를 가압하여 탄산마그네슘을 생성하는 연구를 진행하였다. 이 때의 최적 용출 효율은 76%로 나타났으며, 페로니켈 슬래그를 이용하여 CO<sub>2</sub>를 고정화하기 위한 최적 조건을 도출한 데 의의가 있다. Baek 등[61]은 여러 종류의 산과 염화암모늄 등 염을 이용하여 슬래그 또는 생석회 분진(dust) 중 Ca 용출 및 탄산화를 시도하였다. HCl, CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 등 산의 특성을 갖는 용출제를 사용하면 용출 효율을 극대화 할 수 있는 반면, 탄산화 단계에서 pH가 낮아 Ca<sup>2+</sup>와 CO<sub>2</sub>의 반응성이 떨어져 CO<sub>2</sub> 고정화가 어렵다. 또한, pH 조절을 위해 중화 과정이 추가되고 용출제의 재사용이 어려워지며, 낮은 선택도 또한 탄산화의 방해요인

**Table 8. Comparison of previous studies on indirect mineral carbonation using steel slag**

Slag type	CaO content [%]	Ca extraction						Carbonation					Ref.
		Stirring rate [rpm]	Extractant	Particle size [μm]	S/L ratio [g/mL]	Reaction time [hr]	Temp. [°C]	Ca extraction [%]	pH adjusting chemical	Temp. [°C]	CO <sub>2</sub> injection	CaCO <sub>3</sub> conversion/purity [%]	
BF slag	41	1000	2 M CH <sub>3</sub> COOH	138.3	100/731	1	30	90	NaHCO <sub>3</sub> /NaOH	90~120	6~40 bar	96~99	[52]
BF slag	40.6	600~700	20 vol% CH <sub>3</sub> COOH	<10	1/20	2	70	-	50wt% NaOH	30~70	1 L/min	100	[53]
Steelmaking slag	44.9	600	1 M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	<125	1/200	1	30	73	-	30	1 L/min	-	[54]
Steel slag	16	-	0.29 M HCl	250~425	1/50	0.5	25	85	NaOH	ambient	1 mL/min	98(purity)	[55]
Converter slag	44.5	300	1 N NH <sub>4</sub> Cl	<64	2.517/40	1	60~80	60	-	40	17 sccm	80	[56]
Steelmaking slag	40	400	2 M NH <sub>4</sub> Cl	38~250	1/10	2	60	-	28wt% NH <sub>4</sub> OH	60	10 bar	96(purity)	[57]
BF slag	47.2	400	0.1 M CH <sub>3</sub> COOH + 0.1 wt% EDTA	<200 mesh	1/10	1	ambient	-	1 M NaOH	ambient	1.5 ml/min	-	[58]
BF slag/reducing steel slag	42.22/46.98	450	1M HCl	<300	1/10	4	15	70/57	NaOH	15	1 atm	92/88	[59]

으로 작용한다. 이러한 문제를 개선하고자 최근에는 암모늄 염 용액( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  등 ammonium salt solution)을 이용한 용출 연구가 많이 진행되고 있다[54,56,57,62].

Mattila 등 [62]은 제철 슬래그를 이용한 용출, 탄산화 공정을 통해 탄산칼슘을 획득하면서, 이 반응과 관련된 동역학과 공정 변수들에 대한 연구결과를 보고하였다. 암모늄 염을 용출제로 사용하는 이 공정은 후에 Slag2PCC라는 공정으로 명명되었다. Ca 용출 효율은 입도와 슬래그의 화학적 성질에 가장 크게 좌우되며, 암모늄염의 농도도 중요한 인자임을 파악하였다. 암모늄염의 용출 효율은 산 용출제에 비해 떨어지지만, 슬래그로부터 칼슘을 선택적으로 용출하므로 탄산화반응에 의해 고순도 탄산칼슘을 얻을 수 있고, 암모늄염 용출제를 재사용할 수 있는 장점이 있어 활발한 연구가 진행 중에 있다. Slag2PCC 파일럿 공정에 관한 최근 연구에 따르면[63], 파일럿 규모의 연구를 성공적으로 수행하여 20 kg의 슬래그를 탄산화하였으며, Ca 용출 효율은 약 80%로 보고하였다. 그들은 이 상용 공정 설계를 진행중이며, PCC 품질 제어를 위한 탄산화 동역학 연구가 중요함을 주장하였다.

여러 용출제를 혼합한 혼합 용출제에 대한 연구도 진행되고 있다. Table 8에서 언급한 Mun과 Cho[58]의 연구에서는 페시멘트 및 고로 슬래그로부터 Ca를 용출하기 위해 염산, 아세트산 등과 EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid)를 단독 혹은 혼합 용출제로 사용하였다. EDTA를 소량(0.1 wt%) 첨가할 때, Ca 용출량은 증가함을 관찰했으며, 고로 슬래그의 경우 0.09 kg- $\text{CO}_2$ /kg-slag까지 고정화할 수 있었다. Chung 등[64]은 제강슬래그와 아세트산, 아세트산 나트륨, 염산 등의 물질을 각각 혼합하여 간접탄산화를 진행하였다. 이들은 pH 3~5의 범위에서 용출을 진행, 추가적인 pH 조절없이 탄산화를 수행하였으며, 66%의 전환율과 99%의 순도를 얻을 수 있었다.

