



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년10월17일
 (11) 등록번호 10-1666208
 (24) 등록일자 2016년10월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C01F 11/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류
 C01F 11/18 (2013.01)
 C01F 11/181 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0090364
 (22) 출원일자 2015년06월25일
 심사청구일자 2015년06월25일

(56) 선행기술조사문헌
 KR101490389 B1
 - Cryst. Growth Des. 2012, 12, 842-853

(73) 특허권자
 한국지질자원연구원
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)

(72) 발명자
 송경선
 대전광역시 서구 둔산로 133 1107호 (둔산동, 현대아이텔)
 김원백
 대전광역시 유성구 어은로 57 131동 201호 (어은동, 한빛아파트)
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
 특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 10 항

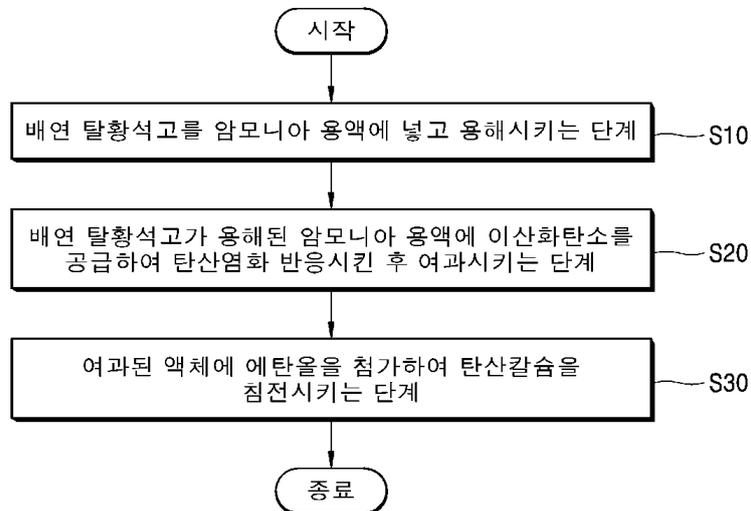
심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 **탄산칼슘 결정의 제어방법**

(57) 요약

본 발명은 탄산칼슘 결정의 제어방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로 배연 탈황석고를 암모니아 용액에 넣고 용해시키는 단계; 상기 배연 탈황석고가 용해된 암모니아 용액에 이산화탄소를 공급하여 탄산염화 반응시킨 후 여과시키는 단계; 및 상기 여과된 액체에 에탄올을 첨가하여 탄산칼슘을 침전시키는 단계;를 포함하고, 상기 암모니아 농도 및 에탄올의 첨가량에 따라 탄산칼슘 결정이 칼사이트, 바테라이트 또는 아라고나이트로 형성되는 것을 특징으로 하는 탄산칼슘 결정의 제어방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

방준환

대전광역시 유성구 구즉로 16 112동 1005호 (송강동, 한마을아파트)

박상원

경기도 용인시 수지구 풍덕천로 75, 상록아파트 705동 1906호

전치완

대전광역시 서구 도안북로 125 13블럭 예미지 108동 1005호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2015-009

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 국가과학기술연구회

연구사업명 한국지질자원연구원 주요사업

연구과제명 알칼린계 산업부산물의 광물탄산화 연구

기 여 율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2015.01.01 ~ 2017.12.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

배연 탈황석고를 암모니아 용액에 넣고 용해시키는 단계;

상기 배연 탈황석고가 용해된 암모니아 용액에 이산화탄소를 공급하여 탄산염화 반응시킨 후 여과시키는 단계; 및

상기 여과된 액체에 에탄올을 첨가하여 탄산칼슘을 침전시키는 단계;를 포함하고,

상기 암모니아의 농도 및 에탄올의 첨가량에 따라 탄산칼슘 결정이 칼사이트, 바테라이트 또는 아라고나이트로 형성됨에 있어서,

상기 암모니아 농도가 0.5 부피%인 경우 에탄올을 물에 30 ~ 50 부피%로 혼합된 상태로 첨가하여 25 ~ 73 중량%의 바테라이트 결정의 탄산칼슘을 형성시키고,

상기 암모니아 농도가 12 부피%인 경우 에탄올을 물에 30 ~ 50 부피%로 혼합된 상태로 첨가하여 98 ~ 100 중량%의 아라고나이트 결정의 탄산칼슘을 형성시키는 것을 특징으로 하는 탄산칼슘 결정의 제어방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 암모니아 용액에서의 암모니아 농도는 0.5 ~ 12 부피%인 것을 특징으로 하는 탄산칼슘 결정의 제어방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 배연 탈황석고와 암모니아 용액의 고액비(g/L)는 5 ~ 20인 것을 특징으로 하는 탄산칼슘 결정의 제어방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 용해는 350 ~ 450 rpm에서 5분 동안 교반하여 수행되는 것을 특징으로 하는 탄산칼슘 결정의 제어방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 이산화탄소는 1 ~ 3 L/min으로 공급되는 것을 특징으로 하는 탄산칼슘 결정의 제어방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 탄산염화 반응은 5 ~ 20분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 탄산칼슘 결정의 제어방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 탄산염화 반응은 상온 및 상압에서 수행되는 것을 특징으로 하는 탄산칼슘 결정의 제어방법.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 여과는 막여과기(membrane filter)에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 탄산칼슘 결정의 제어방법.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 막여과기는 0.2 μm 막여과기인 것을 특징으로 하는 탄산칼슘 결정의 제어방법.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 에탄올은 물과 혼합된 것을 특징으로 하는 탄산칼슘 결정의 제어방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 암모니아의 농도 및 에탄올을 적정 함량으로 사용하여 탄산칼슘 결정을 제어하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 산업이 발전하고 생활이 윤택해지면서 전력사용량이 매년 크게 늘어남에 따라 전기를 생산하는데 필요한 화석연료도 그에 따라 더욱 많이 소모되고 있으며 이로 인하여 이산화황 가스의 배출량 역시 증가하는 추세에 있다. 따라서 이러한 이산화황 가스를 제거하기 위한 배연 탈황설비의 설치도 지속적으로 증대되어 왔으며 이에

