

< '23 부산기후변화협의체 세미나 >

이산화탄소 포집 및 활용 기술 사례,

(“해수부산물 이용 이산화탄소 광물자원화 기술”)

2023. 05. 26(수)



Sunjin Advanced Recycling Technology
Environment Co., Ltd.

1. 기술의 필요성



추진 배경 & 기대 효과

- ➡ CCU 기술 중 광물탄산화는 온실가스 감축 및 무기탄산염 생산의 동시 처리가 가능한 경제적 관점에서 매우 효과적인 기술임
- 산업계 탄소중립 방향 : 친환경에너지 전환, 에너지 효율향상, 공정전환, 순환경제, CCUS
 - 모든 바이오가스(음식폐기물, 하수슬러지, 분뇨처리 등의 소화조) 및 연소 배기가스에 확대 적용가능
 - 공업용 소금생산 부산물(간수) 및 해수담수화 농축수에 확대 적용가능 & 관련 신산업 창출과 일자리 가능
 - 간수 및 해수담수화농축수 해양 배출시 주변 생태계 변화, 어업피해 초래 등의 이유로 민원야기 또는 규제화 추세(*미국 캘리포니아)
- ➡ CO₂ 가스와 해양부산물(간수, 해양농축수)을 동시처리하여 무기탄산염을 생산하는 기술은 온실가스 감축 및 전량 수입되는 전략 금속 자원의 확보 및 수입대체 효과
- 국내 탄산마그네슘 5,800 톤(2019년) 전량 수입, 중탄산나트륨 17.5만톤(2017년) 전량 수입
 - 향후 해수담수화 설비 증가로 인한 농축수 및 소금산업 부산물인 간수 배출량 증가 예상
 - 해수담수화 농축수 해양배출에 대한 민원해소 및 규제 대비 효과 가능(*기장 해수담수화설비 재가동시 등)

기존 기술의 문제점

- ① CO₂를 광물탄산염으로 전환하는 공정을 유지하기 위해 안정적 금속이온 공급원 필요
- ② 기존 금속이온 공급원인 폐시멘트, 비산재 등은 산처리 폐수 발생 및 경제성 확보가 어려움
- ③ 해수(Ca²⁺ 400 ppm, Mg²⁺ 1300 ppm) 직접 활용시 금속이온 농도가 낮아 활용에 제한적
- ④ 기존 흡수법 사용시 흡수제 안정성이 낮고 재활용을 위한 다량의 에너지가 요구됨

本 연구에서 해결

2. 기술 개요 - * 해수유래광물 이용 이산화탄소 광물자원화



개요



바이오가스/연소배가스 중 CO_2 및 **해양부산물** (간수, 해수농축수)을 이용 **광물탄산화**에 의해 무기탄산염(MgCO_3 , CaCO_3 , NaHCO_3) 생산하는 사업

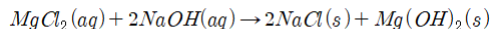
- 순도 95% 이상 MgCO_3 생산, CaCO_3 , NaHCO_3 병산

- 온실가스감축 효과 동시 발생

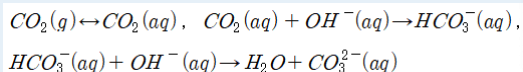
구분	Mg	Ca	Na	K	SO_4
원해수(%)	0.12	0.04	1.0	0.04	0.28
해수담수화농축수(%)	0.24	0.07	1.9	0.08	0.54
간수(%)	4.00	1.60	2.48	3.56	0.05
결함함량(%)	NaCl 6.3, KCl 6.78, MgCl_2 12.98, CaCl_2 3.81, CaSO_4 0.07				

공정개요 및 단계별 반응 메커니즘

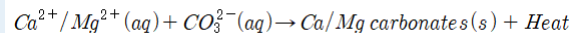
Mg 이온 회수 (간수, 담수화농축수)



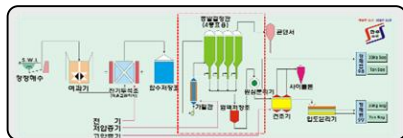
CO_2 탄산화 (Flue Gas, Bio-gas)



Mg, Ca 광물자원화 (탄산마그네슘, 탄산칼슘)



