

생석회 제조 공정에서의 풍촌층 고품위 석회석의 소성 특성

Calcination Characteristics of High-purity Limestone from the Pungchon Limestone in the Quicklime Manufacture

노 진 환*(Jin Hwan Noh) · 이 현 철(Hyun Chul Lee)

강원대학교 지질학과

(Department of Geology, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea)

요약 : 풍촌층에서 산출되는 다양한 유형의 고품위 석회석을 대상으로 하여 이들의 하소 특성을 규제하는 원광의 응용광물학적 영향 요인들을 파악하고자 하였다. 이를 위해서 원광의 특징과 동일한 소성 조건 하에서 제조된 생석회의 응용광물학적 특성을 체계적으로 분석 및 계측하였고 그 결과를 원광의 광물 특성과 연계하여 비교·검토하였다. 석회석의 가열처리 단계에서 생석회로의 전이 과정은 입자의 경계부나 방해석 결정 내의 벽개 및 쌍정면 등과 같은 물성적 취약대에서 선택적으로 진행되며, 이 과정에서 원암의 모든 조직적 사항이 그대로 잔존된다. 또한 소성 시간이 길어짐에 따라 생석회 결정들의 결정 입도와 결정형의 발달이 심화되는 경향을 보인다. 풍촌층 고품위 석회석의 소성 특성에 영향을 주는 주된 규제 요인으로서 결정 입도, 벽개 및 쌍정의 발달 정도 및 조직적 사항이 중요한 역할을 하는 것으로 밝혀졌다. 특히 원암의 낮은 결정 입도와 치밀한 입간 조직 양상은 모든 소성 특성에 있어서 유리한 것으로 판단된다. 그러나 벽개 및 쌍정면의 발달은 가열 과정 중 균열대를 형성시키기 때문에 생석회 공정에 있어서 부정적인 역할을 하는 것으로 평가된다. 따라서 생석회 용도로 사용되는 석회석으로는 가급적 낮은 결정 입도와 대리암의 조직을 보이는 광석이 상대적으로 유리할 것으로 여겨진다.

주요어 : 생석회, 풍촌층, 고품위 석회석, 결정 입도, 벽개, 쌍정, 조직, 소성 특성

ABSTRACT : Various types of high-purity limestone, which occurred in the Pungchon Formation, are examined to understand applied-mineralogical factors controlling their calcination characters with respect to the ore characters. To do this work, systematic characterization and determination were carried out for the limestone ores and their calcination products in a fixed heating condition, and the results were correlated and discussed. During the calcination experiment, a phase transition from calcite to quicklime begins to occur selectively in the physical weak zones such as grain boundary, cleavage and twin planes. All the fabrics of original limestones are preserved in the resultant quicklime. In addition, crystallinity of the quicklime was advanced, as the aging time of calcination was increased. Major controlling factors on the calcination effects of the high-purity limestone are elucidated to be the degree of development of cleavage and twin, together with crystallinity and textures in the limestone ore. Especially, lower crystallinity and dense interlocking fabrics obviously play advantageous role in all the calcination characters. But the development of cleavage and twin affects negatively on the calcination characters on account of favoring decrepitation of quicklime in the lime manufacturing.

*교신저자: jhnoh@kangwon.ac.kr

Thus, the high-purity limestones characteristic of marble fabrics and relatively lower crystallinity are comparatively advantageous for the uses of lime manufacture.

Key words : quicklime, Pungchon formation, high-purity limestone, crystal size, cleavage, twin, calcination character

서 언

생석회(quicklime, CaO)는 석회석을 통상 1000℃ 정도로 가열시킬 경우에 석회석의 유용 광물성분인 방해석이 CO₂의 열분해 과정을 수반하며 하소(calcination)된 결과로 얻어지는 석회석의 소성 제품을 지칭한다. 이처럼 생석회는 단순한 열분해에 의해서 생석회가 제조되지만 그 품질은 원광의 특성, 가열처리 조건 및 방식의 차이에 의해서 사뭇 달라지는 것으로 알려져 있다(Boynton, 1980; Oates, 1998). 그동안 많은 학자들에 의해서 생석회의 품질과 생산성 제고를 위한 킬른(kiln)의 유형, 연료 조건, 열처리 방식 등에 대한 연구가 이루어져 왔다. 석회석 원광의 광물 특성과 관련해서는 일부 연구자들에 의해서 생석회 원료용 석회석으로는 세립질 원광이 유리한 것으로 보고되었다(Hedin, 1954; Murray, 1956). 그렇지만 원광의 특성과 생석회의 품질 및 생산성 간의 연계성은 아직까지 위와 같은 기초적인 연구 내용만이 알려져 있을 뿐 현재까지 별 다른 연구가 국내외적으로 이루어지지 않고 있는 상황이다. 석회석 원광의 결정 입도뿐만 아니라 조직적 사항도 생석회의 품질에 영향을 줄 개연성이 보고된 바 있지만(Boynton, 1980), 이에 대한 구체적인 내용은 아직까지도 상세히 밝혀져 있지 않은 실정이다.

생석회는 석회석의 소성 과정에 의한 산물이기 때문에 생석회의 품위 및 품질은 소성 기술 및 메카니즘뿐만 아니라 당연히 석회석 원광 자체의 광물 특성도 큰 영향을 받는다. 따라서 생석회제조 공정에서 소성 기술과 관련된 사안뿐만 아니라 원광의 광물 특성을 응용광물학적으로 조사하고 그 관여 정도를 평가하는 것도 소성 기술 못지않게 중요할 것으로 여겨진다.

이 연구에서는 풍촌층에서 산출되는 다양한 유형의 고품위 석회석을 대상으로 하여 동일한 소성과정을 통해서 제조된 생석회의 품질 특성을 평가하고자 한다. 즉, 광석 유형별 소성 특성의 차이점과 이를 규제하는 원광의 광물 특성과의 연계성을 밝힘으로써, 궁극적으로는 풍촌층 석회

석의 생석회 제조 용도로의 타당성을 평가하고자 한다.

연구 방법

이 연구에 사용된 풍촌층에서 산출되는 고품위 석회석은 노진환 외(2004)에 의해서 제안된 분류 체계(미정질 방해석형, 미정질 대리암형, 조립질 대리암형, 거정질 방해석형)에 따라 각 광석 유형을 대표하는 6곳의 광산(경동, 충무, 태영, 남명, 성우, 대창)에서 산출되는 광석을 선정하여 실험에 사용하였다.

선정된 풍촌층 석회석의 모든 소성 과정과 실험 조건은 동일하게 시행되었다. 즉, 6개의 시편이 배출가스의 통기가 원활하도록 제작된 전기로 내에서 동시에 가열·처리되었다. 석회석 원광 시편은 소파 크기(3 cm × 3 cm × 3 cm)에 해당되는 정육면체 형태로 제작되었다. 가열 실험은 분당 3℃의 승온율과 1000℃의 소성 온도 조건하에서 이루어졌다. 또한 석회석의 탈탄산화 과정과 생석회의 결정 숙성화 추이를 알아보기 위하여 1000℃에서 정체시간(retention time)을 30분에서 16시간까지 총 5단계(30분, 2시간, 4시간, 10시간, 16시간)에 걸쳐서 소성 시험이 이루어졌다. 소성이 종료된 후에는 전기로 내에서 시편을 그대로 상온까지 냉각시켰으며, 냉각된 시편은 가급적 습기와 접촉되지 않도록 비닐주머니에 밀봉시켜 데시케이터(desiccator)에서 보관하였다.

제조된 생석회의 광물 조성과 그 생성물을 감정하기 위해서 우선적으로 X-선 회절분석(XRD; model RIGAKU D/Max 2200)을 실시하였다. 또한 리트벨트법에 의한 정량분석법(Taylor and Matulis, 1994; Taylor and Hinczak, 2001)을 적용하여 생석회로의 상전이 정도를 검증하였다. 생석회의 화학조성은 X-선 형광분석(XRF; model SHIMADZU, XRF-1700) 법으로 서울대 공동기기에 의뢰하여 시행되었다.

석회석의 가열처리에 의한 생석회 형성 정도를 의미하는 소성율은 통상 석회석 중의 이산화탄소 함량을 지시하는 작열감량(loss on ignition)과 소

성된 후의 방출된 이산화탄소의 무게와의 백분율로 나타낼 수 있다. 그렇지만 이 방식은 석회석 중에 물과 승화성 성분을 함유하는 불순물이 존재할 경우에는 다소간에 오차가 수반될 수 있다. 따라서 이 연구에서는 산처리 방식(rock-chip method)으로 실측한 석회석 내에 포함된 탄산염 광물의 함량을 토대로 이론적으로 계산하였다. 또한 생석회 제조과정에서 방출된 이산화탄소의 무게는 소성 전과 후의 시료의 중량차를 측정하여 구했다.

석회석의 이산화탄소 해리(dissociation)과정과 생석회 결정의 숙성화 과정을 관찰하기 위해서 편광현미경과 주사전자현미경(SEM; model HITACHI, S-4300)을 이용하였다. 방해석 결정들이 생석회로 전이되는 양상과 메카니즘을 알아보기 위하여 30분 정도로 미소성 시킨 시료를 대상으로 관찰하였다. 편광현미경 하에서는 굴절액으로 침잠(immersion) 처리 방식으로 제작된 일종의 'grain-section' 형태의 시편을 사용하여 관찰하였고, 이를 다시 주사전자현미경을 통해 확인하였다. 생석회의 결정 숙성화 과정과 입도와 형상 변화 추이는 가열처리 시간대별로 주사전자현미경을 통해 관찰하고 그 자료를 결정 단위별로 100 점 이상 계량하여 통계처리 하였다.

분화율(rate of decrepitation)의 측정은 10시간 소성한 시료를 진탕기(shaker)로 10분간 진동시켜 발생한 1 mm 이하의 분체들의 발생율로 계산되었다. 생석회의 백색도(whiteness)는 10시간 소성한 시료를 분쇄시켜 체질(75 μm 이하)하여 얻은 미분을 색도 측정기(model MINOLTA CR-300)로 측정하였다. 비표면적(specific surface area)의 측정은 125~150 μm 의 시료를 250°C에서 한 시간 반 동안 수분을 제거하는 전 처리 과정을 거친 후에 시행하였다. 질소가스 흡착방식의 비표면적 측정기(model Nova1000e)를 이용한 BET 방법(소프트웨어 Quantachrome, NovaWin2 (Ver 2.1))으로 측정하였다.

풍촌층 석회석의 광물상 및 광물 특성

풍촌층 석회암은 2차에 걸친 열수 변질 작용과 열접촉 변성 작용에 의해서 그 광물상과 조직이 다양한 고품위 석회석 광체들이 부존되는 것으로 알려져 있다(노진환과 오성진, 2005). 이 같은 변성 및 변질 작용의 관여 정도가 지역적으로 달랐기 때문에 풍촌층 분포 지역 내에 각 광산별로

다양한 유형의 석회석 광체들이 산출된다. 이들은 그 광물상과 광물 특성에 따라 전술한 바와 같이 4가지 유형으로 구분된다.

