

## 침강성 탄산칼슘 합성을 위한 단양지역 석회석의 열분해 특성 연구

주성민\*, 조진상, 고상진, 박현서<sup>1</sup>, 박윤석<sup>2</sup>, 박진구<sup>3</sup>, 안지환<sup>3</sup>  
단양석회석신소재연구재단, <sup>1</sup>인하대학교, <sup>2</sup>광운대학교, <sup>3</sup>한국지질자원연구원  
(jsm5485@empal.com\*)

### Investigation on the Thermal Decomposition of Danyang Limestone for the Synthesis of Precipitated Calcium Carbonate

Sung-Min Joo\*, Jin-Sang Cho, Sang-Jin Ko, Hyun-Seo Park<sup>1</sup>, Yun-Suk Park<sup>2</sup>, Jin-Koo Park<sup>3</sup>,  
Ji-Whan Ahn<sup>3</sup>  
Danyang Research Institute of Limestone & Advanced Materials, <sup>1</sup>Inha University,  
<sup>2</sup>Kwangwoon University, <sup>3</sup>Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources  
(jsm5485@empal.com\*)

#### 서론

탄산칼슘은 제조법에 따라 석회석을 직접 분쇄하여 얻어지는 중질 탄산칼슘과 화학적 방법으로 제조되는 침강성 탄산칼슘으로 나누어 진다. 중질 탄산칼슘은 순도, 형상, 크기 및 입도분포 조절이 어려우나, 침강성 탄산칼슘은 합성반응의 변수를 조절함에 따라서 입도 및 형상제어가 용이하여 여러 종류의 제품에 맞게 제조 할 수 있다. 석회석을 이용한 침강성 탄산칼슘 제조 방법은 크게 소성, 수화 및 탄산화 반응 공정을 거치게 된다. 이중 소성공정은 석회석 원석의 입도, 소성온도 및 소성시간 등의 변수에 의해 많은 영향을 받게 되며, 소성공정을 거친 생석회의 품질에 따라 탄산칼슘 제조에 영향을 미치게 된다.

본 연구에서는 단양지역의 석회석을 이용하여 고기능성 및 고부가가치의 침강성 탄산칼슘을 제조하기 위해 석회석의 물리·화학적 특성 및 품위별 열분해 특성을 조사하였다.

#### 실험방법

본 연구는 국내에서 산출되는 석회석 중 고기능성 및 고부가가치 침강성 탄산칼슘 제조에 양호한 고품위 석회석이 다량 분포되어 있는 단양의 7개 지역의 석회석을 대상으로 하였다. 채취한 각각의 시료들은 세척 및 건조 후 분쇄과정을 통하여 각각 1~4.75mm, 4.75~20mm, 20~35mm, 35~50mm 및 50~70mm 크기로 파분쇄하여 소성온도 및 소성시간에 따른 열분해 특성을 조사하였다. 소성시간은 30분에서 10시간으로 설정하였으며, 소성온도는 800, 900, 1,000, 1,100 및 1,200°C로 하여 실험을 실시하였다.

또한, 석회석을 325mesh 이하로 미분쇄하여 건조 후 KS E 3075에 따라 화학분석을 실시하였으며, X선 회절 분석을 통해 각각의 석회석에 대한 정성분석을 하였다. 또한, 석회석의 입자 크기 및 입도 분포를 알아보기 위해 편광현미경 관찰을 실시하였다.

## 실험결과

### 1. 화학분석

표 1은 사용된 석회석 시료의 화학분석 결과를 나타낸 것이다. 석회석의 품위를 결정하는 CaO함량은 49.5~55.8% 사이의 값을 나타내었으며, A와 B의 석회석은 상당한 고품위 성분을 나타내었고, C, D, E의 경우 CaO 함량은 높으나 SiO<sub>2</sub>가 상대적으로 많았다. F와 G의 경우 SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>함량이 높아 상대적으로 CaO함량이 낮게 나타났으며, MgO성분도 소량 내재되어 있는 것으로 조사되었다. 일반적으로 석회석의 품위에 따른 용도는 여러 가지가 있으며, 그 중 침강성탄산칼슘을 제조하기 위한 석회석 원석의 CaO함량은 약 52%이상으로 알려 지고 있다. 본 실험의 결과에서는 2개 사를 제외하고는 모두 52%이상의 CaO함량을 가졌으며 각각의 용도별로 침강성 탄산칼슘을 제조 할 수 있을 것으로 생각된다. 또한 저품위의 석회석의 경우는 침강성 탄산칼슘제조를 위해 불순물 제거를 위한 전처리 공정이 필요할 것으로 판단된다.

