



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년09월07일
(11) 등록번호 10-2576171
(24) 등록일자 2023년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01F 11/18 (2006.01) C01F 5/24 (2006.01)
C02F 1/52 (2006.01) C02F 1/66 (2006.01)
C25B 1/46 (2006.01) C25B 15/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01F 11/18 (2013.01)
C01F 11/185 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0119572
(22) 출원일자 2021년09월08일
심사청구일자 2021년09월08일
(65) 공개번호 10-2023-0036725
(43) 공개일자 2023년03월15일
(56) 선행기술조사문헌
KR102197931 B1*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
박진원
서울특별시 용산구 이촌로84길 17, 중앙하이츠 A201
유윤성
경기도 남양주시 진접읍 금강로 1530-14, 진접하우스토리 103동 801호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 7 항

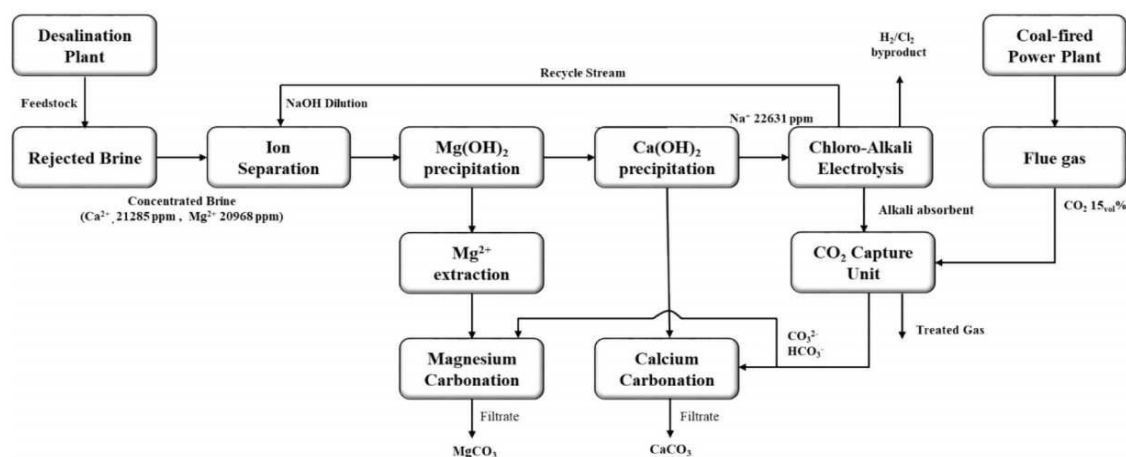
심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 전기분해 및 금속 이온 분리를 이용한 금속탄산염의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 해수담수화 농축수로부터 금속탄산염의 제조방법에 관한 것으로, 칼슘 이온 및 마그네슘 이온을 포함하는 해수 담수화 농축수로부터 수산화칼슘 및 수산화마그네슘을 침전시켜 금속 이온을 분리하는 단계; 금속 이온 분리된 농축수를 클로로-알칼리 전기분해하여 수산화나트륨을 생성하는 단계; 및 상기 금속 이온 분리로 생성된 수산화칼슘 및 수산화마그네슘을 이산화탄소와 반응시켜 탄산칼슘 및 탄산마그네슘을 형성하는 탄산화 단계를 포함한다. 본 발명에 따른 제조방법은 해수담수화 농축수 및 이산화탄소를 활용하여 친환경적으로 금속탄산염을 제조할 수 있고, 공정 안정성, 수율, 및 경제성 측면에서 우수하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01F 5/24 (2013.01)
C02F 1/52 (2013.01)
C02F 1/66 (2013.01)
C25B 1/46 (2021.01)
C25B 15/08 (2022.01)
Y02W 30/50 (2020.08)

(72) 발명자

최원용

서울특별시 마포구 신수로2길 6, 반도유보라아일랜드 704호

강동우

경기도 고양시 덕양구 성신로 77, 1815동 1001호(행신동, 햇빛마을 18단지아파트)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020190028936 A
 KR101367477 B1
 KR101965716 B1
 KR102249885 B1
 KR101026566 B1
 KR1020190028937 A
 KR101816677 B1
 KR1020200116260 A
 KR1020200113676 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2020111510
과제번호	2020111510
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국남동발전(주)
연구사업명	용역
연구과제명	[산통부 산하/남동발전(주)] 해수를 활용한 발전소 배출 CO2 포집·전환·재이용 기술(CCU) 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2020.08.26 ~ 2023.02.23
공지예외적용	: 있음

명세서

청구범위

청구항 1

칼슘 이온 및 마그네슘 이온을 포함하는 해수 담수화 농축수로부터 수산화칼슘 및 수산화마그네슘을 침전시켜 금속 이온을 분리하는 단계;

