



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C01B 33/32 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년02월28일 10-0688076 2007년02월22일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2003-7012192	(65) 공개번호	10-2003-0090679
(22) 출원일자	2003년09월19일	(43) 공개일자	2003년11월28일
심사청구일자	2003년09월19일		
변역문 제출일자	2003년09월19일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2002/002549	(87) 국제공개번호	WO 2002/74688
국제출원일자	2002년03월18일	국제공개일자	2002년09월26일

(30) 우선권주장 JP-P-2001-00081298 2001년03월21일 일본(JP)

(73) 특허권자 토소산교 컴패니 리미티드
일본국 도쿄 102-0074 치요다구 쿠단미나미 2-2-4

(72) 발명자 미야바라코우지
일본국도쿄136-0072,코토구오지마1-1-40

(74) 대리인 김동완

심사관 : 이종국

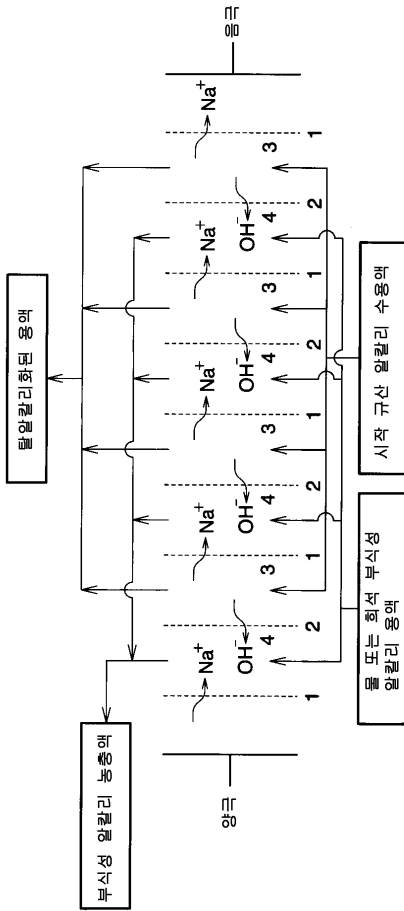
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 높은 몰 비율을 지닌 활성 규산알칼리 수용액, 그의제조방법 및 그의 이용방법

(57) 요약

산화물로 환산하여 알칼리에 대한 규소 몰 비율($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O} + \text{B})$)을 지니고, 상기 A는 알칼리 금속을 나타내고, B는 4 내지 30의 NH_3 를 나타내고 SiO_2 는 6.8~30 중량%임을 특징으로 하는 규산알칼리 수용액 ; 및 원료 물질로서 통상의 규산알칼리 수용액이 전기투석기로 탈알칼리화되고, 선택적으로는 탈알칼리화된 용액이 농축됨을 특징으로 하는 규산알칼리 수용액의 제조방법. 상기 규산알칼리 수용액은 워터 글래스와 콜로이드성 실리카 사이의 성질을 지니고, 높은 몰 비율($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O} + \text{B})$) 및 규소 함량을 지니고, 높은 음이온 활성을 나타낸다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1.

(A) 규소와 알칼리의 몰 비율($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O} + \text{B})$) (A: 알칼리 금속, B: NH_3)이 9~30의 범위이고; (B) 규소의 산화물 환산 농도(SiO_2 농도)가 6.8~30 중량%의 범위인 규산 알칼리 수용액에 있어서, (C) ζ 전위가 -40~-80 mV의 범위; (D) ^{29}Si -NMR 측정에서 -100~-120 ppm의 화학적 쉬프트(shift)의 피크 면적은 동일 조건 하에서 ^{29}Si -NMR에 의해 측정된 -100~-120 ppm의 화학적 쉬프트에서 워터 글래스의 피크 면적의 1.35배 이상이고, 동일 조건 하에서 ^{29}Si -NMR에 의해 측정된 -100~-120 ppm의 화학적 쉬프트에서 콜로이드성 실리카의 피크 면적의 1.20배 이상; (E) 흡광광도법에 의해 측정된 1000~200 nm의 파장 구역 내의 투과율이 90~100%의 범위; (F) 전기 전도율이 2.1~30 mS/cm의 범위인 상기 (C) 내지 (F)에 기재된 규산 알칼리 수용액의 특성 중 어느 하나 이상의 특성을 추가로 지님을 특징으로 하는 규산 알칼리 수용액

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

i) 규소와 알칼리의 몰 비율($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O} + \text{B})$ (A: 알칼리 금속, B: NH_3))이 2.8 이상 4.0 미만이고, 산화물로 환산한 규소 농도(SiO_2 농도)가 2.0~12.0 중량%의 지닌 원료 규산 알칼리 수용액을 전기-투석 장치에 의해 탈알칼리화시키는 단계; 및

ii) 전 단계에서 수득된 탈알칼리화 용액을 a) 역삼투압 멤브레인 방법에 의해 농축, b) 양이온 교환수지와 접촉처리, c) 역삼투압 멤브레인 방법에 의한 농축 및 양이온 교환수지에 의한 접촉처리 중에서 선택된 하나의 방법으로 처리하는 단계

로 구성된 제 1항에 기재된 특성을 지닌 규산 알칼리 수용액의 제조방법

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

제 6항에 있어서, 상기 역삼투압 멤브레인 방법은 100~20000의 프렉션 분자량의 알칼리-저항성 복합 멤브레인을 이용하여 수행됨을 특징으로 하는 규산 알칼리 수용액의 제조방법

청구항 10.

삭제

청구항 11.

제 6항의 방법에 따라 수득된 것임을 특징으로 하는 제 1항에 기재된 특성을 지닌 규산 알칼리 수용액

청구항 12.

제 1항의 기재된 특성을 지닌 규산 알칼리 수용액을 주성분으로 포함함을 특징으로 하는 지반 강화제

명세서

기술분야

본 발명은 높은 몰 비율($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O} + \text{B})$ (A: 알칼리 금속, B: NH_3)), 높은 규소 함량 및 높은 음이온 활성을 지닌 규산알칼리 수용액, 수용액의 제조방법 및 수용액의 이용에 관한 것이다.

배경기술

위터 글래스(water glass)로 불리는 규산알칼리 수용액은 용액 상태를 유지하기 위해 비교적 많은 양의 알칼리 이온을 포함하고, 따라서 알칼리에 대한 규소의 몰 비율($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O} + \text{B})$) (A: 알칼리 금속, B: NH_3)이 일반적으로 4 이하이다. 규산 이온 및 알칼리 이온이 용액 내에 포함되더라도 음전하량이 적어서 음이온 활성이 낮고 음이온 활성의 불활성화인 ζ 전위 (potential)가 -14 MV 이하이나 -40 MV 이상인 범위이다.

