

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0010656 (43) 공개일자 2014년01월27일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01F 11/00 (2006.01) C02F 1/58 (2006.01) A23L 2/38 (2006.01)	(71) 출원인 주식회사 아리바이오 서울특별시 영등포구 경인로71길 70, 206호 (문래동5가)	
(21) 출원번호 10-2012-0077182	(72) 발명자	
(22) 출원일자 2012년07월16일	정재준 경기도 성남시 분당구 미금로 184 대우아파트 103동 1403호 (구미동, 까치마을1단지대우아파트)	
심사청구일자 없음	성수현 서울특별시 강동구 선사로 120, 102동 201호(암사동, 한솔아파트) (뒷면에 계속)	
	(74) 대리인 양부현	

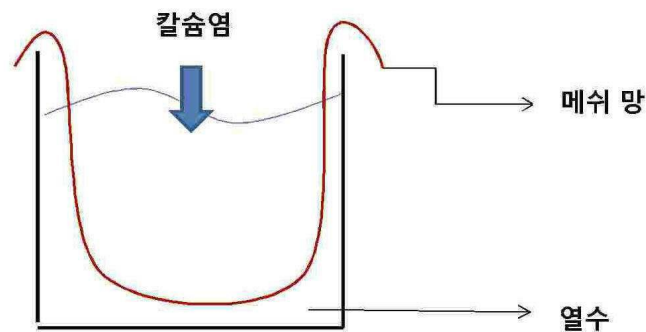
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 칼슘염의 정제 방법

(57) 요약

칼슘염의 정제 방법 및 이에 의하여 소금과 탄산칼슘의 제거 처리가 이루어진 칼슘염에 관한 것이다. 본 발명은 칼슘염 결정으로부터 소금성분과 탄산칼슘을 효과적으로 제거하는 정제법을 제공하여, 청량감이 우수한 고경도 미네랄 워터를 제조할 수 있도록 한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박선국

경상북도 울진군 죽변면 죽변중앙로 124-2

김남준

강원도 양양군 현남면 견불길 119

최승필

강원도 강릉시 끝말길 37-4, 11통 6반 (홍제동)

특허청구의 범위

청구항 1

다음의 단계를 포함하는 칼슘염의 정제 방법:

- (a) 해양 심층수 또는 염지하수를 탈염처리 하여 얻은 농축수로부터 분리된 칼슘염 결정을 얻는 단계;
- (b) 상기 칼슘염 결정을 300-350 mesh 망이 장착된 열수를 포함하는 용기에 투입하는 단계; 및
- (c) 상기 망을 통과하지 않은 칼슘염 결정을 분리하는 단계;

단계 (b)에서 칼슘염 결정에 붙어있던 소금은 열수에 용해되며, 탄산칼슘은 상기 망을 통과한다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 단계 (b)의 열수는 70-100℃인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항의 방법에 의하여 소금 및 탄산칼슘의 제거 처리가 이루어진 칼슘염.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 칼슘염의 정제 방법 및 이에 의하여 소금과 탄산칼슘의 제거 처리가 이루어진 칼슘염에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 해양 심층수는 햇빛이 도달하지 않는 수심 200 m 이하에서 채수한 해수를 의미하며, 표층수와 20℃ 이상의 온도 차이가 나기 때문에 물과 기름처럼 서로 섞이지 않는다. 심해에 흐르는 해양 심층수는 연중 수온 변화가 거의 없어 저온 안정성을 가질 뿐만 아니라, 햇빛이 닿지 않으므로 광합성이 일어나지 않아 무기 영양염을 많이 포함하고 있으며, 특히 마그네슘이나 칼슘 등의 필수 미량 원소와 다양한 미네랄이 균형 있게 포함되어 있다. 또한, 해양 심층수는 인공 물질로 오염되지 않아 분해해야 할 유기 물질이나 병원균이 적기 때문에 세균 번식이 적을 뿐만 아니라, 고항균성 및 탈취성 등을 보유하고 있는 것으로 알려져 있다.

[0003] 현재 여러 나라에서 해양 심층수에서 염화나트륨을 제거한 다음 음료나 식품 및 화장품 등에 이용하기 위한 다양한 연구가 이루어지고 있다.

[0004] 미네랄은 인간에게 필요한 5대 영양소 중의 하나로서, 해양 심층수에는 Mg, Ca, K 등의 인체에 유용한 미네랄 성분을 다량 포함하고 있다. 따라서, 해양 심층수로부터 미네랄을 고농도로 함유하는 미네랄 워터(고경도의 미네랄 워터)를 제조하여 이를 미네랄 공급원으로서 이용할 수 있다.

