

# 超微粒 石灰石 (沈降性 輕質 炭酸칼슘) 製造法

韓 椿

〈韓國動力資源研究所·工博〉

## 1. 序 論

石灰石을 이용한 상품은 重質炭酸칼슘(重炭)과 沈降性 輕質炭酸칼슘(輕炭)으로 나뉘어진다. 重炭은 石灰石을 물리적인 破碎 및 粉碎에 의해서 使用業體에 공급하는 제품을 의미하며 輕炭은 石灰石의 화학적 再結晶 반응에 의한 微粒제품을 뜻한다.

石灰石은 그 용도가 매우 다양하며 국내에서는 破碎에 의한 重炭의 利用이 대부분으로 시멘트로의 사용이 절대적이다. 그러나 石灰石 용도의 고급화에 따라 輕炭의 수요가 증가하고 있으며 製紙用 充填劑, 고무, 페인트用 필라, 顏料, 醫藥品 등의 고급 용도로도 이용되는데 이것들은 매우 高價품목이다. 특히 현재 製紙 및 페인트의 充填劑로 많이 이용되며 製紙用으로는 아트紙 제조시 잉크의 吸收性, 不透明度 및 白色度 증가를 위하여 쓰인다. 또한 권련紙 배합시 氣孔度를 향상시키고 燃燒 특성도 부여한다.

한편 국내 輕炭 생산업체는 총 10여 개에 달하고 있으나 대부분 영세성을 면치 못하고 있으며 제조 기술 또한 크게 落後되어 있어 輕炭品質의 핵심인 粒子 모양이나 粒度, 白色度 및 膨脹度 면에서 선진국 제품에 비하여 상당히 뒤져있을 뿐 아니라 기술 개발을 위한 여건도 미미한 실정이다.

특히 粒度面에서 볼 때 외국 제품이  $0.2 \mu m$

의 일정한 크기를 가지며 모양도 四角形을 띠는 반면 국내 제품은 粒度가 불균일하고 모양도 針狀 또는 方錐形으로 불규칙하여 고급 용도로 사용하기에는 많은 어려움이 있었다. 따라서 국내 輕炭 사용업체에서는 외국의 高品位 輕炭을 수입하여 국내 제품과 혼합 사용하는 것이 일반화되어 있다. 제품 價格面에서는 수입품이 국내 제품 값의 두 배에 달하고 있는데 그 차이는 더욱 심화될 전망이다.

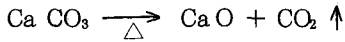
이에 대응하여 本 研究에서는 輕炭 제조 기술의 개발에 의한 高品位 제품 생산에 주력하였으며 수입 대체 및 수출을 도모토록 하였다. 輕炭은 石灰石 原鑛에 비하여 부가가치가 매우 높으며 제조 기술의 선진화에 따라 생산 원가에 큰 영향없이 高價의 제품으로 생산해 낼 수 있는 長點이 있다.

## 2. 輕炭의 제조工程

輕炭의 주요 제조 공정은 크게 3단계로 나누어진다. 즉 燒成, 水和 및 再結晶 단계가 바로 그것이다.

### 1) 燒成反應

소성반응은 石灰石을  $900 \sim 1,200^{\circ}C$ 의 電氣爐 또는 Rotary Kiln 등의 燒成爐에 의해 生石灰(CaO)와 이산화炭素로 분해시키는 공정을 의미한다.



순수한 石灰石의 경우 중량의 44%가 CO<sub>2</sub>로 산출되나 보통 불순물의 혼입에 의해 CO<sub>2</sub>에 따른 Ignition Loss가 낮아진다. 이때 생산되는 生石灰는 結晶이 작으며 比表面積과 空隙率이 커지는 반면 比重이 낮아지고 反應性이 커지는 성질을 가진다. 이러한 상태의 生石灰를 일반적으로 輕燒生石灰(Light Burnt Lime)라 하며 石灰石을 高溫에서 장시간 燒成하면 微細結晶이 結集되어 全體容積이 축소되는 硬燒生石灰(Hard Burnt Lime)가 生成된다.

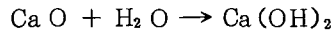
石灰石 중의 불순물은 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 주종으로 生石灰 품질 판정상 중요하며 이러한 불순물은 石灰石 中이나 石灰石에 부착된 粘土 및 외부 광물의 혼입에서 유래된다. 아울러 鐵分의 함량이 증가하면 최종 제품의 白色도에 영향을 미치게 되므로 그 제거과정이 필요하다.

