



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년11월15일
 (11) 등록번호 10-1329673
 (24) 등록일자 2013년11월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/62 (2006.01) *C01F 11/18* (2006.01)
C01B 31/24 (2006.01) *C04B 5/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0110252
 (22) 출원일자 2011년10월27일
 심사청구일자 2011년10월27일
 (65) 공개번호 10-2013-0045978
 (43) 공개일자 2013년05월07일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100998916 B1
 KR100958593 B1
 KR100891551 B1
 JP03954009 B2

(73) 특허권자
 한국지질자원연구원
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
 (72) 발명자
 채수천
 서울특별시 송파구 가락동 금호아파트 101-1306
 장영남
 대전광역시 유성구 대덕대로541번길 68, 102동
 801호 (도룡동, 현대아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 김종관, 박창희, 권오식

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 성영환

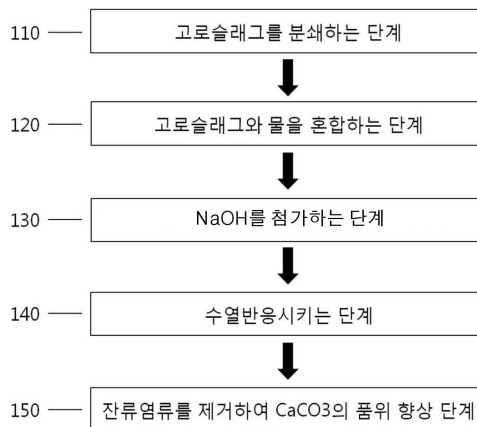
(54) 발명의 명칭 **산업부산물인 고로슬래그를 이용한 광물 탄산화 효율 증대 방법**

(57) 요약

본 발명은 이산화탄소 고정화 방법에 있어서,

고로슬래그를 분쇄한 후, 물 100중량부에 대하여 고로슬래그 5~15 중량부가 되도록 물, 고로슬래그 및 NaOH를 혼합하고, 상기 혼합한 혼합물에 이산화탄소를 공급하여 수열반응하는 단계를 포함하는 이산화탄소 고정화 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 이산화탄소 고정화방법은 이산화탄소 가스를 안전하게 고정화시키는 효과가 있다. 또한 고로슬래그를 처리함으로써 친환경적인 효과가 있을 뿐 아니라, 고로슬래그를 사용하여 최종산물로 탄산염 광물을 생산할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

류경원

대전광역시 유성구 궁동 자연아파트 1301호

이승우

대전광역시 중구 태평로 80, 410동 82호 (태평동, 삼부아파트)

송경선

대전광역시 서구 둔산동 현대아이텔 1107호

전치완

대전 서구 도마2동 경남아파트 110-803

이명규

대전광역시 유성구 관평동 쌍룡스위트타운아파트 405-1303

방준환

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

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

- a) 고로슬래그를 분쇄하는 단계(110);
 - b) 물 100중량부에 대하여 고로슬래그 5~15 중량부가 되도록 물 및 고로슬래그를 혼합하는 단계(120);
 - c) 상기 b)단계의 혼합물에, 잔류염류인 황산나트륨(Na_2SO_4) 또는 버케아이트($\text{Na}_6\text{CO}_3(\text{SO}_4)_2$)가 생성되도록 상기 고로슬래그에 함유된 SO_3 대비 2 내지 4몰의 NaOH 를 첨가하는 단계(130); 및
 - d) 상기 c)단계의 분해된 혼합물에 이산화탄소를 공급하여 수열반응 시키는 단계(140);
- 를 포함하는 이산화탄소 고정화 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

- a) 단계는 고로슬래그를 150~500 메쉬가 되도록 분쇄하는 이산화탄소 고정화 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서,

- e) 상기 d)단계 후 잔류염류를 제거하여 CaCO_3 의 품위를 향상하는 단계(150)를 추가로 포함하는 이산화탄소 고정화 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

- d) 단계의 이산화탄소는 c) 단계의 혼합물이 투입된 반응기 내부의 이산화탄소 분압이 10~30 bar가 되도록 공급되는 이산화탄소 고정화 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

- d) 단계의 수열반응은 150~300 °C에서 이루어지는 것인 이산화탄소 고정화 방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

- d) 단계의 수열반응은 1200~1700 rpm의 회전속도로 교반하면서 이루어지는 것인 이산화탄소 고정화 방법.

청구항 8

제 4항에 있어서,

- e) 단계에서 잔류염류의 제거는 수세에 의한 것인 이산화탄소 고정화 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 산업부산물인 고로슬래그를 이용하여 이산화탄소를 고정화시키고, 생성된 탄산칼슘의 품위를 향상시

[0001]