금속 이온 분리된 농축수를 클로로-알칼리 전기분해하여 수산화나트륨을 생성하는 단계; 및

상기 금속 이온 분리로 생성된 수산화칼슘 및 수산화마그네슘을 이산화탄소와 반응시켜 탄산칼슘 및 탄산마그네슘을 형성하는 탄산화 단계;를 포함하고,

상기 전기분해로 생성된 수산화나트륨은 재순환되어 금속 이온 분리 단계에 첨가되고, 첨가된 수산화나트륨을 이용하여 pH 스윙법으로 수산화칼슘 및 수산화마그네슘을 분리하며,

상기 탄산화 단계에서 이산화탄소는 상기 전기분해로 생성된 수산화나트륨과 반응하여 탄산염 및/또는 중탄산염으로 존재하고 이를 수산화칼슘 및 수산화마그네슘과 반응시켜 탄산칼슘 및 탄산마그네슘을 형성하는, 금속탄산염의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 이온 분리 단계는 해수 담수화 농축수의 pH를 7 내지 11로 조절하여 수산화마그네슘을 침전시켜 분리하는 단계 및 수산화마그네슘이 분리된 농축수의 pH를 11 내지 13으로 조절하여 수산화칼슘을 침전시켜 분리하는 단계를 포함하는 금속탄산염의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 전기분해 단계는 나트륨 이온 교환막으로 분리되어 있는 산화 전극 챔버 및 환원 전극 챔버를 포함하는 전기분해 기기를 이용하고, 산화 전극 챔버에 농축수를 첨가하는 것을 특징으로 하는 금속탄산염의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

전기분해 단계에서 전기분해 시간은 500초 내지 3000초인 금속탄산염의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

전기분해 단계에서 전기분해의 전류 밀도는 1.5 내지 4 kA/m^2 인 금속탄산염의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 탄산화 단계 중 마그네슘의 탄산화 단계는 이산화탄소와 반응시키기전에 수산화마그네슘을 산과 반응시키는 단계를 추가로 포함하는 금속탄산염의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 탄산화 단계 중 마그네슘의 탄산화 단계로 제조된 탄산마그네슘은 네스케호나이트 성상인 금속탄산염의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기분해 및 금속 이온 분리를 이용한 금속탄산염의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 지구 온난화를 야기하는 다양한 온실가스로는 이산화탄소, 메탄, 아산화질소, 수소불화탄소 등이 있으며, 그 중 이산화탄소가 가장 큰 부피를 차지하고 있다. 이산화탄소는 지구 온난화 지수는 가장 낮지만 산업 공정에서 화석 연료가 계속 연소되어 지구 전체 온실 가스 배출량 중 65%를 차지하고 있다.

[0004] 이에 따라 이산화탄소 포집 활용 및 저장 기술이 연구되고 있으며, 이산화탄소 포집 및 활용(CCU)은 이산화탄소 포집 및 저장(CCS)과 같은 다른 CO₂ 완화 방법과 비교하여 그 다양성으로 인해 유망한 CO₂ 처리 기술로 제안되고 있다. CCU에서 이산화탄소는 습식 흡수 및 흡착과 같은 다양한 방법으로 포집되어 유기 및 무기 화합물로 변환되기 때문에 CCU는 유기 및 무기 CCU로 분류된다.

[0005] 유기 CCU와 비교하여 무기 CCU는 다량의 CO₂를 처리할 수 있으며 금속 탄산염 형성에 촉매가 필요하지 않기 때문에 에너지 절약이 가능하다. 무기 CCU 는 이산화탄소를 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 탄산수소나트륨과 같은 무기 화합물로 변환하여 이산화탄소를 포집할 수 있다.

[0006] 한편, 식수, 공업용수 등의 공급을 원활하게 하기 위하여 바닷물 속의 염분을 제거하여 물로 만드는 과정인 해수담수화 공정에서 해수담수화 농축수가 발생하게 되는데, 이러한 해수담수화 농축수 안에는 금속 이온이 다량으로 포함되어 있다. 이에 이러한 해수담수화 농축수를 활용하여 이산화탄소를 포집하는 기술 개발이 지속적으로 이루어지고 있다.

[0007] 기존의 해수담수화 농축수를 활용한 이산화탄소 포집 기술은 해수담수화 농축수 내 금속 이온의 분리 없이 이산화탄소를 직접 반응시키거나, 전기 분해를 사용하여 해수담수화 농축수 내 금속 이온을 분리시켰으나, 이 경우 원하는 금속 이온들이 분리되지 않고 수율이 낮아 경제성이 저하되는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 해수 담수화 농축수를 사용하여 이산화탄소를 포집하는 탄산금속염의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