이산화탄소 발생원



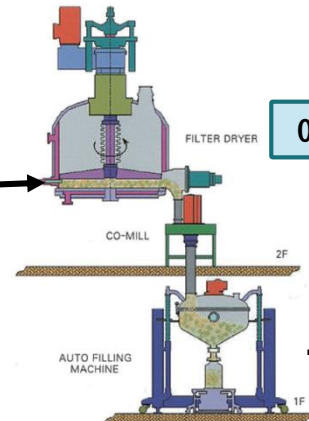
해양부산물 (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+)

MgCO_3 합성

CO_2

온실가스 감축

CO_2 농축(분리막)



여과/건조

MgCO_3
 CaCO_3
 NaHCO_3

3. 관련 특허 및 P/J 책임자



위의 발명은 「특허법」에 따라 특허등록원부에 등
This is to certify that, in accordance with the Patent Act, a patent for the invention
has been registered at the Korean Intellectual Property



2015년 03월 31일
특허청장
COMMISSIONER,
KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY



위의 발명은 「특허법」에 따라 특허등록원부에 등록되었음을 증명합니다.
This is to certify that, in accordance with the Patent Act, a patent for the invention
has been registered at the Korean Intellectual Property Office.



2018년 05월 21일
특허청장
COMMISSIONER,
KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE
성준모



위의 발명은 「특허법」에 따라 특허등록원부에 등록되었음을 증명합니다.
This is to certify that, in accordance with the Patent Act, a patent for the invention
has been registered at the Korean Intellectual Property Office.



2018년 05월 21일
특허청장
COMMISSIONER,
KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE
성준모

< P/J 책임자 >

- ? : 환경공학 학사 / 석사 / 박사
- ? : 대기기술사 / 수질기사, 대기기사, 폐기물처리기사, 소음진동기사
- ? : 대우중공업 / 삼성중공업 / 한국중공업 Y.S. / (주)선진환경 CEO(現)
- ? : 환경부 턴키공사 설계자문위원회 위원
환경공단 신기술평가위원회 위원
중앙환경분쟁조정위원회 위원
부산대학교 겸임교수(화공생명환경공학부)
- ? : 제21회 울산상공기술대상 수상
2009 국가환경경쟁대상수상(녹색기술부분)
2010 지식경제부 장관 표창(연구부문)
2011 국토해양부 장관 표창(연구개발사업화우수)
2018 환경부장관 표창(폐냉매온실가스 관리유공)
2021 환경부장관표창(글로벌발전최우수스타기업)
- ? : 엔지니어 > 공학박사

4. 국,내외 시장 현황



시장 현황

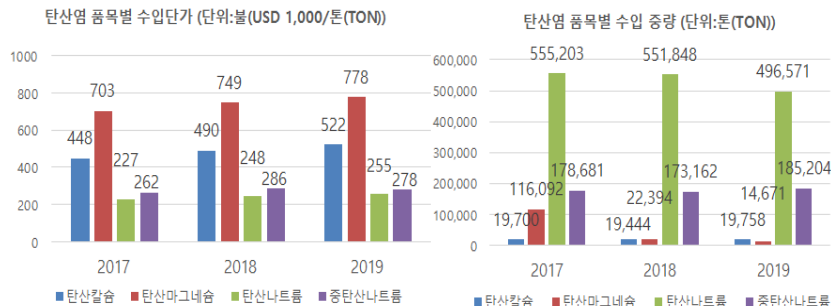
➡ 탄산마그네슘 국내시장 규모 : 3,000억 (2020년)

- 국내는 마그네사이트 형태로 수입되어 가공 후 사용
- 용도 : 섬유, 신발, 고무, 플라스틱, 제지, 식품 첨가제 등
- 전량 수입 의존 : 중국 비중 높음

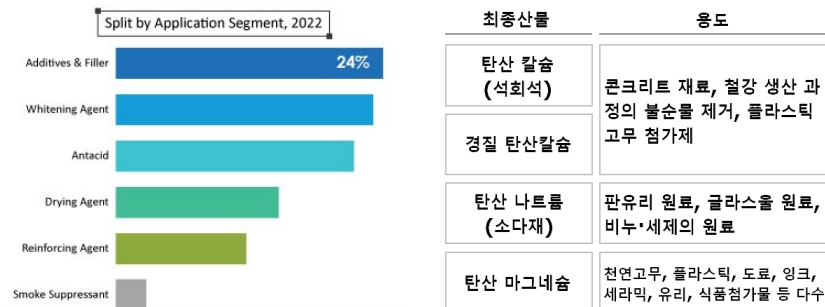
➡ 탄산마그네슘 세계시장 규모 : 6,800만 달러(2020년) → 8,100만 달러(2027년) 예상

