



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년02월05일

(11) 등록번호 10-1490389

(24) 등록일자 2015년01월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01F 11/18 (2006.01) *C04B 14/28* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0097853
 (22) 출원일자 2013년08월19일
 심사청구일자 2013년08월19일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020130009705 A
 KR1020100008342 A
 JP2001000947 A
 KR1020130026121 A

(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 11 항

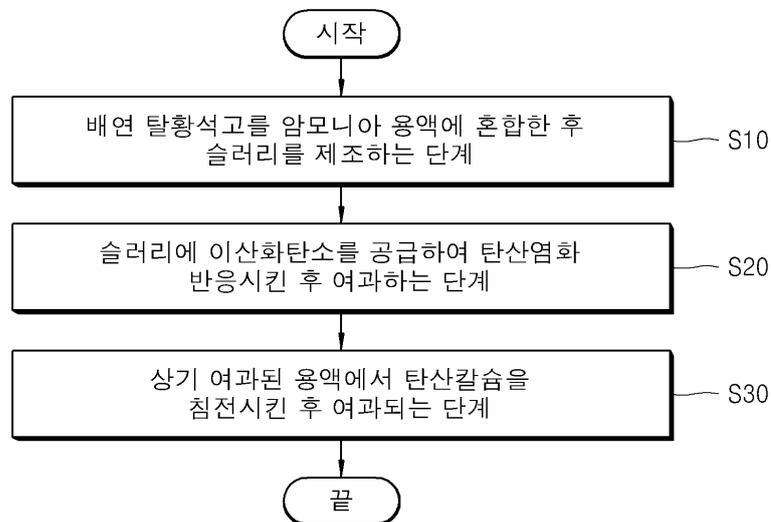
심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 **배연 탈황석고로부터 바테라이트의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 배연 탈황석고로부터 바테라이트의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로 배연 탈황석고를 암모니아 용액에 혼합한 후 슬러리를 제조하는 단계; 상기 슬러리에 이산화탄소를 공급하여 탄산염화 반응시킨 후 여과하는 단계; 및 상기 여과된 용액에서 탄산칼슘을 침전시킨 후 여과하는 단계를 포함하고, 상기 탄산염화 반응은 상기 슬러리의 pH를 9.0 이상으로 조절하여 수행되는 것을 특징으로 하는 배연 탈황석고로부터 바테라이트의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



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

배연 탈황석고를 암모니아 용액에 혼합한 후 슬러리를 제조하는 단계;
상기 슬러리에 이산화탄소를 공급하여 탄산염화 반응시킨 후 여과하는 단계; 및
상기 여과된 용액에서 탄산칼슘을 침전시킨 후 여과하는 단계를 포함하고,
상기 탄산염화 반응은 상기 슬러리의 pH를 9.0 이상으로 조절하여 수행되는 것을 특징으로 하는 배연 탈황석고로부터 바테라이트의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 배연 탈황석고의 고액비(S/L)는 5 - 20 g/L인 것을 특징으로 하는 배연 탈황석고로부터 바테라이트의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 배연 탈황석고의 농도는 30 - 110 mM인 것을 특징으로 하는 배연 탈황석고로부터 바테라이트의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 암모니아의 농도는 4 - 12 부피%인 것을 특징으로 하는 배연 탈황석고로부터 바테라이트의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 이산화탄소는 1 - 3 L/min으로 공급되는 것을 특징으로 하는 배연 탈황석고로부터 바테라이트의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 pH는 NH_3 또는 NH_4OH 로 조절되는 것을 특징으로 하는 배연 탈황석고로부터 바테라이트의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 여과는 막여과기(membrane filter)에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 배연 탈황석고로부터 바테라이트의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 막여과기는 멤브레인 필터는 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate)로 이루어진 것을 특징으로 하는 배연 탈황석고로부터 바테라이트의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 배연 탈황석고는 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 인 것을 특징으로 하는 배연 탈황석고로부터 바테라이트의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 탄산염화 반응은 상온 및 상압에서 수행되는 것을 특징으로 하는 배연 탈황석고로부터 바테라이트의 제조방법.

