

## 정선 지역 석회석의 소성특성 연구 A Study on the Calcination Characteristics of Jeongseon District's Limestone

이 재 장\*      최 재 석\*\*      노 범 식\*\*\*      문 영 배\*\*\*\*  
Lee, Jae-Jang      Choi, Jae-Suk      Roh, Beum-Sik      Moon, Young-Bae

### Abstract

Lime is one of the world's most useful chemicals and manufactured in various types of kilns, using various fuels. Quicklimes vary in reactivity with water due to variations in the time and temperature calcining process and type of kiln used. Careful attention and control of time and temperature in the calcining process is necessary to insure a highly reactive lime. Excess time and temperature will cause the lime to be over burned. The highest reactivity of quicklime is obtained by calcination of limestone in the particle size of 0.1cm~2cm, calcination temperature of 1000°C, calcination time 90min. It was found by the scanning electron microscopes that pores of quick lime is reduced if the soft burned quick lime is heated continually.

키워드 : 석회석, 소성, 생석회

Keywords : Limestone, calcination, Quicklime

### 1. 서론

우리 나라의 석회석은 전국에 분포되어 있고 매장량이 풍부하여 국내의 주요자원으로 평가되어 왔다. 석회석 매장량은 약 50억톤(1998)으로 이중 약 86%가 강원도에 부존 되어 있다.<sup>1)</sup> 국내 석회석은 매장량은 풍부하나 CaO 52%이상 고품위 석회석 부존량이 전체 석회석 부존량의 5%에 불과하고 석회석 생산량은 연간 6,883만 톤(1998)정도이며, 이중 대부분은 시멘트제조(5,633만 톤), 제철용(812만 톤)등 1차 제품으로만 이용되고 있어 고품

위로 인한 부가가치로의 전환기술 개발이 시급한 실정이다.

국내외에서는 이러한 석회석의 고부가가치화를 위하여 2차 제품(생석회, 소석회, 경질 탄산칼슘, 중질탄산칼슘 등)으로의 개발을 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 불순물 등이 침강성 탄산칼슘의 품질 즉, 백색도, 결정형상 등에 미치는 영향에 대하여도 많은 연구가 이루어지고 있다.

석회석을 이용하여 제조되는 2차제품 중 생석회는 탈황, 탈인을 위한 제강용, 카바이드제조를 위한 주원료, 경량키퍼콘크리트 제조를 위한 부원료등 범용적으로 사용되고 있으며, 소석회 또한 농업용, 폐수처리용, 계면활성제 등으로 널리 사용되고 있다. 한편, 생석회 및 소석회는 침강성 탄산칼슘의 제조시 소성 입도, 조건 및 수화조건에 따라서 많은 영향을 받고 있으며, 이에 대한 안정적인 생산을 위한 지속적인 연구가 필요한 실정인

\* 강원대학교 지구시스템공학과 교수

\*\* 한국건설자시험연구원

\*\*\*강원대학교 석재복합신소재연구센터 연구원

\*\*\*\* 강원대학교 지구시스템공학과 대학원

다. 따라서, 본 연구에서는 상기의 목적을 이루기 위해 정선지역의 석회석을 채취하여 사용하였으며, 현미경, ICP분석을 통하여 성상을 조사하였다. 또한 소성 온도별 분해속도, 소성 입도별 분해속도를 측정하였고, 수화 반응시 소성온도와 소성 입도에 따른 활성도를 측정하여 적절한 소성온도와 소성 입도를 얻고자 하였다.

2. 시 료

본 실험에 사용된 석회석 시료는 정선지역의 풍춘층을 채광대상으로 하고 있다. Table 1은 시료의 ICP 분석 결과로, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO 등의 불순물이 존재하고 있음을 알 수 있다.

Table 1. Compositions of Jeongseon limestone

comp. (%) sample	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
A	54.49	1.57	0.07	0.83	0.12
B	54.69	0.42	0.09	1.09	0.03

이상과 같이 A와 B시료는 화학조성이 서로 유사하고 실제 실험결과도 서로 비슷하였으므로, 본 연구에서는 주로 A시료에 대한 결과를 고찰하였다.

