



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

(45) 공고일자 2013년04월17일  
 (11) 등록번호 10-1255849  
 (24) 등록일자 2013년04월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*CO1F 11/18* (2006.01) *A62D 3/36* (2007.01)  
*A62D 101/41* (2007.01)  
 (21) 출원번호 10-2010-0063298  
 (22) 출원일자 2010년07월01일  
 심사청구일자 2010년07월01일  
 (65) 공개번호 10-2012-0002676  
 (43) 공개일자 2012년01월09일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2003277049 A  
 KR1020090102760 A  
 KR1019990086224 A

(73) 특허권자  
**한국지질자원연구원**  
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)  
 (72) 발명자  
**유경원**  
 대전광역시 유성구 공동 자연아파트 1301호  
**장영남**  
 대전광역시 유성구 도룡동 현대아파트 102-801  
 (74) 대리인  
**박창희, 김종관, 권오식**

전체 청구항 수 : 총 6 항

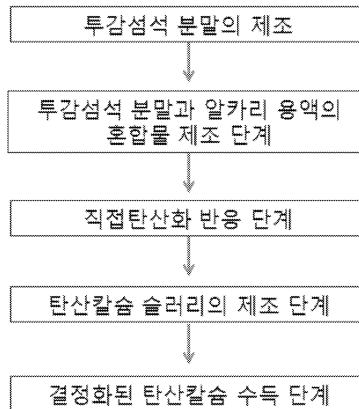
심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 **섬유상의 석면을 입방형의 탄산칼슘으로 변형시키는 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 섬유상의 석면을 입방형의 탄산칼슘으로 변형시키는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 투각섬석을 탄산칼슘으로 결정화시켜 석면의 섬유상 결정형을 완전히 제거하는 석면을 이용한 입방형 탄산칼슘의 제조방법으로, 상기 제조방법은 석면의 섬유상 결정형을 완전히 제거하여 근본적으로는 석면의 유해성을 제거시킬 수 있을 뿐 아니라 이산화탄소 역시 안정하게 고정화 또는 저장시킬 수 있어, 두 종류의 유해 환경문제를 동시에 해결할 수 있는 장점이 있다.

**대표도** - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2010-018

부처명 지식경제부

연구사업명 일반사업

연구과제명 산업부산물을 이용한 CO2 저감 및 자원실용화 기술개발

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2010년 1월 1일~2014년 12월 31일

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

이산화탄소 존재 하에, 입자의 크기가 30  $\mu\text{m}$  이하인 투각섬석 분말 및 알카리 용액의 혼합물을 직접 탄산화반응시켜 제조하는, 입방형 탄산칼슘의 제조방법.

**청구항 2**

제 1항에 있어서,

- a) 분쇄된 투각섬석 분말에 알카리 용액을 첨가하여 혼합물을 제조한 후, 이산화탄소를 주입하는 단계;
  - b) 이산화탄소 존재 하에, 상기 혼합물을 탄산화반응시켜 슬러리를 제조하는 단계; 및
  - c) 상기 제조된 슬러리로부터 결정화된 탄산칼슘을 수득하는 단계;
- 를 포함하는, 입방형 탄산칼슘의 제조방법.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

제 2항에 있어서,

상기 a) 단계의 알카리 용액은 pH가 10 내지 14인 것을 특징으로 하는 입방형 탄산칼슘의 제조방법.

**청구항 5**

제 2항에 있어서,

상기 b) 단계의 탄산화반응은 3 내지 20 bar의 이산화탄소의 가스분압 하에, 250 내지 350 $^{\circ}\text{C}$ 의 반응온도에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 입방형 탄산칼슘의 제조방법.

**청구항 6**

제 2항에 있어서,

상기 c) 단계는 제조된 슬러리로부터 고체를 분리하여 건조 후, 분쇄하여 제조하는 것을 특징으로 하는 입방형 탄산칼슘의 제조방법.

