



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년03월21일  
(11) 등록번호 10-1126939  
(24) 등록일자 2012년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
COIF 11/18 (2006.01) COIF 5/24 (2006.01)  
B01J 10/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0092331

(22) 출원일자 2011년09월14일

심사청구일자 2011년09월14일

(56) 선행기술조사문헌  
US5449506 A

(73) 특허권자

한국지질자원연구원

대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)

(72) 발명자

강일모

서울특별시 강서구 등촌동 코오롱오투빌 302-1006

지세정

서울특별시 송파구 신천동 장미 아파트 11-905

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이동건, 박종수

전체 청구항 수 : 총 8 항

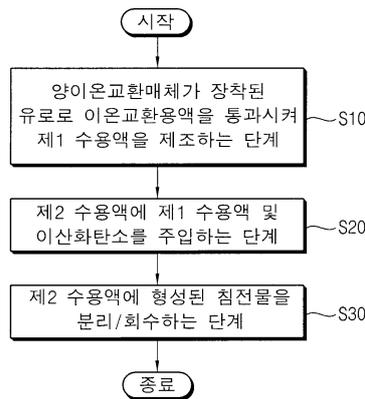
심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 탄산염 광물의 형성 방법 및 탄산염 광물의 형성 장치

(57) 요약

탄산염 광물을 형성하는 방법이 개시된다. 양이온 교환반응을 이용하여 양이온교환매체로부터 추출된 알칼리토금속 이온을 함유하는 제1 수용액과 이산화탄소를 제2 수용액에 공급하여 탄산염 광물을 형성한다. 이러한 방법에 따르면, 빠른 속도로 탄산염 광물을 형성할 수 있고 이산화탄소의 고정 효율을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**송윤구**

서울특별시 성북구 길음동 뉴타운아파트 510동 70  
1호

**김인준**

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 205동 1604호 (   
전민동, 엑스포아파트)

**진광민**

대전광역시 서구 월평2동 주공아파트 2단지 203동  
1403호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2010-024

부처명 지식경제부

연구사업명 주요사업

연구과제명 국내 금속광(Cu, Pb, Zn, Au 등) 부존량 확보를 위한 개발 가능성 평가

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2010.01.01 ~ 2012.12.31

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

양이온 교환반응을 이용하여 양이온교환매체로부터 추출된 칼슘 이온( $Ca^{2+}$ ) 또는 마그네슘 이온( $Mg^{2+}$ )을 함유하는 제1 수용액과 이산화탄소를 탄산염 침전 반응이 일어나는 제2 수용액에 공급하여 탄산염 광물을 형성하는 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 양이온교환매체는 상기 칼슘 또는 상기 마그네슘을 함유하는 점토광물, 불석광물, 철 또는 망간 산화물, 철 또는 망간 수산화물, 유기질 이온교환수지 중 적어도 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 탄산염 광물을 형성하는 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 양이온교환매체가 배치된 유로로 나트륨 이온을 함유하는 이온교환용액을 통과시켜 상기 제1 수용액을 준비하는 단계;

상기 제2 수용액에 상기 제1 수용액과 상기 이산화탄소를 공급하여 탄산염 광물을 형성하는 단계; 및

상기 탄산염 광물을 상기 제2 수용액으로부터 분리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄산염 광물을 형성하는 방법.

**청구항 4**

제3항에 있어서, 상기 이온교환용액은 나트륨 이온과 염소 이온을 포함하는 수용액인 것을 특징으로 하는 탄산염 광물을 형성하는 방법.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 상기 제2 수용액은 수산화나트륨 수용액이고,

상기 탄산염 광물이 분리된 상기 제2 수용액은 상기 이온교환용액으로 사용되는 것을 특징으로 하는 탄산염 광물을 형성하는 방법.

**청구항 6**

이온교환용액이 통과하는 유로를 구비하는 제1 반응기;

상기 유로 내부에 배치되고 칼슘 또는 마그네슘을 함유하는 양이온교환매체;

수산화나트륨 수용액을 수용하고 있고, 상기 유로를 통과한 상기 이온교환용액이 공급되는 제2 반응기; 및

상기 수산화나트륨 수용액에 이산화탄소를 공급하는 이산화탄소공급기를 포함하는 탄산염 광물의 제조 장치.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 상기 이온교환용액을 수용하고, 수용된 상기 이온교환용액을 상기 제1 반응기로 공급하는 제1 용기; 및

상기 제2 반응기의 용액을 상기 제1 용기로 공급하는 용액순환기를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 탄산염 광물의 제조 장치.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 상기 제1 용기와 상기 제1 반응기를 연결하는 유로관; 및

상기 유로관에 결합되고, 상기 제1 용기에 수용된 상기 이온교환용액을 상기 제1 반응기로 이동시키는 펌프를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 탄산염 광물의 제조 장치.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 이산화탄소를 고정하기 위한 탄산염 광물의 형성 방법 및 탄산염 광물의 형성 장치에 관한 것으로, 보다 상세하게는 이산화탄소를 고정하기 위한 탄산염 광물의 형성 방법 및 탄산염 광물의 형성 장치에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 대표적인 온실가스인 이산화탄소는 주로 화석연료의 연소에 의해 발생하고 있으며 2005년부터 발효된 교토기후 협약에 의거하여 우리나라도 이산화탄소 배출량을 감소시켜야 하는 의무를 이행해야 한다.

