

Carbonation of coal fly ash for construction materials

Junyoung Park, Yootaek Kim[†] and Hyunjung Kim

Department of the Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 443-760, Korea

(Received April 13, 2012)

(Revised May 17, 2012)

(Accepted May 29, 2012)

Abstract Carbon dioxide (CO₂) could be stored in the form of Ca and Mg compounds including alkaline earth metal by carbonation. The possibility of CO₂ storage was tested by using desulfurized ash from fluidized bed type boiler as raw material. Autoclave was used for maintaining the reaction pressure and temperature for the carbonation. The analysis of weight change rate, XRD, and TG/DTA proved that more than 15 % of carbonation rate was obtained under 10 kgf/cm² and 120°C-10 min.

Key words Carbonation, Calcium hydroxide, Fly ash, Non-magnetic fly ash, Autoclave

탄산화 전자재 제조를 위한 석탄 비산회의 탄산화

박준영, 김유탉[†], 김현정

경기대학교 신소재공학부, 수원, 443-760

(2012년 4월 13일 접수)

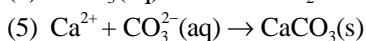
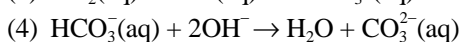
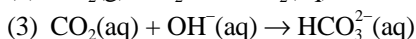
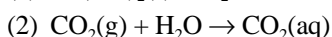
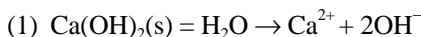
(2012년 5월 17일 심사완료)

(2012년 5월 29일 게재확정)

요약 이산화탄소(CO₂)를 폐기물에 안정하게 고정화시키기 위하여 탄산화 가능한 알칼리 토금속인 Ca와 Mg 성분을 다량 포함한 석탄재에 CO₂를 저장하여 전자재의 제조 가능성을 연구하였다. 초기 실험으로는 Ca 산화물과 수화물을 사용하였으며, CO₂ 저장 반응기로는 Autoclave를 사용하여 일정한 압력과 온도에서 조성을 변화시켜 탄산화를 시행하였다. 탄산화 된 시편의 무게변화율, X-선 회절분석 및 시차열분석을 통하여 관찰한 결과 Ca²⁺의 이온용출 반응에 의해 탄산화가 진행되었음을 확인할 수 있었다. 10 kgf/cm²의 압력과 120°C에서 10분간 온도를 유지한 분위기에서 폐기물자원 원료에 15 % 이상의 탄산화율을 얻는 것이 가능할 것으로 판단되었다.

1. 서 론

이산화탄소(CO₂)를 저장할 수 있는 탄산화 가능한 물질은 알칼리 또는 알칼리 토금속이며, 알칼리 탄산염 물질은 너무 쉽게 물에 용해되어 안정한 물질을 형성하기 위해서는 알칼리 토금속이 탄산화에 더 적합하다[1, 2].



탄산화 반응은 CO₂(g), H₂O(l), Ca(OH)₂(s) 등의 기체, 액체 및 고체 등 3상을 포함하는 불균일 반응이다. 위 식의 반응들 중에서 (3), (4), (5)는 반응속도가 빠르기 때문에 전 반응의 속도 결정 단계는 (1)의 Ca(OH)₂(s)의 용해 반응이거나 (2)의 탄산가스의 물에 용해되는 반응이다. 천연광물이나 순환자원의 경우도 마찬가지로 (1)에서부터 (5)의 반응과정을 거치면서 탄산화 반응이 일어날 것으로 예상된다. 이때 탄산화 반응의 율속 단계는 소석회와 마찬가지로 알칼리 물질이 함유된 천연광물 및 순환자원이 물에 용해되는 속도와 탄산가스의 용해도 및 탄산이온의 종류에 좌우된다. 순환자원 중 하나인 화력 발전소에서 석탄을 연소시켜 발생하는 석탄재(Coal Ash)에는 알칼리 토금속인 Ca와 Mg 성분이 각각 CaO와 MgO 상태로 다량 함유되어 있으며[3], 포집 방법에 따라 비산회(Fly Ash)와 저회(Bottom Ash)로 구분되며,

[†]Corresponding author
Tel: +82-10-7277-4537
Fax: +82-31-244-6300
E-mail: ytkim@kgu.ac.kr

