



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년06월25일
 (11) 등록번호 10-1870619
 (24) 등록일자 2018년06월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C01D 7/28 (2006.01) B01D 17/00 (2006.01)
 C01B 33/12 (2006.01) C22B 3/16 (2006.01)
 C22B 7/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류
 C01D 7/28 (2013.01)
 B01D 17/085 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0019909
 (22) 출원일자 2017년02월14일
 심사청구일자 2017년02월14일

(56) 선행기술조사문헌
 W02016031823 A1*
 KR1020110061546 A
 Crom et al., Chemical Engineering Research and Design, vol. 104, 2015, pp. 180-190
 Fujiwara et al., Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, Vol. 36, 2015, pp. 1-2
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국지질자원연구원
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동, 한국지질자원연구원)

(72) 발명자
송경선
 대전시 유성구 어은로 57 116동 1403호
박상원
 경기도 용인시 수지구 정평로 41, 604동 703호
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 최홍석

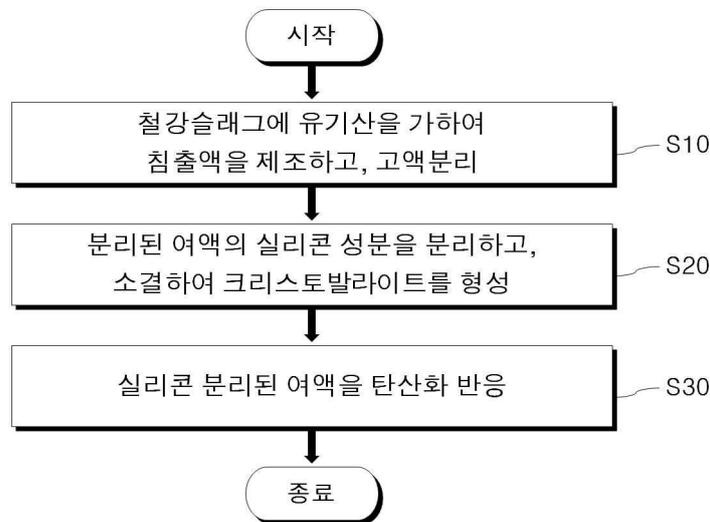
(54) 발명의 명칭 **철강슬래그로부터 칼슘 및 실리콘 화합물 제조방법**

(57) 요약

본 발명의 제1양상은 철강슬래그에 유기산을 가하여 침출액을 제조하고, 고액분리하여 여액을 마련하는 단계(단계 1); 상기 단계 1의 여액의 실리콘 성분을 분리하고, 소결하여 크리스토팔라이트(cristobalite)를 형성하는 단계(단계 2); 및 상기 단계 2의 실리콘 분리된 여액을 탄산화 반응시키는 단계(단계 3);를 포함하는, 철강슬래그로부터 칼슘 및 실리콘 화합물 제조방법을 제공한다.

본 발명의 제2양상은 철강슬래그에 유기산을 가하여 침출액을 제조하고, 고액분리하여 여액을 마련하는 단계(단계 i); 및 상기 단계 i의 여액을 탄산화 반응시켜, 탄산칼슘-실리카 혼합물을 형성하는 단계(단계 ii);를 포함하는, 철강슬래그로부터 칼슘 및 실리콘 화합물 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 33/12 (2013.01)

C22B 3/1608 (2013.01)

C22B 7/04 (2013.01)

(72) 발명자

김원백

대전시 유성구 어은로 57 131동 201호

안지환

대전시 유성구 어은로 57 117동 703호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415146849

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 자원개발기술개발

연구과제명 국내 석회석광 적용 자동차 경량화 광물 원료 등 미래자원화 기술실증화 연구

기 여 율 1/1

주관기관 한일시멘트(주)

연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

철강슬래그에 유기산을 가하여 침출액을 제조하고, 고액분리하여 여액을 마련하는 단계(단계 1);

상기 단계 1의 여액의 실리콘 성분을 겔화시켜 분리하고, 소결하여 크리스토팔라이트(cristobalite)를 형성하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2의 실리콘 분리된 여액을 탄산화 반응시키는 단계(단계 3);를 포함하고,

상기 단계 1의 유기산 침출 온도는 10 °C 내지 20 °C이고, 침출 시간은 90 분 내지 150 분이고,

상기 단계 3의 탄산화 반응은 수산화기 및 아민기를 포함하되, 이산화탄소가 흡착된 화합물을 첨가하며 수행되는, 철강슬래그로부터 탄산칼슘 및 실리콘 화합물 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 철강슬래그는,

전체 100 중량부 대비 실리카(SiO_2) 30 중량부 내지 45 중량부;

산화칼슘(CaO) 30 중량부 내지 50 중량부; 및

기타 산화물 잔량;을 포함하는 것을 특징으로 하는 철강슬래그로부터 탄산칼슘 및 실리콘 화합물 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 기타 산화물은,

알루미나(Al_2O_3), 산화마그네슘(MgO) 및 산화철(Fe_2O_3)을 포함하는 것을 특징으로 하는 철강슬래그로부터 탄산칼슘 및 실리콘 화합물 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 유기산은,

아세트산(acetic acid), 옥살산(oxalic acid), 타르타르산(tartaric acid), 포름산(formic acid), 말산(malic acid), 젖산(lactic acid), 시트르산(citric acid) 및 석신산(succinic acid)으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 철강슬래그로부터 탄산칼슘 및 실리콘 화합물 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 유기산은,

3 부피% 내지 15 부피% 농도의 유기산 용액인 것을 특징으로 하는 철강슬래그로부터 탄산칼슘 및 실리콘 화합물 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 단계 1은,

철강슬래그 : 유기산 용액 고액비(g:mL)가 1 : 20 내지 1 : 100이 되도록 유기산 첨가가 수행되는 것을 특징으로 하는 철강슬래그로부터 탄산칼슘 및 실리콘 화합물 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 실리콘 성분 분리는,

상기 침출액을 30 °C 내지 80 °C 온도로 승온시킨 다음 필터를 통해 수행되는 것을 특징으로 하는 철강슬래그로부터 탄산칼슘 및 실리콘 화합물 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 소결은,

1000 °C 내지 1200 °C의 온도로 1 시간 내지 10 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 철강슬래그로부터 탄산칼슘 및 실리콘 화합물 제조방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 단계 3의 탄산화 반응은,

상기 화합물을 0.5 M 내지 2 M의 농도로 포함하는 용액을 상기 침출액 대비 1 : 0.5 내지 2의 부피비로 첨가하며 수행되는 것을 특징으로 하는 철강슬래그로부터 탄산칼슘 및 실리콘 화합물 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 단계 3의 탄산화 반응은,

상온 및 상압 분위기에서 1 시간 내지 24 시간 동안 교반이 수행되는 것을 특징으로 하는 철강슬래그로부터 탄산칼슘 및 실리콘 화합물 제조방법.

청구항 13

철강슬래그에 유기산을 가하여 침출액을 제조하고, 고액분리하여 여액을 마련하는 단계(단계 i); 및 상기 단계 i의 여액을 탄산화 반응시켜, 탄산칼슘-실리카 혼합물을 형성하는 단계(단계 ii);를 포함하고, 상기 단계 i의 유기산 침출 온도는 10 °C 내지 20 °C이고, 침출 시간은 90 분 내지 150 분이고, 상기 단계 ii의 탄산화 반응은 수산화기 및 아민기를 포함하되, 이산화탄소가 흡착된 화합물을 첨가하며 수행되는, 철강슬래그로부터 탄산칼슘-실리콘 화합물 복합체 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 철강슬래그로부터 칼슘 및 실리콘 화합물 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 철강슬래그를 유기산에 침출시키고 이를 각 조건에 따라 칼사이트(탄산칼슘), 크리스토팔라이트(실리카), 탄산칼슘-실리카 혼합물 등으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 슬래그는 원광에서 금속을 분리하여 생성된 일반적인 비금속 물질에 해당한다. 그것의 화학식과 모폴로지는 원료 및 응고 과정에 따라 다르다. 고로슬래그(BFS)는 고로에서 고온으로 생산되는 철강슬래그 중 하나이며, 여기서 플럭스(석회석 또는 돌로마이트)가 규산염 또는 다른 불순물로부터 철을 분리하기 위해 주입된다. 고로슬래그는 주로 CaO(30 wt% 내지 40 wt%), SiO₂(30 wt% 내지 40 wt%), Al₂O₃ (10 wt% 내지 20 wt%) 및 MgO (5 wt% 내지 10 wt%)와 FeO, Na₂O 및 K₂O를 함유하고 있다.

[0005] 고로슬래그는 일반적으로 포틀랜드 시멘트 소재로 재활용될 수 있다. 이러한 재활용 방법 대신, 슬래그로부터 특정 성분을 회수하는 방법이 산업 폐기물을 이용하려는 산업계의 주목을 끌고 있다. 재활용된 성분은 실리카와 알루미늄으로 제한되어 왔지만, 최근에는 칼슘이 광물 탄산화에 사용되는 또 다른 중요한 원소로 주목받고 있다.

