



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

CKD의 간접탄산화에 의한 이산화탄소
저장기술 연구

Storage of Carbon Dioxide through Indirect Carbonation
of CKD

指導教授 金明珍



2013年 2月

韓國海洋大學校 大學院

土木環境工學科

朴世暎

본 논문을 朴世暎의 공학석사 학위논문으로 인준함.

위원장 金 仁 洙 (인)

위 원 張 在 秀 (인)

위 원 金 明 珍 (인)



2013년 1월

한국해양대학교 대학원

목 차

목 차	i
List of Figures	iv
List of Tables	v
Abstract	vi
1. 서론	1
2. 이론적 고찰	3
2.1 이산화탄소 배출 현황	3
2.1.1 국내·외 배출현황.....	3
2.1.2 부문별 배출현황.....	4
2.2 이산화탄소 포집 및 저장(CCS) 기술.....	4
2.3 광물탄산화(Mineral Carbonation) 기술.....	5
2.3.1 광물탄산화(Mineral Carbonation) 개요.....	6
2.3.1.1 직접 탄산화 방법.....	6
2.3.1.2 간접 탄산화 방법.....	7
2.3.2 광물탄산화(Mineral Carbonation) 연구동향.....	9
2.3.2.1 국외	9
2.3.2.1.1 미국.....	9
2.3.2.1.2 유럽	10
2.3.2.1.3 일본	10
2.3.2.1.4 호주	11
2.3.2.2 국내	11
3. 실험재료 및 방법	13
3.1 실험재료	13
3.1.1 원료물질(CKD) 확보	13

3.2 실험 방법	13
3.2.1 Ca 용출실험	13
3.2.1.1 최적용제 결정	13
3.2.1.2 반응시간 결정	14
3.2.1.3 교반속도 결정	14
3.2.1.4 반응온도 결정	14
3.2.1.5 고액비 결정	14
3.2.1.6 용제농도 결정	14
3.2.2 탄산화반응	15
3.2.2.1 반응조 제작	15
3.2.2.2 탄산화반응	18
3.2.3 탄산염 회수	19
4. 결과 및 고찰	20
4.1 원료물질(CKD) 분석	20
4.2 Ca 용출실험	21
4.2.1 최적용제 결정	21
4.2.2 반응시간 결정	23
4.2.3 교반속도 결정	24
4.2.4 반응온도 결정	25
4.2.5 고액비 결정	27
4.2.6 용제농도 결정	29
4.3 탄산화반응	32
4.3.1 Hydrochloric acid 용제	32
4.3.2 Acetic acid 용제	32
4.3.3 Ammonium chloride 용제	33
4.3.4 Ammonium acetate 용제	34
4.4 탄산염 회수	35

5. 결론41

6. 참고문헌42

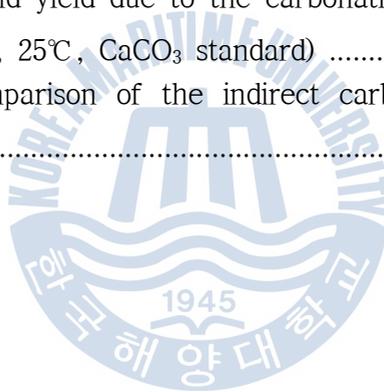


List of Figures

Fig. 1.	The whole world top 10 in CO ₂ emissions	3
Fig. 2.	Mineral carbonation concept ; direct vs indirect carbonation	5
Fig. 3.	Carbonation reactor schematic	16
Fig. 4.	Reactor components	17
Fig. 5.	Reactor for indirect carbonation	18
Fig. 6.	CKD laser diffraction particle size analysis	21
Fig. 7.	Dissolution of CKD in an aqueous solution of various solvent	22
Fig. 8.	Kinetic of Ca elution efficiency	24
Fig. 9.	Stirring speed of Ca elution efficiency	25
Fig. 10.	Temperature of Ca elution efficiency	26
Fig. 11.	Solid to liquid ration of Ca elution amoun	28
Fig. 12.	Solution concentration of Ca elution efficiency	30
Fig. 13.	Kinetic of pressure drop (hydrochloric acid)	32
Fig. 14.	Kinetic of pressure drop (acetic acid)	33
Fig. 15.	Kinetic of pressure drop (ammonium chlorde)	34
Fig. 16.	Kinetic of pressure drop (ammonium acetate)	34
Fig. 17.	XRD analysis results generated by the carbonation reaction.....	35
Fig. 18.	Effect of carbonation temperature upon precipitate yield at 5bar	38
Fig. 19.	Temperature of CO ₂ capture amount	39

List of Tables

Table. 1. XRF analysis of chemical composition of CKD	20
Table. 2. Ca elution experiments before and after pH	23
Table. 3. Ca elution experiments before and after pH by temperature	27
Table. 4. Ca elution experiments before and after pH by solid to liquid ratio	29
Table. 5. Ca elution experiments before and after pH by solution concentration	31
Table. 6. Precipitation and yield due to the carbonation reaction (1.74M solution, 25°C, CaCO ₃ standard)	37
Table. 7. Reference comparison of the indirect carbonation of industrial by products	39



Storage of Carbon Dioxide through Indirect Carbonation of CKD

Park, Seyoung

Department of Civil and Environmental Engineering
Graduate School of Korea Maritime University

Abstract

In this study, we have developed an efficient indirect carbonation technique which stores carbon dioxide by making it react with cement kiln dust (CKD) involving Ca. Since it contains considerable amount of CaO (43%) and its particles are very fine ($23.08\ \mu\text{m}$), CKD is a very suitable industrial waste for mineral carbonation. Through Ca extraction experiment, at first, we have determined the optimal conditions for the type and concentration of Ca extractant, the extraction time, and the mixing ratio of CKD and extractant. Results show that the most efficient extractant includes hydrochloric acid, acetic acid, ammonium chloride, and ammonium acetate. The best extraction performance occurs at 1.74M (10%) of extractant concentration and at 30 min of extraction time. As well, the most economical mixing ratio of CKD and extractant is 1:10 (g/mL). However, the temperature and stirring speed hardly affect the efficiency of Ca extraction. To summarize, over 87% of Ca could be extracted from CKD under the optimal conditions. In the subsequent experiment of carbonation between Ca extract and carbon dioxide, it is found

that high efficiency of carbonation is obtained up to 89.2%. As well, high purity of CaCO_3 is produced by ammonium chloride and ammonium acetate, whereas no solid is formed by hydrochloric acid and acetic acid. We conclude that up to 318 kg of carbon dioxide could be stored by 1 ton of CKD through the carbonation at 25°C after extracting Ca by ammonium acetate. It is expected that this study would be helpful to resolve global warming issues and make many contributions to reuse of CaCO_3 , cost reduction of CKD disposal, and environment-friendly treatment of CKD.

KEY WORDS: Mineral carbonation, Indirect carbonation, CCS, CKD, Calcium carbonate



제1장. 서론

산업의 발달에 따른 과다한 온실가스의 배출은 자연계가 허용할 수 있는 범위를 초과하여 온난화의 주범으로 지목되고 있다. 온실가스의 종류로는 이산화탄소(CO₂), 메탄(CH₄), 아산화질소(N₂O), 프레온(CFCs), 오존(O₃)등이 있으며 이중 약 80%를 차지하고 있는 이산화탄소가 대표적인 온실가스이다. 배출되는 이산화탄소의 양은 지속적으로 증가 추세를 보이고 있으며 현재와 같은 비율로 증가하게 되면 2100년까지는 지구 전체의 평균기온이 약 0.8~3.5 상승하게 되고 기후변화, 생태계의 교란, 해수면의 상승, 토양침식 증가 등의 결과가 예측된다(조용진, 2008).

2005년 교토의정서가 공식적으로 발효되면서 이산화탄소 방출에 대한 규제가 강화되었고 미국, 일본, EU등 38개국이 이산화탄소 전체 배출량을 1990년을 기준으로 하여 2012년까지 평균 5%의 온실가스를 감축해야한다. 우리나라도 2013년부터 의무감축대상국에 해당되어 지구온난화 문제에 적극적으로 대처하고 온실가스 배출규제 관련 산업 및 정책개발이 요구된다. 이를 대비하기 위하여 현재 전세계적으로 이산화탄소 포집 및 저장(Carbon Capture & Storage, CCS)에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다.

이산화탄소를 저장하는 다양한 기술 가운데 광물탄산화(Mineral Carbonation) 기술은 알칼리 및 알칼리 토금속 성분을 함유한 천연광물 또는 산업부산물과 이산화탄소의 반응에 의해 불용성 탄산염이 형성되는 과정으로 이산화탄소를 안정적이고 효율적으로 저장하는 방법으로 평가받고 있다. 광물탄산화의 원료 물질은 크게 천연광물과 산업부산물로 나눌 수 있는데, 우리나라는 천연광물 부존량이 적기 때문에 이를 이용한 광물탄산화는 어려운 형편이다. 반면에 폐콘크리트/시멘트, 제철공정에서 발생하는 철강 슬래그, 연소 부산물인 재(ash) 등과 같은 산업부산물은 매년 지속적으로 발생하기 때문에 안정적으로 공급될 수 있다. 산업부산물을 이용한 광물탄산화는 국내에서 실현가능한 이산화탄소 저장 기술이 될 수 있으며, 부가적으로 친환경적으로 산업부산물을 처리하는 성과도 거둘 수 있다.

시멘트산업에서 부산물로 발생하는 Cement Kiln Dust(CKD)는 시멘트 제조과정에서 석회석 원료분쇄 공정의 비산 분진과 분쇄 원료가 킬른에 투입되기 전 예열기 상부에서 약 550℃ 정도의 비교적 낮은 온도로 가열하여 발생된 가스를 집진기에 의하여 포집한 미세한 입자이다. 발생량의 정확한 통계치는 제시되고 있지 않지만, 대략적으로 시멘트 생산량의 7-15% 정도 2009년 국내 시멘트 생산량인 5천만 톤을 기준으로 CKD의 발생량은 대략 5백만 톤으로 추정할 수 있다. 과거에는 CKD가 대기중으로 방출되는 환경오염의 주범이었으나, 현재는 집진기가 설치되어 대부분 포집되고 킬른에 재투입하여 사용하고 있다. 그러나 재투입되는 CKD는 미세입자로서 예열기 등 시멘트의 생산공정을 반복 순환함으로써 시멘트의 생산효율을 감소시킬 뿐만 아니라 킬른 및 예열기 내부에 코팅막을 형성하여 제조설비의 효율성을 저하시키는 원인으로 작용하기 때문에 CKD를 생산라인에서 배출하여 효율적으로 재활용하는 방안이 필요하다(한천구의, 2010).

본 연구에서는 이산화탄소와 시멘트산업에서 부산물로 발생하는 CKD를 광물탄산화 재료로 사용하여 용제를 통해 Ca를 용출시키고, Ca 용출액에 이산화탄소를 반응시켜 안정한 상태의 CaCO_3 으로 이산화탄소를 저장하는 간접탄산화 방법으로 연구를 수행하였으며, 반응을 통해 광물탄산화 효율을 높일 수 있는 최적조건을 도출하였다. Ca 용출과정에서 다양한 용제를 사용하고 반응시간, 교반속도, 반응온도, 고액비, 용제농도 등이 Ca 용출효율에 미치는 영향을 알아보았다. 그리고 용출액에 반응온도를 달리하여 이산화탄소와의 탄산화반응을 수행하였으며, 반응이 끝난 후 생성되는 CaCO_3 를 회수하여 탄산화율과 이산화탄소 저장량을 도출하였으며 재활용의 가능성도 알아보았다.

제2장. 이론적 고찰

2.1 이산화탄소 배출현황

2.1.1 국내·외 이산화탄소 배출현황

국내·외에서 한해에 약 190억 ton의 이산화탄소를 배출하고 있다. 세계 10대 이산화탄소 배출국과 배출량(Fig. 1)을 보면 2009년 기준으로 중국이 1위로 전세계 배출량 중 36%에 해당하는 68억 ton/yr을 방출하며, 그 뒤로 미국(25억 ton/yr), 인도(16억 ton/yr), 러시아(15억 ton/yr), 일본(11억 ton/yr) 순으로 배출하고 있다. 한국은 세계에서 9번째로 많은 이산화탄소를 배출하는 것으로 나타났다. 특히 1990~2007년 동안 탄소배출 증가율이 113%로 OECD 국가 가운데 최고 수준이었으며, 연간 1인당 이산화탄소 배출량도 9위로 높았다.

