



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0120767
(43) 공개일자 2022년08월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/12 (2006.01) C01B 33/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 33/12 (2013.01)
C01B 33/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0023812
(22) 출원일자 2021년02월23일
심사청구일자 2021년02월23일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
성용주
대전광역시 유성구 엑스포로 448 엑스포아파트
509-1402
김동섭
대전광역시 유성구 장대로71번길 34, 108동 104호
(장대동, 장대푸르지오)
(74) 대리인
이원희

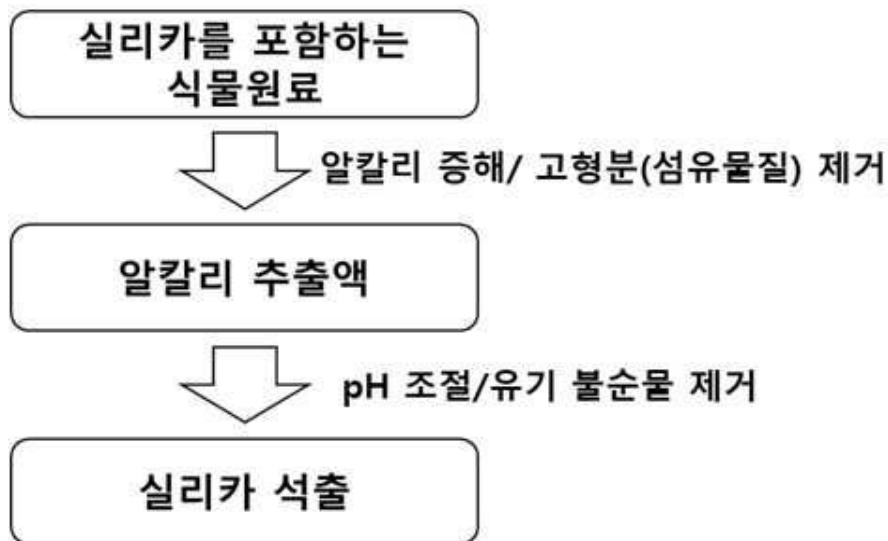
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법

(57) 요약

본 발명은 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법에 관한 것으로, 구체적으로는 실리카를 포함하는 식물원료를 알칼리 증해하여 실리카를 추출하는 단계; 및 상기 추출된 실리카를 포함하는 알칼리 추출액의 pH가 7.5 내지 11이 되도록 산촉매를 첨가하여 실리카를 석출하는 단계;를 포함하는, 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345323135
과제번호	2020R1I1A3074632
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야기초연구-지역대학우수과학자
연구과제명	바이오매스 유래 실리카 원료를 활용한 침강 실리카 제조 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	충남대학교 산학협력단
연구기간	2020.06.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

실리카를 포함하는 식물원료를 알칼리 증해하여 실리카를 추출하는 단계; 및

상기 추출된 실리카를 포함하는 알칼리 추출액의 pH가 7.5 내지 11이 되도록 산촉매를 첨가하여 실리카를 석출하는 단계;를 포함하는, 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 석출하는 단계에서,

상기 알칼리 추출액의 pH가 9 내지 11이 되도록 산촉매를 첨가하는, 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 석출하는 단계는,

상기 알칼리 추출액을 10℃ 내지 100℃의 온도로 형성하는 단계;를 더 포함하는, 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 석출하는 단계는,

상기 알칼리 추출액을 50℃ 내지 75℃의 온도로 형성하는 단계;를 더 포함하는, 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 석출하는 단계는,

상기 산촉매 첨가 후 10분 내지 2시간 동안 유지하는 단계;를 더 포함하는, 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 알칼리 추출액으로부터 실리카를 분리하는 단계;를 더 포함하는, 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 알칼리 추출액으로부터 분리된 실리카를 정제하는 단계;를 포함하는, 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 정제하는 단계는

상기 실리카를 100℃ 내지 300℃의 온도 및 100kPa 내지 1000kPa의 압력의 증기로 세척하는 단계;를 포함하는, 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 정제하는 단계는

상기 세척된 실리카를 열처리하는 단계;를 더 포함하는, 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어,

상기 열처리는 100℃ 내지 900℃에서 수행되는, 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 산촉매는 황산, 염산, 질산, 인산, 탄산 및 아세트산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인, 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 식물원료는 리그노셀룰로오스를 포함하는 유기물을 더 포함하는, 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 증해는

상기 식물원료 및 상기 알칼리 용액을 1:3 내지 1:20의 비율로 혼합한 후 가열 및 가압하는 방법으로 수행되는, 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 가열은 120℃ 내지 170℃의 온도로 가열하는 것인, 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 가압은 4bar 내지 8bar의 압력으로 가압하는 것인, 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법.

청구항 16

실리카를 포함하는 식물원료를 알칼리 증해하여 실리카를 추출하는 단계;

상기 추출된 실리카를 포함하는 알칼리 추출액의 pH가 7.5 내지 11이 되도록 산촉매를 첨가하여 실리카를 석출하는 단계;

상기 알칼리 추출액으로부터 실리카를 분리하는 단계; 및

상기 분리된 실리카를 정제하는 단계;를 포함하는, 식물원료로부터 실리카를 제조하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 정제하는 단계는,

상기 실리카를 100℃ 내지 300℃의 온도 및 100kPa 내지 1000kPa의 압력의 증기로 세척하는 단계;를 포함하는, 식물원료로부터 실리카를 제조하는 방법.

청구항 18

제16항의 제조방법으로 제조된 실리카.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 식물들은 일정량의 무기원소들을 구성성분으로 포함하고 있는데 특히, 벼과, 속새과 등의 식물들은 줄기 등의 지지체에 강도 개선 및 생리적인 역할을 수행하는 다량의 실리카(珪素)를 함유하고 있다. 식물체내에 존재하는 식물성실리카는 대체로 비결정질의 특성을 가지고 있는데 이러한 식물체 내 실리카 성분을 활용하기 위한 다양한 시도가 진행되어 왔다. 특히 소재 분야에서의 친환경적이고 비결정질의 특성을 가지는 식물성 실리카의 분리 및 활용 방안은 많은 관심이 가져왔다. 식물성 실리카를 분리 추출하는 방법들은 대체로 고온에서의 연소를 통한 유기물 제거를 통해 추출하는 방법이 주로 활용되어 왔는데, 왕겨로부터 제조되는 다공성실리카, 다공성 실리카성형체, 나노크기 실리카 입자의 제조방법이 제시된 대한민국 등록특허 10-0396457호에서는 무산소 분위기에서 왕겨를 탄화하고 산처리하여 실리카를 추출하는 방법을 기재하였다. 또한 왕겨를 사용한 연료전지용 나노

다공성 실리카/카본 촉매 단지체의 제조방법과 이를 포함하는 직접메탄올 및 고분자 전해질 연료전지의 제조방법을 게시한 대한민국 등록특허 제 10-1602413호에서도 탄화처리를 통해 유기물이 처리된 왕겨탄화체의 산처리를 통해 실리카를 추출하는 방법을 기재하였다. 이러한 고온에서의 연소 및 탄화를 통해 식물체의 유기물을 제거하고 실리카를 추출하는 방법은 대량의 실리카를 생산할 수 있는 장점이 있으나, 고온처리과정 중 식물체 실리카의 용융현상으로 인한 실리카의 결정화 및 실리카 표면 수산기(-OH)의 감소에 따른 반응성 저하로 인한 저급의 실리카가 제조되는 단점이 있으며, 연소나 탄화 공정을 위한 과도한 열에너지가 필요할 뿐만 아니라 연소시 가스발생 등으로 인한 환경오염 우려 등으로 인해 추가적인 배기가스 정제시설 등의 설치가 요구되는 어려움이 있다. 또한 식물체의 실리카 이외의 리그노셀룰로오스 물질들의 유용한 활용이 제한되는 단점이 있다.

