



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년12월02일
(11) 등록번호 10-1088182
(24) 등록일자 2011년11월23일

(51) Int. Cl.
C01F 11/18 (2006.01) C09C 1/02 (2006.01)
D21H 17/67 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0098263
(22) 출원일자 2009년10월15일
심사청구일자 2009년10월15일
(65) 공개번호 10-2011-0041198
(43) 공개일자 2011년04월21일
(56) 선행기술조사문헌
US06312659 B1*
US07361324 B2*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국지질자원연구원
대전 유성구 가정동 30번지
(72) 발명자
안지환
서울특별시 영등포구 여의도동 서울아파트 2-601
유광석
경기도 성남시 분당구 금곡동 청솔화인아파트
202-803
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
최병길

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 이진홍

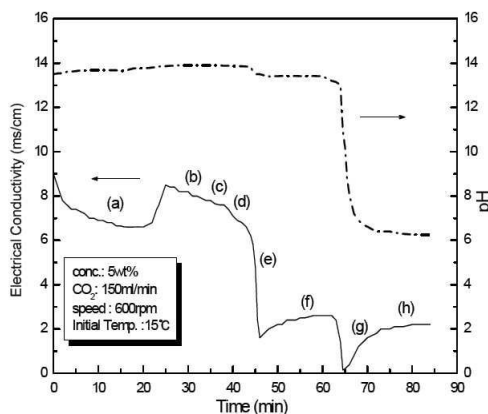
(54) 염기성 탄산칼슘을 경유한 침강성 탄산칼슘 제조방법

(57) 요약

본 발명은 침강성 탄산칼슘을 제조하는데 침강성 탄산칼슘의 고기능화가 가능하도록 전구체로서 염기성 탄산칼슘을 경유하는 방법으로 반응종결 후 균일한 입도와 종결정의 침강성 탄산칼슘을 얻을 수 있는 염기성 탄산칼슘을 경유한 침강성 탄산칼슘 제조방법에 관한 것으로서, 산화칼슘을 수화시키거나 수산화칼슘의 슬러리를 제조하고 pH, 반응온도를 조절하여 슬러리에 탄산가스를 주입하여 탄산화 반응을 일으켜 염기성 탄산칼슘을 경유한 균일한 입도와 종결정의 침강성 탄산칼슘 제조를 가능하게 한다.

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

대표도 - 도1



(72) 발명자

한기천

서울특별시 마포구 창전동 390-26

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 수용액의 농도를 조절하는 제1 단계와;

농도 조절된 Ca(OH)₂ 수용액에 탄산가스를 주입하여 탄산화 반응을 통해 염기성 탄산칼슘의 생성을 유도하는 제2 단계와;

탄산가스 주입에 의한 탄산화 반응을 통해 염기성 탄산칼슘을 분해하여 침전시키는 제3 단계;로 구성되되,

상기 제1 단계에서 첨가되는 Ca(OH)₂ 양은 3~5wt%이고, 상기 제2 및 제3 단계에서 탄산가스 주입률은 100~300mL/min인 것을 특징으로 하는 염기성 탄산칼슘을 경유한 침강성 탄산칼슘 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제3 단계에서 침전된 탄산칼슘을 세척 및 여과하는 제4 단계가 더 포함되는 것을 특징으로 하는 염기성 탄산칼슘을 경유한 침강성 탄산칼슘 제조방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 제4 단계에서 세척 및 여과된 탄산칼슘을 건조시키는 제5 단계가 더 포함되는 것을 특징으로 하는 염기성 탄산칼슘을 경유한 침강성 탄산칼슘 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 제2 단계에서 승온온도는 15~23℃이며, 상기 제3 단계에서 승온온도는 15~21℃인 것을 특징으로 하는 염기성 탄산칼슘을 경유한 침강성 탄산칼슘 제조방법.

