



- (51) 국제특허분류:
C22B 26/10 (2006.01) B01D 1/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/009004
- (22) 국제출원일: 2013년 10월 8일 (08.10.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0152564 2012년 12월 24일 (24.12.2012) KR
- (71) 출원인: 재단법인 포항산업과학연구원 (RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) [KR/KR]; 790-330 경상북도 포항시 남구 효자동 산 32번지, Gyeongsangbuk-do (KR). 주식회사 포스코 (POSCO) [KR/KR]; 790-300 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동), Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 전웅 (CHON, Uong); 790-751 경상북도 포항시 남구 지곡동 교수아파트 6동 404호, Gyeongsang-

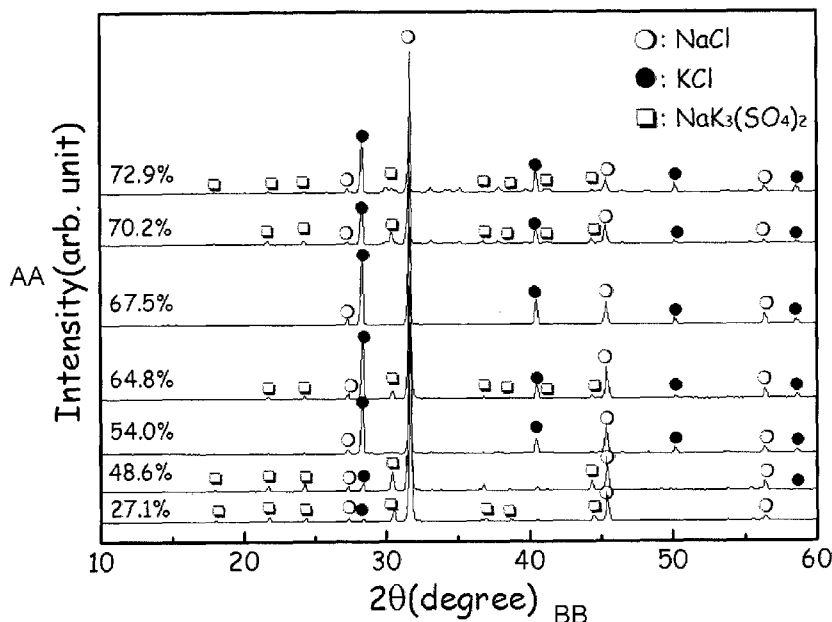
buk-do (KR). 김기영 (KIM, Ki Young); 790-751 경상북도 포항시 남구 지곡동 교수아파트 8동 1202호, Gyeongsangbuk-do (KR). 한기천 (HAN, Gi-Chun); 361-775 충청북도 청주시 흥덕구 사창동 칸타빌아파트 111동 1102호, Chungcheongbuk-do (KR). 장영석 (JANG, Young Seok); 791-755 경상북도 포항시 북구 용흥동 한라타워맨션 302동 1505호, Gyeongsangbuk-do (KR). 송창호 (SONG, Chang Ho); 406-130 인천시 연수구 동춘동 대동아파트 7동 601호, Incheon (KR). 박운경 (PARK, Woonkyoung); 790-885 경상북도 포항시 남구 연일읍 유강리 유강청구아파트 101동 703호, Gyeongsangbuk-do (KR). 정기억 (JEUNG, Kee Uek); 790-754 경상북도 포항시 남구 연일읍 유강리 대림 1차아파트 109동 905호, Gyeongsangbuk-do (KR). 정소라 (JUNG, So Ra); 790-752 경상북도 포항시 남구 지곡동 효자그린 2차아파트 227동 502호, Gyeongsangbuk-do (KR).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR EXTRACTING KALIUM FROM SALT WATER

(54) 발명의 명칭 : 염수로부터 칼륨을 추출하는 방법

[Fig. 1]



AA ... Intensity (arb. unit)
BB ... 2θ (degree)

(57) Abstract: The present invention relates to a method for extracting potassium from salt water, comprising the steps of: preparing salt water; evaporating moisture from the salt water; and collecting precipitate by section according to the amount of water evaporation.

(57) 요약서: 염수로부터 칼륨을 추출하는 방법에 관한 것으로, 염수를 준비하는 단계; 상기 염수 내 수분을 증발시키는 단계; 및 상기 수분 증발량에 따른 구간별로 침전물을 수득하는 단계;를 포함하는 염수로부터 칼륨을 추출하는 방법을 제공할 수 있다.



(74) **대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM);** 135-080 서울시 강남구 역삼동 649-10 서림빌딩, Seoul (KR).

(81) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

【명세서】

【발명의 명칭】

염수로부터 칼륨을 추출하는 방법

【기술분야】

5 본 발명의 일 구현예는 염수로부터 칼륨을 추출하는 방법에 관한 것이다.

【배경기술】

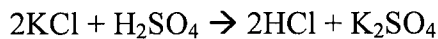
염화 칼륨은 비료, 화학 등 각종 산업 전반에 다양하게 사용되고 있다.

일반적으로, 염화 칼륨은 광석과 염수로부터 생산된다. 광석의 경우 파쇄, 분급, 부유선별, 농축의 단계를 거쳐 염화 칼륨을 생산하며, 염수의 경우는 자연 증발에 의해 농축하면서 염화 나트륨과 함께 석출시킨 후 염화 칼륨을 분리, 회수한다.

한편, 또 다른 칼륨 원료인 황산칼륨(K_2SO_4)은 비료, 화학 등 각종 산업 전반에 다양하게 사용되고 있다.

황산칼륨은 대부분 염화칼륨으로부터 생산된다. 염화칼륨과 황산을 혼합하면 황산칼륨과 염산이 생성된다.

[반응식 1]



20 대부분의 염수에는 칼륨 이외의 다른 원소들이 다량 함유되어 있는데, 이러한 염수를 자연 증발하여 농축하면 암염(halite, NaCl)과 함께 실바이트(sylvite, KCl), 카날리트(canalite, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$), 카이나이트(kainite, $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$), 랑베이나이트(langbeinite, $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$), 레오나이트(leonite, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$), 스코에나이트(schoenite, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$), 폴리할라이트(polyhalite, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$) 등의 다양한 염이 석출하기 때문에 염화 칼륨을 단독으로 얻는 것은 매우 어렵다.

특히, 염수 중 황산이온이 많은 경우, 칼륨은 황산 칼륨으로 석출하지 않고, $NaK_3(SO_4)_2$, KCl 등 다양한 형태의 칼륨을 함유하는 황산염이 염화물과 함께 석출하기 때문에 이들로부터 특정한 칼륨 화합물을 분리하는 것은 매우 어렵다.

30 【발명의 내용】

【해결하려는 과제】

본 발명의 일 구현예는 염수로부터 칼륨을 추출하는 방법에 관한 것이다.