[0005] 이러한 종래 기술들의 단점을 개선하기 위하여 대한민국 등록특허 10-1048410호에서는 미세구조의 고순도 실리카 및 섬유를 동시에 제조하는 방법으로 알칼리 용매를 통해 왕겨섬유와 실리카 증해추출액으로 분리하고 증해추출액으로부터 실리카를 증화석출하는 방법을 게시하였다. 상기 방법은 왕겨의 주요 성분인 리그노셀룰로오스 성분들을 분리하여 다양한 용도로 활용할 수 있을 뿐만 아니라, 이때 얻어지는 알칼리 실리카 추출액으로부터 식물성 실리카를 제조하여 대량의 친수성기와 개방적인 구조를 지닌 고품질의 실리카를 제조할 수 있는 방법을 제공하고 있다. 그러나 이러한 방법을 통해 실리카를 제조함에 있어서, 알칼리 추출액 속에 잔존하는 리그닌 등의 용해성 유기물과 잔존염을 제거하기 위해 대량의 세척수를 사용하여 다단의 세척공정을 수행해야 하는 방법을 사용함에 따라 용수사용량이 많고 세척과정 중 발생하는 폐수처리비용이 높은 단점을 가지고 있어 경제성 있는 산업화가 어려운 문제들을 가지고 있다.

[0007] 식물성 실리카를 용해 및 분리한 알칼리 실리카 추출액으로부터 효율적이며 경제적인 고순도의 실리카를 제조하여 고부가가치 식물성 실리카 제조기술의 산업화를 위해서는 종래 방법들이 가지는 다양한 문제들을 해결하여야 하는데 이를 위해서는 알칼리 실리카 추출액으로부터 실리카를 석출하는 공정에서 생성되는 실리카 복합물의 불순물 함량을 최소화할 수 있는 공정이 필요할 뿐만 아니라, 기존의 용수사용량이 많은 다단의 세척방법이 아닌 고효율의 실리카 정제방법이 필요한 상황이다.

[0009] 이에 본 발명자는 식물원료를 알칼리 증해하여 얻은 알칼리 추출액으로부터 실리카를 석출 시, 석출물 내에 혼입되는 불순물 함량을 줄여 석출물 중 실리카의 함량을 높임으로써, 이후 정제과정에서 정제효율을 높일 수 있고 보다 용이하게 고순도의 실리카를 분리해낼 수 있는 방법을 개발하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 일 측면에서의 목적은
- [0012] 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위하여,
- [0015] 일 측면에서는,
- [0016] 실리카를 포함하는 식물원료를 알칼리 증해하여 실리카를 추출하는 단계; 및
- [0017] 상기 추출된 실리카를 포함하는 알칼리 추출액의 pH가 7.5 내지 11이 되도록 산촉매를 첨가하여 실리카를 석출하는 단계;를 포함하는, 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법이 제공된다.
- [0019] 상기 석출하는 단계에서, 상기 알칼리 추출액의 pH가 9 내지 11이 되도록 산촉매를 첨가하는 것이 보다 바람직

할 수 있다.

- [0021] 상기 석출하는 단계는,
- [0022] 상기 알칼리 추출액을 10℃ 내지 100℃의 온도로 형성하는 단계;를 더 포함할 수 있고,
- [0023] 보다 바람직하게는 상기 알칼리 추출액을 50℃ 내지 75℃의 온도로 형성하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0025] 상기 석출하는 단계는, 상기 산촉매를 첨가한 후 10분 내지 2시간 동안 유지하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0027] 일 측면에 따른 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법은
- [0028] 상기 알칼리 추출액으로부터 실리카를 분리하는 단계;를 더 포함할 수 있고,
- [0029] 상기 분리된 실리카를 정제하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0031] 이때, 상기 정제하는 단계는
- [0032] 상기 실리카를 100℃내지 300℃의 온도 및 100kPa 내지 1000kPa의 압력의 증기로 세척하는 단계;를 포함할 수 있고, 상기 세척된 실리카를 열처리하는 단계;를 더 포함할 수 있다
- [0033] 이때, 상기 열처리는 100℃ 내지 900℃에서 수행된다.
- [0035] 상기 산촉매는 황산, 염산, 질산, 인산, 탄산 및 아세트산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이다.
- [0037] 상기 식물원료는 리그노셀룰로오스를 포함하는 유기물을 더 포함할 수 있다.
- [0039] 상기 증해는 상기 식물원료 및 상기 알칼리 용액을 1:3 내지 1:20의 비율로 혼합한 후 가열 및 가압하는 방법으로 수행된다.
- [0040] 이때 상기 가열은 120℃ 내지 170℃의 온도로 가열하는 것이 바람직할 수 있고, 상기 가압은 4bar 내지 8bar의 압력으로 가압하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0042] 다른 일 측면에서는,
- [0043] 실리카를 포함하는 식물원료를 알칼리 증해하여 실리카를 추출하는 단계;
- [0044] 상기 추출된 실리카를 포함하는 알칼리 추출액의 pH가 7.5 내지 11이 되도록 산촉매를 첨가하여 실리카를 석출하는 단계;
- [0045] 상기 알칼리 추출액으로부터 실리카를 분리하는 단계; 및
- [0046] 상기 분리된 실리카를 정제하는 단계;를 포함하는, 식물원료로부터 실리카를 제조하는 방법이 제공된다.
- [0048] 상기 정제하는 단계는,
- [0049] 상기 실리카를 100℃내지 300℃의 온도 및 100kPa 내지 1000kPa의 압력의 증기로 세척하는 단계;를 포함할 수 있다.

- [0051] 또 다른 일 측면에서는,
- [0052] 상기 제조방법으로 제조된 실리카가 제공된다.

발명의 효과

- [0054] 일 측면에 따른 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법은 알칼리 증해로 추출된 실리카의 석출 시, 석출물에 혼입된 불순물을 줄여 석출물 중 실리카의 함량을 높임으로써, 보다 고순도의 실리카를 분리해낼 수 있는 장점이 있다. 또한 이를 통해 이후 정제과정에서 정제효율을 높일 수 있어 보다 용이하게 고순도의 실리카를 분리할 수 있다. 아울러, 정제 시 증기 세척방법을 사용함으로써, 세척효율이 높일 수 있는 동시에 수 세척 대비 세척수 사용을 현저히 감소시킬 수 있고 다량의 폐수가 발생하는 문제를 방지할 수 있어 경제적이고 친환경적인 방법으로 고순도의 실리카를 분리할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0056] 도 1은 일 측면에 따른 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법을 개략적으로 나타낸 순서도이고,
- 도 2는 상기 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법의 일 실시 예를 나타낸 순서도이고,
- 도 3은 배치식 증기 세척 장비를 이용한 세척 공정 모식도이고,
- 도 4는 연속식 증기 세척 장비를 이용한 세척 공정 모식도이고,
- 도 5는 일 측면에 따른 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법 수행 시 pH 조건에 달리하여 수행한 실시 예 1 내지 실시 예 6의 석출물에 대해 산출한 총 알칼리 추출액 500g 대비 석출량(g/500g) 및 무기물 비율(%)을 비교한 결과 그래프이고,
- 도 6은 일 측면에 따른 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법 수행 시 반응온도 조건을 달리하여 수행한 실시 예 7 내지 실시 예 9의 석출물에 대해 산출한 총 알칼리 추출액 500g 대비 석출량(g/500g) 및 무기물 비율(%)을 비교한 결과 그래프이고,
- 도 7은 일 측면에 따른 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법 수행 시 반응시간 조건을 달리하여 수행한 실시 예 10 내지 실시 예 12의 석출물에 대해 산출한 총 알칼리 추출액 500g 대비 석출량(g/500g) 및 무기물 비율(%)을 비교한 결과 그래프이고,
- 도 8은 일 측면에 따른 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법의 실시 예 12 및 실시 예 13의 알칼리 추출액, 및 비교 예 1의 알칼리 추출액에 대해, 세척후 침전 고체물의 성상을 촬영한 사진이고,
- 도 9는 일 측면에 따른 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법의 실시 예 12 및 실시 예 13의 석출물에 대해 산출한 총 알칼리 추출액 500g 대비 석출량(g/500g) 및 무기물 비율(%)을 비교한 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0057] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 설명한다. 그러나 본 발명의 실시 예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하에서 설명하는 실시 예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시 예는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도면상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다. 또한, 유사한 기능 및 작용을 하는 부분에 대해서는 도면 전체에 걸쳐 동일한 부호를 사용한다. 덧붙여, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

