

해수 농축수 내 금속 이온 농도에 따른 이산화탄소 전환 생성물의 특성연구

최은지 · 강동우 · 유윤성 · 박진원[†] · 허일상*

연세대학교 화공생명공학과
03722 서울특별시 서대문구 연세로 50
*주우주엔비텍 기술연구소
07217 서울특별시 영등포구 당산로 41길 11
(2019년 2월 11일 접수, 2019년 3월 25일 수정본 접수, 2019년 4월 10일 채택)

Characteristic of Precipitated Metal Carbonate for Carbon Dioxide Conversion Using Various Concentrations of Simulated Seawater Solution

Eunji Choi, Dongwoo Kang, Yunsung Yoo, Jinwon Park[†] and Il-sang Huh*

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 50, Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul, 03722, Korea
*Wooju Envitech, Inc. R&D Center, 11, Dangsan-ro 41-gil, Yeongdeungpo-gu, Seoul, 07217, Korea
(Received 11 February 2019; Received in revised form 25 March 2019; accepted 10 April 2019)

요 약

지구온난화가 국제 문제로 언급되면서 온실가스 저감에 관한 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 지구온난화의 가속화를 막기 위해 지구온난화의 주된 원인으로 언급되는 이산화탄소 저감에 관한 기술 개발의 중요성이 증가하게 되었고 이로 인해 이산화탄소 포집, 저장 및 재이용기술(CCUS, Carbon Capture, Utilization and Storage)의 발전을 요구하고 있다. 다양한 이산화탄소 포집, 저장 및 재이용기술 중에서 광물탄산화 기술의 경우에는 적은 에너지를 통해 많은 이산화탄소를 고부가가치 물질로 전환할 수 있다. 기존 연구에서는 고품 폐기물에서 이온을 용출해 사용해왔으며 이는 처리 과정이 복잡하다. 하지만 해수를 사용하게 되면 고농도의 금속 양이온이 해수 속에 용해되어 있어 고품 폐기물을 이용할 때보다 공정이 단순하다. 이 연구는 해수담수화 농축수를 금속양이온공급원으로써 사용하기 위한 기초연구로, 3 M 모노에탄올아민(Monoethanolamine, MEA)을 흡수제로 사용하여 이산화탄소를 우선적으로 포집하였다. 또한 해수 농축수를 모사하기 위해, 해수모사파우더를 사용하여 다양한 농도의 해수농축수를 제조하였다. 해수농축수와 포집된 이산화탄소 용액을 반응시켜 탄산염을 생성하였으며 이를 XRD (X-ray Diffraction), SEM (Scanning Electron Microscopy), TGA (Thermalgravimetric Analysis)를 통해 탄산염의 생성 경향 및 흡수제의 재이용 가능성을 파악하였다.

Abstract – Global warming has mentioned as one of the international problems and these researches have conducted. Carbon Capture, Utilization and Storage (CCUS) technology has improved due to increasing importance of reducing emission of carbon dioxide. Among of various CCUS technologies, mineral carbonation can converted CO₂ into high-cost materials with low energy. Existing researches has been used ions extracted solid wastes for mineral carbonation but the procedure is complicated. However, the procedure using seawater is simple because it contained high concentration of metal cation. This research is a basic study using seawater-based wastewater for mineral carbonation. 3 M Monoethanolamine (MEA) was used as CO₂ absorbent. Making various concentrations of seawater solution, simulated seawater powder was used. Precipitated metal carbonate salts were produced by mixing seawater solutions and rich-CO₂ absorbent solution. They were analyzed by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), and Thermogravimetric Analysis (TGA) and studied characteristic of producing precipitated metal carbonate and possibility of reusing absorbent.

Key words: Precipitated Metal Carbonate, Carbon Capture and Utilization (CCU), Mineral carbonation, Brine, Carbon Capture and Storage (CCS)

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jwpark@yonsei.ac.kr

‡이 논문은 연세대학교 설용건 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

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

인구 증가와 산업화로 인해 화석연료 사용량이 증가하게 되었고 그에 따라 이산화탄소의 배출량이 급격하게 증가하게 되면서 이산화탄소로 인한 온실효과로 인해 지구온난화가 발생하게 되었으며 이는 지금도 국제사회 문제 중 하나로 언급되고 있다. 또한, 현대사회에서 화석연료의 사용이 점점 증가하면서 이산화탄소 배출량도 계속 증가하고 있어 지구온난화 현상이 가속화되고 있으며 이를 막기 위해 이산화탄소 배출량 저감 연구의 필요성이 증가하였고, 특히 이산화탄소 배출량의 가장 큰 지분을 차지하는 산업배가스 내 이산화탄소를 포집하는 연구들이 꾸준히 진행되고 있다[1]. 화력발전소와 같은 산업배가스 내 이산화탄소를 포집하기 위한 다양한 기술들이 연구되어 왔으며 대표적으로 이산화탄소를 고순도의 기체 및 액체 형태로 포집하고 단순 저장하는 이산화탄소 포집 및 저장 (Carbon Capture and Storage, CCS) 기술과 포집된 이산화탄소를 유용한 물질로 전환하여 재이용하는 이산화탄소 포집 및 재이용 (Carbon Capture and Utilization, CCU) 기술이 있다. 위 기술들은 흡착, 흡수, 분리막, 극저온 포집 등의 이산화탄소 포집 기술을 포함하고 있으며[2] 포집 이후 처리 방법에 따라 분류된다. 이산화탄소 포집 및 저장 기술은 고순도로 포집된 이산화탄소를 파이프를 통해 지중 혹은 심해저 비어있는 공간에 저장하는 기술이며, 이를 응용한 기술로는 Enhanced Oil Recovery (EOR) 기술과 Enhanced Coal Bed Methane Recovery (ECBMR) 기술 등이 있다[3]. 하지만 국내에는 이산화탄소를 저장할 공간이 부족할 뿐만 아니라 지질활동 등의 문제들로 인해 이산화탄소 포집 및 저장 기술의 적용이 어렵다[2]. 이러한 이유로 인해 국내에서는 이산화탄소 포집 및 저장 기술 대신 이산화탄소 포집 및 재이용 기술의 연구가 더 많이 이루어지고 있다.