[0010] 또한, 해수 담수화 농축수 내 금속 이온들을 분리하여 원하는 금속탄산염을 제공할 수 있고 공정 안정성, 경제성 및 효율성 측면에서도 우수한 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명자들은 금속 이온 분리 단계, 전기분해 단계 및 탄산화 단계를 종합하여 본 발명을 완성하였다.
- [0013] 본 발명에서 “해수 담수화 농축수”는 금속 이온이 풍부하게 녹아 있으며, 가장 많은 부분을 차지하는 금속 이온은 칼슘, 마그네슘, 나트륨이 있고, 이외에도 농도는 높지 않지만 칼륨, 리튬, 바륨 등이 녹아 있다.
- [0014] 본 발명에서는 해수 담수화 농축수 내 금속 이온 중 가장 큰 비중을 차지하는 나트륨, 마그네슘 및 칼슘을 고체 형태로 침전 및 분리시키는 방법을 제공한다.
- [0015] 본 발명은, 칼슘 이온 및 마그네슘 이온을 포함하는 해수 담수화 농축수로부터 수산화칼슘 및 수산화마그네슘을 침전시켜 금속 이온을 분리하는 단계; 금속 이온 분리된 농축수를 클로로-알칼리 전기분해하여 수산화나트륨을 생성하는 단계; 및 상기 금속 이온 분리로 생성된 수산화칼슘 및 수산화마그네슘을 이산화탄소와 반응시켜 탄산칼슘 및 탄산마그네슘을 형성하는 탄산화 단계;를 포함하는 금속탄산염의 제조방법을 제공한다.
- [0016] 여기서, 상기 전기분해로 생성된 수산화나트륨이 재순환되어 금속 이온 분리 단계에 첨가될 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 양태에서, 상기 금속 이온 분리 단계는 pH 스윙법에 의하여 분리하는 것일 수 있다. pH 스윙법은 해수 담수화 농축수에 알칼리 용액을 처리하고 pH 를 조절하여 수산화칼슘 및 수산화마그네슘을 얻는 것이다.
- [0018] 구체적으로, 해수 담수화 농축수에 알칼리 용액을 첨가하면, 이에 따라 pH 가 증가하는 바, 수산화마그네슘 및 수산화칼슘이 침전되는 pH 가 서로 상이하어 pH 에 따라 수산화마그네슘 및 수산화칼슘을 침전 및 분리시킬 수 있다.
- [0019] 보다 구체적으로, 상기 금속 이온 분리 단계는 상기 금속 이온 분리 단계는 해수 담수화 농축수의 pH를 7 내지 11로 조절하여 수산화마그네슘을 침전시켜 분리하는 단계 및 수산화마그네슘이 분리된 농축수의 pH를 11 내지 13으로 조절하여 수산화칼슘을 침전시켜 분리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0020] 즉, 해수 담수화 농축수의 pH 가 7 내지 11일 때 수산화마그네슘이 먼저 침전되고 칼슘 이온은 여전히 수용액에 이온 상태로 존재하였으며, 그 후, 해수 담수화 농축수의 pH를 11 내지 13로 증가시켜 수산화칼슘을 침전시킬 수 있다., 고체 형태의 수산화마그네슘과 수산화칼슘은 여과지로 여과할 수 있다.
- [0021] pH 를 증가시키기 위하여 사용된 알칼리 용액은 수산화나트륨일 수 있으며, 이러한 수산화나트륨은 후술하는 클로로-알칼리 전기분해로부터 수득된 것일 수 있다.
- [0022] 상기 금속 이온 분리 단계를 통해 칼슘 이온과 마그네슘 이온을 분리한 후 탄산화 공정을 진행하기 때문에 제조된 탄산칼슘 및 탄산마그네슘 각각을 그 용도에 따라 분리하여 사용할 수 있다. 또한, 탄산칼슘 및 탄산마그네슘 그 자체를 분리하는 것은 용이하지 않기 때문에 금속 이온 분리 후 탄산화하면 높은 순도로 금속탄산염을 얻을 수 있다.
- [0023] 한편, 본 발명에서 “클로로-알칼리 전기분해”란 해수 담수화 농축수를 전기분해할 경우 산화 전극 측에 염소 가스를 배출하고, 환원 전극 측에서 수산화나트륨 수용액과 수소 가스를 포함하는 혼합물을 배출하는 공정을 의미한다. 구체적인 “클로로-알칼리 전기분해” 공정의 개략도는 도 3에 나타난 바와 같다.
- [0024] 본 발명에서 해수 담수화 농축수는 금속 이온 분리 과정을 통해 칼슘 이온 및 마그네슘 이온을 분리하여 이를 제거한 후, “클로로-알칼리 전기분해” 공정에 투입된다.
- [0025] 농축수 내에 존재하는 2가 금속인 칼슘 및 마그네슘 이온이 그대로 전기 분해 공정에 투입되면 전기분해 장치 내에서 침전되고, 막과울링(Membrane fouling)을 야기하여 수율 및 공정의 경제성을 저하시키는 문제가 발생하였다. 이에, 본 발명은 금속 이온 분리 공정을 거친 농축수를 “클로로-알칼리 전기분해” 공정에 투입하였다.
- [0026] 상기 전기분해 단계는 나트륨 이온 교환막으로 분리되어 있는 산화 전극 챔버 및 환원 전극 챔버를 포함하는 전기분해 기기를 이용하고, 산화 전극 챔버에 농축수를 첨가할 수 있다. 또한, 제조된 수산화나트륨 수용액은 환원 전극 챔버를 통해 얻을 수 있다.
- [0027] 나트륨 이온 교환막은 나트륨 이온만 투과할 수 있어, 산화 전극 챔버에서 염소 가스를 생성하고 환원 전극 챔버에서 수소 가스 및 수산화나트륨을 생성할 수 있다. 여기서 산화 전극 챔버에 회석된 수산화나트륨을 첨가할 수 있다. 수산화나트륨을 첨가하여 수산화나트륨 생성 속도를 증가시킬 수 있다.
- [0028] 제조된 수산화나트륨은 상술한 바와 같이 다시 금속 이온 분리 단계에 재순환되어 pH 조절제로 사용될 수 있다.

