

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5615146号  
(P5615146)

(45) 発行日 平成26年10月29日(2014.10.29)

(24) 登録日 平成26年9月19日(2014.9.19)

(51) Int.Cl. F I  
**CO1F 11/18 (2006.01)** CO1F 11/18 ZABB  
**BO9B 3/00 (2006.01)** BO9B 3/00 304J

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2010-265035 (P2010-265035)	(73) 特許権者	510314932
(22) 出願日	平成22年11月29日(2010.11.29)		コリア インスティテュート オブ ジオサイエンス アンド ミネラル リソースズ
(65) 公開番号	特開2012-12281 (P2012-12281A)		KOREA INSTITUTE OF GEOSCIENCE AND MINERAL RESOURCES
(43) 公開日	平成24年1月19日(2012.1.19)		大韓民国 デジョン305-350 ユソング カジョンドン 30
審査請求日	平成25年11月28日(2013.11.28)	(74) 代理人	100107984
(31) 優先権主張番号	10-2010-0063298		弁理士 廣田 雅紀
(32) 優先日	平成22年7月1日(2010.7.1)	(72) 発明者	ジャン ヨンナム
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		大韓民国 デジョン305-340 ユソング ドリジョンドン ヒュンダイアパートメント 102-801
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維状の石綿を立方状の炭酸カルシウムに変形させる方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二酸化炭素の存在下で、透角閃石粉末およびアルカリ溶液の混合物を直接炭酸化反応させて製造する石綿を用いた立方状の炭酸カルシウムの製造方法において、

a) 粉碎された透角閃石粉末に pH が 10 ~ 14 であるアルカリ溶液を添加して混合物を製造した後、二酸化炭素を注入するステップと、

b) 二酸化炭素の存在下で、前記混合物を 3 ~ 20 bar の二酸化炭素のガス分圧下で、250 ~ 350 の反応温度および 30 ~ 200 bar の反応圧力で、炭酸化反応させてスラリーを製造するステップと、

c) 前記製造されたスラリーから結晶化された炭酸カルシウムを得るステップと、  
 を含むことを特徴とする石綿を用いた立方状の炭酸カルシウムの製造方法。

10

【請求項 2】

ステップ a) の透角閃石粉末は、粒子の大きさが 30 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の石綿を用いた立方状の炭酸カルシウムの製造方法。

【請求項 3】

ステップ c) は、製造されたスラリーから固体を分離して乾燥した後、粉碎して製造することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の石綿を用いた立方状の炭酸カルシウムの製造方法。

【請求項 4】

立方状の炭酸カルシウムは方解石であることを特徴とする請求項 1 から 3 の何れか 1 項

20

に記載の石綿を用いた立方状の炭酸カルシウムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、繊維状の石綿を立方状の炭酸カルシウムに変形させる方法に関するものであって、より詳しくは、透角閃石を炭酸カルシウムに結晶化させて石綿の繊維状結晶を完全に除去する、石綿を用いた立方状の炭酸カルシウムの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

石綿類の鉱物は、自然界から産出される長尺の柱状、針状、および繊維状の結晶を有する6種のケイ酸塩鉱物であって、蛇紋石族 (serpentine group) と角閃石族 (amphibole group) の2種類の鉱物群に分けられる。特に、角閃石の一種である透角閃石は、 $SiO_4$  の四面体が2つあるいは3つの角を共有結合して構成された二重鎖 (double chain) を骨格にした結晶構造からなる。この際、二重鎖は、 $SiO_4$  の6個の四面体により環状を形成し、これらが繰り返してc軸に沿って鎖が長く配列される構造を有するが、このような配列形態は透角閃石を繊維状の変種をなすようにする。

10

【0003】

石綿 (asbestos) は、本来岩石中にある、繊維状のケイ酸塩鉱物であって、微細な大きさの繊維に容易に割れて糸を抽出することや、布を作ることが可能である。さらに、物理的に強靱で、化学的に酸とアルカリに対して非活性であり、電気と熱に対する絶縁性が高い。

