(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0029782
(43) 공개일자 2018년03월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01F 11/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01F 11/181 (2013.01)
Y02W 30/20 (2015.05)
(21) 출원번호 10-2016-0118331
(22) 출원일자 2016년09월13일
심사청구일자 2016년09월13일

(71) 출원인
재단법인 포항산업과학연구원
경북 포항시 남구 청암로 67 (효자동)
계명대학교 산학협력단
대구광역시 달서구 달구벌대로 1095 (신당동)
(72) 발명자
김국희
경상북도 포항시 남구 지곡로 294 (지곡동, 효자그린아파트), 237-703
한건우
경상북도 포항시 남구 지곡로 155 (지곡동, 교수아파트), 8동 1003호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

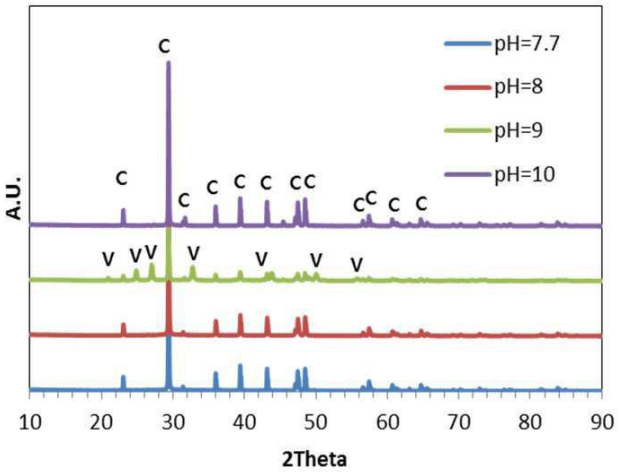
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **바테라이트형 탄산칼슘의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 칼슘이온 함유 용액에 수산화나트륨을 공급하여 수산화나트륨이 공급된 용액의 pH를 12~13으로 제어하는 단계, 및 상기 수산화나트륨이 공급된 용액에 이산화탄소 함유 가스를 공급하고 교반하여 교반 후의 최종 pH를 8.5~9.5로 제어하고, 바테라이트형 탄산칼슘을 생성하는 단계를 포함하는 바테라이트형 탄산칼슘의 제조방법을 제공하며, 이에 따르면, 저가의 산업부산물로부터 고가의 잉크젯 염료로 사용되는 바테라이트형 탄산칼슘을 제조할 수 있고, 바테라이트형 탄산칼슘 제조 시 첨가제나 용매제가 추가적으로 필요하지 않아 공정 운영 비용이 저렴하여 경제적인 효과가 있다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
Y02W 30/54 (2015.05)
(72) 발명자
이민우
대구광역시 달서구 송현로7길 9 (상인동, 상인화성파크드림2단지아파트), 2108동 705호
안치규
경상북도 포항시 남구 새천년대로 306 (효자동, 웰빙타운에스케이뷰아파트), 103동 2301호
이만수
경상북도 포항시 남구 지곡로211번길 50 (지곡동, 그린빌라), 359동 204호
박두영
경상북도 구미시 고아읍 문장로26길 11 (구미원호대우아파트), 103동 503호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 G031845911
부처명 산업부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 에너지기술개발사업
연구과제명 CO2와 제철슬래그를 활용한 탄산칼슘/중조 동시제조의 핵심기술 개발
기 여 율 1/1
주관기관 (재)포항산업과학연구원
연구기간 2015.12.01 ~ 2016.09.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

