



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년01월15일  
 (11) 등록번호 10-1351464  
 (24) 등록일자 2014년01월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C01B 31/24 (2006.01) C01B 31/20 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-0088943  
 (22) 출원일자 2013년07월26일  
 심사청구일자 2013년07월26일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR101139398 B1\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 한국지질자원연구원  
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)  
 (72) 발명자  
**방준환**  
 대전광역시 유성구 구즉로 16 (송강동, 한마을아파트 112-1005)  
**장영남**  
 대전광역시 유성구 대덕대로541번길 68 (도룡동, 현대아파트 102-801호)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 9 항

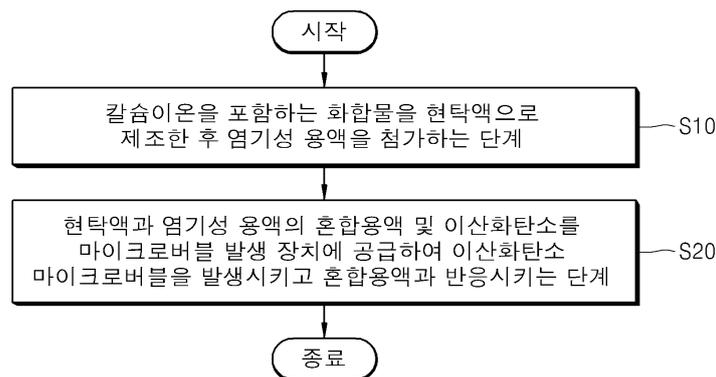
심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 **이산화탄소 마이크로버블을 이용한 이산화탄소의 탄산염 광물화방법**

**(57) 요약**

본 발명은 이산화탄소 마이크로버블을 이용한 CO<sub>2</sub>를 저감시키는 것을 목적으로 하는 이산화탄소의 탄산염 광물화 방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로 칼슘이온을 포함하는 화합물을 현탁액으로 제조한 후 염기성 용액을 첨가하는 단계; 및 상기 현탁액과 염기성 용액의 혼합용액 및 이산화탄소를 마이크로버블 발생 장치에 공급하여 이산화탄소 마이크로버블을 발생시키고 상기 혼합용액과 반응시키는 단계를 포함하는 이산화탄소 마이크로버블을 이용한 이산화탄소의 탄산염 광물화방법에 관한 것이다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**채수천**

서울특별시 송파구 송파대로32길 15 (가락동, 가락금호아파트) 101-1306

**전치완**

대전광역시 서구 도안북로 125 13블럭 예미지 108동 1005호

**송경선**

대전광역시 서구 둔산로 133 (둔산동, 현대아이텔 1107호)

**이승우**

대전시 유성구 과학로 124

**조환주**

대전광역시 유성구 신성로61번안길 32 (신성동, 조은빌라 303호)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2010-018

부처명 지식경제부

연구사업명 일반사업

연구과제명 산업부산물을 이용한 CO2 저감 및 자원실용화 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2010.01.01 ~ 2014.12.31

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

칼슘이온을 포함하는 화합물을 현탁액으로 제조한 후 염기성 용액을 첨가하는 단계; 및

상기 현탁액과 염기성 용액의 혼합용액 및 이산화탄소를 마이크로버블 발생장치에 공급하여 이산화탄소 마이크로버블을 발생시키고 상기 혼합용액과 반응시키는 단계를 포함하고,

상기 염기성 용액의 첨가시 현탁액에서의  $Ca^{2+}$ 의 농도에 대한 염기성 용액의  $OH^-$ 의 농도의 비는 2 ~ 3인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 마이크로버블을 이용한 이산화탄소의 탄산염 광물화방법.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 칼슘이온을 포함하는 화합물은  $Ca(OH)_2$  및  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 마이크로버블을 이용한 이산화탄소의 탄산염 광물화방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 현탁액에서의 칼슘이온을 포함하는 화합물의 농도는 현탁액 1 리터에 대해 0.05 ~ 0.5M인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 마이크로버블을 이용한 이산화탄소의 탄산염 광물화방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

상기 현탁액은 전해질을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 마이크로버블을 이용한 이산화탄소의 탄산염 광물화방법.

**청구항 6**

제5항에 있어서,

상기 전해질은 염화나트륨(NaCl)인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 마이크로버블을 이용한 이산화탄소의 탄산염 광물화방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 염기성 용액은 수산화나트륨(NaOH), 수산화바륨( $Ba(OH)_2$ ), 수산화칼륨(KOH), 수산화암모늄( $NH_4OH$ ) 및 수산화리튬(LiOH)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 마이크로버블을 이용한 이산화탄소의 탄산염 광물화방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

상기 염기성 용액의 현탁액 중에서의 농도는 0.1 ~ 1.5M인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 마이크로버블을 이용한 이산화탄소의 탄산염 광물화방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

상기 반응은 특정 시점에 측정된 pH가 이전 측정 시점에 비하여 1%이내로 감소하는 하기 수학적 식 1로 정의된 정상 상태 pH에서 반응이 종료되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 마이크로버블을 이용한 이산화탄소의 탄산염 광물화방법:

[수학적 식 1]

$$\text{정상상태 pH} \equiv \left| \frac{\text{pH}_{n+1} - \text{pH}_n}{\text{pH}_n} \right| \times 100 < 1 \%$$

여기서, n은 시간(분)이다.

**청구항 10**

제1항에 있어서,

상기 혼합용액을 상기 이산화탄소 마이크로버블과 반응시킨 후 제조된 탄산염을 세척하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 마이크로버블을 이용한 이산화탄소의 탄산염 광물화방법.

**청구항 11**

삭제

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 이산화탄소 마이크로버블을 이용한 이산화탄소의 탄산염 광물화 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 최근, 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)가 우리의 생존에 대한 중요한 위협이라는 사실을 인식함에 따라 CO<sub>2</sub> 발생량을 억제시키거나 별도로 분리해서 저장(carbon capture and storage, CCS)하여야 하는 격리의 대상으로 취급되어 왔다. 이에 따라 CO<sub>2</sub>를 적게 배출하는 제품 공정, 생산공정과 연소 시스템 등의 CO<sub>2</sub> 발생을 줄이기 위한 연소 시스템, 기술 개발, 발생된 CO<sub>2</sub>를 포집 및 저장시키기 위한 기술 개발이 활발하게 집중적으로 진행되어왔다. 이와 관련하여 현재 가장 유망한 기술로 평가되는 CO<sub>2</sub>를 지중에 저장시키는 방법이 있고, 대규모의 처리가 가능하여 현재로서는 매력적인 방법 중의 하나이다.

