



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2012년04월27일  
 (11) 등록번호 10-1139398  
 (24) 등록일자 2012년04월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 CO1F 11/18 (2006.01) CO1B 31/24 (2006.01)  
 B01J 19/24 (2006.01) B01D 21/00 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-0128329  
 (22) 출원일자 2011년12월02일  
 심사청구일자 2011년12월02일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR101036553 B1  
 JP2005281034 A  
 JP2011120974 A

(73) 특허권자  
 한국지질자원연구원  
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)  
 (72) 발명자  
 방준환  
 대전광역시 유성구 구죽로 16, 112동 1005호 (송강동, 한마을아파트)  
 장영남  
 대전광역시 유성구 대덕대로541번길 68, 102동 801호 (도룡동, 현대아파트)  
 (74) 대리인  
 특허법인태동

전체 청구항 수 : 총 13 항

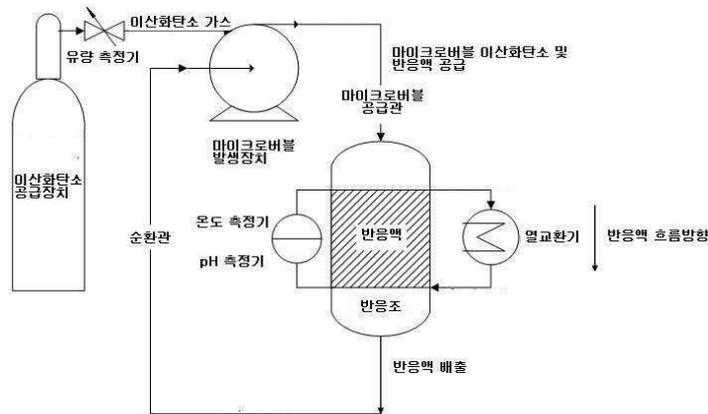
심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 **고수율로 신속하게 탄산칼슘의 침전을 유도하는 이산화탄소 마이크로버블 이용 탄산칼슘의 제조공정**

**(57) 요약**

본 발명은 신속하고, 고수율로 탄산칼슘을 제조할 수 있는 이산화탄소 마이크로버블 이용 탄산칼슘의 제조 공정에 관한 것으로, 기존의 기포발생장치와 비교하여 반응시간이 단축되고, 생산 수율이 상승하는 효과가 있다. 또한, 본 발명은 이산화탄소의 이용 효율을 높이는 것이기도 하기에 이산화탄소의 처분을 위한 방법으로도 사용될 수 있다.

**대표도 - 도1**



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2010-018

부처명 지식경제부

연구사업명 일반산업

연구과제명 산업부산물을 이용한 CO2 저감 및 자원실용화 기술개발

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2010.01.01 ~ 2014.12.31

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

이산화탄소를 마이크로버블 발생장치에 공급하는 단계 (a);  
 마이크로버블 발생장치로부터 배출되는 이산화탄소 마이크로버블을 칼슘이온이 존재하는 반응조에 공급하는 단계 (b);  
 반응조로부터 배출되는 반응액을 상기의 마이크로버블 발생장치에 공급하여 이산화탄소와 혼합하는 단계 (c); 및  
 마이크로버블 발생장치로부터 배출되는 이산화탄소 마이크로버블 함유 반응액을 반응조에 재차 공급하는 단계 (d);를 포함하는 것을 특징으로 하는 순환식 탄산칼슘의 제조방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서,  
 상기 순환식 탄산칼슘의 제조방법은,  
 상기 (a) 내지 단계 (d)를 반복하는 것을 특징으로 하는 순환식 탄산칼슘의 제조방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서,  
 상기 반응은,  
 반응조 내 반응액의 pH가 7.0 이하로 떨어졌을 때 중단하는 것을 특징으로 하는 순환식 탄산칼슘의 제조방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서,  
 상기 칼슘이온은,  
 수산화칼슘이 해리되어 생성된 것을 특징으로 하는 순환식 탄산칼슘의 제조방법.

**청구항 5**

제4항에 있어서,  
 상기 수산화칼슘은,  
 반응조 내 초기 농도가 0.1~0.3 M인 것을 특징으로 하는 순환식 탄산칼슘의 제조방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서,  
 상기 이산화탄소 마이크로버블은,  
 0.8~1.0 L/min의 양으로 반응조에 공급되는 것을 특징으로 하는 순환식 탄산칼슘의 제조방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서,  
 상기 반응액은,  
 전해질 이온을 함유하는 정제되지 않은 물을 용매 또는 분산매로 사용하는 것을 특징으로 하는 순환식 탄산칼슘의 제조방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

상기 마이크로버블은 복수 개의 마이크로버블 발생장치로부터 발생되고,

상기 복수 개의 마이크로버블 발생장치로부터 배출되는 이산화탄소 마이크로버블이 반응조로 공급되는 것을 특징으로 하는 순환식 탄산칼슘의 제조방법.

**청구항 9**

이산화탄소 공급장치;

상기 이산화탄소 공급장치로부터 이산화탄소를 공급받아 이산화탄소 마이크로버블을 형성하는 마이크로버블 발생장치;

상기 마이크로버블 발생장치로부터 배출되는 마이크로버블을 공급받아, 칼슘이온을 함유하는 용액 또는 현탁액과 반응시키는 반응조; 및,

상기 반응조 내의 반응액을 마이크로버블 발생장치로 재공급하는 순환관;을 포함하는 것을 특징으로 하는 순환식 탄산칼슘 제조장치.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 반응조는,

반응조의 냉각을 위한 열교환기가 구비되어 있는 것을 특징으로 하는 순환식 탄산칼슘 제조장치.

**청구항 11**

제9항에 있어서,

상기 반응조는,

반응액의 pH 측정을 위한 pH 측정기가 구비되어 있는 것을 특징으로 하는 순환식 탄산칼슘 제조장치.

**청구항 12**

제9항에 있어서,

상기 순환식 탄산칼슘 제조장치는,

복수 개의 마이크로버블 발생장치를 구비하고,

상기 복수 개의 마이크로버블 발생장치로부터 배출되는 이산화탄소 마이크로버블은 반응조로 각각 공급되는 것을 특징으로 하는 순환식 탄산칼슘 제조장치.

**청구항 13**

제12항에 있어서,

상기 반응조는,

이산화탄소 마이크로버블 공급관이 반응액의 흐름 방향에 따라 일정 간격으로 구비되어 있는 것을 특징으로 하는 순환식 탄산칼슘 제조장치.

**명세서**

**기술분야**

본 발명은 이산화탄소 마이크로버블을 이용한 탄산칼슘의 제조공정에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 신속하고 고수율로 탄산칼슘을 제조할 수 있는 새로운 탄산칼슘 제조공정에 관한 것이다.

