J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 30, No. 4. December, 2013. 770~778
ISSN 1225-9098 (Print)
ISSN 2288-1069 (Online)
http://dx.doi.org/10.12925/jkocs.2013.30.3.371

레미콘회수수를 이용한 액상탄산화에 관한 연구

임윤희[a,b] · 이주열[a,b] · 최창식[c] · 홍범의[c] · 박진원[d] · 이대영[e] · 박병현[a†]

(주)애니텍 기술연구소[a], 경희대학교 환경응용과학과[b], 고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터[c],
연세대학교[d], IK[e]

(2013년 12월 13일 접수; 2013년 12월 30일 수정; 2013년 12월 30일 채택)

Study on liquid carbonation using the recycling water of ready-mixed concrete

**Yun-Hui Lim[a,b] · Ju-Yeol Lee[a,b] · Chang-Sik Choi[c] · Bum-Ui Hong[c]
Jin-Won Park[d] · Dae-Young Lee[e] · Byung-Hyun Park[a†]**

*[a]Technology Institute, Anytech Co., Ltd,
Sin-Do, Yeongtong-gu, Suwon, Gyeonggi-do, 443-734, Korea
[b]Dept. of Applied Environmental Science, Kyung Hee University,
1732 Deokyoung daero, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, 446-407, Korea
[c]Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering, 175-28, Goan-ro 51beon-gil,
Baegam-myeon, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, 449-836, Korea
[d]Dept. of chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University,
50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul, 120-749, Korea
[e]Dept. of R&D, IK Co., Ltd. 1536 Oryu-dong, Seo-gu, Incheon, 404-300, Korea*
(Received December 13, 2013 ; Revised December 30, 2013 ; Accepted December 30, 2013)

Abstract : In this study, a liquid carbonation method was applied for producing precipitate calcium carbonate by liquid-liquid reaction. We recycled the recycling water of ready-mixed concrete, one of construction waste for use source of carbonate ion. A supernatant separated from the recycling water of ready-mixed concrete, as a result of ICP analysis of a cation, Ca^{2+} was contained up to 1100 ppm. We used MEA as a CO_2 absorbent for the liquid carbonation. A precipitate $CaCO_3$ was produced at more than MEA 20 wt%. The precipitate $CaCO_3$ as a final product was separated and dried. The result of XRD was confirmed the generation of $CaCO_3$ to calcite structure.

Keywords : Recycling water of ready-mixed concrete, Liquid carbonation, Carbon dioxide, Absorption

†Corresponding author
(E-mail: grapeman77@hanmail.net)

1. 서 론

우리나라의 CO_2 배출량은 2007년 기준 세계 9위로 1인당 CO_2 배출량이 1990년대 대비 113%로 현저히 증가하고 있는 추세이다 [1,2]. 특히, 시멘트산업의 온실가스 배출량은 국내산업 총 배출량(2004년 기준 2만650만톤)의 18.9%(3900만톤)로 철강 산업에 이어 2번째로 다량의 CO_2를 배출하며, 이에 시멘트업계에서는 대체연료의 사용 확대, 자원순환이용촉진, 고효율 설비 도입 등을 통해 2015년까지 시멘트 톤당 40kg의 CO_2 감축을 목표로 2005년 대비 CO_2 배출량을 5% 감축하기로 했다. 또한, 건축 산업의 주요자재인 콘크리트는 시멘트, 골재, 혼화재료 등의 자재 생산과정에서부터 제조에 이르기까지 다량의 이산화탄소를 배출하고 있다.

레미콘회수수란 콘크리트의 제조 및 운반에 사용되는 장비들에 잔존하게 되는 콘크리트를 제거하기 위한 세척수, 레미콘 운반 차량, 믹서 등의 세척수에서 골재를 침전시킨 후 상부에 뜨는 물을 의미한다. 회수수는 상징수와 슬러지 고형분으로 구성되어 있으며, 상징수의 경우 시멘트에서 용출한 수산화알칼리를 다량 포함하고 있다. 즉, 강한 알칼리성을 띄는 레미콘회수수의 폐기시 별도의 중화과정이 필요하며, 자연방류하거나 폐기시 환경오염 및 자원낭비의 원인이 된다 [3].