[0003] 특히, 발생한 이산화탄소를 격리하는 기술로는 주로 지하 심부지질매체에 이산화탄소를 주입/매립하는 방법과 함(습)알칼리토금속 광물을 이용하여 이산화탄소를 탄산염 광물로 고정화하는 방법이 활용되고 있다.

[0004] 이산화탄소를 지하 심부지질매체에 주입/매립하는 방법은 부지선정 단계부터 주입/매립단계, 매립 후 모니터링 단계까지 대규모 비용, 설비, 시간 등이 요구되기 때문에 경제적 측면에서 제한적이다. 이에 반면에 이산화탄소를 탄산염 광물로 고정하는 방법은 중·소형 규모로 개발이 가능하여 개개의 산업현장에서 개별적으로 운영하는 것이 가능하기 때문에 경제적 측면이나 효율성에 있어서 이산화탄소를 지하 심부지질매체에 주입/매립하는 방법보다 유리하다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 본 발명의 일목적은 저비용·고효율로 이산화탄소를 고정할 수 있는 탄산염 광물의 형성 방법을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 저비용·고효율로 탄산염 광물을 형성할 수 있는 탄산염 광물의 형성 장치를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0007] 상술한 본 발명의 일 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 실시예에 따른 탄산염 광물의 형성 방법에 있어서는, 양이온 교환반응을 이용하여 양이온교환매체로부터 추출된 알칼리토금속 이온을 함유하는 제1 수용액과 이산화탄소를 제2 수용액에 공급하여 탄산염 광물을 형성한다. 상기 양이온교환매체는 상기 알칼리토금속을 함유하는 점토광물, 불석광물, 철 또는 망간 산화물, 철 또는 망간 수산화물, 유기질 이온교환수지 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 우선 상기 양이온교환매체가 장착된 유로로 나트륨 이온을 함유하는 이온교환용액을 통과시켜 상기 제1 수용액을 준비하고, 상기 제2 수용액에 상기 제1 수용액과 상기 이산화탄소를 공급하여 상기 탄산염 광물을 형성할 수 있다. 이어서, 상기 탄산염 광물을 상기 제2 용액으로부터 분리할 수 있다. 상기 이온교환용액은 나트륨 이온과 염소 이온을 포함하는 수용액일 수 있다. 상기 제2 수용액은 수산화나트륨 수용액일 수 있고, 상기 탄산염 광물이 분리된 상기 제2 수용액은 상기 이온교환용액으로 사용될 수 있다.

[0009] 상술한 본 발명의 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 실시예에 따른 탄산염 광물의 형성 장치는 이온교환용액이 통과하는 유로를 구비하는 제1 반응기, 상기 유로 내부에 배치되고 알칼리토금속을 함유하는 양이온교환매체, 수산화나트륨 수용액을 수용하고 있고 상기 유로를 통과한 상기 이온교환용액이 공급되는 제2 반응기 및 상기 수산화나트륨 수용액에 이산화탄소를 공급하는 이산화탄소공급기를 포함할 수 있다.

[0010] 탄산염 광물의 형성 장치는 상기 이온교환용액을 수용하고, 수용된 상기 이온교환용액을 상기 제1 반응기로 공급하는 제1 용기 및 상기 제2 반응기의 용액을 상기 제1 용기로 공급하는 용액순환기를 더 포함할 수 있다. 또한, 탄산염 광물의 형성 장치는 상기 제1 용기와 상기 제1 반응기의 상기 유로를 연결하는 연결관 및 상기 연결관에 결합되고 상기 제1 용기에 수용된 상기 이온교환용액을 상기 제1 반응기로 이동시키는 펌프를 더 포함할 수 있다.

**발명의 효과**

[0011] 본 발명에 따른 탄산염 광물 형성 방법 및 탄산염 광물 형성 장치에 따르면, 광물표면, 층간, 공극 내에 양이온교환반응으로 쉽게 용출될 수 있는 알칼리토금속을 이산화탄소 탄산염광물화 반응에 이용하기 때문에 종래 기술에 비하여 에너지 및 반응속도에 있어서 월등히 우수하다. 그리고 우리나라에서 비교적 양은 풍부하나 산업적 활용도가 많지 않은 질석과 스�멕타이트, 불석 등을 양이온교환매체로 사용하므로, 우리나라 자원을 효과적으로 활용할 수 있고, 저비용으로 이산화탄소를 고정할 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명에 따르면, 양이온교환매체의 결정구조를 파괴하지 않고 이온을 추출하기 때문에 종래의 기술처럼 탄산염광물을 만들기 위해 광물질을 소모해야 할 필요성이 없고, 양이온교환반응을 통하여 불필요한 음이온을 반응에 첨가하지 않아도 되기 때문에 순수한 방해석이나 마그네슘을 부산물로 제조할 수 있으며, 이러한 부산물을 제지코팅제, 전선 및 고분자 충전제, 내화제 등의 산업광물로 활용할 수 있다. 나아가, 본 발명에 따른 탄산염 광물 형성 장치는 중소규모에 맞게 제작이 가능하기 때문에 개별 산업 현장이나 주택에 직접 설치하여 방출되는 이산화탄소를 바로 고정화할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0013] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 탄산염 광물의 형성 방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- 도 2는 도 1에 도시된 방법에 따라 탄산염 광물을 형성하기 위한 장치의 일 실시예를 설명하기 위한 도면이다.
- 도 3은 도 1에 도시된 방법에 따라 탄산염 광물을 형성하기 위한 장치의 다른 실시예를 설명하기 위한 도면이다.
- 도 4는 도 1에 도시된 방법에 따라 탄산염 광물을 형성하기 위한 장치의 또다른 실시예를 설명하기 위한 도면이다.
- 도 5는 질석을 이용하여 생성한 탄산염 광물에 대한 광학현미경 사진(A)과 환경주사전자현미경 사진(B)이다.
- 도 6은 도 5의 탄산염 광물에 대한 X-선분말회절분석 결과를 나타내는 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0014] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 탄산염 광물의 형성 방법 및 탄산염 광물의 형성 장치에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.