이산화탄소 포집 및 재이용 기술은 이산화탄소를 반영구적으로 고정 및 재이용하기 위해 가치 있는 물질로 전환하는 것이며 대표적인 기술로는 광물탄산화, 유기탄산화 기술 등이 있다. 본 연구에서는 다양한 이산화탄소 포집 및 재이용 기술 중 대용량 이산화탄소 처리에 유리한 광물탄산화 기술에 대해 다루었다. 이 기술은 금속과 이산화탄소의 반응을 통해 광물탄산염을 생성하여 이산화탄소를 처리 및 재이용하는 기술로, 반응 시 이산화탄소 공급 방법에 따라 직접탄산화와 간접탄산화로 나눌 수 있다. 직접탄산화는 금속양이온공급원에 이산화탄소 가스를 고온, 고압의 조건에서 직접 주입하는 것을 통해 기체-고체 반응을 유도하여 탄산염을 얻는 기술이며[4], 간접탄산화는 이산화탄소와 금속 두 반응물 모두 반응성이 높은 이온의 형태로 반응에 참여하도록 유도하여 탄산염을 생성하는 기술이다[2]. 간접탄산화 기술은 직접탄산화 기술과 비교하였을 때 상대적으로 반응성이 높아 에너지 소비량이 적다는 장점이 있다. 간접탄산화 기술의 효율성을 높이기 위해서는 우수한 금속양이온공급원의 확보가 필수적이다. 기존의 연구에서 고려했던 금속양이온공급원은 천연 광물, 폐기물(건설폐기물, 철강 슬래그 등) 등이 있다. 하지만 고체 금속양이온공급원의 경우, 낮은 반응성의 개선을 위하여 금속 이온 용출 등의 전처리 과정이 필수적이다[5].

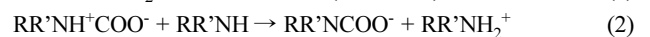
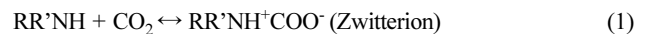
이에 본 연구팀은 경제성을 낮추는 전처리 과정을 필요로 하지 않는 해수담수화 농축수 내 새로운 금속양이온공급원으로 활용하고자 하였다. 해수 담수화 농축수는 천연 농도의 해수 대비 고농도 마그네슘, 칼슘 이온이 포함되어 있어 농축수 그대로를 연안으로 배출할 경우, 고농도로 존재하는 양이온들로 인해 이온의 농도가 국소적으

로 급격하게 변하면서 화학적 오염이 발생하고 탁도 변화가 일어나면서 바다 생태계의 교란이 일어날 수 있다[6]. 이를 방지하기 위해 해수담수화 농축수 내의 양이온 농도를 낮추는 처리가 반드시 선행되어야 한다. 국내에서는 해수담수화 농축수 방류에 대한 기준이 법으로 정해져 있지 않지만, 해수담수화 농축수를 바다로 방류하기 전 고농도의 금속양이온을 제거하는 전처리 과정은 반드시 필요하며 본 연구팀에서는 이를 광물탄산화로 대체하였다. 고농도의 이온 제거 처리 과정을 광물탄산화로 대체하게 되면 해수담수화 농축수 내의 양이온 농도를 낮출 뿐만 아니라 광물탄산화를 통해 이산화탄소의 자원화를 이뤄낼 수 있다.

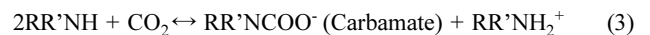
본 연구에서는 해수담수화 농축수를 활용한 이산화탄소 포집 및 재이용 기술 공정 설계 시 요소 기술로써 이용될 수 있는 이온 농축도별 금속탄산염 생성 경향에 대해 다루었다. 본 연구의 생성물로서 얻을 수 있는 금속탄산염은 기존의 건설, 제지 산업 등 다양한 산업체에서 쓰이는 물질로, 이의 생성 경향에 대한 연구는 기존의 자원들을 대체할 수 있으며 이산화탄소 저감에도 이바지할 것으로 사료된다.

본 연구에서는 아민계 흡수제를 이용해 이산화탄소를 포집하였으며 분자 구조에 따라 1, 2, 3차 아민으로 나눌 수 있는 아민계 흡수제와 이산화탄소의 반응식은 다음과 같다[7].

1차 및 2차 아민



총괄 반응식

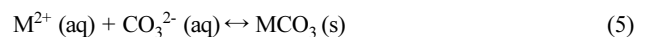


3차 아민

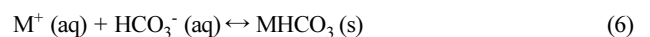


또한, 해수모사파우더를 이용하여 모의해수농축수를 제조하고 이를 광물탄산화의 금속양이온공급원으로 이용하였으며 광물탄산화의 반응식은 다음과 같다[7].

M: Mg or Ca



M: Na



이 논문에서는 아민계 흡수제를 이용하여 이산화탄소를 포집 및 이온의 형태로 고정된 후, 제조한 모의해수농축수와 반응시켜 탄산염을 얻은 후 XRD, TGA, SEM 분석을 진행하였다. 분석을 통해 해수 농축수를 구성하는 칼슘, 마그네슘, 나트륨 이온 간의 상호작용 및 농도에 따른 금속탄산염 생성 경향을 파악하였으며 탄산염 생성 반응이 종료된 이후 탈거-재흡수 실험을 통해 사용한 흡수제의 재이용 가능성을 알아보았다.

2. 연구 방법

2-1. 실험 재료

본 실험은 Sigma Aldrich 사의 Monoethanolamine (MEA, Purity > 99%)을 이용하여 3 M MEA 수용액을 제조하였다. 또한, 모의해수농축수를 제조하기 위해 Mix Marine Salt 사의 해수모사파우더를 사용하였으며 모사한 천연 해수의 농도와 농축도 별로 사용된 모사해수파우더 질량은 Table 1과 2에 정리하여 나타내었다. 탄산염 생

Table 1. Concentration of metal cation and anion in natural and simulated seawater

Metal Cation	Concentration of Natural seawater (ppm)	Concentration of simulated seawater (ppm)
Ca ²⁺	400	411
Mg ²⁺	1270	1290
Na ⁺	10550	10800
Ba ²⁺	0.05	0.021
Anion	Concentration in Natural seawater (ppm)	Concentration in simulated seawater(ppm)
Cl ⁻	18.8	19.4
SO ₄ ²⁻	2.649	2.394

Table 2. Amount of simulated seawater powder and for making solutions for these experiments and concentration of metal cation with simulated seawater solution

Enrichment of simulated seawater solution	Natural	10 times	30 times	50 times
Amount of simulated seawater powder used (g)	3.4	34	102	170
Metal cation	Concentration (ppm)			
Ca ²⁺	411	4110	12330	20550
Mg ²⁺	1290	12900	38700	64500
Na ⁺	10800	108000	324000	540000

성 반응을 진행할 때, 농축도가 높은 해수 용액을 사용할수록 생성물에 염화칼슘과 같은 불순물이 존재할 가능성이 있어 워싱 실험을 진행하였고, 실험을 위해 덕산과학의 Ethyl Alcohol (Purity 99.9%)을 이용하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

본 연구에 대한 전체 실험 구성도는 Fig. 1에 도시하였다. 흡수제의 이산화탄소 포집능 및 다양한 농도(천연 해수, 10배, 30배, 50배 농축)의 해수 농축수별 탄산염 생성 경향을 확인하기 위하여 이산화탄소