칼슘이온 함유 용액에 수산화나트륨을 공급하여 수산화나트륨이 공급된 용액의 pH를 12~13으로 제어하는 단계; 및

상기 수산화나트륨이 공급된 용액에 이산화탄소 함유 가스를 공급하고 교반하여 교반 후의 최종 pH를 8.5~9.5로 제어하고, 바테라이트형 탄산칼슘을 생성하는 단계를 포함하는 바테라이트형 탄산칼슘의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 칼슘이온 함유 용액은 용출제를 이용해 칼슘을 함유하는 산업부산물로부터 칼슘이온을 용출하여 제조되는 것인 바테라이트형 탄산칼슘의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 용출제는 농도가 0.5~2M인 바테라이트형 탄산칼슘의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 용출제에 대한 산업부산물의 중량비가 0.01~0.1인 바테라이트형 탄산칼슘의 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 용출제는 염화수소(HCl), 질산(HNO_3), 황산(H_2SO_4), 아세트산(CH_3COOH), 질산암모늄(NH_4NO_3), 아세트산암모늄(CH_3COONH_4), 염화암모늄(NH_4Cl), 및 질산암모늄(NH_4NO_3)의 수용액으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 바테라이트형 탄산칼슘의 제조방법.

청구항 6

제2항에 있어서, 상기 산업부산물은 제철 슬래그, 석탄회, 바닥회, 비산회, 폐시멘트, 폐콘크리트, 및 제지 슬러지(Paper Sludge)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 바테라이트형 탄산칼슘의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 이산화탄소 함유 가스는 파이넥스 오프 가스(FOG, FINEX off gas), 파이넥스 테일 가스(FTG, FINEX tail gas), 고로 가스(BFG, Blast furnace gas), 전로 가스, 석탄 발전소 배가스, 가스 발전소 배가스, 소각로 배가스, 유리용해 배가스, 열설비 배가스, 석유화학공정 배가스, 석유화학공정 공정가스, 연소후 배가스 및 가스화기 배가스로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 바테라이트형 탄산칼슘의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 산업부산물로부터 바테라이트형 탄산칼슘을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] CCUS(Carbon Capture Utilization and Storage)란 이산화탄소 포집 기술과 이를 활용 또는 저장하는 기술을 의미한다. 최근에는 지리적 또는 환경적인 이슈로 인하여 포집한 이산화탄소를 대량 저장하는 것에 대한 한계성이 부각되면서, 포집한 이산화탄소를 저장하는 기술을 대체하여 포집한 이산화탄소를 활용하는 기술에 관하여 연구개발이 활발하게 이루어지고 있다. 그 중에서 광물 탄산화 기술은 산업 현장에서 대량으로 발생하는 이산화탄소를 안정적이고 영구적으로 저장하는 기술로 주목받고 있다.

[0005] 광물 탄산화는 원료 물질 확보 단계, 탄산화 반응 단계, 및 생성물 분리 단계를 거쳐 진행된다. 무기탄산염 중에서 탄산칼슘(PCC, Precipitated Calcium Carbonate)은 연간 15만 톤 규모의 국내 시장을 확보하고 있고, 제지, 고무, 플라스틱, 도료/코팅, 접착제/실란트 등 다양한 분야에 사용되고 있다. 이러한 탄산칼슘에는 방해석(calcite), 아라고나이트(aragonite), 바테라이트(vaterite)가 있으며, 그 중 바테라이트는 다공성의 비표면적이 큰 친수성 물질로 다른 두 가지 타입의 탄산칼슘보다 고가의 잉크젯 염료로 많이 사용된다.

[0007] 한편, 염화칼슘($CaCl_2$) 또는 아세트산칼슘($Ca(CH_3COO)_2$)을 원료로 하여 바테라이트형 탄산칼슘을 제조하는 연구가 수행되기는 하였으나, 고가의 원료가 필요하고 추가적인 첨가제를 사용해야 한다는 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 저가의 산업부산물로부터 고가의 잉크젯 염료로 사용되는 바테라이트형 탄산칼슘을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 칼슘이온 함유 용액에 수산화나트륨을 공급하여 수산화나트륨이 공급된 용액의 pH를 12~13으로 제어하는 단계, 및 상기 수산화나트륨이 공급된 용액에 이산화탄소 함유 가스를 공급하고 교반하여 교반 후의 최종 pH를 8.5~9.5로 제어하고, 바테라이트형 탄산칼슘을 생성하는 단계를 포함하는 바테라이트형 탄산칼슘의 제조방법을 제공한다.