또한 국내 輕炭 생산업계에서는 대부분 燒成時 주된 연료로서 무연탄을 사용하고 있으며 무연탄이 酸化될 때 발생하는 가스 및 空氣에 의해 발생가스 중 CO<sub>2</sub> 함량이 20~30%로 감소한다. 뿐만 아니라 무연탄 산화에 따른 微粒灰分 粒子의 혼입으로 가스의 精製施設이 필수적이다. 무연탄 산화에 따른 잔류 灰分은 生石灰에도 혼입되어 불순물의 함유율을 높인다.

## 2) 水和反應

生石灰를 水和시킴으로써 消石灰(Ca(OH)<sub>2</sub>)

가 얻어진다.



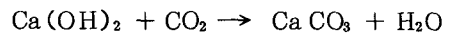
이때의 水和속도는 石灰石의 燒成度 및 水和 온도의 영향을 많이 받는다. 비록 이 반응이 發熱반응이지만 낮은 水和온도에서는 초기 반응 속도가 낮아지게 된다. 또한 이 반응은 消石灰 濃度에 의해서도 그 속도가 변화하게 되며 輕炭 再結晶 반응의 核이 생성된다.

농업용 石灰비료로 다량 사용되는 消石灰는 이러한 水和工程에서 少量水를 첨가하여 발생하는 水和熱로서 자동 건조시켜 일정한 粘度로 粉末化하여 사용한다.

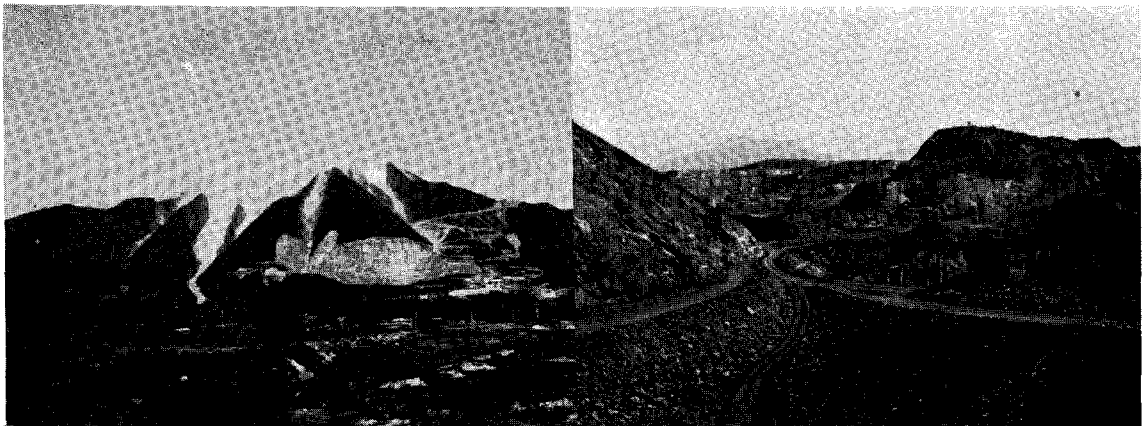
한편 이 반응에서 영향을 받지 않는 불순물은 그대로 고체상태로 남게되어 다음 단계로 들어가기 전에 Hydro-cyclone 등의 選別機를 사용하여 제거한다.

## 3) 再結晶 反應

水和반응에 의해 消石灰의 水溶液으로 만든 石灰乳에 燒成爐에서 산출된 炭酸가스를 흡수시켜 再結晶된 炭酸칼슘을 輕炭이라 한다. 再結晶 공정은 여러 가지가 있으나 현재 국내에서는 이 방법이 가장 보편화되어 있다.



이 反應에서 石灰乳의 농도, 온도, 반응온도, 炭酸가스 농도 등이 輕炭의 특성을 결정하는 주요인이 된다. 또한 이 반응은 氣體-液體 접촉 반응이므로 그 접촉방식이 輕炭의 粘度 및 粒子 모양에 큰 영향을 미치게 된다. 따라서 이 접촉



工程中 先進技術과의 차이가 현저하여 고급품의 제조가 어려운 것으로 사료된다.

국내 대부분의 輕炭再結晶 공정은 이 방법을 채택하고 있으나 반응조건 및 氣體-液體 접촉 부분에서 개발이 뒤져있는 상태이다. 특히 反應氣體 내의 炭酸가스 농도에 따른 生産輕炭의 품질 변화에 대한 연구도 미약하다. 그러나 이 공정은 燒成反應에서 자체 발생하는 炭酸 가스를 직접 이용할 수 있는 長點이 있어 세계적으로 널리 보급되어 있다.