따라 처리해야 할 배연 탈황석고의 양도 또한 점차로 증가되고 있는 실정이다. 이러한 배연 탈황석고를 활용하기 위해 황산암모늄 비료를 생산하여 왔으며, 이와 동시에 부산물로 탄산칼슘을 생산하여 왔다. 이러한 탄산칼슘은 순도 및 형태 등에 따라 상업적으로 이용될 수 있다. 종래 배연 탈황석고를 처리하는 방법으로는 하기 반응식 1과 같은 두 단계 연속 반응으로 이루어진다.

- [0003] [반응식 1]
- [0004] $CO_2(g) + 2NH_4OH \rightarrow (NH_4)_2CO_3(aq)$
- [0005] $CaSO_4 \cdot 2H_2O + (NH_4)_2CO_3(aq) \rightarrow CaCO_3(s) + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$

[0006] 상기 반응으로 고수율 및 고순도의 황산암모늄을 생산할 수 있으며, 배연 탈황석고의 대부분의 잔여물이 고체 잔여물로 남기 때문에 황산암모늄의 순도는 높아진다. 또한 황산암모늄에 잔존하는 불순물이 있을 경우 간단하게 여과하는 방법으로 불순물을 제거할 수 있다. 황산암모늄 및 탄산칼슘의 용해도를 고려해보면, 황산암모늄은 높은 용해도를 가져 용액 내에 존재하고 대부분의 탄산칼슘은 용해되지 않고 침전된다. 따라서, 고순도의 황산암모늄 결정을 여과에 의해 불용성 불순물을 제거한 후 침전시켜 얻을 수 있다. 반면, 탄산칼슘의 용해도는 낮기 때문에 상기 방법으로 고순도의 탄산칼슘을 얻을 수 없는 문제가 있다.

[0007] 이와 관련된 선행문헌으로는 대한민국 공개특허공보 제10-2003-0060301호(2003.07.16 공개)에 개시되어 있는 폴리아크릴레이트계 분산제를 사용한 침강 탄산칼슘슬러리의 제조방법이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 따라서, 본 발명은 탄산칼슘을 고순도로 제조할 수 있을 뿐 아니라, 암모니아 농도 및 에탄올의 첨가량을 조절하여 제조되는 고순도 탄산칼슘의 결정을 제어할 수 있는 방법을 제공하는데 있다.
- [0009] 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

- [0010] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 배연 탈황석고를 암모니아 용액에 넣고 용해시키는 단계; 상기 배연 탈황석고가 용해된 암모니아 용액에 이산화탄소를 공급하여 탄산염화 반응시킨 후 여과시키는 단계; 및 상기 여과된 액체에 에탄올을 첨가하여 탄산칼슘을 침전시키는 단계;를 포함하고, 상기 암모니아 농도 및 에탄올의 첨가량에 따라 탄산칼슘 결정이 칼사이트, 바테라이트 또는 아라고나이트로 형성되는 것을 특징으로 하는 탄산칼슘 결정의 제어방법을 제공한다.
- [0011] 이때, 상기 암모니아 용액에서의 암모니아 농도는 0.5 ~ 12 부피%인 것을 특징으로 한다.
- [0012] 상기 배연 탈황석고와 암모니아 용액의 고액비(g/L)는 5 ~ 20인 것을 특징으로 한다.
- [0013] 상기 용해는 350 ~ 450 rpm에서 5분 동안 교반하여 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0014] 상기 이산화탄소는 1 ~ 3 L/min으로 공급되는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 상기 탄산염화 반응은 5 ~ 20분 동안 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 상기 탄산염화 반응은 상온 및 상압에서 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 상기 여과는 막여과기(membrane filter)에 의해 수행되고, 상기 막여과기는 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate)로 이루어진 것을 특징으로 한다.
- [0018] 상기 에탄올은 물과 혼합된 것을 특징으로 한다.
- [0019] 상기 암모니아 농도가 0.5 부피%인 경우 에탄올을 물에 30 ~ 50 부피%로 혼합된 상태로 첨가하여 25 ~ 73%의 바테라이트 결정의 탄산칼슘을 형성시키는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 상기 암모니아 농도가 4 ~ 12 부피%인 경우 에탄올을 물에 30 ~ 50 부피%로 혼합된 상태로 첨가하여 98 ~ 100%의 아라고나이트 결정의 탄산칼슘을 형성시키는 것을 특징으로 한다.

