



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년03월26일
(11) 등록번호 10-1247576
(24) 등록일자 2013년03월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01D 7/22 (2006.01) C01D 7/24 (2006.01)
B01J 2/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0099077

(22) 출원일자 2012년09월07일

심사청구일자 2012년09월07일

(56) 선행기술조사문헌

JP2005281034 A*

JP57092521 X2*

KR101126939 B1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국지질자원연구원

대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)

(72) 발명자

노기민

대전광역시 유성구 유성대로811번길 36 301호

장희모

서울특별시 강서구 공항대로55길 19, 302-1006 (등촌동, 등촌코오롱오투빌3차아파트)

장희동

대전광역시 유성구 엑스포로 448 엑스포아파트 507동 1302호

(74) 대리인

차상윤, 한상민, 남건필, 박종수

전체 청구항 수 : 총 6 항

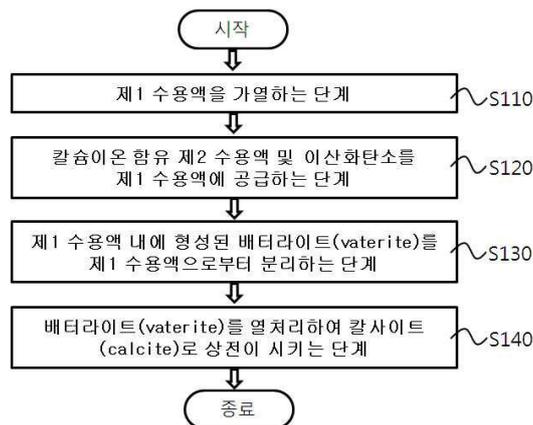
심사관 : 장기완

(54) 발명의 명칭 **방추형 탄산칼슘 제조 방법**

(57) 요약

탄산칼슘 형성방법이 개시된다. 탄산칼슘을 형성하기 위하여, 제1 수용액을 가열한 후 칼슘 이온을 함유하고 있는 제2 수용액 및 이산화탄소를 가열된 제1 수용액에 공급할 수 있다. 이어서, 칼슘 이온과 이산화탄소로부터 형성된 탄산이온 사이의 반응에 의해 형성된 방추형 바테라이트(vaterite) 구조의 탄산칼슘을 제1 수용액으로부터 분리한 후, 이를 열처리하여 방추형 방해석(calcite) 구조의 탄산칼슘으로 상전이 시킬 수 있다. 이러한 방법에 따르면, 일방향으로 연장된 방추형 방해석 입자들을 형성할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2006-003

부처명 지식경제부

연구사업명 일반사업

연구과제명 광물자원으로부터 나노소재의 원료물질 제조기술 개발

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2006.01.01 ~ 2015.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

알칼리성인 제1 수용액을 60℃ 이상의 온도로 가열하는 단계;

칼슘 이온을 함유하고 있는 제2 수용액 및 이산화탄소를 상기 가열된 제1 수용액에 공급하여, 바테라이트(vaterite) 결정구조만으로 이루어지고 단축에 대한 장축의 비율이 4 이상 10 이하인 방추형 형상을 갖는 제1 탄산칼슘 입자를 형성하는 단계;

상기 제1 탄산칼슘 입자를 상기 제1 수용액으로부터 분리하는 단계; 및

상기 제1 탄산칼슘 입자를 열처리하여 단축에 대한 장축의 비율이 4 이상 10 이하인 방추형 형상을 갖는 방해석(calcite) 구조의 탄산칼슘으로 상전이 시키는 단계를 포함하는 탄산칼슘 형성방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 제1 수용액 100 mL를 기준으로, 상기 제2 수용액은 60 mL/min 이하의 속도로 상기 제1 수용액에 공급되는 것을 특징으로 하는 탄산칼슘 형성방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제1 탄산칼슘 입자는 420 내지 670℃의 온도로 열처리되는 것을 특징으로 하는 탄산칼슘 형성방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 제2 수용액의 칼슘 이온은 양이온교환매체로부터 양이온교환반응을 통하여 추출된 것이거나 염화칼슘을 용해시킴으로서 생성된 것인 것을 특징으로 하는 탄산칼슘 형성방법.

