



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월14일
(11) 등록번호 10-1482017
(24) 등록일자 2015년01월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01F 11/18 (2006.01) C07C 271/02 (2006.01) C01B 21/12 (2006.01) (21) 출원번호 10-2013-0058238 (22) 출원일자 2013년05월23일 심사청구일자 2013년05월23일 (65) 공개번호 10-2014-0137579 (43) 공개일자 2014년12월03일 (56) 선행기술조사문헌 KR100152972 B1* KR1020130009705 A* KR1019970006169 A JP2012521945 A *는 심사관에 의하여 인용된 문헌	(73) 특허권자 한국지질자원연구원 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동) (72) 발명자 송경선 대전 서구 둔산로 133, 1107호 (둔산동, 둔산현대아파트) 장영남 대전 유성구 대덕대로541번길 68, 102동 801호 (도룡동, 현대아파트) (뒷면에 계속) (74) 대리인 특허법인 대아
--	--

전체 청구항 수 : 총 3 항

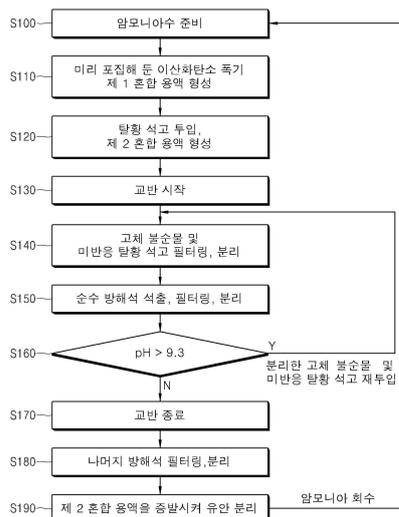
심사관 : 김관

(54) 발명의 명칭 CO₂ 포집 중간 생성물을 이용한 탈황 석고의 탄산화 반응으로부터의 순수 방해석 합성 방법

(57) 요약

CO₂ 포집 중간 생성물을 이용한 탈황 석고의 탄산화 반응으로부터의 순수 방해석 합성 방법에 대해서 개시하며, 상기 방법은, (A) 암모니아수를 준비하는 단계; (B) 상기 암모니아수에 미리 포집하여 둔 이산화탄소를 폭기하여 제 1 혼합 용액을 형성하는 단계; (C) 상기 (B) 단계에서 얻은 제 1 혼합 용액에 탈황 석고를 투입하여 제 2 혼합 용액을 형성하는 단계; (D) 상기 제 2 혼합 용액을 필터링하는 단계; (E) 상기 (D) 단계에서, 필터링된 제 2 혼합 용액으로부터 순수 방해석을 분리하는 제 1 분리 단계; 및 (F) 제 2 혼합 용액을 증발시켜 유안을 얻는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김원백

대전 유성구 어은로 57, 131동 201호 (어은동, 한빛아파트)

이명규

대전 유성구 배울2로 78, 609동 1701호 (관평동, 운암네오미아)

채수천

서울 송파구 송파대로32길 15, 101동 1306호 (가락동, 가락금호아파트)

전치완

대전광역시 서구 도안북로 125 13블럭 예미지 108동 1005호

방준환

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

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2010-018

부처명 지식경제부

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

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

(A) 암모니아수를 준비하는 단계;

(B) 상기 암모니아수에 미리 포집하여 둔 이산화탄소를 폭기하여 카르바산 암모늄($\text{NH}_2\text{COONH}_4$)이 포함된 제 1 혼합 용액을 형성하는 단계;

(C) 상기 (B) 단계에서 얻은 제 1 혼합 용액에 탈황 석고를 투입하여 제 2 혼합 용액을 형성하는 단계;

(D) 상기 제 2 혼합 용액을 필터링하는 단계; 및

(E) 상기 (D) 단계에서, 필터링된 제 2 혼합 용액으로부터 순수 방해석을 분리하는 제 1 분리 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는,

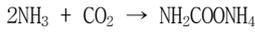
CO_2 포집 중간 생성물을 이용한 탈황 석고의 탄산화 반응으로부터의 순수 방해석 합성 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 카르바산 암모늄은 다음 화학식에 의해서 얻어지는 것을 특징으로 하는,

CO_2 포집 중간 생성물을 이용한 탈황 석고의 탄산화 반응으로부터의 순수 방해석 합성 방법.



청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 카르바산 암모늄과 상기 탈황 석고는 다음 화학식에 의해서 방해석으로 석출되는 것을 특징으로 하는, CO₂ 포집 중간 생성물을 이용한 탈황 석고의 탄산화 반응으로부터의 순수 방해석 합성 방법.