[0015] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

[0016] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0017] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

- [0018] 탄산염 광물의 형성 방법
- [0019] 본 발명의 실시예에 따른 탄산염 광물의 형성 방법에 따르면, 알칼리토금속 이온을 함유하는 제1 수용액과 이산화탄소를 제2 수용액에 공급하여 탄산염 광물을 형성한다. 즉, 제1 수용액에 함유되어 제2 수용액에 공급된 알칼리토금속 이온과 이산화탄소에 의해 제2 수용액에서 형성된 탄산 이온(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)을 반응시켜 탄산염 광물을 형성하는 것이다. 제1 수용액에 함유된 알칼리토금속 이온은 양이온 교환반응을 통하여 양이온교환매체로부터 추출된 것일 수 있다. 양이온교환매체는 상기 알칼리토금속을 함유하는 점토광물, 불석광물, 철 또는 망간 산화물, 철 또는 망간 수산화물, 유기질 이온교환수지 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 점토 광물은 질석(Vermiculite), 스멕타이트(Smectite) 등일 수 있다. 알칼리토금속 이온은 칼슘 이온(Ca<sup>2+</sup>), 마그네슘 이온(Mg<sup>2+</sup>) 등을 포함할 수 있다.
- [0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 탄산염 광물의 형성 방법을 설명하기 위한 순서도이다. 도 2는 도 1에 도시된 방법에 따라 탄산염 광물을 형성하기 위한 장치의 일 실시예를 설명하기 위한 도면이고, 도 3은 도 1에 도시된 방법에 따라 탄산염 광물을 형성하기 위한 장치의 다른 실시예를 설명하기 위한 도면이며, 도 4는 도 1에 도시된 방법에 따라 탄산염 광물을 형성하기 위한 장치의 또다른 실시예를 설명하기 위한 도면이다.
- [0021] 도 1 내지 도 4를 참조하면, 탄산염 광물을 형성하기 위하여 우선 양이온교환매체(120, 220, 320)가 내부에 배치된 양이온교환반응기(110, 210, 310)의 유로로 나트륨 이온을 함유하는 이온교환용액을 통과시킨다.(S10)
- [0022] 이온교환용액은 용해도가 높고, 알칼리토금속 이온과 쉽게 침전물을 형성하지 않는 성분으로 이루어지는 것이 바람직하다. 일례로, 이온교환용액은 나트륨 이온(Na<sup>+</sup>)과 염소 이온(Cl<sup>-</sup>)을 함유하는 용액, 예를 들면, 염화나트륨(NaCl) 수용액일 수 있다. 상기 염화나트륨 수용액으로는 바닷물이 사용될 수 있다. 이와 달리, 이온교환용액은 나트륨 이온(Na<sup>+</sup>)과 질산 이온(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)을 함유하는 용액, 예를 들면, 질산나트륨(NaNO<sub>3</sub>) 수용액일 수 있다.
- [0023] 이온교환용액이 양이온교환반응기(110, 210, 310)의 유로를 통과하면서 양이온교환반응기(110, 210, 310)의 유로에 배치된 양이온교환매체(120, 220, 320)와 양이온교환반응을 한다. 즉, 이온교환용액에 함유된 나트륨 이온(Na<sup>+</sup>)과 양이온교환매체(120, 220, 320)에 결합된 알칼리토금속 이온 사이의 교환 반응이 일어나는 것이다. 양이온교환매체(120, 220, 320)와 이온교환용액의 접촉 면적을 증가시키기 위하여 양이온교환매체(120, 220, 320)는 소정 크기의 분말들이 적층된 형태를 가질 수 있다. 일례로, 양이온교환매체(120, 220, 320)는 양이온교환반응기(110, 210, 310) 유로의 단면 전체 또는 일부를 소정 두께로 채우도록 배치될 수 있다. 나트륨 이온과 양이온교환반응을 하는 알칼리토금속은 양이온교환매체(120, 220, 320)로 사용되는 광물 분말의 결정 내에 강하게 결합되어 있는 알칼리토금속을 일부 포함할 수 있으나, 주로 양이온교환매체(120, 220, 320)로 사용되는 광물 분말의 표면, 층간 또는 공극에 비교적 약하게 결합되거나 흡착 상태로 존재하는 알칼리토금속이다. 효율적인 양이온 교환 반응을 유도하기 위하여, 양이온교환매체(120, 220, 320)를 구성하는 분말들은 수십 마이크로미터( $\mu$ m) 내지 수 센티미터(cm)의 평균 크기를 가지는 것이 바람직하다. 양이온교환매체(120, 220, 320)를 구성하는 분말들의 크기가 너무 작은 경우, 상기 분말들을 준비하는 과정이 복잡해지고 어려워질 뿐만 아니라, 이온교환용액이 양이온교환매체(120, 220, 320)를 투과하기가 어려워질 수 있다. 또한, 양이온교환매체(120, 220, 320)를 구성하는 분말들의 크기가 너무 큰 경우, 양이온교환매체(120, 220, 320)로 사용되는 광물 분말의 층간 또는 공극에 결합 또는 흡착된 알칼리토금속 중 상당량이 이온교환용액과 접촉하지 못하여 양이온교환반응의 효율성이 감소하는 문제점이 발생할 수 있다. 위에서 설명된 양이온교환반응에 의해 양이온교환반응기(110, 210, 310)의 유로를 통과한 이온교환용액에는 알칼리토금속 이온이 함유되게 된다.
- [0024] 일례로, 양이온교환매체(120, 220, 320)로 질석을 사용하고 이온교환용액으로 염화나트륨 수용액을 사용하는 경우, 하기 '화학식 1'과 같은 양이온교환반응이 일어날 수 있다. 질석은 흑운모나 금운모 등이 풍화를 받아 생성되는 광물로 우리나라 토양에서 흔히 관찰할 수 있는 점토광물이다. 일반적으로 질석의 양이온교환능(Cation Exchange Capacity, CEC)은 약 100~150 cmol/kg으로 알려져 있는데, 이를 칼슘에 대해 환산하면 질석 1톤 당 약 20~30 kg의 칼슘 이온(Ca<sup>2+</sup>)이 양이온교환반응으로 용출될 수 있다. 따라서 질석을 이용하여 탄산염 광물을 형성할 경우, 질석 1톤 당 약 90~130 kg의 방해석을 생산할 수 있다.
- [0025] [화학식 1]
- [0026] Ca<sup>2+</sup>-질석 + 2Na<sup>+</sup> + 2Cl<sup>-</sup> ↔ 2Na<sup>+</sup>-질석 + Ca<sup>2+</sup> + 2Cl<sup>-</sup>