탄산칼슘($CaCO_3$)은 종이, 페인트, 충진재, 플라스틱, 제약 등 여러 산업 분야에 널리 사용되고 있으며, 제조 방법에 따라 결정질의 석회석을 물리적으로 직접 파쇄 및 분쇄 등에 의해 얻어지는 중질 탄산칼슘(ground calcium carbonate)과 화학적 침전반응에 의해 얻어지는 침강성 탄산칼슘(precipitated calcium carbonate)으로 나눌 수 있다 [4,5]. 침강성 탄산칼슘의 제조는 기-액 반응법과 액-액 반응법이 있으며, 기-액 반응법은 수산화칼슘($Ca(OH)_2$)용액에 이산화탄소(CO_2)의 기체를 주입하여 제조하는 방식이다. 액-액 반응법은 염화칼슘($CaCl_2$)용액과 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 반응시켜 탄산칼슘을 제조하는 방식이 있다 [6,7]. 황정우 등 [4]은 침강성 탄산칼슘 합성을 위하여 수산화칼슘현탁액에 이산화탄소기체를 일정 농도로 주입함으로써 탄산칼슘의 생성을 확인하였다. 안희성 등 [8]은 폐콘크리트 미분말에 포함된 $Ca(OH)_2$를 이용한 이산화탄소와의 반응을 통해 침강성 탄산칼슘 생성에 관한 연구를 진행하였다.

본 연구는 침강성 탄산칼슘 생성을 위한 액-액 반응법으로 기존의 direct-CO_2 bubbling 방식에 이산화탄소 흡수제로 상용화된 MEA 수용액을 이용한 습식화학흡수단계를 추가로 도입하였다. 즉, 이산화탄소와의 화학흡수반응을 통해 생성된 탄산이온을 빠르게 금속양이온에 전달하는 셔틀메카니즘을 응용함으로써 기존 방식과의 차별화 및 고온·고압 조건의 높은 에너지 투입이나 다양한 산·염기 첨가물 없이 상온, 상압조건에서의 액상 탄산화를 유도하고자 하였다 [9].

지구온난화를 가속화시키는 이산화탄소 제거를 위한 CCS(Carbon dioxide Capture and Storage)기술과 건축폐기물로 분류되는 레미콘회수수의 칼슘이온을 활용한 이산화탄소 고정화로 생성된 탄산칼슘을 산업재료로 재활용하는 CCU(Carbon dioxide Capture and Utilization) 기술을 동시에 활용하고자 하였다. 즉, 습식화학흡수 및 액상 탄산화에 의한 pH 변화와 최종 생성물의 물성분석을 통해 탄산칼슘 합성에 관한 연구를 수행하였다.