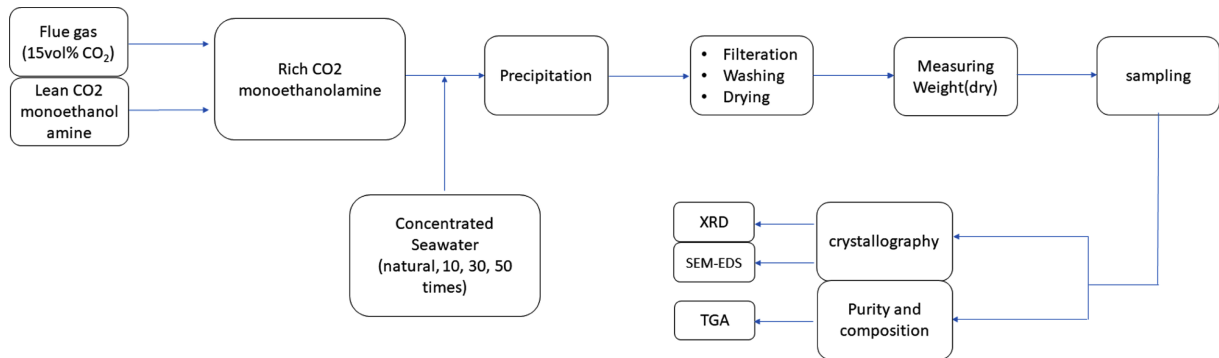


Fig. 1. Experimental process diagram for this research.

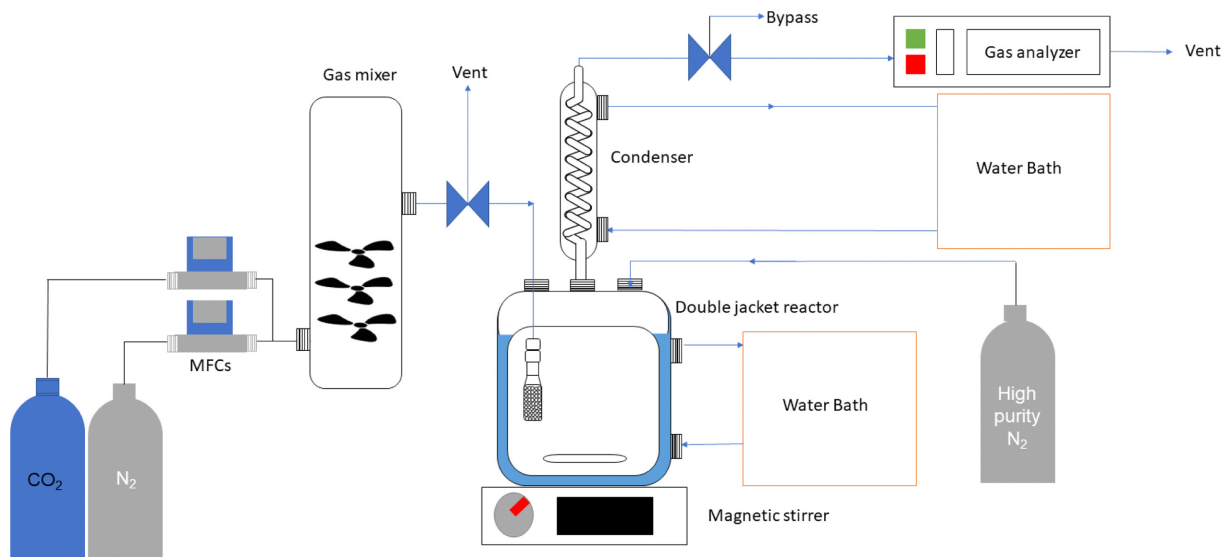


Fig. 2. Schematic diagram of experiments for this research.

흡수 및 탈거 실험장치의 구성은 Fig. 2에 도시하였다. 실험에 사용된 장비는 MFM (Mass Flow Management), MFC (Mass Flow Controller), 디퓨저, 이중 자켓 반응기, 항온조, 응축기, 가스 혼합기와 가스 분석기이다. 실험을 진행할 반응기는 500 mL의 용량을 지닌 이중 자켓 반응기로 항온조와 연결하여 흡수 반응에서는 25 °C, 탈거 실험을 진행할 때에는 85 °C로 반응기의 온도를 유지하였다. 또한, 흡수 및 탈거 실험 시 물이나 흡수제가 증발하여 흡수제의 농도가 변하는 것을 방지하기 위해 반응기 상부에 응축기를 설치하였고 항온조를 설치하여 온도를 0 °C로 유지하였다. 지구온난화에 기인하는 이산화탄소의 주된 배출원인 석탄 화력발전소에서 배출되는 산업배가스 내의 이산화탄소 농도는 10~20 vol%이기 때문에 본 실험에서는 평균값인 15 vol%의 농도로 모의 배가스를 제조하여 흡수 실험에서 사용하였다[7]. 모의 배가스는 질소 가스와 이산화탄소 가스를 사용하여 제조하였으며 이때의 이산화탄소와 질소의 유량은 MFC를 이용해 각각 300 mL/min, 1800 mL/min 으로 일정하게 유지하고 모의 배가스의 균일한 공급을 위해 가스 혼합기를 이용하였다. 가스 혼합기로부터 반응기를 지나 가스 분석기로 유입된 가스 내 이산화탄소 농도는 30초마다 측정되어 가스 분석기의 화면에서 확인할 수 있었다.

이산화탄소 흡수실험은 다음과 같은 과정으로 진행하였다. 반응기의 온도를 25 °C로 맞춘 후 3 M MEA 수용액 400 mL을 반응기에 넣고 고순도 질소 가스를 이용하여 반응기 내부에 남아있는 불순물과 이산화탄소 기체를 제거하였다. 이때 이산화탄소 농도의 값이 0 vol%로 약 1분간 유지되는 것을 확인한 후 고순도 질소 가스의 공급을 중단하고 가스 혼합기에서 만든 모의배가스를 반응기로 주입하여 흡수 실험을 시작하였다. 가스 분석기의 화면에 표시된 이산화탄소 농도 값이 15 vol%를 나타내면 흡수제인 3 M MEA 수용액 400 mL가 완전히 포화된 것으로 간주하여 모의 배가스의 주입을 중단하였다. 이산화탄소 흡수실험이 종료된 MEA 수용액에는 이산화탄소가 탄산이온, 중탄산이온, 카바메이트 형태로 존재한다.

천연 해수, 10배, 30배, 50배 모의해수농축수 용액 100 mL을 흡수실험이 종료된 MEA 수용액과 섞여 탄산염 생성 실험을 진행하였다. 교반은 300 rpm의 속도로 48시간 동안 진행하였으며 교반 후 진공펌프와 유리섬유필터용지(기공 1.6 μm)를 이용해 여과실험을 진행하였다. 여과실험을 통해 불용성 침전물과 상등액을 분리하였으며 여과된 침전물은 Ethyl Alcohol에 넣어 위상 실험을 진행한 후 건조오븐을 이용해 60 °C에서 48시간 건조하였으며 파우더의 형태로 시료를 만들어 기기분석을 진행하였다. 결정형 분석을 위해 XRD 및 SEM 분석을 진행하였고 시료 내 구성 성분을 위해 TGA를 진행하였다. 여과 실험 이후 상등액은 탈거 및 재흡수 실험을 진행하여 흡수제의 재이용 가능성을 파악하였다.