청구항 11

배연 탈황석고를 암모니아 용액에 혼합한 후 슬러리를 제조하는 단계;

상기 슬러리에 이산화탄소를 공급하여 탄산염화 반응시킨 후 여과하는 단계; 및

상기 여과된 용액에서 탄산칼슘을 침전시킨 후 여과하는 단계를 포함하고,

상기 탄산염화 반응에 의한 탄산칼슘의 형성률은 하기 수학적 식 1 또는 2로 결정되는 것을 특징으로 하는 탄산칼슘의 형성률 결정방법:

[수학적 식 1]

$$\text{형성률} = \frac{(M_{\text{Ca-f}} - M_{\text{Ca-f}'})}{T_{\text{Ca-g}}} \times 100$$

[수학적 식 2]

$$\text{형성률} = \frac{(M_{\text{Ca-f}} - M_{\text{Ca-f}'})}{T_{\text{SO}_4\text{-g}}} \times 100$$

(여기서, $M_{\text{Ca-f}}$ 는 탄산염화 반응 후 여과된 용액내에서의 총 Ca 농도이고, $M_{\text{Ca-f}'}$ 는 탄산칼슘 침전 후 용액 내에서의 Ca 농도이고, $T_{\text{Ca-g}}$ 는 배연 탈황석고의 총 Ca 농도이고, $T_{\text{SO}_4\text{-g}}$ 는 배연 탈황석고의 총 SO_4 의 농도를 나타낸다).

명세서

기술분야

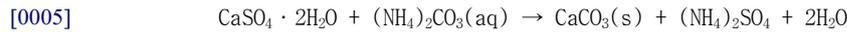
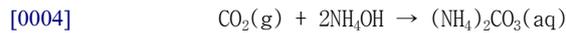
본 발명은 배연 탈황석고로부터 바테라이트의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0001]

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

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명은 배연 탈황석고에 이산화탄소를 공급하여 직접 탄산염화 반응을 일으켜 바테라이트를 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 암모니아 용액에 혼합한 후 슬러리를 제조하는 단계; 상기 슬러리에 이산화탄소를 공급하여 탄산염화 반응시킨 후 여과하는 단계; 및 상기 여과된 용액에서 탄산칼슘을 침전시킨 후 여과하는 단계를 포함하고, 상기 탄산염화 반응은 상기 슬러리의 pH를 9.0 이상으로 조절하여 수행되는 것을 특징으로 하는 배연 탈황석고로부터 바테라이트의 제조방법을 제공한다.

[0011] 이때, 상기 배연 탈황석고의 고액비(S/L)는 5 - 20 g/L인 것을 특징으로 하고, 상기 배연 탈황석고의 농도는 30 - 110 mM인 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 암모니아의 농도는 4 - 12 부피%인 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기 이산화탄소는 1 - 3 L/min으로 공급되는 것을 특징으로 한다.

[0014] 상기 pH는 NH₃ 또는 NH₄OH로 조절되는 것을 특징으로 한다.

[0015] 상기 여과는 막여과기(membrane filter)에 의해 수행될 수 있으며, 상기 막여과기는 멤브레인 필터는 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate)로 이루어진 것을 특징으로 한다.

[0016] 상기 배연 탈황석고는 CaSO₄ · 2H₂O인 것을 특징으로 한다.

[0017] 상기 탄산염화 반응은 상온 및 상압에서 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0018] 또한, 본 발명은 배연 탈황석고를 암모니아 용액에 혼합한 후 슬러리를 제조하고, 상기 슬러리에 이산화탄소를 공급하여 탄산염화 반응시킨 후 여과하는 단계를 포함하고, 상기 탄산염화 반응에 의한 탄산칼슘의 형성물은 하기 수학적 식 1 또는 2로 결정되는 것을 특징으로 하는 탄산칼슘의 형성물 결정방법을 제공한다:

[0019] [수학적 식 1]

$$\text{형성률} = \frac{(M_{Ca-f} - M_{Ca-f'})}{T_{Ca-g}} \times 100$$

[0020]

[0021] [수학적 식 2]

$$\text{형성률} = \frac{(M_{Ca-f} - M_{Ca-f'})}{T_{SO_4-g}} \times 100$$

[0022]

[0023] (여기서, M_{Ca-f} 는 탄산염화 반응 후 여과된 용액내에서의 총 Ca 농도이고, $M_{Ca-f'}$ 는 탄산칼슘 침전 후 용액 내에서의 Ca 농도이고, T_{Ca-g} 는 배연 탈황석고의 총 Ca 농도이고, T_{SO_4-g} 는 배연 탈황석고의 총 SO_4 의 농도를 나타낸다).

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따르면, 상온 및 상압에서 직접 탄산염화 반응을 수행하여 간단한 방법으로 백색도(whiteness)가 100%인 바테라이트 결정의 탄산칼슘을 제조할 수 있다.

