



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년11월01일
(11) 등록번호 10-1078602
(24) 등록일자 2011년10월26일

(51) Int. Cl.

C01F 11/18 (2006.01) *C04B 35/622* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0036630

(22) 출원일자 2011년04월20일

심사청구일자 2011년04월20일

(56) 선행기술조사문헌

KR100144702 B1

(73) 특허권자

한국지질자원연구원

대전 유성구 가정동 30번지

(72) 발명자

장영남

대전광역시 유성구 도룡동 현대아파트 102-801

유경원

대전광역시 유성구 궁동 자연아파트 1301호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

권오식, 김종관, 박창희

전체 청구항 수 : 총 4 항

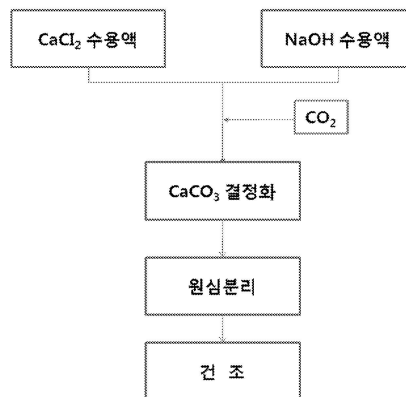
심사관 : 이진홍

(54) 입도조절이 가능한 방해석의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 강알칼리 조건하에서 염화칼슘 수용액을 CO₂ 가스와 반응시켜 백색의 초미립질 방해석으로 결정화시키는 입도조절이 가능한 고순도 방해석 합성방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 미립질의 방해석 합성방법은 강알칼리 조건하에서 방해석을 생성시킴으로써 과포화도를 줄여주어 입자생성 및 성장을 억제시킴으로써 입자의 크기를 제어할 수 있으므로 초미립의 고순도 방해석을 제조하고자 할 때 유용한 방법이며 가성소다 수용액의 농도를 조절함으로써 방해석의 입도를 수백 나노에서 수십나노 크기까지 조절할 수 있는 방법이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이명규

대전광역시 유성구 관평동 쌍룡스위트닷홈아파트
405-1303

이승우

대전광역시 중구 태평동 삼부아파트 410-82

송경선

대전광역시 서구 둔산동 현대아이텔 1107호

방준환

대전광역시 유성구 송강동 한마을 112-1005

채수천

서울특별시 송파구 가락동 금호아파트 101-1306

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2010-018

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 일반사업

연구과제명 산업부산물을 이용한 CO2 저감 및 자원실용화 기술개발

기여율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2010.01.01 ~ 2014.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

상은 상압하에서 CO₂ 가스를 불어넣어 주면서 염화칼슘 수용액과 가성소다 수용액을 반응시켜 고순도 단일상의 방해석을 결정화하는 방법으로,

상기 염화칼슘 수용액과 가성소다 수용액의 농도를 조절하여 수 마이크론에서 수십 나노 사이즈 까지의 입도를 갖는 방해석을 제조하며,

가성소다 수용액의 농도를 증가시킴에 따라 작은 입도의 방해석 입자가 제조되는 입도조절이 가능한 방해석의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

a) 가성소다 수용액 및 염화칼슘 수용액을 준비하는 원료물질 준비단계;

b) 상온 상압하에서 가성소다 수용액에 염화칼슘 수용액을 서서히 첨가하고, 이와 동시에 CO₂ 가스를 불어넣어주면서 방해석으로 결정화시키는 결정화 단계; 및

c) 상기 b)단계에서 결정화된 슬러리로부터 고체와 액체를 분리, 건조시켜 단일상의 고순도 방해석을 수득하는 단계;

를 포함하는 입도조절이 가능한 방해석의 제조방법.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 가성소다 수용액의 농도는 1~10N이며, 염화칼슘 수용액의 농도는 1~10M인 입도조절이 가능한 방해석의 제조방법.

