



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년05월24일
(11) 등록번호 10-1036553
(24) 등록일자 2011년05월17일

(51) Int. Cl.

C01F 11/18 (2006.01) *C01B 31/24* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0111670

(22) 출원일자 2010년11월10일

심사청구일자 2010년11월10일

(56) 선행기술조사문헌

논문 : 2006*

US20050265911 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국지질자원연구원

대전 유성구 가정동 30번지

(72) 발명자

방준환

대전광역시 유성구 송강동 한마을아파트 112동 1005호

장영남

대전광역시 유성구 도룡동 현대아파트 102동 801호

(74) 대리인

특허법인태동

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 이진홍

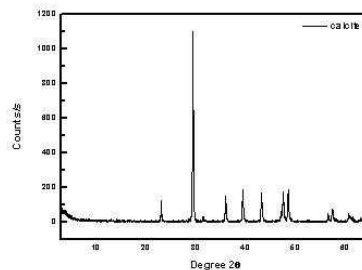
(54) 이산화탄소 마이크로 버블을 이용한 탄산염의 제조방법 및 그로부터 제조된 탄산염

(57) 요약

본 발명은 이산화탄소 마이크로 버블을 이용한 탄산염의 제조방법 및 그로부터 제조된 입자의 크기가 균일한 탄산염에 관한 것으로, 본 발명에서 제시한 마이크로 버블 시스템을 이용할 경우 고가의 건축재 및 제지충전재 등으로 활용 가능하며 순도에 따라 식품 및 의약품 등으로도 사용할 수 있어 유용한 탄산염을 고수율로 회수할 수 있는 장점이 있다.

또한, 지구상에서 문제되는 이산화탄소를 소모하고, 오·폐수 등에 존재하는 양이온을 제거할 수 있기 때문에 환경적으로도 이바지할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도1a



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2010-018

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 일반사업

연구과제명 산업부산물을 이용한 CO2 저감 및 자원실용화 기술개발

기여율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2010.01.01 ~ 2014.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

탄산 이온과 반응하여 염 형태로 침전될 수 있는 양이온이 존재하는 물 함유 용액에,
직경이 50 μm 이하인 이산화탄소 마이크로 버블을 발생시켜,
양이온과 탄산 이온 간의 침전 반응을 유도하며,
상기 반응은,
pH 7 이상의 알칼리 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 탄산염의 제조방법

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 양이온은,
 Ca^{2+} 인 것을 특징으로 하는 탄산염의 제조방법

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 물 함유 용액은,
수용액인 것을 특징으로 하는 탄산염의 제조방법

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 용액은,
폐수인 것을 특징으로 하는 탄산염의 제조방법

청구항 5

삭제

청구항 6

탄산 이온과 반응하여 염 형태로 침전될 수 있는 양이온이 존재하는 물 함유 용액에,
직경이 50 μm 이하인 이산화탄소 마이크로 버블을 발생시켜,
양이온과 탄산 이온 간의 침전 반응을 유도하며,
상기 반응은,
용액 상에서 해리되어 전해질 성질을 나타낼 수 있는 염을 추가로 첨가하여 수행하는 것을 특징으로 하는 탄산염의 제조방법

청구항 7

제6항에 있어서,
 상기 염은,
 NaCl인 것을 특징으로 하는 탄산염의 제조방법

청구항 8

제1항의 방법에 의해 침전되어 제조된 탄산염

청구항 9

제8항에 있어서,
 상기 탄산염은,
 탄산칼슘인 것을 특징으로 하는 탄산염

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 이산화탄소 마이크로 버블을 이용한 탄산염의 제조방법 및 그로부터 제조된 탄산염에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 마이크로 버블이란 표면이 음이온으로 하전되어 있는 직경 50 마이크로미터(μm) 이하의 초미세기포를 지칭하는데, 일본의 학교교사가 처음 발명한 이래로 현재까지 다양한 분야에서 응용되고 있다.

[0003] 마이크로 버블은 다양한 방법을 통해 발생시킬 수 있는데, 대표적으로 초음파를 이용하여 발생시킬 수 있다. 그 외에 물과 공기를 비교적 높은 압력으로 오리피스 등과 같은 감압부에 통과시켜 물 속에 용존된 공기가 상기 감압부에 의해 무수히 작은 입자로 쪼개져 외부로 배출되게 함으로써 마이크로 버블을 발생시키는 방법이 있다.

[0004] 현재 마이크로 버블은 저수지나 수산 양식장에서의 수질정화, 반도체 웨이퍼의 식각 및 세척 공정, 과일 및 야채 등의 세척 등에 다양하게 이용되고 있는데, 그 유용한 특성 때문에 점차로 그 응용 분야를 확대하고 있는 실정이다.