**청구항 7**

제 1항, 제 2항, 제 4항 내지 제 6항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 입방형 탄산칼슘은 방해석인 것을 특징으로 하는 입방형 탄산칼슘의 제조방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 섬유상의 석면을 입방형의 탄산칼슘으로 변형시키는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 투각섬석을 탄산칼슘으로 결정화시켜 석면의 섬유상 결정형을 완전히 제거하는 석면을 이용한 입방형 탄산칼슘의 제조방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 석면류 광물은 자연계에서 산출되는 길다란 주상, 침상 및 섬유상의 결정형을 가지는 여섯 종의 규산염 광물로 사문석군(serpentine group)과 각섬석군(ampibole group)의 두 가지 광물 군으로 구분된다. 특히 각섬석의 일종

인 투각섬석은 SiO<sub>4</sub> 사면체들이 두 개 혹은 세 개의 모서리를 공유 결합함으로써 구성된 이쇄형 사슬(double chain)을 골격으로 한 결정구조로 이루어진다. 이때, 이쇄형 사슬은 SiO<sub>4</sub> 사면체 6개가 환형을 이루고 이들이 반복되어 c축을 따라 사슬이 길게 배열되는 구조를 갖게 되는데 이러한 배열 형태는 투각섬석이 섬유 형태의 변종을 이루게 한다.

- [0003] 석면(asbestos)은 원래 암석 중에 들어 있으면서 섬유 모양을 가진 규산염광물로서 미세한 크기의 섬유로 잘 쪼개져서 실을 뽑을 수도 있고 또 천으로도 만들 수 있으며 물리적으로 강인하고 화학적으로 불활성(산과 알칼리에 대하여)이며, 전기와 열에 대한 절연성이 높다.
- [0004] 석면은 깃털과 비단과 같은 감촉을 주고 있으면서 불에 타지 않고 부식되지 않기 때문에 과거에 가정용품, 건축 단열재와 자동차 브레이크 라이닝 그리고 각종 산업 공정에서 그 용도가 3000여 가지가 넘을 정도로 광범하게 사용되어 왔지만 석면이 호흡기 내로 들어갈 경우 폐암 등 질병을 일으킨다는 사실이 20세기 중반에 와서 비로소 알려지면서 각종 규제책이 시행되고 있다. 그러나 이미 오랫동안 석면이 각종 소재로 사용됐기에 우리의 생활환경에 석면이 다른 광물질과 함께 광범하게 분산되어 있어서 그 농도를 줄이기가 대단히 어렵다.
- [0005] 그러나 석면광물들이 모두 위험한 것은 아니며 섬유 형태를 이루고 있을 경우에만 위험하다. 석면먼지는 일단 호흡기를 통하여 흡입되어 건강상의 문제를 일으키지만 석면먼지를 흡입하였다고 하여 무조건 질병이 발생하는 것도 아니다.
- [0006] 길이가 5 μm 이상이고, 직경이 2 μm 이하이면서 그 비(aspect ratio)가 5:1 이상인 석면먼지가 주로 폐조직에 부착하여 질병을 일으키는 것으로 알려져 있다. 직업적으로 석면먼지의 흡입량도 많고 또 흡입기간도 오래된 경우에 일반적으로 폐암에 걸리지만 그것도 석면을 흡입한 지 20 내지 40년 후에 질병이 나타나는 것으로 알려져 있다. 석면이 일으키는 질병에는 석면폐, 폐암, 중피종, 흉막비후 등이 있다.
- [0007] 석면의 인체 독성은 석면광물의 종류, 입자의 크기, 화학조성, 표면 특징, 내구성 등과 관련이 있다. 온석면처럼 폐에 함유되어 있는 체액에 용해되는 석면은 독성이 낮으며 투각섬석과 같이 용해성이 낮고 내구성이 큰 석면이 독성이 가장 높다. 국내에서 산출되는 투각섬석은 임상실험 결과 독성이 대단히 높은 것으로 보고되어 있다.
- [0008] 또한 이산화탄소는 온실가스 중 가장 많이 배출되고 있기 때문에 이산화탄소 저감을 위해 안정한 이산화탄소 저장 기술이 요구되고 있다.
- [0009] 이에, 발명자들은 상기의 문제점을 해결하고자, 지속적인 연구를 수행하던 중 투각섬석에 CO<sub>2</sub> 가스를 주입하여 탄산염광물을 수열반응을 시킬 경우, CO<sub>2</sub> 저감효과 뿐 아니라 섬유상의 투각섬석이 입방형 형태의 방해석으로 전이됨으로서 두 종류의 유해환경문제를 동시에 해결할 수 있는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0010] 본 발명의 목적은 석면의 유해성을 제거시키는 방법으로, 보다 상세하게는 유해한 석면의 일종인 투각섬석을 CO<sub>2</sub> 가스와 반응시켜 탄산칼슘으로 결정화시킴으로써 석면의 섬유상 결정형을 완전히 제거하는, 석면을 이용한 입방형 탄산칼슘의 제조방법을 제공하고자 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0011] 본 발명은 이산화탄소 존재 하에, 투각섬석 분말 및 알카리 용액의 혼합물을 반응시켜 제조하는, 석면을 이용한 입방형 탄산칼슘의 제조방법을 제공한다.
- [0012] 본 발명의 제조방법은 고온 고압의 반응 용기 내에서 이산화탄소 존재 하에 직접 탄산화 과정을 통하여 입방형 탄산칼슘을 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0013] 보다 상세하게는 본 발명의 제조방법은 pH가 10 내지 14의 수용액에서 투각섬석 분말을 3 내지 20 bar의 이산화탄소의 가스분압 하에, 250 내지 400℃의 반응온도 및 30 내지 200 bar의 반응압력에서 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0014] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