청구항 6

탄산이온이 함유된 제1 수용액을 60℃ 이상의 온도로 가열하는 단계;

상기 제1 수용액에 칼슘 이온이 함유된 제2 수용액을 공급하여, 바테라이트(vaterite) 결정구조만으로 이루어지고 단축에 대한 장축의 비율이 4 이상 10 이하인 방추형 형상을 갖는 제1 탄산칼슘 입자를 형성하는 단계;

상기 제1 탄산칼슘 입자를 상기 제1 수용액으로부터 분리하는 단계; 및

상기 제1 탄산칼슘 입자를 열처리하여 단축에 대한 장축의 비율이 4 이상 10 이하인 방추형 형상을 갖는 방해석(calcite) 구조의 탄산칼슘으로 상전이 시키는 단계를 포함하는 탄산칼슘 형성방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 탄산이온이 함유된 제1 수용액은 탄산나트륨을 용해시킨 수용액인 것을 특징으로 하는 탄산칼슘 형성방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 탄산칼슘의 형성 방법에 관한 것으로, 특정 형상을 가진 탄산칼슘을 형성하는 방법에 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] 발생한 이산화탄소를 격리하는 기술로는 주로 지하 심부지질매체에 이산화탄소를 주입/매립하는 방법과 함(습) 알칼리토금속 광물을 이용하여 이산화탄소를 탄산염 광물로 고정화하는 방법이 활용되고 있다. 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 반하여, 이산화탄소를 탄산염 광물로 고정화하는 방법은 중·소형 규모로 개발이 가능하여 개개의 산업현장에서 개별적으로 운영하는 것이 가능하기 때문에 경제적 측면이나 효율성에 있어서 이산화탄소를 지하 심부지질매체에 주입/매립하는 방법보다 유리하다.
- [0004] 이산화탄소를 탄산염 광물로 고정화하는 방법에 의해 생성된 탄산염 광물은 다양한 산업적 용도로 사용될 수 있고, 이에 대한 연구가 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명의 목적은 저비용·고효율로 이산화탄소를 고정할 수 있고, 산업적으로 다양하게 적용될 수 있는 탄산칼슘을 형성하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0006] 본 발명의 일 실시예에 따라 탄산칼슘을 형성하기 위하여, 제1 수용액을 가열한 후 칼슘 이온을 함유하고 있는 제2 수용액 및 이산화탄소를 상기 가열된 제1 수용액에 공급하고, 상기 칼슘 이온과 상기 이산화탄소로부터 형성된 탄산이온 사이의 반응에 의해 상기 제1 수용액 내에 형성된 바테라이트(vaterite) 구조의 탄산칼슘을 상기 제1 수용액으로부터 분리하며, 상기 분리된 바테라이트 구조의 탄산칼슘을 열처리하여 방해석(calcite) 구조의 탄산칼슘으로 상전이 시킬 수 있다.
- [0007] 상기 제1 수용액은 60℃ 이상의 온도로 가열될 수 있고, 상기 방해석 구조의 탄산칼슘은 단축에 대한 장축의 비율이 4 이상 10 이하인 방추형 형상을 가질 수 있다. 상기 제2 수용액의 칼슘 이온은 양이온교환매체로부터 양이온교환반응을 통하여 추출된 것이거나 염화칼슘을 제2 수용액에 용해시킴으로서 생성된 것일 수 있다. 상기 바테라이트 구조의 탄산칼슘은 420 내지 670℃의 온도로 열처리될 수 있다.
- [0008] 본 발명의 일 실시예에 따라 탄산칼슘을 형성하기 위하여, 탄산이온을 함유하는 제1 수용액을 가열한 후 칼슘 이온을 함유하고 있는 제2 수용액을 상기 가열된 제1 수용액에 공급하고, 상기 칼슘 이온과 상기 탄산이온 사이의 반응에 의해 상기 제1 수용액 내에 형성된 바테라이트(vaterite) 구조의 탄산칼슘을 상기 제1 수용액으로부터 분리하며, 상기 분리된 바테라이트 구조의 탄산칼슘을 열처리하여 방해석(calcite) 구조의 탄산칼슘으로 상전이 시킬 수 있다. 이 경우, 상기 탄산이온을 함유하는 제1 수용액은 탄산나트륨을 용해시킨 수용액일 수 있다.