- [0059] 일 측면에서는,
- [0060] 실리카를 포함하는 식물원료를 알칼리 증해하여 실리카를 추출하는 단계; 및

- [0061] 상기 추출된 실리카를 포함하는 알칼리 추출액의 pH가 7.5 내지 11이 되도록 산촉매를 첨가하여 실리카를 석출하는 단계;를 포함하는, 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법이 제공된다.
- [0063] 일 측면에 따른 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법은 왕겨, 대나무잎, 갈대, 억새 등 실리카를 포함하는 식물원료의 알칼리 증해를 통해 실리카를 추출하고 산촉매를 이용해 실리카를 석출시키는 방법으로, 상기 실리카 석출 시 실리카에 혼입되는 리그닌 등의 기타 불순물의 석출물을 최소화함으로써 보다 순도높은 실리카를 분리해낼 수 있는 장점이 있다. 또한, 이를 통해 이후 정제과정 시 세척 용수양을 감소시키기 동시에 발생 폐수의 양도 저감시킬 수 있는 장점이 있다. 아울러, 석출된 실리카 세척 시 증기세척 방법을 적용함으로써 과도한 공정수 및 에너지의 사용량을 현저히 감소시킬 수 있다.
- [0065] 이하, 일 측면에 따른 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법을 도면을 참고하여 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0067] 도 1은 일 측면에 따른 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법을 개략적으로 나타낸 순서도이고, 도 2는 상기 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법의 일 실시 예를 나타낸 순서도이다.
- [0069] 먼저, 실리카를 포함하는 식물원료를 알칼리 증해하여 실리카를 추출하는 단계;를 수행한다.
- [0071] 상기 실리카를 포함하는 식물원료는 왕겨, 대나무잎, 갈대, 억새 등일 수 있으며, 실리카 이외에 섬유물질, 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 등의 리그노셀룰로오스를 포함하는 유기물을 더 포함할 수 있다.
- [0072] 상기 단계는 상기 알칼리 증해를 통해 실리카를 포함하는 무기물 및 상기 유기물을 추출함으로써, 식물원료의 섬유물질로부터 실리카를 분리하는 단계일 수 있다.
- [0074] 상기 알칼리 증해는 상기 식물원료 및 상기 알칼리 용액을 1:3 내지 1:20의 비율로 혼합한 후 가열 및 가압하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0075] 보다 구체적으로는, 상기 식물원료 및 알칼리 용액을 1:3 내지 1:20의 중량비로 혼합하여 100℃ 내지 200℃의 온도, 바람직하게는 120℃ 내지 170℃의 온도 및 4bar 내지 8bar의 압력 조건에서 30분 내지 2시간 동안 증해처리하는 방법으로 수행될 수 있으며, 상기 증해로 실리카가 추출된 알칼리 추출액이 형성될 수 있다.
- [0076] 일례로, 수산화나트륨을 식물원료의 전건중량 대비 20% 적용하고 수분을 왕겨의 전건중량 대비 500% 적용한 후, 고온고압의 증해반응기에서 약 4bar 내지 8bar의 압력, 120℃ 내지 170℃의 온도에서 30분 내지 2시간 동안 증해하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0077] 이때, 상기 알칼리 용액은 수산화나트륨 용액, 수산화칼륨 용액, 암모니아 용액, 황화나트륨 용액 또는 이들의 혼합 용액을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 수산화나트륨 용액을 사용할 수 있다.
- [0078] 또한, 상기 알칼리 용액의 농도는 1 % 내지 20 %인 것이 바람직하고, 1 % 내지 15 %일 수 있으며, 2 % 내지 10 %일 수 있다.
- [0080] 다음, 상기 실리카를 추출하는 단계 이후 및 석출하는 단계 이전 수행하는 단계로서, 상기 알칼리 추출액으로부터 고형분을 분리 제거하는 단계;를 수행할 수 있다.
- [0081] 상기 고형분은 상기 알칼리 증해로 용해되지 않은 성분으로, 식물원료에 포함되어 있어 섬유물질등일 수 있다.
- [0082] 상기 단계는 고액분리방법으로 다양한 방법으로 수행될 수 있으며, 일례로 상기 알칼리 증해로 얻어진 알칼리 추출액을 200mesh 이상의 스크린을 통해 압착분리하는 방법으로 수행될 수 있다.

- [0084] 다음, 상기 추출된 실리카를 포함하는 알칼리 추출액의 pH가 7.5 내지 11이 되도록 산촉매를 첨가하여 실리카를 석출하는 단계;를 수행할 수 있다.
- [0086] 상기 알칼리 증해에 의해 상기 식물원료에 포함된 여러물질 중 실리카가 수산기를 갖는 실라놀(-OH)형태로 알칼리 추출액 내에 용해되고, 상기 실리카와 함께 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 등의 리그노셀룰로오스를 포함하는 유기 불순물이 함께 용해된다.
- [0087] 특히, 상기 유기 불순물 중 리그닌은 기초적인 3가지 모노머(p-Coumaryl Alcohol, Coniferyl Alcohol, Sinapyl Alcohol)로 구성되어 존재하며 리그닌의 작용기는 수산기를 포함하여 메톡실기, 카르보닐기를 지닌다. 특히, 초본류 식물자원에 존재하는 리그닌의 경우 목본 바이오매스의 리그닌과는 달리 상기 3가지 모노머를 모두 포함할 수 있다. 이러한 식물원료의 리그닌은 알칼리 추출과정 중 분해되어 부분적 축합, 천연 리그닌의 작용기 제거, 새로운 작용기가 형성된 상태로 알칼리 추출액 내에 존재하게 된다.
- [0089] 일 측면에 따른 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법은 상기 석출하는 단계에서 상기 알칼리 추출액의 pH를 특정 범위로 조절함으로써 상기 알칼리 추출액에 용해되어 있는 물질 중 유기 불순물의 석출률을 줄임으로써 석출물 중 실리카의 함량을 높일 수 있다.
- [0091] 보다 구체적으로는, 산촉매의 첨가량에 따라 용액 내 pH가 달라지며, 실리카의 경우 pH 11~1, 리그닌은 pH 8~1, 헤미셀룰로오스 pH 2 이하에서 주로 석출될 수 있다. 이에, 상기 알칼리 추출액의 pH가 7.5 내지 11이 되도록, 보다 바람직하게는 8 내지 11이 되도록, 보다 바람직하게는 8.5 내지 11이 되도록, 보다 바람직하게는 9 내지 11이 되도록 산촉매를 첨가하여 유기물이 석출되는 것을 현저히 줄임으로써 석출물 중 실리카의 함량을 높일 수 있다.
- [0093] 이때 상기 산촉매는 황산, 염산, 질산, 인산, 탄산 및 아세트산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0095] 또한, 상기 석출 단계에서 실리카의 석출 선택성을 높이기 위해 상기 알칼리 추출액을 10℃ 내지 100℃의 온도, 보다 바람직하게는 50℃ 내지 100℃의 온도, 보다 바람직하게는 50℃ 내지 75℃의 온도로 형성할 수 있다.
- [0096] 상기 산촉매가 첨가된 알칼리 추출액의 온도가 50℃내지 75℃일 경우, 열화학적 안정성이 우수한 실리카는 유사한 양으로 석출되는 반면 리그닌은 결합력이 약한 결합구조가 절단되어 방향족 화합물이 생성되고 축합이 최소화되어 석출이 저하되므로, 석출물 중 실리카의 함량을 보다 높일 수 있다.
- [0098] 또한, 상기 석출 단계에서 실리카의 석출 선택성을 높이기 위해 상기 산촉매를 첨가한 후 10분 내지 2시간 동안, 보다 바람직하게는 30분 내지 1시간동안 유지하는 것이 보다 바람직할 수 있다.
- [0099] 상기 반응 시간 범위를 벗어나는 시간동안 알칼리 추출액 및 산촉매를 반응시키는 경우 석출량 및 석출물의 실리카 함량이 낮아지는 문제가 발생될 수 있다.
- [0101] 일 측면에 따른 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법은 전술한 조건으로 알칼리 추출액의 pH, 온도 및 산촉매와의 반응시간을 조절함으로써 유기물의 석출을 현저히 줄임으로써 석출물 중 실리카의 함량을 높일 수 있다