탈거 및 재흡수 실험을 위해 상등액을 이중 자켓 반응기에 주입하였다. 탈거 실험은 항온조를 이용해 85 °C로 유지하여 진행하였다. 탈거 실험에서는 흡수제 내에 남아있는 이산화탄소의 양을 측정하기 위해 질소 가스만 주입하였고 반응기를 거친 가스 내 이산화탄소의 농도를 30초마다 가스 분석기로 기록하였다. 가스 분석기에서 이산화탄소의 농도가 0 vol%로 다시 도달하는 것을 확인한 후 탈거 실험을 종료하였다. 탈거 실험 후 재흡수 실험을 위해 항온조로 반응기의 온도를 25 °C로 조정후 첫 번째 흡수실험과 동일한 방법으로 재흡수 실험을 진행하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3-1. 모의해수농축수 농도별 이산화탄소 흡수특성

각각의 해수 농축수를 사용했을 때 3 M MEA 수용액 400 mL의 이산화탄소 흡수, 탈거 및 재흡수의 CO₂ loading curve를 Fig. 3에 나타내었으며 CO₂ loading curve를 도시하기 위해 아래 수식을 활용하였다.

$$AB_{CO_2} = FR_{CO_2} * ((C_{s,CO_2} - C_{v,CO_2}/C_{s,CO_2}) * \Delta t) \tag{7}$$

(7) 식에서 각각의 항을 설명하자면, AB_{CO₂}는 흡수제에 포집된 CO₂ mol, FR_{CO₂}는 가스 혼합기에서 반응기로 들어오는 CO₂ 유량 (mol/min)을 의미한다. C_{s,CO₂}는 가스 혼합기에서 나오는 모의배가스 내의 CO₂ 농도(vol%)이며 이 값은 15 vol%로 고정되어 있다. 마지막으로 C_{v,CO₂}은 반응기 외부로 빠져나오는 CO₂ 농도(vol%)를 의미하며 이 값은 가스 분석기에서 30초(Δt(min)) 간격으로 기록되었다. CO₂ loading 값은 가스 분석기로 측정된 데이터를 사용하여 계산하였다. MEA의 분자량은 61.08 g/mol이며, 다음의 식을 이용하여 CO₂ loading 값을 계산하였다.

$$CO_2 \text{ loading (mol CO}_2\text{/mol MEA)} = \text{(흡수제 내 흡수된 이산화탄소 몰 수 / 흡수제 내의 MEA 몰 수)} \tag{8}$$

본 실험에 따르면 300 mL/min의 유량으로 이산화탄소를 3시간 이상 주입하였을 때 3 M MEA 수용액 400 mL가 완전히 포화하는 것을 알 수 있으며, 이때의 CO₂ loading 값은 약 0.6058 mol CO₂/mol MEA 이다(Table 3). 이는 이산화탄소 흡수제로 상용되는 MEA 수용액의 CO₂ loading 값과 오차범위 5% 이내에서 일치하기 때문에 흡수실험의 결과는 타당하다고 볼 수 있다[8].

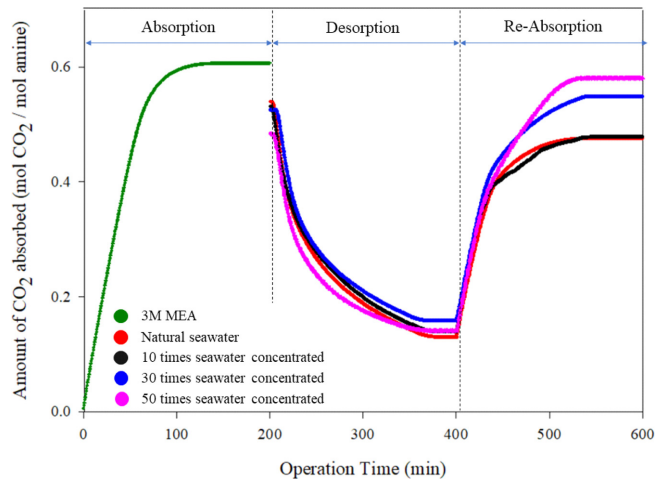


Fig. 3. CO₂ Loading curves in the absorption, desorption, and re-absorption for different simulated seawater solutions with 3 M MEA solution.

Table 3. CO₂ loading values in first absorption and re-absorption step

Enrichment of simulated seawater solution	First absorption	Re-absorption
Natural	0.6058	0.3504
10 times		0.3635
30 times		0.3951
50 times		0.4443

흡수 실험을 진행한 후 탄산염의 생성 경향을 알아보고자 CO₂ 포화 흡수제와 농도별 해수 농축수를 혼합하였다. 이후 남은 용액의 재사용 가능성을 알아보기 위하여 각각의 해수 혼합액에 대한 탈거 및 재흡수 실험을 진행하였고 사용한 해수 농축수 별 재흡수 실험 후의 CO₂ loading 값을 Table 3에 나타내었다. MEA 수용액과 해수 농축수가 섞인 흡수제의 재흡수 실험에 대한 CO₂ loading 평균 값은 0.3883 mol CO₂/mol MEA 이며 이 값은 첫 번째 흡수 때의 CO₂ loading 값과 비교해봤을 때는 적은 CO₂ loading 값을 나타낸다. 이러한 요인들을 고려해봤을 때 CO₂ loading 값이 0.3883 mol CO₂/mol MEA 인 것은 흡수제의 재이용성이 높다고 사료된다. 이는 해수 농축수와 섞여 MEA 수용액이 희석되었고 또한 이산화탄소가 완전히 제거되기에는 온도가 낮아 일부 제거되지 못하고 흡수제에 포집된 이산화탄소가 있음을 Fig. 3에서 확인할 수 있다. 또한, 재흡수 실험 시 이온의 농축도가 높아질수록 CO₂ loading value 값이 증가함을 알 수 있으며 이는 혼합액 내에 남아있는 금속양이온과 다시 포집된 이산화탄소가 반응하면서 재흡수 시 일부 탄산염이 재생성되면서 일반적인 MEA 수용액보다 더 많은 이산화탄소가 포집된 것으로 보인다.