[0007] 광물 탄산화는 대기로 방출되는 CO₂의 양을 줄이기 위한 하나의 기술 전략이다. 이것은 자연 풍화 반응을 기반으로 하며, 이산화탄소는 Ca- 또는 Mg- 규산염 광물질과 혼합되어 탄산염 고형물로 형성될 수 있다. Ca 함량이 많은 슬래그는 화학적 조성이 규산염 광물과 유사하고 인위적으로 CO₂를 저장할 수 있는 큰 원천이기 때문에 매력적인 공급 원료로 간주되고 있다.

[0009] 슬래그의 광물 탄산화에 대한 대부분의 연구는 선택적 Ca 용해와 상대적으로 순수한 CaCO₃의 생산에 초점을 맞추고 있다. 한국 공개특허 10-2013-0045978 에서는, 산업부산물인 고로슬래그를 이용하여 이산화탄소를 고정화시키고, 생성된 탄산칼슘의 품위를 향상시키는 방법이 개시되어 있다. 다만, 슬래그의 광물탄산화에 있어 Si를 포함한 다른 원소들은 불순물로 간주되었다. 실리카 중합은 산 침출 공정을 사용하는 광물 탄산화에 영향을 미치는 주요 단점이며, 단점인 이유는 실리카 겔의 형성이 고체 - 액체 분리를 어렵게 하기 때문이다. 따라서 높은 Si 함량을 지닌 고로슬래그로부터의 선택적 Ca 침출을 위해서는 용융 과정에서 겔 상태의 Si를 제거하기 위한 수단이 필요하다.

[0011] 그러나 CaCO₃와 함께 SiO₂와 Al₂O₃는 중요한 물질이다. 2원계 화합물 SiO₂-Al₂O₃는 전통적으로 세라믹 산업에서 사용되어 왔다. 이러한 용도 외에도, 이들은 이산 또는 혼합 상태(예 : 무기 충전제)로 고분자 산업에서 중요한 첨가제로 사용되어 왔다. 또한, CaCO₃와 SiO₂ (CaCO₃-SiO₂ 복합체)의 조합은 실리콘 고무의 강화를 위한 SiO₂에 대한 이상적인 대안으로 제안되어 왔다.

[0013] 실리카의 용해도 또는 결정화는 용액의 환경에 달려 있지만, 일반적으로 고 pH, 고 이온 강도 또는 고온 조건에서 겔화가 촉진되는 것으로 알려져 있다. 산성 용액에서 용해도가 가장 높은 무정형 실리카는 Si(OH)₄ 가 되는 것으로 알려져 있다. 용존 실리카가 고농도 (SiO₂로서 17 mmol/L 이상) 일 때, 콜로이드, 실리카겔 또는 여과

가능한 침전물의 형태로 무정형 실리카로 에이징 처리할 수도 있다. 그러나 주목할 점은 과포화된 실리카 용액의 응집을 지연시킴으로써 비교적 오랜 시간 동안 액체 상태로 유지될 수도 있다는 것이다.

[0015] 따라서, 실리카 응집을 억제하고 산 침출 공정에서 고로슬래그로부터 동시에 Ca뿐만 아니라 Si를 동시에 추출하는 방법에 대한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0017] (특허문헌 0001) 한국 공개특허 10-2013-0045978

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 본 발명은 전술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 고로슬래그 유기산 침출액의 실리카 겔화를 지연시키면서 효과적으로 실리콘 화합물 및 칼슘 화합물을 형성하는 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0020] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 제1양상은 철강슬래그에 유기산을 가하여 침출액을 제조하고, 고액분리하여 여액을 마련하는 단계(단계 1); 상기 단계 1의 여액의 실리콘 성분을 분리하고, 소결하여 크리스토타라이트(cristobalite)를 형성하는 단계(단계 2); 및 상기 단계 2의 실리콘 분리된 여액을 탄산화 반응시키는 단계(단계 3);를 포함하는, 철강슬래그로부터 칼슘 및 실리콘 화합물 제조방법을 제공한다.

[0021] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 1의 철강슬래그는 전체 100 중량부 대비 실리카(SiO₂) 30 중량부 내지 45 중량부; 산화칼슘(CaO) 30 중량부 내지 50 중량부; 및 기타 산화물 잔량;을 포함할 수 있다.

[0022] 일 실시예에 있어서, 상기 기타 산화물은 알루미늄(Al₂O₃), 산화마그네슘(MgO) 및 산화철(Fe₂O₃)을 포함할 수 있다.

[0023] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 1의 유기산은 아세트산(acetic acid), 옥살산(oxalic acid), 타르타르산(tartaric acid), 포름산(formic acid), 말산(malic acid), 젖산(lactic acid), 시트르산(citric acid) 및 석신산(succinic acid)으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0024] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 1의 유기산은 3 부피% 내지 15 부피% 농도의 유기산 용액일 수 있다.

[0025] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 1은 철강슬래그 : 유기산 용액 고액비(g:mL)가 1 : 20 내지 1 : 100이 되도록 유기산 첨가가 수행될 수 있다.

[0026] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 1의 유기산 침출 온도는 10 °C 내지 30 °C일 수 있고, 상기 단계 1의 유기산 침출 시간은 30 분 내지 150 분일 수 있다.

[0027] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 2의 실리콘 성분 분리는 상기 침출액을 30 °C 내지 80 °C 온도로 승온시킨 다음 필터를 통해 수행될 수 있다.

[0028] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 2의 소결은 1000 °C 내지 1200 °C의 온도로 1 시간 내지 10 시간 동안 수행될 수 있다.

[0029] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 3의 탄산화 반응은 수산화기 및 아민기를 포함하되, 이산화탄소가 흡착된 화합물을 첨가하며 수행될 수 있다.

[0030] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 3의 탄산화 반응은 상기 화합물을 0.5 M 내지 2 M의 농도로 포함하는 용액을 상기 침출액 대비 1 : 0.5 내지 2의 부피비로 첨가하며 수행될 수 있다.

[0031] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 3의 탄산화 반응은 상온 및 상압 분위기에서 1 시간 내지 24 시간 동안 교반이 수행될 수 있다.

[0033] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 제2양상은 철강슬래그에 유기산을 가하여 침출액을 제조하고, 고액분리하여 여액을 마련하는 단계(단계 i); 및 상기 단계 i의 여액을 탄산화 반응시켜, 탄산칼슘-실리카 혼합물을 형성하는 단계(단계 ii);를 포함하는, 철강슬래그로부터 칼슘 및 실리콘 화합물 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0035] 본 발명의 제1양상에 따른 방법을 통하여, 철강슬래그로부터 실리콘을 분리한 뒤 크리스토팔라이트 결정상을 포함하는 실리카를 형성할 수 있고, 바테라이트, 아라고나이트 및 칼사이트 결정구조를 포함하는 백색의 탄산칼슘을 각각 형성할 수 있어, 철강슬래그를 용이하게 재자원화할 수 있는 효과가 있다.

[0036] 본 발명의 제2양상에 따른 방법은 in-situ 공정으로 철강슬래그로부터 탄산칼슘-실리카 복합체를 형성할 수 있는 장점이 있다.

[0037] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1은 철강슬래그로부터 칼슘 및 실리콘 화합물 제조방법의 제1양상을 나타낸 개략도이다.
- 도 2는 철강슬래그로부터 칼슘 및 실리콘 화합물 제조방법의 제2양상을 나타낸 개략도이다.
- 도 3은 본 발명의 실험예 0에서 고로슬래그의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 실험예 0에서 고로슬래그의 XPS 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 실험예 1에서 고로슬래그의 아세트산 농도에 따른 침출거동을 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 실험예 2에서 침출 온도에 따른 칼슘의 침출율을 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 실험예 2에서 침출 온도에 따른 실리콘의 침출율을 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 실험예 3에서 여액 상에 형성된 실리카 겔 및 이를 분리 건조한 실리카 겔을 촬영한 사진이다.
- 도 9는 본 발명의 실험예 4에서 반응 온도에 따른 실리카 겔의 성분 함량을 나타낸 그래프이다.
- 도 10은 본 발명의 실험예 3에서 형성된 실리카 겔의 XPS 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 11은 본 발명의 실험예 3에서 형성된 실리카 겔의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 12는 고로슬래그 및 본 발명의 실험예 5에서 제조된 탄산칼슘을 촬영한 사진이다.
- 도 13은 본 발명의 실험예 5에서 제조된 탄산칼슘의 반응 시간에 따른 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 14는 본 발명의 실험예 6에서 제조된 탄산칼슘-실리카 복합체의 반응 시간에 따른 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 15는 본 발명의 실험예 6에서 제조된 탄산칼슘-실리카 복합체의 형상을 SEM을 통해 촬영한 저, 중, 고배율 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 이하, 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0041] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부된 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.
- [0042] 그러나, 본 발명은 이하에 개시되는 실시예들에 의해 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있고, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 또한, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0043] 나아가, 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기술 등이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우

그에 관한 자세한 설명은 생략하기로 한다.