키는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지구온난화의 대책방안으로 제시된 국제적 협약인 "교토의정서"에 의거하여 이를 인준한 국가는 이산화탄소를 포함한 여섯 종류의 온실가스의 배출량을 1990년 대비 5.2% 감축하여야 할 시점이 도래하였다. 따라서 선진국을 중심으로 온실가스 특히 CO₂ 가스를 광물구조의 구성성분으로 고정화 시키는 다양한 종류의 광물 탄산화 방법이 강구되고 있다. 이 방법은 1990년 Seifritz에 의해 최초로 제안되었으며, 처음에는 현무암, 감람석, 사문석 및 규회석 등과 같은 천연 암석 및 규산염 광물들이 대상이었고, 이후 산업 활동에서 유래된 다양한 종류의 산업부산물 또는 폐기물로부터 연구 폭을 넓혀가고 있는 추세이다. 광물 탄산화법은 크게 직접법 (direct method: 단일 프로세스에서 일어나는 광물의 탄산화)과 간접법 (indirect method: Ca 또는 Mg을 광물로부터 우선 추출한 후에 탄산화)으로 구분된다. 현재 다양한 모체에 대한 직접법 및 간접법을 사용한 연구가 네덜란드에서 활발히 수행되고 있으며, 일본의 경우에는 주로 산업부산물인 폐시멘트/콘크리트 등에 대한 탄산화 반응 연구가 진행 중에 있다. 미국의 경우, 1998년 미에너지성이 주관하여 "the DOE Mineral Carbonation Study Group"이 결성되어 Albany Research Center, Arizona State University, Los Alamos National Laboratory, National Energy Technology Laboratory 및 Science Applications International Corp. 등의 기관들이 공동 연구를 수행하기 시작하였다. 2005년에는 이산화탄소의 포집 및 저장과 관련된 IPCC 특별보고서 중 한 분과로써 광물 탄산화가 포함되었다. 대한민국공개특허 2011-0061558(특허문헌 1)에서는 마그네슘 실리케이트 하이드록사이드 광물 사용을 통한 금속산화물을 탄산화 시켜 고체물질로 전환하는 방법에 대하여 개시되어 있다.

[0003] 본 발명에서 사용된 고로 슬래그는 제강산업에서 발생하는 물질로, 연간 약 830만톤이 발생되고 있으며, 광물 탄산화의 주요 원소인 CaO를 약 44% 함유하고 있다. 만일 고로슬래그를 모체로 한 광물 탄산화 반응이 성공적으로 수행 시, 연간 약 290만톤의 CO₂ 저감 효과가 있을 것으로 사료되며, 결과물인 탄산염 광물이 약 660만톤 생산됨으로써, CO₂ 저감 효과는 물론 부산물인 탄산염 광물자원을 확보할 수 있다는 부가적인 효과가 기대된다.

[0004] 이러한 철강산업의 부산물인 고로 슬래그를 이용하여 이산화탄소를 고정화 시키는 방법은 대한민국등록특허 10-0891551(특허문헌 2)에 개시되어 있으나 고로슬래그의 결정질 상의 하나인 경석고(CaSO₄)가 탄산화 과정을 거친 후에도 여전히 존재하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 대한민국공개특허 2011-0061558
- (특허문헌 0002) 대한민국등록특허 10-0891551

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 기존의 다양한 방법에 의한 고로슬래그로부터 이산화탄소 고정화 방법이 제시되었으나, 고로슬래그의 결정질 상의 하나인 경석고 (CaSO₄)가 탄산화 과정을 거친 후에도 여전히 존재하였다. 이러한 경석고의 존재는 탄산화반응의 주요 산화물인 CaO를 포함하기 때문에 CaO의 탄산화 효율이 60% 내외로 낮아지는 원인이 되었다. 따라서 본 발명은 경석고의 CaO를 완전히 분해하고, 탄산화 반응 후에도 경석고의 재침전을 억제하는 기술을 발명함으로써 탄산화 효율을 획기적으로 증가시키는 데 목적이 있다.