- [0027] 이하에서는 상기와 같이 양이온교환반응기(110, 210, 310)를 통과하여 알칼리토금속 이온을 함유하는 이온교환 용액을 양이온교환반응 전에 알칼리토금속 이온을 함유하지 않는 이온교환용액과 구별하여 '제1 수용액'이라 칭한다.
- [0028] 이어서 침전반응기(130, 230, 330)에 채워진 제2 수용액으로 제1 수용액과 이산화탄소를 공급한다.(S20)
- [0029] 제2 수용액은 이후 설명될 탄산염 광물의 침전 반응을 위해 알칼리성 용액인 것이 바람직하다. 일례로, 제2 수용액은 나트륨 이온( $\text{Na}^+$ )과 수산화 이온( $\text{OH}^-$ )을 함유하는 수용액, 예를 들면, 수산화나트륨( $\text{NaOH}$ ) 수용액일 수 있다. 제2 수용액에 공급된 이산화탄소( $\text{CO}_2$ )는 제2 수용액 내의 물( $\text{H}_2\text{O}$ )과 반응하여 하기 '화학식 2'와 같이 탄산 이온( $\text{CO}_3^{2-}$ )과 수소 이온( $\text{H}^+$ )을 생성할 수 있다. 또한, 이산화탄소와 물의 반응에 의해 생성된 수소 이온은 하기 '화학식 3'과 같이 제2 수용액 내에 존재하는 수산화 이온( $\text{OH}^-$ )과 중화반응을 할 수 있다. 탄산염 광물이 침전될수록 하기 '화학식 3'과 같은 중화반응에 의해 제2 수용액의 알칼리도가 감소하기 때문에, 제2 수용액의 알칼리도를 적정 수준으로 유지하기 위하여 제2 수용액에 수산화나트륨( $\text{NaOH}$ )을 적절하게 공급하는 것이 바람직하다.
- [0030] [화학식 2]
- [0031]  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$
- [0032] [화학식 3]
- [0033]  $2\text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$
- [0034] 제1 수용액과 이산화탄소가 공급된 제2 수용액 내에서는 탄산염 광물이 생성되어 침전될 것이다. 제2 수용액 내에 생성되는 탄산염 광물은  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ ,  $\text{MgCO}_3(\text{s})$ ,  $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3(\text{s})$  등일 수 있다. 일례로, 알칼리토금속 이온이 칼슘 이온( $\text{Ca}^{2+}$ )인 경우, 제2 수용액내에서는 하기 '화학식 4'와 같은 화학 반응이 일어날 수 있다.
- [0035] [화학식 4]
- [0036]  $\text{Ca}^{2+} + 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^- + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^- + \text{CaCO}_3(\text{s})$
- [0037] 알칼리토금속 이온을 함유하는 제1 수용액은 이산화탄소가 공급되기 시작하는 시점과 동시에, 이산화탄소가 공급되기 전 일정 시간 내에 또는 이산화탄소가 공급된 후 일정 시간 내에 제2 수용액에 공급되기 시작하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 제1 수용액은 이산화탄소와 거의 동시에 제2 수용액에 공급되거나, 이산화탄소가 공급되기 전·후 약 10분 내에 제2 수용액에 공급되는 것이 바람직하다. 제1 수용액을 이산화탄소의 공급 시점보다 지나치게 일찍 제2 수용액에 공급한다면, 제1 수용액에 함유되어 공급된 알칼리토금속 이온과 제2 수용액에 함유된 수산화 이온이 반응하여 제2 수용액 내부에서는 알칼리토금속 수산화물이 생성될 수 있다. 예를 들면, 칼슘 이온을 함유하는 제1 수용액을 수산화나트륨 수용액이고 탄산 이온을 함유하지 않는 제2 수용액에 공급하는 경우, 하기 '화학식 5'와 같이 칼슘 이온과 수산화 이온이 반응하여 수산화칼슘 침전물을 형성할 수 있고, 그 결과 탄산 이온과 반응하는 칼슘 이온의 농도를 감소시킬 수 있다. 이와 달리, 이산화탄소를 제1 수용액보다 지나치게 일찍 제2 수용액에 공급하는 경우, 위에서 설명된 '화학식 2'에 의해 생성된 수소이온과 탄산이온이 반응하여 하기의 '화학식 6'과 같이 중탄산염 이온( $\text{HCO}_3^-$ )이 생성될 수 있고, 그 결과 알칼리토금속 이온과 반응할 탄산 이온의 농도를 감소시킬 수 있다.
- [0038] [화학식 5]
- [0039]  $\text{Ca}^{2+} + 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^- + 2\text{OH}^- \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^- + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$
- [0040] [화학식 6]
- [0041]  $\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{HCO}_3^-$
- [0042] 이어서, 침전반응기(130, 230, 330)에 생성된 탄산염 침전물을 제2 수용액으로부터 분리한다.(S30) 분리된 탄산