풍촌층의 가장 보편적인 석회석 유형인 미정질 방해석형(MI, Micro-crystalline calcite type) 석회석에는 경동(KD) 및 충무(CM) 광산의 광석이 대표적이다. 경동광산의 광석은 자형 내지 타형의 결정형을 가지고 입상의 결정으로 구성되며 결정의 접합면이 분명하게 관찰된다(그림 1A). 또한 평균 결정의 크기가 0.1~0.4 mm의 고른 입도 분포를 보인다. 충무광산의 광석은 세립의 입자들이 경동광산의 광석에 비해 상대적으로 교접되어 있는 것이 특징이다. 태영광산(TY)의 광석은 미정질 대리암형(MM, Micro-crystalline marble type) 석회석에 해당된다. 편광현미경 하에서 0.3 mm의 크기의 방해석 결정의 주위를 0.05 mm 크기의 미립의 방해석 결정들이 입간을 채우며 매우 치밀한 봉합상 조직을 이루고 있다(그림 1B). 이원적인 입도 분포상에서 상대적으로 큰 결정들은 매우 불규칙한 결정의 외형을 보이며 상대적으로 벽개와 쌍정이 잘 발달한다. 남명광산(NM)의 석회석은 조립질 대리암형(CM, Coarse-crystalline marble type) 석회석에 속하며 방해석 결정들이 교접되어 있는 양상이 관찰된다(그림 1C). 대부분 타형의 결정들이 매우 불규칙한 접합면을 보이며 큰 결정들 사이를 작은 결정들이 견고하게 결합하고 있어 단단한 물성을 갖는다. 거정질 방해석형(ME, Mega-crystalline calcite type) 석회석에는 성우(SU)와 대창(DC) 광산의 광석이 이에 속한다. 편광현미경하에서 관찰하면 보통 수 cm의 결정들로 구성되며 직선적인 결정의 접합면이 관찰된다(그림 1D). 또한 방해석 결정 내에서는 쌍정과 벽개의 발달이 현저하게 관찰된다고 보고된 바 있다(노진환과 이나경, 2007).

광석 유형별 방해석과 백운석의 함량은 미정질 방해석형 광석 98.49~98.82 wt%; 0.29~0.30 wt%, 미정질 대리암형 광석 98.69 wt%; 0.81 wt%, 조립질 대리암형 광석 97.28 wt%; 2.61 wt%, 거정질 방해석형 광석 97.45~98.83 wt%; 0.75~1.47 wt%으로 높은 품위를 보이며, 석영과 일라이트가 주요 불순물로 나타난다고 알려져 있다(노진환과 이나경, 2007). 화학 조성을 분석한 결과 역시 모든 광석 유형에서 약 53 wt% 이상의 높은 CaO 함유 수준을 보이고, 백운석의 함량이 높은 조립질 대리암형과 거정질 방해석형 광석에서 상대적으로 높은 MgO의 함량을 보인다(표 1).

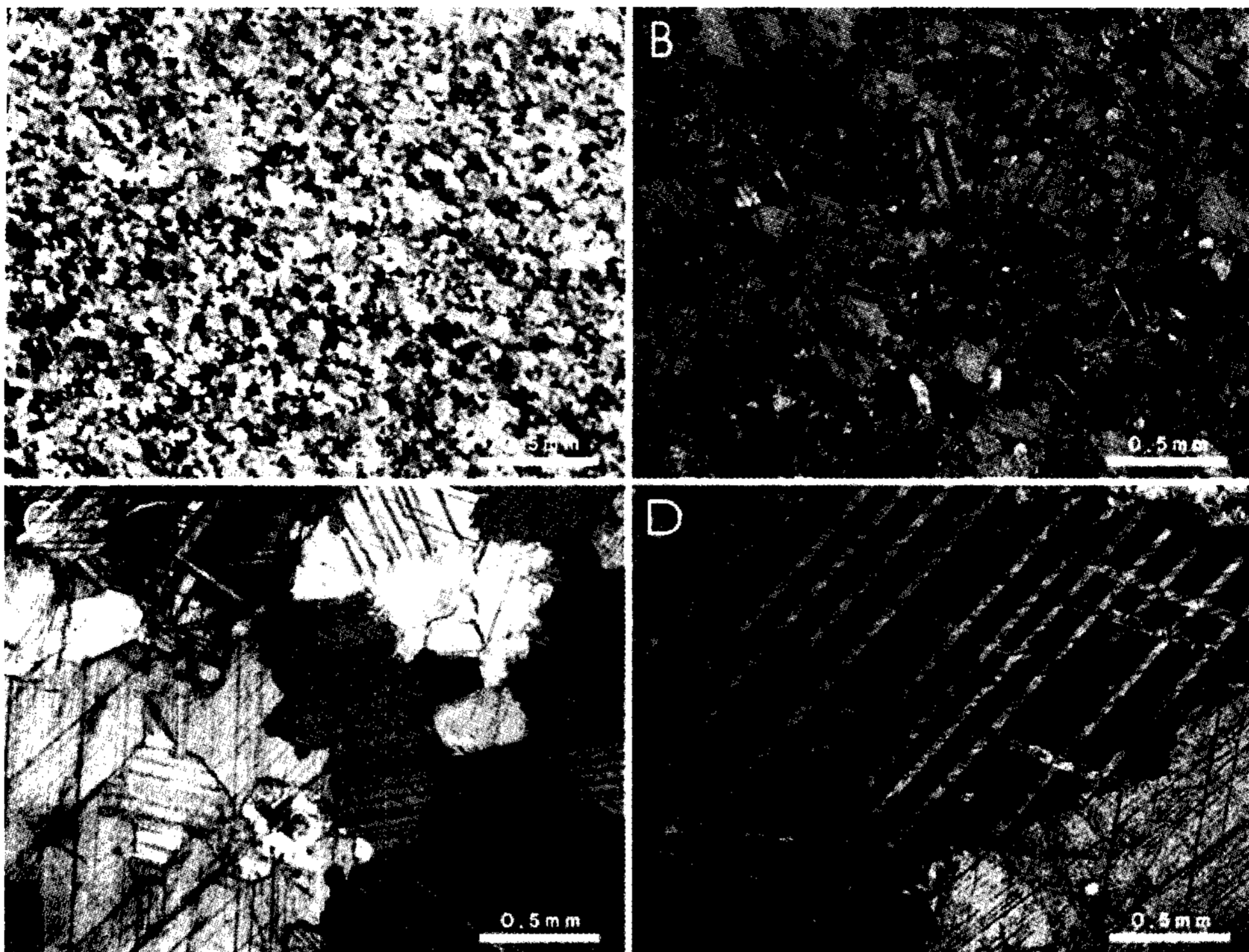


Fig. 1. Photomicrographs of high-purity limestones showing the various crystallinity and texture (crossed nicols). A. Micro-crystalline calcite type, B. Micro-crystalline marble type, C. Coarse-crystalline marble type, D. Mega-crystalline calcite type.

Table 1. Mineralogical characteristics of high-purity limestones from the Pungchon Formation (Noh and Lee, 2007)

Ore type	Mine name	Carbonate composition (wt%)		Chemical composition		Impurities	Crystal Size (mm)	Cleavage		Twin		Crystal shape
		Calcite	Dolomite	CaO (wt%)	MgO (wt%)			Interval (μm)	Frequency (N/mm^2)	Width (μm)	Interval (μm)	
MI	Kyeong-dong	98.82	0.30	55.4	0.1	illite	0.10~0.42	12.5~44.3 (24.1)	6	19	51	euhedral to anhedral, rhombohedral
	Chung-moo	98.49	0.29	55.4	0.2	illite	0.05~0.28	4.8~14.5 (9.6)	2	13	16	subhedral to anhedral
MM	Tae-yeong	98.96	0.81	55.5	0.2	quartz	0.01~0.35	11.6~29.9 (19.3)	5	11	22	anhedral
CM	Nam-myeong	97.28	2.61	53.8	0.8	illite, quartz	2.0~10.0	40.5~112.8 (65.6)	10	36	102	anhedral
ME	Seong-woo	97.45	1.47	55.0	0.8	quartz	5~40	26.1~146.5 (80.1)	11	73	93	euhedral to subhedral, rhombohedral
	Dae-chang	98.83	0.75	54.1	0.6	quartz	8~30	16.4~178.3 (122.4)	14	37	167	euhedral to subhedral, rhombohedral

MI: Micro-crystalline calcite type, ME: Mega-crystalline calcite type, CM: Coarse-crystalline marble type, MM, Micro-crystalline marble type.

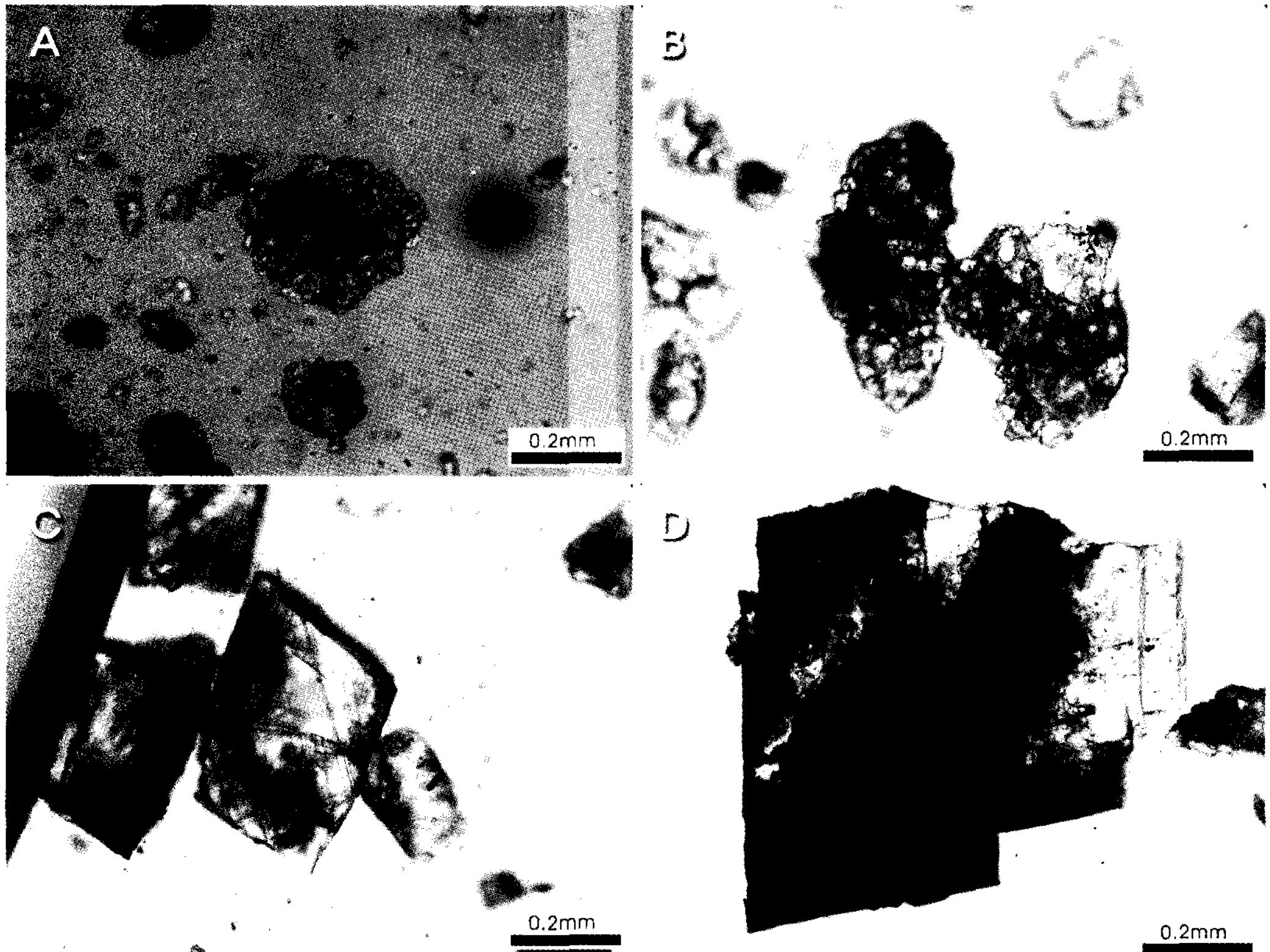


Fig. 2. Polarizing micrographs showing the alteration mode of calcite crystals into minute crystals of quicklime in the grain section prepared by an immersion method. A. Micro-crystalline calcite type, B. Micro-crystalline marble type, C. Coarse-crystalline marble type, D. Mega-crystalline calcite type.