보다 구체적으로, 황산 이온을 다량 함유한 염수로부터 염화 칼륨 또는 황산 칼륨을 효과적으로 추출할 수 있는 방법에 관한 것이다.

5 【과제의 해결 수단】

본 발명의 일 구현예에서는, 염수를 준비하는 단계; 상기 염수 내 수분을 증발시키는 단계; 및 상기 수분 증발량에 따른 구간별로 침전물을 수득하는 단계;를 포함하는 염수로부터 칼륨을 추출하는 방법을 제공한다.

상기 칼륨은 염화 칼륨 또는 황산 칼륨 형태일 수 있다.

10 상기 염수는 황산이온(SO_4^{2-})을 포함할 수 있다.

상기 수분 증발량에 따른 구간별로 침전물을 수득하는 단계;에서, 상기 침전물은 염화 칼륨(KCl)과 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 를 포함할 수 있다.

상기 침전물은 염화 칼륨과 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 를 포함하고, 상기 침전물 내 염화 칼륨의 함량이 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 보다 클 수 있다.

15 상기 수분 증발량에 따른 구간별로 침전물을 수득하는 단계;에서, 상기 수분 증발량에 따른 구간은, 수분 증발량 48 내지 54% 구간일 수 있다.

상기 수분 증발량에 따른 구간별로 침전물을 수득하는 단계;에서, 상기 수분 증발량에 따른 구간은, 수분 증발량 64 내지 68% 구간일 수 있다.

20 상기 수분 증발량에 따른 구간별로 침전물을 수득하는 단계;에서, 상기 수분 증발량에 따른 구간은, 수분 증발량 70 내지 73% 구간일 수 있다.

전술한 염수로부터 칼륨을 추출하는 방법은, 상기 수득한 침전물을 염화 나트륨 및 염화 칼륨 포화 용액에 투입하는 단계; 상기 수득한 침전물이 투입된 염화 나트륨 및 염화 칼륨 포화 용액에 계면 활성제를 투입하여 염화 칼륨의 표면을 소수성으로 변화시키는 단계; 및 기포를 이용하여 상기 표면이 소수성으로
25 변화된 염화 칼륨을 회수하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

상기 수득한 침전물이 투입된 염화 나트륨 및 염화 칼륨 포화 용액에 계면 활성제를 투입하여 염화 칼륨의 표면을 소수성으로 변화시키는 단계;에서, 상기 계면 활성제의 투입량은 상기 침전물 100중량부에 대해 0.0001 내지 2 중량부일 수 있다.

30 상기 침전물은 염화 칼륨과 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 를 포함하고, 상기 침전물 내 염화

칼륨의 함량이 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 보다 작을 수 있다.

상기 수분 증발량에 따른 구간별로 침전물을 수득하는 단계;에서, 상기 수분 증발량에 따른 구간은, 수분 증발량 40% 이내 구간일 수 있다.

상기 수분 증발량에 따른 구간별로 침전물을 수득하는 단계;에서, 상기
5 수분 증발량에 따른 구간은, 수분 증발량 37% 이내 구간일 수 있다.

상기 수분 증발량에 따른 구간별로 침전물을 수득하는 단계;에서, 상기 수분 증발량에 따른 구간은, 수분 증발량 0.1 내지 37% 구간일 수 있다.

전술한 염수로부터 칼륨을 추출하는 방법은, 상기 수득한 침전물을 염화 나트륨 및 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 포화 용액에 투입하는 단계; 상기 수득한 침전물이 투입된
10 염화 나트륨 및 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 포화 용액에 계면 활성제를 투입하여 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 의 표면을 소수성으로 변화시키는 단계; 및 기포를 이용하여 상기 표면이 소수성으로 변화된 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 을 회수하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

상기 수득한 침전물이 투입된 염화 나트륨 및 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 포화 용액에 계면 활성제를 투입하여 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 의 표면을 소수성으로 변화시키는 단계;에서,
15 상기 계면 활성제의 투입량은 상기 침전물 100중량부에 대해 0.0001 내지 2 중량부일 수 있다.

상기 회수한 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 을 염화 칼륨과 반응시켜 황산 칼륨을 수득하는 단계를 더 포함할 수 있다.

상기 계면 활성제는 실리콘계, 불소계, 폴리에테르계 또는 이들의 조합일
20 수 있다.

상기 계면 활성제는 알칼리 금속 유기 술포네이트일 수 있다.

상기 계면 활성제는 하이드로카본 술포네이트(hydrocarbon sulfonate), 하이드로카본 술페이트(hydrocarbon sulfate), 지방산(fatty acid) 또는 이들의 조합의 착염일 수 있다.

25 【발명의 효과】

본 발명의 일 구현예에 따르면, 황산 이온을 다량 함유한 염수로부터 칼륨을 효과적으로 추출할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 각 수분 증발 구간별 광물상의 분석결과이다.

30 도 2는 염화나트륨과 염화칼륨 혼합물과 부유선별에 의해 부유한 물질의

광물상을 나타낸 것이다.

도 3은 실시예 3에 따른 황산이온이 다량 함유된 염수를 농축했을 때, 수분 증발량 37.8%에서 석출된 물질의 광물상을 나타낸 것이다.

도 4은 실시예 4에 따른 염화나트륨과 칼륨염($\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$) 혼합물과
5 부유선별에 의해 부유한 물질의 광물상을 나타낸 것이다.

도 5는 실시예 5에 따라 제조된 황산 칼륨의 광물상을 나타낸 것이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서
제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할
10 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

본 발명의 일 구현예는 염수를 준비하는 단계; 상기 염수 내 수분을 증발시키는 단계; 및 상기 수분 증발량에 따른 구간별로 침전물을 수득하는 단계;를 포함하는 염수로부터 칼륨을 추출하는 방법을 제공한다.

상기 칼륨은 염화 칼륨 또는 황산 칼륨의 형태일 수 있다.

15 보다 구체적으로, 본 발명의 일 구현예는 염수를 증발시켜 농축시킬 때 농축 단계를 조절하여 침전물의 종류를 제어할 수 있다.

즉, 염수 내 수분 증발량에 따른 구간별로 침전되는 이종 이상의 침전물의 각각의 함량이 제어될 수 있다.

20 보다 구체적으로 상기 염수는 황산이온(SO_4^{2-})을 포함하고 있는 염수일 수 있다. 구체적인 예를 들어, 염수 내 포함된 황산이온의 함량이 높을 경우, 염수를 증발시켜 침전물을 수득할 때 다량의 염화 칼륨과 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 이 수득될 수 있다.

이 때 염수 내 수분의 증발량에 따른 구간별로 수득되는 침전물 내에 염화 칼륨과 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 의 함량(또는 함량 비율)이 달라질 수 있다.