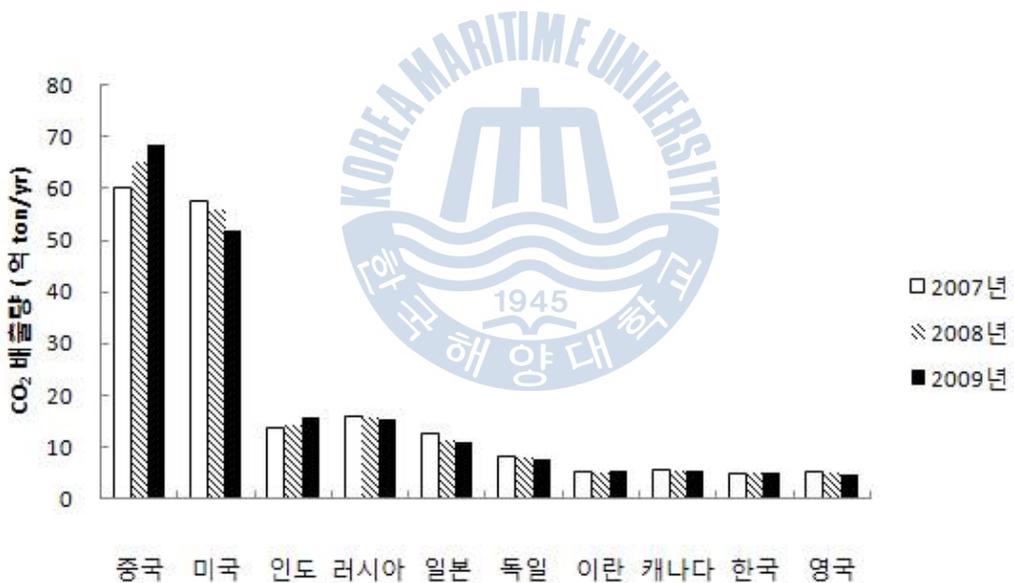


Fig. 1. The whole world top 10 in CO₂ emissions

2.1.2 부문별 배출현황

현재 국내 이산화탄소 배출량은 2007년 기준으로 연간 6억 2천만톤이며, 발전설비 증설에 따른 화석연료 발전량 증가, 철강 석유화학산업 호조에 따른 에너지다소비업종의 에너지소비증가로 인하여 에너지부분(84.7%)에서 제일 많은 이산화탄소가 발생하고 산업공정(9.8%), 농업·축산(3.0%), 폐기물(2.5%) 순서로 다양한 부문에서 배출되고 있다. 향후 고유가 지속에 따른 화석연료 사용 둔화 및 저탄소 연료전환 확대정책 등으로 온실가스 배출량 연평균 증가율은 점차 감소될 것으로 기대되지만, 온실가스 총 배출량은 지속적으로 증가할 것으로 보인다.

2.2 이산화탄소 포집 및 저장(CCS) 기술

이산화탄소 저장기술로는 해양 저장 기술(ocean storage technology), 광물탄산화 기술(mineral carbonation technology), 지중 저장 기술(geologic storage technology)등이 있으며, 각 기술의 핵심내용과 장단점은 다음과 같다(김준모, 2009; 왕수균, 2009).

해양 저장은 대규모로 포집된 이산화탄소를 해양심층수 내로 분사하거나 해저면에 주입하여 장기간 격리하는 방법이다. 이 방법은 해양 생태계를 비교적 빠른 속도로 파괴시키는 것으로 알려지고 있다. 그리고 주입된 이산화탄소의 장기적이고 안정적인 해양 내 저장을 보장할 수가 없다. 이러한 이유로 이 방법은 실내실험 이상으로 진전되지 못하고 있다.

지중 저장은 대규모로 포집된 이산화탄소를 육지나 해저 800m ~ 1000m 심부에 존재하는 안정적인 지질구조 내에 주입하여 장기적으로 격리하는 기술이다. 이 기술은 1996년부터 여러 선진국에서 석유 및 천연가스 개발 사업과 연계하여 활발히 연구되고 있다. 세 가지 이산화탄소 저장기술 중에서 과학기술적인 면에서 가장 효과적일 뿐만 아니라 경제적인 면에서도 가장 우수한 기술로 평가받고 있다. 그러나 이 방법은 질식가스로서의 이산화탄소 지표 유출에 의한 인간과 생태계 위협, 대수층 교란 및 지하수 자원 고갈, 중금속이나 기타 오염물질의 유동성 증대로 인한 토양 및 지하수 오염, 지반 융기, 지진유도 및 기체 수화물(gas hydrate) 자극 등과 같은 부작용을 유발할 수 있다.

광물탄산화 기술은 이산화탄소를 주로 칼슘과 마그네슘 등의 금속산화물 (metal oxide)과 화학적으로 반응시켜서 불용성의 탄산염광물 상태로 이산화탄소를 저장하는 기술이다. 천연광물인 각섬석, 사문석, 규회석 등을 원료로 이용하여 탄산화 연구가 수행되었지만 비실용적인 문제가 있었는데, 산업에서 발생되는 산업부산물을 사용할 경우에는 경제적이 될 수 있다고 보고되고 있다(김형석 외, 2009).

2.3 광물탄산화(Mineral Carbonation) 기술

광물탄산화 기술은 크게 직접탄산화(direct carbonation), 간접탄산화(indirect carbonation) 기술로 분류할 수 있다. 직접탄산화는 이산화탄소가 직접 원료물질과 반응하여 탄산화되는 단일공정이고 간접탄산화는 원료물질에서 반응성이 우수한 Ca/Mg 화합물(금속)을 추출(용출)하여 중간단계의 물질을 탄산화하는 것이다. 두 가지 탄산화에 대한 개념도를 Fig 2.에 나타내었다.

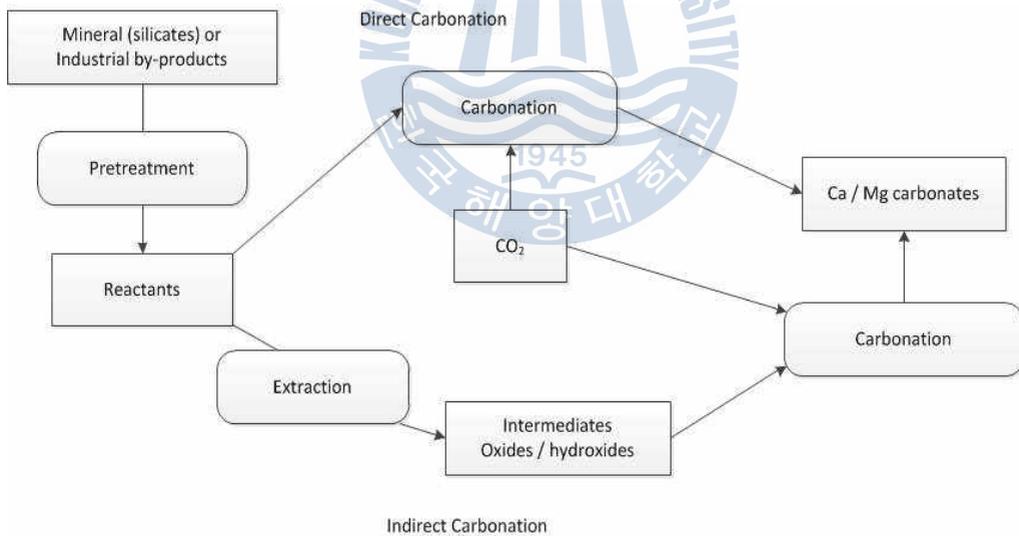


Fig. 2. Mineral carbonation concept ; direct vs indirect carbonation.

2.3.1 광물탄산화 기술개요

2.3.1.1 직접 탄산화 방법

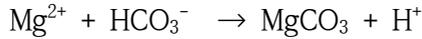
직접 탄산화 방법은 기체-고체 탄산화(direct gas-solid carbonation)와 수성 탄산화(direct aqueous carbonation)로 세분할 수 있으며, 가장 간단한 형태의 탄산화 방법인 기체-고체 탄산화 반응은 고상의 알칼리 토금속 산화물과 가스 상태인 이산화탄소 기체를 직접 반응시켜 탄산화시키는 방법으로 공정이 간단하고, 고온의 열을 회수할 수 있는 장점이 있으나, 반응속도가 매우 느리다는 단점이 있다. 수성 탄산화 공정은 수용액에서 단일 공정에 의해 탄산화가 진행되는 방법으로 현재까지 개발된 광물탄산화 공정 중 가장 유망한 기술의 하나로 평가받고 있다. 그러나 높은 탄산화율과 반응속도를 보이지만, 대규모로 적용할 경우에는 비용이 많이 소요되는 단점이 있다. 그리고 반응상내에 반응물, 탄산염 및 부산물이 혼재하므로 탄산염의 재활용을 위해서는 이의 효과적인 분리기술 개발이 필요하다. 관련 반응은 다음과 같다.



높은 온도와 압력하에서 이산화탄소는 15-30%의 고/액비를 갖는 미립광물의 슬러리에 투입되어 탄산염광물을 형성한다. 물속에서 이산화탄소는 용해되어 탄산을 형성하고 탄산은 H^+ 와 HCO_3^- 로 해리된다.



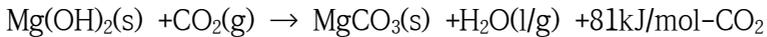
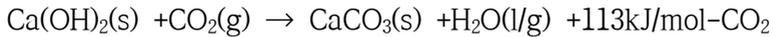
수소이온은 광물을 분해시켜 Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 양이온을 생성한다. 이온화된 Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 양이온이 HCO_3^- 와 반응하여 탄산염물질을 형성한다.



직접 수성 탄산화를 이용한 연구의 예를 들면, 감람석, 규회석, 가열된 사문석을 이용해서 진행된 연구에서 적절한 탄산화조건은 40기압 이상의 이산화탄소 분압과 100°C 이상의 온도이었고 가장 반응성이 좋은 규회석의 경우 1시간 반응시 최대 전환율이 81.8% 이었다(Gerdemann et al., 2007). 또한 사문석을 이용한 다른 연구에서는 탄산화 반응속도를 높이기 위해 공기와 증기를 이용한 물리적 활성화, 그리고 적절한 산, 염기를 이용한 화학적 활성화를 시도했으며 그 결과 황산을 이용했을 때 사문석의 비표면적이 초기 8m²/g에서 330 m²/g 까지 증가하였다. 그러나 산에 의한 금속용출로 탄산화 잠재성은 감소했다고 보고했다(Maroto-Valer et al., 2005).

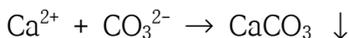
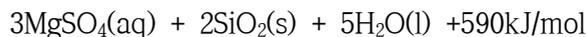
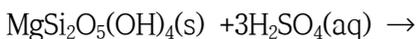
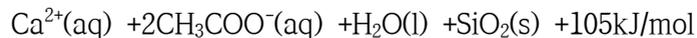
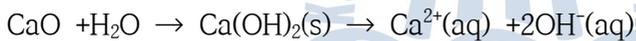
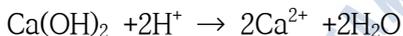
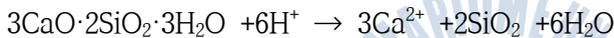
2.3.1.2 간접 탄산화 방법

간접 탄산화 방법은 원료 물질에서 Ca 및 Mg산화물(수산화물)을 추출한 후, 이산화탄소와의 반응을 통하여 탄산화시키는 방법이다. 이 방법은 일반적으로 직접 탄산화보다 더 빠른 탄산화 방법이라고 알려져 있지만, Ca 혹은 Mg 화합물을 추출하기 위한 추가적인 에너지 혹은 화학물질이 필요하고 다단계의 반응 공정을 거치는 단점이 있다. 간접 탄산화 기술은 여러 가지 기술로 세분화할 수 있으나 전체 공정은 크게 Ca/Mg 화합물 추출공정과 탄산화 공정으로 나눌 수 있다. 간접 기체-고체 탄산화(indirect gas-solid carbonation) 방법은 대기압에서 산화물 혹은 수산화물의 형태로 전환시킨 후 높은 온도와 압력(500°C 이상, 20bar 이상)에서 탄산화하는 방법으로 관련 반응은 다음과 같다.



이 방법은 직접 탄산화에서의 느린 반응속도를 극복할 수 있는 대안적 방법으로, 압력을 증가시킴으로서 반응속도를 향상시킬 수 있다.

간접 수성 탄산화(Indirect aqueous carbonation)방법은 다양한 무기산(HCl, HNO₃)을 사용하여 Ca²⁺, Mg²⁺등의 성분을 추출하고 NaOH 등을 사용하여 pH를 높인후 이산화탄소와 반응시켜 탄산염 광물을 형성하는 방법이다. 관련 반응은 다음과 같다.



이 방법은 추출에 필요한 산과 pH를 높이는데 필요한 알칼리 물질이 많이 소요되는 고가의 공정이다. 이 방법을 이용한 연구의 예를 들면, Kakizawa 등

(2001)은 아세트산을 이용한 규회석 탄산화 방법을 제안하였다. 먼저 아세트산을 이용해서 규회석으로부터 Ca를 추출하였고, 추출액에 이산화탄소를 주입하면 탄산칼슘이 생성되었다. 이 반응은 자발적 반응으로 전환율이 이산화탄소 압력이 대기압일 때는 40%, 30기압에서는 75%에 이르렀다.

2.3.2 광물탄산화 연구동향

광물탄산화 연구는 1990년 광물을 이용한 이산화탄소 처리 개념이 최초로 보고된 후(Seifritz, 1990), 지금까지 미국, 핀란드, 일본 등을 중심으로 연구가 활발히 진행되고 있다. 광물탄산화는 이를 주된 주제로 삼는 국제학회인 Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering(ACEME)가 2006년 신설될 정도로 세계적인 관심이 집중되는 분야이다. 최근 열린 학회에서는 천연광물 뿐만 아니라 다양한 산업부산물을 대상으로 한 최신 탄산화 기술, 그리고 파일럿 규모의 연구에 대한 결과도 소개되었다(한건우 외, 2011). 전 세계적으로 진행되고 있는 광물탄산화 관련 연구현황은 다음과 같다.

2.3.2.1 국외

2.3.2.1.1 미국

1990년 말부터 Mineral Carbonation Study Program으로 Los Alamos National Laboratory(LANL), National Energy Technology Laboratory(NETL)-Albany, Columbia University, Arizona State University 등에서 연구를 시작하였다. 지리적 여건상 사문석, 감람석 등의 천연광물을 대상으로 한 광물 탄산화 연구가 주로 이루어졌다. 또한 천연광물 이외에도 소규모이지만, 산업 부산물을 이용한 이산화탄소 광물 탄산화 연구도 진행되었다(Stolaroff et al., 2005).