- [0015] 본 발명은
- [0016] a) 분쇄된 투각섬석 분말에 알카리 용액을 첨가하여 혼합물을 제조한 후, 이산화탄소를 주입하는 단계;
- [0017] b) 이산화탄소 존재 하에, 상기 혼합물을 탄산화반응시켜 탄산칼슘이 포함된 슬러리를 제조하는 단계; 및
- [0018] c) 상기 제조된 슬러리로부터 형태가 변형된 탄산칼슘을 포함하는 고체를 수득하는 단계;
- [0019] 를 포함하는, 석면을 이용한 입방형 탄산칼슘의 제조방법을 제공한다. 도 1을 참조한다.
- [0020] 투각섬석의 이상적인 화학식은  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 이며,  $\text{SiO}_2$ , 54.9%,  $\text{CaO}$  12.3%,  $\text{MgO}$  16.1%,  $\text{FeO}$  10.61%의 화학조성으로 이루어져 있다.
- [0021] 본 발명은 상기 투각섬석을 이산화탄소( $\text{CO}_2$ )와 반응시켜 방해석(calcite) 및 마그네사이트(magnecite) 등의 탄산염광물을 생성시키는 것으로, 상기 a) 단계의 투각섬석 분말은 입자의 크기가  $30 \mu\text{m}$  이하인 것을 특징으로 한다.
- [0022] 보다 상세하게는 상기 투각섬석 분말의 입자크기는  $30 \mu\text{m}$  이하인 것으로, 만약 분말의 입자크기가  $30 \mu\text{m}$ 를 초과할 경우, 탄산화 반응에 따른 입방형 형태의 탄산칼슘으로 전이되기 어려울 뿐 아니라 결정성이 저하되어 순수한 탄산칼슘을 제조하기 어려운 문제점이 있다. 즉 입도가 입자크기가  $30 \mu\text{m}$ 를 초과하게 되면 반응성이 감소됨으로써 효율이 크게 감소하게 될 뿐 아니라 석면의 형태를 완전하게 변형시키지 못하여 도성의 저감 및 제거가 용이하지 않는 문제점이 있다.
- [0023] 본 발명에 있어서, 상기 a) 단계의 알카리 용액은 pH가 10 내지 14인 것을 특징으로 하며, 보다 상세하게는 증류수에 아세트산 또는 암모니아수를 첨가하여 pH가 10 내지 14로 알카리도를 조절한 알카리 용액 200 중량부에 대하여 분쇄된 투각섬석 분말 1 내지 10 중량부를 혼합하여 사용한다.
- [0024] 만약 상기 알카리 용액의 pH가 10 미만이거나 14를 초과하게 되면, 탄산화반응 도중 pH 조건 악화에 따른 탄산칼슘의 재결정화가 어려운 문제점이 있어 탄산칼슘의 회수율 감소를 초래하므로 바람직하지 않다.
- [0025] 본 발명에 있어서, 상기 b) 단계의 탄산화반응은 직접 탄산화반응으로, 동일한 반응기 내에서 투각섬석으로부터 추출된 금속이온( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )과 이산화탄소 가스와의 수열반응을 통하여 탄산염 광물을 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 보다 상세하게는, 상기 b) 단계의 탄산화반응은 3 내지 20 bar의 이산화탄소의 가스분압 하에, 250 내지 400°C의 반응온도에서 이루어지는 것으로, 상기의 반응조건이 모두 갖추어진 반응기 내에서 제조되어야만 결정성이 우수한 고순도의 탄산칼슘을 수득할 수 있다.
- [0027] 만약, 이산화탄소 가스의 주입량이 3 bar 미만 또는 20 bar를 초과하여 주입할 경우 탄산화반응도중 pH 저하에 따른 탄산칼슘의 재결정화가 어려워 탄산칼슘의 회수율 감소하는 문제점이 있다.
- [0028] 또한, 반응온도가 250°C 미만 또는 400°C를 초과하여 탄산화반응을 시킬 경우, 동일한 반응기 내에서 투각섬석과 이산화탄소와의 반응이 불안정하여 탄산화 반응이 저해되어 탄산칼슘의 제조가 어려운 문제점이 있다.
- [0029] 본 발명에 있어서, 상기 c) 단계는 제조된 슬러리로부터 고체를 분리하여 건조 후, 분쇄하여 제조할 수 있다. 이때는 모든 섬유상 석면이 구형, 입방형 등으로 변형되었으므로 더 이상 석면이 아니며 단순히 방해석을 포함하는 환경적으로 무해한 분말이다.
- [0030] 상기 슬러리로부터 고체를 분리하기 위한 분리수단으로는 원심분리기 또는 프레스 필터 등을 이용할 수 있으며, 이에 한정되지 않으며 고체와 액체를 분리하는 방법이라면 모두 사용이 가능하다.
- [0031] 본 발명에 있어서, 상기 방법으로 제조된 입방형 탄산칼슘은 방해석인 것으로, 보다 상세하게는 상기 방해석은 X-선 회절분석에서의 주회절각( $2\theta$ )이  $3.03\text{\AA}$ (104),  $2.285\text{\AA}$ (113) 및  $2.09\text{\AA}$ (202) 인 것을 확인할 수 있었다. 도 2를 참조한다.
- [0032] 본 발명은 동일한 반응기 내에서 단일공정으로 섬유상의 투각섬석을 입방형 형태의 결정이 우수한 탄산칼슘으로 효율적으로 제조할 수 있을 뿐 아니라 이산화탄소를 안정하게 고정화 또는 저장시킬 수 있어, 두 종류의 유해 환경문제를 동시에 해결할 수 있는 장점이 있다.

