

## 國內 石灰石의 品位 向上 必要性<sup>†</sup>

\*金 亨 錫

韓國地質資源研究院 鑛物資源研究本部

## Necessity of Refining Domestic Limestone<sup>†</sup>

\*Hyung-Seok Kim

Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources

### 요 약

최근까지 국내에서는 노천에 부존된 고품위 석회석이 주로 채광되었기 때문에 고품위 석회석의 매장량은 감소되었다. 현재는 노천에 부존된 고품위 석회석이 고갈되어 석회석의 채굴적이 심부화되고 있다. 그러나 석회석 광체가 심부화될수록 석회석에 함유된 불순물 및 유색광물의 양이 많아져 석회석의 품위가 낮아진다. 따라서 본고에서는 국내 석회석의 광상 특성, 수급현황, 그리고 용도별 규격을 조사하고 국내의 석회석 정제기술의 현황을 분석하여 국내 석회석의 품위를 향상시키는 방안을 모색하였다.

주제어 : 석회석, 불순물, 유색광물, 정제, 품위향상

### Abstract

Until recently, domestic high grade limestone have mainly mined so high grade limestone deposits have reduced. Because of exhaustion of high grade limestone, mine of limestone have moved from ground to deep position, the grade of limestone become lower because the amount of impurities and colored mineral increased as mining position become deeper. This paper was described about grade improvement of limestone to make a high grade limestone and suitable quality of limestone products by analysis of ore genesis and characteristics, supply and demand situation, use patterns and application standards of domestic limestone.

Key words : limestone, impurities, colored mineral, purification, grade-up

### 1. 서 론

석회석은 일반적으로 탄산염 광물의 함유도가 높은 석회암(limestone)의 형태를 지칭한다. 석회암은 주로 생물기원인 탄산염 퇴적물이 대개 50% 이상 포함되어 퇴적분지에서 형성된 비쇄설성 퇴적암이다. 탄산염 퇴적물은 퇴적과정이나 그 후에 필연적으로 겪게 되는 속성작용의 영향으로 고결되어 석회암으로 전이된다. 이와 같이 석회암이 이차적인 속성변질, 열수변질 및 변성작용의 영향으로 탄산염 광물이 부화, 상전이 및 재결정

하여 개발이 가능한 석회석 및 대리암 형태로 산출된다.

순수한 석회석(CaCO<sub>3</sub>)은 이론적으로 산화칼슘(CaO)이 56%, CO<sub>2</sub>가 44%로 함유되어 있고, calcite, aragonite, vaterite 등의 3개의 동질이상형으로 존재한다. 이들 석회석의 화학식은 매우 단순한 편이지만, 화학분석을 하면 상당한 미량 원소들이 함유되어 있으며, 각 광물에 따라 치환되는 원소들의 종류 및 양에서 차이를 보인다. 즉, 미량원소들이 광물내로 들어가는 기구로는 CaCO<sub>3</sub> 결정 구조내에 Ca<sup>2+</sup> 양이온과 결정면내의 간극을 치환하거나, 결정 구조내의 결손으로 인한 빈 공간을 차지하거나, 이온전하의 균형을 맞추기 위해 흡착하는 형태로 이루어진다<sup>1)</sup>. 또한, 석회석에는 방해석 결정내에 함유된 불순물 이외에도 석영(quartz)을 비롯하여, 자철석

<sup>†</sup> 2011년 6월 17일 접수, 2011년 7월 15일 1차수정

2011년 8월 2일 수리

\*E-mail: hskim@kigam.re.kr

(magnetite), 황철석(pyrite), 규회석(wollastonite), 각섬석류(amphibole group), 인회석(apatite), 백운석(dolomite), 장석류(feldspar), 운모류(muscovite), 녹니석(chlorite) 등의 다양한 불용광물이 수반되기 때문에 석회석은 CaO 성분외에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O 등의 불순물을 함유할 수 밖에 없다.

과거에는 석회석이 주로 건축재료나 석회용으로 이용되어 왔다. 그러나 최근에는 철강, 시멘트, 화학, 환경 산업 등이 발달됨에 따라 석회석의 용도가 다양해져, 그 사용량이 증가되어 중요성이 더욱 커지고 있으며 석회석의 소비량을 그 나라 산업 규모의 척도로 활용할 정도이다.

국내에는 석회석이 100억톤 정도로 매장되어 있으며, 국내 비금속 광물 중 가장 많이 부존된 광물이다. 2009년도의 석회석 생산량은 8,163만톤 정도로, 이중 약 6,278만 톤이 시멘트 원료로 사용됨으로서 국내 석회석 소비량의 77%를 차지하고 있다.<sup>2)</sup> 특히, 석회석은 피분쇄성 및 분말성이 우수해서 미세하게 분쇄된 탄산칼슘 형태로 다양하게 활용되고 있고 석회석을 하소하

거나 하소물을 수화시킨 생석회(CaO) 및 소석회 [Ca(OH)<sub>2</sub>]도 철강, 화학공업, 건설, 농업, 환경 분야에서 다양하게 이용되고 있다.

국내 석회석은 최근까지 노천에 있는 고품위 석회석 위주로 선택적으로 채광되어 고품위석회석의 매장량이 감소되었고, 석회석 광석의 채굴이 노두에서 심부로 옮겨 갈수록 불순광물 및 유색광물의 함유량이 증가되어 석회석의 품위가 낮아지고 있는 상황이다. 일부 시멘트 제조회사에서는 저품위 석회석만으로 시멘트 원료의 성분비를 맞추기 어렵기 때문에 고품위 석회석을 별도로 채굴하거나 구입해서 저품위 석회석과 혼합하여 사용함으로써 시멘트 클링커의 품질을 확보하고 있다.

따라서 본고에서는 국내 석회석 광상의 성인 및 특성, 국내 석회석의 수급현황, 석회석의 사용 형태 및 용도별 규격, 국내의 석회석의 정제기술 분석을 통하여 최근에는 각종 제조업이 발달함에 따라 고품위 석회석 및 석회 제품의 다양한 요구에 부합하는 원료를 공급할 수 있는 석회석의 품위 향상 방향에 대해 기술하였다.

Table 1. Sequence of the paleozoic strata in Korea<sup>3)</sup>

시대	계통	삼정지역	정선-평창	강릉지역	영월지역	제천-단양				
페름기	평안계	녹암통	동고층	녹암통	연별리층	녹암통	군간부층			
		고방산통	고한리층	고방산통	갈미봉층	고방산통	피화리세일층			
			도사곡층		함백산층		용봉산층			
			함백산층		기촌촌					
사동통	장성층	사동통	장성층	미탄층	장성층					
석탄기	평안계	금천층	사동통	금천층	방치층	금천층				
		홍점통	만항층	홍점통	홍점통	홍점통	만항통			
데본기	평안계	결층	결층	결층	결층	결층				
실루리아기		두위봉석회암층								
오르도비스기	조선계	대석회암통	직운산세일층	정선석회암층	백운암-석회암 호층대	석병산층	백운암-석회암 호층대	영흥층	영흥층	
			막동층							석회암우세대
캠브리아기	조선계	대석회암통	두무동층	미확인	원평층	원평층	문곡층	미확인	마차리층	
			동정규암층				외곡층			
			화절층				마차리층			
			풍촌층				풍촌층			풍촌층
			묘봉층				묘봉층			묘봉층
양덕통	장산규암층	장산규암층	장산규암층	미확인						

## 2. 국내 석회석 광상의 성인 및 특성

국내 석회석(백운석, 대리석 포함)의 매장량(확정+추정)은 약 100억톤으로, Table 1과 같이 고생대 지층에 한정되어 퇴적되어 있다. 즉, 국내 석회석은 제주도와 경상남도를 제외한 전국에 분포하기는 하나, 대규모 석회석 광상은 강원도 중부 및 충청북도 북부지역의 고생대 캄브리아기 내지 오르도비스기에 퇴적한 조선계 대석회암층군에 80%이상의 석회석이 집중되어 부존하고 있다.

세계적으로 중생대 지층에 부존하는 석회석은 고생대 지층에 부존하는 석회석 보다 품질이 좋다. 그러나 우리나라는 주로 고생대 지층에 석회석이 분포되어 있어 CaO의 함유량이 52%이상인 고품위 석회석의 부존량은 전체 석회석 부존량의 12%에 불과하기 때문에 고부가

가치의 석회제품을 제조하기 위해서는 중저품위 석회석을 대상으로 품위를 향상시키는 정제기술의 개발이 시급하다.

석회석 광상중 경제성을 갖는 지층으로 분류되는 대표적인 지층인, 대석회암 층군의 풍촌층의 부위별 배태양상 및 석회석 품위를 Table 4에 나타내었다.

상부에서 하부로 갈수록 석회석의 CaO 함유량은 낮아지고 SiO<sub>2</sub> 및 MgO의 함유량이 높아져 하부 층에 부존되어 있는 석회석은 Table 5에 보인 시멘트 원료용 석회석의 최소 품질에도 적합하지 않은 것으로 나타났다.

## 3. 국내 석회석 수급 현황

국내 석회석 매장량은 Table 6에 나타난 바와 같이

Table 2. Development status of domestic limestone strata<sup>4)</sup>

용도	지층	분포지역	주요 개발광산
시멘트용	풍촌층	강원 삼척 등	쌍용동해, 동양제1, 라프즈한라시멘트 등
	삼태산층(막동층하부)	충북 단양 등	한일, 정선, 아세아, 쌍용영월 등
제철용	풍촌층	강원 삼척	대성동해, 태영삼도, 쌍용삼척, 청삼 등
	갑산층(홍점통)	충북 제천, 단양 등	대성-제천, 청립 등
화학공업용	풍촌층	강원 삼척, 정선 등	한두, 성우, 대창상동, 만천, 덕암, 경동 등
	갑산층(홍점통)	충북 단양 등	백광영천, 대성단양, 청립영월, 담우신흥 등
	기타	경북 안동 등	임동, 대우, 청주 등
백운석	영흥층(막동층상부)	강원 영월 등	대성쌍용, 쌍용영월, 고려시리카 등

Table 3. Grade and status of limestone in great limestone series<sup>5)</sup>

층명	지역	CaO	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	입도	비고
정선	평창	45.0~54.0	1.0~5.0	1.0미만	1.0~4.0	미립질	중저품위
	정선 나전	40.0~50.0	4.0~8.0	1.0~2.0	2.0~5.0	세립-중립	저품위
막동	전지역	40.0~52.0	2.0~15.0	1.0~5.0	1.0내외	미립세립(주), 중조립(부)	중저품위
삼태산	전지역	40.0~50.0	5.0~10.0	1.0~2.0	1.0~5.0	세립-중립	중저품위
석병산	목호 진부	40.0~50.0	10이상	1.0~2.0	5.0내외	조립(주)	중저품위
조선 누층군	문경 황강리	25.0~40.0	10.0~25.0	3.0~6.0	5.0내외	조립	석회규산염 (대리석)
영흥 홍월리 고성	영월 영춘 육동 단양	백운석-백운석질 석회암(부분적으로 고품위대 형성)					