본 발명의 일 구현예는 상기 염수 내 수분의 증발량에 따른 구간별로
25 수득되는 침전물에 대해 염화 칼륨의 함량이 많은 구간의 침전물을 수득하여 선택적으로 염수 내 염화 칼륨을 회수할 수 있다.

또는 그 반대로 본 발명의 일 구현예는 상기 염수 내 수분의 증발량에 따른 구간별로 수득되는 침전물에 대해 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 의 함량이 많은 구간의 침전물을 수득하여 선택적으로 염수 내 황산 칼륨을 회수할 수 있다.

30 이러한 본 발명의 일 구현예는 수분의 증발만을 이용하기 때문에 별도의

부산물로 인한 환경 오염을 방지할 수 있을 뿐만 아니라, 특별한 공정 시설이 필요하지 않아 염수 현장에 적용이 용이하다.

보다 구체적으로, 상기 수분 증발량에 따른 구간별로 침전물을 수득하는 단계;에서, 상기 수분 증발량에 따른 구간은, 수분 증발량 48 내지 54% 구간일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 구간은 48.6 내지 54.0% 구간일 수 있다.

또 다른 예로, 상기 수분 증발량에 따른 구간별로 침전물을 수득하는 단계;에서, 상기 수분 증발량에 따른 구간은, 수분 증발량 64 내지 68% 구간일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 구간은 64.8 내지 67.5% 구간일 수 있다.

또 다른 예로, 상기 수분 증발량에 따른 구간은, 수분 증발량 70 내지 73% 구간일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 구간은 70.2 내지 72.9%일 수 있다.

상기 범위는 염화 칼륨의 함량 비율이 높은 구간의 예로 이에 제한되는 것은 아니다.

본 발명의 일 구현예는, 상기 수득한 침전물을 염화 나트륨 및 염화 칼륨 포화 용액에 투입하는 단계; 상기 수득한 침전물이 투입된 염화 나트륨 및 염화 칼륨 포화 용액에 계면 활성제를 투입하여 염화 칼륨의 표면을 소수성으로 변화시키는 단계; 및 기포를 이용하여 상기 표면이 소수성으로 변화된 염화 칼륨을 회수하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

상기 포화 용액은 염화 나트륨 및 염화 칼륨의 포화 용액이기 때문에 상기 수득한 침전물인 염화 나트륨 및 염화 칼륨은 더 이상 용해되지 않는다.

상기 수득한 침전물이 투입된 염화 나트륨 및 염화 칼륨 포화 용액에 계면 활성제를 투입하여 염화 칼륨의 표면을 소수성으로 변화시킬 수 있다. 이 때, 계면 활성제의 작용으로 인해 염화 칼륨의 표면만이 선택적으로 소수성으로 변하게 된다.

이는 계면활성화제(보다 구체적으로, 음이온 계면활성화제)는 물속에서 한쪽은 소수성을 한쪽은 이온화되어 (-)를 가지는데 (+)의 표면전하를 갖는 염화 칼륨에 선택적으로 흡착하여 염화 칼륨을 소수성으로 변화시키기 때문이다.

또한, 염화 칼륨은 접촉각이 8° 로, 접촉각이 0° 인 염화 나트륨에 비해 계면활성화제가 결합하기 더욱 용이하다.

상기 수득한 침전물이 투입된 염화 나트륨 및 염화 칼륨 포화 용액에 계면 활성제를 투입하여 염화 칼륨의 표면을 소수성으로 변화시키는 단계;에서, 상기

계면 활성제의 투입량은 상기 침전물 100중량부에 대해 0.0001 내지 2 중량부일 수 있다. 이러한 범위를 만족하는 경우, 계면 활성제를 낭비하지 않고 효과적으로 염화 칼륨을 추출할 수 있다.

이후, 기포를 이용하여 상기 표면이 소수성으로 변화된 염화 칼륨을 회수할 수 있다. 보다 구체적으로, 기포가 발생하게 되면 소수성 표면을 가진 염화 칼륨 입자가 기포에 부착하여 물위에 부상하게 된다. 따라서, 상기 부상한 염화 칼륨 입자만을 선택적으로 회수할 수 있다.

또한 본 발명의 일 구현예는, 보다 구체적으로 상기 수분 증발량에 따른 구간별로 침전물을 수득하는 단계;에서, 상기 수분 증발량에 따른 구간은, 수분 증발량 40% 이내 일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 구간은 37% 이내 일 수 있다.

또 다른 예로, 상기 수분 증발량에 따른 구간별로 침전물을 수득하는 단계;에서, 상기 수분 증발량에 따른 구간은, 수분 증발량 0.1 내지 37% 구간일 수 있다.

상기 범위는 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 의 함량 비율이 높은 구간의 예로 이에 제한되는 것은 아니다.

본 발명의 일 구현예는, 상기 수득한 침전물을 염화 나트륨 및 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 포화 용액에 투입하는 단계; 상기 수득한 침전물이 투입된 염화 나트륨 및 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 포화 용액에 계면 활성제를 투입하여 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 의 표면을 소수성으로 변화시키는 단계; 및 기포를 이용하여 상기 표면이 소수성으로 변화된 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 을 회수하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

상기 포화 용액은 염화 나트륨 및 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 의 포화 용액이기 때문에 상기 수득한 침전물인 염화 나트륨 및 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 은 더 이상 용해되지 않는다.

상기 수득한 침전물이 투입된 염화 나트륨 및 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 포화 용액에 계면 활성제를 투입하여 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 의 표면을 소수성으로 변화시킬 수 있다. 이 때, 계면 활성제의 작용으로 인해 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 의 표면만이 선택적으로 소수성으로 변하게 된다.

이는 계면활성화제(보다 구체적으로, 음이온 계면활성화제)는 물속에서 한쪽은 소수성을 한쪽은 이온화되어 (-)를 가지는데 (+)의 표면전하를 갖는 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 에 선택적으로 흡착하여 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 을 소수성으로 변화시키기 때문이다.

상기 수득한 침전물이 투입된 염화 나트륨 및 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 포화 용액에
계면 활성제를 투입하여 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 의 표면을 소수성으로 변화시키는 단계;에서,
상기 계면 활성제의 투입량은 상기 침전물 100중량부에 대해 0.0001 내지 2
중량부일 수 있다. 이러한 범위를 만족하는 경우, 계면 활성제를 낭비하지 않고
5 효과적으로 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 을 추출할 수 있다.

이후, 기포를 이용하여 상기 표면이 소수성으로 변화된 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 을
회수할 수 있다. 보다 구체적으로, 기포가 발생하게 되면 소수성 표면을 가진
 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 입자가 기포에 부착하여 물위에 부상하게 된다. 따라서, 상기 부상한
 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 입자만을 선택적으로 회수할 수 있다.