저회보다는 비산회에 더 많은 CaO 및 MgO가 다량 포함되어 있다[4, 5]. 유동층 보일러에서 발생된 비산회는 재활용 가능성이 높은 CaO 성분을 다량 함유한 산업부산물로서 가격이 저렴하여 경제성이 좋고, 만약 성공적으로 탄산화 되어 건자재로 재활용될 경우 콘크리트 경화체 조직의 치밀성, 시공성 개선, 장기강도 향상 등 많은 장점을 가지고 있다. 콘크리트의 성능개선 및 자연환경 보전과 자원의 유효이용이라는 관점에서 비산재를 콘크리트 및 콘크리트 이차제품(건자재)에 다량으로 활용하는 방안이 요구되고 있다[6]. 본 연구에서는 폐기물의 안정적인 재활용 방안을 위하여 탄산화 적용 건자재의 조성 및 물성 확보를 위한 출발 물질로 산업 순환자원인 화력발전소의 유동층 보일러에서 발생된 석탄회를 선정하였다. 특히 CaO 및 MgO 성분이 다량 포함되어 있는 비산회의 탄산화를 위해 기초 실험으로 CaO 시료로 실험을 진행하여 폐기물 원료에 탄산화 가능성을 검토하였다.

2. 실험방법

기초 실험으로 CaO 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 시료는 각각 순도 97%와 순도 95%의 시약급 원료를 사용하였다. 조성은 CaO와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ 의 4가지 조성으로 선택하였고, H_2O 를 첨가한 원료의 고액비는 5 g : 7.21 g인 슬러리 상태로 실험을 하였다. 네 가지 조성

은 10 kgf/cm²의 압력과 120°C의 온도에서 10분간 유지하는 분위기로 실험되었고 반응기 용량이 1 Gal(약 3800 ml)의 Autoclave 장비에서 하루 정도 양생하여 무게변화를 측정하였다. 실험에 사용한 Autoclave는 O-Ring Type의 sealing이며 도식도는 Fig. 1과 같고 반응기 내부에 열전대와 압력센서를 포함하여 실시간으로 압력과 온도의 변화를 확인할 수 있다.

기초실험을 바탕으로 순환자원 중 하나인 국내 화력발전소에서 석탄을 연소시켜 발생하는 석탄재를 사용하였다. 사용된 석탄재를 포집방법에 따라 비산회와 저회로 분류하고 75 μm 이하로 체가름 한 Ca 성분을 다량 함유하고 있는 비산회를 원료로 선정하였다. 조성으로는 비산회(Fly Ash)와 비자력 비산회(Non-Magnetic Fly Ash)의 2가지 조성으로 선택하였고 기초실험과 동일하게 고액비 5 g : 7.21 g인 슬러리 상태로 실험을 하였다. 여기서 비자력 비산회는 2000 Gauss 자석으로 비산회를 분리하여 자석에 붙지 않은 석탄회를 말한다. 자력선별은 습식공정으로써 물과 비산회를 10 : 3의 비율로 현탁액을 제조하여 2000 Gauss의 자석봉으로 선별하였다. 자력선별은 비산회 내 자성물질을 선별하여 제거함으로 NMFA의 CaO 성분함량을 기존 FA보다 상대적으로 많은 양을 포함시킬 수 있는 효과가 있다. 원료의 화학조성은 먼저 강열감량 실험을 한 후 XRF로 측정하였으며 그 값을 Table 1에 나타내었다.

