



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년10월05일
(11) 등록번호 10-1187817
(24) 등록일자 2012년09월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 14/04 (2006.01) C04B 24/04 (2006.01)
C04B 41/00 (2006.01) C04B 35/64 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0086797
(22) 출원일자 2010년09월06일
심사청구일자 2010년09월06일
(65) 공개번호 10-2012-0024103
(43) 공개일자 2012년03월14일
(56) 선행기술조사문헌
KR100915385 B1*
US20050180910 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국지질자원연구원
대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
(72) 발명자
이명규
대전광역시 유성구 배울1로 35, 쌍용스위트닷홈아파트 405동 1303호 (관평동)
장영남
대전광역시 유성구 대덕대로541번길 68, 102동 801호 (도룡동, 현대아파트)
유경원
대전광역시 유성구 궁동 자연아파트 1301호
(74) 대리인
김중관, 박창희, 권오식

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 김희승

(54) 발명의 명칭 **광물탄산화를 위한 원료용 사문석의 전처리 방법**

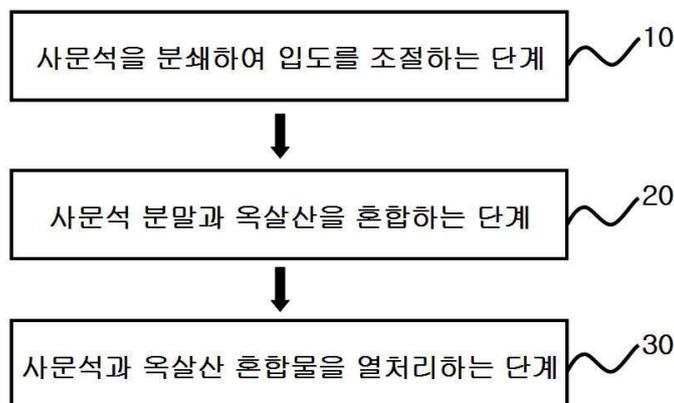
(57) 요약

본 발명은 광물탄산화를 위한 원료용 사문석의 전처리 방법에 관한 것으로 사문석을 전처리하는 방법에 있어서,

- 1) 사문석을 분쇄하여 43 μ m이하의 입도 분말을 얻는 단계;
- 2) 상기 사문석 분말과 옥살산을 혼합하는 단계; 및
- 3) 상기 사문석과 옥살산의 혼합물을 불활성기체 분위기 하에서 열처리하는 단계;를 포함하여 이루어진다.

본 발명은 종래의 전처리 방법을 사용한 사문석을 광물탄산화의 원료로 사용하였을 때 발생 할 수 있는 고온 고압 탄산화 반응에 따른 고에너지 비용과 대량의 알칼리 시약의 사용에 따른 탄산화 비용의 증가 문제를 해결하기 위한 것으로 열처리 시 유기 리간드(ligands)인 옥살산(Oxalic acid)을 혼합 후 열처리를 통하여 사문석의 분해 온도를 낮추고 사문석 내의 양이온(Mg²⁺)을 용출시켜 산화마그네슘(MgO)을 다량 생성하여 탄산화 반응성을 높임으로서 광물탄산화의 원료로 사용하였을 때, 탄산화 비용을 감소시킬 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2010-018

부처명 지식경제부

연구사업명 일반사업

연구과제명 산업부산물을 이용한 CO2 저감 및 자원실용화 기술개발

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2010.01.01 ~ 2014.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

광물탄산화를 위한 원료용 사문석의 전처리 방법에 있어서,

- 1) 사문석을 분쇄하여 43 μ m이하의 입도 분말을 얻는 단계;
- 2) 상기 사문석 분말과 옥살산을 0.5~1.2 : 1.6~2.4 중량비로 혼합하는 단계; 및
- 3) 상기 사문석과 옥살산의 혼합물을 불활성기체 분위기 하 450~550℃에서 열처리하는 단계;를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 사문석의 전처리 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 옥살산은 옥살산 이수화물(Oxalic acid dihydrate)인 것을 특징으로 하는 사문석의 전처리 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 광물탄산화를 위한 원료용 사문석의 전처리 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 사문석의 열처리 시 옥살산을 첨가하여 사문석의 분해온도를 낮추고 산화마그네슘(MgO)를 생성함으로써 광물탄산화의 반응성을 향상시킬 수 있는 사문석 전처리 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 사문석(serpentine)은 사면체의 실리케이트(silicate) 층과 팔면체의 브루사이트(brucite) 층이 교차하는 구조를 이루고 있는 광물로서 탄산화에 사용되는 마그네슘의 함량이 높고 세계적으로 그 매장량이 풍부하여 탄산화의 원료광물로 주목 받고 있다. 그러나 사문석과 같은 대부분의 천연광물은 안정한 결정상태를 유지하고 있기 때문에 자연계에서의 탄산화반응은 상당한 시간이 요구된다. 따라서 탄산화 반응성을 높이기 위해서는 열처리법, 내부 분쇄법(internal grinding), 전자파 조사법, 산 처리법 등의 전처리 방법 등이 사용된다.