[0012] 용출제를 이용해 칼슘을 함유하는 산업부산물로부터 칼슘이온을 용출하여 상기 칼슘이온 함유 용액을 회수하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0013] 상기 용출제는 농도가 0.5~2M일 수 있다.

[0014] 상기 용출제에 대한 산업부산물의 중량비가 0.01~0.1일 수 있다.

[0015] 상기 용출제는 염화수소(HCl), 질산(HNO_3), 황산(H_2SO_4), 아세트산(CH_3COOH), 질산암모늄(NH_4NO_3), 아세트산암모늄(CH_3COONH_4), 염화암모늄(NH_4Cl) 및 질산암모늄(NH_4NO_3)의 수용액으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0016] 상기 산업부산물은 제철 슬래그, 석탄회, 바닥회, 비산회, 폐시멘트, 폐콘크리트, 및 제지 슬러지(Paper Sludge)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0017] 상기 이산화탄소 함유 가스는 파이넥스 오프 가스(FOG, FINEX off gas), 파이넥스 테일 가스(FTG, FINEX tail gas), 고로 가스(BFG, Blast furnace gas), 전로 가스, 석탄 발전소 배가스, 가스 발전소 배가스, 소각로 배가스, 유리용해 배가스, 열설비 배가스, 석유화학공정 배가스, 석유화학공정 공정가스, 연소후 배가스 및 가스화

기 배가스로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따르면 저가의 산업부산물로부터 고가의 잉크젯 염료로 사용되는 바테라이트형 탄산칼슘을 제조하는 효과가 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 바테라이트형 탄산칼슘 제조 방법은 첨가제나 용매제가 추가적으로 필요하지 않아 공정 운영 비용이 저렴하여 경제적인 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 용출제의 농도에 따른 칼슘이온 용출 효율 변화를 나타낸 그래프이다.

도 2는 용출제에 대한 산업부산물의 중량비에 따른 칼슘이온 용출 효율 변화를 나타낸 그래프이다.

도 3은 용출된 칼슘 이온을 탄산화시켜 생성된 탄산칼슘의 최종 pH 변화에 따른 XRD 패턴 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 다양한 실시예를 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태를 설명한다. 그러나 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다.

[0025] 본 발명은 산업부산물로부터 바테라이트형 탄산칼슘을 제조하는 방법에 관한 것으로, 구체적으로, 추가적인 첨가제나 용매제가 필요하지 않고, 공정 조건을 제어함으로써 저가의 산업부산물로부터 고가의 잉크젯 염료로 사용되는 바테라이트형 탄산칼슘을 제조하는 방법을 제공한다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 칼슘이온 함유 용액에 수산화나트륨을 공급하여 수산화나트륨이 공급된 용액의 pH를 12~13으로 제어하는 단계, 및 상기 수산화나트륨이 공급된 용액에 이산화탄소 함유 가스를 공급하고 교반하여 교반 후의 최종 pH를 8.5~9.5로 제어하고, 바테라이트형 탄산칼슘을 생성하는 단계를 포함하는 바테라이트형 탄산칼슘의 제조방법을 제공한다.

[0029] 상기 칼슘이온 함유 용액은, 칼슘을 함유하는 산업부산물로부터 칼슘이온을 용출하는 방법으로 제조할 수 있다. 구체적으로, 용출제, 예를 들어, 염화암모늄 수용액에 상기 칼슘을 함유하는 산업부산물을 공급한 후 교반하면 상기 산업부산물로부터 칼슘이온이 용출된다. 칼슘이온이 용출된 물질을 고액분리하는 경우 칼슘이온이 용해된 상등액을 회수할 수 있다. 이러한 칼슘이온이 용해된 상등액이 상기 칼슘이온 함유 용액에 해당한다.

[0031] 한편, 상기 칼슘 함유 산업부산물은 제철 공정 등의 산업 공정에서 발생되며 칼슘을 함유하는 물질이라면 특별히 제한하지 않으나, 예를 들어, 제철 슬래그, 석탄회, 바닥회, 비산회, 폐시멘트, 폐콘크리트, 및 제지 슬러지(Paper Sludge)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다. 따라서, 본 발명은 버려질 산업부산물을 이용하여 탄산칼슘을 생산함으로써 자원을 재활용할 뿐만 아니라, 산업부산물의 추가적인 후처리가 필요없어 환경적인 측면에서도 유리하다.

