



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월03일
 (11) 등록번호 10-1468986
 (24) 등록일자 2014년11월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01F 11/16 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0048541
 (22) 출원일자 2013년04월30일
 심사청구일자 2013년04월30일
 (65) 공개번호 10-2014-0129785
 (43) 공개일자 2014년11월07일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020060107658 A*
 JP2006256893 A
 KR1020110054195 A
 KR1020060070017 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국지질자원연구원
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
 (72) 발명자
조성백
 충북 음성군 음성읍 반기문로 45-15, 108동 1005호 (금광포란재아파트)
안응모
 대전 유성구 노은서로210번길 32, 403동 805호 (지족동, 열매마을4단지)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 6 항

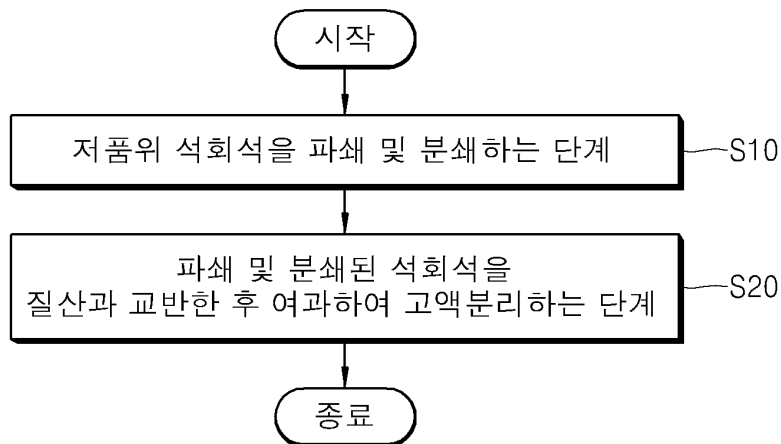
심사관 : 정명주

(54) 발명의 명칭 **고순도 칼슘용액 제조를 위한 석회석의 정제방법**

(57) 요약

본 발명은 고순도 칼슘용액 제조를 위한 석회석의 정제방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로 석회석 총중량에 대해 불순물이 0.4 ~ 0.8 중량%이고 강열감량이 42 ~ 44 중량%인 저품위 석회석을 파쇄 및 분쇄하는 단계; 및 상기 파쇄 및 분쇄된 석회석을 2 ~ 10M의 질산과 교반한 후 여과하여 고액분리하는 단계를 포함하는 고순도 칼슘용액 제조를 위한 석회석의 정제방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이수정

대전 유성구 노은서로 124, 102동 301호 (노은동,
노은카운티스)

장희동

대전 유성구 엑스포로 448, 507동 1302호 (전민동,
엑스포아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2006-003

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 일반사업

연구과제명 광물자원으로부터 나노소재의 원료물질 제조기술 개발

기여율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2006.01.01 ~ 2015.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

