



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년02월01일
(11) 등록번호 10-1590162
(24) 등록일자 2016년01월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
COIF 11/18 (2006.01) COIB 31/24 (2006.01)
COIF 1/00 (2006.01) COIF 5/24 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0186112
(22) 출원일자 2014년12월22일
심사청구일자 2014년12월22일
(56) 선행기술조사문헌
KR101304943 B1*
Chemical Engineering Journal 244, 2014,
282-287 (2014.02.04. 온라인 공개)*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국지질자원연구원
대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
(72) 발명자
방준환
대전 유성구 구죽로 16, 112동 1005호 (송강동,
한마을아파트)
채수천
서울 송파구 송파대로32길 15, 101동 1306호 (가
락동, 가락금호아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 12 항

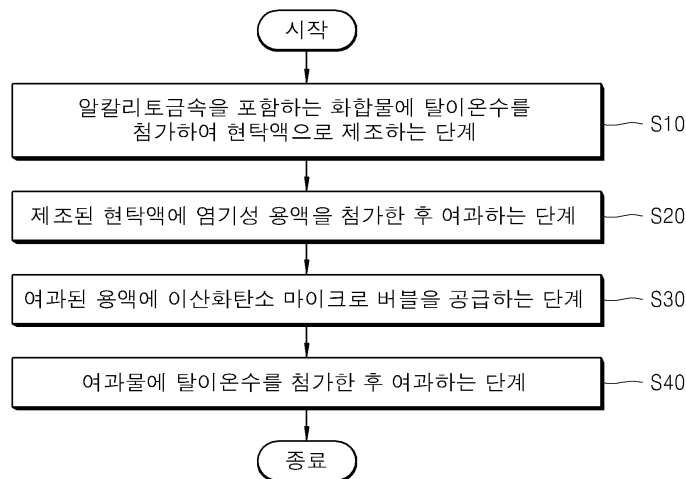
심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 **고순도의 탄산염 광물화방법**

(57) 요약

본 발명은 고순도의 탄산염 광물화방법에 관한 것으로 더욱 구체적으로, 알칼리토금속을 포함하는 화합물에 탈이온수를 첨가하여 현탁액으로 제조하는 단계; 상기 제조된 현탁액에 염기성 용액을 첨가한 후 여과하는 단계; 상기 여과된 용액에 이산화탄소 마이크로버블을 공급하는 단계; 및 상기 여과공정으로 얻어진 여과물에 탈이온수를 첨가한 후 여과하는 단계;를 포함하고, 상기 여과된 용액에 이산화탄소 마이크로버블을 공급하고 상기 여과물에 탈이온수를 첨가한 후 여과하는 단계를 반복적으로 수행하는 것을 특징으로 하는 고순도의 탄산염 광물화방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

송경선

대전 서구 둔산로 133, 1107호 (둔산동, 둔산현대아이텔)

전치완

대전 서구 도안북로 125, 108동 1005호 (도안동, 에미지아파트)

이승우

대전광역시 유성구 과학로 124

장영남

대전 유성구 대덕대로541번길 68, 102동 801호 (도룡동, 현대아파트)

조환주

대전 유성구 신성로61번길 68, 303호 (신성동, 조은빌라)

박상원

경기도 용인시 수지구 풍덕천로 75 상록7단지 705동 1906호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2010-018

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 주요사업-기관고유임무형

연구과제명 산업부산물을 이용한 CO2 저감 및 자원실용화 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2010.01.01 ~ 2014.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

알칼리토금속을 포함하는 화합물에 탈이온수를 첨가하여 현탁액으로 제조하는 단계;

상기 제조된 현탁액에 염기성 용액을 첨가한 후 여과하는 단계;

상기 여과된 용액에 이산화탄소 마이크로버블을 공급하는 단계; 및

상기 여과공정으로 얻어진 여과물에 탈이온수를 첨가한 후 여과하는 단계;를 포함하고,

상기 여과물과 탈이온수의 현탁액으로부터 여과된 용액에 이산화탄소 마이크로버블을 공급하고 상기 여과물과 탈이온수의 현탁액으로부터 여과된 여과물에 탈이온수를 첨가한 후 여과하는 단계를 반복적으로 수행하여 상기 알칼리토금속을 포함하는 화합물에 더 이상 알칼리토금속이 존재하지 않아 침전물이 발생하지 않으며, 상기 여과물과 탈이온수의 현탁액에서의 알칼리토금속에 대한 OH^- 농도의 비가 0.3 ~ 0.7로 조절되어 탄산염 광물화의 효율을 향상시킬 수 있고, 생성된 탄산염 광물의 백색도가 향상되는 것을 특징으로 하는 고순도의 탄산염 광물화방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 알칼리토금속을 포함하는 화합물은 배연탈황석고(CaSO_4), 이수석고($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 및 황산마그네슘(MgSO_4)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 고순도의 탄산염 광물화방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 현탁액은 알칼리토금속을 포함하는 화합물을 탈이온수 1L 당 50 ~ 54 g으로 첨가하여 제조하는 것을 특징으로 하는 고순도의 탄산염 광물화방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 염기성 용액은 수산화나트륨(NaOH), 수산화바륨($\text{Ba}(\text{OH})_2$), 수산화칼륨(KOH), 수산화암모늄(NH_4OH) 및 수산화리튬(LiOH)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 고순도의 탄산염 광물화방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 염기성 용액의 농도는 5 ~ 7M인 것을 특징으로 하는 고순도의 탄산염 광물화방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 염기성 용액은 현탁액 1L 당 15 ~ 30 mL로 첨가되는 것을 특징으로 하는 고순도의 탄산염 광물화방법.

청구항 7

알칼리토금속을 포함하는 화합물에 탈이온수를 첨가하여 현탁액으로 제조하는 단계;
 상기 제조된 현탁액에 염기성 용액을 첨가한 후 여과하는 단계;
 상기 여과된 용액에 이산화탄소 마이크로버블을 공급하는 단계; 및
 상기 여과공정으로 얻어진 여과물에 탈이온수를 첨가한 후 여과하는 단계;를 포함하고,
 상기 여과물과 탈이온수의 현탁액으로부터 여과된 용액에 이산화탄소 마이크로버블을 공급하고 상기 여과물과 탈이온수의 현탁액으로부터 여과된 여과물에 탈이온수를 첨가한 후 여과하는 단계는 1 ~ 10 회로 반복적으로 수행하여 상기 알칼리토금속을 포함하는 화합물에 더 이상 알칼리토금속이 존재하지 않아 침전물이 발생하지 않으며, 상기 여과물과 탈이온수의 현탁액에서의 알칼리토금속에 대한 OH⁻ 농도의 비가 0.3 ~ 0.7로 조절되어 탄산염 광물화의 효율을 향상시킬 수 있고, 생성된 탄산염 광물의 백색도가 향상되는 것을 특징으로 하는 고순도의 탄산염 광물화방법.