청구항 12

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 석고, 특히 탈황 석고(CaSO₄ · 2H₂O)의 탄산화 반응으로부터의 순수 방해석을 합성하는 방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는, 지구 온난화의 주범으로 알려진 이산화탄소와, 암모니아, 및 비료 공장에서의 비료 생산 후, 또는, 특히 석탄 화력 발전소에서의 배연 탈황 공정(flue gas desulfurization) 이후에 배출되는 탈황 석고를 반응시켜 순수 방해석(CaCO₃)을 얻는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 산업 활동의 결과, 지구 온난화에 지대한 영향을 미치는 이산화탄소가 대량으로 배출되고 있다.
- [0003] 배출되는 이산화탄소의 양을 감소시키기 위해서, 지하 지층에 매립하는 방법, 해수 중에 용해시키는 방법 등에 의해서 대기 중 잔존량을 감소시키는 방법이 제안되었다.
- [0004] 다르게는, 이산화탄소의 광물 탄산화 반응, 구체적으로는 이산화탄소와 석고의 반응을 이용하여 대기 중으로 유출되는 이산화탄소를 유용한 광물 자원의 형태로 변환시켜서 이산화탄소의 대기 중 잔존량을 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 향후 도래할 더욱 엄격한 기후 관련 협약 준수에도 대비할 수 있는 방법도 제안되어 있다.
- [0005] 광물 탄산화 반응은, 산업 활동의 결과 대량으로 생산된 이산화탄소를 포집하여 두고, 이 포집된 이산화탄소를 암모니아 수용액(암모니아수) 및 석고와 반응시키고, 그 결과 방해석과 유안을 얻을 수 있는 반응이다.
- [0006] 이때, 이산화탄소는 상기 광물 탄산화 반응의 결과, 방해석 내부에 고정되므로, 이산화탄소의 대기 중으로의 유출이 획기적으로 감소될 수 있다.
- [0007] 한편, 석고는 황산 칼슘(CaSO₄)을 주성분으로 하는 황산염 광물이며, 대개 황산 칼슘의 2 수염(CaSO₄ · 2H₂O)을 석고로 지칭하고 있다.
- [0008] 또한, 석고는 자연산으로 산출되는 석고도 있지만, 상술한 바와 같이, 비료 공장이나 석탄 화력 발전소에서의 각종 공정의 결과, 배연 탈황 공정 등을 거쳐서 생성되는 석고가 있다.
- [0009] 후자의 석고는 산업 활동의 범위가 커짐에 따라서 불가피하게 생성되는 석고이며, 지나치게 과도하게 생산되고

있기 때문에, 이들 석고의 처리 문제가 발생하고 있다.

- [0010] 현재로서는, 비료 공장 또는 석탄 화력 발전소 등지에서 지속적으로 생성되고 있는 석고는 고순도이기 때문에 건축 자재, 시멘트 등의 원자재, 석고 보드, 플라스터 등으로 사용할 수 있기 때문에 판매 가능한 재료로 이용되고 있기도 하지만, 상술한 바와 같이, 과도하게 생산되고 있어, 계속 야적되는 경우 환경 오염 문제를 야기할 우려가 높다.
- [0011] 이와 같이 과도하게 생산되는 석고를 효율적으로 처리할 수 있는 방법으로서, 상술한 바와 같이, 지구 온난화를 야기하는 이산화탄소를 광물 탄산화 반응에 의해서 석고로부터 방해석과 유안을 회수하여 자원화하는 방안을 고려해 볼 수 있다.
- [0012] 여기에서, 유안은 화학식으로는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 즉 황산 암모늄을 나타내고 있으며, 관용명으로는 황안(黃安)으로 지칭되고 있다. 즉, 유안은 황산 암모늄 또는 황안을 의미할 수 있다. 또한, 방해석은 화학식으로는 CaCO_3 로 표시될 수 있다.
- [0013] 석고와 암모니아를 이용하여 황안을 제조하는 방법으로는 소위 메르스베르그 프로세스(Mersberg process)로 불리는 방법이 있으나, 그 구체적인 내용에 대해서는 선행 기술 문헌 항목에서 종래 기술로 소개된 특허 문헌을 참고하여 이해할 수 있다고 판단되므로, 여기에서는 설명을 생략한다.
- [0014] 기타, 탄산 암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)과 석고($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)를 반응시켜 방해석과 유안을 제조하는 방법, 광물 탄산화 반응을 이용하여 석고로부터 방해석과 유안을 제조하는 방법, 탄산 암모늄과 석고를 이용하여 유안을 제조하는 방법 등의 장단점에 대해서는 특허 문헌의 기재를 참조하기 바란다.
- [0015] 여기에서는 암모니아와, 물, 그리고 이산화탄소를 반응시켜서 탄산 암모늄을 얻고, 여기에 석고를 추가하여 방해석과 유안을 얻는 광물 탄산화 반응과 관련하여, 화학식 1 및 2를 참고하여 간단하게 설명하기로 한다.
- [0016] [화학식 1]
- [0017] $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
- [0018] [화학식 2]
- [0019] $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- [0020] 광물 탄산화 반응 중에서, 상기 화학식 1에 따르면, 암모니아(2NH_3)와, 물(H_2O), 그리고 이산화탄소(CO_2)를 반응시켜서 탄산 암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)을 얻을 수 있음을 알 수 있으며, 상기 화학식 2에 따르면, 상기 화학식 1에서 얻은 탄산 암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)에 석고($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)를 추가하여 최종적으로 방해석(CaCO_3)과 유안(ammonium sulfate, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)을 얻을 수 있음을 알 수 있다.
- [0021] 한편, 이와 같은 종래 기술에서의 방해석의 합성에서는 암모니아수와 이산화탄소를 이용하고 있으며, 반응에 참가하지 않은 CO_2 와 NH_3 는 모두 회수되어 재사용될 수 있다.
- [0022] 특히, 상술한 광물 탄산화 반응에서 주목할 부분은, 중간 생성물을 탄산화 반응에 이용하고 있기 때문에, CO_2 의

재생 비용을 삭감할 수 있어, 상당한 장점으로 부각되고 있다.