Table 1. Chemical composition of limestones

Item	Chemical Composition (wt.%)										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI
A	0.33	0.27	0.15	55.63	0.16	0.03	<0.01	0.02	<0.01	0.01	43.55
B	0.13	0.24	0.04	55.88	0.15	0.02	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	43.58
C	2.22	0.38	0.23	53.70	0.34	0.07	0.02	0.02	<0.01	<0.01	42.87
D	4.17	0.27	0.20	52.19	0.37	0.03	0.01	0.02	0.02	0.01	42.34
E	2.78	0.22	0.12	53.53	0.19	0.02	0.01	0.02	<0.01	0.02	42.72
F	3.04	0.89	0.29	51.51	1.43	0.32	<0.01	0.05	<0.01	0.02	42.35
G	6.27	1.07	0.34	49.47	1.45	0.46	0.01	0.05	<0.01	0.02	40.93

### 2. XRD

그림 1은 각각의 석회석에 대한 XRD분석을 실시한 결과이다. 상대적으로 고품위 석회석인 A 및 B의 경우는 대부분 주성분이 Calcite로 구성되어 있는 것을 알 수 있다. 표 1의 화학분석에서와 같이 불순물이 포함되어 있는 석회석의 경우는 그 성상이 Quartz나 Dolomite 또는 Muscovite의 광물 형태로 석회석 내에 존재하는 것으로 나타났다. 이러한 석회석중 방해석 이외의 불순광물들에 의해 석회석을 탈탄산 시켜 생석회를 제조할 때 여러 가지 좋지 않은 영향을 줄 수 있다. 예로 생석회를 제조 할 때, 사용하는 소성로의 조건에 따라 그 소성시간이 증가할 수가 있는데 이로 인해 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 불순물이 CaO와 반응을 하여 소석회나 탄산칼슘을 제조 할 시에 반응성을 저하시킬 수 있다.

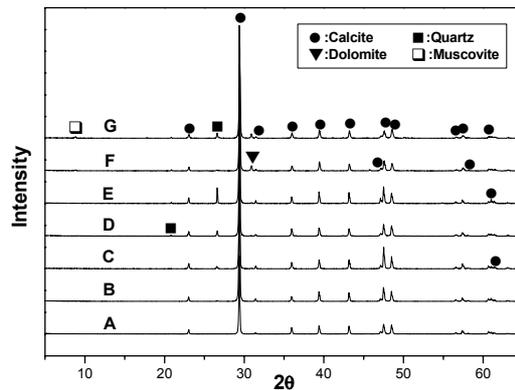


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of limestone.

### 3. 미세조직관찰

그림 2는 석회석의 미세조직, 입자 크기 및 분포를 알아보기 위하여 각각의 석회석에 대한 편광현미경 관찰 결과를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 A~E의 경우 입도분포는 300 $\mu$ m에서 수 $\mu$ m까지 다양한 입자크기를 보였으며, 주요 구성광물로 Calcite 및 Quartz가 대부분이었다. F와 G의 경우는 100 $\mu$ m~50 $\mu$ m의 크기범위를 가져 대체로 일정한 입도분포를 나타내었으며, Calcite, Quartz이외에 Dolomite, Muscovite등의 광물상도 소량 존재하는 것으로 조사되었다. 이와 같이 단양지역의 석회석은 Wentworth가 제시한 석회석 입자 크기에 따른 입도 분류에 따르면 대부분 당정질 중의 극세립질 또는 미정질 중의 아석질에 속한다고 할 수 있다.

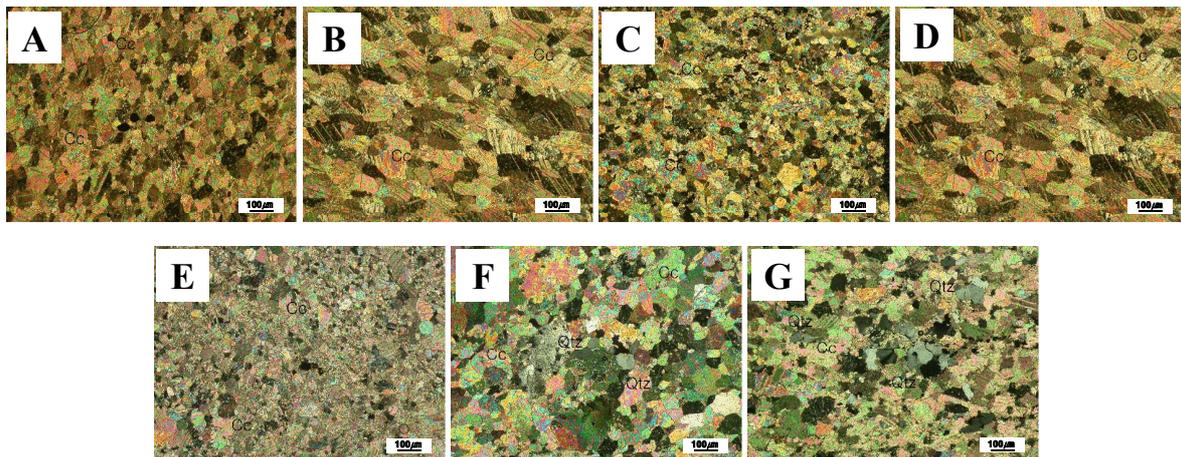


Fig. 2. Microphotographs of limestones.( $\times 100$ )

