

## 석회석의 광물학적 특성을 이용한 백색도 향상연구

Whiteness Improvement of the Limestone Based on Mineralogical Characteristics

신의섭(Eui Sup Shin) · 이수정(Su Jeong Lee) · 조건준(Keon Joon Cho) · 조성백(Sung Baek Cho)

한국지질자원연구원 광물자원연구본부 비금속활용연구실(sbcho@kigam.re.kr)

### 1. 서론

중질탄산칼슘은 백색도가 높은 고순도의 결정질 석회석을 물리적으로 분쇄·분급하여 제조되며, 일반적으로 중질탄산칼슘 또는 “중탄”이라는 약칭으로 불리기도 하며, 화학적으로 만들어진 경질탄산칼슘 즉 “경탄”과 상대되어 불리고 있다. “중탄”은 단순히 기계적으로 분쇄한 것으로서, 입도가 큰 것에서부터 최근의 분쇄분급 기술의 진보와 더불어 평균입자의 크기가 1  $\mu\text{m}$  이하인 제품에 이르기까지 다양하다. 이처럼 석회석 미분체는 각종 산업분야의 원료물질로 광범위하게 사용되고 있으며 관련 산업의 발달과 고기능화 추세에 따라 그 응용 분야, 사용량은 점차 확대되는 추세이다. 기존의 석회석 미분체는 단순히 증량효과 등이 주목적이었으나 근래 들어 제품의 기능개선에 중요한 역할을 하는 소재 원료로서 그 중요도가 높아지고 있다. 따라서 용도별 수요자 요구에 부합되는 재료 생산을 위한 가공기술 역시 급속한 발전이 이루어지고 있는 추세이다. 그러나 석회석 광산의 고갈과 MgO 및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  등 기타 불순물의 규정 성분의 초과 현상으로 향후 원료 석회석의 공급에 애로가 따를 것으로 예상되고 있다. 석회석을 각종 산업원료 소재로 활용하기 위하여 고품위화는 물론이고 과분쇄에 의해 각종 용도에 적합한 크기로 입도를 조절하고 불순물을 제거하여 백색도를 향상시키는 것도 필수적이다. 그러나 석회석 원광석은 산지에 따라 구성광물의 종류가 상이하며 그에 따라 물리화학적 특성이 달라지게 된다. 따라서 본 연구에서는 저품위 석회석의 특성을 살펴보고 그 구성광물의 특성을 이용한 정제방법을 통하여 백색도를 향상시키는 방안을 조사하였다.

### 2. 시료 및 실험시료 준비

#### 2.1 시료

본 연구에서는 강원도 정선지역에서 생산하고 있는 두 종류의 석회석 원광을 대상 시료로 하였다. 원광석을 충분히 건조 후 조 크릿셔와 콘크릿셔를 사용하여 3mm 이하로 과쇄하여 사용하였다. 과쇄된 시료는 시료 채취기를 사용, 일정량씩 채취하여 별도로 보관, 실험용 시료로 사용하였다. 원료광물의 특성을 검토하기 위하여 X선 회절(XRD : X-Pert MPD, Philips, Netherlands)분석 및 X선 형광(XRF : MXF-2100, Shimadzu, Japan)분석을 이용한 정량분석을 행하였다.

#### 2.2 부유선별에 의한 정제

원광석중의 석회석과 불순광물과의 단체분리를 위하여 준비된 시료를 알루미늄 재질의 Jar mill 로 볼 장입량 70%, 밀 회전속도 70rpm의 속도로 광액농도를 50% 로 조절하여 마광하였다. 부유선별 실험은 실험실용 부유선별기(Denver sub-A type flotator, Denver Co., USA)를 사용하여 황철석을 제거하고자 하였다. 그리고 원료광물과 정광의 특성을 검토하기 위하여 X선 회절(XRD : X-Pert MPD, Philips, Netherlands)분석 및 X선 형광(XRF : MXF-2100, Shimadzu, Japan)분석을 이용한 정량분석을 통하여 원료광물의 특성을 분석하

였다. 그리고 부유선별시 포집제의 종류에 따른 부유선별 산물의 정량분석을 하였다. 또한 백색도 측정기(Whiteness tester, C100-3, Kett electric laboratory, Japan)를 이용하여 석회석 분체의 물리적 특성 중 중요한 인자인 각 산물의 백색도를 측정하였다.

### 2.3 습식자력선별에 의한 정제

석회석 원광석을 1mm 이하로 조분쇄한 후 ball mill을 이용하여 미분쇄한 다음 습식자력 선별을 실시하였다. 자력선별 조건으로 원광의 입자 크기, 자장 gauss의 세기별, matrix 종류, 자력선별 횟수에 따른 탈철효과를 조사하였다. 여러 가지 조건에서 탈철실험을 수행한 후 여과, 건조한 다음 다시 attrition mill을 사용하여 직경 3mm 지르코니아 볼을 70 vol%를 넣고 50%의 광액농도, 350rpm으로 분쇄를 하여 제지용 충전제로서 쓰이는 입자 크기인  $D_{(97)} 5\mu\text{m}$ 를 맞추어 분쇄한 다음 백색도를 측정하였다.