[0007] 본 발명은 범세계적으로 주목을 받고 있는 기후변화의 주요 원인인 CO₂ 가스를 안정한 상태의 탄산염 광물로 변화시킴으로써, CO₂ 저감효과와 더불어 지질학적으로 친환경적 물질인 탄산염 광물을 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 효과적인 이산화탄소 고정화법에 있어서,
- [0009] a) 고로슬래그를 분쇄하는 단계(110);
- [0010] b) 물 100중량부에 대하여 고로슬래그 5~15 중량부가 되도록 물 및 고로슬래그를 혼합하는 단계(120);
- [0011] c) 상기 b)단계의 혼합물에 NaOH를 첨가하는 단계(130); 및
- [0012] d) 상기 c)단계의 분해된 혼합물에 이산화탄소를 공급하여 수열반응 시키는 단계(140);
- [0013] 를 포함하는 이산화탄소 고정화 방법을 제공한다.
- [0014] 본 발명에 따른 이산화탄소 고정화 방법에 있어서, a)단계의 고로슬래그는 150~500 메쉬가 되도록 분쇄하는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 본 발명에 따른 이산화탄소 고정화 방법에 있어서, c) 단계에서 NaOH는 상기 d)단계에서 잔류염류인 황산나트륨(Na_2SO_4) 및 벤키아이트($\text{Na}_6\text{CO}_3(\text{SO}_4)_2$)가 생성되도록 1몰 SO_3 : 2~4몰 NaOH의 중량비로 투입되어 수열반응 후에도 고로슬래그에 함유된 경석고(CaSO_4)의 재침전이 억제되는 특징을 가진다.
- [0016] 또한 본 발명은,
- [0017] e) 상기 d)단계 후 잔류염류를 제거하여 CaCO_3 의 품위를 향상하는 단계를 추가로 포함하는 이산화탄소 고정화 방법을 제공한다.
- [0018] 이때, 잔류염류의 제거는 수세를 통해 수행된다.
- [0019] 본 발명에 따른 이산화탄소 고정화 방법에 있어서, d)단계의 이산화탄소는 상기 c) 단계의 혼합물이 투입된 반응기 내부의 이산화탄소 분압이 10~30bar가 되도록 공급하는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 또한 상기 수열반응은 150~300℃에서 이루어지는 것이 좋으며, 상기 수열반응시 1200~1700rpm의 회전속도로 교반하면서 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 그리고 상기 수열반응 후 상기 e) 단계의 잔류염류의 제거는 수세를 통해 수행될 때, 여과 건조시키는 단계를 포함할 수 있으며, 이때 건조온도는 80~100℃인 것이 좋다.
- [0022] 이하 도면을 참조하여 본 발명에 대하여 보다 상세히 설명하고자 한다. 하기 도 1은 본 발명에 따른 이산화탄소를 고정화하는 방법을 도식화한 것이다.
- [0023] 본 발명은
- [0024] a) 고로슬래그를 분쇄하는 단계(110);
- [0025] b) 물 100중량부에 대하여 고로슬래그 5~15 중량부가 되도록 물 및 고로슬래그를 혼합하는 단계(120);
- [0026] c) 상기 b)단계의 혼합물에 NaOH를 첨가하는 단계(130); 및
- [0027] d) 상기 c)단계의 분해된 혼합물에 이산화탄소를 공급하여 수열반응 시키는 단계(140);
- [0028] 를 포함하는 이산화탄소 고정화 방법을 제공한다.
- [0029] 상기 a) 단계에서, 고로슬래그는 150~500 메쉬가 되도록 분쇄하는 것이 좋다. 상기 분쇄범위에서, 즉 150 메쉬 이상에서 분쇄된 고로슬래그의 취급이 용이하면서도 500 메쉬 이하에서 고로슬래그의 표면적이 증가되어 이산화탄소와의 접촉면이 증가되고 수열반응 효과가 증가된다.
- [0030] 상기 b) 단계에서, 물 100중량부에 대한 고로슬래그의 양은 크게 제한적이지 않으나 5~15 중량부인 것이 적합하다. 5 중량부 미만일 경우에는 탄산화율에는 문제가 없으나 비용면에서의 효율성의 문제점이 있고, 15 중량부 초과일 경우에는 고로슬래그의 농도가 높아짐으로 고로슬래그의 분산성 및 비표면적이 오히려 감소하여 탄산화율이 낮아지는 문제점이 있다.
- [0031] 경석고(CaSO_4)는 수용액상에서 Ca^{2+} 및 SO_4^{2-} 의 이온 형태로 존재한다.
- [0032] 상기 c)단계는 혼합물에 NaOH를 첨가하는 단계 (130)이며, NaOH는 상기 d)단계의 수열반응을 통한 탄산화 반응

시, 경석고(CaSO₄)의 Ca²⁺ 및 SO₄²⁻가 수열반응 후에도 재결합 되어 재침전 양도록 억제시키는 중요한 기능을 한다.

[0033] 이때 NaOH는 수열반응의 이후에 경석고의 재침전이 없게 하기 위하여 황산나트륨(Na₂SO₄) 또는 버케아이트(Na₆CO₃(SO₄)₂), 특히 황산나트륨(Na₂SO₄)이 생성되도록 1몰 SO₃ : 2몰이상 NaOH의 중량비로 투입되는 것을 특징으로 한다.

[0034] 보다 바람직하게 NaOH는 1몰 SO₃ : 2~4몰 NaOH의 중량비로 투입되는 것을 특징으로 한다.

[0035] 이는 수열반응 단계 이후에 경석고가 재침전 되지 않고 Ca²⁺이 광물 탄산화에 참여하여 CaCO₃의 구성성분이 됨으로써 CaO의 탄산화 효율을 증대 시킬 수 있도록 유도한 것이다.

[0036] 보다 구체적으로 본 발명은 고로슬래그에 포함된 SO₃의 함량을 고려하여 이에 대응하는 NaOH는 수열반응 단계에서 잔류염류인 황산나트륨(Na₂SO₄) 또는 버케아이트(Na₆CO₃(SO₄)₂), 특히 황산나트륨(Na₂SO₄)이 생성되도록 1몰 SO₃ : 2~4몰 NaOH의 중량비로 투입되어, 탄산화 반응 시, 고로슬래그의 포함되어 있는 경석고를 Ca²⁺와 SO₄²⁻로 완전히 해리하여, 재침전을 억제하였다. 이는 고로슬래그의 결정질 상의 하나인 경석고를 Ca²⁺와 SO₄²⁻로 완전히 해리시켜, 황산나트륨(Na₂SO₄) 또는 버케아이트(Na₆CO₃(SO₄)₂)를 생성시킴으로써 탄산화 반응 후에도 경석고의 재침전을 억제하는 기술이며 탄산화 효율을 획기적으로 증대시킬 수 있다. 또한 분해반응의 중간상인 황산나트륨(Na₂SO₄) 및 버케아이트(Na₆CO₃(SO₄)₂)는 물에 용해되는 성질을 가지고 있기 때문에 수차례의 세척에 의하여 완전히 제거됨으로써 광물 탄산화 반응의 효율을 증대시키는데 공헌한다.

[0037] 본 발명에 실시예에 따르면 특히 고로슬래그 20g 당 0.2g이상의 NaOH를 첨가 시, CaO의 탄산화율이 매우 효과적인 것을 확인하였다.