[0005] 미네랄 워터의 제조 방법에는 해양 심층수를 역삼투 장치에 통과시켜 얻은 탈염수에 해양 심층수로부터 얻은 미네랄 농축액을 혼합하는 방법이 있다. 구체적으로, 해양 심층수를 역삼투막에 통과시켜 얻은 농축수를 증발 농축하여 칼슘염을 분리한 후, 추가적인 증발 농축을 하여 소금과 간수를 분리하여 칼슘염 및 간수로 구성된 미네랄 용액을 제조한다. 이후, 해양 심층수를 역삼투막에 통과시켜 얻은 투과수에 상기 칼슘염과 간수로 구성된 미네랄 용액을 혼합하여 미네랄 워터를 제조한다.

[0006] 상기 농축수로부터 분리된 칼슘염 결정은 다량의 소금성분을 함유하는 농축수로부터 분리되었기 때문에 필연적으로 농축수를 머금게 되며, 이를 제거하지 않고 탈염수에 첨가하는 경우 농축수의 소금성분으로 인하여 미네랄 워터의 취식감이 저하된다. 또한, 탄산칼슘은 물에 잘 녹지 않으며, 미네랄 워터의 취식감을 떨어뜨린다.

따라서, 미네랄 워터의 제조를 위해서는 칼슘염 결정으로부터 소금 및 탄산칼슘의 제거가 필요하다.

[0007] 본 명세서 전체에 걸쳐 다수의 논문 및 특허문헌이 참조되고 그 인용이 표시되어 있다. 인용된 논문 및 특허문헌의 개시 내용은 그 전체로서 본 명세서에 참조로 삽입되어 본 발명이 속하는 기술 분야의 수준 및 본 발명의 내용이 보다 명확하게 설명된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명자들은 농축수로부터 분리된 칼슘염 결정이 머금고 있는 소금성분과 탄산칼슘을 한 번의 공정으로 효율적으로 제거하여 순수한 칼슘으로 정제할 수 있는 방법을 개발하기 위하여 연구 노력하였다. 그 결과, 본 발명에 따른 칼슘염 정제 공정을 통하여 소금성분 및 탄산칼슘을 효과적으로 제거함으로써 용해가 잘되는 순수한 칼슘을 얻을 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은 칼슘염의 정제 방법을 제공하는 데 있다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 상기 방법에 의하여 소금 및 탄산칼슘의 제거 처리가 이루어진 칼슘염을 제공하는 데 있다.

[0011] 본 발명의 다른 목적 및 이점은 하기의 발명의 상세한 설명, 청구범위 및 도면에 의해 보다 명확하게 된다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 양태에 따르면, 본 발명은 다음의 단계를 포함하는 칼슘염의 정제 방법을 제공한다:

[0013] (a) 해양 심층수 또는 염지하수를 탈염처리 하여 얻은 농축수로부터 분리된 칼슘염 결정을 얻는 단계;

[0014] (b) 상기 칼슘염 결정을 300-350 mesh 망이 장착된 열수를 포함하는 용기에 투입하는 단계; 및

[0015] (c) 상기 망을 통과하지 않은 칼슘염 결정을 분리하는 단계;

[0016] 단계 (b)에서 칼슘염 결정에 붙어있던 소금은 열수에 용해되며, 탄산칼슘은 상기 망을 통과한다.

[0017] 본 발명자들은 농축수로부터 분리된 칼슘염 결정이 머금고 있는 소금성분과 탄산칼슘을 한 번의 공정으로 효율적으로 제거하여 순수한 칼슘으로 정제할 수 있는 방법을 개발하기 위하여 연구 노력하였다. 그 결과, 본 발명에 따른 칼슘염 정제 공정을 통하여 소금성분 및 탄산칼슘을 효과적으로 제거함으로써 용해가 잘되는 순수한 칼슘을 얻을 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

[0018] 종래에 해양 심층수를 이용한 미네랄 워터의 제조 시, 칼슘의 보급을 위하여 탈염수에 농축수로부터 분리한 칼슘염을 첨가하는 경우 칼슘염이 머금고 있는 소금성분 및 탄산칼슘이 첨가되어 음용수의 취식감을 저하시키며, 칼슘염의 용해도가 낮아 실질적인 칼슘 보급 효율이 떨어지는 문제가 있었다.

[0019] 본 발명은 상기 문제점을 효과적으로 보완 및 극복하기 위하여 도출된 것으로, 본 발명의 특징은 열수 및 메쉬 망을 이용하여 한 번의 공정으로 소금과 탄산칼슘을 제거할 수 있다는 것이다.