Stolaroff et al.(2005)은 철강슬래그 또는 폐콘크리트에 포함된 Ca(OH)_2 와 CaO 를 이산화탄소와 반응시켜 안정한 탄산염으로 포집하고 저장하는 방법을 연구하였다. 또한 미국 철강 협회(American Iron&Steel Institute, AISI)에서는 이산화탄소 저감을 위한 프로그램을 진행 중에 있으며, 2005-2008년에 총 4개 과제 중 2개가 이산화탄소 광물 탄산화와 관련된 것이었다(Lackner et al., 2008). Michigan 대학에서도 CKD를 광물탄산화의 원료로 사용하여 이산화탄소 저장

연구를 진행한 바 있으며, 직접 광물탄산화 방법으로 실험실 규모로 연구를 진행하였다.

2.3.2.1.2 유럽

2000년대 들어서서 핀란드, 네덜란드 등을 중심으로 본격적인 광물 탄산화 관련 연구가 진행 중이다.

핀란드의 경우 천연광물이나 제철슬래그 등을 이용한 광물 탄산화 기술을 현재 연구개발 중이다. Abo Akademi University, Helsinki University of Technology 등에서 반응에 필요한 에너지를 탄산화 반응열로부터 공급하는 기술을 개발하였다. 또한 제철슬래그 및 니켈(Ni) 또는 구리(Cu)광에서 채광되는 부산 사문암을 대상으로 광물 탄산화 기술 연구도 수행하였다(Teir et al., 2008). Teir et al.은 아세트산을 이용해서 제철슬래그로부터 Ca을 용출하고 이산화탄소와 반응시켜 탄산칼슘을 생산하는 연구를 진행하였다(Teir et al., 2007). 그리고 Dead Sea Periclase Ltd.의 Mg(OH)₂와 quartz sand(SiO₂)를 혼합하여 온도와 압력을 달리하여 탄산화 반응을 연구하였다(Fagerlund et al., 2011). 슬래그 탄산화의 경우 탄산칼슘 생산으로 경쟁력을 갖추었다는 결론을 내렸다. 다양한 산과 암모늄염을 이용한 금속용출 연구를 진행하여 탄산칼슘 순도 99.8%, 전환율 50-70% 정도의 결과를 얻고 있다.

네덜란드에서는 2000년경에 석탄층 메탄증진 방법에 관한 연구를 수행하면서 대상지역에 대한 잠재적 이산화탄소 저장용량과 기술적, 경제적 실현 가능성을 위한 연구가 수행되었고, ECN (Energy Research Centre of the Netherlands) 에서는 산업 부산물을 이용한 광물 탄산화 연구를 수행하였고, 지금은 제철 슬래그의 환경물성개선(contaminant leaching 등) 쪽으로 연구가 진행되고 있다(Huijgen et al., 2006).

2.3.2.1.3 일본

2000년대 중반 RITE(Research Institute Innovative Technology for the Earth)에서 NH₄Cl 등을 이용한 폐콘크리트나 제철 슬래그의 광물 탄산화 연구를 진행하였고, 도쿄대학교에서 폐콘크리트 등 산업계에서 활용할 수 있는 광물 탄산화 기술을 개발하기 위한 노력을 기울이고 있다(Iizuka et al., 2004; Kakizawa

et al., 2001; Katsuyama et al., 2005a, 2005b). Katsuyama et al.(2005a, 2005b)은 광물 탄산화를 위해 고압에서 폐시멘트로부터 Ca를 수용액상으로 용출하고 저압에서 탄산칼륨이 침전되는 원리를 이용하였다. CaCO₃ 생산단가를 \$136/m³ 으로 추정하여 천연 석회석으로부터의 상용단가(\$200-350/m³)에 비해 저비용화가 가능하다는 결론을 내렸다. 최근에는 Nippon Concrete Industries에서 콘크리트 슬러지를 대상으로 탄산화 기술의 파일럿 연구도 진행하고 있다(lizuka et al., 2009).

2.3.2.1.4 호주

지질학적인 여건을 고려할 때, 광물 탄산화보다는 이산화탄소의 지중 저장 분야에 많은 관심을 가지고 있으며, 특히 토양 저장과 관련하여 이산화탄소를 석탄층에 주입하여 Coal Seam Methane gas(CSM)을 추출, 발전에 사용하였다.

2.3.2.2 국내

국내 CCS 관련 연구는 2000년 전후에 시작되었으며 주로 이산화탄소 ‘포집’ 분야에 연구개발이 집중되어 있어 ‘저장’ 과 관련된 연구는 상대적으로 중요하게 취급되어지지 않았다. 특히 광물탄산화 기술을 이용한 이산화탄소 저장과 관련된 연구는 선진국에 비해 국내 연구개발 수준은 매우 미약한 실정이다. 대부분의 연구가 폐기물을 이용해서 수행되었고, 감람석, 사문석, 규회석과 같은 천연광물을 이용한 연구는 거의 진행된 적이 없었다. 지금까지 국내 광물 탄산화 연구는 지극히 제한적으로 실험실에서 연구가 진행되었으며, 체계적인 연구가 진행되지 않았다. 현재 국내에서 광물탄산화 기술을 이용한 이산화탄소 저장에 관한 연구개발 현황은 다음과 같다.

주로 슬래그, 생활폐기물 소각재, 석탄회, 폐시멘트, 석고를 이용한 이산화탄소 저장 기술 개발이 진행되어왔다. 산업폐기물 중 슬래그가 가장 많이 이용되었으며, 관련 특허가 3건 등록되어있다(주식회사 포스코, 2006; 재단법인 포항산업과학연구원, 2009; 한국지질자원연구원, 2009). 포스코는 입도 1mm 이하, CaO 함량 35.3~45.0%인 슬래그를 사용하여 직접탄산화하였고, 슬래그 1kg 당 24.2g의 이산화탄소를 저장할 수 있다고 보고하였다(주식회사 포스코, 2006). 이

탄산화율은 슬래그를 이용한 선진국 연구결과에 비해 상당히 낮다. 한국지질자원연구원은 CaO와 MgO의 총 함유량이 20~70%인 슬래그에 아세트산, 아세트산 나트륨, 염산을 각각 반응시켜 칼슘을 용출한 후 이산화탄소와 반응시키는 간접탄산화 기술을 개발했으며, 아세트산을 사용해서 100%의 칼슘성분을 용출해 냈고 사용한 용제는 재이용하였다(한국지질자원연구원, 2009). 포항산업과학연구원은 슬래그에 물을 넣고 pH를 12 이상으로 조절하여 칼슘이온을 용출시킨 다음 탄산화해서 고순도(99.9%)의 탄산칼슘을 얻었다(재단법인 포항산업과학연구원, 2009).

생활폐기물 소각재를 물과 혼합한 혼합물에 이산화탄소를 주입하여 탄산화함으로써 생활폐기물 소각재를 안정화하는 기술이 개발되었다(안지환 외, 2010). 또한 석탄회를 물과 혼합하여 칼슘성분을 용출한 후, 용출액에 유기성폐수 증진제(축산폐수, 음식폐기물 침출수, 쓰레기 매립장 침출수)를 혼합한 다음 탄산화하여 이산화탄소를 저장하는 기술도 개발되었다(최승훈 외, 2011). 이 특허에 따르면 이산화탄소의 압력이 커질수록 탄산화 효율은 증가하였고, 유기성폐수 증진제를 첨가함으로써 탄산화율이 23%까지 증가하였다. 그리고 폐시멘트를 물과 혼합하여 이산화탄소를 고정시키고, 탄산화가 된 폐시멘트를 이용해서 중금속을 흡착하는 기술이 개발되었다(유광석 외, 2011). 폐시멘트의 탄산화율은 5일 후에 14~18%이었고, 탄산화된 폐시멘트가 납 수용액의 납을 다량 흡착했다고 보고했다. 이외에도 석고와 폐석면을 이용한 이산화탄소 저장에 관한 논문이 최근에 발표되었다(전치완 외, 2010, 2011). 그들은 폐석면 원료물질을 고온 처리하거나 성형한 것을 산 처리하여 이산화탄소와의 광물탄산화 반응성을 증대시키기 위한 연구를 진행하였다. 촉매인 산의 종류 및 농도의 영향, 고온·고압에서의 반응성 증대 및 광물탄산화 생성 효율에 대하여 고찰하였다(전치완 외, 2010).

천연광물을 이용한 탄산화 실험은 한국지질자원연구원에서 수행된 적이 있다. 사문석으로부터 마그네슘의 추출효율에 대하여 고찰하였는데, 주요 방해요인인 실리카를 효율적으로 제거하기 위해 알칼리분해를 하였다(전치완 외, 2009).

제3장. 실험재료 및 방법

3.1 실험재료

3.1.1 원료물질(CKD) 확보

실험에 사용하는 CKD는 D 시멘트회사에서 공급받았으며, 잘 섞어서 균질화한 다음 데시케이터에 보관하여 사용하였다. CKD를 구성하고 있는 성분들은 X-ray Fluorescence Spectrometer(XRF) 기기를 이용하여 정성 및 정량 분석하였으며 정확한 입자크기를 측정하기 위해 레이저회절 입도분석기(Laser Scattering Particle Size Analyzer)를 이용하여 입도분석을 실시하였다.

3.2 실험방법

3.2.1 Ca 용출실험

CKD의 주성분인 Ca의 용출효율의 경향을 확인하고 효율을 높이기 위하여 다양한 조건(교반속도, 반응온도, 고액비, 용액농도 등)에서 실험을 진행하였다.

3.2.1.1 최적용제 결정

Ca 성분을 최대한 많이 용출할 수 있는 최적의 용제를 찾기 위하여 다음과 같은 용제 12가지를 사용하여 용출실험을 수행하였다: sulfuric acid, hydrochloric acid, acetic acid, ammonium chloride, oxalic acid, citric acid, ammonium acetate, sodium citrate, sodium acetate, ammonium citrate, ammonium oxalate, water. 농도가 0.7M인 각각의 용액 50mL를 삼각플라스크에 넣고 pH 측정 후 CKD 5g을 넣어 고액비를 1:10으로 고정하였다. 삼각플라스크를 항온교반기에 넣고 25°C, 250rpm에서 2시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난 현탁액을 0.45 μ m 멤브레인 필터로 여과한 다음 용출액의 pH를 측정하고 AAS를 이용하여 용출액의 Ca의 농도를 측정하였다.

3.2.1.2 반응시간 결정

시간에 따른 Ca 용출량 변화를 알아보고 최적 반응시간을 도출하기 위하여, 최적용제 결정 실험에서 효율이 높게 나온 5가지 용제(hydrochloric acid, acetic acid, ammonium chloride, ammonium acetate, sodium citrate)를 사용하였고, 반응시간(10, 20, 30, 40, 50, 60, 120, 180 min)을 달리하여 용출실험을 진행하였다. 나머지 실험방법 및 조건은 ‘3.2.1.1 최적용제 결정 실험’ 과 동일하다.

3.2.1.3 교반속도 결정

교반속도를 100rpm, 150rpm, 230rpm, 250rpm, 300rpm으로 달리하여 실험을 진행하였다. Ammonium acetate를 용제로 사용하였고 각각 30min 동안 용출실험을 진행하였다. 나머지 실험방법 및 조건은 ‘3.2.1.1 최적용제 결정’ 실험과 동일하다.

3.2.1.4 반응온도 결정

‘3.2.1.2 반응시간 결정’ 실험에서와 동일한 5가지 용제를 사용하였고, 반응온도를 25℃에서 80℃까지 조절하여 30min 동안 용출실험을 진행하였다. 나머지 실험 방법 및 조건은 ‘3.2.1.1 최적용제 결정’ 실험과 동일하다.

3.2.1.5 고액비 결정

사용되는 CKD의 양과 용제 부피의 비율(고액비)에 따른 Ca 용출 경향과 최적의 고액비를 알기위하여 ‘3.2.1.2 반응시간 결정’ 실험에서와 동일한 5가지 용제를 사용하였고, CKD의 양을 1g, 2g, 5g, 10g으로 조절하여 30min 동안 용출실험을 진행하였다. 나머지 조건과 실험방법은 ‘3.2.1.1 최적용제 결정’ 실험과 동일하다.

3.2.1.6 용제농도 결정

‘3.2.1.2 반응시간 결정’ 실험에서 사용한 5가지 용제의 농도를 0.7M, 1.05M, 1.74M, 2.64M, 3.48M로 조절하여 30min 동안 용출실험을 진행하였다. 나머지 실험방법 및 조건은 ‘3.2.1.1 최적용제 결정’ 실험과 동일하다.

3.2.2 탄산화반응

3.2.2.1 반응조 제작

실험에 사용한 반응조는 Stainless 재질의 원통형 반응조로 Ca 용출액과 이산화탄소와의 효율적인 교반을 위하여 내부에 임펠러를 장착하였으며, 임펠러의 축부분으로 이산화탄소가 유입되고 교반속도를 제어할 수 있도록 설계하였다. 반응조 내부의 온도와 압력을 측정할 수 있도록 온도센서와 압력계를 장착하였고, 각각의 측정된 값들은 수치화하여 계기판을 통해 측정하였다. 그리고 이산화탄소의 유입과 반응이 끝나고 남은 이산화탄소의 배출을 위하여 유입밸브와 유출밸브를 장착하였으며, 각각의 밸브 앞에 mass flow meter를 장착하여 유입·유출되는 이산화탄소의 양을 측정하였다. 반응조의 전체 용적은 2L이며 고온(100°C)·고압(20bar)에 견딜 수 있도록 설계하였다. 전체 제작한 반응조의 도면은 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다.



