



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0105573
(43) 공개일자 2022년07월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/18 (2006.01) C01B 33/152 (2006.01)
C01B 33/157 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 33/18 (2013.01)
C01B 33/152 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0090722
(22) 출원일자 2021년07월12일
심사청구일자 2021년07월12일
(30) 우선권주장
1020210007548 2021년01월19일 대한민국(KR)

(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 14 항

(54) 발명의 명칭 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법

(57) 요약

본 발명은 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로는 왕겨의 알칼리 추출액에 산촉매를 첨가하여 실리카를 석출하는, 졸겔화 단계; 및 상기 석출된 실리카 및 중량 백분율 농도가 0.05% 내지 0.5%(w/w) 미만인 산용액 또는 염기용액을 혼합하여 상기 실리카 입자를 개질하는, 에이징 단계;를 포함하는, 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 33/157 (2013.01)

C01P 2006/60 (2013.01)

C01P 2006/80 (2013.01)

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

왕겨의 알칼리 추출액에 산촉매를 첨가하여 실리카를 석출하는, 졸겔화 단계; 및

상기 석출된 실리카 및 중량 백분율 농도가 0.05% 내지 0.5%(w/w) 미만인 산용액 또는 염기용액을 혼합하여 상기 실리카 입자를 개질하는, 에이징 단계;를 포함하는, 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 에이징 단계는

상기 석출된 실리카 및 중량 백분율 농도가 0.05% 내지 0.3%(w/w) 미만인 산용액 또는 염기 용액을 혼합하여 상기 실리카 입자를 개질하는, 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 산용액 또는 염기용액의 온도는 15℃ 내지 75℃인, 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 산용액 또는 염기용액의 온도는 65℃ 내지 75℃인, 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 에이징 단계에서 상기 석출된 실리카 및 상기 산용액 또는 염기용액은 1:2 내지 1:4의 무게비로 혼합되는, 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 졸겔화 단계는,

상기 왕겨의 알칼리 추출액에 pH가 6 내지 9가 되도록 산촉매를 첨가하여 실리카를 석출하는, 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 졸겔화 단계에서 상기 왕겨의 알칼리 추출액의 온도는 40℃ 내지 80℃인, 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 산촉매는 황산, 염산, 질산, 인산, 탄산, 아세트산 및 이산화탄소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인, 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 에이징 단계에서 개질한 실리카를 상기 산용액 또는 염기용액으로부터 분리하는 단계; 및

상기 실리카를 정제하는 단계;를 더 포함하는, 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 분리하는 단계는, 여과, 원심분리, 침전 중 1종 이상의 방법으로 수행되는, 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 정제하는 단계는

상기 실리카를 세척 및 건조하는 단계; 및

상기 실리카를 열처리하는 단계;를 포함하는, 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는 상기 실리카를 300℃ 내지 600℃의 온도로 열처리하는, 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 왕겨의 알칼리 추출액은 왕겨 및 알칼리 용액을 혼합한 후 15℃ 내지 40℃의 상온에서 침지처리하여 제조되거나 또는 왕겨 및 알칼리 용액을 혼합한 후 100℃ 내지 200℃의 온도에서 증해처리하여 제조되는, 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법.

청구항 14

제1항의 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법으로 제조된, 실리카.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 식물체 내에는 토양에서 유래된 실리카가 필수적인 구성성분으로 포함되어 있는데, 특히 속새과(Equisetum) 및 벼과(Gramineae) 등의 식물 줄기, 잎 등에는 약 5~15% 정도의 다량의 실리카를 포함하고 있다. 이러한 식물체 내의 실리카는 식물 구조체의 강성을 강화하는 등 주요한 역할을 하게 된다. 식물체내 실리카 함량은 식물의 수종, 토양 등의 생태 환경, 줄기, 잎, 뿌리등 식물의 부위에 따라 상이하게 나타나며 일부 식물은 필요량 이상의 많은 실리카를 흡수하고 배출할 수 없기 때문에 조직 내에 침적되며, 세포벽 내에 존재하거나 세포내강에 포함되는 형태로 존재하고 있다. 벼과식물은 실리카를 가장 많이 함유하는 식물종으로 잘 알려져 있으며, 앞서 말한 바와 같이 세포벽 및 내강에 침적되고 줄기 이하 부분인 뿌리에는 적게 포함하는 특징이 있다. 특히 벼과식물의 씨앗을 싸고 있는 왕겨와 같은 외부껍질부에는 씨앗을 보호하기 위한 목적으로 많은 양의 실리카를 포함하고 있는 것으로 알려져 있다. 벼과식물의 대표적인 도정부산물인 왕겨는 리그노셀룰로오스 기반의 대표적인 바이오매스로서 쌀을 주요 곡물로 생산하는 한국, 일본, 중국, 인도, 동남아 등의 국가에서 매년 대량으로 발생하는 주요 농업부산물이다. 왕겨는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 등의 주요 리그노셀룰로오스 성분들과 함께 다량의 실리카 성분을 포함하는 특징이 있는데, 왕겨 내 실리카의 함량은 벼 생산 토양의 규소함량 등 재배환경 및 품종에 따라 상이하지만, 왕겨의 외부표면에 집중되어 분포되어 있으며 왕겨 전체질량 중 10~20% 가량을 차지한다. 왕겨는 매년 발생량이 매우 많은 농업부산물일 뿐만 아니라 타원형의 균일한 형태와 조성을 가지고 있는 자원적 가치가 매우 높은 바이오매스 임에도, 실리카의 함량이 높아 분쇄 및 소제화가 어려우며 발열량이 낮고 착화가 어려운 단점 등으로 그 활용에 있어서는 많은 제한이 있어 주로 깔개와 같은 저급한 용도로 사용되거나 폐기되고 있다.

[0004] 이처럼 기존의 다른 바이오매스 소재들과 달리 높은 실리카 함량을 가지는 왕겨의 고도 활용방안으로 왕겨 내 식물성 실리카를 분리추출하여 활용하기 위한 연구개발들이 지속적으로 진행되어오고 있다. 왕겨에서의 실리카를 분리 및 제조하는 대표적인 방법으로는 왕겨의 유기물을 연소하거나 열분해하여 제거하고 남은 회분으로부터 실리카를 분리 및 정제하는 회분법을 들 수 있다.

[0005] 대한민국 등록특허 제10-0396457호에는 왕겨로부터 제조되는 다공성실리카, 다공성 실리카성형체, 나노크기 실리카 입자의 제조방법이 게시되어 있는데, 상기 특허는 회분법을 통한 실리카 제조방법으로, 무산소 조건에서 왕겨를 탄화한 후 남은 탄화물과 재를 산처리하여 실리카를 추출하는 방법을 개시한다. 이러한 방법은 왕겨의 유기물을 제거하기 위해 고온의 탄화처리가 필요할 뿐만 아니라 고온의 열로 탄화처리 과정 중에서 왕겨 내 실리카의 결정화가 발생되어 실리카의 특성이 저하되는 문제를 가지고 있다.

[0006] 또한 대한민국 등록특허 제 10-1602413호에는 왕겨를 사용한 연료전지용 나노 다공성 실리카/카본 촉매 단지체의 제조방법과 이를 포함하는 직접메탄올 및 고분자 전해질 연료전지의 제조방법을 개시한다. 이는 상기 등록특허 제 10-0396458호와 유사하게 왕겨 유기물의 열분해 및 탄화처리를 통해 제거하고 실리카를 추출하는 방법으로 왕겨실리카의 결정화가 발생하는 문제를 가지게 된다.

[0007] 이러한 고온의 열처리 또는 탄화, 연소의 방법으로 실리카를 제조하는 회분법이 가지는 단점을 극복하기 위한 방법으로 대한민국 공개특허 제 10-2017-0004214호에서는 왕겨로부터 실리카를 추출하기 위한 방법으로 왕겨의 산처리를 통해 실리카 이외의 유기물을 용해시켜 분리하는 방법을 개시한다. 이러한 방법은 왕겨의 유기물을 강한 산으로 산분해하고 잔류하는 무기물인 실리카를 분리하는 기술이다. 이러한 방법은 강한 산용매를 대량으로 사용하는 공정을 기반으로 이루어짐에 따라 안전을 위한 복잡한 공정설비가 필요하고, 산용매의 유기물 분리 및 산 회수공정 등 복잡한 설비들이 요구되는 단점이 있다.

[0008] 한편, 전술한 왕겨의 유기물 연소 또는 산분해를 이용하여 실리카를 분리하는 방법이 가지는 단점들을 보완하기 위한 방안으로서, 알칼리 약품을 통해 왕겨로부터 알칼리 용해성 성분을 추출하는 방법이 공지되었다. 왕겨의 실리카는 비결정질의 특성을 가지고 알칼리에 대해 용해성을 가지고 있기 때문에 이러한 방법으로 알칼리 실리

카 추출액을 제조하고, 추출액의 pH를 조절하여 실리카를 석출 및 제조할 수 있다. 이때 추출액 내에서 용해된 상태로 존재하는 실리카와 리그닌은 산성용액의 투입에 의해 용해성을 잃고 고체상태로 석출되게 된다. 대한민국 등록특허 제 10-1048410호에는 이러한 방법을 통해 미세구조의 고순도 실리카 및 섬유를 제조하기 위해 펄프 제조공정인 알칼리 증해를 통해 왕겨섬유를 획득하고 동시에 수득되는 증해흑액 내 용해된 실리카를 수득하는 방법을 사용하여 실리카성분을 분리하는 방법을 개시한 바 있으며, 또한 대한민국 등록특허 10-2077699호에서는 왕겨의 알칼리 용액 침지를 통한 알칼리 실리카 추출액을 제조하고 이를 통해 왕겨 실리카를 제조하는 방법을 개시한 바 있다. 이러한 알칼리 추출방법들을 통해 제조되는 왕겨 실리카는 비결정질의 특성을 유지하며 화학적으로 다량의 친수성기와 개방적인 구조를 지녀 높은 화학반응성을 가지는 실리카로서 실리카 기반의 다양한 화합물을 합성하기 위한 최적의 원료로써 가치가 높은 것으로 평가받고 있다.