20

【0004】

石綿は、羽毛と絹のような感触を感じさせ、火に焼けず、腐食することもないため、従来、家庭用品、建築断熱材、自動車ブレーキライニング、また各種産業工程の材料として、その用途が3000種類を超えるほど広範囲に用いられてきたが、石綿が呼吸器に吸入される場合、肺ガンなどの病気を起こすという事実が20世紀半ばに始めて知られ、各種規制策が施行されてきた。しかし、既に長い間、石綿は各種素材として用いられたので、われらの生活環境に他の鉱物質と共に広範囲に分散されており、その濃度を減らすことが非常に難しい。

30

【0005】

一方、あらゆる石綿鉱物が危険なものではなく、繊維状に形成されている石綿だけ危険である。石綿ホコリは、呼吸器を通して吸入されて健康上の問題を引き起こすが、石綿ホコリを吸入したとして必ずしも病気が発生するものではない。

【0006】

長さが5  $\mu m$  以上で、直径が2  $\mu m$  以下であり、その比 (aspect ratio) が5 : 1以上である石綿ホコリが主に肺組織に沈着して病気を起こすと知られている。通常、職業上の理由で石綿ホコリの吸入量が多く、また吸入期間も長い場合に肺ガンにかかる確率が高いが、それも石綿を吸入してから20 ~ 40年後に発病すると知られている。石綿による病気としては、石綿肺、肺ガン、中皮腫、胸膜肥厚などがある。

40

【0007】

人体に対する石綿の毒性は、石綿鉱物の種類、粒子の大きさ、化学組成、表面特徴、耐久性などに関連がある。温石綿のように肺に含まれている体液に溶解される石綿は毒性が低く、透角閃石のように溶解性が低く、耐久性が大きい石綿は毒性が最も高い。韓国内で産出される透角閃石は、臨床実験の結果、毒性が非常に高いと報告されている。

【0008】

また、二酸化炭素は、温室ガスの中、最も多く排出されており、二酸化炭素の低減のために、安定した二酸化炭素の貯蔵技術が求められている。

【0009】

そのため、本発明者らは、上述した問題を解決しようと研究を重ねた結果、透角閃石に

50

CO<sub>2</sub> ガスを注入して炭酸塩鉱物を水熱反応させる場合、CO<sub>2</sub> の低減効果だけでなく、繊維状の透角閃石が立方状の方解石に転移することにより、2つの有害環境問題を同時に解決できることを確認し、本発明を完成した。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、石綿の有害性を除去する方法であって、より詳しくは、有害な石綿の一種である透角閃石をCO<sub>2</sub> ガスと反応させて炭酸カルシウムに結晶化することにより、石綿の繊維状結晶を完全に除去する、石綿を用いた立方状の炭酸カルシウムの製造方法を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、二酸化炭素の存在下で、透角閃石粉末およびアルカリ溶液の混合物を反応させて製造する、石綿を用いた立方状の炭酸カルシウムの製造方法を提供する。

【0012】

本発明の製造方法は、高温高压の反応容器内の二酸化炭素の存在下で、直接炭酸化過程を介して立方状の炭酸カルシウムを製造することを特徴とする。

【0013】

より詳しくは、本発明の製造方法は、pHが10～14の水溶液において、透角閃石粉末を3～20barの二酸化炭素のガス分圧下で、250～400の反応温度および30～200barの反応圧力により製造することを特徴とする。

20

【0014】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、

a) 粉碎された透角閃石粉末にアルカリ溶液を添加して混合物を製造した後、二酸化炭素を注入するステップと、

b) 二酸化炭素の存在下で、前記混合物を炭酸化反応させて炭酸カルシウムが含まれたスラリーを製造するステップと、

c) 前記製造されたスラリーから形態が変形された炭酸カルシウムを含む固体を得るステップと、

30

を含む、石綿を用いた立方状の炭酸カルシウムの製造方法を提供する。図1を参照する。

【0015】

透角閃石の理想的な化学式は、Ca<sub>2</sub>Mg<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub>であり、54.9%のSiO<sub>2</sub>、12.3%のCaO、16.1%のMgO、10.61%のFeOの化学組成を有する。