- CAGR 2.5% (2017~2021)
- 향후 시장 계속 성장 예상

탄산염 국내 수출입 동향

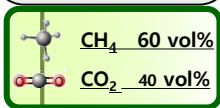


탄산염 유도체별 활용 분야 (미국, 일본)



5. 공정 흐름 - * Bio-Gas 전량자원화 개념도

바이오가스 : * 133 Nm³/d =
2.2 Nm³/hr 기준



CO₂ 105 kg/d

전기

발전(연소)

CO₂ 263 kg/d

(105 + 158*)

(*는 CH₄연소로 추가 발생된 CO₂)

해수부산물(간수, 담수화농축수) : * 간수 3,589 kg/d (1,435 + 2,153)

Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Na⁺

Mg 143 kg/d (57 + 86)
(*간수 중 4%Mg)

합성공정

화학원료 판매
(+온실가스 감축)

MgCO₃

500 kg/d
(200 + 300)

CaCO₃

NaHCO₃

* 2,500원/kg적용

1,252,000 원/d
(500,000 + 752,000)

* 50%적용

2.2 억원/yr

(0.9억/년 + 1.3억/년)

CO₂

262 kg/d
(105 + 157*)

N₂

대기배출

CO₂ / N₂ 분리공정

관련자료 #1. 국외 광물자원화 비즈니스 사례



국외 기술 현황

➡ 국외는 배출 CO₂ 활용한 직접 탄산화 및 간접 탄산화 양쪽 모두 상업화 연구가 활발히 진행

- 호주 Alcoa : NaHCO₃ 상업화 플랜트 (Bauxite Residue NaOH + CO₂, 세계 Bauxite Residue 발생량 7천만톤)
- 미국 Skyonic : NaHCO₃ 공장 운전 (해수NaOH + CO₂ 반응, 연간 83,000톤 CO₂ 감축)
Calera : 건축자재용 CaCO₃ 상업화플랜트 (산업폐수 Ca(OH)₂ + CO₂ 반응)
- 네덜란드 Twence : NaHCO₃ 상업화 플랜트 (NaOH + CO₂, 8,000톤 규모)
- 벨기에 Solvay : NaHCO₃ & CaCO₃ 생산 플랜트 (Ammonia -Soda 법 : Brine(NaCl) + NH₄Cl + CO₂ + CaO. 세계 공급량 70%)

➡ 국외 해양부산물 (해수 농축수, 간수) 이용한 광물탄산화 연구는 없는 것으로 보임

직접 탄산화 기술(미국, 캐나다, 유럽)

1. 미국 : Celara, Solidia, Skyonic Co.

시멘트대체제, CO₂ 반응경화 시멘트 및 2차 제품, 탄산수소나트륨

2. 캐나다 : CarbonCure

프리캐스트, 레미콘 CO₂ 직접 주입



Skyonic 社 Skyline CO₂ 광물화 상업플랜트



Calera 사 플랜트

VS.

간접 탄산화 기술(네덜란드, 일본)

1. 네덜란드 : Twence Co. (2014)

고순도 탄산칼슘, 중탄산나트륨(8천톤/년),
이산화탄소 포집(10만톤/년)

2. 일본 : Itochu 그룹 (2021)