청구항 6

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001]

본 발명은 침강성 탄산칼슘 제조방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 산화칼슘을 수화시키거나 수산화칼슘 현탁액으로부터 균일한 입경과 종결상의 탄산칼슘을 얻기 위해 전구체로서 염기성탄산칼슘을 경유하여 균일한 입도와 종결정을 갖는 침강성 탄산칼슘의 제조를 가능하게 하는 염기성 탄산칼슘을 경유한 침강성 탄산칼슘 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

침강성 탄산칼슘은 주로 고무, 수지, 제지, 도로 등 산업에서 사용되는 필러이다. 침강성 탄산칼슘의 주된 존재 형태는 방해석, 아라고나이트 및 바테라이트로, 방해석은 결정형태가 주로 입방체이고 아라고나이트

는 침상형, 바테라이트는 비정질 및 구형을 나타낸다.

[0003] 이와 같은 침강성 탄산칼슘의 특성을 활용한 주요 활용 분야는 제지 산업으로, 종이 제조시 필러로서 침강성 탄산칼슘을 사용하게 되면 종이의 불투명도를 높여주고, 공극율을 증가시켜 인소효과를 증대시키며, 산화방지 역할을 함으로써 보존성을 높일 수 있는 장점이 있다. 또한 고무의 가소성 조절에 사용될 수 있으며, 플라스틱 제조시에도 특성 향상을 위해 사용된다. 그 밖에 침강성 탄산칼슘은 도료, 식품, 화장품, 의약품 등에 다양하게 사용되고 있다.

[0004] 이러한 침강성 탄산칼슘을 제조하는 방법은 여러 가지가 있으나 최근에는 비교적 공정이 단순한 탄산가스를 사용하는 탄산화법이 가장 많이 사용되고 있으나, 기존의 탄산가스를 사용하는 탄산화법에 의해서는 필러로서 가장 중요한 요소인 침강성 탄산칼슘의 균일한 입도와 형태를 얻기가 용이하지 않기 때문에 우수한 품질을 갖는 침강성 탄산칼슘 제조 방법의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0005] 본 발명은 상기한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 침강성 탄산칼슘의 고기능화가 가능하도록 전구체로서 염기성 탄산칼슘을 경유하는 방법으로 반응종결 후 균일한 입도와 종결정을 갖는 탄산칼슘의 제조가 가능한 염기성 탄산칼슘을 경유한 침강성 탄산칼슘 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제 해결수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, Ca(OH)₂ 수용액의 농도를 조절하는 제1 단계와; 농도 조절된 Ca(OH)₂ 수용액에 탄산가스를 주입하여 탄산화 반응을 통해 염기성 탄산칼슘의 생성을 유도하는 제2 단계와; 탄산가스 주입에 의한 탄산화 반응을 통해 염기성 탄산칼슘을 분해하여 침전시키는 제3 단계;로 구성되는 것을 특징으로 한다.

[0007] 또한 상기 제3 단계에서 침전된 탄산칼슘을 세척 및 여과하는 제4 단계와, 상기 제4 단계에서 세척 및 여과된 탄산칼슘을 건조시키는 제5 단계가 더 포함되는 것을 특징으로 한다.

[0008] 추가적으로 상기 제1 단계에서 첨가되는 Ca(OH)₂ 양은 3~5wt%이고, 상기 제2 및 제3 단계에서 탄산가스 주입률은 100~300mL/min인 한편, 상기 제2 단계에서 조성온도는 15~23℃이며, 상기 제3 단계에서 조성온도는 15~21℃인 것을 특징으로 한다.