【0016】

本発明は、前記透角閃石を二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)と反応させ、方解石(calcite)およびマグネサイト(magnesite)などの炭酸塩鉱物を生成させるものであって、前記ステップa)の透角閃石粉末は粒子の大きさが30μm以下であることを特徴とする。

40

【0017】

より詳しくは、前記透角閃石粉末の粒子サイズは30μm以下であり、粉末の粒子サイズが30μmを超える場合、炭酸化反応による立方状の炭酸カルシウムに転移しにくいだけでなく、結晶性が低下して純粋な炭酸カルシウムを製造しにくいという問題がある。すなわち、粒子サイズが30μmを超えると、反応性が減少することにより効率が大きく低下するだけでなく、石綿の形態を完全に変形させることができないため、毒性の低減および除去が容易でないという問題がある。

【0018】

本発明において、前記ステップa)のアルカリ溶液は、pHが10～14であることを

50

特徴とし、より詳しくは、蒸留水に酢酸またはアンモニア水を添加してpHを10～14にしてアルカリ度を調節したアルカリ溶液200重量部に対して、粉碎された透角閃石粉末1～10重量部を混合して使用する。

【0019】

前記アルカリ溶液のpHが10未満であるか、14を超える場合は、炭酸化反応中、pH条件の悪化により炭酸カルシウムの再結晶化が困難となり、炭酸カルシウムの回収率を低減させるため、好ましくない。

【0020】

本発明において、前記ステップb)の炭酸化反応は、直接炭酸化反応であり、同一の反応器内の透角閃石から抽出された金属イオン( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ )と二酸化炭素ガスとの水熱反応により炭酸塩鉱物を製造することを特徴とする。

10

【0021】

より詳しくは、前記ステップb)の炭酸化反応は、3～20barの二酸化炭素のガス分圧下で、250～400の反応温度および30～200barの反応圧力で行われるものであって、前記反応条件を全て満たす反応器内で製造されることにより、結晶性に優れた高純度の炭酸カルシウムを得ることができる。

【0022】

二酸化炭素ガスの注入量が3bar未満または20barを超えて注入される場合、炭酸化反応中、pHの低下により炭酸カルシウムの再結晶化が困難となるため、炭酸カルシウムの回収率が減少する問題がある。

20

【0023】

また、反応温度が250未満または400を超えて炭酸化反応させる場合、同一の反応器内で透角閃石と二酸化炭素との反応が不安定になって炭酸化反応が阻害されるため、炭酸カルシウムの製造が困難である。

【0024】

本発明において、前記ステップc)は、製造されたスラリーから固体を分離して乾燥した後、粉碎して製造することができる。この際、全ての繊維状石綿が球状、立方状などに变形されるため、もはや石綿ではなく、単純に方解石を含む環境に無害な粉末であるといえる。

【0025】

前記スラリーから固体を分離するための分離手段としては、遠心分離機またはプレスフィルタなどを用いることができるが、これに限定されることはなく、固体と液体を分離する方法であれば何れも可能である。

30

【0026】

本発明において、前記方法により製造された立方状の炭酸カルシウムは方解石であり、より詳しくは、前記方解石はX線回折分析における主回折角(2θ)が3.03(104)、2.285(113)、および2.09(202)であることが確認できる。図2を参照する。

【0027】

本発明は、同一の反応器内で単一工程により繊維状の透角閃石を立方状の結晶性に優れた炭酸カルシウムとして効率的に製造でき、それだけでなく、二酸化炭素を安定して固定化または貯蔵できる、2つの有害環境問題を同時に解決できる長所がある。