산업부산물을 이용한 탄산염 광물생산

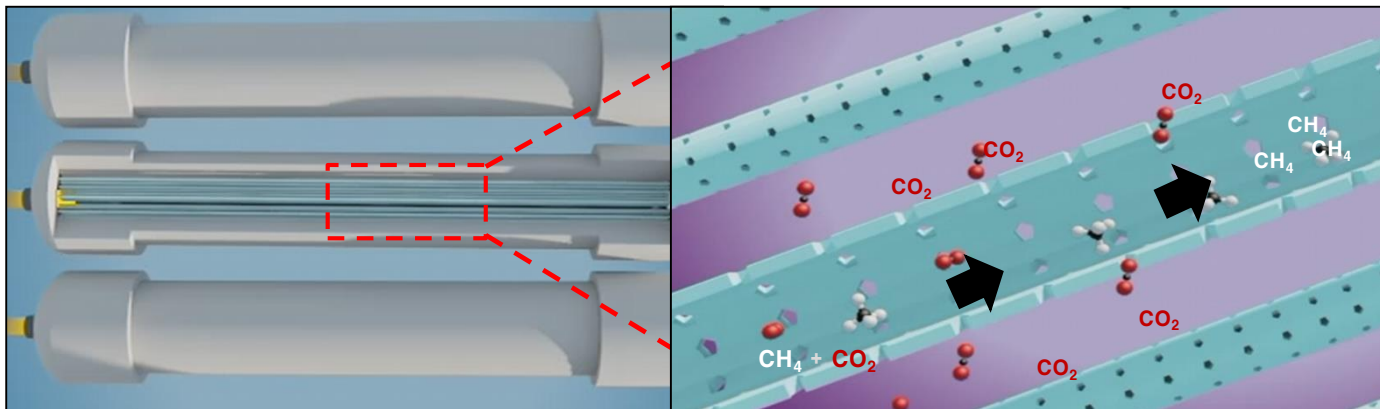
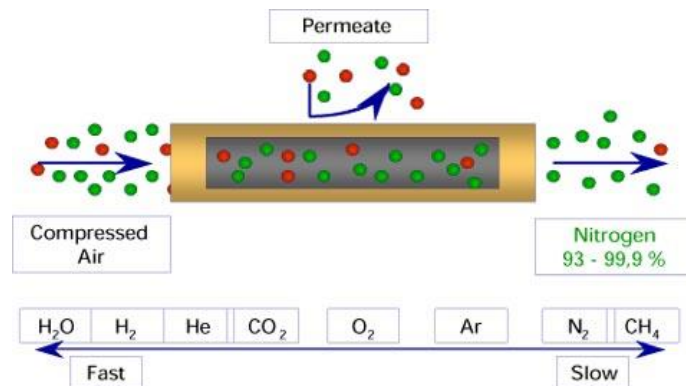


Twence 社 WTE 플랜트 공정

관련자료 #2. 기체분리막 바이오가스(CO_2/CH_4)/배기가스(CO_2/N_2) 분리기술

- 상(phase)변화를 위한 에너지가 필요하지 않아 분리기술 중
에너지를 적게 사용하는 기술
- 상온 조작 가능 / 열에 불안정한 물질의 분리 가능
- 시스템의 단순, 집약화로 장치의 Compact화 가능
- 분리막 모듈 조합에 따라 운전부하에 대응과 **Scale Up** 용이

◆ 막분리를 이용한 혼합가스 분리 공정 개념도



<기체분리막 모듈>

<기체분리막 내부 증공사막>

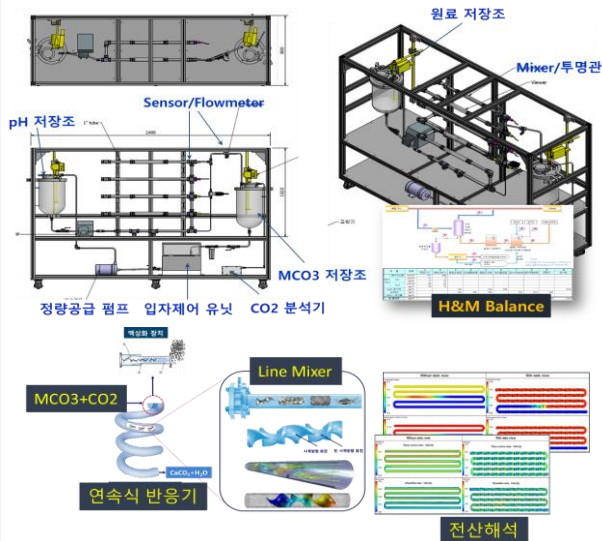
관련자료 #3. 광물자원화 관련 기술(1/2)

개발내용/방법

1. $MgCO_3$ 광물탄산화 조건 도출

▶ 해양부산물 활용 광물탄산화 최적 조건 도출을 위해 연속식 반응기(Lab. Scale 제작) 및 전산 해석을 활용한 Line Mixer 종류, pH, G/L ratio, L/D, 체류시간 에 따른 CO_2 전환율 도출