염 침전물은 매립처분하거나 필요에 따라 산업체 원료로 활용될 수 있다.

- [0043] 탄산염 침전물이 분리된 후의 제2 수용액은 상기 이온교환용액과 같이 주로 나트륨이온으로 구성되어 있기 때문에, 이온교환용액으로 재사용할 수 있다.
- [0044] 도 5는 질석을 이용하여 생성한 탄산염 광물에 대한 광학현미경 사진(A)과 환경주사전자현미경 사진(B)이고, 도 6은 도 5의 탄산염 광물에 대한 X-선분말회절분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0045] 도 5 및 도 6을 참조하면, 질석을 양이온교환매체로 사용하여 위에서 설명된 본 발명의 실시예에 따라 탄산염 광물을 형성하는 경우, 이산화탄소가 효과적으로 탄산염광물로 전환됨을 확인할 수 있다. 구체적으로, 도 6에 도시된 바와 같이 X-선회절분석결과를 이용하여 탄산염 침전물의 광물조성을 분석해보면 약 98중량%가 방해석이고 배터라이트(Vaterite)가 약 2중량% 만큼 섞여 있음을 알 수 있다. 배터라이트는 방해석의 동질이상체(polymorph)에 해당한다. 도 6에 있어서, 상부의 그래프는 Mo-타겟(파장 0.7093 Å)을 사용하여 측정된 데이터를 나타내고, 하부 그래프는 방해석(PDF# 47-1743)와 배터라이트(PDF# 33-268)의 PDF 자료를 이용하여 계산한 결과를 나타낸다.
- [0046] 본 발명의 실시예에 따르면, 위에서 설명된 과정을 반복하여 방해석을 농집함으로써 연속적으로 이산화탄소를 고정할 수 있다. 또한, 필요시 생성된 탄산염 광물은 용도에 맞는 크기와 형태로 결정성장을 유도하여 산업원료로 활용이 가능하다.
- [0047] 탄산염 광물의 형성 장치
- [0048] 도 2는 도 1에 도시된 방법에 따라 탄산염 광물을 형성하기 위한 장치의 일 실시예를 설명하기 위한 도면이다.
- [0049] 도 2를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 탄산염 광물 형성 장치(100)는 제1 반응기(110), 양이온교환매체(120), 투과막(170), 제2 반응기(130) 및 이산화탄소공급기(140)를 포함할 수 있다.
- [0050] 제1 반응기(110)는 이온교환용액이 통과하는 유로를 구비하는 반응기(111) 및 유로를 통과하는 이온교환용액의 유속을 조절할 수 있는 밸브(113)를 포함할 수 있다. 예를 들면, 반응기(111)에 형성된 유로는 반응기(111)를 관통하도록 형성되고, 외부에서 공급되는 이온교환용액을 수용하는 주입구 및 양이온교환반응이 일어난 이온교환용액을 외부로 배출하는 배출구를 구비할 수 있다. 밸브(113)는 반응기(111) 유로의 배출구에 결합되어 반응기(111)의 유로를 통과하는 이온교환용액의 유속을 조절할 수 있다. 이온교환용액은 용해도가 높고, 알칼리토금속 이온과 쉽게 침전물을 형성하지 않는 성분으로 이루어지는 것이 바람직하다. 일례로, 이온교환용액은 염화나트륨 수용액 또는 질산나트륨 수용액일 수 있다.
- [0051] 양이온교환매체(120)는 제1 반응기의 유로에 장착되고 알칼리토금속을 함유할 수 있다. 알칼리토금속 이온은 칼슘 이온( $Ca^{2+}$ ), 마그네슘 이온( $Mg^{2+}$ ) 등을 포함할 수 있다. 양이온교환매체(120)는 알칼리토금속을 함유하는 점토광물, 불석광물, 철 또는 망간 산화물, 철 또는 망간 수산화물, 유기질 이온교환수지 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 점토 광물은 질석(Vermiculite), 스멕타이트(Smectite) 등일 수 있다. 양이온교환매체(120)와 이온교환용액의 접촉 면적을 증가시키기 위하여 양이온교환매체(120)는 소정 크기의 분말들이 적층된 형태를 가질 수 있다. 일례로, 양이온교환매체(120)는 양이온교환반응기(110) 유로의 단면 전체 또는 일부를 소정 두께로 채우도록 배치될 수 있다. 이온교환용액이 반응기(111)의 유로를 통과하면서 반응기(111)의 유로 내부에 배치된 양이온교환매체(120)와 양이온교환반응을 한다. 즉, 이온교환용액에 함유된 나트륨 이온과 양이온교환매체(120)에 결합된 알칼리토금속 이온 사이의 교환 반응이 일어나는 것이다. 상기와 같은 양이온교환반응에 의해 제1 반응기(110)의 유로를 통과한 이온교환용액에는 알칼리토금속 이온이 함유되게 된다. 양이온교환반응으로 추출되는 알칼리토금속은 양이온교환매체(120)로 사용되는 광물 분말의 결정 내에 강하게 결합되어 있는 알칼리토금속을 일부 포함할 수 있으나, 주로 양이온교환매체(120)로 사용되는 광물 분말의 표면, 층간 또는 공극에 비교적 약하게 결합되거나 흡착 상태로 존재하는 알칼리토금속이다.
- [0052] 투과막(170)은 양이온교환매체(120)를 구성하는 분말들을 지지하도록 반응기(111)의 유로 내부에 배치된다. 투과막(170)은 양이온교환매체(120)를 구성하는 분말들은 통과시키지 않으면서 이온교환용액은 통과시켜, 양이온교환매체(120)를 구성하는 분말들이 반응기(111) 외부로 배출되는 것을 방지한다.
- [0053] 제2 반응기(130)는 수산화나트륨 수용액을 수용하는 용기일 수 있다. 수산화나트륨 수용액으로 적어도 일부 채워진 제2 반응기(130)에는 제1 반응기(110)의 유로를 통과한 이온교환용액이 공급될 수 있다.

