



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월27일
(11) 등록번호 10-1751587
(24) 등록일자 2017년06월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/44 (2006.01) B01D 61/02 (2006.01)
C01F 11/18 (2006.01) C01F 5/24 (2006.01)
C02F 1/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7021643
(22) 출원일자(국제) 2013년01월31일
심사청구일자 2014년08월01일
(85) 번역문제출일자 2014년08월01일
(65) 공개번호 10-2014-0112536
(43) 공개일자 2014년09월23일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/051881
(87) 국제공개번호 WO 2013/113805
국제공개일자 2013년08월08일
(30) 우선권주장
12153905.0 2012년02월03일
유럽특허청(EPO)(EP)
61/597,196 2012년02월10일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP05293476 A*
JP2002173323 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
옴야 인터내셔널 아게
스위스 체하-4665 오프트랑엔 바슬러슈트라쎄 42
(72) 발명자
부리 마티아스
스위스 체하-4852 로트리슈트 마텔리베크 20
렌취 사무엘
스위스 체하-4663 아르부르크 부르그파크 2
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
김진희

전체 청구항 수 : 총 42 항

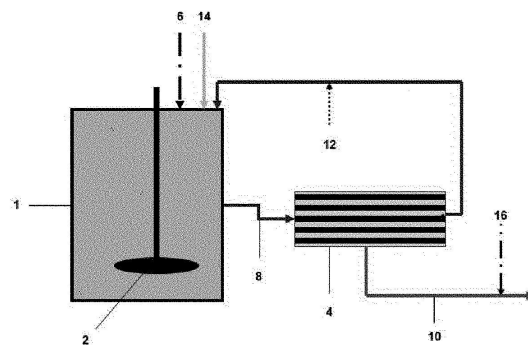
심사관 : 박재우

(54) 발명의 명칭 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액의 제조 방법 및 상기 수용액의 용도

(57) 요약

본 발명은 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액의 제조 방법 및 상기 수용액의 용도에 관한 것이다. 본 방법은 교반기(2) 및 하나 이상의 여과 장치(4)가 장착된 탱크(1)를 포함하는 반응기 시스템에서 수행된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

가네 패트릭 에이 씨

스위스 체하-4852 로스리스트 스투텐weg 8

블룸 레네 빈첸즈

스위스 체하-4915 세인트 어반 사기아체르 3

포멧 마틴

스위스 체하-3007 베른 벨프스트라쎄 30

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 물을 제공하는 단계,
- b) 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염을 포함하는, 건조 형태 또는 수성 형태인 1종 이상의 물질을 제공하는 단계,
- c) CO₂를 제공하는 단계,
- d) (i) 단계 a)의 물, 단계 b)의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염을 포함하는 1종 이상의 물질, 및 단계 c)의 CO₂를 조합하거나,
- (ii) 단계 a)의 물 및 단계 b)의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염을 포함하는 1종 이상의 물질을 조합하여, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염을 포함하는 1종 이상의 물질의 알칼리성 수성 현탁액을 수득한 후, 이 알칼리성 수성 현탁액을 단계 c)의 CO₂와 조합하여,
- pH 6 내지 9을 가지는, 입자 함유의 생성 현탁액 S를 수득하는 단계, 및
- e) 생성 현탁액 S를 여과 장치에 통과시킴으로써 단계 d)에서 수득되는 생성 현탁액 S의 적어도 일부를 여과하여, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액을 수득하는 단계
- 를 포함하는, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액의 제조 방법으로서,
- 단계 d)에서 수득되는 생성 현탁액 S의 입자가 $>20,000 \text{ m}^2/(\text{생성 현탁액 S의 톤})$ 인 총 입자 표면적(SSA_총)을 나타내고,
- 다만, 단계 c)의 CO₂ 첨가가 단계 b)의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염을 포함하는 1종 이상의 물질을 첨가하기 전에 일어나지 않는 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 b)의 물질은 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염과, 알칼리 토류 탄산염에 대해 소량(minor amount)인 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물을 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 생성 현탁액 S의 입자는 25,000 내지 5,000,000 $\text{m}^2/(\text{생성 현탁액 S의 톤})$ 범위의 총 입자 표면적(SSA_총)을 나타내는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 생성 현탁액 S의 입자는 50,000 내지 2,000,000 $\text{m}^2/(\text{생성 현탁액 S의 톤})$ 범위의 총 입자 표면적(SSA_총)을 나타내는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염을 포함하는 1종 이상의 물질은 대리석, 석회암, 백악, 반소성 석회, 소성 석회, 백운석질 석회암(dolomitic limestone), 석회질 백운석, 반소성 백운석, 소성 백운석 및 침전 알칼리 토류 탄산염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 침전 알칼리 토류 탄산염은 침전 탄산칼슘인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염을 포함하는 1종 이상의 물질은 0.1 μm 내지 50 μm 범위의 중량 중간 입도(d_{50})를 가지는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 단계 b)의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염을 포함하는 1종 이상의 물질은 0.5 μm 내지 5 μm 범위의 중량 중간 입도(d_{50})를 가지는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염을 포함하는 1종 이상의 물질은 0.01 내지 200 m^2/g 범위의 비표면적(SSA)을 가지는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 단계 b)의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염을 포함하는 1종 이상의 물질은 1 내지 100 m^2/g 범위의 비표면적(SSA)을 가지는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염을 포함하는 1종 이상의 물질은 건조 물질의 총 중량에 대해 0.02 내지 90 중량%의 HCl 불용물 함량을 가지는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 단계 b)의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염을 포함하는 1종 이상의 물질은 건조 물질의 총 중량에 대해 0.05 내지 15 중량%의 HCl 불용물 함량을 가지는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 13

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 d)에서 수득되는 생성 현탁액 S는 생성 현탁액 S의 총 중량에 대해 1 내지 80 중량% 범위의 고형분 함량을 가지는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 단계 d)에서 수득되는 생성 현탁액 S는 생성 현탁액 S의 총 중량에 대해 3 내지 50 중량% 범위의 고형분 함량을 가지는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 15

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)의 물은 증류수, 수돗물, 탈염수, 염수, 처리 폐수 또는 천연수로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 천연수는 지하수, 표층수(surface water) 또는 강우로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 17

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 c)의 CO_2 는 기체 이산화탄소, 액체 이산화탄소, 고체 이산화탄소, 또는 이산화탄소와 1종 이상의 다른 기체의 기체 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 단계 c)의 CO₂는 기체 이산화탄소인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 19

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 수용액 내 1 mol의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 생성시키기 위한 CO₂의 mol 사용량은 0.5 내지 4 mol 범위인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 수용액 내 1 mol의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 생성시키기 위한 CO₂의 mol 사용량은 0.5 내지 2.5 mol 범위인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 21

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하고 단계 e)에서 수득되는 수용액은 5 내지 130 ° dH의 경도를 가지는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하고 단계 e)에서 수득되는 수용액은 10 내지 60 ° dH의 경도를 가지는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 23

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하고 단계 e)에서 수득되는 수용액은 20℃에서 6.5 내지 9 범위의 pH를 가지는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하고 단계 e)에서 수득되는 수용액은 20℃에서 6.7 내지 7.9 범위의 pH를 가지는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 25

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하고 단계 e)에서 수득되는 수용액은 1 내지 700 mg/l의 탄산칼슘으로서의 칼슘 농도를 가지는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하고 단계 e)에서 수득되는 수용액은 50 내지 650 mg/l의 탄산칼슘으로서의 칼슘 농도를 가지는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 27

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 e)에서 수득되는, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액은 1 내지 200 mg/l의 탄산마그네슘으로서의 마그네슘 농도를 가지는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 28

제27항에 있어서, 단계 e)에서 수득되는, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액은 2 내지 150 mg/l의 탄산마그네슘으로서의 마그네슘 농도를 가지는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 29

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 e)에서 수득되는, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액은 1.0 NTU 미만의 탁도 값(turbidity value)을 가지는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 30

제29항에 있어서, 단계 e)에서 수득되는, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액은 0.5 NTU 미만

의 탁도 값을 가지는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 31

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 단계 d)는 5 내지 55℃ 범위의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 32

제31항에 있어서, 적어도 단계 d)는 20 내지 45℃ 범위의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 33

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 e)에서 수득되는 수용액은

(x) 탄산수소칼슘 또는

(xx) 탄산수소마그네슘 또는

(xxx) 탄산수소칼슘 및 탄산수소마그네슘의 혼합물

을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 34

제33항에 있어서, 단계 e)에서 수득되는 수용액은

(x) 탄산칼슘으로서 25 내지 150 mg/l의 칼슘 농도를 가지는 탄산수소칼슘, 또는

(xx) >0 내지 50 mg/l의 마그네슘 농도를 가지는 탄산수소마그네슘, 또는

(xxx) 탄산칼슘 및 탄산마그네슘으로서 >25 내지 200 mg/l의 총 칼슘 및 마그네슘 농도를 가지는 탄산수소칼슘 및 탄산수소마그네슘의 혼합물

을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 35

제34항에 있어서, 단계 e)에서 수득되는 수용액은

탄산칼슘으로서 45 mg/l의 칼슘 농도를 가지는 탄산수소칼슘, 또는

탄산칼슘으로서 80 내지 120 mg/l의 칼슘 농도 및 탄산마그네슘으로서 20 내지 30 mg/l의 마그네슘 농도를 가지는 탄산수소칼슘 및 탄산수소마그네슘의 혼합물

을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 36

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 연속 공정인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 37

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 e)의 여과 장치는 막 필터인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 38

제37항에 있어서, 여과 장치는 0.02 μm 내지 0.5 μm 의 세공 크기를 가지는 관 막 필터인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 39

제38항에 있어서, 여과 장치는 0.05 μm 내지 0.2 μm 의 세공 크기를 가지는 관 막 필터인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 40

침전 알칼리 토류 탄산염 및/또는 히드로마그네사이트(hydromagnesite)의 생성을 위한, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 제조 방법에 의해 수득되는 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액.

청구항 41

침전 탄산칼슘 및/또는 히드로마그네사이트의 생성을 위한, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 제조 방법에 의해 수득되는 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액.

청구항 42

물의 무기화(mineralization)를 위한, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 제조 방법에 의해 수득되는 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 알칼리 토류 탄산수소 수용액의 제조 방법 및 그러한 용액의 용도의 분야에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄산칼슘은 종이 내 충전제 성분으로서 제지 산업에 광범위하게 사용된다. 그것은 시트 휘도 및 불투명도를 증가시키기 위해 사용되는 저가의 고휘도 충전제이다. 이의 용도는 종이 밀(mills)에서 산 제지에서 알칼리성 제지로의 전환으로 인해 지난 수십년간 급증하였다. 천연 탄산칼슘 및 합성 탄산칼슘 모두가 제지 산업에 사용된다. 천연 탄산염인 석회암은 그것이 종이에 사용되기 전에 작은 입도로 분쇄되는 반면, 합성 탄산칼슘은 침전 반응에 의해 제조되며, 이로 인해 침전 탄산칼슘(PCC)으로 불린다.