이 외에도 용출 및 탄산화 효율과 경제성을 향상시키기 위한 연구도 수행되었다. Santos 등[65]은 AOD (argon oxygen decarburization) 제강 슬래그 등 여러 종류의 슬래그를 사용하여 Ca를 용출하고, 초음파를 사용하여 탄산화하였다. 초음파 사용은 공동(cavitation)을 유도하여 혼합 및 물질전달 증가, 가스의 용해 촉진, 생성된 미세기포 파괴를 통한 고체입자 표면의 침식, 입자끼리의 충돌 등으로 보다 미립화된 탄산칼슘 입자를 얻을 수 있다고 주장하였다. 다만 초음파 사용으로 인한 에너지 소모량과 지속적인 초음파 사용으로 인한 공정의 운영 문제 등을 고려해야 할 것으로 판단된다. 또한, Chiang 등[52]은 고로 슬래그로부터 탄산칼슘 및 제올라이트 물질을 합성하여  $\text{CO}_2$  포집과 고부가가치화의 가능성을 제시하였다. 용출과정에서는 아세트산을 2단계로 사용하여 용출율을 높였으며, NaOH 혹은  $\text{NaHCO}_3$  등 알칼리용액을 활용하여 탄산화 반응을 진행하였고, 용출후 고체 잔사(extracted solid residue)를 활용, 수열합성법을 통하여 제올라이트 물질을 합성하였다.

슬래그를 이용한 간접 탄산화 연구에서의 탄산염 순도는 보통 약 98% 내외이며(Table 8 참조), 용출 상등액 내의 Ca는 높은 수율로 PCC로 전환됨을 알 수 있다. 이에 따라 PCC의 수득 수율(슬래그내 Ca 함량중 최종 PCC로 전환되는 양)은 탄산화 조건보다는 용출 조건에서 결정됨을 유추할 수 있다. 따라서, 초기에는 용출 효율을 극대화하기 위한 연구가 주로 수행되었으며, Ca 용출 효율은 90%에 이르는 경우도 보고되었다[52,63]. 하지만, 용출 효율의 최대화는 이후 공정에서 Ca의(다른 금속대미) 선택도 하락, 강산성의 용출제 사용으로 인한 pH 조절제 투입 등으로 전체 공정 효율 관점에서는

불리할 수 있다. 달리 말하면, 파쇄 등의 전처리, 용출제 및 pH 조절 용액 소비, 온도와 압력 제어 등 운전에 소모되는 에너지가 경제성의 미흡함을 야기한다고 할 수 있다. 최근의 Slag2PCC 파일럿 공정 연구에서는 용출제를 재사용하여, 초기의 여러 사이클에서는 Ca 용출 효율이 높게 유지되었지만, 10회 이상에서는 초기 효율의 절반(39%) 정도로 저하됨을 보고하였다[63]. 따라서, 앞으로의 슬래그를 이용한 광물탄산화 연구는 경제성이 있는 공정 개발과 함께 이를 증명할 데이터를 확보하는 것이 중요하다.

### 4-3. 기술개발에 관한 제언

광물 탄산화 반응식(식 1)을 살펴보면, 금속산화물(Ca 함유 슬래그 등)과  $\text{CO}_2$ 가 반응하여 PCC를 얻는 공정으로 원료 물질 비용은 거의 "0"으로 가정할 수 있으며(혹은  $\text{CO}_2$  배출권 거래제 가격 고려시 음수임), PCC의 판매가는 현재 수십만원/톤 정도로 알려져 있다. 공정 경제성 평가를 위한 비용은 크게 설비 투자비(감가상각비)와 원료비, 물질 손실, 에너지 소비(용출액의 분리, 생성물의 건조, 잔사의 건조 처리 등)에 따른 비용 등 운전비 및 관리비 등 기타비용으로 구분할 수 있다. 비용과 기업이윤을 포함한 금액인 매출액이 PCC의 제조원가보다 낮아야 상업성이 있다(지속적 이윤 창출 가능)고 볼 수 있다. 비용의 정확한 산정을 위해서는 상세 물질 및 에너지 수치 등을 포함한 기본 설계 자료가 필요하나, 기술개발 단계상 이러한 정보가 충분치 않으므로 여기서는 문헌을 참고하여 개략적 검토 결과만을 수록하고자 한다.

규회석(Wollastonite,  $\text{CaSiO}_3$ )과 제철슬래그를 원료 물질로 사용한 광물 탄산화 공정 (직접 탄산화)의 경제성(cost of  $\text{CO}_2$  avoided)을 공정 모델링 결과가 보고된 바 있다[66]. 총 비용은 감가상각비, 변동비와 고정비의 여러 항목들에 대해서 주로 비교하였는데, 규회석의 경우 감가상각비는 약 10€/t- $\text{CO}_2$ (10%), 변동비 중 원료비가 54€/t- $\text{CO}_2$ , 전기비가 18€/t- $\text{CO}_2$ 를 차지하였다. 그러나, 슬래그의 경우 원료비가 거의 없기 때문에 전체 처리비용도 77€/t- $\text{CO}_2$ 로 규회석 대비 80% 이하이며, 이 경우 분쇄용 전기 비용이 가장 클 것으로 보고하였다. 그들은 광물 탄산화는 비용 측면에서는 불리하지만, 탄산화 제품 활용,  $\text{CO}_2$  배출권 등으로 고정화 비용 저감을 예상하기도 하였다.

Eloneva 등[67,68]은 제강 슬래그 탄산화 공정에 대한 간략한 물질 수지를 바탕으로  $\text{CO}_2$  저감 가능성과 경제성을 검토한 바 있다. 결과적으로 기존 PCC 생산 공정의 대체 효과, (핀란드 내)슬래그의 이송 대비 PCC 이송 시  $\text{CO}_2$  배출량 저감 등  $\text{CO}_2$  저감 잠재성이 높다고 보았다. 또한, 용출제 손실 등을 고려한 비용 계산 결과[68], 슬래그를 100  $\mu\text{m}$ 로 분쇄시 1~2€/t-slag(4.7~9.4€/t- $\text{CO}_2$ , 67€/MWh 적용)의 비용을 예상하였으며,  $\text{CO}_2$  배출허용가(14€/t- $\text{CO}_2$ ), PCC 판매가(>100€/t-PCC)를 고려할때, 약 50€/t-slag 정도의 이익이 있을 것으로 주장하였다. 그러나, 위 연구에서는 투자비와 운전비(슬래그 분쇄, 잔사 슬래그 처리, PCC 분리 비용 등)을 포함하지 못한 한계가 있다.

