

풍촌지역 석회석을 이용한 침강성탄산칼슘의 제조

Manufacture of Precipitated Calcium Carbonate from Pungchon Limestone

이 재 장* 박 종 력**
Lee, Jae-Jang Park, Jong-Lyuck

Abstract

This research is focused on an improvement of additional value of high grade limestone. To obtain the basic data of precipitated calcium carbonate(PCC), studies of physical properties of limestone, calcination and hydration characteristics, the characteristics to manufacture quick lime, hydrated lime, ground calcium carbonate and precipitated calcium carbonate were performed. In the carbonation process, formation of rhombohedral must be kept under 10°C for reaction. Although the temperature of reaction of lime milk was limited under 30°C for a colloidal PCC manufacture, over 50°C for spindle type PCC. The recommended reaction conditions for colloidal PCC are 20°C of reaction temperature, 4% of Ca(OH)₂ concentration, 1000rpm of stirring rate and 200ml/min of CO₂ gas flow rate.

키워드 : 탄산화반응, 침강성탄산칼슘, 석회석

Keyword : carbonation process, precipitated calcium carbonate, limestone

1. 서 론

우리나라의 석회석 매장량은 비교적 풍부한 편으로 주로 조선계 대석회암층에 부존하며 그 부존지역은 강원도와 충북지역에 많이 편재하나 CaO 함량이 54%이상인 고품위 석회석의 매장량은 빈약한 편으로 알려져 있다.¹⁾ 더욱이 채광된 석회석이 대부분 부가가치가 낮은 1차 제품인 세멘트 제조용으로 활용되고 있으며 부가가치가 높은 2차 제품의 생산은 저조한 실정이다.²⁾ 1980년대 중반 이후 석회석을 이용한 침강성탄산칼슘의 제조^{3),4),5)}에 대한 연구가 본격적으로 시작되었으나 현재까지 국내 관련업체의 기술로는 방추형 및 침상형 침강성탄산칼슘을 일부 생산하는 수준이며 고급의 침강성탄산칼슘을 제조하지는 못하고 있다.⁶⁾ 본 연구에서는 국내 비급속 광물중 매장량이 가장 풍부한 석회석의 부가가치 향상을 목적으로 수행되었으며 풍촌층 석회석을 대상으로 소성 및 수화실

험 등을 행하여 기초 자료를 획득한 후 침강성탄산칼슘 제품을 제조하기 위한 연구를 수행하였다.

2. 시 료

시료는 강원도 정선지역의 풍촌층에 속하는 석회석인 미정질의 충무석과 결정질의 상동석을 사용하였으며 각 시료의 화학성분은 XRF를 이용하여 분석하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 분석결과 충무석은 CaO 함량이 57.19%, 상동석은 55.77%로 각각 고품위에 해당하며 SiO₂가 불순물로 상당량 존재하며 그 밖에 Fe₂O₃, Al₂O₃, MgO, MnO 등이 미량 존재하고 있음을 알 수 있다. 다양한 입도의 시료를 준비하기 위해 37 μ m이하의 미분에서 4×4.4×8.2cm 범위로 시료를 파쇄 및 분쇄하였으며 또한 균일한 크기의 코어(dia:1.8cm, height:1.8cm)로도 제작하였다.

Photo. 1은 암석용 1인치 비트(내경 1.8cm)를 이용하여 괴상의 시료로부터 core를 채취한 다음, 높이 1.8cm로 커팅한 후 절단면을 폴리싱하여 제작한 core형 시료를 나타낸 사진이다.

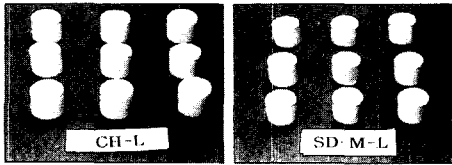
* 강원대학교 지구시스템공학과 교수

** 강원대학교 지구시스템공학과 석사과정

Table 1. Chemical compositions of limestone samples.