- [0023] 이와 같은 광물 탄산화 반응에서는 CO₂ 포집 중간 생성물로 NH₄HCO₃(ammonium bicarbonate, 중탄산 암모늄)를 주로 이용하고 있다.
- [0024] 참고로, CO₂ 포집 중간 생성물은 NH₃와 CO₂의 화학양론적 비율과 포집에 소요되는 시간에 따라 카르바산 암모늄(ammonium carbamate), 탄산 암모늄(ammonium carbonate), 중탄산 암모늄(ammonium bicarbonate) 등으로 구분할 수 있다.
- [0025] 이상으로, 석고를 이용한 단순 광물 탄산화 반응에 대해서 간단하게 설명하였으며, 상술한 바와 같은 종래의 방법에 따른 단순 광물 탄산화 반응에 따르면, 이론적인 혼합 비율을 이용하게 되어 경제성이 떨어질 우려가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0026] (특허문헌 0001) 본 발명과 관련된 종래 기술로는 대한민국 공개특허공보 10-2013-0009705(2013년 01월 23일 공개)(발명의 명칭: "석고를 이용한 고순도 황산 및 방해석의 제조 방법")가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0027] 따라서, 본 발명은, 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, CO₂ 포집 중간 생성물을 이용하여 탈황 석고의 탄산화 반응 중에 탄산 칼슘, 즉 방해석의 석출을 지연시켜 백색의 순수 방해석을 용이하게 합성하는 신규한 방법을 제공하는 것을 일 목적으로 한다.
- [0028] 또한, 본 발명의 다른 목적에 따르면, 본 발명은 상기 탄산화 반응을 이용하는 CCMS 기법(carbon capture and storage by mineralization, 광물 탄산화 반응)을 적용하는 것이다. 상기 광물 탄산화 반응에 대해서는 이미 설명한 바가 있다.
- [0029] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제(들)로 제한되지 않으며, 본 발명의 기술 분야에 속하는 통상의 기술자라면 이하의 기재로부터 언급되지 않은 또 다른 과제(들)에 대해서도 명확하게 이해할 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0030] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, CO₂ 포집 중간 생성물을 이용한 탈황 석고의 탄산화 반응으로부터의 순수 방해석 합성 방법은, (A) 암모니아수를 준비하는 단계; (B) 상기 암모니아수에 미리 포집하여 둔 이산화탄소를 폭기하여 제 1 혼합 용액을 형성하는 단계; (C) 상기 (B) 단계에서 얻은 제 1 혼합 용액에 탈황 석고를 투입하여 제 2 혼합 용액을 형성하는 단계; (D) 상기 제 2 혼합 용액을 필터링하는 단계; 및 (E) 상기 (D) 단계에서, 필터링된 제 2 혼합 용액으로부터 순수 방해석을 분리하는 제 1 분리 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0031] 여기에서, 상기 (B) 단계에서, 이산화탄소에 대해서 암모니아를 2 당량 투입하는 것이 바람직하다.

- [0032] 또한, 상기 (C) 단계에서, 상기 제 2 혼합 용액은 교반되는 것이 더욱 바람직하다.
- [0033] 한편, 상기 (D) 단계에서, 제 2 혼합 용액에서 필터링되는 것은 고체 불순물 및 미반응 탈황 석고인 것이 바람직하며, 고체 불순물은, 탈황 석고 내에 존재하는 고체 불순물일 수 있다.
- [0034] 또한, 상기 (E) 단계는, 상기 제 2 혼합 용액의 pH가 9.3에 도달하기 전까지 반복되는 것이 바람직하다.
- [0035] 본 발명에 따르면, 상기 (F) 단계 이후에, 방해석을 분리하는 제 2 분리 단계가 더 포함될 수 있다.
- [0036] 또한, 상기 제 2 분리 단계에서 얻어지는 방해석은 불순물을 포함하고 있을 수 있다.
- [0037] 본 발명에 따르면, 상기 (B) 단계에서, 상기 제 1 혼합 용액 내에는 카르바산 암모늄(NH₂COONH₄)이 형성되어 있는 것이 바람직하다. 상기 카르바산 암모늄은 광물 탄산화 반응 중의 탄산 칼슘, 즉 방해석의 석출 지연 효과를 나타낸다.
- [0038] 여기에서, 상기 카르바산 암모늄은 다음 화학식 3에 의해서 얻어질 수 있다.
- [0039] [화학식 3]
- [0040] $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{COONH}_4$
- [0041] 또한, 상기 카르바산 암모늄과 상기 탈황 석고는 다음 화학식 4에 의해서 방해석으로 석출될 수 있다.
- [0042] [화학식 4]
- [0043] $\text{NH}_2\text{COONH}_4 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- [0044] 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 첨부 도면들에 포함되어 있다.
- [0045] 본 발명의 이점 및/또는 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예를 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명의 기술 분야에 속하는 통상의 기술자에게 본 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0046] 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭하며, 발명을 구성하는 각 구성 요소의 크기, 위치, 결합 관계 등은 명세서의 명확성을 위하여 과장되어 기술되어 있을 수 있음을 알아야 한다.