- [0045] 본 발명의 제1양상은,
- [0046] 철강슬래그에 유기산을 가하여 침출액을 제조하고, 고액분리하여 여액을 마련하는 단계(단계 1)(S10);
- [0047] 상기 단계 1의 여액의 실리콘 성분을 분리하고, 소결하여 크리스토팔라이트(cristobalite)를 형성하는 단계(단계 2)(S20); 및
- [0048] 상기 단계 2의 실리콘 분리된 여액을 탄산화 반응시키는 단계(단계 3)(S30);를 포함하는, 철강슬래그로부터 칼슘 및 실리콘 화합물 제조방법을 제공한다.
- [0050] 이하, 본 발명의 제1양상에 따른 철강슬래그로부터 칼슘 및 실리콘 화합물 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0052] 본 발명의 제1양상에 따른 철강슬래그로부터 칼슘 및 실리콘 화합물 제조방법에 있어서, 상기 단계 1(S10)은 철강슬래그에 유기산을 가하여 침출액을 제조하고, 고액분리하여 여액을 마련한다.
- [0053] 상기 단계 1의 철강슬래그는 고로슬래그 또는 제강슬래그일 수 있고, 바람직하게는 고로슬래그일 수 있다.
- [0054] 상기 단계 1의 철강슬래그는 전체 100 중량부 대비
- [0055] 실리카(SiO_2) 30 중량부 내지 45 중량부;
- [0056] 산화칼슘(CaO) 30 중량부 내지 50 중량부; 및
- [0057] 기타 산화물 잔량;을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0058] 상기의 철강슬래그 조성 범위에서 본 발명의 목적 중 하나인 철강슬래그로부터 칼슘 및 실리콘 성분 분리 및 각각의 화합물 형성이 용이하게 이루어질 수 있다.
- [0059] 상기 기타 산화물은 알루미늄(Al_2O_3), 산화마그네슘(MgO) 및 산화철(Fe_2O_3)을 포함할 수 있고, 2가 산화철(FeO), 산화티타늄(TiO_2), 산화칼륨(K_2O), 산화망간(MnO), 산화나트륨(Na_2O), 인산(P_2O_5) 등을 더 포함할 수 있다.
- [0060] 상기 단계 1의 유기산은 아세트산(acetic acid), 옥살산(oxalic acid), 타르타르산(tartaric acid), 포름산(formic acid), 말산(malic acid), 젖산(lactic acid), 시트르산(citric acid) 및 석신산(succinic acid)으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상인 유기산일 수 있고, 바람직하게는 아세트산일 수 있다.
- [0061] 상기 단계 1의 유기산 농도는 3 부피% 내지 15 부피%일 수 있고, 바람직하게는 5 부피% 내지 10 부피%일 수 있다. 상기 단계 1의 유기산 농도가 3 부피% 미만이라면, 실리콘 및 칼슘의 충분한 용해가 이루어지지 못할 수 있고, 상기 단계 1의 유기산 농도가 15 부피% 초과라면, 오히려 실리콘의 용해가 소량 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 상기의 유기산 농도 범위에서 실리콘 및 칼슘 원소의 침출이 용이하게 이루어질 수 있고, 자원 낭비를 최소화할 수 있다.
- [0062] 상기 단계 1은 철강슬래그 : 유기산 용액 고액비(g:mL)가 1 : 20 내지 1 : 100이 되도록 유기산 첨가가 수행될 수 있고, 바람직하게는 1 : 20 내지 1 : 100이 되도록 유기산 첨가가 수행될 수 있다. 상기 단계 1의 철강슬래그 : 유기산 용액 고액비가 1 : 20 미만이라면, 철강슬래그로부터 칼슘 및 실리콘이 충분히 용해되지 못하는 문제가 나타날 수 있고, 고액비가 1 : 100 초과라면, 후속 단계에서 칼슘 또는 실리콘 화합물을 형성하는 데 있어 효율이 저하될 문제가 발생할 수 있다.
- [0063] 상기 단계 1의 유기산 침출 온도는 10 °C 내지 30 °C일 수 있고, 바람직하게는 20 °C 내지 30 °C일 수 있다. 상기 단계 1의 유기산 침출 온도가 10 °C 미만이라면, 철강슬래그로부터 칼슘 및 실리콘이 충분히 용해되지 못하는 문제가 나타날 수 있고, 상기 단계 1의 유기산 침출 온도가 30 °C 초과라면, 실리콘의 겔화(gelation)를 지연시키지 못하는 문제 등이 나타날 수 있다.
- [0064] 상기 단계 1의 유기산 침출 시간은 30 분 내지 150 분일 수 있고, 바람직하게는 60 분 내지 120 분일 수 있다. 상기 단계 1의 유기산 침출 시간이 30 분 미만이라면, 철강슬래그로부터 칼슘 및 실리콘이 충분히 용해되지 못하는 문제가 나타날 수 있고, 상기 단계 1의 유기산 침출 시간이 150 분 초과라면, 칼슘 및 실리콘을 침출시키는 데 있어 시간 및 에너지 낭비가 발생할 수 있다.
- [0065] 따라서, 상기의 구성과 같이 철강슬래그에 유기산을 가함으로써, 실리콘 및 칼슘을 효과적으로 침출시키면서 색

을 띤 불순물을 제거할 수 있고, 실리카 성분의 겔화를 지연시켜 침출액을 제조할 수 있다.

- [0067] 본 발명의 제1양상에 따른 철강슬래그로부터 칼슘 및 실리콘 화합물 제조방법에 있어서, 상기 단계 2(S20)는 상기 단계 1의 여액의 실리콘 성분을 분리하고, 소결하여 크리스토팔라이트(cristobalite)를 형성한다.
- [0068] 상기 단계 2의 실리콘 성분 분리는 상기 단계 1의 여액을 30 °C 내지 80 °C 온도로 승온시킨 다음 수행될 수 있고, 바람직하게는 60 °C 내지 80 °C 온도로 승온시킨 다음 수행될 수 있다. 상기 단계 2의 실리콘 성분 분리에서 여액의 온도가 30 °C 미만이라면, 실리콘의 겔화가 더더 실리콘을 분리 회수하기가 용이하지 못할 수 있고, 상기 여액의 온도가 80 °C 초과라면, 실리콘을 겔화시켜 분리하는 데 있어 과도한 에너지 낭비가 발생할 수 있다.
- [0069] 상기 단계 2의 승온 후, 소정의 메쉬 크기를 갖는 멤브레인 필터를 통해 부정형의 실리카 겔을 분리 회수할 수 있다. 상기 메쉬 크기는 0.5 μm 내지 3.0 μm일 수 있으나, 용이하게 실리카 겔을 분리 회수할 수 있는 크기라면 이에 제한하는 것은 아니다. 상기 멤브레인 필터는 바람직하게는 셀룰로오스 에스테르일 수 있다.
- [0070] 상기 단계 2의 소결은 상기 분리 회수된 실리카 겔을 증류수로 세척한 뒤 진공 분위기에서 60 °C 내지 90 °C의 온도로 건조한 후 수행될 수 있다.
- [0071] 상기 단계 2의 소결은 1000 °C 내지 1200 °C의 온도로 1 시간 내지 10 시간 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는 1050 °C 내지 1150 °C의 온도로 1.5 시간 내지 5 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 단계 2의 소결 온도가 1000 °C 미만이라면, 목표로 하는 크리스토팔라이트 결정구조가 용이하게 형성되지 못하는 문제가 발생할 수 있고, 상기 단계 2의 소결 온도가 1200 °C 초과라면, 크리스토팔라이트 결정구조를 형성하는 데 있어 과도한 에너지 낭비가 발생할 수 있다.
- [0072] 상기 단계 2를 통해 제조되는 크리스토팔라이트 결정구조를 포함하는 실리카겔은 소량의 몰라이트(3Al₂O₃-2SiO₂)도 포함될 수 있다. 이는 상기 단계 1에서 마련된 여액이 칼슘 및 실리콘 뿐만 아니라 알루미늄 등의 금속 또한 침출된 것에 기인한다.
- [0073] 상기 단계 2를 통해 제조되는 실리카 겔은 상기 철강슬래그의 실리콘 성분 대비 90 wt% 내지 95 wt%의 실리콘이 포함될 수 있고, 상기 철강슬래그의 알루미늄 성분 대비 60 wt% 내지 70 wt%의 알루미늄이 포함될 수 있다.
- [0075] 본 발명의 제1양상에 따른 철강슬래그로부터 칼슘 및 실리콘 화합물 제조방법에 있어서, 상기 단계 3(S30)은 상기 단계 2의 실리콘 분리된 여액을 탄산화 반응시킨다.
- [0076] 상기 단계 3의 탄산화 반응은 수산화기 및 아민기를 포함하되, 이산화탄소가 흡착된 알칸올아민계 화합물을 첨가하며 수행될 수 있다. 상기 알칸올아민계 화합물은, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 모노프로판올아민, 2-아미노에탄올, 2-(에틸아미노)에탄올, 2-(메틸아미노)에탄올, N-메틸디에탄올아민, N,N-디메틸에탄올아민, N,N-디에틸아미노에탄올, 2-(2-아미노에틸아미노)-1-에탄올, 1-아미노-2-프로판올, 2-아미노-1-프로판올, 3-아미노-1-프로판올, 4-아미노-1-부탄올, 디부탄올아민, (메톡시메틸)디에탄올아민, (하이드록시 에틸옥시메틸)디에틸아민, 메틸(메톡시메틸)아미노에탄올, 메틸(메톡시메틸)아미노에탄올, 메틸(부톡시메틸)아미노에탄올, 2-(2-아미노에톡시)에탄올 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종일 수 있고, 바람직하게는 모노에탄올아민일 수 있다.
- [0077] 상기 단계 3의 탄산화 반응은 상기 이산화탄소 흡착된 알칸올아민계 화합물을 0.5 M 내지 2 M의 농도로 포함하는 용액을 상기 단계 2의 실리콘 분리된 여액 대비 1 : 0.5 내지 2의 부피비로 첨가하며 수행되는 것이 바람직하다. 상기의 농도 및 부피비 범위에서 실리콘 분리된 여액의 탄산화 과정이 용이하게 수행될 수 있고, 자원 낭비를 최소화할 수 있다.
- [0078] 상기 단계 3의 탄산화 반응은 상온 및 상압 분위기에서 1 시간 내지 24 시간 동안 교반이 수행되어 이루어질 수 있다. 상기 교반 반응 시간이 1 시간 미만이라면, 완전한 탄산화 반응이 이루어지지 못할 우려가 있고, 상기 교반 반응 시간이 24 시간 초과라면, 칼사이트 결정구조의 탄산칼슘을 형성하는 데 있어 과도한 시간 및 에너지 낭비가 발생할 수 있다.
- [0079] 상기 단계 3을 통해 바테라이트(vaterite), 아라고나이트(aragonite) 및 칼사이트(calcite) 결정구조를 포함하는 백색의 탄산칼슘을 제조할 수 있다.
- [0080] 종래의 이산화탄소를 주입하여 탄산화반응시키는 것과는 달리, 본 발명의 제1양상에 따른 방법은 탄산화 과정에서 pH 조절 및 승온 처리가 불필요하고, 상압 및 상온에서 처리 가능한 장점이 있다.

