

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0118601

(43) 공개일자 2020년10월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01F 5/24 (2006.01) B01D 53/14 (2006.01)

B01D 53/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01F 5/24 (2013.01)

B01D 53/1493 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0040700

(22) 출원일자 2019년04월08일

심사청구일자 2019년04월08일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

박진원

서울특별시 용산구 이촌로 303, 23동 403호(이촌동, 현대아파트)

강동우

경기도 고양시 덕양구 성신로 77, 1815동 1001호 (행신동, 햇빛마을18단지아파트)

유윤성

경기도 남양주시 진접읍 금강로 1530-14, 103동 801호(진접 하우스스토리아파트)

(74) 대리인

특허법인충현

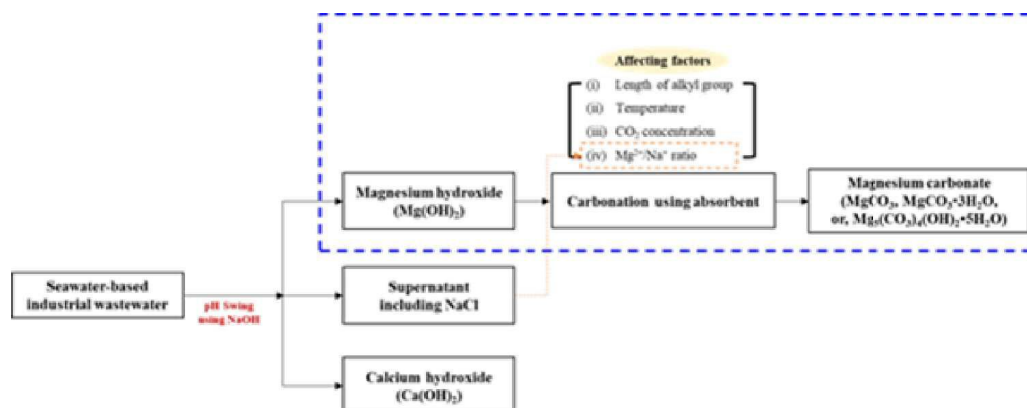
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 탄산마그네슘의 성장 제어방법 및 탄산마그네슘의 제조방법

## (57) 요약

본 발명은 탄산마그네슘의 성장 제어방법 및 탄산마그네슘의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 탄산마그네슘의 성장 제어방법 및 탄산마그네슘의 제조방법은 추가적인 후처리 과정 없이 제조되는 탄산마그네슘의 성상을 예측하고 제어할 수 있기 때문에, 산업적인 용도에 따라 원하는 성상의 탄산마그네슘만을 제조할 수 있어 경제적이다. 또한, 포집한 이산화탄소와 산업폐수에 존재하는 마그네슘 이온을 사용하기 때문에, 이산화탄소 저감뿐만 아니라 폐수의 처리까지 가능하여 환경 친화적이다.

## 대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

**B01D 53/62** (2013.01)

*Y02W 10/40* (2020.08)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

알칸올아민계 흡수제 용액에 이산화탄소를 흡수시키는 단계; 및

상기 이산화탄소를 흡수한 알칸올아민계 흡수제 용액을 수산화마그네슘 용액과 반응시켜 탄산마그네슘을 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 제조되는 탄산마그네슘의 성상은 상기 알칸올아민계 흡수제의 종류, 상기 알칸올아민계 흡수제 용액의 농도, 상기 반응 온도 및 상기 수산화마그네슘 용액에 존재하는 마그네슘 이온 몰수 대비 소듐 이온 몰수 비율 ( $Mg^{2+}$  이온의 몰수 :  $Na^{+}$  이온의 몰수)에 따라 결정되는 탄산마그네슘의 성상 제어방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 수산화마그네슘은 산업폐수의 pH를 7.0 내지 10.0으로 조절하여 침전시킨 것인 탄산마그네슘의 성상 제어방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 알칸올아민계 흡수제는 1차 아민인 탄산마그네슘의 성상 제어방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 알칸올아민계 흡수제의 종류는 모노에탄올아민, 3-아미노-1-프로판올, 4-아미노-1-부탄올, 5-아미노-1-펜탄올 및 6-아미노-1-헥산올 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 탄산마그네슘의 성상 제어방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 알칸올아민계 흡수제 용액의 농도는 5 내지 30 중량%에서 조절되는 탄산마그네슘의 성상 제어방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 반응의 온도는 20 내지 100 °C에서 조절되는 탄산마그네슘의 성상 제어방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 수산화마그네슘 용액에 존재하는 마그네슘 이온 몰수 대비 소듐 이온 몰수 비율은 수산화마그네슘 용액에

NaCl을 첨가하여 조절되고, 0.2 내지 1 : 1 범위에서 조절되는 탄산마그네슘의 정상 제어방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 수산화마그네슘 용액의 수산화마그네슘 농도는 10 내지 30 중량%인 탄산마그네슘의 정상 제어방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서,

상기 수산화마그네슘은 산업폐수의 pH를 9.0 내지 10.0으로 조절하여 침전시킨 것이고,

상기 알칸올아민계 흡수제 용액의 농도는 13 내지 17 중량%에서 조절되고,

상기 반응의 온도는 65 내지 75 °C에서 조절되며,

상기 수산화마그네슘 용액에 존재하는 마그네슘 이온 몰수와 소듐 이온 몰수의 비율은 수산화마그네슘 용액에 NaCl을 첨가하여 조절되고, 0.8 내지 1 : 1 범위에서 조절되며,

상기 수산화마그네슘 용액의 수산화마그네슘 농도는 10 내지 30 중량%인 탄산마그네슘의 정상 제어방법.

#### 청구항 10

알칸올아민계 흡수제 용액에 이산화탄소를 흡수시키는 단계; 및

상기 이산화탄소를 흡수한 알칸올아민계 흡수제 용액을 수산화마그네슘 용액과 반응시켜 탄산마그네슘을 제조하는 단계;를 포함하는 탄산마그네슘의 제조방법.

#### 청구항 11

제10항에 있어서,

상기 알칸올아민계 흡수제는 3-아미노-1-프로판올 또는 4-아미노-1-부탄올이고,

상기 탄산마그네슘은 네스퀘호나이트인 탄산마그네슘의 제조방법.

#### 청구항 12

제10항에 있어서,

상기 반응의 온도는 20 내지 50 °C이고,

상기 탄산마그네슘은 네스퀘호나이트인 탄산마그네슘의 제조방법.

#### 청구항 13

제10항에 있어서,

상기 반응의 온도는 65 내지 100 °C이고,

상기 탄산마그네슘은 하이드로마그네사이트인 탄산마그네슘의 제조방법.

#### 청구항 14

제10항에 있어서,

상기 수산화마그네슘 용액에 존재하는 마그네슘 이온 몰수 대비 소듐 이온 몰수 비율( $Mg^{2+}$  이온의 몰수 :  $Na^{+}$  이온의 몰수)은 0.1 내지 0.7 : 1이고,

상기 탄산마그네슘은 네스케호나이트인 탄산마그네슘의 제조방법.

#### 청구항 15

제10항에 있어서,

상기 수산화마그네슘 용액에 존재하는 마그네슘 이온 몰수 대비 소듐 이온 몰수 비율( $Mg^{2+}$  이온의 몰수 :  $Na^{+}$  이온의 몰수)은 0.75 내지 1 : 1이고,

상기 탄산마그네슘은 하이드로마그네사이트인 탄산마그네슘의 제조방법.

#### 청구항 16

알칸올아민계 흡수제 용액에 이산화탄소를 흡수시키는 단계; 및

상기 이산화탄소를 흡수한 알칸올아민계 흡수제 용액을 수산화마그네슘 용액과 반응시켜 탄산마그네슘을 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 수산화마그네슘은 산업폐수의 pH를 7.0 내지 10.0으로 조절하여 침전시킨 것인 산업폐수의 재활용 방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 탄산마그네슘의 성장 제어방법 및 탄산마그네슘의 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 지구 온난화와 기후 변화는 이공계 연구자들에게 큰 관심거리 중 하나이다. 지구 온난화는 온실가스의 배출로 인해 발생하는 것으로 알려져 있다. 고농도의 온실가스가 대기로 방출되면 지구로부터 방출되는 적외선 복사 에너지를 흡수한다. 온실가스는 흡수한 에너지를 지구 표면을 향해 방출하여 지구 표면의 평균 온도를 증가시킨다. 대표적인 온실가스로는 이산화탄소가 있다. 지구 온난화에 대한 각 성분별 기여도를 의미하는 지구 온난화 잠재력(GWP)과 전체 배출량을 고려할 때, 이산화탄소가 지구 온난화에 가장 큰 기여를 하고 있다고 보고되고 있다. 따라서 이산화탄소 배출을 줄이기 위한 많은 연구가 진행 중이다.

[0004] 이산화탄소를 줄이는 대표적인 방법 중 하나는 화석 연료 연소에 의해 생성된 산업용 배기가스에 함유된 이산화탄소를 포집하는 것이다. 대표적인 공정인 습식 흡수법에서는 액체형 흡수제에 의해 이산화탄소를 포집하며, 포집된 이산화탄소를 분리하여 저장한다. 문제는 이산화탄소를 흡수제로부터 분리하기 위해서는 많은 양의 에너지가 요구된다는 것이다. 이산화탄소 분리공정은 총 에너지의 70~80%의 에너지가 필요한 것으로 알려져 있다. 또한, 저장된 이산화탄소는 누출 위험이 있으며, 저장 공간이 부족하기 때문에 문제가 된다.

[0005] 이러한 문제를 고려하여 이산화탄소 감축을 위한 다른 방법, 즉 이산화탄소를 포집 및 이용(CCU)하는 연구가 진행되고 있다. CCU 기술은 이산화탄소를 포집하여 디젤, 중합체, 금속 탄산염 등과 같은 유용한 물질로 변환시킨다. 이 기술은 생성물의 속성을 고려하여 유기물 생산방법과 무기물 생산방법으로 나눌 수 있다. 유기물 생산방법은 이산화탄소를 유기물로 전환하기 위하여 이산화탄소를 반응성 물질로 만드는 과정이 필요로 하며, 비싸고 효과적인 촉매가 필요할 뿐만 아니라, 무기물 생산방법에 비해 에너지 소비량이 월등히 높다.

[0006] 반면, 무기물 생산방법은 유기물 생산방법에 비하여 대량의 이산화탄소를 처리할 수 있고, 반응성이 유기물 생

산방법에 비해 높기 때문에 값 비싼 촉매가 필요하지 않다. 또한 이산화탄소를 금속 탄산염으로 전환하게 되면 높은 안정성에 의해 반영구적으로 저장이 가능하며, 다양한 산업분야의 원재료로 활용할 수 있다.

- [0007] 지금까지의 금속 탄산염 생산 CCU 기술은 칼슘 이온을 이용한 탄산칼슘 생산에 초점을 맞추고 있었다. 그러나 이산화탄소는 탄산칼슘뿐만 아니라 다른 다양한 금속 탄산염으로 변환될 수 있다. 마그네슘은 자연에 많은 양이 존재하고 있으며, 탄산마그네슘은 의약, 연마제 등 다양한 분야에서 사용될 수 있어서 그 후보가 될 수 있다. 하지만, 탄산마그네슘의 형태 및 성장 제어에 대한 반응조건이 확립되지 않아 원하는 마그네슘 기반 생성물을 제조하는데 어려움이 있다.