석회석 총중량에 대해 불순물이 0.4 ~ 0.8 중량%이고 강열감량이 42 ~ 44 중량%인 저품위 석회석을 파쇄 및 분쇄하는 단계; 및

상기 파쇄 및 분쇄된 석회석을 3 ~ 5M의 질산과 교반한 후 여과하여 고액분리하는 단계를 포함하고,

상기 석회석은 질산 총부피에 대해 100의 혼합비(g/L)로 혼합하여 상기 석회석을 99%의 용해율로 용해시키는 것을 특징으로 하는 고순도 칼슘용액 제조를 위한 석회석의 정제방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 불순물은 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 및 MgO 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 고순도 칼슘용액 제조를 위한 석회석의 정제방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 교반은 5 ~ 15분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 고순도 칼슘용액 제조를 위한 석회석의 정제방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 고액분리로 분리된 고체에는 석영 및 백운모를 포함하는 것을 특징으로 하는 고순도 칼슘용액 제조를 위한 석회석의 정제방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 파쇄는 조크러셔 및 콘크러셔로 수행되는 것을 특징으로 하는 고순도 칼슘용액 제조를 위한 석회석의 정제방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 분쇄는 분쇄기로 수행되는 것을 특징으로 하는 고순도 칼슘용액 제조를 위한 석회석의 정제방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고순도 칼슘용액 제조를 위한 석회석의 정제방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 국내에서 산출되는 석회석(Calcite, CaCO₃)은 백운석(Dolomite, CaMg(CO₃)₂), 백운모(Muscovite, KAl₂(Si₃Al)₁₀(OH, F)₂) 및 석영(Quartz, SiO₂) 등의 각종 불순물을 다량 함유하고 있어 순도가 낮을 뿐만 아니라, 저활성 및 입도 불균일 등 원료의 기본 특성이 좋지 않아 고급 질 제강 및 환경과 정밀화학공정 등 고부가 가치 산업에 원료 또는 부원료로서 적용이 불가능하다.

[0003] 한편, 석회석으로부터 다양한 칼슘용액을 제조할 수 있는데, 그 중에서도 질산칼슘(Ca(NO₃)₂)의 수화물은 무색의 단사정계 결정이고, 42.7 °C에서 결정수에 녹고, 100 °C 이상에서는 무수물이 된다. 이러한 칼슘용액은 주로 질산염이나 연화, 염색 가공제, 냉매용제, 탈청제, 시멘트 혼화제, 산화제 등의 제조에 사용되고 속효성 비료로도 사용된다. 특히, 비료로서의 질산칼슘은 질산석회라고도 불리며, 생리적 염기성의 비료이고, 흡수성이 대단히 강하기 때문에 종래에는 그다지 사용되지 않았는데, 최근 들어 시설재배 등에 그 사용량이 증가하고 있다.

[0004] 따라서 상기에서와 같은 유용성을 갖는 칼슘용액을 제조하기 위해 종래에는 중화반응, 여과, 감압농축, 결정화, 탈수 등의 제조공정으로 제조되었으나, 상기와 같은 공정을 수행하기 위해서는 과도한 설비시설과 유지보수비가 요구되었고, 인력의 과다 투입에 따라 결국 작업성의 저하는 물론 제품 단가의 상승을 유발한다는 문제를 포함하고 있다. 특히, 감압농축 공정은 상대적으로 그 주변장치가 매우 대형이어서 설치상의 어려움뿐만 아니라, 더욱 넓은 점유공간을 필요하다. 또한, 상기와 같은 감압농축 공정은 과도한 전력소모가 유발되며, 고순도의 칼슘용액 제조가 용이하지 않은 문제가 있다.

[0005] 본 발명과 관련된 종래 기술로는 대한민국 공개특허 제10-2004-0069754호(발명의 명칭: "패각을 이용한 액상 염화칼슘의 제조방법", 공개 일자: 2004.08.06.)가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 따라서, 본 발명은 효율적이고 간단한 방법으로 고순도의 칼슘용액을 용이하게 제조할 수 있는 석회석의 정제방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제(들)로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제(들)는 이하의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 석회석 총중량에 대해 불순물이 0.4 ~ 0.8 중량%이고 강열감량이 42 ~ 44 중량%인 저품위 석회석을 과쇄 및 분쇄하는 단계; 및

[0009] 상기 과쇄 및 분쇄된 석회석을 2 ~ 10M의 질산과 교반한 후 여과하여 고액분리하는 단계를 포함하는 고순도 칼슘용액 제조를 위한 석회석의 정제방법을 제공한다.