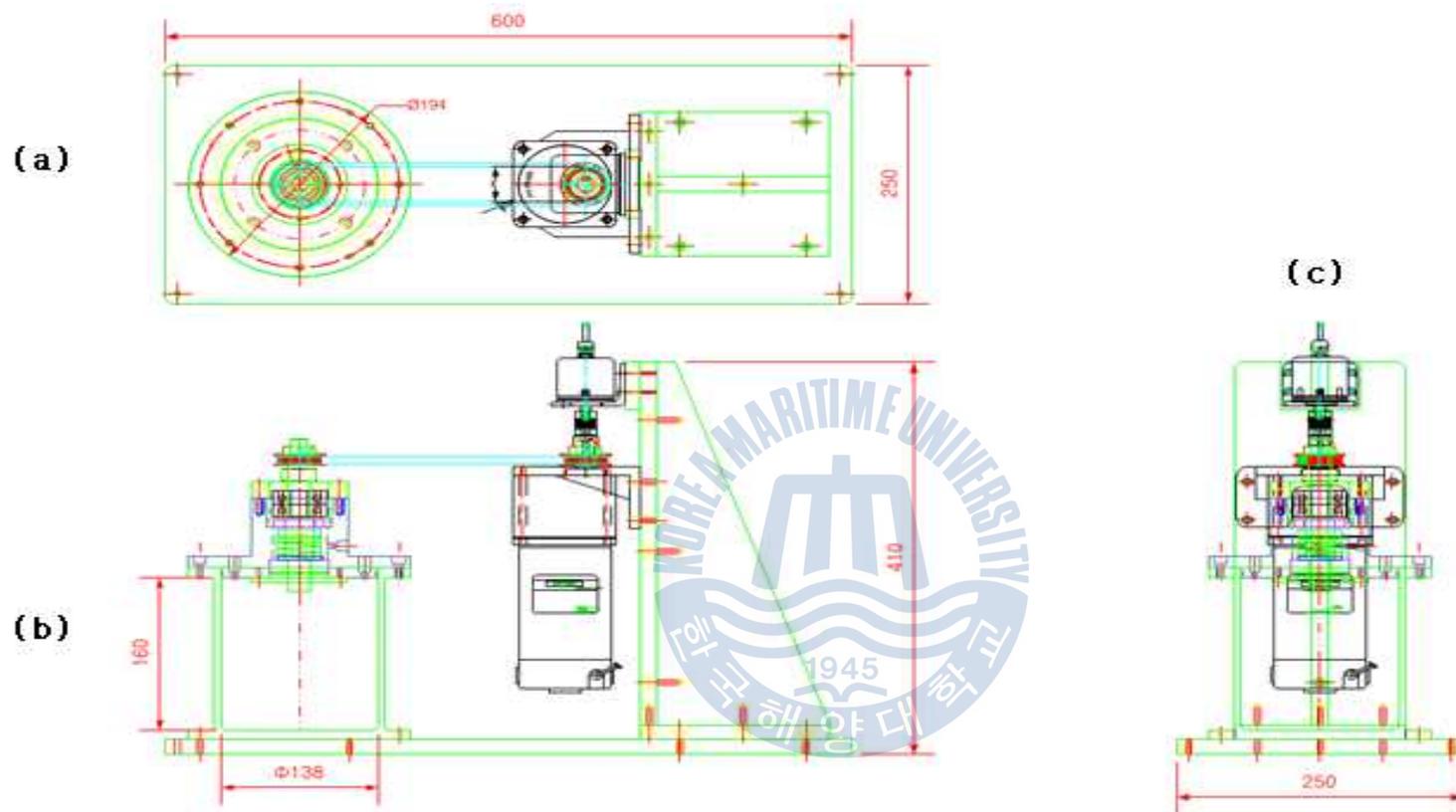


Fig. 3. Carbonation reactor schematic
 (a) Floor Plan (b) Front elevation (c) Side elevation

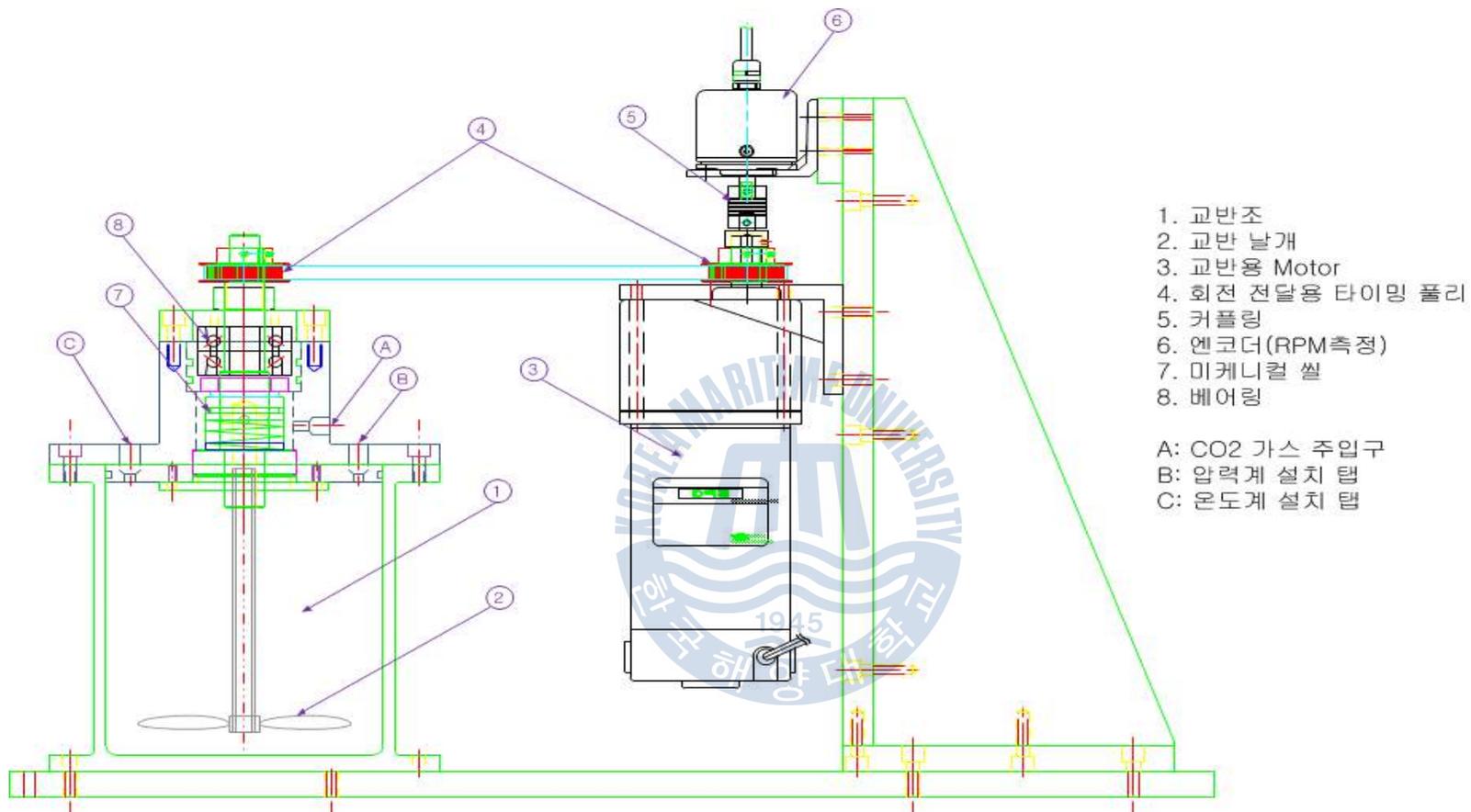


Fig. 4. Reactor components

3.2.2.2 탄산화 반응

Ca 용출실험에서 효율이 높은 5가지 용제 중 sodium citrate를 제외한 4가지 용제(hydrochloric acid, acetic acid, ammonium chloride, ammonium acetate)를 도출된 최적의 조건(반응시간 30min, 교반속도 250rpm, 반응온도 25℃, 고액비 1:10, 용제농도 1.74M)에서 CKD와 각각 반응시켜 탄산화반응에 필요한 4가지 Ca 용출액 500mL를 준비하였다. 각각의 Ca 용출액을 반응조(Fig 5)에 넣고 완전히 밀폐 시킨 후, 유출밸브는 닫고 유입밸브는 열어서 이산화탄소를 주입하였다. 반응조의 내부압력이 5bar가 될 때까지 이산화탄소를 충분히 주입한 후 유입밸브도 닫고 교반속도를 300rpm으로 조절하여 30min 동안 반응시켰다. 반응하는 동안의 압력강하(pressure drop)을 시간의 변화에 따라 측정하였으며 30min 후 반응하지 않고 반응조에 남아있는 이산화탄소를 유출밸브를 열어 배출했다. 4가지 Ca 용출액을 이용한 탄산화반응을 25℃, 60℃, 80℃에서 각각 진행하였다.



Fig. 5. Reactor for indirect carbonation

3.2.3 탄산염 회수

반응조에서 탄산화반응이 끝난 후, 밀폐된 반응조를 개폐하여 용액을 비커로 옮겼다. 탄산염이 생성된 경우에는 염이 가라앉을 때까지 실온에 방치한 후 상등액을 분리하였다. 회수함 염을 초순수로 씻은 다음 freeze-drier에서 건조시킨 다음 X-ray Diffraction(XRD) 분석을 통해 성분을 확인하고 CaCO₃ 기준으로 순도를 측정하였다. 회수한 염의 무게를 측정하고 무게를 근거하여 이산화탄소 저장량을 계산하였다.



제4장. 결과 및 고찰

4.1 원료물질(CKD) 분석

D 시멘트회사에서 공급받은 CKD는 밝은 흙갈색을 띄었으며, 입자크기가 작아서 따로 분쇄 및 파쇄의 전처리단계를 거치지 않고 바로 실험에 사용하였다. 사용하지 않은 CKD는 데시케이터에 보관했다. XRF를 이용해서 분석한 CKD의 화학성분 결과는 Table. 1과 같다.

Table. 1. XRF analysis of chemical composition of CKD

성분	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃
함량 (%)	42.66	13.67	4.56	3.44	2.78	2.09	0.94

CKD는 CaO, SiO₂, Al₂O₃, K₂O, MgO 등으로 구성되어 있으며, 이 중 CaO 함량이 42.66%로 가장 높았다. 탄산화반응의 주성분인 Ca 함량이 높은 CKD는 광물탄산화 연구를 하기에 적합한 원료임을 확인하였다.

간접탄산화 반응을 통해 이산화탄소를 효과적으로 저장하기 위해서는 Ca 성분을 최대한 용출하는 것이 중요하며, CKD의 입자크기가 용출정도에 영향을 미칠 수 있다고 본다. 레이저회절 입도분석 결과, CKD는 크기가 23.08 μ m인 아주 미세한 입자임을 알 수 있었다(Fig. 6). 다른 미세 산업부산물과 비교할 때 CKD는 입자크기가 상당히 작은 편이다: fly ash(40 μ m), oil shale ash(100 μ m), slag(파쇄 후 45 μ m). 따라서 CKD는 분쇄 및 파쇄의 전처리단계 없이 탄산화반응 원료로 사용할 수 있으며, 전처리에 필요한 에너지가 절약되어 경제성이 높은 산업부산물이라는 것이 입증되었다.

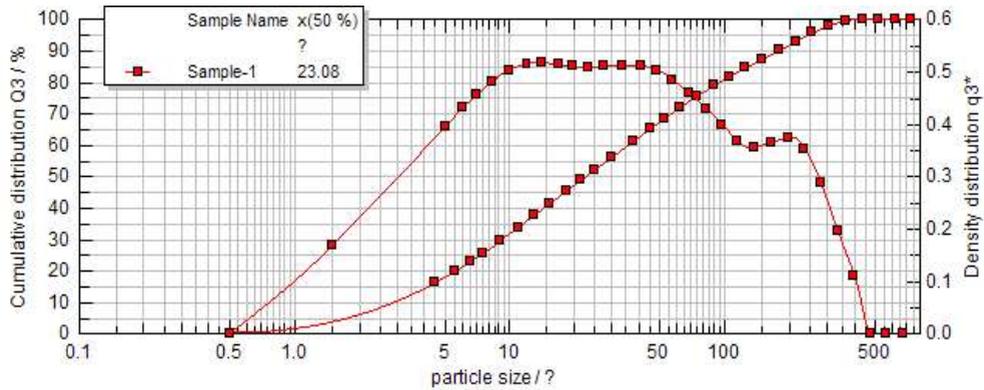


Fig. 6. Laser diffraction particle size analysis of CKD

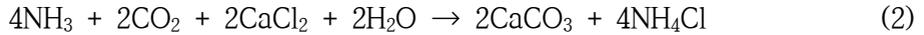
4.2 Ca 용출실험

CKD의 주성분인 Ca을 효과적으로 용출하기 위하여 총 13가지 용제를 사용하여 높은 용출효율을 보이는 용제를 선택하였으며, 용출효율에 미칠 수 있는 여러 가지 조건(반응시간, 교반속도, 반응온도, 고액비, 용제농도 등)들을 달리하여 Ca 용출의 최적조건을 도출하였다.

4.2.1 최적용제 결정

25°C에서 물과 농도가 0.7M인 12가지 용제를 이용한 Ca 용출실험 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 다음 5가지 용제의 경우 Ca 용출효율이 높게 나타났다: sodium citrate(40.9%), hydrochloric acid(37.5%), ammonium chloride(36.2%), acetic acid(33%), ammonium acetate(32.3%). 반면에 citric acid(0.02%), oxalic acid(0.2%), ammonia solution(0.7%), ammonium oxalate(2.0%), sulfuric acid(2.2%)을 용제로 사용했을 때는 용출이 거의 이루어지지 않았는데, 이는 강산일수록 많은 양의 Ca 성분이 용출될 것이라는 예상과는 다른 결과였다.