3-2. 탄산염 생성 경향

모의 해수의 농도에 따른 탄산염의 생성 경향을 정성적으로 분석하기 위해 XRD 기기 분석을 진행하였으며 그 결과를 Fig. 4(a)에 나타내었다. 전체 실험에서 발견된 탄산염 종류는 Aragonite (CaCO₃), Dolomite (Mg_{0.5}Ca_{0.5}CO₃), Monohydrocalcite (CaCO₃·H₂O), Nesquehonite (MgCO₃·3H₂O), Huntite (Mg₃Ca(CO₃)₄), 중탄산나트륨(탄산수소나

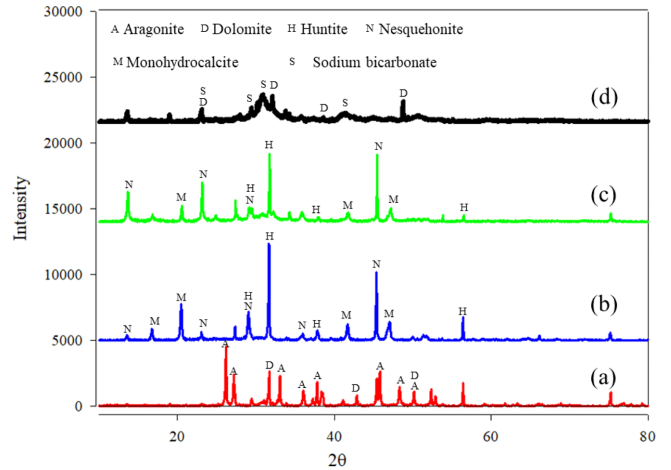


Fig. 4. XRD peaks for the precipitated metal carbonate salt produced by carbonation reaction in simulated seawater with concentrations of (a) Natural, (b) 10 times, (c) 30 times, (d) 50 times concentrated.

트륨, NaHCO₃)이다. 천연 해수 농축수를 사용한 경우에는 Fig. 4(a)에서 확인할 수 있듯 Aragonite와 Dolomite가 주성분임을 확인할 수 있다. 상온 및 상압 조건에서 단일 칼슘 이온에 대한 탄산염 생성반응을 진행할 때 얻을 수 있는 탄산칼슘은 열역학적 안정성이 가장 높은 Calcite가 보편적이다. 하지만, Mg²⁺/Ca²⁺ 존재 비율에 따라 무수물 탄산칼슘의 결정 구조인 Calcite, Aragonite, Vaterite 및 High Mg calcite(Mg_xCa_{1-x}CO₃)의 결정형의 경향성이 바뀔 수 있으며 본

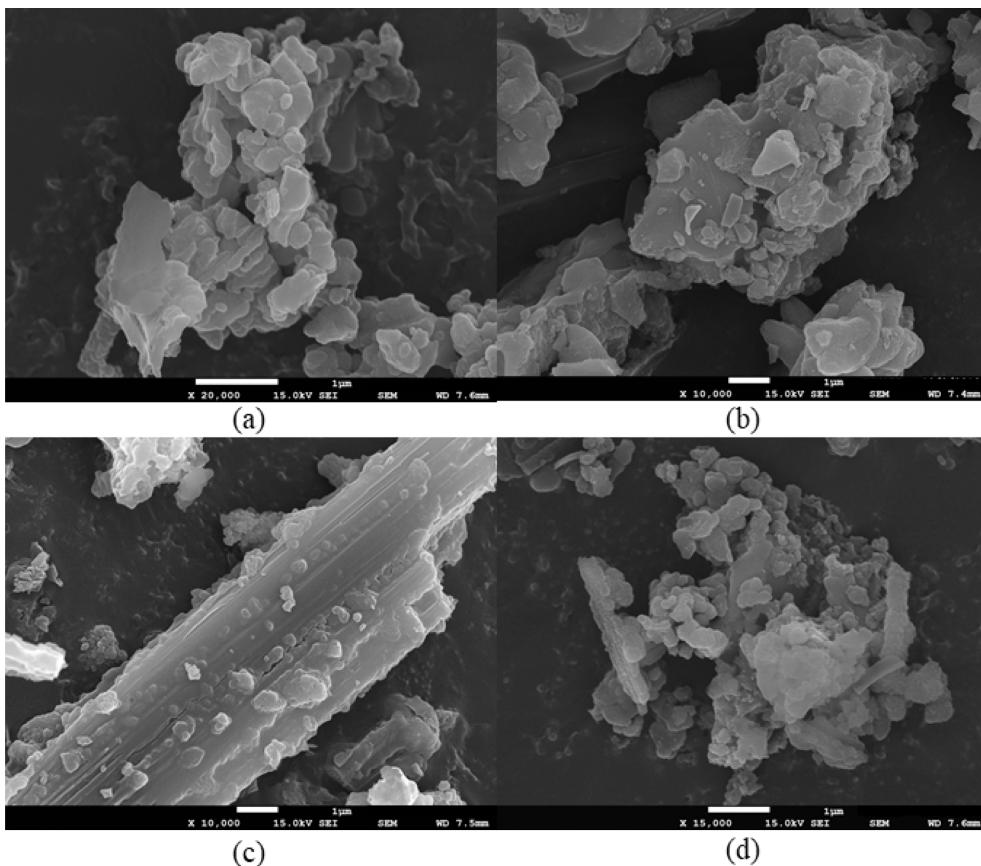


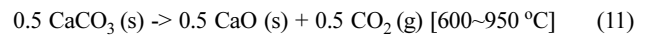
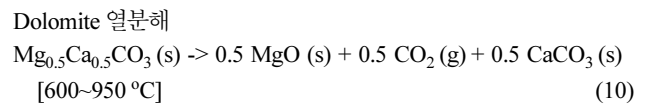
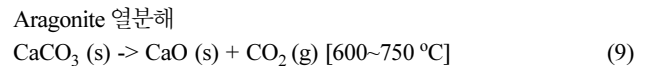
Fig. 5. SEM images for the metal carbonate salts precipitated in in simulated seawater with concentrations of (a) Natural, (b) 10 times, (c) 30 times, (d) 50 times concentrated.

연구에서 진행한 실험의 경우에는 대체적으로 Huntite 및 Dolomite와 같은 High Mg calcite와 Aragonite 형태의 결정 생성이 우세하다. 칼슘 이온과 마그네슘 이온이 공존하는 경우, 이온 강도에 의해 결정화 반응에 영향을 미칠 수 있다고 알려져 있으며[9], 본 실험의 경우 모의 해수농축수 내에 칼슘 이온과 마그네슘 이온이 각각 411 ppm, 1290 ppm 포함되어 있기 때문에 최종 생성물인 탄산칼슘의 결정구조에 영향을 주었을 것으로 추론할 수 있다. 이온 강도의 정도가 무시할 수 있는 정도거나 칼슘 이온이 단독으로 존재하는 경우, calcite 생성 반응이 절대적으로 우세하지만, 이온 강도의 영향으로 Calcite의 형태 대신 Aragonite의 형태로 탄산칼슘 결정화 반응이 진행된 것으로 보인다. 또한, 대체로 마그네슘 이온과 함께 황산 이온이 존재할 때 Dolomite의 생성이 우세하며[9], Table 1에 제시한 바와 같이 약 2.4 ppm 황산 이온이 포함되어 있어 황산 이온과 마그네슘 및 칼슘의 이온의 상호 작용으로 인하여 Dolomite가 형성되기에 적합한 조건이었음을 알 수 있다. 생성된 탄산염의 SEM image를 Fig. 5에 나타내었다. Aragonite는 바늘과 같은 형태[10]를 가지고 있고 Dolomite의 형태는 대체로 팔면체 및 육면체의 형태로 존재하며 두 개의 형태가 섞여 하나의 덩어리처럼 관찰되기도 하며[11] 이는 Fig. 5(a)에서 확인할 수 있다.