청구항 8

제7항에 있어서,
 상기 알칼리토금속을 포함하는 화합물은 배연탈황석고(CaSO₄), 이수석고(CaSO₄ · 2H₂O) 및 황산마그네슘(MgSO₄)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 고순도의 탄산염 광물화방법.

청구항 9

제7항에 있어서,
 상기 현탁액은 알칼리토금속을 포함하는 화합물을 탈이온수 1L 당 50 ~ 54 g으로 첨가하여 제조되는 것을 특징으로 하는 고순도의 탄산염 광물화방법.

청구항 10

제7항에 있어서,
 상기 염기성 용액은 수산화나트륨(NaOH), 수산화바륨(Ba(OH)₂), 수산화칼륨(KOH), 수산화암모늄(NH₄OH) 및 수산화리튬(LiOH)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 고순도의 탄산염 광물화방법.

청구항 11

제7항에 있어서,
 상기 염기성 용액의 농도는 5 ~ 7M인 것을 특징으로 하는 고순도의 탄산염 광물화방법.

청구항 12

제7항에 있어서,
 상기 염기성 용액은 현탁액 1L 당 15 ~ 30 mL로 첨가되는 것을 특징으로 하는 고순도의 탄산염 광물화방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 백색도가 향상된 고순도의 탄산염 광물을 제조하는 탄산염 광물화방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 이산화탄소(CO₂)가 우리의 생존에 대한 중요한 위협이라는 사실을 인식함에 따라 CO₂ 발생량을 억제시키거나 별도로 분리해서 저장(carbon capture and storage, CCS)하여야 하는 격리의 대상으로 취급되어 왔다. 이에 따라 CO₂를 적게 배출하는 제품 공정, 생산공정과 연소 시스템 등의 CO₂ 발생을 줄이기 위한 연소 시스템, 기술 개발, 발생된 CO₂를 포집 및 저장시키기 위한 기술 개발이 활발하게 집중적으로 진행되어왔다. 이와 관련하여 현재 가장 유망한 기술로 평가되는 CO₂를 지중에 저장시키는 방법이 있고, 대규모의 처리가 가능하여 현재로서는 매력적인 방법 중의 하나이다.

[0003] 최근에는 CO₂를 유용한 자원으로 보는 인식의 전환이 이루어짐에 따라 CO₂의 포집과 활용(carbon capture and utilization, CCU)에 대한 연구가 활발하게 진행되기 시작하였다. CCU는 CCS와 병행하여 이용함으로써 CO₂를 저감시킬 수 있는 방법이다. CO₂는 식품 및 재료 산업 등에 많이 이용되는 원료임에도 불구하고 배출된 CO₂를 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 Ca²⁺ 등의 양이온이 존재하는 수용액에 CO₂를 주입하여 탄산이온을 생성시키고 탄산염을 침전물로 회수하는 반응이다. 따라서 이 방법은 CaO 현탁액에 CO₂를 주입시켜 CaCO₃를 침전시키는 침강성 탄산칼슘(Precipitated calcium carbonate, PCC)의 제조 방법과 크게 다르지 않다. 그러나 PCC는 CaCO₃의 침전만을 목적으로 하기 때문에 값싼 원료인 CO₂의 이용 효율을 높이는 것이 목적이 아니다. 한편 PCC에서 사용하는 침전 반응조는 상온·상압의 조건에서 기체 상태의 CO₂를 이용하기 때문에, CO₂의 이용 효율 저하가 필연적으로 발생한다.

[0004] 이러한 CO₂를 자원으로 활용하는 CCU의 한 방법으로 이용하기 위해서는 침전 반응조에 주입된 CO₂의 대부분을 침전물로 고정시켜야 한다. 이때 CO₂ 이용 효율을 높이기 위하여 저온 및 고압의 조건을 이용하게 되면 배출된 CO₂를 저감시키는 목적을 달성할 수 없다. 또한, 상온·상압을 사용하는 PCC 공정에서 CO₂의 용해도는 낮아지기 때문에 CO₂가 CaCO₃로 전환되는 반응속도가 저하한다. 이러한 문제로 인하여 PCC가 CO₂를 저감하기 위한 용도로 활용되지 못하고 있다.

[0005] 또한 CO₂를 자원으로 활용하기 위해서는 CO₂가 경제적으로 이윤을 낼 수 있어야 한다. 탄소배출권 거래 시장은 세계 경제의 상황에 따라 매우 민감하게 반응하기 때문에, 이로부터의 안정적인 수익을 얻기는 어렵다. 게다가 최근 2000년대 말부터 시작된 세계 금융 위기로 인하여는 탄소배출권 시장의 기능이 마비되었다. 따라서 경제성 확보를 위하여 CO₂를 활용하여 경제적 가치가 높은 침전물을 생성시키는 공정의 개발방법이 수익성 확보의 관건이 될 것으로 판단된다. 그러나, 탄산염광물화는 매우 잘 알려지고 쉬운 화학반응을 이용함에도 불구하고, 이산화탄소 저장에 사용될 수 있을 만큼 실용화되지 못한 상황이다. 그 이유는 원료물질로부터 칼슘과 같은 반응에 필요한 금속 성분만을 분리하지 못하며, 탄산칼슘으로 침전되는 속도가 느리기 때문에 고순도의 탄산칼슘을 제조하지 못하는 문제가 있다.