[0001]

**배경기술**

- [0002] 마이크로버블은 직경이 약 50 마이크로 이하인 수용액 상에 존재하는 기포를 말한다. 이 기포를 발생시키는 장치가 마이크로버블 발생장치인데, 수산양식장과 저수지의 수질정화 등의 환경 분야에 이용되고 있다. 그 외에도 의료용 및 정밀한 화합물 입자들의 회수 용도로도 연구가 진행되고 있다.
- [0003] 수용액 중에 존재하는 기포는 크기가 커지면서 표면장력이 작아지게 된다. 작은 표면장력을 가지는 큰 기포는 부력에 의해 수용액 밖으로 매우 용이하게 탈출한다. 하지만, 작은 기포는 수용액 상에 상대적으로 더 오래 머무는 것이 가능하다.
- [0004] 따라서, 오염된 저수지의 물을 마이크로버블과 함께 순환시키면, 용존산소량이 높아져 수질정화의 목적을 이루게 되며, 기존의 폭기장치에 비하여 더 효율성이 높은 것이다.
- [0005] 또한, 마이크로버블 발생장치는 펌프를 구동시키는 전력만을 소모하기 때문에 낮은 비용으로 운전이 가능한 특징이 있다.
- [0006] 한편, 탄산칼슘은 식품, 제지, 건축 등 산업 전반에 널리 이용되는 광물이다. 탄산칼슘의 합성은 용액법과 탄산화법으로 대별된다. 용액법은 탄산칼슘의 원료인 칼슘이온과 탄산이온 모두를 시약 또는 광물로 공급하는 것이다.
- [0007] 탄산화법은 칼슘이온의 공급은 용액법과 마찬가지로 시약 또는 광물로 공급하나, 탄산이온의 공급은 기체 이산화탄소를 주입함으로써 이루어진다. 탄산화법은 이산화탄소의 침전을 위한 방법일 뿐 아니라, 이산화탄소 처분의 한 방법일 수도 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0008] (특허문헌 0001) 본 발명자들이 출원하여 등록받은 대한민국 특허등록번호 제10-1036553호(등록일자 2011년 05월 17일)에는 "이산화탄소 마이크로버블을 이용한 탄산염의 제조방법"에 관한 것으로, "탄산 이온과 반응하여 염 형태로 침전될 수 있는 양이온이 존재하는 물 함유 용액에, 직경이 50  $\mu\text{m}$  이하인 이산화탄소 마이크로버블을 발생시켜, 양이온과 탄산 이온 간의 침전 반응을 유도하며, 상기 반응은, pH 7 이상의 알칼리 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 탄산염의 제조방법"이 기재되어 있다.
- (특허문헌 0002) 하지만, 상기 특허에는 이산화탄소 마이크로버블을 이용하여 탄산염을 제조할 수 있는 사항에 대해서만 기재했을 뿐, 공정을 최적화해서 탄산염을 신속히 침전시킬 수 있는 구체적 기술에 대한 개발은 이루어지지 않았다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0009] 본 발명에서는 이산화탄소 마이크로버블을 이용하여 탄산칼슘을 제조함에 있어서, 탄산칼슘을 신속하게 고수율로 침전시킬 수 있는 새로운 공정을 개발하여 제공하고자 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0010] 본 발명은 제1형태로, 이산화탄소를 마이크로버블 발생장치에 공급하는 단계 (a); 마이크로버블 발생장치로부터 배출되는 이산화탄소 마이크로버블을 칼슘이온이 존재하는 반응조에 공급하는 단계 (b); 반응조로부터 배출되는 반응액을 상기의 마이크로버블 발생장치에 공급하여 이산화탄소와 혼합하는 단계 (c); 및 마이크로버블 발생장치로부터 배출되는 이산화탄소 마이크로버블 함유 반응액을 반응조에 재차 공급하는 단계 (d);를 포함하는 것을 특징으로 하는 순환식 탄산칼슘의 제조방법을 제공한다.
- [0011] 한편, 본 발명의 순환 탄산칼슘의 제조방법은 바람직하게 상기 (a) 내지 단계 (d)를 반복하는 것이 좋다. 반응공정이 순환 반복됨으로써, 용액 또는 현탁액 중 존재하는 미반응 칼슘 이온의 양이 최소화되어, 반응 수율이 극대화될 수 있기 때문이다.

- [0012] 한편, 본 발명의 탄산칼슘 제조방법에 있어서, 반응은 바람직하게 반응조 내 반응액의 pH가 7.0 이하로 떨어졌을 때 중단하는 것이 좋다. pH가 알칼리 상태에서 급격히 하락하여 중성 pH(7.0)에 도달하면, 반응액 중 탄산칼슘의 생성 반응에 참가할 수 있는 이산화탄소가 탄산이온의 형태로 더 이상 존재하지 않는 것을 의미하기 때문이다.
- [0013] 한편, 본 발명의 탄산칼슘 제조방법에 있어서, 칼슘이온은 바람직하게 일 예로 수산화칼슘이 해리되어 생성된 것이 좋다. 수산화칼슘을 칼슘 이온의 공급원으로 사용할 경우, 별도의 알칼리를 사용하지 않아도 반응액의 pH가 알칼리 상태로 유지되어 탄산칼슘 생성 반응이 개시될 수 있기 때문이다.
- [0014] 한편, 본 발명의 탄산칼슘 제조방법에 있어서, 수산화칼슘은 바람직하게 반응조 내 초기 농도가 0.1~0.3 M인 것이 좋다. 이와 같은 초기 농도에서 반응이 신속하게 종결되어 생산성이 좋기 때문이다.
- [0015] 한편, 본 발명의 탄산칼슘 제조방법에 있어서, 이산화탄소 마이크로버블은 바람직하게 0.8~1.0 L/min의 양으로 반응조에 공급되는 것이 좋다. 이와 같은 주입 유량에서 반응이 신속하게 종결되어 생산성이 좋기 때문이다.
- [0016] 한편, 본 발명의 탄산칼슘 제조방법에 있어서, 반응액은 바람직하게 전해질 이온을 함유하는 정제되지 않은 물을 용매 또는 분산매로 사용할 수 있다. '전해질 이온을 함유하는 정제되지 않은 물'이라 함은 전해질 이온이 걸러진 순수한 상태의 물을 사용할 필요가 없다는 것으로, 이는 곧 정제되지 않은 물(심지어 폐수 등)을 사용할 수 있는 것을 의미한다.
- [0017] 한편, 본 발명의 탄산칼슘 제조방법에 있어서, 마이크로버블은 바람직하게 복수 개의 마이크로버블 발생장치로부터 발생되고, 상기 복수 개의 마이크로버블 발생장치로부터 배출되는 이산화탄소 마이크로버블이 반응조로 공급되는 것이 좋다. 이와 같은 구성에 의해 반응을 연속적으로 운행할 수 있고, 1회 운전시 처리량을 늘릴 수 있기 때문이다.
- [0018] 한편, 본 발명은 제2형태로, 이산화탄소 공급장치; 상기 이산화탄소 공급장치로부터 이산화탄소를 공급받아 이산화탄소 마이크로버블을 형성하는 마이크로버블 발생장치; 상기 마이크로버블 발생장치로부터 배출되는 마이크로버블을 공급받아, 칼슘이온을 함유하는 용액 또는 현탁액과 반응시키는 반응조; 및, 상기 반응조 내의 반응액을 마이크로버블 발생장치로 재공급하는 순환관;을 포함하는 것을 특징으로 하는 순환식 탄산칼슘 제조장치를 제공한다. 상기 본 발명의 제조장치는 본 발명의 제1형태에 따른 순환식 탄산칼슘의 제조방법이 구현될 수 있는 하나의 형태이다.
- [0019] 한편, 본 발명의 순환식 탄산칼슘 제조장치에 있어서, 반응조는 바람직하게 반응조의 냉각을 위한 열교환기가 구비되어 있는 것이 좋다. 탄산칼슘의 생성은 발열반응으로서 반응이 진행됨에 따라 반응조 내의 온도가 올라가기 때문이다.
- [0020] 한편, 본 발명의 순환식 탄산칼슘 제조장치에 있어서, 반응조는 바람직하게 반응액의 pH 측정을 위한 pH 측정기가 구비되어 있는 것이 좋다. pH의 변화를 통해 반응의 종결을 간편하고 확실하게 확인할 수 있기 때문이다.
- [0021] 또한, 본 발명의 반응조는 온도 측정기를 추가로 구비할 수 있다.
- [0022] 한편, 본 발명의 순환식 탄산칼슘 제조장치에 있어서, 상기 순환식 탄산칼슘 제조장치는 바람직하게 복수 개의 마이크로버블 발생장치를 구비하고, 상기 복수 개의 마이크로버블 발생장치로부터 배출되는 이산화탄소 마이크로버블은 반응조로 각각 공급되는 것이 좋다. 이때, 상기 반응조는 바람직하게 이산화탄소 마이크로버블 공급관이 반응액의 흐름 방향에 따라 일정 간격으로 구비되어 있는 것이 좋다. 반응조는 수직방향 또는 수평방향으로 구비될 수 있는데, 이산화탄소 마이크로버블 공급관이 일정 간격으로 이격되어 반응조에 연결되는 것이다. 이와 같은 공정에 의해 연속적으로 많은 양의 반응(침전)을 유도할 수 있다.

