



## 環境公害 改善에 있어 炭酸칼슘의 役割

Calcium Carbonate for the betterment of Environmental pollutions

秦 秀 雄\*  
Jin, Soo Woong

### 1. 序 言

最近 우리 나라와 周邊國 特히 中國의 産業 發展으로 因한 化石 燃料의 急激한 要素增加는 大氣를 汚染시키며 偏西風을 따라 우리나라 全域을 지나게 되어 汚染된 空氣는 大氣는 물론 水質 等 全般에 걸쳐 環境汚染을 加速化시키고 있다.

즉 石炭, 石油, 가스 등 化石燃料에 含有되던 硫黃成分은 燃燒되면서 黃化가스化 되어 大氣中에 섞이게 되고 大氣中 水分과 混和되면서는 酸性비를 만들어 土壤과 水質을 汚染시키고 있다.

大體的으로 병카시油(B/C)나 重油中에는 硫黃成分이 約 1.6~3.0정도 含有되고 燃燒하면 0.08~0.15%의 SO<sub>2</sub> GAS가 發生된다는 統計이다.

따라서 化石燃料를 가장 많이 消費하는 火力發電所, 製鐵所, 精油工場等이 大氣 汚染의 主犯이라 할 수 있으나 디젤油나 揮發油를 使用하는 自動車 또한 大氣 汚染에 汗몹을 단단히 하고 있는 셈이다.

이와 같이 날로 深化되는 硫黃物質에 의한 大氣나 水質汚染은 全國土를 酸性化 시켜줄 뿐아니라 이로 因한 사람, 動植物 및 各種 構造物等에 直·間接的인 公害를 誘發시키고 있다.

以外 우리 日常生活에서 때어 놓을 수 없는 종이, 비닐, 農藥, 肥料, 各種 有機物, 無機物 等도 公害誘發에 相當한 部分을 차지하고 있음을 생각 안할 수 없다.

따라서 大氣, 水質, 土質 等 우리 周邊環境의 酸性化를 防止하기 위하여는 이에 상응하는 中和 物質이 꼭 필요한데, 中和劑로 炭酸칼슘의 役割은 環境改善에 빼어 놓 수 없는 重要位置를 차지하므로 이에 대한 역할을 환기시켜 보고져 한다.

### 2. 炭酸칼슘이란?

炭酸칼슘(Calcium Carbonate)이란 “아라고나이트”(Aragonite), 方解石(Calcite)과 같은 炭酸鹽鑛物이나 方解石 集合體인 石灰石(Limestone)을 粉體 加工한 것을 通稱한다.

實質的으로 商品化 되고 있는 炭酸칼슘을 製造할 수 있는 原料 鑛物은 산상에 따라 Aragonite, Calcite 및 Dolomite 等 三種으로 分類되고 있는 데 其 主要 性狀은 다음 表와 같다.

<表 1> 炭酸鹽 鑛物の 性質

區 分	Aragonite	Calcite	Dolomite
化 學 式	CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
結 晶	斜 方	三 斜	三 斜
不 純 成 分	Sr.Ba.Po.k	Mg.Fe.Mn.Zn.Cu	Fe.Mn.Zn.Cu
MgCO <sub>3</sub>	-	4~20	40~50

\* 地下資源開發技術士, (株)韓資엔지니어링 代表理事

Mol%	0.155	0.172	0.177
複屈析置	2.94	2.72	2.86
比	3.5~4	3	3.5~4
硬	非晶質	結晶	結晶 또는 纖維상
結晶	淺海堆積性	深海堆積性	淺海堆積性
產出狀態			

즉, 炭酸鹽 鑛物을 機械的 方法이나 化學的 方法으로 粉體하여 製造한 石炭製品을 炭酸칼슘이라 稱하고 鑛物性質과 製造工程에 따라 機械的 方法으로 單純粉體한 石炭製品을 粉體 容積單位比重이 높다하여 重質炭酸칼슘(Calcium Carbonate-heavy)이라 稱하고 化學的 方法으로 粉體, 再結晶시켜 製造한 石炭製品을 沈降炭酸칼슘(Precipitated Calcium Carbonate) 또는 容積單位 比重이 比較的 가벼워 輕質炭酸칼슘(Calcium Carbonate-Light)이라 稱하고 있다.