발명의 효과

- [0009] 본 발명에 따르면, 이산화탄소를 소비하여 산업적 응용이 가능한 형상 및 크기를 가진 방해석 입자를 제조할 수 있다. 본 발명은 결정구조 내에 강하게 결합되어 있는 알칼리토금속을 대신하여 광물표면, 층간, 공극 내에 양이온교환반응으로 쉽게 용출될 수 있는 칼슘을 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. 그리고 생성된 탄산칼슘의 형상을 제어함으로써 다양한 산업적 용도로 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0010] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 탄산칼슘 형성 방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 2에 따른 탄산칼슘 형성 방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- 도 3는 제1 수용액의 온도(이하, '반응온도'라 함)에 따라 생성되는 탄산칼슘의 구조 및 형상을 설명하기 위한 사진이다.

도 4는 도 3에 도시된 탄산칼슘의 결정구조를 설명하기 위한 XRD 분석 그래프이다.

도 5는 반응온도 60℃에서 형성된 바테라이트의 TG-DSC 그래프이다.

도 6은 반응온도 60℃에서 형성된 바테라이트를 550℃의 온도로 열처리하여 형성된 방해석의 사진이다.

도 7은 열처리 전/후의 바테라이트 및 방해석에 대한 XRD 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

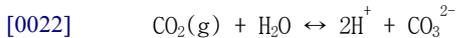
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시 예들을 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.
- [0012] 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.
- [0013] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 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, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0014] 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.
- [0015] 실시예 1
- [0016] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 탄산칼슘 형성 방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- [0017] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예 1에 따라 탄산칼슘을 형성하기 위하여, 먼저 제1 수용액을 소정 온도 이상으로 가열한 후(S110), 가열된 제1 수용액에 칼슘 이온(Ca²⁺)을 함유하는 제2 수용액과 이산화탄소(CO₂)를 공급하여 제1 수용액 내에서 제1 탄산칼슘의 침전 반응을 유도할 수 있다(S120). 이어서, 제1 탄산칼슘을 제1 수용액으로부터 분리한 후(S130), 제1 탄산칼슘을 소정 온도로 열처리하여 제1 탄산칼슘(CaCO₃)을 이와 결정구조가 다른 제2 탄산칼슘(CaCO₃)으로 상전이 시킬 수 있다(S140).
- [0018] 제1 수용액은 이후 설명될 탄산칼슘(CaCO₃)의 침전 반응을 위해 알칼리성 용액인 것이 바람직하다. 일례로, 제2 수용액은 나트륨 이온(Na⁺)과 수산화 이온(OH⁻)을 함유하는 수용액, 예를 들면, 수산화나트륨(NaOH) 수용액일 수 있다. 제1 수용액은 약 60℃ 이상의 온도로 가열될 수 있다. 제1 수용액의 온도는 생성되는 탄산칼슘(CaCO₃)의 결정 구조 및 형상에 영향을 미칠 수 있다. 제1 수용액의 온도에 따른 탄산칼슘(CaCO₃)의 결정 구조 및 형상에 대해서는 이후 상세히 설명한다.
- [0019] 제2 수용액은 칼슘 이온(Ca²⁺)을 함유하는 수용액일 수 있다. 본 발명에 있어서 제2 수용액은 특별히 제한되지 않으나, 칼슘 이온(Ca²⁺)에 대한 용해도가 높고, 칼슘 이온(Ca²⁺)과 쉽게 침전물을 형성하지 않는 성분으로 이루어지는 것이 바람직하다. 본 발명의 일 실시예에 있어서, 제2 수용액에 함유된 칼슘 이온(Ca²⁺)은 양이온 교환반