[0021] 또한, 본 발명은 배연 탈황석고를 암모니아 용액에 넣고 용해시키는 단계; 상기 배연 탈황석고가 용해된 암모니아 용액에 이산화탄소를 공급하여 탄산염화 반응시킨 후 여과시키는 단계; 및 상기 여과된 액체에 에탄올을 첨가하여 탄산칼슘을 침전시키는 단계;를 포함하는 아라고나이트 결정의 탄산칼슘의 제조방법을 제공한다.

[0022] 상기 암모니아 농도는 4 ~ 12 부피%인 것을 특징으로 한다.

[0023] 상기 에탄올은 30 ~ 50 부피%로 물과 혼합된 상태로 첨가되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따르면, 탄산염화 반응을 짧은 시간 수행하여 탄산칼슘이 침전되기 전에 여과시킨 액체에 에탄올을 첨가함으로써 고순도 탄산칼슘의 결정을 칼사이트(calcite), 바테라이트(vaterite) 또는 아라고나이트(aragonite)로 형성시킬 수 있다.

[0025] 또한, 제조되는 탄산칼슘의 결정을 암모니아 농도와 에탄올 첨가량으로 조절하는 방법으로 제어하여 사용되는 목적 및 용도에 따라 다양한 결정의 탄산칼슘을 제조할 수 있어 상업적으로 유용하게 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명에 따른 탄산칼슘 결정의 제어방법을 나타낸 순서도이다.

도 2는 본 발명에 따른 탄산칼슘 결정의 제어방법에서 암모니아 농도와 에탄올 첨가량에 따른 탄산칼슘의 결정 형상을 나타낸 모식도이다.

도 3은 암모니아 농도에 따른 탄산칼슘 용해도를 나타낸 그래프이다.

도 4의 (a)는 에탄올을 사용하지 않고 암모니아 농도가 4 ~ 12 부피%에서 침전된 탄산칼슘의 주사전자현미경(SEM) 사진이고, (b)는 에탄올을 사용하지 않고 0.5 부피%의 암모니아 조건에서 침전된 탄산칼슘의 주사전자현미경 사진이다.

도 5의 (a)는 본 발명에 따른 탄산칼슘 결정의 제어방법에서 암모니아 농도가 0.5 부피%이고 에탄올이 0 부피%인 조건에서 침전된 탄산칼슘의 XRD 결과이고, (b)는 에탄올이 10 부피%인 조건에서 침전된 탄산칼슘의 XRD 결과이며, (c)는 에탄올이 30 부피%인 조건에서 침전된 탄산칼슘의 XRD 결과이고, (d)는 에탄올이 50 부피%인 조건에서 침전된 탄산칼슘의 XRD 결과이다.

도 6의 (a)는 본 발명에 따른 탄산칼슘 결정의 제어방법에서 암모니아 농도가 0.5 부피%이고 에탄올이 10 부피%인 조건에서 침전된 탄산칼슘의 주사전자현미경 사진이고, (b)는 에탄올이 30 부피%인 조건에서 침전된 탄산칼슘의 주사전자현미경 사진이며, (c)는 에탄올이 50 부피%인 조건에서 침전된 탄산칼슘의 주사전자현미경 사진이다.

도 7의 (a)는 본 발명에 따른 탄산칼슘 결정의 제어방법에서 암모니아 농도 4 ~ 12 부피%이고 에탄올이 0 부피%인 조건에서 침전된 탄산칼슘의 XRD 결과이고, (b)는 에탄올이 10 부피%인 경우 침전된 탄산칼슘의 XRD 결과이며, (c)는 에탄올이 30 부피%인 조건에서 침전된 탄산칼슘의 XRD 결과이고, (d)는 에탄올이 50 부피%인 조건에서 침전된 탄산칼슘의 XRD 결과이다.

도 8의 (a)는 본 발명에 따른 탄산칼슘 결정의 제어방법에서 암모니아 농도가 4 ~ 12 부피%이고 에탄올이 30 부피%인 조건에서 침전된 탄산칼슘의 주사전자현미경 사진이고, (b)는 (a)의 확대 사진이며, (c)는 에탄올이 50 부피%인 조건에 침전된 탄산칼슘의 주사전자현미경 사진이고, (d)는 (c)의 확대 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0028] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부된 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.

[0029] 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.