특히 輕質炭酸칼슘 中 未反應 水酸化 칼슘을 CO<sub>2</sub>-gas와 再反應 시켜 結晶시키면 超微細炭酸칼슘이 生成되는데 이를 膠質炭酸칼슘이라 稱하고 沈降性炭酸칼슘의 主要 性狀은 다음과 같다.

<表 2> 沈降性炭酸칼슘의 主要 成分 및 純度 比較

區 分	日本藥局處方	輕質炭酸칼슘	膠質炭酸칼슘
CaCO <sub>3</sub> 純 度	+98.5%	97.0~98.5%	98.5~99%
酸 不 用 物	-10.0mg/5.0g	2~8mg/5.0g	2~8mg/0.5g
Mg 등 Alkali 金屬	5.0mg/0.5g	3~9mg/5.0g	2~5mg/0.5g
Barium	均熱反應에서 綠色을 띠지 말아야 함.	左 同	左 同
重 金 屬	-30PPM	15~30PPM	15~30PPM
乾燥減量 180℃ 4時間	- 8PPM -2.0%	1~ 2PPM 0.6~1.6%	1~ 2PPM 0.6~1.2%

### 3. 炭酸칼슘의 製造工程

炭酸칼슘의 製造工程과 製品性狀에 따라 便易上 重質炭酸칼슘과 輕質炭酸칼슘(一名 沈降性 炭酸칼슘)으로 區分함이 一般的이다.

우리나라에는 일찍부터 고식의이긴 하나 輕質炭酸칼슘 製造 技法이 導入된지 오래인 반면 重質炭酸칼슘 技法은 最近에서야 導入되기 시작하고 있다. 그러나 重質炭酸칼슘의 境遇 물리 化學的으로 條件을 갖춘 國內 石灰石 賦存 資源이 別무하여 앞으로 原料鑛物을 國外수입에 依存하지 않으면 안될 狀況에 處하여 있다.

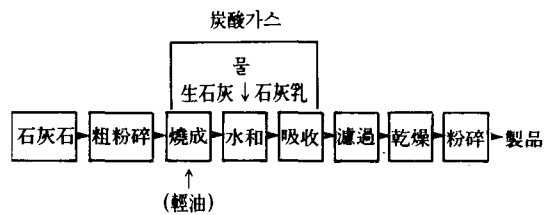
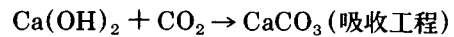
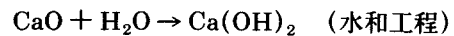
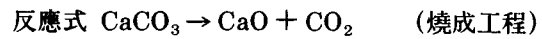
重質炭酸칼슘(重炭)과 輕質炭酸칼슘(輕炭)의 製造工程을 略述하면 다음과 같다.

#### 1) 輕質炭酸칼슘

輕質炭酸칼슘의 製造方法에는 炭酸가스反應法, 소다灰法, 複分解法 등이 있다.

· 炭酸가스反應法

(加熱)



\* 이때 核心技術은 吸收反應塔에서 石灰乳와 燒成爐 上部 CO<sub>2</sub>가스를 反應시키면 炭酸칼슘이 再結晶 生成되는데, 이때 反應條件(石灰乳 및 가스 溫度와 濃度, 가스 吸入速度)의 調節이 製品의 品質을 支配하는 것이 核心技術이다.

여기서 反應條件 任意 變更에 따라 多様な 製品製造가 可能하다.

#### 2) 重質炭酸칼슘

重質炭酸칼슘은 石灰石을 化學的으로 處理하지 않고 鑛石 그대로 分碎하여 製造하는데 分碎方法에는 乾式과 濕式이 있다.

\* 濕式 分碎法



\* 이때 核心技術은 濕式粉碎機의 粉碎能力 및 效率이 製品의 品質을 支配하는 것인데 製品의 多樣化는 不可能하다.