[0038] 본 발명의 실시예에 따르면 NaOH의 첨가로 인하여 경석고로부터 해리된 SO₄²⁻이온은 NaOH와의 반응에 의하여 황산나트륨(Na₂SO₄) 또는 버케아이트(Na₆CO₃(SO₄)₂)를 생성하며, 해리된 Ca²⁺이온은 CO₂와의 반응에 의해 CaCO₃를 생성한다. 또한 상기 황산나트륨(Na₂SO₄) 및 버케아이트(Na₆CO₃(SO₄)₂)는 모두 물에 용해되는 성질을 가지고 있기 때문에 수차례의 세척에 의하여 완전히 제거됨으로써 광물 탄산화 반응의 효율을 증대시키는데 공헌한다.

[0039] 상기 d) 단계의 수열 반응 시 이산화탄소의 공급은 c) 단계의 혼합물이 투입된 밀폐 반응기 내부의 이산화탄소 분압이 10~30bar가 되도록 공급하는 것이 좋다. 10bar 미만의 경우, 고로슬래그에 포함된 CaO가 탄산화에 참여하지 못하여 미반응상태로 남아있을 여지가 있으며 30 bar 초과인 경우에는 비경제적이다.

[0040] d) 단계의 수열반응은 150~300 °C에서 이루어지는 것이 바람직하다. 150 °C미만의 경우, 탄산화 반응의 효율이 감소되는 문제점이 있으며 300 °C 초과인 경우 비경제적일 뿐만 아니라 다른 상이 생길 여지가 존재한다.

[0041] 또한 상기 d) 단계의 수열 반응 시 반응기는 1200~1700rpm의 회전속도로 교반하면서 이루어지는 것이 좋다. 이러한 고속의 교반은 탄산화 반응도를 높이는 장점이 있다.

[0042] 또한 본 발명은,

[0043] e) 상기 d)단계 후 잔류염류를 제거하여 CaCO₃의 품위를 향상하는 단계(150)를 추가로 포함하는 이산화탄소 고정화 방법을 제공한다.

[0044] 상기 e) 단계의 잔류염류의 제거는 수세를 통해 이루어진다.

[0045] 이때 여과, 세척 및 건조 단계를 포함할 수 있으며, 건조 단계 시 건조온도는 80~100°C인 것이 좋다.

[0046] 이와 같은 잔류염류의 제거를 통해 CaCO₃의 품위를 향상시킬 수 있다.

발명의 효과

[0047] 본 발명에 따른 이산화탄소 고정화 방법은 이산화탄소 가스를 안전하게 고정화시키고, 고로슬래그에 함유된 CaO

의 탄산화 효율을 획기적으로 증대시키는 효과가 있다. 또한 고로슬래그를 처리함으로써 친환경적인 효과가 있을 뿐 아니라, 고로슬래그를 사용하여 최종산물로 탄산염 광물을 생산할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0048] 도 1은 본 발명에 따른 이산화탄소를 고정화하는 방법을 도식화한 것이다.
- 도 2는 비교예 1 및 실시예 1 내지 2의 XRD 분석을 한 결과이고,
- 도 3은 비교예 2 및 실시예 3 내지 4의 XRD 분석을 한 결과이며,
- 도 4는 비교예 3 및 실시예 5 내지 7의 XRD 분석을 한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0049] 이하 본 발명의 구체적인 설명을 위하여 실시예 및 비교예를 들어 설명하는바 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0050] 표 1은 고로슬래그에 포함된 전체 CaO의 함량이 CaCO₃로 변환되었을 때, 즉 이상적인 CaCO₃의 함량을 수식적으로 예측한 자료이다. 이러한 이상적인 함량은 각 실험에서 얻어진 시료에 대한 탄소분석 시, 탄산화 효율 및 탄산염광물의 함량을 측정하는 기준이 된다.
- [0051] 초기물질인 고로슬래그의 조성 중 CaO의 함량은 약 44 wt%이다. 이들 CaO 전량 모두 CO₂와 반응한다는 가정을 설정 시, CaCO₃에서 CaO 와 CO₂의 질량비는 CaO:CO₂=56:44이므로, CaO 함량 (44 wt%) 대비 CO₂의 함량은 34.6 wt%이며, CO₂ 함량을 고로슬래그의 조성에 더하여 백분율하면 CaO 32.73 wt% 및 CO₂ 25.72 wt%로, 탄산화 반응 후 물질 내의 CaCO₃의 함량은 58.45 wt% (이하 "이상적 CaCO₃의 조성"으로 기재)가 된다 (표 1). 따라서 이를 토대로 아래의 식과 같이 CaCO₃의 함량을 계산한 뒤, "이상적 CaCO₃의 함량"으로 나누어 100을 곱하면, 이 값이 고로슬래그 내의 CaO 함량 중 탄산화에 참여한 함량비 즉 CaO의 탄산화율이 계산된다.
- [0052]
$$\text{CaCO}_3 \text{ (wt\%)} = \text{C(wt\%)} \times 3.6641 \times 2.2743$$
- [0053]
$$\text{CaO의 탄산화율 (\%)} = \text{CaCO}_3(\text{wt\%}) / 58.45(\text{wt\%}) \times 100(\%)$$
- [0054] 여기서 3.6641은 C (탄소분석으로부터 얻어진 C의 함량, wt%)로부터 CO₂로의 변환계수이며, 2.2743은 CO₂로부터 CaCO₃로의 변환계수이다.