**발명의 효과**

- [0023] 본 발명에서는 원료물질인 수산화칼슘의 농도와 이산화탄소의 주입유량을 변화시키면서 이 공정의 운전을 거친 현탁액 중 탄산칼슘의 상태 및 생성 시간을 측정하였는데, 침전된 탄산칼슘의 동질이상은 칼사이트였으며, 반응이 끝났음을 의미하는 현탁액 pH의 감소는 이산화탄소의 유량이 증가하고, 초기 칼슘농도가 낮을수록 빨라졌다.
- [0024] 본 발명의 방법은 기존의 기포발생장치와 반응속도의 측면에서 비교를 하였을 때, 약 50%의 시간이 절감된다.
- [0025] 한편, 본 발명에서 제시한 공정은 빠르고 효율성 높은 이산화탄소의 이용이 가능하기 때문에 본 발명의 이산화탄소 마이크로버블을 이용한 탄산칼슘의 침전공정은 이산화탄소 발생현장에서 이산화탄소의 제거를 위한 효율적

인 방법으로서도 이용 가능할 것이다.

**도면의 간단한 설명**

[0026]

도 1은 이산화탄소 마이크로버블을 이용한 탄산칼슘의 침전을 위한 공정 장치를 나타낸다.

도 2는 침전물들의 XRD 피크이다. 이 침전물들은 수산화칼슘현탁액에 마이크로버블 발생장치로 이산화탄소를 주입하여 현탁액의 pH의 변화가 발생한 후 수거한 것들이다. 각 그림을 생성시킨 실험조건은 다음과 같다: (A) 0.5 M, 0.4 L/min, (B) 0.5 M, 0.8 L/min, (C) 0.5 M, 1.0 L/min (D) 0.1 M, 0.4 L/min, 0.1 M NaCl, (E) 0.1 M, 0.8 L/min, 0.1 M NaCl, (F) 0.1 M, 1.0 L/min, 0.1 M NaCl이며, (G)는 반응에 이용한 수산화칼슘의 XRD 결과를 나타낸다.

도 3은 이산화탄소 주입유량에 따른 (A) 0.1 M, (B) 0.3 M, (C) 0.5 M 초기농도의 수산화칼슘현탁액의 pH 변화이다. 모든 그림에서 보여지는 빗금 영역은 이산화탄소 주입속도에 따라 현탁액의 pH가 급격하게 변하는 영역을 나타낸다. 각 그림에 있는 작은 그림은 수산화칼슘현탁액의 pH를 측정하는 동안 측정된 온도변화의 추이를 나타낸 것이다. 모든 점들은 0.5분의 간격으로 측정되었다.

도 4는 도 1의 결과를 수산화칼슘 초기농도에 따른 (A) 0.4 L/min, (B) 0.8 L/min, (C) 1.0 L/min 속도의 이산화탄소 주입에 따른 수산화칼슘 현탁액의 pH 변화를 나타낸다. 모든 그림에서 보여지는 빗금 영역은 이산화탄소 주입에 따른 현탁액의 pH가 급격하게 변하는 영역을 나타낸다. 각 그림에 있는 작은 그림은 수산화칼슘현탁액의 pH를 측정하는 동안 측정된 온도변화의 추이를 나타낸 것이다. 모든 점들은 0.5분의 간격으로 측정되었다.

도 5는 전해질로서 0.1 M의 NaCl이 첨가되었을 때, 이산화탄소 주입 유량에 따른 초기농도가 0.1 M인 수산화칼슘 현탁액의 pH 변화를 보여준다. 전해질이 첨가되지 않은 초기농도 0.1 M의 수산화칼슘 현탁액의 pH 변화가 비교를 위해 함께 그려져 있다. 그림에서 보여지는 빗금 영역은 이산화탄소 주입속도에 따라 현탁액의 pH가 급격하게 변하는 영역을 나타내는데, 오른쪽으로 하강하는 빗금 영역은 전해질이 첨가되었을 때를, 오른쪽으로 상승하는 빗금 영역은 전해질이 첨가되지 않았을 때를 나타낸다. 그림에 있는 작은 그림은 수산화칼슘현탁액의 pH를 측정하는 동안 측정된 온도변화의 추이를 나타낸 것이다. 모든 점들은 0.5분의 간격으로 측정되었다.

도 6에서 (A)는 수산화칼슘으로써 공급된 칼슘의 초기 농도(0.1 M, 0.3 M, 0.5 M)에 대하여 반응이 종료된 후 현탁액에 이온 상태로 남아있는 칼슘 농도의 비율을 이산화탄소 주입 유량별로 나누어 나타낸 것이며, (B)는 (A)에 나타난 칼슘이온의 남아 있는 농도 비율을 이산화탄소 주입 유량을 기준으로 평균한 값을 초기 공급된 칼슘의 농도별로 나누어 나타낸 것이다.

도 7은 수산화칼슘현탁액의 초기 농도가 0.05 M일 때 이산화탄소 주입 유량에 따른 pH의 변화를 나타낸다. 그림에 나타난 빗금 영역은 이산화탄소 주입에 따라 현탁액의 pH가 급격하게 변하는 영역을 나타낸다. 큰 그림의 내부에 있는 작은 그림은 수산화칼슘현탁액의 pH를 측정하는 동안 측정된 온도변화의 추이를 나타낸 것이다. 모든 점들은 10초 간격으로 측정되었다.