[0003] 침전 탄산칼슘은 이의 제지 산업에서의 용도 외에, 다양한 기타 목적들을 위해서도, 예를 들어 도로 산업에서 충전제 또는 안료로서, 또한 플라스틱재, 플라스틱슬, 봉지 화합물, 인쇄 잉크, 고무, 치약, 화장품, 식품, 약제 등의 제조를 위한 기능성 충전제로서 사용된다.

[0004] 침전 탄산칼슘은 방해석, 아라고나이트(aragonite) 및 바테라이트(vaterite)의 3가지 주요 결정형으로 존재하며, 이들 결정형 각각에는 다수의 상이한 다형체(결정 습성)가 있다. 방해석은 편삼각면체(S-PCC), 능면체(R-PCC), 육각형 프리즘, 탁면(pinacoidal), 콜로이드(C-PCC), 입방체 및 프리즘(P-PCC)과 같은 전형적 결정 습성을 갖는 삼각형 구조를 가진다. 아라고나이트는 쌍정 육각형 프리즘 결정뿐만 아니라, 얇은 세장형 프리즘, 급격한 굴곡 블레이드 피라미드, 끝형상 결정, 분기 나무 및 산호 또는 벌레 유사 형태의 다양한 유형의 전형적 결정 습성을 갖는 사방정계 구조체이다.

[0005] 통상, PCC는 소위 석회유(milk of lime)라고 하는 수산화칼슘의 수성 현탁액 내로 CO₂를 도입함으로써 제조된다:

[0006] $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

[0007] 침전 탄산칼슘의 제조를 기재하는, 당업계 숙련자에게 공지된 다수의 특허 출원들이 있다. 이들 중 하나가 EP 1 966 092 B1이고, 여기서는 수득된 침전 탄산칼슘이 CO₂의 격리의 유일한 부산물이다. 또 다른 하나는 WO 2010/12691이며, 이 문헌은 알칼리 토류 수산화물을 알칼리 토류 이온을 함유하는 물에 첨가함에 의한 PCC의 생성을 개시하고 있다.

[0008] 예를 들어, 국제 특허 출원 WO 2006/008242 A1은 Ca-함유 또는 Mg-함유 혼합 금속 산화물을 함유하는 공급원료(feedstock)로부터의 고순도 탄산칼슘 또는 탄산마그네슘의 생성을 기재하고, 여기서는 CO₂를 격리하기 위해 공급원료를 CO₂ 함유 기체와 접촉시키고, 추가 단계에서, 고순도 탄산칼슘 또는 탄산마그네슘을, 공급원료를 CO₂와 접촉시킴으로써 생긴 수용액으로부터 침전시킨다.

[0009] 상기 분야에 부가하여, 탄산칼슘은 또한 물의 처리 및 무기화 분야에서 사용될 수 있다.

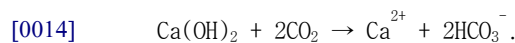
[0010] 식수(drinking water)가 부족지고 있다. 물이 풍부한 국가들에서도, 공급원 및 저장고 모두가 식수를 생산하는

데 적당한 것은 아니고, 오늘날 많은 공급원들이 수질의 급진적 열화에 의해 위협을 받고 있다. 초기에는 마시는 목적으로 사용되는 급수는 주로 표층수 및 지하수였다. 그러나, 해수, 염수, 기수(brackish water), 폐수 및 오염된 유출수의 처리는 환경적 이유 및 경제적 이유로 인해 점점 더 중요성을 더해가고 있다.

[0011] 휴대용 용도를 위해, 해수(seawater) 또는 기수로부터 물을 회수하기 위해, 건조 지역, 해안 구역 및 해섬에 상당히 중요한 수가지 방법들이 알려져 있고, 그러한 방법에는 증류법, 전해법 및 삼투 또는 역삼투법이 포함된다. 이러한 방법에 의해 수득된 물은 매우 연하고, pH-완충 염의 결핍으로 인해 낮은 pH 값을 가지고, 이에 따라 반응성이 매우 큰 경향이 있고, 처리하지 않으면, 파이프라인에서 수송되는 동안 심각한 부식 곤란을 발생시킬 수 있다. 또한, 비처리 탈염 탈염수는 식수원으로서 직접 사용될 수 없다. 파이프라인 시스템에서 바람직하지 않은 물질의 용해를 방지하기 위해, 파이프 및 밸브와 같은 물 작업의 부식을 피하기 위해, 또한 물을 맛있게 하기 위해, 물을 무기화할(mineralize) 필요가 있다.

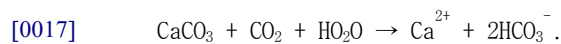
[0012] 물의 무기화에 주로 사용되는 통상적 방법은 이산화탄소와 석회암 층 여과에 의한 석회 용해이다. 그 외, 덜 통상적인 재무기화 방법은 예를 들어 수화 석회 및 탄산나트륨의 첨가, 황산칼슘 및 중탄산나트륨의 첨가, 또는 염화칼슘 및 중탄산나트륨의 첨가를 포함한다.

[0013] 석회 방법은 석회 용액을 CO₂ 산성화 물로 처리하는 것을 수반하고, 여기서 하기 반응이 수반된다:



[0015] 상기 반응식으로부터 조합해볼 수 있는 바와 같이, 1 당량의 Ca(OH)₂를 Ca²⁺ 및 중탄산염으로 전환하여 재무기화 하기 위해 2 당량의 CO₂이 필요하다. 이 방법은 알칼리성 수산화물 이온을 완충 중 HCO₃⁻로 전환하기 위해 2 당량의 CO₂를 첨가하는 것에 의존한다. 물의 재무기화를 위해, 총 중량에 대해 0.1 내지 0.2 중량%인, 통상 석회수라고 하는 수산화칼슘 포화 용액을 석회유(통상 5 중량% 이하)로부터 제조한다. 그러므로, 석회수를 생성하기 위한 포화기를 사용해야 하고, 표적 수준의 재무기화를 달성하기 위해 큰 체적의 석회수가 필요하다. 이 방법의 다른 한 결점은, 수화 석회가 부식성이고 적절한 취급 및 특정 장비를 필요로 한다는 것이다. 또한, 수화 석회를 연수에 불충분한 조절로 첨가하면, 석회의 완충성의 부재로 인해 원치 않는 pH 이동이 초래될 수 있다.

[0016] 석회암 층 여과 방법은 연수를 물 유동 내 탄산칼슘을 용해시키는 과립형 석회암의 층에 통과시키는 단계를 포함한다. 석회를 하기에 따라 CO₂ 산성화 수에 접촉시킴으로써, 물이 무기화된다:



[0018] 석회 방법과 달리, 1 당량의 CaCO₃를 Ca²⁺ 및 중탄산염으로 전환하여 재무기화하기 위해 단 1 당량의 CO₂만이 화학론적으로 필요하다. 또한, 석회암은 부식성이 아니고, CaCO₃의 완충성으로 인해, 주요 pH 이동이 방지된다.

[0019] 석회에 비해 탄산칼슘의 사용에 있어서의 한 부가적 이점은, 그것의 이산화탄소 풋프린트(footprint)가 매우 낮다는 것이다. 1 톤의 탄산칼슘을 생성하기 위해서는 75 kg의 CO₂가 방출되는 반면, 1 톤의 석회를 생성하기 위해서는 750 kg의 CO₂가 방출된다. 그러므로, 석회 대신에 대리석, 백운석과 같은 알칼리 토류 탄산염을 사용하거나 소성 백운석만 가지는 경우, 몇가지 환경적 이점이 제공된다.

[0020] 그러나 과립형 탄산칼슘의 용해 속도는 낮고, 이 공정에는 필터가 필요하다. 이는 상기 필터의 상당한 풋프린트를 유도하고, 석회암 층 여과 시스템에는 큰 플랜트 표면이 필요하다.

[0021] 석회유 또는 석회 슬러리를 이용한 물의 재무기화 방법이 US 7,374, 694 및 EP 0 520826에 기재되어 있다. US 5,914,046는 펄스 석회암 층을 이용한 유출물 방출에서의 산성 감소 방법을 기재하고 있다.

[0022] WO 2010/12691은 역삼투압 방식의 막을 통해 적어도 칼슘 및/또는 마그네슘 염을 함유하는 물의 처리 방법을 개시하고 있다. 이 방법은 적어도 부분적으로 탈염된 물을 회수하는 단계, 막으로부터 비롯되고 중탄산염을 함유하는 농축물을 회수하는 단계, CO₂ 또는 산을 적어도 부분적으로 탈염된 물을 주입하는 단계, 및 적어도 부분적으로 탈염된 물을 재무기화하는 단계를 적어도 포함한다. 농축물을 탈탄산화하고 중탄산염으로부터 탄산칼슘의 응집물을 형성하기 위해, CO₂를 중탄산염 용액에 첨가한다.

- [0023] 본 출원인은 또한 물 처리 분야에 있어 하기 비공개 유럽 특허 출원들을 알고 있다.
- [0024] 유럽 특허 출원 11 175 012.1은 급수 내 마이크론화 탄산칼슘 슬러리를 주입함으로써 어느 수준의 이산화탄소를 함유하는 탈염된 깨끗한 물을 재무기화하는 방법을 기재하고 있다.
- [0025] 유럽 특허 출원 10 172 771.7은 마이크론화 탄산칼슘 슬러리를 주입함으로써 탈염된 깨끗한 물을 재무기화하는 방법을 기재하고 있다.
- [0026] 마지막으로, 유럽 특허 출원 11 179 541.5는 탄산칼슘 용액 및 급수를 조합함으로써 물을 재무기화하는 방법을 기재하고 있다.
- [0027] 이 3개의 물 처리 분야의 비공개 유럽 특허 출원에서는, 사용된 알칼리 토류 탄산염의 비표면적(SSA)에 대한 언급이 없다. 이 특허 출원들의 실시예에서 언급된 평균 입도로부터, 상응하는 생성물의 비표면적(SSA)을 계산할 수 없다. 알칼리 토류 탄산수소 용액의 효율적 생성에 대한 비표면적(SSA)의 영향에 대한 언급이 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0028] 따라서, 본 발명의 목적은 공지된 물의 무기화 또는 재무기화 방법의 결점을 고려하여, 대안적이고 향상된, 물의 무기화 방법을 제공하는 것이다.
- [0029] 본 발명의 또 다른 목적은 부식성 화합물을 필요로 하지 않는 물의 무기화 방법을 제공하는 것이며, 따라서 내 부식성 장비에 대한 필요를 소거하고 플랜트에서 작업하는 사람들에게 안전한 환경을 제공한다. 또한, 석회 방법을 이용하는 오늘날의 물 재무기화와 비교해볼 때, 환경 친화적이고 소량의 이산화탄소를 필요로 하는 방법을 제공하는 것도 바람직할 것이다.
- [0030] 본 발명의 또 다른 목적은 무기질의 양을 필요한 값으로 조정할 수 있는, 물의 무기화 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0031] 상기 목적 및 기타 목적은,
- [0032] a) 물을 제공하는 단계,
- [0033] b) 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염, 및 알칼리 토류 탄산염에 대해 소량인 임의적 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물을 포함하는, 건조 형태 또는 수성 형태인 1종 이상의 물질을 제공하는 단계,
- [0034] c) CO₂를 제공하는 단계,
- [0035] d) (i) 단계 a)의 물, 단계 b)의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염 및 임의적 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물을 포함하는 1종 이상의 물질, 및 단계 c)의 CO₂를 조합하거나,
- [0036] (ii) 단계 a)의 물 및 단계 b)의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염 및 임의적 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물을 포함하는 1종 이상의 물질을 조합하여, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염 및 임의적 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물을 포함하는 1종 이상의 물질의 알칼리성 수성 현탁액을 수득한 후, 이 알칼리성 수성 현탁액을 단계 c)의 CO₂와 조합하여,
- [0037] pH 6 내지 9을 가지는, 입자 함유의 생성 현탁액 S를 수득하는 단계,
- [0038] e) 생성 현탁액 S를 여과 장치에 통과시킴으로써 단계 d)에서 수득되는 생성 현탁액 S의 적어도 일부를 여과하여, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액을 수득하는 단계
- [0039] 를 포함하는, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액의 제조 방법으로서,
- [0040] 단계 d)에서 수득되는 생성 현탁액 S의 입자가 $>20,000 \text{ m}^2/(\text{생성 현탁액 S의 톤})$ 인 총 입자 표면적(SSA_총)을 나타내고,
- [0041] 다만, 단계 c)의 CO₂ 첨가가 단계 b)의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염 및 임의적 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물을 포함하는 1종 이상의 물질을 첨가하기 전에 일어나지 않는 제조 방법을 제공함으로써 해결된다.