한편, 규산 솔(sol) 또는 콜로이드성 실리카로 불리는 초기 입자는 내부 표면이나 결정질 부분을 지니지 않고 알칼리성 매질 내에 분산된다. 알칼리는 실리카 표면과 반응하여 실리카 표면 위에 음전하를 형성하고, 실리카 입자가 음으로 하전되기 때문에 입자들 사이의 음전하의 척력에 의해 안정화된다. 그러나 실리카 콜로이드성 물질의 표면 상에 많은 실라놀(silanol) 그룹(Si-OH)이 음전하를 형성하는 규산 음이온에 더불어 존재한다. 따라서 음전하량이 적고 ζ 전위는 -25 내지 -38 MV의 범위이다.

위터 글래스의 탈알칼리화에 의해 규산 솔이 수득되나 위터 글래스와 규산 솔 사이의 안정한 중간물은 수득되지 않았다. 그 이유는 탈알칼리화의 진행에 따라 몰 비율이 증가하기 때문에 위터 글래스가 그의 용액 상태를 유지할 수 없기 때문이다. 몰 비율이 4.2 이상이 되면 실리카의 침전이 발생하고 위터 글래스는 용액 상태를 유지할 수 없다.

위터 글래스와 같은 용액-유사성 특성을 지니고 규산 솔과 유사하게 높은 몰 비율 및 높은 SiO_2 농도를 지닌 고-몰 비율 규산알칼리 수용액이 수득되면 다양한 이용의 개발이 기대될 수 있다.

즉, 위터 글래스의 용액-유사성 특성을 보유하면서 몰 비율, 활성 및 SiO_2 농도를 증가시키는 방법이 요구되었다.

그러나 몰 비율은 증발을 통해 위터 글래스를 농축시키는 것에 의해서만 증가될 수 없다. 예를 들어 4.0의 가장 높은 몰 비율을 지닌 위터 글래스 생성물이 30 중량% 농도의 SiO_2 농도로 농축되면 생성물은 완전히 겔화된다.

한편, 한외여과에 의한 콜로이드성 실리카의 농축이 수행되었다(미국특허 제3,969,266, 영국특허 제1,148,950호, 일본특허 공개공보 제15022/1983 등 참조). 콜로이드성 실리카가 입자-성장된 실리카인 경우 한외여과에 의해 만족스럽게 농축될 수 있다. 그러나 위터 글래스의 경우 이온과 같은 저-분자량 성분의 양이 많고 한외여과에 의해 수득되는 산출량이 적다. 더욱이 큰 이온 손실 때문에 위터 글래스 내의 고유한 음이온 활성이 상실된다.

발명의 목적

본 발명의 목적은 위터 글래스와 콜로이드성 실리카 사이의 중간적 특성을 지니고 높은 몰 비율($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O} + \text{B})$) (A: 알칼리 금속, B: NH_3), 높은 규소 함량 및 높은 음이온 활성을 지닌 규산알칼리 수용액, 수용액의 제조방법 및 수용액의 이용을 제공하는 것이다.

발명의 요약

본 발명에 따른 규산알칼리 수용액은 하기 성질을 지닌다 :

(A) 알칼리에 대한 규소의 몰 비율($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O} + \text{B})$) (A: 알칼리 금속, B: NH_3)이 4~30의 범위이고,

(B) 산화물로 환산하여 규소의 농도(SiO_2 농도)는 6.8~30 중량%의 범위이다.

본 발명의 규산알칼리 수용액은 바람직하게는 상기 성질 (A) 및 (B) 이외에 하기 성질 (C) 내지 (F)의 적어도 하나 이상을 만족시킨다 :

(C) ζ 전위는 -40~-80 MV의 범위이고,

(D) ^{29}Si -NMR 측정에서의 $-100 \sim -120$ ppm의 화학적 쉬프트(shift)의 최대 영역(peak area)은 상기 측정에서와 동일한 조건 하에서 ^{29}Si -NMR에 의해 측정된 $-100 \sim -120$ ppm의 화학적 쉬프트에서의 워터 글래스의 최대 영역의 1.35배 이상이고, 상기 측정에서와 동일한 조건 하에서 ^{29}Si -NMR에 의해 측정된 $-100 \sim -120$ ppm의 화학적 쉬프트에서의 콜로이드성 실리카의 최대 영역의 1.20배 이상이고,

(E) 흡수계에 의해 측정된 $1000 \sim 200$ nm의 파장 구역 내의 투과율은 $90 \sim 100\%$ 의 범위이고,

(F) 전기 전도율은 $2.1 \sim 30$ mS/cm의 범위이다.

본 발명에 따른 규산알칼리 수용액을 제조하는 첫 번째 방법은 4 이하의 몰 비율($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O} + \text{B})$ (A: 알칼리 금속, B: NH_3)) 및 $2.0 \sim 12.0$ 중량%의 산화물로 환산한 규소 농도(SiO_2 농도)를 지닌 시작 규산알칼리 수용액을 전기-투석 장치에 의해 탈알칼리화하는 것으로 구성된다.

첫 번째 방법에서 역삼투 멤브레인 방법에 의해 결과적인 탈알칼리화된 용액을 농축시키는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 규산알칼리 수용액을 제조하는 두 번째 방법은 :

4 이하의 몰 비율($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O} + \text{B})$ (A: 알칼리 금속, B: NH_3))을 지닌 시작 규산알칼리 수용액을 전기-투석 장치에 의해 탈알칼리화하고 및

역삼투 멤브레인 방법에 의해 탈알칼리화된 용액을 농축시키는 것으로 구성된다.

상기 방법에서 역삼투는 바람직하게는 $100 \sim 20000$ 의 프랙션 분자량의 알칼리-저항성 복합 멤브레인을 이용하여 수행된다.

본 발명에서 전기-투석 및/또는 역삼투 후 결과적인 규산알칼리 수용액은 양이온 교환 수지와 접촉하게 된다.

본 발명의 규산알칼리 수용액은 바람직하게는 지면 강화제의 주요 작용제로 사용된다.

발명의 상세한 설명

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명에 따른 규산알칼리 수용액은 워터 글래스와 콜로이드성 실리카 사이의 중간적 특성을 지니고 높은 몰 비율($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O} + \text{B})$ (A: 알칼리 금속, B: NH_3)), 높은 규소 함량 및 높은 음이온 활성을 지닌다.

즉, 규산알칼리 수용액은 알칼리 함량에 대한 규소 함량의 비율이 일반적인 워터 글래스와 비교하여 더 높다. 여기서 사용 가능한 알칼리는 예를 들어 리튬, 나트륨, 칼륨 또는 암모늄이고 가장 바람직하게 사용되는 것은 나트륨이다.

본 발명의 규산알칼리 수용액에서 알칼리에 대한 규소의 몰 비율(A) ($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O} + \text{B})$ (A: 알칼리 금속, B: NH_3))은 $4 \sim 30$, 바람직하게는 $9 \sim 26$, 더욱 바람직하게는 $12 \sim 21$ 의 범위이다. 알칼리가 리튬, 나트륨, 칼륨 등일 때 몰 비율은 산화물로 환산하여 계산된 수치이고(A_2O , A는 알칼리 금속), 알칼리가 암모늄일 때 몰 비율은 암모니아를 근거로 계산된 수치이다. 알칼리 금속 및 암모늄이 조합하여 사용되기도 한다. 본 명세서에서 ($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O} + \text{B})$ (A: 알칼리 금속, B: NH_3))의 표현은 이후 간단하게 "몰 비율"로 표기된다.