- [0054] 이산화탄소공급기(140)는 제2 반응기에 채워진 수산화나트륨 용액에 이산화탄소를 공급한다.
- [0055] 이온교환용액과 이산화탄소를 공급받은 제2 반응기(130)에서는 탄산염 광물의 침전 반응이 일어난다. 침전된 탄산염 광물은  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ ,  $\text{MgCO}_3(\text{s})$ ,  $(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3(\text{s})$  등일 수 있다.
- [0056] 본 발명의 실시예에 따른 탄산염 광물 형성 장치(100)는 제1 용기(150) 및 용액순환기(160)를 더 포함할 수 있다.
- [0057] 제1 용기(140)는 제1 반응기(110)로 투입되기 전의 이온교환용액을 수용할 수 있다. 제1 용기(140)에 수용된 이온교환용액은 제1 반응기(110) 유로의 주입구로 투입될 수 있다. 용액순환기(160)는 제2 반응기(130)의 용액을 상기 제1 용기(150)로 공급할 수 있다. 제1 반응기(110)에 형성된 탄산염 침전물이 분리된 후 제2 반응기(130)에 잔류하는 수용액은 이온교환용액과 같이 주로 나트륨이온으로 구성되어 있다. 따라서, 제2 반응기(130)에 잔류하는 수용액은 이온교환용액으로 재활용할 수 있다. 용액순환기(160)는 상기와 같이 제2 반응기(130)에 잔류하는 수용액을 이온교환용액으로 재활용하기 위한 구성이다.
- [0058] 도 2에서는 용액순환기(160)가 제2 반응기(130)에 결합된 것으로 도시되어 있으나, 이와 달리 용액순환기(160)는 제2 반응기(130)의 제2 수용액으로부터 탄산염 광물을 분리한 후의 용액을 수용하는 별도의 용기(미도시)에 결합될 수도 있다.
- [0059] 도 3은 도 1에 도시된 방법에 따라 탄산염 광물을 형성하기 위한 장치의 다른 실시예를 설명하기 위한 도면이다.
- [0060] 도 3을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 탄산염 광물 형성 장치(200)는 제1 반응기(210), 양이온교환매체(220), 제2 반응기(230), 이산화탄소공급기(240), 제1 용기(250), 용액순환기(260), 연결관(280) 및 펌프(290)를 포함할 수 있다.
- [0061] 제1 반응기(210), 연결관(280) 및 펌프(290)를 제외한 나머지 구성은 도 2를 참조하여 설명한 탄산염 광물의 형성 장치의 대응하는 구성과 동일 또는 유사하므로 이에 대한 구체적인 설명은 생략하고, 이하에서는 제1 반응기(210), 펌프(290) 및 연결관(280)을 중심으로 설명한다.
- [0062] 제1 반응기(210)는 양이온교환매체(220)를 구성하는 분말들이 제1 반응기(210) 외부로 배출되는 것을 방지하기 위한 구조를 가질 수 있다. 구체적으로, 제1 반응기(210)의 유로는 아래로 볼록한 제1 절곡부, 위로 볼록한 제2 절곡부, 제1 절곡부의 제1 단부로부터 연장되어 연결관(290)을 통해 제1 용기(250)로부터 공급된 이온교환용액을 받아들이는 수용부, 제1 절곡부의 제2 단부와 제2 절곡부의 제1 단부를 연결하는 연결부 및 제2 절곡부의 제2 단부로부터 연장되고 알칼리토금속 이온을 함유하는 이온교환용액을 제2 반응기(230)로 배출하는 배출부를 포함할 수 있다. 양이온교환매체(220)를 구성하는 분말들은 제1 절곡부 부분에 배치될 수 있다. 제1 절곡부 부분에 배치된 분말들은 도 2에 도시된 투과막(170)에 의해 지지되지 않더라도 제2 절곡부에 의해 제1 반응기(210) 외부로 배출되는 것이 방지될 수 있다.
- [0063] 연결관(280)은 제1 용기(250)와 제1 반응기(210)의 유로를 연결하도록 배치되고, 내부에 이온교환용액이 통과할 수 있는 유로를 구비한다.
- [0064] 펌프(290)는 연결관(280)에 결합되어 제1 용기(250)에 수용된 이온교환용액을 제1 반응기(210)의 유로로 공급한다. 펌프(290)를 통하여 제1 반응기(210)에 제공되는 이온교환용액의 유량 및 유속을 조절함으로써 제1 반응기(210)를 통과하는 이온교환용액의 유속을 조절할 수 있고, 그 결과 제1 반응기(210) 내부에서 일어나는 양이온교환반응의 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0065] 도 4는 도 1에 도시된 방법에 따라 탄산염 광물을 형성하기 위한 장치의 또다른 실시예를 설명하기 위한 도면이다.
- [0066] 도 4를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 탄산염 광물 형성 장치(300)는 제1 반응기(310), 양이온교환매체(320), 제2 반응기(330), 이산화탄소공급기(340), 제1 용기(350), 용액순환기(360), 제1 연결관(381) 제2 연결관(383) 및 펌프(390)를 포함할 수 있다.
- [0067] 제1 연결관(381), 제2 연결관(383) 및 펌프(390)를 제외한 나머지 구성은 도 2를 참조하여 설명한 탄산염 광물의 형성 장치의 대응하는 구성과 동일 또는 유사하므로 이에 대한 구체적인 설명은 생략하고, 이하에서는 제1 연결관(381) 제2 연결관(383) 및 펌프(390)를 중심으로 설명한다.

