



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2011년12월29일  
(11) 등록번호 10-1100035  
(24) 등록일자 2011년12월22일

(51) Int. Cl.  
B01D 53/34 (2006.01) B01D 53/62 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2009-0063840  
(22) 출원일자 2009년07월14일  
심사청구일자 2009년07월14일  
(65) 공개번호 10-2010-0008342  
(43) 공개일자 2010년01월25일  
(30) 우선권주장  
1020080068728 2008년07월15일 대한민국(KR)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR100723066 B1\*  
신윤경, “부생석고를 이용한 황산암모늄의 제조”, 연구보고서, 1983. 11, 서울대학교, p 1-48\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
한국지질자원연구원  
대전 유성구 가정동 30번지  
(72) 발명자  
장영남  
대전광역시 유성구 도룡동 현대아파트 102-801  
채영배  
대전광역시 유성구 장대동 월드컵아파트 103-104호  
(뒤편에 계속)  
(74) 대리인  
권오식, 김종관, 박창희

전체 청구항 수 : 총 1 항

심사관 : 박재우

**(54) 부산석고를 이용한 이산화탄소 고정화 방법**

**(57) 요약**

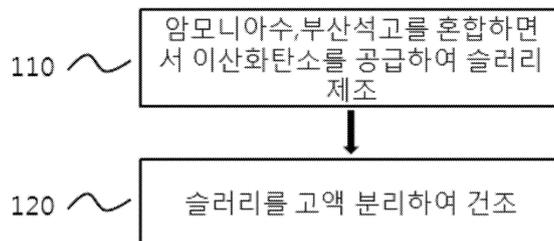
본 발명은 a)암모니아 1 ~ 28중량%를 포함하는 암모니아수와 부산석고를 혼합하면서 이산화탄소를 공급 반응시켜 슬러리를 제조하는 단계; 및

b)상기 슬러리를 고액 분리한 후, 상기 분리된 고체 및 액체를 건조시켜 단일상의 방해석 및 황안을 수득하는 단계를;

를 포함하는 이산화탄소 고정화 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 이산화탄소 고정화방법은 이산화탄소를 광물의 격자 내에 안정하게 존재하도록 하는 방법이며, 부산물로 발생하는 방해석 및 황안 중에서, 방해석은 고순도의 단일상(single phase)이기 때문에 제지코팅용 소재, 각종 산업용 분말소재 등으로 사용할 수 있어 활용성이 높으며, 황안은 비료로 사용할 수 있어 폐기물 발생이 거의 없다. 그리고 매년 수백만 톤씩 발생하는 부산석고를 원료로 이용하므로 환경보호와 동시에 폐자원 재활용 효과가 있으며, 환경오염문제를 근본적으로 해결할 수 있다.

**대표도 - 도1**



(72) 발명자  
**채수천**  
대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 203-902  
**김형석**  
대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 113-1506

**류경원**  
대전광역시 유성구 궁동 자연 아파트 1301호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	NP2006-031-01/NP2009-002
부처명	교육과학기술부, 환경부/지식경제부
연구사업명	특정연구개발사업/기본사업
연구과제명	무기계 폐기물로부터 고기능성 세라믹 소재개발(제올라이트분야)/ 광물탄산화법에 의한
C02 고정화 기반기술 연구	
주관기관	한국지질자원연구원/한국지질자원연구원
연구기간	2006년05월01일~2009년03월31일/2009년01월01일~2011년12월31 일

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

(a) 30 내지 70℃에서 암모니아 1 내지 28중량%를 포함하는 암모니아수와 부산석고를 혼합하되, 암모니아 100중량부에 대하여 부산석고 400 내지 600중량부의 양으로 혼합하면서 이산화탄소를 공급 반응시켜 슬러리를 제조하는 단계; 및

