



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0073010
(43) 공개일자 2019년06월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 33/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01B 33/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0174238

(22) 출원일자 2017년12월18일

심사청구일자 2017년12월18일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

성용주

대전광역시 유성구 대학로 99 충남대학교 환경소

재공학과

김동섭

대전광역시 유성구 장대동 푸르지오 아파트 108동 104호

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 왕겨의 전처리를 통한 왕겨 유래 실리카의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 왕겨를 이산화염소(ClO_2), 염소산염, 아염소산염 및 차아염소산염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 이용하여 전처리하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 전처리된 왕겨를 알칼리 용액에 침지시켜 실리카를 추출하는 단계(단계 2); 상기 단계 2에서 추출된 실리카 추출액과 고형분을 분리하는 단계(단계 3); 상기 단계 3에서 분리된 실리카 추출액으로부터 실리카를 석출하는 단계(단계 4); 상기 단계 4에서 석출된 실리카를 회수하는 단계(단계 5); 및 상기 단계 5에서 회수된 실리카를 열처리하는 단계(단계 6)를 포함하는 실리카의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 실리카의 제조방법은 왕겨로부터 천연 실리카를 제조하는 방법으로 전처리를 통해 왕겨 외피의 리그닌 파괴 및 개질하여 기존의 고온 및 고압 공정이나 열분해 공정을 통해 제조되는 방법과 달리 저에너지 및 고효율로 실리카를 추출 및 제조할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345271206

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(교육부)

연구과제명 개발 비목질 리그노셀룰로오스 유래 리그닌 부산물을 활용한 유무기 리그닌 하이브리드 소재의

기 여 율 1/1

주관기관 충남대학교

연구기간 2017.11.01 ~ 2018.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

왕겨를 이산화염소(ClO_2), 염소산염, 아염소산염 및 차아염소산염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 이용하여 전처리하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 전처리된 왕겨를 알칼리 용액에 침지시켜 실리카를 추출하는 단계(단계 2);

상기 단계 2에서 추출된 실리카 추출액과 고형분을 분리하는 단계(단계 3);

상기 단계 3에서 분리된 실리카 추출액으로부터 실리카를 석출하는 단계(단계 4);

상기 단계 4에서 석출된 실리카를 회수하는 단계(단계 5); 및

상기 단계 5에서 회수된 실리카를 열처리하는 단계(단계 6)를 포함하는 실리카의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 전처리는 이산화염소(ClO_2); 염소산나트륨(NaClO_3), 염소산칼륨(KClO_3), 염소산바륨($\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$), 염소산마그네슘($\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$) 및 염소산칼슘($\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 염소산염; 아염소산나트륨(NaClO_2), 아염소산칼륨(KClO_2), 아염소산바륨($\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$), 아염소산마그네슘($\text{Mg}(\text{ClO}_2)_2$) 및 아염소산칼슘($\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 아염소산염; 및 차아염소산나트륨(NaClO), 차아염소산칼륨(KClO), 차아염소산바륨($\text{Ba}(\text{ClO})_2$), 차아염소산마그네슘($\text{Mg}(\text{ClO})_2$) 및 차아염소산칼슘($\text{Ca}(\text{ClO})_2$)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 차아염소산염;으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 포함하는 용액에 침지시켜 수행되는 것을 특징으로 하는 실리카의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 전처리는 20 °C 내지 95 °C의 온도 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 실리카의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 전처리는 1 시간 내지 24 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 실리카의 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 용액의 농도는 2 % 내지 30 %인 것을 특징으로 하는 실리카의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 1을 수행하고 난 후, 전처리된 왕겨를 세척하는 단계;를 더 포함하는 실리카의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 실리카 추출은 20 ℃ 내지 100 ℃의 온도 조건 30 분 내지 48 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 실리카의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 알칼리 용액의 농도는 1 % 내지 20 %인 것을 특징으로 하는 실리카의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 단계 5를 수행하고 난 후, 회수된 침전물을 세척하는 단계;를 더 포함하는 실리카의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 단계 6의 열처리는 300 ℃ 내지 700 ℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 실리카의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 왕겨의 전처리를 통한 왕겨 유래 실리카의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 왕겨는 리그노셀룰로오스성 바이오매스로 쌀을 주식으로 삼는 우리나라와 같은 국가에서 미강, 벼짚 등과 함께 발생하는 대표적인 농업부산물이다. 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌과 같은 일반적인 바이오매스 대표성분 이외에, 쌀알을 보호하는 기능을 하는 강성의 실리카 성분이 왕겨의 외피에 집중적으로 전체 무게비 대비 10-20 % 가량 피복되어 있으며, 토양의 규소 함량 등 재배환경 및 벼의 종류에 따라 왕겨의 실리카 함량은 상이하게 나타나는 것으로 알려져 있다.

