



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년12월07일
(11) 등록번호 10-1090432
(24) 등록일자 2011년11월30일

(51) Int. Cl.
C01F 11/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0098264
(22) 출원일자 2009년10월15일
심사청구일자 2009년10월15일
(65) 공개번호 10-2011-0041199
(43) 공개일자 2011년04월21일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020040087063 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국지질자원연구원
대전 유성구 가정동 30번지
(72) 발명자
안지환
서울특별시 영등포구 여의도동 서울아파트 2-601
한기천
서울특별시 마포구 창전동 390-26
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
최병길

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 이진홍

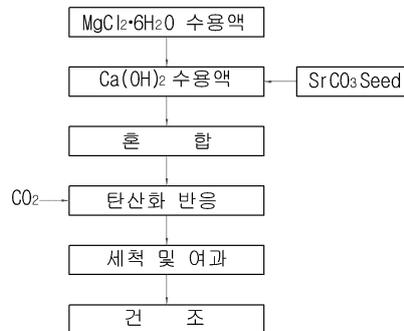
(54) 아라고나이트형 침강성 탄산칼슘 제조방법 및 이를 통해 제조된 침강성 탄산칼슘

(57) 요약

본 발명은 아라고나이트형 침강성 탄산칼슘 제조방법 및 이를 통해 제조된 침강성 탄산칼슘에 관한 것으로서, 수산화칼슘의 슬러리를 제조하여 소정의 Mg 이온과 SrCO₃ seed를 첨가한 후, 그 혼합물의 pH 및 반응온도 조절과 탄산가스 주입을 통한 탄산화 반응에 의해 침전되는 아라고나이트를 세척 및 건조함으로써 균일한 입도와 종결정을 갖는 아라고나이트를 제조하도록 한다.

본 발명에 따르면 고무, 수지, 제지, 도로 등 산업에서 필러로서 사용되는 균일한 입경과 종결정의 아라고나이트를 쉽게 제조할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

류미영

경기도 성남시 분당구 야탑동 목련마을아파트 107
동 903호

김환

경기도 부천시 원미구 상동 445번지 꿈동산아파트
1908-901

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NP2007-060

부처명 지식경제부

연구관리전문기관

연구사업명 에너지자원기술개발사업

연구과제명 친환경 제지용 탄산칼슘 충전제 개발기술

기여율

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2007년 10월 01일 ~ 2010년 09월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

Ca(OH)₂ 수용액, MgCl₂ · 6H₂O 수용액 및 SrCO₃ seed의 혼합물을 만드는 제1 단계와;

상기 혼합물에 탄산가스를 주입하여 탄산화 반응을 유도하는 제2 단계;로 구성되는 것을 특징으로 하는 아라고나이트형 침강성 탄산칼슘 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제2 단계를 거쳐 침전된 탄산칼슘을 세척 및 여과하는 제3 단계가 더 포함되는 것을 특징으로 하는 아라고나이트형 침강성 탄산칼슘 제조방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 제3 단계에서 세척 및 여과된 탄산칼슘을 건조시키는 제4 단계가 더 포함되는 것을 특징으로 하는 아라고나이트형 침강성 탄산칼슘 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 혼합물에 함유된 Ca(OH)₂ 양은 0.4mol인 것을 특징으로 하는 아라고나이트형 침강성 탄산칼슘 제조방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 혼합물에 함유된 MgCl₂ · 6H₂O 양은 0.2~1mol인 것을 특징으로 하는 아라고나이트형 침강성 탄산칼슘 제조방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 혼합물에 함유된 SrCO₃ seed 양은 0.01~0.07mol인 것을 특징으로 하는 아라고나이트형 침강성 탄산칼슘 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 제2 단계에서의 탄산화 반응을 위한 온도는 20~40℃인 것을 특징으로 하는 아라고나이트형 침강성 탄산칼슘 제조방법.