Lee 등[69]은 암모늄염 용액을 용출제로 사용하여 고로 슬래그를 이용한 용출/탄산화 실험 결과를 바탕으로 0.13 g/g-slag의 탄산화가 가능성을 제시했으며, 원료비 및 운전비를 기존 연구[70]와 비교하였다. 용출제 회수가 가장 중요한 비용 요소중 하나이지만 실험 연구에서의 결과가 없었으며, 슬러리 이송, 슬래그 분쇄 전기 비용 등 다른 비용요소들이 상세하게 반영되지 못하였고, 생산된 PCC의 판

매 단가 등을 고려하지 못해 경제성 평가가 미흡하다고 판단된다.

Teir 등[71]은 제철 슬래그의 탄산화를 통해 생산되는 PCC를 제지용 filler 생산 공정에 활용할 경우의 경제성을 분석하였다. 이 공정의 경제적 타당성은 최종 탄산칼슘의 가격에 의존적이며, 150€/t-PCC 가정시 투자회수기간은 2.2년으로 계산하였다. 광물 탄산화 공정을 통해 PCC를 생산하게 되면, 기존의 PCC 제조 공정(1.0 t-CO<sub>2</sub>/t-PCC생산)에 비해 월등한 CO<sub>2</sub> 감량이 가능하다고 보고하였다(0.3 t-CO<sub>2</sub>/t-PCC 저감). 또한, 이 공정과 관련된 몇가지 한계/보완점도 지적하였는데, 역삼투압을 이용한 공정수 재활용 기술의 성능 확보, 탄산화 공정 시 암모니아의 증발 문제 해결, 슬래그 잔사의 활용 방안 확보(여기서는 15€/t 가정, 현재 매립시는 50€/t), 농축조(thickener) 후단에 축적되는 용액의 미립자 제거(후에 PCC 품질에 영향), 탄산화 공정에서 CO<sub>2</sub>의 전환을 위한 반응기 개선 등이 있다. 그들은 제지용 GCC와 동일한 성능을 갖는 PCC를 생산한다고 전제하였으며, 실험실 규모에서 생산한 1 μm 이하의 PCC를 파일럿 규모에서도 생산할 수 있다고 가정하였다. 하지만, 이러한 미분의 PCC를 분리 및 회수할 수 있는 후공정에 대한 충분한 검토는 이루어지지 않았다.

경제성 고찰 결과를 요약하자면, 직접 탄산화의 경우에는 경제성 확보가 용이하지 않으며[66,70], 특히 최종 탄산화물(carbonated products)의 가치가 높지 않으므로 공정 비용의 저감(탄소세)이 매우 중요한 요소로 판단된다. 반면, 슬래그 활용 간접 탄산화 공정의 경우 물질수지를 기반으로 한 계산 결과이지만, 경제성 확보가 가능하리라는 주장이 있으나[67-69], 비용 측면에서 상세한 분석 결과가 부족하다고 생각된다. 따라서, 이 공정의 경우에는 고정비를 제외하면, 공정의 운전 비용(분쇄 비용, 분리 및 회수 비용 등)을 낮추는 동시에 부산물인 슬래그 잔사의 활용, 최종 탄산화물(PCC)의 고품위화 방향으로 연구개발이 필요하다고 할 수 있다. 이전 연구에서 광물 탄산화의 상용화를 위한 R&D 필요 항목을 열거한 바 있는데[19], 이하에서는 제철 슬래그 활용 CO<sub>2</sub> 고정화 기술의 경제성 확보를 위해 각 단위 공정과 연속 공정 구성에 있어서 반드시 고려해야 할 항목을 정리하고, 기술개발 방향을 제시하고자 한다.

#### 4-3-1. 원료 물질의 선택과 처리

슬래그 탄산화에 있어서 분쇄를 위한 전기 에너지 비용이 큰 비중을 차지함을 언급한 바 있다[66]. 슬래그 자체의 입도가 작을수록 물질 전달의 저항이 작아 Ca의 용출이 유리하기 때문에 슬래그 입도를 작게 확보해야 한다. Lee 등[69]은 고로 슬래그의 XRD 데이터를 분석하여(Rietveld 방법) 여러가지 결정상을 정량적으로 계산하면서, 슬래그의 결정상에 따라 Ca 용출 효율에 영향을 미침을 주장하였다. 따라서, 제철 슬래그도 종류가 다양하기 때문에 Ca 용출이 용이한 결정상(예-free CaO)이 많고, Ca 함량이 높으며, 추가 처리없이 입도가 작게 발생하는 슬래그의 우선적 선정이 필요하다.

