



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년10월17일
 (11) 등록번호 10-1666205
 (24) 등록일자 2016년10월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01F 11/18 (2006.01) *B01J 19/00* (2006.01)
B01J 8/10 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C01F 11/18 (2013.01)
B01J 19/0086 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0071509
 (22) 출원일자 2015년05월22일
 심사청구일자 2015년05월22일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR101081727 B1
 KR1020150034427 A
 - Advances in crystal growth inhibition technologies, 123-137, 2000

(73) 특허권자
 한국지질자원연구원
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
 (72) 발명자
 송경선
 대전시 유성구 어은로 57 한빛아파트 116동 1403호
 장영남
 대전광역시 유성구 대덕대로541번길 68 102동 801호 (도룡동, 현대아파트)
 조환주
 대전시 유성구 신성로61번길 68
 (74) 대리인
 특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 10 항

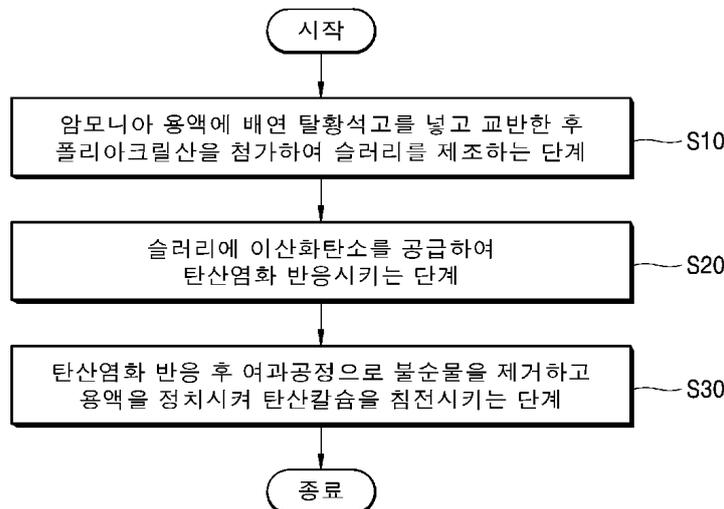
심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 **칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로 암모니아 용액에 배연 탈황석고를 넣고 교반한 후 폴리악릴산을 첨가하여 슬러리를 제조하는 단계; 상기 제조된 슬러리에 이산화탄소를 공급하여 탄산염화 반응시키는 단계; 및 상기 탄산염화 반응 후 여과공정으로 불순물을 제거하고 용액을 정지시켜 칼사이트 결정의 탄산칼슘을 침전시키는 단계;를 포함하는 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 8/10 (2013.01)

C01P 2004/32 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2015-022

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 국가과학기술연구회

연구사업명 한국지질자원연구원 주요사업

연구과제명 열처리에 의한 석면 무해화 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2015.01.01 ~ 2015.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

암모니아 용액에 배연 탈황석고를 넣고 교반한 후 폴리아크릴산을 첨가하여 슬러리를 제조하는 단계;

상기 제조된 슬러리에 이산화탄소를 공급하여 탄산염화 반응시키는 단계; 및

상기 탄산염화 반응 후 여과공정으로 불순물을 제거하고 용액을 정치시켜 칼사이트 결정의 탄산칼슘을 침전시키는 단계;를 포함하고,

상기 암모니아 용액에서의 암모니아 농도가 4~12 부피%이고, 상기 암모니아 용액에 대해 폴리아크릴산을 0.2~0.5 부피%로 첨가하면 10~20 μ m의 입자 크기 및 구형의 형태를 가지는 칼사이트 결정의 탄산칼슘을 형성하는 것을 특징으로 하는 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 암모니아 용액에서의 배연 탈황석고의 고액비(g/L)는 10인 것을 특징으로 하는 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 교반은 350 ~ 450 rpm으로 5분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 이산화탄소는 1 ~ 3 L/min으로 공급되는 것을 특징으로 하는 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 탄산염화 반응은 상온 및 상압에서 수행되는 것을 특징으로 하는 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 탄산염화 반응은 pH 7에서 완료되는 것을 특징으로 하는 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 여과공정은 막여과기(membrane filter)로 수행되는 것을 특징으로 하는 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 막여과기는 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate)로 이루어진 것을 특징으로 하는 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 정치는 2 ~ 2.5 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 폴리아크릴산은 칼사이트 결정의 탄산칼슘을 침전시킨 후 용액으로부터 분리하여 재사용되는 것을 특징으로 하는 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄산염화 반응을 이용하여 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[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 두 단계 연속 반응으로 이루어진다.