[0005] 한편, 탄산염은 탄산의 수소가 금속으로 치환된 염인데, 정염(正鹽:탄산염), 산성염(탄산수소염), 염기성염의 3종이 있고, 고가의 건축재 및 제지충전재 등으로 활용 가능하며 순도에 따라 식품 및 의약품 등으로도 사용할 수 있어 경제적 가치가 크다.

[0006] 탄산염은 보통 금속산화물이나 수산화물의 고체 또는 수용액에 이산화탄소를 흡수시킴으로써 생성되는데, 이산화탄소의 흡수율이 낮아 고수율로 생성하지 못하고 있는 실정이고, 광물 탄산화 기술의 일환으로 양이온을 포함하는 암석, 광물 등에 탄산 이온을 반응시켜 제조하는 방법도 알려져 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 탄산염을 제조하는 방법에 있어서, 이산화탄소 마이크로 버블을 사용하는 새로운 방식의 탄산염 제조 방법을 개발하여 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 탄산 이온과 반응하여 염 형태로 침전될 수 있는 양이온이 존재하는 물 함유 용액에, 직경이 50 μm 이하인 이산화탄소 마이크로 버블을 발생시켜, 양이온과 탄산 이온 간의 침전 반응을 유도하는 것을 특징으로 하는 탄산염의 제조방법을 제공한다.
- [0009] 본 발명은 직경이 50 μm 이하인 이산화탄소 마이크로 버블을 양이온과 반응시켜 탄산염을 제조하는 것인데, 마이크로 버블을 이용할 경우 무수히 많은 마이크로 미터 크기의 기포를 용해시킬 수 있어 가스의 용해도를 수분 간 높은 상태로 유지할 수 있다. 즉, 이산화탄소를 마이크로 버블 발생장치에 혼합시켜 물과 함께 순환시키면 이산화탄소 기포가 내재된 마이크로 버블이 발생되는데, 이를 통해 용매 중에 이산화탄소의 용해도를 수분 간 높게 유지시킬 수 있다. 이와 같이 생성된 마이크로 버블은 탄산 이온을 머금고 있는 아주 작은 반응기로서 역할을 하게 되는데, 탄산 이온과 반응을 할 수 있는 적절한 양이온을 공급하면 결정화를 통해 탄산염으로 회수 가능한 것이다.
- [0010] 한편, 본 발명의 탄산염 제조방법에 있어서, 사용되는 양이온은 일 예로 Ca^{2+} 일 수 있다. 반응시 양이온으로 Ca^{2+} 이 사용되면, 제조되는 탄산염은 탄산칼슘이 된다.
- [0011] 한편, 본 발명의 탄산염 제조방법에 있어서, 물 함유 용액은 일 예로 수용액일 수 있다. 본 발명에서 사용된 용어 중 '물 함유 용액'이란 용액 중 물이 함유되어 있는 것을 의미하고, '수용액'이라는 용액 중 용매의 반 이상이 물인 것을 의미한다.
- [0012] 한편, 본 발명의 탄산염 제조방법에 있어서, 용액은 일 예로 폐수일 수 있는데, 양이온을 함유하는 폐수에 직경이 50 μm 이하인 이산화탄소 마이크로 버블을 반응시키면 폐수 중 존재하는 양이온들은 탄산염의 형태로 침전되어 회수될 수 있다. 이를 통해 폐수 중의 양이온을 유용한 형태의 탄산염 형태로 전환하여 회수할 수 있는 것이다. 이를 통해 자원의 재활용을 기할 수 있고, 폐수 중 환경 오염을 불러일으킬 수 있는 여러 양이온들을 제거할 수 있는 것이다.
- [0013] 한편, 본 발명의 탄산염 제조방법에 있어서, 양이온과 이산화탄소 마이크로 버블의 반응은 pH 7 이상의 알칼리 조건에서 수행되는 것이 좋은데, 이와 같은 조건에서 이산화탄소로부터 제조되는 탄산 이온의 생성량을 증대시킬 수 있고, 궁극적으로 수득되는 탄산염의 양을 증대시킬 수 있기 때문이다.
- [0014] 한편, 본 발명의 탄산염 제조방법에 있어서, 양이온인 Ca^{2+} 와 이산화탄소 마이크로 버블의 반응은 용액 상에서 해리되어 전해질 성질을 나타낼 수 있는 염을 추가로 첨가하여 수행하는 것이 좋은데, 전해질 이온이 반응에 참여함으로써 칼슘 이온의 용해도를 높일 수 있기 때문이다. 이때, 첨가되는 염은 일 예로, NaCl일 수 있다.
- [0015] 한편, 본 발명은 본 발명의 탄산염 제조방법에 의해 침전되어 제조되는 탄산염을 제공한다. 제조된 탄산염은 침전되어 있기 때문에 큰 비용 없이 쉽게 분리되며, 별도의 용도, 즉 일 예로 건축재 및 제지충전재 등으로 활용 가능하며 순도에 따라 식품 및 의약품 등으로도 사용될 수 있다. 이는 본 발명의 반응을 통한 자원의 재활용 및 오·폐수의 정화를 의미하는 것이기도 하다. 이때, 탄산염은 일 예로 탄산칼슘일 수 있는데, 이 경우 탄산 이온과 반응한 양이온은 칼슘 이온이다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명에서 제시한 마이크로 버블 시스템을 이용할 경우 용매 중 용해되는 이산화탄소의 양을 증대시킬 수 있는데, 이는 용매 중 증대된 탄산 이온의 양을 의미하고, 궁극적으로 생산되는 탄산염의 양의 증대를 의미한다.
- [0017] 따라서, 본 발명의 마이크로 버블 시스템에 의한 경우, 이산화탄소를 소모시키고, 오·폐수 등의 양이온을 효과적으로 제거할 수 있어 환경적으로도 유용하다.
- [0018] 또한, 생산된 탄산칼슘은 입자의 크기가 매우 균일하기 때문에 고가의 건축재 및 제지충전재 등으로 활용 가능하며 순도에 따라 식품 및 의약품 등으로도 유용하게 활용될 수 있어 경제적인 면에 있어서도 바람직하다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1a는 실시예 1의 실험 결과로서, 생성된 결정의 XRD(X-ray Diffraction) 그래프이다.
- 도 1b는 실시예 1의 실험 결과로서, 생성된 결정의 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진이다.
- 도 1c는 실시예 1의 실험 결과로서, 생성된 결정의 크기를 보여주는 입자 크기 분포도 그래프이다.
- 도 2a는 실시예 2의 실험(NaCl 첨가) 결과로서, 이산화탄소 마이크로 버블 발생 전 후, 결정의 XRD 그래프이다.
- 도 2b는 실시예 2의 실험(NaCl 첨가) 결과로서, 이산화탄소 마이크로 버블 발생 전 후, 결정의 SEM 사진이다.
- 도 2c는 실시예 2의 실험(NaCl 첨가) 결과로서, 이산화탄소 마이크로 버블 발생 전 후, 결정의 크기를 보여주는 입자 크기 분포도 그래프이다.
- 도 3a~3d는 각각 실시예 3~6의 반응 프로파일 결과이다.
- 도 4a~4d는 각각 실시예 3~6의 반응 후 XRD 결과이다.
- 도 5a~5d는 각각 실시예 3~6의 반응 후 SEM 사진이다.
- 도 6a~6d는 각각 실시예 3~6의 반응 후 입자 크기 분포도 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 본 발명의 내용을 하기 실시예를 들어 더욱 상세히 설명하고자 한다. 다만, 본 발명의 권리범위가 하기 실시예에만 한정되는 것은 아니고, 그와 등가의 기술적 사상의 변형까지를 포함한다.