발명의 효과

- [0047] 이상과 같은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 CO₂ 포집 중간 생성물을 이용한 탈황 석고의 탄산화 반응으로부터의 순수 방해석 합성 방법에 의하면, 유용 광물, 즉 방해석 내에 효율적으로 이산화탄소를 고정할 수 있게 된다.
- [0048] 또한, 이와 같이 이산화탄소가 고정된 방해석은 순도가 매우 높아 경제적인 가치가 풍부하다는 점도 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0049] 도 1은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, CO₂ 포집 중간 생성물을 이용한 탈황 석고의 탄산화 반응으로부터의 순수 방해석 합성 방법의 개략적인 흐름을 나타낸 순서도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명하기로 한다.

[0051] 도 1은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, CO₂ 포집 중간 생성물을 이용한 탈황 석고의 탄산화 반응으로부터의 순수 방해석 합성 방법의 개략적인 흐름을 나타낸 순서도이다.

[0052] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, CO₂ 포집 중간 생성물을 이용한 탈황 석고의 탄산화 반응으로부터의 순수 방해석 합성 방법은, 도 1에 따르면, 암모니아수를 준비하는 단계(S100), 미리 포집해 둔 이산화탄소를 폭기하여 제 1 혼합 용액을 형성하는 단계(S110), 탈황 석고를 투입하여 제 2 혼합 용액을 형성하는 단계(S120), 교반 시작 단계(S130), 고체 불순물 및 미반응 탈황 석고를 분리하는 단계(S140), 순수 방해석의 석출, 및 이를 필터링하여 분리하는 단계(S150), pH가 9.3을 초과하는 지를 확인하는 단계(S160), 교반 종료 단계(S170), 나머지 방해석을 필터링하고 분리하는 단계(S180), 및 제 2 혼합 용액을 증발시켜서 유안을 분리하는 단계(S190)를 포함할 수 있다.

[0053] 이하, 각 단계에 대해서 순서대로 설명하기로 한다.

암모니아수를 준비하는 단계

[0055] 암모니아수를 준비하는 단계(S100)는, 본 발명의 기본적인 발상이 되는 광물 탄산화 반응에 필수인 암모니아수(NH₃·OH)를 준비하는 단계이다.

[0056] 이때, 준비한 암모니아수의 농도는 8 %였다.

[0057] 여기에서, 탈황 석고 100 중량부에 대해서, 암모니아수의 농도 범위는 5 % 내지 8 % 정도가 바람직하다. 5 % 미만 농도의 암모니아수는 화학당론적으로 카르바미산 암모늄(ammonium carbamate)의 생성에 불리하고, 8 %를 초과하는 농도의 암모니아수에는 반응하지 않고 남은 암모니아가 과량 존재할 수 있어 불리하다.

미리 포집해 둔 이산화탄소를 폭기하여 제 1 혼합 용액을 형성하는 단계

[0059] 상기 준비된 암모니아수에 미리 포집해 둔 이산화탄소를 폭기하여 제 1 혼합 용액을 형성한다.

[0060] 이때, 미리 포집해 둔 이산화탄소라는 것은, 미리 포집하여 둔 지구 온난화의 주범이 되는 이산화탄소를 의미하는 것으로, 산업 활동의 결과 비료 공장 또는 석탄 화력 발전소 등지에서 대량으로 생산되는 이산화탄소를 미리 포집하여 둔 것이 바람직하다.

[0061] 미리 포집하여 둔 이산화탄소는, 비료 공장 또는 석탄 화력 발전소에서 미리 포집하여 둔 이산화탄소일 수도 있으며, 기타 이산화탄소 다량 배출 공장으로부터 미리 포집하여 둔 이산화탄소일 수도 있다.

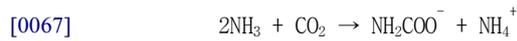
[0062] 본 단계(S110)에서 이산화탄소를 폭기할 때 이산화탄소에 대해서 암모니아를 2 당량 투입하는 것이 특히 바람직하다.

[0063] 여기에서, 상기 2 당량은, 2 몰(mole)의 암모니아와 1 몰의 CO₂가 반응하는 화학식 3으로부터 결정될 수 있으며, 이와 같은 점은 통상의 기술자라면 누구나 잘 알고 있을 것이다.

[0064] 본 단계(S110)에서는, 상술한 광물 탄산화 반응과 관련한 설명에서 CO₂ 포집 중간 생성물로 종래 사용되고 있었던 NH₄HCO₃가 아니라, 카르바산 암모늄(ammonium carbamate)을 이용하고 있음에 주목하여야 한다.