- [0029] 전기분해 단계에서 전기분해 시간은 500초 이상, 1000초 이상, 1400초 이상일 수 있으며, 구체적으로는 500초 내지 3000초일 수 있다. 바람직하게는 1000 내지 3000초, 1000 내지 2500초 또는 1000 내지 2000초일 수 있다.
- [0030] 전기분해 단계에서 전기분해의 전류 밀도는 1.5 내지 4 kA/m^2 일 수 있다. 바람직하게는 2 내지 4 , 2.5 내지 4 , 2.5 내지 3.5 kA/m^2 일 수 있고, 가장 바람직하게는 3 kA/m^2 일 수 있다.
- [0031] 이와 같이 금속 이온 분리 단계 및 전기 분해 단계로 제조된 수산화마그네슘 및 수산화칼슘은 탄산화 단계를 거쳐 탄산마그네슘, 및 탄산칼슘을 형성할 수 있다.
- [0032] 상기 탄산화 단계에서 이산화탄소는 반응성이 없으나, 물에서 용이하게 이온화되는 수산화나트륨이 있으면 중탄산염(HCO_3^-) 및 탄산염(CO_3^{2-})과 같은 이온성 이산화탄소 형태로 변환될 수 있다. 이에, 이산화탄소와 수산화나트륨이 직접 반응하여 탄산수소나트륨, 중탄산염, 탄산염을 형성할 수 있다.
- [0033] 즉, 본 발명에서 이산화탄소는 수산화칼슘 및 수산화마그네슘과 반응 전에 상기 전기분해로 생성된 수산화나트륨과 반응하여 탄산염 및/또는 중탄산염의 이온성 이산화탄소로 존재하는 것일 수 있다. 이산화탄소는 탄산염(CO_3^{2-}) 및/또는 중탄산염(HCO_3^-)으로 존재하여 금속 이온과 쉽게 반응할 수 있다.
- [0034] 칼슘의 탄산화 단계에서는 이온성 이산화탄소와 수산화칼슘이 직접 반응하여 탄산칼슘을 생성할 수 있다. 탄산칼슘의 성상은 탄산화 단계의 반응 온도, 반응 시간, 또는 pH 값 등을 조절하여 제어할 수 있다.
- [0035] 한편, 마그네슘의 탄산화 단계는 이온성 이산화탄소와 반응시키기 전에 수산화마그네슘을 산과 반응시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 이는 수산화마그네슘으로부터 마그네슘 이온을 추출하는 단계로, 수산화마그네슘이 물에 불용성이기 때문에 탄산마그네슘으로 전환되기 어렵고, 수산화마그네슘 그 자체를 탄산화하기 위해서는 고온 및 고압이 필요하다는 단점이 있기 때문에, 경제성 및 효율성 측면에서 마그네슘의 탄산화 단계 전에 이와 같이 마그네슘 이온을 추출하는 단계를 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 상기 산은 염산일 수 있다.
- [0036] 상기 탄산화 단계에서 마그네슘의 탄산화 단계로 제조된 탄산마그네슘은 네스케호나이트 성상일 수 있다. 다만, 탄산마그네슘의 성상은 탄산화 단계의 반응 온도, 반응 시간, 또는 pH 값 등을 조절하여 제어할 수 있다.
- [0037] 본 발명에 따른 금속탄산염의 제조방법을 통해, 해수담수화 농축수 및 이산화탄소로부터 탄산칼슘 및 탄산마그네슘을 각각 분리 수득 가능하였으며, 각 용도에 따라 적절히 사용가능하였다.
- [0038] 본 발명은 또한, 상기 본 발명의 금속탄산염의 제조방법을 통해 제조된 탄산칼슘 및 탄산마그네슘을 제공할 수 있다.