[0033] 한편, 상기 용출제는 산, 알칼리, 암모늄염 등일 수 있으며, 예를 들어, 상기 산업부산물로부터 칼슘이온을 용출시키는 용출제는 염화수소(HCl), 질산(HNO_3), 황산(H_2SO_4), 아세트산(CH_3COOH), 질산암모늄(NH_4NO_3), 아세트산암모늄(CH_3COONH_4), 염화암모늄(NH_4Cl), 및 질산암모늄(NH_4NO_3)의 수용액으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상

인 것이 바람직하다.

[0035] 산업부산물로부터 칼슘이온을 용출시키는 경우 용출제는 농도가 0.5~2M일 수 있고, 1~2M인 것이 더욱 바람직하다. 상기 용출제의 농도가 0.5M 미만이면 상기 산업부산물로부터 칼슘이온을 용출시키는 용출 효율이 현저히 낮아 상등액의 칼슘이온 농도가 매우 낮을 수 있다. 한편, 용출제의 농도가 2M 초과하는 경우 pH가 낮아져 탄산화 반응을 위한 많은 양의 염기의 완충용액이 필요하며, 과도한 용출제의 사용으로 인해서 미반응된 용출제를 분리하고 폐수 처리하는데 추가비용이 발생하거나 용출제와의 부반응에 의한 부산물 생산 등의 문제점이 발생할 수 있다.

[0037] 상기 용출제에 대한 산업부산물은 중량비는 0.01~0.1일 수 있고, 0.02~0.05인 것이 더욱 바람직하다. 상기 용출제에 대한 산업부산물의 중량비가 0.01 미만이면 일정한 용출제로 처리할 수 있는 원료 즉, 산업부산물 양이 너무 적어 생산성 측면에서 불리할 수 있다. 한편, 상기 중량비가 0.1 초과하는 경우 일정한 용출제로 처리할 수 있는 원료 양이 너무 많으므로 산업부산물과 용출제와의 충분한 접촉이 이루어지지 않아 칼슘 이온의 용출 효율이 현저히 떨어져 용출된 상등액에서의 칼슘이온 농도가 매우 낮을 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 칼슘이온 함유 용액에 수산화나트륨을 공급한다. 상기 수산화나트륨은 pH 조절제로서 공급되며, 구체적으로, 수산화나트륨이 공급됨으로 인해 후속공정인 바테라이트형 탄산칼슘을 생성하는 단계에서 공급되는 이산화탄소가 용액 내에서 탄산이온(CO_3^{2-})의 형태로 유지되도록 할 수 있다. 상기 이산화탄소가 용액 내에서 탄산이온의 형태로 유지됨으로써, 상기 탄산이온과 칼슘이온의 반응에 의해 탄산칼슘의 생성이 더욱 용이할 수 있다. 한편, 상기 수산화나트륨을 공급 시 용액의 pH를 12~13으로 제어하는 것이 바람직하다. 상기 pH가 12~13을 만족하지 못하면 탄산염이 탄산이온(CO_3^{2-}) 보다 중탄산이온(HCO_3^-)의 형태로 유지되어 탄산칼슘으로의 전환율이 낮아질 수 있다.

[0041] 상기 수산화나트륨이 공급된 용액에 이산화탄소 함유 가스를 공급하고 교반하여 바테라이트형 탄산칼슘을 생성한다. 이때, 이산화탄소 함유 가스가 공급되고 교반된 용액의 최종 pH는 8.5~9.5로 제어되는 것이 바람직하다. 상기 교반된 용액의 최종 pH가 8.5~9.5를 만족하는 경우 바테라이트형 탄산칼슘이 지배적으로 생성되는 반면, 상기 교반된 용액의 최종 pH가 8.5~9.5를 만족하지 않는 경우 바테라이트형 탄산칼슘 보다 칼사이트형이 지배적으로 생성된다.