[0065] 상기 카르바산 암모늄(NH₂COONH₄)의 형성 반응은 다음 화학식 5와 같다.

[0066] [화학식 5]

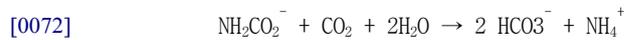


[0068] 상기 화학식 5로부터, 본 발명은 이산화탄소의 포집에 인해서 생성되는 CO₂ 포집 중간 생성물 중에서 NH₂COONH₄(ammonium carbamate)를 이용하는 것을 특징으로 하며, 특히 상기 NH₂COONH₄(ammonium carbamate) 중의 카르바산염을 탄산염 반응의 출발 물질로 사용한다는 점에 주목하여야 한다.

[0069] 이때, 상기 카르바산 암모늄을 출발 물질로 사용하는 이유에 대해서 설명한다.

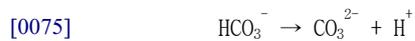
[0070] 카르바산염(NH₂COONH₄)은 최종적으로 탄산염(CO₃)으로 변환되지만, 중탄산염(HCO₃)이 탄산염으로 변환되는 과정에 비해 상당한 반응 시간이 소요되기 때문에, 전체 탄산화 반응 과정 자체는 상대적으로 매우 느리게 진행된다. 구체적으로, 이때의 탄산화 반응 과정은 이하의 화학식 6과 7의 두 단계에 의해서 진행되는 것으로 이해하는 것이 바람직하다.

[0071] [화학식 6]



[0073] 상기 화학식 6의 반응이 진행될 때, 탈황 석고에서 녹은 칼슘은 방해석으로 침전되기 전에 Ca²⁺의 용존된 형태로 일정 시간 존재한다.

[0074] [화학식 7]



[0076] 상기 화학식 7의 반응이 본격적으로 시작되면 석고의 용해 속도가 눈에 띄게 빨라짐과 동시에 탄산화 반응도 빨라져서, 결정화를 위한 유도 시간, 즉 지연 시간은 사실상 사라지고 순식간에 방해석(CaCO₃)이 결정화 및 석출이 진행되고, 뒤이어 침전된다.

[0077] 따라서, 상기 화학식 7의 반응이 시작되지 않도록 하기 위해서 pH 9.3 근처에서 용액을 분리시키는 것이 바람직하다. 이를 위해서, pH 미터 등을 사용하여, 용액의 pH를 체크하는 것이 바람직하다.

[0078] 용액의 pH 체크에 대해서는, 후술하는 pH가 9.3을 초과하는 지를 확인하는 단계(S160)에서 더욱 상세하게 설명하기로 한다.

[0079] 따라서, 본 발명에서는 최종적으로 수득하고자 하는 탄산 칼슘, 즉 방해석이 석출되기 전까지의 반응 유도 시간

을 늘려서, 상대적으로 오랜 시간 동안 용액 중에 탄산 칼슘이 용해된 형태로 용액 중에 존재하게 하도록 하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0080] 이와 같은 반응에 대해서는, 후속하는 다음 단계에서 더욱 상세하게 설명하기로 한다.

[0081] 탈황 석고를 투입하여 제 2 혼합 용액을 형성하는 단계

[0082] 탈황 석고를 투입하여 제 2 혼합 용액을 형성하는 단계(S120)는, 상기 이산화탄소가 폭기된 암모니아수로 형성되는 제 1 혼합 용액에, 광물 탄산화 반응 중의 핵심 소재인 탈황 석고(FGD gypsum)를 투입하여 제 2 혼합 용액을 형성하는 단계이다.

[0083] 본 단계(S120)에서 투입되는 탈황 석고에는 상당량의 고체 불순물이 포함되어 있는 바, 대부분의 불순물은 불용성 광물인 백운모(muscovite), 백운암(dolomite), 철(Fe), 미연소 탄소분(unburned carbon) 등으로 이루어져 있다.

[0084] 따라서, 이들 불순물은 광물 탄산화 반응이 일어나는 pH(> 7)에서 대부분 고체 상태로 존재하는 것으로 알려져 있다.

[0085] 본 단계(S120)에서, 투입되는 탈황 석고는 파쇄 또는 분쇄할 필요가 없다는 점에 주목하여야 한다.

[0086] 그 이유는, 탈황 석고 자체가 미세 입자, 즉 80 % 이상의 입자가 74 μm 이하의 입자로 이루어져 있기 때문이다.

[0087] 따라서, 공정 측면에서 탄산화 반응에 탈황 석고를 이용하면, 파쇄나 분쇄 공정이 줄어들게 된다는 점 및 이로 인한 경제적인 비용의 상승을 억제할 수 있다는 부가적인 효과를 기대할 수 있다.

[0088] 교반 시작 단계

[0089] 교반 시작 단계(S130)는, 상기 제 2 혼합 용액을 교반하는 단계이다.

[0090] 이때 교반은 상기 제 2 혼합 용액 내에 형성되어 있는 카르바산 암모늄($\text{NH}_2\text{COONH}_4$)과, 상기 제 2 혼합 용액을 형성하는 단계(S120)에서 투입된 탈황 석고가 골고루 혼합되도록 실시하는 것이다.