10 또한, 본 발명의 일 구현예는 상기 회수한 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 을 염화 칼륨과
반응시켜 황산 칼륨을 수득하는 단계를 더 포함할 수 있다. 보다 구체적으로 황산
칼륨은 하기 반응식 2와 같은 경로를 거쳐 수득될 수 있다.

[반응식 2]

15 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2 + \text{KCl} \rightarrow 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$

보다 구체적으로, 상기 계면 활성제는 실리콘계, 불소계, 폴리에테르계 또는
이들의 조합일 수 있다.

또한, 상기 계면 활성제가 알칼리 금속 유기 술포네이트일 수 있다. 더욱
20 구체적으로, 상기 계면 활성제의 알칼리 금속은 나트륨, 칼륨, 리튬 또는
마그네슘으로부터 선택될 수 있고, 유기 부분이 탄소수 2 내지 16의 지방족기인,
알칼리 금속 유기 술포네이트일 수 있다. 더욱 구체적으로, 계면 활성제가 나트륨
옥탄 술포네이트, 칼륨 옥탄 술포네이트, 리튬 옥탄 술포네이트, 나트륨 도데칸
술포네이트, 칼륨 도데칸 술포네이트, 또는 리튬 도데칸 술포네이트로부터 선택될
25 수 있다.

또한, 상기 계면 활성제는 하이드로카본 술포네이트(hydrocarbon sulfonate),
하이드로카본 술페이트(hydrocarbon sulfite), 지방산(fatty acid) 또는 이들의 조합의
착염일 수 있다.

상기 계면 활성제의 예로는, BM Chemie사의 BM-1000®, BM-1100® 등; 다이
30 넷폰 잉키 가가꾸 고교(주)사의 메카 팩 F 142D®, 동 F 172®, 동 F 173®, 동 F

183® 등; 스미토모 스리엠(주)사의 프로라드 FC-135®, 동 FC-170C®, 동 FC-430®, 동 FC-431® 등; 아사히 그라스(주)사의 사프론 S-112®, 동 S-113®, 동 S-131®, 동 S-141®, 동 S-145® 등; 도레이 실리콘(주)사의 SH-28PA®, 동-190®, 동-193®, SZ-6032®, SF-8428® 등의 시판품 등이 있다.

- 5 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

실시예 1: 수분 증발량에 따른 침전물의 조절

- 10 하기 표 1과 같은 Na, K, SO₄, Cl 등이 함유된 용액을 준비하였다.

[표 1]

구분	Na	K	SO ₄	Cl
농도 (g/L)	119.3	39.30	35.25	157.03

- 상기와 같이 제조된 Na, K, SO₄, Cl 등이 함유된 용액을 증발 농축하여 수분 증발량에 따라 석출된 침전물의 광물상과 그 구성비를 측정하였으며, 그 결과는
15 하기 표 2와 같다.

[표 2]

수분 증발량(%)	광물상 조성비율(중량%)		
	NaCl	KCl	NaK ₃ (SO ₄) ₂
27.1	50.84	11.31	37.85
48.6	48.62	13.63	37.75
54.0	77.10	18.71	4.19
64.8	62.68	12.66	24.66
67.5	66.83	31.73	1.44
70.2	68.47	7.68	23.85

72.9	74.41	16.35	9.24
------	-------	-------	------

상기 표 2에 나타난 바와 같이 염수가 증발함에 따라 NaCl, KCl 및 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 가 모두 석출하였다. 그러나, 증발량에 따라 칼륨을 포함하는 염인 KCl, $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 의 구성비가 변화되는 것을 알 수 있다.

5 수분 증발량 46.8%까지는 전체 석출물에서 KCl은 11.31 내지 13.63중량%, $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 은 37.86 내지 37.75중량%로 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 의 석출량이 KCl에 비해 3배이상 높았다.

그러나, 수분 증발량 48.6 내지 54.0%까지는 KCl은 18.71중량%, $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 은 4.19중량%로 KCl이 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 에 비해 6배 이상 석출됨을 알 수
10 있다.

이와 같이 증발 구간별 석출물의 구성비에서 증발량 64.8 내지 67.5%에서는 KCl의 석출량이 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 에 비해 31배 이상, 증발량 70.2 내지 72.9%에서는 KCl의 석출량이 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 에 비해 약 2배이상으로 석출되는 칼륨을 포함하는 염으로 KCl이 대부분을 차지하는 증발구간이 존재하고 있음을 알 수
15 있다.

도 1은 각 수분 증발 구간별 광물상의 분석결과이다. 도 1로부터 상기 표 2에 나타난 석출물의 광물상 조성결과에 부합하는 것을 알 수 있다.

실시에 2: 침전물로부터 염화 칼륨의 회수

20 상기 KCl이 칼륨을 포함하는 염의 대부분을 나타내는 증발량 48.6% 내지 54.0% 및 64.8 내지 67.5%의 석출물을 혼합하여 NaCl과 KCl을 용해, 포화시켜 제조한 용액에 투입하여 5%의 슬러리를 제조하였다.

상기 슬러리 2L를 부유 선별기(flotator)에 넣고 계면활성제 수용액 2mL 넣어 2분간 컨디셔닝한 후 부유선별 하였다. 부유선별 시간은 3분으로 하였다.

25 사용한 계면 활성제와 침전된 슬러리의 중량 비율은 0.2 : 100이었다.

사용한 계면 활성제는 SDS(sodium dodecylsulfate)이었다.

도 2는 염화나트륨과 염화칼륨 혼합물과 부유선별에 의해 부유한 물질의 광물상을 나타낸 것이다. 상기 과정을 통해 염화 칼륨의 회수율은 82%였고, 부유된 물질은 염화 칼륨으로 순도는 96%였다.

실시예 3: 칼륨염($\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$)과 염화나트륨의 직접 석출

하기 표 3과 같은 Na, K, SO_4 , Cl 등이 함유된 용액을 준비하였다.

[표 3]

구분	Na	K	SO_4	Cl
농도 (g/L)	107.30	43.23	42.12	161.23

5

상기와 같이 제조된 Na, K, SO_4 , Cl 등이 함유된 용액을 농축하였다.

도 3은 황산이온이 다량 함유된 염수를 농축했을 때, 수분 증발량 37.8%에서 석출된 물질의 광물상을 나타낸 것으로, 주요 광물상은 NaCl, $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 이며, KCl이 소량 포함되어 있다.

10

즉, SO_4 가 높은 염수를 증발시키면 염화칼륨은 거의 석출하지 않고 칼륨을 포함하는 석출물은 주로 황산이온을 포함하는 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 임을 알 수 있다. 석출물의 광물 조성은 중량%로 NaCl 66.03%, KCl 4.5%, $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 29.47%였다.

실시예 4: 칼륨염($\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$)의 회수

15

상기 농축에 의해 침전된 염화나트륨과 칼륨염($\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$)의 혼합물을 염화나트륨과 칼륨염($\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$)을 용해, 포화시켜 제조한 용액에 투입하여 5%의 슬러리를 제조하였다.