[0043] 한편, 상기 용액에 공급되는 상기 이산화탄소 함유 가스의 종류는 특별히 한정하지 않으나, 예를 들어, 순수한 이산화탄소, 파이넥스 오프 가스(FOG, FINEX off gas), 파이넥스 테일 가스(FTG, FINEX tail gas), 고로 가스(BFG, Blast furnace gas), 전로 가스, 석탄 발전소 배가스, 가스 발전소 배가스, 소각로 배가스, 유리용해 배가스, 열설비 배가스, 석유화학공정 배가스, 석유화학공정 공정가스, 연소후 배가스 및 가스화기 배가스로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0045] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0047] **실시예**

[0048] **1. 용출제의 농도에 따른 칼슘이온 용출 효율 변화**

[0049] 제강 슬래그 1g에 용출제인 염화암모늄 수용액 0.1L를 공급하고 상온에서 300rpm 교반 속도로 90분 동안 교반한 후 상등액(칼슘이온 함유 용액)을 회수했다. 이때, 상기 염화암모늄 수용액의 농도를 0.5, 1.0, 1.5, 또는 2.0M으로 각각 제어하고, 염화암모늄 수용액의 농도에 따른 칼슘이온 용출 효율을 측정했다. 상기 칼슘이온의 함량

은 ICP(Inductively Coupled Plasma)로 측정하였으며, 그 결과를 도 1에 나타냈다.

[0050] 도 1에 따르면, 용출제의 농도가 증가함에 따라 칼슘이온 용출 효율이 증가하나 용출제 농도가 0.5M 이상이면 그 증가속도가 현저히 줄어들어 용출효율은 60% 이상으로 나타났다.

[0052] **2. 용출제에 대한 산업부산물의 중량비에 따른 칼슘이온 용출 효율 변화**

[0053] 제강 슬래그에 용출제인 2M의 염화암모늄 수용액 0.1L를 공급하고 상온에서 300rpm 교반 속도로 90분 동안 교반한 후 상등액(칼슘이온 함유 용액)을 회수했다. 이때 염화암모늄 수용액(Liquid)에 대한 제강 슬래그(Slag)의 중량비(slag/liquid)를 0.01, 0.013, 0.02, 0.025, 0.033, 0.05, 0.1로 제어하고, 상기 중량비에 따른 칼슘이온 용출 효율을 측정했다. 상기 칼슘이온의 함량은 ICP(Inductively Coupled Plasma)로 측정하였으며, 그 결과를 도 2에 나타냈다.

[0054] 도 2에 따르면, 중량비(slag/liquid)가 증가함에 따라 용출효율은 서서히 감소하나 0.05 이상이면 용출 효율이 급격히 감소함을 확인했다.

[0056] **3. 교반 후 최종 pH 변화에 따른 탄산칼슘의 XRD 패턴 변화**

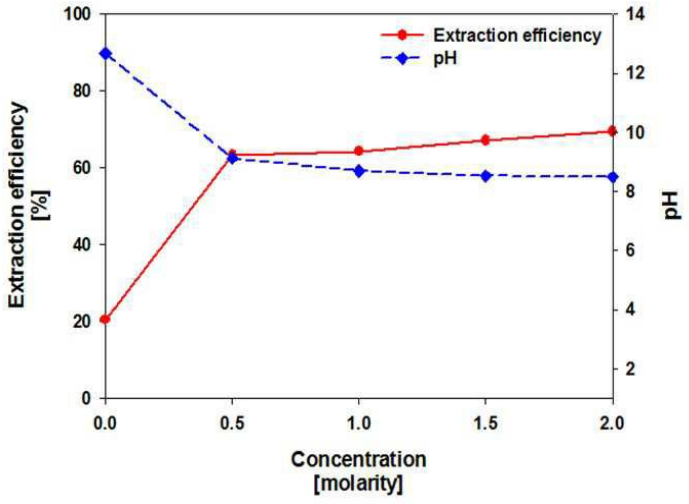
[0057] 제강 슬래그 10g에 용출제인 2M 염화암모늄 수용액 0.5L를 공급하고 상온에서 300rpm 교반 속도로 90분 동안 교반한 후 상등액(칼슘이온 함유 용액)을 회수했다. 상기 상등액에 수산화나트륨을 공급하여 pH를 13까지 상승시키고, 300sccm의 이산화탄소를 공급하고 교반하여 교반 후 최종 pH가 7.7, 8, 9, 또는 10이 되도록 제어했다. 이때, 석출된 탄산칼슘을 회수하고 건조한 후 XRD(X-ray Diffraction Spectroscopy)를 이용하여 분석하고, 그 결과를 도 3에 나타냈다.