(unit : %)

sample \ comp.(%)	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	L.O.I
Chungmu	57.19	3.67	0.04	0.05	0.01	0.24	37.53
Sangdong	55.77	3.64	0.03	0.05	0.01	0.18	37.35



(a) Chungmu (b) Sangdong

Photo. 1 Limestone samples of core type. (dia.:1.8cm, height:1.8cm)

3. 실험방법

각 입도별로 준비된 시료에 대하여 전기로를 이용하여 1000~1200℃에서 소성실험을 행하였고, 소성하여 얻어진 생석회(CaO)의 활성도는 ASTM C-110에 준하여 측정하였다. 활성도가 높은 생석회를 건식 및 습식 수화하여 Ca(OH)₂ 파우더를 제조하였으며 이를 탄산화반응에 사용하였다. 탄산화반응은 Fig. 1과 같은 회분식 반응기를 제작하여 실험하였으며, 반응기의 용량은 1ℓ 이고, 가스의 유량은 flow meter로 측정하여 일정한 유량이 dispersion plate를 통하여 반응기 안으로 유입되도록 하였다. 석회유의 농도, 반응온도, 교반속도, CO₂가스의 유량등을 변화시키면서 반응기에 장착된 pH meter를 통하여 연속적으로 반응액의 pH를 측정하였으며 반응액의 pH가 9.6이 되었을 때 CO₂ 가스의 공급을 중단하여 반응을 종결시켰다. 반응 생성물은 여과, 건조하여 여러 가지 분석에 이용하였다.

4. 결과 및 고찰

가. 소성실험

괴상의 충무석과 상동석 시료를 직경 1.8cm, 높이 1.8cm의 core 형태로 성형한 시료에 대하여 소성온도를 변화시켜가며 각 온도에 대하여 완전소성에 필요한 소성시간을 조사하였다.

Figs. 2와 3은 코어형태의 충무석, 상동석에 대한 다양한 소성온도에서의 분해시간을 나타낸 것으로 소성온도가 높을수록 완전소성에 필요한 시간은 감소되며 1000℃에서 충무석의 완전소성에

필요한 시간은 약 70분, 상동석은 약 90분으로 나타났다. 1,100℃에서 충무석은 약 45분, 상동석은 약 50분이 필요하였고, 1,200℃에서 충무석은 약 40분, 상동석은 약 45분이 필요하였다. 상동석의 소성시간이 충무석에 비하여 다소 길게 나타나는 것은 석회석 원석의 구성광물인 calcite의 결정 크기가 소성과정과 미분쇄 공정에서 중요한 역할을 하기 때문⁷⁾으로 결정질 석회석은 결정수의 열팽창과 열전도율의 차로 소성과정에서 쉽게 분화하므로 소성성이 저감되며 이에 따른 열전도율이 낮아져 미정질 석회석에 비하여 소성시간이 증가하게 되는 것이다.^{8),9),10)} 따라서 결정질 석회석의 소성공정은 미정질 석회석의 소성공정보다 소성연료비가 증가하게 되며 부분적으로 미소성되어 수화성이 저하되는 경우가 발생하게 될 수도 있다.

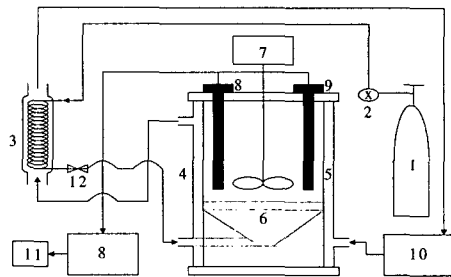


Fig. 1 Schematic diagram of reactor for carbonation process.