- [0042] 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염 및 임의적 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물을 포함하는 물질의 비표면적(SSA)을 알면, 단계 d)의 알칼리성 수성 현탁액의 총 입자 표면이 용이하게 조정될 수 있다. 대안적으로, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염 및 임의적 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물을 포함하는 물질의 비표면적은, 당업자에게 공지되어 있고 표준 ISO 9277에 제시되어 있는 방법에 의해 구해져야 한다.
- [0043] 본 발명의 또 다른 측면에 따라, 침전 알칼리 토류 탄산염의 생성, 및 특히 침전 탄산칼슘의 생성을 위한, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액의 용도가 제공된다.
- [0044] 본 발명의 또 다른 측면에 따라, 물의 무기화를 위한, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액의 용도가 제공된다.
- [0045] 본 발명의 또 다른 측면으로는,
- [0046] I) 급수를 제공하는 단계,
- [0047] II) 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액을 제공하는 단계, 및
- [0048] III) 단계 I)의 급수 및 단계 II)의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액을 조합하여, 무기화 물을 수득하는 단계
- [0049] 를 포함하는, 물의 무기화 방법이 있다.
- [0050] 본 발명의 또 다른 측면은,
- [0051] IV) 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액을 제공하는 단계, 및
- [0052] V) 단계 IV)의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액을 가열하여, 침전 알칼리 토류 탄산염을 수득하는 단계, 및/또는
- [0053] VI) 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물 또는 알칼리 토류 산화물을 단계 IV)의 용액에 첨가하여, 침전 알칼리 토류 탄산염을 수득하는 단계
- [0054] 를 포함하는, 침전 알칼리 토류 탄산염의 제조 방법이다.
- [0055] 본 발명의 이로운 실시양태들이 상응하는 하위 청구범위에 한정되어 있다.
- [0056] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 생성 현탁액 S의 입자는 $25,000$ 내지 $5,000,000 \text{ m}^2/(\text{생성 현탁액 S의 톤})$ 범위, 보다 바람직하게는 $50,000$ 내지 $2,000,000 \text{ m}^2/(\text{생성 현탁액 S의 톤})$ 범위, 가장 바람직하게는 $200,000$ 내지 $600,000 \text{ m}^2/(\text{생성 현탁액 S의 톤})$ 범위의 총 입자 표면적(SSA_총)을 나타낸다.
- [0057] 본 발명의 의미에서의 "비표면적(SSA)"이라는 용어는 안료 그램 당 표면적을 측정하는 안료/무기질/고체의 물질 성질을 나타낸다. 단위는 m^2/g 이다.
- [0058] 본 발명의 의미에서의 "총 입자 표면적(SSA_총)"이라는 용어는 현탁액 S의 톤 당 총 표면적을 나타낸다.
- [0059] 또 다른 실시양태에 따라, 단계 b)의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염 및 임의적 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물을 포함하는 1종 이상의 물질은 예를 들어 Ca(OH)_2 첨가에 의해 물 탈경화로부터, 방해석질, 아라고나이트질 및/또는 바테라이트질 무기질 결정 구조의, 대리석, 석회암, 백악, 반소성 석회, 소성 석회, 백운석질 석회암, 석회질 백운석, 반소성 백운석, 소성 백운석 및 침전 알칼리 토류 탄산염, 예컨대 침전 탄산칼슘으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 대리석, 석회암, 백악 및 백운석을 사용하는 것이 바람직한데, 이는 그것들이 천연 발생 무기질이고, 최종 식수 품질의 탁도가 상기 천연 발생 무기질을 이용하여 생성된 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액을 사용함으로써 보장되기 때문이다. 천연 대리석 침착물은 대부분 산 및/또는 물 불용성 불순물을 함유하고 있다. 그러나, 그러한 산 및/또는 물에 불용성이고 경우에 따라 착색된 규산염은 본 발명의 방법에 의해 제조되는 생성물을 이용할 때 탁도에 대해 최종 수질에 영향을 주지 않는다.
- [0060] 또한, 천연 발생 무기질, 예컨대 대리석, 석회암, 백악 또는 백운석을 이용함으로써 제조되는 현탁액 또는 용액은 식수의 품질을 향상시키는 필수 건강 미량 원소를 함유하고 있다.
- [0061] 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물은 바람직하게 수산화칼슘 및/또는 수산화마그네슘이다. Ca(OH)_2 에 비해 수중

Mg(OH)₂의 용해도가 매우 낮다는 사실로 인해, Mg(OH)₂의 CO₂와의 반응 속도가 매우 제한되고, 현탁액 내 Ca(OH)₂의 존재 하에서의 CO₂의 Ca(OH)₂와의 반응이 매우 더 바람직하다. 놀랍게도, 본 발명의 방법을 이용함으로써, 역시 현탁액 내 Ca(OH)₂의 존재 하에서 Mg(HCO₃)₂ 풍부 알칼리 토류 탄산수소 현탁액을 생성시키는 것이 바람직하다.

- [0062] 또 다른 실시양태에 따라, 단계 b)의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염 및 임의적 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물을 포함하는 1종 이상의 물질은 0.1 μm 내지 50 μm 범위, 바람직하게는 0.5 μm 내지 5 μm 범위의 중량 중간 입도(d_{50})를 가진다.
- [0063] 단계 b)의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염 및 임의적 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물을 포함하는 1종 이상의 물질은 바람직하게 0.01 내지 200 m^2/g 범위, 보다 바람직하게는 1 내지 100 m^2/g 범위의 비표면적(SSA)을 가진다.
- [0064] 본 발명의 한 바람직한 실시양태에서, 단계 b)의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염 및 임의적 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물을 포함하는 1종 이상의 물질은 건조 물질의 총 중량에 대해 0.02 내지 90 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 15 중량%의 염산(HCl) 불용물 함량을 가진다. HCl 불용성 함유물은 예를 들어, 무기질, 예컨대 석영, 규산염, 운모 및/또는 황철석일 수 있다.
- [0065] 본 발명의 또 다른 실시양태에 따라, 단계 d)에서 수득되는 생성 현탁액 S는 생성 현탁액 S의 총 중량에 대해 0.1 내지 80 중량% 범위, 바람직하게는 3 내지 50 중량% 범위, 보다 바람직하게는 5 내지 35 중량% 범위의 고형분 함량을 가진다.
- [0066] 단계 a)의 물은 바람직하게 증류수, 수돗물, 탈염수, 염수, 처리 폐수 또는 중성수, 예컨대 지하수, 표층수 또는 강으로부터 선택된다.
- [0067] 본 발명의 한 실시양태에 따라, CO₂는 기체 이산화탄소, 액체 이산화탄소, 고체 이산화탄소, 또는 이산화탄소와 1종 이상의 다른 기체의 기체 혼합물로부터 선택되고, 바람직하게 기체 이산화탄소이다. CO₂가 이산화탄소와 1종 이상의 다른 기체의 기체 혼합물일 때, 기체 혼합물은 연소 방법 또는 소성 방법, 또는 이와 유사한 방법과 같은 산업적 방법으로부터 배기되는 이산화탄소 함유의 연통 기체이다. CO₂는 또한 알칼리 및/또는 알칼리 토류 탄산염을 산과 반응시킴으로써 생성될 수 있다. 이산화탄소와 1종 이상의 다른 기체의 기체 혼합물을 사용하면, 이산화탄소는 8 내지 약 99 체적% 범위, 바람직하게는 10 내지 25 체적% 범위, 예를 들어 20 체적%로 존재한다. 매우 바람직한 한 실시양태에 따라, CO₂는 >99 %, 예를 들어 > 99.9%의 순도를 가지는 순수 기체 CO₂이다.
- [0068] 생태계 개념의 측면에서, 석유화학 원의 연소 감소에 대한 교토(Kyoto) 프로토콜을 가능한 한 따르고, 상기 방법에 사용되는 CO₂가 CO₂ 내 C의 g 당 또한 h 당, 500 이상, 더욱 바람직하게는 800 이상, 가장 바람직하게는 900 이상의 ¹⁴C에서 ¹²C로의 분해를 가지도록, 석유화학 유도 CO₂를 감소시키는 것이 바람직하다.
- [0069] 교토 프로토콜에 따라, 본 발명의 방법에 사용된 전력이 태양열 발전으로부터, 예를 들어 열 및/또는 태양열 판으로부터 유도되는 것도 바람직하다.
- [0070] 교토 프로토콜에 따른, 본 발명의 다른 한 바람직한 실시양태에서, 수용액 내 1 몰의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 생성시키는 데 사용되는 CO₂의 mol 양은 단지 0.5 내지 4 mol, 바람직하게는 단지 0.5 내지 2.5 mol, 보다 바람직하게는 단지 0.5 내지 1.0 mol 범위, 가장 바람직하게는 단지 0.5 내지 0.65 mol 범위이다.
- [0071] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태에 따라, 단계 e)에서 수득되는 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액은 5 내지 130 ° dH, 바람직하게는 10 내지 60 ° dH, 가장 바람직하게는 15 내지 50 ° dH의 경도를 가진다.
- [0072] 본 발명의 목적을 위해, 경도는 독일 경도(German hardness)를 지칭하고, "도 독일 경도, ° dH"를 지칭한다. 이와 관련하여, 상기 경도는 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액 내 알칼리 토류 이온의 총량을 지칭하고, 이는 에틸렌-디아민-테트라-아세트산(EDTA), 및 당량 점 지시자로서의 에리오크롬(Eriochrome) T를 이용하여 pH 10에서의 착염 적정에 의해 측정된다.
- [0073] 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하고 단계 e)에서 수득되는 수용액은 바람직하게 20°C에서 6.5 내지 9,

바람직하게는 6.7 내지 7.9 범위, 가장 바람직하게는 6.9 내지 7.7 범위의 pH를 가진다.