석회석의 소성 특성 및 생석회로의 변환 과정

광석 유형별로 석회석이 생석회로 변환되는 과정을 알아보기 위해 우선 미소성 시킨 시료에서 관찰하였다. 석회석의 소성은 물성적으로 취약한 입자의 경계부나 벽개 및 쌍정면을 따라서 선택적으로 진행되는 경향이 있는 것으로 나타났다(그림 2, 3). 광석 유형별로는 결정의 크기가 작은 미정질 방해석형 광석과 미정질 대리암형 광석에서는 주로 입자와 입자의 경계부를 따라서 생석회로 변환 것을 관찰 할 수 있었고(그림 2A, B), 조립질 대리암형 광석과 거정질 방해석형 광석에서는 주로 벽개나 쌍정면에 규제되어 생석회로 변환되는 것으로 나타났다(그림 2C, D). 이 같은 양상은 주사전자현미경 하에서 두드러지게 나타난다(그림 3A, C). 또한 석회석이 생석회로 변환하는 과정에서 원암의 결정 윤곽, 입자 경계부, 벽개 및 쌍정 등과 같은 모든 조직적인 사항들이

생석회로 변질되어도 그대로 유지됨을 관찰할 수 있었다(그림 3B, D).

소성을 및 소결 특성

석회석의 소성은 위의 결과에서도 알 수 있듯이 석회석의 취약대 즉, 결정윤곽이나 벽개면 등에 규제되면서 외부로부터 내부로 열이 전달되는 방식으로 진행된다. 이 같은 열화학적 반응은 소성온도와 석회석의 광물 특성에 따라 달리 진행되는데, 소성율은 이처럼 석회석의 탈탄산화 되는 정도를 의미하고, 이 같은 소성율은 생석회 제조 공정상에서의 효율성을 시사한다.

광석 유형별로 일정한 온도(1000℃) 하에서 이루어지는 소성율의 차이를 파악하기 위해서 시간대 별로 단계적으로 가열처리 한 후에 탈탄산화 정도를 측정하였다. 측정 결과, 30분 동안 가열시키면 시료 모두 열분해가 완전히 이루어지지 않

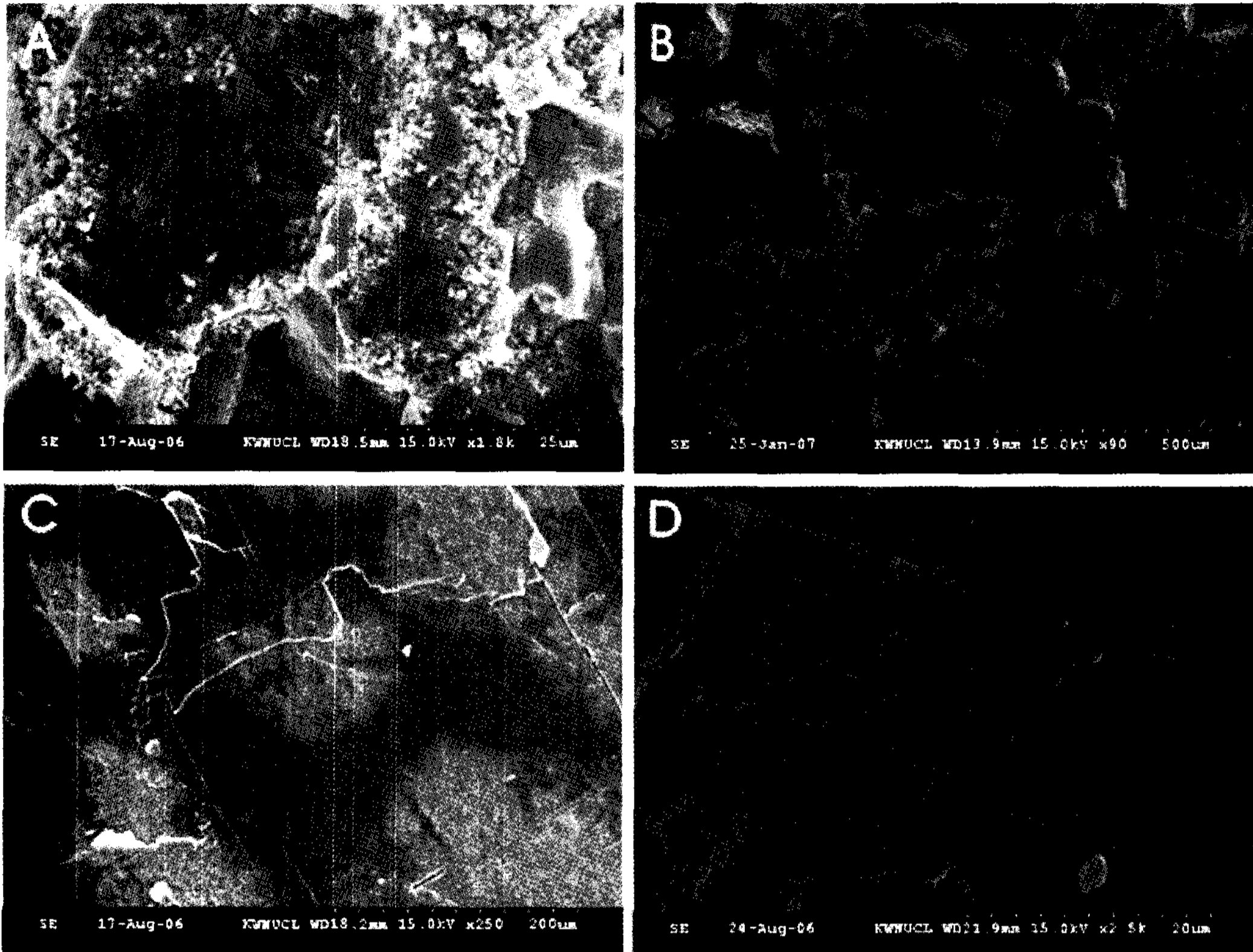


Fig. 3. SEM micrographs showing the alteration mode in the quicklime. A, B. Micro-crystalline calcite type, C, D. Mega-crystalline calcite type.

왔다. 이에 반해서 2시간 소성 후에는 모든 시료들이 탈탄산화 되어 완전히 생석회로 변환된 것으로 나타난다. 이 같은 상황은 X-선 회절분석 결과에 의해서도 확인된다(그림 4). 미소성 상태로 판단되는 30분간 소성했을 경우를 기준으로 소성율을 측정하였다(표 2). 광석 유형별 소성율은 미정질 방해석형 광석 중 경동광산의 광석이 71%로 가장 높게 나타났고, 이에 비해서 조립질 대리암형 광석은 61%로 가장 낮은 수치를 보였다. 그 밖에 충무광산의 광석: 66%, 태영광산: 68%, 성우광산: 65%, 대창광산: 63%으로 측정되었다. 다시 말해서, 풍촌층 석회석의 소성율은 전반적으로 미정질 광석 유형이 상대적으로 조립질인 광석 유형보다 높은 것으로 나타난다.

2시간 이후에 이루어진 단계별 가열 처리 과정에서 소결(sintering) 정도를 평가하였다. 주사전 자현미경으로 관찰한 결과에 의하면, 전체적으로 미정질 광석이 잘 소결되지 않는 것으로 나타나고 상대적으로 거정질 광석은 어느 정도 소결이

일어나는 것으로 관찰된다. 특히 미정질 대리암형 광석이 가장 소결되지 않는 것으로 나타나고 이에 비해서 거정질 방해석형 광석은 현격한 소결 현상이 관찰되었다(그림 5).

생석회의 응용광물학적 특성

일반 물성적 특성

소성 전과 후의 시료를 비교한 결과 색, 체적 변화, 균열 양상 등에 있어서 육안으로도 분명한 차이를 보인다(그림 6). 전체적으로 백색 내지 회백색 또는 연미색의 색상을 보이던 석회석 원암은 소성 후에 전체적으로 백색으로 변하는 경향을 보인다. 그렇지만 백운석을 불순물로 상당량 함유하고 있는 거정질 광석은 소성시킬 경우에 담갈색의 색조를 보이는 것이 특징이다. 또한 소성과정을 통해서 생석회화 될 경우에 시료들은 전반적으로 취약한 물성을 보이지만 거정질 광석

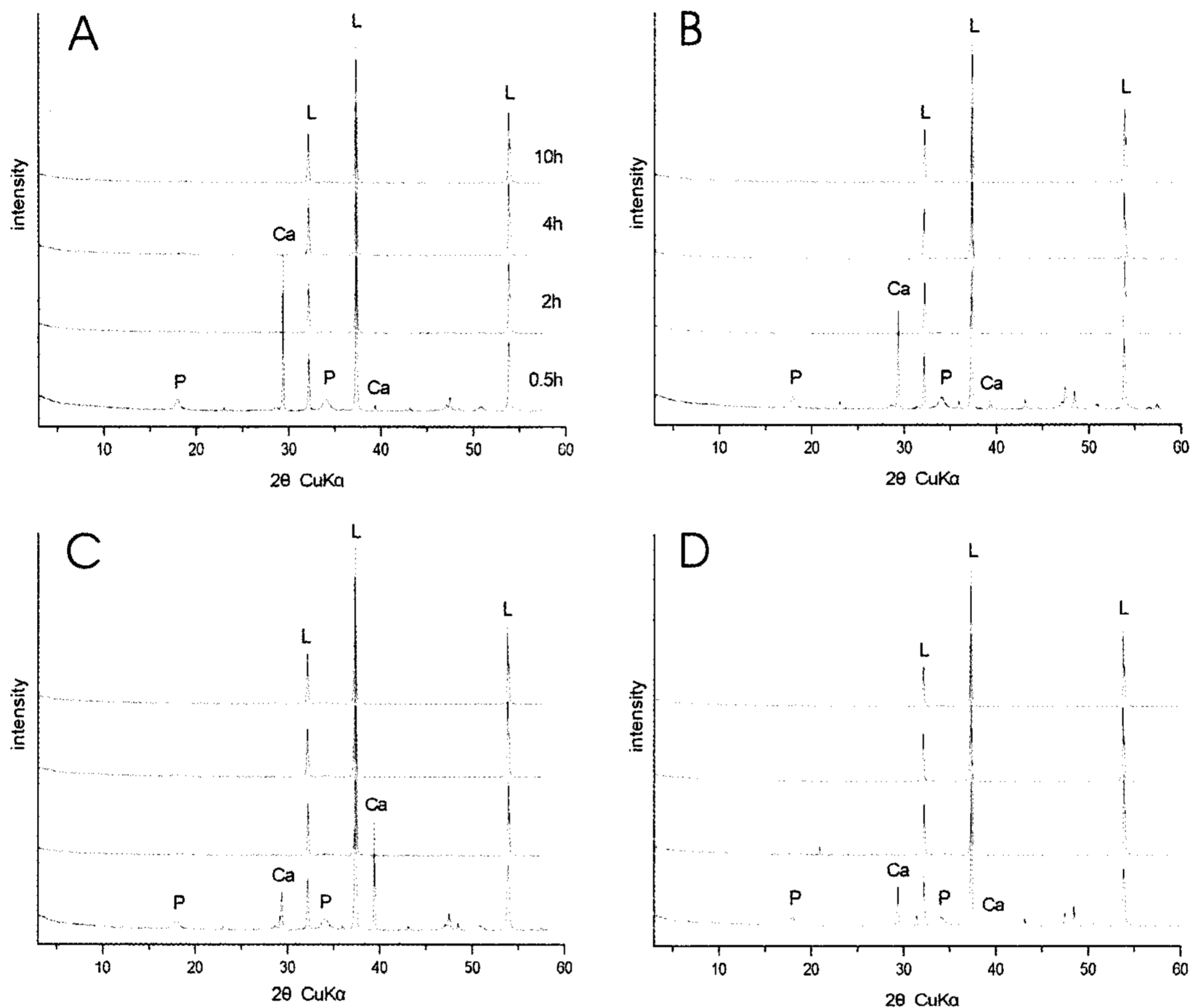


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of calcinated limestones aging for 0.5, 2, 4, and 10 hours, respectively. A. Micro-crystalline calcite type, B. Micro-crystalline marble type, C. Coarse-crystalline marble type, D. Mega-crystalline calcite type, Ca: calcite, L: lime, P: portlandite. The detected portlandite phase in XRD patterns is originated from the hydration of quicklime after heat treatment.