40

【発明の効果】

【0028】

本発明に係る石綿を用いた立方状の炭酸カルシウムの製造方法は、環境有害物質である石綿を用いて単一工程により経済的で、かつ結晶性に優れた炭酸カルシウムを製造できる長所がある。

【0029】

また、本発明に係る石綿を用いた立方状の炭酸カルシウムの製造方法は、石綿の繊維状結晶を完全に除去して根本的に石綿の有害性を除去でき、それだけでなく、二酸化炭素も

50

安定して固定化または貯蔵できるため、2つの有害環境問題を同時に解決できる長所がある。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】本発明に係る石綿を用いた立方状の炭酸カルシウムの製造工程を模式化した図面である。

【図2】本発明の石綿を用いた立方状の炭酸カルシウムの製造方法において、反応時間により炭酸化反応で生成された炭酸カルシウムのXRD分析結果を示す図である。(a:石綿状の出発物質、b:5分、c:15分、d:1時間)

【図3】本発明の石綿を用いた立方状の炭酸カルシウムの製造方法により製造された炭酸カルシウムの電子顕微鏡写真を示す図である。

10

【図4】本発明の比較例1の石綿を用いた立方状の炭酸カルシウムの製造方法により製造された炭酸カルシウムの電子顕微鏡写真を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0031】

本発明は、下記実施例により具体的に説明する。しかし、下記実施例は、本発明を容易に理解するためのものであり、本発明の範囲がこれら実施例により限定されることはない。

【0032】

ここで使用される技術用語および科学用語は、特に定義しなければ、この発明が属する技術分野で通常の知識を有する者であれば通常的に理解できる意味であり、以下の説明および添付図面において、本発明の要旨をかえって不明にすると判断される場合、公知機能および構成に対する説明は省略する。

20

【実施例】

【0033】

攪拌ミル(Attrition Mill、KMC-1B、KMC.)を用いて1Lポートに大きさ2mmのジルコンボールを、装入量を60%に調節し、回転速度1500rpmで1時間攪拌することにより、透角閃石を10μm程度の大きさに粉砕して透角閃石粉末を製造した。

【0034】

30

また、蒸溜水200ccにアンモニア水(NH<sub>4</sub>OH、OCI company Ltd.)1ccを添加してpHを11に調節した後、1L反応容器に前記粉砕した透角閃石粉末10gと共に投入した。

【0035】

前記反応容器に二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)ガスを5bar注入した後、290で攪拌しながら約50分間反応させて安定した炭酸カルシウムスラリーを製造した。前記炭酸化反応後のpHは6.41であった。

【0036】

前記製造された炭酸カルシウムスラリーを、遠心分離機あるいはプレスフィルタなどを用いて固体と液体を分離し、脱水した後90の温度で乾燥して粉砕することにより、白色の炭酸カルシウム粉末9.24gを得た。

40

【0037】

前記実施例で製造された炭酸カルシウムの成分をXRD(X-ray diffraction)機器を用いて分析した。前記XRD(X-ray diffraction)分析は、High Resolution X-Ray Diffractometer(X'Pert PRO Multi Purpose X-Ray Diffractometer; Cu 2KW(Max. 60kV 55mA))、2範囲、1~70で分析した。

【0038】

図2のX線回折分析でも確認できるように、d=3.03(104)、2.285

50

(113)、2.09 (202)を示し、前記結果から反応容器内で直接炭酸化過程を介して単一工程により短時間内に結晶性の良好な方解石が製造されたことを確認できた。

[比較例1]

【0039】

前記実施例のように、攪拌ミル (Attrition Mill、KMC-1B、KMC.) を用いて透角閃石粉末を製造した。また、蒸溜水200ccにアンモニア水 (NH<sub>4</sub>OH、OCI company Ltd.) 0.5ccを添加してpH9に調節した後、1L反応容器に前記粉碎した透角閃石粉末10gと共に投入した。