[0091] 이 교반에 의해서 카르바산 암모늄과 탈황 석고의 반응 결과, 본 발명에서 목적으로 하고 있는 순수 방해석의 석출이 촉진될 수 있다.

[0092] 이때, 150 rpm 정도의 교반으로는 순수 방해석의 석출에 큰 영향이 없었으며, 300 rpm 정도에서는 유의미한 교반 효과가 있었다.

[0093] 여기에서, 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 본 공정은 실온, 예를 들면, 20 $^{\circ}\text{C}$ 정도에서 실시하는 것이 바람직하다. 가열하게 되면 화학식 6 및 7에서의 반응이 지나치게 빨리 진행되어 결정화를 위한 유도 시간, 즉 지연 시간이 사라지게 되어 고순도의 탄산 칼슘을 용이하게 얻을 수 없을 우려가 있기 때문이다.

[0094] 고체 불순물 및 미반응 탈황 석고를 분리하는 단계

[0095] 다음으로, 고체 불순물 및 미반응 탈황 석고를 분리하는 단계(S140)는, 상기 단계(S130)에서 교반이 진행되고 있는 제 2 혼합 용액으로부터, 고체 불순물 및 미반응 탈황 석고 등을 필터링하여 분리하는 단계이다.

[0096] 상기 고체 불순물로는, 상술한 바와 같이, 불용성 광물인 백운모(muscovite), 백운암(dolomite), 철(Fe), 미연소 탄소분(unburned carbon) 등을 들 수 있다.

[0097] 본 단계(S140)에서, 필터링되어 분리되는 고체 불순물 및 미반응 탈황 석고 등은, 바람직하게는, 0.45 μm 크기의 메쉬로 필터링되어 분리될 수 있다.

[0098] 상기 0.45 μm 크기의 메쉬는 실험실 수준에서 통상적으로 사용하는 메쉬이며, 이와 같은 메쉬로 한정되지는 않으며, 따라서 필요하다면 다른 적절한 크기의 메쉬를 사용하여도 좋다.

- [0099] 본 단계(S140)에서, 고체 불순물 및 미반응 탈황 석고 등을 필터링하여 분리하는 이유는, 상기 제 2 혼합 용액 내에서 용해된 상태로 존재하는 탄산 칼슘이 상기 고체 불순물 및 미반응 탈황 석고 등과 격리시켜서, 방해석의 결정화, 즉 석출을 용이하게 유도하기 위함이다.
- [0100] 이 경우, 탄산 칼슘은 상기 제 2 혼합 용액 내에서 용해된 상태로 존재하고 있고, 더욱이, 상기 고체 불순물 및 미반응 탈황 석고 등의 용해도는 상대적으로 낮기 때문에, 상기 고체 불순물 및 미반응 탈황 석고 등과 탄산 칼슘의 반응에 대해서는 전혀 우려할 필요가 없다.
- [0101] 순수 방해석의 석출, 및 이를 필터링하여 분리하는 단계
- [0102] 다음으로, 순수 방해석이 석출되고, 이를 필터링하여 분리하는 단계(S150)는, 상기 단계(S140)에서 고체 불순물 및 미반응 탈황 석고 등이 필터링되어 분리된 다음, 계속되는 교반에 의해서 결정화, 즉 석출이 촉진되어 순수 방해석이 석출 형성되고, 이 석출 형성된 방해석을 필터링하여 분리하는 단계이다.
- [0103] 본 단계(S150)에서, 석출되어 분리되는 방해석은 교반에 의해서 그 석출이 더욱 촉진되었음에 유의하여야 한다.
- [0104] 이때의 교반 조건은 300 rpm이었으며, 적어도 3 분 이상 교반한 경우, 방해석이 석출되어 분리, 즉 방해석 침전물이 형성되는 것을 육안으로 관찰할 수 있었다.
- [0105] 상기 교반은 통상적인 실험실에서의 교반 조건이며, 산업상의 대규모로 구현한 경우, 교반 rpm은 상술한 300 rpm이 아니라 더 빨라질 수도 있고 더 느려질 수도 있음을 알아야 한다.
- [0106] 또한, 본 단계(S150)에서 석출되는 방해석은 백색의 순도 100의 순수 방해석임을 알아야 한다.
- [0107] 이때, 순도 100 %라고 기재한 의미는, 최종 석출된 방해석 내의 불순물, 예를 들어, Fe, Mn 등의 다른 금속 성분에 대해서 검출을 시도하였으나, 그 검출 비율이 0.1 ppm(mg/kg) 이하, 즉 ICP 장비의 검출 한계 이하로 검출되었기 때문에 순도 100 %라고 기재하였음을 알아야 한다.
- [0108] 이때, 상기 석출된 방해석은 백색의 가루 형태일 수 있다.
- [0109] 여기에서, 제 2 혼합 용액 내에 용해된 탄산 칼슘의 양이 많으면 많을수록 이들 탄산 칼슘으로부터의 방해석의 석출량 역시 많아질 것으로 기대할 수 있다.
- [0110] 이를 위해서, 상기 단계(S140)에서, 고체 불순물 및 미반응 탈황 석고를 미리 분리하여 두는 것이 바람직하다.
- [0111] 또한, 이미 석출되어 생성된 순수 방해석은, 본 단계(S150)에서 필터링하여 분리하여 두는 것이 더욱 바람직하다.
- [0112] 이때, 카르바산 암모늄과 탈황 석고의 반응 결과, 방해석이 형성되는 화학 반응식은 다음 화학식 8과 같다.
- [0113] [화학식 8]
- [0114]
$$\text{Ca(aq)}^{2+} + \text{CO}_3\text{(aq)}^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3\text{(aq)}^0 \rightarrow \text{Calcite(CaCO}_3\text{(s))}$$
- [0115] 상기 화학식 8로부터, 미반응 탈황 석고와 불순물을 제외한 성분들, 즉 Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , NH_4^+ , SO_4^{2-} , $\text{NH}_3\text{(aq)}$, $\text{CO}_2\text{(aq)}$, NH_2COO^- 등은 모두 방해석으로 침출되어 침전되기 전에 용존된(aqueous) 상태로 존재하며, 걸러진 용액 내에서 방해석($\text{CaCO}_3\text{(s)}$)이 생성되는 메커니즘을 알 수 있다.

