

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C01F 11/18

(45) 공고일자 1990년01월 19일
(11) 공고번호 90-000081

(21) 출원번호	특1987-0004355	(65) 공개번호	특1988-0013820
(22) 출원일자	1987년05월04일	(43) 공개일자	1988년12월22일
(71) 출원인	문정술 서울특별시 성북구 동선동 2가 347		
(72) 발명자	문정술 서울특별시 성북구 동선동 2가 347		
(74) 대리인	박사룡		

심사관 : 정훈 (책자공보 제1723호)

(54) 탄산칼슘의 제조방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

탄산칼슘의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 장치의 개략도이다.

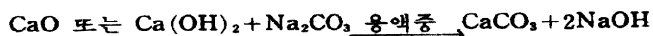
[발명의 상세한 설명]

본 발명은 탄산칼슘의 새로운 제조공정에 관한 것이다.

탄산칼슘은 제지, 고무, 플라스틱, 도료, 식품, 화장품 및 의약품등의 여러 분야에 널리 이용되어 있으며, 그 목적에 따라서 적당한 결정형, 입자도, 비중, 분산성 또는 계면활성이 요구되고 있다.

탄산칼슘을 제조하는 방법은 지금까지 여러 방법이 확립되어 있다.

1. 예를 들면 소석회나 생석회에 탄산나트륨등을 가하여 복분해하는 방법.



2. 수산화암모늄 또는 알칼리금속의 수산화물로 알칼리성으로 한 염화칼슘 수용액에 규산소다를 첨가하고 탄산가스를 첨가하여 탄산칼슘을 제조하는 방법(일본 특허공고 소43-25147호).

3. 수산화암모늄 또는 알칼리금속의 수산화물로 알칼리성으로 한 염화칼슘 수용액에 온도를 35℃ 이하로 유지하며, 탄산 또는 탄산가스를 첨가하여 탄산칼슘을 제조 하는방법 (일본 특허공고 소43-25148호).

4. 염화칼슘 수용액과 탄산가스를 온도 20℃ 미만에서 수산화 암모늄으로 pH8이상으로 한 수용액중에서 반응시키는 방법(일본 특허공고 소43-22784호).

기타 여러 방법이 있었다.

5. 탄산가스 기류중에서 수산화칼슘을 분무하면서 반응시키는 방법(일본 특허공개 소53-39998호).

그러나 이들 액중에서 반응시키는 방법은 입자의 크기를 조절하기가 어렵고 더구나 입자의 형태를 조절하기도 어려운 뿐만 아니라 분산성등이 좋지 못한 결점이 있다. 또한 탄산 가스 기류중에서 수산화칼슘을 반응시키는 방법은 수산화칼슘을 물과 혼합하여 이루어진 석회유로부터는 원료물질인 석회석에 필연적으로 함유되는 철성분, 동성분 및 기타 불순물이 필연적으로 함유되어 있고 이들이 석회유중에 포함된 불순물로 철의 산화물이나 수산화물이 그대로 혼입되어 있어 제거하기 어려운 단점

이 있었다.

본 발명자는 이러한 문제점을 해결하고자 오랜 연구를 행한 결과 탄산가스 분위기중에 염화칼슘 수용액 또는 염화칼슘 수용액에 기타 물질을 첨가하여 기상에서 반응을 시키면 입자의 크기를 10nm로부터 1000nm로 자유로이 조절할 수 있을 뿐만 아니라 입자의 형태도 6병정계, 사방정계 또는 구형에서 판상형의 여러 형태로 자유롭게 조절할 수 있으며, 탈색 및 불순물 제거가 간편하고 온도 조절이 가능한 탁월한 방법을 발명하여 본 발명을 완성하게 되었다.

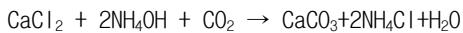
본 발명을 첨부된 도면으로 상세히 설명하면 다음과 같다.

제1도는 본 발명에 사용되는 장치의 개략도이다.