- [0003] [화학식 1]
- [0004] $CO_2(g) + 2NH_4OH \rightarrow (NH_4)_2CO_3(aq)$
- [0005] $CaSO_4 \cdot 2H_2O + (NH_4)_2CO_3(aq) \rightarrow CaCO_3(s) + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$

[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 황산암모늄 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 제10-2003-0060301호(2003.07.16 공개)에 개시되어 있는 폴리아크릴레이트계 분산제를 사용한 침강 탄산칼슘슬러리의 제조방법이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 따라서, 본 발명은 폴리아크릴산을 이용하여 탄산칼슘이 결정화되기까지 필요한 시간(정치시간)을 지연시켜 배연 탈황석고로부터 다량의 고순도 탄산칼슘을 제조하는 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 암모니아 용액에 배연 탈황석고를 넣고 교반한 후 폴리아크릴산을 첨가하여 슬러리를 제조하는 단계; 상기 제조된 슬러리에 이산화탄소를 공급하여 탄산염화 반응시키는 단계; 및 상기 탄산염화 반응 후 여과공정으로 불순물을 제거하고 용액을 정치시켜 칼사이트 결정의 탄산칼슘을 침전시키는 단계;를 포함하는 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법을 제공한다.
- [0011] 이때, 상기 암모니아 용액에서의 암모니아 농도는 4 ~ 12 부피%인 것을 특징으로 한다.
- [0012] 상기 암모니아 용액에서의 배연 탈황석고의 고액비(g/L)는 5 ~ 20인 것을 특징으로 한다.
- [0013] 상기 교반은 350 ~ 450 rpm으로 5분 동안 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0014] 상기 폴리아크릴산은 암모니아 용액에 대해 0.2 ~ 0.5 부피%로 첨가되는 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 여과공정은 막여과기(membrane filter)로 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 상기 막여과기는 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate)로 이루어진 것을 특징으로 한다.
- [0020] 상기 정치는 2 ~ 2.5 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 상기 폴리아크릴산은 칼사이트 결정의 탄산칼슘을 침전시킨 후 용액으로부터 분리하여 재사용되는 것을 특징으로 한다.

로 한다.

- [0022] 또한, 본 발명은 암모니아 용액에 배연 탈황석고를 넣고 교반한 후 폴리아크릴산을 첨가하여 슬러리를 제조하는 단계; 상기 제조된 슬러리에 이산화탄소를 공급하여 탄산염화 반응시키는 단계; 및 상기 탄산염화 반응 후 여과 공정으로 불순물을 제거하고 용액을 정치시켜 칼사이트 결정의 탄산칼슘을 침전시키는 단계;를 포함하는 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법으로 제조되는 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘을 제공한다.
- [0023] 상기 탄산칼슘은 구형인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명에 따르면, 탄산염화 반응시 폴리아크릴산을 첨가하여 탄산칼슘이 결정화되기까지 필요한 시간을 지연시켜 배연 탈황석고로부터 다량의 탄산칼슘을 제조할 수 있다.
- [0025] 또한, 배연 탈황석고에 존재하는 불순물을 최대한 배제하여 순도가 높은 칼사이트 결정의 탄산칼슘을 제조할 수 있고, 제조된 고순도 칼사이트는 구형으로 제조되어 탄산칼슘을 가공하는 추가공정이 필요 없고, 운반이 용이하여 탄산칼슘을 바로 활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명에 따른 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법을 나타낸 순서도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법을 나타내 공정 개략도이다.
- 도 3의 (a)는 본 발명에 따른 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법에서 여과 후의 용액의 상태를 나타낸 사진이고, 도 3의 (b)는 본 발명에 따른 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법에서 정치 후의 용액의 상태를 나타낸 사진이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법에서 탄산염화 반응시 온도 변화에 따른 칼슘 이온의 용해율을 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법으로 제조된 탄산칼슘의 X-선 회절(XRD) 분석 결과이다.
- 도 6의 (a)는 본 발명에 따른 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법으로 제조된 탄산칼슘의 주사전자현미경 사진이고, 도 6의 (b)는 2배 확대한 주사전자현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0028] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부된 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.
- [0029] 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.
- [0030] 또한, 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기술 등이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그에 관한 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0031] 본 발명은 암모니아 용액에 배연 탈황석고를 넣고 교반한 후 폴리아크릴산을 첨가하여 슬러리를 제조하는 단계;
- [0032] 상기 제조된 슬러리에 이산화탄소를 공급하여 탄산염화 반응시키는 단계; 및
- [0033] 상기 탄산염화 반응 후 여과공정으로 불순물을 제거하고 용액을 정치시켜 탄산칼슘을 침전시키는 단계;를 포함

하는 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법을 제공한다.