(b) 상기 슬러리를 고액 분리한 후, 분리된 고체에 대해서는 50 내지 90℃에서 건조하여 단일상의 방해석을 수득하고, 분리된 액체에 대해서는 냉동건조 하거나 40 내지 100℃에서 건조하여 황안 분말을 수득하는 단계를 포함하는 이산화탄소 고정화 방법.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 부산석고를 이용한 이산화탄소 고정화 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 온실가스 감축의무를 부과한 교토의정서가 발효됨으로써 향후 온실가스 배출에 따른 범세계적 규제가 강화될 예정이므로 국내에서도 이에 대응하는 범 정부적 조치가 필요한 실정이다. 온실가스의 대표적인 예로써 이산화탄소가 있으며, 이산화탄소를 처분하기 위해서는 분리, 회수를 한 뒤 액화, 운반하여 지하(석유시추공 등)에 매립하는 기술이 알려져 있다. 그러나 우리나라에는 액화된 이산화탄소를 처분할 수 있는 석유 혹은 천연가스를 배태하는 지층이 많지 않기 때문에, 이러한 방법에 의하여 처분할 수 있는 이산화탄소의 양은 매우 한정적이며, 나머지는 해외로 이동시켜 처분해야 하는 등의 문제점이 있다.

[0003] 그리고 국내에서 이산화탄소를 전부 처리하기 위해서는 새로운 처분 부지를 찾기 위해 시추작업 등을 해야 하므로 막대한 비용과 시간이 소요된다. 이산화탄소를 처분하기 위한 다른 대안으로는 탄산염 광물화 혹은 고정화라는 방법이 있는데, 이산화탄소를 광물의 결정구조 내에 고정화를 시킬 경우, 지중 처분에 비해 경제적이며, 효과가 확실하고 안정적이며, 추가적 모니터링이 불필요한 장점이 있다.

[0004] 한편, 부산석고는 국내에서 비료생산공장 및 석탄 화력발전소에서 발생 되는데 현재 약 3000만 톤이 야적되어 있으며, 매년 400만 톤씩 발생 되고 있어, 환경오염의 원인이 되고 있어, 이들에 대한 처리문제가 대두되고 있다. 석고의 화학 조성은  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 이므로 광물 탄산화의 최적 원료이다.

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

[0005] 상기한 바와 같이 종래의 이산화탄소를 처분하기 위한 방법은 막대한 비용과 시간이 소요되어 경제성이 없는 문

제점이 있었다. 따라서 본 발명의 목적은 이산화탄소를 고정화 시키는 방법에 있어서, 저온에서 암모니아수, 부산석고, 이산화탄소를 혼합 반응시킴으로써 단일상이고 결정성이 우수하며, 순도가 뛰어난 방해석을 제조하면서, 이산화탄소를 안정하게 고정화시키는 방법을 제공하는데 있다.

[0006] 보다 구체적으로 본 발명은 이산화탄소를 광물의 격자 내에 안정하게 고정화시키는 과정에서 부산물로 발생하는 방해석, 황안을 순수하게 분리하여 산업소재로 재사용함으로써 경제적인 이산화탄소 고정화 방법을 제공하는데 목적이 있다.

**과제 해결수단**

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 암모니아수, 부산석고, 이산화탄소를 혼합 반응시켜 방해석과 황안을 회수하는 이산화탄소 고정화 방법을 제공한다. 이때 얻어지는 방해석은 고순도, 단일상으로 제지코팅용 소재 등, 활용성이 높으며, 황안은 비료로 사용할 수 있다.

[0008] 본 발명에 언급된 이산화탄소 고정화란 이산화탄소가스를 칼슘 혹은 마그네슘을 함유하는 광물질과 반응시켜서 광물의 격자 내에 안정하게 존재하도록 하는 이산화탄소 격리법(sequestration)의 하나로써 일반적으로 탄산염 광물화 혹은 고정화라고 부르는 방법이다. 칼슘, 마그네슘, 철, 수은, 망간, 아연 등 많은 원소들이 탄산염 광물화가 가능하지만, 칼슘과 마그네슘이 열역학적으로 안정하며, 본 발명은 열역학적으로 안정한 칼슘을 함유한 부산석고로 이산화탄소를 고정화함으로 대량의 이산화탄소를 안정적으로 고정화시킬 수 있는 장점이 있다.