3. 실험 방법

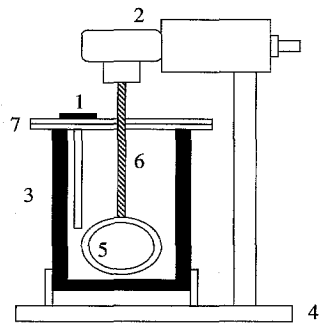
소성 온도와 시료 입도의 변화에 따른 소성 특성을 알아보기 위하여 온도를 800℃에서 1000℃까지 변화시켰으며, 시료 입도를 37 $\mu$ m이하의 미분에서 4 $\times$ 4 $\times$ 8.2cm까지 변화시켰다.

소성은 1600℃용량의 전기로를 사용하여 실험하였다.

수화실험은 ASTM C110-87에 준하여 실험을 실시하였으며, Fig. 1에 나타난 반응기를 사용하였다. 반응기 내에 400ml의 증류수와 소성 입도와 소성 온도를 변화시켜 제조된 생석회 100g을 반응기에 일시에 첨가한 후 수화에 따른 온도의 변화를 30초 간격으로 측정하였으며, 온도의 변화가 3번 연속 0.5℃ 이하일 때를 반응 종결점으로 하였다.

소성조건에 따른 입자 거동을 알아보기 위하여 소성온도를 1000℃로 고정한 후 소성시간을 달리 하여 소성하여 제조된 생석회를 SEM을 이용하여 관찰하였으며, 시료의 열분해 특성을 알아보기 위하여 air와 CO<sub>2</sub> gas의 분위기에서 TG-DTA 분석

을 실시하였다.



- 1. Digital Thermometer
- 2. Mechanical Mixer
- 3. Hydration tank
- 4. Ring type Stirrer
- 5. Stirring Rod
- 6. Covers

Fig. 1. Schematic of slacking reactivity apparatus

4. 결과 및 고찰

4.1 소성 온도에 따른 분해 특성

소성은 A시료를 사용하였으며, 입도는 2.36~4.70mm, 시료의 양은 100g으로 고정할 후, 온도는 800℃에서부터 1300℃까지 50℃간격으로 변화시켜 관찰하였다.

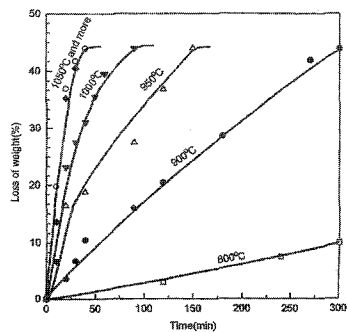


Fig. 2. Rate of dissociation for limestone sample A(2.36~4.70mm) at various calcination temperature

Fig.2는 다양한 소성 온도에서 입도를 고정시킨 A시료의 소성 시간을 나타낸 것이다.

900℃에서 약 300분, 1050℃ 이상에서는 약 40분만에 완전 소성되어 44%의 감량에 달하였다.

이는 완전 소성 시간은 온도가 낮을수록 급격하게 증가하는 경향을 보여준다.

#### 4.2 소성 입도에 따른 분해 특성

Fig3은 반응온도를 1000℃로 고정된 후, A시료의 입도를 ①4×4.4×8.2cm, ②4.70~20mm, ③2.36~4.70mm, ④1.17~2.36mm, ⑤147~295 $\mu$ m, ⑥37~53 $\mu$ m, ⑦37 $\mu$ m이하로 변화시켜 입도에 따른 분해 특성을 조사한 것이다. ②~⑦의 양은 100g으로 고정하였으며, ①의 경우 380.4g이다.

입도가 미세할수록 초기 분해속도가 빠른 경향을 나타내고 있으며, ①을 제외한 ②~⑦시료의 완전소성에 필요한 시간은 약 90분으로 동일함을 알 수 있었다.

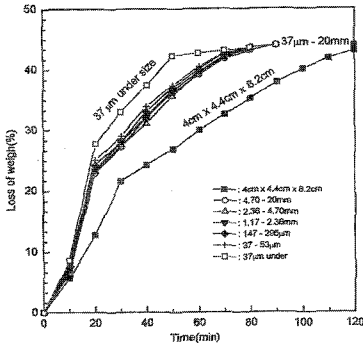


Fig. 3. Dissociation rate of quick lime for limestone sample A at various size at 1000℃