[0025] 또한, 이산화탄소 주입 후 제조된 탄산칼슘으로부터 이산화탄소가 다시 배출되지 않아 이산화탄소 배출로 인한 환경오염을 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명에 따른 배연 탈황석고로부터 바테라이트의 제조방법을 나타낸 순서도이다.
 도 2는 본 발명에 따른 배연 탈황석고로부터 바테라이트의 제조방법을 나타낸 공정 개략도이다.
 도 3은 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 탄산칼슘의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
 도 4는 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 탄산칼슘의 X-선 회절분석(XRD) 결과이다.
 도 5는 본 발명에 따른 바테라이트의 제조방법에서 CO_2 유량에 따른 탄산칼슘 형성물을 나타낸 그래프이다.
 도 6은 본 발명에 따른 바테라이트의 제조방법에서 pH 변화에 따른 DCC 농도의 변화를 나타낸 그래프이다.
 도 7은 본 발명에 따른 바테라이트의 제조방법에서 암모니아 함량에 따른 탄산칼슘 형성물을 나타낸 그래프이다.
 도 8은 본 발명에 따른 바테라이트의 제조방법에서 탈황석고의 고액비에 따른 탄산칼슘의 형성물을 나타낸 그래프이다.
 도 9는 본 발명에 따른 바테라이트의 제조방법에서 탄산염화 반응 시간에 따른 탄산칼슘의 농도를 나타낸 그래프이다.

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 배연 탈황석고를 암모니아 용액에 혼합한 후 슬러리를 제조하는 단계;

[0032] 상기 슬러리에 이산화탄소를 공급하여 탄산염화 반응시킨 후 여과하는 단계;

[0033] 상기 여과된 용액에서 탄산칼슘을 침전시킨 후 여과하는 단계를 포함하고,

[0034] 상기 탄산염화 반응은 상기 슬러리의 pH를 9.0 이상으로 조절하여 수행되는 것을 특징으로 하는 배연 탈황석고로부터 바테라이트의 제조방법을 제공한다.

[0035] 본 발명에 따른 배연 탈황석고로부터 바테라이트의 제조방법은 상온 및 상압에서 직접 탄산염화 반응을 수행하여 간단한 방법으로 백색도가 100%인 바테라이트 결정의 탄산칼슘을 제조할 수 있다. 또한, 이산화탄소 주입 후 제조된 탄산칼슘으로부터 이산화탄소가 다시 배출되지 않아 이산화탄소 배출로 인한 환경오염을 방지할 수 있다.

[0036] 도 1은 본 발명에 따른 배연 탈황석고로부터 바테라이트의 제조방법을 나타낸 순서도이고, 도 2는 본 발명에 따른 배연 탈황석고로부터 바테라이트의 제조방법을 나타낸 공정 개략도이다. 이하, 도 1 및 도 2를 참고하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0037] 본 발명에 따른 배연 탈황석고로부터 바테라이트의 제조방법은 배연 탈황석고를 암모니아 용액에 혼합한 후 슬러리를 제조하는 단계(S10)를 포함한다.

[0038] 화력 발전소 등에서 SO₂를 제거한 후 배출되는 배연 탈황석고는 CaSO₄ · 2H₂O로 이루어져 있으며, 이렇게 배출된 배연 탈황석고는 비료로 제조될 수 있다.

[0039] 이때, 본 발명에 따른 배연 탈황석고로부터 바테라이트의 제조방법에서 상기 배연 탈황석고의 고액비(S/L)는 5 - 20 g/L인 것이 바람직하며, 상기 고액비로부터 상기 배연 탈황석고의 농도는 30 - 110 mM 범위이다. 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.

[0040] 또한, 상기 암모니아의 농도는 4 - 12 부피%인 것이 바람직하다. 암모니아 용액에서의 함량에 따라 탄산염화 반응이 달라질 수 있으나 암모니아의 농도가 증가할수록 탄산칼슘의 형성률(formation efficiency) 또한 증가하는 것을 알 수 있다(도 8 참고). 상기 암모니아의 농도가 4 부피% 미만인 경우에는 탄산칼슘 형성률이 저하되는 문제가 있고, 12 부피%를 초과하는 경우에는 반응 용액에 녹아 있는 암모니아가 휘발될 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0041] 본 발명에 따른 배연 탈황석고로부터 바테라이트의 제조방법은 상기 슬러리에 이산화탄소를 공급하여 탄산염화 반응시킨 후 여과하는 단계(S20)를 포함한다.

[0042] 이때, 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 탄산칼슘을 생성시킬 수 있는 용액의 분리가 용이하지 않은 문제가 있다.

[0043] 상기 탄산염화 반응시 pH는 9.0 이상으로 조절되어 바테라이트가 형성되고, pH 조절을 위해 NH₃ 또는 NH₄OH가 추가로 첨가될 수 있다.