## 선행기술문헌

### 비특허문헌

- [0009] (비특허문헌 0001) S. Shen, Y. -N. Yang, Y. Bian, Y. Zhao, Environ. Sci. Technol. 2016, 50, 2054  
(비특허문헌 0002) Anand B. Rao, Edward S. Rubin, Environ. Sci. Technol. 2002, 36, 4467

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0010] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 포집한 이산화탄소를 이용하여 탄산마그네슘을 제조회에 있어서, 제조되는 탄산마그네슘의 성상을 제어하는 방법, 탄산마그네슘의 제조방법 및 산업폐수의 재활용 방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 일 측면은 알칸올아민계 흡수제 용액에 이산화탄소를 흡수시키는 단계; 및 상기 이산화탄소를 흡수한 알칸올아민계 흡수제 용액을 수산화마그네슘 용액과 반응시켜 탄산마그네슘을 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 제조되는 탄산마그네슘의 성상은 상기 알칸올아민계 흡수제의 종류, 상기 알칸올아민계 흡수제 용액의 농도, 상기 반응 온도 및 상기 수산화마그네슘 용액에 존재하는 마그네슘 이온 몰수 대비 소듐 이온 몰수 비율( $Mg^{2+}$  이온의 몰수 :  $Na^{+}$  이온의 몰수)에 따라 결정되는 탄산마그네슘의 성장 제어방법을 제공한다.
- [0013] 본 발명의 다른 측면은 알칸올아민계 흡수제 용액에 이산화탄소를 흡수시키는 단계; 및 상기 이산화탄소를 흡수한 알칸올아민계 흡수제 용액을 수산화마그네슘 용액과 반응시켜 탄산마그네슘을 제조하는 단계;를 포함하는 탄산마그네슘의 제조방법을 제공한다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 측면은 알칸올아민계 흡수제 용액에 이산화탄소를 흡수시키는 단계; 및 상기 이산화탄소를 흡수한 알칸올아민계 흡수제 용액을 수산화마그네슘 용액과 반응시켜 탄산마그네슘을 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 수산화마그네슘은 산업폐수의 pH를 7.0 내지 10.0으로 조절하여 침전시킨 것인 산업폐수의 재활용 방법을 제공한다.

## 발명의 효과

- [0016] 본 발명의 탄산마그네슘의 성장 제어방법 및 탄산마그네슘의 제조방법은 추가적인 후처리 과정 없이 제조되는 탄산마그네슘의 성상을 예측하고 제어할 수 있기 때문에, 산업적인 용도에 따라 원하는 성상의 탄산마그네슘만을 제조할 수 있어 경제적이다. 또한, 포집한 이산화탄소와 산업폐수에 존재하는 마그네슘 이온을 사용하기 때문에, 이산화탄소 저감뿐만 아니라 폐수의 처리까지 가능하여 환경 친화적이다.

## 도면의 간단한 설명

[0018]

도 1은 정제 소금 생산 공장의 공정을 개략적으로 보여주는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전체 공정을 나타낸 도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 사용된 흡수제의 구조식을 나타낸다. (a)는 모노에탄올아민, (b)는 3-아미노-1-프로판올, (c)는 4-아미노-1-부탄올, (d)는 5-아미노-1-펜탄올, (e)는 6-아미노-1-헥산올이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소 흡수실험 장치의 개략도이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 3-아미노-1-프로판올, 4-아미노-1-부탄올, 5-아미노-1-펜탄올 및 6-아미노-1-헥산올에 대한 CO<sub>2</sub> 흡착 곡선을 나타낸다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 각 아민의 사용에 따라 제조된 생성물의 XRD 패턴이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 5-아미노-1-펜탄올 및 6-아미노-1-헥산올을 각각 사용한 생성물에 대한 FT-IR 곡선을 나타낸다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 각 아민의 사용에 의해 생성된 생성물의 SEM 이미지이다. 도 8a는 3-아미노-1-프로판올, 도 8b는 4-아미노-1-부탄올, 도 8c는 5-아미노-1-펜탄올, 도 8d는 6-아미노-1-헥산올을 사용한 경우이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 각기 다른 흡수제를 사용했을 때 생성되는 생성물의 TG/DTG 곡선이다. 도 9a는 3-아미노-1-프로판올, 도 9b는 4-아미노-1-부탄올, 도 9c는 5-아미노-1-펜탄올, 도 9d는 6-아미노-1-헥산올의 경우를 나타낸다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 303.15, 313.15, 323.15, 333.15 및 343.15 K에서 각 생성물의 XRD 패턴이다. 상기 도 10에서 (a)는 303.15 K, (b)는 313.15 K, (c)는 323.15 K, (d)는 333.15 K, (e)는 343.15 K의 반응 온도에서 생성된 탄산마그네슘을 나타낸다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따라 반응 온도를 조절하여 생성한 탄산마그네슘의 SEM 이미지이다. 상기 도 11에서 (a)는 303.15 K, (b)는 313.15 K, (c)는 323.15 K, (d)는 333.15 K, (e)는 343.15 K의 반응 온도에서 생성된 탄산마그네슘을 나타낸다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따라 반응 온도를 조절하여 생성한 탄산마그네슘의 TG/DTG 분석 곡선이다. 상기 도 12에서 (a)는 303.15 K, (b)는 313.15 K, (c)는 323.15 K, (d)는 333.15 K, (e)는 343.15 K의 반응 온도에서 생성된 탄산마그네슘의 TG/DTG 분석 곡선을 나타낸다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따라 이산화탄소 농도를 조절하여 생성한 탄산마그네슘의 XRD 분석 결과이다. 상기 도 13에서 (a)는 5 중량%, (b)는 10 중량%, (c)는 15 중량%, (d)는 20 중량%, (e)는 25 중량%, (f)는 30 중량%의 MEA 수용액을 사용하여 제조한 탄산마그네슘의 XRD 분석 결과이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따라 이산화탄소 농도를 조절하여 생성한 탄산마그네슘의 SEM 분석 결과이다. 상기 도 14에서 (a)는 5 중량%, (b)는 10 중량%, (c)는 15 중량%, (d)는 20 중량%, (e)는 25 중량%, (f)는 30 중량%의 MEA 수용액을 사용하여 제조한 탄산마그네슘의 SEM 분석 결과이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따라 이산화탄소 농도를 조절하여 생성한 탄산마그네슘의 TG/DTG 분석 결과를 나타낸다. 상기 도 15에서 (a)는 5 중량%, (b)는 10 중량%, (c)는 15 중량%, (d)는 20 중량%, (e)는 25 중량%, (f)는 30 중량%의 MEA 수용액을 사용하여 제조한 탄산마그네슘의 TG/DTG 분석 결과이다.

도 16은 본 발명의 일 실시예에 따라  $Mg^{2+}/Na^{+}$  비율(1/5, 2/5, 3/5, 4/5, 5/5)을 조절하여 생성된 탄산마그네슘의 XRD 분석 결과이다. 상기 도 16에서 (a)는 1/5, (b)는 2/5, (c)는 3/5, (d)는 4/5, (e)는 5/5의  $Mg^{2+}/Na^{+}$  비율에서 생성된 탄산마그네슘의 XRD 분석 결과이다.

도 17은 본 발명의 일 실시예에 따라  $Mg^{2+}/Na^{+}$  비율을 조절하여 생성된 탄산마그네슘의 XRD 분석 결과이다. 상기 도 17에서 (a)는 1/5, (b)는 2/5, (c)는 3/5, (d)는 4/5, (e)는 5/5의  $Mg^{2+}/Na^{+}$  비율에서 생성된 탄산마그네슘의 SEM 분석 결과이다.

도 18은 본 발명의 일 실시예에 따라  $Mg^{2+}/Na^{+}$  비율(1/5, 2/5, 3/5, 4/5, 5/5)을 조절하여 생성된 탄산마그네슘의 TG/DTG 분석 결과이다. 상기 도 18에서 (a)는 1/5, (b)는 2/5, (c)는 3/5, (d)는 4/5, (e)는 5/5의  $Mg^{2+}/Na^{+}$  비율에서 생성된 탄산마그네슘의 TG/DTG 분석 결과이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.

[0021] 본 발명의 일 측면은 알칸올아민계 흡수제 용액에 이산화탄소를 흡수시키는 단계; 및 상기 이산화탄소를 흡수한 알칸올아민계 흡수제 용액을 수산화마그네슘 용액과 반응시켜 탄산마그네슘을 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 제조되는 탄산마그네슘의 성상은 상기 알칸올아민계 흡수제의 종류, 상기 알칸올아민계 흡수제 용액의 농도, 상기 반응 온도 및 상기 수산화마그네슘 용액에 존재하는 마그네슘 이온 몰수와 소듐 이온 몰수의 비율( $Mg^{2+}$  이온의 몰수/ $Na^{+}$  이온의 몰수)에 따라 결정되는 탄산마그네슘의 성상 제어방법을 제공한다.

[0022] 탄산마그네슘은 대표적으로 네스퀘호나이트( $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ ), 하이드로마그네사이트( $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$ ), 마그네사이트( $MgCO_3$ )의 3가지 성상으로 존재한다. 본 발명의 탄산마그네슘의 성상 제어방법은 특정 조건들을 조절하여 알칸올아민 흡수제에 흡수된 이산화탄소를 이용하여 제조되는 탄산마그네슘의 성상을 제어하는 방법에 관한 것이다.

[0023] 상기 수산화마그네슘은 산업폐수의 pH를 7.0 내지 10.0으로 조절하여 침전시킨 것일 수 있다. 상기 산업폐수는 농업, 임업, 어업, 광공업 등의 산업 활동에 사용된 뒤 배출되는 물을 지칭한다. 특히 상기 산업폐수는 해수기반 산업폐수일 수 있는데, 해수기반 산업폐수는 해수담수화, 정제소금 생산 공정 등에서 사용한 뒤 배출되는 물 또는 해수기반 액상 산업폐기물을 지칭한다. 해수기반 산업폐수는 마그네슘을 포함한 여러 금속 양이온을 높은 농도로 포함하고 있고, 마그네슘이 이온의 형태로 존재하기 때문에, 천연미네랄 및 고형 폐기물과 같은 다른 마그네슘 공급원에 비하여 높은 탄산화 반응성을 갖기 때문에 바람직하다. 또한, 고농축의 금속 양이온을 포함하는 폐수를 처리 없이 해수에 배출할 경우 주변 생태계에 부정적인 영향을 줄 수 있기 때문에, 탄산마그네슘의 생산과 동시에 폐수 처리도 이루어질 수 있어서 바람직하다.

[0024] 도 1은 정제 소금 생산 공장의 공정을 개략적으로 보여주는 개략도이며, 표 1은 해수를 사용하는 산업폐수의 금속 양이온의 농도를 나타낸다.

표 1

Metal cations	Concentration (mg/L)	Molarity (mol/L)
$Na^{+}$	22873	0.995
$Mg^{2+}$	50846	2.092
$Ca^{2+}$	25132	0.628
$K^{+}$	28867	0.761

[0026] 상기 산업폐수에는 다양한 종류의 금속 이온이 존재하는데, 이 중 마그네슘은 pH 7.0 내지 10.0 범위에서 수산화마그네슘을 형성하기 때문에, pH 조절 방법을 통해 마그네슘만을 분리해낼 수 있다.

[0027] 상기 알칸올아민계 흡수제는 이산화탄소 흡수 능력이 우수하며, 이온 형태의 이산화탄소를 마그네슘 이온에 공급할 수 있어 바람직하다.