비산회, 비자력 비산회는 기초실험과 동일하게 10 kgf/

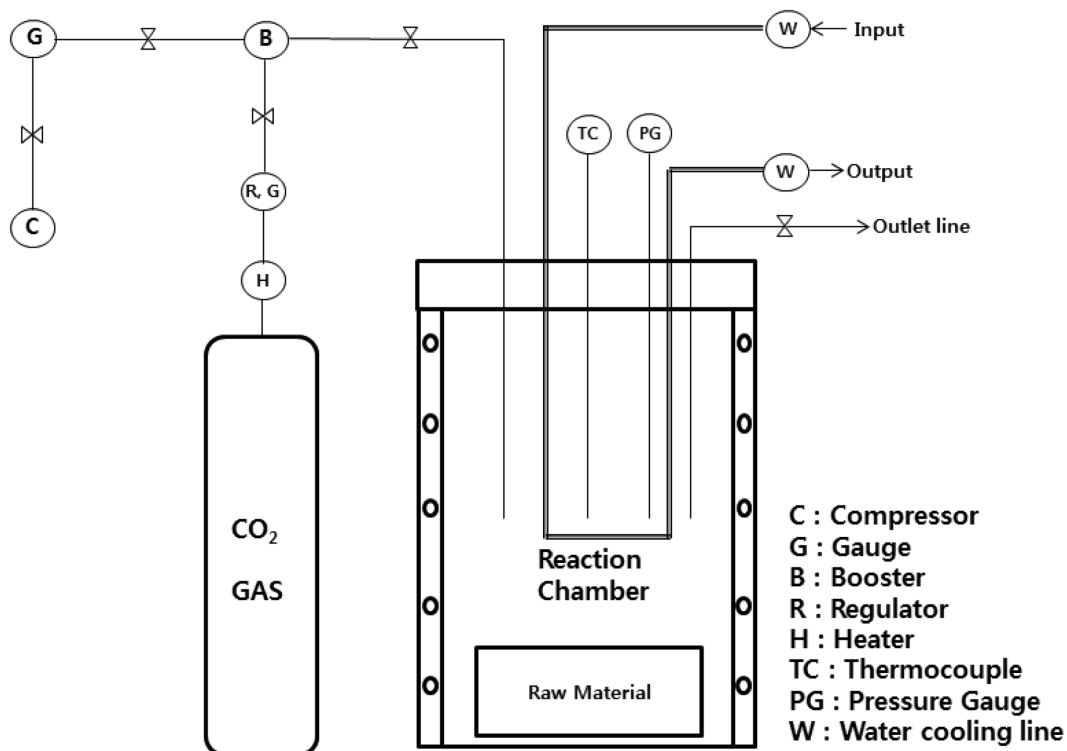


Fig. 1. Schematic diagram of autoclave.

Table 1
The elemental compositions, expressed in oxide forms of the fly ash and bottom ash (wt%)

	FA*	NMFA**	BA***
SiO ₂	21.94	23.34	52.30
Al ₂ O ₃	8.46	8.77	19.11
Fe ₂ O ₃	6.05	6.10	7.75
CaO	45.40	50.29	4.72
MgO	6.06	6.39	1.94
Na ₂ O	0.06	0.08	0.38
K ₂ O	0.48	0.48	1.26
TiO ₂	0.50	0.53	0.96
ZrO ₂	0	0	0
P ₂ O ₃	0.08	0.08	0.07
Cr ₂ O ₃	0	0	0
MnO	0	0	0.07
SO ₃	4.26	2.23	0
C	0	0	7.11
Ig.loss	6.65	20.49	4.26

FA*: Fly Ash, NMFA*: Non-Magnetic Fly Ash, BA*: Bottom Ash

cm²의 압력과 120°C의 온도에서 10분간 유지하는 분위기로 실험되었으며 마찬가지로 Autoclave 장비에서 하루 정도 양생하여 무게변화를 측정하였다.

또한 CaCO₃의 상변화를 알아보기 위한 X선 회절분석(XRD)과 포집율을 확인하기 위하여 TG/DTA 분석을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Ca 화합물 조성 및 물의 존재 여부에 따른 탄산화

Autoclave 장비를 사용하여 CO₂를 시료에 고정시키는 가장 높은 효율의 조성조건을 찾아내기 위하여 조성 변화에 따른 이산화탄소 저장 효율을 실험하여 측정하였다. 조성으로는 CaO, Ca(OH)₂, CaO + H₂O, Ca(OH)₂ + H₂O를 사용하였으며, 2가지 조성 및 물의 존재 여부에 따른 무게변화를 알아보려고 하였다. 사용한 조성 및 압력, 온도하에서의 무게변화율은 Table 2에 나타내었다.