[0010] 이때, 상기 불순물은 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ 및 MgO로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0011] 상기 과쇄 및 분쇄된 석회석과 질산의 교반은 5 ~ 15분 동안 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 교반 후 질산에 대한 석회석의 용해율은 98 ~ 99%인 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기 고액분리로 분리된 고체에는 석영 및 백운모를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 또한, 상기 파쇄는 조크러셔 및 콘크러셔로 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0015] 상기 파쇄된 저품위 석회석의 분쇄는 분쇄기로 수행되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따르면, 강산을 이용하여 석회석을 간단하고 효율적인 방법으로 정제함으로써 간편하고 용이하게 칼슘용액을 제조할 수 있으며, 특히 강산 중에서도 값싼 질산을 이용할 수 있어 공정 비용을 감소시킬 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명의 정제방법은 칼슘용액의 순도가 높아 고순도 칼슘이 필요한 칼슘 제품 및 식·의약품 칼슘화합물 제조에 유용하게 이용가능하다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 고순도 칼슘용액 제조를 위한 석회석의 정제방법을 나타낸 순서도이다.

도 2는 석회석의 주사전자현미경(SEM) 사진(도 2의 (a)), 에너지 분산 분광(EDS) 결과(도 2의 (b)) 및 맵핑(Mapping) 결과(도 2의 (c))이다.

도 3은 본 발명에 따른 실시예 1에서 5 및 비교예 1에서 여과 후 분리된 고체의 사진이다.

도 4는 본 발명에 따른 실시예 1에서 5 및 비교예 1에서 여과 후 분리된 고체의 X-선 회절(XRD) 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0020] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부된 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.

[0021] 그러나 본 발명은 이하에 개시되는 실시예들에 의해 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0022] 또한, 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기술 등이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그에 관한 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0023] 본 발명은 석회석 총중량에 대해 불순물이 0.4 ~ 0.8 중량%이고 강열감량이 42 ~ 44 중량%인 저품위 석회석을 파쇄 및 분쇄하는 단계; 및

[0024] 상기 파쇄 및 분쇄된 석회석을 2 ~ 10M의 질산과 교반한 후 여과하여 고액분리하는 단계를 포함하는 고순도 칼슘용액 제조를 위한 석회석의 정제방법을 제공한다.

[0025] 도 1은 본 발명에 따른 고순도 칼슘용액 제조를 위한 석회석의 정제방법을 나타낸 순서도이다. 도 1을 참고하여 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[0026] S10: 저품위 석회석을 파쇄 및 분쇄하는 단계

[0027] 본 발명에 따른 고순도 칼슘용액 제조를 위한 석회석의 정제방법은 석회석 총중량에 대해 불순물이 0.4 ~ 0.8 중량%이고 강열감량이 42 ~ 44 중량%인 저품위 석회석을 파쇄 및 분쇄하는 단계(S10)를 포함한다.

[0028] 저품위 석회석에 대한 구체적인 예는 하기 표 1 및 표 2를 참고한다.

[0029] 표 1은 석회석의 성분 및 함량을 X-선 형광(XRF)으로 분석한 결과이다.

표 1

성분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	강열감량
합량(%)	0.13	0.03	0.11	55.70	0.59	43.34

[0030]

[0031]

[0032]

[0033]

[0034]

[0035]

[0036]

[0037]

[0038]

[0039]

[0040]

[0041]

[0042]

[0043]

상기 표 1을 참고하면, 석회석은 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ 및 MgO 등과 같은 불순물을 포함한다.

상기 저품위 석회석의 파쇄는 조크러셔(Jaw crusher) 및 콘크러셔(Cone crusher)로 수행될 수 있다.

상기 파쇄된 석회석은 분쇄되는데, 분쇄는 분쇄기(Pulverizer)로 수행될 수 있고, 상기 파쇄 및 분쇄된 석회석의 크기는 3 mm 이하일 수 있다. 상기 파쇄 및 분쇄된 석회석의 크기가 3 mm를 초과하는 경우에는 강산과 석회석이 용해되는데 반응시간이 길어지고 석회석 외에 불순광물이 완전히 분리되지 않으므로, 강산에 대한 용해도가 감소하여 고순도의 칼슘용액 제조가 용이하지 않을 수 있다.