용출효율이 높게 나온 용제 중 하나인 ammonium chloride와 CKD의 Ca 용출 과정을 식(1)에 나타냈으며, Ca 용출액과 이산화탄소와의 탄산화반응 과정은 식(2)에 나타내었다.



식(2)와 같이 ammonium chloride 용제는 Ca을 선택적으로 용출할 수 있으며, 탄산화반응 후 탄산염 및 여액을 각각 회수하여 재사용할 수 있으므로 경제성이 높은 용제이다(Bobicki et al, 2012).

Ammonium citrate를 사용한 용출실험에서는 항온교반기에서 2시간 반응 후 용액이 CKD와 반응하여 딱딱하게 굳어버려서 더 이상 실험을 진행할 수가 없었다. 용출실험 전과 후의 pH 변화를 살펴보면 용출 전에는 ammonia solution을 제외하고는 pH가 0.36~8.43이었으나 용출 후 pH는 citric acid와 oxalic acid를 제외하고는 모두 12 이상으로 강염기 상태가 되었다(Table. 2).

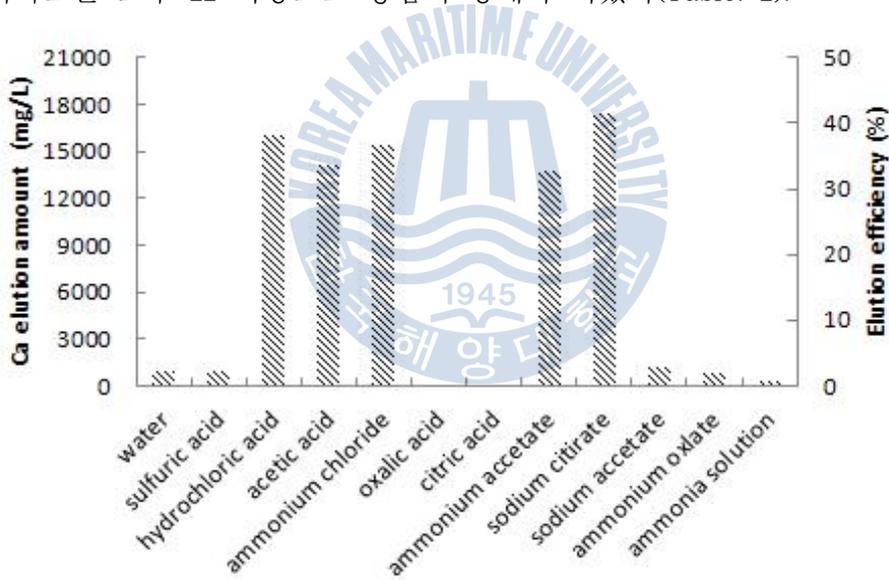


Fig. 7. Dissolution of CKD in an aqueous solution of various solvent

Table. 2. Ca elution experiments before and after pH

Solvent	Before pH	After pH
water	7.15	12.76
sulfuric acid	0.36	12.26
hydrochloric acid	0.37	12.04
acetic acid	2.13	12.27
ammonium chloride	4.67	12.05
oxalic acid	0.78	9.42
citric acid	1.41	3.22
ammonium acetate	7.02	12.28
sodium citrate	8.43	13.24
sodium acetate	7.87	12.76
ammonium citrate	4.89	- ^a
ammonium oxalate	5.40	12.75
ammonia solution	12.6	13.3

a : Impossible to measure solution is solid by reaction with CKD

4.2.2 반응시간 결정

CKD와 용제의 용출실험 반응시간을 최소 30분에서 최대 2시간까지 간격을 두고 실험을 하였다. 그 결과(Fig. 8) 실험에 사용한 대부분의 용제는 빠른 시간 내에 용출이 일어났으며 평형에 도달하기까지 30분의 반응시간이면 충분하다는 것을 알 수 있었다. Hydrochloric acid와 acetic acid, ammonium acetate의 경우에는 반응시간이 30분인 경우와 2시간인 경우 용출효율의 변화가 없음을 보아 30분 이내에 모든 반응이 완결됨을 알 수 있었다. 이는 CKD의 입도크기가 $23.08\ \mu\text{m}$ 로 매우 미세하기 때문에 용제와 반응할 수 있는 비표면적이 넓어 빠른시간 내에 반응이 완결된 것으로 판단된다(Kodama et al., 2008). 반면에 sodium citrate의 경우에는 반응시간이 20분 까지는 다른 용제와 효율이 비슷하나 그 이후로 50분이 될 때까지 계속해서 용출 반응이 진행되고 있음을 알 수 있었다. 따라서 sodium citrate를 제외한 대부분의 용제가 30분 이내에 용출이

끝나므로 Ca 용출실험의 반응시간을 30분으로 고정화하였다. Acetic acid와 slag를 이용하여 반응시간에 따라 실험한 경우에도 이와 같이 30분 이내에 반응이 완결되는 경향을 보였다(Teir et al., 2007).

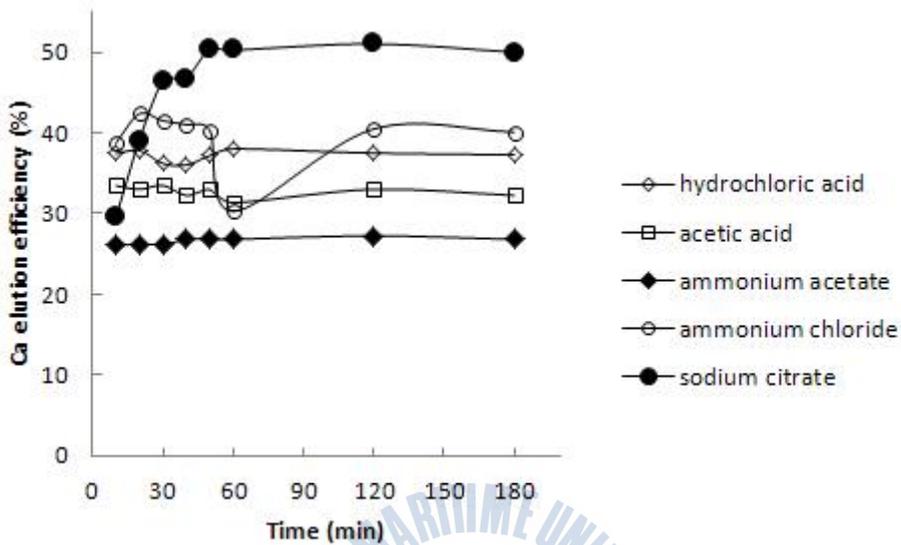


Fig. 8. Kinetic of Ca elution efficiency

4.2.3 교반속도 결정

Fig. 9에 ammonium acetate용제를 사용한 용출액으로 교반속도를 100rpm에서 300rpm으로 단계별로 올렸을 때, Ca 용출효율을 나타내었다. 교반속도를 증가시켜 반응을 하더라도 Ca의 용출효율에 크게 영향이 없는 것으로 나타났다. 그러나 300rpm으로 교반하였을 경우에는 CKD와 용매의 혼합물이 빠른 속도로 교반되어 삼각 플라스크를 상단을 막고있는 고무마개에 튀어버려 정확한 실험을 수행하기 어려웠다. 그리하여 CKD와 용액이 균일하게 교반되면서 반응물이 고무마개에 튀지않을 250rpm 속도로 고정하여 모든 실험을 진행하였다.

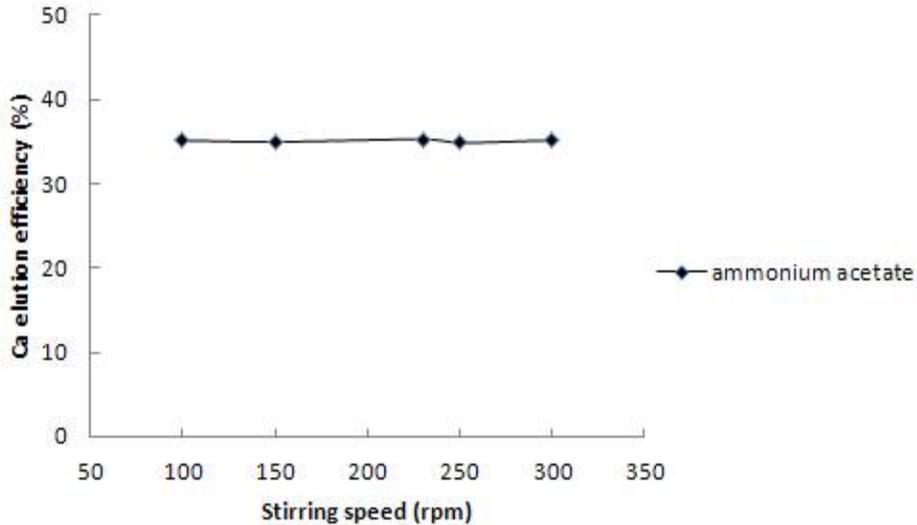


Fig. 9. Stirring speed of Ca elution efficiency

4.2.4 반응온도 결정

반응온도에 따른 Ca 용출 효율 실험은 Fig. 10 에서 보는 바와 같이, 온도에 따라서 용출효율의 변화는 $\pm 2\%$ 로 나타나는 것으로 보아 온도가 용출효율에 미치는 영향은 거의 없는 것으로 나타났다. 이는 Ca 용출반응이 발열반응이기 때문에 높은 온도에서 용해도가 낮아 용출정도가 낮아지기 때문이다. Teir 등은 acetic acid를 용제로 사용하여 slag의 Ca 용출과정실험 결과 반응온도가 높을 수록 용출효율은 낮아지고, 반응속도는 증가하였다고 보고하였다.

Sodium citrate의 경우에는 온도가 올라갈수록 용출효율이 조금씩 감소함을 볼 수 있었지만, 그 차이가 최고 5%로 그리 크지 않았다. 그리하여 이 이후의 실험에서는 반응온도를 25℃로 고정하여 실험을 진행하였다.

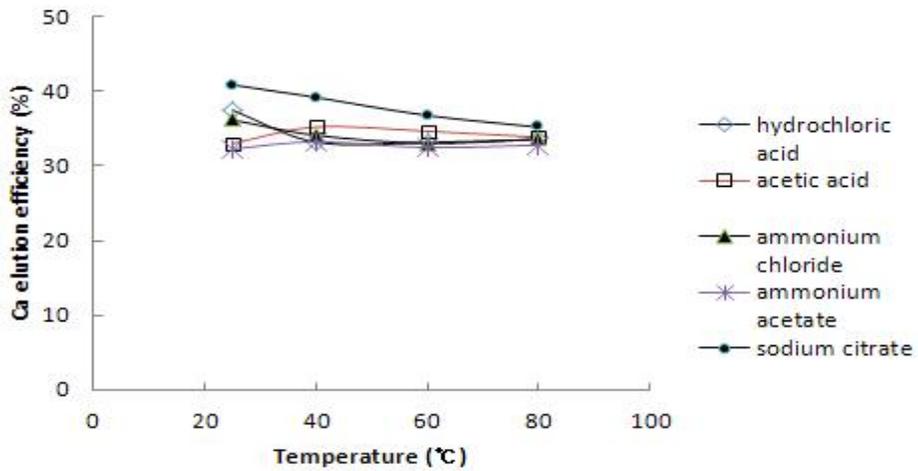


Fig. 10. Temperature of Ca elution efficiency

Table. 3에는 CKD와 용제가 반응하기 전과 반응하고 난 후의 pH를 나타냈다. 용출반응 전의 pH는 용제마다 다르지만, CKD와 반응하고 난 후의 pH는 용제와 온도에 상관없이 pH12 이상으로 높게 나타났다.

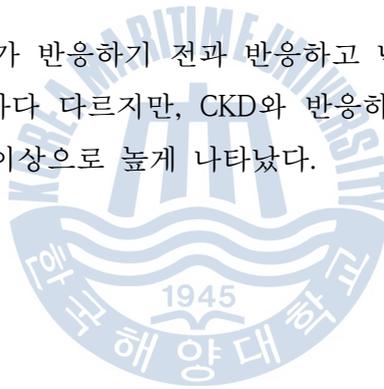


Table. 3. Ca elution experiments before and after pH by temperature

Solvent	Temperature (°C)	Before pH	After pH
hydrochloric acid	25	0.37	12.04
	40		12.21
	60		12.07
	80		12.24
acetic acid	25	2.13	12.27
	40		12.43
	60		12.33
	80		12.45
ammonium chloride	25	4.67	12.05
	40		12.19
	60		12.09
	80		12.21
ammonium acetate	25	7.02	12.28
	40		12.46
	60		12.33
	80		12.43
sodium citrate	25	8.43	13.24
	40		13.47
	60		13.41
	80		13.49

4.2.5 고액비 결정

Fig. 11에서와 같이 용제 50mL에 반응하는 CKD의 양을 1g에서 5g으로 증가될 수록 용출되는 Ca의 양이 증가됨을 알 수 있었다. 그러나 반응하는 CKD의 양이 5g 이상부터는 용출되는 Ca의 양은 변화가 없었다. pH변화(Table. 4)도 5g이상에서는 pH 12이상으로 높은 pH를 보였다. 그리하여 용제 50mL에서 충분한 Ca의 양을 용출할 수 있는 CKD의 양이 최소 5g임을 확인하였다. Ca이 용출되

고 난 후의 CKD 처리를 고려하여 고액비를 10으로 고정하고 다음 실험을 진행 하였다.