[0009] 그러나 추출액 성분 중 리그닌과 추출과정에서 사용된 나트륨과 같은 가용성 알칼리 금속염 및 저분자량 당성분 등을 동시에 포함하고 있기 때문에 제조 실리카의 순도와 품질을 향상시키기 위해서는 다단의 세척공정과 열처리와 같은 추가공정이 요구되는 단점이 있다. 특히, 추출액 유래 실리카의 순도향상을 위하여 다량의 청수를 사용하는 여러 단계의 세척공정이 필요하게 되는데 이에 따라 많은 양의 용수가 필요할 뿐만 아니라 다량의 폐수가 발생하는 단점을 가지고 있어 경제성있는 산업화에 제한요소가 되고 있다. 따라서 왕겨유래 식물성 실리카의 산업적 활용을 위해서는 왕겨의 알칼리 추출액으로부터 고품질의 실리카를 경제적이며 효율적인 방법으로 석출하고 정제할 수 있는 방법이 요구되고 있다.

[0011] 한편, 왕겨의 알칼리 추출액에 용해되어 있는 실리카와 리그닌 등의 성분들은 각기 다른 산이온화 상수를 가지고 있기 때문에 추출액내에서 각 성분의 석출이 시작되는 pH가 상이하게 나타난다. 이러한 특성을 이용하는 경우 기존의 방법과는 달리 선택적 석출을 통한 고순도의 실리카 석출이 가능하게 할 수 있다. 또한 각 용액의 산성 및 염기 분위기에 따라서 가수분해 반응의 기작이 달라지는데, 산성 분위기에서의 가수분해 반응은 산소원자에 대한 친전자적 반응(Electrophilic reaction)이 일어나며, 염기 분위기에서는 Si 이온에 대한 친핵성 반응(Nucleophilic reaction)이 일어나게 된다. 이에 따라 추출액의 pH가 산성일 때, 실리카가 석출 및 중합되는 경우 입자간 가교결합 밀도가 낮고 입자들이 서로 선형의 체인을 형성하는 경향이 있으며, 반면 pH 증가함에 따라 실리카 입자들간의 가교결합의 수가 증가하여 입자간 결합이 강하고 보다 치밀한 구조의 실리카가 형성 될 수 있다.

[0012] 따라서 본 발명에서는 이러한 알칼리 추출액에 용해된 실리카와 유기물의 결합 및 석출특성을 이용하여 실리카의 석출 반응인 실리카의 졸겔화 과정 중의 반응성 및 분자간 가교결합의 변화를 조절하여 실리카의 제조 수율과 품질을 증대시키고 경제성과 효율성이 높은 실리카 제조방법을 제공하고자 한다. 특히, 알칼리 추출액내에 용해된 실리카의 입자 형성 기작과 형성된 입자간의 가교결합을 조절할 수 있는 에이징(Aging) 공정의 적용을 통해 제조되는 실리카의 구조적 특성을 제어하는 방법을 제공하고 이를 통해 실리카 입자 표면의 실라놀(Silanol) 그룹의 중축합반응을 조절하는 기술로서 석출된 실리카 입자의 특성을 조절함으로써 품질과 순도를 용이하게 개선할 수 있는 방법을 제공하고자 한다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0014] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0396457호
(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제 10-1602413호
(특허문헌 0003) 대한민국 공개특허 제 10-2017-0004214호
(특허문헌 0004) 대한민국 등록특허 제 10-1048410호
(특허문헌 0005) 대한민국 등록특허 10-2077699호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 일 측면에서의 목적은
- [0016] 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0018] 상기 목적을 달성하기 위해서,
- [0019] 일 측면에서는,
- [0020] 왕겨의 알칼리 추출액에 산촉매를 첨가하여 실리카를 석출하는, 졸겔화 단계; 및
- [0021] 상기 석출된 실리카 및 중량 백분율 농도가 0.05% 내지 0.5%(w/w) 미만인 산용액 또는 염기용액을 혼합하여 상기 실리카 입자를 개질하는, 에이징 단계;를 포함하는, 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법이 제공된다.
- [0023] 상기 에이징 단계는
- [0024] 상기 석출된 실리카 및 중량 백분율 농도가 0.05% 내지 0.3%(w/w) 미만인 산용액 또는 염기 용액을 혼합하여 상기 실리카 입자를 개질한다.
- [0026] 상기 산용액 또는 염기용액의 온도는 15℃ 내지 75℃일 수 있고, 보다 바람직하게는 65℃ 내지 75℃일 수 있다.
- [0028] 상기 에이징 단계에서 상기 석출된 실리카 및 상기 산용액 또는 염기용액은 1:2 내지 1:4의 무게비로 혼합된다.
- [0030] 상기 졸겔화 단계는,
- [0031] 상기 왕겨의 알칼리 추출액에 pH가 6 내지 9가 되도록 산촉매를 첨가하여 실리카를 석출한다.
- [0033] 상기 졸겔화 단계에서 상기 왕겨의 알칼리 추출액의 온도는 40℃ 내지 80℃이다.
- [0035] 상기 산촉매는 황산, 염산, 질산, 인산, 탄산, 아세트산 및 이산화탄소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이다.
- [0037] 상기 에이징 단계에서 개질한 실리카를 상기 산용액 또는 염기용액으로부터 분리하는 단계; 및
- [0038] 상기 실리카를 정제하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0040] 상기 분리하는 단계는, 여과, 원심분리, 침전 중 1종 이상의 방법으로 수행될 수 있다.
- [0042] 상기 정제하는 단계는
- [0043] 상기 실리카를 세척 및 건조하는 단계; 및

[0044] 상기 실리카를 열처리하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0046] 상기 열처리하는 단계는 상기 실리카를 300℃ 내지 600℃의 온도로 열처리할 수 있다.

[0048] 상기 왕겨의 알칼리 추출액은 왕겨 및 알칼리 용액을 혼합한 후 15℃ 내지 40℃의 상온에서 침지처리하여 제조될 수 있으며, 또는 100℃ 내지 200℃의 온도에서 증해처리하여 제조될 수 있다.

[0050] 다른 일 측면에서는

[0051] 상기 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법으로 제조된, 실리카가 제공된다.

발명의 효과

[0053] 일 측면에 따른 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법은 왕겨의 알칼리 추출액으로부터 고품질의 실리카를 고효율로 제조할 수 있다.

[0054] 일 측면에 따른 제조방법으로 제조된 실리카는 순도, 입자특성 및 백색도가 보다 우수하며, 실리카의 구조적, 광학적 품질을 향상시킴에 따라 활용성이 높을 수 있다.

[0055] 일 측면에 따른 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법은 정제과정 중 용수사용을 절감할 수 있어 제조 효율 및 경제성을 높일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0057] 도 1은 일 측면에 따른 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법을 개략적으로 나타낸 순서도이고,

도 2는 일 실시 예에 따른 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법을 나타낸 순서도이고,

도 3은 실시 예 및 비교 예에 따른 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법을 비교하여 나타낸 순서도이고,