S20: 파쇄 및 분쇄된 석회석을 질산과 교반한 후 여과하여 고액분리하는 단계

다음으로, 본 발명에 따른 고순도 칼슘용액 제조를 위한 석회석의 정제방법은 상기 파쇄 및 분쇄된 석회석을 2 ~ 10 M의 질산과 교반한 후 여과하여 고액분리하는 단계(S20)를 포함한다.

이때, 상기 질산의 농도는 1 ~ 10M일 수 있으나, 석회석의 용해율이 98 ~ 99%가 나타나는 2 ~ 10M이 더욱 적절하다. 상기 질산의 농도가 1M 미만인 경우에는 석회석을 모두 용해시키지 못하고, 10M을 초과하는 경우에는 강산의 농도가 높아 석회석 용해 후 고액분리가 되지 않는다.

또한, 석회석은 강산 총부피에 대해 50 ~ 500의 혼합비(g/L)로 포함될 수 있다. 상기 혼합비가 질산 1M ~ 10M의 농도범위에서, 1M의 저 농도에서는 혼합비가 50 g/L 미만인 경우 석회석을 용해하는데 필요한 강산의 양이 과잉 첨가되어 경제성이 저하되고, 10M의 고 농도에서 혼합비가 500 g/L를 초과하는 경우에는 석회석을 용해하는데 필요한 강산의 양이 부족하여 석회석을 완전 용해시킬 수 없게 된다. 또한, 석회석과 강산의 혼합물 내에 수분 함량이 낮아 고액분리가 어려울 수 있다. 더욱 구체적으로, 질산(부피)대비 석회석을 첨가량을 50 ~ 500 g으로 한 것은 석회석을 최소부터 최대까지 질산에 녹일 수 있는 양을 설정한 것이다. 즉, 50 g은 질산이 가장 낮았던 농도(1M)에서 녹일 수 있는 최대의 양이고, 따라서 50 g미만의 경우에는 질산이 석회석을 용해하는데 필요한 산이 남게 된다. 또한 500 g은 질산을 가장 높은 농도(10M)에서 녹일 수 있는 최대 양이고, 500 g을 넘게 되면 더 이상 녹일 수 있는 산이 부족하여 석회석은 남게 된다. 또한 500 g이상으로 녹일 경우 10M 이란 강산은 거의 순수한 60%의 질산이 대부분이므로, 수분이 거의 없게 되고 석회석과 반응 후에는 액상의 점도(끈끈함, 유동성)가 높아져 필터(여과)를 할 수 없게 된다.

상기 파쇄 및 분쇄된 석회석과 질산의 교반은 5 ~ 15분 동안 수행될 수 있다. 상기 교반이 5분 미만으로 수행되는 경우에는 석회석과 질산이 충분히 혼합되지 않아 질산에 대한 석회석의 용해율이 저하되어 석회석의 정제 효율이 저하될 수 있고, 15분을 초과하는 경우에는 석회석의 용해율이 크게 증가하지 않아 공정 효율성의 측면에서 15분 이하인 것이 적절하다.

상기 여과를 통해 질산에 용해된 석회석과 여과기에 걸러진 고체가 고액분리될 수 있다. 상기 여과는 멤브레인 여과기(membrane filter)에 의해 여과할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

상기 파쇄 및 분쇄된 석회석과 질산의 교반 후 질산에 대한 석회석의 용해율은 98 ~ 99%일 수 있다. 본 발명에 따른 고순도 칼슘 용액 제조를 위한 석회석의 정제방법은 석회석의 용해율을 질산의 농도로 조절할 수 있으며, 상기 질산의 농도가 2 ~ 10M의 범위에서 석회석은 98 ~ 99%가 용해될 수 있다.