#### 4-3-2. Ca 용출 최적화

Ca 이온의 효과적 용출(선택도가 높으며, 다량의 용출)을 위해서는 최적의 용출 조건을 찾아야 하며, 이를 위한 용출제의 선택, 용출제 농도, 온도/압력/pH 등 조건의 결정, 슬래그 자체의 물성, L/S ratio 등을 고려해야 한다. 앞서 4-2에서 언급한 바와 같이 Ca 용출율이 높다고 하더라도[52,63], Ca 이온의 용출 선택도 저하, 강산의 회수 방안 및 이에 따른 비용 등이 대두될 수 있어 전체 공정을 고

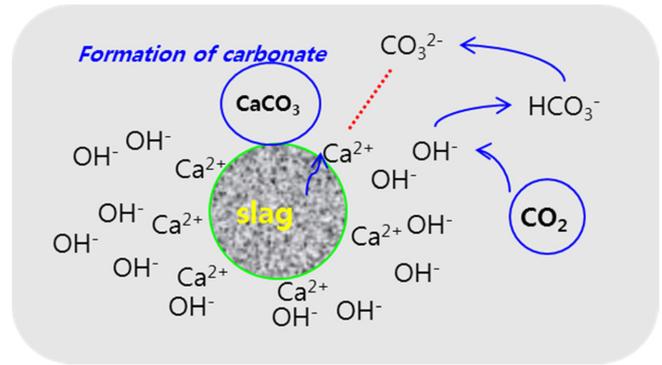


Fig. 11. A conceptual figure depicting the formation of carbonate layer on slag surface during Ca ions extraction and carbonation.

려한 용출제의 선택은 매우 중요한 문제이다. 그 외에도 용출제 농도(용출제의 보충), L/S ratio 선정(용출 효율, 펌프 소모 동력 등) 등은 Ca 용출 공정의 최적화 관점뿐 아니라 전체 공정의 경제성을 좌우하므로 적절한 선정이 필요하다. Ca 용출 공정의 최적화는 용출제의 재사용과도 밀접한 관련이 있다. 용출제는 공정중에 휘발하거나 분리 과정 중에 손실되며, 최종 CaCO<sub>3</sub> 제품과 잔사에 함유되어 손실될 수 있다. 잔사 슬래그의 함수율을 고려할 때, 잔사의 건조과정을 거쳐 용출제가 손실되므로 이를 재사용할 수 있는 시스템의 구축이 필요하며 손실량의 최소화를 통해 Ca의 용출율을 일정하게 제어할 수 있다.

Lekakh 등[72]은 슬래그 용출 및 탄산화에 관련된 연구에서 Ca 용출이 입도에 좌우되며, 슬래그 표면의 광학 이미지를 통해 탄산염 층(carbonate layer)이 형성됨을 확인하였다. 즉, 슬래그 용출시 CaCO<sub>3</sub>가 입자의 표면에 형성되면서 Ca 용출과 탄산화를 방해할 수 있음을 증명하였다. Ca 용출 및 탄산화 공정에서 탄산염 층에 의한 슬래그 표면에 PCC를 생성하는 원리를 간략하게 나타낸 그림이 Fig. 11이다. Ca 이온이 용출되면(슬래그에서는 보통 CaO의 형태로 표현되며, 따라서 Ca<sup>2+</sup> 이온과 OH<sup>-</sup> 이온이 동시 배출), pH가 상승하게 되고, CO<sub>2</sub>는 열역학에 의해 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>가 많이 존재하는 평형을 이루고자 한다. 결과적으로 용출된 Ca<sup>2+</sup>은 중탄산이온과 즉시 반응하게 되어 CaCO<sub>3</sub>를 형성하게 되며, 용해도가 낮은 CaCO<sub>3</sub>는 고체로 석출되어 슬래그 표층에 존재하게 된다. 결론적으로, Ca 용출을 포함하는 연속 공정 구현시 Ca를 포함하는 원료 물질과 재활용하는 용출제의 조건(pH, 수용액상 이온 농도 등)에 따라 용출시에도 탄산염 층이 생길 수 있으므로, 용출 기작을 이해하여 재사용 용출제의 중탄산 이온이 용출되는 Ca와 반응하지 않는 용출 조건을 선정하여야 한다.

CaCO<sub>3</sub>의 품위를 결정하는 요소중 하나는 CaCO<sub>3</sub>의 순도이다. 최종 PCC의 순도를 높이기 위해서는 Ca 용출시 함께 용출되는 Mg, Si, Fe 등을 제거할 필요가 있다. 이러한 불순물의 효과적 제거를 위한 방안으로는 pH 조절을 들 수 있다. 예를 들어, Mg, Fe 등이 함유되어 있는 용출후 상등액의 pH가 높아지게 되면(필요시 NaOH 등 염기성 용액 투입), Mg(OH)<sub>2</sub>, FeO 등이 석출되며, 고액분리를 통해 이 불순물들을 제거할 수 있다.

#### 4-3-3. 탄산화 공정 최적화

탄산화 공정을 최적화하기 위해서는 CO<sub>2</sub> 주입량, 교반속도, 온

도, 압력, pH 등이 변수로 작용하며, 탄산염( $\text{CaCO}_3$ )을 원하는 입형(칼사이트, 바테라이트, 아라고나이트 등)과 입도로 제어하는 동시에 높은 수율을 얻을 수 있는 최적 조건을 찾는 것이 중요하다. 최근, Park 등[73]은 전산유체역학(computational fluid dynamics, CFD)을 이용하여 산화칼슘( $\text{CaO}$ )과  $\text{CO}_2$ 의 광물화 반응에 있어 교환기의 종류, 개수, 지름 등 내부 설계 변수에 따른 고체 분산도의 변화를 해석하여 산화칼슘의 용해속도를 높이는데 활용하고자 하였다. 슬래그 간접 탄산화 공정에서도 CFD를 이용하여 반응기 최적화를 도모할 수 있다. 또한, 앞서 언급한 바와 같이 미세기포 활용 등을 통해 탄산화 반응시간 단축과 함께 작은 입자의 탄산염을 만들어내는 과정 등도 고려할 필요가 있다.