[0058] 도 3에 따르면, 교반 후 최종 pH가 7.7, 8, 10인 경우 칼사이트형 탄산칼슘만이 생성되었으나, pH가 9인 경우 바테라이트형 탄산칼슘이 지배적으로 생성됨을 확인했다.

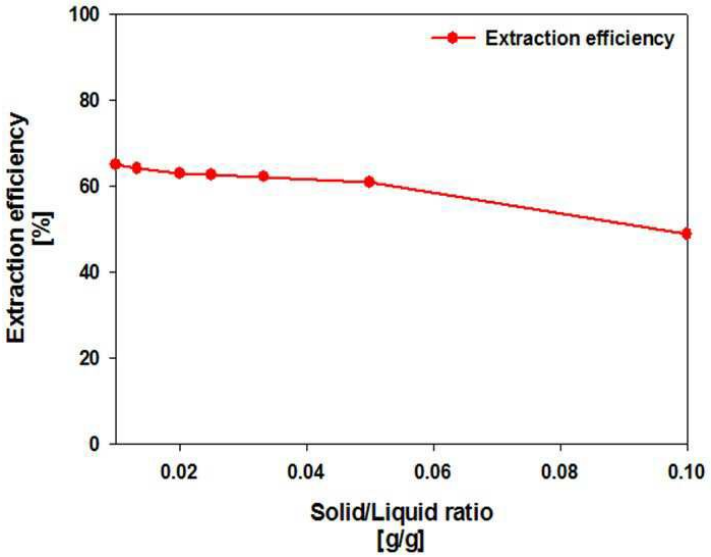
[0060] 이상에서 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것은 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게는 자명할 것이다.

도면

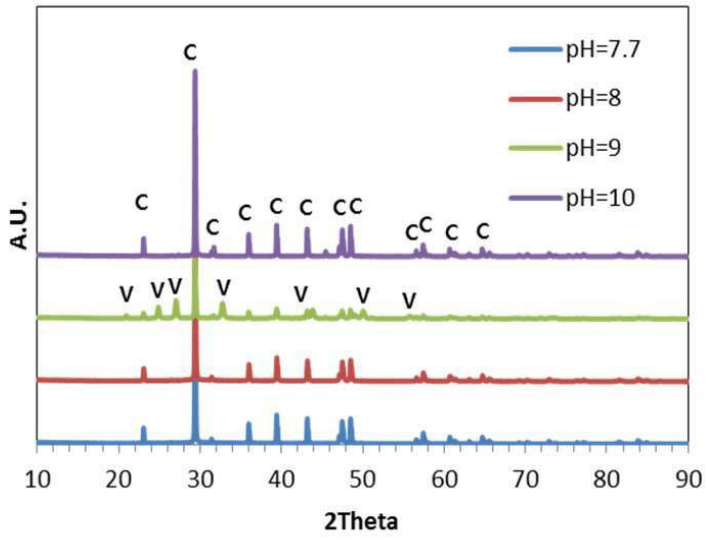
도면1



도면2


Extraction efficiency
Extraction efficiency [%]
Solid/Liquid ratio [g/g]
100
80
60
40
20
0
0.02
0.04
0.06
0.08
0.10

도면3


pH=7.7
pH=8
pH=9
pH=10
A.U.
C
V
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2Theta