실시예 1: 저품위 석회석의 정제 1

석회석을 조크러셔(Jaw crusher) 및 콘크러셔(Cone crusher)를 이용하여 파쇄한 후 파쇄된 석회석을 분쇄기(Pulverizer)를 이용하여 분쇄하였다. 파쇄 및 분쇄된 석회석은 3 mm 이하의 크기 분포를 가졌다.

상기 분쇄된 석회석 100 g과 질산 1000 mL를 10분 동안 교반하였으며, 이때 질산의 농도는 1M이었다. 상기 석회석과 질산의 혼합물을 여과시키고 고액분리하여 저품위 석회석을 정제시켰다.

- [0044] 도 2는 상기 석회석의 주사전자현미경(SEM) 사진(도 2의 (a)), 에너지 분산 분광(EDS) 결과(도 2의 (b)) 및 맵핑(Mapping) 결과(도 2의 (c))를 나타낸 것이다.
- [0045] 도 2를 참조하면, 상기 표 1의 XRF 분석과 동일하게 석회석이 CaCO₃로 존재하고 있지만, EDS 결과에서는 Al 및 Si 성분을 띄는 불순물이 존재하는 것을 알 수 있고, 이 불순물은 백운모(Muscovite, KAl₂(Si₃Al))₁₀(OH, F)₂)로 판단되었다.
- [0046] 실시예 2: 저품위 석회석의 정제 2
- [0047] 상기 질산의 농도가 각각 2M인 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 저품위 석회석을 정제시켰다.
- [0048] 실시예 3: 저품위 석회석의 정제 3
- [0049] 상기 질산의 농도가 각각 3M인 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 저품위 석회석을 정제시켰다.
- [0050] 실시예 4: 저품위 석회석의 정제 4
- [0051] 상기 질산의 농도가 각각 5M인 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 저품위 석회석을 정제시켰다.
- [0052] 실시예 5: 저품위 석회석의 정제 5
- [0053] 파쇄 및 분쇄된 석회석 500 g을 10M인 질산과 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 저품위 석회석을 정제시켰다.
- [0054] 비교예 1
- [0055] 파쇄 및 분쇄된 석회석 550 g을 11M인 질산과 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 저품위 석회석을 정제시켰다.
- [0056] 실험예 1: 질산의 농도에 따른 석회석의 용해율 분석
- [0057] 본 발명에 따른 고순도 칼슘용액 제조를 위한 석회석의 정제방법에서 질산의 농도에 따른 석회석의 용해 정도를 알아보기 위해 여과 후 고액분리하여 분리된 고체의 사진 및 X-선 회절(XRD) 분석하고, 그 결과를 표 2와 도 3 및 도 4에 나타내었다.

표 2

[0058]

예	혼합비 (g/L)	HNO ₃ 농도 (M)	잔여물 양 (g)	용해율 (%)
실시예 1	100	1	51.5036	49.64
실시예 2	100	2	1.7334	98.27
실시예 3	100	3	0.2032	99.80
실시예 4	100	5	0.1763	99.82
실시예 5	500	10	7.7670	98.45
비교예 1	550	11	-	-

[0059] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1, 2 및 5와 비교예 1에서는 질산과 석회석을 반응시켜 최대 용해량을 알아본 것으로, 실시예 1에서는 잔여물이 약 50 g 정도 남아 있어 1M의 질산에서 용해되지 않은 석회석이 다량 존재하는 것을 알 수 있다. 실시예 2에서는 용해율이 약 98%로 나타나 대부분의 석회석이 용해된 것을 알 수 있

다. 실시예 5에서는 질산 10M 의 농도에서 500 g을 반응시켜 용해율 98%로 대부분의 석회석이 용해됨을 알 수 있다. 반면, 비교예 1에서는 질산 11M에서 550 g을 용해한 결과, 질산의 고 농도로 인해 수분의 함량이 낮아 고액분리가 되지 않는다.

[0060] 한편, 실시예 3, 4에서는 석회석의 첨가량을 100 g으로 고정된 뒤 질산의 농도만을 변화하여 최대 용해율을 알아본 결과, 용해율 99%을 나타내 석회석이 모두 용해되고 있음을 알 수 있다.