일정한 반응조건(10 kgf/cm², 120°C-10 min)에서의 H₂O

Table 2
Weight change of various compositions with Ca after carbonation under the condition of 10 kgf/cm² and 120°C-10 min

Composition	Before the experiment	After the experiment	Weight change
CaO	5 g	5 g	.
Ca(OH) ₂	5 g	5 g	.
CaO + H ₂ O	5 g	7.41 g	48.2 %
Ca(OH) ₂ + H ₂ O	5 g	6.30 g	26 %

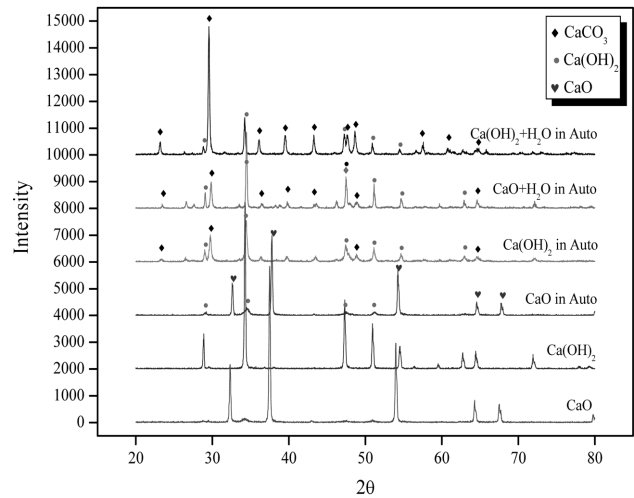


Fig. 2. XRD analysis of carbonation specimens with various compositions. "in Auto" means specimens after carbonation in the autoclave.

를 첨가하지 않은 CaO 및 Ca(OH)₂ 조성에서 무게변화는 나타나지 않았고, 같은 반응조건에서 물을 첨가한 CaO + H₂O와 Ca(OH)₂ + H₂O 조성의 무게변화는 각각 48.2 %, 26 %를 나타내었다. 물을 첨가한 두 조성 모두 Ca²⁺ 이온의 용출에 의해 이산화탄소가 저장되었다고 판단되며, CaO + H₂O의 경우에는 이산화탄소 포집과 CaO와 H₂O의 수화반응이 동시에 일어났기 때문에 Ca(OH)₂ + H₂O의 조성보다 더 많은 무게변화가 발생한 것이라고 생각된다. Fig. 2는 조성 조건 변화에 따른 XRD 그래프로, 4가지 조성을 Autoclave에서 탄산화 시킨 후 반응전의 CaO와 Ca(OH)₂ 원료를 비교한 결과, 물이 존재하는 경우에 확실히 CaCO₃상이 형성되었다는 것을 알 수 있었다. CaO + H₂O의 조성과 Ca(OH)₂ + H₂O 조성을 비교해 보면, Fig. 2에서 보듯이 CaO 주 피크의 상대적 강도 값을 비교해 볼 때, Ca(OH)₂ + H₂O 조성에서 훨씬 많은 CaCO₃상이 생성된 것을 확인할 수 있다. 따라서 석탄회의 CaO 유효성분을 이용하여 이산화탄소를 고정하기 위해서는 석탄회에 존재하는 CaO상을 모두 수화시켜 Ca(OH)₂로 전환시킨 후 물을 첨가하여 탄산화시키는 작업이 필요하다는 사실을 알 수 있었다.

Autoclave에서 물 첨가 없이 탄산화 시킨 CaO와 Ca(OH)₂의 피크를 살펴보면 CaCO₃ XRD 주 피크의 강도 값은 조금 낮아지고 약간의 각도 Shift가 발생했으나, CaCO₃ 피크의 상변화는 없는 것으로 확인되었다. CaO를 탄산화 한 시편에서는 XRD 피크에서 보듯이 아직 많은 양의 CaO가 CaCO₃로 전환되지 않고 남아있는 것을 알 수 있다. Ca(OH)₂ + H₂O의 그래프에서는 Ca(OH)₂의 주 피크가 줄어들고 CaCO₃의 주 피크가 상대적으로 커지는 것으로 보아 탄산화 반응이 진행된 것으로 판단된다. 또한 CaO + H₂O의 조성에서는 마찬가지로 CaCO₃

피크가 나타났지만 동시에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 피크가 생성됨으로 탄산화가 일어나는 동시에 수화반응 또한 일어난 것으로 판단된다. Fig. 2에서 살펴볼 수 있듯이 CaCO_3 주 피크를 비교해 보면 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ 의 경우가 $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ 경우보다 훨씬 큰 것을 알 수 있다.

