

Effect on Si/Al ratio of Zeolite for the Removal of Calcium Ion in Aqueous Phase

제올라이트의 Si/Al 비가 수용액 상 칼슘 이온 제거에 미치는 영향

Hyeonsu Jeong¹, Ye Hwan Lee², Sung Su Kim³

정현수¹, 이예환², 김성수³

¹ Student, Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, Korea, jjhj1100@kyonggi.ac.kr

² Student, Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, Korea, yh_lee@kyonggi.ac.kr

³ Professor, Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, Korea, sskim@kyonggi.ac.kr

Corresponding author: Sung Su Kim

Abstract: Cement kiln dust (CKD) is a byproduct of cement production, which accounts for about 15-20% of cement production. Currently, CKD is being disposed of by incineration, but research on using CKD for carbon dioxide reduction is increasing. However, the major problem with this process is the presence of calcium ions in CKD. Trace amounts of calcium ions in a high concentration potassium chloride solution during the process can cause problems. In this study, we aimed to remove calcium ions in the solution using zeolite, an effective method for calcium ion removal. To enhance its performance, we modified 13X zeolite through alumination and dealumination methods to control the Si/Al ratio, and compared their calcium ion removal efficiency. Alumination (conditions: 70 °C, 0.1 M NaAlO₂) showed the best performance, with a calcium ion removal efficiency of 95.77%, which was about 6% higher than that of unmodified zeolite. On the other hand, the dealumination-modified zeolite showed a performance decrease of about 73% compared to unmodified zeolite. The structure, specific surface area, acidity, and Si/Al ratio of the modified zeolites were characterized by XRD, BET, FT-IR, and ICP analyses, and the Si/Al ratio was identified as the main factor affecting the calcium ion removal efficiency.

Keywords: Zeolite, Si/Al ratio, Alumination, Calcium ion, Ion change

요약: 시멘트 공장에서는 시멘트 생산량의 약 15-20%를 차지하는 것이 시멘트 부산물인 CKD(cement kiln dust)이다. 현재는 CKD가 소각 방법으로 제거되고 있으나 이 CKD를 활용한 이산화탄소 저감 공정에 대한 연구가 증가하고 있다. 하지만 이 공정의 주요 문제점은 CKD 내 칼슘이온이 존재한다는 점이다. 공정 운행 시 고농도의 염화칼륨 수용액 내 미량의 칼슘 이온은 공정의 문제를 야기하는 원인으로 작용할 수 있다. 본 연구에서는 칼슘 이온 제거에 효과적인 방법의 하나인 제올라이트를 이용하여 수용액상 칼슘 이온을 제거하고자 하였다. 제올라이트는 Si/Al ratio 제어를 통해 성능을 증진시키고자 하였으며, 이를 위해 13X

Received: January 06, 2023; 1st Review Result: February 20, 2023; 2nd Review Result: March 16, 2023
Accepted: April 30, 2023

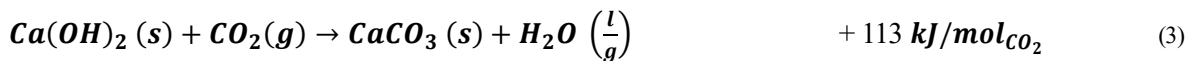
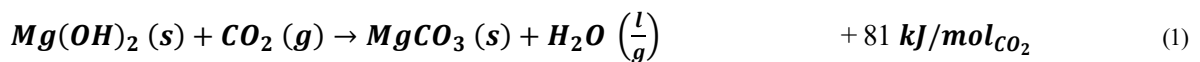
제올라이트를 alumination, dealumination 방법으로 개질한 후 칼슘 이온 제거성능을 비교하였다. 그 중 alumination(조건: 70 °C, 0.1 M NaAlO₂)방법이 95.77 %로 칼슘 이온 제거성능이 가장 우수하며 기존 제올라이트 대비 성능이 약 6% 증진됨을 확인하였다. 반면 dealumination 방법으로 개질이 수행된 제올라이트는 기존 대비 성능이 약 73% 저하됨을 확인하였다. XRD, BET, FT-IR, ICP 분석을 통해 개질된 제올라이트의 구조, 비표면적, 산점, Si/Al ratio를 확인하였으며, Si/Al ratio가 칼슘 이온 제거성능의 주요 영향인자로 판단된다.