- [0103] 다음, 상기 알칼리 추출액으로부터 실리카를 분리하는 단계;를 더 수행할 수 있다.
- [0105] 상기 알칼리 추출액으로부터 실리카를 분리하는 단계는, 여과, 원심분리 및 침전 중 1종 이상의 방법으로 수행할 수 있으나 이에 제한된 것은 아니며, 그외 다른 고액 분리 방법이 사용될 수 있다.
- [0106] 일례로, 상기 알칼리 추출액을 2,000 rpm의 회전 속도로 10 분 동안 원심분리하여 상기 알칼리 추출액으로부터 석출물을 분리하고, 상등액을 제거하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0108] 다음, 상기 실리카를 정제하는 단계;를 더 수행할 수 있다.
- [0109] 상기 알칼리추출액으로부터 분리된 석출물에는 실리카 이외에 식물원료 유래 유기 불순물 및 상기 알칼리 용액 유래 나트륨, 칼륨 등의 금속염 불순물이 포함될 수 있다.
- [0110] 상기 정제하는 단계는 상기 석출물에서 실리카를 제외한 상기 불순물을 제거하여 고순도의 실리카를 얻기 위한 단계이다.
- [0112] 상기 정제하는 단계는 불순물 제거를 위한 세척 전, 세척 효율을 향상시키기 위한 단계로서, 상기 석출물을 건조, 분쇄 및 분급하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0113] 상기 건조는 상기 석출물의 함수율이 15% 이내가 되도록 건조시키는 것이 보다 바람직할 수 있으며, 이를 위해 일례로 80℃ 내지 110℃의 온도에서 1시간 내지 12시간 동안 건조시킬 수 있으나 상기 건조가 이에 제한된 것은 아니다.
- [0114] 또한, 상기 건조된 석출물은 분쇄한 후 체거름망(Mesh Screen)을 이용해 분급하여 균일한 크기의 입자를 회수할 수 있다. 상기 입자의 평균 직경은 310 μ m 이하인 것이 보다 바람직할 수 있다.
- [0116] 상기 정제하는 단계는 상기 실리카를 100℃ 내지 300℃의 온도 및 100kPa 내지 1000kPa의 압력의 증기로 세척하는 단계를 포함한다.
- [0117] 상기 세척하는 단계는 보다 구체적으로, 상기 분쇄된 실리카를 100℃ 내지 300℃의 온도 및 100kPa 내지 1000kPa의 압력의 증기로 세척하는 방법으로 수행될 수 있고 보다 바람직하게는 상기 조건에서 10분 내지 3시간 동안 세척할 수 있다.
- [0118] 도 3 및 도 4는 증기 세척 공정 모식도로, 도 3은 배치식 증기 세척 장비를 이용한 세척 공정 모식도이고, 도 4는 연속식 증기 세척 장비를 이용한 세척 공정 모식도이다.
- [0120] 일 측면에 따른 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법은 도 3 또는 도 4의 증기 세척 장비를 이용한 증기 세척 방법을 사용함으로써 종래의 세척수를 사용하는 다단 세척법과는 달리 고압고온의 증기를 적용하여 석출물 중 열화학적 안정성이 낮고 용해도가 높은 리그닌과 금속염 성분 등을 효과적으로 제거하는 동시에 세척 공정에 적용되는 정수 사용량을 최소화하고 폐수의 발생을 감소시킬 수 있어 보다 친환경적이고 경제적으로 실리카를 분리할 수 있는 장점이 있다.
- [0122] 상기 정제하는 단계는 상기 세척된 실리카를 열처리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0123] 상기 열처리는 100℃ 내지 900℃에서 수행될 수 있다.
- [0124] 상기 열처리를 통해 상기 석출물 내 잔존하는 유기물을 제거함으로써, 보다 높은 실리카를 수득할 수 있다.
- [0126] 다른 일 측면에서는

- [0127] 실리카를 포함하는 식물원료를 알칼리 증해하여 실리카를 추출하는 단계;
- [0128] 상기 추출된 실리카를 포함하는 알칼리 추출액의 pH가 7.5 내지 11이 되도록 산촉매를 첨가하여 실리카를 석출하는 단계;
- [0129] 상기 알칼리 추출액으로부터 실리카를 분리하는 단계; 및
- [0130] 상기 분리된 실리카를 정제하는 단계;를 포함하는, 식물원료로부터 실리카를 제조하는 방법이 제공된다.
- [0132] 상기 식물원료로부터 실리카를 제조하는 방법은 전술한 식물원료로부터 실리카를 추출 및 분리하는 방법의 구성 일부 또는 전부를 포함할 수 있다.
- [0134] 상기 식물원료로부터 실리카를 제조하는 방법은 실리카를 포함하는 왕겨, 대나무잎, 갈대, 억새 등의 식물원료로부터 실리카를 추출, 분리 및 정제하여 실리카를 제조하는 방법이다.
- [0136] 상기 식물원료로부터 실리카를 제조하는 방법은 상기 실리카를 포함하는 식물원료를 알칼리 증해하여 실리카를 추출하는 단계를 포함한다.
- [0137] 상기 단계는 상기 알칼리 증해를 통해 실리카를 포함하는 무기물 및 상기 유기물을 추출함으로써, 식물원료의 섬유물질로부터 실리카를 분리하는 단계일 수 있다.
- [0139] 상기 식물원료로부터 실리카를 제조하는 방법은 상기 알칼리 추출액으로부터 고형분을 분리 제거하는 단계;를 더 포함할 수 있으며, 상기 단계를 통해 식물 원료 중 알칼리증해로 용해되지 않은 고형분을 제거할 수 있다.
- [0140] 상기 고형분은 상기 알칼리 증해로 용해되지 않은 성분으로, 식물원료에 포함되어 있어 섬유물질등일 수 있다.
- [0142] 상기 식물원료로부터 실리카를 제조하는 방법은 상기 추출된 실리카를 포함하는 알칼리 추출액의 pH가 7.5 내지 11이 되도록 산촉매를 첨가하여 실리카를 석출하는 단계;를 포함한다.
- [0144] 상기 식물원료로부터 실리카를 제조하는 방법은 상기 석출하는 단계에서 상기 알칼리 추출액의 pH를 특정 범위로 조절함으로써 상기 알칼리 추출액에 용해되어 있는 물질 중 유기 불순물의 석출률을 줄임으로써 석출물 중 실리카의 함량을 높일 수 있다.
- [0145] 보다 구체적으로는, 상기 알칼리 추출액의 pH가 7.5 내지 11이 되도록, 보다 바람직하게는 8 내지 11이 되도록, 보다 바람직하게는 8.5 내지 11이 되도록, 보다 바람직하게는 9 내지 11이 되도록 산촉매를 첨가하여 유기물이 석출되는 것을 현저히 줄임으로써 석출물 중 실리카의 함량을 높일 수 있다.
- [0146] 이때 상기 산촉매는 황산, 염산, 질산, 인산, 탄산 및 아세트산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0147] 또한, 상기 석출 단계에서 실리카의 석출 선택성을 높이기 위해 상기 알칼리 추출액을 10℃ 내지 100℃의 온도, 보다 바람직하게는 50℃ 내지 100℃의 온도, 보다 바람직하게는 50℃ 내지 75℃의 온도로 형성할 수 있다.
- [0148] 상기 산촉매가 첨가된 알칼리 추출액의 온도가 50℃내지 75℃일 경우, 열화학적 안정성이 우수한 실리카는 유사한 양으로 석출되는 반면 리그닌은 결합력이 약한 결합구조가 절단되어 방향족 화합물이 생성되고 축합이 최소화되어 석출이 저하되므로, 석출물 중 실리카의 함량을 보다 높일 수 있다.
- [0150] 또한, 상기 석출 단계에서 실리카의 석출 선택성을 높이기 위해 상기 산촉매를 첨가한 후 10분 내지 2시간 동안, 보다 바람직하게는 30분 내지 1시간동안 유지하는 것이 보다 바람직할 수 있다.
- [0151] 상기 반응 시간 범위를 벗어나는 시간동안 알칼리 추출액 및 산촉매를 반응시키는 경우 석출량 및 석출물의 실

