



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0063429
(43) 공개일자 2022년05월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01F 11/18 (2006.01) C01F 11/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01F 11/18 (2013.01)
B01D 53/1475 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0149267
(22) 출원일자 2020년11월10일
심사청구일자 2020년11월10일

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
박진원
서울특별시 용산구 한강대로 205, 26층 B-2603호 (한강로1가, 용산파크자이)
강동우
경기도 고양시 덕양구 성신로 77, 1815동 1001호 (행신동, 햇빛마을18단지아파트)
유윤성
경기도 남양주시 진접읍 금강로 1530-14, 103동 801호 (진접 하우스토리아파트)
(74) 대리인
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 13 항

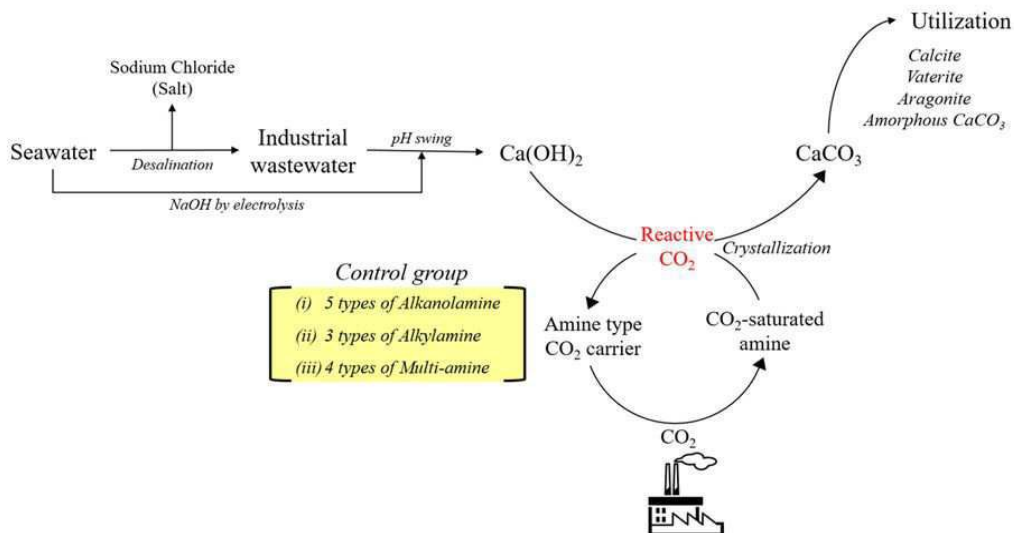
(54) 발명의 명칭 아민계 흡수제의 구조적 특성을 활용한 탄산칼슘 성장제어 및 해수담수화 폐수 활용 CO2 재이용 기술

(57) 요약

본 발명은 탄산칼슘(calcium carbonate)의 제조방법에 관한 것으로서, 상기 방법은 이산화탄소를 아민 용액과 접촉시켜 이산화탄소-포화 아민 용액을 형성하는 이산화탄소 포집 단계; 및 상기 이산화탄소-포화 아민 용액에 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)를 첨가하여 탄산칼슘을 침전시키는 이산화탄소 고정 단계를 포함한다.

따라서, 본 발명에 의한 탄산칼슘은 성장, 결정구조 등이 제어될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 53/1493 (2013.01)

C01F 11/02 (2013.01)

C01P 2002/02 (2013.01)

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 기
술(CCU) 개발	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2020.08.26 ~ 2023.02.23

