



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년09월09일

(11) 등록번호 10-1551896

(24) 등록일자 2015년09월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01F 11/18 (2006.01) *B01J 19/18* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0114489
 (22) 출원일자 2013년09월26일
 심사청구일자 2013년09월26일
 (65) 공개번호 10-2015-0034427
 (43) 공개일자 2015년04월03일
 (56) 선행기술조사문헌
 - Energy, 47, (2012), 370-377*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국지질자원연구원
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
 (72) 발명자
 송경선
 대전 서구 둔산로 133, 1923 (둔산동, 둔산현대아
 이텔)
 장영남
 대전 유성구 대덕대로541번길 68, 102동 801호 (도
 룡동, 현대아파트)
 (74) 대리인
 특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 9 항

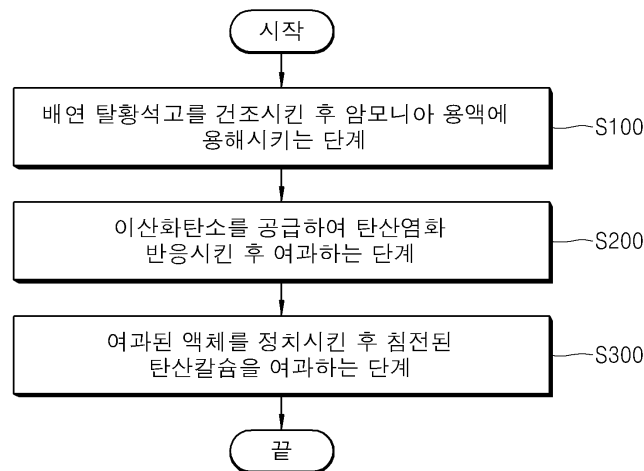
심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 **직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 배연 탈황석고를 건조시킨 후 암모니아 용액에 용해시키는 단계; 상기 배연 탈황석고가 용해된 암모니아 용액에 이산화탄소를 공급하여 탄산염화 반응시킨 후 여과하는 단계; 및 상기 여과된 액체를 정치시킨 후 침전된 탄산칼슘을 여과하는 단계를 포함하는 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2010-018

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 산업기술연구회

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

배연 탈황석고를 건조시킨 후 암모니아 용액에 용해시키는 단계;
 상기 배연 탈황석고가 용해된 암모니아 용액에 이산화탄소를 공급하여 탄산염화 반응시킨 후 여과하는 단계; 및
 상기 여과된 액체를 정치시킨 후 침전된 탄산칼슘을 여과하는 단계를 포함하고,
 상기 암모니아 용액에서의 암모니아 농도는 3.7 - 4.1 부피%인 것을 특징으로 하는 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 탄산염화 반응은 5 - 20분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 배연 탈황석고의 고액비(S/L)는 5 - 20 g/L인 것을 특징으로 하는 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 암모니아 용액에서의 배연 탈황석고 용해는 350 - 450 rpm으로 5분 동안 교반하여 수행되는 것을 특징으로 하는 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 이산화탄소는 1 - 3 L/min으로 공급되는 것을 특징으로 하는 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
 상기 탄산염화 반응은 상온 및 상압에서 수행되는 것을 특징으로 하는 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 탄산염화 반응은 pH 7에서 완료되는 것을 특징으로 하는 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 여과는 0.2 μm 막여과기에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 막여과기는 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate)로 이루어진 것을 특징으로 하는 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

명세서

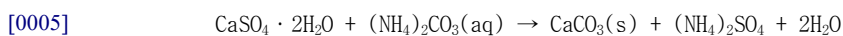
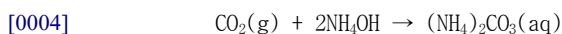
기술분야

[0001] 본 발명은 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[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 화학식 1과 같은 두단계 연속 반응으로 이루어진다.

[0003] [화학식 1]



[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 황산 암모늄 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 제10-2010-0008342호(2010.01.25. 공개)에 개시되어 있는 "부산석고를 이용한 이산화탄소 고정화 방법"이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명은 직접 탄산염화 반응을 이용하여 고순도의 탄산칼슘을 제조할 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 건조시킨 후 암모니아 용액에 용해시키는 단계; 상기 배연 탈황석고가 용해된 암모니아 용액에 이산화탄소를 공급하여 탄산염화 반응시킨 후 여과하는 단계; 및 상기 여과된 액체를 정치시킨 후 침전된 탄산칼슘을 여과하는 단계를 포함하는 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법을 제공한다.

[0011] 이때, 상기 탄산염화 반응은 5 - 20 분 동안 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 배연 탈황석고의 고액비(S/L)는 5 - 20 g/L인 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기 암모니아 용액에서의 암모니아 농도는 3.7 - 4.1 부피%인 것을 특징으로 한다.

[0014] 상기 암모니아 용액에서의 배연 탈황석고 용해는 350 - 450 rpm으로 5분 동안 교반하여 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0015] 상기 이산화탄소는 1 - 3 L/min으로 공급되는 것을 특징으로 한다.

[0016] 상기 탄산염화 반응은 상온 및 상압에서 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0017] 상기 탄산염화 반응은 pH 7에서 완료되는 것을 특징으로 한다.

[0018] 상기 여과는 0.2 μ m 막여과기에 의해 수행되고, 상기 막여과기는 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate)로 이루어진 것을 특징으로 한다.

[0019] 또한, 본 발명은 배연 탈황석고를 건조시킨 후 암모니아 용액에 용해시키는 단계; 상기 배연 탈황석고가 용해된 암모니아 용액에 이산화탄소를 공급하여 탄산염화 반응시킨 후 여과하는 단계; 및 상기 여과된 액체를 정치시킨 후 침전된 탄산칼슘을 여과하는 단계를 포함하는 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법으로 제조되는 칼사이트 결정 형태를 포함하는 탄산칼슘을 제공한다.