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 CO₂ 투입량은 0.3~5L/min인 입도조절이 가능한 방해석의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 가성소다 및 염화칼슘 수용액을 이용하여 방해석을 제조하는 방법에 관한 발명으로, 가성소다 수용액의 농도를 조절함으로써 결정화되는 방해석의 입도를 나노사이즈 까지 조절하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 방해석은 CaCO₃의 화학식을 가지는 화합물로서 방해석은 3가지 서로 다른 광물 즉, 방해석(calcite), 아라고나이트(aragonite) 및 베타라이트(vaterite)로 구분되는 다형의 특징을 보인다. 그러나 실제 공업적으로 널리 사용되는 것은 방해석으로 이는 합성방법에 따라 방추형, 입방형, 구형 등의 모양을 가진다. 이 제품들은 입도가 작고 백색도가 높을수록 고가이고 고기능성 재료로 활용되고 있다.

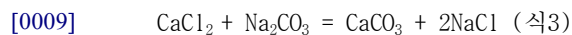
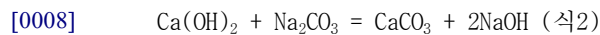
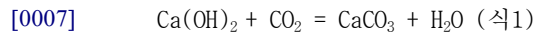
[0003] 일반적으로 방해석은 공업적 측면에서 탄산칼슘으로 불리는데 중질 및 경질 탄산칼슘으로 분류된다. 중질 탄산칼슘은 자연산 방해석으로써 일명 석분이라 칭하기도 하며, 분쇄기로 석회석이나 결정질 방해석을 여러 가지의 크기로 분쇄한 것으로 배연탈황 등 범용재료로 활용된다. 한편, 경질 탄산칼슘은 일반적으로 석회석을 소성, 수

화 및 합성공정을 거쳐 화학적으로 제조되며 제품의 품질향상이 비교적 용이하고, 용도에 알맞은 입자의 형상을 조절할 수 있으므로 각종 산업에 매우 널리 활용되고 있다. 또한 식의약품용 탄산칼슘은 결정형태와 표면처리, 불순물 제어 등의 과정을 거쳐 각 식품 및 의약품 제품에 맞도록 기능을 조절시킨 것으로서 일반적인 전통적 제품에 비해 품질요구 수준이 높고 고순도의 제품이 요구된다. 예를 들면 백색도가 96 내지 97 수준으로 높고 평균 입도는 수 마이크론 정도로 미세하며 여러 가지 중금속, 특히 비소에 대한 규제 값이 수 ppm으로 매우 엄격하다. 현재 식품, 화장품, 치약 및 의약품 등에 첨가제로 사용되고 있다.

[0004] 방해석을 대량으로 합성하는 방법은 탄산가스 화합법, 석회 소다법, 소다법 등으로 분류한다. 탄산가스 화합법은 석회석 원료를 사용하거나 시약인 수산화 칼슘을 이용하여 석회유를 만들고 여기에 탄산가스를 불어넣어 합성하며(식 1) 석회 소다법은 석회유나 수산화 칼슘을 탄산소다와 반응시켜 가성소다를 만드는 방법인데 이때 방해석은 부산물로 산출된다(식 2). 한편, 소다법은 염화칼슘과 탄산소다를 반응시켜 방해석을 합성한다(식 3). 그러나 석회소다법 및 소다법에서는 가용성 염인 탄산소다 및 염화암모늄을 사용하기 때문에 탄산칼슘을 회수할 때 충분한 세척을 하여야하며 입도 및 형태제어가 어려우므로 최근에는 전혀 사용되고 있지 않다.

[0005] 이에 반해 탄산가스 화합법은 비교적 단순하며 순도도 높으므로 최근에 주로 이 방법으로 탄산칼슘을 합성한다. 이 방법은 형태조절은 비교적 용이하지만 입도조절은 쉽지 않은 것으로 알려져 있다. 특히 반응과정에서 생성되는 핵의 용해 속도와 이온 확산을 억제시켜줌으로써 방해석의 성장 속도를 제어할 수 있으므로 물보다 용해도 및 유전상수가 매우 낮은 에탄올, 메탄올 등의 용매를 이용하여 식품, 화장품, 치약 및 의약품용 방해석을 생산하는 방법이 최근에 이용되고 있다.