[0003] 최근에는 CO<sub>2</sub>를 유용한 자원으로 보는 인식의 전환이 이루어짐에 따라 CO<sub>2</sub>의 포집과 활용(carbon capture and utilization, CCU)에 대한 연구가 활발하게 진행되기 시작하였다. CCU는 CCS와 병행하여 이용함으로써 CO<sub>2</sub>를 저

감시할 수 있는 방법이다. CO<sub>2</sub>는 식품 및 재료 산업 등에 많이 이용되는 원료임에도 불구하고 배출된 CO<sub>2</sub>를 저감시키는 기술과는 별개로 취급되어 이용 대상으로서의 관심을 받지 못하였다. CCU의 기술로 연구되는 분야는 바이오 연료의 생산 및 탄산염 광물화, 고분자 물질 및 연료로의 전환 등이 있다. 이 중 일부 기술은 멀지 않은 시기에 상용화가 가능할 것으로 보인다. 탄산염 광물화는 CCU의 기술 중 비교적 가까운 장래에 당장에 실용화가 기대되는 가능한 비교적 단순한 방법이다. 이 방법은 오랜 시간 상용화가 되어온 잘 알려진 탄산염 침전 반응을 이용하는 것으로 Ca<sup>2+</sup> 등의 양이온이 존재하는 수용액에 CO<sub>2</sub>를 주입하여 탄산이온을 생성시키고 탄산염을 침전물로 회수하는 반응이다. 따라서 이 방법은 CaO 현탁액에 CO<sub>2</sub>를 주입시켜 CaCO<sub>3</sub>를 침전시키는 침강성 탄산칼슘 (Precipitated calcium carbonate, PCC)의 제조 방법과 크게 다르지 않다. 그러나 PCC는 CaCO<sub>3</sub>의 침전만을 목적으로 하기 때문에 값싼 원료인 CO<sub>2</sub>의 이용 효율을 높이는 것이 목적이 아니다. 한편 PCC에서 사용하는 침전 반응조는 상온·상압의 조건에서 기체 상태의 CO<sub>2</sub>를 이용하기 때문에, CO<sub>2</sub>의 이용 효율 저하가 필연적으로 발생한다.

[0004] 이러한 CO<sub>2</sub>를 자원으로 활용하는 CCU의 한 방법으로 이용하기 위해서는 침전 반응조에 주입된 CO<sub>2</sub>의 대부분을 침전물로 고정시켜야 한다. 이때 CO<sub>2</sub> 이용 효율을 높이기 위하여 저온 및 고압의 조건을 이용하게 되면 배출된 CO<sub>2</sub>를 저감시키는 목적을 달성할 수 없다. 또한, 상온·상압을 사용하는 PCC 공정에서 CO<sub>2</sub>의 용해도는 낮아지기 때문에 CO<sub>2</sub>가 CaCO<sub>3</sub>로 전환되는 반응속도가 저하한다. 이러한 문제로 인하여 PCC가 CO<sub>2</sub>를 저감하기 위한 용도로 활용되지 못하고 있다.

[0005] 또한 CO<sub>2</sub>를 자원으로 활용하기 위해서는 CO<sub>2</sub>가 경제적으로 이윤을 낼 수 있어야 한다. 탄소배출권 거래 시장은 세계 경제의 상황에 따라 매우 민감하게 반응하기 때문에, 이로부터 안정적인 수익을 얻기는 어렵다. 게다가 최근 2000년대 말부터 시작된 세계 금융 위기로 인하여는 탄소배출권 시장의 기능이 마비되었다. 따라서 경제성 확보를 위하여 CO<sub>2</sub>를 활용하여 경제적 가치가 높은 침전물을 생성시키는 공정의 개발방법이 수익성 확보의 관건이 될 것으로 판단된다.

[0006] 이와 관련된 선행문헌으로는 대한민국 공개특허공보 제10-1139398호(2012.04.27. 공고)에 개시되어 있는 "고수율로 신속하게 탄산칼슘의 침전을 유도하는 이산화탄소 마이크로버블 이용 탄산칼슘의 제조공정"이 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 따라서, 본 발명은 이산화탄소를 마이크로버블로 발생시켜 탄산염으로 광물화함으로써 이산화탄소를 저감시킬 수 있는 이산화탄소의 탄산염 광물화방법으로 제공하는데 있다.

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제(들)로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제(들)는 이하의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 칼슘이온을 포함하는 화합물을 현탁액으로 제조한 후 염기성 용액을 첨가하는 단계; 및 상기 현탁액과 염기성 용액의 혼합용액 및 이산화탄소를 마이크로버블 발생장치에 공급하여 이산화탄소 마이크로버블을 발생시키고 상기 혼합용액과 반응시키는 단계를 포함하는 이산화탄소 마이크로버블을 이용한 이산화탄소의 탄산염 광물화방법을 제공한다.

[0010] 이때, 상기 현탁액에서의 Ca<sup>2+</sup>의 농도에 대한 염기성 용액의 OH<sup>-</sup>의 농도의 비는 2 ~ 3인 것을 특징으로 한다.

[0011] 상기 칼슘이온을 포함하는 화합물은 Ca(OH)<sub>2</sub> 및 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 현탁액에서의 칼슘이온을 포함하는 화합물의 농도는 현탁액 1 리터에 대해 0.05 ~ 0.5M인 것을 특징으로

한다.

[0013] 상기 현탁액은 전해질을 더 포함할 수 있고, 상기 전해질은 염화나트륨(NaCl)인 것을 특징으로 한다.

[0014] 상기 염기성 용액은 수산화나트륨(NaOH), 수산화바륨(Ba(OH)<sub>2</sub>), 수산화칼륨(KOH), 수산화암모늄(NH<sub>4</sub>OH) 및 수산화리튬(LiOH)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 한다.

[0015] 상기 염기성 용액의 현탁액 중에서의 농도는 0.1 ~ 1.5M인 것을 특징으로 한다.

[0016] 상기 반응은 특정 시점에 측정된 pH가 이전 측정 시점에 비하여 1%이내로 감소하는 하기 수학적 식 1로 정의된 정상 상태 pH에서 반응이 종료되는 것을 특징으로 한다:

[0017] [수학적 식 1]

[0018] 
$$\text{정상상태 pH} \equiv \left| \frac{\text{pH}_{n+1} - \text{pH}_n}{\text{pH}_n} \right| \times 100 < 1 \%$$

[0019] (여기서, n은 시간(분)이다).

[0020] 본 발명에 따른 이산화탄소 마이크로버블을 이용한 이산화탄소의 탄산염 광물화방법은 상기 혼합용액을 상기 이산화탄소 마이크로버블과 반응시킨 후 제조된 탄산염을 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명은 칼슘이온을 포함하는 화합물을 현탁액으로 제조한 후 염기성 용액을 첨가하는 단계; 및 상기 현탁액과 염기성 용액의 혼합용액 및 이산화탄소를 마이크로버블 발생장치에 공급하여 이산화탄소 마이크로버블을 발생시키고 상기 혼합용액과 반응시키는 단계를 포함하는 이산화탄소 마이크로버블을 이용한 이산화탄소의 탄산염 광물화방법으로 제조되는, 탄산칼슘을 제공한다.

### 발명의 효과

[0022] 본 발명에 따르면, 이산화탄소를 마이크로버블로 발생시켜 일반적인 기포 크기를 갖는 이산화탄소를 이용한 탄산염의 제조방법보다 반응속도를 두배 이상 증가시킬 수 있으며, 이산화탄소의 탄산염으로의 전환율을 크게 향상시킬 수 있다.

[0023] 또한, 염기성 용액을 사용함과 동시에 OH<sup>-</sup> 이온과 Ca<sup>2+</sup> 이온의 비를 조절함으로써 탄산칼슘만을 생성시킬 수 있으므로, 순도가 향상되고 이산화탄소를 효율적으로 저감시킬 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명에 따른 이산화탄소 마이크로버블을 이용한 이산화탄소의 탄산염 광물화방법을 나타낸 순서도이다.

도 2는 본 발명에 따른 이산화탄소 마이크로버블을 이용한 이산화탄소의 탄산염 광물화공정을 나타낸 개략도이다.