효과

[0009] 상술된 바와 같이, 본 발명에 따르면 비교적 제조하기 어려운 균일한 입도와 형상의 침강성 탄산칼슘을 본 발명에 따른 전구체인 염기성 탄산칼슘을 경유함으로써 탄산가스를 사용한 탄산화법을 이용하여 침강성 탄산칼슘을 쉽게 제조할 수 있는 효과가 있다. 초기 또는 중간 승온 속도를 조절함으로써 제조되는 침강성 탄산칼슘의 입도를 용이하게 제어할 수 있으며, 매우 균일한 입도의 침강성 탄산칼슘을 제조할 수 있는 효과가 있기 때문에 제지, 도료 등 미세하고 균일한 입자가 요구되는 산업 분야에 상당한 파급효과를 기대할 수 있는 발명이라 할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0010] 이하, 도면을 참조로 하여 본 발명에 따른 염기성 탄산칼슘을 경유한 침강성 탄산칼슘 제조방법을 설명하기로 한다.

- [0011] 본 발명에 따른 염기성 탄산칼슘을 경유한 침강성 탄산칼슘 제조방법은 기본적으로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액의 농도를 조절하는 제1 단계와, 농도 조절된 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액에 탄산가스를 주입하여 탄산화 반응을 통해 염기성 탄산칼슘의 생성을 유도하는 제2 단계와, 탄산가스 주입에 의한 탄산화 반응을 통해 염기성 탄산칼슘을 분해하여 침전시키는 제3 단계로 구성되며, 산업적으로 활용하기 위해 상기 제3 단계에서 침전된 탄산칼슘을 세척 및 여과하는 제4 단계와, 상기 제4 단계에서 세척 및 여과된 탄산칼슘을 건조시키는 제5 단계를 더 포함한다.
- [0012] 여기서 상기 제1 단계에서 첨가되는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 양은 3~5wt%이고, 상기 제2 및 제3 단계에서 탄산가스 주입률은 100~300mL/min인 한편, 상기 제2 단계에서 조성온도는 15~23℃이며, 상기 제3 단계에서 조성온도는 15~21℃인 것을 특징으로 한다.
- [0013] 이하에서는 본 발명에 따른 염기성 탄산칼슘을 경유한 침강성 탄산칼슘 제조방법을 실시예를 통해 살펴보기로 한다.
- [0014] <실시예>
- [0015] 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.
- [0016] 초기 조건은 반응기에 증류수 800ml 및 그 증류수에 대해 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 을 5, 4 및 3wt% 넣은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액(산화칼슘의 수화물 또는 수산화칼슘의 슬러리라고도 함)을 교반속도 600rpm으로 하여 25분간 교반시켰다. 이때 초기 반응기 내 용액의 온도를 반응 종결시까지 일정하게 유지시켰다. CO_2 가스의 flow rate는 각각 100, 150, 200, 250 및 300ml/min로 하였다. 교반 속도는 계속 600rpm을 유지하였고 반응 중 전기전도도 변화에 따라 샘플을 채취한 다음 건조시켜 분석하였다.
- [0017] 도 1은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 농도 5wt%에서 탄산가스 유속을 150ml/min으로 하여서 반응경과 시간에 따른 전기전도도 및 pH를 측정한 것이다. 전기전도도가 크게 하강함에도 불구하고 pH는 큰 변화없이 13이상을 계속 유지하는 곡선을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0018] 도 2는 도 1에서의 (a)~(h)점의 침전물의 형상을 나타낸 것으로, (a)점에서는 수화된 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 덩어리로 보이는 커다란 입자들과 주위에 미세한 입자들이 분포되어 있었다. 이는 초기에 수화된 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 용존해 들어가는 CO_2 의 대부분이 아직 반응하지 않은 상태로 존재하고 있음으로 결정형이 아닌 불규칙한 형상을 나타냄을 보여준다. (b)점에서는 두께 0.1 μm 의 작은 폭의 판상형태의 결정으로 자라기 시작했다. (c)점에서는 판상형태의 결정은 약간의 두께의 성장이 있으나 옆면의 성장이 더욱 두드러졌고 (d)점에서는 두께 0.2 μm , 폭 0.5~1 μm 의 판상결정의 응집체만으로 되어 있다. (e)점에서는 더 이상의 판상 성장은 없었으며 응집된 모양을 그대로 유지하고 있다. (f)점에서는 판상형태의 결정의 분해가 일어나서 폭이 줄어들을 볼 수 있다. (g)점에서는 결정형태의 완전한 분해가 일어나고 0.5~1 μm 정도의 새로운 형태의 균일한 입방형 결정만이 남게 되었고 탄산화 반응의 종결 때까지 더 이상 시간경과에 따른 형상의 변화는 없었다.
- [0019]
- [0020] 도 3은 도 1의 (a)~(h)점의 침전물의 광물상을 분석한 결과로서, (a)점에서는 수산화칼슘의 피크와 염기성 탄산칼슘의 주 피크가 작게 나타났다. 전기전도도의 1차 하강지점에서는 미반응 수산화칼슘과 염기성 탄산칼슘의 전구체인 비정질 탄산칼슘이 존재하는 것으로 확인되며, 이에 따라 이미 (a)점에서 비정질 탄산칼슘이