[0006] 각 합성법을 화학식으로 표현하면 다음과 같다.



발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 상기한 바와 같이 종래의 석회석 혹은 방해석은 산업적 응용이 매우 다양하고 소비량도 매우 크므로 국가적으로 매우 중요한 자원이지만 국내에서는 기초소재인 고순도 방해석의 매장량이 없으며 미세입자 합성기술이 개발되지 않아서 고부가가치용 제품은 전량 수입에 의존하고 있다는 문제점이 있다. 방해석은 입도가 작고 백색도가 높을수록 고가이고 고기능성 재료로 활용된다.

[0011] 따라서 본 발명의 목적은 일차적으로 고순도, 고백색도의 방해석을 만들어서 부가가치를 높이고 용도를 다양화할 수 있는 방법과 궁극적으로는 미세한 입자의 방해석 합성법을 개발하는 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 방해석의 입도를 수 마이크론에서 수십 나노미터 크기로 조절하는 방법에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 상온 상압하에서 염화칼슘 수용액을 원료로 하여 가성소다 수용액의 농도를 변화시키면서 CO₂ 가스를 불어넣어 주어 방해석을 결정화시켜, 수백 나노에서 수십 나노 사이즈 까지 마이크론 이하의 입도를 갖는 방해석을 제조하는 입도조절이 가능한 방해석 합성방법에 관한 것이다.

[0013] 본 발명은 우선 적절한 농도의 가성소다 수용액과 염화칼슘 수용액을 만든다. 이때 사용되는 고체시약의 순도는 목적으로 하는 최종산물의 순도를 고려하여 정한다. 시약의 순도가 높을수록 방해석의 백색도가 높지만 반면에 비용도 크다. 반응기에 가성소다 용액을 넣고 온도계 및 pH측정기를 장착하며 CO₂ 가스를 일정한 속도로 불어넣기 위해 가스유량계를 설치하여 준비한다.

[0014] 위와 같이 준비가 완료되면 가성소다 용액에 염화칼슘 용액을 서서히 넣어준다. 두 용액이 잘 섞이도록 교반하며 이와 동시에 CO₂ 가스를 용액 속에서 불어넣어주면 방해석 결정이 생성됨으로써 방해석을 회수할 수 있는 방법이 제공된다.

[0015] 본 발명에 의한 방해석의 입도를 조절하는 방법은 위의 반응과정에서 용매인 가성소다 용액의 농도를 1.7, 2.5,

3.5, 5, 7N 등으로 증가시키면 수산화칼슘의 과포화도와 이에 따른 용해 및 확산속도의 차이가 발생하게 되므로 가성소다 용액의 농도에 비례하여 성장속도가 제어됨으로써 방해석 입자의 크기를 축소 제어할 수 있다. 이와 동시에 출발원료의 순도를 조절해 주면 순도 및 백색도를 크게 높일 수 있는 장점이 있으므로 입도 외에 순도, 백색도의 조절도 가능하게 됨으로써 부가가치를 한층 증대시킬 수 있다.