상기 슬러리 2L를 부유 선별기(flotator)에 넣고 계면활성제 수용액 0.3mL 넣어 2분간 컨디셔닝한 후 부유선별 하였다. 부유선별 시간은 3분으로 하였다.

20

사용한 계면 활성제와 침전된 슬러리의 중량 비율은 0.03:100이었다.

사용한 계면 활성제는 SDS(sodium dodecylsulfate)이었다.

도 4은 염화나트륨과 칼륨염($\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$) 혼합물과 부유선별에 의해 부유한 물질의 광물상을 나타낸 것이다. 상기 과정을 통해 칼륨염($\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$)이 회수된 것을 확인할 수 있다.

25

실시예 5: 칼륨염($\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$)으로부터 황산 칼륨의 제조

상기 부유선별에 의해 부유된 황산이온이 포함된 칼륨염($\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$)을

염화칼륨 포화 용액 100중량부에 대해 20중량부 첨가하여 슬러리를 제조한 후 상온에서 교반시키면서 2시간 반응시켰다.

도 5는 반응 후 석출물의 광물상을 나타낸 것으로 칼륨염이 포함된 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 가 황산칼륨으로 전환되었음을 알 수 있다. 이때, 황산칼륨의 순도는 5 97%이상이었다.

이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

- 염수를 준비하는 단계;
상기 염수 내 수분을 증발시키는 단계; 및
5 상기 수분 증발량에 따른 구간별로 침전물을 수득하는 단계;
 를 포함하는 염수로부터 칼륨을 추출하는 방법.

【청구항 2】

- 제1항에 있어서,
 상기 염수는 황산이온(SO_4^{2-})을 포함하고 있는 것인 염수로부터 칼륨을
10 추출하는 방법.

【청구항 3】

- 제1항에 있어서,
 상기 수분 증발량에 따른 구간별로 침전물을 수득하는 단계;에서,
 상기 침전물은 염화 칼륨(KCl)과 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 를 포함하는 것인 염수로부터
15 칼륨을 추출하는 방법.

【청구항 4】

- 제1항에 있어서,
 상기 침전물은 염화 칼륨과 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 를 포함하고, 상기 침전물 내 염화
 칼륨의 함량이 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 보다 큰 것인 염수로부터 칼륨을 추출하는 방법.

20 【청구항 5】

- 제4항에 있어서,
 상기 수분 증발량에 따른 구간별로 침전물을 수득하는 단계;에서,
 상기 수분 증발량에 따른 구간은, 수분 증발량 48 내지 54% 구간인 것인
 염수로부터 칼륨을 추출하는 방법.

25 【청구항 6】

- 제4항에 있어서,
 상기 수분 증발량에 따른 구간별로 침전물을 수득하는 단계;에서,
 상기 수분 증발량에 따른 구간은, 수분 증발량 64 내지 68% 구간인 것인
 염수로부터 칼륨을 추출하는 방법.

30 【청구항 7】

제4항에 있어서,
상기 수분 증발량에 따른 구간별로 침전물을 수득하는 단계;에서,
상기 수분 증발량에 따른 구간은, 수분 증발량 70 내지 73% 구간인 것인
염수로부터 칼륨을 추출하는 방법.

5 **【청구항 8】**

제4항에 있어서,
상기 수득한 침전물을 염화 나트륨 및 염화 칼륨 포화 용액에 투입하는
단계;
상기 수득한 침전물이 투입된 염화 나트륨 및 염화 칼륨 포화 용액에 계면
10 활성제를 투입하여 염화 칼륨의 표면을 소수성으로 변화시키는 단계; 및
기포를 이용하여 상기 표면이 소수성으로 변화된 염화 칼륨을 회수하는
단계;를 더 포함하는 염수로부터 칼륨을 추출하는 방법.

【청구항 9】

제8항에 있어서,
15 상기 수득한 침전물이 투입된 염화 나트륨 및 염화 칼륨 포화 용액에 계면
활성제를 투입하여 염화 칼륨의 표면을 소수성으로 변화시키는 단계;에서,
상기 계면 활성제의 투입량은 상기 침전물 100중량부에 대해 0.0001 내지 2
중량부인 것인 염수로부터 칼륨을 추출하는 방법.

【청구항 10】

20 제1항에 있어서,
상기 침전물은 염화 칼륨과 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 를 포함하고, 상기 침전물 내 염화
칼륨의 함량이 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 보다 작은 것인 염수로부터 칼륨을 추출하는 방법.

【청구항 11】

제10항에 있어서,
25 상기 수분 증발량에 따른 구간별로 침전물을 수득하는 단계;에서,
상기 수분 증발량에 따른 구간은, 수분 증발량 40% 이내 구간인 것인
염수로부터 칼륨을 추출하는 방법.

【청구항 12】

제10항에 있어서,
30 상기 수분 증발량에 따른 구간별로 침전물을 수득하는 단계;에서,

상기 수분 증발량에 따른 구간은, 수분 증발량 37% 이내 구간인 것인 염수로부터 칼륨을 추출하는 방법.

【청구항 13】

- 제10항에 있어서,
5 상기 수분 증발량에 따른 구간별로 침전물을 수득하는 단계;에서,
 상기 수분 증발량에 따른 구간은, 수분 증발량 0.1 내지 37% 구간인 것인 염수로부터 칼륨을 추출하는 방법.

【청구항 14】

- 제10항에 있어서,
10 상기 수득한 침전물을 염화 나트륨 및 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 포화 용액에 투입하는 단계;
 상기 수득한 침전물이 투입된 염화 나트륨 및 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 포화 용액에 계면 활성제를 투입하여 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 의 표면을 소수성으로 변화시키는 단계; 및
 기포를 이용하여 상기 표면이 소수성으로 변화된 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 을 회수하는
15 단계;를 더 포함하는 염수로부터 칼륨을 추출하는 방법.

【청구항 15】

- 제14항에 있어서,
 상기 수득한 침전물이 투입된 염화 나트륨 및 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 포화 용액에 계면 활성제를 투입하여 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 의 표면을 소수성으로 변화시키는 단계;에서,
20 상기 계면 활성제의 투입량은 상기 침전물 100중량부에 대해 0.0001 내지 2 중량부인 것인 염수로부터 칼륨을 추출하는 방법.

【청구항 16】

- 제15항에 있어서,
 상기 회수한 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 을 염화 칼륨과 반응시켜 황산 칼륨을 수득하는
25 단계를 더 포함하는 것인 염수로부터 칼륨을 추출하는 방법.

【청구항 17】

- 제8항 또는 제14항에 있어서,
 상기 계면 활성제는 실리콘계, 불소계, 폴리에테르계 또는 이들의 조합인 것인 염수로부터 칼륨을 추출하는 방법.