- [0030] 또한, 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기술 등이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그에 관한 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0031] 본 발명은 배연 탈황석고를 암모니아 용액에 넣고 용해시키는 단계;
- [0032] 상기 배연 탈황석고가 용해된 암모니아 용액에 이산화탄소를 공급하여 탄산염화 반응시킨 후 여과시키는 단계; 및
- [0033] 상기 여과된 액체에 에탄올을 첨가하여 탄산칼슘을 침전시키는 단계;를 포함하고,
- [0034] 상기 암모니아 농도 및 에탄올의 첨가량에 따라 탄산칼슘 결정이 칼사이트, 바테라이트 또는 아라고나이트로 형성되는 것을 특징으로 하는 탄산칼슘 결정의 제어방법을 제공한다.
- [0035] 본 발명에 따른 탄산칼슘 결정의 제어방법은 탄산염화 반응을 짧은 시간 수행하여 탄산칼슘이 침전되기 전에 여과시킨 액체에 에탄올을 첨가함으로써 탄산칼슘의 결정을 칼사이트, 바테라이트 또는 아라고나이트로 형성시킬 수 있다. 또한, 제조되는 고순도 탄산칼슘 결정을 암모니아 농도와 에탄올 첨가량으로 조절하는 방법으로 제어하여 사용되는 목적 및 용도에 따라 다양한 결정의 탄산칼슘을 제조할 수 있어 상업적으로 유용하게 활용될 수 있다.
- [0036] 도 1은 본 발명에 따른 탄산칼슘 결정의 제어방법을 나타낸 순서도이다. 이하, 도 1을 참고하여 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0037] 본 발명에 따른 탄산칼슘 결정의 제어방법은 배연 탈황석고를 암모니아 용액에 넣고 용해시키는 단계(S10)를 포함한다.
- [0038] 이때, 상기 배연 탈황석고는 화력 발전소 등에서 SO_x를 제거한 후 배출되는 것으로 CaSO₄·2H₂O이다.
- [0039] 본 발명에 따른 탄산칼슘 결정의 제어방법에서 상기 암모니아 용액에서의 암모니아 농도는 0.5 ~ 12 부피%인 것이 바람직하다. 암모니아 용액에서의 암모니아 농도에 따라 탄산염화 반응이 달라지고, 암모니아의 농도가 증가할수록 칼사이트 결정의 탄산칼슘의 형성률(formation efficiency) 또한 증가하지만 암모니아가 과량으로 존재하면 칼사이트 결정의 탄산칼슘을 제조할 수 없는 문제가 있다. 상기 암모니아의 농도가 0.5 부피% 미만인 경우에는 탄산칼슘의 형성률이 저하되는 문제가 있고, 12 부피%를 초과하는 경우에는 칼사이트 결정이 형성되지 않으며 반응 용액에 녹아 있는 암모니아가 휘발되는 문제가 있다.
- [0040] 이때, 상기 배연 탈황석고와 암모니아 용액의 고액비(g/L)는 5 ~ 20인 것이 바람직하다. 상기 고액비가 5 미만인 경우에는 제조된 탄산칼슘의 양이 적어 회수가 용이하지 않은 문제가 있고, 20을 초과하는 경우에는 탄산칼슘의 형성률이 60% 미만으로 수율이 감소하는 문제가 있다.
- [0041] 상기 용해는 350 ~ 450 rpm으로 5분 동안 교반하여 수행되는 것이 바람직하다. 구체적으로 상기 교반은 임펠러(mechanical impeller)를 이용하여 수행될 수 있으며, 350 rpm 미만인 경우에는 배연 탈황석고가 충분히 암모니아 용액에 용해되지 않아 탄산염화 반응이 저하되는 문제가 있고, 450 rpm을 초과하는 경우에는 더 이상 암모니아 용액에 배연 탈황석고가 용해되지 않고 에너지 효율의 측면에서 450 rpm 이하인 것이 바람직하다.
- [0042] 다음으로, 본 발명에 따른 탄산칼슘 결정의 제어방법은 상기 배연 탈황석고가 용해된 암모니아 용액에 이산화탄소를 공급하여 탄산염화 반응시킨 후 여과시키는 단계(S20)를 포함한다.
- [0043] 이때, 상기 이산화탄소는 1 ~ 3 L/min으로 공급되는 것이 바람직하다. 상기 이산화탄소가 1 L/min 미만으로 공급되는 경우에는 반응 속도가 느려져 탄산염화 반응 시간이 증가하는 문제가 있고, 3 L/min을 초과하는 경우에는 탄산화 반응이 빠르게 진행되므로 배연 탈황석고에 존재하는 불순물이 탄산칼슘에 포함되어 순도가 높은 칼사이트를 제조할 수 없는 문제가 있다.
- [0044] 상기 탄산염화 반응은 5 ~ 20분의 짧은 시간으로 수행하여 탄산칼슘이 침전되기 전에 여과하는 공정을 수행하는 것이 바람직하다. 상기 탄산염화 반응이 5분 미만으로 수행되는 경우에는 짧은 탄산염화 반응으로 탄산칼슘이 충분히 형성되지 않는 문제가 있고, 20분을 초과하는 경우에는 형성된 탄산칼슘이 침전되어 결정형상을 제어하지 못하는 문제가 있다.
- [0045] 또한, 상기 탄산염화 반응은 상온 및 상압에서 수행될 수 있어 간단한 방법으로 고순도의 칼사이트를 제조할 수 있고, 공정 환경 조성을 위한 비용 소모가 없어 공정 비용을 절감할 수 있다.
- [0046] 상기 여과는 막여과기(membrane filter)로 수행될 수 있고, 상기 막여과기는 셀룰로오스 아세테이트(cellulose

acetate)로 이루어진 것을 사용할 수 있다.