[0020] 상기 칼사이트는 마름모형인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따르면, 직접 탄산염화 반응을 상온 및 상압에서 수행하여 배연 탈황석고의 탄산염화 반응성을 향상시키고, 특정 시간(유도기간)으로 탄산염화 반응시킨 후 여과된 액체를 정치(定置)시켜 고순도의 탄산칼슘을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명에 따른 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법을 나타낸 순서도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조장치를 나타낸 모식도이다.
- 도 3은 배연 탈황석고의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법에서 탄산염화 반응 시간에 따른 pH 및 용해된 황산 이온의 농도 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법에서 탄산염화 반응 동안 생성된 고체 잔여물의 FE-SEM 사진을 나타낸다.
- 도 6은 본 발명에 따른 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법에서 15분 동안의 탄산염화 반응 후 고체 잔여물의 EDX 맵핑 결과를 나타낸 결과이다.
- 도 7은 본 발명에 따른 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법에서 탄산염화 반응 시간에 따른 고체 잔여물의 XRD 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 본 발명에 따른 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법에서 탄산염화 반응 시간에 따른 고체 잔여물의 바테라이트 상의 함량 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 9는 본 발명에 따른 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법에서 탄산염화 반응 시간에 따른 고체 잔여물의 XPS C1s 스펙트럼 결과이다.
- 도 10은 본 발명에 따른 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법에서 탄산염화 반응 시간에 따른 여과된 액체에서 침전된 탄산칼슘의 칼사이트 농도 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 11은 본 발명에 따른 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법에서 탄산염화 반응 시간에 따른 여과된 액체에서 침전된 탄산칼슘의 FE-SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0024] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부된 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.
- [0025] 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.
- [0026] 또한, 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기술 등이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그에 관한 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0027] 본 발명은 배연 탈황석고를 건조시킨 후 암모니아 용액에 용해시키는 단계;
- [0028] 상기 배연 탈황석고가 용해된 암모니아 용액에 이산화탄소를 공급하여 탄산염화 반응시킨 후 여과하는 단계; 및
- [0029] 상기 여과된 액체를 정지시킨 후 침전된 탄산칼슘을 여과하는 단계를 포함하는 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법을 제공한다.
- [0030] 본 발명에 따른 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법은 상온 및 상압에서 수행되어 배연 탈황석고의 탄산염화 반응성이 높으며, 탄산염화 반응 중 탄산칼슘이 침전되기 전인 유도기간(induction period: 불순물의 존재 등으로 침전 반응이 본격적으로 시작하기까지의 지체 기간)으로 탄산염화 반응시켜 고순도의 탄산칼슘을 제조할 수 있고, 배연 탈황석고로부터 높은 비율로 탄산칼슘을 제조할 수 있다.
- [0031] 도 1은 본 발명에 따른 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법을 나타낸 순서도이다. 이하,

도 1을 참고하여 본 발명을 상세히 설명한다.

- [0032] 본 발명에 따른 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법은 배연 탈황석고를 건조시킨 후 암모니아 용액에 용해시키는 단계(S100)를 포함한다.
- [0033] 화력 발전소 등에서 SO_x를 제거한 후 배출되는 배연 탈황석고는 CaSO₄ · 2H₂O로 이루어져 있으며, 이렇게 배출된 배연 탈황석고는 비료로 제조될 수 있다. 이때, 상기 배연 탈황석고의 고액비(S/L)는 5 - 20 g/L인 것이 바람직하다. 상기 배연 탈황석고의 고액비가 5 g/L 미만인 경우에는 제조된 탄산칼슘의 양이 적어 회수하는 데 어려움이 있고, 20 g/L를 초과하는 경우에는 탄산칼슘 형성률이 60% 이하로 저하되는 문제가 있다.
- [0034] 또한, 상기 암모니아 용액에서의 암모니아의 농도는 3.7 - 4.1 부피%인 것이 바람직하다. 상기 암모니아의 농도가 3.7 부피% 미만인 경우에는 탄산칼슘의 형성이 저하되는 문제가 있고, 4.1 부피%를 초과하는 경우에는 다량의 암모니아가 소비되어 비용이 증가하는 문제가 있다.
- [0035] 상기 암모니아 용액에서의 배연 탈황석고 용해는 350 - 450 rpm으로 5분 동안 교반하여 수행될 수 있다. 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.
- [0036] 다음으로, 본 발명에 따른 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법은 상기 배연 탈황석고가 용해된 암모니아 용액에 이산화탄소를 공급하여 탄산염화 반응시킨 후 여과하는 단계(S200)를 포함한다.
- [0037] 본 발명에 따른 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법에서 직접 탄산염화 반응은 기상의 이산화탄소, 액상의 암모니아 용액, 고상의 배연 탈황석고가 포함되어 이루어진다. 이에 대한 구체적인 반응을 하기 화학식 2로 나타낼 수 있다.
- [0038] [화학식 2]
- [0039]
$$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s}) + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$$
- [0040] 또한, 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 고순도 탄산칼슘을 생성시킬 수 있는 용액의 분리가 용이하지 않은 문제가 있다.
- [0041] 이때, 탄산염화 반응은 5 - 20 분 동안 수행되는 것이 바람직하다. 상기 탄산염화 반응이 5 분 미만으로 수행되는 경우에는 탄산칼슘이 액상의 형태로 존재하는 양이 작아 회수율이 낮은 문제가 있고, 20 분을 초과하는 경우에는 탄산칼슘에 불순물이 포함되는 문제가 있다.
- [0042] 상기 탄산염화 반응은 상온 및 상압에서 수행될 수 있어 배연 탈황석고의 탄산염화 반응성을 높여 탄산칼슘을 간단한 방법으로 제조할 수 있고, 공정 비용을 저감시킬 수 있다.
- [0043] 상기 탄산염화 반응은 pH 7에서 완료될 수 있다. 암모니아 용액에 배연 탈황석고를 용해시킨 후의 초기 pH는 12 이나, 이산화탄소가 공급되고 탄산염화 반응이 진행되면 pH는 점차 저하되기 시작하고 7에서 탄산염화 반응이 완료된다.
- [0044] 상기 탄산염화 반응이 완료되면 용액을 여과하는 공정을 수행하게 되며, 상기 여과는 0.2 μm 막여과기에 의해 수행될 수 있고, 상기 막여과기는 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate)로 이루어질 수 있다.
- [0045] 본 발명에 따른 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법은 상기 여과된 액체를 정지시킨 후 침전된 탄산칼슘을 여과하는 단계(S300)를 포함한다.
- [0046] 여과된 액체에는 고순도의 탄산칼슘이 액상으로 존재하여 이를 고상으로 얻기 위해서는 정지시키는 단계를 수행하여야 하며, 침전된 탄산칼슘을 여과하여 걸러진 고순도 탄산칼슘은 탈이온수를 이용하여 세척될 수 있고 60