- [0081] 상기 단계 3을 통해 제조되는 탄산칼슘의 순도는 80 % 내지 90 %일 수 있고, 소량의 마그네슘, 알루미늄 및 실리콘 등을 포함할 수 있다.
- [0082] 따라서, 본 발명의 제1양상에 따른 방법을 통하여, 철강슬래그로부터 실리콘을 분리한 뒤 크리스토팔라이트 결정상을 포함하는 실리카를 형성할 수 있고, 바테라이트, 아라고나이트 및 칼사이트 결정구조를 포함하는 백색의 탄산칼슘을 각각 형성할 수 있어, 철강슬래그를 용이하게 재자원화할 수 있는 효과가 있다.
- [0084] 본 발명의 제2양상은,
- [0085] 철강슬래그에 유기산을 가하여 침출액을 제조하고, 고액분리하여 여액을 마련하는 단계(단계 i)(S100); 및
- [0086] 상기 단계 i의 여액을 탄산화 반응시켜, 탄산칼슘-실리카 혼합물을 형성하는 단계(단계 ii)(S200);를 포함하는, 철강슬래그로부터 칼슘 및 실리콘 화합물 제조방법을 제공한다.
- [0088] 상기 단계 i의 세부적인 구성은 본 발명의 제1양상의 단계 1과 동일할 수 있다.
- [0089] 상기 단계 ii의 탄산화 반응은 수산화기 및 아민기를 포함하되, 이산화탄소가 흡착된 알칸올아민계 화합물을 첨가하며 수행될 수 있다. 상기 알칸올아민계 화합물은, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 모노프로판올아민, 2-아미노에탄올, 2-(에틸아미노)에탄올, 2-(메틸아미노)에탄올, N-메틸디에탄올아민, N,N-디메틸에탄올아민, N,N-디에틸아미노에탄올, 2-(2-아미노에틸아미노)-1-에탄올, 1-아미노-2-프로판올, 2-아미노-1-프로판올, 3-아미노-1-프로판올, 4-아미노-1-부탄올, 디부탄올아민, (메톡시메틸)디에탄올아민, (하이드록시에틸옥시메틸)디에탄올아민, 메틸(메톡시메틸)아미노에탄올, 메틸(부톡시메틸)아미노에탄올, 2-(2-아미노에톡시)에탄올 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종일 수 있고, 바람직하게는 모노에탄올아민일 수 있다.
- [0090] 상기 단계 ii의 탄산화 반응은 상기 이산화탄소 흡착된 알칸올아민계 화합물을 0.5 M 내지 2 M의 농도로 포함하는 용액을 상기 단계 i에서 마련된 여액 대비 1 : 0.5 내지 2의 부피비로 첨가하며 수행되는 것이 바람직하다. 상기의 농도 및 부피비 범위에서 여액의 탄산화 과정이 용이하게 수행될 수 있고, 자원 낭비를 최소화할 수 있다.
- [0091] 상기 단계 ii의 탄산화 반응은 상온 및 상압 분위기에서 1 시간 내지 24 시간 동안 교반이 수행되어 이루어질 수 있다. 상기 교반 반응 시간이 1 시간 미만이라면, 완전한 탄산화 반응이 이루어지지 못할 우려가 있고, 상기 교반 반응 시간이 24 시간 초과라면, 칼사이트 결정구조의 탄산칼슘을 형성하는 데 있어 과도한 시간 및 에너지 낭비가 발생할 수 있다.
- [0092] 종래의 이산화탄소를 주입하여 탄산화반응시키는 것과는 달리, 본 발명의 제2양상에 따른 방법은 탄산화 과정에서 pH 조절 및 승온 처리가 불필요하고, 상압 및 상온에서 처리 가능한 장점이 있다.
- [0093] 상기 단계 i 및 ii를 통해 탄산칼슘-실리카 복합체를 제조할 수 있고, 이때 상기 복합체의 탄산칼슘은 바테라이트(vaterite), 아라고나이트(aragonite) 및 칼사이트(calcite) 결정구조를 포함할 수 있다.
- [0094] 따라서, 본 발명의 제2양상에 따른 방법은 in-situ 공정으로 철강슬래그로부터 탄산칼슘-실리카 복합체를 형성할 수 있는 장점이 있다.
- [0097] 이하, 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0099] <실시예 1> 실리카겔 및 탄산칼슘 제조
- [0100] 단계 1 : 상기 표 1과 같은 화학조성을 갖는 고로슬래그를 구비하였다. 그 다음, 상기 고로슬래그 10 g 대비 5 부피% 농도의 아세트산(Sigma-Aldrich, ACS grade) 용액 500 mL를 혼합하고, 온도를 30 ℃로 유지하며 90 분 동안 침출을 수행하였다. 이때 교반기(WiseStir, HT120DX, Daihan Scientific)를 통해 500 rpm의 속도로 교반을 수행하였다. 그 다음, 0.2 μm의 셀룰로오스 에스테르(ADVANTEC 사) 멤브레인 필터를 통해 불순물 잔사를 분리한 여액을 마련하였다.

표 1

	Chemical composition (wt%)									
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Ti ₂ O	K ₂ O	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅
BFS	43.4	37.7	13.4	3.82	1.33	0.33	0.24	0.23	0.18	0.02

[0102]

[0104]

단계 2 : 상기 단계 1에서 마련된 여액을 70 °C로 승온한 다음 2 시간 동안 유지하고, 생성된 실리카 겔을 직경 1 μm의 셀룰로오스 에스테르(ADVANTEC 사) 멤브레인 필터를 통해 회수하였다. 회수된 실리카 겔을 증류수로 세척한 후, 진공 건조기에서 80 °C의 온도로 12 시간 동안 건조한 다음, 1100 °C의 온도로 3 시간 동안 소결하였다.

[0106]

단계 3 : 상기 단계 2에서 실리콘 분리된 여액(200 mL)에 CO₂ 흡착된 모노에탄올아민(MEA) 1 M 용액(200 mL)을 1 : 1의 부피비로 첨가한 다음, 마그네틱 바를 통해 200 rpm에서 24 시간 동안 교반하며 반응시켰다. 그 다음, 직경 0.2 μm의 셀룰로오스 에스테르(ADVANTEC 사) 멤브레인 필터를 통해 생성된 탄산칼슘을 회수하였고, 증류수를 통해 세척 후 진공 건조기에서 80 °C의 온도로 12 시간 동안 건조하였다.