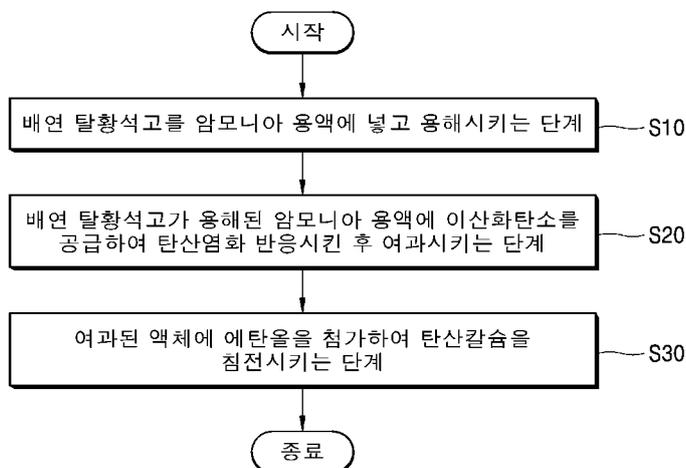
- [0047] 본 발명에 따른 탄산칼슘 결정의 제어방법은 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법은 상기 여과된 액체에 에탄올을 첨가하여 탄산칼슘을 침전시키는 단계(S30)를 포함한다.
- [0048] 도 2는 본 발명에 따른 탄산칼슘 결정의 제어방법에서 암모니아 농도와 에탄올 첨가량에 따른 탄산칼슘의 결정을 나타낸 모식도이다. 도 2를 참고하면, 상기 여과된 액체에는 에탄올이 첨가되는데 상기 암모니아 농도를 고려하여 에탄올을 첨가시켜 바테라이트 결정 및 아라고나이트 결정의 탄산칼슘을 형성시킬 수 있다. 이때, 에탄올을 물과 혼합된 상태로 사용된다. 구체적으로, 상기 암모니아 농도가 화학양론적으로 정량인 0.5 부피%인 경우 에탄올을 물에 30 ~ 50 부피%로 혼합된 상태로 첨가하여 25 ~ 73 중량%의 바테라이트 결정의 탄산칼슘을 형성시킬 수 있다. 이때, 바테라이트 결정 이외의 탄산칼슘은 능면체 형상의 칼사이트 결정이다. 또한, 상기 암모니아 농도가 화학양론적으로 과량인 4 ~ 12 부피%인 경우 에탄올을 물에 30 ~ 50 부피%로 혼합된 상태로 첨가하여 98 ~ 100 중량%의 아라고나이트 결정의 탄산칼슘을 형성시킬 수 있다.
- [0049] 또한, 본 발명은 배연 탈황석고를 암모니아 용액에 넣고 용해시키는 단계;
- [0050] 상기 배연 탈황석고가 용해된 암모니아 용액에 이산화탄소를 공급하여 탄산염화 반응시킨 후 여과시키는 단계; 및
- [0051] 상기 여과된 액체에 에탄올을 첨가하여 탄산칼슘을 침전시키는 단계;를 포함하는 아라고나이트 결정의 탄산칼슘의 제조방법을 제공한다.
- [0052] 상기 각 단계는 전술한 바와 같고, 상기 암모니아 농도를 4 ~ 12 부피%로 하고, 상기 에탄올은 30 ~ 50 부피%로 물과 혼합된 상태로 첨가하여 98 ~ 100 중량%의 아라고나이트 결정을 갖는 탄산칼슘을 제조할 수 있다.
- [0053] 실시예 1: 탄산칼슘의 결정 제어 1
- [0054] 대한민국 인천에 위치한 영흥 화력발전소에서 배연 탈황석고를 얻었으며, 표면에 존재하는 수분을 제거하기 위해 45 ℃에서 밤새 건조시켰다. 건조된 배연 탈황석고를 암모니아 용액에 넣고 400 rpm에서 5분 동안 임펠터를 이용하여 교반하여 배연 탈황석고를 용해시켰다. 이때, 암모니아 농도는 화학양론적으로 정량(CO₂/NH₃=2)인 0.5 부피%(0.13 mol)로 사용하였으며, 배연 탈황석고와 암모니아의 용액의 고액비(g/L)는 20이었다. 암모니아 용액에 배연 탈황석고를 용해시킨 후 배연 탈황석고가 용해된 암모니아 용액에 1 ~ 3 L/min의 공급 속도로 CO₂ (99.99%)를 주입하여 5분 동안 탄산염화 반응시킨 후 0.2 μm 막여과기(셀룰로오스 아세테이트)를 사용하여 여과시켰다.
- [0055] 여과된 액체에 에탄올을 30 ~ 50 부피%로 첨가하여 탄산칼슘을 침전시킨 후 무수 에탄올 또는 탈이온수를 세척하고 건조시켜 25 ~ 73 중량% 바테라이트 결정의 탄산칼슘을 형성시켰다.
- [0056] 실시예 2: 탄산칼슘의 결정 제어 2
- [0057] 암모니아 농도를 화학양론적으로 과량인 12 부피%(8.48 mol)로 사용하고 탄산염화 반응을 20분 동안 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 98 ~ 100 중량% 아라고나이트 결정의 탄산칼슘을 형성시켰다.
- [0058] 실험예 1: 암모니아 농도에 따른 침전된 고순도 탄산칼슘의 용해율 및 결정 분석
- [0059] 암모니아 농도에 따른 탄산칼슘의 용해율 및 결정을 알아보고, 그 결과를 도 3 및 도 4에 나타내었다.
- [0060] 침전 과정에서 결정화되기 전에 CaCO₃은 Ca²⁺와 CO₃²⁻로 존재한다. 용액 내에 용해된 CaCO₃의 양은 암모니아 농도가 증가할수록 증가하였다.
- [0061] 도 3은 암모니아 농도에 따른 탄산칼슘 용해도를 나타낸 그래프이다. 도 3에 나타난 바와 같이, 암모니아 농도가 증가할수록 탄산칼슘의 용해율을 증가하지만 20 부피% 이상에서는 용해율의 변화가 크지 않았다. 각각의 경우에 pH는 9.0 이상이였다. 암모니아는 탄산칼슘이 결정화되기까지 필요한 시간(유도 기간)을 연장시켜 탄산염화 반응을 저하시키는 역할을 하여 제조되는 순도가 높은 탄산칼슘의 양을 증가시켰다. 이는 CO₂와 과량의 암모니아의 반응에서 형성되는 카바메이트(NH₂CO²⁻)의 형성 때문인 것으로 판단된다. 상기 관련된 반응을 하기 반응식 2 및 3에 나타내었다.