- [0034] 본 발명에 따른 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법은 탄산염화 반응시 폴리아크릴산을 첨가하여 탄산칼슘이 결정화되기까지 필요한 시간을 지연시켜 탈황석고로부터 다량의 탄산칼슘을 제조할 수 있다. 또한, 배연 탈황석고에 존재하는 불순물을 탄산칼슘이 용액으로 존재하는 시간 동안 여과하여 순도가 높은 칼사이트 결정의 탄산칼슘을 제조할 수 있고, 제조된 고순도 칼사이트는 구형으로 제조되어 탄산칼슘을 가공하는 추가공정이 필요 없고 운반이 용이하여 탄산칼슘을 바로 활용할 수 있다.
 - [0035] 도 1은 본 발명에 따른 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법을 나타낸 순서도이고, 도 2는 본 발명에 따른 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법을 나타내 공정 개략도이다. 이하, 도 1 및 도 2를 참고하여 본 발명을 상세히 설명한다.
 - [0036] 본 발명에 따른 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법은 암모니아 용액에 배연 탈황석고를 넣고 교반한 후 폴리아크릴산을 첨가하여 슬러리를 제조하는 단계(S10)를 포함한다.
 - [0037] 본 발명에 따른 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법에서 배연 탈황석고는 화력 발전소 등에서 SO_x를 제거한 후 배출되는 것으로 CaSO₄ · 2H₂O이다.
 - [0038] 본 발명에 따른 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법에서 상기 암모니아 용액에서의 암모니아 농도는 4 ~ 12 부피%인 것이 바람직하다. 암모니아 용액에서의 함량에 따라 탄산염화 반응이 달라질 수 있으나 암모니아의 농도가 증가할수록 칼사이트의 형성률(formation efficiency) 또한 증가하지만 암모니아가 과량으로 존재하면 칼사이트 결정의 탄산칼슘을 제조할 수 없는 문제가 있다. 상기 암모니아의 농도가 4 부피% 미만인 경우에는 칼사이트의 형성률이 저하되는 문제가 있고, 12 부피%를 초과하는 경우에는 칼사이트 결정이 형성되지 않으며 반응 용액에 녹아 있는 암모니아가 휘발되는 문제가 있다.
 - [0039] 이때, 상기 암모니아 용액에서의 상기 배연 탈황석고의 고액비(g/L)는 5 ~ 20인 것이 바람직하다. 상기 배연 탈황석고의 고액비가 5 미만인 경우에는 제조된 탄산칼슘의 양이 적어 회수가 용이하지 않은 문제가 있고, 20을 초과하는 경우에는 탄산칼슘의 형성률이 60% 미만으로 수율이 감소하는 문제가 있다.
 - [0040] 상기 교반은 350 ~ 450 rpm으로 5분 동안 수행되는 것이 바람직하다. 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.
 - [0041] 또한, 상기 폴리아크릴산은 분자량이 약 2,000g 이며, 끓는점은 116 °C이고, 하기 화학식 1로 나타내어진다.
 - [0042] [화학식 1]
- $$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{H}}{\overset{\text{CO}_2\text{H}}{\text{C}}} \right]_n$$
- [0043]
 - [0044] 상기 폴리아크릴산은 암모니아 용액에 대해 0.2 ~ 0.5 부피%로 첨가되는 것이 바람직하다. 상기 폴리아크릴산이 0.2 부피% 미만으로 첨가되는 경우에는 탄산칼슘의 결정화가 빨리 이루어져 구형의 칼사이트가 제조되지 않는 문제가 있고, 0.5 부피%를 초과하여 첨가되는 경우에는 칼사이트 형성까지 장시간이 소요되는 문제가 있다.
 - [0045] 또한, 본 발명에 따른 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법에서 상기 폴리아크릴산을 0.2 ~ 0.5 부피%로 첨가함으로써, 사용되는 배연 탈황석고 무게 대비 탄산칼슘을 0.6 ~ 1.4의 무게비로 형성시킬 수 있어 사용되는 배연 탈황석고의 무게를 고려하면 종래 방법보다 다량의 탄산칼슘을 제조할 수 있다.
 - [0046] 다음으로, 본 발명에 따른 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법은 상기 제조된 슬러리에 이산화탄소를 공급하여 탄산염화 반응시키는 단계(S20)를 포함한다.
 - [0047] 본 발명에 따른 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법에서 상기 탄산염화 반응은 기상의 이산화탄소, 액상의 암모니아 용액, 고상의 배연 탈황석고 및 액상의 폴리아크릴산이 포함되어 이루어진다.