### 4. 분해율

그림 3은 소성온도 900 $^{\circ}$ C와 1,000 $^{\circ}$ C에서의 일정 입도에서 각 광산별 석회석의 분해율을 나타낸 것이다. 900 $^{\circ}$ C에서 소성하였을 경우[그림 3-(a)], 4.75~35mm 사이의 입도에서

소성시간에 따른 분해율은 거의 동일한 경향성을 나타내었으며, 35~50mm의 입도에서는 비교적 순도가 높은 A 광산의 석회석이 가장 좋은 분해율을 나타내었다. 소성온도 1,000°C에서 소성하였을 경우[그림 3-(b)]는 4.75~20mm 입도의 경우 A~E 석회석이 높은 분해율을 나타내었으며, E와 G 석회석은 상대적으로 낮은 분해율을 보였다. 20~50mm 사이의 입도에서는 대체로 불순물이 많이 함유되어있는 석회석의 경우가 초기 분해속도가 높게 나타났으나, 소성시간에 경과됨에 따라 분해속도는 점점 떨어져 비교적 순도가 높은 석회석이 빠르게 탈탄산 되는 것을 알 수 있었다. 결과적으로, 적정 소성온도인 1,000°C에서 석회석의 초기분해속도는 순도가 낮은 석회석이 용이하게 이루어지나, 그 분해속도는 떨어져 오히려 순도가 높은 석회석의 분해속도가 더 빨라지면서 단시간에 탈탄산이 더 빨리 진행됨을 알 수 있었다.

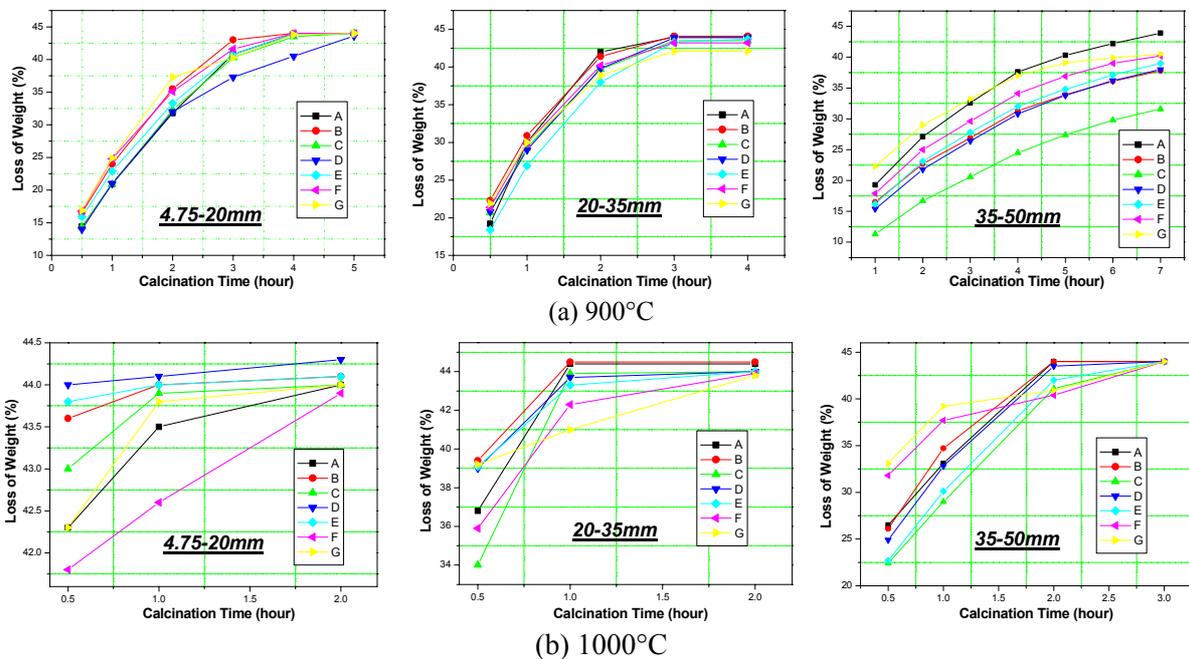


Fig. 3. Decomposition ratio of limestone at various temperature.

### 참고문헌

1. Shoji, R, "Classification of Limestones and Dolomitic Limestones", Gypsum & Lime 108, 62-72(1970)
2. Han, K. S., Ahn, K. S., Choi, L, "Dissociation Characteristics and Thermal Phase Changes of Korean Limestones", J. Kor. Ceram. Soc., 20(1), 13-18(1983)
3. P. K. Gallagher, D. W. Johnson, "The Effect of Sample Size and Heating Rate on the Kinetics of the Thermal Decomposition on  $\text{CaCO}_3$ ", Thermochim. Acta. 6, 67-85(1973)