핵심어: 제올라이트, 규소/알루미늄 함량비, 알루미늄 첨가, 칼슘 이온, 이온교환

1. 서론

산업혁명 이후 지속적인 산업 발달은 주 에너지원인 화석연료의 무분별한 사용과 이산화탄소 배출량을 꾸준히 증가시킨 원인이 되었다[1]. 대기 중으로 방출된 이산화탄소는 지구온난화 및 생태계의 교란을 유발하는 온실가스로 작용하여 그 심각성이 대두되고 있다. 세계 각국에서는 이산화탄소 저감을 위한 정책이 강화되고 있으며, 2015년 파리기후변화협정 이후 국가별 이산화탄소 저감을 통한 탄소중립 달성이라는 목표를 위해 지속적으로 노력하고 있다[2].

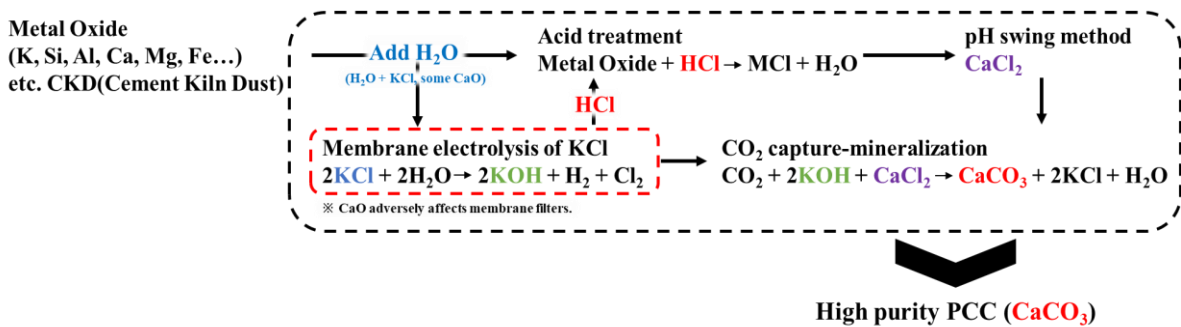
이산화탄소 저감을 위한 기술 중 최근 가장 많은 주목을 받는 기술은 탄소 포집·저장·이용(carbon capture, utilization & storage; CCUS) 기술이다[3]. CCUS 기술은 상당한 양의 이산화탄소를 저감할 수 있는 현실적인 방안으로 평가받고 있으며, 이에 국내뿐만 아니라 세계적으로도 다양한 연구개발 및 사업이 진행되고 있다[4]. 특히 탄산화 기술은 칼슘 또는 마그네슘 등을 포함하는 알칼리 금속산화물과 이산화탄소를 반응시켜 안정한 구조인 탄산염을 생성하는 것으로(식 1-4)[5], 생성물인 탄산염은 열역학적으로 안정적이기 때문에 장기적인 격리가 가능해 대기 중 이산화탄소가 누출되지 않는다는 장점이 있다[6]. 또한 다양한 CCUS 기술 중 이산화탄소 저감량 및 경제성 측면에서 우수한 평가를 받고 있어 실질적인 이산화탄소 저감 방안으로 알려져 있다[7].



최근에는 탄산화의 원료인 칼슘 또는 마그네슘을 산업부산물에서 추출하여 이산화탄소를 저감하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 산업부산물을 활용한 탄산화 기술은 온실가스인 이산화탄소 저감뿐만 아니라 폐기물의 자원순환 측면에서 이점이 있기 때문이다[8]. 대표적으로, 시멘트 산업에서 배출된 시멘트 킬른 더스트(Cement Kiln Dust; CKD)라는 산업부산물은 건축 산업의 핵심 요소인 시멘트 생산량의 약 15~20%를 차지하는 분진이다[9][10]. 기존에는 단순 매립 처리될 폐기물로서 시멘트 수요량이 증가함에 따라 CKD 처리에 어려움을 겪었으나, 칼슘이 매우 풍부한 자원으로 밝혀져

CCUS 기술 개발에 적용할 수 있는 자원화 물질로 보고되고 있다.

본 연구진은 이산화탄소 저감 및 CKD의 자원화에 대한 선행연구를 통해 CKD를 활용한 탄산화 공정을 개발하였다. CKD는 시멘트 원료 성분 및 운전 조건에 따라 다양한 성분으로 발생하며, 주로 CaO 및 KCl 등이 포함되어 있다고 보고되어 있다[11]. Youn 등[12]이 [그림 1]과같이 제시한 CKD를 활용한 탄산화 기술에서는 CKD로부터 KCl을 먼저 추출하고 추출액의 전해 공정을 통해 이산화탄소 흡수 용액(KOH) 및 칼슘 이온 용출 용액(HCl)을 생산한다. 하지만 H₂O를 이용한 KCl 추출 과정에서 CKD에 포함된 칼슘 성분이 함께 미량 추출되며 이는 칼슘 이온에 의해 전해 공정 내 분리막 내구성을 저하할 수 있다. 이에 제안된 공정의 실현하기 위해서는 KCl 용액 내 칼슘 이온을 제거할 수 있는 기술이 반드시 요구된다.