[0021] 실시예 1: CaCl₂를 이용하여 탄산칼슘 제조

[0022] 0.25 M 농도의 CaCl₂를 물에 용해시키고, 상당히 진한 농도인 6 M의 NaOH를 넣어 pH를 11 이상으로 조절했다. NaOH를 첨가 후, Ca(OH)₂가 생성되었는데, 이 후 CO₂를 0.3 L/min로 흘려주고, 7분간 마이크로 버블을 발생시켰다.

[0023] 실험 결과, 탄산칼슘이 생성되었는데, 칼사이트이었다 (도 1a). 도 1a는 본 실험 결과로서, 생성된 결정의 XRD(X-ray Diffraction) 그래프이다. 본 실험에 의해 탄산칼슘의 가장 안정한 형태인 칼사이트를 아무런 첨가제 없이 7분의 빠른 시간에 수득할 수 있었다.

[0024] 한편, 도 1b에 도시된 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진을 보면, 결정이 전형적인 칼사이트 형상임을 확인할 수 있으며, 분산이 잘 되어 있음을 확인할 수도 있다.

[0025] 한편, 도 1c에서 보는 바와 같이 생성된 결정의 크기는 대략 단분산된 3 μm의 크기임을 알 수 있었다.

[0026] 실시예 2: CaCl₂를 이용하고, NaCl을 첨가하여 탄산칼슘 제조

[0027] 본 실시예 2에서는 앞서 실시예 1과 모든 조건을 동일하게 하되, 1 mM의 NaCl을 첨가하여 탄산칼슘을 제조하고자 하였다. 다만, CO₂를 실시예 1보다 약간 높은 0.4 L/min로 흘려주었다.

[0028] 실험결과는 도 2a~2c와 같았다. 도 2a~2c는 이산화탄소 마이크로 버블을 발생시키기 전 결과(화살표 앞)와 발생시키고 난 후의 결과(화살표 뒤)를 대비시켜 보여준다.