발명의 효과

- [0040] 본 발명에 따르면, 온실가스인 이산화탄소를 다량 포집 및 제거할 수 있는 탄산금속염의 제조방법을 제공할 수 있다. 해수 담수화 농축수 내 금속 이온들을 분리한 후 이산화탄소를 포집하여 원하는 금속탄산염을 제공할 수 있고, 높은 수율로 각 공정의 생성물을 제조할 수 있으며, 공정 안정성, 효율성 및 경제성 측면에서도 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [0042] 도 1은 본 발명의 전체 공정의 개략도이다.
- 도 2는 Aspen 시뮬레이션으로 본 발명의 전체 공정을 나타낸 개략도이다.
- 도 3은 실시예 2에 따른 전기분해 공정을 나타낸 개략도이다.
- 도 4는 실시예 2의 전기분해 시 시간에 따른 나트륨 농도를 나타낸 것이다.
- 도 5는 실시예 2의 전기분해 시 시간에 따른 OH^- 농도를 나타낸 것이고, i_1 은 0.5 kA/m^2 , i_2 는 1.5 kA/m^2 , i_3 은 3.0 kA/m^2 의 전류 밀도일 때를 나타낸 것이다.
- 도 6은 실시예 2의 전기분해 시 시간에 따른 Cl^- 농도를 나타낸 것이고, i_1 은 0.5 kA/m^2 , i_2 는 1.5 kA/m^2 , i_3 는

3.0 kA/m²의 전류 밀도일 때를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예 및 실험예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예 및 실험예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예 및 실험예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0044] [실시예]

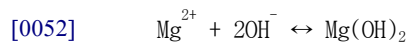
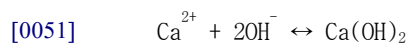
[0045] 금속 이온 분리 및 탄산화 공정은 Aspen Plus V.10.0 로 시뮬레이션 하였으며 전기분해 공정은 Mathworks의 동적 시뮬레이션 프로그램 MATLAB®버전 R2020b으로 시뮬레이션 하였고 그 결과를 Aspen 모델에 입력하여 추가 시뮬레이션을 수행하였다. 도 2는 Aspen 시뮬레이션에 따른 공정을 보여준다. 주변 온도는 298K, 압력은 101.325kPa 이었다.

[0047] 실시예 1. 금속 이온 분리 공정

[0048] 금속 이온 분리 공정은 지속 교반 탱크 반응기(continuous stirred tank reactor(CSTR))에서 진행하였다.

[0049] 하기 실시예 2에 따른 전기 분해를 통해 얻은 수산화나트륨을 완충 용액으로 사용하였고, 해수 담수화 농축수의 pH 를 대략 10 로 조정하여 고체의 수산화마그네슘을 침전시켰으며, 수산화나트륨을 추가로 첨가하여 대략 pH 12에서 수산화칼슘을 침전시켰다. 수산화칼슘 및 수산화마그네슘의 생성 메커니즘은 하기와 같다.

[0050] <수산화칼슘 및 수산화마그네슘 생성 메커니즘>

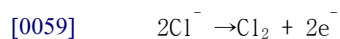
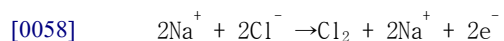


[0054] 실시예 2. 탈염 담수의 전기분해

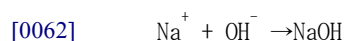
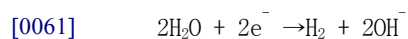
[0055] 실시예 2의 공정은 도 3의 개략도에 설명된 바와 같다. 산화 전극 및 환원 전극 챔버 모두에서 Na^+ , Cl^- , OH^- , 및 물분자의 이온 거동을 시뮬레이션하였다.

[0056] 해수 담수화 농축수 내 포화된 NaCl 을 전기분해 챔버로 공급하여 전기분해하면 산화 전극에서는 Cl^- 이온이 산화되어 Cl_2 가스를 형성하고, Na^+ 이온은 이온 투과성 막을 통해 환원 전극 챔버로 흐르거나, NaCl 수용액 형태로 방출될 수 있다. 환원 전극에서 물분자는 환원되어 H_2 가스와 OH^- 이온을 생성하였고, Na^+ 만 통과하고 OH^- 이온은 통과시키지 못하는 이온 투과성 막에 의해 OH^- 이온은 환원 전극 챔버에서 Na^+ 와 반응하여 수산화나트륨을 생성하였다. 또한, 환원 전극 챔버에 희석된 수산화나트륨을 추가로 첨가하여 수산화나트륨의 농도를 증가시켜 이에 따라 Na^+ 와 OH^- 이온간의 반응을 촉진하여 NaOH 생성 속도를 향상시켰다. 산화 전극, 환원 전극 및 전체 전기분해 메커니즘은 하기와 같다.

[0057] <산화 전극 셀 반응 메커니즘>



[0060] <환원 전극 셀 반응 메커니즘>



[0063] <전체 전기 분해 메커니즘>

[0064] $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{NaOH (aq)}$

[0066] **실시예 3. 이산화탄소 흡수 공정**

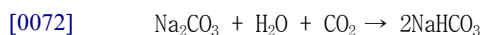
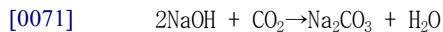
[0067] Aspen 의 속도 기반 Radfrac 블록의 견고한 설계는 흡수 타워를 디자인하여 시뮬레이션하였다. 내부 컬럼은 MELLAPAK SULZER 250Y 흡수제 패킹을 사용하여 20단계로 디자인되었다. 이러한 시스템에서 배가스는 흡수탑의 하단에서 유입되어 상단으로 흐르고 NaOH 는 흡수탑의 상단에서 유입되어 하단으로 흘러 둘 사이의 접촉면을 최대화하였다. 접촉하는 동안 이산화탄소가 수용액에 흡수되었다. 하기 표 1은 실시예 3에서 실시한 Aspen 디자인의 파라미터를 정리한 것이다.