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

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 따라서, 본 발명은 반복적인 여과 공정으로 백색도가 향상된 고순도의 탄산염 광물을 제조할 수 있는 고순도의 탄산염 광물화방법을 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 알칼리토금속을 포함하는 화합물에 탈이온수를 첨가하여 현탁액으로 제조하는 단계; 상기 제조된 현탁액에 염기성 용액을 첨가한 후 여과하는 단계; 상기 여과된 용액에 이산화탄소 마이크로버블을 공급하는 단계; 및 상기 여과공정으로 얻어진 여과물에 탈이온수를 첨가한 후 여과하는 단계를 반복적으로 수행하는 것을 특징으로 하는 고순도의 탄산염 광물화방법을 제공한다.
- [0010] 이때, 상기 알칼리토금속을 포함하는 화합물은 배연탈황석고(CaSO_4), 이수석고($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 및 황산마그네슘(MgSO_4)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종을 사용할 수 있다.
- [0011] 상기 현탁액은 알칼리토금속을 포함하는 화합물을 탈이온수 1L 당 50 ~ 54 g으로 첨가하여 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [0012] 상기 염기성 용액은 수산화나트륨(NaOH), 수산화바륨($\text{Ba}(\text{OH})_2$), 수산화칼륨(KOH), 수산화암모늄(NH_4OH) 및 수산화리튬(LiOH)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종을 사용할 수 있다.
- [0013] 상기 염기성 용액의 농도는 5 ~ 7M인 것을 특징으로 한다.
- [0014] 상기 염기성 용액은 현탁액 1L 당 15 ~ 30 mL로 첨가하는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 또한, 본 발명은 알칼리토금속을 포함하는 화합물에 탈이온수를 첨가하여 현탁액으로 제조하는 단계; 상기 제조된 현탁액에 염기성 용액을 첨가한 후 여과하는 단계; 상기 여과된 용액에 이산화탄소 마이크로버블을 공급하는 단계; 및 상기 여과공정에서 얻어진 여과물에 탈이온수를 첨가한 후 여과하는 단계;를 포함하고, 상기 여과된 용액에 이산화탄소 마이크로버블을 공급하고 상기 여과물에 탈이온수를 첨가한 후 여과하는 단계는 1 ~ 10 회로 반복되는 것을 특징으로 하는 고순도의 탄산염 광물화방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명에 따르면, 이산화탄소를 마이크로버블로 발생시켜 일반적인 기포를 갖는 이산화탄소를 이용한 탄산염의 광물화방법보다 반응속도를 두배 이상으로 증가시킬 수 있으며, 알칼리토금속을 포함하는 화합물로 화력발전소의 탈황과정에서 생성된 배연탈황석고와 같은 폐기물을 탄산염 광물화를 위한 칼슘의 공급원으로 사용하여 폐자원을 재활용할 수 있다.
- [0017] 또한, 원료물질을 한번에 투입하는 공정 대신 반복적인 여과 공정과 알칼리토금속을 포함하는 화합물에 목적하는 만큼의 수산화물을 투입하여 용출되는 알칼리토금속만을 대상으로 탄산염 광물을 침전시키므로 생성된 탄산염 광물에서 불순물을 배제시킬 수 있어 고순도의 탄산염 광물을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명에 따른 고순도의 탄산염 광물화방법을 나타낸 순서도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 고순도의 탄산염 광물화방법을 나타낸 개략도이다.

도 3은 본 발명에 따른 고순도의 탄산염 광물화방법에서 10 mL의 NaOH를 첨가한 경우의 칼슘 농도 변화 및 전환율을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 고순도의 탄산염 광물화방법에서 25 mL의 NaOH를 첨가한 경우의 칼슘 농도 변화 및 전환율을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 고순도의 탄산염 광물화방법에서 75 mL의 NaOH를 첨가한 경우의 칼슘 농도 변화 및 전환율을 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명에 따른 고순도의 탄산염 광물화방법에서 100 mL의 NaOH를 첨가한 경우의 칼슘 농도 변화 및 전환율을 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명에 따른 고순도의 탄산염 광물화방법에서 125 mL의 NaOH를 첨가한 경우의 칼슘 농도 변화 및 전환율을 나타낸 그래프이다.

도 8은 탈이온수에 배연탈황석고를 현탁시키고 교반한 후 여과 공정의 시행 횟수에 따른 액상시료에서의 칼슘 농도를 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명에 따른 고순도의 탄산염 광물화방법에서 NaOH 첨가량에 따라 이산화탄소 마이크로버블을 공급하기 전의 용액에서의 칼슘 농도를 도 3 내지 7에서 오른편의 축에 나타난 전환비로 나눈 값을 나타낸 그래프이다.

도 10은 본 발명에 따른 고순도의 탄산염 광물화방법으로 제조된 탄산칼슘 및 배연탈황석고를 나타낸 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0020] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부된 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.
- [0021] 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.
- [0022] 또한, 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기술 등이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그에 관한 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0023] 본 발명은 알칼리토금속을 포함하는 화합물에 탈이온수를 첨가하여 현탁액으로 제조하는 단계;
- [0024] 상기 제조된 현탁액에 염기성 용액을 첨가한 후 여과하는 단계;
- [0025] 상기 여과된 용액에 이산화탄소 마이크로버블을 공급하는 단계; 및
- [0026] 상기 여과과정으로 얻어진 여과물에 탈이온수를 첨가한 후 여과하는 단계;를 포함하고,
- [0027] 상기 여과된 용액에 이산화탄소 마이크로버블을 공급하고 상기 여과물에 탈이온수를 첨가한 후 여과하는 단계를 반복적으로 수행하는 것을 특징으로 하는 고순도의 탄산염 광물화방법을 제공한다.
- [0028] 본 발명에 따른 고순도의 탄산염 광물화방법은 이산화탄소를 마이크로버블로 발생시켜 일반적인 기포를 갖는 이산화탄소를 이용한 탄산염의 광물화방법보다 반응속도를 두배 이상으로 증가시킬 수 있으며, 알칼리토금속을 포함하는 화합물로 화력발전소의 탈황과정에서 생성된 배연탈황석고와 같은 폐기물을 탄산염 광물화를 위한 칼슘의 공급원으로 사용하여 폐자원을 재활용할 수 있다. 또한, 원료물질을 한번에 투입하는 공정 대신 반복적인 여과 공정과 알칼리토금속을 포함하는 화합물에 목적하는 만큼의 수산화물을 투입하여 용출되는 알칼리토금속만을 대상으로 탄산염 광물을 침전시키므로 생성된 탄산염 광물에서 불순물을 배제시킬 수 있어 고순도의 탄산염 광물을 제조할 수 있다.
- [0029] 도 1은 본 발명에 따른 고순도의 탄산염 광물화방법을 나타낸 순서도이다. 이하, 도 1을 참고하여 본 발명을 상세히 설명한다.