Table 2. Rate of calcination and degree of sintering of high-purity limestones from the Pungchon Formation

Ore type	Mine name	Rate of calcination (%)		Degree of sintering		
		0.5 (hour)	2 (hour)	4 (hour)	10 (hour)	16 (hour)
MI	Kyeongdong	71	100	none	weak	weak
	Chungmoo	66	100	none	none	weak
MM	Taeyeong	68	100	none	none	none
CM	Nammyeong	61	100	none	weak	weak
ME	Seongwoo	65	100	weak	weak	moderate
	Daechang	63	100	moderate	moderate	moderate

을 제외한 시료들은 대부분 원래의 형태를 유지하는 것으로 나타난다. 그렇지만 거정질 광석들

은 소성과정에서 많은 균열대가 파생되는 관계로 외부적 힘이 전혀 가해지지 않은 상태에서 원래

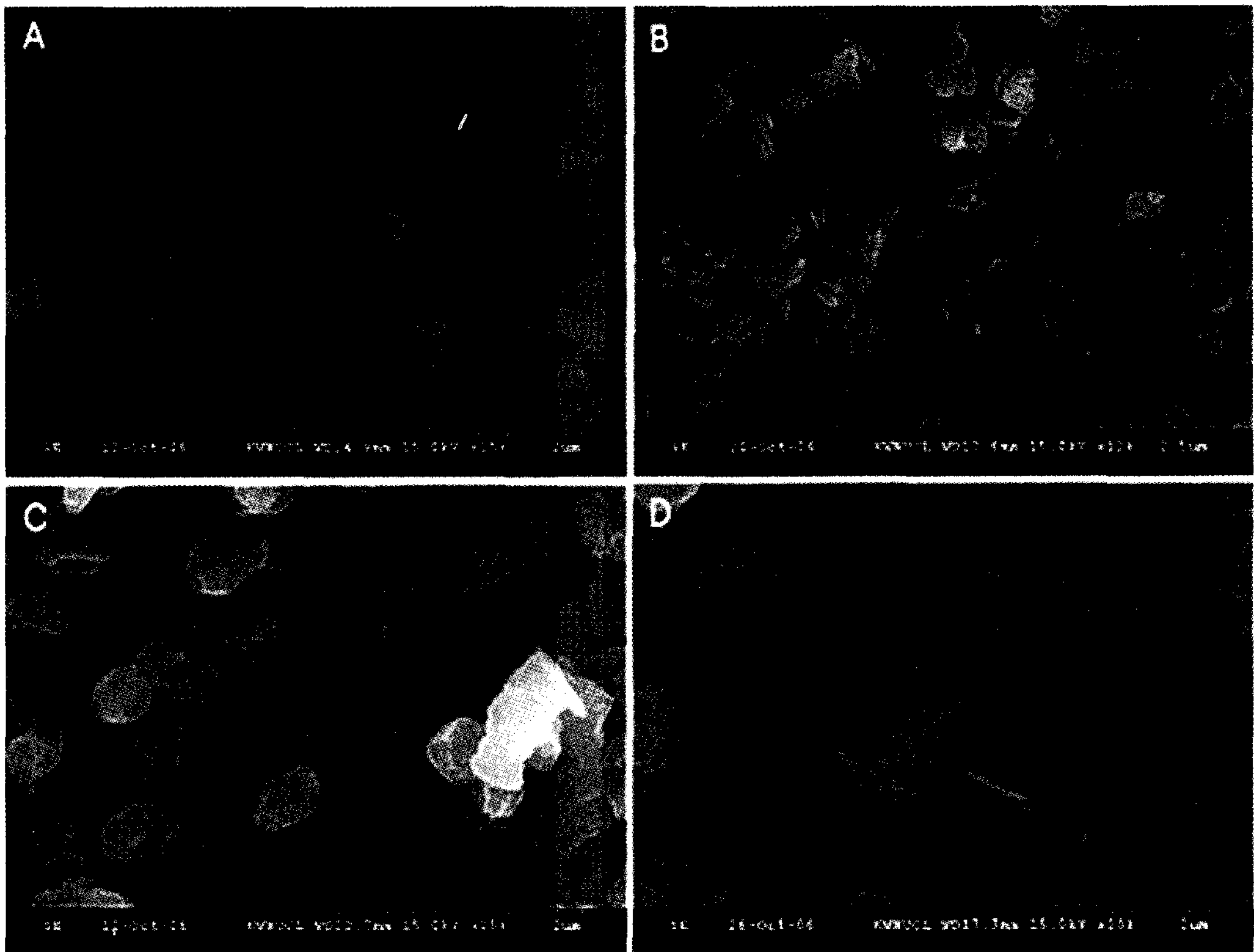


Fig. 5. SEM micrographs showing the degree of sintering in the micro-crystalline marble type (A. 2 hours, B. 16 hours) and mega-crystalline calcite type (C. 2 hours, D. 16 hours).

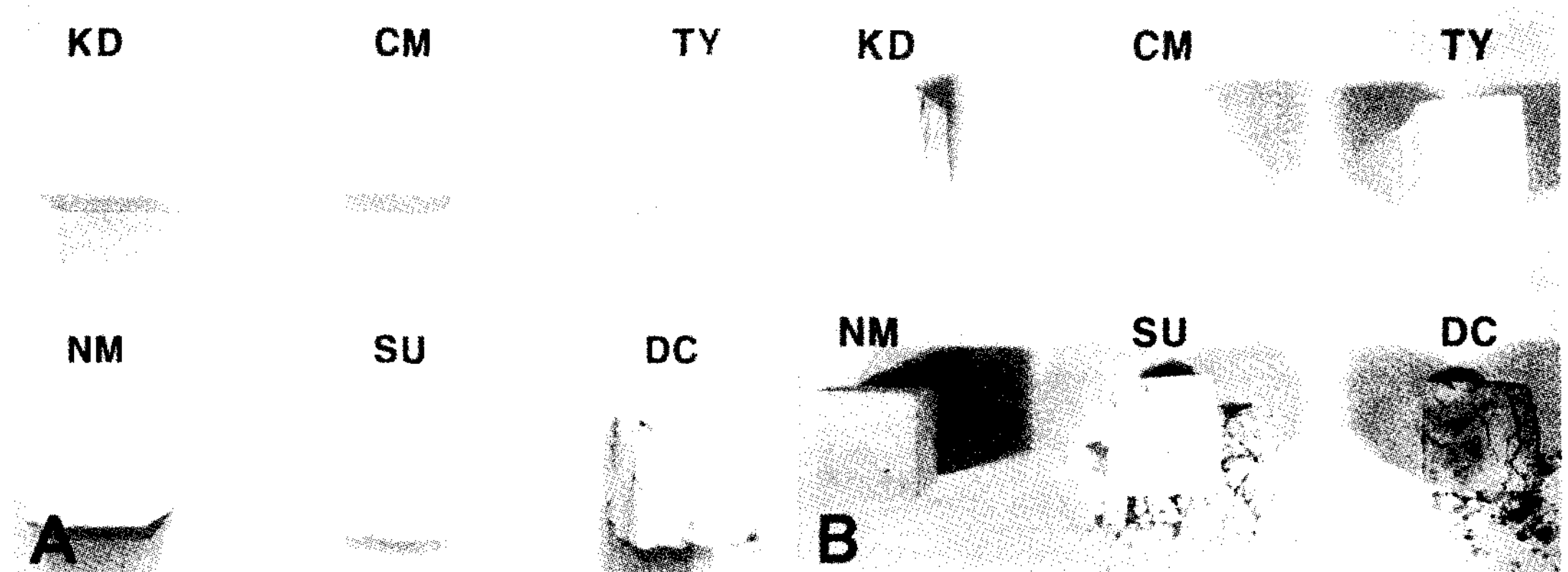


Fig. 6. Physical characters of limestones (A) and their heat-treated counterparts (B). Abbreviations of samples are the same as in the Table 1.

의 형태를 유지하지 못하고 와해되는 양상을 보인다(그림 6B, 7).

생석회의 결정 크기 및 결정형

전술한 바와 같이 단계적으로 가열 처리하여

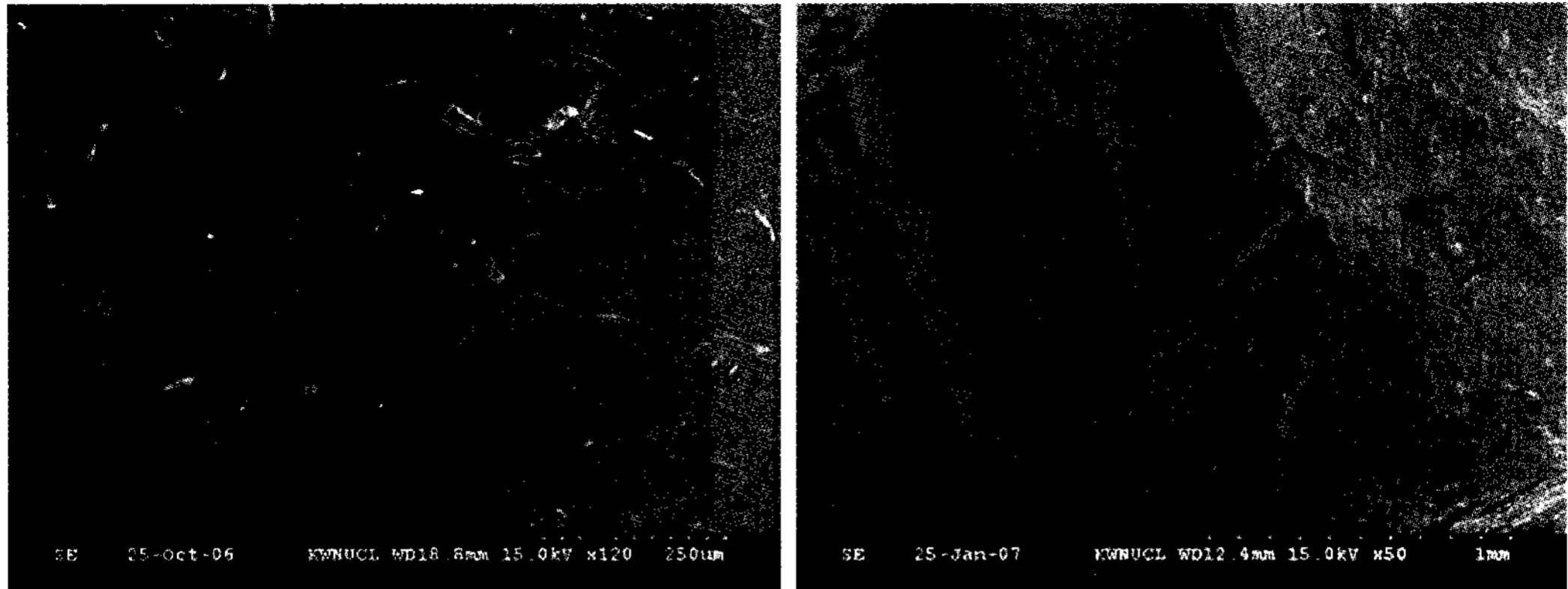


Fig. 7. SEM micrographs showing the crack openings of the mega-crystalline calcite ores when heated (A: Sungwoo mine, B: Daechang mine).