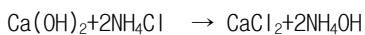
상기 도면에서 부호 1은 가압 내부, 2는 스프레이어, 3은 필터, 4는 콕크, 5는 탄산가스 주입구, 6은 본 장치의 온도 조절용 스팀자켓, 7은 압력계이지, 8 및 9는 스팀 및 냉각수의 입구 및 출구이며, P는 펌프이고 가는 반응기내의 액체 수위를 나타낸 것이다.

본 발명은 탄산가스 분위기중에서 CaCl_2 및 NH_4OH 가 함유된 용액을 미세입자로 스프레이하면서 기상 반응시킴으로서 행하여진다.

이때의 반응을 반응식으로 표시하면 다음과 같다.



생성된 CaCl_2 입자는 필터 3에 의하여 여과되며, 여액중의 NH_4Cl 은 회수하여 소석회와 반응시켜서 염화칼슘을 얻으며, 반응식으로 표시하면 다음과 같다.



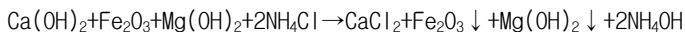
이 반응에서 얻어진 CaCl_2 와 NH_4OH 는 다시 반응에 사용하여 순환시킨다.

원료물질로 사용되는 CaCl_2 는 석회석(CaCO_3)을 가소하여 얻어진 생석회(CaO)를 물로 수화시켜서 수산화칼슘(Ca(OH)_2)을 얻고 이 수산화칼슘을 염화암모늄과 반응시켜서 염화칼슘을 얻는다.

공지의 석회유(수산화칼슘)를 사용하는 방법에서는 석회유가 물과 혼합하면 현탁액으로 존재하며, 이때에 혼재하며, 최종 생성물인 탄산칼슘에 불순물로 작용하는 철, 마그네슘, 동 및 기타 금속들도 산화물이나 수산화물로 혼재하기 때문에 그대로 반응물질로 함유되어 최종생성에 혼입되게 된다.

그러나 본 발명에서는 석회유를 염화암모늄과 반응시에 수산화칼슘만이 염화칼슘으로 복분해되고 기타 불순물은 불용성분으로 남기 때문에 간단히 여과함으로써 불순물을 제거할 수 있다.

이때의 대략의 반응을 반응식으로 나타내면 다음과 같다.



따라서 간단히 원료물질을 정제할 수 있다.

본 반응에서는 염화칼슘의 농도를 조절하여 스프레이함으로써 생성되는 탄산칼슘의 입자도를 100nm에서 1000nm까지 자유로이 조절할 수 있다.

또한 염화칼슘액의 pH를 조절함으로써 생성되는 탄산칼슘의 결정의 형태를 조절할 수 있다. 예를 들면 pH 약 5-6에서 반응시키면 6병정계의 결정을 얻을 수 있으며, pH 약 7에서 반응시키면 구형 결정을 얻을 수 있고 pH 약 8-12에서 반응시키면 사방정계의 결정을 얻을 수 있다.

염화칼슘 용액내에 계면활성제 또는 소듐 트리폴리포스페이트를 소량 첨가하여 반응을 행하면 분산도가 대단히 우수한 탄산칼슘이 얻어진다.

이때에 사용되는 계면활성제로서는 고급지방산의 알카리금속류, 고급알콜 황산 에스테르의 알카리금속염, 황산화유, 고급지방산알킬 아미드의 황산에스테르의 알카리금속염 등과 같은 음이온 계면활성제, 알킬벤질암모니움클로라이드등과 같은 4급 암모니움계의 양이온 계면활성제, 고급지방산의 글리세린 에스테르와 같은 비이온성 계면활성제등이다.

또한 교질형 탄산칼슘을 제조하기 위하여는 소량의 ZnCl_2 , MgCl_2 또는 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 와 같은 무기염류를 가하여 반응시키면 얻어진다.

본 발명에서는 오토크레이브내의 탄산가스압은 1-10기압 또는 그 이상의 압력을 사용할 수 있으나, 바람직하게는 3-8기압의 압력을 사용한다.

본 반응에서 반응온도는 임계적이 아니며, 약 0-100℃의 반응온도를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 10-30℃의 온도이다.