- [0048] 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 배연 탈황석고에 존재하는 불순물이 탄산칼슘에 포함되어 순도가 높은 칼사이트를 제조할 수 없는 문제가 있다.
- [0049] 상기 탄산염화 반응은 상온 및 상압에서 수행될 수 있어 간단한 방법으로 고순도의 칼사이트를 제조할 수 있고, 공정 환경 조성을 위한 비용 소모가 없어 공정 비용을 절감할 수 있다.
- [0050] 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, pH 7에서 탄산염화 반응이 완료된다.
- [0051] 본 발명에 따른 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법은 상기 탄산염화 반응 후 여과공정으로 불순물을 제거하고 용액을 정치시켜 칼사이트 결정의 탄산칼슘을 침전시키는 단계(S30)를 포함한다.
- [0052] 상기 탄산염화 반응이 완료되면 용액을 여과하는 공정이 수행되며, 상기 여과공정은 막여과기(membrane filter)로 수행될 수 있고, 상기 막여과기는 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate)로 이루어진 것을 사용할 수 있다.
- [0053] 상기 정치는 2 ~ 2.5 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다. 상기 정치가 2시간 미만으로 수행되는 경우에는 칼사이트 결정이 형성되지 않는 문제가 있고, 2.5 시간을 초과하는 경우에는 공정 시간이 많이 소요되어 공정 효율이 저하되는 문제가 있다.
- [0054] 본 발명에서는 탄산칼슘이 용액으로 존재하는 상태에서 상기 여과 공정을 수행함으로써 배연 탈황석고에 포함된 고체 불순물을 제거할 수 있어 고순도의 탄산칼슘을 제조할 수 있다. 여과된 액체에는 탄산칼슘이 액상으로 존재하여 정치시키는 단계를 수행하여 액상의 탄산칼슘이 무정형(amorphous)의 젤상태로 거쳐 백색의 고상 탄산칼슘을 얻을 수 있다. 이렇게 침전된 탄산칼슘은 탈이온수를 이용하여 세척하고 60 °C에서 건조시키는 공정을 추가적으로 수행할 수 있다.
- [0055] 또한, 본 발명에 따른 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법에서 상기 폴리아크릴산은 고순도 칼사이트 결정의 탄산칼슘을 침전시킨 후 분리하여 재사용될 수 있다. 이는 분자량이 작고 끓는점이 낮은 폴리아크릴산을 이용함으로써 탄산칼슘을 침전시킨 후의 용액으로부터 용이하게 분리할 수 있기 때문이다.
- [0056] 또한, 본 발명은 암모니아 용액에 배연 탈황석고를 넣고 교반한 후 폴리아크릴산을 첨가하여 슬러리를 제조하는 단계; 상기 제조된 슬러리에 이산화탄소를 공급하여 탄산염화 반응시키는 단계; 및 상기 탄산염화 반응 후 여과공정으로 불순물을 제거하고 용액을 정치시켜 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘을 침전시키는 단계;를 포함하는 고순도 칼사이트의 제조방법으로 제조되는 고순도 칼사이트를 제공한다.
- [0057] 본 발명에 따른 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법으로 제조되는 고순도 탄산칼슘은 구형이고, 고순도 탄산칼슘의 입자 크기는 10 ~ 20 μm 범위이다. 탄산칼슘은 칼사이트(calcite), 아라고나이트(aragonite), 바테라이트(vaterite)의 무수 결정질 형태를 가지지만, 본 발명의 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법으로 제조되는 탄산칼슘은 칼사이트 결정으로만 제조된다.
- [0058] 실시예 1: 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조 1
- [0059] 대한민국 인천에 위치한 영흥 화력발전소에서 배연 탈황석고를 얻었으며, 표면에 존재하는 수분을 제거하기 위해 45 °C에서 밤새 건조시켰다. 건조된 배연 탈황석고를 암모니아 용액에 1L 당 20g을 넣고 400 rpm에서 5분 동안 임펠러를 이용하여 교반한 후 폴리아크릴산을 암모니아 용액에 대해 0.2 부피%로 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 이때, 암모니아의 농도는 25 중량%의 암모니아 용액을 사용하였고 제조된 슬러리에서의 고액비는 15였다. 상기 제조된 슬러리에 1 - 3 L/min의 공급 속도로 CO₂ (99.99%)를 주입하고, 탄산염화 반응시킨 후 0.2 μm 막여과기(셀룰로오스 아세테이트)를 사용하여 여과하였다. 여과된 액체는 2.5시간 동안 정치시켜 탄산칼슘을 침전시