1. CO₂ gas Cylinder
2. Gas Regulator
3. Reflux Condenser
4. Reactor
5. Water Jacket
6. Dispersion Plate
7. Mechanical Stirrer
8. pH Meter
9. Thermometer
10. Water Bath & Circulator
11. Voltage Stabilizer
12. Flow Meter

나. 습식수화 및 활성도 측정

Fig. 4는 소성온도의 변화에 따른 수화시간과 반응온도를 나타낸 것으로, 1000℃에서 완전소성된 경우 충무석, 상동석 모두 반응종결 시간이 3분 이내로 매우 고효율도임을 알 수 있었고, 최대반응온도는 충무석이 90.7℃, 상동석은 90.2℃로 상동석의 반응온도가 충무석에 비해 다소 높게 나타났다.

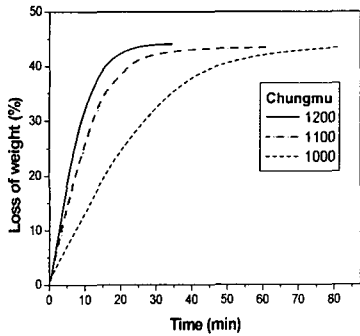


Fig. 2 Rate of dissociation for Chungmu limestone (core) at various calcination temperatures.

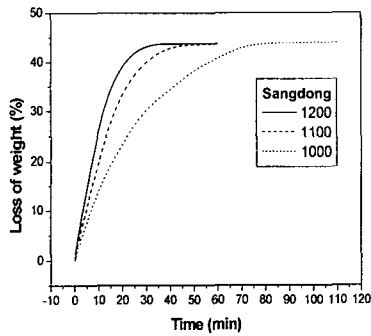


Fig. 3 Rate of dissociation for Sangdong limestone (core) at various calcination temperatures.

이때 충무석은 1000℃에서 70분, 1100℃에서 40분간 소성하여, 상동석은 각각 90분, 50분간 소성하여 사용하였다. 1100℃에서 완전소성한 시료의 경우 1000℃에서 완전소성한 시료보다 반응종결시 온도가 약 20℃정도 낮게 나타났으며 이는 소성온도가 1000℃보다 100℃ 증가함에 따라 다소 경소되어 나타난 현상으로 여겨진다. 1100℃에서 완전소성한 시료의 반응종결까지의 시간이 약 8분으로 고효율성에 속함을 알 수 있다.

다. Ca(OH)₂의 입도별 불순물 분포

소성후 습식수화된 석회유 내의 Ca(OH)₂ 입도 및 불순물 분포 알아보기 위하여 1ℓ용량의 용기에 증류수 900ml를 넣고, 코어형태로 성형한 충무석과 상동석을 1000℃에서 완전소성하여 얻은

CaO 100g을 서서히 첨가한 후 1시간 이상 교반하여 완전히 수화시킨 후 습식체분석을 행하였다. 습식체분석 후 105℃에서 12시간이상 건조한 후 각 입도별 wt%를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 6은 각각 입도별 XRD분석결과를 나타낸 것으로 SiO₂의 피크가 Ca(OH)₂의 입도가 작을수록 점차 감소하는 것을 볼 수 있으며 -500mesh 에서는 거의 찾아 볼 수 없게 된다. 즉 소성하여 얻어진 CaO에 대하여 수화와 동시에 체가름을 하면 불순물의 함량을 상당량 감소시킬 수 있음을 알 수 있다.

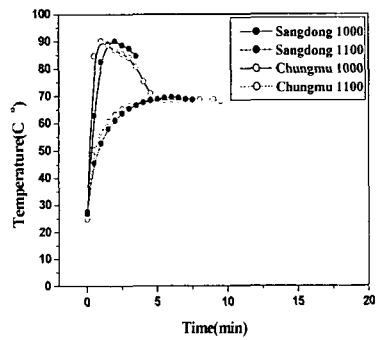


Fig. 4 Temperature increased by hydration of quick lime calcined at various temperature with limestone samples(core). (testing size of quick lime:2.36~4.70mm, concentration of quick lime:100g CaO/400ml water)

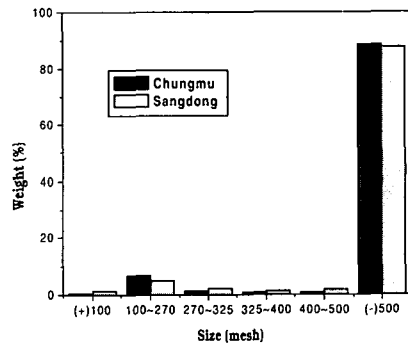


Fig. 5 Size distribution of limemilk by wet screening.