본 반응에 사용되는 CaCl_2 용액의 농도는 5%-30%(중량)를 사용함이 바람직하며, 낮은 농도의 CaCl_2 용액을 사용하면 더욱 미세한 입자도의 탄산칼슘을 얻을 수 있다.

본 발명에서는 얻어지는 탄산칼슘의 용도에 따라서 더욱 낮은 농도 또는 더욱 높은 농도의 염화칼슘 용액을 사용할 수도 있다. 약 10-20%(중량)의 염화칼슘 수용액을 사용함이 바람직하다.

다음에 실시예로서 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[실시예 1]

제1도의 반응기에 필터(3)를 장치하고 30℃에서 정제한 탄산가스를 5를 통하여 송입하고 내압을 5기압으로 유지하며, 당량의 수산화암모늄을 함유하는 15%의 염화칼슘 수용액을 pH를 6으로 조절한 스프레이어(2)로부터 분사시키며 반응시킨다.

반응은 순간적으로 진행되며, 반응에 의하여 생성된 미세 CaCO_3 입자는 필터 3에 의하여 여과되며, 액량은 약 (가)의 수준이 되도록 조절하여 반응기내의 압력을 약 5기압으로 조절한다. 미반응의 CaCl_2 는 콕크 4를 통하여 펌프 P에 의하여 다스 스프레이 2를 통하여 순환시키며, 반응에 의하여 생성된 NH_4Cl 은 다시 정제된 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 반응시켜서 CaCl_2 및 NH_4OH 용액의 형태로 순환시켜 사용한다.

필터에 모인 CaCO_3 를 취하여 정제수로 세척하고 건조시켜서 정제된 미세 6방정계의 결정을 얻는다.

이렇게 얻어진 결정은 다음의 특성을 가진다.

입 자 도 : 200-250nm

결정형태 : 6방정계

[실시에 2]

반응기내의 탄산가스압을 약 7기압으로 유지하며, pH를 약 9로 유지한 CaCl_2 및 NH_4Cl 수용액(CaCl_2 농도 약 10%)을 실시예 1과 유사한 방법으로 반응시켜서 CaCO_3 를 얻는다.

입 자 도 : 150nm-200nm

결정형태 : 사방정계

[실시에 3]

실시에 1과 유사한 방법으로 비이온성 계면활성제인 모노폴 NX(상품명)를 소량 첨가하고 당량의 NH_4OH 를 함유하는 12% CaCl_2 수용액(pH 약 7.0)을 실시예 1과 유사한 방법으로 반응시켜서 분산도가 극히 우수한 CaCO_3 를 얻는다.

입 자 도 : 150nm-220nm

입자형태 : 6방정계 및 사방정계

[실시에 4]

실시에 1과 유사한 방법으로 실시예 1에서 CaCl_2 용액에 MgCl_2 만을 소량 첨가한 후 반응시켜서 교질형 CaCO_3 를 얻는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

가압 반응기내에 1-10기압의 탄산가스 분위기중에 염화칼슘 5-30%(중량) 및 당량 내지 약간 과량의 수산화암모늄을 함유하고 액성을 중성 내지 알칼리성으로 조절한 액을 0-50℃의 온도에서 연속적으로 분무시키며, 반응시켜서 입자도 100nm-1000nm의 미세 탄산칼슘을 연속적으로 제조하는 방법.

청구항 2

가압 반응기내에 1-10기압의 탄산가스 분위기중에 염화칼슘 5-30%(중량) 및 당량 내지 약간 과량의 수산화암모늄을 함유하고 여기에 계면활성제 또는 무기염류를 촉매량 가하고 액성을 중성 내지 알칼리성으로 조절한 액을 0-50℃의 온도에서 연속적으로 분무시키며, 반응시켜서 입자도 100nm-1000nm의 미세 탄산칼슘을 연속적으로 제조하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 계면활성제는 비이온성 계면활성제, 음이온 계면활성제, 또는 양이온 계면활성제를 촉매량 첨가하여 반응시키는 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 무기염류로 소듐트립리포스페이트, ZnCl_2 , MgCl_2 또는 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 를 촉매량 첨가하여 반응시키는 방법.

도면

도면1