2. 실 험

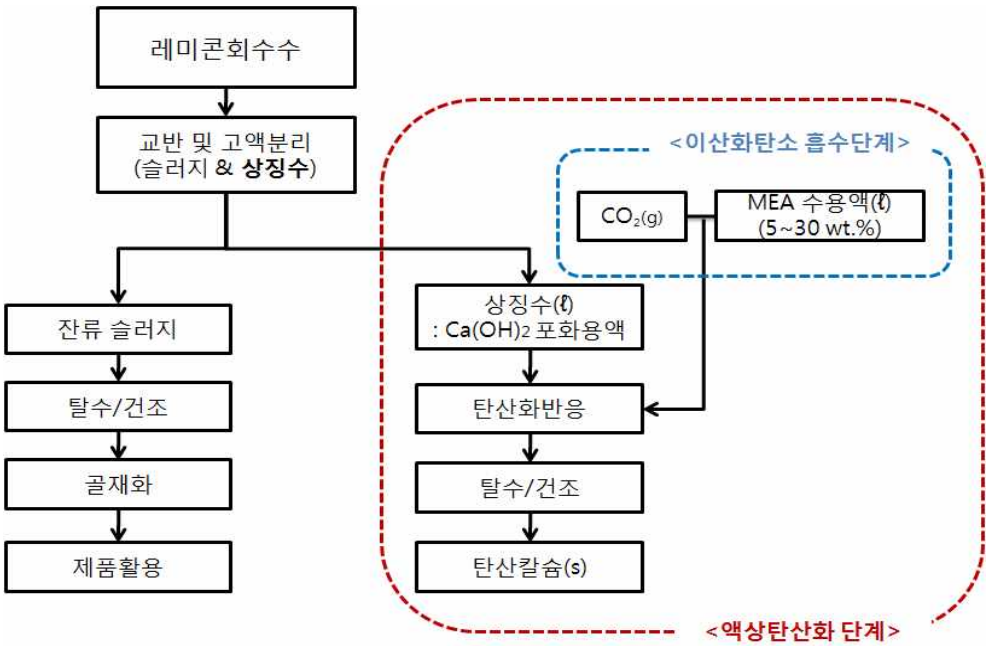
2.1 시료준비 및 실험방법

본 연구에서는 공동연구기관인 IK(I사로 표기함)사로부터 제공받은 레미콘회수수와 비교를 위한 A사의 레미콘회수수를 제공받아 상징수와 슬러지로 분리에 앞서 교반을 통해 슬러지 내 포함된 Ca성분을 물리적인 방법으로 용출시켰다. 일정시간과 온도의 교반과정 후 상징수와 슬러지는 여과장치를 이용하여 고액분리를 하였으며, 분리된 상징수를 액상 탄산화의 수산화칼슘용액의 주요물질로 사용하였다.

아민을 이용한 이산화탄소 흡수에 있어서 아민은 1차 아민(Monoethanolamine, MEA)을 흡수제로 선정하였으며, 아민수용액의 농도에 따른 흡수정도를 평가하였다. 이때 흡수반응의 빠른 진행을 위해 99.99%의 고농도 이산화탄소를 버블링 방식으로 주입하였으며, 상온, 상압의 조건에서 1시간 동안 포화시켰다. 이산화탄소가 포화흡수된 MEA 수용액은 앞서 분리한 상징수와의 1 대 1의 비율로 혼합하여 액상탄산화에 의한 침강성 탄산칼슘의 생성을 확인하였다. 화학 반응에 의해 생성된 탄산칼슘을 여과를 통해 회수한 다음 50~60 ℃의 온도범위에서 건조함으로써 최종생성

물인 $CaCO_3$를 회수하였다.

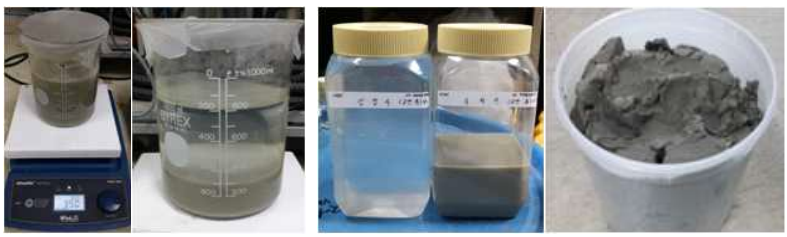
Fig. 1은 이산화탄소 흡수 및 액상 탄산화의 단계별 제조과정을 나타낸 것이다.



(a)

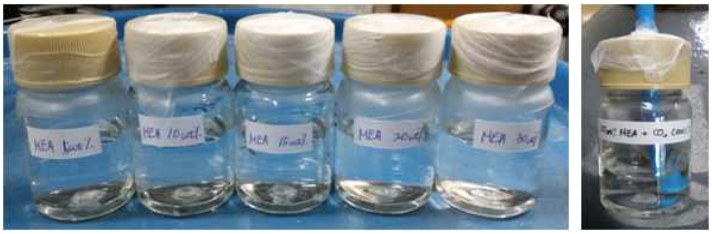
〈step 1 : Sampling〉

↓



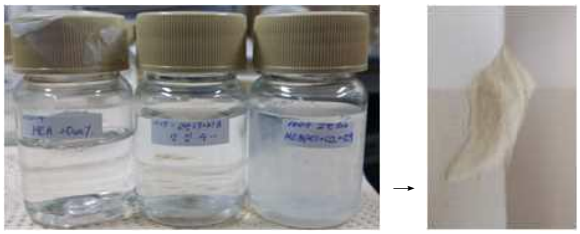
〈step 2 : Mixing & Separation〉

↓



〈step 3 : CO_2 absorption〉

↓



〈step 4 : liquid accelerated carbonation & Final product($CaCO_3$)〉

(b)

Fig. 1. Preparation process of liquid carbonation.