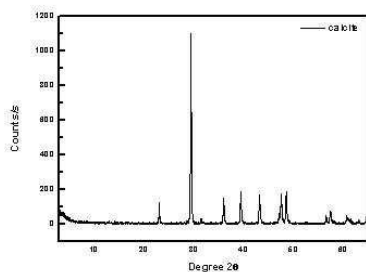
[0029] 도 2a는 XRD 결과인데, 이산화탄소 마이크로 버블을 발생시키기 전에는 pH를 11 이상으로 조절한 직 후 수산화칼슘 입자의 생성이 확인되었고, 이산화탄소 마이크로 버블을 발생시킨 후에는 탄산칼슘이 제조되었는데, 이산화탄소 마이크로 버블 발생 25분 후, 제조된 탄산칼슘은 모두 칼사이트로 생성됨이 확인되었다. 일부 NaCl 피크들이 관찰되었지만, 탄산칼슘은 모두 칼사이트로 생성되었다.

[0030] 도 2b는 SEM 결과인데, 사진에서 보이는 바와 같이 이산화탄소 마이크로 버블을 발생시키기 전에는 수산화칼슘 입자가 상당히 뭉쳐져 있으나, 발생시키고 난 후에는 칼사이트가 잘 분산되었다.

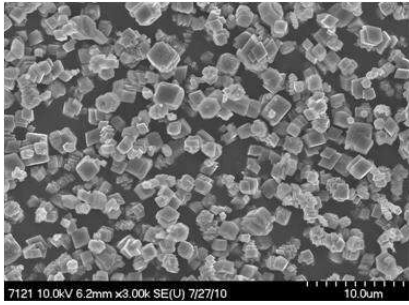
- [0031] 도 3c는 입자 크기의 분포도를 보여주는 결과인데, 크기가 원래 600 nm 정도였던 수산화칼슘이 이산화탄소 마이크로 버블을 발생시키고 난 후, 단분산된 약 340 nm의 입도를 갖는 칼사이트를 나타냈다. 피크 폭 또한 매우 좁았다.
- [0032] 이상 상기 실시예 1 및 2의 실험 결과로부터 단분산된 입도 크기를 가진 나노 크기의 칼사이트 입자를 비교적 짧은 시간에 수득할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0033] **실시예 3~6: Ca(OH)₂를 이용하여 탄산칼슘 제조**
- [0034] 실시예 3~6에서는 실시예 1~2와 다르게 pH를 올리지 않고, 즉 NaOH를 첨가하지 않고, 탄산칼슘을 제조하고자 하였다. 이때, 칼슘 이온의 공급원으로는 실시예 1~2에서 사용한 CaCl₂ 대신 Ca(OH)₂를 사용하였다.
- [0035] 실시예 3~5는 0.03 M Ca(OH)₂를 사용하고 이산화탄소의 주입 유량을 각각 분당 0.5(실시예 3), 0.8(실시예 4), 1.0 L(실시예 5)로 흘린 샘플이고, 실시예 6은 0.03 M Ca(OH)₂를 사용하고 1.0 L/min 이산화탄소 주입에 추가적으로 3 mM의 NaCl을 첨가한 샘플이다. 상기 각 샘플별 특이 조건 외의 다른 일반 조건은 실시예 1과 동일하게 하였다.
- [0036] 도 3a~3d는 각각 실시예 3~6의 반응 프로파일을 보여준다. 반응의 종말점은 pH의 변화가 정상상태를 유지하기 시작하는 시점으로 정하여 도 3a~3d에 세로선으로 표시하였다.
- [0037] 한편, 도 3a~3d에 표시한 %는 그 세로선 시점까지 유입된 이산화탄소 양에 대한 탄산칼슘, 즉 칼사이트로의 전환율(이론치)을 나타낸다. 반응종료 후, 침전물을 여과한 여액 중 칼슘의 양을 분석해서 계산한 결과, 0.5 L/min, 0.8 L/min, 1.0 L/min, 1.0 L/min (NaCl 첨가)에 대하여 각각 85.1%, 91.2%, 93.3%, 85.4%의 칼슘 전환율을 나타냈다.
- [0038] 도 4a~4d는 각각 실시예 3~6의 반응 후 XRD 결과인데, 공히 칼사이트 형태의 탄산칼슘이 생성되었음을 보여준다.
- [0039] 도 5a~5d는 각각 실시예 3~6의 반응 후 SEM 사진이다. CaCl₂를 사용했을 때보다는 분산도가 조금 떨어지며, 입도도 조금 커진 경향을 나타내고 있다.
- [0040] 도 6a~6d는 각각 실시예 3~6의 반응 후 입자 크기의 분포도를 보여주는 결과이며, 그 크기는 모두 약 1 μm 내외의 크기로 좁은 크기 분포를 갖고 있음을 보여준다.