Table 4. Grade and status of limestone in Poong-cheons strata<sup>5)</sup>

지층대	석회석 성상	석회층 색 및 두께
상부	상부-박층의 이질 석회암내 사암형태(5-8m) CaO 52.0~55.0%, SiO <sub>2</sub> 0.5~4.0%, MgO 0.5% 일부구간에는 방해석 광상 형성, 분홍 갈색대 협재, 세립질	백색대 20~30 m
	백색 백운석(MgO 15~22%) 연장양호(10 m내외) CaO 53.0~55.0%, SiO <sub>2</sub> 0.5~1.0%, MgO 0.5% 일부구간에는 방해석 광상 형성, 분홍 갈색대 협재, 미립질	담회색대 ±20 m
중부	CaO 45.0~52.0%, SiO <sub>2</sub> 1.0~5.0%, MgO 1.0~3.0 R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0~2.0% 층의 중간부위에 특징적인 나질물 다량 함유, 세립~중립질	회색대 80~120 m
하부	CaO 35.0~45.0%, SiO <sub>2</sub> 4.0~10.0%, MgO 2.0~4.0 R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0~4.0% 층의 하부에 저급의(MgO 5.0~10.0%) 백운석대(5~7m) 및 방해석 세맥 발달, 층의 곳곳에 거정질 석회암 협재, 부분적으로 미정질의 양질 품위대 협재	암회색대 50~70 m

Table 5. Standard of limestone for cement<sup>6)</sup>

성분	CaO (CaCO <sub>3</sub> )	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Total alkali (Na <sub>2</sub> O+0.658K <sub>2</sub> O)
함유량(%)	44.0이상 (80%이상)	15.0%이하	4.5%이하	3.5%이하	0.6%이하

Table 6. Reserves of domestic limestone<sup>2)</sup>

(단위: 천톤)

지역	석회석			백운석	대리석	합계
	확정	추정	소계			
경기	-	410	410	13,062	2,970	16,442
강원	495,935	7,193,920	7,689,854	212,315	29,080	7,931,249
충북	15,396	1,548,604	1,564,001	88,406	32,641	1,685,047
충남	4,485	14,121	18,606	4,952	598	24,156
전북	-	17,555	17,555	13,566	-	31,121
전남	-	2,492	2,492	-	-	2,492
경북	-	164,061	164,061	118,626	420	283,107
계	515,916	8,941,162	9,456,978	450,928	65,709	9,973,614

자료: 광물자원 매장량 현황(대한광업진흥공사, 2006년 12월말 기준)

100억톤 정도로 강원도 지역에 81%정도, 충북 지역에 17% 정도 매장되어 있는 것으로 나타났다. 국내 광산물 생산액의 70%이상을 점유하고 있는 석회석은 건설 경기의 위축으로 생산이 Table 7과 같이 2008년 대비 약 7% 감소되었다. 방해석의 생산도 탄산칼슘 제조업체의 수요위축으로 16% 정도 감소되었다. 그러나 백운석은 제철부문의 수요증가로 2008년 대비 생산량이 5% 정도 증가되었다.

석회석은 주로 시멘트용으로 77% 정도 사용되고, 나머지가 제철 및 화학용으로 주로 소비되었다. 백운석은 주로 제철용으로 사용되고, 나머지는 비료, 화학, 유리 원료로 소비되고 있다. 특히, 방해석은 중질탄산칼슘 원

료로 주로 사용되고 있으나, 시멘트용으로도 사용량이 증가하는 추세이다.

Table 8의 석회석의 수입현황을 보면, 고품위 석회석이 일본, 중국, 베트남 등지에서 수입되었는데 이들은 주로 제철용, 탄산칼슘 제조용, 유리용 원료, 화학용 석회의 제조 원료로 사용되었다.

#### 4. 석회석의 사용 형태 및 용도별 규격

##### 4.1. 석회석

석회석은 주성분이 탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>)이기 때문에 단순 파쇄 및 분쇄처리만으로도 각종 산업에 원료물질로

Table 7. The amount of various limestone products<sup>2)</sup>

(단위: 톤)

구분	2007년도	2008년도	2009년도	증감율
석회석	82,653,898	83,469,504	77,923,306	-6.6
- 시멘트용	65,597,517	66,711,721	62,778,412	-5.9
- 제철용	9,030,795	8,900,968	8,125,319	-8.7
- 화학용	6,749,491	7,057,642	6,348,282	-10.1
- 기타	82,653,898	83,469,504	77,923,306	-6.6
백운석	2,408,173	2,266,476	2,382,949	5.1
- 제철용	1,309,722	1,246,463	1,317,923	5.7
- 기타	1,098,451	1,020,013	1,065,026	4.4
방해석	1,058,270	1,545,801	1,305,474	-15.5
대리석	23,022	23,047	15,680	-32.0
합 계	86,143,363	87,304,828	81,627,409	-6.5

Table 8. Import situation of various limestone products<sup>2)</sup>

구분	HS CODE	2008		2009		증감율 (B-A)/A(%)
		톤[A]	천불	톤[B]	천불	
석회석	2521.00.1000	1,459,446	41,683	1,178,952	29,562	-19.2
기타 석회석	9000	346	53	346	53	0.0
미하소 백운석	2518.10.0000	8,350	1,038	9,431	1,634	12.9
하소 백운석	20.0000	10,508	2,807	815	204	-92.2
응결 백운석	30.0000	2,702	1,306	430	268	-84.1
조상 대리석	2515.11.1000	883	324	430	268	-51.3
절단 대리석	12.1000	2,188	1,118	1,507	374	-31.1
합 계		1,484,423	48,329	1,191,911	32,363	-19.7

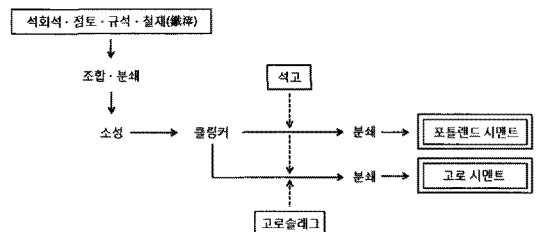
서 사용할 수 있는 탄산칼슘 분체제품을 만들 수 있다. 또한, 석회석을 하소하여 탈탄산시키면 생석회(CaO)로 되고, 생석회를 다시 물(H<sub>2</sub>O)과 반응시키면 쉽게 소석회(Ca(OH)<sub>2</sub>)로 변질된다.

석회석을 단순 파·분쇄하여 제조된 탄산칼슘 분체는 중질탄산칼슘(ground calcium carbonate)이라 하고, 석회석을 하소하여 만든 생석회를 물과 반응시켜 소석회로 만들어서 다시 탄산가스와 반응시켜 합성한 탄산칼슘을 경질탄산칼슘(precipitated calcium carbonate)이라고 한다. 이들은 모두 백색의 미분체로, 이들의 품질은 화학성분, 백색도, 입자의 크기 및 형상 등의 물성으로 결정된다.

일본에서는 석회석의 종류를 입자의 크기에 따라 구분하는데, 250 mesh~1.0 mm의 제품은 보통탄산칼슘, 250 mesh 이하의 제품은 중질탄산칼슘으로 명칭을 구별하여 사용하고 있다. 석회석 용도별 공정상에서의 사용 형태는 다음의 설명과 같고<sup>7)</sup>, 용도별 품질규격은 Table 9에 나타내었다.

### 1) 시멘트용

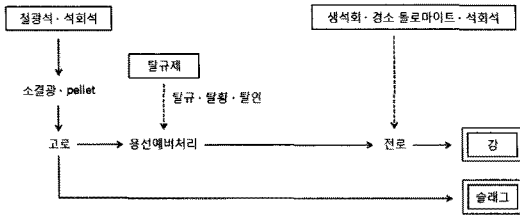
시멘트 공장에서는 석회석을 광산에서 보통 40 mm 이하로 파쇄한 다음 시멘트 회사로 보낸다. 그리고 석회석, 규석, 점토, 철광석 등과 혼합하여 분쇄한 후, 시멘트 클링커를 제조하는 원료로 사용한다.



### 2) 제철 및 제강용

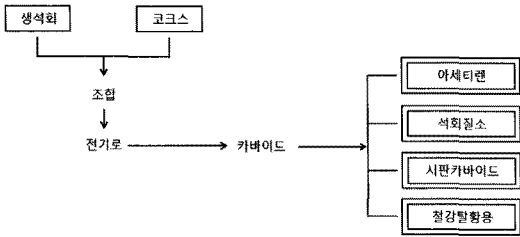
철광석 분광에 3 mm 이하의 석회석 분말을 10~15% 정도 배합한 후 소결한다. 소결 광은 고로내의 통기성 및 소결체의 강도 등을 고려해서 10~30 mm의 것을 사용한다. 그러나 제강용은 석회석을 하소하여 5~30 mm

의 생석회로 사용한다.



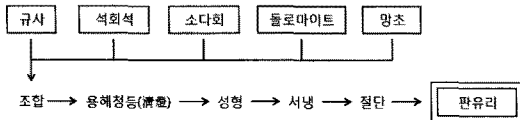
### 3) 합금용 카바이드

40~120 mm의 석회석을 하소하여 생석회로 만든 후 환원제인 코크스와 혼합하여 전기로에서 카바이드를 만든다.



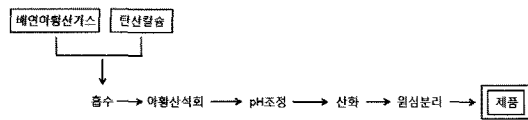
### 4) 유리 원료용

규사, 소다회, 석회석을 조합한 다음, 그것에 파쇄된 유리를 첨가하여 균일하게 혼합한 후 용융시켜 유리를 제조하며, 규사와 소다회와의 반응성을 고려하여 석회석은 보통 3 mm이하의 것을 사용한다.



### 5) 배연탈황용

화력발전소에서 발생하는 배기가스를 중화시키기 위하여 일반적으로 석회석은 325 mesh이하의 탄산칼슘이 배연탈황제로 사용된다. 그러나 유동상으로 배연탈황할 경우에는 25 mm이하의 입상 석회석을 사용한다.