[0028] 상기 알칸올아민계 흡수제는 1차 아민일 수 있으며, 상기 알칸올아민계 흡수제의 종류는 모노에탄올아민, 3-아미노-1-프로판올, 4-아미노-1-부탄올, 5-아미노-1-펜탄올 및 6-아미노-1-헥산을 중에서 선택될 수 있다.

[0029] 후술하는 실시예에서 확인할 수 있는 바와 같이, 사용되는 흡수제의 종류는 탄산마그네슘의 성상 제어의 조건이



되며, 보다 상세하게는 1차 알칸올아민의 알킬 사슬의 길이에 따라 탄산마그네슘의 성상이 제어될 수 있다. 예를 들어, 상기 1차 알칸올아민의 알킬 사슬의 길이가 짧은 모노에탄올아민, 3-아미노-1-프로판올 및 4-아미노-1-부탄올이 선택되어 사용된 경우 네스케호나이트가 형성되나, 알킬 사슬의 길이가 증가할수록 비정질의  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 가 형성됨을 확인할 수 있었다.

[0030] 또한, 상기 알칸올아민계 흡수제 용액의 농도는 5 내지 30 중량%에서 조절될 수 있다. 상기 흡수제 용액의 농도를 조절함을 통해 탄산마그네슘 제조에 투입되는 이산화탄소의 농도를 조절할 수 있으며, 이산화탄소 농도는 탄산마그네슘의 성상 제어에 영향을 미친다.

[0031] 상기 반응의 온도는 20 내지 100 °C에서 조절될 수 있으며, 30 내지 70 °C에서 조절되는 것이 바람직하다. 상기 반응의 온도는 이산화탄소를 흡수한 알칸올아민계 흡수제 용액과 수산화마그네슘 용액의 반응에서 온도를 의미한다. 온도 조건은 제조되는 탄산마그네슘의 성상에 영향을 미치는데, 예를 들어 20 내지 50 °C 범위의 온도에서는 네스케호나이트가 형성되며, 더욱 높은 온도에서는 하이드로마그네사이트가 형성된다. 상기 반응의 온도가 20 °C 미만에서 조절되는 경우 실제 기술 활용 공정에서의 예상 온도보다 낮기 때문에 산업적, 실질적 적용 측면에서 의의를 갖기 어려우며, 100 °C초과 범위에서 조절되는 경우 에너지 소모가 크기 때문에 무기물 생산방법의 낮은 에너지 소비량과 배치되어 비효율적이라는 문제가 있을 수 있다.

[0032] 상기 수산화마그네슘 용액에 존재하는 마그네슘 이온 몰수 대비 소듐 이온 몰수 비율은 수산화마그네슘 용액에 NaCl을 첨가하여 조절되고, 0.2 내지 1 : 1 범위에서 조절될 수 있다. 수산화마그네슘 용액에 존재하는 마그네슘 이온과 소듐 이온의 몰수 비율을 조절함으로써, 제조되는 탄산마그네슘의 성상을 제어할 수 있다. 상기 마그네슘 이온 몰수와 소듐 이온 몰수의 비율은 NaCl을 첨가하는 방법으로 조절될 수 있다. 후술하는 실시예에서 확인할 수 있는 바와 같이, 비율이 0.2 내지 0.6 : 1로 조절될 경우, 네스케호나이트가 형성되며, 마그네슘 이온 이 비율이 증가할수록 하이드로마그네사이트가 형성된다. 따라서, 마그네슘 이온 몰수와 소듐 이온 몰수의 비율을 조절하여 탄산마그네슘의 성상을 제어할 수 있음을 확인하였다. 상기 비율 범위를 벗어나서 조절할 경우 염도의 영향으로 인한 염석 효과가 발생하여 탄산마그네슘의 침전률 및 순도에 영향을 끼칠 수 있다는 문제가 있어서 바람직하지 못하다.

[0033] 상술한 탄산마그네슘의 성상을 제어하기 위한 4가지 조건(알칸올아민계 흡수제의 종류, 알칸올아민계 흡수제 용액의 농도, 반응 온도, 수산화마그네슘 용액에 존재하는 마그네슘 이온 몰수와 소듐 이온 몰수의 비율)에 관한 설명은 각 조건의 조절에 따라 형성되는 탄산마그네슘 성상의 경향성을 기술한 것이며, 보다 정확한 성상의 제어는 조건 각각의 조합에 의해 이루어질 수 있다.

[0034] 상기 수산화마그네슘 용액의 수산화마그네슘 농도는 10 내지 30 중량%인 것이 바람직하다.

[0035] 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 탄산마그네슘의 성상 제어방법에 있어서, 제어방법의 여러 조건을 달리하여 제조된 탄산마그네슘의 성상의 순도 및 사용한 알칸올아민계 흡수제의 재사용성을 확인하였다.

[0036] 그 결과, 다른 조건 및 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건이 모두 만족하였을 때, 의도한 탄산마그네슘 성상의 순도가 90% 이상을 달성함을 확인하였고, 사용한 흡수제의 재사용성이 현저하게 상승함을 확인하였다. 특히 하이드로마그네사이트는 여러 조건들의 조절에도 불구하고 높은 순도를 달성하기 어려웠으나, 아래 조건에서 탄산마그네슘의 성상을 제어할 경우 하이드로마그네사이트 역시 90% 이상의 높은 순도로 생성됨을 확인할 수 있었다.

[0037] (i) 상기 수산화마그네슘은 산업폐수의 pH를 9.0 내지 10.0으로 조절하여 침전시킨 것, (ii) 상기 알칸올아민계 흡수제 용액의 농도는 13 내지 17 중량%에서 조절, (iii) 상기 반응의 온도는 65 내지 75 °C에서 조절, (iv) 상기 수산화마그네슘 용액에 존재하는 마그네슘 이온 몰수와 소듐 이온 몰수의 비율은 수산화마그네슘 용액에 NaCl을 첨가하여 조절되고, 0.8 내지 1 : 1 범위에서 조절, (v) 상기 수산화마그네슘 용액의 수산화마그네슘 농도는 10 내지 30 중량%.

[0038] 다만, 상기 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 의도한 탄산마그네슘 성상의 순도가 낮아지거나, 사용한 흡수제의 재사용성이 낮아짐을 확인하였다.

[0039] 본 발명의 다른 측면은 알칸올아민계 흡수제 용액에 이산화탄소를 흡수시키는 단계; 및 상기 이산화탄소를 흡수한 알칸올아민계 흡수제 용액을 수산화마그네슘 용액과 반응시켜 탄산마그네슘을 제조하는 단계;를 포함하는 탄산마그네슘의 제조방법을 제공한다.

- [0040] 상기 알칸올아민계 흡수제는 3-아미노-1-프로판올 또는 4-아미노-1-부탄올이고, 상기 탄산마그네슘은 네스케호나이트일 수 있다. 1차 알칸올아민계 흡수제 가운데 비교적 알킬 사슬의 길이가 짧은 3-아미노-1-프로판올 또는 4-아미노-1-부탄올을 흡수제로 사용할 경우 네스케호나이트를 형성함을 확인할 수 있었으며, 사슬 길이가 증가한 5-아미노-1-펜탄올 또는 6-아미노-1-헥산올 등의 경우에는 비정질의  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 가 형성됨을 확인할 수 있다.
- [0041] 상기 반응 온도는 30 내지 50 °C이고, 상기 탄산마그네슘은 네스케호나이트일 수 있다. 또한 상기 반응 온도는 65 내지 100 °C이고, 상기 탄산마그네슘은 하이드로마그네사이트일 수 있다. 수산화마그네슘과 이산화탄소를 흡수한 알칸올아민계 흡수제 용액의 반응에서, 반응 온도가 30 내지 50 °C일 경우 네스케호나이트가 형성될 수 있으며, 65 내지 100 °C에서는 하이드로마그네사이트가 형성될 수 있다. 50 내지 65 °C의 온도에서는 네스케호나이트와 하이드로마그네사이트가 동시에 형성되어, 특정 성상의 탄산마그네슘의 생산하기 위한 온도로는 바람직하지 못하다.
- [0042] 상기 수산화마그네슘 용액에 존재하는 마그네슘 이온 몰수 대비 소듐 이온 몰수 비율( $Mg^{2+}$  이온의 몰수 :  $Na^+$  이온의 몰수)은 0.1 내지 0.7 : 1이고, 상기 탄산마그네슘은 네스케호나이트일 수 있다. 또한, 상기 수산화마그네슘 용액에 존재하는 마그네슘 이온 몰수 대비 소듐 이온 몰수 비율( $Mg^{2+}$  이온의 몰수 :  $Na^+$  이온의 몰수)은 0.75 내지 1 : 1이고, 상기 탄산마그네슘은 하이드로마그네사이트일 수 있다. 상기 수산화마그네슘 용액에 존재하는 마그네슘 이온 몰수 대비 소듐 이온 몰수 비율은 NaCl을 첨가하여 조절할 수 있다. 상기 몰수 비율이 0.1 내지 0.7 : 1일 경우 네스케호나이트가 형성되며, 0.75 내지 1 : 1에서는 하이드로마그네사이트가 형성된다.
- [0043] 본 발명의 또 다른 측면은 알칸올아민계 흡수제 용액에 이산화탄소를 흡수시키는 단계; 및 상기 이산화탄소를 흡수한 알칸올아민계 흡수제 용액을 수산화마그네슘 용액과 반응시켜 탄산마그네슘을 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 수산화마그네슘은 산업폐수의 pH를 7.0 내지 10.0으로 조절하여 침전시킨 것인 산업폐수의 재활용 방법을 제공한다. 상기 산업폐수의 재활용 방법은 산업폐수를 마그네슘 이온의 공급원으로 사용할 수 있어서, 산업폐수를 재활용함과 동시에, 산업폐수의 처리를 할 수 있다는 점에서 친환경적이다. 상술한 바와 같이, 상기 산업폐수는 농업, 임업, 어업, 광공업 등의 산업 활동에 사용된 뒤 배출되는 물을 지칭하며, 해수기반 산업폐수인 것이 바람직하다. 해수기반 산업폐수는 해수담수화, 정제소금 생산 공정 등에서 사용한 뒤 배출되는 물 또는 해수기반 액상 산업폐기물을 지칭한다. 해수기반 산업폐수는 마그네슘을 포함한 여러 금속 양이온을 높은 농도로 포함하고 있고, 마그네슘이 이온의 형태로 존재하기 때문에, 천연미네랄 및 고형 폐기물과 같은 다른 마그네슘 공급원에 비하여 높은 탄산화 반응성을 갖기 때문에 바람직하다.
- [0045] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않고, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.
- [0047] **실시예.**
- [0048] **사용 재료**
- [0049] 모든 재료는 시그마 알드리치(Sigma-Aldrich)사에서 구입하여 사용하였다. 수산화나트륨(purity  $\geq$  97.0 wt%, CAS No. 1310-73-2), 염화나트륨(NaCl, purity  $\geq$  99 wt%, CAS No. 7647-14-5) 및 수산화마그네슘( $Mg(OH)_2$ , purity  $\geq$  99 wt%, CAS No. 1309-42-8)는 추가적인 정제과정 없이 사용하였다. 모노에탄올아민(monoethanolamine, MEA, purity  $\geq$  99 wt%, CAS No. 141-43-5), 3-아미노-1-프로판올(3-amino-1-propanol,  $C_3H_9NO$ , purity  $\geq$  99 wt%, CAS No. 156-87-6), 4-아미노-1-부탄올(4-amino-1-butanol,  $C_4H_{11}NO$ , purity  $\geq$  98 wt%, CAS No. 13325-10-5), 5-아미노-1-부탄올(5-amino-1-pentanol,  $C_5H_{13}NO$ , purity  $\geq$  95 wt%, CAS No. 2508-29-4) 및 6-아미노-1-부탄올(6-amino-1-hexanol,  $C_6H_{15}NO$ , purity  $\geq$  97 wt%, CAS No. 4048-33-3)는 알킬체인 길이의 영향을 알아보기 위한 실험 재료로 사용되었다. 도 3은 상기 각 아민의 화학 구조식을 나타낸다.
- [0051] **실험 방법**