[0004] 이러한 왕겨를 통해 탄화규소(Silicon Carbide), 실리카(Silica, 이산화규소, 무수규산 등), 질화 규소(Silicon Nitride), 사염화규소(Silicon Tetrachloride), 실리콘(Silicon, 결정질 규소), 제올라이트(Zeolite) 등 다양한 규소계 화합물을 추출/제조하는 연구가 다양하게 진행된 바 있으나, 공정 효율성 측면에서의 어려움으로 인해 산업화가 진행되지 못하고 있는 실정이다.

[0006] 실제 왕겨로부터의 실리카 추출은 다양한 방법으로 시도되고 있는데, 대한민국 등록특허 제10-0396457호에는 왕겨로부터 제조되는 다공성 실리카, 다공성 실리카성형체, 나노크기 실리카 입자의 제조방법이 개시되어 있다. 상기 선행특허에서는 무산소 분위기에서 왕겨를 탄화한 후 재를 산 처리하여 실리카를 추출하는 방법이 기재되

어 있으나, 이 기술의 적용을 위해서는 왕겨의 유기물을 제거하기 위하여 500 ℃ 이상의 고온의 탄화처리가 필요하고 적절하지 못한 탄화처리의 경우 탄화처리 과정 중의 고온 및 알칼리 촉매 작용 등으로 인해 왕겨 실리카의 결정성이 증가되어 왕겨실리카의 추출 및 정제가 어려워지고 또한 활용가치도 낮아질 수 있는 단점이 있다.

[0008] 이러한 점을 개선한 방법으로써 대한민국 등록특허 제10-1048410호에는 미세구조의 고순도 실리카 및 섬유를 동시에 제조하는 방법이 개시되어 있다. 상기 선행특허에서는 왕겨로부터 강알칼리 용매를 통해 추출된 잔사는 섬유질 원료로써 활용하고, 추출액으로부터 리그닌 및 당류, 실리카를 분리하는 방법을 고시하였다. 이러한 알칼리 용액으로부터 고온의 열수공정을 통해 추출되는 흑액을 졸-겔(Sol-Gel) 기작으로 산으로 중화하여 석출하는 방법으로 생성된 실리카는 대체로 고무나 플라스틱의 필러와 같은 고분자 소재나 콘트리트의 포졸란 반응제 등으로 활용될 수 있다. 그러나 열수 공정을 통한 왕겨섬유와 실리카의 동시 제조시에 있어서, 왕겨내 개별섬유들의 분리를 위하여 실리카 뿐만 아니라 리그닌의 전반적인 용해 및 연화가 필요하게 되고 이를 위하여 약품침투성을 증대하기 위해 높은 농도의 알칼리 용액 및 고온고압 공정 조건의 적용이 필수적인 단점이 있다. 또한 이러한 증해 공정으로 얻어진 흑액의 경우 알칼리성이 높아 실리카 추출을 위한 중화를 위해 요구되는 산 용액의 사용량이 많아지고 다량의 리그닌 및 유기물이 다량 존재하여 실리카의 분리 및 정제에 어려움이 발생하여 실질적인 산업화가 어렵다.

[0009] 이렇듯 왕겨 내 셀룰로오스와 실리카, 리그닌이 상호간 강한 화학적 결합과 복잡하고 치밀한 표면 구조로 형성되었기 때문에, 기존의 방법들은 고에너지와 다단계의 복잡한 공정단계를 적용하는 것들이 대부분이었고, 실제 상대적으로 저에너지 공정의 적용으로 효율적인 실리카 분리추출이 어려운 실정이다.

[0011] 그러나 실질적으로 왕겨에 존재하는 실리카는 대부분이 표면 외피에 집중되어 존재하고 있는데 이러한 표면 외피의 경우 실리카를 리그닌 성분이 싸고 있는 특성을 가지고 있다.

[0013] 이에, 본 발명자들은 왕겨 표면에 집중적으로 존재하는 리그닌 성분을 파괴하거나 개질하여 실리카 추출이 용이한 왕겨 유래 실리카의 제조방법을 개발하였으며, 왕겨 섬유 등에 대한 영향이 적고 리그닌과 급속히 반응하게 하여 리그닌만을 선택적으로 파괴 및 연화시켜 원활한 개질이 가능한 것을 발견하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명의 목적은 왕겨로부터 왕겨 유래 실리카의 추출 시 왕겨 표면에 리그닌으로 구성된 치밀한 구조를 분리하고 화학적으로 개질함으로써 전처리 이후 적용되는 알칼리 용액을 통한 추출 공정의 적용 조건을 완화하여 저에너지 공정으로 보다 손쉽게 실리카를 석출하는 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0017] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
- [0018] 왕겨를 이산화염소(ClO_2), 염소산염, 아염소산염 및 차아염소산염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 이용하여 전처리하는 단계(단계 1);
- [0019] 상기 단계 1에서 전처리된 왕겨를 알칼리 용액에 침지시켜 실리카를 추출하는 단계(단계 2);
- [0020] 상기 단계 2에서 추출된 실리카 추출액과 고형분을 분리하는 단계(단계 3);
- [0021] 상기 단계 3에서 분리된 실리카 추출액으로부터 실리카를 석출하는 단계(단계 4);
- [0022] 상기 단계 4에서 석출된 실리카를 회수하는 단계(단계 5); 및