염기성 탄산칼슘으로 전이되었음을 보여준다. 전기전도도의 1차 상승 후인 (b)점에서는 염기성 탄산칼슘의 주 피크가 점차 성장하였다. 이는 반응과정이 미반응 수산화칼슘의 분해와 염기성 탄산칼슘의 생성이 동시에 일어남을 보여준다. (c)점에서 이러한 경향이 두드러져 수산화칼슘의 더 빠른 분해로 인해 피크가 크게 저하되고 용액속에 용존해 있는 이온들 중 Ca^{2+} , OH^- 그리고 CO_3^{2-} 의 이온들로 구성된 염기성 탄산칼슘의 생성이 크게 일어났다. 아직 B점 하강에 이르기 전인 (d)점에서는 수산화칼슘 피크가 완전히 소실되고 염기성 탄산칼슘 피크만 나타났는데 이는 완전한 염기성 탄산칼슘이 전기전도도에서 B점 하강이 일어나기 이전에 합성됨을 보여준다. (e)점에서는 염기성 탄산칼슘의 분해가 일어나기 시작하고 칼사이트의 주 피크가 성장하기 시작하였다. (f)점에서는 염기성 탄산칼슘이 거의 분해되었으며 (g)점에서는 염기성 탄산칼슘의 완전분해와 더불어 칼사이트로만 합성되었음을 알 수 있다.

[0021] 도 4는 염기성 탄산칼슘을 합성하는 조건 중에서 반응용액온도 15℃, 수산화칼슘 농도 5wt%, 탄산가스 유속 150ml/min의 조건에서 온도승온 방법을 변화시켰을 경우에 생성된 염기성 탄산칼슘의 입도 및 형상이다. 얻어진 모든 종결상이 대체적으로 균일한 능면체형상을 나타내었는데 이는 염기성 탄산칼슘이 분해되면서 종결정인 calcite의 균일핵으로 작용했기 때문으로 초기승온을 19℃까지 승온시켜서 유지한 경우의 평균입도는 대략 0.74 μm 정도였고 최고 23℃까지 승온시켜서 유지한 경우에는 평균입도가 대략 0.48 μm 까지 작아졌다.

[0022] 도 5는 중간 반응용액의 승온법을 통해서 얻어낸 종결정의 형상 및 입도로서, 중간에 온도를 승온시키지 않고 초기부터 15℃를 계속 유지시켰을 경우에는 평균입도가 대략 0.76 μm 정도를 나타내었으나 중간에 17℃까지 승온시켰을 경우에는 0.92 μm 정도를 보였으며 19℃까지 승온시에는 1.08 μm , 21℃까지 승온시에는 1.17 μm 정도의 값을 보였다.

[0023] 이상과 같이 수산화칼슘 수용액 온도를 초기에 승온시키거나 중간에 승온시킴으로써 균일한 입도와 형상의 침강성 탄산칼슘을 제조할 수 있다는 것을 확인하였다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명에 따른 염기성 탄산칼슘을 경유한 침강성 탄산칼슘의 제조를 위해 15℃에서 5wt% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 탄산화 반응에 따른 pH 및 전기전도도 변화를 나타낸 그래프도.