- [0074] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하고 단계 e)에서 수득되는 수용액은 1 내지 700 mg/l, 바람직하게는 50 내지 650 mg/l, 가장 바람직하게는 70 내지 630 mg/l의 칼슘 농도를 가진다. 또 다른 실시양태에 따라, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하고 단계 e) 또는 임의적 단계 f)에서 수득되는 수용액은 1 내지 200 mg/l, 바람직하게는 2 내지 150 mg/l, 가장 바람직하게는 3 내지 125 mg/l의 마그네슘 농도를 가진다.
- [0075] 본 발명의 다른 한 실시양태에 따라, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하고 단계 e)에서 수득되는 수용액은 1.0 NTU 미만, 바람직하게는 0.5 NTU 미만, 가장 바람직하게는 0.3 NTU 미만의 탁도 값을 가진다.
- [0076] 적어도 단계 d)는 5 내지 55℃ 범위, 바람직하게는 20 내지 45℃ 범위의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0077] 본 발명의 또 다른 한 실시양태에 따라, 단계 e)에서 수득되는 수용액은:
- [0078] (x) 탄산수소칼슘, 바람직하게는 탄산칼슘으로서 25 내지 150 mg/l의 칼슘 농도를 가지는 탄산수소칼슘, 또는
- [0079] (xx) 탄산수소마그네슘, 바람직하게는 >0 내지 50 mg/l의 마그네슘 농도를 가지는 탄산수소마그네슘, 또는
- [0080] (xxx) 탄산수소칼슘 및 탄산수소마그네슘의 혼합물, 바람직하게는 탄산칼슘 및 탄산마그네슘으로서 >25 내지 200 mg/l 범위의 총 칼슘 및 마그네슘 농도를 가지는 탄산수소칼슘 및 탄산수소마그네슘의 혼합물
- [0081] 을 포함한다.
- [0082] 본 발명의 가장 바람직한 실시양태에 따라, 단계 e)에서 수득되는 수용액은:
- [0083] 탄산수소칼슘, 바람직하게는 탄산칼슘으로서 45 mg/l의 칼슘 농도를 가지는 탄산수소칼슘, 또는
- [0084] 탄산수소칼슘 및 탄산수소마그네슘의 혼합물, 바람직하게는 탄산칼슘으로서 80 내지 120 mg/l의 칼슘 농도 및 탄산마그네슘으로서 20 내지 30 mg/l의 마그네슘 농도를 가지는 탄산수소칼슘 및 탄산수소마그네슘의 혼합물
- [0085] 을 포함한다.
- [0086] 백운석, 반소성 및/또는 완전 소성 백운석 함유 물질이 알칼리 토류 탄산염을 포함하는 물질로서 사용할 때, 탄산수소칼슘 및 탄산수소마그네슘의 혼합물이 수득될 수 있다. 본 발명의 의미에서, 소성 백운석은 산화칼슘(CaO) 및 산화마그네슘(MgO)을 포함하는 반면, 반소성 백운석은 산화마그네슘(MgO)의 형태의 Mg 및 탄산칼슘(CaCO₃) 형태의 Ca를 포함하나, 일부 소량의 산화칼슘(CaO)도 포함할 수 있다.
- [0087] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 상기 방법은 연속 공정이다. 그러나, 본 발명의 방법은 또한 반배치 양식으로 수행될 수도 있다. 이 경우에, 생성 현탁액 S는, 예를 들어 약 1,000,000 m²/톤인 총 입자 표면적(SSA_총)을 나타낼 수 있고, 본 발명의 방법에 적용된다. 이어서, 생성물, 즉 알칼리 토류 탄산수소의 수용액은 잔존 생성 현탁액 S가 >20,000 m²/톤인 총 입자 표면적(SSA_총)을 나타낼 때까지 상기 방법으로부터 방출된 후, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염, 및 알칼리 토류 탄산염에 대해 소량인 임의적 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물을 포함하는 새로운 양의 1종 이상의 물질을 상기 공정에 도입한다. 총 입자 표면은 현탁액 S의 비표면적(SSA) 및 현탁액 S의 건조 함량을 결정함으로써 연속 공정의 각 시점 동안 결정될 수 있음을 주목한다.
- [0088] 가장 바람직하게, 연속 방법은 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액의 방출량 및 현탁액 S의 고형분 함량의 측정에 의해, 혹은 착염 적정 또는 알칼리 토류 탄산수소 용액의 전도도의 측정에 의해 조절된다.
- [0089] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 단계 e)의 필터 장치는 예를 들어 미세여과 및/또는 한외여과 막과 같은 막 필터이다. 한 바람직한 실시양태에서, 단계 e)의 여과 장치는 세공 크기가 0.02 μm 내지 0.5 μm, 바람직하게는 0.05 내지 0.2 μm인 관 막 필터이다. 관상 및/또는 관 필터가 바람직하다. 관 필터는 바람직하게 내부 관 직경이 0.1 내지 10 mm, 보다 바람직하게는 0.1 내지 5 mm이다. 한 바람직한 형태로는, 막이 소결된 물질, 다공성 자기 또는 합성 중합체, 예컨대 폴리에틸렌, 테플론(Teflon)[®] 등으로 되어 있다.
- [0090] 본 발명의 다른 한 목적은 침전 알칼리 토류 탄산염 및/또는 히드로마그네사이트의 생성, 특히 침전 탄산칼슘 및/또는 히드로마그네사이트의 생성을 위한, 본 발명의 방법에 의해 수득되는 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액의 용도이다. 그러한 침전 알칼리 토류 탄산염, 특히 침전 탄산칼슘 및 히드로마그네사이트

는 많은 산업적 용도들에서 충전제로서, 예를 들어 종이, 도료 또는 플라스틱 내 충전제로서 유용하다.

- [0091] 본 발명의 또 다른 목적은 물의 무기화를 위한, 본 발명의 방법에 의해 수득되는 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액의 용도이다.
- [0092] 본 발명의 다른 한 목적은, I) 급수를 제공하는 단계, II) 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액을 제공하는 단계, 및 III) 단계 I)의 급수 및 단계 II)의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액을 조합하여, 무기화 물을 수득하는 단계를 포함하는, 물의 무기화 방법이다.
- [0093] 물의 무기화 방법의 한 실시양태에 따라, 단계 II)의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액은 단계 I)의 급수의 경도보다 3 °dH 이상, 바람직하게는 5 °dH 이상 더 높은 경도를 가진다.
- [0094] 한 바람직한 실시양태에 따라, 단계 II)의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액은 15 °dH 이상의 경도를 가진다.
- [0095] 물의 무기화 방법의 또 다른 실시양태에 따라, 무기화 물은 1 내지 700 mg/l, 바람직하게는 50 내지 650 mg/l, 가장 바람직하게는 70 내지 630 mg/l의 탄산칼슘으로서의 칼슘 농도를 가진다. 물의 무기화 방법의 또 다른 실시양태에 따라, 무기화 물은 1 내지 200 mg/l, 바람직하게는 2 내지 150 mg/l, 가장 바람직하게는 3 내지 125 mg/l의 탄산마그네슘으로서의 마그네슘 농도를 가진다.
- [0096] 본 발명의 또 다른 한 목적은,
- [0097] IV) 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액을 제공하는 단계, 및
- [0098] V) 단계 IV)의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액을 가열하여, 침전 알칼리 토류 탄산염을 수득하는 단계, 및/또는
- [0099] VI) 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물 또는 알칼리 토류 산화물을 단계 IV)의 용액에 첨가하여, 침전 알칼리 토류 탄산염을 수득하는 단계
- [0100] 를 포함하는, 침전 알칼리 토류 탄산염의 제조 방법이다.
- [0101] 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액을 가열함으로써, 용액으로부터 물을 증발시키고, 특정 시점에 알칼리 토류 탄산염이 용액으로부터 침전되어 나오기 시작한다.
- [0102] 침전 알칼리 토류 탄산염의 제조 방법의 한 바람직한 실시양태에 따라, 침전 알칼리 토류 탄산염은 비정형 알칼리 토류 탄산염, 예컨대 비정형 탄산칼슘 또는 탄산마그네슘, 방해석질, 아라고나이트질 또는 바테라이트질 형태의 결정성 탄산칼슘, 마그네사이트 및 히드로마그네사이트로부터 선택되거나, 이들의 혼합물이다.
- [0103] 본 발명의 의미에서의 "전도도"는 측정하는 물이 얼마나 염, 이온 또는 불순물을 포함하고 있지 않는지의 역 지시자로서 사용되는 바, 물이 순수할수록 전도도가 더 낮다. 전도도는 전도도 미터로 측정될 수 있고, S/m로 측정된다.
- [0104] 본 발명의 의미에서의 "분쇄 탄산칼슘(GCC)"은 대리석, 백악 또는 석회암과 같은 천연 공급원으로부터 수득되고 습식 및/또는 건식, 예를 들어 사이클론에 의한 분쇄, 스크리닝 및/또는 분별과 같은 처리를 통해 가공되는 탄산칼슘이다.
- [0105] 본 발명의 의미에서의 "침전 탄산칼슘(PCC)"은 수성 환경에서의 이산화탄소와 석회의 반응 후의 침전에 의해, 또는 물 중 칼슘 및 탄산염 이온 공급원의 침전에 의해, 또는 용액으로부터의 칼슘 및 탄산염 이온, 예컨대 CaCl_2 및 Na_2CO_3 의 침전에 의해 일반적으로 수득되는 합성 물질이다. 침전 탄산칼슘은 방해석, 아라고나이트 및 바테라이트의 3가지 주요 결정형으로 존재하며, 이들 결정형 각각에는 다수의 상이한 다형체(결정 습성)가 있다. 방해석은 편삼각면체(S-PCC), 능면체(R-PCC), 육각형 프리즘, 탁면(pinacoidal), 콜로이드(C-PCC), 입방체 및 프리즘(P-PCC)과 같은 통상적인 결정 습성을 갖는 삼각형 구조를 가진다. 아라고나이트는 쌍정 육각형 프리즘 결정뿐만 아니라, 얇은 세장형 프리즘, 급격한 굴곡 블레이드 피라미드, 끝형상 결정, 분기 나무, 및 산호 또는 벌레 유사 형태의 다양한 유형의 통상적인 결정 습성을 갖는 사방정계 구조체이다.
- [0106] 본 문헌 전반에 걸쳐, 탄산칼슘 생성물의 "입도"는 이의 입자크기의 분포에 의해 기술된다. 값 d_x 는, 입자의 x 중량%가 d_x 미만의 직경을 가질 때의 직경을 나타낸다. 이는, d_{20} 값이 모든 입자의 20 중량%가 보다 작을 때의 입도이고, d_{75} 값은 모든 입자의 75 중량%가 더 작을 때의 입도임을 의미한다. 따라서, d_{50} 값은 중량 중간 입도

인데, 즉 모든 입자의 50 중량%가 이 입도보다 크거나 또는 작다. 본 발명의 목적을 위해, 입도는 달리 기재하지 않는 한, 중량 중간 입도 d_{50} 으로서 특정된다. 이 값들은 독일 소재의 맬번 인스트루먼트즈 게엠바하(Malvern Instruments GmbH) 사의 마스터사이저(Mastersizer) 2000 장치를 이용하여 측정하였다.