3.2. 비산화 조성에 따른 탄산화

앞 절의 Ca 화합물 조성 및 물의 존재 여부에 따른 기초실험 결과를 바탕으로 비산화를 이용한 탄산화 실험을 시행하였다. 원료로는 Table 1에 나타나 있듯이 비산화(FA)에 탄산화 반응에 관여하는 CaO 함량이 높기 때문에 비산화를 주원료로 실험하였다. 또한 CaO의 정량적 함량을 변화시키기 위하여, 자력선별을 통하여 Non-Magnetic Fly Ash(NMFA)를 준비하였다. Table 1의 성분을 살펴보면 CaO 함량이 FA에는 45 % 정도를 함유하고 있으며 자력선별된 NMFA에는 50 % 정도로 상대적으로 보다 많은 CaO 성분을 함유하고 있다.

실험에 적용한 조성 및 압력, 온도 등의 실험조건은 Table 3에 나타내었다. 앞 절의 실험에서 수화물 상태의 원료로 H_2O 와 혼합하여 슬러리 상태로 실험한 물성이 높은 탄산화율을 얻기 적합하다고 판단하여 FA 및 NMFA 원료를 수화시킨 후 동일한 고액비로 슬러리를 제작하여 탄산화 실험을 진행하여 물성을 측정하였다. Table 3에서 FA와 NMFA의 무게변화율은 각각 18.5 %와 13 %의 변화율을 나타내었으며, 앞 절의 기초실험과 동일하게 Ca^{2+} 이온 용출을 통해 탄산화가 이루어져 무게변화가 발생한 것으로 사료된다. 여기서 NMFA 무게변화율이 CaO 성분량이 많음에도 FA에 비해 낮은 변화율을 나타내고 있는 것은 습식 자력선별 시 H_2O 와의 혼합으로 이온용출이 발생하여 대기 중 CO_2 와의 반응으로 탄산화가 발생하여 탄산화 실험 시 낮은 무게변화율을 나타낸 것으로 사료된다.

CaCO_3 의 상변화를 확인하기 위해 X-선 회절분석을 통한 CaCO_3 의 상변화 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 탄산화 시키기 전 원료인 FA와 NMFA의 경우 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 수화물 상이 주 peak로 나타났으며 Carbonated FA와 Carbonated NMFA 시험체의 경우 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 주 peak가 줄어들고 CaCO_3 의 주 peak가 상대적으로 커지는 것

Table 3
Weight change according to the fly ash composition

Composition	Before the experiment	After the experiment	Weight change
FA*	5 g	5.9253 g	18.5 %
NMFA**	5 g	5.6526 g	13.0 %

condition: 10 kgf/cm², 120°C-10 min

FA*: Fly Ash, NMFA*: Non-Magnetic Fly Ash

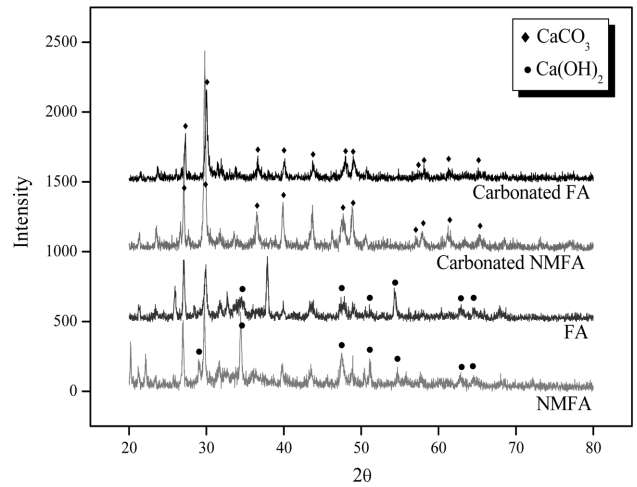


Fig. 3. XRD analysis of fly ash specimens with various compositions.