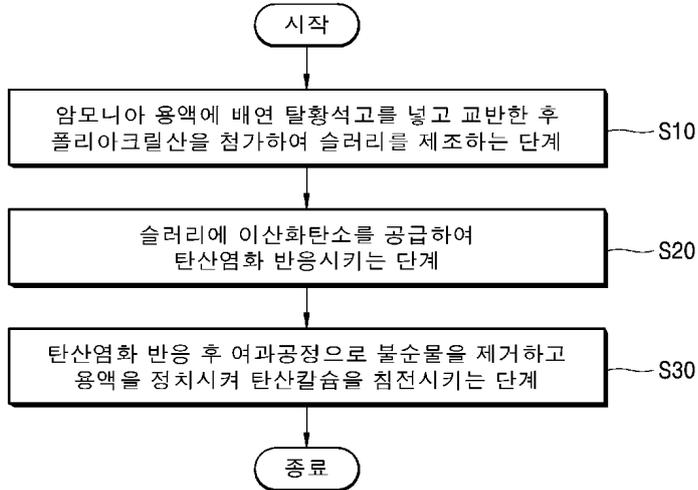
킨 후 여과하여 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘을 얻었으며(폴리아크릴산을 0.2 부피%로 첨가하여 배연 탈황석고 1g 당 0.6g의 탄산칼슘을 제조), 모든 공정은 상온 및 상압에서 수행되었다.

- [0060] 실시예 2: 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조 2
- [0061] 폴리아크릴산을 암모니아 용액에 대해 0.5 부피%로 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘을 제조하였다(폴리아크릴산을 0.5 부피%로 첨가하여 배연 탈황석고 1g 당 1.4g의 탄산칼슘을 제조).
- [0062] 실험예 1: 정치 전과 후의 용액의 상태 분석
- [0063] 본 발명에 따른 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법에서 정치 전과 후의 용액의 상태를 분석하고 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0064] 도 3의 (a)는 본 발명에 따른 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법에서 여과 후의 용액의 상태를 나타낸 사진이고, 도 3의 (b)는 본 발명에 따른 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법에서 정치 후의 용액의 상태를 나타낸 사진이다. 도 3의 (a)에 나타난 바와 같이 여과 후에는 탄산칼슘이 용액으로 존재하여(결정으로 생성되기 전 단계) 투명한 색을 띄지만, 도 3의 (b)에 나타난 바와 같이 정치 후에는 칼사이트 결정의 탄산칼슘이 형성되어 백색을 띄는 것을 알 수 있다.
- [0065] 실험예 2: 탄산염화 반응시 온도 변화에 따른 칼슘 이온의 용해율 분석
- [0066] 본 발명에 따른 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법에서 탄산염화 반응시 온도 변화에 따른 칼슘 이온의 용해율을 분석하고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0067] 도 4에 나타난 바와 같이, 온도를 25 °C, 35 °C, 45 °C로 변화시킬 경우 온도가 증가함에도 칼슘 이온의 용해율은 크게 증가하지 않아 상온에서 탄산염화 반응을 수행할 수 있으며, 온도 제어에 대한 비용을 줄일 수 있는 것을 알 수 있다.
- [0068] 실험예 3: 제조된 탄산칼슘의 상 및 형상 분석
- [0069] 본 발명에 따른 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법으로 제조된 탄산칼슘의 상과 형상을 X-선 회절(XRD) 및 주사전자현미경(SEM)으로 분석하고, 그 결과를 도 5 및 도 6에 나타내었다.
- [0070] 도 5는 본 발명에 따른 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법으로 제조된 탄산칼슘의 X-선 회절(XRD) 분석 결과이다. 도 5에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법으로 제조된 탄산칼슘은 칼사이트 결정을 가지는 것을 알 수 있고, 정치 시간이 길어질수록 칼사이트 결정 피크는 더욱 크게 나타났다.
- [0071] 또한, 도 6의 (a)는 본 발명에 따른 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법으로 제조된 탄산칼슘의 주사전자현미경 사진이고, 도 6의 (b)는 2배 확대한 주사전자현미경 사진이다. 도 6의 (a)에 나타난 바와 같이 본 발명에 따른 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법으로 제조된 탄산칼슘은 구형인 것을 알 수 있고, 입자 크기가 10 ~ 20 μm 범위인 것을 알 수 있다.
- [0072] 지금까지 본 발명에 따른 칼사이트 결정의 고순도 탄산칼슘의 제조방법에 관한 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 실시 변형이 가능함은 자명하다.
- [0073] 그러므로 본 발명의 범위에는 설명된 실시예에 국한되어 전해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.
- [0074] 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