[0009] 이하 도 1 및 도 2를 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 하기 도1은 본 발명에 따른 부산석고를 이용한 이산화탄소의 고정화방법을 간단히 나타낸 공정도이다. 하기 도2는 본 발명에 따른 부산석고를 이용한 이산화탄소의 고정화방법을 나타낸 보다 바람직한 예시이다.

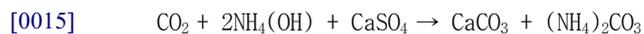
[0010] 본 발명은, a)암모니아 1 ~ 28중량%를 포함하는 암모니아수와 부산석고를 혼합하면서 이산화탄소를 공급 반응시켜 슬러리를 제조하는 단계(110); 및

[0011] b)상기 슬러리를 고액 분리한 후, 상기 분리된 고체 및 액체를 건조시켜 단일상의 방해석 및 황안을 수득하는 단계(120);

[0012] 를 포함하는 이산화탄소 고정화 방법에 관한 것이다.

[0013] 상기 a)단계에서 반응은 하기 반응식1에 의해 나타낼 수 있다.

[0014] 반응식1



[0016] 본 발명에 의한 이산화탄소 고정화 방법은 두 단계 반응이 아닌 단일단계 반응으로 고정화함으로써, 고가의 암모니아 손실을 줄일 수 있어 효과적이며, 발열반응이므로 반응이 용이한 장점이 있다. 또한 화학 양론적 반응보다 60%이상의 추가적인 방해석 생산이 가능한 장점이 있다.

[0017] 상기 a)단계에서, 상기 부산석고를 사용하는 것이 비용절감과 환경보호 등 여러 가지 이유에서 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니며, 석고라면 어떤 형태든 제한받지 않고 사용할 수 있다. 본 발명에서 사용되는 부산석고는 비료공장과 석탄 화력발전소에서 생성된 인회석, 석회석 등을 포함하는 부산물로 대부분 석고로 이루어진 폐기물이다. 보다 바람직하게는 상기 부산석고를 비중선광 등의 방법으로 불순물을 분리하여 정제하는 것이 좋다.

[0018] 상기 a)단계에서 반응 시 온도는 10 ~ 100℃가 좋으며, 더 바람직하게는 30 ~ 70℃에서 이루어지는 것이 반응에 효과적이다. 상기 혼합은 교반하며 이루어지는 것이 좋으며 이에 한정하는 것은 아니다.

[0019] 상기 a)단계에서 부산석고는 상기 암모니아 100중량부에 대하여 400 ~ 600중량부를 혼합하여 반응시키는 것이 바람직하며, 상기 부산석고가 400중량부 미만이거나 600 중량부를 초과하게 되면, 반응 후 생성되는 방해석 및 황안의 회수율이 감소할 수 있다. 상기 암모니아는 암모니아수 형태로 반응시키는 것이 좋으며, 상기 암모니아수는 1 ~ 28중량%의 암모니아를 포함하는 것을 사용하는 것이 좋다.

[0020] 상기 a)단계에서 이산화탄소는 분당 1 ~ 9리터 속도로 공급하되 5 ~ 20분간 공급하는 것이 반응이 효율적으로 일어날 수 있다. 그러나 이산화탄소 공급속도는 처리되는 부산석고의 양에 비례한다.

[0021] 상기 b)단계는 반응 후 방해석 및 황안을 분리하는 단계이다. 상기 a)단계에서 반응 후 방해석과 황안이 슬러리

상태로 생성되고, 상기 황안은 수용액 상태이기 때문에 원심분리기 혹은 프레스 필터 등을 이용하여 방해석과 수용액 상태의 황안을 분리할 수 있다. 분리수단은 원심분리기 혹은 프레스 필터 등을 이용하는 것이 편리하지만, 이에 한정되지 않으며, 황안과 방해석을 분리하는 방법이라면 모두 사용가능하다.