으로 보아 탄산화 반응이 진행된 것으로 판단된다.

CO_2 의 탄산화 효율을 확인하기 위해 각 원료의 TG/DTA 분석을 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)는 탄산화 반응시킨 FA의 TG/DTA 측정 결과이다. CO_2 의

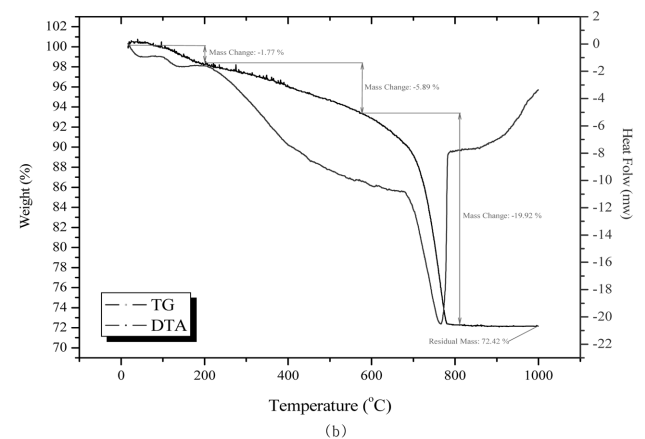
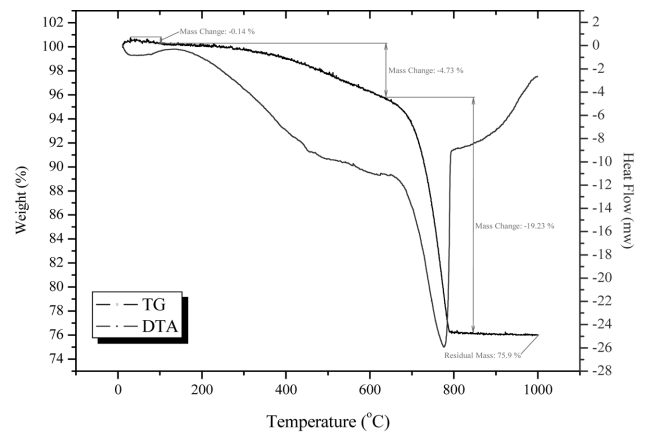


Fig. 4. TG/DTA analysis of FA and NMFA after the carbonation. (a) Fly Ash (FA) and (b) Non-magnetic fly ash (NMFA).

증발구간인 약 800°C 부근에서 흡열반응이 발생하여 무게감소가 있는 것으로 보아 탄산화 시킨 FA 시험체의 경우 약 19.23 % 정도의 CO₂와 반응으로 탄산화 반응이 진행된 것으로 판단된다. 여기서 약 600°C 정도 부근에서 4.73 %의 무게감소구간이 발생하였는데 이는 결정수의 증발로써 탄산화 반응이 이루어지지 않은 Ca(OH)₂의 결정수 증발 구간으로 시험체가 완벽히 탄산화되지 못한 것으로 판단된다. 탄산화 반응시킨 NMFA의 TG/DTA 측정 그래프 관찰결과 FA 시험체와 마찬가지로 800°C 부근에서 흡열반응이 발생한 것으로 보아 약 19.92 %의 탄산화 반응이 진행된 것으로 판단되며 600°C 부근에서 5.89 %의 Ca(OH)₂의 결정수 증발이 발생한 것으로 판단된다. NMFA의 경우에도 FA와 같이 시험체가 완벽히 탄산화 되지는 못한 것으로 사료된다.

두 그래프에서 4~5 % 정도의 결정수 증발 구간이 확인되므로 시험체 전부 CaCO₃상으로의 전환이 되진 않았지만 15 % 이상의 탄산화율을 나타내는 것으로 사료된다.

4. 결 론

Ca를 다량 포함한 석탄재의 효율적인 탄산화를 검토하기 위한 방법으로 CaO와 Ca(OH)₂의 조성 조건을 변화시켰고, H₂O 첨가에 의한 탄산화 특성변화를 관찰하기 위하여 시편의 무게변화율과 XRD 및 TG/DTA를 측정해 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) H₂O를 첨가하지 않은 조성에서 탄산화율은 나타나지 않았음을 보였으며 반대로 H₂O를 첨가한 조성에서는 20 % 이상의 탄산화율을 나타내고 있다. 이는 CO₂를 효율적으로 저장하기 위해서는 H₂O를 첨가한 슬러리 상태로 시편을 제조하는 것이 높은 탄산화율을 나타내는 것으로 사료된다.