- [0016] 이하 도 1을 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다.
- [0017] 본 발명은
- [0018] a) 가성소다 수용액 및 염화칼슘 수용액을 준비하는 원료물질 준비단계;
- [0019] b) 상온 상압하에서 가성소다 수용액에 염화칼슘 수용액을 서서히 첨가하고, 이와 동시에 CO₂ 가스를 불어넣어주면서 방해석으로 결정화시키는 결정화 단계; 및
- [0020] c) 상기 b)단계에서 결정화된 슬러리로부터 고체와 액체를 분리, 건조시켜 단일상의 고순도 방해석을 수득하는 단계;
- [0021] 를 포함하는 방해석 합성방법에 관한 것이다.
- [0022] 상기 a)단계에서, 염화칼슘 및 가성소다란 시약의 일종으로써 시장에서 구매할 수 있는 것이지만 이에 한정되는 것은 아니며, 산업부산물을 사용할 수 있고 아니면 석회석 고순도화 과정에서 발생하는 중간산물일 수도 있다.
- [0023] 상기 a)단계에서 가성소다 수용액은 1N 이상, 보다 구체적으로 1 ~ 10N의 수용액 그리고 염화칼슘 수용액은 화학양론적인 조성이어야 하지만 슬러리 농도를 고려하여 농도를 1~10M, 보다 구체적으로 1~5M 정도로 준비하는 것이 바람직하다.
- [0024] 상기 b)단계에서 반응 시 온도는 상온, 보다 구체적으로는 15 ~ 25℃에서 진행되며 가열시킬 필요는 없다. 상기 혼합은 교반하며 이루어지는 것이 좋으며 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0025] 상기 b)단계에서 방해석의 생성은 발열반응이므로 반응의 종료시점은 발열이 정지되는 시점과 거의 일치한다. 따라서 1리터 용기에서 반응시킬 경우, 온도증가는 10~20℃ 정도이다.
- [0026] 상기 b)단계에서 두 개의 수용액의 혼합비율은 화학양론적 비율이며 예를 들면 1.7N 가성소다 용액이 300cc 일 때 1M 염화칼슘 용액은 250cc 그리고 3.5N 가성소다 용액이 300cc 일때 1.75M 염화칼슘 용액은 250cc 투입하는 것이 바람직하다.
- [0027] 상기 b)단계에서 CO₂ 가스의 투입유량은 0.3~5리터/min, 보다 구체적으로 0.5~2.0리터/min 정도가 바람직하며 너무 많은 양 혹은 너무 적은 양 (0.2리터/min)을 불어넣어주면 효율이 오히려 감소한다. CO₂ 가스의 투입유량과 방해석으로 전환되는 양과의 비율은 1.5~1.0 리터/min 정도에서 약 85%의 효율을 보이므로 더욱 바람직하다.
- [0028] 상기 b)단계에서 반응용액의 pH 변화는 고알칼리성일 때 (예를 들면, 가성소다 5~7N에서), 14~12 정도이며, 저알칼리성일 때 (예를 들면, 가성소다 1.7~2.5N에서), 14~7정도이다.
- [0029] 상기 b)단계에서 반응용액의 알칼리성이 클수록 입도가 작은 방해석이 결정화되는데, 예를 들면, 가성소다 5N 수용액에서는 50~100nm 정도의 입도를 갖는 방해석이 얻어지며 저알칼리성일 때 예를 들면 가성소다 1.7N 수용액에서는 1~2μm 정도의 입도를 갖는 방해석이 얻어진다.
- [0030] 상기 b) 단계에서의 반응은 하기 반응식 4에 의해 나타낼 수 있다.
- [0031]
$$\text{CaCl}_2 + 2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{식 4})$$
- [0032] 상기 b)단계에서는 방해석을 슬러리 상태로 획득할 수 있다.
- [0033] 상기 c)단계에서는 상기 슬러리상태에서 액체와 고체인 방해석을 분리시켜 50 ~ 100℃에서 건조하여 단일상의 방해석을 얻을 수 있다.
- [0034] 분리수단은 원심분리기 혹은 프레스 필터 등을 이용하는 것이 편리하지만, 이에 한정되지 않으며, 고체와 액체를 분리하는 방법이라면 모두 사용이 가능하다. 이때 고체를 건조 후 수득된 방해석의 순도는 99% 이상으로써 고순도, 초미립, 단일상의 방해석을 획득할 수 있다. 상기 획득된 방해석 분말은 X-선 회절분석, 화학분석 등의

기기분석을 통해서 확인할 수 있다.