2.2 물성분석

고액분리를 통해 얻은 상징수는 ICP(LEEMANABS Inc., Direct Reading Echelle ICP) 장비를 통해 상징수 내 포함된 양이온의 농도를 분석하였다. 최종생성물인 $CaCO_3$의 결정상 및 성분분석은 SEM/EDX(Leica Cambridge, Stereoscan 440)를, 화학적 결정 구조는 XRD (Bruker, D8 Advance)를 통해 분석하였으며, 측정조건은 40 kV, 40 mA 출력으로 2θ 범위 5~75° , 주사속도는 6° /min으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 레미콘회수수 성분분석

본 연구에서는 탄산칼슘 합성에 있어 Ca의 주원료물질로 건설폐기물 중 레미콘회수수를 재활용하여 자원으로 재이용하는 개념을 도입하였다. 레미콘회수수의 상분리에 앞서 슬러지에 포함된 Ca 소스의 물리적 용출을 위하여 교반시간과 온도에 따른 성분분석을 실시하였다. I사로부터 제공받은 레미콘회수수를 15, 24, 48 시간의 물리적 교반과정 후 여과장비를 통해 상징수와 슬러지를 분리하였다. Table 1은 분리된 상징수의 pH와 ICP 분석결과이다. 앞서 설명한 것과 같이 상징수는 모두 pH 12 이상의 강알칼리성을 띠었으며, 교반시간이 증가할수록 Ca 함량 및 pH가 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 이 결과를 통해 교반시간은 24시간으로 선정하였다.

Table 1. Cation Composition of Recycling Water from Ready-Mixed Concrete according to Stirring Time

Stirring time(hr)	pH	Mg	Fe	K	Na	Ca
15	12.69	0.036	0.032	807	421	176
24	12.80	0.034	0.035	962	499	236
48	12.79	0.035	0.035	883	468	239

Table 2. Cation Composition of Recycling Water from Ready-Mixed Concrete according to Stirring Temperature.

Stirring temp.(℃)	pH	Mg	Fe	K	Na	Ca
25	12.77	0.006	0.007	313	178	1100
40	12.66	0.006	0.008	418	239	585

Table 2는 A사로부터 제공받은 레미콘회수수로 24시간의 교반시간으로 교반온도에 따른 pH와 ICP 분석결과이다. 교반시 온도가 증가할수록 Ca 함량이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Table 1과 2의 비교시 A사로부터 제공받은 레미콘 회수수의 상징수에 Ca 성분이 더 많이 함유한 것을 확인할 수 있었다. 또한 연구대상 물질의 특성상 제조사 및 콘크리트 성분 등에 따라 함량차이가 현저히 나타날 것으로 판단된다.

3.2 이산화탄소 흡수 및 액상 탄산화

본 연구는 액상 탄산화 이전 단계로 이산화탄소의 이온화를 위하여 알칼리용액인 MEA 수용액을 이용한 화학적 흡수시험을 진행하였다. Fig.2는 MEA 농도별 pH 변화와 이산화탄소 흡수에 의한 산/염기 반응에 따른 pH 변화를 나타낸 것이다. 이산화탄소와의 화학적 흡수를 위해 제조한 MEA 수용액의 경우 MEA 농도가 증가할수록 pH가 증가하였으며, 전체적으로 pH 12 전후로 강알칼리성을 나타내었다. 농도별로 제조된 MEA 수용액에 고농도 이산화탄소(99.99%)를 흡수시킨 후 pH 변화를 측정한 결과, 산/염기반응에 의해 pH 8 이하로 감소한 것을 확인할 수 있었다. 즉, MEA 수용액과 이산화탄소와의 반응은 식(1), (2)와 같이 화학반응에 의해 bicarbonate(HCO_3^-)가 생성되는 것을 확인할 수 있었다. [10, 11].