<表 3> 國內에 있어서 重質, 輕質 炭酸칼슘의 製造條件 對比表

重質炭酸칼슘	輕質炭酸칼슘
1. 國內 原料調達 制限 輸入銀價 = \$46~\$50通關基準 (英陽, 安東 地方에 若干賦存)	1. 國內 原料調達 制限을 덜 받는다. (虎鳴, 임계, 정선 地方에 賦存)
2. 天然으로 1미크론까지 粉體可能	2. 合成으로 0.01미크론까지 粉體可能
3. 粒度를 除外한 製品 多樣化 可能	3. 粒度, 結晶模樣, 化學成分 等 製品의 多樣化 可能
4. 生産原價가 輕炭에 比하여 높다. (100,000톤/年 生産 基準時 93,686원/톤)	4. 生産原價가 輕炭에 比하여 낮다. (100,000톤/年 生産 基準時 67,637원/톤)
5. 石灰乳를 除外한 副産物이  없다.	5. 副産物로 消石灰, 生石灰, 石灰乳 等 多樣한 副産物 生産可能
6. 高級製品 市場性에 制限을 받음.	6. 低·高級製品 共히 市場性이 넓다.
7. 初期投資費가 輕炭에 比하여 낮다.	7. 初期投資費가 重炭에 比하여 다소 높다.
8. 先進技術 導入이 容易하다.	8. 先進技術 導入이 어렵다.
9. 國內 鑛山이  없는  대신 原料供給에 不安 要因이  항시  있다.	9. 國內 鑛山이  있음으로 原料供給에 不安 要因이  없다.

4. 炭酸칼슘의 種類와 物理化學的 性質

<表 4> 炭酸칼슘의 種類

分類	原料	製法	製品	備考
天然	粗品質 石灰石 方解石	乾式 粉碎法 濕式 粉碎法	重質炭酸칼슘	10~20미크론 單一 品種 製造

合成	緻密한 微晶 또는 比品質 石灰石	石炭가스 反應 法 可溶性鹽 反應 性	輕質炭酸칼슘	-0.1 미크론 多品種 製造可能
----	-------------------	------------------------	--------	-------------------

<表 5> 炭酸칼슘의 結晶模樣에 따른 分類

分類	粒子模樣	粒子 크기 (UM)	用途
硬質	紡錘形	0.5 ~1.0	高級製紙 충진제 및 顏料, 고무, 플라스틱, 페인트 等 高級 충진제
	柱狀形	0.2 ~0.3	
	立方形	0.15~0.3	
	板狀形	0.15~0.3	
重質	(乾式)	10~20	低級 충진제 (고무, 플라스틱 等)
	(濕式)	-20	페인트, 製紙, 플라스틱 等 一般 충진제 및 顏料 用 等

<表 6> 各種 炭酸칼슘의 物理的 性質 比較

特性	種別			
	重質炭酸칼슘	輕質炭酸칼슘	膠質炭酸칼슘	活性化 超極微細炭酸칼슘
比重	2.70	2.60	2.60	2.56
平均粒子徑 (UM)	3~5	1~4	0.04	0.02~0.04
比表面積 (m/g)	1.6	4.8	31	31~32
白色度(%)	95	99	96	96
PH	8.8	9.6	9.2	8.4
吸油量 (ml/100g)	28	42	40	27
分解溫度	800~900℃	800~900℃	800~900℃	800~900℃

<表 7> 重·輕質 炭酸칼슘의 化學的 含量比較

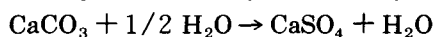
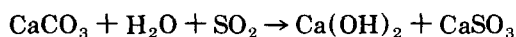
化學的特性	種 類	
	重質炭酸칼슘	輕質炭酸칼슘
CaCO <sub>3</sub>	(%) 96.73	98.36
CaSO <sub>4</sub>	(%) -	0.08
NgCO <sub>3</sub>	(%) 2.43	0.70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(%) 0.28	0.09
FeO <sub>2</sub>	(%) 0.09	0.07
SiO <sub>2</sub>	(%) 0.37	0.10
NaCl	(%) -	-
H <sub>2</sub> O Loss at 110℃ (%)	0.20	0.60
PH Saturated Solution	9.1	9.4

### 5. 排煙脫黃 및 水處理에 있어서 炭酸칼슘의 役割

發電所 등에서 排煙脫黃方法으로 一部 水素觸媒를 利用하여 脫黃하는 方法도 있으나 Cost가 높아 別로 實用化되지 못하고 石灰法이 代제로 採擇되고 있다.