발명의 효과

[0035] 방해석의 용도 혹은 부가가치를 좌우하는 가장 큰 요인은 입도와 백색도이며 이중에서도 입도 문제가 가장 중요한 요소인데 본 발명에 의한 합성법인 강알칼리성 용매를 사용하여 입도를 조절하면 쉽게 초미립 방해석을 제조할 수 있다. 또한, 이때의 방해석은 출발물질인 가성소다와 염화칼슘의 순도를 조절함으로써 고순도, 고백색도 방해석으로 제조할 수 있으므로 결과적으로 입도, 순도, 백색도를 모두 제어할 수 있는 것이다.

[0036] 특히 이러한 방법에 의하면 인산석고 및 배연탈황석고로부터 광물탄산화에 의해 제조된 방해석을 산업적 용도로 재활용 할 수 있도록 부가가치를 향상시켜 줄 수 있게 됨과 동시에 저품위 자연산 석회석도 위와 같이 처리하여 초미립질 방해석으로 제조할 수 있게 됨으로써 본 발명에 의해 자원의 활용성이 증대되는 효과가 있으며 동시에 환경보호와 폐자원 재활용 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도1은 본 발명에 따른 방해석 입도제어방법을 간단히 나타낸 공정도이다.

도 2는 실시예 1, 2 및 3에 의해 제조된 방해석의 X-선 회절분석 결과 사진이다.

도 3는 실시예 1, 2 및 3에 의해 제조된 방해석의 열분석 결과 사진이다.

도 4는 실시예 1에 의해 제조된 방해석의 전자현미경 사진이다.

도 5은 실시예 2에 의해 제조된 방해석의 전자현미경 사진이다.

도 6은 실시예 3에 의해 제조된 방해석의 전자현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 이하는 본 발명의 구체적인 설명을 위하여 일예를 들어 설명하는 바, 본 발명이 하기 실시 예에 한정되는 것은 아니다.

[0039] 방해석 분말의 물성 중에서 백색도가 가장 중요한 물성이므로 백색도 측정기 (Whiteness tester, C100-3, Kett electric laboratory, Japan)를 이용하여 측정하였으며, 이때 Al₂O₃를 표준시료로 이용하였다. 이 이외에도 TGA 및 XRD 기기를 이용하여 특성을 분석하였다.

[0040] [실시예 1]

[0041] 1N NaOH 수용액 400cc를 상온에서 연속교반하면서 2M 염화칼슘 (CaCl₂) 수용액 300cc를 서서히, 구체적으로 20cc/min 정도의 속도로 투입하고 CO₂ 가스와 반응시켜 방해석 슬러리를 제조하였다. CO₂ 가스 유입속도는 1.5L/min이었으며 투입과 동시에 방해석이 결정화되었다. 반응수용액의 pH는 초기의 14에서 반응 완료 후 약 8.2를 나타내었다.

[0042] 상기 반응이 끝난 후, 실험실용 원심분리기(Union32R, Hanil)를 이용하여 1000rpm 속도로 10분간 원심분리를 한 뒤, 고체상의 방해석을 건조하여 분말 51g을 얻었다. 이때 입도는 전자현미경하에서 7 ~ 10 μ m 정도이었으며, 백색도는 99.8을 나타내었다 (도 4).

[0043] 상기 방해석을 X-선 회절 분석을 한 결과 방해석은 d=3.03A (104), 2.285A (113), 2.09A (202)로 나타난 것으로 보아 단일상의 방해석이 제조되었음을 확인하였다 (도 2). 또한, 방해석을 열분석을 한 결과, 용융점이 하나이고 그 이외에 열적반응이 없으므로 단일상의 방해석이 제조되었음을 확인하였다 (도 3). 상기 실시예의 조성비를 하기 표 1에 나타내었다.