청구항 8

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 침강성 탄산칼슘 제조방법 및 이에 의한 침강성 탄산칼슘에 관한 것으로서 보다 구체적으로는 수산화칼슘 현탁액으로부터 균일한 입경과 종결상의 아라고나이트 제조를 가능하게 하는 아라고나이트형 침강성 탄산칼슘 제조방법 및 이를 통해 제조된 침강성 탄산칼슘에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 탄산칼슘은 세 개의 대표적인 동질이상체들을 가지는 물질로 상온분위기에서 안정한 칼사이트(calcite)는 입방상 혹은 방추상이고, 준 안정한 아라고나이트(aragonite)는 주상 혹은 침상이며, 불안정한 바테라이트(vaterite)는 구상형태인 것이 많다. 이 중 아라고나이트는 aspect ratio(결정의 크기에 대한 길이의 비)가 매우 큰 침상형으로서 고무나 플라스틱, 도료의 충전제나 제지용의 안료 등 산업원료로 이용했을 때 강도 증진과 침상형의 복잡한 표면구조로 인해 백색도 향상 및 불투명도 조절이 가능해져 기계적, 광학적 기능을 부여할 수 있는 새로운 기능성 무기분체로서의 대응가능성에 기대를 모으고 있다. 특히 0.05 μ m의 스펙트럼 모양의 침상형은 비표면적의 증가에 따른 흡유량을 증가시킬 수 있고 장경이 50~60 μ m인 침상은 내충격성이 우수하여 형태제어 열가소성수지, 폴리프로필렌수지에 충전제로 혼합하면 강도증가의 효과를 기대할 수 있다. 그러나 아라고나이트는 대기압에서 75K 이하의 온도영역에서 안정하게 존재하는 준안정한 상(phase)으로서 열역학적으로 보다 안정한 칼사이트로의 전이 속도가 빨라 합성이 매우 어려운 문제점이 있는 한편, 고온에 해당하는 60 $^{\circ}$ C 이상의 온도에서 아라고나이트가 주로 합성되기 때문에 에너지 절약을 위해서는 상온에서의 이를 합성하는 것이 바람직하다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0003] 본 발명은 상기한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 종래의 아라고나이트 고온 합성방식에 따른 에너지 낭비를 보완하기 위해 상온에서 아라고나이트를 제조할 수 있는 아라고나이트형 침강성 탄산칼슘 제조방법 및 이를 통해 제조된 침강성 탄산칼슘을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0004] 또한 산업 분야에서 활용하기에 적절한 크기를 갖고 최적의 합성량을 유도할 수 있는 아라고나이트형 침강성 탄산칼슘 제조방법 및 이를 통해 제조된 침강성 탄산칼슘을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제 해결수단

[0005] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, Ca(OH)₂ 수용액, MgCl₂ · 6H₂O 수용액 및 SrCO₃ seed의 혼합물을 만드는 제1 단계와; 상기 혼합물에 탄산가스를 주입하여 탄산화 반응을 유도하는 제2 단계;로 구성되는 것을 특징으로 한다.

[0006] 또한 상기 제2 단계를 거쳐 침전된 탄산칼슘을 세척 및 여과하는 제3 단계와, 상기 제3 단계에서 세척 및 여과된 탄산칼슘을 건조시키는 제4 단계가 더 포함되는 것을 특징으로 한다.

[0007] 여기서 상기 혼합물에 함유된 Ca(OH)₂ 양은 0.4mol이고, MgCl₂ · 6H₂O 양은 0.2~1mol이며, SrCO₃ seed 양은 0.01~0.07mol인 것을 특징으로 한다.

[0008] 또한 상기 제2 단계에서의 탄산화 반응을 위한 온도는 20~40 $^{\circ}$ C인 것을 특징으로 한다.

효 과

[0009] 상술된 바와 같이, 본 발명에 따른 아라고나이트형 침강성 탄산칼슘 제조방법 및 이를 통해 제조된 침강성 탄산칼슘은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액 및 SrCO_3 seed의 혼합물을 상온에서 탄산화 반응시켜 아라고나이트를 제조할 수 있음에 따라 제지, 도료 등 아라고나이트가 요구되는 산업 분야에 에너지 절감 효과를 가져올 수 있다.

[0010] 또한 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 SrCO_3 의 대부분이 아라고나이트로 합성될 수 있어 그 제조량을 용이하게 증가시킬 수 있으며, 그 크기 또한 별도의 가공과정없이 충전제나 안료로 사용하기에 적절한 크기를 가짐에 따라 산업적으로 활용하기에 용이한 장점을 갖는다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0011] 이하, 도면을 참조로 하여 본 발명에 따른 아라고나이트형 침강성 탄산칼슘 제조방법 및 이를 통해 제조된 침강성 탄산칼슘을 설명하기로 한다.

[0012] 도 1은 본 발명에 따른 아라고나이트형 침강성 탄산칼슘 제조방법을 도시한 순차도이다.

[0013] 본 발명에 따른 아라고나이트형 침강성 탄산칼슘 제조방법은 기본적으로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액 및 SrCO_3 seed의 혼합물을 만드는 제1 단계와, 상기 혼합물에 탄산가스를 주입하여 탄산화 반응을 유도하는 제2 단계로 구성되며, 산업적으로 활용하기 위해 상기 제2 단계를 거쳐 침전된 탄산칼슘을 세척 및 여과하는 제3 단계와, 상기 제3 단계에서 세척 및 여과된 탄산칼슘을 건조시키는 제4 단계를 더 포함하게 된다.

[0014] 여기서 상기 혼합물에 함유된 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 SrCO_3 seed 양은 각각 0.4mol, 0.2~1mol 및 0.01~0.07mol이며, 상기 제2 단계에서의 탄산화 반응을 위한 온도는 20~40℃로 이루어진다.

[0015] 이하에서는 본 발명에 따른 아라고나이트형 침강성 탄산칼슘 제조방법의 실시예를 살펴보기로 한다.

[0016] <실시예>

[0017] 상기 제1 단계의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 순도 95%이고, 제2 단계에서의 탄산가스(CO_2 가스)는 순도가 99.9%인 것을 사용하였다.