도 4는 졸겔화 단계의 pH 조건을 달리하여 제조된 실리카의 성상을 육안으로 관찰한 결과 사진이고,

도 5는 졸겔화 단계의 pH 조건을 달리하여 제조된 실리카의 제조 수율 및 불순물(유기물)의 함량을 나타낸 그래프이고,

도 6은 졸겔화 단계의 온도 조건을 달리하여 제조된 실리카의 성상을 육안으로 관찰한 결과 사진이고,

도 7은 졸겔화 단계의 온도 조건을 달리하여 제조된 실리카의 제조 수율 및 불순물(유기물)의 함량을 나타낸 그래프이고,

도 8은 실시 예에 따라 산성 에이징 조건에서 제조된 실리카의 성상을 육안으로 관찰한 결과 사진이고,

도 9는 실시 예에 따라 염기성 에이징 조건에서 제조된 실리카의 성상을 육안으로 관찰한 결과 사진이고,

도 10은 실시 예에 따라 세척 조건을 달리하여 제조된 실리카의 성상을 육안으로 관찰한 결과 사진이고,

도 11은 실시 예에 따라 열처리 유무를 달리하여 제조된 실리카의 성상을 육안으로 관찰한 결과 사진이고,

도 12는 다른 실시 예에 따라 제조된 실리카의 성상을 육안으로 관찰한 결과 사진이고,

도 13은 졸겔화 단계, 에이징 단계, 세척 및 열처리 단계에서 공정 조건을 달리하여 제조된 실리카의 성상을 육안으로 관찰한 결과 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0058] 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, 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.
- [0060] 일 측면에서는,
- [0061] 왕겨의 알칼리 추출액에 산촉매를 첨가하여 실리카를 석출하는, 졸겔화 단계; 및
- [0062] 상기 석출된 실리카 및 중량 백분율 농도가 0.05% 내지 0.5%(w/w) 미만인 산용액 또는 염기용액을 혼합하여 상기 실리카 입자를 개질하는, 에이징 단계;를 포함하는, 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법이 제공된다.
- [0064] 이하, 일 측면에 따른 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법을 도면을 참조하여 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0066] 도 1은 일 측면에 따른 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법을 개략적으로 나타낸 순서도이고, 도 2는 일 실시 예에 따른 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법을 나타낸 순서도이다.
- [0068] 일 측면에 따른 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법은 왕겨의 알칼리 추출액에 산촉매를 첨가하여 실리카를 석출하는, 졸겔화 단계를 포함한다.
- [0070] 상기 졸겔화 단계는, 왕겨의 알칼리 추출액으로부터 실리카 입자를 석출하는 단계이다.
- [0071] 상기 왕겨의 알칼리 추출액은 왕겨의 알칼리 추출 이후 발생하는 추출액으로, 상기 왕겨의 알칼리 추출액은 예를 들어, 왕겨 및 알칼리 용액을 혼합한 후 15℃ 내지 40℃의 상온에서 침지처리하여 제조될 수 있으며, 또는 왕겨 및 알칼리 용액을 혼합한 후 100℃ 내지 200℃의 온도에서 증해처리하여 제조될 수 있다.
- [0073] 일 측면에 따른 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법은 상기 졸겔화 단계에서 왕겨의 알칼리 추출액으로부터 실리카가 겔화되어 구조화하는 과정을 조절함으로써 불순물의 혼입을 최소화할 수 있다.
- [0075] 상기 알칼리 추출액 내 존재하는 실리카는 수산화나트륨(NaOH)에 의해 가수분해되어 수산기(OH)를 갖는 실라놀 형태로 존재하며, 주요 불순물인 리그닌은 앞선 알칼리 추출 조건에 따라 차이가 있으나 리그닌을 구성하는 기초적인 3가지 모노머(p-Coumaryl Alcohol, Coniferyl Alcohol, Sinapyl Alcohol)를 포함하며 리그닌의 작용기는 수산기를 포함하여 메톡실기, 카르보닐기를 지닌다. 왕겨와 같은 초본류 원료에 기반하는 리그닌의 경우 목본 바이오매스의 리그닌과는 달리 상기 3가지 모노머를 모두 포함하는 특징이 있다. 이러한 리그닌은 왕겨의 알칼리 추출 과정(증해공정) 중 분해되어 부분적 축합, 천연 리그닌의 작용기 제거, 새로운 작용기가 형성된 상태로 알칼리 추출액 내에 존재한다.
- [0077] 이러한 알칼리 추출액에 산촉매를 첨가하고 가열할 경우 열화학적 안정성이 우수한 실라놀 형태의 실리카와는 달리 가수분해된 리그닌은 80℃ 내지 120℃의 비교적 고온에서 결합력이 약한 결합구조가 절단되어 방향족 화합물을 생성하고 리그닌을 축합시키는 졸겔반응이 저해되는 특징이 있다. 이를 통해 일정 온도 이상에서 졸겔반응을 진행할 때 보다 높은 비율의 실리카를 선택적 추출할 수 있다.
- [0079] 또한, 졸겔반응 시 첨가되는 산촉매의 첨가량에 따라 알칼리 추출액의 pH가 변화하면서 실리카 및 리그닌, 헤미

셀룰로오스 등의 불순물의 탈수반응이 상이하게 나타난다. 이는 알칼리 추출액의 각 성분들의 상이한 산해리상수에 의한 것으로서, 이로 인해 실리카의 경우 pH 11~1, 리그닌은 pH 8~1, 헤미셀룰로오스 pH 2 이하에서 주로 석출된다. 실리카는 매우 넓은 범위에서 겔화가 진행되기 때문에 약알칼리 내지 중성 범위에서 졸겔화 반응 진행 시 실리카를 선택적으로 추출할 수 있다.

- [0080] 반응시간의 경우, 실리카의 졸겔화 반응이 타 성분에 비해 긴 시간을 요구하기 때문이며, 알칼리 추출액의 농도의 경우에도 반응속도에 관여하기 때문에 이를 고려한 최적 졸겔화 공정조건이 요구된다.
- [0082] 상기 알칼리 추출액에 산촉매를 첨가하여 실리카를 석출할 수 있다.
- [0083] 이때 상기 왕겨의 알칼리 추출액의 온도는 20℃ 내지 80℃일 수 있고, 바람직하게는 40℃ 내지 80℃일 수 있고, 보다 바람직하게는 45℃ 내지 55℃일 수 있다.
- [0084] 이는 왕겨 알칼리 추출액에 다량으로 포함되는 리그닌 성분의 축합을 최소화하여 실리카를 선택적으로 추출하기 위한 것으로, 이를 통해 석출되는 실리카의 순도를 보다 향상시킬 수 있다.
- [0085] 만약, 상기 졸겔화 단계에서 알칼리 추출액의 온도가 20℃ 미만일 경우 제조된 실리카의 순도가 현저히 낮아질 수 있고, 80℃를 초과하는 경우 순도 향상 효과가 미비해 에너지 효율 측면에서 부적절하며, 과도한 온도는 분자의 유동성을 증가시켜 실리카 성분의 축합에 의한 겔 형태의 유지가 어려워 실리카의 적절한 석출을 저해할 수 있다.
- [0087] 또한 상기 졸겔화 단계는 상기 온도의 알칼리 추출액에 산촉매를 첨가하여 10분 내지 120분 동안 반응시시키는 것이 보다 바람직할 수 있다.
- [0088] 만약, 상기 졸겔화 단계에서의 졸겔화 반응 시간이 10분 미만일 경우 수득되는 실리카의 수율이 현저히 낮아질 수 있고, 반응 시간이 120분을 초과하는 경우 수율 향상 효과가 미비해 에너지 효율 측면에서 부적절할 수 있다.
- [0090] 상기 산촉매는 황산, 염산, 질산, 인산, 탄산, 아세트산 및 이산화탄소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0091] 상기 산촉매는 상기 알칼리 추출액의 pH가 4 내지 10이 되도록 첨가할 수 있고, 바람직하게는 pH가 6 내지 9가 되도록, 보다 바람직하게는 pH가 7 내지 8이 되도록 첨가할 수 있다.
- [0092] 이는 실리카의 제조 수율을 높이는 동시에 순도를 향상시키기 위한 것이다.
- [0093] 만약, 상기 pH가 4 미만이거나 10을 초과하는 경우 실리카의 수율이 현저히 낮아지거나 순도가 현저히 낮아져, 고품질의 실리카를 고수율로 제조하기 어려울 수 있다.
- [0095] 일 측면에 따른 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법은 상기 졸겔화 단계에서 졸겔반응을 통해 고형화된 고체분과 상등액을 여과, 원심분리, 침전 중 1종 이상의 방법으로 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0097] 일 측면에 따른 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법은 상기 석출된 또는 상기 석출하여 분리한 실리카를 중량 백분율 농도가 0.05% 내지 0.5%(w/w) 미만인 산용액 또는 염기용액과 혼합하여 상기 실리카 입자를 개질하는, 에이징 단계;를 포함한다.
- [0099] 상기 에이징 단계는 상기 졸겔화 단계에서 석출된 실리카의 구조적 특성을 조절하는 단계로서, 상기 단계를 통해 순도 및 백색도가 높은 고품질의 실리카를 제조할 수 있으며, 이를 통해 이후 세척 및 정제 공정에서의 용수 사용 및 폐수 발생량을 현저히 감소시킬 수 있어 제조 효율 및 경제성을 현저히 높일 수 있다.
- [0100] 상기 에이징 단계에 적용되는 용액의 pH 조건에 따라서 졸겔화 반응을 통해 형성된 입자의 반응기작이

달라지며, 구체적으로는 산성 분위기에서는 산소원자에 대한 친전자적 반응이 일어나며, 염기 분위기에서는 Si 이온에 대한 친핵성 반응이 일어난다.

- [0101] 이에 용액의 pH가 산성일 때, 중합 시 입자가 가교결합 밀도가 낮아지고 입자들이 서로 선형의 체인을 형성하는 경향이 나타나 보다 미세한 입자구조를 지니게 되는 반면 pH가 염기일 때는 입자간의 가교결합의 수가 증가하여 입자간 결합이 강하고 보다 치밀한 입자구조를 형성하게 되어 표면의 실리놀(Silanol) 그룹간의 중축합반응을 연속하여 유도하거나 분리하는 역할을 수행한다.
- [0102] 이에 상기 에이징 단계에서, 상기 석출된 또는 상기 석출하여 분리한 실리카를 적절한 조건의 산용액 또는 염기 용액과 혼합함으로써 실리카 입자의 성장 및 크기, 비표면적 및 순도를 현저히 향상시킬 수 있다.
- [0103] 이때 상기 산용액 또는 염기 용액은 중량 백분율 농도가 0.05% 내지 0.5%(w/w) 미만일 수 있고, 바람직하게는 0.05% 내지 0.3%(w/w) 미만일 수 있고, 보다 바람직하게는 0.05% 내지 0.15% 일 수 있다.
- [0104] 이는 실리카의 순도를 보다 향상시키기 위한 것으로 만약 상기 산용액 또는 염기 용액의 농도가 0.5%(w/w)이상 인 경우 에이징 단계에서 백색도 증가 효과가 미비하거나 백색도가 감소할 수 있고 불순물의 함량이 보다 증가 하는 문제가 발생될 수 있다.
- [0105] 또한, 상기 산용액 또는 염기용액의 온도는 15℃ 내지 75℃일 수 있고, 바람직하게는 20℃ 내지 70℃일 수 있고 보다 바람직하게는 65℃ 내지 75℃일 수 있다.
- [0106] 이는 실리카의 순도를 보다 향상시키기 위한 것으로 에이징 온도를 15℃ 내지 75℃로 유지시킴에 따라 불순물 함상을 감소시켜 제조되는 실리카의 순도를 향상시킬 수 있다.
- [0107] 또한 상기 에이징 단계에서 상기 석출된 실리카 및 상기 산용액 또는 염기용액은 1:2 내지 1:4의 무게비로 혼합 하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0109] 일 측면에 따른 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법은
- [0110] 상기 에이징 단계에서 개질한 실리카를 상기 산용액 또는 염기용액으로부터 분리하는 단계; 및
- [0111] 상기 실리카를 정제하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0113] 상기 분리하는 단계는 상기 에이징 단계 후 개질된 고체분과 상등액을 여과, 원심분리, 침전 중 1종 이상의 방법으로 분리할 수 있다.
- [0115] 상기 실리카를 정제하는 단계는,
- [0116] 상기 실리카를 세척 및 건조하는 단계; 및
- [0117] 상기 실리카를 열처리하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0119] 상기 세척 및 건조하는 단계는 세척하는 단계 및 건조하는 단계를 포함할 수 있고, 분쇄 및 분급하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0120] 이때 상기 세척하는 단계는 상기 분리된 고체분에 세척수를 첨가하여 교반하고 세척된 고체분과 세척수를 여과, 원심분리, 침전 중 1종 이상의 방법으로 분리하는 단계일 수 있고, 상기 건조하는 단계는 세척되어 분리된 고체 분을 80℃ 내지 110℃의 온도에서 1시간 내지 12시간 동안 건조하는 단계일 수 있고, 상기 분쇄 및 분급하는 단계는 함수율 15% 이내로 건조된 고체분을 80mesh 이하로 통과되는 균일한 입자로 분쇄 및 분급하는 단계일 수 있다.
- [0122] 상기 실리카를 열처리하는 단계는 상기 실리카 또는 상기 분쇄되어 균일한 크기를 갖는 실리카 입자를 300℃ 내지 600℃의 온도로 건조 또는 열처리하여 고품질의 실리카를 수득하는 단계일 수 있다.