- [0030] 본 발명에 따른 고순도의 탄산염 광물화방법은 알칼리토금속을 포함하는 화합물에 탈이온수를 첨가하여 현탁액으로 제조하는 단계(S10)를 포함한다.
- [0031] 이때, 상기 알칼리토금속을 포함하는 화합물은 칼슘 또는 마그네슘과 같은 알칼리토금속을 포함하는 화합물로서, 배연탈황석고(CaSO_4), 이수석고($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 및 황산마그네슘(MgSO_4)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종을 사용할 수 있다.
- [0032] 또한, 상기 현탁액은 알칼리토금속을 포함하는 화합물을 탈이온수 1L 당 50 ~ 54 g으로 첨가하여 제조되는 것이 바람직하다. 상기 알칼리토금속을 포함하는 화합물이 탈이온수 1L 당 50 g 미만으로 포함되는 경우에는 염기성 용액에 의한 용출되는 알칼리토금속의 양이 적어 제조되는 탄산염 광물의 양이 적어지는 문제가 있고, 탈이온수 1L 당 54 g을 초과하여 포함되는 경우에도 용출되는 알칼리토금속의 양이 적어지는 문제가 있다. 이는 염기성 용액에 의한 용출공정에서 적정량의 알칼리토금속이 현탁액에 존재해야 함을 나타낸다.
- [0033]
- [0034] 다음으로, 본 발명에 따른 고순도의 탄산염 광물화방법은 상기 제조된 현탁액에 염기성 용액을 첨가한 후 여과하는 단계(S20)를 포함한다.
- [0035] 상기 염기성 용액은 알칼리토금속을 포함하는 화합물에서 알칼리토금속을 용출시키기 위해 사용되며, 수산화나트륨(NaOH), 수산화바륨($\text{Ba}(\text{OH})_2$), 수산화칼륨(KOH), 수산화암모늄(NH_4OH) 및 수산화리튬(LiOH)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종을 사용할 수 있다.
- [0036] 또한, 상기 염기성 용액의 농도는 5 ~ 7M인 것이 바람직하다. 상기 염기성 용액의 농도가 5M 미만인 경우에는 염기성 용액에 의해 현탁액의 부피가 크게 증가하는 문제가 있고, 7M을 초과하는 경우에는 강염기성으로 인해 공정 장치가 부식되는 문제가 있다.
- [0037] 상기 염기성 용액은 현탁액 1L 당 15 ~ 30 mL로 첨가하는 것이 바람직하다. 상기 염기성 용액이 15 mL 미만으로 포함되는 경우에는 탄산이온의 생성이 제한되어 생성되는 탄산염 광물의 양이 적어지는 문제가 있고, 30 mL를 초과하는 경우에는 공통이온효과로 인해 알칼리토금속 이온의 용출효율이 감소하는 문제가 있다.
- [0038] 상기 여과는 나일론, 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 및 레이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 필터로 수행될 수 있고, 여과 공정을 통해 알칼리토금속만을 분리할 수 있다.
- [0039] 본 발명에 따른 고순도의 탄산염 광물화방법은 상기 여과된 용액에 이산화탄소 마이크로버블을 공급하는 단계(S30)를 포함한다.
- [0040] 일반적으로 마이크로버블(microbubble, MB)은 직경이 약 50 미크론 이하의 크기를 가지는 수용액 상에 존재하는 기포를 의미하며, 상기 이산화탄소는 0.4 ~ 1.0 L/min으로 공급될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0041] 본 발명에 따른 고순도의 탄산염 광물화방법에서 상기 여과된 용액에 이산화탄소 마이크로버블을 공급함으로써 상기 알칼리토금속을 포함하는 화합물의 알칼리토금속과 이산화탄소가 반응하여 탄산염 광물이 제조되고, 마이크로버블의 이산화탄소를 이용함으로써, 일반적인 기포를 갖는 이산화탄소를 이용한 탄산염의 광물화방법보다 반응속도를 두배 이상으로 증가시킬 수 있다.
- [0042] 본 발명에 따른 고순도의 탄산염 광물화방법은 상기 여과물에 탈이온수를 첨가한 후 여과하는 단계(S40)를 포함한다.
- [0043] 전술한 여과 공정으로 얻어지는 여과물에는 알칼리토금속이 포함되어 있고 이를 탈이온수에 넣고 나일론, 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 및 레이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 필터로 여과될 수 있다.
- [0044] 전술한 여과 공정으로 얻어진 용액에는 이산화탄소 마이크로버블을 공급하고, 여과물에는 탈이온수를 첨가한 후 여과하는 단계를 반복적으로 수행하여 알칼리토금속을 포함하는 화합물에 더 이상 알칼리토금속이 존재하지 않아 침전물이 발생하지 않는다. 또한, 전술한 여과 공정이 반복적으로 수행됨으로써, 상기 현탁액에서의 알칼리

토금속에 대한 OH^- 농도의 비가 0.3 ~ 0.7로 조절되어 알칼리토금속을 포함하는 화합물과 염기성 용액을 한번에 투입하는 방법보다 탄산염 광물화의 효율을 향상시킬 수 있고, 생성된 탄산염 광물의 백색도를 향상시킬 수 있다.

- [0045] 또한, 본 발명은 알칼리토금속을 포함하는 화합물에 탈이온수를 첨가하여 현탁액으로 제조하는 단계;
- [0046] 상기 제조된 현탁액에 염기성 용액을 첨가한 후 여과하는 단계;
- [0047] 상기 여과된 용액에 이산화탄소 마이크로버블을 공급하는 단계; 및
- [0048] 상기 여과과정으로 얻어진 여과물에 탈이온수를 첨가한 후 여과하는 단계;를 포함하고,
- [0049] 상기 여과된 용액에 이산화탄소 마이크로버블을 공급하고 상기 여과물에 탈이온수를 첨가한 후 여과하는 단계는 1 ~ 10 회로 반복되는 것을 특징으로 하는 고순도의 탄산염 광물화방법을 제공한다.
- [0050] 본 발명에 따른 고순도의 탄산염 광물화방법에서 상기 여과된 용액에 이산화탄소 마이크로버블을 공급하고 상기 여과물에 탈이온수를 첨가한 후 여과하는 단계를 1 ~ 10회로 반복함으로써, 알칼리토금속이 용출된 양과 용출된 알칼리토금속이 이산화탄소와 반응하여 생성되는 탄산염 광물의 반응 효율을 극대화할 수 있고, 알칼리토금속을 포함하는 화합물에서 더 이상 알칼리토금속이 용출되지 않아 탄산염 광물이 생성되지 않으며, 여과된 용액에서 고순도의 탄산염 광물을 형성시킬 수 있다.

- [0051] 실시예 1: 고순도 탄산칼슘의 제조 1
- [0052] 배연탈황석고 52g을 칭량하고 탈이온수 1L를 첨가하여 배연탈황석고의 현탁액을 제조하였다. 상기 52g의 무게는 불순물이 함유되지 않은 이수석고($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)의 경우 탈이온수에 대하여 약 0.3M의 농도에 해당한다.
- [0053] NaOH(순제이화학제품)을 탈이온수에 넣어 6M의 농축 용액(stock solution)을 제조하여 상기 배연탈황석고의 현탁액에 25 mL를 첨가하였다. 농축 용액을 제조함으로써 배연탈황석고의 현탁액의 pH를 조절함에 있어 NaOH 용액을 첨가함에 의한 현탁액 부피 변화를 최소화시켰다.
- [0054] NaOH가 첨가된 배연탈황석고의 현탁액을 5분간 활발히 교반한 후 0.2 마이크론의 공극을 갖는 나일론 필터(Whatman)로 여과시켰다. 여과된 용액에는 99% 농도의 이산화탄소를 마이크로버블 발생기로 0.8 L/min의 유량으로 주입하여 탄산염광물화 반응시켰다. 여과물을 1L의 탈이온수에 넣고 5분간 활발히 교반한 후 다시 나일론 필터로 여과시켰으며 여과된 용액에는 이산화탄소 마이크로버블을 공급하고, 여과물에 1L의 탈이온수를 넣고 5분간 활발히 교반시켰다. 탈이온수가 첨가된 여과물을 나일론 필터로 여과시킨 후 여과된 용액에는 이산화탄소 마이크로버블을 공급하고 여과물에 1L의 탈이온수를 넣고 5분간 활발히 교반시켰다. 전술한 여과 공정을 여과물이 발생하지 않을 때까지 수행하였으며, 구체적으로 1 ~ 10회 수행하였다. 이산화탄소 마이크로버블을 공급함으로써 배연탈황석고의 칼슘 이온과 이산화탄소가 반응하여 고순도의 CaCO_3 를 제조하였다.