응을 통하여 양이온교환매체로부터 추출된 것일 수 있다. 양이온교환매체는 칼슘 성분을 함유하는 점토광물, 불석광물, 철 또는 망간 산화물, 철 또는 망간 수산화물, 유기질 이온교환수지 중 적어도 하나 이상일 수 있다. 상기 점토 광물은 질석(Vermiculite), 스멕타이트(Smectite) 등일 수 있다. 양이온 교환매체의 칼슘 성분과 양이온 교환반응이 일어날 수 있도록, 제2 수용액은 나트륨 이온(Na⁺)과 염소 이온(Cl⁻)을 함유하는 수용액, 예를 들면, 염화나트륨(NaCl) 수용액일 수 있다. 상기 염화나트륨 수용액으로는 바닷물이 사용될 수 있다. 이와 달리, 제2 수용액은 나트륨 이온(Na⁺)과 질산 이온(NO₃⁻)을 함유하는 용액, 예를 들면, 질산나트륨(NaNO₃) 수용액일 수 있다. 제2 수용액의 나트륨 이온(Na⁺)과 양이온 교환반응을 하는 칼슘 성분은 양이온교환매체로 사용되는 광물의 결정 내에 강하게 결합되어 있는 칼슘을 일부 포함할 수 있으나, 주로 양이온교환매체로 사용되는 광물의 표면, 층간 또는 공극에 비교적 약하게 결합되거나 흡착 상태로 존재하는 칼슘이다. 이와 달리, 본 발명의 다른 실시예에 있어서, 제2 수용액으로는 염화칼슘(CaCl₂)이 용해된 수용액이 사용될 수 있다.

[0020] 이산화탄소는 단독으로 또는 다른 성분과 혼합되어 제1 수용액에 공급될 수 있다. 제1 수용액에 공급된 이산화탄소(CO₂)는 제1 수용액 내의 물(H₂O)과 반응하여 하기 '화학식 2'와 같이 탄산 이온(CO₃²⁻)과 수소 이온(H⁺)을 생성할 수 있다.

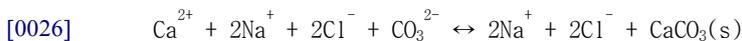
[0021] [화학식 2]



[0023] 칼슘 이온을 함유하는 제2 수용액은 특정 속도로 제1 수용액에 공급될 수 있다. 예를 들면, 약 100 mL의 제1 수용액을 기준으로, 제2 수용액은 약 60 mL/min 이하의 속도로 제1 수용액에 공급될 수 있다. 제2 수용액의 공급 속도는 탄산칼슘 생성 반응에 영향을 미친다. 예를 들면, 많은 양의 제2 수용액을 60 mL/min을 초과하는 속도로 제1 수용액에 공급하는 경우, 목적하는 바테라이트 구조의 탄산칼슘이 아니라 방해석 구조의 탄산칼슘이 형성될 수 있다. 효과적인 탄산칼슘 형성 반응을 위하여, 이산화탄소 역시 제2 수용액과 함께 특정 속도로 제1 수용액에 공급될 수 있다. 예를 들면, 이산화탄소는 약 100 mL의 제1 수용액을 기준으로, 약 1 내지 3 L/min의 속도로 제1 수용액에 공급될 수 있다.

[0024] 제1 수용액에 칼슘 이온을 함유하는 제2 수용액과 이산화탄소를 공급하면, 제1 수용액 내에는 하기 '화학식 3'과 같은 반응이 일어나 탄산칼슘이 형성된다. 이러한 반응에 의해 생성되는 탄산칼슘의 구조 및 형상은 화학식 3의 반응이 일어나는 온도, 즉, 제1 수용액의 온도에 영향을 받는다. 예를 들면, 제1 수용액의 온도가 약 30℃ 미만인 경우, 제1 수용액 내에서는 입방체 형상의 방해석(calcite)이 주로 형성된다. 이에 반해, 제1 수용액의 온도가 약 30℃ 이상인 경우, 일방향으로 연장된 방추형 형상의 바테라이트(vaterite)가 형성된다. 특히, 약 30℃ 이상 약 60℃ 미만의 온도 범위에서는 제1 수용액의 온도가 증가함에 따라 생성되는 바테라이트(vaterite) 입자의 방추형 길이가 증가하고, 약 60℃ 이상의 온도 범위에서는 온도와 무관하게 생성되는 바테라이트 입자의 방추형 길이가 크게 변하지 않는다(도 3 참조). 본 발명에 있어서는 제1 수용액의 온도가 약 60℃ 이상이 되도록 제2 수용액을 가열하여, 장축/단축 비율이 약 4 이상 약10 이하인 방추형 바테라이트를 제조한다.