일반적인 워터 글래스의 탈알칼리화가 몰 비율($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O} + \text{B})$ (A: 알칼리 금속, B: NH_3))을 증가시키면 실리카는 침전되고 용액 상태는 유지될 수 없다. 그러나 본 발명에 있어서 용액 상태는 안정하게 유지될 수 있다. 상기 논의된 바와 같은 음이온의 존재가 안정한 용액 상태에 크게 기여하는 것으로 여겨진다. 음이온 활성이 높으면 규산 음이온이 전기 이중층을 형성하도록 활발하게 기능하여 워터 글래스 내에서 중합 정지제인 Na^+ 이 제거되더라도 용액 상태를 안정하게 유지한다.

본 발명의 규산알칼리 수용액에서 산화물로 환산한 규소 농도(B) 즉, SiO_2 농도는 6.8~30 중량%, 바람직하게는 8~26 중량%, 더욱 바람직하게는 14~22 중량%의 범위이다.

본 발명의 규산알칼리 수용액은 규산 솔 또는 콜로이드성 실리카와 거의 동일한 수준의 규소 농도를 지닌다.

본 발명의 규산알칼리 수용액은 바람직하게는 상기 성질 (A) 및 (B) 이외에 하기 성질 (C) 내지 (F)의 적어도 하나 이상을 만족시킨다.

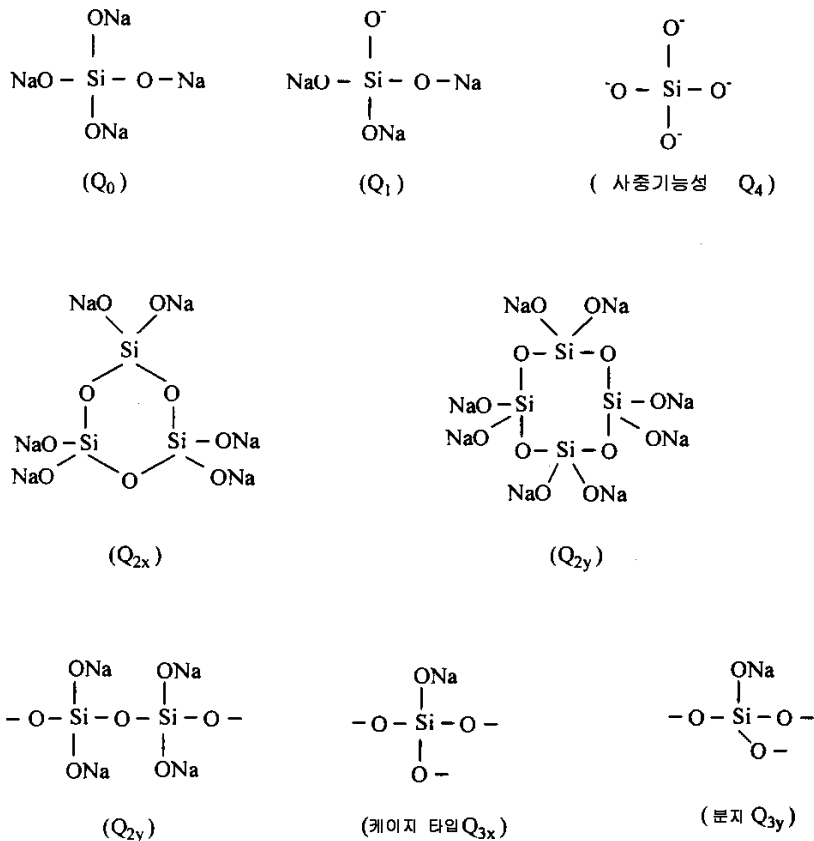
음이온 활성은 ζ 전위에 의해 평가된다. 본 발명의 규산알칼리 수용액에서 ζ 전위 (C)는 바람직하게는 -40~-80 MV, 더욱 바람직하게는 -50~-80 MV, 특히 바람직하게는 -58~-80 MV의 범위이다.

ζ 전위는 입자의 분산 또는 응집(flocculation)에 관한 파라미터이다. 동일한 종류의 많은 입자가 액체 내에 분산되면 이들 입자는 동일한 전기 전하를 지닌다. 전기 전하가 높아짐에 따라 이들 입자는 서로 반발하고 응집되지 않고 안정하게 유지된다. 입자가 어떤 전기 전하도 지니지 않거나 반대 전기 전하의 물질이 포함되면 입자는 응집되거나 즉시 가라앉는다. 입자의 전기 전하는 용액의 pH에 따라서도 달라진다.

본 발명의 규산알칼리 수용액에서 ζ 전위는 상기 기술된 바와 같이 음성(negative)이고 많은 음이온 분자가 포함되어 용액은 높은 음이온 활성을 지닌다.

본 발명의 규산알칼리 수용액 내에 포함된 음이온 분자는 극히 작고 콜로이드성 실리카와 같은 콜로이드와 비교하여도 더 작다. 따라서 음이온 입자가 존재하더라도 솔과 같은 작용이 본 발명에서 관찰되지 않고 규산알칼리 수용액은 실질적으로 용액과 같이 처리될 수 있다. 이는 하기 기술된 투과율에도 관련된다.

음이온 입자 존재의 형태가 항상 분명하지 않더라도 입자는 그들의 표면 상에 SiO_2 를 지닌 nm 등급의 초-미세 입자로서 존재하는 것으로 여겨진다. 규산 음이온의 다양한 구조가 하기에 기술된 바와 같이 알려져 있다. 그러나 본 발명의 규산알칼리 수용액에서 직쇄 폴리머 또는 폴리사이클 규산 음이온에 할당된 단일- 또는 이중기능성 음이온은 적고, 많은 삼중기능성 Q3x, 삼중기능성 Q3y 및 사중기능성 Q4가 포함된다.



일반적인 콜로이드성 실리카에서 상기 기술된 음이온은 거의 존재하지 않고 ζ전위는 -25~-38 MV의 범위이다. 워터 글래스가 음이온을 포함하더라도 적은 다중기능성 음이온 부분 때문에 ζ전위는 -14~-40 MV의 범위이다.

본 발명의 규산알칼리 수용액은 상기 기술된 바와 같이 높은 음이온 활성을 지니고 따라서 종이 제조에서의 산출량 증가, 열-저항성 바인더, 촉매, 무기 도포제, 보강제, 미끄럼-방지 광택제, 접착제, 다공성 생성물 물질 및 절연물질과 같은 사용 적용의 개발이 기대될 수 있다.