Table 3. Characteristics of the quicklime synthesized from the Pungchon limestone

Ore type	Mine name	Rate of decrepitation (%)	Surface area (m ² /g)	Whiteness	Crystal mean size (μm)				
					0.5 hr	2 hr	4 hr	10 hr	16 hr
MI	Kyeongdong	90.80	2.35	88	0.5	0.6	0.7	0.8	0.8
	Chungmoo	3.73	2.67	90	0.4	0.5	0.5	0.6	0.8
MM	Taeyeong	0.11	2.66	89	0.4	0.5	0.5	0.6	0.8
CM	Nammyeong	55.92	2.37	87	0.4	0.5	0.6	0.8	0.9
ME	Seongwoo	24.20	1.41	90	0.5	0.6	0.6	1.1	1.7
	Daechang	23.54	0.55	71	0.6	0.6	0.6	1.2	2.1

제조된 생석회의 결정 크기는 광석 유형에 따라 처음에는 별다른 차이가 없었지만 정체 시간이 증가함에 따라 시료별로 현격한 차이를 보이는 경향을 나타낸다(표 3). 특히 거정질 방해석형 광석의 경우에 소성 시간의 변화에 따른 생석회의 결정 크기 증대 양상이 보다 현저한 것으로 나타난다.

일반적으로 소성 시간이 길어짐에 따라 생성된 생석회의 결정 입도가 증대된다는 것은 이미 보고된 바 있다(Boynton, 1980; Oates, 1998). 동일한 시료에서 소성 시간 경과에 따른 생석회 결정들의 입도 변화 측정 결과에서도 위와 같은 사실을 확인할 수 있었다. 모든 광석 유형에서 소성 시간이 증가함에 따라 정도의 차이는 있지만 평균적인 결정 크기가 커지는 양상이 관찰된다. 즉, 30분 소성한 시료의 경우, 미정질 방해석형: 0.4~0.5 μm, 미정질 대리암형: 0.4 μm, 조립질 대리암형: 0.4 μm, 거정질 방해석형: 0.5~0.6 μm

의 결정 크기를 보인다. 이에 비해서 탈탄산화 과정이 완료된 2시간, 4시간, 10시간 및 16시간 소성한 시료에서는 생석회의 평균 결정 크기가 미정질 방해석형: 0.5~0.6 μm; 0.5~0.7 μm; 0.6~0.8 μm; 0.8 μm, 미정질 대리암형: 0.5 μm; 0.5 μm; 0.6 μm; 0.8 μm, 조립질 대리암형: 0.5 μm; 0.6 μm; 0.8 μm; 0.9 μm, 거정질 방해석형: 0.6 μm; 0.6 μm; 1.1~1.2 μm; 1.7~2.1 μm와 같이 변화된다.

풍촌층 석회석으로부터 합성된 생석회의 입도 분포 양상을 관찰한 결과, 대부분 입도 분포 폭이 좁고 대칭적인 단순형의 입도 분포 양상을 보인다. 거정질 방해석형 광석을 제외한 미정질 방해석형, 미정질 대리암형 및 조립질 대리암형의 광석에서는 대체로 결정 크기의 분포가 단순형의 분포 양상을 보인다(그림 8). 또한 소성시간이 길어짐에 따라 결정 분포의 폭이 커짐이 관찰된다. 거정질 방해석형 광석에서는 정체시간이 짧은 경

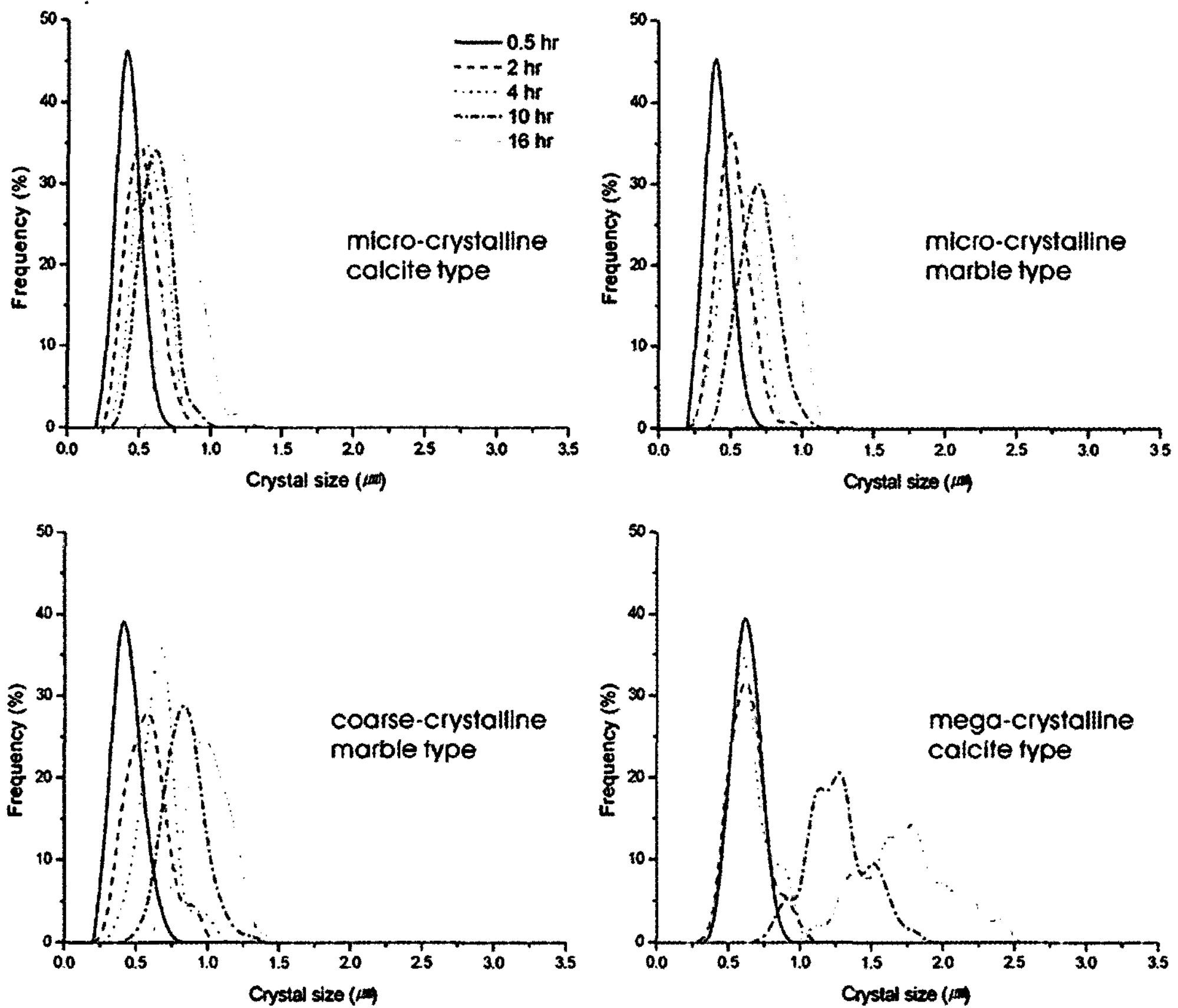


Fig. 8. Size distribution curve of the quicklime phases.

우(30분, 2시간, 4시간)에는 결정 크기의 단순형의 분포 양상을 보이지만 정체시간이 보다 길어지면(10시간, 16시간) 복합형의 결정 분포양상이 관찰된다. 따라서 이 실험 조건 하에서는 2시간 정도의 가열 과정으로서 충분하고 그 이상의 시간으로 정체시켜 열처리 된 생석회는 과소된 상태로 여겨진다.

NaCl 결정구조와 유사한 등축결정형 구조를 갖는 생석회의 결정들은 정육면체형 결정형을 기본으로 이론적으로는 육팔면체(cubeoctahedron) 결정형과 같은 다양한 취형 결정형을 이룰 수 있다. 그러나 이 실험적 연구에서 구해지는 생석회 결정형들은 1 μm 전후의 극미립의 결정도를 보이고 대부분 미숙성 된 결정형을 이루기 때문에 그 결정형을 정확히 관찰하기 어려운 상황이다. 그렇지만 전반적으로 미정질 광체에서는 위정방(pseudotetragonal) 결정형이 우세하고 조립질 광체에서 육팔면체형 결정형이 흔히 수반되는 양상

을 관찰할 수 있다(그림 9, 10). 생석회 결정형들은 취형 결정형을 이룰수록 전체적으로 구과상의 형태를 보여준다. 그렇지만 기하적으로 완벽한 취형형태(combination form)를 이루는 것은 아니고 다소 불완전한 양상을 보인다.

생석회 결정들은 정체시간이 길어짐에 따라 무정형의 입상 결정에서 결정 크기가 증대되면서 부분적으로 결정면이 발달하는 공통적인 결정화 양상을 나타낸다. 결정화 단계 초기에는 대개 2~3개의 미결정들이 서로 연결되어 마치 생강과 같은 결정질 집합체를 이루는 것이 특징이다(그림 9A). 이 같은 양상은 가열이 진행됨에 따라 각각 날개의 결정들로 분리되는 경향을 보이면서 위정방형 또는 육팔면체형 등으로 결정화 된다.

공극률

전술한 바와 같이 생석회의 품질에 공극률은

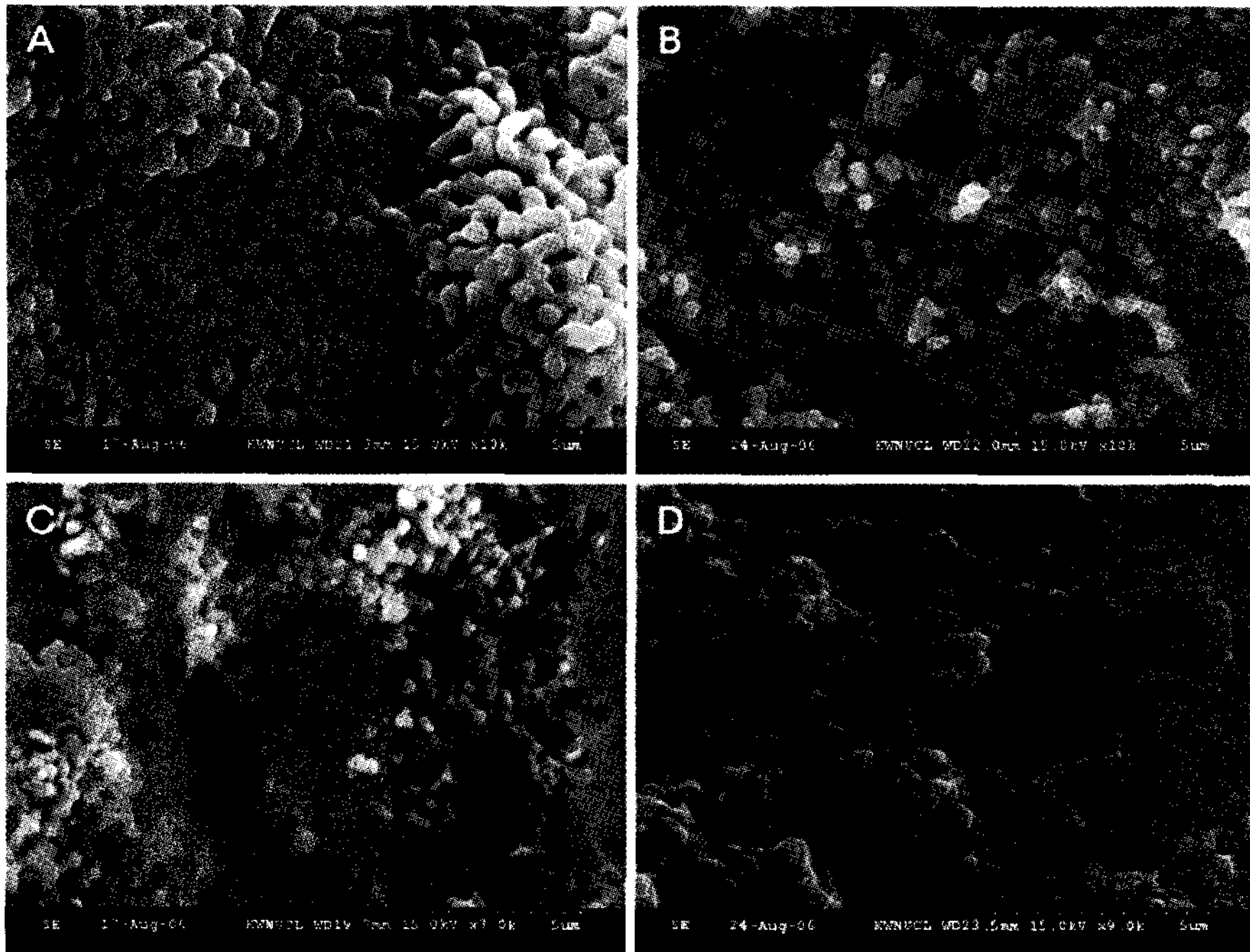


Fig. 9. SEM micrographs showing the morphology and texture of the quicklime calcined for 0.5 hours. A. Micro-crystalline calcite type, B. Micro-crystalline marble type, C. Coarse-crystalline marble type, D. Mega-crystalline calcite type.

