(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0080170
(43) 공개일자 2019년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 33/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0182451
(22) 출원일자 2017년12월28일
심사청구일자 2017년12월28일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
성용주
대전광역시 유성구 대학로 99 충남대학교 환경소재공학과
김동성
인천광역시 남동구 만수2동 5-222번지
(74) 대리인
이원희

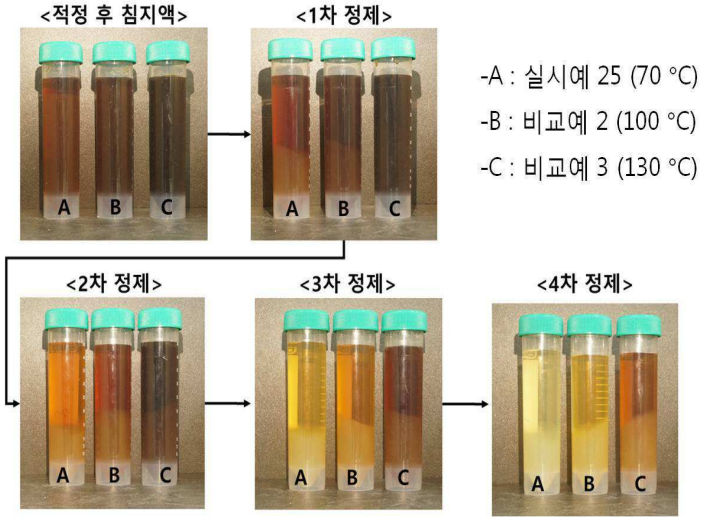
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **왕겨로부터 실리카를 추출하는 방법**

(57) 요 약

본 발명은 왕겨를 알칼리 용액에 고액비(고체의 중량 대비 액체의 부피) 1:3 내지 1:20의 비율로 20 ℃ 내지 95 ℃의 온도에서 침지시키는 단계를 포함하는 왕겨로부터 실리카를 추출하는 방법을 제공한다. 본 발명에 따른 왕겨로부터 실리카를 추출하는 방법은 왕겨를 저온에서 알칼리 용액을 이용하여 실리카를 추출하기 때문에 리그닌과 기타 유기성 물질의 용해의 발생 정도가 낮아 이후 실리카의 석출 및 정제가 상대적으로 용이한 효과가 있다.

대 표 도 - 도6



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345271206
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(교육부)
연구과제명 비목질 리그노셀룰로오스 유래 리그닌 부산물을 활용한 유무기 리그닌 하이브리드 소재의 개발
기 여 율 1/1
주관기관 충남대학교
연구기간 2017.11.01 ~ 2018.08.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

왕겨를 알칼리 용액에 고액비(고체의 중량 대비 액체의 부피) 1:3 내지 1:20의 비율로 20 ℃ 내지 95 ℃의 온도에서 침지시키는 단계를 포함하는 왕겨로부터 실리카를 추출하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 침지는 65 ℃ 내지 95 ℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 왕겨로부터 실리카를 추출하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 알칼리 용액의 농도는 1 % 내지 10 %인 것을 특징으로 하는 왕겨로부터 실리카를 추출하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 침지는 30 분 내지 3 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 왕겨로부터 실리카를 추출하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 왕겨는 전처리 되지 않은 왕겨, 분쇄 처리된 왕겨 및 팽화 처리된 왕겨로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 왕겨로부터 실리카를 추출하는 방법.

청구항 6

왕겨를 알칼리 용액에 고액비(고체의 중량 대비 액체의 부피) 1:3 내지 1:20의 비율로 20 ℃ 내지 95 ℃의 온도에서 침지시켜 실리카를 추출하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 생성되는 실리카 추출액과 왕겨를 분리하는 단계(단계 2);

상기 단계 2에서 분리된 추출액을 중화처리하는 단계(단계 3);

상기 단계 3에서 중화처리된 추출액 내 침전물을 회수하는 단계(단계 4); 및

상기 단계 4에서 회수된 침전물을 열처리하여 실리카를 수득하는 단계(단계 5)를 포함하는 왕겨로부터 실리카를 제조하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 단계 4를 수행하고 난 후, 회수된 침전물을 세척하는 단계;를 더 포함하는 왕겨로부터 실리카를 제조하는 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 단계 5의 열처리는 300 ℃ 내지 800 ℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 왕겨로부터 실리카를 제조하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 왕겨로부터 실리카를 추출하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 왕겨는 전 세계적으로 약 1 억톤이 발생하고 있으며, 국내에서는 매년 약 80 만톤 정도가 발생하는 주요한 농산부산물이다. 대부분의 바이오매스 자원은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌이 주 구성원이며, 나머지는 무기물, 추출물로 구성되어 있는데, 왕겨의 경우에는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌을 제외한 무기물의 함량이 약 15 % 내지 20 %로 무기물의 함량이 매우 높으며 무기물 중 90 % 이상이 실리카로 이루어져 있는 특징을 가지고 있다.

[0005] 쌀의 경우 수확 후 건조한 이후에 낟알 상태로 저장 및 보관하게 되는데, 쌀의 외피를 구성하는 왕겨표면의 높은 실리카 함량은 쌀의 미생물 등에 대한 저항성을 극대화하여 저장을 매우 용이하게 하여주는 특징이 있다. 이후 쌀은 판매되기 직전에 도정이 되어 판매하게 되는데, 이때 발생되는 왕겨의 경우 상대적으로 활용성이 낮은 특징을 가지고 있다.

[0006] 왕겨는 저장된 쌀의 판매 시에 그때 그때 도정됨에 따라 미곡종합처리장을 중심으로 발생하게 되는데 다른 바이오매스와는 달리 계절적인 영향없이 일정한 양이 년중 지속적으로 발생되면서 산업적 이용가치가 매우 높은 바이오매스이고 특히 형태적, 물리적, 화학적 특성이 일정하여 산업원료로서 가공성도 매우 우수하지만 외피에 과도한 실리카 함량으로 인해 분쇄 및 소재화 작업성이 떨어지고 연료용 원료로서 착화특성 및 발열용량이 낮은 단점을 가지고 있다.

[0007] 대체로 축산깔개 등의 저급한 용도로 주로 활용되고 있으며 상대적으로 잘 썩지 않는 특성을 가지고 있고 영양성분 등이 적어서 퇴비나 사료용으로도 부적합한 단점을 가지고 있다.

[0008]

[0009] 왕겨에 존재하는 실리카는 벼가 생태적으로 토양에서 규산의 형태로 흡수하여 왕겨의 표피에 축적되는 것으로 일반적으로 활용되고 있는 광물기반의 실리카에 비해 높은 순도를 가지고 비결정질의 특성을 가지고 있다.

[0010] 특히, 광물 기반 실리카의 경우 다양한 금속 성분과 붕소, 인 등의 불순물의 함량이 높아 고순도의 실리카를 추출 또는 제조하기 위하여 1,500 ℃ 이상의 높은 온도 조건의 추출과정을 통해 용해성 실리카인 규산실리케이트를 제조하고 이를 기반으로 다양한 실리카 입자를 제조하게 되는 단점이 있지만, 왕겨 내에 존재하는 실리카의 경우 상대적으로 이러한 불순물의 존재가 적고 비결정질의 무정형 구조를 가지고 있기 때문에 정제가 용이한 특징이 있다.