[0044] [실시예 2]

[0045] 2.5N NaOH 수용액 400cc를 상온에서 연속교반하면서 2M 염화칼슘 (CaCl₂) 수용액 250cc를 서서히, 구체적으로

14cc/min 정도의 속도로 투입하고 CO₂ 가스와 반응시켜 방해석 슬러리를 제조하였다. CO₂ 가스 유입속도는 1.5L/min이었으며 투입과 동시에 방해석이 결정화되었다. 반응수용액의 pH는 초기의 14에서 반응 완료 후 약 9.1을 나타내었다.

[0046] 상기 반응이 끝난 후, 실험실용 원심분리기(Union32R, Hanil)를 이용하여 1000rpm 속도로 10분간 원심분리를 한 뒤, 고체상의 방해석을 건조하여 분말 49g을 얻었다. 이때 입도는 전자현미경하에서 1 ~ 2 μ m 정도이었으며, 백색도는 99.6을 나타내었다 (도 5).

[0047] 상기 방해석을 X-선 회절 분석을 한 결과 방해석은 d=3.03A (104), 2.285A (113), 2.09A (202)로 나타난 것으로 보아 단일상의 방해석이 제조되었음을 확인하였다 (도 2). 또한, 방해석을 열분석을 한 결과, 용융점이 하나이고 그 이외에 열적반응이 없으므로 단일상의 방해석이 제조되었음을 확인하였다 (도 3). 상기 실시예의 조성비를 하기 표 1에 나타내었다.

[0048] [실시예 3]

[0049] 5N NaOH 300cc를 상온에서 연속교반하면서 2M 염화칼슘(CaCl₂) 수용액 205cc를 서서히 14cc/min의 속도로 투입하면서 CO₂ 가스와 반응시켜 방해석 슬러리를 제조하였다. 이때 콜로이드 형의 초미립형 방해석이 형성되어 겔화되었다. CO₂ 가스 유입속도는 1.5L/min이었으며 투입과 동시에 방해석이 결정화되었다. 반응수용액의 pH는 초기의 14에서 반응 완료 후 약 12.5을 나타내었다.

[0050] 상기 반응이 끝난 후, 실험실용 원심분리기 (Union32R, Hanil)를 이용하여 1000rpm 속도로 10분간 원심분리를 한 뒤, 고체상의 방해석을 건조하여 분말 40g을 얻었다. 이때 전자현미경하에서 200~100 nm 정도이었으며 백색도는 101을 나타내었다(도 6).

[0051] 상기 방해석을 X-선 회절 분석을 한 결과 방해석은 d=3.03A (104), 2.285A (113), 2.09A (202)로 나타난 것으로 보아 단일상의 방해석이 제조되었음을 확인하였다 (도 2). 또한, 방해석을 열분석을 한 결과, 용융점이 하나이고 그 이외에 열적반응이 없으므로 단일상의 방해석이 제조되었음을 확인하였다 (도 3).

[0052] 상기 실시예의 조성비를 하기 표 1에 나타내었다.

[0053] [표 1]

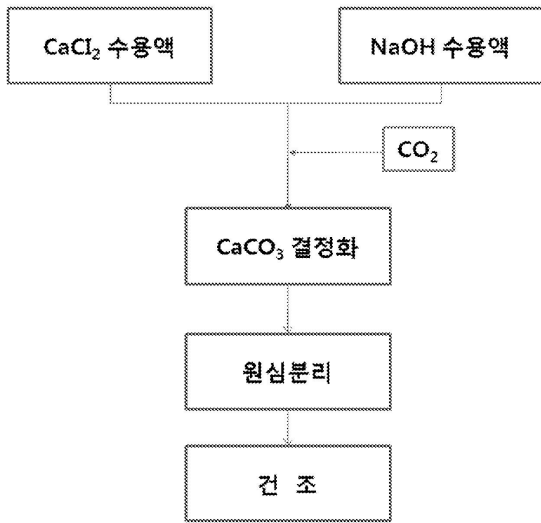
	NaOH 수용액의 농도(mol)	NaOH 수용액의 양(cc)	pH변화	CaCl ₂ 의 농도 (mol)	CaCl ₂ 의 양 (cc)	방해석 중량(g)	백색도	입도 (μ m)
실시예1	1	450	14-8	2	300	51	100	7~10
실시예2	2.5	400	14-9	2	250	49	99	1~2
실시예3	5	300	14-12.5	2	205	40	101	0.2-0.1