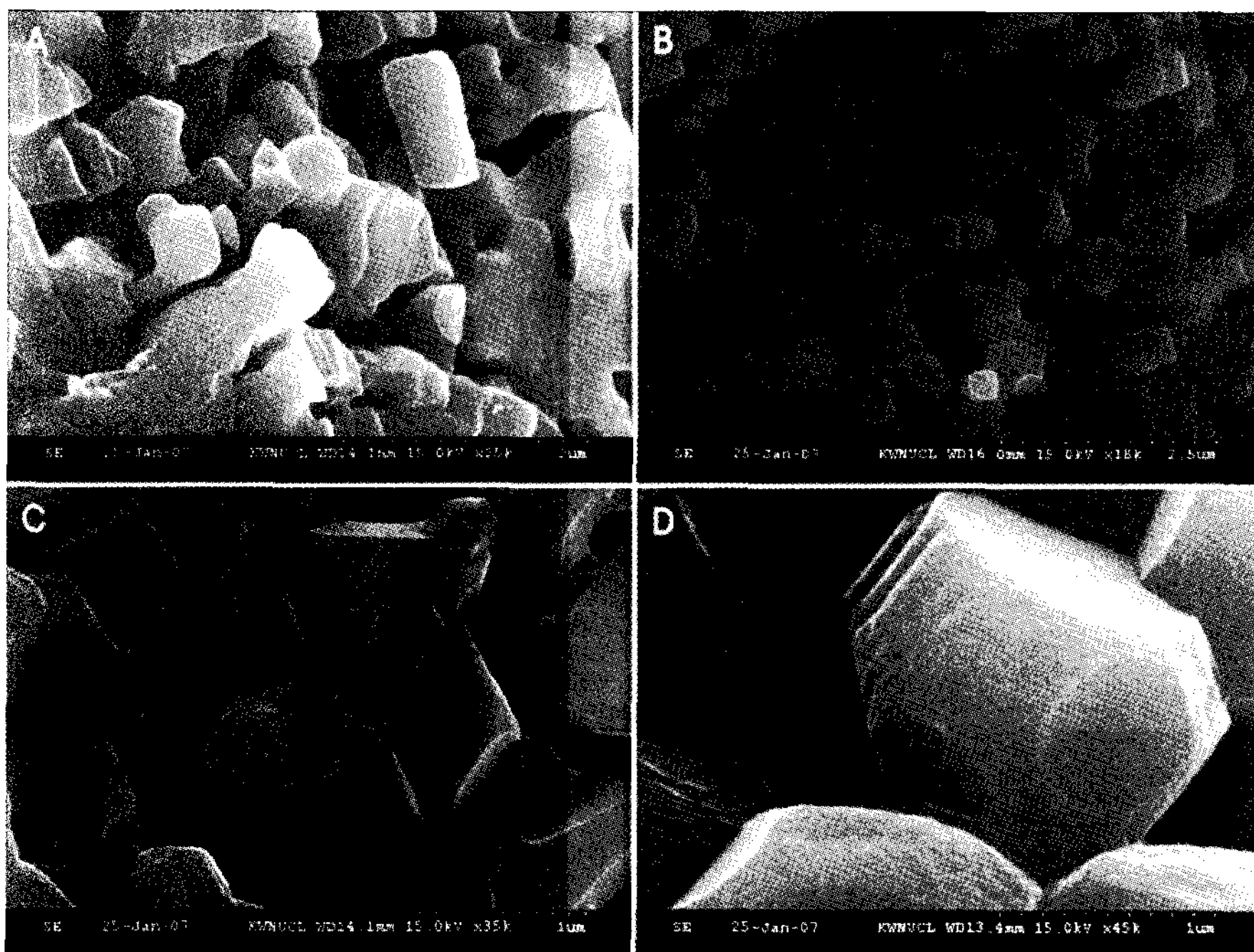


Fig. 10. SEM micrographs showing the morphology and texture of the quicklime calcined for 16 hours. A. Micro-crystalline calcite type, B. Micro-crystalline marble type, C. Coarse-crystalline marble type, D. Mega-crystalline calcite type.

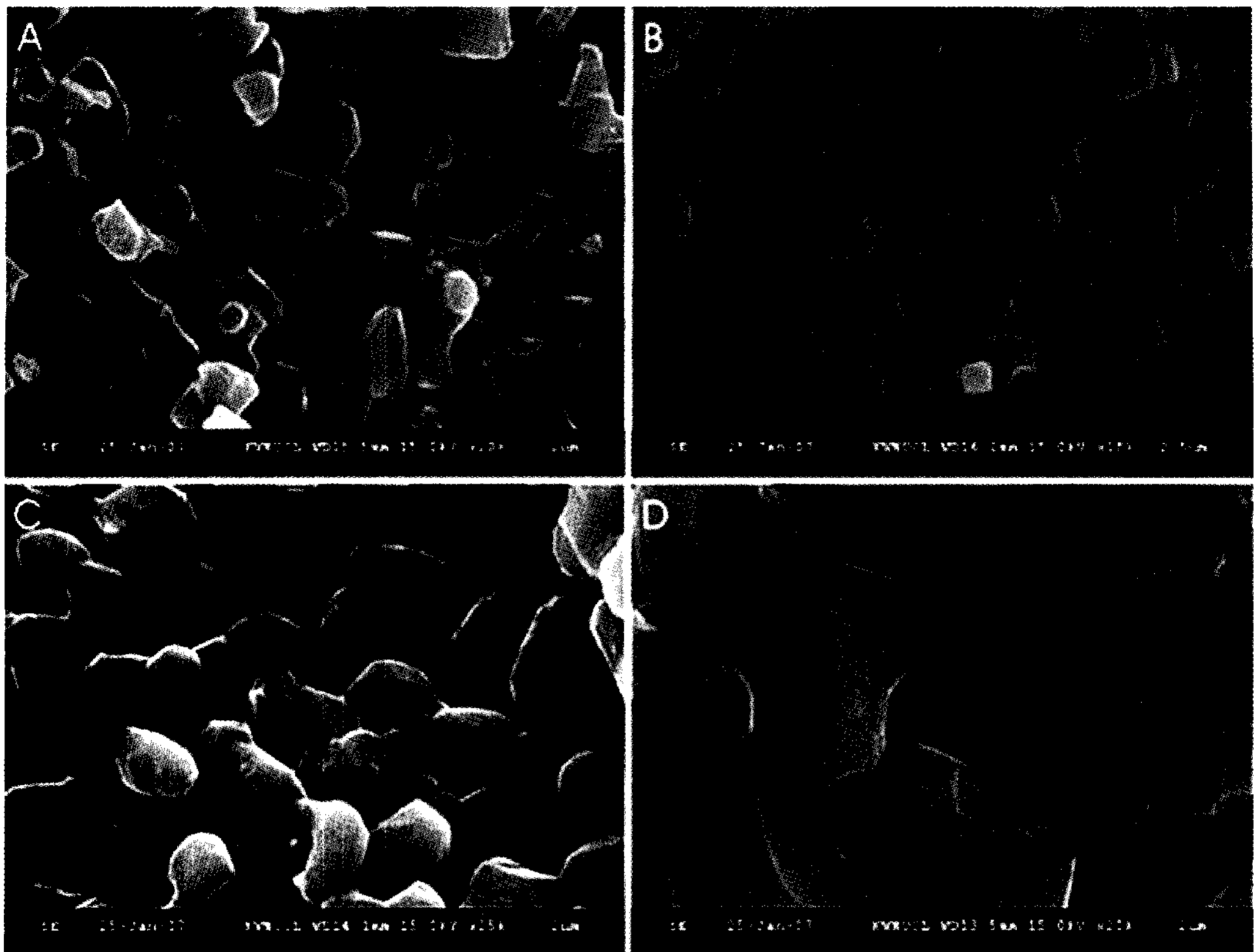


Fig. 11. SEM micrographs illustrating the degree of porosity development in the quicklimes. A. Micro-crystalline calcite type, B. Micro-crystalline marble type, C. Coarse-crystalline marble type, D. Mega-crystalline calcite type.

매우 중요한 요소로 작용한다. 일반적으로 소성 온도가 높고 소성 시간이 길어질수록 과소성 되어 결정 입도 증대와 소결 현상이 일어나 공극률을 감소시키는 것으로 알려져 있다(Murray, 1956). 평균 35% 정도의 공극률을 갖지만 소성 여건에 따라 18~54%에 이를 정도로 폭 넓은 변화상을 보이는 것이 생석회 공극률의 특징이다(Boynton, 1980).

풍춘층 석회석에서 2시간 정도의 적정 가열 조건하에서 대략 30% 전후의 소성 공극률을 보인다. 그렇지만 미정질 광석이 조립질 광석 유형들보다 상대적으로 높은 공극률을 나타낸다(그림 11). 이는 가열 정체시간이 증가되어 결정 입도가 커지고 소결현상이 수반될 경우 그 차이는 더욱 현격해진다.

응축률

석회석을 가열하면 가열 초기에는 일정한 비율로 팽창하다가 해리온도에 도달하면 표면에서부터 석회석의 열분해(dissociation)가 시작되고 계속 가열하면 응축이 일어나게 된다(日本石灰協會 技術委員會, 1992). 이 같은 응축 정도는 생석회의 공극률 감소를 수반하여 결국 생석회의 반응성 저하를 야기 시키기 때문에 생석회의 품질 평가에 주요 항목이 될 수 있다.

이 같은 응축률을 규격화된 시편의 소성 전후의 길이 변화로서 계측해 보았다. 즉, 부피가 대략 27 cm^3 이었던 시료가 16시간 경과된 소성 실험이 종료된 후에 약 $21 \sim 26 \text{ cm}^3$ 로 다소 줄어든 것으로 측정되었다. 그렇지만 거정질 광석들은 소성 과정에서 전술한 바와 같은 열극의 발달로 와해되어 응축률을 측정할 수 없었다. 측정 가능

한 시료들 중에서는 조립질 대리암형 광석이 가장 심하게 응축되었고 미정질 방해석형의 광석중 충무광산의 광석이 가장 덜 응축되었다. 응축 정도를 정육면체 형태 시료의 능의 길이 단위로도 측정해 보았다. 16시간 소성시킨 시료를 측정해 결과, 조립질 대리암형: 2.6~2.7 cm, 미정질 대리암형: 2.8 cm, 미정질 방해석형: 2.8~2.9 cm의 순서로 줄어드는 양상을 인지할 수 있었다.