[0012] 적절한 활용용도가 없어서 매년 발생되는 상당한 양의 왕겨의 처리는 전 세계적으로 중요한 이슈가 되고 있고 특히 발생량이 많고 년중 지속적으로 발생하는 특성의 높은 산업 자원적 가치로 인해 왕겨의 활용 및 왕겨로부터 실리카를 추출하는 방법과 그 활용을 위한 다양한 기술개발 및 연구가 진행되어 왔다.

[0013] 왕겨에서 실리카를 추출 또는 분리하여 획득하기 위한 방법은 대체로 왕겨의 유기물을 제거하고 무기물 실리카를 획득하는 방법이 주로 개발되어 왔는데 이를 위하여 고온에서 연소 또는 탄화시킴으로써 왕겨의 유기물을 제거하는 방법들이 지속적으로 개발되고 있고 미생물 또는 효소를 활용하는 방법들도 개발되어 왔다. 이 외에 실리카를 추출하기 위하여 다양하고 복잡한 고도의 처리를 이용하여 실리카를 추출하기 위한 다양한 연구들이 진행되어 오고 있다(Yafei, S., Rice husk silica derived nanomaterials for sustainable applications, Renewable and sustainable energy reveiws 80: 453-466(2017) 참조).

[0015] 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 기재되어 있으나, 이 기술의 적용을 위해서는 왕겨의 유기물을 제거하기 위하여 500 ℃ 이상의 고온의 탄화처리가 필요하고 적절하지 못한 탄화처리의 경우 왕겨 실리카의 결정성이 증가되어 왕겨실리카의 추출 및 정제가 어려워지고 또한 활용가치도 낮아질 수 있는 단점이 있다.

[0016] 왕겨의 연소 또는 탄화를 통한 실리카 추출방법의 단점을 극복하기 위한 방법으로 화학적 처리를 기반으로한 바이오리파이너리 기술을 적용한 방법이 개시된 대한민국 등록특허 제10-1048410호는 미세구조의 고순도 실리카 및 섬유를 동시에 제조하는 방법이 개시된 바 있다. 상기 선행특허에서는 왕겨를 고알칼리 용액에서 170 ℃ 이상의 고온, 고압으로 증해함으로써 왕겨 실리카와 리그닌을 용해시켜 왕겨섬유와 분리하여 각각의 성분을 활용할 수 있는 방법이 개발되었다. 이러한 방법 역시 고온과 고압조건에서 왕겨의 실리카를 추출하게 됨에 따라 에너지 비용의 발생이 크고 이를 위한 설비 구축을 위한 비용 등이 높은 단점을 가지고 있다.

[0018] 또한, 미국 공개특허 제2015-0121979호에서는 규산칼슘에 침지하여 생성된 실리카를 식물 영양소로의 활용에 대한 내용을 기재하고 있다. 구체적으로, 왕겨를 고알칼리 용액인 20 % 농도의 수산화칼륨(KOH)에 약 6 시간 동안 침지하여 추출된 액을 잎에 뿌려 사용한다. 상기 선행특허와 같이 침지를 실시하는 경우 실리카 뿐만 아니라 리그닌, 헤미셀룰로오스 및 다양한 저분자량 성분 등이 용해되어 나오기 때문에 실리카 자체의 추출 순도가 낮은 문제가 있으며, 추후 고순도 실리카의 석출 등을 위한 중화 및 정제가 매우 비효율적인 문제가 있다.

[0020] 이와 같이, 왕겨 실리카를 왕겨로부터 추출 또는 분리하기 위한 개발된 기존의 다양한 기술들은 일반적으로 고에너지, 고온처리가 요구되고 또한 복잡한 공정단계가 필요할 뿐만 아니라 고순도의 실리카의 석출 등을 위해서는 비효율적인 특징을 가지고 있다. 특히, 왕겨의 대상으로 저에너지의 추출방법을 통한 실리카의 용출 및 활용하는 특허는 전무한 실정이다.

[0022] 이에, 본 발명자들은 왕겨로부터 실리카를 추출하는 방법에 대하여 연구하던 중, 리그닌에 둘러싸여 왕겨의 외피에 존재하는 실리카를 추출하는 방법으로서 왕겨의 리그닌을 일부 용해 및 연화함으로써 리그닌에 의해 쌓여져 있는 왕겨 실리카를 효율적으로 용해하는 방법을 개발하였으며, 이러한 방법으로 기존에 왕겨의 리그닌 뿐만 아니라 내피의 셀룰로오스 등의 다른 유기물 성분까지 모두 연소 또는 열분해시킨 후 왕겨로부터 실리카를 추출하는 방법 또는 높은 온도에서 증해하여 왕겨 리그닌을 상당부분 용해함으로써 이와 함께 실리카의 용해를 유도하는 기존의 방법과는 달리 저에너지로 높은 효율의 실리카 추출 및 분리를 달성할 수 있는 방법임을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0024] 본 발명의 목적은 왕겨 내에 존재하는 비결정형 실리카를 저에너지 조건에서 고효율로 추출하는 방법을 제공하는 데 있다.

[0026] 또한, 본 발명의 다른 목적은 왕겨로부터 실리카를 추출함에 있어서 별도의 열, 연소 또는 약품 등으로 처리되

지 않은 왕겨를 이용한 실리카 추출 방법을 제공하는 데 있다.

[0028] 나아가, 본 발명의 또 다른 목적은 왕겨로부터 실리카를 추출함에 있어서 왕겨 리그닌의 전체적인 분해 및 용해를 실시한 종래와 달리 왕겨 외피의 리그닌을 부분적으로 용해하고 연화함으로써 외피에 집중된 실리카를 효율적으로 용해시켜 추출하는 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0030] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0031] 왕겨를 알칼리 용액에 고액비(고체의 중량 대비 액체의 부피) 1:3 내지 1:20의 비율로 20 ℃ 내지 95 ℃의 온도에서 침지시키는 단계를 포함하는 왕겨로부터 실리카를 추출하는 방법을 제공한다.

[0033] 또한, 본 발명은

[0034] 왕겨를 알칼리 용액에 고액비(고체의 중량 대비 액체의 부피) 1:3 내지 1:20의 비율로 20 ℃ 내지 95 ℃의 온도에서 침지시켜 실리카를 추출하는 단계(단계 1);

[0035] 상기 단계 1에서 생성되는 실리카 추출액과 왕겨를 분리하는 단계(단계 2);

[0036] 상기 단계 2에서 분리된 추출액을 중화처리하는 단계(단계 3);

[0037] 상기 단계 3에서 중화처리된 추출액 내 침전물을 회수하는 단계(단계 4); 및

[0038] 상기 단계 4에서 회수된 침전물을 열처리하여 실리카를 수득하는 단계(단계 5)를 포함하는 왕겨로부터 실리카를 제조하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0040] 본 발명에 따른 왕겨로부터 실리카를 추출하는 방법은 왕겨를 저온에서 알칼리 용액을 이용하여 실리카를 추출하기 때문에 리그닌과 기타 유기성 물질의 용해의 발생 정도가 낮아 이후 실리카의 석출 및 정제가 상대적으로 용이한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0042] 도 1 내지 5 및 도 7 내지 도 9는 실시예 1 내지 44 및 비교예 1 내지 4에서 수행된 실리카 추출 이후 실리카 추출량을 나타낸 그래프이고;

도 6은 실시예 25, 비교예 2 및 비교예 3에서 수행된 실리카 추출액의 실리카 석출시 정제 정도에 따른 상등액의 색깔 변화 비교를 나타낸 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 본 발명은

[0044] 왕겨를 알칼리 용액에 고액비(고체의 중량 대비 액체의 부피) 1:3 내지 1:100의 비율로 20 ℃ 내지 95 ℃의 온도에서 침지시키는 단계를 포함하는 왕겨로부터 실리카를 추출하는 방법을 제공한다.