[0023] 상기 단계 5에서 회수된 실리카를 열처리하는 단계(단계 6)를 포함하는 실리카의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따른 실리카의 제조방법은 왕겨로부터 천연 실리카를 제조하는 방법으로 전처리를 통해 왕겨 외피의 리그닌 파괴 및 개질하여 기존의 고온 및 고압 공정이나 열분해 공정을 통해 제조되는 방법과 달리 저에너지 및 고효율로 실리카를 추출 및 제조할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 실시예 1 내지 4의 단계 1에서 수행된 전처리 공정 이후의 왕겨와 전처리되지 않은 왕겨를 육안으로 관찰한 사진이고;

도 2는 실시예 1 내지 4의 단계 5 및 비교예 1의 단계 4에서 수득한 실리카를 포함하는 침전물의 함량을 분석한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명은

[0029] 왕겨를 이산화염소(ClO_2), 염소산염, 아염소산염 및 차아염소산염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 이용하여 전처리하는 단계(단계 1);

[0030] 상기 단계 1에서 전처리된 왕겨를 알칼리 용액에 침지시켜 실리카를 추출하는 단계(단계 2);

[0031] 상기 단계 2에서 추출된 실리카 추출액과 고형분을 분리하는 단계(단계 3);

[0032] 상기 단계 3에서 분리된 실리카 추출액으로부터 실리카를 석출하는 단계(단계 4);

[0033] 상기 단계 4에서 석출된 실리카를 회수하는 단계(단계 5); 및

[0034] 상기 단계 5에서 회수된 실리카를 열처리하는 단계(단계 6)를 포함하는 실리카의 제조방법을 제공한다.

[0036] 이하, 본 발명에 따른 실리카의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0038] 먼저, 본 발명에 따른 실리카의 제조방법에 있어서, 단계 1은 왕겨를 이산화염소(ClO_2), 염소산염, 아염소산염 및 차아염소산염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 이용하여 전처리하는 단계이다.

[0040] 왕겨 내 셀룰로오스와 실리카, 리그닌이 상호간 강한 화학적 결합과 복잡하고 치밀한 표면 구조로 형성되었기 때문에, 상대적으로 저에너지 공정의 적용으로 효율적인 실리카 분리추출이 어려운 실정이다.

[0041] 실제 왕겨에 존재하는 실리카는 대부분이 표면 외피에 집중되어 존재하고 있는데 이러한 표면외피의 경우 실리카를 리그닌 성분이 싸고 있는 특성을 가지고 있다. 따라서 이러한 표면의 리그닌 성분을 파괴하거나 개질하여 이후 알칼리를 적용한 실리카의 추출이 용이하게 할 수 있다.

[0042] 이에, 본 발명에서는 왕겨 표면을 치밀하게 구성하고 있는 리그닌을 개질 및 제거하고자 이산화염소 등의 염소계 기반의 화합물을 이용하여 전처리 단계를 수행하였다.

[0044] 구체적인 일례로, 상기 단계 1의 전처리는 이산화염소(ClO_2); 염소산나트륨(NaClO_3), 염소산칼륨(KClO_3), 염소산바륨($\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$), 염소산마그네슘($\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$) 및 염소산칼슘($\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$) 등의 염소산염; 아염소산나트륨(NaClO_2), 아염소산칼륨(KClO_2), 아염소산바륨($\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$), 아염소산마그네슘($\text{Mg}(\text{ClO}_2)_2$) 및 아염소산칼슘($\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$) 등의

아염소산염; 및 치아염소산나트륨(NaClO), 치아염소산칼륨(KClO), 치아염소산바륨($\text{Ba}(\text{ClO})_2$), 치아염소산마그네슘($\text{Mg}(\text{ClO})_2$) 및 치아염소산칼슘($\text{Ca}(\text{ClO})_2$) 등의 차아염소산염; 등을 1 종 이상 포함하는 용액에 침지시켜 수행된다.

[0046] 또한, 일례로 상기 단계 1의 전처리는 20 °C 내지 95 °C의 온도 조건에서 수행되는 것이 바람직하고, 25 °C 내지 90 °C의 온도 조건에서 수행될 수 있으며, 30 °C 내지 90 °C의 온도 조건에서 수행될 수 있고, 25 °C 내지 80 °C의 온도 조건에서 수행될 수 있으며, 30 °C 내지 80 °C의 온도 조건에서 수행될 수 있고, 50 °C 내지 90 °C의 온도 조건에서 수행될 수 있으며, 60 °C 내지 80 °C의 온도 조건에서 수행될 수 있다.