### 발명의 효과

[0033] 본 발명에 따른 석면을 이용한 입방형 탄산칼슘의 제조방법은 환경유해물질인 석면을 이용하여 단일공정으로 경제적이면서 결정성이 우수한 탄산칼슘을 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0034] 또한, 본 발명에 따른 석면을 이용한 입방형 탄산칼슘의 제조방법은 석면의 섬유상 결정형을 완전히 제거하여 근본적으로는 석면의 유해성을 제거시킬 수 있을 뿐 아니라 이산화탄소 역시 안정하게 고정화 또는 저장시킬 수 있어, 두 종류의 유해 환경문제를 동시에 해결할 수 있는 장점이 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0035] 도 1은 본 발명에 따른 석면을 이용한 입방형 탄산칼슘의 제조공정을 모식화 한 것이고,  
 도 2는 본 발명의 석면을 이용한 입방형 탄산칼슘의 제조방법에 있어서, 반응시간에 따라 탄산화 반응에 의해 생성된 탄산칼슘의 XRD 분석결과를 나타낸 것이며,

(a: 석면상 출발물질, b: 5분, c: 15분, d: 1시간)

도 3은 본 발명의 석면을 이용한 입방형 탄산칼슘의 제조방법에 의해 제조된 탄산칼슘의 전자현미경사진을 보여주는 것이고,

도 4는 본 발명의 비교예 1의 석면을 이용한 입방형 탄산칼슘의 제조방법에 의해 제조된 탄산칼슘의 전자현미경 사진을 보여주는 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0036] 본 발명은 하기 실시예에 의하여 더욱 구체적으로 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 어떤 의미로든 본 발명의 범위가 이러한 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0037] 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

**[실시예]**

[0039] 교반밀(Attrition Mill, KMC-1B, KMC.)을 사용하여 1L 포트에 2 mm크기의 지르콘 볼을 장입량 60%로 조절하여, 회전속도 1500rpm으로 1시간 교반하여 투각섬석을 10 μm정도의 크기가 되도록 분쇄하여 투각섬석 분말을 제조하였다.