[0044] 상기 여과는 막여과기(membrane filter)에 의해 수행될 수 있으며, 상기 막여과기는 멤브레인 필터는 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate)로 이루어진 것일 수 있다.

[0045] 상기 탄산염화 반응은 상온 및 상압에서 수행되어 제조방법이 간단하고, 공정 비용을 줄일 수 있는 효율적인 방

법이다.

- [0046] 본 발명에 따른 배연 탈황석고로부터 바테라이트의 제조방법은 상기 여과된 용액에서 탄산칼슘을 침전시킨 후 여과하는 단계(S30)를 포함한다.
- [0047] 상기 여과된 용액에서는 탄산칼슘이 침전되고 여과하는 공정을 통해 탄산칼슘을 얻을 수 있다. 상기 여과는 진술한 바와 같이 막여과기(membrane filter)에 의해 수행될 수 있다.
- [0048] 탄산칼슘은 칼사이트(calcite), 아라고나이트(aragonite), 바테라이트(vaterite)의 세가지 무수 결정의 형태로 나타날 수 있는데, 본 발명에 따른 배연 탈황석고로부터 바테라이트의 제조방법으로 제조된 탄산칼슘은 구형의 다공성 바테라이트(vaterite)이다. 본 발명에 따른 제조방법에서 이산화탄소와 탄산염화 반응 후 여과하는 단계를 수행함으로써 여과된 용액은 겔 상태로 변화하게 되며, 수분 후 바테라이트 결정의 탄산칼슘이 침전된다. 이러한 탄산칼슘은 증류수 또는 에탄올로 세척하는 공정을 수행하지 않고 바로 회수될 수 있으며, 본 발명에서와 같이 암모니아 용액을 이용하여 슬러리의 pH를 9.0 이상으로 조절하기 때문에 바테라이트가 우세하게 형성되는 것이다.
- [0049] 본 발명에 따른 배연 탈황석고로부터 바테라이트의 제조방법은 pH, 이산화탄소 유량, 암모니아의 농도 및 배연 탈황석고의 고액비를 조절함으로써 불순물과 함께 침전된 탄산칼슘이 형성되는 것을 방지할 수 있다. 즉, Ca^{2+} 및 CO_3^{2-} 의 이온쌍이 용액에 용해된 형태로 존재(dissolved calcium carbonate, DCC)하기 때문에 상기 이온의 농도가 용액 내에 최대로 존재하게 할 수 있으므로, 백색도가 100%인 바테라이트를 제조할 수 있다.
- [0050] 또한, 본 발명은 배연 탈황석고를 암모니아 용액에 혼합한 후 슬러리를 제조하는 단계; 상기 슬러리에 이산화탄소를 공급하여 탄산염화 반응시킨 후 여과하는 단계; 및 상기 여과된 용액에서 탄산칼슘을 침전시킨 후 여과하는 단계를 포함하고,
- [0051] 상기 탄산염화 반응에 의한 탄산칼슘의 형성률은 하기 수학적 1 또는 2로 결정되는 것을 특징으로 하는 탄산칼슘의 형성률 결정방법을 제공한다:
- [0052] [수학적 1]
- [0053]
$$\text{형성률} = \frac{(M_{Ca-f} - M_{Ca-f'})}{T_{Ca-g}} \times 100$$
- [0054] [수학적 2]
- [0055]
$$\text{형성률} = \frac{(M_{Ca-f} - M_{Ca-f'})}{T_{SO_4-g}} \times 100$$
- [0056] (여기서, M_{Ca-f} 는 탄산염화 반응 후 여과된 용액내에서의 총 Ca 농도이고, $M_{Ca-f'}$ 는 탄산칼슘 침전 후 용액 내에서의 Ca 농도이고, T_{Ca-g} 는 배연 탈황석고의 총 Ca 농도이고, T_{SO_4-g} 는 배연 탈황석고의 총 SO_4 의 농도를 나타낸다).
- [0057] 본 발명에 따른 탄산칼슘의 형성률 결정방법에 따르면, 본 발명에 따른 탄산칼슘의 제조방법을 이용함으로써 약 90%의 바테라이트 형태의 탄산칼슘을 제조할 수 있다.
- [0058] 실시예 1: 탄산칼슘의 제조
- [0059] 영흥 화력발전소로부터 얻어진 배연 탈황석고를 사용하였다. 배연 탈황석고의 크기는 1~100 μm 범위였으며, 평균 입경은 32.9 μm 였다. 미분쇄나 분쇄 공정 없이 80% 이상이 74 μm 보다 작았다. 순도는 95~98%였다.
- [0060] 도 2에 나타난 바와 같이, 배연 탈황석고의 고체 입자를 교반기를 이용하여 암모니아 용액에 용해시킨 후 CO_2 가

스를 주입하여 탄산염화 반응시킨 후 여과하여 탄산칼슘을 얻었다. pH 미터 및 열전대를 이용하여 pH 및 온도를 측정하였으며, 이때 CO₂ 가스의 유량은 1 - 3 L/min이었으며, 암모니아는 4 - 12 부피%였으며, 배연 탈황석고의 고액비(S/L)는 5 - 20 g/L였다. 상기 여과된 용액을 일정시간 방치하여 탄산칼슘을 침전시킨 후 용액을 다시 여과하여 탄산칼슘을 얻었다.