℃에서 건조될 수 있다.

- [0047] 도 2는 본 발명에 따른 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조장치를 나타낸 모식도이다. 도 2를 참고하면, 배연 탈황석고의 고체 입자를 임펠러로 350 - 450 rpm으로 5분 동안 교반하여 암모니아 용액에 용해시킨 후 CO₂ 가스를 주입하여 탄산염화 반응시킨 후 여과된 액체를 정치시켜 침전된 탄산칼슘을 여과하여 얻을 수 있다. pH 미터 및 열전대를 이용하여 pH 및 온도를 측정할 수 있으며, 이때 배연 탈황석고의 고액비(S/L)는 5 - 20 g/L이고, CO₂ 가스는 1 - 3 L/min의 유량으로 공급하며, 암모니아 용액에서의 암모니아 농도는 3.7 - 4.1 부피%이다. 막여과기에서 여과되어 걸러진 고순도 탄산칼슘은 추가적으로 탈이온수로 세척한 후 건조시킬 수 있다.
- [0048] 또한, 본 발명은 배연 탈황석고를 건조시킨 후 암모니아 용액에 용해시키는 단계; 상기 배연 탈황석고가 용해된 암모니아 용액에 이산화탄소를 공급하여 탄산염화 반응시킨 후 여과하는 단계; 및 상기 여과된 액체를 정치시킨 후 침전된 탄산칼슘을 여과하는 단계를 포함하는 고순도 탄산칼슘의 제조방법으로 제조되는, 칼사이트 결정 형태를 포함하는 탄산칼슘을 제공한다.
- [0049] 탄산칼슘은 칼사이트(calcite), 아라곤나이트(aragonite) 및 바테라이트(vaterite)의 무수 결정질 형태를 가지지만, 본 발명에서는 칼사이트와 바테라이트 형태의 결정만이 침전되었고, 아라곤나이트 상은 생성되지 않는다. 구체적으로, 본 발명에 따른 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법에서는 여과된 액체를 정치시킴으로써 칼사이트 결정 형태의 탄산칼슘을 암모니아 용액에 용해되는 배연 탈황석고의 5 중량%로 생성시킬 수 있다. 이때, 상기 칼사이트는 마름모형이다.
- [0050] 실시예 1: 고순도 탄산칼슘의 제조
- [0051] 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 임펠러를 이용하여 교반하여 배연 탈황석고를 용해시켰다. 이때, 200g의 배연 탈황석고와 3.9%(v/v)의 암모니아 용액을 사용하였으며, 암모니아의 농도는 25 중량%의 암모니아 용액을 사용하여 조절하였고, 고액비는 15%였다. 암모니아 용액에 배연 탈황석고를 용해시킨 후 배연 탈황석고가 용해된 암모니아 용액에 1 - 3 L/min의 공급 속도로 CO₂ (99.99%)를 주입하여 탄산염화 반응시킨 후 0.2 μm 막여과기(셀룰로오스 아세테이트)를 사용하여 여과하였다. 여과된 액체는 10시간 동안 정치시켜 고순도의 탄산칼슘을 침전시킨 후 여과하여 고상의 탄산칼슘을 얻었으며, 모든 공정은 상온 및 상압에서 수행되었다.
- [0052] 비교예 1: 종래 방법을 이용한 탄산칼슘의 제조
- [0053] 3.9%(v/v)의 암모니아 용액에 1 L/min의 유량으로 이산화탄소를 공급하여 암모늄 바이카보네이트를 제조한 후 상온으로 냉각시키고, 제조된 암모늄 바이카보네이트를 배연 탈황석고와 반응시켰다.
- [0054] 실험예 1: 배연 탈황석고의 원소 분석
- [0055] 대한민국 인천에 위치한 영흥 화력발전소에서 얻은 배연 탈황석고를 XRD 분석한 결과 미소 상(minor phase)으로 백운모(KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂) 및 돌로마이트(CaMg(CO₃)₂)를 함유하는 황산칼슘 이수화물(calcium sulfate dihydrate)로 나타났다(도 3 참고). 황산칼슘 이수화물의 순도는 약 97.5%였으며, 0.7%의 SiO₂, 0.4%의 Al₂O₃, 0.2%의 Fe₂O₃ 및 0.1%의 K₂O가 미량 불순물로 나타났고, Pb, Ag, Hg, Zn, Mn 및 Cd와 같은 중금속 불순물은 검출되지 않았다. 32.9 μm의 부피 평균 직경(volume mean diameter)으로 입자 크기는 1 - 100 μm 범위에 있었으나, 80% 이상의 대부분의 입자는 74 μm 이하의 크기였다.