[0061] 도 3을 참고하면, 도 3의 (a)는 실시예 1(질산 농도 1M)의 여과 공정 후 잔여물 사진이고, (b)는 실시예 2(질산 농도 2M)의 여과 공정 후 잔여물 사진이며, (c)는 실시예 3(질산 농도 3M)의 여과 공정 후 잔여물 사진이고, (d)는 실시예 4(질산 농도 5M)의 여과 공정 후 잔여물 사진이며, (e)는 실시예 5(질산 농도 10M)의 여과 공정 후 잔여물 사진이다. (f)는 비교예 1의 사진이다.

[0062] 또한, 도 4에 나타나 바와 같이, a에서는 방해석(Calcite, CaCO_3) 및 백운석(Dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)이 주로 나타났다. 또한, b에서는 방해석, 백운석, 백운모(Muscovite, $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$), 석영(Quartz, SiO_2)이 모두 나타났다. 또한, c 및 d에서는 백운모와 석영만 나타나 질산의 농도가 3에서 5M인 경우에는 방해석과 백운석이 모두 질산에 용해되는 것을 알 수 있다. 또한, e에서는 일부 방해석과 백운석, 백운모 및 석영이 남게 되고, 용해율이 약 98%로 강산 10M로 용해할 수 있는 석회석의 최대 첨가량을 보여주고 있다. 반면 f에서는 백운모와 석영만이 불순물로 검출되나 고액분리가 완전히 이루어지지 못했다. 따라서, 강산의 농도를 2 ~ 10M의 범위로 하여 석회석을 98% 이상 용해시킬 수도 있다. 전술한 a 내지 f는 각각 도 3의 (a) 내지 (f)를 나타낸다.

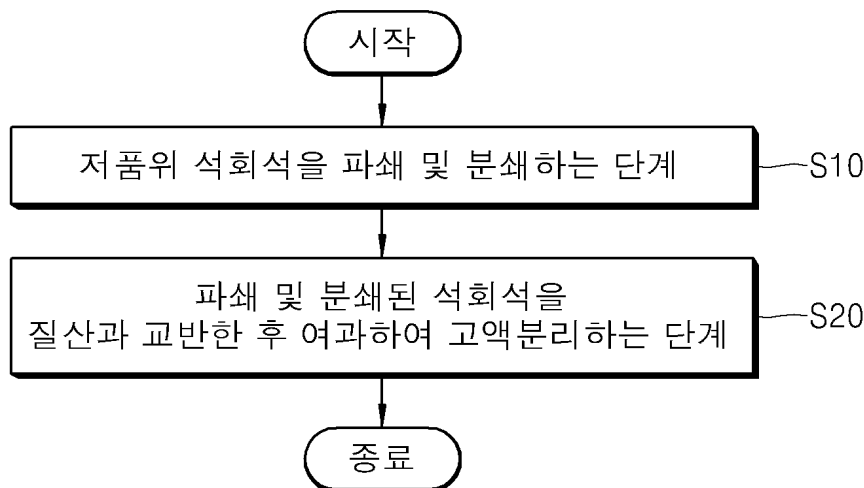
[0063] 지금까지 본 발명에 따른 고순도 칼슘용액 제조를 위한 석회석의 정제방법에 관한 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 실시 변형이 가능함은 자명하다.