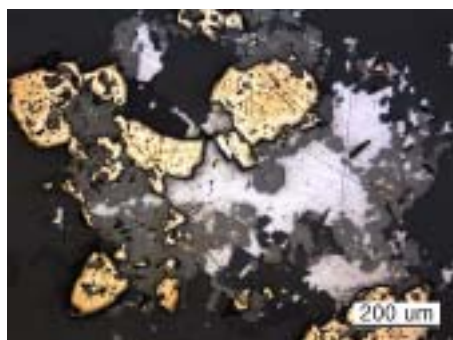
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 석회석 원광의 특성평가

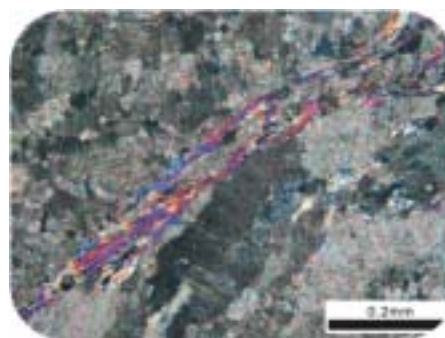
석회석 A시료 원광의 화학분석결과는 다음 Table 1과 같이 0.13%SiO<sub>2</sub>, 0.11%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.04%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 55.09%CaO, 43.56%Ig. loss 등이었다. 화학분석 결과, 55wt.%CaO이상의 양호한 품위를 나타내고 있고, 함철 불순광물의 품위가 낮아 원료광물의 백색도는 높을 것으로 예상되었다. 화학분석 결과, 불순물에 의한 품위는 매우 낮음을 알 수 있었으나 분쇄 특성에 영향을 미치는 주요 인자는 조암광물이므로 조암광물 종류를 알아보기 위한 X-선 회절분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 원광의 X-선 회절 분석 결과, 주 구성광물은 calcite 이었으며, 그 외 불순광물은 미량으로 검출되지 않았다. 그러나 연마면에 대한 현미경관찰에서 보는 바와 같이 A 시료에서는 석회석 내에 미립의 황철석이 대부분 변질되어 산출됨을 보여주고 있음을 알 수 있었다. 한편, 석회석 B 시료의 표면은 철 산화물로 인하여 붉은 색을 띠는 것을 알 수 있었고 화학분석결과 0.19%SiO<sub>2</sub>, 0.11%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.05%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 54.37%CaO, 43.67%Ig. loss 등이었다. XRD 분석결과에 의해 불순물로 muscovite(K(OHf<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)와 quartz, dolomite(CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)등이 함유되어 있는 것을 알 수 있었다.

Table 1. Chemical composition of raw material

| Sample | Composition(%)   |                                |                                |       |      |         | Whiteness |
|--------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|---------|-----------|
|        | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | Ig.loss |           |
| A      | 0.13             | 0.11                           | 0.04                           | 55.09 | 0.37 | 43.56   | 92.3      |
| B      | 0.19             | 0.11                           | 0.05                           | 54.37 | 1.07 | 43.67   |           |



A 시료



B 시료

Fig. 1. 석회석 원광의 실체 현미경 및 광학현미경 표면 관찰 결과

### 3.2. 부유선별에 의한 백색도 향상

석회석 A 시료는 원광에 황철석이 포함되어있어 고순도 석회석을 얻기 위하여 부유선별을 실시하였다. 3mm 이하로 파쇄 된 시료중의 무용광물과 유용광물의 단체분리(libération)을 위하여 50% 광액농도로 마광을 하였다. 광액농도(pulp density)는 50%solids 수준을 유지하면서 부유선별에 악영향을 미치는 미립자 생성을 최소화하는 등 처리공정의 효율성을 위하여 마광시간을 6분으로 조절하였다. 광물 특성 평가는 정제하기 전 후의 시료에 대해 정량분석은 X선 형광분석으로 하였다. 황철석 제거를 위한 부유선별 실험에 영향을 미치는 인자는 포집제 종류 및 첨가량, 기포제 첨가량, 수소이온 농도, 광액농도, 원료의 입도 등으로 알려져 있다. 따라서 이러한 인자들을 변화시키면서 최적의 조건을 검토하였다. 부유선별의 가장 중요한 인자는 포집제 종류에 따라 선별효율에 커다란 차이가 나타날 것으로 예상되어 포집제 종류별 특성과 적용성 검토를 위한 실험을 수행하였다. 부유선별 실험은 원광석 중에 존재하는 황철석의 제거가 목적이며 황철석과 같은 유화광물의 포집제로 사용이 가능한 것으로 알려진 American Cyanamid사의 각종 포집제를 첨가하여 그 결과를 서로 비교하였다. 부유선별시 포집제의 종류별로 검토한 결과 중 부선펅광에 함유하는 가장 양호한 결과에 대한 정량분석은 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보이듯이 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 품위가 0.04%에서 0.01% 이하로 낮아진 것을 알 수 있었고 또한 백색도도 향상된 것을 확인할 수 있었다.