실험장치



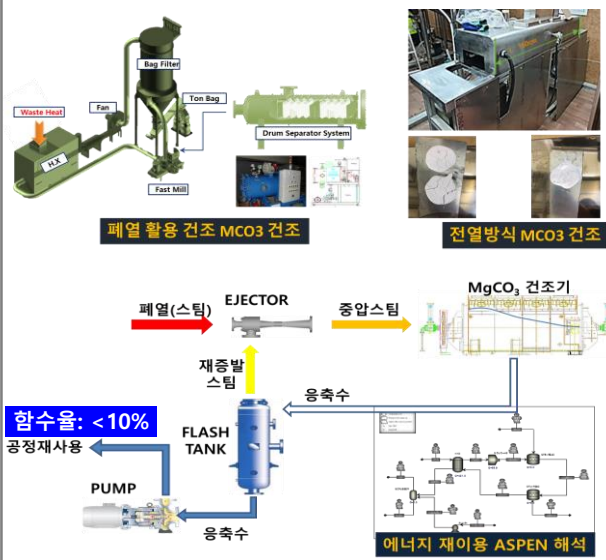
2. $MgCO_3$ 미세입자 분리 기술 개발

▶ 광물탄산화 후 고농도(3~5wt%) $MgCO_3$ 입자 전처리(필터프레스/원심분리 등)방법 및 저농도 미세입자(10~150 μm) 분리막 활용 최적 조건 도출(여과면적/운전방법/역세주기)



3. 폐열 재사용 및 $MgCO_3$ 건조 기술 개발

▶ $MgCO_3$ 건조방식(전기식/폐열) 검토. 폐열 활용의 경우 에너지 최적화를 위해 ASPEN 활용하여 설계에 반영. 2차년도에 광물탄산화 및 고액분리 공정 기본 설계(30 TPY)



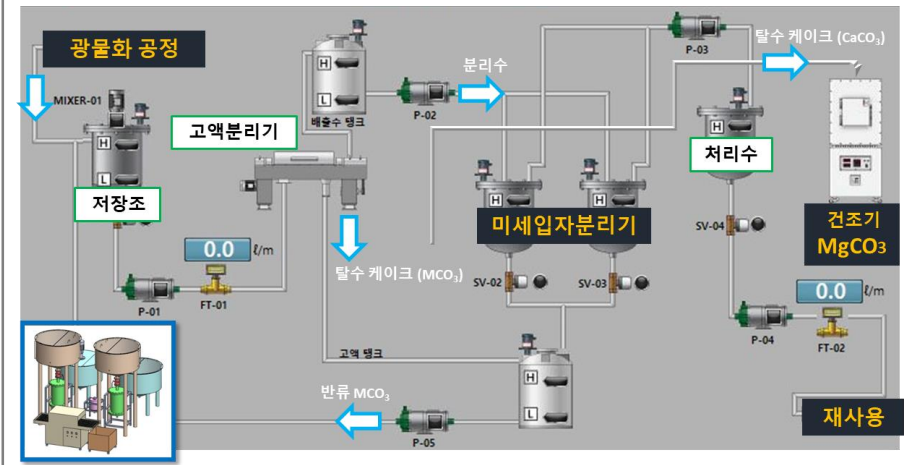
관련자료 #4. 광물자원화 관련 기술(2/2)

개발내용/방법

4. MgCO₃ 입자분리 및 건조 시스템 최적화 도출

▶ 해양부산물 1 TPD plant 기반 광물탄산화 및 입자분리 건조 최적 조건 (광물탄산화 운전조건/고액분리 운전조건) 주관기관 제공과 **MgCO₃ 30 TPY 플랜트 현장 적용성 검토 및 운전 지원**

실험장치



5. 해양부산물 여액 처리 시스템 개발(5 TPD)

▶ 해양부산물 활용 pH swing을 통해 추출된 Mg, Ca는 광물탄산화를 통해 MgCO₃, CaCO₃를 제조하고, 과정에서 발생하는 여액의 폐수처리는 **방류수 배출 기준에 부합**하도록 이온교환수지 등 방법 활용

해양부산물 여액 폐수

양이온제거 공정

이온교환 RO 공정 등

저장조

침전

pH 조정

방류수

- SS: 10 ppm
- COD: 1 ppm
- pH: 7.8-8.3

부산물 여액 프로세스(시뮬레이션)