[0048] 나아가, 일례로 상기 단계 1의 전처리는 1 시간 내지 24 시간 동안 수행되는 것이 바람직하고, 2 시간 내지 12 시간 동안 수행될 수 있으며, 1 시간 내지 4 시간 동안 수행될 수 있다. 바람직한 일례로, 상기 단계 1의 전처리 온도가 20 °C 이상 40 °C 미만인 경우에는 8 시간 초과 16 시간 이하 동안 수행할 수 있으며, 전처리 온도가 40 °C 이상 60 °C 미만인 경우에는 4 시간 초과 8 시간 이하 동안 수행될 수 있고, 전처리 온도가 60 °C 이상 95 °C 이하인 경우에는 1 시간 내지 4 시간 동안 수행될 수 있다.

[0050] 또한, 일례로 상기 단계 1의 전처리는 이산화염소 등을 포함하는 용액에 왕겨를 침지시켜 수행되며, 왕겨를 용액에 고액비(고체의 중량 대비 액체의 부피) 1:3 내지 1:30의 비율로 수행될 수 있고, 고액비 1:5 내지 1:20의 비율로 수행될 수 있으며, 1:10 내지 1:15의 비율로 수행될 수 있다.

[0052] 나아가, 일례로 상기 용액의 농도는 2 % 이상인 것이 바람직하고, 2 % 내지 30 %일 수 있고, 2 % 내지 15 %일 수 있고, 2 % 내지 10 %일 수 있고, 2 % 내지 8 %일 수 있고, 2 % 내지 5 %일 수 있고, 3 % 내지 15 %일 수 있고, 3 % 내지 10 %일 수 있고, 3 % 내지 8 %일 수 있고, 3 % 내지 5 %일 수 있고, 5 % 내지 15 %일 수 있고, 5 % 내지 10 %일 수 있고, 5 % 내지 8 %일 수 있다. 상기 용액의 농도는 용액 전체를 100으로 할 때 이산화염소 등의 염소계 산화제의 양을 나타낸다.

[0053] 이때 용액의 농도는 투입되는 산화제의 전건무게를 용액(증류수)의 무게로 나눈값의 배분율로 나타내게 된다. 더욱 상세하게는 용액 100 g 속에 녹아 있는 용질의 그램(g)수를 %로 나타낸 것으로 산화제의 용해를 위해 용매는 물(증류수)을 사용할 수 있다(하기 수학적 1 참조).

[0055] [수학적 1]

$$\text{용액의 농도}(\%) = \frac{\text{산화제무게(g)}}{\text{용액의무게(g)}} \times 100$$

[0058] 또한, 일례로 상기 단계 1을 수행하고 난 후, 전처리된 왕겨를 세척하는 단계;를 더 포함할 수 있다. 상기 세척은 증류수를 사용하여 수행될 수 있으며, 상기 세척을 통해 전처리된 왕겨에 남은 잔여물을 제거할 수 있다. 또한, 20 mesh 내지 400 mesh의 체망을 이용하여 전처리된 왕겨를 수득할 수 있다.

[0060] 다음으로, 본 발명에 따른 실리카의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 전처리된 왕겨를 알칼리 용액에 침지시켜 실리카를 추출하는 단계이다.

[0061] 상기 단계 2에서는 상기 단계 1에서 전처리된 왕겨를 알칼리 용액을 이용해 실리카를 추출한다. 왕겨로부터 실리카를 용해시키기 위해 종래에는 130 °C 이상의 고온 및 고압의 장치에서 수행되었으나, 본 발명에서는 전처리 공정을 통해 저에너지로 고효율의 실리카 추출을 달성할 수 있다.