이상과 같은 부유선별 최적 조건에 의해 정제한 석회석 정광을 제지용중질탄산칼슘으로 적용성 검토를 위하여 Table 3과 같은 조건으로 attrition mill을 사용하여 석회석 부선펅광의 습식 미분쇄 실험을 수행하였다. 미립화에 따른 오염방지를 위해 가능한 밀 내부에서 시료가 체류하는 시간을 적게 하고자 하였으며 10분간 분쇄한 산물에 대한 분석 결과인 Table 3에서 알 수 있듯이 최대입도가 8.7 $\mu$ m가 되도록 미분쇄하였을 경우 백색도 98.1인 산물을 얻을 수 있었다.

**Table 2.** Chemical composition of various collector

| 포집제          | Composition(%)   |                                |                                |       |      |         | Whiteness |
|--------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|---------|-----------|
|              | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | Ig.loss |           |
| ACC Promoter | 0.14             | 0.11                           | <0.01                          | 55.14 | 0.38 | 43.40   | 94.1      |

**Table 3.** 부선펅광의 미분쇄실험 조건 및 산물의 분석결과

| 시료명  | 습식 Attrition Mill 분쇄실험조건 |           |           |          |            | 입도측정결과( $\mu$ m) |                   |                   |                   | 백색도  |
|------|--------------------------|-----------|-----------|----------|------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------|
|      | 볼장입량 (Vol.%)             | 회전수 (rpm) | 시료 장입량(g) | 광액 농도(%) | 분쇄 시간(min) | T/S              | D <sub>(90)</sub> | D <sub>(50)</sub> | D <sub>(10)</sub> |      |
| 부선펅광 | 70                       | 350       | 150       | 70       | 10         | 8.7              | 4.920             | 2.175             | 0.809             | 98.1 |

### 3.3. 자력선별에 의한 백색도 향상

석회석의 입자 사이즈가 자력선별시 미치는 영향에 대하여 알아보기 위해 ball mill을 사용하여 분쇄를 하였고 각각의 분쇄 산물들을 8000gauss, ball matrix, 자력선별 횟수 2회로 고정하여 자력선별 하였고 백색도를 알아보기 위하여 Attrition mill을 이용하여 D<sub>(97)</sub>을 5 $\mu$ m로 분쇄하였다. 백색도 측정 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 나타나듯이 ball mill 분쇄시간 10분 이상에서는 별 차이가 없는 것을 알 수 있었다.

앞에서의 결과에서 나타나듯이 ball mill의 분쇄시간은 10분이 적합하다는 결과를 얻었다. 자력세기가 백색도의 변화에 얼마나 영향을 미치는지 알아보기 위하여 자력세기를 3000, 6000, 8000gauss로 조정하면서 선별 실험을 하였고 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

Ball mill로 10분 분쇄한 후 8000gauss로 자력선별시 ball과 grid matrix에 따라 자성을 띠는 물질들과 철 산화물들이 얼마나 제거가 되어 백색도 향상에 영향을 미치는지 알아보기 위하여 실험을 하였고 그 결과 ball을 사용하는 것이 grid를 사용하는 것보다 백색도 향상에 효과적이었으나 회수율이 grid를 사용하는 것에 비해 약 8wt% 정도 적어짐을 알 수 있었다.

**Table 3.** 입자크기에 따른 백색도 변화

| Ball mill<br>분쇄 시간 | 백색도<br>(Kett) | Yield<br>(%) |
|--------------------|---------------|--------------|
| 5min               | 93.5          | 88.56        |
| 10min              | 95.6          | 90.95        |
| 15min              | 95.0          | 93.95        |
| 20min              | 95.0          | 96.04        |
| 25min              | 95.5          | 96.74        |

**Table 4.** 자력세기에 따른 백색도 변화

| 자력세기       | 백색도<br>(Kett) | Yield (%) |
|------------|---------------|-----------|
| 3000 gauss | 94.1          | 95.38     |
| 6000 gauss | 95.0          | 95.35     |
| 8000 gauss | 95.6          | 90.95     |

#### 4. 결 론

저품위의 석회석의 특성을 평가하고 구성광물의 특성을 이용한 정제 실험을 수행한 결과, 석회석 원광 중 황철석이 주 불순물인 A 시료는 부유선별을 통해 백색도 98.1까지 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다. 한편, 백운모 및 돌로마이트 등이 주 불순물로 존재하는 B 시료의 경우 습식자력선별을 통해 백색도를 96.2 까지 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.