[0061]

실험예 1: 탄산칼슘의 성분 및 형태 분석

[0062]

본 발명의 제조방법으로 제조된 탄산칼슘의 형태 및 성분을 분석하기 위해 주사전자현미경(SEM)과 X-선 회절분석(XRD)을 수행하고 그 결과를 도 3(도 3의 (b)는 (a)의 확대도이다)과 도 4에 나타내었다.

[0063]

배연 탈황석고의 탄산염화 반응 후 여과시켰으며, 여과된 용액은 겔상태로 변하고 수분 후 결정질의 탄산칼슘이 형성되었다.

[0064]

도 3 및 도 4를 참고하면, 구형의 탄산칼슘 입자가 생성된 것을 알 수 있으며, NH₃또는NH₄OH을 사용하여 pH를 9.0 이상으로 조절하면 바테라이트 형태의 입자가 주로 생성되었다.

[0065]

실험예 2: CO₂ 유량에 따른 탄산칼슘의 형성률 분석

[0066]

본 발명에 따른 바테라이트의 제조방법에서 CO₂ 유량에 따른 탄산칼슘 형성률을 알아보기 위해 CO₂ 유량을 1 L/min, 2 L/min 및 3 L/min으로 하여 분석하고 그 결과를 도 5에 나타내었다. 이때 탈황석고의 고액비는 150 g/L이었으며, 암모니아 함량은 4.0 부피%였다.

[0067]

도 5에 나타난 바와 같이, CO₂ 유량이 증가할수록 탄산칼슘은 빠르게 형성되었다. CO₂ 유량이 1 L/min, 2 L/min, 3 L/min일 때 15분, 10분, 5분에서 각각 최대 탄산칼슘 형성률을 나타내었다. 이는 CO₂ 유량을 높이면 암모니아 용액으로 CO₂를 빠르게 공급하여 탈황석고와 반응할 수 있는 탄산염 이온의 형성을 높이는 것으로 판단 되고, 이는 탄산염화 반응뿐만 아니라 CaCO₃의 침전을 촉진시키는 것으로 판단된다. CO₂ 유량이 1 L/min, 2 L/min, 3 L/min일 때, 탄산칼슘의 최대 형성률은 5%, 5%, 7%로 각각 나타났다.

[0068]

실험예 3: pH 변화에 따른 탄산칼슘의 형성 분석

[0069]

본 발명에 따른 바테라이트의 제조방법에서 pH 변화에 따른 DCC 농도의 변화를 알아보고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0070]

본 발명에 따른 제조방법에서 슬러리의 pH 변화를 모니터링하여 탄산염화 반응의 종료 시점을 결정할 수 있으며, 암모니아 용액의 영향으로 초기 pH는 약 12이다. 탄산염화 반응이 종료되면 pH는 약 7에 이르게 된다.

[0071]

도 6에 나타난 바와 같이, DCC의 최대 농도는 pH 9.5에서 최대였다.

[0072]

실험예 4: 암모니아 함량에 따른 탄산칼슘의 형성 분석

[0073]

본 발명에 따른 바테라이트의 제조방법에서 암모니아 함량에 따른 탄산칼슘 형성을 분석하고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