[0040] 그리고 증류수 200 cc에 암모니아수(NH<sub>4</sub>OH, OCI company Ltd.) 1 cc를 첨가 하고 pH를 11로 조절한 후, 1L 반응용기에 상기 분쇄된 투각섬석 분말 10 g과 함께 투입하였다.

[0041] 상기 반응용기에 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 가스를 5 bar 주입한 후, 290℃에서 교반하면서 약 50분 동안 반응시켜 안정된 탄산칼슘 슬러리를 제조하였다. 상기 탄산화반응 후에 pH는 6.41이었다.

[0042] 상기 제조된 탄산칼슘 슬러리를 원심분리기 혹은 프레스 필터 등을 사용하여 고체와 액체 부분을 분리, 즉 탈수한 후 90℃의 온도에서 건조하고, 분쇄하여 백색의 탄산칼슘 분말 9.24 g을 수득하였다.

[0043] 상기 실시예에서 제조된 탄산칼슘의 성분을 XRD(X-ray diffraction)기기를 이용하여 분석하였다. 상기 XRD(X-ray diffraction)분석은 High Resolution X-Ray Diffractometer(X'Pert PRO Multi Purpose X-Ray Diffractometer;Cu 2KW(Max. 60kV 55mA)), 2θ범위, 1 내지 70으로 분석하였다.

[0044] 도 2의 X-선 회절분석에서도 확인할 수 있듯이 d=3.03Å(104), 2.285Å(113), 2.09Å(202)를 나타내었고, 상기 결과로부터 반응용기 내에서 직접탄산화 과정을 통해 단일공정으로 단시간 내 결정성이 양호한 방해석이 제조되었음을 확인할 수 있었다.

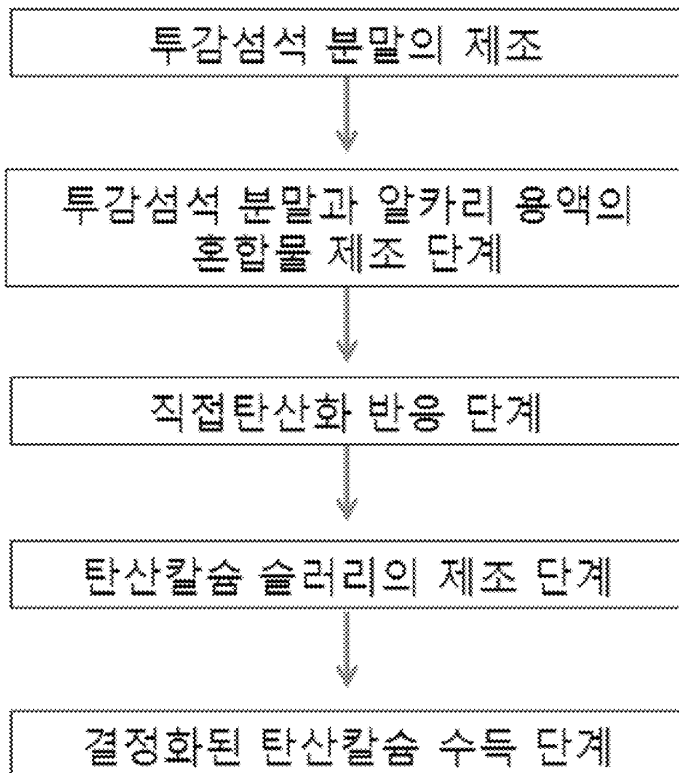
**[비교예 1]**

[0046] 상기 실시예에서와 같이 교반밀(Attrition Mill, KMC-1B, KMC.)을 사용하여 투각섬석 분말을 제조하였다. 그리고 증류수 200 cc에 암모니아수(NH<sub>4</sub>OH, OCI company Ltd.) 0.5 cc를 첨가하고 pH를 9로 조절한 후, 1L 반응용기에 상기 분쇄된 투각섬석 분말 10 g과 함께 투입하였다.