[0108]

<실시예 2> 실리카겔 및 탄산칼슘 제조 / 단계 1 아세트산 농도 10 부피%

[0109]

상기 실시예 1에서, 단계 1의 아세트산 농도를 10 부피%로 변경한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0111]

<실시예 3> 실리카겔 및 탄산칼슘 제조 / 단계 1 아세트산 농도 20 부피%

[0112]

상기 실시예 1에서, 단계 1의 아세트산 농도를 20 부피%로 변경한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0114]

<실시예 4> 실리카겔 및 탄산칼슘 제조 / 단계 1 아세트산 농도 30 부피%

[0115]

상기 실시예 1에서, 단계 1의 아세트산 농도를 30 부피%로 변경한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0117]

<실시예 5> 실리카겔 및 탄산칼슘 제조 / 단계 1 침출 온도 10 °C

[0118]

상기 실시예 1에서, 단계 1의 침출 온도를 10 °C로 변경한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0120]

<실시예 6> 실리카겔 및 탄산칼슘 제조 / 단계 1 침출 온도 20 °C

[0121]

상기 실시예 1에서, 단계 1의 침출 온도를 20 °C로 변경한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0123]

<실시예 7> 실리카겔 및 탄산칼슘 제조 / 단계 2 온도 50 °C

[0124]

상기 실시예 1에서, 단계 2의 반응 온도를 50 °C로 변경한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0126]

<실시예 8> 실리카겔 및 탄산칼슘 제조 / 단계 3 반응 3 시간

[0127]

상기 실시예 1에서, 단계 3의 반응 시간을 3 시간으로 변경한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0129]

<비교예 1> 실리카겔 및 탄산칼슘 제조 / 단계 1 아세트산 농도 2 부피%

[0130]

상기 실시예 1에서, 단계 1의 아세트산 농도를 2 부피%로 변경한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0132]

<비교예 2> 실리카겔 및 탄산칼슘 제조 / 단계 2 온도 30 °C

[0133]

상기 실시예 1에서, 단계 2의 반응 온도를 30 °C로 변경한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

다.

- [0135] <실시예 9> 탄산칼슘-실리카 복합체 제조
- [0136] 단계 i : 상기 실시예 1의 단계 1과 동일하게 수행하였다.
- [0138] 단계 ii : 상기 실시예 1의 단계 1에서 마련된 여액(200 mL)에 CO₂ 흡착된 모노에탄올아민(MEA) 1 M 용액(200 mL)을 1 : 1의 부피비로 첨가한 다음, 마그네틱 바를 통해 200 rpm에서 24 시간 동안 교반하며 반응시켰다. 그 다음, 직경 0.2 μm의 셀룰로오스 에스테르(ADVANTEC 사) 멤브레인 필터를 통해 생성된 물질을 회수하였고, 증류수를 통해 세척 후 진공 건조기에서 80 °C의 온도로 12 시간 동안 건조하였다.
- [0140] <실험예 0> 고로슬래그의 XRD, CaSiO₃, SiO₂, CaOH 및 CaO의 XPS 분석
- [0141] 상기 실시예 1에서 사용되는 고로슬래그의 X선 회절 분석 및 상기의 화합물들의 X선 광전자 분광법을 수행하였으며, 그 결과를 도 3 및 도 4에 나타내었다.
- [0142] 도 3을 참조하면, 고로슬래그는 급냉 처리로 인하여 비정질상에 가까운 패턴이 나타난 것을 알 수 있었다.
- [0143] 도 4를 참조하면, CaO (347.2 eV)의 결합 에너지 및 CaOH (347.2 eV)에서의 Ca 결합 에너지는 CaSiO₃ (345.6 eV)에서의 Ca의 결합 에너지에 비해 Ca의 결합 에너지(347.5 eV)와 잘 매치되며, 이것은 Ca가 Si보다 O에 결합하는 경향이 있음을 시사한다.
- [0144] Si의 경우, Si의 결합 에너지는 102.2 eV이며, 이는 비결정 및 비화학양론적 Si 산화물의 값과 유사하다(도 4 (b)). Ca와 Si의 산화물 형태는 슬래그의 O1s 광전자 피크에 의해서도 확인될 수 있다(도 4 (c)). CaO와 CaOH 피크와 대비하여, 슬래그 피크는 슬래그 본래의 이질성으로 인해 분명히 더 넓은 스펙트럼을 나타낸다. XPS 결과에 따르면, 고로슬래그는 칼슘과 실리카는 수산화물 또는 산화물로 결합하고 금속 간 결합은 거의 존재하지 않는 것으로 판단할 수 있다.
- [0146] <실험예 1> 아세트산 농도에 따른 고로슬래그 침출거동 비교
- [0147] 상기 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1의 단계 1에서 아세트산 농도에 따른 여액의 각 성분 침출량을 측정하기 위해, 유도 결합 플라즈마 발광 분석기(ICP-OES, Optima 5300DV, PerkinElmer)를 통해 Ca, Si, Mg, Fe 및 Al의 농도를 측정하였고, 이를 도 5에 나타내었다.
- [0148] 도 5를 참조하면, 고로슬래그는 저농도의 아세트산에 쉽게 용해되는 것을 알 수 있다. 2 부피%의 아세트산 용액은 고로슬래그의 Ca를 약 70 %를 용해시킬 수 있고, 아세트산 농도가 5 부피%를 초과하면 거의 모든 Ca가 완전히 용해될 수 있는 것을 확인하였다. 이것은 1 g의 고로슬래그에서 모든 칼슘을 추출하기 위해 최대 2.5 mL의 아세트산이 필요할 것임을 의미한다. 이것은 1 g의 고로슬래그에서 Ca를 추출하는데 필요한 아세트산의 최소량일 수 있다. 이 값은 종래기술에 의해 보고된 양의 절반 (6-7 mL)가량일 수 있다. 침출된 칼슘의 양을 기준으로, CO₂ 저장 용량은 0.43 kg CO₂ / kg 고로슬래그 가 될 수 있다. 이 높은 값은 XPS 결과에 표시된 Ca-O 결합으로 인한 것일 수 있다. 주목할만한 결과는 아세트산 농도가 20 부피%를 초과하면 침출된 Si의 양이 감소한다는 것이다. 이것은 증가된 이온 강도가 실리카 응집을 가속화한다는 사실에 기인할 수 있다.
- [0150] <실험예 2> 침출 온도에 따른 칼슘 및 실리콘 침출율 비교
- [0151] 상기 실시예 1, 실시예 5 및 실시예 6의 단계 1의 여액 마련 시 온도에 따른 칼슘 및 실리콘의 침출량을 유도 결합 플라즈마 발광 분석기(ICP-OES, Optima 5300DV, PerkinElmer)를 통해 측정하였고, 그 결과를 도 6 및 도 7에 나타내었다.
- [0152] 도 6 및 도 7을 참조하면, 온도는 칼슘 침출 및 실리카 응집 모두에 영향을 미치는 중요한 요소인 것을 알 수 있다. Ca와 Si의 용해 속도는 모두 온도에 따라 증가하였다. Ca는 모든 온도에서 90 분 이내에 완전히 용해된다는 것을 알 수 있었다. 한편, 실리카 겔화는 30 °C에서 가속되어, 2 시간에서 불순물 고액분리가 용이하지 않은 것을 확인하였다. 명백하게, 실리카 용해 속도는 온도에 따라 어느 정도 증가하지만, 과도한 온도는 실리카 응집을 촉진시킴으로써 실리콘 및 칼슘 침출된 여액을 마련하는 데 악영향을 미치는 것을 확인하였다.
- [0154] <실험예 3> 형성된 실리카 겔의 사진, XPS 및 XRD 측정
- [0155] 상기 실시예 1의 단계 2에서 분리된 실리카 겔의 사진을 촬영하였고, X선 광전자 분광법 및 소결 전후의 X선 회절 분석을 수행하였으며, 그 결과를 각각 도 8, 도 10 및 도 11에 나타내었다.