명세서

청구범위

청구항 1

이산화탄소를 아민 용액과 접촉시켜 이산화탄소-포화 아민 용액을 형성하는 이산화탄소 포집 단계; 및
상기 이산화탄소-포화 아민 용액에 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)를 첨가하여 탄산칼슘을 침전시키는 이산화탄소 고정 단계를 포함하는 탄산칼슘(calcium carbonate)의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 탄산칼슘이 무정형 탄산칼슘(amorphous CaCO_3)인 경우 상기 아민은 에틸렌디아민(Ethylenediamine)인, 탄산칼슘(calcium carbonate)의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 탄산칼슘이 베터라이트(vaterite)인 경우 상기 아민은 디에틸렌트리아민(diethylenetriamine)인, 탄산칼슘(calcium carbonate)의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 탄산칼슘이 칼사이트(calcite)인 경우 상기 아민은 3-아미노-1-프로판올(3-amino-1-propanol), 5-아미노-1-펜탄올(5-amino-1-pentanol), 디에탄올아민(Diethanolamine), 에틸아민(ethylamine), 디에틸아민(diethylamine) 또는 트리에틸아민(triethylamine)인, 탄산칼슘(calcium carbonate)의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 이산화탄소 포집 또는 이산화탄소 고정 단계는 교반 하에서 수행되는 것인 탄산칼슘(calcium carbonate)의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 이산화탄소 고정 단계에서의 교반 시 교반 시간은 20 내지 40분 동안 수행되는 것인 탄산칼슘(calcium carbonate)의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 이산화탄소 포집 단계 또는 이산화탄소 고정 단계에서의 교반 시 교반 속도는 250 내지 350rpm인 탄산칼슘(calcium carbonate)의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 이산화탄소 포집 단계 또는 이산화탄소 고정 단계에서의 교반 시 교반 온도는 20 내지 30 $^{\circ}\text{C}$ 인 탄산칼슘(calcium carbonate)의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 수산화칼슘은 탈염 해수담수화 폐수로부터 분리된 것인 탄산칼슘(calcium carbonate)의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 분리는 pH 스윙법에 의한 것인 탄산칼슘(calcium carbonate)의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 아민 용액 중 아민의 농도는 1.5 내지 3.5M인 탄산칼슘(calcium carbonate)의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 이산화탄소-포화 아민 용액 중 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)의 농도는 0.5 내지 2M인 탄산칼슘(calcium carbonate)의 제조방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항의 방법에 따라 제조되는 탄산칼슘(calcium carbonate).

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄산칼슘(calcium carbonate)의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 산업혁명 이후 이산화탄소는 기후변화에 가장 큰 영향을 미치는 물질이라 평가 받고 있으며 2005년부터 2012년까지 대기 중 이산화탄소 농도는 387 ppm에서 400 ppm까지 꾸준히 증가해왔다. 뿐만 아니라 현재 전 세계의 이산화탄소 배출량이 전무하다 해도 이미 배출된 이산화탄소로 인해 기후변화 양상이 지속될 것이며, 만약 추가 정책 이 없을 경우 대기 중 이산화탄소 농도는 2000년대 대비 2030년까지 25~90% 증가할 것이라고 전망되고 있다. 이에 따라 전 세계적으로 이산화탄소 포집 및 저장 기술(Carbon Capture and Storage, CCS)을 개발하는 연구가 활발하게 진행되고 있다.

[0004] 이산화탄소 포집 및 활용(CCU)은 이산화탄소 포집 및 저장(CCS)과 같은 다른 CO_2 완화 방법과 비교하여 그 다양성으로 인해 유망한 CO_2 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 CCU에서, CO_2 의 안정성은 고온 및 압력이 일반적으로 요구되기 때문에 메탄올 및 일산화탄소와 같은 유용한 유기 화합물로의 전환을 위해 높은 에너지 소비를 필요로 한다. 유기 CCU는 상용화를 위해 매우 효율적인 촉매가 필요하다.

[0006] 유기 CCU와 비교하여 무기 CCU는 다량의 CO_2 를 처리할 수 있으며 금속 탄산염 형성에 촉매가 필요하지 않기 때문에 에너지가 거의 필요하지 않다.

[0007] 탄산칼슘(CaCO_3), 탄산마그네슘(MgCO_3) 및 탄산수소나트륨(NaHCO_3)과 같은 다양한 금속 탄산염은 무기 CCU의 주요 제품으로 탄산칼슘은 용이한 형성, 높은 반응성 및 Ca^{2+} 양이온의 용이성으로 인해 산업 응용 분야에 특히 유망하다. 또한 탄산칼슘은 제지, 의약품, 화장품 및 의료 응용 분야를 포함한 다양한 분야에서 사용될 수 있다.

[0008] 그러나 국내에 매장되어 있는 천연광물이 매장된 광산이 부족하기 때문에 산업부산물을 재료로 사용하는 것이 현실적으로 가장 적합한 방법이다.

[0009] 한편, 통해 식수, 공업용수 등의 공급을 원활하게 하기 위하여 바닷물 속의 염분을 제거하여 물로 만드는 과정인 해수담수화 공정의 기술 개발이 지속적으로 이루어지고 있다. 이러한 해수담수화 공정에서 불가피하게 폐수가 발생하게 된다. 이러한 해수담수화 폐수가 자연으로 배출될 경우 해양 생태계의 변화 등의 문제를 초래할 수 있다.