### 3. 試料 및 試驗방법

#### 1) 試料

국내 石灰石은 매장량이 풍부하며 產地도 忠北, 江原 등 여러 곳에 분포되어 있다. 그러나 그중 일부는 結晶質의 方解石으로 산출되고 있으나 輕炭 제조용으로는 부적합하다. 輕炭 제조시 필수적으로 거치는 燒成공정에서 結晶質의 方解石은 微粉으로 부서져서 그 회수가 어려운 점이 있다. 그러나 非結晶質 石灰石은 燒成 공정에 의한 生石灰 生成時 粉으로 부서지지 않으므로 그 회수가 용이하고 다음 공정으로 진행이 가능하다. 石灰石은 이론적으로 CaO 56%, CO<sub>2</sub> 44%의 구성비를 이루고 있으나 일반적으로 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 硅酸分(SiO<sub>2</sub>), 鐵分(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 등의 불순물을 함유하여 원래의 白色으로부터 灰色 또는 暗灰色을 띠게 된다. 硬度는 보통 3~4이며 比重은 原鑛이 2.7 정도이다.

따라서 本 輕炭 제조용 시료로는 불순물 함유량이 적은 高質의 非晶質 石灰石을 채택하고자 하였다. 原鑛에 대비한 輕炭의 高부가가치를

감안할 때 高質의 선택은 당연하지만 그러한 良質의 石灰石만을 채취하기가 쉽지만은 않다. 각 지역별 非結晶質 石灰石의 분석치는 <表-1>에 나타나 있다.

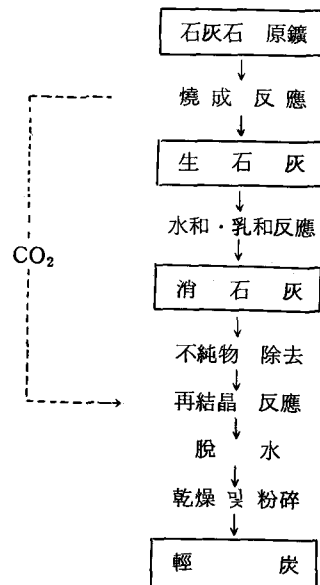
이 분석 결과에 의거하여 試料는 주로 石灰石을 사용하였다.

#### 2) 試驗방법

本 試驗에서는 輕炭 제조의 주요 단계인 燒成, 水和 및 再結晶 반응에 중점을 두어 각 단계에서의 반응조건 및 氣液접촉 방법에 따라 結晶產品의 품질을 향상시키고자 하였다. 本 試驗의 주요 공정을 圖示하면 <그림-1>과 같다.

試驗을 위한 燒成반응은 溫度 1,000℃로 유지시키면서 生石灰로 만들었다. 이때 石灰石 原鑛은 직경 5~10 cm의 少塊 상태로 燒成시켜 완전히 生石灰로 변화시켰다.

水和반응은 일정량의 물을 일정 온도까지 가열한 상태에서 시험하고자 하는 중량의 生石灰를 주입시켰다. 이때 生石灰와 물은 1:1 molar 化學反應으로 消石灰를 생산하게 되며 超過量의 물에 의해 石灰乳를 형성하게 된다. 이 水和反應은 發熱반응으로서 일정 水和 온도에서 生石



<그림-1> 輕炭 製造 試驗 工程

鑛山別 原鑛 試料에 대한 分析 結果

<表-1> (單位: %)

成分 產地	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Ig. Loss
太白	1.36	1.26	52.13	0.74	40.37
月林	1.48	1.28	51.26	1.26	40.26
化表洞	0.52	0.93	52.12	0.94	40.15
丹陽	0.16	0.05	54.88	0.33	40.90

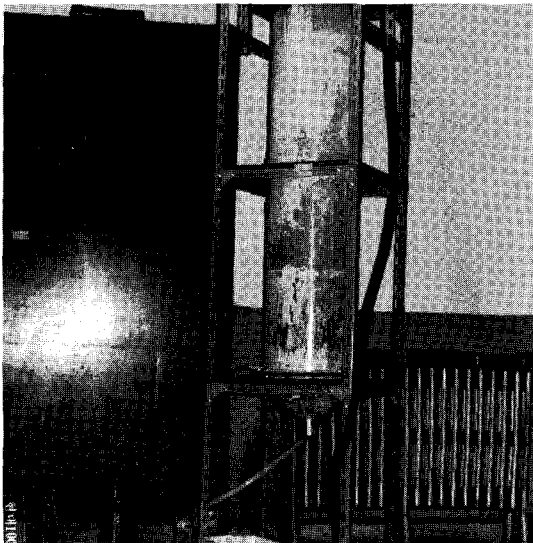
灰 주입에 따라 乳液온도가 급상승하게 되어 최고 온도에 도달하게 되며 반응이 완결됨에 따라 온도가 다시 하강한다.