RO 분리막 영향 인자 및 대응방안

- ✓ pH: 영향 - pH12 분리막 영향 대응방안 pH 조정 용존이온 COD(Dissolved organic matter)
- ✓ 총용존물질(TDS: Total dissolved solids): 영향 - 이온교환수지로 인한 농축효과 저하 대응방안 - 이온교환수지 사용 (TDS 3000 이하)
- ✓ 탁도(Turbidity): 영향 - 이온교환수지 사용 막오물 증가 대응방안 - 전처리 필터
- ✓ 경도(Hardness): 영향 - Ca, Mg 과농축 막오물 증가 대응방안 - 화학적 전처리(염화칼슘)

시뮬레이션을 통한 여액 방류조건 도출

이온교환수지

Element	Mass [%]	Atom [%]
N	20.26	27.63
O	47.84	57.15
Ca	31.90	15.22
Total	100.0	100.0

Element	Mass [%]	Atom [%]
S	53.91	59.32
K	4.65	4.10
Ca	41.45	36.49
Total	100.0	100.0

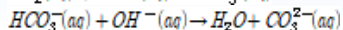
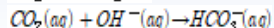
관련자료 #5. 온실가스 감축량 산정 (예시)

온실가스 감축방법 및 감축량 산정식

- 음식폐기물 처리과정(울산 지역)의 소화과정(용량 10 ton/hr)에서 발생하는 11,000 t-CO₂/yr 중 약 23%를 감축 효과 발생
- 소금 제조공정의 부산물인 간수(brine)를 이용하여 탄산화 공정을 개발하여 운영하면 약 2,500 t-CO₂/yr 감축효과 예상
- 운전시 발생하는 CO₂가 20%라 가정하면 연간 2,000 t-CO₂/yr 감축
- 산업용 화학소재(CaCO₃, MgCO₃) 약 5,000 ton/yr 생산으로 부가가치 창출
- 실규모 탄산화 공정 개발시 5년간의 개발기간 소요

□ 온실가스감축 기여도 산정식 (Bang et al., 2019 : J. CO₂ Util. 33, 427-433)

- CO₂ 탄산화: $CO_2(aq) \rightarrow CO_2(aq)$



- Ca, Mg 광물화: $Mg^{2+}/Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightarrow Mg/Ca \text{ carbonates}(s) + Heat$

- 울산지역 간수 발생량 : 35,000 ton/yr

· 간수 내 Ca²⁺, Mg²⁺ 함량 : 16 kg Ca²⁺/m³, 40 kg Mg²⁺/m³

$$Mg^{2+} \text{발생량} = \frac{40 \text{ kg } Mg^{2+}}{m^3} \times \frac{1m^3}{1260 \text{ kg brine}} \times \frac{35000 \text{ ton}}{yr} \times \frac{1000 \text{ kg}}{ton} = 1.1 \times 10^6 \frac{\text{kg } Mg^{2+}}{yr}$$

$$Ca^{2+} \text{발생량} = \frac{16 \text{ kg } Ca^{2+}}{m^3} \times \frac{1m^3}{1260 \text{ kg brine}} \times \frac{35000 \text{ ton}}{yr} \times \frac{1000 \text{ kg}}{ton} = 4.4 \times 10^5 \frac{\text{kg } Ca^{2+}}{yr}$$

- Ca²⁺와 Mg²⁺와 CO₂ 반응 (Ca²⁺와 Mg²⁺는 CO₂와 등몰 반응)

$$CO_2(Mg^{2+}) = \frac{1.1 \times 10^6 \text{ kg } Mg^{2+}}{yr} \times \frac{kmol \text{ } Mg^{2+}}{24.31 \text{ kg } Mg^{2+}} \times \frac{44 \text{ kg } CO_2}{kmol \text{ } CO_2} = 2011060.9 \frac{\text{kg } CO_2}{yr}$$

$$CO_2(Ca^{2+}) = \frac{4.4 \times 10^5 \text{ kg } Ca^{2+}}{yr} \times \frac{kmol \text{ } Ca^{2+}}{40.08 \text{ kg } Ca^{2+}} \times \frac{44 \text{ kg } CO_2}{kmol \text{ } CO_2} = 487913.1 \frac{\text{kg } CO_2}{yr}$$