Table 4. Solubility of sodium carbonate and sodium bicarbonate

	Sodium carbonate	Sodium bicarbonate
Solubility in water (g/mL)	340.7 (at 27.8 °C)	96 (at 20 °C)

모의 해수의 농도에 따라 생성된 탄산염의 구성 성분에 대한 정량 분석을 위해 TGA 분석을 수행하였으며, 그 TGA 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Aragonite는 약 270~350 °C에서 결정이 비결정질로 바뀌면서 수증기가 방출되고 약 600~750 °C에서 열분해를 통해 이산화탄소가 방출되고[12], Dolomite는 약 600~950 °C 구간에서 이산화탄소가 방출된다[13]. 이를 바탕으로 Fig. 6(a)에서 II구간은 수증기의 방출, IV와 V구간에서는 이산화탄소가 각각의 탄산염에서 방출되는 것으로 간주할 수 있으며, 정량적인 분석을 통해 Aragonite와 Dolomite의 질량비율이 1:2 이었으며 또한 약 10%의 이산화탄소가 광물탄산화를 통해 전환되었음을 확인하였다(Table 5). Aragonite와 Dolomite의 열분해 반응은 아래의 식과 같다.



10배 및 30배 해수 농축수를 사용했을 때 생성된 탄산염에 대한 XRD 데이터로 그 주성분으로 Monohydrocalcite, Nesquehonite, Huntite가 존재함을 확인하였다. Monohydrocalcite의 형태는 일반적인 Rhombohedral 격자 모양의 Calcite 형태와 유사하나 물의 존재로 인하여 Calcite에 비해 독특한 모서리를 갖는다[14]. Nesquehonite의

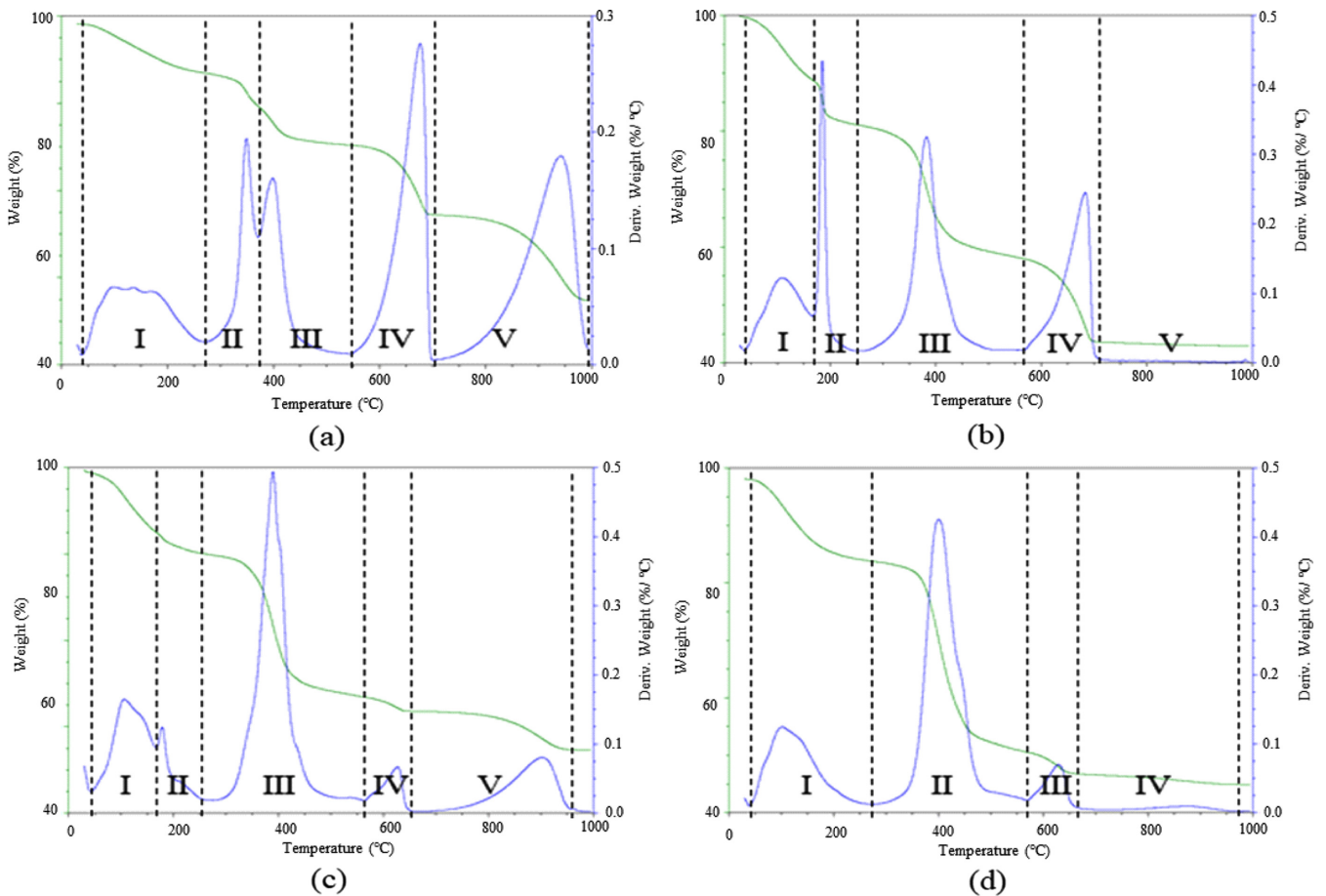


Fig. 6. TGA analysis for the metal carbonate salts precipitated in simulated seawater with concentrations of (a) Natural, (b) 10 times, (c) 30 times, (d) 50 times concentrated.

Table 5. Conversion yield of converted carbon dioxide to precipitated metal carbonates

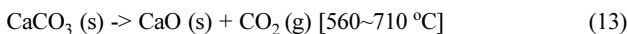
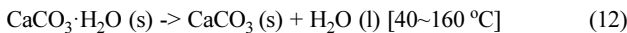
	Natural seawater	10 times concentrated seawater	30 times concentrated seawater	50 times concentrated seawater
Conversion yield (%)	10	12	15	20

형태는 긴 막대 형태이고 Huntite의 형태는 평평한 판[15]이다. 이러한 형태들을 Fig. 5(b)와 5(c)에서 확인할 수 있으며 이는 XRD 결과 가 타당함을 알 수 있다.