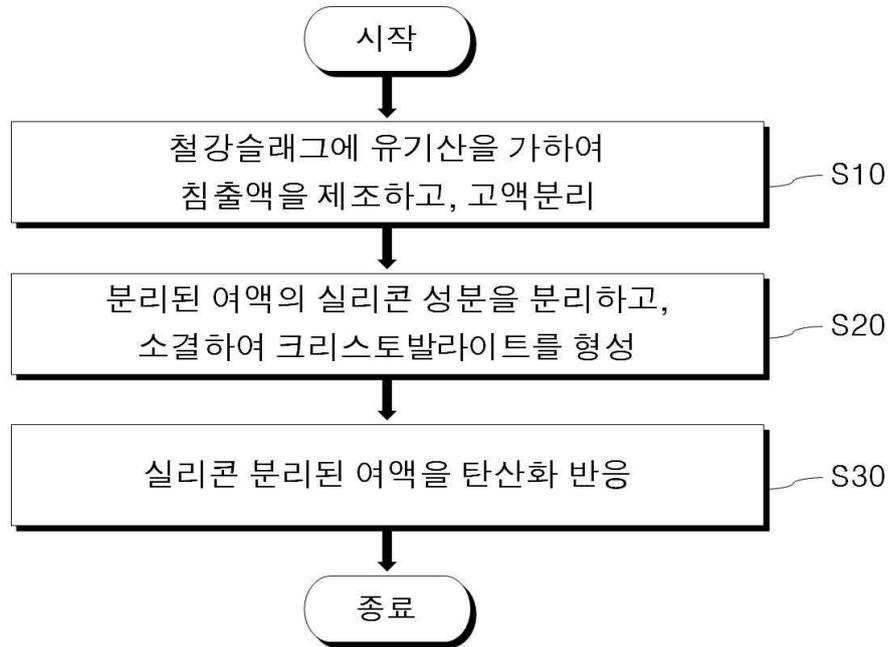
- [0156] 도 8 (a)는 여액 내 수화된 겔의 상태를 촬영한 사진이다.
- [0157] 도 8 (b)를 참조하면, 분리된 실리카 겔은 흰색이었고, 건조한 후에 입자 크기가 0.2 cm 내지 0.8 cm 의 거친 비정질 입자를 형성한 것을 확인하였다. 따라서 XPS 식각 기술을 사용하여 실리카 겔의 깊이에 따라 주요 원소의 균질한 분포 정도를 조사하였다.
- [0158] 도 10을 참조하면, 실리카 겔 표면으로부터의 거리가 증가함에 따라, 실리콘 및 산소의 2 개의 원소만이 검출되는 양상을 보였다. 화학양론은 SiO₂와 같이 두 가지로 가정할 수 있다. 다른 원소는 그 양이 검출 한계인 5 % (원자%)를 밑돌았기 때문에 정량화될 수 없었다.
- [0159] 도 11 (a)를 참조하면, 소결된 분말은 소량의 물라이트(Al₆Si₂O₁₃)와 결정질 크리스토팔라이트 피크가 형성된 것을 알 수 있다. 도 11 (b) 는 소결 전 비정질의 실리카 겔의 XRD를 나타낸 것이다. 물라이트는 높은 용점과 낮은 열팽창을 갖는 귀중한 물질이며, 조성 범위가 좁은 Al₂O₃-SiO₂ 계(10-50 mol % Al₂O₃)에서 형성되는 것으로 알려져 있다.
- [0161] <실험예 4> 여액 온도에 따라 실리카 겔의 형성거동 비교
- [0162] 상기 실시예 1, 실시예 7 및 비교예 2의 단계 2에서 생성되는 실리카 겔의 각 성분 함량을 측정하였고, 그 결과를 도 9에 나타내었다.
- [0163] 도 9를 참조하면, 여액에서 겔로 회수 된 실리카와 알루미늄의 양은 온도에 따라 증가한 것을 알 수 있다. 겔에 포함된 철의 양은 온도에 영향을 받지 않았다. 최대 93 %의 Si와 66 %의 Al이 고로슬래그에서 겔로 혼입되었다. 눈에 띄는 한 가지 결과는 산 침출 공정 후에 얻은 실리카 겔에 칼슘이나 마그네슘이 거의 없다는 것이다. 이러한 결과를 통해 온도 변화에 따른 고로슬래그의 산 추출이 다량의 칼슘의 회수를 필요로 하는 탄산염 제조에 적합할 수 있다.
- [0165] <실험예 5> 제조된 탄산칼슘의 사진, 반응 시간에 따른 XRD 결과 비교
- [0166] 상기 실시예 1에서 제조된 탄산칼슘의 사진, 실시예 8과 비교하여 반응 시간에 따른 X선 회절 분석 결과를 각각 도 12 및 도 13에 나타내었다.
- [0167] 도 12 (a)는 고로슬래그 사진이다.
- [0168] 도 12 (b)를 참조하면, 탄산염 생성물은 모재 고로슬래그와 달리 흰색이었다. 백색도의 이러한 개선은 고로슬래그와 탄산염 제품의 사진을 비교함으로써 확인될 수 있다.
- [0169] ICP-OES 분석 결과, 탄산염 반응 후 여과된 용액 중의 칼슘 농도가 거의 0에 가까웠기 때문에 탄산화 수율은 거의 100 % 인 것으로 판단되었다. 침전된 탄산칼슘은 6 wt%의 Mg, 6 wt%의 Al 및 3 wt%의 Si를 포함하는 85 wt%의 Ca로 구성되었다.
- [0170] 도 13을 참조하면, 탄산염 제품의 결정구조가 교반 시간에 따라 변화함을 알 수 있다. 교반 시간이 짧을 때(3 시간), 모든 결정상(바테라이트, 칼사이트 및 아라고나이트)이 존재 하였지만, 바테라이트가 우세한 상이었다. 반면에, 24 시간 동안 교반한 후에 소량의 바테라이트만 형성되고 칼사이트가 지배적인 것을 알 수 있었다. 이것은 바테라이트가 처음에 우위를 가졌지만 이산화탄소 흡착된 모노에탄올아민을 사용하여 충분한 탄산화 반응으로 방해적으로 변환된 것으로 확인되었다.
- [0172] <실험예 6> 제조된 탄산칼슘-실리카 복합체의 반응 시간에 따른 XRD 및 SEM 측정 결과 비교
- [0173] 상기 실시예 9에서 제조된 탄산칼슘-실리카 복합체의 반응 시간에 따른 X선 회절 분석을 수행하였고, 주사 전자 현미경을 통해 모폴로지를 촬영하였으며, 그 결과를 각각 도 14 및 도 15에 나타내었다.
- [0174] 도 14를 참조하면, 탄산염 생성물의 상은 실리카 겔을 제거한 후에 얻은 결과와는 매우 다른 것을 알 수 있었다. 탄산염 생성물은 교반 시간에 관계없이 독점적으로 칼사이트 형상을 나타내었다. 이 결과는 실시예 9에서 침출액(여액)에 용해된 원소(특히 실리카)가 탄산칼슘의 다형체에 유의한 영향을 미친다는 것을 의미한다. 이는 용해된 실리카가 칼사이트의 핵 형성에 대한 에너지 장벽을 감소시키거나 핵 형성 사이트를 제공하여 바테라이트 형성을 억제한다는 사실에 기인한다.
- [0175] 도 15를 참조하면, rhombohedral 칼사이트 미세 입자의 표면에 부착된 SiO₂ 나노 입자 및 이들이 접촉하는 복합 입자를 나타내고 있다. 이는 고로슬래그를 침출한 용액(여액)의 탄산화를 통해 CaCO₃-SiO₂의 인-시츄 제조가 가

능할 수 있음을 보여준다.

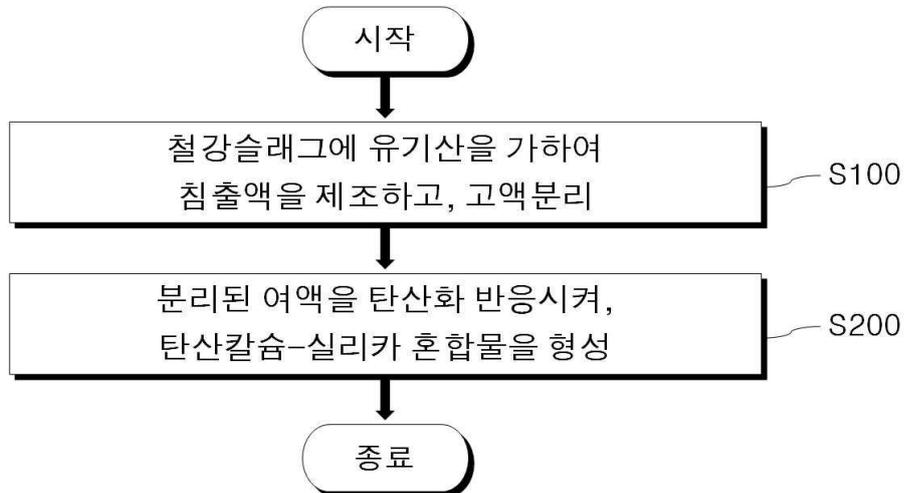
- [0177] <결론>
- [0178] 고로슬래그는 높은 칼슘 함량(CaO로 30 wt% 내지 40 wt%)으로 인해 광물 탄산화에 활용되고 있다. 그러나 고로슬래그의 다른 주요 구성요소인 실리콘(SiO₂로서 30 wt% 내지 40 wt%)은 CaCO₃의 제조나 이산화탄소 반응공정 수행 시 불순물 또는 방해 물질로 취급되었고, 응집성을 지니고 있다.
- [0180] 본 발명의 일 실시예에서는 고로슬래그의 아세트산 침출액에서 실리카의 중합을 지연시킴으로써, 칼슘 뿐만 아니라 고로슬래그의 실리콘도 용해시킬 수 있는 온도, 아세트산 농도 및 반응 시간을 포함한 실험 변수를 최적화하였다.
- [0182] 고로슬래그는 실온에서 5 부피% 아세트산에서 높은 용해도를 나타내었으며, Ca와 Si는 모두 1 시간 이내에 충분히 용해되었다. 침출된 칼슘의 양을 기준으로, 이산화탄소 저장 능력은 0.43 kg / kg 고로슬래그 에 도달할 수 있다. 용해도가 높은 것은 X 선 광전자 분광법(XPS) 결과를 보건대 Ca가 Si가 아니라 O에 결합하려고 하는 것 때문일 수 있다.
- [0184] 또한, 상온 및 상압에서의 고로슬래그의 탄산화는 CO₂ 흡수된 모노에탄올아민과 아세트산 침출 용액을 사용하여 실현될 수 있다. 용해된 실리카가 탄산염 생성물 형성에 있어 미치는 영향, 즉 용해된 실리카가 존재하거나 존재하지 않는 상황에 대한 탄산염 생성 효과를 평가하기 위해 두 가지 양상의 실험을 수행하였다.
- [0186] 용해된 실리카가 없는 탄산화 반응의 경우, 침출 용액의 온도를 변화시킴으로써 실리카 제거를 시도하였고, 고로슬래그 중 93 %의 Si는 70 °C에서 유리와 같은 실리카가 풍부한 겔로서 제거될 수 있었다. X선 회절 분석 결과, 실리카 겔이 무정형이고, 1100 °C에서 소결됨으로써 주로 크리스토팔라이트로 변형되었음을 나타내었다. 한편, Si를 제거한 후에 얻은 탄산염 생성물은, 반응 초기에는 바테라이트가 우세하였으나 시간이 지남에 따라 안정한 칼사이트 구조로 변형된 것을 확인하였다.
- [0187] 대조적으로, 용해된 실리카와의 탄산화 반응은 비정질 SiO₂ 나노 입자가 마름모꼴 모양의 CaCO₃의 표면에 부착된 미세 크기의 칼사이트 입자를 생성하여, 실리카가 칼사이트 생성 단계의 안정화에 기여하는 효과를 나타냈다.
- [0189] 지금까지 본 발명의 일 양상에 따른 철강슬래그로부터 칼슘 및 실리콘 화합물 제조방법에 관한 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 실시 변형이 가능함을 자명하다.
- [0190] 그러므로 본 발명의 범위에는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.
- [0191] 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