- [0124] 종래의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법은 제조되는 실리카의 품질제어 공정이 고려되지 않아 실리카 제조 후 순도(품질) 향상을 위한 정제공정에서 많은 용수를 사용하고 폐수의 발생량이 많으며 실질적인 품질의 고도화에 한계가 있는 단점이 있다. 일 측면에 따른 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법은 졸겔화 단계에서 실리카의 구조화하는 과정을 조절함으로써 불순물의 혼입을 최소화하여 분리 정제를 촉진하며 이후 에이징 단계에서 실리카의 구조적 특성을 조절하여 순도를 보다 향상시킴으로써, 고품질 실리카를 고효율로 제조할 수 있다.
- [0126] 이하, 본 발명을 하기 실시 예 및 실험 예에 의하여 상세히 설명한다.
- [0127] 단, 하기 실시 예 및 실험 예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시 예 및 실험 예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0129] <제조 예 1> 알칼리 추출액 제조
- [0130] 정미소로부터 분양받은 왕겨와 조성한 알칼리 약액을 혼합하였다. 알칼리 약액은 왕겨의 전건중량의 20%에 해당하는 수산화나트륨(NaOH)과 왕겨의 전건중량의 500%에 해당하는 물을 혼합하고 충분히 교반하여 제조하였다. 왕겨와 알칼리 약액을 혼합하고 18시간 동안 상온($20 \pm 5^{\circ}\text{C}$)에서 침지처리하여 알칼리 약액에 의해 왕겨의 실리카 성분이 용해되도록 조성하였다. 침지추출이 종료된 왕겨 잔사와 알칼리 추출액을 압착분리하여 왕겨 잔사 등의 고형분을 제거한 알칼리 추출액을 수득하였다.
- [0132] <비교 예 1>
- [0133] 단계 1: 상기 제조 예 1에서 수득한 알칼리 추출액 1000g의 온도를 50°C 로 조절하고, 200 rpm으로 교반하면서 중량 백분율 농도가 98%(w/w)인 황산을 천천히 투입하여 알칼리 추출액의 pH가 9가 되도록 하였다. 이후 상기 교반 속도를 유지하면서 30 분간 졸겔화 반응을 진행한 후, 반응이 완료되어 생성된 1차 하이드로겔을 3000 rpm에서 10분간 원심분리하여 석출되어 침강된 1차 하이드로겔을 수득하였다.
- [0134] 단계 2: 수득된 1차 하이드로겔에 대해 에이징 단계를 수행하지 않고 기건 중량 대비 5배의 세척수를 사용하여 교반 세척 후 3000 rpm에서 10분간 원심분리하여 세척된 하이드로겔을 수득하였으며, 105°C 에서 온풍건조기에서 24시간 동안 건조 후, 575°C 의 회화로에서 4시간 동안 열처리하여 졸겔화 공정만 거친 실리카 시료를 제조하였다.
- [0136] <비교 예 2>
- [0137] 상기 비교 예 1에서 알칼리 추출액에 황산을 투입하여 pH 10이 되도록 달리한 것을 제외하고, 비교 예 1과 동일한 방법을 수행하여 실리카를 제조하였다.
- [0139] <비교 예 3>
- [0140] 상기 비교 예 1에서 알칼리 추출액에 황산을 투입하여 pH 7이 되도록 달리한 것을 제외하고, 비교 예 1과 동일한 방법을 수행하여 실리카를 제조하였다.
- [0142] <비교 예 4>
- [0143] 상기 비교 예 1에서 알칼리 추출액에 황산을 투입하여 pH 4가 되도록 달리한 것을 제외하고, 비교 예 1과 동일한 방법을 수행하여 실리카를 제조하였다.

- [0145] <비교 예 5>
- [0146] 상기 제조 예 1에서 수득한 알칼리 추출액 1000g의 온도를 20℃로 조절하는 것으로 달리한 것을 제외하고, 비교 예 1과 동일한 방법을 수행하여 실리카를 제조하였다.
- [0148] <비교 예 6>
- [0149] 상기 제조 예 1에서 수득한 알칼리 추출액 1000g의 온도를 80℃로 조절하는 것으로 달리한 것을 제외하고, 비교 예 1과 동일한 방법을 수행하여 실리카를 제조하였다.
- [0151] <실시 예 1>
- [0152] 단계 1: 상기 제조 예 1에서 수득한 알칼리 추출액 1000g의 온도를 50℃로 조절하고, 200 rpm으로 교반하면서 중량 백분율 농도가 98%(w/w)인 황산을 천천히 투입하여 알칼리 추출액의 pH가 9가 되도록 하였다. 이후 상기 교반 속도를 유지하면서 30 분간 졸겔화 반응을 진행한 후, 반응이 완료되어 생성된 1차 하이드로겔을 3000 rpm에서 10분간 원심분리하여 석출되어 침강된 1차 하이드로겔을 수득하였다.
- [0153] 단계 2: 수득한 1차 실리카 하이드로겔을 침적분리한 후 중량 백분율 농도가 0.1%(w/w)인 황산 용액을 상기 하이드로겔 중량 대비 3배수 중량만큼 투입하여 액비 1:3으로 조성하여 에이징 반응을 진행하였다.
- [0154] 용액이 투입된 상태에서 항온 수조에 70℃ 온도로 설정하여 30분간 에이징 반응을 진행하였으며, 에이징 반응이 완료된 1차 하이드로겔을 3000 rpm에서 10 분간 원심분리하여 침전된 2차 하이드로겔을 수득하였다.
- [0155] 단계 3: 수득된 2차 하이드로겔의 기건 중량 대비 5배의 세척수를 사용하여 교반세척후 재차 3000 rpm에서 10분간 원심분리하여 세척하는 세척 단계를 1회 수행하여 하이드로겔을 수득하였으며, 105℃에서 온풍건조기에서 24 시간동안 건조 후, 575℃의 회화로에서 4시간 동안 열처리하여 졸겔화 공정과 에이징 공정을 거친 실리카 시료를 제조하였다.
- [0157] <실시 예 2>
- [0158] 상기 실시 예 1의 단계 2에서, 항온 수조의 온도를 20℃로 설정하는 것으로 달리하는 것을 제외하고, 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 실리카를 제조하였다.
- [0160] <실시 예 3>
- [0161] 상기 실시 예 1의 단계 2에서, 중량 백분율 농도가 0.5%(w/w)인 황산 용액을 사용하는 것으로 달리하는 것을 제외하고, 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 실리카를 제조하였다.
- [0163] <실시 예 4>
- [0164] 상기 실시 예 1의 단계 2에서, 중량 백분율 농도가 0.5%(w/w)인 황산 용액을 사용하고 항온 수조의 온도를 20℃로 설정하는 것으로 달리하는 것을 제외하고, 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 실리카를 제조하였다.
- [0166] <실시 예 5>
- [0167] 상기 실시 예 1의 단계 2에서, 중량 백분율 농도가 0.1%(w/w)인 수산화나트륨 용액을 사용하는 것으로 달리하는 것을 제외하고, 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 실리카를 제조하였다.
- [0169] <실시 예 6>
- [0170] 상기 실시 예 1의 단계 2에서, 중량 백분율 농도가 0.1%(w/w)인 수산화나트륨 용액을 사용하고 항온 수조의 온

도를 20℃로 설정하는 것으로 달리하는 것을 제외하고, 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 실리카를 제조하였다.

[0172] <실시 예 7>

[0173] 상기 실시 예 1의 단계 2에서, 중량 백분율 농도가 0.5%(w/w)인 수산화나트륨 용액을 사용하고 항온 수조의 온도를 20℃로 설정하는 것으로 달리하는 것을 제외하고, 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 실리카를 제조하였다.

[0175] <실시 예 8>

[0176] 상기 실시 예 1의 단계 2에서, 중량 백분율 농도가 0.1%(w/w)인 수산화나트륨 용액을 사용하고 항온 수조의 온도를 20℃로 설정하는 것으로 달리하고 단계 3에서 세척 단계를 3회 수행하는 것으로 달리하는 것을 제외하고, 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 실리카를 제조하였다.