도 3은 본 발명에 따른 탄산염 광물화 반응에서 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 석고의 농도가 0.05M(A), 0.1M(B), 0.3M(C), 0.5M(D)일 때 이산화탄소 유량 및 NaOH 양에 따른 생성물의 정량 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 탄산염의 광물화 반응에서 CO<sub>2</sub> 주입 유량이 0.4 L/min(A), 0.8 L/min(B), 1.0 L/min(C)일 때 R 비율에 따른 생성물의 정량 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 탄산염의 광물화 반응에서 CaSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O의 초기 농도가 0.05M(A), 0.1M(B), 0.3M(C), 0.5M(D)일 때 NaOH 첨가량에 따른 정상상태 pH를 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명에 따른 탄산염의 광물화 반응에서 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O의 초기 농도가 0.05M(A), 0.1M(B), 0.3M(C), 0.5M(D)일 때 NaOH 첨가량에 따른 광물화 반응시간을 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0025] 이하 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0026] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부된 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.
- [0027] 그러나 본 발명은 이하에 개시되는 실시예들에 의해 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0028] 또한, 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기술 등이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그에 관한 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0029] 본 발명은 칼슘이온을 포함하는 화합물을 현탁액으로 제조한 후 염기성 용액을 첨가하는 단계; 및
- [0030] 상기 현탁액과 염기성 용액의 혼합용액 및 이산화탄소를 마이크로버블 발생장치에 공급하여 이산화탄소 마이크로버블을 발생시키고 혼합용액과 반응시키는 단계를 포함하는 이산화탄소 마이크로버블을 이용한 이산화탄소의 탄산염 광물화방법을 제공한다.
- [0031] 도 1은 본 발명에 따른 이산화탄소 마이크로버블을 이용한 이산화탄소의 탄산염 광물화방법을 나타낸 순서도이다. 도 1을 참고하여 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0032] 본 발명에 따른 이산화탄소 마이크로버블을 이용한 이산화탄소의 탄산염 광물화방법은 칼슘이온을 포함하는 화합물을 현탁액으로 제조한 후 염기성 용액을 첨가하는 단계(S10)를 포함한다.
- [0033] 이때, 상기 현탁액에서의  $Ca^{2+}$ 의 농도에 대한 염기성 용액의  $OH^-$ 의 농도의 비는 2 ~ 3인 것이 바람직하며, 이를 통해  $CO_2$ 의 전환율을 최대로 증가시켜  $CaCO_3$  만을 생성시킬 수 있다. 상기 현탁액에서의  $Ca^{2+}$ 의 농도에 대한 염기성 용액의  $OH^-$ 의 농도의 비가 2 미만인 경우에는  $OH^-$ 의 농도가 충분히 높지 않아  $CO_3^{2-}$ 가 충분히 생성되지 못하므로 탄산염 광물화 반응에 참여하지 못한 칼슘이온을 포함하는 화합물이 남게 되고, 3을 초과하는 경우에는 탄산염 광물화 반응 시간이 연장되고,  $CaCO_3$ 의 생성을 위한 중간단계물질로 생성되었던  $Ca(OH)_2$ 가 일부 남게 되어 이산화탄소의 전환율이 감소된다.
- [0034] 상기 칼슘이온을 포함하는 화합물은  $Ca(OH)_2$  및  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0035] 상기 현탁액에서의 칼슘이온을 포함하는 화합물의 농도는 현탁액 1 리터에 대해 0.05 ~ 0.5M인 것이 바람직하고, 0.05 ~ 0.10M인 것이 더욱 바람직하다. 상기 칼슘이온을 포함하는 화합물의 농도가 0.05M 미만인 경우에는 생성된 탄산염 중 칼슘이온을 포함하는 화합물이 잔존하게 되고, 0.5M을 초과하는 경우에는 탄산염 광물화 반응으로 제조된 생성물 중 대부분이 칼슘이온을 포함하는 화합물로 구성되는 문제가 있다.
- [0036] 또한, 상기 현탁액은 전해질을 더 포함할 수 있고, 상기 전해질은 0.1M의 염화나트륨(NaCl)일 수 있다. 상기 현탁액에 전해질을 더 포함함으로써 Ca를 비롯한 이온들의 용해도가 증가하는 효과가 있다.
- [0037] 상기 염기성 용액은 수산화나트륨(NaOH), 수산화바륨( $Ba(OH)_2$ ), 수산화칼륨(KOH), 수산화암모늄( $NH_4OH$ ) 및 수산화리튬(LiOH)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종일 수 있다. 이때, 상기 염기성 용액의 현탁액 중의 농도는 0.1 ~ 1.5M인 것이 바람직하다. 상기 염기성 용액의 현탁액 중에서의 농도가 0.1M 미만인 경우에는 칼슘이온을 포함하는 화합물의 이온화 효과가 미미할 수 있고, 1.5M을 초과하는 경우에는 탄산염 광물화 반응 시간이 길어지는 문제가 있다.
- [0038] 본 발명에 따른 이산화탄소 마이크로버블을 이용한 이산화탄소의 탄산염 광물화방법은 상기 현탁액과 염기성 용

액의 혼합용액 및 이산화탄소를 마이크로버블 발생장치에 공급하여 이산화탄소 마이크로버블을 발생시키고 상기 혼합용액과 반응시키는 단계(S20)를 포함한다.

[0039] 일반적으로 마이크로버블(microbubble, MB)은 직경이 약 50 미크론 이하의 크기를 가지는 수용액 상에 존재하는 기포를 의미하며, 이 기포를 발생시키는 장치가 마이크로버블 발생장치(Microbubble generator, MBG)이다. 이러한 마이크로버블 발생장치는 수산양식장과 저수지의 수질정화 등 환경 분야에 일부 이용되고 있으며, 그 외에도 의료용 및 미세 입자의 회수 목적으로 이용될 수 있다. 본 발명은 마이크로버블을 이용함으로써 기포의 크기를 작게 하여 표면장력을 증가시킨다. 또한, 마이크로버블은 수용액상에 상대적으로 장시간 체류할 수 있다.

[0040] 상기 이산화탄소는 0.4 ~ 1.0 L/min으로 공급될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 염기성 용액을 첨가한 현탁액의 pH는 이산화탄소가 주입될 때 강알칼리성 pH에서 약 pH 6 ~ 8의 중성 pH 영역으로 변화한다. 이후 현탁액의 pH는 더 이상 큰 변화를 보이지 않는 정상상태에 이르게 되며, 탄산염 광물화 반응은 더 이상 진행되지 않는다. 이것은 중성 pH에서는 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 탄산이온의 생성이 용이하지 않기 때문이다. 따라서, 본 발명에 따른 탄산염의 광물화 반응은 특정 시점에 측정된 pH가 이전 측정 시점에 비하여 1%이내로 감소하는 하기 수학적 1로 정의된 중성 pH 영역에서의 정상 상태 pH에서 반응이 종료될 수 있다.

[0042] [수학적 1]

$$\text{정상상태 pH} \equiv \left| \frac{\text{pH}_{n+1} - \text{pH}_n}{\text{pH}_n} \right| \times 100 < 1\%$$

[0043]

[0044] (여기서, n은 시간(분)이다).

[0045] 또한, 본 발명에 따른 이산화탄소 마이크로버블을 이용한 이산화탄소의 탄산염 광물화방법은 상기 혼합용액을 상기 이산화탄소 마이크로버블과 반응시킨 후 제조된 탄산염을 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0046] 본 발명의 광물화 반응으로 제조된 탄산염, 구체적으로 탄산칼슘에는 칼슘이온을 포함하는 화합물 및 미반응 침전물이 잔존할 수 있으므로 세척을 통해 순수한 탄산칼슘을 얻을 수 있다.