[0010] 대기 중의 이산화탄소의 저감하기 위해 이산화탄소를 다양한 화학원료, 에너지원, 건축자재 등으로 전환시키는 방법으로서 이미 잘 알려진 CCU 기술을 이용하여 해수담수화 폐수에 적용시켜 아민의 종류에 따라서 생성되는 탄산칼슘의 형상을 제어하는 기술은 전무한 상황이다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0011] (비특허문헌 0001) L. Li, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, A review of research progress on CO₂ capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences, Fuel 108 (2013) 112-130.
- (비특허문헌 0002) M.S.A. Rahaman, L.-H. Cheng, X.-H. Xu, L. Zhang, H.-L. Chen, A review of carbon dioxide capture and utilization by membrane integrated microalgal cultivation processes, Renewable Sustainable Energy Reviews 15 (2011) 4002-4012.
- (비특허문헌 0003) A. Al-Mamoori, A. Krishnamurthy, A.A. Rownaghi, F. Rezaei, Carbon capture and utilization update, Energy Technology 5 (2017) 834-849.
- (비특허문헌 0004) W. Wang, X. Liu, P. Wang, Y. Zheng, M. Wang, Enhancement of CO₂ mineralization in Ca²⁺/Mg²⁺-rich aqueous solutions using insoluble amine, Industrial Engineering Chemistry Research 52 (2013) 8028-8033.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 목적은 이산화탄소를 아민 용액과 접촉시켜 이산화탄소-포화 아민 용액을 형성하는 이산화탄소 포집 단계; 및 상기 이산화탄소-포화 아민 용액에 수산화칼슘(Ca(OH)₂)를 첨가하여 탄산칼슘을 침전시키는 이산화탄소 고정 단계를 포함하는 탄산칼슘(calcium carbonate)의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 다른 목적은 상기 방법에 따라 제조되는 탄산칼슘(calcium carbonate)을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명자들은 대기 중의 이산화탄소의 저감하기 위해 이산화탄소를 다양한 화학 원료, 에너지원, 건축자재 등으로 전환시키는 시키는 방법으로서 이미 잘 알려진 CCU(carbon dioxide capture and utilization) 기술을 이용하여 해수담수화 폐수에 적용시켜 아민의 종류에 따라서 생성되는 탄산칼슘의 형상을 제어하는 기술을 연구하여 본 발명을 완성하였다.
- [0015] 이에 대해 도 1을 참고하여 설명하면, 해수담수화 폐수와 이산화탄소를 동시에 처리하고 재이용하기 위한 방안으로 해수담수화 폐수로부터 칼슘 이온(Ca²⁺)을 pH 스윙법을 사용하여 수산화칼슘(Ca(OH)₂) 형태로 분리한다.
- [0016] 여기서 이산화탄소 전달에 아민(amine)이 활용되고, 상기 분리된 수산화칼슘과 이산화탄소-포화 아민 내 이산화탄소의 반응을 통하여 석상, 결정구조 등을 제어하여 탄산칼슘을 제조할 수 있고, 제조된 탄산칼슘은 제지, 의약품, 화장품 및 의료 응용 분야를 포함한 다양한 분야에서 사용될 수 있다.
- [0017] 따라서, 본 발명은 이산화탄소를 아민 용액과 접촉시켜 이산화탄소-포화 아민 용액을 형성하는 이산화탄소 포집 단계; 및 상기 이산화탄소-포화 아민 용액에 수산화칼슘(Ca(OH)₂)를 첨가하여 탄산칼슘을 침전시키는 이산화탄소 고정 단계를 포함하는 탄산칼슘(calcium carbonate)의 제조방법을 제공한다.
- [0018] 아민(amine)을 이용한 이산화탄소의 흡수는 이산화탄소 포집 기술에서 널리 사용되는 방법이다. 아민용액 내에 이산화탄소가 흡수되는 일반적인 메커니즘은, 하기와 같다.
- [0019] [화학식 1]
- [0020]
$$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$$
- [0021]
$$2\text{Amine}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Amine-H}]^+(\text{aq}) + [\text{Amine-CO}_2]^-(\text{aq})$$