#### 4.3 CO<sub>2</sub>(g)분위기에서의 DTA분석

Fig.4는 공기분위기와 CO<sub>2</sub>(g) 포화분위기에서 10℃/min의 속도로 입도가 37~44 $\mu$ m인 풍촌층 석회석 20mg을 가열하면서 DTA 분석하여 석회석의 열분해 특성과 연료의 연소로 발생하는 CO<sub>2</sub>(g)가 석회석의 분해온도나 속도에 영향을 끼치는 지를 알아본 것이다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 CO<sub>2</sub>(g)가 약 0.315%<sup>1)</sup> 함유된 보통의 공기분위기에서 석회석을 가열하면 650~810℃에서 흡열반응을 하지만 CO<sub>2</sub>(g) 포화분위기에서는 900~1000℃에서 흡열반응을 하여 CaO로 분해된다. 이때 공기 분위기에서는 흡열피크의 폭이 크고 면적도 넓으나, CO<sub>2</sub>(g)

포화분위기에서는 피크 폭이 좁고 면적도 적은 것으로 나타났다. 따라서, 공기분위기에서는 calcite의 피크온도가 910℃이고 피크면적은 넓으며, CO<sub>2</sub>(g) 포화분위기에서는 피크온도가 970℃로 상승하고 피크의 모양이 날카로워지면서 면적은 작아지고, 진공상태로 되면 calcite의 흡열피크의 온도는 더 낮아지면서 피크면적은 더 넓어진다고 보고한 Rowland등<sup>3)</sup>의 연구결과와 유사한 현상을 보였다.

따라서, 석회석의 소성시 발생하는 CO<sub>2</sub>(g)가 로내에 축적되면 석회석의 분해온도를 높일 것으로 생각된다.

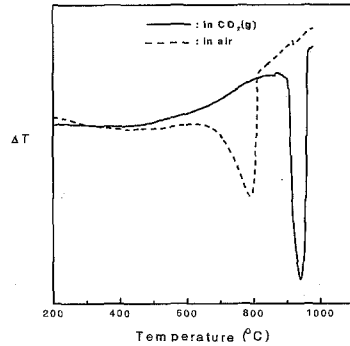


Fig. 4 DTA curves of Poongchon limestone in air and CO<sub>2</sub>(g), (particle size : 37~44  $\mu$ m, sample weight : 20mg, heating rate : 10  $^{\circ}$ C/min, gas influent : 80 ml/min).

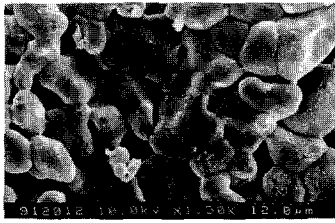
#### 4.4 소성시간에 따른 결정성장

Photo 1는 시료를 1300℃에서 2시간, 4시간, 6시간 소성한 것으로써, CaO 결정이 점차적으로 성장하는 것을 보여주어 주고 있으며, 결정이 성장함에 따라 공극이 감소하고, 비표면적이 줄어드는 것을 알 수 있다. Photo 1. (a)의 경우, 1300℃에서 2시간 소성한 것으로써, 6시간 소성한 (c)보다 비표면적이 크므로, 그 반응성 역시 큰 것을 알 수 있으며, 사용되는 용도에 적합하도록 소성시간과 온도를 조절할 필요가 있다.

#### 4.5 소성 온도에 따른 수화특성

A시료의 생석회 100g을 2.36~4.70mm의 입도로 조정된 다음 25℃로 조정된 증류수 400ml가 담긴 수화열 측정장치에 일시에 첨가하고 400rpm으로 교반하면서 30초 간격으로 수온의 변화를 측정하였다. 먼저, 전기완 소성실험중 온도를 변화시켜

소성한 생석회 시료에 대한 수화반응열을 측정하여 Fig.5에 그 결과를 나타내었다.



2 hours



4 hours



6 hours

photo 1. SEM of limestone surface roasted at 1300°C

여기에서 800°C 소성시료는 22시간, 900°C 소성시료는 5시간, 1000°C 소성시료는 90분, 1100~1300°C 소성시료는 40분 소성한 시료이다.

Fig.5으로부터 비교적 낮은 온도인 1050°C 이하로 소성한 시료의 경우는 10분 이내에 수화반응이 종료되므로 고효성도의 생석회가 얻어지고 1100°C에서 소성된 시료는 수화반응이 약 13분에 종료되어 중활성도(10~20분에 수화 반응이 종료)의 생석회가 얻어진다. 1200°C 이상의 온도에서 소성된 생석회는 수화시간이 20분 이상으로 저활성도의 생석회가 얻어짐을 알 수 있다.