- [0052] 이산화탄소 포집 및 전환 실험을 통해 탄산마그네슘 형성에 대한 1차 알칸올아민 흡수제의 알킬 사슬 길이, 온도, 이산화탄소 농도 및  $Mg^{2+}/Na^{+}$  비의 영향을 측정하였다.
- [0053] 먼저 상기 조건들의 조절을 위해 도 4에 도시된 장치를 사용하여 이산화탄소 흡수실험을 수행하였다. 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소 흡수실험 장치의 개략도이다.
- [0054] 먼저 흡수 실험의 상세한 과정은 다음과 같다. 장치의 주요 구성은 질량 유량 컨트롤러(MFC, SH151019-328, KOFLOC), 질량 유량 관리기(MFM), 가스 혼합기, 반응기, 가스 분석기(Multi Master SR3121211, Sensoronic Co.,Ltd.)와 가스( $N_2$ ,  $CO_2$  및 고순도  $N_2$ )로 구성된다.
- [0055] MFC와 MFM을 사용하여 주입된  $CO_2$ 의 농도를 일정하게 조정하고 원하는 비율로 조정하였다. 일반적으로 석탄 화력 발전소에서 배출되는 배가스 중 이산화탄소의 농도는 10 내지 20 부피% 범위이므로 이산화탄소 농도는 15 부피%의 평균값을 갖도록 설정하였다. 주입된  $N_2$  및  $CO_2$ 의 부피 유량은 각각 1775 및 300 ml/min이었다. 또한 가스 분석기는 반응기에서 배출되는 최종 가스의 이산화탄소 농도를 측정하였다. 모의 가스의 균일한 농도를 반응기에 공급하기 위해, MFC와 반응기 사이에 가스 혼합기를 설치하였다. 가스 혼합기와 반응기 사이의 밸브 제어를 통해 반응기로 모의가스의 분사 시기를 조절할 수 있었다. 주입되는  $CO_2$  농도의 정확성을 확보하기 위하여 질소 회전을 통해 반응기의 불순물 및 잔여 수분을 제거하였다. 가스 분석기가 30 분 동안 0 부피%의  $CO_2$  농도를 나타내면 밸브 제어를 통해 가스 주입을 시작하였다. 반응기는 이중 자켓 반응기의 형태를 가지므로 물 욕조(water bath)를 사용하여 반응 온도를 일정하게 유지하고 조절할 수 있었다. 반응기 내부를 자성 교반기 및 교반 바에 의해 300 rpm으로 균일하게 교반하였다. 가스 혼합기에 의해 생성된 모의 가스는 가스 확산기를 통해 흡수제로 확산되어 흡수제와 반응하였다. 이 과정에서 반응기는 반회분식(semi-batch) 반응기로 간주되어 반응기에서 방출된 가스는 가스 분석기로 분석하였다. 증발에 의한 흡수제 농도의 변화를 막기 위해 응축기와 냉각기를 반응기 상부에 설치하고 263.15 K로 유지하였다. 가스 분석기가  $CO_2$  농도로 15 부피%를 표시하면 흡수제가 더 이상  $CO_2$ 를 흡수할 수 없다는 것을 의미하기 때문에 흡수 실험을 종료하였다.
- [0056] 다음으로 탄산염화 공정을 진행하였다. 탄산염화 공정에서는 정제 염 생산 공장의 해수 기반 폐수에 포함된  $Mg^{2+}$  이온은 활용하기 위하여 NaOH를 이용한 pH 스윙 방법을 통해  $Mg(OH)_2$ 의 형태로 마그네슘 이온을 분리했다. 상기 분리된 20 wt%  $Mg(OH)_2$  슬러리 200 g을 이산화탄소 포화된 알칸올아민 흡수제에 투입하고 전환 실험을 수행하였다. 교반은 3 시간 동안 실시하였다. 위 실험 과정에서 (1) 1차 알칸올아민의 알킬 사슬 길이, (2) 반응 온도, (3)  $CO_2$  농도, (4)  $Mg^{2+}/Na^{+}$  비율을 조절하였다. 먼저 1차 알칸올아민의 알킬 사슬 길이를 조절하기 위하여 3-아미노-1-프로판올, 4-아미노-1-부탄올, 5-아미노-1-부탄올 및 6-아미노-1-부탄올을 각각 15 중량%, 400 g을 사용하였다.
- [0057] 둘째로,  $Mg(OH)_2$  슬러리와  $CO_2$  포화 흡수제 간의 반응이 수행되는 온도 범위는 303.15, 313.15, 323.15, 333.15 및 343.15 K로 제어되었다. 상기 온도는 이산화탄소 포집 과정뿐만 아니라 탄산염화 과정에서도 유지되었다.
- [0058] 세 번째로, 다양한 농도의 모노에탄올아민(MEA, 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%, 20 wt%, 25 wt% 및 30 wt%)을 사용하여  $CO_2$ 를 흡수하는 방법으로  $CO_2$  농도가 조절되었다.
- [0059] 마지막으로,  $Mg^{2+}/Na^{+}$  이온의 비율은 1/5 ( $Mg(OH)_2$  0.2몰/ NaCl 1몰), 2/5 ( $Mg(OH)_2$  0.4 몰/ NaCl 1몰), 3/5 ( $Mg(OH)_2$  0.6 몰 / NaCl 1 몰), 4/5 ( $Mg(OH)_2$  0.8 몰 / NaCl 1 몰) 및 5/5 ( $Mg(OH)_2$  1몰 / NaCl 1몰)을 사용하였다. 해수 위주의 산업 폐수에 많은 NaCl가 포함되어  $Mg^{2+}/Na^{+}$  이온의 비율 조절이 용이하기 때문에, 정제 소금 생산 공장에 연결된 실제 CCU 공장 설계에 사용될 수 있다.
- [0060] 각 부분에서 조절된 조건을 제외한 조건은 모두 동일한 조건으로 고정되었다. 사용된 흡수제는 15 wt% MEA, 반응 온도는 303.15 K,  $CO_2$  농도는 15 wt% MEA 400 g을 사용하는 값인  $1.303 \times 10^{-3}$  mol  $CO_2$ /g, 20 wt%  $Mg(OH)_2$  수성 슬러리 200 g을  $CO_2$  포화 흡수제에 각각 첨가하였다.
- [0061]  $Mg(OH)_2$  및  $CO_2$  포화 흡수제 성분을 혼합한 혼합 용액은 여과지 및 진공 펌프를 이용하여 여과하였다. 또한 여과

된 생성물을 24 시간 동안 가열 오븐에서 353.15 K의 온도로 건조시켰다.

[0063] 조건 1. 알킬 사슬 길이 조절에 따른 성능 제어

[0064] 각 흡수제의 이산화탄소 흡착 능력을 확인하기 위해 이산화탄소 흡착 실험을 실시하였으며 이산화탄소 흡수 값 (mol CO<sub>2</sub>/mol amine)은 가스 분석기의 이산화탄소 농도 데이터로부터 유도되었다. 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 3-아미노-1-프로판올, 4-아미노-1-부탄올, 5-아미노-1-펜탄올 및 6-아미노-1-헥산올에 대한 CO<sub>2</sub> 흡착 곡선을 나타낸다. 또한 표 2는 1차 흡수, 탈착 및 2차 흡수 단계에서 각 아민에 대한 CO<sub>2</sub> 포집 공정의 CO<sub>2</sub> 흡수 값과 재사용성을 나타낸다.

표 2

Amine type	CO <sub>2</sub> loading in absorption (mol CO <sub>2</sub> /mol amine)		Reusability (%)
	1 <sup>st</sup> absorption	2 <sup>nd</sup> absorption	
3-amino-1-propanol	0.6825	0.3703	54.26
4-amino-1-butanol	0.6469	0.5983	92.49
5-amino-1-pentanol	0.7152	0.4304	60.18
6-amino-1-hexanol	0.8449	0.4225	50.01

[0066] 상기 도 5의 각 구간에 각각 1차 흡수, 탈착 및 2차 흡수 실험을 나타내었다. CO<sub>2</sub> 흡수량은 다음 방정식에 의해 계산되었다:

$$n_{CO_2, absorbed} = n_{CO_2, - ulated} \times \frac{VOL_{CO_2, - ulated} - VOL_{CO_2, outlet}}{VOL_{CO_2, - ulated}} \times \Delta t$$

$$CO_2, loading \left( \frac{mol CO_2}{mol amine} \right) = \frac{\sum n_{CO_2, absorbed}}{n_a}$$

[0068] 여기서  $n_{CO_2, absorbed}$  (mol)는 흡수제에 의해 흡수된 CO<sub>2</sub>의 양,  $n_{CO_2, - ulated}$  (mol/min)는 모의 가스의 CO<sub>2</sub> 몰 유량,  $VOL_{CO_2, - ulated}$  (vol%)는 모의 가스의 CO<sub>2</sub> 부피 농도,  $VOL_{CO_2, outlet}$  (vol%)는 가스 분석기의 출구와 연결된 CO<sub>2</sub> 부피 농도,  $\Delta t$  (min)은 가스 분석기의 측정 시간,  $n_a$  (mol)은 아민의 몰수이다.

[0069] 각 아민의 재사용 가능성을 2차 흡수 실험을 통해 측정하였다. 1차 흡수 구간에서 알킬 사슬의 길이가 길어질수록 CO<sub>2</sub> 흡수가 증가하는 경향이 있음을 확인하였다. 4-아미노-1-부탄올은 1차 흡수 구간에서 가장 낮은 CO<sub>2</sub> 흡수를 보였으나 2차 흡수 구간에서 가장 높은 CO<sub>2</sub> 흡수를 보였다. 즉, 4-아미노-1-부탄올을 CCU 공정에서 CO<sub>2</sub> 포집 부분에서 흡수제 재사용이라는 측면에서 가장 좋은 결과를 보였다.

[0070] 도 5에서 제1 흡수 구간 및 제1 탈착 구간의 평형점 사이의 갭은 금속 탄산염으로 전환되는 CO<sub>2</sub>의 양을 의미한다. 이러한 방식으로, 각각의 아민에 대한 전환율은 제1 흡수 구간에서의 CO<sub>2</sub> 전환량 대 흡수된 CO<sub>2</sub>의 양의 비에 의해 유도되었다. 하기 표 3은 이산화탄소 전환율을 보여준다. 재사용성에 대한 우수한 결과의 연장선상에서 4-아미노-1-부탄올이 가장 높은 전환율(59.00%)을 보였다. 이러한 흡수 특성에 따라, 4-아미노-1-부탄올은 CCU 적용을 위한 흡수제로서의 용량 측면에서 가장 우수한 흡수제에 해당했다.

## 표 3

[0071]

Amine type	The amount of the CO <sub>2</sub> converted(mol)	Conversion yield (%)
3-amino-1-propanol	0.2370	34.73
4-amino-1-butanol	0.3817	59.00
5-amino-1-pentanol	0.2322	32.47
6-amino-1-hexanol	0.2626	31.08

[0072]

탄산마그네슘은 대표적으로 네스퀘호나이트( $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), 하이드로마그네사이트( $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), 마그네사이트( $\text{MgCO}_3$ )의 3가지 성상으로 존재한다.