- [0023] 일 실시예에 있어서, 이산화탄소 포집 단계는 제조된 모사 배가스(flue gas)와 아민 용액을 반응시켜 수행될 수 있다(도 2).
- [0024] 상기 화학식 1의 메커니즘을 통해 이산화탄소가 포집되어 이산화탄소-포화 아민 용액이 형성되면, 이산화탄소-포화 아민 용액에 수산화칼슘을 첨가하여 탄산칼슘을 침전시키는 이산화탄소 고정 단계를 거쳐 탄산칼슘을 획득할 수 있다.
- [0025] 일 실시예에 있어서, 본 발명에서 사용되는 수산화칼슘은 탈염 해수담수화 폐수로부터 pH 스윙법에 의하여 분리된 것인데, 구체적으로는 탈염된 해수담수화 폐수 내에 있는 칼슘 이온(Ca^{2+})을 얻기 위하여, 탈염된 해수담수화 폐수에 적정 농도의 수산화나트륨(NaOH)를 처리하고, pH 스윙법을 사용하여 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 형태로 수득한다(실시예 1).
- [0026] 본 발명에서 사용된 "pH 스윙법(pH swing method)"이란 산 용액의 첨가 후 염기 용액의 첨가에 의해서 약 15 내지 72℃의 온도에서 적어도 2 사이클의 pH 변화를 수행하여 본 발명에 따른 수산화칼슘을 수득하는 것을 포함한다.
- [0027] 상기 수산화칼슘의 분리를 위하여 사용되는 수산화나트륨의 농도는 해수담수화 폐수 500mL를 기준으로 예컨대, 1 내지 7M, 바람직하게는 2 내지 6M, 더욱 바람직하게는 3 내지 5M로 처리될 수 있으며, 예컨대, 수산화나트륨 용액은 수산화나트륨 용액이 첨가된 용액의 pH가 12.5 이상에 도달하여 수산화칼슘의 분리가 완료될 때까지 첨가될 수 있다.
- [0028] 상기 수산화칼슘의 농도는 이산화탄소-포화 아민 용액을 기준으로 0.5 내지 2M, 바람직하게는 0.7 내지 1.8M, 더욱 바람직하게는 0.8 내지 1.7M일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 탄산칼슘 제조를 위해 사용되는 아민은 알카놀아민(alkanolamine), 알킬아민(alkylamine), 2개 이상의 아미노기를 갖는 멀티-아민(multi-amine)일 수 있다.
- [0030] 한 구체예에서, 상기 알카놀아민은 3-아미노-1-프로판올(3-amino-1-propanol), 5-아미노-1-펜탄올(5-amino-1-pentanol) 또는 디에탄올아민일 수 있고, 상기 알킬아민은 에틸아민, 디에틸아민(diethylamine) 또는 트리에틸아민일 수 있으며, 상기 멀티-아민은 에틸렌디아민 또는 디에틸렌트리아민일 수 있다.
- [0031] 일 실시예에 있어서, 상기 수산화칼슘과 아민 용액 내의 이산화탄소 반응을 통해 생성된 최종 생성물은 탄산칼슘이 무정형 탄산칼슘(amorphous CaCO_3)인 경우 상기 아민은 에틸렌디아민(Ethylenediamine)일 수 있다(실시예 2).
- [0032] 또한, 상기 탄산칼슘이 베터라이트(vaterite)인 경우 상기 아민은 디에틸렌트리아민(diethylenetriamine)일 수 있다(실시예 2).
- [0033] 아울러, 상기 탄산칼슘이 칼사이트(calcite)인 경우 상기 아민은 3-아미노-1-프로판올(3-amino-1-propanol), 5-아미노-1-펜탄올(5-amino-1-pentanol), 디에탄올아민(Diethanolamine), 에틸아민(ethylamine), 디에틸아민(diethylamine) 또는 트리에틸아민(triethylamine)일 수 있다(실시예 2).
- [0034] 상기 아민의 함량은, 상기 아민 용액을 기준으로 1.5 내지 3.5M, 바람직하게는 1.8 내지 3.2M, 더욱 바람직하게는 2 내지 3M일 수 있다.
- [0035] 본 발명의 제조방법으로 제조된 탄산칼슘의 순도(purity), 결정도(Crystallinity) 및 입자크기는 다양한 요인에 의해 영향을 받을 수 있는데, 예컨대, 반응온도, 교반 시간, 교반 속도, 용매, 이온 농도 등에 의해 영향을 받을 수 있다.
- [0036] 일 실시예에 있어서, 상기 이산화탄소 포집 또는 이산화탄소 고정 단계는 교반 하에서 수행될 수 있다. 상기 이산화탄소 고정 단계에서의 교반 시 교반 시간은 20 내지 40분, 바람직하게는 30분 동안 수행될 수 있고, 교반 속도는 250 내지 350rpm, 바람직하게는 300rpm으로 수행될 수 있으며, 반응 온도는 20 내지 30℃, 바람직하게는 25℃에서 수행될 수 있다(실시예 1 및 2).
- [0037] 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 탄산칼슘은 종래의 탄산칼슘 제조 방법과는 달리, 이산화탄소와 접촉하는 아민 용액의 아민의 종류에 따라 탄산칼슘의 성장, 결정구조 등이 제어되는 특징을 갖는다.
- [0038] 일 실시예에 있어서, 본 발명의 탄산칼슘을 XRD, SEM 및 FT-IR 분석을 통하여 성장, 결정구조 등을 확인하고,

TG/DTG 분석을 통하여 최종순도를 확인했다(실시예 2).