### 6) 사료용

돼지, 소, 말 등 큰 가축의 석회석 사료는 100 mesh 및 200 mesh 미분말을 사용하고, 양계용 사료는

1~3 mm, 0.8~1.7 mm, 0.3~0.8 mm 등의 입상의 석회석을 사용한다.

### 7) 비료용

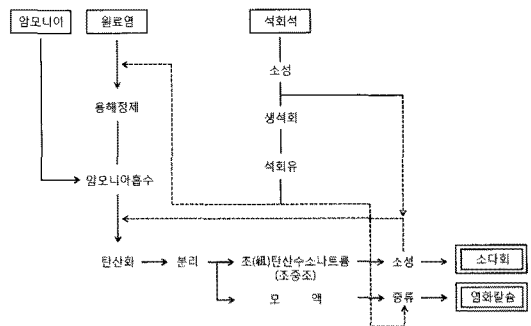
석회질 비료의 공정규격에 따라, 비료용 석회석은 1.70 mm이하 98%, 600 μm이하 60%의 입도를 갖는 것을 사용하도록 되어 있다.

### 8) 역청포장 채움재용

KSF 3501에 의하여, 600이하 100%, 300이하 95~100%, 150 μm 이하 90~100%, 75 μm이하 70~100%의 입도로 분포된 석회석을 역청포장용 채움재로 사용하도록 되어있다.

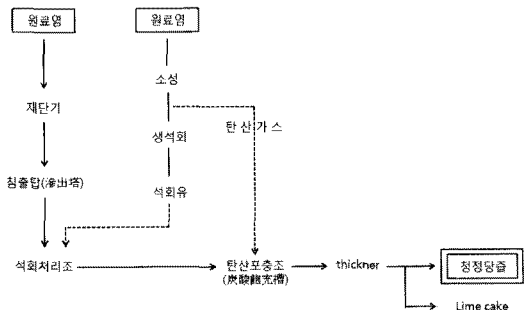
### 9) 소다회 제조용

괴상의 석회석이 주로 사용되며 석회석의 하소시 통풍저항, 생석회로 분해되는 시간, 열효율 및 사용되는 코크스의 입도를 고려하여 약 30~60 mm의 석회석을 소다 제조용 원료로 사용한다.



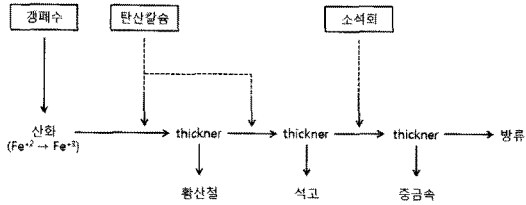
### 10) 제당용

70~130 mm의 큰 석회석을 원통형 선가마에서 하소하여 생석회로 만들어 제당용으로 사용하며, 이때 CO<sub>2</sub>(g) 농도를 유지하고, 생석회의 활성도를 확보해야 하기 때문에 가능한 한 과잉공기가 적은 상태에서 석회석을 하소한다.



11) 중화용

산성의 공장폐수나 갯내 폐수를 중화시키기 위하여 석회석이 사용되며, 폐수의 pH, 유량, 설비 등에 따라 30~60 mm 및 10~20 mm 등의 괴상을 사용하는 경우와, 200 mesh이하의 탄산칼슘을 사용하는 경우가 있다.



12) 골재용

콘크리트용 부순골재 KS F 2527 규격 및 도로용 부순돌 KS F 2525에 의하여 석회석을 굵은 골재로 사용하는 입도 분포가 정해져 있다.

4.2 석회의 용도별 규격

생석회 및 소석회는 대부분 동일한 용도로 사용되는 경우가 많기 때문에 이들을 모두 석회라고 통칭하고 있

다. 석회제품의 용도별 품질규격을 Table 10-12에 정리하여 나타내었다. 생석회를 제조할 때의 석회석 원석의 크기는 석회석을 하소시키는 킬른의 종류에 따라 달라진다.

Table 10에서와 같이 공업용, 건축용 및 용수 처리용으로 생석회 및 소석회를 사용할 때에는 CaO의 순도가 가장 중요한 품질기준으로 규정되어 있다. 이때 생석회의 입도에 대해서는 규정하고 있지 않은데, 이것은 생석회의 입도에 관계없이 생석회가 물과 반응하여 일정한 입자 크기를 갖는 소석회로 변화되기 때문으로 생각된다.

생석회를 경량 기포콘크리트(ALC)용 및 경량 단열재용 등으로 사용할 경우에는 생석회의 수화속도가 제품의 품질 및 생산성에 매우 큰 영향을 미치므로 생석회의 품질은 수화도(혹은 활성도, activity)로 평가한다.

산업폐수처리용 석회 및 석회석 제품의 품질은 KS L 9006으로 Table 11과 같은 내용으로 규격화되어 있다. 이때 석회의 종류를 석회질 석회, 돌로마이트질 석회, 그리고 마그네시아질 석회 등의 3가지로 종류로 구분하여 규정하고 있다. 이렇게 분류한 것은 MgO 및 CaO 등이 모두 탄산화염으로 존재하고, 소성 공정이나

Table 9. Standard of various limestone products<sup>8)</sup>

용도	규격	품명	화학성분(wt%)					비고	
			CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
시멘트용		석회석	50.4↑	3.5↓		5.0↓		- 최근에는CaO 48.0이상이면 사용됨	
제철		석회석	54.0↑	0.5↓	1.0↓			- S. P성분은 0.01 이하 - 25~45 mm - 소결용은 5.0 mm이하	
제강		석회석	54.0↑	0.5↓	1.0↓			- 평로: 30~90 mm, - 전로 및 전길: 10~30 mm	
합금용 카바이드		석회석	54.0↑	-	1.0↓	-	-	- 40~120 mm	
		석회석	54.9↑	0.5↓	1.0↓	1.0↓	1.0↓		0.01↓
유리		석회석분	54.3↑	0.5↓	1.0↓	1.0↓	0.1↓	1.0↓	- 40~70 mm, - 10~30 mm - 200 mesh 80% 통과등
배연탈황용		석회석분 탄산칼슘	53.5↑	0.5↓	0.5↓	0.3↓	0.3↓	-	- 325 mesh 90% 통과 - 25 mm 이하등
사료용		석회석분	53.5↑	- 가축용: 100mesh 100% 및 200mesh 85% 통과 - 양계용: 0.3~3.0 mm의 입상					
비료용		석회석분	52.0↑	-1.7mm ↓, 가용성고토 5.0↑%, 알칼리분 50.0%↑					
도로포장용		석회석분	- 200mesh 이하, KS F 3501						
고토비료		백운석분	- 가용성고토 15% 이상, 알칼리분 53% 이상 - 1,680 98% 이상 통과, 595 60% 이상 통과						

Table 10. Standard of various lime products<sup>8)</sup>

용도	규격	품명	CaO (wt%)	불순물	CO2	분말도잔분 (wt.%)		비고
						590	149	
공업용 생석회	특급		93.0	3.2	2.0	-	-	- JIS R9001과 KS L9501이 동일함 - 불순물은 MgO+SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	1급		90.0	-	-	-	-	
	2급		80.0	-	-	-	-	
공업용 소석회	특급		72.5	3.0	1.5	전통	5.0	
	1급		70.0	-	-	전통	-	
	2급		65.0	-	-	전통	-	
규석벽돌제조용 석회	생석회 소석회		90.0	- -	2.5	- 1.0	74 5.0	- 유리 CaO 1.5% 이하, MgO 2.5, SiO <sub>2</sub> 3.0, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O 1.5 - KS L 9010 규정임
규산칼슘제조용 석회	생석회 소석회		90.0	-	2.5	-	-	- MgO 1.3, SiO <sub>2</sub> 3.0, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O 1.5 - KS L 9011 규정임
용수처리용 석회	생석회		90.0	-	-	-	-	- 생석회는 물속에서 소화되지 않는 잔분이 없어야 함
	소석회		68.0	-	-	-	-	- KS L 9012 규정임
미장용 석회	생석회		위바름용 CaO+MgO 이상 10.0			1.0	88	- 경도계수 위바름용은 1주~4주: 2.0이상, - 바탕 바름용은 1.5이상 - KS L 9007 규정임
	소석회		바탕바름용 CaO+MgO 이상 15.0			2.0	15.0 15.0	

Table 11. Standard of lime and limestone for industrial waste water(KS L 9006)<sup>8)</sup>

종류	석회질 석회	돌로마이트질석회	마그네시아질 석회	부산석회	석회석
CaO+MgO (%)	95.0 이상	95.0 이상	95.0 이상	부산 석회의 규격은 당사자간 의 합의에 따른다.	95.0 이상
CO <sub>2</sub> (%)	5.0 이하	5.0 이상	5.0 이하		
염기도 수화물	0.72 이상	0.81 이상	0.74 이상		
생석회	0.93 이상	1.06 이상	0.93 이상		
석회질	-	-	-		0.45 이상
돌로마이트질	-	-	-		0.56 이상
마그네시아질	-	-	-		0.48 이상

Table 12. Standard of Ca(OH)<sub>2</sub> for water supply in Japan(JWWA K107-1978)<sup>8)</sup>

항목	규격	시험방법
CaO (%)	95.0 이상	- EDTA 적정
체잔분 (%)	5.0 이하	- 149 μm, 습식 또는 건식
비소(As), ppm	5.0 이하	- 흡광광도법
크롬(Cr), ppm	50.0 이하	- 6가 크롬, 흡광광도법
카드뮴(Cd), ppm	5.0 이하	- 킬레이트화로 MIBK 추출
납(Pb), ppm	20.0 이하	- 킬레이트화로 MIBK 추출
수은(Hg), ppm	0.2 이하	- 원자흡광광도법

수화반응시에 동일한 각각 알칼리성 산화물 및 수산화물로 변화하고, 이들의 산 중화 능력이 비슷하기 때문에 생각한다. 특히, Table 12에는 상수도용 소석회 규정을 수록하였는데, 우리나라의 경우는 공업용 소석회 규정을 따르고 있으나, 일본의 경우에는 일본 상수도협회에서 만든 규정에 의하여 중금속의 함유량을 엄격히 규제하고 있다.

4.3. 중질 탄산칼슘의 용도별 규격

중질의 품질은 입자의 크기 및 분포, 백색도 및 화학 성분 등을 기준으로 결정하지만, 용도에 따라서는 불순



물의 함유량과 겉보기 비중, 흡유량 등으로 중탄의 품질을 결정한다.

Table 13에는 도료용 중탄(KS M 5117) 및 고무용 중탄(KS M 6555)등에 대한 규격을 수록하였다. 이 규격은 최저 기준치를 의미할 뿐이며, 실제로 고급용으로 사용하고 있는 제품의 경우에는 평균 입도 2.0 μm 및 백색도 90 이상, 최고급품은 백색도 95 이상을 요구하는 경우도 있다.