$$CO_2 + 2RNH_2 \Leftrightarrow RNHCOO^- + RNH_3^+ \quad (1)$$

$$RNHCOO^- + H_2O \Leftrightarrow RNH_2 + HCO_3^- \quad (2)$$

Fig.3은 I사와 A사로부터 제공받은 레미콘상징수를 이용한 액상 탄산화에 따른 pH 변화 및 생산된 탄산칼슘의 화학적 침전을 나타낸 것이다. 강알칼리성을 띠는 MEA 수용액이 이산화탄소와의 화학적 흡수에 의해 탄산이온(CO_3^{2-})의 생성으로 pH 8이하로 산/염기반응에 의한 중화반응이 이루어진다. 탄산이온 포함된 아민수용액과 레미콘상징수에 포함된 칼슘이온(Ca^{2+})과의 화학적 반응에 의해 액상탄산화 반응이 진행되게 된다. 즉, 화학적 액상탄산화에 의해 pH 10이하로 분석되었다. I사로부터 제공받은 레미콘상징수를 이용한 액상탄산화 반응에서는 이산화탄소가 흡수된 아민수용액과 상징수를 1:1 비율로 주입한 후 반응성을 확인한 결과 MEA 농도가 낮은 5와 10 wt%에서는 이산화탄소의 흡수양이 적어 탄산이온 비율이 낮아 액상탄산화가 진행되는 것을 육안으로 구별하기에는 어려움이 있었다. MEA 농도가 증가할수록 액상탄산화에 의해 뿌옇게 흐려지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 액상내 포함된 탄산이온과 칼슘이온의 함량이 높을수록 액상탄산화의 진행을 확인할 수 있으며, 탄산칼슘의 비중이 2.71 g/cm^3 로 물보다 무겁기 때문에 반응이 진행되면서 아래로 침전하는 것으로 사료된다.

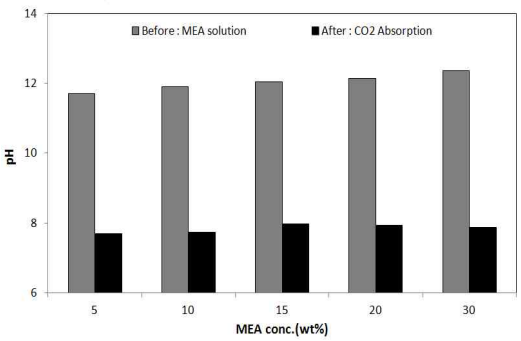
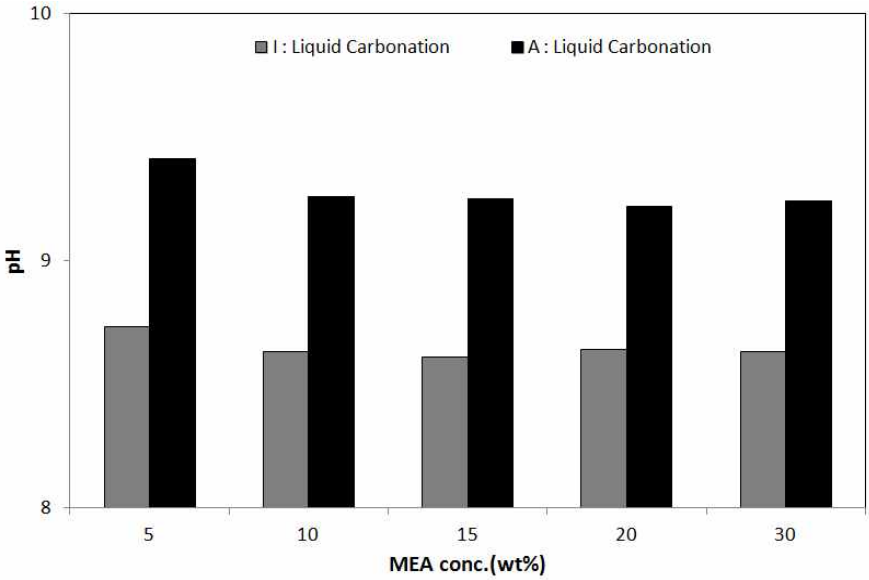


Fig. 2. Change in pH with MEA concentration and CO_2 absorption.