[0039] 상기 XRD 분석은 탄산칼슘의 다형체(polymorphs)를 조사하기 위해 사용되었으며, FT-IR 분석은 무정형 탄산칼슘의 존재를 확인하기 위해 사용되었고, SEM 이미지는 탄산칼슘의 입체 모양을 확인하기 위해 사용되었으며 이러한 SEM 이미지 결과가 XRD 분석 결과와 일치하는 것을 확인했다.

[0040] 한편, 본 발명은 상기한 일련의 방법에 따라 제조되는 탄산칼슘(calcium carbonate)을 제공한다.

[0041] 상기 탄산칼슘은 예컨대, 무정형 탄산칼슘, 베타라이트 및/또는 칼사이트일 수 있다.

[0042] 본 발명에서 "이산화탄소 포집"이란, 가스 내의 이산화탄소를 제거하는 것을 의미할 수 있다.

[0043] 본 발명에서 "이산화탄소 고정"이란, 이산화탄소 포집을 통해 획득한 이산화탄소-포화 아민 용액에 수산화칼슘(Ca(OH)_2)를 첨가하여 탄산칼슘을 획득하는 것을 의미할 수 있다.

[0045] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

발명의 효과

[0047] 본 발명은 이산화탄소와 해수담수화 폐수를 동시에 처리하면서 재이용할 수 있는 이산화탄소 포집 및 재이용 기술을 제공할 수 있다.

[0048] 또한, 상기 기술을 통해 탄산칼슘의 성장, 결정구조 등이 제어될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0050] 도 1은 전체 공정의 개략도를 보여준다.

도 2는 이산화탄소 포집 단계 공정의 개략도로서, 아민계흡수제 수용액 및 배가스모사가스를 활용한 CO_2 포집공정의 개략도를 보여준다.

도 3은 수산화나트륨을 이용한 수산화칼슘 분리 단계의 pH 수치 도표를 보여준다.

도 4는 (a) 에틸렌디아민, (b) 디에틸렌트리아민을 사용하여 제조한 탄산칼슘의 XRD 분석 결과를 보여준다.

도 5는 (a) 에틸렌디아민(ethylenediamine), (b) 디에틸렌트리아민(diethylenetriamine)을 사용하여 제조한 탄산칼슘의 SEM 이미지이다.

도 6은 (a) 3-아미노-1-프로판올(3-amino-1-propanol), (b) 5-아미노-1-펜탄올(5-amino-1-pentanol), (c) 디에탄올아민(Diethanolamine), (d) 에틸아민(ethylamine), (e) 디에틸아민(diethylamine) 또는 (f) 트리에틸아민(triethylamine)을 사용하여 제조한 탄산칼슘의 XRD 분석 결과를 보여준다.

도 7은 (a) 3-아미노-1-프로판올(3-amino-1-propanol), (b) 5-아미노-1-펜탄올(5-amino-1-pentanol), (c) 디에탄올아민(Diethanolamine), (d) 에틸아민(ethylamine), (e) 디에틸아민(diethylamine) 또는 (f) 트리에틸아민(triethylamine)을 사용하여 제조한 탄산칼슘의 SEM 이미지를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0051] 이하 하나 이상의 구체예를 실시예를 통하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 하나 이상의 구체예를 예시적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0053] [실시예]

[0054] **재료 및 방법**

[0055] -재료

[0056] 모든 시약 및 재료는 Sigma-Aldrich 사에서 구매하였다. 수산화나트륨 (purity \geq 97.0 wt%, CAS No. 1310-73-2), 3-아미노-1-프로판올 (purity \geq 99 wt%, CAS No. 156-87-6), 5-아미노-1-펜탄올 (purity \geq 95 wt%, CAS No. 2508-29-4), 디에탄올아민(DEA, purity \geq 98.5 wt%, CAS No. 111-42-2), 에틸아민 (purity \geq 99 wt%, CAS No. 75-04-7), 디에틸아민 (purity \geq 99.5 wt%, CAS No. 109-89-7), 트리에틸아민 (purity \geq 99 wt%, CAS No. 121-44-8), 에틸렌디아민 (purity \geq 99 wt%, CAS No. 107-15-3), 디에틸렌트리아민 (purity \geq 99 wt%, CAS No. 111-40-0)이 구매 및 활용되었으며 추가적인 고순도화 과정은 없었다. 하기 표 1에 본 발명에서 활용된 아민의 화학구조식을 나타내었다.