[0025] [화학식 3]



[0027] 이어서, 제1 수용액 내에 형성된 바테라이트 구조의 탄산칼슘을 회수한 후, 이를 고온, 예를 들면, 약 420℃ 내지 670℃의 온도에서 열처리할 수 있다. 바테라이트 구조의 탄산칼슘은 준안정 상태(metastable state)의 상으로서 상기의 온도 범위에서 열처리하면, 바테라이트는 형상과 크기는 거의 동일하게 유지되면서 안정한 상태(stable state)의 상인 방해석(calcite)으로 상전이 될 수 있다. 즉, 본 발명에 따르면, 입자 형상이 입방체가 아닌 일방향으로 연장된 방추형 형상의 방해석을 제조할 수 있다. 바테라이트의 열처리 온도가 420℃ 미만인 경

우, 바테라이트는 방해석으로 상전이가 되지 않는 문제가 발생할 수 있고, 바테라이트의 열처리 온도가 670℃를 초과하는 경우, 바테라이트는 방해석이 아닌 산화칼슘(CaO)으로 상전이 되는 문제가 발생할 수 있다.

[0028] 실시예 2

[0029] 도 2는 본 발명의 실시예 2에 따른 탄산칼슘 형성 방법을 설명하기 위한 순서도이다. 본 발명의 실시예 2에 따른 탄산칼슘 형성 방법의 경우, 본 발명의 실시예 1에 따른 탄산칼슘 형성 방법과 비교하여 제1 수용액으로 탄산이온이 함유된 수용액을 사용하여 외부로부터 이산화탄소를 제1 수용액으로 주입하지 않는다는 점을 제외한 나머지 공정은 본 발명의 실시예 1에 따른 탄산칼슘 형성 방법과 동일 또는 유사하다. 따라서 이하에서는 본 발명의 실시예 1에 따른 탄산칼슘 형성 방법과 다른 공정을 중심으로 설명하고, 나머지 공정들에 대한 설명은 생략한다.

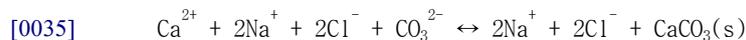
[0030] 도 2를 참조하면, 본 발명의 실시예 2에 따라 탄산칼슘을 형성하기 위하여, 먼저 탄산이온(CO₃²⁻)이 함유된 제1 수용액을 소정 온도 이상으로 가열한 후(S210), 가열된 제3 수용액에 칼슘 이온(Ca²⁺)을 함유하는 제2 수용액을 공급하여 제1 수용액 내에서 제1 탄산칼슘의 침전 반응을 유도할 수 있다(S220). 이어서, 제1 탄산칼슘을 제1 수용액으로부터 분리한 후(S230), 제1 탄산칼슘을 소정 온도로 열처리하여 제1 탄산칼슘(CaCO₃)을 이와 결정구조가 다른 제2 탄산칼슘(CaCO₃)으로 상전이 시킬 수 있다(S240).

[0031] 제1 수용액은 탄산나트륨(Na₂CO₃)이 용해된 수용액일 수 있다. 이와 같이 탄산칼슘 생성 반응이 일어나는 제1 수용액으로 탄산나트륨이 용해된 수용액을 사용하는 경우, 본 발명의 실시예 1과 달리 외부에서 이산화탄소를 주입할 필요가 없다. 제1 수용액은 약 60℃ 이상의 온도로 가열될 수 있다. 제1 수용액의 온도는 생성되는 탄산칼슘(CaCO₃)의 결정 구조 및 형상에 영향을 미칠 수 있다. 예를 들면, 제1 수용액의 온도가 약 30℃ 미만인 경우, 제1 수용액 내에서는 입방체 형상의 방해석(calcite)이 주로 형성된다. 이에 반해, 제1 수용액의 온도가 약 30℃ 이상인 경우, 일방향으로 연장된 방추형 형상의 바테라이트(vaterite)가 형성된다. 특히, 약 30℃ 이상 약 60℃ 미만의 온도 범위에서는 제1 수용액의 온도가 증가함에 따라 생성되는 바테라이트(vaterite) 입자의 방추형 길이가 증가하고, 약 60℃ 이상의 온도 범위에서는 온도와 무관하게 생성되는 바테라이트 입자의 방추형 길이가 크게 변하지 않는다(도 3 참조). 본 발명에 있어서는 제1 수용액의 온도가 약 60℃ 이상이 되도록 제2 수용액을 가열하여, 장축/단축 비율이 약 4 이상 약10 이하인 방추형 바테라이트를 제조한다.