[0020] 이하, 본 발명의 각 단계를 상세히 설명한다.

칼슘염 결정을 얻는 단계

[0022] 본 발명의 단계 (a)에서는 해양 심층수 또는 염지하수를 탈염처리 하여 얻은 농축수로부터 분리된 칼슘염 결정을 얻는다.

- [0023] 본 명세서에서 용어, "해양 심층수"는 태양광이 거의 미치지 못하는 깊이가 200m 이상인 바다의 물을 의미하며, 해양 심층수에는 나트륨 이온(Na^+), 칼륨 이온(K^+), 칼슘 이온(Ca^{2+}), 마그네슘 이온(Mg^{2+}), 붕소 이온(B^{3+}), 염소 이온(Cl^-), 탄산 이온(CO_3^{2-}), 황산 이온(SO_4^{2-}) 등의 이온 성분을 함유하고 있다.
- [0024] 본 명세서에서 용어, "염지하수"는 염분 등의 용존고형물을 일정량 이상 함유하는 암반대수층 안의 지하수로서 수질의 안정성을 계속 유지할 수 있는 자연 상태의 물을 먹는 용도로 사용할 원수를 의미한다.
- [0025] 본 발명에서는 염지하수라면 제한 없이 사용가능하나, 물속에 녹아있는 염분 등의 총 용존고형물의 함량이 2000 mg/l 이상인 암반대수층 안의 지하수를 사용함이 바람직하다.
- [0026] 본 발명에서 상기 칼슘염 결정은 제3자로부터 구입(수득)할 수 있고, 또한 직접 제조할 수도 있다.
- [0027] 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 상기 칼슘염 결정은 해양 심층수 또는 염지하수(원수)로부터 농축수를 분리하고, 분리된 농축수로부터 칼슘염 결정을 분리하여 얻을 수 있다.
- [0028] 상기 농축수는 원수를 탈염처리 하여 얻는다. 본 발명에서 탈염처리는 당업계에 알려진 임의의 기술을 적용하여 수행될 수 있다. 탈염처리를 위한 기술로는 증발법, 해수동결법, 역삼투압법, 이온교환수지법 및 전기투석법 등을 들 수 있다. 증발법은 원수를 증발시켜 용매인 물은 증발시키고, 용질은 잔류시키는 원리를 이용하는 것이며; 역삼투압법은 물에 용해되어 있는 이온성 물질은 배제하고 순수한 물만 통과시키는 반투막을 이용하여, 원수 중의 이온성 물질을 여과하는 방법이며; 전기투석법은 음이온막과 양이온막을 교대로 배치한 후, 음이온막과 양이온막의 양단에 위치한 전극에 직류 전압을 걸어 양이온 및 음이온을 제거하여 순수한 담수를 얻는 방법이다.
- [0029] 바람직하게는, 상기 탈염처리는 역삼투막에 원수를 통과시켜 이온성분을 포함하는 농축수와 이온성분이 제거된 탈염수로 분리한다.
- [0030] 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 상기 원수는 부유물질 제거를 위하여 여과 등의 전처리 공정을 거친 후 사용할 수 있다. 상기 전처리 공정은 역삼투 여과 시, 막 막힘 현상을 야기시킬 수 있는 불순물을 제거하기 위한 것으로 통상적인 정밀여과 또는 한외여과를 실시할 수 있다.
- [0031] 상기 농축수에는 탄산칼슘, 황산칼슘 및 염화칼슘 등의 칼슘염, 염화나트륨, 및 미네랄이 다량 함유되어 있으며, 상기 칼슘염은 농축수를 가열 및 농축하여 석출되는 칼슘염 결정을 분리하여 얻을 수 있다.
- [0032] 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 상기 칼슘염의 분리는 비중(동일한 온도와 압력하에서 물의 밀도에 대한 농축수의 밀도 비)이 1.11 이상이 되도록 농축수를 가열 및 농축하여 석출되는 칼슘염 결정을 분리할 수 있다. 이에 의하여 제한되는 것은 아니나, 칼슘염의 분리를 위한 농축수의 바람직한 비중은 1.11-1.23이다. 칼슘염의 분리는 메쉬 망을 이용할 수 있으며, 바람직하게는 300 메쉬 망을 이용하여 분리할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 바람직한 다른 구현예에 따르면, 비중이 1.18이 되도록 농축수를 가열 및 농축하여 1차적으로 석출된 칼슘염 결정을 분리하고, 여액을 비중 1.19-1.23이 되도록 가열 및 농축하여 잔류하는 칼슘염을 제거하여 실시할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 바람직한 또 다른 구현예에 따르면, 비중이 1.23이 될 때까지 가열한 후, 정체를 시켜 하단부에 가라앉은 칼슘염을 추출할 수 있다.
- [0035] 본 발명에서, 상기 농축수의 가열은 교반과 동시에 서서히 수행될 수 있다.