- [0062] [반응식 2]
- [0063] $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{CO}^{2-} + \text{NH}^{4+}$, $K_{\text{eq}(273)}=2.35 \times 10^4$
- [0064] [반응식 3]
- [0065] $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2\text{NH}_4^+$, $K_{\text{eq}(273)}=8.89 \times 10^2$
- [0066] 침전된 탄산칼슘을 무수 에탄올로 수차례 세척하고 진공하에서 30 °C에서 건조시켜 준안정한(metastable) 바테라이트 결정이 칼사이트로 전환되는 것을 방지하였다. 침전된 탄산칼슘의 결정 및 형태는 용액 내의 암모니아 농도에 따라 달라졌다.
- [0067] 또한, 도 4는 에탄올을 사용하지 않고 암모니아 농도가 화학양론적으로 과량(4 ~ 12 부피%)에서 침전된 탄산칼슘의 주사전자현미경(SEM) 사진이고, (b)는 에탄올을 사용하지 않고 암모니아 농도가 화학양론적으로 정량(0.5 부피%)에서 침전된 탄산칼슘의 주사전자현미경 사진이다. 도 4에 나타난 바와 같이, 과량의 암모니아 농도에서는 구형의 바테라이트 결정이 형성된 것을 알 수 있고(도 4의 (a) 참고), 정량의 암모니아 농도에서는 능면체의 칼사이트 결정이 형성된 것을 알 수 있다(도 4의 (b) 참고). 칼사이트는 탄산칼슘의 결정 중 가장 안정한 결정이다. 바테라이트는 무수 탄산칼슘 결정 중 열역학적으로 가장 안정하지 못하지만 암모니아/암모늄의 존재하에서 관찰된다. 이는 NH_4^+ 가 음전하를 띤 결정면의 표면에 존재하는 CO_3^{2-} 와 작용하기 때문이다. 여기서, 바테라이트는 가장 빈번하게 관찰되는 형상인 구형 형상을 가지며, 이는 방사 패턴으로 구과상(spherulitic) 성장의 결과이다.
- [0068] 실험예 2: 적량의 암모니아 농도에서의 에탄올 첨가량에 따른 탄산칼슘의 결정 분석
- [0069] 본 발명에 따른 탄산칼슘 결정의 제어방법에서 화학양론적으로 적량의 암모니아 농도에서의 에탄올 첨가량에 따른 침전된 탄산칼슘의 결정을 분석하고, 그 결과를 도 5 및 도 6에 나타내었다.
- [0070] 도 5는 본 발명에 따른 탄산칼슘 결정의 제어방법에서 화학양론적 적량의 암모니아 함량하에서 에탄올의 첨가량에 따른 탄산칼슘의 XRD 결과이다. 도 5에서 C는 칼사이트이며, V는 바테라이트이다.
- [0071] 도 5에 나타난 바와 같이, 암모니아가 화학양론적 정량인 경우 에탄올 함량이 증가할수록 바테라이트 상은 증가하였다. 10 부피%의 에탄올을 첨가하는 경우 바테라이트 결정이 생성되지 않았지만(도 5의 (b) 참고), 에탄올이 30 부피% 및 50 부피%로 존재하는 경우 바테라이트 상은 각각 25 중량% 및 73 중량%로 증가하였다(도 5의 (c) 및 (d) 참고). 그러나, 70 부피%와 90 부피%의 에탄올이 존재하는 경우 침전된 물질은 탄산칼슘이 아니라 칼슘, 암모늄 및 황산 이온 등으로 이루어진 복합물, 즉 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 이었다. 이는 낮은 H_2O 조건 하에서 CO_3^{2-} 의 생성이 제한되기 때문인 것으로 판단된다.
- [0072] 또한, 도 6은 본 발명에 따른 탄산칼슘 결정의 제어방법에서 암모니아 농도가 화학양론적으로 정량이고, 에탄올이 10 부피%, 30 부피% 및 50 부피%인 조건에서 침전된 탄산칼슘의 주사전자현미경 사진이다.
- [0073] 도 6에 나타난 바와 같이, 10 부피% 에탄올 용매로부터 제조된 탄산칼슘 결정은 약간의 결합이 있는 능면체 형상을 갖는 칼사이트 결정만이 관찰되었다(도 6의 (a) 참고). 30 부피%의 에탄올 용매에서는 결합이 있는 칼사이트 결정의 양이 증가하였고, 입자들이 응집되어 나타났다(도 6의 (b) 참고). 에탄올은 물보다 칼사이트 표면에서 강하게 결합함으로써 칼사이트 표면을 손상시키는 것으로 판단된다. 따라서, 50 부피%의 에탄올에서 구형 바테라이트 입자는 매끈한 표면을 갖는 칼사이트 결정과 함께 나타난다(도 6의 (c) 참고).
- [0074] 준안정한 바테라이트의 형성에 대한 에탄올의 효과는 두가지 메커니즘으로 설명될 수 있다. 하나는 에탄올이 탄산칼슘의 용해도를 낮추고 이는 결국 과포화를 증가시킨다. 이는 열역학적으로 선호되는 칼사이트 보다 동역학적으로 선호되는 바테라이트 상의 형성을 촉진시킨다. 다른 메커니즘은 Ca^{2+} 이온과 CO_3^{2-} 이온의 용매(물과 에탄올)간의 상호작용과 관련된다. Ca^{2+} 이온과 CO_3^{2-} 이온은 물에서 크게 용해되고, 특히 높은 전하 밀도를 갖는 Ca^{2+} 이온은 에탄올에서 용해된다. 또한, 물에 비해 에탄올과 약한 결합을 하고 있는 Ca^{2+} 은 낮은 용매 에너지가 필요하고 이는 준안정한 바테라이트 형성을 촉진시킨다.