[0055] [표 1]

Oxides	함량비 (wt.%)	Normal. (wt.%)	Ideal Content	
			함량비 (wt.%)	Normal. (wt.%)
SiO ₂	30.70	30.67	30.67	22.79
TiO ₂	0.64	0.64	0.64	0.48
Al ₂ O ₃	13.90	13.89	13.89	10.32
Fe ₂ O ₃	0.44	0.44	0.44	0.33
FeO	0.17	0.17	0.17	0.13
MnO	0.19	0.19	0.19	0.14
MgO	3.90	3.90	3.90	2.89
Na ₂ O	0.47	0.47	0.47	0.35
K ₂ O	0.49	0.49	0.49	0.36
P ₂ O ₅	0.01	0.01	0.01	0.01
SO ₃	5.07	5.06	5.06	3.76
CaO	44.10	44.06	44.06	32.73
CO ₂	-	-	34.62	25.72
Total	100.08	100.00	134.61	100.00
CaCO ₃				58.45

[0056]

[0057] [실시예 1~2]

[0058] 고로슬래그를 분쇄하여 150~200 메쉬의 크기로 선별한 다음 고로슬래그와 물을 혼합하되 물 200g당 고로슬래그가 20g되도록 조절하여 혼합한 후에 NaOH를 각각 1.013g(실시예 1) 및 2.026g(실시예 2)을 첨가하였다. 이러한 첨가된 NaOH의 함량은 고로슬래그 20g 내에 함유된 SO₃의 함량을 고려하여 황산나트륨(Na₂SO₄)이 생성되도록 1몰 SO₃ : 2~4몰 NaOH의 중량비로부터 계산된 양이다. 상기 혼합물을 포함하는 밀폐 반응용기의 CO₂ 분압이 10bar가 되도록 CO₂ 가스를 주입한 뒤 1500rpm으로 교반하면서, 150℃에서 6시간 동안 반응시켰다. 상기 수열반응을 한 뒤 얻어진 생성물을 여과하여 수차례에 걸친 세척과정을 거쳐 잔존 염류를 제거한 후 90℃에서 건조하여 생성물을 얻었다.

[0059] [실시예 3 ~ 4]

[0060] 고로슬래그를 분쇄하여 150~200 메쉬의 크기로 선별한 다음 고로슬래그와 물을 혼합하되 물 200g당 고로슬래그가 20g되도록 조절하여 혼합한 후에 NaOH를 각각 1.013g(실시예 3) 및 2.026g(실시예 4)을 첨가하였다. 이러한 첨가된 NaOH의 함량은 고로슬래그 20g 내에 함유된 SO₃의 함량을 고려하여 황산나트륨(Na₂SO₄)이 생성되도록 1몰 SO₃ : 2~4몰 NaOH의 중량비로부터 계산된 양이다. 상기 혼합물을 포함하는 밀폐 반응용기의 CO₂ 분압이 10bar가 되도록 CO₂ 가스를 주입한 뒤 1500rpm으로 교반하면서, 200℃에서 6시간 동안 반응시켰다. 상기 수열반응을 한 뒤 얻어진 생성물을 여과하여 수차례에 걸친 세척과정을 거쳐 잔존 염류를 제거한 후 90℃에서 건조하여 생성물을 얻었다.

[0061] [실시예 5 ~ 7]

[0062] 고로슬래그를 분쇄하여 150~200 메쉬의 크기로 선별한 다음 고로슬래그와 물을 혼합하되 물 200g당 고로슬래그가 20g되도록 조절하여 혼합한 후에 NaOH를 각각 NaOH를 0.64g(실시예 5), 1.013g(실시예 6) 및 2.026g(실시예

7)을 첨가하였다. 이러한 첨가된 NaOH의 함량은 고로슬래그 20g 내에 함유된 SO₃의 함량을 고려하여 황산나트륨 (Na₂SO₄)이 생성되도록 1몰 SO₃ : 2~4몰 NaOH의 중량비로부터 계산된 양이다. 상기 혼합물을 포함하는 밀폐 반응 용기의 CO₂ 분압이 10bar가 되도록 CO₂ 가스를 주입한 뒤 1500rpm으로 교반하면서, 290℃에서 6시간 동안 반응시켰다. 상기 수열반응을 한 뒤 얻어진 생성물을 여과하여 수차례에 걸친 세척과정을 거쳐 잔존 염류를 제거한 후 90℃에서 건조하여 생성물을 얻었다.

[0063] [비교예 1]

[0064] 비교예 1은 NaOH를 첨가하지 않으며, 밀폐 반응용기의 CO₂ 분압이 5bar가 되도록 CO₂ 가스를 주입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 공정으로 실시하였다.

[0065] [비교예 2]

[0066] 비교예 2는 반응온도를 200℃로 증가한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 공정으로 실시하였다.

[0067] [비교예 3]

[0068] 비교예 3은 반응온도를 290℃로 증가한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 공정으로 실시하였다.

[0069] 도 2는 비교예 1과 실시예 1 내지 2의 XRD 회절패턴을 나타낸 결과이다.

[0070] 상기 수열반응을 한 뒤 얻어진 생성물에 대한 도 2의 XRD 분석 결과, 비교예 1의 경우, 비정질 상이 상당한 양을 차지하고 있으나 CO₂ 분압의 증가와 첨가된 NaOH 양에 비례하여 CaSO₄의 함량이 감소하는 대신 CaCO₃의 함량이 증가됨을 보여주고 있다. 또한 상기 XRD 자료를 토대로 회절패턴을 보이는 구성광물 (결정질 광물)에 대하여 SIROQUANT 프로그램을 이용하여 구성광물의 함량을 측정된 결과를 하기 표 1에 제시하였다.