[0057] [표 1]

분류	작용기	화학명	화학 구조
알카놀아민	-NH_2 -NHR -NR_2 -OH	3-아미노-1-프로판올	
		5-아미노-1-펜탄올	
		디에탄올아민	
알킬아민	-CH_3	에틸아민	
		디에틸아민	
		트리에틸아민	
멀티-아민	$\text{-n(NH}_2\text{)}$ -n(NHR) $\text{-n(NR}_2\text{)}$	에틸렌디아민	
		디에틸렌트리아민	

[0058]

[0060] -방법

[0061] 해수담수화 폐수로부터 Ca^{2+} 를 분리하기 위하여 pH 스윙법을 활용하였다. pH 스윙법 내 pH 증가를 도모하기 위하여 4 M 수산화나트륨 수용액을 활용하였으며, 이를 통해 해수담수화 폐수 내 Ca^{2+} 를 수산화칼슘의 형태로 분리하였다. 이 과정에서 수산화나트륨의 공급방법으로 해수의 전기분해가 고려될 수 있다. 이후 분리된 수산화칼슘을 탄산칼슘의 형태로 전환하기 위하여 아민계 흡수제를 활용하였다(도 1).

[0062] 도 2는 아민계흡수제 수용액 및 배가스모사가스를 활용한 CO_2 포집공정의 개략도로서, 이와 같은 포집공정을 활용하여 아민계 흡수제를 CO_2 포화상태로 만들고, 이를 분리된 수산화칼슘용액과 반응 및 교반하여 탄산칼슘을 제조하였다. 제조된 탄산칼슘의 경우, 성분, 결정구조, 순도 등을 확인하기 위하여 XRD, SEM, TG/DTG 분석을 진행하였다. 전체 공정은 (1) Ca^{2+} 분리 및 CO_2 흡수, (2) 결정화 및 생성물 분석으로 나눌 수 있으며, 세부 내용은 하기 실시예 1 및 2와 같다.

[0064] **실시예 1: Ca^{2+} 분리 및 CO_2 흡수**

[0065] 우선적으로, Ca^{2+} 를 해수담수화폐수로부터 분리하기 위하여, 수산화칼슘 및 수산화마그네슘의 침전이 pH에 영향을 받는다는 특성을 이용하였다. 4 M 수산화나트륨 수용액을 활용하여 해수 500 mL의 pH를 증가시켜가며 침전물을 분석하였다(도 3). 수산화나트륨 수용액의 주입 도중 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 가 완전 침전된 시점에서 침전된 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 분리해내고, 추후 pH가 12.5에 도달할 때까지 침전되는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 본 실험에 활용하였다.

[0066] 도 2에 도시된 바와 같은 CO_2 포집공정을 본 실험에서 활용하였는데, Mass flow controller를 활용하여 산업배가스의 농도의 평균값인 15 vol% CO_2 의 모사 배가스를 제조하였다. Gas Mixer를 활용하여 균일한 농도의 가스를 공급하였으며, 300 rpm의 교반 속도, 25 °C의 반응온도로 CO_2 포집반응을 진행하였다. 이 과정에서 흡수제 용액의 포화여부를 확인하기 위하여 Gas analyzer를 활용하였으며, 실험 시작 전 반응기 내 불순물 제거를 위하여 고순도 질소를 사용하고, 반응온도 유지를 위한 이중자켓 반응기를 활용하였다. 추가적으로, 반응기 내 흡수제의 증발로 인한 농도변화를 방지하기 위하여 콘덴서(condenser)를 반응기 상단에 설치하였다.

[0067] 최종적으로 실시예 1에서의 실험을 통하여 CO_2 로 포화된 아민계 흡수제와, 분리된 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 취득이 가능하였다.

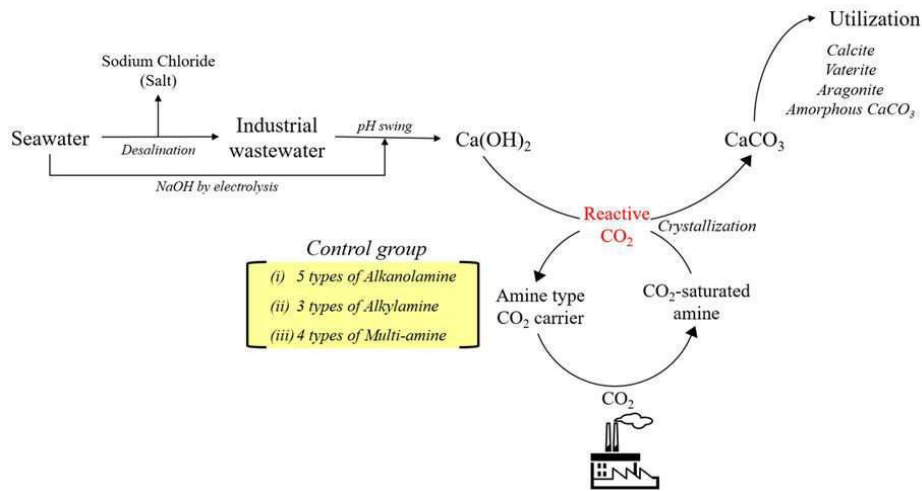
[0069] **실시예 2: 결정화 및 생성물 분석**

[0070] 상기 실시예 1을 통해 취득한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 CO_2 포화 아민계 흡수제를 반응시켜 탄산칼슘을 제조하였다. 제조과정에서 300 rpm의 교반 속도와 25°C의 반응온도로 30분의 교반을 시행하였다. 이러한 과정을 통해 생성된 최종생성물을 여과, 건조 및 분쇄하여 XRD, SEM, TG/DTG 분석을 실시하였다.