도 8은 이산화탄소 마이크로버블을 발생시켜 탄산칼슘을 생성시켰을 때와 기존의 버블발생기로 이산화탄소를 주입해서 탄산칼슘을 생성시켰을 때, 현탁액의 pH 변화를 비교한 결과이다. 오른쪽으로 상승하는 빗금은 마이크로버블을 발생시켰을 때, 오른쪽으로 하강하는 빗금은 기존의 버블이 발생되었을 때 반응이 진행되면서 급격하게 pH가 변하는 영역을 나타낸 것이다. 수산화칼슘의 초기 농도는 0.3 M이며, 이산화탄소의 주입유량은 0.8 L/min의 공통적인 실험조건을 적용하였다. 큰 그림 안에 있는 작은 그림은 수산화칼슘현탁액의 pH를 측정하는 동안 측정된 온도변화의 추이를 나타낸 것이다. 모든 점들은 0.5분의 간격으로 측정되었다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0027]

이하, 본 발명의 내용을 하기 실시예 및 실험예를 통해 더욱 상세히 설명하고자 한다. 다만, 본 발명의 권리범위가 하기 실시예에만 한정되는 것은 아니고, 그와 등가의 기술적 사상의 변형까지를 포함한다.

[0028]

**[실시예 1: 순환식 공정에 의한 마이크로버블 이산화탄소 이용 탄산칼슘의 제조]**

[0029]

본 실시예에서는 도 1에 기재된 순환식 공정 장치를 통해 마이크로버블 이산화탄소를 이용하여 탄산칼슘의 제조를 시도하였다.

[0030]

칼슘이온을 공급하기 위하여 수산화칼슘을 1 리터 부피로 0.1 M, 0.3 M, 0.5 M의 농도로 희석하여 현탁액을 준

비하였다. 현탁액의 pH 및 온도의 조절을 위하여 어떠한 인위적인 조작도 가하지 않았다. 현탁액의 제조에 이용된 물은 milli-q water를 이용하였다. 이산화탄소는 순도 99%를 이용했으며, 현탁액을 마이크로버블 발생장치로 순환시킬 때 분당 0.4 L, 0.8 L, 1.0 L의 유량으로 그 장치에 주입하였다. 공정의 운전상에 미치는 전해질의 영향을 조사하기 위하여 염화나트륨을 선택하였으며, 'sigma-aldrich'사 제품을 이용하였다. 첨가에 이용된 농도는 0.1 M 농도이었다.

[0031] 본 실시예에서 사용한 순환식 공정 장치의 구성은 도 1과 같았다. 도 1에 표시된 흐름에 따라 반응원료 물질의 순환이 이루어졌다. 마이크로버블 발생장치를 작동하면서 발생한 열은 순환되는 수산화칼슘현탁액에 전달되기 때문에 이중자켓반응기를 사용하여 냉각수순환장치와 연결하였다. 반응기로부터 수산화칼슘현탁액은 마이크로버블발생장치로 이송된다. 이때, 동시에 기체 이산화탄소가 마이크로버블발생장치로 공급되어 현탁액과 함께 순환된다. 반응기에서 현탁액의 pH와 온도의 변화를 측정하였고, pH의 결과는 공정운전의 단속점을 제시한다.

[0032] **[실험예 1: 실시예 1로부터 침전된 탄산칼슘의 동질이상 확인]**

[0033] 이산화탄소 마이크로버블을 발생시켜 수산화칼슘현탁액과 함께 일정시간 순환시킨 후, 침전물을 모두 회수하여 X선 회절 패턴을 조사하였다. 마이크로버블 발생장치를 통해 생성된 침전물의 판별과 동질이상의 구분은 XRD로 했으며, 원료물질인 수산화칼슘 역시 XRD를 통해 그 물질을 동정하였다.

[0034] 수산화칼슘은 모두 탄산칼슘으로 전환되었으며, 칼사이트의 동질이상 형태였다. 도 2는 수산화칼슘의 초기 농도가 0.5 M 일 때, 이산화탄소의 주입 유량에 따라 생성된 침전물의 XRD 결과((A), (B), (C))와 0.1 M의 수산화칼슘과 염화나트륨이 첨가되었을 때((D), (E), (F)), 생성된 침전물이 XRD 결과를 나타낸다. 모두 전형적인 칼사이트 동질이상의 탄산칼슘 패턴을 나타내고 있다.

[0035] 모든 실험의 조건에 따라 생성된 침전물은 칼사이트의 패턴을 갖고 있었기 때문에, 모든 결과를 여기서는 나타내지 않았다. 다만, 비교를 위해 우리의 실험에 이용한 수산화칼슘의 회절패턴을 그림 2의 (G)에 나타냈으며, 전형적인 수산화칼슘의 패턴이었다.

[0036] **[실험예 2: 이산화탄소 주입유량에 의한 수산화칼슘현탁액의 pH 변화]**

[0037] 초기에 첨가한 수산화칼슘의 농도가 고정되었을 때, 이산화탄소의 주입속도가 빠르면 그 현탁액의 pH가 급격하게 감소하는데 필요한 시간이 단축된다. 따라서, 수산화칼슘현탁액에 공급하는 이산화탄소 마이크로버블의 유량이 현탁액의 pH 변화에 미치는 영향을 조사하였으며, 그 결과가 도 3에 나타나 있다.

[0038] 도 3의 세 개의 그림에서 보이는 빗금친 부분은 수산화칼슘현탁액의 pH가 이산화탄소 주입에 따라 급격하게 감소하는 구간을 나타내는데, 그 구간은 pH의 변화가 이전 시점에 비하여 5% 이상 감소하는 곳(하기 수학적 1)을 정의한다. 그 구간에는 정의된 구간의 전과 후에 한 지점씩을 더하였는데, pH의 측정간격이 30초였고, 급감구간에서의 pH 변화는 매우 빨랐기 때문에, 측정의 간격에서 발생한 변화가 포함될 수 있는 가능성을 부여하기 위함이었다.

[0039] [수학적 1]

$$\text{steeply decreased pH change} \equiv \left| \frac{(pH_{n+1} - pH_n)}{pH_n} \right| \times 100 \geq 5\%$$

where, n = 0.5, 1, 1.5, ... minute

[0040]

[0041] 0.1 M의 수산화칼슘이 첨가된 (A)에서는 0.8 L/min과 1.0 L/min로 이산화탄소가 공급될 때가 0.4 L/min로 공급될 때에 비하여 pH가 급감하는 구간이 빠르게 나타났다. 그리고, 이러한 경향은 (B)와 (C)와 같이 수산화칼슘의 농도가 0.3 M과 0.5 M로 증가하면서 더욱 뚜렷하게 나타났는데, 이는 이산화탄소의 주입 유량의 효과를 분명하게 보여주는 것이다.

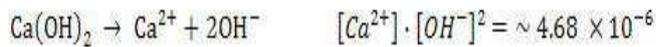
[0042] 그러나, pH가 급감하는 구간은 조사된 실험조건에서 모두 약 2분으로 이산화탄소의 주입유량은 pH가 급감하는

구간의 시간을 단축시키지는 못하였다. 비록 이산화탄소의 주입속도가 낮고(0.4 L/min) 수산화칼슘의 농도가 높은 경우(0.5 M)에는 그 간격이 2.5분으로 연장되었고, 빠른 이산화탄소의 주입(1.0 L/min)과 낮은 농도(0.1 M)의 수산화칼슘이 공급되었을 때는 그 간격이 1.5분으로 줄어들었지만, pH의 측정간격이 30초 단위이며, 도 3의 빗금친 부분에서의 pH의 변화는 크기 때문에 30초 간격으로 빗금친 부분이 늘어나거나 감소한 것은 의미가 없을 것이다.