- CO₂ 포집량

$$CO_2(Mg^{2+}, Ca^{2+}) = 2499.0 \frac{t-CO_2}{yr}$$

- CO₂ 포집 후 부산물(CaCO₃, MgCO₃) 생산량

$$MgCO_3 = 3853.2 \frac{ton}{yr} \quad CaCO_3 = 1109.5 \frac{ton}{yr}$$

온실가스 감축효과(량) 산출 근거

(단위 : tCO₂eq)

'22	'23	'24	'25	'26	'27	'28	'29	'30
0	0	1.7	25.7	128.5	514.1	1999.2	1999.2	1999.2

- CO₂ 및 해양부산물 동시처리에 의한 고순도 탄산염 생산공정 설치('24~'29까지 pilot 공정(30 ton/yr)에서 실규모 공정(35000 ton/yr)로 scale-up 설치 및 생산 가정

- 고순도 탄산염 생산공정 운전시 발생하는 CO₂가 20%라 가정

· '27 :

$$CO_2 \text{감축량} = \frac{1351.5t - (MgCO_3, CaCO_3)}{yr} \times \frac{0.4029t - CO_2}{t - (MgCO_3, CaCO_3)} = 616.9 \frac{t - CO_{2eq}}{yr}$$

(실규모 생산시설(300일 운전) : 간수 36 ton/회 × 300회 = 10,800 ton 사용 기준)

· '28 :

$$CO_2 \text{감축량} = \frac{4963.2t - (MgCO_3, CaCO_3)}{yr} \times \frac{0.4029t - CO_2}{t - (MgCO_3, CaCO_3)} = 1999.2 \frac{t - CO_{2eq}}{yr}$$

(실규모 생산시설(300일 운전) : 간수 117 ton/회 × 300회 = 35,000 ton 사용 기준)

온실가스 감축량(정성)

- 대한민국 2050 탄소중립전략의 기본방향에 부합하는 탄소 제거 등 미래 기술의 상용화할 수 있는 울산지역에 소재하는 석유화학과 같은 에너지 다소비 업종에서 저탄소 사회 전환을 넘어 탄소중립 사회로 나아갈 수 있도록 CCUS 등 미래 기술의 개발과 실제 산업 현장 적용 및 상용화를 통해 탄소중립 기여
- 부산물인 간수로부터 탄산마그네슘(MgCO₃)와 탄산칼슘(CaCO₃)와 같은 유용한 물질로 전환하여 친환경소재로 재활용하고, 유용한 물질의 생산과정에서 온실가스 중 이산화탄소를 제거하여 우리 사회 탄소중립의 핵심 수단으로 활용 가능
- 간수를 이용한 고순도 탄산염 생산공정이 상용화된다면, 연간 약 2,000 t-CO₂eq 감축효과를 나타낼 수 있음
- 폐기물 부문의 2050 비전을 실현하고 순환경제와 연계하여 국가 전체의 온실가스 배출을 줄이는 가장 친환경적이고 경제적인 감축수단이 될 수 있음

관련자료 #6. 공정 흐름(예시) - * 상업급 Bio-Gas 전량자원화 개념도

바이오가스 : * 7,200 Nm³/d =
300 Nm³/hr 기준



CH₄ 60 vol%
CO₂ 40 vol%

해수부산물(간수, 담수화농축수) : * 간수 193,800 kg/d (77,400 + 116,400)

Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Na⁺

Mg 7,752 kg/d (3,096 + 4,656)
(*간수 중 4%Mg)

합성공정

화학원료 판매
(+온실가스 감축)

MgCO₃ 27,048 kg/d
(10,800 + 16,248)

CaCO₃
NaHCO₃

* 2,500원/kg적용

67,620,000 원/d
(27,000,000 + 40,620,000)

* 50%적용

122 억원/yr
(50억/년 + 72억/년)

전기

발전(연소)

CO₂ 5,664 kg/d

CO₂ 14,184 kg/d
(5,664 + 8,520*)

CO₂ 14,184 kg/d

(5,664 + 8,520*)

(*는 CH₄연소로 추가 발생된 CO₂)

N₂

대기배출

CO₂ / N₂ 분리공정



감사합니다.

**We are totally dedicated
to save the EARTH**

CEO 李 江 雨
(공 학 박 사 / 기 술 사)
(C.P.010-9326-8208)