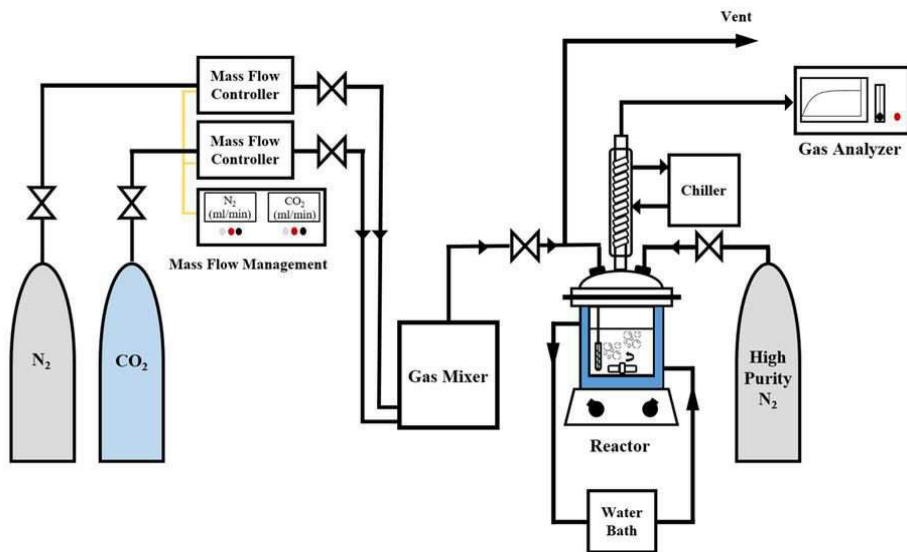
[0071] 분석 결과, 에틸렌디아민을 활용한 CO_2 흡수 및 전달을 하였을 때, 80.23 wt%이상의 순도를 가지며 17.54%의 결정화도와 168.25 nm의 평균 입자 크기를 갖는 무정형 탄산칼슘이 주성분으로 생성되었다. 또한, 디에틸렌트리아민을 활용한 CO_2 흡수 및 전달을 하였을 때, 91.50 wt%이상의 순도를 가지며 85.12% 결정화도, 17.62 nm의 평균 입자 크기를 갖는 배터라이트가 주성분으로 생성되었다(도 4 및 5). 3-아미노-1-프로판올, 5-아미노-1-펜탄올, 디에탄올아민, 에틸아민, 디에틸아민 또는 트리에틸아민을 활용한 CO_2 흡수 및 전달을 하였을 때, 95.80, 94.78, 99.05, 96.39, 94.34, 93.50 wt%이상의 순도를 가지며, 94.93, 80.09, 81.77, 92.77, 90.20, 81.14%의 결정화도, 64.81, 86.95, 67.68, 69.45, 82.97, 93.03 nm의 평균 입자 크기를 갖는 칼사이트가 주성분으로 생성되었다(도 6 및 7).