리카 함량이 낮아지는 문제가 발생될 수 있다.

- [0153] 상기 식물원료로부터 실리카를 제조하는 방법은 상기 알칼리 추출액으로부터 실리카를 분리하는 단계;를 포함한다.
- [0154] 상기 알칼리 추출액으로부터 실리카를 분리하는 단계는, 여과, 원심분리 및 침전 중 1종 이상의 방법으로 수행할 수 있으나 이에 제한된 것은 아니며, 그외 다른 고액 분리 방법이 사용될 수 있다.
- [0156] 상기 식물원료로부터 실리카를 제조하는 방법은 상기 분리된 실리카를 정제하는 단계;를 포함한다.
- [0157] 상기 정제하는 단계는 상기 석출물에서 실리카를 제외한 상기 불순물을 제거하여 고순도의 실리카를 얻기 위한 단계이다.
- [0158] 상기 정제하는 단계는 불순물 제거를 위한 세척 전, 세척 효율을 향상시키기 위한 단계로서, 상기 석출물을 건조, 분쇄 및 분급하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0159] 또한, 상기 정제하는 단계는 상기 실리카를 100℃내지 300℃의 온도 및 100kPa 내지 1000kPa의 압력의 증기로 세척하는 단계를 포함한다.
- [0160] 상기 식물원료로부터 실리카를 제조하는 방법은 상기의 증기 세척 방법을 사용함으로써 종래의 세척수를 사용하는 다단 세척법과는 달리 고압고온의 증기를 적용하여 석출물 중 열화학적 안정성이 낮고 용해도가 높은 리그닌과 금속염 성분 등을 효과적으로 제거하는 동시에 세척공정에 적용되는 정수 사용량을 최소화하고 폐수의 발생을 감소시킬 수 있어 보다 친환경적이고 경제적으로 실리카를 분리할 수 있는 장점이 있다.
- [0161] 상기 정제하는 단계는 상기 세척된 실리카를 열처리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0162] 상기 열처리는 100℃내지 900℃에서 수행될 수 있다.
- [0163] 상기 열처리를 통해 상기 석출물 내 잔존하는 유기물을 제거함으로써, 보다 높은 실리카를 수득할 수 있다.
- [0165] 다른 일 측면에서는 상기 제조방법으로 제조된 실리카를 제공한다.
- [0167] 이하, 본 발명을 하기 실시 예 및 실험예에 의하여 상세히 설명한다.
- [0168] 단, 하기 실시 예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시 예 및 실험 예에 의해 한정되는 것은 아니다
- [0170] <제조 예> 왕겨 알칼리 추출액의 제조
- [0171] 실리카를 포함하는 식물원료로는 국내 중합미곡처리장에서 발생한 왕겨를 사용하였으며 상기 왕겨시료에 고액비(고체의 중량 대비 액체의 부피) 1:5로 NaOH 4%용액(왕겨 전건중량 대비 20%)을 혼합하여 170℃의 온도로 증해하였다. 증해시간은 20℃에서 170℃로 상승하는 승온 구간에서 1시간, 170℃ 온도 유지구간 2시간으로 증해를 진행하였다. 증해 완료 이후, 섬유화된 왕겨 섬유와 알칼리 추출액을 압착분리하여 고형물로부터 알칼리 추출액을 분리하였다.
- [0173] <실험 예 1>
- [0174] 상기 제조 예에서 제조한 알칼리 추출액 분리 결과, 왕겨 1kg당 평균적으로 3,000g의 알칼리 추출액을 수득하였으며, 수득된 알칼리 추출액의 pH, 농도 및 회분함량을 측정한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0175] pH는 pH meter를 활용하여 측정하였으며, 농도는 알칼리 추출액을 105℃에서 48시간동안 건조하여 아래의 수확식 1에 나타낸 수식으로 산출하였다. 회분함량은 건조된 알칼리 추출액을 525±25℃의 회화로에서 4시간동안 연

소하고 잔존하는 중량을 측정하여 수학적 2에 나타난 수식으로 산출하였다.

<수학적 1>

$$\text{알칼리추출액농도}(\%) = \frac{\text{건조중량}(g)}{\text{알칼리추출액중량}(g)} \times 100$$

<수학적 2>

$$\text{알칼리추출액회분함량}(\%) = \frac{\text{연소잔여물중량}(g)}{\text{알칼리추출액중량}(g)} \times 100$$

표 1

	수율(g/RH 1kg)	pH	알칼리 추출액 농도(%)	알칼리 추출액 회분 함량(%)
알칼리추출액 특성	3,000	13	21.3	10.2

<실시 예 1-14, 비교 예 1>

단계 1: 실리카를 포함하는 식물원료로는 국내 종합미곡처리장에서 발생한 왕겨를 사용하였으며 상기 왕겨시료에 고액비(고체의 중량 대비 액체의 부피) 1:5로 NaOH 4%용액(왕겨 전건중량 대비 20%)을 혼합하여 170℃의 온도로 증해하였다. 증해시간은 20℃에서 170℃로 상승하는 승온 구간에서 1시간, 170℃ 온도 유지구간 2시간으로 증해를 진행하였다. 증해 완료 이후, 섬유화된 왕겨 섬유와 알칼리 추출액을 압착분리하여 고형물로부터 알칼리 추출액을 분리하였다.

단계 2: 상기 알칼리 추출액에 산촉매 첨가하여 졸겔화 반응을 통해 실리카를 석출하였다. 이때 졸겔화 반응조건인 pH, 반응온도, 반응시간, 사용 알칼리 추출액의 농도, 사용 산촉매의 종류는 하기 표 2 내지 6에 나타내었다.