- [0063] 구체적인 일례로써, 상기 단계 2의 알칼리 용액은 수산화나트륨 용액, 수산화칼륨 용액, 암모니아 용액, 황화나트륨 용액 또는 이들의 혼합 용액을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 수산화나트륨 용액을 사용할 수 있다.
- [0064] 또한, 일례로 상기 단계 2의 알칼리 용액의 농도는 1 % 내지 20 %인 것이 바람직하고, 1 % 내지 15 %일 수 있으며, 1.5 % 내지 10 %일 수 있고, 1.5 % 내지 5 %일 수 있다.
- [0066] 나아가, 일례로 상기 단계 2의 실리카 추출은 20 °C 내지 100 °C의 온도 조건 30 분 내지 48 시간 동안 수행되는 것이 바람직하고, 60 °C 내지 80 °C의 온도 조건에서 6 시간 내지 24 시간 동안 수행될 수 있으며, 80 °C 내지 100 °C의 온도 조건에서 30 분 내지 6 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0068] 또한, 일례로 상기 단계 2에서 전처리된 왕겨와 알칼리 용액의 고액비는 1:3 내지 1:30의 비율로 수행될 수 있고, 고액비 1:5 내지 1:20의 비율로 수행될 수 있으며, 1:10 내지 1:15의 비율로 수행될 수 있다. 일례로, 가장 바람직하게는 1:10 이상일 수 있고, 1:10 내지 1:15일 수 있다. 알칼리 물질을 포함하는 알칼리 용액을 최소화시켜 사용하는 것이 바람직하다.
- [0070] 다음으로, 본 발명에 따른 실리카의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 추출된 실리카 추출액과 고형분을 분리하는 단계이다.
- [0071] 상기 단계 2에서 추출된 실리카는 추출액에 용해되어 있으며, 상기 단계 3에서는 다량의 실리카가 용해된 추출액을 고액분리를 통해 분리한다.
- [0073] 다음으로, 본 발명에 따른 실리카의 제조방법에 있어서, 단계 4는 상기 단계 3에서 분리된 실리카 추출액으로부터 실리카를 석출하는 단계이다.
- [0074] 상기 단계 4는 상기 단계 3에서 분리된 추출액 내 실리카를 추출하는 단계로, 산성 또는 중화처리하여 실리카 추출액 내에 용해되어 있는 실리카를 석출할 수 있다.
- [0076] 구체적인 일례로, 상기 단계 3의 석출은 강산 또는 약산을 첨가하여 pH 2 내지 pH 8의 조건으로 수행될 수 있다. 상기 강산 또는 약산은 황산, 질산, 염산 또는 이산화탄소의 용해로 만들어지는 탄산 등일 수 있다.
- [0078] 또한, 일례로 상기 단계 3의 석출은 30 °C 내지 90 °C의 온도에서 수행될 수 있으며, 40 °C 내지 85 °C의 온도에서 수행될 수 있고, 50 °C 내지 80 °C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0080] 다음으로, 본 발명에 따른 실리카의 제조방법에 있어서, 단계 5는 상기 단계 4에서 석출된 실리카를 회수하는 단계이다.
- [0081] 상기 단계 5에서는 상기 단계 4에서 산성 또는 중화처리되어 석출된 실리카를 회수한다.
- [0083] 구체적인 일례로, 상기 단계 5는 원심분리를 통해 추출액과 석출된 실리카를 포함하는 침전물을 분리할 수 있으며, 겔 상태로 얻어지는 침전물을 실리카 이외에도 상기 단계 2에서 사용된 알칼리 용액에서 유래하는 나트륨, 칼륨 등의 금속염 불순물이 포함될 수 있으므로 회수된 침전물을 세척하는 단계;를 더 포함할 수 있다. 상기 세척단계는 세척수 투입 및 원심분리로 이루어지는 세척 공정이 1 회 이상, 바람직하게는 3 회 내지 10 회 수행될 수 있다.
- [0085] 다음으로, 본 발명에 따른 실리카의 제조방법에 있어서, 단계 6은 상기 단계 5에서 회수된 실리카를 열처리하는

단계이다.

- [0086] 상기 단계 6에서는 회수된 침전물을 열처리하여 실리카를 수득하는데, 열처리 공정을 통해 침전물에 포함된 유기물을 제거하고 실리카의 순도를 높일 수 있다.
- [0088] 구체적인 일례로써, 상기 단계 6의 열처리는 300 ℃ 내지 700 ℃의 온도에서 수행될 수 있으며, 400 ℃ 내지 600 ℃의 온도에서 수행될 수 있고, 1 시간 내지 6 시간 동안 수행될 수 있으며, 2 시간 내지 4 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0090] 전술한 바와 같은 본 발명에 따른 실리카의 제조방법은 기존의 고온 및 고압 공정이나 열분해 공정을 통해 제조되는 방법이 아닌 이산화염소 등의 염소계 화합물을 이용하여 왕겨를 전처리함으로써 저에너지 및 고효율로 실리카를 제조할 수 있다.
- [0092] 이하, 본 발명을 하기 실시예 및 실험예에 의하여 상세히 설명한다.
- [0094] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0096] <실시예 1> 실리카의 제조 1
- [0097] 단계 1: 왕겨를 4 % 농도의 이산화염소(ClO_2) 용액에 왕겨와 용액의 고액비 15:1의 조건으로 상온(20 ℃)에서 12 시간 동안 침지시켜 전처리를 수행하였다. 이후, 400 mesh의 미세한 채망 위에서 증류수로 세척하여 전처리된 왕겨를 수득하였다.
- [0099] 단계 2: 상기 단계 1에서 수득한 전처리된 왕겨를 1.5 % 농도의 수산화나트륨(NaOH) 용액에 왕겨와 용액의 고액비 15:1의 조건으로 상온(20 ℃)에서 24 시간 동안 침지하여 실리카를 추출하였다.
- [0101] 단계 3: 상기 단계 2에서 알칼리 용액을 이용한 추출이 완료된 추출액을 필터링하여 고형분과 실리카 추출액을 분리하였다.
- [0103] 단계 4: 상기 단계 3에서 분리된 실리카 추출액에서 실리카를 석출하기 위해 황산(25 %)을 이용하여 pH를 3.5로 조절하였다. pH 조절 이후, 충분한 반응을 위하여 약 6 시간 동안 상온에서 반응시켰다.
- [0105] 단계 5: 상기 단계 4에서 석출된 실리카를 회수하기 위하여 상기 단계 4의 실리카 석출 단계가 수행된 용액을 2,000 rpm의 회전 속도로 10 분 동안 원심분리를 통해 분리하고, 상등액을 제거하였으며, 생성된 침전물을 105 ℃ 온도의 건조기에서 건조하여 석출된 실리카를 수득하였다.
- [0107] 단계 6: 상기 단계 5에서 석출된 실리카를 525 ℃의 온도로 4 시간 동안 가열하여 잔존하는 유기물을 제거함으로써 최종 실리카를 수득하였다.
- [0109] <실시예 2> 실리카의 제조 2
- [0110] 상기 실시예 1의 단계 1에서 이산화염소(ClO_2)의 농도가 8 %인 것을 사용하여 전처리를 수행한 것을 제외하고

상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 최종 실리카를 수득하였다.