(D) ^{29}Si -NMR 측정에서의 -100~-120 ppm의 화학적 쉬프트의 최대 영역은 상기 측정에서와 동일한 조건 하에서 ^{29}Si -NMR에 의해 측정된 -100~-120 ppm의 화학적 쉬프트에서의 워터 글래스의 최대 영역의 1.35배 이상, 바람직하게는 1.35~2.5배이고, 상기 측정에서와 동일한 조건 하에서 ^{29}Si -NMR에 의해 측정된 -100~-120 ppm의 화학적 쉬프트에서의 콜로이드성 실리카의 최대 영역의 1.20배 이상, 바람직하게는 1.20~1.33이다. 이러한 결과로부터 본 발명의 규산알칼리 수용액에서 직쇄 폴리머 또는 폴리사이클 규산 음이온에 할당된 단일- 또는 이중기능성 음이온이 적고 많은 삼중기능성 Q3x, 삼중기능성 Q3y 및 사중기능성 Q4가 포함됨을 알 수 있다.

최대 영역은 기준선을 보정한 후 -100 ppm에서의 세로축, -120 ppm에서의 세로축 및 스펙트럼 곡선으로 둘러싸인 영역으로부터 계산함으로써 측정된다.

본 발명의 규산알칼리 수용액에서 흡수계에 의해 측정된 1000~200 nm 파장 구역 내에서의 투과율(E)은 바람직하게는 90~100%, 더욱 바람직하게는 95~100%의 범위이다.

일반적인 워터 글래스의 투과율은 상기와 유사하나 200~380 nm 파장 구역 내에서의 콜로이드성 실리카의 투과율은 극히 낮고 10~0%이다. 이러한 결과로부터 본 발명의 규산알칼리 수용액이 워터 글래스에 가까운 성질을 지님을 알 수 있다.

또한 본 발명의 규산알칼리 수용액은 바람직하게는 2.1~35 mS/cm, 더욱 바람직하게는 2.1~16 mS/cm, 특히 바람직하게는 5.0~11.0 mS/cm의 전기 전도율(F)을 지닌다. 이러한 높은 전기 전도율 때문에 본 발명의 규산알칼리 수용액은 매우 탈염된 용액이고 규산 음이온에 의해 유발된 응집으로부터 자유로운 안정한 용액이다.

상기 기술된 바와 같이 본 발명의 규산알칼리 수용액은 워터 글래스와 콜로이드성 실리카 사이의 중간적 특성을 지니고 높은 몰 비율, 높은 규소 함량 및 높은 음이온 활성을 지닌다.

상기 논의된 신규한 규산알칼리 수용액의 제조방법 상의 특정한 제한이 없더라도 본 발명자들은 신규한 규산알칼리 수용액이 하기 첫 번째 및 두 번째 방법에 의해 효과적이고 안정하게 제조될 수 있음을 발견하였다.

본 발명에 따른 규산알칼리 수용액을 제조하기 위한 첫 번째 방법은 4 이하의 몰 비율($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})$) (A: 알칼리 금속, B: NH_3) 및 2.0~12.0 중량%의 산화물로 환산한 규소 농도(SiO_2 농도)를 지닌 시작 규산알칼리 수용액을 전기-투석 장치에 의해 탈알칼라화하는 것으로 구성된다.

시작 규산알칼리 수용액에서 알칼리에 대한 규소의 몰 비율($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})$) (A: 알칼리 금속, B: NH_3)은 4 이하, 바람직하게는 1.5 이상 4.0 이하, 더욱 바람직하게는 2.8~3.5이다. 산화물로 환산한 규소 농도(SiO_2 농도)는 2.0~12.0 중량%, 바람직하게는 3.0~12.0 중량%, 더욱 바람직하게는 4.5~12.0 중량%의 범위이다.

도 1에 나타난 바와 같이 전기-투석 장치 내 양극과 음극 사이에서 양이온 교환 멤브레인 1 및 음이온 교환 멤브레인 2가 양자택일로 배치되고 탈염 지역(zone) 3 및 농축 지역 4가 양자택일로 배열된다. 이러한 구성의 전기-투석 장치로서 지금까지 알려진 장치가 어떤 제한없이 사용가능하다. 즉, 전극으로서 일반적으로 알려진 전기-투석 장치를 구성하는 이온 교환 멤브레인 및 다른 필요한 멤버가 어떤 제한없이 사용가능하다. 예를 들어 양이온 교환 그룹으로서 황산 그룹을, 음이온 교환 그룹으로서 제4암모늄 그룹을 지니고 보강 기재로서 스티렌/디비닐벤젠 코폴리머를 포함한 탄화수소 타입 양이온 교환 멤브레인 및 음이온 교환 멤브레인이 이온 교환 멤브레인으로 산업적으로 사용된다. 또한 물질로서 불소-함유 폴리머를 사용한 불소-함유 이온 교환 멤브레인이 사용가능하다.

전기-투석 장치에서 전기-투석되는 시작 규산알칼리 수용액이 알칼리성이고 부식성 알칼리가 농축(제조)되어야 하기 때문에 알칼리-저항성 이온 교환 멤브레인을 사용하는 것이 바람직하다.

전기-투석에서 시작 규산알칼리 수용액이 전기-투석 장치의 탈염 지역 3에 공급되고 물 또는 희석된 부식성 알칼리 수용액이 장치의 농축 지역 4에 공급되어 전기-투석을 수행한다. 탈염 지역 3 내에 존재하는 알칼리 금속 이온(즉, Na^+)이 양이온 교환 멤브레인 1을 통해 농축 지역 4 내로 통과되고 탈염 지역 3 내에 존재하는 수산화 이온(OH^-)은 양이온 교환 멤브레인 2를 통해 농축 지역 4 내로 통과된다. 따라서 탈염은 탈염 지역 3 내에서 수행된다. 한편, 농축 지역 4 내에서 탈염 지역으로부터의 알칼리 금속 이온 및 수산화 이온의 농축이 수행되어 부식성 알칼리 수용액을 수득한다.

전기-투석 장치의 작동 조건은 장치의 크기, 시작 규산알칼리 수용액의 농도 등에 따라 달라지나 전기전압은 0.6 V/쌍으로 일정하게 조절되고, 시작 규산알칼리 수용액의 공급 속도는 적당히 약 3.1 l/분이다.

탈염 지역 3으로부터 탈알칼리화에 의해 알칼리 농도가 감소된 규산알칼리 수용액(탈알칼리화된 용액)이 수득된다.

물 비율($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O} + \text{B})$)을 증가를 동반한 실리카 고체의 침전을 억제하기 위해 탈염 지역 3으로부터 수득된 규산알칼리 수용액의 물 비율을 바람직하게는 4.0~30, 더욱 바람직하게는 9~26, 특히 바람직하게는 12~21에 맞추는 것이 바람직하다.

전기-투석 조건, 특히 전기 전도율의 적당한 선택에 의해 규산알칼리 수용액의 물 균형($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O} + \text{B})$)이 조절될 수 있다. 일반적으로 전기 전도율이 높으면 $\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O} + \text{B})$ 의 수치가 감소되고, 전기 전도율이 낮으면 $\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O} + \text{B})$ 의 수치가 높아지는 경향이 있다.