A사의 레미콘상징수는 I사로부터 제공받은 상징수보다 Ca 함량이 높았으며, 이산화탄소가 흡



(a)

(b)

Fig. 3. Change in pH with liquid carbonation and image.

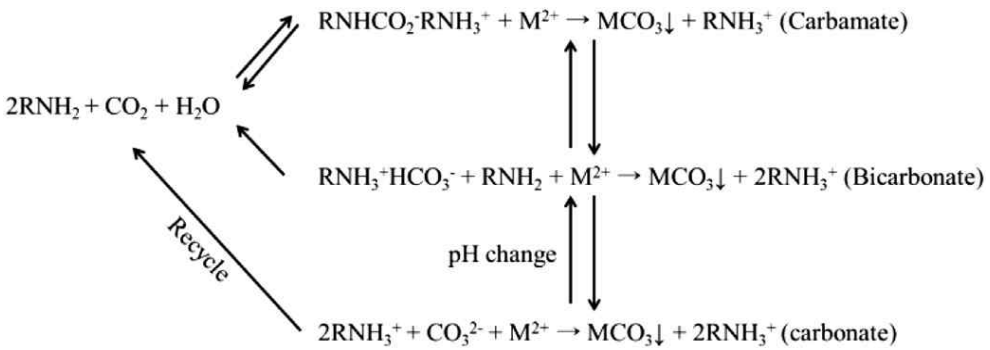


Fig. 4. Mechanism of metal carbonate formation.

수된 아민수용액과 상징수를 1:4 비율로 주입함으로써 액상탄산화의 진행과정을 확인하였다. 즉, I사의 결과처럼 액상탄산화에 의해 pH 10이하로 유지되는 것을 볼 수 있었다. 즉, Fig.4와 같이 MEA 수용액의 염기점을 나타내는 아민($-NH_2$)과 이산화탄소와의 반응을 통해 carbamate를 생성하며, 생성된 carbamate와 상징수에 포함된 금속이온인 Ca^{2+}와의 반응을 통해 침강성 탄산칼슘의 생성된다 [11].

Fig.5는 액상탄산화에 의해 생성된 침강성 탄산칼슘을 분리와 건조를 통해 얻은 최종생성물의 XRD 분석결과이다. A는 30 wt%의 아민수용액을 이용하여 이산화탄소 포화 흡수단계 및 액상탄산화 반응을 통해 생성된 최종생성물이며, B는 20 wt% 아민수용액을 이용하여 액상탄산화를 진행한 최종생성물의 결정구조를 분석한 것이다. C는 최종생성물의 비교를 위한 시약급 탄산칼슘을 분석한 결과이다. 액상탄산화를 위해 사용된 Ca 소스는 Ca 함량이 우수한 A사로부터 제공받은 레미콘회수수의 상징수를 이용하였다. XRD 패턴을 통한 결정구조 분석결과 탄산칼슘으로 잘 알려진 Calcite 구조로 이루어져있는 것을 확인할 수 있었다 [4, 9, 12].