[0178] <실시 예 9>

[0179] 상기 실시 예 1의 단계 2에서, 중량 백분율 농도가 0.1%(w/w)인 수산화나트륨 용액을 사용하고 항온 수조의 온도를 20℃로 설정하는 것으로 달리하고 단계 3에서 세척 단계를 5회 수행하는 것으로 달리하는 것을 제외하고, 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 실리카를 제조하였다.

[0181] <실시 예 10>

[0182] 상기 실시 예 1의 단계 2에서, 중량 백분율 농도가 0.1%(w/w)인 수산화나트륨 용액을 사용하고 항온 수조의 온도를 20℃로 설정하는 것으로 달리하고 단계 3에서 세척 단계를 7회 수행하는 것으로 달리하는 것을 제외하고, 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 실리카를 제조하였다.

[0184] <실시 예 11>

[0185] 상기 실시 예 1의 단계 2에서, 중량 백분율 농도가 0.1%(w/w)인 수산화나트륨 용액을 사용하고 항온 수조의 온도를 20℃로 설정하는 것으로 달리하고, 단계 3에서 열처리를 수행하지 않은 것으로 달리하는 것을 제외하고, 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 실리카를 제조하였다.

[0187] <실시 예 12>

[0188] 상기 실시 예 1의 단계 2에서, 항온 수조의 온도를 20℃로 설정하는 것으로 달리하고, 단계 3에서 열처리를 수행하지 않은 것으로 달리하고 단계 3에서 세척 단계를 3회 수행하는 것으로 달리하는 것을 제외하고, 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 실리카를 제조하였다.

[0190] <특성평가방법>

[0191] 아래의 실험 예에서 실리카의 특성을 평가하기 위하여 이하의 특성 평가 방법을 사용하였다.

[0193] ICP-AES 분석

[0194] 제조된 실리카 내 존재하는 미량의 금속 및 비금속 원소 분석을 위해 유도결합플라즈마방출분광기(ICP-AES, OPTIMA 7300 DV, Perkin-Elmer, USA)를 이용하여 분석을 실시하였다. 실리카 내 다양한 알칼리 금속 및 비금속 원소 중 함량이 가장 높은 Mg, Na, K, Ca, Al, Fe 총 6가지 원소의 정량분석을 실시하였다.

[0196] 백색도 평가

[0197] 백색도(Whiteness)는 실리카의 제품품질에 있어서 주요한 외관적 특성으로써, 폴리머 및 필름 등의 색상 개질 및 식품소재로 적용 시 고려되는 주요한 품질지표이다. 본 발명에서는 제조된 실리카 시료는 각 입자의 색상차이가 크게 나타나는데, 10 지점의 각기 다른 부분을 색차계(COLOR TOUCH 2, Technidyne)를 사용하여 백색도(Whiteness Index, ASTM-E313)를 측정하였다.

[0199] 실리카 제조 수율 평가

[0200] 최초 왕겨 1kg의 함유 실리카량인 10%를 기준으로 졸겔화, 에이징, 수세척 및 열처리 각 단계에서 제조된 실리카의 중량을 측정하여 각 공정에 의한 수율을 평가하였다.

[0201] 실리카 제조 수율은 아래의 식 1을 통해 산출하였으며, 이를 통해 왕겨에 포함된 이산화규소를 실리카로의 전환 수율을 산정 가능하였다.

[0202] <식 1>

[0203]
$$\text{실리카 제조수율(\%)} = \frac{\text{제조된 실리카 전건무게(g)}}{\text{왕겨 1kg의 실리카 함량(g)}} \times 100$$

[0205] <실험예 1. 졸겔화 반응 조건변화를 통한 석출 실리카 특성 제어>

[0206] 졸겔화 반응 공정에서 왕겨 알칼리 추출액에 황산을 투입하여 pH를 조절함으로써 탈수반응에 의한 실리카 입자의 형성을 유도하였다.

[0207] 이 때 졸겔화 반응 조건변화에 따른 실리카 특성 변화를 확인하기 위해, 졸겔화 반응 시 pH, 반응온도를 달리하여 도 3에 나타난 바와 같이 졸겔 단계 후 세척, 건조 및 열처리를 수행한 비교 예 1 내지 6에서 제조한 실리카에 대해, 이하의 특성 분석 실험을 수행하였다.

[0209] 실험 예 1-1. 졸겔화 반응시 pH 조건변화에 따른 실리카 특성 변화

[0210] 졸겔화 반응시 pH 조건변화에 따른 실리카 특성 변화를 확인하기 위해, 비교 예 1 내지 4에서 표 1의 졸겔화 조건으로 제조한 실리카에 대해, 백색도 특성을 평가하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내고 석출된 실리카 성상을 관찰하여 도 4에 나타내었다. 또한, 석출된 실리카에 함유된 무기원소 함량을 측정하여 하기 표 3에 나타내고, 실리카 제조 수율 및 불순물(유기물)의 함량을 도 5에 나타내었다.

표 1

	졸겔화 조건			에이징 공정 조건	청수 세척 및 열처리	
	pH	온도	교반속도		세척횟수	열처리
비교 예 1	9	50℃	200rpm	미처리	1 회 (300g/회)	575℃ (4 hour)
비교 예 2	10	50℃	200rpm	미처리		
비교 예 3	7	50℃	200rpm	미처리		
비교 예 4	4	50℃	200rpm	미처리		

표 2

	비교 예 2	비교 예 1	비교 예 3	비교 예 4
백색도	34.3	37.2	40.7	54.5

[0215] 표 2에 나타난 바와 같이, 졸겔화 공정에서 pH가 산성으로 진행될수록 백색도가 증가하였으며 도 4에 나타난 바와 같이 실리카의 성장도 변화함을 알 수 있다.

[0216] 한편, pH 7~10 에서의 백색도 변화는 완만한 수준에서 변화하는 반면 pH 4에서 극적으로 백색도가 개선되는 형태를 보이나, 이는 산성 pH에서 투입되는 황산 시약이 증가됨에 따라 알칼리 추출액 내 용해된 알칼리 금속이 황산염과 반응하여 생성되는 황산나트륨등의 함량이 증가함에 따라 황색을 발현한 것에 의한 것으로 볼 수 있다.

표 3

[0218]

	비교 예 2	비교 예 1	비교 예 3	비교 예 4
	pH 10	pH 9	pH 7	pH 4
Mg (%)	0.2457	0.0106	0.0189	0.0088
Na (%)	17.9160	17.8661	17.5629	17.1184
K (%)	0.6890	0.6198	0.5682	0.5774
Ca (%)	0.2990	0.0128	0.0199	0.0168
Al (%)	0.0378	0.0016	0.0066	0.0321
Fe (%)	0.0692	0.0056	0.0107	0.0153

[0220] 표 3에 나타난 바와 같이, ICP-AES를 통한 실리카의 금속 및 비금속 원소의 함량은 pH가 산성으로 진행됨에 따라 Mg, Na, K, Ca 원소의 함량이 감소되었으며, 실질적으로는 무기원소의 함량 변화가 극적인 변화는 없었으며, 특히 나트륨 원소의 함량은 산성 조건일수록 다소 개선되는 효과를 보이나, 모든 조건에서 17~18%의 함량을 보여 상기 공정 조건에서 제조된 실리카는 제품가치가 현저히 낮음을 알 수 있다.

[0221] 또한, 도 5에 나타난 바와 같이, 졸겔화 반응물의 수율은 pH 7~9에서 가장 우수한 것을 알 수 있다. 석출 실리카에 포함된 불순물(유기물)의 함량은 pH 10에서 가장 낮게 나타났으나 석출 실리카의 제조 수율이 매우 낮아 pH 10 이상에서는 효율이 낮은 것으로 판단되었다. pH 4에서는 리그닌의 석출량이 증가하여 불순물 함량이 크게 증가하는 것을 알 수 있다.

[0222] 상기 결과를 통해 실리카 석출을 위한 졸겔화 반응 시 불순물의 함량을 현저히 낮추고 석출효율을 높이기 위해, pH 7 이상, 보다 바람직하게는 7~9 범위에서 진행하되, 수율 개선에서는 pH 9, 순도 개선에서는 pH 7로 적용하는 것이 바람직한 것을 확인하였다.

[0224] 실험 예 1~2 졸겔화 반응시 온도 조건변화에 따른 실리카 특성 변화

[0225] 졸겔화 반응시 온도 조건변화에 따른 실리카 특성 변화를 확인하기 위해, 비교 예 1, 비교 예 5, 6에서 표 4의 졸겔화 조건으로 제조한 실리카에 대해, 백색도 특성을 평가하여 그 결과를 하기 표 5에 나타내고 석출된 실리카 성상을 관찰하여 도 6에 나타내었다. 또한, 석출된 실리카에 함유된 무기원소 함량을 측정하여 하기 표 6에 나타내고, 실리카 제조 수율 및 불순물(유기물)의 함량을 도 7에 나타내었다.

표 4

[0227]

	졸겔화 반응 조건			에이징 공정 조건	세척 및 열처리	
	pH	온도	교반속도		세척횟수	열처리
비교 예 1	9	50℃	200rpm	미처리	1 회 (300g/회)	575℃ (4 hour)
비교 예 5	9	20℃	200rpm	미처리		
비교 예 6	9	80℃	200rpm	미처리		

표 5

	비교 예 5	비교 예 1	비교 예 6
백색도	32.6	37.2	42.2

표 5 및 도 6에 나타난 바와 같이, 졸겔화 단계에서 온도조건을 달리하였을 때, 백색도 및 육안적인 특성의 변화는 미비하였으나, 고온조건일수록 백색도가 개선되는 것을 알 수 있다.