- 30 【청구항 18】

제8항 또는 제14항에 있어서,

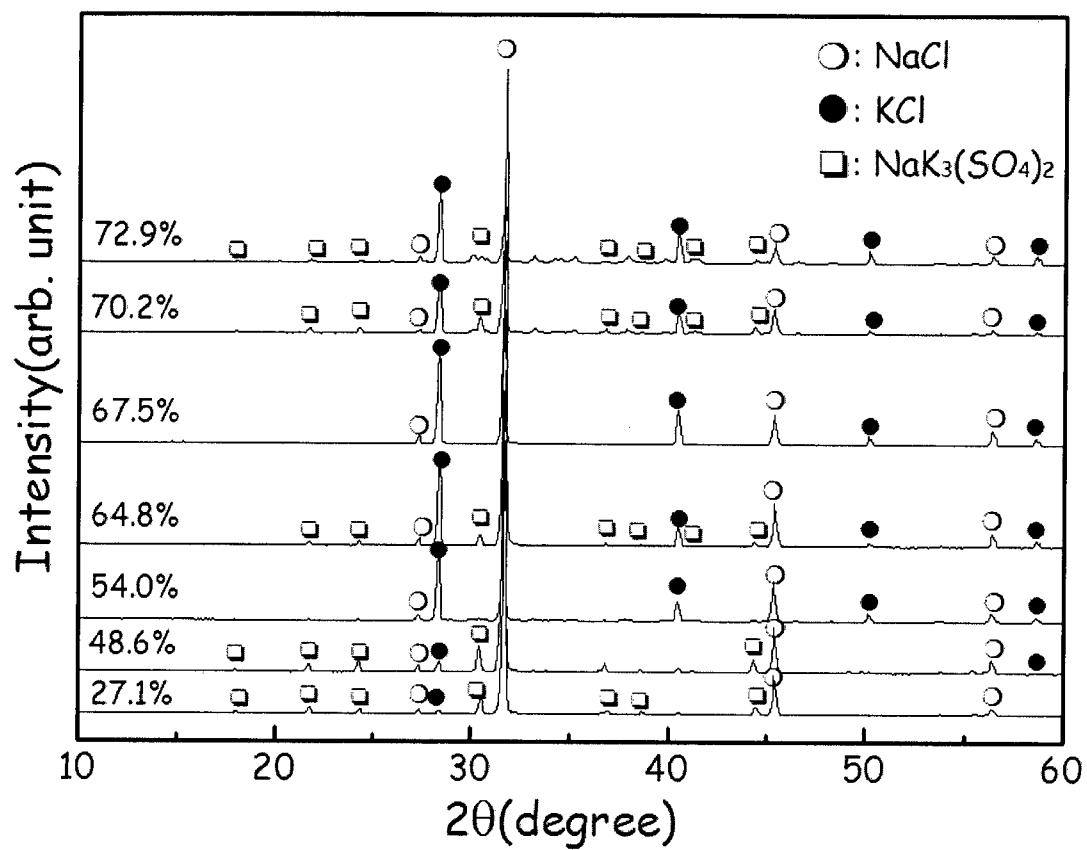
상기 계면 활성제는 알칼리 금속 유기 술포네이트인 것인 염수로부터 칼륨을 추출하는 방법.

【청구항 19】

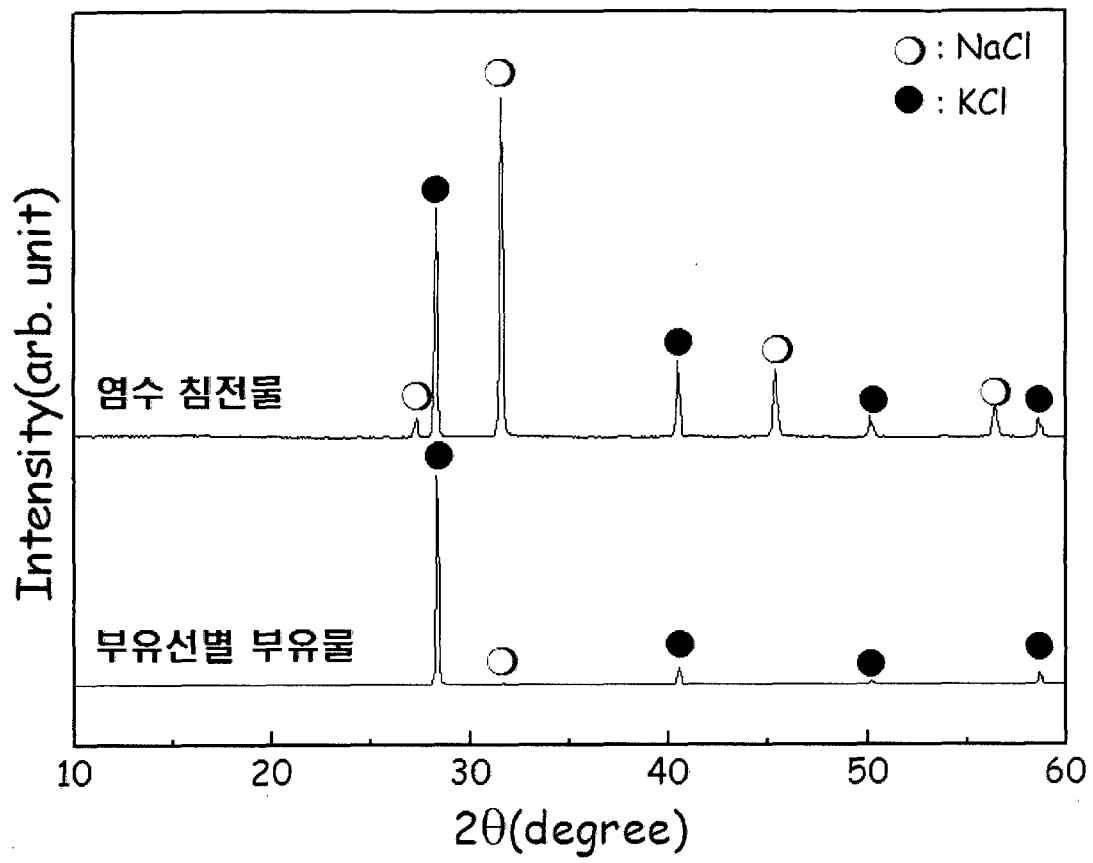
5 제8항 또는 제14항에 있어서,

상기 계면 활성제는 하이드로카본 술포네이트(hydrocarbon sulfonate), 하이드로카본 술페이트(hydrocarbon sulfate), 지방산(fatty acid) 또는 이들의 조합의 착염인 것인 염수로부터 칼륨을 추출하는 방법.