- [0055] 실시예 2: 고순도 탄산칼슘의 제조 2
- [0056] 6M의 NaOH를 75 mL로 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 고순도 탄산칼슘을 제조하였다.

- [0057] 실시예 3: 고순도 탄산칼슘의 제조 3
- [0058] 6M의 NaOH를 100 mL로 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 고순도 탄산칼슘을 제조하였다.

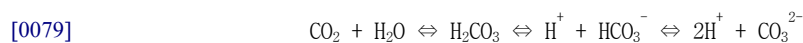
- [0059] 실시예 4: 고순도 탄산칼슘의 제조 4
- [0060] 6M의 NaOH를 125 mL로 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 고순도 탄산칼슘을 제조하였다.

- [0061] 도 2는 본 발명에 따른 고순도의 탄산염 광물화방법을 나타낸 개략도이다. 탄산염 광물화를 거쳐서 생성된 침전물은 XRD로 정량분석할 수 있으며, 여과물이 포함된 현탁액은 ICP-OES로 칼슘이온의 농도를 측정할 수 있다. 칼슘이온 농도 측정과 침전된 결정상의 정량분석을 위한 시료들의 채취지점을 도 2에서 파란색 및 붉은 색으로 표시하였다.
- [0062] 실험예 1: 칼슘농도의 변화 분석
- [0063] 본 발명에 따른 고순도의 탄산염 광물화방법에서 여과 공정 전후의 용액에서의 칼슘농도 변화를 분석하고, 그 결과를 도 3 내지 도 7에 나타내었다.
- [0064] 도 3은 본 발명에 따른 고순도의 탄산염 광물화방법에서 10 mL의 NaOH를 첨가한 경우의 칼슘 농도 변화 및 전환율을 나타낸 그래프이다. 첫번째 여과공정 후 액상 시료에 함유되어 있는 칼슘이온의 온도를 측정하였으며, 도 3의 가로축은 여과공정 후 현탁액을 제조하는 횟수이고, 왼쪽의 세로축은 이산화탄소 마이크로버블 공급 전(Before PPT, BPPT)의 액상 시료의 칼슘 이온 농도와 이산화탄소 마이크로버블 공급 후(After PPT, APPT) 액상 시료의 칼슘 이온 농도를 나타내며, 오른쪽의 세로축은 침전 후 시료의 칼슘 농도에서 침전 전 시료의 칼슘 농도를 뺀 값을 침전 전 시료의 칼슘 농도로 나눈 값의 백분율($\frac{[Ca^{2+}]_{before} - [Ca^{2+}]_{after}}{[Ca^{2+}]_{before}} \times 100$)이다.
- [0065] 도 3에 나타난 바와 같이, BPPT에서 칼슘 이온의 농도는 개별적인 루프의 순환 고리 내에서 900 mg/L 수준에서 650 mg/L 수준으로 감소하고 있는데, 순환되는 주기에 따라 칼슘이온의 농도는 비슷한 수준을 나타낸다.
- [0066] 도 4는 본 발명에 따른 고순도의 탄산염 광물화방법에서 25 mL의 NaOH를 첨가한 경우의 칼슘 농도 변화 및 전환율을 나타낸 그래프이다.
- [0067] 도 4에 나타난 바와 같이, BPPT에서 칼슘 이온의 농도는 600 mg/L 수준을 나타낸 이후 1150 mg/L의 수준으로 증가하고 있으며, 3 주기(여과공정 후 현탁액 제조 9회)까지 동일한 농도변화 패턴을 나타낸다. 4번째의 주기(10회, 11회 및 12회)에서는 300, 650, 150 mg/L 가량의 농도로 변화한다.
- [0068] 도 5는 본 발명에 따른 고순도의 탄산염 광물화방법에서 75 mL의 NaOH를 첨가한 경우의 칼슘 농도 변화 및 전환율을 나타낸 그래프이다.
- [0069] 도 5에 나타난 바와 같이, 1주기(1회, 2회 및 3회)에서는 600 mg/L에서 750 mg/L로 변화하나, 2주기(4회, 5회 및 6회)부터 100 mg/L 미만에서 750 mg/L의 수준으로 증가하며 이러한 패턴은 4주기까지 반복된다.
- [0070] 도 6은 본 발명에 따른 고순도의 탄산염 광물화방법에서 100 mL의 NaOH를 첨가한 경우의 칼슘 농도 변화 및 전환율을 나타낸 그래프이다.
- [0071] 도 6에 나타난 바와 같이, 1주기(1회, 2회 및 3회)에서 칼슘 농도는 600 mg/L에서 1150 mg/L까지로 변화한다. 이후 2주기부터 4주기까지는 동일한 패턴에 놓여 있는데, 100 mg/L미만에서 650 mg/L로 증가한다.
- [0072] 도 7은 본 발명에 따른 고순도의 탄산염 광물화방법에서 125 mL의 NaOH를 첨가한 경우의 칼슘 농도 변화 및 전환율을 나타낸 그래프이다.
- [0073] 도 7에 나타난 바와 같이, 1주기의 첫 번째 BPPT 중 칼슘 농도가 300 mg/L 가량인 것을 제외하고, 2주기 이후 동일한 패턴을 보인다. BPPT 중 칼슘의 농도가 100 mg/L 미만에서 600, 700 mg/L로 증가하고 있다.
- [0074] 도 3에서 도 7을 살펴보면, BPPT에 포함된 칼슘의 농도는 배연탈황석고로부터 NaOH의 첨가로 인하여 용출되는 양을 의미한다. NaOH 첨가에 의한 영향이 배제된 칼슘이온의 용출량 변화는 도 8에서 볼 수 있는데, 도 8은 탈이온수에 배연탈황석고 52 g을 현탁시키고 활발한 교반을 시행한 후 여과한 액상시료에서의 칼슘 농도를 측정된 결과이다. 칼슘 용출액을 생산한 횟수(BPPT와 유사)는 22회까지 반복된 후 칼슘의 용출이 마무리되었는데, 19회까지 약 600 mg/L의 일정한 농도변화를 보이고 있다. 이로부터 NaOH를 사용함으로써 배연탈황석고로부터 용출되는 칼슘이온의 양이 변화하는 것을 알 수 있다.
- [0075] 여기서 필요한 것은 NaOH의 첨가량의 변화가 용출되는 양을 어떻게 변화시키는지 살펴보는 것이다. NaOH 첨가량이 25, 100 mL일 때, BPPT 중 칼슘의 농도는 1100 mg/L를 넘어서게 되는 반면, 첨가량이 10, 75, 125 mL 일 경우에는 칼슘의 농도가 약 700 mg/L 가량을 나타낸다.