[그림 1] CKD를 활용한 이산화탄소 격리 공정 [12]

[Fig. 1] CO₂ Sequestration process using CKD [12]

CKD 내 존재하는 칼슘을 제거하기 위해 산업적 활용도가 높은 제올라이트를 적용한 연구들이 보고되고 있다[13]. 제올라이트를 이용한 칼슘 이온 제거는 결합한 양이온(Na⁺ 등)과 이온교환을 통해 수행된다[14]. 제올라이트는 TO₄ 형태(T = Si 또는 Al)로 구성되어 있으며, Si가 Al로 동형치환 될 때 최외각 전자 수의 차이로 (-)전하를 띠게 되어 전기적 중성을 유지하기 위해 Al과 양이온이 결합하게 된다[14]. 선행연구를 통해 Si/Al ratio 및 결합한 양이온 종류에 따른 칼슘 이온 제거 성능 실험을 진행하였으며, 5종(Na-Y, NH₄-Y, Ferrierite, 13X, ZSM-5)의 제올라이트 중 13X 제올라이트의 칼슘 이온 제거성능이 가장 우수한 것과 Si/Al ratio가 가장 낮은 것을 확인하였다[15].

본 연구에서는 13X 제올라이트의 Si/Al ratio를 제어하고 칼슘 이온 제거 성능 인자를 도출하기 위해 두 가지 개질 방법(산처리(dealumination), NaAlO₂ 처리(alumination))을 적용하였다. 개질된 제올라이트의 CKD 추출액 내 칼슘 이온 제거 성능 평가를 수행하였으며, XRD, BET, FT-IR 및 ICP 분석을 통해 제올라이트 표면의 결정구조, 비표면적, 산점과 Si/Al ratio를 확인하였다. 제올라이트의 칼슘 이온 제거성능에 영향을 미치는 주요 인자를 도출하고자 하였다.

2. 실험 및 방법

2.1 13X 제올라이트 개질 방법

제올라이트의 Si/Al ratio 제어를 위한 개질 방법으로 dealumination, alumination 방법을 선정하였다. Dealumination은 제올라이트 산처리를 통해 수행하였으며 0.5 M의 HNO₃, HCl 용액을 개질 용액으로 사용하였다. Aluminaton은 0.1 M NaAlO₂ 용액을 개질 용액으로 이용하였다. 제올라이트 개질을 위하여 삼각플라스크에 제올라이트 10 g, 개질 용액 100 mL를 주입하고 shaking incubator에서 24 hr 동안 유지하였다. shaking incubator의 운전 조건은 20 °C, 70 rpm이다. 개질 반응 이후 증류수 100 mL를 이용하여 3회 세척 및 400 °C에서 열처리를 수행하였다. 열처리는 air 분위기에서 10 °C/min, 2 hr 유지조건으로 진행하였다.

2.2 개질 제올라이트 성능 평가 방법

개질 제올라이트의 칼슘 제거 성능을 평가하기 위하여 H₂O와 CKD로부터 KCl을 추출한 용액을 제조하였다. 추출액 중 칼륨 이온은 약 48,000 mg/L, 칼슘 이온은 약 1,000 mg/L 존재하였다. 실험은 회분식으로 진행되었으며 2 g의 개질 제올라이트를 20 mL의 추출액에 주입하여 24 hr 유지하였다. 이후 GF/C filter (CAT no. 1822-047, Whatman Co.)를 이용하여 용액과 고형물을 분리하였다.

2.3 XRD (X-ray Diffraction) 분석

시료의 결정구조를 분석하기 위하여 실시하였으며, PAN analytical Co.의 X'Pert PRO MRD에 의하여 분석하였다. Radiation source로는 Cu K α ($\lambda = 1.5056 \text{ \AA}$)가 사용되었으며, X-ray generator는 30 kW이고, monochromator는 사용하지 않았다. 2 θ 는 10~90°의 범위에서 6 °/min의 주사 속도에 의하여 측정되었다.

2.4 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 분석

BET 비표면적 측정기(Micromeritics, ASAP-2020)를 이용하여 77 K에서 질소(N₂) 흡착에 의해 13X 제올라이트를 포함한 개질 방법별(dealumination, aluminaton) 제올라이트의 BET 비표면적(SBET, specific surface area)을 측정하였다. BET 측정 전 시료는 온도 120 °C에서 2 hr 완전히 탈기시킨 후 무게를 측정한 후 분석을 수행하였다.