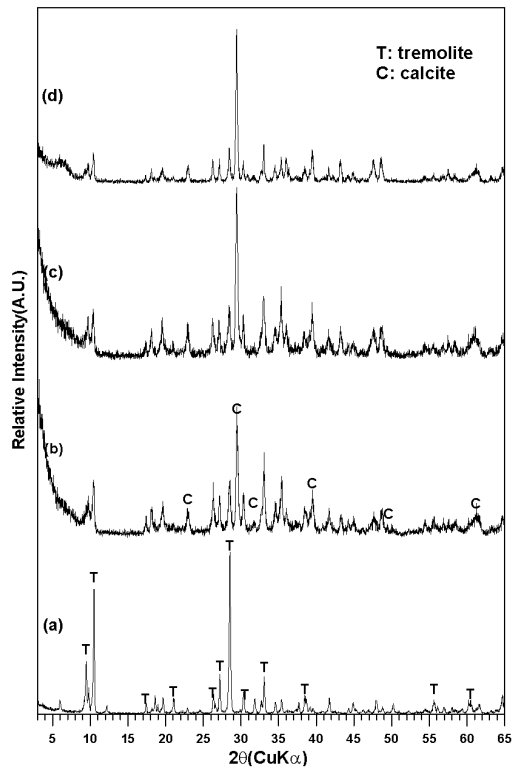
- [0047] 상기 반응용기에 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 가스를 5 bar 주입한 후, 290℃에서 교반하면서 약 50분 동안 반응시켜 안정된 탄산칼슘 슬러리를 제조하였다. 상기 탄산화반응 후에 pH는 6.2이었다.
- [0048] 상기 제조된 탄산칼슘 슬러리를 원심분리기 혹은 프레스 필터 등을 사용하여 고체와 액체 부분을 분리, 즉 탈수한 후 90℃의 온도에서 건조하고, 분쇄하여 백색의 분말 8.7 g을 수득하였다.
- [0049] 상기 비교예 1에서 제조된 탄산칼슘의 성분을 XRD(X-ray diffraction)기기를 이용하여 분석하였으나 도 4에서도 확인할 수 있듯이, 방해석은 전혀 제조되지 않았음을 확인할 수 있었다.
- [0050] **[비교예 2]**
- [0051] 상기 실시예에서와 같이 교반밀(Attrition Mill, KMC-1B, KMC.)을 사용하여 투각섬석 분말을 제조하였다. 그리고 증류수 200 cc에 암모니아수(NH<sub>4</sub>OH, OCI company Ltd.) 1 cc를 첨가하고 pH를 11로 조절한 후, 1L 반응용기에 상기 분쇄된 투각섬석 분말 10 g과 함께 투입하였다.
- [0052] 상기 반응용기에 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 가스를 5 bar 주입한 후, 240℃에서 교반하면서 약 50분 동안 반응시켜 안정된 탄산칼슘 슬러리를 제조하였다.
- [0053] 상기 제조된 탄산칼슘 슬러리를 원심분리기 혹은 프레스 필터 등을 사용하여 고체와 액체 부분을 분리, 즉 탈수한 후 90℃의 온도에서 건조하고, 분쇄하여 백색의 분말 8.9 g을 수득하였다.
- [0054] 상기 비교예 2에서 제조된 탄산칼슘의 성분을 XRD(X-ray diffraction)기기를 이용하여 분석하였으나 상기 비교예 1과 같이 방해석은 전혀 제조되지 않았음을 확인할 수 있었다.

**도면**

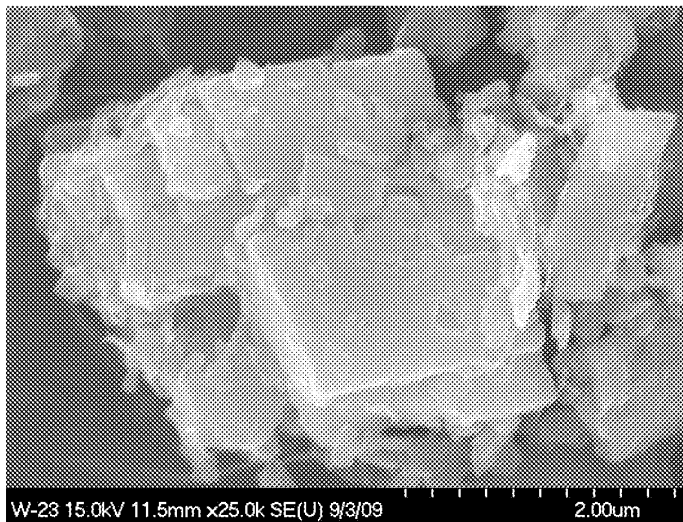
**도면1**



도면2



도면3





도면4