[0047] 또한, 본 발명은 칼슘이온을 포함하는 화합물을 현탁액으로 제조한 후 염기성 용액을 첨가하는 단계; 및 상기 현탁액과 염기성 용액의 혼합용액 및 이산화탄소를 마이크로버블 발생장치에 공급하여 이산화탄소 마이크로버블을 발생시키고 상기 이산화탄소 마이크로버블을 혼합용액과 반응시키는 단계를 포함하는 이산화탄소 마이크로버블을 이용한 이산화탄소의 탄산염 광물화방법으로 제조되는 탄산칼슘을 제공한다.

[0048] 본 발명에 따른 이산화탄소 마이크로버블을 이용한 이산화탄소의 탄산염 광물화방법은 마이크로버블을 이용하므로 산기 장치(air diffuser, AD)를 이용한 기포보다 반응속도를 최대 240%까지 빠르게 진행시킬 수 있으며, CO<sub>2</sub>의 CaCO<sub>3</sub>로의 전환율을 최대 39%까지 상승시킬 수 있다. 또한, [OH<sup>-</sup>]/[Ca<sup>2+</sup>]의 비율인 R을 통해 CO<sub>2</sub>의 전환율을 예측할 수 있으며, R의 비율을 조절함으로써 CO<sub>2</sub>의 전환율을 최대로 증가시켜 고품질의 CaCO<sub>3</sub>만을 생성시킬 수 있다.

[0049] 실시예 1: 탄산염의 광물화

[0050] CO<sub>2</sub>는 순도가 99.9 % 이었으며, 0.4, 0.8, 1.0 L/min 유량으로 마이크로버블 발생장치(MBG)에 현탁액과 함께 주입되었다.

[0051] 칼슘이온의 공급을 위한 현탁액은 CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O (Junsei Chemicals, 96 %)를 이용하였다. CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O는 1 리터의 부피로 0.05, 0.1, 0.3, 0.5 M의 농도로 희석하였다. 현탁액의 pH 및 온도는 별도로 조절하지 않았다. 모든 현탁액은 초순수(milli-Q Advantage A 10, Millipore)를 이용하였다. NaCl(Samchun Cemicsals, 99%)은 전해질로서 이용하였는데, 사용한 농도는 0.1 M 이었다. 현탁액의 pH가 강알칼리성으로 유지되도록 NaOH (Samchun Chemicals, 97 %)를 6 M 농도로 희석하여 첨가하였는데, 그때의 부피는 각각 25, 50, 75, 100 mL이었다.

- [0052] MBG를 가동하면 기체 CO<sub>2</sub>와 현탁액이 함께 MBG로 유입되고, 장치에 의하여 혼합된 유체는 장치로부터 배출되면서 CO<sub>2</sub> 마이크로버블이 발생된다. 혼합물 유체는 다시 현탁액이 들어 있던 반응기(= 약 1.8 L부피의 저장용기)로 들어간다. MBG를 통한 혼합용액 및 이산화탄소의 순환은 도 2에 나타낸 바와 같이 이루어지며, CO<sub>2</sub>의 공급도 유지시켰다. 현탁액의 연속적인 순환이 지속되는 동안 일정시간 간격으로 현탁액의 pH와 온도를 측정(Orion 3 star, Thermo Scientific) 하였다. pH가 중성영역 부근에서 정상상태에 도달하면 MBG의 가동을 멈추었다. 현탁액이 담겨 있는 반응기는 이중 자켓으로 되어 있고 자켓 내부에는 277 K의 냉각수가 순환되었다.
- [0053] 실험예 1: 본 발명에 따라 제조된 탄산염의 성분 분석
- [0054] NaOH를 첨가한 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 현탁액에 CO<sub>2</sub>를 주입하면 pH가 약 12에서부터 6 ~ 8의 중성 부근영역으로 감소한다. 이후 pH는 더 이상 큰 변화가 없는 정상상태에 이르게 되는데, 이때 마이크로버블 발생장치(MBG)의 가동을 멈추고 동시에 CO<sub>2</sub>의 주입을 중단함으로써 탄산염 광물화 반응을 종료시켰다.
- [0055] 반응이 끝난 후 현탁액 중의 침전물을 회수하여 XRD 분석을 실시한 결과 실험 조건에 따라 CaCO<sub>3</sub> (JCPDS 05-0586), Ca(OH)<sub>2</sub> (JCPDS 04-0733), CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (JCPDS 70-0983), CaSO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O (JCPDS 33-0310), CaSO<sub>4</sub> (JCPDS 06-0226) 등이 정성적으로 검출되었다. 각각의 시료에 대해 검출된 결정 성분들을 XRD를 이용하여 정량 분석을 실시하였다. CaSO<sub>4</sub>는 실험조건에 따라 다양한 CaSO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O (x=2, 0.5, 0) 피크를 보이기 때문에 편의상 CaSO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O 로 정량결과를 표시하였다.
- [0056] 실험예 2: CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O의 농도 및 NaOH의 농도에 따른 탄산염의 성분 분석
- [0057] 도 3은 본 발명에 따른 이산화탄소의 탄산염 광물화방법에서 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 석고의 농도가 0.05M(A), 0.1M(B), 0.3M(C), 0.5M(D)일 때 이산화탄소 유량 및 NaOH 양에 따른 생성물의 정량 분석을 나타낸 그래프이다. 도 3의 (A)에서 (D)는 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O의 농도가 각각 0.05, 0.1, 0.3, 0.5M일 때이고, 각각의 그래프에서 가로축에 나타나는 괄호 안의 숫자는 CO<sub>2</sub> 유량 : 6M NaOH의 첨가량을 의미한다. 여기서 괄호 안의 CO<sub>2</sub> 유량을 나타내는 숫자에서는 숫자의 중복문제 때문에 소수점 앞의 0을 생략하여 나타내었다. 현탁액에 첨가한 6M 농도의 NaOH의 양은 각각 25, 50, 75, 100 mL이었으며, 주입한 CO<sub>2</sub>의 유량은 각각 0.4, 0.8, 1.0 L/min 이었다.
- [0058] 도 3에 나타난 바와 같이, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O의 초기 농도가 0.05 M인 경우 생성물 중 CaSO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O는 검출되지 않았다. NaOH 첨가량이 증가할수록 생성물 중의 Ca(OH)<sub>2</sub>의 비율이 증가하며 이에 따라 목적 생성물인 CaCO<sub>3</sub>의 비율은 감소하고 있다. 그럼에도 불구하고 여전히 침전물의 대부분은 CaCO<sub>3</sub>로 이루어져 있어 탄산염 광물화 반응이 잘 진행되었다는 것을 알 수 있다.
- [0059] 한편, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O의 초기 농도가 0.1 M인 경우 NaOH를 25 mL 첨가하면 생성물 중 미반응 CaSO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O가 다량 잔류하였다. 그러나 NaOH의 첨가량을 증가시키면 Ca(OH)<sub>2</sub>의 비율이 증가하며 CaSO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O는 검출되지 않았다. 이 경우 침전물의 대부분은 CaCO<sub>3</sub>로 되어 있어 탄산염 광물화 반응이 잘 진행되었다는 것을 나타낸다. CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O의 초기 농도가 0.3 M인 경우에 침전물 중 CaSO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O의 비율은 크게 달라진다. NaOH 첨가량이 증가할수록 침전물 중 CaCO<sub>3</sub>는 증가하고 있는 반면 CaSO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O는 감소한다. 이때 NaOH 첨가량을 증가시켜도 Ca(OH)<sub>2</sub>는 검출되지 않았다. CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O의 초기 농도가 0.5 M인 경우에도 Ca(OH)<sub>2</sub>는 검출되지 않았다.
- [0060] 하기 표 1은 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O의 초기 농도와 CO<sub>2</sub> 주입유량이 일정한 조건하에서 NaOH의 첨가량을 증가시킬 때 생성물 결정의 비율이 달라지고 있는 것을 나타낸다. 표 1에서 △CaCO<sub>3</sub>, △CaSO<sub>4</sub>, △Ca(OH)<sub>2</sub>는 NaOH(6M)의 첨가량이 25에서 50 mL로, 50에서 75 mL로, 75에서 100 mL로 증가시킬 때 CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O 및 Ca(OH)<sub>2</sub>가 변하는 비율을 나타낸다. 변화량이 음수인 것은 해당 종류의 결정이 감소하고 있다는 것을 의미하며, 양수인 것은 해당 종류의 결정이 증가하고 있다는 것을 의미한다.