이렇게 하여 만들어진 石灰乳는 숙성 및 불순물 제거 과정을 거치게 된다. 숙성 과정을 통하여 炭酸 칼슘으로의 核이 더욱 안정화됨을 도모하였다. 불순물 제거 공정에서는 불순물 및 未反應 生石灰를 분리한다. 또한 石灰乳의 粘度를 낮추어 再結晶 반응시 氣液 접촉을 원활히 한다.

上記 공정을 거쳐 준비된 石灰乳는 氣體-液體 접촉 반응에 의해 輕炭을 생산하게 된다. 이때 炭酸가스는 그 濃度 및 溫度 조절로 反應機內로 주입된다. 輕炭의 품질은 再結晶 반응 방법에 의해 큰 영향을 받게되며 이를 위해 두가지 반응장치가 사용되었다. 즉 液中 反應機와 Column 氣液反應機가 그것이다.

液中 反應機는 石灰乳의 용액 상태에 炭酸가스를 氣泡로 발생시키면서 氣體-液體 접촉 반응을 일으키는 장치로서 石灰乳를 反應機에 주입시키고 일정 온도에서 교반시키며 反應機 下部에서 炭酸가스를 분산시키며 再結晶 반응을 유도한다. 이 방식은 국내 輕炭 제조 업체에서 보편적으로 이용하는 방법이다.

Column 氣液反應機는 液中反應機와는 달리



〈그림-2〉 Column 氣液 反應機

氣體와 液體를 반대 방향에서 噴射시켜 반응시키는 逆流방식(Countercurrent Process)을 채택하고 있다. 이 反應機는 本試驗을 위해 특수 제작되었으며 그 장치는 〈그림-2〉에 나타나 있다.

이 反應機는 최대처리 용량 1 kg Ca(OH)<sub>2</sub>/hr 규모의 실험실용으로 제작되었으며 세 부분으로 나뉘게 된다. 즉 Slurry 저장탱크, 순환펌프 및 反應機가 바로 그것이다. Slurry 저장탱크에서는 石灰乳와 輕炭을 저장하여 순환펌프로 보낸다. 순환펌프는 이것을 反應機로 순환시키는 기능을 가진다. 反應機로 보내진 Slurry는 炭酸가스와 접촉하여 輕炭을 생산하게 된다.

## 4. 實驗 결과 및 考察

### 1) 液中反應機

현재 보편적으로 이용되는 液中反應機로 再結晶 반응을 일으키면서 국제 경쟁력이 있는 제품을 생산코자 하였다. 이 실험에서는 水和 반응시 生石灰의 濃度, 水和온도, 水和時 攪拌속도 및 再結晶 반응시 流液온도에 따른 제품 품질의 변화를 알아보코자 하였다.

本實驗 결과에 의하면 水和溫度에 따라 粒度가 변화함을 알 수 있다. 즉 水和溫度가 낮아짐에 따라 粒度가 낮아지고 高溫에서는 粒度가 높아진다. 그러나 水和時 生石灰 濃度나 攪拌速度의 변화에 의해서는 제품 특성에 영향을 못주는 것으로 나타났다.

한편 再結晶 반응시 石灰乳의 온도가 높아짐에 따라 粒度가 낮아짐을 보였다. 온도가 50℃로 높아질 때 輕炭粒度가 0.4 μm 정도까지 낮아진다. 이러한 현상은 온도 상승에 따라 乳液의 粘度가 낮아져서 氣泡와의 접촉 活性도가 높아지기 때문이다.

그러나 液中反應機에 의해서는 正方形의 粒子 제조가 어렵다. 이 反應機에 의해서는 針狀 또는 方錐形 粒子가 생성되며 粒度도 균일하지 않다. 이러한 현상은 液中에서 炭酸가스 氣泡를 발생시킬 때 氣泡의 크기가 불균일하며 分散도

불규칙하여 乳液과의 접촉 반응시 반응 속도가 변화하게 된다. 따라서 輕炭結晶 増植이 균일하게 이루어지지 못한다. 이에 따라 粒子 모양이 結晶核을 중심으로 균일하게 増植이 어려워 제품이 針狀 또는 方錐形을 띠게 된다. 또한 접촉 반응시간도 변화하게 되어 粒度도 불균일성을 띠게 된다.