첫 번째 방법에서 비교적 높은 규소 농도를 지닌 시작 규산알칼리 수용액이 사용되고, 따라서 결과적인 규산알칼리 수용액의 규소 농도는 SiO_2 로 환산하여 바람직하게는 6.3~12 중량%, 더욱 바람직하게는 6.8~9 중량%이다.

규산알칼리 수용액의 통상의 전기-투석에서는 이온 교환 멤브레인의 클로깅(clogging)을 억제하여 연속적인 작동을 수행하기 위해 비교적 낮은 규소 농도를 지닌 시작 규산알칼리 수용액이 사용된다. 즉, 시작 용액의 농도는 SiO_2 로 환산하여 약 6.0 중량% 이하이고, 결과적인 탈알칼리화된 용액의 농도는 SiO_2 로 환산하여 약 6.2 중량% 이하이다. 이와 대조적으로 상기 기술된 바와 같이 SiO_2 로 환산하여 비교적 높은 규소 농도를 지닌 시작 규산알칼리 수용액이 본 발명의 첫 번째 방법에 사용되고, 따라서 SiO_2 로 환산하여 높은 규소 농도를 지닌 탈알칼리화된 용액(규산알칼리 수용액)이 수득된다. 그 결과로서 성질 (A) 및 (B)를 만족시키고, 바람직하게는 전술된 성질 (C) 내지 (F)를 더욱 만족시키는 본 발명의 고-물 비율 활성 규산알칼리 수용액이 수득될 수 있다.

전기-투석을 통해 부식성 알칼리 수용액이 농축 지역 4로부터 수득된다. 부식성 알칼리 수용액에서 투석 과정 동안 이온 교환 멤브레인을 통해 통과된 규산이 종종 극미량 즉, 0.1~1 중량%로 포함된다. 이러한 부식성 알칼리 수용액은 극미량 규산의 함유가 문제가 되지 않는 경우 예를 들어 규산 솔의 제조를 위한 시작 물질이 되는 규산알칼리 수용액 제조용 알칼리 원료로서 사용된 것과 같이 재활용될 수 있다. 또한 이러한 부식성 알칼리 수용액은 각각 낮은 $\text{SiO}_2/\text{A}_2\text{O}$ 비율을 지닌 JIS 제1호 또는 제2호의 규산알칼리, 메타규산나트륨 및 오르소규산나트륨의 제조에 사용될 수 있다.

농축 지역 4의 용액을 전기-투석 동안 그 안에 유지되도록 함으로서 알칼리 농도가 감소될 수 있다.

본 발명의 첫 번째 방법에서 역삼투 멤브레인 방법이 탈염 지역으로부터 수득된 탈알칼리화된 용액(규산알칼리 수용액)을 더욱 농축시키는데 수행된다.

역삼투 멤브레인 방법으로서 탈알칼리화된 용액이 소량의 알칼리를 포함하기 때문에 바람직하게는 알칼리-저항성 복합 멤브레인이 사용된다. 역삼투 멤브레인의 프랙션 분자량은 바람직하게는 100~20000, 더욱 바람직하게는 100~1000, 특히 바람직하게는 100~800의 범위이다. 역삼투 멤브레인 방법은 물 함량이 물을 증발시키지 않고 작은 에너지 소비로 제거되고 중요한 생성물(여기서 규산알칼리)의 회수가 용액 상태로 안정하게 수행될 수 있고 농축이 안정하고 효과적으로 수행될 수 있는 특징을 지닌다. 콜로이드성 실리카를 농축시키는 통상의 방법에서는 물의 끓는점인 100℃로 온도를 증가

시킴으로서 농축이 수행되는 증발 농축 방법 또는 진공상태 하에서 물의 끓는점을 감소시킴으로서 농축이 수행되는 진공 증류 방법과 같이 콜로이드성 실리카의 입자가 가열 조건 하에서 특이적으로 성장하게 한다. 따라서 일부 규산 음이온이 입자 표면 상에만 존재하고 그 활성은 상실되기 쉽다.

한편, 물 함량이 폴리스ulfon(polysulfone), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 아세트산셀룰로스, 니트로셀룰로스 또는 셀룰로스의 피막과 같은 유기 박막을 이용하여 제거되는 한외여과 방법이 에너지 및 조건 제어 용이성의 견지에서 일반적으로 사용된다(미국 특허 제3,969,266호, 영국 특허 제1,148,950호 및 일본 특허 공개공보 제15022/1983).

그러나 한외여과 방법에는 전기-투석에 의해 나타난 유용하고 매우 활성적인 규산 음이온이 제거된다는 단점이 있다.

이와는 대조적으로 강한 알칼리 수용액 내에서 안정한 유기 박막이 우수한 체적 효율성의 형태를 구성하도록 공간적으로 배열된 역삼투 멤브레인 방법이 에너지-절약적이고 컴팩트(compact)하고 조건 제어가 용이하고 가열의 적용이 없고 생성물의 변형이 없는 농축에 의해 중요한 생성물의 회수를 수행 가능하게 한다.

역삼투에서 압력(역삼투 모듈의 입구에서의)을 바람직하게는 4.0 MPa 이하, 더욱 바람직하게는 약 3.2~3.8 MPa로 조정하는 것이 바람직하다.

용액의 온도는 35~40℃로 조정하는 것이 바람직하다.

역삼투 멤브레인 방법을 결합하여 이용함으로써 전기-투석에 의해 수득된 규산알칼리 수용액은 바람직하게는 SiO_2 로 환산하여 3.0~30.0 중량%, 더욱 바람직하게는 6.5~30 중량%의 규소 농도로 더욱 농축될 수 있다.

역삼투 멤브레인 방법이 결합하여 사용되면 상기 논의된 고-규소 농도 용액이 시작 규산알칼리 수용액으로 사용되지 않아도 된다.

즉, 본 발명에 따른 규산알칼리 수용액을 제조하는 두 번째 방법은 :

4 이하의 물 비율($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O} + \text{B})$)을 지닌 시작 규산알칼리 수용액을 전기-투석 장치에 의해 탈알칼리화하고,

역삼투 멤브레인 방법에 의해 탈알칼리화된 용액을 농축시키는 것으로 구성된다.

시작 규산알칼리 수용액에서 알칼리에 대한 규소의 물 비율($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O} + \text{B})$)(알칼리는 앞서 기술된 바와 동일한 의미를 지님)은 4 이하, 바람직하게는 1.5 이상이나 4.0 이하, 더욱 바람직하게는 약 2.8~3.5이다. 산화물로 환산한 규소의 농도(SiO_2 농도)는 특별히 제한적이지 않으나 2.0~12.0 중량%, 바람직하게는 3.0~12.0 중량%, 더욱 바람직하게는 약 4.5~12.0 중량%의 범위이다.