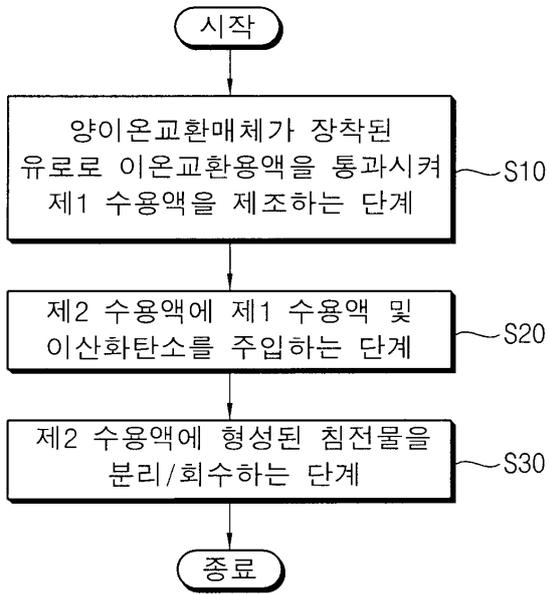
- [0068] 제1 연결관(381)은 제1 용기(350)와 제1 반응기(310)의 유로를 연결하도록 배치되고, 내부에 이온교환용액이 통과할 수 있는 유로를 구비한다.
- [0069] 펌프(390)는 제1 연결관(380)에 결합되어 제1 용기(350)에 수용된 이온교환용액을 제1 반응기(310)의 유로로 공급한다. 펌프(390)를 통하여 이온교환용액을 제1 반응기(310)로 공급함으로써 이온교환용액을 중력 방향에 반하는 방향으로 이동시킬 수 있을 뿐만 아니라, 제1 반응기(310)의 유로를 통과하는 이온교환용액의 유량 및 유속을 조절할 수 있다. 그 결과, 본 실시예에 따른 탄산염 광물의 형성 장치(300)는 양이온교환매체(320)를 구성하는 광물 분말 사이에 존재하는 공기를 효과적으로 제거할 수 있고 제1 반응기(310) 내부에서 일어나는 양이온교환반응의 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0070] 제2 연결관(383)은 제1 반응기(310)의 유로와 제2 반응기(330)를 연결하고, 제1 반응기(310)로부터 배출된 이온교환용액을 제2 반응기(330)에 공급한다. 제1 연결관(381), 제1 반응기(310), 제2 연결관(383), 제2 반응기(330), 용액순환기(360)가 하나의 밀폐된 유로를 형성하는 경우, 펌프(390)를 이용하여 상기 밀폐된 유로를 통과하는 용액의 유속 또는 유량을 조절할 수 있게 되고, 연속 공정에 의해 탄산염 광물을 형성할 수 있다.
- [0071] 이와 달리, 도면에 도시되지는 않았지만, 용액순환기(360)에 별도의 펌프(미도시)를 결합시켜 제2 반응기(330)로부터 제1 용기(350)로 공급되는 용액의 양을 독립적으로 제어할 수도 있다.