이러한 점이 液中反應機의 短點으로 새로운 접촉반응 방식의 Column 氣液反應機를 개발하게 되었다.

## 2) Column 氣液反應機

液中 氣泡發生式의 反應機로는 반응조건의 변화에 의해 輕炭粒度 조절이 어느 정도 가능하나 粒子 모양은 바꿀 수 없는 弱點이 있었다. 따라서 Column 氣液反應機에 의한 새로운 氣體-液體 접촉 방식을 채택하게 되었다.

이 反應機를 이용 水和時 生石灰 농도, 水和 온도, 再結晶 반응시 炭酸가스 속도, 石灰乳液 狀 크기에 따른 輕炭의 특성을 알아 보았다. 水和時 生石灰 농도에 따른 輕炭의 품질 변화는 별로 나타나지 않고 있다. 즉 농도 상승에 따라 粘度가 높아지지만 10~30% 生石灰 농도에서는 교반에 큰 문제가 없다. 또한 水和온도가 높아짐에 따라 粒度도 높게 나타났다. 이러한 결과는 液中反應機를 사용하였을 때의 실험 결과와 일치한다.

再結晶 반응시 炭酸가스 속도가 증가함에 따라 輕炭粒度도 높아진다. 그러나 빠른 가스 속도에서는 粒子 모양이 불균일하게 형성되며 이러한 현상은 빠른 가스 속도에 따라 접촉 반응이 乳液의 편중된 표면에서 발생되어 일어난다.

乳液방울 크기를 변화시킴에 따라 輕炭 粒度도 영향을 받는다. 즉 乳液 방울 크기가 커짐에 따라 結晶 粒子가 커지게 되어 乳液 상태의 흐름으로 주입될 때는 粘度가 매우 높게 된다. 乳液 방울 크기가 커지면 液體와 氣體의 접촉에 균일성을 잃게 되어 粒子 형성이 불규칙하게 된다. 또한 방울이 너무 작으면 생성입자가 너무 작아서 상품으로서의 적용도가 낮다. 따라서 Column 氣液反應機에 의해 粒度 조절이 가능하게 된 것

이다.

또한 이 反應機를 이용함으로써 結晶核을 중심으로 균일한 増植 효과를 얻을 수 있어 正方形의 제품으로 생산할 수 있다. 이는 작은 방울에 의해 氣體와 液體의 접촉면적 및 반응시간이 일정하게 유지되기 때문이다.

따라서 이 反應機에 의해 현재 외국에서 수입되는 高品位 輕炭의 특성 즉  $0.2\mu\text{m}$  크기의 正方形을 갖는 제품을 생산할 수 있다.

## 5. 結 論

本 試驗에서는 현재 국내 생산 輕炭의 품질이 외국 제품에 비하여 나후되어 있음을 감안 그 품질을 향상시킴으로써 수입 대체를 도모하였다.

시험 결과를 요약하면 다음과 같다.

① 液中反應機에 의해 輕炭 製造時 水和 및 再結晶 반응 조건의 변화로 生成粒子의 모양을 正方形으로 만들기 어렵다. 이때 粒子의 모양은 針狀 또는 方錐形을 띠게 되며 크기도 불규칙하다.

② Column 氣液反應機에 의해 輕炭 제조시 生成粒子가 正方形을 띠게 되며 그 粒度는 노즐의 조작 및 반응 조건에 의해 결정된다.

③ 生成 輕炭의 粒度는 水和온도에 영향을 받게 되어 그 온도가  $30^{\circ}\text{C}$ 일 때 가장 작게 된다. 그러나 水和온도가  $30^{\circ}\text{C}$  이하로 내려갈 경우 반응이 불규칙하게 일어나서 역효과를 가져온다.

④ Column 氣液反應機에서 再結晶 반응시 炭酸가스 속도를 조절함에 따라 粒子의 균일 분포를 유지시킬 수 있다.

⑤ 輕炭 1톤 생산시 필요한 炭酸가스는 石灰石의 熱분해에 따라 1:1 mol 비율로 발생되는 量으로 충당된다. 石灰石 1톤에 대해 이론적으로는 輕炭 1톤 생산이 가능하지만 本 實驗에서는 87~93%의 효율을 얻었다.

⑥ 水和 조건을 변화시키면서 최적 상태에서 Column 氣液反應機로 輕炭 제조시  $0.2\mu\text{m}$  크기의 균일한 正方形 粒子를 생산할 수 있으며 이 제품의 품위는 수입품과 차이가 없다. ♣