도면

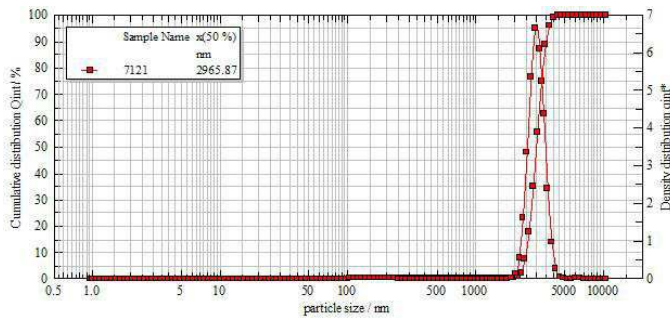
도면1a



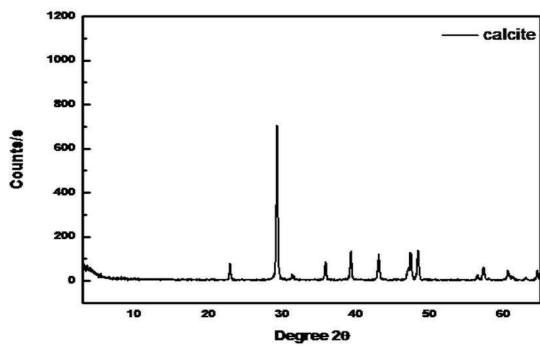
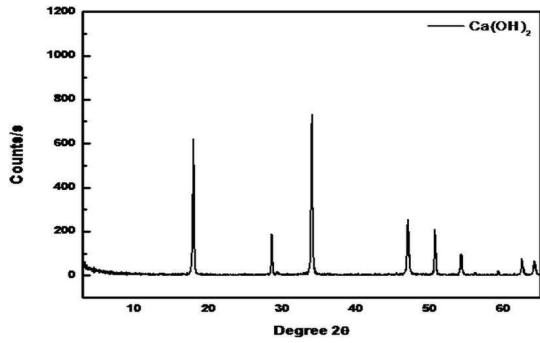
도면1b



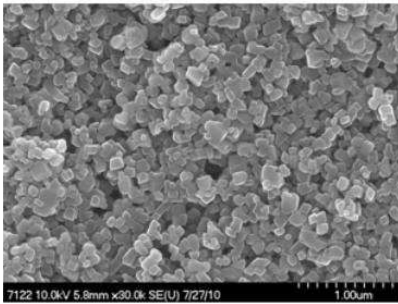
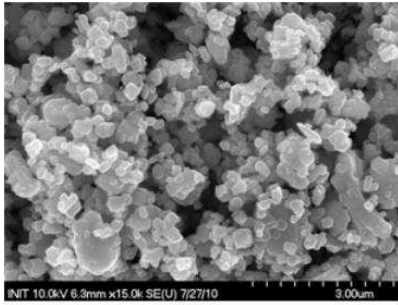
도면1c



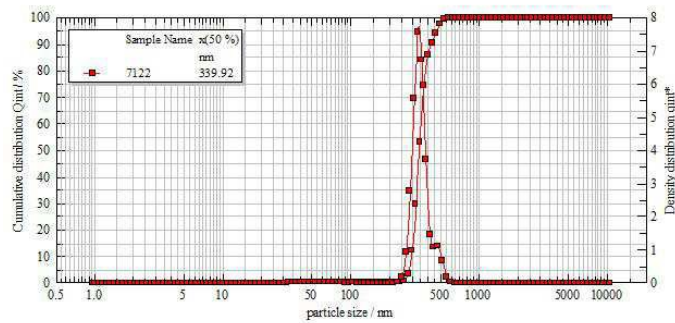
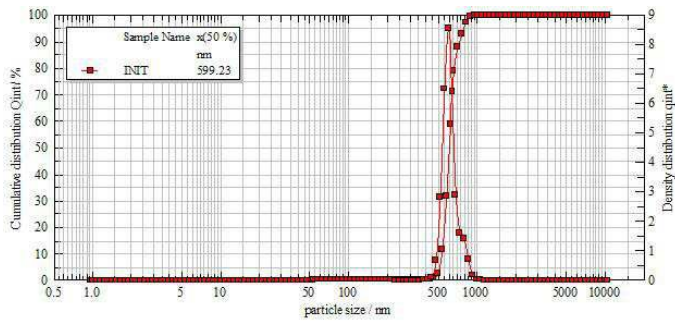
도면2a