[0076] 탄산염 광물화에 의하여 이산화탄소를 침전물로 고정시키기 위해서는 이산화탄소와 반응할 수 있는 금속이온이 필요하며, 배연탈황석고의 칼슘은 이러한 금속이온을 대표할 수 있는 알칼리토금속이다. 금속이온과 반응하는 이산화탄소가 이온결합을 이루기 위해서는 전하를 갖는 이온의 형태로 전환되어야 하며, 이산화탄소는 수용액 상에서 pH가 약 10.3 이상인 경우 탄산염 광물화에 필요한 탄산이온(CO₃²⁻)이 지배적으로 존재하게 된다. 배연탈황석고를 이용하는 경우 NaOH의 첨가는 칼슘의 용출을 더 용이하게 할 뿐 아니라, 탄산 이온의 지배적 존재를 위하여 반드시 필요하게 된다. 용출된 칼슘이 탄산칼슘으로 고정되어 높은 전환율(즉, 이산화탄소 높은 고정효율)을 달성하기 위해서는 실험적으로 합당한 양론비에 의한 탄산이온이 뒷받침되어야 하며, [OH⁻]에 대한 [Ca²⁺]의 비율을 기준으로 반응효율의 변화를 분석해보면, 다소 과량의 OH⁻가 탄산염 광물화 효율을 최대에 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0077] 이산화탄소는 탈이온수에서 하기 화학식 1과 같이 2차레의 이온화 과정을 거쳐 탄산이온을 생성시킨다.

[0078] [화학식 1]



[0080] 이 과정에서 생성된 2몰의 H⁺를 OH⁻가 중화시킴에 따라 탄산이온이 지배적으로 존재하게 된다. 그러나 탄산이온의 소비가 이루어지지 않으면 역반응이 진행되어 중탄산이온(HCO₃⁻)이 증가할 수 있다. 따라서 NaOH의 첨가로 인하여 증가된 용출 칼슘이온의 양뿐 아니라, 이것들과 반응하여 침전을 형성하기 위한 탄산이온이 함께 고려되어야 한다.

[0081] BPPT에 CO₂ MB를 주입하면 탄산칼슘이 침전된다. 탄산칼슘은 반응기벽 및 기타 반응과 관련 실험기구에 대한 부착성이 매우 좋기 때문에 탄산염 광물화에 의하여 생성된 입자를 모두 수거한다는 것은 매우 어렵다. 따라서, 반응 전후에 대한 칼슘 이온의 농도 차이에 의하여 탄산칼슘의 생성량을 유추하는 것이 보다 합당한 방법일 것이다. 이에 의하면, APPT 중의 칼슘 이온 농도는 반응하지 못한 칼슘 이온의 양을 나타내며, 이 원인은 BPPT 중 탄산이온의 공급이 충분하지 않았기 때문이다. 도 3 내지 7의 붉은색 결과들은 APPT에서 측정된 칼슘 이온의 농도이다. NaOH 첨가량이 증가하면서 BPPT 중 칼슘의 농도는 감소하는 경향을 나타내고 있으며 125 mL의 NaOH가 첨가되었을 때, 모든 칼슘 이온이 반응에 참여한 것으로 나타났다. 즉 충분한 수산화 이온이 이산화탄소의 이온화 과정에서 생성된 수소이온을 중화시켜 BPPT에 존재했던 칼슘이온이 침전된 것을 알 수 있다. 도 3 내지 7의 모든 그래프의 오른쪽 축은 칼슘이온의 전환율을 나타내는데, 역시 NaOH 첨가량 증가와 함께 전환율이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 단순히 BPPT에 존재하던 칼슘들의 반응 참여율을 나타내는 것으로 탄산염 광물화 효율과는 별도로 취급되어야 한다. 탄산염 광물화에서는 칼슘 또는 이산화탄소가 탄산염광물로 전환되는 효율뿐 아니라 원료물질로부터 칼슘을 용출할 수 있는 효율도 함께 고려되어야 하므로, 많은 양의 칼슘 이온이 용출되어 많은 양이 탄산칼슘으로 침전되어야 한다.

[0082] 실험예 2: 탄산염 광물화 전환효율 분석

[0083] 본 발명에 따른 고순도의 탄산염 광물화방법에서 탄산염 광물화의 전환효율을 알아보고 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0084] 배연탈황석고로부터 용출된 칼슘의 양은 증가해야 하며 그 중 많은 양이 탄산칼슘으로의 반응에 참여해야 한다. 이 두 가지를 함께 고려하기 위하여 normalization을 실시할 필요가 있으며, BPPT에서의 칼슘 농도를 도 3 내지 7에서 오른쪽의 축에 나타난 전환비로 나누는 방식을 선택하였다. 이에 의하면 그 값이 클수록 탄산염 광물화를 위한 2가지 조건을 만족시킨다고 평가하는 것이 가능하다. 도 9는 이러한 방법에 따라 normalization을 적용한 결과를 나타내고 있다. 첫 번째 주기에서는 NaOH 첨가량이 25, 100 mL일 때 칼슘의 탄산칼슘으로의 전환율에 대한 BPPT로 용출된 칼슘 이온의 양이 가장 많은 것으로 나타난다. 이후의 주기에서 25 mL 첨가량은 4주기(10회, 11회 및 12회)에서 급격한 감소를 보이지만 동일한 수준의 탄산염 광물화 효율을 보이는 반면, 100 mL 첨가는 감소된 탄산염 광물화 효율을 지속하는 것으로 나타났다. 전체적인 관점에서 25 mL의 NaOH가 1 L 부피의 배연탈황석고 현탁액에 첨가되었을 때 가장 높은 칼슘이온 용출량과 동시에 가장 높은 탄산칼슘으로의 전환율을 보이기 때문에 가장 만족스러운 탄산염 광물화 효율을 보이는 것으로 판단된다. NaOH 첨가량의 변화가 칼슘의 용출량과 탄산칼슘으로의 전환율에 미치는 영향을 분석하면, NaOH가 10 mL 첨가된 경우 각 주기의 첫 번째 회수에서