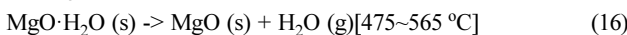
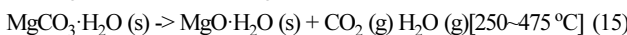
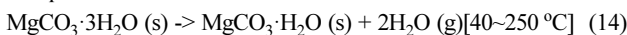
10배 및 30배 해수 농축 수를 사용한 경우에는 천연 모사해수농축 수 대비 용액 내 이온의 과포화 상태에 따라 물, 칼슘 이온, 마그네슘 이온, 나트륨 이온 4가지의 상호작용이 천연 해수와는 다르게 나타났다. 특히 물로 인해 발생한 수소 이온과 탄산 이온의 산소 원자의 상호작용이 나타났으며 이는 수소결합과 유사하다. 이로 인해 표면적 에너지 및 이온 간 에너지를 최소화하기 위해 무수물이 아닌 수화물 형태의 탄산염이 생성되었다. 또한, 염석효과로 인하여 Huntite가 생성되었다. 탄산염 생성 시 나트륨 이온과 마그네슘 이온의 과포화로 인해 마그네슘 이온의 용해도가 천연 해수 농축수에 비해 낮아진 것으로 보인다. 따라서, 충분한 양의 나트륨 이온과 칼슘 이온의 존재로 인하여 에너지적인 영향력이 존재해 마그네슘 이온이 탄산염으로 바뀌려는 경향성 때문에 탄산칼슘과 탄산마그네슘이 동시에 석출되려는 경향성이 있었을 것이며 이로 인해 Huntite과 같은 Mg-Ca calcite가 석출되었고, 낮아진 용해도로 인해 마그네슘 탄산염의 생성 경향성이 높아졌다.

Monohydrocalcite의 열분해 반응이 일어나는 구간은 약 40~160 °C, 560~710 °C 이며 각각 수증기와 이산화탄소가 열분해 반응의 결과물로 방출된다[14]. Nesquehonite의 열분해 구간은 약 40~250, 475~565 °C에서 수증기가 방출되고 250~475 °C에서 이산화탄소가 방출된다[17]. Huntite의 열분해 구간은 400~750 °C에서 이산화탄소가 방출된다[18]. 각각의 열분해 반응식은 아래의 식과 같다. 이를 바탕으로 각각 Fig. 6(b)와 6(c)의 I 구간의 온도 범위는 수증기의 증발을 나타내며 II, III, IV 구간의 온도 범위에서는 생성된 탄산염의 열분해로 발생하는 이산화탄소 및 수증기를 관찰할 수 있다. 또한 데이터를 통해 10배와 30배의 해수 농축수를 사용하여 얻은 탄산염의 경우 nesquehonite, huntite의 각각 질량비가 약 45%로 나타났고 나머지는 monohydrocalcite가 있음을 확인하였으며 각각 12%, 15%의 이산화탄소가 광물탄산화를 통해 탄산염으로 전환되었다.

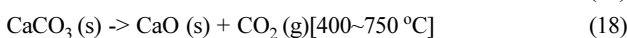
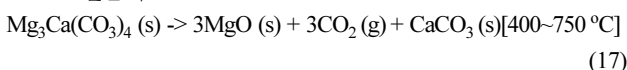
Monohydrocalcite 열분해



Nesquehonite 열분해



Huntite 열분해

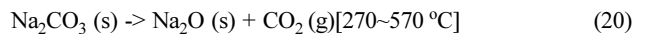
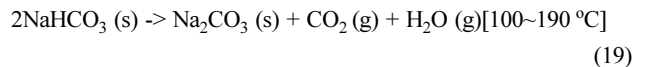


50배 해수 농축 수를 사용한 경우 생성된 탄산염에 대한 XRD 분석 결과를 통해, 중탄산나트륨과 Dolomite가 주성분임을 확인하였다. 중탄산나트륨의 형태는 삼각기둥, 육면체, 팔면체 등 다양한 모양으로 존재하며[13] 이 형태들은 Fig. 5(d)를 통해 확인할 수 있다.

천연해수, 10, 30배 농축수를 사용한 경우에는 나트륨 이온의 농도가 상대적으로 낮아 중탄산나트륨과 탄산나트륨이 생성되었다고 높은 용해도로 인해 침전되지 않았을 가능성이 있으나, 50배 해수 농축 수의 경우에는 앞선 해수농축수와 달리 상대적으로 고농도의 칼슘 및 마그네슘 이온으로 인한 염석효과로 인해 과량의 나트륨 이온이 탄산이온과 결합하여 탄산나트륨 및 중탄산나트륨이 생성된 후 침전된 것으로 보인다. 하지만 탄산나트륨과 중탄산나트륨의 용해도의 차이(Table 4)로 인하여 용해도 값이 상대적으로 높은 탄산나트륨은 탄산염 생성 실험 시 생성 후에 다시 물속으로 용해되었으며 상대적으로 값이 낮은 중탄산나트륨은 물속으로 용해되지 못하고 침전된 것으로 사료된다.

중탄산나트륨의 열분해 반응은 약 100~190 °C에서 이산화탄소와 수증기의 방출이 일어나며, 270~570 °C에서는 중탄산나트륨의 열분해 생성물 중 하나인 탄산나트륨의 열분해가 일어나며 이산화탄소가 방출되며 Fig. 6(d)에서 구간 I, III의 온도 구간에서는 중탄산나트륨의 열분해로 인한 이산화탄소 및 수증기의 증발을 확인할 수 있으며 구간 IV에서는 돌로마이트의 열분해로 인한 이산화탄소의 방출을 확인할 수 있다. 중탄산나트륨의 열분해 반응은 아래의 식과 같다[19].

중탄산나트륨 열분해



이를 바탕으로 Fig. 6(d)에서 I구간은 중탄산나트륨의 열분해로 얻어지는 이산화탄소와 물의 증발, II구간은 중탄산나트륨의 열분해로 발생한 탄산나트륨(Na₂CO₃)의 이산화탄소가 제거되는 구간, III과 IV구간은 Dolomite의 이산화탄소 증발을 나타내고 있다. 데이터를 계산했을 때, 중탄산나트륨과 Dolomite의 질량비가 약 4:1 이며 약 20%의 이산화탄소가 탄산염으로 전환되었다.

전반적인 실험에서는 전체 이산화탄소에서 탄산염으로 약 15%가 전환되었음을 알 수 있다. 전환율 계산은 TGA 데이터를 바탕으로 이루어졌으며, 이는 다소 낮은 전환율을 나타내고 있다. 농축도가 증가함에 따라 전환율이 다소 증가하는 경향성을 나타내고 있으나 더 많은 금속이온 제거 및 이산화탄소 전환을 위해 더 높은 전환율이 나올 수 있도록 첨가제 및 촉매에 대한 연구가 필요하다고 여겨진다.