[0046] 이하, 본 발명에 따른 왕겨로부터 실리카를 추출하는 방법에 대하여 상세히 설명한다.

[0048] 종래 왕겨로부터 실리카를 추출하는 방법으로 개발된 기술들은 왕겨 실리카 이외의 유기물에 대한 연소, 용해

또는 증해 등이 고에너지, 고비용 방법으로 비효율적이다. 이에 반해, 본 발명에서는 왕겨의 형태적 특성과 왕겨 내 실리카의 분포 등에 대한 고찰을 기반으로 저에너지, 고효율의 왕겨로부터 실리카를 추출하는 방법을 개발하였다.

[0049] 왕겨는 낟알을 보호하는 외부보호층 또는 표피층으로서 역할을 수행하는데, 바깥 쪽의 외피와 안쪽의 내피로 구분할 수 있으며 왕겨의 실리카는 거의 대부분이 바깥 쪽의 외피에 존재하게 된다. 왕겨의 외피에 존재하는 실리카는 왕겨의 리그닌에 의해 둘러싸여 존재하게 되는데, 왕겨 실리카의 용출을 위해서는 이러한 리그닌 구조의 제거가 필수적이다. 이를 위해 기존의 방법들은 왕겨의 리그닌 뿐만 아니라 내피의 셀룰로오스 등의 다른 유기물 성분까지 모두 연소 또는 열분해시킨 후 왕겨 실리카를 추출하는 방법들 또는 고온에서 증해하여 왕겨 리그닌을 대부분 용해시킴으로써 실리카의 용해를 유도하는 방법들을 사용하여 왔다.

[0050] 그러나, 본 발명에서는 왕겨의 표피층에 리그닌과 함께 집중되어 있는 왕겨 실리카를 저온 알칼리 용액의 침지를 통해 추출하며, 본 발명에서 제시하는 방법이 저에너지로 높은 효율의 실리카 추출 및 분리를 달성할 수 있는 매우 경제적이고 친환경적인 방법임을 입증하였다.

[0052] 본 발명에 따른 왕겨로부터 실리카를 추출하는 방법은 왕겨를 알칼리 용액에 고액비(고체의 중량 대비 액체의 부피) 1:3 내지 1:20의 비율로 20 ℃ 내지 95 ℃의 온도에서 침지시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0054] 본 발명에 따른 왕겨로부터 실리카를 추출하는 방법은 왕겨를 알칼리 용액에 고액비(고체의 중량 대비 액체의 부피) 1:3 내지 1:20의 비율로 침지시킨다.

[0055] 구체적인 일례로, 상기 알칼리 용액은 수산화나트륨 용액, 수산화칼륨 용액, 암모니아 용액 또는 이들의 혼합 용액을 사용할 수 있다.

[0056] 또한, 상기 알칼리 용액의 농도는 1 % 이상인 것이 바람직하고, 1 % 내지 15 %일 수 있고, 2 % 내지 15 %일 수 있고, 2 % 내지 10 %일 수 있고, 2 % 내지 5 %일 수 있고, 3 % 내지 15 %일 수 있고, 3 % 내지 10 %일 수 있고, 3 % 내지 5 %일 수 있고, 5 % 내지 15 %일 수 있고, 5 % 내지 10 %일 수 있다. 상기 알칼리 용액의 농도는 용액 전체를 100으로 할 때 알칼리 물질의 양을 나타낸다(하기 수학식 1 참조).

[0058] [수학식 1]

[0059] $$\text{용액의농도}(\%)=\frac{\text{알칼리무게}(g)}{\text{용액의무게}(g)}\times 100$$

[0061] 나아가 일례로, 상기 왕겨와 알칼리 용액의 고액비는 1:3 내지 1:20의 비율인 것이 바람직하고, 1:3 내지 1:10일 수 있고, 1:5 내지 1:20일 수 있고, 1:5 내지 1:10일 수 있고, 1:10 내지 1:20일 수 있다. 일례로, 가장 바람직하게는 1:10 이하일 수 있다. 알칼리 물질을 포함하는 알칼리 용액을 최소화시켜 사용하는 것이 바람직하다.

[0062] 구체적인 일례로, 상기 왕겨가 전처리 되지 않은 왕겨일 경우, 왕겨와 알칼리 용액의 고액비는 1:10 내지 1:100, 1:10 내지 1:30인 것이 바람직하고, 상기 왕겨가 물리적으로 분쇄된 왕겨일 경우, 왕겨와 알칼리 용액의 고액비는 1:3 내지 1:30, 1:3 내지 1:10인 것이 바람직하다.

[0064] 본 발명에 따른 왕겨로부터 실리카를 추출하는 방법은 왕겨를 알칼리 용액에 20 ℃ 내지 95 ℃의 온도에서 침지시킨다. 종래 100 ℃ 이상의 고온에서 증해시키는 추출방법과는 달리 본 발명에서는 100 ℃ 이하의 상대적 저온에서 침지시킨다. 이러한 경우 압력설비 등이 포함된 고가의 설비를 사용할 필요가 없이 상대적으로 단순한 장비를 적용하여 생산이 가능하다. 이를 통해 왕겨 외피의 리그닌을 일부만 용해시킴으로써 외피에 집중된 실리카를 고효율로 추출할 수 있다.

[0065] 상기 추출 온도는 20 ℃ 내지 95 ℃인 것이 바람직하고, 20 ℃ 내지 90 ℃일 수 있고, 50 ℃ 내지 95 ℃일 수

있고, 50 ℃ 내지 90 ℃일 수 있고, 60 ℃ 내지 95 ℃일 수 있고, 60 ℃ 내지 90 ℃일 수 있고, 65 ℃ 내지 95 ℃일 수 있고, 65 ℃ 내지 90 ℃일 수 있고, 70 ℃ 내지 95 ℃일 수 있고, 70 ℃ 내지 90 ℃일 수 있다 .

[0067] 또한, 일례로 상기 침지는 1 시간 미만으로 수행되는 것이 바람직하고, 30 분 내지 3 시간 동안 수행될 수 있으며, 30 분 내지 1 시간 동안 수행될 수 있으며, 30 분 내지 2 시간 동안 수행될 수 있고, 1 시간 내지 2 시간 동안 수행될 수 있으며, 1 시간 내지 3 시간 동안 수행될 수 있다.

[0068] 본 발명에서 실리카를 추출하는 대상인 왕겨는 전처리 되지 않은 왕겨, 분쇄 처리된 왕겨 및 팽화 처리된 왕겨 등일 수 있다. 본 발명에서 제시하는 왕겨로부터 실리카를 추출하는 방법은 왕겨의 실리카를 저에너지 고효율로 추출하는 방법이다.