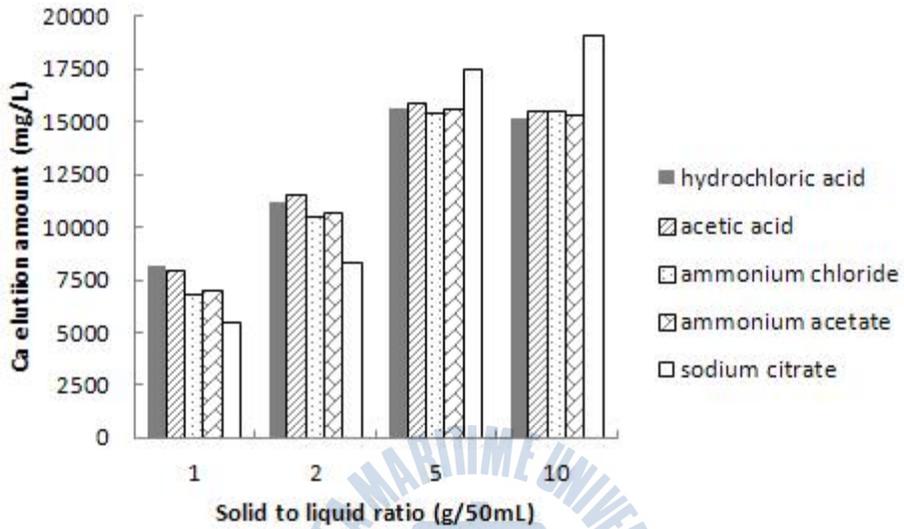


Fig. 11. Solid to liquid ration of Ca elution amount

Table. 4. Ca elution experiments before and after pH by solid to liquid ration

Solvent	Solid to liquid ration	Before pH	After pH
hydrochloric acid	1:50	0.38	0.92
	1:25		7.90
	1:10		12.30
	1:5		12.21
acetic acid	1:50	2.15	4.69
	1:25		10.58
	1:10		12.43
	1:5		12.45
ammonium acetate	1:50	4.88	9.51
	1:25		10.44
	1:10		12.15
	1:5		12.22
ammonium acetate	1:50	7.15	9.72
	1:25		10.69
	1:10		12.43
	1:5		12.47
sodium citrate	1:50	8.51	13.13
	1:25		13.26
	1:10		13.27
	1:5		13.33

4.2.6 용제농도 결정

용액의 농도를 0.7M에서 1.05M, 1.74M, 2.61M, 3.48M 변화시켰을 때 결과는 Fig. 12에 나타내었다. 모든 용제에서 공통적으로 용제의 농도가 높아질수록 Ca의 용출효율이 증가하였으나, 1.74M 이상의 농도에서부터는 용출효율은 변화가 없었고 평형상태에 도달하였다. Sodium citrate의 경우에는 용해도가 낮아 2.61M농도로는 조제하기가 어려워 실험을 1.74M까지 진행하였으며 다른 용제와 마찬가지로 1.74M일 때 최대의 Ca 용출효율이 나타났다. 그리하여 용제의 농도를 1.74M로 고정하였다. Table. 4에서 나타내었듯이 용제농도에 따라 용출

후 pH는 조금씩 달랐으며, 용제의 농도가 높아질수록 pH는 낮아졌다.

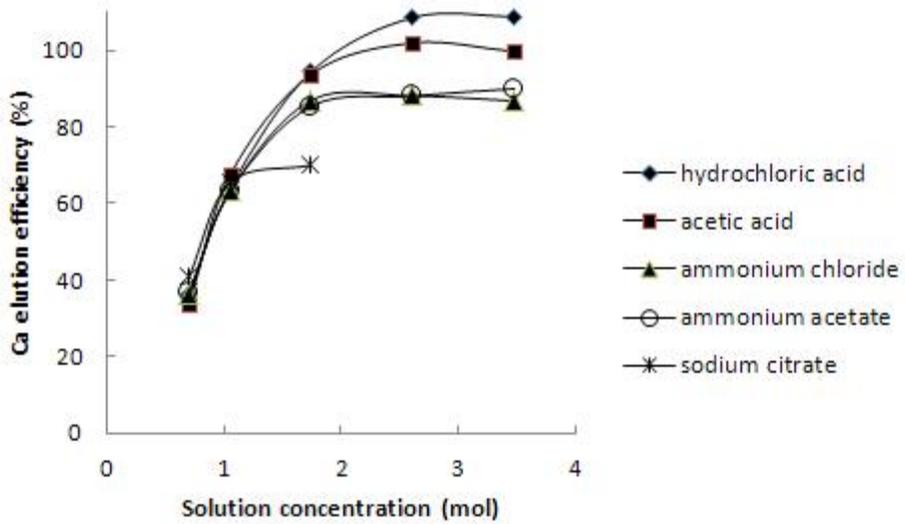


Fig. 12. Solution concentration of Ca elution efficiency

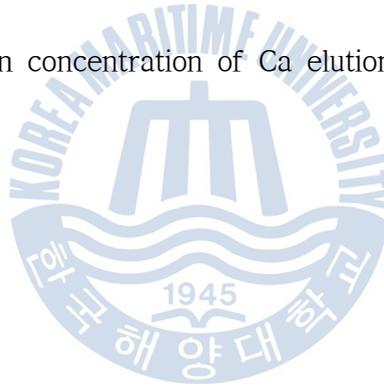


Table. 5. Ca elution experiments before and after pH by solution concentration

Solvent	Concentration (M)	Before pH	After pH
hydrochloric acid	0.7	0.37	12.04
	1.05	0.28	12.17
	1.74	0.09	6.83
	2.61	-	0.54
	3.48	-	-
acetic acid	0.7	2.13	12.27
	1.05	2.07	12.47
	1.74	1.54	11.67
	2.61	1.45	5.09
	3.48	1.33	4.64
ammonium chloride	0.7	4.67	12.05
	1.05	5.02	12.16
	1.74	4.91	10.57
	2.61	4.88	9.92
	3.48	4.92	9.63
ammonium acetate	0.7	7.02	12.28
	1.05	7.23	12.50
	1.74	7.33	11.03
	2.61	7.41	10.38
	3.48	7.56	10.16
sodium citrate	0.7	8.43	13.24
	1.05	8.38	13.23
	1.74	8.23	13.53

4.3 탄산화반응

4.3.1 Hydrochloric acid 용제

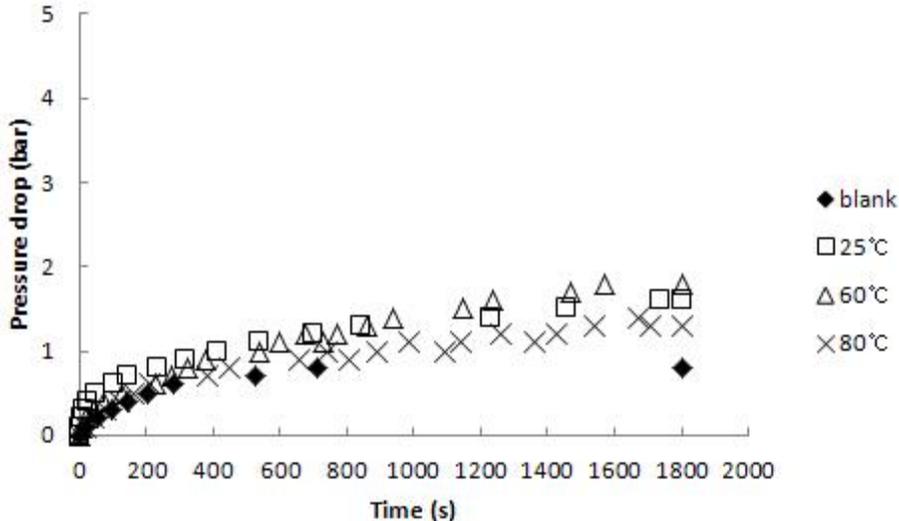


Fig. 13. Kinetic of pressure drop (hydrochloric acid)

1.74M hydrochloric acid로 250rpm, 25°C, 30min 반응 후, Ca 성분을 용출한 용출액 500mL와 이산화탄소와의 탄산화 반응을 온도를 달리하여 수행한 결과를 시간에 따른 pressure drop을 나타내었다(Fig. 13). Blank는 25°C에서 Ca 성분이 용출되지 않은 1.74M 염산 용액과 이산화탄소와의 반응을 나타낸 그래프이다. Pressure drop만 보면 hydrochloric acid 용제사용 시, 이산화탄소가 저장되는 경향을 나타냈으나, 실험을 수행한 모든 온도에서 반응이 끝난 용액에서는 아무런 변화가 없었다. 시간이 경과하여도 생성되는 고체는 없었다.

4.3.2 Acetic acid 용제

농도가 1.74M인 acetic acid를 사용한 용출액을 온도에 따라 이산화탄소와 반응시켰을 때 결과는 Fig. 14와 같다. Acetic acid의 경우에는 blank 보다 용출액 일 때의 pressure drop이 낮게 나타나 pressure drop경향만을 보았을 때에는 이산화탄소가 저장되지 않는다고 예상했다. 반응 후 25°C, 60°C 경우에는 아무런 변화가 나타나지 않았으나, 80°C 반응온도에서 수행한 경우에는 흰색 염이 적

은 양 생성됨을 확인하였다.

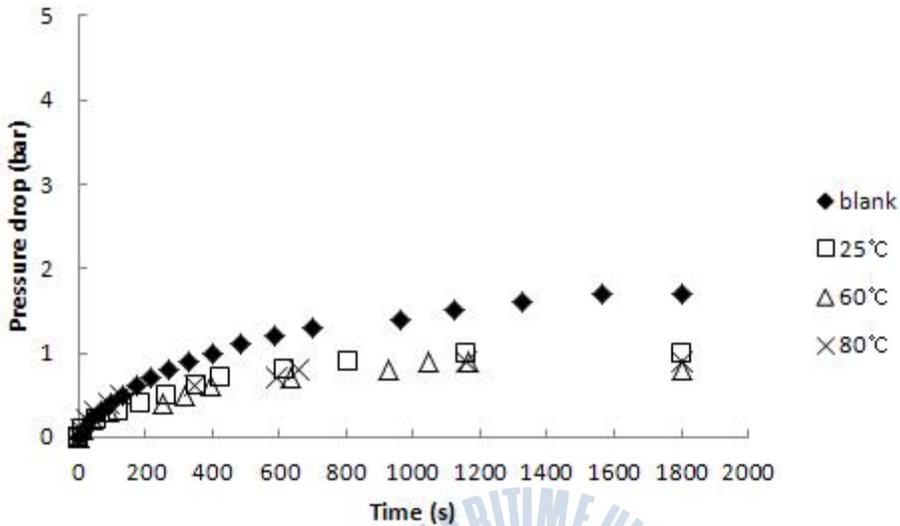


Fig. 14. Kinetic of pressure drop (acetic acid)

4.3.3 Ammonium chloride 용제

Ammonium chloride 용제의 경우에는 탄산화반응이 매우 잘 일어났다(Fig. 15). 시간에 따른 pressure drop결과 ΔP 로 인해 탄산화반응이 일어나는 정도를 알 수 있는데, 앞서 실험한 hydrochloric acid와 acetic acid의 경우보다 pressure drop이 되는 시간도 빠르게 일어났으며, ΔP 값이 3정도로 탄산화반응의 효율이 뛰어남을 알 수 있다. 그리고 반응 후, 생성되는 흰색 염의 양이 비교적 많았다.

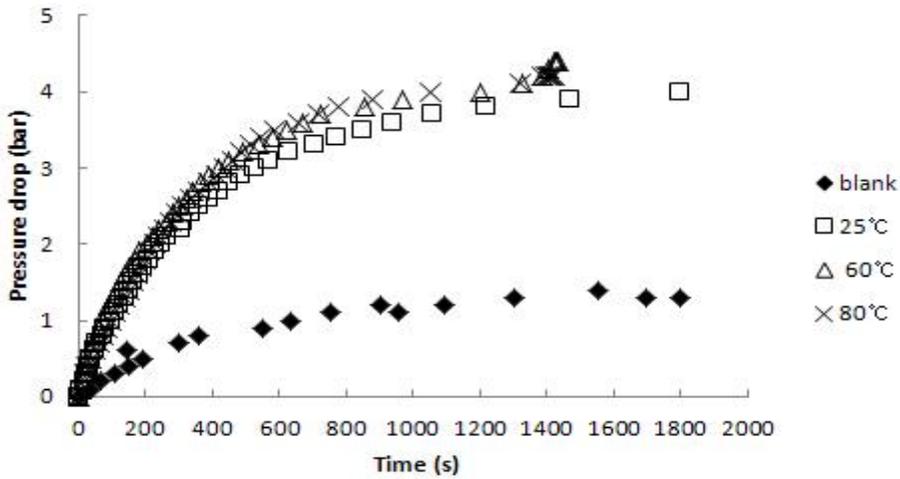


Fig. 15. Kinetic of pressure drop (ammonium chloride)

4.3.4 Ammonium acetate 용제

Ammonium acetate의 경우에도 ammonium chloride의 경우(Fig. 16)와 경향이 비슷하게 나타났으며, 탄산화반응의 시간도 빠르고 효율도 좋았다. ΔP 값이 2.5 정도였으며, 모든 반응온도의 조건에서 흰색 염이 생성되었다.