2.5 FT-IR (Fourier Transform Infrared) 분석

Fourier-Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy 분석은 660 plus FT-IR spectrometer (Nicolet IS 10, Thermo Fisher, USA) 기기를 사용하여 CaF₂ window가 장착된 확산 반사 셀에서 수행되었다. 확산 반사율(DR) 400 액세서리는 고체 반사율 분석에 사용되었다. Spectra에는 4 cm⁻¹의 해상도에서 30개의 누적 스캔이 포함되었다. 수은-카드뮴-텔루라이드(MCT) 검출기를 사용하여 분석하였다.

2.6 ICP (Inductively Coupled Plasma) 분석

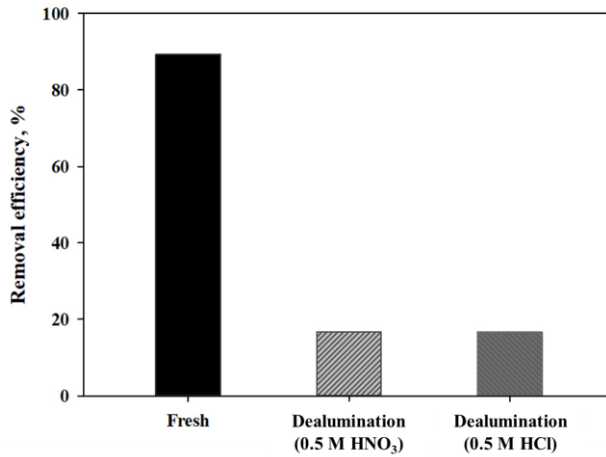
제올라이트의 칼슘 이온 제거 성능 및 Si/Al ratio를 확인하기 위하여 ICP(Waters Co., Waters 600E/431/125) 분석을 수행하였다. 칼슘 이온 농도 측정은 표준용액을 이용하여 0~100 mg/L 사이에 검량선을 작성하였으며 칼슘 이온이 제거된 용액을 50~2,500 배

회석하여 분석하였다. 제올라이트의 Si 및 Al 농도는 질산 및 염산의 혼합액을 이용하여 Si 및 Al 용출 후 표준용액의 검량선과 비교를 통해 도출하였다.

3. 결과 및 고찰

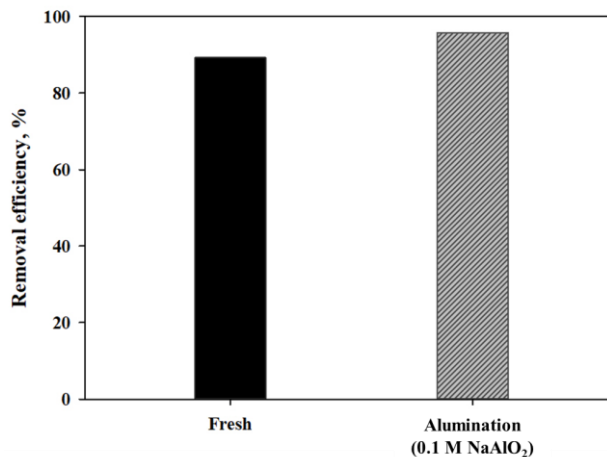
3.1 개질방법에 따른 제올라이트의 칼슘 이온 제거 성능 평가

개질 방법(dealumination, alumination)에 따른 제올라이트의 칼슘 이온 제거성능을 확인하기 위한 실험을 수행하였으며, 비교군으로 개질되지 않은 13X 제올라이트를 선정하였다. 먼저 [그림 2]에서 dealumination 방법(0.5 M HNO₃, HCl)으로 개질된 13X 제올라이트의 칼슘 이온 제거성능은 기존 89.29%에서 16.74%(HNO₃), 16.65%(HCl)로 크게 저하되었다. [그림 3]에서 alumination 방법(0.1 M NaAlO₂)으로 개질된 13X 제올라이트의 칼슘 이온 제거성능은 기존 89.29%에서 95.77% (0.1 M NaAlO₂)로 6.48% 증가함을 확인하였다. 개질 방법 중 aluminacion 방법으로 개질된 제올라이트가 기존 13X 제올라이트 대비 칼슘 이온 제거성능이 증진됨을 확인하였다.