[0070] 나아가, 본 발명은

[0071] 왕겨를 알칼리 용액에 고액비(고체의 중량 대비 액체의 부피) 1:3 내지 1:20의 비율로 20 ℃ 내지 95 ℃의 온도에서 침지시켜 실리카를 추출하는 단계(단계 1);

[0072] 상기 단계 1에서 생성되는 실리카 추출액과 왕겨를 분리하는 단계(단계 2);

[0073] 상기 단계 2에서 분리된 추출액을 중화처리하는 단계(단계 3);

[0074] 상기 단계 3에서 중화처리된 추출액 내 침전물을 회수하는 단계(단계 4); 및

[0075] 상기 단계 4에서 회수된 침전물을 열처리하여 실리카를 수득하는 단계(단계 5)를 포함하는 왕겨로부터 실리카를 제조하는 방법을 제공한다.

[0077] 이하, 본 발명에 따른 왕겨로부터 실리카를 제조하는 방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0079] 먼저, 본 발명에 따른 왕겨로부터 실리카를 제조하는 방법에 있어서, 단계 1은 왕겨를 알칼리 용액에 고액비(고체의 중량 대비 액체의 부피) 1:3 내지 1:20의 비율로 20 ℃ 내지 95 ℃의 온도에서 침지시켜 실리카를 추출하는 단계이다.

[0080] 상기 단계 1은 왕겨로부터 실리카를 추출하는 단계로, 전술한 바와 같은 본 발명에서 제시하는 추출방법으로 왕겨로부터 실리카를 저에너지 고효율로 추출할 수 있다.

[0082] 다음으로, 본 발명에 따른 왕겨로부터 실리카를 제조하는 방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 생성되는 실리카 추출액과 왕겨를 분리하는 단계이다.

[0083] 상기 단계 1에서 추출된 실리카는 추출액에 용해되어 있으며, 상기 단계 2에서는 다량의 실리카가 용해된 추출액을 고액분리를 통해 분리하는 단계이다.

[0085] 다음으로, 본 발명에 따른 왕겨로부터 실리카를 제조하는 방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 분리된 추출액을 중화처리하는 단계이다.

[0086] 상기 단계 3에서는 상기 단계 2에서 분리된 추출액을 중화처리하며, 중화처리를 통해 실리카 추출액 내에 용해되어 있는 실리카를 석출할 수 있다.

[0088] 구체적인 일례로, 상기 단계 3의 중화처리는 강산 또는 약산을 첨가하여 pH 6 내지 pH 8의 조건으로 수행될 수 있다. 상기 강산 또는 약산은 황산, 질산, 염산 등일 수 있으며, 이산화탄소(CO_2) 가스의 적용 및 용해를 유도하여 중화하는 것도 가능하다.

[0090] 다음으로, 본 발명에 따른 왕겨로부터 실리카를 제조하는 방법에 있어서, 단계 4는 상기 단계 3에서 중화처리된 추출액 내 침전물을 회수하는 단계이다.

[0091] 상기 단계 4에서는 상기 단계 3에서 중화처리되어 석출된 실리카를 회수한다.

[0093] 구체적인 일례로, 상기 단계 4는 원심분리를 통해 추출액과 침전물을 분리할 수 있으며, 겔 상태로 얻어지는 침전물을 실리카 이외에도 상기 단계 1에서 사용된 알칼리 용액에서 유래하는 나트륨, 칼륨 등의 금속염 불순물이 포함될 수 있으므로 세척수 투입 및 원심분리로 이루어지는 세척 공정을 1 회 이상, 바람직하게는 3 회 내지 10 회 수행될 수 있다.

[0095] 다음으로, 본 발명에 따른 왕겨로부터 실리카를 제조하는 방법에 있어서, 단계 5는 상기 단계 4에서 회수된 침전물을 열처리하여 실리카를 수득하는 단계이다.

[0096] 구체적인 일례로, 상기 단계 5의 열처리는 300 ℃ 내지 700 ℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0098] 이하, 본 발명을 하기 실시예 및 실험예에 의하여 상세히 설명한다.

[0100] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0102] <실시예 1-33> 왕겨로부터 실리카의 추출 1

[0103] 왕겨를 수산화나트륨(NaOH) 용액에 침지시켜 실리카를 추출하였으며, 침지시킨 왕겨와 수산화나트륨 용액의 고액비, 수산화나트륨 용액의 농도, 침지 온도 및 침지 시간은 하기 표 1 내지 5에 나타내었다.

표 1

[0105]

	고액비 (w/v)	수산화나트륨 용액의 농도 (%)	온도 (℃)	시간 (hr)
실시예 1	1:10	5	25	1
실시예 2	1:10	5	25	2
실시예 3	1:10	5	25	4
실시예 4	1:10	5	25	6
실시예 5	1:10	5	25	12
실시예 6	1:10	5	25	24
실시예 7	1:10	5	25	72
실시예 8	1:10	5	25	168
실시예 9	1:10	5	25	336

표 2

[0107]

	고액비 (w/v)	수산화나트륨 용액의 농도 (%)	온도 (℃)	시간 (hr)
실시예 10	1:10	10	25	1
실시예 11	1:10	10	25	2
실시예 12	1:10	10	25	4
실시예 13	1:10	10	25	6

실시예 14	1:10	10	25	12
실시예 15	1:10	10	25	24

표 3

[0109]

	고액비 (w/v)	수산화나트륨 용액의 농도 (%)	온도 (℃)	시간 (hr)
실시예 16	1:10	5	50	1
실시예 17	1:10	5	60	1
실시예 18	1:10	5	70	1
실시예 19	1:10	5	80	1
실시예 20	1:10	5	90	1

표 4

[0111]

	고액비 (w/v)	수산화나트륨 용액의 농도 (%)	온도 (℃)	시간 (hr)
실시예 21	1:10	0.25	70	1
실시예 22	1:10	0.5	70	1
실시예 23	1:10	0.75	70	1
실시예 24	1:10	1	70	1
실시예 25	1:10	2	70	1
실시예 26	1:10	4	70	1

표 5

[0113]

	고액비 (w/v)	수산화나트륨 용액의 농도 (%)	온도 (℃)	시간 (hr)
실시예 27	1:10	5	70	0.25
실시예 28	1:10	5	70	0.5
실시예 29	1:10	5	70	0.75
실시예 30	1:10	5	70	2
실시예 31	1:10	5	70	3
실시예 32	1:10	5	70	4
실시예 33	1:10	5	70	12

[0115] <실시예 34-44> 왕겨로부터 실리카의 추출 2

[0116] 왕겨를 분쇄하여 40 내지 100 mesh 사이의 분급분을 사용하였다. 분쇄된 왕겨를 수산화나트륨(NaOH) 용액에 침지시켜 실리카를 추출하였으며, 침지시킨 왕겨와 수산화나트륨 용액의 고액비, 수산화나트륨 용액의 농도, 침지 온도 및 침지 시간은 하기 표 6 내지 8에 나타내었다.

표 6

[0118]

	고액비 (w/v)	수산화나트륨 용액의 농도 (%)	온도 (℃)	시간 (hr)
실시예 34	1:3	5	70	1

실시예 35	1:5	5	70	1
실시예 36	1:10	5	70	1

표 7

[0120]

	고액비 (w/v)	수산화나트륨 용액의 농도 (%)	온도 (℃)	시간 (hr)
실시예 37	1:3	0.5	70	1
실시예 38	1:3	1	70	1
실시예 39	1:3	2	70	1

표 8

[0122]

	고액비 (w/v)	수산화나트륨 용액의 농도 (%)	온도 (℃)	시간 (hr)
실시예 40	1:3	5	70	0.25
실시예 41	1:3	5	70	0.5
실시예 42	1:3	5	70	0.75
실시예 43	1:3	5	70	2
실시예 44	1:3	5	70	3

[0124] <비교예 1>

[0125] 왕겨를 30 % 농도의 수산화칼륨(KOH)에 고액비 1:10의 비율로 150 ℃의 온도에서 1 시간 동안 증해시켜 실리카를 추출하였다.