4-3-4.  $\text{CaCO}_3$ 의 고품위화

$\text{CaCO}_3$ 의 시장 가격, 국내 수급 현황 등을 고려할 때,  $\text{CaCO}_3$ 의 고품위화는 개발 공정의 경제성을 좌우하는 핵심 요소이다. 따라서,  $\text{CaCO}_3$ 의 고품위화를 위해서는 시장성있는 제품의 확보가 필요하며, 이를 위해서는 입도(일반적으로 작을수록 고가), 입형(용도에 맞는 입형-각형, 구형, 판형 등) 등을 일정한 품위로 제조해야 한다. 비록 소규모의 실험실 연구이지만, 도파민(dopamine)을 투입하여 바테라이트(hollow  $\text{CaCO}_3$ )를 형성, 모사 혈장 용액(simulated body fluid)에서 인공 뼈의 소재가 될 수 있는 hydroxyapatite를 합성한 사례도 발표된 바 있다[74]. 또한,  $\text{CaCO}_3$  자체의 고품위화와 더불어 복합체 제조를 고려할 수 있다. 예를 들어, 지방산 코팅 등을 통한  $\text{CaCO}_3$ 의 물성 제어가 일반적이는데, 이외에도  $\text{CaCO}_3$ -polymer,  $\text{CaCO}_3$ -무기물 등의 복합체를 개발하여 서로의 물성을 보완한다면 공정의 경제성 확보에서 유리할 것이다. 또한, 고가의 무기물 대체를 위한 용도 개발도 가능하며, 도로 산업에 사용되는 고가의  $\text{TiO}_2$ 를 PCC로 대체하기 위한 연구도 수행된 바 있다[75].

4-3-5. 잔사 슬래그의 처리 및 활용

슬래그는 일반적으로 처리 비용을 지불하거나, 톤당 가격이 수만 원 이내에 불과한 저가의 산업부산물로, 잔사 슬래그 처리를 위한 공정이 추가된다면, 경제성 측면에서 불리해질 수 있다. 따라서, 용출후 슬래그 잔사를 유용하게 활용할 수 있는 방안이 필요하다. 앞서 Chiang 등[52]의 연구를 소개한 바 있지만, 슬래그 잔사를 이용한 제올라이트 합성 등을 통하여 최종적으로 촉매, 흡착 등에 활용한다면 부가가치를 높일 수 있다. 또한, 슬래그 잔사의 처리시 추가적으로 건조 등의 과정을 통해 손실되는 공정수의 양을 최소화할 필요가 있다.

4-3-6. 전체 공정 최적화

슬래그를 활용한 PCC 제조 공정은 반연속식(semi-continuous)으로 구성이 가능하다. 이 공정은 용출후 상등액과 잔사의 분리공정을 수반하며, 상등액의 탄산화 공정후 용출액을 재사용하는 과정에서 열역학적 조건 등에 따라 용출 효율이 저하될 수 있다. 따라서, 실험 및 모델링을 통해 슬래그 용출 공정을 상세히 고찰할 필요가 있다. 그러나, 슬래그의 경우 성분 및 성장(결정 구조 등)을 특정짓기 어려운 경우가 많아 실험 및 경험적으로 공정을 제어해야 할 필요성이 높다고 할 수 있다. 탄산화 공정 등에 대한 열역학적 모델링을 통해 전체 공정에서의 수용액내의 이온(탄산이온, 중탄산이온, 금속이온 등)을 포함한 물질 수치 등을 먼저 확보해야 한다. 또한, 용

출, 탄산화, 분리 등 각 단위 공정을 통합한 연속공정에 대한 공정 모델링을 통해 공정 전체의 경제성을 가늠하고, 경제성 향상 방안을 찾아야 한다. 추가적으로 크지는 않지만 탄산화 공정에서 발생하는 에너지( $\text{CaCO}_3$ (칼사이트)  $\Delta H_f^\circ \sim 1207.6 \text{ kJ/mol @ 298K}$ )[76]를 이용한 열교환망 최적화도 공정의 운전비용을 절감하는데 도움을 줄 수도 있다.

5. 결 론

슬래그를 활용한 무기 탄산염 제조 기술의 기술적 장점은 i) 안정적 형태로  $\text{CO}_2$ 를 저장, ii) 실질적인  $\text{CO}_2$  감축이 가능, iii) 에너지 소모량이 크지 않은 공정(열을 발생하며, 자발적 반응) 등을 들 수 있다. 경제적인 관점에서는 i) 산업 부산물의 효과적 활용, ii) 상온/발열 반응으로 외부 에너지 소모량 최소화, iii) 생성물(탄산칼슘)의 활용 등의 장점을 지니고 있다. 이 기술의 개발은 현재 파일럿 단계(Slag2PCC, 핀란드 Aalto University)이며, 아직 상용화가 되지 못한 이유로는 기술적으로 PCC 제조는 가능하나, 생산품의 시장성 부족 등 경제성이 미흡하기 때문이다. 그러나, 슬래그를 활용한 탄산칼슘의 제조는 산업부산물의 고부가 활용, 중소규모의  $\text{CO}_2$ 의 활용 측면에서 중요성이 커지고 있으며, 저가의 원료 물질을 활용한 무기물 제조 등의 측면에서 기술개발의 필요성이 커지고 있다. 결론적으로 이 기술의 상용화를 위해서는 경제성을 보다 향상시킬 필요가 있으며, 이를 위하여 개발이 필요한 핵심 기술은 다음과 같이 요약할 수 있다: 슬래그로부터 Ca의 효과적 용출(용출을 극대화하는 최적 공정관점에서 최선은 아닐 수 있음), 고품위  $\text{CaCO}_3$ 의 제조 및 활용, 슬래그 잔사의 고부가 활용, 공정 최적화를 통한 에너지 절감 등.