[0022] 상기 b)단계에서는 방해석과 수용액 상태의 황안을 건조하여 분말로 수득할 수 있는데, 반응 후 슬러리의 고체는 50 ~ 90℃에서 건조하여 단일상의 방해석을 수득할 수 있으며, 상기 액체는 냉동건조 하거나 40 ~ 100℃에서 건조하여 황안 분말을 수득할 수 있다. 이때 고체를 건조 후 수득된 단일상의 방해석의 순도는 90 ~ 95% 정도로서 고순도의 단일상의 방해석을 수득할 수 있다. 상기 수득된 방해석 분말과 황안 분말은 X-선 회절분석 등의 기기분석을 통해서 확인할 수 있다.

**효 과**

[0023] 본 발명에 따른 이산화탄소 고정화 방법은 종래의 발명에 비하여, 첫 번째로, 이산화탄소를 광물의 격자 내에 안정하게 존재하도록 하는 방법이며, 부산물로 발생하는 방해석 및 황안 중에서, 방해석은 고순도의 단일상(single phase)이기 때문에 제지코팅용 소재, 각종 산업용 분말소재 등으로 사용할 수 있어 활용성이 높으며, 황안은 비료로 사용할 수 있어 폐기물 발생이 거의 없다. 그리고 매년 수백만 톤씩 발생하는 부산석고를 원료로 이용하므로 환경보호와 동시에 폐자원 재활용 효과가 있으며, 환경오염문제를 근본적으로 해결할 수 있다.

[0024] 두 번째로 본 발명에 따른 이산화탄소 고정화방법은 암모니아수, 부산석고, 이산화탄소를 동시에 투입하여 반응시킴으로써 발열반응이 일어나서, 예를 들면 흡열반응인 암모니아와 이산화탄소를 먼저 반응시켜 탄산암모늄을 제조한 후 석고와 반응시키는 경우보다 방해석의 생성량이 60%이상 증가되어, 방해석의 수율이 극히 증가되는 효과가 있으며, 또한 발열반응에 의한 반응 촉진으로 불순물의 생성을 억제하여 기존 방법에 비하여 순도가 높은 방해석을 생성할 수 있는 장점이 있다.

[0025] 셋째로, 본 발명에 따른 이산화탄소 고정화 방법은 지중처분에 비하여 장소의 구애를 받지 않고 영구적으로 처분할 수 있으며, 이산화탄소의 발생현장에서 처분이 가능하므로(in - situ) 이산화탄소를 포집, 액화, 및 운송 등의 비용이 절감될 수 있다. 지중처분의 경우 이산화탄소가 누출되는지를 확인해야만 하는데 에 비하여 본 발명에 따른 이산화탄소 고정화방법은 이산화탄소 유출의 가능성이 없으므로 안정적이며, 추가적인 관찰이 불필요하다.

[0026] 따라서 본 발명에 따른 이산화탄소 고정화 방법은 년 간 수천 만톤의 이산화탄소를 처분하여야 하지만 현재 우리나라에 보유하고 있는 처분가능 부지가 제한된 현실에서, 부산석고를 원료로 사용하여 환경보호를 함과 동시에 이산화탄소를 영구적으로 처분할 수 있는 근본적인 해결책으로 제시될 수 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

[0027] 이하는 본 발명의 구체적인 설명을 위하여 일예를 들어 설명하는 바, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0028] [실시예1]

[0029] 물 500g, 암모니아수 (암모니아 함량;25중량%) 50g, 건조 후 분쇄한 부산석고 분말 55g을 넣고 40℃에서 교반하면서, 이산화탄소를 분당 1.2 리터의 속도로 불어넣어 약 6분간 반응시켜 방해석과 황안을 포함하는 슬러리를 제조하였다.