- [0056] 실험예 2: 배연 탈황석고의 탄산염화
- [0057] 배연 탈황석고는 상온 및 상압에서 높은 탄산염화 반응으로 황산 암모늄과 탄산칼슘을 생성하였다. 탄산염화 반응으로 형성된 탄산칼슘은 칼사이트와 바테라이트의 결정이 혼재되어 있었다. 용해되지 않은 대부분의 불순물들은 쉽게 여과되기 때문에 용액에 용해되어 있는 황산 암모늄은 높은 순도로 생성될 수 있다. 여과된 용액에서는 10 mg/L 이하의 농도로 Si, K, Na, Al 및 Mg의 금속 불순물이 포함되어 있었고, Fe는 0.01 mg/L 이하였다. 이는 백운모와 돌로마이트와 같이 용해되지 않는 광물로부터 기인된 것으로 판단된다. 따라서, 생성된 황산 암모늄의 순도는 98% 이상이었으므로, 상업적으로 이용하기에 적합한 순도였다.
- [0058] 도 4는 본 발명에 따른 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법에서 탄산염화 반응 시간에 따른 pH 및 용해된 황산 이온의 농도를 나타낸 그래프이다(도 4의 실선은 pH 변화를 나타내고, 점선은 황산 이온의 농도 변화를 나타낸다).
- [0059] 배연 탈황석고를 공급한 후 암모니아 용액의 초기 pH는 12였다. CO₂ 공급 전, 용해된 칼슘 및 황산 이온의 농도는 각각 560 mg/L(또는 14.0 mM)와 1350 mg/L(또는 14.0 mM)이었다. CO₂ 가스는 초기 pH 12에서 CO₃²⁻로 쉽게 용해되었다. 탄산염화 반응은 용액의 pH 및 황산 이온의 농도를 측정하여 모니터링하면서 진행되었다. 도 4에 나타난 바와 같이, 탄산염화 반응이 완료되면 황산 이온의 농도는 약 800 mM의 일정한 값에 도달하였으며, pH 또한 약 7.0으로 일정한 값에 도달하였다. 배연 탈황석고의 용해율은 CO₂ 공급 유량에 따라 증가하였다. CO₂ 공급 유량의 증가는 칼슘 이온과 반응하는 용액 내의 탄산 이온의 공급을 용이하게 함으로써, 탄산염화 반응을 향상시킨다. 또한, 증가된 CO₂ 공급 유량에 의해 교반(agitation)이 향상되어 배연 탈황석고의 용해를 증가시킬 수 있다.
- [0060] 도 5는 탄산염화 반응 동안 걸러진 고체 잔여물의 FE-SEM 사진을 나타내고, 시간이 지남에 따라 반응 생성물의 형태가 변화된 것을 알 수 있다. 낮은 배율(×500)의 현미경 사진에서 10 - 15분 사이에서 배연 탈황석고의 크기가 급격히 감소되었다. 저배율(×1000)의 현미경 사진은 탄산칼슘 침전물이 탈황 석고로부터 분리되어 형성되었고, 배연 탈황석고 입자의 분리를 통해 탄산염화 반응이 진행되었다. 고배율(×10000)의 현미경 사진에서 탄산칼슘 침전물이 배연 탈황석고로부터 분리되어 형성되고, 배연 탈황석고의 표면에서 형성되지는 않은 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 도 6의 본 발명에 따른 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법에서 15분 동안의 탄산염화 반응 후 고체 잔여물의 EDX 맵핑 결과에서도 알 수 있다. 도 6의 (A)는 SEM 사진(×10000)이고, (B)는 EDS 맵핑 결과(C-K_a)이며, (C)는 EDS 맵핑 결과(Al-K_a)이고, (D)는 15분의 직접 탄산염화 반응 후의 EDS 맵핑 결과(S-K_a)이다. C-K_a(CaCO₃) 및 S-K_a(CaSO₄)의 사진에서 배연 탈황석고의 표면에서는 탄산칼슘이 생성되지 않은 것을 알 수 있다.
- [0061] 실험예 3: 탄산칼슘의 형태 분석
- [0062] 탄산칼슘의 세 가지 형태 중 바테라이트는 열역학적으로 가장 안정하지 않은 상이다. 본 발명에서의 탄산칼슘의 형태는 탄산염화 반응 순서, 탄산염화 반응 시간 등에 따라 좌우된다. 탄산염화 반응 시간에 따른 상의 변화를 1 L/min의 CO₂ 공급 유량에서 분석하였다. 도 7은 본 발명에 따른 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법에서 탄산염화 반응 시간에 따른 고체 잔여물의 XRD 결과를 나타낸 그래프이다. 탄산칼슘은 탄산염화 반응 시간이 15 분 미만에서는 XRD 결과에 나타나지 않았다. 도 8은 본 발명에 따른 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법에서 탄산염화 반응 시간에 따른 바테라이트 상의 함량 변화를 나타낸 그래프이다. 직접 탄산염화 반응에서는 바테라이트 상이 시간이 지날수록 증가하였으며, 도 5의 FE-SEM에서도 확인할 수 있다. 도 8에 나타난 바와 같이, 바테라이트 상이 급격히 증가하다가 45분 후에 정체되었다. 칼슘 이온의 부족은 열역학적으로 안정한 칼사이트의 생산을 유도한다. 이에 따라, CO₂ 분압은 결정화에 영향을 주고, 칼슘 이온이 80 mM 이상으로 높은 경우 CO₂ 분압에서 바테라이트가 형성된다. CO₂ 유량이 증가하면 바테라이트의 비율이 증가하는데 이는 CO₃²⁻ 농도가 높기 때문이다. 도 4에 나타난 바와 같이, 황산 이온의 농도는 20분에서 비교적 낮았으나(120 mM, 총량의 15%), 30분에 총량(720 mM)의 89%까지 급격히 증가하였다. 용해된 황산 이온의 농도는 용해된 칼슘 이온의 양에 대응하여 변화된다. 결과적으로, 칼슘 이온이 불충분하게 용해될 경우 초기 단계 동안 늦은 핵생성 및 성장을 통해 열역학적으로 안정한 더 많은 칼사이트 상이 침전된다. 반면에 반응시간이 30

본인 경우 총 양의 89%에 해당하는 황산이온이 용해되었다. 이로 인해 칼슘 이온이 20분 이후 충분히 제공되며, 바테라이트 상이 침전되는 경향이 증가된다.