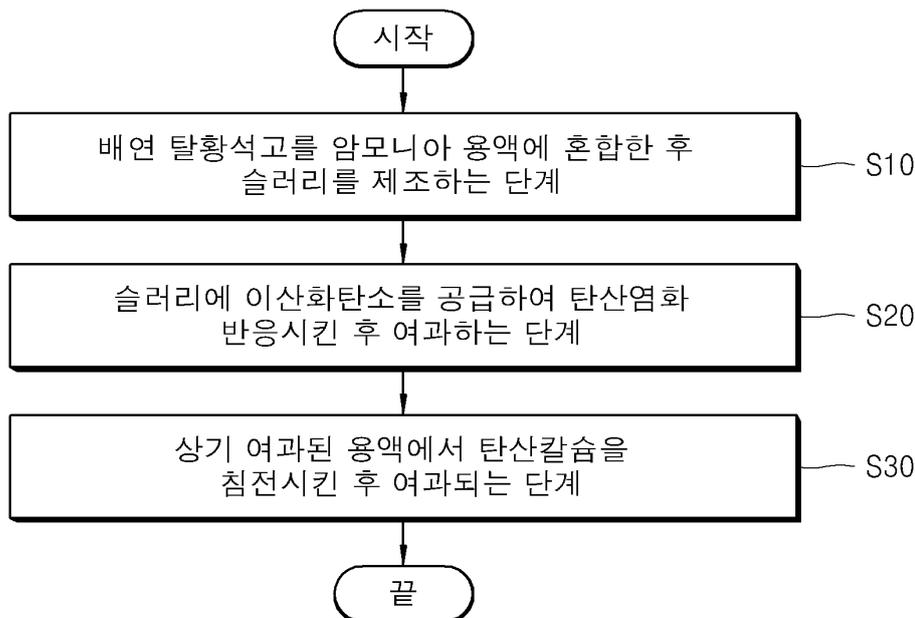
[0074]

도 7에 나타난 바와 같이, 초기 암모니아 농도가 높으면 pH는 서서히 감소하였다. 암모늄 형성에 대한 CO₂ 첨가 영향은 감소하였다. 탈황석고의 고액비 150 g/L, CO₂ 유량 1 L/min에서 암모니아 농도를 4 부피%(1.3 mol NH₃), 8 부피%(2.7 mol NH₃) 및 12 부피%(4.0 mol NH₃)로 하였으며, 암모니아 함량에 따라 최대 탄산칼슘 형성률은 증가하였다(도 7의 (a) 참고). 또한 암모니아 농도가 증가할수록 용액 내 Ca²⁺ 및 CO₃²⁻의 이온쌍이 용액에 용해된 형태로 장시간 존재하였다(도 7의 (b) 참고).

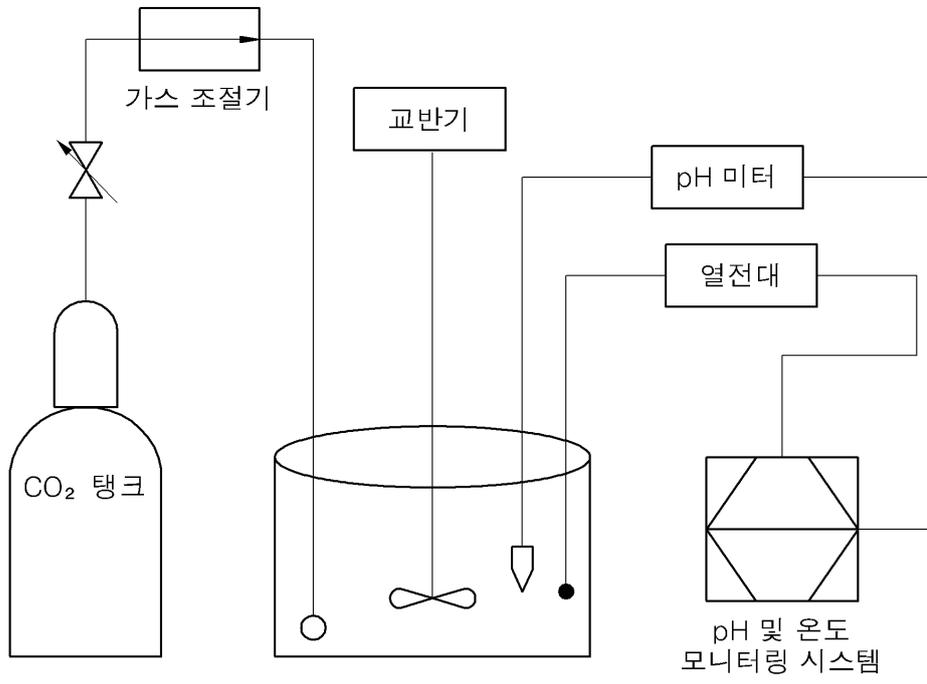
- [0075] 실험예 5: 탈황석고의 고액비에 따른 탄산칼슘의 형성률 분석
- [0076] 본 발명에 따른 바테라이트의 제조방법에서 탈황석고의 고액비에 따른 탄산칼슘의 형성률을 알아보기 위해, NH₃의 농도 12 부피%와 CO₂ 유량 1 L/min에서 고액비(S/L)를 5 g/L, 10 g/L, 50 g/L, 100 g/L, 150 g/L, 300 g/L로 변화시켜 탄산칼슘의 형성률을 분석하고, 그 결과를 도 8 및 도 9에 나타내었다.
- [0077] 도 8에 나타난 바와 같이, 고액비가 5 g/L(총 Ca 농도: 30 mM)일 때 탄산칼슘 형성률은 가장 높았으며(90%), 고액비가 증가할수록 탄산칼슘 형성률은 감소하였다. 고액비가 10 g/L(총 Ca 농도: 57 mM)와 20 g/L(총 Ca 농도: 110 mM)일 때 형성률은 각각 68%와 60%였다. 탄산칼슘의 형성은 칼슘 농도에 의해 조절되는 것으로 판단된다. 도 9는 탄산염화 반응 시간에 따른 탄산칼슘의 농도를 나타낸 그래프이다. 탈황석고의 양이 증가하면 용해된 Ca²⁺ 및 CO₃²⁻의 이온쌍은 용액 내에서 오래 잔류하게 되고, 이는 더 많은 탈황석고가 공급되면 칼슘 이온이 비교적 오랫동안 추출되는 것을 의미한다. 도 9에 나타난 바와 같이, 고액비가 10 g/L 일 때 시간은 15분쯤에 탄산칼슘 농도가 가장 높았으나, 20 g/L 일 때는 20분쯤에 50 g/L 일 때는 30분 이후쯤에 가장 높게 나타났다.
- [0078] 지금까지 본 발명에 따른 배연 탈황석고로부터 바테라이트의 제조방법에 관한 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 실시 변형이 가능함은 자명하다.
- [0079] 그러므로 본 발명의 범위에는 설명된 실시예에 국한되어 전해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.
- [0080] 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