[0032] 제2 수용액은 칼슘 이온(Ca²⁺)을 함유하는 수용액일 수 있다. 제2 수용액은 본 발명의 실시예 1에 따른 탄산칼슘 형성방법에서 사용되는 제2 수용액과 동일하므로 이에 대한 구체적인 설명은 생략한다. 제2 수용액은 본 발명이 실시예 1에 따른 탄산칼슘 형성방법에 있어서와 동일 또는 유사하게 특정 속도로 제1 수용액에 공급될 수 있다. 예를 들면, 약 100 mL의 제1 수용액을 기준으로, 제2 수용액은 약 5 내지 20 mL/min의 속도로 제1 수용액에 공급될 수 있다. 제2 수용액의 공급 속도는 탄산칼슘 생성 반응에 영향을 미친다. 예를 들면, 많은 양의 제2 수용액을 일시에 제1 수용액에 공급하는 경우, 목적하는 바테라이트 구조의 탄산칼슘이 아니라 방해석 구조의 탄산칼슘이 형성될 수 있다.

[0033] 제1 수용액에 칼슘 이온을 함유하는 제2 수용액과 이산화탄소를 공급하면, 제1 수용액 내에는 하기 '화학식 3'과 같은 반응이 일어나 탄산칼슘이 형성된다.

[0034] [화학식 3]



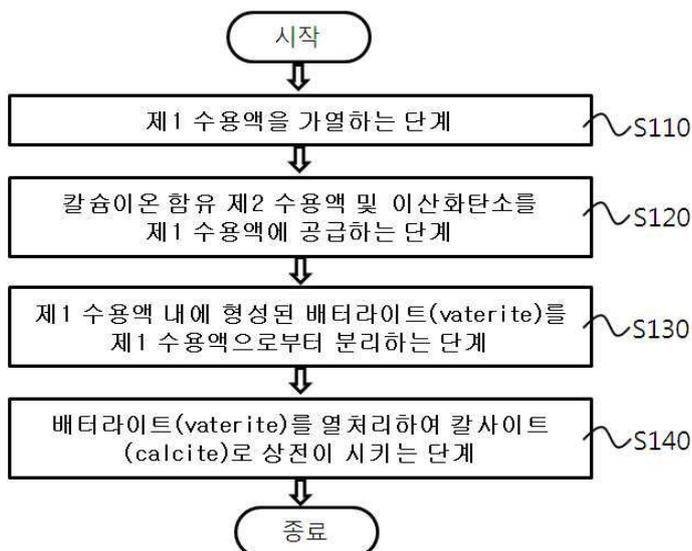
[0036] 제1 수용액 내에 형성된 바테라이트 구조의 탄산칼슘의 회수 및 회수한 바테라이트 구조의 탄산칼슘의 열처리하는 본 발명의 실시예 1에 따른 탄산칼슘 형성방법과 동일 또는 유사하므로 이에 대한 구체적인 설명은 생략한다.