- [0107] 본 발명에 사용되는 "무기화"라는 용어는 무기질을 전혀 함유하지 않거나 맛이 있는 물을 수득하는 데 불충분한 양으로 함유하는 물 내의 필수 무기질 이온의 증가를 지칭한다. 무기화는 적어도 탄산칼슘을 처리하는 물에 첨가함으로써 달성될 수 있다. 임의적으로, 예를 들어 건강 관련 이점을 위해, 또는 몇몇 다른 무기질 이온 및 미량 원소의 적절한 흡수를 확실히 하기 위해, 재무기화 공정 중에 추가 물질을 탄산칼슘에 혼합한 후, 물에 첨가해도 된다. 사람 건강 및 식수 품질에 대한 국가 지침에 따라, 재무기화된 생성물은 마그네슘, 칼륨 또는 나트륨을 함유하는 부가적 무기질, 예를 들어, 탄산마그네슘, 황산마그네슘, 탄산수소칼륨, 탄산수소나트륨, 또는 필수 미량 원소를 함유하는 기타 무기질을 포함할 수 있다.
- [0108] 본 발명의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액의 제조 방법에 사용하는 데 유용한 물질은 천연 탄산칼슘 및/또는 탄산마그네슘 함유의 무기 물질 또는 염, 또는 합성 탄산칼슘 및/또는 탄산마그네슘 함유의 무기 물질 또는 염이다.
- [0109] 유용한 천연 발생 무기 물질은 예를 들어 대리석, 석회암, 백악, 백운질 대리석 및/또는 백운석이다. 합성 물질은 예를 들어 방해석질, 아라고나이트질 및/또는 바테라이트질 결정성 형태의 침전 탄산칼슘이다. 그러나, 천연 발생 무기 물질은 본래 몇몇 미량 원소를 함유하고 있기 때문에 바람직하다.
- [0110] 본 발명의 의미에서의 "탁도"는 일반적으로 육안으로 가시적이지 않은 개별 입자(현탁된 고체)에 의해 유발되는 유체의 탁함 또는 흐릿함을 나타낸다. 탁도의 측정은 수질의 핵심적 시험이고, 비탁계로 수행될 수 있다. 본 발명에 사용되는 보정된 비탁계로부터의 탁도의 단위는 비탁계 탁도 단위(Nephelometric Turbidity Units(NTU))로 특정된다.
- [0111] 본 발명의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액의 제조 방법은 a) 물을 제공하는 단계, b) 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염, 및 알칼리 토류 탄산염에 대해 소량인 임의적 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물을 포함하는, 건조 형태 또는 수성 형태인 1종 이상의 물질을 제공하는 단계, c) CO_2 를 제공하는 단계, d) (i) 단계 a)의 물, 단계 b)의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염 및 임의적 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물을 포함하는 1종 이상의 물질, 및 단계 c)의 CO_2 를 조합하거나, 또는 (ii) 단계 a)의 물 및 단계 b)의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염 및 임의적 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물을 포함하는 1종 이상의 물질을 조합하여, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염 및 임의적 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물을 포함하는 1종 이상의 물질의 알칼리성 수성 현탁액을 수득한 후, 이 알칼리성 수성 현탁액을 단계 c)의 CO_2 와 조합하여, pH 6 내지 9을 가지는, 입자 함유의 생성 현탁액 S를 수득하는 단계, e) 생성 현탁액 S를 여과 장치에 통과시킴으로써 단계 d)에서 수득되는 생성 현탁액 S의 적어도 일부를 여과하여, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액을 수득하는 단계를 포함하고, 여기서 단계 d)에서 수득되는 생성 현탁액 S의 입자는 $>20,000 \text{ m}^2/(\text{생성 현탁액 S의 톤})$ 인 총 입자 표면적(SSA_총)을 나타내고, 다만, 단계 c)의 CO_2 첨가가 단계 b)의 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염 및 임의적 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물을 포함하는 1종 이상의 물질을 첨가하기 전에 일어나지 않는다.
- [0112] 본 발명에 따른 방법은 바람직하게 적어도 탱크, 하나 이상의 여과 장치, 및 탱크와 하나 이상의 여과 장치를 연결하는 수단, 예컨대 파이프 또는 관을 포함하는 반응기 시스템에서 수행된다. 또한, 반응기 시스템은 또한 측정 장비, 예컨대 압력, 온도, pH, 탁도 측정 유닛 등을 포함할 수 있다.
- [0113] 탱크에는 교반기, 물, 이산화탄소, 및 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염 및 임의적 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물을 포함하는 물질을 위한 하나 이상의 유입구가 장착되어 있다. pH가 6 내지 9이고 탱크 내에서 제조되는, 생성 현탁액 S의 적어도 일부를 통과시켜, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액을 수득하는 여과 장치가 탱크에 연결되어 있다.
- [0114] 바람직하게 여과 장치를 나가는 용액의 적어도 일부를 수집하여, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액을 수득한다. 그러나, 여과 장치를 나가는 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액의 관찰된 탁도 값이 1.0 NTU 초과인 것으로 나타나면, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액을 반응기 내에 재순환시킨다.
- [0115] 본 발명의 방법에 사용될 수 있는 물은 각종 공급원들로부터 유래될 수 있다. 본 발명의 방법에 의해 바람직하

게 처리되는 물은 탈염 해수, 기수 또는 염수, 처리 폐수 또는 천연수, 예컨대 지하수, 표층수 또는 강수이다.

- [0116] 본 발명의 또 다른 예시적 실시양태에 따라, 해수 또는 기수를 먼저 개방 해수 취수 또는 수면하 취수, 예컨대 광천에 의해 바다로부터 펌핑 배출한 후, 그것에 스크리닝, 침강 또는 모래 제거법과 같은 물리적 예비처리를 행한다. 필요한 수질에 따라, 막에 생길 수 있는 오염을 감소시키기 위해 응고 및 응집과 같은 부가적 처리 단계가 필요할 수 있다. 이어서, 예비처리된 해수 또는 기수를, 예를 들어 다단계 플래쉬, 다중 효과 증류, 또는 한외여과 또는 역삼투와 같은 막 여과를 이용하여 증류함으로써, 잔류 입상물 및 용해된 물질을 제거할 수 있다.
- [0117] 유동 조절 밸브 또는 기타 수단을 사용하여, 이산화탄소의 스트림 내로의 유속을 조절할 수 있다. 예를 들어, CO₂ 투입 블록 및 CO₂ 인-라인(in-line) 측정 장치를 사용하여, CO₂ 유속을 조절할 수 있다. 본 발명의 한 예시적 실시양태에 따라, CO₂를 CO₂ 투입 유닛, 정적 믹서 및 인-라인 CO₂ 측정 장치를 포함하는 조합 유닛을 이용하여 주입한다.
- [0118] 이산화탄소 용량은 바람직하게 생성된 알칼리 토류 탄산수소 수용액의 pH에 의해 조절된다.
- [0119] 반응기 시스템에 형성되는 알칼리성 수성 현탁액은 생성 현탁액 S의 총 중량에 대해 0.1 내지 80 중량%, 바람직하게 3 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 35 중량% 범위의 고형분 함량을 가진다.
- [0120] 탱크 내에 투입되는 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염 및 임의적 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물을 포함하는 물질은 건조 형태 또는 수성 형태일 수 있다. 바람직하게, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염 및 임의적 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물을 포함하는 물질은 0.1 μm 내지 50 μm 범위, 바람직하게는 0.5 μm 내지 5 μm 범위의 중량 중간 입도(d_{50})를 가진다. 본 발명의 한 실시양태에 따라, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염을 포함하는 물질은 바람직하게 대리석, 석회암 또는 백악과 같은 분쇄 탄산칼슘(GCC); 또는 백운석이다.
- [0121] 본 발명의 또 다른 실시양태에 따라, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염 및 임의적 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물을 포함하는 물질은 건조 물질의 총 중량에 대해 0.02 내지 90 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 15 중량%의 HCl 불용물 함량을 가진다. HCl 불용물 함량은, 예를 들어, 무기질, 예컨대 석영, 규산염, 운모 및/또는 황철석일 수 있다.
- [0122] 본 발명의 또 다른 실시양태에 따라, 물과 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염, 및 알칼리 토류 탄산염에 대해 소량인 임의적 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물을 혼합함으로써, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염, 및 알칼리 토류 탄산염에 대해 소량인 임의적 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물을 포함하는 1종 이상의 물질의 수성 현탁액을 새로 제조한다. 수성 현탁액은, 예비혼합 후, 재무기화 물 내의 원치 않는 화합물일 수 있는 안정화제 또는 살생물제와 같은 추가 제제의 첨가를 필요로 할 수 있어, 수성 현탁액의 현장(on-site) 제조가 바람직할 수 있다. 본 발명의 한 바람직한 실시양태에 따라, 수성 현탁액의 제조와 수성 현탁액의 주입 사이의 시간이 수성 현탁액 내 세균 증식을 피하기에 충분히 짧다. 한 예시적 실시양태에 따라, 수성 현탁액의 제조와 수성 현탁액의 주입 사이의 시간은 48시간 미만, 24시간 미만, 12시간 미만, 5시간 미만, 2시간 미만 또는 1시간 미만이다. 본 발명의 또 다른 실시양태에 따라, 주입된 수성 현탁액은 식수에 대한 국가 지침에 의해 특정된 미생물 품질 요건을 충족한다.
- [0123] 예를 들어, 믹서, 예컨대 회석 슬러리를 위한 기계 교반기, 또는 더욱 농축된 슬러리를 위한 특정 분말-액체 장치를 이용하여, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염, 및 알칼리 토류 탄산염에 대해 소량인 임의적 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물을 포함하는 1종 이상의 물질의 수성 현탁액을 제조할 수 있다. 제조된 수성 현탁액의 농도에 따라, 혼합 시간은 0.5 내지 30분, 1 내지 20분, 2 내지 10분, 또는 3 내지 5분일 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에 따라, 혼합기를 이용하여 수성 현탁액을 제조하고, 여기서 혼합기는 수성 현탁액의 혼합 및 투입이 동시에 가능하도록 한다.
- [0124] 수성 현탁액의 제조에 사용되는 물은, 예를 들어 증류수, 급수 또는 산업수일 수 있다. 본 발명의 한 바람직한 실시양태에 따라, 수성 현탁액의 제조에 사용되는 물은 급수, 예를 들어 탈염법으로부터 수득된 투과액 또는 증류액이다.
- [0125] 한 실시양태에 따라, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액을 급수의 스트림 내에 직접 주입한다. 예를 들어, 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 투명 용액을 연속 전도도 측정에 의해 조절 속도로 급수 스트림 내에 주입될 수 있다.