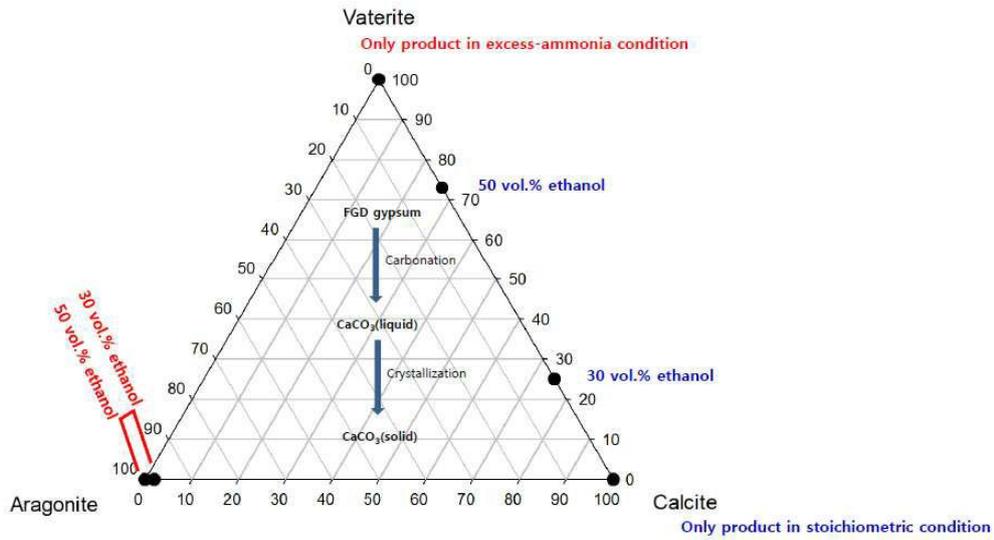
- [0075] 실험예 3: 과량의 암모니아 농도에서의 에탄올 첨가량에 따른 침전된 고순도 탄산칼슘의 결정 분석
- [0076] 본 발명에 따른 탄산칼슘 결정의 제어방법에서 화학양론적으로 적량의 암모니아 농도에서의 에탄올 첨가량에 따른 침전된 탄산칼슘의 결정을 분석하고, 그 결과를 도 7 및 도 8에 나타내었다.
- [0077] 에탄올을 첨가하지 않은 용매에서는 과잉의 암모니아 조건하에서는 바테라이트 상만이 얻어졌다. 그러나, 화학양론적으로 과량의 암모니아 농도에서 바테라이트에서 아라고나이트로의 완전한 상 변화는 30 부피% 에탄올 또는 50 부피% 에탄올을 첨가하는 경우 발생한다.
- [0078] 도 7은 본 발명에 따른 탄산칼슘 결정의 제어방법에서 암모니아 농도 4 ~ 12 부피%이고 에탄올이 0 부피%, 10 부피%, 30 부피% 및 50 부피%인 조건에서 침전된 탄산칼슘의 XRD 결과이다. 도 7에서 V는 바테라이트이고, a는 아라고나이트이며, c는 칼사이트이다.
- [0079] 도 7에 나타난 바와 같이, 에탄올이 0 ~ 10 부피%인 경우 바테라이트 결정만이 나타났으나, 에탄올이 30 부피%와 50 부피%인 경우 아라고나이트가 각각 98 중량%와 100 중량%로 나타났다. 그러나, 70 부피% 또는 90 부피%를 함유하는 용액에서는 암모니아 함량에 관계없이 탄산칼슘이 침전되지 않고 칼슘, 암모늄 및 황산염으로 이루어진 복합물, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 및 $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)\text{H}_2\text{O}$ 이 형성되었다.
- [0080] 또한, 도 8은 본 발명에 따른 탄산칼슘 결정의 제어방법에서 암모니아 농도가 화학양론적으로 과량이고, 에탄올이 30 부피% 및 50 부피%인 조건에서 침전된 탄산칼슘의 주사전자현미경 사진이다.
- [0081] 도 8에 나타난 바와 같이, 암모니아 농도가 4 ~ 12 부피%이고 에탄올이 30 부피%인 조건에서 침전된 탄산칼슘은 땅콩 모양의 아라고나이트 결정의 탄산칼슘이 형성되었으며(도 8의 (a) 및 (b) 참고), 에탄올이 50 부피%인 경우에도 땅콩 형상의 아라고나이트 결정의 탄산칼슘이 형성된 것을 알 수 있다(도 8의 (c) 및 (d) 참고).
- [0082] 지금까지 본 발명에 따른 탄산칼슘 결정의 제어방법에 관한 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 실시 변형이 가능함은 자명하다.
- [0083] 그러므로 본 발명의 범위에선 설명된 실시예에 국한되어 전해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.
- [0084] 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