[0003] 기존의 사문석의 열처리는 630℃의 온도에서 이루어지며 -OH(hydroxyl group)의 제거를 통해 결정구조를 불안정하게 함으로써 탄산화반응 및 마그네슘이온(Mg²⁺)의 용출을 활성화 시킨다. 하지만 열처리 후의 탄산화조건은 155℃, 115atm 정도로 여전히 높은 온도와 압력을 요구한다. 산 처리 방법의 경우, 사문석 내에 존재하는 Mg²⁺를 용출시키기 위해 염산, 황산, 질산 및 혼합 유기산 등을 사용하고 있으나 높은 Mg²⁺ 용출량을 위해서는 많은 양의 산이 소모되고, 탄산화를 위해서는 pH가 알칼리 영역으로 이동해야 되므로, pH를 상승시키기 위한 대량의 알칼리 시약이 요구 되는 단점이 있다. 따라서 실제 광물탄산화의 적용을 위해서는 고온 고압 탄산화 반응에 따른 고에너지 비용과 대량의 알칼리 시약의 사용에 따른 탄산화 비용의 증가가 문제시 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 상기 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 광물탄산화의 원료로 사용하였을 때 발생 할 수 있는 고온 고압 탄산화 반응에 따른 고에너지 비용과 알칼리 시약의 대량 사용에 따른 탄산화 비용의 증가 문제를 해결하기 위한 것으로 탄산화 비용을 감소시킬 수 있는 사문석 전처리 방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여 안출된 것으로, 광물탄산화를 위한 원료용 사문석을 전처리하는 방법에 있어서, 1) 사문석을 분쇄하여 43 μ m이하의 입도 분말을 얻는 단계;

[0006] 2) 상기 사문석 분말과 옥살산을 혼합하는 단계; 및

[0007] 3) 상기 사문석과 옥살산의 혼합물을 불활성기체 분위기 하에서 열처리하는 단계;를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 사문석의 전처리 방법을 제공한다.

[0008] 이때, 상기 2)단계의 사문석 분말과 옥살산의 혼합 중량비는 0.5~1.2 : 1.6~2.4인 것을 특징으로 한다. 사문석 분말과 옥살산의 혼합은 열처리 공정 시 사문석의 분해온도를 낮출 수 있으며, 사문석 내의 마그네슘 양이온(Mg²⁺)을 용출시켜 산화마그네슘을 다량 생성하여 탄산화 반응성을 월등하게 향상시킬 수 있다. 이때, 상기 혼합 중량비의 범위를 벗어나면, 사문석 내에 존재하는 양이온(Mg²⁺)을 용출 시키는데 한계가 있어 미반응 사문석이 존재하게 되어 목적하는 바를 기대할 수 없다.

[0009] 상기 3)단계의 열처리는 450~550℃에서 실시하는 것이 바람직하며, 450℃ 미만에서 실시하면 본 발명에서 목적하는 바 산화마그네슘을 다량을 생성하기 어렵고, 550℃를 초과하면, 에너지 비용 절감에 대한 효과를 기대할 수 없다. 또한, 상기 열처리시 불활성 기체 분위기 하에서 실시함에 있어서, 불활성 기체는 아르곤, 질소 등을 사용할 수 있으며, 이에 한정하지 않는다.

[0010] 상기 옥살산은 옥살산 이수화물(Oxalic acid dihydrate)인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0011] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 사문석 전처리 방법은 열처리 시 유기 리간드인 옥살산을 혼합 후 열처리를 통하여 사문석의 분해온도를 낮추고 사문석 내의 Mg²⁺ 양이온을 용출시켜 산화마그네슘을 다량 생성하여 탄산화 반응성을 높임으로서 종래의 전처리 방법을 사용한 사문석을 광물탄산화의 원료로 사용하였을 때 발생 할 수 있는 고온 고압 탄산화 반응에 따른 고에너지 비용과 대량의 알칼리 시약의 사용에 따른 탄산화 비용의 증가 문제를 해결하여 광물탄산화의 경제성을 높이는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 미처리 사문석을 전처리하는 방법의 공정을 나타내는 순서도를 나타낸 것이다.