[0037] 실험예

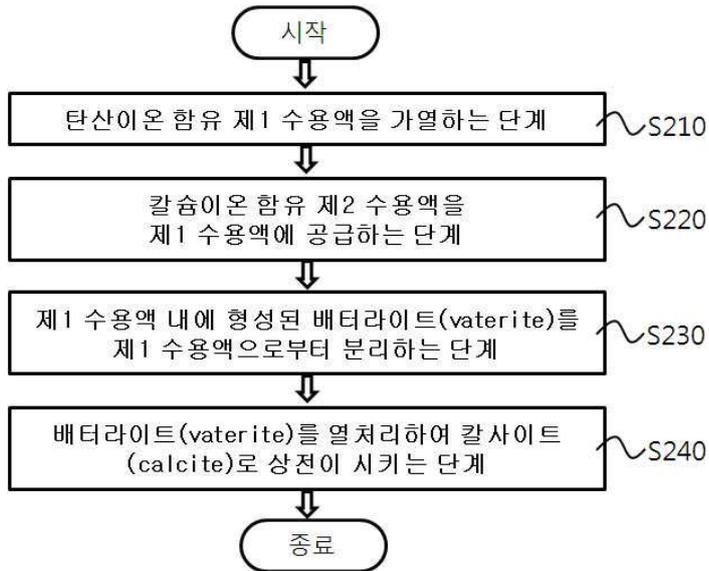
- [0038] 도 3은 제1 수용액의 온도(이하, '반응온도'라 함)에 따라 생성되는 탄산칼슘의 구조 및 형상을 설명하기 위한 사진이고, 도 4는 도 3에 도시된 탄산칼슘의 결정구조를 설명하기 위한 XRD 분석 그래프이다. 도 3에 있어서, (a) 내지 (e)는 각각 반응온도 20℃, 30℃, 40℃, 60℃ 및 80℃에서 형성된 바테라이트 입자들의 사진들이다.
- [0039] 도 3 및 도 4을 참조하면, 반응온도 20℃에서는 주로 방해석(calcite)이 형성되고, 반응온도 30℃, 40℃, 60℃ 및 80℃에서는 주로 바테라이트(vaterite)가 형성되는 것을 확인할 수 있다. 그리고 반응온도 30℃ 및 40℃에서 형성된 바테라이트(vaterite) 입자는 반응온도 60℃ 및 80℃에서 형성된 바테라이트 입자보다 입자 크기가 작을 뿐만 아니라 단축에 대한 장축의 비율도 작은 것을 확인할 수 있다. 또한, 반응온도 60℃에서 형성된 바테라이트 입자와 반응온도 80℃에서 형성된 바테라이트의 입자는 유사한 입자 크기 및 형상을 가질 뿐만 아니라 단축에 대한 장축의 비율도 유사함을 확인할 수 있다. 구체적으로, 반응온도 60℃ 및 80℃에서 형성된 바테라이트 입자의 경우 단축에 대한 장축의 비율이 약 4 이상 10 이하임을 확인할 수 있다. 다만, 반응온도 80℃에서 형성된 바테라이트는 반응온도 60℃에서 형성된 바테라이트보다 결정도가 높다. 이러한 사항을 고려하면, 반응온도가 60℃ 미만에서는 반응온도가 상승함에 따라 바테라이트의 입자 크기가 증가하나, 반응온도가 60℃ 이상인 경우에는 반응온도가 상승하더라도 바테라이트의 입자 크기 및 형상은 크게 변하지 않음을 알 수 있다.
- [0040] 도 5는 반응온도 60℃에서 형성된 바테라이트의 TG-DSC 그래프이다.
- [0041] 도 5를 참조하면, 반응온도 60℃에서 형성된 바테라이트를 열처리하는 경우, 약 420℃의 온도에서 바테라이트에서 방해석으로 상전이가 일어나고, 약 670℃의 온도에서 방해석에서 산화칼슘으로 상전이가 일어남을 알 수 있다. 따라서 제1 수용액에 형성된 바테라이트를 방해석으로 상전이 시키기 위해서는 바테라이트를 약 420 내지 670℃의 온도를 열처리하는 것이 바람직하다.
- [0042] 도 6은 반응온도 60℃에서 형성된 바테라이트를 약 550℃의 온도로 열처리하여 형성된 방해석의 사진이고, 도 7은 열처리 전/후의 바테라이트 및 방해석에 대한 XRD 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0043] 도 6 및 도 7을 참조하면, 바테라이트를 약 550℃의 온도로 열처리하면 방해석으로 상전이가 됨을 확인할 수 있고, 이러한 상전이를 통해 형성된 방해석은 열처리 전의 바테라이트와 동일 또는 유사한 입자크기 및 형상을 가짐을 확인할 수 있다.
- [0044] 상술한 본 발명에 따르면, 소정 온도에서 칼슘이온과 탄산이온을 반응시켜 산업적 응용이 가능한 형상 및 크기를 가진 방해석 입자를 제조할 수 있다.
- [0045] 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