습식수화된 소석회의 불순물을 적절히 제거할 수 있는 입도는 -400mesh 정도로 여겨지며, 건식

수화의 경우는 -325mesh 정도로 여겨진다. 따라서 탄산화반응에 사용하는 석회유는 건식수화를 행하여 325mesh 체로 제가름을 한 후 -325mesh 파우더만을 회수하여 사용하였다.

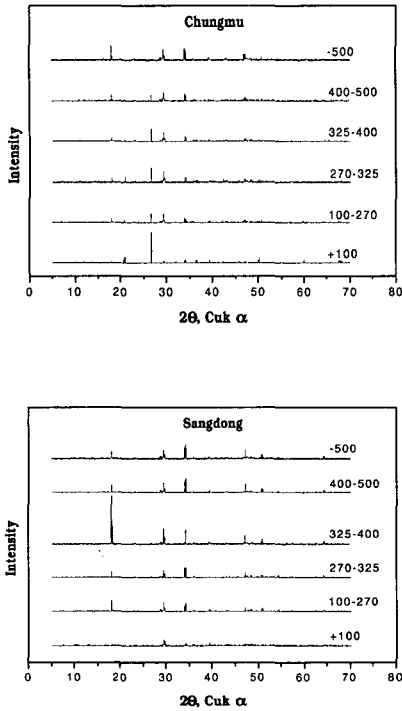


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of limemilk at various Size by wet screening.

라. 반응과정 중 Ca^{2+} 농도와 pH의 변화

탄산화반응 정도에 따른 pH의 변화 및 Ca^{2+} 이온의 농도. 반응율을 알아보기 위하여 증류수 980 ml에 -325mesh $Ca(OH)_2$ 파우더 20g을 첨가후 500rpm으로 1시간 정도 교반하여 농도 2%의 석회유를 제조후 반응온도를 20°C로 하고 $CO_2(g)$ 를 200ml/min으로 불어넣으며 탄산화반응을 실시하였다. pH는 Orion 720A pH/ion meter를 사용하여 측정하였으며, Ca^{2+} 이온의 농도는 연속적으로 측정이 불가능하여 일정시간 간격으로 반응 생성물을 100ml씩 채취하여 여과후 EDTA적정법을 이용하였고 반응율은 Ca^{2+} 이온의 농도를 이용하여 화학양론적으로 계산¹¹⁾하여 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에서 P점에서 pH 및 Ca^{2+} 이온의 농도가 다소 하향 피크를 나타내는 데 이는 반응과정중 중간생성물이 생성하기 때문으로 생각되며 이때의 중간생성물을 메스피펫으로 채취하여 여과 및

건조후 Fig. 8에 나타낸 바와 같이 SEM을 이용하여 관찰하였다. Ca^{2+} 이온의 농도는 약 12분에서 15분 사이에서 pH의 변화와 동일한 거동을 보이다 약 25분 정도에서 0에 가깝게 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 그러나 25분 이후에는 서서히 증가함을 보인다.

탄산화반응의 종결점은 Ca^{2+} 이온의 농도가 0에 가까워지는 25분 전후로 생각되며 이때의 pH는 약 9.60이었다. 따라서 본 실험에서 탄산화반응의 진행 정도는 연속측정이 가능한 pH를 측정하여 이용하였으며 pH가 9.60 일 때를 반응의 종결점으로 하였다.