[그림 2] Dealumination된 제올라이트의 CKD 추출액 내 칼슘 이온 제거 성능

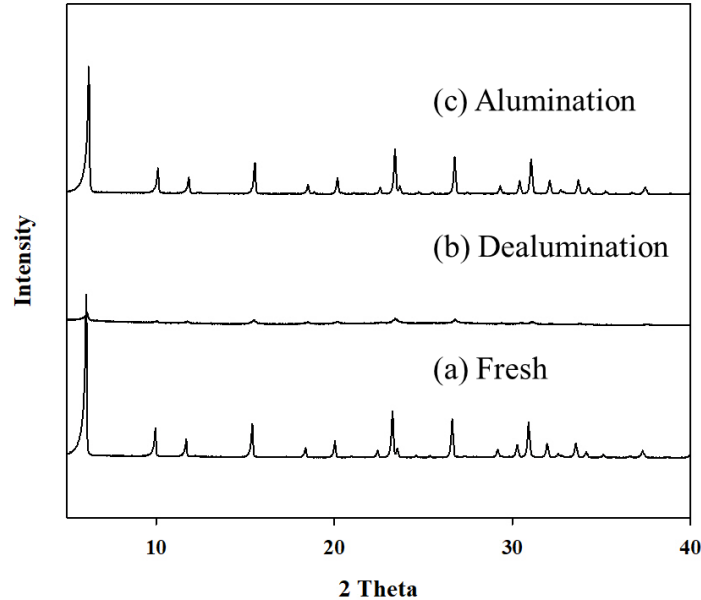
[Fig. 2] Removal Efficiency of Calcium ion in CKD Extract using Zeolite Modified by Dealumination Method



[그림 3] Almination된 제올라이트의 CKD 추출액 내 칼슘 이온 제거 성능

[Fig. 3] Removal Efficiency of Calcium ion in CKD Extract using Zeolite Modified by Almination Method

3.2 13X 제올라이트 개질 조건별 XRD (X-ray Diffraction) 분석



[그림 4] Fresh 및 개질된 13X 제올라이트의 XRD 결과

[Fig. 4] XRD Patterns of Fresh and Modified 13X Zeolite

두 가지 방법을 통해 개질된 제올라이트의 결정구조 변화를 확인하기 위하여 XRD 분석을 수행하였으며, 그 결과를 [그림 4]에 나타내었다. 개질하지 않은 13X 제올라이트의 주요 피크[그림 5 (a)]는 6.07°, 9.96°, 11.69°, 15.39°, 18.39°, 20.03°, 23.27°, 26.63°, 29.19°, 30.29°, 30.93°에서 나타났다. Almination 방법으로 개질된 제올라이트의 결과[그림 5 (c)] 또한 동일한 2θ 값에서 피크가 관찰되었으며, 13X 제올라이트의 구조를 유지하는 것으로 판단된다. 반면 dealumination 방법으로 개질된 제올라이트[그림 5 (b)]의 경우 13X 제올라이트의 주요 피크가 관찰되지 않았다. Kim 등[16]의 논문에 따르면 Al은 제올라이트의 골격구조인 framework(tetrahedral)을 구성하는 주성분이다. Al이 감소하게 되면 framework(tetrahedral)이 같이 감소하고 non-framework (octahedral)가 증가하게 된다. 따라서 dealumination 방법으로 개질된 제올라이트는 13X 제올라이트 자체의 구조가 붕괴한 것으로 판단된다.

3.3 13X 제올라이트 개질 조건별 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 분석

개질 방법별 제올라이트의 구조에 따른 비표면적 변화를 확인하고자 BET 분석을 수행하였고, 그 결과를 [표 1]에 나타내었다. BET 분석 결과 fresh, almination 방법으로 개질된 제올라이트의 비표면적은 각 545.88, 534.09 m²/g으로 유사하였다. 하지만