[0036] 칼슘염 결정의 정제 단계

- [0037] 본 발명의 단계 (b) 및 (c)에서는 칼륨염 결정으로부터 소금성분과 탄산칼슘을 제거한다.
- [0038] 농축수로부터 분리된 칼슘염 결정은 다량의 소금성분을 함유하는 농축수로부터 분리되었기 때문에 필연적으로 농축수를 머금게 되며, 이를 제거하지 않고 탈염수에 첨가하는 경우 농축수의 소금성분으로 인하여 미네랄 워터의 취식감을 저하시킨다. 또한, 탄산칼슘은 용해가 잘 되지 않으며, 미네랄 워터의 취식감을 떨어뜨린다. 따라서, 본 발명에서는 칼슘염 결정에 붙어있는 소금(농축수)과 탄산칼슘의 제거를 위한 정제과정이 이루어진다.

- [0039] 종래에는 농축수로부터 분리된 칼슘염을 투과수와 혼합한 다음 탄산가스를 주입하여 교반하고, 상등액을 취해 음이온 교환수지에 통과시킨 다음 CO₂ 주입하에 전기분해하여 탄산칼슘이 제거된 칼슘 포함 미네랄 용액을 제조하였다. 그러나, 상기 종래 방법은 과정이 복잡하고 시간이 오래 소요된다는 문제점이 있다. 이에 반해, 본 발명은 열수와 메쉬 망을 이용하여 소금성분과 탄산칼슘을 한 번의 공정으로 빠르고 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0040] 본 발명에서는 칼슘염 결정이 머금고 있던 소금성분은 용기내의 열수에 용해되어 칼슘염 결정으로부터의 제거가 이루어진다. 또한, 탄산칼슘은 메쉬 망을 통과하여 용기 바닥에 침전되어 제거된다.
- [0041] 바람직하게는, 상기 단계 (b)에서는 칼슘염 결정을 투입한 후 용기를 서서히 흔들어 준다.
- [0042] 바람직하게는, 상기 단계 (b)의 메쉬 망은 칼슘염 결정을 추출할 시 사용한 메쉬 망과 동일 규격 또는 그 이상의 규격의 망을 사용하며, 보다 바람직하게는 300 mesh 망(1인치에 구멍 300개)을 사용한다.
- [0043] 상기 용기내의 용액의 온도는 칼슘염이 결정으로 석출될 수 있는(칼슘염이 결정으로 존재할 수 있는) 온도로 설정한다. 상기 온도보다 낮은 경우, 칼슘염이 물에 용해되어 메쉬 망에 의한 탄산칼슘의 여과 효율이 떨어지기 때문이다.
- [0044] 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 상기 온도는 60-100℃로 설정할 수 있으며, 바람직하게는 65-100℃, 보다 바람직하게는 70-100℃로 설정할 수 있다. 이는 칼슘염의 추출 시 온도가 70-100℃에서 추출되기 때문에 동일한 조건을 맞추어 주기 위함이다.
- [0045] 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 상기 단계 (c)에서 분리한 칼슘염 결정은 자연건조, 드라이오븐 및 전자레인지 등을 이용하여 건조하여 보관할 수 있으며, 바람직하게는 드라이오븐 또는 전자레인지를 이용하여 건조한다. 건조 보관된 칼슘염은 용해가 잘 되기 때문에 미네랄 워터의 칼슘 공급원으로서 유용하게 이용될 수 있다.
- [0046] 하기 실시예에 의해 증명된 바와 같이, 무-정제 칼슘염 결정을 용해시킨 증류수보다 본 발명의 정제과정을 거친 칼슘염 결정을 용해시킨 증류수에 보다 더 많은 양의 칼슘이 검출되었다. 이러한 결과는 해양 심층수에서 분리한 칼슘염을 본 발명의 방법에 따라 정제하면, 용해가 잘 되는 순수한 칼슘을 얻을 수 있으며, 미네랄 워터의 취식감에 불필요한 영향을 주는 Na를 배제할 수 있음을 나타낸다. 이에 따라, 미네랄 워터의 칼슘의 농도를 효율적으로 향상시킬 수 있다.
- [0047] 본 발명의 다른 하나의 양태에 따르면, 본 발명은 상기 방법에 의하여 소금 및 탄산칼슘의 제거 처리가 이루어진 칼슘염을 제공한다.
- [0048] 상기 정제된 칼슘염은 본 발명의 정제 방법에 의하여 정제되는 것이기 때문에, 이 둘 사이의 공통된 내용은 본 명세서의 과도한 복잡성을 회피하기 위하여 그 기재 생략한다.
- [0049] 본 발명의 칼슘염은 순도가 높은 칼슘으로서, 용해가 잘 되며 미네랄 워터의 칼슘 공급원으로서 유용하게 이용될 수 있다.