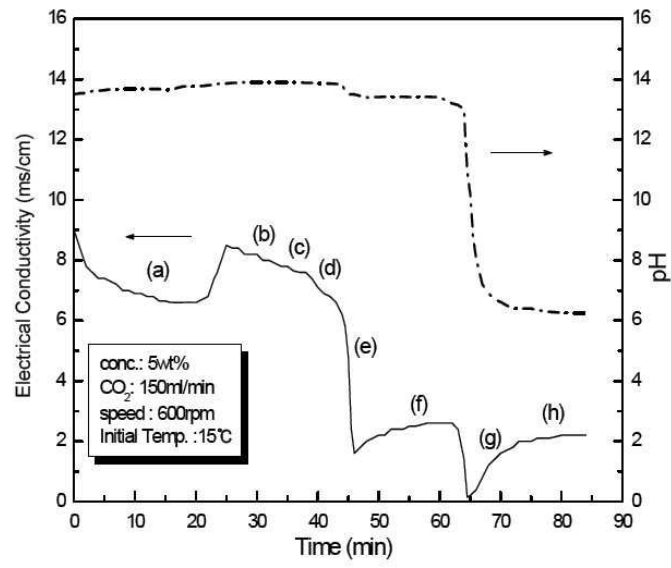
[0025] 도 2는 도 1의 각 단계에서 생성된 침전물 형상을 나타낸 사진.

[0026] 도 3은 도 1의 각 단계에서의 생성된 침전물의 X선 회절도.

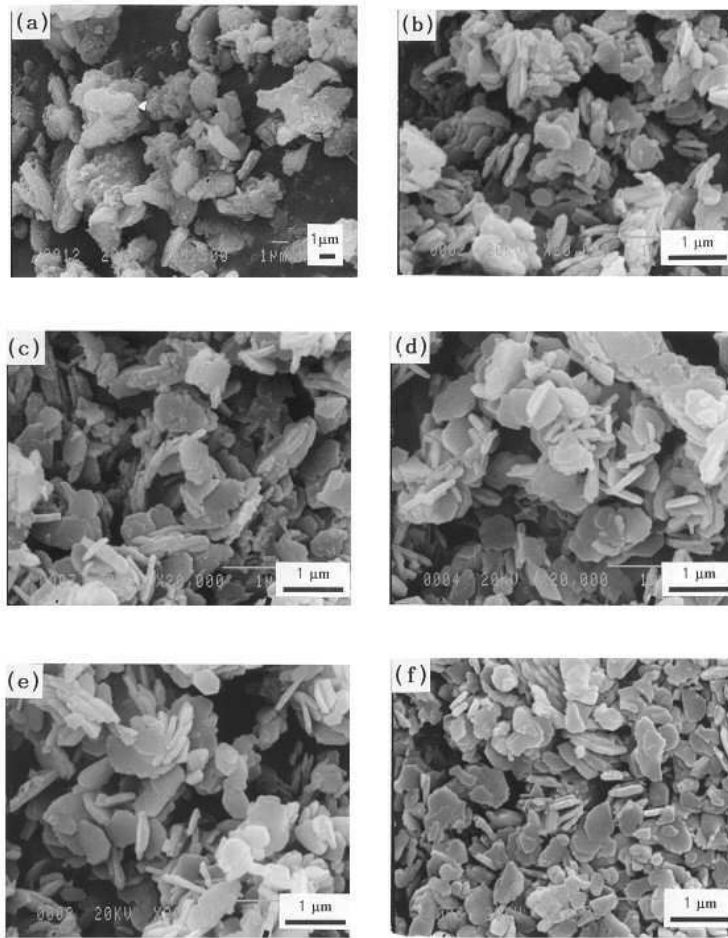
[0027] 도 4 및 도 5는 도 1의 조건에서 초기 승온온도 및 중간 승온온도에 따른 침전물의 형상 및 입도를 나타낸 사진.