[0112] <실시예 3> 실리카의 제조 3

[0113] 상기 실시예 1의 단계 1에서, 왕겨를 4 % 농도의 이산화염소(ClO_2) 용액에 왕겨와 용액의 고액비 15:1의 조건으로 80 °C의 온도에서 4 시간 동안 침지시켜 전처리를 수행한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 최종 실리카를 수득하였다.

[0115] <실시예 4> 실리카의 제조 4

[0116] 상기 실시예 3의 단계 1에서 이산화염소(ClO_2)의 농도가 8 %인 것을 사용하여 전처리를 수행한 것을 제외하고 상기 실시예 3과 동일하게 수행하여 최종 실리카를 수득하였다.

[0118] <실시예 5> 실리카의 제조 5

[0119] 상기 실시예 1의 단계 2에서, 전처리된 왕겨를 1.5 % 농도의 수산화나트륨(NaOH) 용액에 왕겨와 용액의 고액비 15:1의 조건으로 100 °C의 온도에서 4 시간 동안 침지시켜 실리카를 추출한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 최종 실리카를 수득하였다.

[0121] <실시예 6> 실리카의 제조 6

[0122] 상기 실시예 2의 단계 2에서, 전처리된 왕겨를 1.5 % 농도의 수산화나트륨(NaOH) 용액에 왕겨와 용액의 고액비 15:1의 조건으로 100 °C의 온도에서 4 시간 동안 침지시켜 실리카를 추출한 것을 제외하고 상기 실시예 2와 동일하게 수행하여 최종 실리카를 수득하였다.

[0124] <실시예 7> 실리카의 제조 7

[0125] 상기 실시예 3의 단계 2에서, 전처리된 왕겨를 1.5 % 농도의 수산화나트륨(NaOH) 용액에 왕겨와 용액의 고액비 15:1의 조건으로 100 °C의 온도에서 4 시간 동안 침지시켜 실리카를 추출한 것을 제외하고 상기 실시예 3과 동일하게 수행하여 최종 실리카를 수득하였다.

[0127] <실시예 8> 실리카의 제조 8

[0128] 상기 실시예 4의 단계 2에서, 전처리된 왕겨를 1.5 % 농도의 수산화나트륨(NaOH) 용액에 왕겨와 용액의 고액비 15:1의 조건으로 100 °C의 온도에서 4 시간 동안 침지시켜 실리카를 추출한 것을 제외하고 상기 실시예 4와 동일하게 수행하여 최종 실리카를 수득하였다.

[0130] <비교예 1>

[0131] 단계 1: 왕겨를 1.5 % 농도의 수산화나트륨(NaOH) 용액에 왕겨와 용액의 고액비 15:1의 조건으로 상온(20 °C)에서 24 시간 동안 침지하여 실리카를 추출하였다.

[0133] 단계 2: 상기 단계 1에서 알칼리 용액을 이용한 추출이 완료된 추출액을 필터링하여 고형분과 실리카 추출액을 분리하였다.

[0135] 단계 3: 상기 단계 2에서 분리된 실리카 추출액에서 실리카를 석출하기 위해 황산(25 %)을 이용하여 pH를 3.5로

조절하였다. pH 조절 이후, 충분한 반응을 위하여 약 6 시간 동안 상온에서 반응시켰다.

[0137] 단계 4: 상기 단계 3에서 석출된 실리카를 회수하기 위하여 상기 단계 4의 실리카 석출 단계가 수행된 용액을 2,000 rpm의 회전 속도로 10 분 동안 원심분리기를 통해 분리하고, 상등액을 제거하였으며, 생성된 침전물을 105 °C 온도의 건조기에서 건조하여 석출된 실리카를 수득하였다.

[0139] 단계 5: 상기 단계 4에서 석출된 실리카를 525 °C의 온도로 4 시간 동안 가열하여 잔존하는 유기물을 제거함으로써 최종 실리카를 수득하였다.