【0040】

前記反応容器に二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) ガスを5bar注入した後、290 で攪拌しながら約50分間反応させて安定した炭酸カルシウムスラリーを製造した。前記炭酸化反応後のpHは6.2であった。

10

【0041】

前記製造された炭酸カルシウムスラリーを遠心分離機あるいはプレスフィルタなどを用いて固体と液体を分離し、脱水した後90 の温度で乾燥して粉碎することにより、白色の粉末8.7gを得た。

【0042】

前記比較例1で製造された炭酸カルシウムの成分をXRD (X-ray diffraction) 機器を用いて分析したが、図4でも確認できるように、方解石は全く製造されなかったことを確認できた。

20

[比較例2]

【0043】

前記実施例のように攪拌ミル (Attrition Mill、KMC-1B、KMC.) を用いて透角閃石粉末を製造した。また、蒸溜水200ccにアンモニア水 (NH<sub>4</sub>OH、OCI company Ltd.) 1ccを添加してpHを11に調節した後、1L反応容器に前記粉碎した透角閃石粉末10gと共に投入した。

【0044】

前記反応容器に二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) ガスを5bar注入した後、240 で攪拌しながら約50分間反応させて安定した炭酸カルシウムスラリーを製造した。

【0045】

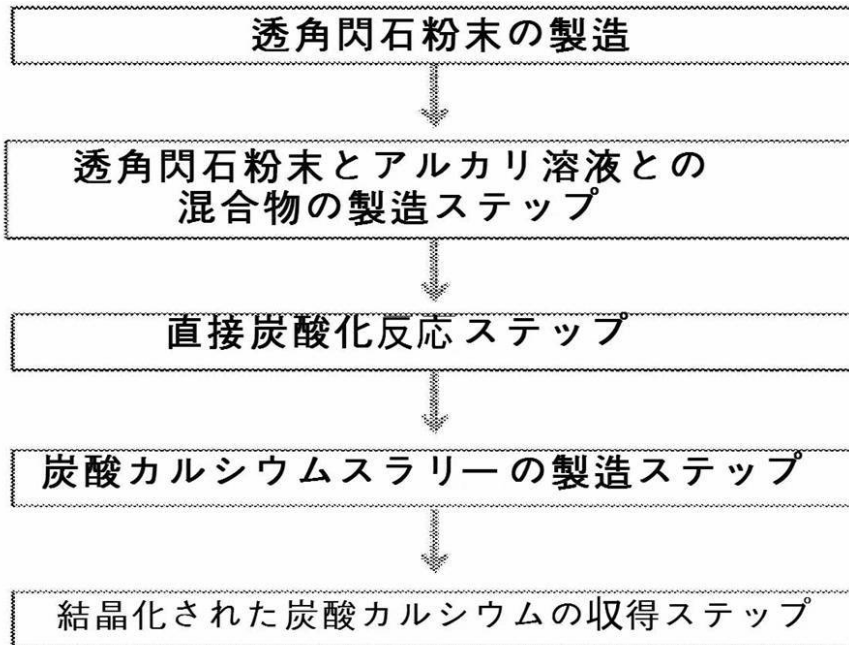
30

前記製造された炭酸カルシウムスラリーを遠心分離機あるいはプレスフィルタなどを用いて固体と液体を分離し、脱水した後90 の温度で乾燥して粉碎することにより、白色の粉末8.9gを得た。