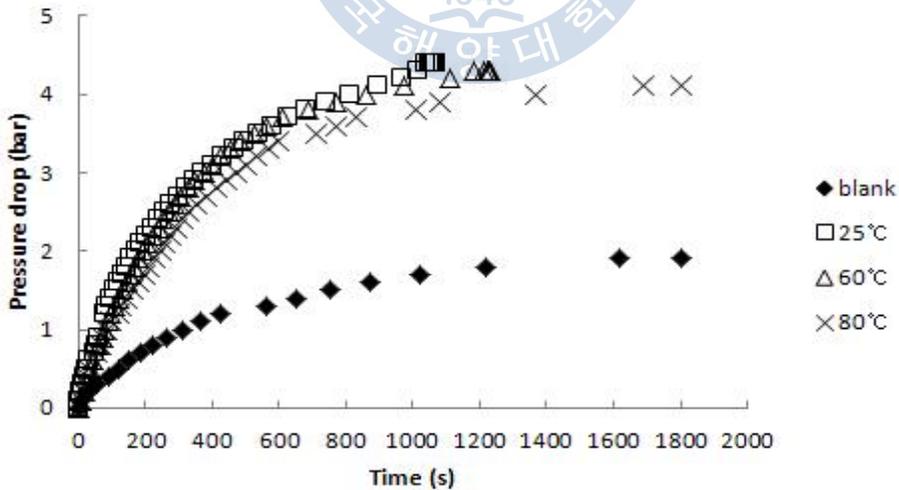


Fig. 16. Kinetic of pressure drop (ammonium acetate)

4.4 탄산염 회수

탄산화반응 후, 생성된 염을 비커에 옮기어 상등액을 비워내고 초순수로 여러 번 씻어 freeze-drier를 사용하여 건조하였다. Acetic acid(80°C), ammonium chloride, ammonium acetate 용제를 사용하여 생성된 염은 모두 흰색의 미세분말이었다. XRD를 이용하여 생성된 염의 성분을 분석한 결과는 Fig. 17과 같다. Ammonium chloride(Fig. 17b)와 ammonium acetate(Fig. 17c) 용제를 사용하여 생성된 염의 피크가 calcite(CaCO_3) 피크(Fig. 17a)와 동일한 것으로 보아 염이 순도가 높은 calcite임을 확인할 수 있었다.

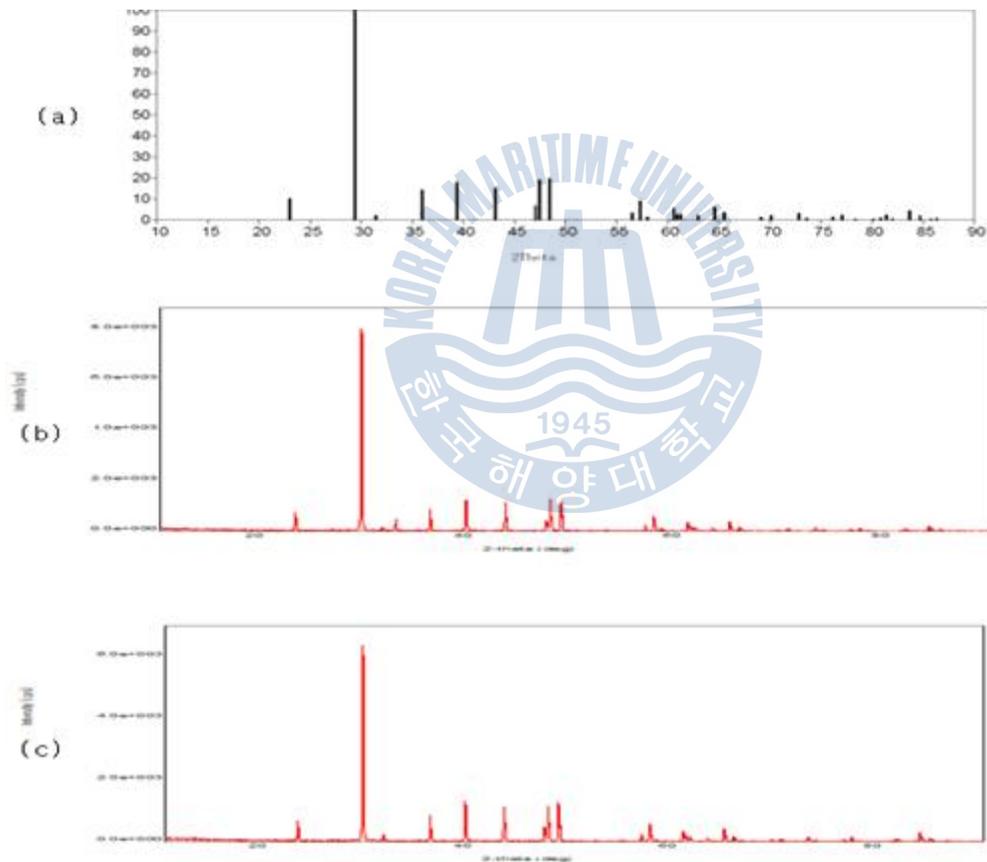


Fig. 17. XRD analysis results generated by the carbonation reaction:

(a) CaCO_3 (calcite), (b) ammonium chloride, (c) ammonium acetate

각각의 조건에서 생성된 탄산염의 중량을 측정하여 석출량을 제시하였고, 측정된 석출량을 기준으로 탄산화율을 계산하였다(Table. 6). Ammonium chloride와 ammonium acetate용제의 경우에는 hydrochloric acid와 acetic acid보다 Ca 용출효율이 대략 8~9% 낮으나, 탄산화율은 매우 높게 나타났다.

Ammonium chloride의 경우에는 반응온도에 상관없이 생성된 탄산염의 양은 대략 $41 \pm 0.5\text{g}$ (탄산화율 $89 \pm 1\%$)로 온도에 따른 차이가 거의 없었다. 반면에 ammonium acetate의 경우 반응온도가 높아질수록 생성되는 탄산염의 양이 많았으며, 탄산화율도 증가하는 경향을 나타냈다.

Acetic acid의 경우에도 반응온도에 따라 탄산화율이 다르게 나타났다. 낮은 반응온도에서는 탄산염이 생성되지 않았지만, 높은 반응온도(80°C)에서는 소량의 탄산염이 관찰되었다.

사용한 용제 중 hydrochloric acid를 제외한 모든 용제에서 반응온도가 80°C 일 때 탄산염이 가장 많이 생성되었으며(Fig. 18), 탄산화율도 가장 높게 나타났다. 반응온도가 높을수록 탄산화반응이 잘 일어나는 것으로 보아 탄산화반응이 흡열반응임을 예상할 수 있는데, 이는 탄산화반응이 흡열반응임을 제시한 Teir et al.의 연구내용과 일치하는 것을 알 수 있다.

80°C , ammonium acetate 용제로 탄산화반응을 수행하였을 때의 효율(87.2%)보다 25°C , ammonium chloride 용제로 탄산화반응을 수행결과(89.2%)가 2%가량 높게 나타났다. 이는 반응온도를 올릴 때에 소모되는 에너지와 비용을 고려해 본다면, 25°C , ammonium chloride 용제를 사용하는 경우가 최적이라 판단된다.

Table. 6. Precipitation and yield due to the carbonation reaction (1.74M solution, CaCO₃ standard)

Solvent	hydrochloric acid			acetic acid			ammonium chloride			ammonium acetate		
	25	60	80	25	60	80	25	60	80	25	60	80
Temperature (°C)	25	60	80	25	60	80	25	60	80	25	60	80
Precipitation (g)	0	0	0	0	0	7.4	41.6	41.5	41.9	21.8	30.3	39.7
Carbonation ratio (%)	0	0	0	0	0	14.8	89.2	89.5	90.4	47.9	66.5	87.2

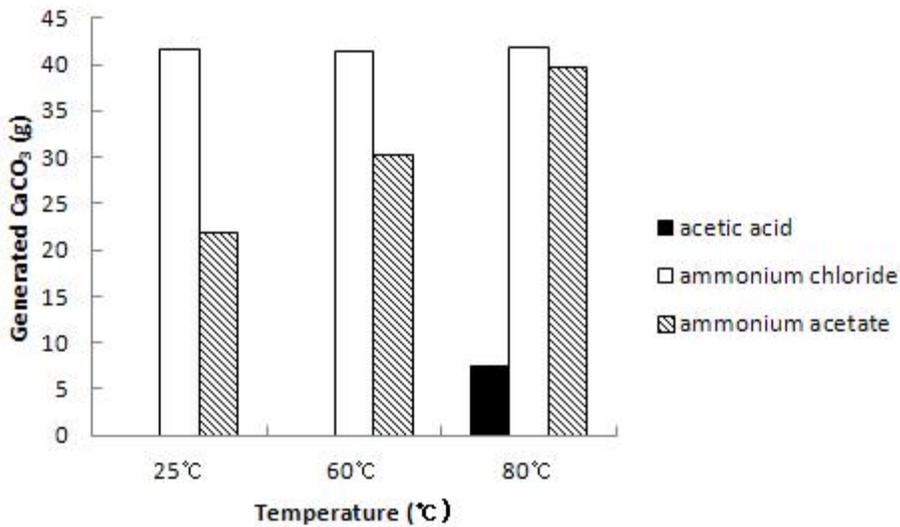


Fig .18. Effect of carbonation temperature upon precipitate yield at 5 bar.

생성된 탄산염의 석출량을 기준으로 각각의 이산화탄소저장량을 나타내었다 (Fig. 19). Ammonium chloride 용제를 사용한 경우 반응온도에 따라 저장되는 이산화탄소의 양은 큰 차이가 없었으며, 25°C 에서 탄산화반응의 경우 318 kg CO₂/ ton CKD로 많은 양의 이산화탄소를 저장하였다. 반면에 ammonium acetate의 경우에는 반응온도가 높아짐에 따라 저장되는 이산화탄소의 양도 증가하는 경향을 나타냈으며, 80°C의 경우 297 kg CO₂/ ton CKD으로 ammonium chloride 보다 이산화탄소의 저장량은 적었다. Acetic acid 의 경우에도 반응온도 80°C 일 때 이산화탄소 저장량이 61 kg CO₂/ ton CKD 으로 가장 높았다.

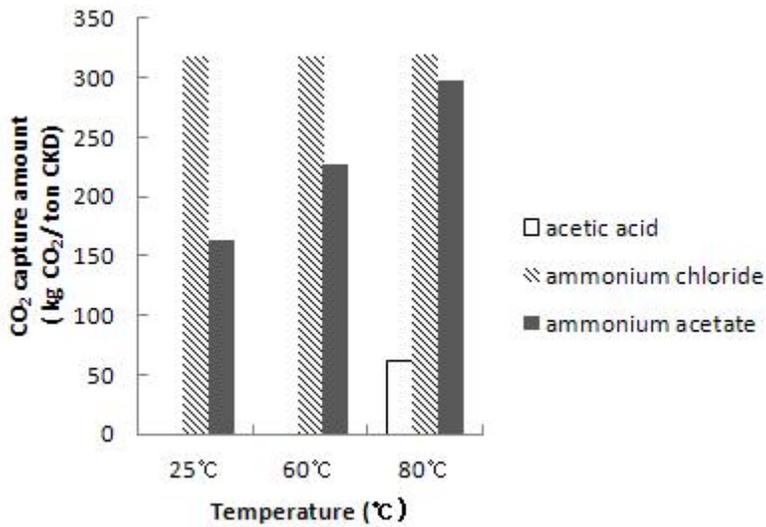


Fig. 19. Temperature of CO₂ capture amount

본 연구에서 수행한 연구결과는 318kg CO₂/ ton CKD으로 slag를 사용한 기존의 간접탄산화 연구결과보다 이산화탄소 저장효율이 2 ~ 3.5배 높게 나타났다 (Table. 9).

Table. 7. Reference comparison of the indirect carbonation of industrial by products.

Waste	Solvent	Results
CKD ^a	ammonium chloride	318kg CO ₂ / ton CKD
Slag ^b	acetic acid	90kg CO ₂ / ton slag
Slag ^c	ammonium chloride	160kg CO ₂ / ton slag

a : Performed result, b : Eloneva et al.(2008), c : Kodama et al.(2008).

회수한 탄산칼슘의 용도는 고무·플라스틱·페인트·제지 등의 충전제와 산성 토양의 중화제, 유리, 시멘트, 의약품(해독 및 제산제), 유기합성, 화장품, 식품 첨가제 등 광범위하게 사용된다. 연구결과를 기준으로 생성된 탄산염을 (약 832 kg CaCO₃/ 1 ton CKD) 회수하여 재활용 한다면 5,400 원 (98%)/ 100 g CaCO₃ 기준으로 대략 4천 5백만원의 이상의 수익을 얻을 수 있다. 그리고 연구결과를 기반으로 이산화탄소가 배출되는 실제 산업현장에서의 생산라인에 이산화탄소 포집장치를 설치하고 CKD와의 탄산화반응에 의해 이산화탄소를 저장하는 시스템을 도입한다면 탄소배출권거래제(각 기업이 부여받은 할당량 미만으로 온실 가스를 배출할 경우 그 여유분을 다른 기업에 팔 수 있고, 반대로 온실가스의 배출이 할당량을 초과할 경우에는 다른 기업에서 배출권을 사야하는 제도)가 본격화되었을 때, 이산화탄소 배출저감을 통한 시멘트산업에서의 부가적인 경제성을 기대할 수 있다.



제5장. 결론

본 연구는 이산화탄소 저장기술 중 광물탄산화 방법으로 이산화탄소를 저장하였으며, 먼저 CKD로부터 Ca 성분을 용출한 후 이산화탄소와 반응하는 간접탄산화의 방법으로 진행하였다. 이산화탄소를 안정적이고 영구적으로 저장하기 위하여 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 시멘트산업에서 발생하는 CKD의 CaO 함량이 42.66wt%로 높아 탄산화반응이 용이하며, 매년 지속적으로 발생하여 안정적으로 확보할 수 있다. 그리고 입자크기가 $23.08\mu\text{m}$ 로 작아 따로 분쇄 및 파쇄의 전처리단계를 거치지 않아 에너지 소요가 적으며 친환경적으로 산업부산물을 재활용 할 수 있다는 점에서 광물탄산화의 원료로 적합함을 알 수 있었다.