[0064] 그러므로 본 발명의 범위에는 설명된 실시예에 국한되어 전해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

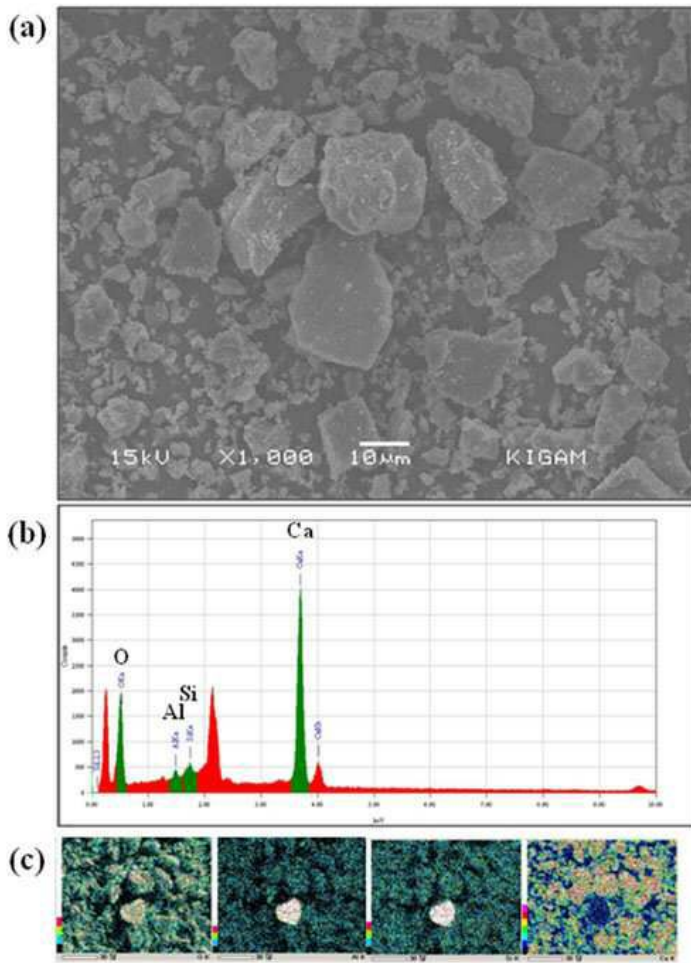
[0065] 즉, 전술된 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로 이해되어야 하며, 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술될 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 그 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

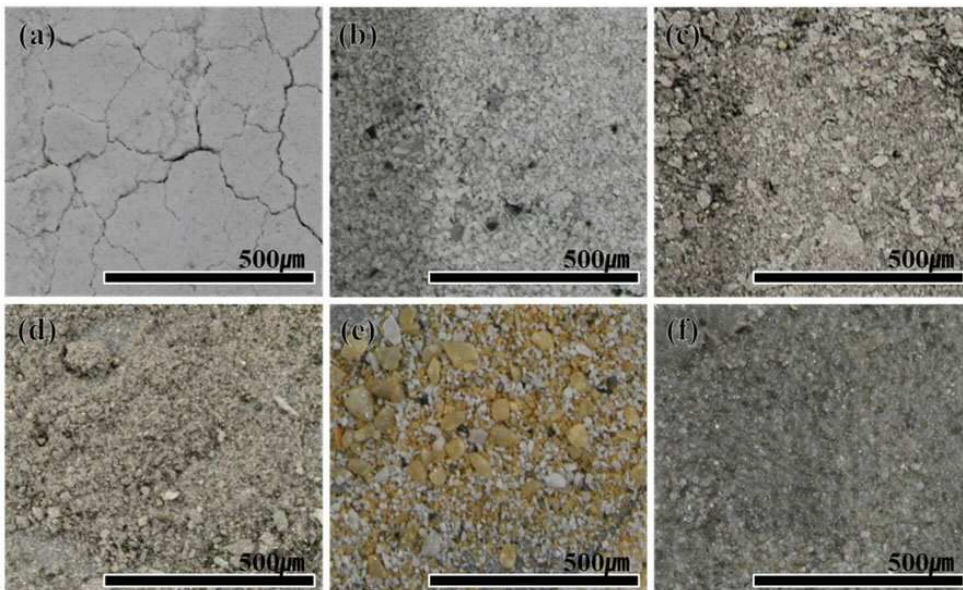
도면1



도면2



도면3



도면4