표 2

	pH	반응 온도	반응 시간	알칼리 추출액 농도	사용 산촉매
비교 예 1	7.5	20℃	10분	21.3	황산
실시 예 1	11	20℃	10분	21.3	황산
실시 예 2	9	20℃	10분	21.3	황산
실시 예 3	5	20℃	10분	21.3	황산
실시 예 4	4	20℃	10분	21.3	황산
실시 예 5	3	20℃	10분	21.3	황산

표 3

	pH	반응 온도	반응 시간	알칼리 추출액 농도	사용 산촉매
실시 예 6	7.5	50℃	10분	21.3	황산
실시 예 7	7.5	75℃	10분	21.3	황산
실시 예 8	7.5	100℃	10분	21.3	황산

표 4

	pH	반응 온도	반응 시간	알칼리 추출액 농도	사용 산촉매
실시 예 9	7.5	20℃	30분	21.3	황산
실시 예 10	7.5	20℃	1시간	21.3	황산
실시 예 11	7.5	20℃	2시간	21.3	황산

표 5

	pH	반응 온도	반응 시간	알칼리 추출액 농도	사용 산촉매
실시 예 12	10	60℃	30분	21.3	황산
실시 예 13	10	90℃	30분	21.3	황산

<실험 예 2> 석출 시 조건변화에 따른 실리카 분리 특성 평가

상기 실시 예 1-11의 방법으로 분리된 석출량 및 실리카 순도를 확인하기 위해, 상기 실시 예 1-11의 알칼리 추출액을 원심분리하여 고체분을 수득한 후 500℃의 회화로에서 유기물을 제거하여 석출 시 조건변화에 따른 총 석출량 및 무기물 함량을 산출하였다

총 석출량은 산촉매 투입에 의해 동일한 알칼리 추출액(500g)에 대비하여 생성된 고체분(실리카+유기성 불순물)의 전건중량을 비율적으로 나타내었으며 산출 방법은 수학적 식 3에 나타내었다.

또한, 고체분 내의 실리카의 함량을 간이적으로 확인하기 위하여 석출물의 무기물 함량을 비율적으로 나타내었으며 산출 방법은 수학적 식 4에 나타내었다.

<수학적 식 3>

$$\text{석출량(g/500g)} = \frac{\text{수득한고체분의전건중량(g)}}{\text{사용된알칼리추출액량(500g)}} \times 100$$

<수학적 식 4>

$$\text{무기물함량(g/500g)} = \frac{\text{열처리이후생성된실리카의전건중량(g)}}{\text{수득한고체분의전건중량(g)}} \times 100$$

(1) pH 조건에 따른 석출 특성

pH 조건에 따른 석출량 및 실리카 순도를 분석하기 위해, 비교 예 1, 실시 예 1 내지 실시 예 5의 석출물에 대해 산출한 총 석출량(g/500g) 및 무기물 비율(%)을 비교하여 그 결과를 도 5에 나타내었다.

도 5에 나타난 바와 같이 pH가 산성으로 갈수록 총 석출량은 점차 증가하나 무기물의 함량은 매우 감소하는 것을 알 수 있다. 특히 pH 7.5 조건에서 석출량보다 pH 9에서 석출량은 약 1g/500g 가량 감소하지만 무기물 비율(%)은 약 5% 가량 증가되는 효과를 갖는다.

또한 pH 5 이하의 강산 조건에서는 석출량이 눈에 띄게 증가하지만 무기물 비율(%)이 50% 이하로 감소하므로, 세척 및 열처리와 같은 2차 정제공정에서의 에너지 소비가 커질 것으로 예상해볼 수 있다.

이를 통해, 석출물 중 실리카의 함량을 높여 정제공정을 줄이기 위해 pH는 7.5 내지 11범위로 조절하는 것이 바람직하며, 석출량을 보다 증가시키기 위해, 9 내지 11범위로 조절하는 것이 보다 바람직한 것을 알 수 있다.

[0212] (2) 반응온도 조건에 따른 석출 특성

[0213] 반응온도에 따른 총 석출량 및 실리카 순도에 대해 분석하기 위해, 실시 예 6 내지 8의 석출물에 대해 산출한 총 석출량(g/500g) 및 무기물 비율(%)을 비교하여 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0215] 도 6에 나타난 바와 같이, 총 석출량(g/500g)은 반응 온도가 20℃ 내지 75℃까지 상승에 따라 미비하게 감소하다가 75℃를 초과하는 온도에서 급격한 감소하였다. 또한 무기물 비율(%)의 경우, 50℃ 이상의 온도에서 점진적으로 증가하였다.

[0216] 이를 통해, 석출량을 유지하되 석출물 중 실리카의 함량을 높이기 위해 반응온도는 50℃ 내지 75℃의 온도, 보다 바람직하게는 60℃ 내지 75℃, 보다 바람직하게는 75℃에서 반응시키는 것이 바람직하다고 볼 수 있다.

[0218] (3) 반응시간 조건에 따른 석출 특성

[0219] 반응시간에 따른 석출량 및 실리카 순도에 대해 분석하기 위해 실시 예 9 내지 11의 석출물에 대해 산출한 총 석출량(g/500g) 및 무기물 비율(%)을 비교하여 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0221] 도 7에 나타난 바와 같이, 총 석출량(g/500g)은 1시간의 반응시간 조건에서 가장 높았으며, 무기물 비율(%) 또한 1시간의 반응시간 조건에서 가장 높은 것을 확인할 수 있다.

[0222] 반면, 2시간을 반응시키는 경우, 과도한 졸겔화 반응으로 총 석출량(g/500g) 및 무기물 비율(%)이 저하되는 것을 알 수 있다.

[0223] 이를 통해, 석출량을 유지하되 석출물 중 실리카의 함량을 높이기 위해 반응시간은 30분 내지 1시간으로 진행하는 것이 보다 바람직하다고 볼 수 있다.

[0225] <실험 예 3> 석출 반응의 최적화 효과

[0226] 상기 실시 예 1-11에서 얻어진 결과를 토대로 석출 단계의 최적 조건으로, pH 10, 반응온도 60℃ 내지 90℃, 반응시간 30분으로 설정하여 얻은 실시 예 12 및 실시 예 13의 알칼리 추출액, 및 비교 예 1의 알칼리 추출액에 대해, 원심분리를 통해 고형화된 고체분을 침전시키고 상등액을 제거하고 추가적인 증류수 500ml를 첨가하여 교반한 뒤 다시 원심분리하는 방법으로 침전된 고체분에서 갈색의 이물질이 상등액에 용출되지 않는 수준까지의 세척횟수를 확인하였으며 세척후 침전 고체물의 성상을 도 8에 나타내었다.

[0227] 도 8에 나타난 바와 같이, 고체분이 실리카의 백색에 가장 근접한 조건은 실시 예 12이며 이는 세척 3회에 도달하였으나, 비교 예 1은 7회 세척에도 옅은 갈색의 성상을 띄었다.

[0229] 또한 실시 예 12 및 실시 예 13의 석출물에 대해, 실험 예 2와 동일한 방법으로, 총 석출량(g/500g) 및 무기물 비율(%)을 산출하고 비교한 결과를 도 9에 나타내었다.

[0230] 도 9에 나타난 바와 같이, 비교 예 1 대비 실시 예 12 및 실시 예 13의 총 석출량(g/500g)이 약 5 g/500g 정도 떨어지는 반면 무기물 비율(%)이 85% 가량으로 크게 증가됨이 알 수 있다.

[0231] 또한 반응온도 60℃ 조건인 실시 예 12가 반응온도 90℃ 조건인 실시 예 13에 비해 총 석출량(g/500g) 및 무기물 비율(%)이 우수한 것을 알 수 있다.

[0232] 이를 통해, 알칼리 추출액으로부터 실리카 석출 시, pH 10, 반응온도 60℃, 반응시간 30분으로 설정할 경우 석출물 중 실리카의 함량을 현저히 향상시킬 수 있으며, 이에 따라 수 세척 시 적은 횟수로 수행할 수 있음을 알 수 있다.