[0127] <비교예 2-3>

[0128] 왕겨를 수산화나트륨(NaOH) 용액에 침지시켜 실리카를 추출하였으며, 침지시킨 왕겨와 수산화나트륨 용액의 고액비, 수산화나트륨 용액의 농도, 침지 온도 및 침지 시간은 하기 표 9에 나타내었다.

표 9

[0130]

	고액비 (w/v)	수산화나트륨 용액의 농도 (%)	온도 (℃)	시간 (hr)
비교예 2	1:10	2	100	1
비교예 3	1:10	2	130	1

[0132] **<실험예 1> 왕겨의 실리카 추출 특성 평가**

[0133] 본 발명에 따른 왕겨로부터 실리카를 추출하는 방법을 통해 추출된 실리카의 추출량을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 내지 44 및 비교예 1 내지 4에서 수행된 실리카 추출 이후 실리카 추출량을 분석하였다.

[0134] 실리카 추출량은 침지 전 왕겨의 회분양과 알칼리 용액에 침지시킨 왕겨를 세척한 후 회분양을 비교하여 침지에 의하여 회분이 제거된 양을 비율로 계산하였다.

[0136] (1) 상온에서의 실리카 추출 특성 평가

[0137] 실시예 1 내지 15에서 수행된 실리카 추출 이후 실리카 추출량을 분석하였으며, 그 결과를 도 1 및 도 2에 나타내었다.

[0139] 도 1 및 도 2에 나타낸 바와 같이, 상온 25 ℃에서 실리카 추출량을 살펴보면 1 시간 동안 추출한 실시예 1 및 실시예 10의 경우 약 10 % 추출된 것을 확인할 수 있으며, 168 시간 이후에는 약 80 % 이상 추출된 것을 확인할 수 있다. 168 시간을 초과하는 경우 실리카 추출량은 거의 유사한 것을 확인할 수 있었다.

[0141] (2) 온도에 따른 실리카 추출 특성 평가

[0142] 실시예 1 및 실시예 16 내지 20에서 수행된 실리카 추출 이후 실리카 추출량을 분석하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0144] 도 3에 나타낸 바와 같이, 실시예 1의 상온에서 실리카 추출이 수행된 경우 추출량은 약 10 %를 나타내고, 실시예 16의 50 ℃의 온도에서 실리카 추출이 수행된 경우 추출량은 약 53 %를 나타내며, 실시예 17의 60 ℃의 온도에서 실리카 추출이 수행된 경우 추출량은 약 66 %를 나타내었다.

[0145] 특히, 실시예 18 내지 20의 70 ℃ 이상의 온도에서 실리카 추출이 수행된 경우 추출량은 약 80 % 이상을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0147] (3) 알칼리 농도에 따른 실리카 추출 특성 평가

[0148] 실시예 18 및 실시예 21 내지 26에서 수행된 실리카 추출 이후 실리카 추출량을 분석하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0150] 도 4에 나타낸 바와 같이, 알칼리 용액인 수산화나트륨의 농도가 0.25 %인 실시예 21에서의 실리카 추출량은 약 10 %를 나타내고, 0.5 %인 실시예 22에서의 실리카 추출량은 약 27 %를 나타내며, 0.75 %인 실시예 23에서의 실리카 추출량은 약 59 %를 나타내고, 1 %인 실시예 24에서의 실리카 추출량은 약 76 %를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0151] 특히, 알칼리 용액인 수산화나트륨의 농도가 2 % 이상인 실시예 23, 실시예 24 및 실시예 18의 경우에는 실리카 추출량이 약 80 % 이상인 것을 확인할 수 있었다.

[0153] (4) 시간에 따른 실리카 추출 특성 평가

[0154] 실시예 18 및 실시예 27 내지 33에서 수행된 실리카 추출 이후 실리카 추출량을 분석하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0156] 도 5에 나타낸 바와 같이, 침지 시간이 15 분인 실시예 27의 경우에는 실리카 추출량이 약 68 %인 것을 확인할 수 있고, 30 분인 실시예 28의 경우에는 실리카 추출량이 약 79 %인 것을 확인할 수 있으며, 45 분인 실시예 29의 경우에는 실리카 추출량이 약 82 %인 것을 확인할 수 있었다.

[0157] 특히, 침지 시간이 1 시간 이상인 실시예 18 및 실시예 30 내지 33의 경우에는 실리카 추출량이 약 80 % 이상인 것을 확인할 수 있었다.

[0159] **<실험예 2> 왕겨의 리그닌 용해 특성 평가**

[0160] 본 발명에 따른 왕겨로부터 실리카를 추출하는 방법을 통해 추출된 실리카의 추출량을 확인하기 위하여, 상기 실시예 25, 비교예 2 및 비교예 3에서 수행된 실리카 추출 이후 용해된 리그닌의 함량을 분석하였으며, 그 결과를 하기 표 10에 나타내었다. 리그닌 함량 분석은 TAPPI Standard Method T222 om-98에 의거하여 실험을 실시하였다. 본 실험에 적용된 왕겨의 리그닌 함량은 25 % 이지만 각 조건에서 실리카 추출을 실시한 경우 추출잔사 왕겨의 리그닌 함량은 감소하였는데 감소된 리그닌은 실리카 추출시 추출액으로 용해되기 때문이다. 이러한 추출액으로 용해된 리그닌의 용해량은 하기의 수학식 2로 계산하였다.

[0162] [수학식 2]

[0163]
$$\text{리그닌용해량}(\%)=\frac{(\text{추출전왕겨의리그닌함량}(g)-(\text{추출후왕겨잔사의리그닌함량}(g)}{\text{추출전왕겨의리그닌함량}(g)}\times 100$$

표 10

[0165]

	추출 후 잔사의 잔류 리그닌 함량 (%)	추출에 의한 리그닌 용해량 (%)
실시예 25	22.3	9.9
비교예 2	19.9	32.7
비교예 3	14	58.5

[0167] 상기 표 10에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 25를 살펴보면, 리그닌 용해량은 70 ℃의 온도에서 9.9 %, 비교예 2 및 비교예 3을 살펴보면, 100 ℃의 온도에서 32.7 %, 130 ℃의 온도에서 58.5 %로 왕겨 침지 온도가 100 ℃ 이상인 경우 리그닌 용해량이 매우 높은 것으로 확인되었다. 왕겨 침지 온도가 100 ℃ 이상으로 높아지는 경우 왕겨 침지액의 불순물의 함량이 높아져 정제공정 시 정제단계가 많아지고 용수사용량과 폐수발생량이 증가하고 이와 관련되는 에너지 사용량 및 생산비 증가가 발생할 것으로 예상할 수 있다.

[0169] 이때, 실시예 25, 비교예 2 및 비교예 3의 실리카 추출량을 확인해본 결과, 실리카 추출량은 모두 80 % 이상으로 유사하게 나타났다.

[0170] 리그닌 용해량과 실리카 추출량을 종합적으로 판단하였을 때 100 ℃ 이상 고온의 조건에서의 실리카 추출은 리그닌과 유기물질의 용출이 증가함에 따라 추출액의 정제가 어려워지면서 경제성이 크게 저하되는 문제가 발생할 수 있는 단점이 있는 것을 확인할 수 있다.