[0141] <실험예 1> 이산화염소 전처리에 의한 왕겨의 변화 육안 관찰

[0142] 본 발명에 따른 전처리에 의한 왕겨의 성상 변화를 관찰하기 위하여, 상기 실시예 1 내지 4의 단계 1에서 수행된 전처리 공정 이후 왕겨와 전처리되지 않은 왕겨를 육안으로 관찰하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0143] 또한, 상기 실시예 1 내지 4의 단계 1에서 수행된 전처리 공정 이후 왕겨와 전처리되지 않은 왕겨를 망체분급기를 통해 망목에 통과되는 입자의 크기를 비율적으로 나타낸 입도 분포를 하기 표 1에 나타내었다. 하기 표 1에서 표시된 입도 분류를 마이크로미터로 환산하면 다음과 같다(기준 : Standard Sieve Comparison). 입도 40 이상은 381 μm 이상이고, 입도 40-100은 381-140 μm 이고, 입도 100-200은 140-74 μm 이고, 입도 200 이하는 74 μm 이하이다.

표 1

입도	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	왕겨(비교예 1)
40 이상	90 %	81 %	33 %	21 %	95 %
40-100	8 %	14 %	48 %	43 %	5 %
100-200	2 %	5 %	17 %	32 %	0 %
200 이하	0 %	0 %	2 %	4 %	0 %

[0147] 도 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에서 제시하는 공정으로 전처리된 왕겨는 리그닌의 분해 효율이 증가함에 따라 갈색에서 점차 백색으로 변화되어 발색이 점차 밝아지는 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0149] 또한, 도 1 및 표 1에 나타낸 바와 같이, 전처리된 왕겨는 왕겨의 성상을 유지하지 못하고 작은 입자로 분해되는 것을 확인할 수 있었다. 실시예 4의 전처리 공정이 수행된 왕겨의 경우에는 65-75 % 가량의 왕겨가 40-200 mesh의 입자 크기로 미세화된 것을 확인할 수 있었다.

[0151] <실험예 2> 이산화염소 전처리에 의한 왕겨의 조성 변화 분석

[0152] 본 발명에 따른 전처리에 의한 왕겨의 조성 변화를 관찰하기 위하여, 상기 실시예 1 내지 4의 단계 1에서 수행된 전처리 공정 이후 왕겨와 전처리되지 않은 왕겨의 회분 및 리그닌 함량을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	왕겨(비교예 1)
회분 (%)	15.6	17.3	21.0	24.0	13.5
리그닌 (%)	10.1	7.5	3.5	1.2	19.0

[0156] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명에서 제시하는 공정으로 전처리된 왕겨는 잔존 회분 함량이 최소 15.6 %에서 최대 24.0 %로 미처리된 왕겨의 회분 함량인 13.5 %에 비해 월등히 높은 것을 확인할 수 있다. 또한, 리그닌 함량은 이산화염소의 전처리에 의해 탈리그닌화가 진행되어 미처리된 왕겨에서 나타나는 19 % 가량에서 최대 1.2 %까지 리그닌 함량이 감소된 것을 확인할 수 있었다.

[0157] 이를 통해, 본 발명에서 제시하는 전처리 공정에 의해 리그닌은 용해 및 분리되어 제거되며, 무기물의 분해는 거의 이루어지지 않아 회분 함량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0159] <실험예 3> 이산화염소 전처리에 의한 왕겨의 제조 수율 변화 관찰

[0160] 본 발명에 따른 전처리에 의한 왕겨의 제조 수율을 관찰하기 위하여, 상기 실시예 1 내지 4의 단계 1에서 수행된 전처리 공정 이후 왕겨를 하기의 수학적 1을 통해 분석하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[0162] [수학적 1]

[0163]
$$\text{전처리왕겨제조수율(\%)} = \frac{\text{전처리후왕겨무게(g)}}{\text{전처리전왕겨무게(g)}} \times 100$$

표 3

[0165]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
전처리왕겨 제조수율(%)	87.0	81.0	60.2	57.2

[0167] 상기 표 3에 나타낸 바와 같이, 상온에서 전처리된 왕겨와 80 ℃의 온도에서 전처리된 왕겨의 수율은 20 % 정도 차이가 나는 것을 확인할 수 있다.

[0168] 이는, 왕겨에 포함된 리그닌 함량인 19 %를 상회하는 유기물이 추출된 결과로써, 왕겨의 이산화염소 전처리 수행을 통해 리그닌 뿐만 아니라 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스와 같은 탄수화물까지 분해된 것을 확인할 수 있었다.

[0170] <실험예 4> 왕겨의 실리카 추출 후 잔존 회분 함량 변화 관찰

[0171] 본 발명에 따른 알칼리 용액에 의한 실리카 추출 후 잔존하는 회분 함량을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 내지 4의 단계 2 및 비교예 1의 단계 1에서 수행된 실리카 추출 공정 이후 고액분리를 수행하여 수득한 추출잔사(고형분)의 회분 함량을 분석하였으며, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

[0173]

	기준 시료 회분 함량 (A, %)	실리카 추출 후 잔존 회분 함량 (B, %)	추출율 ({(A-B)/A}×100, %)
실시예 1	15.6	5.4	65.4
실시예 2	17.3	4.8	72.3
실시예 3	21.0	5.2	75.3
실시예 4	24.0	2.9	87.9

비교예 1	13.5	8.8	34.9
-------	------	-----	------

[0175] 상기 표 4에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 전처리 공정에 의해 회분 함량이 상대적으로 증가하였던 전처리 된 왕겨를 적용한 경우, 알칼리 용액을 이용한 실리카 추출에 의해 3-5 % 정도의 잔존 회분 함량을 나타내었다.