[0071] 실시예 1내지 실시예 2에서 얻어진 CaCO₃의 함량은 각각 43.95 wt%와 52.26 wt% 그리고 CaO의 탄산화율은 각각 75.20%와 89.42%로 비교예 1 대비 1.6배 및 1.9배로 획기적으로 증가됨을 지시하고 있다. 이러한 결과값을 하기 표 2에 나타내었다. 결과적으로 광물 탄산화 공정 시 NaOH의 첨가량 증가, 특히 고로슬래그 20g 당 2g이상의 NaOH를 첨가 시, CaO의 탄산화율이 매우 효과적임을 지시하고 있다.

[0072] [표 2]

	고액비 (물100g당 고로슬래그 g)	NaOH g	반응 온도 (℃)	반응 시간 (h)	CO ₂ 분압 (bar)	XRD 정량분석 (wt.%)				탄소분석 결과	
						경석고 (anhydrite)	방해석 (calcite)	Mg- 방해석	아라고나이트 (aragonite)	탄산염 광물 (wt%)	CaO의 탄산화율 (%)
비교예 1	10	0	150	6	5	10.4	29.3	0	60.3	27.05	46.29
실시예 1	10	1.013	150	6	10	3.6	29.3	0	67.1	43.95	75.20
실시예 2	10	2.026	150	6	10	0	23.6	53.3	23.1	52.26	89.42

[0073] 도 3은 비교예 2와 실시예 3 내지 4의 XRD 회절패턴을 나타낸 결과이다.

[0075] 상기 수열반응을 한 뒤 얻어진 생성물에 대한 XRD 분석 결과 비교예 2의 경우, 비교예 1과 동일하게 비정질 상이 상당한 양을 차지하고 있으나 CO₂ 분압의 증가와 NaOH 양의 첨가와 비례하여 CaSO₄의 함량이 감소하는 대신 CaCO₃의 함량이 증가됨을 보여주고 있다. 또한 SIROQUANT 프로그램을 이용한 결정질 상들의 함량 및 탄산화 과정에 참여한 CaO의 함량비 즉 CaO의 탄산화율을 계산하여 하기 표 3에 나타내었다.

[0076] 실시예 3 내지 실시예 4에서 얻어진 CaCO₃의 함량은 각각 45.33 wt%와 53.02 wt% 그리고 CaO의 탄산화율은 각각 77.56%와 90.72%로 비교예 2 대비 1.5배 및 1.8배로 획기적으로 증가됨을 지시하고 있다. 이러한 결과값을 하기 표 3에 나타내었다. 결과적으로 광물 탄산화 공정 시 NaOH의 첨가량 증가, 특히 고로슬래그 20g 당 2g이상의 NaOH를 첨가 시, CaO의 탄산화율이 매우 효과적임을 지시하고 있다.

[0077] [표 3]

	고액비 (물100g당 고로슬래그)	NaOH g	반응 온도 (℃)	반응 시간 (h)	CO ₂ 분압 (bar)	XRD 정량분석 (wt.%)				탄소분석 결과	
						경석고 (anhydrite)	방해석 (calcite)	Mg- 방해석	아라고나이트 (aragonite)	탄산염 광물 (wt%)	CaO의 탄산화율 (%)
비교예 2	10	0	200	6	5	12.0	24.5	0	63.5	29.81	51.01
실시예 3	10	1.013	200	6	5	7.4	25.8	0	66.8	45.33	77.56
실시예 4	10	2.026	200	6	10	0	26.8	57.9	15.4	53.02	90.72

[0078]

[0079]

도 4는 비교예 3과 실시예 5 내지 7의 XRD 회절패턴을 나타낸 결과이다.

[0080]

상기 수열반응을 한 뒤 얻어진 생성물에 대한 XRD 분석 결과 비교예 3의 경우, 비교예 1과 동일하게 비정질 상이 상당한 양을 차지하고 있으나 CO₂ 분압의 증가와 NaOH 양의 첨가와 비례하여 CaSO₄의 함량이 감소하는 대신 CaCO₃의 함량이 증가됨을 보여주고 있다. 또한 SIROQUANT 프로그램을 이용한 결정질 상들의 함량 및 탄산화에 참여한 CaO의 함량비 즉 탄산화율을 계산하여 하기 표 4에 나타내었다.

[0081]

실시예 5내지 실시예 7에서 얻어진 CaCO₃의 함량은 각각 45.76 wt%, 48.17 wt% 및 52.16 wt% 그리고 CaO의 탄산화율은 각각 78.29%, 82.41% 및 89.24%로 비교예 3 대비 1.5배, 1.6배 및 1.7배로 획기적으로 증가됨을 지시하고 있다. 이러한 결과 값을 하기 표 4에 나타내었다. 결과적으로 광물 탄산화 공정 시 NaOH의 첨가량 증가, 특히 고로슬래그 20g 당 2g이상의 NaOH를 첨가 시, CaO의 탄산화율이 매우 효과적임을 지시하고 있다.