4. 결 론

본 논문에서는 서로 다른 농도의 금속 양이온을 함유한 해수 농축수와 이산화탄소를 흡수한 3 M MEA 수용액을 반응시킴으로써 해수 농축도에 따른 불용성 탄산염의 생성 경향과 흡수제의 재이용 가능성을 연구하였다. 해당 연구를 위하여 해수모사파우더를 사용하여 각기 다른 농축도를 갖는 해수 농축수 제조하여 실험에 사용하였다. 그리고 생성된 탄산염의 정성 분석을 위해 XRD 기기 분석을 진행하여 탄산염의 종류를 파악하고 SEM 이미지를 통해 XRD 데이터의 결과가 타당함을 밝혔다. 또한, 구성 성분비 및 질량 등의 정량 분석을 위해 TGA 데이터를 이용하였다.

실험의 결과 해수의 농축도가 증가함에 탄산염 생성량은 증가하였으며 구성 성분비 및 생성 경향이 달랐다. 천연 해수의 경우에는 Aragonite가 생성되었으며, 10배 및 30배 해수의 경우에는 탄산칼슘, 탄산마그네슘의 수화물 형태나 칼슘과 마그네슘이 동시에 결합한 탄산염(Huntite)을 얻었고, 50배 해수의 경우에는 고농도 나트륨 이온의 영향으로 중탄산나트륨이 생성되었음을 확인하였다.

국내외적으로 해수담수화 공정의 과급력이 증가하게 되면서 해수담수화 공정 후 생성되는 농축수의 처리에 대한 논의가 언급되고 있다. 하지만 국내에는 해수담수화 시설에서 나오는 농축수의 방류 기준이 존재하지 않아 어떠한 전처리 없이 해수담수화 농축수를 그대로 방류하여 연안의 해양 생태계를 파괴시키고 있어 해수담수화 농축수의 전처리 과정 및 방류기준에 대한 논의가 계속되고 있다. 이 연구를 통해서 해수담수화 농축수내에 있는 고농도의 양이온을 이용하여 광물탄산화를 진행해 고농도의 양이온 제거 및 이산화탄소의 자원화를 동시에 달성할 수 있음을 확인하였다. 해수담수화 농축수의 전처리 방법을 제시함과 동시에 온실가스 저감에도 기여할 수 있으며 이산화탄소를 고부가가치 물질로 전환하는 것이므로 경제성이 높다고 볼 수 있다. 비록 기존의 광물탄산화 대비 이산화탄소 전환율은 적었지만 앞으로 해수담수화 농축수 및 다양한 해수기반 폐수를 이용한 이산화탄소 전환 연구는 앞에서 언급한 이유들을 통해 연구할 가치가 높다고 여겨진다.

감 사

본 연구는 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20152010201850).

References

- Rosa, C. M. and Adisa, A., "Carbon Capture, Storage and Utilization Technologies: A Critical Analysis and Comparison of their Life Cycle Environmental Impacts," *J. of CO₂ Utilization*, **9**, 82-102(2015).
- Kang, D. W., Lee, M. G., Jo, H. Y., Yoo, Y. S., Lee, S. M. and Park, J. W., "Carbon Capture and Utilization Using Industrial Wastewater under Ambient Conditions," *Chem. Eng. J.*, **308**, 1073-1080(2017).
- Marco, M., Ronny, P. and Giuseppe, S., "Enhanced Coal Bed Methane Recovery," *J. Supercrit. Fluids*, **47**(3), 619-627(2009).
- Chen, J., Duan, L., Donat, F., Muller, C., Anthony, E. and Fan, M., "Self-activated, Nanostructured Composite for Improved CaL-CLC Technology," *Chem. Eng. J.*, **351**, 1038-1046(2018).
- Lee, S., Kim, J. W., Chan, S., Bang, J. H. and Lee, S. W., "CO₂ Sequestration Technology Through Mineral Carbonation: An Extraction and Carbonation of Blast Slag," *J. of CO₂ Utilization*, **16**, 336-345(2016).
- Park, S. Y., Seo, J. S. and Kim, T. Y., "Environmental Impacts of Brine from the Seawater Desalination Plants," *J. Environ. Impact Assess.*, **27**(1), 17-32(2018).
- Kang, D. W., Lee, M. G., Jo, H. Y. and Park, J. W., "Carbon Dioxide Utilization Using a Pretreated Brine Solution at Normal Temperature and Pressure," *Chem. Eng. J.*, **286**, 1270-1278(2016).
- Kim, I. and Svendsen, H. F., "Heat of Absorption of Carbon Dioxide in Monoethanolamine (MEA) and 2-(Aminoethyl)ethanolamine (AEEA) Solutions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**(17), 5803-5809(2007).
- David, T. W. and David, W., "Precipitation of Dolomite Using Sulphate-Reducing Bacteria from the Coorong Region, South Australia: Significance and Implications," *Sedimentology*, **52**(5), 987-1008(2005).
- Dash, S., Kamruddin, M., Ajikumar, K., Tyagi, A. K. and Raj, B., "Nanocrystalline and Metastable Phase Formation in Vacuum Thermal Decomposition of Calcium Carbonate," *Thermochimi. Acta*, **363**(1-2), 129-135(2000).
- Lothe, E., Wilson, R. M., Sechadri, R. and Meldrum, F. C., "The Role of Magnesium in Stabilising Amorphous Calcium Carbonate and Controlling Calcite Morphologies," *J. Cryst. Growth*, **254**(1-2), 206-218(2003).
- De Chouden-Sa Nchez, V. and Gonzalez, L. A., "Calcite and Aragonite Precipitation Under Controlled Instantaneous Supersaturation: Elucidating the Role of CaCO₃ Saturation State and Mg/Ca Ratio on Calcium Carbonate Polymorphism," *J. Sediment. Res.*, **79**(6), 363-376(2009).
- Mcintosh, R. M., Sharp, J. H. and Wilburn, F. W., "The Thermal Decomposition of Dolomite," *Thermochimi. Acta*, **165**(2), 281-296(1990).
- Rodriguez-Blanco, J., Shaw, S., Bots, P., Roncal-Herrero, T. and Benning, L. G., "The Role of Mg in the Crystallization of Monohydrocalcite," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **127**, 204-220(2014).
- Basfar, A. A. and Bad, H. J., "Influence of Magnesium Hydroxide and Huntite Hydromagnesite on Mechanical Properties of Ethylene Vinyl Acetate Compounds Cross-Linked by DiCumyl Peroxide and Ionizing Radiation," *J. Fire Sci.*, **28**(2), 161-180(2010).
- Marion, G. M., "Carbonate Mineral Solubility at Low Temperatures in the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O System," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**(12), 1883-1896(2001).
- Davies, P. J. and Bubela, B., "The Transformation of Nesquehonite into Hydromagnesite," *Chem. Geol.*, **12**(4), 289-300(1973).
- Hollingbery, L. A. and Hull, T. R., "The Thermal Decomposition of Huntite and Hydromagnesite - a Review," *Thermochim. Acta*, **509**(1-2), 1-11(2010).
- Chaiwang, P., Chalermisinsuwan, B. and Piumsomboon, P., "Thermogravimetric Analysis and Chemical Kinetics for Regeneration of Sodium and Potassium Carbonate Solid Sorbents," *Chem. Eng. Commun.*, **203**(5), 581-588(2016).