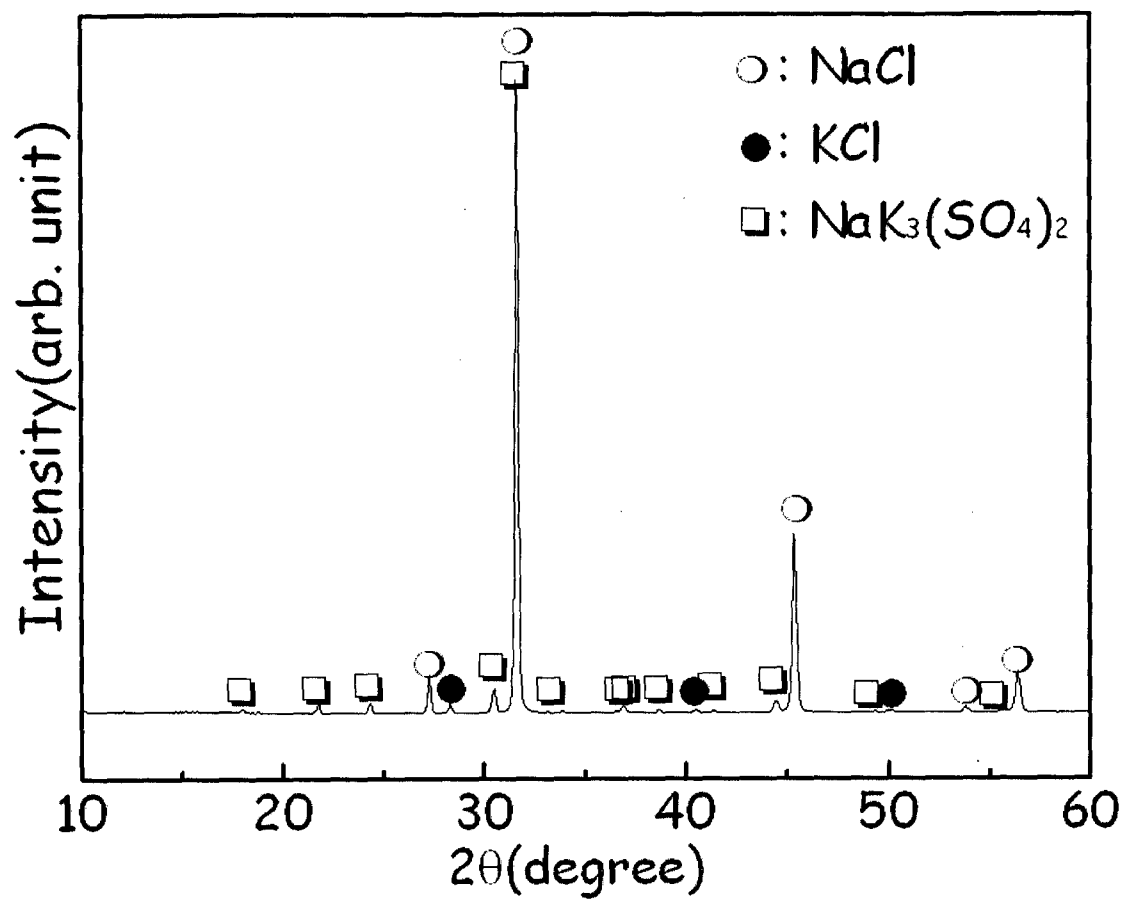
【Fig. 1】



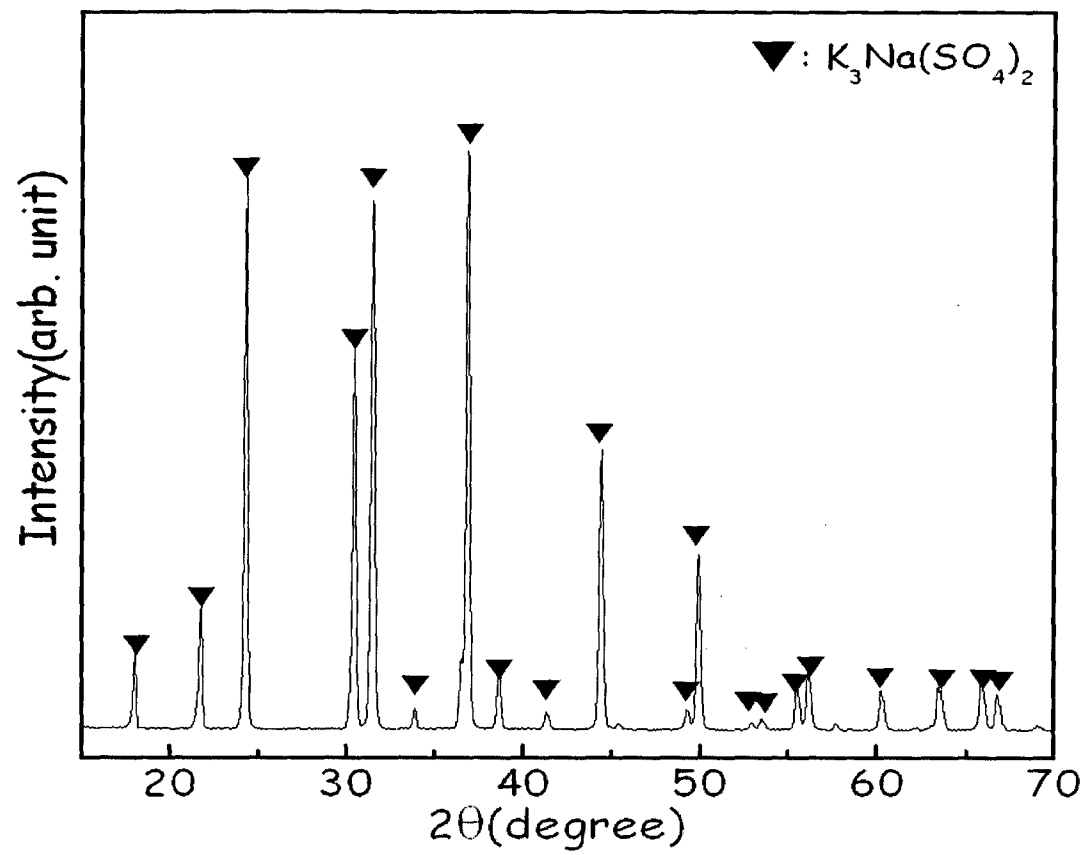
【Fig. 2】



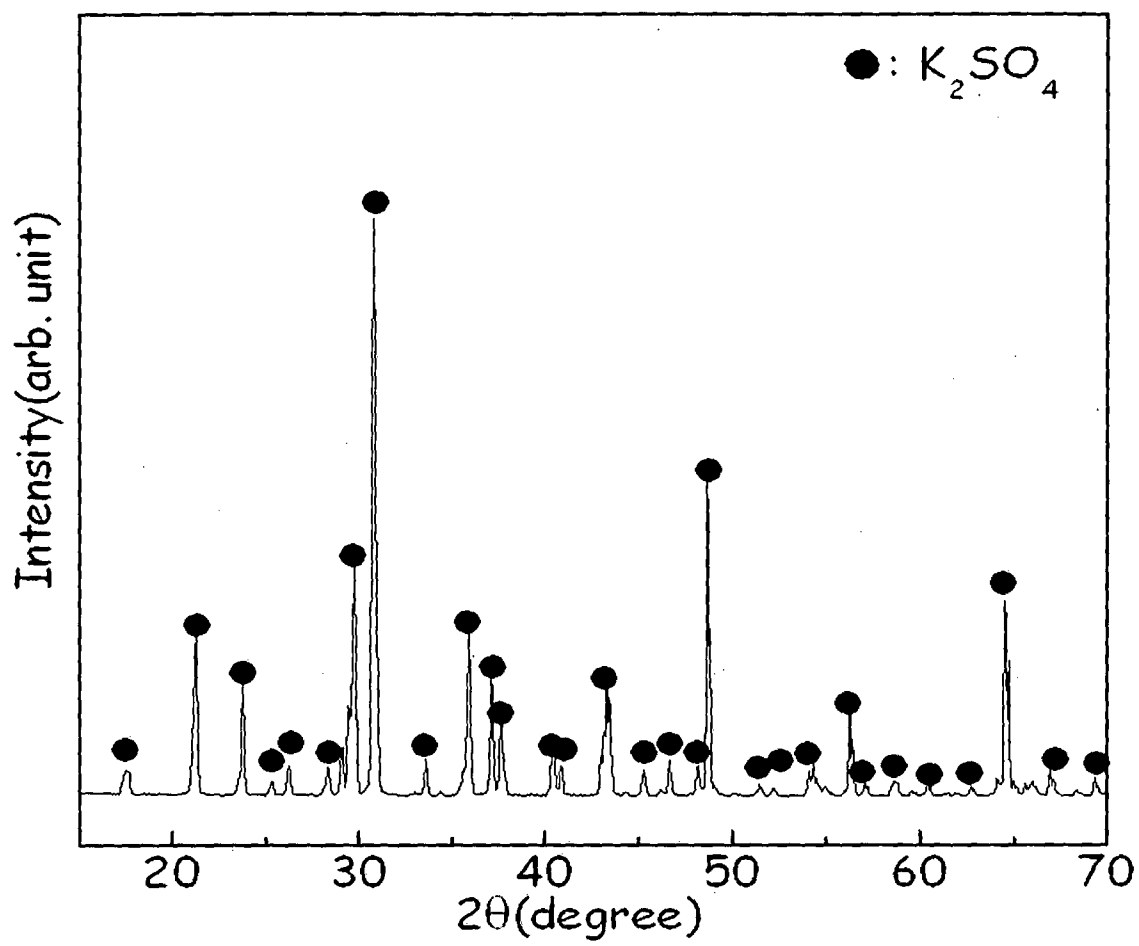
【Fig. 3】



【Fig. 4】



【Fig. 5】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/009004**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C22B 26/10(2006.01)i, B01D 1/00(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22B 26/10; C01D 3/06; C01B 25/30; B01D 61/44; A23L 1/237; C02F 1/04; B09B 3/00; C02F 9/02; A23L 2/38; A23L 2/70; B01D 1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: saline water, sea water, potassium, metal, moisture, evaporation, collection, extraction

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2010-0048613 A (KIM, Moon Soo et al.) 11 May 2010 See paragraphs [0006], [0014], [0015] and claims 7, 10.	1,2
A		3-19
A	JP 2011-148646 A (TAIHEIYO CEMENT CORP) 04 August 2011 See abstract, paragraphs [0024], [0025], and claim 5.	1-19
A	JP 2002-029735 A (SURUGAWAN KAIYO SHINSOSUI K.K.) 29 January 2002 See abstract, paragraphs [0014]-[0016], and claim 1.	1-19
A	KR 10-0868493 B1 (KIM, Moon Soo et al.) 12 November 2008 See paragraphs [0018], [0021] and claims 1, 4.	1-19
A	KR 10-2012-0089515 A (RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) 13 August 2012 See paragraphs [0024]-[0026] and claim 1.	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 NOVEMBER 2013 (27.11.2013)

Date of mailing of the international search report

03 DECEMBER 2013 (03.12.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/009004

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2010-0048613 A	11/05/2010	NONE	
JP 2011-148646 A	04/08/2011	NONE	
JP 2002-029735 A	29/01/2002	NONE	