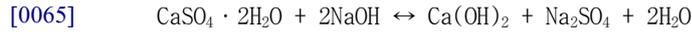
표 1

CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O (M)	CO <sub>2</sub> (L/min)	NaOH (mL)	△ CaCO <sub>3</sub> (%)	△ CaSO <sub>4</sub> (%)	△ Ca(OH) <sub>2</sub> (%)
0.05	0.4	25→50	-4	1	3
		50→75	-3	0	4
		75→100	6	-2	-4
	0.8	25→50	-7	1	6
		50→75	-8	0	8
		75→100	0	-1	1
	1.0	25→50	-3	0	4
		50→75	-8	0	8
		75→100	1	0	-1
0.1	0.4	25→50	36	-36	0
		50→75	-14	1	13
		75→100	6	0	-5
	0.8	25→50	32	-33	2
		50→75	-4	0	4
		75→100	-9	0	9
	1.0	25→50	45	-45	0
		50→75	0	0	0
		75→100	-1	0	1
0.3	0.4	25→50	26	-26	0
		50→75	36	-36	0
		75→100	32	-32	0
	0.8	25→50	30	-30	0
		50→75	30	-30	0
		75→100	31	-31	0
	1.0	25→50	23	-23	0
		50→75	46	-46	0
		75→100	18	-18	0
0.5	0.4	25→50	14	-14	0
		50→75	11	-11	0
		75→100	19	-19	0
	0.8	25→50	5	-5	0
		50→75	30	-30	0
		75→100	11	-11	0
	1.0	25→50	4	-4	0
		50→75	8	-8	0
		75→100	30	-30	0

[0062] NaOH 첨가량이 증가할수록 CaCO<sub>3</sub>가 증가하고 있는 것이 나타나는데, 탄산염 광물화 반응이 잘 진행되고 있다는 것을 의미한다. 한편, CaSO<sub>4</sub> · xH<sub>2</sub>O는 초기의 CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 농도가 높은 경우에 많은 양이 잔류하는데, 이상의 실험결과를 나타낸 도 3 및 표 1로부터 탄산염 광물화 반응이 충분히 진행할 수 있도록 하기 위해서는 현탁액에 NaOH를 충분히 첨가해야 하며, 현탁액 중 CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 석고의 농도가 0.05 ~ 0.1M일 때 그 효과가 뚜렷하게 나타나는 것을 알 수 있다.

[0063] 본 발명에서는 CO<sub>2</sub>를 저감하기 위한 목적으로 CO<sub>2</sub>를 CaCO<sub>3</sub>의 탄산염 광물로 침전 및 고정화시키는 것으로, CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O를 불안정하게 만들어 Ca(OH)<sub>2</sub>가 생성되도록 할 필요가 있었기 때문에 현탁액 중 NaOH의 농도가 0.1M 이상이 되도록 한다. 실험에 이용한 CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 현탁액의 부피는 1L이었으며, 여기에 첨가시킨 6M 농도의 NaOH 양은 각각 25, 50, 75, 100 mL이었다. 이것을 CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 현탁액 중에서의 농도로 환산하면 각각 0.15, 0.3, 0.45, 0.6M이 된다. NaOH의 농도가 0.1M 이상으로 증가하면 CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O는 불안정하게 되어 일부가 하기 화학식 1과 같이 Ca(OH)<sub>2</sub>로 전환된다.

[0064] [화학식 1]



[0066] NaOH의 상대적인 농도가  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 초기 농도보다 높으면, 반응 생성물 중  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 양이 증가한다. 이와는 반대로  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 초기 농도가 NaOH보다 높으면, 반응 생성물 중  $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 의 양이 증가한다.  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 탄산염 광물화 반응을 거쳐  $\text{CaCO}_3$ 로 전환되기 위해서는  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 NaOH의 농도가 적절한 비율을 이루어야 하는 것을 알 수 있다. 탄산염 광물화 반응에 의한 생성물의 종류를 변화시키는 주요인은  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 초기 농도와 NaOH 첨가량의 변화인 반면,  $\text{CO}_2$  유량의 변화는 생성물 종류의 변화에 큰 영향을 미치지 않았다. 이와 관련하여  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  현탁액에 NaOH를 첨가할 때  $\text{Ca}^{2+}$ 의 농도에 대한  $\text{OH}^-$ 의 농도의 비가 2가 될 때,  $\text{CaCO}_3$ 의 침전이 100% 이루어질 수 있다.  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 이용한 실험에서 현탁액 중  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 초기 농도와 6M 농도의 NaOH의 첨가량에 따라  $[\text{OH}^-]/[\text{Ca}^{2+}]$ 가 다양하게 변화하고 있다. 본 발명에서는  $[\text{OH}^-]/[\text{Ca}^{2+}]$ 를 R로 정의하였다.

[0067] 도 4는 본 발명에 따른 이산화탄소의 탄산염 광물화방법에서  $\text{CO}_2$  주입 유량이 0.4 L/min(A), 0.8 L/min(B), 1.0 L/min(C)일 때 R 비율에 따른 생성물의 정량 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 도 4에 나타난 바와 같이, R이 2보다 작은 경우에  $\text{CaCO}_3$ 는 증가하는 반면,  $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 는 감소하지만 아직 대부분의 침전물은  $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 이다. 한편 R이 1.2일 때  $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{CaCO}_3$ 는 같은 양을 나타냈다. R이 더 증가하여 3을 초과하게 되면 대부분의 침전물이  $\text{CaCO}_3$ 로 이루어져 있으며 일부  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 검출된다.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 최대 약 20%가 포함되어 있는 것으로 나타났다으며, 이는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 용해가 원활하지 못하여  $\text{CaCO}_3$ 의 생성이 제약을 받았기 때문인 것으로 판단된다.

[0068] 실험예 3: 이산화탄소 마이크로버블을 이용한 이산화탄소의 탄산염 제조 효과 분석

[0069] 현탁액에 이산화탄소 주입하는 방법에 의해 탄산염의 결정 종류의 변화를 분석하기 위해, 본 발명에 따른 이산화탄소 마이크로버블을 이용하여 탄산염을 제조하고, 산기 장치(AD)를 이용하여 탄산염을 제조하였다.

[0070] 본 발명에 따른 이산화탄소 마이크로버블을 이용하면 제조되는 탄산염 중  $\text{CaCO}_3$ 의 양이 현저하게 증가하며,  $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 는 감소하게 된다. 이때, NaOH 첨가량이 증가함에 따라  $\text{CO}_2$ 를 주입하는 방법의 차이에 의하여 생성되는  $\text{CaCO}_3$  함량차이가 커진다.