표 1

파라미터	데이터
이산화탄소 공급원	연소 가스
금속 이온 공급원	담수화된 해수
이산화탄소 유속(kmol/h)	0.1
NaOH 유속(kmol/h)	0.16
흡수제 컬럼 타입	속도기반 계산 모델(Radfrac)
단계 수	20
흡수제 내 패킹 타입	Mellapak Packed 250Y
패킹 상세 정보	Sulzer/Standard
흡수제 내 패킹 총 길이	3.89m
흡수제 내부 지름	0.1m
Top 압력	0.998atm

[0069] NaOH 는 수용액 상태에서 용해도가 높아 Na^+ 및 OH^- 이온으로 해리되어 염기성 수용액을 형성할 수 있다. 이에, 반응성이 없는 이산화탄소를 수산화나트륨과 반응시키면 중탄산염 및 탄산염과 같은 이온성 이산화탄소 형태를 제조할 수 있다. 이에, 흡수탑의 상단에서 유입된 수산화나트륨과 흡수탑의 하단에서 유입된 이산화탄소가 흡수탑 내에서 반응하여 탄산수소나트륨을 형성하였다.

[0070] <탄산수소나트륨 형성 메커니즘>

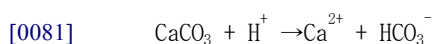
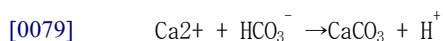
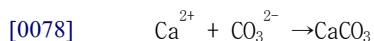


[0074] **실시예 4. 칼슘 이온과 마그네슘 이온의 탄산화 공정**

[0075] **실시예 4-1. 칼슘 이온의 탄산화 공정**

[0076] 실시예 1에 따라 생성된 수산화칼슘은 실시예 3에 따라 생성된 이온성 이산화탄소 형태인 탄산염 및/또는 중탄산염과 쉽게 반응하여 탄산칼슘으로 침전될 수 있다. 이는 상온에서 자발적으로 일어나는 반응이고, 칼슘 이온의 탄산화 공정도 실시예 1과 같이 CSTR 을 사용하여 연속 생성 공정으로 시뮬레이션하였다. 칼슘 이온의 탄산화 메커니즘은 하기와 같다.