Table 14에는 식품첨가물 및 의약품용 중질탄산칼슘의 규격을 수록하였는데, 우리나라의 식품용 품질규격

**Table 13.** Standard of general ground calcium carbonate for food additives and medicine<sup>8)</sup>

종류 항목	도료용 중탄 (KSM5117)	고무용 중탄 (KSM6555)
325 mesh 체잔분 (%)	1.0 이하	149 μm 0.1이하 44 μm 1.0이하
수분 (%)	0.3 이하	0.3
Ig.loss (%)	42~45	42~45
물 가용분 (%)	0.5 이하	0.5 이하
산 불용분 (%)	0.5 이하	0.5 이하
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	1.0 이하	1.0 이하
겉보기 비중 (%)	0.8 이하	0.8 이상
분산성 (%)	4.0 이상	

**Table 14.** Standard of ground calcium carbonate for food additives and medicine<sup>8)</sup>

제품 종류 항목	일본제약 첨가물	일본식품 첨가물	한국식품 첨가물	한국화장품 원료
성상				
순도	98.5 ↑	98.0 ↑	98.0 ↑	97.0 ↑
분자량	100.09	100.09	100.09	100.09
산 불용물 (%)	0.2 ↓	0.1 ↓	0.1 ↓	0.5 ↓
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 ppm ↓	4 ppm ↓	5 ppm ↓	5 ppm ↓
중금속	20 ppm ↓	30 ppm ↓	30 ppm ↓	20 ppm ↓
Mg 및 알칼리금속	1.0 ↓	1.0 ↓	1.0 ↓	2.0 ↓
Ba	-	0.03 ↓	-	-
F	-	-	-	0.01 ↓
건조감량	1.0 ↓	2.0 ↓	1.0 ↓	2.0 ↓
백색도	-	-	98.0 ↑	-

에서는 백색도를 98이상으로 규정하였으며, 중금속의 함유량을 엄격히 제한하고 있다. 그러나 국내에는 이러한 규격을 적합한 석회석 원석의 부족량이 많지 않기 때문에 이러한 용도로 사용하는 고품위 석회석은 대부분 수입하고 있는 추세이다.

**4.4. 경질 탄산칼슘의 용도별 규격**

경질탄산칼슘(이하 경탄으로 칭함)의 용도별 규격을 Table 15에 나타내었는데, 경탄을 도료용 및 고무용으로 사용하는 경우에는 Table 13에 보인 중탄의 품질 규격 항목 및 기준 값과 비슷하고, 경탄의 식품첨가물 용 규격도 Table 14에 보인 중탄의 식품 및 의약품 등의 규격과 거의 동일하다.

따라서 경탄과 중탄을 식품 및 의약품 등의 용도에서 동일한 품질 기준으로 제한하고 있기 때문에 화학적으로는 유사한 성분을 함유된 중탄과 경탄이 모두 사용될 수 있다. 그러나 중탄은 석회석을 단순히 분쇄하여 제조하기 때문에 이들의 품위를 향상시키는 것이 어렵고, 석회석에 함유된 중금속을 제거하는 데 많은 공정이 필요하므로, 중탄의 품질은 석회석 원석의 품질에 절대적으로 의존할 수밖에 없다.

반면에, 경탄의 경우는 이들을 제조단계에서 여러 단계의 화학반응 공정을 거쳐야 하는데, 이러한 공정에서 불순광물 및 중금속을 제거하는 정제공정을 적용하면, 석회석 원석의 품질이 다소 낮더라도 고품위의 경탄을 제조할 수 있을 것으로 판단된다.

**5. 국내외 석회석 정제기술 현황**

우리나라의 경우, 고품위 석회석의 매장량이 적고, 석회석 광상의 생성 시기 및 지역별 (혹은 광구별)로 석회석의 화학성분, 광물학적 및 물리적 특성이 다르기 때문에 선진 외국의 정제기술을 그대로 사용할 수 없는 한계가 있다. 또한, 기존 석회석 관련 업체는 제조설비가 노후화되고, 자본이 영세하며, 전문성을 갖춘 인력이 부족하고, 외국기업은 석회석 정제기술 및 탄산칼슘의 합성기술을 이전하는 것을 회피하고 있기 때문에 국내 석회석의 특성에 적합한 경제성 있는 정제기술 및 공정의 개발이 요구되고 있다.

국내 중질탄산칼슘이 수입품에 비하여 백색도가 낮은 것은 석회석 원광 자체의 물리적 및 화학적 성분 차이이기도 하지만, 석회석으로부터 불순물을 제거하는 선광기술이 확보되지 않은 이유도 있다. 석회석에 함유된

Table 15. Standard of precipitated calcium carbonate<sup>8)</sup>

항목	규격	도료용 경탄(KSM5117)		고무용경탄 (KSM6555)	식품첨가불용
		1호	2호		
325 mesh 체잔분 (%)		0.2 이하	0.3 이하	149 $\mu\text{m}$ 0.02 이하 44 $\mu\text{m}$ 0.3 이하	0.5 이하
수 분 (%)		1.0 이하	1.5 이하	1.0 이하	2.0 이하
Ig.loss (%)		42~45	40 이상	42~45	-
물 가용분 (%)		1.0 이하	1.0 이하	1.0 이하	-
산 불용분 (%)		0.5 이하	0.5 이하	0.5 이하	5 ppm 이하
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)		1.0 이하	1.0 이하	1.0 이하	-
겉보기 비중 (%)		0.6 이하	0.7 이하	0.6 이하	-
흡유량 (%)		25 ± 5	25 ± 5	25 ± 5	-
백색도 (%)		-	-	-	97.0 이상
평균입자경 (%)		-	-	-	1~5 $\mu\text{m}$
순도 (%)		-	-	-	98.0 이상
pH		-	-	-	8.0~10.0
중금속		-	-	-	-

불순물은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O 등과 같은 성분들이고, 이 중, 철성분이 함유된 광물이 석회석 미분말의 백색도를 저하시키기 때문에, 국내 석회석을 활용할 때에는 이들 불순물을 제거하여 품위를 향상시키는 것이 가장 중요하다.

따라서 국내외에서 실시하고 있는 석회석의 정제기술을 시멘트 분야, 중질탄산칼슘 제조 분야, 경질탄산칼슘 제조 분야로 크게 구분하여 소개함으로써 국내에 대량으로 부존하는 저품위 및 중저품위 석회석을 고품위 석회석 용도로 활용할 수 있는 정제 방안을 모색하고자 하였다.

### 5.1. 시멘트 제조 분야

일반적으로 시멘트용 석회석은 Table 5에 제시한 바와 같이 최소한 CaCO<sub>3</sub>의 함유량이 80%이상(CaO, 44%이상)의 것을 사용해야만 시멘트 클링커의 품질을 확보할 수 있다. 그러나 석회석 원료가 불균질하거나, 갱도 굴진으로 석회석을 채굴해야만 하는 경우에는 맥석과 같은 광물이 불순물로 포함되기 때문에 석회석의 품위는 더욱 낮아져 시멘트 제조용 원료로도 사용할 수 없게 된다.

우리나라의 경우, 1960년도 초반에 습식 공정으로 시멘트를 생산했던 문경 시멘트 공장에서 석회석 원광의

CaCO<sub>3</sub> 함유량이 72%인 석회석을 부유선별(flotation)하여 석회석의 품위를 80%까지 높여 시멘트 원료로 사용한 실적이 있다. 그러나 현재는 습식 공정으로 시멘트 클링커를 생산하는 것보다 건식 공정으로 시멘트 클링커를 생산하는 것이 경제적이기 때문에 부유선별로 석회석의 품위를 높이는 공정은 운영되지 않고 있다. 현재는 석회석 채굴이 심부화됨에 따라 석회석의 품위가 낮아지고 유색광물 및 알칼리 성분의 함유량이 높아져 시멘트 조합원료의 성분을 맞추기가 어렵기 때문에 저품위 석회석에 고품위 석회석을 10~20% 정도 치환하여 사용하고 있다.

석회석을 정제하는 가장 간단한 선별방법은 석회석을 구성하는 방해석이 석영이나 운모입자보다 미세하게 분쇄되는 특성을 이용하여 원석을 분쇄한 후 체로 분립하여 불순물들을 제거하는 것이다. 그러나 이러한 방법은 실제 공정에서 석회석의 품위를 높이기 어려우며, 석회석의 조암 광물간의 비중의 차이도 크지 않기 때문에 요동테이블(shaking table)에 의한 비중선별도 큰 선별 효과를 보이지 않는다고 한다.

이와 같이 체 분급 및 비중선별의 한계성을 극복할 수 있는 선광기술로 부유선별 기술이 있다. 석회석의 부선에 관한 연구는 1926년에 U. S. Bureau of Mines에서 처음으로 발표되었지만, 부선에 대한 이론을 정립

한 사람은 A. M. Gaudin이다. 그는 방해석이 파괴된 계통의 지방산에 의해 쉽게 부유되고, pH가 석회석의 부유에 가장 영향을 미치는 인자임을 지적하였다. 또한, 방해석을 고급지방산으로 부선할 때에는 활성제(activator)가 필요치 않으나, 저급 지방산을 사용할 경우에는 구리염이나 납염과 같은 활성제를 사용해야 하며, 초산크롬과 같은 콜로이드상의 수산화물을 만드는 염이 방해석의 억제에 효과가 있다고 하였다.

석회석을 부선하는 대표적인 조업의 공정도를 Fig. 1에 나타내었다. 먼저 방해석(돌로마이트를 함유) 69.5%, 석영 10.3%, 흑연질 탄소 0.8%, 황철석 2.5%, 견운모 16.7%를 함유한 석회석 원광을 13 mm 이하로 파쇄한 후 불밀에 급광한다. 투입한 석회석은 스파이럴 또는 레이크 분급기로 폐회로 공정에서 불밀로 약 300 μm이하가 100%로 되도록, 수력분급기를 이용하여 74이하의 입도가 90%까지 되도록 마광한 후 시멘트 킬른이나 부선기 공정에 급광한다. 한편, 광액의 슬라임 부분에 방해석이 농축되는 경우가 있는데 이것은 방해석이 석영보다도 경도가 낮아 잘 분쇄되기 때문으로 이러한 슬라임을 수력분급기, 원심분리기, 싸이클론 등을 이용하고 미리 제거하면, 석회석의 부선에 좋은 효과를 보인다고

한다. 불순물로 흑연 및 황철광이 함유된 경우에는, 먼저 연료유, kerosene, 파인오일, 메틸아밀알콜 등을 이용하여 흑연을 부유시켜 제거하고, 이후에 xanthate로 황철광을 부유시켜 제거한다. 방해석의 부선에는 올레인산 및 ACC R-708과 같은 지방산 포수제가 사용되며, 탄소질 물질을 억제시키는데 리그린술폰산칼슘이 효과가 있다고 한다. 부선제로는 연료유 70 g/t, 메틸아밀알콜 95 g/t, 올레인산 160 g/t, 톨루 450 g/t을 조합하여 사용하거나 올레인산 400 g/t, ACC R-708 300g/t, 가성소다 100 g/t을 조합시켜 사용한다.