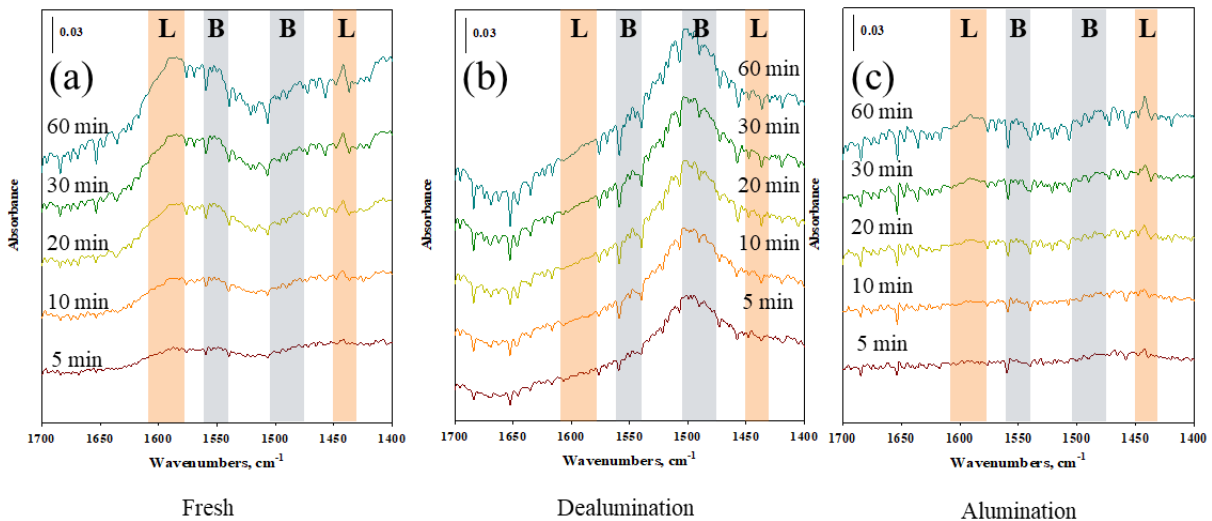
dealumination 방법으로 개질된 제올라이트는 133.02 m²/g으로 현저히 낮은 비표면적 크기를 나타냈다. Lee 등[17]에 따르면 dealumination 방법으로 개질할 경우 XRD 피크와 비표면적이 감소하는 결과가 나타났다. 이는 dealumination 방법에서 사용되는 개질 용액인 HNO₃, HCl로 인해 지속적인 미세기공의 확장이 중간 또는 대기공 발생으로 이어졌고 그 결과 비표면적 크기가 감소한 것으로 보고되었다. 본 연구에서 XRD 및 BET 분석 결과를 고려하였을 때, aluminated된 제올라이트는 fresh 제올라이트와 유사한 XRD 피크, 비표면적 크기를 가진 것으로 보아 칼슘 이온 제거를 위한 기공, 구조, 비표면적 특성이 유지되었지만 dealuminated된 제올라이트는 특성이 모두 변화하였고 성능 저하를 야기하였다.

[표 1] 13X 제올라이트 개질 조건별 BET 분석결과

[Table 1] BET Characteristics of 13X Zeolite Modification Conditions

구분	S _{BET} (m ² /g)
Fresh	545.88
Dealumination	133.02
Alumination	534.09

3.4 13X 제올라이트 개질 조건별 FT-IR(Fourier Transform Infrared) 분석



[그림 5] Fresh 및 개질된 13X 제올라이트의 FT-IR 분석 결과

(L: 루이스 산점, B: 브뢴스테드 산점)

[Fig. 5] FT-IR Spectra of Fresh and Modified 13X Zeolite (L: Lewis acid, B: Brønsted acid)

개질 방법에 따른 Si/Al ratio가 산점에 미치는 영향을 확인하기 위해 FT-IR 분석을 수행하였으며 그 결과를 [그림 5]에 나타내었다. Dealumination 방법으로 개질된

제올라이트[그림 5 (b)]는 1470~1510 cm^{-1} , 1540~1560 cm^{-1} 의 브뤼스테드 산점만이 발달하여 있으며, 루이스 산점은 관찰되지 않았다. Fresh, alumination 방법으로 개질된 제올라이트[그림 5 (a), (c)]의 경우 1425~1450 cm^{-1} , 1580~1620 cm^{-1} 경의 루이스 산점과 1470~1510 cm^{-1} , 1540~1560 cm^{-1} 경의 브뤼스테드 산점이 모두 관찰되었다. Seo 등[18]에 따르면 루이스 산점이란 고체 표면에서 주변에 비해 전자밀도가 낮아 전자쌍을 받을 수 있는 부위이며, 브뤼스테드 산점은 양성자를 내놓을 수 있는 부위를 일컫는다. 산화수가 +4인 규소(Si)와 산화수가 +3인 알루미늄(Al)이 산소와 함께 결합하여 있는 Si-O-Al-O-Si 구조에서는 알루미늄의 전자밀도가 주변의 산소나 규소에 비해 상대적으로 낮아 알루미늄이 루이스 산점 부위(site)로써 작용한다. 칼슘 이온 제거 성능이 가장 우수하였던 aluminated된 제올라이트의 산점 증가는 확인되었으나 fresh, dealuminated 제올라이트의 증가 폭에 비해 낮게 관찰되었다. 이에 제올라이트 표면의 산세기 특성은 칼슘 이온 제거를 위한 주요 인자가 아님을 확인하였다.