[0176] 이를 통해 알칼리 용액을 이용한 실리카 추출 전, 후 왕겨 잔사의 회분 함량 변화를 추출율로 계산한 결과, 추출율은 65 % 이상으로 우수하고, 최대 87.9 %로 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0177] 이러한 결과를 통해 본 발명에서 제시하는 전처리 공정을 이용한 실리카 제조방법은 실리카 추출 효율이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[0179] <실험예 5> 왕겨의 실리카 추출 후 분리된 실리카 추출액으로부터 석출된 실리카 침전물의 수율 및 성분 분석

[0180] 본 발명에 따른 알칼리 용액에 의한 실리카 추출 후 분리된 실리카 추출액으로부터 석출된 실리카 침전물 내 유기물 및 무기물의 수율과 성분을 분석하기 위하여, 상기 실시예 1 내지 4의 단계 5 및 비교예 1의 단계 4에서 수득한 실리카를 포함하는 침전물의 유기물(리그닌 등) 및 무기물(실리카)의 함량을 분석하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0182] 본 실험예를 통해 왕겨의 실리카 추출 이전에 전처리로서 리그닌 및 일부 유기물을 선분리를 함으로써, 전처리 이후 왕겨의 알칼리 처리 추출액에서의 얻어지는 열처리 전의 실리카 침전물 내에 포함되어 있는 유기물의 양이 상대적으로 감소함에 따라 실리카의 정제 등이 효율적으로 이루어질 수 있다는 볼 수 있다. 또한 전체적인 실리카의 추출수율도 높아지는 것을 볼 수 있다.

[0183] 도 2에 나타난 바와 같이, 최종 열처리 전 실리카 침전물은 실리카 뿐만 아니라, 리그닌, 헤미셀룰로오스 등 유기물을 동시에 포함하고 있었으며, 수득율은 실시예 1 및 실시예 2의 경우가 높았으나, 최종 침전물 내 무기물/유기물 함량비는 실시예 3 및 실시예 4의 경우가 월등히 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[0184] 즉, 최종 실리카 수득량은 비교예 1에 비해 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4에서 수행되어 수득된 실리카가 월등히 높은 것을 확인할 수 있다.

[0186] <실험예 6> 알칼리 용액을 이용한 추출 공정 조건에 따른 왕겨의 실리카 석출 특성 분석

[0187] 본 발명에 따른 실리카 제조방법에서 알칼리 용액에 의한 추출 조건에 따른 왕겨의 실리카 석출 특성을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 내지 8의 단계 2에서 추출된 실리카의 추출 수율을 하기 수학적 2를 통해 분석하였으며, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다. 왕겨에 포함된 회분 함량은 13.5 %이다.

[0189] [수학적 2]

[0190]
$$\text{실리카추출수율(\%)} = \frac{\text{단위왕겨대비추출완료된실리카(g/100g)}}{\text{단위왕겨의회분량(13.5g/100g)}} \times 100$$

표 5

[0192]

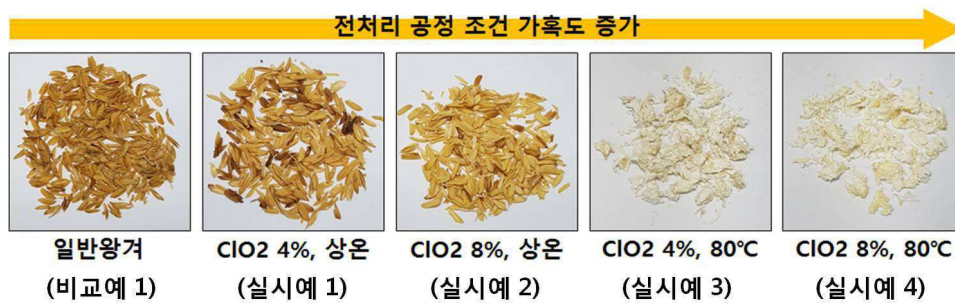
	실리카 추출 수율 (%)
실시예 1	32.7
실시예 2	43.3
실시예 3	56.8
실시예 4	57.5
실시예 5	33.4
실시예 6	42.8

실시예 7	70.4
실시예 8	82.7
비교예 1	10.5

[0194] 상기 표 5에 나타난 바와 같이, 알칼리 용액에서의 실리카 추출을 20 ℃의 온도에서 12 시간 동안 수행한 경우 32.7 - 57.5 %의 실리카 추출 수율을 나타내는 것을 확인할 수 있었으며, 알칼리 용액에서의 실리카 추출을 100 ℃의 온도에서 4 시간 동안 수행한 경우 33.4 - 82.7 %를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 비교예 1의 경우 추출 수율이 10.5 %에 불과한 것을 확인할 수 있었다.

도면

도면1



도면2