[0073]

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 각 아민의 사용에 따라 제조된 생성물의 XRD 패턴이다. 상기 도 6에서 둥그라미는 네스퀘호나이트의 XRD 패턴, 역삼각형은 브루사이트(brucite,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )의 XRD 패턴, 사각형은 하이드로마그네사이트의 XRD 패턴을 나타낸다. 도 6에 따르면, 3-아미노-1-프로판올 및 4-아미노-1-부탄올을 사용한 생성물은 네스퀘호나이트 및 브루사이트의 피크를 나타내지만, 5-아미노-1-펜탄올 및 6-아미노-1-헥산올을 사용한 생성물은 브루사이트의 피크만 보였다. 즉, 5-아미노-1-펜탄올 및 6-아미노-1-헥산올을 사용한 검출에서는 결정의 형성을 확인할 수 없었다. 따라서 탄산마그네슘의 생성 유무를 알아보기 위하여 5-아미노-1-펜탄올 및 6-아미노-1-헥산올을 사용하여 제조한 생성물에 대해 FT-IR(Vertex 70, Bruker)을 진행하였다. 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 5-아미노-1-펜탄올 및 6-아미노-1-헥산올을 각각 사용한 생성물에 대한 FT-IR 곡선을 나타낸다. 두 생성물은 FT-IR 곡선에서  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 와 탄산마그네슘의 피크를 포함하여 유사한 패턴을 보였다. 상기 도 7에서 노란색 선은  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 존재를 나타내고, 녹색선은 비정질  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 존재를 나타낸다. 녹색선은 850, 1105 및  $1430 \text{ cm}^{-1}$  파수에서 피크를 나타냈으며, 이는 탄산 이온과 비정질  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 존재를 의미한다. 또한,  $1520 \text{ cm}^{-1}$ 에서 피크를 가졌는데, 이는  $\text{MgCO}_3$ 의 한자리 결합(unidentate)을 의미한다. 상기 결과로부터, 네스퀘호나이트, 하이드로마그네사이트, 마그네사이트 등의 결정 형성에 앞서 무정형의 탄산마그네슘이 형성됨을 알 수 있었으며, 5-아미노-1-펜탄올 및 6-아미노-1-헥산올을 사용할 경우 생성되는 비정질의 탄산마그네슘이 형성됨을 확인할 수 있었다.

[0074]

각 생성물의 결정 구조를 SEM을 통하여 분석하였다. 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 각 아민의 사용에 의해 생성된 생성물의 SEM 이미지이다. 도 8a는 3-아미노-1-프로판올, 도 8b는 4-아미노-1-부탄올, 도 8c는 5-아미노-1-펜탄올, 도 8d는 6-아미노-1-헥산올을 사용한 경우이다. 상기 도 8a 및 8b에서 네스퀘호나이트의 막대 모양을 확인할 수 있었던 반면, 도 8c 및 8d에서는 막대 모양이 아닌 것을 확인할 수 있었다. 이는 XRD 및 FT-IR에서 증명한 비정질의  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 형성을 입증하는 결과이다.

[0075]

각 생성물의 순도를 조사하기 위해 TG/DTG 분석을 수행하였다. TG/DTG 분석은  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 진행하였다. 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 각기 다른 흡수제를 사용했을 때 생성되는 생성물의 TG/DTG 곡선을 나타내며, 하기 표 4에 결과를 나타내었다. 도 9a는 3-아미노-1-프로판올, 도 9b는 4-아미노-1-부탄올, 도 9c는 5-아미노-1-펜탄올, 도 9d는 6-아미노-1-헥산올의 경우를 나타낸다.

## 표 4

[0076]

Amine type	Form of magnesium carbonate	Purity (wt%)
3-amino-1-propanol	Nesquehonite ( $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	49.24
4-amino-1-butanol	Nesquehonite ( $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	63.05
5-amino-1-pentanol	Amorphous $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	38.36
6-amino-1-hexanol	Amorphous $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	43.38

[0077]

상기 도 9 및 표 4에서 확인할 수 있는 바와 같이 상기 흡수제 가운데 4-아미노-1-부탄올이 이산화탄소 흡수 부



본에서 우수성을 보였을 뿐만 아니라 가장 높은 순도를 가짐을 알 수 있었다. 5-아미노-1-부탄올 및 6-아미노-1-헥산올을 이용한 경우, 무정형의 탄산마그네슘을 제조할 수 있음을 확인하였다.

[0079] 조건 2. 반응 온도에 따른 성상 제어

[0080] 온도 조절에 따른 생성물의 성분을 측정하기 위하여 XRD 분석을 진행하였다. 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 303.15, 313.15, 323.15, 333.15 및 343.15 K에서 각 생성물의 XRD 패턴이다. 상기 도 10에서 (a)는 303.15 K, (b)는 313.15 K, (c)는 323.15 K, (d)는 333.15 K, (e)는 343.15 K의 반응 온도에서 생성된 탄산마그네슘을 나타낸다. 상기 도 10에서 확인할 수 있는 바와 같이, 반응 온도가 303.15, 313.15 및 323.15 K 인 경우 네스케호나이트 및 브루사이트가 생성되었던 반면, 반응 온도가 333.15 K인 경우 네스케호나이트, 브루사이트 및 하이드로마그네사이트가 생성됨을 확인할 수 있었다. 343.15 K에서는 하이드로마그네사이트와 브루사이트만이 검출되었다.

[0081] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따라 반응 온도를 조절하여 생성한 탄산마그네슘의 SEM 이미지이다. 상기 도 11에서 (a)는 303.15 K, (b)는 313.15 K, (c)는 323.15 K, (d)는 333.15 K, (e)는 343.15 K의 반응 온도에서 생성된 탄산마그네슘을 나타낸다.

[0082] 도 11에서 확인할 수 있는 바와 같이, 막대 모양의 네스케호나이트가 303.15, 313.15 및 323.15K에서 나타났으며, 333.15 K는 3가지 성상의 탄산마그네슘을 보였다. 343.15 K에서 결정체의 대부분은 하이드로마그네사이트임을 확인할 수 있었다. 상기 SEM 분석 결과는 상기 XRD 측정 결과와 일치하였다.

[0083] XRD 및 SEM 결과에 따라 각 제품에 대한 탄산마그네슘의 순도를 TG/DTG 분석을 통해 분석하였다. 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따라 반응 온도를 조절하여 생성한 탄산마그네슘의 TG/DTG 분석 곡선이다. 상기 도 12에서 (a)는 303.15 K, (b)는 313.15 K, (c)는 323.15 K, (d)는 333.15 K, (e)는 343.15 K의 반응 온도에서 생성된 탄산마그네슘의 TG/DTG 분석 곡선을 나타낸다. TG/DTG 분석에서 승온 속도는 10 °C/min으로 진행하였으며, 분석 결과를 표 5에 나타내었다.

[0084] 분석결과 303.15 K의 생성물은 순도 90.82 중량%의 네스케호나이트를 함유하고 있었으며, 313.15 및 323.15 K의 생성물은 60.33 및 63.49 중량%의 네스케호나이트를 함유하였다. 333.15 K에서 생성물은 40.85 중량% 순도의 네스케호나이트 및 12.72 중량% 순도의 하이드로마그네사이트를 함유하였다. 343.15 K의 생성물은 91.70 중량%의 순도를 갖는 하이드로마그네사이트를 가졌다.

표 5

[0085]

Temperature (K)	Form of magnesium carbonate	Purity (wt%)
303.15	Nesquhonite (MgCO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O)	90.82
313.15	Nesquehonite (MgCO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O)	60.33
323.15	Nesquehonite (MgCO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O)	63.49
333.15	Nesquehonite (MgCO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O)	40.85
	Hydromagnesite (Mg <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> · 5H <sub>2</sub> O)	12.72
343.15	Hydromagnesite (Mg <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> · 5H <sub>2</sub> O)	91.70

[0086] 303.15 K에서의 생성물은 더 높은 순도의 네스케호나이트를 포함하는 반면, 313.15 및 323.15 K에서 비교적 낮은 순도의 네스케호나이트가 형성되었다. 333.15 K 생성물의 네스케호나이트 중 일부는 하이드로마그네사이트로의 변형이 일어났으며, 343.15 K에서는 대부분의 네스케호나이트가 하이드로마그네사이트로 변형이 일어났다. 상기 결과를 통하여 탄산마그네슘의 성상은 온도 조절에 의해 제어할 수 있음을 확인하였다.

[0088] 조건 3. 이산화탄소 농도에 따른 성장 제어

[0089] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따라 이산화탄소 농도를 조절하여 생성한 탄산마그네슘의 XRD 분석 결과이다. 상기 도 13에서 (a)는 5 중량%, (b)는 10 중량%, (c)는 15 중량%, (d)는 20 중량%, (e)는 25 중량%, (f)는 30 중량%의 MEA 수용액을 사용하여 제조한 탄산마그네슘의 XRD 분석 결과이다.

[0090] 상기 XRD 분석에서 모든 생성물은 네스퀘호나이트와 브루사이트 피크를 가졌다. 브루사이트의 존재는 반응하지 않은  $Mg(OH)_2$ 의 존재를 의미한다. 즉, 상기 결과는 이산화탄소 농도는 하이드로마그네사이트와 마그네사이트의 생성에는 영향을 미치지 않으며 네스퀘호나이트의 생성에만 영향을 미치는 것을 의미한다.

[0091] 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따라 이산화탄소 농도를 조절하여 생성한 탄산마그네슘의 SEM 분석 결과이다. 상기 도 14에서 (a)는 5 중량%, (b)는 10 중량%, (c)는 15 중량%, (d)는 20 중량%, (e)는 25 중량%, (f)는 30 중량%의 MEA 수용액을 사용하여 제조한 탄산마그네슘의 SEM 분석 결과이다. 상기 도 14에서는 네스퀘호나이트, 브루사이트 및 세척되지 않은 아민 등의 불순물을 명확하게 확인할 수 있다. 또한, 상기 도 14에서 확인할 수 있는 바와 같이, 낮은 이산화탄소 농도에서는 상대적으로 많은 불순물이 관찰되었는데, 이는 이산화탄소의 절대적인 양이 부족했기 때문이다. 또한 각 생성물에서 네스퀘호나이트의 크기는 차이를 보이지 않았다. 이를 바탕으로 이산화탄소는 네스퀘호나이트의 크기에는 결정적인 영향을 미치지 않음을 확인할 수 있었다.

[0092] 또한, 이산화탄소 농도 조절에 따른 생성물의 순도를 분석하기 위하여 TG/DTG 분석을 실시하였다. 도 15는 본 발명의 일 실시예에 따라 이산화탄소 농도를 조절하여 생성한 탄산마그네슘의 TG/DTG 분석 결과를 나타낸다. 상기 도 15에서 (a)는 5 중량%, (b)는 10 중량%, (c)는 15 중량%, (d)는 20 중량%, (e)는 25 중량%, (f)는 30 중량%의 MEA 수용액을 사용하여 제조한 탄산마그네슘의 TG/DTG 분석 결과이다.