1943년도에 Valley Forge Co.에 설치된 부선공장의 공정도를 Fig. 2에 나타내었다. 석회석 원광에는 석영, 규산염(특히 운모), 산화철광(갈철석, 적철광), 황철광(황철석, 백철석), 탄산철(함철 돌로마이트), 탄화물, 인산석회 등의 다양한 불순물이 함유되어 있기 때문에, 포수제로 올레인산을 375 g/t, 기포제로 크레졸산을 사용하여 부선하였고, 그 결과는 Table 16와 같다.

Fig. 3은 미국 펜실베이니아주 Northampton의 Universal Atlas Cement Co.가 방해석과 백운석 75%, 석영 8.50%, 황철광 0.56%, 흑연 0.50%, 견운모 15.44% 등이 함유된 석회석을 대상으로 부선을 실시한 공정도

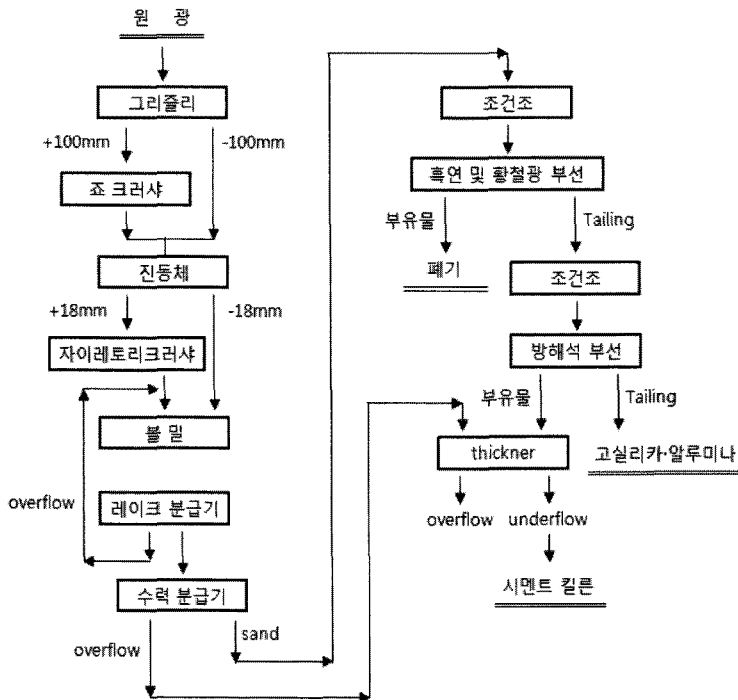


Fig. 1. General process for separating calcite and impurities in limestone.<sup>9)</sup>

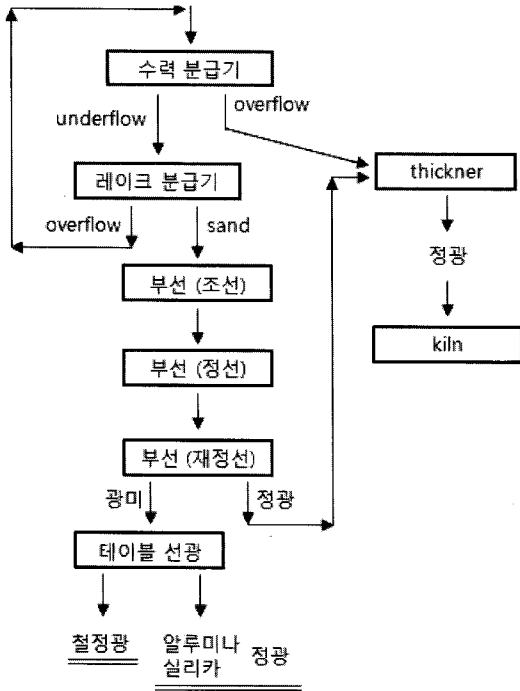


Fig. 2. Process for separating calcite and impurities at Valley Forge Cement Co.<sup>9)</sup>

Table 16. Result of flotation at Valley Forge Cement Co<sup>9)</sup>

화학성분	원광	부선정광	부선광미	수력분급기	최종 혼합 정광
SiO <sub>2</sub>	13.84	4.50	51.80	14.09	11.25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.66	1.71	2.74	1.53	1.58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.34	1.76	17.89	5.56	4.48
CaCO <sub>3</sub>	72.20	87.00	20.00	71.10	75.80

이다. 이때 부선제의 사용량은 정광을 기준으로 톤당 각각 diesel oil 70g, methyl isobutyl alcohol 100g, oleic acid 140g, calcium lignosulfonate 430g이었고, 광액의 pH는 8.2이었다.

부선결과를 나타낸 Table 17에 볼 수 있듯이, CaCO<sub>3</sub>의 함유량이 71.02%로 낮고 SiO<sub>2</sub>가 14.8%로 높아서 시멘트 원료로 사용하기 다소 곤란한 석회석 원석을 부선한 결과, 최종 정광의 CaCO<sub>3</sub> 함유량은 84%까지 향상되었고, SiO<sub>2</sub>의 함유량은 6.72%까지 낮아져 시멘트 조함원료로 충분히 사용할 수 있게 되었다. 이때 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>함량은 1.68%에서 1.3%로 약간 저감되어 최종 정광중의 산화철 함유량이 다소 높지만, 시멘트 조

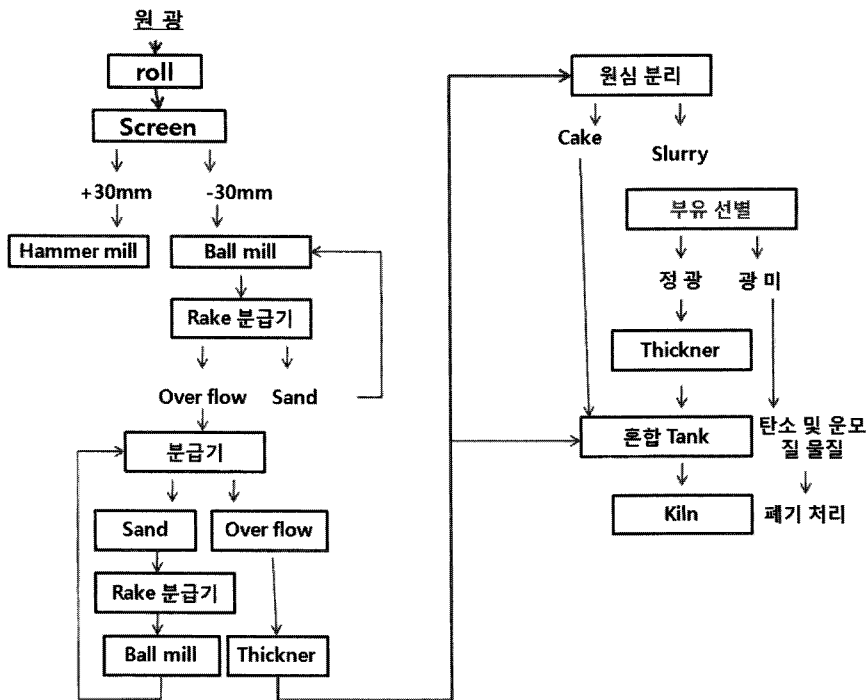


Fig. 3. Process for separating calcite and impurities at Universal Atlas Cement Co.<sup>9)</sup>

**Table 17.** Result of flotation at Universal Atlas Cement Co<sup>9)</sup>

Products	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaCO <sub>3</sub> (%)	MgCO <sub>3</sub> (%)
원광	14.80	5.96	1.68	71.02	4.23
최종정광	6.72	3.00	1.30	84.06	3.27
탄소질 광미	15.36	6.96	4.00	59.87	5.14
운모질 광미	47.24	15.73	2.68	21.61	7.31
전체 광미	39.32	13.59	2.43	31.77	7.13

합 원료로 사용하기에는 지장이 없다.

W. R. Brendy는 CaO 34.6~46.3%, MgO 0.7~3.8%, 불용성분 10~29.6%를 함유하는 티탄 석회석 원석이 알루미나 및 시멘트 원료로 사용하기 부적합하기 때문에 석회석 원광을 -74(200 mesh) 65%로 분쇄한 후 양이온 포수제인 lauryl amine 300 g/t를 사용하여 석영, 장석 등의 불순물을 batch test 및 pilot plant에서 부선했던 결과, CaO 50%, Mg 0.5~1%, SiO<sub>2</sub> 2.5% 이하로 만드는데 성공하였다는 보고<sup>10)</sup>도 있다.

이와 같이 석회석을 부선했을 때 얻을 수 있는 효과는 고품위 석회석을 선택적으로 채굴할 필요가 없기 때문에 채광비가 절약되고, 빈광의 개발이 가능하여 석회석의 생산량을 증대시킬 수 있으며, 부선회공정에서 발생하는 광미는 별도의 용도로 활용할 수 있다. 또한, 시멘트 클링커를 제조할 경우에는 다음과 같은 이익도 얻을 수 있다. 즉, 석회석을 최종적으로 분쇄하기에 앞서, 분쇄 및 소결이 잘 되지 않는 석영 및 운모 등의 조립물질이 미리 제거되기 때문에 원료의 분쇄비와 소성비, 그리고 클링커의 분쇄비를 절약할 수 있다. 이외에도 저품위 석회석과 혼합하는 고품위 석회석의 매입비 및 운반비를 절약할 수 있다. 석회석의 품위가 높아지면 단일의 원광석만으로도 다양한 종류의 시멘트를 제조할 수 있으며, 시멘트 킬른에서 클링커링 반응이 용이하기 때문에 시멘트의 강도도 증가시킬 수 있다.

향후, 심부화 채굴에 따른 저품위 석회석의 생산량이 많아져 고품위 석회석의 배합량이 증가되면, 이들 고품위 석회석 채굴, 운반, 매입에 따른 경제적인 부담이 가중될 것으로 예상된다. 따라서 시멘트 회사가 보유한 석회석 광산에서 채굴되는 석회석을 시멘트 원료로 사용할 수 있는 정도의 수준까지 석회석의 품질을 향상시키는 정제기술을 개발해야만 한다. 이러한 석회석의 대량

정제기술을 시멘트 회사의 시멘트 클링커를 제조하는 공정과 연계하여 개발하게 된다면, 고품질의 시멘트 원료를 생산할 수 있고, 고품위 생석회 및 소석회 그리고 중질 및 경질 탄산칼슘을 제조에도 응용할 수 있을 것으로 판단된다.