[0082]

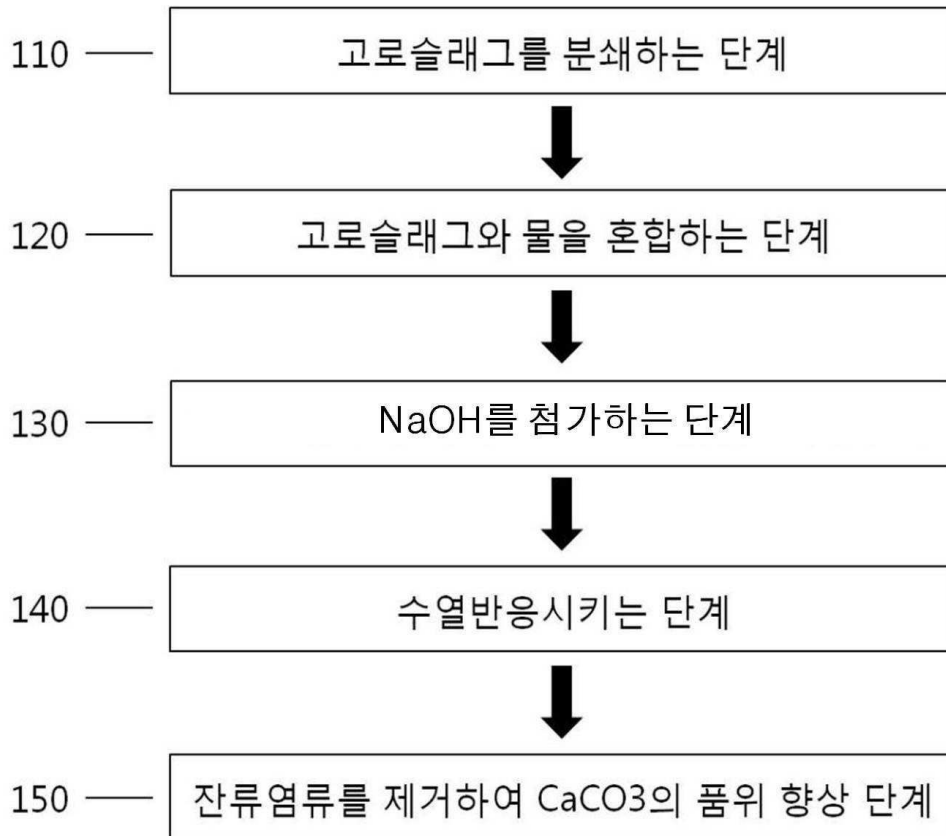
[표 4]

	고액비 (물100g당 고로슬래그 g)	NaOH g	반응 온도 (℃)	반응 시간 (h)	CO ₂ 분압 (bar)	XRD 정량분석 (wt.%)			탄소분석 결과	
						경석고 (anhydrite)	방해석 (calcite)	아라고나이트 (aragonite)	탄산염 광물 (wt%)	CaO의 탄산화율 (%)
비교예 3	10	0	290	6	5	14.5	26.3	59.3	30.15	51.59
실시예 5	10	0.64	290	6	10	9.3	34	56.7	45.76	78.29
실시예 6	10	1.013	290	6	10	7.5	41.8	50.6	48.17	82.41
실시예 7	10	2.026	290	6	10	0	100	0	52.16	89.24

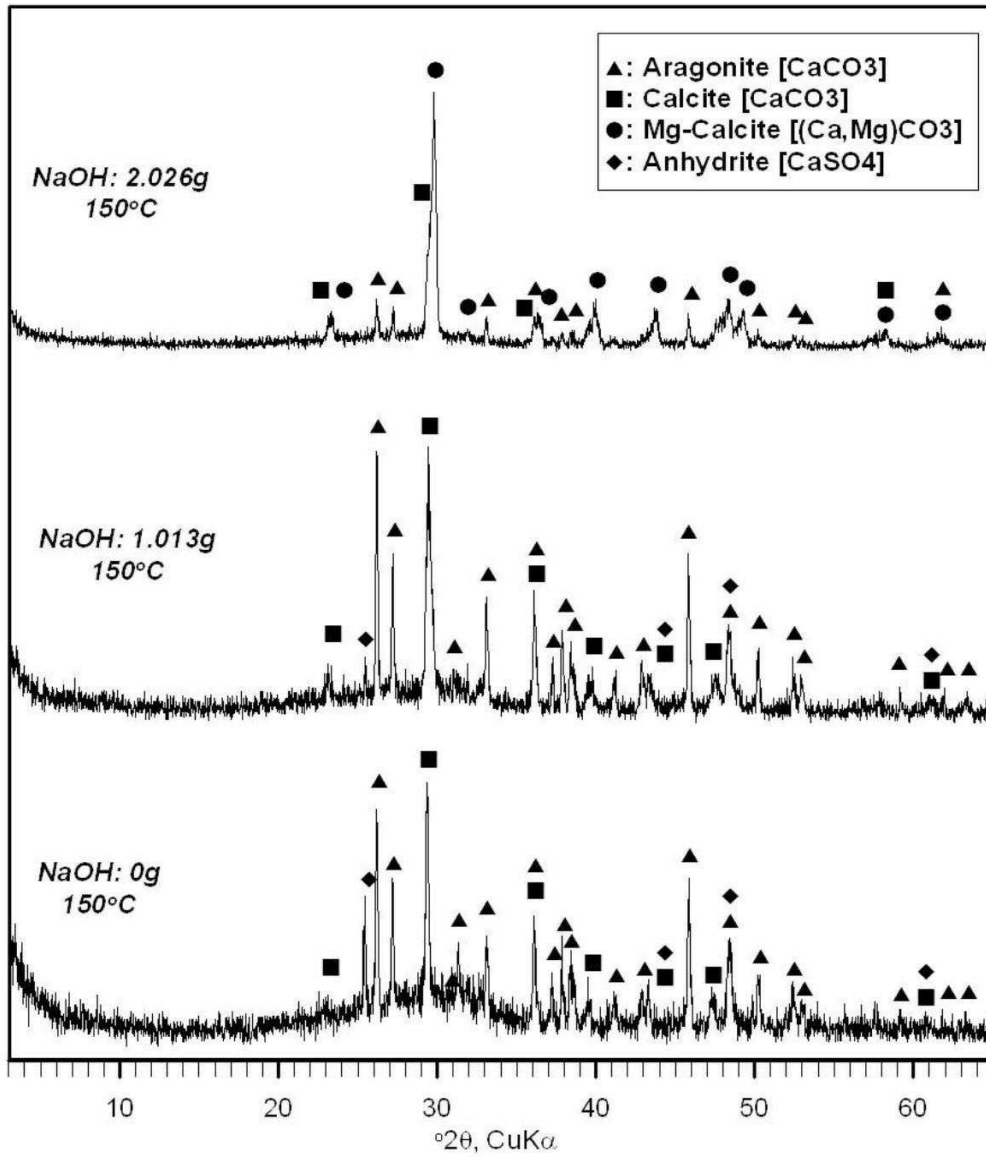
[0083]

