



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년09월11일
 (11) 등록번호 10-1439391
 (24) 등록일자 2014년09월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01F 11/16 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0048538
 (22) 출원일자 2013년04월30일
 심사청구일자 2013년04월30일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100643316 B1*
 JP2008150244 A
 W02006031139 A1
 JP2006225175 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 3 항

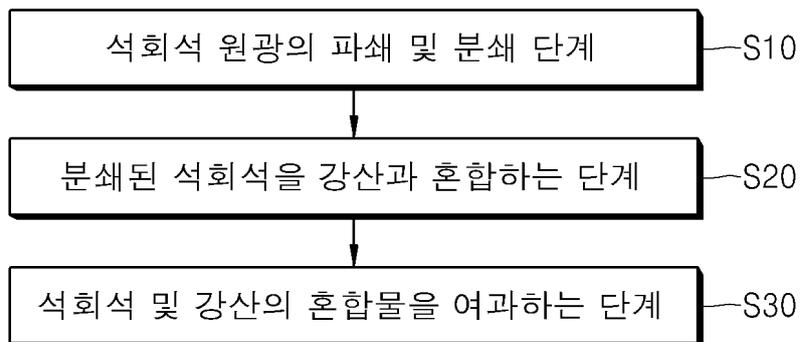
심사관 : 정명주

(54) 발명의 명칭 **석회석으로부터 칼슘용액의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 석회석으로부터 칼슘용액의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 석회석 및 강산을 교반하여 혼합한 후 여과하는 것을 특징으로 하는 석회석으로부터 칼슘용액의 제조방법에 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

연구사업명 일반사업

연구과제명 광물자원으로부터 나노소재의 원료물질 제조기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2006.01.01 ~ 2015.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

석회석 및 2 ~ 10M의 질산을 교반하여 혼합한 후 여과하고,

상기 석회석은 상기 질산 총부피에 대해 50 ~ 500의 혼합비(g/L)로 혼합하여 상기 석회석을 98 ~ 99%의 용해율로 용해시키는 것을 특징으로 하는 석회석으로부터 칼슘용액의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 석회석은 파쇄 및 분쇄되는 것을 특징으로 하는 석회석으로부터 칼슘용액의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 석회석의 크기는 3mm 이하인 것을 특징으로 하는 석회석으로부터 칼슘용액의 제조방법.

청구항 7

삭제

명세서

기술분야

본 발명은 석회석으로부터 칼슘용액의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

탄산칼슘은 CaCO₃의 화학식을 가지는 화합물로서 자연산의 암석명은 보통 석회석(limestone)이라 부르며 탄산칼슘은 3가지 서로 다른 광물, 즉 방해석(calcite), 아르코나이트(argonite) 및 바테라이트(vaterite)로 구분되는 다형의 특징을 보인다. 그러나 실제 공업적으로 널리 사용되는 것은 방해석으로 이는 합성방법에 따라 방추형, 입방형, 구형 등의 모양을 가지며, 한편, 아르코나이트는 440 ℃ 이상에서 안정성이 큰 방해석으로 전환되고 결정은 사방정계의 주상이다. 상기 방해석의 이론적 화학조성은 CaO 56.0 wt%, CO₂ 44.0 wt%로 구성되어 있으나, 일반적으로 국내에서 산출되는 석회석은 MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃ 또는 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 정밀

[0001]

[0002]

화학공정 등 고부가가치 산업에 원료 또는 부원료로서 적용이 불가능하다.

[0003] 이러한 탄산칼슘을 식·의약용 칼슘화합물 제조, 각종 건조제의 배합용, 제설용, 전자재료용 등으로 사용하기 위해 수용성 칼슘을 제조하는 여러 방법이 개발되고 있으나, 대부분의 방법은 소성 과정을 포함하여 공정과정이 복잡한 문제가 있다.

[0004] 본 발명과 관련된 종래 기술로는 대한민국 공개특허 제10-2001-0083819호(발명의 명칭: "탄산칼슘의 제조방법", 공개 일자: 2001.09.03.)가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서, 본 발명은 간편하고 효율적인 방법을 이용하여 석회석으로부터 칼슘 용액을 용이하게 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0006] 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

[0007] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 석회석 및 강산을 교반하여 혼합한 후 여과하는 것을 특징으로 하는 석회석으로부터 칼슘용액의 제조방법을 제공한다.

[0008] 이때, 상기 강산은 질산일 수 있고, 상기 강산의 농도는 1 ~ 10M인 것을 특징으로 한다.

[0009] 상기 석회석은 강산 총부피에 대해 50 ~ 500의 혼합비(g/L)로 포함되는 것을 특징으로 한다.