[0054]

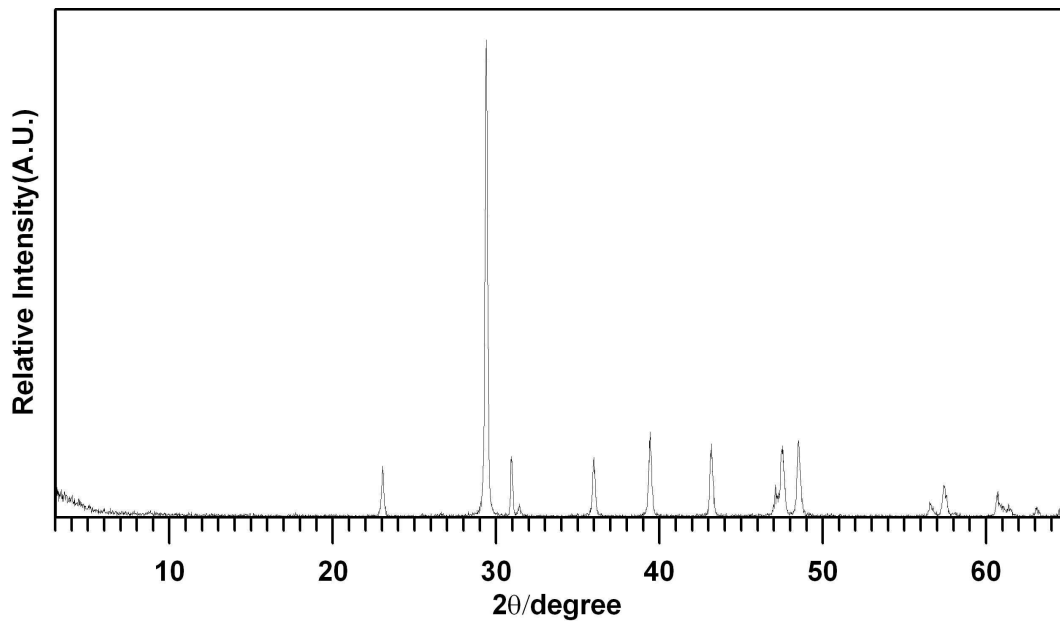
[0055] 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 방해석은 단일상의 방해석이 제조됨을 알 수 있었으며, 상기 표에서 보이는 바와 같이, 가성소다 수용액의 농도와 염화칼슘수용액의 함량을 조절함에 따라 방해석의 입도를 수나노미터에서 수마이크로미터까지 조절이 가능함을 확인하였다. 또한, 제조된 방해석의 백색도가 99 이상으로 우수함을 알 수 있었다.