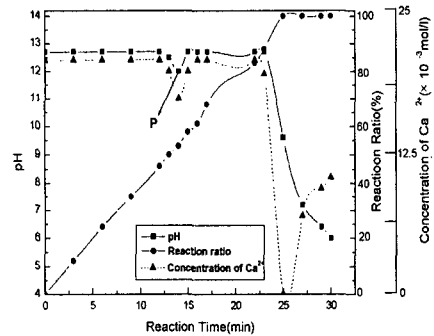


Fig. 7 Change of pH, Ca^{2+} concentration and reaction ratio lime milk during carbonation reaction.

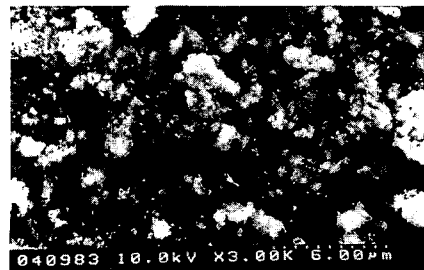


Fig. 8 SEM of the precipitate sampled at point P of figure 7.

마. 교반속도의 영향

$Ca(OH)_2$ 농도 2%인 석회유를 제조하여 반응온도를 20°C, $CO_2(g)$ 의 유량을 200ml/min으로 유지한후 교반속도를 200~1500rpm으로 변화시켜 반응시간 및 생성물의 입도변화를 조사하였다. 이때 반응종결점은 pH값이 9.60이 되는 지점으로 하였으며 그 결과는 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9의 결과는 교반속도가 200rpm에서 150rpm으로 증가할 때 반응시간이 18분에서 11분으로 감소함을 보여

주며 교반속도가 1000rpm 이상일 경우에는 반응시간 단축의 효과가 많지 않음을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서는 교반속도를 1000rpm으로 고정하여 사용하였다. 교반속도가 생성물의 입도 및 형상에 미치는 영향을 알아보기 위해서 각각의 반응 생성물에 SEM을 이용하여 관찰하여 그 결과를 Fig. 10에 나타내었으며 교반속도가 증가하여도 생성물의 형상 및 입도에 미치는 영향은 거의 없는 것으로 판단되어진다.

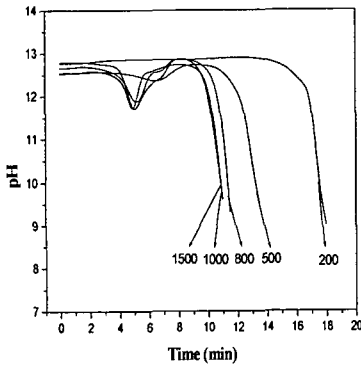


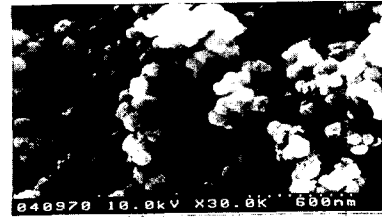
Fig. 9 Relationship between stirring rate and reaction time of carbonation reaction.

바. 반응온도의 영향

Ca(OH)₂ 농도가 2%인 석회유 1ℓ에 대하여 CO₂(g)의 유량을 200ml/min으로 고정한 후 반응온도를 2~50℃로 변화시키면서 탄산화반응을 행하여 반응온도가 생성물의 형상 및 입도에 미치는 영향을 알아보았다. 반응종결후 각각의 생성물을 여과후 105℃에서 12시간 동안 건조시켰다. Fig. 11은 반응온도를 2, 10, 15, 20, 30, 50℃로 변화시켜 얻은 탄산칼슘을 SEM을 이용하여 관찰한 것이다. Fig 11의 결과로부터 2℃부근에서는 100~600nm의 입도범위를 갖는 calcite형 탄산칼슘이 얻어졌으며 10~30℃의 영역에서는 50~150nm의 입도범위를 갖는 콜로이드형 탄산칼슘이 얻어짐을 알 수 있다. 콜로이드형 탄산칼슘의 경우 반응온도가 10℃에서 20℃로 증가함에 따라 점차 입도가 감소함을 알 수 있으며 반응온도가 20℃를 넘어서면 다시 입도가 증가하나 입도의 균일성이 나빠짐을 알 수 있다. 반응온도가 50℃를 넘어서면 Fig. 11의 (f)에서 관찰되는 바와 같이 방추형의 탄산칼슘이 생성되어진다. 따라서 탄산화반응의 반응온도를 제어함으로써 생성되는 탄산칼슘의 형상을 calcite형, 콜로이드형, 방추형 등으로 제어할 수 있으며 calcite형은 반응온도 10℃이하에서, 콜로이드형은 반응온도 30℃이하에서, 방추형은 반응온도 50℃이상에서 생성된다고 판단되어진다.