[0030] 상기 반응이 끝난 후, 실험실용 원심분리기 (Union32R, Hanil)를 이용하여 1000rpm 속도로 10분간 원심분리를 한 뒤, 고체상의 방해석과 수용액 상태의 황안을 분리하였다.

[0031] 분리된 방해석은 80℃에서 건조하여 분말 34g을 얻었고, 수용액 상태의 황안은 건조하여 분말 38g을 얻었다.

[0032] 상기 방해석과 황안을 X-선 회절 분석을 한 결과 방해석은 d=3.03A (104), 2.285A (113), 2.09A (202)로 나타났고, 황안은 d=4.33 (111), 3.94A (200), 3.032A (031), 2.97A (002) 으로 나타난 것으로 보아 방해석과 황안이 제조되었음을 확인 하였다. 상기 실시예의 조성비를 하기 표 1에 나타내었다.

[0033] [실시예2]

[0034] 물 3리터, 암모니아수 (암모니아 함량;25중량%)420g, 건조 후 분쇄한 부산석고 분말 450g을 넣어 혼합하고 50℃에서 교반하면서 이산화탄소를 분당 8리터의 속도로 불어 넣어 주면서 13분간 반응시켜 방해석과 황안을 포함하

는 슬러리를 제조하였다.

[0035] 상기 반응이 끝난 후 실험실용 원심분리기 (Union32R, Hanil)를 이용하여 1000rpm 속도로 10분간 원심분리를 한 뒤 고체상의 방해석과 수용액 상태의 황안을 분리하였다.

[0036] 분리된 방해석은 80℃에서 건조하여 분말 300g을 얻었고, 수용액 상태의 황안은 건조하여 분말 320g을 얻었다.

[0037] 상기 방해석과 황안을 X-선 회절 분석을 한 결과 방해석은 d=3.03A (104), 2.285A (113), 2.09A (202)로 나타났고, 황안은 d=4.33 (111), 3.94A (200), 3.032A (031), 2.97A (002) 으로 나타난 것으로 보아 방해석과 황안이 제조되었음을 확인 하였다. 상기 실시예의 조성비를 하기 표 1에 나타내었다.

[0038] [비교예1]

[0039] 물 200g, 탄산암모늄 50g, 부산석고 50g를 50℃에서 15분 동안 교반하면서 반응시켰다. 반응 후 실험실용 원심분리기 (Union32R, Hanil)를 이용하여 1000rpm 속도로 10분간 원심분리를 한 뒤 고체를 X-선 회절 분석을 한 결과 방해석이 검출되지 않았으며 석고가 전혀 반응하지 않은 채 그대로 남아있었다. 상기 비교예의 조성비를 하기 표 1에 나타내었다.

[0040] 표1

	암모니아수 (g)	암모니아함량 (g)	부산석고 (g)	탄산암모늄(g)	이산화탄소 공급속도 (리터/분)	반응온도 (℃)	방해석중량 (g)	황안의 중량(g)
실시예1	50	12.5	55	0	1.2	40	34	38
실시예2	420	105	450	0	8	50	320	340
비교예1	0	0	50	50	0	50	0	0

[0041]

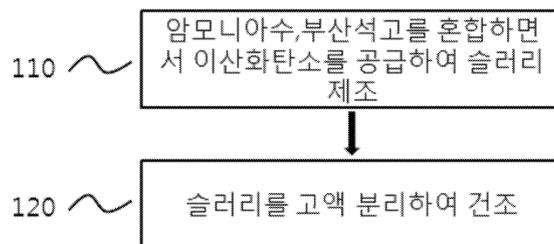
**도면의 간단한 설명**

[0042] 도1은 본 발명에 따른 부산석고를 이용한 이산화탄소의 고정화방법을 간단히 나타낸 공정도이다.

[0043] 도2는 본 발명에 따른 부산석고를 이용한 이산화탄소의 고정화방법을 나타낸 보다 바람직한 예시이다.

**도면**

**도면1**



도면2