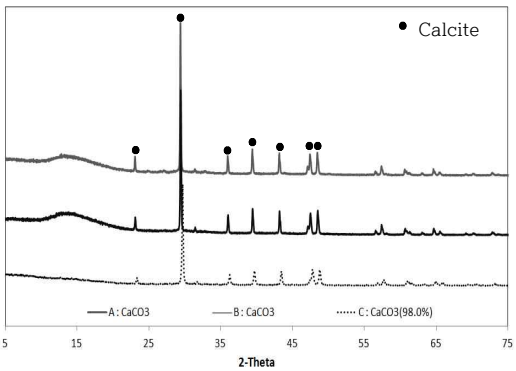
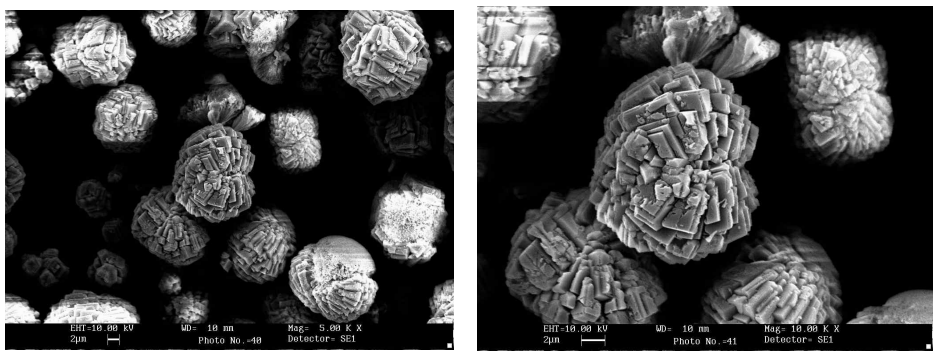
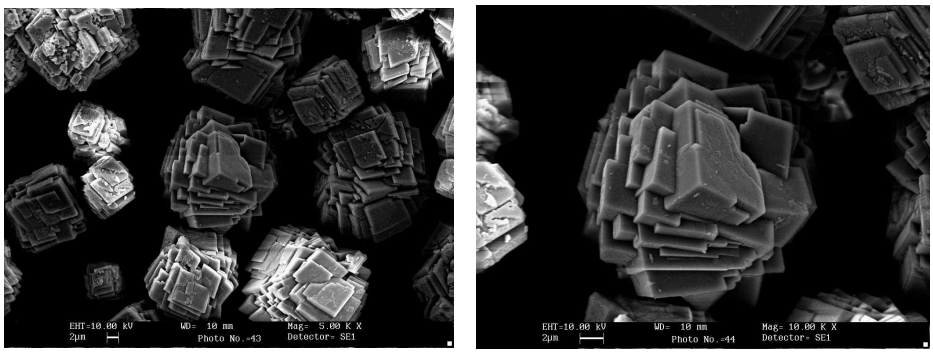


Fig. 5. Results of XRD data.

Fig.6은 XRD 측정이 이루어진 최종생성물인 $CaCO_3$의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 그림과 같이 여러 결정들이 층 모양을 이루어 응집되어



(a) $CaCO_3$: 30 wt% MEA + CO_2 + recycling water of ready-mixed concrete



(b) $CaCO_3$: 20 wt% MEA + CO_2 + recycling water of ready-mixed concrete

Fig. 6. SEM images of $CaCO_3$.

있으며, MEA 농도가 높은 30 wt%의 MEA 수용액을 이용한 (a)의 경우가 20 wt%의 MEA 수용액을 이용한 (b)보다 결정들이 응집되어 성장한 것을 확인할 수 있었다 [4].

4. 결 론

본 연구는 건축폐기물로 분류되는 레미콘회수수를 재활용함과 동시에 지구온난화의 주범인 이산화탄소의 포집 및 이를 자원으로 재이용하고자 하였다.

즉, 침강성 탄산칼슘 제조방법 중 액-액 반응법을 기초로한 액상 탄산화 기법을 도입하였다. 칼슘공급원으로는 I사와 A사로부터 제공받은 레미콘회수수 중 강알칼리성을 띠는 상징수를 이용하였으며, 고액분리를 통해 상징수와 슬러지로 분리하였다. 또한 고액분리 전 일정시간 교반을 통해 슬러지 내 포함된 칼슘성분을 물리적인 방법으로 용출한 결과, A사로부터 제공받은 상징수가 칼슘성분을 1,100 ppm으로 가장 많이 함유하고 있었으며, 상온에서 24시간 동안 교반하는 것이 적당하였다.