[0043] 초기에 첨가한 수산화칼슘의 농도에는 무관하게 현탁액의 최초 pH는 12.7 부근에서 아무런 조작 없이도 고정되었다.

[0044] 수산화칼슘의 용해도 적( $\sim 4.68 \times 10^{-6}$ )은 해리되는 칼슘이온과 수산화기의 농도를 한정한다.

[0045] [수학식 2]



[0046]

[0047] 빗금친 부분이 시작되기 전까지 현탁액에서 칼슘이온은 탄산칼슘으로 침전되고, 수산화기는 칼슘에 비하여 2배의 농도로 생성된다(상기 수학식 2 참조). 두 이온이 사라진 만큼 해리되는 이 과정은 수산화칼슘의 해리가 마무리될 때까지 반복되기 때문에 현탁액의 pH가 쉽게 변하지 않는다.

[0048] 도 3의 모든 그림에는 작은 그래프가 첨가되어 있는데, 이것은 pH와 동시에 측정된 현탁액의 온도를 하기 수학식 3에 의해 계산한 온도변화량을 나타낸 것이다.

[0049] [수학식 3]

$$\text{temperature difference} \equiv \Delta T = T_{n+1} - T_n$$

where,  $T$  is temperature and  $n = 0.5, 1, 1.5, \dots$  minute

[0050]

[0051] 탄산칼슘의 침전 반응이 발열과정임에도 불구하고 온도상승량은 반응이 진행될수록 감소하고 있으며, 그 정도는 이산화탄소의 주입 유량에 영향을 받지 않았다. 냉각수의 순환이 이루어지고 있지만 단위시간당 교환되는 열량은 반응의 전반에 걸쳐 같기 때문에 열교환에 의해서 온도상승량이 감소되었다고 말할 수는 없다.

[0052] 온도의 변화량이 증가하지 않는 것은 현탁액의 pH를 측정하는 시간이 경과하면서 생성되는 탄산칼슘의 양이 점차 감소하고 있다는 것을 의미한다. 즉, 탄산칼슘 침전반응이 반응시간이 경과할수록 그 속도가 감소하고 있는 것을 의미한다.

[0053] **[실험예 3: 수산화칼슘의 초기 농도에 의한 현탁액의 pH 변화]**

[0054] 마이크로버블로 반응조에 공급되는 이산화탄소의 주입속도가 고정되었을 때, 초기에 첨가한 수산화칼슘의 농도가 증가하면 그 현탁액의 pH가 급격하게 감소하는데 필요한 시간이 증가한다.

[0055] 초기에 가해진 수산화칼슘의 농도가 현탁액의 pH 변화에 미치는 영향을 조사하였으며, 그 결과가 도 4에 나타나 있다. 도 4의 세 개의 그림에서 보이는 빗금친 부분은 수산화칼슘현탁액의 pH가 이산화탄소 주입에 따라 급격하게 감소하는 구간을 나타내며, 역시 수학식 1에 의하여 계산한 결과를 실험예 2에서와 같이 정의하였다.

[0056] 실제로, 도 4는 도 3의 결과와 같은 것이지만, 첨가한 수산화칼슘의 농도가 현탁액의 pH 변화에 주는 영향을 쉽게 관찰할 수 있도록 다시 그린 것이다. 또한, 수학식 3에 의한 현탁액의 온도변화량을 도 4의 작은 그림에 나타내었다.

[0057] 이산화탄소 마이크로버블을 발생시켜 탄산칼슘을 침전시키는 우리의 새로운 공정에서 나타나는 현탁액의 pH 변화는 전형적인 것으로 세 개의 부분으로 나눌 수 있었다.

[0058] 첫 번째는 실험예 2에서 간략히 언급한 것과 같이 pH가 천천히 감소하는 영역이다. 두 번째는 pH가 급격히 감소하는 구간이다. 마지막으로 pH가 정상상태의 안정된 값을 나타내는 구간이다.

[0059] 이산화탄소는 3가지의 화학적 형태를 갖는데, 수용액 또는 현탁액의 pH에 따라 표 1과 같이 달라진다.

표 1

우세한 CO <sub>2</sub> 형태	pH
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	10.33 초과
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6.35~10.33
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6.35 미만

[0061] 높은 pH에서는 이산화탄소가 탄산이온의 형태로 존재하여 탄산염으로의 침전이 쉽게 이루어진다. 반면 상대적으로 낮은 pH 영역에서는 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 존재하여 사실상 이온상으로 존재하지 않게 되어, 액상에서의 침전반응을 기대하기 어렵다. 중간 pH 영역에서는 중탄산이온으로 존재하는데, 역시 2가 양이온과 탄산염을 형성시키기 쉽지 않은 형태이다.

[0062] 첫 번째 영역은 현탁액의 높은 pH 덕분에 수산화칼슘으로부터 해리된 칼슘이온이 용이하게 탄산칼슘으로 침전되고 풍부한 수산화기로 인하여 높은 pH가 유지된다. 이것은 이산화탄소가 탄산이온의 형태를 유지하도록 허락하여 탄산칼슘이 쉽게 침전되도록 하며, 수산화칼슘의 해리가 마무리될 때까지 지속한다. 아마도 해리된 칼슘이온이 탄산칼슘으로 침전되는 한계점은 이 영역 안에 있을 것이다.

[0063] 수산화칼슘의 해리가 마무리되면 곧이어 탄산칼슘으로 침전 가능한 칼슘이온의 양이 모두 소비된다. 상대적으로 많이 존재하던 수산화기가 공급 없는 소비만 발생되면 pH가 빠르게 감소하여 중탄산이온의 존재가 유리한 조건으로 빠르게 변하는 2번째 영역에 잠시 머물게 된다. 그리고 현탁액의 pH 변화가 정상상태에 놓이는 세 번째 영역이 곧바로 뒤따른다.

[0064] [실험예 4: 전해질의 첨가에 의한 수산화칼슘현탁액의 pH 변화 조사]

[0065] 전해질의 첨가에 의한 현탁액의 pH와 온도변화를 0.1 M의 NaCl을 첨가하여 조사하였고, 그 결과가 도 5에 나타나 있다. 또한, 도 5의 작은 그림은 염화나트륨이 첨가될 때, 온도변화를 나타낸 것이다.

[0066] 전해질로는 염화나트륨이 이용되었고, 그 농도는 0.1 M로 수산화칼슘과 동일한 농도로 가하였다. 수산화칼슘과 동일한 농도의 염화나트륨은 이 공정의 운전에 영향을 미칠 수 있을 정도로 충분히 큰 농도이다.

[0067] 전해질이 첨가됨으로 인하여 칼슘함유 수용액 또는 현탁액 중 상대적인 칼슘이온의 농도가 감소하면 수산화칼슘의 해리 반응이 빠르게 발생하여 빠른 탄산칼슘 침전의 결과가 나올 것이라는 기대되었으며, 이것은 전해질은 칼슘의 용해도를 증가시키고 탄산이온의 활성도를 증가시킨다는 보고를 바탕으로 이루어졌다.