발명의 효과

- [0050] 본 발명의 특징 및 이점을 요약하면 다음과 같다:
- [0051] (i) 본 발명은 칼슘염의 정제 방법 및 이에 의하여 소금과 탄산칼슘의 제거 처리가 이루어진 칼슘염을 제공한다.
- [0052] (ii) 본 발명은 칼슘염 결정으로부터 소금성분과 탄산칼슘을 효과적으로 제거하는 정제법을 제공하여, 청량감이 우수한 고경도 미네랄 워터를 제조할 수 있도록 한다.

도면의 간단한 설명

[0053] 도 1은 칼슘염 정제를 위한 용기의 간략한 구조를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0054] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

실시예

실시예 1. 해양 심층수 농축수로부터 칼슘염 결정의 분리

[0057] 해양 심층수를 역삼투 장치에 투과시켜 농축수와 탈염수로 분리하였다. 얻어진 농축수를 가열 및 농축하여 칼슘염을 추출하기 시작하였으며, 비중 1.11(비중계 사용)부터 칼슘염이 추출되었다. 추출 시에는 300 mesh 망을 이용하였다.

실시예 2. 칼슘염 결정으로부터 소금성분 및 탄산칼슘의 제거

[0059] 실시예 1에서 분리된 칼슘염 결정은 해양 심층수의 탈염 처리에 의하여 수득한 농축수로부터 분리되었기 때문에 다량의 소금성분을 머금고 있다. 이러한 소금성분은 취식감을 떨어뜨리기 때문에 고경도의 미네랄 워터 제조에 대한 제한요소로 작용한다. 따라서, 본 발명자들은 탄산염 결정으로부터 소금성분과 탄산칼슘을 제거하기 위하여 하기와 같이 실시하였다. 먼저, 농축수로부터 분리된 칼슘염 결정을 70℃의 열수(칼슘염 결정의 10배 부피)를 함유하는 300 mesh 망(주문제작)이 장착된 용기에 투입하였다. 칼슘염 결정이 열수와 잘 섞일 수 있도록 용기를 살살 흔들어 주었다. 이후, 300 mesh 망에 남아있는 칼슘염 결정을 수거한 후 물기를 제거한 다음 드라이오븐에 넣고 건조하여 장기보관 할 수 있는 상태로 제조하였다. 이와 같이 정제하는 경우, 칼슘염 결정에 붙어 있던 소금성분은 열수에 용해되며, 탄산칼슘은 망을 통과하여 바닥에 가라앉게 된다.

[0060] 농축수로부터 분리한 칼슘염 결정과 상기 방법으로 정제한 칼슘염 결정의 차이점을 살피기 위하여, 증류수 1ℓ에 정도 500 기준으로 각각의 칼슘염을 용해시킨 후 증류수에 함유된 칼슘의 양을 측정하였다(정제 전, 후 칼슘염 결정을 각각 0.86g 용해시켰으며, 정제 전 칼슘염 결정은 최대한 수분을 제거하였다). 측정결과는 표 1에 나타내었다.

표 1

[0061]

	정제 전	정제 후
Ca (mg/ℓ)	351.7	496

[0062] 표 1에 나타난 바와 같이, 무-정제 칼슘염 결정을 용해시킨 증류수보다 정제과정을 거친 칼슘염 결정을 용해시킨 증류수에 보다 더 많은 양의 칼슘이 검출되었다. 이러한 결과는 식품첨가물인 CaSO₄와 거의 흡사한 수치로서 해양 심층수에서 분리한 칼슘염을 본 발명의 방법에 따라 정제하여 용해가 잘 되는 순도 높은 칼슘을 얻을 수 있음을 나타낸다. 이에 따라, 본 발명에 의하면 보다 많은 양의 칼슘을 함유하는 미네랄 워터를 제조할 수 있다. 또한, 미네랄 워터의 취식감에 불필요한 영향을 주는 Na를 배제할 수 있음을 나타낸다.

[0063] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1