2) CaO 상태에 H₂O를 첨가하여 탄산화를 진행했을 때 CaCO₃와 Ca(OH)₂의 수화물 상이 동시에 나타난 것을 측정결과로부터 확인할 수 있다. 이에 따라 더 높은 탄산화율을 얻기 위해서는 시편을 수화시킨 후 탄산화를 진행시켜야 한다는 결과를 실험으로부터 얻을 수 있다.

3) Ca 화합물 조성 및 물의 존재 여부에 따른 탄산화 조건을 바탕으로 미리 수화물상태로 전환 후 H₂O를 첨가하므로 이온용출을 발생시켜 Fly Ash를 탄산화하였을 때, 15 % 이상의 탄산화율을 나타냈다.

4) 비산화와 비자력 비산화를 탄산화 시켰을 경우, XRD 분석에서 비자력 비산화가 상대적으로 높은 CaCO₃의 주피크 값을 보이고 있으나, 예상과는 달리 TG/DTA에서 비산화의 탄산화율은 19.23 %, 비자력 비산화의 탄

산화율은 19.92 %로 거의 같은 탄산화율을 보이고 있다. Table 1에서 보듯이 비자력 비산화가 CaO 성분을 좀 더 (약 5 wt%) 포함하여 약간의 높은 탄산화율을 나타낼 것으로 예상되지만, 탄산화 될 수 있는 유효 CaO 성분은 거의 비슷하여 이러한 결과가 도출된 것으로 판단된다. 이에 대해서는 좀 더 심도 있는 후속 연구가 진행될 예정이다.

감사의 글

이 논문은 한국연구재단에서 지원하는 2011년도 일반 연구자 지원 사업 중 기본연구 20110026616에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] J.S. Lee, L.H. Xu and H.T. Kim, "A carbon dioxide sequestration assessment of the serpentine", J. Kor. Energy & Climate Change Soc. (2007) 55.
- [2] W.K. Choi, S.H. Moon, T.H. Cho and J.K. Lee, "Heat treatment and characterization of serpentine for CO₂ sequestration by mineral carbonation", Trans. Kor Hydrogen and New Energy Soc. 16[1] (2005) 74.
- [3] N.H. Jang, J.S. Lee, L.H. Xu and H.T. Kim, "Research on using mineral supercritical carbon dioxide sequestration", J. Kor. Energy & Climate Change Soc. (2007) 108.
- [4] Y.J. Choi and Y.T. Kim, "Effect of EAF dust on the formation of ultra lightweight aggregates by using bottom ash and dredged soil from coal power plant", J. Kor. Crystal Growth 21[3] (2011) 129.
- [5] K.N. Kim, H.S. Jung and H. Park, "Preparation of shotcrete coarse aggregate with low grade clay and coal ash", J. Kor. Crystal Growth 20[3] (2010) 147.
- [6] W.S. Kim, T.K. Kang, M.S. Paik, S.S. Kim and S.J. Jung, "The experimental study on carbonation properties of high volume fly-ash concrete", J. Kor. Architectural. 23[1] (2003) 207.
- [7] E. Bryant, "Climate process and change", Cambridge, UK (1997) 209.
- [8] S.C. Chae, Y.N. Jang and K.W. Ryu, "Mineral carbonation as a sequestration method of CO₂", J. Kor. Geological Soc. 45[5] (2009) 527.
- [9] P. Freund and W.G. Ormerod, "Progress toward storage of carbon dioxide", Energy Convers. Manage 38 (1997) 199.
- [10] W.J.J. Huijgen, R.N.J. Comans and G.J. Witkamp, "Mineral CO₂ sequestration by steel slag carbonation", Environ. Science and Technology 29 (2005) 9676.
- [11] K.N. Kim, D.M. Woo and H. Park, "The sintering characteristics of fly ash-clay system with mine tailing", J. Kor. Crystal Growth 21[6] (2011) 259.