분화율

생석회의 분화(decrepitation) 현상은 소성로 내부에서 석회석에 가해지는 충격이나 마찰에 의해서 생기기도 하지만, 소성이 진행되는 과정에서 석회석의 결정질 상태나 조직 그리고 이등방성 물성을 갖는 방해석 결정 자체의 열적 팽창 성향 때문에 야기되는 것으로 알려져 있다(Hedin, 1954). 이 같은 분화현상은 석회 제조 공정에서 킬른 내에서의 통기 악화를 초래하여 생산성 저하 및 소성로의 기능상의 문제발생의 원인이 될 뿐만 아니라 생석회의 품질을 저하시키는 요인이 되기 때문에 매우 중요하다(서인국, 1997).

광석 유형별로 분화율을 측정해 본 결과, 미정질 방해석형에 속하는 경동광산의 광석은 분화율을 따지기 어려울 정도로 진탕 처리 과정에서 너무 쉽게 분상으로 변화되는 예외적으로 매우 높은 분화율 수치(90.80%)를 보였다. 이는 아마도 경동 광산의 광석이 특징적으로 입상 조직을 갖고 있기 때문에 진동 시에 입간이 쉽게 유리되기 때문인 것으로 판단된다. 이에 비해서 또 다른 미정질 방해석형 광석인 충무 광산의 광석은 3.73%, 미정질 대리암형 광석은 0.11%, 조립질 대리암형 광석은 55.92%, 거정질 방해석형의 성우광산과 대창 상동광산의 광석은 24.20%, 23.54%의 분화율 수치를 각각 보였다(표 3). 미정질 대리암 조직을 보이는 광석이 상대적으로 가장 낮은 분화율을 보이는 것은 분화율이 광석의 조직과도 밀접한 연관이 있음을 시사하는 것으로 여겨진다. 분화 양상도 광석 유형에 따라 차이점이 관찰되는데 거정질 방해석형 광석은 대개 벽개 방향으로 분화되는 양상이 관찰되고 높은 분화율을 보이는 경동광산과 남명광산의 광석은 입자 경계를 따라 분화되는 현상이 관찰된다.

비표면적

생석회의 비표면적은 생석회가 분상으로 사용될 경우 생석회의 반응성을 시사하는 특성으로서 간주될 수 있다. 비표면적의 측정 결과, 미정질 방해석형: 2.35~2.67 m²/g, 미정질 대리암형: 2.66 m²/g, 조립질 대리암형: 2.37 m²/g 그리고 거정질 방해석형 광석은 0.55~1.41 m²/g의 수치를 나타낸다(표 3). 분상의 비표면적에 있어서도 역시 미정질 광석들이 상대적으로 거정질 광석보다 반응성이 높은 것으로 평가된다.

백색도

생석회에서 백색도는 품질 면에서 그다지 중대한 영향 인자는 아니지만 석회의 품위와 품질을 간접적으로 지시하는 특성중의 하나로 간주될 수 있다. 생석회의 백색도 측정 결과, 미정질 방해석형 광석의 경동광산과 충무광산의 광석이 각각 88과 90의 수치를 나타낸다. 이에 비해서 미정질 대리암형: 89, 조립질 대리암형: 87로 측정되었다. 거정질 방해석형 광석 중 성우광산의 광석은 90, 대창광산의 광석은 71의 수치를 보인다(표 3). 대부분 비슷한 백색도 수준을 보이지만 대창 상동광산의 광석이 백운석 불순물의 영향에 의해서 상당히 낮은 수치를 보이는 것이 특징이다.

화학조성

생석회의 화학조성은 품위를 결정하는데 매우 중요한 요소이다. 생석회의 품위는 CaO 함량에 의해 구분되며 불순 성분의 함량 정도에 따라 사용 그 용도가 제한될 수 있다.

생석회의 화학분석 결과, CaO 함량은 미정질 방해석형; 95.52~95.88 wt%, 미정질 대리암형; 95.71 wt%, 조립질 대리암형; 95.67 wt%, 거정질 방해석형; 95.53~96.38 wt%으로써 광석 유형별로 비교적 높은 품위(> 95 wt%)를 보인다(표 4). 주요 불순 성분인 MgO와 Fe₂O₃는 각각 미정질 방해석형; 0.67~1.10 wt%, 0.05~0.08 wt%, 미정질 대리암형; 0.91 wt%, 0.08 wt%, 조립질 대리암형; 1.13 wt%, 0.05 wt%, 거정질 방해석형; 1.10~1.53 wt%, 0.05~0.13 wt%의 수치를 보인다. 또한 SiO₂ 및 Al₂O₃는 조립질 대리암형 광석과 거정질 방해석형의 대창 상동광산의 광석에서

Table 4. Chemical composition of the quicklime from the Pungchon limestones

Chemical composition	Ore type	MI		MM	CM	ME	
		Kyeongdong	Chungmoo	Taeyeong	Nammyeong	Seongwoo	Daechang
CaO		95.52	95.88	95.71	95.67	96.38	95.53
MgO		0.67	1.1	0.91	1.13	1.1	1.53
SiO ₂		n.d.	n.d.	n.d.	0.43	n.d.	0.57
Al ₂ O ₃		n.d.	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	0.07
Fe ₂ O ₃		0.08	0.05	0.08	0.05	0.12	0.13
TiO ₂		n.d.	n.d.	n.d.	0.01	0.002	0.01
Na ₂ O		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.05
K ₂ O		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.01
MnO		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
P ₂ O ₃		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
LOI		3.42	2.88	3.23	2.59	2.33	2.06
Total		99.7	99.92	99.94	99.92	99.92	99.98

n.d. : not detected

만 수반되고 다른 광석 유형에서는 검출되지 않았다. 그 이외의 성분들은 측정되지 않거나 극미량(< 0.05 wt%) 함유되는 것으로 나타났다.

소성 특성에 관련된 원광의 규제요인 해석

전술한 바와 같이 연구에서는 소성 특성을 규제하는 두 가지 요인 즉, 석회석의 특성과 소성 조건 중에서 후자는 일정한 방식으로 고정시킨 상태에서 이루어졌다. 따라서 광석 유형별로 나타나는 소성 특성상의 차이는 전적으로 원광인 석회석의 상태에 기인한 것으로 볼 수밖에 없다. 이 같은 근거 하에 이 장에서는 원광과 생석회의 소성 특성 자료를 바탕으로 소성 특성에 대한 원광의 조성 및 조직의 규제 여부를 해석하고자 한다.

앞에서 검토한 바와 같이 석회석으로부터 생성된 생석회의 품질 특성들은 석회석 내에 존재하는 물리적 취약대 즉, 결정 입간, 벽개면 등에 의존되는 양상을 보인다. 생석회 형성을 위한 가열 과정에서 열의 전달은 이 같은 취약대를 선호하여 선택적으로 작용할 수밖에 없기 때문에 이는 당연한 결과로 여겨진다. 생석회의 특성에서 거의 모든 부문에 결정 입도가 작을수록 품질 면에

서 긍정적인 결과를 보이는 것도 결과적으로 입간 취약대와 연관된 것으로 해석될 수 있다.

그림 12에서 볼 수 있듯이, 원암의 결정 입도는 생성된 생석회의 결정도, 비표면적 등에 결정적인 영향을 주는 것으로 해석된다. 즉, 반응성이 큰 고품질의 생석회를 얻기 위해서는 기본적으로 미정질의 원광이 보다 적합하다는 사실을 강하게 시사한다. 원광 내의 방해석 결정 내에 발달하는 벽개도 중요한 열적 통로로서의 역할을 할 것임은 틀림없지만, 벽개가 잘 발달할수록 원광의 방해석 결정의 입도가 크기 때문에 입간 취약대의 발달을 저하시킴으로써 결과적으로 벽개에 의한 효과는 상쇄되어 생석회의 품질 향상에 별다른 기여를 하지 못하는 것으로 해석된다. 또한 벽개의 발달은 가열 팽창되는 과정에서 열극을 형성하거나 분화율을 촉진시키는 생석회의 품질상 부정적인 역할을 수반하는 것으로 해석된다. 이 같은 해석은 벽개의 빈도수를 소성율과 대비한 도표 상에서도 뒷받침된다(그림 13). 따라서 현재 국내 생석회 업계에서 경험적으로 미정질 광석을 생석회 원료로서 선호하고 있는 것은 결과적으로 타당한 것으로 판단된다.

그렇지만 미정질 방해석형 광석과 미정질 대리

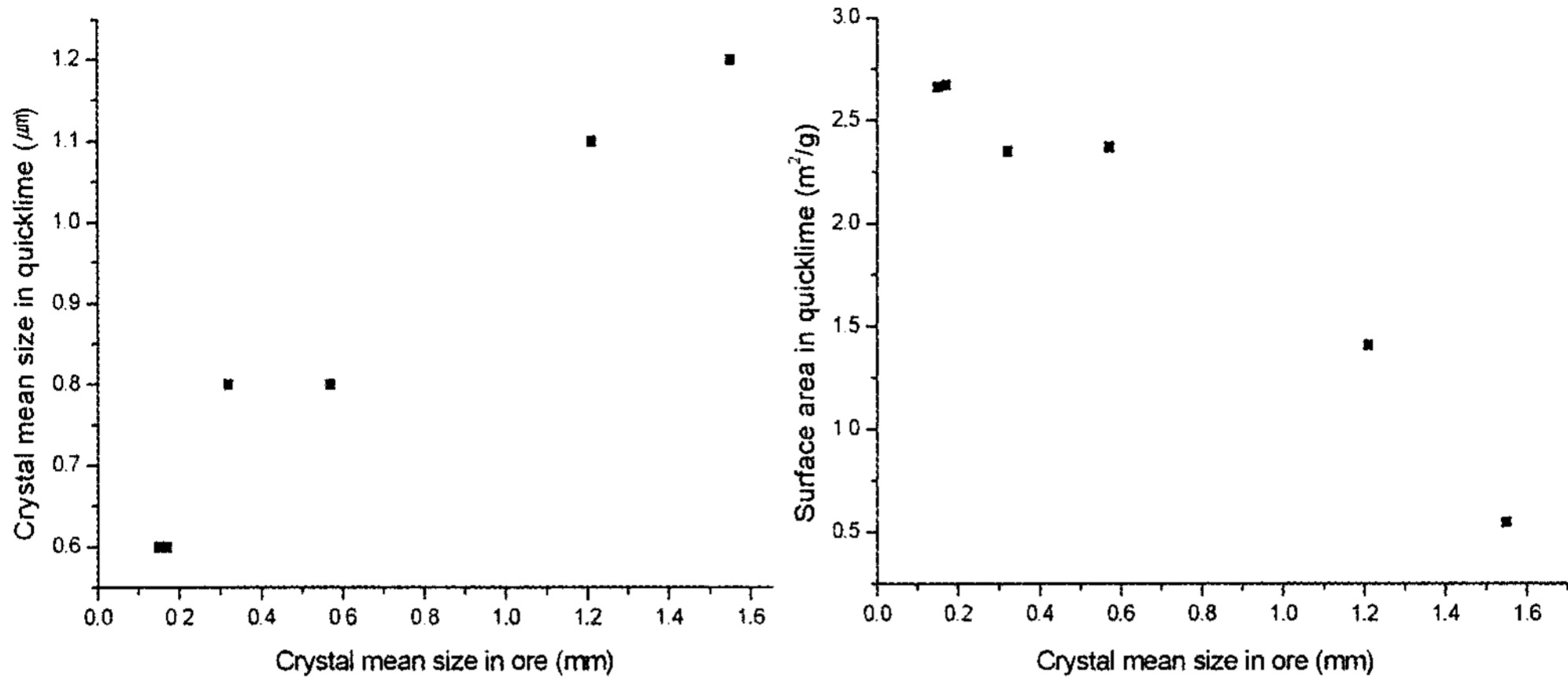


Fig. 12. X-Y plots for crystal mean size and specific surface area in the lime samples vs. mean size of crystal in the limestone ores.