도면

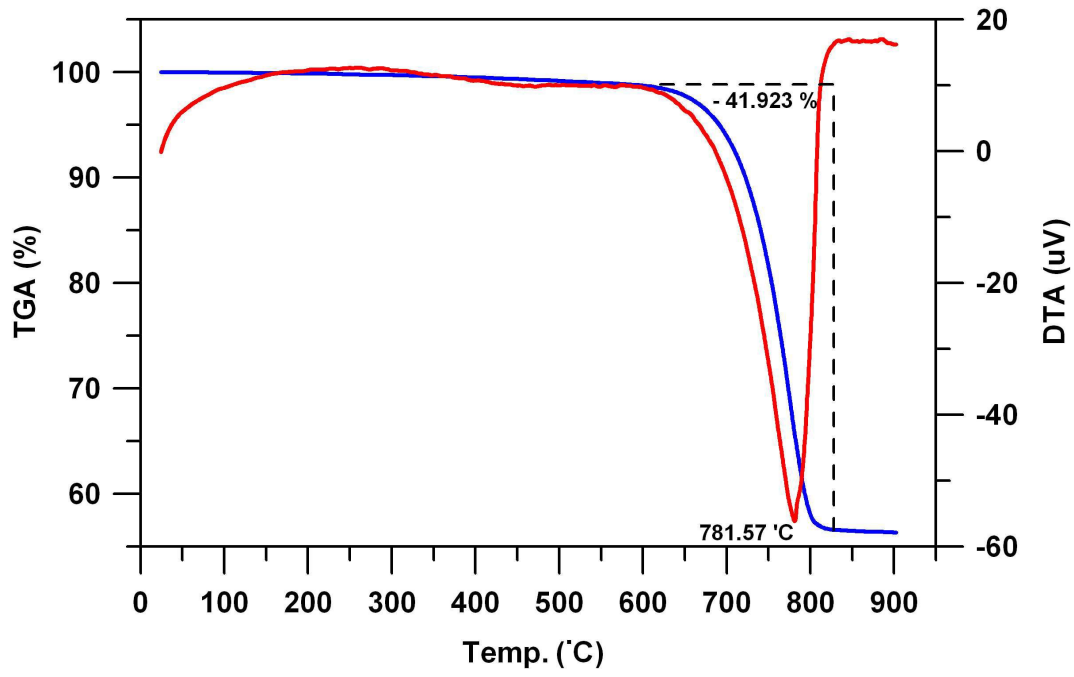
도면1



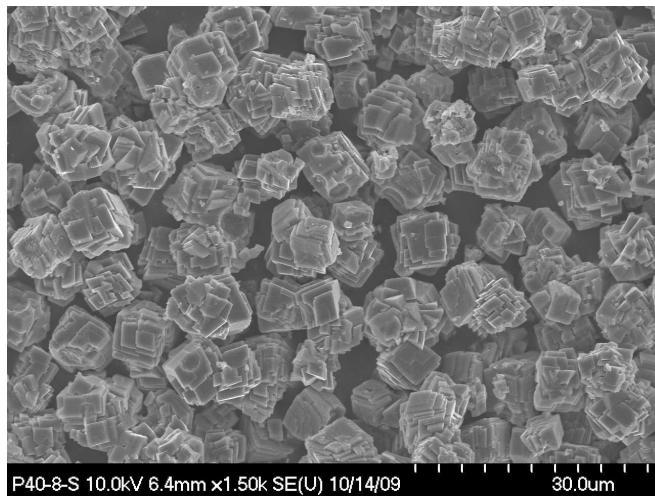
도면2



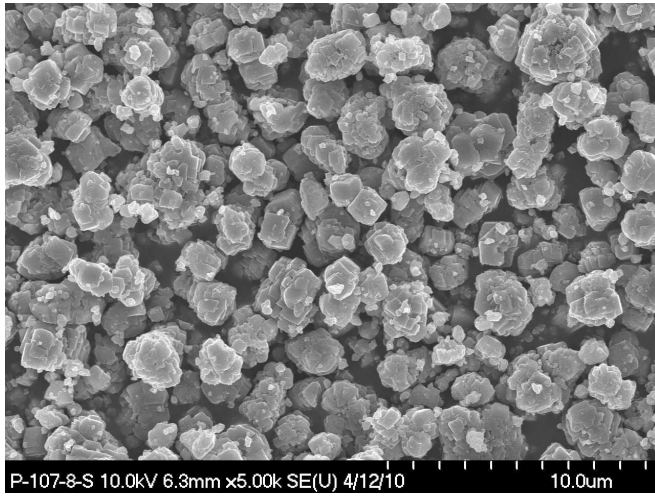
도면3



도면4



도면5



도면6