물 비율($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O} + \text{B})$)의 증가를 동반한 실리카 고체의 침전을 억제하기 위해 감소된 알칼리 농도를 지니고 탈염 지역 3 으로부터 수득된 회석 규산알칼리 수용액(탈알칼리화된 용액)의 물 비율($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O} + \text{B})$)은 바람직하게는 4.0~30, 더욱 바람직하게는 9~26, 특히 바람직하게는 12~21로 조정된다.

두 번째 방법에서 탈알칼리화된 용액의 규소 농도를 SiO_2 로 환산하여 바람직하게는 3.0~10.0 중량%, 더욱 바람직하게는 4.0~8.0 중량%로 조정하는 것이 바람직하다.

이후 두 번째 방법에서 탈염 지역으로부터 수득된 탈알칼리화된 용액은 역삼투 멤브레인 방법에 의해 농축된다.

역삼투 멤브레인 방법은 앞서 기술된 것과 동일한 방식으로 수행된다.

역삼투 멤브레인 방법에 의해 물 함량이 탈알칼리화된 용액으로부터 제거되어 탈알칼리화된 용액(규산알칼리 수용액)을 농축시킨다. 그 결과로서 전술된 성질 (A) 및 (B)를 만족시키고, 바람직하게는 전술된 성질 (C) 내지 (F)를 더욱 만족시키는 본 발명의 고-물 비율 활성 규산알칼리 수용액이 수득될 수 있다.

본 발명에 의해 수득된 고-몰 비율 활성 규산알칼리 수용액의 알칼리 농도(산화물로 환산)는 0.4 중량% 이하로 감소되거나 필요한 경우 알칼리 농도는 양이온 교환 수지와 접촉시킴으로서 더욱 감소될 수 있다. 양이온 교환 수지로서 R-SO₃H 타입, R-COOH 타입 및 R-OH 타입 양이온 교환 수지가 어떤 제한없이 사용될 수 있다. 이온 교환 수지와와의 접촉은 전기-투석 후 또는 역삼투 후 수행된다.

전기-투석에 의해 또는 전기-투석 및 역삼투 멤브레인 방법에 의해 수득된 고-몰 비율 활성 규산알칼리 수용액을 양이온 교환 수지와 직접 접촉시킴으로서 알칼리 용액 내에서 탈염이 진행되어 몰 비율($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})$)이 더욱 증가될 수 있다. 양이온 교환 수지와와의 접촉은 예를 들어 240~530 cm²의 양이온 수지로 200~1000 cm²의 컬럼을 채우고 물로 양이온 교환 수지를 세척한 후 pH 5.0~6.0 및 유속 4~25 ml/초의 조건 하에서 컬럼을 통해 규산알칼리 수용액을 통과시킴으로서 수행된다.

본 발명의 고-몰 비율 활성 규산알칼리 수용액은 다양한 목적으로 사용될 수 있고, 낮은 알칼리 함량 때문에 이러한 용액은 지면 강화제로서 유용하다. 예를 들어 건설 작업이 약한 지면 위에서 이루어지는 경우 지면 강화제가 지면에 부어져서 지면에 강도 및 내구성을 부여한다. 알칼리가 지면 강화제에 포함되면 토양 또는 지하수의 오염의 우려가 있다. 그러나 본 발명에 따라 알칼리 함량은 매우 감소될 수 있고, 따라서 지면 강화제는 오염의 우려없이 사용될 수 있다.

또한 본 발명의 고-몰 비율 활성 규산알칼리 수용액은 콜로이드성 실리카의 전구체로서 기능한다. 콜로이드성 실리카는 하기의 방식으로 본 발명의 고-몰 비율 활성 규산알칼리 수용액으로부터 제조된다. 본 발명의 규산알칼리 수용액은 광물 산으로 일시적으로 산성화되고, 규산알칼리의 염 농도는 조절되어 안정성을 유지하기 위해 어떤 염도 함유하지 않은 콜로이드성 실리카가 제조된다. 콜로이드성 실리카 입자 주위에 표면 전기 전하의 양과 균형된 양의 반대 양이온이 평균적으로 입자 성장을 증가시키도록 넓게 분포된다. 이러한 방법에 따라 양질의 콜로이드성 실리카가 용이하고 저비용으로 제조될 수 있다.

상기 기술된 바와 같이 본 발명의 고-몰 비율 활성 규산알칼리 수용액이 실리카 미세 입자가 통상적으로 사용되던 다양한 범위에 사용될 수 있고, 이러한 규산알칼리 수용액은 예를 들어 열-저항성 바인더, 촉매, 포장제용 미끄럼-방지제, 미끄럼-방지 매트제, 다양한 도포제, 웨이퍼 연마용 연마제, 보강제, 응집제 및 잉크-젯 프린팅 고정제에 사용될 수 있다.

발명의 효과

상기 기술된 바와 같이 본 발명에 따라 워터 글래스와 콜로이드성 실리카 사이의 중간적 특성을 지니고 높은 몰 비율($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})$), 높은 규소 함량 및 높은 음이온 활성을 지닌 규산알칼리 수용액, 상기 수용액의 제조방법 및 상기 수용액의 이용이 제공된다.

실시예

본 발명은 하기 실시예를 통해 상세히 설명되나 본 발명은 이러한 실시예에 한정적인 것은 아니다.

실시예에서 사용된 전기-투석 장치 및 역삼투 장치는 하기와 같다.

전기-투석 장치 (Tokuyama K.K.사 제조)

음이온 교환 멤브레인(10 멤브레인) : Tokuyama K.K.사의 AHA(상품명)

양이온 교환 멤브레인 (12 멤브레인) : Tokuyama K.K.사의 CMB(상품명)

전극 물질 : Ni 플레이트

전극 사이의 거리 : 26.2 mm

음이온 교환 멤브레인과 양이온 교환 멤브레인 사이의 거리 : 0.7 mm

이온 교환 멤브레인의 면적 : 2 dm²/멤브레인

염삼투 장치 (Toray Engineering사 제조)

염삼투 멤브레인 : 미니-나선형 멤브레인(알칼리-저항성 합성 복합 멤브레인, 프랙션 분자량 : 200, 멤브레인 면적 : 1.6 m², $\phi 2.0 \times 40L$)

고-압 순환 펌프(SUS316L/NBR)

정상 : 5 - 12.5 L/분, 40 kgf/cm²

나선형 베셀 : $\phi 2.0 \times 40L$ 용, FRP 저항 압력 70 kgf/cm²

축압기 : 블래더(bladder) 타입, 100 cc, 최대 작동 압력 70 kgf/cm²

(실시예 1)

시작 물질로 사용된 규산알칼리 수용액의 특정 중력 및 조성물은 하기와 같다.

특정 중력 (15°C) : 1.404

SiO₂ (%) : 28.12

Na₂O (%) : 9.21

SiO₂/Na₂O (몰 비율) : 3.15

규산알칼리 수용액은 물로 희석되어 6 중량%의 규산 농도(SiO₂로 환산하여)를 지닌 규산알칼리 수용액을 수득하였다.