[0010] 상기 석회석은 파쇄 및 분쇄되고, 상기 석회석의 크기는 3 mm 이하인 것을 특징으로 한다.

[0011] 또한, 본 발명은 석회석 및 2 ~ 10M의 질산을 교반하여 혼합한 후 여과하는 것을 특징으로 하는 석회석으로부터 칼슘용액의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따르면, 강산을 이용하여 석회석으로부터 간편하고 용이하게 칼슘 용액을 제조할 수 있으며, 특히 강산 중에서도 값싼 질산을 이용할 수 있어 공정 비용을 감소시킬 수 있으므로, 칼슘 제품 및 식·의약용 칼슘화합물 제조에 유용하게 이용가능하다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 석회석으로부터 칼슘용액의 제조방법을 나타낸 순서도이다.

도 2는 석회석 원광의 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 잔여물의 사진이다.

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

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

- [0015] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부된 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.
- [0016] 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.
- [0017] 또한, 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기술 등이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그에 관한 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0018] 본 발명은 석회석 및 강산을 교반하여 혼합한 후 여과하는 것을 특징으로 하는 석회석으로부터 칼슘용액의 제조 방법을 제공한다.
- [0019] 도 1은 본 발명에 따른 석회석으로부터 칼슘용액의 제조방법을 나타낸 순서도이다. 도 1을 참고하여 본 발명에 대해 상세히 설명한다.
- [0020] 본 발명에 따른 석회석으로부터 칼슘용액의 제조방법은 석회석을 파쇄 및 분쇄하는 단계(S10)를 포함한다.
- [0021] 상기 파쇄 및 분쇄는 조크러셔(Jaw crusher) 및 콘크러셔(Cone crusher)를 이용하여 파쇄될 수 있으며, 분쇄기(Pulverizer)를 통해 분쇄될 수 있다.
- [0022] 상기 파쇄 및 분쇄 후 석회석의 크기는 3 mm 이하일 수 있다. 상기 석회석의 크기가 3 mm를 초과하는 경우에는 강산에 석회석이 용해되는데 반응시간이 길어지고 석회석 외에 불순광물이 완전히 분리되지 않으므로, 강산에 대한 용해도가 감소하여 칼슘용액의 제조가 용이하지 않을 수 있다.
- [0023] 본 발명에 따른 석회석으로부터 칼슘용액의 제조방법은 상기 파쇄 및 분쇄된 석회석을 강산과 혼합하는 단계(S20)를 포함한다.
- [0024] 상기 강산으로는 염산, 황산, 질산 등을 사용할 수 있으나, 질산을 사용하면 공정 비용을 크게 절감할 수 있고 석회석의 용해율을 가장 향상시킬 수 있다.
- [0025] 이때, 상기 강산의 농도는 1에서 10M인 것이 적절할 수 있고, 2에서 10M인 것이 더욱 적절할 수 있다. 상기 강산의 농도가 1M 미만인 경우에는 석회석을 모두 용해시키지 못하고, 10M를 초과하는 경우에는 강산의 농도가 높아 석회석 용해 후 고액분리가 되지 않는다.
- [0026] 또한, 석회석은 강산 총부피에 대해 50 ~ 500의 혼합비(g/L)로 포함될 수 있다. 상기 혼합비가 질산 1M ~ 10M의 농도범위에서, 1M의 저농도에서는 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 석회석의 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.
- [0027] 본 발명에 따른 석회석으로부터 칼슘용액의 제조방법은 상기 석회석 및 강산의 혼합물을 여과하는 단계(S30)를 포함한다.
- [0028] 상기 여과를 통해 강산에 용해된 석회석과 여과기에 걸리진 잔여물이 고액분리될 수 있다. 상기 여과는 멤브레

인 여과기(membrane filter)에 의해 여과할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 또한, 본 발명은 석회석 및 2 ~ 10M의 질산을 교반하여 혼합한 후 여과하는 것을 특징으로 하는 석회석으로부터 칼슘용액의 제조방법을 제공한다.

[0030] 본 발명에 따른 석회석으로부터 칼슘용액의 제조방법은 강산을 이용하여 석회석으로부터 간편하고 용이하게 칼슘 용액을 제조할 수 있으며, 특히 강산 중에서도 값싼 질산을 이용할 수 있어 공정 비용을 감소시킬 수 있으므로, 칼슘 제품 및 식?의약품 칼슘화합물 제조에 유용할 수 있다.