[0071] 하기 표 2는  $\text{CO}_2$  주입하는 방법을 산기 장치(AD)에서 마이크로버블 발생장치로 변화시킴에 따른 탄산염 결정의 함량비 변화를 나타낸 것이다.

표 2

[0072]

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{CO}_2$ (L/min)	6 M NaOH (mL)	$\text{CO}_2$ 공급 방법	$\Delta \text{CaCO}_3$ (%)	$\Delta \text{CaSO}_4$ (%)	$\Delta \text{Ca}(\text{OH})_2$ (%)
0.3	0.8	25	AD→MBG	2	-2	0
		50	AD→MBG	11	-11	0
		75	AD→MBG	39	-39	0
		100	AD→MBG	11	-11	0

[0073] 상기 표 2에서  $\Delta \text{CaCO}_3$ ,  $\Delta \text{CaSO}_4$ ,  $\Delta \text{Ca}(\text{OH})_2$ 는  $\text{CO}_2$ 의 공급방법을 산기 장치(AD)에서 마이크로버블 발생장치(MBG)로 바꾸었을 때  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 변화량을 나타낸다. MBG를 이용하여  $\text{CO}_2$ 를 주입하는 경우  $\text{CaCO}_3$ 가 증가하고 있는 것을 알 수 있으며 이는 탄산염 광물화 반응이 신속하게 일어나고 있다는 것을 의미한다.

[0074] MBG를 이용할 때  $\text{CO}_2$ 의 전환율이 증가하는 이유는 크기가 매우 작은  $\text{CO}_2$  MB의 특성 때문이다. 기포의 크기가 감소할수록 그 표면적은 증가하는데, 이는 반응할 수 있는 면적이 증가한다는 것을 의미한다. 따라서 물질전달속

도와 과포화도(supersaturation)가 증가하여 반응속도가 증가하게 된다. 또한 MBG는 CO<sub>2</sub> 마이크로버블과 현탁액을 강하게 혼합시키기 때문에 반응할 수 있는 기회를 증가시킨다. 이에 반해 산기 장치(AD)를 이용할 때 부족한 혼합력을 보상하고자 400 rpm의 교반을 인가하였으나 이것에 의한 혼합효과는 MBG 경우보다 낮았다. 위의 실험 결과들로부터 탄산염 광물화 반응의 전환율을 높이기 위해서는 MBG로 CO<sub>2</sub>를 주입하는 한편 현탁액 중 NaOH와 Ca<sup>2+</sup>의 몰농도 비율을 2 ~ 3:1로 유지시키는 것이 바람직하다.

[0075] 실험예 4: NaOH 첨가량이 정상상태 pH와 반응시간에 미치는 영향 분석

[0076] NaOH를 첨가한 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 현탁액의 pH는 CO<sub>2</sub>가 주입될 때 강알칼리성 pH에서 약 pH 6-8의 중성 pH 영역으로 변화한다. 이후 현탁액의 pH는 더 이상 큰 변화를 보이지 않는 정상상태에 이르게 되며 탄산염의 광물화 반응은 더 이상 진행되지 않는다. 이것은 중성 pH에서는 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 이온의 생성이 용이하지 않기 때문이다. 본 발명에서 정상상태 pH는 특정 시점에 측정된 pH가 이전 측정 시점에 비하여 1%이내로 감소하는 곳으로 하기 수학적 식 1과 같이 정의하였다. 따라서 정상상태 pH는 반응이 종료되는 pH를 의미하며, 이때의 시간이 반응이 종료되는 시간을 의미하게 된다. 통상적으로 입자가 많은 현탁액의 pH는 그 측정값의 정확성에는 한계가 있으므로, 측정된 pH 값을 분석하는 것보다는 정상상태 pH의 변화를 분석하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

[0077] [수학적 식 1]

$$\text{정상상태 pH} \equiv \left| \frac{\text{pH}_{n+1} - \text{pH}_n}{\text{pH}_n} \right| \times 100 < 1\%$$

[0078]

[0079] 여기서, n은 시간(분)이다.

[0080] 도 5는 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O의 초기 농도가 0.05M(A), 0.1M(B), 0.3M(C), 0.5M(D)인 현탁액에서 및 NaOH 첨가량에 따른 정상상태 pH를 나타낸 그래프이다. 도 5에 나타난 바와 같이, NaOH 첨가량이 증가할수록 현탁액의 정상상태 pH는 증가하는 경향을 보였지만, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O의 초기 농도가 증가하는 경우 정상상태 pH는 증가하지 않았다.

표 3

[0081]

CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (M)	CO <sub>2</sub> (L/min)	NaOH (mL)	△ pH	△ 반응시간
0.05	0.4	25→50	0.7	7.25
		50→75	0.3	6.25
		75→100	0.3	0
	0.8	25→50	0.6	3.75
		50→75	0.5	3.5
		75→100	0.2	4
	1.0	25→50	0.6	3.25
		50→75	0.4	3
		75→100	0.2	3.25
0.1	0.4	25→50	0.9	7.5
		50→75	0.1	5
		75→100	0.2	7.5
	0.8	25→50	0.5	2.75
		50→75	0.4	3.25
		75→100	0.4	3
	1.0	25→50	0.3	1.75
		50→75	0.6	3.75
		75→100	0.1	3.25

0.3	0.4	25→50	0.1	4
		50→75	0	3.75
		75→100	0.4	5.25
	0.8	25→50	0.3	1.75
		50→75	0.1	2.25
		75→100	0.2	1.75
	1.0	25→50	0.1	1.25
		50→75	0	1.5
		75→100	0	1.75
0.5	0.4	25→50	0.2	2.75
		50→75	0.1	2.7
		75→100	0	4.3
	0.8	25→50	0.3	1.75
		50→75	0	2.75
		75→100	-0.1	0.5
	1.0	25→50	0.1	1.5
		50→75	0.1	1.5
		75→100	-0.2	1.75

[0082] 상기 표 3에 NaOH 첨가량의 증가로 인한 정상상태 pH의 변화를 나타내었다. 표 3에서  $\Delta$  pH는 NaOH의 첨가량이 25 mL에서 50 mL로, 50 mL에서 75 mL로, 75 mL에서 100 mL로 증가할 때의 pH 변화량을 나타낸 것이다. 이때 변화량이 음수인 것은 pH가 감소하였다는 것을 나타내고, 양수인 것은 pH가 증가하였다는 것을 의미하며, NaOH 첨가량이 증가하면 pH 증가폭은 감소하고 있는 것을 알 수 있다.  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 초기 농도가 증가하면 정상상태 pH가 증가하는 경향이 감소하는데 특히 NaOH 첨가량이 증가하는 경우에 이 경향이 더욱 현저하였다.  $\text{CO}_2$  주입 유량의 변화는 정상상태 pH의 변화에 영향을 거의 미치지 않았다.

[0083] 도 6은 본 발명에 따른 탄산염의 광물화 반응에서  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 초기 농도가 0.05M(A), 0.1M(B), 0.3M(C), 0.5M(D)일 때 NaOH 첨가량에 따른 광물화 반응시간을 나타낸 그래프이다. 도 6에 나타난 바와 같이, 탄산염 광물화 반응시간은 NaOH의 첨가량이 증가함에 따라 선형적으로 증가하였다.  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 초기 농도가 증가하면 반응시간이 단축되는데, NaOH 첨가량이 증가함에 따라 단축효과가 증가하였다. 또한,  $\text{CO}_2$  유량에 따른 반응시간은  $\text{CO}_2$  유량이 증가하면 반응시간이 단축되고, NaOH 첨가량이 증가할수록 단축효과가 증가하였다.