3.5 13X 제올라이트 개질 조건별 ICP (Inductively Coupled Plasma) 분석

[표 2] ICP 분석을 통한 fresh 및 개질된 13X 제올라이트 개질 조건별 Si/Al ratio

[Table 2] Si/Al Ratio of Fresh and Modified 13X Zeolite with ICP Analysis

구분	Si/Al ratio
Fresh	1.53
Dealumination	1.707
Alumination	1.22

13X 제올라이트 개질 방법에 따른 Si/Al ratio를 확인하기 위하여 ICP 분석을 수행하였으며, 그 결과를 [표 2]에 나타내었다. 도출된 결과에 따르면 Si/Al ratio는 dealumination(1.707) > fresh(1.53) > aluminated(1.22) 순으로 낮아짐을 확인하였다. [그림 2, 3]의 칼슘 이온 제거 성능과 함께 고려하면 Si/Al ratio가 낮아질수록 칼슘 이온 제거 성능이 증진되는 경향을 나타내었다. 칼슘 이온 제거 성능이 우수한 aluminated된 제올라이트의 Si/Al ratio가 약 0.3 정도 낮아졌다. 이는 제올라이트 내 존재하는 Al이 많을수록 칼슘 이온과 교환될 수 있는 양이온의 수가 많아지기 때문으로 판단된다. 모든 분석 결과를 고려했을 때, aluminated 방법으로 개질된 제올라이트의 성능 증진에 있어 결정 및 기공 구조, 비표면적, 산점의 특성보다 Si/Al ratio가 칼슘 이온 제거 성능에 가장 큰 영향을 미치는 주요 인자임을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 13X 제올라이트 내 Al 비율을 조절할 수 있는 개질 방법(dealumination, aluminated)을 선정하여 Si/Al ratio이 칼슘 이온 제거 성능에 미치는 영향을 확인하였다. 개질된 제올라이트 중 aluminated된 제올라이트의 칼슘 이온 제거 성능이 95.77%로 가장 우수하였으며, fresh(89.29%), dealumination(16.74%) 순으로 성능의 감소가 관찰되었다. ICP 분석 결과, 제올라이트의 Si/Al ratio는 dealumination(1.707) > fresh(1.53) > aluminated(1.22) 순이며 칼슘 이온 제거 성능과 반대되는 경향을 나타내었다. XRD, BET, FT-IR 분석을 통해

개질 방식에 따른 제올라이트 표면 특성, 비표면적, 산점 변화를 확인하였으나 칼슘 이온 제거 성능이 매우 낮은 dealumination된 제올라이트를 제외하고 결정 구조, 기공 구조, 비표면적, 산점 특성의 차이가 미미하였다. 도출된 결과를 종합적으로 고려하였을 때 제올라이트 내 존재하는 Al이 증가함에 따라 칼슘 이온과 교환될 수 있는 site(Al과 결합한 양이온)가 증가하여 칼슘 이온 제거 성능이 증진되는 것으로 판단된다. 다만 Al의 증가로 인해 제올라이트 구조 붕괴가 발생할 수 있기 때문에 칼슘 이온 제거 성능을 극대화하기 위해서는 제올라이트 구조체를 유지할 수 있는 범위 내에서 Si/Al ratio가 제어되어야 한다고 판단하였다.

5. 감사의 글

본 연구는 2023학년도 경기대학교 대학원 연구원장학생 장학금 지원에 의하여 수행되었음.

References

- [1] M. N. Anwar, A. Fayyaz, N. F. Sohail, M. F. Khokhar, M. Baqar, A. Yasar, K. Rasool, A. Nazir, M. U. F. Raja, M. Rehan, M. Aghbashlo, M. Tabatabaei, A. S. Nizami, CO₂ utilization: Turning greenhouse gas into fuels and valuable products, *Journal of Environmental Management*, (2020), Vol.260, No.110059.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.110059>
- [2] Kim Lee Jin, The Discussion of the Adaptation Communication under the Paris Agreement and Korea's Strategic Approach to the Communication, *Journal of Climate Change Research*, (2022), Vol.13, No.2, pp.263-273.
DOI: <https://doi.org/10.15531/KSCCR.2022.13.2.263>
- [3] William F. Lamb, Thomas Wiedmann, Julia Pongratz, Robbie Andrew, Monica Crippa, Jos G J Olivier, Dominik Wiedenhofer, Giulio Mattioli, Alaa Al Khourdajie, Jo House, Shonali Pachauri, Maria Figueroa, Yamina Saheb, Raphael Slade, Klaus Hubacek, Laixiang Sun, Suzana Kahn Ribeiro, Smail Khennas, Stephane de la Rue du Can, Lazarus Chapungu, Steven J Davis, Igor Bashmakov, Hancheng Dai, Shobhakar Dhakal, Xianchun Tan, Yong Geng, Baihe Gu and Jan Minx, A review of trends and drivers of greenhouse gas emissions by sector from 1990 to 2018, *Environ. Res. Lett.*, (2021), Vol.16, No.7.
DOI: <https://doi.org/10.1088/1748-9326/abee4e>
- [4] Anna Sowizdzal, Magdalena Starczewska and Bartosz Papiernik, Future Technology Mix—Enhanced Geothermal System (EGS) and Carbon Capture, Utilization, and Storage (CCUS)—An Overview of Selected Projects as an Example for Future Investments in Poland, *Energies*, (2022), Vol.15, No.10.
DOI: <https://doi.org/10.3390/en15103505>
- [5] Park young jun, Carbon dioxide storage and utilization through mineral carbonation, *NEWS & INFORMATION FOR CHEMICAL ENGINEERS*, (2016), Vol.34, No.3, pp.282-286.
Available from: <https://kiss.kstudy.com/Detail/Jr?Ins=6002&Jur=26349&Vol=34&Num=3#>
- [6] Lijuan Nie, Yuanyuan Mu, Junsu Jin, Jian Chen, Jianguo Mi, Recent developments and consideration issues in solid adsorbents for CO₂ capture from flue gas, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, (2018), Vol.26, No.11, pp.2303-2317.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.07.012>
- [7] Eric H. Oelkers, Sigurdur R. Gislason, Juerg Matter, Mineral Carbonation of CO₂, *Elements*, (2008), Vol.4, No.5, pp.333-337.
DOI: <https://doi.org/10.2113/gselements.4.5.333>
- [8] Cleiton Kunzler, Natacha Alves, Evandro Pereira, Jonata Nienczewski, Rosane Ligabue, Sandra Einloft, Jeane Dullius, CO₂ storage with indirect carbonation using industrial waste, *Energy Procedia*, (2011), Vol.4, pp.1010-1017.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.149>