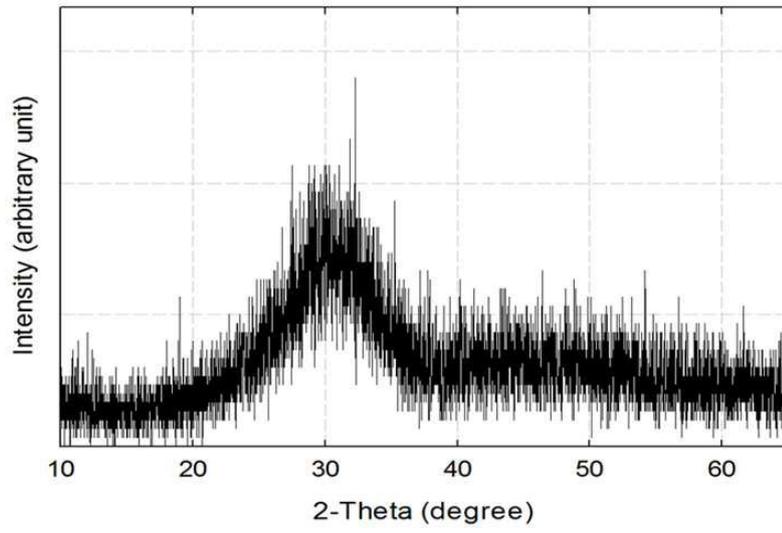
도면1



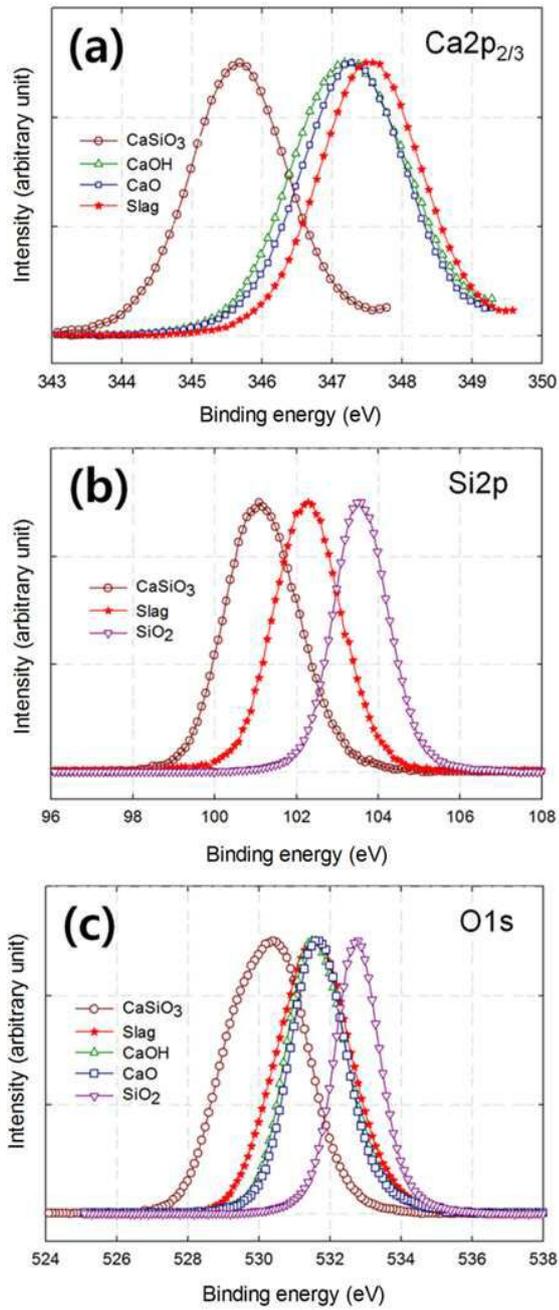
도면2



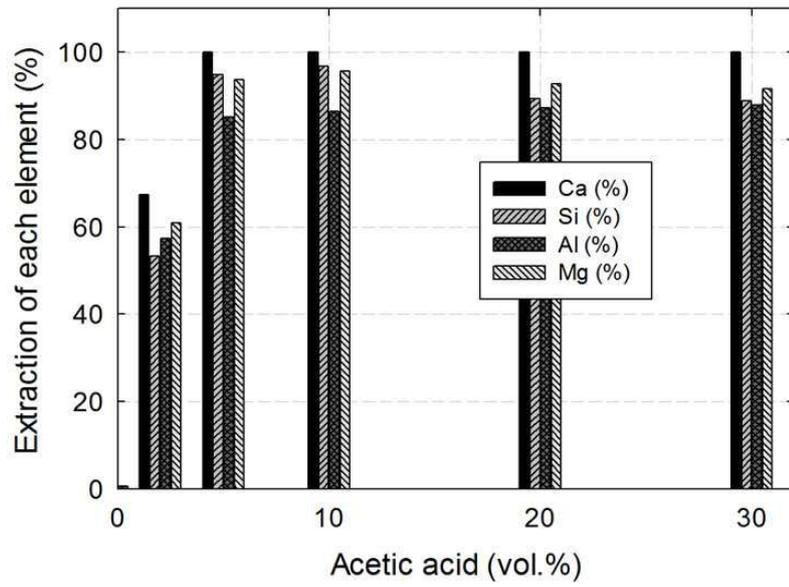
도면3



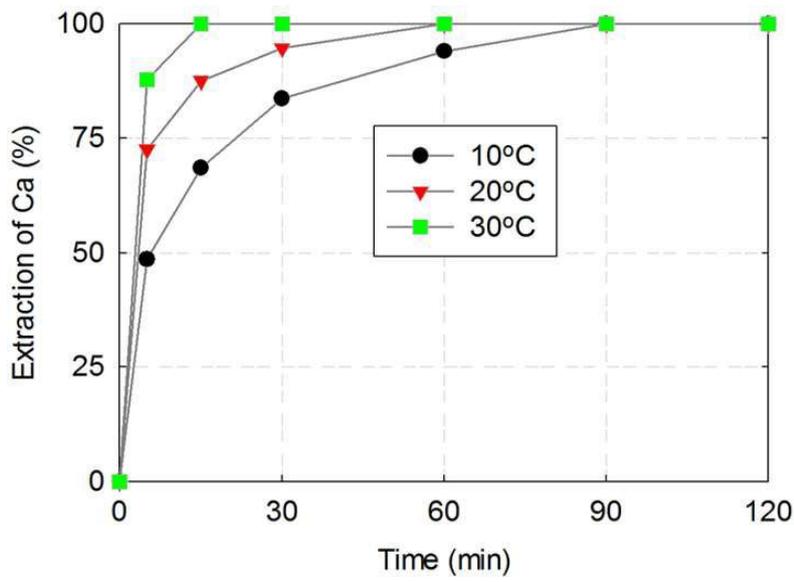
도면4



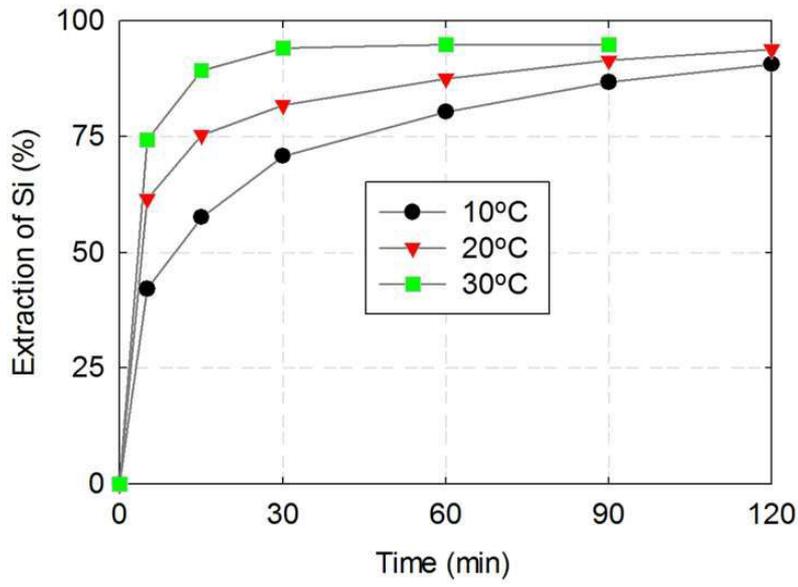
도면5



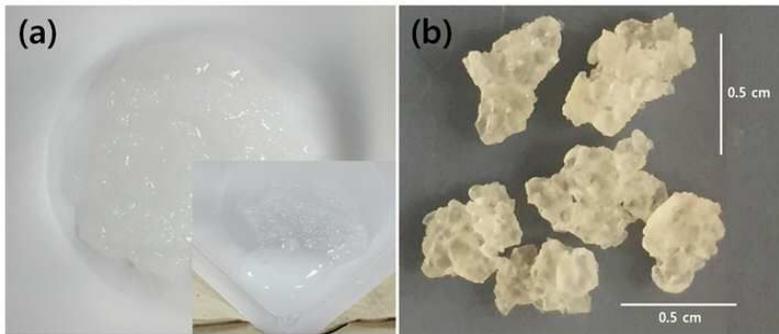