[0077] <칼슘의 탄산화 메커니즘>



[0083] **실시예 4-2. 마그네슘 이온의 탄산화 공정**

- [0084] 실시예 1에 따라 제조된 수산화마그네슘은 물에 불용성이기 때문에 탄산마그네슘으로 전환되기 어렵다. 이에, 먼저 염산을 혼합하여 수용액 상태의 마그네슘 이온을 추출하였다. 추출된 마그네슘 이온을 이온성 이산화탄소 형태인 탄산염 및/또는 중탄산염과 반응시켜 탄산마그네슘을 생성하였다. 탄산마그네슘 생성 반응은 상온에서 진행하였다.
- [0085] 마그네슘 이온의 친수성은 이온 주위에 수중 장벽을 유도하여 수화된 구조를 형성하거나 물 리간드에 부착될 수 있어 형성된 탄산마그네슘의 결정화에 왜곡 현상이 일어날 수 있다. 본 시뮬레이션 결과 탄산마그네슘의 성상은 네스퀘호나이트이고, 탄산마그네슘의 성상은 조건에 따라 쉽게 변할 수 있다. 마그네슘 이온의 탄산화 공정도 실시예 1과 같이 CSTR 을 사용하여 연속 생성 공정으로 시뮬레이션하였으며, 마그네슘 이온 추출 및 마그네슘의 탄산화 메커니즘은 하기와 같다.
- [0086] <Mg 이온 추출 메커니즘>
- [0087] $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$
- [0088] <마그네슘의 탄산화 메커니즘>
- [0089] $\text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{MgCO}_3$
- [0090] $\text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{MgCO}_3 + \text{H}^+$
- [0091] $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
- [0092] $\text{MgCO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^-$
- [0093] $\text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (네스퀘호나이트)
- [0094]
- [0095] **실험예 1. 전기분해 시뮬레이션 결과**
- [0096] 전기분해 시뮬레이션을 시작할 때, 셀 내에 초기 공급원이 없다고 가정하여, 셀의 이온 농도가 0 인 상태에서 시작하였고 농도가 최대값에 도달하면 생산이 안정화됨을 의미한다. 이에 따라 Na^+ , Cl^- , OH^- 의 농도를 3000초동안 계산하였으며, 실시예 2에 따른 전기분해 공정을 시뮬레이션한 결과를 도 4 내지 6에 나타내었다.
- [0097] 도 4는 시간에 따른 나트륨 농도를 나타낸 것이고, 대략 1475초에 0.1081kmol/m^3 의 최대값에 도달하였다. 도 5는 시간에 따른 OH^- 농도를 나타낸 것이고, i_1 은 0.5kA/m^2 , i_2 는 1.5kA/m^2 , i_3 은 3.0kA/m^2 의 전류 밀도일 때를 나타낸 것이다. 또한, 도 6은 시간에 따른 Cl^- 농도를 나타낸 것이고, i_1 은 0.5kA/m^2 , i_2 는 1.5kA/m^2 , i_3 는 3.0kA/m^2 의 전류 밀도일 때를 나타낸 것이다.
- [0098] 도 5에서 나타낸 바와 같이, 0.5, 1 및 3kA/m^2 의 전류 밀도를 적용시, OH^- 의 최대 농도는 3kA/m^2 에서 달성되었고, 1475초에서 0.1518kmol/m^3 의 일정한 농도를 나타내었다.
- [0100] **실험예 2. 아스펜 시뮬레이션(Aspen Simulation) 데이터**
- [0101] Aspen 을 활용하여 시뮬레이션을 진행하였으며, 구체적으로 Aspen 데이터는 알칸올 아민 흡수제 내 이산화탄소 용해도를 사용한 열역학 모델로 측정되었다. 표 2 및 3에서 In 값은 임의로 설정한 값이고, Out 값은 Aspen 시뮬레이션을 통해 계산되어 나온 값으로 In 값과 Out 값의 비를 통해 수득율을 구하였다.
- [0102] 표 2에는 탄산염 및 중탄산염의 전환 수율을 나타내었으며, 표 3에는 탄산화 과정의 결과를 나타내었다. 금속 이온은 금속 수산화물 형태로 분리되었고, 수산화칼슘 및 수산화마그네슘은 각각 98.9% 및 89.1% 수율로 침전되었다. 침전된 수산화칼슘은 이온성 이산화탄소와 자발적인 반응으로 탄산칼슘을 형성하였다. 탄산칼슘의 수득율은 99.6%으로 높은 값을 나타내었다.
- [0103] 반면, 마그네슘 이온의 경우, 반응성이 떨어져 이온 상태로 추출하는 과정을 거쳤으며, 금속 이온 분리 단계에

따라 수산화마그네슘을 89.1%의 수득율로 수득한 다음, 염산과 반응시켜 염 상태로 수득하고 나서, 탄산화 진행하였는 바, 탄산마그네슘의 수득율은 61.4%을 나타내었다.

표 2

[0104]

반응식	In	Out	수득율
$\text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$	0.0893 kmol	0.00481 kmol	5.39%
$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$	0.0893 kmol	0.07670 kmol	85.9%
$\text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}$	0.0893 kmol	0.0815 kmol	91.3%

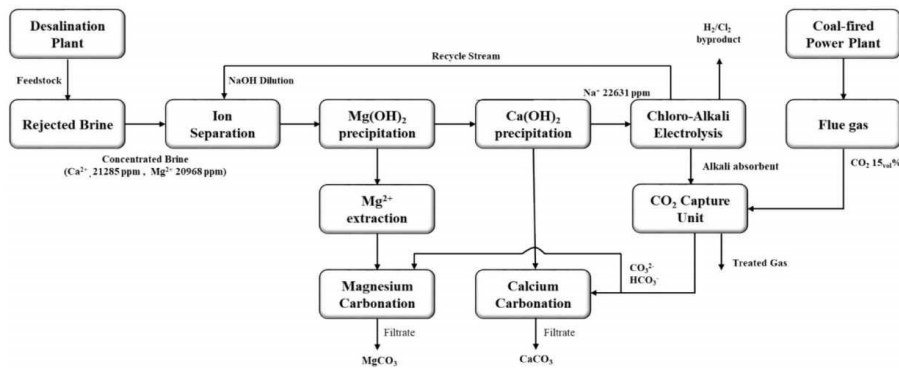
표 3

[0105]