- [9] Dami Kim, Myoung-Jin Kim, Mineral Carbonation using Industrial Waste, J. of Korea Society of Waste Management, (2015), Vol.32, No.4, pp.317-328.
DOI: <http://dx.doi.org/10.9786/kswm.2015.32.4.317>
- [10] Ali Y. Al-Bakri, Haitham M. Ahmed and Mohammed A. Hefni, Cement Kiln Dust (CKD): Potential Beneficial Applications and Eco-Sustainable Solutions, Sustainability, (2022), Vol.14, No.12.
DOI: <https://doi.org/10.3390/su14127022>
- [11] Theodore Hanein, Yuki Hayashi, Claire Utton, Magnus Nyberg, Juan-Carlos Martinez, Nestor-Isaias Quintero-Mora, Hajime Kinoshita, Pyro processing cement kiln bypass dust: Enhancing clinker phase formation, Construction and Building Materials, (2020), Vol.259, No.120420,
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120420>
- [12] Min Hye Youn, Ki Tae Park, Ye Hwan Lee, Seong-Pil Kang, Sang Moon Lee, Sung Su Kim, Young Eun Kim, You Na Koa, Soon Kwan Jeong, Wonhee Lee, Carbon dioxide sequestration process for the cement industry, Journal of CO2 Utilization, (2019), Vol.34, pp.325-334.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.07.023>
- [13] Shunda Lin, Xuguang Jiang, Yimeng Zhao, Jianhua Yan, Zeolite greenly synthesized from fly ash and its resource utilization: A review, Science of the Total Environment, (2022), Vol.851, No.158182.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158182>
- [14] Sang Geol Lee, A study of development of high-performance feed using Ca²⁺ exchanged Zeolite A, Andong University, Master Thesis, (2013)
Available from: <http://www.riss.kr/link?id=T13108809>
- [15] Ye Hwan Lee, Jiyu Kim, Ju-Yeol Lee, Byung-Hyun Park, Sung Su Kim, A Study on the Modified Zeolite for the Removal of Calcium Ion in a Potassium Ion Coexistence Solution, Appl. Chem. Eng., (2019), Vol.30, No.6, pp.726-730.
DOI: <https://doi.org/10.14478/ace.2019.1075>
- [16] Cheol Hyun Kim, Chang Seop Lee, Adsorption Characteristics of Nitrogen monoxide over Dealuminated and Alkali/Alkaline-earth Metal Ion Exchanged Y-Zeolites, Journal of the Korean Institute of Gas, (2005), Vol.9, No.4, pp.17-25.
Available from: <https://koreascience.kr/article/JAKO200509408728358.page>
- [17] Hoo-Joo Lee, Hoo-Kun Lee, Geun-Il Park, Seung-Gy Ro, Ho-Suk Choi, Yongtaek Lee, Adsorption Property of Water Vapor on the Modified Natural Zeolite, Journal of the Korean Society of Environmental Engineers, (1999), Vol.21, No.4, pp.643-651.
Available from: <https://www.dbpia.co.kr/journal/articleDetail?nodeId=NODE06750416>
- [18] Seo Gon, Kim Kwon Chung, Catalyst: Basic concept, Structure, Function, Kyo moon sa(Cheong Yong Gak), (2014)