도면6



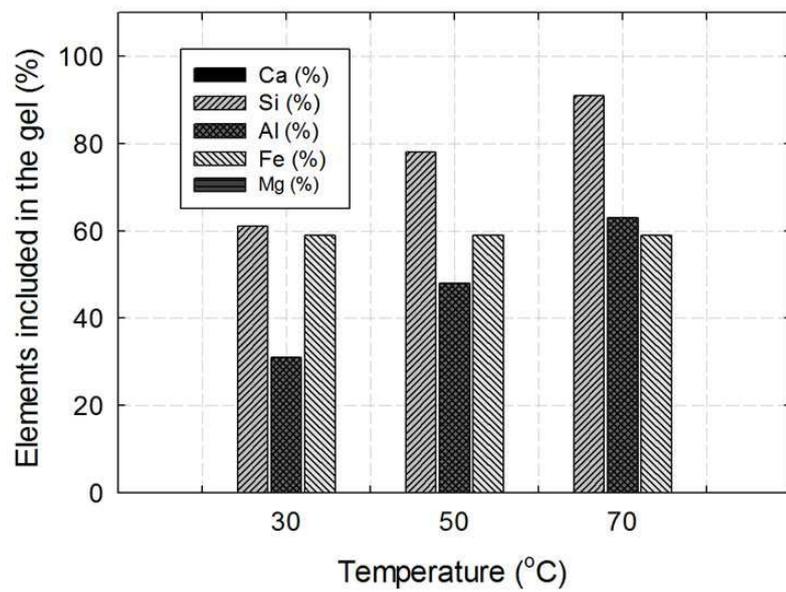
도면7



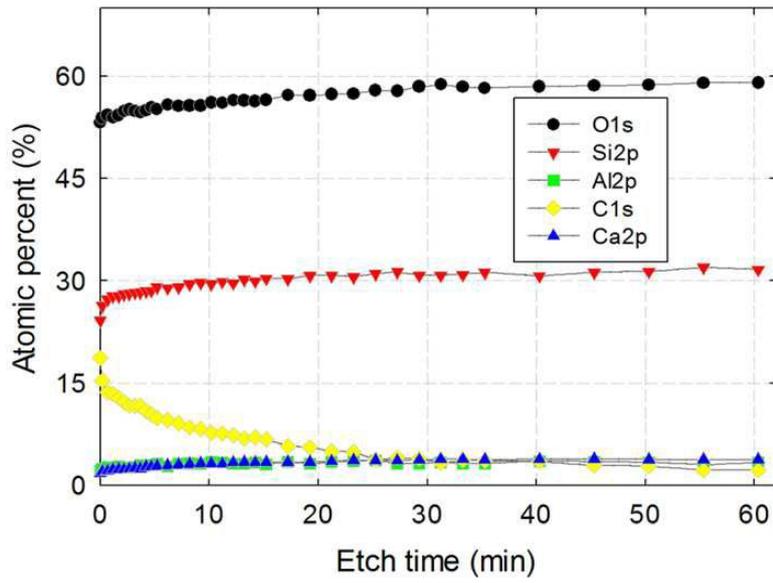
도면8



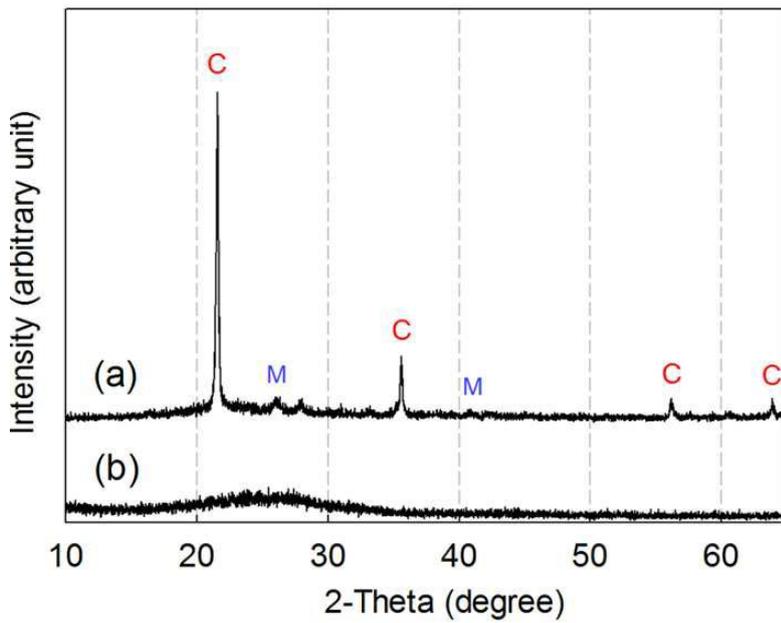
도면9



도면10



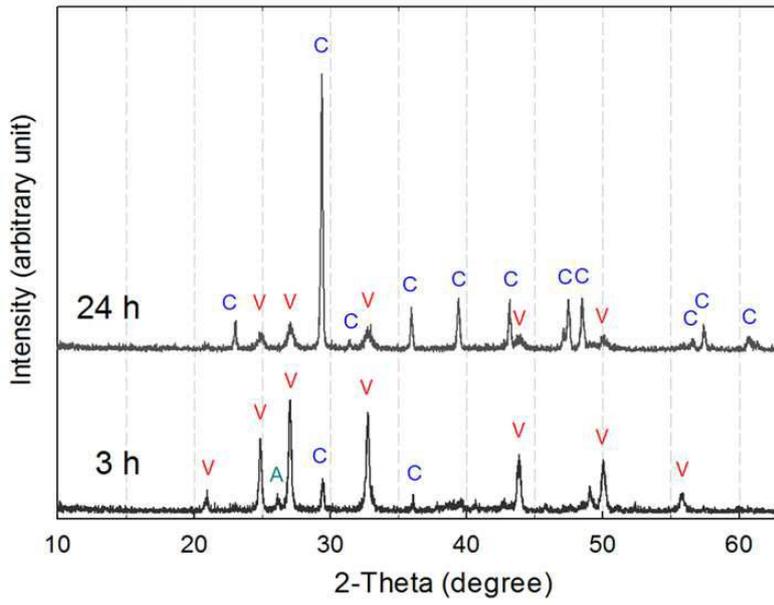
도면11



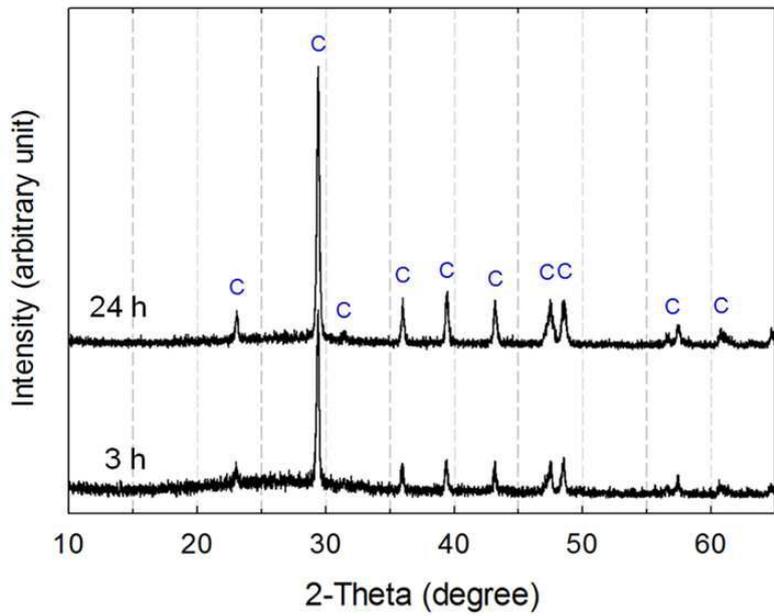
도면12



도면13



도면14



도면15