[0172] **<실험예 3> 추출 조건에 따른 추출액 정제 효과 비교**

[0173] 본 발명에 따른 왕겨로부터 실리카를 추출하는 방법의 효과를 확인하기 위하여, 상기 실시예 25, 비교예 2 및 비교예 3에서 수행된 실리카 추출과정 중 실리카의 정제를 위한 증류수 세척 단계별로 추출액의 성상변화를 평가하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0174] 추출 온도 조건은 70 ℃(실시예 25), 100 ℃(비교예 2), 130 ℃(비교예 3)로 하여 NaOH 2% 수용액에 1 시간 동안 침지하였다. 황산을 이용하여 각 조건에서 얻어진 왕겨 실리카 추출액을 pH 8까지 적정하여 실리카를 석출하였으며, 이 후 원심분리기를 이용하여 석출된 왕겨 실리카 침지액에서 석출된 실리카를 침전시켜 고액분리를 실시하였다. 이때 원심분리기를 이용한 고액분리 조건은 매 회마다 3000 rpm, 1 분이었다. 원심분리 후 상등액을 제거하고 증류수로 투입하여 침전되어 있는 왕겨실리카를 세척하며 원심분리 세척과정을 반복하였다. 이때 각 세척 단계별로 상등액의 특성을 비교평가하였는데 리그닌의 경우 발색단이 존재함에 따라 상등액내 존재하는 리그닌 함량이 높을수록 진한 갈색을 나타낸다.

[0176] 본 발명에 따른 100 ℃ 미만의 낮은 온도 조건에서 얻어진 왕겨 추출액의 경우 리그닌 등의 불순물의 함량이 적어 세척단계에서 리그닌의 제거가 쉽게 일어나 상등액의 색이 옅어지고 왕겨실리카의 정제효율이 높아져서 그 결과로 4차 정제단계에서 투명해지기 시작하는 것을 확인할 수 있었다.

[0178] **<실험예 4> 실리카 순도 평가**

[0179] 본 발명에 따른 왕겨로부터 실리카를 추출하는 방법의 효과를 확인하기 위하여, 상기 실시예 18에서 수행된 실리카 추출 이후 침지액에서 실리카 석출을 수행하였다. 석출된 실리카를 잔여 유기물을 제거하기 위해 500 ℃, 800 ℃에서 열처리한 후 실리카의 함량 분석을 실시하였다. 왕겨 실리카에 대표적으로 포함되어있는 불순물 Al, Na, K, Mg, Ca, Zn, Pb, Cd의 함량을 ICP-MS로 분석한 후 차수법을 적용하여 실리카의 순도를 평가하였다. 온도별 500 ℃, 800 ℃로 각각 열처리 한 실리카의 순도 평가결과는 모두 약 99 %의 순도를 나타내었다.

[0180] 이를 통해 간단한 열처리만으로도 충분히 높은 고순도의 실리카를 얻을 수 있는 것으로 판단되었다. 열처리 온도 500 ℃ 와 800 ℃ 조건에서 얻어진 실리카의 순도차이는 거의 나타나지 않았다. 왕겨실리카에 존재하는 유기물불순물의 분해가 500 ℃ 조건에서 거의 일어나기 때문인 것으로 판단되었다.

표 11

[0182]

원소	500℃ 열처리 후 함량 평가(%)	800℃ 열처리 후 함량 평가(%)
Si	98.7	98.6
Al	0.0	0.0
Na	1.2	1.1
K	0.1	0.2
Mg	0.0	0.0
Ca	0.0	0.0
Zn	0.0	0.0
Pb	-	-
Cd	-	-

[0184] **<실험예 5> 추출액의 고형분 및 회분 함량 평가**

[0185] 본 발명에 따른 왕겨로부터 실리카를 추출하는 방법의 효과를 확인하기 위하여, 상기 실시예 18 및 비교예 1에서 수행된 실리카 추출에 따라 얻어진 추출액의 고형분의 함량, 회분의 함량, 고형분 대비 회분 함량을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 12에 나타내었다.

표 12

[0187]

	고형분 (%)	회분 (%)	고형분 대비 회분 (%)
실시예 18	6.3	5.7	90.4
비교예 1	5.2	3.2	56.4

[0189] 상기 표 12에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 왕겨로부터 실리카를 추출하는 방법이 수행되는 경우 고형분 대비 회분 함량이 90.4 %로 매우 높은 것을 확인할 수 있다. 반면, 종래 증해 조건(KOH 30%, 고액비 1:10, 150 ℃의 온도 조건, 침지 시간 : 1 시간)으로 수행된 비교예 1의 경우 고형분 대비 회분 함량이 56.4 %로 크게 낮은 것을 확인할 수 있었다.

[0190] 이는, 비교예 1의 경우 왕겨가 포함하고 있는 실리카 이외에 리그닌, 헤미셀룰로오스 등이 함께 용출되면서 고형분의 함량은 크게 차이나지 않지만, 회분 함량이 크게 차이남으로써 발생하는 것으로, 비교예 1의 방법은 고

도의 정제 처리가 요구되어 고비용이 발생하는 문제가 있음을 확인할 수 있다.

[0192] **<실험예 6> 분쇄된 왕겨로부터 실리카 추출 특성 확인**

[0193] 본 발명에 따른 왕겨로부터 실리카를 추출하는 방법에서 분쇄된 왕겨를 사용하는 경우의 추출 특성을 확인하기 위하여, 상기 실시예 34 내지 44에서 수행된 실리카 추출 이후 실리카 추출량을 분석하였다.

[0194] 실리카 추출량은 침지 전 왕겨의 회분양과 알칼리 용액에 침지시킨 왕겨를 세척한 후 회분양을 비교하여 침지에 의하여 회분이 제거된 양을 비율로 계산하였다.

[0196] (1) 고액비에 따른 실리카 추출 특성 평가

[0197] 실시예 34 내지 36에서 수행된 실리카 추출 이후 실리카 추출량을 분석하였으며, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0199] 도 7에 나타낸 바와 같이, 실시예 34 내지 36에서 수행된 실리카 추출의 실리카 추출량은 약 85 % 이상인 것을 확인할 수 있었다.

[0201] (2) 알칼리 농도에 따른 실리카 추출 특성 평가

[0202] 실시예 34 및 실시예 37 내지 38에서 수행된 실리카 추출 이후 실리카 추출량을 분석하였으며, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0204] 도 8에 나타낸 바와 같이, 알칼리 용액인 수산화나트륨의 농도가 0.5 %인 실시예 37에서의 실리카 추출량은 약 31 %를 나타내고, 1 %인 실시예 38에서의 실리카 추출량은 약 65 %를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0205] 특히, 알칼리 용액인 수산화나트륨의 농도가 2 % 이상인 실시예 38 및 실시예 34의 경우에는 실리카 추출량이 약 80 % 이상인 것을 확인할 수 있었다.