이렇게 수득된 시작 규산알칼리 수용액은 앞서 기술된 전기-투석 장치의 탈염 지역으로 공급되었고, 희석된 부식성 소다(soda) 용액이 장치의 농축 지역으로 공급되었다.

이후, 전기-투석은 0.6 V/쌍(스택(stack) 전압 : 6 V/10쌍)에서 작동하는 일정 전압 및 9~10 V의 탱크(전극 지역을 포함) 전압을 통해 개시되었다. 그 결과로서 초기 전도율은 24 mS/cm이었다. 전기-투석은 전도율이 초기에서 4.5 mS/cm로 감소될 때까지 수행되었다. 4.5 mS/cm 이하로 전도율을 감소시키는데 필요한 평균 투석 시간은 80분이었다. 탈염 지역으로부터 수득된 탈알칼리화된 용액은 6.4 중량%의 실리카 함량(SiO₂) 및 0.35 중량%의 알칼리 함량을 지녔다.

탈염 지역으로부터 수득된 탈알칼리화된 용액은 30~40°C로 온도-조절되었고 역삼투 장치의 농축 탱크로 공급되었고 10 L/분의 유입 속도, 3.0 MPa의 평균 압력 및 35~28 kg/m²-hr의 유량(30°C)의 조건 하에서 농축되어 하기 조성물 및 성질을 지닌 고-몰 비율 규산나트륨 수용액을 수득하였다.

(A) 몰 비율 (SiO₂/Na₂O) : 14.8

(B) SiO₂ 농도 : 16.3 중량%

(C) ζ 전위 : -58.6 MV

(D) ^{29}Si -NMR 스펙트럼은 도 2에 나타나 있고, 동일한 조건 하 측정된 하기 워터 글래스 및 콜로이드성 실리카의 ^{29}Si -NMR 스펙트럼이 비교하여 나타나 있다.

워터 글래스 (회석 제3호 규산나트륨, Toso Sangyo K.K.사 제조)

특정 중력 (15°C) : 1.064

SiO_2 (%) : 5.80

Na_2O (%) : 1.90

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (몰 비율) : 3.15

ζ 전위 : -27.5 MV

콜로이드성 실리카 (DuPont SM)

특정 중력 (15°C) : 1.216

SiO_2 (%) : 30

Na_2O (%) : 0.56

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (몰 비율) : 55.26

ζ 전위 : -34.0 MV

본 발명의 규산나트륨 수용액의 ^{29}Si -NMR 스펙트럼 내의 -100~-120 ppm의 화학적 쉬프트에서의 최대 영역은 워터 글래스의 최대 영역의 2.28배이고 콜로이드성 실리카(DuPont SM)의 최대 영역의 1.27배이다.

(E) 1000~200 nm의 파장 범위 내에서의 투과율 : 90~100%

자외선부터 가시광선까지의 분광광도계의 결과가 도 3에 나타나 있고, 동일한 조건 하에서 측정된 콜로이드성 실리카 (DuPont SM) 및 하기 콜로이드성 실리카의 자외선부터 가시광선까지의 분광광도계 결과가 비교되어 나타나 있다.

콜로이드성 실리카 (DuPont HS-40)

특정 중력 (15°C) : 1.305

SiO_2 (%) : 40

Na_2O (%) : 0.41

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (몰 비율) : 100.68

ζ 전위 : -36.7 MV

(F) 전기 전도율 : 7.5 mS/cm

상기 성질들을 측정하는 방법 및 장치는 하기와 같다.

(A) 몰 비율 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)

SiO_2 및 Na_2O 는 JIS K1408에 따라 분석되었고 몰 비율이 계산되었다.

(B) SiO_2 농도

SiO_2 농도는 JIS K1408에 따라 분석되었다.

(C) ζ 전위

ζ 전위는 Beckmann Coulter Co.에서 제조된 DELSA4403X를 이용하여 전기영동 광 분산(scattering) 방법에 의해 측정되었다.

(D) ^{29}Si -NMR 측정

^{29}Si -NMR은 Japan Electron Optics Laboratory Co., Ltd.에서 제조된 ALPHA-500 Model (500 MHz)에 의해 측정되었다.

(E) 투과율

투과율은 Nippon Bunko에서 제조된 UV-550 Model에 의해 측정되었다.

(F) 전기 전도율

전기 전도율은 Horiba Seisakusho에서 제조된 ES-12 Model에 의해 측정되었다.

(실시예 2)

시작 물질로 사용된 규산알칼리 수용액의 특정 중력 및 조성물은 하기와 같다.

특정 중력 (15°C) : 1.404

SiO_2 (%) : 28.12

Na_2O (%) : 9.21

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (몰 비율) : 3.15

규산알칼리 수용액은 물로 희석되어 7.7 중량%의 규산 농도(SiO_2)로 환산하여)를 지닌 규산알칼리 수용액을 수득하였다.

이렇게 수득된 시작 규산알칼리 수용액은 앞서 기술된 전가-투석 장치의 탈염 지역으로 공급되었고, 희석된 부식성 소다(soda) 용액이 장치의 농축 지역으로 공급되었다.

이후, 전기-투석은 0.6 V/쌍(스택(stack) 전압 : 6 V/10쌍)에서 작동하는 일정 전압 및 9~10 V의 탱크(전극 지역을 포함) 전압을 통해 개시되었다. 그 결과로서 초기 전도율은 24 mS/cm이었다. 전기-투석은 전도율이 초기에서 4.5 mS/cm로 감소될 때까지 수행되었다. 4.5 mS/cm 이하로 전도율을 감소시키는데 필요한 평균 투석 시간은 80분이었다. 탈염 지역으로부터 수득된 탈알칼리화된 용액의 특정 중력 및 조성물을 하기와 같다.

특정 중력 (15℃) : 1.060

SiO₂ (%) : 8.03

Na₂O (%) : 0.78

SiO₂/Na₂O (몰 비율) : 10.62

탈염 지역으로부터 수득된 탈알칼리화된 용액은 이온 교환 수지에 접촉되었다. 즉, 280 cm³의 약산성 양이온 교환 수지 Dia Ion WK40(Nippon Rensui K.K. 제조)이 컬럼(φ2.8 × H63 cm)에 채워졌고, 물로 세척되었고 pH 5.79로 적정되었다. 이후 2000 ml의 탈알칼리화된 용액이 12.7 ml/초의 유속으로 공급되어 탈염을 수행하였다.

따라서 하기 조성물과 성질을 지닌 고-몰 비율 규산나트륨 수용액이 수득되었다.

(A) 몰 비율 (SiO₂/Na₂O) : 21.22

(B) SiO₂ 농도 : 8.02 중량%

(실시예 3)

시작 물질로 사용된 규산알칼리 수용액의 특정 중력 및 조성물은 하기와 같다.