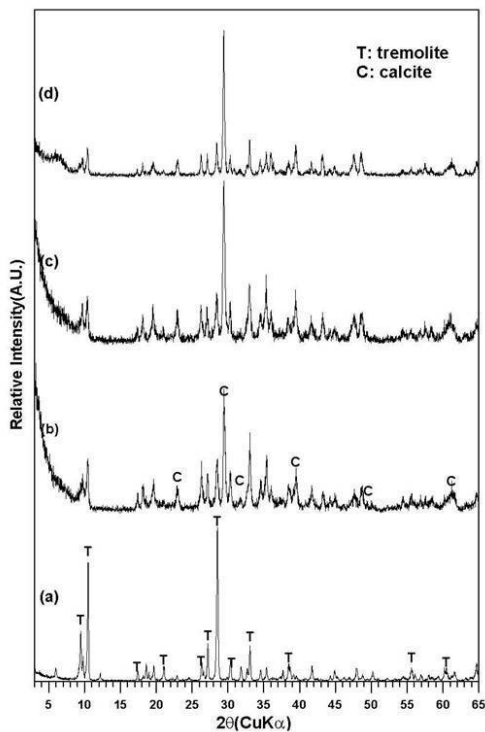
【0046】

前記比較例2で製造された炭酸カルシウムの成分をXRD (X-ray diffraction) 機器を用いて分析したが、前記比較例1のように、方解石は全く製造されなかったことを確認できた。

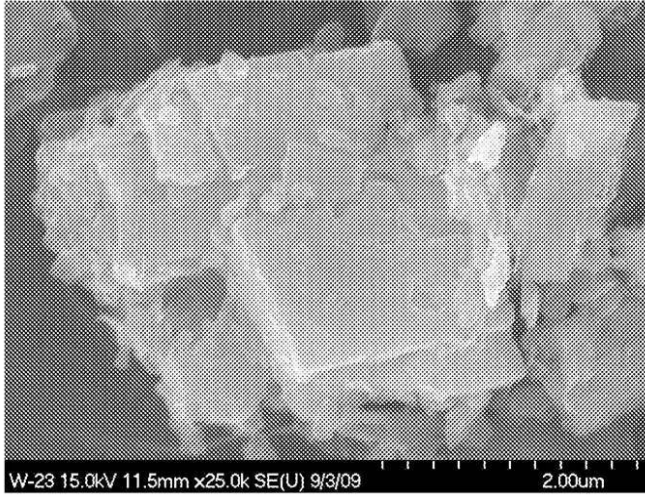
【図 1】



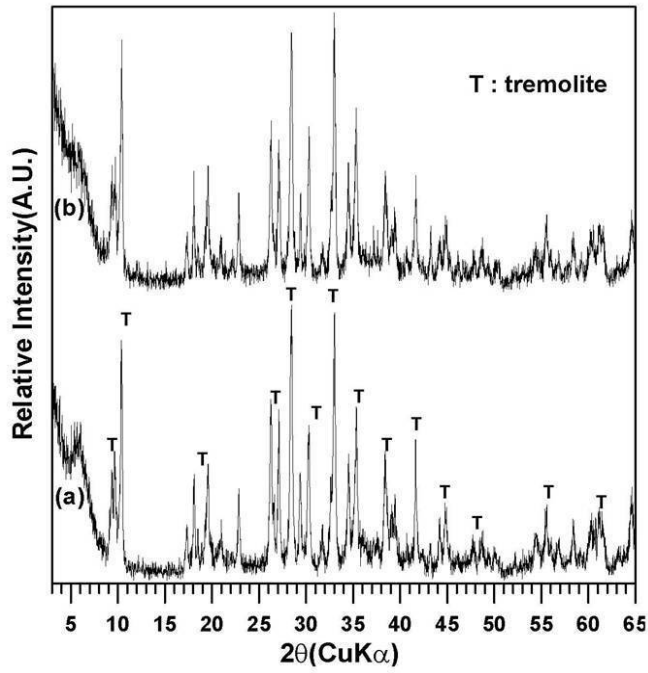
【図 2】



【 図 3 】



【 図 4 】





---

フロントページの続き

(72)発明者 リュ キョンウォン

大韓民国 デジョン305-335 ユソン-グ グン-ドン ジャヨンアパートメント #1301

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 特開2003-277049(JP,A)

特開2005-097072(JP,A)

特公昭43-025148(JP,B1)

特開2000-140651(JP,A)

特開2006-069860(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01F 11/00 - 11/48

B09B 3/00