[0063]

실험예 4: 유도기간에 따른 탄산칼슘 형성 분석

[0064]

탄산칼슘은 침전이 시작되기 전의 유도기간(탄산염화 반응시간) 동안 용해된 이온쌍으로 존재한다. 유도기간은 일반적으로 침전 공정이 느리게 진행되는 경우에 관찰된다. 즉 탄산 이온에 대한 칼슘의 농도비가 화학양론적으로 작은 경우이다.

[0065]

도 9는 본 발명에 따른 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법에서 탄산염화 반응시간에 따라 생성된 고체 잔여물의 XPS C1s 스펙트럼 결과이다. CaCO₃의 C1s 피크의 강도는 탄산염화 반응이 진행됨에 따라 증가한다. 탄산염화 반응 20분 후에는 명확하게 나타났으며, 15분 시료에서 C1s의 결합에너지가 작은 값을 보이는 것은 결정성장이 완전히 이루어지지 않았기 때문으로 판단되고, 이는 도 7의 XRD 결과와도 일치한다.

[0066]

도 10은 본 발명에 따른 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법에서 탄산염화 반응 시간에 따른 생성된 탄산칼슘의 칼사이트 농도 변화를 나타낸 그래프이다. 도 10에 나타난 바와 같이, CO₂ 가스 유량이 증가할수록 유도기간이 짧아진다. 이는 CO₂ 가스의 빠른 화학적 흡착이 배연 탈황석고의 용해뿐만 아니라, 탄산칼슘의 침전을 촉진시키기 때문이다. 반대로, 종래 두 단계 반응의 경우에는 반응시간 5분 후에도 탄산칼슘 침전을 형성할 수 있는 충분한 양의 칼슘 이온과 중탄산이온이 존재하므로, 두 단계 탄산칼슘의 제조에서는 유도기간의 존재 또는 확인이 불가능하고, 이러한 차이로 인해 본 발명에 따른 직접 탄산염화 반응은 유도기간(탄산염화 반응 시간) 동안 용액으로부터 고순도 탄산칼슘을 침전시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0067]

실험예 5: 고순도 칼사이트의 침전

[0068]

직접 탄산염화 반응에서 반응 시간에 따라 고순도 탄산칼슘 결정을 침전시킬 수 있다. 배연 탈황석고에서의 대부분의 불순물은 용해되지 않고, 여과과정에서 제거되어 용액 내에는 불순물이 존재하지 않는다. 그러므로, 유도기간 동안에 여과된 용액으로부터 순수한 탄산칼슘을 제조할 수 있다.

[0069]

이를 확인하기 위해, 용액을 약 10시간 동안 정치시킨 후 고체 침전물을 여과하여 회수하였다. FE-SEM 및 XRD 분석으로부터 침전물이 단결정 칼사이트 결정인 것을 확인하였다. 도 11은 본 발명에 따른 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법에서 탄산염화 반응 후 여과된 액체에서 침전된 탄산칼슘의 FE-SEM 사진이다. 도 11의 (A)는 탄산염화 반응 5분 후 여과된 액체에서 침전된 칼사이트의 FE-SEM 사진이고, (B)는 15분 후, (C)는 20분 후 여과된 액체에서 침전된 칼사이트의 FE-SEM 사진이다.

[0070]

칼사이트 결정은 수 μm 크기이고 고순도였으며, 대부분의 불순물이 검출 한계 이하로 검출되었다. 본 발명에 따른 직접 탄산염화 반응으로 얻어진 고순도 칼사이트 결정의 양은 배연 탈황석고의 약 5 중량%였다. 탄산칼슘의 수율을 높이고 고순도 탄산칼슘을 제조하기 위해서는 탄산칼슘의 결정화 속도를 지연시키고 유도기간을 연장시켜야 되는 것으로 판단된다.

[0071]

지금까지 본 발명에 따른 직접 탄산염화 반응을 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조방법에 관한 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 실시 변형이 가능함은 자명하다.

[0072]

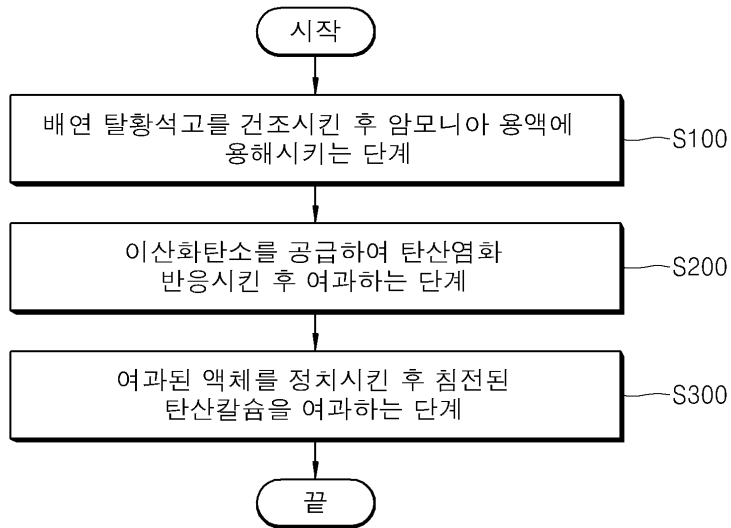
그러므로 본 발명의 범위에는 설명된 실시예에 국한되어 전해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

[0073]