특정 중력 (15℃) : 1.404

SiO₂ (%) : 28.12

Na₂O (%) : 9.21

SiO₂/Na₂O (몰 비율) : 3.15

규산알칼리 수용액은 물로 희석되어 7.7 중량%의 규산 농도(SiO₂)로 환산하여 지닌 규산알칼리 수용액을 수득하였다.

이렇게 수득된 시작 규산알칼리 수용액은 앞서 기술된 전기-투석 장치의 탈염 지역으로 공급되었고, 희석된 부식성 소다(soda) 용액이 장치의 농축 지역으로 공급되었다.

이후, 전기-투석은 0.6 V/쌍(스택(stack) 전압 : 6 V/10쌍)에서 작동하는 일정 전압 및 9~10 V의 탱크(전극 지역을 포함) 전압을 통해 개시되었다. 그 결과로서 초기 전도율은 24 mS/cm이었다. 전기-투석은 전도율이 초기에서 4.5 mS/cm로 감소될 때까지 수행되었다. 4.5 mS/cm 이하로 전도율을 감소시키는데 필요한 평균 투석 시간은 80분이었다. 탈염 지역으로부터 수득된 탈알칼리화된 용액의 특정 중력 및 조성물을 하기와 같다.

특정 중력 (15℃) : 1.060

SiO₂ (%) : 8.03

Na_2O (%) : 0.78

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (몰 비율) : 10.62

탈염 지역으로부터 수득된 탈알칼리화된 용액은 30~40℃로 온도-조절되었고, 10 L/분의 유입 속도, 3.0 MPa의 평균 압력 및 35~28 kg/m²-hr의 유량(30℃)의 조건 하에서 농축되어 하기 특정 중력 및 조성을 지닌 규산나트륨 수용액을 수득하였다.

특정 중력 (15℃) : 1.121

SiO_2 (%) : 16.3

Na_2O (%) : 1.45

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (몰 비율) : 11.60

결과적인 규산나트륨 수용액이 이온 교환 수지에 접촉되었다. 즉, 197 cm³의 약산성 양이온 교환 수지 Dia Ion WK40 (Nippon Rensui K.K. 제조)이 컬럼(φ2.8 × H63 cm)에 채워졌고, 물로 세척되었고 pH 5.60으로 적정되었다. 이후 1000 ml의 규산알칼리 수용액이 64.1 ml/초의 유속으로 공급되어 탈염을 수행하였다.

따라서 하기 조성물과 성질을 지닌 고-몰 비율 규산나트륨 수용액이 수득되었다.

(A) 몰 비율 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) : 28.88

(B) SiO_2 농도 : 16.23 중량%

도면의 간단한 설명

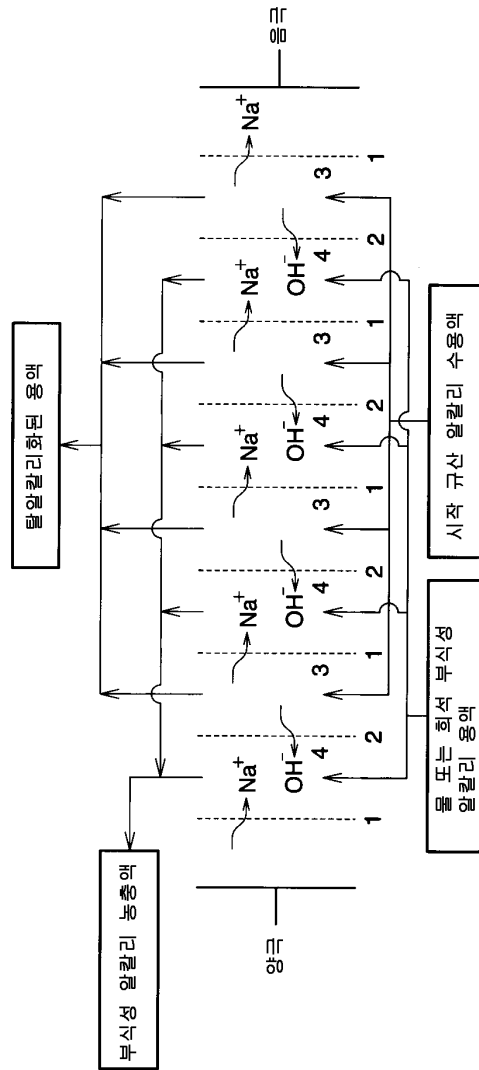
도 1은 본 발명에서 사용된 전기-투석 장치의 개략도이다.

도 2는 본 발명의 규산나트륨 수용액, 워터 글래스 및 콜로이드성 실리카(DuPont SM)의 ²⁹Si-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

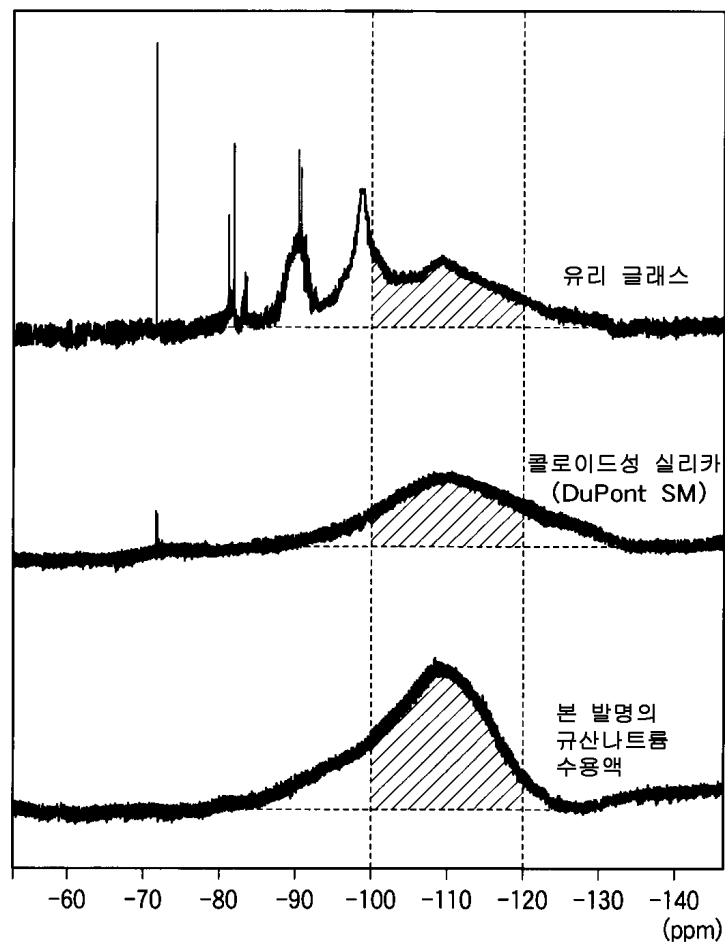
도 3은 본 발명의 규산나트륨 수용액, 콜로이드성 실리카(DuPont SM) 및 콜로이드성 실리카(DuPont HS-4C)의 자외선에서부터 가시광선까지의 분광광도계의 결과를 나타낸 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