[0068] 이산화탄소의 주입 유량이 0.8 L/min과 1.0 L/min일 때는 염화나트륨의 첨가에 의한 현탁액의 pH 변화에 있어 차이가 없었다. 0.4 L/min의 이산화탄소가 주입될 때는 30초가량 전해질의 효과가 발생하는 것처럼 보이지만, pH의 측정간격이 30초 단위로 이루어진 것을 반영하고, 전해질이 첨가되지 않은 조건의 반복실험에서 같은 결과가 나왔던 것을 감안하면 실제로 전해질의 효과로 인하여 현탁액의 pH가 빨리 감소했다고 할 수는 없으며, 온도 변화에 있어서도 같은 결론을 낼 수 있었다.

[0069] 도 5의 결과는 전해질이 탄산칼슘의 침전에 영향을 미치지 않을 가능성이 상당하다는 것을 의미한다. 이것은 공정 운전 중에 있어 시간의 효율성 면에서는 효과가 없지만, 공정의 운전 비용 측면에서 유리한 점이 될 수 있다. 즉, 이산화탄소 마이크로버블을 이용하여 탄산칼슘을 침전하는 공정은 초순수와 같은 비싼 물을 사용하지 않아도 되는 운영 비용의 절감을 기대할 수 있는 것이다.

[0070] [실험예 5: 칼슘의 탄산칼슘으로의 전환율 조사]

[0071] 수산화칼슘으로부터 해리되어 현탁액 중에 존재하는 칼슘이온의 농도는 약 0.02 M이었으며(이 결과는 표시되어

있지 않음), 그 값은 첨가한 수산화칼슘의 초기농도 및 전해질과 무관하다. 마찬가지로 탄산칼슘침전 반응이 종료된 현탁액 중 오차범위를 고려한 칼슘이온의 잔류 농도는 첨가된 수산화칼슘 농도와는 무관한 듯 하다.

[0072] 그 값은 전해질이 첨가되지 않은 수산화칼슘의 초기농도가 각각 0.1 M, 0.3 M, 0.5 M일 때에 대응하여 각각 (0.0046 ± 0.0016) M, (0.0040 ± 0.0012) M, (0.0029 ± 0.0012) M이다.

[0073] 그러나, 이러한 최종 농도가 초기 수산화칼슘의 농도에 대한 비율로 비교하면, 도 6에서와 같이 다른 의미를 갖는다. 즉, 마이크로버블 이산화탄소가 동일하게 주입될 때 수산화칼슘의 초기 농도가 증가하면 현탁액 중 잔류 칼슘이온의 비율은 낮아진다 (도 6 (A)와 (B)).

[0074] 칼슘의 전환율은 마이크로버블 이산화탄소의 주입유량보다는 초기 공급된 수산화칼슘의 농도에 비례한다. 초기 수산화칼슘의 절대적인 양이 적은 경우에는 pH를 높게 유지시킬 수 있는 해리된 수산화기의 양이 적기 때문에, 이산화탄소의 공급으로 현탁액의 pH가 상대적으로 빠르게 감소되어(그림 4) 탄산이온의 생성이 불리한 조건에 이르러 침전이 원활하지 않게 된다.

[0075] 앞의 실험예 4에서 전해질의 첨가는 현탁액의 pH가 급격히 감소하는 구간의 위치에 영향을 미치지 않는다는 결론을 도출했었다. 그리고, 도 6은 현탁액 중 잔류 칼슘이온의 농도에 대한 염화나트륨의 영향은 매우 작음을 증명하였다. 즉, 전해질로서 첨가한 염화나트륨은 이산화탄소 마이크로버블을 이용한 탄산칼슘 침전 반응의 속도와 전환율에 대한 영향을 미치지 못하는 것으로 결론내릴 수 있었다.

[실험예 6: pH가 급격히 감소하는 구간의 넓이 또는 폭 조사]

[0077] 초기에 첨가한 수산화칼슘의 농도와 마이크로버블로 공급한 이산화탄소의 주입유량이 현탁액의 pH가 급격히 변화하는 구간의 폭과 온도변화에 미치는 주목할 만한 영향을 도 3과 도 4로부터 찾을 수 없었다.

[0078] 1.0 L/min 이상의 이산화탄소 주입은 그 그림들의 빗금친 부분의 폭을 감소시킬 가능성이 있었으나, 우리가 본 실험에서 사용한 장비는 1.0 L/min 이상이 이산화탄소가 주입될 때, 이산화탄소 마이크로버블의 생성에는 적합하지 않기 때문에 수산화칼슘의 초기 첨가 농도를 감소시키는 실험 방법을 택하였다. 이것은 pH가 급격히 감소하는 구간의 폭을 감소시킬 뿐 아니라 온도변화의 속도가 어떠한 조건에서 달라지는 결과를 나타낼 가능성을 예측할 수 있기 때문이다.

[0079] 현탁액의 pH가 급격히 감소하는 폭이 실험의 조건에 관계없이 동일한 것은 남아있는 수산화기의 양이 주입한 이산화탄소의 양과 반응하는 속도가 30초 이내의 시간 단위에서 같다는 것을 의미한다.

[0080] 도 7은 비교를 위하여 초기 수산화칼슘의 농도를 0.05 M로 희석하고, 마이크로버블 이산화탄소를 0.4 L/min, 0.8 L/min, 1.0 L/min로 흘려 보내었을 때의 현탁액의 pH와 온도의 변화를 나타낸 것이다.

[0081] 낮은 농도의 수산화칼슘 덕분에 pH의 변화는 공정의 운전 초기 단계부터 매우 빠르게 발생하여 10초 단위의 측정간격을 선택해야만 했다. 첨가한 수산화칼슘의 농도가 낮은 조건에서 이러한 10초 단위의 측정은 1.0 L/min의 이산화탄소 주입이 그보다 낮은 유량의 이산화탄소 공급에 비하여 빠른 pH의 급감 구간의 시작을 유발하고, 0.4 L/min을 초과하는 이산화탄소의 유량은 그것보다 낮은 유량의 공급보다 pH가 급격히 감소하는 구간의 폭이 감소되고 있음을 관찰하는 것이 가능하게 한다. 그리고, 현탁액의 pH가 급격히 감소하는 폭은 전체적으로 단축되었다.

[0082] 한편, 온도 변화의 속도에 있어, 도 3과 도 4에서의 그것과는 다른 결과가 관찰된다. 빠른 이산화탄소의 주입은 탄산칼슘 침전의 반응속도를 상승시키기 때문에 현탁액의 온도변화를 상승시키는데 기여하게 된다. 그러나, 느린 이산화탄소의 주입은 곧 느린 탄산이온의 공급을 의미하므로, 탄산칼슘침전의 발생열이 현탁액의 온도변화를 상승시킬 만큼 충분히 빠르지 않음을 보여준다.