[0031] 실시예 1: 칼슘용액의 제조 1

[0032] 1. 석회석 원광의 파쇄 및 분쇄 단계

[0033] 석회석 원광을 조크러셔 및 콘크러셔를 이용하여 파쇄한 후 파쇄된 석회석을 분쇄기를 이용하여 분쇄하였다. 파쇄 및 분쇄된 석회석은 3 mm이하의 크기 분포를 가졌다.

[0034] 2. 분쇄된 석회석을 강산과 혼합하는 단계

[0035] 상기 분쇄된 석회석 100 g과 질산 1000 mL를 10분 동안 교반하여 혼합하였다. 이때, 질산의 농도는 1M이었다.

[0036] 3. 석회석 및 강산의 혼합물을 여과하는 단계

[0037] 상기 석회석 및 강산의 혼합물을 여과하여 칼슘용액을 제조하였다.

[0038] 상기 석회석 원광의 성분 및 함량을 X-선 형광(XRF) 분석하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었으며, 석회석 원광의 주사전자현미경(SEM) 사진(도 2의 (a)), 에너지 분산 분광(EDS) 결과(도 2의 (b)) 및 맵핑(Mapping) 결과(도 2의 (c))를 도 2에 나타내었다.

표 1

[0039]

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

[0040] 도 2를 참조하면, 상기 표 1의 XRF 분석과 동일하게 CaCO₃로 존재하고 있지만, EDS 결과에서는 Al 및 Si 성분을 띠는 불순물이 존재하는 것을 알 수 있고, 이 불순물은 백운모(Muscovite, KAl₂(Si₃Al))₁₀(OH, F)₂)로 판단된다.

[0041] 실시예 2: 칼슘용액의 제조 2

[0042] 상기 질산의 농도가 2M인 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 칼슘용액을 제조하였다.

[0043] 실시예 3: 칼슘용액의 제조 3

[0044] 상기 질산의 농도가 3M인 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 칼슘용액을 제조하였다.

[0045] 실시예 4: 칼슘용액의 제조 4

[0046] 상기 질산의 농도가 5M인 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 칼슘용액을 제조하였다.

[0047] 실시예 5: 칼슘용액의 제조 5

[0048] 파쇄 및 분쇄된 석회석 500 g을 10M인 질산과 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 칼슘용

액을 제조하였다.

[0049] 비교예 1

[0050] 파쇄 및 분쇄된 석회석 550 g을 11M인 질산과 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 칼슘용액을 제조하였다.

[0051] 실험예 1: 강산의 농도에 따른 석회석의 용해율 분석

[0052] 본 발명에 따른 석회석으로부터 칼슘용액의 제조방법에서 강산의 농도에 따른 석회석의 용해 정도를 알아보기 위해 여과 후 잔여물의 사진 및 X-선 회절(XRD) 분석하고, 그 결과를 표 2와 도 3 및 도 4에 나타내었다.

표 2

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	-	-

[0054] 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 있다. 실시예 5에서는 질산 10M의 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.

[0055] 한편, 실시예 3, 4에서는 석회석의 첨가량을 100g으로 고정된 뒤 질산의 농도만을 변화하여 최대 용해율을 알아본 결과, 용해율 99%를 나타내 석회석이 모두 용해되고 있음을 알 수 있다.

[0056] 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.

[0057] 또한, 도 4에 나타나 바와 같이, a에서는 방해석(Calcite, CaCO₃) 및 백운석(Dolomite, CaMg(CO₃)₂)이 주로 나타났다. b에서는 방해석, 백운석, 백운모(Muscovite, KAl₂(Si₃Al)₁₀(OH, F)₂), 석영(Quartz, SiO₂)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 1 내지 10M의 범위로 하여 석회석을 용해시킬 수 있으나, 2 내지 10M의 범위로 하여 석회석을 98% 이상 용해시킬 수도 있다. 전술한 a 내지 f는 각각 도 3의 (a) 내지 (f)를 나타낸다.

[0058] 지금까지 본 발명에 따른 석회석으로부터 칼슘용액의 제조방법에 관한 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 실시 변형이 가능함은 자명하다.