도면

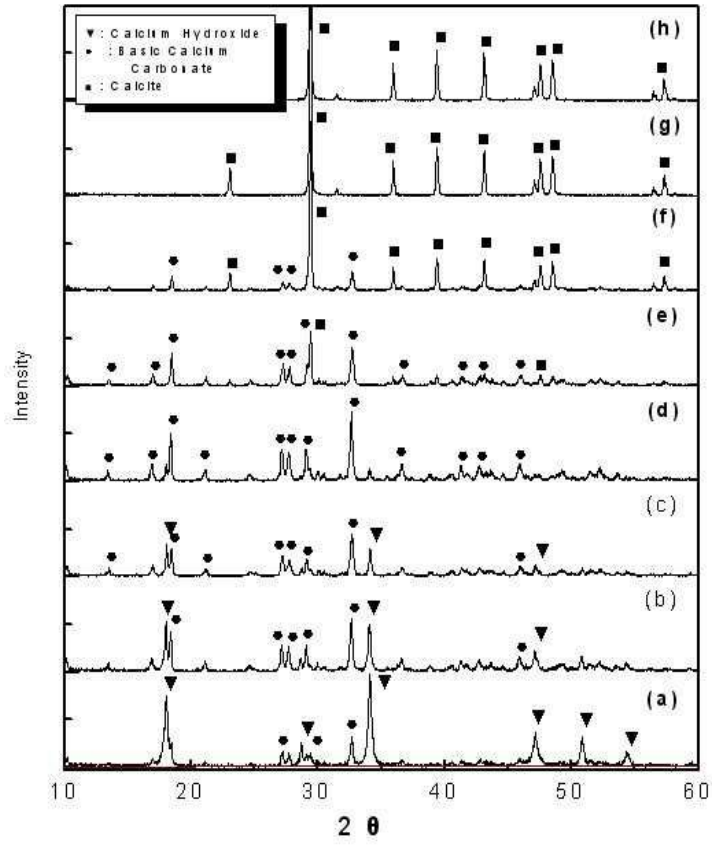
도면1



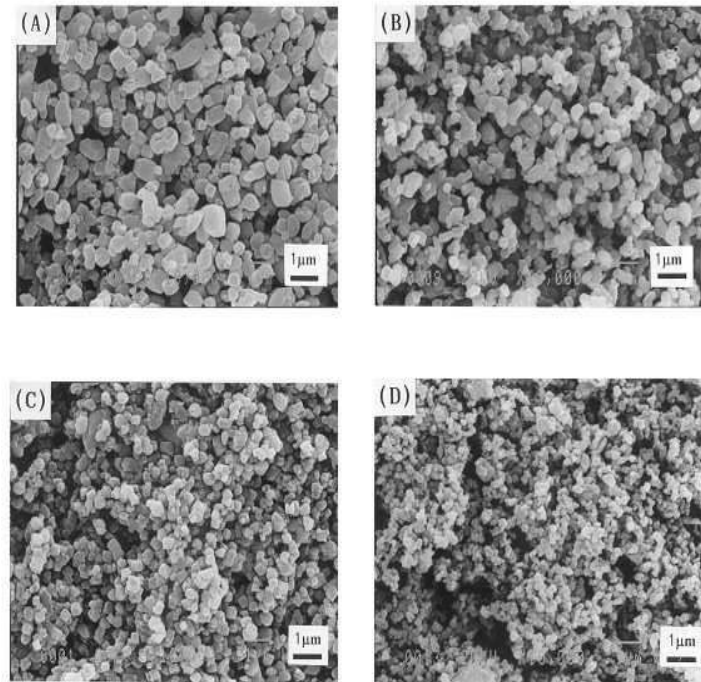
도면2



도면3



도면4



도면5