탄산염 광물화 효율이 증가하고, 각 주기의 2, 3 번째에서 감소한다. 도 3과 함께 비교하면 칼슘 이온 용출량의 감소가 주요한 원인으로 추측되는데, 칼슘의 농도가 600 mg/L로 탈이온수로 배연탈황석고로부터 칼슘이온을 용출시키는 수준과 동일하다. 현탁액에 존재하는 OH⁻는 각 주기의 1회 용출과정에서 석고의 표면에 Ca(OH)₂를 생성시킬 정도의 영향력을 갖고 있으며, 이것이 벌크상에 해리된 후 배연탈황석고의 표면이 그대로 드러나게 된다 (이때 R=[OH⁻]/[Ca²⁺]=0.2이므로, 아주 소량의 탄산칼슘 침전이 가능하다). 100 mL 첨가량에서 1주기에서 보이는 특이성을 제외하면 탄산염 광물화 효율의 궤적과 동일하다. 75 mL 첨가량일 때 칼슘의 용출량은 1주기에서 높았으나 탄산염광물화 효율에서는 2-4주기에서와 동일한 수준으로 나타나는데 이는, 칼슘 용량이 증가하는 반면에 탄산칼슘으로의 전환율이 낮아진 것이 주요한 영향을 미쳤기 때문이다. NaOH가 각각 75, 100, 125 mL 첨가된 경우에 R은 각각 1.5, 2, 2.5이다.

[0085] 원료물질(즉, 석고와 NaOH)들이 한 번에 투입하는 방법과는 상이하게 본 발명에서는 배연탈황석고의 현탁액에 목적하는 만큼의 NaOH를 투입하여 칼슘 용출액만을 대상으로 탄산칼슘을 침전시켰다. NaOH를 75 mL 이상으로 첨가시킨 경우에 도 5 내지 도 7에 나타난 바와 같이 칼슘의 용출량이 감소한다. 이는 더 낮은 [OH⁻]/[Ca²⁺]에서 OH⁻의 공동이온효과로 인하여 Ca(OH)₂의 해리가 방해 받고 있다는 것을 추측할 수 있다. 그 결과 탄산칼슘으로의 전환된 칼슘의 양은 감소하였지만, 탄산염 광물화의 효율 향상과 흰색의 탄산칼슘을 회수(도 10 참고)의 목적 측면에서 NaOH가 25 mL 첨가된 [OH⁻]/[Ca²⁺]=0.5의 경우가 가장 바람직한 결과를 나타내는 것으로 판단된다.

[0086] 도 10은 본 발명에 따른 고순도의 탄산염 광물화방법으로 제조된 탄산칼슘 및 배연탈황석고를 나타낸 사진이다. 도 10에 나타난 바와 같이, 배연탈황석고는 노란색을 띄고 있으나, 본 발명에 따른 고순도의 탄산염 광물화방법을 이용하여 제조된 탄산칼슘은 흰색을 나타내는 것을 알 수 있다.

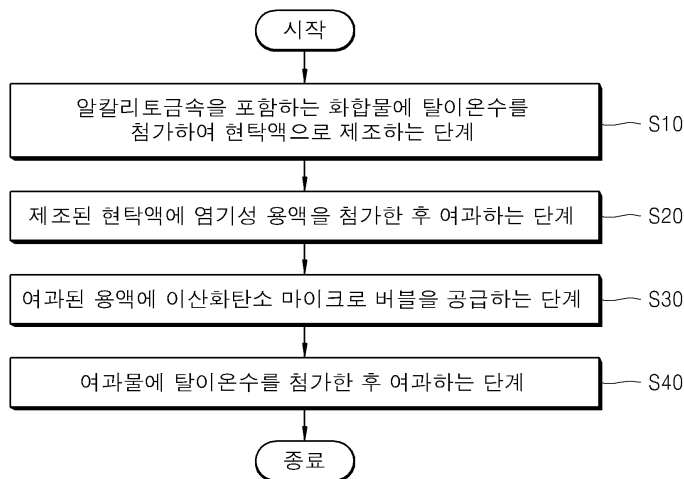
[0087] 지금까지 본 발명에 따른 고순도의 탄산염 광물화방법에 관한 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 실시 변형이 가능함은 자명하다.

[0088] 그러므로 본 발명의 범위에는 설명된 실시예에 국한되어 전해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

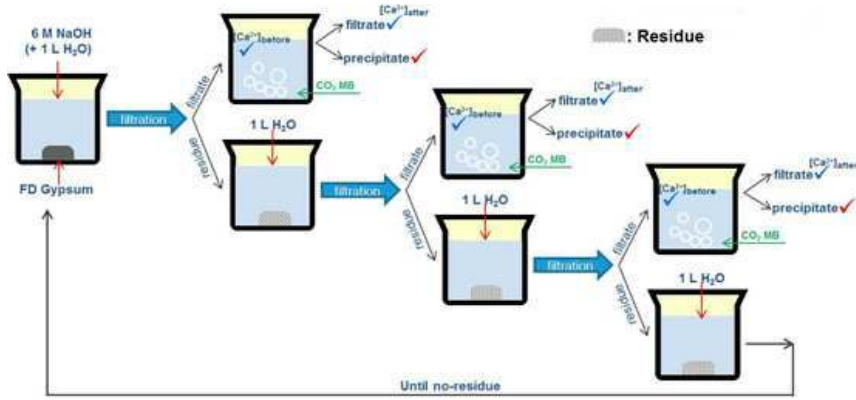
[0089] 즉, 전술된 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로 이해되어야 하며, 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술될 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 그 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