- [0116] pH가 9.3을 초과하는 지를 확인하는 단계
- [0117] 다음으로, pH가 9.3을 초과하는 지를 확인하는 단계(S160)에서는, 상기 순수 방해석의 석출, 필터링, 및 분리 단계(S160)를 계속 반복하기 위해서, 암모니아의 pKa, pH 환산값으로는 9.3이 되는 지를 체크하고 있다가, pH가 9.3을 초과하는 경우에는, 상기 방해석의 석출, 필터링, 및 분리 단계(S160)를 계속 반복하고, 상기 pH가 9.3에 도달하게 되면, 다음 단계(S170)로 진행할 수 있다.
- [0118] 상기 pH 값의 확인은 pH 미터기에 의해서 수행될 수 있다.
- [0119] 상기 pH 값이 9.3을 초과하게 되면, 상기 단계(S140)에서 분리한 고체 불순물 및 미반응 탈황 석고를 제 2 혼합 용액에 재투입하고 상기 방해석의 석출, 필터링, 및 분리 단계(S160)를 계속 반복하는 것이 바람직하다.
- [0120] 이 경우에는, 단계(S140) 및 단계(S150)가 연속하여 수행될 수 있다.
- [0121] 교반 종료 단계
- [0122] 교반 종료 단계(S170)는, 상기 단계(S160)에서 pH가 9.3에 도달하게 되면, 교반을 종료하는 단계이다.
- [0123] 나머지 방해석을 필터링하고 분리하는 단계
- [0124] 다음으로, 나머지 방해석을 필터링하고 분리하는 단계(S180)는, 상기 단계(S170)에서 교반이 종료된 제 2 혼합 용액 중에 남아있는 방해석을 필터링하고 분리하는 단계이다.
- [0125] 본 단계(S180)에서의 방해석에는 불순물이 포함되어 있을 수 있기 때문에, 상기 단계(S150)에서 얻은 순수 방해석이 백색인 것에 비해서 다소 황색에 가까운 방해석이 될 수 있다.
- [0126] 본 단계(S180)에서 얻은 방해석은 순도가 높지 않기 때문에, 상기 단계(S150)에서 얻은 방해석과는 달리 산업적인 이용도가 떨어질 수 있다. 따라서, 본 단계(S180)에서 얻은 방해석은 추가 가공이 필요할 수도 있다.
- [0127] 본 단계(S180)에서 불순물이 포함된 방해석을 필터링할 때 사용한 필터는 0.45 μm 의 메쉬인 것이 바람직하다.
- [0128] 제 2 혼합 용액을 증발시켜서 유안을 분리하는 단계
- [0129] 마지막으로, 제 2 혼합 용액을 증발시켜서 유안을 분리하는 단계(S190)는, 본 발명에 따른 순수 방해석 분리의 부산물로, 유안을 얻을 수 있는 단계이다.
- [0130] 교반이 끝난 제 2 혼합 용액을 증발시키면 남아 있는 유안($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)을 얻을 수 있다. 이때 얻어지는 유안은 상기 단계(S180)에서 불순물과 방해석 등이 모두 필터링되어 분리되었기 때문에 순도가 높다는 특징이 있다.
- [0131] 본 단계(S190)에서는, 제 2 혼합 용액 내에 남아 있는 암모니아를 회수하여, 상술한 암모니아수를 준비하는 단계(S100)에서 재활용하도록 하는 것이 바람직하다.
- [0132] 실시예
- [0133] 암모니아수(NH_4OH)를 준비하고, 여기에 미리 포집하여 둔 이산화탄소를 폭기하여 카르바산 암모늄($\text{NH}_2\text{COONH}_4$)이 생성된 제 1 혼합 용액을 형성하였다.
- [0134] 이때, 암모니아수의 농도는, 탈황 석고 100 중량부에 대해서, 5 % 내지 8 % 정도가 바람직하다. 이와 같은 농도 범위의 효과에 대해서는 이미 설명하였다.