[0093] MEA의 이론적인 이산화탄소 흡수량에 기초하여 400 g의 5, 10, 15, 20, 25 및 30 중량% MEA 수용액은 0.174, 0.347, 0.521, 0.695, 0.868 및 1.042 몰의 이산화탄소를 흡수하였다. 또한, 20 중량%의  $Mg(OH)_2$  슬러리는 0.686 몰의  $Mg(OH)_2$ 를 가진다. 이러한 결과와 이산화탄소 농도에 따른 탄산마그네슘 형성의 특성을 하기 표 6에 나타내었다.

표 6

[0094]

Used MEA concentration	CO <sub>2</sub> concentration (10 <sup>-3</sup> mol CO <sub>2</sub> /g solution)	Form of magnesium carbonate	Purity (wt%)
5 wt%	0.435	Nesquehonite (MgCO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O)	55.91
10 wt%	0.868	Nesquehonite (MgCO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O)	70.70
15 wt%	1.303	Nesquehonite (MgCO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O)	91.43
20 wt%	1.738	Nesquehonite (MgCO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O)	88.12
25 wt%	2.17	Nesquehonite (MgCO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O)	83.94
30 wt%	2.61	Nesquehonite (MgCO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O)	80.99

[0095] 상기 표 6에서 MEA 수용액 5, 10 및 15 중량%를 사용한 경우, 제공되는 이산화탄소 양과 순도 사이의 경향성을 확인할 수 있었다. 그러나, 20, 25, 30 중량%의 MEA 수용액에서는 경향성을 확인할 수 없었다. 이는 네스퀘호나이트 형성이 높은 농도의 부피가 상대적으로 큰 탄산이온에 의해 방해받기 때문이다.

[0097] 조건 4.  $Mg^{2+} / Na^{+}$  비율 조절에 따른 성장 제어

- [0098] 도 16은 본 발명의 일 실시예에 따라  $Mg^{2+}/Na^{+}$  비율(1/5, 2/5, 3/5, 4/5, 5/5)을 조절하여 생성된 탄산마그네슘의 XRD 분석 결과이다. 상기 도 16에서 (a)는 1/5, (b)는 2/5, (c)는 3/5, (d)는 4/5, (e)는 5/5의  $Mg^{2+}/Na^{+}$  비율에서 생성된 탄산마그네슘의 XRD 분석 결과이다.
- [0099] 도 16의 (a) 및 (b)에서 확인할 수 있는 바와 같이,  $Mg^{2+}/Na^{+}$  비율 1/5 및 2/5의 생성물에서 네스케호나이트와 할라이트가 관찰되었다. 반면, 도 16 (c), (d) 및 (e)에서  $Mg^{2+}/Na^{+}$  비율 3/5, 4/5, 5/5의 생성물에서는 하이드로마그네사이트, 브루사이트가 관찰됨을 확인하였다.
- [0100] 상기 생성물의 성상을 조사하기 위하여 SEM 분석을 실시하였다. 도 17은 본 발명의 일 실시예에 따라  $Mg^{2+}/Na^{+}$  비율을 조절하여 생성된 탄산마그네슘의 XRD 분석 결과이다. 상기 도 17에서 (a)는 1/5, (b)는 2/5, (c)는 3/5, (d)는 4/5, (e)는 5/5의  $Mg^{2+}/Na^{+}$  비율에서 생성된 탄산마그네슘의 SEM 분석 결과이다.
- [0101] 상기 도 17 (a) 및 (b)에서 네스케호나이트의 결정 모양을 확인할 수 있었으며, 도 17 (c), (d) 및 (e)에서 하이드로마그네사이트 결정 형태를 확인할 수 있었다. 그러나  $Mg^{2+}/Na^{+}$  비율이 3/5 일 때, 4/5 및 5/5의  $Mg^{2+}/Na^{+}$  비율에서와 달리 판상을 형태를 가짐을 확인하였다.
- [0102] 도 18은 본 발명의 일 실시예에 따라  $Mg^{2+}/Na^{+}$  비율(1/5, 2/5, 3/5, 4/5, 5/5)을 조절하여 생성된 탄산마그네슘의 TG/DTG 분석 결과이다. 상기 도 18에서 (a)는 1/5, (b)는 2/5, (c)는 3/5, (d)는 4/5, (e)는 5/5의  $Mg^{2+}/Na^{+}$  비율에서 생성된 탄산마그네슘의 TG/DTG 분석 결과이다.  $Mg^{2+}/Na^{+}$  비율에 따른 탄산마그네슘의 특성을 하기 표 7에 나타내었다.

표 7

$Mg^{2+}/Na^{+}$ ratio	Form of magnesium carbonate	Purity (wt%)
1/5 ( $Mg^{2+}:Na^{+}=0.2:1$ )	Nesquehonite ( $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ )	99.19
2/5 ( $Mg^{2+}:Na^{+}=0.4:1$ )	Nesquehonite ( $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ )	59.18
3/5 ( $Mg^{2+}:Na^{+}=0.6:1$ )	Nesquehonite ( $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ )	88.10
4/5 ( $Mg^{2+}:Na^{+}=0.8:1$ )	Hydromagnesite ( $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$ )	98.29
5/5 ( $Mg^{2+}:Na^{+}=1:1$ )	Hydromagnesite ( $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$ )	98.49

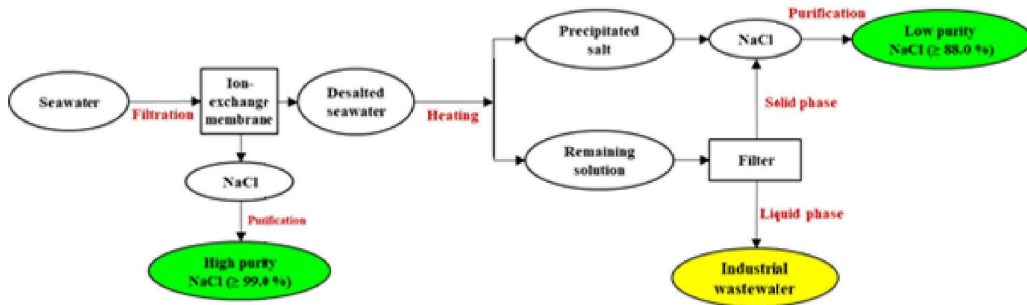
- [0104] 상기 표 7에서 확인할 수 있는 바와 같이,  $Mg^{2+}/Na^{+}$  비율이 1/5일 때, 네스케호나이트의 순도는 99 중량%에 가까웠지만, 2/5일 경우 59.18 중량%를 나타내었다. 이는 약하게 수화된  $Mg^{2+}$ 의 비중이 증가하여 네스케호나이트의 용해도를 낮추었기 때문이다. 또한,  $Mg^{2+}/Na^{+}$  비율이 3/5 일 경우 판상의 하이드로마그네사이트의 순도는 88.10 중량%였으며, 4/5 및 5/5일 경우 순도는 각각 98.29 중량% 및 98.49 중량%였다. 이러한 결과는 에틸알코올을 이용한 세척과 같은 후처리 방법으로 개선될 수 있으며, 순도가 높기 때문에 이용 가능성이 높음을 확인할 수 있었다.
- [0106] 따라서, 본 발명의 탄산마그네슘의 성상 제어방법은 추가적인 후처리 과정 없이 제조되는 탄산마그네슘의 성상을 예측하고 제어할 수 있기 때문에, 산업적인 용도에 따라 원하는 성상의 탄산마그네슘만을 제조할 수 있어 경제적이다. 또한, 포집한 이산화탄소와 산업폐수에 존재하는 마그네슘 이온을 사용하기 때문에, 이산화탄소 저감뿐만 아니라 폐수의 처리까지 가능하여 환경 친화적이다.



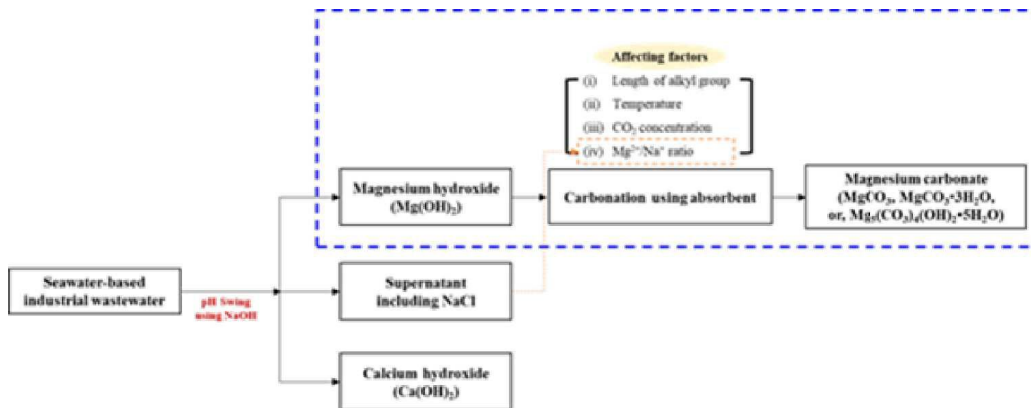
[0108] 전술한 실시예 및 비교예는 본 발명을 설명하기 위한 예시로서, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양하게 변형하여 본 발명을 실시하는 것이 가능할 것이므로, 본 발명의 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해 정해져야 할 것이다.