[0234] <실험 예 4> 증기 세척 효과

[0235] 수세척방법 대비 증기 세척방법의 효과를 확인하기 위해, 실시 예 12에 대해, 종래의 수세척 반복방식의 세척방법을 수행한 실시 예 14 및 증기세척방법을 수행한 실시 예 15의 세척 후 ICP-AES로 석출물의 무기물 함유 원소 중 실리카를 제외한 원소 조성을 분석하였으며 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

[0236] 이때, 실시 예 14의 수세척 반복방법은 세정수의 투입, 교반, 여과분리를 5회 반복하는 방법으로 수행하였으며, 실시 예 15의 증기세척 방법은 건조된 미세척분을 110℃에서 1 bar의 압력으로 조성된 스팀을 주입하는 방법으로 수행하였다.

[0237] 수세척 반복식의 세정수 사용량은 1회당 500 ml의 세정수를 사용하였으며 5회의 세척을 사용하였으므로 총 2500ml의 세정수를 사용하였으며, 증기세척의 경우 5 L의 용기에 1bar의 압력으로 조성되는 스팀 100g을 주입하여 진행하였다.

표 6

[0239]

	원소	함량	비교예 1	실시 예 14	실시 예 15
ICP-AES	Al	ppm	55.5	119.0	100.4
	Fe	ppm	167.8	33.9	52.2
	Ca	ppm	3413.9	719.5	1015.6
	Mg	ppm	366.2	118.1	132.8
	K	ppm	1962.3	3495.1	3735.9
	Na	ppm	5878.6	19484.4	17237.5
	총	ppm	11844.3	23970.0	22274.4
	-	%	1.184	2.397	2.227
석출조건	pH	-	7.5	10	10
	반응온도	℃	20	60	60
	반응시간	분	10	30	30
세척조건	세척횟수	회	7	5	-
	세척방법		수세척	수세척	증기세척

[0240] - 기준 산알칼리 폐수 처리비용: 3,830원/톤

[0241] - 스팀비용 기준: 증기압력 1bar, 보일러 급수온도 30℃, 열량단가 11₩/MJ

[0243] 상기 표 6에 나타난 바와 같이, 비교 예 1 대비 실시 예 14는 K, Na, A 등의 무기물 제거효과는 미비하였으나, Fe, Ca, Mg의 함량은 대폭 감소한 것을 알 수 있다. K, Na는 물과의 높은 반응성으로 인해 수세척의 여부 및 횟수에 따라 큰 차이를 나타내었다.

[0244] 이를 통해, 실시 예 14와 같이 pH, 반응온도 및 반응시간을 조절하여 실리카를 석출시킬 경우, 상대적으로 제거 및 정제가 어려운 무기물인 Fe, Ca, Mg 의 제거에 탁월한 제거 효과를 가짐을 알 수 있다.

[0245] 또한, 실시 예 15와 같이 증기 세척을 수행하는 경우 다단의 수 세척을 5회 실시한 경우(실시 예 14)와 유사하거나 다소 양호한 세척효과를 나타내는 것을 알 수 있다.

[0246] 상기 비교 예 1, 실시 예 14 및 실시 예 15에서 세척수 사용량 및 폐액발생 특성을 확인한 결과, 증기세척을 적용할 경우, 세척수 사용량 부분에서 기존 용수사용량 대비 15~20% 수준의 용수를 사용하더라도 유사하거나 양호한 세척효과를 가질 수 있음을 확인하였으며, 발생하는 폐수의 양은 실시 예 15의 약 10% 미만으로 발생됨에 따라 폐액 발생량 또는 크게 감소시킬 수 있음을 확인하였다.

[0247] 또한, 발생하는 폐액 처리비용과 증기세척 적용 시, 스팀 비용을 고려한 결과를 하기 표 7에서 비교하였다.

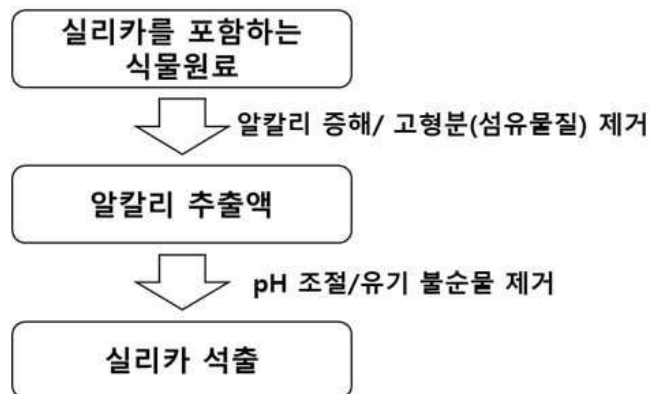
표 7

			비교예 1	실시 예 14	실시 예 15
석출조건	pH		7.5	10	10
	반응온도	℃	20	60	60
	반응시간	min	10	30	30
세척조건	세척횟수	회	7	5	-
	세척방법		수세척	수세척	증기세척
기준			최초 알칼리 추출액 1ton 기준		
세척 용수 사용량			7 ton	5 ton	100kg(스팀)
폐수 발생량			6.294 ton	4.072 ton	0.366 ton
폐수 농도			1.14%	1.02%	3.65%
폐수 처리비용			12,053 원	7,797 원	1,402 원
열에너지 사용량			0	0	1333 kJ/kg
스팀 비용			0 원	0 원	2,417 원
폐액처리비+스팀비용			12,053 원	7,797 원	3,819 원

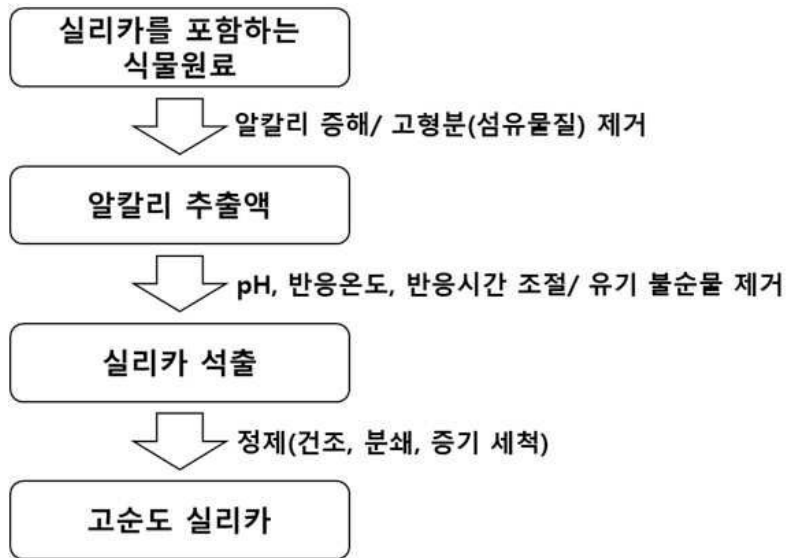
상기 표 7에 나타난 바와 같이, 수 세척 대비 증기세척을 수행하는 경우 실리카 제조 공정의 경제성을 크게 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