감 사

이 연구는 2015년도 산업통상자원부(MOTIE)의 재원으로 한국 에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(과제번호: 20152020201140). 또한, 탄산칼슘 시장에 관한 내용(3-1. 탄산칼슘 개요 및 시장)은 ㈜포스코에서 지원한 과제(과제번호: 2015A008)의 내용으로 이에 감사드립니다.

References

1. <http://www.amenews.kr/atc/n.view.asp?ik=10058>.
2. Lee, Y.-J., "Submission Trend of Intended Nationally Determined Contitubiton (INDC) and Its Total Effect," *Climate Change and Green Growth*, **10**, 15-24(2015).
3. Lee, J. H., Lee, D. W., Jang, S. G., Kwak, N. S., Lee, I. Y., Jang, K. R., Choi, J. S. and Shim, J. G., "Estimating  $\text{CO}_2$  Emission Reduction of Non-Capture  $\text{CO}_2$  Utilization (NCCU) Technology," *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(5), 590-596(2015).
4. Sanna, A., Uibu, M., Caramanna, G., Kuusik, R. and Maroto-Valer, M., "A Review of Mineral Carbonation Technologies to Sequester  $\text{CO}_2$ ," *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 8049-8080(2014).
5. Lackner, K. S., "A Guide to  $\text{CO}_2$  Sequestration," *Science*, 300(2003).
6. Inagendo, Carbon Capture Use & Storage(CCUS)(2013), [http://www.inagendo.com/res/default/inagendo\\_ccus.pdf](http://www.inagendo.com/res/default/inagendo_ccus.pdf).
7. DNV (Det Norske Veritas), Carbon Dioxide Utilization: Electro-