[0207] (3) 시간에 따른 실리카 추출 특성 평가

[0208] 실시예 34 및 실시예 40 내지 44에서 수행된 실리카 추출 이후 실리카 추출량을 분석하였으며, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

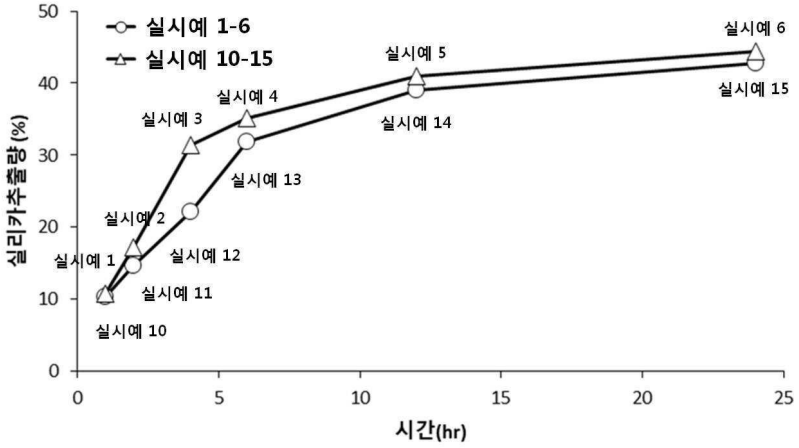
[0210] 도 9에 나타낸 바와 같이, 침지 시간이 15 분인 실시예 40의 경우에는 실리카 추출량이 약 75 %인 것을 확인할 수 있었다.

[0211] 이때, 침지 시간이 30 분 이상인 실시예 34 및 실시예 41 내지 44의 경우에는 실리카 추출량이 약 80 % 이상인 것을 확인할 수 있었다.

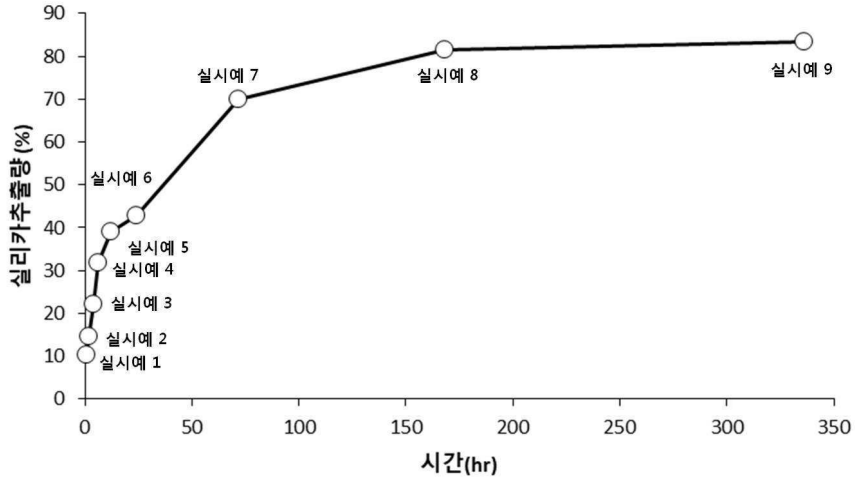
[0213] 이와 같이, 본 발명에 따른 왕겨로부터 실리카를 추출하는 방법은 왕겨를 저온에서 알칼리 용액을 이용하여 실리카를 추출하기 때문에 리그닌과 기타 유기성 물질의 용해의 발생 정도가 낮아 이후 실리카의 석출 및 정제가 상대적으로 용이한 효과가 있음을 확인할 수 있다.