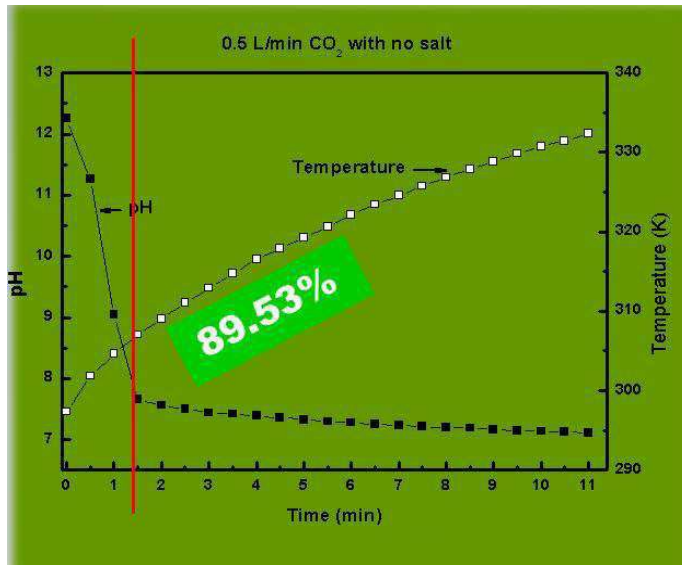
도면2b



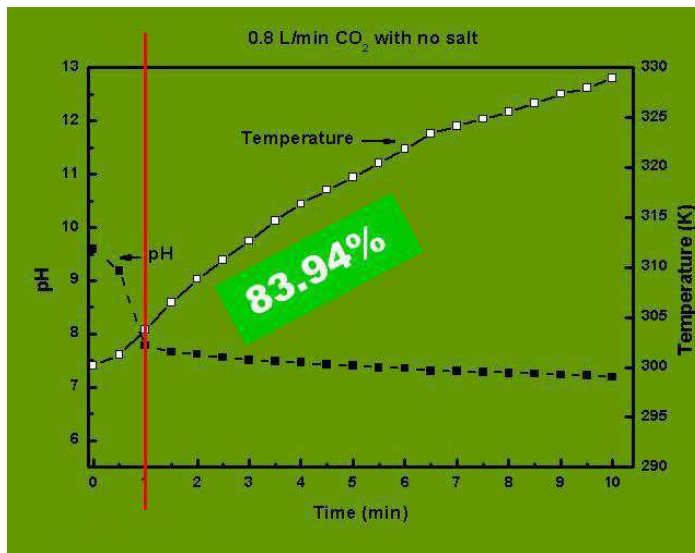
도면2c



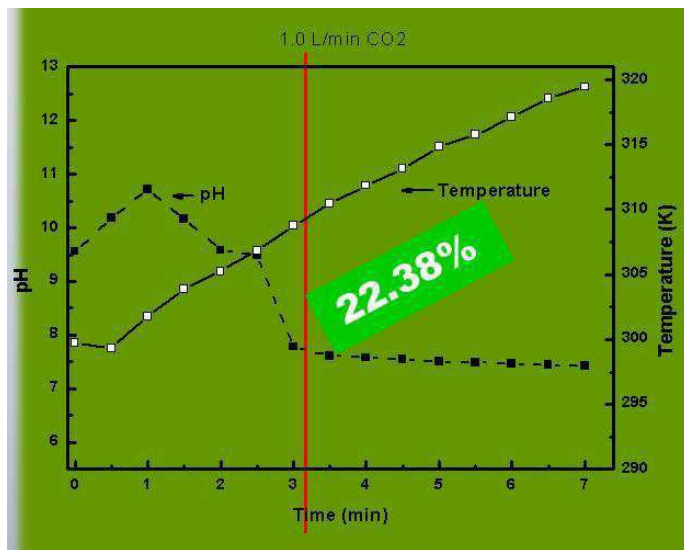
도면3a



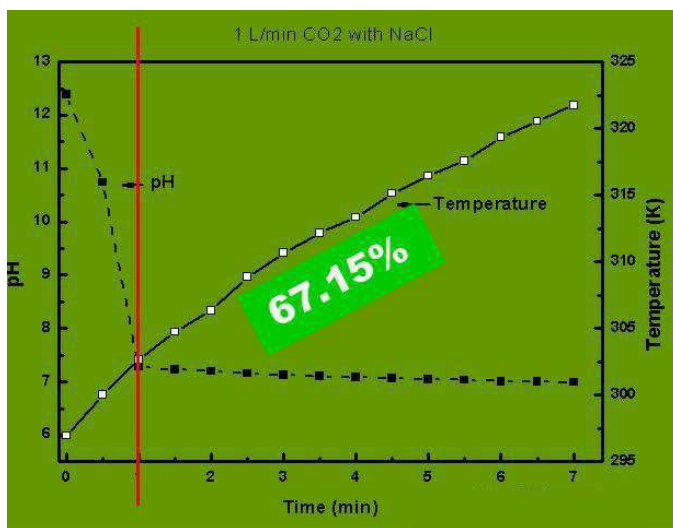
도면3b



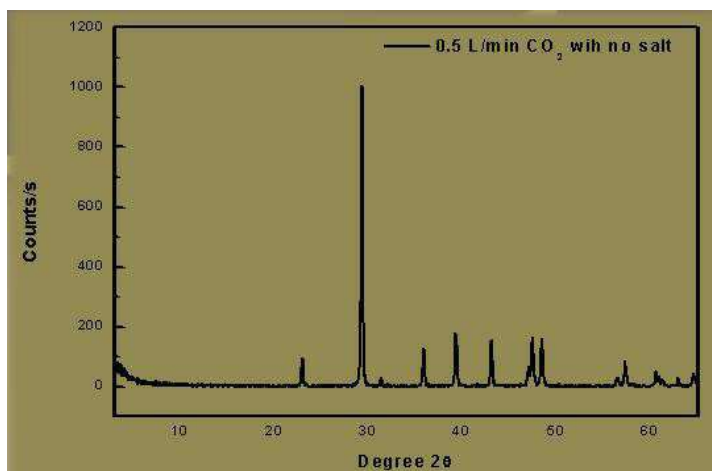
도면3c