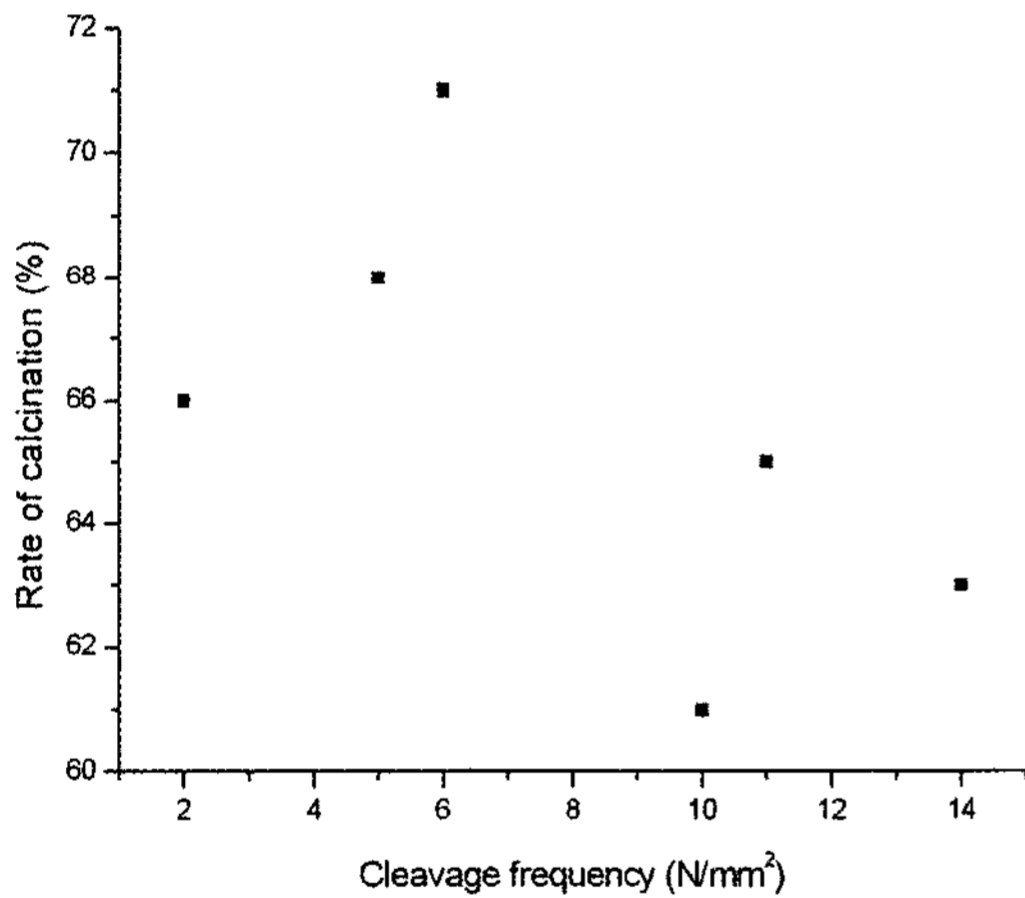


Fig. 13. X-Y plots for the cleavage frequency of calcite vs. the rate of calcination.

압형 광석의 경우에서 볼 수 있듯이(그림 14), 비슷한 입도임에도 불구하고 소성체의 강성과 연관되는 특성인 분화율 등에서 대리암형 광석이 상대적으로 우수한 품질 특성을 보인다는 사실은 결정 입도 이외에도 원암의 치밀한 조직 사항이 중요한 원인에 의한 규제 요소로 평가될 수 있을 것이다. 그 밖에 원암에 수반되는 백운석을 비롯한 불순 광물 등과 미량의 착색 원소들도 화학분석 결과에 의하면 백색도에 상당한 영향을 미치는 것으로 판단된다.

결과적으로 석회석 원암의 결정도, 조직, 벽개의 발달 상황과 불순물 함유도와 같은 원암의 암석·광물학적 특성이 생석회의 품질을 규제하는

주요 사항인 것으로 판단된다. 따라서 고반응성 생석회의 제조를 위해서는 우선적으로 적절한 광물상과 조직을 가지는 원암을 선택하는 지혜가 요구된다.

결론

1) 풍촌층 석회석의 가열 처리 과정에서 생석회로의 전이 현상은 입간, 벽개 및 쌍정면과 같은 물리적 취약대에 선택적으로 규제되는 양상을 보인다. 또한 이 과정에서 석회석의 화학적 요소를 제외한 모든 조직적 사항이 생석회에서도 그대로 잔존되는 양상을 보인다.

2) 풍촌층 석회석으로부터 제조된 생석회 결정들은 대개 1 μm 전후의 극미립상으로 무정형의 결정들이 2~3개 연결된 취합 결정체를 이룬다. 이 반응 과정은 대개 2시간 이내에 완료되고 그 이후에는 결정 숙성 및 소결 과정이 진행되는 것으로 나타난다. 생석회 결정들은 가열 정체 시간이 경과함에 따라 대개 불완전한 위정방형 내지 육팔면체 결정형을 이루며 결정도와 결정형의 발달이 심화되는 경향을 보인다. 특히 결정 입도가 큰 광석에서 생석회의 품질에 부정적인 영향을 미치는 이 같은 양상과 소결 반응이 보다 현저한 양상을 보인다.

3) 풍촌층 석회석의 소성 특성은 기본적으로 광석 유형, 특히 원광의 결정도에 따라 현격한 차이를 보인다. 미정질 광석들이 소성을, 분화율, 공극률, 응축률 및 비표면적에 있어서 상대적으

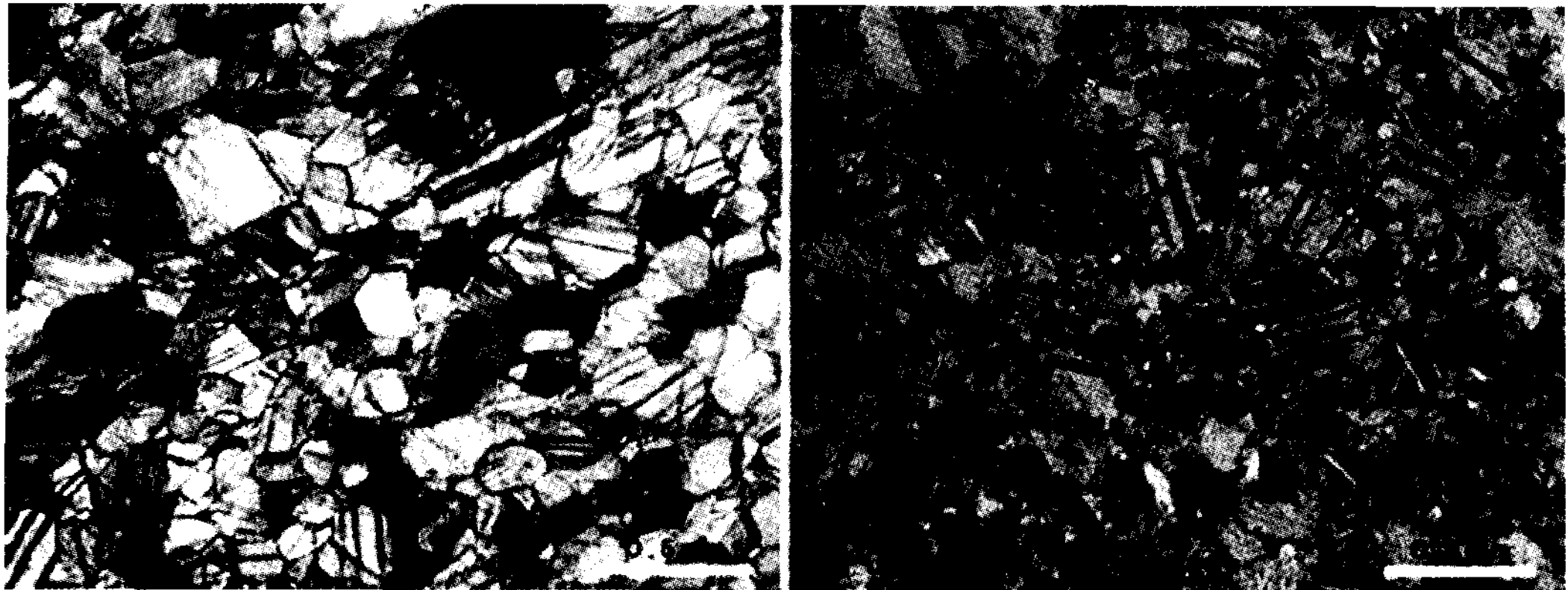


Fig. 14. Photomicrographs showing the distinction in crystallinity and texture of the micro-crystalline calcite type (A) and the micro-crystalline marble type (B) (crossed nicols).

로 양호한 소성 특성을 보인다. 이에 비해서 조립질 및 거정질 광석들은 전반적으로 상대적으로 불량한 소성 특성을 보인다. 부수적으로 원광의 조직, 특히 대리암 조직과 같은 치밀한 입간 조직 양상은 소성 후의 생석회에 강성에 영향을 미쳐 상대적으로 우수한 분화율과 응축률을 나타내는 것이 특징이다. 따라서 생석회 원료로는 미정질이고 치밀한 봉합상 조직을 보이는 미정질 대리암형 광석이 가장 우수한 것으로 평가된다.

4) 생석회의 품위와 품질은 기본적으로 석회석의 조성 및 결정도에 규제되지만, 조직, 벽개의 발달 상황과 같은 원암의 암석·광물학적 특성도 소성 특성에 영향을 미쳐 결과적으로 생석회의 품질을 규제하는 주요 요소로 작용하는 것으로 해석된다. 특히 벽개 및 쌍정면의 발달은 전체적으로 생석회 공정에서는 품질과 관련하여 부정적인 역할을 하는 것으로 평가된다.

사 사

이 연구는 2007~2008년도에 이루어진 한국과학재단의 국가지정연구소재은행 사업(산업광물은행)의 일환으로 수행되었다. 이 논문의 심사과정에서 유익한 비평을 해주신 채영배 박사와 익명의 심사자에게 감사한다. 또한 이 논문 준비 과정에서 자료 정리를 도와 준 강원대학교 광물학연구실의 학생들에게 사의를 표하고자 한다.

참고문헌

- 노진환, 오성진, 김경진 (2004) 국내산 고품위 석회석의 광물상 및 광물 특성에 대한 응용광물학적 특성에 대한 연구. 한국광물학회지, 17, 339-355.
- 노진환, 오성진 (2005) 풍촌층 석회암의 열수변질과 고품위 석회석의 생성. 한국지질학회지, 41, 175-197.
- 노진환, 이나경 (2007) 풍촌층 고품위 석회석의 분체 특성 및 분쇄 효과에 관한 응용광물학적 연구. 한국지구시스템공학회지, 44, 191-207.
- 서인국 (1997) 평해, 삼척, 체천 일부지역에서 산출되는 석회석의 특성이 석회소성에 미치는 영향연구. 한국자원공학회지, 34, 363-373.
- Boynton, R.S. (1980) Chemistry and technology of lime and limestone. John Wiley & Sons, 578 p.
- Hedin, R. (1954) Changes occurring in the limestone during heating before calcination, Swed. Cem. Conc. Res. Inst. Bull., 23, 34 p.
- Murray, J.A. (1956) Summary of Fundamental research on lime, National Lime Association.
- Oates, J.A.H. (1998) Lime and limestone, Weinheim: Wiley-VCH, 455 p.
- Talyor, J.C. and Matulis, C.E. (1994) A new method for Rietveld clay analysis. Part 1. Use of a universal measured standard profile for Rietveld quantification of montmorillonite. Powder Diffraction, 9, 119-123.
- Taylor, J.C. and Hinczak, I. (2001) Rietveld made easy: A practical guide to the understanding of the method and successful phase quantification, 201 p.
- 日本石灰協會技術委員會 (1992) 石灰ハンドブック, 日本石灰協會, 739 p.

접수일(2008년 6월 13일), 수정일(1차 : 2008년 6월 18일), 게재확정일(2008년 6월 18일)