[0126] 한 실시양태에 따라, 소정의 매개변수 값은 pH 값이고, 여기서 pH 값은 6.5 내지 9, 바람직하게는 7 내지 8이다.

도면의 간단한 설명

[0127] 도 1은 본 발명에 따른 방법을 도시하기 위한 것이다.

도 1은 본 발명의 한 실시양태를 예시한다. 본 발명에 따른 방법은 바람직하게 교반기(2)가 장착된 탱크(1), 물, 이산화탄소 및 적어도 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염 및 임의적 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물을 포함하는 물질에 대한 하나 이상의 유입구(미도시), 및 pH 측정 장치(미도시)를 포함하는 반응기 시스템에서 수행된다. 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염, 및 알칼리 토류 탄산염에 대해 소량인 임의적 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물을 포함하는 1종 이상의 물질은 건조 또는 수성 형태로 탱크에 도입될 수 있다. 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액에 대한 유출구를 가지는 하나 이상의 여과 장치(4)가 반응기에 연결되어 있다. 하나 초과여 여과 장치가 존재하면, 이들은 병렬 또는 인-라인(직렬), 또는 병렬과 인-라인 방식으로 배치될 수 있다. 여과 장치(4)는 바람직하게 막 필터이다. 여과 장치(4)는 필요한 경우, 여과 장치(4)로부터의 현탁액의 일부가 탱크(1)로의 재순환이 가능한 방식으로 탱크(1)에 연결된다. 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염, 및 알칼리 토류 탄산염에 대해 소량인 임의적 1종 이상의 알칼리 토류 수산화물을 포함하는 1종 이상의 물질(6), 물(14) 및 CO₂를 하나 이상의 유입구(미도시)를 통해 탱크(1)에 도입하고, 교반기(2)로 교반하여, pH 6 내지 9를 가지는 생성 현탁액 S를 수득한다. 이어서, 생성 현탁액 S를 여과 장치(4)에 공급하고(8), 여기에서 조절의 입자, 즉 현탁액 내에 함유된 크기가 0.2 μm 이상인 모든 입자들이 여과 장치(4) 내에 보유되고, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 투명 수용액이 수득된다. 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 투명 수용액의 적어도 일부가 여과 장치(4)로부터 방출된다(10).

여과 장치(4)를 통한 현탁액 S의 유속은 1 m/s 이상, 바람직하게는 1.5 내지 10 m/s 범위, 가장 바람직하게는 3 내지 6 m/s 범위이다.

임의적으로, 추가 처리(16)는, 예컨대 예를 들어 기계적 처리, 또는 살생물제의 첨가 또는 용액의 pH를 변경시키기 위한 기타 첨가제의 첨가(예를 들어, NaOH와 같은 염기의 첨가), 용액의 전도도, 또는 용액의 경도를 변경시키기 위한 기타 첨가제의 첨가에 의해 수행될 수 있다. 또 다른 선택안으로서, 여과 장치로부터 방출된, 1종 이상의 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 투명 수용액은 추가의 물(14)로 희석될 수 있다. 현탁액 내에 함유되고 여과 장치 내에 보유된 조절의 입자는 임의적으로 추가 전환을 위해 이용가능하도록 반응기로 재순환될 수 있다(12).

한 실시양태에 따라, 급수의 유속은 일일 20,000 내지 500,000 m³이다.

본 발명의 방법은 식수, 수영장용 물과 같은 위락용 물, 공정 용도를 위한 산업수, 관개수 또는 정제 알칼리 토류 탄산염 생성을 위한 물을 생성시키기 위해 사용될 수 있다.

한 실시양태에 따라, 본 발명의 방법에 의해 수득되는 알칼리 토류 탄산수소 용액은 CaCO₃로서 1 내지 700 mg/l, 바람직하게는 CaCO₃로서 50 내지 650 mg/l, 가장 바람직하게는 CaCO₃로서 70 내지 630 mg/l의 칼슘 농도를 가진다. 슬러리가 탄산수소마그네슘, 또는 황산마그네슘과 같은 추가의 마그네슘 염을 포함하는 경우, 본 발명의 방법에 의해 수득된 알칼리 토류 탄산수소 용액은 MgCO₃로서 1 내지 200 mg/l, 바람직하게는 MgCO₃로서 2 내지 150 mg/l, 가장 바람직하게는 MgCO₃로서 3 내지 125 mg/l의 마그네슘 농도를 가질 수 있다.

본 발명의 한 실시양태에 따라, 알칼리 토류 탄산수소 용액은 1.0 NTU 미만, 바람직하게는 0.3 NTU 미만의 탁도를 가진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0128] 실시예

[0129] 물질의 비표면적(SSA)

[0130] (프라운호퍼(Fraunhofer) 방정식에 기초하여) 맵빈 마스터사이저 2000를 이용하여 비표면적(SSA)을 측정하였다.

[0131] 입상 물질의 입도 분포(직경 <X인 입자의 질량%) 및 중량 중간 직경(d₅₀)

[0132] (프라운호퍼 방정식에 기초하여) 뮐번 마스터사이저 2000를 이용하여 입상 물질의 중량 중간 그레인 직경 및 그레인 직경 질량 분포를 결정하였다.

[0133] **수성 현탁액의 pH**

[0134] 메틀러-톨레도(Mettler-Toledo) pH 미터를 이용하여 pH를 측정하였다. pH 값 4.01, 7.00 및 9.21의 표준을 이용하여 pH 전극의 적정을 수행하였다.

[0135] **수성 현탁액의 고형분 함량**

[0136] 하기 설정과 함께 메틀러-톨레도(스위스) 사의 습도 분석기(Moisture Analyser) HR73을 이용하여 현탁액 고형분 함량("건조 중량"으로도 알려짐)을 결정하였다: 120℃의 온도, 자동 스위치 오프 3, 표준 건조, 5 내지 20 g의 현탁액.

[0137] **탁도**

[0138] 해쉬 레인지(Hach Lange) 2100AN IS 라보라토리 탁도계(Laboratory Turbidimeter)를 이용하여 탁도를 측정하였고, <0.1, 20, 200, 1000, 4000 및 7500 NTU의 스태칼(StabCal) 탁도 표준(포르마진 표준)을 이용하여 적정을 수행하였다.

[0139] **경도(독일 경도; "° dH"로 표시됨)의 결정**

[0140] 경도는 알칼리 토류 탄산수소를 포함하는 수용액 내 알칼리 토류 이온의 총량을 지칭하고, 이는 에틸렌-디아민-테트라-아세트산(EDTA; 상표명 티트리플렉스(Titriplex) III) 및 동등한 점 지시자로서의 에리오크롬(Eriochrome) T를 이용하여 착염 적정에 의해 측정된다.

[0141] EDTA(킬레이트화제)는 이온 Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 가용성의 안정한 킬레이트 착물을 형성한다. 2 ml의 25% 암모니아 용액, 암모니아/아세트산암모늄 완충액(pH 10) 및 에리오크롬 블랙 T 지시자를 100 ml의 시험하는 물 샘플에 첨가하였다. 지시자 및 완충액은 통상 소위 "지시자-완충액 정제"로서 입수가 가능하다. 지시자는 황색 염료로 마스크될 때, Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 이온으로 적색으로 착색된 착물을 형성한다. 모든 이온들이 킬레이트화제에 의해 결합될 때인 적정 종료 시, 잔류 에리오크롬 블랙 T 지시자는 녹색을 나타내는 자유 형태로 있다. 지시자가 마스크되지 않을 때, 색은 마젠타에서 청색으로 변화한다. 총 경도를 사용한 EDTA의 양으로부터 계산할 수 있다.

[0142] 하기 표는 물 경도의 상이한 단위들에 대한 전환을 보여준다.

물 경도 ^[1] 의 상이한 단위들에 대한 전환							
		° dH	° e	° fH	ppm	mval/l	mmol/l
독일 경도	1° dH =	1	1.253	1.78	17.8	0.357	0.1783
영국 경도	1° e =	0.798	1	1.43	14.3	0.285	0.142
프랑스 경도	1° fH =	0.560	0.702	1	10	0.2	0.1
ppm CaCO ₃ (미국)	1 ppm =	0.056	0.07	0.1	1	0.02	0.01
mval/l 알칼리 토류 이온	1 mval/l =	2.8	3.51	5	50	1	0.50
mmol/l 알칼리 토류 이온	1 mmol/l =	5.6	7.02	10.00	100.0	2.00	1

[0143] ^[1] 이와 관련하여, 1 mg/l CaCO₃의 의미에서 단위 ppm이 사용된다.

[0145] 실시예에 사용되는 이산화탄소는 스위스 다그마르셀렌 소재의 팬가스(PanGas)로부터 "콜렌디옥시드(Kohlendioxid) 3.0"으로서 상업적으로 입수가 가능하다. 순도는 ≥99.9체적%이었다.

[0146] 실시예

[0147] 하기 방식으로 종래 기술의 실시예를 제조하였다.

[0148] 종래 기술의 실시예는 상이한 탄산염 암석으로부터 제조되어 배치 방식으로 급수에 투입된 각종 농도의 탄산칼슘을 가지는 상이한 슬러리를 도시한다.

[0149] 급수를 역삼투 탈염법으로 수득하였고, 약 50 mg/l CO₂로 산성화하였다. 1000 내지 1500 rpm에서 교반하고 3 내지 5분의 혼합 시간으로 하여, 자기 교반기를 이용하여 실온에서 적정량의 탄산칼슘을 100 ml의 급수와 혼합함으로써, 슬러리를 제조하였다.

[0150] 소량의 슬러리를 약 1 리터의 산성화된 급수에 첨가함으로써 재무기화를 수행하였고, 여기서 1000 내지 1500 rpm에서 교반하고 2분의 혼합 시간으로 하면서, 자기 교반기를 이용하여 슬러리 및 급수를 혼합하였다. 모든 슬러리를 첨가한 후, 처리된 급수로부터 샘플을 취하여, 알칼리도, 탁도, 전도도, pH, 온도를 조절하였다. CaCO_3 로서의 125 mg/l의 최종 칼슘 농도를 급수의 재무기화를 위한 표적으로서 선택하였다. 125 mg CaCO_3 /l은 0.0125 중량%의 농도를 나타낸다. 각 샘플에 대해, 혼합 직후, 및 최소 60분의 침하(settling) 기간 후에 재무기화 물의 탁도를 측정하였다. 재무기화 방법에서의 침강의 영향을 관찰하기 위해, 침하된 샘플에 대해 측정된 탁도를 수행하였다.