액-액 반응에 있어 배가스 내 포함된 고농도 이산화탄소는 흡수법을 이용하여 포집하였으며, 흡수제로는 널리 사용되고 있는 1차 아민인 MEA를 선정하였다. MEA 농도별 이산화탄소 포화흡수 전후의 pH 변화를 측정한 결과, pH 11 이상으로 강한 알칼리도를 띠며, 이산화탄소와의 산/염기 반응에 의한 화학적 흡수로 pH 8 이하로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이산화탄소가 포화흡수된 수용액과 탄산이온을 함유하고 있는 레미콘 상징수를 일정비율로 혼합시 액상탄산화가 진행되는 것을 확인할 수 있었으며, 침강성 탄산칼슘의 회수, 건조를 통해 최종생성물을 획득할 수 있었다. 생성된 탄산칼슘의 결정구조 분석 결과 calcite 구조로 이루어져있었으며, 반응에 필요한 탄산이온과 칼슘이온의 농도가 높을수록 결정들이 응집되어 성장하는 것을 확인할 수 있었다.

즉. 이산화탄소와 MEA 수용액과의 습식화학흡수로 인해 생성된 탄산이온과 건축폐기물인 레미콘상징수의 칼슘이온의 화학적 반응을 통해 상온, 상압조건에서 침강성 탄산칼슘의 생성을 확인한 바, 칼슘이온을 함유한 폐기물을 재이용한 이산화탄소 고정 및 최종생성물인 탄산칼슘을 산업자원으로 재활용할 수 있으므로 고부가가치의 기초자료가 될 것으로 사료된다.

감사의 글

본 논문은 2013년도 국토교통부 및 국토교통과학기술진흥원으로부터 지원받은 과제의 내용 및 결과물로서 이에 감사드립니다. 과제번호 : 13건설연구R02

References

1. T. H. Kim and S. H. Tae, A Study on the Development of an Evaluation System of CO_2 Emission in the Production of Concrete, Journal of the Korea Concrete Institute, 22(6), 787-796 (2010).
2. J. M. Kim, Status and Prospect of Carbon Dioxide Storage Technologies, KIC News, 12(2), 31(2009).
3. M. H. Lee, S. H. Lee, Y. S. Park and J. M. Park, Properties of Retard Type Stabilizing Agent for Reuse of Sludge Water of Ready Mixed Concrete, Journal of the Korea Concrete Institute, 17(1), 105-112 (2005).
4. J. W. Hwang, Y. Lee and D. H. Lee, Morphological Change of Precipitated Calcium Carbonate by Reaction Rate in Bubble Column Reactor, Korean Chem. Eng. Res., 47(6), 727-733 (2009).
5. M. J. Park, J. W. Ahn and h. Kim, Study on the Dispersion Stability of Precipitated Calcium Carbonate Suspensions, Journal of the Korean Ceramic Society, 38(4), 343-350 (2001).
6. S. G. Lyu, G. S. Sur and S. H. Kang, A Study of Crystal Shape of the Precipitated Calcium Carbonate Formedin the Emulsion State, HWAHAK KONGHAK, 35(2), 186-191 (1997).
7. A. Tsutsumi, J. Y. Nieh, L. S. Fan, Role of the Bubble Wake in Fine Particle Production of Calcium Carbonate in

Bubble Column Systems, Ind. Eng. Chem. Res., 30, 2328-2333 (1991).
8. H. S. Ahn, J. S. Kim and H. S. Lee, A Study on the Fixed amount of CO_2 and the Estimation of Production of $CaCO_3$ on waste Concrete Powder by Wet Carbonation, Journal of Architectural Institute of Korea, 27(7), 133-140 (2011).
9. S. W. Park, J. H. Min, M. G. Lee, H. Y. Jo and J. W. Park, Characteristic of CO_2 fixation by Chemical conversion to carbonate salts, Chemical Engineering Journal, 231, 287-293 (2013).
10. J. H. Robert, An Investigation of some Sterically Hindered Amine as Potential Carbon Dioxide Scrubbing Compounds, Ind. Eng. Chem. Res., 36(5), 1779-1790 (1997).
11. Y. E. Kim, J. A. Lim, S. K. Jeong, Y. I. Yoon, S. T. Bae and S. C. Nam, Comparison of Carbon Dioxide Absorption in Aqueous MEA, DEA, TEA, and AMP Solution, Bull. Korean Chem., 34(3), 783-787 (2013).
12. S. W. Park, M. G. Lee and J. W. Park, CO_2 (carbon dioxide) fixation by applying new chemical absorption-precipitation methods, Energy, 59, 737-742 (2013).