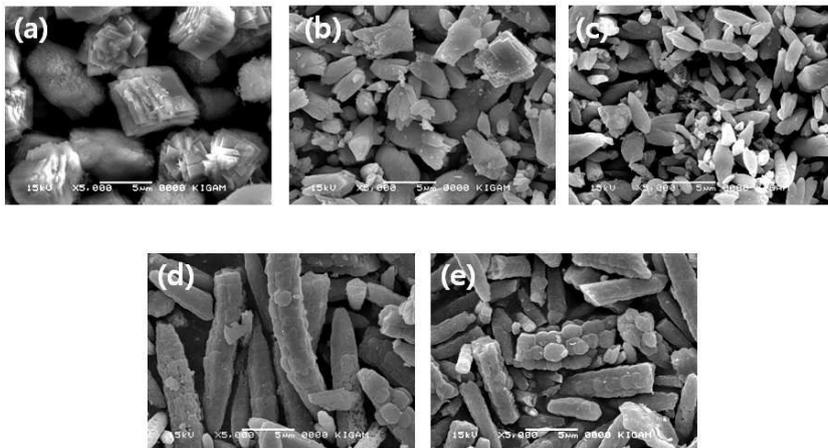
도면1



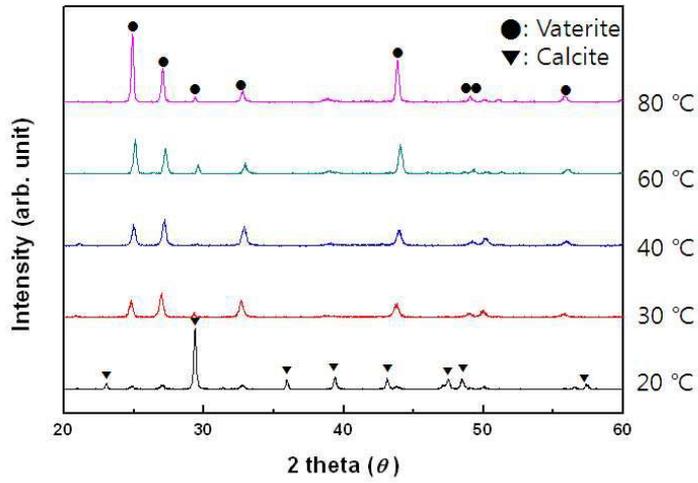
도면2



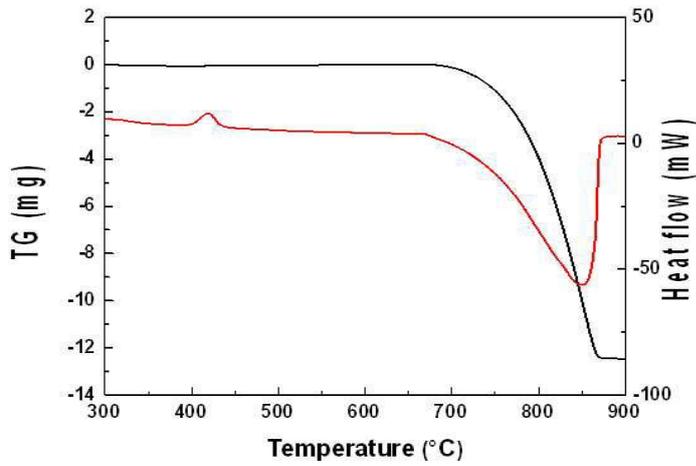
도면3



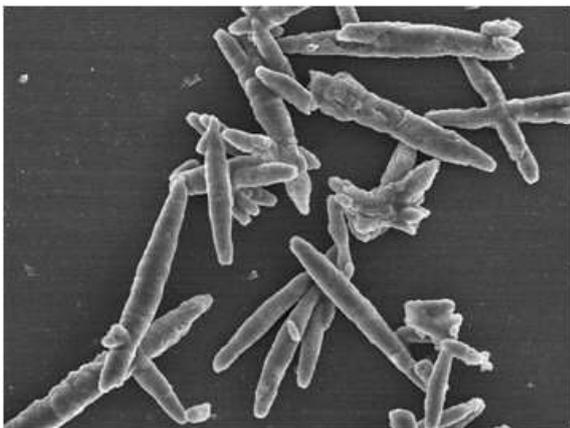
도면4



도면5



도면6



도면7