도 2는 미처리된 사문석 및 실시예 1에서 전처리 된 사문석의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다.

도 3은 실시예 2에서 전처리 된 사문석의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명에 따른 실시예를 예시 도면을 참고로 하여 상세히 설명한다.

[0014] 도 1은 본 발명의 미처리 사문석을 전처리하는 방법의 공정을 나타내는 순서도로서, 도시된 바와 같이, 사문석의 전처리 방법은 사문석 분쇄 및 입도조절단계(10), 사문석 분말과 옥살산 혼합단계(20), 혼합물 열처리 단계(30)를 포함하여 이루어진다.

[0015] 상기 사문석 분쇄 및 입도조절 단계(10)는 파쇄된 사문석 원석을 교반밀(Attrition mill)을 이용하여 습식분쇄 후 일정한 시간이 경과 후, 입도분석기를 사용하여 분쇄된 사문석의 입도를 측정한다. 입도분석 결과 입자의 크기가 325mesh(43 μ m)이하 이면, 분쇄된 사문석 슬러리를 원심분리기에 넣고 고-액분리 후 건조기를 이용하여 100℃에서 24시간 건조 시킨다. 입자의 크기가 325mesh(43 μ m)이상일 경우에는 열처리 시 옥살산과의 반응 비표면적

이 좁기 때문에 열처리의 효과가 줄어들 뿐만 아니라 광물탄산화 반응시에도 입자의 크기가 영향을 미침으로 비 표면적이 상대적으로 더 큰 325mesh(43um)이하의 입자를 사용하는 것이 더 효과적이다.

- [0016] 상기 사문석 분말과 옥살산 혼합단계(20)는 사문석 분말을 옥살산(Oxalic acid dihydrate($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$))과 0.5~1.2 : 1.6~2.4(사문석:옥살산)의 중량비율로 혼합한다. 옥살산의 양이 부족 할 경우 사문석 내에 존재하는 양이온(Mg^{2+})을 용출 시키는데 한계가 있어 미반응 사문석이 존재하게 된다.
- [0017] 마지막으로 혼합물 열처리 단계(30)는 혼합물을 450~550℃에서 0.5~4시간 열처리하여 사문석으로부터 산화마그네슘을 생성한다. 상기 열처리 온도가 450℃ 미만일 경우, 사문석에 존재하는 양이온(Mg^{2+})과 옥살산의 음이온($2COO^-$)(carboxylate anion)이 킬레이트(chelate)를 형성하여 옥살산마그네슘(Magnesium Oxalate)이 생성되며, 550℃ 초과하면 옥살산마그네슘이 분해되어 산화마그네슘 상태로 존재한다.
- [0018] 이하, 본 발명의 원리를 예시하기 위하여 실시예를 들고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0019] [실시예 1]
- [0020] 사문석을 교반밀을 사용하여 325mesh(43um)이하로 분쇄 한 후 Oxalic acid dihydrate와 1:2(사문석:옥살산)의 중량비율로 고루 혼합하였다. 그리고 혼합물을 500℃의 온도에서 2시간 열처리를 실시하여 광물탄산화용 원료물질을 얻었다.
- [0021] [비교예 1]
- [0022] 사문석을 교반밀을 사용하여 325mesh(43um)이하로 분쇄 한 후 Oxalic acid dihydrate와 1:2(사문석:옥살산)의 중량비율로 고루 혼합하였다. 그리고 혼합물을 200℃의 온도에서 2시간 열처리를 실시하여 광물탄산화용 원료물질을 얻었다.
- [0023] [비교예 2]
- [0024] 사문석을 교반밀을 사용하여 325mesh(43um)이하로 분쇄 한 후 Oxalic acid dihydrate와 1:1(사문석:옥살산)의 중량비율로 고루 혼합하였다. 그리고 혼합물을 500℃의 온도에서 2시간 열처리를 실시하여 광물탄산화용 원료물질을 얻었다.
- [0025] [비교예 3]
- [0026] 사문석을 교반밀을 사용하여 325mesh(43um)이하로 분쇄 한 후 Oxalic acid dihydrate와 2:1(사문석:옥살산)의 중량비율로 고루 혼합하였다. 그리고 혼합물을 500℃의 온도에서 2시간 열처리를 실시하여 광물탄산화용 원료물질을 얻었다.
- [0027] 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 3의 결과로 얻어진 광물탄산화용 원료물질을 전처리 전의 사문석과 비교하였다.
- [0028] 도 2는 전처리 전의 사문석과 실시예 1 및 비교예 1의 조건에서 전처리 한 사문석을 X선회절분석 한 결과이다. 전처리 전의 사문석(ore)은 리자르다이트(Lizardite)와 석영(Silica)이 주요 광물로 구성되어 있었다. 200℃에서 열처리 한 비교예 1의 경우는 리자르다이트의 양이온(Mg^{2+})과 옥살산의 음이온($2COO^-$)이 킬레이트를 형성하여 옥살산마그네슘이 생성되었다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예 1은 열처리 온도 500℃에서 옥살산마그네슘이 완전히 분해되고 산화마그네슘이 형성 되었다.
- [0029] 도 3은 실시예 1 및 비교예 2, 3의 조건에서 전처리 한 사문석을 X-선회절분석 한 결과이다. 사문석과 옥살산의