- chemical Conversion of CO<sub>2</sub> - Opportunities and Challenges, Position Paper 07-2011(2011).
8. Arakawa, H., Aresta, M., Armor, J. N., Barteau, M. A. and Beckman, E. J., "Catalysis Research of Relevance to Carbon Management: Progress, Challenges, and Opportunities;" *Chem. Rev.*, **101**, 953-996(2001).
  9. KIMS (Korea Institute of Materials Science), "Chemical Conversion Technology of Carbon Dioxide;" *MateriALL*, **2013**, 483-506(2013).
  10. Kim, K. H., "Carbon Dioxide Capture, Storage and Utilization Technology;" KISTI Market Report, **2**(12), (2012).
  11. Gronund & Precipitated Calcium Carbonate: Global Industry Markets & Outlook 2012, <http://vmmpc.com.vn>.
  12. Quadrelli, E. A., Centi, G., Duplan, J. L. and Perathoner, S., "Carbon Dioxide Recycling: Emerging Large-Scale Technologies with Industrial Potential;" *ChemSusChem*, **4**, 1194-1215(2011).
  13. <http://www.businesswire.com/news/home/20160128005866/en/Global-Polyolefins-PO-Market-Drivers-Challenges-Trends>.
  14. <http://www.pnnewswire.com/news-releases/global-acetic-acid-market--segmented-by-application-and-geography---trends-and-forecasts-2015-2020---reportlinker-review-300145381.html>.
  15. Kim, H. S., Chae, S.-C., Ahn, J. W. and Jang, Y.-N., "CO<sub>2</sub> Fixation Technology by Mineral Carbonation;" *Mineral Science and Industry*, **22**(1), 71-85(2009).
  16. Kim, K. H., "Carbon Dioxide Storage by Mineral Carbonation;" *KISTI Market Report*, **4**(1), (2014).
  17. Abass A. Olajire, "A Review of Mineral Carbonation Technology in Sequestration of CO<sub>2</sub>;" *J. Petrol. Sci. Eng.*, **109**, 364-392 (2013).
  18. Intergovernmental Panel on Climate Change, Carbon Dioxide Capture and Storage, IPCC Special Report, Cambridge University Press(2005).
  19. Han, K., Rhee, C. H. and Chun, H. D., "Feasibility of Mineral Carbonation Technology as a CO<sub>2</sub> Storage Measure Considering Domestic Industrial Environment;" *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(2), 137-150(2011).
  20. Perry, R. H., Green, D., Perry's Chemical Engineers' handbook, 6<sup>th</sup> Ed., McGraw-Hill(1984).
  21. GCCSI, Accelerating the Uptake of CCS: Industrial Use of Captured Carbon Dioxide(2011).
  22. Lee, J. H., Lee, D. W. and Shim, J. G., "Development Status of CO<sub>2</sub> Utilization Technology;" *KIC News*, **18**(3), 28-40(2015).
  23. <http://skyonic.com/technologies/skymine>.
  24. <http://www.calera.com>.
  25. <http://www.twence.com>.
  26. <http://www.solvay.com>.
  27. Mattila, H.-P., "Utilization of Steelmaking Waste Materials for Production of Calcium Carbonate(CaCO<sub>3</sub>);" Department of Chemical Engineering, Doctor of Technology Thesis, Åbo Akademi University, Turku(2014).
  28. Lee, J. H., Lee, D. W., Jang, S. G., Kwak, N. S., Lee, I. Y. and Jang, K. R., "Economic Evaluations for the Carbon Dioxide-Involved Production of High-Value Chemicals;" *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(3), 347-354(2014).
  29. Kim, D. W., "Trend and Prospect of High-value-added Mineralization Technology Using CO<sub>2</sub>;" *Monthly Electrical Journal*, **461**, 26-29(2015).
  30. [http://www.dwconst.re.kr/skill/skill02\\_6.asp](http://www.dwconst.re.kr/skill/skill02_6.asp).
  31. <http://www/kcrc.re.kr>.
  32. Park, H. S., "Formation Behavior of Precipitated Calcium Carbonate Polymorphs Following Nucleation Rate;" Department of Resource Engineering, M.S. Thesis, Inha University, Incheon(2005).
  33. Han, Y. S., Hadiko, G., Fuji, M. and Takahashi, M., "Effect of Flow Rate and CO<sub>2</sub> Content on the Phase and Morphology of CaCO<sub>3</sub> Prepared by Bubbling Method;" *J. Cryst. Growth*, **276**, 514-548(2005).
  34. IHS Markit, Chemical Economics Handbook: Calcium Carbonate, Find-Ground and Precipitated(2014), <https://www.ihs.com/products/fine-ground-and-precipitated-chemical-economics-handbook.html>.
  35. Roskill Information Services, "Ground & Precipitated Calcium Carbonate: Global Industry Markets & Outlook;" 1<sup>st</sup> Ed., (2012).
  36. Stratton P., "An Overview of the North American Calcium Carbonate Market;" Oct. 2012, <https://roskill.com/wp/wp-content/uploads/2014/11/download-roskills-paper-on-the-north-american-calcium-carbonate-market.attachment1.pdf>.
  37. Mattila, H. P., Hudd, H. and Zevenhoven, R., "Cradle-to-Gate Life Cycle Assessment of Precipitated Calcium Carbonate Production from Steel Converter Slag;" *J. Clean. Prod.*, **84**, 611-618 (2014).
  38. Kirboga, S. and Oner, M., "Effect of the Experimental Parameters on Calcium Carbonate Precipitation;" *Chem. Eng. Trans.*, **32**, 2119-2124(2013).
  39. Han, Y. S., Hadiko, G., Fuji, M. and Takahashi, M., "Factors Affecting the Phase and Morphology of CaCO<sub>3</sub> Prepared by a Bubbling Method;" *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 843-847(2006).
  40. Hadiko, G., Han, Y. S., Fuji, M. and Takahashi, M., "Synthesis of Hollow Calcium Carbonate Particles by the Bubble Templating Method;" *Mater. Letter.*, **59**, 2519-2522(2005).
  41. Han, Y. S., Hadiko, G., Fuji, M. and Takahashi, M., "Crystallization and Transformation of Vaterite at Controlled pH;" *J. Cryst. Growth*, **289**, 269-274(2006).
  42. Matsushita, I., Hamada, Y., Moriga, T., Ashida, T. and Nakabayashi, I., "Synthesis of Vaterite by Carbonation Process in Aqueous System;" *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104**(11), 1081-1084(1996).
  43. Domingo, C., Garcia-Carmona, J., Loste, E., Fanovich, A., Fraile, J. and Gomez-Morales, J., "Control of Calcium Carbonate Morphology by Precipitation in Compressed and Supercritical Carbon Dioxide Media;" *J. Cryst. Growth*, **271**(1-2), 268-273(2004).
  44. Lee, T. J., Seo, J. H. and Kim, H. J., "Morphological Analysis of Engineered PCC by Gas-Liquid Mixing Conditions;" *TAPPI J.*, **43**(3), (2011).
  45. Bang, J. H., Jang, Y. N., Kim, W., Song, K. S., Jeon, C. W., Chae, C. S. Lee, S. W., Park, S. J. and Lee, M. G., "Precipitation of Calcium Carbonate by Carbon Dioxide Microbubbles;" *Chem. Eng. J.*, **174**, 413-320(2011).
  46. Bang, J. H., Jang, Y. N., Kim, W., Song, K. S., Jeon, C. W., Chae, C. S. Lee, S. W., Park, S. J. and Lee, M. G., "Specific Surface Area and Particle Size of Calcium Carbonate Precipitated by Carbon Dioxide Microbubbles;" *Chem. Eng. J.*, **198-199**, 254-260(2012).
  47. Cho, B. S., Lee, H. H. and Kim, G. Y., "Status and Prospects of Recycling Blast Furnace Slag;" *Megazine of RCR*, **7**(3), 9-12(2012), in Korean.
  48. Choi, J. S., "The Status and Utilization Prospect of Steel Making Slag;" *Architecture*, **56**(08), 18-22(2012).