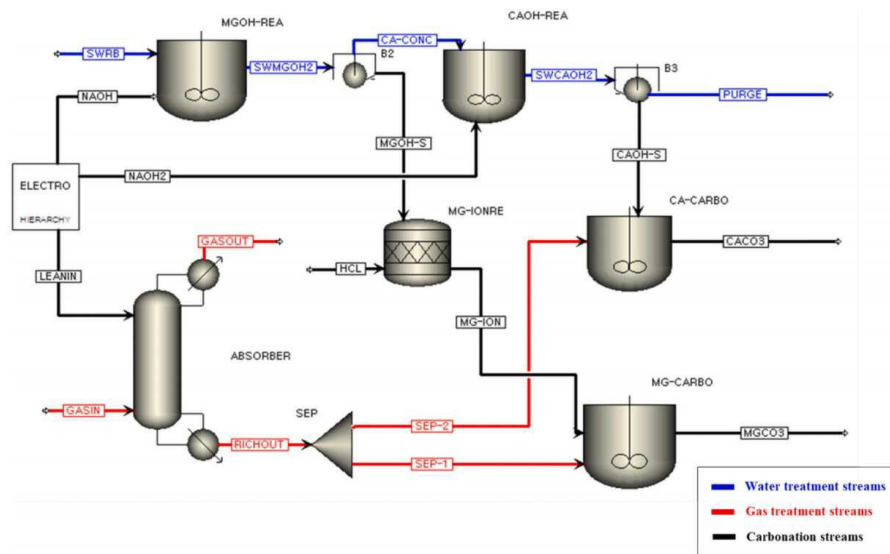
반응식	In	Out	수득율
$\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$	0.0276 kmol Ca^{2+}	0.0273kmol $\text{Ca}(\text{OH})_2$	98.9%
$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$	0.0273 kmol $\text{Ca}(\text{OH})_2$	0.0272 kmol CaCO_3	99.6%
$\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$	0.0448 kmol Mg^{2+}	0.0399 kmol $\text{Mg}(\text{OH})_2$	89.1%
$\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mg}^{2+}$	0.0399kmol $\text{Mg}(\text{OH})_2$	0.0398kmol Mg^{2+}	99.9%
$\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{MgCO}_3$	0.0398 kmol $\text{Mg}(\text{OH})_2$	0.0245 kmol MgCO_3	61.4%

도면

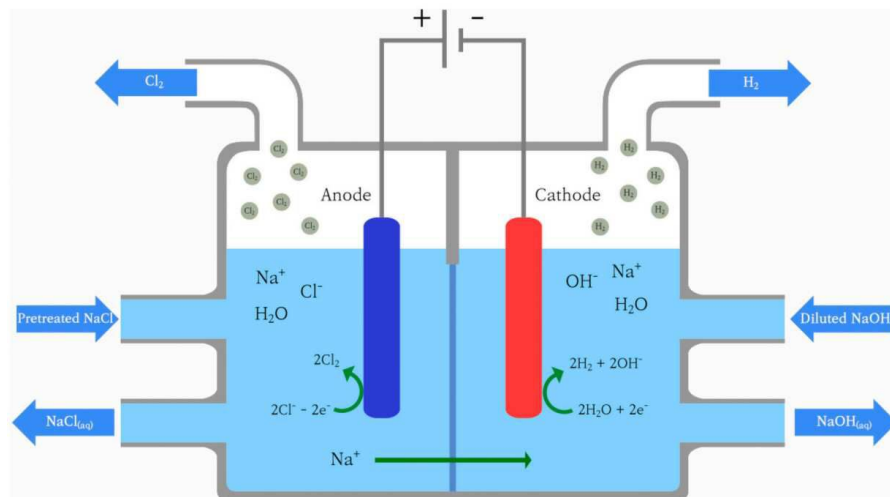
도면1



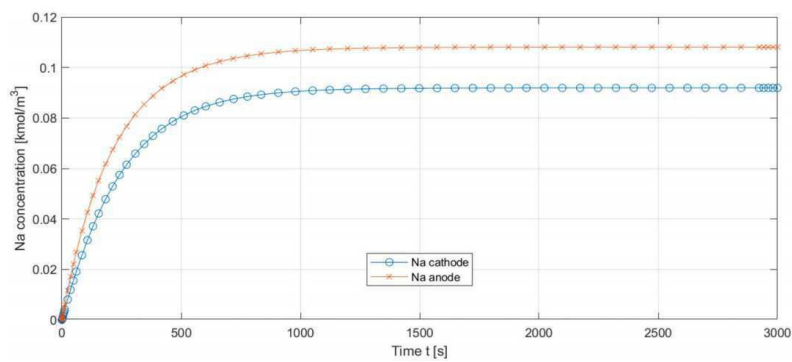
도면2



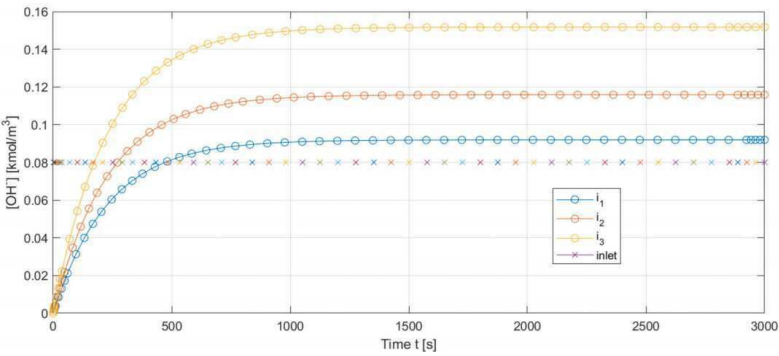
도면3



도면4



도면5



도면6