2) CKD로부터 Ca 용출효율을 높일 수 있는 최적의 조건 도출을 위한 실험 결과, hydrochloric acid, acetic acid, ammonium chloride, ammonium acetate, sodium citrate 5가지 용제의 경우 Ca 용출효율이 높게 나타났으며, 반응시간(30 min), 교반속도(250rpm), 고액비(1:10), 용제농도(1.74M)의 조건에서 Ca의 용출효율이 가장 높았다.

3) 탄산화반응 결과, Ammonium chloride 용제를 사용하여 반응온도가 25℃의 경우 318 kg CO₂/ ton CKD로 가장 많은 양의 이산화탄소를 저장할 수 있었다. 이는 기존의 연구보다 효율이 탄산화효율이 높은 결과이다.

4) Ammonium chloride와 ammonium acetate를 용제로 사용한 Ca 용출액을 이산화탄소와 반응시키면 흰색 염이 생성되었으며, XRD 분석결과 고순도의 탄산칼슘(Calcite)임을 확인하였다. 탄산칼슘은 다양한 산업분야에 사용되기 때문에 재활용을 한다면 경제적인 가치는 높을 것이며 더불어 탄소배출권 거래제의 시행시 부가적인 경제성이 있다.

제6장. 참고문헌

- 김남욱. (2008) 제지 슬러지 소각재를 활용한 섬유보강콘크리트의 균열 억제 효과. J. of Korean Inst. of Resources Recycling 17, 10-20.
- 김준모. (2009) 이산화탄소 저장 기술의 현황 및 전망. KIC News 12, 31-41.
- 김형석, 채수천, 안지환, 장영남. (2009) 광물탄산화에 의한 CO₂고정화 기술. 광물과 산업 기술동향, 71-85.
- 안지환, 엄남일, 한기천 (2010) 건식 탄산화를 통한 생활폐기물 소각 바닥재의 안정화 방법. 대한민국 특허청 공개특허공보 공개번호 10-2010-0070928.
- 연익준, 박상찬, 조병렬, 김광렬, 이민희. (2005) 제지슬러지 소각비산재의 활성화에 따른 물리·화학적 특성. 한국폐기물학회지 22, 317-325.
- 왕수균. (2009) 이산화탄소 지중저장의 현재와 미래. KIC News 12, 21-30.
- 유광석, 안지환, 김형석 (2011) 폐시멘트를 이용한 CO₂ 고용화 및 중금속 흡착 방법. 대한민국특허청 공개특허공보 공개번호 10-2011-0042931.
- 재단법인 포항산업과학연구원. (2009) 재강슬래그와 이산화탄소를 이용한 탄산칼슘 제조방법. 대한민국특허청 등록특허공보 등록번호 10-0922563.
- 전치완, 송경선, 채수천, 김형석, 류경원, 장영남. (2009) 산처리를 통한 자연석 용해와 이산화탄소의 광물탄산화에 있어서 반응 변수에 대한 고찰. Applied Chemistry 13, 269-272.

- 전치완, 채수천, 류경원, 이명규, 장영남. (2010) CO₂ 포집을 위한 폐석면의 산분해 및 원료물질의 활성화. Applied Chemistry 14, 69-72.
- 전치완, 채수천, 방준환, 이승우, 장영남. (2011) 석고 반응에서 반응변수와 탄산화율에 관한 고찰. Applied Chemistry 15, 53-56.
- 조용진. (2008) 산업연관분석을 이용한 산업별 온실가스 배출량 분석. SUSTAINABILITY ISSUE PAPERS 94.
- 주식회사 포스코. (2004) 이산화탄소의 고정화 방법. 대한민국특허청 공개특허공보 출원번호 10-2004-0071949.
- 최승훈, 장영남, 유경선, 정수복. (2011) 석탄회 및 유기성폐수 증진제를 이용한 이산화탄소의 저장방법. 대한민국특허청 공개특허공보 공개번호 10-2011-0053716.
- 한건우, 이창훈, 전희동 (2011) 국내 산업 여건을 고려한 CO₂ 저장 방안으로서 광물 탄산화 기술의 타당성. Korean Chem. Eng. Res 49, 137-150.
- 한국지질자원연구원. (2009) 철강산업슬래그의 광물탄산화에 의한 이산화탄소 고정화방법. 대한민국특허청 등록특허공보 출원번호 10-2008-0025573.
- 한천구, 한민철, 백대현, 宋日范 (2010) 시멘트 제조과정 중 집진된 미분시멘트 및 CKD를 활용한 체육시설 바닥구축재용 고화제 개발. 청주대학교 산업과학연구 27.
- Back, M., Bauer, M., Stanjek, H. and Peiffer, S (2011) Sequestration of CO₂ after reaction with alkaline earth metal oxides CaO and MgO. Applied Geochemistry 26, 1097-1107.

- Baldyga, J., Henczka, M. and Sokolnicka, K. (2011) Mineral carbonation accelerated by dicarboxylic acids as a disposal process of carbon dioxide. *Chemical Engineering Research and Design* 89, 1847-1854.
- Bobicki, E.R., Liu, Q., Xu, Z. and Zeng, H. (2012) Review Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. *Progress in Energy and Combustion Science* 38, 302-320.
- Daval, D., Martinez, I., Corvisier, J., Findling, N., Goffe, B. and Guyot, F. (2009) Carbonation of Ca-bearing silicates, the case of wollastonite: Experimental investigations and kinetic modeling. *Chemical Geology* 265, 63-78.
- Eloneva, S., Teir, S., Salminen, J., Fogelholm C.J. and Zevenhoven, R. (2008) Steel converter slag as a raw material for precipitation of pure calcium carbonate. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47, 7104-7111.
- Fagerlund, J., Nduagu, E. and Zevenhoven, R. (2011) Recent developments in the carbonation of serpentinite derived $Mg(OH)_2$ using a pressurized fluidized bed. *Energy Procedia* 4, 4996-5000.
- Fernández Bertos, M., Simons, S.J.R., Hills, C.D. and Carey, P.J. (2004) A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO_2 . *Journal of Hazardous Materials* B112, 193-205.
- Gerdemann, S.J., O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Penner, L.R. and Rush, H. (2007) Ex Situ Aqueous Mineral Carbonation. *Env. Sci, Technol* 41, 2587-2593.

- Gunning, P.J., Hills, C.D. and Carey, P.J. (2010) Accelerated carbonation treatment of industrial wastes. *Waste Management* 30, 1081–1090.
- Hovelmann, J., Austrheim, H., Beinlich, A. and Munz I.A. (2011) Experimental study of the carbonation of partially serpentinized and weathered peridotites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 6760–6779.
- Huijgen, W.J.J., Comans, R.N.J. and Witkamp, G.J. (2007) Cost evaluation of CO₂ sequestration by aqueous mineral carbonation. *Energy Conversion and Management* 48, 1923–1935.
- Huijgen, W.J.J., Witkamp, G.J., Comans, R.N.J. (2006) Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO₂ sequestration process. *Chemical Engineering Science* 61, 4242–4251.
- Huntzinger, D. N., Gierke, J.S. Kawatra, S.K., Eisele, T. C. and Sutter, L.L. (2009) Carbon Dioxide Sequestration in Cement Kiln Dust through Mineral Carbonation. *Environmental Science and Technology* 43, 1986–1992.
- Huntzinger, D.N., Gierke, J.S., Sutter, L.L., Komar Kawatra, S. and Eisele, T.C. (2009) Mineral carbonation for carbon sequestration in cement kiln dust from waste piles. *Journal of Hazardous Materials* 168, 31–37.
- Iizuka, A., Fujii, M., Yamasaki, A. and Yanagisawa, Y. (2004) Development of a New CO₂ Sequestration Process Utilizing the Carbonation of Waste Cement. *Ind, Eng. Chem. Res* 43, 7880–7887.
- Jo, H.Y., Kim, J.H., Lee, Y.J., Lee, M.H., and Choh S.J. (2012) Evaluation of factors affecting mineral carbonation of CO₂ using coal fly ash in

aqueous solutions under ambient conditions. *Chemical Engineering Journal* 183, 77-87.

Kakizawa, M., Yamasaki, A. and Yanagisawa, Y. (2001) A New CO₂ Disposal Process via Artificial Weathering of Calcium Silicate Accelerated by Acetic Acid. *Energy* 26, 341-354.

Katsuyama, Y., Iizuka, A., Yamasaki, A., Fujii, M., Kumagai, K. and Yanagisawa, Y. (2005) Development of a New Process of Waste Concrete for CO₂ Reduction in Cement Industry. *Greenhouse Gas Control Technologies* 7, 1433-1439.

Katsuyama, Y., Yamasaki, A., Fujii, M., Kumagai, K. and Yanagisawa, Y. (2005) Development of a Process for Producing High-Purity Calcium Carbonate (CaCO₃) from Waste Cement Using Pressurized CO₂. *Environmental progress* 24, 162-170.

Kodama, S., Nishimoto, T., Yamamoto, N., Yogo, K. and Yamada, K. (2008) Development of a new pH-swing CO₂ mineralization process with a recyclable reaction solution. *Energy* 33, 776-784.

Maroto-Valer, M.M., Kuchta, M.E., Zhang, Y., Andresen, J.M. and Fauth D.J. (2005) Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO₂ sequestration. *Fuel Processing Technology* 86, 1627-1645.

Montes-Hernandez, G., Perez-Lopez, R., Renard, F., Nieto, J.M. and Charlet, L. (2009) Mineral sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash. *Journal of Hazardous Materials* 161, 1347-1354.

Seifritz, W. (1990) Partial reduction of CO₂-emissions of automobiles using metallic carbides as fuel. *International Journal of Hydrogen Energy* 15, 763-767.

Stasiulaitiene, I., Fagerlund, J., Nduagu, E., Denafas, G. and Zevenhoven, R. (2011) Carbonation of serpentinite rock from Lithuania and Finland. *Energy Procedia* 4, 2963-2970.

Stolaroff, J.K., Lowry, G.V. and Keith, D.W. (2005) Using CaO- and MgO-rich industrial waste streams for carbon sequestration. *Energy Conversion and Management* 46, 687-699.

Sun, Y., Parikh, V. and Zhang, L. (in press) Sequestration of Carbon Dioxide by Indirect Mineralisation Using Victorian Brown Coal Fly Ash. *Journal of Hazardous Materials*.

Sun, Y., Yao, M.S., Zhang, J.P. and Yang, G. (2011) Indirect CO₂ mineral sequestration by steelmaking slag with NH₄Cl as leaching solution. *Chemical Engineering Journal* 173, 437-445.

Teir, S., Eloneva, S., Fogelholm, C.J. and Zevenhoven, R. (2007) Dissolution of Steelmaking Slags in Acetic Acid for Precipitated Calcium Carbonate Production. *Energy* 32, 528-539.

Velts, O., Uibu, M., Kallas, J. and Kuusik, R. (2011) Waste oil shale as a novel source of calcium for precipitated calcium carbonate: Carbonation mechanism, modeling, and product characterization. *Journal of Hazardous Materials* 195, 139-146.

감사의 글

연구 결과를 한 편의 글로 제작한다는 것은 아직 배울 것이 많은 저에게 쉽지 않은 일이었습니다. 그러나 이렇게 논문의 마지막 장인 감사의 글을 작성하며 논문을 마무리해봅니다.

대학원에 입학해서 논문을 작성하기까지 경험이 부족한 저에게 학문의 길로 인도해 주시고 연구방향에 대한 넓은 안목을 키워주시며 지도해주신 김명진 교수님! 늘 제가 새롭게 다짐하고 도전할 수 있는 자극과 가르침을 주셔서 진심으로 감사드립니다. 그리고 환경공학 전반에 관한 지식과 공학인으로서의 기본을 지도해주신 김인수 교수님, 송영채 교수님, 고성철 교수님, 장재수 교수님께도 감사의 마음을 드립니다.

사랑하는 우리 가족! 처음으로 집을 떠나 기숙사 생활을 하는 딸, 행여나 고생하고 힘들까봐 바쁜 회사생활임에도 불구하고 자주 전화로 힘을 주셨던 아빠! 피곤하고 힘들다고 짜증낼 때면, 우리 딸 멋지게 잘 하고 있다고 격려해주시고 조언해주시던 엄마! 부모님의 변함없는 믿음과 사랑으로 이만큼 성장할 수 있었습니다. 부모님의 딸로 태어나서 너무 행복하고 감사합니다. 그리고 하나밖에 없는 나의 여동생 원영! 훗날 후회하지 않게끔 항상 모든 일에 최선을 다하기를 바라며, 마지막 남은 대학교 생활 잘 마무리하여 원하는 분야에서 멋진 사람이 되기를 응원합니다.

대학원 생활동안 아침부터 밤까지 함께 생활하였던 성수오빠. 우리는 서로 도와가며 누구보다 열심히 했으니 뿌듯합니다. 지금처럼 계속해서 열심히 합시다. ^^ 바쁘신데도 불구하고 걱정해주시고 많은 조언을 해주셨던 태석오빠, 영철오빠, 미희언니. 짧은 기간 함께나마 실험실 생활을 했었던 미정언니. 모두들 저에게는 멋진 선배님들입니다. 한번도 표현하지는 못했지만 감사합니다. 그리고 함께 학교생활을 하면서 많은 도움과 조언을 주셨던 환경공학과 선·후배님들께도 감사의 인사를 전합니다.

그리고 항상 든든한 힘이 되어준 오랜친구 진달래(강내원, 김진명, 신정현, 홍희경)에게도 고마움을 전하며, 친구들 우정하고 사랑합니다.

대학원 생활동안 저에게는 큰 발전과 성장의 시간이었습니다. 이렇게 변화할 수 있게 도와주신 모든 분들께 감사의 말씀을 드립니다. 지금까지 해왔던 것처럼 하루하루 노력하는 사람이 되겠습니다. 감사합니다.