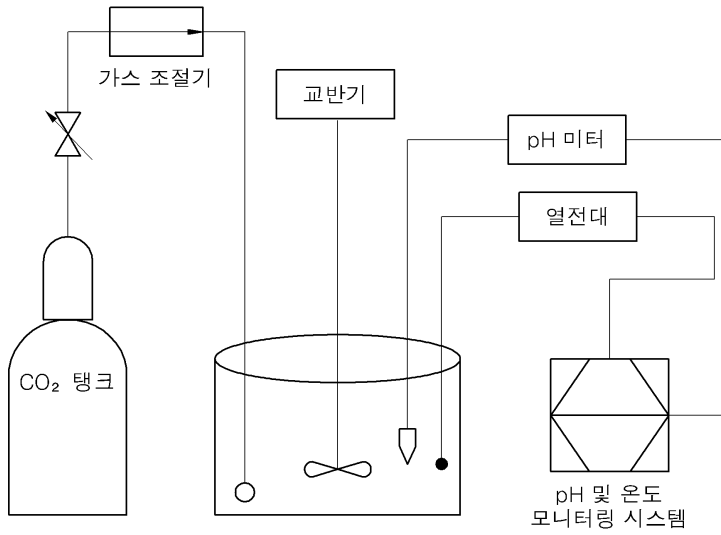
즉, 기술된 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로 이해되어야 하며, 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술될 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 그 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