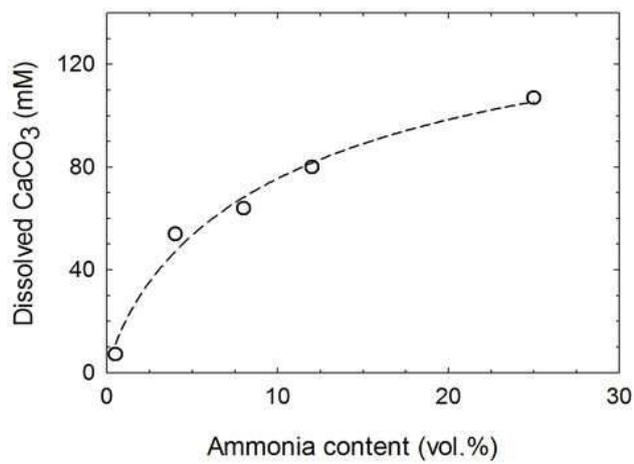
도면1



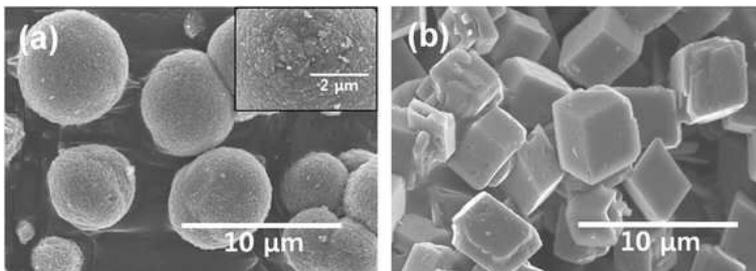
도면2



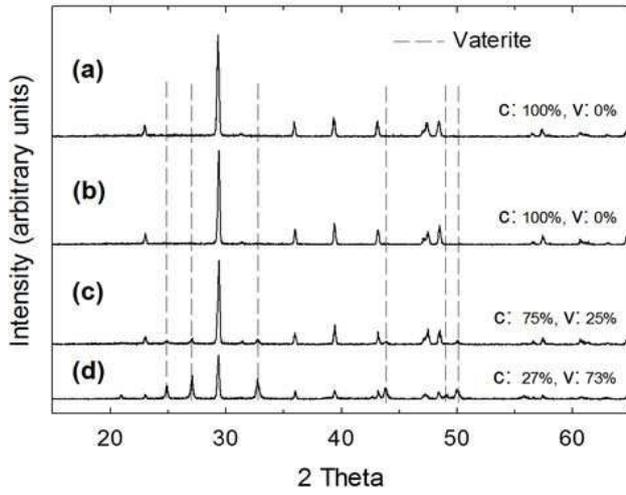
도면3



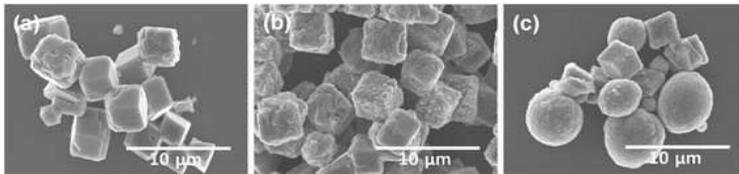
도면4



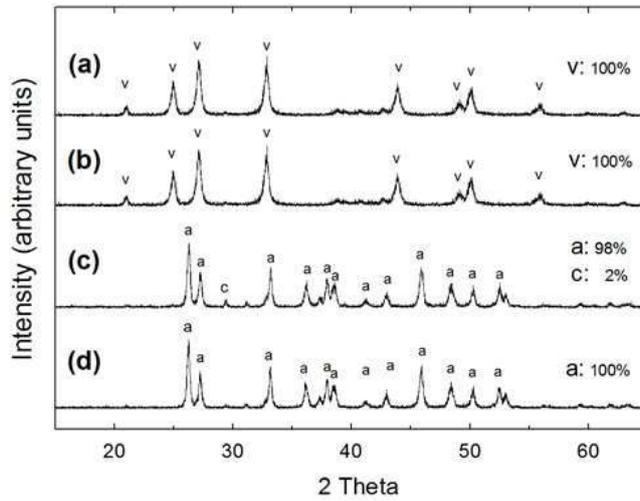
도면5



도면6



도면7



도면8