49. Jeon, J. G., Jin, S. J. and Kim, D. H., "Present Status and Recycling Technology for Slag in Korea," *Megazine of RCR*, **8**(1), 8-10(2013).
50. Rawlins, C. H., "Geological Sequestration of Carbon Dioxide by Hydrous Carbonate Formation in Steelmaking Slag," Department of Metallurgical Engineering, Ph.D. Dissertation, Missouri University of Science and Technology, Rolla(2008).
51. Kim, D. and Kim, M.-J., "Mineral Carbonation Using Industrial Waste," *J. Korea Soc. Waste Mgmt.*, **32**(4), 317-328(2015).
52. Chiang, Y. W., Santos, R. M., Elsen, J., Meesschaert, B., Martens, J. A. and Van Gerven, T., "Towards Zero-Waste Mineral Carbon Sequestration via Two-Way Valorization of Ironmaking Slag," *Chem. Eng. J.*, **249**, 260-269(2014).
53. Eloneva, S., Teir, S., Salminen, J., Fogelholm, C. J. and Zevenhoven, R., "Fixation of CO<sub>2</sub> by Carbonating Calcium Derived from Blast Furnace Slag," *Energy*, **33**(9), 1461-1467(2008).
54. Said, A., Mattila, H. P., Jarvinen, M. and Zevenhoven, R., "Production of Precipitated Calcium Carbonate (PCC) from Steelmaking Slag for Fixation of CO<sub>2</sub>," *Appl. Energy*, **112**, 765-771(2013).
55. Kunzler, C., Alves, N., Pereira, E., Nienczewski, J., Ligabue, R., Einloft, S. and Dullius, J., "CO<sub>2</sub> Storage with Indirect Carbonation Using Industrial Waste," *Energy Procedia*, **4**, 1010-1017(2011).
56. Kodama, S., Nishimoto, T., Yamamoto, N., Yogo, K. and Yamada, K., "Development of a New pH-Swing CO<sub>2</sub> Mineralization Process with a Recyclable Reaction Solution," *Energy*, **33**, 778-784(2008).
57. Sun, Y., Yao, M. S., Zhang, J. P. and Yang, G., "Indirect CO<sub>2</sub> Mineral Sequestration by Steelmaking Slag with NH<sub>4</sub>Cl as Leaching Solution," *Chem. Eng. J.*, **173**, 437-445(2011).
58. Mun, M. W. and Cho, M. H., "Mineral Carbonation for Carbon Sequestration with Industrial Waste," *Energy Procedia*, **37**, 6999-7005(2013).
59. Kwack, J.-S., "Study on the CO<sub>2</sub> Gas Fixation Using the Construction Byproducts through the Chemical Pre-treatment and Wet Mineral Carbonation," Department of Architecture Engineering, M.S. Thesis, Hanyang University, Ansan(2013).
60. Song, H. Y., Seo, J. B., Kang, S. K., Ki, I. D., Choi, B. W. and Oh, K. J., "CO<sub>2</sub> Fixation by Magnesium Hydroxide from Ferro-Nickel Slag," *Clean Tech.*, **20**(1), 42-50(2014).
61. Baek, S. H., Park, J. H., Heo, D. M., K. R. Patent 1009585930000(2010).
62. Mattila, H. P., Grigaliunaite, I. and Zevenhoven, R., "Chemical Kinetics Modelling and Process Parameter Sensitivity for Precipitated Calcium Carbonate Production from Steelmaking Slags," *Chem. Eng. J.*, **192**, 77-89(2012).
63. Said, A., Laukkanen, T. and Jarvinen, M., "Pilot-scale Experimental Work on Carbon Dioxide Sequestration Using Steelmaking Slag" *Appl. Energy*, **177**, 602-611(2016).
64. Chung, S. Y., Lee, K. C., Cho, M. H., Sohn, S. G., Park, D. C., K. R. Patent 1012512640000(2013).
65. Santos, R. M., Francois, D., Mertens, G., Elsen, J. and Van Gerven, T., "Ultrasound-Intensified Mineral Carbonation," *Appl. Therm. Eng.*, **57**(1), 154-163(2013).
66. Huijgen, W. J. J., Comans, R. N. J. and Witkamp, G. J., "Cost Evaluation of CO<sub>2</sub> Sequestration by Aqueous Mineral Carbonation," *Energy Convers. Mgmt.*, **48**, 1923-1935(2007).
67. Eloneva, S., "Reduction of CO<sub>2</sub> Emissions by Mineral Carbonation: Steelmaking Slags as a Raw Material with a Pure Calcium Carbonate End Product," Ph.D. Dissertation, Department of Energy Technology, Aalto University, Espoo(2010).
68. Eloneva, S., Said, A., Fogelholm, C.-J. and Zevenhoven, R., "Preliminary Assessment of a Method Utilizing Carbon Dioxide and Steelmaking Slags to Produce Precipitated Calcium Carbonate," *Appl. Energy*, **90**, 329-334(2012).
69. Lee, S., Kim, J.-W., Chae, S., Bang, J.-H. and Lee, S.-W., "CO<sub>2</sub> Sequestration Technology through Mineral Carbonation: An Extraction and Carbonation of Blast Slag," *J. CO<sub>2</sub> Util.*, **16**, 336-345(2016).
70. Giannoulakis, S., Volkart, K. and Bauer, C., "Life Cycle and Cost Assessment of Mineral Carbonation for Carbon Capture and Storage in European Power Generation," *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **21**, 140-157(2014).
71. Teir, S., Kotiranta, T., Pakarinen, J. and Mattila, H.-P. "Case Study for Production of Calcium Carbonate from Carbon Dioxide in Flue Gases and Steelmaking Slag," *J. CO<sub>2</sub> Util.*, **14**, 37-46(2016).
72. Lekakh, S. N., Rawlins, C. H., Robertson, D. G. C., Richards, V. L. and Peaslee, K. D., "Kinetics of Aqueous Leaching and Carbonization of Steelmaking Slag," *Metall. Mater. Trans. B*, **39B**, 125-134(2008).
73. Park, S., Na, J., Kim, M., An, J., Lee, C. and Han, C., "CO<sub>2</sub> Mineral Carbonation Reactor Analysis using Computational Fluid Dynamics: Internal Reactor Design Study for the Efficient Mixing of Solid Reactants in the Solution," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(5), 612-620(2016).
74. Kim, S., Ko, J. W. and Park, C. B., "Bio-Inspired Mineralization of CO<sub>2</sub> Gas to Hollow CaCO<sub>3</sub> Microspheres and Bone Hydroxyapatite/Polymer Composites," *J. Mater. Chem.*, **21**, 11070-11073(2011).
75. Karakas, F., Hassas, B. V. and Celik, M. S., "Effect of Precipitated Calcium Carbonate Additions on Waterborne Paints at Different Pigment Volume Concentrations," *Prog. Org. Coat.*, **83**, 64-70(2015).
76. [https://en.wikipedia.org/wiki/Standard\\_enthalpy\\_of\\_formation](https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_enthalpy_of_formation).