[0084] 표 3에 NaOH 첨가량의 증가로 인한 반응시간의 변화를 나타내었다. 표 3에서  $\Delta$  반응시간은 NaOH의 첨가량이 25 mL에서 50 mL로, 50 mL에서 75 mL로, 75 mL에서 100 mL로 증가할 때의 반응시간의 변화량을 나타낸 것이다. 이때 변화량이 음수인 것은 반응이 종료되는 시간이 단축되었다는 것을 나타내고, 양수인 것은 반응이 종료되는 시간이 연장되었다는 것을 의미하며, NaOH 첨가량이 증가함에 따라 반응시간의 연장폭이 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서, 탄산염 광물화 반응의 반응시간을 단축시키기 위해서는  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 농도와  $\text{CO}_2$ 의 유량이 높아야 하며, 첨가되는 NaOH 양이 적어야 한다.

[0085]  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  현탁액에  $\text{CO}_2$ 를 주입하는 방법의 차이에 의해 정상상태 pH와 반응시간이 변화될 수 있다. 도 5 및 도 6의 (C)의 점선으로 표시된 그래프는 산기 장치(AD)를 이용하여  $\text{CO}_2$ 를 주입하였을 때 현탁액의 정상상태 pH와 반응시간의 결과를 나타낸다. MBG를 사용한 경우에 정상상태 pH에서의 차이는 발생하지 않고 있는 반면, 반응시간은 감소하고 있는 것을 알 수 있다.

[0086] 표 4는 초기 농도가 0.3M인  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  현탁액에 일정량의 NaOH를 첨가하였을 때, 0.8 L/min의  $\text{CO}_2$ 를 주입하는 방법의 차이로 인하여 발생하는 반응시간과 정상상태 pH의 변화를 나타낸 것이다.

표 4

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{CO}_2$ (L/min)	6 M NaOH (mL)	$\text{CO}_2$ 주입 방법	반응시간 변화	$\Delta$ pH
---	-----------------------	---------------	---------------------	---------	-------------

0.3	0.8	25	AD→MBG	0	0.2
		50	AD→MBG	-1.25	0.3
		75	AD→MBG	-1	0.3
		100	AD→MBG	-1.75	0.6

[0088] 표 4에 나타난 바와 같이, MBG를 이용하여 CO<sub>2</sub>를 주입하면 반응시간은 단축되고, 정상상태 pH는 다소 증가하나 현탁액의 특성상 의미 있는 수준의 변화는 아닌 것으로 판단된다.

[0089] CO<sub>2</sub> 마이크로버블은 기포의 크기가 매우 작고 표면적이 증가되기 때문에 Ca<sup>2+</sup>와 반응할 수 있는 기회가 증가하므로, 반응속도도 증가하게 된다. Ca(OH)<sub>2</sub>를 이용한 반응에서는 반응시간이 약 8분이 소요되었으며, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O를 이용한 반응에서는 약 10분이 소요되었다.

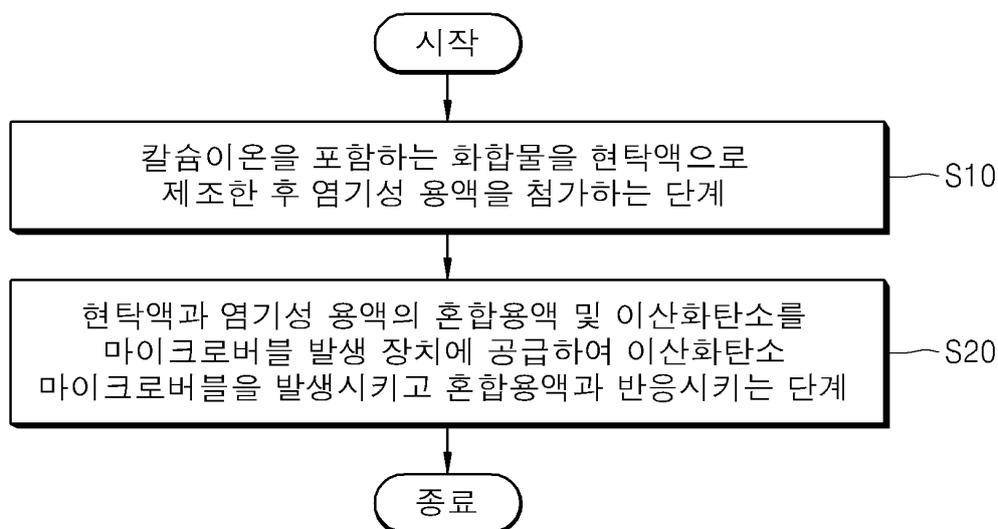
[0090] 지금까지 본 발명에 따른 이산화탄소 마이크로버블을 이용한 이산화탄소의 탄산염 광물화방법에 관한 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 실시 변형이 가능함은 자명하다.

[0091] 그러므로 본 발명의 범위에는 설명된 실시예에 국한되어 전해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

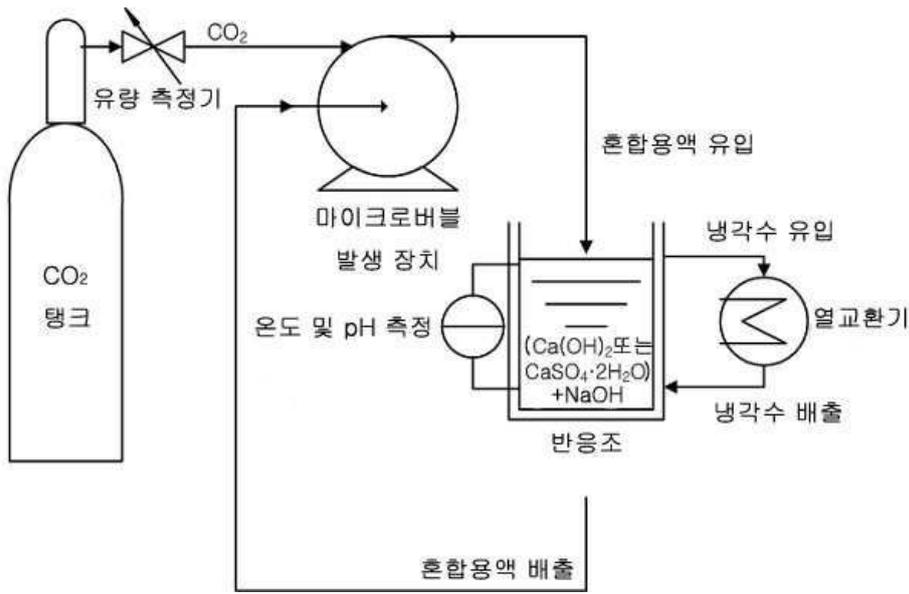
[0092] 즉, 전술된 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로 이해되어야 하며, 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술될 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 그 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