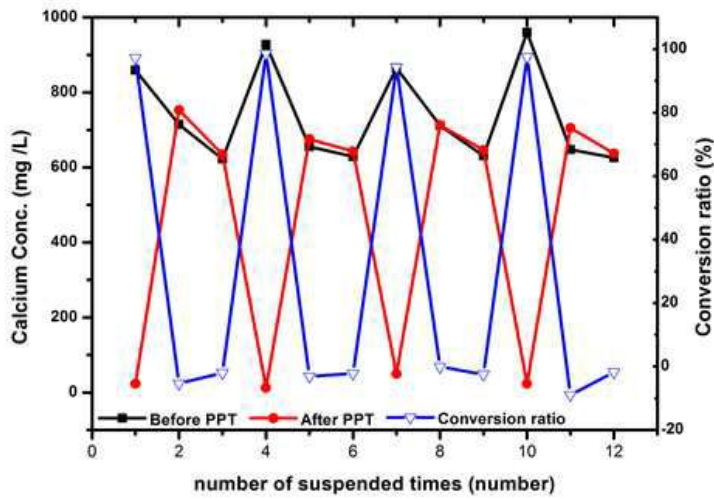
도면1



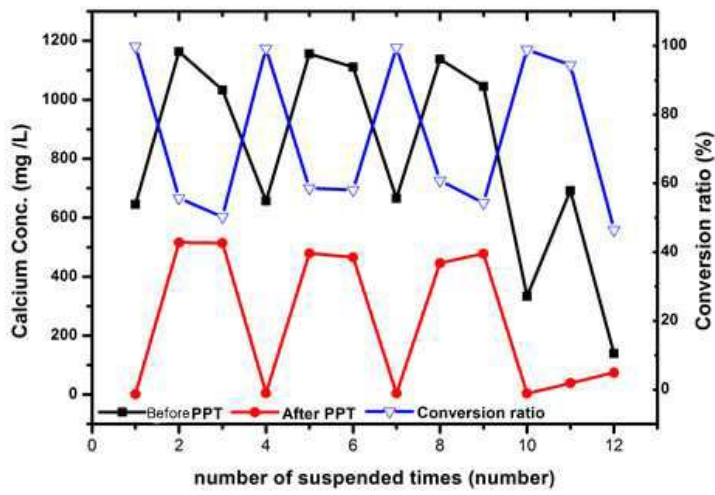
도면2



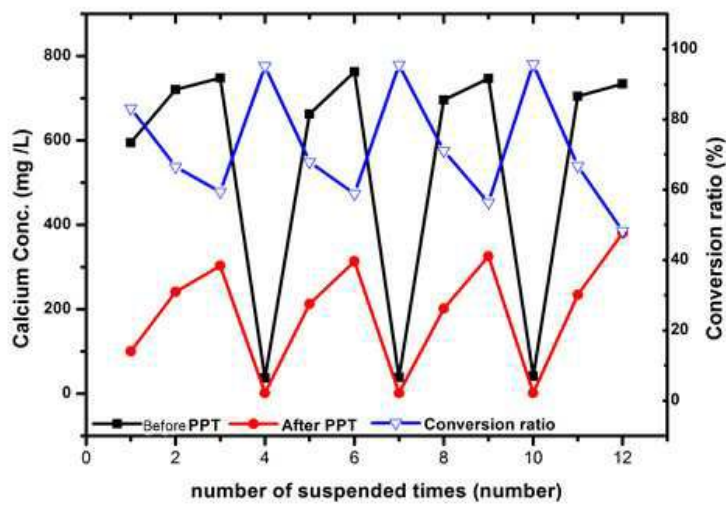
도면3



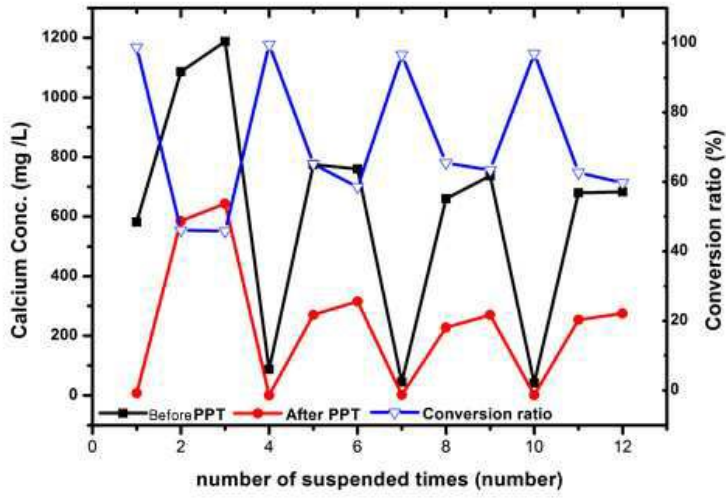
도면4



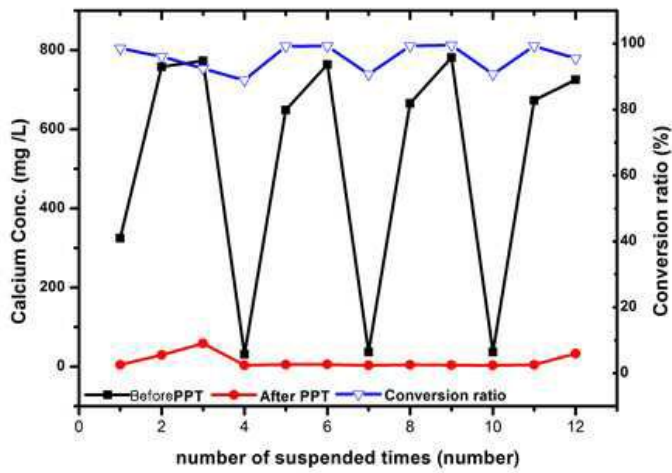
도면5



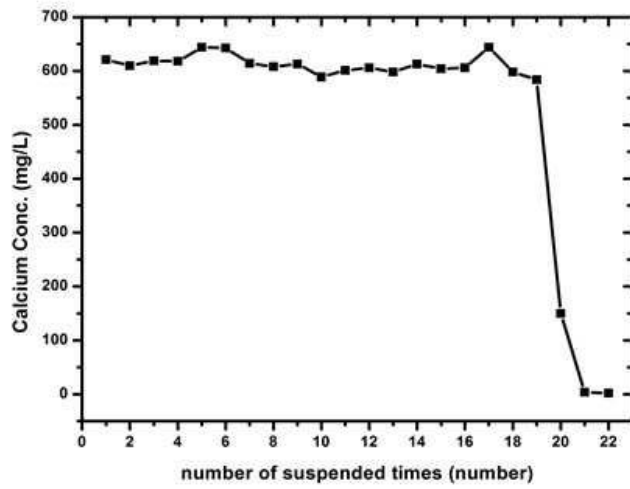
도면6



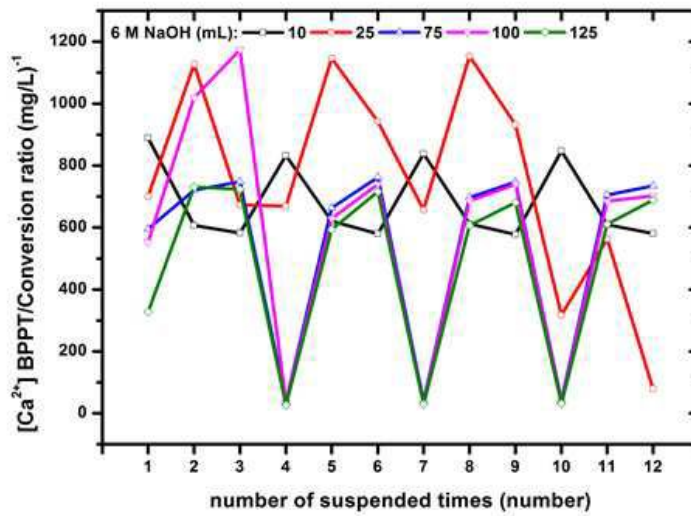
도면7



도면8



도면9



도면10