KR 10-0868493 B1	12/11/2008	KR 10-0899012 B1	21/05/2009
		KR 10-0899014 B1	21/05/2009
		WO 2008-153274 A1	18/12/2008
KR 10-2012-0089515 A	13/08/2012	KR 10-1257434 B1	24/04/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C22B 26/10(2006.01)i, B01D 1/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C22B 26/10; C01D 3/06; C01B 25/30; B01D 61/44; A23L 1/237; C02F 1/04; B09B 3/00; C02F 9/02; A23L 2/38; A23L 2/70; B01D 1/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 염수, 해수, 칼륨, 금속, 수분, 증발, 회수, 추출

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2010-0048613 A (김문수 외) 2010.05.11 단락 [0006],[0014],[0015] 및 청구항 7,10 참조.	1,2
A		3-19
A	JP 2011-148646 A (TAIHEIYO CEMENT CORP.) 2011.08.04 요약, 단락 [0024],[0025], 및 청구항 5 참조.	1-19
A	JP 2002-029735 A (SURUGAWAN KAIYO SHINSOSUI K.K.) 2002.01.29 요약, 단락 [0014]-[0016], 및 청구항 1 참조.	1-19
A	KR 10-0868493 B1 (김문수 외) 2008.11.12 단락 [0018],[0021] 및 청구항 1,4 참조.	1-19
A	KR 10-2012-0089515 A (재단법인 포항산업과학연구원) 2012.08.13 단락 [0024]-[0026] 및 청구항 1 참조.	1-19

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 11월 27일 (27.11.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 12월 03일 (03.12.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

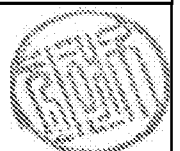
 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

최현구

전화번호 +82-42-481-8288



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2010-0048613 A	2010/05/11	없음	
JP 2011-148646 A	2011/08/04	없음	
JP 2002-029735 A	2002/01/29	없음	
KR 10-0868493 B1	2008/11/12	KR 10-0899012 B1	2009/05/21
		KR 10-0899014 B1	2009/05/21
		WO 2008-153274 A1	2008/12/18
KR 10-2012-0089515 A	2012/08/13	KR 10-1257434 B1	2013/04/24