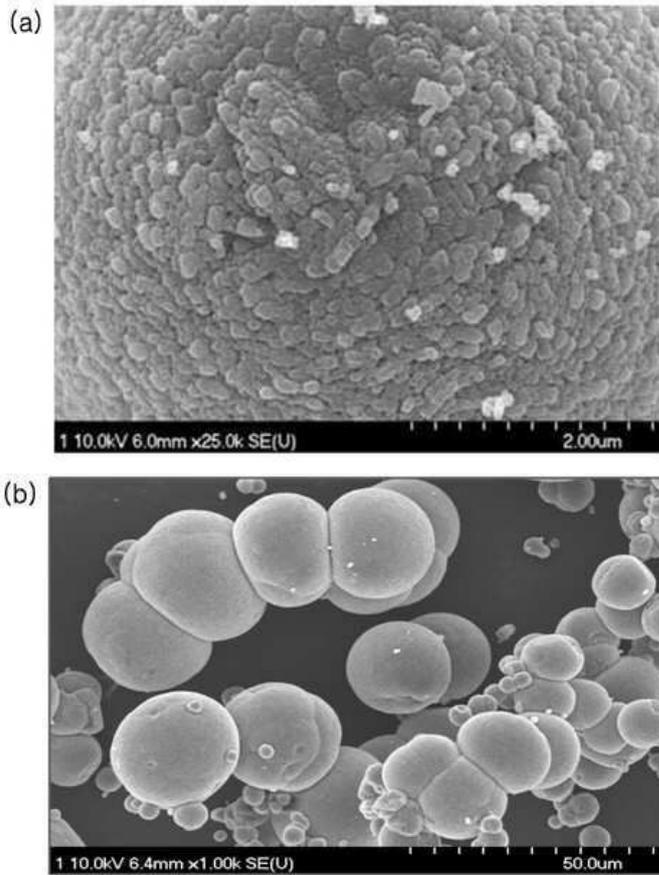
도면1



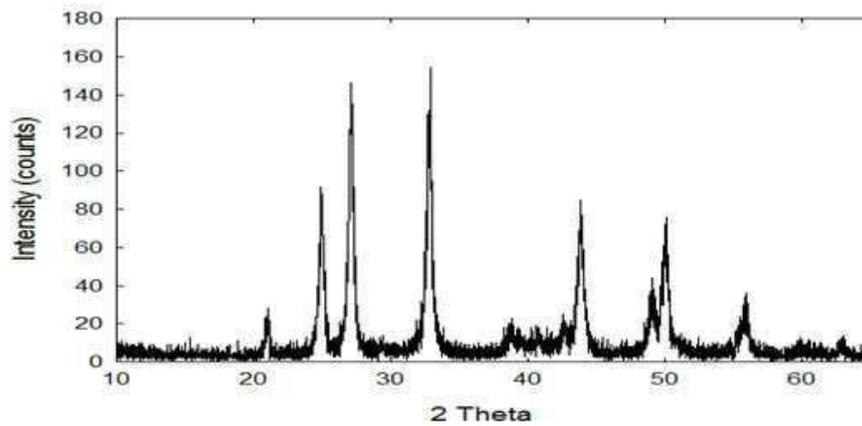
도면2



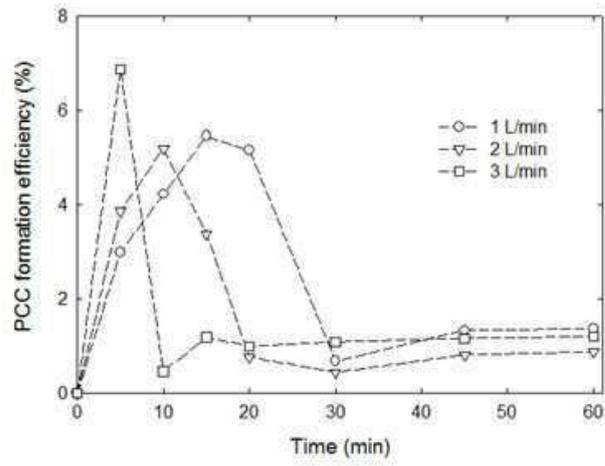
도면3