[0151] 해쉬 레인지 2100AN IS 라보라토리 탁도계(Laboratory Turbidimeter)를 이용하여 탁도를 측정하였고, <0.1, 20, 200, 1000, 4000 및 7500 NTU의 스태칼 탁도 표준(포르마진 표준)을 이용하여 적정을 수행하였다.

[0152] 관련 LabX 라이트 적정 소프트웨어를 사용하여, 메틀러-톨레도 T70 적정기로 총 알칼리도를 측정하였다. 응용책자 37(물 분석)의 상응하는 메틀러-톨레도 방법 M415에 따라, 이 적정에 대해 DGi111-SG pH 전극을 사용하였다. pH 값 4.01, 7.00 및 9.21의 메틀러-톨레도 표준을 사용하여, pH 전극의 적정을 수행하였다.

[0153] 실시예 1 - 슬러리 A

[0154] 중간 입도가 3.5 μm 이고 HCl 불용물 함량이 탄산칼슘의 총 중량에 대해 0.2 중량%인 대리석(Salses, France) 유래 마이크론화 탄산칼슘으로부터, 탄산칼슘 농도가 슬러리의 총 중량에 대해 0.5 및 5 중량%인 2개의 슬러리를 제조하였다.

[0155] 표 1에 기입된 결과는 0.5 중량% 및 5 중량% CaCO_3 슬러리를 이용한 양 재무기화 방법 모두에 대해 유사한 탁도 값을 보여준다. 침하 기간 후, 샘플은 0.5 NTU 미만의 탁도 값을 제공하였다.

[0156] 실시예 2 - 슬러리 B

[0157] 중간 입도가 2.8 μm 이고 HCl 불용물 함량이 탄산칼슘의 총 중량에 대해 1.5 중량%인 대리석(바써스트(Bathurst), 호주) 유래의 마이크론화 탄산칼슘으로부터, 탄산칼슘 농도가 슬러리의 총 중량에 대해 0.5, 1 및 10 중량%인 3개의 슬러리를 제조하였다.

[0158] 표 1에 기입된 결과는 3개 모든 재무기화 방법에 대해 유사한 탁도 값을 보여준다. 그러나, 2분의 재무기화 후에 취해진 침하된 샘플에 대해 측정된 탁도 값은 실시예 1의 탁도 값보다 높는데, 이는 대리석 탄산칼슘의 HCl 불용물 함량의 차이로 인한 것일 수 있다.

[0159] 실시예 3 - 슬러리 C

[0160] 중간 입도가 3 μm 이고, 비표면적(SSA)이 2.6 m^2/g 이며, HCl 불용물 함량이 탄산칼슘의 총 중량에 대해 0.1 중량%인 석회암(오르곤(Orgon), 프랑스) 유래의 마이크론화 탄산칼슘으로부터, 탄산칼슘 농도가 슬러리의 총 중량에 대해 5 중량%인 슬러리를 제조하였다.

[0161] 표 1에 기입된 결과는 침하된 샘플에 대해 측정된 탁도 값이 실시예 1 및 2의 값에 비해 더욱 더 낮은 것을 보여주는데, 이는 탄산염 암석의 상이한 지질학적 구조의 차이로 인한 것일 수 있다.

표 1

슬러리	슬러리 농도 (중량%)	탁도(NTU)		알칼리도 신선한 샘플 (mg/l CaCO_3)
		신선한 샘플	침하된 샘플	
A	0.5	35	0.44	100
A	5.0	32	0.45	120
B	0.5	26	3.90	115
B	1.0	25	3.50	112
B	10.0	24	3.30	119
C	5.0	20	0.21	117

[0163] 표 1에 기입된 결과는 신선한 샘플의 강한 탁도를 보여주고, 침하 후에도 대부분의 샘플에 대해서도 나타낸다.

[0164] **실시예 4 - 상이한 입도**

[0165] 입도가 각기 3.5, 9 및 20 μm 이고, HCl 불용물 함량이 탄산칼슘의 총 중량에 대해 0.2 중량%인, 대리석 유래의 마이크론화 탄산칼슘으로부터 탄산칼슘 농도가 슬러리의 총 중량에 대해 5 중량%인 3개의 슬러리를 제조하였다.

[0166] 표 2에 기입된 결과는 침하 기간 후, 큰 입도, 즉 20 μm 로 재무기화된 물의 탁도가 보다 작은 입도, 즉 3.5 μm 로 재무기화된 물의 탁도에 비해 더욱 낮은 탁도 값을 가짐을 보여주고, 이는 조질의 입자가 미세 입자에 비해 더욱 더 빨리 침하한 사실로 인해 논리적이다.

표 2

평균 입도(μm) SSA(m^2/g) SSA(m^2/m^3)	탁도(NTU)		알칼리성 신선한 샘플 (mg/l CaCO_3)
	신선한 샘플	침하된 샘플	
3.5 2.61 326	32	0.45	120
9 1.75 219	22	0.36	78
20 0.94 118	27	0.31	67

[0168] 표 2에 기입된 결과는 신선한 샘플에 대한 강한 탁도를 보여준다. 침하 기간 후, 침하 기간 후, 큰 입도, 즉 20 μm 로 재무기화된 물이 보다 작은 입도, 즉 3.5 μm 로 재무기화된 물에 비해 더 낮은 탁도를 보여주고, 이는 조질의 입자가 미세 입자에 비해 더욱 더 빨리 침하되나, 샘플을 흔들 경우, 샘플의 탁도를 즉시 증가시키게 된다는 사실로 인해 대략 논리적이다.

[0169] 중량 중간 직경(d_{50})이 3.5 μm 인, 대리석 기재의 탄산칼슘은 0.0125 중량% 고체인 326.3 $\text{m}^2/(\text{현탁액 톤})$ 에 상응하는 2.61 m^2/g 의 총 입자 표면을 대략 나타낸다.

[0170] 중량 중간 직경(d_{50})이 9 μm 인, 대리석 기재의 탄산칼슘은 0.0125 중량% 고체인 218.8 $\text{m}^2/(\text{현탁액 톤})$ 에 상응하는 1.75 m^2/g 의 총 입자 표면을 대략 나타낸다.

[0171] 중량 중간 직경(d_{50})이 20 μm 인, 대리석 기재의 탄산칼슘은 0.0125 중량% 고체인 117.5 $\text{m}^2/(\text{현탁액 톤})$ 에 상응하는 0.94 m^2/g 의 총 입자 표면을 대략 나타낸다.

[0172] 상기 정보로부터, 현탁액 내에 존재하는 탄산칼슘 입자의 감소된 특정 표면에 의해 탄산칼슘의 용해 속도가 감소된다는 것을 유도할 수 있다.

[0173] 본 발명에 관한 실시예

[0174] 본 발명에 따른 방법의 일반 공정 플로우 시트가 도 1에 나와 있다.

[0175] 본 발명의 실시예에 사용된 급수는 크리스트(Christ)(스위스 애쉬 소재)의 이온 교환기 장비 타입 엘리트(Typ Elite) 1BTH로부터 취득된 것으로서, 상기 급수는 이온 교환기 후, 하기 물 사양을 가진다:

[0176] 나트륨: 169 mg/l

[0177] 칼슘: 2 mg/l

[0178] 마그네슘: <1 mg/l

[0179] °dH: 0.3

[0180] 하기 상이한 공정 경로를 사용하여, 본 발명에 따른 방법을 예시하였다:

[0181] **방법 A(도 1)** 반응기의 현탁액을 밀 내 분쇄 비드가 없는 밀을 통과시킨다. 이 방법은 본 발명의 실시양태를 예시하기 위해 모색된다.

[0182] **실시예 5, 마이크로돌(Microdol) A 엑스트라(백운석)**

[0183] 본 실시예에서, 노르웨이 탈크(Norwegian Talc) 사의 크나레비크(Knarrevik)로부터 수득된 백운석인 마이크로돌 A 엑스트라를 1종 이상의 알칼리 토류 탄산염으로 사용하였다. 반응 및 작업 조건이 표 3에 나와 있다.

표 3

[0184]

방법 A, 23℃(탱크 온도)								
공급 고체 중량%	CO ₂ ml/min g/h Mol/h	° dH 투과액	l/h 투과액	10 ° dH에 서의 투과액 l/h Mol CaCO ₃ /h	막 압력	10 ° dH에 서의 l/h/m ² 투과액	pH 투과액	d ₁₀ d ₅₀ d ₉₀ SSA
15	100 11.8 0.268	25	63	158 0.282	1	264	7.4	0.35 μm 2.67 μm 10.23 μm 2.24 m ² /g
15	150 17.7	30	55	165	1.5	276	7.35	
15	200 23.6	32	51	162	1.5	270	7.25	
15	200 23.6	32.5	47	151	2	252	7.14	

[0185] 본 시험의 현탁액 내 입자의 총 무기질 표면은 336,000 m²/(현탁액 톤)을 나타낸다.

[0186] 본 실시예에서 생성된 CaCO₃ 몰 대 사용된 CO₂ 몰은 1:0.54이다.

[0187] **실시예 6, 대리석**

[0188] 본 실시예에서, 스위스 소재의 옴야 인터내셔널(Omya International) 사의 상표명 "옴야카르브(Omyacarb) 10 AV"로 시판되는 대리석을 알칼리 토류 탄산염으로 사용하였다. HCl 불용물 함량은 0.7 중량%이었다. 반응 및 작업 조건이 표 4에 나와 있다.

표 4

[0189]

방법 A, 27℃(탱크 온도)								
공급 고체 중량%	CO ₂ ml/min g/h Mol/h	° dH 투과액	l/h 투과액	10 ° dH에 서의 투과액 l/h Mol CaCO ₃ /h	막 압력	10 ° dH 에서의 l/h/m ² 투과액	pH 투과액	d ₁₀ d ₅₀ d ₉₀ SSA
15	50 5.9 0.134	32.5	35	115 0.205	1.5	192	6.55	0.48 μm 5.42 μm 16.98 μm 1.52 m ² /g

[0190] 본 시험의 현탁액 내 입자의 총 무기질 표면은 $228,000 \text{ m}^2$ /(현탁액 톤)을 나타낸다.

[0191] 본 실시예에서 생성된 CaCO_3 물 대 사용된 CO_2 물은 1:0.65이다.

[0192] **실시예 7, 대리석, 노르웨이**

[0193] 방법 A, 20℃(탱크 온도)

[0194] 미세 분쇄 노르웨이 대리석(몰데(Molde), 노르웨이)을 대리석의 건조 중량에 대해 0.72 중량%의 폴리인산나트륨, 및 0.21 중량%의 인산을 이용하여, 35 중량%의 고휘분 함량인 수돗물(3 ° dH, pH 7.4) 내에 분산시켜, 현탁액을 형성시켰다. 현탁액은 전도도가 $2,580 \mu\text{S}/\text{cm}$ 이었다.