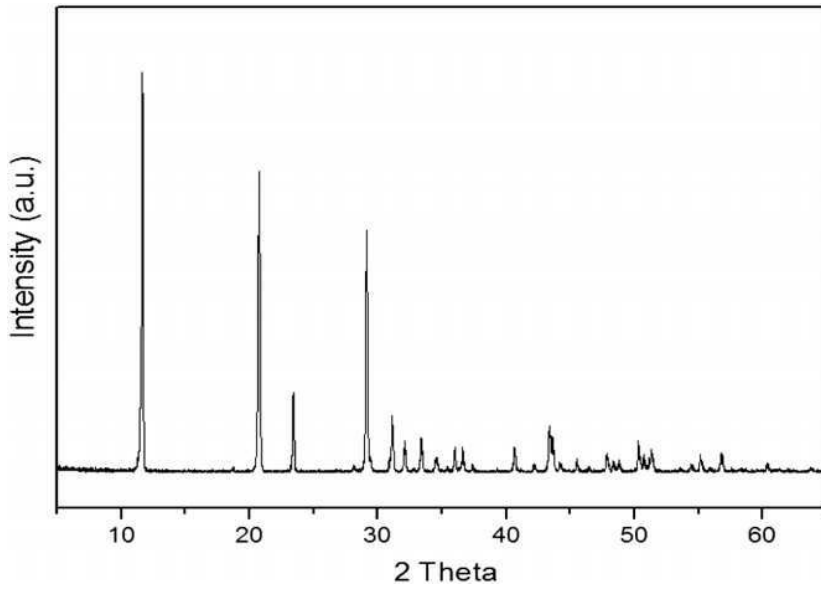
도면1



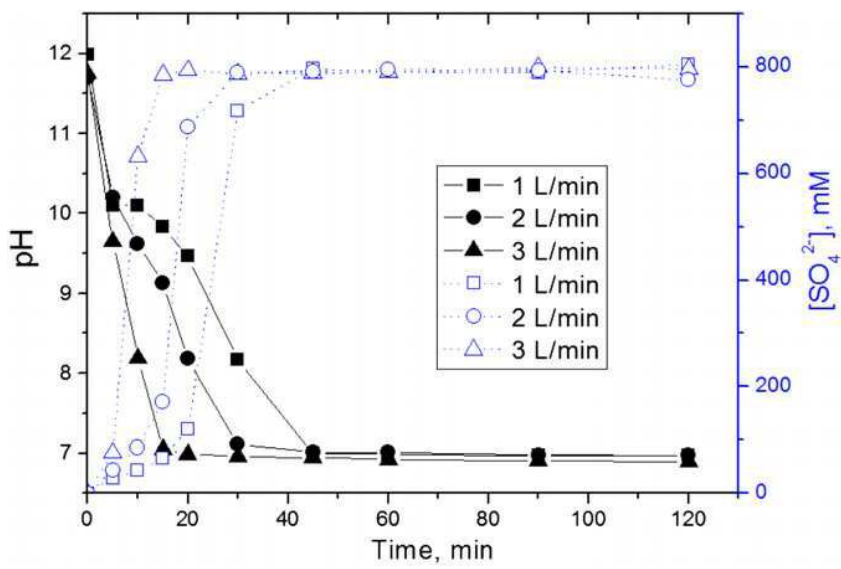
도면2



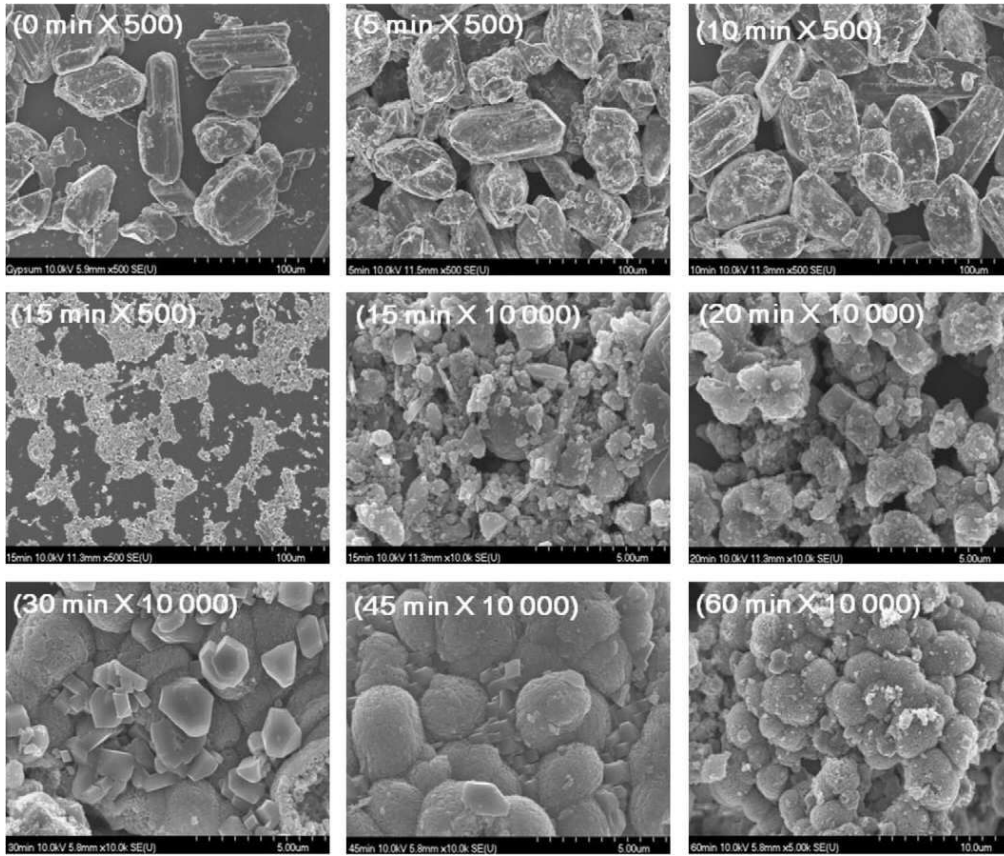
도면3



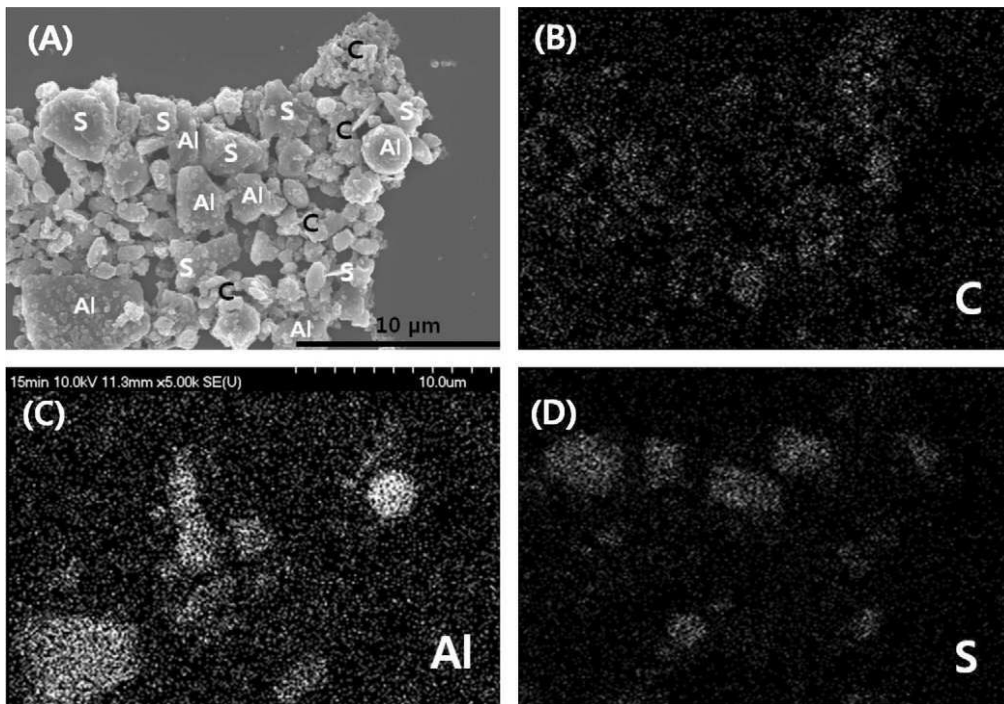
도면4