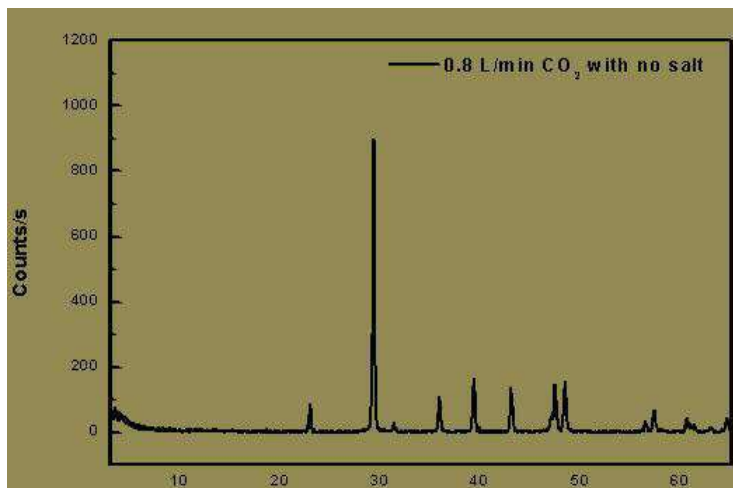
도면3d



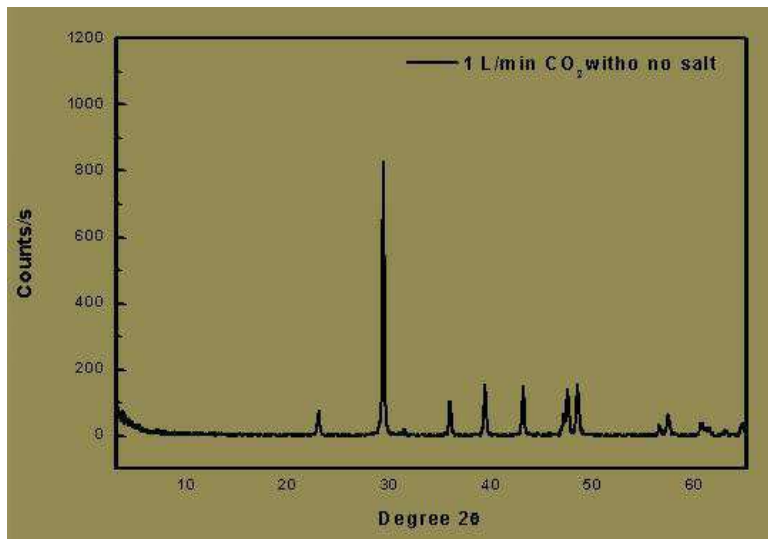
도면4a



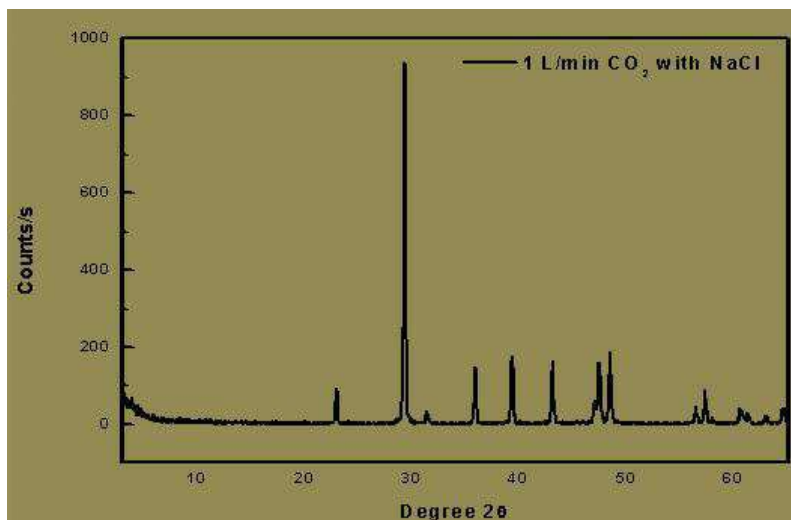
도면4b



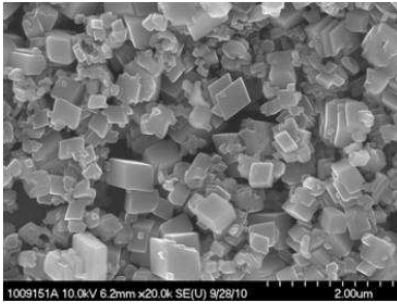
도면4c



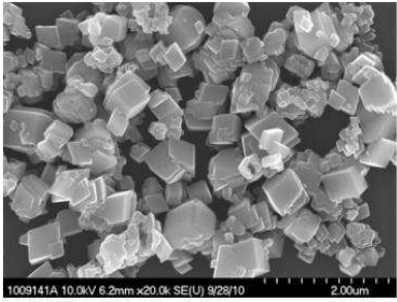
도면4d