[0195] 현탁액을 0.2 m^2 (마이크로다인-모듈(Microdyn-Modul) MD 063 TP 2N)의 막 모듈을 통과하는 반응기로부터 3200 l/h의 속도로 회전 방식으로 펌핑한 후, 탱크 내로 재순환시켰다. 펌프 후, 다만, 막 모듈 전에 CO_2 를 투입하였다.

[0196] 태양열 전력(솔라센터 문트윌러(Solarcenter Muntwiler), 스위스, www.solarcenter.ch) 및 원자력 플랜트의 믹스에 의해 펌프를 구동하였다. 도 2는 본 실시예에 사용된 전력을 발생시키는 데 사용된 태양열 발전 스테이션의 전기 미터를 도시한다. 태양열 발전 스테이션은 대략 25 m^2 의 태양 패널을 포함한다. 본 시험에 사용된 총 전력은 5.5 kWh였고; 태양열 발전의 부분은 1.5 kWh(1.1 내지 1.9 kWh)였다.

공급 고체 중량%	CO_2 ml/ min	° dH 투과액	10 ° dH에서의 l/h 투과액 Mol CaCO_3 /h	막 압력	10 ° d H에서 의 l/h/ m^2 투과 액	pH 투과액	d_{10} d_{50} d_{90} SSA	% 태양 열 전
35	50	13	49.8 0.089	1	249	7.1	0.33 μm 0.87 μm 1.92 μm 3.40 m^2/g	27 %

[0197]

[0198] 본 시험의 현탁액 내 입자의 총 무기질 표면은 $1,197,385 \text{ m}^2$ /(현탁액 톤)을 나타낸다.

[0199] **실시예 8, 파일럿 규모 시험**

[0200] 본 실시예는 파일럿 규모의 탄산수소칼슘 수용액의 제조에 대한 시험을 제시한다. 이어서, 수득된 탄산수소칼슘 용액을, 예를 들어 지하수 또는 표층수 공급원, 역삼투 또는 증류로부터의 탈염수, 또는 강우로부터 천연 연수가 될 수 있는 연수의 재무기화를 위해 사용한다. 탄산칼슘 현탁액, 그 후 슬러리, 및 이산화탄소의 투입 후 수득되는 탄산수소칼슘의 생성 용액의 제조를 위한 원료로서 상이한 탄산칼슘 생성물을 이용하여 시험을 수행하였다.

[0201] 하기 표 5는 1200 L의 초기 슬러리 체적으로의 재무기화 파일럿 시험 중에 사용된 탄산칼슘의 성질을 요약하고 있다.

표 5

[0202]

샘플 ^[1]	탄산칼슘 암석	d_{50} [μm]	CaCO_3 [중량%]	HCl 불용물 [중량%]
A	대리석	13.7	96.6	0.6
B	대리석	2.7	96.0	1.0
C	석회석	7.8	99.5	0.1
D	석회석	4.3	99.5	0.1
^[1] 상기 열거된 탄산칼슘들 모두는 옴야(스위스)로부터 상업적으로 입수가능하다는 것을 주목해야 한다.				

[0203] 하기 표 6은 본 시험에 사용된 탄산칼슘 생성물의 슬러리의 성질들을 요약하고 있다.

표 6

[0204]

출발 슬러리 조성			
슬러리	생성물	표적 슬러리 농도(중량%)	평균 입도(μm) SSA(m^2/g) 예상 총 SSA(m^2/t)
1	A	2	13.7 1.3 26,600
2	B	2	2.7 3.9 78,000
3	C	2	7.8 1.7 34,800
4	D	7	4.3 2.3 162,400

[0205] 표 6은 마이크론화 탄산칼슘 분말 및 역삼투 물(RO 물)을 혼합함으로써, 탄산칼슘 현탁액(또는 "슬러리")를 제조하였음을 언급하였다. 역삼투 유닛을 이용하여 RO 물을 현장 생성시켰고, 이는 하기 표 7에 개략적으로 나와 있는 평균 품질을 가졌다.

표 7

[0206]

	pH	전도도 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	탁도 (NTU)
RO 물	6.4 내지 6.6	10 내지 25	<0.1

[0207] 탱크를 각 탄산칼슘 현탁액으로 완전히 채웠다. 이어서, 탄산칼슘 현탁액을 탱크로부터 (밀 내 분쇄 비드가 없는) 밀 쪽으로 펌핑하고, 거기에서 여과를 위해 막 여과 장치로 펌핑하였다. 물 내로의 탄산칼슘 용해에 필요한 이산화탄소를 위한 투입점으로 밀을 사용하였다. 이어서, 수득된 용해 탄산수소를 막에 통과시키고, 한편 용해되지 않은 탄산칼슘은 탱크로 다시 공급하였다. 상이한 물 매개변수들 중에, 전도도는 이 방법에 의해 수득된 용해 탄산수소의 양을 측정하기 위한 프록시로서 사용하였다.

[0208] 이산화탄소 및 탄산칼슘 투입을 위한 조건을 표 8로부터 유도할 수 있다.

표 8

[0209]

농축액 유속(L/h)	표적 농도(CaCO_3 로서의 mg/L)	CO_2 유속(L/min)	표적 $\text{CO}_2/\text{CaCO}_3$ 화학양론 비(x-배)	CO_2 /농축액 비(L CO_2 /농축액 L)
500	500	5	5	0.6

[0210] 하기 표 9는 1 내지 3일에 걸친 슬러리 1(고형분 함량이 샘플 A의 2 중량%임) 및 슬러리 2(고형분 함량이 샘플 B의 2 중량%임)의 시험(일일 6 내지 7시간)의 전체 일수 종료 시에 수득된 결과를 요약하고 있다.

표 9

[0211]

출발 시험	슬러리	d_{50} 출발 [μm]	최종 시험 일수	[슬러리] _f	d_{50f} [μm]	SSA _f (m^2/g)	총 SSA _f (m^2/t)	최종 전도도($\mu\text{S}/\text{cm}$)
1	슬러리 1	13.7	2	1.2%	15.8	1.1	14,124	995
2	슬러리 1	13.7	1	1.7%	10.7	1.4	28,764	1060

3	슬러리 2	2.7	3	1.7%	3.4	2.3	39,100	1100
4	슬러리 2	2.7	1	1.6%	3.2	3.2	61,440	1225

[0212] 본 시험 세트는 전도도가 슬러리의 소정의 일정한 고형분 함량, 즉 약 2중량%의 [슬러리]_f에 대해 비표면적, 즉 $SSA_f(m^2/g)$ 및 슬러리에서 이용가능한 총 표면적, 즉 $SSA_{\Sigma}(m^2/t)$ 에 비례하여 증가하고 있다는 것을 보여준다.

[0213] (고형분 함량이 샘플 B의 2 중량%인) 슬러리 2를 사용하여 표 10에 제시된 결과를 수행하였다. 0.3 L CO₂/농축액 L의 동일 CO₂ 투입 비율을 이용하여 2개의 시험을 수행하였고, 결과는 1 내지 2일에 걸쳐 시험 전일(6 내지 7시간) 종료 시에 수득된 값을 제시하였다.

표 10

[0214]

출발 시험	슬러리	d_{50} 출발 [μm]	최종 시험 일수	[슬러리] _f	$SSA_f(m^2/g)$	총 $SSA_f(m^2/t)$	최종 전도도($\mu S/cm$)
5	슬러리 2	2.7	2	1.9%	3.0	62,700	825
6	슬러리 2	2.7	1	2.2%	3.5	92,400	930

[0215] 본 시험 세트의 결과는 전도도가 비표면적, 즉 $SSA_f(m^2/g)$ 및 슬러리에서 이용가능한 총 표면적, 즉 $SSA_{\Sigma}(m^2/t)$ 에 비례하여 증가하고 있다는 것을 보여준다.

[0216] 연속 시험 기간

[0217] 본 발명의 방법은 정상(steady-state)에 도달하는 데 시간이 필요하기 때문에, 10 내지 22일의 시험 기간으로 긴 시험 기간이 개시된 것으로 판단된다. 슬러리 내 존재하는 고체의 표면적은 탄산칼슘의 물 내로의 용해에 대해 직접적 영향을 미치고, 이에 따라 최종 전도도로서 측정되는, 용해된 탄산수소의 최종 농도에 직접적 영향을 미친다.

[0218] 표 11에 제시된 결과는 상이한 생성물로 된 2개의 슬러리를 이용하여 수행하였다. 슬러리 3은 보다 조절된 생성물(샘플 C: $d_{50} = 7.8 \mu m$, $SSA = 1.7 m^2/g$) 및 더 미세한 생성물인 슬러리 4(샘플 D: $d_{50} = 4.3 \mu m$, $SSA = 2.3 m^2/g$)를 함유한다. 양 슬러리 모두 상이한 고형분 함량을 가지는 데, 슬러리 3 및 슬러리 4에 대해 각기 2 중량% 및 7 중량%를 가진다. 0.3 L CO₂/(농축액 L)의 동일한 CO₂ 투입 비율을 이용하여 시험을 수행하였고, 결과는 시스템의 정상에 도달한 것으로 간주될 수 있을 때, 8일간의 시험 종료 시에 수득된 값을 제시한다.

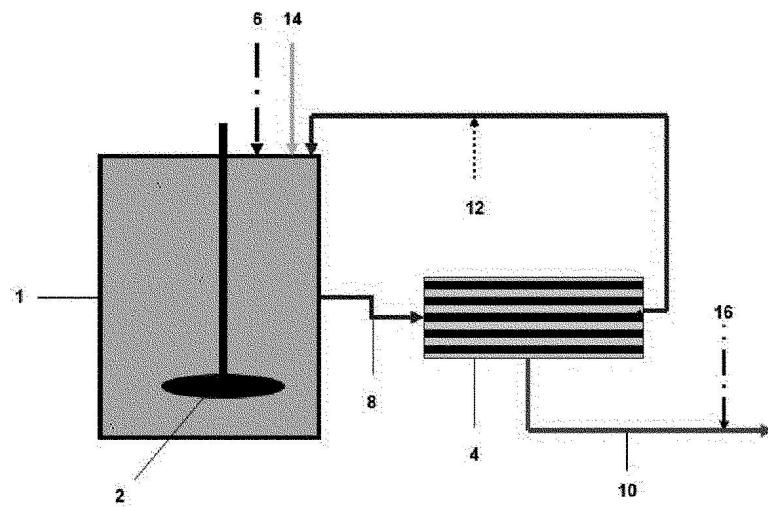
표 11

[0219]

출발 시험	슬러리	d_{50} 출발 [μm]	최종 결과 시험 일(d)/기간(d)	[슬러리] _f	$SSA_f(m^2/g)$	총 $SSA_f(m^2/t)$	최종 전도도($\mu S/cm$)
7	슬러리 3	7.8	8/22	1.7%	0.7	14,908	670
8	슬러리 3	7.8	8/10	1.9%	0.7	16,450	710
9	슬러리 4	4.3	8/12	6.8%	1.4	116,345	792

도면

도면1



도면2