### 5.2 중질탄산칼슘 분야

Fig. 4는 국내에서 건식으로 중탄을 생산하는 공정도를 보인 것이다. 최초 공정에 투입되는 원광석(탄산칼슘의 주원료인 방해석)은 보통 직경 300~500 mm 정도의 크기로 1차 조분쇄 기계인 조크러셔(jaw Crusher) 또는 롤 크러셔(roll Crusher) 등의 파쇄기를 통과하면서 직경 100~150 mm 정도로 분쇄된다. 이렇게 분쇄된 원광석은 세척공정으로 투입되는데, 이는 원광석의 표면에 묻어 최종제품의 색도 및 품질에 영향을 미칠 수 있는 점토 및 기타 이물질을 제거한다. 세척공정을 통과한 원광석은 다시 2차 조분쇄기인 콘 크러셔, 롤 크러셔 또는 합머밀(hammer mill) 등의 기계로 분쇄된 후에 체(screen)로 분립하여 직경 20~50 mm의 크기로 하여 미분쇄 공정으로 보내진다. 석회석을 미분쇄하는 분쇄기로 주로 볼밀을 사용하며 분쇄 효율의 증대를 위해서 분쇄 보조제(grinding aid)를 사용한다. 그리고 초미분쇄 공정을 거친 미분은 분급기(classifier)를 사용하여 용도에 맞게 입자를 분급하는데 이러한 분급기술이 전체 건식공정에서 가장 핵심적인 기술로 알려져 있다. 분급 과정을 통해서 얻어진 제품은 바로 최종 저장 탱크에 저장되었다가 포장하여 출하되기도 하지만, 이들 중탄 제품을 플라스틱 충전제 등으로 사용할 경우에는 중탄 입자의 분산성 및 흡유성을 개선하기 위해 표면을 코팅하기도 한다.

Table 18에 공정중에서 생산된 중탄제품들의 품질을 나타내었는데, 이러한 건식공정으로 불순물을 제거하는데에는 한계가 있고, 중탄 입자의 모양 및 입도의 균일성을 확보하기 어렵기 때문에 페인트 및 플라스틱 충전제 등의 저급 용도로만 주로 사용하고 있다.

Fig. 5는 습식으로 석회석의 품위를 향상시켜 비교적 고품위의 제지용 충전제 및 코팅제로 사용할 수 있는 습식으로 중탄을 생산하는 공정도이고, Table 19는 각 공정에서 생산된 중탄 미분말의 물리적 성질을 나타낸 것이다.

석회석을 1, 2차 조분쇄하고 미분쇄하는 공정은 전술한 건식공정과 거의 같다. 습식 공정에서는 건식공정에서 일정한 수준이하로 제거하기 어려운 실리카(silica)

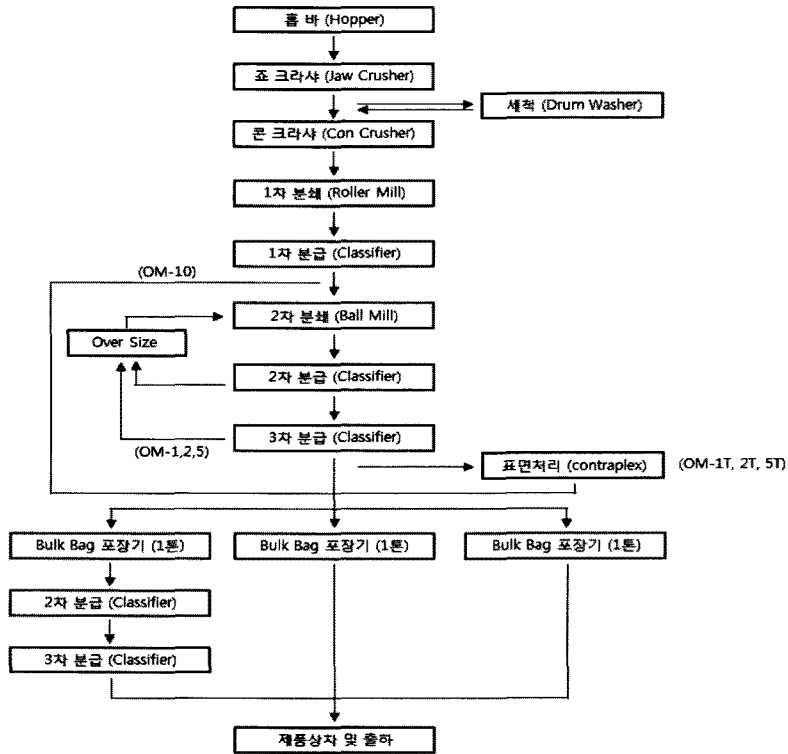


Fig. 4. Process for making ground calcium carbonate by dry method.<sup>11)</sup>

Table 18. Dry products<sup>11)</sup>

Product name		OM-1	OM-IT	OM-2	OM-2T	OM-5	OM-5T	OM-10
Size	Unit							
Characteristic of goods	Unit							
Acid insolubles	%	Below 1.0						
Brightness(R457)	%	Above 91	Above 90	Above 90	Above 89	Above 89	Above 87.5	Above 87
DOP absorption	g/100g	31-35	13-18	29-33	11-16	26-30	9-15	24-28
pH	-	8.5-9.5						
Moisture content	%	Below 0.2						
Bulk loose density	g/cc	0.4-0.5	0.6-0.7	0.45-0.55	0.65-0.75	0.55-0.65	0.8-0.9	0.7-0.8
Average(MDP)	μm	1.0-1.8	1.0-1.8	2.0-2.8	2.0-2.8	4.0-4.8	4.0-4.8	9-11
+635 mesh residue	%	Below 0.025	Below 0.025	Below 0.2	Below 0.2	-	-	-
+325 mesh residue	%	Below 0.01	Below 0.01	Below 0.02	Below 0.02	Below 0.06	Below 0.06	Below 0.2
Below 2 μm	%	Above 55.0	Above 55.0	Above 40.0	Above 40.0	Above 25.0	Above 25.0	Above 15.0
Coating level	%	-	1.0±0.1	-	0.75±0.1	-	0.6±0.1	-

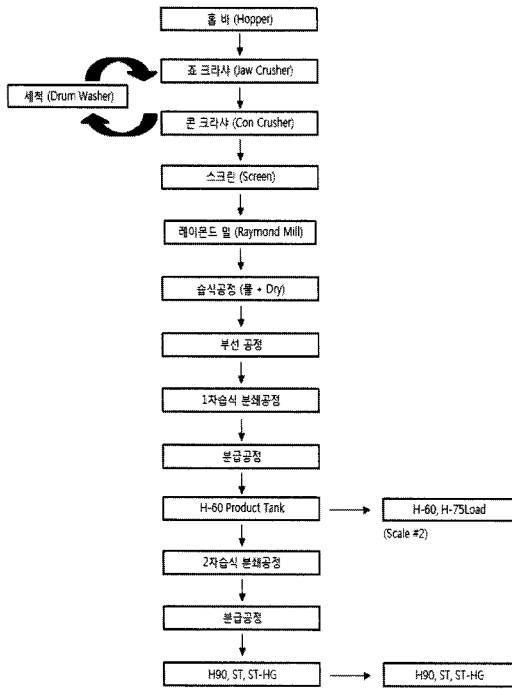


Fig. 5. Process for making ground calcium carbonate by wet method.<sup>11)</sup>

및 흑연 (graphite) 등을 석회석과 불순물의 표면 특성의 차이를 이용하여 분리하는 부유선별법을 적용한 것

이 특징이며, 불순물이 제거된 석회석 슬러리는 다시 습식으로 미분쇄한 후, 분급공정에서 굵은 입자들을 다시 제거한 후 60~75% 정도의 고형물질을 함유한 슬러리 상태로 판매하고 있다. 이와 같이 부유선별로 석회석을 정제하여 불순물을 제거하면 최종 석회석 제품의 백색도가 매우 향상되어 제지용 충전제 및 코팅제로 사용할 수 있고, 제지 공정에서의 기계적인 마모도 줄일 수 있다.

이외에 석회석의 백색도에 영향을 주는 철분을 제거하기 위해 다양한 자력선별 시스템이 오랫동안 광물의 선광분야에 폭넓게 사용되어 왔다. 자력선별기중에서 특히, 고구배자력선별(HGMS, High Gradient Magnetic Separation)은 유색광물을 제거하는데 성공적으로 이용되고 있다. 건식으로 자력선별하는 경우, 입자가 작아지면 입자들끼리 응집현상에 의해 선별효과가 크게 저하되지만, 습식으로 선별할 경우에는 200 mesh이하의 미립자까지도 적용이 가능하다고 한다.

Table 20은 HGMS 기술을 이용하여 중정석 등을 비롯한 산업광물에서 철분을 제거한 결과를 나타낸 것이다. 방해석에 함유된 철분의 함유량이 0.2%에서 정광 철분함량 0.08%까지 낮출 수 있음을 보여주고 있다. 그러나 고구배 자력선별기는 강한 전자력(電磁力)을 이용하기 때문에 에너지 소모가 크고, 자장의 세기를 20,000 gauss 이상으로 만들기 어려운 단점이 있다.

Table 19. Slurry products<sup>11)</sup>

제품명	입자크기분포	고형분 함량(%)	백색도	점도(cps)	용도
H60K	62.0±2.0<2 μm	75.0±0.5	94.0±1.0	150±80	제지 코팅용, 페인트용
H75F	75.0±1.5<2 μm	60.0±0.5	94.0±1.0	150±80	제지 충전용
H90K	90.0±2.0<2 μm	75.0±0.5	93.5±1.5	200±100	제지 코팅용
ST-K	85.0±1.5<1 μm	75.0±0.5	92.0±1.5	350±150	제지 코팅용
ST-HG	89.0±1.0<1 μm	75.0±0.5	91.5±1.5	<700	제지 코팅용

Table 20. Effectiveness of HGMS in purification of some industrial minerals

Mineral	Percent Fe in		Efficiency of Removal of Fe(%)
	Feed	Product	
Barite	2.0	0.63	67
Calcite	0.2	0.08	60
Nepheline, Syenite	1.0	0.083	92
Glass sand	0.057	0.035	40
Kyanite	6.72	0.48	93

최근에는 초전도 자력선별기술이 급속히 발전되어 선광분야에도 초전도 자력 선별기로 철분을 제거하는 기술이 새로운 기술로 정착되고 있기 때문에 백색도가 중요한 석회석 제품에도 초전도 자력선별기를 도입하여 철분을 경제적으로 제거하는 기술을 개발하는 것이 필요하다.