**산업상 이용가능성**

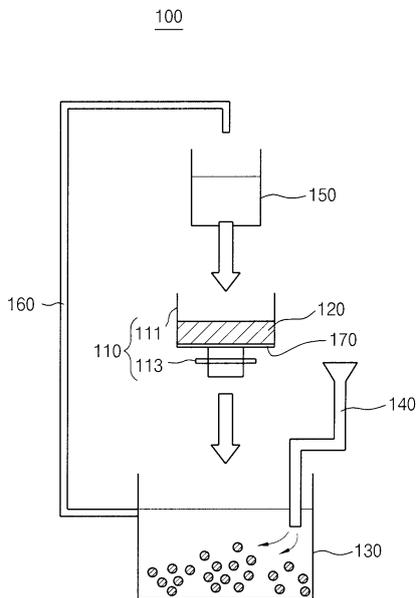
- [0072] 상술한 본 발명의 실시예에 따라 탄산염 광물을 형성하는 경우, 결정구조 내에 강하게 결합되어 있는 알칼리토 금속을 대신하여 광물표면, 층간, 공극 내에 양이온교환반응으로 쉽게 용출될 수 있는 알칼리토금속을 이산화탄소 탄산염광물화 반응에 이용하기 때문에 종래 기술에 비하여 에너지 및 반응속도에 있어서 월등히 우수하고, 나아가 광물질의 용해 반응이 필요 없어 광물표면의 침착-코팅 현상을 방지할 수 있다.
- [0073] 그리고 우리나라에서 비교적 양은 풍부하나 산업적 활용도가 많지 않은 질석과 스펙타이트, 불석을 양이온교환매체로 사용하므로, 우리나라 자원을 효과적으로 활용할 수 있고, 저비용으로 이산화탄소를 고정할 수 있다.
- [0074] 또한, 본 발명에 따르면, 양이온교환매체의 결정구조를 파괴하지 않고 이온을 추출하기 때문에 종래의 기술처럼 탄산염광물을 만들기 위해 광물질을 소모해야 할 필요성이 없고, 양이온교환반응을 통하여 불필요한 음이온을 반응에 첨가하지 않아도 되기 때문에 순수한 방해석이나 마그네슘을 부산물로 제조할 수 있으며, 이러한 부산물을 제지코팅제, 전선 및 고분자 충전제, 내화제 등의 산업광물로 활용할 수 있다.
- [0075] 또한, 본 발명에 따른 탄산염 광물 형성 장치는 중소규모에 맞게 제작이 가능하기 때문에 개별 산업 현장이나 주택에 직접 설치하여 방출되는 이산화탄소를 바로 고정화할 수 있다.
- [0076] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

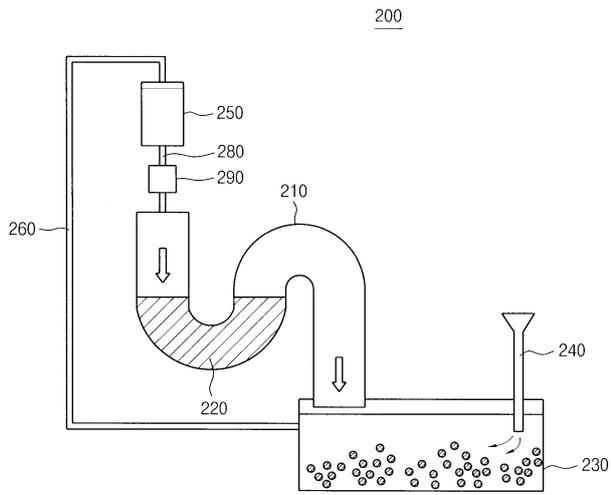
도면1



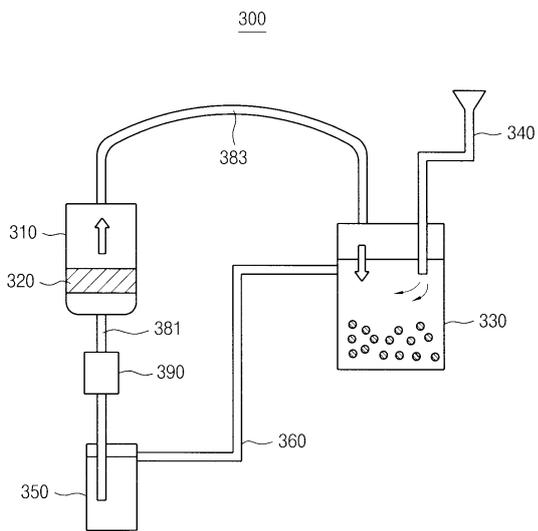
도면2



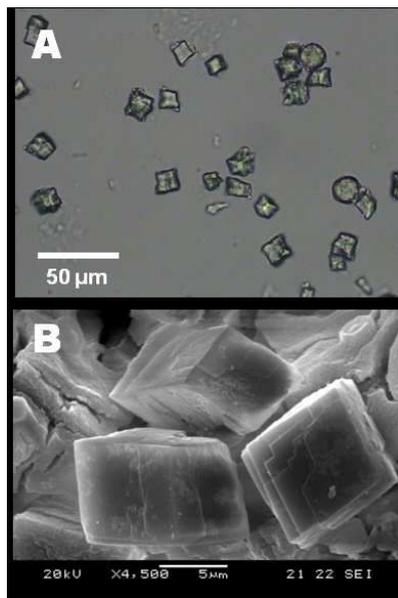
도면3



도면4



도면5



도면6