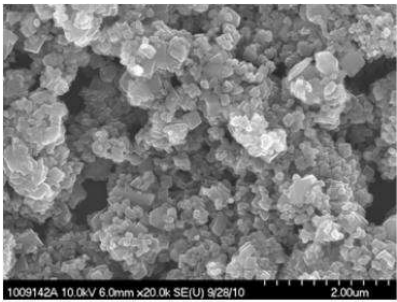
도면5a



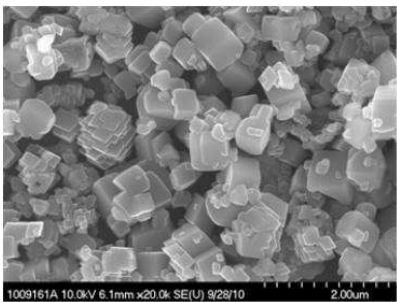
도면5b



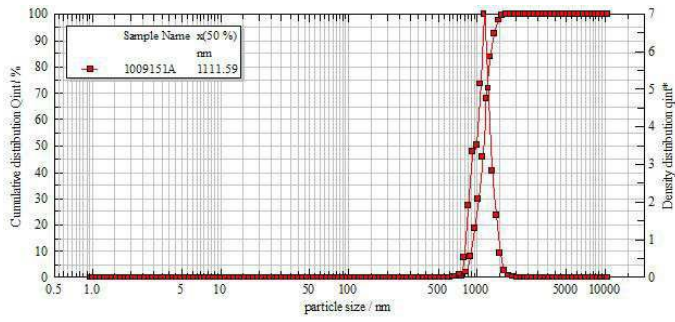
도면5c



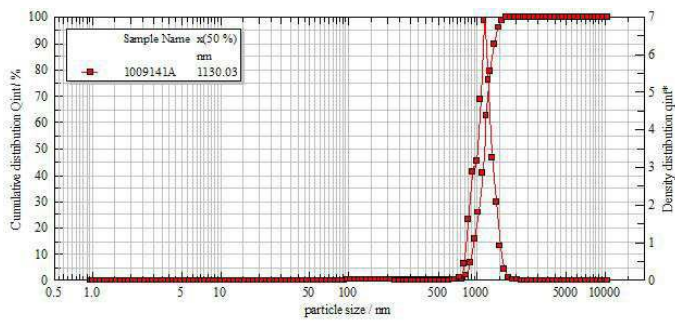
도면5d



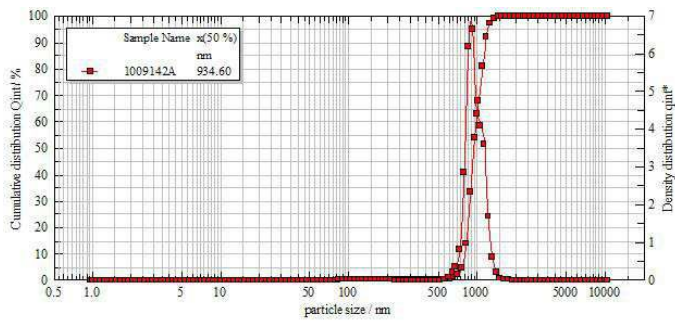
도면6a



도면6b



도면6c



도면6d