[0018] 먼저 증류수 500mL에 0.4mol의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 용해시킨 수용액과 증류수 500mL에 0.2~1mol의 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 용해시킨 수용액을 혼합하되 전체 증류수의 부피는 1L가 되게 한다.

[0019] 이 혼합물(현탁액)에 0.01~0.07mol의 SrCO_3 seed를 첨가한다. 온도는 20~40℃로 하여 250~750rpm의 속도로 교반 하며, 그 혼합물의 탄산화 반응을 위해 50~500cc/min의 탄산가스를 불어넣는다.

[0020]

[0021] 도 2는 온도범위 20~40℃의 평균값인 30℃에서 본 발명의 최적 조건으로 보이는 0.03M SrCO_3 seed와 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 첨가량의 변화에 따라 제조된 침전물의 X선 회절도를 나타낸 것이다.

[0022] 여기서 (a), (b), (c), (d) 및 (e)는 각각 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 무첨가, 0.2mol, 0.4mol, 0.6mol, 0.8mol의 첨가량을 나타낸 것이고 A는 아라고나이트, S는 $SrCO_3$, C는 칼사이트를 나타낸 것이며, 0.2M $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 와 0.03M $SrCO_3$ 첨가량의 경우에 그 대부분이 아라고나이트로 합성되었음을 확인할 수 있다. 이는 0.2mol의 경우 12 이상의 pH로서 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 첨가전과 비교하여 약간의 pH 감소가 있을 뿐이나, 0.4mol 이상의 경우 9~9.5 pH로서 첨가전과 비교 시 상당한 pH의 변화를 수반하게 되기 때문에 $SrCO_3$ seed가 pH 12 이상의 강염기성 분위기에서만 seed역할을 수행하는 것을 알 수 있다.

[0023] 도 3은 본 발명에 따라 제조된 아라고나이트형 침강성 탄산칼슘을 나타낸 사진으로, 보다 구체적으로는 0.03mol $SrCO_3$ seed와 0.2mol $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 에서 제조된 침전물의 형상을 나타낸 것이며, 1~2 μm 크기의 적당한 aspect ratio(결정의 크기에 대한 길이의 비)를 지닌 주상형 아라고나이트가 생성되었음을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

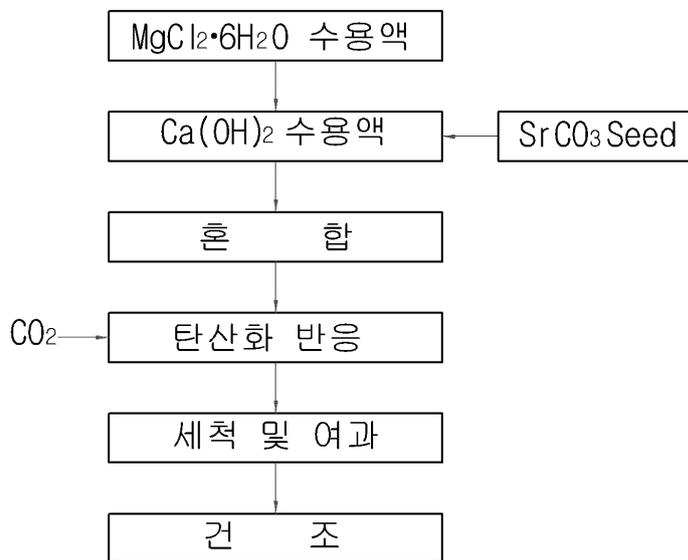
[0024] 도 1은 본 발명에 따른 아라고나이트형 침강성 탄산칼슘 제조방법을 도시한 순서도.

[0025] 도 2는 0.03M $SrCO_3$ seed와 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 첨가량의 변화에 따라 제조된 침전물의 X선 회절도.

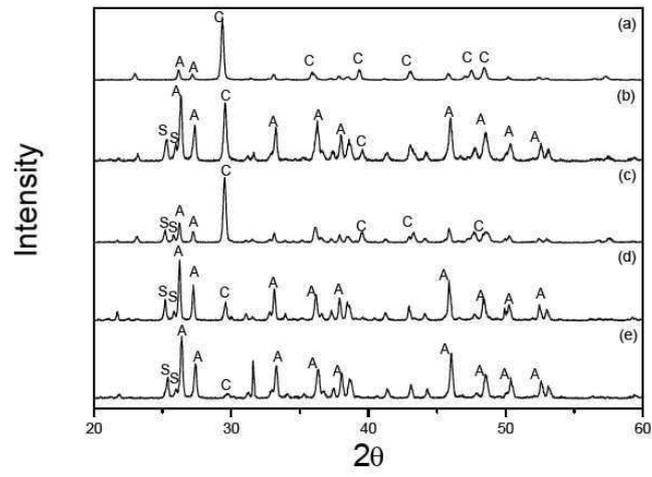
[0026] 도 3은 0.03M $SrCO_3$ seed와 0.2M $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 에서 제조된 침전물 사진.

도면

도면1



도면2



도면3