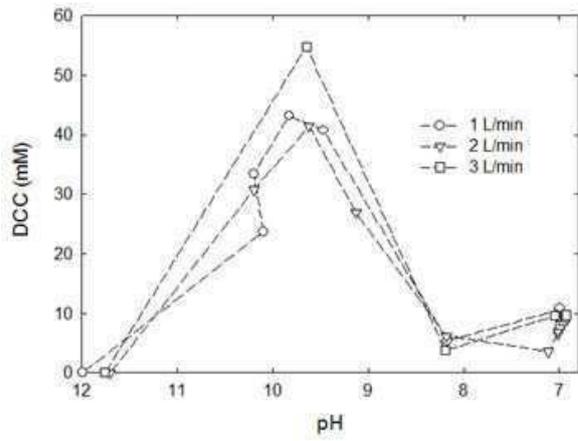
도면4



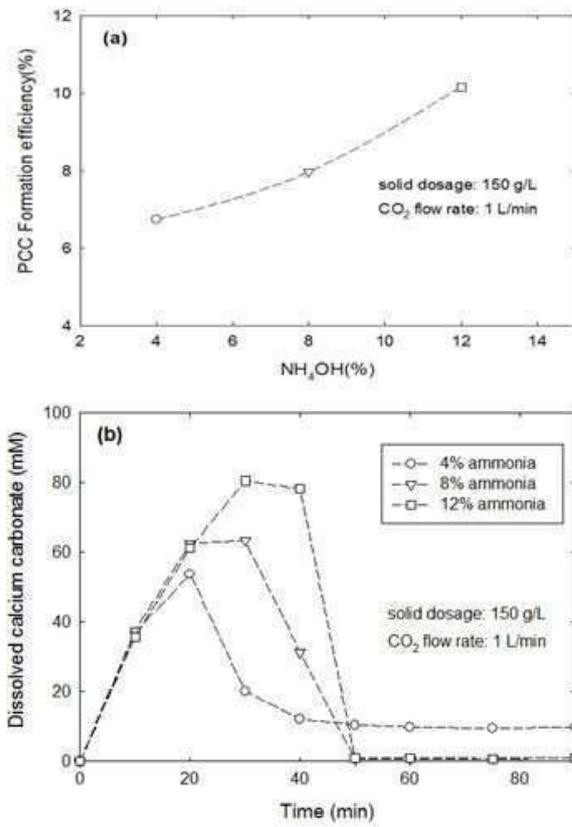
도면5



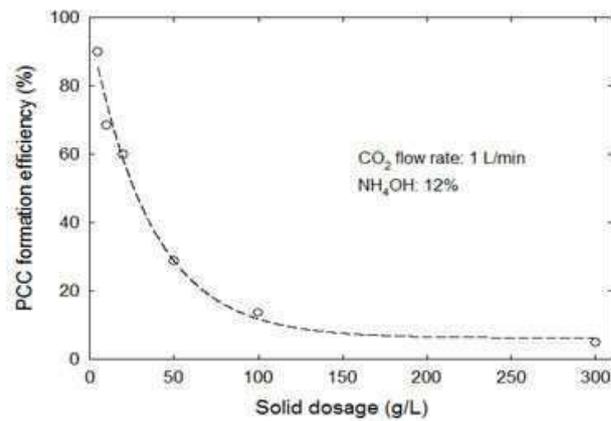
도면6



도면7



도면8



도면9