도면

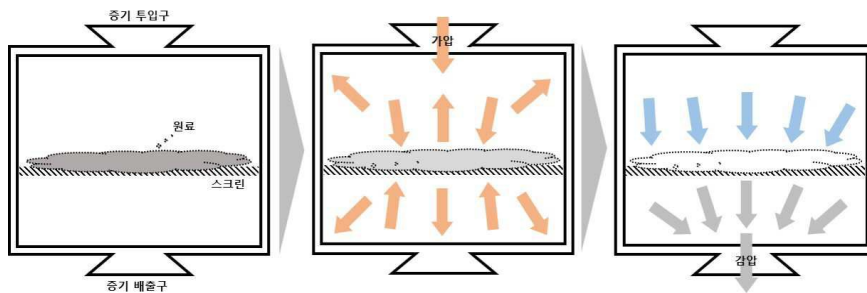
도면1



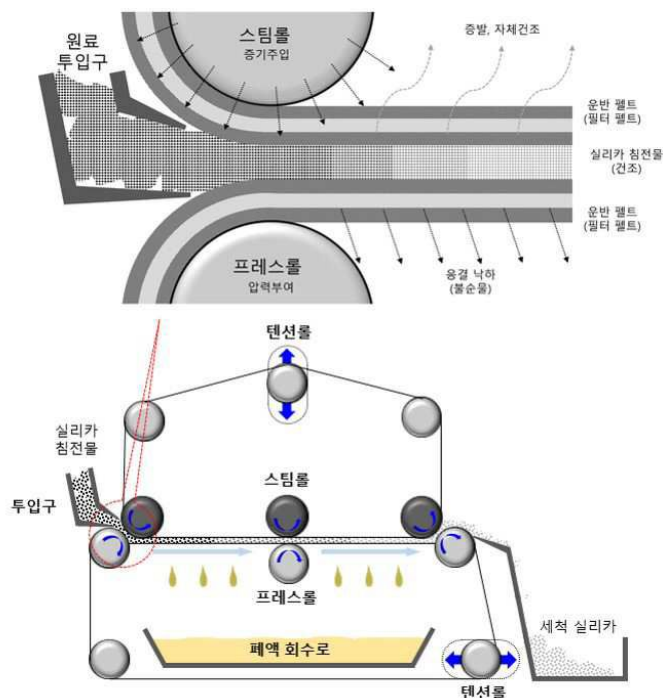
도면2



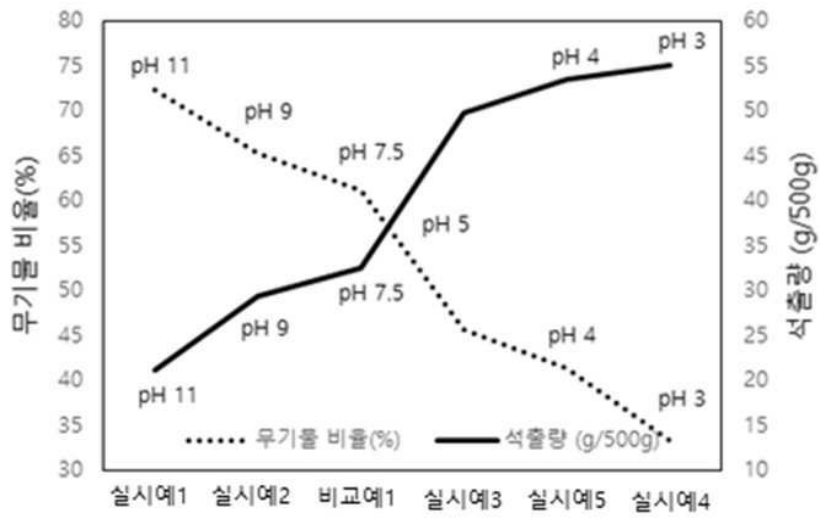
도면3



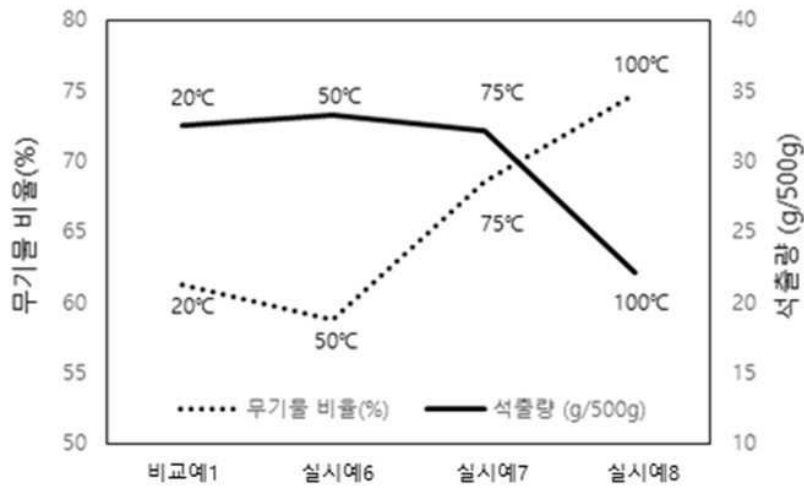
도면4



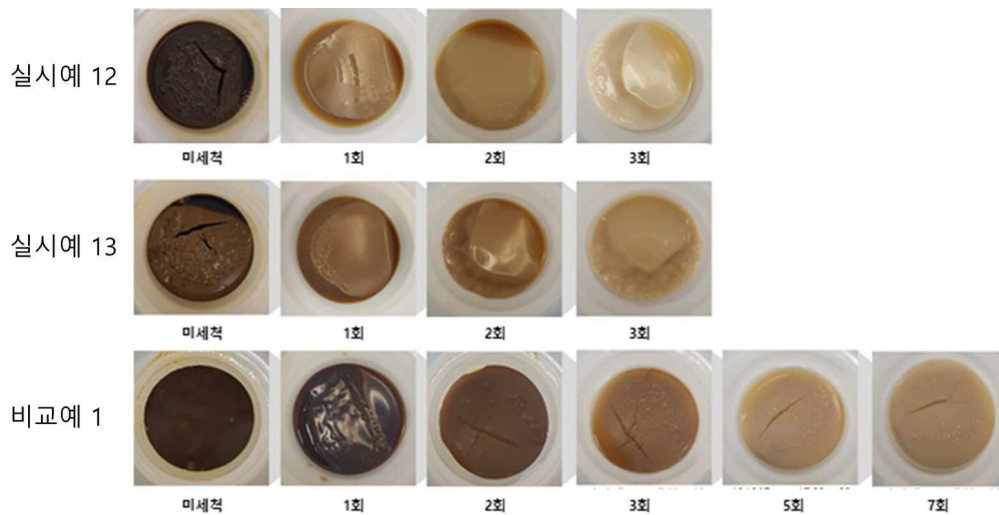
도면5



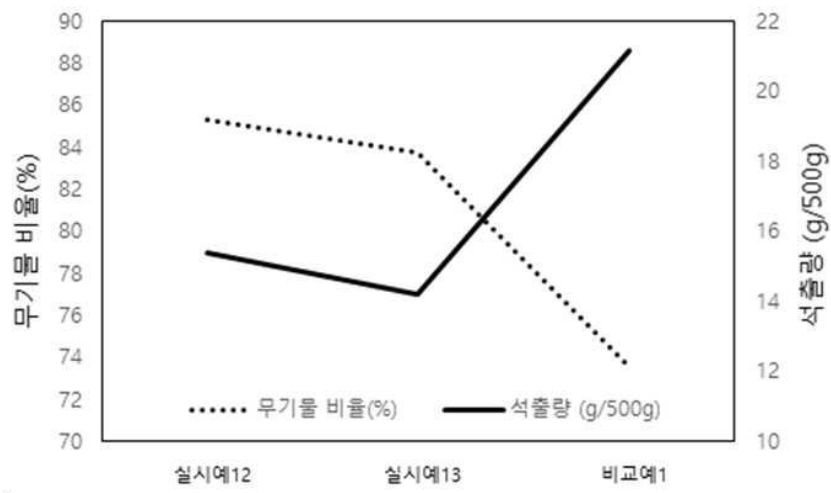
도면6



도면7



도면8



도면9