[실험예 7: pH가 급격히 감소하는 구간을 바탕으로 한 탄산칼슘 침전이 마무리되는 시점 확인]

[0084] 표 2는 마이크로버블 이산화탄소의 주입유량과 초기에 첨가한 수산화칼슘 농도의 실험 조건으로 우리의 새로운 탄산칼슘 침전반응 공정을 운전할 때 현탁액 중 남은 칼슘이온의 농도, 침전물을 형성한 이산화탄소의 부피(우측으로부터 3번째 열)와 그 부피를 얻는데 필요한 시간을 나타낸 것이다(우측으로부터 2번째 열). 그 시간은 곧 탄산칼슘침전 반응이 끝나는 시점이 된다.

표 2

CO <sub>2</sub> 의 주입량 (L/min)	Ca(OH) <sub>2</sub> 의 농도 (M)	반응액 중 잔류 Ca <sup>2+</sup> 농도 (M)	CaCO <sub>3</sub> 로 변환된 CO <sub>2</sub> 의 부피(L)	침전 종료를 위해 필요한 시간(min)
0.4	0.1	0.005±0.002	2.13±0.04	5.33±0.11
	0.3	0.003±0.001	6.66±0.02	16.65±0.05
	0.5	0.002	11.16	27.91
0.8	0.1	0.004±0.003	2.14±0.06	2.68±0.08
	0.3	0.005±0.001	6.61±0.02	8.26±0.02
	0.5	0.003±0.001	11.14±0.03	13.92±0.04
1.0	0.1	0.005±0.001	2.14±0.03	2.14±0.03
	0.3	0.004±0.001	6.63±0.01	6.63±0.01
	0.5	0.004±0.001	11.11±0.01	11.11±0.01
0.4	0.05	0.006±0.001	0.99±0.01	149.02±2.14 sec
0.8		0.005±0.001	1.00±0.02	75.26±1.66 sec
1.0		0.006±0.002	0.98±0.04	58.80±2.57 sec
0.8(하기 비교예 1)	0.3	0.006±0.000	6.58±0.01	8.22±0.01
0.4 (NaCl)	0.1	0.007	2.09	5.22
0.8 (NaCl)		0.006	2.10	2.62
1.0 (NaCl)		0.008	2.06	2.06

[0086] 수산화칼슘의 해리는 칼슘이온보다 더 많은 수산화이온을 발생시키기 때문에 침전반응의 종결점은 현탁액의 pH가 급격하게 감소하기 이전에 위치해야 한다. 표 2는 이러한 예측이 대부분 옳았음을 보여주고 있다. 그리고, 0.4 L/min의 이산화탄소 주입 때, 수산화칼슘이 0.3 M, 0.5 M로 공급되면, 예측이 계산값으로 1초 미만의 차이로 벗어난 것도 확인할 수 있다.

[0087] [비교예 1: 일반 기포 상태의 이산화탄소 이용 탄산칼슘의 제조]

[0088] 본 발명에서 새롭게 제안한 이산화탄소 마이크로버블 발생장치의 탄산칼슘 침전반응에 대한 효율성을 확인하기 위해, 기존의 기포발생장치를 통해 이산화탄소를 용액 중 주입하여 탄산칼슘의 침전을 유도하였다.

[0089] 기존의 기포발생장치는 지름 3 cm의 구형인 일종의 frit과 같은 형태로 일측부에 기체 이산화탄소의 주입을 위한 연결부가 있다. 마이크로버블 발생장치에 비하여 현탁액의 혼합이 불리하기 때문에, 특별히 마그네틱 스티러로 약 400 rpm으로 회전시켰다.

[0090] [실험예 8: 실시예 1과 비교예 1의 비교]

[0091] 본 실험예에서는 본 발명의 공정이 동일한 반응조건에서 운전되는 기존의 탄산칼슘 침전 공정보다 뛰어나다는 것을 확인하고자 하였는데, 도 8을 통해 확인할 수 있었다.

[0092] 비교를 위해 선택한 실험의 조건은 0.3 M의 수산화칼슘 초기농도와 0.8 L/min의 이산화탄소 유량으로 마이크로버블을 이용했을 때와 동일했다. 그러나, 버블을 발생시키는 장치에는 차이를 두었다.

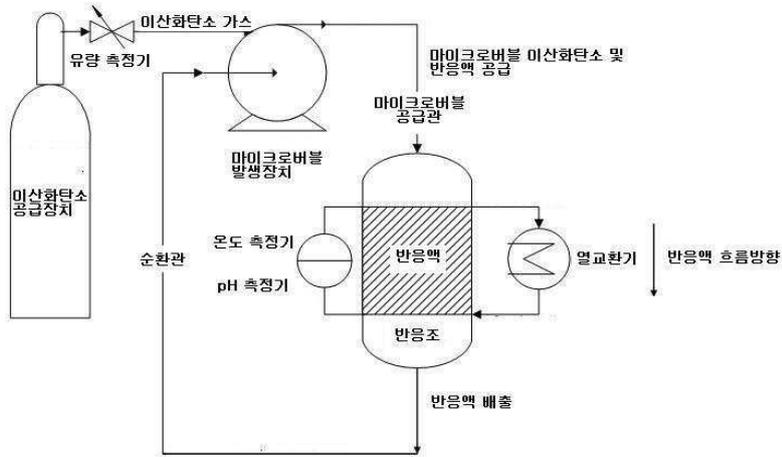
[0093] 반응속도와 반응의 전환율은 공정의 효율성을 간단하게 판단할 수 있는 근거를 제시한다. 위에서 검증했던 바와 같이, 반응의 전환율은 원료물질인 수산화칼슘의 초기 농도와 관련이 있다.

[0094] 따라서, 반응속도가 비교되었다. 현탁액의 pH가 급격히 감소할 때까지 마이크로버블 발생장치는 약 7분을 요구하는 반면, 기존의 버블발생기는 13.5분을 요구했다. 또한, 현탁액의 pH가 급감하는 구간의 넓이도, 본 발명의 공정은 2.5분임에 비하여 종래의 것은 4.5분이 요구되었다.

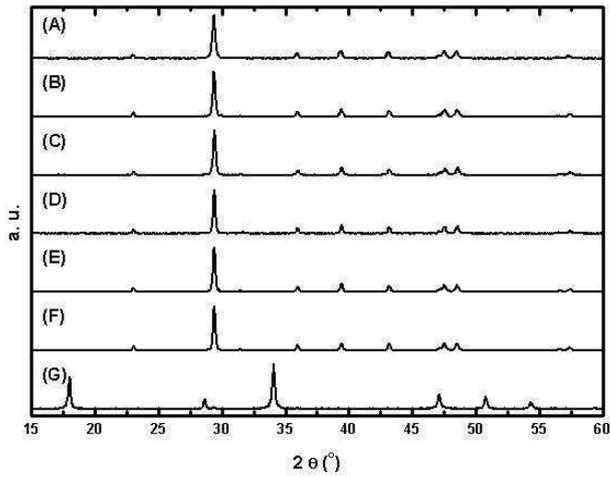
[0095] 이와 같은 결과는 기존의 공정이 반응원료인 이산화탄소의 손실이 큰 것을 의미한다. 그리고, 그 구간에서의 pH 변화의 범위를 보면, 공정의 운전이 안정적이지 못하다는 것을 의미한다.