## 도면

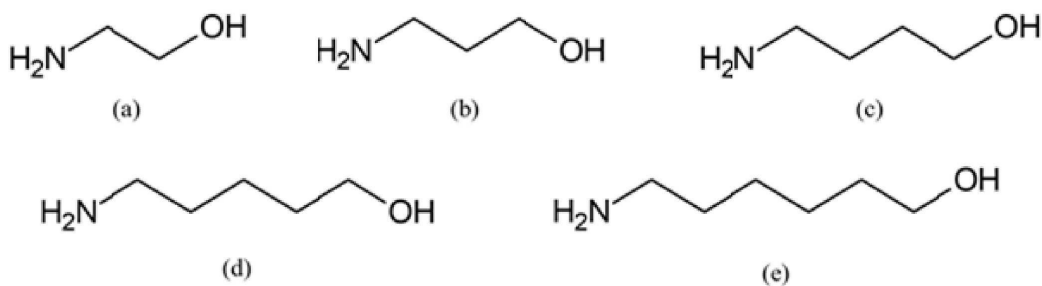
### 도면1



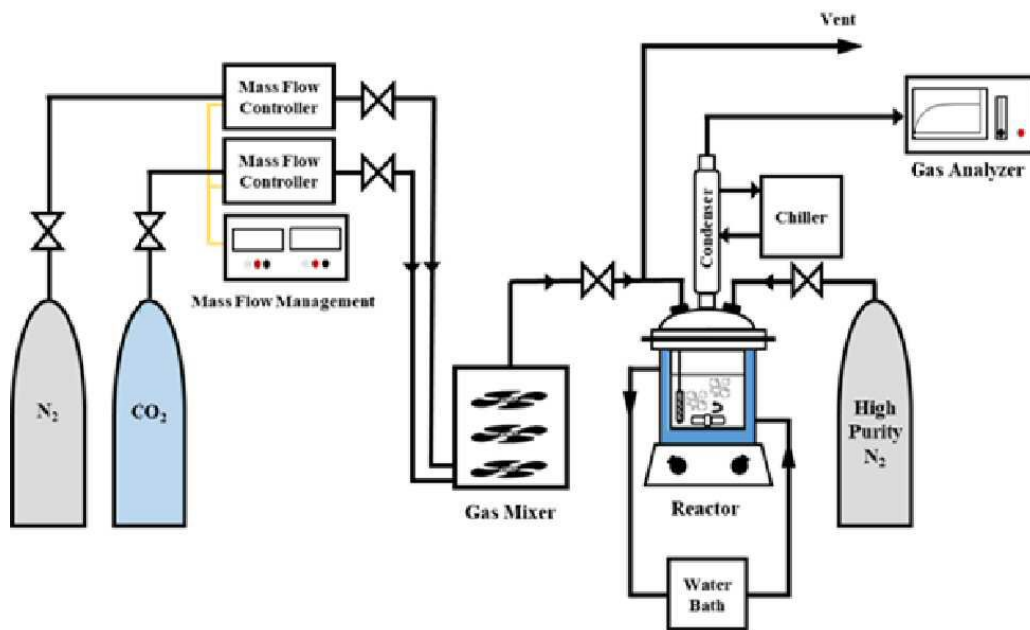
### 도면2



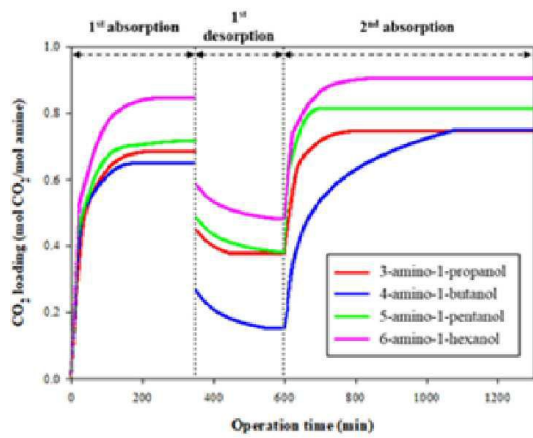
### 도면3



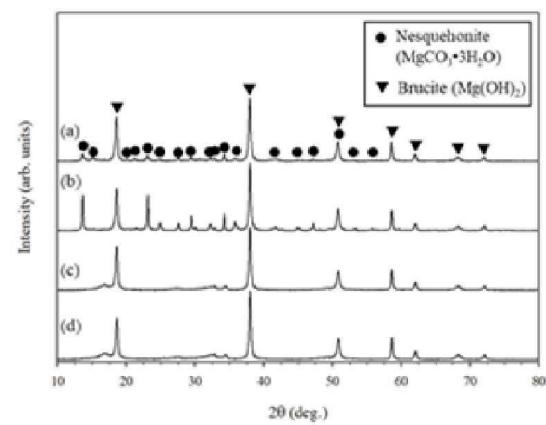
도면4



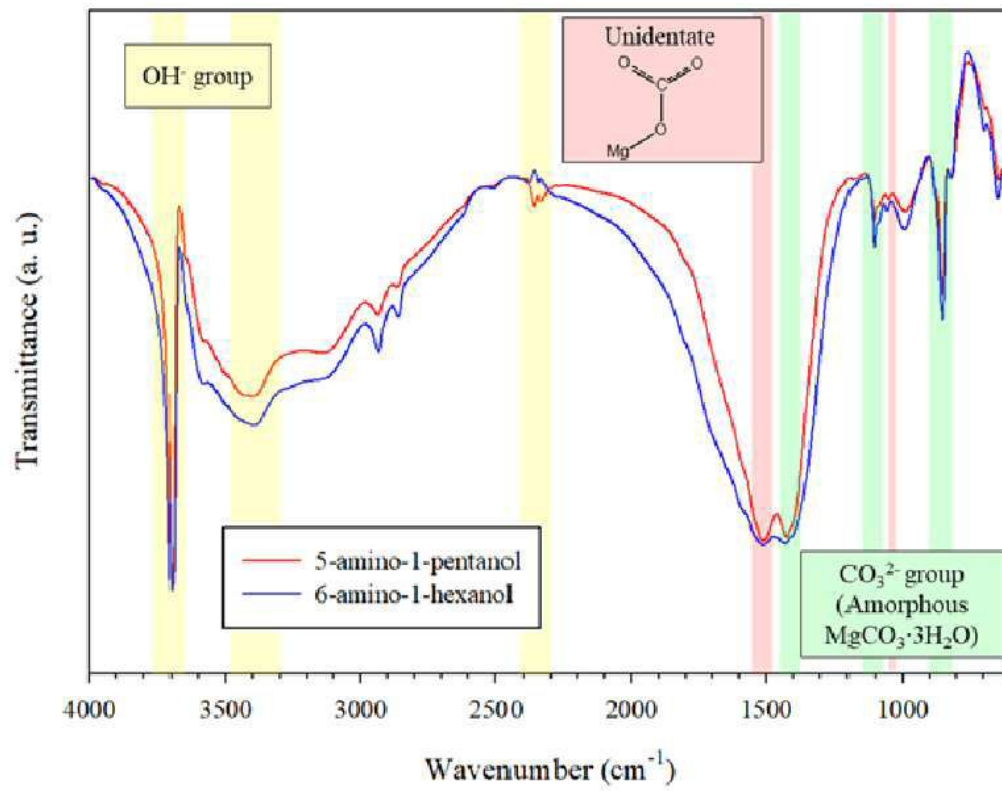
도면5



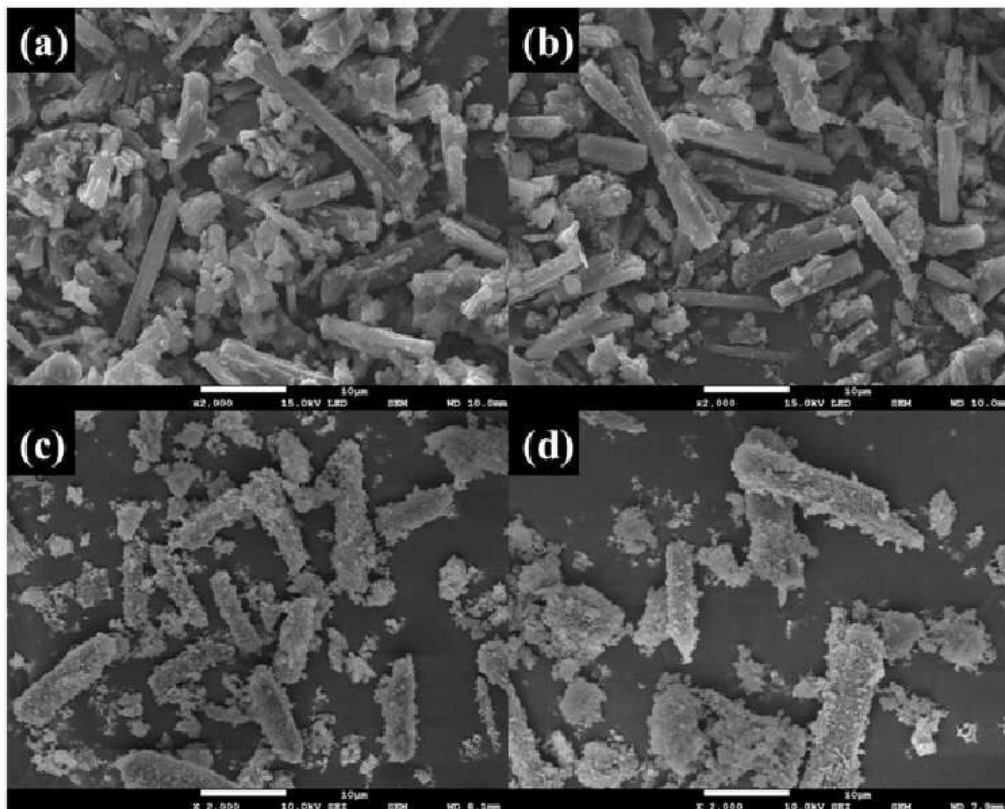
도면6



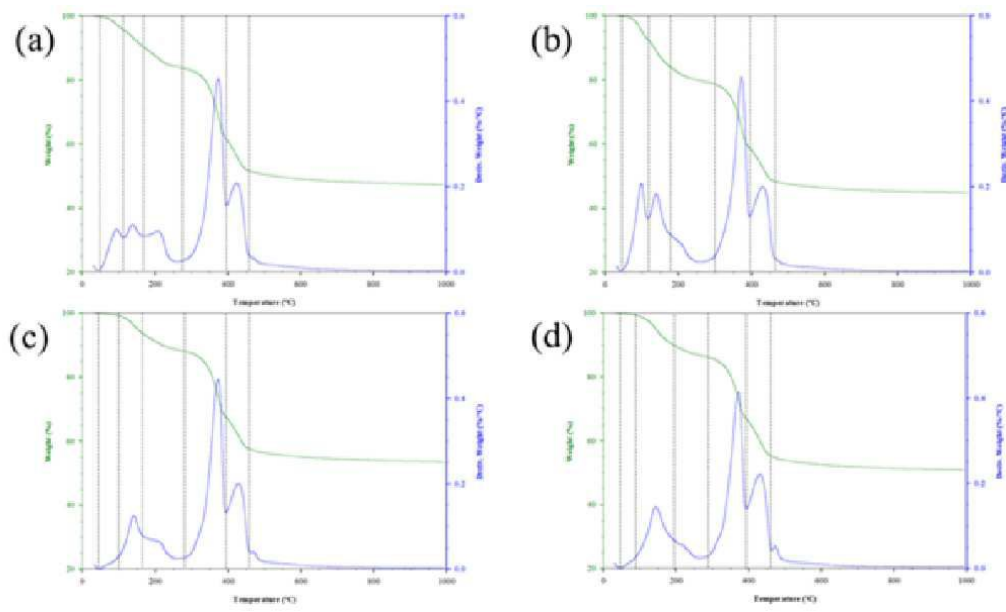
도면7



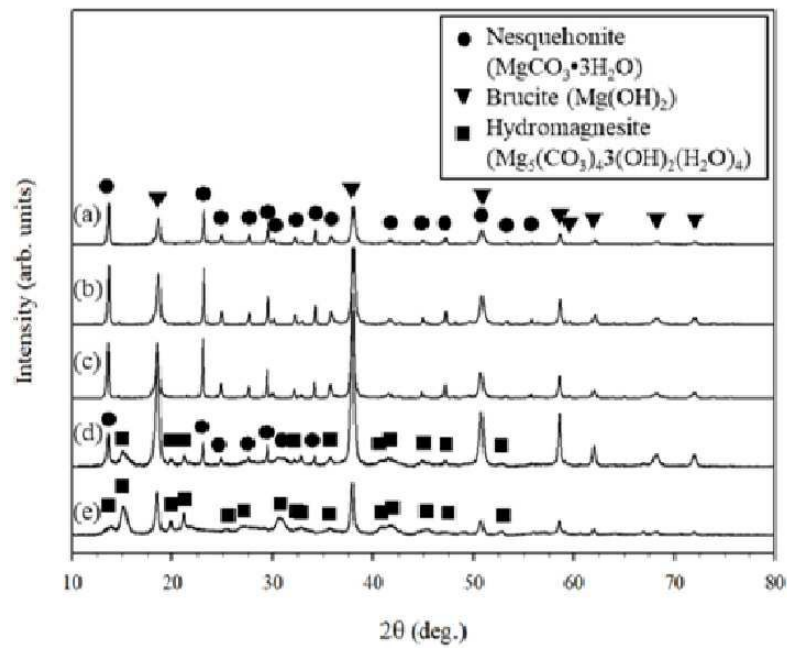