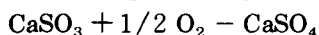
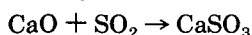
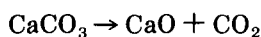
그 理由로서는 값이 싼 炭酸칼슘으로 하여금 排煙 gas 中 硫黃分을 吸收 反應시켜 石膏를 만들어 再活用할 수 있기 때문이다.

즉 濕式法에서는



로 反應, 石膏化되어 沈澱 處理되며

乾武方法의 境遇



로 代제로 80~90% 以上의  $\text{SO}_2$  gas를 吸收한다고 報告되고 있다.

各種 工業廢水處理 境遇道 各種 酸性廢水의 中和劑로 炭酸칼슘은 으뜸이라 할 수 있으며 炭酸칼슘 中和가 必要한 廢水를 例를 든다면 다음과 같다.

<表 8> 製紙用 炭酸칼슘의 物性基準

項 目	種 類	重質炭酸칼슘	輕質炭酸칼슘
粒子徑 2.1 UM 이하 (%)		90	95
平均粒子徑 (UM)		1	0.1~0.2
겉보기 比重 (g/ml)		0.8	0.4~0.5
白色度 (%)		95以下	95以下
PH		9~10	10以下
吸油量 (ml/100)		40以下	50~70
比表面積 (m <sup>2</sup> /100g)		6.5~9	6.5~9
鹽酸不溶分 (%)		0.15以下	0.15以下

<表 9> 炭酸칼슘 中和가 꼭 必要한 廢水 例

工場 廢水別	中和를 必要로 하는 酸類
製鐵 製鋼 酸洗淨 廢水	黃酸, 黃酸第1鐵, 鹽酸, 鹽化鐵, 油分
酸化 티탄 製造 廢酸	黃酸, 黃酸第1鐵, Mn 分 등

鑛金 工場 廢水	鹽酸, 弗酸, 醋酸, 鐵 등 重金屬類
非鐵 金屬 工場 廢水	鹽酸, 鐵分, 金屬 ion 등
金屬鑛山, 炭鑛 廢水	黃酸, 鐵分 등 各種 金屬 ion
合成 纖維 工場 廢水	各種 排酸, 黃酸, 黃酸亞鉛, 黃酸 소다
製紙工場 廢水	各種 排酸, 燃燒, 木材 有機質

즉 含酸 工業用 各種 廢水에 있어 強알카리 中和劑로서 炭酸칼슘(石灰)의 이 至大한 役割을 다시 한번 생각 않을 수 없다.

### 6. 結 論

國內 產業의 눈부신 發展은 石灰産業 發展에도 牽引車役割을 하여 一般 시멘트 産業과 重化學工業用 石灰産業은 先進工業國水準에 그런대로 到達하였다 생각된다.

그러나 高附加價值性 石灰産業 特히 環境 素材産業으로서의 炭酸칼슘 産業은 相對的으로 落後되어 앞으로 急激한 需要 增加가 豫想되는 公害防止用 炭酸칼슘의 通期供給이 可能할 疑問視된다.

특히 高附加價值 産業의 하나인 炭酸칼슘 産業은 資源面에서도 그러하지만 技術的인 側面에선 日本에 完全히 밀려 나고 있어, 이에 對한 適切한 對策樹立이 要求되는 時點에 이르고 있다.

國內에 어느 程度 普及된 重質炭酸칼슘 製造業 分野는 이보다 훨씬 有利한 輕質炭酸칼슘 製造技術(沈降性 炭酸칼슘)이 있음에도 불구하고 矛盾된 中小企業基本法 施行令 中 中小企業 固有業種이라 하여 不合理한 制約을 받아 發展되지 못하여 왔음은 우리 모두에게 不幸한 일이 아닐 수 없다.

더욱 아쉬운 것은 國內高品位 石灰資源이 日本에 비하여 相對的으로 貧弱, 日本과의 永遠한 競爭相對가 될 수 없다는 점일 것이다.

따라서 國內 賦存資源 極大活用과 節約과 技術開發로 對處하여 나가야 될 것으로 思料되고 아울러 輸入代替 可能品目은 中小企業 固有業種 制限에서 解除되는 政策樹立이 되고 있음이 다행스런 일이라 생각된다.