5.3 경질탄산칼슘 제조 분야

일반적으로 경탄은 Fig. 6과 같이 먼저 괴상의 석회석을 수직형 kiln에서 무연탄의 연소열로 하소시켜 생석회를 제조한 후에 물과 반응시켜 소석회로 만든 후, 석회석의 탈탄산 반응으로 발생하는 이산화탄소와 반응시켜 경질탄산칼슘을 제조한다.

중질탄산칼슘의 제조용 원료로는 고품위의 결정질 방해석이 사용된다. 그러나 경탄을 제조하기 위해 결정질의 방해석을 수직형 킬른에서 하소하게 되면, 방해석의 열분해로 생성된 생석회가 미립자로 분화되어 이들이

킬른내의 공기의 흐름을 차단하기 때문에 고품질의 결정질 방해석은 경탄용 원료로 사용할 수 없다. 따라서 경탄제조에 사용되는 석회석은 별도의 물리적인 방법으로 선별하지 않고, 세질질 방해석 결정으로 이루어진 괴상의 고품위 석회석이 사용된다. 그러나 수직형 킬른에서는 석회석을 하소시키는 열원으로 무연탄을 사용하기 때문에 생석회 및 소석회에는 석회석에 함유된 불용광물과 무연탄에 함유된 회분이 불순물의 형태로 존재한다. 따라서 경탄 생산업체에서는 고품위 석회석 원석을 하소하여 만든 생석회의 수화공정에서 형성되는 소석회 슬러리에 함유된 불순물을 유동 침강법 또는 습식 cyclone으로 제거하고 있다.

6. 석회석의 품위 향상의 방안

Fig. 7은 국내의 삼척지역에서 산출되는 석회석을 편광현미경으로 촬영한 사진을 보인 것이다. 불순광물로 석영, 황철석, 백운모 등이 관찰되고, 방해석과 불순광물들이 다양한 결정 모양 및 크기로 존재하며 이들 조암광물의 수반상태도 매우 다양함을 알 수 있다.

Table 21과 같이 석회석을 고품위, 중품위, 중·저품위, 저품위 등 4가지 종류로 분류하여 석회석의 성분 및 백색도, 결정 크기를 조사한 결과, 석회석의 품위가

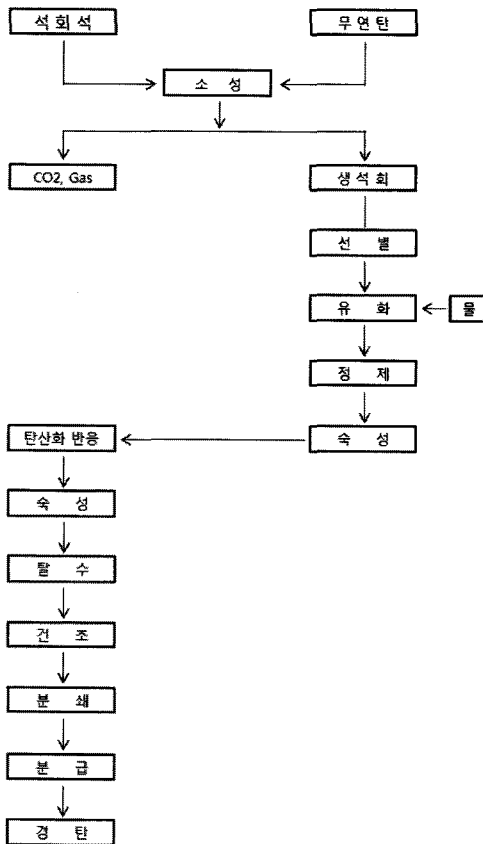


Fig. 6. Process for making precipitated calcium carbonate.<sup>12)</sup>

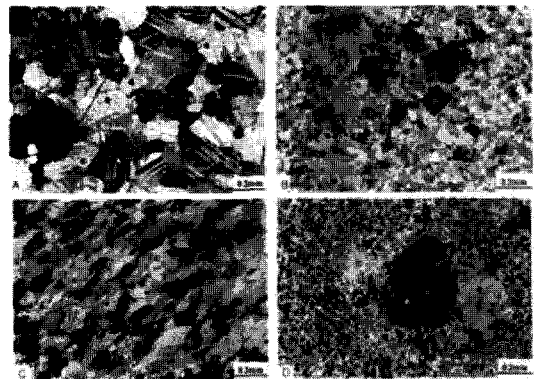


Fig. 7. Photomicrographs of some limestones from the southern Samcheok area. Crossed Nicols. (c: calcite, q: quartz, p: pyrite, m: muscovite, o: opaque mineral). A) Major constituents are calcite grains. Accessories are quartz and muscovite. B) Note the massive limestone consisting of fine-grained calcite, and quartz aggregate and euhedral pyrite as accessory minerals. C) Note the oriented calcite. D) Note the coarse-grained calcite grain in the matrix of fine-grained calcite grains.



**Table 21.** Chemical composition, whiteness, and particle size of various limestones

석회석 분류 기준	성분 및 백색도, 결정입도
고품위	CaO 53.0%이상, SiO <sub>2</sub> 1.0%미만, MgO, R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 1.0%미만, 백색도 95이상, 입도는 치밀~극미립(0.125 mm이하)
중품위	CaO 50.0~52.0%, SiO <sub>2</sub> 2.0~4.0%, MgO 1.0~2.0%, R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0%미만, 백색도 85이상, 입도는 세립~중립(0.25-0.5 mm)
중·저품위	CaO 50.0~52.0%, SiO <sub>2</sub> 2.0~4.0%, MgO 1.0~2.0%, R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0%미만, 백색도 85이상, 입도는 세립~중립(0.25-0.5 mm)
저품위	CaO 50%이하, SiO <sub>2</sub> 4.0%이상, MgO 2.0%이상, R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0% 이상, 백색도 85이하, 입도 중립~조립(0.5-1.0 mm)

낮아질수록 방해석 결정의 크기는 커지고, 백색도는 낮아지며, 유색광물, 알칼리 성분, MgO의 함유량이 증가되는 경향을 보인다. 대표적인 불순광물인 석영은 상대적으로 고품위 석회석 결정보다 일반적으로 굵기 때문에 세척공정 등을 적용하면 쉽게 제거 가능하다. 그러나 석회석의 품위가 낮아질수록 석회석의 결정은 커지고 석영 결정은 작아지기 때문에 이들 석회석 조암광물

의 피분쇄성 차이를 이용하여 물리적으로 선별하는 것이 어려워진다. 또한, 유색성분인 철의 경우는 조암광물 중 불순광물의 성분으로 존재하는 경우도 있지만, 석회석 matrix 중에 미세하게 분포되는 경우도 있기 때문에 백색도가 중요한 중탄 및 경탄의 용도로 활용하기 위해 이들 철 성분을 물리적으로 제거하는 것은 매우 어렵다.

국내 석회석으로부터 불순물을 제거한 연구결과에 따르면, 석회석에는 방해석(calcite)이외에 석영(quartz), 장석류(feldspar), 견운모(sericite), 자철석(magnetite) 또는 황철석(pyrite), 녹니석(chlorite), 규회석(wollastonite), 각섬석류(amphibole group), 인회석(apatite)과 흑연(graphite) 등의 다양한 불순광물이 혼입되어 있다. 이들 석회석의 조암광물들은 Table 22와 같이 비중, 경도, 자기 감응력, 색상, 표면 특성 등에서 차이를 보이므로 이들 석회석 조암광물의 광물학적, 물리적, 물리화학적 성질의 차이를 이용하여 정제하는 분류, 비중선별, 자력선별, 부유선별 등의 선광기술을 적용하게 되면 미분말로 활용하는 시멘트 원료 및 중질탄산칼슘에 적합한 품질을 확보할 수 있다고 하였다.

일반적으로 석회석 및 석회 제품의 용도별 규격에서 알 수 있는 것처럼 과상의 형태로 사용하는 제철 및 제강용, 합금용 카바이드나 유리용 석회석의 경우는 석회석과 불순광물을 단체로 분리시키기 위한 분쇄조작을

**Table 22.** Mineralogical characteristics of calcite and impurities in limestone<sup>8)</sup>

Minerals	Components	Density	Hardness	Magnetic*	Color**
Calcite	Ca, C, O	3.0	3	NM	W, BI
Quartz	Si, O	2.65	7	NM	W, G, B
Muscovite (sericite)	K, Al, Si, O, H	2.78~2.88	2.8	NM	Gr, Y, Br
Manetite	Fe, O	5.18	6	FM	BI
Pyrite	Fe, S	5~5.2	6.5	PM	dY
Chlorite	Mg, Fe, Al, Si, O, H	2.55~2.78	2~2.5	PM	B, gB, dG
Dolomite	Ca, Mg, C, O	2.85~2.95	4~3.5	NM	W, gY
Feldspar	K, Na, Ca, Al, Si, O	2.55~2.76	6	NM	W, Gr, IY, G
Wollastonite	Ca, Si, O	2.8~2.9	4.5~5	NM	W, G
Amphibole Group	Mg, Fe, Ca, Na	3.0~3.45	5~6	PM	G, gB, BI
Apatite	Ca, F, Cl, P, O, H	3.16~3.22	5	NM	W, Gr, gB
Graphite	C	2.2	1~2	NM	BI, dG, G

\*NM: non-magnetic, FM: ferro-magnetic, PM: para-magnetic

\*\*W: white, B: blue, Y: yellow, BI: black, Gr: green, IY: limon yellow, gB: green blue, gY: grayish Yellow, Br: Brown, dG: dark green

할 수 없기 때문에 이들 제품의 품질은 석회석 원석의 품위에 의해 제한을 받는다. 그러나 중질탄산칼슘 및 시멘트 원료 등과 같이 미분말 형태로 사용하는 석회석 제품의 경우에는 분쇄조작을 통해 미분말화 함으로써 방해석 결정과 불순광물들을 단체로 분리시킬 수 있다.

따라서 단체분리된 조암광물의 물리적 성질 및 물리·화학적 성질의 차이를 이용하는 선별기술을 적용하게 되면 중질탄산칼슘 및 시멘트 원료의 품질에 적합한 석회석을 생산할 수 있다.