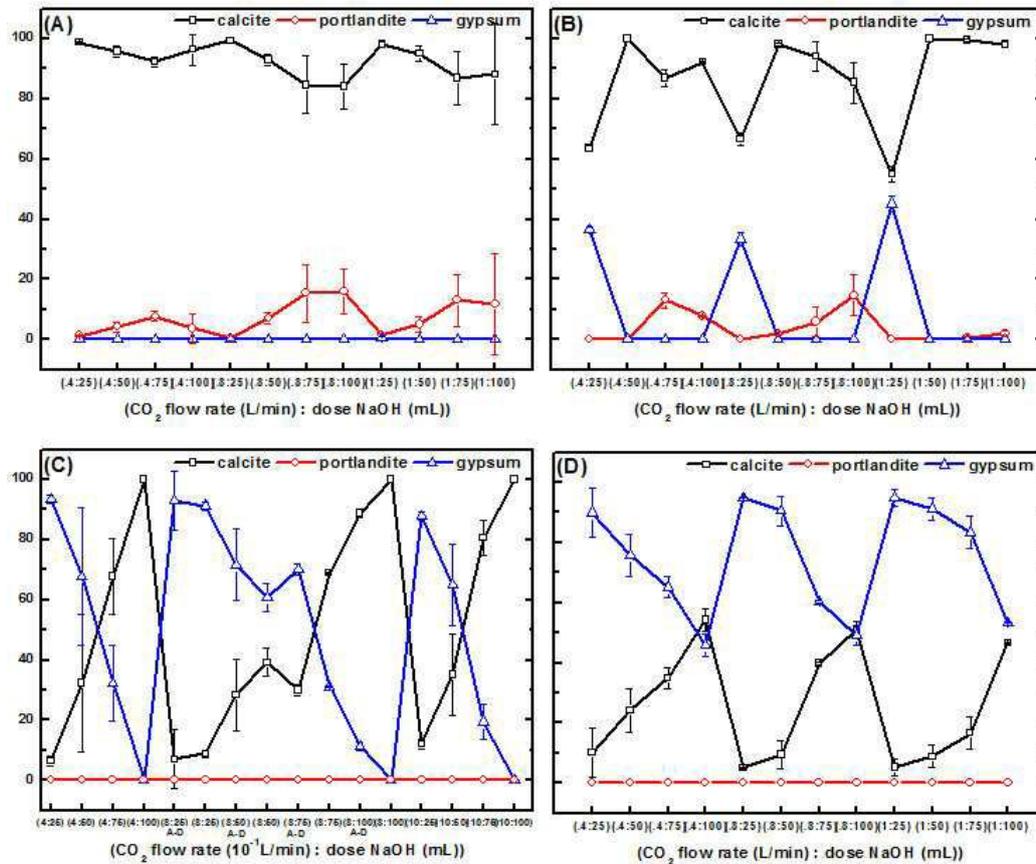
도면1



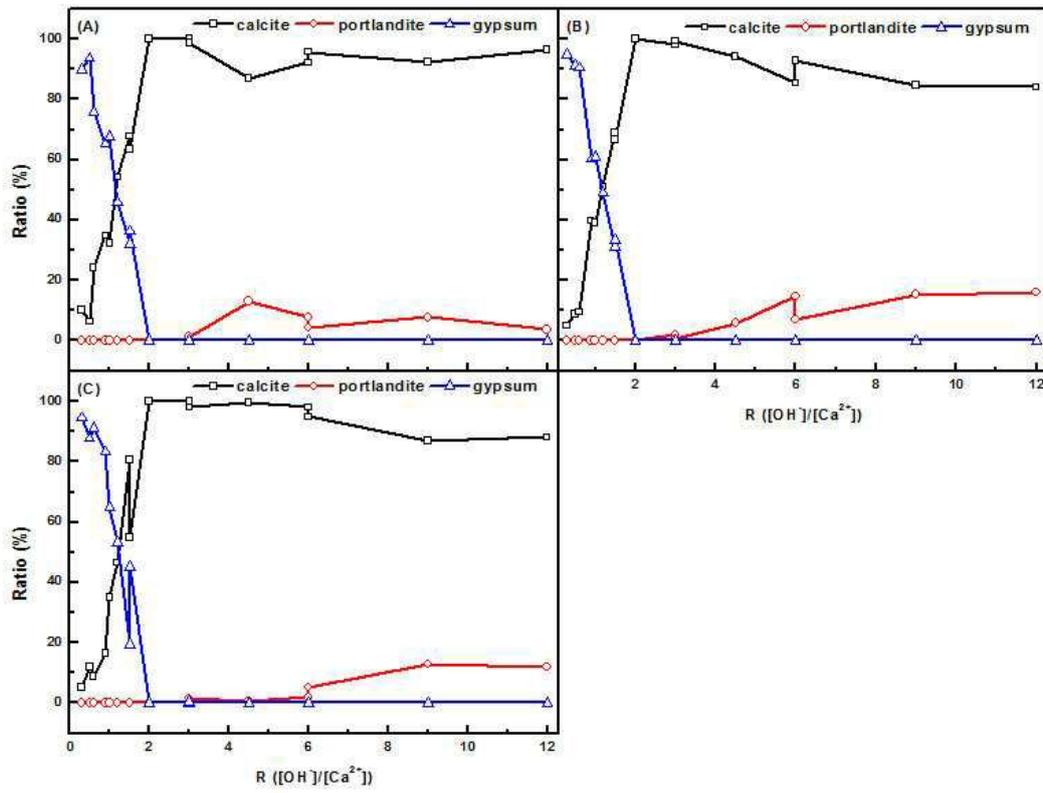
도면2



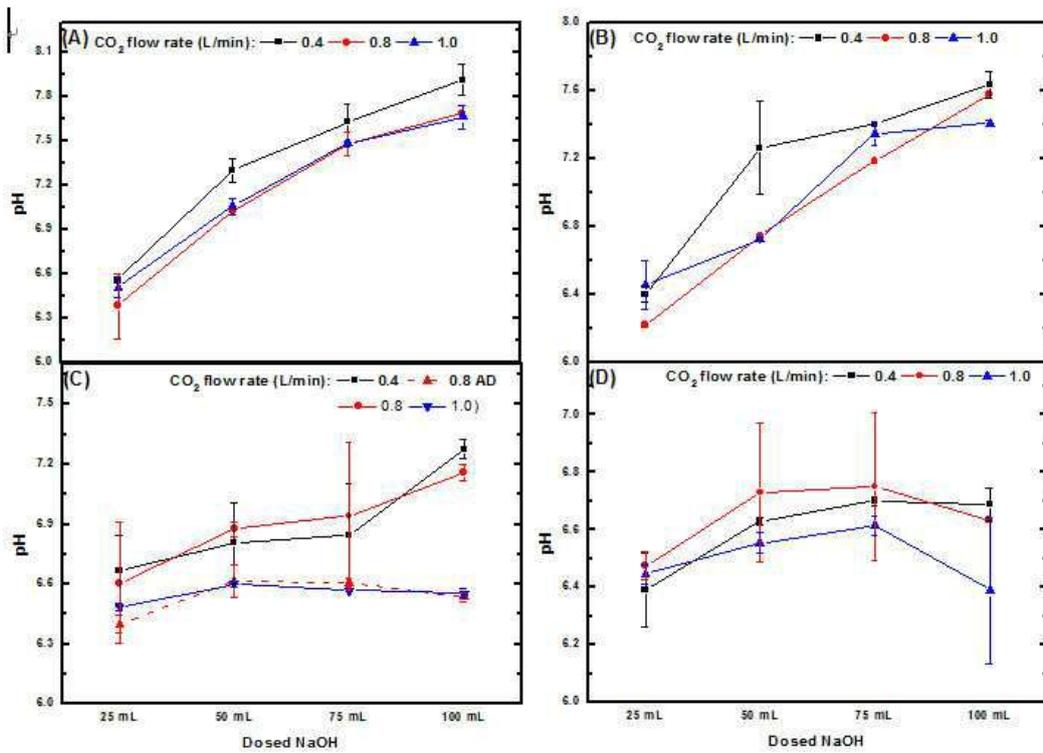
도면3



도면4



도면5



도면6