도면8



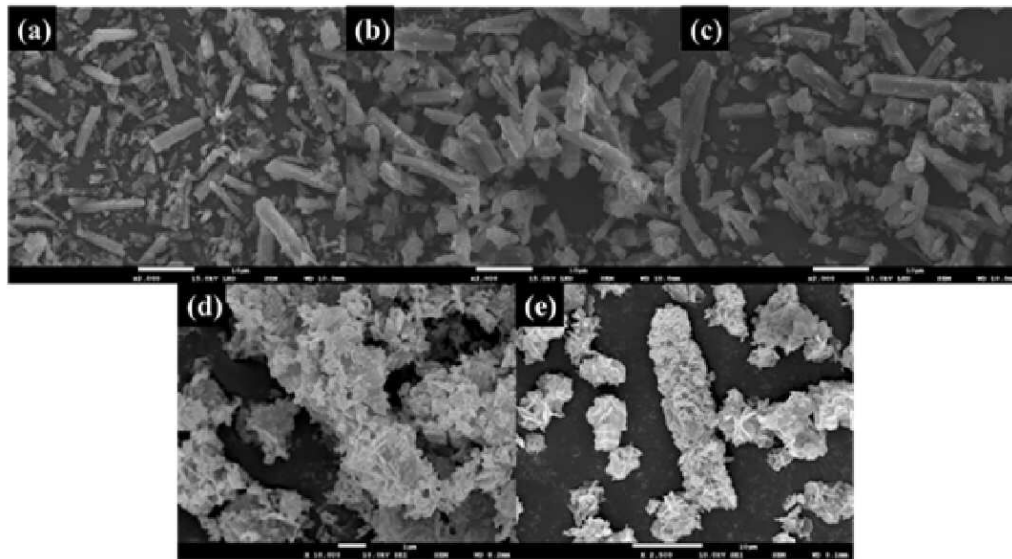
도면9



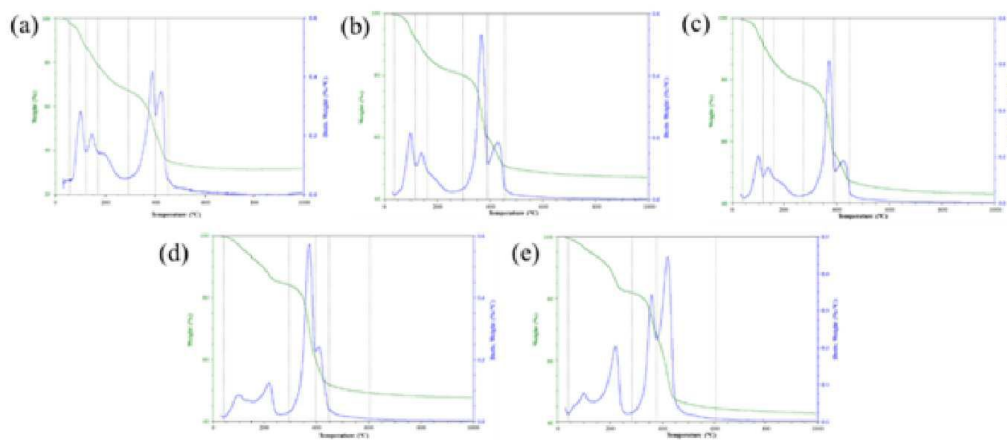
도면10



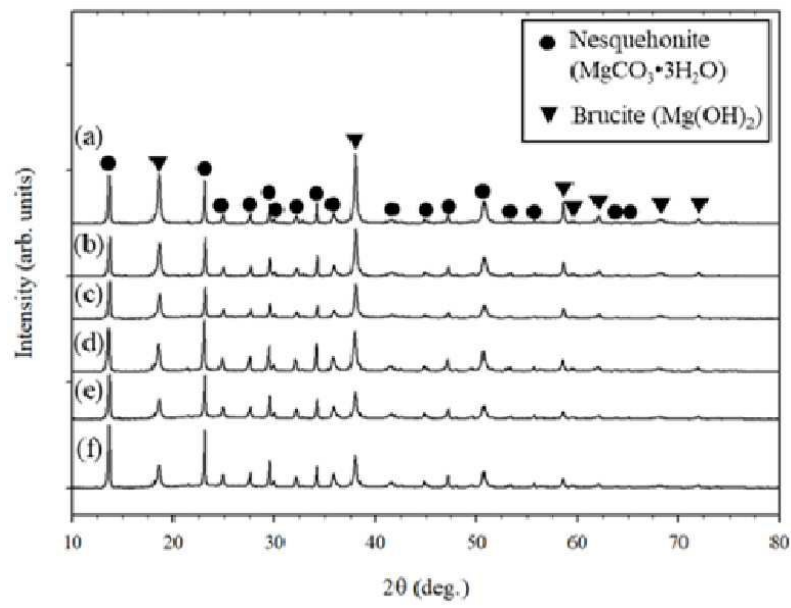
도면11



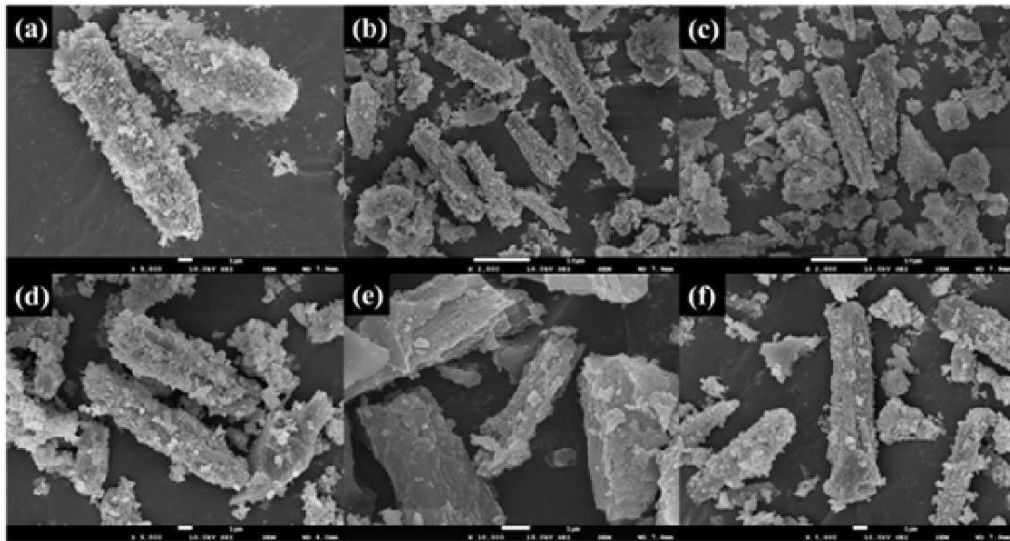
도면12



도면13

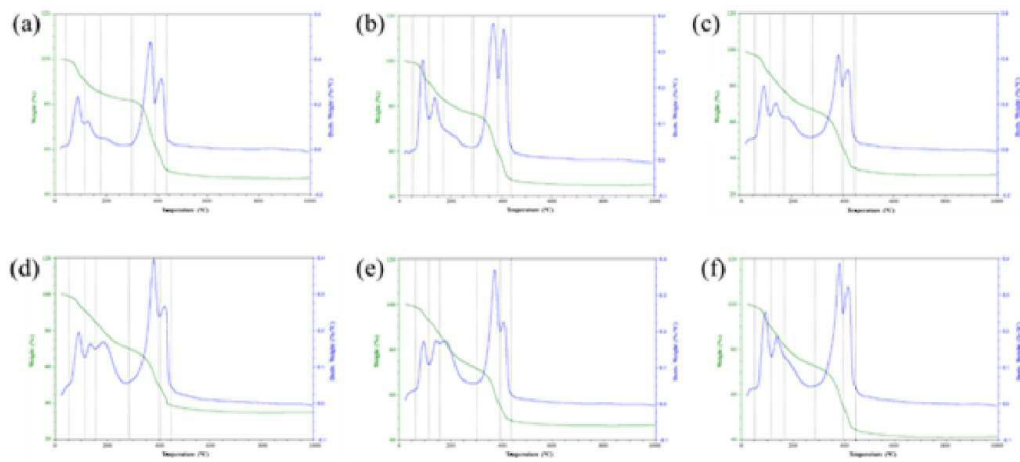


도면14

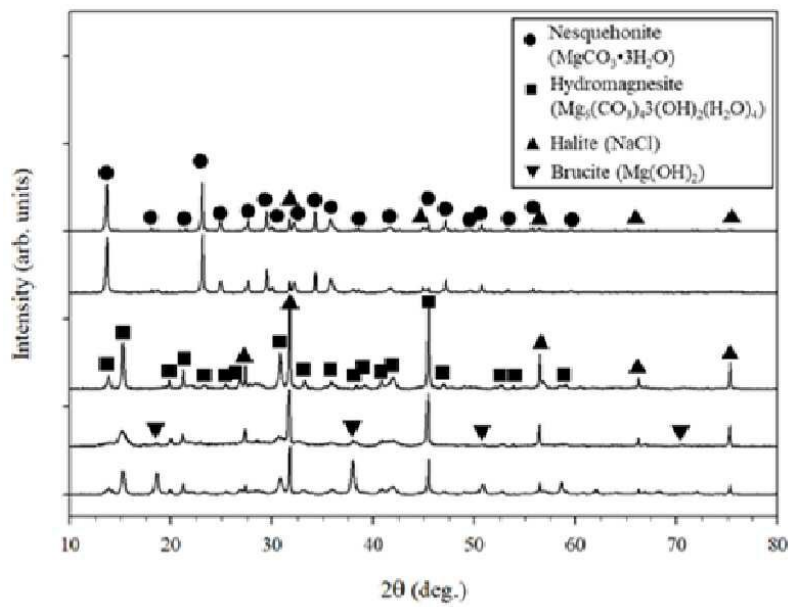




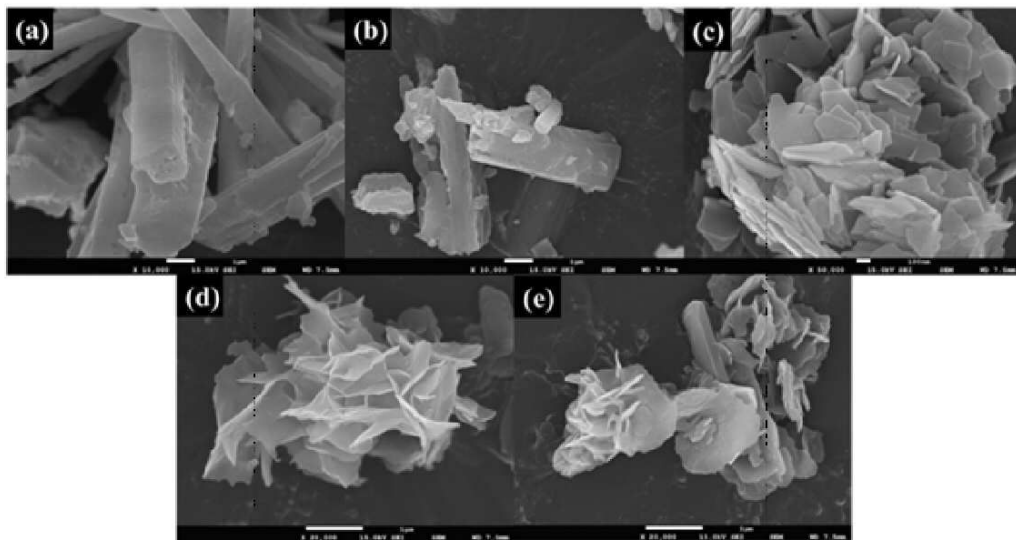
도면15



도면16



도면17



도면18