(a) 500 rpm



(b) 1000 rpm

Fig. 10 SEM of PCC formed at various stirring rate.

5.결 론

풍촌층에 충무 및 상동지역 석회석을 대상으로 소성 및 수화실험, 탄산화반응실험 수행하여 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 1000℃에서 충무석의 완전소성에 필요한 시간은 약 70분, 상동석은 약 90분으로 나타났으며, 1100℃에서 충무석은 약 45분, 상동석은 약 50분이 필요하였고, 1200℃에서 충무석은 약 40분, 상동석은 약 45분이 필요하였다.
2. CaO의 활성도는 소성온도가 1000℃일 때가 가장 큰 것으로 나타났으며, 1200℃이상에서는 활성도가 급격히 저하됨을 알 수 있었다.
3. 습식수화를 하여 제조된 석회유에 대하여 screening 행한 결과 +100mesh에 비하여 -500mesh에서의 불순물이 감소함을 알 수 있었으며, 불순물 제거와 Ca(OH)₂의 회수율을 고려한 적절한 체의 크기는 325mesh 이하를 사용하는 것이 바람직하였다.
4. 탄산화반응시 교반속도를 200~1500rpm으로 변화시켰을 때 반응종결시간은 rpm이 증가할수록 단축되었으나 1000rpm이상에서는 반응시간의 감소가 매우 둔화되어지는 것을 확인하였다.
5. 탄산화반응시 반응온도를 제어함으로써 탄산칼슘의 형상을 calcite형, 콜로이드형, 방추형등으로 제어할 수 있었으며 calcite형은 반응온도 10℃이하에서, 콜로이드형은 반응온도 30℃이하에서, 방추형은 반응온도 50℃이상에서 생성되어진다.
4. 탄산화반응시 교반속도를 200~1500rpm으로 변화시켰을 때 반응종결시간은 rpm이 증가할수록 단