- [0135] 또한, 이산화탄소에 대해서 암모니아를 2 당량 투입하는 것이 바람직하다.
- [0136] 이렇게 하여 얻은, 제 1 혼합 용액에, 0.2 g / 100 mL의 조건으로 150 g의 탈황 석고(FGD gypsum)를 투입하여 광물 탄산화 반응이 진행되도록 하면서 제 2 혼합 용액을 형성하였다.
- [0137] 제 2 혼합 용액에 투입되는 탈황 석고는, 상술한 바와 같이, 별도로 추가 분쇄할 필요는 없다.
- [0138] 또한, 상기 제 2 혼합 용액은 지속적으로 교반되는 것이 더욱 바람직하다.
- [0139] 이때, 상기 탈황 석고 내에 포함되어 있던 불용성 광물로 이루어진 불순물 및 미반응 탈황 석고 등은 제 2 혼합 용액으로부터 필터링하여 분리하여 두는 것이 바람직하다.
- [0140] 제 2 혼합 용액 내에는, 유안((NH₄)₂SO₄, 황산 암모늄)이 용해되어 있다.
- [0141] 상기 유안은 용해도가 매우 높기 때문에, 제 2 혼합 용액 내에 잔존하는 불순물을 모두 필터링하여 분리한 다음에 제 2 혼합 용액을 증발시키기만 하여도 순도가 높은 유안을 얻을 수 있다.
- [0142] 상기 제 2 혼합 용액 내에는, 유안만 존재하는 것이 아니라, 용해된 상태의 탄산 칼슘도 존재하고 있다.
- [0143] 상기 유안은, 바람직하게는 74 g/100 mL 용해되어 있으며, 상기 탄산 칼슘은, 바람직하게는 0.15 g/100 mL 용해되어 있을 수 있다.
- [0144] 여기에서, 상기 탄산 칼슘은, 상술한 바와 같이, CO₂ 포집 중간 생성물인 카르바산 암모늄(NH₂COONH₄)에 의한 광물 탄산화 반응 중의 탄산 칼슘, 즉 방해석의 석출 지연 효과 덕분에, 탄산 칼슘이 장시간 제 2 혼합 용액 중에 용해된 형태로 존재할 수 있다.
- [0145] 따라서, 이와 같이 탄산 칼슘이 장시간 제 2 혼합 용액 중에 용해된 형태로 존재하고 있을 때, 고체 불순물 및 미반응 탈황 석고를 분리하여 두면 제 2 혼합 용액 중의 탄산 칼슘의 양이 상대적으로 증가하게 되어, 최종적으로 석출되는 방해석의 순도가 더 높아진다.
- [0146] 최종적으로, 제 2 혼합 용액 내에서 결정화되어 석출된 방해석을 필터링하여 분리하면, 순도 100 %의 순수한 방해석을 얻을 수 있다.
- [0147] 순도 100 %라고 한 것은, ICP(유도 결합 플라즈마) 분석법으로 확인 결과, 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 얻은 방해석 내에서 금속 이온이 검출되지 않았기 때문이다.
- [0148] 다만, 석출된 방해석의 표면에 부착되어 있을 수 있는 소량의 HCO₃⁻, CO₃²⁻, NH₄⁺, SO₄²⁻, NH₃(aq), CO₂(aq), NH₂COO⁻를 제거하기 위해서 소량의 물로 세척하는 단계를 더 포함할 수도 있다.
- [0149] 이들 성분은 물에 용해도가 높기 때문에 소량의 물로도 충분히 제거되며, 따라서 이와 같은 점을 고려하였을 때, 상기 방해석의 순도는 100 %라고 이해하는 것이 바람직하다.
- [0150] 이상과 같이 한정된 실시예와 도면에 의해 본 발명을 설명하였으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술 분야에 속하는 통상의 기술자라면 이상의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것을 잘 알 것이다. 따라서, 본 발명의 사상은 이상의 기재에 포함된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되고, 후술하는 특허청구범위에 의해서만 파악되어야 하며, 특허청구범위와 균등하거나 등가적인 변형은 모두 본 발명의 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

부호의 설명

- [0151] S100 : 암모니아수를 준비하는 단계

- S110 : 미리 포집해 둔 이산화탄소를 폭기하여 제 1 혼합 용액을 형성하는 단계
- S120 : 탈황 석고를 투입하여 제 2 혼합 용액을 형성하는 단계
- S130 : 교반 시작 단계
- S140 : 고체 불순물 및 미반응 탈황 석고를 분리하는 단계
- S150 : 순수 방해석의 석출, 및 이를 필터링하여 분리하는 단계
- S160 : pH가 9.3을 초과하는 지를 확인하는 단계
- S170 : 교반 종료 단계
- S180 : 나머지 방해석을 필터링하고 분리하는 단계
- S190 : 제 2 혼합 용액을 증발시켜서 유안을 분리하는 단계

도면

도면1