도면

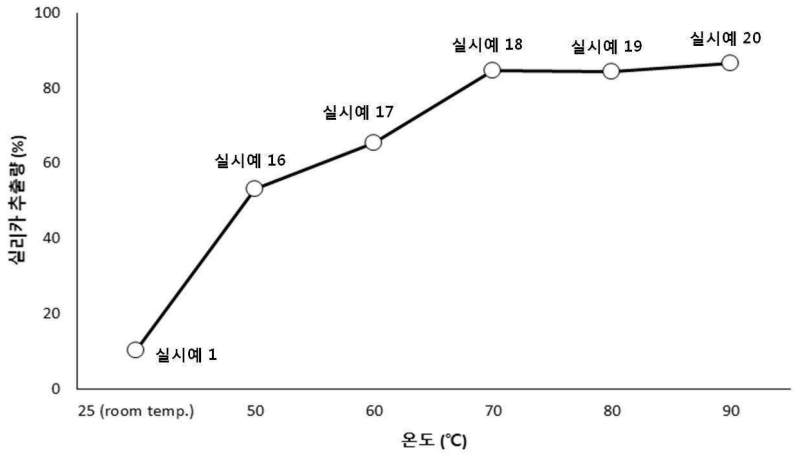
도면1



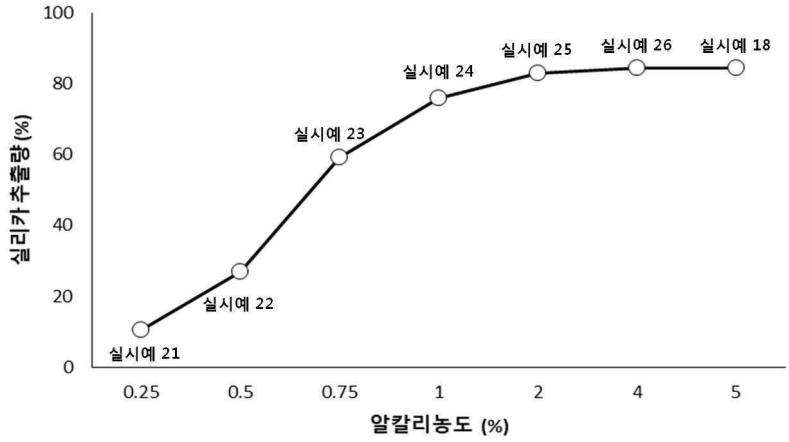
도면2



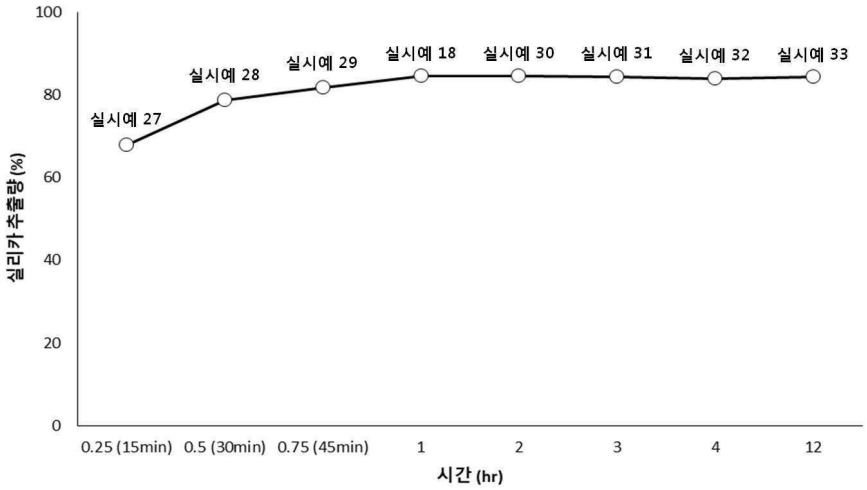
도면3



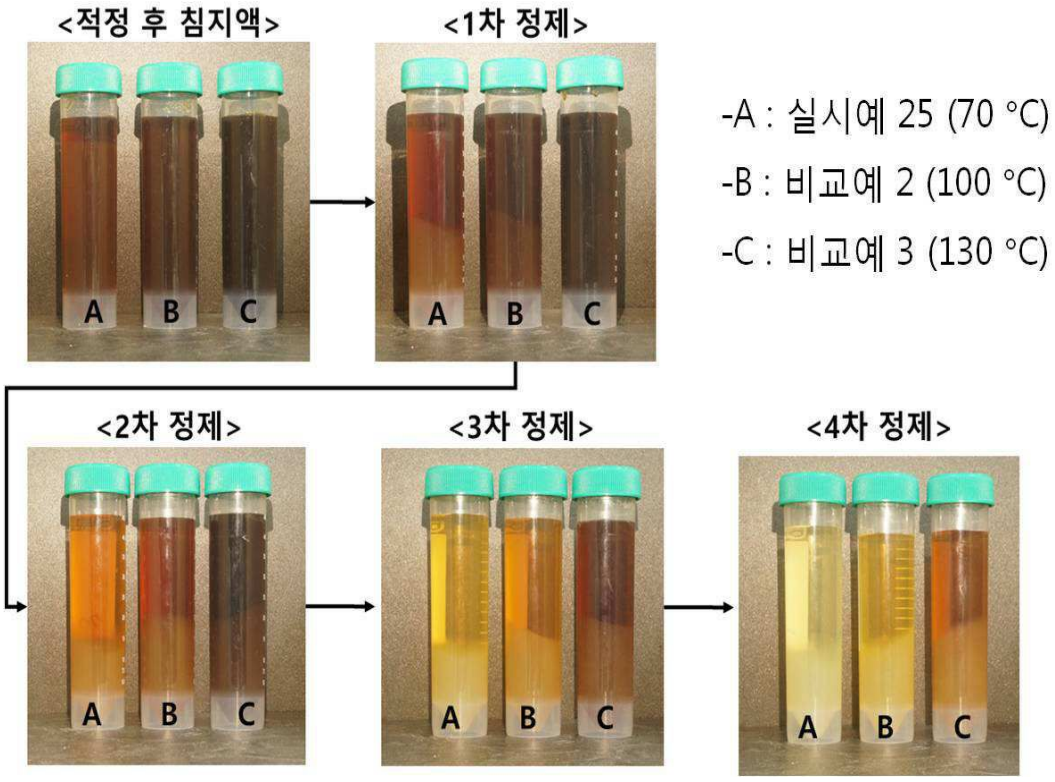
도면4


100
80
60
40
20
0
실리카 추출량 (%)
실시예 21
실시예 22
실시예 23
실시예 24
실시예 25
실시예 26
실시예 18
0.25
0.5
0.75
1
2
4
5
알칼리농도 (%)

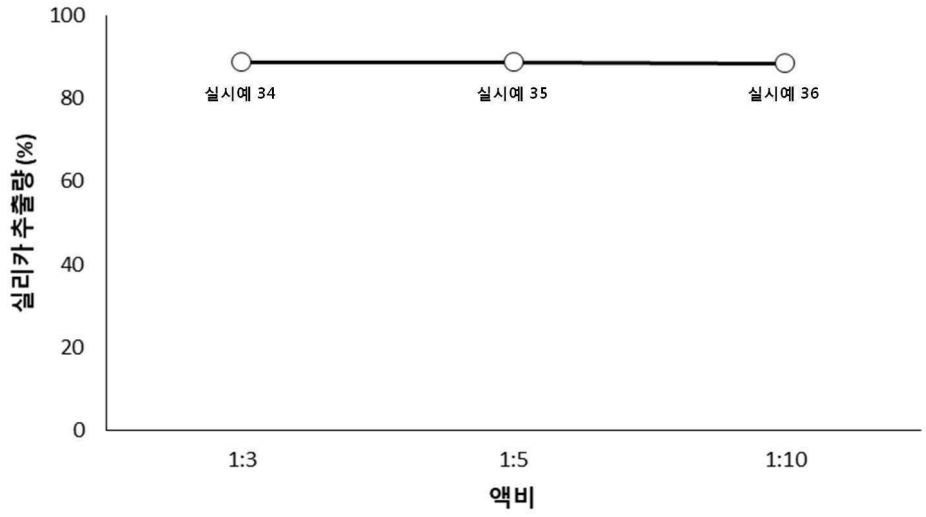
도면5


100
80
60
40
20
0
실리카 추출량 (%)
실시예 27
실시예 28
실시예 29
실시예 18
실시예 30
실시예 31
실시예 32
실시예 33
0.25 (15min)
0.5 (30min)
0.75 (45min)
1
2
3
4
12
시간 (hr)

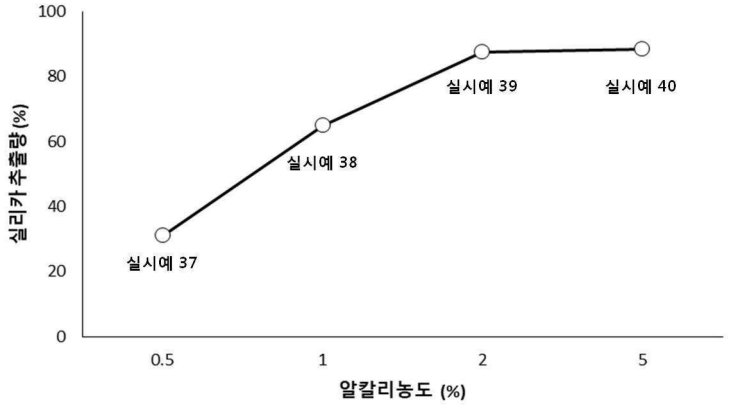
도면6


<적정 후 침지액>
<1차 정제>
-A : 실시예 25 (70 °C)
-B : 비교예 2 (100 °C)
-C : 비교예 3 (130 °C)
<2차 정제>
<3차 정제>
<4차 정제>
A
B
C

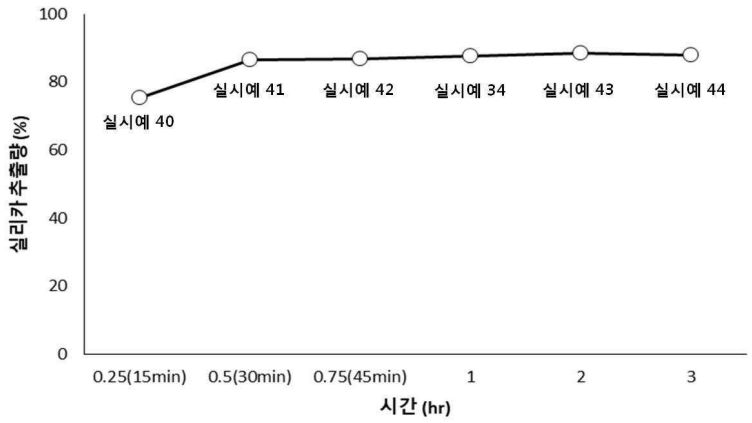
도면7


100
80
60
40
20
0
실리카 추출량 (%)
실시예 34
실시예 35
실시예 36
1:3
1:5
1:10
액비

도면8


100
80
60
40
20
0
실리카추출량(%)
실시예 37
실시예 38
실시예 39
실시예 40
0.5
1
2
5
알칼리농도 (%)

도면9


100
80
60
40
20
0
실리카추출량(%)
실시예 40
실시예 41
실시예 42
실시예 34
실시예 43
실시예 44
0.25(15min)
0.5(30min)
0.75(45min)
1
2
3
시간 (hr)