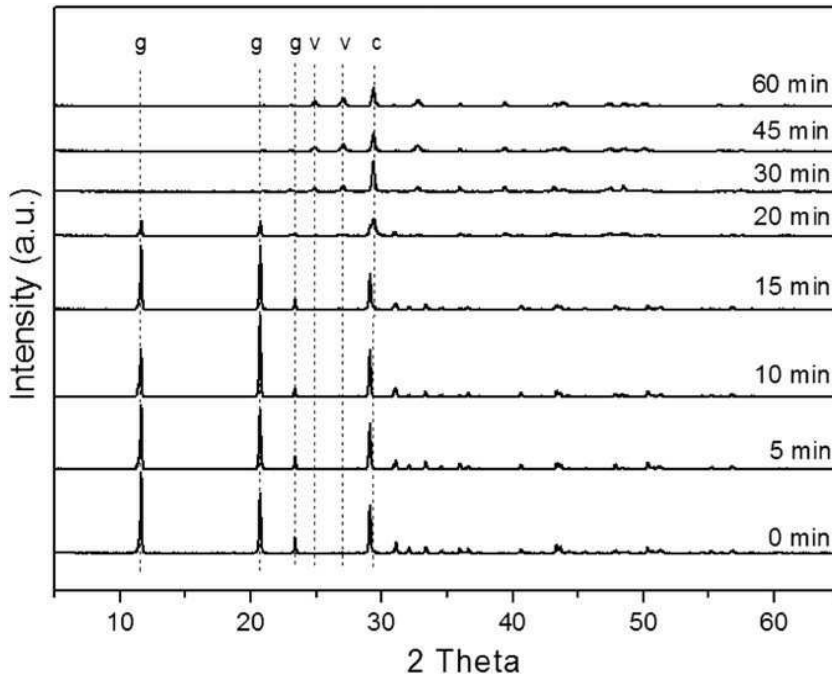
도면5



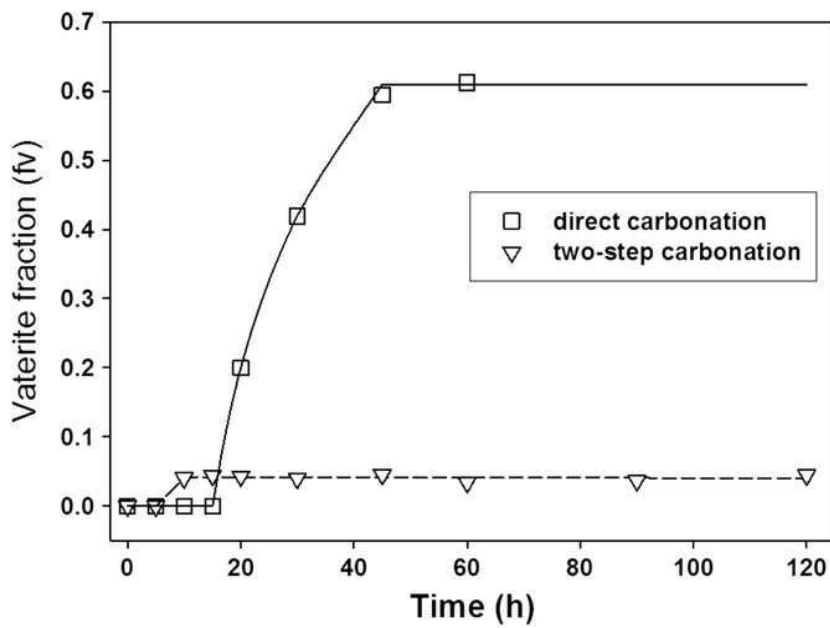
도면6



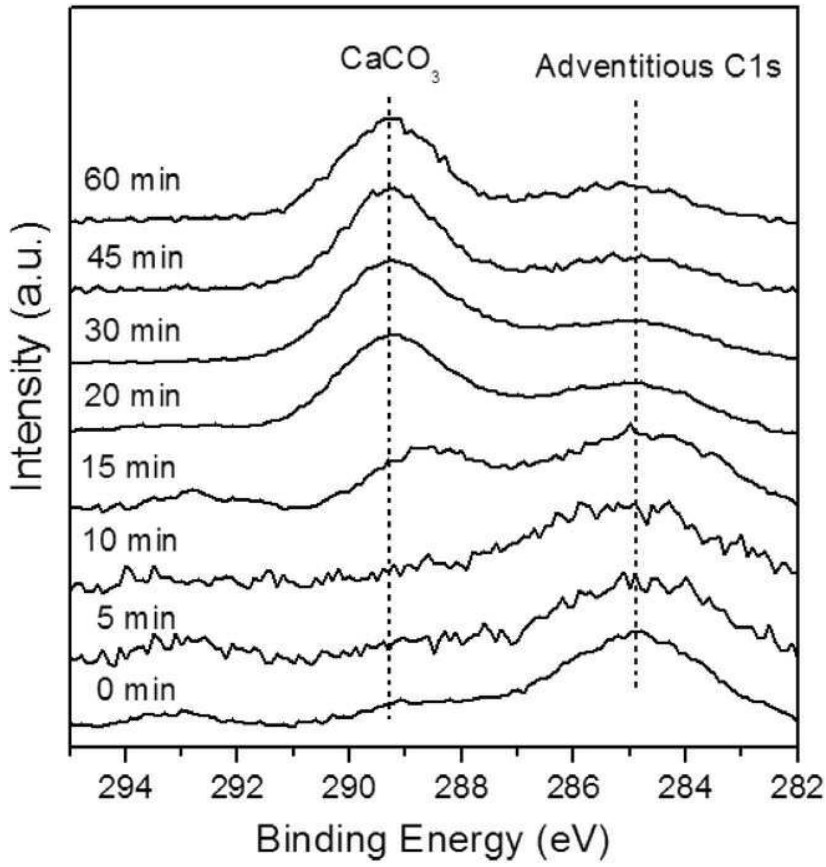
도면7



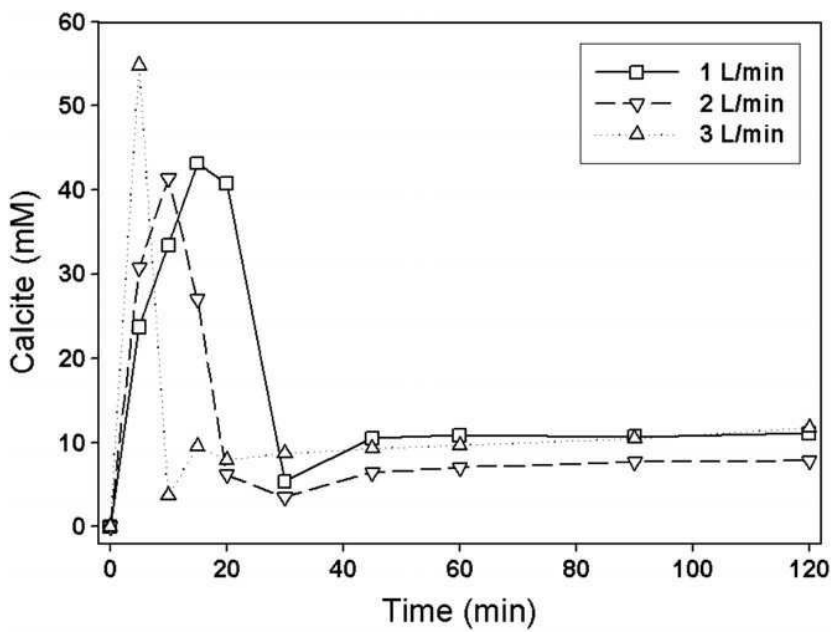
도면8



도면9



도면10



도면11