표 6

	비교 예 5	비교 예 1	비교 예 6
	20 ℃	50 ℃	80 ℃
Mg (%)	0.0057	0.0106	0.0036
Na (%)	20.4954	17.8661	13.5987
K (%)	0.6697	0.6198	0.5673
Ca (%)	0.0130	0.0128	0.0148
Al (%)	0.0012	0.0016	0.0082
Fe (%)	0.0040	0.0056	0.0064

표 6에 나타난 바와 같이, 온도조건 변화는 금속 및 비금속 원소의 함량 변화에서 크게 나타났는데, 고온에서 진행될수록 나트륨 원소의 감소가 크게 나타났다. 알칼리 추출액이 고온으로 조성되면 분자운동이 활발해지면서, 장시간 반응이 지속되는 졸겔화 반응을 가속화 시킴에 따라 나타난 결과로 예상된다. 상기 결과를 통해 졸겔화 공정의 온도 조건은 상온에서 수행하는 것보다 50~80℃ 이상의 조건에서 수행하는 것이 나트륨 원소의 함량 감소로 순도의 향상이나 백색도의 향상 등으로 품질 증대를 위해 바람직할 것으로 판단되었다.

또한, 도 7에 나타난 바와 같이 졸겔화 온도조건에 따른 실리카의 제조수율과 불순물(유기물) 함량을 측정한 결과, 최종 실리카의 제조수율을 20℃ 조건에서 가장 높게 나타났으나, 50℃, 80℃에서의 수율과 유의한 차이가 발생하지 않은 반면 불순물(유기물)의 함량의 경우 20℃ 조건에서 보다 높게 나타나고 50℃ 및 80℃ 조건에서 보다 낮게 나타나므로, 50~80℃의 조건에서 졸겔화를 수행하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

상기 결과를 종합하여 볼 때, 50℃ 이상의 온도에서 졸겔화하여 제조한 실리카의 순도 및 백색도 특성이 양호하며, 제조 수율 측면에서도 50℃ 및 80℃ 조건에서 유사하므로, 50~80℃의 조건에서 졸겔화를 수행하는 것이 바람직함을 알 수 있으며, 에너지 효율측면에서 보다 낮은 온도인 50℃에서 수행하는 것이 보다 바람직함을 알 수 있다.

<실험예 2. 에이징 공정 조건변화를 통한 실리카 특성 제어>

에이징(Aging) 공정은 졸겔화 반응을 통해 형성된 1차 실리카 하이드로겔을 일정한 pH 및 온도로 형성된 용액에 일정시간 담가두는 방법으로 표면의 실리놀(Silanol) 그룹간의 중축합반응을 유도하거나 분리하는 역할을 통해 구조적 개질을 가져올 수 있다. 이러한 에이징 공정을 통해 제조되는 실리카의 성상을 조절하거나, 순도를 개선할 수 있어 품질 및 공정효율을 증대할 수 있다.

이때 에이징 반응 조건변화에 따른 실리카 특성 변화를 확인하기 위해, 에이징 반응 시 pH, 반응온도를 달리하여 도 3에 나타난 바와 같이 졸겔 단계 및 에이징 단계 후 세척, 건조 및 열처리를 수행한 실시 예 1 내지 7에서 제조한 실리카를 에이징 단계를 수행하지 않은 비교 예 1의 실리카와 이하의 방법으로 특성 비교 분석을 수행하였다.

[0244] 실험예 2-1. 산성 에이징 용액을 이용한 에이징 반응에 따른 실리카 특성 변화

[0245] 산성 에이징 용액을 이용한 에이징 반응에서 산성 용액의 농도 및 온도 조건변화에 따른 실리카 특성 변화를 확인하기 위해, 비교 예 1, 실시 예 1 내지 4에서 표 7의 졸겔화 및 에이징 조건으로 제조한 실리카에 대해, 백색도 특성을 평가하여 그 결과를 하기 표 8에 나타내고 석출된 실리카 성상을 관찰하여 도 8에 나타내었다. 또한, 석출된 실리카에 함유된 무기원소 함량을 측정하여 하기 표 9에 나타내었다.

표 7

[0247]

	졸겔화 공정 조건			에이징 공정 조건				청수 세척 및 열처리	
	pH	온도	교반속도	용액 유형	온도	액비	시간	세척횟수	열처리
비교 예 1	9	50℃	200rpm	미처리				1 회 (300g/회)	575℃ (4 hour)
실시 예 1				0.1% H ₂ SO ₄	70℃	1:3	30min		
실시 예 2				0.1% H ₂ SO ₄	20℃				
실시 예 3				0.5% H ₂ SO ₄	70℃				
실시 예 4				0.5% H ₂ SO ₄	20℃				

[0248]

표 8

	비교 예 1	실시 예 1	실시 예 2	실시 예 3	실시 예 4
백색도	37.2	71.4	65.9	69.5	66.2

[0251] 표 8 및 도 8에 나타난 바와 같이 산성 용액을 적용한 에이징 공정에 따른 실리카의 성상과 백색도는 졸겔화 공정만을 처리한 조건(비교 예 1)보다 크게 개선됨을 확인할 수 있다. 산성 용액의 농도 0.1% 및 0.5% 별로 모두 온도 조건이 증가할수록 백색도가 크게 개선되는 결과를 나타내었으나, 0.5% 황산으로 에이징 반응을 진행할 경우, 황 원소에 의해 황색의 착색이 발생하여 0.1% 황산 조건에 비해 전반적인 백색도 저하가 발생되었다.

표 9

	비교 예 1	실시 예 2	실시 예 1	실시 예 4	실시 예 3
	에이징 미처리	0.1% H ₂ SO ₄		0.5% H ₂ SO ₄	
		20℃	70℃	20℃	70℃
Mg (%)	0.0106	0.0157	0.0093	0.0097	0.0058
Na (%)	17.8661	5.1292	3.8718	4.7215	5.3868
K (%)	0.6198	0.2056	0.1804	0.1956	0.2098
Ca (%)	0.0128	0.0141	0.0170	0.0267	0.0105
Al (%)	0.0016	0.0031	0.0046	0.2282	0.0582
Fe (%)	0.0056	0.0099	0.0118	0.0090	0.0065

[0254] 표 9에 나타난 바와 같이 산성 에이징 공정에서, 0.1% 및 0.5% 황산 처리 조건별로 실리카 내 잔류하는 금속 및 비금속 원소 함량은 반응 온도변화에 따라 서로 다른 결과를 나타냈다. 0.1% 황산을 통해 에이징 반응을 진행

시, 온도증가에 의해 금속, 비금속 원소의 함량이 모두 감소하여 순도가 높아지는 결과를 나타내는 반면, 0.5% 황산 반응 조건에서는 고온반응 조건에서 불순물의 함량이 증가하는 결과를 나타냈다.

[0255] 상기 결과를 통해 실리카의 고순도화를 위한 산성 에이징 공정 적용시 과도한 황산의 적용에 따른 백색도 저하와 불순물 제거효율 저하를 고려할 때 산성 용액을 사용하는 경우 0.5% 미만 바람직하게는 0.05% 내지 0.5% 미만, 보다 바람직하게는 0.05% 내지 0.3%, 보다 바람직하게는 0.1%의 황산 용액으로 20~70℃ 조건에서 바람직하게는 70℃ 조건에서 에이징 공정을 적용하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

[0257] 실험예 2-2. 염기 에이징 용액을 이용한 에이징 반응 조건에 따른 실리카 특성 변화

[0258] 염기 에이징 용액을 이용한 에이징 반응에서 염기 용액의 농도 및 온도 조건변화에 따른 실리카 특성 변화를 확인하기 위해, 비교 예 1, 실시 예 5 내지 7에서 표 10의 줄겔화 및 에이징 조건으로 제조한 실리카에 대해, 백색도 특성을 평가하여 그 결과를 하기 표 11에 나타내고 석출된 실리카 성상을 관찰하여 도 9에 나타내었다. 또한, 석출된 실리카에 함유된 무기원소 함량을 측정하여 하기 표 12에 나타내었다.

표 10

[0259]		줄겔화 공정 조건			에이징 공정 조건				청수 세척 및 열처리	
		pH	온도	교반속도	용액 유형	온도	액비	시간	세척횟수	열처리
	비교 예 1	9	50℃	200rpm	미처리				1 회 (300g/회)	575℃ (4 hour)
	실시 예 5				0.1% NaOH	70℃	1:3	30min		
	실시 예 6				0.1% NaOH	20℃				
실시 예 7	0.5% NaOH				20℃					

표 11

	비교 예 1	실시 예 5	실시 예 6	실시 예 7
백색도	37.2	65.5	61.7	38.9

[0263] 표 11 및 도 9에 나타난 바와 같이, 염기 분위기에서의 에이징 공정을 적용한 결과, 0.1% NaOH 반응조건에서는 백색도가 현저히 향상되는 것을 알 수 있다. 반면 0.5% NaOH 조건에서는 백색도의 개선효과가 나타나지 않았다.

표 12

	비교 예 1	실시 예 6	실시 예 5	실시 예 7
	에이징 미처리	0.1% NaOH		0.5% NaOH
		20℃	70℃	20℃
Mg (%)	0.0106	0.0344	0.0306	0.0598
Na (%)	17.8661	8.1649	7.6822	10.5435
K (%)	0.6198	0.3404	0.2975	0.4019
Ca (%)	0.0128	0.0528	0.0432	0.1893
Al (%)	0.0016	0.0042	0.0047	0.0040
Fe (%)	0.0056	0.0131	0.0130	0.0151

[0267] 표 12에 나타난 바와 같이, ICP-AES를 통한 제조된 실리카의 무기원소 함량변화를 평가한 결과에서 또한 0.1 %

NaOH 염기 에이징 반응시에는 반응온도가 높아지는 경우 금속 및 비금속 원소의 함량이 전반적으로 감소하여 실리카의 순도가 높아지는 결과가 나타났으나, 0.5 % NaOH 염기 에이징 반응 시에는 순도의 개선효과가 상대적으로 크지 않은 것을 확인할 수 있다.