도면

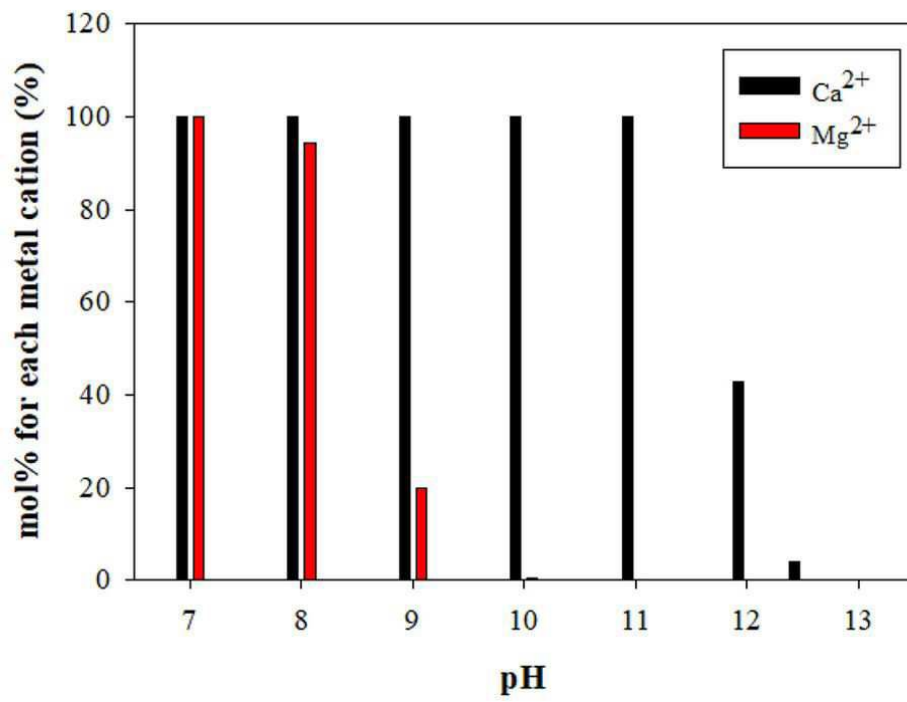
도면1



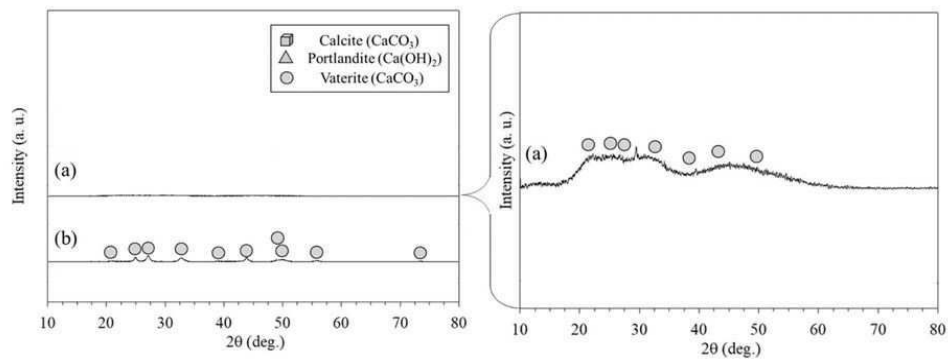
도면2



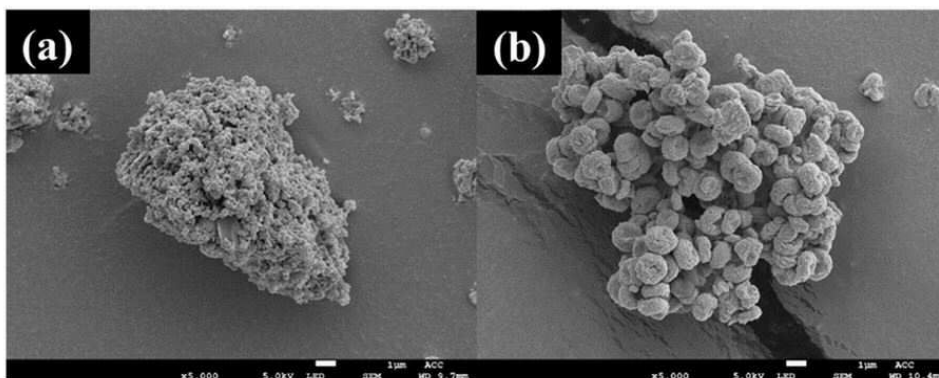
도면3



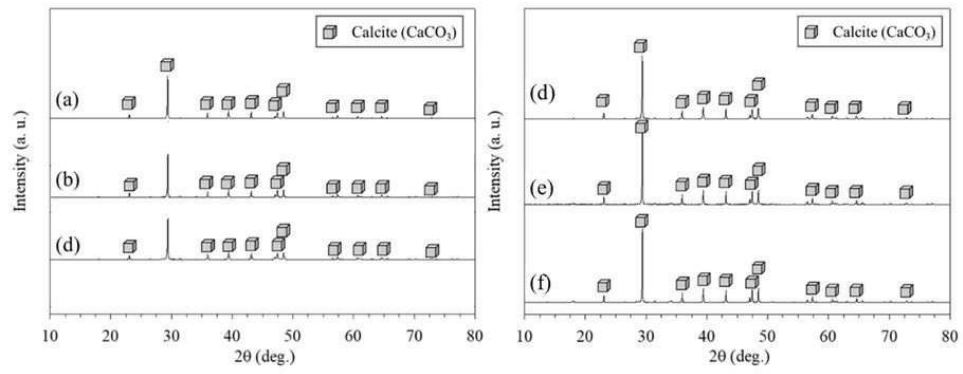
도면4



도면5



도면6



도면7