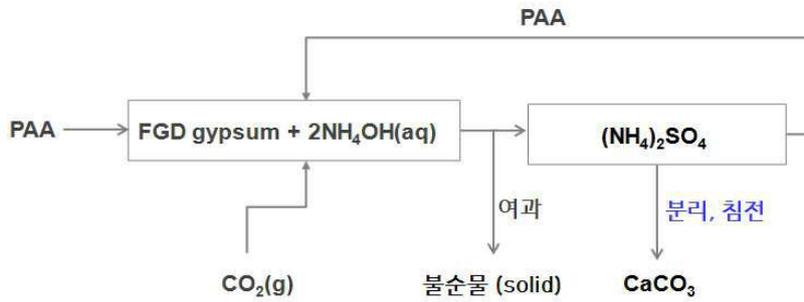
그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1



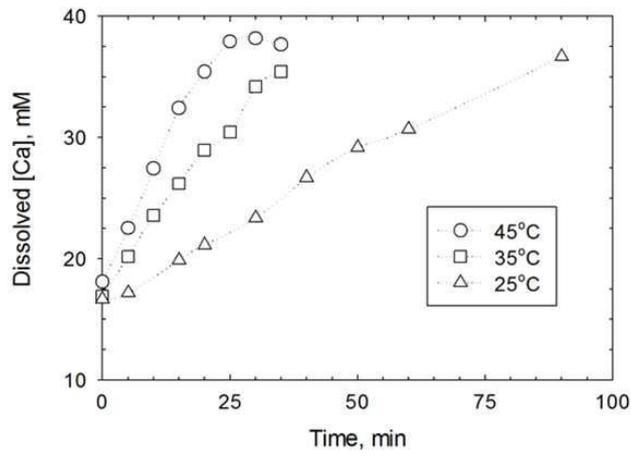
도면2



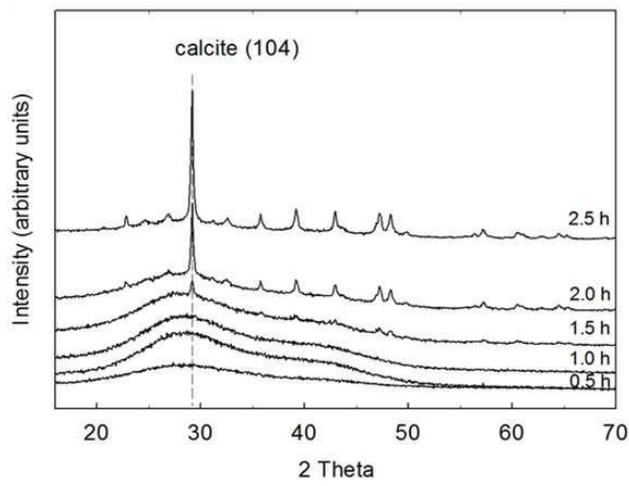
도면3



도면4



도면5



도면6