혼합 중량비율이 2:1과 1:1인 경우의 X-선회절분석 결과에는 여전히 리자르다이트의 피크(peak)가 확인되었다. 하지만 1:2의 비율에서 열처리 한 경우, 리자르다이트의 피크가 완전히 사라지고 산화마그네슘의 피크가 확인되었다.

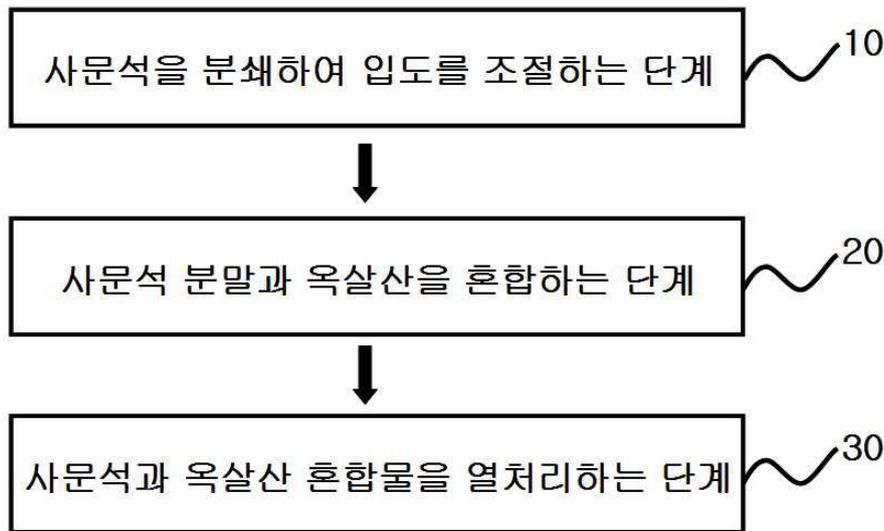
[0030] 따라서, 실시예 1에서 보는 바와 같이 본 발명에 따른 사문석의 전처리 방법은 사문석이 분해가 용이하고, 산화마그네슘이 다량 생성되어 탄산화 반응성을 향상시킬 수 있음을 확인 할 수 있다.

[0031] 이상과 같이 본 발명에서는 구체적인 장치도와 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

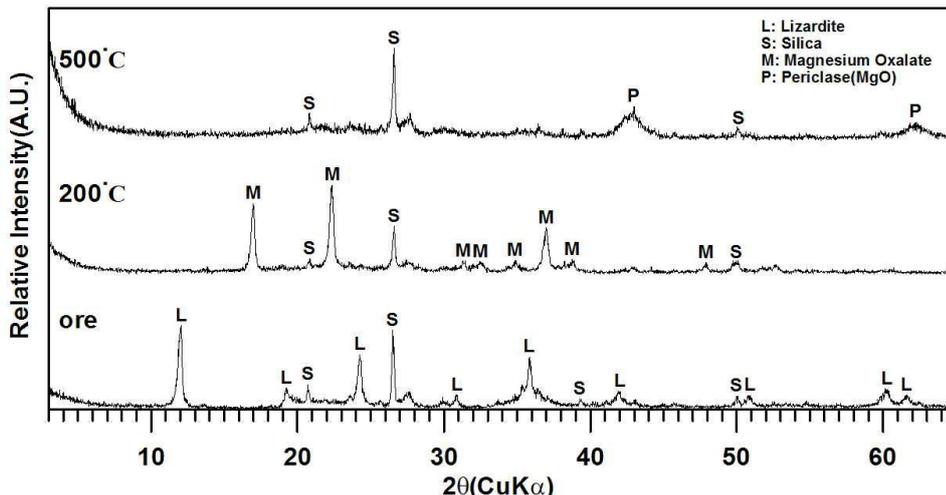
[0032] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