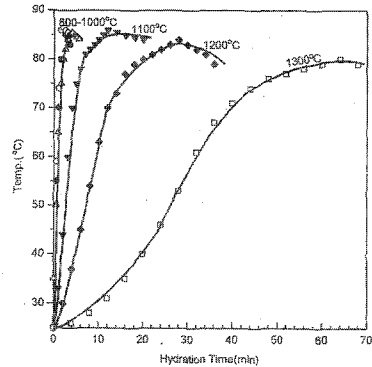


Fig. 5. Relationship between hydration-temperature and hydration-time at various calcinatic temperature of sample A.

#### 4.6 소성 입도에 따른 수화특성

소성온도는 1000°C로 고정후, 소성입도를 달리하여 분해속도를 측정한 시료(①~⑦)에 대하여 수화반응속도를 측정하여 Fig.6 나타내었다. Fig.6에서 알 수 있는 바와 같이 시료의 입도가 미세할수록 시료의 수화반응속도가 느려져 활성도가 낮음을 알 수 있으며 1.17mm이상인 ①~④시료로부터 얻어진 생석회는 10분 이내에 수화반응이 종결되므로 고효성도의 생석회에 속하고 37~295 $\mu$ m인 ⑤, ⑥시료로부터 얻어진 생석회는 수화반응이 10~20분에 종결되므로 중활성도의 생석회, 그리고 37 $\mu$ m이하인 ⑦번 시료로부터 제조된 생석회는 수화반응이 25분에 종결되므로 저활성도에 속한다. 따라서 상기한 소성실험 및 수화실험 결과로부터 본 실험에 사용된 A시료로부터 분해속도가 빠르고 활성도가 높은 시료를 얻기 위해서는 시료의 입도를 -4#~+8#, 소성온도는 1000°C에서 90~120분 소성하는 것이 적당할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- 1) 대한광업진흥공사, 2000, 석회석의 이용현황 및 현황
- 2) Robert A. Corbitt : "STANDARD HANDBOOK OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING" McRAW-HILL, INC, 4.2 (1989)
- 3) Rowland, R.A and Lewis, D. R. : Am. Miner., 36, 80-91(1951)

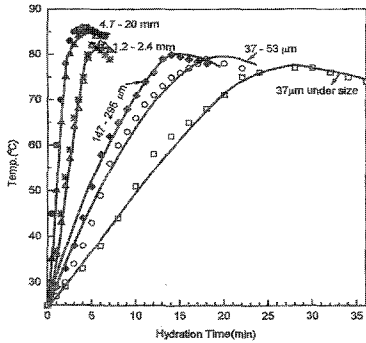


Fig. 6. Relationship between hydration Time and hydration Temperature increased by hydration of quick lime obtained from various size fraction

5. 결 론

정선지역에 부존하는 석회석중 비교적 고품위에 속하는 CaO 54% 이상의 석회석을 원료로하여 소성실험, 수화실험 행한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 석회석 시료의 입도는 0.1~2cm 범위일 때 생석회의 활성도가 가장 높고, 소성온도는 1050℃ 이하에서 수화시간이 5분이내가되어 생석회의 활성도가 고활성도 석회석(수화시간이 10분이내)의 범주에 속하며, 소성온도가 1100℃ 이상이 되면 생석회의 활성도가 급격히 저하하여 1300℃에서는 수화시간이 64분으로 길어진다.
2. 완전소성에 소요되는 시간은 입도와 온도, 그리고 석회석의 결정화도에 따라 달라지지만, 본 실험에 사용된 시료의 경우 입도가 0.1~2cm이고, 소성온도가 1000℃일 때 완전소성에 필요한 시간은 약 90분정도이다.
3. CO<sub>2</sub>(g)가 약 0.315% 함유된 보통의 공기분위기에서 석회석을 가열하면 650~810℃에서 흡열반응이 일어나지만, CO<sub>2</sub>(g) 포화분위기에서는 900~1000℃에서 흡열반응을 일으켜 CaO로 분해된다. 따라서, 석회석의 소성시 발생하는 CO<sub>2</sub>(g)가 포화에 축적되면 석회석의 분해온도를 높일 것으로 생각된다.

감사

“ 본 연구는 1997년도 학술진흥재단 대학부설연구소과제 연구비에 의하여 연구되었음 ”