한편, 생석회나 소석회를 미분말 형태의 용도로 사용할 수 있게 되면, 석회석의 하소 조건의 변화에 따라 Table 23과 같은 생석회 및 다양한 클링커 광물들이 Fig. 8과 같이 미세한 결정으로 생성되고, 또한 이 광물들은 물과 반응하여 다양한 수화물을 생성시킨다. 따라서 하소 생성물들과 수화반응 생성물들의 물리적 성질, 화학적 성질, 그리고 물리·화학적 성질의 차이를 이용하는 선광기술을 적용하게 되면 이들 석회 제품의 품위를 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다. 즉, 미분말로 활용하는 시멘트 원료 및 생석회, 소석회, 경탄 제품을 생산할 경우에는 석회석 원석의 품질에 의존해서 활용할 수 밖에 없는 석회석 정제 방법에서 탈피할 수 있다. 왜냐하면 저품위, 중저품위, 고품위 석회석 원석 및 석회석의 하소에 의해 생성되는 하소물질은 건식으로 파쇄하여 구성 물질들을 단체분리로 분리시킬 수 있어 건식선별에 의해 석회석과 생석회의 품위 향상을 달성할 수 있다. 그리고 생석회를 물과 반응시켜 소석회로

만들 경우나 소석회를 다시 탄산가스와 반응시켜 경탄을 합성하는 경우에도 일련의 화학반응에 의해서 석회석의 구성광물과 본질적으로 다른 물질들이 형성된다. 결과적으로 석회석을 하소하여 생석회, 소석회, 경탄을 제조하는 경우에는 소석회 및 경탄 그리고 불순물들의 물리적, 화학적, 물리·화학적 성질의 차이를 새롭게 이용할 수 있기 때문에 기존 선광법보다 더 광범위한 선광방법들을 새롭게 적용할 수 있어 이들 석회 제품의 품위를 충분히 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

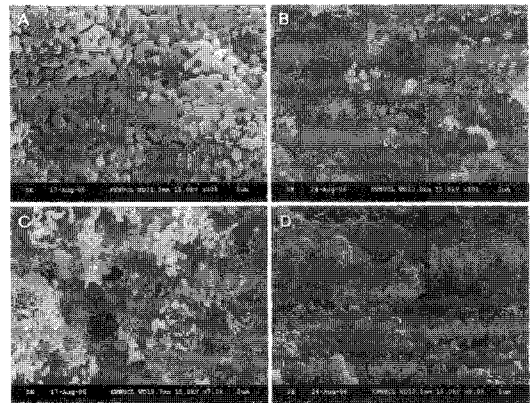


Fig. 8. SEM micrographs showing the morphology and texture of the quicklime calcined for 0.5hr. A; Micro-crystalline calcite type, B; Micro-crystalline marble type, C; Coarse-crystalline marble type, D; Mega-crystalline calcite type.<sup>13)</sup>

Table 23. Mineral compositions of the various grade limestones<sup>6)</sup>

Limestone	Temperature(°C)						
	600	800	1,000	1,100	1,200	1,300	1,400
High grade	calcite quartz dolomite muscovite	calcite CaO quartz	calcite CaO quartz	CaO C <sub>2</sub> S C <sub>3</sub> A quartz	CaO C <sub>2</sub> S C <sub>3</sub> S C <sub>3</sub> A MgO	CaO C <sub>2</sub> S C <sub>3</sub> S C <sub>3</sub> A C <sub>4</sub> AF	CaO C <sub>2</sub> S C <sub>3</sub> S C <sub>3</sub> A C <sub>4</sub> AF
Medium grade	calcite quartz muscovite	calcite CaO quartz muscovite	calcite CaO quartz C <sub>2</sub> S	CaO C <sub>2</sub> S C <sub>3</sub> A MgO C <sub>4</sub> AF	CaO C <sub>2</sub> S C <sub>3</sub> A MgO C <sub>4</sub> AF	CaO C <sub>2</sub> S C <sub>3</sub> S C <sub>3</sub> A C <sub>4</sub> AF	CaO C <sub>2</sub> S C <sub>3</sub> S C <sub>3</sub> A C <sub>4</sub> AF
Low grade	calcite quartz dolomite muscovite	calcite CaO quartz muscovite	CaO quartz C <sub>2</sub> S C <sub>2</sub> F	CaO C <sub>2</sub> S C <sub>3</sub> A C <sub>4</sub> AF	CaO C <sub>2</sub> S C <sub>3</sub> A C <sub>4</sub> AF	CaO C <sub>2</sub> S C <sub>3</sub> S C <sub>3</sub> A C <sub>4</sub> AF	CaO C <sub>2</sub> S C <sub>3</sub> S C <sub>3</sub> A C <sub>4</sub> AF

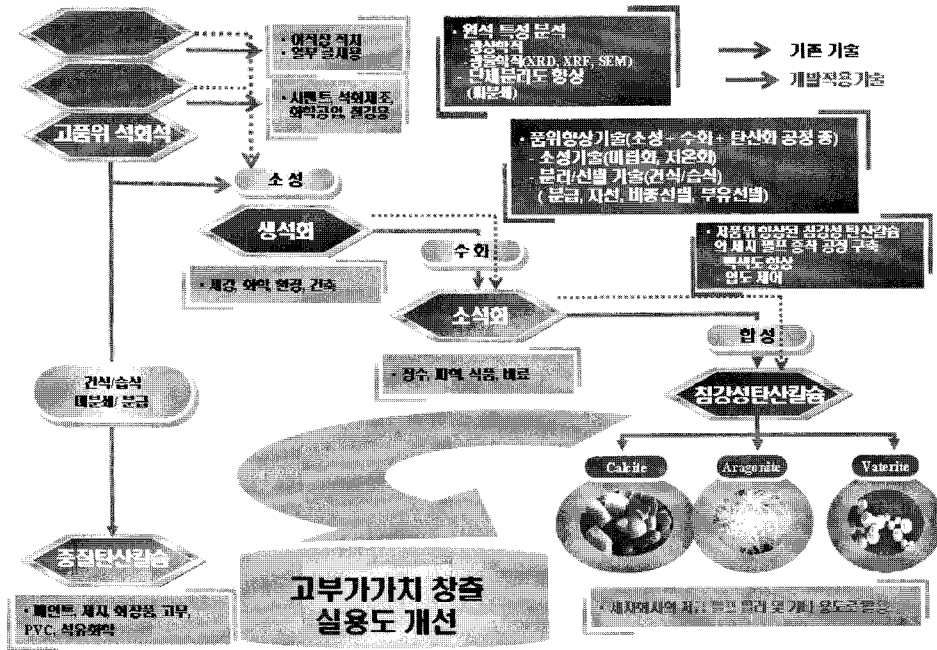


Fig. 9. Plan for grade-up of limestone, lime, and precipitated calcium carbonate.

4. 결 론

국내 석회석은 최근까지 노천에 있는 고품위 석회석을 주로 채광하여 고품위 석회석의 매장량이 감소되었고, 석회석 광석의 채굴적이 노두에서 심부로 옮겨 갈수록 불순물 및 유색광물의 함유량이 증가되어 석회석의 품위가 낮아지고 있는 상황이다. 일부 국내 시멘트 제조회사에서는 저품위 석회석만으로 시멘트 원료의 성분비를 맞추기 어렵기 때문에 고품위 석회석을 별도로 채굴하거나 구입해서 저품위 석회석과 혼합함으로써 시멘트 클링커의 품질을 확보하고 있다. 지금까지는 석회석의 정제에 비중선별, 부유선별 및 고구배 자력선별기술 등을 적용해 왔다. 그러나 이러한 정제 기술로는 현재의 국내 석회석 원석의 품위가 과거보다 더욱 낮아졌기 때문에 석회석 및 석회 제품의 고급화 추세에 부합하는 용도에 적합한 석회석 및 석회 원료의 품위를 향상시키기 어려운 실정이다. 따라서 석회석 원석을 대상으로 품위를 향상시키는 정제 기술을 개발하는 것도 바람직하지만, 향후 석회석과 석회 용도의 다양화 및 고급화를 위해서는, 석회석을 하소시켜 생석회로 변화시키는 공정, 생석회를 물과 반응시켜 소석회로 변화시키는 공정 그리고 소석회를 탄산가스와 반응시켜 경탄을

합성하는 공정에서 생성된 물질들의 물리적 성질, 화학적 성질, 그리고 물리·화학적 성질의 차이를 이용하는 정제기술을 적용할 필요성이 크다.

감사의 글

본 조사보고서는 지식경제부 광역경제권연계협력사업의 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 노진환, 최진범, 2002: 석회석 품위 및 품질개념과 그 평가방안, 광물과 산업, 15(1), pp. 2-3.
2. 한국지질자원연구원 자원경제연구실, 2010: 2009년도 광산불 수급현황, 지식경제부 에너지자원실 석탄광물자원과, pp. 99-104.
3. 대한광업진흥공사, 2001: 국내 석회석 광업 총람.
4. 이구종, 2006: 석회의 성질, 기능 및 용도(2), 석회, 11(1), p. 24.
5. 김용욱, 1992: 국내 석회석 자원의 분포 및 이용현황, 광물과 산업, 5(2) pp. 3-4.
6. 최룡, 안영필, 1981: 산태산층 석회석의 품위별 특성에 관한 연구, 18(4), pp. 263-266.
7. 이구종, 2006: 석회의 성질, 기능 및 용도(4), 석회,

11(3), pp. 14-25.

8. 채영배, 정수복, 1999: 국내 석회석의 정제 및 관련제품 활용특성, 광물과 산업 12(2), pp. 6-26.

9. 富田堅二, 1966, 工業原料鑛物 選鑛便覽, 共立出版株式會社, pp. 70-74.

10. W. R. Brendy, 1957: Modern grinding plant design in the cement industry, Mining Eng., 9, pp. 1145-1149.

11. 이정명, 2002: 중질탄산칼슘의 제조공정과 응용, 제13회 산업광물심포지움 논문요약집, pp. 88-91.

12. 이철우, 1992: 국내 석회석의 활용, 광물과 산업, 5(2) p. 8.

13. 노진환, 이현철, 2008: 생석회 공정에서의 풍층층 고품위 석회석의 소성특성, 한국광물학회지, 22(2), p. 219.

金 亨 錫

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
- 당 학회지 제13권 3호 참조

學 會 誌 投 稿 安 內

種 類	內 容
論 說	提案, 意見, 批判, 時評
展 望, 解 說	現況과 將來의 견해, 研究 技術의 綜合解說, Review
技 術 報 告	實際的인 試驗, 調查의 報告
技術, 行政情報	價値있는 技術, 行政情報를 간결히 解說하고, comment를 붙인다.
見 聞 記	國際會義의 報告, 國內外的 研究 機關의 見學記 등
書 評	
談 話 室	會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 隋霜 등
Group 紹介	企業, 研究機關, 大學 등의 紹介
研究論文	Original 研究論文으로 本 學會의 會誌에 揭載하는 것이 適當하다고 보여지는 것

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.