도면

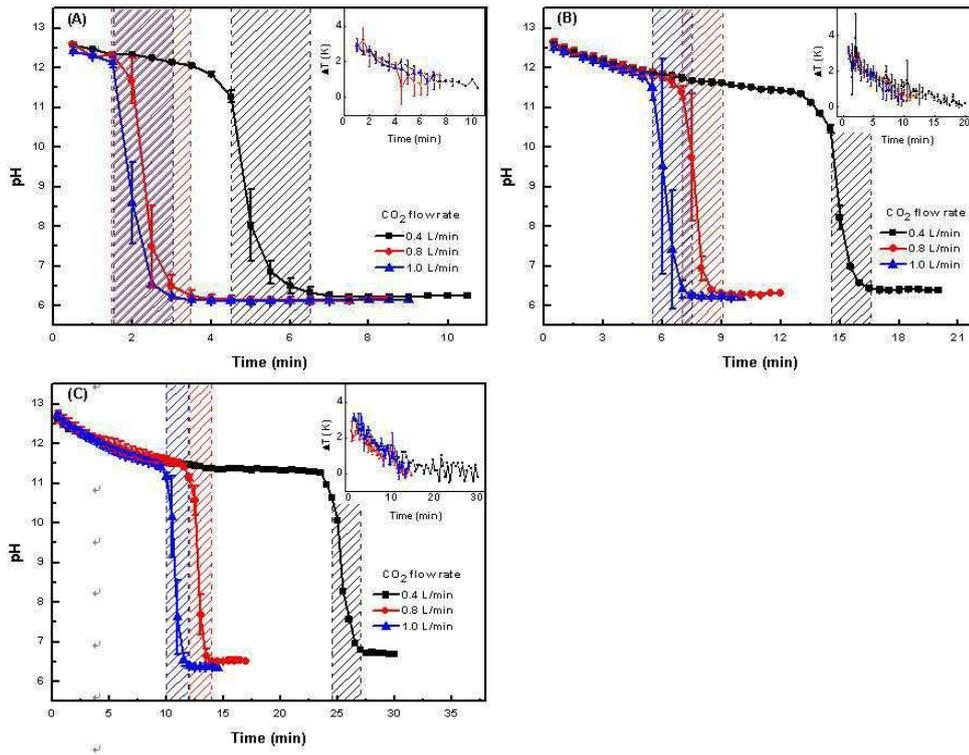
도면1



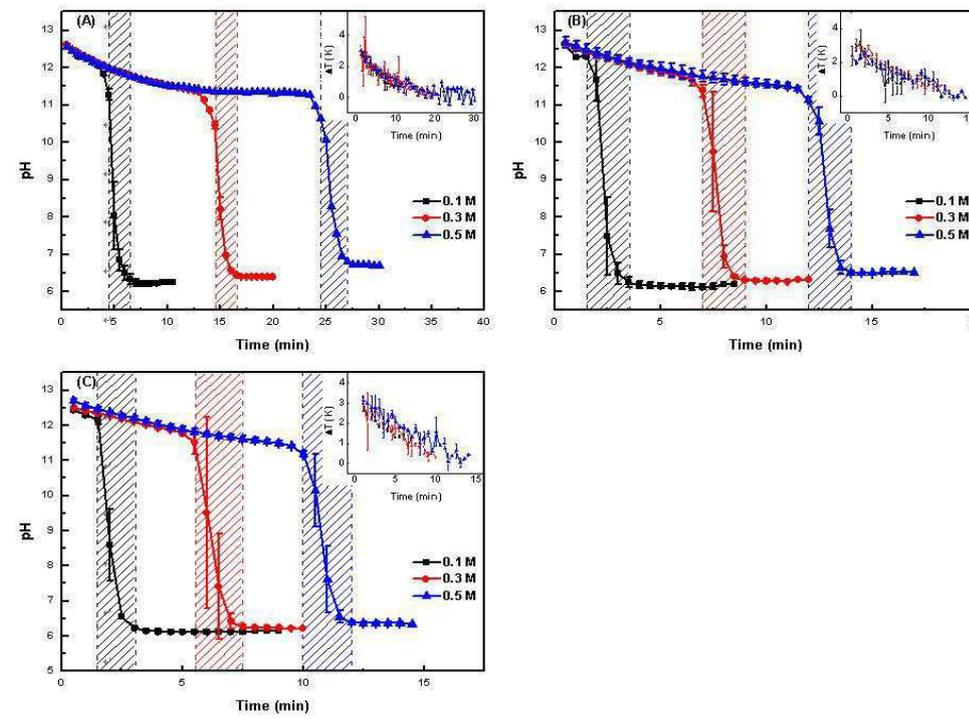
도면2



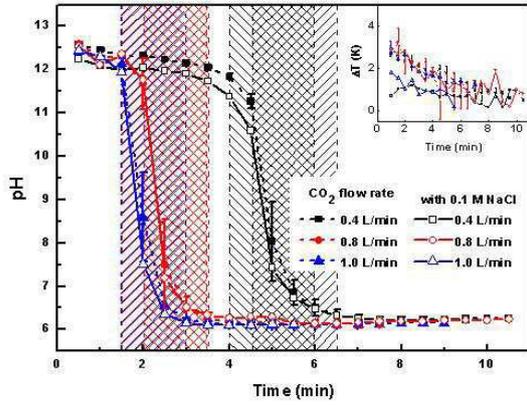
도면3



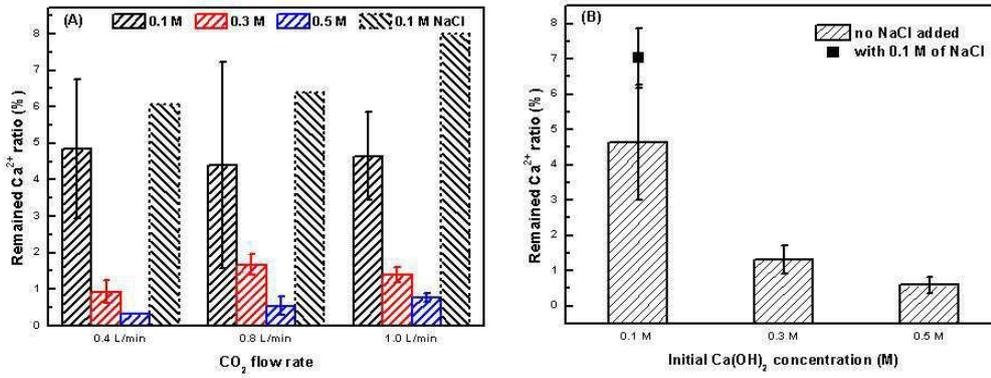
도면4



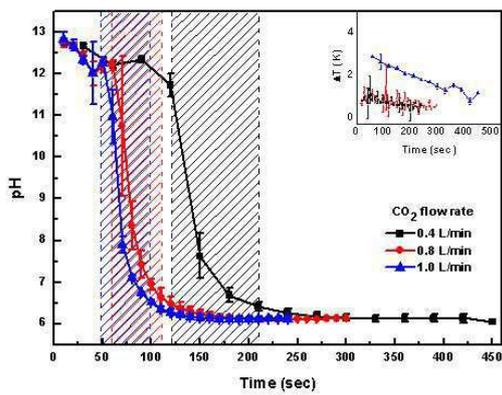
도면5



도면6



도면7



도면8