[0268] 상기 실험 예 2의 결과를 통해 에이징 반응을 통해 실리카에 잔존하는 유무기원소 등을 용이하게 제거함으로써 실리카의 백색도 및 순도를 현저히 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. 0.5% 이상 농도의 염기 또는 산 용액을 적용 시 이러한 에이징 공정효과가 상대적으로 낮게 나타나기 때문에 0.5% 미만의 농도의 염기 또는 산 용액을 적용하는 것이 바람직하며, 20℃ 이상의 온도조건에 그 에이징 공정 효과가 높아지며 바람직하게는 70℃ 온도조건이 적합함을 알 수 있다. 또한 특히 산용액을 적용한 에이징 반응시 그 효과가 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0270] <실험예 3. 졸겔화 공정과 에이징 공정 적용에 따른 세척 및 열처리 적용 효과 변화 >

[0271] 일 측면에 따른 실리카의 제조방법은 고품질의 실리카를 제조하므로 추가 정제공정의 적용을 최소화할 수 있다. 이의 효과를 확인하기 위하여 이하의 실험을 수행하였다.

[0273] 실험예 3-1. 세척 조건변화에 따른 실리카 특성 변화

[0274] 세척 조건에 따른 실리카 특성 변화를 확인하기 위해, 아래 표 13에서와 같이, 세척 회수를 1, 3, 5 및 7회로 달리하여 실시 예 6, 8 내지 10를 통해 제조한 실리카(도 3 참조)에 대해, 백색도 특성을 평가하여 그 결과를 하기 표 14에 나타내고 석출된 실리카 성상을 관찰하여 도 10에 나타내었다. 또한, 석출된 실리카에 함유된 무기원소 함량을 측정하여 하기 표 15에 나타내었다.

표 13

	졸겔화 공정 조건			에이징 공정 조건				세척 및 열처리	
	pH	온도	교반속도	용액 유형	온도	액비	시간	세척횟수	열처리
실시 예 6	9	50℃	200rpm	0.1% NaOH	20℃	1:3	30min	1 회	575℃ (4 hour)
실시 예 8								3 회	
실시 예 9								5 회	
실시 예 10								7 회	

표 14

	실시 예 6	실시 예 8	실시 예 9	실시 예 10
백색도	61.7	80.7	77.2	77.0

[0280] 상기 표 14 및 도 10에 나타난 바와 같이, 세척 횟수를 달리하여 제조된 실리카의 성상 및 백색도는 세척 횟수 증가에 따라 개선되는 경향을 나타냈으나, 세척횟수 3회 이상의 세척에서는 개선효과가 크게 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었다.

[0281] 세척횟수를 증가하는 경우 용수의 사용량과 폐수의 발생량이 증가하며 추가적인 공정운영비용이 증가하기 때문에 품질개선효과 크지 않은 경우 적용 횟수를 최소화하는 것이 바람직하며, 졸겔화 공정 및 에이징 공정을 적용하여 제조된 실리카의 경우 3회 이하의 세척이 바람직한 것으로 볼 수 있다.

표 15

	실시 예 6	실시 예 8	실시 예 9	실시 예 10
	세척 1회	세척 3회	세척 5회	세척 7회
Mg (%)	0.0344	0.0540	0.0519	0.0534
Na (%)	8.1649	3.5268	2.7780	2.1515
K (%)	0.3404	0.2585	0.2297	0.2037
Ca (%)	0.0528	0.0987	0.0944	0.0954
Al (%)	0.0042	0.0066	0.0045	0.0051
Fe (%)	0.0131	0.0172	0.0165	0.0172

표 15에 나타난 바와 같이, 세척 횟수에 따른 실리카의 ICP-AES 결과, 수용성을 띄는 알칼리 금속인 나트륨과 칼륨은 세척횟수가 증가함에 따라 잔존된 함량이 감소하는 경향이 나타났으며, 고온의 물과 반응하는 알칼리 토 금속인 마그네슘 및 칼슘과 금속원소인 알루미늄, 철은 세척횟수가 증가하여도 감소하지 않고 소폭 증가하는 경향이 나타났고 이러한 영향으로 백색도에서도 개선효과가 나타나지 않는 것으로 볼 수 있다.

실시에 3-2. 열처리 조건변화에 따른 실리카 특성 변화

아래 표 16에서와 같이, 열처리 유무를 달리하여 실시 예 9 및 실시 예 11을 통해 제조한 실리카에 대해, 백색도 특성을 평가하여 그 결과를 하기 표 17에 나타내고 석출된 실리카 성상을 관찰하여 도 11에 나타내었다. 또한, 석출된 실리카에 함유된 무기원소 함량을 측정하여 하기 표 18에 나타내었다.

표 16

	졸겔화 공정 조건			에이징 공정 조건				세척 및 열처리	
	pH	온도	교반속도	용액 유형	온도	액비	시간	세척횟수	열처리
실시 예 9	9	50℃	200rpm	0.1% NaOH	20℃	1:3	30min	5 회	575℃ (4 hour)
실시 예 11									미처리

표 17

	실시 예 9	실시 예 11
백색도	77.2	77.0

표 18

	실시 예 9	실시 예 11
	열처리	미처리
Mg (%)	0.0519	0.0506
Na (%)	2.7780	2.8568
K (%)	0.2297	0.2211
Ca (%)	0.0944	0.0926
Al (%)	0.0045	0.0046
Fe (%)	0.0165	0.0164

[0296] 상기 표 17 및 18, 도 11에 나타난 바와 같이, 열처리 공정 적용에 따른 성상, 백색도 및 무기원소 함량의 차이를 비교한 결과 졸겔화 공정 및 에이징 공정을 적용하여 제조된 실리카의 경우 열처리 공정 적용에 따른 무기원소 함량, 성상, 백색도에서 유의한 차이점이 발생하지 않는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 열처리는 제조되는 실리카에 잔존하는 유기물 기반의 불순물의 제거를 위한 공정인데, 졸겔화 공정 및 에이징공정을 통해 제조하는 실리카의 경우 잔존하는 유기물 기반 불순물의 정제가 세척을 통해 용이하게 발생함에 따라 고비용과 추가적인 장치 등이 필요한 열처리 공정없이 일정 수준이상의 고품질을 가지는 실리카를 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0297] 상기 결과를 통해 열처리 공정은 에너지 비용, 공정 비용,약품 비용 등 각 공정의 가혹도의 완화가 요구될 경우 잔존하는 유기성분을 제거하여 순도를 개선하기 위해 선택적으로 적용할 수 있으나 앞선 공정인 졸겔화 및 에이징, 세척 공정을 통해 가혹한 조건을 적용할 경우 생략할 수 있음을 알 수 있다.

[0299] <실험예 4. 실리카 석출을 위한 최적조건 도출>

[0300] 앞서 진행한 실험예 1, 2, 3을 통해 도출된 공정조건들을 기반으로 최적 조건으로 예상되는 실시 예 12의 실리카의 특성을 실시 예 8 내지 실시 예 11에서 제조한 실리카와 비교분석하였다(표 19 참조).

[0301] 실시 예 12의 실리카 제조단계별 성상 모습을 관찰하여 도 12에 나타내고, 비교 특성으로, 백색도를 비교하여 하기 표 20에 나타내고 석출된 실리카 성상을 비교하여 도 13에 나타내었다. 또한, 석출된 실리카에 함유된 무기원소 함량을 비교하여 하기 표 21에 나타내었다.

표 19

	졸겔 조건			에이징 조건				세척 및 열처리	
	pH	온도	교반속도	용액 유형	온도	액비	시간	세척횟수	열처리 온도
실시 예 8	9	50℃	200rpm	0.1% NaOH	20℃	1:3	30min	3 회	575℃ (4 hour)
실시 예 9	9	50℃	200rpm	0.1% NaOH	20℃	1:3	30min	5 회	575℃ (4 hour)
실시 예 10	9	50℃	200rpm	0.1% NaOH	20℃	1:3	30min	7 회	575℃ (4 hour)
실시 예 11	9	50℃	200rpm	0.1% NaOH	20℃	1:3	30min	5 회	미처리
실시 예 12	7	50℃	200rpm	0.1% H ₂ SO ₄	20℃	1:3	30min	3 회	575℃ (4 hour)

표 20

	실시 예 8	실시 예 9	실시 예 10	실시 예 11	실시 예 12
백색도	80.7	77.2	77.0	77.0	89.9

표 21

	실시 예 8	실시 예 9	실시 예 10	실시 예 11	실시 예 12
Mg (%)	0.0540	0.0519	0.0534	0.0506	0.0506
Na (%)	3.5268	2.7780	2.1515	2.8568	2.2151
K (%)	0.2585	0.2297	0.2037	0.2211	0.2002

Ca (%)	0.0987	0.0944	0.0954	0.0926	0.0321
Al (%)	0.0066	0.0045	0.0051	0.0046	0.0031
Fe (%)	0.0172	0.0165	0.0172	0.0164	0.0052
Total(%)	3.9618	3.175	2.5263	3.2421	2.5063