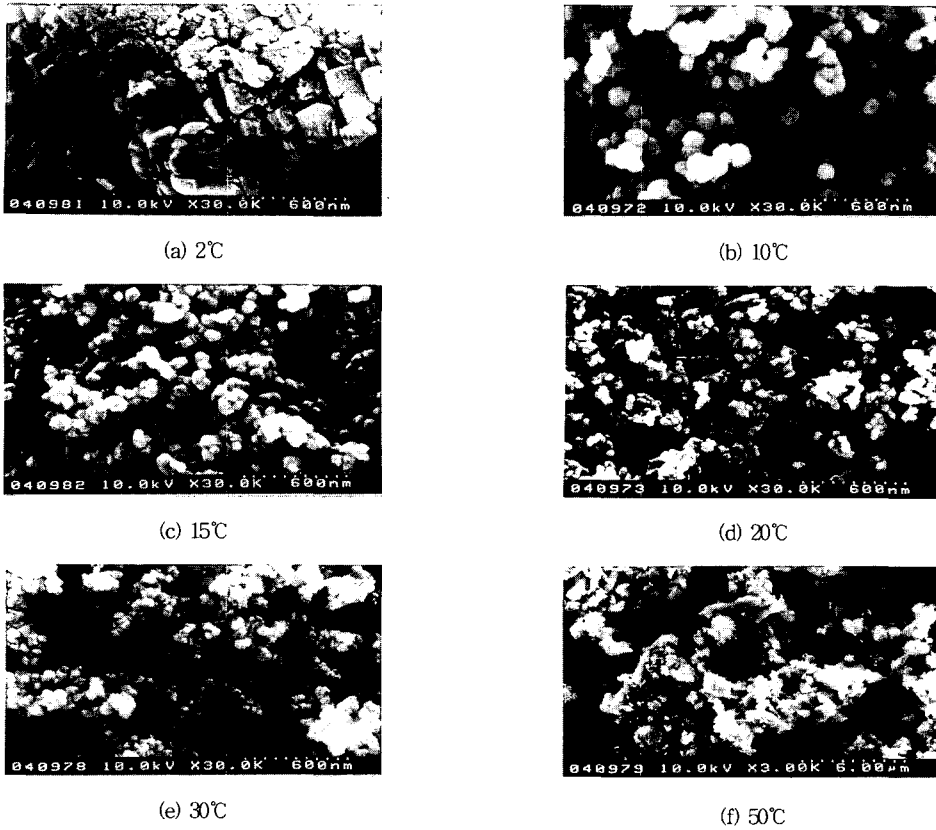


Fig. 11 SEM of PCC formed at various reaction temperatures.

축되었으나 1000rpm 이상에서는 반응시간의 감소가 매우 둔화되어지는 것을 확인하였다.

5. 탄산화반응시 반응온도를 제어함으로써 탄산칼슘의 형상을 calcite형, 콜로이드형, 방추형등으로 제어할 수 있었으며 calcite형은 반응온도 10°C 이하에서, 콜로이드형은 반응온도 30°C 이하에서, 방추형은 반응온도 50°C 이상에서 생성되어진다.

6. Ca(OH)₂의 입도를 43μm 이하로 하여 Ca(OH)₂의 농도가 4%인 석회유 1ℓ를 제조하여 반응온도 20°C, 교반속도 1000rpm, CO₂(g)의 유량을 200ml/min 하였을 때 약 0.06μm 정도의 입자 크기를 가지는 콜로이드형 탄산칼슘의 제조가 가능하였다.

참고문헌

[1] 한국광업진흥공사, 석회석, 해외광업정보, 제94-5호, 1994
 [2] 이구종의, 석고 이용기술 개발동향: 요업재료의 과학 과학과 기술, Vol.9, No.5, 1994
 [3] 박성식, 침강성 탄산칼슘의 형태와 입도 제어, 인하대학교 공학박사 학위논문, 1996

[4] 森本神男, 小川菫 譯, 결정학 입문, R. C. Evans 원저, 培風館, 1972
 [5] 田中宏一, 製紙塗工用顔料としての炭酸カルシウム, 紙とプラスチック, 特集號, pp.9-14, 1983
 [6] 한국자원연구소, 산업원료의 부가가치향상 기술개발 연구, KR-96(C)-36, 태영문화사, 1997
 [7] J. A. Murray et all., J. Am. Ceram. Soc., 37, No. 7, pp323-328, 1954
 [8] Y. M. Butt, V. V. Timashev.; "The mechanism of clinker formation processes and ways of modification of clinker structure", Supplementary Report of the 6th International Congress on the Chemistry of Cement, Moscow(1974), Supp. Paper No.4, Section 1-4 Preprinting, 1974
 [9] F. W. Locher; "Effects of clinker manufacture on cement properties", Polysius Review, No.37, 1976
 [10] 한기성의, 한국 석회석의 열분해특성 및 가열에 의한 상변화에 관한 연구, 한국세라믹학회지, Vol.20, No.1 1983
 [11] 박기재, 기본분석화학, 탐구당 1983