도면

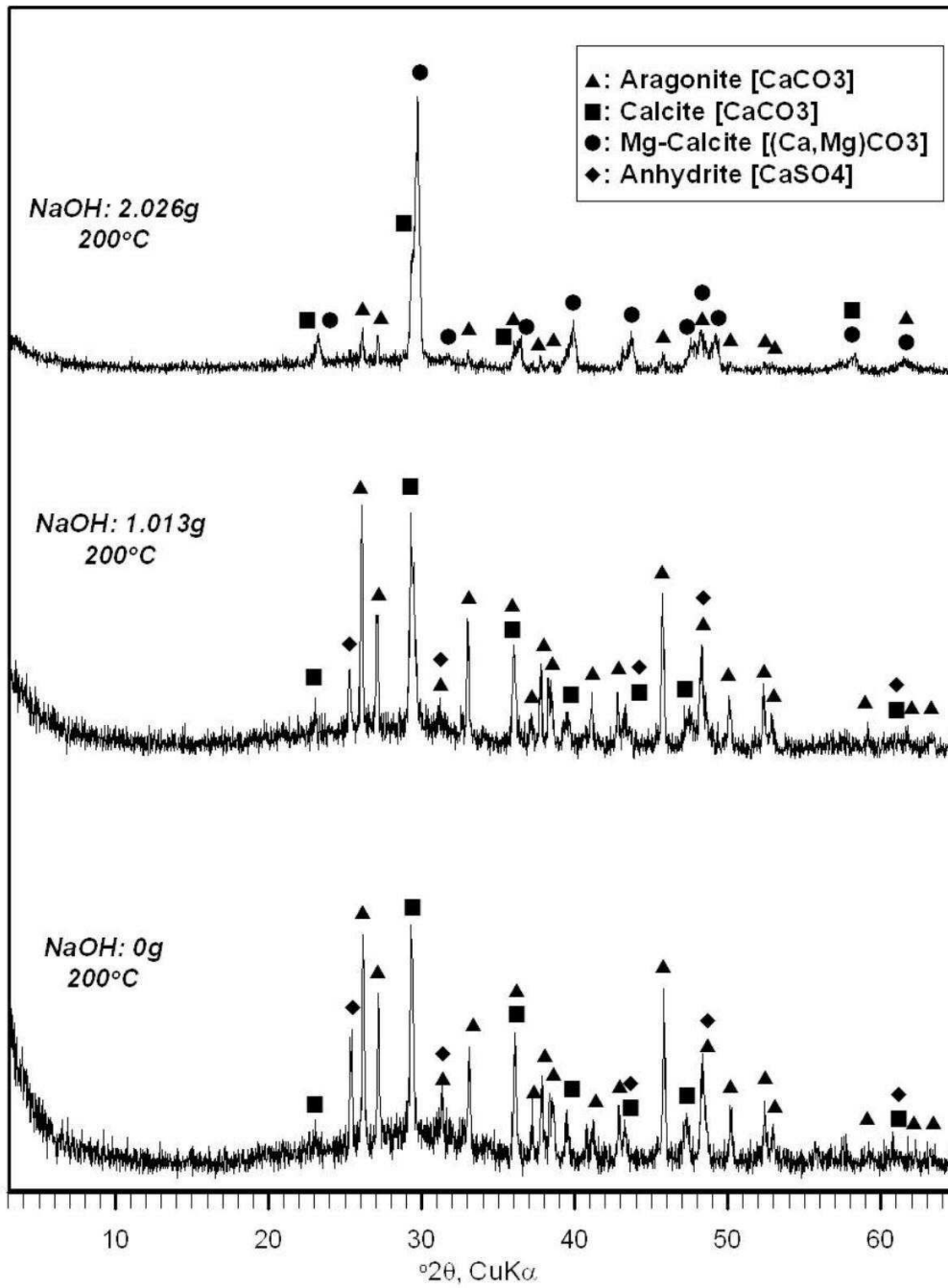
도면1



도면2



도면3



도면4