- [0309] 표 20에 나타난 바와 같이, 백색도 분석결과, 적정 졸겔화 공정 및 에이징 공정조건을 적용하여 실시 예 12에서 제조한 실리카는 백색도 약 90으로 현저히 우수한 고품질의 실리카로 나타났다.
- [0310] 또한, 표 21에 나타난 바와 같이 잔류 무기원소의 분석 결과 또한 세척 7회를 적용한 실시예 16과 유사한 수준인 무기원소 총합 2.5%로 높은 수준의 순도를 가지고 있는 것을 확인되었다.
- [0311] 상기 결과를 통해 실시 예 12의 조건의 졸겔화 공정 및 에이징 공정을 적용하여 알칼리 추출액으로부터 식물성 실리카를 제조하는 경우 높은 공정비용과 설비비용을 요구하며 폐수발생량 증가에 따른 환경부담이 높은 다단의 세척공정과 열처리 공정의 적용을 최소화 할 수 있으며, 특히, 열처리를 실시하는 경우 기존의 세척단계를 크게 감소시킨 경우에도 고품질의 실리카를 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0313] 상기 실험 예를 통해, 일 측면에 따른 왕겨의 알칼리 추출액으로부터의 실리카 제조방법은 졸겔화 공정 및 에이징 공정을 통해 고품질의 실리카를 제조할 수 있어, 다단의 세척공정 및 열처리 공정의 적용을 최소화할 수 있으며, 이에 상기 세척 및 열처리 공정을 위해 요구되는 공정설비와 공정운영비용 및 환경부담을 현격히 감소할 수 있는 장점이 있어 제조 효율을 현저히 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

도면

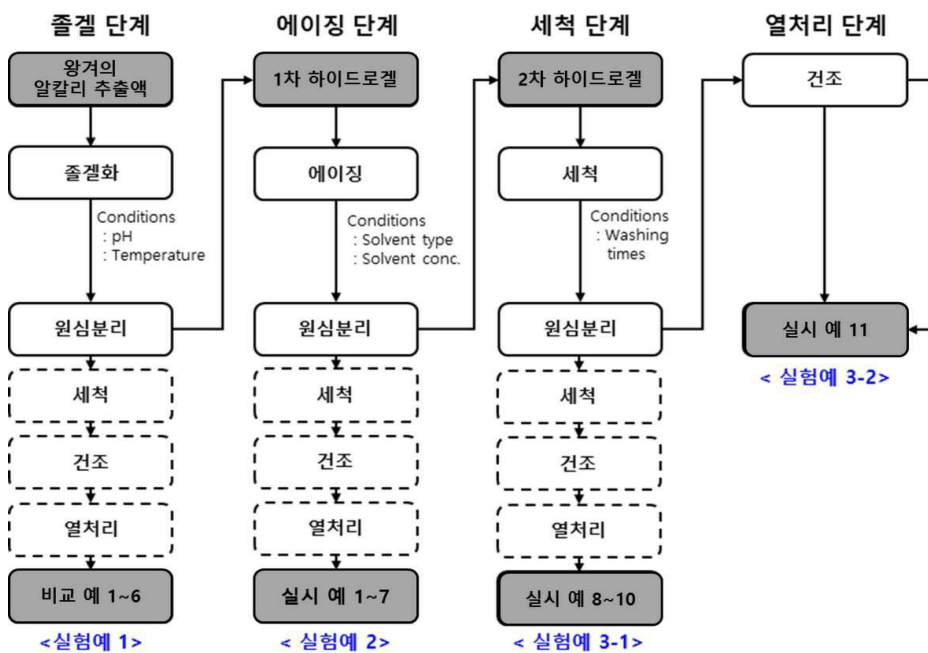
도면1



도면2



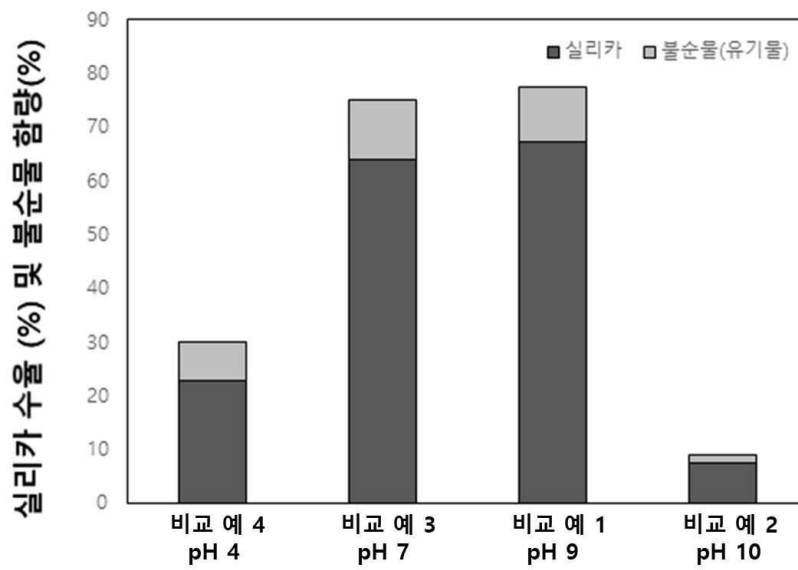
도면3



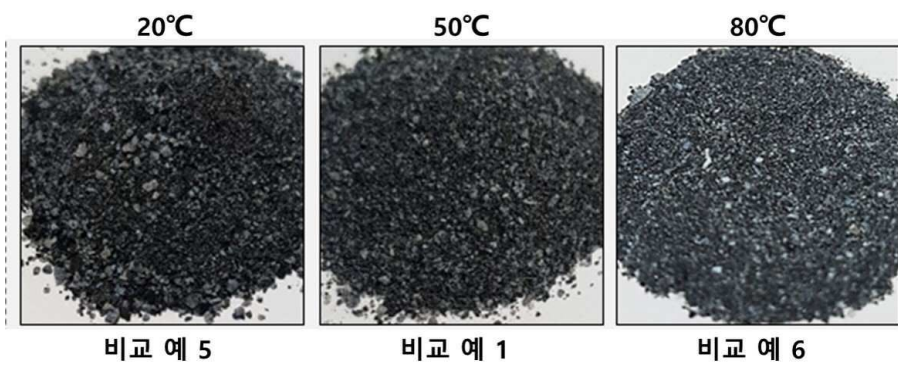
도면4



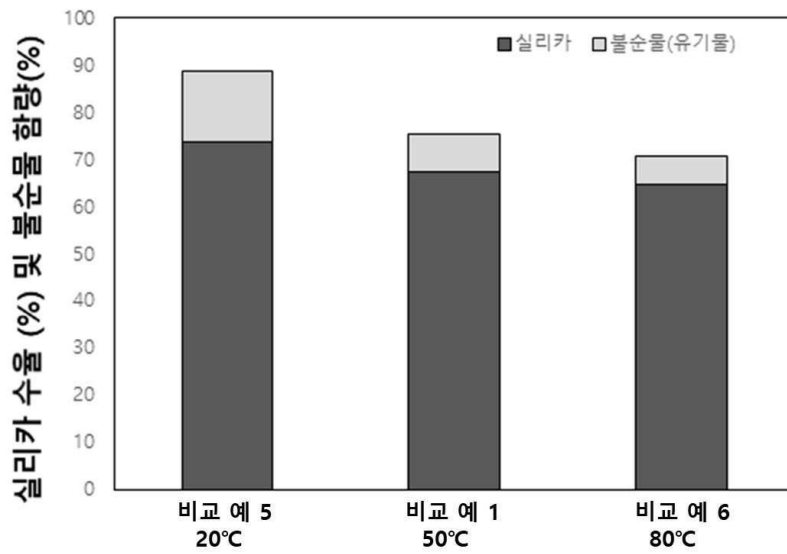
도면5



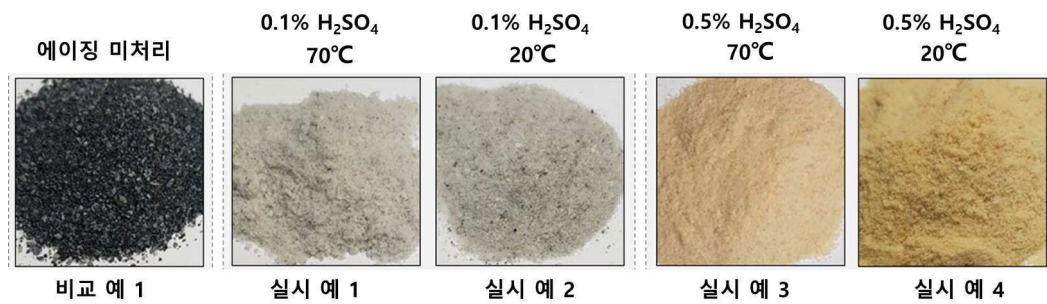
도면6



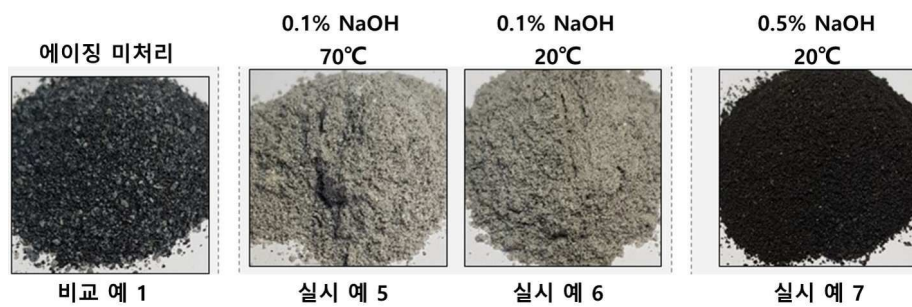
도면7



도면8



도면9



도면10



도면11



도면12



도면13