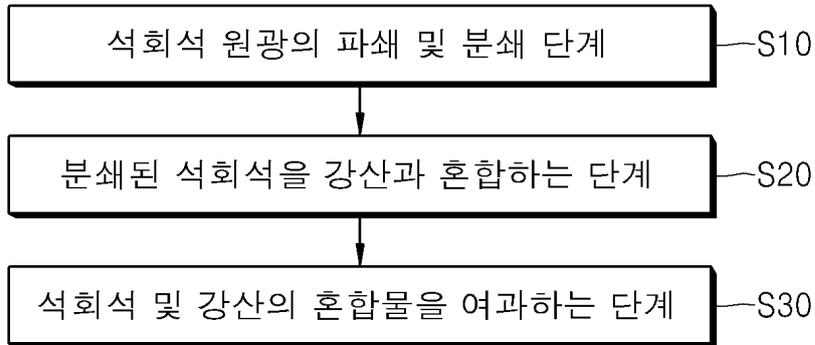
[0059] 그러므로 본 발명의 범위에는 설명된 실시예에 국한되어 전해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

[0060]

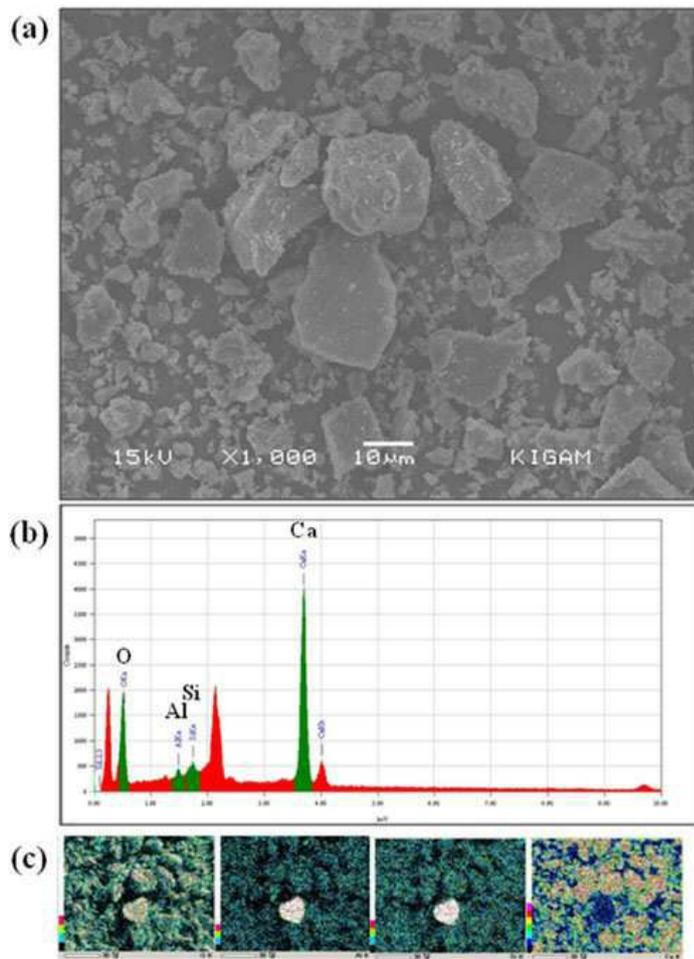
즉, 전술된 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로 이해되어야 하며, 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술될 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 그 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

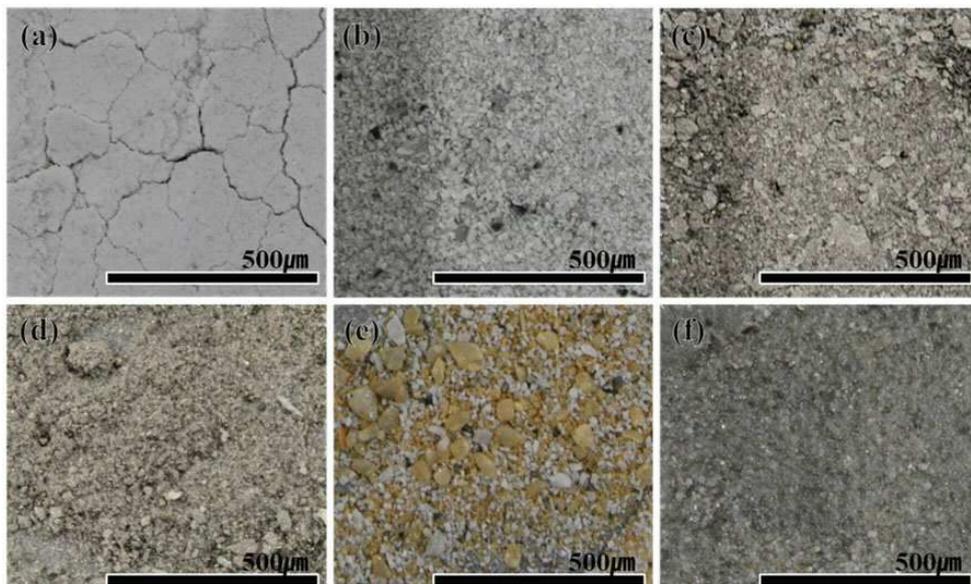
도면1



도면2



도면3



도면4

